(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 118765289 A
(43)申请公布日 2024.10.11

(21)申请号 202380023600.7
(22)申请日 2023.03.31
(30)优先权数据
2022-059266 2022.03.31 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.08.26
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2023/013646 2023.03.31
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/191080 JA 2023.10.05
(71)申请人 旭化成株式会社
地址 日本
(72)发明人 冲津直哉 平见启祐 鱼海圭秀 藤原昭夫 冈本诚 江原贤司 北村文乃
(74)专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责任公司 11219
专利代理师 杨青 安翔
(51)Int.Cl.
C08F 10/02(2006.01)
C08F 4/62(2006.01)
H01M 50/417(2006.01)
H01M 50/489(2006.01)

权利要求书5页 说明书49页

(54)发明名称

聚乙烯粉末及其制造方法和烯烃聚合用催化剂及其制造方法

(57)摘要

一种聚乙烯粉末,其中,所述聚乙烯粉末的粘均分子量为100000以上且4000000以下,由使用差示扫描量热计(DSC)的测定得到的所述聚乙烯粉末的晶体厚度参数为5℃以上且9℃以下。

CN 118765289 A

1.一种聚乙烯粉末,其中,所述聚乙烯粉末的粘均分子量为100000以上且4000000以下,

由使用差示扫描量热计(DSC)的测定得到的所述聚乙烯粉末的晶体厚度参数为5℃以上且9℃以下。

2.如权利要求1所述的聚乙烯粉末,其中,利用组合有差示折射计和粘度检测器的凝胶渗透色谱(GPC)测定装置测定的所述聚乙烯粉末的z-平均收缩因子g_z的值为0.600以上且1以下。

3.如权利要求1所述的聚乙烯粉末,其中,在使用差示扫描量热计(DSC)通过下述<测定条件>所示的测定得到的所述聚乙烯粉末的第二次升温过程的DSC曲线中,峰顶的温度($Tm2_{top}$)为135℃以上且140℃以下,并且所述晶体厚度参数为6.7℃以上且9.0℃以下,

<测定条件>

(1)在50℃下静置1分钟

(2)以10℃/分钟从50℃升温至180℃(第一次升温过程)

(3)在180℃下静置5分钟

(4)以10℃/分钟从180℃冷却至50℃

(5)在50℃下静置5分钟

(6)以10℃/分钟从50℃升温至180℃(第二次升温过程)。

4.如权利要求2或3所述的聚乙烯粉末,其中,所述聚乙烯粉末能够在下述条件下拉伸,

(拉伸条件)

将包含30质量%的聚乙烯粉末和70质量%的液体石蜡的100mm×100mm×厚度1mm的凝胶片在115℃下拉伸至7×7倍。

5.如权利要求2或3所述的聚乙烯粉末,其中,在太赫兹测定中,所述聚乙烯粉末的$400cm^{-1}$~$450cm^{-1}$的范围内的吸收系数为1.0以上且4.0以下。

6.如权利要求2或3所述的聚乙烯粉末,其中,在所述聚乙烯粉末的^1H-NMR测定中,在下述所示的区域中不存在峰,

(1)4.8ppm~5.0ppm

(2)5.6ppm~6.0ppm。

7.如权利要求2或3所述的聚乙烯粉末,其中,所述聚乙烯粉末中的铝含量为0ppm以上且50ppm以下。

8.如权利要求2或3所述的聚乙烯粉末,其中,所述聚乙烯粉末中的硅含量为0ppm以上且30ppm以下。

9.如权利要求2所述的聚乙烯粉末,其中,在所述聚乙烯粉末的差示扫描量热计(DSC)测定中,第二次升温过程的DSC曲线中的峰顶的温度为130℃以上且140℃以下。

10.如权利要求2或3所述的聚乙烯粉末,其中,所述聚乙烯粉末的密度为$920kg/m^3$以上且$960kg/m^3$以下。

11.如权利要求2或3所述的聚乙烯粉末,其中,所述聚乙烯粉末用于电池隔膜。

12.一种烯烃聚合用催化剂的制造方法,其中,所述烯烃聚合用催化剂的制造方法包含以下工序:

第一负载反应工序,其中,使无机固体粒子[A]与过渡金属化合物[B-1]和/或过渡金属

化合物成分[B-2]、活化剂[C]和/或有机金属化合物成分[D]反应;和

第二负载反应工序,其中,使在所述第一负载反应工序中得到的粒子与过渡金属化合物成分[B-1]和/或过渡金属化合物成分[B-2]、活化剂[C]和/或有机金属化合物成分[D]反应,

所述过渡金属化合物[B-1]为由下述(式3)表示的化合物,所述过渡金属化合物[B-2]为由下述(式4)表示的化合物,所述活化剂[C]为由下述(式5)或(式6)表示的化合物,所述有机金属化合物成分[D]为含有选自由元素周期表第1族、第2族、第12族和第13族构成的组中的至少一种金属的化合物,无机固体粒子[A]为多孔聚合物材料或者包含选自由元素周期表第2族~第4族、第13族和第14族构成的组中的至少一种元素的无机固体粒子,

所述烯烃聚合用催化剂的制造方法满足下述<条件1>和/或<条件2>,

<条件1>

在所述第一负载反应工序中包含以下工序:

使过渡金属化合物[B-1]和/或过渡金属化合物成分[B-2]与活化剂[C]和/或有机金属化合物成分[D]反应的预混合工序;和

使无机固体粒子[A]与在预混合工序中得到的混合物反应的工序,

<条件2>

在所述第一负载反应工序中,活化剂[C]和有机金属化合物成分[D]的摩尔量([C]+[D])相对于过渡金属化合物成分[B-1]和/或过渡金属化合物成分[B-2]的摩尔量[B]的摩尔比(([C]+[D])/[B])为1以上且60以下,

$L^1{}_jW_kM^1X^1{}_pX^2{}_q$ ……(式3)

(在式3中,L^1各自独立地表示选自由环戊二烯基、茚基、四氢茚基、芴基、四氢芴基和八氢芴基构成的组中的η键合性环状阴离子配体,该配体根据情况具有1个~8个取代基,该取代基各自独立地为选自由碳原子数1~20的烃基、卤素原子、碳原子数1~12的卤代烃基、碳原子数1~12的氨基烃基、碳原子数1~12的烃氧基、碳原子数1~12的二烃基氨基、碳原子数1~12的烃基膦基、甲硅烷基、氨基甲硅烷基、碳原子数1~12的烃氧基甲硅烷基和卤代甲硅烷基构成的组中且具有20个以下非氢原子的取代基,

M^1表示选自形式氧化数为+2、+3或+4的属于元素周期表第4族的过渡金属组中且与至少一个配体L进行了η5键合的过渡金属,

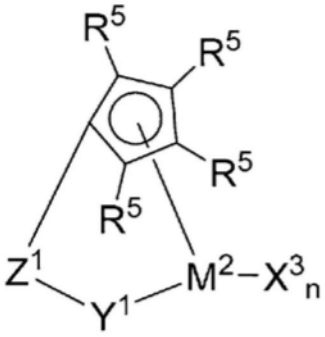
W表示具有50个以下非氢原子、并且与L和M各自以一价的化合价键合从而与L和M一起形成金属环化合物的二价取代基,

X^1各自独立地表示选自由一价阴离子性σ键合型配体、与M以二价键合的二价阴离子性σ键合型配体、以及与L和M各自以一价的化合价键合的二价阴离子性σ键合型配体构成的组中且具有60个以下非氢原子的阴离子性σ键合型配体,

X^2各自独立地表示具有40个以下非氢原子的中性路易斯碱配位性化合物,

j为1或2,其中,当j为2时,根据情况两个配体L通过具有20个以下非氢原子的二价基团相互键合,该二价基团为选自由碳原子数1~20的烃二基、碳原子数1~12的卤代烃二基、碳原子数1~12的亚烃基氧基、碳原子数1~12的亚烃基氨基、甲硅烷二基、卤代甲硅烷二基和亚甲硅烷基氨基构成的组中的基团,k为0或1,p为0、1或2,其中,在X^1为一价阴离子性σ键合型配体或者与L和M键合的二价阴离子性σ键合型配体的情况下,p为比M的形式氧化数小1以

上的整数,另外,在X^1为仅与M键合的二价阴离子性σ键合型配体的情况下,p为比M的形式氧化数小(j+1)以上的整数,q为0、1或2);



・・・(式4)

(在式4中,M^2表示选自由钛、锆和铪构成的组中且形式氧化数为+2、+3或+4的过渡金属,

R^5各自独立地表示选自由氢原子、碳原子数1～8的烃基、甲硅烷基、甲锗烷基、氰基、卤素原子以及它们的复合基团构成的组中且具有1个～20个非氢原子的取代基,其中,在该取代基R^5为碳原子数1～8的烃基、甲硅烷基或甲锗烷基时,根据情况两个相邻的取代基R^5相互键合而形成二价基团,由此与和该两个相邻的该取代基R^5各自键合的环戊二烯基环的两个碳原子间的键一起形成环,

X^3各自独立地表示选自由卤离子、碳原子数1～20的烃基、碳原子数1～18的烃氧基、碳原子数1～18的烃基氨基、甲硅烷基、碳原子数1～18的烃基酰胺基、碳原子数1～18的烃基膦基、碳原子数1～18的烃基硫基以及它们的复合基团构成的组中且具有1个～20个非氢原子的取代基,其中,根据情况两个取代基X^3一起形成碳原子数4～30的中性共轭二烯或二价基团,

Y^1表示-O-、-S-、$-NR^6-$或$-PR^6-$,其中,R^6表示氢原子、碳原子数1～12的烃基、碳原子数1～8的烃氧基、甲硅烷基、碳原子数1～8的卤代烷基、碳原子数6～20的卤代芳基或者它们的复合基团,

Z^1表示SiR^6_2、CR^6_2、$SiR^6_2SiR^6_2$、$CR^6_2CR^6_2$、$CR^6=CR^6$、$CR^6_2SiR^6_2$

或GeR^6_2,其中,R^6如上述定义,

n为1、2或3);

(C-1):$[L^2-H]^{d+}[M^3_rQ_s]^{d-}$……(式5)

(在式5中,$[L^2-H]^{d+}$为给质子性的布朗斯台德酸,L^2为中性路易斯碱;另外,在式5中,$[M^3_rQ_s]^{d-}$为相容性的非配位性阴离子,M^3为选自元素周期表第5族～第15族中的金属或准金属,Q各自独立地为氢负离子、二烷基氨基、卤离子、烷氧基、烯丙氧基、烃基、碳原子数20以下的取代烃基,另外,作为卤离子的Q为1个以下;另外,r为1～7的整数,s为2～14的整数,d为1～7的整数,s-r=d);

(C-2):$-(M^4R^7_{t-2}-O)_u-$……(式6)

(在式6中,M^4为元素周期表第13族～第15族的金属或准金属,R^7各自独立地为碳原子数1～12的烃基或碳原子数1～12的取代烃基,t为金属M^4的化合价,u为2以上的整数)。

13.如权利要求12所述的烯烃聚合用催化剂的制造方法,其中,所述无机固体粒子[A]为氯化镁粒子。

14.一种烯烃聚合用催化剂,其中,所述烯烃聚合用催化剂包含无机固体粒子[A]、过渡

金属化合物成分[B-1]和/或过渡金属化合物成分[B-2]、以及活化剂[C]和/或有机金属化合物成分[D]，

所述过渡金属化合物[B-1]为由下述(式3)表示的化合物，所述过渡金属化合物[B-2]为由下述(式4)表示的化合物，所述活化剂[C]为由下述(式5)或(式6)表示的化合物，所述有机金属化合物成分[D]为含有选自由元素周期表第1族、第2族、第12族和第13族构成的组中的至少一种金属的化合物，无机固体粒子[A]为多孔聚合物材料或者包含选自由元素周期表第2族～第4族、第13族和第14族构成的组中的至少一种元素的无机固体粒子，

所述过渡金属化合物成分[B-1]和/或所述过渡金属化合物成分[B-2]中所含的中心金属M的含量(摩尔)为20微摩尔以上且1000微摩尔以下，中心金属M的含量(摩尔)与Al的含量(摩尔)的摩尔比(Al/M)为1以上且30以下，

$L^1_jW_kM^1X^1_pX^2_q$ ……(式3)

(在式3中，L^1各自独立地表示选自由环戊二烯基、茚基、四氢茚基、芴基、四氢芴基和八氢芴基构成的组中的η键合性环状阴离子配体，该配体根据情况具有1个～8个取代基，该取代基各自独立地为选自由碳原子数1～20的烃基、卤素原子、碳原子数1～12的卤代烃基、碳原子数1～12的氨基烃基、碳原子数1～12的烃氧基、碳原子数1～12的二烃基氨基、碳原子数1～12的烃基膦基、甲硅烷基、氨基甲硅烷基、碳原子数1～12的烃氧基甲硅烷基和卤代甲硅烷基构成的组中且具有20个以下非氢原子的取代基，

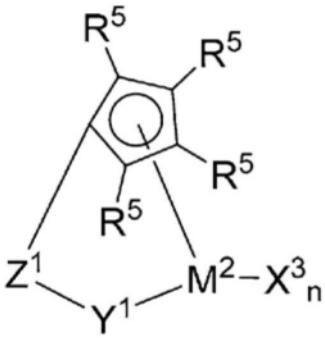
M^1表示选自形式氧化数为+2、+3或+4的属于元素周期表第4族的过渡金属组中且与至少一个配体L进行了η5键合的过渡金属，

W表示具有50个以下非氢原子、并且与L和M各自以一价的化合价键合从而与L和M一起形成金属环化合物的二价取代基，

X^1各自独立地表示选自由一价阴离子性σ键合型配体、与M以二价键合的二价阴离子性σ键合型配体、以及与L和M各自以一价的化合价键合的二价阴离子性σ键合型配体构成的组中且具有60个以下非氢原子的阴离子性σ键合型配体，

X^2各自独立地表示具有40个以下非氢原子的中性路易斯碱配位性化合物，

j为1或2，其中，当j为2时，根据情况两个配体L通过具有20个以下非氢原子的二价基团相互键合，该二价基团为选自由碳原子数1～20的烃二基、碳原子数1～12的卤代烃二基、碳原子数1～12的亚烃基氧基、碳原子数1～12的亚烃基氨基、甲硅烷二基、卤代甲硅烷二基和亚甲硅烷基氨基构成的组中的基团，k为0或1，p为0、1或2，其中，在X^1为一价阴离子性σ键合型配体或者与L和M键合的二价阴离子性σ键合型配体的情况下，p为比M的形式氧化数小1以上的整数，另外，在X^1为仅与M键合的二价阴离子性σ键合型配体的情况下，p为比M的形式氧化数小(j+1)以上的整数，q为0、1或2)；



・・・（式4）

（在式4中，M^2表示选自由钛、锆和铪构成的组中且形式氧化数为+2、+3或+4的过渡金属，

R^5各自独立地表示选自由氢原子、碳原子数1～8的烃基、甲硅烷基、甲锗烷基、氰基、卤素原子以及它们的复合基团构成的组中且具有1个～20个非氢原子的取代基，其中，在该取代基R^5为碳原子数1～8的烃基、甲硅烷基或甲锗烷基时，根据情况两个相邻的取代基R^5相互键合而形成二价基团，由此与和该两个相邻的该取代基R^5各自键合的环戊二烯基环的两个碳原子间的键一起形成环，

X^3各自独立地表示选自由卤离子、碳原子数1～20的烃基、碳原子数1～18的烃氧基、碳原子数1～18的烃基氨基、甲硅烷基、碳原子数1～18的烃基酰胺基、碳原子数1～18的烃基膦基、碳原子数1～18的烃基硫基以及它们的复合基团构成的组中且具有1个～20个非氢原子的取代基，其中，根据情况两个取代基X^3一起形成碳原子数4～30的中性共轭二烯或二价基团，

Y^1表示-O-、-S-、$-NR^6-$或$-PR^6-$，其中，R^6表示氢原子、碳原子数1～12的烃基、碳原子数1～8的烃氧基、甲硅烷基、碳原子数1～8的卤代烷基、碳原子数6～20的卤代芳基或者它们的复合基团，

Z^1表示SiR^6_2、CR^6_2、$SiR^6_2SiR^6_2$、$CR^6_2CR^6_2$、$CR^6=CR^6$、$CR^6_2SiR^6_2$

或GeR^6_2，其中，R^6如上述定义，

n为1、2或3）；

（C-1）：$[L^2-H]^{d+}[M^3_rQ_s]^{d-}$……（式5）

（在式5中，$[L^2-H]^{d+}$为给质子性的布朗斯台德酸，L^2为中性路易斯碱；另外，在式5中，$[M^3_rQ_s]^{d-}$为相容性的非配位性阴离子，M^3为选自元素周期表第5族～第15族中的金属或准金属，Q各自独立地为氢负离子、二烷基氨基、卤离子、烷氧基、烯丙氧基、烃基、碳原子数20以下的取代烃基，另外，作为卤离子的Q为1个以下；另外，r为1～7的整数，s为2～14的整数，d为1～7的整数，s-r=d）；

（C-2）：$-(M^4R^7_{t-2}-O)_u-$……（式6）

（在式6中，M^4为元素周期表第13族～第15族的金属或准金属，R^7各自独立地为碳原子数1～12的烃基或碳原子数1～12的取代烃基，t为金属M^4的化合价，u为2以上的整数）。

15.如权利要求14所述的烯烃聚合用催化剂，其中，所述无机固体粒子[A]为氯化镁粒子。

16.一种烯烃聚合物的制造方法，其中，所述烯烃聚合物的制造方法包含使用权利要求14或15所述的烯烃聚合用催化剂将烯烃聚合的工序。

聚乙烯粉末及其制造方法和烯烃聚合用催化剂及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及聚乙烯粉末及其制造方法和烯烃聚合用催化剂及其制造方法。

背景技术

[0002] 乙烯聚合物被用于膜、片、微孔膜、纤维、发泡体、管等各种各样的用途。作为使用乙烯聚合物的理由,因为熔融加工容易,所得到的成型体的机械强度高,耐化学品性、刚性等也优异。其中,超高分子量乙烯聚合物由于分子量大,因此机械强度更高,滑动性、耐磨性优异,化学稳定性、长期可靠性也优异。从这一点考虑,使用超高分子量聚乙烯粉末作为特别是以铅蓄电池、锂离子电池为代表的二次电池隔膜用微孔膜的原料,。

[0003] 作为二次电池隔膜用微孔膜等的原料,提出了改善了特性的各种乙烯聚合物。例如,在专利文献1中提出了通过特性粘度在规定范围内并且利用差示扫描量热计(DSC)在特定的测定条件下得到的熔化热的特定的比例为特定的下限值以上,从而能够提供耐氧化性和耐收缩性优异的成型体(例如,拉伸成型体、微孔膜)的乙烯类聚合物。另外,例如,在专利文献2中提出了在保持高活性催化剂的特性的同时能够制造提高了聚合物的表观密度的聚烯烃聚合物的负载茂金属催化剂的制造方法和使用了该负载茂金属催化剂的聚烯烃的制造方法。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本专利第6383479号

[0007] 专利文献2:日本特表2017-518423号公报

发明内容

[0008] 发明所要解决的问题

[0009] 近年来,对二次电池隔膜用微孔膜的要求水平迅速提高,要求聚乙烯物性进一步提高。具体而言,例如要求能够提供耐热性、膜的均匀性、尺寸稳定性和高耐热化率优异的微孔膜的聚乙烯,但是在专利文献1和2中记载的聚乙烯在这样的物性方面有改善的余地。

[0010] 本发明是鉴于上述情况而完成的,其目的在于提供一种例如在制成微孔膜时耐热性、膜的均匀性、尺寸稳定性和高耐热化率优异的聚乙烯粉末。

[0011] 用于解决问题的手段

[0012] 本发明人为了解决上述问题而进行了深入研究,结果发现,通过将规定的粘均分子量的聚乙烯粉末的规定的物性控制在特定范围内,能够提供耐热性、膜的均匀性、尺寸稳定性和高耐热化率优异的微孔膜,从而完成了本发明。

[0013] 即,本发明如下所述。

[0014] [1]一种聚乙烯粉末,其中,所述聚乙烯粉末的粘均分子量为100000以上且4000000以下,

[0015] 由使用差示扫描量热计(DSC)的测定得到的所述聚乙烯粉末的晶体厚度参数为5

℃以上且9℃以下。

[0016] [2]如[1]所述的聚乙烯粉末,其中,利用组合有差示折射计和粘度检测器的凝胶渗透色谱(GPC)测定装置测定的所述聚乙烯粉末的z-平均收缩因子g_z的值为0.600以上且1以下。

[0017] [3]如[1]所述的聚乙烯粉末,其中,在使用差示扫描量热计(DSC)通过下述＜测定条件＞所示的测定得到的所述聚乙烯粉末的第二次升温过程的DSC曲线中,峰顶的温度($Tm2_{top}$)为135℃以上且140℃以下,并且所述晶体厚度参数为6.7℃以上且9.0℃以下。

[0018] ＜测定条件＞

[0019] (1)在50℃下静置1分钟

[0020] (2)以10℃/分钟从50℃升温至180℃(第一次升温过程)

[0021] (3)在180℃下静置5分钟

[0022] (4)以10℃/分钟从180℃冷却至50℃

[0023] (5)在50℃下静置5分钟

[0024] (6)以10℃/分钟从50℃升温至180℃(第二次升温过程)

[0025] [4]如[1]～[3]中任一项所述的聚乙烯粉末,其中,所述聚乙烯粉末能够在下述条件下拉伸,

[0026] (拉伸条件)

