

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2016-94554

(P2016-94554A)

(43) 公開日 平成28年5月26日(2016.5.26)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8F 10/02 (2006.01)	CO8F 10/02	4J100
DO1F 6/04 (2006.01)	DO1F 6/04	Z 4L035

審査請求 有 請求項の数 6 O L (全 45 頁)

(21) 出願番号	特願2014-231849 (P2014-231849)	(71) 出願人	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26年11月14日 (2014.11.14)	(74) 代理人	100079108 弁理士 稲葉 良幸
(11) 特許番号	特許第5782558号 (P5782558)	(74) 代理人	100109346 弁理士 大貫 敏史
(45) 特許公報発行日	平成27年9月24日 (2015.9.24)	(74) 代理人	100134120 弁理士 内藤 和彦
		(72) 発明者	桑田 恒太郎 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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリエチレンパウダー

(57) 【要約】

【課題】優れた溶解性を有し、糸の生産性をさらに高めることが可能なポリエチレンパウダーを提供することを目的とする。

【解決手段】エチレンの単独重合体、又はエチレンと炭素数が3～15の - オレフィンとの共重合体を含むポリオレフィンパウダーであって、

粘度平均分子量が、800,000～13,000,000であり、

前記ポリオレフィンパウダーを目開き250 μ mのスクリーンメッシュで分級した際のオンパウダーの粘度平均分子量 (Mv_{250}) と目開き75 μ mのスクリーンメッシュで分級した際のパスパウダーの粘度平均分子量 (Mv_{75}) の比 (Mv_{75}/Mv_{250}) が、0.7～1.4であり、

前記ポリオレフィンパウダーを目開き250 μ mのスクリーンメッシュで分級した際のオンパウダーの嵩密度 (BD_{250}) と目開き75 μ mのスクリーンメッシュで分級した際のパスパウダーの嵩密度 (BD_{75}) の比 (BD_{75}/BD_{250}) が、0.7～1.4であり、かつ、

平均粒子径が、200 μ m以下である、

ポリオレフィンパウダー。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

エチレンの単独重合体、又はエチレンと炭素数が 3 ~ 15 の α -オレフィンとの共重合体を含むポリオレフィンパウダーであって、

粘度平均分子量が、800,000 ~ 13,000,000 であり、

前記ポリオレフィンパウダーを目開き 250 μm のスクリーンメッシュで分級した際のオンパウダーの粘度平均分子量 (Mv_{250}) と目開き 75 μm のスクリーンメッシュで分級した際のパスパウダーの粘度平均分子量 (Mv_{75}) の比 (Mv_{75} / Mv_{250}) が、0.7 ~ 1.4 であり、

前記ポリオレフィンパウダーを目開き 250 μm のスクリーンメッシュで分級した際のオンパウダーの嵩密度 (BD_{250}) と目開き 75 μm のスクリーンメッシュで分級した際のパスパウダーの嵩密度 (BD_{75}) の比 (BD_{75} / BD_{250}) が、0.7 ~ 1.4 であり、かつ、

平均粒子径が、200 μm 以下である、

ポリオレフィンパウダー。

【請求項 2】

前記 Mv_{75} / Mv_{250} が、0.8 ~ 1.2 である、請求項 1 に記載のポリオレフィンパウダー。

【請求項 3】

前記 Mv_{75} / Mv_{250} が、0.9 ~ 1.1 である、請求項 1 又は 2 に記載のポリオレフィンパウダー。

【請求項 4】

前記 BD_{75} / BD_{250} が、0.8 ~ 1.2 である、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のポリオレフィンパウダー。

【請求項 5】

前記 BD_{75} / BD_{250} が、0.9 ~ 1.1 である、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のポリオレフィンパウダー。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載のポリオレフィンパウダーから製造されてなる繊維。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリエチレンパウダーに関する。

【背景技術】

【0002】

超高分子量ポリエチレンパウダーは、その粘度平均分子量 (Mv) が 1000,000 ~ 9000,000 に達し、耐摩耗性、耐衝撃性、自己潤滑性、耐薬品性、低温特性、寸法安定性、軽量性、食品に対する安全性等に優れる。そのため、溶融延伸、射出成形、押出成形、圧縮成形等の各種成形法によって成形され、フィルム、シート、微多孔膜、繊維、発泡体、パイプ等多種多様な用途に用いられている。特に鉛蓄電池やリチウムイオン電池に代表される二次電池のセパレータ用微多孔膜及び高強度繊維の原料として、超高分子量ポリエチレンパウダーが用いられている。

【0003】

これら超高分子量ポリエチレンパウダーは一般に溶融時の粘度が高く、射出成形等による加工が困難であるため、溶剤に溶解されて成形されることが多い。

【0004】

特に高強度繊維として、例えば、超高分子量ポリエチレンパウダーを溶媒に懸濁もしくは加熱下で膨潤・溶解させたものをスクリー式押出機にフィードし、ダイの紡糸口金から押し出し、延伸することにより超高分子量ポリエチレン糸が得られる。

【0005】

この際、超高分子量ポリエチレンパウダーの溶媒への溶解性が低い場合には、パウダーの溶け残りが発生し、押出機のスクリーンメッシュ詰まりの原因となる。たとえ紡糸できたとしても、未溶融成分が破断点となり延伸時に糸切れが発生するという問題が起こる。特に糸の場合、より高強度を発現させる際にはより高度の延伸が必要となる為、パウダーの溶け残りは生産時の糸切れの欠点となり、重大な問題となる。

【0006】

近年では、糸のさらなる高強度化、糸から製造される製品のさらなる軽量化のために、さらに高い粘度平均分子量を有する超高分子量ポリエチレンを使用することも実施されているが、溶け残りによる不具合が多発するという問題が顕著となっている。

10

【0007】

超高分子量ポリエチレンを製造する方法としては、いくつかの方法が開示されている。例えば、チタン成分と有機アルミニウム化合物からなる混合触媒を使用することにより、狭い分子量分布と高い嵩密度を併せ持つ超高分子量ポリエチレンを製造する方法が報告されている（特許文献1）。

【0008】

また、メタロセン担持触媒を使用して、分子量分布が狭く、かつ嵩密度が高く、粒度分布が狭く、微細な粉末を含まず、粒子形状に優れた超高分子量ポリエチレンを製造する方法が報告されている（特許文献2）。

20

【0009】

さらにチタン成分と有機アルミニウム化合物からなる混合触媒を使用することにより、分子量分布が広く、嵩密度の低い超高分子量ポリエチレンを製造する方法が報告されている（特許文献3）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

【特許文献1】特開平7-149831号公報

【特許文献2】特開平9-291112号公報

【特許文献3】特開昭63-33403号公報

【発明の概要】

30

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

特許文献1に記載の方法によれば、分子量分布を狭くすることにより、溶媒への溶解性を高める方策が採られている。しかしながら、溶媒への溶解性は未だ満足できるものではなく、かつ分子量分布が狭いため糸の延伸性や強度が劣るという問題がある。

【0012】

また、特許文献2に記載の方法によれば、さらに粒度分布を狭く、粒子形状を改良することにより、溶媒への溶解性を改良する方策が採られているも。しかしながら、その効果は未だ不十分であり、かつ分子量分布が狭いため糸の延伸性や強度が劣る、という課題が残る。

40

【0013】

さらに、特許文献3に記載の方法によれば、分子量分布が広いため得られる糸の強度は高くなる。しかしながら、嵩密度が低いため、溶媒への溶解性が低い問題が発生する。

【0014】

以上のように、これまでのポリエチレンパウダーでは、分子量分布や嵩密度、粒度分布、粒子形状をコントロールすることにより、高性能な糸を高生産性で製造するための方策が検討されてきた。しかしながら、糸の生産性をさらに高めるという要求に対して、その性能はいまだ満足できるものではない。

【0015】

本発明は、上記問題点に鑑みてなされたものであり、優れた溶解性を有し、糸の生産性

50

をさらに高めることが可能なポリエチレンパウダーを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0016】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討を行った結果、驚くべきことにポリエチレンパウダーを所定の目開きのスクリーンメッシュで分級した際に、粒子径の大きいパウダーと粒子径の小さいパウダーの粘度平均分子量の比と嵩密度の比が特定の値を有する場合に、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0017】

即ち、本発明は、以下のとおりである。

〔1〕

エチレンの単独重合体、又はエチレンと炭素数が3～15の α -オレフィンとの共重合体を含むポリオレフィンパウダーであって、

粘度平均分子量が、800，000～13，000，000であり、

前記ポリオレフィンパウダーを目開き250 μ mのスクリーンメッシュで分級した際のオンパウダーの粘度平均分子量(M_{v250})と目開き75 μ mのスクリーンメッシュで分級した際のパスパウダーの粘度平均分子量(M_{v75})の比(M_{v75}/M_{v250})が、0.7～1.4であり、

前記ポリオレフィンパウダーを目開き250 μ mのスクリーンメッシュで分級した際のオンパウダーの嵩密度(B_{D250})と目開き75 μ mのスクリーンメッシュで分級した際のパスパウダーの嵩密度(B_{D75})の比(B_{D75}/B_{D250})が、0.7～1.4であり、かつ、

平均粒子径が、200 μ m以下である、

ポリオレフィンパウダー。

〔2〕

前記 M_{v75}/M_{v250} が、0.8～1.2である、前項〔1〕に記載のポリオレフィンパウダー。

〔3〕

前記 M_{v75}/M_{v250} が、0.9～1.1である、前項〔1〕又は〔2〕に記載のポリオレフィンパウダー。

〔4〕

前記 B_{D75}/B_{D250} が、0.8～1.2である、前項〔1〕～〔3〕のいずれか1項に記載のポリオレフィンパウダー。

〔5〕

前記 B_{D75}/B_{D250} が、0.9～1.1である、前項〔1〕～〔4〕のいずれか1項に記載のポリオレフィンパウダー。

〔6〕

前項〔1〕～〔5〕のいずれか1項に記載のポリオレフィンパウダーから製造されてなる繊維。

【発明の効果】

【0018】

本発明によれば、優れた溶解性を有し、糸の生産性をさらに高めることが可能なポリエチレンパウダーを提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0019】

以下、本実施形態の実施の形態(以下、「本実施形態」という。)について詳細に説明するが、本実施形態はこれに限定されるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲で様々な変形が可能である。

【0020】

〔ポリオレフィンパウダー〕

本実施形態のポリオレフィンパウダーは、

10

20

30

40

50

エチレンの単独重合体、又はエチレンと炭素数が3～15の α -オレフィンとの共重合体を含むポリオレフィンパウダーであって、

粘度平均分子量が、800,000～13,000,000であり、

前記ポリオレフィンパウダーを目開き250 μ mのスクリーンメッシュで分級した際のオンパウダーの粘度平均分子量($M_{v_{250}}$)と目開き75 μ mのスクリーンメッシュで分級した際のパスパウダーの粘度平均分子量($M_{v_{75}}$)の比($M_{v_{75}}/M_{v_{250}}$)が、0.7～1.4であり、

前記ポリオレフィンパウダーを目開き250 μ mのスクリーンメッシュで分級した際のオンパウダーの嵩密度($B_{D_{250}}$)と目開き75 μ mのスクリーンメッシュで分級した際のパスパウダーの嵩密度($B_{D_{75}}$)の比($B_{D_{75}}/B_{D_{250}}$)が、0.7～1.4であり、かつ、

10

平均粒子径が、200 μ m以下である。

【0021】

本実施形態のポリエチレンパウダーは、上記構成を有することにより、溶媒への溶解性が極めて良好であり、紡糸工程前でのパウダーの溶け残りが少ないものとなる。そのため、押出機のスクリーンメッシュの詰まりや延伸時の糸切れなどを発生することがなく、糸の生産性をさらに高めることが可能となる。

【0022】

本実施形態のポリエチレンパウダーは、エチレンの単独重合体、又はエチレンと炭素数が3～15の α -オレフィンとの共重合体を含む。炭素数が3～15の α -オレフィンとしては、特に限定されないが、例えば、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、及び1-オクテンが挙げられる。

20

【0023】

〔粘度平均分子量(M_v)〕

ポリエチレンパウダーの粘度平均分子量(M_v)は、800,000以上であり、好ましくは2,000,000以上であり、より好ましくは3,000,000以上である。また、ポリエチレンパウダーの粘度平均分子量(M_v)は、13,000,000以下であり、好ましくは10,000,000以下であり、より好ましくは8,000,000以下である。ポリエチレンパウダーの粘度平均分子量が800,000以上であることにより、ポリエチレンパウダーを成形して得られる糸の強度がより向上する。また、ポリエチレンパウダーの粘度平均分子量が13,000,000以下であることにより、ポリエチレンパウダーの溶解性がより向上する。なお、粘度平均分子量は、ポリエチレン製造時の重合温度や重合圧力を調整することにより制御することができる。また、ポリエチレンパウダーの粘度平均分子量は、後述の実施例に記載の方法で求めることができる。

30

【0024】

〔比($M_{v_{75}}/M_{v_{250}}$)〕

比($M_{v_{75}}/M_{v_{250}}$)は、0.7～1.4であり、好ましくは0.8～1.2であり、より好ましくは0.9～1.1である。比($M_{v_{75}}/M_{v_{250}}$)が0.7以上であることにより、大粒径パウダーの粘度平均分子量が高くなりすぎるのを抑制することができる。その結果、大粒径パウダーの溶媒への溶解性がより向上し、溶け残りによる延伸時の欠点を低減することができる。一方、比($M_{v_{75}}/M_{v_{250}}$)が1.4以下であることにより、小粒径パウダーの粘度平均分子量が高くなりすぎることを抑制することができる。その結果、小粒径パウダー同士の凝集に起因する溶媒への溶解性の低下を抑制し、溶け残りによる延伸時の欠点を低減することができる。なお、比($M_{v_{75}}/M_{v_{250}}$)とは、ポリエチレンパウダーを目開き250 μ mのスクリーンメッシュで分級した際にメッシュ上に残ったパウダー(以下、「オンパウダー」ともいう。)の粘度平均分子量($M_{v_{250}}$)と目開き75 μ mのスクリーンメッシュで分級した際にメッシュを通過したパウダー(以下、「パスパウダー」ともいう。)の粘度平均分子量($M_{v_{75}}$)の比である。

40

【0025】

なお、比($M_{v_{75}}/M_{v_{250}}$)は、本発明の重合触媒を選択することにより制御するこ

50

とができる。また、粘度平均分子量 (Mv_{250}) と粘度平均分子量 (Mv_{75}) は後述の実施例に記載の方法で求めることができ、これらの値から、比 (Mv_{75} / Mv_{250}) を算出することができる。

【0026】

〔比 (BD_{75} / BD_{250})〕

比 (BD_{75} / BD_{250}) は、0.7 ~ 1.4 であり、好ましくは 0.8 ~ 1.2 であり、より好ましくは 0.9 ~ 1.1 である。比 (BD_{75} / BD_{250}) が 0.7 以上であることにより、大粒径パウダーの嵩密度が高くなりすぎること抑制することができる。その結果、大粒径パウダー内への溶媒の浸透を促進でき、溶け残りによる延伸時の欠点を低減することができる。また、比 (BD_{75} / BD_{250}) が 1.4 以下であることにより、小粒径パウダーの嵩密度が高くなりすぎること抑制することができる。その結果、小粒径パウダーどうしの凝集に由来する溶媒への溶解性の低下を抑制し、溶け残りによる延伸時の欠点を低減することができる。なお、比 (BD_{75} / BD_{250}) とは、ポリエチレンパウダーを目開き 250 μm のスクリーンメッシュで分級した際のオンパウダーの嵩密度 (BD_{250}) と目開き 75 μm のスクリーンメッシュで分級した際のパスパウダーの嵩密度 (BD_{75}) の比である。

10

【0027】

なお、比 (BD_{75} / BD_{250}) は、本発明の重合触媒を選択することにより制御することができる。また、嵩密度 (BD_{250}) と密度嵩密度 (BD_{75}) は、後述の実施例に記載の方法で求めることができ、これらの値から、比 (BD_{75} / BD_{250}) を算出することができる。

20

【0028】

〔粒子径〕

ポリエチレンパウダーの平均粒子径は、200 μm 以下であり、好ましくは 175 μm 以下であり、より好ましくは 150 μm 以下である。また、ポリエチレンパウダーの平均粒子径は、好ましくは 10 μm 以上である。ポリエチレンパウダーの平均粒子径が 200 μm 以下であることにより、ポリエチレンパウダーの溶媒への溶解性がより向上し、延伸時の欠点となる溶け残りを低減させることができる。また、ポリエチレンパウダーの平均粒子径が 10 μm 以上であることにより、パウダーの飛散が抑制されるためハンドリング性がより向上し、かつ、溶媒へ添加した際にだまになることが抑制されるため均一なスラリーの形成がより容易となる傾向にある。なお、「ポリエチレンパウダーの平均粒子径」とは、累積重量が 50% となる粒子径、すなわちメディアン径である。ポリエチレンパウダーの平均粒子径の算出は、後述の実施例に記載の方法で行うことができる。

30

【0029】

粒径 300 μm 以上のポリエチレンパウダーの含有量は、ポリエチレンパウダー全体を 100 質量% として、好ましくは 0 ~ 5 質量% であり、より好ましくは 0 ~ 3 質量% であり、さらに好ましくは 0 ~ 1 質量% である。粒径 300 μm 以上のポリエチレンパウダーの含有量が 5 質量% 以下であることにより、ポリエチレンパウダーの溶媒への溶解性がより向上する傾向にある。ここで、粒径 300 μm 以上のポリエチレンパウダーの含有量は、目開き 300 μm のスクリーンメッシュにて分級することにより測定することができる。

40

【0030】

ポリエチレンパウダーの粒子径は、特定の目開きのスクリーンメッシュにより篩分することにより制御することができる。本実施形態においては、溶媒への溶解性の観点から、特に JIS Z 8801 規格に準拠した標準ふるいのうち、目開きが 425 μm 、300 μm のスクリーンメッシュを通過させたポリエチレンパウダーを使用することが好ましい。

【0031】

〔ポリエチレンパウダーの製造方法〕

次に本実施形態のポリエチレンパウダーの製造方法について説明する。ポリエチレンパ

50

ウダーは、オレフィン重合用触媒の存在下、エチレンを単独重合させる、又は、エチレンと、炭素数が3～15の α -オレフィンとを共重合させることにより得ることができる。

