

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2023年8月3日(03.08.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/145924 A1

(51) 国際特許分類:

C08F 10/02 (2006.01) *H01M 4/139* (2010.01)
C08F 4/655 (2006.01) *H01M 4/62* (2006.01)
H01M 4/13 (2010.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/002800

(22) 国際出願日: 2023年1月30日(30.01.2023)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2022-013593 2022年1月31日(31.01.2022) JP
特願 2022-013594 2022年1月31日(31.01.2022) JP
特願 2022-013595 2022年1月31日(31.01.2022) JP
特願 2022-156729 2022年9月29日(29.09.2022) JP

(71) 出願人: 三井化学株式会社 (MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒1057122 東京都港区東新橋一丁目5番2号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 清澤 邦臣 (KIYOSAWA Kuniomi); 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 下田 学 (SHIMODA Manabu); 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 西埜 文晃 (NISHINO Fumiaki); 〒7400061 山口県玖珂郡和木町和木6-1-2 三井化学株式会社内 Yamaguchi (JP). 鶴来 交 (TSURUGI Kou); 〒1057122 東京都港区東新橋一丁目5番2号 三井化学株式会社内 Tokyo (JP). 柳本 泰 (YANAGIMOTO Yasushi); 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人エスエス国際特許事務所 (SSINPAT PATENT FIRM); 〒1410031 東京

都品川区西五反田七丁目13番6号 五反田山崎ビル6階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: ETHYLENE POLYMER PARTICLES, METHOD FOR PRODUCING ETHYLENE POLYMER PARTICLES, STRETCH MOLDED BODY, METHOD FOR PRODUCING STRETCH MOLDED BODY, AND USE OF SAME

(54) 発明の名称: エチレン系重合体粒子、エチレン系重合体粒子の製造方法、延伸成形体、延伸成形体の製造方法、およびその用途

(57) Abstract: One embodiment of the present invention provides ethylene polymer particles which have a specific surface area of more than 2.00 m²/g but not more than 30.0 m²/g as determined by a BET method from the adsorption/desorption isotherm obtained by a nitrogen gas adsorption method, while having a median diameter (D50) of 20 μm to 700 μm as determined by a laser diffraction/scattering method.

(57) 要約: 本発明の一態様は、窒素ガス吸着法にて測定された吸脱着等温線からBET法により求められる比表面積が、2.00 m²/gより大きく、30.0 m²/g以下であって、レーザー回折/散乱法により求められるメジアン径(D50)が20 μm以上700 μm以下である、エチレン系重合体粒子である。



WO 2023/145924 A1

明 細 書

発明の名称：

エチレン系重合体粒子、エチレン系重合体粒子の製造方法、延伸成形体、延伸成形体の製造方法、およびその用途

技術分野

[0001] 本発明は、エチレン系重合体粒子、エチレン系重合体粒子の製造方法、延伸成形体、延伸成形体の製造方法、およびその用途に関する。

背景技術

[0002] 分子量が極めて高い、いわゆる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、強度などに優れており、エンジニアリングプラスチックとして優れた特徴を有している。

[0003] しかし、超高分子量エチレン系重合体は、その分子量の高さ故に熔融時の流動性が悪いため、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いわれている。このため、超高分子量エチレン系重合体を成形する方法として、超高分子量エチレン系重合体を溶剤に溶解させて成形する方法や、超高分子量エチレン系重合体粒子を融点以下の温度で圧着させた後に延伸させる固相延伸成形法などが開発されている。

[0004] 例えば、特許文献1には、延伸成形性に優れた超高分子量エチレン系重合体粒子の製造方法が記載されている。特許文献2には、着色剤の粉落ちを抑制でき、流動性に優れたポリエチレンパウダーが記載されている。

[0005] 前記固相延伸成形法等による成形時に、エチレン系重合体粒子が粗粒を含むと、パウダー移送時にエチレン系重合体粒子が滞留するなどの不具合の原因となる。また、粗粒があると、パウダー流動性不良による供給ムラや詰まりが生じ、それらに起因した成形不良や成形ムラが生じる場合がある。パウダーを敷き均す工程を含む成形方法においては、粗粒が引っ掛かり引き摺ることで欠陥が生じる場合がある。これら成形ムラや欠陥は、成形体の物性低下や外観不良などの不具合の原因となる。また、粗粒が多いと篩をかけて除

去する工程が追加されるため手間がかかり、除去した粗粒自体は成形体の製造に適しておらず、使用するには解砕して小さい粒子とする工程が必要になる。このため、粗粒が多いことは製造時のコストアップに繋がる。

[0006] 特に、重合反応時に重合槽壁や攪拌翼などに重合材料および重合された重合体が付着（以下「ファウリング」ともいう。）すると、より大きな粗粒が発生する。内壁面への付着によって、重合が妨げられたり、付着した重合体が塊となったりするため、不定形でより大きい塊となる。

[0007] 前述する超高分子量エチレン系重合体粒子の製造においては、工業的な生産性およびエチレン系重合体粒子の物性の二面のバランスが注視されている。例えば、特許文献1には、延伸成形性に優れた超高分子量エチレン系重合体粒子を、ファウリングを抑制して得ることができる製造方法が記載されている。特許文献3には、比較的低分子量で、かさ密度が高く粒子性状に優れたオレフィン重合体粒子を、ファウリングを併発することなく効率的に製造する方法が記載されている。

[0008] また、例えば、無機材料を成形する際には、該無機材料同士を繋ぎ合わせるため、バインダーが用いられることがある。このようにバインダーを用いて成形体を形成する方法として、例えば、無機材料とバインダーと溶媒とを混合してスラリーとし、それを塗工し、その後、溶媒を加熱除去する方法（湿式法）が多く用いられている。

[0009] 一方、加熱に必要なエネルギーの節減や廃棄物の削減等の観点から、溶媒を用いずに成形体を形成する方法、いわゆる乾式法が着目されている。

[0010] 前記無機材料同士を繋ぎ合わせた成形体の一例としては、電極に用いられる電極合材層（電極活物質層）が挙げられる。このような電極合材層を形成する際も、通常、活物質（無機材料）とバインダーと溶媒とを含むスラリーを集電体上に塗布し、溶媒を加熱除去する湿式法で形成されているが、前記と同様の観点から、乾式法による電極合材層の形成が検討されている。このような乾式法による電極合材層の形成については、例えば、特許文献4に開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0011] 特許文献1：特許5689473号公報

特許文献2：特開2019-038931号公報

特許文献3：特許5796797号公報

特許文献4：特表2022-527458号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0012] しかし、特許文献1に記載の製造方法では、流動性に優れたエチレン系重合体粒子を得ることはできない。特許文献2に記載のポリエチレンパウダーでも、十分な流動性が得られず、成形加工性は良好ではなかった。

[0013] また、反応系中の組成や反応進行速度の均一化、および生成物の底部滞留などの抑制を、より効果的に実現する目的で、反応槽内には邪魔板が一般的に設置される。しかし、特許文献1に記載の製造方法では、反応槽内に邪魔板を設置して実施した際に、ファウリングが発生すると共に、粗粒が発生することが確認された。前述の通り、ファウリングは粗粒の発生を促すため、工業的な安定生産を視野に入れた際に、粗粒の発生を抑えるという観点から、更なる改善が望まれる。

[0014] 特許文献3に記載の製造方法では、ファウリングの併発は抑制されているものの、生成するオレフィン重合体粒子は比較的低分子量でかさ密度が高いため、固相延伸成形性が良好な超高分子量エチレン系重合体粒子の工業化にあたり開発の余地を残していた。

[0015] 前記特許文献4に記載のバインダーおよび前記特許文献2に記載のポリエチレンパウダーを含め、バインダーとして用いられ得る従来の材料は、該材料が結着する対象成分のバインディング性（結着性）が十分ではなかったり、流動性が十分ではなく、ハンドリング性が良好ではない場合があった。

[0016] 前記背景技術から鑑みた、本発明の第1の態様が解決しようとする課題は

、流動性に優れたエチレン系重合体粒子を提供することである。本発明の第2の態様が解決しようとする課題は、工業上のハンドリング性に優れさらに低コストで得ることができる、粗粒の少ない延伸成形性に優れた超高分子量エチレン系重合体粒子を提供することである。本発明の第3の態様が解決しようとする課題は、ファウリングの併発を抑制しつつ、流動性及び延伸成形性に優れた超高分子量エチレン系重合体粒子の製造方法を提供することである。本発明の第4の態様が解決しようとする課題は、ハンドリング性およびバインディング性に優れるバインダーを提供することである。

課題を解決するための手段

[0017] 本発明者らは前記課題を解決すべく鋭意検討した。その結果、本発明の第1～4の態様によれば、前記課題を各々解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。以下に本発明の第1～4の態様の構成例を記載する。

[0018] 本発明の第1の態様の構成例は、以下の[1]～[5]に記載の通りである。

[1] 窒素ガス吸着法にて測定された吸脱着等温線からBET法により求められる比表面積が、 $2.00\text{ m}^2/\text{g}$ より大きく、 $30.0\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であるエチレン系重合体粒子であって、

レーザー回折／散乱法により求められるメジアン径(D50)が $20\sim 700\text{ }\mu\text{m}$ である、エチレン系重合体粒子。

[2] デカリン溶媒中、 135°C で測定した極限粘度 $[\eta]$ が $5\sim 50\text{ dl/g}$ である、[1]に記載のエチレン系重合体粒子。

[3] かさ密度が $0.01\sim 0.20\text{ g/mL}$ である、[1]または[2]に記載のエチレン系重合体粒子。

[4] [1]～[3]のいずれかに記載のエチレン系重合体粒子を成分として含む、延伸成形体。

[5] 前記エチレン系重合体粒子を固相延伸成形して得られる、[4]に記載の延伸成形体。

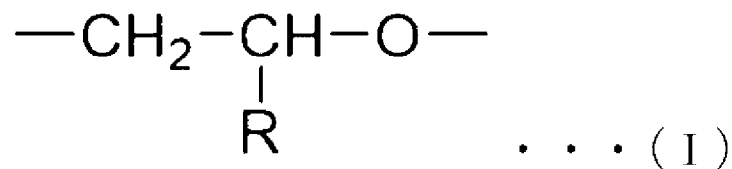
[0019] 本発明の第2の態様の構成例は、以下の[6]～[13]に記載の通りで

ある。

〔6〕 窒素ガス吸着法にて測定された吸脱着等温線からBET法により求められる比表面積が、 $2.00\text{ m}^2/\text{g}$ より大きく、 $30.0\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であるエチレン系重合体粒子であって、

該エチレン系重合体粒子のアセトン抽出物が、下記一般式（I）の分子骨格を有する化合物（F）を含む、エチレン系重合体粒子。

[0020] [化1]



〔式（I）中、Rは水素原子または炭素数1～12のアルキル基を示す。〕

〔7〕 前記化合物（F）の重量平均分子量（Mw）が、500以上30,000以下である、〔6〕に記載のエチレン系重合体粒子。

〔8〕 前記化合物（F）の含有量が6 ppm以上1,000 ppm以下である、請求項〔6〕または〔7〕に記載のエチレン系重合体粒子。

〔9〕 前記エチレン系重合体粒子を、 $1\text{ mm} \times 1\text{ mm}$ の網目ふるいにて振とう時間10分、振幅0.5 mm、インターバル15秒でふるった時に、ふるいを通過しない重合体粒子の量が20質量%以下である、〔6〕～〔8〕のいずれかに記載のエチレン系重合体粒子。

〔10〕 前記エチレン系重合体粒子中にマグネシウムを10～2,000 ppm含む、〔6〕～〔9〕のいずれかに記載のエチレン系重合体粒子。

〔11〕 前記エチレン系重合体粒子のかさ密度が $0.01 \sim 0.20\text{ g/mL}$ である、〔6〕～〔11〕のいずれかに記載のエチレン系重合体粒子。

〔12〕 〔6〕～〔11〕のいずれかに記載のエチレン系重合体粒子を用いる、延伸成形体の製造方法。

〔13〕 固相延伸成形法で得られる〔12〕に記載の延伸成形体の製造方法。

[0021] 本発明の第3の態様の構成例は、以下の〔14〕～〔17〕に記載の通り

である。

[14] デカリン溶媒中、135℃で測定した極限粘度 $[\eta]$ が5～50 dl/gであるエチレン系重合体粒子の製造方法であって、

少なくとも、金属ハロゲン化物とアルコールとを炭化水素溶媒中で接触させる工程(1)、ならびに、前記工程(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(2)を経由して懸濁液を得る工程<i>i</i>；

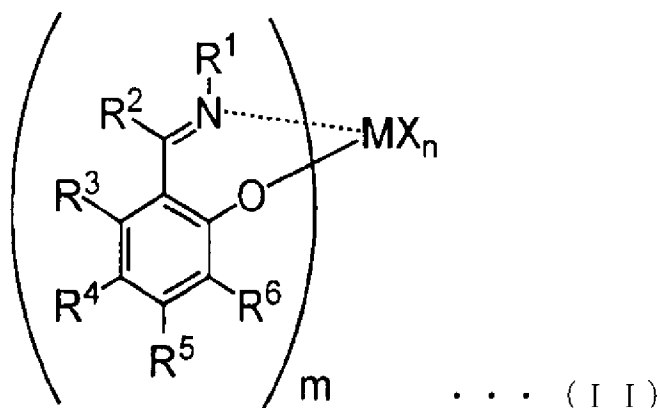
前記工程<i>i</i>で得られた懸濁液と、下記一般式(11)で表される遷移金属化合物(B)とを接触させる工程<i>ii</i>；ならびに

下記一般式(1)で表される分子骨格を含む化合物(F)を添加する工程<i>iii</i>を含み、前記工程<i>iii</i>を、前記工程<i>i</i>と前記工程<i>ii</i>の間、および／または前記工程<i>ii</i>の後に実施してオレフィン重合用触媒含有液を製造する工程 $[\alpha]$ と、

前記重合用触媒含有液の存在下、エチレンを単独重合させることにより、または、エチレンと炭素原子数3～20の直鎖状もしくは分岐状の α -オレフィンとを共重合させることによりエチレン系重合体粒子を製造する工程 $[\beta]$ とを含み、

前記重合用触媒含有液中の前記化合物(F)の濃度が、1mg/Lより大きく、150mg/L以下である、エチレン系重合体粒子の製造方法。

[0022] [化2]



[式(11)中、Mはチタン、ジルコニウム、またはハフニウムを示し、

mは1～4の整数を示し、

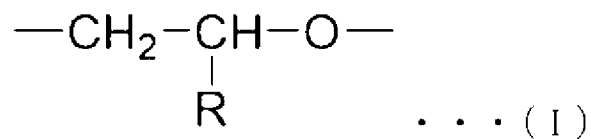
R¹～R⁵は、互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示し、これらのうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよく、

R⁶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。]

[0023] [化3]



[式(I)中、Rは水素原子または炭素数1～12のアルキル基を示す。]

[15] 前記化合物(F)の重量平均分子量が、500以上30,000以下の化合物である、[14]に記載のエチレン系重合体粒子の製造方法。

[16] 前記重合用触媒含有液中の前記金属ハロゲン化物由来の金属の含有量が、0.10～5.0mmol/Lである、[14]または[15]に記載のエチレン系重合体粒子の製造方法。

[17] 前記化合物(F)の添加温度が0～80℃である、[14]～[

16] のいずれかに記載のエチレン系重合体粒子の製造方法。

[0024] 本発明の第4の態様の構成例は、以下の[18]～[27]に記載の通りである。

[18] [1]～[3]、[6]～[11]のいずれかに記載のエチレン系重合体粒子を含む、バインダー。

[19] 電極用バインダーである、[18]に記載のバインダー。

[20] [18]または[19]に記載のバインダーと、無機材料とを含む成形体。

[21] 前記無機材料が無機粒子を含む、[20]に記載の成形体。

[22] 前記無機粒子の平均粒径が1～500 μ mである、[21]に記載の成形体。

[23] 電極合材層である、[20]～[22]のいずれかに記載の成形体。

[24] [20]～[23]のいずれかに記載の成形体と集電体とを含む、電極。

[25] 乾式法で得られた、[24]に記載の電極。

[26] [24]または[25]に記載の電極と、電解質とを含む、リチウムイオン二次電池。

[27] [18]または[19]に記載のバインダーおよび活物質を乾式混合して電極複合材料を得る工程と、前記電極複合材料から電極合材層を形成する工程と、前記電極合材層と集電体とを含む電極を製造する工程とを含む、電極の製造方法。

発明の効果

[0025] 本発明の第1の態様に係るエチレン系重合体粒子は、流動性に優れる。エチレン系重合体粒子の流動性が良いと、エチレン系重合体粒子を成形容器内に均一に供給することが可能となり、成形加工性が良好になる。このため、本発明の第1の態様に係るエチレン系重合体粒子から固相延伸成形において非常に高い強度の繊維を得ることができる。

[0026] 本発明の第2の態様に係るエチレン系重合体粒子は、特定の構造単位を有する化合物を含み、かつ特定の比表面積を有する。これにより、重合後の移送時に十分な流動性を獲得し、移送を安定的に行うことができる。さらに、該エチレン系重合体粒子を延伸成形した際に、高強度の延伸成形体を得ることができる。このように、本発明の第2の態様は、エチレン系重合体粒子の製造時における工業上の有利性およびエチレン系重合体粒子の物性上の優位性という2つの効果が高度にバランスしたものである。本発明の第2の態様に係るエチレン系重合体粒子は、いわゆる超高分子量ポリエチレンからなり、通常は後述する極限粘度 $[\eta]$ の範囲にある。

[0027] 本発明の第3の態様に係る製造方法によれば、特定の工程を経て得られるオレフィン重合用触媒含有液が特定の構造を有する化合物を必須成分として含む。これにより、エチレン系重合体粒子の重合槽壁や攪拌翼などへのファウリングを極少に抑えることができ、重合時の流動性を十分に獲得できる。さらに、該方法により得られたエチレン系重合体粒子を延伸成形した際に、高強度の延伸成形体を得ることができる。このように、本発明の第3の態様に係る製造方法は、工業上の有利性が高い。得られるエチレン系重合体粒子は、所定の極限粘度を有し、いわゆる超高分子量ポリエチレンからなり、前記エチレン系重合体粒子を用いた延伸成形体は、強度等の物性にも優れる。

[0028] なお、前述の特許文献3に記載の製造方法では、ファウリングの併発は抑制されているものの、特定の構造を有する化合物を必須の成分として含むことが、粗粒の発生の抑制につながる旨についての記載はない。また、本発明の第3の態様に係る製造方法とは重合方法が異なるため、重合工程のどのタイミングで特定の構造を有する化合物を加えるかの示唆はない。

[0029] 本発明の第4の態様によれば、ハンドリング性およびバインディング性に優れるバインダーを提供することができる。特に乾式法でもバインディング性に優れる成形体を製造することができるバインダーを提供することができる。例えば、電極合材層を乾式法で製造することができる電極用バインダーを提供することができる。

[0030] また、本発明の第4の態様の一実施形態によれば、形状保持性（自立性）や機械的強度（例：引張破断強度）に優れる成形体を乾式法で製造することができる。

発明を実施するための形態

[0031] 以下、本発明について具体的に説明する。

[0032] なお、本明細書において、数値範囲を示す「～」は、例えば「M～N」の場合、特に断りがなければ「M以上、N以下」を意味する。

[0033] 本明細書において「（共）重合体」なる語は、単体重合体および共重合体の両方を包括する概念として用いられる。

[0034] 本明細書において、ある（共）重合体を構成するオレフィンをもとに、 M としたときに、「 M から導かれる構成単位」なる表現を用いることがあるが、これは「 M に対応する構成単位」、すなわち、 M の二重結合を構成する π 結合が開くことにより形成される、一対の結合手を有する構成単位のことをいう。

[0035] 以下、本発明の第1の態様に係るエチレン系重合体粒子（以下「エチレン系重合体粒子〔1〕」ともいう。）、該エチレン系重合体粒子〔1〕から製造される延伸成形体についてさらに詳細に説明する。

[0036] ≪エチレン系重合体粒子〔1〕≫

本発明の第1の態様に係るエチレン系重合体粒子〔1〕は、窒素ガス吸着法にて測定された吸脱着等温線からBET法により求められる比表面積が、 $2.00\text{ m}^2/\text{g}$ より大きく、 $30.0\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。前記比表面積は、好ましくは $2.50\sim 28.0\text{ m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは $3.00\sim 26.0\text{ m}^2/\text{g}$ である。比表面積が前記範囲内であることにより、延伸成形性、特に固相延伸成形性に優れる。

[0037] エチレン系重合体粒子〔1〕は、レーザー回折散乱法により求められるメジアン径（ D_{50} ）が $20\sim 700\text{ }\mu\text{m}$ である。前記メジアン径（ D_{50} ）は、好ましくは $30\sim 680\text{ }\mu\text{m}$ 、より好ましくは $40\sim 660\text{ }\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $220\sim 660\text{ }\mu\text{m}$ である。メジアン径（ D_{50} ）が前記範囲内であることにより、流動性に優れる。

- [0038] エチレン系重合体粒子〔1〕は微小粒子の集合体で形成されている。前記メジアン径は、前記集合体（粒子）の平均径である。微小粒子の平均粒径は走査型電子顕微鏡（SEM）で観察を行うことなどで決定することができるが、前記メジアン径は、これらの微小粒子の平均粒径とは異なる。
- [0039] 粒径が測定装置の可能測定範囲（例えば0.01～3000 μm ）にないなどの理由により、レーザー回折／散乱法によりメジアン径（D50）が求められない粒子は、エチレン系重合体粒子〔1〕ではない。
- [0040] 前記範囲内のメジアン径を有するエチレン系重合体粒子を得るには、重合工程において前記範囲内のメジアン径が得られるように重合条件を調整して、前記範囲内のメジアン径を有するエチレン系重合体粒子を得ることもできるし、前記範囲よりも大きいメジアン径を有するエチレン系重合体粒子を解砕等して、前記範囲内のメジアン径を有するエチレン系重合体粒子を得ても良い。メジアン径を前記範囲内とするのは、重合工程でも後処理工程でも良い。
- [0041] エチレン系重合体粒子〔1〕は、デカリン溶媒中、135℃で測定した極限粘度 $[\eta]$ が5～50 dl/gであることが好ましく、6～50 dl/gであることがより好ましく、7～50 dl/gであることがさらに好ましい。極限粘度 $[\eta]$ が前記範囲内であることにより、流動性がさらに良好になる。
- [0042] エチレン系重合体粒子〔1〕は、かさ密度が0.01～0.20 g/mLであることが好ましく、0.02～0.20 g/mLであることがより好ましく、0.03～0.20 g/mLであることがさらに好ましい。かさ密度が前記範囲内であることにより、流動性がさらに良好になる。
- [0043] エチレン系重合体粒子〔1〕を構成するエチレン系重合体は、エチレンの単独重合体、またはエチレンと他のモノマーとの共重合体である。
- [0044] 前記他のモノマーとしては、例えば、炭素数3～30、好ましくは3～20の直鎖状または分岐状の α -オレフィン、炭素数が3～30、好ましくは3～20の環状オレフィン、極性モノマー、 α 、 β -不飽和カルボン酸エス

テル、不飽和グリシジルエステル、ビニルシクロヘキサン、ジエン、ポリエン、芳香族ビニル化合物を挙げることができる。

[0045] 前記 α -オレフィンとしては、例えば、プロピレン、1-ブテン、2-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、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-エイコセン等を挙げることができる。

[0046] 前記環状オレフィンとしては、例えばシクロペンテン、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等を挙げることができる。

[0047] 前記極性モノマーとしては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、無水マレイン酸、イタコン酸、無水イタコン酸、ビスクロ(2, 2, 1)-5-ヘプテン-2, 3-ジカルボン酸無水物などの α , β -不飽和カルボン酸、これらのナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩、亜鉛塩、マグネシウム塩、カルシウム塩などの α , β -不飽和カルボン酸金属塩等を挙げることができる。

[0048] 前記 α , β -不飽和カルボン酸エステルとしては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸tert-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル等を挙げることができる。

[0049] 前記不飽和グリシジルエステルとしては、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、カプロン酸ビニル、カプリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、トリフルオロ酢酸ビニルなどのビニルエステル類；アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、イタコン酸モノグリシジルエステルなどの不飽和グリシジルエステル等を挙げることができる。

- [0050] 前記ジエンおよびポリエンとしては、炭素数4～30、好ましくは4～20の2個以上の二重結合を有する環状または鎖状の化合物が挙げられる。具体的には、ブタジエン、イソプレン、4-メチル-1,3-ペンタジエン、1,3-ペンタジエン、1,4-ペンタジエン、1,5-ヘキサジエン、1,4-ヘキサジエン、1,3-ヘキサジエン、1,3-オクタジエン、1,4-オクタジエン、1,5-オクタジエン、1,6-オクタジエン、1,7-オクタジエン、エチリデンノルボルネン、ビニルノルボルネン、ジシクロペンタジエン；7-メチル-1,6-オクタジエン、4-エチリデン-8-メチル-1,7-ノナジエン、5,9-ジメチル-1,4,8-デカトリエンが挙げられる。
- [0051] 前記芳香族ビニル化合物としては、例えば、スチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、o,p-ジメチルスチレン、o-エチルスチレン、m-エチルスチレン、p-エチルスチレンなどのモノまたはポリアルキルスチレン；メトキシスチレン、エトキシスチレン、ビニル安息香酸、ビニル安息香酸メチル、ビニルベンジルアセテート、ヒドロキシスチレン、o-クロロスチレン、p-クロロスチレン、ジビニルベンゼンなどの官能基含有スチレン誘導体；3-フェニルプロピレン、4-フェニルプロピレン、 α -メチルスチレンが挙げられる。
- [0052] 前記エチレン系重合体がエチレンと他のモノマーとの共重合体である場合、エチレンに由来する繰返し単位が99.5mol%以上であることが好ましい。他のモノマーに由来する繰返し単位の含有量は、例えば、核磁気共鳴（NMR）スペクトル測定や赤外吸収スペクトル測定のような公知の測定方法で測定することができる。
- [0053] 前記エチレン系重合体は、結晶化度を高める観点や固相延伸成形における延伸性の観点からは、エチレンの単独重合体であることが好ましい。一方、成形品に耐クリープ性などが必要とされる場合には、エチレンとプロピレン等との共重合体が好ましい。
- [0054] 前記エチレン系重合体、または後述するエチレン系重合体粒子〔2〕もし

くは〔3〕を構成するエチレン系重合体は、それぞれ、少なくとも1種以上のバイオマス由来モノマー（エチレン、 α -オレフィン等の他のモノマー）を含んでいてもよい。重合体を構成する同じ種類のモノマーがバイオマス由来モノマーのみでもよいし、化石燃料由来モノマーのみであってもよいし、バイオマス由来モノマーと化石燃料由来モノマーの両方を含んでもよい。バイオマス由来モノマーとは、菌類、酵母、藻類および細菌類を含む、植物由来または動物由来などの、あらゆる再生可能な天然原料およびその残渣を原料としてなるモノマーで、炭素として ^{14}C 同位体を 1×10^{-12} 程度の割合で含有し、ASTM D6866に準拠して測定したバイオマス炭素濃度（単位：pMC）が100 pMC程度である。バイオマス由来モノマー（エチレン、 α -オレフィン等の他のモノマー）は、例えば、従来から知られている方法により得られる。

[0055] これらエチレン系重合体が、バイオマス由来モノマーに由来する構成単位を含むことは、環境負荷低減（主に温室効果ガス削減）の観点から好ましい。重合用触媒、重合プロセス、重合温度などの重合体製造条件が同等であれば、原料のモノマーがバイオマス由来モノマーを含む（共）重合体であっても、 ^{14}C 同位体を $1 \times 10^{-12} \sim 10^{-14}$ 程度の割合で含む以外の分子構造は、化石燃料由来モノマーからなる（共）重合体と同等である。従って、性能も変わらないとされる。

[0056] <エチレン系重合体粒子〔1〕の製造方法>

エチレン系重合体粒子〔1〕は、その製造方法に特に制限はないが、前述の特許文献1に記載の方法に基づいて製造することができる。前記範囲のメジアン径（D50）を有するエチレン系重合体粒子を得るためには、例えば、（1）重合工程の攪拌時の動力や線速を高くして凝集を抑制する方法、（2）重合工程に帯電防止剤等を添加して、凝集を抑制する方法、（3）重合後の後処理工程で解砕する方法、などの方法を採用することができる。

[0057] <延伸成形体>

エチレン系重合体粒子〔1〕を延伸成形することにより延伸成形体を得る

ことができる。延伸成形体は、例えば、エチレン系重合体粒子〔１〕を公知のポリエチレン用延伸成形法で成形することによって得られる。エチレン系重合体粒子〔１〕は、前述のとおり、流動性が良いので、成形加工性が良好である。また、流動性に優れると、例えば固相延伸成形において非常に高い機械強度の繊維を得ることができる。

[0058] 前記延伸成形体は、極限粘度〔 η 〕が高いエチレン系重合体粒子を用いることにより、高強度の成形体を得られる傾向にある。

[0059] 前記延伸成形体としては、特に固相延伸成形法で成形された延伸成形体が好ましい。固相延伸成形は溶媒を用いずに成形する方法であるため、成形設備が比較的シンプルであり、また環境への悪影響も少ない成形法である。このため、このような方法で延伸成形体を提供することにより、社会への貢献度が高くなると考えられる。