[0027] 将包含30质量%的聚乙烯粉末和70质量%的液体石蜡的100mm×100mm×厚度1mm的凝胶片在115℃下拉伸至7×7倍。

[0028] [5]如[1]～[4]中任一项所述的聚乙烯粉末,其中,在太赫兹测定中,所述聚乙烯粉末的400cm^{-1}～450cm^{-1}的范围内的吸收系数为1.0以上且4.0以下。

[0029] [6]如[1]～[5]中任一项所述的聚乙烯粉末,其中,在所述聚乙烯粉末的^{1}H-NMR测定中,在下述所示的区域中不存在峰,

[0030] (1)4.8ppm～5.0ppm

[0031] (2)5.6ppm～6.0ppm。

[0032] [7]如[1]～[6]中任一项所述的聚乙烯粉末,其中,所述聚乙烯粉末中的铝含量为0ppm以上且50ppm以下。

[0033] [8]如[1]～[7]中任一项所述的聚乙烯粉末,其中,所述聚乙烯粉末中的硅含量为0ppm以上且30ppm以下。

[0034] [9]如[1]或[2]所述的聚乙烯粉末,其中,在所述聚乙烯粉末的差示扫描量热计(DSC)测定中,第二次升温过程的DSC曲线中的峰顶的温度为130℃以上且140℃以下。

[0035] [10]如[1]～[9]中任一项所述的聚乙烯粉末,其中,所述聚乙烯粉末的密度为920kg/m^3以上且960kg/m^3以下。

[0036] [11]如[1]～[10]中任一项所述的聚乙烯粉末,其中,所述聚乙烯粉末用于电池隔膜。

[0037] [12]一种烯烃聚合用催化剂的制造方法,其中,所述烯烃聚合用催化剂的制造方法包含以下工序:

[0038] 第一负载反应工序,其中,使无机固体粒子[A]与过渡金属化合物[B-1]和/或过渡金属化合物成分[B-2]、活化剂[C]和/或有机金属化合物成分[D]反应;和

[0039] 第二负载反应工序,其中,使在所述第一负载反应工序中得到的粒子与过渡金属化合物成分[B-1]和/或过渡金属化合物成分[B-2]、活化剂[C]和/或有机金属化合物成分[D]反应,

[0040] 所述过渡金属化合物[B-1]为由下述(式3)表示的化合物,所述过渡金属化合物[B-2]为由下述(式4)表示的化合物,所述活化剂[C]为由下述(式5)或(式6)表示的化合物,所述有机金属化合物成分[D]为含有选自由元素周期表第1族、第2族、第12族和第13族构成的组中的至少一种金属的化合物,无机固体粒子[A]为多孔聚合物材料或者包含选自由元素周期表第2族～第4族、第13族和第14族构成的组中的至少一种元素的无机固体粒子,

[0041] 所述烯烃聚合用催化剂的制造方法满足下述<条件1>和/或<条件2>:

[0042] <条件1>

[0043] 在所述第一负载反应工序中包含以下工序:

[0044] 使过渡金属化合物[B-1]和/或过渡金属化合物成分[B-2]与活化剂[C]和/或有机金属化合物成分[D]反应的预混合工序;和

[0045] 使无机固体粒子[A]与在预混合工序中得到的混合物反应的工序。

[0046] <条件2>

[0047] 在所述第一负载反应工序中,活化剂[C]和有机金属化合物成分[D]的摩尔量([C]+[D])相对于过渡金属化合物成分[B-1]和/或过渡金属化合物成分[B-2]的摩尔量[B]的摩尔比(([C]+[D])/[B])为1以上且60以下。

[0048] $L^1{}_jW_kM^1X^1{}_pX^2{}_q$ ……(式3)

[0049] (在式3中,L^1各自独立地表示选自由环戊二烯基、茚基、四氢茚基、芴基、四氢芴基和八氢芴基构成的组中的η键合性环状阴离子配体,该配体根据情况具有1个～8个取代基,该取代基各自独立地为选自由碳原子数1～20的烃基、卤素原子、碳原子数1～12的卤代烃基、碳原子数1～12的氨基烃基、碳原子数1～12的烃氧基、碳原子数1～12的二烃基氨基、碳原子数1～12的烃基膦基、甲硅烷基、氨基甲硅烷基、碳原子数1～12的烃氧基甲硅烷基和卤代甲硅烷基构成的组中且具有20个以下非氢原子的取代基,

[0050] M^1表示选自形式氧化数为+2、+3或+4的属于元素周期表第4族的过渡金属组中且与至少一个配体L进行了η5键合的过渡金属,

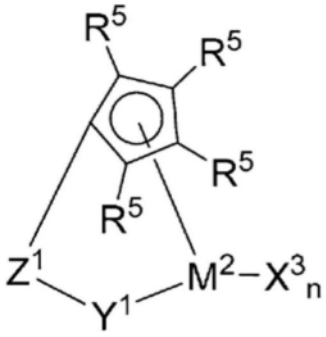
[0051] W表示具有50个以下非氢原子、并且与L和M各自以一价的化合价键合从而与L和M一起形成金属环化合物的二价取代基,

[0052] X^1各自独立地表示选自由一价阴离子性σ键合型配体、与M以二价键合的二价阴离子性σ键合型配体、以及与L和M各自以一价的化合价键合的二价阴离子性σ键合型配体构成的组中且具有60个以下非氢原子的阴离子性σ键合型配体,

[0053] X^2各自独立地表示具有40个以下非氢原子的中性路易斯碱配位性化合物,

[0054] j为1或2,其中,当j为2时,根据情况两个配体L通过具有20个以下非氢原子的二价基团相互键合,该二价基团为选自由碳原子数1～20的烃二基、碳原子数1～12的卤代烃二基、碳原子数1～12的亚烃基氧基、碳原子数1～12的亚烃基氨基、甲硅烷二基、卤代甲硅烷二基和亚甲硅烷基氨基构成的组中的基团,k为0或1,p为0、1或2,其中,在X^1为一价阴离子性σ键合型配体或者与L和M键合的二价阴离子性σ键合型配体的情况下,p为比M的形式氧化数小1以上的整数,另外,在X^1为仅与M键合的二价阴离子性σ键合型配体的情况下,p为比M

的形式氧化数小(j+1)以上的整数,q为0、1或2。)

[0055] 

・・・(式4)

[0056] (在式4中,M^2表示选自由钛、锆和铪构成的组中且形式氧化数为+2、+3或+4的过渡金属,

[0057] R^5各自独立地表示选自由氢原子、碳原子数1～8的烃基、甲硅烷基、甲锗烷基、氰基、卤素原子以及它们的复合基团构成的组中且具有1个～20个非氢原子的取代基,其中,在该取代基R^5为碳原子数1～8的烃基、甲硅烷基或甲锗烷基时,根据情况两个相邻的取代基R^5相互键合而形成二价基团,由此与和该两个相邻的该取代基R^5各自键合的环戊二烯基环的两个碳原子间的键一起形成环,

[0058] X^3各自独立地表示选自由卤离子、碳原子数1～20的烃基、碳原子数1～18的烃氧基、碳原子数1～18的烃基氨基、甲硅烷基、碳原子数1～18的烃基酰胺基、碳原子数1～18的烃基膦基、碳原子数1～18的烃基硫基以及它们的复合基团构成的组中且具有1个～20个非氢原子的取代基,其中,根据情况两个取代基X^3一起形成碳原子数4～30的中性共轭二烯或二价基团,

[0059] Y^1表示-O-、-S-、$-NR^6-$或$-PR^6-$,其中,R^6表示氢原子、碳原子数1～12的烃基、碳原子数1～8的烃氧基、甲硅烷基、碳原子数1～8的卤代烷基、碳原子数6～20的卤代芳基或者它们的复合基团,

[0060] Z^1表示SiR^6_2、CR^6_2、$SiR^6_2SiR^6_2$、$CR^6_2CR^6_2$、$CR^6=CR^6$、$CR^6_2SiR^6_2$

[0061] 或GeR^6_2,其中,R^6如上述定义,

[0062] n为1、2或3。)

[0063] (C-1):$[L^2-H]^{d+}[M^3_rQ_s]^{d-}$……(式5)

[0064] (在式5中,$[L^2-H]^{d+}$为给质子性的布朗斯台德酸,L^2为中性路易斯碱。另外,在式5中,$[M^3_rQ_s]^{d-}$为相容性的非配位性阴离子,M^3为选自元素周期表第5族～第15族中的金属或准金属,Q各自独立地为氢负离子、二烷基氨基、卤离子、烷氧基、烯丙氧基、烃基、碳原子数20以下的取代烃基,另外,作为卤离子的Q为1个以下。另外,r为1～7的整数,s为2～14的整数,d为1～7的整数,s-r=d。)

[0065] (C-2):$-(M^4R^7_{t-2}-O)_u-$……(式6)

[0066] (在式6中,M^4为元素周期表第13族～第15族的金属或准金属,R^7各自独立地为碳原子数1～12的烃基或碳原子数1～12的取代烃基,t为金属M^4的化合价,u为2以上的整数。)

[0067] [13]如[12]所述的烯烃聚合用催化剂的制造方法,其中,所述无机固体粒子[A]为氯化镁粒子。

[0068] [14]一种烯烃聚合用催化剂,其中,所述烯烃聚合用催化剂包含无机固体粒子

[A]、过渡金属化合物成分[B-1]和/或过渡金属化合物成分[B-2]、以及活化剂[C]和/或有机金属化合物成分[D]，

[0069] 所述过渡金属化合物[B-1]为由下述(式3)表示的化合物，所述过渡金属化合物[B-2]为由下述(式4)表示的化合物，所述活化剂[C]为由下述(式5)或(式6)表示的化合物，所述有机金属化合物成分[D]为含有选自由元素周期表第1族、第2族、第12族和第13族构成的组中的至少一种金属的化合物，无机固体粒子[A]为多孔聚合物材料或者包含选自由元素周期表第2族～第4族、第13族和第14族构成的组中的至少一种元素的无机固体粒子，

[0070] 所述过渡金属化合物成分[B-1]和/或所述过渡金属化合物成分[B-2]中所含的中心金属M的含量(摩尔)为20微摩尔以上且1000微摩尔以下，中心金属M的含量(摩尔)与Al的含量(摩尔)的摩尔比(Al/M)为1以上且30以下。

[0071] $L^1{}_jW_kM^1X^1{}_pX^2{}_q$ ……(式3)

[0072] (在式3中，L^1各自独立地表示选自由环戊二烯基、茚基、四氢茚基、芴基、四氢芴基和八氢芴基构成的组中的η键合性环状阴离子配体，该配体根据情况具有1个～8个取代基，该取代基各自独立地为选自由碳原子数1～20的烃基、卤素原子、碳原子数1～12的卤代烃基、碳原子数1～12的氨基烃基、碳原子数1～12的烃氧基、碳原子数1～12的二烃基氨基、碳原子数1～12的烃基膦基、甲硅烷基、氨基甲硅烷基、碳原子数1～12的烃氧基甲硅烷基和卤代甲硅烷基构成的组中且具有20个以下非氢原子的取代基，

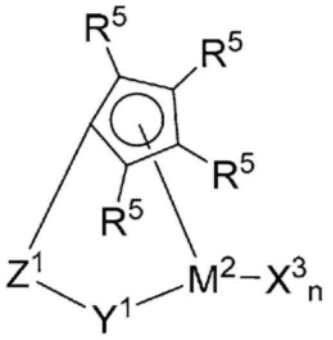
[0073] M^1表示选自形式氧化数为+2、+3或+4的属于元素周期表第4族的过渡金属组中且与至少一个配体L进行了η5键合的过渡金属，

[0074] W表示具有50个以下非氢原子、并且与L和M各自以一价的化合价键合从而与L和M一起形成金属环化合物的二价取代基，

[0075] X^1各自独立地表示选自由一价阴离子性σ键合型配体、与M以二价键合的二价阴离子性σ键合型配体、以及与L和M各自以一价的化合价键合的二价阴离子性σ键合型配体构成的组中且具有60个以下非氢原子的阴离子性σ键合型配体，

[0076] X^2各自独立地表示具有40个以下非氢原子的中性路易斯碱配位性化合物，

[0077] j为1或2，其中，当j为2时，根据情况两个配体L通过具有20个以下非氢原子的二价基团相互键合，该二价的基团为选自由碳原子数1～20的烃二基、碳原子数1～12的卤代烃二基、碳原子数1～12的亚烃基氧基、碳原子数1～12的亚烃基氨基、甲硅烷二基、卤代甲硅烷二基和亚甲硅烷基氨基构成的组中的基团，k为0或1，p为0、1或2，其中，在X^1为一价阴离子性σ键合型配体或者与L和M键合的二价阴离子性σ键合型配体的情况下，p为比M的形式氧化数小1以上的整数，另外，在X^1为仅与M键合的二价阴离子性σ键合型配体的情况下，p为比M的形式氧化数小(j+1)以上的整数，q为0、1或2。)

[0078] 

・・・ (式4)

[0079] (在式4中,M^2表示选自由钛、锆和铪构成的组中且形式氧化数为+2、+3或+4的过渡金属,

[0080] R^5各自独立地表示选自由氢原子、碳原子数1～8的烃基、甲硅烷基、甲锗烷基、氰基、卤素原子以及它们的复合基团构成的组中且具有1个～20个非氢原子的取代基,其中,在该取代基R^5为碳原子数1～8的烃基、甲硅烷基或甲锗烷基时,根据情况两个相邻的取代基R^5相互键合而形成二价基团,由此与和该两个相邻的该取代基R^5各自键合的环戊二烯基环的两个碳原子间的键一起形成环,

[0081] X^3各自独立地表示选自由卤离子、碳原子数1～20的烃基、碳原子数1～18的烃氧基、碳原子数1～18的烃基氨基、甲硅烷基、碳原子数1～18的烃基酰胺基、碳原子数1～18的烃基膦基、碳原子数1～18的烃基硫基以及它们的复合基团构成的组中且具有1个～20个非氢原子的取代基,其中,根据情况两个取代基X^3一起形成碳原子数4～30的中性共轭二烯或二价基团,

[0082] Y^1表示-O-、-S-、$-NR^6-$或$-PR^6-$,其中,R^6表示氢原子、碳原子数1～12的烃基、碳原子数1～8的烃氧基、甲硅烷基、碳原子数1～8的卤代烷基、碳原子数6～20的卤代芳基或者它们的复合基团,

[0083] Z^1表示SiR^6_2、CR^6_2、$SiR^6_2SiR^6_2$、$CR^6_2CR^6_2$、$CR^6=CR^6$、$CR^6_2SiR^6_2$

[0084] 或GeR^6_2,其中,R^6如上述定义,

[0085] n为1、2或3。)

[0086] (C-1):$[L^2-H]^{d+}[M^3_rQ_s]^{d-}$……(式5)

[0087] (在式5中,$[L^2-H]^{d+}$为给质子性的布朗斯台德酸,L^2为中性路易斯碱。另外,在式5中,$[M^3_rQ_s]^{d-}$为相容性的非配位性阴离子,M^3为选自元素周期表第5族～第15族中的金属或准金属,Q各自独立地为氢负离子、二烷基氨基、卤离子、烷氧基、烯丙氧基、烃基、碳原子数20以下的取代烃基,另外,作为卤离子的Q为1个以下。另外,r为1～7的整数,s为2～14的整数,d为1～7的整数,s-r=d。)

[0088] (C-2):$-(M^4R^7_{t-2}-O)_u-$……(式6)

[0089] (在式6中,M^4为元素周期表第13族～第15族的金属或准金属,R^7各自独立地为碳原子数1～12的烃基或碳原子数1～12的取代烃基,t为金属M^4的化合价,u为2以上的整数。)

[0090] [15]如[14]所述的烯烃聚合用催化剂,其中,所述无机固体粒子[A]为氯化镁粒子。

[0091] [16]一种烯烃聚合物的制造方法,其中,所述烯烃聚合物的制造方法包含使用[14]或[15]所述的烯烃聚合用催化剂将烯烃聚合的工序。

[0092] 发明效果

[0093] 根据本发明的聚乙烯粉末,能够提供例如耐热性、膜的均匀性、尺寸稳定性和高耐热化率优异的微孔膜。

具体实施方式

[0094] 以下,对用于实施本发明的方式(以下,也称为“本实施方式”)详细地进行说明。需要说明的是,本发明不限于本实施方式,能够在其主旨的范围内适当变形而实施。

[0095] [聚乙烯粉末]

[0096] 本实施方式的聚乙烯粉末的粘均分子量为100000以上且4000000以下,

[0097] 由使用差示扫描量热计(DSC)的测定得到的所述聚乙烯粉末的晶体厚度参数为5℃以上且9℃以下。

[0098] 本实施方式的聚乙烯粉末通过具有这样的特征,能够提供耐热性、膜的均匀性、尺寸稳定性和高耐热化率优异的微孔膜。

[0099] 另外,本实施方式的聚乙烯粉末的利用组合有差示折射计和粘度检测器的凝胶渗透色谱(GPC)测定装置测定的z-平均收缩因子g_z的值(以下,也记载为“平均收缩因子g_z”)优选为0.600以上且1以下。

[0100] 本实施方式的聚乙烯粉末通过具有这样的特征,能够提供耐热性、膜的均匀性、尺寸稳定性和高耐热化率更优异的微孔膜。

[0101] 需要说明的是,上述晶体厚度参数为在通过下述<测定条件>所示的测定得到的第二次升温过程的DSC曲线中,峰顶的温度($Tm2_{top}$)与峰的收敛点的温度($Tm2_{end}$)之差($Tm2_{end}$-$Tm2_{top}$)(以下,也记载为“DSC曲线中的温度差($Tm2_{end}$-$Tm2_{top}$)”)。

[0102] <测定条件>

[0103] (1)在50℃下静置1分钟

[0104] (2)以10℃/分钟从50℃升温至180℃(第一次升温过程)

[0105] (3)在180℃下静置5分钟

[0106] (4)以10℃/分钟从180℃冷却至50℃

[0107] (5)在50℃下静置5分钟

[0108] (6)以10℃/分钟从50℃升温至180℃(第二次升温过程)

[0109] 另外,本实施方式的聚乙烯粉末优选在使用差示扫描量热计(DSC)通过下述<测定条件>所示的测定得到的第二次升温过程的DSC曲线中,峰顶的温度($Tm2_{top}$)为135℃以上且140℃以下,并且所述晶体厚度参数为6.7℃以上且9.0℃以下。

[0110] <测定条件>

[0111] (1)在50℃下静置1分钟

[0112] (2)以10℃/分钟从50℃升温至180℃(第一次升温过程)

[0113] (3)在180℃下静置5分钟

[0114] (4)以10℃/分钟从180℃冷却至50℃

[0115] (5)在50℃下静置5分钟

[0116] (6)以10℃/分钟从50℃升温至180℃(第二次升温过程)

[0117] 本实施方式的聚乙烯粉末通过具有这样的特征,能够提供耐热性、膜的均匀性、尺

寸稳定性和高耐热化率更优异的微孔膜。

[0118] 本实施方式的聚乙烯粉末表现出如上所述的效果的机理尚不清楚,但本发明人推测如下。使用差示扫描量热计(DSC)通过上述＜测定条件＞所示的测定得到的第二次升温过程的DSC曲线显示出在聚乙烯粉末的再结晶化过程中生成的晶体的特征。认为这样的晶体的特征具体而言例如与在制造微孔膜的实际工序中的聚乙烯粉末的熔融混炼后的冷却过程中生成的晶体的特征对应,而且在此生成的晶体的特征对微孔膜的物性有影响。另外,认为DSC曲线中的温度差($Tm2_{end}$-$Tm2_{top}$)在上述范围内表示含有高熔点的聚乙烯成分,即,存在生长得厚的结晶部。作为结晶部生长得厚的过程,推测在冷却过程中,像长支链一样单末端被约束的低运动性区域先开始结晶化,然后以该低运动性区域为核进一步进行结晶化,由此结晶部的厚度局部地增加。而且,关于本实施方式的聚乙烯粉末,推测在再结晶过程中生成这样的结晶部是能够提供耐热性、膜的均匀性、尺寸稳定性和高耐热化率优异的微孔膜的一个原因。

[0119] (粘均分子量)

[0120] 本实施方式的聚乙烯粉末的粘均分子量优选为200000以上且4000000以下,更优选为250000以上且3000000以下,进一步优选为300000以上且2500000以下。当本实施方式的聚乙烯粉末的粘均分子量为上述下限值以上时,具有在制成微孔膜时具有充分的机械强度的倾向。另外,当本实施方式的聚乙烯粉末的粘均分子量为上述上限值以下时,具有如下倾向:成型加工性优异,在制成微孔膜时,抑制厚度不均、未熔融物的产生(均匀性),另外,抑制在微孔膜中残留的应力(低收缩率),此外,容易与其它聚乙烯树脂混合,在共混时也不易在微孔膜中发生偏析。

[0121] 需要说明的是,在本实施方式中,聚乙烯粉末的粘均分子量能够通过在后述的实施例中记载的方法进行测定。

[0122] (DSC曲线中的温度差($Tm2_{end}$-$Tm2_{top}$))

[0123] 本实施方式的聚乙烯粉末的DSC曲线中的温度差($Tm2_{end}$-$Tm2_{top}$)为5℃以上且9℃以下,优选为6℃以上且8.5℃以下,更优选为6.7℃以上且8℃以下。另外,特别是在峰顶的温度($Tm2_{top}$)为135℃以上且140℃以下的情况下,本实施方式的聚乙烯粉末的DSC曲线中的温度差($Tm2_{end}$-$Tm2_{top}$)优选为6.7℃以上且9.0℃以下,更优选为6.7℃以上且8.5℃以下,进一步优选为6.7℃以上且8℃以下。当本实施方式的聚乙烯粉末的DSC曲线中的温度差($Tm2_{end}$-$Tm2_{top}$)为上述下限值以上时,利用高熔点成分,在制成微孔膜时,耐热性提高,另外,在通过与其它聚乙烯树脂共混而制成微孔膜时,能够提高耐热性。另外,当本实施方式的聚乙烯粉末的DSC曲线中的温度差($Tm2_{end}$-$Tm2_{top}$)为上述上限值以下时,具有如下倾向:在制成二次电池隔膜用微孔膜时,在电池异常发热时,微孔膜的孔容易闭合,另外,具有如下倾向:在拉伸加工时,能够均匀地拉伸。

