

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-313391

(P2005-313391A)

(43) 公開日 平成17年11月10日(2005. 11. 10)

(51) Int.Cl.⁷

B29C 55/02

// B29K 23:00

F I

B29C 55/02

B29K 23:00

テーマコード (参考)

4F210

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 24 頁)

(21) 出願番号 特願2004-132028 (P2004-132028)

(22) 出願日 平成16年4月27日 (2004. 4. 27)

(71) 出願人 303046314

旭化成ケミカルズ株式会社

東京都千代田区有楽町一丁目1番2号

(72) 発明者 竹山 英伸

岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成

ケミカルズ株式会社内

(72) 発明者 上原 宏樹

群馬県桐生市菱町4丁目2416-16

(72) 発明者 攪上 将規

群馬県桐生市菱町3丁目1914-1

Fターム(参考) 4F210 AA06A AR06 QD14 QG01

(54) 【発明の名称】 超高分子量ポリエチレン延伸成形体

(57) 【要約】

【課題】 摩耗特性、機械物性および成形加工性のバランスに優れ、かつ、従来の超高分子量ポリエチレンに比べて高い温度で溶融延伸することが可能な、延伸性に優れる超高分子量ポリエチレンを用いた延伸成形体を提供すること。

【解決手段】 メタロセン系触媒により得られた粘度平均分子量が600万以上の超高分子量ポリエチレンであり、155℃における溶融粘弾性の異なる周波数域における貯蔵弾性率の値の比が $G'(\gamma=0.05)/G'(\gamma=100) > 0.70$ であり、さらに $\gamma=0.05 \text{ rad/sec}$ における $\tan \delta$ の値が0.20より小さいことを特徴とし、155℃以上の温度において溶融延伸した際に六方晶の結晶形態を経由する結晶化挙動が観察されることを特徴とする超高分子量ポリエチレン成形体。

【選択図】 選択図なし。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

メタロセン系触媒により重合された下記 (a) 及び (b) の条件を満たす超高分子量ポリエチレン樹脂を、融点を超え、融点 + 20℃以下の温度にて溶融延伸した超高分子量ポリエチレン延伸成形体。

(a) 下記式 (1) より求めた粘度平均分子量が 600 万以上であること

$$M_v = 5.34 \times 10^4 [\eta]^{-1.49} \quad \text{式 (1)}$$

式中、 $[\eta]$ は 135℃、デカリン中における極限粘度を表す。

(b) 溶融プレス法により調製したシート状成形体を用い、測定温度 155℃、歪 3% の条件での溶融粘弾性測定により得られる貯蔵弾性率 (G') の変化率が下記式 (2) を満たすこと 10

$$G'(\gamma = 0.05) / G'(\gamma = 100) > 0.70 \quad \text{式 (2)}$$

式中、 γ は測定時の周波数 (単位: rad/sec) を表す。

【請求項 2】

用いる超高分子量ポリエチレンが下記 (c) の条件を満たすことを特徴とする請求項 1 記載の超高分子量ポリエチレン延伸成形体。

(c) (b) と同様に測定した損失正接 ($\tan \delta$) が下記式 (3) を満たすこと

$$\tan \delta < 0.20 \quad \text{式 (3)}$$

【請求項 3】

溶融延伸過程において、六方晶の結晶形態を経由する結晶化挙動が観測されることを特徴とする請求項 1 乃至 2 記載の超高分子量ポリエチレン延伸成形体。 20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、溶融延伸法により得られる超高分子量ポリエチレン成形体に関するものであり、得られた超高分子量ポリエチレンは機械物性のバランスに優れ各種分野への応用が可能な超高分子量ポリエチレン延伸成形体に関する。

【背景技術】

【0002】

超高分子量ポリエチレンはエンジニアリング・プラスチックの一種として分類されており、汎用プラスチックである高密度ポリエチレンに比べ分子量 (粘度平均分子量: M_v) が 100 万以上ときわめて高い為に優れた機械物性を示すことが知られている。また、耐候性、耐薬品性、絶縁性などの優れた特性を備えており、特にその高い耐摩擦、耐摩耗特性から歯車や人工関節などの摺動部材として広く用いられている。 30

しかしながら、超高分子量ポリエチレンは溶融粘度が極めて高く、混練すること自体が難しい為、混練を伴う上記の方法での成形は非常に困難である。

非特許文献 1 によれば、高分子材料の場合、一般的には高分子鎖の方向を揃える処理 (配向処理) によって、力学物性を初めとする諸性質を向上させることができる。配向処理は成形物の形状によって様々なものがあるが、フィルムやシート状の場合、最も効果的なものは引張延伸であるといわれている。一般的に使用されている高密度ポリエチレンは、固相状態でも分子鎖の絡み合いがとき解れる為、比較的簡単に分子配向を付与することができるが、超高分子量ポリエチレンの場合、分子鎖の長さに起因して分子鎖絡み合い密度が高くなり、配向処理を施して物性を向上させることは難しい。 40

【0003】

超高分子量ポリエチレンの場合は、以上の様に物性向上のために分子量を更に上げることにより、逆に成形性は劣る傾向を示す為、超高分子量ポリエチレンの更なる高分子化による究極の物性発現には至っていない。

近年、超高分子量ポリエチレンを用いたインフレーション成形技術に関する研究成果が非特許文献 1 により報告されている。この方法により得られるフィルムの物性は、超高分子量ポリエチレンの代表的な成形手法である圧縮成形からフィルムを削り出すスカイブ法 50

に比べ高強度なフィルムが得られることが確認されている。これまで成形が難しく成形品としての物性が得られにくいとされていた超高分子量ポリエチレンも、加工技術により成形が向上することができるようになり、これまで見出せなかった非常に高い物性を発現する可能性が見出されてきている。

【0004】

上記記載のインフレーションフィルムにおいては、粘度平均分子量のレベルも100万程度である為、まだ物性改良の余地が十分残っているが、またこれ以上の粘度平均分子量の超高分子量ポリエチレンを同じように成型加工しようとした場合に、モータ負荷が掛かりすぎて押出せないか、あるいは強制的に押出すと熔融混練時に分子鎖切断による劣化が起こり、分子量の低下により本来の物性を発現することが出来なくなる為、100万以上の超高分子量ポリエチレンの成形にはまだ問題を残すところが多い。 10

高配向化によって高物性の超高分子量ポリエチレン材料を得る為には、分子鎖絡み合いを減少させて超延伸させる方法がある。この方法として表面成長繊維延伸法、単結晶マト延伸法、ゲル延伸法、重合粉末延伸法などが挙げられる。

【0005】

一方、逆に分子鎖の絡み合いを利用して熔融状態で延伸する熔融延伸法がある。これは超高分子量ポリエチレンのような分子鎖の絡み合いが多く、熔融状態でもゴム弾性を示す特徴を利用した延伸方法である。この場合、絡み合い点が延伸応力を伝達する為、分子鎖が配向することが可能となる。分子鎖の絡み合いの少ない一般的な高密度ポリエチレンではこのような熔融延伸を利用することが出来ない。熔融延伸法による高強度な延伸成形体を得る場合には、熔融状態で延伸応力をフィルム全体に効率よく伝達することが必要となってくる。 20

このように超高分子量ポリエチレンが融点以上の温度において高倍率まで延伸できる理由は、熔融延伸過程で一部の分子鎖絡み合いが解きほぐれる為と考えられている。

【0006】

しかしながら、従来の技術においては得られる延伸成形体の強度は、同じ超高分子量ポリエチレンと比較した際に、これまで成形性が困難とされていた粘度平均分子量600万以上の超高分子量のポリエチレンについては155℃以上における熔融延伸時の六方晶由来の(100)h反射は報告されていない。また、粘度平均分子量600万未満について延伸はできるが延伸温度が低い為に十分な延伸が出来ず、高強度な延伸成形体を得られていないのが現状である。超高分子量ポリエチレンは、一般の高密度ポリエチレンに比べると分子鎖の絡み合いが多く強いことが知られているが、超高分子量ポリエチレンの分子量が高くなるにつれて分子鎖の絡み合いがさらに多くなり、均一なシート状成形体を作成することが困難であった。特許文献1では、インフレーション製造方法によるフィルムが成形体としてあるが、超高分子量ポリエチレンの分子量は100万程度であり、更に物性を改良しようと超高分子量ポリエチレンの分子量を上げていくと押出しができなくなる。一方、そのような超高分子量ポリエチレンでは、押出し機の中で十分な融解が行われず均一な延伸によるフィルムが得られなくなるのが現状である。 30