【0032】

オレフィン重合用触媒としては、特に限定されないが、例えば、一般的なチーグラ-ナッタ触媒やメタロセン触媒を用い製造することが可能である。

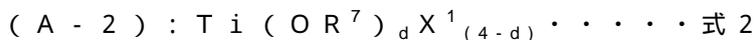
【0033】

チーグラ-ナッタ触媒としては、固体触媒成分[A]及び有機金属化合物成分[B]からなる触媒であって、固体触媒成分[A]が、不活性化炭化水素溶媒に可溶である式1で表される有機マグネシウム化合物(A-1)、及び式2で表されるチタン化合物(A-2)とを反応させることにより製造されるオレフィン重合用触媒であるものが好ましい。

10



(式中、 M^1 は周期律表第12族、第13族及び第14族からなる群に属する金属原子であり、 R^2 及び R^3 は炭素数2以上20以下の炭化水素基であり、 Y^1 はアルコキシ、シロキシ、アリロキシ、アミノ、アミド、 $-N=C-R^4$ 、 R^5 、 $-SR^6$ (ここで、 R^4 、 R^5 及び R^6 は炭素数1以上20以下の炭化水素基を表す。 c が2の場合には、 Y^1 はそれぞれ異なってもよい。)、 α -ケト酸残基のいずれかであり、 n 、 m 、 a 、 b 及び c は次の関係を満たす実数である。 $n > 0$ 、 $0 < m$ 、 $0 < a$ 、 $0 < b$ 、 $0 < c$ 、 $0 < a + b$ 、 $0 < c / (n + m) < 2$ 、 $n + m = a + b + c$ (ここで、 n は M^1 の原子価を表す。))



20

(式中、 d は0以上4以下の実数であり、 R^7 は炭素数1以上20以下の炭化水素基であり、 X^1 はハロゲン原子である。)

【0034】

有機マグネシウム化合物(A-1)は、不活性化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及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 n 、 m 、 a 、 b 、 c の関係式 $n + m = a + b + c$ 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。

【0035】

式1において、 R^2 及び R^3 で表される炭素数2以上20以下の炭化水素基は、特に限定されないが、具体的には、アルキル基、シクロアルキル基又はアリール基であり、例えば、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。このなかでも、好ましくはアルキル基である。 $c > 0$ の場合、金属原子 M^1 としては、周期律表第12族、第13族及び第14族からなる群に属する金属原子が使用でき、例えば、亜鉛、ホウ素、アルミニウム等が挙げられる。このなかでも、アルミニウム、亜鉛が好ましい。

30

【0036】

金属原子 M^1 に対するマグネシウムの比 m/n には特に限定されないが、0.1以上3.0以下であることが好ましく、0.5以上1.0以下であることがより好ましい。また、 $c = 0$ である所定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実施形態に好ましい結果を与える。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)、群(2)、群(3)のいずれか一つを満たすものであることが推奨される。

40

【0037】

群(1) R^2 、 R^3 の少なくとも一方が炭素原子数4以上6以下である二級又は三級のアルキル基であること、好ましくは R^2 、 R^3 がともに炭素原子数4以上6以下のアルキル基であり、少なくとも一方が二級又は三級のアルキル基であること。

群(2) R^2 と R^3 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^2 が炭素原子数2又は3のアルキル基であり、 R^3 が炭素原子数4以上のアルキル基であること。

50

群(3) R^2 、 R^3 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^2 、 R^3 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。

【0038】

以下これらの基を具体的に示す。群(1)において炭素原子数4以上6以下である二級又は三級のアルキル基としては、具体的には、2-ブチル基、2-メチルプロピル基、*t*-ブチル基、2-メチルブチル基、2-メチル-1-ブチル基、2,2-ジメチルプロピル基、2-メチルペンチル、2-エチルブチル、2,2-ジメチルブチル基、2-メチル-2-エチルプロピル基等が挙げられる。このなかでも2-ブチル基が特に好ましい。

【0039】

また、群(2)において炭素原子数2又は3のアルキル基としては、具体的には、エチル、1-メチルエチル、プロピル基等が挙げられる。このなかでもエチル基が特に好ましい。また炭素原子数4以上のアルキル基としては、特に限定されないが、具体的には、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る。このなかでも、ブチル、ヘキシル基が特に好ましい。

【0040】

さらに、群(3)において炭素原子数6以上の炭化水素基としては、特に限定されないが、具体的には、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。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。

【0041】

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傾向にあり、また溶液の粘度が高くなる傾向にある。そのため適度な長鎖のアルキル基を用いることが取り扱い上好ましい。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媒で希釈して使用することができるが、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、又は残存していても差し支えなく使用できる。

【0042】

次に Y^1 について説明する。式1において Y^1 はアルコキシ、シロキシ、アリロキシ、アミノ、アミド、 $-N=C-R^4$ 、 R^5 、 $-SR^6$ (ここで、 R^4 、 R^5 及び R^6 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。)、 $-$ ケト酸残基のいずれかである。

【0043】

上記式において R^4 、 R^5 及び R^6 で表される炭化水素基としては、炭素原子数1以上12以下のアルキル基又はアリール基が好ましく、3以上10以下のアルキル基又はアリール基が特に好ましい。特に限定されないが、具体的にはメチル、エチル、プロピル、ブチル、*t*-ブチル、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。このなかでも、ブチル、2-ブチル、2-メチルペンチル及び2-エチルヘキシル基が特に好ましい。

【0044】

また、式1において Y^1 はアルコキシ基又はシロキシ基であることが好ましい。アルコキシ基としては、特に限定されないが、具体的には、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、1-メチルエトキシ、ブトキシ、1-メチルプロポキシ、1,1-ジメチルエトキシ、ペントキシ、ヘキソキシ、2-メチルペントキシ、2-エチルブトキシ、2-エチルペントキシ、2-エチルヘキソキシ、2-エチル-4-メチルペントキシ、2-プロピルヘプトキシ、2-エチル-5-メチルオクトキシ、オクトキシ、フェノキシ、ナフトキシ基であることが好ましい。このなかでも、ブトキシ、1-メチルプロポキシ、2-メチルペントキシ及び2-エチルヘキソキシ基であることがより好ましい。シロキシ基としては、特に限定されないが、具体的には、ヒドロジメチルシロキシ、エチルヒドロメチルシロキシ、ジエチルヒドロシロキシ、トリメチルシロキシ、エチルジメチルシロキシ、ジエチルメチ

10

20

30

40

50

ルシロキシ、トリエチルシロキシ基、等が好ましい。このなかでも、ヒドロジメチルシロキシ、エチルヒドロメチルシロキシ、ジエチルヒドロシロキシ、トリメチルシロキシ基がより好ましい。

【0045】

本実施形態において(A-1)の合成方法には特に制限はなく、式 R^2MgX^1 、及び式 R^2_2Mg (R^2 は前述のとおりであり、 X^1 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、式 $M^1R^3_n$ 及び $M^1R^3_{(n-1)}H$ (M^1 、及び R^3 は前述のとおりであり、 n は M^1 の原子価を表す。)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式 Y^1-H (Y^1 は前述のとおりである。)で表される化合物を反応させる、又は Y^1 で表される官能基を有する有機マグネシウム化合物及び/又は有機アルミニウム化合物を反応させることにより合成することが可能である。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式 Y^1-H で表される化合物とを反応させる場合、反応の順序については特に制限はなく、有機マグネシウム化合物中に式 Y^1-H で表される化合物を加えていく方法、式 Y^1-H で表される化合物中に有機マグネシウム化合物を加えていく方法、又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。さらに(A-1)を調製する際には、触媒の粒度を制御する観点から、その反応器内での攪拌速度が重要であり、攪拌速度が105rpm以上、295rpm以下であることが好ましい。攪拌速度が105rpm以上とすることで触媒の粒度が粗くなり過ぎるのを防ぐことができ、295rpm以下とすることで触媒の粒度が細くなり過ぎるのを防ぐことができる。該触媒の粒度は、最終的に製造される該ポリエチレンパウダーの粒度に反映されるため、触媒の粒度を管理することは極めて重要である。

10

20

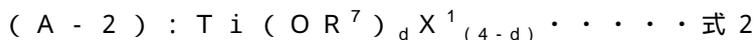
【0046】

本実施形態において、(A-1)における全金属原子に対する Y^1 のモル組成比 $c/(c+d)$ の範囲は $0 < c/(c+d) < 2$ であり、 $0 < c/(c+d) < 1$ であることが好ましい。全金属原子に対する Y^1 のモル組成比が2以下であることにより、(A-2)に対する(A-1)の反応性が向上する傾向にある。

【0047】

次に、(A-2)について説明する。(A-2)は式2で表されるチタン化合物である。

30



(式中、 d は0以上4以下の実数であり、 R^7 は炭素数1以上20以下の炭化水素基であり、 X^1 はハロゲン原子である。)

【0048】

上記式2において、 d は0以上1以下であることが好ましく、 d が0であることがさらに好ましい。また、式2において R^7 で表される炭化水素基としては、特に限定されないが、具体的には、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。このなかでも、脂肪族炭化水素基が好ましい。 X^1 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。このなかでも、塩素が好ましい。本実施形態において、(A-2)は四塩化チタンであることが最も好ましい。本実施形態においては上記から選ばれたチタン化合物を2種以上混合して使用することが可能である。

40

【0049】

次に、(A-1)と(A-2)との反応について説明する。該反応は、不活性化炭化水素溶媒中で行われることが好ましい。不活性化炭化水素溶媒としては特に限定されないが、具体的には、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、及びシクロヘキサン、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。これらの中でもヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素溶媒中で行われること

50

がさらに好ましい。

【0050】

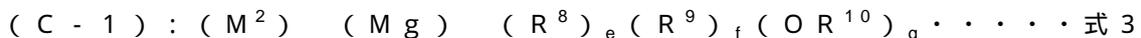
該反応における(A-1)と(A-2)とのモル比については特に限定されないが、(A-1)に含まれるMg原子に対する(A-2)に含まれるTi原子のモル比(Ti/Mg)が0.1以上10以下であることが好ましく、0.3以上3以下であることがより好ましい。反応温度については、特に限定されないが、-80以上150以下で行うことが好ましく、-40~100で行うことがさらに好ましい。(A-1)と(A-2)を不活性化水素溶媒に添加する順序には特に制限はなく、(A-1)に続いて(A-2)を加える、(A-2)に続いて(A-1)を加える、(A-1)と(A-2)とを同時に添加する、のいずれの方法も可能であるが、(A-1)と(A-2)とを同時に添加する方法が好ましい。本実施形態においては、上記反応により得られた固体触媒成分[A]は、不活性化水素溶媒を用いたスラリー溶液として使用される。

10

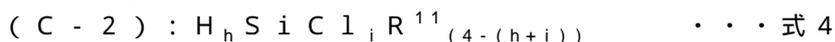
【0051】

本実施形態において使用されるチーグラ-ナッタ触媒成分の他の例としては、固体触媒成分[C]及び有機金属化合物成分[B]からなり、固体触媒成分[C]が、式3で表される不活性化水素溶媒に可溶である有機マグネシウム化合物(C-1)と式4で表される塩素化剤(C-2)との反応により調製された担体(C-3)に、式5で表される不活性化水素溶媒に可溶である有機マグネシウム化合物(C-4)と式6で表されるチタン化合物(C-5)を担持することにより製造されるオレフィン重合用触媒が好ましい。

20



(式中、M²は周期律表第12族、第13族及び第14族からなる群に属する金属原子であり、R⁸、R⁹及びR¹⁰はそれぞれ炭素数2以上20以下の炭化水素基であり、e、f及びgは次の関係を満たす実数である。0、0<、0 e、0 f、0 g、0<e+f、0 g/(+)²、k+2=e+f+g(ここで、kはM²の原子価を表す。))

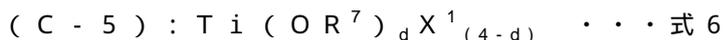


(式中、R¹¹は炭素数1以上12以下の炭化水素基であり、hとiは次の関係を満たす実数である。0<h、0<i、0<h+i 4)



(式中、M¹は周期律表第12族、第13族及び第14族からなる群に属する金属原子であり、R²及びR³は炭素数2以上20以下の炭化水素基であり、Y¹はアルコキシ、シロキシ、アリロキシ、アミノ、アミド、-N=C-R⁴、R⁵、-SR⁶(ここで、R⁴、R⁵及びR⁶は炭素数1以上20以下の炭化水素基を表す。cが2の場合には、Y¹はそれぞれ異なってもよい。)、-ケト酸残基のいずれかであり、a、b及びcは次の関係を満たす実数である。0、0<、0 a、0 b、0 c、0<a+b、0 c/(+)²、n+2=a+b+c(ここで、nはM¹の原子価を表す。))

30



(式中、dは0以上4以下の実数であり、R⁷は炭素数1以上20以下の炭化水素基であり、X¹はハロゲン原子である。)

40

【0052】

まず、(C-1)について説明する。(C-1)は、不活性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及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。式3の記号e、f及びgの関係式k+2=e+f+g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。

【0053】

上記式中、R⁸ないしR⁹で表される炭化水素基は、特に限定されないが、具体的には、それぞれアルキル基、シクロアルキル基又はアリール基であり、例えば、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

50

ル基等が挙げられる。この中でも、 R^8 及び R^9 がそれぞれアルキル基であることが好ましい。 > 0 の場合、金属原子 M^2 としては、周期律表第12族、第13族及び第14族からなる群に属する金属原子が使用でき、例えば、亜鉛、ホウ素、アルミニウム等が挙げられる。このなかでも、アルミニウム、亜鉛が特に好ましい。

【0054】

金属原子 M^2 に対するマグネシウムの比 γ には特に限定されないが、0.1以上3.0以下であることが好ましく、0.5以上1.0以下であることがさらに好ましい。また、 $\gamma = 0$ である所定の有機マグネシウム化合物を用いる場合、例えば、 R^8 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実施形態に好ましい結果を与える。式3において、 $\gamma = 0$ の場合の R^8 、 R^9 は次に示す三つの群(1)、群(2)、群(3)のいずれか一つであることが推奨される。

10

【0055】

群(1) R^8 、 R^9 の少なくとも一方が炭素数4以上6以下である二級又は三級のアルキル基であること、好ましくは R^8 、 R^9 がともに炭素数4以上6以下であり、少なくとも一方が二級又は三級のアルキル基であること。

群(2) R^8 と R^9 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^8 が炭素数2又は3のアルキル基であり、 R^9 が炭素数4以上のアルキル基であること。

群(3) R^8 、 R^9 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^8 、 R^9 に含まれる炭素数の和が12以上になるアルキル基であること。

【0056】

以下、これらの基を具体的に示す。群(1)において炭素数4以上6以下である二級又は三級のアルキル基としては、具体的には、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る。このなかでも、1-メチルプロピル基が特に好ましい。

20

【0057】

また、群(2)において炭素数2又は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る。このなかでも、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、特に限定されないが、具体的には、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る。このなかでも、ブチル、ヘキシル基が特に好ましい。

30

【0058】

さらに、群(3)において炭素数6以上の炭化水素基としては、特に限定されないが、具体的には、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。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。

【0059】

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炭化水素溶媒に溶けやすくなる傾向にあり、溶液の粘度が高くなる傾向にある。そのため、適度な長鎖のアルキル基を用いることが取り扱い上好ましい。なお、上記有機マグネシウム化合物は不活性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、或いは残存していても差し支えなく使用できる。

40

【0060】

次にアルコキシ基(OR^{10})について説明する。 R^{10} で表される炭化水素基としては、炭素原子数1以上12以下のアルキル基又はアリール基が好ましく、3以上10以下のアルキル基又はアリール基が特に好ましい。 R^{10} としては、特に限定されないが、具体的には、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

50

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。このなかでも、ブチル、1-メチルプロピル、2-メチルペンチル及び2-エチルヘキシル基が特に好ましい。

【0061】

本実施形態においては、(C-1)の合成方法には特に限定しないが、式 R^8MgX^1 及び式 R^8_2Mg (R^8 は前述のとおりであり、 X^1 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、式 $M^2R^9_k$ 及び式 $M^2R^9_{(k-1)}H$ (M^2 、 R^9 及び k は前述のとおりである。)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以下の温度で反応させ、必要な場合には続いて R^9 (R^9 は前述のとおりである。)で表される炭化水素基を有するアルコール又は不活性化炭化水素溶媒に可溶な R^9 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、及び/又はアルコキシアルミニウム化合物と反応させる方法が好ましい。

10

【0062】

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特に制限はなく、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、又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。本実施形態において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限定されないが、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 $g/(g+h)$ は $0 < g/(g+h) < 1$ であり、 $0 < g/(g+h) < 1$ であることが好ましい。

20

【0063】

次に、(C-2)について説明する。(C-2)は式4で表される、少なくとも一つはSi-H結合を有する塩化珪素化合物である。



(式中、 R^{11} は炭素数1以上12以下の炭化水素基であり、 h と i は次の関係を満たす実数である。 $0 < h$ 、 $0 < i$ 、 $0 < h+i \leq 4$)

【0064】

式4において R^{11} で表される炭化水素基は、特に限定されないが、具体的には、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、例えば、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、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。このなかでも、炭素数1以上10以下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のアルキル基がさらに好ましい。また、 h 及び i は $h+i \leq 4$ の関係を満たす0より大きな数であり、 i が2以上3以下であることが好ましい。