[0124] 作为得到DSC曲线中的温度差($Tm2_{end}$-$Tm2_{top}$)在上述范围内的聚乙烯粉末的方法,没有特别限制,例如可以列举:使用通过后述的特殊的制造方法得到的催化剂以包含微量的长支链的方式制造聚合物的方法。具体而言,可以列举:以分别控制主链和侧链并且将侧链的比例抑制为微量的方式制造的方法。作为分别控制主链和侧链的方法,没有特别限制,例如可以列举:使用包含两种活性物质((A)大分子单体引入用和(B)大分子单体合成用)的催化剂,根据每种活性物质改变助催化剂的种类,预先混合助催化剂和活性物质,并且以两

个以上阶段进行负载,由此在载体表面上形成多层结构的方法。作为将侧链的比例抑制为微量的方法,没有特别限制,例如可以列举:将上述两种活性物质的比例((A)大分子单体引入用/(B)大分子单体合成用)控制在1～1000的范围内,将助催化剂(C)与大分子单体引入用活性物质(A)的比例((C)/(A))控制在0.5～1.5的范围内,将助催化剂(D)与大分子单体合成用活性物质(B)的比例((D)/(B))控制在1～60的范围内的方法。

[0125] 需要说明的是,在本实施方式中,聚乙烯粉末的DSC曲线中的温度差($Tm2_{end}$-$Tm2_{top}$)能够通过在后述的实施例中记载的方法进行测定。

[0126] (平均收缩因子g_z)

[0127] 本实施方式的聚乙烯粉末的平均收缩因子g_z优选为0.600以上且1以下,更优选为0.65以上且0.985以下,进一步优选为0.7以上且0.97以下。当本实施方式的聚乙烯粉末的平均收缩因子g_z为上述下限值以上时,具有如下倾向:在制成微孔膜时,抑制在微孔膜中残留的应力(低收缩率),另外,将由支链引起的缠结的发生抑制到一定程度以下,促进结晶化。另外,当本实施方式的聚乙烯粉末的平均收缩因子g_z为上述上限值以下时,具有如下倾向:容易生成高熔点晶体,熔融时的强度也增加,因此在制成微孔膜时,耐热性进一步提高,另外,制膜时的稳定性进一步提高,从而抑制膜不均,通过与其它聚乙烯树脂共混,能够进一步提高微孔膜的耐热性、拉伸性。

[0128] 作为得到平均收缩因子g_z在上述范围内的聚乙烯粉末的方法,没有特别限制,例如可以列举:使用通过后述的特殊的制造方法得到的催化剂以包含微量的长支链的方式制造聚合物的方法。具体而言,可以列举:分别控制主链和侧链并且将侧链的比例抑制为微量的制造方法。作为分别控制主链和侧链的方法,没有特别限制,例如可以列举:使用包含两种活性物质((A)大分子单体引入用和(B)大分子单体合成用)的催化剂,根据每种活性物质改变助催化剂的种类,预先混合助催化剂和活性物质,并且以两个以上阶段进行负载,由此在载体表面上形成多层结构的方法。作为将侧链的比例抑制为微量的方法,没有特别限制,例如可以列举:将上述两种活性物质的比例((A)大分子单体引入用/(B)大分子单体合成用)控制在1～1000的范围内,将助催化剂(C)与大分子单体引入用活性物质(A)的比例((C)/(A))控制在0.5～1.5的范围内,将助催化剂(D)与大分子单体合成用活性物质(B)的比例((D)/(B))控制在1～60的范围内的方法。

[0129] 需要说明的是,在本实施方式中,聚乙烯粉末的平均收缩因子g_z能够通过在后述的实施例中记载的方法进行测定。

[0130] (拉伸性的评价)

[0131] 本实施方式的聚乙烯粉末优选能够在下述条件下拉伸。

[0132] (拉伸条件)

[0133] 将包含30质量%的聚乙烯粉末和70质量%的液体石蜡的100mm×100mm×厚度1mm的凝胶片在115℃下拉伸至7×7倍。

[0134] 当本实施方式的聚乙烯粉末能够在上述条件下拉伸时,具有抑制在制成微孔膜时的膜厚不均的倾向。另外,具有能够以高生产率制造微孔膜的倾向。

[0135] 作为得到能够在上述条件下拉伸的聚乙烯粉末的方法,没有特别限制,例如可以列举:通过适当调节催化剂组成、聚合条件而将超高分子量成分(分子量＞10^7以上)的比例抑制到一定程度以下的方法。需要说明的是,在本实施方式中,上述条件下的拉伸性具体而

言能够通过在后述的实施例中记载的方法进行评价。

[0136] (400cm^{-1}～450cm^{-1}的范围内的吸收系数)

[0137] 本实施方式的聚乙烯粉末在太赫兹测定中,400cm^{-1}～450cm^{-1}的范围内的吸收系数优选为1.0以上且4.0以下,更优选为1.9以上且3.5以下,进一步优选为2.1以上且3.5以下。

[0138] 上述400cm^{-1}～450cm^{-1}的范围内的太赫兹波的吸收峰的归属尚不明确,但是太赫兹波被吸收为聚合物链的振动能量,500cm^{-1}～550cm^{-1}的范围内的太赫兹波的吸收峰对应于聚乙烯的非晶部的振动,由此推测400cm^{-1}～450cm^{-1}的范围内的吸收峰对应于来自存在于非晶部的长支链结构的振动。

[0139] 当本实施方式的聚乙烯粉末在太赫兹测定中400cm^{-1}～450cm^{-1}的范围内的吸收系数在上述范围内时,具有抑制在微孔膜中残留的应力的倾向(低收缩率)。另外,具有抑制在制成微孔膜时的膜厚不均的倾向。

[0140] 作为得到在太赫兹测定中400cm^{-1}～450cm^{-1}的范围内的吸收系数在上述范围内的聚乙烯粉末的方法,没有特别限制,例如可以列举:通过适当调节活性物质和助催化剂的种类、它们的组合而使大分子单体的引入方式均匀的方法。需要说明的是,在本实施方式中,400cm^{-1}～450cm^{-1}的范围内的吸收系数能够通过在后述的实施例中记载的方法进行评价。

[0141] (^{1}H-NMR测定)

[0142] 本实施方式的聚乙烯粉末优选在^{1}H-NMR测定中在下述所示的区域中不存在峰。

[0143] (1)4.8ppm～5.0ppm

[0144] (2)5.6ppm～6.0ppm

[0145] (1)、(2)均为检测出对应于末端双键的信号的区域,在该区域中不存在峰表示在聚乙烯粉末中没有残留大分子单体。

[0146] 对于本实施方式的聚乙烯粉末,当在^{1}H-NMR测定中在上述所示的区域中不存在峰时,具有如下倾向:在制成微孔膜时,能够均匀地拉伸,因此能够抑制膜厚不均,另外,具有如下倾向:进一步抑制在微孔膜中残留的应力(低收缩率),另外,在与其它聚乙烯树脂共混时,能够得到均一的微孔膜。

[0147] 作为得到在^{1}H-NMR测定中在上述所示的区域中不存在峰的聚乙烯粉末的方法,没有特别限制,例如可以列举:通过在催化剂的最外表面负载能够引入大分子单体的活性物质、或者适当调节催化剂原料组成和共聚单体的量,以使得末端双键不残留的方法。需要说明的是,在本实施方式中,聚乙烯粉末的^{1}H-NMR峰能够通过在后述的实施例中记载的方法进行测定。

[0148] (铝含量)

[0149] 本实施方式的聚乙烯粉末中的铝含量优选为0ppm以上且50ppm以下,更优选为0ppm以上且30ppm以下,进一步优选为0ppm以上且15ppm以下。当本实施方式的聚乙烯粉末中的铝含量在上述范围内时,具有容易生成高熔点晶体的倾向,另外,具有在制成微孔膜时成为高品质的微孔膜的倾向,此外,能够抑制成型加工过程中的过滤器的堵塞,从而提高生产率。

[0150] 需要说明的是,在本实施方式中,聚乙烯粉末中的铝含量能够通过在后述的实施例中记载的方法进行测定。

[0151] (硅含量)

[0152] 本实施方式的聚乙烯粉末中的硅含量优选为0ppm以上且30ppm以下,更优选为0ppm以上且10ppm以下,进一步优选为0ppm以上且2ppm以下。当本实施方式的聚乙烯粉末中的硅含量在上述范围内时,具有容易生成高熔点晶体的倾向,另外,具有在制成微孔膜时成为高品质的微孔膜的倾向,此外,能够抑制成型加工过程中的过滤器的堵塞,从而提高生产率。

[0153] 需要说明的是,在本实施方式中,聚乙烯粉末中的硅含量能够通过在后述的实施例中记载的方法进行测定。

[0154] (第二次升温过程的DSC曲线中的峰顶的温度)

[0155] 在本实施方式的聚乙烯粉末的差示扫描量热计(DSC)测定中,第二次升温过程的DSC曲线中的峰顶的温度(以下也记载为“$Tm2_{top}$”)优选为130℃以上且140℃以下,更优选为133℃以上且140℃以下,进一步优选为135℃以上且140℃以下。另外,特别是在上述晶体厚度参数为6.7℃以上且9.0℃以下的情况下,本实施方式的聚乙烯粉末的$Tm2_{top}$优选为135℃以上且140℃以下,更优选为136℃以上且140℃以下,进一步优选为137℃以上且140℃以下。当本实施方式的聚乙烯粉末的$Tm2_{top}$在上述范围内时,具有如下倾向:在制成微孔膜时,能够提高耐热性,另外,在热定形工序中能够施加温度,因此能够抑制微孔膜的残留应力,此外,能够提高微孔膜的透气性。

[0156] 作为得到$Tm2_{top}$在上述范围内的聚乙烯粉末的方法,没有特别限制,例如可以列举:调节催化剂原料组成、共聚单体量的方法。

[0157] 需要说明的是,在本实施方式中,$Tm2_{top}$能够通过在后述的实施例中记载的方法进行测定。

[0158] (密度)

[0159] 本实施方式的聚乙烯粉末的密度优选为920kg/m^3以上且960kg/m^3以下,更优选为930kg/m^3以上且955kg/m^3以下,进一步优选为935kg/m^3以上且950kg/m^3以下。当本实施方式的聚乙烯粉末的密度在上述范围内时,具有在制成微孔膜时透气性、耐热性优异的倾向。

[0160] 需要说明的是,在本实施方式中,聚乙烯粉末的密度能够通过在后述的实施例中记载的方法进行测定。

[0161] (烯烃聚合用催化剂的制造方法)

[0162] 本实施方式的烯烃聚合用催化剂的制造方法包含以下工序:

[0163] 第一负载反应工序,其中,使无机固体粒子[A]与过渡金属化合物[B-1]和/或过渡金属化合物成分[B-2]、活化剂[C]和/或有机金属化合物成分[D]反应;和

[0164] 第二负载反应工序,其中,使在所述第一负载反应工序中得到的粒子与过渡金属化合物成分[B-1]和/或过渡金属化合物成分[B-2]、活化剂[C]和/或有机金属化合物成分[D]反应,

[0165] 所述过渡金属化合物[B-1]为由下述(式3)表示的化合物,所述过渡金属化合物[B-2]为由下述(式4)表示的化合物,所述活化剂[C]为由下述(式5)或(式6)表示的化合物,所述有机金属化合物成分[D]为含有选自由元素周期表第1族、第2族、第12族和第13族构成的组中的至少一种金属的化合物,无机固体粒子[A]为多孔聚合物材料或者包含选自由元素周期表第2族~第4族、第13族和第14族构成的组中的至少一种元素的无机固体粒子,

[0166] 所述烯烃聚合用催化剂的制造方法满足下述<条件1>和/或<条件2>。

[0167] <条件1>

[0168] 在所述第一负载反应工序中包含以下工序:

[0169] 使过渡金属化合物[B-1]和/或过渡金属化合物成分[B-2]与活化剂[C]和/或有机金属化合物成分[D]反应的预混合工序;和

[0170] 使无机固体粒子[A]与在预混合工序中得到的混合物反应的工序。

[0171] <条件2>

[0172] 在所述第一负载反应工序中,活化剂[C]和有机金属化合物成分[D]的摩尔量([C]+[D])相对于过渡金属化合物成分[B-1]和/或过渡金属化合物成分[B-2]的摩尔量[B]的摩尔比(([C]+[D])/[B])为1以上且60以下。

[0173] $L^1_jW_kM^1X^1_pX^2_q$ ……(式3)

[0174] (在式3中,L^1各自独立地表示选自由环戊二烯基、茚基、四氢茚基、芴基、四氢芴基和八氢芴基构成的组中的η键合性环状阴离子配体,该配体根据情况具有1个~8个取代基,该取代基各自独立地为选自由碳原子数1~20的烃基、卤素原子、碳原子数1~12的卤代烃基、碳原子数1~12的氨基烃基、碳原子数1~12的烃氧基、碳原子数1~12的二烃基氨基、碳原子数1~12的烃基膦基、甲硅烷基、氨基甲硅烷基、碳原子数1~12的烃氧基甲硅烷基和卤代甲硅烷基构成的组中且具有20个以下非氢原子的取代基,

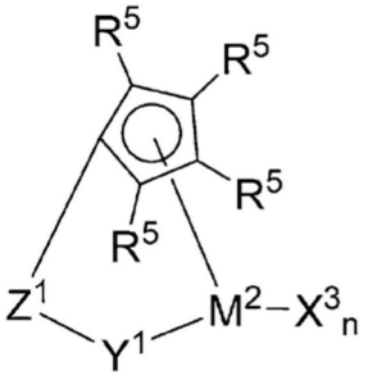
[0175] M^1表示选自形式氧化数为+2、+3或+4的属于元素周期表第4族的过渡金属组中且与至少一个配体L进行了η5键合的过渡金属,

[0176] W表示具有50个以下非氢原子、并且与L和M各自以一价的化合价键合从而与L和M一起形成金属环化合物的二价取代基,

[0177] X^1各自独立地表示选自由一价阴离子性σ键合型配体、与M以二价键合的二价阴离子性σ键合型配体、以及与L和M各自以一价的化合价键合的二价阴离子性σ键合型配体构成的组中且具有60个以下非氢原子的阴离子性σ键合型配体,

[0178] X^2各自独立地表示具有40个以下非氢原子的中性路易斯碱配位性化合物,

[0179] j为1或2,其中,当j为2时,根据情况两个配体L通过具有20个以下非氢原子的二价基团相互键合,该二价基团为选自由碳原子数1~20的烃二基、碳原子数1~12的卤代烃二基、碳原子数1~12的亚烃基氧基、碳原子数1~12的亚烃基氨基、甲硅烷二基、卤代甲硅烷二基和亚甲硅烷基氨基构成的组中的基团,k为0或1,p为0、1或2,其中,在X^1为一价阴离子性σ键合型配体或者与L和M键合的二价阴离子性σ键合型配体的情况下,p为比M的形式氧化数小1以上的整数,另外,在X^1为仅与M键合的二价阴离子性σ键合型配体的情况下,p为比M的形式氧化数小(j+1)以上的整数,q为0、1或2。)

[0180] 

・・・(式4)

[0181] (在式4中,M^2表示选自由钛、锆和铪构成的组中且形式氧化数为+2、+3或+4的过渡金属,

[0182] R^5各自独立地表示选自由氢原子、碳原子数1～8的烃基、甲硅烷基、甲锗烷基、氰基、卤素原子以及它们的复合基团构成的组中且具有1个～20个非氢原子的取代基,其中,在该取代基R^5为碳原子数1～8的烃基、甲硅烷基或甲锗烷基时,根据情况两个相邻的取代基R^5相互键合而形成二价基团,由此与和该两个相邻的该取代基R^5各自键合的环戊二烯基环的两个碳原子间的键一起形成环,

[0183] X^3各自独立地表示选自由卤离子、碳原子数1～20的烃基、碳原子数1～18的烃氧基、碳原子数1～18的烃基氨基、甲硅烷基、碳原子数1～18的烃基酰胺基、碳原子数1～18的烃基膦基、碳原子数1～18的烃基硫基以及它们的复合基团构成的组中且具有1个～20个非氢原子的取代基,其中,根据情况两个取代基X^3一起形成碳原子数4～30的中性共轭二烯或二价基团,

[0184] Y^1表示-O-、-S-、$-NR^6-$或$-PR^6-$,其中,R^6表示氢原子、碳原子数1～12的烃基、碳原子数1～8的烃氧基、甲硅烷基、碳原子数1～8的卤代烷基、碳原子数6～20的卤代芳基或者它们的复合基团,

[0185] Z^1表示SiR^6_2、CR^6_2、$SiR^6_2SiR^6_2$、$CR^6_2CR^6_2$、$CR^6=CR^6$、$CR^6_2SiR^6_2$

[0186] 或GeR^6_2,其中,R^6如上述定义,

[0187] n为1、2或3。)

[0188] (C-1):$[L^2\text{-}H]^{d+}[M^3_rQ_s]^{d-}$……(式5)

[0189] (在式5中,$[L^2\text{-}H]^{d+}$为给质子性的布朗斯台德酸,L^2为中性路易斯碱。另外,在式5中,$[M^3_rQ_s]^{d-}$为相容性的非配位性阴离子,M^3为选自元素周期表第5族～第15族中的金属或准金属,Q各自独立地为氢负离子、二烷基氨基、卤离子、烷氧基、烯丙氧基、烃基、碳原子数20以下的取代烃基,另外,作为卤离子的Q为1个以下。另外,r为1～7的整数,s为2～14的整数,d为1～7的整数,s-r=d。)

[0190] (C-2):$-(M^4R^7_{t-2}\text{-}O)_u$-……(式6)

[0191] (在式6中,M^4为元素周期表第13族～第15族的金属或准金属,R^7各自独立地为碳原子数1～12的烃基或碳原子数1～12的取代烃基,t为金属M^4的化合价,u为2以上的整数。)

[0192] 在所述第一负载反应工序中使用的过渡金属化合物优选为[B-1],在所述第二负载反应工序中使用的过渡金属化合物优选为[B-2]。另外,第二负载反应工序中的活化剂[C]和有机金属化合物成分[D]的摩尔量([C]+[D])相对于过渡金属化合物成分[B-1]和/或

过渡金属化合物成分[B-2]的摩尔量[B]的摩尔比(([C]+[D])/[B])优选为0.5以上且1.5以下,更优选为0.9以上且1.1以下。此外,在第二负载反应工序中使用的过渡金属化合物成分([B_2])相对于在第一负载反应工序中使用的过渡金属化合物成分([B_1])的摩尔比([B_2]/[B_1])优选为1以上且1000以下,更优选为5以上且100以下。

[0193] 通过包含所述第一负载反应工序和所述第二负载反应工序,能够在无机固体粒子[A]的表面上形成两层包含过渡金属化合物与活化剂的混合物的层。通过该双层结构,在第一层生成的大分子单体被引入到第二层的过渡金属化合物,因此在烯烃聚合物的制造中长支链的控制变得容易。另外,通过控制所述摩尔比(([C]+[D])/[B])和([B_2]/[B_1])),能够将烯烃聚合物的制造中的长支链的量抑制为微量。

[0194] 本实施方式的烯烃聚合用催化剂的制造方法满足下述<条件1>和/或<条件2>。

[0195] <条件1>

[0196] 在所述第一负载反应工序中包含以下工序:

[0197] 使过渡金属化合物[B-1]和/或过渡金属化合物成分[B-2]与活化剂[C]和/或有机金属化合物成分[D]反应的预混合工序;和

[0198] 使无机固体粒子[A]与在预混合工序中得到的混合物反应的工序。

[0199] 通过满足<条件1>,具有能够在无机固体粒子[A]的表面上形成将过渡金属化合物和活化剂均匀地混合的层的倾向。通过形成均匀的混合层,大分子单体的引入方式变得均匀,能够合成长支链的偏析少的烯烃聚合物。

[0200] <条件2>

[0201] 在所述第一负载反应工序中,活化剂[C]和有机金属化合物成分[D]的摩尔量([C]+[D])相对于过渡金属化合物成分[B-1]和/或过渡金属化合物成分[B-2]的摩尔量[B]的摩尔比(([C]+[D])/[B])为1以上且60以下,优选为1以上且30以下。

[0202] 通过满足<条件2>,具有如下倾向:能够抑制生成的大分子单体的量,因此在烯烃聚合物的制造中能够将长支链的量抑制为微量。

[0203] 本实施方式的烯烃聚合用催化剂的制造方法通过满足上述工序条件,能够合成包含微量的长支链的烯烃聚合物。此外,在烯烃聚合物的制造中,长支链的量、长度的控制变得容易。

[0204] (在烯烃聚合用催化剂的制造方法中使用的无机固体粒子[A])

[0205] 本实施方式的烯烃聚合用催化剂的制造方法优选使用氯化镁粒子作为无机固体粒子[A]。

[0206] 当本实施方式的烯烃聚合用催化剂的制造方法使用氯化镁粒子作为无机固体粒子[A]时,具有催化剂粒子在聚合中容易破裂、能够生成金属残渣少的烯烃聚合物的倾向。

[0207] (烯烃聚合用催化剂)

[0208] 本实施方式的烯烃聚合用催化剂包含无机固体粒子[A]、过渡金属化合物成分[B-1]和/或过渡金属化合物成分[B-2]、以及活化剂[C]和/或有机金属化合物成分[D],

