

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第6914747号
(P6914747)

(45) 発行日 令和3年8月4日 (2021. 8. 4)

(24) 登録日 令和3年7月16日 (2021. 7. 16)

(51) Int. Cl.

F I

CO8F 4/654 (2006.01)

CO8F 10/02 (2006.01)

CO8F 4/654

CO8F 10/02

請求項の数 10 (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2017-126303 (P2017-126303)	(73) 特許権者	000005887
(22) 出願日	平成29年6月28日 (2017. 6. 28)		三井化学株式会社
(65) 公開番号	特開2019-6958 (P2019-6958A)		東京都港区東新橋一丁目5番2号
(43) 公開日	平成31年1月17日 (2019. 1. 17)	(74) 代理人	110001070
審査請求日	令和2年5月19日 (2020. 5. 19)		特許業務法人 S S I N P A T
		(72) 発明者	瀧 敬一
			山口県玖珂郡和木町和木6-1-2 三井化学株式会社内
		(72) 発明者	黒岩 工礼
			山口県玖珂郡和木町和木6-1-2 三井化学株式会社内
		(72) 発明者	加藤 恭子
			山口県玖珂郡和木町和木6-1-2 三井化学株式会社内
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 変性固体状チタン触媒成分の製造方法、エチレン系重合体粒子の製造方法およびエチレン系重合体粒子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

極性物質と、マグネシウム、ハロゲン、チタンおよび電子供与体を含む固体状チタン触媒成分とを接触させる工程を含み、

前記固体状チタン触媒成分に含まれるチタン 1 モルに対する、前記極性物質の使用量が 0 . 5 ~ 1 0 モルである、

エチレン系重合体粒子製造用の変性固体状チタン触媒成分の製造方法。

【請求項 2】

前記エチレン系重合体粒子の平均粒径が 8 ~ 3 5 μ m である、請求項 1 に記載の変性固体状チタン触媒成分の製造方法。

【請求項 3】

前記固体状チタン触媒成分の平均粒径が 1 μ m 以下である、請求項 1 または 2 に記載の製造方法。

【請求項 4】

前記固体状チタン触媒成分が、
液状状態の還元能を有さないマグネシウム化合物と、液状状態のチタン化合物とを、液状状態において接触させることによって、固体生成物を形成する工程を含み、下記 (I) または (I I) を満たす方法で得られる成分である、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

(I) 前記接触を、活性水素を有さない電子供与体の共存下で行う

(I I) 前記工程後に、得られた固体生成物と活性水素を有さない電子供与体とを接触させる

【請求項 5】

前記極性物質が、アルコール、エステル、アミン、アルデヒド、ケトン、カルボン酸およびエーテルからなる群より選ばれる少なくとも 1 種の化合物である、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

【請求項 6】

前記極性物質が、エタノールおよび安息香酸エチルからなる群より選ばれる少なくとも 1 種の化合物である、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

【請求項 7】

前記極性物質がアルコールである、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の製造方法で得られた変性固体状チタン触媒成分と

、
周期律表第 1 族、第 2 族および第 13 族から選ばれる金属元素を含む有機金属化合物触媒成分と

を含むオレフィン重合用触媒の存在下で、エチレンを含むオレフィンを重合する工程を含む、

平均粒径が 8 ~ 35 μm であるエチレン系重合体粒子の製造方法。

【請求項 9】

前記エチレンを含むオレフィンを重合する工程が、エチレンを含むオレフィンを液相で懸濁重合する工程である、請求項 8 に記載の製造方法。

【請求項 10】

前記エチレン系重合体粒子が、さらに下記要件 (A) ~ (C) を満たす、請求項 8 または 9 に記載の製造方法。

要件 (A) : 嵩密度が 210 ~ 450 g / L

要件 (B) : 粒子形状画像解析装置で解析した、円形度が 0.8 以上である粒子の割合が 19 % 以上

要件 (C) : 極限粘度「 η_{sp} / c 」が 8 ~ 25 dl / g

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、変性固体状チタン触媒成分の製造方法、エチレン系重合体粒子の製造方法およびエチレン系重合体粒子に関する。

【背景技術】

【0002】

オレフィン重合用触媒として、固体状チタン触媒成分と有機金属化合物触媒成分とを含む触媒に関しては、数多くの研究がなされており、数多くの公報が開示されている。

【0003】

このようなオレフィン重合用触媒として、特許文献 1 には、重合活性等に優れる触媒として、特定の方法で調製した固体チタン触媒成分と有機金属化合物触媒成分とを含む触媒が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特開昭 56 - 811 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

前記特許文献 1 に記載のオレフィン重合用触媒などの従来公知の触媒を用いてエチレン

10

20

30

40

50

を含むオレフィンを重合する場合、得られるエチレン系重合体粒子は、凝集が起こりやすく、また、嵩密度が小さいという点で改良の余地があった。

【 0 0 0 6 】

本発明は、前記課題に鑑みてなされたものであり、凝集が抑制され、嵩密度の大きいエチレン系重合体粒子を容易に得ることができる変性固体状チタン触媒成分の製造方法およびエチレン系重合体粒子の製造方法を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 7 】

本発明者は、前記課題を解決すべく鋭意検討した結果、下記構成例によれば、前記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

10

本発明の構成例は以下の通りである。

【 0 0 0 8 】

[1] 極性物質と、マグネシウム、ハロゲン、チタンおよび電子供与体を含む固体状チタン触媒成分とを接触させる工程を含み、

前記固体状チタン触媒成分に含まれるチタン 1 モルに対する、前記極性物質の使用量が 0 . 5 ~ 1 0 モルである、

変性固体状チタン触媒成分の製造方法。

【 0 0 0 9 】

[2] 前記固体状チタン触媒成分の平均粒径が 1 μ m 以下である、[1] に記載の製造方法。

20

【 0 0 1 0 】

[3] 前記固体状チタン触媒成分が、

液状状態の還元能を有さないマグネシウム化合物と、液状状態のチタン化合物とを、液状状態において接触させることによって、固体生成物を形成する工程を含み、下記 (I) または (I I) を満たす方法で得られる成分である、[1] または [2] に記載の製造方法。

(I) 前記接触を、活性水素を有さない電子供与体の共存下で行う

(I I) 前記工程後に、得られた固体生成物と活性水素を有さない電子供与体とを接触させる

【 0 0 1 1 】

30

[4] 前記極性物質が、アルコール、エステル、アミン、アルデヒド、ケトン、カルボン酸およびエーテルからなる群より選ばれる少なくとも 1 種の化合物である、[1] ~ [3] のいずれかに記載の製造方法。

[5] 前記極性物質が、エタノールおよび安息香酸エチルからなる群より選ばれる少なくとも 1 種の化合物である、[1] ~ [4] のいずれかに記載の製造方法。

【 0 0 1 2 】

[6] [1] ~ [5] のいずれかに記載の製造方法で得られた変性固体状チタン触媒成分と、

周期律表第 I 族 ~ 第 I I I 族から選ばれる金属元素を含む有機金属化合物触媒成分とを含むオレフィン重合用触媒の存在下で、エチレンを含むオレフィンを重合する工程を含む、

