

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5498296号  
(P5498296)

(45) 発行日 平成26年5月21日(2014.5.21)

(24) 登録日 平成26年3月14日(2014.3.14)

(51) Int.Cl. F I  
 CO8F 10/02 (2006.01) CO8F 10/02  
 CO8F 4/658 (2006.01) CO8F 4/658

請求項の数 3 (全 25 頁)

(21) 出願番号	特願2010-164183 (P2010-164183)	(73) 特許権者	303046314 旭化成ケミカルズ株式会社 東京都千代田区神田神保町一丁目105番地
(22) 出願日	平成22年7月21日(2010.7.21)	(74) 代理人	110000855 特許業務法人浅村特許事務所
(65) 公開番号	特開2012-25817 (P2012-25817A)	(74) 代理人	100066692 弁理士 浅村 皓
(43) 公開日	平成24年2月9日(2012.2.9)	(74) 代理人	100072040 弁理士 浅村 肇
審査請求日	平成25年6月28日(2013.6.28)	(74) 代理人	100117569 弁理士 亀岡 幹生
		(74) 代理人	100107504 弁理士 安藤 克則

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 超高分子量ポリエチレン粒子、その製造方法、およびそれを用いた成形体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

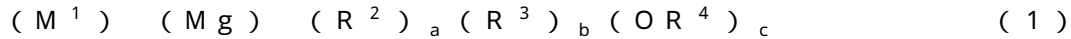
- (1) 極限粘度 [ ] が 10 d L / g 以上 20 d L / g 以下であり、
- (2) 嵩密度が 0.35 g / cm<sup>3</sup> 以上 0.48 g / cm<sup>3</sup> 以下であり、
- (3) J I S K - 6 7 2 1 : 1 9 9 7 に記載されたかさ比重測定装置の漏斗を用いて測定された、50 g の粒子が漏斗を落下する際の時間が 2.5 秒以上 5.0 秒以下であり、
- (4) 示差走査型熱量計により測定される一回目の融解熱量 ( H 1 ) と二回目の融解熱量 ( H 2 ) との関係が、下記数式 1 を満たし、  

$$1.15 \leq H 1 / H 2 \leq 1.35 \quad \dots \text{数式 1}$$
- (5) ポリマー粒子に含まれるマグネシウム、チタン、およびアルミニウムの含有量の和が 40 ppm 以上 200 ppm 以下である、  
 ことを特徴とする超高分子量ポリエチレン粒子。

【請求項2】

固体触媒成分 [ A ] および有機金属化合物成分 [ B ] を含む重合用触媒であって、固体触媒成分 [ A ] が、下記式 ( 1 ) で表される不活性炭化水素溶媒に可溶である有機マグネシウム化合物と、下記式 ( 2 ) で表される塩素化剤との反応により調製された担体 ( A - 1 ) に、下記式 ( 3 ) で表されるチタン化合物 ( A - 2 ) を担持することにより調製されるものであり、有機金属化合物成分 [ B ] がトリエチルアルミニウムである重合用触媒を用いること、並びに、500 g / g / h 以上 6000 g / g / h 以下の重合活性で、エチレンを含む単体を重合させることを特徴とする、請求項 1 に記載の超高分子量ポリエチ

レン粒子の製造方法。



(式中、 $M^1$  は周期律表第1族、第2族、第12族および第13族からなる群に属するマグネシウム以外の金属原子であり、 $R^2$ 、 $R^3$  および  $R^4$  はそれぞれ炭素数2以上20以下の炭化水素基であり、 $a$ 、 $b$  および  $c$  は次の関係を満たす実数である。0

$$0 < a, 0 < b, 0 < c, 0 < a + b, 0 < c / (a + b), k + 2 = a + b + c \quad (\text{ただし、} k \text{ は } M^1 \text{ の原子価})$$



(式中、 $R^5$  は炭素数1以上12以下の炭化水素基であり、 $d$  と  $e$  は次の関係を満たす実数である。0 <  $d$ 、0 <  $e$ 、0 <  $d + e$  < 4)



(式中、 $f$  は0以上4以下の実数であり、 $R^6$  は炭素数1以上20以下の炭化水素基であり、 $X$  はハロゲン原子である。)

【請求項3】

請求項1に記載の超高分子量ポリエチレン粒子を用いて得られる成形体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、高密度が高く、かつ流動性に優れた超高分子量ポリエチレン粒子、この超高分子量ポリエチレン粒子の製造方法、およびその超高分子量ポリエチレン粒子から得られる成形体に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、超高分子量ポリエチレンは、汎用のポリエチレンに比べ、耐衝撃性、耐摩耗性、摺動性、耐薬品性に優れており、エンジニアリングプラスチックに匹敵する物性を有している。

【0003】

この超高分子量ポリエチレンは、その分子量の高さゆえに熔融時の流動性が悪いため、一般的な樹脂の成形方法である熔融成形を行うことが困難である。このため、超高分子量ポリエチレンを希薄溶液にした後に成形する方法や、超高分子量ポリエチレンパウダーを融点以下の温度で圧縮し、圧着させた後に圧延・延伸を行う固相延伸法等の成形方法が開発されている(例えば、特許文献1~5参照)。特に最近の技術としては、特許文献5に固相延伸方法に適したエチレン重合体粒子が開示されている。

【0004】

しかし、これらの文献に開示された技術を用いても、固相延伸法等のポリマー粒子を用いた一部の成形法では、ポリマー粒子を融点以下で圧縮・圧延・延伸させるため、ポリマー鎖の絡み合いに起因して高い粘度が発生する。そのために、成形加工の技術的難易度が高く、成形体を得るのが困難であるという不都合がある。さらには、ポリマー鎖の絡み合いによる局所的な高粘度部位が存在したり、ポリマー粒子の流動性不足等に起因して圧縮時に疎な部分が形成されることによりウイークポイントが発生するため、得られる成形体の機械的強度が比較的低いという不都合がある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開平7-156173号公報

【特許文献2】特開平9-254252号公報

【特許文献3】特開昭63-41512号公報

【特許文献4】特開昭63-66207号公報

【特許文献5】国際公開番号WO2008/013144号公報

【発明の概要】

10

20

30

40

50

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0006】

本発明は、上記不都合に鑑みてなされたものであり、固相延伸法等のポリマー粒子を用いた成形法において、嵩密度が高く、流動性が良好であり、ポリマー鎖の絡み合いの少ない超高分子量ポリエチレン粒子の提供を目的とするものである。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0007】

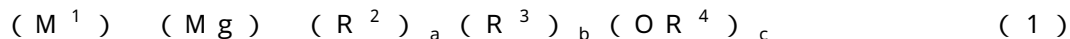
上記課題を解決するための本発明の構成は、以下のとおりである。

[1] . (1) 極限粘度 [ ] が  $10 \text{ dL/g}$  以上  $20 \text{ dL/g}$  以下であり、  
 (2) 嵩密度が  $0.35 \text{ g/cm}^3$  以上  $0.48 \text{ g/cm}^3$  以下であり、  
 (3)  $50 \text{ g}$  の粒子が漏斗を落下する際の時間が  $20$  秒以上  $60$  秒以下であり、  
 (4) 示差走査型熱量計により測定される一回目の融解熱量 ( $H1$ ) と二回目の融解熱量 ( $H2$ ) との関係が、下記数式 1 を満たし、

$$1.15 \leq H1 / H2 \leq 1.35 \quad \dots \text{数式 1}$$

(5) ポリマー粒子に含まれるマグネシウム、チタン、およびアルミニウムの含有量の和が  $40 \text{ ppm}$  以上  $200 \text{ ppm}$  以下である、  
 ことを特徴とする超高分子量ポリエチレン粒子。

[2] . 固体触媒成分 [A] および有機金属化合物成分 [B] を含む重合用触媒であって、固体触媒成分 [A] が、下記式 (1) で表される不活性炭化水素溶媒に可溶である有機マグネシウム化合物と、下記式 (2) で表される塩素化剤との反応により調製された担体 (A-1) に、下記式 (3) で表されるチタン化合物 (A-2) を担持することにより調製されるものであり、有機金属化合物成分 [B] がトリエチルアルミニウムである重合用触媒を用いること、並びに、 $500 \text{ g/g/h}$  以上  $6000 \text{ g/g/h}$  以下の重合活性で、エチレンを含む単量体を重合させることを特徴とする、上記 [1] 項に記載の超高分子量ポリエチレン粒子の製造方法。



(式中、 $M^1$  は周期律表第 1 族、第 2 族、第 12 族および第 13 族からなる群に属するマグネシウム以外の金属原子であり、 $R^2$ 、 $R^3$  および  $R^4$  はそれぞれ炭素数 2 以上 20 以下の炭化水素基であり、 $x$ 、 $y$ 、 $a$ 、 $b$  および  $c$  は次の関係を満たす実数である。  $0 < x$ 、 $0 < y$ 、 $0 < a$ 、 $0 < b$ 、 $0 < c$ 、 $0 < a + b$ 、 $0 < c / (x + y + z)$ 、 $k + 2$

$$= a + b + c \text{ (ただし、} k \text{ は } M^1 \text{ の原子価) } \quad (2)$$



(式中、 $R^5$  は炭素数 1 以上 12 以下の炭化水素基であり、 $d$  と  $e$  は次の関係を満たす実数である。  $0 < d$ 、 $0 < e$ 、 $0 < d + e \leq 4$ )



(式中、 $f$  は 0 以上 4 以下の実数であり、 $R^6$  は炭素数 1 以上 20 以下の炭化水素基であり、 $X$  はハロゲン原子である。)

[3] . 上記 [1] 項に記載の超高分子量ポリエチレン粒子を用いて得られる成形体。

## 【発明の効果】

## 【0008】

本発明により、固相延伸法等のポリマー粒子を用いた成形法において、嵩密度が高く、流動性が良好であり、ポリマー鎖の絡み合いの少ない超高分子量ポリエチレン粒子を提供することができる。このような超高分子量ポリエチレン粒子は、ゲル紡糸や固相延伸成形等の成形方法において加工性に優れた原料となる。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0009】

以下、本発明について具体的に説明する。

まず、超高分子量ポリエチレン粒子について説明する。本発明においては、極限粘度 [ ] が  $10 \text{ dL/g}$  以上のポリエチレンであり、これが粒子状のものを超高分子量ポリエ

10

20

30

40

50

チレン粒子と称する。本発明においては、超高分子量ポリエチレンには、エチレンと、炭素数3～20の $\alpha$ -オレフィン、炭素数3～20の環状オレフィン、式 $\text{C}_2\text{H}_2=\text{CHR}^1$ （但し、 $\text{R}^1$ は炭素数6～20のアリール基である。）で表される化合物、及び炭素数4～20の直鎖状、分岐状または環状のジエンよりなる群から選ばれる少なくとも1種のオレフィンとを共重合させたものも含まれる。共重合されるオレフィンとしては、ポリマー鎖の絡み合いを増大させないという観点から、プロピレンが好ましい。単量体に占めるエチレンのモル比は、典型的には、50%以上100%以下、より好ましくは80%以上100%以下である。

#### 【0010】

超高分子量ポリエチレン粒子の135のデカリン中で測定した $[\eta]$ は、10 dL/g以上20 dL/g以下である。 $[\eta]$ が11 dL/g以上18 dL/g以下であることが好ましく、 $[\eta]$ が11 dL/g以上16 dL/g以下であることが更に好ましい。 $[\eta]$ が10 dL/g以上の超高分子量ポリエチレンは、成形体の力学特性が維持される。 $[\eta]$ が20 dL/g以下の超高分子量ポリエチレンは、ポリマー鎖の絡み合いが適正な範囲に抑えられるため、良好な成形加工性が実現可能である。