30

【0065】

これらの化合物としては、特に限定されないが、具体的には、 $HSiCl_3$ 、 $HSiCl_2CH_3$ 、 $HSiCl_2C_2H_5$ 、 $HSiCl_2(C_3H_7)$ 、 $HSiCl_2(2-C_3H_7)$ 、 $HSiCl_2(C_4H_9)$ 、 $HSiCl_2(C_6H_5)$ 、 $HSiCl_2(4-Cl-C_6H_4)$ 、 $HSiCl_2(CH=CH_2)$ 、 $HSiCl_2(CH_2C_6H_5)$ 、 $HSiCl_2(1-C_{10}H_7)$ 、 $HSiCl_2(CH_2CH=CH_2)$ 、 $H_2SiCl(CH_3)$ 、 $H_2SiCl(C_2H_5)$ 、 $HSiCl(CH_3)_2$ 、 $HSiCl(C_2H_5)_2$ 、 $HSiCl(CH_3)(2-C_3H_7)$ 、 $HSiCl(CH_3)(C_6H_5)$ 、 $HSiCl(C_6H_5)_2$ 等が挙げられる。これらの化合物又はこれらの化合物から選ばれた二種類以上の混合物からなる塩化珪素化合物が使用される。この中でも、 $HSiCl_3$ 、 $HSiCl_2CH_3$ 、 $HSiCl(CH_3)_2$ 、 $HSiCl_2(C_3H_7)$ が好ましく、 $HSiCl_3$ 、 $HSiCl_2CH_3$ がより好ましい。

40

【0066】

次に(C-1)と(C-2)との反応について説明する。反応に際しては、(C-2)を予め不活性化炭化水素溶媒、1,2-ジクロルエタン、*o*-ジクロルベンゼン、ジクロルメタン等の塩素化炭化水素、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒

50

、又はこれらの混合溶媒、を用いて希釈した後に利用することが好ましい。このなかでも、触媒の性能上、不活性化水素溶媒がより好ましい。(C-1)と(C-2)との反応比率には特に限定されないが、(C-1)に含まれるマグネシウム原子1molに対する(C-2)に含まれる珪素原子が0.01mol以上100mol以下であることが好ましく、0.1mol以上10mol以下であることがさらに好ましい。

【0067】

(C-1)と(C-2)との反応方法については特に制限はなく、(C-1)と(C-2)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、(C-2)を事前に反応器に仕込んだ後に(C-1)を反応器に導入させる方法、又は(C-1)を事前に反応器に仕込んだ後に(C-2)を反応器に導入させる方法のいずれの方法も使用することができる。このなかでも、(C-2)を事前に反応器に仕込んだ後に(C-1)を反応器に導入させる方法が好ましい。上記反応により得られる担体(C-3)は、ろ過又はデカンテーション法により分離した後、不活性化水素溶媒を用いて十分に洗浄し、未反応物又は副生成物等を除去することが好ましい。

10

【0068】

(C-1)と(C-2)との反応温度については特に限定されないが、25以上150以下であることが好ましく、30以上120以下であることがより好ましく、40以上100以下であることがさらに好ましい。(C-1)と(C-2)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調節し、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が好ましい。(C-2)を事前に反応器に仕込んだ後に(C-1)を反応器に導入させる方法においては、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が好ましい。(C-1)を事前に反応器に仕込んだ後に(C-2)を反応器に導入させる方法においては、(C-1)を仕込んだ反応器の温度を所定温度に調節し、(C-2)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。

20

【0069】

次に、有機マグネシウム化合物(C-4)について説明する。(C-4)としては、前述の式5(C-4)で表されるものが好ましい。



30

(式中、 M^1 は周期律表第12族、第13族及び第14族からなる群に属する金属原子であり、 R^2 及び R^3 は炭素数2以上20以下の炭化水素基であり、 Y^1 はアルコキシ、シロキシ、アリロキシ、アミノ、アミド、 $-N=C-R^4$ 、 R^5 、 $-SR^6$ (ここで、 R^4 、 R^5 及び R^6 は炭素数1以上20以下の炭化水素基を表す。cが2の場合には、 Y^1 はそれぞれ異なってもよい。)、 $-$ ケト酸残基のいずれかであり、 a 、 b 及び c は次の関係を満たす実数である。 $0 < a$ 、 $0 < b$ 、 $0 < a + b$ 、 $0 < c / (a + b) < 2$ 、 $n + 2 = a + b + c$ (ここで、 n は M^1 の原子価を表す。))

【0070】

(C-4)の使用量は、(C-5)に含まれるチタン原子に対する(C-4)に含まれるマグネシウム原子のモル比で0.1以上10以下であることが好ましく、0.5以上5以下であることがより好ましい。

40

【0071】

(C-4)と(C-5)との反応の温度については特に限定されないが、 -80 以上 150 以下であることが好ましく、 -40 以上 100 以下であることがより好ましい。

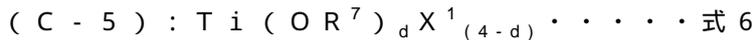
【0072】

(C-4)の使用時の濃度については特に限定されないが、(C-4)に含まれるチタン原子基準で 0.1 mol/L 以上 2 mol/L 以下であることが好ましく、 0.5 mol/L 以上 1.5 mol/L 以下であることがより好ましい。なお、(C-4)の希釈には不活性化水素溶媒を用いることが好ましい。

50

【0073】

次に(C-5)について説明する。本実施形態において、(C-5)は前述の式6で表されるチタン化合物である。



(式中、dは0以上4以下の実数であり、 R^7 は炭素数1以上20以下の炭化水素基であり、 X^1 はハロゲン原子である。)

【0074】

上記式6において、dは0以上1以下であることが好ましく、dが0であることがさらに好ましい。

【0075】

10

式6において R^7 で表される炭化水素基としては、特に限定されないが、具体的には、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。このなかでも、脂肪族炭化水素基が好ましい。 X^1 で表されるハロゲンとしては、特に限定されないが、具体的には、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。このなかでも、塩素が好ましい。上記から選ばれた(C-5)は単独で用いても良いし、2種以上を混合して使用することも可能である。

【0076】

(C-5)の使用量としては特に限定されないが、担体(C-3)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。

20

【0077】

(C-5)の反応温度については、特に限定されないが、-80以上150以下であることが好ましく、-40以上100以下であることがさらに好ましい。

【0078】

本実施形態においては、(C-3)に対する(C-5)の担持方法については特に限定されず、(C-3)に対して過剰な(C-5)を反応させる方法や、第三成分を使用することにより(C-5)を効率的に担持する方法を用いてもよいが、(C-5)と有機マグネシウム化合物(C-4)との反応により担持する方法が好ましい。

30

【0079】

(C-3)に対する(C-4)と(C-5)の添加順序には特に制限はなく、(C-4)に続いて(C-5)を加える、(C-5)に続いて(C-4)を加える、(C-4)と(C-5)とを同時に添加する、のいずれの方法も可能である。このなかでも、(C-4)と(C-5)とを同時に添加する方法が好ましい。(C-4)と(C-5)との反応は不活性化炭化水素溶媒中で行われるが、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。かくして得られた触媒は、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。

【0080】

次に、本実施形態における有機金属化合物成分[B]について説明する。本実施形態の固体触媒成分は、有機金属化合物成分[B]と組み合わせることにより、高活性な重合用触媒となる。有機金属化合物成分[B]は「助触媒」と呼ばれることもある。有機金属化合物成分[B]としては、周期律表第1族、第2族、第12族及び第13族からなる群に属する金属を含有する化合物であることが好ましく、特に有機アルミニウム化合物及び/又は有機マグネシウム化合物が好ましい。

40

【0081】

有機アルミニウム化合物としては、下記式7で表される化合物を単独又は混合して使用することが好ましい。



(式中、 R^{12} は炭素数1以上20以下の炭化水素基、 Z^1 は水素、ハロゲン、アルコキシ

50

、アリロキシ、シロキシ基からなる群に属する基であり、 j は 2 以上 3 以下の数である。
)

【0082】

上記の式 7 において、 R^{12} で表される炭素数 1 以上 20 以下の炭化水素基は、特に限定されないが、具体的には、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、脂環式炭化水素を包含するものであり、例えばトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、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(または、トリスブチルアルミニウム)、トリペンチルアルミニウム、トリ(3-メチルブチル)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のトリアルキルアルミニウム、ジエチルアルミニウムクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、ビス(2-メチルプロピル)アルミニウムクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、ジエチルアルミニウムプロミド等のハロゲン化アルミニウム化合物、ジエチルアルミニウムエトキシド、ビス(2-メチルプロピル)アルミニウムブトキシド等のアルコキシアルミニウム化合物、ジメチルヒドロシロキシアルミニウムジメチル、エチルメチルヒドロシロキシアルミニウムジエチル、エチルジメチルシロキシアルミニウムジエチル等のシロキシアルミニウム化合物及びこれらの混合物が好ましい。このなかでも、トリアルキルアルミニウム化合物が特に好ましい。

10

【0083】

有機マグネシウム化合物としては、前述の式 3 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が好ましい。

20

【0084】

式 3 における e 、 f 、 g 、 M^2 、 R^8 、 R^9 、 OR^{10} についてはすでに述べたとおりであるが、この有機マグネシウム化合物は不活性化炭化水素溶媒に対する溶解性が高いほうが好ましいため、 f/g は 0.5 ~ 10 にあることが好ましく、また M^2 がアルミニウムである化合物がさらに好ましい。

【0085】

固体触媒成分及び有機金属化合物成分 [B] を重合条件下である重合系内に添加する方法については特に制限はなく、両者を別々に重合系内に添加してもよいし、あらかじめ両者を反応させた後に重合系内に添加してもよい。また組み合わせる両者の比率には特に限定されないが、固体触媒成分 1 g に対し有機金属化合物成分 [B] は 1 mmol 以上 3000 mmol 以下であることが好ましい。

30

【0086】

本実施形態で使用されるメタロセン系触媒は、少なくとも、
a) 環状 結合性アニオン配位子を有する遷移金属化合物、及び
b) 該遷移金属化合物と反応して触媒活性を発現する錯体を形成可能な活性化剤、
の二つの触媒成分から構成される。

【0087】

本実施形態で使用される環状 結合性アニオン配位子を有する遷移金属化合物は、例えば下記式 8 で表すことができる。



40

(式中、 L は、各々独立して、シクロペンタジエニル基、インデニル基、テトラヒドロインデニル基、フルオレニル基、テトラヒドロフルオレニル基、及びオクタヒドロフルオレニル基からなる群より選ばれる環状 結合性アニオン配位子を表し、該配位子は場合によっては 1 ~ 8 個の置換基を有し、該置換基は各々独立して炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 12 のハロゲン置換炭化水素基、炭素数 1 ~ 12 のアミノヒドロカルビル基、炭素数 1 ~ 12 のヒドロカルビルオキシ基、炭素数 1 ~ 12 のジヒドロカルビルアミノ基、炭素数 1 ~ 12 のヒドロカルビルホスフィノ基、シリル基、アミノシリル基、炭素数 1 ~ 12 のヒドロカルビルオキシシリル基、及びハロシリル基からなる群より選ばれる、1 ~ 20 個の非水素原子を有する置換基であり、

M は、形式酸化数が + 2、+ 3 または + 4 の周期表第 4 族に属する遷移金属群から選ば

50

れる遷移金属であって、少なくとも1つの配位子Lに 5 結合している遷移金属を表し、
Wは、1 ~ 50個の非水素原子を有する2価の置換基であって、LとMとに各各1価ずつの価数で結合し、これによりL及びMと共働してメタラサイクルを形成する2価の置換基を表し、

Xは、各々独立して、1価のアニオン性 結合型配位子、Mと2価で結合する2価のアニオン性 結合型配位子、及びLとMとに各々1価ずつの価数で結合する2価のアニオン性 結合型配位子からなる群より選ばれる、1 ~ 60個の非水素原子を有するアニオン性 結合型配位子を表し、

X'は、各々独立して、1 ~ 40個の非水素原子を有する中性ルイス塩基配位性化合物を表し、

jは1または2であり、但し、jが2である時、場合によっては2つの配位子Lが、1 ~ 20個の非水素原子を有する2価の基を介して互いに結合し、該2価の基は炭素数1 ~ 20のヒドロカルバジイル基、炭素数1 ~ 12のハロヒドロカルバジイル基、炭素数1 ~ 12のヒドロカルビレンオキシ基、炭素数1 ~ 12のヒドロカルビレンアミノ基、シランジイル基、ハロシランジイル基、及びシリレンアミノ基からなる群より選ばれる基であり、

kは0または1であり、

pは0、1または2であり、但し、Xが1価のアニオン性 結合型配位子、またはLとMとに結合している2価のアニオン性 結合型配位子である場合、pはMの形式酸化数より1以上小さい整数であり、またXがMにのみ結合している2価のアニオン性 結合型配位子である場合、pはMの形式酸化数より(j + 1)以上小さい整数であり、

qは0、1または2である。)

【0088】

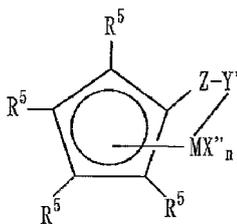
上記式8の化合物中の配位子Xの例としては、ハライド、炭素数1 ~ 60の炭化水素基、炭素数1 ~ 60のヒドロカルビルオキシ基、炭素数1 ~ 60のヒドロカルビルアミド基、炭素数1 ~ 60のヒドロカルビルホスフィド基、炭素数1 ~ 60のヒドロカルビルスルフィド基、シリル基、これらの複合基等が挙げられる。

【0089】

上記式8の化合物中の中性ルイス塩基配位性化合物X'の例としては、ホスフィン、エーテル、アミン、炭素数2 ~ 40のオレフィン、炭素数1 ~ 40のジエン、これらの化合物から誘導される2価の基等が挙げられる。

【0090】

本実施形態において、環状 結合性アニオン配位子を有する遷移金属化合物としては、前記式8(ただし、j = 1)で表される遷移金属化合物が好ましい。前記式8(ただし、j = 1)で表される化合物の好ましい例としては、下記式9で表される化合物が挙げられる。



式9

(式中、Mは、チタン、ジルコニウム及びハフニウムからなる群より選ばれる遷移金属であって、形式酸化数が+2、+3または+4である遷移金属を表し、

R⁵は、各々独立して、水素原子、炭素数1 ~ 8の炭化水素基、シリル基、ゲルミル基、シアノ基、ハロゲン原子及びこれらの複合基からなる群より選ばれる、1 ~ 20個の非水素原子を有する置換基を表し、但し、該置換基R⁵が炭素数1 ~ 8の炭化水素基、シリル基またはゲルミル基である時、場合によっては2つの隣接する置換基R⁵が互いに結合して2価の基を形成し、これにより該2つの隣接する該置換基R⁵にそれぞれ結合するシ

10

20

30

40

50

クロペンタジエニル環の2つの炭素原子間の結合と共働して環を形成し、

X^{*}は、各々独立して、ハライド、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～18のヒドロカルビルオキシ基、炭素数1～18のヒドロカルビルアミノ基、シリル基、炭素数1～18のヒドロカルビルアミド基、炭素数1～18のヒドロカルビルホスフィド基、炭素数1～18のヒドロカルビルスルフィド基及びこれらの複合基からなる群より選ばれる、1～20個の非水素原子を有する置換基を表し、但し、場合によっては2つの置換基X^{*}が共働して炭素数4～30の中性共役ジエンまたは2価の基を形成し、

Y^{*}は、-O-、-S-、-NR^{*}-または-PR^{*}-を表し、但し、R^{*}は、水素原子、炭素数1～12の炭化水素基、炭素数1～8のヒドロカルビルオキシ基、シリル基、炭素数1～8のハロゲン化アルキル基、炭素数6～20のハロゲン化アリール基、またはこれらの複合基を表し、

ZはSiR^{*}₂、CR^{*}₂、SiR^{*}₂SiR^{*}₂、CR^{*}₂CR^{*}₂、CR^{*}=CR^{*}、CR^{*}₂SiR^{*}₂またはGeR^{*}₂を表し、但し、R^{*}は上で定義した通りであり、

nは1、2または3である。))

【0091】

本実施形態において用いられる環状結合性アニオン配位子を有する遷移金属化合物の具体例としては、以下に示すような化合物が挙げられる。

ビス(メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、

ビス(n-ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、

ビス(インデニル)ジルコニウムジメチル、

ビス(1,3-ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、

(ペンタメチルシクロペンタジエニル)(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル

、
ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、

ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、

ビス(フルオレニル)ジルコニウムジメチル、

エチレンビス(インデニル)ジルコニウムジメチル、

エチレンビス(4,5,6,7-テトラヒドロ-1-インデニル)ジルコニウムジメチル

、
エチレンビス(4-メチル-1-インデニル)ジルコニウムジメチル、

エチレンビス(5-メチル-1-インデニル)ジルコニウムジメチル、

エチレンビス(6-メチル-1-インデニル)ジルコニウムジメチル、

エチレンビス(7-メチル-1-インデニル)ジルコニウムジメチル、

エチレンビス(5-メトキシ-1-インデニル)ジルコニウムジメチル、

エチレンビス(2,3-ジメチル-1-インデニル)ジルコニウムジメチル、

エチレンビス(4,7-ジメチル-1-インデニル)ジルコニウムジメチル、

エチレンビス-(4,7-ジメトキシ-1-インデニル)ジルコニウムジメチル、

メチレンビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、

イソプロピリデン(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、

イソプロピリデン(シクロペンタジエニル-フルオレニル)ジルコニウムジメチル、

シリレンビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、

ジメチルシリレン(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、

[(N-t-ブチルアミド)(テトラメチル-5-シクロペンタジエニル)-1,2-

エタンジイル]チタニウムジメチル、

[(N-t-ブチルアミド)(テトラメチル-5-シクロペンタジエニル)ジメチルシ

ラン]チタニウムジメチル、

[(N-メチルアミド)(テトラメチル-5-シクロペンタジエニル)ジメチルシラン

]チタニウムジメチル、

[(N-フェニルアミド)(テトラメチル-5-シクロペンタジエニル)ジメチルシラ

ン]チタニウムジメチル、

10

20

30

40

50

〔(N-ベンジルアミド)(テトラメチル-5-シクロペンタジエニル)ジメチルシラン〕チタニウムジメチル、

〔(N-t-ブチルアミド)(5-シクロペンタジエニル)-1,2-エタンジイル〕チタニウムジメチル、

〔(N-t-ブチルアミド)(5-シクロペンタジエニル)ジメチルシラン〕チタニウムジメチル、

〔(N-メチルアミド)(5-シクロペンタジエニル)-1,2-エタンジイル〕チタニウムジメチル、

〔(N-メチルアミド)(5-シクロペンタジエニル)ジメチルシラン〕チタニウムジメチル、

〔(N-t-ブチルアミド)(5-インデニル)ジメチルシラン〕チタニウムジメチル、

〔(N-ベンジルアミド)(5-インデニル)ジメチルシラン〕チタニウムジメチル、

ジプロモビストリフェニルホスフィンニッケル、

ジクロロビストリフェニルホスフィンニッケル、

ジプロモジアセトニトリルニッケル、

ジプロモジベンゾニトリルニッケル、

ジプロモ(1,2-ビスジフェニルホスフィノエタン)ニッケル、

ジプロモ(1,3-ビスジフェニルホスフィノプロパン)ニッケル、

ジプロモ(1,1'-ジフェニルビスホスフィノフェロセン)ニッケル、

ジメチルビスジフェニルホスフィンニッケル、

ジメチル(1,2-ビスジフェニルホスフィノエタン)ニッケル、

メチル(1,2-ビスジフェニルホスフィノエタン)ニッケルテトラフルオロボレート、

(2-ジフェニルホスフィノ-1-フェニルエチレンオキシ)フェニルピリジンニッケル、

ジクロロビストリフェニルホスフィンパラジウム、

ジクロロジベンゾニトリルパラジウム、ジクロロジアセトニトリルパラジウム、

ジクロロ(1,2-ビスジフェニルホスフィノエタン)パラジウム、

ビストリフェニルホスフィンパラジウムビステトラフルオロボレート、

ビス(2,2'-ピピリジン)メチル鉄テトラフルオロボレートエーテラート等。

【0092】

本実施形態において用いられる環状結合性アニオン配位子を有する遷移金属化合物の具体例としては、さらに、上に挙げた各ジルコニウム及びチタン化合物の名称の「ジメチル」の部分(これは、各化合物の名称末尾の部分、すなわち「ジルコニウム」または「チタニウム」という部分の直後に現れているものであり、前記式9中のXⁿの部分に対応する名称である)を、以下に掲げる任意のものに替えてできる名称を持つ化合物も挙げられる。