[0060] エチレン系重合体粒子〔１〕は、固相延伸成形を行う場合、極めて高い延伸性能を示すので、高い強度を有する繊維、フィルム、シート、骨代替材料などの生体材料などを得ることができる。

[0061] 固相延伸成形条件については、エチレン系重合体粒子〔１〕を用いること以外は、公知の条件を制限することなく用いることができる。例えば、エチレン系重合体粒子〔１〕を、１ＭＰa以上の圧力で圧着してシート状に成形し、これを比較的高温で引張延伸したり、ロールなどを用いて圧力をかけながら延伸したりする方法が挙げられる。この圧着工程、延伸工程などにおいて成形を行う温度は、用いるエチレン系重合体粒子の融点以下であることが好ましいが、実質的に溶融流動が起こらなければ融点以上での成形であっても構わない。好ましくは用いるエチレン系重合体粒子の融点より５℃高い温度程度を上限とし、融点より３０℃低い温度程度を下限とする温度範囲であることが好ましい。

[0062] エチレン系重合体粒子〔１〕を用いると、延伸倍率が５０倍以上の延伸成形体を得ることができる。前記延伸倍率は、より好ましくは８０倍以上、さらに好ましくは１００倍以上、特に好ましくは１２０倍以上である。

[0063] エチレン系重合体粒子〔1〕を用いることにより、延伸時の引張応力は、従来の重合体に比して低くなる。したがって、より均一な延伸が可能となる傾向がある。延伸時の応力は30MPa以下であることが好ましく、25MPa以下であることがより好ましく、23MPa以下であることがさらに好ましく、20MPa以下であることがさらに好ましく、16MPa以下であることが特に好ましい。

[0064] 本発明の第1の態様に係る延伸成形体は、高い延伸倍率での成形が可能であるので、高い引張弾性率および引張強度を有することが期待される。得られる延伸成形体の引張弾性率は、80GPa以上であることが好ましく、120GPa以上であることがさらに好ましく、140GPa以上であることが特に好ましい。また、得られる延伸成形体の強度は、1GPa以上であることが好ましく、2GPa以上であることがより好ましく、2.5GPa以上であることがさらに好ましく、3GPa以上であることが特に好ましい。

[0065] 以下、本発明の第2の態様に係るエチレン系重合体粒子（以下「エチレン系重合体粒子〔2〕」ともいう。）、該エチレン系重合体粒子〔2〕から製造される延伸成形体およびその製造方法についてさらに詳細に説明する。

[0066] ≪エチレン系重合体粒子〔2〕≫

本発明の第2の態様に係るエチレン系重合体粒子〔2〕は、その比表面積が $2.00\text{ m}^2/\text{g}$ より大きく、 $30.0\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であって、該エチレン系重合体粒子〔2〕のアセトン抽出物が、一般式〔1〕の分子骨格を有する化合物（F）を含むことを特徴とする。

[0067] 前記比表面積とは、窒素ガス吸着法にて測定された吸脱着等温線からBET法により求められる比表面積の全てを合計した全比表面積を意味し、通常、 $2.00\text{ m}^2/\text{g}$ より大きく、 $30.0\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であり、好ましくは $2.50\sim 28.0\text{ m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは $3.00\sim 26.0\text{ m}^2/\text{g}$ 、さらに好ましくは $4.00\sim 20.0\text{ m}^2/\text{g}$ 、さらにより好ましくは $5.00\sim 18.0\text{ m}^2/\text{g}$ である。全比表面積が前記範囲内であることにより、延伸成形性、特に固相延伸成形性に優れる。エチレン系重合体粒子〔2〕を固相延伸

成形することにより、非常に高い強度の延伸成形体を得ることができる。

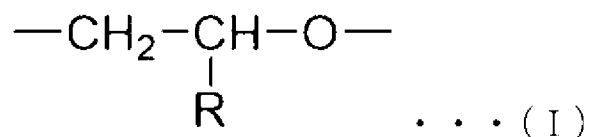
[0068] 一般的に、エチレン系重合体粒子の分子量が大きくなるほど、高い延伸倍率で延伸成形した場合に高い強度の延伸成形体が得られることが知られている。一方で、重合体の分子量が大きくなるほど固相延伸成形性が悪化し、高い延伸倍率で延伸成形することが困難になることが知られている。固相延伸成形法では、エチレン系重合体の分子量が大きくなるほど重合体粒子同士の圧着性が悪化し延伸成形性が悪化する傾向がある。

[0069] 本発明者らは、エチレン系重合体粒子の全比表面積が大きく、前記範囲内であることにより、エチレン系重合体の分子量が大きくなった際にも、粒子同士の圧着性が良好となり、高い延伸倍率での固相延伸成形が可能となることから、高強度の延伸成形体を得られることを見出した。

[0070] 本明細書における、エチレン系重合体粒子のアセトン抽出物とは、エチレン系重合体粒子とアセトンとを接触させた後に、アセトンへ溶出される成分である。一般的に、アセトンへ溶出される成分は、エチレン系重合体粒子の構成成分のうち、重合操作の段階で使用される触媒や添加剤等である。重合後に使用される添加剤等の成分も前記アセトン抽出物に含まれる。

[0071] 本明細書において、前記アセトン抽出物は、下記一般式（I）の分子骨格を有する化合物（F）を含む。以下、一般式（I）で表される分子骨格を「オキシアルキレン骨格」と呼ぶ場合がある。

[0072] [化4]



前記式（I）中、Rは水素原子または炭素数1～12のアルキル基を示す。炭素数1～12のアルキル基としては、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、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、n-ノニル基などの直鎖状または分岐状のアルキル基を例示する。

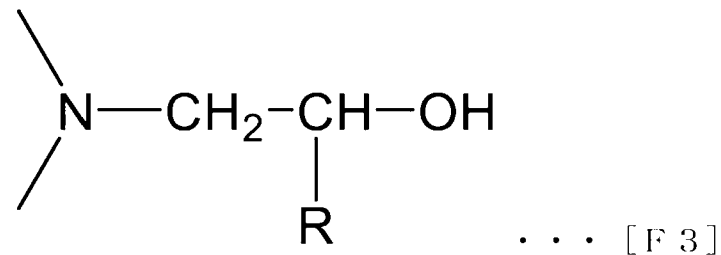
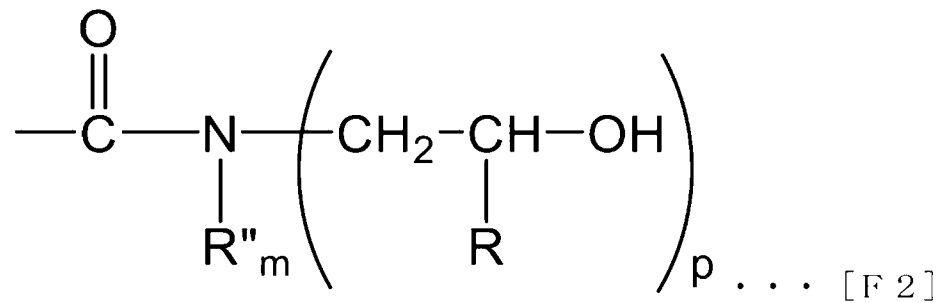
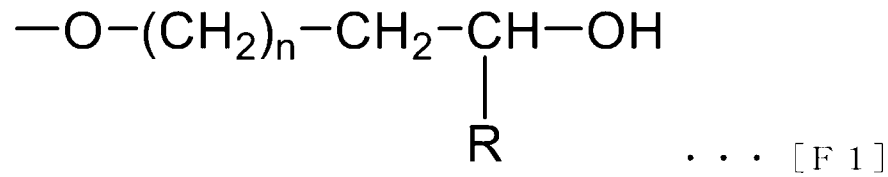
ことができる。Rが水素原子またはメチル基である場合に、重合活性と粗粒発生抑制効果に優れるので好ましく、水素原子であることがより好ましい。

[0073] 前記オキシアルキレン骨格を含む化合物（F）は、重合操作の段階で添加される添加剤の一つである、帯電防止剤に由来する化合物である。また、重合後にさらに添加されてもよい。このため、前記化合物（F）のエチレン系重合体粒子中の含有量は、重合操作時の化合物（F）の濃度で調節が可能であり、さらに重合後に化合物（F）を添加して調節してもよい。前記化合物（F）が存在することでパウダーの流動性が良くなるため、均一にパウダーを賦形することができる。さらに、化合物（F）を重合後に添加するのではなく重合時に化合物（F）を添加することにより、重合体粒子内部まで化合物（F）が入り込み、延伸成形性および強度により優れた延伸成形体を得られる。

[0074] 前記化合物（F）としては、好ましくは前記一般式（I）で表されるオキシアルキレン骨格の酸素に水素原子が結合した形態をとり、特に好ましくは、下記一般式[F 1]、[F 2]または[F 3]で表される骨格を、分子内に一つまたは二つ以上の複数個持つ化合物であり、これらを制限無く使用できる。

[0075]

[化5]

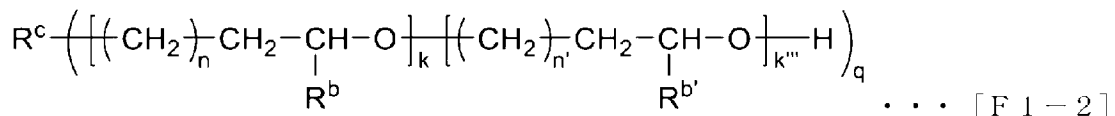
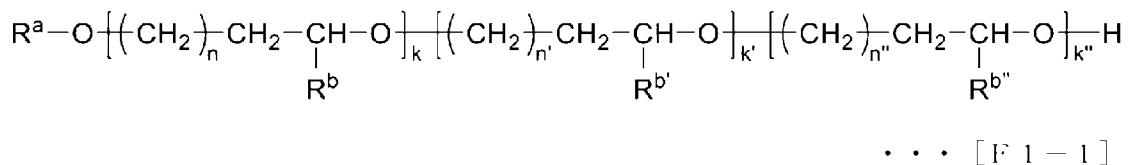


前記式中、Rは前記式（1）で説明するRと同義である。また前記式中、R''は前記Rと同様の原子または基を示し、nおよびmは0または1の整数であり、pは1または2の整数であり、mとpの合計は2である。重合活性と粗粒発生抑制効果の点から、mは0であり、pは2であることが好ましい。

[0076] 前記一般式[F 1]で表される骨格を含む化合物としては、下記一般式[F 1-1]、[F 1-2]で表されるポリオキシアルキレン系化合物を挙げることができる。

[0077]

[化6]



前記一般式において、 R^b 、 $R^{b'}$ 、 $R^{b''}$ はそれぞれ独立に、水素原子、炭素数1～12のアルキル基であり、水素原子またはメチル基であることが好ましく、水素原子であることがより好ましい。 n 、 n' 、 n'' はそれぞれ独立に0または1の整数であり、 k 、 k'''' は平均繰り返し単位数を表わし、1～100の範囲であり、 k' 、 k'' は平均繰り返し単位数を表わし、0～100の範囲である。

[0078] 前記式 [F 1-1] 中、 R^a は、水素原子、炭素数1～12のアルキル基、炭素数6～20のアリール基および炭素数1～20のアシル基から選ばれる。炭素数1～12のアルキル基の例としては、前記炭素数1～12のアルキル基の説明にて例示したものと同様のものが挙げられる。

[0079] 前記式 [F 1-2] 中、 q は1～4の整数であり、 R^c は炭素数1～12の炭化水素基炭素原子、酸素含有基、または窒素含有基から選ばれる。前記炭素数1～12の炭化水素基は、[F 1-2]記載の q 個の置換基が結合した脂肪族、もしくは芳香族炭化水素基である。前記炭素数1～12の炭化水素基としては、 q が1の場合は、前記式 [F 1-1] 中、 R^a で例示した炭化水素基と同様のものが挙げられる。 q が2の場合は、エチレン構造 ($-CH_2CH_2-$)、1, 2-プロピレン構造 ($-CH(CH_3)CH_2-$)、1, 3-プロピレン構造 ($-CH_2CH_2CH_2-$)、1, 4-ブチレン構造 ($-CH_2CH_2CH_2CH_2-$)、1, 2-ベンゼンジイル構造、1, 3-ベンゼンジイル構造、1, 4-ベンゼンジイル構造等が挙げられる。 q が3の場合は、1, 2, 3-ブ

ロパントリイル構造等が挙げられる。qが4の場合は、1, 2, 4, 5-ベンゼンテトライル構造等が挙げられる。

[0080] 酸素含有基としては、エーテル結合およびカルボニル基から選ばれる少なくとも1種を含む炭素数1～12の基が挙げられる。酸素含有基の例としては、エチレングリコール由来の構造 ($\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}$)、プロピレングリコール由来の構造 ($\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-\text{O}$)、1, 3-プロパンジオール由来の構造 ($\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}$)、1, 3-ブチレングリコール由来の構造 ($\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}$)、1, 4-ブタンジオール由来の構造 ($\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}$)、1, 5-ペンタンジオール由来の構造 ($\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}$)、1, 6-ヘキサジオール由来の構造 ($\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}$)、カテコール由来の構造、レゾルシノール由来の構造、ヒドロキノン由来の構造、シュウ酸由来の構造 ($\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{C}(\text{O})-\text{O}$)、マロン酸由来の構造 ($\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})-\text{O}$)、コハク酸由来の構造 ($\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})-\text{O}$)、グルタル酸由来の構造 ($\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})-\text{O}$)、アジピン酸由来の構造 ($\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})-\text{O}$)、フタル酸由来の構造、イソフタル酸由来の構造、テレフタル酸由来の構造、乳酸由来の構造 ($\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{O})-\text{O}$)、サリチル酸由来の構造、グリセリン由来の構造、トリメリット酸由来の構造、1, 3, 5-ベンゼントリカルボン酸由来の構造、および、クエン酸由来の構造から選ばれる少なくとも1種の構造を含む（から選ばれる1種の構造（のみ）からなる）基等が挙げられる。

[0081] R° が酸素含有基である場合、エーテル結合およびカルボニル基から選ばれる少なくとも1種と、繰り返し単位数がqの構造とが結合することが好ましく、この場合、qは、酸素含有基中のエーテル結合およびカルボニル基の総和以下の1～4の整数であることが好ましい。qが酸素含有基中のエーテル結合およびカルボニル基の総和よりも小さい整数の場合であり、かつ、酸素含有基の末端がエーテル結合およびカルボニル基である場合、該酸素原子に

結合する繰り返し単位が q の構造以外の基としては、水素原子が挙げられる。

[0082] 窒素含有基の例としては、エチレンジアミン構造 ($\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}$)、プロピレンジアミン構造 ($\text{N}-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-\text{N}$)、1, 3-プロパンジアミン構造 ($\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}$)、1, 4-ブタンジアミン構造 ($\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}$)、*o*-フェレンジアミン構造、*m*-フェレンジアミン構造、および、*p*-フェレンジアミン構造から選ばれる少なくとも1種の構造を含む（から選ばれる1種の構造（のみ）からなる）基が挙げられる。

[0083] R° が窒素含有基である場合、該窒素含有基における窒素原子と、繰り返し単位数が q の構造とが結合することが好ましく、この場合であり、かつ、 q が1～3の整数の場合は、窒素原子に結合する繰り返し単位数が q の構造以外の基としては、水素原子が挙げられる。となるが、重合活性と粗粒発生抑制効果の点から、 q は4であることが好ましい。

[0084] R° は、重合活性と粗粒発生抑制効果の点から、窒素含有基が好ましく、エチレンジアミン構造、プロピレンジアミン構造、および、1, 3-プロパンジアミン構造から選ばれる少なくとも1種の構造を含む（から選ばれる1種の構造（のみ）からなる）基がより好ましく、エチレンジアミン構造 ($\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}$) を含む基がより好ましく、エチレンジアミン構造（のみ）からなる基がさらに好ましい。

[0085] このようなポリオキシアルキレン系化合物としては、例えば、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ヘキサエチレングリコール、ヘプタエチレングリコールなどのポリエチレングリコール；トリエチレングリコールモノアルキルエーテル、テトラエチレングリコールモノアルキルエーテル、ヘキサエチレングリコールモノアルキルエーテル、ヘプタエチレングリコールモノアルキルエーテルなどのポリエチレングリコールモノアルキルエーテル；トリエチレングリコールモノアルキルエステル、テトラエチレングリコールモノアルキルエステル、ヘキサエチレングリコールモノアルキル

エステル、ヘプタエチレングリコールモノアルキルエステルなどのポリエチレングリコールモノアルキルエステル；トリプロピレングリコールジアルキルエーテル、トリプロピレングリコールモノアルキルエーテル、テトラプロピレングリコールモノアルキルエーテル、ヘキサプロピレングリコールモノアルキルエーテル、ヘプタプロピレングリコールモノアルキルエーテルなどのポリプロピレングリコールモノアルキルエーテル；テトラエチレングリコールモノアクリレート、ヘキサエチレングリコールモノアクリレート、ヘプタエチレングリコールモノアクリレートなどのポリエチレングリコールモノアクリレート；トリエチレングリコールモノメタアクリレート、テトラエチレングリコールモノメタアクリレート、ヘキサエチレングリコールモノメタアクリレート、ヘプタエチレングリコールモノメタアクリレートなどのポリエチレングリコールモノメタアクリレート；ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシアルキレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンイソデシルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテルなどのポリオキシアルキレンアルキルエーテル；ポリオキシエチレンヒマシ油、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油、ポリオキシエチレンスチレン化フェニルエーテル、ポリオキシエチレンオレイン酸エステル、ポリオキシエチレンジステアリン酸エステルなどのポリオキシエチレン系化合物；ポリオキシアルキレングリコール；ソルビタンセスキオレート、ソルビタンモノオレート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレートなどのソルビタン系化合物；ポリオキシエチレンラノリンアルコールエーテル、ポリオキシエチレンラノリン脂肪酸エステルなどのポリオキシエチレンラノリン系化合物；ポリオキシエチレンアルキルアミンエーテル；ポリエチレングリコールポリアルキルエーテル、ポリエチレングリコールモノラウレート、ポリエチレングリコールモノステアレート、ポリエチレングリコールモノオレート、ポリエチレングリコールソルビタンモノラウレー

ト、ポリエチレングリコールソルビタンモノオレエートなどのポリエチレングリコール系化合物；ポリオキシエチレンーポリオキシプロピレンの縮合物；エチレンジアミンベースのポリオキシアルキレンポリオールが挙げられる。これらのポリオキシアルキレン系化合物は、1種単独で、あるいは2種以上組み合わせて用いることができる。

[0086] 前記一般式〔F 2〕で表される骨格を含む化合物については、前述の特許文献2に記載の脂肪族ジエタノールアミドを好ましく例示することができる。

[0087] 前記一般式〔F 3〕で表される骨格を含む化合物についても、特許文献2に記載の第3級アミン化合物を好ましく例示することができる。

[0088] 前記化合物（F）のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定した重量平均分子量（Mw）は、好ましくは500以上30,000以下であり、より好ましくは1,000以上25,500以下であり、さらに好ましくは1,500以上20,000以下、特に好ましくは1,500以上10,000以下である。Mwが前記範囲内であると、エチレン系重合体粒子が延伸成形性に優れ、かつ、粗粒の発生量を低くできるため、移送時の管内の流動性が向上し、延伸成形において均一な成形体を得られる。一方、Mwが小さいと成形時にブリードアウトして品質不良の恐れがあり、Mwが大きいと成形体に異物として組み込まれる場合がある。

[0089] 化合物（F）の具体例として、例えば、（株）ADEKA製の「アデカプルロニック（登録商標）」シリーズが挙げられる。これらの中でも、入手容易性、粗粒発生抑制能力などの観点から、「アデカプルロニック（登録商標）L-71（Mw：3,760）」、「アデカプルロニック（登録商標）L-72（Mw：4,700）」、「アデカプルロニック（登録商標）L-31（Mw：1,700）」、「アデカプルロニック（登録商標）P-85（Mw：7,430）」、「アデカプルロニック（登録商標）F-68（Mw：15,100）」、「アデカプルロニック（登録商標）F-88（Mw：19,300）」、「アデカプルロニック（登録商標）17-R2（Mw：3

、 310)」等のポリオキシアルキレングリコール；「アデカプルロニック（登録商標）TR-701（Mw：5,060）」、「アデカプルロニック（登録商標）TR-702（Mw：5,390）」、「アデカプルロニック（登録商標）TR-913R（Mw：4,560）」等のエチレンジアミンベースポリオキシアルキレンポリオールが挙げられる。前記以外の化合物（F）の具体例として、花王（株）製「エマルゲン108（Mw：769）」、「エマルゲン109P（Mw：970）」；川研ファインケミカル（株）製「アミゼット（登録商標）5C（Mw：647）」、「アセチレノール（登録商標）E13T（Mw：444）」が挙げられる。

[0090] 前記オキシアレン骨格は後述するように、核磁気共鳴（NMR）スペクトルなどの公知の分析手法によって同定が可能である。

[0091] 後述する液体クロマトグラフィー質量（LC-MS）分析から算出される、エチレン系重合体粒子〔2〕から溶出される化合物（F）の含有量は、エチレン系重合体粒子に対して好ましくは6ppm以上1,000ppm以下である。化合物（F）の含有量が前記範囲であると、高い延伸倍率での延伸成形が可能なエチレン系重合体粒子で、かつ、粗粒の発生を抑制できるため、移送時の管内の流動性が向上する。さらに粗粒の発生を抑制することができる点から、より好ましくは8ppm以上600ppm以下であり、さらに好ましくは10ppm以上400ppm以下である。

[0092] ここで、本発明における粗粒とは、1mm以上の粒子を意味し、1mm×1mmの網目ふるいにて振とう時間10分、振幅0.5mm、インターバル15秒でふるった時に、ふるいを通過しない粒子を指す。エチレン系重合体粒子において、1mm以上の粗粒が多く含まれると、重合後の移送時に十分な流動性が得られず、バルブ、ポンプ、ストレーナー等で閉塞が発生することがある。前記不具合を防止する観点から、エチレン系重合体粒子〔2〕中の粗粒の含有量（粗粒量）は、通常20質量%以下であり、15質量%以下が好ましく、10質量%以下がより好ましく、7質量%以下がさらに好ましく、3質量%以下が特に好ましく、1.5質量%以下がとりわけ好ましい。

粗粒が少ないと加工プロセスにおけるパウダーの搬送性が良いため、均一にパウダーを賦形することができ、延伸成形性および強度に優れた延伸成形体を得られる。

[0093] エチレン系重合体粒子の製造方法において詳述の通り、製造時にマグネシウムハロゲン化物（好ましくは $MgCl_2$ ）を用いることで、比表面積の非常に高いエチレン系重合体粒子を生成することができる。製造時に用いたマグネシウムハロゲン化物の一部は、通常、エチレン系重合体粒子中に含まれ、そのマグネシウム含有量は、製造時のマグネシウムハロゲン化物の濃度に対応する。エチレン系重合体粒子〔2〕中のマグネシウム含有量は10～2,000ppmであることが好ましく、20～1,500ppmであることがより好ましく、30～1,000ppmであることがさらに好ましい。前記範囲にあることにより、エチレン系重合体粒子〔2〕はパウダーの流動性と延伸成形性により優れる。

[0094] エチレン系重合体粒子〔2〕は、デカリン溶媒中、135℃で測定した極限粘度 $[\eta]$ が5～50dl/gであることが好ましく、7～50dl/gであることがより好ましく、10～45dl/gであることがさらに好ましく、15～45dl/gであることが特に好ましく、20～45dl/gであることがとりわけ好ましい。極限粘度 $[\eta]$ が前記範囲内であることにより、エチレン系重合体粒子の流動性がさらに良好になる。極限粘度 $[\eta]$ が前記範囲より低いと樹脂強度が低くなり、極限粘度 $[\eta]$ が前記範囲より高いと延伸成形が困難となる場合がある。なお、前述した通り、通常、極限粘度 $[\eta]$ が前記範囲内にあるエチレン系重合体は、分子量が極めて高い傾向にあるため、エチレン系重合体粒子〔2〕は超高分子量エチレン系重合体からなるといえる。

[0095] さらに、エチレン系重合体粒子〔2〕は、かさ密度（B. D.）が0.01～0.20g/mLであることが好ましく、0.02～0.18g/mLであることがより好ましく、0.03～0.16g/mLであることがさらに好ましく、0.04～0.15g/mLであることが特に好ましい。かさ

密度が前記範囲内であることにより、成形時のパウダー圧着性を高めることができ、延伸成形性および強度に優れた延伸成形体を得られる。かさ密度が前記範囲より高い大きいと、比表面積が前述した範囲より小さくなる傾向にあり、かさ密度が前記範囲に比べて低すぎたり高すぎたりすると、エチレン系重合体粒子の流動性が悪化する傾向にある。

[0096] エチレン系重合体粒子〔2〕を構成するエチレン系重合体は、エチレンの単独重合体、または、エチレンと炭素原子数3～20の直鎖状もしくは分岐状の α -オレフィンとの共重合体であり、好ましくはエチレンの単独重合体である。

[0097] ここで、エチレンと共重合する前記炭素原子数3～20の α -オレフィンとして、好ましくは炭素原子数3～10の α -オレフィンであり、より好ましくは炭素原子数3～8の α -オレフィンである。具体的には、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセンなどの直鎖状オレフィン；4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ブテンなどの分岐状オレフィンを挙げることができる。プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテンが好ましい。前記 α -オレフィンは、1種単独で、あるいは2種以上組み合わせて用いることができる。 α -オレフィンの含有量、すなわちエチレンと共重合する α -オレフィンから導かれる繰返し単位の全繰返し単位に対するモル比は、5mol%以下、好ましくは2mol%以下、より好ましくは0.5mol%以下である。

[0098] エチレン系重合体粒子〔2〕を構成するエチレン系重合体がエチレン単独重合体である場合、分岐による構造欠陥が少ないため、延伸成形性に優れ、高強度の延伸成形体を得られる。このように、結晶化度を高め、固相延伸成形における延伸成形性を高める観点からは、エチレンの単独重合体であることが好ましい。一方、エチレンと α -オレフィンとの共重合体である場合、 α -オレフィンの含有量が前述した範囲より多いと、 α -オレフィンに由来する分岐が構造欠陥となり十分な強度が得られない場合がある。なお、エチ

レン系重合体中のエチレン含有量は、例えば、核磁気共鳴（NMR）スペクトル測定や赤外吸収スペクトル測定のような公知の測定方法により測定が可能である。

[0099] <エチレン系重合体粒子の製造方法>

エチレン系重合体粒子〔2〕は、後述する本発明の第3の態様に係るエチレン系重合体粒子の製造方法により製造することが好ましい。

[0100] 《エチレン系重合体粒子〔2〕から得られる延伸成形体およびその製造方法》

本発明の第2の態様に係る延伸成形体は、エチレン系重合体粒子〔2〕を延伸成形することにより得ることができる。前記延伸成形体は、例えば、エチレン系重合体粒子〔2〕を公知のポリエチレン用延伸成形法で成形することによって得られる。エチレン系重合体粒子〔2〕は、前述のとおり、流動性が良いので、成形加工性が良好である。成形加工性が良好であると、例えば、固相延伸成形において非常に高い機械強度の延伸成形体を得ることができる。

[0101] エチレン系重合体粒子〔2〕は、適当な溶剤もしくは可塑剤に溶解又は混合してゲル状混合物を調製し、公知のゲル紡糸技術を用いることにより、高い強度を有する成形体を得ることもできる。

[0102] エチレン系重合体粒子〔2〕からなる延伸成形体は、極限粘度 $[\eta]$ が高いいわゆる超高分子量のエチレン系重合体粒子を用いることにより、さらに高強度の成形体を得られる傾向にある。

[0103] 本発明の第2の態様に係る延伸成形体としては、特に固相延伸成形法で成形された固相延伸成形体が好ましい。固相延伸成形法は溶媒を用いずに成形する方法であるため、成形設備が比較的シンプルであり、また環境への悪影響も少ない成形法である。このため、このような方法で延伸成形体を提供することにより、社会への貢献度が高くなると考えられる。

[0104] エチレン系重合体粒子〔2〕は、固相延伸成形を行う場合、極めて高い延伸性能を示すので、高い強度を有する繊維、フィルム、シート、骨代替材料

などの生体材料等を得ることができる。

[0105] エチレン系重合体粒子〔2〕は、微多孔膜を製造するのにも有用である。微多孔膜の厚さは用途によって異なるが、通常は0.1～1000 μ m、好ましくは1～500 μ mである。微多孔膜の厚さは、市販のフィルム厚み測定器により測定することができる。微多孔膜は、空孔を有することが好ましい。微多孔膜の空隙率は、用途にもよるが、好ましくは30～95%であり、より好ましくは40～90%である。このような態様であると、気体透過性および機械的強度の観点から好ましい。

[0106] 固相延伸成形法の条件については、エチレン系重合体粒子〔2〕を用いること以外は、公知の条件を制限することなく用いることができる。例えば、前述した本発明の第1の態様に係る延伸成形体の固相延伸成形法の条件と同様の条件で作製することができる。

