

明 細 書

発明の名称：オレフィン重合体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、オレフィン重合体の製造方法に関する。詳しくは、本発明は、高活性で粒子性状に優れたオレフィン重合体を得ることができるとともに、さらに重合器壁および攪拌羽根などの重合器内部の汚れを少なくすることができるオレフィン重合体の製造方法に関する。

背景技術

[0002] ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン・ α -オレフィン共重合体、プロピレン・ α -オレフィン共重合体などのオレフィン重合体は、たとえば、ジルコニウムなどの第4族金属のメタロセン化合物を含む固体触媒と有機アルミニウム成分とからなるメタロセン系固体状触媒などの、オレフィン重合触媒の存在下にオレフィンを（共）重合させることによって製造されている。

[0003] しかしながら、前記のようなメタロセン系固体状触媒の存在下にオレフィンをスラリー重合すると、重合器内で、ポリマー塊やシート状物などが発生したり、攪拌羽根や、重合器壁にポリマーが付着したりして、長期的に安定して運転することが出来なくなることがあった。また、流動床反応器を用いて前記のようなメタロセン系固体状触媒の存在下にオレフィンを気相重合すると、流動床内でポリマー塊、シート状物などが発生したり、ポリマー粒子の流動性が低下したりして、流動床内の重合状態が不均一となり、長期的に安定して連続運転することができなくなることがあった。

[0004] また、石油蒸留精製プラントや、ポリオレフィン製造プラントなどの化学装置においては、ファウリングにより、プラントの熱交換能力が落ちたり、配管が閉塞したりするなどの問題が発生し、この結果、製造運転が不安定となり、最悪の場合は運転停止に陥ることがあるため、これらの現象を回避することが望まれている。

[0005] これらの問題の解消法として、例えば特許文献1には、ポリオレフィン製造のパウダー流動環境場において、高級脂肪族アミドを添加する方法が開示されている。しかし、この方法では、ポリオレフィン製造に用いる重合触媒の活性を低下させ、触媒コストを増加させるという問題があった。また、特許文献2には、オレフィンを予備重合させた固体触媒に界面活性剤を担持した触媒を重合に用いていることが開示されている。また、特許文献3には、オレフィンを予備重合させた固体触媒を用いて、重合時に界面活性剤を投入することにより重合が実施されている。しかしこれらの技術では、攪拌羽根や、重合器壁へのポリマー付着に対しある程度の防止効果はあるものの、重合活性低下が大きく、高活性でかつ重合器壁および攪拌羽根の汚れを少なくすることができるような効果的な重合方法は見出せていない。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2000-313717号公報

特許文献2：特開2000-297114号公報

特許文献3：特開2000-327707号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は、粒子性状に優れたオレフィン系重合体を高活性で製造できるとともに、重合器壁や攪拌翼などの重合器内部の汚れを効果的に防止することができ、長期的に安定して運転することができるオレフィン重合体の製造方法を提供することを課題としている。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明のオレフィン重合体の製造方法は、

- (A) オレフィン重合用固体状触媒成分、
- (B) 脂肪族アミド、および、
- (C) 有機アルミニウム化合物

の存在下に、

エチレンおよび炭素数 3 ～ 20 の α -オレフィンよりなる群から選ばれる一種以上のオレフィンを、重合器内で（共）重合することを特徴としている。

[0009] このような本発明のオレフィン重合体の製造方法では、前記（B）脂肪族アミドと前記（C）有機アルミニウム化合物とを事前に混合した後に重合器内に添加することが好ましい。

[0010] 本発明のオレフィン重合体の製造方法では、前記（B）脂肪族アミドが、下記一般式（I）で表されることが好ましい。

[0011] $(C_m H_{2m+1} CO) N (CH_2 CH_2 OH)_2 \cdots (I)$

（一般式（I）中、 m は 1 ～ 30 の整数である。）

本発明のオレフィン重合体の製造方法では、前記（C）有機アルミニウム化合物が、下記一般式（II）で表されることが好ましい。

[0012] $R^a_m Al (OR^b)_n H_p \cdots (II)$

（式中、 R^a および R^b は、互いに同一でも異なっていてもよく、炭素原子数が 1 ～ 20、好ましくは 1 ～ 4 の炭化水素基を示し、 m は $0 < m \leq 3$ 、 n は $0 \leq n < 3$ 、 p は $0 \leq p < 3$ の数であり、かつ $m + n + p = 3$ である。）で表される有機アルミニウム化合物。

[0013] 本発明のオレフィン重合体の製造方法では、前記（B）脂肪族アミドと前記（C）有機アルミニウム化合物の添加比率（モル比）が $(C) / (B) = 0.01 \sim 4.0$ であることが好ましく、 $0.01 \sim 3.5$ であることがより好ましく、 $0.01 \sim 3.2$ であることがより一層好ましく、 $0.01 \sim 3.0$ であることがさらに好ましく、 $0.2 \sim 2.8$ であることがさらにより好ましく、 $0.3 \sim 2.6$ であることがさらに一層好ましい。

[0014] 本発明のオレフィン重合体の製造方法では、

前記（A）オレフィン重合用固体状触媒成分が、

（A-1）周期表第 3 族ないし第 12 族から選ばれる遷移金属化合物と、

（A-2）（a）有機金属化合物、

(b) 有機アルミニウムオキシ化合物、
(c) (A-1) と反応してイオン対を形成する化合物、
から選ばれる少なくとも 1 種の化合物と、
(A-3) 微粒子状担体と
からなることが好ましい。

[0015] 本発明のオレフィン重合体の製造方法では、(共) 重合を、懸濁液中、溶液中、または気相中で行うことが好ましい。

発明の効果

[0016] 本発明によれば、粒子性状に優れるオレフィン重合体が高い重合活性で得られ、加えて重合器壁および攪拌羽根などの重合器内部の汚れを効果的に抑制でき、また重合時にヒートスポットが発生し難く、シーティングやポリマー塊の発生を防止することができ、長期的に安定してオレフィンを重合することができるオレフィン重合体の製造方法を提供できる。

[0017] すなわち本発明では、(B) 脂肪族アミドと (C) 有機アルミニウム化合物とが同時に存在する重合器内で、オレフィンの (共) 重合を行うことにより、オレフィンの重合活性低下を少なくし、生産速度を低下させることなく、効果的に重合器内部での流動性を確保して、重合器壁や攪拌翼へのポリマー付着などを防止できるため、長期にわたって高活性での安定運転が可能となり、粒子性状に優れたオレフィン重合体を製造することができる。

[0018] また本発明のオレフィン重合体の製造方法は、懸濁重合、溶液重合、または気相重合等、幅広いプロセスに適用できる。

図面の簡単な説明

[0019] [図1] 図 1 は、実施例および比較例において (共) 重合時の重合器内壁の状態の評価する、重合法 (1) の工程の概略を示す。

[図2] 図 2 は、実施例および比較例において、重合活性を評価する、重合法 (2) の工程の概略を示す。

[図3] 図 3 は、流動層型気相重合反応器を用いて気相重合による運転性を評価した実施例 1-3 の重合工程の概略を示す。

[図4] 図4は、各評価段階での、オートクレーブ内壁へのポリマー付着の程度を示す図である。4-aは×、4-bは○、そして4-cは◎を示す。

発明を実施するための形態

[0020] 以下、本発明について具体的に説明する。

[0021] 本発明において、用語「（共）重合」は、重合および共重合の両方を包含する意味で用いる。また本発明において、用語「重合体」は、単独重合体だけでなく、共重合体をも包含した意味で用いることがある。

[0022] 本発明のオレフィン重合体の製造方法では、オレフィンの（共）重合を、（A）オレフィン重合用固体状触媒成分、（B）脂肪族アミド、および、（C）有機アルミニウム化合物の存在下で行う。まずはこれらの各成分について説明する。

[0023] （A）オレフィン重合用固体状触媒成分

（A）オレフィン重合用固体状触媒成分としては、周期表第3族ないし第12族から選ばれる遷移金属の化合物を含む固体状の触媒成分が挙げられ、具体的には、周期表第4～6族遷移金属化合物が粒子状担体に担持された担体担持型の遷移金属錯体系触媒成分、固体状チタン触媒成分と有機アルミニウム化合物とからなる固体状のチタン系触媒成分、三酸化クロムに酸化し得る任意のクロム化合物をシリカなどの無機酸化物固体に担持させたいわゆるフィリップス触媒成分、などが例示される。

[0024] これらのうちでは、担体担持型の遷移金属錯体系触媒成分に属する担体担持型のメタロセン系触媒成分が好ましく、特に、（A-1）シクロペンタジエニル骨格を有する周期表第4族の遷移金属化合物と、（A-2）（a）有機金属化合物、（b）有機アルミニウムオキシ化合物、（c）シクロペンタジエニル骨格を有する周期表第4族の遷移金属化合物と反応してイオン対を形成する化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物と、（A-3）微粒子状担体とを含む担体担持型のメタロセン系触媒成分が好ましい。更に好ましいのは、（A-1）シクロペンタジエニル骨格を有する周期表第4族の遷移金属化合物と、（A-2）有機アルミニウムオキシ化合物と、（A-3）微

粒子状担体、とを含む担体担持型のメタロセン系触媒成分である。

・担体担持型遷移金属錯体系触媒成分

次に、(A) オレフィン重合用固体状触媒成分として本発明で好ましく用いられる、担体担持型の遷移金属錯体系触媒成分について説明する。

[0025] 本発明の(A)成分として用いられる、担体担持型遷移金属錯体系触媒成分は、

(A-1) 周期表第4～6族遷移金属化合物

(A-2) (a) 有機金属化合物、

(b) 有機アルミニウムオキシ化合物、

(c) (A-1) と反応してイオン対を形成する化合物、

から選ばれる少なくとも1種の化合物、

(A-3) 微粒子状担体

とからなるものが好適である。以下(A-1)～(A-3)の各成分について説明する。

[0026] [(A-1) 周期表第4～6族遷移金属化合物]

本発明で用いられる遷移金属化合物は、公知のオレフィン重合能を有する周期律表4～6族の遷移金属化合物であれば特に制限は無いが、例えば周期律表4～6族の遷移金属ハロゲン化物、遷移金属アルキル化物、遷移金属アルコキシ化物、非架橋性または架橋性メタロセン化合物などである。

[0027] より好ましくは、周期律表4族の遷移金属ハロゲン化物、遷移金属アルキル化物、遷移金属アルコキシ化物、非架橋性または架橋性メタロセン化合物などである。これら遷移金属化合物(A)の具体例としては、遷移金属ハロゲン化物、遷移金属アルキル化物、遷移金属アルコキシ化物が挙げられ、具体的には、四塩化チタン、ジメチルチタニウムジクロライド、テトラベンジルチタン、テトラベンジルジルコニウム、テトラブトキシチタンなどが挙げられる。

[0028] 上記例示された遷移金属化合物の中でも重合活性などの観点から、非架橋性または架橋性メタロセン化合物が特に好ましく用いられる。上記非架橋性

または架橋性メタロセン化合物は、シクロペンタジエニル骨格を有する周期表第4族の遷移金属化合物であり、下記一般式 (I I I) で表される化合物を例示することができる。

[0029] $ML_x \cdots (I I I)$

一般式 (I I I) 中、Mは、周期表第4族の遷移金属であり、具体的には、ジルコニウム、チタンまたはハフニウムである。

[0030] Lは、遷移金属に配位する配位子（基）であり、少なくとも1個のLは、シクロペンタジエニル骨格を有する配位子であり、シクロペンタジエニル骨格を有する配位子以外のLは、炭素数が1～12の炭化水素基、アルコキシ基、アリーロキシ基、ハロゲン原子、トリアルキルシリル基、 $-SO_3R$ （ただし、Rはハロゲンなどの置換基を有していてもよい炭素数1～8の炭化水素基である。）または水素原子である。

[0031] xは、遷移金属の原子価であり、Lの個数を示す。

[0032] シクロペンタジエニル骨格を有する配位子としては、例えばシクロペンタジエニル基；メチルシクロペンタジエニル基、ジメチルシクロペンタジエニル基、トリメチルシクロペンタジエニル基、テトラメチルシクロペンタジエニル基、ペンタメチルシクロペンタジエニル基、エチルシクロペンタジエニル基、メチルエチルシクロペンタジエニル基、プロピルシクロペンタジエニル基、メチルプロピルシクロペンタジエニル基、ブチルシクロペンタジエニル基、メチルブチルシクロペンタジエニル基、ヘキシルシクロペンタジエニル基などのアルキル置換シクロペンタジエニル基；インデニル基；4，5，6，7-テトラヒドロインデニル基；フルオレニル基などを例示することができる。これらの基はハロゲン原子、トリアルキルシリル基などが置換していてもよい。

[0033] これらの遷移金属に配位する配位子の中では、アルキル置換シクロペンタジエニル基が特に好ましい。上記一般式 (I I I) で表される化合物が、シクロペンタジエニル骨格を有する基を2個以上含む場合、そのうち2個のシクロペンタジエニル骨格を有する基は、エチレン、プロピレンなどのアルキ

レン基；イソプロピリデン、ジフェニルメチレンなどのアルキリデン基；シリレン基；ジメチルシリレン基、ジフェニルシリレン基、メチルフェニルシリレン基などの置換シリレン基などを介して結合されていてもよい。また、2個以上のシクロペンタジエニル骨格を有する基は、同一であることが好ましい。

[0034] シクロペンタジエニル骨格を有する配位子以外の配位子としては、下記のようなものが挙げられる。炭素数が1～12の炭化水素基として具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ペンチル基などのアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基などのシクロアルキル基；フェニル基、トリル基などのアリール基；ベンジル基、ネオフィル基などのアラルキル基が例示される。

[0035] アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基などが例示される。アリーロキシ基としては、フェノキシ基などが例示される。

[0036] ハロゲンとしては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素などが例示される。 $-\text{SO}_3\text{R}$ で表される配位子としては、p-トルエンスルホナト基、メタンスルホナト基、トリフルオロメタンスルホナト基などが例示される。

[0037] 上記一般式 (I I I) で表される化合物は、例えば遷移金属の原子価が4である場合、より具体的には下記一般式 (I I I') で表される。

[0038] $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{M} \quad \cdots (\text{I I I}') \quad \text{---}$

(一般式 (I I I') 中、Mは、ジルコニウム、チタンまたはハフニウムであり、 R^1 は、シクロペンタジエニル骨格を有する基であり、 R^2 、 R^3 および R^4 は、互いに同一でも異なってもよく、シクロペンタジエニル骨格を有する基、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、ハロゲン原子、トリアルキルシリル基、 $-\text{SO}_3\text{R}$ または水素原子である)。

[0039] 本発明では、(A-1)として、上記一般式 (I I I') において R^2 、 R^3 および R^4 のうち1個がシクロペンタジエニル骨格を有する基である遷移金属化合物、例えば R^1 および R^2 がシクロペンタジエニル骨格を有する基である遷

移金属化合物が好ましく用いられる。この場合、これらのシクロペンタジエニル骨格を有する基は、アルキレン基、置換アルキレン基、アルキリデン基、シリレン基、置換シリレン基などを介して結合されていてもよい。また、 R^3 および R^4 は、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、ハロゲン原子、トリアルキルシリル基、 $-SO_3R$ または水素原子である。

[0040] 以下に、Mがジルコニウムである遷移金属化合物について具体的な化合物を例示する。ビス（インデニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（インデニル）ジルコニウムジブロミド、ビス（インデニル）ジルコニウムビス（p-トルエンスルホナト）、ビス（4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（フルオレニル）ジルコニウムジクロリド、エチレンビス（インデニル）ジルコニウムジクロリド、エチレンビス（インデニル）ジルコニウムジブロミド、エチレンビス（インデニル）ジメチルジルコニウム、エチレンビス（インデニル）ジフェニルジルコニウム、エチレンビス（インデニル）メチルジルコニウムモノクロリド、エチレンビス（インデニル）ジルコニウムビス（メタンスルホナト）、エチレンビス（インデニル）ジルコニウムビス（p-トルエンスルホナト）、エチレンビス（インデニル）ジルコニウムビス（トリフルオロメタンスルホナト）、エチレンビス（4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル）ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン（シクロペンタジエニル-フルオレニル）ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン（シクロペンタジエニル-メチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス（メチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス（ジメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス（トリメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス（インデニル）ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス（インデニル）ジルコニウムビス（トリフルオロメタンスルホナト）、r a

c-ジメチルシリレンビス {1- (2-メチル-4, 5-アセナフトシクロペンタジエニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンビス {1- (2-メチル-4, 5-ベンゾインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンビス {1- (2-メチル-4-イソプロピル-7-メチルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンビス {1- (2-メチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンビス {1- (2-メチルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス (4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルシリレンビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド、メチルフェニルシリレンビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド、ビス (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ビス (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジブromid、ビス (シクロペンタジエニル) メチルジルコニウムモノクロリド、ビス (シクロペンタジエニル) エチルジルコニウムモノクロリド、ビス (シクロペンタジエニル) シクロヘキシルジルコニウムモノクロリド、ビス (シクロペンタジエニル) フェニルジルコニウムモノクロリド、ビス (シクロペンタジエニル) ベンジルジルコニウムモノクロリド、ビス (シクロペンタジエニル) ジルコニウムモノクロリドモノハイドライド、ビス (シクロペンタジエニル) メチルジルコニウムモノハイドライド、ビス (シクロペンタジエニル) ジメチルジルコニウム、ビス (シクロペンタジエニル) ジフェニルジルコニウム、ビス (シクロペンタジエニル) ジベンジルジルコニウム、ビス (シクロペンタジエニル) ジルコニウムメトキシクロリド、ビス (シクロペンタジエニル) ジルコニウムエトキシクロリド、ビス (シクロペンタジエニル) ジルコニウムビス (メタンスルホナト)、ビス (シクロペンタジエニル) ジルコニウムビス (p-トルエンスルホナト)、ビス (シクロペンタジエニル) ジルコニウムビス (トリフルオロメタンスルホナト)、ビス (メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ビス (ジメチルシ