「ジクロル」、

「ジプロム」、

「ジヨード」、

「ジエチル」、

「ジブチル」、

「ジフェニル」、

「ジベンジル」、

「2-(N,N-ジメチルアミノ)ベンジル」、

「2-ブテン-1,4-ジイル」、

「s-トランス-4-1,4-ジフェニル-1,3-ブタジエン」、

「s-トランス-4-3-メチル-1,3-ペンタジエン」、

「s-トランス-4-1,4-ジベンジル-1,3-ブタジエン」、

「s-トランス-4-2,4-ヘキサジエン」、

40
40
50

「s - トランス - 4 - 1, 3 - ペンタジエン」、
 「s - トランス - 4 - 1, 4 - ジトリル - 1, 3 - ブタジエン」、
 「s - トランス - 4 - 1, 4 - ビス(トリメチルシリル) - 1, 3 - ブタジエン」、
 「s - シス - 4 - 1, 4 - ジフェニル - 1, 3 - ブタジエン」、
 「s - シス - 4 - 3 - メチル - 1, 3 - ペンタジエン」、
 「s - シス - 4 - 1, 4 - ジベンジル - 1, 3 - ブタジエン」、
 「s - シス - 4 - 2, 4 - ヘキサジエン」、
 「s - シス - 4 - 1, 3 - ペンタジエン」、
 「s - シス - 4 - 1, 4 - ジトリル - 1, 3 - ブタジエン」、
 「s - シス - 4 - 1, 4 - ビス(トリメチルシリル) - 1, 3 - ブタジエン」等。

10

【0093】

本実施形態において用いられる環状 結合性アニオン配位子を有する遷移金属化合物は、一般に公知の方法で合成できる。これら遷移金属化合物は単独で使用してもよいし組み合わせ使用してもよい。

【0094】

次に本実施形態において用いられる遷移金属化合物と反応して触媒活性を発現する錯体を形成可能な活性化剤(本実施形態において以下単に「活性化剤」と称することがある)について説明する。

【0095】

本実施形態における活性化剤として例えば、下記式10で定義される化合物が挙げられる。

20



(式中、 $[L - H]^{d+}$ はプロトン供与性のブレンステッド酸を表し、但し、Lは中性のルイス塩基を表し、dは1~7の整数であり； $[M_m Q_p]^{d-}$ は両立性の非配位性アニオンを表し、但し、Mは、周期表第5族~第15族のいずれかに属する金属またはメタロイドを表し、Qは、各々独立して、ヒドリド、ハライド、炭素数2~20のジヒドロカルビルアミド基、炭素数1~30のヒドロカルビルオキシ基、炭素数1~30の炭化水素基、及び炭素数1~40の置換された炭化水素基からなる群より選ばれ、但し、上記式10中で各々独立に選ばれるQの中でハライドであるQの数は0又は1であり、mは1~7の整数であり、pは2~14の整数であり、dは上で定義した通りであり、 $p - m = d$ である。)

30

【0096】

非配位性アニオンとしては、特に限定されないが、例えば、以下に示すような化合物が挙げられる

テトラキスフェニルボレート、

トリ(p - トリル)(フェニル)ボレート、

トリス(ペンタフルオロフェニル)(フェニル)ボレート、

トリス(2, 4 - ジメチルフェニル)(ヒドフェニル)ボレート、

トリス(3, 5 - ジメチルフェニル)(フェニル)ボレート、

トリス(3, 5 - ジ - トリフルオロメチルフェニル)(フェニル)ボレート、

トリス(ペンタフルオロフェニル)(シクロヘキシル)ボレート、

40

トリス(ペンタフルオロフェニル)(ナフチル)ボレート、

テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、

トリフェニル(ヒドロキシフェニル)ボレート、

ジフェニル - ジ(ヒドロキシフェニル)ボレート、

トリフェニル(2, 4 - ジヒドロキシフェニル)ボレート、

トリ(p - トリル)(ヒドロキシフェニル)ボレート、

トリス(ペンタフルオロフェニル)(ヒドロキシフェニル)ボレート、

トリス(2, 4 - ジメチルフェニル)(ヒドロキシフェニル)ボレート、

トリス(3, 5 - ジメチルフェニル)(ヒドロキシフェニル)ボレート、

トリス(3, 5 - ジ - トリフルオロメチルフェニル)(ヒドロキシフェニル)ボレート、

50

トリス(ペンタフルオロフェニル)(2-ヒドロキシエチル)ボレート、
 トリス(ペンタフルオロフェニル)(4-ヒドロキシブチル)ボレート、
 トリス(ペンタフルオロフェニル)(4-ヒドロキシ-シクロヘキシル)ボレート、
 トリス(ペンタフルオロフェニル)(4-(4'-ヒドロキシフェニル)フェニル)ボレート、
 トリス(ペンタフルオロフェニル)(6-ヒドロキシ-2-ナフチル)ボレート等。

【0097】

他の好ましい非配位性アニオンの例としては、上記例示のボレートのヒドロキシ基がNHR基で置き換えられたボレートが挙げられる。ここで、Rは好ましくは、メチル基、エチル基またはtert-ブチル基である。

10

【0098】

また、プロトン付与性のブレンステッド酸としては、特に限定されないが、例えば、トリエチルアンモニウム、トリプロピルアンモニウム、トリ(n-ブチル)アンモニウム、トリメチルアンモニウム、トリブチルアンモニウム及びトリ(n-オクチル)アンモニウム等のようなトリアルキル基置換型アンモニウムカチオンが挙げられ、また、N,N-ジメチルアニリニウム、N,N-ジエチルアニリニウム、N,N-2,4,6-ペンタメチルアニリニウム、N,N-ジメチルベンジルアニリニウム等のようなN,N-ジアルキルアニリニウムカチオンも好適である。

【0099】

さらに、ジ-(i-プロピル)アンモニウム、ジシクロヘキシルアンモニウム等のようなジアルキルアンモニウムカチオンも好適であり、トリフェニルフォスホニウム、トリ(メチルフェニル)ホスホニウム、トリ(ジメチルフェニル)ホスホニウム等のようなトリアリールホスホニウムカチオン、またはジメチルスルホニウム、ジエチルフルホニウム、ジフェニルスルホニウム等も好適である。

20

【0100】

また本実施形態において活性化剤として下記式11で表されるユニットを有する有機金属オキシ化合物も用いることができる。



(但し、M²は周期律表第13族~第15族の金属またはメタロイドであり、Rは各々独立に炭素数1~12の炭化水素基又は置換炭化水素基であり、nは金属M²の価数であり、mは2以上の整数である。)

30

【0101】

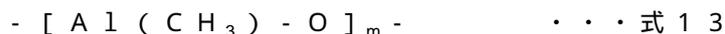
本実施形態の活性化剤の好ましい例は、例えば下記式12で示されるユニットを含む有機アルミニウムオキシ化合物である。



(但し、Rは炭素数1~8のアルキル基であり、mは2~60の整数である。)

【0102】

本実施形態の活性化剤の更に好ましい例は、例えば下記式13で示されるユニットを含むメチルアルモキサンである。



(但し、mは2~60の整数である。)

40

【0103】

本実施形態においては、活性化剤成分を単独で使用してもよいし組み合わせて使用してもよい。

【0104】

本実施形態に於いて、これらの触媒成分は、固体成分に担持して担持型触媒としても用いることができる。このような固体成分としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレンまたはスチレンジビニルベンゼンのコポリマー等の多孔質高分子材料、或いは例えばシリカ、アルミナ、マグネシア、塩化マグネシウム、ジルコニア、チタニア、酸化硼素、酸化カルシウム、酸化亜鉛、酸化バリウム、五酸化バナジウム、酸化クロム及び酸化トリウ

50

ム等のような周期律表第 2、3、4、13 及び 14 族元素の無機固体材料、及びそれらの混合物、並びにそれらの複合酸化物から選ばれる少なくとも 1 種の無機固体材料が挙げられる。シリカの複合酸化物としては、例えばシリカマグネシア、シリカアルミナ等のようなシリカと周期律表第 2 族または第 13 族元素との複合酸化物が挙げられる。また、上記二つの触媒成分の他に、必要に応じて有機アルミニウム化合物を触媒成分として用いることができる。本実施形態において用いることができる有機アルミニウム化合物とは、例えば下記式 14 で表される化合物である。



(但し、R は炭素数 1 ~ 12 までのアルキル基、炭素数 6 ~ 20 のアリアル基であり、X はハロゲン、水素またはアルコキシル基であり、アルキル基は直鎖状、分岐状または環状であり、n は 1 ~ 3 の整数である。)

10

【0105】

本実施形態の有機アルミニウム化合物は、上記一般式 (14) で表される化合物の混合物であっても構わない。例えば上記一般式中の R として、メチル基、エチル基、ブチル基、イソブチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、フェニル基、トリル基等が挙げられ、また X としては、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基、クロル等が挙げられる。

【0106】

本実施形態で用いられる有機アルミニウム化合物としては、特に限定されないが、例えば、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、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、或いはこれらの有機アルミニウムとメチルアルコール、エチルアルコール、ブチルアルコール、ペンチルアルコール、ヘキシルアルコール、オクチルアルコール、デシルアルコール等のアルコール類との反応生成物、例えばジメチルメトキシアルミニウム、ジエチルエトキシアルミニウム、ジブチルブトキシアルミニウム等が挙げられる。

20

【0107】

さらに本実施形態で使用されるメタロセン系触媒を調製する場合には、触媒の粒度を制御する観点から、触媒の担体と遷移化合物成分及び活性化剤を混合する際に、その反応器内での攪拌速度が重要であり、攪拌速度が 30 rpm 以上、300 rpm 以下であることが好ましい。攪拌速度を 30 rpm 以上とすることで、触媒の粒度が粗くなったり凝集することを防ぐことができ、300 rpm 以下とすることで、担体が壊れたり、触媒の粒度が細くなり過ぎるのを防ぐことができる。該触媒の粒度は、最終的に製造される該ポリエチレンパウダーの粒度に反映されるため、触媒の粒度を管理することは極めて重要である。

30

【0108】

次にメタロセン系触媒と同時に使用される水素化剤について説明する。

水素化剤としては例えば、水素、 $R_{r-n}(M_t)H_n$ (式中、 M_t は周期律表第 1 ~ 3 族及び 14、15 族に属する原子であり、R は炭素原子数 1 ~ 4 のアルキル基、炭素原子数 6 ~ 12 のアリアル基、炭素原子数 7 ~ 20 のアルキルアリアル基、炭素原子数 7 ~ 20 のアリアルアルキル基、炭素原子数 2 ~ 20 のアルケニル基からなる群より選ばれる炭化水素基であり、 $n > 0$ 、 $r - n = 0$ 、r は M_t の原子価) が挙げられる。

40

【0109】

これらの中で、好ましいものは水素または R_nSiH_{4-n} (式中、 $0 < n < 1$ 、R は炭素原子数 1 ~ 4 のアルキル基、炭素原子数 6 ~ 12 のアリアル基、炭素原子数 7 ~ 20 のアルキルアリアル基、炭素原子数 7 ~ 20 のアリアルアルキル基、炭素原子数 2 ~ 20 のアルケニル基からなる群より選ばれる炭化水素基である。) で表されるシラン化合物であり、特に水素が好ましい。

【0110】

水素化剤としては、特に限定されないが、例えば、水素、ナトリウムヒドライド、カルシウムヒドライド、水素化リチウムアルミニウム、 SiH_4 、メチルシラン、エチル

50

シラン、n-ブチルシラン、オクチルシラン、オクタデシルシラン、フェニルシラン、ベンジルシラン、ジメチルシラン、ジエチルシラン、ジn-ブチルシラン、ジオクチルシラン、ジオクタデシルシラン、ジフェニルシラン、ジベンジルシラン、エテニルシラン、3-ブテニルシラン、5-ヘキセニルシラン、シクロヘキセニルシラン、7-オクテニルシラン、17-オクタデセニルシラン、等が挙げられ、好ましくは水素またはオクチルシランまたはフェニルシランである。

【0111】

本実施形態においては、これらの水素化剤を単独で使用してもよいし組み合わせて使用してもよい。

【0112】

メタロセン系触媒は予め水素化剤と接触させてから重合に使用する。メタロセン系触媒を重合反応器に導入する前に水素化剤とを接触させる方法としては、例えば、

- 1) 触媒移送用の媒体に水素化剤を含有させ、触媒を重合反応器に移送中に触媒と水素化剤とを接触させる方法、
- 2) 触媒を移送する前の段階、例えば触媒貯槽等に水素化剤を導入し、触媒と水素化剤とを接触させる方法、等が挙げられる。

【0113】

上記1)の方法としては、例えば、重合反応器に触媒を導入するために設けられた触媒移送ラインに、水素化剤の供給ラインを接続し、水素化剤を該ラインに供給することにより、該媒体に水素化剤を含有させることができる。或いは、重合反応器に触媒を導入するために設けられた重合反応器内部の触媒供給ノズルに、水素化剤の供給ラインを接続し、水素化剤を該ラインに供給することにより該媒体に水素化剤を含有させることができる。また、触媒を重合反応器へ移送する媒体に予め水素化剤を含有させておき、触媒を該水素化剤含有触媒移送用の媒体を用いて重合反応器へ移送してもよい。

【0114】

上記2)の方法の場合は、接触時間は特に限定されるものではないが、好ましくは10分以内、より好ましくは5分以内、さらに好ましくは1分以内、さらにまた好ましくは30秒以内、最も好ましくは20秒以内である。

【0115】

本実施形態で、メタロセン系触媒と接触させる水素化剤の量は、該触媒に含まれる遷移金属化合物の0.5倍モル以上且つ50000倍モル以下である。水素化剤の量が0.5倍モル未満であると、塊状のポリマーが生成し、安定運転が困難となる。また、水素化剤の量が50000倍モルよりも多ければ、重合活性と分子量の低下を招く。水素化剤の量は、好ましくは1倍モル以上且つ30000倍モル以下であり、より好ましくは10倍モル以上且つ1000倍モル以下である。

【0116】

次に、本実施形態において用いられる水素添加能を有する化合物について説明する。水素添加能を有する化合物としては、水素と反応し、系内のエチレンまたは α -オレフィンに水素添加し、結果的に重合反応リアクター内の水素濃度を低下させることのできる化合物であり、好ましくは重合触媒活性を低下させない化合物であればよい。メタロセン化合物や白金、パラジウム、パラジウム-クロム、ニッケル、ルテニウムを含有する化合物を使用することができる。その中でも水素添加活性の高いメタロセン化合物が好ましく、とりわけ重合温度付近で水素添加活性を発現できるチタノセン化合物あるいはハーフチタノセン化合物が特に好ましい。

【0117】

これらのチタノセン化合物あるいはハーフチタノセン化合物は単独でも水素添加活性があるが、有機リチウム、有機マグネシウム、有機アルミニウム等の有機金属化合物と混合・反応させることによって水素添加活性が高くなり、好ましい。

【0118】

上記有機金属化合物とチタノセン化合物あるいはハーフチタノセン化合物との混合・反

10

20

30

40

50

応は、重合リアクター内にフィードする前に行っても良いし、重合リアクター内に別々にフィードし、重合リアクター系内で行っても良い。

【0119】

本実施形態において使用されるチタノセン化合物またはハーフチタノセン化合物は、例えば下記式15で表すことができる。



(式中、Lは、各々独立して、シクロペンタジエニル基、インデニル基、テトラヒドロインデニル基、フルオレニル基、テトラヒドロフルオレニル基、及びオクタヒドロフルオレニル基からなる群より選ばれる環状結合性アニオン配位子を表し、該配位子は場合によっては1~8個の置換基を有し、該置換基は各々独立して炭素数1~20の炭化水素基、ハロゲン原子、炭素数1~12のハロゲン置換炭化水素基、炭素数1~12のアミノヒドロカルビル基、炭素数1~12のヒドロカルビルオキシ基、炭素数1~12のジヒドロカルビルアミノ基、炭素数1~12のヒドロカルビルホスフィノ基、シリル基、アミノシリル基、炭素数1~12のヒドロカルビルオキシシリル基、及びハロシリル基からなる群より選ばれる、1~20個の非水素原子を有する置換基であり、

T_iは、形式酸化数が+2、+3または+4であって、少なくとも1つの配位子Lに5結合しているチタンを表し、

Wは、1~50個の非水素原子を有する2価の置換基であって、LとT_iとに各々1個ずつの価数で結合し、これによりL及びT_iと共働してメタラサイクルを形成する2価の置換基を表し、

