



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I846388 B

(45)公告日：中華民國 113 (2024) 年 06 月 21 日

(21)申請案號：112109959

(22)申請日：中華民國 112 (2023) 年 03 月 17 日

(51)Int. Cl. : C08F10/02 (2006.01)

C08J3/12 (2006.01)

C08J5/00 (2006.01)

C08J5/18 (2006.01)

(30)優先權：2022/03/18 日本

2022-043591

(71)申請人：日商旭化成股份有限公司 (日本) ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA (JP)
日本

(72)發明人：前田聰志 MAEDA, SATOSHI (JP)；石川雅彦 ISHIKAWA, MASAHIKO (JP)；高橋洋介 TAKAHASHI, YOSUKE (JP)；浜田至亮 HAMADA, YOSHIAKI (JP)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

TW 105601957A

CN 113045690A

JP 2019-023264A

審查人員：呂易理

申請專利範圍項數：8 項 圖式數：0 共 54 頁

(54)名稱

聚乙烯粉末及使用其之成形體

(57)摘要

本發明提供一種聚乙烯粉末及使用其之成形體等，該聚乙烯粉末具有優異之加工性，成形體成形時之生產速度優異，且能夠藉由抑制空隙缺陷或融合不足所導致之強度降低而提高良品率或物性之均勻性等。

本發明之聚乙烯粉末具有 100,000(g/mol)~ 10,000,000(g/mol)之黏度平均分子量 M_v ，以累積質量為基準，具有 50 μm ~ 200 μm 之平均粒徑 X_{50} ，以開度 75 μm 之篩網分級時之過篩粉末之黏度平均分子量 M_{v75} (g/mol)與以開度 150 μm 之篩網分級時之篩上粉末之黏度平均分子量 M_{v150} (g/mol)之差 ΔM_v (此處， $\Delta M_v = M_{v75} - M_{v150}$)大於 0(g/mol)且為 4,000,000(g/mol)以下，鬆密度 a (g/cm³)相對於振實密度 b (g/cm³)之比率 a/b 為 83.0(%)以上。



I846388

【發明摘要】

【中文發明名稱】

聚乙烯粉末及使用其之成形體

【中文】

本發明提供一種聚乙烯粉末及使用其之成形體等，該聚乙烯粉末具有優異之加工性，成形體成形時之生產速度優異，且能夠藉由抑制空隙缺陷或融合不足所導致之強度降低而提高良品率或物性之均勻性等。

本發明之聚乙烯粉末具有 $100,000(\text{g/mol}) \sim 10,000,000(\text{g/mol})$ 之黏度平均分子量 M_v ，以累積質量為基準，具有 $50 \mu\text{m} \sim 200 \mu\text{m}$ 之平均粒徑 X_{50} ，以開度 $75 \mu\text{m}$ 之篩網分級時之過篩粉末之黏度平均分子量 $M_{v75}(\text{g/mol})$ 與以開度 $150 \mu\text{m}$ 之篩網分級時之篩上粉末之黏度平均分子量 $M_{v150}(\text{g/mol})$ 之差 ΔM_v (此處， $\Delta M_v = M_{v75} - M_{v150}$)大於 $0(\text{g/mol})$ 且為 $4,000,000(\text{g/mol})$ 以下，鬆密度 $a(\text{g/cm}^3)$ 相對於振實密度 $b(\text{g/cm}^3)$ 之比率 a/b 為 $83.0(\%)$ 以上。

【指定代表圖】

無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

聚乙烯粉末及使用其之成形體

【技術領域】

【0001】

本發明係關於一種聚乙烯粉末及使用其之成形體等。

【先前技術】

【0002】

與通用之聚乙烯相比，分子量較高之超高分子量聚乙烯粉末相較於其他工程塑膠或金屬，其耐磨耗性、耐衝擊性、自潤滑性、耐化學品性、低溫特性、尺寸穩定性、輕量性、對於食品之安全性等優異。因此，該成形體被用於船舶或卡車之襯砌材、機械用齒輪或軸承、食品運送用輥或滑雪板之襯裡、人工骨或人工關節等各種領域。

【0003】

超高分子量聚乙烯因其分子量較高而熔融流動性較低，不易對樹脂進行熔融混練。因此，作為成形方法，多藉由將粉末狀之原料樹脂直接加熱壓縮之加壓成形、柱塞擠出成形、螺桿擠出成形等進行成形。並且，作為超高分子量聚乙烯之成形上之課題，可例舉：加工速度較慢而生產性較差，因粉末之填充不良及粉末彼此之融合不足而產生空隙缺陷或強度降低，以及伴隨其之良品率低下，尤其是成形體越大則成形體中央部與端部之物性差越大，等等。該等問題阻礙了超高分子量聚乙烯成形體之進一步廣泛使用。

【0004】

為了解決該等問題，業界正對若干種方法進行研究。例如，專利文獻1中報告，可藉由對分子量100萬以上之超高分子聚乙烯混合分子量5,000～20,000之低分子量聚乙烯而提昇生產性。

【0005】

又，專利文獻2中報告，可藉由利用特殊交聯茂金屬觸媒系來縮小分子量分佈，從而提昇加工性。

【0006】

進而，專利文獻3中報告，藉由縮小分子量分佈及粒度分佈，能夠提昇壓縮成型時之生產性。

【0007】

又，專利文獻4中報告，藉由對粉末實施特殊之熱處理，能夠調整其獨自定義之粉末擴散參數，抑制空隙缺陷之產生，提昇良品率。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0008】

[專利文獻1]日本專利特開昭57-177036號公報

[專利文獻2]日本專利特表2009-514997號公報

[專利文獻3]日本專利特開2017-141312號公報

[專利文獻4]WO2020/171017號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

【0009】

根據專利文獻1中記載之方法，雖然可見成形時之生產速度之提昇，但

與此同時產生了成形體物性、尤其是耐磨耗性大幅降低之問題。又，並未考慮良品率之提昇或物性不均。

【0010】

據報告，根據專利文獻2中記載之方法，可藉由縮小分子量分佈而提昇加工性。然而，並未示出具體效果，又，並未考慮良品率之提昇或物性不均。

【0011】

據報告，根據專利文獻3中記載之方法，藉由縮小分子量分佈及粒度分佈而提昇加工性。推測對生產速度或空隙缺陷之抑制有所成效，但未示出具體效果，又，並未考慮良品率之提昇或物性不均。

【0012】

據報告，根據專利文獻4中記載之方法，能夠抑制空隙缺陷之產生，提昇良品率。然而，其性能無法滿足厚度更大之大成形體。又，並未考慮生產速度之提昇或物性不均。

【0013】

於是，本發明鑒於上述問題點，目的在於提供一種聚乙烯粉末及使用其之成形體等，該聚乙烯粉末具有優異之加工性，成形體之成形時之生產速度優異，能夠藉由抑制空隙缺陷或融合不足所導致之強度降低而提高良品率或物性之均勻性等。

[解決問題之技術手段]

【0014】

本發明者等人為了解決上述課題而進行了銳意研究，結果驚訝地發現，當藉由規定開度之篩網對聚乙烯粉末進行分級時，具有粒徑較大之粉

末與粒徑較小之粉末之黏度平均分子量之差、以及規定之鬆密度與振實密度之比的聚乙烯粉末能夠解決上述問題，從而完成了本發明。即，本發明如下所述。

【0015】

[1]

一種聚乙烯粉末，其

具有 $100,000(\text{g/mol}) \sim 10,000,000(\text{g/mol})$ 之黏度平均分子量 M_v ，

以累積質量為基準，具有 $50 \mu\text{m} \sim 200 \mu\text{m}$ 之平均粒徑 X_{50} ，

以開度 $75 \mu\text{m}$ 之篩網分級時之過篩粉末之黏度平均分子量 $M_{v75}(\text{g/mol})$ 與以開度 $150 \mu\text{m}$ 之篩網分級時之篩上粉末之黏度平均分子量 $M_{v150}(\text{g/mol})$ 之差 ΔM_v (此處， $\Delta M_v = M_{v75} - M_{v150}$)大於 $0(\text{g/mol})$ 且為 $4,000,000(\text{g/mol})$ 以下，

鬆密度 $a(\text{g/cm}^3)$ 相對於振實密度 $b(\text{g/cm}^3)$ 之比率 a/b 為 $83.0(\%)$ 以上。

【0016】

[2]

如[1]中記載之聚乙烯粉末，其中

上述比率 a/b 大於 $88.0(\%)$ 。

【0017】

[3]

如[1]或[2]中記載之聚乙烯粉末，其中

上述差 ΔM_v 大於 $10(\text{g/mol})$ 且為 $3,000,000(\text{g/mol})$ 以下。

【0018】

[4]

一種成形體，其係將包含如[1]至[3]中任一項記載之聚乙烯粉末之原料成形而成。

【0019】

[5]

一種加壓成形體，其係將包含如[1]至[3]中任一項記載之聚乙烯粉末之原料加壓成形而成。

【0020】

[6]

一種擠出成形體，其係將包含如[1]至[3]中任一項記載之聚乙烯粉末之原料擠出成形而成。

[7]

一種微多孔膜，其使用[1]至[3]中任一項記載之聚乙烯粉末。

[8]

一種高強度纖維，其使用[1]至[3]中任一項記載之聚乙烯粉末。

[發明之效果]

【0021】

根據本發明，能夠提供一種聚乙烯粉末及使用其之成形體等，該記憶細粉末具有特異之黏度平均分子量之差 ΔM_v 、及鬆密度 a 與振實密度 b 之特異之比率 a/b ，加工性優異，成形體之成形時之生產速度優異，且能夠提高良品率及物性均勻性等。

【實施方式】

【0022】

以下，對本發明之實施方式(下文稱「本實施方式」)進行詳細說明。

再者，以下之實施方式係用以對本發明進行說明之例示，本發明並不限定於該等。即，本發明可於不脫離其主旨之範圍內任意變更實施。再者，於本說明書中，當使用「 \sim 」連接其前後之數值或物性值時，其中包括其前後之值。

【0023】

[聚乙烯粉末]

本實施方式之聚乙烯粉末(以下亦簡稱為「粉末」)具有 $100,000(\text{g/mol}) \sim 10,000,000(\text{g/mol})$ 之黏度平均分子量 M_v ，以累積質量為基準，具有 $50 \mu\text{m} \sim 200 \mu\text{m}$ 之平均粒徑 X_{50} ，以開度 $75 \mu\text{m}$ 之篩網分級時之過篩粉末之黏度平均分子量 $M_{v75}(\text{g/mol})$ 與以開度 $150 \mu\text{m}$ 之篩網分級時之篩上粉末之黏度平均分子量 $M_{v150}(\text{g/mol})$ 之差 ΔM_v (此處， $\Delta M_v = M_{v75} - M_{v150}$)大於 $0(\text{g/mol})$ 且為 $4,000,000(\text{g/mol})$ 以下，鬆密度 $a(\text{g/cm}^3)$ 相對於振實密度 $b(\text{g/cm}^3)$ 之比率 a/b 為 $83.0(\%)$ 以上。

【0024】

本實施方式之聚乙烯粉末係指聚乙烯粒子之集合。

【0025】

作為構成本實施方式之聚乙烯粉末之聚乙烯，並不限定於以下，例如可較佳地例舉乙烯均聚物、或乙烯與其他共聚單體之共聚物等。上述共聚物可為3元無規共聚物。

【0026】

作為其他共聚單體，並無特別限定，例如可例舉 α -烯烴、乙烯系化合物等。

【0027】

作為上述 α -烯烴，並無特別限定，例如可例舉碳數3~20之 α -烯烴等。作為碳數3~20之 α -烯烴，具體而言可例舉丙烯、1-丁烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、1-辛烯、1-壬烯、1-癸烯、1-十一烯、1-十二烯、1-十三烯、1-十四烯等。其中，作為 α -烯烴，就聚乙烯粉末之成形體之耐衝擊性、耐磨耗性或耐熱性、及剛性之觀點而言，較佳為丙烯及1-丁烯。