10

#### 【0011】

一般に、極限粘度はポリマーの分子量の測定に広く利用されている。本発明の超高分子量ポリエチレンの粘度平均分子量(Mv)は、デカリン中に超高分子量ポリエチレンを異なる濃度で溶解し、135で求めた溶液粘度を濃度0に外挿して求めた $[\eta]$ (dL/g)から、以下の数式Aにより算出することができる。

20

$$Mv = (5.34 \times 10^4) \times [\eta]^{1.49} \quad \dots \text{数式 A}$$

#### 【0012】

本発明の超高分子量ポリエチレン粒子の嵩密度は、0.35 g/cm<sup>3</sup>以上0.48 g/cm<sup>3</sup>以下である。この嵩密度は、0.36 g/cm<sup>3</sup>以上0.46 g/cm<sup>3</sup>以下であることが好ましく、0.37 g/cm<sup>3</sup>以上0.43 g/cm<sup>3</sup>以下であることが更に好ましい。超高分子量ポリエチレン粒子の嵩密度が0.35 g/cm<sup>3</sup>以上であれば、圧縮時に疎な部分が形成されることによるウイークポイントの発生を防止することができる。一方、超高分子量ポリエチレン粒子の嵩密度が0.48 g/cm<sup>3</sup>以下であれば、ポリマー粒子の表面性状が平滑になり粒子同士の圧着性が低下するのを抑制することができる。本発明において、嵩密度は、ポリエチレン粒子をヘキサソおよびメタノールで洗浄した後、90で1時間乾燥させた粒子の嵩密度をJIS K-6721:1997に従って測定することにより得られた値である。本発明において、超高分子量ポリエチレン粒子の嵩密度は重合温度によって制御することが可能であり、重合温度を高くすることによりその嵩密度を低下させることが可能である。

30

#### 【0013】

本発明の超高分子量ポリエチレン粒子は、50gの該粒子が漏斗を落下する際の時間が20秒以上60秒以下である。この時間は、23秒以上55秒以下であることが好ましく、25秒以上50秒以下であることが更に好ましい。なお、本測定は、JIS K-6721:1997に記載されたかさ比重測定装置の漏斗を用いて実施されるものである。この測定により計測される時間は超高分子量ポリエチレン粒子の流動性の尺度であり、時間が短い方が流動性が良いことを示唆している。この測定により計測される時間が20秒以上であれば、ポリマー粒子の表面性状が平滑になり粒子同士の圧着性が低下するのを抑制することができる。一方、この時間が60秒以下であれば、ポリマー粒子の流動性不足等に起因して圧縮時に疎な部分が形成されることによるウイークポイントの発生を防止することができる。本発明において、超高分子量ポリエチレン粒子50gの粒子が漏斗を落下する際の時間は重合温度によって制御することが可能であり、重合温度を低下させることによりその時間を短縮することが可能である。

40

#### 【0014】

本発明の超高分子量ポリエチレン粒子は、示差走査型熱量計(DSC)により測定される一回目の融解熱量(H1)に対する二回目の融解熱量(H2)の比率H1/H

50

2が下記数式1を満たしている。この比率の下限は、1.18であることがより好ましく、1.20であることが更に好ましい。一方、この比率の上限は、1.33であることがより好ましく、1.31であることが更に好ましい。

【0015】

本発明においては、 $H1/H2$ はポリマー鎖の絡み合いの程度の尺度である。超高分子量ポリエチレン粒子は、 $H1$ は $H2$ よりも高いこと、つまり一回目に融解させた時の融解熱量に対して、二回目に融解させた時の融解熱量が小さくなることが一般に知られている。しかし、本発明者は、一回目に融解させた時の融解熱量に対する二回目のその低下の割合が、ポリマー鎖の絡み合いにより大きく影響されることを見出した。すなわち、ポリマー鎖の絡み合いの程度が低い超高分子量ポリエチレン粒子の方が、 $H1/H2$ が小さくなる。この理由は、ポリマー鎖の絡み合いの程度が小さい超高分子量ポリエチレン粒子の方が、溶解後の再結晶化時にポリマー鎖の運動が妨げられないため、結晶の成長が促進され、 $H2$ が相対的に大きくなるためであると考えられる。 $H1/H2$ が1.15以上であれば、超高分子量ポリエチレン粒子中のポリマー鎖の絡み合いが少なすぎることにより延伸後の成形品の強度が低下するのを抑制することができる。一方、この比が、1.35以下であれば、超高分子量ポリエチレン粒子中のポリマー鎖の絡み合いが大きすぎることにより圧延および延伸時の成形加工性が悪化し、また局部的な高粘度部位が存在することにより成形品にウイークポイントが発生するという事態を効果的に防止することができる。超高分子量ポリエチレン粒子の $H1/H2$ は、単位触媒あたりの超高分子量ポリエチレンの生産性、超高分子量ポリエチレンの[ ]、超高分子量ポリエチレン粒子の熱処理により制御が可能である。例えば、生産性を下げる、[ ]を下げる、乾燥工程における熱処理の度合いを下げることにより、 $H1/H2$ を低下させることが可能である。

【0016】

なお、本発明においては、 $H1$ および $H2$ は、DSCにより以下のように測定された値である。1) 超高分子量ポリエチレン粒子8~9mgをアルミパンに詰め、50で5分間保持した後、10/分で180まで昇温し、180で5分間保持する。2) 次いで、180から10/分の降温速度で50まで降温し、降温完了後5分間保持する。3) 次いで、50から10/分の昇温速度で180まで昇温する。この1)の過程において観察される吸熱曲線の吸熱ピークの面積から算出される熱量を、使用した超高分子量ポリエチレン粒子の重量で除すことにより $H1$ を算出する。また、この3)の過程において観察される吸熱曲線の吸熱ピークの面積から算出される熱量を、使用した超高分子量ポリエチレン粒子の重量で除すことにより $H2$ を算出する。

【0017】

本発明の超高分子量ポリエチレン粒子に含まれるマグネシウム、チタン、およびアルミニウムの含有量の和は、40ppm以上200ppm以下である。これらの含有量の和は、42ppm以上150ppm以下であることが好ましく、60ppm以上100ppm以下であることが特に好ましい。これらのマグネシウム、チタンおよびアルミニウムは、重合工程において使用された触媒成分に由来するものである。マグネシウム、チタン、およびアルミニウムの含有量の和が40ppm以上であれば、これらの金属元素を含む化合物が超高分子量ポリエチレン粒子中の球晶の成長を妨げるため、球晶構造に起因する超高分子量ポリエチレン粒子の強度が増大しすぎることにより圧縮、圧延および延伸時の成形加工性を悪化させる事態を防止することができる。一方、これらの含有量の和が200ppm以下であれば、これらの金属元素を含む化合物がポリエチレンの劣化を進行させて、超高分子量ポリエチレン粒子および該粒子を用いて得られる成形体の強度が経時的に顕著に低下するのを抑制することができる。超高分子量ポリエチレン粒子に含まれるマグネシウム、チタン、およびアルミニウムの含有量の和は、単位触媒あたりの超高分子量ポリエチレンの生産性により制御が可能であり、生産性を下げることにより該含有量の和を増大させることが可能である。

【0018】

10

20

30

40

50

本発明の超高分子量ポリエチレン粒子の結晶化度は、40%以上80%未満であることが好ましく、45%以上75%以下であることがさらに好ましく、45%以上70%以下であることが特に好ましい。該結晶化度が40%以上であれば結晶化度は充分であり、固相延伸法等の成形方法により強度の高い成形品を得ることが可能であり、一方80%未満であれば該粒子の融着性が高くなり、圧延および延伸時の成形加工性が良好である。なお、本発明の超高分子量ポリエチレン粒子の結晶化度は、広角X線回折透過法により測定された値である。

**【0019】**

本発明の超高分子量ポリエチレン粒子の平均粒径は、100 $\mu$ m以上300 $\mu$ m以下であり、110 $\mu$ m以上280 $\mu$ m以下であることが更に好ましく、120 $\mu$ m以上250 $\mu$ m以下であることが特に好ましい。平均粒径が100 $\mu$ m以上であれば、超高分子量ポリエチレン粒子の流動性が十分に高いため、ハンドリング性が十分に良好である。一方、平均粒径が300 $\mu$ m以下であれば、粒子の圧縮時に疎な部分が形成されることによるウイークポイントの発生を防止することができる。なお、本発明における超高分子量ポリエチレン粒子の平均粒径は、JIS Z8801で規定された9種類の篩（目開き：710 $\mu$ m、500 $\mu$ m、425 $\mu$ m、300 $\mu$ m、212 $\mu$ m、150 $\mu$ m、106 $\mu$ m、75 $\mu$ m、53 $\mu$ m）を用いて、100gの粒子を分級した際に得られる各篩に残った粒子の重量を目開きの大きい側から積分した積分曲線において、50%の重量になる粒子径を測定することにより得られた値である。

**【0020】**

本発明の超高分子量ポリエチレン粒子の目開き425 $\mu$ mの篩を通過しない粒子の含有率は、2.0重量%以下であることが好ましく、1.0重量%以下であることが更に好ましい。目開き425 $\mu$ mの篩を通過しない粒子の含有率は、少なければ少ないほど好ましい。該粒子の含有率が2.0重量%以下であれば、圧縮時に疎な部分が形成されることによりウイークポイントが発生する頻度が十分に低いため、成形品の強度が高く保たれる。なお、超高分子量ポリエチレン粒子の目開き425 $\mu$ mの篩を通過しない粒子の含有率は、上記の平均粒径の測定において、目開き425 $\mu$ mよりも目開きが大きい篩に残った粒子の重量の和のことである。

**【0021】**

なお、超高分子量ポリエチレン粒子の目開き425 $\mu$ mの篩を通過しない粒子の含有率は、使用する触媒の粒径により制御することが可能である。具体的には、粒度分布の狭い触媒を用いた場合には425 $\mu$ mの篩を通過しない粒子の含有率は減少し、粒度分布の広い触媒を用いた場合には425 $\mu$ mの篩を通過しない粒子の含有率は増加する。また、超高分子量ポリエチレン粒子の目開き425 $\mu$ mの篩を通過しない粒子の含有率は、得られた超高分子量ポリエチレン粒子の分級操作により制御することが可能である。具体的には、目開きの小さい篩を用いて大粒径の超高分子量ポリエチレン粒子を除去することにより、超高分子量ポリエチレン粒子の目開き425 $\mu$ mの篩を通過しない粒子の含有率は減少させることができる。

**【0022】**

上記のような超高分子量ポリエチレン粒子は、必要に応じて公知の各種添加剤と組み合わせて用いても良い。熱安定剤としては、例えば、テトラキス[メチレン(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシ)ヒドロシナメート]メタン、ジステアリルチオジプロピオネート等の耐熱安定剤、あるいはビス(2,2',6,6'-テトラメチル-4-ピペリジン)セバケート、2-(2-ヒドロキシ-t-ブチル-5-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール等の耐候安定剤等が挙げられる。また、着色剤として無機系、有機系のドライカラーを添加しても良い。また、滑剤や塩化水素吸収剤等として公知であるステアリン酸カルシウム等のステアリン酸塩も、好適な添加剤として挙げることができる。