X及びX'は、各々独立して、1価の配位子、T_iと2価で結合する2価の配位子、及びLとT_iとに各々1個ずつの価数で結合する2価の配位子からなる群より選ばれる配位子であって、水素原子、炭素数1~20の炭化水素基、ハロゲン原子、炭素数1~12のハロゲン置換炭化水素基、炭素数1~12のアミノヒドロカルビル基、炭素数1~12のヒドロカルビルオキシ基、炭素数1~12のジヒドロカルビルアミノ基、炭素数1~12のヒドロカルビルホスフィノ基、シリル基、アミノシリル基、炭素数1~12のヒドロカルビルオキシシリル基、及びハロシリル基からなる群より選ばれる、1~20個の非水素原子を有する配位子を表し、

jは1または2であり、但し、jが2である時、場合によっては2つの配位子Lが、1~20個の非水素原子を有する2価の基を介して互いに結合し、該2価の基は炭素数1~20のヒドロカルバジイル基、炭素数1~12のハロヒドロカルバジイル基、炭素数1~12のヒドロカルビレンオキシ基、炭素数1~12のヒドロカルビレンアミノ基、シランジイル基、ハロシランジイル基、及びシリレンアミノ基からなる群より選ばれる基であり、

kは0または1であり、

pは0、1または2であり、但し、Xが1価の配位子、またはLとT_iとに結合している2価の配位子である場合、pはT_iの形式酸化数より1以上小さい整数であり、またXがT_iにのみ結合している2価のアニオン性結合型配位子である場合、pはT_iの形式酸化数より(j+1)以上小さい整数であり、

qは0、1または2である。)

【0120】

本実施形態において用いられるチタノセン化合物の具体例としては、環状結合性アニオン配位子をシクロペンタジエニル基とした場合、以下に示すような化合物が挙げられる。

ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジメチル、
 ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジエチル、
 ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジイソプロピル、
 ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジ-n-ブチル、
 ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジ-sec-ブチル、
 ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジヘキシル、

ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジオクチル、
 ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジメトキシド、
 ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジエトキシド、
 ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジイソプロポキシド、
 ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジブトキシド、
 ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジフェニル、
 ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジ - m - トリル、
 ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジ - p - トリル、
 ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジ - m , p - キシリル、
 ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジ - 4 - エチルフェニル、
 ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジ - 4 - ヘキシルフェニル、
 ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジ - 4 - メトキシフェニル、
 ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジ - 4 - エトキシフェニル、
 ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジフェノキシド、
 ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジフルオリド、
 ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジプロマイド、
 ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジクロライド、
 ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジプロマイド、
 ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジアイオダイド、
 ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムクロライドメチル、
 ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムクロライドエトキサイド、
 ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムクロライドフェノキシド、
 ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジベンジル、
 ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジ - ジメチルアミド、
 ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジ - ジエチルアミド、
 ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジ - ジイソプロピルアミド、
 ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジ - s e c - ブチルアミド、
 ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジ - t e r t - ブチルアミド、
 ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジ - ジトリメチルシリルアミド等。

10

20

30

【0121】

本実施形態において用いられるチタノセン化合物の具体例としては、さらに、上に挙げた「シクロペンタジエニル」の部分、以下に掲げる任意の環状結合性アニオン配位子に替えてできる名称を持つ化合物も挙げられる。

「メチルシクロペンタジエニル」、
 「n - ブチルシクロペンタジエニル」、
 「1, 3 - ジメチルシクロペンタジエニル」、
 「ペンタメチルシクロペンタジエニル」、
 「テトラメチルシクロペンタジエニル」、
 「トリメチルシリルシクロペンタジエニル」、
 「1, 3 - ビストリメチルシリルシクロペンタジエニル」、
 「インデニル」、
 「4, 5, 6, 7 - テトラヒドロ - 1 - インデニル」、
 「5 - メチル - 1 - インデニル」、
 「6 - メチル - 1 - インデニル」、
 「7 - メチル - 1 - インデニル」、
 「5 - メトキシ - 1 - インデニル」、
 「2, 3 - ジメチル - 1 - インデニル」、
 「4, 7 - ジメチル - 1 - インデニル」、
 「4, 7 - ジメトキシ - 1 - インデニル」、
 「フルオレニル」等。

40

50

【 0 1 2 2 】

さらに、チタノセン化合物を構成する2つの環状 結合性アニオン配位子は、上に示した配位子から任意に組み合わせることができる。任意に組み合わせた具体例としては、以下に示すような化合物が挙げられる。

(ペンタメチルシクロペンタジエニル) (シクロペンタジエニル) チタニウムジクロライド、

(フルオレニル) (シクロペンタジエニル) チタニウムジクロライド、

(フルオレニル) (ペンタメチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロライド、

(インデニル) (シクロペンタジエニル) チタニウムジクロライド、

(インデニル) (ペンタメチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロライド、

(インデニル) (フルオレニル) チタニウムジクロライド、

(テトラヒドロインデニル) (シクロペンタジエニル) チタニウムジクロライド、

(テトラヒドロインデニル) (ペンタメチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロライド、

(テトラヒドロインデニル) (フルオレニル) チタニウムジクロライド、

(シクロペンタジエニル) (1, 3 - ビストリメチルシリルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロライド、

(ペンタメチルシクロペンタジエニル) (1, 3 - ビストリメチルシリルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロライド、

(フルオレニル) (1, 3 - ビストリメチルシリルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロライド、

(インデニル) (1, 3 - ビストリメチルシリルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロライド、

(テトラヒドロインデニル) (1, 3 - ビストリメチルシリルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロライド等。

【 0 1 2 3 】

また、これらの化合物の「ジクロライド」の部分以下に掲げる任意のものに替えてできる名称を持つ化合物も挙げられる。

「ジブロマイド」、

「ジアイオダイド」、

「メチルクロライド」、

「メチルブロマイド」、

「ジメチル」、

「ジエチル」、

「ジブチル」、

「ジフェニル」、

「ジベンジル」、

「ジメトキシ」、

「メトキシクロライド」、

「ビス - 2 - (N, N - ジメチルアミノ) ベンジル」、

「2 - ブテン - 1, 4 - ジイル」、

「s - トランス - 4 - 1, 4 - ジフェニル - 1, 3 - ブタジエン」、

「s - トランス - 4 - 3 - メチル - 1, 3 - ペンタジエン」、

「s - トランス - 4 - 1, 4 - ジベンジル - 1, 3 - ブタジエン」、

「s - トランス - 4 - 2, 4 - ヘキサジエン」、

「s - トランス - 4 - 1, 3 - ペンタジエン」、

「s - トランス - 4 - 1, 4 - ジトリル - 1, 3 - ブタジエン」、

「s - トランス - 4 - 1, 4 - ビス(トリメチルシリル) - 1, 3 - ブタジエン」、

「s - シス - 4 - 1, 4 - ジフェニル - 1, 3 - ブタジエン」、

「s - シス - 4 - 3 - メチル - 1, 3 - ペンタジエン」、

30 40 50

「s - シス - 4 - 1 , 4 - ジベンジル - 1 , 3 - ブタジエン」、
 「s - シス - 4 - 2 , 4 - ヘキサジエン」、
 「s - ジス - 4 - 1 , 3 - ペンタジエン」、
 「s - シス - 4 - 1 , 4 - ジトリル - 1 , 3 - ブタジエン」、
 「s - シス - 4 - 1 , 4 - ビス(トリメチルシリル) - 1 , 3 - ブタジエン」等。

【0124】

この2つの環状 結合性アニオン配位子は以下に掲げる基を介して結合していてもよい。

- SiR^{*}₂ -、 - CR^{*}₂ -、 - SiR^{*}₂SiR^{*}₂ -、 - CR^{*}₂CR^{*}₂ -、 - CR^{*} = CR^{*} -、 - CR^{*}₂SiR^{*}₂ -、 - GeR^{*}₂ - 等。但し、R^{*}は、水素原子、炭素数1～12の炭化水素基、炭素数1～8のヒドロカルビルオキシ基、シリル基、炭素数1～8のハロゲン化アルキル基、炭素数6～20のハロゲン化アリール基、またはこれらの複合基を表す。

10

【0125】

2つの環状 結合性アニオン配位子が結合している具体例としては、以下に示すような化合物が挙げられる。

エチレンビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジクロライド、
 エチレンビス(テトラメチルシクロペンタジエニル)チタニウムジクロライド、
 エチレンビス(インデニル)チタニウムジクロライド、
 エチレンビス(4, 5, 6, 7 - テトラヒドロ - 1 - インデニル)チタニウムジクロライド、

20

エチレンビス(4 - メチル - 1 - インデニル)チタニウムジクロライド、
 エチレンビス(5 - メチル - 1 - インデニル)チタニウムジクロライド、
 エチレンビス(6 - メチル - 1 - インデニル)チタニウムジクロライド、
 エチレンビス(7 - メチル - 1 - インデニル)チタニウムジクロライド、
 エチレンビス(5 - メトキシ - 1 - インデニル)チタニウムジクロライド、
 エチレンビス(2, 3 - ジメチル - 1 - インデニル)チタニウムジクロライド、
 エチレンビス(4, 7 - ジメチル - 1 - インデニル)チタニウムジクロライド、
 エチレンビス(4, 7 - ジメトキシ - 1 - インデニル)チタニウムジクロライド、
 メチレンビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジクロライド、

30

イソプロピリデンビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジクロライド、
 イソプロピリデン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)チタニウムジクロライド、
 シリレンビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジクロライド、
 ジメチルシリレンビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジクロライド、
 ジメチルシリレンビス(テトラメチルシクロペンタジエニル)チタニウムジクロライド、
 ジメチルシリレンビス(メチルシクロペンタジエニル)チタニウムジクロライド、
 ジメチルシリレンビス(トリメチルシリルシクロペンタジエニル)チタニウムジクロライド、

ジメチルシリレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)チタニウムジクロライド、
 ジメチルシリレン(シクロペンタジエニル)(インデニル)チタニウムジクロライド、

40

ジメチルシリレン(テトラメチルシクロペンタジエニル)(フルオレニル)チタニウムジクロライド、
 ジメチルシリレン(テトラメチルシクロペンタジエニル)(インデニル)チタニウムジクロライド、
 ジメチルシリレン(テトラメチルシクロペンタジエニル)(シクロペンタジエニル)チタニウムジクロライド、

ジメチルシリレン(フルオレニル)(インデニル)チタニウムジクロライド、
 ジメチルシリレン(テトラメチルシクロペンタジエニル)(トリメチルシリルシクロペンタジエニル)チタニウムジクロライド、

ジメチルシリレン(テトラメチルシクロペンタジエニル)(3, 5 - ビストリメチルシリ

50

ルシクロペンタジエニル)チタニウムジクロライド、
 ジメチルシリレン(シクロペンタジエニル)(トリメチルシリルシクロペンタジエニル)
 チタニウムジクロライド、
 ジメチルシリレン(テトラメチルシクロペンタジエニル)(3,5-ビストリメチルシリ
 ルシクロペンタジエニル)チタニウムジクロライド、
 ジメチルシリレン(フルオレニル)(トリメチルシリルシクロペンタジエニル)チタニウ
 ムジクロライド、
 ジメチルシリレン(フルオレニル)(3,5-ビストリメチルシリルシクロペンタジエニ
 ル)チタニウムジクロライド、
 ジメチルシリレン(インデニル)(トリメチルシリルシクロペンタジエニル)チタニウム
 ジクロライド、
 ジメチルシリレン(インデニル)(3,5-ビストリメチルシリルシクロペンタジエニル
)チタニウムジクロライド等が挙げられる。

10

【0126】

本実施形態において用いられるハーフチタノセン化合物の具体例としては、環状結合
 性アニオン配位子をシクロペンタジエニル基とした場合、以下に示すような化合物が挙げ
 られる。

シクロペンタジエニルチタニウムトリメチル、
 シクロペンタジエニルチタニウムトリエチル、
 シクロペンタジエニルチタニウムトリエチル、
 シクロペンタジエニルチタニウムトリイソプロピル、
 シクロペンタジエニルチタニウムトリ-n-ブチル、
 シクロペンタジエニルチタニウムトリ-sec-ブチル、
 シクロペンタジエニルチタニウムトリメトキシド、
 シクロペンタジエニルチタニウムトリエトキシド、
 シクロペンタジエニルチタニウムトリイソプロポキシド、
 シクロペンタジエニルチタニウムトリブトキシド、
 シクロペンタジエニルチタニウムトリフェニル、
 シクロペンタジエニルチタニウムトリ-m-トリル、
 シクロペンタジエニルチタニウムトリ-p-トリル、
 シクロペンタジエニルチタニウムトリ-m,p-キシリル、
 シクロペンタジエニルチタニウムトリ-4-エチルフェニル、
 シクロペンタジエニルチタニウムトリ-4-ヘキシルフェニル、
 シクロペンタジエニルチタニウムトリ-4-メトキシフェニル、
 シクロペンタジエニルチタニウムトリ-4-エトキシフェニル、
 シクロペンタジエニルチタニウムトリフェノキシド、
 シクロペンタジエニルチタニウムトリフルオライド、
 シクロペンタジエニルチタニウムトリプロマイド、
 シクロペンタジエニルチタニウムトリクロライド、
 シクロペンタジエニルチタニウムトリプロマイド、
 シクロペンタジエニルチタニウムトリアイオダイド、
 シクロペンタジエニルチタニウムメチルジクロライド、
 シクロペンタジエニルチタニウムジメチルクロライド、
 シクロペンタジエニルチタニウムエトキサイドジクロライド、
 シクロペンタジエニルチタニウムジエトキサイドクロライド、
 シクロペンタジエニルチタニウムフェノキシドジクロライド、
 シクロペンタジエニルチタニウムジフェノキシドクロライド、
 シクロペンタジエニルチタニウムトリベンジル、
 シクロペンタジエニルチタニウムトリ-ジメチルアミド、
 シクロペンタジエニルチタニウムトリ-ジエチルアミド、
 シクロペンタジエニルチタニウムトリ-ジイソプロピルアミド、

20

30

40

50

シクロペンタジエニルチタニウムトリ - ジ - s e c - ブチルアミド、
シクロペンタジエニルチタニウムトリ - ジ - t e r t - ブチルアミド、
シクロペンタジエニルチタニウムトリ - ジトリメチルシリルアミド等。

【0127】

本実施形態において用いられるハーフチタノセン化合物の具体例としては、さらに、上に挙げた「シクロペンタジエニル」の部分、チタノセン化合物の具体例で掲げたのと同様に任意の環状結合性アニオン配位子に替えてできる名称を持つ化合物も挙げられる。さらに、以下に掲げるハーフチタノセン化合物も挙げられる。

[(N - t e r t - ブチルアミド) (テトラメチルシクロペンタジエニル) - 1, 2 - エタンジイル]チタニウムジクロライド、

[(N - t e r t - ブチルアミド) (テトラメチルシクロペンタジエニル) ジメチルシラン]チタニウムジクロライド、

[(N - メチルアミド) (テトラメチルシクロペンタジエニル) ジメチルシラン]チタニウムジクロライド、

[(N - フェニルアミド) (テトラメチルシクロペンタジエニル) ジメチルシラン]チタニウムジクロライド、

[(N - ベンジルアミド) (テトラメチルシクロペンタジエニル) ジメチルシラン]チタニウムジクロライド、

[(N - t e r t - ブチルアミド) (シクロペンタジエニル) - 1, 2 - エタンジイル]チタニウムジクロライド、

[(N - t e r t - ブチルアミド) (シクロペンタジエニル) ジメチルシラン]チタニウムジクロライド、

[(N - メチルアミド) (シクロペンタジエニル) - 1, 2 - エタンジイル]チタニウムジクロライド、

[(N - メチルアミド) (シクロペンタジエニル) ジメチルシラン]チタニウムジクロライド、

[(N - t e r t - ブチルアミド) (インデニル) ジメチルシラン]チタニウムジクロライド、

[(N - ベンジルアミド) (インデニル) ジメチルシラン]チタニウムジクロライド等。

【0128】

また、これらのハーフチタノセン化合物の「ジクロライド」の部分、チタノセン化合物で掲げた任意のものに替えてできる名称を持つ化合物も挙げられる。これらのチタノセン化合物またはハーフチタノセン化合物は単独であるいは組み合わせて用いることができる。これらの中で水素添加活性が高く、好ましい化合物としては、ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジクロライド、ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジ - m - トリル、ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジ - p - トリルが挙げられる。

【0129】

また、上記チタノセン化合物またはハーフチタノセン化合物は有機リチウム、有機マグネシウム、有機アルミニウムと混合・反応させることで、水素添加活性をさらに向上させることができるので好ましい。

【0130】

チタノセン化合物またはハーフチタノセン化合物と混合・反応させうる有機リチウムとして、R L i (式中、Rは炭素数1~10のアルキル基、アルコキシ基またはアルキルアミド基、炭素数6~12のアリール基、アリロキシ基またはアリールアミド基、炭素数7~20のアルキルアリール基、アルキルアリロキシ基またはアルキルアリールアミド基、炭素数7~20のアリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルアミド基、炭素数2~20のアルケニル基からなる群より選ばれる炭化水素基である。)で表される化合物が挙げられる。

【0131】

このような有機リチウムとしては、特に限定されないが、例えば、メチルリチウム、エ

10

20

30

40

50

チルリチウム、イソプロピルリチウム、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、*tert*-ブチルリチウム、メトキシリチウム、エトキシリチウム、イソプロポキシリチウム、ブトキシリチウム、ジメチルアミドリチウム、ジエチルアミドリチウム、ジイソプロピルアミドリチウム、ジブチルアミドリチウム、ジフェニルアミドリチウム、フェニルリチウム、*m*-トリルリチウム、*p*-トリルリチウム、キシリルリチウム、メトキシフェニルリチウム、フェノキシリチウム、4-メチルフェノキシリチウム、2,6-ジイソプロピルフェノキシリチウム、2,4,6-トリイソプロピルフェノキシリチウム、ベンジルリチウム等のモノリチウム化合物が挙げられる。