40

平均粒径が 8 ~ 3 5 μ m であるエチレン系重合体粒子の製造方法。

【 0 0 1 3 】

[7] 前記エチレン系重合体粒子が、さらに下記要件 (A) ~ (C) を満たす、[6] に記載の製造方法。

要件 (A) : 嵩密度が 2 1 0 ~ 4 5 0 g / L

要件 (B) : 粒子形状画像解析装置で解析した、円形度が 0 . 8 以上である粒子の割合が 1 9 % 以上

要件 (C) : 極限粘度「 η 」が 8 ~ 2 5 d l / g

【 0 0 1 4 】

50

〔 8 〕 平均粒径が $8 \sim 35 \mu\text{m}$ であり、
嵩密度が $210 \sim 450 \text{ g/L}$ であり、
粒子形状画像解析装置で解析した、円形度が 0.8 以上である粒子の割合が 19% 以上であり、

極限粘度「 η_{sp}/c 」が $8 \sim 25 \text{ dl/g}$ である、
エチレン系重合体粒子。

【発明の効果】

【0015】

本発明によれば、凝集が抑制され、嵩密度の大きいエチレン系重合体粒子を容易に製造することができる。

【発明を実施するための形態】

【0016】

変性固体状チタン触媒成分の製造方法

本発明に係る変性固体状チタン触媒成分の製造方法（以下「本触媒成分の製法」ともいう。）は、極性物質と、マグネシウム、ハロゲン、チタンおよび電子供与体を含む固体状チタン触媒成分とを接触させる工程（以下「工程 A」ともいう。）を含み、

前記固体状チタン触媒成分に含まれるチタン 1 モルに対する、前記極性物質の使用量が $0.5 \sim 10$ モルである方法である。

【0017】

本触媒成分の製法は、固体状チタン触媒成分を極性物質で変性処理することを特徴とし、この変性処理により、固体状チタン触媒成分のオレフィン重合活性を調整・低下させる方法でもある。

オレフィンの重合に用いられる触媒は、その重合活性が高いことが求められるのが通常である。しかしながら、エチレン系重合体粒子（平均粒径：約 $8 \sim 35 \mu\text{m}$ ）を製造するには、平均粒径の小さい触媒成分（平均粒径：約 $1 \mu\text{m}$ 以下）を用いる必要があるが、このような平均粒径の小さい触媒成分は、比表面積が大きいため、触媒活性が高すぎる傾向にあり、得られるエチレン系重合体が凝集しやすくなることが分かった。本発明者が鋭意検討した結果、固体状チタン触媒成分を所定量の極性物質で変性処理することで、重合活性を調整・低下させながらも、最適な重合活性を有する固体状チタン触媒成分を得ることができ、しかも該固体状チタン触媒成分を用いることで、凝集が抑制され、嵩密度の大きいエチレン系重合体粒子を容易に製造できることを見出した。

重合活性が高いことが求められる触媒の活性を低下させようとする発明は、当業者が従来考えなかった思想に基づくため、従来の方法とは全く異なる新規な方法である。

【0018】

< 工程 A >

前記工程 A は、極性物質と、マグネシウム、ハロゲン、チタンおよび電子供与体を含む固体状チタン触媒成分とを接触させる工程であれば特に制限されないが、不活性媒体中でこれらを接触させる工程であることが好ましい。

工程 A で用いる極性物質は、1 種でもよく、2 種以上でもよい。

工程 A で用いる固体状チタン触媒成分は、2 種以上であってもよいが、通常 1 種である。

【0019】

工程 A で用いる極性物質の使用量は、用いる極性物質の種類に応じ適宜調節すればよく、得られるエチレン系重合体粒子の円形度が 0.8 以上である粒子の割合が下記範囲となるように適宜調節すればよいが、前記固体状チタン触媒成分に含まれるチタン 1 モルに対する、前記極性物質の使用量は、 $0.5 \sim 10$ モル、好ましくは $0.6 \sim 9$ モル、より好ましくは $0.7 \sim 8$ モルである。

極性物質の使用量が前記範囲にあることで、最適な重合活性を有する変性固体状チタン触媒成分を得ることができ、該変性固体状チタン触媒成分を用いたエチレンを含むオレフィンの重合において、凝集が抑制され、嵩密度の大きいエチレン系重合体粒子を容易に製

10

20

30

40

50

造することができる。

【 0 0 2 0 】

前記不活性媒体は、極性物質以外の液体であり、好ましくは不活性な炭化水素が用いられる。前記不活性媒体としては、デカン、ドデカン、オクタン、ヘプタン、ヘキサン、灯油等が挙げられ、これらの中でも、デカンが好ましい。該不活性媒体は、1種を用いてもよく、2種以上を用いてもよい。

また、工程Aにおける前記不活性媒体の使用量は、固体状チタン触媒成分の濃度が、好ましくは0.1～10重量%、より好ましくは0.5～8重量%となる量である。

【 0 0 2 1 】

工程Aにおける接触時間は、用いる極性物質により適宜選択すればよく、特に制限されないが、好ましくは5分～10時間、より好ましくは30分～5時間である。

10

【 0 0 2 2 】

工程Aは、室温下で行ってもよく、加熱下で行ってもよいが、好ましくは室温下である。工程Aを加熱下で行う場合の温度としては、例えば、30～50℃が挙げられる。

【 0 0 2 3 】

工程Aにおける接触雰囲気は、用いる固体状チタン触媒成分により適宜選択すればよく、大気下であってもよいが、窒素などの不活性ガス雰囲気下であることが好ましい。

【 0 0 2 4 】

本触媒成分の製法では、工程Aを行った後、得られた変性固体状チタン触媒成分を洗浄することが好ましい。この洗浄に用いる洗浄液としては、前記不活性媒体等が挙げられる。

20

【 0 0 2 5 】

[極性物質]

前記極性物質としては特に制限されないが、前記固体状チタン触媒成分の触媒活性、特にオレフィン重合活性を調整・低下させることができる化合物が挙げられ、このような物質としては、アルコール、エステル、アミン、アルデヒド、ケトン、カルボン酸、エーテル等が好ましい。

なお、前記の極性物質の性能により、固体状チタン触媒成分の変性に用いる量は適宜調整される。

【 0 0 2 6 】

30

これらの中でも、前記固体状チタン触媒成分の触媒活性、特にオレフィン重合活性を低下させすぎない等の点から、アルコールおよびエステルが好ましく、変性固体状チタン触媒成分を用いてオレフィンを重合した際に得られる重合体粒子の凝集をより抑制できる等の点からは、アルコールが好ましく、変性固体状チタン触媒成分を用いてオレフィンを重合する際の重合活性の点からは、エステルが好ましく、これらの効果のバランスを考慮すると、アルコールがより好ましい。

【 0 0 2 7 】

前記アルコールとしては、例えば、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、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、イソプロピルベンジルアルコール、などの炭素数1～18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、などの炭素数1～18のハロゲン含有アルコール類；が挙げられる。

40

これらの中でも、最適な重合活性を有する変性固体状チタン触媒成分を得ることができ、該変性固体状チタン触媒成分を用いたエチレンを含むオレフィンの重合において、凝集が抑制され、嵩密度の大きいエチレン系重合体粒子を容易に製造することができる等の点から、例えばエタノールを好適に用いることができる。

【 0 0 2 8 】

前記エステルとしては、例えば、ギ酸メチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ビニル、

50

酢酸プロピル、酢酸オクチル、酢酸シクロヘキシル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、吉草酸エチル、クロロ酢酸メチル、ジクロロ酢酸エチル、メタクリル酸メチル、クロトン酸エチル、シクロヘキサカルボン酸エチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピル、安息香酸ブチル、安息香酸オクチル、安息香酸シクロヘキシル、安息香酸フェニル、安息香酸ベンジル、トルイル酸メチル、トルイル酸エチル、トルイル酸アミル、エチル安息香酸エチル、アニス酸メチル、アニス酸エチル、エトキシ安息香酸エチル、
- ブチロラクトン、 - パレロラクトン、クマリン、フタリド、炭酸ジメチル、炭酸エチル、などの炭素原子数 2 ~ 30 の有機酸エステル類が挙げられる。