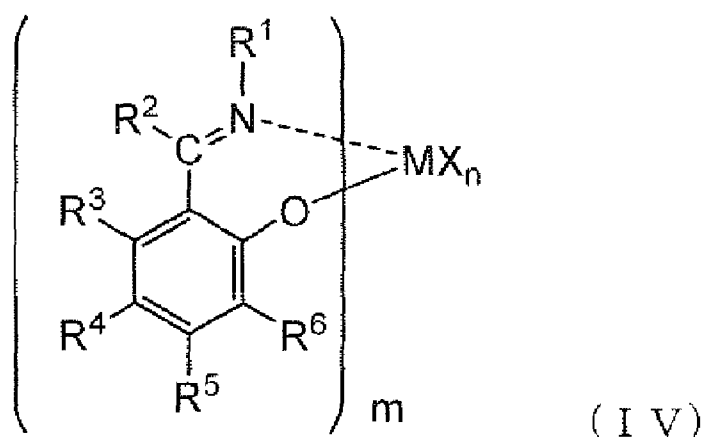
クロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ビス (ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムエトキシクロリド、ビス (ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムビス (トリフルオロメタンスルホナト)、ビス (エチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ビス (メチルエチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ビス (プロピルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ビス (メチルプロピルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ビス (ブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ビス (メチルブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ビス (メチルブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムビス (メタンスルホナト)、ビス (トリメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ビス (テトラメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ビス (ペンタメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ビス (ヘキシルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ビス (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリドなど。

[0041] なお、上記例示において、シクロペンタジエニル環の二置換体は 1, 2-および 1, 3-置換体を含み、三置換体は 1, 2, 3-および 1, 2, 4-置換体を含む。またプロピル、ブチルなどのアルキル基は、*n*-、*i*-、*sec*-、*tert*-などの異性体を含む。

[0042] また、本発明では上記のようなジルコニウム化合物において、ジルコニウム金属を、チタン金属またはハフニウム金属に置換えた遷移金属化合物を用いることもできる。また同様な立体構造を有するチタニウム化合物やハフニウム化合物、さらには臭化物、ヨウ化物などの他に、例えば特開平 3-9913 号公報、特開平 2-131488 号公報、特開平 3-21607 号公報、特開平 3-106907 号公報、特開平 3-188092 号公報、特開平 4-69394 号公報、特開平 4-300887 号公報、WO 01/27124 A 1 などに記載されているような遷移金属化合物を挙げることができる。

[0043] また、遷移金属化合物として、特開平 11-315109 号公報に記載されているような下記一般式 (IV) で表される遷移金属化合物も挙げられる。

[0044] [化1]



[0045] 式中、Mは周期律表第4～6族の遷移金属原子を示し、

mは、1～6の整数を示し、

R¹～R⁶は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示し、これらのうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよく、

また、mが2以上の場合にはR¹～R⁶で示される基のうち2個の基が連結されていてもよく（但し、R¹同士が結合されることはない）、

nは、Mの価数を満たす数であり、

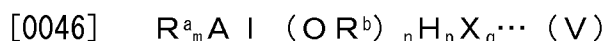
Xは、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示し、nが2以上の場合、Xで示される複数の基は互いに同一でも異なってもよく、またXで示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。

〔（A－2）成分〕

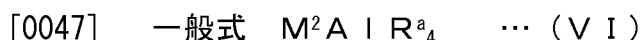
担体担持型遷移金属錯体系触媒成分を構成する（A－2）成分は、（a）有機金属化合物、（b）有機アルミニウムオキシ化合物、（c）（A－1）と反応してイオン対を形成する化合物、から選ばれる少なくとも1種の化合物である。

（a）有機金属化合物

本発明で用いられる（a）有機金属化合物として、具体的には下記のような一般式（V）、（V I）、（V I I）で表される周期律表第1、2族および第12、13族の有機金属化合物が用いられる。



（式中、 R^a および R^b は、互いに同一でも異なっていてもよく、炭素原子数が1～15、好ましくは1～4の炭化水素基を示し、 X はハロゲン原子を示し、 m は $0 < m \leq 3$ 、 n は $0 \leq n < 3$ 、 p は $0 \leq p < 3$ 、 q は $0 \leq q < 3$ の数であり、かつ $m + n + p + q = 3$ である。）で表される有機アルミニウム化合物。このような化合物の具体例として、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジイソブチルアルミニウムハイドライドを例示することができる。



（式中、 M^2 はLi、NaまたはKを示し、 R^a は炭素原子数が1～15、好ましくは1～4の炭化水素基を示す。）で表される周期律表第1族金属とアルミニウムとの錯アルキル化物。このような化合物としては、 $Li A I (C_2 H_5)_4$ 、 $Li A I (C_7 H_{15})_4$ などを例示することができる。



（式中、 R^a および R^b は、互いに同一でも異なっていてもよく、炭素原子数が1～15、好ましくは1～4の炭化水素基を示し、 M^3 はMg、ZnまたはCdである。）で表される周期律表第2族または第12族金属のジアルキル化合物。

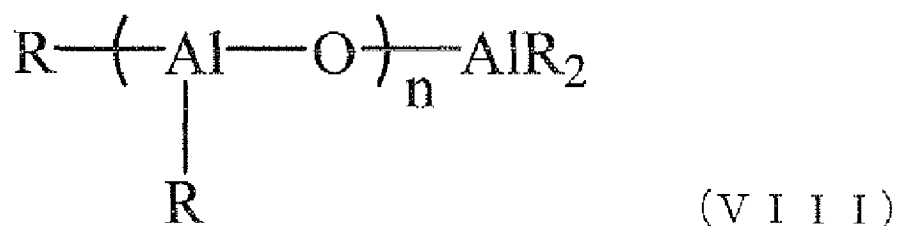
[0049] 上記の有機金属化合物のなかでは、有機アルミニウム化合物が好ましい。

また、このような有機金属化合物は、１種単独で用いてもよいし２種以上組み合わせて用いてもよい。

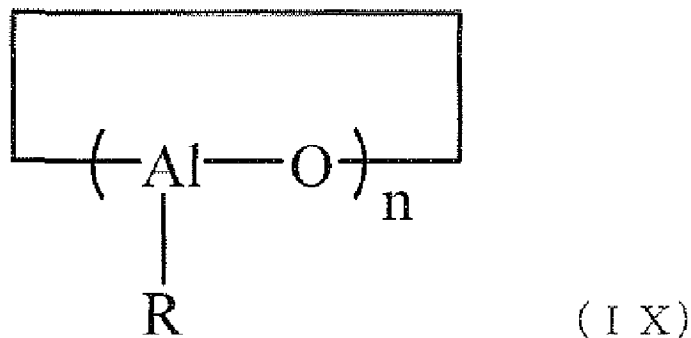
（b）有機アルミニウムオキシ化合物

有機アルミニウムオキシ化合物は、従来公知のアルミノキサンを用いることができる。具体的には、たとえば、下記一般式（V I I I）および／または下記一般式（I X）に代表される化合物をあげることができる。

[0050] [化2]



[0051] [化3]



[0052] （一般式（V I I I）および（I X）において、Rは炭素数１～１０の炭化水素基、nは２以上の整数を示す。）

有機アルミニウムオキシ化合物としては、上記一般式（V I I I）および（I X）において、Rがメチル基であるメチルアルミノキサンでnが３以上、好ましくは１０以上のものが好適に利用される。これらアルミノキサン類には、若干の有機アルミニウム化合物が混入していても差し支えない。また特開平２－７８６８７号公報に例示されているようなベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物であってもよい。特開平２－１６７３０５号公報に記載されている有機アルミニウムオキシ化合物、特開平２－２４７０１号

公報、特開平 3-103407 号公報に記載されている二種類以上のアルキル基を有するアルミノキサンなども好適に利用できる。

[0053] このような従来公知のアルミノキサンは、たとえば下記 (1) ~ (3) のような方法によって製造することができ、通常、炭化水素溶媒の溶液として得られる。

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

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

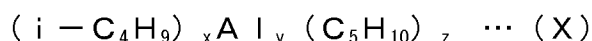
(3) デカン、ベンゼン、トルエン等の媒体中でトリアルキルアルミニウム等の有機アルミニウム化合物に、ジメチルスズオキシド、ジブチルスズオキシド等の有機スズ酸化物を反応させる方法。

[0054] なお、このアルミノキサンは、少量の有機金属成分を含有してもよい。また回収された上記のアルミノキサンの溶液から溶媒あるいは未反応有機アルミニウム化合物を蒸留して除去した後、溶媒に再溶解してもよい。

[0055] アルミノキサンを調製する際に用いられる有機アルミニウム化合物として具体的には、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリ *n*-ブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ *sec*-ブチルアルミニウム、トリ *tert*-ブチルアルミニウム、トリペンチルアルミニウム、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などのトリアルキルアルミニウム；トリシクロヘキシルアルミニウム、トリシクロオクチルアルミニウムなどのトリシクロアルキルアルミニウム；ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミ

ニウムブロミド、ジイソブチルアルミニウムクロリドなどのジアルキルアルミニウムハライド；ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのジアルキルアルミニウムハイドライド；ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシドなどのジアルキルアルミニウムアルコキシド；ジエチルアルミニウムフェノキシドなどのジアルキルアルミニウムアリーロキシドなどが挙げられる。

- [0056] これらのうち、トリアルキルアルミニウムおよびトリシクロアルキルアルミニウムが特に好ましい。また、この有機アルミニウム化合物として、下記一般式（X）



（一般式（X）中、 x 、 y 、 z は正の数であり、 $z \geq 2x$ である）で表わされるイソプレニルアルミニウムを用いることもできる。

- [0057] 上記のような有機アルミニウム化合物は、単独であるいは2種以上組み合わせて用いられる。アルミノキサンの調製の際に用いられる溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、シメンなどの芳香族炭化水素、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、ヘキサデカン、オクタデカンなどの脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロオクタン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素、ガソリン、灯油、軽油などの石油留分あるいは上記芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素のハロゲン化物とりわけ、塩素化物、臭素化物などの炭化水素溶媒が挙げられる。その他、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類を用いることもできる。これらの溶媒のうち特に芳香族炭化水素が好ましい。

- [0058] 上記のようなアルミノキサン類、有機アルミニウムオキシ化合物などの有機アルミニウムオキシ化合物は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

（c）（A-1）と反応してイオン対を形成する化合物

本発明の周期表第4族ないし6族から選ばれる遷移金属化合物（A-1）

と反応してイオン対を形成する化合物（以下、「イオン化イオン性化合物」という。）としては、特開平 1-501950 号公報、特開平 1-502036 号公報、特開平 3-179005 号公報、特開平 3-179006 号公報、特開平 3-207703 号公報、特開平 3-207704 号公報、USP 5321106 号などに記載されたルイス酸、イオン性化合物、ボラン化合物およびカルボラン化合物などを挙げることができる。さらに、ヘテロポリ化合物およびイソポリ化合物も挙げることができる。このようなイオン化イオン性化合物は、1 種単独でまたは 2 種以上組み合わせて用いられる。

[0059] 上記（A-2）成分として選択される、（a）有機金属化合物、（b）有機アルミニウムオキシ化合物、（c）（A-1）と反応してイオン対を形成する化合物、のうち、本発明においては、（b）有機アルミニウムオキシ化合物が特に好ましく用いられる。

[0060] [（A-3）微粒子状担体]

（A-3）微粒子状担体として具体的には、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 B_2O_3 、 CaO 、 ZnO 、 BaO 、 ThO_2 など、もしくはこれらを含む混合物、たとえば $\text{SiO}_2\text{-MgO}$ 、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-MgO}$ などの無機酸化金属担体、 MgCl_2 、 MgBr_2 、 MnCl_2 、 MnBr_2 などの無機塩化物担体、またはポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ 1-ブテン、ポリ 4-メチルー 1-ペンテン、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体などの有機担体を挙げることができる。また、粘土、その成分である粘土鉱物、イオン交換性層状化合物などを無機担体として用いることができる。

[0061] 無機化合物担体は、平均粒径が、 $1\sim 300\mu\text{m}$ 、好ましくは $3\sim 200\mu\text{m}$ の範囲にあることが望ましい。このような担体は、必要に応じて $100\sim 1000^\circ\text{C}$ 、好ましくは $150\sim 700^\circ\text{C}$ で焼成して使用される。

[0062] 無機塩化物は、そのまま用いてもよいし、ボールミル、振動ミルにより粉碎した後に用いてもよい。また、アルコールなどの溶媒に無機塩化物を溶解させた後、析出剤によって微粒子状に析出させたものを用いることもできる

。

[0063] 本発明で用いられる粘土は、通常粘土鉱物を主成分として構成される。また、本発明で用いられるイオン交換性層状化合物は、イオン結合などによって構成される面が互いに弱い結合力で平行に積み重なった結晶構造を有する化合物であり、含有するイオンが交換可能なものである。大部分の粘土鉱物はイオン交換性層状化合物である。また、これらの粘土、粘土鉱物、イオン交換性層状化合物としては、天然産のものに限らず、人工合成物を使用することもできる。また、粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物として、粘土、粘土鉱物、また、六方細密パッキング型、アンチモン型、 $CdCl_2$ 型、 CdI_2 型などの層状の結晶構造を有するイオン結晶性化合物などを例示することができる。このような粘土、粘土鉱物としては、カオリン、ベントナイト、木節粘土、ガイロメ粘土、アロフェン、ヒシングル石、パイロフィライト、ウンモ群、モンモリロナイト群、バーミキュライト、リョクデイ石群、パリゴルスカイト、カオリナイト、ナクライト、ディツカイト、ハロイサイトなどが挙げられ、イオン交換性層状化合物としては、 $\alpha-Zr(HAsO_4)_2 \cdot H_2O$ 、 $\alpha-Zr(HPO_4)_2$ 、 $\alpha-Zr(KPO_4)_2 \cdot 3H_2O$ 、 $\alpha-Ti(HPO_4)_2$ 、 $\alpha-Ti(HAsO_4)_2 \cdot H_2O$ 、 $\alpha-Sn(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ 、 $\gamma-Zr(HPO_4)_2$ 、 $\gamma-Ti(HPO_4)_2$ 、 $\gamma-Ti(NH_4PO_4)_2 \cdot H_2O$ などの多価金属の結晶性酸性塩などが挙げられる。本発明で用いられる粘土、粘土鉱物には、化学処理を施すことも好ましい。化学処理としては、表面に付着している不純物を除去する表面処理、粘土の結晶構造に影響を与える処理など、何れも使用できる。化学処理として具体的には、酸処理、アルカリ処理、塩類処理、有機物処理などが挙げられる。

[0064] 本発明で用いられるイオン交換性層状化合物は、イオン交換性を利用し、層間の交換性イオンを別の大きな嵩高いイオンと交換することにより、層間が拡大した状態の層状化合物であってもよい。このような嵩高いイオンは、層状構造を支える支柱的な役割を担っており、通常、ピラーと呼ばれる。また、このように層状化合物の層間に別の物質を導入することをインターカレ

ーションという。インターカレーションするゲスト化合物としては、 TiCl_4 、 ZrCl_4 などの陽イオン性無機化合物、 $\text{Ti}(\text{OR})_4$ 、 $\text{Zr}(\text{OR})_4$ 、 $\text{PO}(\text{OR})_3$ 、 $\text{B}(\text{OR})_3$ などの金属アルコキシド（Rは炭化水素基など）、 $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}]^{7+}$ 、 $[\text{Zr}_4(\text{OH})_{14}]^{2+}$ 、 $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{OCOCH}_3)_6]^+$ などの金属水酸化物イオンなどが挙げられる。これらの化合物は単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。また、これらの化合物をインターカレーションする際に、 $\text{Si}(\text{OR})_4$ 、 $\text{Al}(\text{OR})_3$ 、 $\text{Ge}(\text{OR})_4$ などの金属アルコキシド（Rは炭化水素基など）などを加水分解して得た重合物、 SiO_2 などのコロイド状無機化合物などを共存させることもできる。また、ピラーとしては、上記金属水酸化物イオンを層間にインターカレーションした後に加熱脱水することにより生成する酸化物などが挙げられる。これらのうち、好ましいものは粘土または粘土鉱物であり、特に好ましいものはモンモリロナイト、バーミキュライト、ペクトライト、テニオライトおよび合成雲母である。

[0065] 有機担体に用いる有機化合物としては、粒径が $1 \sim 300 \mu\text{m}$ の範囲にある顆粒状ないしは微粒子状固体を挙げることができる。具体的には、先に例示したように、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテンなどの炭素原子数が $2 \sim 14$ の α -オレフィンを主成分として生成される（共）重合体またはビニルシクロヘキサン、スチレンを主成分として生成される（共）重合体、およびそれらの変成体を例示することができる。

[0066] 〔担体担持型メタロセン系触媒成分〕

本発明で用いられる（A）オレフィン重合用固体状触媒成分として好ましく用いられるもののひとつである、担体担持型メタロセン系触媒成分について説明する。

[0067] 担体担持型のメタロセン系触媒成分は、メタロセン系遷移金属化合物が担体に担持されてなる触媒成分であって、好ましくは、前記（A-1）シクロペンタジエニル骨格を有する周期表第4族の遷移金属化合物と、前記（A-2）（b）有機アルミニウムオキシ化合物とが、前記（A-3）微粒子状担

体に担持されたものである。

[0068] このような担体担持型メタロセン系触媒は、(A-1) シクロペンタジエンル骨格を有する周期表第4族の遷移金属化合物と、(A-2) (b) 有機アルミニウムオキシ化合物と、(A-3) 微粒子状担体とを混合接触させることにより調製することができる。各成分の接触順序は任意に選ばれる。

[0069] 担体担持型メタロセン系触媒の調製に用いられる不活性炭化水素溶媒として具体的には、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；エチレンクロリド、クロルベンゼン、ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素あるいはこれらの混合物などを挙げるができる。

[0070] 担体担持型メタロセン系触媒成分を調製するに際して、(A-1) 遷移金属化合物は遷移金属原子換算で、(A-3) 微粒子状担体1g当り、通常0.001~1.0ミリモル、好ましくは0.005~0.5ミリモルの量で用いられ、(A-2) (b) 有機アルミニウムオキシ化合物はアルミニウム原子換算で、通常0.1~100ミリモル、好ましくは0.5~20ミリモルの量で用いられる。(C) 有機アルミニウム化合物を用いる場合は、(A-3) 微粒子状担体1g当り、通常0.001~1000ミリモル、好ましくは2~500ミリモルの量で用いられる。

[0071] 上記各成分を混合接触させる際の温度は、通常-50~150℃、好ましくは-20~120℃であり、接触時間は1~1000分間、好ましくは5~600分間である。