【0028】

作為上述乙烯系化合物，並無特別限定，例如可例舉乙烯基環己烷、苯乙烯及其衍生物等。

【0029】

又，亦可視需要使用1,5-己二烯、1,7-辛二烯等非共軛多烯作為其他共聚單體。

【0030】

其他共聚單體可單獨使用1種，亦可併用2種以上。

【0031】

其他共聚單體之含量並無特別限定，相對於聚乙烯，較佳為0.8 mol%以下，更佳為0.7 mol%以下，進而較佳為0.6 mol%以下。藉由將其他共聚單體之量調整至0.8 mol%以下，存在容易獲得耐衝擊性、耐磨耗性、剛性優異之成形體之傾向。於使用其他共聚單體之情形時，其量之下限並無特別限定，相對於聚乙烯超過0 mol%即可。

【0032】

再者，聚乙烯之共聚單體之含量可藉由後述之實施例中記載之NMR(Nuclear Magnetic Resonance，核磁共振)法或紅外線分析法等確認。

【0033】

[黏度平均分子量M_v]

本實施方式之聚乙烯粉末之黏度平均分子量M_v(g/mol)為100,000以上10,000,000以下，較佳為500,000以上9,000,000，進而較佳為1,000,000以上8,000,000以下。

【0034】

藉由使黏度平均分子量M_v為100,000(g/mol)以上，存在如下傾向：將本實施方式之聚乙烯粉末成形加工所得的成形體之耐衝擊性或耐磨耗性進一步提昇。又，藉由使黏度平均分子量M_v為10,000,000(g/mol)以下，存在如下傾向：將粉末成形時，促進粉末之熔融或粉末彼此之融合，成形加工時之生產速度進一步提昇，進一步抑制融合不足所導致之空隙缺陷，成形體內之物性不均亦進一步降低。

【0035】

再者，聚乙烯粉末之黏度平均分子量M_v可藉由使用後述觸媒，適當調整聚合條件等而進行調整。作為聚合條件，具體而言可例舉使聚合系中存在氫、及/或改變聚合溫度等。又，聚乙烯粉末之黏度平均分子量M_v可藉由後述實施例中記載之方法求出。

【0036】**[平均粒徑X₅₀]**

本實施方式之聚乙烯粉末之平均粒徑X₅₀係指累積質量為50質量%之粒徑(篩徑)，即中值徑。聚乙烯粉末之平均粒徑X₅₀之計算可藉由後述實施例中記載之方法進行。聚乙烯粉末之平均粒徑X₅₀為50 μm～200 μm，較佳為60 μm～175 μm，更佳為70 μm～150 μm。藉由使聚乙烯粉末之平均粒徑X₅₀為200 μm以下，聚乙烯粉末容易熔融，其結果存在如下傾向：加工時

之生產速度提昇，抑制融合不足導致之空隙缺陷之產生，成形體內之物性不均降低。又，藉由使聚乙烯粉末之平均粒徑 X_{50} 為 $50\ \mu\text{m}$ 以上，而抑制粉末之飛散，因此存在處理粉末時之操作性提昇之傾向。

【0037】

聚乙烯粉末之平均粒徑 X_{50} 可藉由用特定開度之篩網進行篩分而控制。本實施方式中，就於溶媒中之溶解性之觀點而言，尤其較佳為使用通過符合JIS Z8801規格之標準篩中開度為 $425\ \mu\text{m}$ 之篩網後的聚乙烯粉末。

【0038】

[差 ΔM_v]

差 ΔM_v 係指以開度 $75\ \mu\text{m}$ 之篩網對聚乙烯粉末進行分級時通過篩孔之粉末(以下亦稱為「過篩粉末」)之黏度平均分子量 M_{v75} 、與以開度 $150\ \mu\text{m}$ 之篩網對聚乙烯粉末進行分級時殘留於篩孔上之粉末(以下亦稱為「篩上粉末」)之黏度平均分子量 M_{v150} 的差。具體而言，差 ΔM_v 係基於式： $\Delta M_v = M_{v75} - M_{v150}$ 算出之值。差 ΔM_v 大於 $0(\text{g/mol})$ 且為 $4,000,000(\text{g/mol})$ 以下，較佳為大於 $5(\text{g/mol})$ 且為 $3,500,000(\text{g/mol})$ 以下，更佳為大於 $10(\text{g/mol})$ 且為 $3,000,000(\text{g/mol})$ 以下。藉由使差 ΔM_v 大於 $0(\text{g/mol})$ ，而使大粒徑粉末之黏度平均分子量 M_v 小於小粒徑粉末之黏度平均分子量 M_v ，其結果為存在如下傾向：熱傳導較慢之大粒徑粉末之熔融或粉末彼此之融合比較容易進展，成形加工時之生產速度進一步提昇，進一步抑制融合不足所導致之空隙缺陷，成形體內之物性不均亦進一步降低。另一方面，藉由使差 ΔM_v 為 $4,000,000(\text{g/mol})$ 以下，能夠抑制大粒徑粉末之黏度平均分子量 M_v 過低。其結果，存在成形體之耐衝擊性、耐磨耗性進一步提昇之傾向。又，同時能夠抑制小粒徑粉末之黏度平均分子量 M_v 過高，其結果，存在如下傾向：

小粒徑粉末之熔融、粉末彼此之融合容易進展，成形加工時之生產速度進一步提昇，進一步抑制融合不足所導致之空隙缺陷，成形體內之物性不均亦進一步降低。

【0039】

可藉由後述實施例中記載之方法求出黏度平均分子量 M_{v75} 與黏度平均分子量 M_{v150} ，可基於上述式以該等值計算出差 ΔM_v 。

【0040】

作為將差 ΔM_v 控制為大於0(g/mol)且4,000,000(g/mol)以下之方法，並無特別限定，例如可例舉選擇聚合方法。作為具體例，可例舉於聚乙烯之聚合反應中使用後述觸媒，分2階段實施之方法(以下亦稱為「2段聚合」)；以及於2段聚合之第1段聚合中聚合分子量低於第2段聚合之聚乙烯的方法等。

【0041】

對藉由上述方法能夠控制差 ΔM_v 之理由進行說明。於第1段聚合中，製造具有一定粒度分佈之低分子量聚乙烯。第1段聚合後之大粒徑之粉末之觸媒活性降低，且乙烯擴散至粉末中央之觸媒之擴散速度變慢，因此於第2段之高分子量聚乙烯聚合時，聚合反應不易進行。另一方面，第1段聚合後之小粒徑粉末相較於大粒徑粉末，觸媒活性降低程度較少，且乙烯擴散至粉末中央之觸媒之乙烯擴散速度相對較快，因此於第2段之高分子量聚乙烯聚合時，聚合反應容易進行。其結果，第2段聚合後之粉末隨著粒徑變小，黏度平均分子量 M_v 變大。再者，作為將 ΔM_v 控制為規定範圍之方法，可例舉調整第1段與第2段之分子量、調整第1段之粒度分佈等。

【0042】

作為將差 ΔM_v 控制為大於 $0(\text{g/mol})$ 且 $4,000,000(\text{g/mol})$ 以下之另一方法，可例舉將用如下聚合方法分別獲得之大粒徑低分子量聚乙烯與小粒徑高分子量聚乙烯混合的方法，上述聚合方法係：使用後述觸媒，用2個聚合器進行並行聚合反應，其後將聚合漿體加以混合(以下亦稱為「並行聚合」)。作為控制粉末之粒徑之方法，可例舉調整觸媒之活性等，具體而言，可例舉改變聚合壓力或觸媒添加量等。

【0043】

進而，作為將差 ΔM_v 控制為大於 $0(\text{g/mol})$ 且 $4,000,000(\text{g/mol})$ 以下之其他方法，可例舉利用乾摻將粒徑及黏度平均分子量 M_v 不同之複數種聚乙烯粉末混合的方法。

【0044】

[比率a/b]

本說明書中，鬆密度a意為使聚乙烯粉末自由下落時之視密度(g/cm^3)，振實密度b係指將自由下落之粉末振實180次後之視密度(g/cm^3)。鬆密度a及振實密度b可藉由後述實施例中記載之方法求出，且可根據該等值，基於式：比率 $a/b = 100 \times a/b$ ，求出比率 $a/b(\%)$ 之值。即，比率 a/b 越接近100(%)，粉末於自由下落之階段填充得越密。比率 a/b 為83.0(%)以上，較佳為大於86.0(%)，更佳為大於88.0(%)。上限並無特別限定，為100(%)以下即可。藉由使比率 a/b 為83.0(%)以上，粉末容易填充得較密，且粉末容易彼此融合，因此存在抑制成形加工時之空隙缺陷之產生，使成形體內之物性不均進一步降低的傾向。

【0045】

作為將比率 a/b 控制為83.0(%)以上之方法，並無特別限定，例如可例

舉對聚合方法、聚合條件及粉末之冷卻方法進行調整等。

【0046】

首先，對用以將比率 a/b 控制為83.0(%)以上之聚合方法、聚合條件之具體例進行說明。作為聚合方法，可例舉利用上述2段聚合或並行聚合。作為2段聚合之聚合條件，可例舉使第2段聚合反應快速進行，作為並行聚合之聚合條件，可例舉以其中一個聚合器聚合大粒徑之聚乙烯，以另一個聚合器聚合小粒徑之聚乙烯，並於小粒徑之聚乙烯聚合時使聚合反應快速進行。作為使聚合反應快速進行之聚合條件之具體例，可例舉增加後述之輔觸媒之添加量、提高聚合壓力等。藉由以此種聚合方法、聚合條件製造聚乙烯粉末，隨著粒徑變小，粉末粒子之表面凹凸變大，藉由該特異之粉末形態，與先前相比能夠提高比率 a/b 。藉由形成該特異之粉末形態，表面凹凸較小之大粒徑粉末與表面凹凸較大之小粒徑粉末之接觸面積變少，於自由下落之階段，小粒徑粉末較密地填充至大粒徑粉末之間隙，從而能夠使比率 a/b 之值增大。再者，於使大粒徑粉末、小粒徑粉末之表面凹凸均變大之情形時，彼此之表面凹凸成為阻礙，會導致比率 a/b 之值變小。

【0047】

以上述具體例之2段聚合為例，對藉由上述方法使粉末粒子之表面凹凸隨著粒徑變小而變大之理由進行說明。如上所述，第1段聚合後之小粒徑粉末與大粒徑粉末相比，容易進行第2段聚合反應、即粒子成長，且小粒徑粉末於粒子成長時之應力不易分散，因此與大粒徑粉末相比，粉末表面容易產生裂痕，其結果，2段聚合後之粉末隨著粒徑變小，粉末粒子之表面凹凸變大。

【0048】

其次，作為用以將比率a/b控制為83.0(%)以上之具體例，對粉末之冷卻方法進行說明。藉由於聚合粉末之乾燥後一面對粉末進行攪拌一面使其快速冷卻，而能夠隨著粒徑變小使粉末粒子之表面凹凸變大。其原因在於：小粒徑粉末容易冷卻，且冷卻時伴隨體積收縮的應力不易分散。

【0049】

[聚乙烯粉末之製造方法]

[觸媒成分]

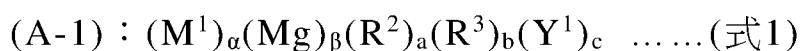
作為用於製造本實施方式之聚乙烯粉末之觸媒成分，並無特別限定，例如可例舉普通之齊格勒-納塔觸媒。

【0050】

(齊格勒-納塔觸媒)

作為齊格勒-納塔觸媒，較佳為如下之烯烴聚合用觸媒，其係包含固體觸媒成分[A]及有機金屬化合物成分[B]之觸媒，且係藉由以固體觸媒成分[A]使下述(式1)所示之可溶於惰性烴溶劑之有機鎂化合物(A-1)與下述(式2)所示之鈦化合物(A-2)反應而製造者。