【0007】

また、絡み合いを利用した熔融延伸法による延伸成形体を得る方法があるが、超高分子量ポリエチレンをより高温で延伸しようとした場合に、これまでの超高分子量ポリエチレンでは絡み合いが十分ではなく、融点以上の延伸温度において十分な延伸応力が掛からない、或いは延伸温度に状態調節中、大きく流動変形し延伸することが出来なかったため、高物性を示す超高分子量ポリエチレンの延伸成形体は得ることが出来なかった。 40

【非特許文献1】高分子加工One Point-4 高分子を並べる、共立出版1993

【非特許文献1】成型加工第15巻 第8号 2003「超高分子量ポリエチレンのインフレーション成形技術」

【特許文献1】特開平9-183156号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は超高分子量ポリエチレンを用い、融点を超える温度においても、安定した溶融延伸が可能で、優れた性能を有する延伸成形体を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らは、前記課題を解決する為鋭意研究を重ねた結果、特定以上の粘度平均分子量を有し、融点よりも高い特定温度において、測定される溶融粘弾性値が特定条件を満たす場合において、融点よりも高い温度においても良好な溶融延伸が可能であり、優れた性能を有する成形体が見出された。

すなわち、本発明は、下記1)から3)の発明である。

10

1) メタロセン系触媒により重合された下記(a)及び(b)の条件を満たす超高分子量ポリエチレン樹脂を、融点を超え、融点+20℃以下の温度にて溶融延伸した超高分子量ポリエチレン延伸成形体。

(a) 下記式(1)より求めた粘度平均分子量が600万以上であること

$$M_v = 5.34 \times 10^4 [\eta]^{-1.49} \quad \text{式(1)}$$

式中、 $[\eta]$ は135℃、デカリン中における極限粘度を表す。

(b) 溶融プレス法により調製したシート状成形体を用い、測定温度155℃、歪3%の条件での溶融粘弾性測定により得られる貯蔵弾性率(G')の変化率が下記式(2)を満たすこと

$$G'(\gamma = 0.05) / G'(\gamma = 100) > 0.70 \quad \text{式(2)}$$

20

式中、 γ は測定時の周波数(単位: rad/sec)を表す。

2) 用いる超高分子量ポリエチレンが下記(c)の条件を満たすことを特徴とする前記1)記載の超高分子量ポリエチレン延伸成形体。

(c) (b)と同様に測定した損失正接($\tan \delta$)が下記式(3)を満たすこと

$$\tan \delta < 0.20 \quad \text{式(3)}$$

3) 溶融延伸過程において、六方晶の結晶形態を経由する結晶化挙動が観測されることを特徴とする前記1)乃至2)記載の超高分子量ポリエチレン延伸成形体。

【発明の効果】

【0010】

本発明の超高分子量ポリエチレン延伸成形体は、高い分子量を有し、且つ高い延伸倍率が可能であることから、従来にない優れた強度、弾性率を有する。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明に用いる超高分子量ポリエチレンは、135℃、デカリン中における極限粘度から下記式(1)より求めた粘度平均分子量(M_v)が600万以上である超高分子量ポリエチレンである。

$$M_v = 5.34 \times 10^4 [\eta]^{-1.49} \quad \text{式(1)}$$

式中、 $[\eta]$ は135℃、デカリン中における極限粘度を表す。

粘度平均分子量として、600万以上、より好ましくは700万以上、更に好ましくは800万以上であると、融点を超える高い温度において安定に溶融延伸ができ、更には得られる延伸体の性能が優れるため好ましい。粘度平均分子量は1200万以上であると前記記載のシート状成形体を得ることが困難となり、十分な物性の発現をするための延伸が出来なくなる可能性があり好ましくない。

40

【0012】

本発明に用いる超高分子量ポリエチレンを得る方法としては、特にエチレン単独、又はエチレンと他の α -オレフィンとを重合用モノマーとし、いわゆるメタロセン系触媒を用いて重合することにより得られるものである。その中でも、メタロセン触媒を用い重合し得られる超高分子量ポリエチレンを用いることが好ましい。

本発明において好ましく使用されるメタロセン系触媒は、少なくともa)環状 η 結合性

50

アニオン配位子を有する遷移金属化合物及びb) 該遷移金属化合物と反応して触媒活性を発現する錯体を形成可能な活性化剤の二つの触媒成分から構成される。

本発明で使用する環状η結合性アニオン配位子を有する遷移金属化合物は、例えば以下の一般式(4)で表すことができる。

【0013】



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

Mは、形式酸化数が+2、+3または+4の周期表第4族に属する遷移金属群から選ばれる遷移金属であって、少なくとも1つの配位子Lにη⁵結合している遷移金属を表し、

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

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

X'は、各々独立して、40個までの非水素原子を有する中性ルイス塩基配位性化合物を表し、jは1または2であり、但し、jが2である時、場合によっては2つの配位子Lが、20個までの非水素原子を有する2価の基を介して互いに結合し、該2価の基は炭素数1～20のヒドロカルバジイル基、炭素数1～12のハロヒドロカルバジイル基、炭素数1～12のヒドロカルビレンオキシ基、炭素数1～12のヒドロカルビレンアミノ基、シランジイル基、ハロシランジイル基、及びシリレンアミノ基からなる群より選ばれる基であり、

kは0または1であり、

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

【0014】

上記式(4)の化合物中の配位子Xの例としては、ハライド、炭素数1～60の炭化水素基、炭素数1～60のヒドロカルビルオキシ基、炭素数1～60のヒドロカルビルアミド基、炭素数1～60のヒドロカルビルフォスフィド基、炭素数1～60のヒドロカルビルスルフィド基、シリル基、これらの複合基等が挙げられる。

上記式(4)の化合物中の中性ルイス塩基配位性化合物X'の例としては、フォスフィン、エーテル、アミン、炭素数2～40のオレフィン、炭素数1～40のジエン、これらの化合物から誘導される2価の基等が挙げられる。

本発明において、環状η結合性アニオン配位子を有する遷移金属化合物としては、前記式(4)(ただし、j=1)で表される遷移金属化合物が好ましい。

前記式(4)(ただし、j=1)で表される化合物の好ましい例としては、下記の式(5)で表される化合物が挙げられる。

【0015】

10

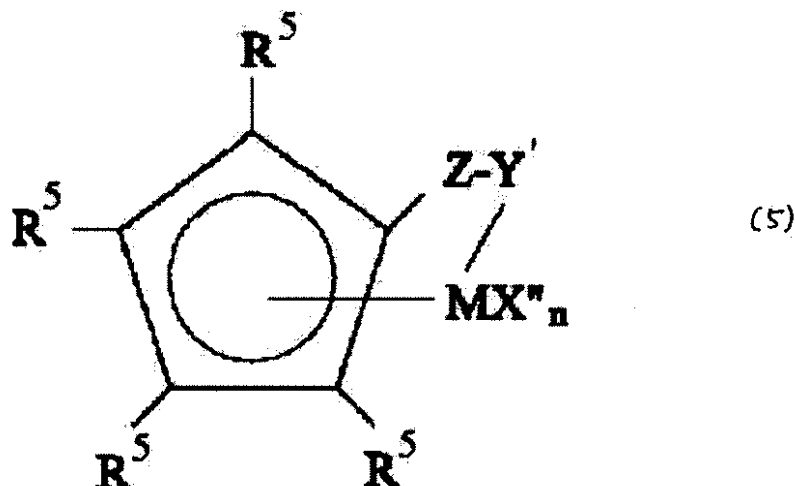
20

30

40

50

【化 1】



10

【0016】

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

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

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

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

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

nは1、2または3である)。

40

【0017】

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

ビス(メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、ビス(n-ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、ビス(インデニル)ジルコニウムジメチル、ビス(1,3-ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、

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

【0018】

ビス(フルオレニル)ジルコニウムジメチル、エチレンビス(インデニル)ジルコニウ

50

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

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

【００１９】

10

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

シリレンビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジメチル、ジメチルシリレン（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジメチル、〔（Ｎ－ｔ－ブチルアミド）（テトラメチル－ η^5 －シクロペンタジエニル）－１，２－エタンジイル〕チタニウムジメチル、〔（Ｎ－ｔ－ブチルアミド）（テトラメチル－ η^5 －シクロペンタジエニル）ジメチルシラン〕チタニウムジメチル、

