

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6108894号  
(P6108894)

(45) 発行日 平成29年4月5日(2017.4.5)

(24) 登録日 平成29年3月17日(2017.3.17)

(51) Int.Cl.		F I	
<b>CO8F</b> 4/658 (2006.01)		CO8F	4/658
<b>CO8F</b> 10/00 (2006.01)		CO8F	10/00 510

請求項の数 5 (全 47 頁)

(21) 出願番号	特願2013-56284 (P2013-56284)	(73) 特許権者	000005887 三井化学株式会社 東京都港区東新橋一丁目5番2号
(22) 出願日	平成25年3月19日 (2013.3.19)	(74) 代理人	110001070 特許業務法人SSINPAT
(65) 公開番号	特開2014-181278 (P2014-181278A)	(72) 発明者	田中 真哉 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内
(43) 公開日	平成26年9月29日 (2014.9.29)	(72) 発明者	藤村 太 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内
審査請求日	平成28年1月27日 (2016.1.27)	(72) 発明者	山田 孝裕 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内

最終頁に続く

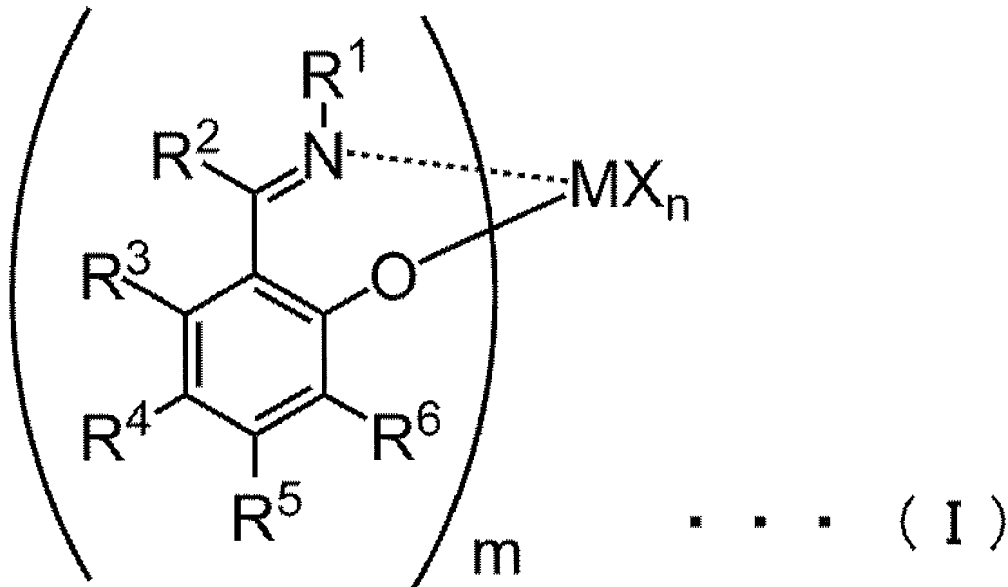
(54) 【発明の名称】 オレフィン重合用触媒、それを用いたオレフィン系重合体の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

- (A) 少なくとも下記の2工程を経由して得られる粒子状担体と、  
 (工程1) マグネシウム化合物と、アルコールとを炭化水素溶媒中で接触させる工程、  
 (工程2) (工程1) で得られた成分と有機アルミニウム化合物、および/または、有機アルミニウムオキシ化合物とを接触させる工程、  
 (B) 下記一般式(I) で表される遷移金属化合物と、  
 (C) 下記一般式(II) で表されるチタン化合物、  
 とをあらかじめ混合して得られる触媒成分と、  
 (D) (D-1) 有機アルミニウム化合物、(D-2) 有機アルミニウムオキシ化合物、  
 および(D-3) (B) 遷移金属化合物と反応してイオン対を形成する化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物を含むオレフィン重合用触媒。

【化1】



10

(式(I)中、Mは周期表第4、5族の遷移金属原子を示し、  
mは1~4の整数を示し、

20

R<sup>1</sup>~R<sup>5</sup>は、互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示し、これらのうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよく、

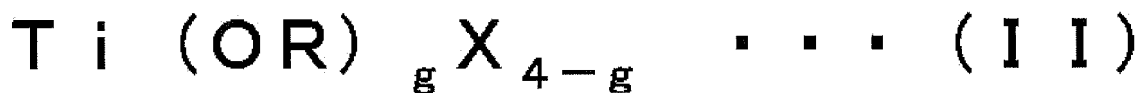
R<sup>6</sup>は、水素原子、1級または2級炭素のみからなる炭素数1~4の炭化水素基、炭素数4以上の脂肪族炭化水素基、アリール基置換アルキル基、炭素数6~15の脂環族または複式環構造を有する脂環族炭化水素基、芳香族炭化水素基およびハロゲン原子から選ばれ、

nは、Mの価数を満たす数であり、

Xは、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示し、nが2以上の場合は、Xで示される複数の基は互いに同一でも異なっていてもよく、またXで示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。) )

30

【化2】



(式中、Rは炭化水素基を示し、Xはハロゲン原子を示し、gは0 ≤ g ≤ 4である)

【請求項2】

40

前記式(I)において、Mがジルコニウム原子であり、

前記(B)遷移金属化合物における前記ジルコニウム原子のモル数と(C)チタン化合物におけるチタンのモル数の比( $Zr/Ti$ )が1.0~0.05であり、

前記(A)粒子状担体成分におけるマグネシウムのモル数と(C)チタン化合物におけるチタンのモル数の比( $Mg/Ti$ )が2000~10である、請求項1に記載のオレフィン重合用触媒。

【請求項3】

前記式(I)において、Mがジルコニウム原子であり、

前記(B)遷移金属化合物における前記ジルコニウム原子のモル数と(C)チタン化合物におけるチタンのモル数の比( $Zr/Ti$ )が1.0~0.1であり、

50

前記(A)粒子状担体成分におけるマグネシウムのモル数と(C)チタン化合物におけるチタンのモル数の比(Mg/Ti)が2000~50である、請求項1または2に記載のオレフィン重合用触媒。

【請求項4】

前記式(I)において、Mがジルコニウム原子であり、

前記(B)遷移金属化合物における前記ジルコニウム原子のモル数と(C)チタン化合物におけるチタンのモル数の比(Zr/Ti)が2~0.5であり、

前記(A)粒子状担体成分におけるマグネシウムのモル数と(C)チタン化合物におけるチタンのモル数の比(Mg/Ti)が400~50である、請求項1~3のいずれか1項に記載のオレフィン重合用触媒。

10

【請求項5】

請求項1~4のいずれか1項に記載のオレフィン重合用触媒の存在下にオレフィンを重合または共重合するオレフィン系重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はオレフィン重合用触媒、および該オレフィン重合用触媒を用いるオレフィン系重合体の製造方法に関する。さらに詳しくは、成形性に優れた、特に、多孔質フィルムもしくはゲル延伸繊維として成形した際に外観、表面性状に優れたオレフィン系重合体を与えるオレフィン重合用触媒およびこの触媒を用いたオレフィン系重合体の製造方法に関する。

20

【背景技術】

【0002】

従来より、超高分子量エチレン系重合体は、汎用のエチレン系重合体に比して耐衝撃性、耐摩耗性、耐薬品性、強度等に優れており、エンジニアリングプラスチック、ポリオレフィン多孔質フィルムとして優れた特徴を有している。

【0003】

このような超高分子量エチレン系重合体を与える触媒は、ハロゲン含有遷移金属化合物と有機金属化合物とからなる所謂チーグラ触媒(例えば、特許文献1,2参照)等が知られているほか、近年の高活性、高立体規則性を有するポリオレフィン重合用触媒の研究

30

成果として、既に工業化されたメタロセン触媒や、特許文献3,4に記載のポストメタロセン触媒が知られている。

【0004】

上記超高分子量エチレン系重合体はその分子量の高さ故に、一般的な樹脂の成形法である熔融成形を行うことが困難とされている。このため、超高分子量エチレン系重合体に溶剤や可塑剤を添加して熔融混練させたのち、延伸する成形法、所謂ゲル延伸成形法(例えば、特許文献5,6参照)や、二軸延伸成形によりフィルムを作製し、多孔質フィルムを得る方法(例えば、特許文献7,8参照)が開発されている。

【0005】

しかしながら、上記例示した触媒の種類によっては、得られる超高分子量エチレン系重合体を用いて成形体を製造した際、成形性が悪く、外観特性が不良となることがある。具体的には、繊維を製造する際に糸切れが多発したり、不均質なフィラメントが得られることがある。また、フィルムを製造する際にフィルム上に複数のブツが確認されたり、不均一な膜厚を有するフィルムが得られることがある。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開昭63-41512号公報

【特許文献2】特開昭63-66207号公報

【特許文献3】特開平11-315109号公報

50

【特許文献4】国際公開2004/037870号パンフレット

【特許文献5】特開昭59-216914号公報

【特許文献6】特公昭60-47922号公報

【特許文献7】特公平7-17782号公報

【特許文献8】特開平5-98065号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明が解決しようとする課題は、成形性がよく、外観特性に優れた成形体を製造できるオレフィン系重合体を得るためのオレフィン重合用触媒、および当該触媒を用いたオレフィン系重合体の製造方法を提供することである。

10

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、上記課題を解決するために検討を行った結果、特定のマグネシウムを含む担体成分に特定の遷移金属化合物および特定の構造を有するチタン化合物を予め混合し、上記2つの化合物を担体成分に担持させることにより得られるオレフィン重合用触媒によって、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。

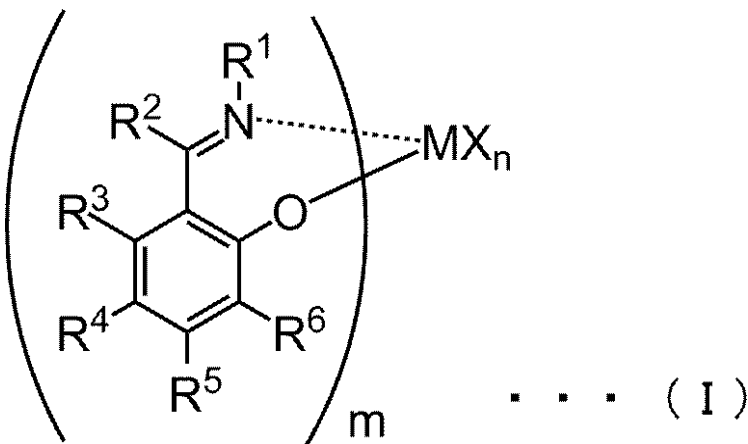
【0009】

すなわち、本発明にかかるオレフィン重合用触媒は、  
 (A) 少なくとも下記の2工程を経由して得られる粒子状担体と、  
 (工程1) マグネシウム化合物と、アルコールとを炭化水素溶媒中で接触させる工程、  
 (工程2) (工程1)で得られた成分と有機アルミニウム化合物、および/または、有機アルミニウムオキシ化合物とを接触させる工程、  
 (B) 下記一般式(I)で表される遷移金属化合物と、  
 (C) 下記一般式(II)で表されるチタン化合物、  
 とをあらかじめ混合して得られる触媒成分と、  
 (D) (D-1) 有機アルミニウム化合物、(D-2) 有機アルミニウムオキシ化合物、  
 および(D-3) (B) 遷移金属化合物と反応してイオン対を形成する化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物を含むことを特徴とする。

20

【0010】

【化1】



【0011】

(式(I)中、Mは周期表第4、5族の遷移金属原子を示し、

mは1~4の整数を示し、

R<sup>1</sup>~R<sup>5</sup>は、互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示し、これらのうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよく、

50

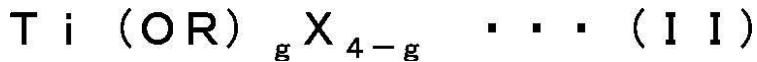
R<sup>6</sup> は、水素原子、1級または2級炭素のみからなる炭素数1~4の炭化水素基、炭素数4以上の脂肪族炭化水素基、アリール基置換アルキル基、単環性または二環性の脂環族炭化水素基、芳香族炭化水素基およびハロゲン原子から選ばれ、

n は、Mの価数を満たす数であり、

X は、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示し、nが2以上の場合は、Xで示される複数の基は互いに同一でも異なってもよく、またXで示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。

【0012】

【化2】



【0013】

(式中、Rは炭化水素基を示し、Xはハロゲン原子を示し、gは0 ≤ g ≤ 4である)

本発明において、(B)遷移金属化合物における金属のモル数と(C)チタン化合物におけるチタンのモル数の比(M/Ti)が1.0~0.05であり、前記(A)粒子状担体成分におけるマグネシウムのモル数と(C)チタン化合物におけるチタンのモル数の比(Mg/Ti)が2.000~1.0であることが好ましい。

【0014】

さらに、(B)遷移金属化合物における金属のモル数と(C)チタン化合物におけるチタンのモル数の比(M/Ti)が1.0~0.1であり、前記(A)粒子状担体成分におけるマグネシウムのモル数と(C)チタン化合物におけるチタンのモル数の比(Mg/Ti)が2.000~5.0であることが好ましい。

【0015】

特に、(B)遷移金属化合物における金属のモル数と(C)チタン化合物におけるチタンのモル数の比(M/Ti)が2~0.5であり、前記(A)粒子状担体成分におけるマグネシウムのモル数と(C)チタン化合物におけるチタンのモル数の比(Mg/Ti)が4.00~5.0であることが好ましい。

【0016】

また、本発明は、上述したオレフィン重合用触媒の存在下にオレフィンを重合または共重合するオレフィン系重合体の製造方法に特徴を有する。

【発明の効果】

【0017】

本発明に係るオレフィン重合用触媒およびオレフィン系重合体の製造方法を用いて得られるオレフィン系重合体は、成形性がよく、成形体の外観特性に優れる。特に、多孔質フィルムやゲル延伸繊維へ成形した場合に外観特性に優れる。

【図面の簡単な説明】

【0018】

【図1】実施例1で作成したフィルムの外観を撮影した写真である。

【図2】実施例2で作成したフィルムの外観を撮影した写真である。

【図3】実施例3で作成したフィルムの外観を撮影した写真である。

【図4】実施例4で作成したフィルムの外観を撮影した写真である。

【図5】実施例5で作成したフィルムの外観を撮影した写真である。

【図6】実施例6で作成したフィルムの外観を撮影した写真である。

【図7】実施例7で作成したフィルムの外観を撮影した写真である。

【図8】実施例8で作成したフィルムの外観を撮影した写真である。

【図9】実施例9で作成したフィルムの外観を撮影した写真である。

【図10】実施例10で作成したフィルムの外観を撮影した写真である。

【図11】実施例11で作成したフィルムの外観を撮影した写真である。

10

20

30

40

50

【図 1 2】実施例 1 2 で作成したフィルムの外観を撮影した写真である。  
 【図 1 3】実施例 1 3 で作成したフィルムの外観を撮影した写真である。  
 【図 1 4】実施例 1 4 で作成したフィルムの外観を撮影した写真である。  
 【図 1 5】実施例 1 5 で作成したフィルムの外観を撮影した写真である。  
 【図 1 6】比較例 1 で作成したフィルムの外観を撮影した写真である。  
 【図 1 7】比較例 2 で作成したフィルムの外観を撮影した写真である。  
 【図 1 8】比較例 3 で作成したフィルムの外観を撮影した写真である。  
 【図 1 9】比較例 4 で作成したフィルムの外観を撮影した写真である。  
 【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 9 】

10

以下、本発明に係るオレフィン重合用触媒、および当該触媒を用いたオレフィン系重合体の製造方法についてさらに詳細に説明する。

<オレフィン重合用触媒>

本発明においてオレフィン重合用触媒は、

(A) 少なくとも下記の 2 工程を経由して得られる粒子状担体と、  
 (工程 1) マグネシウム化合物と、アルコールとを炭化水素溶媒中で接触させる工程、  
 (工程 2) (工程 1) で得られた成分と有機アルミニウム化合物、および/または、有機アルミニウムオキシ化合物とを接触させる工程、  
 (B) 上記一般式 (I) で表される遷移金属化合物と、  
 (C) 上記一般式 (II) で表されるチタン化合物、  
 とをあらかじめ混合して得られる触媒成分と、  
 (D) (D-1) 有機アルミニウム化合物、(D-2) 有機アルミニウムオキシ化合物、  
 および (D-3) (B) 遷移金属化合物と反応してイオン対を形成する化合物から選ばれる少なくとも 1 種の化合物  
 を含むことを特徴とする。

20

【 0 0 2 0 】

以下、オレフィン重合用触媒を構成する (A)、(B)、(C)、(D) の各成分、(A)、(B)、(C) から得られる触媒成分および、必要に応じて用いることのできるその他の成分について詳述する。

[ (A) 粒子状担体 ]

30

本発明において、(A) 粒子状担体は、少なくとも下記の 2 工程を経由して得られる。

【 0 0 2 1 】

(工程 1) マグネシウム化合物と、アルコールとを炭化水素溶媒中で接触させる工程、  
 (工程 2) (工程 1) で得られた成分と有機アルミニウム化合物、および/または、有機アルミニウムオキシ化合物とを接触させる工程

工程 1

・マグネシウム化合物

本発明で用いられるマグネシウム化合物の好ましい例としては、 $CdCl_2$  型または  $CdI_2$  型の層状結晶構造を有するイオン結合性化合物が挙げられ、好ましくは  $MgCl_2$  である。上記のようなイオン結合性化合物は、最終的に触媒中に含まれていればよく、必ずしもイオン結合性化合物自体を用いなければならないわけではない。したがって、触媒の調製時に、イオン結合性化合物を形成しうる化合物を用いてイオン結合性化合物を形成させて最終的に触媒中に存在させるようにしてもよい。つまり、 $CdCl_2$  型または  $CdI_2$  型の結晶構造のいずれにも属さない化合物を用いて、触媒の調製の途中で、該化合物とハロゲン含有化合物または水酸基含有化合物とを接触反応させ、最終的に得られる触媒中においてイオン結合性化合物としてもよい。

40

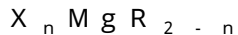
【 0 0 2 2 】

例えば、 $MgCl_2$  または  $MgI_2$  を形成させて最終的に触媒成分中に存在させる場合には、これらを形成しうる化合物として、還元能を有するマグネシウム化合物および還元能を有しないマグネシウム化合物を出発物質として用いることができる。還元能を有する

50

マグネシウム化合物としては、例えば下式で表される有機マグネシウム化合物が挙げられる。

【0023】



(式中、 $n$ は $0 < n < 2$ であり、 $R$ は水素または炭素原子数 $1 \sim 20$ のアルキル基、炭素原子数 $6 \sim 21$ のアリール基または炭素原子数 $5 \sim 20$ のシクロアルキル基であり、 $n$ が $0$ である場合 $2$ 個の $R$ は同一でも異なってもよい。 $X$ はハロゲンである。)

このような還元能を有する有機マグネシウム化合物として具体的には、ジメチルマグネシウム、ジエチルマグネシウム、ジプロピルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、ジアミルマグネシウム、ジヘキシルマグネシウム、ジデシルマグネシウム、オクチルブチルマグネシウム、エチルブチルマグネシウムなどのジアルキルマグネシウム化合物；エチル塩化マグネシウム、プロピル塩化マグネシウム、ブチル塩化マグネシウム、ヘキシル塩化マグネシウム、アミル塩化マグネシウムなどのアルキルマグネシウムハライド；ブチルエトキシマグネシウム、エチルブトキシマグネシウム、オクチルブトキシマグネシウムなどのアルキルマグネシウムアルコキシド；その他エチルマグネシウムハイドライド、プロピルマグネシウムハイドライド、ブチルマグネシウムハイドライドなどのアルキルマグネシウムハイドライドが挙げられる。