[0209] 所述过渡金属化合物[B-1]为由上述(式3)表示的化合物,所述过渡金属化合物[B-2]为由上述(式4)表示的化合物,所述活化剂[C]为由上述(式5)或(式6)表示的化合物,所述有机金属化合物成分[D]为含有选自由元素周期表第1族、第2族、第12族和第13族构成

的组中的至少一种金属的化合物,无机固体粒子[A]为多孔聚合物材料或者包含选自由元素周期表第2族～第4族、第13族和第14族构成的组中的至少一种元素的无机固体粒子,

[0210] 所述过渡金属化合物成分[B-1]和/或所述过渡金属化合物成分[B-2]中所含的中心金属M的含量(摩尔)为20微摩尔以上且1000微摩尔以下,该中心金属M的含量(摩尔)与Al的含量(摩尔)的摩尔比(Al/M)为1以上且30以下。该中心金属M的含量(摩尔)优选为20微摩尔以上且250微摩尔以下,该摩尔比(Al/M)优选为1以上且10以下。

[0211] 当本实施方式的烯烃聚合用催化剂包含上述各成分并且中心金属M的含量(摩尔)以及中心金属M含量(摩尔)与Al含量(摩尔)的摩尔比(Al/M)在上述范围内时,容易控制通过聚合得到的烯烃聚合物的长支链的量和长度,并且能够将烯烃聚合物的长支链的量抑制为微量。

[0212] 需要说明的是,在本实施方式中,催化剂成分中的中心金属M的含量(摩尔)以及中心金属M的含量(摩尔)与Al的含量(摩尔)的摩尔比(Al/M)能够通过在后述的实施例中记载的方法进行测定。

[0213] (烯烃聚合用催化剂中所含的无机固体粒子[A])

[0214] 本实施方式的烯烃聚合用催化剂中的无机固体粒子[A]优选为氯化镁粒子。

[0215] 当本实施方式的烯烃聚合用催化剂中的无机固体粒子[A]为氯化镁粒子时,具有催化剂粒子在聚合中容易破裂、能够生成金属残渣少的烯烃聚合物的倾向。

[0216] 需要说明的是,本实施方式的烯烃聚合用催化剂中的无机固体粒子[A]、过渡金属化合物[B-1]、过渡金属化合物成分[B-2]、活化剂[C]和有机金属化合物成分[D]能够适当使用在后述的[聚乙烯粉末的制造方法]中记载的无机固体粒子[A]、过渡金属化合物[B-1]、过渡金属化合物成分[B-2]、活化剂[C]和有机金属化合物成分[D]的内容。另外,本实施方式的烯烃聚合用催化剂的制造方法中的各条件能够适当使用在后述的[聚乙烯粉末的制造方法]中记载的各条件的内容。

[0217] 本实施方式的烯烃聚合物的制造方法包含使用上述烯烃聚合用催化剂将烯烃聚合的工序。

[0218] [聚乙烯粉末的制造方法]

[0219] 以下,对本实施方式的聚乙烯粉末的制造方法的一例进行说明。

[0220] (催化剂成分)

[0221] 本实施方式的聚乙烯粉末例如能够通过使用规定的催化剂成分将乙烯或者将乙烯与其它共聚单体聚合而制造。

[0222] 对在构成本实施方式的聚乙烯粉末的乙烯类聚合物的制造中使用的催化剂成分没有特别限制,例如优选由无机固体粒子[A]、过渡金属化合物成分[B-1]、过渡金属化合物成分[B-2]、以及活化剂[C]和/或有机金属化合物成分[D]构成。

[0223] 在本实施方式中,作为无机固体粒子[A],没有特别限制,例如可以列举:多孔聚合物材料(其中,基质例如包含聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、乙烯-丙烯共聚物、乙烯-乙烯基酯共聚物、苯乙烯-二乙烯基苯共聚物、乙烯-乙烯基酯共聚物的部分或完全皂化产物等聚烯烃或其改性产物;聚酰胺、聚碳酸酯、聚酯等热塑性树脂;酚醛树脂、环氧树脂、脲醛树脂、三聚氰胺树脂等热固性树脂等);包含选自由元素周期表第2族～第4族、第13族和第14族构成的组中的至少一种元素的无机固体粒子(例如二氧化硅、氧化铝、氧化镁、氯化镁、氧化锆、

二氧化钛、氧化硼、氧化钙、氧化锌、氧化钡、五氧化二钒、氧化铬、氧化钍或者它们的混合物或它们的复合氧化物)等。

[0224] 作为含有二氧化硅的复合氧化物,没有特别限制,例如可以列举:二氧化硅-氧化镁、二氧化硅-氧化铝等二氧化硅与选自属于元素周期表第2族或第13族的元素中的元素的氧化物的复合氧化物。在本实施方式中,无机固体粒子[A]优选选自二氧化硅、氧化铝、以及二氧化硅与选自属于元素周期表第2族或第13族的元素中的元素的氧化物的复合氧化物。

[0225] 对于作为无机固体粒子[A]使用的二氧化硅产物的形状没有特别限制,二氧化硅的形状可以为颗粒状、球状、聚集状、烟雾状等任意形状。作为市售的二氧化硅产物的优选例,没有特别限制,例如可以列举:SD3216.30、SP-9-10046、Davison Syloid TM(Syloid TM)245、Davison 948或Davison 952[以上全部为Grace Davison公司(W.R.Davison公司(美国)的分公司)制造];Aerosil 812[Degussa AG公司(德国)制造];ES70X[CrossField公司(美国)制造];P-6、P-10、Q-6[Fuji Silysia公司(日本)制造]等。

[0226] 对于作为无机固体粒子[A]使用的氯化镁的性状没有特别限制。另外,作为优选的氯化镁的制造例,可以列举:使由下述(式1)表示的可溶于惰性烃溶剂中的有机镁化合物(A-1)和由下述(式2)表示的氯化剂(A-2)反应的方法。

[0227] (A-1):$(M^1)_\gamma(Mg)_\delta(R^1)_e(R^2)_f(OR^3)_g$……(式1)

[0228] (在式1中,M^1为属于选自由元素周期表第12族、第13族和第14族构成的组中的任一者的金属原子,R^1、R^2和R^3各自为碳原子数2以上且20以下的烃基,γ、δ、e、f和g为满足以下关系的实数。

[0229] $0\leqslant\gamma$,$0<\delta$,$0\leqslant e$,$0\leqslant f$,$0\leqslant g$,$0<e+f$,$0\leqslant g/(\gamma+\delta)\leqslant 2$,$k\gamma+2\delta=e+f+g$(其中,k表示$M^1$的化合价。))

[0230] (A-2):$H_hSiCl_iR^4_{(4-(h+i))}$……(式2)

[0231] (在式2中,R^4为碳原子数1以上且12以下的烃基,h和i为满足以下关系的实数。$0<h$,$0<i$,$0<h+i\leqslant 4$)

[0232] 首先,对有机镁化合物(A-1)进行说明。

[0233] 有机镁化合物(A-1)以可溶于惰性烃溶剂中的有机镁络合物的形式表示,包括二烃基镁化合物以及该化合物与其它金属化合物的络合物的全部。

[0234] 上述(式1)的符号γ、δ、e、f和g的上述关系式$k\gamma+2\delta=e+f+g$表示金属原子的化合价与取代基的化学计量性。

[0235] 在上述(式1)中,由R^1、R^2表示的烃基没有特别限制,例如各自独立地为烷基、环烷基或芳基,更具体而言,没有特别限制,例如可以列举:甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、辛基、癸基、环己基、苯基等。

[0236] 其中,R^1和R^2优选各自为烷基。

[0237] 在$\gamma>0$的情况下,作为金属原子M^1,能够使用属于选自由元素周期表第12族、第13族和第14族构成的组中的任一者的金属原子,更具体而言,没有特别限制,例如可以列举:锌、硼、铝等。特别优选铝、锌。

[0238] 镁相对于金属原子M^1之比δ/γ没有特别限制,优选为0.1以上且30以下,更优选为0.5以上且10以下。

[0239] 另外,在使用$\gamma=0$的规定的有机镁化合物作为(A-1)的情况下,例如在R^1为1-甲

基丙基等的情况下,可溶于惰性烃溶剂中,这样的化合物在本实施方式的聚乙烯粉末的制造中也带来优选的结果。

[0240] 在上述(式1)中,在γ=0的情况下的烃基R^1、R^2优选为以下所示的三个组(1)、组(2)、组(3)中的任一个。

[0241] 组(1):

[0242] R^1、R^2中的至少一者为碳原子数4以上且6以下的仲烷基或叔烷基。优选R^1、R^2均为碳原子数4以上且6以下,并且至少一者为仲烷基或叔烷基。

[0243] 组(2):

[0244] R^1和R^2为碳原子数相互不同的烷基。优选R^1为碳原子数2或3的烷基,并且R^2为碳原子数4以上的烷基。

[0245] 组(3):

[0246] R^1、R^2中的至少一者为碳原子数6以上的烃基。优选为R^1、R^2中所含的碳原子数之和为12以上的烷基。

[0247] 以下,具体地示出在上述(式1)中γ=0的情况下的烃基R^1、R^2。

[0248] 在组(1)中,作为碳原子数4以上且6以下的仲烷基或叔烷基,没有特别限制,例如可以列举:1-甲基丙基、2-甲基丙基、1,1-二甲基乙基、2-甲基丁基、2-乙基丙基、2,2-二甲基丙基、2-甲基戊基、2-乙基丁基、2,2-二甲基丁基、2-甲基-2-乙基丙基等。特别优选1-甲基丙基。

[0249] 另外,在组(2)中,作为碳原子数2或3的烷基,没有特别限制,例如可以列举:乙基、1-甲基乙基、丙基等。特别优选乙基。

[0250] 另外,作为碳原子数4以上的烷基,没有特别限制,例如可以列举:丁基、戊基、己基、庚基、辛基等。特别优选丁基、己基。

[0251] 此外,在组(3)中,作为碳原子数6以上的烃基,没有特别限制,例如可以列举:己基、庚基、辛基、壬基、癸基、苯基、2-萘基等。在烃基中优选烷基,在烷基中更优选己基、辛基。

[0252] 通常,当烷基中所含的碳原子数增加时,具有容易溶解在惰性烃溶剂中的倾向,并且具有溶液的粘度变高的倾向。因此,在上述(式1)中,作为烃基R^1、R^2,从操作上考虑,优选使用适度长链的烷基。需要说明的是,上述有机镁化合物(A-1)以惰性烃溶液的形式使用,但即使在该溶液中含有或残留微量的醚、酯、胺等路易斯碱性化合物,也能够没有影响地使用。

[0253] 接着,对有机镁化合物(A-1)的(式1)中的烷氧基(OR^3)进行说明。

[0254] 作为由R^3表示的烃基,优选碳原子数1以上且12以下的烷基或芳基,更优选碳原子数3以上且10以下的烷基或芳基。

[0255] 作为R^3,没有特别限制,例如可以列举:甲基、乙基、丙基、1-甲基乙基、丁基、1-甲基丙基、1,1-二甲基乙基、戊基、己基、2-甲基戊基、2-乙基丁基、2-乙基戊基、2-乙基己基、2-乙基-4-甲基戊基、2-丙基庚基、2-乙基-5-甲基辛基、辛基、壬基、癸基、苯基、萘基等。

[0256] 特别更优选丁基、1-甲基丙基、2-甲基戊基和2-乙基己基。

[0257] 有机镁化合物(A-1)的合成方法没有特别限制,例如可以列举如下方法:在惰性烃溶剂中、在25℃以上且150℃以下的温度下,使属于由式:R^1MgX^1和式:R^1_2Mg(R^1如前所述,X^1

为卤素原子)构成的组中的任一种有机镁化合物与属于由式:$M^1R^2_k$和式:$M^1R^2_{(k}$-1)H(M^1、R^2和k如前所述)构成的组中的任一种有机金属化合物反应,根据需要接着使其与具有由R^2(R^2如前所述)表示的烃基的醇或可溶于惰性烃溶剂中的具有由R^2表示的烃基的烷氧基镁化合物和/或烷氧基铝化合物反应,由此合成有机镁化合物(A-1)。

[0258] 在上述方法中,在使可溶于惰性烃溶剂中的有机镁化合物与醇反应的情况下,对反应的顺序没有特别限制,能够使用在有机镁化合物中加入醇的方法、在醇中加入有机镁化合物的方法、或者同时加入两者的方法中的任一种方法。

[0259] 对可溶于惰性烃溶剂中的有机镁化合物与醇的反应比率没有特别限制,反应的结果、所得到的含有烷氧基的有机镁化合物中的烷氧基相对于全部金属原子的摩尔组成比:g/(γ+δ)为0≤g/(γ+δ)≤2,优选为0≤g/(γ+δ)<1。

[0260] 接着,对氯化剂(A-2)进行说明。

[0261] 氯化剂(A-2)为由(式2)表示的具有至少一个Si-H键的氯化硅化合物。

[0262] (A-2):$H_hSiCl_iR^4_{(4}$-(h+i))……(式2)

[0263] (在式2中,R^4为碳原子数1以上且12以下的烃基,h和i为满足以下关系的实数。0<h,0<i,0<h+i≤4)

[0264] 在上述(式2)中,作为由R^4表示的烃基,没有特别限制,例如可以列举:脂肪族烃基、脂环族烃基和芳香族烃基,具体而言,可以列举:甲基、乙基、丙基、1-甲基乙基、丁基、戊基、己基、辛基、癸基、环己基、苯基等。

[0265] 特别优选碳原子数1以上且10以下的烷基,更优选甲基、乙基、丙基、1-甲基乙基等碳原子数1~3的烷基。另外,h和i为满足h+i≤4的关系且大于0的数,i优选为2以上且3以下。

[0266] 作为氯化剂(A-2),没有特别限制,例如可以列举:$HSiCl_3$、$HSiCl_2CH_3$、$HSiCl_2C_2H_5$、$HSiCl_2(C_3H_7)$、$HSiCl_2(2\text{-}C_3H_7)$、$HSiCl_2(C_4H_9)$、$HSiCl_2(C_6H_5)$、$HSiCl_2(4\text{-}Cl\text{-}C_6H_4)$、$HSiCl_2(CH=CH_2)$、$HSiCl_2(CH_2C_6H_5)$、$HSiCl_2(1\text{-}C_{10}H_7)$、$HSiCl_2(CH_2CH=CH_2)$、$H_2SiCl(CH_3)$、$H_2SiCl(C_2H_5)$、$HSiCl(CH_3)_2$、$HSiCl(C_2H_5)_2$、$HSiCl(CH_3)(2\text{-}C_3H_7)$、$HSiCl(CH_3)(C_6H_5)$、$HSiCl(C_6H_5)_2$等。

[0267] 作为氯化剂(A-2),使用包含这些化合物或选自这些化合物中的两种以上的混合物的氯化硅化合物。

[0268] 特别优选$HSiCl_3$、$HSiCl_2CH_3$、$HSiCl(CH_3)_2$、$HSiCl_2(C_3H_7)$,更优选$HSiCl_3$、$HSiCl_2CH_3$。

[0269] 接着,对有机镁化合物(A-1)与氯化剂(A-2)的反应进行说明。

[0270] 在反应时,优选预先使用惰性烃溶剂、1,2-二氯乙烷、邻二氯苯、二氯甲烷等氯代烃、乙醚、四氢呋喃等醚类溶剂或它们的混合溶剂将氯化剂(A-2)稀释后利用。其中,从催化剂的性能方面考虑,更优选使用惰性烃溶剂。

[0271] 有机镁化合物(A-1)与氯化剂(A-2)的反应比率没有特别限制,相对于有机镁化合物(A-1)中所含的镁原子1摩尔,氯化剂(A-2)中所含的硅原子的摩尔数优选为0.01摩尔以上且100摩尔以下,进一步优选为0.1摩尔以上且10摩尔以下。

[0272] 对有机镁化合物(A-1)与氯化剂(A-2)的反应方法没有特别限制,能够使用在将有机镁化合物(A-1)和氯化剂(A-2)同时引入到反应器中的同时使其反应的同时添加的方法;预先将氯化剂(A-2)投入到反应器中、然后将有机镁化合物(A-1)引入到反应器中的方法;或者预先将有机镁化合物(A-1)投入到反应器中、然后将氯化剂(A-2)引入到反应器中的方

法中的任一种方法。特别优选预先将氯化剂(A-2)投入到反应器中、然后将有机镁化合物(A-1)引入到反应器中的方法。

[0273] 对有机镁化合物(A-1)与氯化剂(A-2)的反应温度没有特别限制,优选为25℃以上且150℃以下,更优选为30℃以上且120℃以下,进一步优选为40℃以上且100℃以下。

[0274] 在将有机镁化合物(A-1)和氯化剂(A-2)同时引入到反应器中的同时使其反应的同时添加的方法中,优选预先将反应器的温度调节至规定温度,在进行同时添加的同时将反应器内的温度调节至规定温度。

[0275] 在预先将氯化剂(A-2)投入到反应器中、然后将有机镁化合物(A-1)引入到反应器中的方法中,优选将投入了该氯化剂(A-2)的反应器的温度调节至规定温度,在将有机镁化合物(A-1)引入到反应器中的同时将反应器内的温度调节至规定温度。

[0276] 在预先将有机镁化合物(A-1)投入到反应器中、然后将氯化剂(A-2)引入到反应器中的方法中,优选将投入了有机镁化合物(A-1)的反应器的温度调节至规定温度,在将氯化剂(A-2)引入到反应器中的同时将反应器内的温度调节至规定温度。

[0277] 通过上述反应而得到的氯化镁优选通过过滤或倾析法进行分离,然后使用惰性烃溶剂充分清洗,除去未反应产物或副产物等。

[0278] 接着,对在本实施方式中使用的过渡金属化合物成分[B-1]进行说明。

[0279] 作为在本实施方式中使用的过渡金属化合物成分[B-1]的例子,没有特别限制,例如可以列举:由下述(式3)表示的化合物。

[0280] $L^1{}_jW_kM^1X^1{}_pX^2{}_q$ ……(式3)

[0281] (在式3中,L^1各自独立地表示选自由环戊二烯基、茚基、四氢茚基、芴基、四氢芴基和八氢芴基构成的组中的η键合性环状阴离子配体,该配体根据情况具有1个~8个取代基,该取代基各自独立地为选自由碳原子数1~20的烃基、卤素原子、碳原子数1~12的卤代烃基、碳原子数1~12的氨基烃基、碳原子数1~12的烃氧基、碳原子数1~12的二烃基氨基、碳原子数1~12的烃基膦基、甲硅烷基、氨基甲硅烷基、碳原子数1~12的烃氧基甲硅烷基和卤代甲硅烷基构成的组中且具有20个以下非氢原子的取代基,

[0282] M^1表示选自形式氧化数为+2、+3或+4的属于元素周期表第4族的过渡金属组中且与至少一个配体L进行了η5键合的过渡金属,

[0283] W表示具有50个以下非氢原子且与L和M各自以一价的化合价键合从而与L和M一起形成金属环化合物的二价取代基,

[0284] X^1各自独立地表示选自由一价阴离子性σ键合型配体、与M以二价键合的二价阴离子性σ键合型配体、以及与L和M各自以一价的化合价键合的二价阴离子性σ键合型配体构成的组中且具有60个以下非氢原子的阴离子性σ键合型配体,

[0285] X^2各自独立地表示具有40个以下非氢原子的中性路易斯碱配位性化合物,

[0286] j为1或2,其中,当j为2时,根据情况两个配体L通过具有20个以下非氢原子的二价基团相互键合,该二价基团为选自由碳原子数1~20的烃二基、碳原子数1~12的卤代烃二基、碳原子数1~12的亚烃基氧基、碳原子数1~12的亚烃基氨基、甲硅烷二基、卤代甲硅烷二基和亚甲硅烷基氨基构成的组中的基团,k为0或1,p为0、1或2,其中,在X^1为一价阴离子性σ键合型配体或者与L和M键合的二价阴离子性σ键合型配体的情况下,p为比M的形式氧化数小1以上的整数,另外,在X^1为仅与M键合的二价阴离子性σ键合型配体的情况下,p为比M

的形式氧化数小(j+1)以上的整数,q为0、1或2)。

[0287] 作为上述(式3)的化合物中的配体X^1的例子,没有特别限制,例如可以列举:氢负离子、卤离子、碳原子数1～60的烃基、碳原子数1～60的烃氧基、碳原子数1～60的烃基氨基、碳原子数1～60的烃基膦基、碳原子数1～60的烃基硫基、甲硅烷基、它们的复合基团等。

[0288] 作为上述(式3)的化合物中的中性路易斯碱配位性化合物X^2的例子,没有特别限制,例如可以列举:膦、醚、胺、碳原子数2～40的烯烃、碳原子数3～40的二烯烃、由这些化合物衍生的二价基团等。

[0289] 对在本实施方式中使用的过渡金属化合物成分[B-1]的结构没有特别限制,从降低聚乙烯的支链的运动性的观点考虑,优选使用能够聚合得到超高分子量的聚乙烯的化合物。