【００２０】

20

〔（Ｎ－メチルアミド）（テトラメチル－ η^5 －シクロペンタジエニル）ジメチルシラン〕チタニウムジメチル、〔（Ｎ－フェニルアミド）（テトラメチル－ η^5 －シクロペンタジエニル）ジメチルシラン〕チタニウムジメチル、〔（Ｎ－ベンジルアミド）（テトラメチル－ η^5 －シクロペンタジエニル）ジメチルシラン〕チタニウムジメチル、〔（Ｎ－ｔ－ブチルアミド）（ η^5 －シクロペンタジエニル）－１，２－エタンジイル〕チタニウムジメチル、

【００２１】

〔（Ｎ－ｔ－ブチルアミド）（ η^5 －シクロペンタジエニル）ジメチルシラン〕チタニウムジメチル、〔（Ｎ－メチルアミド）（ η^5 －シクロペンタジエニル）－１，２－エタンジイル〕チタニウムジメチル、〔（Ｎ－メチルアミド）（ η^5 －シクロペンタジエニル）ジメチルシラン〕チタニウムジメチル、〔（Ｎ－ｔ－ブチルアミド）（ η^5 －インデニル）ジメチルシラン〕チタニウムジメチル、〔（Ｎ－ベンジルアミド）（ η^5 －インデニル）ジメチルシラン〕チタニウムジメチル、

30

【００２２】

ジプロモビストリフェニルホスフィンニッケル、ジクロロビストリフェニルホスフィンニッケル、ジプロモジアセトニトリルニッケル、ジプロモジベンゾニトリルニッケル、ジプロモ（１，２－ビスジフェニルホスフィノエタン）ニッケル、

ジプロモ（１，３－ビスジフェニルホスフィノプロパン）ニッケル、ジプロモ（１，１’－ジフェニルビスホスフィノフェロセン）ニッケル、ジメチルビスジフェニルホスフィンニッケル、ジメチル（１，２－ビスジフェニルホスフィノエタン）ニッケル、メチル（１，２－ビスジフェニルホスフィノエタン）ニッケルテトラフルオロボレート、（２－ジフェニルホスフィノ－１－フェニルエチレンオキシ）フェニルピリジンニッケル、ジクロロビストリフェニルホスフィンパラジウム、ジクロロジベンゾニトリルパラジウム、ジクロロジアセトニトリルパラジウム、ジクロロ（１，２－ビスジフェニルホスフィノエタン）パラジウム、ビストリフェニルホスフィンパラジウムビステトラフルオロボレート、ビス（２，２’－ビピリジン）メチル鉄テトラフルオロボレートエーテラート等。

40

【００２３】

本発明において用いられる環状 η 結合性アニオン配位子を有する遷移金属化合物の具体例としては、さらに、上に挙げた各ジルコニウム及びチタン化合物の名称の「ジメチル」の部分（これは、各化合物の名称末尾の部分、すなわち「ジルコニウム」または「チタニウム」という部分の直後に現れているものであり、前記式（４）中の X'' の部分に対応する名称である）を、以下に掲げる任意のものに替えてできる名称を持つ化合物も挙げられ

50

る。

【0024】

「ジクロル」、「ジブロム」、「ジヨード」、「ジエチル」、「ジブチル」、「ジフェニル」、「ジベンジル」、「2-(N, N-ジメチルアミノ)ベンジル」、「2-ブテン-1, 4-ジイル」、「s-トランス- η^4 -1, 4-ジフェニル-1, 3-ブタジエン」、「s-トランス- η^4 -3-メチル-1, 3-ペンタジエン」、「s-トランス- η^4 -1, 4-ジベンジル-1, 3-ブタジエン」、「s-トランス- η^4 -2, 4-ヘキサジエン」、「s-トランス- η^4 -1, 3-ペンタジエン」、「s-トランス- η^4 -1, 4-ジトリル-1, 3-ブタジエン」、「s-トランス- η^4 -1, 4-ビス(トリメチルシリル)-1, 3-ブタジエン」、
10

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

【0025】

本発明において用いられる環状 η 結合性アニオン配位子を有する遷移金属化合物は、一般に公知の方法で合成できる。

本発明においてこれら遷移金属化合物は単独で使用してもよいし組み合わせて使用してもよい。
20

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

本発明における活性化剤として例えば、以下の一般式(6)で定義される化合物が挙げられる。

【0026】



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

【0027】

非配位性アニオンの具体例としては、例えば、テトラキスフェニルボレート、トリ(p-トリル)(フェニル)ボレート、トリス(ペンタフルオロフェニル)(フェニル)ボレート、トリス(2, 4-ジメチルフェニル)(ヒドフェニル)ボレート、トリス(3, 5-ジメチルフェニル)(フェニル)ボレート、トリス(3, 5-ジトリフルオリメチルフェニル)(フェニル)ボレート、トリス(ペンタフルオロフェニル)(シクロヘキシル)ボレート、トリス(ペンタフルオロフェニル)(ナフチル)ボレート、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリフェニル(ヒドロキシフェニル)ボレート、ジフェニルジ(ヒドロキシフェニル)ボレート、トリフェニル(2, 4-ジヒドロキシフェニル)ボレート、トリ(p-トリル)(ヒドロキシフェニル)ボレート、トリス(ペンタフルオロフェニル)(ヒドロキシフェニル)ボレート、トリス(2, 4-ジメチルフェニル)(ヒドロキシフェニル)ボレート、トリス(3, 5-ジメチルフェニル)(ヒドロキシフェニル)ボレート、トリス(3, 5-ジトリフルオリメチルフェニル)(ヒドロキシフェニル)ボレート、トリス(ペンタフルオロフェニル)(2-ヒドロキシエチル)ボレート、トリス(ペンタフルオロフェニル)(4-ヒドロキシブチル)ボレート、トリス
40
50

(ペンタフルオロフェニル) (4-ヒドロキシ-シクロヘキシル) ボレート、トリス (ペンタフルオロフェニル) (4-(4'-ヒドロキシフェニル) フェニル) ボレート、トリス (ペンタフルオロフェニル) (6-ヒドロキシ-2-ナフチル) ボレート等が挙げられる。

【0028】

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

また、プロトン付与性のブレンステッド酸の具体例としては、例えば、トリエチルアンモニウム、トリプロピルアンモニウム、トリ(n-ブチル)アンモニウム、トリメチルアンモニウム、トリブチルアンモニウム及びトリ(n-オクチル)アンモニウム等のようなトリアルキル基置換型アンモニウムカチオンが挙げられ、

10

また、N, N-ジメチルアニリニウム、N, N-ジエチルアニリニウム、N, N-2, 4, 6-ペンタメチルアニリニウム、N, N-ジメチルベンジルアニリニウム等のようなN, N-ジアルキルアニリニウムカチオンも好適である。

【0029】

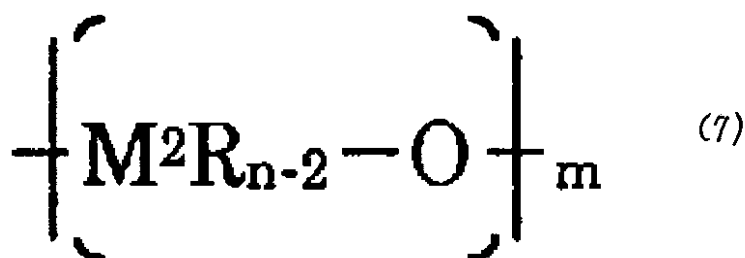
さらに、ジ- (i-プロピル) アンモニウム、ジシクロヘキシルアンモニウム等のようなジアルキルアンモニウムカチオンも好適であり、トリフェニルフォスフォニウム、トリ(メチルフェニル)フォスフォニウム、トリ(ジメチルフェニル)フォスフォニウム等のようなトリアリールフォスフォニウムカチオン、またはジメチルスルフォニウム、ジエチルフルフォニウム、ジフェニルスルフォニウム等も好適である。

20

また本発明において活性化剤として次の式(7)で表されるユニットを有する有機金属オキシ化合物も用いることができる。

【0030】

【化2】



30

【0031】

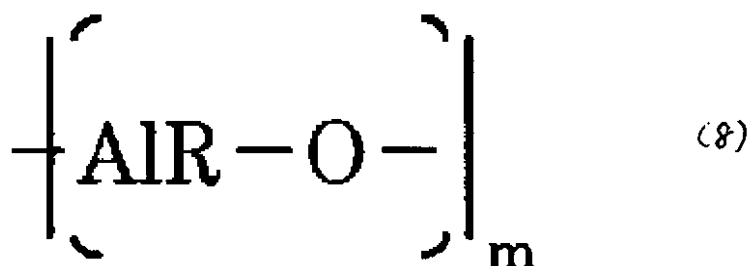
(但し、 M^2 は周期律表第13族乃至第15族の金属またはメタロイドであり、Rは各々独立に炭素数1乃至12の炭化水素基又は置換炭化水素基であり、nは金属 M^2 の価数であり、mは2以上の整数である。)