[0107] エチレン系重合体粒子〔2〕を用いると、延伸倍率が50倍以上の延伸成形体を得ることができる。前記延伸倍率は、好ましくは80倍以上、より好ましくは100倍以上、さらに好ましくは120倍以上である。延伸倍率が前記範囲内であると、十分に延伸倍率が高いといえる。

[0108] エチレン系重合体粒子〔2〕を用いることにより、延伸時の引張応力は、従来の重合体と比較して低くなる。したがって、より均一な延伸が可能となる傾向にある。延伸時の応力は30MPa以下であることが好ましく、25MPa以下であることがより好ましく、23MPa以下であることがさらに好ましく、20MPa以下であることがさらに好ましく、16MPa以下であることが特に好ましい。

[0109] 本発明の第2の態様に係る延伸成形体は、前記のように高い延伸倍率での成形が可能であるので、高い引張弾性率および引張強度を有することが期待される。得られる延伸成形体の引張弾性率は、80GPa以上であることが好ましく、120GPa以上であることがより好ましく、140GPa以上であることがさらに好ましい。また、得られる延伸成形体の強度は、1GPa以上であることが好ましく、2GPa以上であることがより好ましく、2

、5 GPa以上であることがさらに好ましく、3 GPa以上であることが特に好ましい。

[0110] 本発明の第2の態様に係る延伸成形体の製造方法は、前記特許文献1に記載のキャピラリーレオメーターでの圧延と、次いで引張試験機を用いた延伸を行うような、少量サンプルによるモデル的な成形法とは異なり、長尺の金型にエチレン系重合体のパウダーを充填して圧縮する方法や、ドクターブレードで敷き均したパウダーを圧縮する方法で成形を行う。例えば、前述のパウダーを敷き均す工程において、粗粒や凝集粒子が存在すると、エチレン系重合体粒子を均一な厚みにするための摺り切り操作時に、前記粗粒等が引っ掛かって引きずられ、その跡が欠陥となり、均一な成形体を得ることができない場合がある。

[0111] 以下、本発明の第3の態様に係るエチレン系重合体粒子の製造方法（以下「本製造方法」ともいう。）についてさらに詳細に説明する。なお、本製造方法におけるエチレン系重合体粒子とは、エチレンを主成分とする重合体粒子を意味し、エチレン単独重合体粒子およびエチレンと他のモノマーとの共重合体粒子を包含する。

[0112] 《エチレン系重合体粒子の製造方法》

本製造方法は、下記工程〔 α 〕および〔 β 〕を含むことを特徴とする。該製造方法により製造されるエチレン系重合体粒子は、所定の極限粘度〔 η 〕を有する。

[0113] 〔 α 〕：

少なくとも、金属ハロゲン化物とアルコールとを炭化水素溶媒中で接触させる工程（1）、および、前記工程（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（2）を経由して懸濁液を得る工程< i >、

前記工程< i >で得られた懸濁液と、一般式（I）で表される遷移金属化合物（B）とを接触させる工程< ii >、および

一般式（I）で表される分子骨格を含む化合物（F）を添加する工程< iii >

＞とを含み、前記工程＜iii＞を、前記工程＜i＞と前記工程＜ii＞の間、および／または前記工程＜ii＞の後に実施してオレフィン重合用触媒含有液を製造する工程

〔β〕：

前記重合用触媒含有液の存在下、エチレンを単独重合させることにより、または、エチレンと炭素原子数3～20の直鎖状もしくは分岐状の α -オレフィンとを共重合させることによりエチレン系重合体粒子を製造する工程

以下、まずは本発明の第3の態様の製造方法に用いる前記オレフィン重合用触媒含有液を製造する工程〔α〕について説明する。

[0114] ＜工程〔α〕＞

前記工程〔α〕は、オレフィン重合用触媒含有液を製造する工程である。該工程は下記工程＜i＞～＜iii＞を含み、かつ、工程＜iii＞を所定のタイミングに実施することを特徴とする。

[0115] ＜i＞少なくとも、金属ハロゲン化物とアルコールとを炭化水素溶媒中で接触させる工程（1）、および、前記工程（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（2）を経由して懸濁液を得る工程

＜ii＞前記工程＜i＞で得られた懸濁液と、下記一般式（I）で表される遷移金属化合物（B）とを接触させる工程

＜iii＞下記一般式（II）で表される分子骨格を含む化合物（F）を添加する工程

以下、工程＜i＞～＜iii＞について詳述する。

[0116] 〔工程＜i＞〕

前記工程＜i＞は、少なくとも下記の2工程を経由して懸濁液を得る工程である。

[0117] （1）金属ハロゲン化物と、アルコールとを炭化水素溶媒中で接触させる工程

（2）前記工程（1）で得られた成分と、有機アルミニウム化合物および

H)₂、ZrS₄、SnS₄、TiS₄、PtS₄などが挙げられる。

[0123] これらのうち好ましくは、CdBr₂、FeBr₂、CoBr₂、NiBr₂、CdI₂、MgI₂、CaI₂、ZnI₂、PbI₂、MnI₂、FeI₂、CoI₂、CdCl₂、MnCl₂、FeCl₂、CoCl₂、NiI₂、NiCl₂、MgCl₂、ZnBr₂であり、より好ましくは、マグネシウムのハロゲン化物であるMgI₂、MgCl₂であり、特に好ましくは、MgCl₂である。金属ハロゲン化物は、1種を用いてもよく、2種以上を用いてもよい。

[0124] 前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、CdCl₂型またはCdI₂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。

[0125] 例えば、MgCl₂またはMgI₂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。

[0126] X_nMgR_{2-n}

(式中、nは $0 \leq n < 2$ であり、Rは水素または炭素原子数1～20のアルキル基、炭素原子数6～21のアリール基または炭素原子数5～20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。

[0127] 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が挙げられる。

[0128] 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、前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、または水酸基や活性な炭素-酸素結合を有する化合物と接触させればよい。

[0129] なお、前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。マグネシウム化合物は1種単独であってもよく、前記の化合物を2種以上組み合わせてもよく、マグネシウム化合物のアルコール錯体の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マグネシウム化合物のアルコール錯体の状態にすることが好ましい。

[0130] 前記金属ハロゲン化物（特に前記マグネシウムのハロゲン化物）の前記エチレン重合用触媒含有液中の濃度は、好ましくは0.10～5.0 mmol/L、より好ましくは0.20～3.0 mmol/L、さらに好ましくは0.30～2.0 mmol/Lである。

[0131] 用いる金属ハロゲン化物（特にマグネシウムのハロゲン化物）の濃度が前記範囲にあると、比表面積が前記範囲にあるエチレン系重合体粒子を容易に得ることができる傾向にある。

[0132] （アルコール）

前記アルコールとしては、炭素原子数1～25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、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。

[0133] これらのアルコールは1種単独で用いることもできるし、2種以上を混合して用いることもできる。このうち、以下の観点から2種のアルコールを混合して用いることが好ましい。

[0134] 前記2種のアルコールは、当該アルコールが含まれる金属ハロゲン化物のアルコール錯体と、後述する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の反応性の違いに着目して区分けされる。このような2種のアルコールを組み合わせで用いることが好ましい理由は、以下のように推察している。

[0135] 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の反応性が高いアルコールから得られる金属ハロゲン化物のアルコール錯体は、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との接触反応によって、当該金属ハロゲン化物のアルコール錯体からアルコールが引き抜かれ、金属ハロゲン化物の微粒子の核となる部分を迅速に生成することができる。

[0136] 一方、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の反応性が相対的に低いアルコールから得られる金属ハロゲン化物のアルコール錯体は、前記微粒子の核となる部分が形成されたのちに、当該金属ハロゲン化物のアルコール錯体からアルコールが引き抜かれ、微粒子の核の外側に金属ハロゲン化物が析出し、微粒子（A）が形成されていくと考えられる。

[0137] このため、前記微粒子（A）は、小径ながらも粒度分布が狭くなることが期待でき、極めて小さい微粒子、例えば、前記核のようなサイズの粒子の副生物の混入が少なくなると考えられる。

[0138] 後述するエチレン系重合体粒子は、この微粒子の粒度の影響を極めて受けやすいので、前記微粒子（A）を本発明に係るオレフィン重合用触媒含有液の構成要素として用いれば、不定形のエチレン系重合体粒子が生成し難く、

ナノサイズの重合体であっても反応槽などへのファウリングが起こり難いと考えられる。

[0139] 前述したアルコールと、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の反応性の違いについては、以下の（i）～（iv）に示すようなアルコールの分子構造の違いに起因するものと考えられる。

[0140] （i）直鎖状、分岐状の違い

（ii）脂肪族、脂環族、芳香族の違い

（iii）炭素原子数の違い

（iv）前記（i）～（iii）の組み合わせ

これらのうち、例えば、（iii）炭素原子数の違い、具体的には、R-OHで表されるアルコールのRの炭素原子数を指標とした場合、炭素原子数が相対的に少ないアルコールと、炭素原子数が相対的に多いアルコールに区分けすることができる。この際、炭素原子数が相対的に少ないアルコールは、一般的に、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の反応性が高いものに該当する。一方、炭素原子数が相対的に多いアルコールは、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との反応性が低いものに該当する。

[0141] なお、当該炭素原子数による区分けによると、一つの実施態様では炭素原子数が相対的に少ないアルコールに該当するアルコールも、もう一方のアルコールの種類によっては、炭素原子数が相対的に多いアルコールと認定されることもある。2-エチルヘキサノールを例とすると、もう一方のアルコールとして2-オクチルドデカノールを使用した場合、炭素原子数が相対的に少ないアルコールに相当し、もう一方のアルコールとしてイソブチルアルコールを使用した場合、炭素原子数が相対的に多いアルコールに相当する。これはあくまで反応性に着目したものであるため、一つの種類のアルコールがいずれの区分けに該当しても問題は生じない。

[0142] ここで、前記2種のアルコールを組み合わせる場合、前記反応性の観点から生じる効果の発現を考慮すると、該2種のアルコールの炭素原子

数の差が4以上であることが好ましい。

[0143] 具体的なアルコールの組み合わせとしては、炭素原子数が2～12のアルコールと、炭素原子数が13～25のアルコールとの組み合わせや、炭素原子数2～12のアルコールから選ばれる2種のアルコールの組み合わせなどが挙げられる。

[0144] ここで、前記炭素原子数が2～12のアルコールは、炭素原子数が2～10であることがより好ましく、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、ヘプタノール、オクタノールから選ばれるアルコールであることが特に好ましい。

[0145] 炭素原子数が13～25のアルコールは、炭素原子数が15～25であることがより好ましく、16～25であることがさらに好ましく、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、オクタデシルアルコール、オレイルアルコールから選ばれるアルコールであることが特に好ましい。

[0146] なお、炭素原子数が13～25のアルコールのように、炭素原子数が相対的に多いアルコールがオレフィン重合用触媒含有液中に存在する場合には、エチレンの重合反応をマイルドに進行させることが期待でき、その結果、重合時の発熱の偏在が抑制されることも期待できる。重合発熱偏在の抑制は、生成した重合体鎖が絡み合い構造を取るものの抑制に繋がり、結果として、固相延伸成形体などの延伸成形体の性能向上（例えば、電極フィルムの性能向上）につながると考えられる。

[0147] 用いるアルコールの量は、金属ハロゲン化物が溶解する量であれば特に制限されないが、金属ハロゲン化物のアルコール錯体を容易に形成することができる等の点から、金属ハロゲン化物1モル当たり、好ましくは0.1～50モル、より好ましくは0.5～30モル、さらに好ましくは1～20モル、特に好ましくは2～15モルである。

[0148] なお、前述の好ましい態様であるアルコールを2種混合して用いる場合に

は、炭素原子数が相対的に少ないアルコールと、炭素原子数が相対的に多いアルコールとの割合は、金属ハロゲン化物が溶解する量であれば特に制限はないが、炭素原子数が相対的に多いアルコールの割合の下限が10mol%、好ましくは20mol%、より好ましくは30mol%であり、上限が95mol%、好ましくは、90mol%、より好ましくは85mol%である。

[0149] (炭化水素溶媒)

前記炭化水素溶媒としては特に制限されないが、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、クロロベンゼン、ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素等が挙げられる。これらの中でも、溶解性および反応温度の等の点から、デカン、ドデカン、トルエン、キシレン、クロロベンゼンが好ましい。

[0150] 炭化水素溶媒は、1種を用いてもよく、2種以上を用いてもよい。

[0151] 用いる炭化水素溶媒の量は、金属ハロゲン化物が溶解する量であれば特に制限されないが、金属ハロゲン化物のアルコール錯体を容易に形成することができる等の点から、金属ハロゲン化物1モル当たり、好ましくは0.1～100モル、より好ましくは0.2～50モル、さらに好ましくは0.3～40モル、特に好ましくは0.5～30モルである。

[0152] ・工程(2)

前記工程(2)は、前記工程(1)で得られた金属ハロゲン化物のアルコール錯体に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、溶解した金属ハロゲン化物を析出させ、前記微粒子(A)を製造する工程であり、通常、懸濁液が得られる。

[0153] 工程(2)は、好ましくは-50～200℃、より好ましくは-20～150℃、さらに好ましくは0～120℃の温度条件下で行われる。

[0154] 工程(2)で、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際には、攪拌混合しながら行うことが好ましい。該攪拌混合は、通常の攪拌条件であってもよいが、高速で攪拌混合することを要することもある。

[0155] 高速攪拌に用いる機器としては、一般に乳化機、分散機として市販されているものであれば、特に限定されるものではなく、例えば、ウルトラタラックス（ＩＫＡ社製）、ポリトロン（キネマティカ社製）、ＴＫオートホモミクサー（特殊機化工業社製）、ナショナルクッキングミキサー（松下電器産業社製）などのバッチ式乳化機、エバラマイルダー（荏原製作所社製）、ＴＫパイプラインホモミクサー、ＴＫホモミックラインフロー（特殊機化工業社製）、コロイドミル（日本精機社製）、スラッシャー、トリゴナル湿式微粉砕機（三井三池化工機製）、キャビトロン（ユーロテック社製）、ファインフローミル（太平洋機工社製）などの連続式乳化機、クレアミックス（エムテック社製）、フィルミックス（特殊機化工業社製）などのバッチまたは連続両用乳化機、マイクロフルイダイザー（みづほ工業社製）、ナノメーカー、ナノマイザー（ナノマイザー社製）、ＡＰＶゴーリン（ゴーリン社製）などの高圧乳化機；膜乳化機（冷化工業社製）などの膜乳化機；バイブロミキサー（冷化工業社製）などの振動式乳化；超音波ホモジナイザー（ブランソン社製）などの超音波乳化機を挙げることができる。高速で攪拌混合する場合、攪拌速度としては５０００ｒｐｍ以上が好ましい。

[0156] （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。以下、まずは下記式（Ａ１－１）で表される化合物について説明する。

[0157]
$$R^a_n Al X_{3-n} \cdots (A1-1)$$

（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。）

前記炭素数１～１２の炭化水素基は、例えば、炭素数１～１２のアルキル基、炭素数１～１２のアルケニル基、炭素数３～１２のシクロアルキル基ま

たは炭素数6～12のアリール基であり、具体例としては、メチル基 (Me)、エチル基 (Et)、n-プロピル基、イソプロピル基、イソブチル基 (iso-Bu)、ペンチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基、イソプレニル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、トリル基が挙げられる。

[0158] 前記式 (A1-1) 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、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリ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-エチルヘキシルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム；トリ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ブ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ブ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ブ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が挙げられる。

[0159] 前記有機アルミニウム化合物として、下記式 (A1-2) で表される化合物を用いることもできる。

[0160] $R^a_n A | Y_{3-n} \cdots$ (A1-2)

(式 (A1-2) 中、 R^a は前記式 (A1-1) と同様の置換基であり、 Y は $-OR^b$ 、 $-OSiR^c_3$ 、 $-OAlR^d_2$ 、 $-NR^e_2$ 、 $-SiR^f_3$ または $-N(R^g)$ AlR^h_2 で表される基であり、 n は1～2の整数であり、 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。）

前記式（A I - 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） $R^a_n A I (OR^b)_{3-n}$ で表される化合物

前記化合物としては、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が挙げられる。

（i i） $R^a_n A I (OSiR^c)_3$ で表される化合物

前記化合物としては、例えば、 $Et_2 A I (OSiMe_3)$ 、 $(iso-Bu)_2 A I (OSiMe_3)$ 、 $(iso-Bu)_2 A I (OSiEt_3)$ が挙げられる。

（i i i） $R^a_n A I (OAIR^d)_3$ で表される化合物

前記化合物としては、例えば、 $Et_2 A I O A I Et_2$ 、 $(iso-Bu)_2 A I O A I (iso-Bu)_2$ が挙げられる。

（i v） $R^a_n A I (NR^e)_3$ で表される化合物

前記化合物としては、例えば、 $Me_2 A I NEt_2$ 、 $Et_2 A I NHMe$ 、 $Me_2 A I NHEt$ 、 $Et_2 A I N(Me_3Si)_2$ 、 $(iso-Bu)_2 A I N(Me_3Si)_2$ が挙げられる。

（v） $R^a_n A I (SiR^f)_3$ で表される化合物

前記化合物としては、例えば、 $(iso-Bu)_2 A I SiMe_3$ が挙げられる。

（v i） $R^a_n A I [N(R^g) - A I R^h]_{3-n}$ で表される化合物

前記化合物としては、例えば、 $Et_2 A I N(Me) - A I Et_2$ 、 $(iso-Bu)_2 A I N(Et) A I (iso-Bu)_2$ が挙げられる。

[0161] 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（A I - 3）で表される化合物を用いることができる。

[0162] $M^1 A I R^j_4 \cdots (A I - 3)$

（式（A I - 3）中、 M^1 はLi、Na、またはK等の第Ⅰ族金属原子であり、 R^j は炭素原子数1～15の炭化水素基である。）

前記式（A I - 3）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、 $Li A I (C_2H_5)_4$ 、 $Li A I (C_7H_{15})_4$ などが挙げられる。

[0163] 前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。

[0164] 溶解した金属ハロゲン化物を析出させ、前記微粒子（A）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、金属ハロゲン化物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。

[0165] （有機アルミニウムオキシ化合物）

前記有機アルミニウムオキシ化合物としては特に制限されず、従来公知のアルミノキサン（特開平2-78687号公報に例示されているベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物や、特開2021-147437号公報に例示されているボロンを含んだ有機アルミニウムオキシ化合物を含む）を用いることができる。

[0166] 有機アルミニウムオキシ化合物としては、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が挙げられ、具体例としては、特開2021-147437号公報に記載の有機アルミニウムオキシ化合物が挙げられる。

[0167] 有機アルミニウムオキシ化合物は、1種を用いてもよく、2種以上を用いてもよい。

[0168] 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) 吸着水を含有する化合物または結晶水を含有する塩類、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。

[0169] なお前記アルミノキサンは、少量の有機金属成分を含有していてもよい。また、回収された前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。

[0170] 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。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。

[0171] 前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て用いられる。

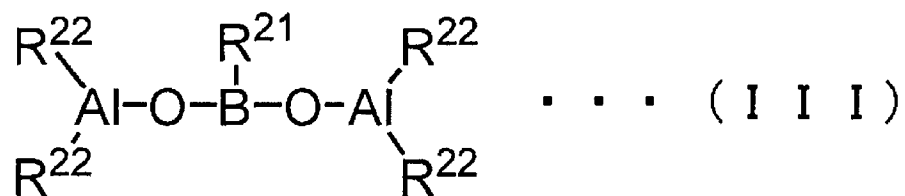
[0172] アルミノキサンの調製に用いられる溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、シメンなどの芳香族炭化水素；ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、ヘキサデカン、オクタデカンなどの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロオクタン、メチ

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；または前記芳香族炭化水素、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。

[0173] 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A1成分がA1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。

[0174] 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（III）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ことができる。

[0175] [化7]



[一般式（III）中、R²¹は炭素原子数が1～10の炭化水素基を示し、4つのR²²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（III）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（IV）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。

[0176] $\text{R}^{22}-\text{B}(\text{OH})_2 \quad \cdot \cdot \cdot \quad (\text{IV})$

[一般式（IV）中、R²²は前記一般式（III）におけるR²²と同じ基を示す。]

前記一般式（ⅠⅤ）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。

[0177] 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ことができる。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。

[0178] 溶解した金属ハロゲン化物を析出させ、微粒子（A）を製造するに当たり、用いられる有機アルミニウムオキシ化合物の量は、金属ハロゲン化物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。

[0179] （微粒子（A））

少なくとも前記の工程（1）および工程（2）を経て得られる微粒子（A）は、動的光散乱法で測定した平均粒径が1nm以上、300nm以下、好ましくは1nm以上、250nm以下、より好ましくは1nm以上、200nm以下、さらに好ましくは1nm以上、150nm以下、さらにより好ましくは1nm以上、100nm以下、特に好ましくは1nm以上、50nm以下である。

[0180] このような大きさを有する微小の粒子を用いることが好ましい理由としては、以下の様なことが考えられる。前記の微粒子を触媒の担体として用いることで、担体の比表面積が大きくなるため、後述する遷移金属化合物（B）を担持した場合に生成されるエチレン重合時の活性点間の距離が長くなる。このように活性点間距離が長くなると、活性点廻りの発熱が少なくなり、生成するエチレン系重合体の結晶化温度が低くなり、ラメラ厚みが薄くなる。また、生成するエチレン系重合体の重合体分子鎖の絡み合いを少なくすることも可能となる。このような特徴から、本発明における微粒子を触媒の担体として用いると、得られるエチレン系重合体粒子は、延伸時に結晶部の破砕が容易となるため、延伸成形性が高くなり、結果として配向度が高くなり高強度が発現すると予想される。

[0181] このような大きさを有する微粒子を触媒の担体として用いることで、前述の通り担体の比表面積が大きくなるため、既存の担体と同様の活性点間距離を確保する場合、担体粒子当たりの遷移金属化合物の担持量を増やすことが可能となり、触媒重量当たりのオレフィン重合活性を高くできる。

[0182] [工程<ii>]

前記工程<ii>は、前記工程<i>で得られた懸濁液と、遷移金属化合物（B）とを接触させる工程である。工程<ii>は、好ましくは−50～100℃、より好ましくは0～70℃の温度条件下で行われる。

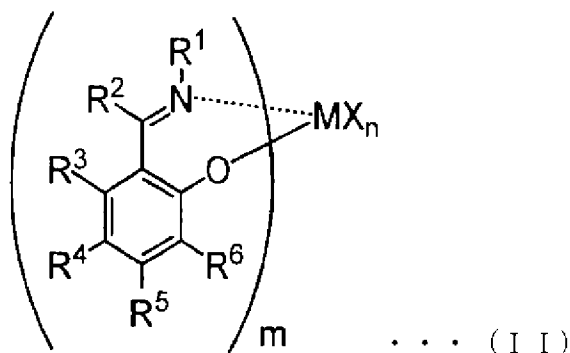
[0183] （遷移金属化合物（B））

本発明で用いられる遷移金属化合物は、後述するエチレン系重合体粒子の極限粘度などを実現できる限り、公知のメタロセン化合物や、いわゆるポストメタロセンなどの特定の有機遷移金属錯体化合物を制限なく使用することができる。

[0184] 本発明におけるオレフィン重合用触媒含有液に含まれる遷移金属化合物（B）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。

[0185] [化8]



前記一般式（ I 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。

[0186] なお、前記一般式（ I 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なくてもよい。

[0187] 前記一般式（ I 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。

[0188] 前記一般式（ I I ）において、R¹～R⁶は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、ハロゲン含有基、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。

[0189] 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。

[0190] 前記炭化水素基としては、炭素原子数1～30の直鎖状または分岐状の脂肪族炭化水素基、炭素原子数3～30の環状炭化水素基、または炭素原子数6～30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、s e

c-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1~30、好ましくは1~20、さらに好ましくは1~10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2~30、好ましくは2~20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2~30、好ましくは2~20、さらに好ましくは2~10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3~30、好ましくは3~20、さらに好ましくは3~10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5~30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6~30、好ましくは6~20、さらに好ましくは6~10のアリール基；トリル基、i s o-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、ジ- 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。

[0191] 前記炭化水素基は、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1~30、好ましくは1~20のハロゲン化炭化水素基が挙げられる。

[0192] 前記炭化水素基は、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。

[0193] 前記炭化水素基は、ヘテロ環式化合物残基；アルコシキ基、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、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、ホスファー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。

[0194] 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、チオフエ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。

[0195] 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、ジメチルー α -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。

[0196] 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。

[0197] 前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*-メチルー*p*-トルエンスルホンアミド基などが挙げられる。

[0198] 前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、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。

[0199] $R^1 \sim R^5$ 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、前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。

[0200] 前記 R^1 としては、エチレン重合触媒活性および高分子量のエチレン系重合体を合成することができる等の点から、炭素数1～20の直鎖状または分岐状の炭化水素基、炭素数3～20の脂環族炭化水素基、炭素数6～20の芳香族炭化水素基またはこれらの基の少なくとも一部がハロゲン原子で置換された基であることが好ましく、ハロゲン置換芳香族炭化水素基であることがより好ましい。

[0201] 前記 R^6 としては、エチレン重合触媒活性、高分子量のエチレン系重合体を合成することができる、および、重合時の水素耐性等の点から、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、単環性もしくは二環性の脂環族炭化水素基、または、芳香族炭化水素基が好ましく、*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、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より好ましく、分岐型炭化水素基がさらに好ましい。

[0202] 前記一般式(11)において 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。

[0203] 前記 X における、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、前記 $R^1 \sim R^5$ 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。

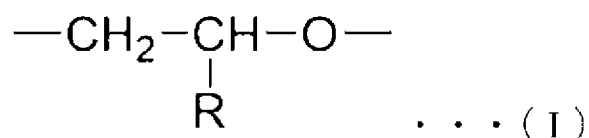
[0204] 本発明において、前記一般式(1)で表される遷移金属化合物は、特開平3-130116号公報に記載の製造方法により制限なく製造することができる。

[0205] 用いる遷移金属化合物(B)の量は、金属ハロゲン化物1モル当たり、好ましくは1~10000モル、より好ましくは10~3000モル、さらに好ましくは50~1500モルである。

[0206] [工程<iii>]

前記工程<iii>は、下記一般式(1)で表される分子骨格を含む化合物(F)を添加する工程である。該化合物(F)は、前述したエチレン系重合体粒子[2]にて説明する化合物(F)である。

[0207] [化9]



本製造方法において、前記工程<iii>は、前記工程<i>と前記工程<ii>の間、前記工程<ii>の後、または前記工程<i>と前記工程<ii>の間および前記工程<ii>の後に実施する。後述する化合物(F)の濃度の範囲内であれば、工程<iii>は1回の実施に限らず2回以上実施してもよい。前述

のタイミングで、化合物（F）を添加して製造したオレフィン重合用触媒含有液を用いることにより、重合時のファウリングを抑制できる。化合物（F）を重合後に添加するのではなく重合時に化合物（F）を添加することにより、重合体粒子内部まで化合物（F）が入り込み、延伸成形性および強度により優れた延伸成形体を得ることができ、粗粒が少なく、バインディング性に優れたバインダーを容易に得ることができる。また、このような重合体粒子を用いることで、十分な強度の、厚みが薄くても自立可能な成形体を乾式法で容易に製造することができる傾向にある。

[0208] 化合物（F）の添加時の懸濁液の温度は、化合物（F）とエチレン重合用触媒含有液中のその他の構成成分との接触効率等の点から、好ましくは0～80℃、より好ましくは20～70℃である。

[0209] 前記工程<iii>から次の工程までにかかる時間は、好ましくは0～60分、より好ましくは0～40分、さらに好ましくは0～20分である。

[0210] この時間内に工程<iii>から次の工程を行うことで、エチレン重合用触媒含有液の触媒活性を損なうことなく、重合段階に移ることが可能である。

[0211] 前記重合用触媒含有液中の前記化合物（F）の濃度は、1mg/Lより大きく、150mg/L以下である。化合物（F）の濃度が前記範囲であると、重合後のエチレン系重合体粒子が延伸成形性に優れ、かつ、粗粒の含有量を低くできるため移送時の管内の流動性が向上する。さらに粗粒の発生を抑制することができる点から、化合物（F）の濃度として、より好ましくは2.5mg/L以上100mg/L以下であり、さらに好ましくは4.0mg/L以上75.0mg/L以下である。

[0212] [オレフィン重合用触媒含有液に用いることのできるその他の成分]

本製造方法に用いるオレフィン重合用触媒含有液は、前述した微粒子（A）、遷移金属化合物（B）および化合物（F）を含むことを必須とする。

[0213] エチレン系重合体粒子の製造をより高活性で行うことや、得られるエチレン系重合体粒子の物性を調整する目的において、当該オレフィン重合用触媒

含有液に微粒子（A）、遷移金属化合物（B）および化合物（F）以外のその他の成分を任意で用いることもできる。

[0214] 当該その他の成分として代表的に用いられ得る化合物には、遷移金属化合物（B）と反応してイオン対を形成する化合物（C）、および有機アルミニウムオキシ化合物（D）が挙げられる。微粒子（A）、遷移金属化合物（B）および化合物（F）を含むオレフィン重合用触媒含有液の性能を阻害させない限りにおいて、特に制限することなく用いることができる。前記化合物（C）および化合物（D）として用いることのできる化合物の例としては、前記特許文献1に記載の化合物と同様のものが挙げられる。