[0290] 作为在本实施方式中使用的过渡金属化合物成分[B-1]的具体例子,没有特别限制,例如可以列举:以下所示的化合物。

[0291] 双(甲基环戊二烯基)二甲基锆、

[0292] 双(正丁基环戊二烯基)二甲基锆、

[0293] 双(茚基)二甲基锆、

[0294] 双(1,3-二甲基环戊二烯基)二甲基锆、

[0295] (五甲基环戊二烯基)(环戊二烯基)二甲基锆、

[0296] 双(环戊二烯基)二甲基锆、

[0297] 双(五甲基环戊二烯基)二甲基锆、

[0298] 双(芴基)二甲基锆、

[0299] 双(甲基环戊二烯基)二甲基钛、

[0300] 双(正丁基环戊二烯基)二甲基钛、

[0301] 双(茚基)二甲基钛、

[0302] 双(1,3-二甲基环戊二烯基)二甲基钛、

[0303] (五甲基环戊二烯基)(环戊二烯基)二甲基钛、

[0304] 双(环戊二烯基)二甲基钛、

[0305] 双(五甲基环戊二烯基)二甲基钛、

[0306] 双(芴基)二甲基钛、

[0307] 亚乙基双(茚基)二甲基锆、

[0308] 亚乙基双(4,5,6,7-四氢-1-茚基)二甲基锆、

[0309] 亚乙基双(4-甲基-1-茚基)二甲基锆、

[0310] 亚乙基双(5-甲基-1-茚基)二甲基锆、

[0311] 亚乙基双(6-甲基-1-茚基)二甲基锆、

[0312] 亚乙基双(7-甲基-1-茚基)二甲基锆、

[0313] 亚乙基双(5-甲氧基-1-茚基)二甲基锆、

[0314] 亚乙基双(2,3-二甲基-1-茚基)二甲基锆、

[0315] 亚乙基双(4,7-二甲基-1-茚基)二甲基锆、

[0316] 亚乙基双(4,7-二甲氧基-1-茚基)二甲基锆、

[0317] 亚甲基双(环戊二烯基)二甲基锆、

[0318] 异丙叉基双(环戊二烯基)二甲基锆、

[0319] 异丙叉基(环戊二烯基-芴基)二甲基锆、

[0320] 亚甲硅烷基双(环戊二烯基)二甲基锆、

[0321] 二甲基亚甲硅烷基双(环戊二烯基)二甲基锆、

[0322] [(N-叔丁基氨基)(四甲基-η5-环戊二烯基)-1,2-乙烷二基]二甲基钛、

[0323] [(N-叔丁基氨基)(四甲基-η5-环戊二烯基)二甲基硅烷]二甲基钛、

[0324] [(N-甲基氨基)(四甲基-η5-环戊二烯基)二甲基硅烷]二甲基钛、

[0325] [(N-苯基氨基)(四甲基-η5-环戊二烯基)二甲基硅烷]二甲基钛、

[0326] [(N-苄基氨基)(四甲基-η5-环戊二烯基)二甲基硅烷]二甲基钛、

[0327] [(N-叔丁基氨基)(η5-环戊二烯基)-1,2-乙烷二基]二甲基钛、

[0328] [(N-叔丁基氨基)(η5-环戊二烯基)二甲基硅烷]二甲基钛、

[0329] [(N-甲基氨基)(η5-环戊二烯基)-1,2-乙烷二基]二甲基钛、

[0330] [(N-甲基氨基)(η5-环戊二烯基)二甲基硅烷]二甲基钛、

[0331] [(N-叔丁基氨基)(η5-茚基)二甲基硅烷]二甲基钛、

[0332] [(N-苄基氨基)(η5-茚基)二甲基硅烷]二甲基钛、

[0333] 二溴双(三苯基膦)镍、

[0334] 二氯双(三苯基膦)镍、

[0335] 二溴二乙腈镍、

[0336] 二溴二苯甲腈镍、

[0337] 二溴(1,2-双(二苯基膦基)乙烷)镍、

[0338] 二溴(1,3-双(二苯基膦基)丙烷)镍、

[0339] 二溴(1,1’-双(二苯基膦基)二茂铁)镍、

[0340] 二甲基双(二苯基膦)镍、

[0341] 二甲基(1,2-双(二苯基膦基)乙烷)镍、

[0342] 甲基(1,2-双(二苯基膦基)乙烷)镍四氟硼酸盐、

[0343] (2-二苯基膦基-1-苯基亚乙基氧基)苯基吡啶镍、

[0344] 二氯双(三苯基膦)钯、

[0345] 二氯二苯甲腈钯、二氯二乙腈钯、

[0346] 二氯(1,2-双(二苯基膦基)乙烷)钯、

[0347] 双(三苯基膦)钯双四氟硼酸盐、

[0348] 双(2,2’-联吡啶)甲基铁四氟硼酸盐乙醚络合物等。

[0349] 作为在本实施方式中使用的过渡金属化合物成分[B-1]的具体例子,没有特别限制,例如还可以列举:具有将上述列举的各锆化合物和钛化合物的名称的“二甲基”的部分(其为各化合物的名称中间的部分,即紧接在被称为“锆”或“钛”的部分前面出现的部分,是与上述(式3)中的X^1、X^2的部分对应的名称)替换为以下列举的任意基团而得到的名称的化合物。

[0350] “二氯”、

[0351] “二溴”、

[0352] “二碘”、

[0353] “二乙基”、

[0354] “二丁基”、

[0355] “二苯基”、

[0356] “二苄基”、

[0357] “2-(N,N-二甲基氨基)苄基”、

[0358] “2-丁烯-1,4-二基”、

[0359] “s-反式-η4-1,4-二苯基-1,3-丁二烯”、

[0360] “s-反式-η4-3-甲基-1,3-戊二烯”、

[0361] “s-反式-η4-1,4-二苄基-1,3-丁二烯”、

[0362] “s-反式-η4-2,4-己二烯”、

[0363] “s-反式-η4-1,3-戊二烯”、

[0364] “s-反式-η4-1,4-二甲苯基-1,3-丁二烯”、

[0365] “s-反式-η4-1,4-双(三甲基甲硅烷基)-1,3-丁二烯”、

[0366] “s-顺式-η4-1,4-二苯基-1,3-丁二烯”、

[0367] “s-顺式-η4-3-甲基-1,3-戊二烯”、

[0368] “s-顺式-η4-1,4-二苄基-1,3-丁二烯”、

[0369] “s-顺式-η4-2,4-己二烯”、

[0370] “s-顺式-η4-1,3-戊二烯”、

[0371] “s-顺式-η4-1,4-二甲苯基-1,3-丁二烯”、

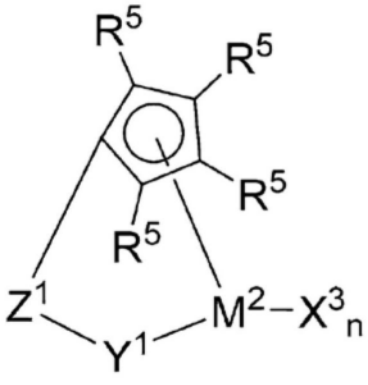
[0372] “s-顺式-η4-1,4-双(三甲基甲硅烷基)-1,3-丁二烯”等。

[0373] 作为这样的过渡金属化合物成分[B-1]的具体例子,优选双(五甲基环戊二烯基)二氯化钛。

[0374] 对于在本实施方式中使用的过渡金属化合物成分[B-1],没有特别限制,通常能够通过公知的方法合成。

[0375] 接着,对在本实施方式中使用的过渡金属化合物成分[B-2]进行说明。

[0376] 对过渡金属化合物成分[B-2]没有特别限制,从大分子单体的引入效率的观点考虑,优选由下述(式4)表示的化合物。

[0377] 

・・・ (式4)

[0378] (在式4中,M^2表示选自由钛、锆和铪构成的组中且形式氧化数为+2、+3或+4的过渡金属,

[0379] R^5各自独立地表示选自由氢原子、碳原子数1～8的烃基、甲硅烷基、甲锗烷基、氰

基、卤素原子以及它们的复合基团构成的组中且具有1个～20个非氢原子的取代基,其中,在该取代基R^5为碳原子数1～8的烃基、甲硅烷基或甲锗烷基时,根据情况两个相邻的取代基R^5相互键合而形成二价基团,由此与和该两个相邻的该取代基R^5各自键合的环戊二烯基环的两个碳原子间的键一起形成环,

[0380] X^3各自独立地表示选自由卤离子、碳原子数1～20的烃基、碳原子数1～18的烃氧基、碳原子数1～18的烃基氨基、甲硅烷基、碳原子数1～18的烃基酰胺基、碳原子数1～18的烃基膦基、碳原子数1～18的烃基硫基以及它们的复合基团构成的组中且具有1个～20个非氢原子的取代基,其中,根据情况两个取代基X^3一起形成碳原子数4～30的中性共轭二烯或二价基团,

[0381] Y^1表示-O-、-S-、$-NR^6-$或$-PR^6-$,其中,R^6表示氢原子、碳原子数1～12的烃基、碳原子数1～8的烃氧基、甲硅烷基、碳原子数1～8的卤代烷基、碳原子数6～20的卤代芳基或者它们的复合基团,

[0382] Z^1表示SiR^6_2、CR^6_2、$SiR^6_2SiR^6_2$、$CR^6_2CR^6_2$、$CR^6=CR^6$、$CR^6_2SiR^6_2$

[0383] 或GeR^6_2,其中,R^6如上述定义,

[0384] n为1、2或3。)

[0385] 作为在本实施方式中使用的过渡金属化合物成分[B-2]的具体例子,没有特别限制,例如可以列举:以下所示的化合物。

[0386] [(N-叔丁基氨基)(四甲基-η5-环戊二烯基)-1,2-乙烷二基]二甲基钛、

[0387] [(N-叔丁基氨基)(四甲基-η5-环戊二烯基)二甲基硅烷]二甲基钛、

[0388] [(N-甲基氨基)(四甲基-η5-环戊二烯基)二甲基硅烷]二甲基钛、

[0389] [(N-苯基氨基)(四甲基-η5-环戊二烯基)二甲基硅烷]二甲基钛、

[0390] [(N-苄基氨基)(四甲基-η5-环戊二烯基)二甲基硅烷]二甲基钛、

[0391] [(N-叔丁基氨基)(η5-环戊二烯基)-1,2-乙烷二基]二甲基钛、

[0392] [(N-叔丁基氨基)(η5-环戊二烯基)二甲基硅烷]二甲基钛、

[0393] [(N-甲基氨基)(η5-环戊二烯基)-1,2-乙烷二基]二甲基钛、

[0394] [(N-甲基氨基)(η5-环戊二烯基)二甲基硅烷]二甲基钛、

[0395] [(N-叔丁基氨基)(η5-茚基)二甲基硅烷]二甲基钛、

[0396] [(N-苄基氨基)(η5-茚基)二甲基硅烷]二甲基钛等。

[0397] 作为在本实施方式中使用的过渡金属化合物成分[B-2]的具体例子,没有特别限制,例如还可以列举:具有将上述列举的各钛化合物的名称的“二甲基”的部分(其为各化合物的名称中间的部分,即紧接在被称为“钛”的部分前面出现的部分,是与上述(式4)中的X^3的部分对应的名称)替换为以下列举的任意基团而得到的名称的化合物。

[0398] “二氯”、

[0399] “二溴”、

[0400] “二碘”、

[0401] “二乙基”、

[0402] “二丁基”、

[0403] “二苯基”、

[0404] “二苄基”、

[0405] “2-(N,N-二甲基氨基)苄基”、

[0406] “2-丁烯-1,4-二基”、

[0407] “s-反式-η4-1,4-二苯基-1,3-丁二烯”、

[0408] “s-反式-η4-3-甲基-1,3-戊二烯”、

[0409] “s-反式-η4-1,4-二苄基-1,3-丁二烯”、

[0410] “s-反式-η4-2,4-己二烯”、

[0411] “s-反式-η4-1,3-戊二烯”、

[0412] “s-反式-η4-1,4-二甲苯基-1,3-丁二烯”、

[0413] “s-反式-η4-1,4-双(三甲基甲硅烷基)-1,3-丁二烯”、

[0414] “s-顺式-η4-1,4-二苯基-1,3-丁二烯”、

[0415] “s-顺式-η4-3-甲基-1,3-戊二烯”、

[0416] “s-顺式-η4-1,4-二苄基-1,3-丁二烯”、

[0417] “s-顺式-η4-2,4-己二烯”、

[0418] “s-顺式-η4-1,3-戊二烯”、

[0419] “s-顺式-η4-1,4-二甲苯基-1,3-丁二烯”、

[0420] “s-顺式-η4-1,4-双(三甲基甲硅烷基)-1,3-丁二烯”等。

[0421] 作为这样的过渡金属化合物成分[B-2]的具体例子,优选[(N-叔丁基氨基)(四甲基-η5-环戊二烯基)二甲基硅烷]钛络合物。

[0422] 对于在本实施方式中使用的过渡金属化合物成分[B-2],没有特别限制,通常能够通过公知的方法合成。

[0423] 接着,对在本实施方式中使用的能够通过与过渡金属化合物反应而形成表现出催化剂活性的络合物的活化剂[C]和有机金属化合物成分[D]进行说明。

[0424] 作为本实施方式中的活化剂[C],没有特别限制,例如可以列举:由下述(式5)定义的化合物(C-1)。

[0425] (C-1):$[L^2\text{-}H]^{d+}[M^3_rQ_s]^{d-}$……(式5)

[0426] 其中,在式5中,$[L^2\text{-}H]^{d+}$为给质子性的布朗斯台德酸,L^2为中性路易斯碱。另外,在式5中,$[M^3_rQ_s]^{d-}$为相容性的非配位性阴离子,M^3为选自元素周期表第5族~第15族中的金属或准金属,Q各自独立地为氢负离子、二烷基氨基、卤离子、烷氧基、烯丙氧基、烃基、碳原子数20以下的取代烃基,另外,作为卤离子的Q为1个以下。另外,r为1~7的整数,s为2~14的整数,d为1~7的整数,s-r=d。

[0427] 作为非配位性阴离子,没有特别限制,例如可以列举:以下所示的化合物。

[0428] 四苯基硼阴离子、

[0429] 三(对甲苯基)(苯基)硼阴离子、

[0430] 三(五氟苯基)(苯基)硼阴离子、

[0431] 三(2,4-二甲基苯基)(羟苯基)硼阴离子、

[0432] 三(3,5-二甲基苯基)(苯基)硼阴离子、

[0433] 三(3,5-二(三氟甲基)苯基)(苯基)硼阴离子、

[0434] 三(五氟苯基)(环己基)硼阴离子、

[0435] 三(五氟苯基)(萘基)硼阴离子、

[0436] 四(五氟苯基)硼阴离子、

[0437] 三苯基(羟苯基)硼阴离子、

[0438] 二苯基二(羟苯基)硼阴离子、

[0439] 三苯基(2,4-二羟基苯基)硼阴离子、

[0440] 三(对甲苯基)(羟苯基)硼阴离子、

[0441] 三(五氟苯基)(羟苯基)硼阴离子、

[0442] 三(2,4-二甲基苯基)(羟苯基)硼阴离子、

[0443] 三(3,5-二甲基苯基)(羟苯基)硼阴离子、

[0444] 三(3,5-二(三氟甲基)苯基)(羟苯基)硼阴离子、

[0445] 三(五氟苯基)(2-羟基乙基)硼阴离子、

[0446] 三(五氟苯基)(4-羟基丁基)硼阴离子、

[0447] 三(五氟苯基)(4-羟基环己基)硼阴离子、

[0448] 三(五氟苯基)(4-(4'-羟基苯基)苯基)硼阴离子、

[0449] 三(五氟苯基)(6-羟基-2-萘基)硼阴离子、

[0450] 三(五氟苯基)(4-羟基苯基)硼阴离子等。

[0451] 作为其它优选的非配位性阴离子的例子,没有特别限制,例如可以列举:上述例示的硼阴离子的羟基被NHR基取代而得到的硼阴离子。在此,R优选为甲基、乙基或叔丁基。

[0452] 另外,作为给质子性的布朗斯台德酸,没有特别限制,例如可以列举:三乙基铵、三丙基铵、三正丁基铵、三甲基铵、三丁基铵和三正辛基铵等三烷基取代型铵阳离子,另外,N,N-二甲基苯铵、N,N-二乙基苯铵、N,N,2,4,6-五甲基苯铵、N,N-二甲基苄基苯铵等N,N-二烷基苯铵阳离子也是适合的。此外,二(异丙基)铵、二环己基铵等二烷基铵阳离子也是适合的,三苯基鏻、三(甲基苯基)鏻、三(二甲基苯基)鏻等三芳基鏻阳离子;或二甲基锍、二乙基锍、二苯基锍等也是适合的。

[0453] 在本实施方式中使用的活化剂(C-1)可以为与有机铝化合物的反应产物。有机铝化合物没有特别限制,例如可以列举:三甲基铝、三乙基铝、三丁基铝、三己基铝、三辛基铝、三癸基铝等;或者这些烷基铝与甲醇、乙醇、丁醇、戊醇、己醇、辛醇、癸醇等醇类的反应产物、例如二甲基甲氧基铝、二乙基乙氧基铝、二丁基丁氧基铝等。另外,与上述与有机铝化合物的反应产物可以单独使用,也可以混合使用。

[0454] 另外,在本实施方式中,作为活化剂[C],还能够使用具有由下述(式6)表示的单元的有机金属氧基化合物(C-2)。

[0455] (C-2):$-(M^4R^7_{t-2}-O)_u-$……(式6)

[0456] (其中,M^4为元素周期表第13族~第15族的金属或准金属,R^7各自独立地为碳原子数1~12的烃基或碳原子数1~12的取代烃基,t为金属M^4的化合价,u为2以上的整数。)

[0457] 作为活化剂(C-2),没有特别限制,例如可以列举:由下述(式7)表示的有机铝氧基化合物。

[0458] $[-Al(Me)-O-]_v-[-Al(R^8)-O-]_w$……(式7)

[0459] 在式7中,R^8为碳原子数1~12的烃基。在上式中,R^8具体而言没有特别限制,例如可以列举:甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、戊基、己基、辛基、癸基、环己基、环辛基等。其中,优选甲基、乙基,特别优选甲基。在上式中,例如作为由一种烷基铝单元构成的

有机铝氧基化合物的例子,没有特别限制,例如可以列举:甲基铝氧烷、乙基铝氧烷、正丙基铝氧烷、异丙基铝氧烷、正丁基铝氧烷、异丁基铝氧烷、戊基铝氧烷、己基铝氧烷、辛基铝氧烷、癸基铝氧烷、环己基铝氧烷、环辛基铝氧烷等。其中,优选甲基铝氧烷、乙基铝氧烷,特别优选甲基铝氧烷。

[0460] 像这样,作为在本实施方式中使用的有机铝氧基化合物,可以列举由以上式表示的烷氧基铝单元构成的有机铝氧基化合物,但是不一定限定于由一种结构单元构成的化合物,也可以由多种结构单元构成。具体而言,没有特别限制,例如可以列举:甲基乙基铝氧烷、甲基丙基铝氧烷、甲基丁基铝氧烷等,各种结构单元之比能够在0%~100%的范围任意地选取。另外,也可以为多种由一种结构单元构成的有机铝氧基化合物的混合物。具体而言,没有特别限制,例如可以列举:甲基铝氧烷与乙基铝氧烷的混合物、甲基铝氧烷与正丙基铝氧烷的混合物、甲基铝氧烷与异丁基铝氧烷的混合物等。另外,v和w能够取任意的数字,从容易制造的观点考虑,v与w之比v/w优选为0.1以上且10以下,进一步优选为0.3以上且5以下。

[0461] 另外,在本实施方式中使用的有机铝氧基化合物可以含有来自其制造方法的未反应化学物质。即,有机铝氧基化合物通常通过三烷基铝与H_2O的反应而得到,但是这些原料的一部分可以作为未反应化学物质残留。具体而言,没有特别限制,例如可以列举如下情况:在合成甲基铝氧烷的情况下,使用三甲基铝和H_2O作为原料,这些原料中的一者或两者作为未反应化学物质包含在甲基铝氧烷中;等。在上述例示的有机铝氧基化合物的制造方法中,通常使用比H_2O多的三烷基铝,因此三烷基铝经常作为残留化学物质包含在有机铝氧基化合物中。

[0462] 作为本实施方式中的有机金属化合物成分[D],优选为含有选自由元素周期表第1族、第2族、第12族和第13族构成的组中的至少一种金属的化合物,特别优选有机铝化合物和/或有机镁化合物。

[0463] 作为有机铝化合物,优选单独或混合使用由下述(式8)表示的化合物。

[0464] (D-1):$AlR^8_1Z^2$(3-1)……(式8)

[0465] (在式8中,R^8为碳原子数1以上且20以下的烃基,Z^2为属于由氢、卤素、烷氧基、烯丙氧基、甲硅烷氧基构成的组中的任一种基团,1为2以上且3以下的数。)

[0466] 在上述(式8)中,由R^8表示的碳原子数1以上且20以下的烃基没有特别限制,例如可以列举:包含脂肪族烃、芳香族烃或脂环族烃的烃基,具体而言,可以列举:三甲基铝、三乙基铝、三丙基铝、三丁基铝、三(2-甲基丙基)铝(或三异丁基铝)、三戊基铝、三(3-甲基丁基)铝、三己基铝、三辛基铝、三癸基铝等三烷基铝;二乙基氯化铝、乙基二氯化铝、二(2-甲基丙基)氯化铝、乙基倍半氯化铝、二乙基溴化铝等卤化铝化合物;乙氧基二乙基铝、丁氧基二(2-甲基丙基)铝等烷氧基铝化合物;二甲基氢甲硅烷氧基二甲基铝、乙基甲基氢甲硅烷氧基二乙基铝、乙基二甲基甲硅烷氧基二乙基铝等甲硅烷氧基铝化合物以及它们的混合物作为优选的有机铝化合物。特别更优选三烷基铝化合物。

[0467] 作为有机镁化合物,优选单独或混合使用由上述(式1)表示的有机镁化合物(A-1)。

[0468] 关于上述(式1)中的γ、δ、e、f、g、M^1、R^1、R^2、OR^3,如已经说明的,优选该有机镁化合物在惰性烃溶剂中的溶解性高,因此β/α优选在0.5~10的范围内,另外,进一步优选M^1为铝