【0024】

還元能を有しない有機マグネシウム化合物の具体的な例としては、メトキシ塩化マグネシウム、エトキシ塩化マグネシウム、イソプロポキシ塩化マグネシウム、ブトキシ塩化マグネシウム、オクトキシ塩化マグネシウムなどのアルコキシマグネシウムハライド；フェノキシ塩化マグネシウム、メチルフェノキシ塩化マグネシウムなどのアリロキシマグネシウムハライド；エトキシマグネシウム、イソプロポキシマグネシウム、ブトキシマグネシウム、 $n$ -オクトキシマグネシウム、 $2$ -エチルヘキソキシマグネシウムなどのアルコキシマグネシウム；ジフェノキシマグネシウム、メチルフェノキシマグネシウムなどのアリロキシマグネシウム；ラウリン酸マグネシウム、ステアリン酸マグネシウムなどのマグネシウムのカルボン酸塩などが挙げられる。

【0025】

その他マグネシウム金属、水素化マグネシウムなどを用いることもできる。これら還元能を有さないマグネシウム化合物は、上述した還元能を有するマグネシウム化合物から誘導した化合物、または触媒の調製時に誘導した化合物であってもよい。還元能を有さないマグネシウム化合物を、還元能を有するマグネシウム化合物から誘導するには、例えば、還元能を有するマグネシウム化合物を、ポリシロキサン化合物、ハロゲン含有シラン化合物、ハロゲン含有アルミニウム化合物、エステル、アルコール、ハロゲン含有化合物、または $OH$ 基や活性な炭素-酸素結合を有する化合物と接触させればよい。

【0026】

なお、上記の還元能を有するマグネシウム化合物および還元能を有さないマグネシウム化合物は、例えばアルミニウム、亜鉛、ホウ素、ベリリウム、ナトリウム、カリウムなどの他の有機金属化合物との錯化合物、複化合物を形成していてもよく、または混合物であってもよい。さらに、マグネシウム化合物は単独であってもよく、上記の化合物を $2$ 種以上組み合わせてもよく、また液状状態で用いても固体状態で用いてもよい。還元能を有するマグネシウム化合物または還元能を有さないマグネシウム化合物が固体である場合、後述するアルコールを用いて液状状態にすることが好ましい。

・アルコール

本発明で用いられるアルコールとしては、炭素原子数 $1 \sim 25$ のアルコールが挙げられる。具体的には、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、 $2$ -エチルヘキサノール、オクタノール、ドデカノール、オクタデシルアルコール、オレイルアルコール、 $2$ -ブチルオクタノール、 $2$ -ヘキシルデカノール、 $2$ -ヘキシルドデカノール、 $2$ -オクチルデカノール、 $2$ -オクチルドデカノール、イソヘキサデカノール、イソエイコサノール、ベンジルアルコール、フェニルエチルアルコール

10

20

30

40

50

、クミルアルコール、イソプロピルアルコール、イソブチルアルコール、イソプロピルベンジルアルコールなどの炭素原子数 1 ~ 25 のアルコール類；トリクロロメタノール、トリクロロエタノール、トリクロロヘキサノールなどの炭素原子数 1 ~ 25 のハロゲン含有アルコール類；フェノール、クレゾール、キシレノール、エチルフェノール、プロピルフェノール、ノニルフェノール、クミルフェノール、ナフトールなどの低級アルキル基を有してもよい炭素原子数 6 ~ 25 のフェノール類などが挙げられる。

・炭化水素溶媒

本発明で用いられる炭化水素溶媒には、特に制限がないが、具体的には、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；エチレンクロリド、クロルベンゼン、ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素またはこれらの混合物などを挙げることができる。

【0027】

これらのうち、溶解性と反応温度の観点からデカン、ドデカン、トルエン、キシレン、クロルベンゼンが好ましく用いられる。

【0028】

上記マグネシウム化合物と、アルコールとを炭化水素溶媒中で接触させる際、通常、加熱下で行われる。加熱する場合は、その温度は使用する溶媒の沸点までの温度を任意に選択することができる。接触時間は接触温度にもよるが、例えば溶媒として n - デカンを使用し、加熱温度 130 の条件下では約 4 時間の接触により、内容物の均一化現象を呈し、これが接触完了の目安となる。接触する際には、通常攪拌などにより接触を促す装置を利用して実施される。接触の開始時は通常不均一な系であるが、接触が進行するとともに内容物は徐々に均一化し、最終的には液状化する。本発明の担体成分は液状化の程度によらず、オレフィン重合用触媒として有用であるが完全液状化を経由する調整法の方が、オレフィン重合活性や生成ポリオレフィンの粉体性状の観点から好ましい。

【0029】

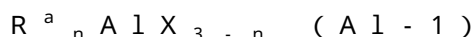
マグネシウム化合物を液状状態にするに当たり、用いられるアルコールの量は、マグネシウム化合物が溶解する量であれば特に制限はないが、マグネシウム化合物 1 モル当たり、0.1 ~ 50 モルであることが好ましく、より好ましくは 0.5 ~ 30 モルであり、さらに好ましくは 1.0 ~ 20 モルであり、特に好ましくは 2.0 ~ 15 モルである。また、用いられる炭化水素溶媒の量は、マグネシウム化合物が溶解する量であれば特に制限はないが、マグネシウム化合物 1 モル当たり、0.1 ~ 100 モルであることが好ましく、より好ましくは 0.2 ~ 50 モルであり、さらに好ましくは 0.3 ~ 40 モルであり、特に好ましくは 0.5 ~ 30 モルである。

工程 2

・有機アルミニウム化合物

本発明で用いることのできる有機アルミニウム化合物としては、下記式 (A1-1)、(A1-2) または (A1-3) で表される化合物が挙げられる。

【0030】



(式 (A1-1) 中、 $R^a$  は炭素原子数 1 ~ 12 の炭化水素基であり、 $X$  はハロゲン原子または水素原子であり、 $n$  は 1 ~ 3 である。)

炭素原子数 1 ~ 12 の炭化水素基は、例えばアルキル基、シクロアルキル基またはアリール基であり、具体的には、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、イソプロピル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、トリル基などである。

【0031】

このような有機アルミニウム化合物としては、具体的には以下のような化合物が挙げられる。トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリアイソプロピルアルミニウム、トリアイソブチルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリ 2 - エチルヘキシル

10

20

30

40

50

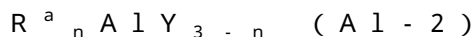
アルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム；イソプレニルアルミニウムなどのアルケニルアルミニウム；ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジイソプロピルアルミニウムクロリド、ジイソブチルアルミニウムクロリド、ジメチルアルミニウムプロミドなどのジアルキルアルミニウムハライド；メチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、イソプロピルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキプロミドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド；メチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、イソプロピルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジプロミドなどのアルキルアルミニウムジハライド；ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのアルキルアルミニウムハイドライドなどが挙げられる。

10

## 【0032】

また、下記式で表される有機アルミニウム化合物を用いることもできる。

## 【0033】



(式(A1-2)中、 $R^a$ は上記式(A1-1)と同様であり、 $Y$ は $-OR^b$ 基、 $-OSiR^c_3$ 基、 $-OAlR^d_2$ 基、 $-NR^e_2$ 基、 $-SiR^f_3$ 基または $-N(R^g)AlR^h_2$ 基であり、 $n$ は1~2であり、 $R^b$ 、 $R^c$ 、 $R^d$ および $R^h$ はメチル基、エチル基、イソプロピル基、イソブチル基、シクロヘキシル基、フェニル基などであり、 $R^e$ は水素、メチル基、エチル基、イソプロピル基、フェニル基、トリメチルシリル基などであり、 $R^f$ および $R^g$ はメチル基、エチル基などである。)

20

式(A1-2)で表される有機アルミニウム化合物としては、具体的には、以下のような化合物が用いられる。

(i)  $R^a_n Al(OR^b)_3-n$ で表される化合物、例えば

ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジイソブチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウム-2-エチルヘキソキシドなどのアルキルアルミニウムアルコキシド。

(ii)  $R^a_n Al(OSiR^c_3)_3-n$ で表される化合物、例えば

$Et_2Al(OSiMe_3)$ 、 $(iso-Bu)_2Al(OSiMe_3)$ 、 $(iso-Bu)_2Al(OSiEt_3)$ など。

(iii)  $R^a_n Al(OAlR^d_2)_3-n$ で表される化合物、例えば

$Et_2AlOAlEt_2$ 、 $(iso-Bu)_2AlOAl(iso-Bu)_2$ など。

30

(iv)  $R^a_n Al(NR^e_2)_3-n$ で表される化合物、例えば

$Me_2AlNEt_2$ 、 $Et_2AlNHMe$ 、 $Me_2AlNHEt$ 、 $Et_2AlN(Me_3Si)_2$ 、 $(iso-Bu)_2AlN(Me_3Si)_2$ など、

(v)  $R^a_n Al(SiR^f_3)_3-n$ で表される化合物、例えば

$(iso-Bu)_2AlSiMe_3$ など。

(vi)  $R^a_n Al[N(R^g)-AlR^h_2]_3-n$ で表される化合物、例えば

$Et_2AlN(Me)-AlEt_2$ 、 $(iso-Bu)_2AlN(Et)Al(iso-Bu)_2$ など。

## 【0034】

40

また、有機アルミニウム化合物として、第I族金属とアルミニウムとの錯アルキル化物である下記式(A1-3)で表される化合物を用いることができる。

## 【0035】



(式(A1-3)中、 $M^1$ はLi、Na、Kであり、 $R^j$ は炭素原子数1~15の炭化水素基である)

具体的には、 $LiAl(C_2H_5)_4$ 、 $LiAl(C_7H_{15})_4$ などが挙げられる。

## 【0036】

上述した有機アルミニウム化合物のうち、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、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

50

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セスキクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドが特に好ましい。

【0037】

溶解したマグネシウム化合物を析出させ、担体を製造するに当たり、用いられる有機アルミニウム化合物の量は、マグネシウム化合物1モル当たり、0.1~50モルであることが好ましく、より好ましくは0.2~30モルであり、さらに好ましくは0.5~20モルであり、特に好ましくは1.0~10モルである。

・有機アルミニウムオキシ化合物

本発明で用いることのできる有機アルミニウムオキシ化合物は、従来公知のアルミノキサンであってもよく、また特開平2-78687号公報に例示されているようなベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物であってもよい。有機アルミニウムオキシ化合物としては、具体的には、メチルアルミノキサン、エチルアルミノキサン、イソブチルアルミノキサンなどが挙げられる。

【0038】

従来公知のアルミノキサンは、例えば下記のような方法によって製造することができ、通常、炭化水素溶媒の溶液として得られる。

(1) 吸着水を含む化合物または結晶水を含む塩類、例えば塩化マグネシウム水和物、硫酸銅水和物、硫酸アルミニウム水和物、硫酸ニッケル水和物、塩化第1セリウム水和物などの炭化水素媒体懸濁液に、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物を添加して、吸着水または結晶水と有機アルミニウム化合物とを反応させる方法。

(2) ベンゼン、トルエン、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどの媒体中で、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に直接水、氷または水蒸気を作用させる方法。

(3) デカン、ベンゼン、トルエンなどの媒体中でトリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に、ジメチルスズオキシド、ジブチルスズオキシドなどの有機スズ酸化物を反応させる方法。

【0039】

なお前記アルミノキサンは、少量の有機金属成分を含むとしてもよい。また、回収された上記のアルミノキサン溶液から溶媒または未反応有機アルミニウム化合物を蒸留して除去した後、得られたアルミノキサンを溶媒に再溶解またはアルミノキサンの貧溶媒に懸濁させてもよい。

【0040】

アルミノキサンを調製する際に用いられる有機アルミニウム化合物として具体的には、前記有機アルミニウム化合物として例示したものと同様の有機アルミニウム化合物を挙げることができる。

【0041】

これらのうち、トリアルキルアルミニウム、トリシクロアルキルアルミニウムが好ましく、トリメチルアルミニウムが特に好ましい。

【0042】

上記のような有機アルミニウム化合物は、1種単独でまたは2種以上を組み合わせ用いられる。

【0043】

アルミノキサンの調製に用いられる溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、シメンなどの芳香族炭化水素、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、ヘキサデカン、オクタデカンなどの脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロオクタン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素、ガソリン、灯油、軽油などの石油留分または上記芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素のハロゲン化物、とりわけ塩素化物、臭素化物などの炭化水素溶媒が挙げられる。さらにエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類を用いることもできる。これらの溶媒のうち特に芳香族炭化水素または脂肪族炭化水素が好ましい。

## 【0044】

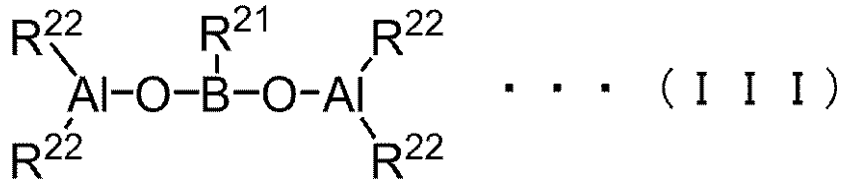
また、本発明で用いられるベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物は、60のベンゼンに溶解するAl成分がAl原子換算で通常10%以下、好ましくは5%以下、特に好ましくは2%以下であるもの、すなわち、ベンゼンに対して不溶性または難溶性であることが好ましい。

## 【0045】

本発明で用いることのできる有機アルミニウムオキシ化合物としては、下記一般式(I I I)で表されるボロンを含んだ有機アルミニウムオキシ化合物も例として挙げる事ができる。

## 【0046】

## 【化3】

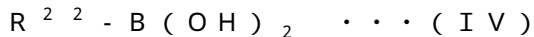


## 【0047】

(一般式(I I I)中、 $R^{21}$ は炭素原子数が1~10の炭化水素基を示し、4つの $R^{22}$ は、互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数が1~10の炭化水素基を示す。)

前記一般式(I I I)で表されるボロンを含んだ有機アルミニウムオキシ化合物は、下記一般式(I V)で表されるアルキルボロン酸と、有機アルミニウム化合物とを、不活性ガス雰囲気下に不活性溶媒中で、-80~室温の温度で1分~24時間反応させることにより製造できる。

## 【0048】



(一般式(I V)中、 $R^{22}$ は前記一般式(I I I)における $R^{22}$ と同じ基を示す。)

前記一般式(I V)で表されるアルキルボロン酸の具体的な例としては、メチルボロン酸、エチルボロン酸、イソプロピルボロン酸、n-プロピルボロン酸、n-ブチルボロン酸、イソブチルボロン酸、n-ヘキシルボロン酸、シクロヘキシルボロン酸、フェニルボロン酸、3,5-ジフルオロボロン酸、ペンタフルオロフェニルボロン酸、3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニルボロン酸などが挙げられる。これらの中では、メチルボロン酸、n-ブチルボロン酸、イソブチルボロン酸、3,5-ジフルオロフェニルボロン酸、ペンタフルオロフェニルボロン酸が好ましい。これらは1種単独でまたは2種以上を組み合わせ用いられる。

## 【0049】

このようなアルキルボロン酸と反応させる有機アルミニウム化合物として具体的には、前記有機アルミニウム化合物として例示したものと同様の有機アルミニウム化合物を挙げる事ができる。前記有機アルミニウム化合物としては、トリアルキルアルミニウム、トリシクロアルキルアルミニウムが好ましく、特にトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムが好ましい。これらは1種単独でまたは2種以上を組み合わせ用いられる。

## 【0050】

上記のような有機アルミニウムオキシ化合物は、1種単独でまたは2種以上を組み合わせ用いることができる。

## 【0051】

工程2は、工程1で得られた液状状態のマグネシウム化合物のアルコール錯体に、上述した有機アルミニウム化合物、および/または、有機アルミニウムオキシ化合物を接触させて、溶解したマグネシウム化合物を析出させ、担体成分を製造する工程である。

## 【0052】

10

20

30

40

50

工程 2 は、通常溶解したマグネシウム化合物が析出する反応条件で行われるが、好ましくは、温度 - 50 ~ 200 、より好ましくは、 - 20 ~ 150 、さらに好ましくは 0 ~ 120 で行われる。また、工程 2 の進行においては、有機アルミニウム化合物、および/または、有機アルミニウムオキシ化合物を溶液中に添加するに当たり、反応器内の溶液を攪拌混合しながら行う。

【 0053 】

溶解したマグネシウム化合物を析出させ、粒子状担体を製造するに当たり、有機アルミニウム化合物を用いる場合、用いる有機アルミニウム化合物の量は、工程 1 で用いたマグネシウム化合物 1 モル当たり、0.1 ~ 50 モルであることが好ましく、より好ましくは 0.2 ~ 30 モルであり、さらに好ましくは 0.5 ~ 20 モルであり、特に好ましくは 1.0 ~ 10 モルである。また、有機アルミニウムオキシ化合物を用いる場合、用いる有機アルミニウムオキシ化合物の量は、工程 1 で用いたマグネシウム化合物 1 モル当たり、0.1 ~ 50 モルであることが好ましく、より好ましくは 0.2 ~ 30 モルであり、さらに好ましくは 0.5 ~ 20 モルであり、特に好ましくは 1.0 ~ 10 モルである。

【 0054 】

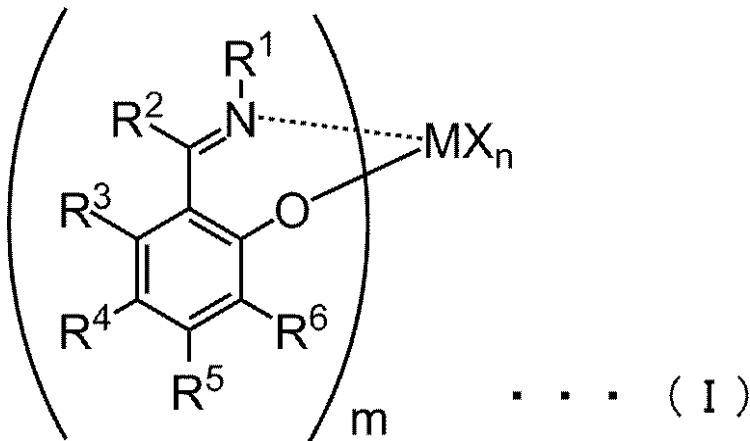
本発明の粒子状担体中のマグネシウム原子とアルミニウム原子のモル比 ( $Mg / Al$ ) は通常、 $1.0 < Mg / Al < 300.0$  の範囲にあり、好ましくは  $1.0 < Mg / Al < 100.0$  、さらに好ましくは  $5.0 < Mg / Al < 50.0$  の範囲内にある。アルコキシ基とアルミニウム原子のモル比 ( $OR / Al$ ) は通常、 $0.05 < OR / Al < 3.0$  であり、さらに好ましくは、 $0.5 < OR / Al < 2.5$  の範囲内にある。

〔 (B) 遷移金属化合物 〕

本発明におけるオレフィン重合用触媒に含まれる (B) 遷移金属化合物としては、特に特開平 11 - 315109 号公報に記載の、いわゆるフェノキシミン配位子を有する有機遷移金属錯体が好ましい。具体的には、下記一般式 (I) の様な構造式を有する有機遷移金属錯体が好ましい態様として挙げられる。

【 0055 】

【 化 4 】



【 0056 】

上記一般式 (I) において、M は周期表第 4、5 族の遷移金属原子を示し、好ましくは 4 族の遷移金属原子である。具体的には、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタルなどであり、より好ましくはチタン、ジルコニウム、ハフニウムであり、特に好ましくはチタンまたはジルコニウムである。