[0215] <工程[β]>

工程[β]は、前記工程[α]にて調製したエチレン重合用触媒含有液の存在下で、エチレンを単独重合させることにより、または、エチレンと前記他のモノマーとを共重合させることにより、エチレン系重合体粒子を製造する工程である。

[0216] 前記重合は、回分式、半連続式、連続式のいずれでもよい。

[0217] 前記重合は、懸濁重合などの液相重合法または気相重合法のいずれでもよい。

[0218] なお、液相重合法では、1種または2種以上の不活性炭化水素媒体を用いることができる。

[0219] 該不活性炭化水素媒体の具体例としては、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、クロロベンゼン、ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素が挙げられ、モノマー自体を溶媒として用いることもできる。

[0220] 前記重合に際し、前記遷移金属化合物（B）は、反応容積1リットル当たり、遷移金属化合物（B）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。

- [0221] 化合物（C）を用いる場合には、化合物（C）と遷移金属化合物（B）中の全遷移金属原子（M）とのモル比〔（C）／（M）〕が通常0.01～100000、好ましくは0.05～50000となるような量で用いられる。
- [0222] 化合物（D）を用いる場合には、化合物（D）と遷移金属化合物（B）中の全遷移金属原子（M）とのモル比〔（D）／（M）〕が通常0.01～100000、好ましくは0.05～50000となるような量で用いられる。
- [0223] 前記重合における重合温度は、好ましくは−20～150℃である。重合温度の下限は、より好ましくは0℃、さらに好ましくは20℃、特に好ましくは30℃であり、重合温度の上限は、より好ましくは120℃、さらに好ましくは100℃、特に好ましくは80℃である。
- [0224] 前記重合における重合圧力は、通常、常圧～10MPa、好ましくは常圧～5MPaである。
- [0225] 前記重合は、重合反応の条件を変えて二段以上に分けて反応を行う、いわゆる多段重合であってもよい。
- [0226] 得られるエチレン系重合体粒子の分子量は、重合系に水素を存在させる方法、重合温度や重合圧力を変化させる方法などによって調節することができる。
- [0227] 本発明において、エチレンを単独重合させることが好ましい。エチレンと α -オレフィンとを共重合させる場合、エチレンと共重合する前記炭素原子数3～20の α -オレフィンとして、好ましくは炭素原子数3～10の α -オレフィンであり、より好ましくは炭素原子数3～8の α -オレフィンである。具体的には、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセンなどの直鎖状オレフィン；4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ブテンなどの分岐状オレフィンを挙げることができ、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテンが好ましい。前記 α -オレフィンは、1種単独で、

あるいは2種以上組み合わせて用いることができる。 α -オレフィンの含有量、すなわちエチレンと共重合する α -オレフィンから導かれる繰返し単位の全繰返し単位に対するモル比は、5 mol %以下、好ましくは2 mol %以下、より好ましくは0.5 mol %以下である。

[0228] 本製造方法により得られるエチレン系重合体粒子を構成するエチレン系重合体粒子がエチレン単独重合体である場合、分岐による構造欠陥が少ないため、延伸成形性に優れ、高強度の延伸成形体を得られる。このように、結晶化度を高め、固相延伸成形における延伸成形性を高める観点からは、エチレンの単独重合体であることが好ましい。一方、エチレンと α -オレフィンとの共重合体である場合、 α -オレフィンの含有量が前述した範囲より多いと、該 α -オレフィンに由来する分岐が構造欠陥となり十分な強度が得られない。なお、エチレン系重合体中のエチレン含有量は、例えば、核磁気共鳴（NMR）スペクトル測定や赤外吸収スペクトル測定のような公知の測定方法により測定が可能である。

[0229] <エチレン系重合体粒子>

本製造方法により得られるエチレン系重合体粒子（以下「エチレン系重合体粒子[3]」ともいう。）は、下記（1）の特徴を有する。

[0230] （1）デカリン溶媒中、135℃で測定した極限粘度 $[\eta]$ が、5～50 dl/g

前記極限粘度 $[\eta]$ は、5～50 dl/gであることが好ましく、7～50 dl/gであることがより好ましく、10～45 dl/gであることがさらに好ましく、15～45 dl/gであることが特に好ましく、20～45 dl/gであることがとりわけ好ましい。エチレン系重合体粒子の極限粘度 $[\eta]$ が前記範囲内であることにより、エチレン系重合体粒子の流動性がさらに良好になる。極限粘度 $[\eta]$ が前記範囲より低いと樹脂強度が低くなり、極限粘度 $[\eta]$ が前記範囲より高いと延伸成形が困難となる。なお、前述した通り、通常、極限粘度 $[\eta]$ が前記範囲内にあるエチレン系重合体は、分子量が極めて高い傾向にあるため、該エチレン系重合体粒子は超高分子量エ

チレン系重合体からなるといえる。

[0231] 本製造方法により得られるエチレン系重合体粒子は、さらに、下記（２）、（３）の特徴を有することが好ましい。

[0232] （２）窒素ガス吸着法にて測定された吸脱着等温線からＢＥＴ法により求められる比表面積が $2.00\text{ m}^2/\text{g}$ より大きく、 $30.0\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である
前記比表面積とは、窒素ガス吸着法にて測定された吸脱着等温線からＢＥＴ法により求められる比表面積の全てを合計した全比表面積を意味し、通常、 $2.00\text{ m}^2/\text{g}$ より大きく、 $30.0\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であり、好ましくは $2.50\sim 28.0\text{ m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは $3.00\sim 26.0\text{ m}^2/\text{g}$ 、さらに好ましくは $4.00\sim 20.0\text{ m}^2/\text{g}$ 、さらにより好ましくは $5.00\sim 18.0\text{ m}^2/\text{g}$ である。全比表面積が前記範囲内であることにより、延伸成形性、特に固相延伸成形性に優れる。該エチレン系重合体粒子を固相延伸成形することにより、非常に高い強度の延伸成形体や均一な微多孔膜を得ることができる。

[0233] （３）エチレン系重合体粒子のアセトン抽出物が、前記化合物（Ｆ）を含む

前記化合物（Ｆ）は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）で特定した重量平均分子量（ M_w ）が、 500 以上 $30,000$ 以下の範囲であることがより好ましい。前記化合物（Ｆ）の有するオキシアレン骨格は、後述するように、核磁気共鳴（ＮＭＲ）スペクトルなどの公知の分析手法によって同定が可能である。

[0234] 後述する液体クロマトグラフィー質量（ＬＣ－ＭＳ）分析から算出される、エチレン系重合体粒子から溶出される化合物（Ｆ）の含有量は、エチレン系重合体粒子に対して好ましくは 6 ppm 以上 $1,000\text{ ppm}$ 以下であることがより好ましい。

[0235] 前記エチレン系重合体粒子は、 $1\text{ mm}\times 1\text{ mm}$ の網目ふるいにて振とう時間 10 分、振幅 0.5 mm 、インターバル 15 秒でふるった時に、ふるいを通過しない重合体粒子の量（粗粒量）が 20 質量％以下であることがより好

ましい。

[0236] 前記エチレン系重合体粒子のかさ密度（B. D.）は、0.01～0.20 g/mLであることがより好ましい。

[0237] エチレン系重合体粒子の製造時に用いた前記マグネシウムハロゲン化物の一部は、通常、エチレン系重合体粒子中に含まれるため、前記エチレン系重合体粒子のマグネシウム含有量は、前述した製造時のマグネシウムハロゲン化物の濃度に対応する。本発明のエチレン系重合体粒子は、マグネシウムを10～2,000 ppm含むことがより好ましい。

[0238] <エチレン系重合体粒子〔3〕から得られる延伸成形体およびその製造方法>

エチレン系重合体粒子〔3〕を延伸成形することにより延伸成形体を得ることができる。エチレン系重合体粒子〔3〕は、前述のとおり、流動性が良いので、成形加工性が良好である。成形加工性が良好であると、例えば、固相延伸成形において非常に高い機械強度の延伸成形体を得ることができる。前記延伸成形体およびその製造方法については、前記《エチレン系重合体粒子〔2〕から得られる延伸成形体およびその製造方法》に記載の方法と同様の方法が挙げられる。

[0239] エチレン系重合体粒子〔3〕は、適当な溶剤もしくは可塑剤に溶解又は混合してゲル状混合物を調製し、公知のゲル紡糸技術を用いることにより、高い強度を有する成形体を得ることもできる。

[0240] エチレン系重合体粒子〔3〕からなる延伸成形体は、極限粘度 $[\eta]$ が高い、いわゆる超高分子量のエチレン系重合体粒子を用いることにより、さらに高強度の成形体を得られる傾向にある。

[0241] 前記延伸成形体としては、特に固相延伸成形法で成形された固相延伸成形体が好ましい。固相延伸成形法は溶媒を用いずに成形する方法であるため、成形設備が比較的シンプルであり、また環境への悪影響も少ない成形法である。このため、このような方法で延伸成形体を提供することにより、社会への貢献度が高くなると考えられる。

- [0242] エチレン系重合体粒子〔3〕は、固相延伸成形を行う場合、極めて高い延伸性能を示すので、高い強度を有する繊維、フィルム、シート、骨代替材料などの生体材料等を得ることができる。
- [0243] エチレン系重合体粒子〔3〕は、微多孔膜を製造するのにも有用である。微多孔膜の厚さは用途によって異なるが、通常は0.1～1000 μ m、好ましくは1～500 μ mである。微多孔膜の厚さは、市販のフィルム厚み測定器により測定することができる。微多孔膜は、空孔を有することが好ましい。微多孔膜の空隙率は、用途にもよるが、好ましくは30～95%であり、より好ましくは40～90%である。このような態様であると、気体透過性および機械的強度の観点から好ましい。
- [0244] 固相延伸成形法の条件については、エチレン系重合体粒子〔3〕を用いること以外は、公知の条件を制限することなく用いることができる。例えば、前述した本発明の第1の態様に係る延伸成形体の固相延伸成形法の条件と同様の条件で作製することができる。
- [0245] エチレン系重合体粒子〔3〕を用いると、延伸倍率が50倍以上の延伸成形体を得ることができる。前記延伸倍率は、好ましくは80倍以上、より好ましくは100倍以上、さらに好ましくは120倍以上である。延伸倍率が前記範囲内であると、十分に延伸倍率が高いといえる。
- [0246] エチレン系重合体粒子〔3〕を用いることにより、延伸時の引張応力は、従来の重合体と比較して低くなる。したがって、より均一な延伸が可能となる傾向にある。延伸時の応力は30MPa以下であることが好ましく、25MPa以下であることがより好ましく、23MPa以下であることがさらに好ましく、20MPa以下であることがさらに好ましく、16MPa以下であることが特に好ましい。
- [0247] 前記延伸成形体は、前記のように高い延伸倍率での成形が可能であるので、高い引張弾性率および引張強度を有することが期待される。得られる延伸成形体の引張弾性率は、80GPa以上であることが好ましく、120GPa以上であることがより好ましく、140GPa以上であることがさらに好

ましい。また、得られる延伸成形体の強度は、1 GPa以上であることが好ましく、2 GPa以上であることがより好ましく、2.5 GPa以上であることがさらに好ましく、3 GPa以上であることが特に好ましい。

[0248] 前記延伸成形体の製造方法は、前述した本発明の第2の態様に係る延伸成形体の延伸成形体の製造方法と同様に作製することができる。

[0249] 《バインダー》

本発明の第4の態様に係るバインダー（以下「本バインダー」ともいう。）は、前述したエチレン系重合体粒子〔1〕～〔3〕（以下、まとめて「エチレン系重合体粒子〔4〕」ともいう。）を含む。

[0250] <エチレン系重合体粒子〔4〕>

エチレン系重合体粒子〔4〕は、エチレン系重合体粒子であるため、例えば、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）やポリビニリデンフルオライド（PVDF）等の従来の電極用のバインダーに用いられてきた樹脂に比べて表面自由エネルギーが高く、結着する対象成分（特に無機材料）との親和性が高く、結着する対象成分（特に無機材料同士）のバインディング性に優れる。さらに、電解液等の溶媒耐性および電気特性にも優れる傾向にある。また、エチレン系重合体はPTFEやPVDF等と同様にフィブリル化され得るため、結着する対象成分を繋ぎ合わせるうえでより高い効果を発現することができる。

[0251] エチレン系重合体粒子〔4〕は、超高分子量のエチレン系重合体粒子であることが好ましい。

[0252] 本バインダーに用いるエチレン系重合体粒子〔4〕は、1種でもよく、2種以上でもよい。

[0253] 本バインダー中のエチレン系重合体粒子〔4〕の含有量は、好ましくは70質量%以上、より好ましくは80質量%以上、さらに好ましくは90質量%以上、特に好ましくは95～100質量%であり、さらにより好ましくは100質量%である。

[0254] エチレン系重合体粒子〔4〕の含有量が前記範囲にあると、バインディン

グ性に優れ、厚みが薄くても自立可能な成形体を乾式法で容易に製造することができる。

[0255] エチレン系重合体粒子〔4〕の比表面積がエチレン系重合体粒子〔1〕～〔3〕に記載の範囲にあると、バインディング性に優れ、厚みが薄くても自立可能な成形体を乾式法で容易に製造することができる。

[0256] エチレン系重合体粒子〔4〕のメジアン径（D₅₀）がエチレン系重合体粒子〔1〕～〔3〕に記載の範囲にあると、ハンドリング性（流動性）に優れるため、結着させる材料との分散性が良好になる。このため、均一性（混合状態の均一性や成形体の寸法や表面状態の均一性）に優れる成形体を容易に得ることができる。

[0257] エチレン系重合体粒子〔4〕の極限粘度〔 η 〕が、前述のエチレン系重合体粒子〔1〕～〔3〕の極限粘度〔 η 〕に記載の範囲にあると、バインディング性に優れる。

[0258] また、例えば、成形体を乾式法で作製する際には、該成形体形成材料（例：電極複合材料）をプレスすることにより作製することがある。極限粘度〔 η 〕が前記範囲にあると、厚みが薄くても自立可能な成形体を乾式法で容易に製造することができる。さらに、該プレス時に、溶融状態になってもエチレン系重合体粒子〔4〕が成形体から流出し難く、また粒子形状を保持することができるため、該成形体中のエチレン系重合体粒子〔4〕以外の成分の密着性を向上させ、これらが成形体から脱落することを抑制することができる。その結果、該成形体が電極合材層である場合には、該電極合材層を用いることで、例えば、リチウムイオンの吸蔵および放出を安定的に行うことができる。

[0259] エチレン系重合体粒子〔4〕のかさ密度が、前述のエチレン系重合体粒子〔1〕～〔3〕のかさ密度に記載の範囲にあると、ハンドリング性に優れ、十分な強度の、厚みが薄くても自立可能な成形体を乾式法で容易に製造することができる。

[0260] エチレン系重合体粒子〔4〕中に粗粒が多く含まれると、エチレン系重合

体粒子を重合後の移送時に十分な流動性が得られず、バルブ、ポンプ、ストレーナー等で閉塞が発生する場合がある。このような不具合を抑制することができる等の点から、粗粒の含有量が前記範囲にあることが好ましい。粗粒の含有量が前記範囲にあると、エチレン系重合体粒子の製造や加工プロセスにおける移送性に優れるため、均一な粒子を容易に得ることができ、十分な強度の、厚みが薄くても自立可能な成形体を乾式法で容易に製造することができる。また、粗粒の含有量がエチレン系重合体粒子〔2〕または〔3〕の粗粒の含有量に記載の範囲にあるエチレン系重合体粒子〔4〕を用いて得られた電極合材層は、電氣的な欠陥が発生し難く、該電極合材層を用いることで、電池容量の低下を抑制できる傾向にある。

[0261] エチレン系重合体粒子〔4〕中の化合物（F）の含有量が、前述のエチレン系重合体粒子〔2〕または〔3〕の化合物（F）の含有量に記載の範囲にあると、流動性に優れ、粗粒の含有量が低い粒子となりやすく、均一でバインディング性に優れるバインダーを得ることができる。また、エチレン系重合体粒子〔4〕を用いることで、均一であり、厚みが薄くても自立可能な成形体を乾式法で容易に製造することができる。

[0262] <その他の成分>

本バインダーは、エチレン系重合体粒子〔4〕以外のその他の成分を含んでいてもよい。

[0263] 該その他の成分としては特に制限されず、従来公知の成分が挙げられるが、例えば、エチレン系重合体粒子〔4〕以外のオレフィン系重合体粒子、ポリ酢酸ビニル、ポリメチルメタクリレート、カルボキシメチルセルロース（CMC）、ニトロセルロース、フッ素樹脂、ゴム粒子が挙げられる。

[0264] 前記フッ素樹脂としては、PTFE、PVDF、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体（FEP）、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体等が挙げられる。

[0265] 前記ゴム粒子としては、スチレン-ブタジエンゴム（SBR）粒子、アクリロニトリルゴム粒子等が挙げられる。

[0266] 前記その他の成分はそれぞれ、1種を用いてもよく、2種以上を用いてもよい。

[0267] 本バインダー中の前記その他の成分の含有量は、好ましくは30質量%以下、より好ましくは20質量%以下、さらに好ましくは10質量%以下、より好ましくは0～5質量%であり、本バインダーは前記その他の成分を含まないことが特に好ましい（本バインダー中の前記その他の成分の含有量は特に好ましくは0質量%である）。

[0268] 本バインダー中の前記エチレン系重合体粒子〔4〕以外のオレフィン系重合体粒子の含有量は、好ましくは30質量%以下、より好ましくは20質量%以下、さらに好ましくは10質量%以下、より好ましくは0～5質量%であり、本バインダーは前記エチレン系重合体粒子〔4〕以外のオレフィン系重合体粒子を含まないことが特に好ましい（本バインダー中の前記エチレン系重合体粒子〔4〕以外のオレフィン系重合体粒子の含有量は特に好ましくは0質量%である）。

[0269] 〈成形体〉

本発明に係る成形体は、前述の本バインダーと無機材料とを含む。

[0270] 該成形体に用いる本バインダーは、1種でも、2種以上でもよい。また、該成形体に用いる無機材料も、1種でも、2種以上でもよい。

[0271] 前記成形体は、その求められる物性、機能等に応じ、本バインダーと無機材料以外の成分を含んでいてもよい。

[0272] 前記成形体の形状は特に制限されず、該成形体の用途に応じた形状であればよいが、具体的には、ブロック状、プレート状、シート状、フィルム状などが挙げられる。

[0273] 前記成形体は、電池、フィルター、触媒、吸収体等に好適に用いられる。

[0274] 前記成形体の具体例としては、前記無機材料として活物質を用いた電極含材層、前記無機材料として浄化剤を用いた浄化フィルター、前記無機材料として触媒担体を用いた固体触媒、前記無機材料として水分吸収剤を用いた水分除去シート、前記無機材料としてアウトガス吸収剤を用いたアウトガス除

去シートが挙げられる。

[0275] 前記成形体中の本バインダーの含有量は、好ましくは50質量%以下、より好ましくは0.1～20質量%、さらに好ましくは0.5～12質量%である。

[0276] バインダーの含有量が前記範囲にあると、得られる成形体の機械的強度と無機材料の特性とを両立させることができる等の点で好ましい。

[0277] <無機材料>

前記無機材料としては特に制限されないが、例えば、セラミックス、金属、金属酸化物材料、ケイ素材料、炭素材料が挙げられる。

[0278] 前記無機材料は、本バインダーにより結着され得る形態であれば特に制限されないが、通常は粒子（無機粒子）であり、その平均粒径は、好ましくは1～500 μm 、より好ましくは1～100 μm 、さらに好ましくは5～50 μm である。

[0279] なお、該平均粒径は、コールターカウンター法で測定される。

[0280] 前記成形体中の無機材料の含有量は、好ましくは50質量%以上、より好ましくは80～99.9質量%、さらに好ましくは88～99.5質量%である。

[0281] 無機材料の含有量が前記範囲にあると、得られる成形体の機械的強度と無機材料の特性とを両立させることができる等の点で好ましい。

[0282] <電極合材層>

前記成形体の好ましい一形態としては、電極合材層が挙げられる。

[0283] 該電極合材層は、本バインダーと、活物質とを含み、リチウムイオンを吸蔵および放出可能な電極合材層であることが好ましい。該電極合材層は、正極に用いられる正極合材層でも、負極に用いられる負極合材層でもよい。

[0284] 前記電極合材層の厚みは特に制限されず、従来公知の電極合材層と同様の厚みであってもよいが、好ましくは30～500 μm 、より好ましくは30～300 μm 、さらに好ましくは30～150 μm である。

[0285] 本発明によれば、このような厚みの電極合材層としても、支持体無くても

も自立できる電極合材層を得ることができる。

[0286] 前記電極合材層中の本バインダーの含有量は、該電極合材層の物性（例：電解液浸透性、引張強度）と電池性能との両立の観点から、好ましくは0.1～30質量%、より好ましくは0.5～20質量%、さらに好ましくは0.5～15質量%、特に好ましくは0.5～12質量%である。

[0287] 本バインダーの含有量が前記範囲にあると、集電体に対する接着性および活物質同士の結着性に優れる電極合材層を乾式法で容易に製造することができる。また、電極合材層中における活物質の量をより多くすることができるので、該電極合材層を用いることで、容量の大きい電池を容易に得ることができる。

[0288] [活物質]

前記電極合材層を正極として用いる場合、前記活物質としては、通常、正極活物質を用い、前記電極合材層を負極として用いる場合、前記活物質としては、通常、負極活物質を用いる。

[0289] 前記電極合材層中の活物質の含有量は、好ましくは70～99.9質量%、より好ましくは80～99.5質量%、さらに好ましくは85～99.5質量%、特に好ましくは88～99.0質量%である。

[0290] 活物質の含有量が前記範囲にある電極合材層を用いることで、容量の大きい電池を容易に得ることができる。

[0291] [正極活物質]

正極活物質としては従来公知の正極活物質を用いることができ、特に制限されないが、前記電極合材層を、例えばリチウムイオン二次電池に用いる場合、リチウムイオンの吸蔵および放出が可能な物質であることが好ましく、リチウムイオン二次電池に通常用いられる正極活物質が挙げられる。

[0292] 正極活物質は、1種を用いてもよく、2種以上を用いてもよい。

[0293] 正極活物質としては、例えば、

リチウム（Li）とニッケル（Ni）とを構成金属元素とする酸化物；

Liと、Niと、LiおよびNi以外の金属元素（例：遷移金属元素、典

型金属元素)の少なくとも1種と、を構成金属元素として含む酸化物が挙げられる。

[0294] 前記LiおよびNi以外の金属元素を含む場合、該金属元素は、原子数換算で、Niと同程度、または、Niよりも少ない割合で含まれることが好ましい。

[0295] 前記LiおよびNi以外の金属元素は、例えば、Co、Mn、Al、Cr、Fe、V、Mg、Ca、Na、Ti、Zr、Nb、Mo、W、Cu、Zn、Ga、In、Sn、LaおよびCeからなる群より選択される少なくとも1種が挙げられる。

[0296] 正極活物質は、下記式(C1)で表されるリチウム含有複合酸化物(以下「NCM」ともいう。)を含むことが好ましい。正極活物質として、NCMを用いる場合、単位体積当たりのエネルギー密度が高く、熱安定性にも優れた電極合材層を容易に製造することができる。

[0297] $\text{LiNi}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{O}_2$ ・・・式(C1)

[式(C1)中、a、bおよびcはそれぞれ独立に、0超1未満であり、a、bおよびcの合計は、0.99~1.00である。]

NCMの具体例としては、 $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ が挙げられる。

[0298] 正極活物質は、下記式(C2)で表されるリチウム含有複合酸化物(以下「NCA」ともいう)を含んでいてもよい。

[0299] $\text{Li}_t\text{Ni}_{(1-x-y)}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$ ・・・式(C2)

[式(C2)中、tは、0.95以上1.15以下であり、xは、0以上0.3以下であり、yは、0.1以上0.2以下であり、xおよびyの合計は、0.5未満である。]

NCAの具体例としては、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ が挙げられる。

[0300] [負極活物質]

負極活物質としては従来公知の負極活物質を用いることができ、特に制限

されないが、前記電極合材層を、例えばリチウムイオン二次電池に用いる場合、リチウムイオンの吸蔵および放出が可能な物質であることが好ましく、リチウムイオン二次電池に通常用いられる負極活物質が挙げられる。

[0301] 負極活物質は、1種を用いてもよく、2種以上を用いてもよい。

[0302] 負極活物質としては、例えば、金属リチウム、リチウム含有合金、リチウムとの合金化が可能な金属または合金、リチウムイオンのドーピングおよび脱ドーピングが可能な酸化物、リチウムイオンのドーピングおよび脱ドーピングが可能な遷移金属窒素化物、および、リチウムイオンのドーピングおよび脱ドーピングが可能な炭素材料からなる群より選ばれる少なくとも1種が挙げられる。

[0303] これらの中でもリチウムイオンをドーピングおよび脱ドーピングすることが可能な炭素材料が好ましい。

[0304] 前記炭素材料としては、例えば、カーボンブラック、活性炭、非晶質炭素材料、黒鉛材料が挙げられる。

[0305] 前記炭素材料の形状は、繊維状、球状、ポテト状、フレーク状などのいずれの形状であってもよく、好ましくは球状である。

[0306] 前記炭素材料の形状が球形の場合、前記炭素材料の平均粒径は、好ましくは5～50 μm 、より好ましくは10～30 μm である。

[0307] 前記非晶質炭素材料としては、例えば、ハードカーボン、コークス、1500℃以下に焼成したメソカーボンマイクロビーズ(MCMB)、メソフェーズピッチカーボンファイバー(MCF)が挙げられる。

[0308] 前記黒鉛材料としては、例えば、人造黒鉛、天然黒鉛が挙げられる。なお、前記黒鉛材料は、ホウ素を含有していてもよい。また、前記黒鉛材料としては、金、白金、銀、銅、スズ等の金属または非晶質炭素で被覆したものであってもよく、非晶質炭素と黒鉛との混合物であってもよい。

[0309] 前記人造黒鉛としては、例えば、黒鉛化MCMB、黒鉛化MCFが挙げられる。

[0310] [添加剤]

前記電極合材層は、本バインダーおよび活物質以外の添加剤をさらに含ん

でいてもよい。

[0311] 該添加剤としては、例えば、導電助剤、増粘剤、界面活性剤、分散剤、濡れ剤、消泡剤が挙げられる。

[0312] 前記添加剤はそれぞれ、1種を用いてもよく、2種以上を用いてもよい。

[0313] [導電助剤]

前記導電助剤としては、前記活物質以外の材料であれば特に制限されず、公知の導電助剤を使用することができるが、活物質同士の電気伝導性や、活物質と集電体との電気伝導性を向上させる材料であることが好ましい。

[0314] 前記正極合材層には、導電助剤を用いることが好ましく、前記負極合材層において、負極活物質として前記炭素材料以外の負極活物質を用いる場合にも、導電助剤を用いることが好ましく、前記負極合材層において、負極活物質として前記炭素材料を用いる場合には、導電助剤を用いてもよく、導電助剤を用いなくてもよい。

[0315] 導電助剤は、1種を用いてもよく、2種以上を用いてもよい。

[0316] 前記正極合材層に用いられる導電助剤や、前記負極合材層において、負極活物質として前記炭素材料以外の負極活物質を用いる場合に、該負極合材層に用いられる導電助剤としては特に限定されないが、導電性を有する炭素材料であることが好ましく、グラファイト、カーボンブラック、導電性炭素繊維（例：カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー、カーボンファイバー）、フラーレン等が挙げられる。

[0317] 前記カーボンブラックとしては、市販品を用いてもよい。

[0318] 市販のカーボンブラックとしては、例えば、トーカブラック#4300、#4400、#4500、#5500（東海カーボン（株）製、ファーネスブラック）、プリンテックスL（デグサ社製、ファーネスブラック）、Raven7000、5750、5250、5000ULTRAIII、5000ULTRA、ConductexSCULTRA、Conductex975ULTRA、PUERBLACK100、115、205（コロニビヤン社製、ファーネスブラック）、#2350、#2400B、#2600B、

#30050B、#3030B、#3230B、#3350B、#3400B、#5400B（三菱ケミカル（株）製、ファーンেসブラック）、MONARCH1400、1300、900、VulcanXC-72R、Black Pearls2000、LITX-50、LITX-200（キャボット社製、ファーンেসブラック）、Ensaco250G、Ensaco260G、Ensaco350G、Super-P（TIMCAL社製）、ケッチェンブラックEC-300J、EC-600JD（アクゾノーベル社製）、デンカブラック、デンカブラックHS-100、FX-35（デンカ（株）製、アセチレンブラック）が挙げられる。