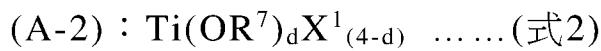
【0051】



(式1中， M^1 係週期表第12族、第13族及第14族所組成之群中所屬的金屬原子， R^2 及 R^3 係碳數2以上20以下之烴基， Y^1 係烷氧基、矽烷氧基、烯丙氧基、胺基、醯胺基、 $-N=C-R^4$ 、 R^5 、 $-SR^6$ (此處， R^4 、 R^5 及 R^6 表示碳數1以上20以下之烴基，於c為2之情形時， Y^1 可各不相同)、 β -酮酸殘基之任一個， α 、 β 、a、b及c係滿足以下關係之實數。 $0 \leq \alpha$ ， $0 < \beta$ ， $0 \leq a$ ， $0 \leq b$ ， $0 \leq c$ ， $0 < a + b$ ， $0 \leq c / (\alpha + \beta) \leq 2$ ， $n\alpha + 2\beta = a + b + c$ (此處，n表示 M^1 之原子

價))。

【0052】



(式2中，d係0以上4以下之實數，R⁷係碳數1以上20以下之烴基，X¹係鹵素原子)

【0053】

再者，作為用於有機鎂化合物(A-1)與鈦化合物(A-2)之反應之惰性烴溶劑，並無特別限定，例如可例舉戊烷、己烷、庚烷等脂肪族烴；苯、甲苯等芳香族烴；及環己烷、甲基環己烷等脂環式烴等。

【0054】

首先，對有機鎂化合物(A-1)進行說明。

有機鎂化合物(A-1)表現為可溶於惰性烴溶劑之有機鎂之錯合物之形式，包含所有二烴基鎂化合物及該化合物與其他金屬化合物之錯合物。符號 α 、 β 、 a 、 b 、 c 之關係式 $n\alpha + 2\beta = a + b + c$ 表示金屬原子之原子價與取代基之化學計量性。

【0055】

(式1)中，作為R²及R³所示之碳數2以上20以下之烴基，並無特別限定，例如可例舉烷基、環烷基或芳基，具體而言，乙基、丙基、丁基、戊基、己基、辛基、癸基、環己基、苯基等。尤其較佳為烷基。於 $\alpha > 0$ 之情形時，作為金屬原子M¹，可使用週期表第12族、第13族及第14族所組成之群中所屬的金屬原子，例如可例舉鋅、硼、鋁等。尤其較佳為鋁、鋅。

【0056】

鎂相對於金屬原子M¹之比 β/α 並無特別限定，較佳為0.1以上30以下，

更佳為0.5以上10以下。又，於使用 $\alpha = 0$ 之規定之有機鎂化合物的情形時，例如於 R^2 為1-甲基丙基等之情形時，可溶於惰性烴溶劑，此種化合物亦會對本實施方式產生較佳之結果。

【0057】

於上述(式1)中，推薦 $\alpha = 0$ 時之 R^2 、 R^3 滿足以下所示之3個群(1)、群(2)、群(3)之任一個。

群(1)： R^2 、 R^3 之至少一個為碳原子數4以上6以下的二級或三級烷基，較佳為 R^2 、 R^3 均為碳原子數4以上6以下之烷基且至少一個為二級或三級烷基。

群(2)： R^2 與 R^3 為碳原子數互不相同之烷基，較佳為 R^2 為碳原子數2或3之烷基且 R^3 為碳原子數4以上之烷基。

群(3)： R^2 、 R^3 之至少一個為碳原子數6以上之烴基，較佳為 R^2 、 R^3 所含之碳原子數相加為12以上之烷基。

【0058】

以下，具體示出該等基。

【0059】

上述群(1)中，作為碳原子數4以上6以下之二級或三級烷基，例如可例舉1-甲基丙基、2-甲基丙基、1,1-二甲基乙基、2-甲基丁基、2-乙基丙基、2,2-二甲基丙基、2-甲基戊基、2-乙基丁基、2,2-二甲基丁基、2-甲基-2-乙基丙基等。尤其較佳為1-甲基丙基。

【0060】

又，作為上述群(2)中碳原子數2或3之烷基，例如可例舉乙基、1-甲基乙基、丙基等。其中，尤其較佳為乙基。又，作為碳原子數4以上之烷基，

並無特別限定，具體而言，例如可例舉丁基、戊基、己基、庚基、辛基等。尤其較佳為丁基、己基。

【0061】

進而，作為上述群(3)中碳原子數6以上之烴基，並無特別限定，例如可例舉己基、庚基、辛基、壬基、癸基、苯基、2-萘基等。烴基中，較佳為烷基、烴基中，尤其較佳為己基、辛基。

【0062】

通常，存在烷基所含之碳原子數增加，則容易溶於惰性烴溶劑之傾向，又，存在溶液之黏度變高之傾向。因此，就處理而言，較佳為使用適當長鏈之烷基。再者，上述有機鎂化合物可用惰性烴溶劑稀釋後使用，即便該溶液中含有或殘存微量之醚、酯、胺等路易斯鹼性化合物亦不影響使用。

【0063】

其次，對 Y^1 進行說明。

【0064】

於上述(式1)中， Y^1 係烷氧基、矽烷氧基、烯丙氧基、胺基、醯胺基、 $-N=C-R^4$ 、 R^5 、 $-SR^6$ (此處， R^4 、 R^5 及 R^6 分別獨立地表示碳數2以上20以下之烴基)、 β -酮酸殘基之任一個。

【0065】

於上述(式1)中，作為 R^4 、 R^5 及 R^6 所示之烴基，較佳為碳原子數1以上12以下之烷基或芳基，更佳為3以上10以下之烷基或芳基。並無特別限定，例如可例舉甲基、乙基、丙基、1-甲基乙基、丁基、1-甲基丙基、1,1-二甲基乙基、戊基、己基、2-甲基戊基、2-乙基丁基、2-乙基戊基、2-乙基己基、2-乙基-4-甲基戊基、2-丙基庚基、2-乙基-5-甲基辛基、辛基、壬基、癸基、

苯基、萘基等。尤其較佳為丁基、1-甲基丙基、2-甲基戊基及2-乙基己基。

【0066】

又，於上述(式1)中， Y^1 較佳為烷氧基或矽烷氧基。

【0067】

作為烷氧基，並無特別限定，例如較佳為甲氧基、乙氧基、丙氧基、1-甲基乙氧基、丁氧基、1-甲基丙氧基、1,1-二甲基乙氧基、戊氧基、己氧基、2-甲基戊氧基、2-乙基丁氧基、2-乙基戊氧基、2-乙基己氧基、2-乙基-4-甲基戊氧基、2-丙基庚氧基、2-乙基-5-甲基辛氧基、辛氧基、苯氧基、萘氧基。尤其，更佳為丁氧基、1-甲基丙氧基、2-甲基戊氧基及2-乙基己氧基。

【0068】

作為矽烷氧基，並無特別限定，例如較佳為氫二甲基矽烷氧基、乙基氫甲基矽烷氧基、二乙基氫矽烷氧基、三甲基矽烷氧基、乙基二甲基矽烷氧基、二乙基甲基矽烷氧基、三乙基矽烷氧基等。尤其，更佳為氫二甲基矽烷氧基、乙基氫甲基矽烷氧基、二乙基氫矽烷氧基、三甲基矽烷氧基。

【0069】

上述有機鎂化合物(A-1)之合成方法並無特別限制，例如可使式 R^2MgX^1 及式 R^2Mg (R^2 之含義如上， X^1 係鹵素原子)所組成之群中所屬的有機鎂化合物與式 $M^1R^3_n$ 及 $M^1R^3_{(n-1)}H$ (M^1 及 R^3 之含義如上， n 表示 M^1 之原子價)所組成之群中所屬的有機金屬化合物於惰性烴溶劑中、 $25^\circ C$ 以上 $150^\circ C$ 以下反應，並視需要繼續與式 Y^1-H (Y^1 之含義如上)所示之化合物反應，或者與具有 Y^1 所示之官能基之有機鎂化合物及/或有機鋁化合物反應，藉此進行合成。其中，於使可溶於惰性烴溶劑之有機鎂化合物與式 Y^1-H 所示之化

合物反應之情形時，反應之順序並無特別限制，例如可使用對有機鎂化合物中添加式 Y^1-H 所示之化合物之方法、對式 Y^1-H 所示之化合物中添加有機鎂化合物之方法、或同時添加兩者之方法之任一種。

【0070】

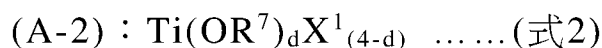
上述有機鎂化合物(A-1)中之 Y^1 相對於所有金屬原子之莫耳組成比 $c/(\alpha + \beta)$ 較佳為 $0 \leq c/(\alpha + \beta) \leq 2$ ，更佳為 $0 \leq c/(\alpha + \beta) < 1$ 。藉由使 Y^1 相對於所有金屬原子之莫耳組成比為2以下，存在有機鎂化合物(A-1)相對於鈦化合物(A-2)之反應性提昇之傾向。

【0071】

其次，對鈦化合物(A-2)進行說明。

【0072】

鈦化合物(A-2)係下述式2所示之鈦化合物。



(式2中， d 係0以上4以下之實數， R^7 係碳數1以上20以下之烴基， X^1 係鹵素原子)

【0073】

上述(式2)中， d 較佳為0以上1以下，進而較佳為0。

【0074】

又，作為上述(式2)中 R^7 所示之烴基，並無特別限定，例如可例舉甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、2-乙基己基、庚基、辛基、癸基、烯丙基等脂肪族烴基；環己基、2-甲基環己基、環戊基等脂環式烴基；苯基、萘基等芳香族烴基等。尤其較佳為脂肪族烴基。

【0075】

作為 X^1 所示之鹵素原子，例如可例舉氯原子、溴原子、碘原子。尤其較佳為氯原子。上述鈦化合物(A-2)尤其較佳為四氯化鈦。本實施方式中，可混合使用2種以上選自上述之化合物。

【0076】

其次，對有機鎂化合物(A-1)與鈦化合物(A-2)之反應進行說明。

【0077】

該反應較佳為於惰性烴溶劑中進行，更佳為於己烷、庚烷等脂肪族烴溶劑中進行。反應中之有機鎂化合物(A-1)與鈦化合物(A-2)之莫耳比並無特別限定，鈦化合物(A-2)所含之Ti原子相對於有機鎂化合物(A-1)所含之Mg原子之莫耳比(Ti/Mg)較佳為0.1以上10以下，更佳為0.3以上3以下。

【0078】

反應溫度並無特別限定，較佳為於 -80°C 以上 150°C 以下之範圍內進行，更佳為於 -40°C 以上 100°C 以下之範圍內進行。

【0079】

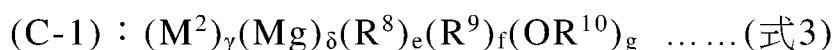
有機鎂化合物(A-1)與鈦化合物(A-2)之添加順序並無特別限制，可於有機鎂化合物(A-1)後添加鈦化合物(A-2)、於鈦化合物(A-2)後添加有機鎂化合物(A-1)、同時添加有機鎂化合物(A-1)與鈦化合物(A-2)之任一方法，較佳為同時添加有機鎂化合物(A-1)與鈦化合物(A-2)之方法。於本實施方式中，將藉由上述反應所得之固體觸媒成分[A]用作使用惰性烴溶劑之漿體溶液。