本発明の活性化剤の好ましい例は、例えば次式(8)で示されるユニットを含む有機アルミニウムオキシ化合物である。

40

【0032】

【化 3】



10

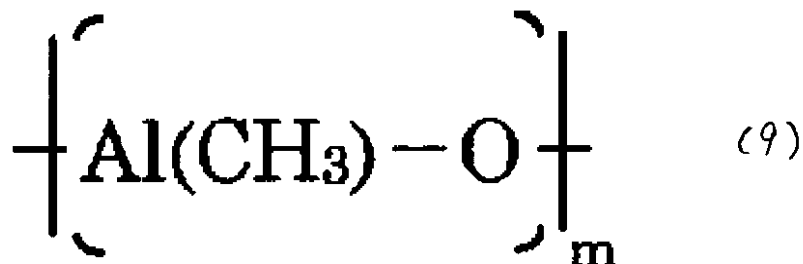
【0033】

(但し、Rは炭素数1乃至8のアルキル基であり、mは2乃至60の整数である。)

本発明の活性化剤の更に好ましい例は、例えば次式(9)で示されるユニットを含むメチルアルモキサンである。

【0034】

【化 4】



20

【0035】

(但し、mは2乃至60の整数である。)

【0036】

本発明においては、活性化剤成分を単独で使用してもよいし組み合わせて使用してもよい。

本発明に於いて、これらの触媒成分は、固体成分に担持して担持型触媒としても用いることができる。このような固体成分としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレンまたはスチレンジビニルベンゼンのコポリマー等の多孔質高分子材料、或いは例えばシリカ、アルミナ、マグネシア、塩化マグネシウム、ジルコニア、チタニア、酸化硼素、酸化カルシウム、酸化亜鉛、酸化バリウム、五酸化バナジウム、酸化クロム及び酸化トリウム等のような周期律表第2、3、4、13及び14族元素の無機固体材料、及びそれらの混合物、並びにそれらの複酸化物から選ばれる少なくとも1種の無機固体材料が挙げられる。

【0037】

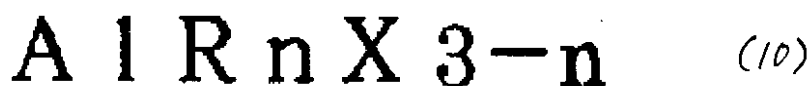
シリカの複合酸化物としては、例えばシリカマグネシア、シリカアルミナ等のようなシリカと周期律表第2族または第13族元素との複合酸化物が挙げられる。また本発明では、上記二つの触媒成分の他に、必要に応じて有機アルミニウム化合物を触媒成分として用いることができる。本発明において用いることができる有機アルミニウム化合物とは、例えば次式(10)で表される化合物である。

【0038】

30

40

【化 5】



【0039】

(但し、Rは炭素数1乃至12までのアルキル基、炭素数6乃至20のアリール基であり、Xはハロゲン、水素またはアルコキシ基であり、アルキル基は直鎖状、分岐状または環状であり、nは1乃至3の整数である。) 10

本発明の有機アルミニウム化合物は、上記一般式(10)で表される化合物の混合物であっても構わない。本発明において用いることができる有機アルミニウム化合物としては、例えば上記一般式で、Rがメチル基、エチル基、ブチル基、イソブチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、フェニル基、トリル基等が挙げられ、またXとしては、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基、クロル等が挙げられる。

【0040】

本発明において用いることができる有機アルミニウム化合物としては、具体的には、例えばトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウム等、或いはこれらの有機アルミニウムとメチルアルコール、エチルアルコール、ブチルアルコール、ペンチルアルコール、ヘキシルアルコール、オクチルアルコール、デシルアルコール等のアルコール類との反応生成物、例えばジメチルメトキシアルミニウム、ジエチルエトキシアルミニウム、ジブチルブトキシアルミニウム等が挙げられる。 20

【0041】

次に本発明において用いられる水素化剤について説明する。

水素化剤としては例えば、水素、 $R_r - n (Mt)_a H_n$ (式中、Mtは周期律表第1～3族及び14、15族に属する原子であり、Rは炭素原子数1ないし4のアルキル基、炭素原子数6ないし12のアリール基、炭素原子数7ないし20のアルキルアリール基、炭素原子数7ないし20のアリールアルキル基、炭素原子数2ないし20のアルケニル基からなる群より選ばれる炭化水素基であり、 $n > 0$ 、 $r - n \geq 0$ 、rはMtの原子価)が挙げられる。 30

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

【0042】

水素化剤の具体例としては、例えば、水素、ナトリウムハイドライド、カルシウムハイドライド、水素化リチウムアルミニウム、 SiH_4 、メチルシラン、エチルシラン、n-ブチルシラン、オクチルシラン、オクタデシルシラン、フェニルシラン、ベンジルシラン、ジメチルシラン、ジエチルシラン、ジn-ブチルシラン、ジオクチルシラン、ジオクタデシルシラン、ジフェニルシラン、ジベンジルシラン、エテニルシラン、3-ブテニルシラン、5-ヘキセニルシラン、シクロヘキセニルシラン、7-オクテニルシラン、17-オクタデセニルシラン、等が挙げられ、好ましくは水素またはオクチルシランまたはフェニルシランである。 40

【0043】

本発明においては、メタロセン系触媒は予め水素化剤と接触させてから重合に使用する。 50

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

触媒移送用の媒体に水素化剤を含有させる方法としては、例えば、重合反応器に触媒を導入するために設けられた触媒移送ラインに、水素化剤の供給ラインを接続し、水素化剤を該ラインに供給することにより、該媒体に水素化剤を含有させる方法、或いは重合反応器に触媒を導入するために設けられた重合反応器内部の触媒供給ノズルに、水素化剤の供給ラインを接続し、水素化剤を該ラインに供給することにより該媒体に水素化剤を含有させる方法等が挙げられる。また、触媒を重合反応器へ移送する媒体に予め水素化剤を含有

10

【0044】

水素化剤とメタロセン系触媒とを予め接触させる場合、該接触時間は特に限定されるものではないが、好ましくは 10 分以内、より好ましくは 5 分以内、さらに好ましくは 1 分以内、さらにまた好ましくは 30 秒以内、最も好ましくは 20 秒以内である。

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

20

本発明に於いて、触媒と接触させる水素化剤の量は、好ましくは 1 倍モル以上且つ 30000 倍モル以下であり、より好ましくは 10 倍モル以上且つ 1000 倍モル以下である。

【0045】

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

30

【0046】

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

上記有機金属化合物とチタノセン化合物あるいはハーフチタノセン化合物との混合・反応は、重合リアクター内にフィードする前に行っても良いし、重合リアクター内に別々にフィードし、重合リアクター系内で行っても良い。

本発明において使用されるチタノセン化合物またはハーフチタノセン化合物は、例えば以下の一般式 (11) で表すことができる。

40

【0047】



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

50

リル基、炭素数 1～12 のヒドロカルビルオキシシリル基、及びハロシリル基からなる群より選ばれる、20 個までの非水素原子を有する置換基であり、

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

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

X および X' は、各々独立して、1 価の配位子、T i と 2 価で結合する 2 価の配位子、及び L と T i とに各々 1 価ずつの価数で結合する 2 価の配位子からなる群より選ばれる配位子であって、水素原子、炭素数 1～20 の炭化水素基、ハロゲン原子、炭素数 1～12 のハロゲン置換炭化水素基、炭素数 1～12 のアミノヒドロカルビル基、炭素数 1～12 のヒドロカルビルオキシ基、炭素数 1～12 のジヒドロカルビルアミノ基、炭素数 1～12 のヒドロカルビルフォスフィノ基、シリル基、アミノシリル基、炭素数 1～12 のヒドロカルビルオキシシリル基、及びハロシリル基からなる群より選ばれる、20 個までの非水素原子を有する配位子を表し、

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

k は 0 または 1 であり、

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

【0048】

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

ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジメチル、ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジエチル、ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジイソプロピル、ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジ-n-ブチル、ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジ-sec-ブチル、ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジヘキシル、ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジオクチル、ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジメトキシド、ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジエトキシド、ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジイソプロポキシド、ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジブトキシド、ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジフェニル、ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジ-m-トリル、ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジ-p-トリル、ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジ-m, p-キシリル、ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジ-4-エチルフェニル、ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジ-4-ヘキシルフェニル、ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジ-4-メトキシフェニル、ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジ-4-エトキシフェニル、ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジフェノキシド、ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジフルオリド、ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジブロマイド、ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジクロライド、