的化合物。

[0469] 作为其它有机镁化合物,还能够单独或混合使用由下述(式9)表示的有机镁化合物(D-2)。

[0470] (D-2):$(M^5)_\alpha(Mg)_\beta(R^9)_a(R^{10})_bY^2_c$……(式9)

[0471] (在式9中,M^5为属于由元素周期表第12族、第13族和第14族构成的组中的金属原子,R^9和R^{10}为碳原子数2以上且20以下的烃基,Y^2为烷氧基、甲硅烷氧基、烯丙氧基、氨基、酰胺基、-N=C-R^{11},R^{12}、-SR^{13}(其中,R^{11}、R^{12}和R^{13}表示碳原子数1以上且20以下的烃基。在c为2的情况下,Y^2可以各自不同)、β-酮酸残基中的任一者,α、β、a、b和c为满足以下关系的实数。$0\leqslant\alpha$,$0<\beta$,$0\leqslant a$,$0\leqslant b$,$0\leqslant c$,$0<a+b$,$0\leqslant c/(\alpha+\beta)\leqslant 2$,$m\alpha+2\beta=a+b+c$(其中,m表示$M^5$的原子价。))

[0472] 接着,对由无机固体粒子[A]、过渡金属化合物成分[B-1]、过渡金属化合物成分[B-2]以及活化剂[C]和/或有机金属化合物成分[D]制造聚乙烯聚合催化剂的方法的一例进行说明。

[0473] 在本实施方式中,没有特别限制,例如通过使过渡金属化合物成分[B-1]、过渡金属化合物成分[B-2]、活化剂[C]和/或有机金属化合物成分[D]与无机固体粒子[A]反应而制造聚乙烯聚合催化剂。

[0474] 该反应优选在惰性烃溶剂中进行。作为惰性烃溶剂,没有特别限制,具体而言,可以列举:戊烷、己烷、庚烷等脂肪族烃;苯、甲苯等芳香族烃;以及环己烷、甲基环己烷等脂环族烃等。其中,进一步优选在己烷、庚烷等脂肪族烃溶剂中进行。

[0475] 在该反应中,从反应效率的观点考虑,过渡金属化合物成分[B-1]和过渡金属化合物成分[B-2]优选在溶解于惰性烃溶剂中之后用于反应。另外,对溶解时的浓度没有特别限制,但是从避免在无机固体粒子[A]的表面上的偏析的观点考虑,优选为0.01摩尔/L以上且5摩尔/L以下,更优选为0.05摩尔/L以上且2摩尔/L以下。

[0476] 在该反应中,对于过渡金属化合物成分[B-1]和过渡金属化合物成分[B-2],也能够仅使用任意一者,但是从控制聚乙烯的长支链量的观点考虑,优选使用两者。

[0477] 在该反应中,关于活化剂[C]和有机金属化合物成分[D],从容易控制聚乙烯的长支链量的观点考虑,优选按照每种过渡金属化合物成分改变活化剂[C]和有机金属化合物成分[D]的种类或量。另外,对活化剂[C]和有机金属化合物成分[D]的浓度没有特别限制,从与过渡金属化合物成分的反应性的观点考虑,优选为0.01摩尔/L以上且5摩尔/L以下,更优选为0.05摩尔/L以上且2摩尔/L以下。需要说明的是,在活化剂[C]和有机金属化合物成分[D]的稀释中优选使用惰性烃溶剂。

[0478] 在该反应中,过渡金属化合物成分[B-1]、过渡金属化合物成分[B-2]、活化剂[C]、有机金属化合物成分[D]的添加方法没有特别限制,从形成过渡金属化合物成分与活化剂和/或有机金属化合物成分的层的观点考虑,优选将预先将过渡金属化合物成分与活化剂和/或有机金属化合物成分混合而得到的混合物添加到无机固体粒子[A]中的方法;将过渡金属化合物成分与活化剂和/或有机金属化合物成分同时添加到无机固体粒子[A]中的方法。另外,从使由过渡金属化合物成分[B-1]生成的大分子单体引入到过渡金属化合物成分[B-2]的观点考虑,优选向无机固体粒子[A]中添加利用活化剂[C]和/或有机金属化合物成分[D]进行了活化的过渡金属化合物成分[B-1],然后添加利用活化剂[C]和/或有机金属化

合物成分[D]进行了活化的过渡金属化合物成分[B-2]。

[0479] 对该反应的反应温度没有特别限制,从反应效率的观点考虑,优选为-20℃以上且100℃以下,更优选为0℃以上且80℃以下。

[0480] 在该反应中,对过渡金属化合物成分[B-1]与过渡金属化合物成分[B-2]的摩尔比([B-2]/[B-1])没有特别限制,从将聚乙烯的长支链量控制为微量的观点考虑,优选为1以上且1000以下,更优选为5以上且100以下。

[0481] 在该反应中,对过渡金属化合物成分[B-1]与活化剂[C]的摩尔比([C]/[B-1])没有特别限制,在活化剂[C]为(C-1)的情况下,从将聚乙烯的长支链量控制为微量的观点考虑,优选为0.1以上且1以下,更优选为0.1以上且0.5以下。

[0482] 在该反应中,对过渡金属化合物成分[B-1]与活化剂[C]的摩尔比([C]/[B-1])没有特别限制,在活化剂[C]为(C-2)的情况下,从将聚乙烯的长支链量控制为微量、并且抑制聚乙烯中的金属残渣量的观点考虑,优选为1以上且60以下,更优选为1以上且30以下。

[0483] 在该反应中,对过渡金属化合物成分[B-1]与有机金属化合物成分[D]的摩尔比([D]/[B-1])没有特别限制,从将聚乙烯的长支链量控制为微量、并且抑制聚乙烯中的金属残渣量的观点考虑,优选为1以上且60以下,更优选为1以上且30以下。

[0484] 在该反应中,对过渡金属化合物成分[B-2]与活化剂[C]的摩尔比([C]/[B-2])没有特别限制,在活化剂[C]为(C-1)的情况下,从将聚乙烯的长支链量控制为微量的观点考虑,优选为0.5以上且1.5以下,更优选为0.9以上且1.1以下。

[0485] 在该反应中,对过渡金属化合物成分[B-2]与活化剂[C]的摩尔比([C]/[B-2])没有特别限制,在活化剂[C]为(C-2)的情况下,从将聚乙烯的长支链量控制为微量、并且抑制聚乙烯中的金属残渣量的观点考虑,优选为2以上且200以下,更优选为5以上且100以下。

[0486] 在该反应中,对过渡金属化合物成分[B-2]与有机金属化合物成分[D]的摩尔比([D]/[B-1])没有特别限制,从将聚乙烯的长支链量控制为微量、并且抑制聚乙烯中的金属残渣量的观点考虑,优选为1以上且60以下,更优选为1以上且30以下。

[0487] 接着,对在本实施方式的聚乙烯粉末的聚合中使用的杂质捕捉剂进行说明。

[0488] 对在本实施方式的聚乙烯粉末的聚合中使用的杂质捕捉剂没有特别限制,优选使用上述有机金属化合物成分[D]。

[0489] 对于将有机金属化合物成分[D]添加到聚合条件下的聚合体系内的方法没有特别限制,可以与上述催化剂成分分开添加到聚合体系内,也可以预先与上述催化剂成分反应后添加到聚合体系内。

[0490] 对聚合体系内的有机金属化合物成分[D]的浓度没有特别限制,从完全捕捉杂质的观点、聚合物中的金属残渣量的观点考虑,优选为0.001毫摩尔/L以上且10毫摩尔/L以下,更优选为0.01毫摩尔/L以上且5毫摩尔/L以下,进一步更优选为0.05毫摩尔/L以上且2毫摩尔/L以下。

[0491] 在本实施方式中,有机金属化合物成分[D]可以单独使用,也可以混合使用两种以上。

[0492] (乙烯类聚合物的聚合方法)

[0493] 作为构成本实施方式的聚乙烯粉末的乙烯类聚合物的聚合方法,没有特别限制,例如可以列举:通过悬浮聚合法或气相聚合法将乙烯聚合或者将乙烯与共聚单体共聚的方

法。其中,优选能够有效地除去聚合热的悬浮聚合法。

[0494] 在悬浮聚合法中,能够使用惰性烃介质作为溶剂,也能够使用烯烃本身作为溶剂。

[0495] 作为所述惰性烃介质,没有特别限制,例如可以列举:丙烷、丁烷、异丁烷、戊烷、异戊烷、己烷、庚烷、辛烷、癸烷、十二烷、煤油等脂肪族烃;环戊烷、环己烷、甲基环戊烷等脂环族烃;苯、甲苯、二甲苯等芳香族烃;氯乙烷、氯苯、二氯甲烷等卤代烃或它们的混合物等。

[0496] 在本实施方式中,乙烯的聚合中的聚合温度通常优选为30℃以上且100℃以下,进一步优选为35℃以上且95℃以下,特别优选为40℃以上且90℃以下。通过聚合温度为30℃以上,能够实现工业上高效的制造。另一方面,通过聚合温度为100℃以下,能够抑制聚合物的一部分熔融而生成的块状结垢,能够在不堵塞管道的情况下进行连续且稳定的制造。

[0497] 本实施方式的聚乙烯粉末的制造方法中的乙烯类聚合物的聚合压力优选为常压以上且2MPaG以下,更优选为0.2MPaG以上且1.5MPaG以下,进一步更优选为0.3MPaG以上且0.9MPaG以下。

[0498] 通过聚合压力为常压以上,能够实现工业上高效的制造。另一方面,通过聚合压力为2MPaG以下,具有能够在不产生由聚合反应器内的快速聚合引起的块状结垢的情况下进行稳定的制造的倾向。

[0499] 通常,在聚合得到乙烯类聚合物时,为了抑制聚合物向聚合反应器上的静电附着,也能够使用Innospec公司制造(代理商丸和物产)的Stadis、STATSAFE等防静电剂。

[0500] 关于Stadis、STATSAFE等防静电剂,能够利用泵等将在惰性烃介质中稀释后的防静电剂添加到聚合反应器中。防静电剂的添加能够通过预先添加到固体催化剂中的方法、添加到聚合反应器中等方法进行,相对于每单位时间的乙烯类聚合物的生产量,防静电剂的添加量优选为1ppm以上且500ppm以下,更优选为10ppm以上且100ppm以下。

[0501] 如在德国专利申请公开第3127133号说明书中记载的那样,乙烯类聚合物的分子量能够通过使聚合体系内存在氢气或者使聚合温度变化等来控制。通过在聚合体系内添加氢气作为链转移剂,能够将乙烯类聚合物的分子量控制在适当的范围内。在向聚合体系内添加氢气的情况下,氢气的摩尔分数优选为0摩尔%以上且50摩尔%以下,更优选为0摩尔%以上且30摩尔%以下,进一步优选为0摩尔%以上且20摩尔%以下。

[0502] 另外,在向聚合体系内添加氢气的情况下,氢气也能够预先与催化剂接触,然后从催化剂引入管线添加到聚合体系内。在刚将催化剂引入到聚合体系内之后,由于引入管线出口附近的催化剂浓度变高,因此进行快速聚合,产生局部的高温状态的可能性变高。另一方面,通过在将氢气和催化剂引入到聚合体系内之前使它们接触,能够抑制催化剂的初始活性,能够抑制由快速聚合引起的块状结垢的产生、高温下的催化剂的失活等。

[0503] 需要说明的是,在本实施方式中,除了如上所述的各成分以外,还能够包含在聚乙烯的制造中有用的其它公知的成分。

[0504] 聚合反应能够以间歇式、半连续式、连续式中的任一种方法进行,优选以连续式进行。

[0505] 通过将乙烯气体、溶剂、催化剂等连续地供给到聚合体系内,并将它们与所生成的乙烯类聚合物一起连续地排出,能够抑制因急剧的乙烯的反应而局部地成为高温状态,使聚合体系内更加稳定。

[0506] 当乙烯在聚合体系内以均匀的状态反应时,抑制了在聚合物链中生成支链、双键

等,或者抑制了由于乙烯聚合物的分解、交联而生成低分子量成分、超高分子量体,容易生成乙烯类聚合物的结晶性成分。由此,容易得到为了达到微孔膜等所要求的强度所需的足够量的结晶性成分。

[0507] 另外,乙烯类聚合物的聚合反应可以为使用一个聚合反应器的单步聚合法,也可以为在串联连接的两个以上的聚合器中依次连续聚合的多步聚合法。

[0508] 从聚合反应器中定量地抽出包含构成本实施方式的聚乙烯粉末的乙烯类聚合物的悬浮液,将其输送至闪蒸罐中,并将未反应的乙烯、氢气、共聚单体(限于在反应器中进行共聚的情况)分离。

[0509] 本实施方式的聚乙烯粉末的聚合工序中的溶剂分离方法能够应用倾析法、离心分离法、过滤器过滤法等中任一种方法,更优选乙烯类聚合物与溶剂的分离效率良好的离心分离法。

[0510] 在构成本实施方式的聚乙烯粉末的乙烯类聚合物的聚合工序中使用的催化剂的失活方法没有特别限制,催化剂的失活优选在将乙烯类聚合物与溶剂分离后实施。

[0511] 通过在将聚乙烯粉末与溶剂分离后引入用于使催化剂失活的化学试剂,能够抑制溶剂中所含的低分子量成分、催化剂成分等在乙烯类聚合物中析出。

[0512] 作为使催化剂失活的化学试剂,没有特别限制,例如可以列举:氧气、水、醇类、二醇类、酚类、一氧化碳、二氧化碳、醚类、羰基化合物、炔烃类等。

[0513] 在本实施方式的聚乙烯粉末的制造方法中,优选将乙烯类聚合物从溶剂中分离后实施干燥工序。在干燥工序中,优选使用回转窑方式、桨叶方式、流化干燥机等。另外,作为干燥温度,优选为50℃以上且150℃以下,更优选为70℃以上且110℃以下。

[0514] 另外,向干燥机中引入氮气等非活性气体而促进干燥也是有效的。此时,伴随作为使催化剂失活的化学试剂的蒸汽等的方法也是更有效的。

[0515] 在构成本实施方式的聚乙烯粉末的乙烯类聚合物的干燥后,为了除去粗粉,可以进行筛分。

[0516] 本实施方式的聚乙烯粉末可以为包含通过上述制造方法得到的乙烯类聚合物的多种聚乙烯粉末的混合物。

[0517] 另外,可以根据需要与增滑剂、中和剂、抗氧化剂、耐光稳定剂、防静电剂、颜料等公知的添加剂组合使用。

[0518] 作为增滑剂或中和剂,没有特别限制,例如可以列举:脂肪族烃、高级脂肪酸、高级脂肪酸金属盐、醇的脂肪酸酯、蜡、高级脂肪酸酰胺、硅油、松香等。具体而言,可以列举:硬脂酸钙、硬脂酸镁、硬脂酸锌等硬脂酸盐作为适合的添加剂。

[0519] 作为抗氧化剂,没有特别限制,例如优选酚类化合物或酚类含磷化合物。具体而言,可以列举:2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚(二丁基羟基甲苯)、3-(4-羟基-3,5-二叔丁基苯基)丙酸正十八烷基酯、四(亚甲基-(3,5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酸酯))甲烷等酚类抗氧化剂;6-[3-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙氧基]-2,4,8,10-四叔丁基二苯并[d,f][1,3,2]二氧杂磷杂环庚二烯等酚类含磷抗氧化剂;4,4'-联苯撑二亚膦酸四(2,4-二叔丁基苯基)酯、亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯、环状新戊烷四基双(2,4-二叔丁基苯基亚磷酸酯)等含磷抗氧化剂。

[0520] 作为耐光稳定剂,没有特别限制,例如可以列举:2-(5-甲基-2-羟基苯基)苯并三

唑、2-(3-叔丁基-5-甲基-2-羟基苯基)-5-氯苯并三唑等苯并三唑类耐光稳定剂;癸二酸双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶)酯、聚[{6-(1,1,3,3-四甲基丁基)氨基-1,3,5-三嗪-2,4-二基}{(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚氨基)六亚甲基}{(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚氨基}]等受阻胺类耐光稳定剂。

[0521] 作为防静电剂,没有特别限制,例如可以列举:铝硅酸盐、高岭土、粘土、天然二氧化硅、合成二氧化硅、硅酸盐类、滑石、硅藻土等;脂肪酸甘油酯等。

[0522] [用途]

[0523] 本实施方式的聚乙烯粉末能够用作微孔膜、纤维、特别是高强度纤维、烧结体、压制成型体、柱塞挤出成型体等各种成型体的原料。

[0524] 本实施方式的聚乙烯粉末特别适合作为电池隔膜用微孔膜的原料。

[0525] [成型体]

[0526] 本实施方式的成型体为上述的本实施方式的聚乙烯粉末的成型体。

[0527] 作为成型体,没有特别限制,例如可以列举:微孔膜、特别是作为电池隔膜的微孔膜、纤维、特别是高强度纤维、烧结体、压制成型体、柱塞挤出成型体等。

[0528] 作为成型体的制造方法,没有特别限制,例如可以列举:经过使用湿式挤出法的树脂的挤出、拉伸、提取、干燥的工序的成型方法。

[0529] 作为上述电池隔膜,没有特别限制,例如可以列举:锂离子二次电池用隔膜、铅蓄电池用隔膜等。

[0530] 实施例

[0531] 以下,通过具体的实施例和比较例对本实施方式更详细地进行说明,但是本发明不受以下的实施例和比较例任何限制。

[0532] 首先,对聚乙烯粉末的物性的评价方法进行说明。

[0533] [聚乙烯粉末的物性]

[0534] (粘均分子量(Mv))

[0535] 聚乙烯粉末的粘均分子量按照ISO1628-3(2010)通过以下所示的方法测定。

[0536] 首先,在溶解管中称量4.0mg～4.5mg的范围内的聚乙烯粉末。将称量的质量在下述公式中记为“m(单位:mg)”。接着,利用真空泵将溶解管内部的空气脱气并利用氮气进行置换,然后加入20mL十氢化萘(加入1g/L的2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚、利用真空泵进行脱气并利用氮气进行置换后的十氢化萘,以下记为萘烷),在150℃下搅拌90分钟而使聚乙烯粉末溶解,从而制成了萘烷溶液。

[0537] 然后,将所述萘烷溶液在135℃的恒温液槽中投入到坎农-芬斯克粘度计(柴田科学器械工业株式会社制造/粘度计编号:100)中,并测定了标线间的落下时间(t_s)。

[0538] 此外,测定作为空白的未加入聚乙烯粉末的、仅萘烷的落下时间(t_b),并根据下述(公式A)求出比粘度(η_{sp})。

[0539] $\eta_{sp}=(t_s/t_b)-1$(公式A)

[0540] 由比粘度(η_{sp})和浓度(C)(单位:g/dL)使用下述(公式B)、(公式C)计算出特性粘度IV([η])。

[0541] 浓度$C=m/(20\times\gamma)/10$(单位:g/dL)(公式B)

[0542] γ =(20℃下的萘烷的密度)/(135℃下的萘烷的密度)

[0543] ＝0.888/0.802＝1.107

[0544] 特性粘度IV＝(η_{sp}/C)/(1+0.27×η_{sp})(公式C)

[0545] 将该特性粘度IV代入下述(公式D)中,求出粘均分子量(Mv)。

[0546] 粘均分子量(Mv)＝(5.34×10^4)×$[\eta]^{1.49}$(公式D)

[0547] (第二次升温过程的DSC曲线中的峰顶的温度与峰的收敛点的温度差(晶体厚度参数))

[0548] 使用差示扫描量热计(珀金埃尔默公司制造/产品名称:DSC8000)通过以下所示的方法求出。

[0549] 首先,将封入了8.5mg聚乙烯粉末的铝盘放入DSC装置内的加热炉中,按照以下所示的＜测定条件＞进行加热操作。其中,加热操作全部在氮气气氛下进行。

[0550] ＜测定条件＞

[0551] (1)在50℃下静置1分钟

[0552] (2)以10℃/分钟从50℃升温至180℃(第一次升温)

[0553] (3)在180℃下静置5分钟

[0554] (4)以10℃/分钟从180℃冷却至50℃

[0555] (5)在50℃下静置5分钟

[0556] (6)以10℃/分钟从50℃升温至180℃(第二次升温)

[0557] 然后,求出在第二次升温过程中得到的吸热峰中显示出峰顶的温度($Tm2_{top}$)和峰的收敛点($Tm2_{end}$)。

[0558] 最后,将各温度的值代入以下所示的(公式E)中,计算出第二次升温过程的DSC曲线中的峰顶的温度与峰的收敛点的温度差(晶体厚度参数)。

[0559] (温度差)＝$Tm2_{end}$-$Tm2_{top}$(公式E)

[0560] 需要说明的是,关于$Tm2_{end}$,按照以下所示的步骤计算。

[0561] ＜$Tm2_{end}$计算步骤＞

[0562] (1)用温度对在第二次升温过程中得到的吸热量进行微分。

[0563] (2)对于在(1)中得到的微分值的绝对值,将从$Tm2_{top}$开始数、首次达到0.01以下时的温度作为$Tm2_{end}$。

[0564] (z-平均收缩因子g_z)

[0565] 使用装备有差示折射计(RI)和粘度检测器(Viscometer)的凝胶渗透色谱(GPC)测定装置(Agilent公司制造/产品名称:PL-GPC220)通过以下所示的方法计算。

[0566] 首先,将规定量的聚乙烯粉末加入到1,2,4-三氯苯(富士胶片和光纯药株式会社制造,以125mg/L的浓度添加抗氧化剂4,4'-硫代双(2-叔丁基-5-甲基苯酚))中。此时,关于浓度,按以下的＜试样浓度＞所示进行了制备。