**【0023】**

本発明の超高分子量ポリエチレン粒子は、固体触媒成分[A]および有機金属化合物成

10

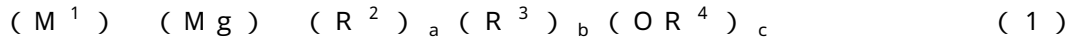
20

30

40

50

分 [ B ] を含む重合用触媒であって、固体触媒成分 [ A ] が、下記式 ( 1 ) で表される不活性化炭化水素溶媒に可溶である有機マグネシウム化合物と、下記式 ( 2 ) で表される塩素化剤との反応により調製された担体 ( A - 1 ) に、下記式 ( 3 ) で表されるチタン化合物 ( A - 2 ) を担持することにより調製されるものであり、有機金属化合物成分 [ B ] がトリエチルアルミニウムである重合用触媒を用い、500 g / g / h 以上 6000 g / g / h 以下の重合活性で、エチレンを含む単量体を重合させることにより製造することが可能である。



(式中、 $M^1$  は周期律表第 1 族、第 2 族、第 12 族および第 13 族からなる群に属するマグネシウム以外の金属原子であり、 $R^2$ 、 $R^3$  および  $R^4$  はそれぞれ炭素数 2 以上 20 以下の炭化水素基であり、 $k$ 、 $a$ 、 $b$  および  $c$  は次の関係を満たす実数である。 $0 < k$ 、 $0 < a$ 、 $0 < b$ 、 $0 < c$ 、 $0 < a + b + c$ 、 $0 < k + 2 = a + b + c$  (ただし、 $k$  は  $M^1$  の原子価) )



(式中、 $R^5$  は炭素数 1 以上 12 以下の炭化水素基であり、 $d$  と  $e$  は次の関係を満たす実数である。 $0 < d$ 、 $0 < e$ 、 $0 < d + e < 4$  )



(式中、 $f$  は 0 以上 4 以下の実数であり、 $R^6$  は炭素数 1 以上 20 以下の炭化水素基であり、 $X$  はハロゲン原子である。)

#### 【0024】

担体 ( A - 1 ) を合成するために用いられる上記式 ( 1 ) の有機マグネシウム化合物は、不活性化炭化水素溶媒に可溶性有機マグネシウムの錯化合物の形として示されているが、ジヒドロカルビルマグネシウム化合物、およびこの化合物と他の金属化合物との錯体のすべてを包含するものである。記号  $k$ 、 $a$ 、 $b$  および  $c$  の関係式  $k + 2 = a + b + c$  は、金属原子の原子価と置換基との化学量論性を示している。

#### 【0025】

上記式 ( 1 ) 中、 $R^2$  ないし  $R^3$  で表される炭化水素基は、それぞれアルキル基、シクロアルキル基またはアリール基であり、たとえば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、プロピル、ヘキシル、オクチル、デシル、シクロヘキシル、フェニル基等が挙げられる。好ましくは  $R^2$  および  $R^3$  は、それぞれアルキル基である。 $k > 0$  の場合、金属原子  $M^1$  としては、周期律表第 1 族、第 2 族、第 12 族および第 13 族からなる群に属するマグネシウム以外の金属原子が使用でき、たとえば、リチウム、ナトリウム、カリウム、ベリリウム、亜鉛、ホウ素、アルミニウム等が挙げられる。これらの中でも、 $M^1$  としては、アルミニウム、ホウ素、ベリリウム、亜鉛が特に好ましい。

#### 【0026】

金属原子  $M^1$  に対するマグネシウムの比  $k / a$  は、任意に設定可能であるが、好ましくは 0.1 ~ 3.0、特に 0.5 ~ 1.0 の範囲が好ましい。また、 $c = 0$  である或る種の有機マグネシウム化合物を用いる場合、例えば、 $R^2$  が 1 - メチルプロピル等の場合には不活性化炭化水素溶媒に可溶であり、このような化合物も本発明に好ましい結果を与える。上記式 ( 1 ) において、 $c = 0$  の場合の  $R^2$ 、 $R^3$  は次に示す三つの群 ( 1 )、( 2 )、( 3 ) のいずれか一つであることが推奨される。

( 1 )  $R^2$ 、 $R^3$  の少なくとも一方が炭素数 4 ~ 6 である二級または三級のアルキル基であること、好ましくは  $R^2$ 、 $R^3$  がともに炭素数 4 ~ 6 であり、少なくとも一方が二級または三級のアルキル基であること。

( 2 )  $R^2$  と  $R^3$  とが炭素数の互いに相異なるアルキル基であること、好ましくは  $R^2$  が炭素数 2 または 3 のアルキル基であり、 $R^3$  が炭素数 4 以上のアルキル基であること。

( 3 )  $R^2$ 、 $R^3$  の少なくとも一方が炭素数 6 以上の炭化水素基であること、好ましくは  $R^2$ 、 $R^3$  に含まれる炭素数を加算すると 12 以上になるアルキル基であること。

#### 【0027】

以下、これらの基を具体的に示す。上記の ( 1 ) の場合において、炭素数 4 ~ 6 である

10

20

30

40

50

二級または三級のアルキル基としては、1 - メチルプロピル、2 - メチルプロピル、1, 1 - ジメチルエチル、2 - メチルブチル、2 - エチルプロピル、2, 2 - ジメチルプロピル、2 - メチルペンチル、2 - エチルブチル、2, 2 - ジメチルブチル、2 - メチル - 2 - エチルプロピル基等が用いられ、1 - メチルプロピル基が特に好ましい。次に上記の(2)の場合において、炭素数2または3のアルキル基としてはエチル、1 - メチルエチル、プロピル基等が挙げられ、エチル基が特に好ましい。また炭素数4以上のアルキル基としては、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル基等が挙げられ、ブチル、ヘキシル基が特に好ましい。

【0028】

さらに、上記の(3)の場合において、炭素数6以上の炭化水素基としては、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、フェニル、2 - ナフチル基等が挙げられる。これらの炭化水素基の中ではアルキル基が好ましく、アルキル基の中でもヘキシル、オクチル基が特に好ましい。一般に、アルキル基に含まれる炭素原子数が増えると不活性化炭化水素溶媒に溶けやすくなるが、溶液の粘度が高くなるため、必要以上に長鎖のアルキル基を用いることは取り扱い上好ましくない。なお、上記有機マグネシウム化合物は不活性化炭化水素溶液として使用されるが、該溶液中に微量のエーテル、エステル、アミン等のルイス塩基性化合物が含有され、あるいは残存していても差し支えなく使用できる。

【0029】

次に、上記式(1)中のアルコキシ基( $OR^4$ )について説明する。 $R^4$ で表される炭化水素基としては、炭素原子数1以上12以下のアルキル基またはアリアル基が好ましく、炭素数3以上10以下のアルキル基またはアリアル基が特に好ましい。具体的には、たとえば、メチル、エチル、プロピル、1 - メチルエチル、ブチル、1 - メチルプロピル、1, 1 - ジメチルエチル、ペンチル、ヘキシル、2 - メチルペンチル、2 - エチルブチル、2 - エチルペンチル、2 - エチルヘキシル、2 - エチル - 4 - メチルペンチル、2 - プロピルヘプチル、2 - エチル - 5 - メチルオクチル、オクチル、ノニル、デシル、フェニル、ナフチル基等が挙げられ、ブチル、1 - メチルプロピル、2 - メチルペンチルおよび2 - エチルヘキシル基が特に好ましい。

【0030】

上記式(1)の有機マグネシウム化合物は、一般式 $R^2MgX$ および $R^2_2Mg$ ( $R^2$ は前述の意味であり、 $X$ はハロゲン原子である。)からなる群に属する有機マグネシウム化合物と、一般式 $M^1R^3_k$ および $M^1R^3_{(k-1)}H$ ( $M^1$ 、 $R^3$ および $k$ は前述の意味である。)からなる群に属する有機金属化合物とを不活性化炭化水素溶媒中、室温~150の間で反応させ、必要な場合には、続いて $R^4$ で表される炭化水素基を有するアルコール、または不活性化炭化水素溶媒に可溶な上記 $R^4$ で表される炭化水素基を有するアルコキシマグネシウム化合物および/またはアルコシアルミニウム化合物と反応させる方法により合成される。

【0031】

このうち、不活性化炭化水素溶媒に可溶な有機マグネシウム化合物とアルコールとを反応させる場合、反応の順序については、有機マグネシウム化合物中にアルコールを加えていく方法、アルコール中に有機マグネシウム化合物を加えていく方法、または両者を同時に加えていく方法のいずれの方法も用いることができる。不活性化炭化水素溶媒に可溶な有機マグネシウム化合物とアルコールとの反応比率については特に制限はないが、反応の結果、得られるアルコキシ基含有有機マグネシウム化合物における、全金属原子に対するアルコキシ基のモル組成比 $c/(c+d)$ の範囲は $0 < c/(c+d) < 1$ であり、 $0 < c/(c+d) < 1$ が特に好ましい。

【0032】

担体(A-1)を合成する際に使用される塩素化剤は、上記式(2)で示される少なくとも一つのSi-H結合を有する塩化珪素化合物である。上記式(2)において、 $R^5$ で表される炭化水素基は、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基であり、たとえば、メチル、エチル、プロピル、1 - メチルエチル、ブチル、ペンチル、ヘキシル

10

20

30

40

50



ル、オクチル、デシル、シクロヘキシル、フェニル基等が挙げられる。これらの中でも、炭素数1～10のアルキル基が好ましく、メチル、エチル、プロピル、1-メチルエチル基等の炭素数1～3のアルキル基が特に好ましい。また、dおよびeは、 $d + e = 4$ の関係を満たす0より大きな数であり、eが2または3であることが特に好ましい。

【0033】

上記式(2)の塩化珪素化合物としては、 $\text{HSiCl}_3$ 、 $\text{HSiCl}_2\text{CH}_3$ 、 $\text{HSiCl}_2\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $\text{HSiCl}_2(\text{C}_3\text{H}_7)$ 、 $\text{HSiCl}_2(2-\text{C}_3\text{H}_7)$ 、 $\text{HSiCl}_2(\text{C}_4\text{H}_9)$ 、 $\text{HSiCl}_2(\text{C}_6\text{H}_5)$ 、 $\text{HSiCl}_2(4-\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4)$ 、 $\text{HSiCl}_2(\text{CH}=\text{CH}_2)$ 、 $\text{HSiCl}_2(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)$ 、 $\text{HSiCl}_2(1-\text{C}_{10}\text{H}_7)$ 、 $\text{HSiCl}_2(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)$ 、 $\text{H}_2\text{SiCl}(\text{CH}_3)$ 、 $\text{H}_2\text{SiCl}(\text{C}_2\text{H}_5)$ 、 $\text{HSiCl}(\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{HSiCl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 、 $\text{HSiCl}(\text{CH}_3)(2-\text{C}_3\text{H}_7)$ 、 $\text{HSiCl}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)$ 、 $\text{HSiCl}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ 等が挙げられる。担体(A-1)を合成する際には、これらの塩化珪素化合物のうちの1種類又は2種類以上の混合物からなる塩素化剤が使用される。これらの塩化珪素化合物の中でも、 $\text{HSiCl}_3$ 、 $\text{HSiCl}_2\text{CH}_3$ 、 $\text{HSiCl}(\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{HSiCl}_2\text{C}_2\text{H}_5$ が好ましく、 $\text{HSiCl}_3$ 、 $\text{HSiCl}_2\text{CH}_3$ が特に好ましい。