【0080】

作為本實施方式中使用之齊格勒-納塔觸媒成分之另一例，較佳為如下之烯烴聚合用觸媒，其包含固體觸媒成分[C]及有機金屬化合物成分[B]，

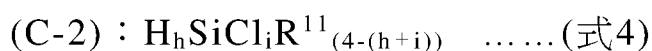
固體觸媒成分[C]係藉由如下方式製造：於藉由下述(式3)所示之可溶於惰性烴溶劑之有機鎂化合物(C-1)與下述(式4)所示之氯化劑(C-2)之反應製備的載體(C-3)，擔載下述(式5)所示之可溶於惰性烴溶劑之有機鎂化合物(C-4)、及下述(式6)所示之鈦化合物(C-5)。

【0081】



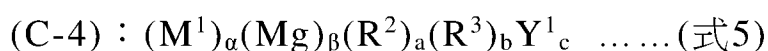
(式3中， M^2 係週期表第12族、第13族及第14族所組成之群中所屬的金屬原子， R^8 、 R^9 及 R^{10} 分別為碳數1以上20以下之烴基， γ 、 δ 、 e 、 f 及 g 係滿足以下關係之實數， $0 \leq \gamma$ ， $0 < \delta$ ， $0 \leq e$ ， $0 \leq f$ ， $0 \leq g$ ， $0 < e + f$ ， $0 \leq g/(\gamma + \delta) \leq 2$ ， $k\gamma + 2\delta = e + f + g$ (此處， k 表示 M^2 之原子價))。

【0082】

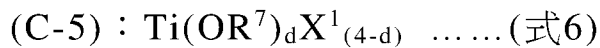


(式4中， R^{11} 係碳數1以上12以下之烴基， h 與 i 係滿足以下關係之實數， $0 < h$ ， $0 < i$ ， $0 < h + i \leq 4$)

【0083】



(式5中， M^1 係週期表第12族、第13族及第14族所組成之群中所屬的金屬原子， R^2 及 R^3 係碳數2以上20以下之烴基， Y^1 係烷氧基、矽烷氧基、烯丙氧基、胺基、醯胺基、 $-N=C-R^4$ 、 R^5 、 $-SR^6$ (此處， R^4 、 R^5 及 R^6 表示碳數1以上20以下之烴基，於 c 為2之情形時， Y^1 可各不相同)、 β -酮酸殘基之任一個， α 、 β 、 a 、 b 及 c 係滿足以下關係之實數， $0 \leq \alpha$ ， $0 < \beta$ ， $0 \leq a$ ， $0 \leq b$ ， $0 \leq c$ ， $0 < a + b$ ， $0 \leq c/(\alpha + \beta) \leq 2$ ， $n\alpha + 2\beta = a + b + c$ (此處， n 表示 M^1 之原子價))。

【0084】

(式6中，d係0以上4以下之實數，R⁷係碳數1以上20以下之烴基，X¹係鹵素原子)

【0085】

首先，對有機鎂化合物(C-1)進行說明。有機鎂化合物(C-1)表現為可溶於惰性烴溶劑之有機鎂之錯合物之形式，包括所有二烴基鎂化合物及該化合物與其他金屬化合物之錯合物。式3之符號 γ 、 δ 、 e 、 f 及 g 之關係式 $k\gamma + 2\delta = e + f + g$ 表示金屬原子之原子價與取代基之化學計量性。

【0086】

上述式3中，R⁸至R⁹所示之烴基並無特別限定，例如分別為烷基、環烷基或芳基，具體而言，可例舉甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、辛基、癸基、環己基、苯基等。其中，較佳為R⁸及R⁹分別為烷基。於 $\alpha > 0$ 之情形時，作為金屬原子M²，可使用週期表第12族、第13族及第14族所組成之群中所屬的金屬原子，例如可例舉鋅、硼、鋁等。尤其較佳為鋁、鋅。

【0087】

鎂相對於金屬原子M²之比 δ/γ 並無特別限定，較佳為0.1以上30以下，更佳為0.5以上10以下。又，於使 $\gamma = 0$ 之規定之有機鎂化合物的情形時，例如於R⁸為1-甲基丙基等之情形時，可溶於惰性烴溶劑，此種化合物亦會對本實施方式產生較佳之結果。

【0088】

於上述(式3)中，推薦 $\gamma = 0$ 時之R⁸、R⁹為以下所示之3個群(1)、群(2)、群(3)之任一個。

群(1)： R^8 、 R^9 之至少一個為碳數4以上6以下之二級或三級烷基，較佳為 R^8 、 R^9 均為碳數4以上6以下、且至少一個為二級或三級烷基。

群(2)： R^8 與 R^9 為碳數互不相同之烷基，較佳為 R^8 為碳數2或3之烷基、且 R^9 為碳數4以上之烷基。

群(3)： R^8 、 R^9 之至少一個為碳數6以上之烴基，較佳為 R^8 、 R^9 所含之碳數之和為12以上之烷基。

以下，具體示出該等基。

【0089】

作為群(1)中碳數4以上6以下之二級或三級烷基，例如可使用1-甲基丙基、2-甲基丙基、1,1-二甲基乙基、2-甲基丁基、2-乙基丙基、2,2-二甲基丙基、2-甲基戊基、2-乙基丁基、2,2-二甲基丁基、2-甲基-2-乙基丙基等。尤其較佳為1-甲基丙基。

【0090】

又，作為群(2)中碳數2或3之烷基，例如可例舉乙基、1-甲基乙基、丙基等。尤其較佳為乙基。又，作為碳數4以上之烷基，並無特別限定，例如可例舉丁基、戊基、己基、庚基、辛基等。尤其較佳為丁基、己基。

【0091】

進而，作為群(3)中碳數6以上之烴基，並無特別限定，例如可例舉己基、庚基、辛基、壬基、癸基、苯基、2-萘基等。烴基中，較佳為烷基，烷基中，尤其較佳為己基、辛基。

【0092】

通常，存在烷基所含之碳原子數增加則會變得容易溶於惰性烴溶劑之傾向，且存在溶液之黏度變高之傾向。因此，就處理性而言，較佳為使用

適當長鏈之烷基。再者，上述有機鎂化合物用作惰性烴溶液，即便該溶液中含有或殘存微量之醚、酯、胺等路易斯鹼性化合物亦不影響使用。

【0093】

其次，對上述(式3)中之烷氧基(OR¹⁰)進行說明。

【0094】

作為R¹⁰所示之烴基，較佳為碳原子數1以上12以下之烷基或芳基，尤其較佳為3以上10以下之烷基或芳基。作為R¹⁰，並無特別限定，例如可例舉甲基、乙基、丙基、1-甲基乙基、丁基、1-甲基丙基、1,1-二甲基乙基、戊基、己基、2-甲基戊基、2-乙基丁基、2-乙基戊基、2-乙基己基、2-乙基-4-甲基戊基、2-丙基庚基、2-乙基-5-甲基辛基、辛基、壬基、癸基、苯基、萘基等。尤其較佳為丁基、1-甲基丙基、2-甲基戊基及2-乙基己基。

【0095】

上述有機鎂化合物(C-1)之合成方法並無特別限定，較佳為如下方法：使式R⁸MgX¹及式R⁸Mg(R⁸之含義如上，X¹係鹵素原子)所組成之群中所屬的有機鎂化合物、與式M²R⁹_k及式M²R⁹_(k-1)H(M²、R⁹及k之含義如上)所組成之群中所屬的有機金屬化合物於惰性烴溶劑中且25℃以上150℃以下之溫度下進行反應，並視需要繼續與使具有R⁹(R⁹之含義如上)所示之烴基之醇或具有可溶於惰性烴溶劑之R⁹所示之烴基之烷氧基鎂化合物、及/或烷氧基鋁化合物發生反應。

【0096】

其中，於使可溶於惰性烴溶劑之有機鎂化合物與醇發生反應之情形時，反應之順序並無特別限制，可使用於有機鎂化合物中添加醇之方法、於醇中添加有機鎂化合物之方法、或同時添加兩者之方法中之任一者。

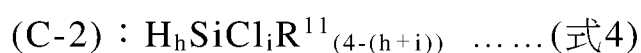
【0097】

可溶於惰性烴溶劑之有機鎂化合物與醇之反應比率並無特別限定，較佳為作為反應結果所得之烷氧基含有有機鎂化合物中，烷氧基相對於所有金屬原子之莫耳組成比 $g/(\gamma + \delta)$ は $0 \leq g/(\gamma + \delta) \leq 2$ ，更佳為 $0 \leq g/(\gamma + \delta) < 1$ 。

【0098】

其次，對氯化劑(C-2)進行說明。氯化劑(C-2)係下述(式4)所示之至少一個具有Si-H鍵之氯化矽化合物。

【0099】



(式4中， R^{11} 係碳數1以上12以下之烴基， h 與 i 係滿足以下關係之實數， $0 < h$ ， $0 < i$ ， $0 < h + i \leq 4$)

【0100】

上述(式4)中， R^{11} 所示之烴基並無特別限定，例如可例舉脂肪族烴基、脂環式烴基、芳香族烴基、具體而言、甲基、乙基、丙基、1-甲基乙基、丁基、戊基、己基、辛基、癸基、環己基、苯基等。其中，較佳為碳數1以上10以下之烷基，更佳為甲基、乙基、丙基、1-甲基乙基等碳數1以上3以下之烷基。又， h 及 i 係滿足 $h + i \leq 4$ 之關係之大於0之數， i 較佳為2以上3以下。

【0101】

作為該等化合物，並無特別限定，例如可例舉 $HSiCl_3$ 、 $HSiCl_2CH_3$ 、 $HSiCl_2C_2H_5$ 、 $HSiCl_2(C_3H_7)$ 、 $HSiCl_2(2-C_3H_7)$ 、 $HSiCl_2(C_4H_9)$ 、 $HSiCl_2(C_6H_5)$ 、 $HSiCl_2(4-Cl-C_6H_4)$ 、 $HSiCl_2(CH=CH_2)$ 、 $HSiCl_2(CH_2C_6H_5)$ 、 $HSiCl_2(1-C_{10}H_7)$ 、 $HSiCl_2(CH_2CH=CH_2)$ 、 $H_2SiCl(CH_3)$ 、 $H_2SiCl(C_2H_5)$ 、 $HSiCl(CH_3)_2$ 、 $HSiCl(C_2H_5)_2$ 、 $HSiCl(CH_3)(2-C_3H_7)$ 、 $HSiCl(CH_3)(C_6H_5)$ 、

HSiCl(C₆H₅)₂等。使用該等化合物或包含選自該等化合物之2種以上之混合物的氯化矽化合物。其中，較佳為HSiCl₃、HSiCl₂CH₃、HSiCl(CH₃)₂、HSiCl₂(C₃H₇)，更佳為HSiCl₃、HSiCl₂CH₃。

【0102】

其次，對上述有機鎂化合物(C-1)與氯化劑(C-2)之反應進行說明。反應時，較佳為用惰性烴溶劑，1,2-二氯乙烷、鄰二氯苯、二氯甲烷等氯化烴；二乙基醚、四氫呋喃等醚系介質；或該等之混合介質將氯化劑(C-2)稀釋後使用。其中，就觸媒之性能而言，更佳為惰性烴溶劑。

【0103】

有機鎂化合物(C-1)與氯化劑(C-2)之反應比率並無特別限定，氯化劑(C-2)所含之矽原子相對於有機鎂化合物(C-1)所含之鎂原子1 mol較佳為0.01 mol以上100 mol以下，更佳為0.1 mol以上10 mol以下。

【0104】

有機鎂化合物(C-1)與氯化劑(C-2)之反應方法並無特別限制，可使用將有機鎂化合物(C-1)與氯化劑(C-2)同時導入反應器並使其等反應的同時添加方法、事先將氯化劑(C-2)裝入反應器後將有機鎂化合物(C-1)導入反應器的方法、或事先將有機鎂化合物(C-1)裝入反應器後將氯化劑(C-2)導入反應器的方法中之任一種。其中，較佳為事先將氯化劑(C-2)裝入反應器後將有機鎂化合物(C-1)導入反應器的方法。藉由上述反應所得之載體(C-3)較佳為於藉由過濾或傾析法分離後，使用惰性烴溶劑充分洗淨，去除未反應物或副生成物等。