[0072] このようにして得られる担体担持型メタロセン系触媒成分には、(A-3) 微粒子状担体1g当たり、(A-1) 遷移金属化合物が遷移金属原子換算で約 5×10^{-6} ~ 10^{-3} モル、好ましくは 10^{-5} ~ 3×10^{-4} モルの量で担持され、(A-2) (b) 有機アルミニウムオキシ化合物がアルミニウム原子換算で約 10^{-3} ~ 10^{-1} モル、好ましくは 2×10^{-3} ~ 5×10^{-2} モルの量で担持

されていることが望ましい。

[0073] 本発明で用いられる (A) オレフィン重合用固体状触媒成分は、オレフィンが予備重合された予備重合触媒成分であってもよい。予備重合触媒は、前記 (A) オレフィン重合用触媒と、必要に応じて (D) 予備重合により生成するオレフィン重合体とから形成されている。

[0074] 上記のような予備重合触媒は、前記 (A-1) 遷移金属化合物と、前記 (A-2) (b) 有機アルミニウムオキシ化合物と、前記 (A-3) 微粒子状担体とからなる、必要に応じて (D) 予備重合により生成するオレフィン重合体とから形成されていてもよい。

[0075] このような予備重合触媒を調製する方法としては、例えば (A-1) 遷移金属化合物と、(A-2) (b) 有機アルミニウムオキシ化合物と、(A-3) 微粒子状担体とを不活性炭化水素溶媒中またはオレフィン媒体中で混合接触させて得られる固体触媒成分に、少量のオレフィンを予備重合する方法がある。予備重合触媒の調製に用いられる不活性炭化水素溶媒としては、前記担体担持型メタロセン系触媒を調製する際に用いられる不活性炭化水素溶媒と同様のものが挙げられる。

[0076] 予備重合時に用いられるオレフィン、エチレンを 100~0 モル%、プロピレンを 0~49 モル%および炭素原子数が 4 以上のオレフィンを 0~100 モル%の範囲、好ましくはエチレンを 100~0 モル%、プロピレンを 0~20 モル%および炭素原子数が 4 以上のオレフィンを 0~100 モル%の範囲、より好ましくはエチレンを 100~20 モル%、プロピレンを 0~20 モル%および炭素原子数が 4 以上のオレフィンを 0~80 モル%の範囲、特に好ましくはエチレンを 100~20 モル%および炭素原子数が 4 以上のオレフィンを 0~80 モル%の範囲で含有していることが望ましい。

[0077] 炭素原子数が 4 以上のオレフィンとして具体的には、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどの炭素原子数が 4~20 の α -オレフィンが挙げ

られる。

[0078] さらに、シクロペンテン、シクロヘプテン、ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、テトラシクロドデセン、2-メチル1, 4, 5, 8-ジメタノー1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、スチレン、ビニルシクロヘキサン、ジエン類などを用いることもできる。

[0079] 予備重合触媒を調製するに際して、(A-1) 遷移金属化合物は遷移金属原子換算で、(A-3) 微粒子状担体1 g当り、通常0.001~1.0ミリモル、好ましくは0.005~0.5ミリモルの量で用いられ、(A-2) (b) 有機アルミニウムオキシ化合物はアルミニウム原子換算で、通常0.1~100ミリモル、好ましくは0.5~20ミリモルの量で用いられる。

[0080] 上記のようにして得られた予備重合触媒は、(A-3) 微粒子状担体1 g当たり、(A-1) 遷移金属化合物が遷移金属原子換算で約 5×10^{-6} ~ 10^{-3} モル、好ましくは 10^{-5} ~ 3×10^{-4} モルの量で担持され、(A-2) (b) 有機アルミニウムオキシ化合物がアルミニウム原子換算で約 10^{-3} ~ 10^{-1} モル、好ましくは 2×10^{-3} ~ 5×10^{-2} モルの量で担持され、予備重合により生成するオレフィン重合体(D)が、約0.1~500 g、好ましくは0.3~300 g、特に好ましくは1~100 gの量で担持されていることが望ましい。

[0081] なお、本発明で用いられる(A)オレフィン重合用固体状触媒成分は、上記のような各成分以外にも重合に有用な他の成分を含むことができる。このような本発明で用いられるオレフィン重合用触媒は、優れた重合活性でオレフィンを重合させることができる。

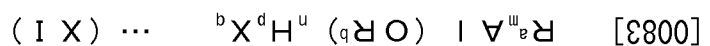
[0082] また、担体担持型メタロセン系触媒成分には、必要に応じて(E)有機アルミニウム化合物や非イオン性界面活性剤を触媒合成時または予備重合時に任意に添加されることにより含まれていてもよい。

(E) 有機アルミニウム化合物

本発明において、必要に応じて用いられる有機アルミニウム化合物(E)

としては、以下の一般式 (X1)、(X11)、(X111) に示す化合物

を用いることができる。



(式中、 R^a および R^b は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が

1 ~ 15、好ましくは 1 ~ 4 の炭化水素基を示し、X はハロゲン原子を示し

、 m は $0 < m \leq 3$ 、 n は $0 \leq n < 3$ 、 p は $0 \leq p < 3$ 、 q は $0 \leq q < 3$ の数

であり、かつ $m + n + p + q = 3$ である。) で表される有機アルミニウム化

合物。

[0084] 具体的には、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリ-

n-ブチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリペンチルアルミニ

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

ルアルミニウムなど、トリ-n-アルキルアルミニウム、トリn-プロピル

アルミニウム、トリn-ブチルアルミニウム、トリn-ペンチルアルミニ

ウム、トリn-ヘキシルアルミニウム、トリn-オクチルアルミニウム、トリn-

デシルアルミニウム、トリn-ドデシルアルミニウム、トリn-テトラデシル

アルミニウム、トリn-ヘキサデシルアルミニウム、トリn-オクタデシル

アルミニウム、トリn-ドデシルアルミニウム、トリn-ヘキサデシルアルミニ

ウム、トリn-オクタデシルアルミニウム、トリn-ドデシルアルミニウム

など、トリ分岐鎖アルキルアルミニウム、トリシクロヘキシルアルミニ

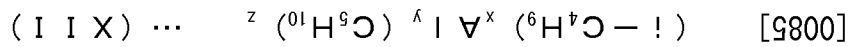
ウム、トリシクロオクチルアルミニウムなど、トリシクロアルキルアルミニ

ウム、トリフェニルアルミニウム、トリトリルアルミニウムなど、トリアリ-

ルアルミニウム、ジn-プロピルアルミニウム、ジn-ブチルアルミニウム

アルミニウム、ハイトライトなどのジアルキルアルミニウム、ハイトライトなど

を例示することができる。



(式中、x、y、z は正の数であり、 $z \geq 2$ である。) で表されるn-ブ

シニルアルミニウムなど、アルケニルアルミニウム、n-ブチルアルミニ

ウム、n-ペンチルアルミニウム、n-ヘキシルアルミニウム、n-オクチルアルミニ

ムイソプロポキシドなどのアルキルアルミニウムアルコキシド、ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジ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など。

[0086] $R^{a_{2.5}}Al(OR^b)_{0.5} \cdots (XIII)$

(式中、 R^a および R^b は、互いに同一でも異なっていてもよく、炭素原子数が1～15、好ましくは1～4の炭化水素基を示す。)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フェノキシド、ジエチルアルミニウム(2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノキシド)、エチルアルミニウムビス(2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノキシド)、ジイソブチルアルミニウム(2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノキシド)、イソブチルアルミニウムビス(2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノキシド)などのアルキルアルミニウムアリーロキシド、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジ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、ジイソブチルアルミニウムクロリ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などの部分的にハロゲン化されたアルキルアルミニウム、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などその他の部分的に水素化されたアルキルアルミニウム、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な

どを挙げることができる。

[0087] また上記有機アルミニウム化合物に類似する化合物も使用することができる、たとえば窒素原子を介して2以上のアルミニウム化合物が結合した有機アルミニウム化合物を挙げるができる。このような化合物として具体的には、 $(C_2H_5)_2Al \mid N(C_2H_5)Al \mid (C_2H_5)_2$ などを挙げるができる。好ましくはトリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムである。

[0088] (E) 有機アルミニウム化合物を用いる場合は、(A-3) 微粒子状担体 1 g 当り、通常 0.001 ~ 1000 ミリモル、好ましくは 0.01 ~ 500 ミリモルの量で用いられる。

[0089] 非イオン系界面活性剤は後ほど述べるような脂肪族アミドやそれ以外にもエステル型、エーテル型、エトキシレート型、ポリエチレングリコール型などを用いてもよい。非イオン系界面活性剤を用いる場合は、(A-1)、(A-2)、(A-3) と、を混合接触させて調製した固体触媒成分 100 重量部に対して、非イオン系界面活性剤 0.1 ~ 20 重量部、好ましくは 0.15 ~ 20 重量部、更に好ましくは 0.2 ~ 5 重量部の量で用いられる。

[0090] (B) 脂肪族アミド

本発明で用いられる (B) 脂肪族アミドは、一般的に非イオン性界面活性剤として用いられるものであり、従来公知の脂肪族アミドであれば何ら制限なく使用できる。(B) 脂肪族アミドとしては、好ましくは、下記一般式 (I) で表される化合物が挙げられる。

[0091] $(C_m H_{2m+1} CO) N (CH_2 CH_2 OH)_2 \cdots (I)$

一般式 (I) 中、 $(C_m H_{2m+1})$ で表されるアルキル基の炭素原子数を示す m は、1 ~ 30、好ましくは 6 ~ 20、より好ましくは 8 ~ 18 の範囲であることが望ましい。

[0092] 本発明で好適に用いられる (B) 脂肪族アミドとして、具体的には、例えばラウリルジエタノールアミド、セチルジエタノールアミド、ステアリルジエタノールアミド、オクチルジエタノールアミド、ノニルジエタノールアミド、s e c -ラウリルジエタノールアミドなどの高級脂肪族アミドが挙げら

れる。これらのなかではラウリルジエタノールアミドが好ましい。

[0093] なお、非イオン性界面活性剤と呼ばれる化合物としては、エステル型、エーテル型、エトキシレート型、ポリエチレングリコール型など多数知られているが、本発明においては、上記一般式（I）で表される脂肪族アミドが、発明の効果を示す上で、特に好ましく用いられる。

[0094] （C）有機アルミニウム化合物

本発明で用いられる（C）有機アルミニウム化合物としては、従来公知の有機アルミニウム化合物を特に制限なく用いることができるが、好ましくは、下記一般式（I I）で表される化合物が挙げられる。

[0095] $R^a_m A I (OR^b)_n H_p \quad \cdots (I I)$

（式中、 R^a および R^b は、互いに同一でも異なっていてもよく、炭素原子数が1～20、好ましくは1～4の炭化水素基を示し、 m は $0 < m \leq 3$ 、 n は $0 \leq n < 3$ 、 p は $0 \leq p < 3$ の数であり、かつ $m + n + p = 3$ である。）

上記一般式（I I）で表される化合物として具体的には、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリー n －ブチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリペンチルアルミニウム、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などのトリー n －アルキルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリー sec －ブチルアルミニウム、トリー $tert$ －ブチルアルミニウム、トリー2－メチルブチルアルミニウム、トリー3－メチルブチルアルミニウム、トリー2－メチルペンチルアルミニウム、トリー3－メチルペンチルアルミニウム、トリー4－メチルペンチルアルミニウム、トリー2－メチルヘキシルアルミニウム、トリー3－メチルヘキシルアルミニウム、トリー2－エチルヘキシルアルミニウムなどのトリ分岐鎖アルキルアルミニウム、トリシクロヘキシルアルミニウム、トリシクロオクチルアルミニウムなどのトリシクロアルキルアルミニウム、トリフェニルアルミニウム、トリトリルアルミニウムなどのトリアリールアルミニウム、ジイソプロピルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなど

のジアルキルアルミニウムハイドライドなどを例示することができる。

[0096] 上記一般式 (I I) で表される化合物の中でも特に好ましい態様としては、 p が 0 である、下記一般式 (I I - a) で表される化合物が挙げられる。

[0097] $R^a_m A I (OR^b)_n \cdots (I I - a)$

(一般式 (I I - a) 中、 R^a は炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基を示し、 R^b は炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基を示し、 m は 0 ~ 3 の整数を示し、 n は 0 ~ 3 の整数を示し、 $m + n$ は 3 である。)

一般式 (I I - a) で表される有機アルミニウム化合物としては、具体的にはトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリ 2-エチルヘキシルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム；イソプレニルアルミニウムなどのアルケニルアルミニウム、ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジイソブチルアルミニウムメトキシド、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムなどのアルコキシアルミニウムが挙げられる。

[0098] 上記一般式 (I I - a) で表される有機アルミニウム化合物の中では、 R^a が炭素数 6 ~ 20 の炭化水素基で、 R^b が炭素数 6 ~ 20 の炭化水素基である化合物のように、置換する炭素原子数の多い炭化水素基を有していると、重合反応系中に装入しても、触媒の活性低下を引き起こし難いとの観点において好ましい。また、 R^a が炭素数 1 ~ 4 の炭化水素基で、 R^b が炭素数 1 ~ 4 の炭化水素基である化合物のように、置換する炭素原子数の少ない炭化水素基を有していると、単位重量当たりの化合物のモル数が多くなるため、添加する重量が少なくても本発明の効果を示すため、化合物コスト低減の面で好ましい。さらに、 R^a が炭素数 1 ~ 4 の炭化水素基で、 R^b が炭素数 1 ~ 4 の炭化水素基である化合物は、単位モル当たりの化合物の重量が軽いため、気相重合反応においてより好適に用いられる。上記炭化水素基は好ましくはアルキル基である。 m は好ましくは 2 または 3 であり、 n は好ましくは 0 または 1 である。このなかでもコスト低減や活性向上効果、運転性の面から総合する

と特に好ましいのが、 R^a が炭素数1～8の炭化水素基であり、 R^b が炭素数1～8の炭化水素基であり、この中でも更に好ましいのが R^a がエチル基であり、 R^b がエチル基であり $m=2$ 、 $n=1$ である化合物である。

[0099] オレフィン重合体の製造

本発明のオレフィン重合体の製造方法では、上述した（A）オレフィン重合用固体状触媒成分、（B）脂肪族アミド、および、（C）有機アルミニウム化合物の存在下に、一種以上のオレフィンを、重合器内で（共）重合する。

[0100] （共）重合の際の、（A）オレフィン重合用固体状触媒成分、（B）脂肪族アミド、（C）有機アルミニウム化合物の添加方法は任意に選ばれるが、例えば以下の方法が例示される。

i）（B）、（C）の順で別々に重合器内に投入する。

i i）（C）、（B）の順で別々に重合器内に投入する。

i i i）（B）と（C）とを無溶媒または溶媒中で混合接触させた後、重合器内に投入する。

i v）（B）と（C）とを無溶媒または溶媒中で混合接触させた後、重合器内に混合液並びに別途（B）を投入する。

v）（B）と（C）とを無溶媒または溶媒中で混合接触させた後、重合器内に混合液並びに別途（C）を投入する。

[0101] なお、（A）オレフィン重合用固体状触媒成分の添加方法も任意であり、初めに（A）を添加した後に、前記 i）～v）の方法で（B）、（C）を添加してもよいし、i）～v）の方法で（B）、（C）を添加した後に、（A）を添加してもよい。この中で好ましい方法は（B）と（C）とを無溶媒または溶媒中で混合接触させた後、重合器内に投入して（A）を添加する方法である。

[0102] また、（B）脂肪族アミドと前記（C）有機アルミニウム化合物の添加比率も任意ではある。具体的には、 $(C)/(B) = 0.01 \sim 4.0$ となるモル比で用いるのが好ましく、 $0.01 \sim 3.5$ であることがより好ましく

、0.01～3.2であることがより一層好ましく、0.01～3.0であることがさらに好ましく、0.2～2.8であることがさらに好ましく、0.3～2.6であることがさらに一層好ましい。

[0103] これら好ましい範囲として提示した添加比率は、(B) 脂肪族アミドと (C) 有機アルミニウム化合物の種類によって効果の発現には多少の相違が生じる。(B) が $(C_m H_{2m+1} CO) N (CH_2 CH_2 OH)_2$ で表わされる場合には、カルボニル基のCOとアルコール基のOHが合計3つあるため、効果の観点から (C) 有機アルミニウム化合物は最大でも脂肪族アミドのカルボニル基並びにアルコール基の総計に見合うモル比までの量が好ましい。

[0104] また、重量比としては、(C) / (B) = 0～3となる重量比で用いるのが好ましい。この中でも効果が大きく好ましいのが (C) / (B) = 0.1～2.5重量比であり、特に好ましいのは (C) / (B) = 0.2～2重量比である。

[0105] 本発明のオレフィン重合体の製造方法においては、(共) 重合は、懸濁液中、溶液中、または気相中のいずれでも行うことができる。すなわち本発明において、オレフィンの重合は、スラリー重合または気相重合により好適に行われる。

[0106] スラリー重合において用いられる不活性化炭化水素媒体としては、具体的には、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；エチレンクロリド、クロルベンゼン、ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素あるいはこれらの混合物などを挙げることができる。これらの不活性化炭化水素溶媒のうちで脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素が好ましい。

[0107] オレフィンの重合温度は、スラリー重合を実施する際には、通常－50～150℃、好ましくは0～100℃の範囲であることが望ましい。気相重合を実施する際には、重合温度は通常0～120℃、好ましくは20～100

°Cの範囲であることが望ましい。また、重合圧力は、通常、常圧～10 MPaゲージ圧、好ましくは常圧～5 MPaゲージ圧の条件下であり、重合反応は、回分式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行うことができる。

[0108] さらに重合を反応条件の異なる2段以上に分けて行うことも可能である。得られるオレフィン重合体の分子量は、重合系に水素を存在させるか、または重合温度を変化させることによっても調節することができる。

[0109] 重合時に用いられるオレフィンとしては、エチレンおよび炭素数3～20の α -オレフィン、例えばエチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどが挙げられ、これらより選ばれるオレフィンを1種単独で、また2種以上組み合わせて用いることができる。また、本発明のオレフィン重合体の製造においては、これらのオレフィン以外の共重合モノマーを含んでいてもよい。共重合モノマーとしては、炭素数が3～20の環状オレフィン、例えばシクロペンテン、シクロヘプテン、ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、テトラシクロドデセン、2-メチル-1, 4, 5, 8-ジメタノー-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレンなどを挙げることもできる。さらにスチレン、ビニルシクロヘキサン、ジエンなどを用いることもできる。