これらの中でも、最適な重合活性を有する変性固体状チタン触媒成分を得ることができ、該変性固体状チタン触媒成分を用いたエチレンを含むオレフィンの重合において、凝集が抑制され、高密度の大きいエチレン系重合体粒子を容易に製造することができる等の点から、例えば、安息香酸エチルを好適に用いることができる。

【 0 0 2 9 】

前記アミンとしては、メチルアミン、エチルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、トリベンジルアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ピペリジン、アニリン、ピリジン等が挙げられる。

前記アルデヒドとしては、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、オクチルアルデヒド、ベンズアルデヒド、ナフトアルデヒド等の炭素数 2 ~ 15 のアルデヒド類などが挙げられる。

前記ケトンとしては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルブチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトフェノン、ベンゾフェノン、ベンゾキノン、シクロヘキサノン等の炭素数 3 ~ 15 のケトン類などが挙げられる。

前記カルボン酸としては、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、シクロヘキサカルボン酸、安息香酸、テレフタル酸などが挙げられる。

前記エーテルとしては、ジエチルエーテル、エチルメチルエーテル、エチレンオキシドやテトラヒドロフラン等の環状エーテル、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリエーテルなどが挙げられる。

【 0 0 3 0 】

[固体状チタン触媒成分]

前記固体状チタン触媒成分としては、マグネシウム、ハロゲン、チタンおよび電子供与体を含めば特に制限されないが、前記工程 A を行う効果がより発揮される等の点から、平均粒径が 1 μm 以下である触媒成分であることが好ましい。

平均粒径が 8 ~ 35 μm にあるエチレン系重合体粒子を得るため、前記平均粒径の触媒成分を用いるが、このような平均粒径の従来の触媒成分を用いた場合には、得られるエチレン系重合体の凝集が顕著であるため、本触媒成分の製法の効果が顕著に発揮される。

【 0 0 3 1 】

前記固体状チタン触媒成分の平均粒径は、好ましくは 1 μm 以下、より好ましくは 0.2 ~ 1 μm 、特に好ましくは 0.3 ~ 0.9 μm である。

このような平均粒径の触媒成分を用いることで、平均粒径が 8 ~ 35 μm にあるエチレン系重合体粒子を容易に得ることができ、また、本触媒成分の製法によれば、このような平均粒径の触媒成分を用いても、凝集が抑制され、高密度の大きいエチレン系重合体粒子を容易に製造することができる。

【 0 0 3 2 】

前記固体状チタン触媒成分としては、前記工程 A を行う効果がより発揮される等の点から、液状状態の還元能を有さないマグネシウム化合物（以下「液状 Mg 化合物」ともいう。）と、液状状態のチタン化合物（以下「液状 Ti 化合物」ともいう。）とを、液状状態において接触させることによって、固体生成物を形成する工程（以下「工程 a」ともいう。）を含み、下記（I）または（II）を満たす方法で得られる成分であることが好ましい。

10

20

30

40

50

(Ⅰ) 前記接触を、活性水素を有さない電子供与体の共存下で行う

(Ⅱ) 前記工程後に、得られた固体生成物と活性水素を有さない電子供与体とを接触させる

【0033】

前記固体状チタン触媒成分は、前記(Ⅰ)および(Ⅱ)を両方行う方法で得られる成分であってもよい。この方法によれば、前記(Ⅰ)により、粒径や形状を調節し、前記(Ⅱ)により、触媒性能の微調整を行うことができる。

【0034】

液状状態の還元能を有さないマグネシウム化合物

前記還元能を有さないマグネシウム化合物(以下「Mg化合物」ともいう。)としては、マグネシウム-炭素結合やマグネシウム-水素結合を有さないマグネシウム化合物等が挙げられ、還元能を有するマグネシウム化合物から誘導された化合物であってもよい。

前記工程aで用いられる液状Mg化合物は、1種でもよく、2種以上でもよい。

【0035】

前記Mg化合物としては、塩化マグネシウム、臭化マグネシウム、ヨウ化マグネシウム、フッ化マグネシウムなどのハロゲン化マグネシウム；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ルオ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、オクトキシマグネシウムなどのアルコキシマグネシウム；フェノキシマグネシウム、ジメチルフェノキシマグネシウムなどのアリルオキシマグネシウム；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等が挙げられる。

【0036】

前記Mg化合物は、他の金属との錯化合物、複化合物または他の金属化合物との混合物であってもよい。

【0037】

前記Mg化合物としては、ハロゲン含有マグネシウム化合物、特に、アルコキシ塩化マグネシウム、アリルオキシ塩化マグネシウムが好ましい。

【0038】

液状Mg化合物としては、前記還元能を有さないマグネシウム化合物を、該化合物を溶解可能な炭化水素溶媒、電子供与体またはこれらの混合物に溶解させた溶液が好ましい。

該炭化水素溶媒および電子供与体はそれぞれ、1種でもよく、2種以上でもよい。

これらの中では、電子供与体を用いる場合には、一般的には、高温に維持する必要があるため、固体状チタン触媒成分の調製上からは、炭化水素溶媒に溶解させた溶液が好ましく、該溶液を用いることで、高性能の固体状チタン触媒成分を容易に得ることができる。

【0039】

前記炭化水素溶媒としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、テトラデカン、灯油などの脂肪族炭化水素類；シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、シクロオクタン、シクロヘキセンなどの脂環族炭化水素類；ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クメン、シメンなどの芳香族炭化水素類；ジクロロエタン、ジクロロプロパン、トリクロロエチレン、四塩化炭素、クロロベンゼンなどのハロゲン化炭化水素類等が挙げられる。

【0040】

Mg化合物を炭化水素溶媒に溶解させた液状Mg化合物の調製方法としては、Mg化合物および溶媒の種類によって異なるが、両者を単に混合する方法、両者を混合して加熱する方法、Mg化合物を溶解可能な電子供与体、例えば、アルコール、アルデヒド、アミン(第一級または第二級)、カルボン酸、これらの混合物、これらと他の電子供与体との混合物などの存在下に、必要に応じて加熱する方法が挙げられる。

【0041】

具体的には、ハロゲン含有マグネシウム化合物をアルコールを用いて炭化水素溶媒に溶解させる場合には、炭化水素溶媒の種類や使用量、Mg化合物の種類などによっても異なるが、好ましくはハロゲン含有マグネシウム化合物 1 モル当たり、アルコールを約 1 モル以上、好ましくは約 1 ~ 20 モル、特に好ましくは約 1.5 ~ 12 モル用いる。

【0042】

炭化水素溶媒として脂肪族炭化水素類および/または脂環族炭化水素類を使用する場合は、前記量でアルコールを使用し、そのうち特に、炭素数 6 以上のアルコールを、ハロゲン含有マグネシウム化合物 1 モルに対し、約 1 モル以上、好ましくは約 1.5 モル以上用いると、アルコールの総使用量が少なくても、ハロゲン含有マグネシウム化合物を可溶化することができ、かつ、活性の高い固体状チタン触媒成分が得られる等の点で好ましい。この場合、例えば、炭素数 5 以下のアルコールのみを用いると、ハロゲン含有マグネシウム化合物 1 モルに対し、約 20 モル以上のアルコールが必要となり、得られる固体状チタン触媒成分の触媒活性も、炭素数 6 以上のアルコールを用いた場合に比べ低下する傾向にある。

