

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3822633号
(P3822633)

(45) 発行日 平成18年9月20日(2006.9.20)

(24) 登録日 平成18年6月30日(2006.6.30)

(51) Int. Cl.		F I
CO8F 4/60	(2006.01)	CO8F 4/60
CO8F 10/00	(2006.01)	CO8F 10/00

請求項の数 4 (全 33 頁)

(21) 出願番号	特願平5-508572	(73) 特許権者	599134676
(86) (22) 出願日	平成4年10月26日(1992.10.26)		エクソンモービル・ケミカル・パテント・
(65) 公表番号	特表平7-500859		インク
(43) 公表日	平成7年1月26日(1995.1.26)		アメリカ合衆国、テキサス州 77520
(86) 国際出願番号	PCT/US1992/009250		-5200、ベイタウン、ベイウエイ・ド
(87) 国際公開番号	W01993/009148		ライブ 5200
(87) 国際公開日	平成5年5月13日(1993.5.13)	(74) 代理人	100071010
審査請求日	平成11年10月13日(1999.10.13)		弁理士 山崎 行造
審判番号	不服2002-10348(P2002-10348/J1)	(72) 発明者	ジェジェロー、モーセス・オルカヨード
審判請求日	平成14年6月10日(2002.6.10)		アメリカ合衆国、テキサス州 77345
(31) 優先権主張番号	788, 972		、キングウッド、パーク・スプリングス・
(32) 優先日	平成3年11月7日(1991.11.7)		レーン 3410
(33) 優先権主張国	米国(US)		
(31) 優先権主張番号	865, 579		
(32) 優先日	平成4年4月9日(1992.4.9)		
(33) 優先権主張国	米国(US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリオレフィンの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(a) オレフィンモノマー及び、所望により、コモノマーを、

(i) 遷移金属メタロセンとして、ジルコニウム、チタニウム、及びハフニウムを含む群から選択される遷移金属成分を有し、少なくとも2つのシクロペンタジエニル環を有する遷移金属メタロセンであって、当該シクロペンタジエニル環は、各々第2級又は第3級の炭素原子を含む少なくとも1つの炭化水素基又は置換炭化水素基で置換されており、前記炭化水素基又は置換炭化水素基が前記第2級又は第3級の炭素原子を通してシクロペンタジエニル環に結合しており、シクロペンタジエニル環は架橋されていない遷移金属メタロセンを、少なくとも1つ含むもの、及び

(ii) メタロセン用の活性剤、

を含む触媒系と、気相法又はスラリー法において重合条件下で接触させて、分子量分布(MWD)が3以上のポリオレフィン生成物を形成することを含む、ポリオレフィンの製造方法。

【請求項2】

触媒系が、置換又は未置換又は架橋のシクロペンタジエニル環を有するもう1種の遷移金属メタロセンをさらに含み、当該遷移金属メタロセンはジルコニウム、チタニウム、及びハフニウムを含む群から選択される遷移金属成分を有し、このもう1種の遷移金属メタロセンが前記遷移金属メタロセン(i)と物理的に又は化学的に混合されている請求項1の方法。

10

20

【請求項3】

活性剤 (i i) がアルモキサン又はイオン性活性剤を含む、請求項1又は2の方法。

【請求項4】

遷移金属メタロセンの少なくとも1つが担持されている、請求項1乃至3のいずれか1請求項の方法。

【発明の詳細な説明】

発明の分野

本発明はオレフィンの重合方法に関し、得られたポリオレフィン生成物に関し、そして特に広い分子量分布を有するポリオレフィン生成物に関する。より詳細に述べると、本発明はポリマーの分子量分布を制御するための混合重合触媒の使用にも関するが、これに限定

10

発明の背景

メタロセンとアルキルアルミニウム成分を含むオレフィン重合触媒はかなり前から知られている。例えば、AU-A-2436/88、1977年9月9日に発行されたDE-A-2,608,863号及びDE-A-2,608,933、1991年9月9日に発行されたEP-A-0035242、及び1991年9月9日に発行されたEP-A-129368を参照されたい。これらはエチレンの重合に対して商業的に有用な触媒系を開示している。ポリマー生成物の分子量は反応温度又は触媒の量を調節することによって、或いは水素の添加によって制御することができる。後者の刊行物はアルモキサン即ち助触媒の使用を必要とし、これはアルキルアルミニウムを水と反応させることによって得られる。このような反応は非常に急激で激しく発熱する。

20

アルモキサンは、湿り溶媒の形態のような極めて微細に分割された水を、ベンゼン、その他の芳香族、又は脂肪族炭化水素中のアルキルアルミニウムの溶液に添加することによって、又はアルキルアルミニウムを水和硫酸銅のような水和塩と反応させることによって、調製できる。

アルモキサンの製造についての教示は、米国特許第4,912,075号、第4,937,301号、第4,925,821号、第4,937,217号、第4,935,397号、及び第5,006,500号を参照されたい。

米国特許第5,006,500号には、アルキルアルミニウムを含水シリカと反応させることによってシリカ担持体上に直接アルモキサンを形成させる方法が記載されている。このようなアルモキサン-シリカ生成物はその後メタロセンと反応して、オレフィンの重合に有用な担持メタロセン-アルモキサン触媒を生成する。

30

チタンとジルコニウムのメタロセンを含む触媒成分は一般に狭い分子量分布 (M W D)、即ち、 M_w / M_n を有するポリマーを製造する。所望の特性として狭いMWDを有するポリオレフィンに対する商業的用途は多く存在するが、例えば、最終形態へのポリオレフィンの加工性を容易にするために、より広いMWDを有するポリオレフィンが望ましいこともしばしばある。上述の刊行物のいずれにも広いMWDを有するポリエチレンは開示されていないし、そのようなポリエチレンを得る方法も開示されていない。

ポリオレフィンの分子量分布を広げる方法は産業界において長く望まれていたし、必要であった。押し出し及び成形加工のような多くの用途に対して、広いMWDを有するポリオレフィンを使用することが非常に望ましい。そのようなポリマーは比較的低い溶融粘度を有し、かつより高い溶融強さを有することができる。より低い溶融粘度によって、フィルム

40

製造業者はより低い押し出し圧力と温度でより少ないエネルギーを使用して操業することができる。同時に、そのようなポリマーは溶融流れの乱れが少ない。産業界におけるもう一つの要望は、生成物の結晶性が増加するにつれて大きくなるフィルムの特性と小さくなるフィルムの特性のバランスを改善する方法である。例えば、エチレン-アルファ-オレフィンコポリマーにおいては、生成物の結晶性はアルファ-オレフィン含有率によって制御される。結晶性が大きくなるにつれて、低いフィルムの伸び率で測定したフィルムの引張り強さは増加するが、フィルムの引裂き抵抗と耐衝撃性はいずれも低下する。低い伸び率での引張り強さは、フィルムが袋を製造するのに使用されるとき、特に取っ手を有するものにおいて、重要なフィルムの特性である。低い伸び率での引張り強さが増加するにつれて、袋の壁及び袋の取っ手の著しい伸びなしに支持できる荷重が増

50

加する。引裂き抵抗及び耐落槍衝撃性が増加するにつれて、破壊抵抗性と破壊が起こった後支持できる荷重の両方が増加する。

さらに、加工性を保持しながらポリオレフィンの衝撃引張り強さを増加させる方法が産業界において長く望まれていたし、必要であった。バランスのとれた強さと加工性を有するポリマーは、従来技術と同じ加工エネルギー又はサイクル時間を維持しながら従来技術の材料よりも強い成形物及びフィルム生成物を製造するのに使用でき、或いは従来技術よりも少ない加工エネルギー又はサイクル時間を使用して従来技術の材料と同じ強度の成形物及びフィルム生成物を製造するのに使用できる。

従来の幾つかの方法はより広い分子量分布のポリオレフィンを製造することに関するものであった。米国特許第4,310,648号には、チタン化合物、ジルコニウム化合物、有機マグネシウム化合物、及びハリド源の触媒反応生成物が開示されている。不均一触媒であるこの反応生成物は、アルキルアルミニウムと併用すると、高い活性で、広い分子量分布のポリエチレンを製造するのに有用である。

狭い分子量分布と高い分子量を有するポリエチレンも望ましいことがある。例えば、米国特許第4,361,685号には、有機金属活性剤と三価又は四価のチタン化合物を含む担持触媒系と組み合わせて使用される、有機可溶性クロム及びジルコニウム化合物の使用が開示されている。得られたポリマーは高い分子量と狭い分子量分布を有する。

“Molecular Weight Distribution And Stereoregularity Of Polypropylenes Obtained With $Ti(OC_4H_9)_4Al_2(C_2H_5)_3$ Catalyst System”、*Polymer*、469～471頁、1981年、第22巻、4月号において、ドイツは触媒によるプロピレンの重合を開示しているが、約41において可溶性触媒と不溶性触媒が得られ、一方は「均一触媒中心」を有し、他方は「不均一触媒中心」を有する。その温度での重合によって、バイモーダル(bimodal)の分子量分布を有するポリプロピレンが得られる。また、米国特許第4,931,417号には、アタクチックポリプロピレンを得るためにビス(メチル-t-ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリドを使用することが記載されているが、加工可能な結晶性ポリマー又はポリエチレンの製造に関する教示はない。

米国特許第4,808,561号には、アルキル、アリール、アルキルアリール、又はアリールアルキルのような炭化水素基で置換されたシクロペンタジエニル環を有するメタロセン重合触媒が開示されている。しかしながら、この特許は広い分子量分布のポリオレフィンを製造方法は教示していない。

米国特許第4,935,474号には、(a)少なくとも2種の異なるメタロセンであって、その各々がエチレンの重合に対して異なる生長及び停止速度定数を有するもの、及び(b)アルモキサンを含む触媒を使用して広い分子量分布のポリエチレンを得る方法が開示されている。しかしながら、この米国特許には、広いMWDのポリマーを製造できる単一のメタロセンを使用する方法が開示も示唆もされていない。

より広い分子量分布のポリオレフィンを製造する方法は従来から知られているが、広くなった分子量分布の制御を可能にする、高品質のポリオレフィンを製造するための改良された触媒系と方法に対する要望が本技術分野において依然として存在する。

広い分子量分布のポリオレフィンを製造することに対する要望に加えて、加工性を維持するか又は改善しながら、低い伸び率での改善された引張り強さ及び改善された衝撃引張り強さを有する高品質ポリオレフィンを製造するための改良された触媒系と方法に対する要望も本技術分野において存在する。

発明の要約

本発明は、製造されるポリマーの分子量分布を広げるように制御できる改良されたメタロセン触媒系の存在下に、オレフィン及び、所望により、モノマーを重合させることに関し、この改良された触媒系を製造する方法に関し、そして広いMWD、改善された衝撃引張り強さ及びその他の特性を有するポリマー生成物に関する。従って、本発明は、

(a)オレフィンモノマー及び、所望により、モノマーを、

(i) 置換されたシクロペンタジエニル環を有する第1の遷移金属メタロセンであって、その置換基が第2又は第3の炭素原子(これを通して環に結合されている)を含む炭化水

10

20

30

40

50

素基又は置換炭化水素基であるもの、及び

(ii) メタロセン用の活性剤、を含む触媒系と、重合条件下で接触させて所望のポリオレフィン生成物を形成することを含む、ポリオレフィンの製造方法を提供する。

この触媒系は、1種以上の第1の遷移金属メタロセンを含むことができる。所望により、この触媒系は、置換又は未置換のシクロペンタジエニル環を有する1種以上の第2の遷移金属メタロセンを含むことができる。第2のメタロセンが置換されたシクロペンタジエニル環を有する場合、置換基は第1のメタロセンの置換基と一緒に同じでもよく、或いは異なっているもよい。第2のメタロセンの置換基が第1のメタロセンの置換基と同じように一般的に記述される場合、第2のメタロセンは実際上ただ単に追加の第1のメタロセンである。本発明の触媒系は、イオン性活性剤、アルモキサン、又はそれらの組み合わせから選択される活性剤を含む。本発明の重要な要件は、定義した第1のメタロセン構造体が置換基を含み、これが広げられたMWD、例えば4より大きいMWDのポリオレフィン生成物の製造をもたらすということである。選択的な第2のメタロセンは、その分子構造が定義した第1のメタロセンの効果に対して改善的又は付加的な影響を有するので、生成物のMWDをさらに制御可能にする。第1と第2のメタロセンのモル比を調節することによって、ポリマーのMWDを望み通りにすることができる。第1のメタロセン及び/又は選択的
10
第2のメタロセンは架橋したビス-シクロペンタジエニルメタロセンであるのが好ましく、このときシクロペンタジエニル環の少なくとも1つは架橋部分以外に置換基を有している。最終の分子量分布は、単独で使用された場合に各々の置換基がもたらす最も高い分
20
子量分布と最も低い分子量分布の間のどこかの値である。

本発明の方法を実施することによって、好ましい実施態様においては、エチレンを重合して、改善された機械的、物理的、及び/又は化学的特徴をともなった広い分子量分布を有する、線状低密度ポリエチレン(LLDPE)及び高密度ポリエチレン(HDPE)ポリマーのような高分子量のポリエチレンを製造する。本発明の方法によって製造されるポリマーは、例えば、押出し、射出成形、熱成形、回転成形、又はフィルムのインフレート法によって成形物に加工するのに有用である。

本発明の実施態様の1つによれば、オレフィンの少なくとも1種のモノマーが、好ましくは気相反応器中で(必ずしもこれに限定されないが)、元素の周期表の第IVB族、第VB族、又は第VIB族金属から選択される遷移金属メタロセンの少なくとも1種を有する担持
30
触媒系の存在下に、重合される。本発明の方法は、非担持又は担持触媒系によりスラリー又は溶液反応器中において、並びに気相反応器中において使用するのに適している。本発明の好ましい実施態様において、分子量分布を広げることと衝撃引張り強さを増加させることは、第1のメタロセンのシクロペンタジエニル上の炭化水素置換基が、3乃至20の炭素原子を有し、かつ2°(第2の)又は3°(第3の)炭素原子を有し、それによって環に共有結合されているアルキルであるとき達成される。