【0132】

また、上記のモノリチウム化合物を開始剤として少量のモノマーを付加させた末端リビング活性を有するオリゴマー、例えば、ポリブタジエニルリチウム、ポリイソプレニルリチウム、ポリスチリルリチウム等も挙げられる。また、一分子内に2個以上のリチウムを有する化合物、例えば、ジイソプロペニルベンゼンと*sec*-ブチルリチウムの反応生成物であるジリチウム化合物、ジビニルベンゼンと*sec*-ブチルリチウムと少量の1,3-ブタジエンの反応生成物であるマルチリチウム化合物等も挙げられる。これらの有機リチウムは単独で、あるいは組み合わせて使用することもできる。チタノセン化合物またはハーフチタノセン化合物に対する添加量としては、 Li/Ti (モル比)で0.1~10が好ましい。さらに好ましくは、0.2~5である。

10

【0133】

チタノセン化合物またはハーフチタノセン化合物と混合・反応させうる有機マグネシウムとしては、ジアルキルマグネシウムやグリニャール試薬に代表されるアルキルハロゲンマグネシウム等が挙げられる。その具体例としては、ジメチルマグネシウム、ジエチルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、エチルブチルマグネシウム、ジヘキシルマグネシウム、メチルマグネシウムプロマイド、メチルマグネシウムクロライド、エチルマグネシウムプロマイド、エチルマグネシウムクロライド、ブチルマグネシウムプロマイド、ブチルマグネシウムクロライド、ヘキシルマグネシウムプロマイド、シクロヘキシルマグネシウムプロマイド、フェニルマグネシウムプロマイド、フェニルマグネシウムクロライド、アリルマグネシウムプロマイド、アリルマグネシウムクロライド等が挙げられる。

20

これらの有機マグネシウムは単独で、あるいは組み合わせて使用することもできる。チタノセン化合物またはハーフチタノセン化合物に対する添加量としては、 Mg/Ti (モル比)で0.1~10が好ましい。さらに好ましくは、0.2~5である。

30

【0134】

チタノセン化合物またはハーフチタノセン化合物と混合・反応させうる有機アルミニウムとしては、トリアルキルアルミニウムやジアルキルアルミニウムクロライド、アルキルマグネシウムジクロライド等が挙げられる。その具体例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、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、ジメチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムクロライド、メチルアルミニウムジクロライド、エチルアルミニウムジクロライド、ジエチルエトキシアルミニウム等が使用できる。

40

【0135】

これらの有機アルミニウムは単独で、あるいは組み合わせて使用することもできる。チタノセン化合物またはハーフチタノセン化合物に対する添加量としては、 Al/Ti (モル比)で0.1~10が好ましい。さらに好ましくは、0.2~5である。

【0136】

これらの組み合わせの中でも、チタノセン化合物と有機アルミニウムとの混合・反応物はとりわけ水素添加能が高く、本実施形態において好適に使用できる。この場合、チタノセン化合物と有機アルミニウムとでメタラサイクルな化合物を形成し、*Tebbe*型錯体となっているものと推定される。チタノセン化合物としてチタノセンジクロライド、有機アルミニウムとしてトリメチルアルミニウムを選び、1:2 (モル比)で混合・反応させ

50

て得られる T e b b e 型錯体も水素添加能が高い。この T e b b e 型錯体は、反応混合物から単離して得られたものを用いても、反応混合物をそのまま用いても良いが、反応混合物をそのまま用いる方法が単離する煩雑な作業を省略できるので工業的に有利である。

【 0 1 3 7 】

このようなチタノセン化合物と有機アルミニウムの反応は比較的ゆっくりとした反応であるため、十分な時間をかける必要がある。具体的には、チタノセン化合物を不活性溶媒中に分散または溶解し、有機アルミニウム化合物を加えて 0 から 1 0 0 の温度で十分に攪拌して反応させる。反応温度が 0 以上であることにより反応時間を短縮でき、一方 1 0 0 以下であることにより副反応を抑制でき、水素添加能がより向上する傾向にある。好ましくは 1 0 から 5 0 の温度である。又反応は 2 段階で進むため、好ましくは室温で 1 日以上時間が必要である。

10

【 0 1 3 8 】

これらのチタノセン化合物またはハーフチタノセン化合物の水素添加能をさらに高めるために、アルコール類、エーテル類、アミン類、ケトン類、りん化合物等を第 2 成分あるいは第 3 成分として添加することもできる。

【 0 1 3 9 】

チタノセン化合物またはハーフチタノセン化合物の水素添加能を高めるためのアルコール類の例としては、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール、フェノールや、エチレングリコール等のグリコール類が挙げられる。

20

【 0 1 4 0 】

チタノセン化合物またはハーフチタノセン化合物の水素添加能を高めるためのエーテル類の例としては、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジフェニルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル等のアルキルエーテル類、ビストリメチルシリルエーテル等のシリルエーテル類が挙げられる。

【 0 1 4 1 】

チタノセン化合物またはハーフチタノセン化合物の水素添加能を高めるためのアミン類の例としては、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジイソプロピルアミン、ジブチルアミン、ジフェニルアミン等の 2 級アミンや、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリイソプロピルアミン、トリブチルアミン、トリフェニルアミン、N , N , N ' , N ' - テトラメチルエチレンジアミン等の 3 級アミン等が挙げられる。

30

【 0 1 4 2 】

チタノセン化合物またはハーフチタノセン化合物の水素添加能を高めるためのケトン類の例としては、ジメチルケトン、ジエチルケトン、メチルエチルケトン、メチルフェニルケトン、エチルフェニルケトン等が挙げられる。

【 0 1 4 3 】

チタノセン化合物またはハーフチタノセン化合物の水素添加能を高めるためのりん化合物の例としては、チタノセンに配位可能なりん化合物が挙げられ、例えば、トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリフェニルホスフィン等が挙げられる。

40

【 0 1 4 4 】

これらのチタノセン化合物またはハーフチタノセン化合物の水素添加能を高めるための化合物は単独で、あるいは組み合わせて使用することもできる。チタノセン化合物またはハーフチタノセン化合物に対する添加量としては、T i に対するモル比で 0 . 0 1 ~ 1 0 である。好ましくは、0 . 0 2 ~ 5 である。さらに好ましくは、0 . 0 2 ~ 1 である。

【 0 1 4 5 】

本実施形態の水素添加能を有する化合物としては、上記のチタノセン化合物の他に、白金、パラジウム、パラジウム - クロム、ニッケル、ルテニウムを含有する化合物も使用することができる。好ましくは、T e b b e 試薬または T e b b e 型錯体である。

【 0 1 4 6 】

50

本実施形態において、水素添加能を有する化合物は、予めメタロセン系触媒と接触させてから重合に使用しても良いし、別々に重合反応器に導入しても良い。各成分の使用量、使用量の比は特に制限されないが、メタロセン系触媒中の遷移金属に対する水素添加能を有する化合物中の金属のモル比は、0.01～1000が好ましく、より好ましくは0.1～10である。水素添加能を有する化合物の量が0.01以上であることにより、分子量がより向上し、1000以下であることにより重合活性の低下を抑制する傾向にある。

【0147】

本実施形態に係るエチレンの重合方法の例としては、懸濁重合法或いは気相重合法により、エチレンを含む単量体を(共)重合させることが挙げられるが、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。

10

【0148】

かかる不活性化炭化水素媒体としては、特に限定されないが、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又はこれらの混合物等を挙げることができる。

【0149】

本実施形態に係るエチレンの重合における重合温度は、通常、30以上100以下が好ましく、35以上90以下がさらに好ましく、40以上80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100以下であれば、連続的に安定運転が可能である。

20

【0150】

本実施形態に係るエチレンの重合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うことができる。

【0151】

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、得られるポリエチレンの分子量は、重合系に水素を存在させるか、又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。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。重合系内水素を添加する場合、水素のモル分率は、0mol%以上30mol%以下であることが好ましく、0mol%以上25mol%以下であることがより好ましく、0mol%以上20mol%以下であることがさらに好ましい。なお、本実施形態では、上記のような各成分以外にもポリエチレンの製造に有用な他の公知の成分を含むことができる。

30

【0152】

さらに本実施形態の実施において特に重要となるのは、重合器内部でのスラリー濃度と滞留時間である。重合器内部でのスラリー濃度とは、下記式で算出される値である。溶媒への溶解性や取り扱いの容易さという観点から、スラリー濃度は10～50%が好ましく、15～45%がさらに好ましい。

40

$$\text{ポリエチレンパウダー質量} / (\text{ポリエチレンパウダー質量} + \text{溶媒質量}) \times 100$$

【0153】

また重合器内部での滞留時間とは、次式、原料のエチレンが重合器内にフィードされてから、重合器外へ出てくるまでの反応時間のことである。溶媒への溶解性や取り扱いの容易さという観点から、滞留時間は0.5～7時間が好ましく、1～5時間がさらに好ましい。

【0154】

50

本実施形態のポリエチレンパウダーは、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よい。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、或いはビス(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よい。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、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸亜鉛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。

【0155】

10

〔用途〕

本実施形態のポリエチレンパウダーは、延伸加工時における高い生産性から、高強度繊維用途に好適である。本実施形態の繊維は、上記ポリオレフィンパウダーから製造されるものである。本実施形態の繊維の製造方法としては、具体的には、溶剤を用いた湿式法での円形ダイスを備え付けた押し出し機にて、ゲル状に押し出し、延伸、抽出、乾燥を経る加工方法により、糸を得て、これをさらに延伸する加工方法により、高強度繊維を得る方法が挙げられる。

【0156】

このような高強度繊維は、釣り糸、防刃手袋、船舶用ロープ、防弾チョッキ、装甲車の防弾カバー、魚網、スポーツ用品、縫合糸等に使用できる。

20

【0157】

さらにポリエステル繊維、ナイロン繊維、ポリプロピレン繊維、炭素繊維、セルロース繊維、ビニロン繊維、合成クモ繊維の中から選ばれる少なくとも1種との複合繊維とすることも可能であり、上記用途に好適に供することが可能である。

【実施例】

【0158】

次に、実施例及び比較例によって本発明を説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

まず、ポリエチレンパウダーの物性の評価方法について説明する。

【0159】

30

〔ポリエチレンパウダーの粘度平均分子量の測定方法〕

1) ポリエチレンパウダー10mgを秤量し、試験管に投入した。

2) 試験管に20mLのデカリン(デカヒドロナフタレン)を投入した。

3) 150 で2時間攪拌してポリエチレンを溶解させた。

4) その溶液を135 の恒温槽で、ウベロータイプ粘度計を用いて、標線間の落下時間(t_s)を測定した。

5) 同様に、ポリエチレンパウダー5mgの場合についても標線間の落下時間(t_s)を測定した。

6) ブランクとしてポリエチレンを入れていない、デカリンのみの落下時間(t_b)を測定した。

40

7) 以下の式に従って求めたポリエチレンパウダーの比粘度(η_{sp}/C)をそれぞれプロットして濃度(C)とポリエチレンパウダーの比粘度(η_{sp}/C)の直線式を導き、ポリエチレンパウダーの濃度を0に外挿して、極限粘度()を求めた。

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

8) この極限粘度()から以下の式に従い、粘度平均分子量(M_v)を求めた。

$$M_v = 5.34 \times 10^4 \cdot 1.49$$

【0160】

〔ポリエチレンパウダーの比(M_{v75}/M_{v250})の算出方法〕

1) ポリエチレンパウダーを、JIS Z8801規格に準拠した目開き355 μ m、250 μ m、180 μ m、150 μ m、106 μ m、75 μ mのスクリーンメッシュで分

50

級した。

2) 分級したポリエチレンパウダーの各分画のうち、250 μmスクリーンメッシュオンパウダー、及び75 μmスクリーンメッシュバスパウダーを分取した。

3) 得られた250 μmスクリーンメッシュオンパウダーの粘度平均分子量 (Mv_{250})、及び75 μmスクリーンメッシュバスパウダーの粘度平均分子量 (Mv_{75}) を、上記測定方法に従って測定した。

4) 得られた粘度平均分子量から、 Mv_{75} / Mv_{250} を算出した。

【0161】

[ポリエチレンパウダーの比 (BD_{75} / BD_{250}) の算出方法]

1) ポリエチレンパウダーを、JIS Z 8801規格に準拠した目開き355 μm、250 μm、180 μm、150 μm、106 μm、75 μmのスクリーンメッシュで分級した。

2) 分級したポリエチレンパウダーの各分画のうち、250 μmスクリーンメッシュオンパウダー、及び75 μmスクリーンメッシュバスパウダーを分取した。

3) 必要に応じて、それぞれのパウダーを1.0 mmのふるいに通した。

4) JIS K 6891に則った標準寸法の校正された漏斗のオリフィスを介して、それぞれのパウダーを、100 ccの円筒形容器に溢れるまで流下させた。

5) 圧密やカップからの粉体の溢流を防ぐため、ヘラ等の刃を、容器の上面に垂直に立てて接触させた状態で滑らかに動かし、容器の上面から過剰の粉体を注意深くすり落としした。

6) 容器の側面からも試料をすべて除去し、容器ごと粉体の質量を計測し、あらかじめ測定しておいた空の測定用容器の質量を差し引くことによって、粉体の質量 (m) を0.1 gまで算出した。

7) 下記式によって嵩密度 (g/cc) を計算した。

$$\text{嵩密度 (g/cc)} = \text{粉体の質量 (m)} / \text{円筒形容器の容積 (cc)}$$

8) 上記測定を3回行い、その平均値を記録した。

9) 250 μmスクリーンメッシュオンパウダーの嵩密度 (BD_{250}) と、75 μmスクリーンメッシュバスパウダーの嵩密度 (BD_{75}) から、 BD_{75} / BD_{250} を算出した。

【0162】

[ポリエチレンパウダーの平均粒子径の測定方法]

1) ポリエチレンパウダーをJIS Z 8801規格に準拠した目開きが300 μm、250 μm、180 μm、150 μm、106 μm、75 μm、63 μm、53 μm、38 μmの標準ふるいにかけて分級した。

2) 各分画毎に回収されたパウダー重量を測定した。

3) 分級前のパウダー合計重量に対する各分画の重量分率 (%) を算出した。

4) 粒径が最も細かいパウダー分画の重量分率から順に各分画の重量分率を累積した。

5) 最終的には、最も粗いパウダー分画の重量分率を加えると100重量%となった。

6) 横軸を目開き (粒径)、縦軸を累積重量分率としてプロットした。

7) 目開き (粒径) と粒径分画毎の累積重量分率の直線式を導き、累積重量分率50%に外挿した粒径を平均粒子径とした。

【0163】

[溶解性評価試験]

100 ccのポリカップに、ポリエチレンパウダー4.0 g、及び酸化防止剤としてペンタエリスリチル-テトラキス-[3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]を0.012 g (0.3質量%)投入して、ドライブレンドすることにより、ポリマー等混合物を得た。さらに、流動パラフィン(37.78における動粘度 $7.59 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$) 36.0 g (ポリエチレン濃度10質量%)を投入し、室温にてスパチュラで攪拌することにより、均一なスラリーを得た。

【0164】

当該スラリーを190 に設定したラボプラストミル((株)東洋精機製作所製4C1

10

20

30

40

50

50-01型)に投入し、窒素雰囲気下、回転数50rpmで30分間混練した。混練によって得られた混合物(ゲル)を165に加熱したプレス機で圧縮することにより、厚さ1.0mmのゲルシートを作製した。作製したゲルシートから10cm×10cmの試験片を切り出し、120に加熱した同時二軸テンター延伸機にセットし、3分間保持した。その後、12mm/secのスピードでMD倍率7.0倍、TD倍率7.0倍(即ち、7×7倍)になるように延伸した。次に延伸後のシートをメチルエチルケトン中に十分に浸漬して流動パラフィン抽出除去し、その後メチルエチルケトンを乾燥除去した。抽出完了後の薄膜を室温で10時間乾燥した。乾燥後の薄膜を光にかざして、30cm×30cm中に存在する直径1mm以上の白点(溶け残り)の数をカウントした。

溶解性の評価は以下の基準で実施した。

- ：白点の数が、5個以下である。
- △：白点の数が、6個以上15個以下である。
- ◇：白点の数が、16個以上30個以下である。
- ×：白点の数が、31個以上である。

10

【0165】

[系の連続加工生産性評価試験] (表中、「連続加工生産性」と記した。)

ポリエチレンパウダーに、酸化防止剤としてペンタエリスリチル-テトラキス-[3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]を0.3質量%添加し、タンブラーブレンダーを用いてドライブレンドすることにより、ポリマー等混合物を得た。得られたポリマー等混合物と流動パラフィン(37.78における動粘度 $7.59 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$)を、窒素で置換を行った事前混合槽に、ポリマー濃度が8質量%になるように投入し、室温にて攪拌することにより、均一なスラリーを得た。これをポンプにより、窒素雰囲気下にて二軸押出機へ供給して、溶融混練した。溶融混練条件は、設定温度250、スクリー回転数200rpm、吐出量12kg/hrで行った。押し出し機の下流側に吐出安定性を付与するため、ギアポンプを介し、JIS Z8801規格に準拠した目開き250 μm と、106 μm と、45 μm と、106 μm と、250 μm のステンレス製平織スクリーンとを重ねて設置した。その直近上流側の樹脂圧力を圧力計にて計測した。その後、紡糸用ダイスを経て、ゲル紡糸を加工した。そして、以下の判断基準に従って、連続加工生産性を判断した。すなわち、押し出し開始後1時間経過時の樹脂圧力(P_0)を基準とし、ある経過時間の樹脂圧力をPとしたとき、増加率を以下にて定義した。

20

30

$$\text{増加率}(\%) = (P - P_0) / P_0 \times 100$$

【0166】

系の連続加工生産性の評価を以下の基準で実施した。

- ：120時間後の樹脂圧力の増加率が $\pm 5\%$ 以内であるもの。
- △：72時間後の樹脂圧力の増加率が5%以下で、かつ120時間後の樹脂圧力の増加率が5%を超え、10%以内であるもの。
- ◇：72時間後の樹脂圧力の増加率が5%以下で、かつ120時間後の樹脂圧力の増加率が10%を超えるもの。
- ×：72時間後の樹脂圧力の増加率が5%を超えるもの。

40

【0167】

[触媒合成例]

[固体触媒成分[I]の調製]