10

一方、炭化水素溶媒として芳香族炭化水素類を用いると、アルコールの種類によらず、前記アルコールの使用量でハロゲン含有マグネシウム化合物を可溶化できる。

【0043】

ハロゲン含有マグネシウム化合物とアルコールとの接触は、炭化水素溶媒中で行うことが好ましく、該接触の際の温度は、通常室温以上、該溶媒の種類にもよっては約 65 以上、好ましくは約 80 ~ 300、より好ましくは約 100 ~ 200 であり、該接触の際の時間は、好ましくは 15 分 ~ 5 時間、より好ましくは 30 分 ~ 2 時間である。

20

【0044】

前記アルコールとして好適な炭素数 6 以上のアルコールとしては、2 - メチルペンタノール、2 - エチルブタノール、n - ヘプタノール、n - オクタノール、2 - エチルヘキサノール、デカノール、ドデカノール、テトラデシルアルコール、ウンデセノール、オレイルアルコール、ステアリルアルコールなどの脂肪族アルコール；シクロヘキサノール、メチルシクロヘキサノールなどの脂環族アルコール；ベンジルアルコール、メチルベンジルアルコール、イソプロピルベンジルアルコール、n - メチルベンジルアルコール、n - ジメチルベンジルアルコールなどの芳香族アルコール；n - ブチルセロソルブ、1 - ブトキシ - 2 - プロパノールなどのアルコキシ基を含む脂肪族アルコール等が挙げられる。

30

【0045】

前記炭素数 5 以下のアルコールとしては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、エチレングリコール、メチルカルビトール等が挙げられる。

【0046】

前記アルデヒドとしては、炭素数 7 以上のアルデヒドが好適であり、カプリルアルデヒド、2 - エチルヘキシルアルデヒド、ウンデシリックアルデヒド等が挙げられる。

【0047】

前記アミンとしては、炭素数 6 以上のアミンが好ましく、例えば、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ラウリルアミン、2 - エチルヘキシルアミン等が挙げられる。

40

【0048】

前記カルボン酸としては、炭素数 7 以上の有機カルボン酸が好ましく、カプリル酸、2 - エチルヘキサノイック酸、ウンデシレニック酸、ウンデカノイック酸、ノニリック酸等が挙げられる。

【0049】

前記他の電子供与体としては、有機酸エステル、酸ハライド、酸アミド、有機酸無水物、フェノール、エーテル、ケトン、第三級アミン、亜リン酸エステル、リン酸エステル、リン酸アミド、ニトリル、イソシアネート等が挙げられ、より具体的には、下記活性水素を有さない電子供与体として例示する化合物等が挙げられる。

【0050】

50

前記 Mg 化合物の炭化水素溶媒溶液は、前記 Mg 化合物となり得る他のマグネシウム化合物またはマグネシウム金属を、前記 Mg 化合物に変化させつつ炭化水素溶媒に溶解させることにより調製することもできる。

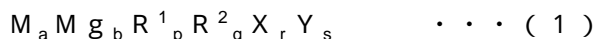
具体的には、例えば、前記アルコール、アミン、アルデヒド、カルボン酸等を溶解した炭化水素溶媒に、アルキル基、アルコキシ基、アリルオキシ基、アシル基、アミノ基、水酸基等を有するマグネシウム化合物、酸化マグネシウム、マグネシウム金属などを溶解または懸濁させ、ハロゲン化水素、ハロゲン化ケイ素、ハロゲンなどのハロゲン化剤でハロゲン化しつつ、還元能を有さないハロゲン含有マグネシウム化合物を生成することにより、前記 Mg 化合物の炭化水素溶媒溶液を調製する方法が挙げられる。

【 0 0 5 1 】

10

また、グリニヤール試薬、ジアルキルマグネシウム、マグネシウムハライドまたはこれらと他の有機金属化合物との錯化合物、例えば、下記式 (1) で表される還元能を有するマグネシウム化合物を、アルコール、ケトン、エステル、エーテル、酸ハライド、シラノール、シロキサン等の還元能を消滅させ得る化合物で処理し、還元能を有さないマグネシウム化合物を調製した後または調製しつつ炭化水素溶媒に可溶化させることもできる。

【 0 0 5 2 】



[式中、M はアルミニウム、亜鉛、ホウ素またはベリリウム原子であり、R¹ および R² はそれぞれ独立に炭化水素基であり、X および Y はそれぞれ独立に、OR³、OSiR⁴R⁵R⁶、NR⁷R⁸ または SR⁹ で表される基であり、R³ ~ R⁸ はそれぞれ独立に、水素原子または炭化水素基であり、R⁹ は炭化水素基であり、a > 0、b > 0、p = 0、q = 0、r = 0、s = 0、b / a = 0.5、p + q + r + s = m a + 2 b (m は M の原子価)、0 < (r + s) / (a + b) < 1.0 を満たす。]

20

【 0 0 5 3 】

前記工程 a では、Mg 化合物の使用が必須であるが、還元能を有するマグネシウム化合物を使用してもよい。しかしながら、固体状チタン触媒成分の調製に際し、多量の還元能を有するマグネシウム化合物の使用は、好ましくない傾向にある。

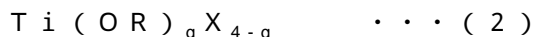
【 0 0 5 4 】

液状状態のチタン化合物

前記チタン化合物 (以下「Ti 化合物」ともいう。) としては、下記式 (2) で表される 4 価のチタン化合物が好ましい。

30

前記工程 a で用いられる液状 Ti 化合物は、1 種でもよく、2 種以上でもよい。



[R は独立に炭化水素基であり、X は独立にハロゲン原子であり、g は 0 ~ 4 である。]

【 0 0 5 5 】

より具体的には、TiCl₄、TiBr₄、TiI₄ などのテトラハロゲン化チタン；Ti(OC₂H₅)Cl₃、Ti(OC₂H₅)₂Cl₂、Ti(OC₂H₅)₃Br などのトリハロゲン化チタン；Ti(OC₂H₅)₄ などのテトラアルコキシチタン；Ti(OC₂H₅)₃Br などのモノハロゲン化トリアルコキシチタン；Ti(OC₂H₅)₂Br₂ などのジハロゲン化ジアルコキシチタン；Ti(OC₂H₅)₂Cl₂、Ti(OC₂H₅)₃Br などのモノハロゲン化トリアルコキシチタン；Ti(OC₂H₅)₄、Ti(OC₂H₅)₃Br などのモノハロゲン化トリアルコキシチタン；Ti(OC₂H₅)₂Br₂ などのジハロゲン化ジアルコキシチタン；Ti(OC₂H₅)₂Cl₂、Ti(OC₂H₅)₃Br などのモノハロゲン化トリアルコキシチタン；Ti(OC₂H₅)₄、Ti(OC₂H₅)₃Br などのモノハロゲン化トリアルコキシチタン；これらチタン化合物と、アルミニウム化合物、ケイ素化合物等の他の金属化合物との混合物等が挙げられる。

40

これらの中では、ハロゲン含有チタン化合物が好ましく、テトラハロゲン化チタンがより好ましく、四塩化チタンが特に好ましい。

【 0 0 5 6 】

液状 Ti 化合物は、前記液状の Ti 化合物でもよく、これらの混合物であってもよい。また、前記 Ti 化合物を、前記液状 Mg 化合物の欄で記載した炭化水素溶媒と同様の溶媒等に溶解させた溶液であってもよい。