[0319] グラファイトとしては、例えば、人造黒鉛、天然黒鉛（例：鱗片状黒鉛、塊状黒鉛、土状黒鉛）が挙げられる。

[0320] 《電極》

本発明に係る電極は、前記電極合材層と、集電体とを含み、該電極を、例えばリチウムイオン二次電池に用いる場合、リチウムイオンを吸蔵および放出可能な電極であることが好ましい。該電極は、正極でも、負極でもよい。

[0321] 該電極は、集電体の少なくとも表面に前記電極合材層を有する電極であることが好ましく、この場合、集電体表面の全面に前記電極合材層を有していてもよく、集電体の一部に電極合材層を有していてもよい。前記電極は、さらに、前記電極合材層および集電体以外の層（膜）等を含んでいてもよい。

[0322] <集電体>

前記電極を正極として用いる場合、前記集電体としては、通常、正極集電体を用い、前記電極を負極として用いる場合、前記集電体としては、通常、負極集電体を用いる。

[0323] [正極集電体]

前記正極集電体としては特に制限されず、公知の正極集電体を用いることができる。

[0324] 正極集電体の材質としては、例えば、アルミニウム、アルミニウム合金、ステンレス鋼、ニッケル、チタン、タンタルなどの金属材料；カーボンプロ

ス、カーボンペーパーなどの炭素材料が挙げられる。

[0325] 正極集電体の材質としては、これらの中でも、導電性の高さとコストとのバランス等の点から、アルミニウムが好ましい。ここで、「アルミニウム」は、純アルミニウムまたはアルミニウム合金を意味する。

[0326] 正極集電体としては、アルミニウム箔が好ましい。アルミニウム箔の材質は、特に限定されず、A1085材、A3003材等が挙げられる。

[0327] [負極集電体]

前記負極集電体としては特に制限されず、公知の負極集電体を用いることができる。

[0328] 負極集電体の材質としては、例えば、銅、ニッケル、ステンレス鋼、ニッケルメッキ鋼等の金属材料が挙げられる。

[0329] 負極集電体の材質としては、これらの中でも、加工性等の点から、銅が好ましく、負極集電体としては、銅箔が好ましい。

[0330] <<電極の製造方法>>

前記電極は、電極製造の簡略化、経済性、安全性、環境負荷等の点から、乾式法で得られた電極であることが好ましい。

[0331] 乾式法で得られた電極としては、具体的には、

本バインダーおよび前記活物質を乾式混合して電極複合材料を得る工程1と、

前記電極複合材料から電極合材層を形成する工程2と

前記電極合材層と集電体とを含む電極を製造する工程3とを含む電極の製造方法で得られた電極が好ましい。

[0332] <工程1>

工程1は、本バインダーおよび前記活物質を乾式混合して電極複合材料を得る工程であり、溶媒や分散媒を用いずに、本バインダーおよび前記活物質を乾式混合する工程である。

[0333] 工程1では、さらに前記添加剤を用いてもよい。

[0334] 工程1は、各原料成分を、得られる電極複合材料中の各成分の含有量が、

前記電極合材層中の各成分の含有量と同様の範囲となるような量で乾式混合することが好ましい。

[0335] 前記乾式混合する方法としては特に制限はなく、種々公知の方法、例えば、脱泡混練機、乾式ボールミル、乾式ビーズミル、ブレード遊星運動型の混合機、容器回転型の遊星運動混合機、擂潰機、乳鉢、ホモジナイザー、低周波共振動音響ミキサー等を用いて混合する方法が挙げられる。

[0336] また、乾式混合する際には、例えば、本バインダーを軟化させるために、熱処理をしてもよい。該熱処理は、活物質、導電助剤等が分解しない温度以下で行うことが好ましい。

[0337] <工程 2>

工程 2 は、前記電極複合材料から電極合材層を形成する工程であり、電極複合材料を層状（膜状、フィルム状）に成形する工程であることが好ましい。

[0338] 工程 2 としては、得られる電極合材層の厚みが前記範囲となるように電極合材層を形成する工程であることが好ましく、前記電極複合材料に圧力をかけて成形する工程を含むことが好ましい。

[0339] 前記圧力をかけて成形する方法としては、ロールプレス法、平板プレス法等の公知の各種プレス法を適宜採用することができる。

[0340] 前記圧力をかけて成形する際には、得られる電極合材層のプレス密度が、 $1.0 \sim 4.0 \text{ g/cm}^3$ となるように圧力をかけることが好ましい。

[0341] 特に、負極合材層を製造する際には、得られる負極合材層のプレス密度が、好ましくは $1.0 \sim 2.0 \text{ g/cm}^3$ 、より好ましくは $1.3 \sim 1.8 \text{ g/cm}^3$ となるように圧力をかける。

[0342] また、正極合材層を製造する際には、得られる正極合材層のプレス密度が、 $2.5 \sim 4.0 \text{ g/cm}^3$ となるように圧力をかけることが好ましい。

[0343] 前記圧力をかけて成形する際には、得られる電極合材層のプレス密度が前記範囲となるように圧力をかけることが好ましいが、該圧力は、好ましくは $0.1 \sim 100$ トンである。

- [0344] 前記圧力をかけて成形する際の温度は、好ましくは $20 \sim 300^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $80 \sim 200^{\circ}\text{C}$ 、さらに好ましくは $100 \sim 200^{\circ}\text{C}$ である。
- [0345] この温度範囲で電極合材層を形成することで、バインダーが適度に軟化し、効果的に活物質を結着できる。
- [0346] 工程2では、前記電極複合材料に圧力をかけて成形した後、必要により、加熱乾燥する工程を行ってもよいが、前述の通り電極製造の簡略化、経済性、安全性、環境負荷等の点から、該加熱乾燥は省略することが好ましい。
- [0347] 該加熱乾燥の方法としては、温風、熱風、低湿風による乾燥；真空乾燥；赤外線（例：遠赤外線）照射による乾燥等が挙げられる。
- [0348] 前記加熱乾燥における、乾燥時間および乾燥温度については特に限定されないが、乾燥時間は、例えば1分間～24時間であり、乾燥温度は、例えば $80 \sim 180^{\circ}\text{C}$ である。
- [0349] <工程3>
- 工程3は、前記電極合材層と集電体とを含む電極を製造する工程であり、前記電極合材層と集電体とを積層させて電極を製造する工程であることが好ましい。
- [0350] 前記積層の方法としては、前記電極合材層を集電体上に配置してプレスする方法が好ましい。
- [0351] 前記プレスする方法としては、ロールプレス法、平板プレス法等の公知の各種プレス法を適宜採用することができる。
- [0352] 前記プレスする際には、得られる電極における電極合材層のプレス密度が、 $1.0 \sim 4.0 \text{ g/cm}^3$ となるようにプレスすることが好ましい。
- [0353] 特に、負極を製造する際には、得られる負極における負極合材層のプレス密度が、好ましくは $1.0 \sim 2.0 \text{ g/cm}^3$ 、より好ましくは $1.3 \sim 1.8 \text{ g/cm}^3$ となるようにプレスする。
- [0354] また、正極を製造する際には、得られる正極における正極合材層のプレス密度が、 $2.5 \sim 4.0 \text{ g/cm}^3$ となるようにプレスすることが好ましい。
- [0355] 前記プレスする際には、得られる電極における電極合材層のプレス密度が

前記範囲となるようにプレスすることが好ましいが、該プレス圧は、好ましくは0.1～100トンである。

[0356] 前記プレスする際のプレス温度は、好ましくは20～300℃、より好ましくは80～200℃、さらに好ましくは100～200℃である。

[0357] この温度範囲で電極合材層と集電体とを積層することで、バインダーが適度に軟化し、効果的に電極合材層と集電体とを積層できる。

[0358] なお、工程3で用いる集電体には、電極合材層との接着性を高めるため、粗面化処理や導電接着層の形成などの表面加工を予め行ってもよい。

[0359] 工程3では、前記電極合材層を集電体にプレスした後、必要により、加熱乾燥する工程を行ってもよいが、前述の通り電極製造の簡略化、経済性、安全性、環境負荷等の点から、該加熱乾燥は省略することが好ましい。

[0360] 前記加熱乾燥の方法としては、温風、熱風、低湿風による乾燥；真空乾燥；赤外線（例：遠赤外線）照射による乾燥等が挙げられる。

[0361] 前記加熱乾燥における、乾燥時間および乾燥温度については特に限定されないが、乾燥時間は、例えば1分間～24時間であり、乾燥温度は、例えば80～180℃である。

[0362] なお、前記工程3は、前記工程2と同時に行ってもよく、前記工程2の後に前記工程3を行ってもよい。例えば、前記工程1で得られた電極複合材料をそのまま集電体上に配置（例：塗布）してプレスすることで、電極合材層を形成しつつ、該電極合材層と集電体とが積層した電極を製造してもよい。

[0363] 《リチウムイオン二次電池》

本発明に係るリチウムイオン二次電池は、前記電極と電解質とを含めば特に制限されない。該リチウムイオン二次電池は、負極と正極との間にセパレータを有していてもよく、前記電極と電解質等とを収容するケースを有していてもよい。

[0364] 該リチウムイオン二次電池は、前記電極を含むため、電池特性（例：充放電容量や電池抵抗）に優れる。

[0365] 前記リチウムイオン二次電池は、携帯用機器や車載用として、好適に用い

ることができる。

[0366] <電極>

前記リチウムイオン二次電池は、得られる電池の電池特性を向上させる等の点から、正極および負極の少なくとも一方の電極が、乾式法で得られた電極、特に前記電極の製造方法で製造された電極であることが好ましい。つまり、前記リチウムイオン二次電池の正極および負極の一方は、湿式法等で製造された電極であってもよい。

[0367] <電解質>

前記電解質は、リチウムイオン等のアルカリ金属カチオンの導電体となり得る限り特に限定されない。また、電解質の性状は特に限定されず、例えば、後述の非水溶媒に溶解した液状であってもよく、ゲル状であってもよく、固体状であってもよい。

[0368] 電解質は、1種を用いてもよく、2種以上を用いてもよい。

[0369] 電解質としては、フッ素を含むリチウム塩（以下「含フッ素リチウム塩」ともいう。）を少なくとも1種含有することが好ましい。

[0370] 含フッ素リチウム塩としては、例えば、六フッ化リン酸リチウム（ LiPF_6 ）、四フッ化ホウ酸リチウム（ LiBF_4 ）、六フッ化ヒ酸リチウム（ LiAsF_6 ）、六フッ化タンタル酸リチウム（ LiTaF_6 ）等の無機酸陰イオン塩；トリフルオロメタンスルホン酸リチウム（ LiCF_3SO_3 ）、リチウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド（ $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ ）、リチウムビス（ペンタフルオロエタンスルホニル）イミド（ $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ ）等の有機酸陰イオン塩が挙げられる。これらの中でも、含フッ素リチウム塩としては、 LiPF_6 が特に好ましい。

[0371] リチウムイオン二次電池は、フッ素を含まないリチウム塩である電解質を含有していてもよい。フッ素を含まないリチウム塩としては、過塩素酸リチウム（ LiClO_4 ）、四塩化アルミニウム酸リチウム（ LiAlCl_4 ）、リチウムデカクロロデカホウ素酸（ $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ ）等が挙げられる。

[0372] [電解液]

リチウムイオン二次電池は、１種以上の溶媒に、１種以上の前記電解質を溶解させた電解液を含んでいてもよい。

[0373] 電解液としては、１種以上の前記電解質と１種以上の非水溶媒とを含む非水電解液であることがより好ましい。

[0374] また、前記電解液は、前記電解質および電解液以外の、電池性能の向上等のために用いられる従来公知の添加剤を含んでいてもよい。

[0375] 電解液中の電解質１００質量％に対する、含フッ素リチウム塩の割合は、好ましくは５０～１００質量％、より好ましくは６０～１００質量％であり、さらに好ましくは８０～１００質量％である。

[0376] また、電解液中の電解質１００質量％に対する、 LiPF_6 の割合も、好ましくは５０～１００質量％、より好ましくは６０～１００質量％、さらに好ましくは８０～１００質量％である。

[0377] 電解液中の電解質の濃度は、好ましくは０．１～３ｍｏｌ／Ｌ、より好ましくは０．５～２ｍｏｌ／Ｌである。

[0378] また、電解液中の LiPF_6 の濃度も、好ましくは０．１～３ｍｏｌ／Ｌ、より好ましくは０．５～２ｍｏｌ／Ｌである。

[0379] 前記非水溶媒としては、例えば、環状カーボネート類、含フッ素環状カーボネート類、鎖状カーボネート類、含フッ素鎖状カーボネート類、脂肪族カルボン酸エステル類、含フッ素脂肪族カルボン酸エステル類、 γ -ラクトン類、含フッ素 γ -ラクトン類、環状エーテル類、含フッ素環状エーテル類、鎖状エーテル類、含フッ素鎖状エーテル類、ニトリル類、アミド類、ラクタム類、ニトロメタン、ニトロエタン、スルホラン、燐酸トリメチル、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホキシド燐酸が挙げられる。

[0380] 環状カーボネート類としては、例えば、エチレンカーボネート（ＥＣ）、プロピレンカーボネート（ＰＣ）、ブチレンカーボネート（ＢＣ）が挙げられる。

[0381] 含フッ素環状カーボネート類としては、例えば、フルオロエチレンカーボネート（ＦＥＣ）が挙げられる。

- [0382] 鎖状カーボネート類としては、例えば、ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、メチルプロピルカーボネート（MPC）、エチルプロピルカーボネート（EPC）、ジプロピルカーボネート（DPC）が挙げられる。
- [0383] 含フッ素鎖状カーボネート類としては、例えば、メチル2, 2, 2-トリフルオロエチルカーボネートが挙げられる。
- [0384] 脂肪族カルボン酸エステル類としては、例えば、ギ酸メチル、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、酪酸メチル、イソ酪酸メチル、トリメチル酪酸メチル、ギ酸エチル、酢酸エチル、プロピオン酸エチル、酪酸エチル、イソ酪酸エチル、トリメチル酪酸エチルが挙げられる。
- [0385] γ -ラクトン類としては、例えば、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトンが挙げられる。
- [0386] 環状エーテル類としては、例えば、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、1, 3-ジオキソラン、4-メチル-1, 3-ジオキソラン、1, 3-ジオキサソ、1, 4-ジオキサソが挙げられる。
- [0387] 鎖状エーテル類としては、例えば、1, 2-エトキシエタン（DEE）、エトキシメトキシエタン（EME）、ジエチルエーテル、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジブトキシエタンが挙げられる。
- [0388] ニトリル類としては、例えば、アセトニトリル、グルタロニトリル、アジポニトリル、メトキシアセトニトリル、3-メトキシプロピオニトリルが挙げられる。
- [0389] アミド類としては、例えば、N, N-ジメチルホルムアミドが挙げられる。
- [0390] ラクタム類としては、例えば、N-メチルピロリジノン、N-メチルオキサゾリジノン、N, N'-ジメチルイミダゾリジノンが挙げられる。
- [0391] 非水溶媒は、環状カーボネート類、含フッ素環状カーボネート類、鎖状カーボネート類および含フッ素鎖状カーボネート類からなる群より選択される。

少なくとも1種を含むことが好ましい。

[0392] この場合、非水溶媒中に占める、環状カーボネート類、含フッ素環状カーボネート類、鎖状カーボネート類および含フッ素鎖状カーボネート類の合計の割合は、好ましくは50～100質量%、より好ましくは60～100質量%、さらに好ましくは80～100質量%である。

[0393] また、非水溶媒は、環状カーボネート類および鎖状カーボネート類からなる群より選択される少なくとも1種を含むことがより好ましい。

[0394] この場合、非水溶媒中に占める、環状カーボネート類および鎖状カーボネート類の合計の割合は、好ましくは50～100質量%、より好ましくは60～100質量%、さらに好ましくは80～100質量%である。

[0395] 非水溶媒の固有粘度は、電解質の解離性およびイオンの移動度をより向上させることができる等の点から、25℃において10.0 mPa・s以下であることが好ましい。

[0396] 非水電解液中に占める非水溶媒の割合は、好ましくは60質量%以上、より好ましくは70質量%以上である。

[0397] 非水電解液中に占める非水溶媒の割合の上限は、他の成分（例：電解質）の含有量にもよるが、例えば99質量%、好ましくは97質量%、さらに好ましくは90質量%である。

[0398] <セパレータ>

前記セパレータは、正極と負極とを電氣的に絶縁し、かつ、リチウムイオンを透過できれば特に制限されない。

[0399] セパレータの材質としては、例えば、ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）、ポリエステル、セルロース、ポリアミド等の樹脂が挙げられる。セパレータとしては、該樹脂を含む多孔質の平板、該樹脂を含む不織布等が挙げられる。

[0400] これらの中でも、セパレータとしては、1種または2種以上のポリオレフィン樹脂を主体に構成された単層または多層構造の多孔性樹脂フィルムが好ましい。

[0401] セパレータの厚みは、例えば、 $5 \sim 30 \mu\text{m}$ である。

[0402] <ケース>

前記ケースとしては特に制限されず、公知のリチウムイオン二次電池用のケースが挙げられ、具体例としては、ラミネートフィルムを含むケース、電池缶と電池缶蓋とを含むケースが挙げられる。

[0403] <リチウムイオン二次電池の製造方法>

リチウムイオン二次電池の製造方法としては、公知のリチウムイオン二次電池の製造方法が挙げられ、例えば、ケースに、正極、負極、電解質（または電解液）および、必要に応じてセパレータを収容してリチウムイオン二次電池前駆体を作製する前駆体作製工程、リチウムイオン二次電池前駆体にエージング処理をして、リチウムイオン二次電池を得るエージング工程とを含む製造方法が挙げられる。

[0404] 前駆体作製工程は、ケースに、正極および負極（必要に応じてセパレータを介して）を収容する工程と、正極および負極（必要に応じてセパレータ）が収容されたケースに、電解質（または電解液）を注入する工程とを含むことが好ましい。

[0405] 前記エージング工程は、前記リチウムイオン二次電池前駆体に対し、 $25 \sim 70^\circ\text{C}$ の環境下で、充電および放電の組み合わせを1回以上施すことが好ましい。

[0406] このようなエージング工程を含むことで、リチウムイオン二次電池の内部抵抗（特に、正極抵抗）を低減することができる傾向にある。

実施例

[0407] 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。

[0408] 以下の実施例において、エチレン系重合体粒子の比表面積、メジアン径（ D_{50} ）、安息角、スパチュラ角、極限粘度 $[\eta]$ 、かさ密度、粗粒（ 1mm 以上）の含有量、流動性、 Mg 含有量、アセトン抽出物、重合体中の化合物（ F ）含有量、化合物（ F ）の重量平均分子量（ M_w ）は、下記の方法に

抛って測定した。

[0409] <比表面積>

高精度ガス吸着装置（マイクロトラック・ベル（株）製、LA-950）を用いて、窒素ガス吸着法にて、エチレン系重合体粒子の吸脱着等温線を測定した。

[0410] 解析法としてBET法により、吸脱着等温線からエチレン系重合体粒子の比表面積を求めた。

[0411] なお、吸脱着等温線を測定する前に、前処理装置（マイクロトラック・ベル（株）製、BELPREP VAC-11）を用いて脱気処理を行った。

[0412] <メジアン径（D50）>

レーザー回折散乱測定装置（（株）堀場製作所製、LA-950）を用いて、乾式法にてエチレン系重合体粒子の粒子径分布（体積基準）を測定した。得られた粒子径分布において、累積体積が50%となる粒子径をメジアン径（D50）とした。

[0413] <安息角、スパチュラ角>

安息角とスパチュラ角はパウダーテスタ（ホソカワミクロン製）を用いて測定した。安息角およびスパチュラ角は、流動性を示す指標であり、いずれも角度が小さいほうが、流動性が高いことを示す。

[0414] <極限粘度 $[\eta]$ >

エチレン系重合体粒子の極限粘度 $[\eta]$ は、該粒子をデカリンに溶解させ、全自動粘度測定装置（（株）離合社製、VMR-053UPC）を用いて、温度135℃のデカリン中で測定した。

[0415] <かさ密度>

エチレン系重合体粒子のかさ密度は、規格形カサ比重測定器（筒井理化学器械（株）製、JIS K 6720 塩化ビニール樹脂用）を用いて測定した。

[0416] 具体的には、予め質量を測定した付属の100mL SUS容器をセットし、規格形カサ比重測定器（筒井理化学器械（株）製、JIS K-6720

塩化ビニール樹脂用)のロートからエチレン系重合体粒子を充填した。S U S 容器上の余分なエチレン系重合体粒子をヘラで落として正確に100 mLに調整して再度質量を測定し、かさ密度を算出した。

[0417] <粗粒の含有量>

エチレン系重合体粒子5.0 gを秤量し、1 mm×1 mmの網目ふるいを用い、振とう時間：10分、振幅：0.5 mm、インターバル：15秒でふるった時に、ふるいを通過しない重合体粒子の質量から、エチレン系重合体粒子中の粒子径1 mm以上の粗粒の含有量を算出した。

[0418] <流動性>

規格形カサ比重測定器(筒井理化学器械(株)製、J I S K-6720 塩化ビニール樹脂用)のロート(足の内径：8 mm)を用いて、エチレン系重合体粒子200 mLを、該ロート内に投入し、ロート出口から落下させた。

[0419] エチレン系重合体粒子の流動性は、実施例1-1～1-7および比較例1-1～1-5においては、エチレン系重合体粒子がロート出口から出始めた時点から、エチレン系重合体粒子の全量がロート出口から出終わった時点までの時間(落下時間)を測定し、この落下時間により評価した。落下時間が短い方が、流動性が高いことを示す。

[0420] それ以外の実施例および比較例においては、エチレン系重合体粒子によるロート出口の閉塞の有無で評価した。ロート出口の閉塞がない方が、流動性が高いことを示す。

[0421] <Mg含有量>

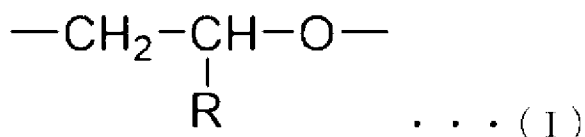
エチレン系重合体粒子0.5 gを秤取し、硫酸を添加して加熱しながら、さらに徐々に硫酸を加えて湿式分解を行った。その後、希釈液を添加し、誘導結合プラズマ質量分析(ICP-MS)装置(アジレント・テクノロジー(株)製、Agilent 7500 cs)を用いてMgの定量分析を行った。なお、内部標準元素については、使用した希釈液に予め添加しておいた。

[0422] <アセトン抽出物（化合物（F）の同定）>

エチレン系重合体粒子 10 g 質量部に対して、アセトン 400 ml を加え、スターラーで攪拌しながら、4 時間還流して抽出を行った。得られたアセトンスラリーをろ過し、ろ液を濃縮して、 $^1\text{H-NMR}$ 法により、核磁気共鳴装置（日本電子（株）製、ECA500）を用いて分析を行った。

[0423] 下記式（I）において酸素原子に隣接する炭素原子に結合した水素原子に由来するシグナルは、重水素化アセトニトリル中、テトラメチルシランを基準とした場合、3～4 ppm に観測される。下記式（I）において、R が水素原子の場合は、3.3～3.8 ppm にオキシメチレン基由来に由来するシグナルが観測される。

[0424] [化10]



[式（I）中、R は、水素原子または炭素数 1～12 のアルキル基を示す。

]

<化合物（F）の含有量>

エチレン系重合体粒子に対して、アセトン溶媒で高速浸透溶媒抽出（EDGE）を、自動高速溶媒抽出装置（CEM社製、EDGE）を用いて実施し、得られた抽出液を濃縮・転溶して試験液とした。

[0425] 得られた試験液を、LC-MS（Waters社製、Acquity UPLC H-Class System/SQ Detector）に供し、抽出液に含まれる化合物（F）の同定を実施すると共に、絶対検量線法にて定量分析を実施し、エチレン系重合体粒子中の化合物（F）の含有量を測定した。

[0426] <化合物（F）の重量平均分子量（Mw）>

エチレン系重合体粒子 10 g に対して、アセトン 400 ml を加え、スターラーで攪拌しながら、4 時間還流して抽出を行った。得られた抽出液のアセトンを蒸発させて、測定試料を得た。得られた測定試料を、30 mL バイ

アル瓶内に秤量し、テトラヒドロフランを用いて溶解し、測定試料 3.0 mg あたり 3.0 mL の GPC 測定用移動相を加えて密栓し、一夜静置して溶解させた。この溶解液を、孔径 0.45 μm の親水性 PTFE メンブレンフィルターカートリッジ（メルクミリポア社製、Millex-LH）を用いてろ過し、得られたろ液を用いて、以下の条件で、化合物（F）の Mw を測定した。

[0427] （測定条件）

・ 515 HPLC ポンプ、717 plus 自動注入装置（日本ウォーターズ（株）製）

・ 示差屈率（RI）検出器（昭和電工（株）製、Shodex RI-101）

・ カラム：PLgel 3 μm MIXED-E, 7.5 $\times$ 300 mm（アジレント・テクノロジー（株）製）を 2 本直列連結したもの

・ カラム温度：40 $^{\circ}\text{C}$

・ 移動相：HPLC 用テトラヒドロフラン〔安定剤含有〕（富士フイルム和光純薬（株）製）

・ サンプル（ろ液）量：100 μL

・ 移動相流速：1.0 mL/min

・ カラム校正：単分散 PS（Easivial PS-L ポリスチレン（アジレント・テクノロジー（株）製））を用いて実施

・ 分子量校正：相対的較正法（PS 換算）で実施

以下に、本発明の第 1 の態様を実施例に基づいて説明する。

[0428] [実施例 1-1]

<成分（i）の調製>

十分に窒素置換した攪拌機付き 1 L ガラス容器に、無水塩化マグネシウム 66.1 g（0.694 mol）、脱水デカン 246 g および 2-エチルヘキシルアルコール 271 g（2.08 mol）を装入し、145 $^{\circ}\text{C}$ で 4 時間反応を行い、Mg 原子換算で 1.0 mol/L の均一透明な成分（i'）を得

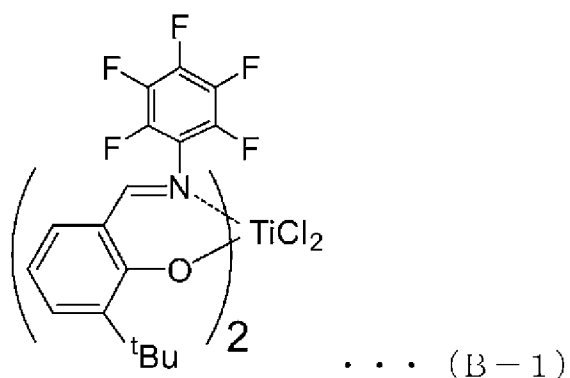
た。

[0429] 前記成分 (i') を脱水デカンで希釈し、Mg 原子換算で 0.25 mol/L の均一透明な成分 (i) を得た。

[0430] <エチレン重合>

十分に窒素置換した攪拌機付き容量 1.6 m³ の反応器に脱水デカン 721 kg、トリイソブチルアルミニウムを Al 原子換算で 2.7 mol 装入した。60℃ に昇温後、前記成分 (i) を Mg 原子換算で 0.86 mol 装入して 15 分間攪拌した。その後 40℃ まで冷却し、反応器内圧が 0.1 MPa G になるまでエチレンガスを吹き込んだ。次いで下記式 (B-1) で表される遷移金属化合物 (B-1) を Ti 原子換算で 4.3 mmol を装入し、次いでアデカプルロニック (登録商標) L-71 ((株) ADEKA 製、以下単に「L-71」ともいう。) を 5.8 g、水素を 2.7 NL 装入した後、全圧が 0.6 MPa G となるようにエチレンガスを供給しながら、50℃ で 117 分間重合反応を行った。重合終了後、デカンでろ過洗浄し、ヘキサン洗浄後 80℃ で 18 時間減圧乾燥した。得られたエチレン系重合体粒子の流動性は良好であった。各種測定結果を表 1 に示す。

[0431] [化11]



[式 (B-1) 中、^tBu は、tert-ブチル基を示す。]

[実施例 1-2]

<エチレン重合>

十分に窒素置換した攪拌機付き容量 1.6 m³ の反応器に脱水デカン 721 kg、トリイソブチルアルミニウムを Al 原子換算で 2.7 mol 装入した

。60℃に昇温後、前記成分(i)をMg原子換算で0.86mol装入して15分間攪拌した。その後40℃まで冷却し、反応器内圧が0.1MPaGになるまでエチレンガスを吹き込んだ。次いで前記遷移金属化合物(B-1)をTi原子換算で4.3mmolを装入し、次いでL-71を5.8g、水素を2.7NL装入した後、全圧が0.6MPaGとなるようにエチレンガスを供給しながら、50℃で104分間重合反応を行った。重合終了後、デカンでろ過洗浄し、ヘキサン洗浄後80℃で18時間減圧乾燥した。得られたエチレン系重合体粒子の流動性は良好であった。各種測定結果を表1に示す。

[0432] [実施例1-3]