【図面の簡単な説明】

本発明の上述の目的、特徴、実施態様、及び利点は、以下の詳細な説明を添付の図面と一緒に読むことによって、より明快にかつ十分に理解されるだろう。

図1は、約1.25パーセント・パー・ミリオン(ppm)におけるt-ブチルのメチルプロトンと約6
40
.3ppmにおけるCp環のプロトンを示す(t-BuCp)ZrCl₂に対する¹H NMR(400MHz)のグラフである。

図2は、約1.20ppmにおけるi-プロピルのメチルプロトン、約3.1ppmにおけるi-プロピルのメチンプロトン、及び約6.2ppmにおけるCp環のプロトンを示す(i-PrCp)
ZrCl₂に対する¹H NMR(400MHz)のグラフである。

図3は、本発明の方法によって製造されたポリマー(黒丸)と従来のチーグラ型触媒である不均一触媒によって製造された従来のポリマーに関して、分子量の対数に対して粘度の対数をプロットしたものである。

図4は、本発明の方法によって製造されたポリマー(白丸)と従来のチーグラ型触媒である不均一触媒によって製造された従来のポリマー(黒丸)に関して、分子量の対数に対
50

して衝撃引張り強さをプロットしたものである。本発明の方法によって製造されたポリマーと従来のチーグラ型触媒によるポリマーに対する回帰線はそれぞれ点線と破線によって表されている。

図5は、本発明の方法によって製造されたポリマーに関して、分子量の対数に対して衝撃引張り強さ比をプロットしたものである。

図6は、狭いSDBIとCDBIを有するコポリマー(X)と広いSDBIとCDBIを有するコポリマー(Y)の溶解度分布と組成分布のグラフである。

図7は、温度スケールを組成スケールに変換するのに使用される溶解温度と組合せ成の間の相関を表すグラフである。

図8は、CDBIを計算する方法を表すグラフである。

10

図9は、本発明の方法によって製造されたポリマーに関して、分子量に対する溶融引張力を表すグラフである。

図10は、本発明の方法によって製造されたポリマーに関して、伸びに対する応力を表すグラフである。

発明の詳細な説明

触媒成分はイオン性活性剤、アルモキサン、又はそれらの組み合わせによって活性化することができる。

本発明の好ましい実施態様においては、ポリマー生成物のMWDの良好な制御が可能になるので、2種類のメタロセンが触媒系の成分(i)として使用される。2つめのメタロセン、好ましくはビスシクロペンタジエニル遷移金属化合物が2°又は3°の炭素を通して置換されているシクロペンタジエニル環を少なくとも1つ有する場合、触媒系は2つの「第1」メタロセンを有することになる。もし2つめのメタロセンがそのような置換基を有していない場合、触媒系は「第1」と「第2」のメタロセンを含むことになる。いずれの形態も「混合」触媒系と呼ぶ。メタロセンの遷移金属は同じでも異なってもよい。本発明の混合触媒系は、物理的混合、化学的混合、又は化学合成によって得ることができる。

20

「物理的混合」は、2種以上の異なる種類の担持又は非担持触媒、例えば、異なる遷移金属及び/又は異なるシクロペンタジエニル環の置換基を有する触媒を物理的に混合又はブレンドすることを意味する。担持触媒を含む混合物については、担持された1つめのメタロセンを担持された2つめのメタロセンとは別に調製して、その後2つの成分を「物理的に」混合する。

30

「化学的混合」は、単一の担持体上に2種以上の異なる種類のメタロセンの混合物を設けることを意味する。特に、「化学的混合」は、担持体への導入の前に、少なくとも2種の遷移金属メタロセンを混合することを必要とする。その結果、それらのメタロセン化合物が同じ担持体上に担持される。これは、メタロセン成分がそれぞれ別個にかつ独立に異なる担持体(担持体物質は実際には同じものでもよいが)上に担持される「物理的混合」とは異なる。

「合成混合」は、一つの遷移金属メタロセン触媒成分に異なる複数のシクロペンタジエニル環置換基を与えることを意味する。従って、「合成混合」は、少なくとも1つのシクロペンタジエニル環に結合した少なくとも2つの異なる置換基を有する少なくとも1つのシクロペンタジエニル環を有するメタロセン成分が、又は少なくとも2つのシクロペンタジエニル環を有するメタロセン成分であって、その各々の環が相異なる1つの置換基によって置換されているものを表す。これらの形態の成分は使用の前に注意深く合成されなければならない。従って「合成混合」と呼ばれる。

40

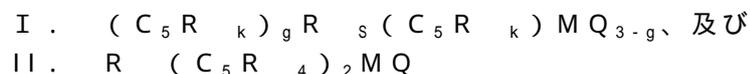
本発明の方法において使用される遷移金属メタロセン成分は、第IVB族、第VB族、及び第VIB族遷移金属のシクロペンタジエニル誘導体として得られる有機金属配位化合物のいずれでもよい。本発明の方法に従って活性触媒錯体を調製するのに有用なメタロセンは、モノ、ビ、及びトリシクロペンタジエニル金属化合物であり、最も好ましくはビスシクロペンタジエニル化合物である。架橋したシクロペンタジエニル化合物も適している。

本発明の方法の改良された触媒系が少なくとも1つの第1の遷移金属メタロセン成分を含

50

み、このメタロセン成分においては系中の少なくとも1つのシクロペンタジエニル環がMWDを広げる置換基として機能する第1の炭化水素置換基で置換されていることが重要である。この炭化水素置換基は2°又は3°の炭素有し、これを通してシクロペンタジエニル環に共有結合されている。本発明の触媒系はもう1つのメタロセン成分を有するのが好ましく、これは、第1のメタロセン成分の第1の環の置換基とは異なる2つめのシクロペンタジエニル環上の置換基で置換されているシクロペンタジエニル環を少なくとも1つ有する。好ましいメタロセンはビス(シクロペンタジエニル)第IVB族遷移金属化合物であって、本発明の触媒系のシクロペンタジエニル基の少なくとも1つが2°又は3°の炭素原子を経由する共有結合によって炭化水素基で置換されているものである。

本発明の方法において特に有用なメタロセンの例は一般式：

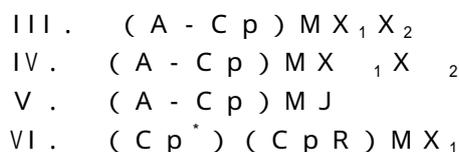


で表されるものであり、式中、 (C_5R_k) は置換又は未置換のシクロペンタジエニルであり、Mは第IVB族又は第VB族遷移金属、好ましくは第IVB族遷移金属であり、各RはH、炭化水素基又は置換炭化水素であり、触媒系の1つのシクロペンタジエニル環上の少なくとも1つの置換基Rは2°又は3°の炭素原子を含む炭化水素基又は置換炭化水素基であって、2°又は3°の炭素原子を経由してシクロペンタジエニル基に結合されているものである。触媒系中のその他の置換基Rは、水素、特定の2°又は3°の炭素原子を含む基の1つ以上、又はその他の基、例えば、1乃至20の炭素原子を含むアルキル、脂環式、アリール、アルキルアリール、又はアリールアルキル基のような炭化水素基、珪素含有炭化水素基、又は環の2つの炭素原子に結合して融合環系を形成する炭化水素基、例えば、インデニルのようなシクロペンタジエニル環と $\text{C}_4\sim\text{C}_6$ 環、でよい。Rは2つのシクロペンタジエニル環の間の架橋部分(式Iでは選択的)を表し、例えば、 $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ アルキレン基、ジヒドロカルビルのようなジアルキル又は珪素含有基(例えば、ジアルキルゲルマニウム又は珪素)、或いはホスフィン又はアミン基であって、一对の環を架橋する基であり、Qは、1乃至20の炭素原子を有するアリール、アルキル、脂環式、アルケニル、アルキルアリール、又はアリールアルキル基のような炭化水素基、1乃至20の炭素原子を有するヒドロカルボキシル基、又はハロゲンであって、同じでも異なってもよく、或いは2つのQが1乃至20の炭素原子を有するアルキリデン基でもよい。式(I)において、sは架橋の存在に応じて0又は1であり、gは0、1、又は2であり；gが0のときsは0であり；sが1のときkは4であり；sが0のときkは5である。

炭化水素(ヒドロカルビル)基の例は、メチル、エチル、プロピル、ブチル、アミル、イソアミル、ヘキシル、シクロヘキシル、イソブチル、ヘブチル、オクチル、ノニル、デシル、セチル、エチルヘキシル、フェニルなどである。アルキレン基の例は、メチレン、エチレン、プロピレンなどである。ハロゲンの例には、塩素、臭素、及び沃素が含まれ、これらのハロゲン原子のなかでは塩素が好ましい。アルキリデン基の例は、メチリデン、メチリデン、及びプロピリデンである。

メタロセンの中では、ハフノセン、ジルコノセン、及びチタノセンが最も好ましい。

適する好ましい触媒系の例には、ビス(シクロペンタジエニル)第IVB族遷移金属化合物であって、系のシクロペンタジエニル環の少なくとも1つが2°又は3°の炭素原子を経由して環に共有結合されている炭化水素又は置換炭化水素から成る置換基を有するものが含まれ、以下の一般式で表される。



式中、 C_p はシクロペンタジエニル基を表し、これは置換されていてもされていなくてもよく、そして：

$(\text{A}-\text{C}_p)$ は (C_p) 、 (C_p^*) 又は $\text{C}_p-\text{A}-\text{C}_p^*$ のいずれかであり、 C_p 及び C_p^* は1乃至5の置換基Rで置換されている同じか又は異なるシクロペンタジエニル環で

10

20

30

40

50

あり、ここで触媒系中の少なくとも1つの置換基Rは分子量分布を広げるか又は衝撃引張り強さを増加させる基であり、2°又は3°の炭素原子を含み、これによってシクロペンタジエニル基に結合されている。メタロセンが、水素ではなくかつ第1の置換基Rとは異なる第2の置換基Rを少なくとも1つ含むのが好ましく、ここで第2の置換基R及び残りの各基Rは、独立に、ヒドロカルビル(炭化水素)、ハロカルビル、置換ハロカルビル、ヒドロカルビル置換有機メタロイド、又はハロゲンでよい。或いはC_p及びC_p^{*}はシクロペンタジエニル環であって、ここでメタロセン化合物上の少なくとも1つの置換基Rが分子量分布を広げるか又は衝撃引張り強さを増加させる基であり、2°又は3°の炭素原子を含み、これによってシクロペンタジエニル基に結合されており、第2の置換基Rは第1の置換基Rとは異なり、そして2つの残りの隣接するR基が一緒になってC₄~C₂₀の環を形成して、インデニル、テトラヒドロインデニル、フルオレニル、又はオクタヒドロフルオレニルのような飽和又は不飽和の多環式シクロペンタジエニル配位子を形成するものでもよい。Aは共有架橋基であり、これは2つのC_p基の回転を制限し、Mはチタン、ジルコニウム、又はハフニウムであり；Jはオレフィン、ジオレフィン、又はアリーニ配位子であり；X₁及びX₂は、独立に、ヒドリド基、1乃至約20の炭素原子を有するヒドロカルビル基、1乃至約20の炭素原子を有する置換ヒドロカルビル基であって、1つ以上の水素原子がハロゲン原子で置換されているもの、第IVA族元素を含む有機メタロイド基であって、前記有機メタロイド基の有機部分に含まれるヒドロカルビル置換基の各々が独立に1乃至約20の炭素原子を含むものなどから成る群から選択され；X₁及びX₂は一緒になって金属原子に結合してメタラシクル(metallacycle)を形成し、この中で、金属原子、X₁及びX₂は約3乃至約20の炭素原子を含む炭化水素環式環を形成し；そしてRは、金属原子にも結合しているシクロペンタジエニル基の1つの上の置換基、好ましくはヒドロカルビル基である。

シクロペンタジエニル基(C_p)中の各々の炭素原子は、独立に、未置換でも或いは置換されていてもよく、置換基は、ヒドロカルビル基、置換ヒドロカルビル基であって、1つ以上の水素原子がハロゲン原子で置換されているもの、ヒドロカルビル基であって、隣接する置換基が一緒になって4乃至10又はそれ以上の炭素原子の環を形成しているもの、ヒドロカルビル置換メタロイド基であって、メタロイドが元素の周期表の第IV族又は第V族から選択されるもの、及びハロゲン基から成る群から選択され、同じでも異なってもよい。シクロペンタジエニル基中の少なくとも1つの水素原子を置換できる、適するヒドロカルビル及び置換ヒドロカルビル基は1乃至約20の炭素原子を含み、直鎖及び分枝鎖アルキル基、環式炭化水素基、アルキル置換環式炭化水素基、アリーニ置換基、及びアルキルアリーニ置換基を含む。同様に、X₁及びX₂がヒドロカルビル又は置換ヒドロカルビル基であるとき、各々は独立して1乃至約20の炭素原子を含むことができ、直鎖又は分枝鎖アルキル基、環式炭化水素基、アルキル置換環式炭化水素基、アリーニ基、又はアルキル置換基でよい。適する有機メタロイド基には、第IV族又は第V族元素のモノ、ジ、及びトリ置換有機メタロイド基が含まれ、ここで各々のヒドロカルビル基は1乃至約20の炭素原子を含む。より詳細に述べると、適する有機メタロイド基には、トリメチルシリル、トリエチルシリル、エチルジメチルシリル、メチルジエチルシリル、トリフェニルゲルミル、トリメチルゲルミルなどが含まれる。

第1のメタロセンの分子量分布を広げる置換基(定義された置換基)として適する炭化水素置換基は、一般に、3乃至20の炭素原子を有し、2°又は3°の炭素原子を含み、これを通してシクロペンタジエニル環に共有結合される、選択的に置換された炭化水素である。適する炭化水素には、例えば、アルキル、アルケニル、アリーニ、脂環式アルキルアリーニ、又はアリーニアルキルが含まれる。「2°又は3°の炭素原子」という名称は、置換基がシクロペンタジエニルの炭素原子に結合していないカルボニウムイオンである場合の炭素原子の分類を意味する。もちろん、置換基がシクロペンタジエニル基に共有結合すると、この炭素原子の分類は変化するが(度数の増加)、「2°又は3°の炭素原子」という名称を依然として使用し、これはカルボニウムイオンの状態での置換基を意味するものであり、共有結合した状態での置換基を意味するものではない。定義された置換基が3