【0105】

有機鎂化合物(C-1)與氯化劑(C-2)之反應溫度並無特別限定，較佳為

25°C 以上150°C 以下，更佳為30°C 以上120°C 以下，進而較佳為40°C 以上100°C 以下。

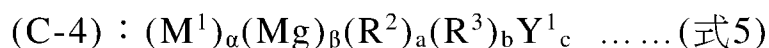
【0106】

於將有機鎂化合物(C-1)與氯化劑(C-2)同時導入反應器並使其反應的同時添加方法中，較佳為預先將反應器之溫度調節至規定溫度，一面進行同時添加一面將反應器內之溫度調節至規定溫度，藉此將反應溫度調節至規定溫度。於將氯化劑(C-2)事先裝入反應器後將有機鎂化合物(C-1)導入反應器之方法中，較佳為將轉入該氯化劑(C-2)後之反應器之溫度調節為規定溫度，一面將該有機鎂化合物導入反應器一面將反應器內之溫度調節為規定溫度，藉此將反應溫度調節為規定溫度。於將有機鎂化合物(C-1)事先裝入反應器後將氯化劑(C-2)導入反應器之方法中，較佳為將裝入有機鎂化合物(C-1)後之反應器之溫度調節為規定溫度，一面將氯化劑(C-2)導入反應器一面將反應器內之溫度調節為規定溫度，藉此將反應溫度調節為規定溫度。

【0107】

其次，對有機鎂化合物(C-4)進行說明。作為(C-4)，較佳為上述之(式5)所示者。

【0108】



(式5中，M¹係週期表第12族、第13族及第14族所組成之群中所屬的金屬原子，R²及R³係碳數2以上20以下之烴基，Y¹係烷氧基、矽烷氧基、烯丙氧基、胺基、醯胺基、-N=C-R⁴、R⁵、-SR⁶(此處，R⁴、R⁵及R⁶表示碳數1以上20以下之烴基，於c為2之情形時，Y¹可各不相同)、β-酮酸殘基之任一

個， α 、 β 、 a 、 b 及 c 係滿足以下關係之實數， $0 \leq \alpha$ ， $0 < \beta$ ， $0 \leq a$ ， $0 \leq b$ ， $0 < a + b$ ， $0 \leq c / (\alpha + \beta) \leq 2$ ， $n\alpha + 2\beta = a + b + c$ (此處， n 表示 M^1 之原子價)。

【0109】

有機鎂化合物(C-4)之使用量較佳為(C-4)所含之鎂原子相對於鈦化合物(C-5)所含之鈦原子之莫耳比為0.1以上10以下，更佳為0.5以上5以下。

【0110】

有機鎂化合物(C-4)與鈦化合物(C-5)之反應之溫度並無特別限定，較佳為 -80°C 以上 150°C 以下、更佳為 -40°C 以上 100°C 以下之範圍。

【0111】

有機鎂化合物(C-4)之使用時之濃度並無特別限定，以有機鎂化合物(C-4)所含之鎂原子為基準，較佳為 0.1 mol/L 以上 2 mol/L 以下，更佳為 0.5 mol/L 以上 1.5 mol/L 以下。再者，有機鎂化合物(C-4)之稀釋較佳為使用惰性烴溶劑。

【0112】

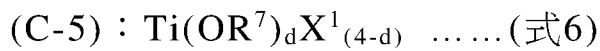
對載體(C-3)添加有機鎂化合物(C-4)與鈦化合物(C-5)之添加順序並無特別限制，可為於(C-4)後添加鈦化合物(C-5)、於鈦化合物(C-5)後添加有機鎂化合物(C-4)、同時添加有機鎂化合物(C-4)與鈦化合物(C-5)之任一方法。其中，較佳為同時添加有機鎂化合物(C-4)與鈦化合物(C-5)之方法。有機鎂化合物(C-4)與鈦化合物(C-5)之反應係於惰性烴溶劑中進行，較佳為使用己烷、庚烷等脂肪族烴溶劑。將如此獲得之觸媒用作使用惰性烴溶劑之漿體溶液。

【0113】

其次，對鈦化合物(C-5)進行說明。本實施方式中，(C-5)為上述之(式

6)所示之鈦化合物。

【0114】



(式6中，d係0以上4以下之實數、R⁷係碳數1以上20以下之烴基，X¹係鹵素原子)

【0115】

於上述(式6)中，作為R⁷所示之烴基，並無特別限定，例如可例舉甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、2-乙基己基、庚基、辛基、癸基，烯丙基等脂肪族烴基；環己基、2-甲基環己基、環戊基等脂環式烴基；苯基，萘基等芳香族烴基等。其中，較佳為脂肪族烴基。作為X¹所示之鹵素原子，並無特別限定，例如可例舉氯原子、溴原子、碘原子。其中，較佳為氯原子。選自上述之鈦化合物(C-5)可單獨使用一種，亦可混合使用2種以上。

【0116】

作為鈦化合物(C-5)之使用量，並無特別限定，鈦化合物(C-5)所含之鈦原子相對於載體(C-3)所含之鎂原子之莫耳比較佳為0.01以上20以下，更佳為0.05以上10以下。

【0117】

鈦化合物(C-5)之反應溫度並無特別限定，較佳為-80℃以上150℃以下，更佳為-40℃以上100℃以下之範圍。

【0118】

本實施方式中，於載體(C-3)擔載鈦化合物(C-5)之擔載方法並無特別限定，可使用使載體(C-3)與過剩之鈦化合物(C-5)反應之方法、或藉由使用第三成分高效擔載鈦化合物(C-5)之方法，較佳為藉由鈦化合物(C-5)與有

機鎂化合物(C-4)之反應來擔載之方法。

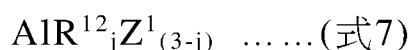
【0119】

其次，對本實施方式中使用之有機金屬化合物成分[B]進行說明。本實施方式中使用之固體觸媒成分藉由與有機金屬化合物成分[B]組合而成為高活性聚合用觸媒。有機金屬化合物成分[B]有時被稱為「輔觸媒」。作為有機金屬化合物成分[B]，較佳為含有週期表第1族、第2族、第12族及第13族所組成之群中所屬的金屬之化合物，尤其較佳為有機鋁化合物及/或有機鎂化合物。

【0120】

作為用作上述有機金屬化合物成分[B]之有機鋁化合物，較佳為單獨或混合使用下述(式7)所示之化合物。

【0121】



【0122】

(式7中， R^{12} 係碳數1以上20以下之烴基， Z^1 係氫原子、鹵素原子、烷氧基、烯丙氧基、矽烷氧基所組成之群中所屬的基， j 係2以上3以下之數)

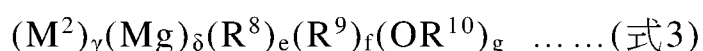
【0123】

上述(式7)中， R^{12} 所示之碳數1以上20以下之烴基並無特別限定，例如包括脂肪族烴基、芳香族烴基、脂環式烴基。作為有機鋁化合物之具體例，較佳為三甲基鋁、三乙基鋁、三丙基鋁、三丁基鋁、三(2-甲基丙基)鋁(或三異丁基鋁)、三戊基鋁、三(3-甲基丁基)鋁、三己基鋁、三辛基鋁、三癸基鋁等三烷基鋁、氯化二乙基鋁、二氯化乙基鋁、雙(2-甲基丙基)氯化鋁、倍半氯化乙基鋁、溴化二乙基鋁等鹵素化鋁化合物、乙醇二乙基鋁、丁醇

雙(2-甲基丙基)鋁等烷氧基鋁化合物、二甲基氫矽烷氧基鋁二甲基、乙基甲基氫矽烷氧基鋁二乙基、乙基二甲基矽烷氧基鋁二乙基等矽烷氧基鋁化合物及該等之混合物。尤其較佳為三烷基鋁化合物。

【0124】

作為用作上述有機金屬化合物成分[B]之有機鎂化合物，較佳為上述之(式3)所示之可溶於惰性烴溶劑之有機鎂化合物。



(式3中， M^2 係週期表第12族、第13族及第14族所組成之群中所屬的金屬原子， R^8 、 R^9 及 R^{10} 分別為碳數1以上20以下之烴基， γ 、 δ 、 e 、 f 及 g 係滿足以下關係之實數， $0 \leq \gamma$ ， $0 < \delta$ ， $0 \leq e$ ， $0 \leq f$ ， $0 \leq g$ ， $0 < e + f$ ， $0 \leq g/(\gamma + \delta) \leq 2$ ， $k\gamma + 2\delta = e + f + g$ (此處， k 表示 M^2 之原子價))。

【0125】

該有機鎂化合物表現為可溶於惰性烴溶劑之有機鎂之錯合物之形式，包括所有二烷基鎂化合物及該化合物與其他金屬化合物之錯合物。 γ 、 δ 、 e 、 f 、 g 、 M^2 、 R^8 、 R^9 、 OR^{10} 如上所述，該有機鎂化合物較佳為於惰性烴溶劑中之溶解性較高，因此較佳為 δ/γ 處於0.5以上10以下之範圍，又，更佳為 M^2 為鋁之化合物。

【0126】

再者，固體觸媒成分及有機金屬化合物成分[B]之組合比率並無特別限定，較佳為相對於固體觸媒成分1 g，有機金屬化合物成分[B]為1 mmol以上3,000 mmol以下。

【0127】

[聚合條件]

於本實施方式之聚乙烯粉末之製造中，聚合法並無特別限定，就能夠有效率地去除聚合熱之觀點而言，較佳為使用漿體聚合法，使乙烯單獨聚合，或使包含乙烯之單體共聚。進而較佳為使用多段聚合或並行聚合，多段聚合係使聚合分為不同反應條件之2段以上進行，並行聚合係以不同反應條件之2個以上反應器進行聚合，並將其等混合。

【0128】

漿體聚合法中，使用惰性烴介質作為介質。

【0129】

作為上述惰性烴介質，並無特別限定，例如可例舉丙烷、丁烷、異丁烷、戊烷、異戊烷、己烷、庚烷、辛烷、癸烷、十二烷、煤油等脂肪族烴；環戊烷、環己烷、甲基環戊烷等脂環式烴；苯、甲苯、二甲苯等芳香族烴；氯乙烷、氯苯、二氯甲烷等鹵素化烴；及該等之混合物等。

【0130】

於聚乙烯粉末之聚合步驟中，較佳為使用碳數6以上10以下之惰性烴介質。藉由使碳數為6以上，因乙烯聚合時之副反應、聚乙烯之劣化產生之低分子量成分比較容易溶解，能夠藉由分離聚乙烯與聚合介質之步驟容易地去除。藉由使碳數為10以下，存在抑制聚乙烯粉末附著於反應槽等，從而工業上能夠穩定運轉的傾向。

【0131】

聚合反應可藉由批次式、半連續式、連續式之任一方法進行，較佳為以連續式聚合。

【0132】

對聚合系內連續供給乙烯氣體、溶劑、觸媒等，與生成之聚乙烯共同

連續排出，藉此能夠抑制急遽之乙烯之反應導致產生局部高溫狀態，使聚合系內更加穩定化。若於系內均勻之狀態下使乙烯反應，則抑制聚合物鏈中生成支鏈及雙鍵等，不易發生聚乙烯之低分子量化及交聯，因此超高分子量聚乙烯粉末之熔融或溶解時殘存之未熔融物減少，抑制著色，亦不易產生機械物性降低之問題。因此，較佳為聚合系內更為均勻之連續式。

【0133】

聚合溫度通常為 30°C 以上 100°C 以下，較佳為 35°C 以上 95°C 以下，更佳為 40°C 以上 90°C 以下。藉由使聚合溫度為 30°C 以上，存在工業上能進行有效率之製造之傾向。藉由使聚合溫度為 100°C 以下，存在可連續進行穩定之製造之傾向。