50

【 0 0 5 7 】

活性水素を有さない電子供与体

前記活性水素を有さない電子供与体としては、有機酸エステル、酸ハライド、有機酸無水物、エーテル、アルデヒド、ケトン、第三級アミン、亜リン酸エステル、リン酸エステル、リン酸アミド、酸アミド、ニトリル等が挙げられる。

前記固体状チタン触媒成分の調製で用いる活性水素を有さない電子供与体は、1種でもよく、2種以上でもよい。

【 0 0 5 8 】

具体的には、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトフェノン、ベンゾフェノン、シクロヘキサノン、ベンゾキノンなどの炭素数3～15のケトン類；アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、オクチルアルデヒド、ベンズアルデヒド、トルアルデヒド、ナフトアルデヒドなどの炭素数2～15のアルデヒド類；ギ酸メチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ビニル、酢酸プロピル、酢酸オクチル、酢酸シクロヘキシル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、吉草酸エチル、クロロ酢酸メチル、ジクロロ酢酸エチル、メタクリル酸メチル、クロトン酸エチル、シクロヘキサノールカルボン酸エチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピル、安息香酸ブチル、安息香酸オクチル、安息香酸シクロヘキシル、安息香酸フェニル、安息香酸ベンジル、トルイル酸メチル、トルイル酸エチル、トルイル酸アミル、エチル安息香酸エチル、アニス酸メチル、アニス酸エチル、エトキシ安息香酸エチル、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、クマリン、フタリド、炭酸エチレンなどの炭素数2～18の有機酸エステル類；アセチルクロリド、ベンゾイルクロリド、トルイル酸クロリド、アニス酸クロリドなどの炭素数2～15の酸ハライド；メチルエーテル、エチルエーテル、イソプロピルエーテル、ブチルエーテル、アミルエーテル、テトラヒドロフラン、アニソール、ジフェニルエーテルなどの炭素数2～20のエーテル類；酢酸N,N-ジメチルアミド、安息香酸N,N-ジエチルアミド、トルイル酸N,N-ジメチルアミドなどの酸アミド類；トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、トリベンジルアミン、テトラメチルエチレンジアミンなどの第三級アミン類；アセトニトリル、ベンゾニトリル、トルニトリルなどのニトリル類等が挙げられる。

これらの中では、有機酸エステル、特に芳香族カルボン酸エステルが好ましい。

【 0 0 5 9 】

なお、前記活性水素を有さない電子供与体は、これら電子供与体を必ずしも出発物質として使用する必要はなく、固体状チタン触媒成分の調製過程で生成させることもできる。

また、前記活性水素を有さない電子供与体は、他の化合物との付加化合物や錯化合物の形で使用することもできる。

【 0 0 6 0 】

要件 (I)

前記工程 a において、液状 Mg 化合物と、液状 Ti 化合物とを、液状状態において接触させる工程は、活性水素を有さない電子供与体の共存下で行ってもよい。

この場合、液状 Mg 化合物および/または液状 Ti 化合物自体が、活性水素を有さない電子供与体を含む場合には、前記接触の際に、活性水素を有さない電子供与体を新たに加える必要はないが、活性水素を有さない電子供与体を、液状 Mg 化合物および/または液状 Ti 化合物に予め加え、さらに、活性水素を有さない電子供与体を添加しつつ、前記接触を行ってもよい。

なお、前記電子供与体として、活性水素を有さない電子供与体自体を用いる場合のみならず、活性水素を有さない電子供与体となり得る化合物を用い、反応により活性水素を有さない電子供与体を生成させてもよい。

【 0 0 6 1 】

活性水素を有さない電子供与体を含む、液状 Ti 化合物を調製する際には、活性水素を有さない電子供与体と錯化合物を形成しない遊離のチタン化合物が液状 Ti 化合物中に存在するように、多量の Ti 化合物を使用することが好ましい。

【 0 0 6 2 】

具体的には、活性水素を有さない電子供与体 1 モルに対し、T i 化合物の使用量は 1 モルを超える量、好ましくは 5 モル以上の量が望ましい。

液状 T i 化合物中の T i 化合物の量は、液状 M g 化合物と液状 T i 化合物との接触において、特別な析出工程を行うことなしに固体状チタン触媒成分を形成することができる量であることが好ましい。

【 0 0 6 3 】

液状 M g 化合物と液状 T i 化合物とを接触させる際に用いる液状 T i 化合物の量は、液状 M g 化合物中の M g 化合物 1 モルに対し、液状 T i 化合物中の T i 化合物の量が、好ましくは約 1 モル以上であり、より好ましくは約 3 ~ 2 0 0 モルであり、特に好ましくは約 4 ~ 1 0 0 モルである。

10

【 0 0 6 4 】

また、前記固体状チタン触媒成分の調製で用いる液状 T i 化合物の量は、活性水素を有さない電子供与体 1 モルに対し、液状 T i 化合物中の T i 化合物の量が、好ましくは約 1 モルを超える量、より好ましくは 5 モル以上である。

【 0 0 6 5 】

活性水素を有さない電子供与体の使用量は、液状 M g 化合物中の M g 化合物 1 モル当たり、好ましくは約 0 . 0 1 ~ 1 0 モル、より好ましくは約 0 . 0 1 ~ 1 モル、特に好ましくは約 0 . 1 ~ 0 . 5 モルである。

活性水素を有さない電子供与体を多量に用いても、液状 T i 化合物中の T i 化合物の使用量などを調節すれば、高性能の固体状チタン触媒成分が得られる傾向にあるが、容易に高性能の固体状チタン触媒成分を得ることができる等の点から、活性水素を有さない電子供与体の使用量は前記範囲にあることが好ましい。

20

【 0 0 6 6 】

前記液状 M g 化合物と液状 T i 化合物とを接触させる方法としては、これらを混合するあらゆる方法を採用することができる。

前記液状 M g 化合物と液状 T i 化合物とを接触させる際には、これらの接触によって、急速に固体生成物が生じないような十分に低い温度で両者を混合し、昇温して徐々に固体生成物を生成する方法が好ましい。この方法によれば、比較的粒径の大きい顆粒状または球状の固体状チタン触媒成分が得られる傾向にある。さらにこの接触の際に、活性水素を有さない電子供与体を適量存在させることにより、一層粒度分布が狭く、顆粒状または球状の固体状チタン触媒成分を得ることができる。このようにして得られた固体状チタン触媒成分を前記工程 A により変性した成分を用いてスラリー重合により重合体を製造すると、顆粒状または球状で、粒度分布が狭く、嵩密度が大きい、流動性に優れる重合体を容易に得ることができる。

30

なお、ここで顆粒状とは、該粒子を拡大写真で見た場合に、あたかも微粉末が集合した粒状のことをいう。

【 0 0 6 7 】

前記液状 M g 化合物と液状 T i 化合物とを接触させる際の接触温度としては、例えば、約 - 7 0 ~ + 2 0 0 が挙げられる。

40

なお、接触させる際の液状 M g 化合物の温度と、液状 T i 化合物の温度は異なってもよい。

一般には、前記顆粒状または球状の好ましい形状で、かつ、高性能の固体状チタン触媒成分を得るには、前述のように、液状状態の還元能を有さないマグネシウム化合物と液状状態のチタン化合物とを接触させる際の接触温度としては、あまり高い温度を採用しないほうが好ましいことが多く、該接触温度としては、好ましくは約 - 7 0 ~ + 5 0 である。

接触温度が低いと、固体生成物の析出が認められない場合があるため、この場合には、昇温して、好ましくは約 5 0 ~ 1 5 0 に昇温して反応させるか、または、長時間の接触により固体生成物を析出させることが好ましい。