10

20

30

40

50

乃至20の炭素原子を有するアルキルであるのが好ましく、より好ましくは3乃至10、さらにより好ましくは3乃至7の炭素原子であり、最も好ましくは3乃至5の炭素原子であり、これは2°又は3°の炭素原子を含むものであり、この2°又は3°の炭素原子を通してシクロペンタジエニル基に共有結合する。定義された置換基の例には、第3ブチル、イソプロピル、及び2°ペンチル置換基が含まれる。第3ブチル基は2位において3°の炭素原子を含み、イソプロピル基は2位において2°の炭素原子を含むが、それらを通してそれぞれメタロセン成分のシクロペンタジエニル環に結合される。「2°ペンチル置換基」という用語は、本明細書中において、n-ペンチル基の3つの中央の炭素のいずれかにおいて共有結合しているか又は結合できるペンチル基を意味する。3位の炭素原子を使用してn-ペンチル基をシクロペンタジエニル環に連結するのが好ましい。

10

少なくとも1つのシクロペンタジエニル環が定義された置換基を有する第1のメタロセンの存在が、定義された置換基を有していないメタロセンを使用して製造されたポリマーよりも広い分子量分布を有するポリエチレン又はエチレンコポリマーのようなポリマーを製造できる能力を重合プロセスに授けることが判明した。これは驚くべきことであり、第1のメタロセン上の定義された置換基の選択によってポリマーの特性の制御を可能にする。第1のメタロセン上のその他のシクロペンタジエニル環の置換基の選択によって、第2のメタロセンの有無によって、そして存在する場合は第2のメタロセンの置換された環(単数又は複数)上の置換基の種類によってさらに制御を行うことができる。メタロセンのシクロペンタジエニル環の上に炭化水素置換基を置換する方法は公知であり、どのような適当な方法も使用できる。そのような方法には、Wailesらの“Organometallic Chemistry of Titanium, Zirconium and Hafnium”(1974)の方法が含まれる。

20

一般に、そのような方法は、ハロゲン置換された置換基と反応させられるシクロペンタジエニル化合物の塩、例えば、リチウム又はナトリウム塩を使用する。ハロゲンはリチウム又はナトリウムによって置換基の炭素原子から取り除かれ、この炭素原子がその後シクロペンタジエニル環に共有結合する。本発明に関して、このことはハロゲンが2°又は3°の炭素原子の上に置換されていることを意味する。反応中に、ハロゲンはリチウム又はナトリウムと塩を形成し、そして置換基はその2°又は3°の炭素原子によってシクロペンタジエニル環上に置換される。置換されたシクロペンタジエニル環はその後反応混合物から回収される。

本発明による方法は、第1のメタロセン成分(i)用の活性剤成分(ii)を含む。第1のメタロセン成分をオレフィンの重合に関して活性にする活性剤であればどのようなものでも使用でき、例えばトリアルキルアルミニウムである。活性剤がアルモキサン、又はメタロセンと一緒に非配位アニオン系を形成するイオン性活性剤の群の1つであるのが好ましい。触媒系は均一系でも担持系でもよい。

30

理論によって縛られることは望まないが、アルモキサンは一般式 $(R-Al-O)_y$ (これは環状化合物) 及び $R(R-Al-O)_yAlR_2$ (これは線状化合物) で表されるオリゴマー性アルミニウム化合物である。一般式中において、Rは $C_1 \sim C_{10}$ のアルキル基、例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、又はペンチルであり、yは2乃至約50の整数で、アルモキサンのオリゴマー度を表す。Rがメチルであるのが好ましく、オリゴマー度yは4~25であるのが好ましく、6~25が最も好ましい。メチルアルミニウムと水を反応させることによるアルモキサンの製造においては、線状化合物と環状化合物の混合物が得られると考えられている。一般に、与えられたメタロセンに対して、より高いオリゴマー度を有するアルモキサンは、より低いオリゴマー度を有するアルモキサンよりも活性の高い触媒錯体を生成する。従って、アルキルアルミニウムと未脱水シリカゲルとの直接反応によってアルモキサンが生成される1つの方法は、大部分のアルキルアルミニウムが高いオリゴマー度を有するアルモキサンに確実に転化されるようにしなければならない。アルキルアルミニウムと水の組み合わせ、或いは幾つかの場合はアルキルアルミニウムと、アルコール、水和した物質又は塩によって供給されるヒドロキシル基との組み合わせはアルモキサン混合物をもたらす、これは本発明の実施において有用である。

40

本発明の方法において使用される触媒系用の活性剤として使用できるイオン性活性剤化

50

物は、1988年8月3日に公開されたEP-A-0277003及びEP-A-0277004に記載されている。この化合物はカチオンとアニオンを含み、カチオンはメタロセンのシクロペンタジエニル配位子と反応可能であり反応生成物として中性の配位子誘導体と活性剤化合物のアニオンが本質的に配位しないカチオン性メタロセン種を生じるものである。非配位アニオンと会合したカチオン性メタロセンは系の触媒的に活性な種である。活性剤化合物は、例えば、カチオンとアニオン性カルボランでよく、或いはイオン交換活性剤化合物はカチオンとアニオン性配位錯体からなる。イオン交換試薬のカチオンは、一般に、第1の遷移金属メタロセン上の負に荷電した配位子と反応できるものであればどのようなカチオン種でもよい。遷移金属先駆体上の配位子がアルキルであるとき、トリフェニルカルボニウム、オキソニウム、銀(I)、アニチニウム(anitinium)、及びアンモニウムのような、初めの遷移金属錯体からアルキルを引き抜くことが知られているカチオンが使用できる。この系はメタロセンカチオンと嵩高の非配位アニオンとして最も良く記載され、このアニオンは非配位性の共存可能なアニオンを含むプレnstेटド酸の塩である。共存可能な(compatible)非配位性のアニオンは、触媒系において荷電のバランスを取るアニオンとして機能し、アニオン性の置換基又はその破片をカチオン性の種に移さない(アニオン性の置換基又はその断片のカチオン性の種への移動によって中性の第IV、V及びVI族又はランタニド金属生成物を形成する)アニオンを意味する。共存可能なアニオンは触媒の調製中又は使用中に中性まで劣化しないアニオンである。好ましいイオン交換活性剤は酸性アンモニウムカチオンと硼素から誘導されたアニオン性配位錯体とから成り、一般式 $[LH]^+[BArArXX]$ を有し、式中、 $[LH]^+$ はプロトン化された第3アミンであり、Lは第3アミンであり、Ar、Arは芳香族ヒドロカルビル基であり、好ましくはハロゲン化、例えば、弗素化されたものであり、そしてX及びXはヒドリド、ハリド、又はヒドロカルビル基、例えば芳香族ヒドロカルビル基であり、好ましくはハロゲン化、例えば、弗素化されたものである。触媒的に活性な種の化学構造は、活性剤中において使用されるカチオンの性質、及びメタロセンと活性剤化合物が反応する化学量論的比率に依存する。ある場合には、反応によって生じたメタロセンのカチオンは3の配位種、 $ACpZX_1^+$ (ここで、ACpは架橋されているか又は架橋されていない2つのシクロペンタジエニル配位子であり、同じでも異なってもよく、Zは第IVB族金属であり、そして X_1 はヒドリド、アリール、ヒドロカルビル、ハロカルビル、又は有機メタロイド基の有機誘導体から成る群から選択される)であるが、中性ルイス塩基副生成物の不安定な配位によって、又は中性の未反応メタロセンへの二量化配位を経由して、4の配位種、 $ACpZX_1(L)^+$ (ここでLは第3アミンのような中性のルイス塩基又はメタロセン)が形成することも起こり得る。いずれの形態においても、メタロセンカチオンは、活性剤化合物によって提供される非配位アニオンへのイオン性会合によって安定化され、一方、中性のルイス塩基副生成物か又は中性のメタロセン二量化配位子である中性の配位子は非常に不安定でオレフィン又はその他の重合性モノマーによって置換される。

上述の触媒系は、1:1のメタロセンに対する化学量論的比率を大きく越える多量の活性剤化合物を使用する必要無く、ポリオレフィンの製造に対して非常に活性である。本発明の方法に関して、アルモキサンが活性剤として使用される場合、メタロセン-アルモキサン触媒系は本技術分野で公知の方法のいずれか、例えば、米国特許第4,701,432号、第4,808,561号、第4,912,075号、第4,925,821号、及び第5,008,228号に教示されているような方法によって製造できる。そのような方法は、活性触媒錯体のアルモキサン成分を別個に調製すること、及びその後アルモキサン成分を触媒担持体物質に添加すること、そしてこれをメタロセンで処理して活性な触媒錯体を形成することを含む。アルモキサンは、湿り溶媒の形態の水を、ベンゼン、その他の芳香族、又は脂肪族炭化水素のような適する有機溶媒中のトリアルキルアルミニウムの溶液と接触させることによって調製できる。メタロセン-アルモキサン触媒系を調製するもう1つの方法は、アルキルアルミニウムをメタロセンと触媒させ、その後湿りシリカを添加することを含む。もう1つの方法においては、アルキルアルミニウムを水和硫酸銅のような水和塩と接触させる。

担持メタロセン-アルモキサン触媒系が本発明において使用されるとき、これは、トリア

10

20

30

40

50

ルキルアルミニウムと接触担持体として使用される物質、例えば、湿りシリカゲルとの直接反応によって調製されるのが好ましく、湿りシリカゲルは未脱水シリカゲル及び/又は水含浸シリカゲルでよい。

10、100、又は200m²/gの最小面積及び400、500、又は700m²/gの最大表面積を有する未脱水又は水含浸シリカゲルは触媒担持体として特に有用である。シリカは3乃至0.5cc/gの細孔容積を有するのが好ましく、2乃至1cc/gがより好ましく、0.5乃至10重量%の吸着水含有率を有するのが好ましい。シリカの粒度は好ましくは10µm乃至100µmであり、より好ましくは30µm乃至60µmである。

水含浸シリカゲルは10乃至50重量%の吸着水含有率を有するのが好ましく、上の方の範囲では35乃至40重量%がより好ましく、下の方の範囲では20乃至35重量%がより好ましい。このシリカの粒度は10µm又は30µm乃至60µm又は100µmの上の方の範囲が好ましい。

水含浸シリカゲルは十分な水を市販のシリカゲル(Davision 948)に添加して水性スラリーを生成することによって形成できる。シリカゲルは多くの微細な細孔を有しているため、極めて吸着性であり、急速に飽和する。水性スラリーが形成したら、過剰な水を濾過によって除去し、その後自然乾燥するか、自然乾燥のみによって、さらさらの粉末状態にする。高温での乾燥は吸着水の量を著しく減少させるので推奨できない。

担持触媒を形成する1つの方法においては、未脱水又は水含浸シリカゲルを、一定時間にわたってゆっくりと、トリアルキルアルミニウム、好ましくはトリメチルアルミニウム又はトリエチルアルミニウムの攪拌されている溶液に、3:1又は2:1乃至1:2又は0.9:1のトリアルキルアルミニウムの水に対するモル比率を与えるのに十分な量で添加する。トリアルキルアルミニウムとして使用するのに適するものには、トリプロピルアルミニウム、トリ-n-ブチルアルミニウム、トリスブチルアルミニウム、トリ(2-メチルペンチル)アルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリ-n-オクチルアルミニウム、及びトリ-n-デシルアルミニウムも含まれる。溶媒は不活性な炭化水素であるのが好ましく、特に触媒系に対して不活性な炭化水素である。そのような溶媒は公知であり、例えば、イソブタン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、イソヘキサン、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、トルエン、及びキシレンが含まれる。

湿りシリカゲルのトリアルキルアルミニウムの溶液への添加時には、シリカゲルの水分を制御可能なようにトリアルキルアルミニウムと反応させて、シリカゲル粒子の表面上に付着したアルモキサンを生成させる。トリアルキルアルミニウムとシリカゲルの水分との反応は比較的急速に進行するが、爆発的ではない。この反応は不活性雰囲気下の従来の混合装置中で安全に行うことができる。

アルモキサン-シリカ成分が形成した後は、アルモキサン-シリカゲル生成物のスラリー化されている懸濁液にメタロセンを添加してメタロセン-アルモキサン触媒を形成することができ、或いはアルモキサン-シリカ成分を追加的に加工して形成される触媒の最終触媒活性をさらに高めることができる。

追加の加工は、スラリー化された懸濁液を乾燥して過剰の液体を除去すること、好ましくはアルモキサン-シリカ成分を粉末まで乾燥すること、そしてその後アルモキサン-シリカ成分に対して不活性な炭化水素溶媒でアルモキサン-シリカ成分を再スラリー化することを含み、溶媒の例は、イソブタン、ブタン、イソペンタン、ペンタン、イソヘキサン、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、トルエン、及びキシレンである。

アルモキサン-シリカゲルの懸濁液が形成されると、初めから又は追加の処理による再スラリー化の後、メタロセンをアルモキサン-シリカゲル生成物の懸濁液に、1000:1乃至1:1、好ましくは300:1乃至10:1、特に好ましくは150:1乃至30:1のアルミニウムの遷移金属に対するモル比率を与えるのに十分な量で添加する。混合物を約30分間乃至約1時間環境温度又は約75℃の高温で攪拌して、メタロセンと吸着されたアルモキサンとの錯化反応を完全に行うわせる。その後、溶媒を除去して、残った固体を好ましくは75℃以上の高温で乾燥してさらさらの粉末にする。このさらさらの粉末は、従来の気相重合プロセスによるオレフィンの気相重合において使用するのに十分に高い触媒活性を有する、

10

20

30

40

50

シリカゲルに担持されたメタロセン - アルモキサン触媒錯体を含む。メタロセンとトリアルキルアルミニウム助触媒先駆体の種類と相対量を適切に選択することによって、本発明により、あらゆる特定の用途に望ましい特殊な活性触媒錯体を得ることができる。例えば、触媒系におけるより高いアルモキサン濃度は、一般に、より分子量の高いポリマー生成物をもたらす。ほとんどの用途に対して、アルキルアルミニウム中のアルミニウムの遷移金属メタロセン中の全金属に対する比率は1500 : 1、1000 : 1、又は250 : 1 から 1 : 1500、1 : 1、又は5 : 1 までである。