【 0057 】

なお、一般式 (I) において N と M とを繋ぐ点線は、一般的には N が M に配位していることを示すが、本発明においては配位していてもしていなくてもよい。

【 0058 】

上記一般式 (I) において、m は 1 ~ 4 の整数、好ましくは 2 ~ 4 の整数、さらに好ましくは 2 を示す。

## 【 0 0 5 9 】

上記一般式 ( I ) において、 $R^1 \sim R^5$  は、互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示し、これらのうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよい。

## 【 0 0 6 0 】

前記ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。

## 【 0 0 6 1 】

前記炭化水素基としては、炭素原子数 1 ~ 3 0 の直鎖状または分岐状の脂肪族炭化水素基、炭素原子数 3 ~ 3 0 の環状炭化水素基、または炭素原子数 6 ~ 3 0 の芳香族炭化水素基が挙げられる。具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、ネオペンチル基、*n*-ヘキシル基などの炭素原子数が 1 ~ 3 0、好ましくは 1 ~ 2 0、さらに好ましくは 1 ~ 1 0 の直鎖状または分岐状のアルキル基；

ビニル基、アリル基、イソプロペニル基などの炭素原子数が 2 ~ 3 0、好ましくは 2 ~ 2 0 の直鎖状または分岐状のアルケニル基；

エチニル基、プロパルギル基など炭素原子数が 2 ~ 3 0、好ましくは 2 ~ 2 0、さらに好ましくは 2 ~ 1 0 の直鎖状または分岐状のアルキニル基；

シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、アダマンチル基などの炭素原子数が 3 ~ 3 0、好ましくは 3 ~ 2 0、さらに好ましくは 3 ~ 1 0 の環状飽和炭化水素基；

シクロペンタジエニル基、インデニル基、フルオレニル基などの炭素数 5 ~ 3 0 の環状不飽和炭化水素基；

フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、ターフェニル基、フェナントリル基、アントラセニル基などの炭素原子数が 6 ~ 3 0、好ましくは 6 ~ 2 0、さらに好ましくは 6 ~ 1 0 のアリール基；

トリル基、*iso*-プロピルフェニル基、*t*-ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基、*gem*-*t*-ブチルフェニル基などのアルキル置換アリール基；

などが挙げられる。

## 【 0 0 6 2 】

上記炭化水素基は、水素原子がハロゲンで置換されていてもよく、そのような水素原子がハロゲンで置換された炭化水素基として、例えば、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロフェニル基、クロロフェニル基などの炭素原子数 1 ~ 3 0、好ましくは 1 ~ 2 0 のハロゲン化炭化水素基が挙げられる。

## 【 0 0 6 3 】

また、上記炭化水素基は、他の炭化水素基で置換されていてもよく、そのような炭化水素基で置換された炭化水素基として、例えば、ベンジル基、クミル基などのアリール基置換アルキル基などが挙げられる。

## 【 0 0 6 4 】

さらにまた、上記炭化水素基は、ヘテロ環式化合物残基；

アルコキシ基、アリーロキシ基、エステル基、エーテル基、アシル基、カルボキシル基、カルボナート基、ヒドロキシ基、ペルオキシ基、カルボン酸無水物基などの酸素含有基；

アミノ基、イミノ基、アミド基、イミド基、ヒドラジノ基、ヒドラゾノ基、ニトロ基、ニトロソ基、シアノ基、イソシアノ基、シアン酸エステル基、アミジノ基、ジアゾ基、アミノ基がアンモニウム塩となったものなどの窒素含有基；

ボランジイル基、ボラントリイル基、ジボラニル基などのホウ素含有基；

メルカプト基、チオエステル基、ジチオエステル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、チオアシル基、チオエーテル基、チオシアン酸エステル基、イソチアン酸エステル基、スルホンエステル基、スルホンアミド基、チオカルボキシル基、ジチオカルボキシル基、

10

20

30

40

50

スルホ基、スルホニル基、スルフィニル基、スルフェニル基などのイオウ含有基；  
 ホスフィド基、ホスホリル基、チオホスホリル基、ホスファト基などのリン含有基；  
 ケイ素含有基；ゲルマニウム含有基；またはスズ含有基を有していてもよい。

## 【0065】

前記ヘテロ環式化合物残基としては、ピロール、ピリジン、ピリミジン、キノリン、トリアジンなどの含窒素化合物、フラン、ピランなどの含酸素化合物、チオフェンなどの含硫黄化合物などの残基、およびこれらのヘテロ環式化合物残基に炭素原子数が1～30、好ましくは1～20のアルキル基、アルコキシ基などの置換基がさらに置換した基などが挙げられる。

## 【0066】

前記ケイ素含有基としては、シリル基、シロキシ基、炭化水素置換シリル基、炭化水素置換シロキシ基などが挙げられ、より具体的には、メチルシリル基、ジメチルシリル基、トリメチルシリル基、エチルシリル基、ジエチルシリル基、トリエチルシリル基、ジフェニルメチルシリル基、トリフェニルシリル基、ジメチルフェニルシリル基、ジメチル-*t*-ブチルシリル基、ジメチル(ペンタフルオロフェニル)シリル基などが挙げられる。これらの中では、メチルシリル基、ジメチルシリル基、トリメチルシリル基、エチルシリル基、ジエチルシリル基、トリエチルシリル基、ジメチルフェニルシリル基、トリフェニルシリル基などが好ましく、特にトリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリフェニルシリル基、ジメチルフェニルシリル基が好ましい。前記炭化水素置換シロキシ基として具体的には、トリメチルシロキシ基などが挙げられる。

## 【0067】

前記ゲルマニウム含有基または前記スズ含有基としては、前記ケイ素含有基のケイ素をゲルマニウムまたはスズに置換した基が挙げられる。

## 【0068】

上記炭化水素基が有していてもよい基として挙げた基のうち、  
 アルコキシ基として具体的には、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、*t*-ブトキシ基などが挙げられ、  
 アリーロキシ基として具体的には、フェノキシ基、2,6-ジメチルフェノキシ基、2,4,6-トリメチルフェノキシ基などが挙げられ、  
 エステル基として具体的には、アセチルオキシ基、ベンゾイルオキシ基、メトキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基、*p*-クロロフェノキシカルボニル基などが挙げられ、  
 アシル基として具体的には、ホルミル基、アセチル基、ベンゾイル基、*p*-クロロベンゾイル基、*p*-メトキシベンゾイル基などが挙げられ、  
 アミノ基として具体的には、ジメチルアミノ基、エチルメチルアミノ基、ジフェニルアミノ基などが挙げられ、  
 イミノ基として具体的には、メチルイミノ基、エチルイミノ基、プロピルイミノ基、ブチルイミノ基、フェニルイミノ基などが挙げられ、  
 アミド基として具体的には、アセトアミド基、*N*-メチルアセトアミド基、*N*-メチルベンズアミド基などが挙げられ、  
 イミド基として具体的には、アセトイミド基、ベンズイミド基などが挙げられ、  
 チオエステル基として具体的には、アセチルチオ基、ベンゾイルチオ基、メチルチオカルボニル基、フェニルチオカルボニル基などが挙げられ、  
 アルキルチオ基として具体的には、メチルチオ基、エチルチオ基などが挙げられ、  
 アリールチオ基として具体的には、フェニルチオ基、メチルフェニルチオ基、ナフチルチオ基などが挙げられ、  
 スルホンエステル基として具体的には、スルホン酸メチル基、スルホン酸エチル基、スルホン酸フェニル基などが挙げられ、  
 スルホンアミド基として具体的には、フェニルスルホンアミド基、*N*-メチルスルホンアミド基、*N*-メチル-*p*-トルエンスルホンアミド基などが挙げられる。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 6 9 】

上記炭化水素基としては、特に、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、ネオペンチル基、*n*-ヘキシル基などの炭素原子数 1 ~ 30、好ましくは 1 ~ 20 の直鎖状または分岐状のアルキル基；

フェニル基、ナフチル基、ピフェニル基、ターフェニル基、フェナントリル基、アントラセニル基などの炭素原子数 6 ~ 30、好ましくは 6 ~ 20 のアリール基；

これらのアリール基にハロゲン原子、炭素原子数 1 ~ 30、好ましくは 1 ~ 20 のアルキル基もしくはアルコキシ基、炭素原子数 6 ~ 30、好ましくは 6 ~ 20 のアリール基もしくはアリーロキシ基などの置換基が 1 ~ 5 個置換した置換アリール基が好ましい。

10

## 【 0 0 7 0 】

$R^1 \sim R^5$  は、前述のようにヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基になり得るが、これらの例としては、上記炭化水素基の説明にて例示したものと同様のものが挙げられる。

## 【 0 0 7 1 】

上記一般式 ( I ) の  $R^1 \sim R^5$  のうち  $R^1$  については、オレフィン重合触媒活性の観点および高分子量のオレフィン系重合体を与えるという観点から、炭素原子数 1 ~ 20 の直鎖状または分岐状の炭化水素基、炭素原子数 3 ~ 20 の脂環族炭化水素基、または炭素原子数 6 ~ 20 の芳香族炭化水素基から選ばれる基であることが好ましい。

20

## 【 0 0 7 2 】

上記一般式 ( I ) において、 $R^6$  は、水素原子、1 級または 2 級炭素のみからなる炭素数 1 ~ 4 の炭化水素基、炭素数 4 以上の脂肪族炭化水素基、アリール基置換アルキル基、単環性または二環性の脂環族炭化水素基、芳香族炭化水素基およびハロゲン原子から選ばれる。これらのうち、オレフィン重合触媒活性の観点、高分子量のオレフィン系重合体を与えるという観点および重合時の水素耐性の観点から、炭素原子数 4 以上の脂肪族炭化水素基、アリール基置換アルキル基、単環性または二環性の脂環族炭化水素基および芳香族炭化水素基から選ばれる基であることが好ましく、より好ましくは *t*-ブチル基などの分岐型炭化水素基；ベンジル基、1-メチル-1-フェニルエチル基（クミル基）、1-メチル-1,1-ジフェニルエチル基、1,1,1-トリフェニルメチル基（トリチル基）などのアリール置換アルキル基；1 位に炭化水素基を有するシクロヘキシル基、アダマンチル基、ノルボルニル基、テトラシクロドデシル基などの炭素数 6 ~ 15 の脂環族または複式環構造を有する脂環族炭化水素基が挙げられる。

30

## 【 0 0 7 3 】

上記一般式 ( I ) において *n* は、*M* の価数を満たす数であり、

上記一般式 ( I ) において *X* は、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示し、*n* が 2 以上の場合、*X* で示される複数の基は互いに同一でも異なっていてもよく、また *X* で示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。

40

## 【 0 0 7 4 】

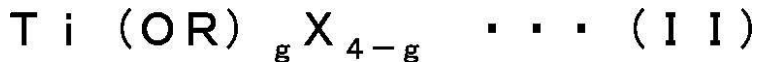
*X* において、前記ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、スズ含有基としては、上記  $R^1 \sim R^5$  の説明で例示したものと同様のものが挙げられる。これらのうち、好ましくはハロゲン原子や炭化水素基である。

## 【 ( C ) チタン化合物 】

本発明におけるオレフィン重合用触媒に含まれる ( C ) チタン化合物として具体的には、下記一般式 ( II ) で示される 4 価のチタン化合物を挙げることができる。

## 【 0 0 7 5 】

【化5】



【0076】

上記一般式(II)中、Rは炭化水素基を示し、Xはハロゲン原子を示し、gは0から4である)

このようなチタン化合物として、具体的には、 $\text{TiCl}_4$ 、 $\text{TiBr}_4$ 、 $\text{TiI}_4$ などのテトラハロゲン化チタン； $\text{Ti}(\text{OCH}_3)\text{Cl}_3$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Cl}_3$ 、 $\text{Ti}(\text{O}-n-\text{C}_4\text{H}_9)\text{Cl}_3$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Br}_3$ 、 $\text{Ti}(\text{O}-\text{iso}-\text{C}_4\text{H}_9)\text{Br}_3$ などのトリハロゲン化アルコキシチタン； $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{O}-n-\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Br}_2$ などのジハロゲン化ジアルコキシチタン； $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_3\text{Cl}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$ 、 $\text{Ti}(\text{O}-n-\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Cl}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Br}$ などのモノハロゲン化トリアルコキシチタン； $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{O}-n-\text{C}_4\text{H}_9)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{O}-\text{iso}-\text{C}_4\text{H}_9)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{O}-2-\text{エチルヘキシル})_4$ などのテトラアルコキシチタンなどを例示することができる。

10

【0077】

これらの中ではハロゲン含有チタン化合物が好ましく、さらにテトラハロゲン化チタンが好ましく、特に四塩化チタンが好ましい。これらチタン化合物は1種単独で用いてもよいし、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。さらに、これらのチタン化合物は、炭化水素化合物またはハロゲン化炭化水素化合物などに希釈されていてもよい。

20

[触媒成分]

上述した(A)粒子状担体、(B)遷移金属化合物および(C)チタン化合物から得られる触媒成分は、例えば、以下の方法により得られる。

【0078】

触媒成分は、(A)粒子状担体と(B)遷移金属化合物および(C)チタン化合物をあらかじめ混合することによって得ることができる。一般的に、上記混合の手順によって、(A)粒子状担体上に、(B)遷移金属化合物および(C)チタン化合物が担持される。混合は、不活性溶媒中で所定時間攪拌を行うことによるが、この際に加熱操作を行っても良い。

30

【0079】

混合に用いることのできる不活性溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素や、ヘキサン、ヘプタン、デカン等の脂肪族飽和炭化水素、シクロヘキサン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素、エチレンクロリド、クロルベンゼン、ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素またはこれらの混合物を例示できる。

【0080】

混合中、加熱する場合の温度は、用いる溶媒にもよるが通常、その溶媒の凝固点以上の温度～200℃まで、好ましくは150℃までである。攪拌混合時間は、温度にもよるが通常、30秒～24時間、好ましくは10分～10時間である。

【0081】

(A)粒子状担体と(B)遷移金属化合物、(C)チタン化合物を混合させる順番は特に指定は無いが、好ましくは(A)粒子状担体が懸濁した不活性溶媒中へ、(B)遷移金属化合物、(C)チタン化合物を投入する方法がよい。具体的には以下の方法などがあげられる。

40

(1)成分(A)を含む不活性溶媒中に、成分(B)を投入したのち、成分(C)を投入する方法

(2)成分(A)を含む不活性溶媒中に、成分(C)を投入したのち、成分(B)を投入する方法

(3)成分(A)を含む不活性溶媒中に、成分(B)と成分Cを同時に投入する方法

また、攪拌混合後、必要に応じて混合液を静置させて上澄みを抜く、もしくはろ過等の

50

方法により、不活性溶媒を除き、必要に応じて前記で例示した不活性溶媒で洗浄してもよい。

【0082】

上記混合の工程において上澄みに着色が見られる場合は、(A)粒子状担体上に担持されていない(B)遷移金属化合物や(C)チタン化合物が上澄み中に含まれている可能性がある。これら遊離成分が残存すると、当該成分から生成した重合体は成形性悪化要因となりうる。そのため、上澄みに着色が見られなくなるまで洗浄操作を行ったほうが良い。

[各成分の量比]

本発明において、(A)粒子状担体と(B)遷移金属化合物、(C)チタン化合物の各成分の量比は、得られる重合体が好ましい物性を有する限りにおいては、特に制限なく設定することができる。

10

【0083】

しかしながら、成形性がよく、成形体の外観特性に優れるオレフィン系重合体を得るためには、前記(B)遷移金属化合物における金属のモル数と(C)チタン化合物におけるチタンのモル数の比( $M/Ti$ )と、前記(A)粒子状担体成分におけるマグネシウムのモル数と(C)チタン化合物におけるチタンのモル数の比( $Mg/Ti$ )を調整することが好ましい。

【0084】

具体的には、(B)遷移金属化合物における金属のモル数と(C)チタン化合物におけるチタンのモル数の比( $M/Ti$ )としては、 $10 \sim 0.05$ であることが好ましく、 $10 \sim 0.1$ であることがより好ましく、 $2 \sim 0.5$ であることがさらに好ましい。

20

【0085】

また、(A)粒子状担体におけるマグネシウムのモル数と(C)チタン化合物におけるチタンのモル数の比( $Mg/Ti$ )としては、 $2000 \sim 10$ であることが好ましく、 $2000 \sim 50$ であることがより好ましく、 $400 \sim 50$ であることがさらに好ましい。

[化合物(D)群]

本発明においてオレフィン重合用触媒の構成要素として選ばれる、(D-1)有機アルミニウム化合物、(D-2)有機アルミニウムオキシ化合物、および(D-3)遷移金属化合物(A)と反応してイオン対を形成する化合物について説明する。

30

[(D-1)有機アルミニウム化合物]

本発明で用いることのできる(D-1)有機アルミニウム化合物としては、上述した(A)粒子状担体の工程2で記載した有機アルミニウム化合物と同様のものを用いることができる。

[(D-2)有機アルミニウムオキシ化合物]

本発明で用いることのできる(D-2)有機アルミニウムオキシ化合物としては、上述した(A)粒子状担体の工程2で記載した有機アルミニウムオキシ化合物と同様のものを用いることができる。

[(D-3)(B)遷移金属化合物と反応してイオン対を形成する化合物]

本発明で用いられる、(D-3)(B)遷移金属化合物と反応してイオン対を形成する化合物(以下、「(D-3)イオン化イオン性化合物」という場合もある。)としては、特開平1-501950号公報、特開平1-502036号公報、特開平3-179005号公報、特開平3-179006号公報、特開平3-207703号公報、特開平3-207704号公報、米国特許第5321106号明細書などに記載されたルイス酸、イオン性化合物、ボラン化合物およびカルボラン化合物などを挙げることができる。さらに、ヘテロポリ化合物およびイソポリ化合物も挙げることができる。

40

【0086】

具体的には、前記ルイス酸としては、 $BR_3$ (Rは、フッ素、メチル基、トリフルオロメチル基などの置換基を有していてもよいフェニル基またはフッ素である。)で示される化合物が挙げられ、例えばトリフルオロボロン、トリフェニルボロン、トリス(4-フル

50

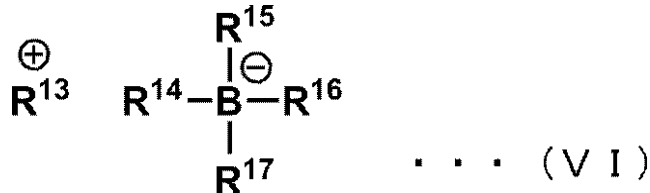
オロフェニル)ボロン、トリス(3,5-ジフルオロフェニル)ボロン、トリス(4-フルオロメチルフェニル)ボロン、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボロン、トリス(p-トリル)ボロン、トリス(o-トリル)ボロン、トリス(3,5-ジメチルフェニル)ボロンなどである。

【0087】

前記イオン性化合物としては、例えば下記一般式(VI)で表される化合物が挙げられる。

【0088】

【化6】



10

【0089】

(一般式(VI)中、 $\text{R}^{13}$ は $\text{H}^+$ 、カルボニウムカチオン、オキソニウムカチオン、アンモニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、シクロヘプチルトリエニルカチオンまたは遷移金属を有するフェロセニウムカチオンであり、 $\text{R}^{14} \sim \text{R}^{17}$ は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が1~10の炭化水素基、好ましくは炭素原子数6~10のアリール基または置換アリール基である。)

20

【0090】

前記カルボニウムカチオンとして具体的には、トリフェニルカルボニウムカチオン、トリ(メチルフェニル)カルボニウムカチオン、トリ(ジメチルフェニル)カルボニウムカチオンなどの三置換カルボニウムカチオンなどが挙げられる。