[0110] これらの中では、エチレンを100～0モル%、プロピレンを0～49モル%および炭素原子数が4以上のオレフィンを0～100モル%の範囲、好ましくはエチレンを100～0モル%、プロピレンを0～20モル%および炭素原子数が4以上の α -オレフィンを0～100モル%の範囲、より好ましくはエチレンを100～20モル%、プロピレンを0～20モル%および炭素原子数が4以上の α -オレフィンを0～80モル%の範囲、特に好ましくはエチレンを100～20モル%および炭素原子数が4以上の α -オレフィンを0～80モル%の範囲で含有しているオレフィンモノマーを重合に供

することが望ましい。そのなかでも、本発明では、エチレンを主モノマーとするエチレン系重合体を製造することが好ましく、エチレン系重合体としては、エチレン成分を50モル%以上含み、必要に応じて、炭素数4ないし10の α -オレフィン成分を含む（共）重合体が好ましい。

[0111] 重合に際して（A）オレフィン重合用触媒は、（A-1）遷移金属化合物中の遷移金属原子に換算して、重合容積1リットル当たり通常 $10^{-8} \sim 10^{-3}$ モル、好ましくは $10^{-7} \sim 10^{-4}$ モルの量で用いられることが望ましい。（A-2）有機アルミニウムオキシ化合物はアルミニウム原子換算で、（A-1）遷移金属化合物中の遷移金属原子1モル当たり、10～500モル、好ましくは20～200モルの量で用いられることが望ましい。

[0112] （B）脂肪族アミドは、重合容積1リットル当たり、通常0.1～500mg、好ましくは0.2～200mg、特に好ましくは0.5～100mgの量で用いられることが望ましい。

[0113] （C）有機アルミニウム化合物は、重合容積1リットル当たり、通常0.1～500mg、好ましくは0.2～200mg、特に好ましくは0.5～100mgの量で用いられることが望ましい。

実施例

[0114] 以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0115] 本発明の遷移金属化合物を含む触媒の存在下、オレフィンの重合によって得られる重合体の物性・性状を測定する方法を下記した。

[0116] 〔メルトフローレート（MFR）〕

ASTM D-1238の標準法により、190℃、2.16kg荷重下で測定された数値である。

[0117] 〔嵩比重〕

JIS K-6721に従って測定した。

[0118] 〔密度〕

190℃に設定した神藤金属工業社製油圧式熱プレス機を用い、100k

g/cm^2 の圧力で0.5mm厚のシートを成形し（スペーサー形状：240×240×0.5mm厚の板に45×45×0.5mm、9個取り）、20℃に設定した別の神藤金属工業社製油圧式熱プレス機を用い、100kg/ cm^2 の圧力で圧縮することで冷却して測定用試料を作成した。熱板は5mm厚のSUS板を用いた。

[0119] このプレスシートを120℃で1時間熱処理し、1時間かけて直線的に室温まで徐冷したのち、密度勾配管で測定した。

[0120] 以下の実施例および比較例において、用いた脂肪族アミドの分子量は以下の方法により測定した。また、（共）重合時の重合器内壁の状態の評価は下記重合法（1）により、重合活性の評価は下記重合法（2）により、それぞれ評価した。

[0121] ・（B）脂肪族アミドの分子量

（B）脂肪族アミドの分子量は、以下のGC-MSにより測定した。

[0122] 機種：島津製作所製QP-2010Plus

カラム：IC-5MS（0.32φ×30m 膜厚0.5μm）

カラムオープン温度：70℃

気化室温度：250℃

昇温パターン：70℃→（10℃/min）→320℃

キャリアガス：He（120kPa）

スプリット比：50

測定はサンプルをそのまま、測定してもGC-MSにて検出されにくいことからサンプルをトリメチルシリル化（以下TMS化）して分子量の測定を行った。今回の実験に使用した（B）脂肪族アミドであるケミスタット2500（三洋化成工業（株）製、脂肪族ジエタノールアミド）を測定した結果、メイン化合物として2つのトリメチルシリル基がついたTMS化合物が検出された。このトリメチルシリル基がついた化合物の分子量は431であった。これを鑑み、実際の構造を解析したところ、メイン構造の分子量が287であった。以下、（B）脂肪族アミドと前記（C）有機アルミニウム化合

物の添加比率（モル比）を算出する際、成分（B）の分子量は287として計算を行った。なお、この分子量測定結果より、ケミスタット2500の主成分は、ラウリルジエタノールアミド（ $C_{11}H_{23}CO$ ） $N(CH_2CH_2OH)_2$ であることがわかった。

[0123] ・重合法（1）：オートクレーブ器壁状態評価

以下の実施例および比較例において、オートクレーブ器壁状態評点は下記の重合法（1）により行った。

[0124] なお、本実施例並びに比較例で使用される溶媒は、全て脱水溶媒である。

[0125] オートクレーブ器壁状態評価におけるスラリー重合方法の概略を図1に記載する。

[0126] 室温にて重合容器にヘプタンを装入し、系内をエチレンで置換した後、1-ヘキセンとオレフィン重合用固体状触媒成分（（A）-aとする）を装入し、55℃に温度を昇温した。なお、（（A）-a）を添加し、55℃になるまでに約10分程度の時間がかかる。

[0127] 脂肪族アミド（B）ならびに有機アルミニウム化合物（C）を装入し、その後、再びオレフィン重合用固体状触媒成分（（（A）-b）とする）を添加した。系内をエチレンで加圧し、所定の温度まで昇温して重合を行った。

[0128] 通常の重合は、図1でオレフィン重合用固体状触媒成分（（A）-a）を添加したところでスカベンジャーとしてアルキルアルミニウムを使用するが、アルキルアルミニウム自身が帯電防止剤としても働くため、化合物（B）（帯電防止剤）の評価ができない。そこで、本実施例では、アルキルアルミニウムの代わりに、オレフィン重合用固体状触媒成分（（A）-a）をスカベンジャーとして使用している。

[0129] 図1で、オレフィン重合用固体状触媒成分（（A）-a）を使用しなければ、ポリマー収量は極端に少なくなる。オレフィン重合用固体状触媒成分（（A）-b）の一部活性点が系中の不純物で失活するため、図1でオレフィン重合用固体状触媒成分（（A）-b）を使用しなければ、ポリマーはほとんど得られない。オレフィン重合用固体状触媒成分（（A）-a）に含まれ

るアルミニウム（アルミノキサン由来）がスカベンジャーとして働き、オレフィン重合用触媒（（A）-a）の活性点が失活するためである。

[0130] （共）重合後のオートクレーフ器壁状態は、以下の基準により評価した。

[0131] ◎・・・オートクレーフの器壁等にポリマーの付着が認められなかった

○・・・オートクレーフの器壁等にポリマーの付着がほんのわずかに認められた

×・・・オートクレーフの器壁等にポリマーの付着が認められた

・重合法（2）：重合活性評価

以下の実施例および比較例において重合活性の評価は、下記の重合法（2）

）により行った。なお、本実施例並びに比較例で使用される溶媒は全て脱水

溶媒である。

[0132] オートクレーフでの重合活性を評価するスラリー重合方法を図2に

記載する。

[0133] 室温にて重合容器にヘプタンを装入し、系内をエチレンで置換した後、1

－ヘキセンとスカベンジャーとして、最低限のトリイソブチルアルミニウム

（0.06mmol）を使用した。その後、脂肪族アミド（B）ならびに有

機アルミニウム化合物（C）を添加し、オレフィン重合用固体状触媒成分（

A）を装入し、系内をエチレンで加圧し、所定の温度まで昇温して重合を行

った。

[0134] 上記のオートクレーフ器壁状態評価ではスカベンジャーとしてオレフィン

重合用触媒を使用したか、上記のようにオレフィン重合用触媒を使用すると

スカベンジャーとして全量が消費されずに系内にオレフィン重合用触媒が残

留すると、その触媒自体が活性を発現するため、活性評価がきちんとできな

い。そこで、活性評価の場合は、活性に寄与しない最低量のトリイソブチル

アルミニウムをスカベンジャーとして使用することで、活性評価可能な方法

とした。

[0135] なお、図2でトリイソブチルアルミニウムを使用しなければ、ポリマー収

量は極端に少なくなる。オレフィン重合用固体状触媒成分（A）の一部活性

点が系中の不純物で失活するためであり、上記のオートクレーフ器壁状態評価のようにスカベンジャーとして、オレフィン重合用固体触媒成分 ((A) -a) を使用し、オレフィン重合用固体触媒成分 ((A) -a) に関する評価の再現性が得られない。これは、オレフィン重合用固体触媒成分 ((A) -a) に含まれるアルミニウム (アルミニウム (アルミニウム (スカベンジャー) として働いた後に、消費されていないオレフィン重合用固体触媒成分 ((A) -a) に含まれるアルミニウムが残存しているため、オレフィン重合用固体触媒成分 ((A) -a) 自身が重合性能を示すため、活性の再現性が得られないためである。

[0136] 調製例 1] (固体触媒成分 ((I) の調製)

特開 2000-327707 に開示された方法で合成した。具体的には、250°C で 10 時間乾燥したシリカ 10 kg を、154 リットルのトルエンに懸濁した後、0°C まで冷却した。その後、この懸濁液に、メチルアミノキサンのトルエン溶液 (A1 = 1.52 モル/リットル) 50.5 リットルを 1 時間かけて滴下した。この際、系内の温度を 0~5°C の範囲に保った。引き続き 0°C で 30 分間反応させ、次いで 1.5 時間かけて 95°C まで昇温し、その温度で 4 時間反応させた。その後 60°C まで降溫し、上澄液をデカンテーション法により除去した。このようにして得られた固体成分をトルエンで 2 回洗浄した後、トルエン 100 リットルで再懸濁し、全量を 160 リットルとした。

[0137] このようにして得られた懸濁液に、ピス (1, 3-*n*-ブチルメチルシクロペンタジエンル) ジルコニウムジクロロリドのトルエン溶液 ($Zr = 25$, 7 ミリモル/リットル) 22.0 リットルを 80°C で 30 分間かけて滴下し、さらに 80°C で 2 時間反応させた。その後、上澄液を除去し、ヘキサンで 2 回洗浄することにより固体触媒成分 ((I) を得た。

[0138] 調製例 2] (予備重合固体触媒成分 ((I) の調製)

特開 2000-327707 に開示した方法で合成した。具体的には、充分に窒素置換した 350 リットルの反応器に、上記で調製した固体触媒成分

7. 0 k g とヘキサンを装入し、全容積を 2 8 5 リットルにした。系内を 1 0 °C まで冷却した後、エチレンを 8 N m³/h の流量で 5 分間ヘキサン中に吹き込んだ。この間、系内の温度は、1 0 ~ 1 5 °C に保持した。その後、エチレンの供給を停止し、トリイソブチルアルミニウムを 2. 4 モルおよび 1 - ヘキセンを 1. 2 k g 装入した。系内を密閉系にした後、8 N m³/h の流量でエチレンの供給を再度開始した。1 5 分後、エチレンの流量を 2 N m³/h に下げ、系内の圧力を 0. 8 k g / c m²-G にした。この間に、系内の温度は 3 5 °C まで上昇した。その後、系内の温度を 3 2 ~ 3 5 °C に調節しながら、エチレンを 4 N m³/h の流量で 3. 5 時間供給した。この間、系内の圧力は 0. 7 ~ 0. 8 k g / c m²-G に保持されていた。次いで、系内を窒素により置換を行った後、上澄み液を除去し、ヘキサンで 2 回洗浄した。このようにして予備重合固体触媒成分 (i i) を得た。以下の実施例および比較例では、これをオレフィン重合用固体触媒成分 (A) として使用した (なお (A) - a 、 (A) - b もこれと同じである) 。

[0139] [調製例 3] (帯電防止剤組成物 1 の調製)

十分に窒素置換した 1 0 0 m l の三角フラスコに成分 (B) にあたる高級脂肪酸族アミド (商品名 : ケミスタット 2 5 0 0 、三洋化成工業 (株) 製) のトルエン溶液 (4. 0 6 m g / m l) を 8. 8 6 m l いれ、これに成分 (C) にあたるジエチルアルミニウムエトキシドのトルエン溶液 (4. 2 5 m g / m l) を 1. 4 1 m l 入れた。これにトルエン 1 0. 2 7 m l を加えて、溶液状の帯電防止剤組成物 1 を調製した。この溶液にはケミスタット 2 5 0 0 が 3 6 m g とジエチルアルミニウムエトキシドが 6 m g 含まれている。

[0140] [調製例 4] (帯電防止剤組成物 2 の調製)

十分に窒素置換した 1 0 0 m l の三角フラスコに成分 (B) にあたる高級脂肪酸族アミド (商品名 : ケミスタット 2 5 0 0 、三洋化成工業 (株) 製) のトルエン溶液 (4. 0 6 m g / m l) を 8. 8 6 m l いれ、これに成分 (C) にあたるジエチルアルミニウムエトキシドのトルエン溶液 (4. 2 5 m g / m l) を 5. 6 4 m l 入れた。これにトルエン 1 4. 5 0 m l を加えて、

[0141] [調製例 5] (帯電防止剤組成物 3 の調製)
 溶液状の帯電防止剤組成物 2 を調製した。この溶液にはケミスタット 250
 O が 36 mg とジエチルアルミニウムエトキシドが 24 mg 含まれている。

[0142] [調製例 6] (帯電防止剤組成物 4 の調製)
 充分に窒素置換した 100 ml の三角フラスコに成分 (B) にあたる高級
 脂肪族アミド (商品名: ケミスタット 2500、三洋化成工業 (株) 製) の
 トルエン溶液 (4.06 mg/ml) を 8.86 ml いれ、これに成分 (C)
) にあたるジエチルアルミニウムエトキシドのトルエン溶液 (4.25 mg
 /ml) を 2.82 ml 入れた。これにトルエン 11.68 ml を加えて、
 溶液状の帯電防止剤組成物 3 を調製した。この溶液にはケミスタット 250
 O が 36 mg とジエチルアルミニウムエトキシドが 12 mg 含まれている。

[0143] [調製例 7] (帯電防止剤組成物 5 の調製)
 充分に窒素置換した 100 ml の三角フラスコに成分 (B) にあたる高級
 脂肪族アミド (商品名: ケミスタット 2500、三洋化成工業 (株) 製) の
 トルエン溶液 (4.06 mg/ml) を 8.86 ml いれ、これに成分 (C)
) にあたるジエチルアルミニウムエトキシドのトルエン溶液 (4.25 mg
 /ml) を 8.46 ml 入れた。これにトルエン 17.32 ml を加えて、
 溶液状の帯電防止剤組成物 4 を調製した。この溶液にはケミスタット 250
 O とジエチルアルミニウムエトキシドが各々 36 mg 含まれている。

[0144] [調製例 8] (帯電防止剤組成物 6 の調製)
 充分に窒素置換した 100 ml の三角フラスコに成分 (B) にあたる高級
 脂肪族アミド (商品名: ケミスタット 2500、三洋化成工業 (株) 製) の
 トルエン溶液 (4.06 mg/ml) を 8.86 ml いれ、これに成分 (C)
) にあたるジエチルアルミニウムエトキシドのトルエン溶液 (4.25 mg
 /ml) を 9.87 ml 入れた。これにトルエン 18.73 ml を加えて、
 溶液状の帯電防止剤組成物 5 を調製した。この溶液にはケミスタット 250
 O が 36 mg とジエチルアルミニウムエトキシドが 42 mg 含まれている。

脂肪族アミド（商品名：ケミスタット2500、三洋化成工業（株）製）のトルエン溶液（4.06 mg/ml）を8.86 mlいれ、これに成分（C）にあたるジエチルアルミニウムエトキシドのトルエン溶液（4.25 mg/ml）を11.28 ml入れた。これにトルエン20.14 mlを加えて、溶液状の帯電防止剤組成物8を調製した。この溶液にはケミスタット2500が36 mgとジエチルアルミニウムエトキシドが48 mg含まれている。

[0145] 調製例9]（帯電防止剤組成物7の調製）

十分に窒素置換した100 mlの三角フラスコに成分（B）にあたる高級脂肪族アミド（商品名：ケミスタット2500、三洋化成工業（株）製）のトルエン溶液（4.06 mg/ml）を8.86 mlいれ、これに成分（C）にあたるジエチルアルミニウムエトキシドのトルエン溶液（4.25 mg/ml）を16.93 ml入れた。これにトルエン25.79 mlを加えて、溶液状の帯電防止剤組成物7を調製した。この溶液にはケミスタット2500が36 mgとジエチルアルミニウムエトキシドが72 mg含まれている。

[0146] 調製例10]（帯電防止剤組成物8の調製）

十分に窒素置換した100 mlの三角フラスコに成分（B）にあたる高級脂肪族アミド（商品名：ケミスタット2500、三洋化成工業（株）製）のトルエン溶液（4.06 mg/ml）を11.82 mlいれ、これに成分（C）にあたるジエチルアルミニウムエトキシドのトルエン溶液（4.25 mg/ml）を5.64 ml入れた。これにトルエン17.46 mlを加えて、溶液状の帯電防止剤組成物8を調製した。この溶液にはケミスタット2500が48 mgとジエチルアルミニウムエトキシドが24 mg含まれている。

[0147] 調製例11]（帯電防止剤組成物9の調製）

十分に窒素置換した100 mlの三角フラスコに成分（B）にあたる高級脂肪族アミド（商品名：ケミスタット2500、三洋化成工業（株）製）の

トルエン溶液（4.06 mg/ml）を3.84 ml いれ、これに成分（C）にあたるジエチルアルミニウムエトキシドのトルエン溶液（4.25 mg/ml）を2.82 ml 入れた。これにトルエン6.66 ml を加えて、溶液状の帯電防止剤組成物9を調製した。この溶液にはケミスタット2500が16 mg とジエチルアルミニウムエトキシドが12 mg 含まれている。