10

【0034】

不活性炭化水素溶媒としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素、およびシクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂環式炭化水素等が挙げられる。

20

【0035】

次に、有機マグネシウム化合物と塩化珪素化合物との反応について説明する。反応に際しては、塩化珪素化合物を予め反応溶媒、たとえば、不活性炭化水素溶媒、1,2-ジクロロエタン、o-ジクロロベンゼン、ジクロロメタン等の塩素化炭化水素、もしくはジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル系媒体、あるいはこれらの混合媒体を用いて希釈した後利用することが好ましい。特に、触媒の性能を十分に発揮させる観点から、不活性炭化水素溶媒が好ましい。有機マグネシウム化合物と塩化珪素化合物との反応比率には特に制限はないが、通常有機マグネシウム化合物1モルに対し、塩化珪素化合物0.01～100モルであり、好ましくは有機マグネシウム化合物1モルに対し、塩化珪素化合物0.1～10モルの範囲である。

30

【0036】

反応方法については、有機マグネシウム化合物と塩化珪素化合物とを同時に反応器に導入しつつ反応させる同時添加の方法、塩化珪素化合物を事前に反応器に仕込んだ後に、有機マグネシウム化合物を反応器に導入する方法、または有機マグネシウム化合物を事前に反応器に仕込んだ後に、塩化珪素化合物を反応器に導入する方法等がある。これらの方法の中でも、塩化珪素化合物を事前に反応器に仕込んだ後に、有機マグネシウム化合物を反応器に導入する方法が好ましい。上記反応により得られる固体成分は、ろ過あるいはデカンテーション法により分離した後、不活性炭化水素溶媒を用いて十分に洗浄し、未反応物あるいは副生成物等を除去することが好ましい。

40

【0037】

反応温度は60以上150以下であることが好ましく、さらに好ましくは65以上150以下であり、特に好ましくは70以上150以下である。反応温度が60以上であれば、該有機マグネシウム化合物と該塩素化剤との十分な反応速度が得られるため、反応により生成する固体の凝集強度が低くなり、嵩密度が低下する事態を防止することができる。反応温度が150以下であれば、該有機マグネシウム化合物と該塩素化剤との反応速度が適度な大きさに保たれるため、反応により生成する固体の凝集構造がいびつになり、固体の形態が不ぞろいになって、嵩密度が低下することが抑制される。該有機マグネシウム化合物と該塩化珪素化合物とを同時に反応器に導入しつつ反応させる同時添加の方法においては、あらかじめ反応器の温度を所定温度に設定し、同時添加を行いながら反応器内の温度を所定温度に調節することにより、反応温度は所定温度に調節される

50

。該塩化珪素化合物を事前に反応器に仕込んだ後に、該有機マグネシウム化合物を反応器に導入する方法においては、該塩化珪素化合物を仕込んだ反応器の温度を所定温度に調節し、該有機マグネシウム化合物を反応器に導入しながら反応器内の温度を所定温度に調節することにより、反応温度は所定温度に調節される。該有機マグネシウム化合物を事前に反応器に仕込んだ後に、該塩化珪素化合物を反応器に導入する方法においては、該有機マグネシウム化合物を仕込んだ反応器の温度を所定温度に調節し、該塩化珪素化合物を反応器に導入しながら反応器内の温度を所定温度に調節することにより、反応温度は所定温度に調節される。

【0038】

有機マグネシウム化合物と塩化珪素化合物との反応を、固体の存在下に行うこともできる。この固体は無機固体、有機固体のいずれでもよいが、無機固体を用いるほうが好ましい。無機固体として、下記のもので挙げられる。

- (i) 無機酸化物；
- (ii) 無機炭酸塩、珪酸塩、硫酸塩；
- (iii) 無機水酸化物；
- (iv) 無機ハロゲン化物；
- (v) (i) ~ (iv) からなる複塩、固溶体ないし混合物

【0039】

無機固体の具体例としては、シリカ、アルミナ、シリカ・アルミナ、水和アルミナ、マグネシア、トリア、チタニア、ジルコニア、リン酸カルシウム・硫酸バリウム、硫酸カルシウム、珪酸マグネシウム、マグネシウム・カルシウム、アルミニウムシリケート [  $(Mg \cdot Ca)O \cdot Al_2O_3 \cdot 5SiO_2 \cdot nH_2O$  ]、珪酸カリウム・アルミニウム [  $K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O$  ]、珪酸マグネシウム鉄 [  $(Mg \cdot Fe)_2SiO_4$  ]、珪酸アルミニウム [  $Al_2O_3 \cdot SiO_2$  ]、炭酸カルシウム、塩化マグネシウム、よう化マグネシウム等が挙げられる。これらの中でも特に好ましい無機固体は、シリカ、シリカ・アルミナないし塩化マグネシウムである。無機固体の比表面積は、好ましくは  $20 m^2 / g$  以上、特に好ましくは  $90 m^2 / g$  以上である。

【0040】

次に、チタン化合物 (A - 2) について説明する。

チタン化合物 (A - 2) としては、上記式 (3) で表されるチタン化合物が用いられる。上記式 (3) 中の  $R^6$  で表される炭化水素基としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、2 - エチルヘキシル、ヘプチル、オクチル、デシル、アリル基等の脂肪族炭化水素基、シクロヘキシル、2 - メチルシクロヘキシル、シクロペンチル基等の脂環式炭化水素基、フェニル、ナフチル基等の芳香族炭化水素基等が挙げられるが、脂肪族炭化水素基が好ましい。X で表されるハロゲンとしては、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられるが、塩素が好ましい。上記から選ばれた (A - 2) を、2 種以上混合して使用することが可能である。

【0041】

チタン化合物 (A - 2) の使用量は、担体 (A - 1) に含まれるマグネシウム原子に対するモル比で 0.01 以上 20 以下が好ましく、0.05 以上 10 以下が特に好ましい。反応温度については、特に制限はないが、25 以上 150 以下の範囲で行うことが好ましい。

【0042】

本発明においては、担体 (A - 1) に対するチタン化合物 (A - 2) の担持方法については特に制限が無く、該担体 (A - 1) に対して過剰な該チタン化合物を反応させる方法や、第三成分を使用することにより該チタン化合物を効率的に担持する方法を用いても良い。これらの方法の中でも、特に、チタン化合物 (A - 2) と、第三成分としての有機金属化合物 (A - 3) との反応を利用することにより、担体 (A - 1) に対してチタン化合物 (A - 2) を担持する方法が好ましい。

【0043】

10

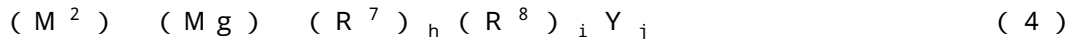
20

30

40

50

次に、有機金属化合物(A-3)について説明する。(A-3)としては、下記式(4)で表されるものが好ましい。



(式中、 $M^2$ は周期律表第1族、第2族、第12族および第13族からなる群に属するマグネシウム以外の金属原子であり、 $R^7$ および $R^8$ はそれぞれ炭素数2以上20以下の炭化水素基であり、 $Y$ はアルコキシ、シロキシ、アリロキシ、アミノ、アミド、 $-N=C(R^9)(R^{10})$ 、 $-SR^{11}$ (ただし、 $R^9$ 、 $R^{10}$ および $R^{11}$ は炭素数2以上20以下の炭化水素基を表し、 $j$ が2以上の場合はそれぞれ異なっていても同じでも良い。)、及び $\alpha$ -ケト酸残基から選ばれ、 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $h$ 、 $i$ および $j$ は次の関係を満たす実数である。 $0 \leq \alpha$ 、 $0 < \beta$ 、 $0 \leq h$ 、 $0 \leq i$ 、 $0 < h+i$ 、 $0 \leq j/(n+2)$ 、 $n+2 = h+i+j$ (ただし、 $n$ は $M^2$ の原子価)

10

#### 【0044】

この有機金属化合物(A-3)は、不活性炭化水素溶媒に可溶な有機マグネシウムの錯化合物の形として示されているが、ジヒドロカルビルマグネシウム化合物、およびこの化合物と他の金属化合物との錯体のすべてを包含するものである。記号 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $h$ 、 $i$ 、 $j$ の関係式 $n+2 = h+i+j$ は、金属原子の原子価と置換基との化学量論性を示している。

#### 【0045】

上記式中、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ および $R^{11}$ で表される炭化水素基は、アルキル基、シクロアルキル基またはアリール基であり、たとえば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、プロピル、ヘキシル、オクチル、デシル、シクロヘキシル、フェニル基等が挙げられ、好ましくはアルキル基である。 $\beta > 0$ の場合、金属原子 $M^2$ としては、周期律表第1族、第2族、第12族および第13族からなる群に属するマグネシウム以外の金属原子が使用でき、たとえば、リチウム、ナトリウム、カリウム、ベリリウム、亜鉛、ホウ素、アルミニウム等が挙げられる。これらの中でも、 $M^2$ としては、アルミニウム、ホウ素、ベリリウム、亜鉛が特に好ましい。

20

#### 【0046】

金属原子 $M^2$ に対するマグネシウムの比 $\beta/n$ は、任意に設定可能であるが、好ましくは0.1~30、特に0.5~10の範囲が好ましい。また、 $\beta = 0$ である或る種の有機マグネシウム化合物を用いる場合、例えば、 $R^7$ が1-メチルプロピル等の場合には不活性炭化水素溶媒に可溶であり、このような化合物も本発明に好ましい結果を与える。一般式 $(M^2)(Mg)(R^7)_h(R^8)_iY_j$ において、 $\beta = 0$ の場合の $R^7$ 、 $R^8$ は次に示す三つの群(1)、(2)、(3)のいずれか一つであることが推奨される。

30

(1)  $R^7$ 、 $R^8$ の少なくとも一方が炭素原子数4~6である二級または三級のアルキル基であること、好ましくは $R^7$ 、 $R^8$ がともに炭素原子数4~6であり、少なくとも一方が二級または三級のアルキル基であること。

(2)  $R^7$ と $R^8$ とが炭素原子数の互いに相異なるアルキル基であること、好ましくは $R^7$ が炭素原子数2または3のアルキル基であり、 $R^8$ が炭素原子数4以上のアルキル基であること。

(3)  $R^7$ 、 $R^8$ の少なくとも一方が炭素原子数6以上の炭化水素基であること、好ましくは $R^7$ 、 $R^8$ に含まれる炭素原子数を加算すると12以上になるアルキル基であること。

40

#### 【0047】

以下これらの基を具体的に示す。上記の(1)の場合において、炭素原子数4~6である二級または三級のアルキル基としては、1-メチルプロピル、2-メチルプロピル、1,1-ジメチルエチル、2-メチルブチル、2-エチルプロピル、2,2-ジメチルプロピル、2-メチルペンチル、2-エチルブチル、2,2-ジメチルブチル、2-メチル-2-エチルプロピル基等が用いられ、1-メチルプロピル基が特に好ましい。次に上記の(2)において、炭素原子数2または3のアルキル基としてはエチル、1-メチルエチル、プロピル基等が挙げられ、エチル基が特に好ましい。また炭素原子数4以上のアルキル

50

基としては、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル基等が挙げられ、ブチル、ヘキシル基が特に好ましい。