50

【 0 0 6 8 】

得られた固体生成物は、好ましくは液状 T i 化合物、より好ましくは四塩化チタンで、約 5 0 ~ 1 5 0 で 1 回以上洗浄することが望ましい。その後、通常、炭化水素で十分に洗浄することで、オレフィンの重合に使用される。

【 0 0 6 9 】

前記要件 (I) を満たす固体状チタン触媒成分の調製方法は、操作が簡単であり、しかも高性能の固体状チタン触媒成分を容易に得ることができるため好ましい。

【 0 0 7 0 】

要件 (I I)

前記固体状チタン触媒成分の調製方法では、前記工程 a 後に、前記接触により得られた固体生成物と活性水素を有さない電子供与体とを接触させてもよい。

この要件 (I I) を満たす方法としては、まず、液状 M g 化合物と液状 T i 化合物とを、前記要件 (I) の欄で記載した量および条件と同様の量および条件で接触させて固体生成物を含む懸濁液を得た後、該懸濁液に活性水素を有さない電子供与体を添加し、例えば、 0 ~ 1 5 0 程度の温度で反応させる方法が好ましい。

ここで添加する活性水素を有さない電子供与体の量は、前記要件 (I) の欄で記載した量と同様の量が好ましい。

【 0 0 7 1 】

活性水素を有さない電子供与体を添加して得られた生成物は、前記要件 (I) と同様に、好ましくは液状状態のチタン化合物、より好ましくは四塩化チタンで、約 5 0 ~ 1 5 0 で 1 回以上洗浄することが望ましい。その後、通常、炭化水素で十分に洗浄することで、オレフィンの重合に使用される。

【 0 0 7 2 】

固体状チタン触媒成分の組成等

前記固体状チタン触媒成分の組成としては、マグネシウム / チタン (原子比) が、通常約 2 ~ 1 0 0 、好ましくは約 4 ~ 5 0 、より好ましくは約 5 ~ 3 0 であり、ハロゲン / チタン (原子比) が、通常約 4 ~ 1 0 0 、好ましくは約 5 ~ 9 0 、より好ましくは約 8 ~ 5 0 であり、電子供与体 / チタン (モル比) が、通常約 0 . 0 1 ~ 1 0 0 、好ましくは約 0 . 2 ~ 1 0 、より好ましくは約 0 . 4 ~ 6 である。

【 0 0 7 3 】

前記固体状チタン触媒成分の形状としては、特に制限されないが、通常、顆粒状または粒状である。

【 0 0 7 4 】

エチレン系重合体粒子の製造方法

本発明に係る、平均粒径が 8 ~ 3 5 μ m であるエチレン系重合体粒子の製造方法 (以下「本重合体粒子の製法」ともいう。) は、

前記変性固体状チタン触媒成分と、

周期律表第 I 族 ~ 第 I I I 族から選ばれる金属元素を含む有機金属化合物触媒成分とを含むオレフィン重合用触媒の存在下で、エチレンを含むオレフィンを重合する工程を含む。

【 0 0 7 5 】

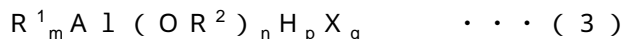
本重合体粒子の製法で用いられる、変性固体状チタン触媒成分は、 1 種でもよく、 2 種以上でもよく、有機金属化合物触媒成分も、 1 種でもよく、 2 種以上でもよい。

【 0 0 7 6 】

< 有機金属化合物触媒成分 >

周期律表第 I 族 ~ 第 I I I 族から選ばれる金属元素を含む有機金属化合物触媒成分としては、分子内に少なくとも 1 個の A l - 炭素結合を有する有機アルミニウム化合物 (b 1) (例 : 下記式 (3) で表される有機アルミニウム化合物) ; 下記式 (4) で表される周期律表第 I 族金属とアルミニウムとの錯化合物 (b 2) ; 下記式 (5) で表される化合物 (b 3) 等が挙げられる。

【 0 0 7 7 】



[式 (3) 中、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立に、炭化水素基、好ましくは炭素数 1 ~ 1 5 の炭化水素基、より好ましくは炭素数 1 ~ 4 の炭化水素基であり、 X はハロゲン原子であり、 m 、 n 、 p および q はそれぞれ、 $0 < m \leq 3$ 、 $0 \leq n < 3$ 、 $0 \leq p < 3$ 、 $0 \leq q < 3$ 、 $m + n + p + q = 3$ を満たす。]

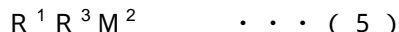
【 0 0 7 8 】



[式 (4) 中、 M^1 は、 Li 、 Na または K であり、 R^1 は前記式 (3) の R^1 と同義である。]

10

【 0 0 7 9 】

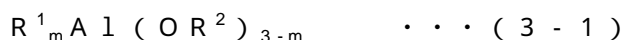


[式 (5) 中、 R^1 は、前記式 (3) の R^1 と同義であり、 R^3 は、前記式 (3) の R^1 またはハロゲン原子であり、好ましくは前記式 (3) の R^1 であり、 M^2 は、 Mg 、 Zn または Cd である。]

【 0 0 8 0 】

前記化合物 (b 1) としては、具体的には、下記 (3 - 1) ~ (3 - 4) で表される化合物等が挙げられる。

【 0 0 8 1 】



[式 (3 - 1) 中、 R^1 、 R^2 および m はそれぞれ独立に、前記式 (3) の R^1 、 R^2 および m と同義であり、 m は、好ましくは $1 \leq m \leq 3$ である。]

20

【 0 0 8 2 】



[式 (3 - 1) 中、 R^1 、 X および m はそれぞれ独立に、前記式 (3) の R^1 、 X および m と同義であり、 m は、好ましくは $0 < m < 3$ である。]

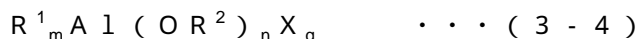
【 0 0 8 3 】



[式 (3 - 3) 中、 R^1 および m はそれぞれ独立に、前記式 (3) の R^1 および m と同義であり、 m は、好ましくは $2 \leq m < 3$ である。]

30

【 0 0 8 4 】



[式 (3 - 4) 中、 R^1 、 R^2 、 X 、 m 、 n および q はそれぞれ独立に、前記式 (3) の R^1 、 R^2 、 X 、 m 、 n および q と同義であり、 $m + n + q = 3$ である。]

【 0 0 8 5 】

前記化合物 (b 1) としては、より具体的には、トリエチルアルミニウム、トリブチルアルミニウムなどのアリアルキルアルミニウム；トリイソプロペニルアルミニウムなどのトリアルケニルアルミニウム；ジエチルアルミニウムエトキシド、ジブチルアルミニウムブトキシドなどのジアルキルアルミニウムアルコキシド；エチルアルミニウムセスキエトキシド、ブチルアルミニウムセスキブトキシドなどのアルキルアルミニウムセスキアルコキシド、 $R^1_{2.5} A 1 (OR^2)_{0.5}$ などで表される平均組成を有する部分的にアルコキシ化されたアルキルアルミニウム；ジエチルアルミニウムクロリド、ジブチルアルミニウムクロリド、ジエ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；エチ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；エチルアルミニウムジクロリド、プロピルアルミニウムジクロリド、ブ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ヒドリド、ジブチルアルミニウムヒドリドなどのジアルキルアルミニウムヒドリド；エチルアルミニウムジヒドリド、プロピルアルミニウムジヒドリドなどのアルキルアルミニウムジヒドリド；エチルアルミニウムエトキシクロリド、ブチルアルミニウムブトキシクロリド、エチルアルミニウムエトキシブ