[0148] [調製例12]（帯電防止剤組成物10の調製）

十分に窒素置換した100 ml の三角フラスコに成分（B）にあたる高級脂肪族アミド（商品名：ケミスタット2500、三洋化成工業（株）製）のトルエン溶液（4.06 mg/ml）を8.86 ml いれ、これに成分（C）にあたるトリイソブチルアルミニウムのトルエン溶液（4.25 mg/ml）を11.28 ml 入れた。これにトルエン20.14 ml を加えて、溶液状の帯電防止剤組成物10を調製した。この溶液にはケミスタット2500が36 mg とトリイソブチルアルミニウムが48 mg 含まれている。

[0149] [実施例1-1]

重合時、成分（B）と成分（C）の混合溶液を添加した場合

<重合法（1）ーオートクレーブ器壁状態評価>

十分に窒素置換した2000 ml のステンレス製オートクレーブにn-ヘプタン1000 ml を装入し、系内をエチレンで置換した後、1-ヘキセン40 ml、調製例2で調製した予備重合固体触媒成分（ii）（（A）-a）0.58 g を投入し、55℃まで昇温した。なお、（（A）-a）を添加し、55℃になるまでに約10分程度の時間がかかる。その後、調製例4で調製した帯電防止剤組成物2を7.25 ml、調製例2で調製した予備重合固体触媒成分（ii）（（A）-b）を0.61 g 投入し、系内の温度を73℃に昇温した。次いで、エチレンを導入することにより重合を開始した。その後、連続的にエチレンを供給しながら、8.0 kg/cm²-Gに保つようにエチレンを供給し、90分間重合を行った。重合終了後、脱圧し、ポリマー除去し、重合終了後のオートクレーブの状況をみたところ、オートクレーブの器壁や攪拌羽根へのポリマーの付着は認められなかった。

[0150] ちなみにこのとき、オートクレーブ系内にはケミスタット2500が9.00mg、ジエチルアルミニウムエトキシドが6.00mg混入していたことになる。また、このときのジエチルアルミニウムエトキシドとケミスタット2500のmol比率は、ジエチルアルミニウムエトキシド/ケミスタット2500=1.47であった。

[0151] [実施例1-2]

<重合法(2)ー重合活性評価>

十分に窒素置換した1000mlのステンレス製オートクレーブにn-ヘプタン500mlを装入し、系内をエチレンで置換した後、1-ヘキセン20ml、濃度1mol/リットルのトリイソブチルアルミニウム0.06ml(0.06mmol)、5分間室温で保持した後、調製例4で調製した帯電防止剤組成物2を4.23ml、調製例2で調製した予備重合固体触媒成分(i i)(A)を0.40g投入し、系内の温度を73℃に昇温した。次いで、エチレンを導入することにより重合を開始した。その後、連続的にエチレンを供給しながら、8.0kg/cm²-Gに保つようにエチレンを供給し、90分間重合を行った。重合終了後、脱圧し、ポリマーを濾過、洗浄し、真空下80℃で12時間乾燥した。得られたポリマーは152.5gであった。

[0152] ちなみにこのとき、オートクレーブ系内にはケミスタット2500が5.25mg、ジエチルアルミニウムエトキシドが3.50mg混入していたことになる。また、このときのジエチルアルミニウムエトキシドとケミスタット2500のmol比率は、ジエチルアルミニウムエトキシド/ケミスタット2500=1.47であった。

[0153] [比較例1]

重合時、成分(B)並びに成分(C)を添加しない場合

<重合法(1)ーオートクレーブ器壁状態評価>

十分に窒素置換した2000mlのステンレス製オートクレーブにn-ヘプタン1000mlを装入し、系内をエチレンで置換した後、1-ヘキセン

40 ml、調製例2で調製した予備重合固体触媒成分(i i)((A) - a) 0.64 gを投入し、55℃まで昇温した。その後、調製例2で調製した予備重合固体触媒成分(i i)((A) - b) 0.61 gを投入し、系内の温度を73℃に昇温した。次いで、エチレンを導入することにより重合を開始した。その後、連続的にエチレンを供給しながら、8.0 kg/cm²-Gに保つようにエチレンを供給し、90分間重合を行った。重合終了後、脱圧し、ポリマー除去し、重合終了後のオートクレーブの状況をみたところ、オートクレーブの器壁や攪拌羽根へのポリマーの付着は認められた。

[0154] [比較例2-1]

重合時、成分(B)のみを添加した場合

<重合法(1) - オートクレーブ器壁状態評価>

十分に窒素置換した2000 mlのステンレス製オートクレーブにn-ヘプタン1000 mlを装入し、系内をエチレンで置換した後、1-ヘキセン40 ml、調製例2で調製した予備重合固体触媒成分(i i)((A) - a) 0.62 gを投入し、55℃まで昇温した。その後、成分(B)にあたる高級脂肪族アミド(商品名: ケミスタット2500、三洋化成工業(株)製)のトルエン溶液(4.06 mg/ml)を2.22 ml、調製例2で調製した予備重合固体触媒成分(i i)((A) - b) 0.68 gを投入し、系内の温度を73℃に昇温した。次いで、エチレンを導入することにより重合を開始した。その後、連続的にエチレンを供給しながら、8.0 kg/cm²-Gに保つようにエチレンを供給し、90分間重合を行った。重合終了後、脱圧し、ポリマー除去し、重合終了後のオートクレーブの状況をみたところ、オートクレーブの器壁や攪拌羽根へのポリマーの付着は認められなかった。

[0155] ちなみにこのとき、オートクレーブ系内にはケミスタット2500が9.00 mg混入していたことになる。

[0156] [比較例2-2]

<重合法(2) - 重合活性評価>

十分に窒素置換した1000mlのステンレス製オートクレーブにn-ヘプタン500mlを装入し、系内をエチレンで置換した後、1-ヘキセン20ml、濃度1mol/リットルのトリイソブチルアルミニウム0.06ml (0.06mmol)、5分間室温で保持した後、成分(B)にあたる高級脂肪族アミド(商品名:ケミスタット2500、三洋化成工業(株)製)のトルエン溶液(4.06mg/ml)を1.30ml、調製例2で調製した予備重合固体触媒成分(i i)(A)0.40gを投入し、系内の温度を73℃に昇温した。次いで、エチレンを導入することにより重合を開始した。その後、連続的にエチレンを供給しながら、8.0kg/cm²-Gに保つようにエチレンを供給し、90分間重合を行った。重合終了後、脱圧し、ポリマーを濾過、洗浄し、真空下80℃で12時間乾燥した。得られたポリマーは129.6gであった。

[0157] ちなみにこのとき、オートクレーブ系内にはケミスタット2500が5.25mg混入していたことになる。

[0158] [実施例2-1]

重合時、成分(B)と成分(C)の混合溶液を添加した場合

<重合法(1)-オートクレーブ器壁状態評価>

十分に窒素置換した2000mlのステンレス製オートクレーブにn-ヘプタン1000mlを装入し、系内をエチレンで置換した後、1-ヘキセン40ml、調製例2で調製した予備重合固体触媒成分(i i)((A)-a)0.65gを投入し、55℃まで昇温した。その後、調製例5で調製した帯電防止剤組成物3を5.84ml、調製例2で調製した予備重合固体触媒成分(i i)((A)-b)を0.68g投入し、系内の温度を73℃に昇温した。次いで、エチレンを導入することにより重合を開始した。その後、連続的にエチレンを供給しながら、8.0kg/cm²-Gに保つようにエチレンを供給し、90分間重合を行った。重合終了後、脱圧し、ポリマー除去し、重合終了後のオートクレーブの状況をみたところ、オートクレーブの器壁や攪拌羽根へのポリマーの付着は認められなかった。

[0159] ちなみにこのとき、オートクレーブ系内にはケミスタット2500が9.00mg、ジエチルアルミニウムエトキシドが3.00mg混入していたことになる。また、このときのジエチルアルミニウムエトキシドとケミスタット2500のmol比率は、ジエチルアルミニウムエトキシド/ケミスタット2500=0.73であった。

[0160] [実施例2-2]

<重合法(2)ー重合活性評価>

十分に窒素置換した1000mlのステンレス製オートクレーブにn-ヘプタン500mlを装入し、系内をエチレンで置換した後、1-ヘキセン20ml、濃度1mol/リットルのトリイソブチルアルミニウム0.06ml(0.06mmol)、5分間室温で保持した後、調製例5で調製した帯電防止剤組成物3を3.41ml、調製例2で調製した予備重合固体触媒成分(i)(A)を0.40g投入し、系内の温度を73℃に昇温した。次いで、エチレンを導入することにより重合を開始した。その後、連続的にエチレンを供給しながら、8.0kg/cm²-Gに保つようにエチレンを供給し、90分間重合を行った。重合終了後、脱圧し、ポリマーを濾過、洗浄し、真空下80℃で12時間乾燥した。得られたポリマーは146.5gであった。

[0161] ちなみにこのとき、オートクレーブ系内にはケミスタット2500が5.25mg、ジエチルアルミニウムエトキシドが1.75mg混入していたことになる。また、このときのジエチルアルミニウムエトキシドとケミスタット2500のmol比率は、ジエチルアルミニウムエトキシド/ケミスタット2500=0.73であった。

[0162] [実施例3-1]

重合時、成分(B)と成分(C)の混合溶液を添加した場合

<重合法(1)ーオートクレーブ器壁状態評価>

十分に窒素置換した2000mlのステンレス製オートクレーブにn-ヘプタン1000mlを装入し、系内をエチレンで置換した後、1-ヘキセン

40 ml、調製例2で調製した予備重合固体触媒成分 (ii) ((A) - a) 0.59 g を投入し、55℃まで昇温した。その後、調製例6で調製した帯電防止剤組成物4を8.66 ml、調製例2で調製した予備重合固体触媒成分 (ii) ((A) - b) を0.58 g 投入し、系内の温度を73℃に昇温した。次いで、エチレンを導入することにより重合を開始した。その後、連続的にエチレンを供給しながら、8.0 kg/cm²-Gに保つようにエチレンを供給し、90分間重合を行った。重合終了後、脱圧し、ポリマー除去し、重合終了後のオートクレーブの状況をみたところ、オートクレーブの器壁や攪拌羽根へのポリマーの付着は認められなかった。

[0163] ちなみにこのとき、オートクレーブ系内にはケミスタット2500が9.00 mg、ジエチルアルミニウムエトキシドが9.00 mg 混入していたことになる。また、このときのジエチルアルミニウムエトキシドとケミスタット2500のmol比率は、ジエチルアルミニウムエトキシド/ケミスタット2500 = 2.20であった。

[0164] [実施例3-2]

<重合法(2) - 重合活性評価>

十分に窒素置換した1000 mlのステンレス製オートクレーブにn-ヘプタン500 mlを装入し、系内をエチレンで置換した後、1-ヘキセン20 ml、濃度1 mol/lリットルのトリイソブチルアルミニウム0.06 ml (0.06 mmol)、5分間室温で保持した後、調製例6で調製した帯電防止剤組成物4を5.05 ml、調製例2で調製した予備重合固体触媒成分 (ii) (A) を0.40 g 投入し、系内の温度を73℃に昇温した。次いで、エチレンを導入することにより重合を開始した。その後、連続的にエチレンを供給しながら、8.0 kg/cm²-Gに保つようにエチレンを供給し、90分間重合を行った。重合終了後、脱圧し、ポリマーを濾過、洗浄し、真空下80℃で12時間乾燥した。得られたポリマーは142.5 gであった。

[0165] ちなみにこのとき、オートクレーブ系内にはケミスタット2500が5.

25 mg、ジエチルアルミニウムエトキシドが5.25 mg混入していたことになる。また、このときのジエチルアルミニウムエトキシドとケミスタット2500のmol比率は、ジエチルアルミニウムエトキシド／ケミスタット2500 = 2.20であった。

[0166] [実施例4-1]

重合時、成分(B)と成分(C)の混合溶液を添加した場合

<重合法(1)ーオートクレーブ器壁状態評価>

十分に窒素置換した2000 mlのステンレス製オートクレーブにn-ヘプタン1000 mlを装入し、系内をエチレンで置換した後、1-ヘキセン40 ml、調製例2で調製した予備重合固体触媒成分(i i) ((A)-a) 0.6 gを投入し、55℃まで昇温した。その後、調製例3で調製した帯電防止剤組成物1を5.14 ml、調製例2で調製した予備重合固体触媒成分(i i) ((A)-b)を0.6 g投入し、系内の温度を73℃に昇温した。次いで、エチレンを導入することにより重合を開始した。その後、連続的にエチレンを供給しながら、8.0 kg/cm²-Gに保つようにエチレンを供給し、90分間重合を行った。重合終了後、脱圧し、ポリマー除去し、重合終了後のオートクレーブの状況をみたところ、オートクレーブの器壁や攪拌羽根へのポリマーの付着は認められなかった。

[0167] ちなみにこのとき、オートクレーブ系内にはケミスタット2500が9.00 mg、ジエチルアルミニウムエトキシドが1.50 mg混入していたことになる。また、このときのジエチルアルミニウムエトキシドとケミスタット2500のmol比率は、ジエチルアルミニウムエトキシド／ケミスタット2500 = 0.37であった。

[0168] [実施例4-2]

<重合法(2)ー重合活性評価>

十分に窒素置換した1000 mlのステンレス製オートクレーブにn-ヘプタン500 mlを装入し、系内をエチレンで置換した後、1-ヘキセン20 ml、濃度1 mol/lリットルのトリイソブチルアルミニウム0.06 m

l (0.06 mmol)、5分間室温で保持した後、調製例3で調製した帯電防止剤組成物1を3.00 ml 調製例2で調製した予備重合固体触媒成分(ii)(A) 0.40 gを投入し、系内の温度を73°Cに昇温した。次いで、エチレンを導入することにより重合を開始した。その後、連続的にエチレンを供給しながら、8.0 kg/cm²-Gに保つようにエチレンを供給し、90分間重合を行った。重合終了後、脱圧し、ポリマーを濾過、洗浄し、真空下80°Cで12時間乾燥した。得られたポリマーは141.2 gであった。

[0169] ちなみにこのとき、オートクレーブ系内にはケミスタット2500が5.25 mg、ジエチルアルミニウムエトキシドが0.88 mg 混入していたことになる。また、このときのジエチルアルミニウムエトキシドとケミスタット2500のmol比率は、ジエチルアルミニウムエトキシド/ケミスタット2500=0.37であった。

[0170] [実施例5-1]

重合時、成分(B)と成分(C)の混合溶液を添加した場合

<重合法(1)ーオートクレーブ器壁状態評価>

実施例4-1において、帯電防止剤組成物1を5.14 ml 添加したのに代えて、調製例7で調製した帯電防止剤組成物5を9.38 ml 添加したこと以外は、実施例4-1と同じ操作を行った。重合終了後のオートクレーブの状況をみたところ、オートクレーブの器壁や攪拌羽根へのポリマーの付着は認められなかった。

[0171] ちなみにこのとき、オートクレーブ系内にはケミスタット2500が9.00 mg、ジエチルアルミニウムエトキシドが10.50 mg 混入していたことになる。また、このときのジエチルアルミニウムエトキシドとケミスタット2500のmol比率は、ジエチルアルミニウムエトキシド/ケミスタット2500=2.57であった。

[0172] [実施例5-2]

<重合法(2)ー重合活性評価>

実施例 4-2 において、帯電防止剤組成物 1 を 3.00 ml 添加したのに代えて、調製例 7 で調製した帯電防止剤組成物 5 を 5.47 ml 添加したこと以外は、実施例 4-2 と同じ操作を行った。重合終了後、脱圧し、ポリマーを濾過、洗浄し、真空下 80℃で 12 時間乾燥した。得られたポリマーは 122.4 g であった。

[0173] ちなみにこのとき、オートクレーブ系内にはケミスタット 2500 が 5.25 mg、ジエチルアルミニウムエトキシドが 6.13 mg 混入していたことになる。また、このときのジエチルアルミニウムエトキシドとケミスタット 2500 の mol 比率は、ジエチルアルミニウムエトキシド/ケミスタット 2500 = 2.57 であった。

[0174] [実施例 6-1]

重合時、成分 (B) と成分 (C) の混合溶液を添加した場合

<重合法 (1) - オートクレーブ器壁状態評価>

実施例 4-1 において、帯電防止剤組成物 1 を 5.14 ml 添加したのに代えて、調製例 8 で調製した帯電防止剤組成物 6 を 10.08 ml 添加したこと以外は、実施例 4-1 と同じ操作を行った。重合終了後のオートクレーブの状況をみたところ、オートクレーブの器壁や攪拌羽根へのポリマーの付着は認められなかった。

[0175] ちなみにこのとき、オートクレーブ系内にはケミスタット 2500 が 9.00 mg、ジエチルアルミニウムエトキシドが 12.00 mg 混入していたことになる。また、このときのジエチルアルミニウムエトキシドとケミスタット 2500 の mol 比率は、ジエチルアルミニウムエトキシド/ケミスタット 2500 = 2.94 であった。

[0176] [実施例 6-2]

<重合法 (2) - 重合活性評価>

実施例 4-2 において、帯電防止剤組成物 1 を 3.00 ml 添加したのに代えて、調製例 8 で調製した帯電防止剤組成物 6 を 5.88 ml 添加したこと以外は、実施例 4-2 と同じ操作を行った。重合終了後、脱圧し、ポリマ

一を濾過、洗浄し、真空下 80℃で 12 時間乾燥した。得られたポリマーは 110.6 g であった。

[0177] ちなみにこのとき、オートクレーブ系内にはケミスタット 2500 が 5.25 mg、ジエチルアルミニウムエトキシドが 7.00 mg 混入していたことになる。また、このときのジエチルアルミニウムエトキシドとケミスタット 2500 の mol 比率は、ジエチルアルミニウムエトキシド/ケミスタット 2500 = 2.94 であった。

[0178] [実施例 7-1]

重合時、成分 (B) と成分 (C) の混合溶液を添加した場合

<重合法 (1) - オートクレーブ器壁状態評価>

実施例 4-1 において、帯電防止剤組成物 1 を 5.14 ml 添加したのに代えて、調製例 9 で調製した帯電防止剤組成物 7 を 12.89 ml 添加したこと以外は、実施例 4-1 と同じ操作を行った。重合終了後のオートクレーブの状況をみたところ、オートクレーブの器壁や攪拌羽根へのポリマーの付着は認められなかった。

[0179] ちなみにこのとき、オートクレーブ系内にはケミスタット 2500 が 9.00 mg、ジエチルアルミニウムエトキシドが 18.00 mg 混入していたことになる。また、このときのジエチルアルミニウムエトキシドとケミスタット 2500 の mol 比率は、ジエチルアルミニウムエトキシド/ケミスタット 2500 = 4.41 であった。

[0180] [実施例 7-2]

<重合法 (2) - 重合活性評価>

実施例 4-2 において、帯電防止剤組成物 1 を 3.00 ml 添加したのに代えて、調製例 9 で調製した帯電防止剤組成物 7 を 7.52 ml 添加したこと以外は、実施例 4-2 と同じ操作を行った。重合終了後、脱圧し、ポリマーを濾過、洗浄し、真空下 80℃で 12 時間乾燥した。得られたポリマーは 108.0 g であった。

[0181] ちなみにこのとき、オートクレーブ系内にはケミスタット 2500 が 5.