【0048】

さらに、上記の(3)において、炭素原子数6以上の炭化水素基としては、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、フェニル、2-ナフチル基等が挙げられる。これらの炭化水素基の中ではアルキル基が好ましく、アルキル基の中でもヘキシル、オクチル基が特に好ましい。一般に、アルキル基に含まれる炭素原子数が増えると不活性化炭化水素溶媒に溶けやすくなるが、溶液の粘度が高くなるため、必要以上に長鎖のアルキル基を用いることは取り扱い上好ましくない。なお、上記有機マグネシウム化合物は不活性化炭化水素溶液として使用されるが、該溶液中に微量のエーテル、エステル、アミン等のルイス塩基性化合物が含有され、あるいは残存していても差し支えなく使用できる。

10

【0049】

次に、上記式(4)中のYについて説明する。Yは、上述のように、アルコキシ、シロキシ、アリロキシ、アミノ、アミド、 $-N=C(R^9)(R^{10})$ 、 $-SR^{11}$ (ただし、 $R^9$ 、 $R^{10}$ および $R^{11}$ は、それぞれ独立に炭素数2以上20以下の炭化水素基を表す。)、及び-ケト酸残基から選ばれる。

【0050】

$R^9$ で表される炭化水素基としては、炭素原子数1以上12以下のアルキル基またはアリール基が好ましく、炭素数3以上10以下のアルキル基またはアリール基が特に好ましい。具体的には、たとえば、メチル、エチル、プロピル、1-メチルエチル、ブチル、1-メチルプロピル、1,1-ジメチルエチル、ペンチル、ヘキシル、2-メチルペンチル、2-エチルブチル、2-エチルペンチル、2-エチルヘキシル、2-エチル-4-メチルペンチル、2-プロピルヘプチル、2-エチル-5-メチルオクチル、オクチル、ノニル、デシル、フェニル、ナフチル基等が挙げられる。これらの中でも、ブチル、1-メチルプロピル、2-メチルペンチルおよび2-エチルヘキシル基が特に好ましい。

20

【0051】

上記式(4)の有機マグネシウム化合物は、一般式 $R^7MgX$ および $R^7_2Mg$ ( $R^7$ は前述の意味であり、Xはハロゲンである。)からなる群に属する有機マグネシウム化合物と、一般式 $M^2R^8_n$ および $M^2R^8_{(n-1)}H$ ( $M^2$ 、および $R^8$ は前述の意味であり、nは $M^2$ の原子価である。)からなる群に属する有機金属化合物とを不活性化炭化水素溶媒中、25以上150以下で反応させ、必要な場合には、続いて上記の官能基Yを含む化合物(例えばアルコール)と反応させる方法により合成される。

30

【0052】

このうち、不活性化炭化水素溶媒に可溶性有機マグネシウム化合物と官能基Yを含む化合物とを反応させる場合、反応の順序については、有機マグネシウム化合物中に官能基Yを含む化合物を加えていく方法、官能基Yを含む化合物中に有機マグネシウム化合物を加えていく方法、または両者を同時に加えていく方法のいずれの方法も用いることができる。不活性化炭化水素溶媒に可溶性有機マグネシウム化合物と官能基Yを含む化合物との反応比率については特に制限はないが、反応の結果、得られる官能基Y含有有機マグネシウム化合物における、全金属原子に対する官能基Yのモル組成比 $j/(j+k)$ の範囲は $0 < j/(j+k) < 1$ であり、 $0 < j/(j+k) < 1$ が特に好ましい。

40

【0053】

有機金属化合物(A-3)としては、下記式(5)で表されるものもまた好ましい。



(式中、 $M^3$ は周期律表第1~3族に属する金属原子、 $R^{12}$ は炭素数1~20の炭化水素基であり、Qは $OR^{13}$ 、 $OSiR^{14}R^{15}R^{16}$ 、 $NR^{17}R^{18}$ 、 $SR^{19}$ およびハロゲンからなる群に属する基を表し、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$ 、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ は水素原子または炭化水素基であり、sは0より大きな実数であり、tは $M^3$ の原子価である。)

【0054】

50

上記式(5)中の $M^3$ としては、たとえば、マグネシウム、リチウム、ナトリウム、カリウム、ベリリウム、ホウ素、アルミニウム等が挙げられるが、マグネシウム、ホウ素、アルミニウムが特に好ましい。 $R^{12}$ で表される炭化水素基は、好ましくはアルキル基、シクロアルキル基またはアリアル基であり、たとえば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチル、デシル、シクロヘキシル、フェニル基等が挙げられる。これらの中でも、アルキル基が特に好ましい。 $Q$ は $OR^{13}$ 、 $OSiR^{14}R^{15}R^{16}$ 、 $NR^{17}R^{18}$ 、 $SR^{19}$ およびハロゲンからなる群に属する基を表し、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$ 、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ は水素原子または炭化水素基であり、 $Q$ がハロゲンであることが特に好ましい。上記式(5)で表される化合物の例としては、メチルリチウム、ブチルリチウム、メチルマグネシウムクロリド、メチルマグネシウムプロミド、メチルマグネシウムアイオダイド、エチルマグネシウムクロリド、エチルマグネシウムプロミド、エチルマグネシウムアイオダイド、ブチルマグネシウムクロリド、ブチルマグネシウムプロミド、ブチルマグネシウムアイオダイド、ジブチルマグネシウム、ジヘキシルマグネシウム、トリエチルホウ素、トリメチルアルミニウム、ジメチルアルミニウムプロミド、ジメチルアルミニウムクロリド、ジメチルアルミニウムメトキシド、メチルアルミニウムジクロリド、メチルアルミニウムセスキクロリド、トリエチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムプロミド、ジエチルアルミニウムエトキシド、エチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、トリプロピルアルミニウム、トリブチルアルミニウム、トリ(2-メチルプロピル)アルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウム等が挙げられる。これらの中でも、有機アルミニウム化合物が特に好ましい。

#### 【0055】

有機金属化合物(A-3)の使用量は、担体(A-1)に含まれるマグネシウム原子に対する(A-3)に含まれるマグネシウムないしは $M^2$ 及び/又は $M^3$ のモル比で0.01以上20以下が好ましく、0.05以上10以下が特に好ましい。反応温度については、特に制限はないが、-80以上150以下の範囲で行うことが好ましく、-40~100の範囲で行うことがさらに好ましい。チタン化合物(A-2)と有機金属化合物(A-3)の添加順序としては、(A-2)に続いて(A-3)を加える、(A-3)に続いて(A-2)を加える、(A-2)と(A-3)とを同時に添加するのいずれの方法も可能であるが、(A-2)と(A-3)とを同時に添加する方法が好ましい。(A-2)に対する(A-3)のモル比は0.1~10の範囲にあることが好ましく、0.5~5の範囲にあることがさらに好ましい。(A-2)と(A-3)との反応は不活性炭化水素溶媒中で行うことができるが、ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素溶媒を用いることが好ましい。

#### 【0056】

本発明においては、有機金属化合物(A-3)として上記式(5)に示す有機金属化合物を使用する場合には、担体(A-1)とアルコール(A-4)とを事前に反応させておくことが好ましい。(A-4)としては、炭素数1以上20以下の飽和又は不飽和のアルコールが好ましい。このようなアルコールとしては、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、1-ペンタノール、1-ヘキサノール、1-ヘプタノール、1-オクタノール、2-エチル-1-ヘキサノール、シクロヘキサノール、フェノール、クレゾール等が挙げられる。これらの中でも、炭素数3~8の直鎖アルコールが特に好ましい。これらのアルコールの複数種を混合して使用することも可能である。アルコール(A-4)の使用量は、担体(A-1)中に含まれるマグネシウム原子に対するモル比で0より大きく10以下であることが好ましく、0.05以上5以下がさらに好ましく、0.1以上3以下がさらに好ましい。(A-1)と(A-4)との反応は、不活性炭化水素溶媒の存在下または非存在下において行うことができる。反応時の温度は特に制限はないが、室温~200の間で実施することが好ましい。

#### 【0057】

本発明においては、担体(A-1)とアルコール(A-4)との反応後、チタン化合物

(A - 2) と有機金属化合物 (A - 3) の反応前に、(A - 1) と (A - 4) との反応生成物を (A - 3) と反応させることが好ましい。(A - 3) の使用量は、(A - 2) に対するモル比で、0.01 倍以上 20 倍以下であることが好ましく、0.1 倍以上 10 以下であることがさらに好ましい。また、(A - 3) の使用量は、(A - 1) に含まれるマグネシウム原子に対するモル比で 0.01 倍以上 20 倍以下であることが好ましく、0.05 倍以上 10 倍以下であることがさらに好ましい。反応の温度については、室温から反応媒体の沸点未満の範囲が好ましい。かくして得られた固体触媒成分 [A] は、不活性化炭化水素溶媒を用いたスラリー溶液として使用される。

【0058】

本発明の固体触媒成分 [A] は、有機金属化合物成分 [B] と組み合わせることにより、さらに高活性な重合用触媒となる。本発明においては、有機金属化合物成分 [B] としてトリエチルアルミニウムが使用される。

10

【0059】

固体触媒成分 [A] および有機金属化合物成分 [B] は、エチレンを含む単量体の重合条件下で、重合系内に添加してもよいし、あらかじめ重合に先立って組み合わせてもよい。また、組み合わせる両成分の比率は、固体触媒成分 [A] 1 g に対し有機金属化合物 [B] を 1 ~ 3000 ミリモルとする範囲で行うのが好ましい。

【0060】

本発明による超高分子量ポリエチレン粒子の製造方法では、重合活性が 500 g / g / h 以上 6000 g / g / h 以下であり、好ましくは 1000 g / g / h 以上 5500 g / g / h 以下であり、更に好ましくは 1500 g / g / h 以上 5000 g / g / h 以下である。ここでの重合活性とは、1 時間あたりで、用いた触媒 1 g あたりの、超高分子量ポリエチレン粒子の製造量を意味する。重合活性が 500 g / g / h 以上であれば、超高分子量ポリエチレン粒子を工業的に効率よく製造することが可能である。一方、重合活性が 6000 g / g / h 以下であれば、重合熱の除去が充分であり、超高分子量ポリエチレン粒子中のポリマー成分の溶融範囲が狭くなるため、球晶の半径を十分に小さくすることができる。重合活性は、エチレンの分圧により制御が可能であり、エチレンの分圧を下げることにより重合活性を下げるができる。

20

【0061】

本発明による超高分子量ポリエチレン粒子の製造方法においては、重合系内に窒素を添加することが好ましい。エチレンの分圧が下がることにより重合圧力が低下しすぎて安定運転に支障が出る場合があるが、窒素を添加することにより重合圧力を保持することができ、安定運転を実現することが可能となる。また、重合により生成したポリマー鎖の結晶化速度は、系の圧力すなわち重合圧力により変化し、圧力が高い方が結晶化速度が速くなるため、生成する超高分子量ポリエチレン粒子に含まれるポリマー鎖の絡み合いを低減できる。窒素の分圧を 0.01 MPa 以上 0.7 MPa 以下になるよう、重合系内に窒素を添加することが好ましく、0.05 MPa 以上 0.5 MPa 以下になることが更に好ましく、0.07 MPa 以上 0.3 MPa 以下であることが特に好ましい。