40

50

ロミドなどの部分的にアルコキシ化およびハロゲン化されたアルキルアルミニウム等が挙げられる。

【 0 0 8 6 】

前記化合物 (b 2) としては、具体的には、 $\text{LiAl}(\text{O}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{LiAl}(\text{O}_7\text{H}_{15})_4$ 等が挙げられる。

【 0 0 8 7 】

前記化合物 (b 3) としては、具体的には、ジエチル亜鉛などのジアルキル亜鉛；ジエチルマグネシウムなどのジアルキルマグネシウム；エチルマグネシウムクロリドなどのアルキルマグネシウムハライド等が挙げられる。

【 0 0 8 8 】

前記有機金属化合物触媒成分としては、トリアルキルアルミニウム、アルキルアルミニウムハライドおよびこれらの混合物等が好ましい。

【 0 0 8 9 】

< オレフィン >

本重合体粒子の製法で重合するオレフィンとしては、エチレンを含めば特に制限されず、プロピレン、1 - ブテン、4 - メチル - 1 - ペンテン、1 - オクテンなどの - オレフィン；共役ジエンや非共役ジエンなどの不飽和化合物等を用いてもよい。

前記 - オレフィンおよび不飽和化合物はそれぞれ、1 種でもよく、2 種以上でもよい。

【 0 0 9 0 】

< 重合方法・重合条件 >

前記重合としては、エチレンの単独重合であってもよく、エチレンと他のモノマーとのランダム共重合でもよく、ブロック共重合でもよい。実質的にエチレンの単独重合となる場合が好ましい。

前記重合法としては、液相法、気相法などの従来公知のいずれの方法であってもよい。好ましいのは液相重合である。特に、液相の懸濁重合が好ましい。また、前記重合は、回分式、反連続式、連続式のいずれの方法でもよく、反応条件の異なる 2 段階以上に分けて行ってもよい。

【 0 0 9 1 】

液相で重合を行う場合は、ヘキサン、ヘプタン、デカン、灯油などの不活性溶媒を反応媒体とすることが好ましいが、オレフィンそれ自体を反応媒体としてもよい。

【 0 0 9 2 】

液相重合を行う場合、液相 1 L 当たり、変性固体状チタン触媒成分をチタン原子に換算して約 0 . 0 0 0 1 ~ 1 . 0 ミリモル、変性固体状チタン触媒成分中のチタン原子 1 モルに対し、有機金属化合物触媒成分中の金属原子が、約 1 ~ 2 0 0 0 モル、好ましくは約 5 ~ 5 0 0 モルとなる量で、変性固体状チタン触媒成分および有機金属化合物触媒成分を用いることが好ましい。

【 0 0 9 3 】

なお、前記重合に際し、水素などの分子量調節剤を用いてもよい。

【 0 0 9 4 】

前記重合の、重合温度は、好ましくは約 2 0 ~ 2 0 0 、より好ましくは約 5 0 ~ 1 8 0 であり、重合圧力は、好ましくは約常圧 ~ 1 0 0 k g / c m²、より好ましくは約 2 ~ 5 0 k g / c m²である。

【 0 0 9 5 】

エチレン系重合体粒子

本発明に係るエチレン系重合体粒子（以下「本粒子」ともいう。）は、

- ・ 平均粒径が 8 ~ 3 5 μ m であり、
- ・ 嵩密度が 2 1 0 ~ 4 5 0 g / L であり、
- ・ 粒子形状画像解析装置で解析した、円形度が 0 . 8 以上である粒子の割合が 1 9 % 以上であり、

10

20

30

40

50

・極限粘度「 η_{sp}/c 」が $8 \sim 25 \text{ dl/g}$ である。

前記本重合体粒子の製法によれば、このような本粒子を容易に製造することができる。

【0096】

本粒子の前記平均粒径は、好ましくは $10 \sim 30 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $15 \sim 28 \mu\text{m}$ である。

平均粒径が前記範囲にあると、本粒子をゴムやエンジニアプラスチック等に添加しやすく、添加することで、ゴムやエンジニアプラスチックの摺動性を改善することができる。

【0097】

本粒子の嵩密度は、好ましくは $215 \sim 440 \text{ g/L}$ 、より好ましくは $220 \sim 420 \text{ g/L}$ である。

10

嵩密度が前記範囲にあると、本粒子を焼結フィルター等の用途に用いた場合、所望の強度を有するフィルターを容易に得ることができる。

【0098】

本粒子の極限粘度「 η_{sp}/c 」は、好ましくは $8 \sim 20 \text{ dl/g}$ 、より好ましくは $9 \sim 18 \text{ dl/g}$ である。

極限粘度が前記範囲にあると、本粒子を用いて得られる成形体に、耐摩耗性、耐衝撃強度、耐薬品性、高強度（高延伸性）などを付与することができる。

【0099】

本粒子の平均分子量は、好ましくは $92 \text{ 万} \sim 330 \text{ 万}$ 、より好ましくは $100 \text{ 万} \sim 290 \text{ 万}$ である。

20

平均分子量が前記範囲にあると、本粒子を用いて得られる成形体に、耐摩耗性、耐衝撃強度、耐薬品性、高強度（高延伸性）などを付与することができる。

なお、前記平均分子量の値は、ASTM D4020法により「 η_{sp}/c 」より換算した値である。

【0100】

本粒子は、粒子形状画像解析装置で解析した円形度が 0.8 以上である粒子の割合が、好ましくは 19% 以上、より好ましくは $19 \sim 60\%$ 、特に好ましくは $20 \sim 55\%$ である。

円形度が 0.8 以上である粒子の割合が前記範囲にある本粒子は、凝集が抑制された粒子であるといえ、所望の用途に好適に用いることができる。

30

【0101】

本粒子は、粒子形状画像解析装置で解析した円形度が 0.8 以上である粒子の円相当径が、好ましくは $15 \sim 30 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $17 \sim 25 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $18 \sim 23 \mu\text{m}$ である。

円形度が 0.8 以上である粒子の円相当径が前記範囲にある本粒子は、凝集が抑制された粒子であるといえ、所望の用途に好適に用いることができる。

【0102】

本粒子は、粒子形状画像解析装置で解析した平均円相当径が、好ましくは $15 \sim 50 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $20 \sim 45 \mu\text{m}$ である。

平均円相当径が前記範囲にあると、該粒子をゴムやエンジニアプラスチック等に添加して得られる成形体の摺動性を改善することができる。

40

【0103】

本粒子は、粒子形状画像解析装置で解析した円形度が、好ましくは $0.61 \sim 0.80$ 、より好ましくは $0.61 \sim 0.75$ である。

【0104】

本粒子は、OA用ゴムロール、エンジニアプラスチック、焼結フィルター、塗料添加剤等に好適に用いることができる。

【実施例】

【0105】

以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されな

50

い。

【0106】

[実施例1]

<固体状チタン触媒成分の調製>

無水塩化マグネシウム4.76g(50mmol)、デカン25mL、および2-エチルヘキシルアルコール23.2mL(150mmol)を、120℃で2時間加熱し、均一溶液を得た後、そこに、安息香酸エチル0.5mL(3.4mmol)を添加した。得られた溶液を、0℃で保持した四塩化チタン200mL(182mmol)中に1時間にわたって滴下した。