[0567] ＜试样浓度＞

[0568] 在Mv小于30万的情况下:10mg/10mL

[0569] 在Mv大于等于30万且小于100万的情况下:3mg/10mL

[0570] 在Mv大于等于100万且小于200万的情况下:2mg/10mL

[0571] 在Mv大于等于200万且小于300万的情况下:1.5mg/10mL

[0572] 在Mv为300万以上的情况下:1.5mg/15mL

[0573] 此外,按照以下所示的＜溶解条件＞对所制备的试样溶液进行了加热振荡。将溶解后的试样溶液在不进行冷却的情况下设置在加热至160℃的自动取样器中。

[0574] ＜溶解条件＞

[0575] (1)在加热至150℃的同时静置1小时

[0576] (2)在加热至150℃的同时振荡2小时

[0577] (3)在加热至150℃的同时静置30分钟

[0578] 接着,按照下述所示的＜GPC测定条件＞实施了测定。

[0579] ＜GPC测定条件＞

[0580] 差示折射计(RI):装置内置

[0581] 粘度检测器(Viscometer):PL-BV400型

[0582] 检测器连接方法:并联连接

[0583] 柱:PLgel 20μm MIXED-A 300×7.5mm(Agilent公司制造)

[0584] 柱连接方法:将2根上述柱串联连接

[0585] 流动相:1,2,4-三氯苯(富士胶片和光纯药株式会社制造,以125mg/L的浓度添加抗氧化剂4,4'-硫代双(2-叔丁基-5-甲基苯酚))

[0586] 柱温:160℃

[0587] 检测器温度:160℃

[0588] 试样溶液温度:160℃

[0589] 进样部温度:160℃

[0590] 进样量:0.5mL

[0591] 流量:1.0mL/分钟

[0592] 需要说明的是,使用以下所示的＜校正曲线制作用样品＞,通过通用校正法实施了柱的校正。

[0593] ＜校正曲线制作用样品＞

[0594] Agilent公司制造,EasiVial™PS-H聚苯乙烯(High MW)

[0595] Agilent公司制造,PL Polymer Standard(型号:PL2013-6001)

[0596] Agilent公司制造,PL Polymer Standard(型号:PL2014-9001)

[0597] 接着,对于在上述条件下测定而得到的数据,使用Agilent公司制造的CIRRUS GPC/SEC Software(version 3.4)进行分析,制作了Mark-Houwink Plot(在横轴绘制分子量MW、在纵轴绘制特性粘度IV而得到的双对数图)。在该图中,对于比峰顶分子量低的低分子量侧的区域且双对数图直线地变动的区域,利用下述(公式F)进行拟合,制作了由(公式G)表示的线性基准线。

[0598] $\log_{10}IV=a\log_{10}MW+\log_{10}C$ (公式F)

[0599] $\log_{10}IV=a_{linear}\log_{10}MW+\log_{10}C_{linear}$ (公式G)

[0600] (在公式F和公式G中,a和C为拟合时的变量,a_{linear}和C_{linear}均为通过拟合得到的常数)

[0601] 接着,使用下述(公式H)和(公式I),使用相同分子量的样品的特性粘度IV_{sample}和线性基准线的特性粘度IV_{linear}的值计算出g'和g'_z。

[0602] $g'=IV_{sample}/IV_{linear}$ (公式H)

[0603] $g'_z = \Sigma (Conc_i \times MW_i \times g'_i) / \Sigma (Conc_i \times MW_i)$ (公式I)

[0604] (在公式I中,$Conc_i$为第i个级分的溶液浓度,MW_i为第i个级分的分子量,g'_i为第i个级分的g')

[0605] 最后,使用下述(公式J)计算出z-平均收缩因子g_z。

[0606] z-平均收缩因子$g_z = g'^{(1/0.75)}_z$ (公式J)

[0607] (拉伸性评价)

[0608] 使用株式会社东洋精机制造的Labo Plastomill混合机(主体型号:30C150,混合机型号:R-60)和同步双轴拉伸机,通过以下所示的方法进行了评价。

[0609] 首先,在树脂制容器中,将12g聚乙烯粉末、0.4g作为抗氧化剂的ADEKA株式会社制造的季戊四醇四[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯](产品名称:Adecastab AO-60G)和28g株式会社MORESCO制造的液体石蜡(产品名称:P-350P)充分混合,从而得到了混合物。

[0610] 接着,将上述混合物投入到将温度设定为200℃的株式会社东洋精机制造的Labo Plastomill混合机(主体型号:30C150,混合机型号:R-60)中,在转速5rpm的条件下混炼10分钟,然后再继续在转速50rpm的条件下混炼10分钟,从而得到了聚乙烯凝胶。该凝胶基于下述所示的<凝胶片制作条件>进行了片成型。

[0611] <凝胶片制作条件>

[0612] (1)将上述聚乙烯凝胶填充到200mm×200mm×厚度1mm的模具中。

[0613] (2)利用设定温度180℃的压机,将模具在1kg/cm^2下预热3分钟,进行3次脱泡操作,并在10kg/cm^2下压制2分钟。

[0614] (3)利用室温的冷却压机,在10kg/cm^2下将模具冷却10分钟。

[0615] (4)裁切成100mm×100mm×厚度1mm,从而得到了凝胶片。

[0616] 对于这样得到的凝胶片,在115℃下使用同步双轴拉伸机拉伸至7×7倍,从而得到了拉伸膜。此时,按照以下的(拉伸性评价基准)评价了拉伸性。

[0617] (拉伸性评价基准)

[0618] ○(合格):无膜破裂

[0619] ×(不合格):有膜破裂

[0620] (400cm^{-1}~450cm^{-1}的范围内的吸收系数)

[0621] 使用傅里叶变换型远红外光谱装置(日本分光株式会社制造,型号:VIR-F4000),通过以下所示的方法(太赫兹测定)测定了400cm^{-1}~450cm^{-1}的范围内的吸收系数。

[0622] 首先,使用加热自动压机(株式会社神藤金属工业所制造,型号:SFA-37H)和冷却手动压机(王子机械株式会社制造,型号:J-37),基于下述所示的<压制条件>对聚乙烯粉末进行了片成型。

[0623] <压制条件>

[0624] (1)将8g聚乙烯粉末填充到50mm×50mm×厚度2mm的模具中。

[0625] (2)利用设定温度210℃的加热自动压机,将模具在5kg/cm^2下预热5分钟,进行3次脱泡操作,并在15kg/cm^2下压制25分钟。

[0626] (3)利用室温的冷却手动压机,在10kg/cm^2下将模具冷却10分钟,从而得到了片。

[0627] 接着,将所得到的片冲裁成直径20mm的圆盘,从而得到了测定样品。对于该测定样品,使用傅里叶变换型远红外光谱装置(日本分光株式会社制造,型号:VIR-F4000),在下述

所示的＜太赫兹测定条件＞下进行了测定。

[0628] ＜太赫兹测定条件＞

[0629] 波数范围:50cm^{-1}～600cm^{-1}

[0630] 测定环境:在大气中,室温(25℃)

[0631] 光源:陶瓷

[0632] 光束直径:约8mm～约9mm

[0633] 支架孔径:10mm

[0634] 此外,基于在上述测定条件下得到的入射光强度I_0和透射光强度I,根据下述(公式K)计算出各波数下的吸收系数,并计算出400cm^{-1}～450cm^{-1}的范围内的吸收系数。

[0635] $\alpha=-\log_{10}(I_0/I)/0.4343x$……(公式K)

[0636] α:吸收系数[cm^{-1}]

[0637] I_0:入射前的电磁波的强度

[0638] I:入射后的电磁波的强度(透射光强度)

[0639] x:试样厚度[cm]

[0640] (^{1}H-NMR测定)

[0641] 使用核磁共振装置(Bruker公司制造/产品名称:AvanceNEO600)通过以下所示的方法求出。

[0642] 首先,按照下述＜NMR测定条件＞进行了测定。

[0643] ＜NMR测定条件＞

[0644] 观测核:^{1}H

[0645] 观测频率:600MHz

[0646] 脉冲程序:zg30

[0647] 脉冲等待时间:1秒

[0648] 累积次数:1024次

[0649] 测定温度:130℃

[0650] 化学位移基准:7.219ppm(o-DCBz)

[0651] 试样浓度:1重量%

[0652] 试样管:5mmφ

[0653] 接着,对于所得到的数据,确认了(1)4.8ppm～5.0ppm和(2)5.6ppm～6.0ppm这两个区域中有无信号(峰)。

[0654] (铝含量和硅含量)

[0655] 根据JIS K0133通过高频等离子体质谱测定了聚乙烯粉末的元素含量。试样的制备通过使用微波分解装置(型号ETHOSTC,Milestone General株式会社制造)并利用硝酸进行加压酸解而实施。对于所制备的试样,使用ICP-MS(电感耦合等离子体质谱仪,型号X系列X7,赛默飞世尔科技公司制造),通过内标法进行了聚乙烯粉末中的铝含量和硅含量的定量。

[0656] (第二次升温过程的DSC曲线中的峰顶的温度)

[0657] 在求出上述(第二次升温过程的DSC曲线中的峰顶的温度与峰的收敛点的温度差)时的DSC测定中,求出显示出第二次升温过程的DSC曲线中的峰顶的温度($Tm2_{top}$)。

[0658] (密度)

[0659] 通过以下所示的方法(1)～(7)求出聚乙烯粉末的密度。

[0660] (1)将聚乙烯粉末填充到100mm×100mm×厚度2mm的模具中。

[0661] (2)利用设定温度为190℃的压机,在10kg/cm^2下将模具预热3分钟,进行3次脱泡操作,并在15kg/cm^2下压制2分钟。

[0662] (3)通过冷却压制将模具冷却至室温,从而得到了压制片。

[0663] (4)从所得到的压制片切出20mm×20mm×厚度2mm的切片。

[0664] (5)将所切出的切片放入试管中,在氮气气氛下、在120℃下加热1小时。

[0665] (6)在加热后,将切片在20℃下冷却1小时,从而得到了密度测定用成型体试样。

[0666] (7)根据JIS K7112:1999(D法)测定上述成型体试样的密度,将所得到的值作为聚乙烯粉末的密度(kg/m^3)。

[0667] (催化剂成分中的过渡金属化合物成分[B-1]和/或过渡金属化合物成分[B-2]中所含的中心金属M的含量(摩尔)以及中心金属M的含量(摩尔)与Al的含量(摩尔)的摩尔比(Al/M))

[0668] 使用微波等离子体原子发射光谱分析仪(Agilent公司制造,型号:4210MP-AES/G8007A)测定了催化剂成分中的元素含量。

[0669] 首先,基于下述所示的＜分解条件＞,制备了催化剂成分的酸解溶液。

[0670] ＜分解条件＞

[0671] (1)在氮气气氛下,在耐压容器中量取100mg～500mg的催化剂成分。

[0672] (2)向(1)的耐压容器中加入10mL硫酸(1+1),并搅拌1小时以上。

[0673] (3)将在(2)中得到的水溶液定容至100mL。

[0674] (4)分取在(3)中得到的水溶液2mL～20mL,进一步定容至100mL。分取量根据后述的测定中的发光量适当调节。

[0675] 接着,对于所得到的酸解溶液,基于下述所示的＜MP-AES测定条件＞,使用微波等离子体原子发射光谱分析仪(Agilent公司制造,型号:4210MP-AES/G8007A),通过外标法进行催化剂成分中的过渡金属化合物成分[B-1]和/或过渡金属化合物成分[B-2]中所含的中心金属M的含量(摩尔)和Al的含量(摩尔)的定量,并计算出它们的摩尔比(Al/M)。

[0676] ＜MP-AES测定条件＞

[0677] 装置校正用标准液:ICP-OES&MP-AES Wavecal:Al、As、Ba、Cd、Co、Cr、Cu、Mn、Mo、Ni、Pb、Se、Sr、Zn(5mg/L);K(50mg/L)溶解在5% HNO_3中

[0678] 背景校正:自动

[0679] 读取时间:3秒

[0680] 观测位置:0

[0681] 雾化器流量:M(0.5L/分钟～1.0L/分钟)、Al(0.95L/分钟)

[0682] 测定重复次数:3

[0683] 泵速度:15rpm

[0684] 引入时间:15秒

[0685] 稳定化时间:15秒

[0686] 像素数:3

[0687] 校准曲线制作用标准液:与各元素对应的原子吸光分析用标准液(关东化学株式会社制造)

[0688] 校准曲线浓度:0.5mg/L、1mg/L、2mg/L、5mg/L、10mg/L、20mg/L、50mg/L、100mg/L这8个点

[0689] [微孔膜的制造和特性的评价]

[0690] (微孔膜的制造方法)

[0691] 首先,在树脂制容器中,将12g各实施例和比较例的聚乙烯粉末、0.4g作为抗氧化剂的ADEKA株式会社制造的季戊四醇四[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯](产品名称:Adecastab AO-60G)和28g株式会社MORESCO制造的液体石蜡(产品名称:P-350P)充分混合,从而得到了混合物。

[0692] 接着,将上述混合物投入到将温度设定为200℃的株式会社东洋精机制造的Labo Plastomill混合机(主体型号:30C150,混合机型号:R-60)中,在转速5rpm的条件下混炼10分钟,然后再继续在转速50rpm的条件下混炼10分钟,从而得到了聚乙烯凝胶。该凝胶基于下述所示的<凝胶片制作条件>进行了片成型。

[0693] <凝胶片制作条件>

[0694] (1)将上述聚乙烯凝胶填充到200mm×200mm×厚度1mm的模具中。

[0695] (2)利用设定温度180℃的压机,将模具在1kg/cm^2下预热3分钟,进行3次脱泡操作,并在10kg/cm^2下压制2分钟。

[0696] (3)利用室温的冷却压机,在10kg/cm^2下将模具冷却10分钟,从而得到了凝胶片。

[0697] 对于这样得到的凝胶片,在115℃(聚乙烯的粘均分子量大于等于10万且小于250万的情况)或120℃(聚乙烯的粘均分子量为250万以上且400万以下的情况)下使用同步双轴拉伸机拉伸至7×7倍,从而得到了拉伸膜。然后,对于该拉伸膜,重复2次在正己烷中浸渍20分钟,将液体石蜡提取除去,然后进行风干。然后,在125℃下热定形3分钟,从而得到了微孔膜。

[0698] 其中,对于拉伸温度和热定形温度,在指定的温度内,对每个微孔膜适当地进行了调节。

[0699] (微孔膜的耐热性的评价)

[0700] 作为耐热性的评价指标,对微孔膜在高温下的热收缩率进行了评价。

[0701] 具体而言,对于通过上述[微孔膜的制造方法]得到的微孔膜,从250mm×250mm中冲裁出8片100mm×50mm的膜,在设定为140℃的烘箱中静置60分钟。

[0702] 在加热静置后,在室温下冷却15分钟,然后测定微孔膜的尺寸,并由下式计算出热收缩率(%)。

[0703] 然后,计算出合计8个点的测定值的平均值,根据下述评价基准评价了耐热性。

[0704] (热收缩率)=((长边方向的热收缩率)+(短边方向的热收缩率))/2

[0705] (长边方向的热收缩率)=$(1-D_{长边140}/D_{长边23})\times100$

[0706] (短边方向的热收缩率)=$(1-D_{短边140}/D_{短边23})\times100$

[0707] $D_{长边140}$:140℃下的长边方向的尺寸[mm]

[0708] $D_{长边23}$:23℃下的长边方向的尺寸[mm]

[0709] $D_{短边140}$:140℃下的短边方向的尺寸[mm]

[0710] $D_{短边23}$:23℃下的短边方向的尺寸[mm]

[0711] (评价基准)

[0712] ◎(良好):小于40%

[0713] ○(普通):大于等于40%且小于50%

[0714] ×(差):50%以上

[0715] (微孔膜的均匀性的评价)

[0716] 作为均匀性的评价指标,对微孔膜的厚度的均匀性进行了评价。

[0717] 对于通过上述[微孔膜的制造方法]得到的微孔膜,从250mm×250mm中冲裁出8片100mm×50mm的膜,对各膜使用株式会社东洋精机制作所制造的微型测厚仪(型号:KBM)在23℃的条件下进行了膜厚的测定。对一片冲裁膜在3处实施了膜厚的测定。

[0718] 然后,计算出合计24个点的测定值的标准偏差,根据下述评价基准评价了均匀性。

[0719] (评价基准)

[0720] ◎(良好):小于0.5μm

[0721] ○(普通):大于等于0.5μm且小于1μm

[0722] ×(差):1μm以上

[0723] (微孔膜的尺寸稳定性的评价)

[0724] 作为尺寸稳定性的评价指标,对微孔膜的热收缩率进行了评价。

[0725] 具体而言,对于通过上述[微孔膜的制造方法]得到的微孔膜,从250mm×250mm中冲裁出8片100mm×50mm的膜,在设定为120℃的烘箱中静置60分钟。

[0726] 在加热静置后,在室温下冷却15分钟,然后测定微孔膜的尺寸,并由下式计算出热收缩率(%)。

[0727] 然后,计算出合计8个点的测定值的平均值,根据下述评价基准评价了尺寸稳定性。

[0728] (热收缩率)=((长边方向的热收缩率)+(短边方向的热收缩率))/2

[0729] (长边方向的热收缩率)=$(1-D_{长边120}/D_{长边23})\times100$

[0730] (短边方向的热收缩率)=$(1-D_{短边120}/D_{短边23})\times100$

[0731] $D_{长边120}$:120℃下的长边方向的尺寸[mm]

[0732] $D_{长边23}$:23℃下的长边方向的尺寸[mm]

[0733] $D_{短边120}$:120℃下的短边方向的尺寸[mm]

[0734] $D_{短边23}$:23℃下的短边方向的尺寸[mm]

[0735] (评价基准)

[0736] ◎(良好):小于10%

[0737] ○(普通):大于等于10%且小于20%

[0738] ×(差):20%以上

[0739] (微孔膜的高耐热化率的评价)

[0740] 对于在上述(微孔膜的制造方法)中使用12g粘均分子量(Mv)为30万的高密度聚乙烯“SH800”(商标,旭化成株式会社制造)代替12g各实施例和比较例的聚乙烯粉末而得到的微孔膜、以及在上述(微孔膜的制造方法)中使用8.4g粘均分子量(Mv)为30万的高密度聚乙烯“SH800”(商标,旭化成株式会社制造)和3.6g各实施例和比较例的聚乙烯粉末代替12g各

实施例和比较例的聚乙烯粉末而得到的微孔膜,通过在上述(微孔膜的耐热性的评价)中记载的方法进行了评价。然后,根据下述评价基准评价了高耐热化率。

[0741] (高耐热化率)=(1-$S_{添加后}/S_{添加前}$)×100

[0742] $S_{添加后}$:添加了各实施例和比较例的聚乙烯粉末的微孔膜的热收缩率[%]

[0743] $S_{添加前}$:仅使用高密度聚乙烯"SH800"的微孔膜的热收缩率[%]

[0744] (评价基准)

[0745] ◎(良好):20%以上

[0746] ○(普通):大于等于10%且小于20%

[0747] ×(差):小于10%

[0748] [催化剂成分的制备]

[0749] (无机固体粒子[A]:(a-1)~(a-3)的制备)

[0750] 按照下述(1)~(2)制备了无机固体粒子(a-1)~(a-3)。

[0751] (无机固体粒子(a-1)的制备)

[0752] <(1)有机镁化合物(A-1)的合成>

[0753] 在充分进行了氮气置换的8L不锈钢制高压釜中投入1摩尔/L的$Mg_6(C_4H_9)_{12}Al(C_2H_5)_3$的己烷溶液2000mL(以镁和铝计相当于2000毫摩尔),在50℃下搅拌的同时,用3小时从与高压釜连接的进料管线滴加146mL的5.47摩尔/L的正丁醇己烷溶液,在结束后,利用300mL己烷清洗所述管线。然后,在50℃下用2小时继续进行搅拌。在反应结束后,将冷却至常温的反应产物作为原料(A-1)。原料(A-1)为以镁的浓度计0.704摩尔/L的有机镁化合物。

[0754] <(2)无机固体粒子(a-1)的合成>

[0755] 在充分进行了氮气置换的8L不锈钢制高压釜中投入1000mL的1摩尔/L的三氯硅烷的己烷溶液,在65℃下用3小时滴加1340mL的上述原料(A-1)的有机镁化合物的己烷溶液(相当于943毫摩尔的镁),进一步在65℃下搅拌1小时的同时继续进行反应。在反应结束后,除去上清液,利用1800mL己烷清洗4次,从而得到了无机固体粒子(a-1)(氯化镁粒子)。对该粒子进行分析,结果每1g固体中所含的镁为7.5毫摩尔。

[0756] (无机固体粒子(a-2)的制备)

[0757] 在充分进行了氮气置换的8L不锈钢制高压釜中投入加热处理后的130g二氧化硅(Fuji Silysia株式会社制造/产品名称:Q-6)和2500mL己烷,从而得到了浆料。在将所得到的浆料在搅拌下保持在20℃的同时,加入260mL的1摩尔/L的甲基铝氧烷(甲苯溶液,东曹精细化工株式会社制造),然后在搅拌2小时的同时继续进行反应。在反应结束后,除去上清液,利用1800mL己烷清洗4次,从而得到了无机固体粒子(a-2)。

[0758] (无机固体粒子(a-3)的制备)

[0759] 在充分进行了氮气置换的300mL玻璃制容器中投入加热处理后的10g二氧化硅(Grace Davision公司制造/产品名称:Sylopol 952)和100mL甲苯,从而得到了浆料。在将所得到的浆料在搅拌下保持在80℃的同时,加入90mL的1摩尔/L的甲基铝氧烷(甲苯溶液,东曹精细化工株式会社制造),然后搅拌1小时。在搅拌后,将容器温度冷却至室温,加入40mL的1摩尔/L的甲基铝氧烷(甲苯溶液,东曹精细化工株式会社制造),然后在搅拌1小时的同时继续进行反应。在反应结束后,除去上清液,利用100mL甲苯清洗4次,从而得到了无机固体粒子(a-3)。