【0049】

ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジブロマイド、ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジアイオダイド、ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムクロライドメチル、ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムクロライドエトキサイド、ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムクロライドフェノキシド、ビス(シクロペンタジエニル)チタ

10

20

30

40

50

ニウムジベンジル、ビス（シクロペンタジエニル）チタニウムジージメチルアミド、ビス（シクロペンタジエニル）チタニウムジージエチルアミド、ビス（シクロペンタジエニル）チタニウムジージイソプロピルアミド、ビス（シクロペンタジエニル）チタニウムジージ-sec-ブチルアミド、ビス（シクロペンタジエニル）チタニウムジージ-tert-ブチルアミド、ビス（シクロペンタジエニル）チタニウムジージトリメチルシリルアミド等。

【0050】

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

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

【0051】

さらに、チタノセン化合物を構成する2つの η 結合性環状アニオン配位子は、上に示した配位子から任意に組み合わせることができる。任意に組み合わせた具体例としては、（ペンタメチルシクロペンタジエニル）（シクロペンタジエニル）チタニウムジクロライド、（フルオレニル）（シクロペンタジエニル）チタニウムジクロライド、（フルオレニル）（ペンタメチルシクロペンタジエニル）チタニウムジクロライド、（インデニル）（シクロペンタジエニル）チタニウムジクロライド、（インデニル）（ペンタメチルシクロペンタジエニル）チタニウムジクロライド、（インデニル）（フルオレニル）チタニウムジクロライド、（テトラヒドロインデニル）（シクロペンタジエニル）チタニウムジクロライド、（テトラヒドロインデニル）（ペンタメチルシクロペンタジエニル）チタニウムジクロライド、（テトラヒドロインデニル）（フルオレニル）チタニウムジクロライド、（シクロペンタジエニル）（1, 3-ビストリメチルシリルシクロペンタジエニル）チタニウムジクロライド、（ペンタメチルシクロペンタジエニル）（1, 3-ビストリメチルシリルシクロペンタジエニル）チタニウムジクロライド、（フルオレニル）（1, 3-ビストリメチルシリルシクロペンタジエニル）チタニウムジクロライド、（インデニル）（1, 3-ビストリメチルシリルシクロペンタジエニル）チタニウムジクロライド、（テトラヒドロインデニル）（1, 3-ビストリメチルシリルシクロペンタジエニル）チタニウムジクロライド等が挙げられる。また、これらの化合物の「ジクロライド」の部分、以下に掲げる任意のものに替えてできる名称を持つ化合物も挙げられる。

【0052】

「ジブロマイド」、「ジアイオダイド」、「メチルクロライド」、「メチルブロマイド」、「ジメチル」、「ジエチル」、「ジブチル」、「ジフェニル」、「ジベンジル」、「ジメトキシ」、「メトキシクロライド」、「ビス-2-(N, N-ジメチルアミノ)ベンジル」、「2-ブテン-1, 4-ジイル」、「s-トランス- η^4 -1, 4-ジフェニル-1, 3-ブタジエン」、「s-トランス- η^4 -3-メチル-1, 3-ペンタジエン」、「s-トランス- η^4 -1, 4-ジベンジル-1, 3-ブタジエン」、「s-トランス- η^4 -2, 4-ヘキサジエン」、「s-トランス- η^4 -1, 3-ペンタジエン」、「s-トランス- η^4 -1, 4-ジトリル-1, 3-ブタジエン」、「s-トランス- η^4 -1, 4-ビス（トリメチルシリル）-1, 3-ブタジエン」、「s-シス- η^4 -1, 4-ジフェニル-1, 3-ブタジエン」、「s-シス- η^4 -3-メチル-1, 3-ペンタジエン」、「s-シス- η^4 -1, 4-ジベンジル-1, 3-ブタジエン」、「s-シス- η^4 -2, 4-ヘキサジエン」、「s-シス- η^4 -1, 3-ペンタジエン」、「s

10

20

30

40

50

ーシスー η^4-1 , 4-ジトリル-1, 3-ブタジエン」, 「s-シスー η^4-1 , 4-ビス(トリメチルシリル)-1, 3-ブタジエン」等。

【0053】

この2つの η 結合性環状アニオン配位子は以下に掲げる基により結合していても良い。

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

【0054】

2つの η 結合性環状アニオン配位子が結合している具体例としては、例えば、エチレンビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジクロライド、エチレンビス(テトラメチルシクロペンタジエニル)チタニウムジクロライド、エチレンビス(インデニル)チタニウムジクロライド、エチレンビス(4, 5, 6, 7-テトラヒドロ-1-インデニル)チタニウムジクロライド、エチレンビス(4-メチル-1-インデニル)チタニウムジクロライド、エチレンビス(5-メチル-1-インデニル)チタニウムジクロライド、エチレンビス(6-メチル-1-インデニル)チタニウムジクロライド、エチレンビス(7-メチル-1-インデニル)チタニウムジクロライド、エチレンビス(5-メトキシ-1-インデニル)チタニウムジクロライド、エチレンビス(2, 3-ジメチル-1-インデニル)チタニウムジクロライド、エチレンビス(4, 7-ジメチル-1-インデニル)チタニウムジクロライド、エチレンビス(4, 7-ジメトキシ-1-インデニル)チタニウムジクロライド、メチレンビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジクロライド、イソプロピリデンビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジクロライド、

【0055】

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

【0056】

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

【0057】

10

20

30

40

50

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

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

【0058】

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

[(*N-tert*-ブチルアミド)(テトラメチルシクロペンタジエニル)-1, 2-エタンジイル]チタニウムジクロライド、[(*N-tert*-ブチルアミド)(テトラメチルシクロペンタジエニル)ジメチルシラン]チタニウムジクロライド、[(*N*-メチルアミド)(テトラメチルシクロペンタジエニル)ジメチルシラン]チタニウムジクロライド、[(*N*-フェニルアミド)(テトラメチルシクロペンタジエニル)ジメチルシラン]チタニウムジクロライド、[(*N*-ベンジルアミド)(テトラメチルシクロペンタジエニル)ジメチルシラン]チタニウムジクロライド、[(*N-tert*-ブチルアミド)(シクロペンタジエニル)-1, 2-エタンジイル]チタニウムジクロライド、[(*N-tert*-ブチルアミド)(シクロペンタジエニル)ジメチルシラン]チタニウムジクロライド、[(*N*-メチルアミド)(シクロペンタジエニル)-1, 2-エタンジイル]チタニウムジクロライド、[(*N*-メチルアミド)(シクロペンタジエニル)ジメチルシラン]チタニウムジクロライド、[(*N-tert*-ブチルアミド)(インデニル)ジメチルシラン]チタニウムジクロライド、[(*N*-ベンジルアミド)(インデニル)ジメチルシラン]チタニウムジクロライド等。

【0059】

また、これらのハーフチタノセン化合物の「ジクロライド」の部分、チタノセン化合物で掲げた任意のものに替えてできる名称を持つ化合物も挙げられる。

これらのチタノセン化合物またはハーフチタノセン化合物は単独であるいは組み合わせ

て用いることができる。これらの中で水添活性が高く、好ましい化合物としては、ビス（シクロペンタジエニル）チタニウムジクロライド、ビス（シクロペンタジエニル）チタニウムジ-*m*-トリル、ビス（シクロペンタジエニル）チタニウムジ-*p*-トリルが挙げられる。

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

【0060】

有機リチウムとしては、R L i（式中、Rは炭素数1～10のアルキル基、アルコキシ基またはアルキルアミド基、炭素数6～12のアリール基、アリロオキシ基またはアリールアミド基、炭素数7～20のアルキルアリール基、アルキルアリロオキシ基またはアルキルアリールアミド基、炭素数7～20のアリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルアミド基、炭素数2～20のアルケニル基からなる群より選ばれる炭化水素基）で表される化合物であり、具体例としては、メチルリチウム、エチルリチウム、イソプロピルリチウム、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、*tert*-ブチルリチウム、メトキシリチウム、エトキシリチウム、イソプロポキシリチウム、ブトキシリチウム、ジメチルアミドリチウム、ジエチルアミドリチウム、ジイソプロピルアミドリチウム、ジブチルアミドリチウム、ジフェニルアミドリチウム、フェニルリチウム、*m*-トリルリチウム、*p*-トリルリチウム、キシリルリチウム、メトキシフェニルリチウム、フェノキシリチウム、4-メチルフェノキシリチウム、2, 6-ジイソプロピルフェノキシリチウム、2, 4, 6-トリイソプロピルフェノキシリチウム、ベンジルリチウム等のモノリチウム化合物が挙げられる。