【0091】

前記アンモニウムカチオンとして具体的には、トリメチルアンモニウムカチオン、トリエチルアンモニウムカチオン、トリプロピルアンモニウムカチオン、トリブチルアンモニウムカチオン、トリ(n-ブチル)アンモニウムカチオンなどのトリアルキルアンモニウムカチオン; N,N-ジメチルアニリニウムカチオン、N,N-ジエチルアニリニウムカチオン、N,N-2,4,6-ペンタメチルアニリニウムカチオンなどのN,N-ジアルキルアニリニウムカチオン; ジ(イソプロピル)アンモニウムカチオン、ジシクロヘキシルアンモニウムカチオンなどのジアルキルアンモニウムカチオンなどが挙げられる。

30

【0092】

前記ホスホニウムカチオンとして具体的には、トリフェニルホスホニウムカチオン、トリ(メチルフェニル)ホスホニウムカチオン、トリ(ジメチルフェニル)ホスホニウムカチオンなどのトリアリールホスホニウムカチオンなどが挙げられる。

【0093】

$\text{R}^{13+}$ としては、カルボニウムカチオンおよびアンモニウムカチオンが好ましく、特にトリフェニルカルボニウムカチオン、N,N-ジメチルアニリニウムカチオン、N,N-ジエチルアニリニウムカチオンが好ましい。

40

【0094】

前記 $\text{R}^{14} \sim \text{R}^{17}$ は、炭素原子数が1~10の炭化水素基、好ましくは炭素原子数6~10のアリール基または置換アリール基であり、具体的には、フェニル基、トリル基、ジメチルフェニル基、トリフルオロメチルフェニル基、ジトリフルオロメチルフェニル基、ペンタフルオロフェニル基、トリルペンタフルオロフェニル基が挙げられる。これらのうち、トリフルオロメチルフェニル基、ジトリフルオロメチルフェニル基、ペンタフルオロフェニル基が好ましく、ペンタフルオロフェニル基が特に好ましい。

【0095】

またイオン性化合物として、トリアルキル置換アンモニウム塩、N,N-ジアルキルアニリニウム塩、ジアルキルアンモニウム塩、トリアリールホスフォニウム塩などを挙げる

50

こともできる。

【0096】

前記トリアルキル置換アンモニウム塩として具体的には、例えばトリエチルアンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素、トリプロピルアンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素、トリメチルアンモニウムテトラ(p-トリル)ホウ素、トリメチルアンモニウムテトラ(o-トリル)ホウ素、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ホウ素、トリプロピルアンモニウムテトラ(o, p-ジメチルフェニル)ホウ素、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(m, m-ジメチルフェニル)ホウ素、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(p-トリフルオロメチルフェニル)ホウ素、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(3, 5-ジトリフルオロメチルフェニル)ホウ素、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(o-トリル)ホウ素などが挙げられる。

10

【0097】

前記N, N-ジアルキルアニリニウム塩として具体的には、例えばN, N-ジメチルアニリニウムテトラ(フェニル)ホウ素、N, N-ジエチルアニリニウムテトラ(フェニル)ホウ素、N, N, 2, 4, 6-ペンタメチルアニリニウムテトラ(フェニル)ホウ素などが挙げられる。

【0098】

前記ジアルキルアンモニウム塩として具体的には、例えばジ(1-プロピル)アンモニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ホウ素、ジシクロヘキシルアンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素などが挙げられる。

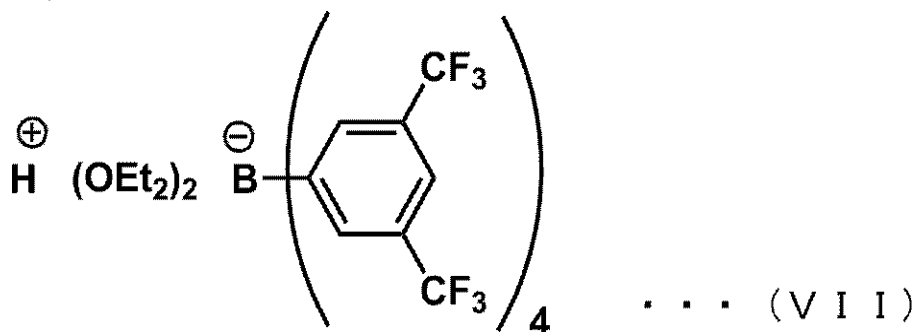
20

【0099】

さらにイオン性化合物として、トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、N, N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、フェロセニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリフェニルカルベニウムペンタフェニルシクロペンタジエニル錯体、N, N-ジエチルアニリニウムペンタフェニルシクロペンタジエニル錯体、下記式(VII)または(VIII)で表されるホウ素化合物などを挙げることもできる。

【0100】

【化7】



30

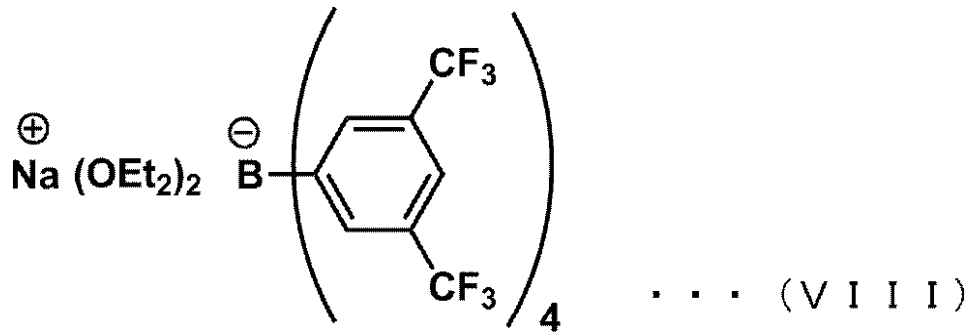
【0101】

(式(VII)中、Etはエチル基を示す。)

【0102】

40

【化 8】



10

【0103】

(式(VIII)中、Etはエチル基を示す。)

イオン化イオン性化合物(化合物(B-3))の例であるボラン化合物として具体的には、例えば、デカボラン；

ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ノナボレート、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕デカボレート、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ウンデカボレート、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ドデカボレート、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕デカクロロデカボレート、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ドデカクロロドデカボレートなどのアニオンの塩；

トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ドデカハイドライドドデカボレート)コバルト酸塩(III)、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ビス(ドデカハイドライドドデカボレート)ニッケル酸塩(III)などの金属ボランアニオンの塩などが挙げられる。

20

【0104】

イオン化イオン性化合物の例であるカルボラン化合物として具体的には、例えば4-カルバノナボラン、1,3-ジカルバノナボラン、6,9-ジカルバデカボラン、ドデカハイドライド-1-フェニル-1,3-ジカルバノナボラン、ドデカハイドライド-1-メチル-1,3-ジカルバノナボラン、ウンデカハイドライド-1,3-ジメチル-1,3-ジカルバノナボラン、7,8-ジカルバウンデカボラン、2,7-ジカルバウンデカボラン、ウンデカハイドライド-7,8-ジメチル-7,8-ジカルバウンデカボラン、ドデカハイドライド-11-メチル-2,7-ジカルバウンデカボラン、トリ(n-ブチル)アンモニウム1-カルバデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウム1-カルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウム1-カルバドデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウム1-トリメチルシリル-1-カルバデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムプロモ-1-カルバドデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウム6-カルバデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウム6-カルバデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウム7-カルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウム7,8-ジカルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウム2,9-ジカルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムドデカハイドライド-8-メチル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムウンデカハイドライド-8-エチル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムウンデカハイドライド-8-ブチル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムウンデカハイドライド-8-アリル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムウンデカハイドライド-9-トリメチルシリル-7,8-ジカルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムウンデカハイドライド-4,6-ジプロモ-7-カルバウンデカボレートなどのアニオンの塩；トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ノナハイドライド-1,3-ジカルバノナボレート)コバルト酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート)鉄酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート)コバルト酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ウンデカハイドライド-7,8-

30

40

50

ジカルバウンデカボレート)ニッケル酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート)銅酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート)金酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ノナハイドライド-7,8-ジメチル-7,8-ジカルバウンデカボレート)鉄酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ノナハイドライド-7,8-ジメチル-7,8-ジカルバウンデカボレート)クロム酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(トリプロモオクタハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート)コバルト酸塩(III)、トリス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ビス(ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート)クロム酸塩(III)、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ビス(ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート)マンガン酸塩(IV)、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ビス(ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート)コバルト酸塩(III)、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ビス(ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート)ニッケル酸塩(IV)などの金属カルボランアニオンの塩などが挙げられる。

10

## 【0105】

イオン化イオン性化合物の例であるヘテロポリ化合物は、ケイ素、リン、チタン、ゲルマニウム、ヒ素および錫から選ばれる原子と、バナジウム、ニオブ、モリブデンおよびタングステンから選ばれる1種または2種以上の原子とを含む化合物である。具体的には、リンバナジン酸、ゲルマノバナジン酸、ヒ素バナジン酸、リンニオブ酸、ゲルマノニオブ酸、シリコノモリブデン酸、リンモリブデン酸、チタンモリブデン酸、ゲルマノモリブデン酸、ヒ素モリブデン酸、錫モリブデン酸、リンタングステン酸、ゲルマノタングステン酸、錫タングステン酸、リンモリブドバナジン酸、リンタングストバナジン酸、ゲルマノタングストバナジン酸、リンモリブドタングストバナジン酸、ゲルマノモリブドタングストバナジン酸、リンモリブドタングステン酸、リンモリブドニオブ酸、およびこれらの酸の塩が挙げられるが、この限りではない。また、前記塩としては、前記酸の、例えば周期律表第1族または2族の金属、具体的には、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム等との塩、トリフェニルエチル塩等の有機塩が挙げられる。

20

## 【0106】

イオン化イオン性化合物の例であるイソポリ化合物は、バナジウム、ニオブ、モリブデンおよびタングステンから選ばれる1種の原子の金属イオンから構成される化合物であり、金属酸化物の分子状イオン種であるとみなすことができる。具体的には、バナジン酸、ニオブ酸、モリブデン酸、タングステン酸、およびこれらの酸の塩が挙げられるが、この限りではない。また、前記塩としては、前記酸の例えば周期律表第1族または第2族の金属、具体的にはリチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム等との塩、トリフェニルエチル塩等の有機塩が挙げられる。

30

## 【0107】

上記のようなイオン化イオン性化合物((D-3)(B)遷移金属化合物と反応してイオン対を形成する化合物)は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

40

## 【0108】

上記にて詳説した、(D-1)有機金属化合物、(D-2)有機アルミニウムオキシ化合物および(D-3)(B)遷移金属化合物と反応してイオン対を形成する化合物は、それぞれを組み合わせ用いることもできる。

## &lt;オレフィン系重合体の製造方法&gt;

本発明に係るオレフィン系重合体の製造方法は、上記のようなオレフィン重合用触媒の存在下、オレフィンを重合することを特徴とする。本発明において、「重合」には、ホモ重合の他、ランダム共重合、ブロック共重合などの共重合の意味が含まれることがある。

## 【0109】

50

本発明のオレフィン系重合体の製造方法では、本発明のオレフィン重合用触媒の存在下にエチレン、 $\alpha$ -オレフィンを予備重合 (prepolymerization) させて得られる予備重合触媒の存在下で、本重合 (polymerization) を行うことも可能である。この予備重合は、オレフィン重合用触媒に含まれる触媒成分 1 g 当り 0.1 ~ 1000 g 好ましくは 0.3 ~ 500 g、特に好ましくは 1 ~ 200 g の量でエチレン、 $\alpha$ -オレフィンを予備重合させることにより行われる。

【0110】

予備重合では、本重合における系内の触媒濃度よりも高い濃度の触媒を用いることができる。予備重合における触媒成分の濃度は、液状媒体 1 リットル当り、触媒成分中に含まれるマグネシウム原子換算で、通常 1 ミリモル ~ 300 ミリモル、好ましくは 10 ミリモル ~ 250 ミリモル、特に好ましくは 50 ミリモル ~ 200 ミリモルの範囲とすることが望ましい。

10

【0111】

予備重合における前記化合物 (D) の量は、触媒成分 1 g 当り 0.1 g ~ 1000 g、好ましくは 0.3 g ~ 500 g の重合体が生成するような量であることが望ましい。

【0112】

予備重合は、不活性化炭化水素媒体にオレフィンおよび上記のオレフィン重合用触媒を加え、温和な条件下に行うことができる。

【0113】

この場合、用いられ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、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素；シクロヘプタン、メチルシクロヘプタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、メチルシクロペンタン、シクロオクタン、メチルシクロオクタンなどの脂環族炭化水素；

20

ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；エチレンクロリド、クロルベンゼンなどのハロゲン化炭化水素、あるいはこれらの混合物などを挙げるができる。

【0114】

これらの不活性化炭化水素媒体のうちでは、特に脂肪族炭化水素を用いることが好ましい。このように、不活性化炭化水素媒体を用いる場合、予備重合はバッチ式で行うことが好ましい。

30

【0115】

予備重合で使用されるオレフィン、後述する本重合で使用されるオレフィンと同一であっても、異なってもよく、具体的には、エチレン、プロピレンであることが好ましい。

【0116】

予備重合の際の温度は、通常 -20 ~ 100、好ましくは 0 ~ 90、更に好ましくは 40 ~ 80 の範囲であることが望ましい。

【0117】

次に、前記の予備重合を経由した後に、あるいは予備重合を経由することなく実施される本重合 (polymerization) について説明する。

40

【0118】

本重合 (polymerization) においてはオレフィンを上記のオレフィン重合用触媒の存在下に重合させる。

【0119】

オレフィンの例示としては、エチレン、 $\alpha$ -オレフィン、環状オレフィンが挙げられる。

【0120】

これらのうち、 $\alpha$ -オレフィンとしては、炭素原子数 3 ~ 30 の直鎖状または分岐状の $\alpha$ -オレフィンが挙げられ、好ましくは炭素原子数 3 ~ 20 である。より具体的には、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、4-メ

50

チル - 1 - ペンテン、3 - メチル - 1 - ペンテン、1 - オクテン、1 - デセン、1 - ドデセン、1 - テトラデセン、1 - ヘキサデセン、1 - オクタデセン、1 - エイコセンが挙げられる。

【0121】

環状オレフィンとしては、炭素原子数3～30の環状オレフィンが挙げられ、好ましくは炭素原子数3～20である。より具体的には、シクロペンテン、シクロヘプテン、ノルボルネン、5 - メチル - 2 - ノルボルネン、テトラシクロドデセン、2 - メチル1, 4, 5, 8 - ジメタノ - 1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a - オクタヒドロナフタレンなどが挙げられる。

【0122】

本発明に係るオレフィン重合用触媒を用いた重合反応において、重合活性および共重合の観点から好ましくは、エチレン、プロピレン、1 - ブテン、1 - ペンテン、3 - メチル - 1 - ブテン、1 - ヘキセン、4 - メチル - 1 - ペンテン、3 - メチル - 1 - ペンテンが挙げられる。これらのうち、より好ましくは、エチレン、プロピレン、1 - ブテン、1 - ヘキセン、4 - メチル - 1 - ペンテンであり、さらに好ましくはエチレンまたはプロピレンである。

【0123】

これらのオレフィンは1種単独で重合したり、または2種以上を組み合わせることで共重合することができる。

【0124】

本発明では、予備重合および本重合は、懸濁重合などの液相重合法または気相重合法のいずれにおいても実施できる。液相重合法において用いられる不活性化炭化水素媒体として具体的には、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；エチレンクロリド、クロルベンゼン、ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素またはこれらの混合物などを挙げることができ、反応温度において液体であるオレフィン自身を溶媒として用いることもできる。

【0125】

上記のようなオレフィン重合用触媒を用いて、オレフィンの重合を行うに際して重合反応器中に存在する(B)遷移金属化合物、および(C)チタン化合物の量は、上述の各成分の比率、及び重合条件(時間、温度、圧力等)によるため一概には規定できないが、例えば(B)遷移金属化合物は、反応容積1リットル当たり、(B)成分中の金属原子として、通常 $10^{-11}$ ～10ミリモル、好ましくは $10^{-9}$ ～1ミリモルとなるような量で用いられる。また、(C)チタン化合物は、反応容積1リットル当たり、(B)成分中のチタン原子として、通常 $10^{-11}$ ～10ミリモル、好ましくは $10^{-9}$ ～1ミリモルとなるような量で用いられる。

【0126】

このようなオレフィン重合用触媒を用いたオレフィンの重合温度の下限は10℃、好ましくは30℃、さらに好ましくは50℃、特に好ましくは60℃であり、オレフィンの重合温度の上限は、180℃、好ましくは150℃、さらに好ましくは130℃、特に好ましくは110℃である。

【0127】

重合圧力は、通常、常圧～10MPa、好ましくは常圧～5MPaの条件下であり、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。

【0128】

本発明のオレフィン系重合体の製造方法は、重合を、回分式、半連続式、連続式の何れの方法においても行うことができる。

【0129】

また、本発明のオレフィン系重合体の製造方法は、重合反応の条件を変えて二段以上に

10

20

30

40

50

分けて反応を行う、いわゆる多段重合方法であってもよい。

【0130】

具体的には、a工程とb工程とを含む、いわゆる二段重合の場合、a工程とb工程とで異なる[ ]の重合体を生成する方法が考えられる。この場合、a工程とb工程とを実施する順番は、特に制限はされないが、異なる[ ]の重合体を生成する場合には、相対的に低分子量のオレフィン系重合体成分を製造する工程をa工程とすると、このa工程を最初に行い、相対的に高分子量のオレフィン系重合体成分を製造するb工程を引き続いて行うことが好ましい。

【0131】

別の方法としては、a工程とb工程とで重合圧力もしくは重合温度等を変更し、重合速度を調整する方法がある。この場合、相対的に低活性のオレフィン系重合体成分を製造する工程をa工程とすると、このa工程を最初に行い、相対的に高活性のオレフィン系重合体成分を製造するb工程を引き続いて行うことが好ましい。

<オレフィン系重合体>

本発明におけるオレフィン重合用触媒および当該触媒を用いるオレフィン系重合体の製造方法により得られるオレフィン系重合体は、上述した(B)遷移金属化合物と(C)チタン化合物をあらかじめ(A)粒子状担体と混合して得られた触媒成分を含むオレフィン重合用触媒を用いて得られることにより、成形性がよく、成形体の外観特性に優れたものとなり得る。

【0132】

オレフィン系重合体の極限粘度[ ]は、デカリン溶媒中、135 で測定した値であり、オレフィン系重合体の用途によって適宜調整することにより用いることができるが、通常2.0~5.0 dl/g、好ましくは2.5~3.5 dl/g、より好ましくは3.0~2.5 dl/gの範囲である。

【0133】

オレフィン系重合体の極限粘度[ ]は、重合系に水素を存在させるか、または重合温度や重合圧力を変化させることによって調節することができる。さらに、オレフィン重合用触媒中に存在させる(B)成分、(C)成分または(D)成分の量により調節することもできる。

【0134】

また、オレフィン系重合体の平均粒径は、オレフィン系重合体の用途によって適宜調整することにより用いることができるが、通常30 μm~300 μmであり、且つ、粒径45 μm以下の粒子の含有率が2質量%以下、粒径355 μm以上の粒子の含有率が5質量%以下であることが好ましい。好ましい平均粒径の下限は45 μm、より好ましくは50 μm、特に好ましくは55 μmである。一方、好ましい上限値は250 μm、より好ましくは200 μmである。本発明のオレフィン系重合体の平均粒径は、所謂メディアン径であり、6~8種の異なる目開き径の篩を多段に重ねてエチレン重合体粒子の粒度分布を測定する篩別法により測定できる。上記の篩の中に目開き径45 μmや355 μmの篩があれば、上記の粒子の含有率も同時に測定することが出来る。さらに、篩の目開きを適宜調整することにより、上記平均粒径の範囲および粒径45 μm以下、もしくは355 μm以上の粒子の含有率を調整することができる。