シリカゲル固体上に吸着されたアルモキサンへのメタロセンの添加に続いて、濾過又は蒸発によって溶媒を除去し、残った固体をさらさらの粉末になるまで乾燥する。残留固体の乾燥は、約85 までの温度、好ましくは約75 の温度で行うことができる。乾燥したさらさらの粉末はシリカゲル担持体粒子の表面上に吸着したメタロセン - アルモキサン錯体を含む。この乾燥状態の組成物はオレフィンの気相重合に有用な触媒活性を示す。

本発明の方法において重合されるモノマーは、環式又は非環式オレフィン及び環式又は非環式ポリエンの中から選択される。適するアルファオレフィンには、エチレン、プロピレン、エテン、プロペン、ブテン、ペンテン、ヘキセン、ヘプテン、オクテン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイセセン、及び4-メチル-1-ペンテンのようなものが含まれる。これらは単独で又は組み合わせて重合できる。エチレンを単独で又は3以上の炭素原子を有するアルファオレフィンの1種以上と一緒に重合するのが好ましい。

さらに、本発明は、モノ - オレフィンとポリエン、例えば3乃至20の炭素原子を有するポリエンとの共重合にも使用できる。ポリエンは4乃至20の炭素原子を有するのが好ましく、4乃至15の炭素原子を有するのがより好ましい。ポリエンはアルファ位置に二重結合を有するジエンであるのが好ましく、一般に3乃至20の炭素原子を有し、例えば、好ましくは4乃至20の炭素原子、より好ましくは4乃至15の炭素原子、最も好ましくは6乃至15の炭素原子を有する、直鎖、分枝鎖、又は環式炭化水素ジエンのようなものである。ジエンは非共役ジエンであるのが最も好ましい。適するジエンの例には、1,3-ブタジエン、1,4-ペンタジエン、1,4-ヘキサジエン、1,6-オクタジエン、1,7-オクタジエン、1,8-ノナジエン、及び1,9-デカジエンのような直鎖非環式ジエン；5-メチル-1,4-ヘキサジエン、3,7-ジメチル-1,6-オクタジエン、3,7-ジメチル-1,7-オクタジエン、及びジヒドロミリセンとジヒドロオシネンの混合異性体のような分枝鎖非環式ジエン；1,3-シクロペンタジエン、1,4-シクロヘキサジエン、1,5-シクロオクタジエン、及び1,5-シクロデカジエンのような単環脂環式ジエン；テトラヒドロインデン、メチルテトラヒドロインデン、ジシクロペンタジエン、ピシクル-(2,2,1)-ヒープド-2,5-ジエンのような多環脂環式融合及び架橋環ジエン；5-メチレン-2-ノルボルネン(MNB)、5-プロペニル-2-ノルボルネン、5-イソプロピリデン-2-ノルボルネン、5-(4-シクロペンテニル)-2-ノルボルネン、5-シクロヘキシリデン-2-ノルボルネン、5-ビニル-2-ノルボルネン、及びノルボルネンのようなアルケニル、アルキリデン、シクロアルケニル、及びシクロアルキリデンノルボルネンが含まれる。EPRを製造するの一般に使用されるジエンの中で、特に好ましいジエンは、1,4-ヘキサジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-ビニリデン-2-ノルボルネン、5-メチレン-2-ノルボルネン、及びジシクロペンタジエンである。特に好ましいジエンは、5-エチリデン-2-ノルボルネンと1,4-ヘキサジエンである。

本発明のポリマーは、約0.88乃至約0.965 g / cm³、好ましくは約0.89乃至約0.93 g / cm³の範囲内の密度を有する。

本発明の方法においては、重合は溶液、スラリー、又は気相法によって行うことができる。好ましい温度は0 ~ 200 又はさらに高い温度であり；大気圧、大気圧以下、又は大気圧以上の圧力条件を使用でき；そして所望により水素のような従来の重合添加剤を使用することができる。本発明の方法は気相重合を使用するのが好ましい。一般に、エチレンの単独又は1種以上のより高級なオレフィンとの重合においては、触媒系は、モノマーの重量に基づいて、少なくとも0.000001重量%、好ましくは少なくとも0.00001重量%の遷移金属を与えるような濃度で使用するのが好ましい。存在する遷移金属の重量%の上限は触

10

20

30

40

50

媒の活性とプロセスの経済性によって決定される。

スラリー又は溶液重合法は大気圧以下又は大気圧以上の圧力を使用でき、40乃至110 の温度を使用するのが好ましい。スラリー重合においては、エチレン、アルファオレフィンモノマー、水素、及び触媒が添加される液体の重合媒体中に固体の粒状ポリマーの懸濁液が形成する。重合媒体として使用される液体は、ブタン、ペンタン、ヘキサン、又はシクロヘキサンのようなアルカン又はシクロアルカン、或いはトルエン、エチルベンゼン、又はキシレンのような芳香族炭化水素でよい。使用される媒体は重合条件下で液体であり、比較的不活性でなければならない。ヘキサン又はトルエンを使用するのが好ましい。1つの実施態様においては、エチレン、アルファオレフィンモノマー、水素、及び触媒を液体媒体に添加し、条件を調節してモノマーを重合させる。

10

本発明の好ましい気相重合プロセスは大気圧を越える圧力と50乃至120 の範囲内の温度を使用する。気相重合は、未反応の気体から生成物の粒子を分離できるように改良されている圧力容器中の触媒と生成物粒子の攪拌又は流動床中で行うことができる。ポリエチレンを製造するためには、温度調節されたエチレン、選択的モノマー、選択的水素、及び窒素のような不活性希釈ガスを、約50乃至約120 の温度に粒子を維持するように、導入又は再循環させる。必要に応じて、トリエチルアルミニウムを水、酸素、及びその他の外来の不純物の掃去剤として添加してもよい。ポリマー生成物は、反応器中の生成物の量を一定に保つような速度で、連続的に又は半連続的に取り出すことができる。重合と触媒の失活後、生成物のポリマーを適当な方法によって回収することができる。商業的な実施においては、ポリマー生成物は気相反応器から直接回収できる。残留モノマーは窒素パージ

20

によって除去でき、さらに失活又は触媒を除去することなく使用できる。分子量分布(MWD)、多分散性、又は(Mw/Mn)は一般に同義語であり、加工性の指針並びに分子構造の指針として有用である。一般に、MWDが大きくなるにつれて、ポリマーの加工性はよくなる。また、一般に、MWDが大きくなるにつれて、ポリマーの幾つかの特性は悪くなり、逆に、MWDが小さくなるにつれて、ポリマーの幾つかの特性、例えば、強度は改善されるが、一方、加工性は悪くなる。

これらの一般的傾向はある場合には変化する可能性がある。例えば、Ewenらの米国特許第4,530,914号に記載されているようにMWDがマルチモーダル(multi-modal)な場合である。MWDは本質的にある範囲にわたっての平均であるから、マルチモーダルな分布を示すポリマーは高い分子量、良好な加工性を提供する可能性があるし、さらに得られるポリマー中において良好な強度を依然として保持しているかもしれない。これらの理由により、例えば、3より大、好ましくは3より大乃至100及びそれ以上のような、MWDの高い範囲での上限を有するポリマーは、本発明の実施によって得られるとき、有用な特性を有しているばかりでなく、加工も容易である可能性が生じる。

30

本発明の方法によれば、同じか又は類似の重合条件で公知の触媒を使用して得られたポリマーと比較して広い分子量分布を有するポリマーが得られる。一般に、ポリマーは4より大きい分子量分布を有し、好ましくは5より大きく、より好ましくは6より大きく、最も好ましくは7より大きく、一般に4~15、好ましくは5~10の範囲である。

または、本発明の方法によれば、ポリマー生成物は高い分子量を有し、重量平均分子量(Mw)で50,000より大、好ましくは60,000乃至200,000、さらに好ましくは80,000乃至180,000の範囲内である。

40

本発明によって得られたポリマーは水中に押し出し、ペレット又はその他の細分化された形態に断裁することができる。本技術分野で公知の顔料、酸化防止剤、充填剤、安定剤、加工助剤、及びその他の添加剤をポリマーに添加してもよい。

本発明の方法によれば、製造されたポリマーの分子量分布は、触媒系のシクロペンタジエニル環上の置換基の種類を選択することによって制御できる。触媒系のシクロペンタジエニル環上に2以上の置換基を有する触媒系の実施態様を使用して本発明によって形成されたポリマーの分子量分布は、それらの置換基が単独で使用された場合に得られる分子量分布に依存する。異なる複数の置換基を有する触媒系を使用してポリマーを製造する場合、これらのポリマーの分子量分布は各々の置換基のみで得られる分子量分布の関数である。

50

2つのフラクションの重量平均分子量の比率を変化させることによって、二置換による生成物のMWDを4未満から11より大まで変化させることができる。

制御は、触媒系中の第1の炭化水素置換基の第2の炭化水素置換基に対する比率を変えることによって達成される。触媒系のシクロペンタジエニル環上の複数の炭化水素置換基により、得られるポリマーは、それらの置換基が単独で使用されたときに得られる最も広い分子量分布の値と最も狭い分子量分布の値の間のどこかの分子量分布を有する。

また、本発明の方法によれば、同じか又は類似の重合条件で従来技術の触媒を使用して得られたポリマーと比較して改善された衝撃強さを有するポリマーが得られる。約5 dg/分未満のメルトインデックス、約0.93未満の密度、及び同じコモノマー及びコモノマー含有率で比較して、本発明によって製造されたポリマーは、従来のチーグラ-型触媒を使用して製造されたポリマーの衝撃引張り強さの少なくとも200%の衝撃引張り強さを通常有する。本発明によって製造されたポリマーの衝撃引張り強さは少なくとも250%であるのが好ましく、少なくとも300%大きいのが最も好ましい。メルトインデックス(MI)が増加するにつれて、この改善された衝撃強さの現象は小さくなり、実際に高いメルトインデックスと密度で収束する。本発明の方法によって製造されたポリマーは、一般に、少なくとも0.5から衝撃強さが少なくなるまでの範囲のMIを有する。典型的には、MIは0.5乃至10の範囲内である。フィルムの用途に対してはMIは0.5乃至3.5の範囲内であるのが好ましく、成形の用途に対してはMIは5から衝撃強さが少なくなるまでの範囲であるのが好ましい。

第VII表から分かるように、本発明に従って得られるポリマーは、従来のチーグラ-ナッタ触媒又は狭い分子量分布の生成物を生成するメタロセン触媒を使用して製造された生成物よりもかなり高い溶融強度を有する。さらに、本発明によって製造されたポリマーは、図9に示されているように、低い伸び率において高いフィルム引張力を有する。また、本発明において得られるポリマーは水中に押し出し、ペレット又はその他の適当な細分化された形態に断裁することができる。本技術分野で公知の顔料、酸化防止剤、充填剤、安定剤、加工助剤、及びその他の添加剤をポリマーに添加してもよい。

本発明の方法によって製造されたポリマーは、フィルム及び成形品などを含む、エチレンのホモポリマー及びエチレンとより高級なアルファオレフィンとのコポリマーに関して知られている広範囲の製品に加工することができる。

本発明の方法によって製造されたポリマーの組成分布幅指数(compositional distribution breadth index)(CDBI)は一般に30乃至95%である。高圧法を使用して製造されたポリマーに関してはCDBIは一般に70乃至95%であり、好ましくは75乃至95%であり、最も好ましくは80乃至95%である。気相法を使用して製造されたポリマーに関してはCDBIは一般に50乃至75%であり、好ましくは55乃至75%であり、最も好ましくは65乃至75%である。

CDBIとホモポリマー含有率はいずれも米国特許第5,008,204号及びWildらのJ. Polym. Sci. Ed.、第20巻、411頁、(1982年)に記載されている温度上昇溶離分別(Temperature Rising Elution Fractionation)(TREF)によって測定される。溶媒はテトラクロロエチレンであり、温度範囲は0 から120 であった。CDBIは、モルコモノマー含有率中央値 $\pm 25\%$ の範囲内のコモノマー含有率を有するポリマー分子の重量パーセントとして定義される。高いCDBIは狭い短鎖分枝(SCB)分布に対応する。ホモポリマー含有率、即ち、SCBを含まない部分、は85 より高いカラム温度で溶離する重量%部分であり、その温度より高い温度ではSCBは検出されない。

溶解度分布は長さ164 cm及び1.8cm ID(内径)のカラムを使用して測定され、これには非多孔性ガラスビーズ(20~30メッシュ)が充填され、そして温度制御可能な油浴中に浸漬される。浴内部の温度傾斜を最小化するために浴は非常に激しく攪拌され、浴温度は白金抵抗温度計を使用して測定される。約1.6gのポリマーをサンプル調製室内に入れ、排出と窒素充填を繰り返して系から酸素を除去する。秤量した体積のテトラクロロエチレン溶媒をその後サンプル調製室内にポンプ送入し、そこで攪拌し3気圧下140 に加熱して約1%濃度のポリマー溶液を得る。秤量した体積のこの溶液100ccを120 の高温に調

10

20

30

40

50

節されている充填カラムにポンプ送入する。

カラム中のポリマー溶液をその後0℃まで20℃/分の速度でカラムを冷却することによって結晶化させる。そこで、カラム温度を0℃で25分間維持する。溶離段階は、油浴の温度まで予め加熱された純粋な溶媒をカラムに27 cc/分の流速でポンプ送入することによって開始される。カラムから流出液は加熱されている管を通してIR検出機に送られ、IR検出機は流出液流れの吸収を測定するために使用される。約2960cm⁻¹におけるポリマーの炭素-水素伸縮バンドの吸収は、流出液中のポリマーの相対重量%濃度の連続的目安として使用できる。赤外線検出機に通した後、流出液温度を約110℃まで下げ、圧力を大気圧まで下げ、その後流出液流れを自動画分収集器に送る。画分は30秒間隔で収集される。この溶離段階において、純粋なテトラクロロエチレン溶媒は0℃で25分間27cc/分の速度で

10

カラムにポンプ送入される。これにより、冷却段階中に結晶化されなかったポリマーがカラムからフラッシュされ、未結晶化ポリマーのパーセント(即ち、0℃で可溶性のポリマーのパーセント)が赤外線分析から決定される。その後、温度を120℃まで1.0℃/分の速度で上昇させる。溶解度分布曲線、即ち、温度の関数としての溶解したポリマーの重量分率のプロットはこのようにして得られる。