30

【0062】

本発明の超高分子量ポリエチレン粒子の製造方法における重合法は、懸濁重合法あるいは気相重合法により、エチレンを含む単量体を (共) 重合させることができるが、重合熱を効率的に除熱できる懸濁重合法が好ましい。懸濁重合法においては、媒体として不活性化炭化水素媒体を用いることができ、さらにオレフィン自身を溶媒として用いることもできる。

40

【0063】

かかる不活性化炭化水素媒体としては、具体的には、プロパン、ブタン、イソブタン、ペンタン、イソペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油等の脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタン等の脂環式炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；エチルクロライド、クロルベンゼン、ジクロロメタン等のハロゲン化炭化水素またはこれらの混合物等を挙げることが

50

できる。

【0064】

本発明の超高分子量ポリエチレン粒子の製造方法における重合温度は、通常、30 以上70 以下が好ましく、35 以上65 以下が更に好ましく、40 以上60 以下が特に好ましい。重合温度が30 以上であれば、工業的に効率的な製造が可能である。一方、重合温度が70 以下であれば、重合により製造される超高分子量ポリエチレンの結晶化速度が十分に早いため、ポリマー鎖の絡み合いが低減される。この際、重合系内に水素を添加することが好ましい。重合温度を低下させることにより分子量が高くなるが、重合系内に連鎖移動剤として水素を添加することにより、分子量を適切な範囲で制御することが可能である。本発明における重合系内における水素のモル分率は、0モル%以上5モル%以下であることが好ましく、0モル%以上3モル%以下であることが更に好ましく、0モル%以上2モル%以下であることが特に好ましい。

10

【0065】

本発明の超高分子量ポリエチレン粒子の製造方法における重合圧力は、通常、常圧以上2MPa以下が好ましく、より好ましくは0.1MPa以上1.5MPa以下、さらに好ましくは0.1MPa以上1.0MPa以下の条件下である。重合反応は、回分式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行なうことができる。

【0066】

また、重合を反応条件の異なる2段以上に分けて行なうことも可能である。さらに、例えば、西独特許出願公開第3127133号明細書に記載されているように、得られる超高分子量ポリエチレンの分子量は、重合系に水素を存在させるか、あるいは重合温度を変化させることによって調節することもできる。なお、本発明では、上記のような各成分以外にも超高分子量エチレン共重合の製造に有用な他の公知の成分を含むことができる。

20

【0067】

本発明の超高分子量ポリエチレン粒子の製造方法では、重合以降の工程にて極力熱がかからないような工程を経て製造されることが好ましい。例えば、乾燥工程において、超高分子量ポリエチレン粒子に必要最小限の熱を加えて溶媒等を除去し、その後は加熱をしないことが好ましい。加熱を抑制することにより、超高分子量ポリエチレン粒子の結晶化度が増大し、圧延および延伸時の成形加工性が顕著に悪化するのを防止することができる。

【0068】

本発明の超高分子量ポリエチレン粒子を用いた成形体は、公知の成形方法により得られる。この成形体は、延伸時にポリマー鎖の結晶化が促進されることにより、強度が極めて優れる。特に、固相延伸法により製造される成形体において、この傾向は顕著である。

30

【0069】

固相延伸法における成形条件は、本発明の超高分子量ポリエチレン粒子を用いること以外は、上述の特許文献2～4等に記載されている公知の条件で問題ない。例えば、本発明の超高分子量ポリエチレン粒子を、10MPa以上の圧力で圧着してシート状に成形し、これを引張延伸したり、ロール等を用いて圧力をかけながら延伸する方法が挙げられる。これらの成形時の温度は、本発明の超高分子量ポリエチレン粒子の融点以下であることが好ましいが、実質的に熔融流動が起きない範囲であれば、融点以上の温度での成形も可能である。

40

【0070】

さらに、本発明の超高分子量ポリエチレン粒子を、適当な溶剤もしくは可塑剤に溶解又は混合してゲル状混合物を調製し、公知のゲル紡糸技術により超高弾性率高強度繊維を得ることもできる。

【0071】

本発明の超高分子量ポリエチレン粒子を用いた成形体の延伸性および延伸成形体の物性は、以下のように評価することができる。

【0072】

超高分子量ポリエチレン粒子を用いた成形体の延伸性は、まず超高分子量ポリエチレン

50

粒子をプレス機を用いて融点以下で圧縮し、次いでロールを用いて融点以下で圧延し、次いで引っ張り試験機を用いて融点以下で延伸することにより評価できる。

【0073】

通常、延伸倍率と延伸成形体の強度との関係は、延伸倍率が高いほど延伸成形体の強度が高まることが知られている。本発明による超高分子量ポリエチレン粒子を用いた成形体の延伸倍率は、50倍以上500倍以下であることが好ましく、70倍以上400倍以下であることが更に好ましく、100倍以上300倍以下であることが特に好ましい。

【0074】

本発明による超高分子量ポリエチレン粒子を用いた成形体の延伸倍率は、圧延時の圧延倍率(a)と延伸時の延伸倍率(b)を乗じることにより算出できる。なお、圧延倍率(a)および延伸倍率(b)は、それぞれ、試験片に等間隔に付けた印の圧延前後および延伸前後における間隔の広がる倍率のことである。

10

【0075】

本発明の超高分子量ポリエチレン粒子を用いた固相延伸による成形体は、ポリマー鎖の絡み合いの小さい超高分子量ポリエチレン粒子を使用するため、高い延伸倍率での成形が可能であり、高い強度を有することが期待される。また、固相延伸成形は溶媒を使用せずに成形する方法であるため、成形設備が比較的シンプルであり、また環境負荷の小さい成形法であるため、社会への貢献度が高いことが期待される。

【実施例】

【0076】

20

以下、本発明を実施例に基づいて説明する。本発明は、以下の実施例によって何ら限定されるものではない。

【0077】

[ 極限粘度 [ ] 及び粘度平均分子量 ( M<sub>v</sub> ) の測定 ]

20ミリリットルのデカリン ( BHTを1g/リットル含む ) に超高分子量ポリエチレン粒子20mgをいれ、150℃、2時間攪拌してポリマーを溶解させた。その溶液を135℃の高温槽で、キャノン・フェンスケ粘度計 ( SO ) を用いて、標線間の落下時間 ( t<sub>s</sub> ) を測定した。なお、ブランクとしてポリマーを入れていない、デカヒドロナフタレンのみの落下時間 ( t<sub>b</sub> ) を測定した。以下の式に従いポリマーの比粘度 ( η<sub>sp</sub> / C ) をプロットし、濃度0に外挿した極限粘度 [ ] を求めた。

30

$$(\eta_{sp} / C) = (t_s / t_b - 1) / 0.1$$

この [ ] から以下の式に従い、粘度平均分子量 ( M<sub>v</sub> ) を求めた。

$$M_v = (5.34 \times 10^4) \times [ ]^{1.49}$$

【0078】

[ 圧縮成形体の作成 ]

圧縮条件は、温度130℃、圧力10MPa、圧縮時間120秒である。厚み調節用の金型として、外寸280×280mm、内寸200×200mm、厚さ1.5mmの金属板を用いた。ASTM D1928 Procedure Cに従って、圧縮成形体を作成した。まず、厚さ5mmの平滑な鉄板に厚さ0.1mmのアルミニウム板を載せ、さらにセロファンでコーティングされていない厚さ0.1mmのポリエチレンテレフタレートフィルム ( 東レ株式会社製 ルミラー ) を載せた。この上に内径40mm、太さ4mmのポリプロピレン製リングを載せ、これに2.0gの超高分子量エチレン系共重合体を入れ、この上に前述のポリエチレンテレフタレートフィルムを載せ、さらに前述のアルミニウム板を載せ、さらに前述の鉄板を載せた。これを130℃に温度調節された圧縮成型機 ( 株式会社神藤金属工業所製 SFA-37 ) に入れ、10MPaで120秒の加圧を行った。加圧終了後サンプルを取り出し、取り出してから5秒後に、25℃に温度調節された圧縮成型機 ( 株式会社神藤金属工業所製 SFA-37 ) に入れ、25℃で1MPaにて180秒間加圧しながら冷却した。冷却速度は金型を厚紙で挟むことにより調節した。冷却後、取り出した圧縮成形体を以下の要領で圧延することにより圧延成形体を得た。

40

【0079】

50



[ 圧延成形体の作成 ]

( 装置仕様 )

ロール形状 : ロール径 305 mm 、面長 500 mm

ロール数 : 1 対

ロール間隔 : 0.18 mm

得られた圧縮成形体を、雰囲気温度 140 の槽内で 3 分間加熱した後、温度 130、回転周速度 1.00 m / 分のロール間に水平方向から供給して圧延を行い、圧延倍率 5.5 倍の圧延成形体を得た。圧延倍率 ( a ) の算出は、圧縮成形体中央部に直線状に 10 mm 間隔で油性マジックを用いて印をつけ、この印がロールの回転軸に垂直になるように圧縮成形体をロールに導入し、圧延後の印の間隔を測定し、圧延後の印の間隔を 10 mm で除すことにより算出した。測定は 5 回行い、最も圧延倍率が大きい値を圧延倍率とした。

10

【 0080 】

[ 圧延成形性の評価 ]

圧延成形性は、圧延成形体の形状を観察し、圧延成形体の周囲の形状により評価した。

圧延成形性が良 : 圧延成形体の周囲に白濁したギザギザした部分が無い、またはほとんど無い。

圧延成形性が悪 x : 圧延成形体の周囲に白濁したギザギザした部分が多い。

【 0081 】

[ 延伸成形体の作成 ]

得られた圧延成形体を長辺 50 mm、短辺 5 mm の長方形に切り出し、圧延方向と同方向に延伸ができるように引張試験機 ( インストロン社製、万能材料試験機 5564 型 ) を用いて延伸を行った。チャック間隔を 10 mm となるように引張試験機にセットし、雰囲気温度 150、引張速度 50 mm / 分で延伸を行った。延伸倍率 ( b ) は、切り出した圧縮成形品の中央部分に、圧延方向に直線状に 2 mm 間隔で油性マジックペンを用いて印をつけ、延伸後の印の間隔を 2 mm で除すことにより算出し、延伸倍率 ( b ) とした。

20

【 0082 】

[ 延伸成形体の引張破断強度の測定 ]

延伸成形体を恒温恒湿実験室 ( 温度 23、湿度 50% ) 内で一昼夜放置した後、インストロン社製万能材料試験機 5564 型を用いて引張試験を行い、成形体が破断した際の応力を測定した。成形体の万能材料試験機への固定は、その両端各々 2 cm をチャックに挟み込んで行い、成形体に弛みが生じないようにチャック間を調節した後、速度 100 mm / 分で引張した。測定された試料破断時の荷重 ( N ) は、延伸成形体の断面積で除し、破断時応力 ( MPa ) に換算した。

30

【 0083 】

[ 漏斗落下時間の測定 ]

超高分子量ポリエチレン粒子をヘキサンおよびメタノールで洗浄した後、90 で 1 時間乾燥させた粒子 50 g が、JIS K - 6721 : 1997 に記載されたかさ比重測定装置の漏斗を用いて、落下する時間を測定した。ヘキサンによる洗浄は、粒子 100 g に 25 のヘキサン 2000 ミリリットルを添加してスラリー化し、十分に攪拌した後に静置し、粒子が沈降した後の上澄み液 1500 ミリリットルを除去し、その後のスラリーを 300 メッシュの金網でろ過して粒子を分離することにより行った。メタノールによる洗浄は、ヘキサンによる洗浄後の粒子 100 g に、ヘキサンの代わりにメタノールを使用する以外はヘキサンによる洗浄と同様の操作を行うことにより行った。