【0135】

さらに、オレフィン系重合体の密度は、オレフィン系重合体の用途によって適宜調整することにより用いることができるが、通常0.15~0.60 g/cm<sup>3</sup>、好ましくは0.25~0.55 g/cm<sup>3</sup>の範囲である。オレフィン系重合体の密度は、(A)粒子状担体の析出条件によって調節することができるし、オレフィン重合用触媒中に存在させる(B)成分、(C)成分または(D)成分の量により調節することもできるし、共重合するオレフィンの種類によって調節することもできる。

<オレフィン系重合体から得られる延伸成形体>

本発明のオレフィン系重合体の製造方法により得られたオレフィン系重合体は、溶剤や

10

20

30

40

50

可塑剤、必要に応じて他のポリオレフィンを添加して溶融混練させたのち、延伸する成形法、所謂ゲル延伸成形法により延伸成形体に成形することができる。ゲル延伸成形法として例えば、特開昭59-216914、特公昭60-47922号に記載された方法等公知の方法、あるいは二軸延伸成形法として特公平7-17782号公報、特開平5-98065号公報に記載された方法等が使用可能である。溶解に用いる溶剤や可塑剤は特開平1-260079や特開平1-256335に記載されるようなオクタン、デカン、ドデカン、デカリン、流動パラフィンのような脂肪族炭化水素系溶媒や、ベンゼン、トルエン、キシレン、等芳香族系溶媒或いはその水素化系溶媒、ハロゲン化炭化水素系溶媒、パラフィン系、ナフテン系、芳香族系のプロセスオイル、灯油等の鉱油、ジオクチルフタレート、ジブチルセバケート等の低分子量化合物、あるいは脂肪族系炭化水素化合物、パラフィン系ワックスなどが用いられる。

10

## 【0136】

また、上記他のポリオレフィンとしては、デカリン溶媒中、135で測定した極限粘度[ ]が5よりも小さいエチレンのホモ重合体、プロピレンのホモ重合体、4-メチル-1-ペンテンのホモ重合体、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセンおよび1-オクテン等の共重合体、又はこれら重合体の混合物を包含するエチレン・4-メチル-1-ペンテンコポリマーなどが挙げられ、それぞれあるいは共に1種類以上を、前記オレフィン系重合体1重量部に対して本発明の要件を損なわない範囲で併用することが出来る。

## 【0137】

20

上記ゲル延伸成形法により得られたフィルムは、溶媒で洗浄することで上記溶剤若しくは可塑剤をフィルムから除去することにより多孔質フィルムとなる。当該多孔質フィルムは、リチウムイオン二次電池、ニッケル-水素蓄電池、ニッケル-カドミウム蓄電池、ポリマーバッテリー等に用いるセパレータ(バッテリーセパレータ)をはじめ、電解コンデンサー用セパレータ、逆浸透濾過膜、限外濾過膜、精密濾過膜等の各種フィルター、透湿防水衣料、医療用材料等に幅広く使用されている。

## 【実施例】

## 【0138】

以下に、本発明を実施例に基づいて説明するが、本発明はその要旨を逸脱しない限り下記の実施例に限定されないことはいうまでもない。

30

## 【0139】

以下の実施例において、エチレン重合体の極限粘度[ ]は下記の方法によって測定した。また、樹脂組成物およびフィルムの測定を下記のとおり行った。

(極限粘度[ ])

極限粘度[ ]は、「VMR-053UPC」(離合社製)を用い、エチレン重合体をデカリンに溶解させ、温度135で測定して求めた。

( (A) 粒子状担体中の各成分分析 )

スラリー中のマグネシウム濃度、アルミニウム濃度および粒子状担体中のアルミニウム含量はICP発光分光分析装置「ICPS-8100」(島津製作所製)を用いて測定した。

40

## 【0140】

粒子状担体中の2-エチルヘキソキシ基含量は、ガスクロマトグラフ「GC-2010plus」(島津製作所製)を用いて測定した。

(触媒成分中の各成分分析)

スラリー中のマグネシウム濃度、アルミニウム濃度、ジルコニウム濃度、チタン濃度はICP発光分光分析装置「ICPS-8100」(島津製作所製)を用いて測定した。

(フィルムのムラの測定)

実施例、比較例におけるフィルムのムラの測定は、熱固定後の30cm四方のフィルムを用いて、膜厚をシクネスゲージ(製品名:ABSデジマチックシクネスゲージ、ミツトヨ製)を用いて測定し、平均の膜厚よりも1.5倍以上の膜厚を示す部分が存在するも

50

のをムラ有りと判定した。

(フィルムのブツの測定)

実施例、比較例におけるフィルムのブツの測定は、熱固定後のフィルムを用いて、30 cm四方のフィルム内に存在する未溶融樹脂由来のブツの個数を目視で数え、2個以上のブツを有するものをブツ有りと判定した。

【0141】

以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【実施例1】

【0142】

・粒子状担体の調製

国際公開2004/037870号に記載の方法で粒子状担体のトルエンスラリーを調製した。得られたスラリーの一部を抽出し分析したところ、マグネシウム濃度は0.942 mmol/mL、アルミニウム濃度は0.069 mmol/mLであった。従って、マグネシウムとアルミニウムのモル比(Mg/Al)は13.6であった。また、調製した担体成分の一部を乾燥し、組成を調べたところ2-エチルヘキソキシ基が15.6重量%、アルミニウムが1.5重量%であった。従って、2-エチルヘキソキシ基とアルミニウムのモル比(OR/Al)は2.16であった。

・触媒成分(AC-1)の調製

十分に窒素置換した内容積200 mLのフラスコに、最終的な容量が100 mLとなるように精製トルエン(67.4 mL)、および、上記粒子状担体の調製で得られた粒子状担体をマグネシウム原子換算で10 mmol(10.6 mL)装入した。攪拌下、下記一般式(X1)で表される遷移金属化合物のトルエン溶液(0.005 mmol/mL)をジルコニウム原子に換算して0.1 mmol(20 mL)、5分間かけて滴下装入し、その後、四塩化チタンのトルエン溶液(0.1 M)をTi原子に換算して0.2 mmol装入し、50 に昇温して60分間攪拌した。

【0143】

その後、攪拌を止め、常温へ冷却させながら静置をおこなった。静置を確認後、上澄み液を75 mL除去しヘプタン75 mLを加え5分間攪拌させ、再び静置を行った。この洗浄操作を3回実施したのち、ヘプタンを加えて100 mLのヘプタンスラリー触媒(AC-1)を得た。得られた触媒成分のスラリーを一部採取して濃度を調べたところ、マグネシウム濃度2.12 mg/mL、アルミニウム濃度0.185 mg/mL、ジルコニウム濃度0.0821 mg/mL、チタン濃度0.0814 mg/mLであった。従って、マグネシウムとアルミニウムのモル比(Mg/Al)は12.7、マグネシウムとチタンのモル比(Mg/Ti)は51.2、ジルコニウムとチタンのモル比(Zr/Ti)は0.53であった。

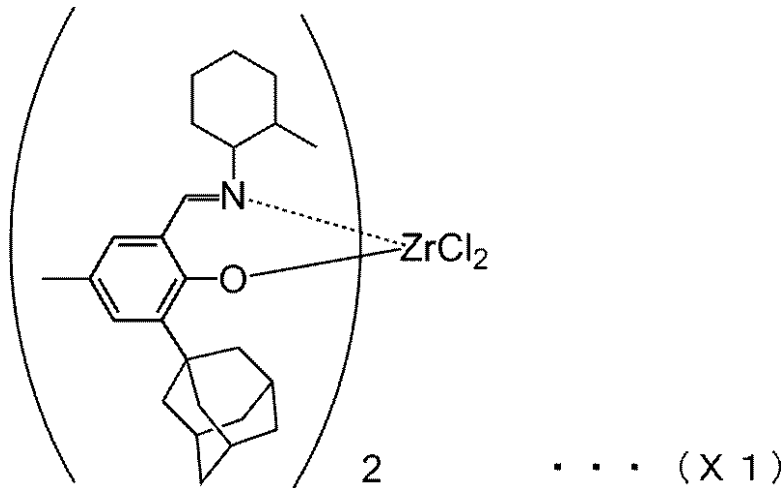
【0144】

10

20

30

## 【化9】



10

## 【0145】

## ・重合

十分に窒素置換した内容積1Lのステンレス製オートクレーブに、ヘプタン500mLを装入し、室温でエチレン100L/hrを15分間流通させ、液相および気相を飽和させた。続いて75℃に昇温した後、エチレンを35L/hrで流通させたまま、エマルゲン108(花王製)のトルエン溶液(3mg/mL)1.33mL、トリエチルアルミニウムのデカン溶液(アルミニウム原子換算で1.0mmol/mL)0.5mL、触媒成分(AC-1)を0.3mL(ジルコニウム原子換算で0.00027mmol、チタン原子換算で0.00051mmol)を加え、エチレンの昇圧を開始した。温度を85℃に昇温しながら、10分かけてエチレン圧を0.9MPaに昇圧し、圧力を維持するようエチレンを供給しながら60分間重合を行った。その後、オートクレーブを冷却し、エチレンを脱圧した。得られた白色固体を含むスラリーを濾過後、ヘキサンで洗浄し、80℃で10時間減圧乾燥することにより、白色固体125.2gを得た。活性金属種(ジルコニウム原子、チタン原子の総和)単位ミリモルあたりの触媒活性は160.5kg/mol·h、得られたエチレン重合体の[η]は13.3dl/gであった。

20

## ・延伸成形体の製造

上記重合で得られたエチレン重合体8.0g、高密度ポリエチレン(株式会社プライムポリマー製、商品名:ハイゼックス(登録商標)7000F(密度:952kg/m<sup>3</sup>、MFR:0.04g/10分))12.0g、流動パラフィン(和光純薬工業製、商品名:流動パラフィン(試薬特級)、製品コード124-04377)30.0gおよびペンタエリトリールテトラキス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオナート](チバ・ジャパン株式会社製、製品名:IRGANOX1010)0.05gをポリカップに加えてスラリー化した後、ラボプラストミル(東洋精機製、ラボプラストミルミキサー(本体型式:4C150))を用いて200、50rpmで10分間溶融混練することにより、ポリマーゲルを得た。

30

## 【0146】

このポリマーゲルを熱プレス機を用いて、0.5mmの厚さを有するゲルシートに成形した。熱プレス機の温度は200℃とした。

40

## 【0147】

次いで、二軸バッチ延伸機を用い、上記ゲルシートを同時延伸し42cm四方のフィルムを作製した。延伸温度は115℃であり、延伸倍率は縦横ともに6倍とした。延伸速度は2mm/secとした。

## 【0148】

延伸後のフィルムを金属型で固定した状態でヘキサンに浸け、脱パラフィン処理を行った。処理後、フィルムを室温で放置することによって残存するヘキサンを除去した後、120℃に温度設定したオーブンで10分間加熱し、熱固定を施すことで、フィルムを得た

50

。金属型内の30cm四方のフィルムを無拡大で全体として収まるように撮影した後、ブツ、ムラ等の測定を行った。結果を表1に示す。また、フィルム外観を撮影した写真を図1に示す。

### 【実施例2】

#### 【0149】

##### ・触媒成分(AC-2)の調製

十分に窒素置換した内容積200mLのフラスコに、最終的な容量が100mLとなるように精製トルエン(67.4mL)、および、実施例1において得られた粒子状担体をマグネシウム原子換算で10mmol(10.6mL)装入した。攪拌下、上記一般式(X1)で表される遷移金属化合物のトルエン溶液(0.001mmol/mL)をジルコニウム原子に換算して0.02mmol(20mL)、5分間かけて滴下装入し、その後、四塩化チタンのトルエン溶液(0.1M)をTi原子に換算して0.2mmol装入し、50に昇温して60分間攪拌した。その後、攪拌を止め、常温へ冷却させながら静置をおこなった。静置を確認後、上澄み液を75mL除去しヘプタン75mLを加え5分間攪拌させ、再び静置を行った。この洗浄操作を3回実施したのち、ヘプタンを加えて100mLのヘプタンスラリー触媒(AC-2)を得た。得られた触媒成分のスラリーを一部採取して濃度を調べたところ、マグネシウム濃度2.19mg/mL、アルミニウム濃度0.176mg/mL、ジルコニウム濃度0.0161mg/mL、チタン濃度0.0814mg/mLであった。従って、マグネシウムとアルミニウムのモル比(Mg/Al)は13.8、マグネシウムとチタンのモル比(Mg/Ti)は53.0、ジルコニウムとチタンのモル比(Zr/Ti)は0.104であった。

##### ・重合

十分に窒素置換した内容積1Lのステンレス製オートクレーブに、ヘプタン500mLを装入し、室温でエチレン100L/hrを15分間流通させ、液相および気相を飽和させた。続いて70に昇温した後、エチレンを35L/hrで流通させたまま、エマルゲン108(花王製)のトルエン溶液(3mg/mL)1.33mL、トリエチルアルミニウムのデカン溶液(アルミニウム原子換算で1.0mmol/mL)0.5mL、触媒成分(AC-2)を0.4mL(ジルコニウム原子換算で0.0000706mmol、チタン原子換算で0.00068mmol)を加え、エチレンの昇圧を開始した。温度を70に維持しながら、10分かけてエチレン圧を0.9MPaに昇圧し、圧力を維持するようエチレンを供給しながら180分間重合を行った。その後、オートクレーブを冷却し、エチレンを脱圧した。得られた白色固体を含むスラリーを濾過後、ヘキサンで洗浄し、80で10時間減圧乾燥することにより、白色固体104.5gを得た。活性金属種(ジルコニウム原子、チタン原子の総和)単位ミリモルあたりの触媒活性は46.4kg/mmol・h、得られたエチレン重合体の[ ]は16.5dl/gであった。

#### 【0150】

得られたポリエチレンを用いて、実施例1と同様の方法でフィルムを作製し評価を行った。結果を表1に示す。また、フィルム外観を撮影した写真を図2に示す。

### 【実施例3】

#### 【0151】

##### ・触媒成分(AC-3)の調製

十分に窒素置換した内容積200mLのフラスコに、最終的な容量が100mLとなるように精製トルエン(68.4mL)、および、実施例1において得られた粒子状担体をマグネシウム原子換算で10mmol(10.6mL)装入した。攪拌下、上記一般式(X1)で表される遷移金属化合物のトルエン溶液(0.005mmol/mL)をジルコニウム原子に換算して0.1mmol(20mL)、5分間かけて滴下装入し、これを50に昇温して60分間攪拌した。その後、20に冷却し四塩化チタンのトルエン溶液(0.01M)をTi原子に換算して0.1mmol装入し、さらに20で1h攪拌した後、攪拌を止め、常温へ冷却させながら静置をおこなった。静置を確認後、上澄み液を75mL除去しヘプタン75mLを加え5分間攪拌させ、再び静置を行った。この洗浄操

作を3回実施したのち、ヘプタンを加えて100 mLのヘプタンスラリー触媒(AC-3)を得た。得られた触媒成分のスラリーを一部採取して濃度を調べたところ、マグネシウム濃度2.06 mg/mL、アルミニウム濃度0.180 mg/mL、ジルコニウム濃度0.0794 mg/mL、チタン濃度0.0397 mg/mLであった。従って、マグネシウムとアルミニウムのモル比(Mg/Al)は12.7、マグネシウムとチタンのモル比(Mg/Ti)は102.2、ジルコニウムとチタンのモル比(Zr/Ti)は1.05であった。

・重合

十分に窒素置換した内容積1 Lのステンレス製オートクレーブに、ヘプタン500 mLを装入し、室温でエチレン100 L/hrを15分間流通させ、液相および気相を飽和させた。続いて75 に昇温した後、エチレンを35 L/hrで流通させたまま、エマルゲン108(花王製)のトルエン溶液(3 mg/mL)1.33 mL、トリエチルアルミニウムのデカン溶液(アルミニウム原子換算で1.0 mmol/mL)0.5 mL、触媒成分(AC-3)を0.3 mL(ジルコニウム原子換算で0.000261 mmol、チタン原子換算で0.000249 mmol)を加え、エチレンの昇圧を開始した。温度を85 に昇温しながら、10分かけてエチレン圧を0.9 MPaに昇圧し、圧力を維持するようにエチレンを供給しながら180分間重合を行った。その後、オートクレーブを冷却し、エチレンを脱圧した。得られた白色固体を含むスラリーを濾過後、ヘキサンで洗浄し、80 で10時間減圧乾燥することにより、白色固体95.4 gを得た。活性金属種(ジルコニウム原子、チタン原子の総和)単位ミリモルあたりの触媒活性は62.4 kg/mol·h、得られたエチレン重合体の[ ]は13.3 dl/gであった。

【0152】

得られたポリエチレンを用いて、実施例1と同様の方法でフィルムを作製し評価を行った。結果を表1に示す。また、フィルム外観を撮影した写真を図3に示す。

【実施例4】

【0153】

・触媒成分(AC-4)の調製

十分に窒素置換した内容積200 mLのフラスコに、最終的な容量が70 mLとなるように精製トルエン(41.9 mL)、および、実施例1において得られた粒子状担体をマグネシウム原子換算で10 mmol(7.4 mL)装入した。攪拌下、上記一般式(X1)で表される遷移金属化合物のトルエン溶液(0.0035 mmol/mL)をジルコニウム原子に換算して0.07 mmol(20 mL)、5分間かけて滴下装入し、これを50 に昇温して60分間攪拌した。その後、20 に冷却し四塩化チタンのトルエン溶液(0.01 M)をTi原子に換算して0.007 mmol装入し、さらに20 で1h攪拌した後、攪拌を止め、常温へ冷却させながら静置をおこなった。静置を確認後、上澄み液を50 mL除去しヘプタン50 mLを加え5分間攪拌させ、再び静置を行った。この洗浄操作を3回実施したのち、ヘプタンを加えて70 mLのヘプタンスラリー触媒(AC-4)を得た。得られた触媒成分のスラリーを一部採取して濃度を調べたところ、マグネシウム濃度2.24 mg/mL、アルミニウム濃度0.187 mg/mL、ジルコニウム濃度0.0814 mg/mL、チタン濃度0.00471 mg/mLであった。従って、マグネシウムとアルミニウムのモル比(Mg/Al)は13.3、マグネシウムとチタンのモル比(Mg/Ti)は936.4、ジルコニウムとチタンのモル比(Zr/Ti)は9.07であった。

・重合

十分に窒素置換した内容積1 Lのステンレス製オートクレーブに、ヘプタン500 mLを装入し、室温でエチレン100 L/hrを15分間流通させ、液相および気相を飽和させた。続いて75 に昇温した後、エチレン/水素混合ガス(水素濃度:50 ppm)を35 L/hrで流通させたまま、エマルゲン108(花王製)のトルエン溶液(3 mg/mL)1.33 mL、トリエチルアルミニウムのデカン溶液(アルミニウム原子換算で1.0 mmol/mL)0.5 mL、触媒成分(AC-4)を1.59 mL(ジルコニウム