25 mg、ジエチルアルミニウムエトキシドが10.50 mg混入していたことになる。また、このときのジエチルアルミニウムエトキシドとケミスタット2500のmol比率は、ジエチルアルミニウムエトキシド／ケミスタット2500=4.41であった。

[0182] [実施例8-1]

重合時、成分(B)と成分(C)の混合溶液を添加した場合

<重合法(1)ーオートクレーブ器壁状態評価>

実施例4-1において、帯電防止剤組成物1を5.14 ml添加したのに代えて、調製例10で調製した帯電防止剤組成物8を8.73 ml添加したこと以外は、実施例4-1と同じ操作を行った。重合終了後のオートクレーブの状況をみたところ、オートクレーブの器壁や攪拌羽根へのポリマーの付着は認められなかった。

[0183] ちなみにこのとき、オートクレーブ系内にはケミスタット2500が12.00 mg、ジエチルアルミニウムエトキシドが6.00 mg混入していたことになる。また、このときのジエチルアルミニウムエトキシドとケミスタット2500のmol比率は、ジエチルアルミニウムエトキシド／ケミスタット2500=1.10であった。

[0184] [実施例8-2]

<重合法(2)ー重合活性評価>

実施例4-2において、帯電防止剤組成物1を3.00 ml添加したのに代えて、調製例10で調製した帯電防止剤組成物8を5.09 ml添加したこと以外は、実施例4-2と同じ操作を行った。重合終了後、脱圧し、ポリマーを濾過、洗浄し、真空下80℃で12時間乾燥した。得られたポリマーは138.0 gであった。

[0185] ちなみにこのとき、オートクレーブ系内にはケミスタット2500が7.00 mg、ジエチルアルミニウムエトキシドが3.50 mg混入していたことになる。また、このときのジエチルアルミニウムエトキシドとケミスタット2500のmol比率は、ジエチルアルミニウムエトキシド／ケミスタット2500=1.10であった。

ト 2500 = 1.10 であった。

[0186] [比較例 3-1]

重合時、成分 (B) のみを添加した場合

<重合法 (1) - オートクレーブ器壁状態評価>

十分に窒素置換した 2000 ml のステンレス製オートクレーブに n-ヘプタン 1000 ml を装入し、系内をエチレンで置換した後、1-ヘキセン 40 ml、調製例 2 で調製した予備重合固体触媒成分 (i i) ((A) - a) 0.68 g を投入し、55℃まで昇温した。その後、成分 (B) にあたる高級脂肪族アミド (商品名: ケミスタット 2500、三洋化成工業 (株) 製) のトルエン溶液 (4.06 mg/ml) を 5.91 ml、調製例 2 で調製した予備重合固体触媒成分 (i i) ((A) - b) 0.53 g を投入し、系内の温度を 73℃に昇温した。次いで、エチレンを導入することにより重合を開始した。その後、連続的にエチレンを供給しながら、8.0 kg/cm² -G に保つようにエチレンを供給し、90 分間重合を行った。重合終了後、脱圧し、ポリマー除去し、重合終了後のオートクレーブの状況をみたところ、オートクレーブの器壁や攪拌羽根へのポリマーの付着は認められなかった。

[0187] ちなみにこのとき、オートクレーブ系内にはケミスタット 2500 が 24.00 mg 混入していたことになる。

[0188] [比較例 3-2]

<重合法 (2) - 重合活性評価>

十分に窒素置換した 1000 ml のステンレス製オートクレーブに n-ヘプタン 500 ml を装入し、系内をエチレンで置換した後、1-ヘキセン 20 ml、濃度 1 mol/l リットルのトリイソブチルアルミニウム 0.06 ml (0.06 mmol)、5 分間室温で保持した後、成分 (B) にあたる高級脂肪族アミド (商品名: ケミスタット 2500、三洋化成工業 (株) 製) のトルエン溶液 (4.06 mg/ml) を 3.04 ml、調製例 2 で調製した予備重合固体触媒成分 (i i) (A) 0.40 g を投入し、系内の温度を

73°Cに昇温した。次いで、エチレンを導入することにより重合を開始した。その後、連続的にエチレンを供給しながら、8.0 kg/cm²-Gに保つようにエチレンを供給し、90分間重合を行った。重合終了後、脱圧し、ポリマーを濾過、洗浄し、真空下80°Cで12時間乾燥した。得られたポリマーは90.4 gであった。

[0189] ちなみにこのとき、オートクレーブ系内にはケミスタット2500が14.00 mg混入していたことになる。

[0190] [実施例9-1]

重合時、成分(B)と成分(C)の混合溶液を添加した場合

＜重合法(1)－オートクレーブ器壁状態評価＞

実施例4-1において、帯電防止剤組成物1を5.14 ml添加したのに代えて、調製例12で調製した帯電防止剤組成物10を10.08 ml添加したこと以外は、実施例4-1と同じ操作を行った。重合終了後のオートクレーブの状況をみたところ、オートクレーブの器壁や攪拌羽根へのポリマーの付着は認められなかった。

[0191] ちなみにこのとき、オートクレーブ系内にはケミスタット2500が9.00 mg、トリイソブチルアルミニウムが12.00 mg混入していたことになる。また、このときのトリイソブチルアルミニウムとケミスタット2500のmol比率は、トリイソブチルアルミニウム/ケミスタット2500 = 1.93であった。

[0192] [実施例9-2]

＜重合法(2)－重合活性評価＞

実施例4-2において、帯電防止剤組成物1を3.00 ml添加したのに代えて、調製例12で調製した帯電防止剤組成物10を5.88 ml添加したこと以外は、実施例4-2と同じ操作を行った。重合終了後、脱圧し、ポリマーを濾過、洗浄し、真空下80°Cで12時間乾燥した。得られたポリマーは178.2 gであった。

[0193] ちなみにこのとき、オートクレーブ系内にはケミスタット2500が5.

25 mg、トリイソブチルアルミニウムが7.00 mg混入していたことになる。また、このときのトリイソブチルアルミニウムとケミスタット2500のmol比率は、トリイソブチルアルミニウム／ケミスタット2500 = 1.93であった。

[0194] [実施例10-1]

重合時、成分(B)と成分(C)の混合溶液を添加した場合

<重合法(1)ーオートクレーブ器壁状態評価>

以下、実施例10-1, 10-2, 11-1, 11-2, 12-1, 12-2並びに比較例4-1, 4-2については、オレフィン重合用固体状触媒成分(A)として、調製例2で調製した予備重合固体触媒成分(i i)を室温にて減圧下乾燥した粉体の触媒を窒素下で保管した、予備重合固体触媒成分(i i i)を使用した。

[0195] 十分に窒素置換した2000 mlのステンレス製オートクレーブにn-ヘプタン1000 mlを装入し、系内をエチレンで置換した後、1-ヘキセン40 ml、予備重合固体触媒成分(i i i) ((A)-a) 0.66 gを投入し、55℃まで昇温した。その後、調製例5で調製した帯電防止剤組成物3を5.84 ml、予備重合固体触媒成分(i i i) ((A)-b) 0.68 gを投入し、系内の温度を73℃に昇温した。次いで、エチレンを導入することにより重合を開始した。その後、連続的にエチレンを供給しながら、8.0 kg/cm²-Gに保つようにエチレンを供給し、90分間重合を行った。重合終了後、脱圧し、ポリマー除去し、重合終了後のオートクレーブの状況をみたところ、オートクレーブの器壁や攪拌羽根へのポリマーの付着は認められなかった。

[0196] ちなみにこのとき、オートクレーブ系内にはケミスタット2500が9.00 mg、ジエチルアルミニウムエトキシドが3.00 mg混入していたことになる。また、このときのジエチルアルミニウムエトキシドとケミスタット2500のmol比率は、ジエチルアルミニウムエトキシド／ケミスタット2500 = 0.73であった。

[0197] [実施例 10-2]

<重合法 (2) - 重合活性評価>

十分に窒素置換した 1000 ml のステンレス製オートクレーブに n-ヘプタン 500 ml を装入し、系内をエチレンで置換した後、1-ヘキセン 20 ml、濃度 1 mol/l リットルのトリイソブチルアルミニウム 0.06 ml (0.06 mmol)、5 分間室温で保持した後、調製例 5 で調製した帯電防止剤組成物 3 を 3.41 ml、予備重合固体触媒成分 (iii) (A) を 0.43 g 投入し、系内の温度を 73°C に昇温した。次いで、エチレンを導入することにより重合を開始した。その後、連続的にエチレンを供給しながら、8.0 kg/cm²-G に保つようにエチレンを供給し、90 分間重合を行った。重合終了後、脱圧し、ポリマーを濾過、洗浄し、真空下 80°C で 12 時間乾燥した。得られたポリマーは 147.1 g であった。

[0198] 得られたポリマーの物性を測定したところ、MFR=0.17 g/10 min、密度=927 kg/m³、嵩比重は 389 kg/m³ であった。

[0199] ちなみにこのとき、オートクレーブ系内にはケミスタット 2500 が 5.25 mg、ジエチルアルミニウムエトキシドが 1.75 mg 混入していたことになる。また、このときのジエチルアルミニウムエトキシドとケミスタット 2500 の mol 比率は、ジエチルアルミニウムエトキシド/ケミスタット 2500=0.73 であった。

[0200] [比較例 4-1]

重合時、成分 (B) のみを添加した場合

<重合法 (1) - オートクレーブ器壁状態評価>

十分に窒素置換した 2000 ml のステンレス製オートクレーブに n-ヘプタン 1000 ml を装入し、系内をエチレンで置換した後、1-ヘキセン 40 ml、前記予備重合用固体触媒成分 (iii) ((A)-a) を 0.60 g 投入し、55°C まで昇温した。その後、成分 (B) にあたる高級脂肪族アミド (商品名: ケミスタット 2500、三洋化成工業 (株) 製) のトルエン溶液 (4.06 mg/ml) を 2.22 ml、予備重合固体触媒成分 (i

i i) ((A) - b) を 0.60 g 投入し、系内の温度を 73°C に昇温した。次いで、エチレンを導入することにより重合を開始した。その後、連続的にエチレンを供給しながら、8.0 kg/cm²-G に保つようにエチレンを供給し、90 分間重合を行った。重合終了後、脱圧し、ポリマー除去し、重合終了後のオートクレーブの状況をみたところ、オートクレーブの器壁や攪拌羽根へのポリマーの付着は認められなかった。

[0201] ちなみにこのとき、オートクレーブ系内にはケミスタット 2500 が 9.00 mg 混入していたことになる。

[0202] [比較例 4-2]

<重合法 (2) - 重合活性評価>

十分に窒素置換した 1000 ml のステンレス製オートクレーブに n-ヘプタン 500 ml を装入し、系内をエチレンで置換した後、1-ヘキセン 20 ml、濃度 1 mol/l リットルのトリイソブチルアルミニウム 0.06 ml (0.06 mmol)、5 分間室温で保持した後、成分 (B) にあたる高級脂肪族アミド (商品名: ケミスタット 2500、三洋化成工業 (株) 製) のトルエン溶液 (4.06 mg/ml) を 1.30 ml、予備重合固体触媒成分 (i i i) を 0.40 g 投入し、系内の温度を 73°C に昇温した。次いで、エチレンを導入することにより重合を開始した。その後、連続的にエチレンを供給しながら、8.0 kg/cm²-G に保つようにエチレンを供給し、90 分間重合を行った。重合終了後、脱圧し、ポリマーを濾過、洗浄し、真空下 80°C で 12 時間乾燥した。得られたポリマーは 115.8 g であった。

[0203] 得られたポリマーの物性を測定したところ、MFR=0.17 g/10 min、密度=928 kg/m³、嵩比重は 412 kg/m³ であった。

[0204] ちなみにこのとき、オートクレーブ系内にはケミスタット 2500 が 5.25 mg 混入していたことになる。

[0205] [実施例 11-1]

成分 (B) と成分 (C) の混合溶液と成分 (B) を逐次添加した場合

<重合法（１）－オートクレーブ器壁状態評価>

比較例４－１において、成分（Ｂ）にあたる高級脂肪族アミド（商品名：ケミスタット２５００、三洋化成工業（株）製）のトルエン溶液（４．０６ｍｇ／ｍｌ）を２．２２ｍｌ添加したのに代えて、調製例１１で調製した帯電防止剤組成物９を３．３４ｍｌと、成分（Ｂ）にあたる高級脂肪族アミド（商品名：ケミスタット２５００、三洋化成工業（株）製）のトルエン溶液（４．０６ｍｇ／ｍｌ）１．２６ｍｌとを逐次で添加したこと以外は、比較例４－１と同じ操作を行った。重合終了後、脱圧し、ポリマー除去し、重合終了後のオートクレーブの状況をみたところ、オートクレーブの器壁や攪拌羽根へのポリマーの付着は認められなかった。

[0206] ちなみにこのとき、オートクレーブ系内にはケミスタット２５００が９．００ｍｇ、ジエチルアルミニウムエトキシドが３．００ｍｇ混入していたことになる。また、このときのジエチルアルミニウムエトキシドとケミスタット２５００のｍｏｌ比率は、ジエチルアルミニウムエトキシド／ケミスタット２５００＝０．７３であった。

[0207] [実施例１１－２]

<重合法（２）－重合活性評価>

十分に窒素置換した１０００ｍｌのステンレス製オートクレーブにｎ－ヘプタン５００ｍｌを装入し、系内をエチレンで置換した後、１－ヘキセン２０ｍｌ、濃度１ｍｏｌ／リットルのトリイソブチルアルミニウム０．０６ｍｌ（０．０６ｍｍｏｌ）、５分間室温で保持した後、調製例１１で調製した帯電防止剤組成物９を１．９５ｍｌ、予備重合固体触媒成分（ｉｉｉ）（Ａ）を０．３７ｇ投入し、系内の温度を７３℃に昇温した。次いで、エチレンを導入することにより重合を開始した。その後、連続的にエチレンを供給しながら、８．０ｋｇ／ｃｍ²－Ｇに保つようにエチレンを供給し、９０分間重合を行った。重合終了後、脱圧し、ポリマーを濾過、洗浄し、真空下８０℃で１２時間乾燥した。得られたポリマーは１１９．２ｇであった。得られたポリマーの物性を測定したところ、ＭＦＲ＝０．２０ｇ／１０ｍｉ

n、密度=928 kg/m³、嵩比重は402 kg/m³であった。

[0208] ちなみにこのとき、オートクレーブ系内にはケミスタット2500が5.25 mg、ジエチルアルミニウムエトキシドが1.75 mg混入していたことになる。また、このときのジエチルアルミニウムエトキシドとケミスタット2500のm^o。l比率は、ジエチルアルミニウムエトキシド/ケミスタット2500=0.73であった。

[0209] [実施例 12-1]

成分(B)と成分(C)を逐次添加した場合

<重合法(1)ーオートクレーブ器壁状態評価>

比較例4-1において、成分(B)にあたる高級脂肪族アミド(商品名:ケミスタット2500、三洋化成工業(株)製のトルエン溶液(4.06 mg/m^l)を2.22 ml添加したところを、成分(B)にあたる高級脂肪族アミド(商品名:ケミスタット2500、三洋化成工業(株)製のトルエン溶液(4.06 mg/m^l)を2.22 mlと成分(C)にあたるジエチルアルミニウムエトキシドのトルエン溶液(4.25 mg/m^l)を0.71 mlを逐次に添加したこと以外は、比較例4-1と同じ操作を行った。重合終了後、脱圧し、ポリマー除去し、重合終了後のオートクレーブの状況をみたところ、オートクレーブの器壁や攪拌羽根へのポリマーの付着は認められなかった。

[0210] ちなみにこのとき、オートクレーブ系内にはケミスタット2500が9.00 mg、ジエチルアルミニウムエトキシドが3.00 mg混入していたことになる。また、このときのジエチルアルミニウムエトキシドとケミスタット2500のm^o。l比率は、ジエチルアルミニウムエトキシド/ケミスタット2500=0.73であった。

[0211] [実施例 12-2]

<重合法(2)ー重合活性評価>

充分に窒素置換した1000 mlのヌテンス製オートクレーブにn-ヘプタシ500 mlを装入し、系内をエチレンで置換した後、1-ヘキセン2

0 m l、濃度 1 m o l / リットルのトリイソアルミニウム 0. 0 6 m l (0. 0 6 m m o l)、5 分間室温で保持した後、成分 (B) にあたる高級脂肪酸アミド (商品名：タミスタット 2 5 0 0、三洋化成工業 (株) 製) のトルエン溶液 (4. 0 6 m g / m l) を 1. 3 0 m l、成分 (C) にあたるジエチルアルミニウムエトキシドのトルエン溶液 (4. 2 5 m g / m l) を 0. 4 1 m l を逐次に添加し、予備重合固体触媒成分 (! ! !) (A) 0. 3 6 g を投入し、系内の温度を 7 3 ° C に昇温した。次いで、エチレンを導入することにより重合を開始した。その後、連続的にエチレンを供給しながら、8. 0 k g / c m²-g に保つようにエチレンを供給し、9 0 分間重合を行った。重合終了後、脱圧し、ポリマーを濾過、洗浄し、真空中 8 0 ° C で 1 2 時間乾燥した。得られたポリマーは 1 0 4. 4 g であった。

[0212] 得られたポリマーの物性を測定したところ、MFR=0. 1 8 g / 1 0 m i n、密度=9 2 9 k g / m³、嵩比重は 3 8 1 k g / m³ であった。

[0213] ちなみにこのとき、オートクレーブ系内にはタミスタット 2 5 0 0 が 9. 0 0 m g、ジエチルアルミニウムエトキシドが 3. 0 0 m g 混入していたことになる。また、このときのジエチルアルミニウムエトキシドとタミスタット 2 5 0 0 の m o l 比率は、ジエチルアルミニウムエトキシド/タミスタット 2 5 0 0 = 0. 7 3 であった。