溶解度分布幅指数(Solubility Distribution Breadth Index)(SDBI)の計算方法を以下に記載する。
2つのエチレン共重合体の溶解度分布を図6に示す。ここで、説明の目的のみのために、サンプルXは狭い溶解度分布を有し、広い溶解度分布を有するサンプルYと比較して狭い温度範囲で溶離する。溶解度分布幅指数(SDBI)は溶解度分布曲線の幅の目安として

20

使用される。 $w(T)$ を温度Tで溶離(溶解)するポリマーの重量分率とする。平均溶解温度 T_{ave} は、

$T_{ave} = \int T w(T) dT$ と与えられ、ここで、 $\int w(T) dT = 1$ である。

SDBIは、 $SDBI(\%) = [\int (T - T_{ave})^4 w(T) dT]^{1/4}$ の関係を使用して計算される。

(従って、SDBIは溶解度分布曲線の標準偏差に類似しているが、 $T - T_{ave}$ に対して2のべき数(power)ではなく4のべき数を含む。)従って、例えば、図6中の狭い溶解度分布のサンプルXと広い溶解度分布のサンプルYはそれぞれ14.6と29.4に等しいSDBI値を有する。SDBIの好ましい値は28未満であり、より好ましくは25未満であり、さらに好ましくは20未満である。

30

結晶性共重合体の組成分布(CD)は以下のように決定される。数種のポリ(エチレン-ブテン)に関し種々の狭い温度間隔で収集された画分の組成と数平均分子量 M_n はそれぞれ¹³C NMRとゲル濾過クロマトグラフィーで測定した。図7は、 $M_n > 15,000$ を有する画分についての溶離温度に対するモノマーのモル%をプロットしたものである。データの点を通して引いた曲線は組成を0℃より高い温度について溶離温度と相関させるのに使用される。溶離温度と組成との間の相関は画分の M_n が15,000より減少するにつれて不正確になる。そのような誤差は、¹³C NMRによる流出液画分の組成の直接的測定によってなくすることができる。或いは、図7に与えられている高分子量の画分に対する溶離温度と組成との較正は、流出液画分の M_n と $M_n < 15,000$ に対して適用される実験的に確立された M_n と溶離温度との間の相関に基づいて修正できる。しかしながら、そのような低分子

40

量の分子は無視できる程度しか存在せず、生じた誤差も無視できると仮定される。図7に与えられているもののような相関曲線は全ての本質的にランダムなポリ(エチレン-オレフィン)に適用可能であるが、ただし、 α -オレフィンプロピレンではない。このように、溶解度分布図の温度スケールは組成スケールに変換され、組成に対するポリマーの重量分率の曲線を与える。図7の組成スケールから分かるように、サンプルXは狭い組成範囲で広がる分子を含み、一方、サンプルYは広い組成範囲で広がる分子を含む。組成分布の幅の定量的目安は組成分布幅指数(Composition Distribution Breadth Index)(CDBI)によって与えられる。CDBIは、モノマー組成の中央値の50%以内の組成のポリマーのパーセントとして定義される。これは組成分布曲線と図8に示されているような組成分布曲線の規格化された累積体から計算される。組成中央値 C_{med} は累積値が0

50

.5に等しいところの組成に相当する。組成0.5 C medと1.5 C medにおける累積の値の差（この例においては、71 - 29、即ち、42%）がこのコポリマーのC D B Iである。C D B Iの値は0と1の間に入り、大きい値は狭いC Dを示し、低い値は広いC Dを示す。従って、ここで図6にもどると、狭いC Dのコポリマーと広いC Dのコポリマーはそれぞれ95.5%と42%に等しいC D B Iを有する。非常に低いモノマー含有率を有するコポリマーのC DとC D B Iを高い精度で測定するのは困難なので、0.94 g / ccより大きい密度を有するポリエチレンのC D B Iを100%に等しいと定義する。

特に指示しない限り、「モノマー含有率」、「平均モノマー含有率」などのような用語は、モルに基づく、共重合体ブレンド、ブレンド成分、又は画分の正味のモノマー含有率を意味する。

ヘキサン抽出可能物を20メッシュまで微粉碎したサンプルについてS o x t e c抽出機で測定する。各サンプルを秤量し、還流条件下ヘキセンで1時間抽出し、2時間すすぎ、乾燥し、再び秤量する。ヘキサン抽出可能物の重量%を重量損失から計算する。ヘキサン抽出可能物は低分子量分だけでなく、分子量にかかわらず、高いS C Bの頻度数(frequencies)を有する物質も含む。

分子量特性はゲル濾過クロマトグラフィーを使用して測定した。含まれているデータは、U l t r a s t y r o g e lカラムと屈折計を使用するW a t e r sゲル濾過クロマトグラフィー（S E C）を使用して145 で得た。溶媒はトリクロロベンゼンであった。校正基準はポリスチレンであった。重要な統計値は、数平均分子量（M n）、重量平均分子量（M w）、Z - 平均分子量（M z）、多分散性指数（M w / M n）、及びM z / M n比である。

粘度はインストロンキャピラリー粘度計を使用して190 で13.7 s⁻¹から13.7 K s⁻¹までの10の異なる剪断速度で測定した。粘度は、押し出し機のパワードロー(power draw)と頭部圧力のような加工性のパラメーターを反映させるために測定した。剪断速度に対する剪断応力の曲線において剪断速度を増加させるときに現れる第1の不連続点は、線状ポリエチレンに関するもう1つの重要な加工性のパラメーターである、表面のメルトフラクチャーの始まりであると仮定される。

衝撃引張り強さはA S T M D - 1 8 2 2 にしたがって測定した。

実施例 1 - メタロセンの調製

ビス(⁵-n-プロピルシクロペンタジエニル)ジルコニウム(IV)ジクロリド{(n-Pr Cp)₂ZrCl₂} ; ビス(⁵-i-プロピルシクロペンタジエニル)ジルコニウム(IV)ジクロリド{(i-Pr Cp)₂ZrCl₂} ; ビス(⁵-i-ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウム(IV)ジクロリド{(i-BuCp)₂ZrCl₂} ; ビス(⁵-3-ペンチルシクロペンタジエニル)ジルコニウム(IV)ジクロリド{(3-Pent Cp)₂ZrCl₂} ; 及びビス(⁵-t-ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウム(IV)ジクロリド{(t-BuCp)₂ZrCl₂}を同じ方法を使用して調製した。例えば、(t-BuCp)₂ZrCl₂は以下の方法に従って調製した。

2-プロモ-2-メチルプロパンのサンプル(353.5 g、2.582モル、アルドリッチ(Aldrich)製)を5 で側腕付きの2リットル反応フラスコに移した。ナトリウムシクロペンタジエニド(THF中2.0M溶液の1290cm³、2.582モル、アルドリッチ製)をゆっくりと添加した。添加終了後、反応系を環境温度まで12時間にわたって暖めた。蒸留水を添加して生成した臭化ナトリウムを溶解し、THF溶液は無水硫酸ナトリウム上で回収した。水性相をジエチルエーテルで繰り返し抽出し、THF溶液と一緒にした。濾過によって2-シクロペンタジエニル-2-メチルプロパン(t-BuCp)粗生成物が得られた。溶媒を除去し粗生成物を分別蒸留して125 の沸点で純粋な(t-BuCp)を得た。純粋な(t-BuCp)のサンプル(42.81 g、0.351モル)とTHF(400cm³)を機械的攪拌機の取り付けられた1リットルの反応フラスコに入れた。n-ブチルリチウム(ヘキサン中1.6M溶液の223cm³、0.357モル、アルドリッチ製)を環境温度で滴下した。混合物を3時間激しく攪拌し、得られたt-BuC₅H₄-Li⁺の溶液を、-78 のTHF(100cm³)中のZrCl₄(40.78 g、0.175モル)の懸濁液にゆっくりと添加した。リチウム化塩の添加終了後、攪拌を続け反応

10

20

30

40

50

物を環境温度まで12時間にわたってゆっくりと暖めた。溶媒を減圧下にストリッピングし、粗生成物をトルエンでソックスレー抽出し、冷却後、 $(t\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ の結晶を得た。図1と図2はそれぞれビス(i-プロピルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリドとビス(t-ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウム(IV)ジクロリドに対する $^1\text{H NMR}$ のトレース(400MHz)を示している。

実施例2 - 担持物質の調製

イソペンタン中10重量%のトリメチルアルミニウム(TMA)の溶液を、機械的攪拌装置と200g部分のダビソン(Davison)D-948シリカを含む添加ポートを備えた3リットルの反応フラスコに採取した。シリカは9.7重量%の水含有率を有していた。-5のTMA溶液へのシリカの添加が終了した後、得られた懸濁液を25でさらに1時間攪拌し、その後減圧下で溶媒を除去して、メチルアルモキサン及びシリカを含むさらさらの原料担持物質を得た。

10

実施例3 - 担持メタロセン触媒

$(n\text{-PrCp})_2\text{ZrCl}_2$ 及び $(t\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ を担持するのに使用した方法は同じである。例えば、0.761g(2.02モル)の $(n\text{-PrCp})_2\text{ZrCl}_2$ をトルエン/ヘプタン(1:1, v/v)混合物に溶解した。この溶液を、100 cm^3 のヘプタン中の実施例2で調製した担持物質30gのスラリーに40分間にわたってゆっくりと添加した。反応温度をさらに1時間60に維持し、その後得られた触媒を乾燥してさらさらの粉末を得た。最終触媒は0.6重量%のZr含有量と76のAl:Zrモル比を有していた。

実施例4~12 - 重合試験

20

(a)各々の実施例では、実施例2に記載の処理されたシリカ担持物質上に実施例3の方法によって担持されたメタロセンのサンプルを、エチレンの単独重合とエチレン/1-ブテンの共重合び使用した。各々の場合において、300psig(2.07MPag)の全圧、65の反応温度、及び0.7ft/s(21.3cm/s)の循環気体速度で運転される連続式流動床気相反応器を使用して触媒の効率と1-ブテンのようなコモノマーに対するレスポンスを測定した。TEALの溶液(イソペンタン中1重量%)を掃去剤として1 cm^3 /時の速度で反応器に供給した。各実施例における反応器中でのエチレンと1-ブテンの組成の詳細、水素濃度、触媒の添加速度、及びポリマーの生成速度を第1表に示す。3度の床の回転(turnover)の後、ポリマーサンプルを回収し分析した。実施例11と12は比較例であり、2°又は3°の炭素を含む置換基を有する定義された「第1のメタロセン」は使用されていない。これらの比較例において製造されたポリマーは実施例4~10で製造されたものよりかなり狭いMWDのポリマーである。

30

第 I 表

実施例	使用化合物	C ₄ mol%	H ₂ ppm	触媒速度 g/h	ポリマー速度 g/h	MI dg/min	d d/cc	M _w g/mol	MWD
4	(tBuCp) ₂ ZrCl ₂	6.7	370	0.671	112	33.4	0.917	57700	8.3
5	(tBuCp) ₂ ZrCl ₂	4.7	100	1.001	210	7.9	0.933	42700	5.9
6	(tBuCp) ₂ ZrCl ₂	0	310	0.921	150	5.8	0.967	60600	4.9
7	(iPrCp) ₂ ZrCl ₂	6.6	300	0.158	177	1.9	0.919	95500	5.6
8	(iPrCp) ₂ ZrCl ₂	6.6	300	0.225	274	1.9	0.917	106500	4.5
9	(iPrCp) ₂ ZrCl ₂	6.6	0	0.233	147	0.1	0.914	176300	8.8
10	(3PentCp) ₂ ZrCl ₂	4.5	200	0.156	161	4.3	0.921	75270	4.2
11	(iBuCp) ₂ ZrCl ₂	6.1	300	0.501	297	2.5	0.907	85000	2.6
12	(nPrCp) ₂ ZrCl ₂	6.4	380	0.361	280	1.4	0.909	102800	2.8

分子量の特性(第1表参照)は、ウォーターズ・アソシエーツ(Waters Associates)150 C型ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)装置を使用して測定した。測定はポリマーサンプルを高温のトリクロロベンゼン(TCB)に溶解し濾過することによって得た。GPC試験はTCB中145で1 cm³/分の流速で行った。パーキン・エルマー・

10

20

30

40

50

インク(Perkin Elmer, Inc)製のスチラゲルカラムを使用した。積算パラメーターはヒューレット・パッカード社製のコンピューターを使用して記録した。

比較実施例13

担持体の調製

ダビソン948シリカ(150g、L019.4%)を、イソペンタン(1077cm³)中10重量%のトリメチルアルミニウム(TMA)の溶液にゆっくりと添加した。シリカの添加中、反応温度を-5に保った。シリカの添加が終了した後、温度を30まで上昇させ1時間保持した。その後減圧下でさらさらの原料担持物質が得られるまで溶媒を除去した。これを取

において、メチルアルモキサン及びシリカを含む担持物質の原料として使用した。

TMA-処理されたシリカ上への(n-PrCp)₂ZrCl₂の担持
20cm³のトルエン中0.76gの(n-PrCp)₂ZrCl₂を含む滴下ロートを備えた反応フラスコ中の150cm³のヘプタン中に、上述のようにして得られた担持物質のサンプル(30g)を懸濁させた。メタロセンの添加中反応系を60に維持し、メタロセンの添加終了後1時間保持した。その後溶媒を減圧下で除去してさらさらの粉末を得た。この触媒は0.6重量%のZr含有量を有していた。

10

重合試験

上述の担持触媒を以下の方法による気相重合に使用した。結果を第2表にまとめる。

65の流動床反応器中でエチレンを1-ブテンと共重合させた。重合中、モノマーの供給、水素濃度、及び反応器圧力を一定に保った。反応器を通過する気体速度は0.7ft/s(21.3cm/s)であった。生成物の排出のためにセットされた値まで反応器中の床の高さが周

20

実施例14

TMA-処理されたシリカ上への(t-BuCp)₂ZrCl₂の担持

この触媒は実施例13に記載したのと類似の方法で調製した。以下の量を使用した。64.27gのTMA-処理されたシリカを200cm³の60のヘプタン中に懸濁させ、45cm³のトルエン中に溶解した1.69gの(t-BuCp)₂ZrCl₂をゆっくりとスラリーに添加した。メタロセン溶液の添加終了後、攪拌を1時間続けた。溶媒を減圧下60で除去してさらさらの粉末を得た。