原子換算で $0.00142\text{ mmol}$ 、チタン原子換算で $0.000156\text{ mmol}$ )を加え、混合ガスの昇圧を開始した。温度を $85^\circ\text{C}$ に昇温しながら、10分かけて、エチレン/水素混合ガス圧を $0.9\text{ MPa}$ に昇圧し、圧力を維持するよう混合ガスを供給しながら180分間重合を行った。その後、オートクレーブを冷却し、混合ガスを脱圧した。得られた白色固体を含むスラリーを濾過後、ヘキサンで洗浄し、 $80^\circ\text{C}$ で10時間減圧乾燥することにより、白色固体 $80.2\text{ g}$ を得た。活性金属種(ジルコニウム原子、チタン原子の総和)単位ミリモルあたりの触媒活性は $17.0\text{ kg/mmole}\cdot\text{h}$ 、得られたエチレン重合体の $[\eta]$ は $14.8\text{ dl/g}$ であった。

【0154】

得られたポリエチレンを用いて、実施例1と同様の方法でフィルムを作製し評価を行った。結果を表1に示す。また、フィルム外観を撮影した写真を図4に示す。

10

【実施例5】

【0155】

・触媒成分(AC-5)の調製

十分に窒素置換した内容積 $200\text{ mL}$ のフラスコに、最終的な容量が $100\text{ mL}$ となるように精製トルエン( $68.4\text{ mL}$ )、および、実施例1において得られた粒子状担体をマグネシウム原子換算で $10\text{ mmol}$ ( $10.6\text{ mL}$ )装入した。攪拌下、上記一般式(X1)で表される遷移金属化合物のトルエン溶液( $0.0005\text{ mmol/mL}$ )をジルコニウム原子に換算して $0.01\text{ mmol}$ ( $20\text{ mL}$ )、5分間かけて滴下装入し、これを $50^\circ\text{C}$ に昇温して60分間攪拌した。その後、 $20^\circ\text{C}$ に冷却し四塩化チタンのトルエン溶液( $0.1\text{ M}$ )をTi原子に換算して $0.1\text{ mmol}$ 装入し、さらに $20^\circ\text{C}$ で1h攪拌した後、攪拌を止め、常温へ冷却させながら静置をおこなった。静置を確認後、上澄み液を $75\text{ mL}$ 除去しヘプタン $75\text{ mL}$ を加え5分間攪拌させ、再び静置を行った。この洗浄操作を3回実施したのち、ヘプタンを加えて $100\text{ mL}$ のヘプタンスラリー触媒(AC-5)を得た。得られた触媒成分のスラリーを一部採取して濃度を調べたところ、マグネシウム濃度 $2.19\text{ mg/mL}$ 、アルミニウム濃度 $0.182\text{ mg/mL}$ 、ジルコニウム濃度 $0.0083\text{ mg/mL}$ 、チタン濃度 $0.044\text{ mg/mL}$ であった。従って、マグネシウムとアルミニウムのモル比(Mg/Al)は $13.4$ 、マグネシウムとチタンのモル比(Mg/Ti)は $98.0$ 、ジルコニウムとチタンのモル比(Zr/Ti)は $0.099$ であった。

20

30

・重合

十分に窒素置換した内容積 $1\text{ L}$ のステンレス製オートクレーブに、ヘプタン $500\text{ mL}$ を装入し、室温でエチレン $100\text{ L/hr}$ を15分間流通させ、液相および気相を飽和させた。続いて $70^\circ\text{C}$ に昇温した後、エチレンを $35\text{ L/hr}$ で流通させたまま、エマルゲン108(花王製)のトルエン溶液( $3\text{ mg/mL}$ ) $1.33\text{ mL}$ 、トリエチルアルミニウムのデカン溶液(アルミニウム原子換算で $1.0\text{ mmol/mL}$ ) $0.5\text{ mL}$ 、触媒成分(AC-5)を $0.8\text{ mL}$ (ジルコニウム原子換算で $0.0000728\text{ mmol}$ 、チタン原子換算で $0.000735\text{ mmol}$ )を加え、エチレンの昇圧を開始した。温度を $70^\circ\text{C}$ に維持しながら、10分かけてエチレン圧を $0.9\text{ MPa}$ に昇圧し、圧力を維持するようエチレンを供給しながら180分間重合を行った。その後、オートクレーブを冷却し、エチレンを脱圧した。得られた白色固体を含むスラリーを濾過後、ヘキサンで洗浄し、 $80^\circ\text{C}$ で10時間減圧乾燥することにより、白色固体 $96.5\text{ g}$ を得た。活性金属種(ジルコニウム原子、チタン原子の総和)単位ミリモルあたりの触媒活性は $39.8\text{ kg/mmole}\cdot\text{h}$ 、得られたエチレン重合体の $[\eta]$ は $16.6\text{ dl/g}$ であった。

40

【0156】

得られたポリエチレンを用いて、実施例1と同様の方法でフィルムを作製し評価を行った。結果を表1に示す。また、フィルム外観を撮影した写真を図5に示す。

【実施例6】

【0157】

・触媒成分(AC-6)の調製

50

十分に窒素置換した内容積200 mLのフラスコに、最終的な容量が100 mLとなるように精製トルエン(68.9 mL)、および、実施例1において得られた粒子状担体をマグネシウム原子換算で10 mmol(10.6 mL)装入した。攪拌下、上記一般式(X1)で表される遷移金属化合物のトルエン溶液(0.0025 mmol/mL)をジルコニウム原子に換算して0.05 mmol(20 mL)、5分間かけて滴下装入し、これを50 に昇温して60分間攪拌した。その後、20 に冷却し四塩化チタンのトルエン溶液(0.1 M)をTi原子に換算して0.05 mmol装入し、さらに20 で1h攪拌した後、攪拌を止め、常温へ冷却させながら静置をおこなった。静置を確認後、上澄み液を75 mL除去しヘプタン75 mLを加え5分間攪拌させ、再び静置を行った。この洗浄操作を3回実施したのち、ヘプタンを加えて100 mLのヘプタンスラリー触媒(AC-6)を得た。得られた触媒成分のスラリーを一部採取して濃度を調べたところ、マグネシウム濃度2.31 mg/mL、アルミニウム濃度0.174 mg/mL、ジルコニウム濃度0.0416 mg/mL、チタン濃度0.0219 mg/mLであった。従って、マグネシウムとアルミニウムのモル比(Mg/Al)は14.7、マグネシウムとチタンのモル比(Mg/Ti)は207.7、ジルコニウムとチタンのモル比(Zr/Ti)は0.997であった。

10

#### ・重合

十分に窒素置換した内容積1 Lのステンレス製オートクレーブに、ヘプタン500 mLを装入し、室温でエチレン100 L/hrを15分間流通させ、液相および気相を飽和させた。続いて75 に昇温した後、エチレンを35 L/hrで流通させたまま、エマルゲン108(花王製)のトルエン溶液(3 mg/mL)1.33 mL、トリエチルアルミニウムのデカン溶液(アルミニウム原子換算で1.0 mmol/mL)0.5 mL、触媒成分(AC-6)を0.77 mL(ジルコニウム原子換算で0.00035 mmol、チタン原子換算で0.000351 mmol)を加え、エチレンの昇圧を開始した。温度を85 に昇温しながら、10分かけてエチレン圧を0.9 MPaに昇圧し、圧力を維持するようにエチレンを供給しながら180分間重合を行った。その後、オートクレーブを冷却し、エチレンを脱圧した。得られた白色固体を含むスラリーを濾過後、ヘキサンで洗浄し、80 で10時間減圧乾燥することにより、白色固体216.8 gを得た。活性金属種(ジルコニウム原子、チタン原子の総和)単位ミリモルあたりの触媒活性は103.1 kg/mmol·h、得られたエチレン重合体の[ ]は13.6 dl/gであった。

20

30

#### 【0158】

得られたポリエチレンを用いて、実施例1と同様の方法でフィルムを作製し評価を行った。結果を表1に示す。また、フィルム外観を撮影した写真を図6に示す。

#### 【実施例7】

#### 【0159】

#### ・触媒成分(AC-7)の調製

十分に窒素置換した内容積200 mLのフラスコに、最終的な容量が100 mLとなるように精製トルエン(68.9 mL)、および、実施例1において得られた粒子状担体をマグネシウム原子換算で10 mmol(10.6 mL)装入した。攪拌下、下記一般式(X2)で表される遷移金属化合物のトルエン溶液(0.0025 mmol/mL)をジルコニウム原子に換算して0.05 mmol(20 mL)、5分間かけて滴下装入し、これを50 に昇温して60分間攪拌した。その後、20 に冷却し四塩化チタンのトルエン溶液(0.1 M)をTi原子に換算して0.05 mmol装入し、さらに20 で1h攪拌した後、攪拌を止め、常温へ冷却させながら静置をおこなった。静置を確認後、上澄み液を75 mL除去しヘプタン75 mLを加え5分間攪拌させ、再び静置を行った。この洗浄操作を3回実施したのち、ヘプタンを加えて100 mLのヘプタンスラリー触媒(AC-7)を得た。得られた触媒成分のスラリーを一部採取して濃度を調べたところ、マグネシウム濃度2.31 mg/mL、アルミニウム濃度0.176 mg/mL、ジルコニウム濃度0.0436 mg/mL、チタン濃度0.0226 mg/mLであった。従って、マグネシウムとアルミニウムのモル比(Mg/Al)は14.6、マグネシウムとチタンの

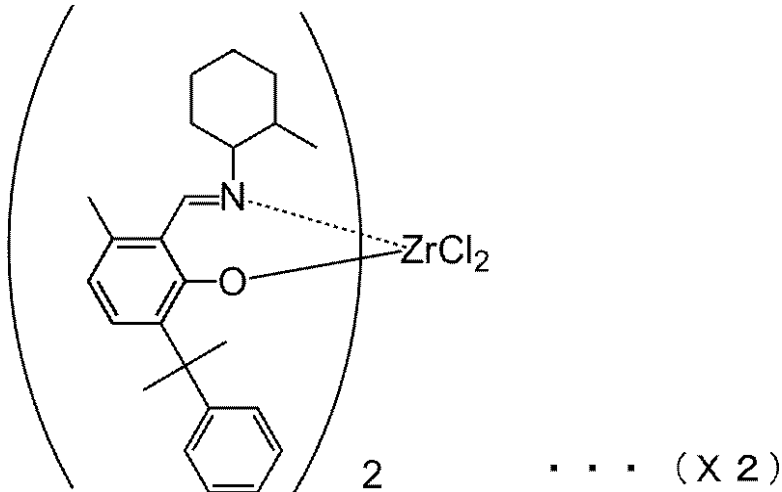
40

50

モル比 (Mg / Ti) は 201.3、ジルコニウムとチタンのモル比 (Zr / Ti) は 1.01であった。

【0160】

【化10】



10

【0161】

・重合

十分に窒素置換した内容積 1 L のステンレス製オートクレーブに、ヘプタン 500 mL を装入し、室温でエチレン 100 L / hr を 15 分間流通させ、液相および気相を飽和させた。続いて 75 に昇温した後、エチレン / 水素混合ガス (水素濃度 : 50 ppm) を 35 L / hr で流通させたまま、エマルゲン 108 (花王製) のトルエン溶液 (3 mg / mL) 1.33 mL、トリエチルアルミニウムのデカン溶液 (アルミニウム原子換算で 1.0 mmol / mL) 0.5 mL、触媒成分 (AC-7) を 0.37 mL (ジルコニウム原子換算で 0.000175 mmol、チタン原子換算で 0.000173 mmol) を加え、混合ガスの昇圧を開始した。温度を 85 に昇温しながら、10 分かけて、エチレン / 水素混合ガス圧を 0.9 MPa に昇圧し、圧力を維持するよう混合ガスを供給しながら 180 分間重合を行った。その後、オートクレーブを冷却し、混合ガスを脱圧した。得られた白色固体を含むスラリーを濾過後、ヘキサンで洗浄し、80 で 10 時間減圧乾燥することにより、白色固体 114.0 g を得た。活性金属種 (ジルコニウム原子、チタン原子の総和) 単位ミリモルあたりの触媒活性は 109.2 kg / mmol · h、得られたエチレン重合体の [ ] は 14.1 dl / g であった。

20

30

【0162】

得られたポリエチレンを用いて、実施例 1 と同様の方法でフィルムを作製し評価を行った。結果を表 1 に示す。また、フィルム外観を撮影した写真を図 7 に示す。

【実施例 8】

【0163】

・触媒成分 (AC-8) の調製

十分に窒素置換した内容積 200 mL のフラスコに、最終的な容量が 100 mL となるように精製トルエン (66.9 mL)、および、実施例 1 において得られた粒子状担体をマグネシウム原子換算で 10 mmol (10.6 mL) 装入した。攪拌下、上記一般式 (X2) で表される遷移金属化合物のトルエン溶液 (0.0025 mmol / mL) をジルコニウム原子に換算して 0.05 mmol (20 mL)、5 分間かけて滴下装入し、これを 50 に昇温して 60 分間攪拌した。その後、20 に冷却し四塩化チタンのトルエン溶液 (0.01 M) を Ti 原子に換算して 0.025 mmol 装入し、さらに 20 で 1 h 攪拌した後、攪拌を止め、常温へ冷却させながら静置をおこなった。静置を確認後、上澄み液を 75 mL 除去しヘプタン 75 mL を加え 5 分間攪拌させ、再び静置を行った。この洗浄操作を 3 回実施したのち、ヘプタンを加えて 100 mL のヘプタンスラリー触媒 (AC-8) を得た。得られた触媒成分のスラリーを一部採取して濃度を調べたところ、マ

40

50

マグネシウム濃度  $2.35 \text{ mg/mL}$ 、アルミニウム濃度  $0.183 \text{ mg/mL}$ 、ジルコニウム濃度  $0.0437 \text{ mg/mL}$ 、チタン濃度  $0.0117 \text{ mg/mL}$ であった。従って、マグネシウムとアルミニウムのモル比 ( $\text{Mg}/\text{Al}$ ) は  $14.3$ 、マグネシウムとチタンのモル比 ( $\text{Mg}/\text{Ti}$ ) は  $395.5$ 、ジルコニウムとチタンのモル比 ( $\text{Zr}/\text{Ti}$ ) は  $1.96$ であった。

・重合

十分に窒素置換した内容積  $1 \text{ L}$  のステンレス製オートクレーブに、ヘプタン  $500 \text{ mL}$  を装入し、室温でエチレン  $100 \text{ L/hr}$  を  $15$  分間流通させ、液相および気相を飽和させた。続いて  $75^\circ\text{C}$  に昇温した後、エチレン/水素混合ガス (水素濃度:  $100 \text{ ppm}$ ) を  $35 \text{ L/hr}$  で流通させたまま、エマルゲン  $108$  (花王製) のトルエン溶液 ( $3 \text{ mg/mL}$ )  $1.33 \text{ mL}$ 、トリエチルアルミニウムのデカン溶液 (アルミニウム原子換算で  $1.0 \text{ mmol/mL}$ )  $0.5 \text{ mL}$ 、触媒成分 (AC-8) を  $0.36 \text{ mL}$  (ジルコニウム原子換算で  $0.000175 \text{ mmol}$ 、チタン原子換算で  $0.0000893 \text{ mmol}$ ) を加え、混合ガスの昇圧を開始した。温度を  $85^\circ\text{C}$  に昇温しながら、 $10$  分かけて、エチレン/水素混合ガス圧を  $0.9 \text{ MPa}$  に昇圧し、圧力を維持するよう混合ガスを供給しながら  $180$  分間重合を行った。その後、オートクレーブを冷却し、混合ガスを脱圧した。得られた白色固体を含むスラリーを濾過後、ヘキサンの洗浄し、 $80^\circ\text{C}$  で  $10$  時間減圧乾燥することにより、白色固体  $86.9 \text{ g}$  を得た。活性金属種 (ジルコニウム原子、チタン原子の総和) 単位ミリモルあたりの触媒活性は  $109.6 \text{ kg/mmol}\cdot\text{h}$ 、得られたエチレン重合体の  $[\eta]$  は  $15.6 \text{ dl/g}$  であった。

【0164】

得られたポリエチレンを用いて、実施例 1 と同様の方法でフィルムを作製し評価を行った。結果を表 1 に示す。また、フィルム外観を撮影した写真を図 8 に示す。

【実施例 9】

【0165】

・触媒成分 (AC-9) の調製

十分に窒素置換した内容積  $200 \text{ mL}$  のフラスコに、最終的な容量が  $100 \text{ mL}$  となるように精製トルエン ( $66.9 \text{ mL}$ )、および、実施例 1 において得られた粒子状担体をマグネシウム原子換算で  $10 \text{ mmol}$  ( $10.6 \text{ mL}$ ) 装入した。攪拌下、上記一般式 (X1) で表される遷移金属化合物のトルエン溶液 ( $0.0025 \text{ mmol/mL}$ ) をジルコニウム原子に換算して  $0.05 \text{ mmol}$  ( $20 \text{ mL}$ )、 $5$  分間かけて滴下装入し、これを  $50^\circ\text{C}$  に昇温して  $60$  分間攪拌した。その後、 $20^\circ\text{C}$  に冷却し四塩化チタンのトルエン溶液 ( $0.01 \text{ M}$ ) を Ti 原子に換算して  $0.025 \text{ mmol}$  装入し、さらに  $20^\circ\text{C}$  で  $1 \text{ h}$  攪拌した後、攪拌を止め、常温へ冷却させながら静置をおこなった。静置を確認後、上澄み液を  $75 \text{ mL}$  除去しヘプタン  $75 \text{ mL}$  を加え  $5$  分間攪拌させ、再び静置を行った。この洗浄操作を  $3$  回実施したのち、ヘプタンを加えて  $100 \text{ mL}$  のヘプタンスラリー触媒 (AC-9) を得た。得られた触媒成分のスラリーを一部採取して濃度を調べたところ、マグネシウム濃度  $2.28 \text{ mg/mL}$ 、アルミニウム濃度  $0.182 \text{ mg/mL}$ 、ジルコニウム濃度  $0.0406 \text{ mg/mL}$ 、チタン濃度  $0.0109 \text{ mg/mL}$  であった。従って、マグネシウムとアルミニウムのモル比 ( $\text{Mg}/\text{Al}$ ) は  $13.9$ 、マグネシウムとチタンのモル比 ( $\text{Mg}/\text{Ti}$ ) は  $411.9$ 、ジルコニウムとチタンのモル比 ( $\text{Zr}/\text{Ti}$ ) は  $1.95$  であった。

・重合

十分に窒素置換した内容積  $1 \text{ L}$  のステンレス製オートクレーブに、ヘプタン  $500 \text{ mL}$  を装入し、室温でエチレン  $100 \text{ L/hr}$  を  $15$  分間流通させ、液相および気相を飽和させた。続いて  $75^\circ\text{C}$  に昇温した後、エチレンを  $35 \text{ L/hr}$  で流通させたまま、エマルゲン  $108$  (花王製) のトルエン溶液 ( $3 \text{ mg/mL}$ )  $1.33 \text{ mL}$ 、トリエチルアルミニウムのデカン溶液 (アルミニウム原子換算で  $1.0 \text{ mmol/mL}$ )  $0.5 \text{ mL}$ 、触媒成分 (AC-9) を  $0.78 \text{ mL}$  (ジルコニウム原子換算で  $0.000347 \text{ mmol}$ 、チタン原子換算で  $0.000178 \text{ mmol}$ ) を加え、エチレンの昇圧を開始した。温度を

85 に昇温しながら、10分かけてエチレン圧を0.9MPaに昇圧し、圧力を維持するようにエチレンを供給しながら180分間重合を行った。その後、オートクレーブを冷却し、エチレンを脱圧した。得られた白色固体を含むスラリーを濾過後、ヘキサンで洗浄し、80 で10時間減圧乾燥することにより、白色固体119.1gを得た。活性金属種（ジルコニウム原子、チタン原子の総和）単位ミリモルあたりの触媒活性は75.6kg/mmole・h、得られたエチレン重合体の $[\eta]$ は13.3dl/gであった。