<エチレン重合>

十分に窒素置換した攪拌機付き容量1.6m³の反応器に脱水デカン721kg、トリイソブチルアルミニウムをAl原子換算で2.7mol装入した。60℃に昇温後、前記成分(i)をMg原子換算で0.86mol装入して15分間攪拌した。その後40℃まで冷却し、反応器内圧が0.1MPaGになるまでエチレンガスを吹き込んだ。次いで前記遷移金属化合物(B-1)をTi原子換算で4.3mmolを装入し、次いでL-71を5.8g、水素を2.7NL装入した後、全圧が0.6MPaGとなるようにエチレンガスを供給しながら、50℃で115分間重合反応を行った。重合終了後、デカンでろ過洗浄し、ヘキサン洗浄後80℃で18時間減圧乾燥した。得られたエチレン系重合体粒子の流動性は良好であった。各種測定結果を表1に示す。

[0433] [比較例1-1]

<成分(ii)の調製>

十分に窒素置換した攪拌機付き容量1Lのガラス容器に、無水塩化マグネシウム66.1g(0.694mol)、脱水デカン246gおよび2-エチルヘキシルアルコール271g(2.08mol)を装入し、145℃で4時間反応を行い、Mg原子換算で1.0mol/Lの均一透明な成分(i

i')を得た。その後、脱水トルエン1210gを装入して、希釈して均一透明な成分(i i'')を得た。

[0434] 次いで十分に窒素置換した攪拌機付き容量20Lの反応器に、脱水トルエン11700g、Al濃度2.62wt%のトリイソブチルアルミニウムトルエン溶液を2210g装入した。溶液温度を20℃まで冷却し、成分(i i'')を15分かけて全量装入し、その後50℃まで昇温し、3分間反応を行い、成分(i i)を得た。

[0435] <エチレン重合>

十分に窒素置換した攪拌機付き容量1.6m³の反応器に脱水トルエン727kg、トリイソブチルアルミニウムをAl原子換算で0.16mol装入した。40℃に昇温後、前記成分(i i)を全量装入し、反応器内圧が0.1MPaGになるまでエチレンガスを吹き込んだ。次いで前記遷移金属化合物(B-1)をTi原子換算で3.4mmolを装入し、水素を2.5NL装入した後、全圧が0.6MPaGとなるようにエチレンガスを供給しながら、50℃で118分間重合反応を行った。重合終了後、トルエンでろ過洗浄し、ヘキサン洗浄後80℃で18時間減圧乾燥した。得られたエチレン系重合体粒子の流動性は悪かった。各種測定結果を表1に示す。

[0436] [比較例1-2]

<エチレン重合>

十分に窒素置換した攪拌機付き容量1.6m³の反応器に脱水トルエン727kg、トリイソブチルアルミニウムをAl原子換算で0.16mol装入した。40℃に昇温後、前記成分(i i)を全量装入し、反応器内圧が0.1MPaGになるまでエチレンガスを吹き込んだ。次いで遷移金属化合物(B-1)をTi原子換算で3.4mmolを装入し、水素を2.5NL装入した後、全圧が0.6MPaGとなるようにエチレンガスを供給しながら、50℃で104分間重合反応を行った。重合終了後、トルエンでろ過洗浄し、ヘキサン洗浄後80℃で18時間減圧乾燥した。得られたエチレン系重合体粒子の流動性は悪かった。各種測定結果を表1に示す。

[0437] [実施例 1-4]

比較例 2 で得られたエチレン系重合体粒子を破砕造粒整粒機（セイシン企業製 クイックミル QMY 型）で解砕処理した。解砕処理により得られたエチレン系重合体粒子の流動性は良好であった。各種測定結果を表 1 に示す。

[0438] [比較例 1-3]

<エチレン重合>

十分に窒素置換した攪拌機付き容量 1.6 m³ の反応器に脱水トルエン 727 kg、トリイソブチルアルミニウムを Al 原子換算で 2.3 mol 装入した。50℃ に昇温後、前記成分 (i) を Mg 原子換算で 0.69 mol 装入して 15 分間攪拌した。その後 40℃ まで冷却し、反応器内圧が 0.1 MPa G になるまでエチレンガスを吹き込んだ。次いで遷移金属化合物 (B-1) を Ti 原子換算で 3.4 mmol を装入し、水素を 2.6 NL 装入した後、全圧が 0.6 MPa G となるようにエチレンガスを供給しながら、50℃ で 76 分間重合反応を行った。重合終了後、トルエンでろ過洗浄し、ヘキサン洗浄後 80℃ で 18 時間減圧乾燥した。得られたエチレン系重合体粒子の流動性は悪かった。各種測定結果を表 1 に示す。

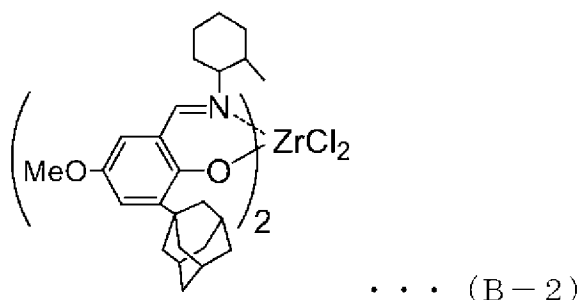
[0439] [実施例 1-5]

<エチレン重合>

十分に窒素置換した攪拌機付き容量 340 L の反応器に脱水デカン 130 L、トリイソブチルアルミニウムを Al 原子換算で 400 mmol 装入した。60℃ に昇温後、前記成分 (i) を Mg 原子換算で 88 mmol 装入して 15 分間攪拌し、次いでアデカプルロニック（登録商標）TR-701（（株）ADEKA 製、以下単に「TR-701」ともいう。）を 2.0 g 装入した。その後 40℃ まで冷却し、下記式 (B-2) で表される遷移金属化合物 (B-2) を Zr 原子換算で 0.11 mmol を装入し、エチレンガスを供給しながら水素を 0.4 NL 装入した後、全圧が 0.6 MPa G となるようにエチレンガスを供給しながら、50℃ で 126 分間重合反応を行った。重合終了後、デカンでろ過洗浄し、ヘキサン洗浄後 80℃ で 6 時間減圧乾燥

した。得られたエチレン系重合体粒子の流動性は良好であった。各種測定結果を表 1 に示す。

[0440] [化12]



[実施例 1-6]

[エチレン重合]

十分に窒素置換した攪拌機付き容量 340 L の反応器に脱水デカン 130 L、トリイソブチルアルミニウムを Al 原子換算で 400 mmol 装入した。60℃に昇温後、前記成分 (i) を Mg 原子換算で 88 mmol 装入して 15 分間攪拌し、次いで TR-701 を 3.5 g 装入した。その後 40℃まで冷却し、遷移金属化合物 (B-2) を Zr 原子換算で 0.11 mmol を装入し、エチレンガスを供給しながら水素を 0.04 NL 装入した後、全圧が 0.6 MPa G となるようにエチレンガスを供給しながら、50℃で 125 分間重合反応を行った。重合終了後、デカンでろ過洗浄し、ヘキサン洗浄後 80℃で 6 時間減圧乾燥した。得られたエチレン系重合体粒子の流動性は良好であった。各種測定結果を表 1 に示す。

[0441] [実施例 1-7]

[エチレン重合]

十分に窒素置換した攪拌機付き容量 340 L の反応器に脱水デカン 130 L、トリイソブチルアルミニウムを Al 原子換算で 490 mmol 装入した。60℃に昇温後、前記成分 (i) を Mg 原子換算で 101 mmol 装入して 15 分間攪拌し、その後 40℃まで冷却し、反応器内圧が 0.1 MPa G になるまでエチレンガスを吹き込んだ。次いで遷移金属化合物 (B-1) を Ti 原子換算で 0.51 mmol を装入し、次いで L-71 を 0.93 g と

水素を0.4NL装入した後、全圧が0.6MPaGとなるようにエチレンガスを供給しながら、50℃で170分間重合反応を行った。重合終了後、デカンでろ過洗浄し、ヘキサン洗浄後80℃で6時間減圧乾燥した。得られたエチレン系重合体粒子の流動性は良好であった。各種測定結果を表1に示す。

[0442] [比較例1-4]

三井化学製超高分子量ポリエチレン粒子（ミペロン、PM-200）の流動性は悪かった。各種測定結果を表1に示す。

[0443] [比較例1-5]

WO2008/013144の実施例2に従い、エチレンの重合を実施した。得られたエチレン系重合体粒子の流動性は悪かった。各種測定結果を表1に示す。

[0444] 前記実施例および比較例の測定結果を表1にまとめた。併せて粒径（メジアン径）の制御方法を表1に示した。

[0445]

[表1]

表1

	メジアン径D50 (μm)	かさ密度 (g/mL)	比表面積 (m^2/g)	極限粘度 [η](dL/g)	安息角 ($^{\circ}$)	スパチュラ角($^{\circ}$)	流動性 (sec)	粒径制御方法*
実施例1-1	480	0.069	11.2	36.7	42	41	32	(1)(2)
実施例1-2	520	0.068	11.4	37.1	43	49	32	(1)(2)
実施例1-3	420	0.066	11.8	36.7	42	44	29	(1)(2)
比較例1-1	740	0.078	5.97	38.1	-	-	測定不能	(1)
比較例1-2	730	0.073	6.08	35.4	48	62	測定不能	(1)
実施例1-4	430	0.12	6.27	35.4	43	50	26	(1)(3)
比較例1-3	測定不能	0.076	11.0	25.9	測定不能	測定不能	測定不能	(1)
実施例1-5	370	0.065	9.09	31.9	39	45	28	(1)(2)
実施例1-6	340	0.078	8.34	38.9	39	40	24	(1)(2)
実施例1-7	300	0.068	15.3	33.2	37	49	26	(1)(2)
比較例1-4	10	0.32	0.91	10.5	52	71	58	触媒が異なる
比較例1-5	200	0.35	0.36	21.1	45	59	52	触媒が異なる

* (1)重合工程の攪拌動力や線速を高くして凝集を抑制する方法
(2) 重合工程に帯電防止剤を添加して凝集を抑制する方法
(3)重合後の後処理工程で解砕する方法

[0446] 以下に、本発明の第2の態様を実施例に基づいて説明する。

以下の実施例において、エチレン系重合体粒子の延伸成形体の作製、および延伸成形体の強度の測定は、以下の通りに実施した。

[0447] (延伸成形体の作製)

真鍮製の金型にエチレン系重合体のパウダーを充填し、油圧プレス機を用いて加熱プレス（125℃、40MPa、1分間）を行った。その後、冷却プレスを行い圧縮シート（厚み1mm、幅30mm、長さ450mm）を得た。次に、プレヒーター（110℃）で予熱した圧縮シートを、加熱ロールプレス機（ロール直径：250mmφ、130℃、ロール速度0.3m/分、ギャップ143μm）を用いて圧延し、圧延されたシートを加熱ロール直下のピンチロール（ロール速度2m/min）で引き取ることで加熱ロール上で予備延伸した。予備延伸されたテープ状の成形体を135℃に設定した熱板の間を通るようにして送りピンチロール（ロール速度0.2m/min）と引き取りピンチロール（ロール速度0.8m/min）の速度差により1次延伸を行った。さらに、熱板の設定温度を140℃に変更し、1次延伸により得られた成形体を、送りピンチロール（ロール速度0.2m/min）と巻き取りのピンチロール（ロール速度0.47m/min）にて同様に処理し、2次延伸を行った。得られた延伸成形体を450mmに切り出して秤量し、原反の圧縮シートの重量を除すことにより、延伸倍率を求めた。

[0448] (延伸成形体の強度測定)

引張試験機（インストロン社製、万能試験機5982型）を用いて、温度23℃、チャック間10mm、引張速度50mm/minの条件で、幅を約2mmに調整した延伸成形体の延伸方向の引張破断強度を測定した。

[0449] [実施例2-1]

<エチレン重合>

十分に窒素置換した、攪拌機、および邪魔板を設置した1L反応器に脱水デカン500mlを装入後、エチレン置換を行った。60℃に昇温後、トリイソブチルアルミニウムをAl原子換算で1.39mmol装入した後、前記成分(i)をMg原子換算で0.44mmol装入して15分間攪拌した。

。その後40℃まで冷却し、前記遷移金属化合物（B-1）をTi原子換算で2.2μmolを装入し、エチレン供給しながら3分間攪拌した。次いで、帯電防止剤である化合物（F）としてL-71を2.95mg、水素を3.75mL装入した後、全圧が0.5MPaGとなるようにエチレンガスを供給しながら、50℃で117分間重合反応を行った。重合終了後、重合体をデカンでろ過洗浄し、ヘキサン洗浄後80℃で18時間減圧乾燥した。得られたエチレン系重合体粒子は、25.5gであった。各種測定結果を表2に示す。

[0450] [実施例2-2]

<エチレン重合>

十分に窒素置換した、攪拌機、および邪魔板を設置した1L反応器に脱水デカン500mLを装入後、エチレン置換を行った。60℃に昇温後、トリイソブチルアルミニウムをAl原子換算で1.39mmol装入した後、前記成分（i）をMg原子換算で0.44mmol装入して15分間攪拌した。次いで、帯電防止剤である化合物（F）としてTR-701を7.5mg装入して3分間攪拌した。その後40℃まで冷却し、前記遷移金属化合物（B-1）をTi原子換算で2.2μmolを装入し、水素を3.75mL装入した後、全圧が0.5MPaGとなるようにエチレンガスを供給しながら、50℃で121分間重合反応を行った。重合終了後、重合体をデカンでろ過洗浄し、ヘキサン洗浄後80℃で18時間減圧乾燥した。得られたエチレン系重合体粒子は、25.7gであった。各種測定結果を表2に示す。

[0451] [実施例2-3]

<エチレン重合>

十分に窒素置換した、攪拌機、および邪魔板を設置した1L反応器に脱水デカン500mLを装入した。60℃に昇温後、トリイソブチルアルミニウムをAl原子換算で1.34mmol、前記成分（i）をMg原子換算で0.335mmolの順番で装入して15分間攪拌した。次いで帯電防止剤である化合物（F）としてTR-701を7.6mg装入して3分間攪拌した。

。その後40℃まで冷却し、前記遷移金属化合物（B-2）をZr原子換算で0.42μmolを装入した後、3分間攪拌した。エチレンガスを供給しながら水素を1.25mL装入した後、全圧が0.3MPaGとなるようにエチレンガスを供給しながら、50℃で122分間重合反応を行った。重合終了後、重合体をデカンでろ過洗浄し、ヘキサン洗浄後80℃で18時間減圧乾燥した。得られたエチレン系重合体粒子は、26.4gであった。各種測定結果を表2に示す。

[0452] [実施例2-4]

<エチレン重合>

十分に窒素置換した、攪拌機、および邪魔板を設置した1L反応器に脱水デカン500mLを装入した。60℃に昇温後、トリイソブチルアルミニウムをAl原子換算で1.34mmol、前記成分（i）をMg原子換算で0.335mmolの順番で装入して15分間攪拌した。次いで、帯電防止剤である化合物（F）としてTR-701を13.5mg装入して3分間攪拌した。その後40℃まで冷却し、前記遷移金属化合物（B-2）をZr原子換算で0.42μmolを装入した後、3分間攪拌した。エチレンガスを供給しながら水素を1.25mL装入した後、全圧が0.6MPaGとなるようにエチレンガスを供給しながら、50℃で118分間重合反応を行った。重合終了後、重合体をデカンでろ過洗浄し、ヘキサン洗浄後80℃で18時間減圧乾燥した。得られたエチレン系重合体粒子は、25.8gであった。各種測定結果を表2に示す。

[0453] [実施例2-5]

<エチレン重合>

十分に窒素置換した、攪拌機、および邪魔板を設置した1L反応器に脱水デカン500mLを装入した。60℃に昇温後、トリイソブチルアルミニウムをAl原子換算で1.34mmol、前記成分（i）をMg原子換算で0.335mmolの順番で装入して15分間攪拌した。次いで、帯電防止剤である化合物（F）としてTR-701を0.5mg装入して3分間攪拌し

た。その後40℃まで冷却し、前記遷移金属化合物（B-2）をZr原子換算で0.42μmolを装入した後、3分間攪拌した。エチレンガスを供給しながら水素を1.25mL装入した後、全圧が0.3MPaGとなるようにエチレンガスを供給しながら、50℃で112分間重合反応を行った。重合終了後、重合体をデカンでろ過洗浄し、ヘキサン洗浄後80℃で18時間減圧乾燥した。得られたエチレン系重合体粒子は、27.4gであった。各種測定結果を表2に示す。

[0454] [実施例2-6]

<エチレン重合>

十分に窒素置換した、攪拌機、および邪魔板を設置した1L反応器に脱水デカン500mLを装入した。60℃に昇温後、トリイソブチルアルミニウムをAl原子換算で1.34mmol、前記成分（i）をMg原子換算で0.335mmolの順番で装入して15分間攪拌した。次いで、帯電防止剤である化合物（F）としてTR-701を7.5mg装入して3分間攪拌した。その後40℃まで冷却し、前記遷移金属化合物（B-2）をZr原子換算で0.42μmolを装入した後、3分間攪拌した。エチレンガスを供給しながら水素を1.25mL装入した後、全圧が0.3MPaGとなるようにエチレンガスを供給しながら、TR-701 10.0mgを15分おきに7回逐次装入し、50℃で121分間重合反応を行った。重合終了後、重合体をデカンでろ過洗浄し、ヘキサン洗浄後80℃で18時間減圧乾燥した。得られたエチレン系重合体粒子は、24.6gであった。各種測定結果を表2に示す。

[0455] [比較例2-1]

<エチレン重合>

十分に窒素置換した、攪拌機、および邪魔板を設置した1L反応器に脱水デカン500mLを装入後、エチレン置換を行った。60℃に昇温後、トリイソブチルアルミニウムをAl原子換算で1.39mmol装入した後、前記成分（i）をMg原子換算で0.44mmol装入して15分間攪拌した。

。その後40℃まで冷却し、前記遷移金属化合物（B-1）をTi原子換算で2.2mmolを装入し、水素を3.75mL装入した後、全圧が0.5MPaGとなるようにエチレンガスを供給しながら、50℃で123分間重合反応を行った。重合終了後、重合体をデカンでろ過洗浄し、ヘキサン洗浄後80℃で18時間減圧乾燥した。得られたエチレン系重合体粒子は、26.5gであった。重合体中の帯電防止剤は、いずれも検出限界以下（5ppm未満）であった。各種測定結果を表2に示す。

[0456] [比較例2-2]

＜成分（iii）の調製＞

国際公開第2010/055652号パンフレットに記載の方法（予備実験1および実施例5）に準じて、固体状アルミノキサン（成分（iii））の調製を実施した。ただし、トリメチルアルミニウムの発火等の安全性に配慮して、当該文献に開示されている条件の約1/6倍の濃度で実施し、4.6μmの成分（iii）を得た。

[0457] ＜エチレン重合＞

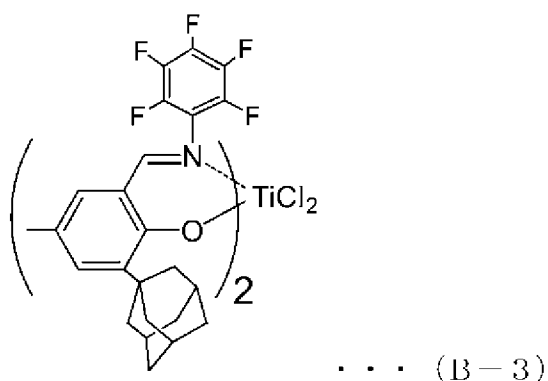
十分に窒素置換した、攪拌機、および邪魔板を設置した1L反応器に脱水デカン500mLを装入後、エチレン置換を行った。トリノルマルオクチルアルミニウムをAl原子換算で0.60mmol装入した。45℃に昇温後、前記成分（iii）をAl原子換算で2.08mmol装入し、前記遷移金属化合物（B-1）をTi原子換算で8.33μmolを装入し、次いで、帯電防止剤である化合物（F）としてL-71を24.0mg、水素を3.75mL装入した後、全圧が0.65MPaGとなるようにエチレンガスを供給しながら、50℃で257分間重合反応を行った。重合終了後、重合体をデカンでろ過洗浄し、ヘキサン洗浄後80℃で18時間減圧乾燥した。得られたエチレン系重合体粒子は、123.9gであった。得られたエチレン系重合体粒子を用いて、前記方法にて延伸成形体の作製を試みたものの、圧縮シートに十分な強度がなく、延伸成形を実施することができなかった各種測定結果を表2に示す。

[0458] [実施例 2-7]

<エチレン重合>

十分に窒素置換した、攪拌機、および邪魔板を設置した 1 L 反応器に脱水デカン 500 mL を装入後、エチレン置換を行った。60℃に昇温後、トリイソブチルアルミニウムを Al 原子換算で 1.39 mmol 装入した後、前記成分 (i) を Mg 原子換算で 0.44 mmol 装入して 15 分間攪拌した。次いで、帯電防止剤である化合物 (F) として TR-701 を 7.50 mg 装入して 3 分間攪拌した。その後 40℃まで冷却し、下記式 (B-3) で表される遷移金属化合物 (B-3) を Ti 原子換算で 2.2 μ mol を装入し、水素を 3.75 mL 装入した後、全圧が 0.5 MPa G となるようにエチレンガスを供給しながら、50℃で 46 分間重合反応を行った。重合終了後、重合体をデカンでろ過洗浄し、ヘキサン洗浄後 80℃で 18 時間減圧乾燥した。得られたエチレン系重合体粒子は、30.2 g であった。各種測定結果を表 2 に示す。

[0459] [化13]



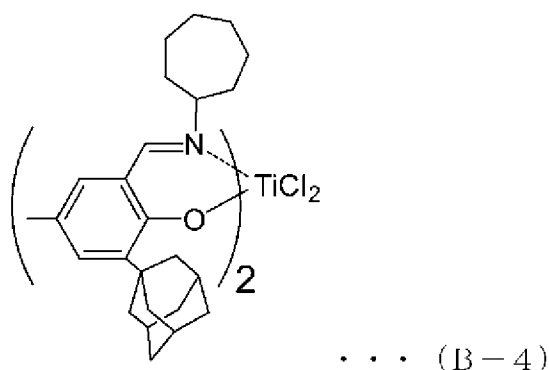
[実施例 2-8]

<エチレン重合>

十分に窒素置換した、攪拌機、および邪魔板を設置した 1 L 反応器に脱水デカン 500 mL を装入後、エチレン置換を行った。60℃に昇温後、トリイソブチルアルミニウムを Al 原子換算で 1.39 mmol 装入した後、前記成分 (i) を Mg 原子換算で 0.44 mmol 装入して 15 分間攪拌した。次いで、帯電防止剤である化合物 (F) として TR-701 を 7.50 mg

g 装入して3分間攪拌した。その後40℃まで冷却し、下記式（B-4）で表される遷移金属化合物（B-4）をTi原子換算で2.2μmolを装入し、水素を3.75mL装入した後、全圧が0.3MPaGとなるようにエチレンガスを供給しながら、50℃で42分間重合反応を行った。重合終了後、重合体をデカンでろ過洗浄し、ヘキサン洗浄後80℃で18時間減圧乾燥した。得られたエチレン系重合体粒子は、30.7gであった。各種測定結果を表2に示す。

[0460] [化14]

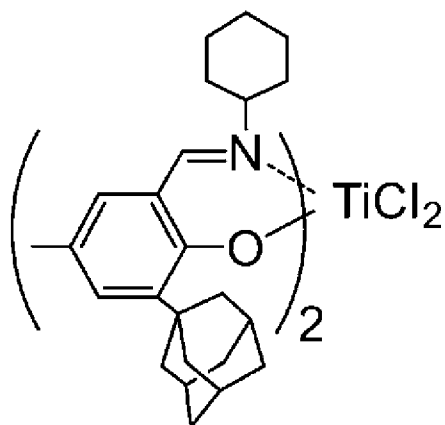


[実施例2-9]

<エチレン重合>

十分に窒素置換した、攪拌機、および邪魔板を設置した1L反応器に脱水デカン500mLを装入後、エチレン置換を行った。60℃に昇温後、トリイソブチルアルミニウムをAl原子換算で1.39mmol装入した後、前記成分(i)をMg原子換算で0.44mmol装入して15分間攪拌した。次いで、帯電防止剤である化合物(F)としてL-71を8.00mg装入して3分間攪拌した。その後40℃まで冷却し、下記式（B-5）で表される遷移金属化合物（B-5）をTi原子換算で2.2μmolを装入し、水素を3.75mL装入した後、全圧が0.5MPaGとなるようにエチレンガスを供給しながら、50℃で49分間重合反応を行った。重合終了後、重合体をデカンでろ過洗浄し、ヘキサン洗浄後80℃で18時間減圧乾燥した。得られたエチレン系重合体粒子は、27.4gであった。各種測定結果を表2に示す。

[0461] [化15]



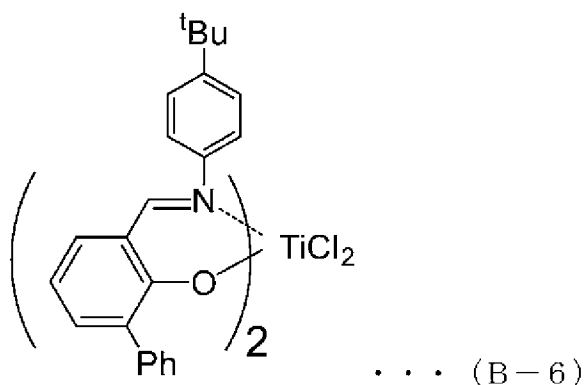
[実施例2-10]

<エチレン重合>

十分に窒素置換した、攪拌機、および邪魔板を設置した1L反応器に脱水デカン500mLを装入後、エチレン置換を行った。60℃に昇温後、トリイソブチルアルミニウムをAl原子換算で1.39mmol装入した後、前記成分(i)をMg原子換算で0.44mmol装入して15分間攪拌した。次いで、帯電防止剤である化合物(F)としてL-71を8.00mg装入して3分間攪拌した。その後40℃まで冷却し、下記式(B-6)で表される遷移金属化合物(B-6)をTi原子換算で2.2μmolを装入し、水素を3.75mL装入した後、全圧が0.5MPaGとなるようにエチレンガスを供給しながら、50℃で50分間重合反応を行った。重合終了後、重合体をデカンでろ過洗浄し、ヘキサン洗浄後80℃で18時間減圧乾燥した。得られたエチレン系重合体粒子は、28.5gであった。各種測定結果を表2に示す。

[0462]

[化16]

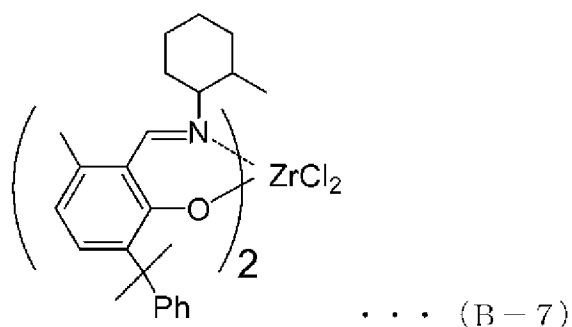


[実施例 2-11]

＜エチレン重合＞

十分に窒素置換した、攪拌機、および邪魔板を設置した 1 L 反応器に脱水デカン 500 mL を装入した。60℃に昇温後、トリイソブチルアルミニウムを Al 原子換算で 1.34 mmol 装入した後、前記成分 (i) を Mg 原子換算で 0.335 mmol 装入して 15 分間攪拌した。次いで、帯電防止剤である化合物 (F) として TR-701 を 7.50 mg 装入して 3 分間攪拌した。その後 40℃まで冷却し、下記式 (B-7) で表される遷移金属化合物 (B-7) を Zr 原子換算で 0.42 μmol を装入した後、3 分間攪拌した。エチレンガスを供給しながら水素を 1.25 mL 装入した後、全圧が 0.1 MPa G となるようにエチレンガスを供給しながら、50℃で 102 分間重合反応を行った。重合終了後、重合体をデカンでろ過洗浄し、ヘキサン洗浄後 80℃で 18 時間減圧乾燥した。得られたエチレン系重合体粒子は 26.8 g であった。各種測定結果を表 2 に示す。

[0463] [化17]

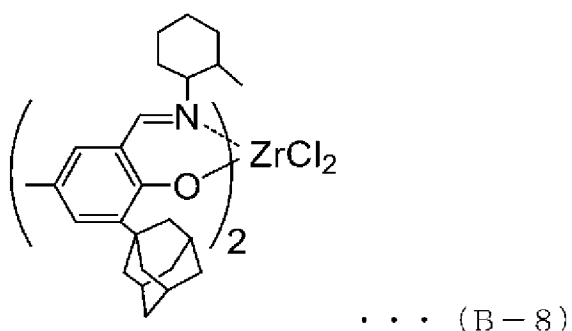


〔実施例 2－1 2〕

＜エチレン重合＞

十分に窒素置換した、攪拌機、および邪魔板を設置した 1 L 反応器に脱水デカン 500 mL を装入した。60℃に昇温後、トリイソブチルアルミニウムを Al 原子換算で 1.34 mmol 装入した後、前記成分 (i) を Mg 原子換算で 0.335 mmol 装入して 15 分間攪拌した。次いで、帯電防止剤である化合物 (F) として TR-701 を 7.50 mg 装入して 3 分間攪拌した。その後 40℃まで冷却し、下記式 (B-8) で表される遷移金属化合物 (B-8) を Zr 原子換算で 0.42 μ mol を装入した後、3 分間攪拌した。エチレンガスを供給しながら水素を 1.25 mL 装入した後、全圧が 0.6 MPa G となるようにエチレンガスを供給しながら、50℃で 135 分間重合反応を行った。重合終了後、重合体をデカンでろ過洗浄し、ヘキサン洗浄後 80℃で 18 時間減圧乾燥した。得られたエチレン系重合体粒子は 26.6 g であった。各種測定結果を表 2 に示す。