【0061】

また、上記のモノリチウム化合物を開始剤として少量のモノマーを付加させた末端リビング活性を有するオリゴマー、例えば、ポリブタジエニルリチウム、ポリイソプレニルリチウム、ポリスチリルリチウム等も挙げられる。

また、一分子内に2個以上のリチウムを有する化合物、例えば、ジイソプロペニルベンゼンと*sec*-ブチルリチウムの反応生成物であるジリチウム化合物、ジビニルベンゼンと*sec*-ブチルリチウムと少量の1, 3-ブタジエンの反応生成物であるマルチリチウム化合物等も挙げられる。

これらの有機リチウムは単独で、あるいは組み合わせて使用することもできる。チタノセン化合物またはハーフチタノセン化合物に対する添加量としては、L i / T i（モル比）で0. 1～10の範囲が好ましい。さらに好ましくは、0. 2～5の範囲である。

【0062】

有機マグネシウムとしては、ジアルキルマグネシウムやグリニャール試薬に代表されるアルキルハロゲンマグネシウム等が挙げられ、具体例としては、ジメチルマグネシウム、ジエチルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、エチルブチルマグネシウム、ジヘキシルマグネシウム、メチルマグネシウムブロマイド、メチルマグネシウムクロライド、エチルマグネシウムブロマイド、エチルマグネシウムクロライド、ブチルマグネシウムブロマイド、ブチルマグネシウムクロライド、ヘキシルマグネシウムブロマイド、シクロヘキシルマグネシウムブロマイド、フェニルマグネシウムブロマイド、フェニルマグネシウムクロライド、アリルマグネシウムブロマイド、アリルマグネシウムクロライド等が挙げられる。

【0063】

これらの有機マグネシウムは単独で、あるいは組み合わせて使用することもできる。チタノセン化合物またはハーフチタノセン化合物に対する添加量としては、M g / T i（モル比）で0. 1～10の範囲が好ましい。さらに好ましくは、0. 2～5の範囲である。

有機アルミニウムとしては、トリアルキルアルミニウムやジアルキルアルミニウムクロライド、アルキルマグネシウムジクロライド等が挙げられ、具体例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリブチルアルミニウム、トリイソブチルアル

10

20

30

40

50

ミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムクロライド、メチルアルミニウムジクロライド、エチルアルミニウムジクロライド、ジエチルエトキシアルミニウム等が使用できる。

【0064】

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

これらの組み合わせの中でも、チタノセン化合物と有機アルミニウムとの混合・反応物はとりわけ水添能が高く、本発明において好適に使用できる。この場合、チタノセン化合物と有機アルミニウムとでメタラサイクルな化合物を形成し、Tebbe型錯体となっているものと推定される。

さらに、チタノセン化合物としてチタノセンジクロライド、有機アルミニウムとしてトリメチルアルミニウムを選び、1：2（モル比）で混合・反応させて得られるTebbe型錯体も水添能が高い。このTebbe型錯体は、反応混合物から単離して得られたものを用いても、反応混合物をそのまま用いても良いが、反応混合物をそのまま用いる方法が単離する煩雑な作業を省略できるので工業的に有利である。

【0065】

この反応は比較的ゆっくりとした反応であるため、十分な時間をかける必要がある。具体的には、チタノセン化合物を不活性溶媒中に分散または溶解し、有機アルミニウム化合物を加えて0℃から100℃の温度で十分に攪拌して反応させる。反応温度は低すぎると時間がかかりすぎ、一方高すぎると副反応が起こりやすく、水添能が低下する。好ましくは10℃から50℃の温度である。又反応は2段階で進むため、好ましくは室温で1日以上時間が要する。

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

【0066】

アルコール類としては、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール、フェノールや、エチレングリコール等のグリコール類が挙げられる。

エーテル類としては、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジフェニルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル等のアルキルエーテル類、ビストリメチルシリルエーテル等のシリルエーテル類が挙げられる。

【0067】

アミン類としては、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジイソプロピルアミン、ジブチルアミン、ジフェニルアミン等の2級アミンや、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリイソプロピルアミン、トリブチルアミン、トリフェニルアミン、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン等の3級アミン等が挙げられる。

ケトン類としては、ジメチルケトン、ジエチルケトン、メチルエチルケトン、メチルフェニルケトン、エチルフェニルケトン等が挙げられる。

りん化合物としては、チタノセンに配位可能な化合物が挙げられ、例えば、トリメチルフォスフィン、トリエチルフォスフィン、トリフェニルフォスフィン等が挙げられる。

これらの化合物は単独で、あるいは組み合わせて使用することもできる。チタノセン化合物またはハーフチタノセン化合物に対する添加量としては、Tiに対するモル比で0.01～10の範囲である。好ましくは、0.02～5の範囲である。さらに好ましくは、0.02～1の範囲である。

【0068】

10

20

30

40

50

成分[B]としては、上記のチタノセン化合物の他に、白金、パラジウム、パラジウムクロム、ニッケル、ルテニウムを含有する化合物も使用することができる。

成分[B]としては、好ましくは、T e b b e 試薬またはT e b b e 型錯体である。

本発明において成分[B]は、予め成分[A]と接触してから重合に使用しても良いし、別々に重合反応器に導入しても良い。各成分の使用量、使用量の比は特に制限されないが、成分[A]中の遷移金属に対する成分[B]中の金属のモル比は、0.01~1000倍モルが好ましく、より好ましくは0.1~10倍モルである。成分[B]の量が少ないと、分子量が向上せず、また多すぎると重合活性の低下を招く可能性がある。次に、本発明に用いる超高分子量ポリエチレンとして満たすべき条件である(b)について説明する。

10

【0069】

本発明に用いる超高分子量ポリエチレンは、溶融プレス法により調製したシート状成形体を用い、測定温度155℃、歪3%の条件での溶融粘弾性測定により得られる貯蔵弾性率の比が式(2)の範囲にあることが重要である。

$$G'(\gamma=0.05)/G'(\gamma=100) > 0.70 \quad \text{式(2)}$$

式中、 γ は測定時の周波数(単位:rad/sec)を表す。

式(3)に示される比が0.70より小さいと融点を超える温度における延伸において、絡み合いが十分ではなく、安定した溶融延伸することが出来ない可能性がある。

$G'(\gamma=0.05)/G'(\gamma=100)$ としては、0.70以上、好ましくは0.80以上、更に好ましくは0.85以上、更に好ましくは0.90以上であることが好ましい。

20

【0070】

本発明における溶融プレス法により調製したシート状成形体を得る方法としては、パウダー状の超高分子量ポリエチレン重合パウダーを1mm金型中に粉末試料を入れ、180℃の温度下において余圧として1.5MPaで300秒、その後エアー抜きを行った後に20MPaの圧力を600秒印加して融解させた。その後25℃の循環冷却水を通した金型内に冷却速度を制御する目的で厚紙を溶融サンプルを挟んだ金型上下に各1枚ずつ入れ、同じく20MPaにて600秒圧縮をかけ、シート状成形体を得た。得られたシート状成形体を25mmφの打抜き型にて打抜き、溶融粘弾性評価に供与した。

次に、本発明に用いる超高分子量ポリエチレンは、溶融プレス法により調製したシート状成形体を用い、測定温度155℃、歪3%の条件での溶融粘弾性測定により得られる損失正接($\tan \delta$)が式(3)の範囲にあることが重要である。

30

【0071】

$$\tan \delta (=G''/G') < 0.20 \quad \text{式(3)}$$

但し、 $\tan \delta$ の値としては、周波数 γ が0.05rad/sec時の値を用いる。

損失弾性率($\tan \delta$)の値が式(4)を満たすシート状成形体を用いた場合には、融点を超える温度においても、良好に延伸することが出来、優れた性能を有する超高分子量ポリエチレンの延伸成形体を得られる。

また、 $\tan \delta$ が>0.20の場合は溶融延伸条件時、絡み合いが十分ではなく安定した溶融延伸をすることが困難な場合が多い。

40

$\tan \delta$ の値としては、0.20以下、好ましくは0.15以下、更に好ましくは0.13以下であることが好ましい。

【0072】

次に、溶融延伸により本発明の超高分子量ポリエチレン延伸成形体を得る際に、六方晶の結晶形態を経由する結晶化挙動について説明する。

本発明の超高分子量ポリエチレン延伸成形体を得る際の溶融延伸過程を兵庫県播磨科学公園都市にある大型放射光施設、Spring8(Super Photon ring-8GeV)のBL40B2を用い、広角X線回折(WAXD)像変化をIn-situ測定で行った。その際、意外にも、ポリエチレンの結晶形態である六方晶(100)h反射が、溶融延伸下において強く発現することを初めて見出した。この現象は従来ほとんど