【0134】

聚合壓力通常為常壓以上 5.0 MPa 以下，較佳為 0.1 MPa 以上 4.0 MPa 以下，更佳為 0.1 MPa 以上 3.0 MPa 以下。

【0135】

本實施方式之聚乙烯粉末之聚合中，於使用連續進行不同反應條件之2個聚合反應的連續2段聚合之情形時，較佳為第1段聚合中使分子量較第2段更低之聚乙烯聚合。例如可如西德專利申請公開第3127133號說明書中記載，藉由採用使聚合系中存在氫、或改變聚合溫度之方法等來控制聚乙烯之分子量。又，藉由於聚合系內添加氫作為鏈轉移劑，容易將分子量控制為適當範圍內。於對聚合系內添加氫之情形時，氫之莫耳分率較佳為 $0\text{ mol}\%$ 以上 $100\text{ mol}\%$ 以下，更佳為 $0\text{ mol}\%$ 以上 $80\text{ mol}\%$ 以下，進而較佳為 $0\text{ mol}\%$ 以上 $60\text{ mol}\%$ 以下。

【0136】

進而，本實施方式之聚乙烯粉末之聚合中，於使用連續2段聚合之情形時，較佳為使第2段聚合反應急速進展。可藉由增加上述輔觸媒之量、提高聚合壓力等控制聚乙烯之聚合速度。

【0137】

本實施方式之聚乙烯粉末之聚合中，於使用以不同反應條件之2個反應器並行聚合反應並將其等混合之連續並行聚合的情形時，較佳為以其中一個聚合反應器使大粒徑之低分子量聚乙烯聚合，以另一個反應器使小粒徑之高分子量聚乙烯聚合。可藉由聚合壓力、觸媒之添加量等控制聚乙烯之粒徑。

【0138】

進而，本實施方式之聚乙烯粉末之聚合中，於使用連續並行聚合之情形時，較佳為使小粒徑之高分子量聚乙烯聚合時之聚合反應急速進展。

【0139】

於聚合本實施方式之聚乙烯粉末時，為了抑制聚合物附著於聚合反應器，亦可使用The Associated Octel Company公司製造(代理店丸和物產)之Stadis450等防靜電劑。亦可將Stadis450稀釋於惰性烴介質中後用泵等添加於聚合反應器。此時之添加量相對於每單位時間之聚乙烯之生產量，較佳為以0.10 ppm以上20 ppm以下之範圍添加，更佳為以0.20 ppm以上10 ppm以下之範圍添加。

【0140】

於本實施方式之聚乙烯粉末之製造中，進行自溶劑分離聚乙烯粉末。作為溶劑分離方法，例如可例舉傾析法、離心分離法、過濾器濾過法等，就聚乙烯粉末與溶劑之分離效率較高之觀點而言，較佳為離心分離法。

【0141】

於本實施方式之聚乙烯粉末之製造中，進行製造步驟中使用之觸媒之去活。觸媒之去活方法並無特別限定，較佳為於將聚乙烯粉末與溶劑分離後去活。藉由於分離溶劑後投入使觸媒去活化之藥劑，能夠抑制溶劑中溶解之觸媒成分等之析出。作為使觸媒系去活化之藥劑，並不限定於以下，例如可例舉氧、水、醇類、二醇類、酚類、一氧化碳、二氧化碳、醚類、羰基化合物、炔類等。

【0142】

於本實施方式之聚乙烯粉末之製造中，較佳為於分離溶劑後進行乾燥處理。

【0143】

乾燥溫度較佳為70°C以上120°C以下，更佳為75°C以上115°C以下，進而較佳為80°C以上110°C以下。

【0144】

藉由使乾燥溫度為70°C以上，存在能夠有效率地乾燥之傾向。藉由使乾燥溫度為120°C以下，存在能夠於抑制聚乙烯粉末之凝集及熱劣化之狀態下進行乾燥之傾向。

【0145】

於本實施方式之聚乙烯粉末之製造中，較佳為於進行乾燥處理後立刻一面攪拌一面進行冷卻處理。

【0146】

冷卻溫度為0°C以下，更佳為-10°C以下。存在如下傾向：藉由為0°C以下，更明顯地表現出本實施方式之聚乙烯粉末特有之構造，即，隨著粉末

粒徑變小而粒子之表面凹凸變大。

【0147】

本實施方式之聚乙烯粉末可直接投入各種成型機進行成型加工，亦可於聚乙烯粉末中混合有機過氧化物後投入各種成型加工機進行成型加工。

【0148】

[有機過氧化物]

作為將本實施方式之聚乙烯粉末成型時可使用之有機過氧化物(有機過氧化物交聯劑)，只要有助於上述聚乙烯之交聯、且於分子內具有原子團-O-O-之有機物則並無特別限定，例如可例舉二烷基過氧化物、二醯基過氧化物、氫過氧化物、酮過氧化物等有機過氧化物；烷基過氧化酯等有機過氧化酯；過氧化二碳酸酯等。作為上述有機過氧化物，並無特別限定，具體而言，例如可例舉二異丙苯基過氧化物、二-第三丁基過氧化物、2,5-二甲基-2,5-二-(第三丁基過氧基)己烷、2,5-二甲基-2,5-二-(第三丁基過氧基)己炔-3、1,3-雙(過氧化第三丁基異丙基)苯、1,1-雙(第三丁基過氧基)-3,3,5-三甲基環己烷、4,4-雙(第三丁基過氧基)戊酸正丁酯、過氧化苯甲醯、過氧化對氯苯甲醯、過氧化2,4-二氯苯甲醯、過氧化苯甲酸第三丁酯、過氧苯甲酸第三丁酯、過氧化碳酸O,O-第三丁基-O-異丙基酯、過氧化雙乙醯、過氧化月桂醯、第三丁基異丙苯基過氧化物、 α 、 α' -二(第三丁基過氧基)二異丙基苯等。該等中，較佳為2,5-二甲基-2,5-雙(第三丁基過氧基)己烷(商品名「Perhexa 25B」日本油脂(股)製)、2,5-二甲基-2,5-雙(第三丁基過氧基)己炔-3(商品名「Perhexyne 25B」日本油脂(股)製)、二異丙苯基過氧化物、1,1-雙(第三丁基過氧基)3,3,5-三甲基環己烷。

【0149】

[其他成分]

進而，本實施方式之聚乙烯粉末可視需要與公知之各種添加劑組合使用。作為熱穩定劑，並無特別限定，例如可例舉四[亞甲基(3,5-二-第三丁基-4-羥基)氫化肉桂酸酯]甲烷、硫代二丙酸二硬脂酯等耐熱穩定劑；或雙(2,2',6,6'-四甲基-4-哌啶)癸二酸酯、2-(2-羥基-3-第三丁基-5-甲基苯基)-5-氯苯并三唑等耐候穩定劑等。作為其他添加劑之例，例如可例舉中和劑等。中和劑用作聚乙烯粉末中所含之氯之捕獲器或成形加工助劑等。作為中和劑，並無特別限定，例如可例舉鈣、鎂、鋇等鹼土類金屬之硬脂酸鹽。

【0150】

使用四氫呋喃(THF)，藉由索氏萃取對聚乙烯粉末中之添加劑進行6小時萃取，藉由液體層析法對萃取液進行分離、定量，藉此能夠求出本實施方式之聚乙烯粉末中所含之添加劑之含量。

【0151】

於本實施方式之聚乙烯粉末中，亦可混合極限黏度、分子量分佈等不同之聚乙烯，亦可混合低密度聚乙烯、線狀低密度聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯等其他樹脂。

【0152】

[成形體]

本實施方式之成形體係上述本實施方式之聚乙烯粉末之成形體。

又，可藉由各種方法將包含上述之聚乙烯粉末之原料成形而獲得本實施方式之成形體。

【0153】

作為本實施方式之成形體之成形方法，並無特別限定，例如可例舉加

壓成形、擠出成形。加壓成形係如下方法：於模具內均勻散佈包含聚乙烯粉末之原料，進行加熱、加壓將其成形後，進行冷卻後取出。加壓成形體可直接用作製品，亦可經過切削加工、切片加工等2次加工後精加工成最終製品可能。另一方面，擠出成形較佳為使用螺桿擠出機、或前後移動活塞以進行擠出之柱塞擠出機。藉由改變擠出機之出口之形狀，能夠獲得平板、異形品、管體等各種形狀之成形體。又，亦可經過切削加工、切片加工等2次加工而將圓棒及角柱等塊狀成形體精加工成最終製品。

【0154】

[用途]

本實施方式之聚乙烯粉末之成形體並無特別限定，可用於船舶、卡車、農用機械、料斗、儲倉之襯砌材；礦石運送用管道；機械用齒輪及軸承；食品運送用輥；導輥；滑雪板之襯裡；人工骨骼及人工關節等各種用途。

【0155】

又，本實施方式之聚乙烯粉末亦可藉由使用溶劑之濕式成形法而用作微多孔膜、鋰離子二次電池或鉛蓄電池之分隔件；高強度纖維等之原料。

[實施例]

【0156】

以下，例舉具體實施例及比較例，對本實施方式更詳細地進行說明，但本發明並不受以下之實施例及比較例任何限定。

【0157】

再者，關於實施例及比較例中使用之乙烯、己烷，使用MS-3A(Union Showa製)脫水後，進而藉由用真空泵進行減壓脫氣而將己烷脫氧後，分別進行使用。

【0158】

[測定方法及條件]

以下述之方法測定實施例及比較例之聚乙烯粉末之物性。

【0159】

(1)黏度平均分子量M_v

按照ISO1628-3(2010)，藉由以下所示之方法分別求出實施例及比較例中所得之聚乙烯粉末之黏度平均分子量M_v。

首先，於溶解管中分別稱量聚乙烯粉末20 mg，對溶解管進行氮氣置換後，加入20 mL之十氫化萘(添加有2,6-二-第三丁基-4-甲基苯酚1 g/L者)，於150°C下攪拌2小時，使聚乙烯粉末溶解而分別製備樣品溶液。

對於所得之樣品溶液，於135°C之恆溫槽，使用坎農-芬斯克之黏度計(柴田科學器械工業公司製造：製品編號-100)，分別測定標線間之下落時間(ts)。

同樣地，分別製備將聚乙烯粉末量改變為10 mg、5 mg、2 mg之樣品溶液，於相同條件下分別測定標線間之下落時間(ts)。

作為空白樣品，製備未加入聚乙烯粉末、僅十氫化萘之樣品溶液，於相同條件下測定下落時間(tb)。

【0160】

按照下式，分別求出聚乙烯粉末之還原黏度(η_{sp}/C)。

$$\eta_{sp}/C = (ts/tb - 1)/0.1 \text{ (單位：dL/g)}$$

其次，分別繪製濃度(C)(單位：g/dL)與聚乙烯粉末之還原黏度(η_{sp}/C)之關係，藉由最小平方法推導出近似線性式，外推至濃度0，分別求出極限黏度($[\eta]$)。

其後，使用下述(數式A)，根據上述極限黏度 $[\eta]$ 之值分別計算出黏度平均分子量 $M_v(\text{g/mol})$ 。

$$M_v = (5.34 \times 10^4) \times [\eta]^{1.49} \quad (\text{數式A})$$

【0161】

(2)黏度平均分子量 M_{v75} 與黏度平均分子量 M_{v150} 之差 ΔM_v

以符合JIS Z 8801規格之開度 $150 \mu\text{m}$ 、 $75 \mu\text{m}$ 之篩網對各聚乙烯粉末分別進行分級，分別分取 $150 \mu\text{m}$ 篩網篩上粉末、及 $75 \mu\text{m}$ 篩網過篩粉末。依照上述測定方法(1)，分別測定所得之 $150 \mu\text{m}$ 篩網篩上粉末之黏度平均分子量(M_{v150})、及 $75 \mu\text{m}$ 篩網過篩粉末之黏度平均分子量(M_{v75})。根據所得之黏度平均分子量，分別算出差 $\Delta M_v(\text{g/mol})(=M_{v75} - M_{v150})$ 。