十分に窒素置換された8Lステンレス製オートクレーブにヘキサン1600mLを添加した。10で攪拌しながら1mol/Lの四塩化チタンヘキサン溶液800mLと1mol/Lの組成式 $\text{AlMg}_5(\text{C}_4\text{H}_9)_{11}(\text{OSiH})_2$ で表される有機マグネシウム化合物のヘキサン溶液800mLとを4時間かけて同時に添加した。添加後、ゆっくりと昇温し、10で1時間反応を継続させた。この際の攪拌回転数は290rpmとした。反応終了後、上澄み液を1600mL除去し、ヘキサン1600mLで5回洗浄することにより、固体触媒成分[I]を調製した。この固体触媒成分[I]1g中に含まれるチタン量

50

は 3.05 mmol であった。

【0168】

〔固体触媒成分 [I - b] の調製〕

十分に窒素置換された 8 L ステンレス製オートクレーブにヘキサン 1600 mL を添加した。10 で攪拌しながら 1 mol / L の四塩化チタンヘキサン溶液 800 mL と 1 mol / L の組成式 $AlMg_5(C_4H_9)_{11}(OSiH)_2$ で表される有機マグネシウム化合物のヘキサン溶液 800 mL とを 4 時間かけて同時に添加した。添加後、ゆっくりと昇温し、10 で 1 時間反応を継続させた。この際の攪拌回転数は 100 rpm とした。反応終了後、上澄み液を 1600 mL 除去し、ヘキサン 1600 mL で 5 回洗浄することにより、固体触媒成分 [I - b] を調製した。この固体触媒成分 [I - b] 1 g 中に含まれるチタン量は 3.10 mmol であった。

10

【0169】

〔固体触媒成分 [II] の調製〕

(1) (II - 1) 担体の合成

十分に窒素置換された 8 L ステンレス製オートクレーブに 2 mol / L のヒドロキシトリクロロシランのヘキサン溶液 1000 mL を仕込み、65 で攪拌しながら組成式 $AlMg_5(C_4H_9)_{11}(OC_4H_9)_2$ で表される有機マグネシウム化合物のヘキサン溶液 2550 mL (マグネシウム 2.68 mol 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。この際の攪拌回転数は 225 rpm とした。反応終了後、上澄み液を除去し、得られた固体を 1800 mL のヘキサンで 4 回洗浄した。この固体 ((II - 1) 担体) を分析した結果、固体 1 g 当たりに含まれるマグネシウムが 8.31 mmol であった。

20

【0170】

(2) 固体触媒成分 [II] の調製

上記 (II - 1) 担体 110 g を含有するヘキサンスラリー 1970 mL に 10 で攪拌しながら 1 mol / L の四塩化チタンヘキサン溶液 110 mL と 1 mol / L の組成式 $AlMg_5(C_4H_9)_{11}(OSiH)_2$ で表される有機マグネシウム化合物のヘキサン溶液 110 mL 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 1100 mL 除去し、ヘキサン 1100 mL で 2 回洗浄することにより、固体触媒成分 [II] を調製した。この固体触媒成分 [II] 1 g 中に含まれるチタン量は 0.75 mmol であった。

30

【0171】

〔固体触媒成分 [II - b] の調製〕

(1) (II - 2) 担体の合成

十分に窒素置換された 8 L ステンレス製オートクレーブに 2 mol / L のヒドロキシトリクロロシランのヘキサン溶液 1000 mL を仕込み、65 で攪拌しながら組成式 $AlMg_5(C_4H_9)_{11}(OC_4H_9)_2$ で表される有機マグネシウム化合物のヘキサン溶液 2550 mL (マグネシウム 2.68 mol 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。この際の攪拌回転数は 100 rpm とした。反応終了後、上澄み液を除去し、得られた固体を 1800 mL のヘキサンで 4 回洗浄した。この固体 ((II - 1) 担体) を分析した結果、固体 1 g 当たりに含まれるマグネシウムが 8.35 mmol であった。

40

【0172】

(2) 固体触媒成分 [II - b] の調製

上記 (II - 2) 担体 110 g を含有するヘキサンスラリー 1970 mL に 10 で攪拌しながら 1 mol / L の四塩化チタンヘキサン溶液 110 mL と 1 mol / L の組成式 $AlMg_5(C_4H_9)_{11}(OSiH)_2$ で表される有機マグネシウム化合物のヘキサン溶液 110 mL 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 1100 mL 除去し、ヘキサン 1100 mL で 2 回洗浄することにより、固体触媒成分 [II - b] を調製した。この固体触媒成分 [II - b] 1 g 中

50

に含まれるチタン量は 0.72 mmol であった。

【0173】

〔固体触媒成分 [I I I] の調製〕

〔担体 [I I I - 1] の調製〕

担体 [I I I - 1] の前駆体として、シリカ Q 6 [富士シリシア製] を使用した。シリカ Q 6 を窒素雰囲気下、 400°C で5時間加熱処理した。加熱処理後のシリカ Q 6 の比表面積は $480 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒子径は $9.5 \mu\text{m}$ であった。加熱処理後のシリカの表面水酸基の量は、 1.85 mmol/g であった。窒素置換した容量 1.8 L オートクレーブで加熱処理後のシリカ Q 6 (40 g) をヘキサン 800 mL 中に分散させ、スラリーを得た。得られたスラリーを攪拌下 20°C に保ちながら、トリエチルアルミニウムのヘキサン溶液 (濃度 1 mol/L) を 80 mL 加え、その後2時間攪拌し、トリエチルアルミニウムを吸着させた担体 [I I I - 1] のヘキサンスラリー 880 mL を調製した。

10

【0174】

〔遷移金属化合物成分 [I I I - 2] の調製〕

遷移金属化合物として、[(N - t - ブチルアミド) (テトラメチル - 5 - シクロペンタジエニル) ジメチルシラン] チタニウム - 1 , 3 - ペンタジエン (以下、「チタニウム錯体」と略称する) を使用した。有機マグネシウム化合物として、組成式 $\text{AlMg}_6(\text{C}_2\text{H}_5)_3(\text{C}_4\text{H}_9)_{12}$ (以下、「 Mg^1 」と略称する) を使用した。なお、この Mg^1 は、ヘキサン中、 25°C で所定量のトリエチルアルミニウムとジブチルマグネシウムとを混合することにより合成した。

20

【0175】

チタニウム錯体 200 mmol をアイソパー E [エクソンケミカル社製] 1000 mL に溶解し、 Mg^1 のヘキサン溶液 (濃度 1 mol/L) を 20 mL 加え、さらにヘキサンを加えてチタニウム錯体濃度を 0.1 mol/L に調整し、遷移金属化合物成分 [I I I - 2] を得た。

【0176】

〔活性化剤 [I I I - 3] の調製〕

活性化剤として、ビス (水素化タロウアルキル) メチルアンモニウム - トリス (ペンタフルオロフェニル) (4 - ヒドロキシフェニル) ボレート (以下、「ボレート」と略称する) を使用した。有機アルミニウム化合物として、エトキシジエチルアルミニウムを使用した。ボレート 5.7 g をトルエン 50 mL に添加して溶解し、ボレートの 100 mmol/L トルエン溶液を得た。このボレートのトルエン溶液にエトキシジエチルアルミニウムのヘキサン溶液 (濃度 1 mol/L) 5 mL を 25°C で加え、さらにヘキサンを加えてトルエン溶液中のボレート濃度を 80 mmol/L に調節した。その後、 25°C で1時間攪拌することにより活性化剤 [I I I - 3] を調製した。

30

【0177】

〔固体触媒成分 [I I I] の調製〕

上記操作により得られた担体 [I I I - 1] のスラリー 880 mL に、上記操作により得られた活性化剤 [I I I - 3] を 50 mL と上記操作により得られた遷移金属化合物成分 [I I I - 2] 40 mL を 20°C で攪拌しながら同時に添加し、攪拌回転数 90 rpm で3時間反応を継続することにより、固体触媒成分 [I I I] を調製した。

40

【0178】

〔固体触媒成分 [I I I - b] の調製〕

上記操作により得られた担体 [I I I - 1] のスラリー 880 mL に、上記操作により得られた活性化剤 [I I I - 3] を 50 mL と上記操作により得られた遷移金属化合物成分 [I I I - 2] 40 mL を 20°C で攪拌しながら同時に添加し、攪拌回転数 25 rpm で3時間反応を継続することにより、固体触媒成分 [I I I - b] を調製した。

【0179】

〔固体触媒成分 [I V] の調製〕

十分に窒素置換された 2 L ステンレス製オートクレーブに、無水塩化マグネシウム 90

50

g、デカン 336.4 g 及び 2-エチルヘキシルアルコ-ル 370.0 g を 130 で 3 時間加熱反応させて均一溶液とした。この溶液中に 2-イソブチル-2-イソプロピル-1,3-ジメトキシプロパン 23.9 g を添加し、100 で 1 時間攪拌した。

【0180】

得られた均一溶液を室温まで放冷した後、該均一溶液 100 mL を、-20 に保持した四塩化チタン 270 mL 中に攪拌しながら 60 分間かけて滴下した。滴下終了後に温度を 110 まで 6 時間かけて昇温させた。該溶液が 110 に到達したところで 2-イソブチル-2-イソプロピル-1,3-ジメトキシプロパン 1.85 g を添加し、2 時間攪拌を継続した。2 時間後、熱時濾過を実施した。濾過残渣を 400 mL の四塩化チタンに投入して、懸濁させ、110 で 2 時間攪拌を行った。2 時間後、熱時濾過を実施し、濾過残渣を 60 のヘキサン 500 mL で 5 回洗浄することにより、固体触媒成分 [IV] を調製した。

10

【0181】

(固体触媒成分 [V]) の調製)

(1) (V-1) 担体の合成

十分に窒素置換された 2 L ステンレス製オートクレーブにヘキサン 270 mL、テトラブトキシチタン 8.1 mL 及びテトラエトキシシラン 79.9 mL を仕込み、攪拌下、温度を 5 に保ちながら、ブチルマグネシウムクロリドのジブチルエーテル溶液 (濃度 2.1 mol/L) 182 mL を反応器の 4 時間かけて滴下した。滴下終了後、20 で 1 時間攪拌したあと濾過し、濾過残渣をトルエン 300 mL で 5 回洗浄することにより、(V-1) 担体を得た。

20

【0182】

(2) 固体触媒成分 [V] の調製

十分に窒素置換された 1 L ステンレス製オートクレーブに (V-1) 担体 10.0 g を含有するトルエンスラリーを仕込み、全体積が 60.0 mL となるようにトルエンを加えた。室温で攪拌しながら、フェニルトリクロロシラン 7.3 mL を投入後、続けてフタル酸ジ(2-エチルヘキシル) 7.7 mL を投入し、105 に昇温して 2 時間攪拌を継続した。攪拌終了後、上澄みを除去し、105 のトルエン 50 mL で 5 回洗浄し、再び全体積が 60 mL となるようにトルエンを投入した。70 に昇温後、テトラクロロチタン 5.0 mL を投入し、105 で 2 時間攪拌した。続いて上澄みを除去し、105 のトルエン 50 mL で 5 回洗浄することにより、固体触媒成分 [V] を得た。

30

【0183】

(製造例 1) (表中、「PE1」と記した。)

ヘキサン、エチレン、水素、固体触媒成分 [I] を、攪拌装置が付いたベッセル型 300 L 重合反応器に連続的に供給した。重合圧力は 0.5 MPa であった。重合温度はジャケット冷却により 83 に保った。ヘキサンは 40 L/hr で供給した。助触媒としてトリイソブチルアルミニウム (TIBA) を使用した。固体触媒成分 [I] は 0.2 g/hr の速度で重合器に添加し、トリイソブチルアルミニウムは 10 mmol/hr の速度で重合器に添加した。エチレン系重合体の製造速度は 10 kg/hr であった。水素を、気相のエチレンに対する水素濃度が 14 mol% になるようにポンプで連続的に供給した。触媒活性は 80,000 g-PE/g-固体触媒成分 [I] であった。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圧力 0.05 MPa、温度 70 のフラッシュドラムに抜き、未反応のエチレン及び水素を分離した。この時のスラリー濃度は 20% とし、滞留時間は 2 時間とした。

40

【0184】

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なく、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た。

【0185】

尚、失活・乾燥工程では、重合後のパウダーに対し、スチームと窒素の混合ガスを 20

50

Nm^3/hr の流量にて供給し、触媒及び助触媒の失活を実施した。得られたポリエチレンパウダーに対し、ステアリン酸カルシウム（大日化学社製、C60）を1500ppm添加し、ヘンシェルミキサーを用いて、均一混合した。得られたポリエチレンパウダーを目開き425 μm の篩を用いて篩分し、篩を通過しなかったものを除去した。こうして得られたポリエチレンパウダーをPE1とした。PE1の分子量は3,050,000であり、嵩密度は0.42g/cc、平均粒子径は120 μm であった。

【0186】

（製造例2）（表中、「PE2」と記した。）。

製造例1と同様にポリエチレンパウダーを製造した。このようにして得られたポリエチレンパウダーをさらに目開き250 μm のスクリーンメッシュに掛けて、オンパウダーを回収し、ポリエチレンパウダー（PE2）を得た。PE2の分子量は3,000,000であり、嵩密度は0.42g/cc、平均粒子径は283 μm であった。

10

【0187】

（製造例3）（表中、「PE3」と記した。）。

スラリー濃度を8%とし、滞留時間を8時間とした以外は製造例1と同様にポリエチレンパウダー（PE3）を製造した。PE3の分子量は3,200,000であり、嵩密度は0.40g/cc、平均粒子径は110 μm であった。

【0188】

（製造例4）（表中、「PE4」と記した。）。

スラリー濃度を60%とし、滞留時間を0.3時間とした以外は製造例1と同様にポリエチレンパウダー（PE4）を製造した。PE4の分子量は3,150,000であり、嵩密度は0.39g/cc、平均粒子径は130 μm であった。

20

【0189】

（製造例5）（表中、「PE5」と記した。）

重合工程において、固体触媒成分[I]に代えて固体触媒成分[I-b]を使用した以外は、製造例1と同様の操作により、ポリエチレンパウダー（PE5）を得た。この時のスラリー濃度は20%とし、滞留時間は2時間とした。PE5の分子量は3,000,000であり、嵩密度は0.41g/cc、平均粒子径は210 μm であった。

【0190】

（製造例6）（表中、「PE6」と記した。）

重合工程において、固体触媒成分[I]に代えて固体触媒成分[II]を使用した以外は、製造例1と同様の操作により、ポリエチレンパウダー（PE6）を得た。この時のスラリー濃度は20%とし、滞留時間は2時間とした。PE6の分子量は3,000,000であり、嵩密度は0.44g/cc、平均粒子径は110 μm であった。

30

【0191】

（製造例7）（表中、「PE7」と記した。）。

製造例6と同様にポリエチレンパウダーを製造した。このようにして得られたポリエチレンパウダーをさらに目開き250 μm のスクリーンメッシュに掛けて、オンパウダーを回収し、ポリエチレンパウダー（PE7）を得た。PE7の分子量は3,150,000であり、嵩密度は0.45g/cc、平均粒子径は272 μm であった。

40

【0192】

（製造例8）（表中、「PE8」と記した。）。

スラリー濃度を8%とし、滞留時間を8時間とした以外は製造例6と同様にポリエチレンパウダー（PE8）を製造した。PE8の分子量は3,100,000であり、嵩密度は0.42g/cc、平均粒子径は105 μm であった。

【0193】

（製造例9）（表中、「PE9」と記した。）。

スラリー濃度を60%とし、滞留時間を0.3時間とした以外は製造例6と同様にポリエチレンパウダー（PE9）を製造した。PE9の分子量は3,150,000であり、嵩密度は0.42g/cc、平均粒子径は125 μm であった。

50

【 0 1 9 4 】

(製造例 1 0) (表中、「 P E 1 0 」と記した。)

重合工程において、固体触媒成分 [I I] に代えて固体触媒成分 [I I - b] を使用した以外は、製造例 6 と同様の操作により、ポリエチレンパウダー (P E 1 0) を得た。この時のスラリー濃度は 2 0 % とし、滞留時間は 2 時間とした。 P E 1 0 の分子量は 3 , 0 5 0 , 0 0 0 であり、嵩密度は 0 . 4 4 g / c c 、平均粒子径は 2 0 5 μ m であった。

【 0 1 9 5 】

(製造例 1 1) (表中、「 P E 1 1 」と記した。)

重合工程において、固体触媒成分 [I] に代えて固体触媒成分 [I I I] を使用し、 T e b b e 試薬をメタロセン系触媒とは別のラインによって、 0 . 1 3 m m o l / H r で供給した以外は、製造例 1 と同様の操作により、ポリエチレンパウダー (P E 1 1) を得た。この時のスラリー濃度は 2 0 % とし、滞留時間は 2 時間とした。 P E 1 1 の分子量は 3 , 0 0 0 , 0 0 0 であり、嵩密度は 0 . 4 4 g / c c 、平均粒子径は 1 4 5 μ m であった。

10

【 0 1 9 6 】

(製造例 1 2) (表中、「 P E 1 2 」と記した。)

製造例 1 1 と同様にポリエチレンパウダーを製造した。このようにして得られたポリエチレンパウダーをさらに目開き 2 5 0 μ m のスクリーンメッシュに掛けて、オンパウダーを回収し、ポリエチレンパウダー (P E 1 2) を得た。 P E 1 2 の分子量は 3 , 0 5 0 , 0 0 0 であり、嵩密度は 0 . 4 4 g / c c 、平均粒子径は 2 9 5 μ m であった。

20

【 0 1 9 7 】

(製造例 1 3) (表中、「 P E 1 3 」と記した。)

スラリー濃度を 8 % とし、滞留時間を 8 時間とした以外は製造例 1 1 と同様にポリエチレンパウダー (P E 1 3) を製造した。 P E 1 3 の分子量は 3 , 2 5 0 , 0 0 0 であり、嵩密度は 0 . 4 3 g / c c 、平均粒子径は 1 4 0 μ m であった。

【 0 1 9 8 】

(製造例 1 4) (表中、「 P E 1 4 」と記した。)