[0760] (过渡金属化合物成分[B-2]:(b-1)的制备)

[0761] 在充分进行了氮气置换的3L玻璃制容器中,使200毫摩尔的[(N-叔丁基氨基)(四甲基-η5-环戊二烯基)二甲基硅烷]钛-1,3-戊二烯溶解在1000mL的Isopar E[埃克森化学公司制造]中,加入40mL的1摩尔/L的乙基丁基镁(已烷溶液)。进一步加入已烷而将钛络合物浓度调节为0.08摩尔/L,从而得到了过渡金属化合物成分(b-1)。

[0762] (活化剂[C]:(c-1)的制备)

[0763] 在充分进行了氮气置换的500mL玻璃制容器中,将17.8g三(五氟苯基)(4-羟基苯基)硼化双(氢化牛脂烷基)甲基铵添加到156ml甲苯中并使其溶解,从而得到了硼化物的100mM甲苯溶液。在将该硼化物的甲苯溶液保持在25℃的同时,加入15.6mL的1摩尔/L的乙氧基二乙基铝(已烷溶液),进一步加入已烷而将甲苯溶液中的硼化物浓度调节为0.08摩尔/L。然后,在25℃下搅拌1小时,由此制备了活化剂(c-1)。

[0764] (有机金属化合物成分[D]:(d-1)的合成)

[0765] 在充分进行了氮气置换的8L不锈钢制高压釜中投入2000mL的1摩尔/L的$Mg_6(C_4H_9)_{12}Al(C_2H_5)_3$的已烷溶液(以镁和铝计相当于2000毫摩尔),在80℃下搅拌的同时,压送240mL的8.33摩尔/L的甲基氢聚硅氧烷(信越化学工业株式会社制造)的已烷溶液,进一步在80℃下用2小时搅拌的同时继续进行反应。在反应结束后,将冷却至常温的反应产物作为有机金属化合物成分(d-1)。有机金属化合物成分(d-1)以镁与铝的合计浓度计为0.786摩尔/L。

[0766] (实施例1)

[0767] (催化剂成分(A)的制备)

[0768] 在充分进行了氮气置换的50mL玻璃制容器中,使0.0011毫摩尔的双(五甲基环戊二烯基)二氯化钛($Cp^*_2TiCl_2$)溶解在3mL甲苯中,加入1.42摩尔/L的改性甲基铝氧烷(MMAO,已烷溶液,东曹精细化工株式会社制造),在25℃下反应1小时,从而得到了活性物质(A1)。

[0769] 接着,在将10mL含有0.44g上述无机固体粒子(a-1)的已烷浆料保持在25℃的同时,加入全部量的上述活性物质(A1)的溶液,并反应1小时。在反应结束后,除去上清液,利用已烷清洗4次,由此除去了未反应原料成分。需要说明的是,通过该反应,在上述无机固体粒子(a-1)的表面上形成了上述活性物质(A1)的层。然后,同时添加1.4mL上述过渡金属化合物成分(b-1)和1.4mL活化剂(c-1),并反应2小时。在反应结束后,除去上清液,利用已烷清洗4次,由此除去未反应原料成分,从而得到了催化剂成分(A)。需要说明的是,如上所述,通过在上述活性物质(A1)的负载后负载上述过渡金属化合物成分(b-1)和活化剂(c-1)(多阶段负载),在上述无机固体粒子(a-1)的表面上形成了双层结构。

[0770] (实施例2~9、比较例2、5、6)

[0771] (催化剂成分(B)~(H)、(J)、(M)、(N)、(E')的制备)

[0772] 除了如表1和表2所示改变催化剂的合成条件以外,与催化剂成分(A)的制备方法同样地制备了催化剂成分(B)~(H)、(J)、(M)、(N)、(E')。

[0773] (实施例10)

[0774] (催化剂成分(O)的制备)

[0775] 除了如表1所示改变催化剂的合成条件、并且将得到所述活性物质(A1)的预混合工序中的反应温度调节为90℃以外,与催化剂成分(A)的制备方法同样地制备了催化剂成

分(O)。

[0776] (比较例1)

[0777] (催化剂成分(I)的制备)

[0778] 在充分进行了氮气置换的50mL玻璃制容器中,在将10mL含有1g上述无机固体粒子(a-3)的甲苯浆料保持在40℃的同时,加入预先溶解在甲苯中的0.1毫摩尔的双(正丁基环戊二烯基)二氯化锆($nBuCp_2ZrCl_2$),并反应1小时。然后,加入预先溶解在甲苯中的0.1毫摩尔的[(N-叔丁基氨基)(四甲基-η5-环戊二烯基)二甲基硅烷]二氯化钛(b-2),并反应1小时。最后,加入预先溶解在甲苯中的0.2毫摩尔的四(五氟苯基)硼化N,N'-二甲基苯铵(c-2),并反应1小时。在反应结束后,除去上清液,利用甲苯清洗4次,由此除去了未反应原料成分。然后,通过真空干燥而除去甲苯,从而制备了催化剂成分(I)。

[0779] (比较例3)

[0780] (催化剂成分(K)的制备)

[0781] 在10℃下搅拌的同时,用3小时将103mL的1摩尔/L的四氯化钛的己烷溶液和131mL的有机金属化合物成分(d-1)同时添加到1970mL的含有110g上述无机固体粒子(a-1)的己烷浆料中。在添加后,在10℃下继续反应1小时。在反应结束后,除去上清液,利用己烷清洗4次,由此除去未反应原料成分,从而制备了催化剂成分(K)。

[0782] (比较例4)

[0783] (催化剂成分(L)的制备)

[0784] 在充分进行了氮气置换的8L不锈钢制高压釜中添加1600mL己烷。在40℃下搅拌的同时,用2小时同时添加800mL的1摩尔/L的四氯化钛的己烷溶液和1017mL的有机金属化合物成分(d-1)。在添加后,缓慢地升温,在40℃下继续反应1小时。在反应结束后,除去1600mL上清液,利用1600mL己烷清洗4次,由此制备了催化剂成分(L)。

[0785]

[表 1]

			实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8	实施例 9	实施例 10
催化剂种类			A	B	C	D	E	F	G	H	N	O
催化剂合成条件等	过渡金属络合物[B]	第一负载	$Cp^*_2TiCl_2$	Cp_2TiCl_2	$nBuCp_2ZrCl_2$	$Cp^*_2ZrCl_2$	b-1	Cp_2TiCl_2	Cp_2TiCl_2	$nBuCp_2ZrCl_2$	b-2	Cp_2TiCl_2
		第二负载	b-1	b-1	b-1	b-1	b-1	b-1	b-1	b-2	b-2	b-2
		第二负载/第一负载	100	100	10	5	1	1000	1	0.5	1	1
	[C]、[D]	第一负载	MMAO	MMAO	MMAO	MMAO	c-1	MMAO	MMAO	MMAO	$EtAlCl_2$	$EtAlCl_2$
		第二负载	c-1	c-1	c-1	c-1	c-1	c-1	c-1	c-1	$EtAlCl_2$	$EtAlCl_2$
	第一负载摩尔比([C]+[D]/[B])		15	15	7	40	1	1.5	40	80	15	26
	第二负载摩尔比([C]+[D]/[B])		1	1	1	0.8	1	1	1	1	15	15
	M 含量(微摩尔)		42	38	39	29	23	30	84	61	69	119
	摩尔比(Al/M)		20	23	28	26	1	18	15	14	3	4
	溶剂	种类	己烷	甲苯	甲苯	己烷	己烷	己烷	己烷	己烷	甲苯	甲苯
	无机固体粒子[A]		a-1	a-1	a-1	a-1	a-1	a-2	a-1	a-1	a-1	a-1
	包含第一负载工序和第二负载工序		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	条件 1	有无实施	○	○	×	○	○	○	○	○	○	○

[0786]

[表 2]

			比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4	比较例 5	比较例 6
催化剂种类			I	J	K	L	M	E’
催化剂合成条件等	过渡金属络合物[B]	第一负载	$nBuCp_2ZrCl_2$	$Ti(OBu)_4$	–	–	$nBuCp_2ZrCl_2$	–
		第二负载	b-2	$TiCl_4$	$TiCl_4$	$TiCl_4$	b-2	b-l
		第二负载/第一负载	1	–	–	–	1	–
	[C]、[D]	第一负载	MAO	Et_2AlCl	–	–	MAO	–
		第二负载	c-2	$EtAlCl_2$	d-l	d-l	–	c-l
	第一负载 摩尔比([C]+[D]/[B])		80	1	–	–	80	–
	第二负载 摩尔比([C]+[D]/[B])		2	1	1	1	2	1
	M 含量(微摩尔)		53	185	794	2590	75	11
	摩尔比(Al/M)		40	0.6	0.2	0.1	40	1
	溶剂	种类	甲苯	己烷	己烷	己烷	甲苯	己烷
	无机固体粒子[A]		a-3	a-1	a-1	×	a-3	a-1
	包含第一负载工序和第二负载工序		○	○	×	×	×	×
	条件 1	有无实施	×	○	×	×	○	×

[0787] 需要说明的是,在表1和表2中,a-1～a-3依次表示上述制备的无机固体粒子(a-1)～(a-3)、b-1表示上述制备的过渡金属化合物成分(b-1),b-2表示[(N-叔丁基氨基)(四甲基-η5-环戊二烯基)二甲基硅烷]二氯化钛,c-1表示上述制备的活化剂(c-1),c-2表示四(五氟苯基)硼化N,N’-二甲基苯铵,d-1表示上述合成的有机金属化合物成分(d-1),$Cp^*_2TiCl_2$表示双(五甲基环戊二烯基)二氯化钛,Cp_2TiCl_2表示双(环戊二烯基)二氯化钛,

$nBuCp_2ZrCl_2$表示双(正丁基环戊二烯基)二氯化锆,$Cp^*_2ZrCl_2$表示双(五甲基环戊二烯基)二氯化锆,$TiCl_4$表示四氯化钛,$Ti(OBu)_4$表示四丁氧基钛(IV)(单体),$EtAlCL^2$表示乙基二氯化铝,Et_2AlCl表示二乙基氯化铝,MMAO表示改性甲基铝氧烷,MAO表示甲基铝氧烷。

[0788] [聚乙烯粉末和微孔膜的制造]

[0789] (实施例11)

[0790] <聚乙烯粉末(A)的聚合>

[0791] 使用充分进行了氮气置换的1.5L不锈钢制高压釜聚合反应器,通过下述所示的方法进行了聚乙烯粉末的聚合。

[0792] 首先,将800mL的作为溶剂的己烷投入到加热至60℃的聚合反应器中,并加入作为杂质捕捉剂的0.4毫摩尔的有机金属化合物成分(d-1)。接着,加入乙烯以使得内压达到0.65MPa,并添加按Ti换算为1.25微摩尔的上述催化剂成分(A)。此外,每1L乙烯消耗量添加0.5mL氢气。在将内压保持为0.65MPa、将内部温度保持为60℃的同时,在以1200rpm的搅拌速度搅拌的同时进行了聚合30分钟。在聚合结束后,从聚合反应器中抽出反应混合物(聚合物的浆料),利用甲醇使催化剂失活。然后,将反应混合物过滤、清洗、风干,从而得到了聚乙烯粉末(A)。聚合反应器中的聚合活性相对于每1g催化剂为3500g。

[0793] 将对聚乙烯粉末(A)和通过上述[微孔膜的制造方法]制造的聚乙烯粉末(A)的微孔膜实施上述各种评价而得到的结果示于表5中。

[0794] (实施例12~20和比较例7、8、11、12)

[0795] 除了如表3和表4所示改变聚合条件以外,与实施例11同样地制造了聚乙烯粉末及其微孔膜,并实施了上述各种评价。将结果示于表5和表6中。需要说明的是,在实施例15和比较例12中,使0.05摩尔%的作为共聚单体的1-丁烯共聚。

[0796] (比较例9)

[0797] 将己烷、乙烯、氢气、催化剂连续地供给到无挡板的带有全区域型搅拌叶片的容器型300L聚合反应器中。将聚合乙烯分压调节为0.5MPa。通过夹套冷却将聚合温度保持为75℃。以40L/小时从聚合器的底部供给己烷,平均滞留时间为3小时。在将催化剂供给到聚合反应器中之前,相对于1g催化剂成分(K),添加并混合2毫摩尔的1M乙基二氯化铝,然后将上清液倾析倒出并利用己烷进行置换。进行3次该预处理后用作催化剂。相对于1g预处理后的催化剂成分(K),在聚合供给前的缓冲罐中混合20毫摩尔作为杂质捕捉剂的三异丁基铝。将混合后的催化剂成分(K)以0.2g/小时的速度添加到聚合器中。将乙烯和氢气引入到气相中,以相对于气相的乙烯的氢气浓度为5摩尔%的方式利用泵连续地供给氢气。另外,将搅拌速度设定为230rpm。

[0798] 连续地抽出到压力0.05MPa、温度70℃的闪蒸罐中以使得聚合反应器的液面高度保持恒定,将未反应的乙烯和氢气分离。

[0799] 接着,将聚合浆料连续地输送至离心分离机中以使得聚合反应器的液面高度保持恒定,将聚乙烯粉末和除其以外的溶剂等分离。

[0800] 在78℃下对分离出的聚乙烯粉末喷吹氮气的同时进行干燥。需要说明的是,在该干燥工序中,对聚合后的粉末喷雾蒸汽而实施了催化剂和助催化剂的失活。向所得到的聚乙烯粉末中添加1000ppm的硬脂酸钙(大日化学株式会社制造,C60),使用亨舍尔混合机均匀地进行混合。使用筛孔尺寸425μm的筛将所得到的聚乙烯粉末中的未通过筛的聚乙烯粉

末除去,由此得到了聚乙烯粉末(K)。聚合反应器中的聚合活性相对于每1g催化剂为20000g。

[0801] 将对聚乙烯粉末(K)和通过上述[微孔膜的制造方法]制造的聚乙烯粉末(K)的微孔膜实施上述各种评价而得到的结果示于表6中。

[0802] (比较例10)

[0803] 将已烷、乙烯、氢气和催化剂连续地供给到带有搅拌装置的容器型300L聚合反应器中。聚合压力为0.35MPa。通过夹套冷却将聚合温度保持为75℃。以40L/小时从聚合器的底部供给已烷,平均滞留时间为3小时。使用催化剂成分(L)作为所述催化剂,使用三异丁基铝作为杂质捕捉剂。将三异丁基铝以10毫摩尔/小时的速度添加到聚合器中。以0.2g/小时的速度供给催化剂成分(L)。以气相浓度为2000ppm的方式利用泵连续地供给氢气。将搅拌速度设定为230rpm。以正丁醇的量相对于聚合速度(制造速度)10kg/小时为1ppm/小时的方式供给正丁醇的100毫摩尔/L的已烷溶液,从而得到了聚合浆料。将所得到的聚合浆料输送至离心分离机中,将聚乙烯粉末和除其以外的溶剂等分离,然后在对聚乙烯粉末和60℃的甲醇进行搅拌的同时使其接触1小时。将包含聚乙烯粉末和甲醇的聚合浆料输送至离心分离机中,将聚乙烯粉末和除其以外的溶剂等分离。在70℃下对分离出的聚乙烯粉末喷吹氮气的同时进行干燥。使用筛孔尺寸425μm的筛将由此得到的聚乙烯粉末中的未通过筛的聚乙烯粉末除去,由此得到了聚乙烯粉末(L)。聚合反应器中的聚合活性相对于每1g催化剂为30000g。

[0804] 将对聚乙烯粉末(L)和通过上述[微孔膜的制造方法]制造的聚乙烯粉末(L)的微孔膜实施上述各种评价而得到的结果示于表6中。

[0805]

[表 3]

			实施例 11	实施例 12	实施例 13	实施例 14	实施例 15	实施例 16	实施例 17	实施例 18	实施例 19	实施例 20
聚合条件	催化剂种类		A	B	C	D	E	F	G	H	N	O
	聚合反应器容量	L	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	催化剂添加量	微摩尔(Ti/Zr)	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25
	温度	℃	60	60	60	60	60	60	60	60	75	75
	压力	MPa/G	0.65	0.65	0.65	0.65	0.65	0.65	0.65	0.65	0.65	0.65
	搅拌速度	rpm	1200	1200	1200	1200	1200	1200	1200	1200	1200	1200
	溶剂量	mL	800	800	800	800	800	800	800	800	800	800
	捕捉剂种类	–	d-l	d-l	d-l	d-l	d-l	d-l	d-l	d-l	Et_3Al	Et_3Al
	捕捉剂浓度	毫摩尔	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
	时间	小时	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	1	1
	氢气	mL/乙烯 1L	0.5	0.5	0.26	0.5	0.26	0.5	0.5	0.5	2.5	2.5
	共聚单体	摩尔%	0	0	0	0	0.05	0	0	0	0	0
	活性	g/(gs)	3500	2800	4200	2400	3100	3000	3400	3800	13500	15000

[0806]

[表 4]

		比较例 7	比较例 8	比较例 9	比较例 10	比较例 11	比较例 12
聚合条件	催化剂种类	I	J	K	L	M	E’
	聚合反应器容量 L	1.5	1.5	300	300	1.5	1.5
	催化剂添加量 微摩尔(Ti/Zr)	1.25	9	0.2g/小时	0.2g/小时	1.25	1.25
	温度 ℃	60	78	75	75	60	60
	压力 MPa/G	0.65	0.3	0.5	0.35	0.65	0.65
	搅拌速度 rpm	1200	1200	230	230	1200	1200
	溶剂量 mL	800	800	40L/小时	40L/小时	800	800
	捕捉剂种类 –	d-1	iBu_3Al	iBu_3Al	iBu_3Al	d-1	d-1
	捕捉剂浓度 毫摩尔	0.4	0.4	4 毫摩尔/小时	10 毫摩尔/小时	0.4	0.4
	时间 小时	0.5	1	3	3	0.5	0.5
	氢气 mL/乙烯 1L	1.3	10 摩尔%	5 摩尔%	2000ppm	1.3	0.5
	共聚单体 摩尔%	0	0	0	0	0	0.05
	活性 g/(gs)	5000	15000	20000	30000	5500	3000

[0807] 需要说明的是,在表3和表4中,d-1表示上述合成的有机金属化合物成分(d-1),Et_3Al表示三乙基铝,iBu_3Al表示三异丁基铝。

[0808]

[表 5]

		实施例 11	实施例 12	实施例 13	实施例 14	实施例 15	实施例 16	实施例 17	实施例 18	实施例 19	实施例 20
聚乙烯粉末	晶体厚度参数	7.1	6.9	6.1	8.1	5.9	6.2	6.5	5.8	6.5	5.8
	GPC-Visco z-平均收缩因子 g_z	0.916	0.985	0.988	0.81	0.99	0.995	0.67	0.69	0.67	0.69
	粘均分子量 Mv (万)	50	40	90	140	90	40	250	40	250	40
	拉伸性评价	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	400cm^{-1}~450cm^{-1} 的范围内的吸收系数	2.2~2.4	2.3~2.5	2.2~2.4	2.4~2.6	2.3~2.5	2.0~2.2	2.2~2.4	2.2~2.4	1.9~2.1	1.9~2.1
	^{1}H-NMR 中的峰的有无	无	无	无	无	无	无	无	有	无	有
	Al 含量(ppm)	13	12	6	43	16	3	45	85	45	85
	Si 含量(ppm)	2	2	1	2	2	70	2	2	1	1
	$Tm2_{\omega p}$(℃)	136.6	136.3	135.9	135.4	132.2	136.3	135.6	135.4	135.6	135.4
	密度 (kg/m^3)	941	943	939	934	932	944	928	938	928	938
微孔膜	耐热性	◎	◎	◎	◎	○	○	○	○	○	◎
	均匀性	◎	○	○	◎	○	○	◎	◎	◎	◎
	尺寸稳定性	◎	◎	◎	○	○	◎	○	○	◎	○
	高耐热化率	◎	◎	○	◎	○	○	○	○	○	◎

[0809]

[表 6]

		比较例 7	比较例 8	比较例 9	比较例 10	比较例 11	比较例 12
聚乙烯粉末	晶体厚度参数	4.8	4.7	4.7	4.5	4.3	4.6
	GPC-Visco z-平均收缩因子 g_z	0.57	1	1	1	0.58	1
	粘均分子量 Mv (万)	10	50	90	200	15	40
	拉伸性评价	○	○	○	○	○	○
	$400cm^{-1}$~$450cm^{-1}$ 的范围内的吸收系数	2.0~2.2	1.8~2.0	1.6~1.8	1.6~1.8	2.0~2.2	2.3~2.5
	^{1}H-NMR 中的峰的有无	有	有	有	有	有	有
	Al 含量(ppm)	92	3	2	6	150	16
	Si 含量(ppm)	55	1	1	0.5	58	3
	$Tm2_{top}$(℃)	134.6	135.9	136.3	136.4	134.8	132.5
	密度(kg/m^3)	953	943	939	932	952	933
微孔膜	耐热性	×	×	×	○	×	×
	均匀性	×	×	×	×	×	×
	尺寸稳定性	×	○	○	×	×	×
	高耐热化率	×	×	×	×	×	×

[0810] 本申请基于在2022年3月31日申请的日本日本专利申请(日本特愿2022-059266号),其内容以引用的方式并入本申请中。

[0811] 产业实用性

[0812] 本发明的聚乙烯粉末例如在制成微孔膜时耐热性、膜的均匀性、尺寸稳定性和高耐热化率优异,具有产业实用性。