【0162】

(3)共聚單體之含量

藉由 ^{13}C -NMR，於以下之條件下分別測定實施例及比較例中所得之各聚乙烯粉末之共聚單體含量(mol%)。

裝置：AVANCEIII 500HD Prodigy(Bruker Biospin公司)

觀測頻率：125.77 MHz(^{13}C)

脈衝寬度：5.0 μsec

脈衝重複時間：5 sec

累計次數：10,000次

測定溫度：120°C

基準：29.9 ppm(PE：S $\delta\delta$)

溶劑：o- $\text{C}_6\text{D}_4\text{Cl}_2$

試樣濃度：0.1 g/mL

試樣管：5 mm ϕ

再者，測定試樣係使用於60 mg之聚乙烯粉末中加入 $o\text{-C}_6\text{D}_4\text{Cl}_2$ 0.6 mL，於130 $^{\circ}\text{C}$ 下加熱溶解而所得者。

【0163】

(4)平均粒徑 X_{50}

於200 mL之聚乙烯杯中分別量取聚乙烯粉末100 g，加入碳黑1 g，以藥匙充分攪拌。將經攪拌之聚乙烯粉末放入符合JIS Z 8801規格之開度300 μm 、212 μm 、150 μm 、106 μm 、75 μm 、53 μm 之篩進行分級時，對於所得之各篩上殘留之聚乙烯粉末之質量，自小開度側起進行積分，於獲得之積分曲線(篩上累積分佈)中，將50質量%之粒徑(篩徑)設為平均粒徑(μm)。

【0164】

(5)鬆密度a、振實密度b、比率a/b

使用粉末測試機PT-X型(Hosokawa Micro製)，如下所示地進行鬆密度a(g/cm^3)及振實密度b(g/cm^3)之測定。

振動樣品供給裝置，使聚乙烯粉末分別流下至不鏽鋼製100 cm^3 圓筒容器中，直至聚乙烯粉末於容器堆積成山形，使用刮刀刮去容器上多餘之聚乙烯粉末，分別製作測定樣品，測定該測定樣品所得之值即為鬆密度a(g/cm^3)。

又，於不鏽鋼製100 cm^3 圓筒容器加蓋，振動樣品供給裝置使聚乙烯粉末分別流下，以行程長度(振實高度)18 mm、振實速度60次/分鐘、振實次數180次分別進行振實。其後，用刮刀刮去容器上多餘之聚乙烯粉末，分別製作測定樣品，測定該測定樣品所得之值即為振實密度b(g/cm^3)。

並且，使以上述方式測定之鬆密度a之值除以振實密度b之值，再將所

得之值乘以100，藉此求出比率a/b之值。

【0165】

(6)擠出成形體之截面中央部之熔融殘留

使用螺桿直徑25 mm、L(螺桿長)/D(螺桿直徑)28之單軸之擠出機，分別進行各聚乙烯粉末之成形體之成形加工。螺桿使用全螺紋型，於210℃之料筒溫度下進行成形。於擠出機前端設置長度600 mm之模具，成形35 mm見方之成形體。再者，於模具前段溫度180℃、後段溫度40℃下進行成形。又，以排出量成為4 m/小時之方式調整螺桿轉數。目視判定製成之成形體之任意截面之中央部有無熔融殘留、即未熔融部。再者，於產生熔融殘留之情形時，能夠藉由中央部之白濁判別。以下示出判定基準。

-任意截面之中央部無熔融殘留
- ×.....任意截面之中央部有熔融殘留

【0166】

(7)擠出成形體之中央部，端部之衝擊強度

於藉由上述方法所得之各擠出成形體之中央、及距端部3 mm之內側部分別切割120 mm×15 mm×10 mm之試驗片，藉由依照ISO11542-2進行之夏比衝擊試驗分別測定衝擊強度。製成5個試驗片，計算出5次測定之平均值。使中央部之衝擊強度之平均值除以端部之衝擊強度之平均值(中央部之衝擊強度之平均值/端部之衝擊強度之平均值)，求出擠出成形品之中央部、端部之衝擊強度之比，按以下之判斷基準進行判定。

- ◎.....擠出成形體之中央部、端部之衝擊強度之比為0.9以上
-擠出成形體之中央部、端部之衝擊強度之比為0.8以上且未達

0.9

×.....擠出成形體之中央部、端部之衝擊強度之比未達0.8

【0167】

(8)加壓成形體之空隙

以自由下落之方式將各聚乙烯粉末9 kg投入加熱壓製成型機內之300 mm見方、高度100 mm之模具中後，將表面均勻推平，於設定溫度210℃、10 MPa之錶壓下進行3小時壓縮成型後，經過於保持壓力之狀態下停止加熱之冷卻過程，分別製成加壓成形體。以100 mm間隔分別切斷所得之加壓成形體，以5倍之放大鏡分別觀察3個截面。對加壓成形體截面之空隙缺陷數進行計數，按以下之判斷基準進行判定。

◎.....3個截面之白點總數為0個

○.....3個截面之白點總數為1個

×.....3個截面之白點總數為2個以上

【0168】

[觸媒合成方法]

[固體觸媒成分[A]之製備]

(1)原料(a-1)之合成

於經充分氮氣置換之8 L不鏽鋼製高壓釜中裝入1 mol/L之 $\text{Mg}_6(\text{C}_4\text{H}_9)_{12}\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 之己烷溶液2,000 mL(相當於鎂與鋁2000 mmol)，於50℃下一面攪拌，一面花3小時滴加5.47 mol/L之正丁醇己烷溶液146 mL，以300 mL之己烷清洗結束後管線。進而，於50℃下繼續攪拌2小時。反應結束後，將冷卻至常溫者設為原料[a-1]。原料[a-1]中，鎂與鋁之合計濃度為0.704 mol/L。

【0169】

(2)原料[a-2]之合成

於經充分氮氣置換之8 L不鏽鋼製高壓釜中裝入1 mol/L之 $Mg_6(C_4H_9)_{12}Al(C_2H_5)_3$ 之己烷溶液2,000 mL(相當於鎂與鋁2000 mmol),於80°C下一面攪拌,一面壓送8.33 mol/L之甲基氫化聚矽氧烷(信越化學工業公司製造)之己烷溶液240 mL,進而於80°C下繼續攪拌2小時。反應結束後,將冷卻至常溫者設為原料[a-2]。原料[a-2]中,鎂與鋁之合計濃度為0.786 mol/L。

【0170】

(3)[A-1]載體之合成

於經充分氮氣置換之8 L不鏽鋼製高壓釜中裝入1 mol/L之羥基三氯矽烷之己烷溶液1,000 mL,於65°C下花3小時滴加原料[a-1]之有機鎂化合物之己烷溶液1340 mL(鎂943 mmol相當),進而於65°C下攪拌1小時使反應繼續進行。反應結束後,去除上清液,以1,800 mL之己烷清洗4次,獲得[A-1]載體。對該載體進行分析,結果為每1 g固體所含之鎂為7.5 mmol。

【0171】

(4)固體觸媒成分[A]之製備

對於含有上述[A-1]載體110 g之己烷漿體1,970 mL,於10°C下一面攪拌,一面同時花3小時添加1 mol/L之四氯化鈦之己烷溶液103 mL與原料[a-2]131 mL。添加後,於10°C下使反應繼續進行1小時。反應結束後,去除上清液,用己烷清洗4次,藉此去除未反應原料成分,製備固體觸媒成分[A]。

【0172】

[聚乙烯粉末之製造]

(實施例1)

藉由2段聚合製造聚乙烯粉末。最初，為了以第1段聚合製造低分子量成分，對附有攪拌裝置之容器型300 L聚合反應器(1)連續供給己烷、乙烯、氫及觸媒。聚合壓力保持在0.31 MPa。藉由套冷卻將聚合溫度保持在70°C。以40 L/小時自聚合反應器(1)之底部供給己烷。使用固體觸媒成分[A]作為觸媒，使用 $Mg_6(C_4H_9)_{12}Al(C_2H_5)_3$ 作為輔觸媒。以1.5 g/小時之速度自聚合反應器(1)之液面與底部中間添加固體觸媒成分[A]，以10 mmol/小時之速度自聚合反應器(1)之液面與底部中間添加輔觸媒。使用氫作為分子量調節劑，以氫相對於乙烯與氫之和之氣相莫耳濃度(氫/(乙烯+氫))成為4.32 mol%之方式供給。再者，氫被供給至氣相部，乙烯自聚合反應器(1)之底部供給。

【0173】

其次，為了以第2段聚合製造高分子量成分，將第1段聚合反應器(1)中之聚合物漿體溶液導入維持在壓力0.05 MPa、溫度70°C的內容積300 L之驟蒸發鼓，分離未反應之乙烯、氫後，以漿體泵導入與聚合反應器(1)同樣之第2段容器型300 L聚合反應器(2)之底部。以110 L/小時之速度將己烷導入漿體泵。又，對聚合反應器(2)連續供給乙烯及輔觸媒，進行聚合。聚合壓力保持在0.99 MPa、聚合溫度保持在73°C。以50 mmol/小時之速度對聚合反應器(2)中添加輔觸媒 $Mg_6(C_4H_9)_{12}Al(C_2H_5)_3$ 。再者，乙烯及輔觸媒自與聚合反應器(1)同樣之位置供給。又，於該第2段聚合時不供給氫。以第2段聚合反應器(2)生成之高分子量成分之質量相對於第1段聚合反應器(1)生成之低分子量成分之質量與第2段聚合反應器(2)生成之高分子量成分之質量之和的比(第2段聚合反應器(2)生成之高分子量成分之質量/(第1段聚合反應器(1)生成之低分子量成分之質量+第2段聚合反應器(2)生成之高分子

量成分之質量)成為0.50之方式進行高分子量聚合。聚合反應器(2)中聚乙烯之製造速度為20 kg/小時。

【0174】

以保持聚合反應器(2)之水準固定之方式將所得之聚合漿體連續抽入壓力0.04 MPa之驟蒸發鼓，分離未反應之乙烯。

【0175】

其後，以保持聚合反應器(2)之水準固定之方式將所得之聚合漿體連續送入離心分離機，將聚合物(聚乙烯粉末)與除其以外之溶劑等分離。

【0176】

對於分離之聚乙烯粉末，於110°C下一面吹送氮氣一面攪拌0.5小時，進行乾燥。再者，於該乾燥步驟，對於聚合後之聚乙烯粉末，噴霧蒸汽，實施觸媒及輔觸媒之去活。其後，一面攪拌乾燥後之聚乙烯粉末一面吹送10分鐘-10°C之氮氣，冷卻聚乙烯粉末。冷卻後，對於回到常溫之聚乙烯粉末，添加500 ppm硬脂酸鈣(大日化學公司製造，C60)，用亨舍爾混合機均勻混合。繼而，使聚乙烯粉末通過開度425 μm之篩，去除未通過篩之粉末，藉此獲得黏度平均分子量 M_v 為 193×10^4 g/mol之實施例1之聚乙烯粉末。

將所得之實施例1之聚乙烯粉末之特性示於表1中。

【0177】

(實施例2)

與上述實施例1同樣地，藉由2段聚合製造聚乙烯粉末。於第1段聚合時，自聚合反應器(1)之底部對乙烯以0.90 mol%連續供給1-丁烯，將氫相對於乙烯與氫之和的氣相莫耳濃度改為1.40 mol%，於第2段聚合時停止供給1-丁烯，將1-丁烯相對於乙烯設為0.07 mol%之濃度，改為聚合壓力1.95

MPa、聚合溫度60°C，除此以外，藉由與上述實施例1同樣之操作，獲得黏度平均分子量 M_v 為 407×10^4 g/mol及共聚單體含量為0.04 mol%的實施例2之聚乙烯粉末。聚合反應器(2)中之聚乙烯之製造速度為20 kg/小時。