滴下後の混合物を80℃に昇温後、安息香酸エチル2.3mL(15.6mmol)を添加し、2時間攪拌下に保持した後、固体状物を濾過によって採取した。採取した固体状物を200mLの四塩化チタンに再び懸濁させ、90℃で2時間加熱反応を行った後、濾過により、固体状物を採取し、洗液中に遊離のチタン化合物が検出されなくなるまで精製ヘキサンで十分に洗浄し、その後乾燥することで、固体状チタン触媒成分を得た。

【0107】

得られた固体状チタン触媒成分は、原子換算で、マグネシウムを180mg/g-cat、チタンを35mg/g-cat、ハロゲンを610mg/g-cat、電子供与体を125mg/g-cat含む成分であった。

また、SEM画像解析から算出した、得られた固体状チタン触媒成分の平均粒径は、0.7μmであった。

【0108】

<変性固体状チタン触媒成分の調製>

窒素雰囲気下、室温にて、前記で得られた固体状チタン触媒成分3.1gに、デカン196mLを加えた。ここに、固体状チタン触媒成分中のチタン原子に対するモル比が3となるようにエタノール(エタノール/チタン=3)を加えて1時間攪拌した。攪拌後、さらに、デカン575mLを加え、15分間攪拌することでスラリーを得た。このスラリーを1時間静置後、上澄みのデカン575mLを取り除き、同量のデカンを加えることで洗浄を行った。この洗浄(デカンの添加、15分の攪拌、スラリーの1時間静置、上澄みの取り除き)を3回繰り返すことで、変性固体状チタン触媒成分を調製した。

【0109】

<オレフィン重合用触媒の調製>

前記で得られた変性固体状チタン触媒成分に、アルミニウム/チタン=1(モル比)となるようにトリエチルアルミニウムを添加し、超音波洗浄機にて超音波解砕処理(28kW、30分)を行うことで、オレフィン重合用触媒(スラリー)を調製した。

【0110】

<ポリエチレン粒子の製造>

十分に窒素置換した内容積1.0LのSUS製オートクレーブに、デカン0.5Lを装入し、攪拌速度150rpmで攪拌しながら、系内を65℃まで昇温した。その後、トリイソブチルアルミニウムを0.5ミリモル、前記で得られたオレフィン重合用触媒を、マグネシウム原子換算で0.033ミリモルとなるように加えた。

続いて、オートクレーブを密閉し、攪拌速度を350rpmとして70℃に昇温した後、水素を15mL添加した。続いて、エチレンを0.24L/minの流量で連続的に添加し、エチレンの積算流量が90Lになるまで重合を行った。冷却後、オートクレーブを解放し、得られた粒子を濾過により回収し、80℃減圧下で一晩乾燥させた。その結果、ポリエチレン粒子98.1gを得た。

【0111】

[極限粘度[]]

得られたポリエチレン粒子をデカリンに溶解させ、温度135℃のデカリン中で常法に従い、ポリエチレン粒子の[]を測定した。結果を表2に示す。

【0112】

〔嵩密度〕

J I S K 6 7 2 1 に従って、得られたポリエチレン粒子の嵩密度を測定した。結果を表 2 に示す。

【 0 1 1 3 】

〔ポリエチレン粒子の形状〕

得られたポリエチレン粒子について、P I T A - 3 (粒子形状画像解析装置、セイシン企業 (株) 製、分散媒：イソプロピルアルコール、測定範囲：5 ~ 3 0 0 μ m、測定粒子数：1 5 0 0 ~ 5 0 0 0 個) を用いて解析を行い、全粒子の平均円相当径、円形度、および円形度 0 . 8 以上の粒子の割合および円形度 0 . 8 以上の粒子の円相当径を算出した。

なお、画像解析の結果より、円形度 0 . 8 以上の粒子を 1 次粒子と定義し、この割合を 1 次粒子の割合と判断した。結果を表 3 に示す。

10

得られたポリエチレン粒子について、その 1 次粒子の平均粒径を S E M 画像解析 (測定粒子数 3 0 0 個以上での個数平均) にて算出した。結果を表 3 に示す。

【 0 1 1 4 】

〔実施例 2 ~ 3 〕

前記変性固体状チタン触媒成分の調製において、エタノールの使用量を、下記表 1 に示す量に変更した以外は実施例 1 と同様にして、ポリエチレン粒子を製造した。

【 0 1 1 5 】

〔実施例 4 ~ 5 〕

前記変性固体状チタン触媒成分の調製において、エタノールの代わりに安息香酸エチルを用い、その使用量を、下記表 1 に示す量に変更した以外は実施例 1 と同様にして、ポリエチレン粒子を製造した。

20

【 0 1 1 6 】

〔比較例 1 〕

前記変性固体状チタン触媒成分の調製において、エタノールを使用しなかった以外は実施例 1 と同様にして、ポリエチレン粒子を製造した。

【 0 1 1 7 】

【表 1】

	極性物質の種類および使用量(モル比)
実施例1	エタノール/チタン=3
実施例2	エタノール/チタン=1
実施例3	エタノール/チタン=5
実施例4	安息香酸エチル/チタン=3
実施例5	安息香酸エチル/チタン=5
比較例1	エタノールの使用なし

30

【 0 1 1 8 】

【表 2】

	ポリマー収量	マイルージ	重合終了時圧力	$[\eta]$	嵩密度
	g	kg-PE/g-cat	MPa	dl/g	g/L
実施例1	99.3	20.2	0.15	11.1	237
実施例2	98.1	19.9	0.22	13.8	240
実施例3	95.6	19.4	0.41	16.4	223
実施例4	98.6	20.0	0.19	12.7	245
実施例5	98.8	20.1	0.20	13.5	239
比較例1	100.2	20.4	0.14	11.3	207

40

【 0 1 1 9 】

【表 3】

	平均円相当径	円形度	円形度0.8以上の粒子の割合	円形度0.8以上の粒子の円相当径	平均粒径
	μm		%	μm	μm
実施例1	30.6	0.69	30.0	20.4	21.1
実施例2	35.8	0.64	22.3	20.1	20.8
実施例3	40.8	0.67	26.5	20.0	20.6
実施例4	34.5	0.65	25.1	18.6	19.8
実施例5	40.5	0.62	20.9	18.6	19.4
比較例1	40.0	0.60	17.9	16.3	16.9

10

20

30

【0120】

エタノールや安息香酸エチルなどの極性物質で固体状チタン触媒成分を変性処理することで、未処理の場合に比べ、円形度0.8以上の粒子の割合が増加し（凝集の低下）、嵩密度が大きくなった。

40

例えば、嵩密度が小さく、凝集の多い重合体粒子は、焼結フィルター等の用途に該粒子を用いる場合、強度低下の原因となりうるが、本発明によれば、焼結フィルター等の用途に好適に用いることができるエチレン系重合体粒子を容易に得ることができる。

【0121】

なお、凝集低減の効果は、安息香酸エチルよりエタノールを用いた場合の方が高く、変性固体状チタン触媒成分の重合活性は、エタノールより安息香酸エチルを用いた場合の方が高かった。

フロントページの続き

(72)発明者 道上 恵司
山口県玖珂郡和木町和木 6 - 1 - 2 三井化学株式会社内

審査官 土橋 敬介

(56)参考文献 特開昭 6 0 - 1 0 4 1 0 2 (J P , A)
特開平 1 1 - 0 1 2 3 1 6 (J P , A)
特開昭 5 6 - 0 0 0 8 1 1 (J P , A)
国際公開第 2 0 0 6 / 0 5 4 6 9 6 (W O , A 1)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
C 0 8 F 4 / 6 5 4
C 0 8 F 1 0 / 0 2