【0166】

得られたポリエチレンを用いて、実施例1と同様の方法でフィルムを作製し評価を行った。結果を表1に示す。また、フィルム外観を撮影した写真を図9に示す。

【実施例10】

【0167】

・触媒成分（AC-10）の調製

十分に窒素置換した内容積200mLのフラスコに、最終的な容量が100mLとなるように精製トルエン（69.1mL）、および、実施例1において得られた粒子状担体をマグネシウム原子換算で10mmole（10.6mL）装入した。攪拌下、上記一般式（X1）で表される遷移金属化合物のトルエン溶液（0.000625mmole/mL）をジルコニウム原子に換算して0.0125mmole（20mL）、5分間かけて滴下装入し、これを50 に昇温して60分間攪拌した。その後、20 に冷却し四塩化チタンのトルエン溶液（0.1M）をTi原子に換算して0.025mmole装入し、さらに20 で1h攪拌した後、攪拌を止め、常温へ冷却させながら静置をおこなった。静置を確認後、上澄み液を75mL除去しヘプタン75mLを加え5分間攪拌させ、再び静置を行った。この洗浄操作を3回実施したのち、ヘプタンを加えて100mLのヘプタンスラリー触媒（AC-10）を得た。得られた触媒成分のスラリーを一部採取して濃度を調べたところ、マグネシウム濃度2.09mg/mL、アルミニウム濃度0.183mg/mL、ジルコニウム濃度0.0103mg/mL、チタン濃度0.0100mg/mLであった。従って、マグネシウムとアルミニウムのモル比（Mg/Al）は12.7、マグネシウムとチタンのモル比（Mg/Ti）は411.5、ジルコニウムとチタンのモル比（Zr/Ti）は0.54であった。

・重合

十分に窒素置換した内容積1Lのステンレス製オートクレーブに、ヘプタン500mLを装入し、室温でエチレン100L/hrを15分間流通させ、液相および気相を飽和させた。続いて75 に昇温した後、エチレンを35L/hrで流通させたまま、エマルゲン108（花王製）のトルエン溶液（3mg/mL）1.33mL、トリエチルアルミニウムのデカン溶液（アルミニウム原子換算で1.0mmole/mL）0.5mL、触媒成分（AC-10）を0.72mL（ジルコニウム原子換算で0.000081mmole、チタン原子換算で0.00015mmole）を加え、エチレンの昇圧を開始した。温度を85 に昇温しながら、10分かけてエチレン圧を0.9MPaに昇圧し、圧力を維持するようにエチレンを供給しながら180分間重合を行った。その後、オートクレーブを冷却し、エチレンを脱圧した。得られた白色固体を含むスラリーを濾過後、ヘキサンで洗浄し、80 で10時間減圧乾燥することにより、白色固体103.5gを得た。活性金属種（ジルコニウム原子、チタン原子の総和）単位ミリモルあたりの触媒活性は149.4kg/mmole・h、得られたエチレン重合体の $[\eta]$ は13.6dl/gであった。

【0168】

得られたポリエチレンを用いて、実施例1と同様の方法でフィルムを作製し評価を行った。結果を表1に示す。また、フィルム外観を撮影した写真を図10に示す。

【実施例11】

【0169】

・触媒成分（AC-11）の調製

十分に窒素置換した内容積200mLのフラスコに、最終的な容量が100mLとなるように精製トルエン（68.9mL）、および、実施例1において得られた粒子状担体を

10

20

30

40

50

マグネシウム原子換算で10 mmol (10.6 mL) 装入した。攪拌下、上記一般式 (X1) で表される遷移金属化合物のトルエン溶液 (0.0025 mmol/mL) をジルコニウム原子に換算して0.05 mmol (20 mL)、5分間かけて滴下装入し、これを50 に昇温して60分間攪拌した。その後、20 に冷却し四塩化チタンのトルエン溶液 (0.01 M) をTi原子に換算して0.005 mmol 装入し、さらに20 で1h攪拌した後、攪拌を止め、常温へ冷却させながら静置をおこなった。静置を確認後、上澄み液を75 mL除去しヘプタン75 mLを加え5分間攪拌させ、再び静置を行った。この洗浄操作を3回実施したのち、ヘプタンを加えて100 mLのヘプタンスラリー触媒 (AC-11) を得た。得られた触媒成分のスラリーを一部採取して濃度を調べたところ、

10

・重合

十分に窒素置換した内容積1 Lのステンレス製オートクレーブに、ヘプタン500 mLを装入し、室温でエチレン100 L/hrを15分間流通させ、液相および気相を飽和させた。続いて75 に昇温した後、エチレンを35 L/hrで流通させたまま、エマルゲン108 (花王製) のトルエン溶液 (3 mg/mL) 1.33 mL、トリエチルアルミニウムのデカン溶液 (アルミニウム原子換算で1.0 mmol/mL) 0.5 mL、触媒成分 (AC-11) を0.78 mL (ジルコニウム原子換算で0.000341 mmol、チタン原子換算で0.0000367 mmol) を加え、エチレンの昇圧を開始した。温度を85 に昇温しながら、10分かけてエチレン圧を0.9 MPaに昇圧し、圧力を維持するようエチレンを供給しながら180分間重合を行った。その後、オートクレーブを冷却し、エチレンを脱圧した。得られた白色固体を含むスラリーを濾過後、ヘキサンで洗浄し、80 で10時間減圧乾燥することにより、白色固体25.9 gを得た。活性金属種 (ジルコニウム原子、チタン原子の総和) 単位ミリモルあたりの触媒活性は22.8 kg/mmole・h、得られたエチレン重合体の [ ] は13.8 dl/gであった。

20

【0170】

得られたポリエチレンを用いて、実施例1と同様の方法でフィルムを作製し評価を行った。結果を表1に示す。また、フィルム外観を撮影した写真を図11に示す。

30

【実施例12】

【0171】

・触媒成分 (AC-12) の調製

十分に窒素置換した内容積200 mLのフラスコに、最終的な容量が120 mLとなるように精製トルエン (86.7 mL)、および、実施例1において得られた粒子状担体をマグネシウム原子換算で12 mmol (12.7 mL) 装入した。攪拌下、上記一般式 (X1) で表される遷移金属化合物のトルエン溶液 (0.006 mmol/mL) をジルコニウム原子に換算して0.12 mmol (20 mL)、5分間かけて滴下装入し、これを50 に昇温して60分間攪拌した。その後、20 に冷却し四塩化チタンのトルエン溶液 (0.1 M) をTi原子に換算して0.06 mmol 装入し、さらに20 で1h攪拌した後、攪拌を止め、常温へ冷却させながら静置をおこなった。静置を確認後、上澄み液を90 mL除去しヘプタン90 mLを加え5分間攪拌させ、再び静置を行った。この洗浄操作を3回実施したのち、ヘプタンを加えて120 mLのヘプタンスラリー触媒 (AC-12) を得た。得られた触媒成分のスラリーを一部採取して濃度を調べたところ、マグネシウム濃度2.26 mg/mL、アルミニウム濃度0.176 mg/mL、ジルコニウム濃度0.0801 mg/mL、チタン濃度0.0237 mg/mLであった。従って、マグネシウムとアルミニウムのモル比 (Mg/Al) は14.3、マグネシウムとチタンのモル比 (Mg/Ti) は187.8、ジルコニウムとチタンのモル比 (Zr/Ti) は1.77であった。

40

50

・重合

十分に窒素置換した内容積 1 L のステンレス製オートクレーブに、ヘプタン 500 mL を装入し、室温でエチレン 100 L / hr を 15 分間流通させ、液相および気相を飽和させた。続いて 75 °C に昇温した後、エチレンを 35 L / hr で流通させたまま、エマルゲン 108 (花王製) のトルエン溶液 (3 mg / mL) 1.33 mL、トリエチルアルミニウムのデカン溶液 (アルミニウム原子換算で 1.0 mmol / mL) 0.7 mL、触媒成分 (AC-12) を 1.59 mL (ジルコニウム原子換算で 0.0014 mmol、チタン原子換算で 0.000789 mmol) を加え、ベントラインを遮断するなどして系内を密閉状態にした後、水素 150 mL を添加した。温度を 85 °C に昇温しながら、10 分かけてエチレン圧を 0.9 MPa に昇圧し、圧力を維持するようエチレンを供給しながら 60 分間重合を行った。その後、オートクレーブを冷却し、エチレンを脱圧した。得られた白色固体を含むスラリーを濾過後、ヘキサンで洗浄し、80 °C で 10 時間減圧乾燥することにより、白色固体 133.0 g を得た。活性金属種 (ジルコニウム原子、チタン原子の総和) 単位ミリモルあたりの触媒活性は 60.8 kg / mmol · h、得られたエチレン重合体の  $[\eta]$  は 5.6 dl / g であった。

10

・延伸成形体の製造

上記重合で得られたエチレン重合体 17.5 g、流動パラフィン (和光純薬工業製、商品名: 流動パラフィン (試薬特級)、製品コード 124-04377) 32.5 g およびペンタエリトリールテトラキス [3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオナート] (チバ・ジャパン株式会社製、製品名: IRGANOX 1010) 0.05 g をポリカップに加えてスラリー化した後、ラボプラストミル (東洋精機製、ラボプラストミルミキサー (本体型式: 4C150)) を用いて 200、50 rpm で 10 分間溶融混練することにより、ポリマーゲルを得た。このポリマーゲルを熱プレス機を用いて、0.5 mm の厚さを有するゲルシートに成形した。熱プレス機の温度は 200 °C とした。次いで、二軸バッチ延伸機を用い、上記ゲルシートを同時延伸し 42 cm 四方のフィルムを作製した。延伸温度は 115 °C であり、延伸倍率は縦横ともに 6 倍とした。延伸速度は 2 mm / sec であった。延伸後のフィルムを金属型で固定した状態でヘキサンに浸け、脱パラフィン処理を行った。処理後、フィルムを室温で放置することによって残存するヘキサンを除去した後、120 °C に温度設定したオーブンで 10 分間加熱し、熱固定を施すことで、フィルムを得た。金属型内の 30 cm 四方のフィルムを無拡大で全体として収まるように撮影した後、ブツ、ムラ等の測定を行った。結果を表 2 に示す。また、フィルム外観を撮影した写真を図 12 に示す。

20

30

【実施例 13】

【0172】

・触媒成分 (AC-13) の調製

十分に窒素置換した内容積 200 mL のフラスコに、最終的な容量が 70 mL となるように精製トルエン (39.1 mL)、および、実施例 1 において得られた粒子状担体をマグネシウム原子換算で 7 mmol (7.43 mL) 装入した。攪拌下、上記一般式 (X2) で表される遷移金属化合物のトルエン溶液 (0.0035 mmol / mL) をジルコニウム原子に換算して 0.07 mmol (20 mL)、5 分間かけて滴下装入し、これを 50 °C に昇温して 60 分間攪拌した。その後、20 °C に冷却し四塩化チタンのトルエン溶液 (0.01 M) を Ti 原子に換算して 0.035 mmol 装入し、さらに 20 °C で 1 h 攪拌した後、攪拌を止め、常温へ冷却させながら静置をおこなった。静置を確認後、上澄み液を 50 mL 除去しヘプタン 50 mL を加え 5 分間攪拌させ、再び静置を行った。この洗浄操作を 3 回実施したのち、ヘプタンを加えて 70 mL のヘプタンスラリー触媒 (AC-13) を得た。得られた触媒成分のスラリーを一部採取して濃度を調べたところ、マグネシウム濃度 2.28 mg / mL、アルミニウム濃度 0.189 mg / mL、ジルコニウム濃度 0.0883 mg / mL、チタン濃度 0.0216 mg / mL であった。従って、マグネシウムとアルミニウムのモル比 (Mg / Al) は 13.4、マグネシウムとチタンのモル比 (Mg / Ti) は 207.8、ジルコニウムとチタンのモル比 (Zr / Ti) は 2

40

50

． 15であった。

・重合

十分に窒素置換した内容積 1 L のステンレス製オートクレーブに、ヘプタン 500 mL を装入し、室温でエチレン 100 L / hr を 15 分間流通させ、液相および気相を飽和させた。続いて 75 に昇温した後、エチレンを 35 L / hr で流通させたまま、エマルゲン 108 (花王製) のトルエン溶液 (3 mg / mL) 1.33 mL、トリエチルアルミニウムのデカン溶液 (アルミニウム原子換算で 1.0 mmol / mL) 0.7 mL、触媒成分 (AC - 13) を 0.36 mL (ジルコニウム原子換算で 0.00035 mmol、チタン原子換算で 0.000163 mmol) を加え、ベントラインを遮断するなどして系内を密閉状態にした後、水素 200 mL を添加した。温度を 85 に昇温しながら、10 10  
分かけてエチレン圧を 0.9 MPa に昇圧し、圧力を維持するようエチレンを供給しながら 180 分間重合を行った。その後、オートクレーブを冷却し、エチレンを脱圧した。得られた白色固体を含むスラリーを濾過後、ヘキサンで洗浄し、80 で 10 時間減圧乾燥することにより、白色固体 74.7 g を得た。活性金属種 (ジルコニウム原子、チタン原子の総和) 単位ミリモルあたりの触媒活性は 48.5 kg / mmol · h、得られたエチレン重合体の [ ] は 5.9 dl / g であった。

【0173】

得られたポリエチレンを用いて、実施例 12 と同様の方法でフィルムを作製し評価を行った。結果を表 2 に示す。また、フィルム外観を撮影した写真を図 13 に示す。

【実施例 14】

【0174】

・重合

十分に窒素置換した内容積 1 L のステンレス製オートクレーブに、ヘプタン 500 mL を装入し、室温でエチレン 100 L / hr を 15 分間流通させ、液相および気相を飽和させた。続いて 75 に昇温した後、エチレンを 35 L / hr で流通させたまま、エマルゲン 108 (花王製) のトルエン溶液 (3 mg / mL) 1.33 mL、トリエチルアルミニウムのデカン溶液 (アルミニウム原子換算で 1.0 mmol / mL) 0.7 mL、実施例 11 で調整した触媒成分 (AC - 11) を 3.2 mL (ジルコニウム原子換算で 0.0014 mmol、チタン原子換算で 0.00015 mmol) を加え、ベントラインを遮断するなどして系内を密閉状態にした後、水素 150 mL を添加した。温度を 85 に昇温 30  
しながら、10 分かけてエチレン圧を 0.9 MPa に昇圧し、圧力を維持するようエチレンを供給しながら 180 分間重合を行った。その後、オートクレーブを冷却し、エチレンを脱圧した。得られた白色固体を含むスラリーを濾過後、ヘキサンで洗浄し、80 で 10 時間減圧乾燥することにより、白色固体 93.3 g を得た。活性金属種 (ジルコニウム原子、チタン原子の総和) 単位ミリモルあたりの触媒活性は 20.1 kg / mmol · h、得られたエチレン重合体の [ ] は 6.1 dl / g であった。

【0175】

得られたポリエチレンを用いて、実施例 12 と同様の方法でフィルムを作製し評価を行った。結果を表 2 に示す。また、フィルム外観を撮影した写真を図 14 に示す。

【実施例 15】

【0176】

・重合

十分に窒素置換した内容積 1 L のステンレス製オートクレーブに、ヘプタン 500 mL を装入し、室温でエチレン 100 L / hr を 15 分間流通させ、液相および気相を飽和させた。続いて 75 に昇温した後、エチレンを 35 L / hr で流通させたまま、エマルゲン 108 (花王製) のトルエン溶液 (3 mg / mL) 1.33 mL、トリエチルアルミニウムのデカン溶液 (アルミニウム原子換算で 1.0 mmol / mL) 0.5 mL、実施例 7 で調製した触媒成分 (AC - 7) を 0.37 mL (ジルコニウム原子換算で 0.000175 mmol、チタン原子換算で 0.000173 mmol) を加え、ベントラインを遮断するなどして系内を密閉状態にした後、水素 150 mL を添加した。温度を 85 に 50

昇温しながら、10分かけてエチレン圧を0.9MPaに昇圧し、圧力を維持するようエチレンを供給しながら180分間重合を行った。その後、オートクレーブを冷却し、エチレンを脱圧した。得られた白色固体を含むスラリーを濾過後、ヘキサンで洗浄し、80で10時間減圧乾燥することにより、白色固体75.7gを得た。活性金属種(ジルコニウム原子、チタン原子の総和)単位ミリモルあたりの触媒活性は72.5kg/mmol·h、得られたエチレン重合体の $[\eta]$ は6.8dl/gであった。

#### 【0177】

得られたポリエチレンを用いて、実施例12と同様の方法でフィルムを作製し評価を行った。結果を表2に示す。また、フィルム外観を撮影した写真を図15に示す。

#### [比較例1]

##### ・触媒成分(AC-C1)の調製

十分に窒素置換した内容積200mLのフラスコに、最終的な容量が100mLとなるように精製トルエン(69.4mL)、および、実施例1において得られた粒子状担体をマグネシウム原子換算で10mmol(10.6mL)装入した。攪拌下、上記一般式(X1)で表される遷移金属化合物のトルエン溶液(0.005mmol/mL)をジルコニウム原子に換算して0.1mmol(20mL)、5分間かけて滴下装入し、これを50に昇温して60分間攪拌した。その後、攪拌を止め、常温へ冷却させながら静置をおこなった。静置を確認後、上澄み液を75mL除去しヘプタン75mLを加え5分間攪拌させ、再び静置を行った。この洗浄操作を3回実施したのち、ヘプタンを加えて100mLのヘプタンスラリー触媒(AC-C1)を得た。得られた触媒成分のスラリーを一部採取して濃度を調べたところ、マグネシウム濃度2.15mg/mL、アルミニウム濃度0.182mg/mL、ジルコニウム濃度0.0823mg/mLであった。従って、マグネシウムとアルミニウムのモル比(Mg/Al)は13.1、マグネシウムとジルコニウムのモル比(Mg/Zr)は98.0であった。

##### ・重合

十分に窒素置換した内容積1Lのステンレス製オートクレーブに、ヘプタン500mLを装入し、室温でエチレン100L/hrを15分間流通させ、液相および気相を飽和させた。続いて75に昇温した後、エチレン/水素混合ガス(水素濃度:50ppm)を35L/hrで流通させたまま、エマルゲン108(花王製)のトルエン溶液(3mg/mL)1.33mL、トリエチルアルミニウムのデカン溶液(アルミニウム原子換算で1.0mmol/mL)0.5mL、触媒成分(AC-C1)を1.55mL(ジルコニウム原子換算で0.0014mmol)を加え、混合ガスの昇圧を開始した。温度を85に昇温しながら、10分かけて、エチレン/水素混合ガス圧を0.9MPaに昇圧し、圧力を維持するよう混合ガスを供給しながら180分間重合を行った。その後、オートクレーブを冷却し、混合ガスを脱圧した。得られた白色固体を含むスラリーを濾過後、ヘキサンで洗浄し、80で10時間減圧乾燥することにより、白色固体48.0gを得た。ジルコニウム単位ミリモルあたりの触媒活性は11.4kg/mmol-Zr·h、得られたエチレン重合体の $[\eta]$ は16.7dl/gであった。