將所得之實施例2之聚乙烯粉末之特性示於表1中。

【0178】

(實施例3)

藉由並行聚合製造聚乙烯粉末。自與上述實施例2同等之位置對與上述實施例1同樣之容器型300 L聚合反應器(1) 連續供給己烷、乙烯、1-丁烯、氫及觸媒。將聚合壓力保持在0.30 MPa，將聚合溫度保持在78°C。將己烷之流量改為80 L/小時，將固體觸媒成分[A]之供給量改為0.4 g/小時，將輔觸媒改為三異丁基鋁與二異丁基鋁氰化物之混合物(質量比依序為9：1之混合物)5 mmol/小時，將氫之氣相莫耳濃度改為0.50 mol%，將1-丁烯之濃度相對於乙烯改為0.46 mol%，除此以外，與上述實施例2同樣地於聚合反應器(1)中進行聚合反應。聚合反應器(1)中之聚乙烯之製造速度為10 kg/小時。

【0179】

與聚合反應器(1)中之聚合同時地，於與聚合反應器(1)與同樣之容器型300 L聚合反應器(2)中亦進行聚合反應。自與上述實施例2同等之位置連續供給己烷、乙烯、1-丁烯及觸媒。再者，未添加氫。將聚合壓力保持在1.23 MPa，將聚合溫度保持在60°C。將己烷之流量改為80 L/小時，將固體觸媒成分[A]之供給量改為1.4 g/小時，將輔觸媒改為 $Mg_6(C_4H_9)_{12}Al(C_2H_5)_3$ 50 mmol/小時，將1-丁烯之濃度相對於乙烯改為0.46 mol%，除此以外，與上述實施例2同樣地於聚合反應器(2)中進行聚合

反應。聚合反應器(2)中之聚乙烯之製造速度為10 kg/小時。

【0180】

以保持聚合反應器之水準固定之方式，將聚合反應器(1)及聚合反應器(2)之聚合漿體連續導入壓力0.04 MPa之內容積300 L之攪拌機，分離未反應之乙烯、氫，同時攪拌聚合漿體。其後，藉由與上述實施例1同樣之操作，獲得黏度平均分子量 M_v 為 415×10^4 g/mol及共聚單體含量為0.04 mol%的實施例3之聚乙烯粉末。聚合反應器(1)及聚合反應器(2)中之聚乙烯之製造速度合計為20 kg/小時。

將所得之實施例3之聚乙烯粉末之特性示於表1中。

【0181】

(實施例4)

與上述實施例3同樣地，藉由並行聚合製造聚乙烯粉末。將聚合反應器(1)中之聚合壓力改為0.31 MPa，將固體觸媒成分[A]之供給量改為0.3 g/小時，將輔觸媒之供給量改為4 mmol/小時，將氫之氣相莫耳濃度改為0.64 mol%，未添加1-丁烯，除此以外，藉由與上述實施例3同樣地於聚合反應器(1)中進行聚合反應。聚合反應器(1)中之聚乙烯之製造速度為5 kg/小時。

【0182】

將聚合反應器(2)中之聚合壓力改為2.30 MPa，將聚合溫度改為50°C，將固體觸媒成分[A]之供給量改為1.1 g/小時，將1-丁烯之濃度改為0.60 mol%，除此以外，與上述實施例3同樣地於聚合反應器(2)中進行聚合反應。聚合反應器(2)中之聚乙烯之製造速度為10 kg/小時。

【0183】

其後，藉由與上述實施例3同樣之操作，獲得黏度平均分子量 M_v 為

630×10⁴ g/mol及共聚單體含量為0.03 mol%的實施例4之聚乙烯粉末。聚合反應器(1)及聚合反應器(2)中之聚乙烯之製造速度合計為15 kg/小時。

將所得之實施例4之聚乙烯粉末之特性示於表1中。

【0184】

(實施例5)

與上述實施例2同樣地，藉由2段聚合製造聚乙烯粉末。將第2段聚合時之聚合壓力改為0.65 MPa，將輔觸媒之供給量改為10 mmol/小時，除此以外，與上述實施例2同樣地於聚合反應器(1)及聚合反應器(2)中進行聚合反應。

【0185】

其後，藉由與上述實施例2同樣之操作，獲得黏度平均分子量M_v為404×10⁴ g/mol及共聚單體含量為0.03 mol%的實施例5之聚乙烯粉末。聚合反應器(2)中之聚乙烯之製造速度為20 kg/小時。

將所得之實施例5之聚乙烯粉末之特性示於表1中。

【0186】

(實施例6)

與上述實施例2同樣地，藉由2段聚合製造聚乙烯粉末。於聚合反應器(1)及聚合反應器(2)中進行聚合反應後，省略對乾燥後之粉末進行之10分鐘-10°C之氮氣吹送，除此以外，與上述實施例2同樣地進行。

【0187】

其後，藉由與上述實施例2同樣之操作，獲得黏度平均分子量M_v為403×10⁴ g/mol及共聚單體含量為0.04 mol%的實施例6之聚乙烯粉末。聚合反應器(2)中之聚乙烯之製造速度為20 kg/小時。

將所得之實施例6之聚乙烯粉末之特性示於表1中。

【0188】

(比較例1)

藉由1段聚合製造聚乙烯粉末。自與上述實施例1同等之位置對與上述實施例1同樣之容器型300 L聚合反應器(1)連續供給己烷、乙烯、氫及觸媒。聚合壓力保持在0.30 MPa，將聚合溫度保持在75°C。將己烷之流量改為80 L/小時，將固體觸媒成分[A]之供給量改為0.3 g/小時，將作為輔觸媒之三異丁基鋁與二異丁基鋁氰化物之混合物(質量比依序為9:1之混合物)改為5 mmol/小時，將氫之氣相莫耳濃度改為0.27 mol%，除此以外，與上述實施例1同樣地於聚合反應器(1)中進行聚合反應。聚合反應器(1)中之聚乙烯之製造速度為10 kg/小時。

【0189】

其後，未對乾燥後之粉末進行10分鐘-10°C之氮氣吹送，除此以外，藉由與上述實施例1同樣之操作，獲得黏度平均分子量 M_v 為 330×10^4 g/mol之比較例1之聚乙烯粉末。

將所得之比較例1之聚乙烯粉末之特性示於表1中。

【0190】

(比較例2)

與上述實施例2同樣地藉由2段聚合製造聚乙烯粉末。將第2段聚合時之聚合壓力改為0.65 MPa，將輔觸媒之供給量改為10 mmol/小時，未對乾燥後之粉末進行10分鐘-10°C之氮氣吹送，除此以外，藉由與上述實施例2同樣之操作，獲得黏度平均分子量 M_v 為 411×10^4 g/mol及共聚單體含量為0.04 mol%的比較例2之聚乙烯粉末。聚合反應器(2)中之聚乙烯之製造速度

為20 kg/小時。

將所得之比較例2之聚乙烯粉末之特性示於表1中。

【0191】

(比較例3)

與上述實施例1同樣地藉由2段聚合製造聚乙烯粉末。再者，於該比較例3中，於第1段聚合中使高分子量成分聚合，於第2段聚合中使低分子量成分聚合。並且，於第1段聚合時，不供給氫，將聚合壓力改為0.27 MPa，將聚合溫度改為74°C，於第2段聚合時，將聚合壓力改為0.56 MPa，將聚合溫度改為78°C，將輔觸媒之供給量改為10 mmol/小時，對乙烯以1.00 mol%之濃度供給1-丁烯，以氣相莫耳濃度0.20 mol%供給氫，未對乾燥後之粉末進行10分鐘-10°C之氮氣吹送，除此以外，藉由與上述實施例1同樣之操作，獲得黏度平均分子量 M_v 為 393×10^4 g/mol及共聚單體含量為0.05 mol%的比較例3之聚乙烯粉末。聚合反應器(2)中之聚乙烯之製造速度為20 kg/小時。

將所得之比較例3之聚乙烯粉末之特性示於表1中。

【0192】

(比較例4)

與上述實施例1同樣地藉由2段聚合製造聚乙烯粉末。再者，於該比較例4中，與上述比較例3同樣地，於第1段聚合中使高分子量成分聚合，於第2段聚合中使低分子量成分聚合。於第1段聚合時，不供給氫，將聚合壓力改為0.27 MPa，將聚合溫度改為74°C，於第2段聚合時，將聚合壓力改為1.68 MPa，將聚合溫度改為78°C，將輔觸媒之供給量改為50 mmol/小時，以1.00 mol%之濃度對乙烯供給1-丁烯，以氣相莫耳濃度0.20 mol%供給

氫，除此以外，藉由與上述實施例1同樣之操作，獲得黏度平均分子量Mv為 391×10^4 g/mol及共聚單體含量為0.06 mol%的比較例4之聚乙烯粉末。聚合反應器(2)中之聚乙烯之製造速度為20 kg/小時。

將所得之比較例4之聚乙烯粉末之特性示於表1中。

【0193】

[表1]

表1

		實施例1	實施例2	實施例3	實施例4	實施例5	實施例6	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
黏度平均分子量Mv	$\times 10^4$ g/mol	193	407	415	630	404	403	330	411	393	391
平均粒徑X ₅₀	μm	102	95	89	77	92	93	99	95	101	99
ΔMv (=Mv75 - Mv150)	$\times 10^4$ g/mol	14	64	180	286	74	69	-20	60	-93	-96
比率a/b (=100×(鬆密度a/振實密度b))	%	94.5	92.4	92.2	88.9	83.3	85.9	82.6	80.2	79.9	84.0
擠出成形體之截面 中央部之熔融殘留	○、×	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×
擠出成形體之 中央部、端部之衝擊 強度比	◎、○、 ×	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	×	×	×
加壓成形體之空隙	◎、○、 ×	◎	◎	◎	◎	○	○	×	×	×	×

[產業上之可利用性]

【0194】

本發明之聚乙烯粉末於產業上可用作各種成形體；微多孔膜、分隔件、高強度纖維之原料。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】

一種聚乙烯粉末，其具有 $100,000(\text{g/mol}) \sim 10,000,000(\text{g/mol})$ 之黏度平均分子量 M_v ，

以累積質量為基準，具有 $50 \mu\text{m} \sim 200 \mu\text{m}$ 之平均粒徑 X_{50} ，

以開度 $75 \mu\text{m}$ 之篩網分級時之過篩粉末之黏度平均分子量 $M_{v75}(\text{g/mol})$ 與以開度 $150 \mu\text{m}$ 之篩網分級時之篩上粉末之黏度平均分子量 $M_{v150}(\text{g/mol})$ 之差 ΔM_v (此處， $\Delta M_v = M_{v75} - M_{v150}$)大於 $0(\text{g/mol})$ 且為 $4,000,000(\text{g/mol})$ 以下，

鬆密度 $a(\text{g/cm}^3)$ 相對於振實密度 $b(\text{g/cm}^3)$ 之比率 a/b 為 $83.0(\%)$ 以上。

【請求項2】

如請求項1之聚乙烯粉末，其中上述比率 a/b 大於 $88.0(\%)$ 。

【請求項3】

如請求項1或2之聚乙烯粉末，其中上述差 ΔM_v 大於 $10(\text{g/mol})$ 且為 $3,000,000(\text{g/mol})$ 以下。

【請求項4】

一種成形體，其係將包含如請求項1或2之聚乙烯粉末之原料成形而成。

【請求項5】

一種加壓成形體，其係將包含如請求項1或2之聚乙烯粉末之原料加壓成形而成。

【請求項6】

一種擠出成形體，其係將包含如請求項1或2之聚乙烯粉末之原料擠出

成形而成。

【請求項7】

一種微多孔膜，其使用如請求項1或2之聚乙烯粉末。

【請求項8】

一種高強度纖維，其使用如請求項1或2之聚乙烯粉末。