実施例13で使用したのと類似の方法でエチレン/1-ブテン共重合に関して、この担持(t-BuCp)₂ZrCl₂触媒を試験した。

30

実施例15

担持(n-PrCp)(t-BuCp)ZrCl₂触媒の調製

滴下ロートと機械的攪拌装置を備えた500cm³反応フラスコ中において、n-BuLi(ヘキサン中1.6M溶液の71cm³)を、THF(130cm³)中のt-BuCp(13.61g、0.112モル)の溶液にゆっくりと添加した。得られた混合物を環境温度で3時間攪拌し、その後-78のTHF100cm³中のZrCl₄(26.1g、0.112モル)にゆっくりと添加した。反応混合物を室温まで15時間にわたってゆっくりと昇温させた。

ヘキサン中1.6M n-BuLiの溶液71cm³をTHF100cm³中のn-PrCp(12.1g、0.112モル)の溶液にゆっくりと添加することによって、n-PrCpのリチウム化塩を別の500cm³反応フラスコ中で調製した。環境温度で3時間反応させた後、上述のようにして調製し-78まで冷却したt-BuCp-Li⁺とZrCl₄の反応生成物に、リチウム化n-PrCp塩をゆっくりと添加した。n-PrCp-Li⁺塩の添加終了後、反応温度をゆっくりと23まで上昇させ、さらに15時間攪拌を続けた。揮発性成分を減圧下に除去し、粗生成物をトルエン/ペンタンで抽出して純粋な化合物を得た。

40

実施例13で調製したTMA-処理されたシリカ(45.9g)を60のヘプタン100cm³中に懸濁させた。40cm³のトルエン中に溶解した(t-BuCp)(n-PrCp)ZrCl₂(1.216g)を懸濁液にゆっくりと添加し、メタロセン溶液の添加が完全に終了した後、攪拌を1時間続けた。溶媒を減圧下で除去してさらさらの粉末を得た。

この触媒を実施例13で使用したのと同じエチレン/1-ブテン共重合において使用した。

50

実施例 16

実施例 15 に記載の担持触媒を以下の方法のエチレン / 1-ブテン共重合において使用した。85 の半回分式気相反応器中でエチレンを 1-ブテンと共重合させた。重合による圧力の変化を補うためにエチレン中 5 モル % の 1-ブテンの混合物 (スコット・スペシャリティ・ガーズ (Scott Speciality Gases)) を連続的に供給することによって、反応器中の圧力を一定に保った。1 時間後、ポリマーをシード (seed) 床物質から分離して、樹脂密度と分子量特性について分析した。

実施例 17

混合 (n-PrCp)₂ZrCl₂ / (t-BuCp)₂ZrCl₂ 触媒

実施例 13 に記載の担持 (n-PrCp)₂ZrCl₂ のサンプル (12.6 g) を実施例 2 に記載の担持 (t-BuCp)₂ZrCl₂ のサンプル (12.6 g) と混合した。この混合物をフラスコ中で十分に振盪して、2 つの担持触媒の均一混合物を得た。

得られた混合触媒を実施例 13 で使用したのと同じエチレン / 1-ブテン共重合において使用した。

実施例 18

混合 (n-PrCp)₂ZrCl₂ / (t-BuCp)₂ZrCl₂ 触媒

実施例 13 に記載の担持物質のサンプル (30 g) を 60 のヘプタン 100cm³ の中に懸濁させた。40cm³ のトルエン中に溶解した (n-PrCp)₂ZrCl₂ (0.381 g) と (t-BuCp)₂ZrCl₂ (0.409 g) の組み合わせを担持体のスラリーにゆっくりと添加した。メタロセン溶液の添加終了後、攪拌をさらに 1 時間続け、その後減圧下触媒をさらさらの粉末になるまで乾燥した。最終触媒は 0.6 重量 % の遷移金属含有量を有しており、2 つのメタロセンの比率は 1 : 1 であった。

得られた触媒を 300ppm の水素濃度で実施例 13 に記載のエチレン / 1-ブテン共重合において使用した。

実施例 19

混合 (n-PrCp)₂ZrCl₂ / (t-BuCp)₂ZrCl₂ 触媒

実施例 18 に記載の触媒を実施例 13 に記載のエチレン / 1-ブテン共重合において使用したが、反応器中の水素濃度は 50ppm を使用した。

第 2 表

実施例	触媒速度 (g/h)	生成物速度 (g/h)	効率 ¹ g/g	密度 g/cc	Mw g/mol	MWD	Zr wt%	
							(t-BuCp) ₂ ZrCl ₂	(nPrCp) ₂ ZrCl ₂
13	0.364	355	975	0.909	102800	2.8	-	0.6
14	0.164	166	1013	0.910	89000	4.6	0.6	-
15	0.043	170	3910	0.904	98300	2.4	0.34*	0.26*
16	0.200	152	760	0.944	103800	2.6	0.34*	0.26*
17	0.097	254	2622	0.904	109000	3.0	0.3	0.3
18	0.189	177	936	0.906	80300	4.3	0.3	0.3
19	0.151	169	1118	0.905	130500	4.1	0.3	0.3

1 150 psi での効率； * Zr 含有量は n-Pr 基に対する t-Bu 基の重量寄与を考慮している

10

20

30

40

50

実施例20

(n-PrCp)₂ZrCl₂ / (i-PrCp)₂ZrCl₂ 触媒
 攪拌装置と滴下ロートを備えた500cm³反応フラスコ中のトルエン120cm³に200 シリカゲルのサンプル20gを懸濁させた。フラスコを0℃まで冷却し、トルエン中30重量%メチルアルモキシサン(MAO)を溶液の47cm³をゆっくりと添加した。15分後、温度を70℃まで上昇させ反応を3時間続けた。その後、バイアル中で0.667gの(i-PrCp)₂ZrCl₂と一緒にされた0.167gの(n-PrCp)₂ZrCl₂を25cm³のトルエン中で溶解し、得られたメタロセンの均一溶液を70℃の担持体の懸濁液にゆっくりと添加した。反応を1時間続け、溶媒を減圧下で除去してさらさらの粉末を得た。この触媒は、0.6重量%のZr含有量を有しており(その80%は(i-PrCp)₂ZrCl₂メタロセンによるものである)、これをエチレン/1-ブテン共重合に関して実施例16に記載されているのと類似の方法で試験した。結果を第3表に示す。

10

実施例21

(n-PrCp)₂ZrCl₂ / (i-PrCp)₂ZrCl₂ 触媒
 攪拌装置と滴下ロートを備えた500cm³反応フラスコ中のトルエン200cm³に200 シリカゲルのサンプル30gを懸濁させた。フラスコを0℃まで冷却し、トルエン中30重量%のMAO溶液の106cm³をゆっくりと添加した。15分後、温度を70℃まで上昇させ反応を4時間続けた。その後、バイアル中で1.508gの(i-PrCp)₂ZrCl₂と一緒にされた0.377gの(n-PrCp)₂ZrCl₂を30cm³のトルエン中で溶解し、得られたメタロセンの均一混合物を70℃の担持体の懸濁液にゆっくりと添加した。反応を1.5時間続け、溶媒を減圧下で除去してさらさらの粉末を得た。この触媒は、0.75重量%のZr含有量を有しており(その80%は(i-PrCp)₂ZrCl₂メタロセンによるものである)、これをエチレン/1-ブテン共重合に関して実施例16に記載されているのと類似の方法で試験した。結果を第3表に示す。

20

実施例22

(n-PrCp)₂ZrCl₂ / (i-PrCp)₂ZrCl₂ 触媒
 24 で、200 脱水シリカゲルの1kgを8リットルの反応器に入れ、トルエン中30重量%のメチルアルモキシサン溶液の3.5リットルを添加し、その後3リットルの乾燥トルエンを添加した。温度を68℃まで上昇させ、混合物を4時間攪拌した。その後、49.5gの(i-PrCp)₂ZrCl₂を12.4gの(n-PrCp)₂ZrCl₂と混合し、一緒に300ccの乾燥トルエンに溶解させ、得られた溶液を添加した。メタロセン溶液を全て添加した後、攪拌を2時間続けた。溶媒を反応温度で除去してさらさらの粉末を得た。この触媒のサンプルを実施例16に記載のエチレン/1-ブテン共重合に関して試験した。結果を第3表に示す。

30

実施例23

(n-PrCp)₂ZrCl₂ / (i-PrCp)₂ZrCl₂ 触媒
 攪拌装置と滴下ロートを備えた500cm³反応フラスコ中のトルエン120cm³に200 シリカゲルのサンプル20gを懸濁させた。フラスコを0℃まで冷却し、トルエン中30重量%のMAO溶液の60cm³をゆっくりと添加した。15分後、温度を70℃まで上昇させ反応を4時間続けた。その後、バイアル中で1.508gの(i-PrCp)₂ZrCl₂と一緒にされた0.377gの(n-PrCp)₂ZrCl₂を25cm³のトルエン中で溶解し、得られたメタロセンの均一混合物を70℃の担持体の懸濁液にゆっくりと添加した。反応を1.5時間続け、溶媒を減圧下で除去してさらさらの粉末を得た。この触媒は、0.75重量%のZr含有量を有しており(その70%は(i-PrCp)₂ZrCl₂メタロセンによるものである)、これをエチレン/1-ブテン共重合に関して実施例16に記載されているのと類似の方法で試験した。結果を第3表に示す。

40

実施例24

(n-PrCp)₂ZrCl₂ / (i-PrCp)₂ZrCl₂ 触媒
 24 で、200 脱水シリカゲルの800gを8リットルの反応器に入れ、トルエン中30重量%のMAO溶液の1570cm³を添加し、その後2リットルの乾燥トルエンを添加した。温度を68℃まで上昇させ、混合物を4時間攪拌した。その後、22.1gの(i-PrCp)₂ZrCl₂

50

$(n\text{-PrCp})_2\text{ZrCl}_2$ を8.8gの $(n\text{-PrCp})_2\text{ZrCl}_2$ と混合し、一緒に200ccの乾燥トルエンに溶解させ、得られた溶液を添加した。メタロセン溶液を全て添加した後、攪拌を1時間続けた。溶媒を反応温度で除去してさらさらの粉末を得た。この触媒のサンプルを、シード床上のアルキルアルミニウムの異なる濃度で、実施例16に記載のエチレン/1-ブテン共重合に関して試験した。結果を第3表に示す。

実施例25及び26

$(n\text{-PrCp})_2\text{ZrCl}_2 / (i\text{-PrCp})_2\text{ZrCl}_2$ 触媒

実施例24に記載の触媒を実施例16に記載のエチレン/1-ブテン共重合に関して使用したが、シード床上のアルキルアルミニウムの濃度は異なっていた。結果を第3表にまとめる。

実施例27

$(n\text{-PrCp})_2\text{ZrCl}_2 / (i\text{-PrCp})_2\text{ZrCl}_2$ 触媒

実施例24に記載の触媒を実施例13に記載のエチレン/1-ブテン共重合に関して、反応器中700ppmの水素で、使用した。結果を第3表にまとめる。

実施例28

$(n\text{-PrCp})_2\text{ZrCl}_2 / (i\text{-PrCp})_2\text{ZrCl}_2$ 触媒

攪拌装置と滴下ロートを備えた500cm³反応フラスコ中のトルエン150cm³に200 シリカゲルのサンプル16.5gを懸濁させた。フラスコを0 まで冷却し、トルエン中30重量%のMAO溶液の47cm³をゆっくりと添加した。30分後、温度を70 まで上昇させ反応を3時間続けた。その後、バイアル中で0.440gの $(i\text{-PrCp})_2\text{ZrCl}_2$ と一緒にされた0.176gの $(n\text{-PrCp})_2\text{ZrCl}_2$ を25cm³のトルエン中で溶解し、得られたメタロセンの均一混合物を70 の担持体の懸濁液にゆっくりと添加した。反応を1時間続け、溶媒を減圧下で除去してさらさらの粉末を得た。この触媒は、0.5重量%のZr含有量を有しており(その70%は $(i\text{-PrCp})_2\text{ZrCl}_2$ メタロセンによるものである)、これをエチレン/1-ブテン共重合に関して実施例16に記載されているのと類似の方法で試験した。結果を第3表に示す。

実施例29及び30

$(n\text{-PrCp})_2\text{ZrCl}_2 / (i\text{-PrCp})_2\text{ZrCl}_2$ 触媒

攪拌装置と滴下ロートを備えた500cm³反応フラスコ中のトルエン130cm³に200 シリカゲルのサンプル20gを懸濁させた。フラスコを0 まで冷却し、トルエン中30重量%のMAO溶液の47cm³をゆっくりと添加した。30分後、温度を70 まで上昇させ反応を3時間続けた。その後、23cm³のトルエンに溶解した0.493gの $(i\text{-PrCp})_2\text{ZrCl}_2$ を70 の担持体の懸濁液にゆっくりと添加した。反応を1時間続け、その後23cm³のトルエンに溶解した0.493gの $(i\text{-PrCp})_2\text{ZrCl}_2$ を70 の懸濁液にゆっくりと添加した。反応を1時間続け、その後23cm³のトルエンに溶解した0.198gの $(n\text{-PrCp})_2\text{ZrCl}_2$ をゆっくりと添加した。1時間後、溶媒を減圧下で除去してさらさらの粉末を得た。この触媒は、0.5重量%のZr含有量を有しており(その70%は $(i\text{-PrCp})_2\text{ZrCl}_2$ メタロセンによるものである)、これをエチレン/1-ブテン共重合に関して実施例16に記載されているのと類似の方法で試験した。実施例30は上記の実施例29に従うものであるが、ただし、0.197gの $(i\text{-PrCp})_2\text{ZrCl}_2$ と0.493gの $(n\text{-PrCp})_2\text{ZrCl}_2$ を使用した。結果を第3表に示す。