[0214] [実施例 1 3] <気相重合による運転性評価>

図 3 に示すような流動層型気相重合反応器を用いて、エチレンと 1-ヘキセンとの共重合を行った。重合圧力を 1. 5 M P a g、重合温度を 8 0 ° C、重合反応器中のエチレン組成を 6 5 モル%とした。オレフィン重合用固体状触媒成分として、予備重合固体触媒成分 (! ! !) を使用し、重合体の生産速度が 1 8 t o n / h r になるように重合反応器中に供給した。重合体の分子重量調整には水素を使用し、密度調整には 1-ヘキセンを使用した。組成が窒素=2 8. 2 モル%、エチレン=6 5 モル%、1-ヘキセン=1. 8 モル%、イソペンタジエン=5 モル%、水素=3 0 0 p p m、流量=4 2 k m³ / h r

の炭化水素含有ガスを循環ガスラインに循環した。

[0215] 一方、帯電防止剤組成物として、高級脂肪族アミド（商品名：ケミスタット2500、三洋化成工業（株）製）とジエチルアルミニウムエトキシドを9：7の重量比で混合した混合液Aを調整し、循環ガスラインに連続的に供給した。

[0216] さらにケミスタット2500を単独で、運転安定化に必要な最低限の量を循環ガスラインへ連続的に供給した。この結果、壁面温度計の指示値は安定し、ポリエチレン微粉が反応器壁面に付いたり剥がれたり現象はみられず、安全運転ができた。

[0217] [比較例5]

<気相重合による運転性評価>

循環ガスラインに混合液Aを供給しないこと以外は、実施例13と同じ条件で評価を行った。即ちケミスタット2500単独で、運転安定化に必要な最低限の量を循環ガスラインへ連続的に供給した。この結果、壁面温度計の指示値は安定し、ポリエチレン微粉が反応器壁面に付いたり剥がれたり現象はみられず、安全運転ができた。

[0218] [比較例6]

<気相重合による運転性評価>

ケミスタット単独での生産速度に対する供給濃度を、比較例5より5ppm下げたこと以外は、比較例5と同じ条件で評価を行った。この結果、安定していた壁面温度計の指示値が急上昇と急降下を繰り返した。即ち、触媒を多く含んだポリエチレン微粉が反応器壁面に付いたり剥がれたりを繰り返している様子であり、このまま放っておくと微粉が壁面に付着して除熱不十分となり、ポリエチレンの塊が生成して運転継続が出来なくなるような不安定な運転状態になった。

[調製例13]（固体触媒成分（iv）の調製）

250℃で10時間乾燥したシリカ10kgを、154リットルのトルエンに懸濁した後、0℃まで冷却した。その後、この懸濁液に、メチルアミノ

キサンのトルエン溶液 ($A1 = 1.52$ モル/リットル) 50.5 リットルを 1 時間かけて滴下した。この際、系内の温度を $0 \sim 5^{\circ}\text{C}$ の範囲に保った。

引き続き 0°C で 30 分間反応させ、次いで 1.5 時間かけて 9.5°C まで昇温し、その温度で 4 時間反応させた。その後 6.0°C まで降溫し、上澄液をデカンテーション法により除去した。このようにして得られた固体成分をトルエンで 2 回洗浄した後、トルエン 100 リットルで再懸濁し、全量を 160 リットルとした。

[0219] このようにして得られた懸濁液から、固体成分として 3.30 g のスラリーを取り、このスラリーにジメチルメチレン (シクロペンタジエニル) (2,7-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリドのトルエン溶液 ($Zr = 3$ ミリモル/リットル) 38.6 ミリットルを室温で 30 分間かけて滴下し、さらに室温で 1 時間反応させた。その後、上澄液を除去し、ヘキサンで 2 回洗浄することにより固体触媒成分 (I) を得た。

[調製例 14] (予備重合固体触媒成分 (V) の調製) [0220]

充分に窒素置換した 300 ミリットルの反応器に、上記調製例 13 で調製した固体触媒成分 (I) 全量とヘキサンを装入し、全容積を 50 ミリットルにした。系内を 10°C まで冷却した後、トリイソブチルアルミニウムを 5.78 ミリモル装入した。系内を密閉系にした後、エチレンの供給を開始した。系内の温度が上昇するのに伴い、系内の温度を $32 \sim 35^{\circ}\text{C}$ に調節しながら、固体成分 1 g 当たり 3.5 時間で 3 g のポリエチレンを生成相当量のエチレンで予備重合を行った。次いで、系内を窒素により置換を行った後、上澄み液を除去し、ヘキサンで 2 回洗浄した。このようにして予備重合固体触媒成分 (V) を得た。

[調製例 15] (固体触媒成分 (VI) の調製)

250°C で 10 時間乾燥したシリカ 10 kg を、154 リットルのトルエンに懸濁した後、 0°C まで冷却した。その後、この懸濁液に、メチルアミノキサンのトルエン溶液 ($A1 = 1.52$ モル/リットル) 50.5 リットルを 1 時間かけて滴下した。この際、系内の温度を $0 \sim 5^{\circ}\text{C}$ の範囲に保った。

引き続き0°Cで30分間反応させ、次いで1.5時間かけて9.5°Cまで昇温し、その温度で4時間反応させた。その後6.0°Cまで降溫し、上澄液をデカンテーション法により除去した。このようにして得られた固体成分をトルエンで2回洗浄した後、トルエン100リットルで再懸濁し、全量を160リットルとした。

[0221] このようにして得られた懸濁液から、固体成分として4.54gのスラリーを取り、このスラリーにエチレンビス(1-イソデニル)ジルコニウムジクロリドのトルエン溶液($Zr=28.7$ ミリモル/リットル)60.0ミリリットルを室温で30分間かけて滴下し、さらに室温で1時間反応させた。その後、上澄液を除去し、ヘキサンで2回洗浄することにより固体触媒成分(vi)を得た。

[調製例16] (予備重合固体触媒成分(vi))の調製

調製例2で調製した予備重合固体触媒成分(i)にタット2500(高級脂肪族アミド、三洋化成工業(株)製)を成分(i)1gに対して0.01gの割合で添加し、3.5°Cで4時間反応させた。得られた固体触媒成分(vi)を得た。

[調製例17] (帯電防止剤組成物11)の調製

充分に窒素置換した100mLの三角フラスコに成分(B)にあたるタット2500(高級脂肪族アミド、三洋化成工業(株)製)のトルエン溶液(88.19mg/mL)を5.00mL入れ、これに成分(C)にあたるジエチルアルミニウムエトキシドのトルエン溶液(130.17mg/mL)を1.69mL入れた。これにトルエン56.30mLを加えて、溶液状の帯電防止剤組成物11を調製した。この溶液1mL中にはタット2500が7.00mgとトリイソブチルアルミニウムが3.50mg含まれている。

[調製例18] (帯電防止剤組成物12)の調製

充分に窒素置換した100mLの三角フラスコに成分(B)にあたるタット2500(高級脂肪族アミド、三洋化成工業(株)製)のトルエン溶液(88.19mg/mL)を5.00mL入れ、これにトルエン56.30mLを加えて、溶液状の帯電防止剤組成物11を調製した。この溶液1mL中にはタット2500が7.00mgとトリイソブチルアルミニウムが3.50mg含まれている。

スタット2500（高級脂肪酸族アミド、三洋化成工業（株）製）のトルエン溶液（88.19mg/ml）を5.00ml入れ、これに成分（C）にあたるジエチルアルミニウムエトキシドのトルエン溶液（130.17mg/ml）を2.26ml入れた。これにトルエン55.73mlを加えて、溶液状の帯電防止剤組成物12を調製した。この溶液1ml中にはケミスタット2500が7.00mgとトリイソブチルアルミニウムが4.67mg含まれている。

〔調製例19〕（帯電防止剤組成物13の調製）

十分に窒素置換した100mlの三角フラスコに成分（B）にあたるケミスタット2500（高級脂肪酸族アミド、三洋化成工業（株）製）のトルエン溶液（88.19mg/ml）を6.20ml入れ、これに成分（C）にあたるジイソブチルアルミニウムハイドライドのトルエン溶液（142.22mg/ml）を1.92ml入れた。これにトルエン69.99mlを加えて、溶液状の帯電防止剤組成物13を調製した。この溶液1ml中にはケミスタット2500が7.00mgとジイソブチルアルミニウムハイドライドが3.50mg含まれている。

〔調製例20〕（帯電防止剤組成物14の調製）

十分に窒素置換した100mlの三角フラスコに成分（B）にあたるケミスタット2500（高級脂肪酸族アミド、三洋化成工業（株）製）のトルエン溶液（88.19mg/ml）を4.00ml入れ、これに成分（C）にあたるジイソブチルアルミニウムハイドライドのトルエン溶液（142.22mg/ml）を3.10ml入れた。これにトルエン43.29mlを加えて、溶液状の帯電防止剤組成物14を調製した。この溶液1ml中にはケミスタット2500が7.00mgとジイソブチルアルミニウムハイドライドが8.75mg含まれている。

〔調製例21〕（帯電防止剤組成物15の調製）

十分に窒素置換した100mlの三角フラスコに成分（B）にあたるケミスタット2500（高級脂肪酸族アミド、三洋化成工業（株）製）のトルエン

溶液（88.19mg/ml）を5.50ml入れ、これに成分（C）にあたるジイソブチルアルミニウムハイドライドのトルエン溶液（142.22mg/ml）を2.82ml入れた。これにトルエン60.98mlを加えて、溶液状の帯電防止剤組成物15を調製した。この溶液1ml中にはケミスタット2500が7.00mgとジイソブチルアルミニウムハイドライドが5.78mg含まれている。

〔調製例22〕（帯電防止剤組成物16の調製）

十分に窒素置換した100mlの三角フラスコに成分（B）にあたるケミスタット2500（高級脂肪酸族アミド、三洋化成工業（株）製）のトルエン溶液（88.19mg/ml）を5.80ml入れ、これに成分（C）にあたるトリエチルアルミニウムのトルエン溶液（114.17mg/ml）を2.24ml入れた。これにトルエン65.03mlを加えて、溶液状の帯電防止剤組成物16を調製した。この溶液1ml中にはケミスタット2500が7.00mgとトリエチルアルミニウムが3.50mg含まれている。

〔調製例23〕（帯電防止剤組成物17の調製）

十分に窒素置換した100mlの三角フラスコに成分（B）にあたるケミスタット2500（高級脂肪酸族アミド、三洋化成工業（株）製）のトルエン溶液（88.19mg/ml）を5.50ml入れ、これに成分（C）にあたるトリエチルアルミニウムのトルエン溶液（114.17mg/ml）を2.83ml入れた。これにトルエン60.96mlを加えて、溶液状の帯電防止剤組成物17を調製した。この溶液1ml中にはケミスタット2500が7.00mgとトリエチルアルミニウムが4.67mg含まれている。

〔調製例24〕（帯電防止剤組成物18の調製）

十分に窒素置換した100mlの三角フラスコに成分（B）にあたるケミスタット2500（高級脂肪酸族アミド、三洋化成工業（株）製）のトルエン溶液（88.19mg/ml）を6.40ml入れ、これに成分（C）にあたるトリノルマルヘキシルアルミニウムのトルエン溶液（282.49mg/ml）を1.00ml入れた。これにトルエン73.23mlを加えて、

溶液状の帯電防止剤組成物 18 を調製した。この溶液 1 m l 中にはケミスタット 2500 が 7.00 m g とトリノルアルヘキシルアルミニウムが 3.5 m g 含まれている。

[調製例 25] (帯電防止剤組成物 19 の調製)

充分に窒素置換した 100 m l の三角フラスコに成分 (B) にあたるアミート 105 (ポリオキシエチレンコナットアルキルアミン、花王 (株) 製のトルエン溶液 (14 m g / m l) を 24.20 m l いれ、これに成分 (C) にあたるジエチルアルミニウムエトキシドのトルエン溶液 (130.17 m g / m l) を 1.30 m l 入れた。これにトルエン 22.90 m l を加えて、溶液状の帯電防止剤組成物 19 を調製した。この溶液 1 m l 中にはアミート 105 が 7.00 m g とジエチルアルミニウムエトキシドが 3.50 m g 含まれている。

[調製例 26] (帯電防止剤組成物 20 の調製)

充分に窒素置換した 100 m l の三角フラスコに成分 (B) にあたるエバシ 720 (ポリオキシエチレンポリオキシプロピロツク共重合体、第一工業製薬製) のトルエン溶液 (40 m g / m l) を 24.50 m l いれ、これに成分 (C) にあたるジエチルアルミニウムエトキシドのトルエン溶液 (130.17 m g / m l) を 1.88 m l 入れた。これにトルエン 43.62 m l を加えて、溶液状の帯電防止剤組成物 20 を調製した。この溶液 1 m l 中にはエバシ 720 が 14.00 m g とジエチルアルミニウムエトキシドが 3.50 m g 含まれている。

[調製例 27] (帯電防止剤組成物 21 の調製)

充分に窒素置換した 100 m l の三角フラスコに成分 (B) にあたるエマルゲン 108 (ポリオキシエチレンウリルエーテル、花王 (株) 製のトルエン溶液 (40 m g / m l) を 3.90 m l いれ、これに成分 (C) にあたるジエチルアルミニウムエトキシドのトルエン溶液 (130.17 m g / m l) を 0.60 m l 入れた。これにトルエン 17.79 m l を加えて、溶液状の帯電防止剤組成物 21 を調製した。この溶液 1 m l 中にはエマルゲン

108が7.00mgとジエチルアルミニウムエトキシドが3.50mg含まれている。

〔調製例28〕（帯電防止剤組成物22の調製）

十分に窒素置換した100mlの三角フラスコに成分（B）にあたるエレクトロストリッパーEA（ラウリルジエタノールアミン、花王（株）製）のトルエン溶液（40mg/ml）を3.00ml入れ、これに成分（C）にあたるジエチルアルミニウムエトキシドのトルエン溶液（130.17mg/ml）を0.92ml入れた。これにトルエン13.22mlを加えて、溶液状の帯電防止剤組成物22を調製した。この溶液1ml中にはエレクトロストリッパーEAが7.00mgとジエチルアルミニウムエトキシドが7.00mg含まれている。

〔調製例29〕（帯電防止剤組成物23の調製）

十分に窒素置換した100mlの三角フラスコに成分（B）にあたるエレクトロストリッパーEA7（ポリオキシエチレンラウリルアミンカプリルエステル、花王（株）製）のトルエン溶液（14mg/ml）を24.20ml入れ、これに成分（C）にあたるジエチルアルミニウムエトキシドのトルエン溶液（130.17mg/ml）を1.30ml入れた。これにトルエン22.90mlを加えて、溶液状の帯電防止剤組成物23を調製した。この溶液1ml中にはエレクトロストリッパーEA7が7.00mgとジエチルアルミニウムエトキシドが3.50mg含まれている。

〔調製例30〕（帯電防止剤組成物24の調製）

十分に窒素置換した100mlの三角フラスコに成分（B）にあたるCostelanAS100（ポリアミノポリオールアルキルアリルスルホン酸、Costenoble GmbH製）のトルエン溶液（40mg/ml）を10.00ml入れ、これに成分（C）にあたるジエチルアルミニウムエトキシドのトルエン溶液（130.17mg/ml）を1.54ml入れた。これにトルエン45.61mlを加えて、溶液状の帯電防止剤組成物24を調製した。この溶液1ml中にはCostelanAS100が7.00

mgとジエチルアルミニウムエトキシドが3.50mg含まれている。

[調製例31] (帯電防止剤組成物25の調製)

十分に窒素置換した100mlの三角フラスコに成分(B)にあたるCostelanAS100(ポリアミノポリオールアルキルアリルスルホン酸、Costenoble GmbH製)のトルエン溶液(40mg/ml)を10.00ml入れ、これに成分(C)にあたるトリノルマルヘキシルアルミニウムのトルエン溶液(282.49mg/ml)を0.71ml入れた。これにトルエン46.43mlを加えて、溶液状の帯電防止剤組成物25を調製した。この溶液1ml中にはCostelanAS100が7.00mgとトリノルマルヘキシルアルミニウムが3.50mg含まれている。

[0222] [比較例7-1]

重合時、成分(B)のみを添加した場合

<重合法(1)ーオートクレーブ器壁状態評価>

十分に窒素置換した1000mlのステンレス製オートクレーブにn-ヘプタン500mlを装入し、系内をエチレンで置換した後、1-ヘキセン20ml、予備重合固体触媒成分(iii)((A)-a)0.27gを投入し、55℃まで昇温した。その後、成分(B)にあたるケミスタット2500(高級脂肪族アミド、三洋化成工業(株)製)のトルエン溶液(4.06mg/ml)を6.03ml、調製例1で調製した固体触媒成分(i)((A)-b)0.08gを投入し、系内の温度を73℃に昇温した。次いで、エチレンを導入することにより重合を開始した。その後、連続的にエチレンを供給しながら、8.0kg/cm²-Gに保つようにエチレンを供給し、90分間重合を行った。重合終了後、脱圧し、ポリマー除去し、重合終了後のオートクレーブの状況をみたところ、オートクレーブの器壁や攪拌羽根へのポリマーの付着は認められた。

[0223] ちなみにこのとき、オートクレーブ系内にはケミスタット2500が24.50mg混入していたことになる。

[0224] [比較例7-2]

<重合法（２）－重合活性評価>

十分に窒素置換した１０００ｍｌのステンレス製オートクレーブにｎ－ヘプタン５００ｍｌを装入し、系内をエチレンで置換した後、１－ヘキセン２０ｍｌ、濃度１ｍｏｌ／リットルのトリイソブチルアルミニウム０．０６ｍｌ（０．０６ｍｍｏｌ）、５分間室温で保持した後、成分（Ｂ）にあたるケミスタット２５００（高級脂肪族アミド、三洋化成工業（株）製）のトルエン溶液（４．０６ｍｇ／ｍｌ）を６．０３ｍｌ、調製例１で調製した固体触媒成分（ｉ）（Ａ）０．０８ｇを投入し、系内の温度を７３℃に昇温した。次いで、エチレンを導入することにより重合を開始した。その後、連続的にエチレンを供給しながら、８．０ｋｇ／ｃｍ^２－Ｇに保つようにエチレンを供給し、９０分間重合を行った。重合終了後、脱圧し、ポリマーを濾過、洗浄し、真空下８０℃で１２時間乾燥した。得られたポリマーは３６．９ｇであった。