50

報告されていないか、あるいはわずかな発現が観測されたにすぎず、本発明の条件を満たす超高分子量ポリエチレンを用いた溶融延伸においてのみ、顕著に観測されたものである。

【0073】

本願発明のこの溶融延伸では、溶融状態で配向結晶化しますので所謂液晶とも言えます。

その原因は定かではないが、この六方晶（100）h反射の発現と溶融状態にある超高分子量ポリエチレンの分子鎖の絡み合い状態に何らかの相関があるものと推定している。

本発明の超高分子量ポリエチレン延伸成形体を製造する際に用いる延伸前成形体の調製方法としては、特に限定されるものではないが、一旦相溶性のある有機溶媒に溶解した後、冷却析出させ、回収し、乾燥後、溶融プレスする方法、あるいは、直接溶融しプレス成型法等により成形する方法が挙げられる。中でも、前者の方法を用いることが好ましい。例えば、超高分子量ポリエチレンを、該超高分子量ポリエチレンと相溶性のある液状有機化合物に均一に溶解して懸濁液を作成する。

【0074】

この時、該超高分子量ポリエチレンと相溶性のある液状有機化合物としては、具体的にはn-ノナン、n-デカン、n-ウンデカン、n-ドデカン、n-テトラデカン、n-オクタデカン、或いは流動パラフィン、灯油等の脂肪族炭化水素系溶媒、キシレン、ナフタリン、テトラリン、ブチルベンゼン、p-シメン、シクロヘキシルベンゼン、ジエチルベンゼン、ペンチルベンゼン、ドデシルベンゼン、ビスシクロヘキシル、デカリン、メチルナフタリン、エチルナフタリン等の芳香族炭化水素系溶媒或いはその水素化誘導体、1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン、ペンタクロロエタン、ヘキサクロロエタン、1, 2, 3-トリクロロプロパン、ジクロロベンゼン、1, 2, 4-トリクロロベンゼン、プロモベンゼン等のハロゲン化炭化水素溶媒、パラフィン系プロセスオイル、ナフテン系プロセスオイル、芳香族系プロセスオイル、芳香族系プロセスオイル等の鉱油が挙げられる。

【0075】

これら液状有機化合物中に溶解させる場合に、濃度が低いと目的とするシート状成形体を作る際に大量の液状有機化合物が必要になる。また、逆に濃度が高いと十分に溶解せず絡み合いが均一にならない。溶融延伸を行う場合には分子鎖の絡み合いが均一になっていることが好ましい。このように液状有機化合物中に超高分子量ポリエチレン試料を0. 2 wt %の濃度になるよう加え、窒素気流下において、溶媒沸点で約10分溶解させる。加熱溶解中における超高分子量ポリエチレンの劣化を防ぐ目的でフェノール系、りん系などの所謂一般的な酸化防止剤を入れることが望ましい。

こうして得られた懸濁液を徐冷後に減圧ろ過し、ゲル状のマット試料を作製した。溶媒を置換させる為にアセトン中に浸漬して凝固させた後に、更に十分に減圧乾燥を行った。酸化防止剤の抽出を抑える為に、溶媒置換を行うアセトン中に更に所定量の酸化防止剤を加えた。このようにして得られた乾燥マットをポリイミドフィルムに挟んで180℃で10分間、30 MPaの条件で溶融プレス成形を行った。その後室温まで徐冷して、厚さ約0. 7 mmの溶融プレスを作製する方法が例示できる。

【0076】

〔示差操作熱量計（DSC）測定〕

作製したシート状成形体のDSC測定は、Perkin Elmer社製Pyris 1 DSCを用いて、窒素雰囲気下、25℃～180℃の温度範囲で、昇温速度10℃/min、試料重量約5 mgの条件で測定した。

【0077】

〔溶融延伸測定〕

シート状成形体よりダンベル型に切り出したサンプルは、高温延伸装置にセットして延伸を行った。この際、延伸部分全体を温調すると、チャック部分からの破断、延伸が起こる為延伸部分のみが一定の温度となるようにヒートガンにより直接延伸部分を加熱した。ダンベルの延伸部分温度は熱電対により、所定の温度に達していることを事前に確認した

。

この時の延伸温度は155℃として、5分間保持後、延伸速度24mm/min、初期試料長さ23mmの条件で溶融延伸を行った。溶融延伸過程において、延伸装置に装着した共和電業製ロードセル(50N)により延伸応力を同時に測定した。

【0078】

[In-situ測定]

In-situ測定は、兵庫県播磨科学公園都市にある大型放射光施設、Spring 8のBL40B2にて行った。

[広角X線回折測定：WAXD]

前記の高温延伸装置をBL40B2に敷設し、溶融延伸過程における広角X線回折(WAXD)像変化を、波長1Å、露光時間1.0秒、データ保存の為のインターバル約5.5秒の条件で、浜松ホトニクス株式会社製CCDカメラC4480を用いて記録した。

【0079】

[溶液粘度測定]

20mlのデカリンにポリマー20mgをいれ、150℃、2時間攪拌してポリマーを溶解させた。その溶液を135℃の高温槽で、ウペローデタイプの粘度計を用いて、標線間の落下時間(t_s)を測定した。なお、ブランクとしてポリマーを入れていない、デカヒドロナフタレンのみの落下時間(t_b)を測定した。以下の式に従いポリマーの比粘度(η_{sp}/C)をプロットし、濃度0に外挿した極限粘度(η)を求めた。

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

20

この極限粘度(η)から以下の式に従い、粘度平均分子量(M_v)を求めた。

$$M_v = 5.34 \times 10^4 \eta^{1.49}$$

【0080】

[動的粘弾性測定]

TAインスツルメント社製溶融粘弾性装置ARESを用いて溶融粘弾性測定を行った。サンプルは超高分子量ポリエチレン重合パウダーを1mm金型中に粉末試料を入れ、180℃の温度下において余圧として1.5MPaで300秒、その後エア抜きを行った後に20MPaの圧力を600秒印加して融解させた。その後に25℃の循環冷却水を通した金型内に冷却速度を制御する目的で厚紙を溶融サンプルを挟んだ金型上下に各1枚ずつ入れ、同じく20MPaにて600秒圧縮をかけた。このサンプルを25mmφの打抜き型にて打抜き、ARESにより溶融粘弾性を測定した。測定条件は155℃、歪3%、の条件下で歪速度 γ が0.05~100rad/secまでの範囲で測定を行い、それぞれ貯蔵弾性率(G' :Pa)、損失弾性率(G'' :Pa)、損失正接($\tan \delta$)を測定した。この時、高せん断側における貯蔵弾性率; G' ($\gamma=100$)低せん断速度における貯蔵弾性率; G' ($\gamma=0.05$)との比はそれぞれせん断速度 $\gamma=0.05$ 及び100rad/secにおける比をとり、また $\gamma=0.05$ rad/secにおける $\tan \delta$ の値; $\tan \delta$ ($\gamma=0.05$)を測定し求めた。

【0081】

[超高分子量ポリエチレン重合体原料]

前記超高分子量ポリエチレン重合体原料としては、特に制限は無く、各種ポリエチレン製成形体の原料として用いられる公知の原料全てが挙げられる。超高分子量ポリエチレン重合体の原料としては、顆粒状、粉末状、ペレット状、成形品体でもよく、その中で特に粉末状が好ましい。該ポリエチレンの重合体原料の粒子径としては体積平均粒子径(D_{50})で2000μm以下が好ましく、1~2000μmがより好ましく、10~1000μmが更に好ましい。また、通常の超高分子量ポリエチレンを取り扱う上で、嵩比重($B.D$)としては0.20~0.50g/cm³が好ましく、0.30~0.50g/cm³が更に好ましい。尚、前記超高分子量ポリエチレン重合体原料の粒度分布としては、得られる超高分子量ポリエチレン延伸成形体の均一性に優れる点において狭いことが望ましい。

【0082】

50

前記超高分子量ポリエチレン重合体原料における粘度平均分子量 (M_v) としては、600万から1500万が好ましく、より好ましくは700万から1300万、更に好ましくは800万から1100万である。前記粘度平均分子量は135℃におけるデカリン溶媒中において測定した値であり、極限粘度としては22.3~37.6 dl/gが好ましく、より好ましくは26.2~35.5 dl/g、更に好ましくは28.7~33.3 dl/gである。超高分子量ポリエチレンの粘度平均分子量が600万より低いと、熔融時における分子鎖絡み合いが不十分となり、155℃で熔融延伸することが出来ない。