40

【 0084 】

[ 一回目の融解熱量 ( H1 ) と二回目の融解熱量 ( H2 ) の測定 ]

示差走査熱量計 ( パーキンエルマー社製 DSC - 7 型装置 ) を用い、以下の条件で測定した。

1) 超高分子量ポリエチレン粒子 8 ~ 9 mg をアルミパンに詰め、50 で 5 分間保持した後、10 / 分で 180 まで昇温し、180 で 5 分間保持した。2) 次いで、1

50

80 から 10 /分の降温速度で 50 まで降温し、降温完了後 5 分間保持した。3) 次いで、50 から 10 /分の昇温速度で 180 まで昇温した。この 1) の過程において観察される吸熱曲線の吸熱ピークの面積から算出された熱量を、使用した超高分子量ポリエチレン粒子の重量で除すことにより H1 を算出した。また、この 3) の過程において観察される吸熱曲線の吸熱ピークの面積から算出された熱量を、使用した超高分子量ポリエチレン粒子の重量で除すことにより H2 を算出した。

【0085】

[嵩密度の測定]

超高分子量ポリエチレン粒子をヘキサンおよびメタノールで洗浄した後、90 で 1 時間乾燥させたパウダーの嵩密度を、JIS K - 6721 : 1997 に従い測定した。ヘキサンおよびメタノールによる洗浄は、漏斗落下時間の測定に記載の方法と同様の操作で行った。

10

【0086】

[マグネシウム、チタン、およびアルミニウムの含有量の和の測定]

超高分子量ポリエチレン粒子に含まれるマグネシウム、チタン、およびアルミニウムの含有量の和は、超高分子量ポリエチレン粒子に含まれるマグネシウム含有量、チタン含有量、およびアルミニウム含有量をそれぞれ測定し、それぞれの含有量を加算することにより算出された。なお、上記金属の各含有量は公知の ICP 法により測定された値である。

【0087】

[結晶化度の測定]

超高分子量ポリエチレン粒子の結晶化度は、以下の装置および条件にて、広角 X 線回折透過法により測定した。なお、サンプルとして、重合により得られた粒子をそのまま用いた。

20

X 線結晶解析装置：株式会社リガク Ultima - IV 装置（集中光学系）

X 線源：Cu K

出力：40 kV、40 mA

検出器：D / rex Ultra 検出器（次元検出器）

具体的には、アルミ製粉末セルに超高分子量ポリエチレン粒子を 0.1 g を入れ、セルを試料として設置して広角 X 線回折透過測定を行った。得られた回折パターンから、公知の方法に従い結晶化度を算出した。

30

【0088】

[平均粒径の測定]

超高分子量ポリエチレン粒子の平均粒径は、JIS Z 8801 で規定された 9 種類の篩（目開き：710  $\mu\text{m}$ 、500  $\mu\text{m}$ 、425  $\mu\text{m}$ 、300  $\mu\text{m}$ 、212  $\mu\text{m}$ 、150  $\mu\text{m}$ 、106  $\mu\text{m}$ 、75  $\mu\text{m}$ 、53  $\mu\text{m}$ ）を用いて、100 g の粒子を分級した際に得られる各篩に残った粒子の重量を目開きの大きい側から積分した積分曲線において、50% の重量になる粒子径として算出された。

【0089】

[目開き 425  $\mu\text{m}$ （35 メッシュ）の篩を通過しない粒子の含有率]

超高分子量ポリエチレン粒子の目開き 425  $\mu\text{m}$  の篩を通過しない粒子の含有率は、上記の超高分子量ポリエチレン粒子の平均粒径の測定において、目開き 425  $\mu\text{m}$  よりも目開きが大きい篩に残った粒子の重量の和として算出した。

40

【0090】

[参考例 1]

固体触媒 A - 1 (UTB) の製造

(1) 担体 (A - 1) の合成

十分に窒素置換された内容量 8 リットルのステンレス製オートクレーブに 2 モル / リットルのヒドロキシトリクロロシランのヘキサン溶液 1460 ミリリットルを仕込み、50 で攪拌しながら組成式  $\text{AlMg}_5(\text{C}_4\text{H}_9)_{11}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2$  で表される有機マグネシウム化合物のヘキサン溶液 3730 ミリリットル（マグネシウム 2.68 モル相当

50

)を4hかけて滴下し、さらに50 で1h攪拌しながら反応させた。反応終了後、上澄み液を除去し、2600ミリリットルのヘキサンで4回洗浄した。この固体を分析した結果、固体1gあたりに含まれるマグネシウムが8.43ミリモルであった。

#### 【0091】

##### (2) 固体触媒成分[A]の調製

上記担体160gを含有するヘキサンスラリー2880ミリリットルに、50 で攪拌しながら1モル/リットルの1-プロパノールのヘキサン溶液270ミリリットルを20分かけて添加した。添加後、50 で1時間反応を継続した。反応終了後、上澄み液を1600ミリリットル除去し、温度を65 にして1モル/リットルのジエチルアルミニウムクロリドのヘキサン溶液1340ミリリットルを1時間30分かけて添加した。添加後、65 で1時間反応を継続した。反応終了後、上澄み液1600ミリリットルを除去し、ヘキサン1600ミリリットルで4回洗浄した。次いで50 で攪拌しながら1モル/リットルのジエチルアルミニウムクロリドのヘキサン溶液168ミリリットルを20分かけて添加し、引き続き1モル/リットルの四塩化チタンのヘキサン溶液168ミリリットルを20分かけて添加した。添加後、50 で2時間反応を継続した。反応終了後、上澄み液1600ミリリットルを除去し、ヘキサン1600ミリリットルで4回洗浄することにより、固体触媒A-1を調製した。この固体触媒1g中に含まれるチタン量は0.94ミリモルであった。

10

#### 【0092】

##### [参考例2]

##### 固体触媒A-2(NUR)の製造

##### (1) 担体(A-1)の合成

十分に窒素置換された内容量8リットルのステンレス製オートクレーブに2モル/リットルのヒドロキシトリクロロシランのヘキサン溶液1460ミリリットルを仕込み、65 で攪拌しながら組成式 $AlMg_5(C_4H_9)_{11}(OC_3H_7)_2$ で表される有機マグネシウム化合物のヘキサン溶液3730ミリリットル(マグネシウム2.68モル相当)を4時間かけて滴下し、さらに65 で1時間攪拌しながら反応を継続させた。反応終了後、上澄み液を除去し、2600ミリリットルのヘキサンで4回洗浄した。この固体を分析した結果、固体1gあたりに含まれるマグネシウムは8.43ミリモルであった。

20

#### 【0093】

##### (2) 固体触媒成分[A]の調製

上記担体160gを含有するヘキサンスラリー2880ミリリットルに、5 で攪拌しながら1モル/リットルの四塩化チタンのヘキサン溶液160ミリリットルと1モル/リットルの組成式 $AlMg_5(C_4H_9)_{11}(OC_3H_7)_2$ で表される有機マグネシウム化合物のヘキサン溶液160ミリリットルとを同時に1時間かけて添加した。添加後、10 で1時間反応を継続させた。反応終了後、上澄み液を1600ミリリットル除去し、ヘキサン1600ミリリットルで2回洗浄することにより、固体触媒A-2を調製した。この固体触媒成分1g中に含まれるチタン量は0.98ミリモルであった。

30

#### 【0094】

##### [実施例1]

##### [重合]

ヘキサン、エチレン、窒素、水素、触媒を、連続的に攪拌装置が付いたベッセル型300リットル重合反応器に供給した。重合温度はジャケットにて74 に保った。溶媒としてのヘキサンは65リットル/Hrで供給した。触媒はトリエチルアルミニウムと固体触媒A-1を、ポリマー製造速度が9kg/Hrとなるようにポンプで連続的に供給した。エチレン分圧が0.2MPaになるように、エチレンを連続的に供給した。また窒素を重合活性が2000gPE/g触媒/時間(2000g/g/h)となるように、連続的に供給した。重合スラリーは、重合反応器のレベルが一定に保たれるように連続的に抜き取られ、抜き取られたスラリーは、溶媒分離工程を経て、乾燥工程へ送られた。塊状のポリマーの存在も無く、スラリー抜き取り配管も閉塞することなく、安定して連続運転ができ

40

50

た。

【0095】

こうして得られた超高分子量ポリエチレンのデカリン(135)中における[ ]は11.5 dL/g、この[ ]から求めたMvは203万であった。嵩密度は0.40 g/cm<sup>3</sup>であった。50gの粒子が漏斗を落下する際の時間は41秒であった。H1/H2は1.24であった。超高分子量ポリエチレン粒子の目開き425 μm(35メッシュ)の篩を通過しない粒子の含有率は1.7重量%であった。ポリマー粒子に含まれるマグネシウム、チタン、およびアルミニウムの含有量の和は95 ppmであった。圧延性は良好であった。その他の物性値も含めて表1に示す。また、圧縮試験及び圧延試験の結果について、表2に示す。

10

【0096】

[比較例1]

窒素を用いない以外は実施例1と同様な方法で重合を行った。その結果、重合活性が7000 g PE/g触媒/時間(7000 g/g/h)となった。得られた超高分子量ポリエチレンの[ ]は11.7 dL/g、Mvは209万であった。嵩密度は0.38 g/cm<sup>3</sup>であった。50gの粒子が漏斗を落下する際の時間は39秒であった。H1/H2は1.32であった。超高分子量ポリエチレン粒子の目開き425 μm(35メッシュ)の篩を通過しない粒子の含有率は3.8重量%であった。ポリマー粒子に含まれるマグネシウム、チタン、およびアルミニウムの含有量の和は28 ppmであった。圧延性は悪く延伸までできなかった。その他の物性値も含めて表1に示す。

20

【0097】

[実施例2]

重合温度を69とした以外は、実施例1と同様な方法で重合を行った。その結果、得られた超高分子量ポリエチレンの[ ]は13.3 dL/g、Mvは252万であった。嵩密度は0.39 g/cm<sup>3</sup>であった。50gの粒子が漏斗を落下する際の時間は47秒であった。H1/H2は1.27であった。超高分子量ポリエチレン粒子の目開き425 μm(35メッシュ)の篩を通過しない粒子の含有率は1.6重量%であった。ポリマー粒子に含まれるマグネシウム、チタン、およびアルミニウムの含有量の和は82 ppmであった。圧延性は良好であった。その他の物性値も含めて表1に示す。また、圧縮試験及び圧延試験の結果について、表2に示す。

30

【0098】

[実施例3]

重合温度を65とし、窒素を重合活性が4500 g PE/g触媒/時間(4500 g/g/h)となるように連続的に供給した以外は、実施例1と同様な方法で重合を行った。その結果、得られた超高分子量ポリエチレンの[ ]は15.2 dL/g、Mvは308万であった。嵩密度は0.38 g/cm<sup>3</sup>であった。50gの粒子が漏斗を落下する際の時間は33秒であった。H1/H2は1.30であった。超高分子量ポリエチレン粒子の目開き425 μm(35メッシュ)の篩を通過しない粒子の含有率は1.0重量%であった。ポリマー粒子に含まれるマグネシウム、チタン、およびアルミニウムの含有量の和は45 ppmであった。圧延性は良好であった。その他の物性値も含めて表1に示す。また、圧縮試験及び圧延試験の結果について、表2に示す。