[0464] [化18]



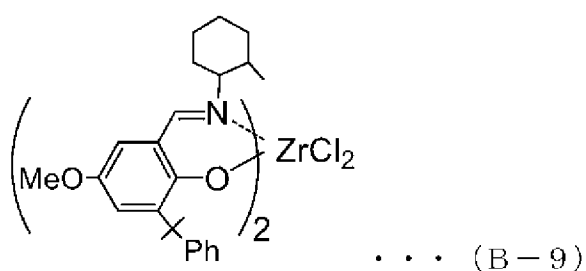
〔実施例 2－1 3〕

＜エチレン重合＞

十分に窒素置換した、攪拌機、および邪魔板を設置した 1 L 反応器に脱水デカン 500 mL を装入した。60℃に昇温後、トリイソブチルアルミニウムを Al 原子換算で 1.34 mmol 装入した後、前記成分 (i) を Mg 原子換算で 0.335 mmol 装入して 15 分間攪拌した。次いで、帯電防止剤である化合物 (F) として L-71 を 7.50 mg 装入して 3 分間攪拌し

た。その後40℃まで冷却し、下記式(B-9)で表される遷移金属化合物(B-9)をZr原子換算で0.42μmolを装入した後、3分間撹拌した。エチレンガスを供給しながら水素を1.25mL装入した後、全圧が0.2MPaGとなるようにエチレンガスを供給しながら、50℃で109分間重合反応を行った。重合終了後、重合体をデカンでろ過洗浄し、ヘキサン洗浄後80℃で18時間減圧乾燥した。得られたエチレン系重合体粒子は27.6gであった。各種測定結果を表2に示す。

[0465] [化19]



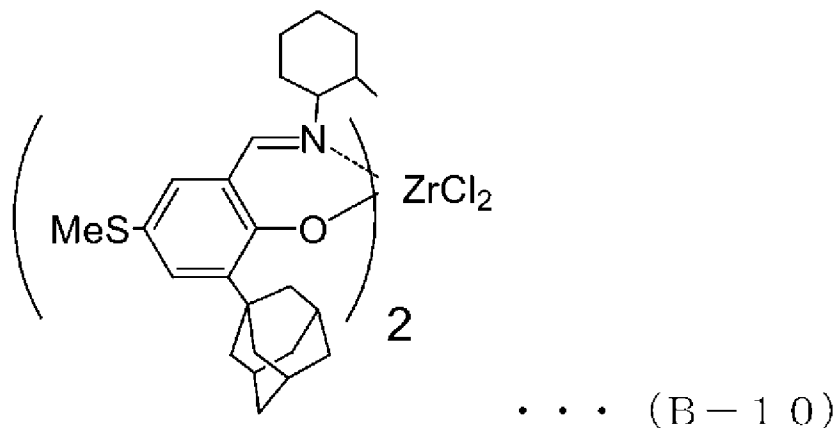
[実施例2-14]

<エチレン重合>

充分に窒素置換した、撹拌機、および邪魔板を設置した1L反応器に脱水デカン500mLを装入した。60℃に昇温後、トリイソブチルアルミニウムをAl原子換算で1.34mmol装入した後、前記成分(i)をMg原子換算で0.335mmol装入して15分間撹拌した。次いで、帯電防止剤である化合物(F)としてL-71を7.50mg装入して3分間撹拌した。その後40℃まで冷却し、下記式(B-10)で表される遷移金属化合物(B-10)をZr原子換算で0.42μmolを装入した後、3分間撹拌した。エチレンガスを供給しながら水素を1.25mL装入した後、全圧が0.5MPaGとなるようにエチレンガスを供給しながら、50℃で135分間重合反応を行った。重合終了後、重合体をデカンでろ過洗浄し、ヘキサン洗浄後80℃で18時間減圧乾燥した。得られたエチレン系重合体粒子は28.0gであった。各種測定結果を表2に示す。

[0466]

[化20]



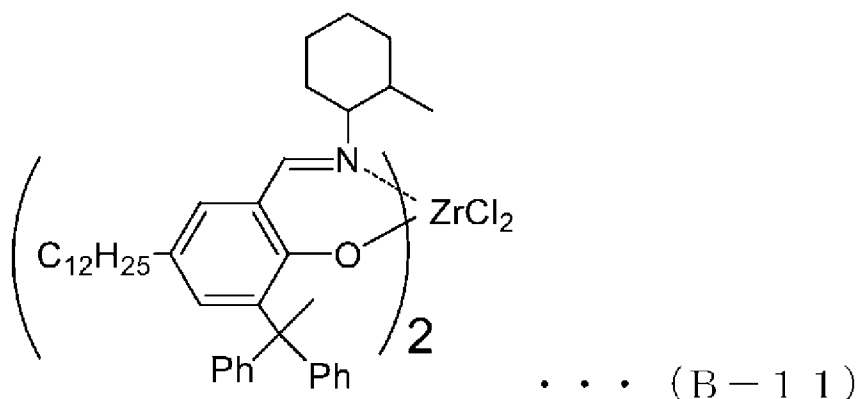
[実施例2-15]

<エチレン重合>

十分に窒素置換した、攪拌機、および邪魔板を設置した1 L 反応器に脱水デカン500 ml を装入した。60℃に昇温後、トリイソブチルアルミニウムをAl 原子換算で1.34 mmol 装入した後、前記成分(i)をMg 原子換算で0.335 mmol 装入して15分間攪拌した。次いで、帯電防止剤である化合物(F)としてL-71を7.50 mg 装入して3分間攪拌した。その後40℃まで冷却し、下記式(B-11)で表される遷移金属化合物(B-11)をZr 原子換算で0.42 μmol を装入した後、3分間攪拌した。エチレンガスを供給しながら水素を1.25 mL 装入した後、全圧が0.6 MPa Gとなるようにエチレンガスを供給しながら、50℃で207分間重合反応を行った。重合終了後、重合体をデカンでろ過洗浄し、ヘキサン洗浄後80℃で18時間減圧乾燥した。得られたエチレン系重合体粒子は24.3 gであった。各種測定結果を表2に示す。

[0467]

[化21]



[実施例 2-16]

<エチレン重合>

十分に窒素置換した、攪拌機、および邪魔板を設置した 1 L 反応器に脱水デカン 500 ml を装入した。60℃に昇温後、トリイソブチルアルミニウムを Al 原子換算で 1.34 mmol 装入した後、前記成分 (i) を Mg 原子換算で 0.335 mmol 装入して 15 分間攪拌した。次いで、帯電防止剤である化合物 (F) としてアデカプルロニック (登録商標) L-31 ((株) ADEKA 製) を 1.88 mg 装入して 3 分間攪拌した。その後 40℃まで冷却し、前記遷移金属化合物 (B-2) を Zr 原子換算で 0.42 μmol を装入した後、3 分間攪拌した。エチレンガスを供給しながら水素を 1.25 mL 装入した後、全圧が 0.2 MPa G となるようにエチレンガスを供給しながら、50℃で 111 分間重合反応を行った。重合終了後、重合体をデカンでろ過洗浄し、ヘキサン洗浄後 80℃で 18 時間減圧乾燥した。得られたエチレン系重合体粒子は 27.4 g であった。各種測定結果を表 2 に示す。

[0468] [実施例 2-17]

<エチレン重合>

十分に窒素置換した、攪拌機、および邪魔板を設置した 1 L 反応器に脱水デカン 500 ml を装入した。60℃に昇温後、トリイソブチルアルミニウムを Al 原子換算で 1.34 mmol 装入した後、前記成分 (i) を Mg 原

子換算で0.335 mmol装入して15分間攪拌した。次いで、帯電防止剤である化合物(F)としてアデカプルロニックL-72((株)ADEKA製)を15.00 mg装入して3分間攪拌した。その後40℃まで冷却し、前記遷移金属化合物(B-2)をZr原子換算で0.42 μmolを装入した後、3分間攪拌した。エチレンガスを供給しながら水素を1.25 mL装入した後、全圧が0.5 MPa Gとなるようにエチレンガスを供給しながら、50℃で133分間重合反応を行った。重合終了後、重合体をデカンでろ過洗浄し、ヘキサン洗浄後80℃で18時間減圧乾燥した。得られたエチレン系重合体粒子は29.3 gであった。各種測定結果を表2に示す。

[0469] [実施例2-18]

<エチレン重合>

十分に窒素置換した、攪拌機、および邪魔板を設置した1 L反応器に脱水デカン500 mLを装入した。60℃に昇温後、トリイソブチルアルミニウムをAl原子換算で1.34 mmol装入した後、前記成分(i)をMg原子換算で0.335 mmol装入して15分間攪拌した。次いで、帯電防止剤である化合物(F)としてアデカプルロニックP-85((株)ADEKA製)を7.50 mg装入して3分間攪拌した。その後40℃まで冷却し、前記遷移金属化合物(B-2)をZr原子換算で0.42 μmolを装入した後、3分間攪拌した。エチレンガスを供給しながら水素を1.25 mL装入した後、全圧が0.2 MPa Gとなるようにエチレンガスを供給しながら、50℃で112分間重合反応を行った。重合終了後、重合体をデカンでろ過洗浄し、ヘキサン洗浄後80℃で18時間減圧乾燥した。得られたエチレン系重合体粒子は27.6 gであった。各種測定結果を表2に示す。

[0470] [実施例2-19]

<エチレン重合>

十分に窒素置換した、攪拌機、および邪魔板を設置した1 L反応器に脱水デカン500 mLを装入した。60℃に昇温後、トリイソブチルアルミニウムをAl原子換算で1.34 mmol装入した後、前記成分(i)をMg原

子換算で0.335 mmol装入して15分間攪拌した。次いで、帯電防止剤である化合物(F)としてアデカプルロニックF-88((株)ADEKA製)を6.00 mg装入して3分間攪拌した。その後40℃まで冷却し、前記遷移金属化合物(B-2)をZr原子換算で0.42 μmolを装入した後、3分間攪拌した。エチレンガスを供給しながら水素を1.25 mL装入した後、全圧が0.2 MPa Gとなるようにエチレンガスを供給しながら、50℃で112分間重合反応を行った。重合終了後、重合体をデカンでろ過洗浄し、ヘキサン洗浄後80℃で18時間減圧乾燥した。得られたエチレン系重合体粒子は27.8 gであった。各種測定結果を表2に示す。

[0471] [実施例2-20]

<エチレン重合>

十分に窒素置換した、攪拌機、および邪魔板を設置した1 L反応器に脱水デカン500 mLを装入した。60℃に昇温後、トリイソブチルアルミニウムをAl原子換算で1.34 mmol装入した後、前記成分(i)をMg原子換算で0.335 mmol装入して15分間攪拌した。次いで、帯電防止剤である化合物(F)としてアデカプルロニック17-R2((株)ADEKA製)を7.50 mg装入して3分間攪拌した。その後40℃まで冷却し、前記遷移金属化合物(B-2)をZr原子換算で0.42 μmolを装入した後、3分間攪拌した。エチレンガスを供給しながら水素を1.25 mL装入した後、全圧が0.3 MPa Gとなるようにエチレンガスを供給しながら、50℃で113分間重合反応を行った。重合終了後、重合体をデカンでろ過洗浄し、ヘキサン洗浄後80℃で18時間減圧乾燥した。得られたエチレン系重合体粒子は27.8 gであった。各種測定結果を表2に示す。

[0472] [実施例2-21]

<エチレン重合>

十分に窒素置換した、攪拌機、および邪魔板を設置した1 L反応器に脱水デカン500 mLを装入した。60℃に昇温後、トリイソブチルアルミニウムをAl原子換算で1.34 mmol装入した後、前記成分(i)をMg原

子換算で0.335 mmol装入して15分間攪拌した。次いで、帯電防止剤である化合物(F)としてアデカプルロニックTR-702((株)ADEKA製)を7.50 mg装入して3分間攪拌した。その後40℃まで冷却し、前記遷移金属化合物(B-2)をZr原子換算で0.42 μmolを装入した後、3分間攪拌した。エチレンガスを供給しながら水素を1.25 mL装入した後、全圧が0.2 MPa Gとなるようにエチレンガスを供給しながら、50℃で116分間重合反応を行った。重合終了後、重合体をデカンでろ過洗浄し、ヘキサン洗浄後80℃で18時間減圧乾燥した。得られたエチレン系重合体粒子は28.2 gであった。各種測定結果を表2に示す。

[0473] [実施例2-22]

<エチレン重合>

十分に窒素置換した、攪拌機、および邪魔板を設置した1 L反応器に脱水デカン500 mLを装入した。60℃に昇温後、トリイソブチルアルミニウムをAl原子換算で1.34 mmol装入した後、前記成分(i)をMg原子換算で0.335 mmol装入して15分間攪拌した。次いで、帯電防止剤である化合物(F)としてアデカプルロニックTR-913R((株)ADEKA製)を3.75 mg装入して3分間攪拌した。その後40℃まで冷却し、前記遷移金属化合物(B-2)をZr原子換算で0.42 μmolを装入した後、3分間攪拌した。エチレンガスを供給しながら水素を1.25 mL装入した後、全圧が0.3 MPa Gとなるようにエチレンガスを供給しながら、50℃で112分間重合反応を行った。重合終了後、重合体をデカンでろ過洗浄し、ヘキサン洗浄後80℃で18時間減圧乾燥した。得られたエチレン系重合体粒子は28.1 gであった。各種測定結果を表2に示す。

[0474] [実施例2-23]

<エチレン重合>

十分に窒素置換した、攪拌機、および邪魔板を設置した1 L反応器に脱水デカン500 mLを装入した。60℃に昇温後、トリイソブチルアルミニウムをAl原子換算で1.34 mmol装入した後、前記成分(i)をMg原

子換算で0.335 mmol装入して15分間攪拌した。次いで、帯電防止剤である化合物(F)としてエマルゲン108(花王(株)製)を3.75 mg装入して3分間攪拌した。その後40℃まで冷却し、前記遷移金属化合物(B-2)をZr原子換算で0.42 μmolを装入した後、3分間攪拌した。エチレンガスを供給しながら水素を1.25 mL装入した後、全圧が0.3 MPa Gとなるようにエチレンガスを供給しながら、50℃で123分間重合反応を行った。重合終了後、重合体をデカンでろ過洗浄し、ヘキサン洗浄後80℃で18時間減圧乾燥した。得られたエチレン系重合体粒子は27.8 gであった。各種測定結果を表2に示す。

[0475] [実施例2-24]

<エチレン重合>

十分に窒素置換した、攪拌機、および邪魔板を設置した1 L反応器に脱水デカン500 mLを装入した。60℃に昇温後、トリイソブチルアルミニウムをAl原子換算で1.34 mmol装入した後、前記成分(i)をMg原子換算で0.335 mmol装入して15分間攪拌した。次いで、帯電防止剤である化合物(F)としてエマルゲン109P(花王(株)製)を3.75 mg装入して3分間攪拌した。その後40℃まで冷却し、前記遷移金属化合物(B-2)をZr原子換算で0.42 μmolを装入した後、3分間攪拌した。エチレンガスを供給しながら水素を1.25 mL装入した後、全圧が0.3 MPa Gとなるようにエチレンガスを供給しながら、50℃で123分間重合反応を行った。重合終了後、重合体をデカンでろ過洗浄し、ヘキサン洗浄後80℃で18時間減圧乾燥した。得られたエチレン系重合体粒子は28.5 gであった。各種測定結果を表2に示す。

[0476] [実施例2-25]

<エチレン重合>

十分に窒素置換した、攪拌機、および邪魔板を設置した1 L反応器に脱水デカン500 mLを装入した。60℃に昇温後、トリイソブチルアルミニウムをAl原子換算で1.34 mmol装入した後、前記成分(i)をMg原

子換算で0.335 mmol装入して15分間攪拌した。次いで、帯電防止剤である化合物(F)としアミゼット5C(川研ファインケミカル(株)製)を3.75 mg装入して3分間攪拌した。その後40℃まで冷却し、前記遷移金属化合物(B-2)をZr原子換算で0.42 μmolを装入した後、3分間攪拌した。エチレンガスを供給しながら水素を1.25 mL装入した後、全圧が0.3 MPa Gとなるようにエチレンガスを供給しながら、50℃で120分間重合反応を行った。重合終了後、重合体をデカンでろ過洗浄し、ヘキサン洗浄後80℃で18時間減圧乾燥した。得られたエチレン系重合体粒子は28.2 gであった。各種測定結果を表2に示す。

[0477] [実施例2-26]

<エチレン重合>

十分に窒素置換した、攪拌機、および邪魔板を設置した1 L反応器に脱水デカン500 mLを装入した。60℃に昇温後、トリイソブチルアルミニウムをAl原子換算で1.34 mmol装入した後、前記成分(i)をMg原子換算で0.335 mmol装入して15分間攪拌した。次いで、帯電防止剤である化合物(F)としてアセチレノールE13T(川研ファインケミカル(株)製)を6.00 mg装入して3分間攪拌した。その後40℃まで冷却し、前記遷移金属化合物(B-2)をZr原子換算で0.42 μmolを装入した後、3分間攪拌した。エチレンガスを供給しながら水素を1.25 mL装入した後、全圧が0.4 MPa Gとなるようにエチレンガスを供給しながら、50℃で128分間重合反応を行った。重合終了後、重合体をデカンでろ過洗浄し、ヘキサン洗浄後80℃で18時間減圧乾燥した。得られたエチレン系重合体粒子は28.9 gであった。各種測定結果を表2に示す。

[0478]

[表2]

表 2

	遷移金属 化合物(B)	化合物(F)	エチレン系重合体粒子							延伸成形体	
			比表面積 (m ² /g)	化合物(F) 含有量 (ppm)	極限粘度 [η] (dl/g)	かさ密度 (g/mL)	Mg含有量 (ppm)	粗粒量 (>1mm) (wt%)	流動性 (閉塞有無)	延伸倍率 (倍)	強度 (GPa)
実施例2-1	B-1	L-71	11.4	88	37.1	0.068	350	0.8	無	167	3.4
実施例2-2	B-1	TR-701	15.4	130	36.4	0.062	410	0.5	無	187	2.9
実施例2-3	B-2	TR-701	9.1	100	31.9	0.065	230	0.5	無	166	2.5
実施例2-4	B-2	TR-701	8.4	50	38.9	0.078	170	0.6	無	148	2.5
実施例2-5	B-2	TR-701	10.3	7	24.7	0.062	300	1.8	無	155	2.4
実施例2-6	B-2	TR-701	8.7	300	30.1	0.048	300	11.9	無	157	2.5
比較例2-1	B-1	—	6.1	< 5	35.4	0.073	280	84.6	有	170	3.5
比較例2-2	B-1	L-71	0.05	20	36.1	0.26	N.D.	0.0	無	—	—
実施例2-7	B-3	TR-701	9.27	73	37.7	0.065	N.D.	10.6	無	176	3.3
実施例2-8	B-4	TR-701	9.76	92	15.1	0.053	N.D.	1.2	無	175	2.1
実施例2-9	B-5	L-71	9.78	78	14.3	0.047	N.D.	0.8	無	161	2.0
実施例2-10	B-6	L-71	8.10	76	8.0	0.039	N.D.	0.8	無	120	1.2
実施例2-11	B-7	TR-701	8.73	74	24.3	0.055	N.D.	19.1	無	154	2.3
実施例2-12	B-8	TR-701	8.42	74	34.0	0.055	N.D.	4.8	無	163	2.4
実施例2-13	B-9	L-71	7.11	87	25.4	0.052	N.D.	14.3	無	152	2.3
実施例2-14	B-10	L-71	7.17	79	33.3	0.052	N.D.	15.2	無	158	2.4
実施例2-15	B-11	L-71	6.32	100	32.0	0.051	N.D.	15.6	無	160	2.4
実施例2-16	B-2	L-31	8.63	27	28.1	0.052	N.D.	8.41	無	167	2.3
実施例2-17	B-2	L-72	5.74	190	36.8	0.051	N.D.	15.32	無	155	2.6
実施例2-18	B-2	P-85	8.11	210	30.4	0.053	N.D.	3.37	無	154	2.5
実施例2-19	B-2	F-88	9.12	59	27.6	0.061	N.D.	4.15	無	149	2.1
実施例2-20	B-2	17-R2	7.28	63	30.4	0.049	N.D.	12.1	無	150	2.3
実施例2-21	B-2	TR-702	8.16	46	31.4	0.052	N.D.	4.24	無	154	2.4
実施例2-22	B-2	TR-913R	8.18	55	28.1	0.046	N.D.	6.6	無	160	2.3
実施例2-23	B-2	エマルゲン108	7.35	45	33.7	0.050	N.D.	9.83	無	158	2.5
実施例2-24	B-2	エマルゲン109P	7.06	68	32.0	0.050	N.D.	9.04	無	155	2.5
実施例2-25	B-2	アミゼット5C	7.32	43	34.4	0.051	N.D.	14.77	無	161	2.5
実施例2-26	B-2	E13T	8.20	37	40.0	0.057	N.D.	16.98	無	148	2.3

以下に、本発明の第3の態様を実施例に基づいて説明する。

[0479] [実施例 3-1]

前記 [実施例 2-1] と同様の操作で、エチレン重合を実施した。重合終了後、重合器の壁面にはポリマーの付着は確認されなかった（ファウリングが起こらなかった。）。各種測定結果を表 3 に示す。

[0480] [実施例 3-2]

前記 [実施例 2-2] と同様の操作で、エチレン重合を実施した。重合終了後、重合器の壁面にはポリマーの付着は確認されなかった（ファウリングが起こらなかった。）。各種測定結果を表 3 に示す。

[0481] [実施例 3-3]

前記 [実施例 2-3] と同様の操作で、エチレン重合を実施した。重合終了後、重合器の壁面にはポリマーの付着は確認されなかった（ファウリングが起こらなかった。）。各種測定結果を表 3 に示す。

[0482] [実施例 3-4]

前記 [実施例 2-4] と同様の操作で、エチレン重合を実施した。重合終了後、重合器の壁面にはポリマーの付着は確認されなかった（ファウリングが起こらなかった。）。各種測定結果を表 3 に示す。

[0483] [実施例 3-5]

<エチレン重合>

十分に窒素置換した、攪拌機、および邪魔板を設置した 1 L 反応器に脱水デカン 500 mL を装入した。60℃に昇温後、トリイソブチルアルミニウムを Al 原子換算で 1.34 mmol 装入、前記成分 (i) を Mg 原子換算で 0.335 mmol の順番で装入して 15 分間攪拌した。次いで、帯電防止剤である化合物 (F) としてアデカプルロニック（登録商標）TR-701 を 7.5 mg 装入して 3 分間攪拌した。その後 40℃まで冷却し、前記遷移金属化合物 (B-2) を Zr 原子換算で 0.42 μ mol を装入し、3 分間攪拌した。エチレンガスを供給し 3 分間攪拌した後、アデカプルロニック（登録商標）TR-701 を 13.5 mg 装入した。エチレンガスを供給しながら、水素を 1.25 mL 装入した後、全圧が 0.3 MPa G となるよう

にエチレンガスを供給しながら、50℃で178分間重合反応を行った。重合終了後、重合器の壁面にはポリマーの付着は確認されなかった（ファウリングが起こらなかった。）。重合体をデカンでろ過洗浄し、ヘキサン洗浄後80℃で18時間減圧乾燥した。得られたエチレン系重合体粒子は、25.4 gであった。各種測定結果を表3に示す。

[0484] [比較例3-1]

前記[比較例2-1]と同様の操作で、エチレン重合を実施した。重合終了後、重合器の壁面にはポリマーの付着が確認された（ファウリングが起こった。）。各種測定結果を表3に示す。

[0485] [比較例3-2]

<エチレン重合>

十分に窒素置換した、攪拌機、および邪魔板を設置した1 L 反応器に脱水デカン500 mlを装入後、エチレン置換を行った。60℃に昇温後、帯電防止剤である化合物（F）としてアデカプルロニック（登録商標）L-71を2.95 mg添加後、トリイソブチルアルミニウムをAl原子換算で1.39 mmol装入した後、3分間攪拌してから前記成分（i）をMg原子換算で0.44 mmol装入して15分間攪拌した。その後40℃まで冷却し、前記遷移金属化合物（B-1）をTi原子換算で2.2 μmolを装入し、次いで水素を3.75 mL装入した後、全圧が0.5 MPa Gとなるようにエチレンガスを供給しながら、50℃で65分間重合反応を行った。重合終了後、重合器の壁面にはポリマーの付着が確認された（ファウリングが起こった。）。重合体をデカンでろ過洗浄し、ヘキサン洗浄後80℃で18時間減圧乾燥した。得られたエチレン系重合体粒子は、27.5 gであった。各種測定結果を表3に示す。

[0486] [比較例3-3]

<エチレン重合>

十分に窒素置換した、攪拌機、および邪魔板を設置した1 L 反応器に脱水デカン500 mlを装入後、エチレン置換を行った。60℃に昇温後、トリ

イソブチルアルミニウムをAl原子換算で1.39mmol装入した後、帯電防止剤である化合物(F)としてアデカプルロニック(登録商標)LR-71を2.95mg添加した後、3分間攪拌してから前記成分(i)をMg原子換算で0.44mmol装入して15分間攪拌した。その後40℃まで冷却し、前記遷移金属化合物(B-1)をTi原子換算で2.2μmolを装入し、次いで水素を3.75mL装入した後、全圧が0.5MPaGとなるようにエチレンガスを供給しながら、50℃で66分間重合反応を行った。重合終了後、重合器の壁面にはポリマーの付着が確認された(ファウリングが起こった。)。重合体をデカンでろ過洗浄し、ヘキサン洗浄後80℃で18時間減圧乾燥した。得られたエチレン系重合体粒子は、27.2gであった。各種測定結果を表3に示す。

[0487] [比較例3-4]

<エチレン重合>

十分に窒素置換した、攪拌機、および邪魔板を設置した1L反応器に脱水デカン500mLを装入後、エチレン置換を行った。60℃に昇温後、帯電防止剤である化合物(F)としてアデカプルロニック(登録商標)TR-701を7.5mg添加後、トリイソブチルアルミニウムをAl原子換算で1.39mmol装入した後、3分間攪拌してから前記成分(i)をMg原子換算で0.44mmol装入して15分間攪拌した。その後40℃まで冷却し、前記遷移金属化合物(B-1)をTi原子換算で2.2μmolを装入し、次いで水素を3.75mL装入した後、全圧が0.5MPaGとなるようにエチレンガスを供給しながら、50℃で104分間重合反応を行った。重合終了後、重合器の壁面にはポリマーの付着が確認された(ファウリングが起こった。)。重合体をデカンでろ過洗浄し、ヘキサン洗浄後80℃で18時間減圧乾燥した。得られたエチレン系重合体粒子は、25.6gであった。各種測定結果を表3に示す。

[0488] [比較例3-5]

<エチレン重合>

十分に窒素置換した、攪拌機、および邪魔板を設置した 1 L 反応器に脱水デカン 500 mL を装入後、エチレン置換を行った。60℃に昇温後、トリイソブチルアルミニウムを Al 原子換算で 1.39 mmol 装入した後、帯電防止剤である化合物 (F) としてアデカプルロニック (登録商標) TR-701 を 7.5 mg 添加した後、3 分間攪拌してから前記成分 (i) を Mg 原子換算で 0.44 mmol 装入して 15 分間攪拌した。その後 40℃まで冷却し、前記遷移金属化合物 (B-1) を Ti 原子換算で 2.2 μmol を装入し、次いで水素を 3.75 mL 装入した後、全圧が 0.5 MPa G となるようにエチレンガスを供給しながら、50℃で 139 分間重合反応を行った。重合終了後、重合器の壁面にはポリマーの付着が確認された (ファウリングが起こった。)。重合体をデカンでろ過洗浄し、ヘキサン洗浄後 80℃で 18 時間減圧乾燥した。得られたエチレン系重合体粒子は、20.3 g であった。各種測定結果を表 3 に示す。

[0489] [比較例 3-6]

<エチレン重合>

十分に窒素置換した、攪拌機、および邪魔板を設置した 1 L 反応器に脱水デカン 500 mL を装入した。60℃に昇温後、帯電防止剤である化合物 (F) としてアデカプルロニック (登録商標) TR-701 を 7.5 mg 装入し、次いでトリイソブチルアルミニウムを Al 原子換算で 1.34 mmol 装入した後、3 分間攪拌してから前記成分 (i) を Mg 原子換算で 0.335 mmol 装入して 15 分間攪拌した。その後 40℃まで冷却し、前記遷移金属化合物 (B-2) を Zr 原子換算で 0.42 μmol を装入した後、3 分間攪拌した。エチレンガスを供給しながら水素を 1.25 mL 装入した後、全圧が 0.3 MPa G となるようにエチレンガスを供給しながら、50℃で 118 分間重合反応を行った。重合終了後、重合器の壁面にはポリマーの付着が確認された (ファウリングが起こった。)。重合体をデカンでろ過洗浄し、ヘキサン洗浄後 80℃で 18 時間減圧乾燥した。得られたエチレン系重合体粒子は、28.6 g であった。各種測定結果を表 3 に示す。