比較実施例31

$(n\text{-PrCp})_2\text{ZrCl}_2$ 触媒

24 で、200 脱水シリカの680gのサンプルを8リットルの反応器に入れ、トルエン中30重量%のMAO溶液の1200cm³を添加し、その後2リットルの乾燥トルエンを添加した。温度を68 まで上昇させ、混合物を4時間攪拌した。その後、200ccの乾燥トルエンに溶解した16.5gの $(n\text{-PrCp})_2\text{ZrCl}_2$ をゆっくりと添加した。メタロセン溶液を全て添加した後、攪拌をさらに2時間続けた。溶媒を反応温度で除去してさらさらの粉末を得た。この触媒のサンプルを実施例16に記載のエチレン/1-ブテン共重合に関して試験した。結果を第3表に示す。

実施例32

$(i\text{-PrCp})_2\text{ZrCl}_2$ 触媒

攪拌装置と滴下ロートを備えた500cm³反応フラスコ中のトルエン120cm³に200 シリカゲルのサンプル20gを懸濁させた。フラスコを0℃まで冷却し、トルエン中30重量%のMAO溶液の90cm³をゆっくりと添加した。45分後、温度を70℃まで上昇させ反応を4時間続けた。その後、1.32gの $(i\text{-PrCp})_2\text{ZrCl}_2$ を30cm³のトルエンに溶解し、70℃の担持体の懸濁液にゆっくりと添加した。反応を1時間続け、その後溶媒を減圧下で除去してさらさらの粉末を得た。この触媒をエチレン/1-ブテン共重合に関して実施例16に記載のものと類似の方法で試験した。結果を第3表に示す。

第 3 表

実施例	床上のアルキル ¹ (ppm)	触媒速度 (g/h)	生成物速度 ² (g/h)	効率 ² (g/g)	Mw (g/mol)	MWD	Zr wt%	
							(iPrCp) ₂ ZrCl ₂	(nPrCp) ₂ ZrCl ₂
20	213	0.20	226	1131	80500	5.7	0.48	0.12
21	127	0.15	251	1670	84700	4.2	0.60	0.15
22	129	0.15	237	1582	86200	4.5	0.60	0.15
23	185	0.23	488	2123	74200	3.6	0.54	0.22
24	0	0.30	322	1076	77400	4.2	0.43	0.17
25	82	0.20	257	1283	87000	3.9	0.43	0.17
26	193	0.21	245	1169	82000	3.8	0.43	0.17
27	200	0.13	252	1924	33900	4.2	0.43	0.17
28	131	0.29	358	1234	66000	5.9	0.36	0.14
29	131	0.20	334	1672	72100	3.7	0.36	0.14
30	129	0.22	355	1614	76100	4.6	0.36	0.14
31	86	0.18	246	2887	67400	2.8	-	0.40
32	228	0.21	90	429	109500	10.5	0.70	-

実施例33 - 改善された衝撃引張り強さ

この実施例については、本発明の触媒と方法に従って6種類のポリマーを製造し、2種類の市販タイプのエチレン-ブテンコポリマーを従来技術の触媒と方法によって製造した。結果を第IV、V、及びVI表に示す。本発明のコポリマー、即ち、ポリマーA~Fは、本発明の触媒、即ち、ビス(イソプロピルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド又

1. 反応器中のポリマー床上のアルキルアルミニウム濃度(不純物掃去剤として使用されたアルキル)。
2. 150 psiにおいて。

はビス (t-ブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリドを使用して気相反応器中で製造した。比較例として使用される市販タイプのコポリマー、即ち、ポリマー G ~ H は、流動床気相反応器中で製造した。実施例 G は T i に基づく多座 (multisite) 触媒を使用し、実施例 H は C r に基づく多座 (multisite) 触媒を使用した。

各々のポリマーの構造は、密度、分子量特性、及び短鎖分枝分布によって特徴付けられる。各々の加工性はキャピラリーレオロジーレスポンスによって示され、靱性は耐衝撃性によって示される。

8 種のポリマー A ~ H は、A S T M D - 7 9 2 によって測定して、全て 0.910 ~ 0.920 g / cc の密度範囲に入っていた。

コポリマー A ~ F と市販型コポリマー G ~ H との間の主要な構造的な相違は分子間短鎖分枝 (S C B) 分布である。本発明の触媒と方法を使用して形成されたポリマー A ~ F は、
10
全て、高い組成分布幅指数 (C D B I)、低いヘキサン抽出可能物 (同じ密度で)、及び未分枝物質 (ホモポリマー) の不存在によって証明されるように、比較例よりもかなり狭い S C B 分布を有する。比較例はいずれも非常に広い S C B 分布を有し、それぞれが低い C D B I、高いヘキサン抽出可能物 (同じ密度で)、及び高いホモポリマー含有率を有している。狭い S C B 分布は本発明のメタロセン - アルモキサン触媒によって達成され、広い S C B 分布は線状ポリオレフィンの製造に使用される市販型の従来のチーグラ型触媒に全て共通している。

本発明のポリマー A ~ F と比較例のコポリマー G ~ H との間の最も重要な相違は、抽出可能物、衝撃強さと加工性のバランス、及びホモポリマー含有率である。同等の密度において、
20
本発明のサンプルにおける低い抽出可能物は、これらのコポリマーから製造されたフィルムが市販型の従来のチーグラ型触媒によるコポリマーから製造されたフィルムよりも低いリブロック (reblock) を有することを示している。同等の M w において、本発明のコポリマーの加工性は T i に基づく市販型コポリマーの加工性よりもわずかながら良好である。同等の M w において、本発明のコポリマーの衝撃引張り強さは従来のチーグラ型触媒によるコポリマーのいずれのものよりも約 3 倍大きい。同等の密度において、本発明のコポリマーにおける非常に低いホモポリマー含有率は、これらの材料から製造されたフィルムが従来のチーグラ型触媒によるコポリマーから製造されたフィルムよりも良好な透明性を有することを示している。

本発明において使用される触媒は純粋な単座 (single site) 触媒である。図 1 は、約 1.25 ppm において t-ブチルのメチルプロトンを示し、約 6.3 ppm において C p 環上のプロトンを示す、(t - B u C p) Z r C l ₂ に関する ¹H N M R (400MHz) のトレースである。図 2 は、
30
約 1.2 ppm において i-プロピルのメチルプロトンを示し、約 3.1 ppm において i-プロピルのメチンプロトンを示し、そして約 6.2 ppm において C p 環上のプロトンを示す、(i - P r C p) Z r C l ₂ に関する ¹H N M R (400MHz) のトレースである。

第 IV 表

ビス (R-Cp)₂ZrCl₂触媒を使用して単一気相反応器中で製造されたエチレン-ブテンコポリマー

特 性	ポリマー A	ポリマー B	ポリマー C
Cp R-基	i-プロピル	i-プロピル	t-ブチル
密度	0.916 g/cc	0.919 g/cc	0.919 g/cc
Mn	23,700	17,100	19,200
Mw	106,500	95,600	89,000
Mz	285,300	236,300	186,000
Mw/Mn	4.5	5.6	4.6
Mz/Mw	2.7	2.5	2.1
CDBI	56.8%	55.1%	54.5%
ヘキサン抽出可能物	4.1%	4.2%	13.3%
ホモポリマー含有率	<0.1%	<0.1%	<.01%
粘度 190°C			
13.7 s ⁻¹ で	4550 Pa-sec	355 Pa-sec	3315 Pa-sec
34.2 s ⁻¹ で	3175 Pa-sec	2655 Pa-sec	2380 Pa-sec
68.3 s ⁻¹ で	2290 Pa-sec	2045 Pa-sec	1810 Pa-sec
137 s ⁻¹ で	1640 Pa-sec	1475 Pa-sec	1325 Pa-sec
342 s ⁻¹ で	960 Pa-sec	905 Pa-sec	815 Pa-sec
メルトフラクチャー の始まり	342 s ⁻¹	683 s ⁻¹	683 s ⁻¹
衝撃引張強さ	347 ft-lb/in ²	282 ft-lb/in ²	345 ft-lb/in ²

10

20

30

40

第 V 表

ビス (R-Cp)₂ZrCl₂触媒を使用して単一気相反応器中で製造されたエチレン-ブテンコポリマー (続き)

特 性	ポリマー D	ポリマー E	ポリマー F
Cp R-基	t-ブチル	i-プロピル	i-プロピル
密度	0.910 g/cc	0.919 g/cc	0.914 g/cc
Mn	7,300	13,400	20,100
Mw	59,800	65,600	176,300
Mz	144,200	151,600	421,100
Mw/Mn	8.1	4.9	8.8
Mz/Mw	2.5	2.3	2.4
CDBI	60.9%	59.6%	61.8%
ヘキサン抽出可能物	N/A	N/A	N/A
ホモポリマー含有率	<0.1%	<0.1%	<0.1%
粘度 190°C			
13.7 s ⁻¹ で	1025 Pa-sec	1265 Pa-sec	14500 Pa-sec
34.2 s ⁻¹ で	835 Pa-sec	875 Pa-sec	8100 Pa-sec
68.3 s ⁻¹ で	710 Pa-sec	785 Pa-sec	(4380 Pa-sec)
137 s ⁻¹ で	580 Pa-sec	635 Pa-sec	(2260 Pa-sec)
342 s ⁻¹ で	390 Pa-sec	440 Pa-sec	(935 Pa-sec)
メルトフラクチャー の始まり	観察されず	3420 s ⁻¹	34.2 s ⁻¹
衝撃引張強さ	60 ft-lb/in ²	49 ft-lb/in ²	512 ft-lb/in ²

10

20

30

40

第 VI 表

市販の従来のチーグラ型触媒を使用して単一気相反応器中で製造されたエチレン-ブテンコポリマー

特 性	ポリマー G	ポリマー H
C p R-基	チタンに基づく	クロムに基づく
密度	0.918 g/cc	0.920 g/cc
M n	31,800	14,000
M w	105,600	99,500
M z	279,800	398,400
M w / M n	3.3	7.1
M z / M w	2.7	5.5
C D B I	16.8%	25.9%
ヘキサン抽出可能物	9.9%	16.9%
ホモポリマー含有率	<15.0%	<23.7%
粘度 190°C		
13.7 s ⁻¹ で	4650 Pa-sec	3075 Pa-sec
34.2 s ⁻¹ で	3485 Pa-sec	1995 Pa-sec
68.3 s ⁻¹ で	2600 Pa-sec	1400 Pa-sec
137 s ⁻¹ で	1850 Pa-sec	980 Pa-sec
342 s ⁻¹ で	1105 Pa-sec	575 Pa-sec
メルトフラクチャー の始まり	683 s ⁻¹	観察されず
衝撃引張強さ	110 ft-lb/in ²	85 ft-lb/in ²

以下の図は実施例33の本発明のブテンコポリマーに関するデータを示す。

図3は、本発明のコポリマー（黒丸）と従来のチーグラ型触媒である不均一触媒によって製造された従来のポリマーに関して、分子量の対数に対して粘度の対数をプロットしたものである。粘度は重要な溶融特性であり、押出し圧力、パワードロー、トルク、その他のような加工性のパラメーターと相関する。粘度は190及び340 s⁻¹で測定した。

この図は、本発明のコポリマーと従来的に製造されたコポリマーの加工性が同等であることを示している。

図4は、本発明のポリマー（白丸）と従来のチーグラ型触媒である不均一触媒によって

10

20

30

40

50

製造された従来のポリマー（黒丸）に関して、分子量の対数に対して衝撃引張り強さをプロットしたものである。本発明の方法によって製造されたポリマーと従来のチーグラ型触媒によるポリマーに対する回帰線はそれぞれ点線と破線によって表されている。2つの直線的回帰線の傾きの比率は約4（ $1276.66 / 322.48 = 3.959$ ）である。一般にこの比は少なくとも約1.5であり、好ましくは少なくとも約2であり、最も好ましくは少なくとも約4である。

図5は、本発明のポリマーと従来のチーグラ型触媒によるポリマーに関して、モデル化されたデータに基づく分子量の対数に対して衝撃引張り強さ比をプロットしたものである。これは、60,000（即ち、ある射出成形用）のMwにおいて本発明のポリマーが比較例の少なくとも2倍の衝撃引張り強さを有していること、及び70,000以上（即ち、フィルム用）のMwにおいて本発明のポリマーが比較例の3倍の衝撃引張り強さを有していることを示している。示されているように、衝撃強さは約2倍から約3.6倍まで変化している。

本発明に従って得られたポリマーは、従来のチーグラ-ナッタ触媒によって、又は1989年2月18日に公告された米国特許第4,808,561号（これは引用によって完全に本明細書中に組み入れられる）の技術に示されているように狭いMWDの生成物を製造するメタロセン触媒によって製造された生成物よりもかなり高い溶融強度を有する。以下の第VI表には、本技術分野で公知の従来のチーグラ-ナッタ触媒によってか、或いは本技術分野で公知のビス（n-ブチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド又はビス（1-メチル-3-n-ブチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリドに基づくメタロセン触媒によって製造された7種の狭いMWD（NMWD）のコポリマー、本技術分野で公知のラジカルプロセスによって製造された2種のLDPE、及び本発明の方法によって製造された広いMWD（BMWD）のコポリマーが記載されている。重量平均分子量（Mw）は高温ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した。溶融引張力はレオテンス・メルト・テンション（Rheotens Melt Tension）装置で測定した。

第 VII 表

ポリエチレンの溶融強度

ポリエチレンの種類	Mw	溶融引張力(CN)
NMWD / メタロセン触媒 A	86260	2.8
NMWD / メタロセン触媒 B	78700	2.0
NMWD / メタロセン触媒 B	92300	2.5
NMWD / チーグラ-ナッタ触媒	121210	5.2
NMWD / チーグラ-ナッタ触媒	85900	2.0
NMWD / チーグラ-ナッタ触媒	98920	3.0
NMWD / チーグラ-ナッタ触媒	70620	1.0
LDPE / ペルオキシド開始剤	86300	8.4
LDPE / ペルオキシド開始剤	82200	6.5
BMWD / メタロセン触媒 C	100440	9.4

溶融引張力と分子量の関係は図9に示されている。

NMWDのコポリマーの溶融引張力はMwに直線的に比例している。2種のLDPEとB

MWDの線状コポリマーの溶融引張力は全てこの線形モデルよりもかなり上にある。高い溶融引張力の直接的な結果はインフレーションフィルム成形操作中における高いバブル安定性である。これら3種の高い溶融引張力の生成物は、NMWDの生成物で達成される速度よりもかなり速い速度でインフレーションフィルムに押し出すことができる。