40

【0099】

[実施例4]

重合温度を55とし、水素を1.2モル%となるように連続的に供給した以外は、実施例1と同様な方法で重合を行った。水素濃度(モル%)は、気相部分のGC分析により得られたエチレン濃度(モル/リットル)と水素濃度(モル/リットル)とを用い、下記の数式に従って算出される値である。

水素濃度(モル%) = 水素濃度(モル/リットル) / {エチレン濃度(モル/リットル) + 水素濃度(モル/リットル)}

その結果、得られた超高分子量ポリエチレンの[ ]は11.4 dL/g、Mvは20

50

1万であった。嵩密度は $0.38 \text{ g/cm}^3$ であった。50gの粒子が漏斗を落下する際の時間は35秒であった。H1/H2は1.21であった。超高分子量ポリエチレン粒子の目開き $425 \mu\text{m}$ (35メッシュ)の篩を通過しない粒子の含有率は2.0重量%であった。ポリマー粒子に含まれるマグネシウム、チタン、およびアルミニウムの含有量の和は70ppmであった。圧延性は良好であった。その他の物性値も含めて表1に示す。また、圧縮試験及び圧延試験の結果について、表2に示す。

【0100】

[比較例2]

水素を添加しない以外は、実施例4と同様な方法で重合を行った。その結果、得られた超高分子量ポリエチレンの[ ]は $20.4 \text{ dL/g}$ 、Mvは477万であった。嵩密度は $0.37 \text{ g/cm}^3$ であった。50gの粒子が漏斗を落下する際の時間は56秒であった。H1/H2は1.34であった。超高分子量ポリエチレン粒子の目開き $425 \mu\text{m}$ (35メッシュ)の篩を通過しない粒子の含有率は1.1重量%であった。ポリマー粒子に含まれるマグネシウム、チタン、およびアルミニウムの含有量の和は69ppmであった。圧延性は悪く延伸できなかった。その他の物性値も含めて表1に示す。

10

【0101】

[実施例5]

水素を0.7モル%となるように連続的に供給した以外は、実施例4と同様な方法で重合を行った。その結果、得られた超高分子量ポリエチレンの[ ]は $13.2 \text{ dL/g}$ 、Mvは250万であった。嵩密度は $0.38 \text{ g/cm}^3$ であった。50gの粒子が漏斗を落下する際の時間は36秒であった。H1/H2は1.22であった。超高分子量ポリエチレン粒子の目開き $425 \mu\text{m}$ (35メッシュ)の篩を通過しない粒子の含有率は1.8重量%であった。ポリマー粒子に含まれるマグネシウム、チタン、およびアルミニウムの含有量の和は67ppmであった。圧延性は良好であった。その他の物性値も含めて表1に示す。また、圧縮試験及び圧延試験の結果について、表2に示す。

20

【0102】

[実施例6]

水素を0.2モル%となるように連続的に供給した以外は、実施例4と同様な方法で重合を行った。その結果、得られた超高分子量ポリエチレンの[ ]は $15.1 \text{ dL/g}$ 、Mvは305万であった。嵩密度は $0.38 \text{ g/cm}^3$ であった。50gの粒子が漏斗を落下する際の時間は35秒であった。H1/H2は1.28であった。超高分子量ポリエチレン粒子の目開き $425 \mu\text{m}$ (35メッシュ)の篩を通過しない粒子の含有率は1.9重量%であった。ポリマー粒子に含まれるマグネシウム、チタン、およびアルミニウムの含有量の和は66ppmであった。圧延性は良好であった。その他の物性値も含めて表1に示す。また、圧縮試験及び圧延試験の結果について、表2に示す。

30

【0103】

[比較例3]

固体触媒A-2を使用し、重合温度を70 にした以外は実施例1と同様な方法で重合を行った。その結果、得られた超高分子量ポリエチレンの[ ]は $11.5 \text{ dL/g}$ 、Mvは203万であった。嵩密度は $0.44 \text{ g/cm}^3$ であった。50gの粒子が漏斗を落下する際の時間は測定不可であった。H1/H2は1.26であった。超高分子量ポリエチレン粒子の目開き $425 \mu\text{m}$ (35メッシュ)の篩を通過しない粒子の含有率は1.0重量%であった。ポリマー粒子に含まれるマグネシウム、チタン、およびアルミニウムの含有量の和は125ppmであった。圧延性は悪く延伸までできなかった。その他の物性値も含めて表1に示す。

40

【0104】

[比較例4]

固体触媒A-2を使用し、重合温度を70 にし、窒素を用いない以外は実施例1と同様な方法で重合を行った。その結果、重合活性が $5500 \text{ gPE/g触媒/時間}$ ( $5500 \text{ g/g/h}$ )となった。得られた超高分子量ポリエチレンの[ ]は $11.3 \text{ dL/g}$

50

、M<sub>v</sub>は198であった。嵩密度は0.47g/cm<sup>3</sup>であった。50gの粒子が漏斗を落下する際の時間は52秒であった。H<sub>1</sub>/H<sub>2</sub>は1.22であった。超高分子量ポリエチレン粒子の目開き425μm(35メッシュ)の篩を通過しない粒子の含有率は1.0重量%であった。ポリマー粒子に含まれるマグネシウム、チタン、およびアルミニウムの含有量の和は102ppmであった。圧延性は悪く延伸までできなかった。その他の物性値も含めて表1に示す。

【0105】

[比較例5]

超高分子量ポリエチレン粒子として、旭化成ケミカルズ株式会社製サンファイン<sup>TM</sup>(登録商標)UH900を用いて圧縮・圧延・延伸を行った。圧延性は悪く評価できなかった。当該粒子の物性値を表1に示す。

10

【0106】

[比較例6]

超高分子量ポリエチレン粒子として、三井化学株式会社製ハイゼックスミリオン(登録商標)240Sを用いて圧縮・圧延・延伸を行った。圧延性は悪く評価できなかった。当該粒子の物性値を表1に示す。

【0107】

[比較例7]

超高分子量ポリエチレン粒子として、Ticona社製GUR(登録商標)4120を用いて圧縮・圧延・延伸を行った。圧延性は悪く評価できなかった。当該粒子の物性値を表1に示す。

20

【0108】

[比較例8]

超高分子量ポリエチレン粒子として、Ticona社製GUR(登録商標)2122を用いて圧縮・圧延・延伸を行った。圧延性は悪く評価できなかった。当該粒子の物性値を表1に示す。

【0109】

[比較例9]

超高分子量ポリエチレン粒子として、Ticona社製GUR(登録商標)2126を用いて圧縮・圧延・延伸を行った。圧延性は悪く評価できなかった。当該粒子の物性値を表1に示す。

30

【0110】

[比較例10]

超高分子量ポリエチレン粒子として、DSM社製Stamylan(登録商標)UH210を用いて圧縮・圧延・延伸を行った。圧延性は悪く評価できなかった。当該粒子の物性値を表1に示す。

【0111】

【表 1】

表1

	重合温度	水系濃度	重合活性	極限粘度	分子量	嵩密度	漏斗落下時間		$\Delta H1 / \Delta H2$	金属含有量の和		平均粒径	35M非通過率(a)	
	°C	モル%	g/g/h	dl/g	万	g/cm <sup>3</sup>	sec	ppm		%	$\mu$ m		重量%	
実施例1	74	0	2000	11.5	203	0.40	41	95	1.24	54	111	1.7		
実施例2	69	0	2000	13.3	252	0.39	47	82	1.27	53	111	1.6		
実施例3	65	0	4500	15.2	308	0.38	33	45	1.30	52	145	1.0		
実施例4	55	1.2	2000	11.4	201	0.38	35	70	1.21	53	140	2.0		
実施例5	55	0.7	2000	13.2	250	0.38	36	67	1.22	49	133	1.8		
実施例6	55	0.2	2000	15.1	305	0.38	35	66	1.28	49	142	1.9		
比較例1	74	0	7000	11.7	209	0.38	39	28	1.32	49	166	3.8		
比較例2	55	0	2000	20.4	477	0.37	56	69	1.34	56	117	1.1		
比較例3	70	0	2000	11.5	203	0.44	測定不能 <sup>(b)</sup>	125	1.26	53	75	1.0		
比較例4	70	0	5500	11.3	198	0.47	52	102	1.22	51	96	1.0		
比較例5	不明	不明	不明	16.0	332	0.45	26	8	1.33	50	136	-		
比較例6	不明	不明	不明	13.5	258	0.48	13	25	1.26	50	170	-		
比較例7	不明	不明	不明	16.0	332	0.42	39	30	1.25	44	143	-		
比較例8	不明	不明	不明	16.5	348	0.23	測定不能 <sup>(b)</sup>	21	1.32	50	153	-		
比較例9	不明	不明	不明	14.9	299	0.23	測定不能 <sup>(b)</sup>	47	1.26	51	62	-		
比較例10	不明	不明	不明	15.0	302	0.46	33	19	1.27	44	156	-		

(a) 35メッシュ篩を通過しない粒子の含有率  
(b) 漏斗から自由落下しなかったため、測定不能

【 0 1 1 2 】

10

20

30

40

50

【表 2】

表2

	圧延性	圧延倍率(a)	延伸倍率(b)	延伸倍率	引張破断強度
		倍	倍	倍	MPa
実施例1	○	5.9	19.5	115	658
実施例2	○	5.6	19.5	109	721
実施例3	○	5.3	16.0	85	651
実施例4	○	5.9	20.5	121	678
実施例5	○	5.7	21.0	120	924
実施例6	○	5.4	17.0	92	762
比較例1	×	ロール圧延後に連続したシートが得られないため、評価不可能であった。			
比較例2	×				
比較例3	×				
比較例4	×				
比較例5	×	ロール圧延後に連続したシートが得られないため、評価不可能であった。			
比較例6	×				
比較例7	×				
比較例8	×				
比較例9	×				
比較例10	×				

10

20

## 【産業上の利用可能性】

## 【0113】

本発明の超高分子量ポリエチレン粒子は、嵩密度が高く、流動性が良好であり、ポリマー鎖の絡み合いの少ないため、特にゲル紡糸や固相延伸成形した際に強度が高い成形体を得ることができ、ゲル紡糸や固相延伸成形用途に好適に使用できる。



## フロントページの続き

- (74)代理人 100122655  
弁理士 浅野 裕一郎
- (74)代理人 100149799  
弁理士 上村 陽一郎
- (72)発明者 藤原 昭夫  
岡山県倉敷市潮通3丁目13番地 旭化成ケミカルズ株式会社内
- (72)発明者 竹山 英伸  
神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目3番1号 旭化成ケミカルズ株式会社内
- (72)発明者 土屋 哲  
神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目3番1号 旭化成ケミカルズ株式会社内
- (72)発明者 長谷部 公一  
岡山県倉敷市潮通3丁目13番地 旭化成ケミカルズ株式会社内

審査官 松本 淳

- (56)参考文献 国際公開第2006/070886(WO, A1)  
特開2006-274175(JP, A)  
特開平05-070519(JP, A)  
特開2008-144149(JP, A)  
特開2008-144148(JP, A)  
特開2006-002146(JP, A)  
特開2007-284664(JP, A)  
特開2008-247944(JP, A)  
特開2007-119751(JP, A)  
特開平09-291112(JP, A)  
特開平06-016718(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F 6/00 - 246/00  
C08F 301/00  
C08F 4/60 - 4/70