[0490] [比較例 3-7]

<エチレン重合>

十分に窒素置換した、攪拌機、および邪魔板を設置した 1 L 反応器に脱水デカン 500 ml を装入した。60℃に昇温後、トリイソブチルアルミニウムを Al 原子換算で 1.34 mmol 装入した。次いで帯電防止剤である化合物 (F) としてアデカプルロニック (登録商標) TR-701 を 7.5 mg 装入した後、3 分間攪拌してから前記成分 (i) を Mg 原子換算で 0.335 mmol 装入して 15 分間攪拌した。その後 40℃まで冷却し、前記遷移金属化合物 (B-2) を Zr 原子換算で 0.42 μ mol を装入した後、3 分間攪拌した。エチレンガスを供給しながら水素を 1.25 mL 装入した後、全圧が 0.3 MPa G となるようにエチレンガスを供給しながら、50℃で 120 分間重合反応を行った。重合終了後、重合器の壁面にはポリマーの付着が確認された (ファウリングが起こった。)。重合体をデカンでろ過洗浄し、ヘキサン洗浄後 80℃で 18 時間減圧乾燥した。結果を表 1 に示す。得られたエチレン系重合体粒子は、27.4 g であった。各種測定結果を表 3 に示す。

[0491] [比較例 3-8]

<エチレン重合>

十分に窒素置換した、攪拌機、および邪魔板を設置した 1 L 反応器に脱水デカン 500 ml を装入した。60℃に昇温後、トリイソブチルアルミニウムを Al 原子換算で 1.34 mmol、前記成分 (i) を Mg 原子換算で 0.335 mmol の順番で装入して 15 分間攪拌した。次いで、帯電防止剤である化合物 (F) としてアデカプルロニック (登録商標) TR-701 を 0.5 mg 装入して 3 分間攪拌した。その後 40℃まで冷却し、前記遷移金属化合物 (B-2) を Zr 原子換算で 0.42 μ mol を装入した後、3 分間攪拌した。エチレンガスを供給しながら水素を 1.25 mL 装入した後、全圧が 0.3 MPa G となるようにエチレンガスを供給しながら、50℃で 112 分間重合反応を行った。重合終了後、重合器の壁面にはポリマーの付

着が確認された（ファウリングが起こった。）。重合体をデカンでろ過洗浄し、ヘキサン洗浄後80℃で18時間減圧乾燥した。得られたエチレン系重合体粒子は、27.4 gであった。各種測定結果を表3に示す。

[0492] [比較例3-9]

<エチレン重合>

十分に窒素置換した、攪拌機、および邪魔板を設置した1 L反応器に脱水デカン500 mlを装入した。60℃に昇温後、トリイソブチルアルミニウムをAl原子換算で1.34 mmol、前記成分(i)をMg原子換算で0.335 mmolの順番で装入して15分間攪拌した。次いで、帯電防止剤である化合物(F)としてアデカプルロニック（登録商標）TR-701を7.5 mg装入して3分間攪拌した。その後40℃まで冷却し、前記遷移金属化合物(B-2)をZr原子換算で0.42 μ molを装入した後、3分間攪拌した。エチレンガスを供給しながら水素を1.25 mL装入した後、全圧が0.3 MPa Gとなるようにエチレンガスを供給しながら、アデカプルロニック（登録商標）TR-701 10.0 mgを15分おきに7回逐次装入し、50℃で121分間重合反応を行った。重合終了後、重合器の壁面にはポリマーの付着が確認された（ファウリングが起こった。）。重合体をデカンでろ過洗浄し、ヘキサン洗浄後80℃で18時間減圧乾燥した。得られたエチレン系重合体粒子は、24.6 gであった。各種測定結果を表3に示す。

[0493] [実施例3-6]

前記[実施例2-7]と同様の操作で、エチレン重合を実施した。重合終了後、重合器の壁面にはポリマーの付着は確認されなかった（ファウリングが起こらなかった。）。各種測定結果を表3に示す。

[0494] [実施例3-7]

前記[実施例2-8]と同様の操作で、エチレン重合を実施した。重合終了後、重合器の壁面にはポリマーの付着は確認されなかった（ファウリングが起こらなかった。）。各種測定結果を表3に示す。

[0495] [実施例 3-8]

前記 [実施例 2-9] と同様の操作で、エチレン重合を実施した。重合終了後、重合器の壁面にはポリマーの付着は確認されなかった（ファウリングが起こらなかった。）。各種測定結果を表 3 に示す。

[0496] [実施例 3-9]

前記 [実施例 2-10] と同様の操作で、エチレン重合を実施した。重合終了後、重合器の壁面にはポリマーの付着は確認されなかった（ファウリングが起こらなかった。）。各種測定結果を表 3 に示す。

[0497] [実施例 3-10]

前記 [実施例 2-11] と同様の操作で、エチレン重合を実施した。重合終了後、重合器の壁面にはポリマーの付着は確認されなかった（ファウリングが起こらなかった。）。各種測定結果を表 3 に示す。

[0498] [実施例 3-11]

前記 [実施例 2-12] と同様の操作で、エチレン重合を実施した。重合終了後、重合器の壁面にはポリマーの付着は確認されなかった（ファウリングが起こらなかった。）。各種測定結果を表 3 に示す。

[0499] [実施例 3-12]

前記 [実施例 2-13] と同様の操作で、エチレン重合を実施した。重合終了後、重合器の壁面にはポリマーの付着は確認されなかった（ファウリングが起こらなかった。）。各種測定結果を表 3 に示す。

[0500] [実施例 3-13]

前記 [実施例 2-14] と同様の操作で、エチレン重合を実施した。重合終了後、重合器の壁面にはポリマーの付着は確認されなかった（ファウリングが起こらなかった。）。各種測定結果を表 3 に示す。

[0501] [実施例 3-14]

前記 [実施例 2-15] と同様の操作で、エチレン重合を実施した。重合終了後、重合器の壁面にはポリマーの付着は確認されなかった（ファウリングが起こらなかった。）。各種測定結果を表 3 に示す。

[0502] [実施例 3－15]

前記 [実施例 2－16] と同様の操作で、エチレン重合を実施した。重合終了後、重合器の壁面にはポリマーの付着は確認されなかった（ファウリングが起こらなかった。）。各種測定結果を表 3 に示す。

[0503] [実施例 3－16]

前記 [実施例 2－17] と同様の操作で、エチレン重合を実施した。重合終了後、重合器の壁面にはポリマーの付着は確認されなかった（ファウリングが起こらなかった。）。各種測定結果を表 3 に示す。

[0504] [実施例 3－17]

前記 [実施例 2－18] と同様の操作で、エチレン重合を実施した。重合終了後、重合器の壁面にはポリマーの付着は確認されなかった（ファウリングが起こらなかった。）。各種測定結果を表 3 に示す。

[0505] [実施例 3－18]

前記 [実施例 2－19] と同様の操作で、エチレン重合を実施した。重合終了後、重合器の壁面にはポリマーの付着は確認されなかった（ファウリングが起こらなかった。）。各種測定結果を表 3 に示す。

[0506] [実施例 3－19]

前記 [実施例 2－20] と同様の操作で、エチレン重合を実施した。重合終了後、重合器の壁面にはポリマーの付着は確認されなかった（ファウリングが起こらなかった。）。各種測定結果を表 3 に示す。

[0507] [実施例 3－20]

前記 [実施例 2－21] と同様の操作で、エチレン重合を実施した。重合終了後、重合器の壁面にはポリマーの付着は確認されなかった（ファウリングが起こらなかった。）。各種測定結果を表 3 に示す。

[0508] [実施例 3－21]

前記 [実施例 2－22] と同様の操作で、エチレン重合を実施した。重合終了後、重合器の壁面にはポリマーの付着は確認されなかった（ファウリングが起こらなかった。）。各種測定結果を表 3 に示す。

[0509] [実施例 3-22]

前記 [実施例 2-23] と同様の操作で、エチレン重合を実施した。重合終了後、重合器の壁面にはポリマーの付着は確認されなかった（ファウリングが起こらなかった。）。各種測定結果を表 3 に示す。

[0510] [実施例 3-23]

前記 [実施例 2-24] と同様の操作で、エチレン重合を実施した。重合終了後、重合器の壁面にはポリマーの付着は確認されなかった（ファウリングが起こらなかった。）。各種測定結果を表 3 に示す。

[0511] [実施例 3-24]

前記 [実施例 2-25] と同様の操作で、エチレン重合を実施した。重合終了後、重合器の壁面にはポリマーの付着は確認されなかった（ファウリングが起こらなかった。）。各種測定結果を表 3 に示す。

[0512] [実施例 3-25]

前記 [実施例 2-26] と同様の操作で、エチレン重合を実施した。重合終了後、重合器の壁面にはポリマーの付着は確認されなかった（ファウリングが起こらなかった。）。各種測定結果を表 3 に示す。

[0513]

[表3]

表 3

	遷移金属 化合物(B)	化合物(F)	化合物(F) 濃度 (mg/L)	ファウリング	エチレン系重合体粒子						延伸成形体		
					比表面積 (m ² /g)	化合物(F) 含有量 (ppm)	極限粘度 [η] (dl/g)	かさ密度 (g/mL)	Mg含有量 (ppm)	粗粒量 (>1 mm) (wt%)	流動性 (閉塞有無)	延伸倍率 (倍)	強度 (GPa)
実施例3-1	B-1	L-71	5.9	無	11.4	88	37.1	0.068	350	0.8	無	167	3.4
実施例3-2	B-1	TR-701	15.0	無	15.4	130	36.4	0.062	410	0.5	無	187	2.9
実施例3-3	B-2	TR-701	15.2	無	9.1	100	31.9	0.065	230	0.5	無	166	2.5
実施例3-4	B-2	TR-701	26.9	無	8.4	50	38.9	0.078	170	0.6	無	148	2.5
実施例3-5	B-2	TR-701	42.0	無	8.5	-	41.1	0.090	160	2.8	-	158	2.6
比較例3-1	B-1	-	-	有	6.1	< 5	35.4	0.073	280	84.6	有	170	3.5
比較例3-2	B-1	L-71	5.9	有	9.68	-	36.4	0.056	400	15.5	-	-	-
比較例3-3	B-1	L-71	5.9	有	9.92	-	34.5	0.055	400	8.3	-	-	-
比較例3-4	B-1	TR-701	15.0	有	9.57	-	37.1	0.061	410	9.0	-	-	-
比較例3-5	B-1	TR-701	15.0	有	10.8	-	35.8	0.057	520	16.8	-	-	-
比較例3-6	B-2	TR-701	15.0	有	8.92	-	31.6	0.064	280	6.5	-	-	-
比較例3-7	B-2	TR-701	15.0	有	8.63	-	31.3	0.066	290	10.3	-	-	-
比較例3-8	B-2	TR-701	1.0	有	10.3	7	24.7	0.062	300	1.8	無	155	2.4
比較例3-9	B-2	TR-701	155.0	有	8.7	300	30.1	0.048	300	11.9	無	157	2.5
実施例3-6	B-3	TR-701	15.0	無	9.27	73	37.7	0.065	N.D.	10.6	無	176	3.3
実施例3-7	B-4	TR-701	15.0	無	9.76	92	15.1	0.053	N.D.	1.2	無	175	2.1
実施例3-8	B-5	L-71	16.0	無	9.78	78	14.3	0.047	N.D.	0.8	無	161	2.0
実施例3-9	B-6	L-71	16.0	無	8.10	76	8.0	0.039	N.D.	0.8	無	120	1.2
実施例3-10	B-7	TR-701	15.0	無	8.73	74	24.3	0.055	N.D.	19.1	無	154	2.3
実施例3-11	B-8	TR-701	15.0	無	8.42	74	34.0	0.055	N.D.	4.8	無	163	2.4
実施例3-12	B-9	L-71	15.0	無	7.11	87	25.4	0.052	N.D.	14.3	無	152	2.3
実施例3-13	B-10	L-71	15.0	無	7.17	79	33.3	0.052	N.D.	15.2	無	158	2.4
実施例3-14	B-11	L-71	15.0	無	6.32	100	32.0	0.051	N.D.	15.6	無	160	2.4
実施例3-15	B-2	L-31	3.8	無	8.63	27	28.1	0.052	N.D.	8.41	無	167	2.3
実施例3-16	B-2	L-72	30.0	無	5.74	190	36.8	0.051	N.D.	15.32	無	155	2.6
実施例3-17	B-2	P-85	15.0	無	8.11	210	30.4	0.053	N.D.	3.37	無	154	2.5
実施例3-18	B-2	F-88	12.0	無	9.12	59	27.6	0.061	N.D.	4.15	無	149	2.1
実施例3-19	B-2	17-R2	15.0	無	7.28	63	30.4	0.049	N.D.	12.1	無	150	2.3
実施例3-20	B-2	TR-702	15.0	無	8.16	46	31.4	0.052	N.D.	4.24	無	154	2.4
実施例3-21	B-2	TR-913R	7.5	無	8.18	55	28.1	0.046	N.D.	6.6	無	160	2.3
実施例3-22	B-2	エマルゲン108	7.5	無	7.35	45	33.7	0.05	N.D.	9.83	無	158	2.5
実施例3-23	B-2	エマルゲン109P	7.5	無	7.06	68	32.0	0.05	N.D.	9.04	無	155	2.5
実施例3-24	B-2	アミゼット5C	7.5	無	7.32	43	34.4	0.051	N.D.	14.77	無	161	2.5
実施例3-25	B-2	E13T	12.0	無	8.20	37	40.0	0.057	N.D.	16.98	無	148	2.3

[0514] 以下に、本発明の第4の態様を実施例に基づいて説明する。

＜成形体の自立性（バインディング性）＞

以下で得られた成形体の自立性を以下の基準で評価した。

[0515] G (Good) : 成形体の一端を手で持った時に、成形体形状（フィルム形状）が変化せず、成形体形状を保持できていた（バインダーはバインディング性に優れていた）

P (Poor) : 成形体の一端を手で持った時に、黒鉛粒子が結着できずおらず成形体が崩壊したか、手で持っただけで折れるまたは割れるなどにより成形体形状を保持できなかった（バインダーはバインディング性が十分ではなかった）

[0516] <成形体の引張破断強度>

以下で得られた成形体を、圧延方向の幅が5 mmになるように切り取ることで、試験片を作製した。作製した試験片を用い、引張試験機（インストロン社製、万能試験機5982型）を用いて、温度：23℃、チャック間：10 mm、引張速度：1 mm/minの条件で、該試験片の圧延方向の引張破断強度を測定した。

[0517] [実施例4-1]

バインダーとして前記実施例1-2で得られたエチレン系重合体粒子（前記実施例2-1または実施例3-1で得られたエチレン系重合体粒子に相当）4質量部と、天然黒鉛粒子96質量部とを、自転公転式脱泡ミキサー（（株）シンキー製、ARE-310）を用いて5分間攪拌することで、混合物を得た。

[0518] 次いで、得られた混合物を、金型（厚さ：0.3 mm、大きさ：65 mm × 65 mm）に充填し、油圧プレス機を用いて23℃の温度にて3分間加圧して圧粉成形を行い、圧粉成形体シートを得た。

[0519] 次いで、圧粉成形体シートを、加熱ロールプレス機（（株）サンクメタル製、ロール直径：250 mmφ、ロール温度：200℃、ロール速度：0.3 m/分、ギャップ：100 μm）を用いて圧延成形を行い、厚み100 μmのフィルム状の成形体を作製した。

[0520] 得られた成形体の自立性評価はGであり、成形体の一端を手で持った時に

、成形体形状を維持できており、自立できていた。

[0521] また、得られた成形体の引張破断強度は、 3.2 MPa であった。

[0522] [比較例 4 - 1]

実施例 4 - 1 で用いたエチレン系重合体粒子の代わりに、バインダーとしてエチレン系重合体粒子 (CA - 1) を用いたこと以外は実施例 4 - 1 と同様に、成形体を作製し、評価を行った。該エチレン系重合体粒子 (CA - 1) の物性は以下の通りであった。

[0523] ・比表面積： $1.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満
・メジアン径 (D_{50})： $160 \mu\text{m}$
・極限粘度 $[\eta]$ ： 30.8 dl/g
・かさ密度： 0.430 g/mL

なお、得られた成形体の自立性評価は P であり、自立しないため引張破断強度の測定を行うことができなかった。

請求の範囲

- [請求項1] 窒素ガス吸着法にて測定された吸脱着等温線からBET法により求められる比表面積が、 $2.00 \text{ m}^2/\text{g}$ より大きく、 $30.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であるエチレン系重合体粒子であって、
レーザー回折／散乱法により求められるメジアン径 D_{50} が $20 \sim 700 \mu\text{m}$ である、エチレン系重合体粒子。
- [請求項2] デカリン溶媒中、 135°C で測定した極限粘度 $[\eta]$ が $5 \sim 50 \text{ dl/g}$ である、請求項1に記載のエチレン系重合体粒子。
- [請求項3] かさ密度が $0.01 \sim 0.20 \text{ g/mL}$ である、請求項1または2に記載のエチレン系重合体粒子。
- [請求項4] 請求項1～3のいずれか1項に記載のエチレン系重合体粒子を成分として含む、延伸成形体。
- [請求項5] 前記エチレン系重合体粒子を固相延伸成形して得られる、請求項4に記載の延伸成形体。
- [請求項6] 窒素ガス吸着法にて測定された吸脱着等温線からBET法により求められる比表面積が、 $2.00 \text{ m}^2/\text{g}$ より大きく、 $30.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であるエチレン系重合体粒子であって、
該エチレン系重合体粒子のアセトン抽出物が、下記一般式(1)の分子骨格を有する化合物(F)を含む、エチレン系重合体粒子。
- [化1]
- $$\begin{array}{c} \text{—CH}_2\text{—CH—O—} \\ | \\ \text{R} \end{array} \quad \dots (1)$$
- [式(1)中、Rは水素原子または炭素数1～12のアルキル基を示す。]
- [請求項7] 前記化合物(F)の重量平均分子量が、500以上30,000以下である、請求項6に記載のエチレン系重合体粒子。
- [請求項8] 前記化合物(F)の含有量が6ppm以上1,000ppm以下で

ある、請求項6または7に記載のエチレン系重合体粒子。

[請求項9] 前記エチレン系重合体粒子を、1 mm×1 mmの網目ふるいにて振とう時間10分、振幅0.5 mm、インターバル15秒でふるった時に、ふるいを通過しない重合体粒子の量が20質量%以下である、請求項6～8のいずれか1項に記載のエチレン系重合体粒子。

[請求項10] 前記エチレン系重合体粒子中にマグネシウムを10～2,000 ppm含む、請求項6～9のいずれか1項に記載のエチレン系重合体粒子。

[請求項11] 前記エチレン系重合体粒子のかさ密度が0.01～0.20 g/mLである、請求項6～10のいずれか1項に記載のエチレン系重合体粒子。

[請求項12] 請求項6～11のいずれか1項に記載のエチレン系重合体粒子を用いる、延伸成形体の製造方法。

[請求項13] 固相延伸成形法で得られる請求項12に記載の延伸成形体の製造方法。

[請求項14] デカリン溶媒中、135℃で測定した極限粘度 $[\eta]$ が5～50 dl/gであるエチレン系重合体粒子の製造方法であって、

少なくとも、金属ハロゲン化物とアルコールとを炭化水素溶媒中で接触させる工程(1)、ならびに、前記工程(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(2)を経由して懸濁液を得る工程<i><i>

前記工程<i><i>

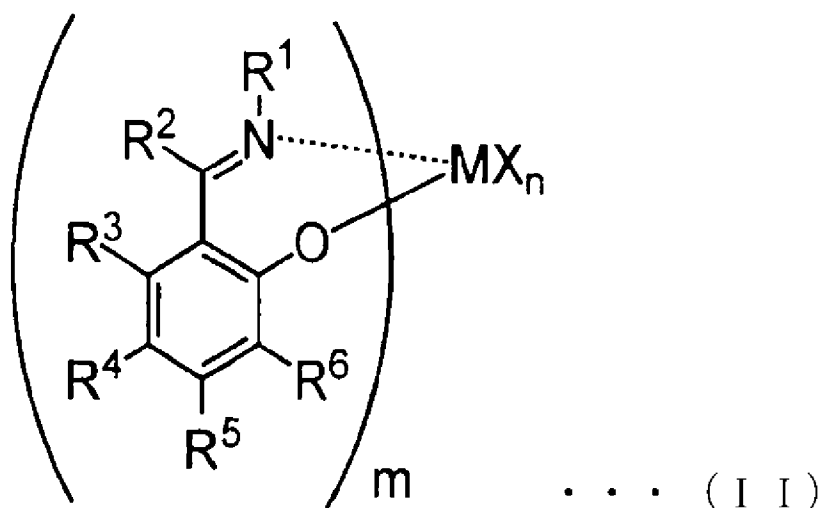
下記一般式(1)で表される分子骨格を含む化合物(F)を添加する工程<iii>を含み、前記工程<iii>を、前記工程<i><i>[\alpha]と、

前記重合用触媒含有液の存在下、エチレンを単独重合させることに

より、または、エチレンと炭素原子数3～20の直鎖状もしくは分岐状の α -オレフィンとを共重合させることによりエチレン系重合体粒子を製造する工程〔 β 〕とを含み、

前記重合用触媒含有液中の前記化合物（F）の濃度が、1 mg/Lより大きく、150 mg/L以下である、エチレン系重合体粒子の製造方法。

〔化2〕



〔式（I I）中、Mはチタン、ジルコニウム、またはハフニウムを示し、

mは1～4の整数を示し、

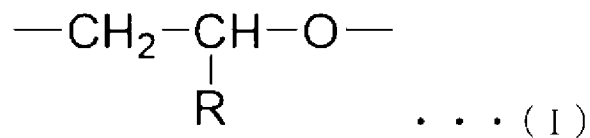
R¹～R⁵は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示し、これらのうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよく、

R⁶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。]

[化3]



[式(1)中、Rは水素原子または炭素数1～12のアルキル基を示す。]

[請求項15] 前記化合物(F)の重量平均分子量が、500以上30,000以下の化合物である、請求項14に記載のエチレン系重合体粒子の製造方法。

[請求項16] 前記重合用触媒含有液中の前記金属ハロゲン化物由来の金属の含有量が、0.10～5.0mmol/Lである、請求項14または15に記載のエチレン系重合体粒子の製造方法。

[請求項17] 前記化合物(F)の添加温度が0～80℃である、請求項14～16のいずれか1項に記載のエチレン系重合体粒子の製造方法。

[請求項18] 請求項1～3、6～11のいずれか1項に記載のエチレン系重合体粒子を含む、バインダー。

[請求項19] 電極用バインダーである、請求項18に記載のバインダー。

[請求項20] 請求項18または19に記載のバインダーと、無機材料とを含む成形体。

[請求項21] 前記無機材料が無機粒子を含む、請求項20に記載の成形体。

[請求項22] 前記無機粒子の平均粒径が1～500μmである、請求項21に記載の成形体。

- [請求項23] 電極合材層である、請求項20～22のいずれか1項に記載の成形体。
- [請求項24] 請求項20～23のいずれか1項に記載の成形体と集電体とを含む、電極。
- [請求項25] 乾式法で得られた、請求項24に記載の電極。
- [請求項26] 請求項24または25に記載の電極と、電解質とを含む、リチウムイオン二次電池。
- [請求項27] 請求項18または19に記載のバインダーおよび活物質を乾式混合して電極複合材料を得る工程と、
前記電極複合材料から電極合材層を形成する工程と、
前記電極合材層と集電体とを含む電極を製造する工程とを含む、電極の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/002800

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F 10/02(2006.01)i; **C08F 4/655**(2006.01)i; **H01M 4/13**(2010.01)i; **H01M 4/139**(2010.01)i; **H01M 4/62**(2006.01)i
 FI: C08F10/02; C08F4/655; H01M4/13; H01M4/139; H01M4/62 Z

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08F10/02; C08F4/655; H01M4/13; H01M4/139; H01M4/62

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2019-19265 A (ASAHI KASEI CORP) 07 February 2019 (2019-02-07) claims, paragraph [0006], examples	1-5, 18, 20-22
Y		6-13
X	JP 2001-40043 A (DAIKIN IND LTD) 13 February 2001 (2001-02-13) claims, paragraphs [0011], [0024], examples	1-5, 18
X	WO 2010/114033 A1 (DAIKIN IND LTD) 07 October 2010 (2010-10-07) claims, examples	1-5, 18
Y	JP 2000-313715 A (MITSUI CHEMICALS INC) 14 November 2000 (2000-11-14) claims, paragraphs [0003]-[0007], examples	6-13
A	JP 2017-145353 A (MITSUI CHEMICALS INC) 24 August 2017 (2017-08-24) entire text	1-27
A	JP 2014-159591 A (MITSUI CHEMICALS INC) 04 September 2014 (2014-09-04) entire text	1-27

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
 “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 “&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

06 April 2023

Date of mailing of the international search report

18 April 2023

Name and mailing address of the ISA/JP

**Japan Patent Office (ISA/JP)
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
 Japan**

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/002800**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2021-147436 A (MITSUI CHEMICALS INC) 27 September 2021 (2021-09-27) entire text	1-27
A	WO 2012/053261 A1 (MITSUI CHEMICALS INC) 26 April 2012 (2012-04-26) entire text	1-27

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/002800

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2019-19265	A	07 February 2019	(Family: none)	
JP	2001-40043	A	13 February 2001	(Family: none)	
WO	2010/114033	A1	07 October 2010	US 2012/0101214	A1
				claims, examples	
				EP 2415788	A1
				CN 102369221	A
JP	2000-313715	A	14 November 2000	(Family: none)	
JP	2017-145353	A	24 August 2017	(Family: none)	
JP	2014-159591	A	04 September 2014	US 2010/0029877	A1
				entire text	
				WO 2008/075717	A1
				EP 2096126	A1
				CN 101558089	A
				KR 10-2009-0068207	A
JP	2021-147436	A	27 September 2021	(Family: none)	
WO	2012/053261	A1	26 April 2012	US 2013/0209805	A1
				entire text	
				EP 2631252	A1
				CN 103168052	A
				BR 112013009340	A

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08F 10/02(2006.01)i; C08F 4/655(2006.01)i; H01M 4/13(2010.01)i; H01M 4/139(2010.01)i; H01M 4/62(2006.01)i FI: C08F10/02; C08F4/655; H01M4/13; H01M4/139; H01M4/62 Z		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C08F10/02; C08F4/655; H01M4/13; H01M4/139; H01M4/62		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2023年 日本国実用新案登録公報 1996-2023年 日本国登録実用新案公報 1994-2023年		
国際調査で利用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） CAplus/REGISTRY (STN)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2019-19265 A (旭化成株式会社) 07.02.2019 (2019-02-07) 特許請求の範囲、段落0006、実施例	1-5, 18, 20-22
Y		6-13
X	JP 2001-40043 A (ダイキン工業株式会社) 13.02.2001 (2001-02-13) 特許請求の範囲、段落0011、0024、実施例	1-5, 18
X	WO 2010/114033 A1 (ダイキン工業株式会社) 07.10.2010 (2010-10-07) 特許請求の範囲、実施例	1-5, 18
Y	JP 2000-313715 A (三井化学株式会社) 14.11.2000 (2000-11-14) 特許請求の範囲、段落0003-0007、実施例	6-13
A	JP 2017-145353 A (三井化学株式会社) 24.08.2017 (2017-08-24) 全文	1-27
A	JP 2014-159591 A (三井化学株式会社) 04.09.2014 (2014-09-04) 全文	1-27
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 06.04.2023		国際調査報告の発送日 18.04.2023
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 古妻 泰一 4J 3408 電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2021-147436 A (三井化学株式会社) 27.09.2021 (2021 - 09 - 27) 全文	1-27
A	WO 2012/053261 A1 (三井化学株式会社) 26.04.2012 (2012 - 04 - 26) 全文	1-27

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/002800

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2019-19265	A	07.02.2019	(ファミリーなし)	
JP	2001-40043	A	13.02.2001	(ファミリーなし)	
WO	2010/114033	A1	07.10.2010	US 2012/0101214	A1
				特許請求の範囲、実施例	
				EP 2415788	A1
				CN 102369221	A
JP	2000-313715	A	14.11.2000	(ファミリーなし)	
JP	2017-145353	A	24.08.2017	(ファミリーなし)	
JP	2014-159591	A	04.09.2014	US 2010/0029877	A1
				全文	
				WO 2008/075717	A1
				EP 2096126	A1
				CN 101558089	A
				KR 10-2009-0068207	A
JP	2021-147436	A	27.09.2021	(ファミリーなし)	
WO	2012/053261	A1	26.04.2012	US 2013/0209805	A1
				全文	
				EP 2631252	A1
				CN 103168052	A
				BR 112013009340	A