本発明において製造された生成物のもう1つの特徴的な貢献は、低い伸び率での高いフィルムの引張力である。以下の第VIII表には、従来のチーグラ-ナッタ触媒で製造された線状低密度及び線状中密度コポリマー、及び本発明の方法によって製造された低密度のBMW Dのコポリマーが記載されている。引張り特性はユナイテッド・フィルム・テンシル・テスター(United Film Tensile Tester)で測定した。落槍衝撃強さとエルメンドルフ引裂き強さはそれぞれASTM D-1709とD-1922に従って測定した。

第 VIII 表

LLDPEインフレーションフィルムの引張り特性

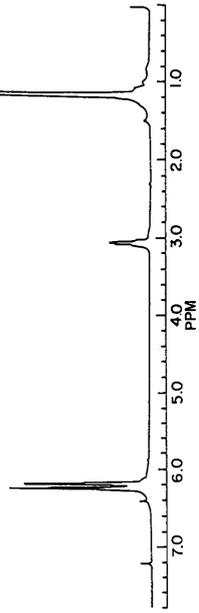
特 性	BMW D 生成物	対照例 A	対照例 B
MI	1.4	1.4	1.0
密度	0.918	0.918	0.935
MWD	広い	狭い	狭い
触媒	メタロセン C	チーグラ-ナッタ	チーグラ-ナッタ
降伏点での引張り(psi)*	1340	1400	2400
20%伸び率での引張力(psi)*	1720	1640	
100%伸び率での引張力(psi)*	2280	1470	
落槍衝撃強さ(g/mil)	165	160	55
エルメンドルフ引裂き強さ(g/mil)*	414	448	225

* 平均： $(MD + TD) / 2$

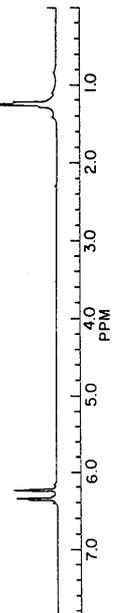
低い伸び率での引張り応力を改善するための従来的方法は、結晶性を増すこと、即ち、密度を増加させることである。しかしながら、密度が増加すると、落槍衝撃強さとエルメンドルフ引裂き強さは両方とも低下する。上の表は、メタロセンCで製造された生成物における100%伸び率での異常に高い引張力を強調している。その力は、中密度のチーグラ-ナッタ触媒によるコポリマーにおいて降伏点で観測される引張力に近い。しかしながら、このBMW Dの生成物は、中密度のチーグラ-ナッタ触媒によるコポリマーと同じような落槍衝撃強さと引裂き強さの低下を示さない。

以下の図10は、低密度チーグラ-ナッタ生成物と低密度のBMW Dの生成物に関して、応力-歪特性を表すグラフである。チーグラ-ナッタ生成物は低い伸び率において典型的な単一の降伏点を示し、その後一定の応力伸び、歪み硬化(strain-hardening)、そして破断が続いている。BMW Dの生成物は一点を除いて同様な特性を示す。1つの降伏点の代わりに、2つの降伏点を経験する。2つめの降伏点の直後の引張り応力は、同じ伸びにおけるチーグラ-ナッタ生成物での応力よりもはっきり分かるほど高い。

【 1 】
FIG. 1
 ビス (i - プロピルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリドの ¹H NMR (400 MHz)

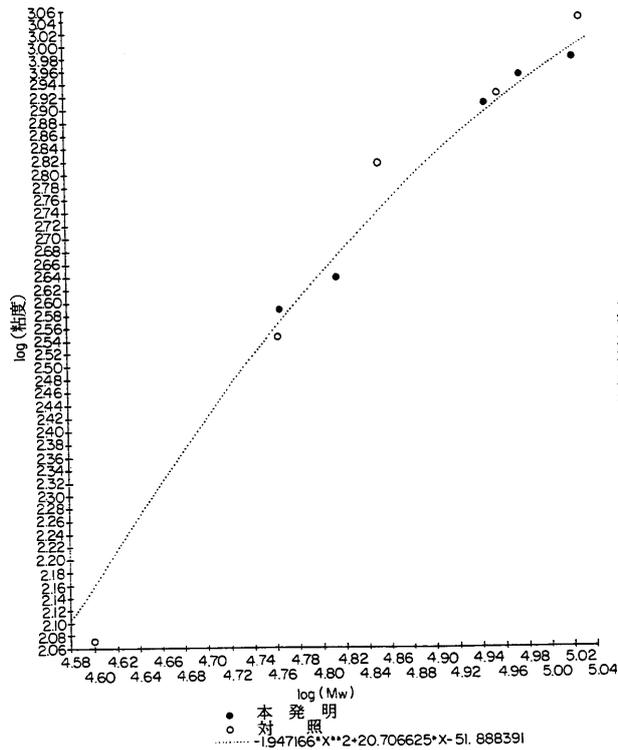


【 2 】
FIG. 2
 ビス (t - プロピルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリドの ¹H NMR (400 MHz)



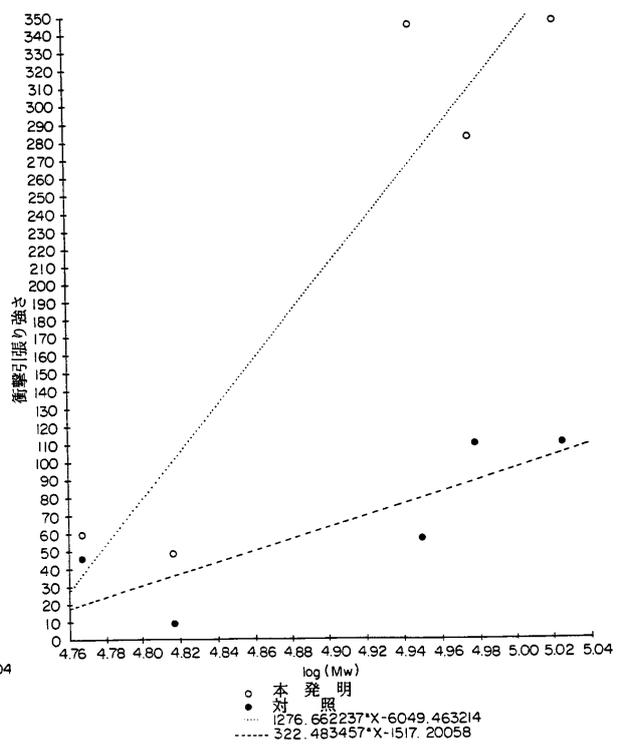
【 3 】

FIG. 3
 線状ポリエチレン



【 4 】

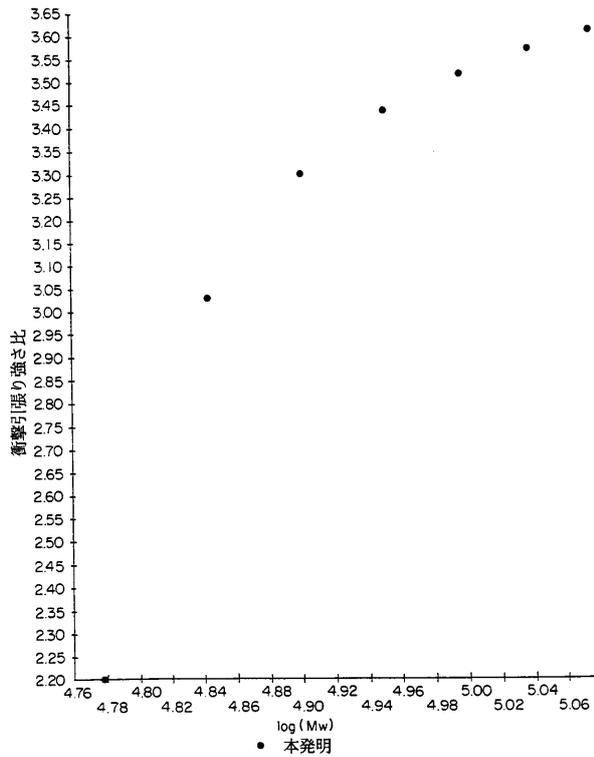
FIG. 4
 靱性 - 分子量のバランス



【 図 5 】

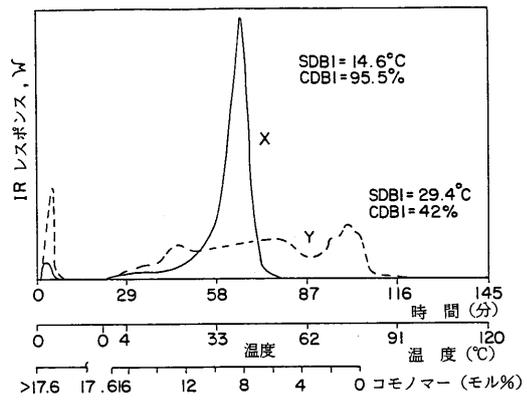
FIG. 5

衝撃引張り強さ - 重量平均分子量



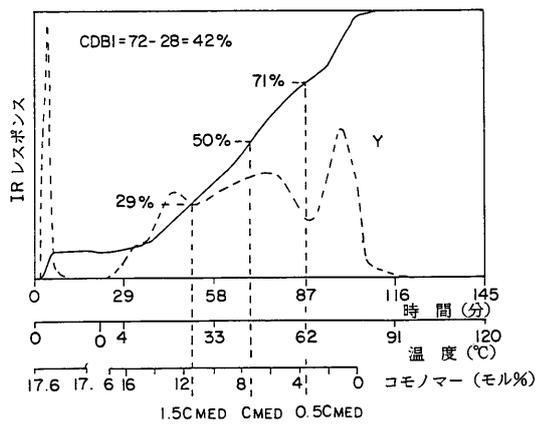
【 図 6 】

FIG. 6



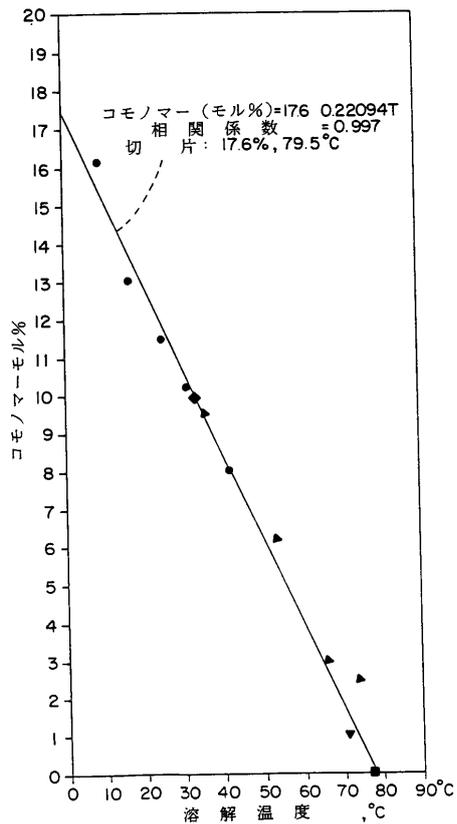
【 図 8 】

FIG. 8



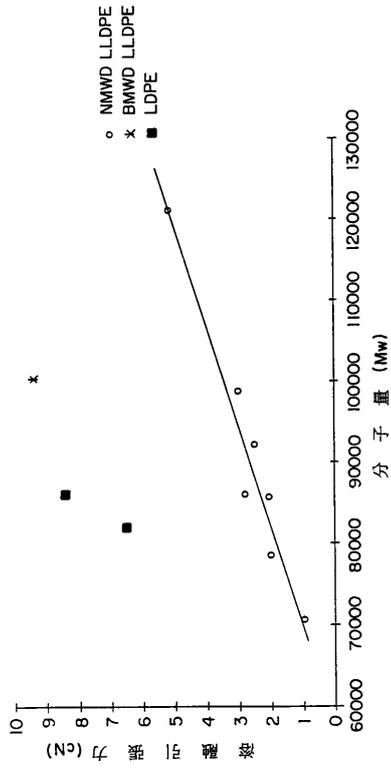
【 図 7 】

FIG. 7



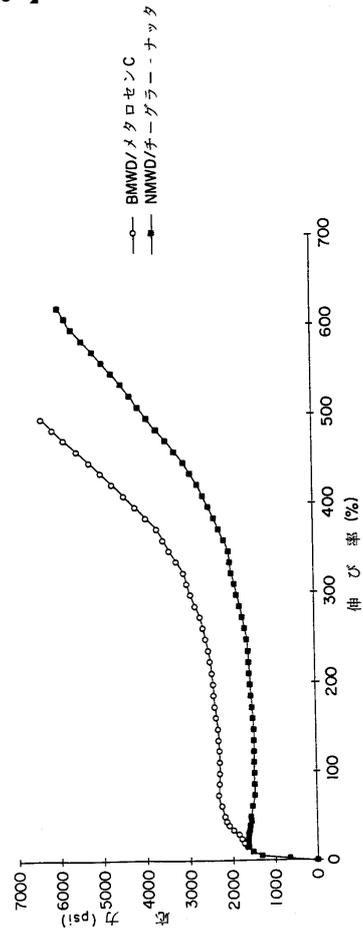
【 図 9 】

FIG. 9
ポリエチレンの溶融引張力対分子量



【 図 10 】

FIG. 10
インフレーションフィルム応力 - 歪特性



フロントページの続き

(31)優先権主張番号 922,124

(32)優先日 平成4年7月29日(1992.7.29)

(33)優先権主張国 米国(US)

(72)発明者 バンバーガー、ロバート・リー

アメリカ合衆国、テキサス州 77532、クロスビー、シー・パームス・ドライブ 15903

合議体

審判長 宮坂 初男

審判官 福井 美穂

審判官 船岡 嘉彦

(56)参考文献 特開平2 - 76887 (JP, A)

特表平1 - 502036 (JP, A)

特開平1 - 301704 (JP, A)

西独国特許出願公開第4005947 (DE, A1)

特開昭60 - 35008 (JP, A)

特開昭64 - 74202 (JP, A)

特開平5 - 140227 (JP, A)

特開昭63 - 61010 (JP, A)

特開平1 - 207303 (JP, A)

特開平2 - 167310 (JP, A)

特開平4 - 266910 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F4, C08F10