#### 【0178】

得られたポリエチレンを用いて、実施例1と同様の方法でフィルムを作製し評価を行った。結果を表3に示す。また、フィルム外観を撮影した写真を図16に示す。

#### [比較例2]

##### ・触媒成分(AC-C2)の調製

十分に窒素置換した内容積200mLのフラスコに、最終的な容量が100mLとなるように精製トルエン(88.4mL)、および、実施例1において得られた粒子状担体をマグネシウム原子換算で10mmol(10.6mL)装入した。攪拌下、20一定に保ちながら四塩化チタンのトルエン溶液(0.1M)をTi原子に換算して0.1mmol装入し、1h攪拌した後、攪拌を止め、常温へ冷却させながら静置をおこなった。静置を確認後、上澄み液を75mL除去しヘプタン75mLを加え5分間攪拌させ、再び静置を行った。この洗浄操作を3回実施したのち、ヘプタンを加えて100mLのヘプタンス

10

20

30

40

50

ラリー触媒 (AC-C2) を得た。得られた触媒成分のスラリーを一部採取して濃度を調べたところ、マグネシウム濃度  $2.21 \text{ mg/mL}$ 、アルミニウム濃度  $0.192 \text{ mg/mL}$ 、チタン濃度  $0.0503 \text{ mg/mL}$  であった。従って、マグネシウムとアルミニウムのモル比 (Mg/Al) は  $12.8$ 、マグネシウムとチタンのモル比 (Mg/Ti) は  $86.5$  であった。

・重合

十分に窒素置換した内容積  $1 \text{ L}$  のステンレス製オートクレーブに、ヘプタン  $500 \text{ mL}$  を装入し、室温でエチレン  $100 \text{ L/hr}$  を  $15$  分間流通させ、液相および気相を飽和させた。続いて  $75$  に昇温した後、エチレンを  $35 \text{ L/hr}$  で流通させたまま、エマルゲン  $108$  (花王製) のトルエン溶液 ( $3 \text{ mg/mL}$ )  $1.33 \text{ mL}$ 、トリエチルアルミニウムのデカン溶液 (アルミニウム原子換算で  $1.0 \text{ mmol/mL}$ )  $0.5 \text{ mL}$ 、触媒成分 (AC-C2) を  $0.33 \text{ mL}$  (チタン原子換算で  $0.00035 \text{ mmol}$ ) を加え、エチレンの昇圧を開始した。温度を  $85$  に昇温しながら、 $10$  分かけてエチレン圧を  $0.9 \text{ MPa}$  に昇圧し、圧力を維持するようエチレンを供給しながら  $180$  分間重合を行った。その後、オートクレーブを冷却し、エチレンを脱圧した。得られた白色固体を含むスラリーを濾過後、ヘキサンの洗浄し、 $80$  で  $10$  時間減圧乾燥することにより、白色固体  $137.9 \text{ g}$  を得た。チタン単位ミリモルあたりの触媒活性は  $131.3 \text{ kg/mol} \cdot \text{Ti} \cdot \text{h}$ 、得られたエチレン重合体の  $[\eta]$  は  $13.1 \text{ dl/g}$  であった。

【0179】

得られたポリエチレンを用いて、実施例 1 と同様の方法でフィルムを作製し評価を行った。結果を表 3 に示す。また、フィルム外観を撮影した写真を図 17 に示す。

[比較例 3]

・重合

十分に窒素置換した内容積  $1 \text{ L}$  のステンレス製オートクレーブに、ヘプタン  $500 \text{ mL}$  を装入し、室温でエチレン  $100 \text{ L/hr}$  を  $15$  分間流通させ、液相および気相を飽和させた。続いて  $75$  に昇温した後、エチレンを  $35 \text{ L/hr}$  で流通させたまま、エマルゲン  $108$  (花王製) のトルエン溶液 ( $3 \text{ mg/mL}$ )  $1.33 \text{ mL}$ 、トリエチルアルミニウムのデカン溶液 (アルミニウム原子換算で  $1.0 \text{ mmol/mL}$ )  $0.5 \text{ mL}$ 、比較例 1 で調整した触媒成分 (AC-C1) を  $0.39 \text{ mL}$  (ジルコニウム原子換算で  $0.00035 \text{ mmol}$ )、比較例 2 で調整した (AC-C2) を  $0.33 \text{ mL}$  (チタン原子換算で  $0.00035 \text{ mmol}$ )、を加え、エチレンの昇圧を開始した。温度を  $85$  に昇温しながら、 $10$  分かけてエチレン圧を  $0.9 \text{ MPa}$  に昇圧し、圧力を維持するようエチレンを供給しながら  $180$  分間重合を行った。その後、オートクレーブを冷却し、エチレンを脱圧した。得られた白色固体を含むスラリーを濾過後、ヘキサンの洗浄し、 $80$  で  $10$  時間減圧乾燥することにより、白色固体  $149.3 \text{ g}$  を得た。活性金属種 (ジルコニウム原子、チタン原子の総和) 単位ミリモルあたりの触媒活性は  $71.1 \text{ kg/mol} \cdot \text{h}$ 、得られたエチレン重合体の  $[\eta]$  は  $13.5 \text{ dl/g}$  であった。

【0180】

得られたポリエチレンを用いて、実施例 1 と同様の方法でフィルムを作製し評価を行った。結果を表 3 に示す。また、フィルム外観を撮影した写真を図 18 に示す。

[比較例 4]

・固体状チタン触媒成分 (C-1) の調製

特許文献 1 実施例 1 に記載の方法に準じ、実施条件を調整して固体状チタン触媒成分を調製した。調製後の固体状チタン触媒成分へデカンを加えて  $100 \text{ mL}$  のデカンスラリー触媒 (C-1) を得た。得られた触媒成分のスラリーを一部採取して濃度を調べたところ、チタン濃度  $0.0773 \text{ mg/mL}$  であった。

・重合

十分に窒素置換した内容積  $20 \text{ mL}$  のシュレンク管に、最終的な容量が  $10 \text{ mL}$  となるように精製トルエン ( $4.35 \text{ mL}$ )、固体状チタン触媒成分 (C-1) をチタン原子換算で  $0.05 \text{ mmol}$  ( $0.65 \text{ mL}$ )、および下記一般式 (X3) で表される遷移金属

10

20

30

40

50

化合物のトルエン溶液 ( $0.0004 \text{ mmol/mL}$ ) をジルコニウム原子に換算して  $0.002 \text{ mmol}$  ( $5 \text{ mL}$ ) を攪拌下で装入した。その後  $20^\circ\text{C}$  で  $1 \text{ h}$  攪拌し、トルエンスラリーを調製した。

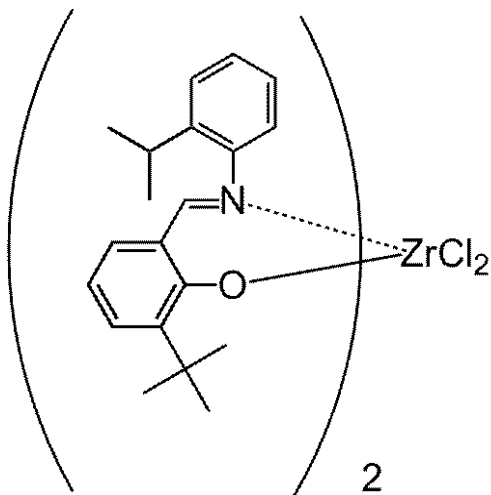
【0181】

十分に窒素置換した内容積  $1 \text{ L}$  のステンレス製オートクレーブに、ヘプタン  $500 \text{ mL}$  を装入し、室温でエチレン  $100 \text{ L/hr}$  を  $15$  分間流通させ、液相および気相を飽和させた。続いて  $55^\circ\text{C}$  に昇温した後、エチレンを  $35 \text{ L/hr}$  で流通させたまま、メチルアルミノキサンをアルミニウム原子換算で  $1.25 \text{ mmol}$ 、上記トルエンスラリーを  $1.0 \text{ mL}$  (ジルコニウム原子換算で  $0.0002 \text{ mmol}$ 、チタン原子換算で  $0.005 \text{ mmol}$ ) を加え、エチレンの昇圧を開始した。温度を  $55^\circ\text{C}$  に維持しながら、 $10$  分かけてエチレン圧を  $0.9 \text{ MPa}$  に昇圧し、圧力を維持するようエチレンを供給しながら  $8$  分間重合を行った。その後、オートクレーブを冷却し、エチレンを脱圧した。得られた白色固体を含むスラリーを濾過後、ヘキサンで洗浄し、 $80^\circ\text{C}$  で  $10$  時間減圧乾燥することにより、白色固体  $15.9 \text{ g}$  を得た。活性金属種 (ジルコニウム原子、チタン原子の総和) 単位ミリモルあたりの触媒活性は  $22.9 \text{ kg/mmole} \cdot \text{h}$ 、得られたエチレン重合体の  $[\eta]$  は  $12.2 \text{ dl/g}$  であった。

同様の重合を  $2$  バッチ行い得られたポリエチレン、合計  $36.2 \text{ g}$ 、 $[\eta]$   $12.5 \text{ dl/g}$  を用いて得られたポリエチレンを用いて、実施例  $1$  と同様の方法でフィルムを作製し評価を行った。結果を表  $3$  に示す。また、フィルム外観を撮影した写真を図  $19$  に示す。

【0182】

【化11】



【0183】

10

20

30

【 表 1 】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11
触媒成分	AC-1	AC-2	AC-3	AC-4	AC-5	AC-6	AC-7	AC-8	AC-9	AC-10	AC-11
Mg/Ti	51.2	53.0	102.2	936.4	98.0	207.7	201.3	395.5	411.9	411.5	1960.3
Zr/Ti	0.53	0.104	1.05	9.07	0.099	0.997	1.01	1.96	1.95	0.54	9.31
重合条件											
水系濃度	0	0	0	50ppm	0	0	50ppm	100ppm	0	0	0
反応圧力	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
重合温度	85	70	85	85	70	85	85	85	85	85	85
重合時間	60	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180
重合活性	160.5	46.4	62.4	17	39.8	103.1	109.2	109.6	75.6	149.4	22.8
収量	125.2	104.5	95.4	80.2	96.5	216.8	114.0	86.9	119.1	103.5	25.9
重合体・フィルム											
極限粘度[η]	13.3	16.5	13.3	14.8	16.6	13.6	14.1	15.6	13.3	13.6	13.8
ムラ	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し
ブツ	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し

【表 2】

		実施例12	実施例13	実施例14	実施例15
触媒成分		AC-12	AC-13	AC-11	AC-7
Mg/Ti	mol/mol	187.8	207.8	1960.3	201.3
Zr/Ti	mol/mol	1.77	2.15	9.31	1.01
重合条件					
水素濃度	-	150mL一括添加	200mL一括添加	150mL一括添加	150mL一括添加
反応圧力	MPa-G	0.8	0.8	0.8	0.8
重合温度	°C	85	85	85	85
重合時間	min	60	180	180	180
重合活性	kg/mmol・h	60.8	48.5	20.1	72.5
収量	g	133.0	74.7	93.3	75.7
重合体・フィルム					
極限粘度[ $\eta$ ]	dl/g	5.6	5.9	6.1	6.8
ムラ	-	無し	無し	無し	無し
ブツ	-	無し	無し	無し	無し

10

【0185】

【表 3】

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
触媒成分		AC-C1	AC-C2	AC-C1+AC-C2	
Mg/Ti	mol/mol	-	86.5	-	-
Zr/Ti	mol/mol	-	-	(1; 添加量として)	0.04
重合条件					
水素濃度	vol/vol	50ppm	0	0	0
反応圧力	MPa-G	0.8	0.8	0.8	0
重合温度	°C	85	85	85	55
重合時間	min	180	180	180	8
重合活性	kg/mmol・h	11.4	131.3	71.1	22.9
収量	g	48.0	137.9	149.3	15.9
重合体・フィルム					
極限粘度[ $\eta$ ]	dl/g	16.7	13.1	13.5	12.5
ムラ	-	有り	有り	有り	有り
ブツ	-	有り	無し	有り	無し

20

30

【0186】

実施例1～15のように、上述した(B)遷移金属化合物と(C)チタン化合物をあらかじめ(A)粒子状担体と混合して得られた触媒成分を含むオレフィン重合用触媒を用いることにより得られる重合体からは、成形性がよく、成形体の外観特性に優れたフィルムが得られることが分かった。

【0187】

一方、比較例1や比較例2のように、(B)遷移金属化合物あるいは(C)チタン化合物のいずれかのみが(A)粒子状担体へ担持された触媒を用いた場合には、期待される発明の効果が得られないことが見出された。この原因としては例えば、以下のように考察される。

40

【0188】

(B)遷移金属化合物などのポストメタロセン触媒は短鎖、長鎖分岐が非常に少なく、かつ狭い分子量分布をもつオレフィン系重合体を生成することが知られている。このような特徴のオレフィン系重合体は、可塑剤や溶剤中で結晶化しやすい傾向にあるため可塑剤や溶剤の滲出を招き、それによってフィルム外観の不良を引き起こすと推察される。可塑剤や溶剤中におけるポリオレフィンの結晶化挙動は、一般的に核剤の添加やモノマー種の導入により制御が図られるが、オレフィン系重合体に対する効果的な核剤は特に少ない

50

上、過度のコモノマー種の導入はオレフィン系重合体の機械的強度、熱特性の悪化を招く恐れがある。

【0189】

また、オレフィン重合用触媒として使用される各成分はすべて重合反応器内に投入されている場合であっても、比較例3のように、(A)粒子状担体へ(B)遷移金属化合物のみを担持した触媒と、(A)粒子状担体へ(C)チタン化合物のみを担持した触媒をそれぞれ重合器へ投入して重合を行うことで得られたオレフィン系重合体は、成形した多孔質フィルムの外観不良が見られた。

【0190】

この結果は、(B)遷移金属化合物および(C)チタン化合物由来の重合体をブレンドしただけでは本発明における効果が得られないことを示している。二種以上のモルフォロジーが異なる、あるいは可塑剤や溶剤への溶解性が異なるオレフィン系重合体を後述するゲル延伸によって成形する場合、溶解性がより優れた重合体が優先して可塑剤や溶剤へ溶解し、溶解性に劣る重合体が未溶融ブツを発生させるなどの外観不良を引き起こすと推察される。いわゆるチーグラ触媒を用いて重合を行った場合にも、得られたオレフィン系重合体のモルフォロジー、粒径分布が広い場合、それらの重合パウダー間での可塑剤、溶剤との溶解性の差から、外観不良を生じる場合があると推察される。

【0191】

さらに、本発明と類似した構成として、比較例4では、公知のいわゆるチーグラ触媒と、(B)遷移金属化合物を重合器にて混合した触媒を用いて重合を行うことで得られたオレフィン系重合体は、成形した多孔質フィルムの外観不良が見られた。一般に、大過剰のチタン触媒成分によって処理するようなチーグラ触媒の場合、担体上の担持サイトはチタン触媒成分によって占有されていると推察される。そのため、本発明で開示したような、遷移金属を担持する担体としては好ましくないと考えられる。

【産業上の利用可能性】

【0192】

本発明に係るオレフィン重合用触媒および当該触媒を用いたオレフィン系重合体の製造方法により得られたオレフィン系重合体は、成形性がよく、外観特性に優れた成形体を製造できることを見出した。当該オレフィン系重合体を含むフィルム、特に多孔質フィルムは、均質なフィルム物性および外観特性を有するため、リチウムイオン二次電池、ニッケル-水素蓄電池、ニッケル-カドミウム蓄電池、ポリマーバッテリー等に用いるセパレータ(バッテリーセパレータ)をはじめ、電解コンデンサー用セパレータ、逆浸透濾過膜、限外濾過膜、精密濾過膜等の各種フィルター、透湿防水衣料、医療用材料等に幅広く使用できるので、産業上の利用可能性は高い。

10

20

30

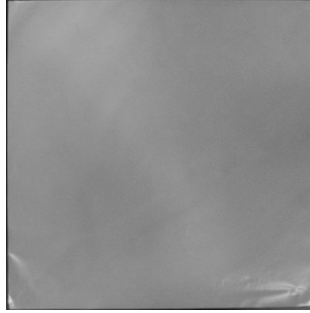
【図 1】



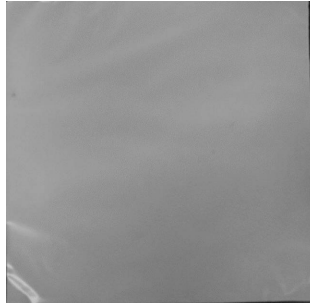
【図 2】



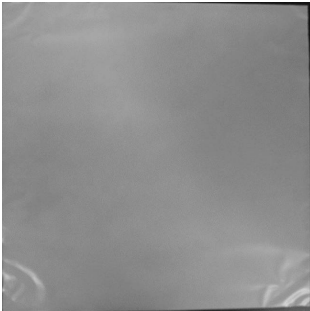
【図 3】



【図 4】



【図 5】



【図 6】




【図 7】




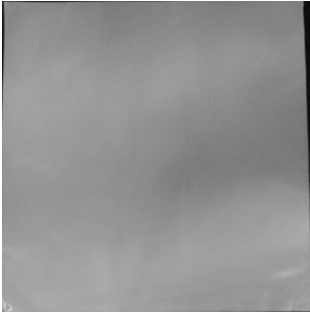
【図 8】




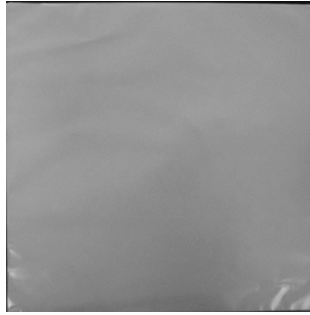
【 9】




【 10】




【 11】




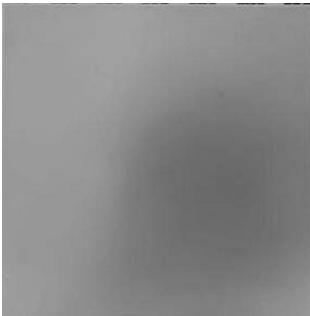
【 12】




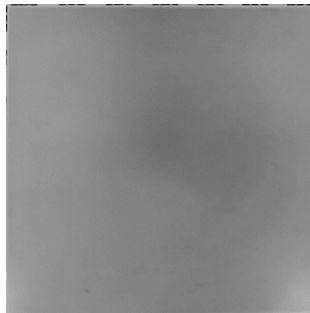
【 13】




【 14】




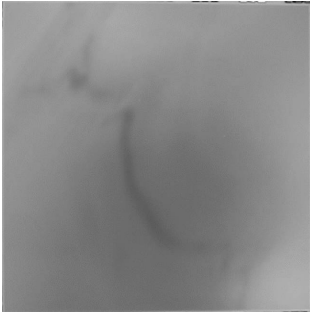
【 15】




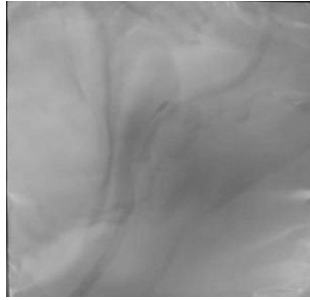
【 16】




【 17】



【 19】



【 18】



## フロントページの続き

- (72)発明者 下田 学  
千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内
- (72)発明者 鈴木 孝太郎  
千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内
- (72)発明者 麻生 善昭  
千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内
- (72)発明者 狩野 武志  
千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内
- (72)発明者 松川 直人  
千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内
- (72)発明者 中山 康  
千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内

審査官 藤代 亮

- (56)参考文献 特開平04-220405(JP,A)  
欧州特許出願公開第00447071(EP,A1)  
特開平03-203909(JP,A)  
米国特許第05145818(US,A)  
特開2000-063416(JP,A)  
特開2006-206769(JP,A)  
国際公開第2004/037870(WO,A1)  
特開2013-049783(JP,A)

## (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

・IPC  
C08F 4/658  
C08F 10/00