また、分子量が1500万以上の場合には、熔融延伸させる前の段階でシート状成形体を調製する段階で液状有機化合物に均一に溶解することが困難になり易く、均一な超高分子量ポリエチレンの延伸成形体を得ることが困難になり易い。上記熔融延伸温度である155℃は、延伸前のシート状成形体の融点より十分高い温度であり、熔融延伸時には完全にシート状成形体が熔融している状態であることが必要となる。延伸前成形体試料の熔融状態を確認する為に、一旦相溶性のある有機溶媒に溶解した後、冷却析出させ、回収し、乾燥後、熔融プレスしたシート状成形体の示差走査熱量計 (DSC) にて測定したところ、134℃から136℃の範囲でDSC曲線のピーク、即ち融点 (T_m) となっており、熔融延伸条件である155℃では完全に融解であることを確認した。

【0083】

[添加剤]

本発明の超高分子量ポリエチレンにおいては、耐熱安定剤、耐候剤、顔料、染料、滑剤、カーボンブラック、タルク、ガラス繊維等の無機充填剤を本発明の目的を損なわない範囲で添加しても良い。

【実施例】

【0084】

以下に実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、これらの実施例に何ら制約されるものではない。

[実施例1]

本発明の超高分子量ポリエチレンは、例えば特願2003-272830に記載の方法によって重合し、粉末状重合体を得ることができる。

(エチレンの重合)

イソブタン、エチレン、水素、メタロセン系触媒及びTebbe試薬を連続的に攪拌装置が付いたベッセル型重合反応器に供給し、ポリエチレンを10kg/Hrの速度で製造した。水素は、モレキュラーシーブスとの接触により精製された99.99モル%以上のものを使用した。メタロセン系触媒としては、[(N-ブチルアミド)(テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)ジメチルシラン]チタニウム-1,3-ペンタジエンとビス(水素化タロウアルキル)メチルアンモニウムートリス(ペンタフルオロフェニル)(4-ヒドロキシフェニル)ボレート及びトリエチルアルミニウムの混合物をトリエチルアルミニウムで処理されたシリカに担持したものをを用いた。溶媒としてのイソブタンは32L/Hr供給した。メタロセン系触媒は、上記溶媒イソブタンを移送液とし、水素10NL/Hr (NLはNormal Liter) とともに、製造速度が10kg/Hrとなるように供給された。Tebbe試薬は、和光純薬製チタノセンジクロリド30mmolの3wt%ヘキサン懸濁液とトリメチルアルミニウムの1Mヘキサン溶液60mmolを、室温で100時間攪拌することにより調整した。

【0085】

得られたTebbe試薬濃度は、メタロセン系触媒とは別のラインによって11 μ mol/Lで、重合温度は65℃、重合圧力は17K/Gで重合を行った。重合スラリーは、重合反応器のレベルが一定に保たれるように連続的に抜き取られ、抜き取られたスラリーは、乾燥工程へ送られた。塊状のポリマーの存在も無く、スラリー抜き取り配管も閉塞することなく、安定して連続運転ができた。触媒活性は5400gPE/g触媒であった。こうして得られたポリエチレンのデカリン(135℃)中における極限粘度から求めた平均分子量は1066万であった。得られた超高分子量ポリエチレンは、一旦相溶性のある

有機溶媒に溶解した後、冷却析出させ、回収し、乾燥後、溶融プレスする方法によってシート状成形体を作製した。このシート状成形体を155℃において溶融延伸したところ均一な延伸成形体を得られた。このときの六方晶(100)h反射の回折像の強いピークの発現が観察された。この時の積算強度値は1800arb. unitであった。その他の特性値については表にまとめた。

【0086】

〔実施例2〕

Tebbe試薬濃度を1.0μmol/hr、重合温度を70℃、重合圧力は20K/Gにし、メタロセン系触媒を、上記溶媒イソブタンを移送液とし、水素4NL/Hr(NLはNormal Liter)とともに、製造速度が10kg/Hrとなるように供給された以外は実施例1と同様に重合した。触媒の活性は7100gPE/g触媒であった。こうして得られたポリエチレンのデカリン(135℃)中における極限粘度から求めた平均分子量は824万であった。得られた超高分子量ポリエチレンは、実施例1に記載された方法によりシート状成形体を作製した。このシート状成形体を155℃において溶融延伸したところ均一な延伸成形体を得られた。このときの六方晶(100)h反射の回折像のピークが観察された。積算強度値は1300arb. unitであった。

10

【0087】

〔比較例1〕

重合温度を70℃に変更した以外は、実施例3と同様にエチレン重合を行った。触媒活性は50,000gPE/g触媒であった。この重合により得られたポリエチレンの分子量をデカリン(135℃)中における極限粘度から求めた粘度平均分子量(Mv)は、290万であった。得られた超高分子量ポリエチレンは実施例1に記載された方法によりシート状成形体を作製した。155℃において溶融延伸したところ、サンプルは延伸することが出来なかった。

20

【0088】

〔比較例2〕

比較例1と同様な分子量を有する上市されている原料として旭化成ケミカルズ社製のサンファインーUH950を用いた。この分子量をデカリン(135℃)中における極限粘度から求めた粘度平均分子量(Mv)は430万であった。実施例1に記載された方法によりシート状成形体を作製し、155℃において溶融延伸したところ、サンプルは延伸することが出来なかった。

30

【0089】

〔比較例3〕

Tebbe試薬濃度を0.3μmol/L、重合温度を70℃、重合圧力は20K/Gにし、メタロセン系触媒を、上記溶媒イソブタンを移送液とし、水素12NL/Hr(NLはNormal Liter)とともに、製造速度が10kg/Hrとなるように供給された以外は実施例1と同様に行った。この場合も塊状のポリマーは生成せず、スラリー抜き取り配管も閉塞することなく、安定して連続運転ができた。触媒活性は7000gPE/g触媒であった。得られたポリエチレンのデカリン(135℃)中における極限粘度から求めた平均分子量は197万であった。得られた超高分子量ポリエチレンは実施例1に記載された方法によりシート状成形体を作製した。155℃において溶融延伸したところ、サンプルは延伸することが出来なかった。

40

【0090】

〔比較例4〕

Tebbe試薬濃度を、0.3μmol/L、重合温度を70℃、重合圧力は20K/Gにし、メタロセン系触媒を、上記溶媒イソブタンを移送液とし、水素4NL/Hr(NLはNormal Liter)とともに、製造速度が10kg/Hrとなるように供給された以外は実施例1と同様に行った。この場合も塊状のポリマーは生成せず、スラリー抜き取り配管も閉塞することなく、安定して連続運転ができた。触媒活性は7500gPE/g触媒であった。得られたポリエチレンのデカリン(135℃)中における極限粘度

50

から求めた平均分子量は511万であった。得られた超高分子量ポリエチレンは実施例1に記載された方法によりシート状成形体を作製した。155℃において溶融延伸したところ、延伸は、局部的に薄く糸状に伸びて均一な延伸は出来なかった。

【0091】

【表1】

項目	単位	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
触媒種		メタロセン	メタロセン	チーグラ	チーグラ	メタロセン	メタロセン
Mv	万	1066	824	290	430	197	511
IV	dl/g	34.8	29.3	14.5	18.9	11.2	21.2
155℃における溶融延伸温度可否		○	○	x	x	x	△
155℃における六方晶発現		○	○	x	x	x	x
155℃における最大(100)h反射強度(arb.unit)		1800	1300	—	—	—	—
G'(γ=0.05)/G'(γ=100) at 155℃ 単位(Pa)		0.90	0.85	0.48	0.60	0.32	0.32
tan δ (γ=0.05) at 155℃		0.12	0.12	0.37	0.21	0.63	0.65
Tm	℃	135	135	134	136	134	135

10

20

30

40

【産業上の利用可能性】

【0092】

本発明の超高分子量ポリエチレン延伸成形体は、耐摩耗性や強度に優れていることから、ギヤーなどの摺動部材、軸受部材、人工関節代替品、スキー用滑走面材、研磨材、各種磁気テープのスリップシート状、フレキシブルディスクのライナー、防弾部材、電池用セパレータ、各種フィルター、発泡体、フィルム、パイプ、繊維、糸、釣り糸、まな板等の分野で好適に利用できる。