スラリー濃度を 6 0 % とし、滞留時間を 0 . 3 時間とした以外は製造例 1 1 と同様にポリエチレンパウダー (P E 1 4) を製造した。 P E 1 4 の分子量は 3 , 3 0 0 , 0 0 0 であり、嵩密度は 0 . 4 2 g / c c 、平均粒子径は 1 5 5 μ m であった。

30

【 0 1 9 9 】

(製造例 1 5) (表中、「 P E 1 5 」と記した。)

重合工程において、固体触媒成分 [I I I] に代えて固体触媒成分 [I I I - b] を使用した以外は、製造例 1 1 と同様の操作により、ポリエチレンパウダー (P E 1 5) を得た。この時のスラリー濃度は 2 0 % とし、滞留時間は 2 時間とした。 P E 1 5 の分子量は 3 , 1 0 0 , 0 0 0 であり、嵩密度は 0 . 4 4 g / c c 、平均粒子径は 2 2 5 μ m であった。

【 0 2 0 0 】

(製造例 1 6) (表中、「 P E 1 6 」と記した。)

重合工程において、固体触媒成分 [I] に代えて固体触媒成分 [I V] を使用した以外は、製造例 1 と同様の操作により、ポリエチレンパウダー (P E 1 6) を得た。この時のスラリー濃度は 2 0 % とし、滞留時間は 2 時間とした。 P E 1 6 の分子量は 2 , 9 5 0 , 0 0 0 であり、嵩密度は 0 . 3 8 g / c c 、平均粒子径は 1 2 0 μ m であった。

40

【 0 2 0 1 】

(製造例 1 7) (表中、「 P E 1 7 」と記した。)

重合工程において、固体触媒成分 [I] に代えて固体触媒成分 [V] を使用した以外は、製造例 1 と同様の操作により、ポリエチレンパウダー (P E 1 7) を得た。この時のスラリー濃度は 2 0 % とし、滞留時間は 2 時間とした。 P E 1 7 の分子量は 3 , 0 0 0 , 0 0 0 であり、嵩密度は 0 . 4 2 g / c c 、平均粒子径は 2 1 0 μ m であった。

【 0 2 0 2 】

50

(製造例18)(表中、「PE18」と記した。)

重合工程において、重合温度を70としたこととトリイソブチルアルミニウムを13 mmol/hrの速度で重合器に添加したこと以外は、製造例1と同様の操作により、ポリエチレンパウダー(PE18)を得た。この時のスラリー濃度は20%とし、滞留時間は2時間とした。PE18の分子量は4,000,000であり、嵩密度は0.41g/cc、平均粒子径は110μmであった。

【0203】

(製造例19)(表中、「PE19」と記した。)

スラリー濃度を8%とし、滞留時間を8時間としたこと以外は製造例18と同様にポリエチレンパウダー(PE19)を製造した。PE19の分子量は4,200,000であり、嵩密度は0.39g/cc、平均粒子径は105μmであった。

【0204】

(製造例20)(表中、「PE20」と記した。)

スラリー濃度を60%とし、滞留時間を0.3時間としたこと以外は製造例18と同様にポリエチレンパウダー(PE20)を製造した。PE20の分子量は4,150,000であり、嵩密度は0.38g/cc、平均粒子径は125μmであった。

【0205】

(製造例21)(表中、「PE21」と記した。)

重合工程において、重合温度を70としたこととトリイソブチルアルミニウムを13 mmol/hrの速度で重合器に添加したこと以外は、製造例6と同様の操作により、ポリエチレンパウダー(PE21)を得た。この時のスラリー濃度は20%とし、滞留時間は2時間とした。PE21の分子量は4,050,000であり、嵩密度は0.44g/cc、平均粒子径は105μmであった。

【0206】

(製造例22)(表中、「PE22」と記した。)

スラリー濃度を8%とし、滞留時間を8時間としたこと以外は製造例21と同様にポリエチレンパウダー(PE22)を製造した。PE22の分子量は4,250,000であり、嵩密度は0.41g/cc、平均粒子径は100μmであった。

【0207】

(製造例23)(表中、「PE23」と記した。)

スラリー濃度を60%とし、滞留時間を0.3時間としたこと以外は製造例21と同様にポリエチレンパウダー(PE23)を製造した。PE23の分子量は4,200,000であり、嵩密度は0.40g/cc、平均粒子径は115μmであった。

【0208】

(製造例24)(表中、「PE24」と記した。)

重合工程において、重合温度を70としたこととトリイソブチルアルミニウムを13 mmol/hrの速度で重合器に添加したこと以外は、製造例16と同様の操作により、ポリエチレンパウダー(PE24)を得た。この時のスラリー濃度は20%とし、滞留時間は2時間とした。PE24の分子量は4,000,000であり、嵩密度は0.41g/cc、平均粒子径は205μmであった。

【0209】

(製造例25)(表中、「PE25」と記した。)

重合工程において、重合温度を60としたこととトリイソブチルアルミニウムを13 mmol/hrの速度で重合器に添加したこと以外は、製造例1と同様の操作により、ポリエチレンパウダー(PE25)を得た。この時のスラリー濃度は20%とし、滞留時間は2時間とした。PE25の分子量は6,050,000であり、嵩密度は0.42g/cc、平均粒子径は105μmであった。

【0210】

(製造例26)(表中、「PE26」と記した。)

スラリー濃度を8%とし、滞留時間を8時間とした以外は製造例25と同様にポリエチ

10

20

30

40

50

レンパウダー (PE26) を製造した。PE26 の分子量は 6,300,000 であり、嵩密度は 0.40 g/cc、平均粒子径は 100 μm であった。

【0211】

(製造例27)(表中、「PE27」と記した。)

スラリー濃度を 60% とし、滞留時間を 0.3 時間とした以外は製造例 25 と同様にポリエチレンパウダー (PE27) を製造した。PE27 の分子量は 6,250,000 であり、嵩密度は 0.39 g/cc、平均粒子径は 120 μm であった。

【0212】

(製造例28)(表中、「PE28」と記した。)

重合工程において、重合温度を 60 としたこととトリイソブチルアルミニウムを 13 mmol/hr の速度で重合器に添加したこと以外は、製造例 6 と同様の操作により、ポリエチレンパウダー (PE28) を得た。この時のスラリー濃度は 20% とし、滞留時間は 2 時間とした。PE28 の分子量は 6,050,000 であり、嵩密度は 0.44 g/cc、平均粒子径は 95 μm であった。

10

【0213】

(製造例29)(表中、「PE29」と記した。)

スラリー濃度を 8% とし、滞留時間を 8 時間とした以外は製造例 28 と同様にポリエチレンパウダー (PE29) を製造した。PE29 の分子量は 6,300,000 であり、嵩密度は 0.41 g/cc、平均粒子径は 90 μm であった。

【0214】

20

(製造例30)(表中、「PE30」と記した。)

スラリー濃度を 60% とし、滞留時間を 0.3 時間とした以外は製造例 28 と同様にポリエチレンパウダー (PE30) を製造した。PE30 の分子量は 6,250,000 であり、嵩密度は 0.40 g/cc、平均粒子径は 115 μm であった。

【0215】

(製造例31)(表中、「PE31」と記した。)

重合工程において、重合温度を 60 としたこととトリイソブチルアルミニウムを 13 mmol/hr の速度で重合器に添加したこと以外は、製造例 16 と同様の操作により、ポリエチレンパウダー (PE31) を得た。この時のスラリー濃度は 20% とし、滞留時間は 2 時間とした。PE31 の分子量は 6,000,000 であり、嵩密度は 0.38 g/cc、平均粒子径は 100 μm であった。

30

【0216】

(製造例32)(表中、「PE32」と記した。)

重合工程において、重合温度を 60 としたこととトリイソブチルアルミニウムを 13 mmol/hr の速度で重合器に添加したこと以外は、製造例 17 と同様の操作により、ポリエチレンパウダー (PE32) を得た。この時のスラリー濃度は 20% とし、滞留時間は 2 時間とした。PE32 の分子量は 6,000,000 であり、嵩密度は 0.41 g/cc、平均粒子径は 200 μm であった。

【0217】

(製造例33)(表中、「PE33」と記した。)

重合工程において、固体触媒成分 [I] と、助触媒として $AlMg_5(C_4H_9)_{11}(OSiH)_2(n-BAMS)$ で表される有機マグネシウム化合物を用いたこと以外は、製造例 1 と同様の操作により、ポリエチレンパウダー (PE33) を得た。この時のスラリー濃度は 20% とし、滞留時間は 2 時間とした。PE33 の分子量は 2,950,000 であり、嵩密度は 0.41 g/cc、平均粒子径は 115 μm であった。

40

【0218】

(製造例34)(表中、「PE34」と記した。)

スラリー濃度を 8% とし、滞留時間を 8 時間とした以外は製造例 33 と同様にポリエチレンパウダー (PE34) を製造した。PE34 の分子量は 3,100,000 であり、嵩密度は 0.39 g/cc、平均粒子径は 105 μm であった。

50

【0219】

(製造例35)(表中、「PE35」と記した。)

スラリー濃度を60%とし、滞留時間を0.3時間とした以外は製造例33と同様にポリエチレンパウダー(PE35)を製造した。PE35の分子量は3,150,000であり、嵩密度は0.38g/cc、平均粒子径は125μmであった。

【0220】

(製造例36)(表中、「PE36」と記した。)

重合工程において、固体触媒成分[II]と、助触媒として $AlMg_5(C_4H_9)_{11}(OSiH)_2$ で表される有機マグネシウム化合物を用いたこと以外は、製造例6と同様の操作により、ポリエチレンパウダー(PE36)を得た。この時のスラリー濃度は20%とし、滞留時間は2時間とした。PE36の分子量は3,050,000であり、嵩密度は0.45g/cc、平均粒子径は105μmであった。

10

【0221】

(製造例37)(表中、「PE37」と記した。)

スラリー濃度を8%とし、滞留時間を8時間とした以外は製造例36と同様にポリエチレンパウダー(PE37)を製造した。PE37の分子量は3,200,000であり、嵩密度は0.41g/cc、平均粒子径は90μmであった。

【0222】

(製造例38)(表中、「PE38」と記した。)

スラリー濃度を60%とし、滞留時間を0.3時間とした以外は製造例36と同様にポリエチレンパウダー(PE38)を製造した。PE38の分子量は3,250,000であり、嵩密度は0.40g/cc、平均粒子径は120μmであった。

20

【0223】

(製造例39)(表中、「PE39」と記した。)

重合工程において、固体触媒成分[IV]と、助触媒として $AlMg_5(C_4H_9)_{11}(OSiH)_2$ で表される有機マグネシウム化合物を用いたこと以外は、製造例16と同様の操作により、ポリエチレンパウダー(PE39)を得た。この時のスラリー濃度は20%とし、滞留時間は2時間とした。PE39の分子量は3,000,000であり、嵩密度は0.39g/cc、平均粒子径は115μmであった。

【0224】

(製造例40)(表中、「PE40」と記した。)

重合工程において、固体触媒成分[V]と、助触媒として $AlMg_5(C_4H_9)_{11}(OSiH)_2$ で表される有機マグネシウム化合物を用いたこと以外は、製造例17と同様の操作により、ポリエチレンパウダー(PE40)を得た。この時のスラリー濃度は20%とし、滞留時間は2時間とした。PE40の分子量は2,950,000であり、嵩密度は0.42g/cc、平均粒子径は205μmであった。

30

【0225】

[実施例1~27]

PE1、PE3、PE4、PE6、PE8、PE9、PE11、PE13、PE14、PE18、PE19、PE20、PE21、PE22、PE23、PE25、PE26、PE27、PE28、PE29、PE30、PE33、PE34、PE35、PE36、PE37、及びPE38を使用して、上述の評価方法に従い、 Mv_{75}/Mv_{250} 値、 BD_{75}/BD_{250} 値を算出し、溶解性評価、連続生産性評価を実施した。結果を表1に示す。

40

【0226】

[比較例1~13]

PE2、PE5、PE7、PE10、PE12、PE15、PE16、PE17、PE24、PE31、PE32、PE39、及びPE40を使用して、上述の評価方法に従い、 Mv_{75}/Mv_{250} 値、 BD_{75}/BD_{250} 値を算出し、溶解性評価、連続生産性評価を実施した。結果を表2に示す。

【0227】

50

【表 1】

製造例	1	3	4	6	8	9	11	13	14	18	19	20	21	22	23	25	26	27	28	29	30	33	34	35	36	37	38		
実施例	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27		
触媒	I	I	I	II	II	II	III	III	III	I	I	I	II	II	II	I	I	I	II	II	II	I	I	I	II	II	II		
助触媒	10	10	10	10	10	10	10	10	10	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13	-	-	-	-	-	-		
TIBA	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10	10	10	10	10	10		
n-BAMS	-	-	-	-	-	-	-	0.13	0.13	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
Tebbe試薬 (mmol/hr)	-	-	-	-	-	-	0.13	0.13	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
重合温度 (°C)	83	83	83	83	83	83	83	83	83	70	70	70	70	70	70	60	60	60	60	60	60	83	83	83	83	83	83	83	
スラリー濃度 (%)	20	8	60	20	8	60	20	8	60	20	8	60	20	8	60	20	8	60	20	8	60	20	8	60	20	8	60	20	8
滞留時間 (hrs)	2	8	0.3	2	8	0.3	2	8	0.3	2	8	0.3	2	8	0.3	2	8	0.3	2	8	0.3	2	8	0.3	2	8	0.3	2	8
篩	425	425	425	425	425	425	425	425	425	425	425	425	425	425	425	425	425	425	425	425	425	425	425	425	425	425	425	425	425
パウダー	PE1	PE3	PE4	PE6	PE8	PE9	PE11	PE13	PE14	PE18	PE19	PE20	PE21	PE22	PE23	PE25	PE26	PE27	PE28	PE29	PE30	PE33	PE34	PE35	PE36	PE37	PE38		
粘度平均分子量 ($\times 10^4$)	305	320	315	300	310	315	300	325	330	400	420	415	405	425	420	605	630	625	605	630	625	295	310	315	305	320	325		
嵩密度 (g/cc)	0.42	0.40	0.39	0.44	0.42	0.42	0.44	0.43	0.42	0.41	0.39	0.38	0.44	0.41	0.40	0.42	0.40	0.39	0.44	0.41	0.40	0.41	0.39	0.38	0.45	0.41	0.40		
平均粒子径 (μm)	120	110	130	110	105	125	145	140	155	110	105	125	105	100	115	105	100	120	95	90	115	115	105	125	105	90	120		
MV_{75}/MV_{250}	0.91	0.81	1.13	0.96	0.85	1.14	0.92	0.85	1.18	0.93	0.83	1.16	1.02	0.88	1.16	0.95	0.87	1.18	0.98	1.01	0.94	0.91	0.75	1.12	0.99	0.86	1.13		
BD_{75}/BD_{250}	1.09	1.02	1.15	0.99	0.87	1.13	1.04	0.98	1.12	1.08	1.02	1.17	1.01	0.89	1.14	1.09	1.05	1.19	1.03	1.05	1.07	1.09	1.07	1.18	1.00	0.88	1.15		
溶解性	◎	○	○	◎	○	○	◎	○	○	◎	○	○	◎	○	○	◎	○	○	◎	○	○	◎	○	○	◎	○	○		
連続生産性	◎	○	○	◎	○	○	◎	○	○	◎	○	○	◎	○	○	◎	○	○	◎	○	○	◎	○	○	◎	○	○		

10

20

30

40

【表 2】

製造例	40	39	32	31	24	17	16	15	12	10	7	5	2
比較例	13	12	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1
触媒	V	IV	V	IV	IV	V	IV	Ⅲ-b	Ⅲ	Ⅱ-b	Ⅱ	I-b	I
助触媒	-	-	13	13	13	10	10	10	10	10	10	10	10
TIBA	10	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
n-BAMS	10	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Tebbe試薬	-	-	-	-	-	-	0.13	0.13	0.13	-	-	-	-
(mmol/hr)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
重合温度	83	83	60	60	70	83	83	83	83	83	83	83	83
(°C)	83	83	60	60	70	83	83	83	83	83	83	83	83
スラリー濃度	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
(%)	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
滞留時間	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
(hrs)	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
篩	425/250	425	425	425	425	425	425	425	425/250	425	425/250	425	425/250
(um)	425/250	425	425	425	425	425	425	425	425/250	425	425/250	425	425/250
パウダー	PE2	PE5	PE7	PE10	PE12	PE15	PE16	PE17	PE24	PE31	PE32	PE39	PE40
粘度平均分子量 (x10 ⁴)	300	300	315	305	305	310	295	300	400	600	600	300	295
高密度	0.42	0.41	0.45	0.44	0.44	0.44	0.38	0.42	0.41	0.38	0.41	0.39	0.42
(g/cc)	0.42	0.41	0.45	0.44	0.44	0.44	0.38	0.42	0.41	0.38	0.41	0.39	0.42
平均粒子径	283	210	272	205	295	225	120	210	205	100	200	115	205
(um)	283	210	272	205	295	225	120	210	205	100	200	115	205
M _{V75} /M _{V250}	-	0.97	-	0.98	-	1.04	0.95	0.64	0.67	0.96	0.65	0.89	0.66
BD ₇₅ /BD ₂₅₀	-	1.08	-	1.02	-	1.06	1.42	0.68	0.66	1.45	0.67	1.42	0.65
溶解性	x	△	x	△	x	△	△	△	x	x	x	△	△
連続生産性	x	△	x	△	x	△	△	x	△	x	△	△	x

10

20

30

【0229】

40

実施例と比較例から明らかなように、本発明のポリエチレンパウダーを使用した場合には、パウダーの溶媒への溶解性が良好となる為、溶け残りが少なく、かつ系の連続生産性が向上することが分かった。

【産業上の利用可能性】

【0230】

本発明のポリエチレンパウダーは、溶媒への溶解性が極めて良好であり、紡糸工程前のパウダーの溶け残りが少ないため、押出機のスクリーンメッシュの詰まりや糸切れなどを発生することがなく、高い生産性を達成することができる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J100 AA02P CA01 DA01 DA03 DA09 DA16 EA09 EA11 FA09 FA10
FA19 FA28 FA29 FA30 GB01 JA43 JA58
4L035 AA05 BB15 BB31 EE09 MA01 MA03 MA04