[0225] ちなみにこのとき、オートクレーブ系内にはケミスタット２５００が２４．５０ｍｇ混入していたことになる。

[0226] [実施例１４－１]

重合時、成分（Ｂ）と成分（Ｃ）の混合溶液を添加した場合

<重合法（１）－オートクレーブ器壁状態評価>

十分に窒素置換した１０００ｍｌのステンレス製オートクレーブにｎ－ヘプタン５００ｍｌを装入し、系内をエチレンで置換した後、１－ヘキセン２０ｍｌ、予備重合固体触媒成分（ｉｉｉ）（（Ａ）－ａ）０．２７ｇを投入し、５５℃まで昇温した。なお、（（Ａ）－ａ）を添加し、５５℃になるまでに約１０分程度の時間がかかる。その後、調製例１７で調製した帯電防止剤組成物１１を３．５ｍｌ、調製例１で調製した固体触媒成分（ｉ）（（Ａ）－ｂ）を０．０８ｇ投入し、系内の温度を７３℃に昇温した。次いで、エチレンを導入することにより重合を開始した。その後、連続的にエチレンを供給しながら、８．０ｋｇ／ｃｍ^２－Ｇに保つようにエチレンを供給し、９０分間重合を行った。重合終了後、脱圧し、ポリマー除去し、重合終了後のオ

オートクレーブの状況をみたところ、オートクレーブの器壁や攪拌羽根へのポリマーの付着は認められなかった。

[0227] ちなみにこのとき、オートクレーブ系内にはケミスタット 2500 が 24.50 mg、ジエチルアルミニウムエトキシドが 12.25 mg 混入していたことになる。

[0228] [実施例 14-2]

<重合法 (2) - 重合活性評価>

十分に窒素置換した 1000 ml のステンレス製オートクレーブに n-ヘプタン 500 ml を装入し、系内をエチレンで置換した後、1-ヘキセン 20 ml、濃度 1 mol/l リットルのトリイソブチルアルミニウム 0.06 ml (0.06 mmol)、5 分間室温で保持した後、調製例 17 で調製した帯電防止剤組成物 11 を 3.5 ml、調製例 1 で調製した固体触媒成分 (i) (A) を 0.08 g 投入し、系内の温度を 73°C に昇温した。次いで、エチレンを導入することにより重合を開始した。その後、連続的にエチレンを供給しながら、8.0 kg/cm²-G に保つようにエチレンを供給し、90 分間重合を行った。重合終了後、脱圧し、ポリマーを濾過、洗浄し、真空下 80°C で 12 時間乾燥した。得られたポリマーは 81.3 g であった。活性比は比較例 7-2 を 100% とすると、220% であった。

[0229] ちなみにこのとき、オートクレーブ系内にはケミスタット 2500 が 24.50 mg、ジエチルアルミニウムエトキシドが 12.25 mg 混入していたことになる。

[0230] [実施例 15-1]

重合時、成分 (B) と成分 (C) の混合溶液を添加した場合

<重合法 (1) - オートクレーブ器壁状態評価>

十分に窒素置換した 1000 ml のステンレス製オートクレーブに n-ヘプタン 500 ml を装入し、系内をエチレンで置換した後、1-ヘキセン 20 ml、予備重合固体触媒成分 (iii) ((A)-a) 0.25 g を投入し、55°C まで昇温した。なお、((A)-a) を添加し、55°C になるま

でに約10分程度の時間がかかる。その後、調製例18で調製した帯電防止剤組成物12を3.5mL、調製例1で調製した固体触媒成分(i)(A)-b)を0.08g投入し、系内の温度を73°Cに昇温した。次いで、エチレンを導入することにより重合を開始した。その後、連続的にエチレンを供給しながら、8.0kg/cm²-Gに保つようにエチレンを供給し、90分間重合を行った。重合終了後、脱圧し、ポリマー除去し、重合終了後のオートクレーブの状況をみたところ、オートクレーブの器壁や攪拌羽根へのポリマーの付着は認められなかった。

[0231] ちなみにこのとき、オートクレーブ系内にはケミスタット2500が24.50mg、ジエチルアルミニウムエトキシドが16.35mg混入していたことになる。

[0232] [実施例15-2]

<重合法(2)-重合活性評価>

十分に窒素置換した1000mLのステンレス製オートクレーブにn-ヘプタン500mLを装入し、系内をエチレンで置換した後、1-ヘキセン20mL、濃度1mol/Lのトリイソブチルアルミニウム0.06mL(0.06mmol)、5分間室温で保持した後、調製例18で調製した帯電防止剤組成物12を3.5mL、調製例1で調製した固体触媒成分(i)(A)を0.08g投入し、系内の温度を73°Cに昇温した。次いで、エチレンを導入することにより重合を開始した。その後、連続的にエチレンを供給しながら、8.0kg/cm²-Gに保つようにエチレンを供給し、90分間重合を行った。重合終了後、脱圧し、ポリマーを濾過、洗浄し、真空下80°Cで12時間乾燥した。得られたポリマーは81.1gであった。活性比は220%(比較例7-2を100%とした場合)であった。

[0233] ちなみにこのとき、オートクレーブ系内にはケミスタット2500が24.50mg、ジエチルアルミニウムエトキシドが16.35mg混入していたことになる。

[0234] [比較例8-1]

重合時、成分（B）のみを添加した場合

<重合法（１）－オートクレーブ器壁状態評価>

十分に窒素置換した１０００ｍｌのステンレス製オートクレーブにｎ－ヘプタン５００ｍｌを装入し、系内をエチレンで置換した後、１－ヘキセン２０ｍｌ、調製例１で調製した固体触媒成分（ｉ）（（Ａ）－ａ）０．０８ｇを投入し、５５℃まで昇温した。その後、成分（Ｂ）にあたるケミスタット２５００（高級脂肪族アミド、三洋化成工業（株）製）のトルエン溶液（４．０６ｍｇ／ｍｌ）を６．９０ｍｌ、調製例１で調製した固体触媒成分（ｉ）（（Ａ）－ｂ）０．０８ｇを投入し、系内の温度を７３℃に昇温した。次いで、エチレンを導入することにより重合を開始した。その後、連続的にエチレンを供給しながら、８．０ｋｇ／ｃｍ²－Ｇに保つようにエチレンを供給し、９０分間重合を行った。重合終了後、脱圧し、ポリマー除去し、重合終了後のオートクレーブの状況をみたところ、オートクレーブの器壁や攪拌羽根へのポリマーの付着は認められた。

[0235] ちなみにこのとき、オートクレーブ系内にはケミスタット２５００が２８．００ｍｇ混入していたことになる。

[0236] [比較例８－２]

<重合法（２）－重合活性評価>

十分に窒素置換した１０００ｍｌのステンレス製オートクレーブにｎ－ヘプタン５００ｍｌを装入し、系内をエチレンで置換した後、１－ヘキセン２０ｍｌ、濃度１ｍｏｌ／リットルのトリイソブチルアルミニウム０．０６ｍｌ（０．０６ｍｍｏｌ）、５分間室温で保持した後、成分（Ｂ）にあたるケミスタット２５００（高級脂肪族アミド、三洋化成工業（株）製）のトルエン溶液（４．０６ｍｇ／ｍｌ）を６．９０ｍｌ、調製例１で調製した固体触媒成分（ｉ）（Ａ）０．０８ｇを投入し、系内の温度を７３℃に昇温した。次いで、エチレンを導入することにより重合を開始した。その後、連続的にエチレンを供給しながら、８．０ｋｇ／ｃｍ²－Ｇに保つようにエチレンを供給し、９０分間重合を行った。重合終了後、脱圧し、ポリマーを濾過、洗浄

し、真空下 80℃で 12 時間乾燥した。得られたポリマーは 25.6 g であった。

[0237] ちなみにこのとき、オートクレーブ系内にはケミスタット 2500 が 28.00 mg 混入していたことになる。

[0238] [実施例 16]

重合時、成分 (B) と成分 (C) の混合溶液を添加した場合

<重合法 (1) - オートクレーブ器壁状態評価>

十分に窒素置換した 1000 ml のステンレス製オートクレーブに n-ヘプタン 500 ml を装入し、系内をエチレンで置換した後、1-ヘキセン 20 ml、予備重合固体触媒成分 (iii) ((A)-a) 0.28 g を投入し、55℃まで昇温した。なお、((A)-a) を添加し、55℃になるまでに約 10 分程度の時間がかかる。その後、調製例 17 で調製した帯電防止剤組成物 11 を 4 ml、調製例 1 で調製した固体触媒成分 (i) ((A)-b) を 0.08 g 投入し、系内の温度を 73℃に昇温した。次いで、エチレンを導入することにより重合を開始した。その後、連続的にエチレンを供給しながら、8.0 kg/cm²-G に保つようにエチレンを供給し、90 分間重合を行った。重合終了後、脱圧し、ポリマー除去し、重合終了後のオートクレーブの状況をみたところ、オートクレーブの器壁や攪拌羽根へのポリマーの付着は認められなかった。

[0239] ちなみにこのとき、オートクレーブ系内にはケミスタット 2500 が 28.00 mg、ジエチルアルミニウムエトキシドが 14.00 mg 混入していたことになる。

[0240] [実施例 17-1]

重合時、成分 (B) と成分 (C) の混合溶液を添加した場合

<重合法 (1) - オートクレーブ器壁状態評価>

十分に窒素置換した 1000 ml のステンレス製オートクレーブに n-ヘプタン 500 ml を装入し、系内をエチレンで置換した後、1-ヘキセン 20 ml、予備重合固体触媒成分 (iii) ((A)-a) 0.30 g を投入

し、55℃まで昇温した。なお、((A) - a) を添加し、55℃になるまでに約10分程度の時間がかかる。その後、調製例18で調製した帯電防止剤組成物12を4ml、調製例1で調製した固体触媒成分(i)((A) - b) を0.08g投入し、系内の温度を73℃に昇温した。次いで、エチレンを導入することにより重合を開始した。その後、連続的にエチレンを供給しながら、8.0kg/cm²-Gに保つようにエチレンを供給し、90分間重合を行った。重合終了後、脱圧し、ポリマー除去し、重合終了後のオートクレーブの状況をみたところ、オートクレーブの器壁や攪拌羽根へのポリマーの付着は認められなかった。

[0241] ちなみにこのとき、オートクレーブ系内にはケミスタット2500が28.00mg、ジエチルアルミニウムエトキシドが18.68mg混入していたことになる。

[0242] [実施例17-2]

<重合法(2) - 重合活性評価>

十分に窒素置換した1000mlのステンレス製オートクレーブにn-ヘプタン500mlを装入し、系内をエチレンで置換した後、1-ヘキセン20ml、濃度1mol/リットルのトリイソブチルアルミニウム0.06ml(0.06mmol)、5分間室温で保持した後、調製例18で調製した帯電防止剤組成物12を4ml、調製例1で調製した固体触媒成分(i)((A) - b) を0.08g投入し、系内の温度を73℃に昇温した。次いで、エチレンを導入することにより重合を開始した。その後、連続的にエチレンを供給しながら、8.0kg/cm²-Gに保つようにエチレンを供給し、90分間重合を行った。重合終了後、脱圧し、ポリマーを濾過、洗浄し、真空下80℃で12時間乾燥した。得られたポリマーは61.2gであった。活性比は比較例8-2を100%とすると、239%であった。

[0243] ちなみにこのとき、オートクレーブ系内にはケミスタット2500が28.00mg、ジエチルアルミニウムエトキシドが18.68mg混入していたことになる。

[0244] [実施例 18-1]

重合時、成分 (B) と成分 (C) の混合溶液を添加した場合

<重合法 (1) -オートクレーブ器壁状態評価>

十分に窒素置換した 1000 ml のステンレス製オートクレーブに n-ヘプタン 500 ml を装入し、系内をエチレンで置換した後、1-ヘキセン 20 ml、調製例 1 で調製した固体触媒成分 (i) ((A)-a) 0.08 g を投入し、55℃まで昇温した。なお、((A)-a) を添加し、55℃になるまでに約 10 分程度の時間がかかる。その後、調製例 17 で調製した帯電防止剤組成物 11 を 4 ml、調製例 1 で調製した固体触媒成分 (i) ((A)-b) を 0.08 g 投入し、系内の温度を 73℃に昇温した。次いで、エチレンを導入することにより重合を開始した。その後、連続的にエチレンを供給しながら、8.0 kg/cm²-G に保つようにエチレンを供給し、90 分間重合を行った。重合終了後、脱圧し、ポリマー除去し、重合終了後のオートクレーブの状況をみたところ、オートクレーブの器壁や攪拌羽根へのポリマーの付着は認められなかった。

[0245] ちなみにこのとき、オートクレーブ系内にはケミスタット 2500 が 28.00 mg、ジエチルアルミニウムエトキシドが 14.00 mg 混入していたことになる。

[0246] [実施例 18-2]

<重合法 (2) -重合活性評価>

十分に窒素置換した 1000 ml のステンレス製オートクレーブに n-ヘプタン 500 ml を装入し、系内をエチレンで置換した後、1-ヘキセン 20 ml、濃度 1 mol/l リットルのトリイソブチルアルミニウム 0.06 ml (0.06 mmol)、5 分間室温で保持した後、調製例 17 で調製した帯電防止剤組成物 11 を 4 ml、調製例 1 で調製した固体触媒成分 (i) (A) を 0.08 g 投入し、系内の温度を 73℃に昇温した。次いで、エチレンを導入することにより重合を開始した。その後、連続的にエチレンを供給しながら、8.0 kg/cm²-G に保つようにエチレンを供給し、90 分間

重合を行った。重合終了後、脱圧し、ポリマーを濾過、洗浄し、真空下80℃で12時間乾燥した。得られたポリマーは85.3gであった。活性比は比較例8-2を100%とすると、333%であった。

[0247] ちなみにこのとき、オートクレーブ系内にはケミスタット2500が28.00mg、ジエチルアルミニウムエトキシドが14.00mg混入していたことになる。

[0248] [比較例9]

重合時、成分(B)のみを添加した場合

<重合法(1)ーオートクレーブ器壁状態評価>

十分に窒素置換した1000mlのステンレス製オートクレーブにn-ヘプタン500mlを装入し、系内をエチレンで置換した後、1-ヘキセン5ml、予備重合固体触媒成分(iii)((A)-a)0.24gを投入し、55℃まで昇温した。その後、成分(B)にあたるケミスタット2500(高級脂肪族アミド、三洋化成工業(株)製)のトルエン溶液(4.06mg/ml)を1.72ml、調製例14で調製した予備重合固体触媒成分(v)((A)-b)0.15gを投入し、系内の温度を73℃に昇温した。次いで、エチレンを導入することにより重合を開始した。その後、連続的にエチレンを供給しながら、8.0kg/cm²-Gに保つようにエチレンを供給し、90分間重合を行った。重合終了後、脱圧し、ポリマー除去し、重合終了後のオートクレーブの状況をみたところ、オートクレーブの器壁や攪拌羽根へのポリマーの付着は認められなかった。

[0249] ちなみにこのとき、オートクレーブ系内にはケミスタット2500が7.00mg混入していたことになる。

[0250] [比較例10-1]

重合時、成分(B)のみを添加した場合

<重合法(1)ーオートクレーブ器壁状態評価>

十分に窒素置換した1000mlのステンレス製オートクレーブにn-ヘプタン500mlを装入し、系内をエチレンで置換した後、1-ヘキセン5

ml、調製例14で調製した予備重合固体触媒成分(v)((A)-a)0.15gを投入し、55℃まで昇温した。その後、成分(B)にあたるケミスタット2500(高級脂肪族アミド、三洋化成工業(株)製)のトルエン溶液(4.06mg/ml)を1.72ml、調製例14で調製した予備重合固体触媒成分(v)((A)-b)0.15gを投入し、系内の温度を73℃に昇温した。次いで、エチレンを導入することにより重合を開始した。その後、連続的にエチレンを供給しながら、8.0kg/cm²-Gに保つようにエチレンを供給し、90分間重合を行った。重合終了後、脱圧し、ポリマー除去し、重合終了後のオートクレーブの状況をみたところ、オートクレーブの器壁や攪拌羽根へのポリマーの付着は認められなかった。

[0251] ちなみにこのとき、オートクレーブ系内にはケミスタット2500が7.00mg混入していたことになる。

[0252] [比較例10-2]

<重合法(2)-重合活性評価>

十分に窒素置換した1000mlのステンレス製オートクレーブにn-ヘプタン500mlを装入し、系内をエチレンで置換した後、1-ヘキセン5ml、濃度1mol/リットルのトリイソブチルアルミニウム0.06ml(0.06mmol)、5分間室温で保持した後、成分(B)にあたるケミスタット2500(高級脂肪族アミド、三洋化成工業(株)製)のトルエン溶液(4.06mg/ml)を1.72ml、調製例14で調製した予備重合固体触媒成分(v)(A)0.15gを投入し、系内の温度を73℃に昇温した。次いで、エチレンを導入することにより重合を開始した。その後、連続的にエチレンを供給しながら、8.0kg/cm²-Gに保つようにエチレンを供給し、90分間重合を行った。重合終了後、脱圧し、ポリマーを濾過、洗浄し、真空下80℃で12時間乾燥した。得られたポリマーは38.5gであった。

[0253] ちなみにこのとき、オートクレーブ系内にはケミスタット2500が7.00mg混入していたことになる。

[0254] [実施例 19]

重合時、成分（B）と成分（C）の混合溶液を添加した場合

<重合法（1）－オートクレーブ器壁状態評価>

十分に窒素置換した 1000 ml のステンレス製オートクレーブに n-ヘプタン 500 ml を装入し、系内をエチレンで置換した後、1-ヘキセン 5 ml、予備重合固体触媒成分（iii）（（A）-a）0.28 g を投入し、55℃まで昇温した。なお、（（A）-a）を添加し、55℃になるまでに約 10 分程度の時間がかかる。その後、調製例 17 で調製した帯電防止剤組成物 11 を 1 ml、調製例 14 で調製した予備重合固体触媒成分（v）（（A）-b）を 0.15 g 投入し、系内の温度を 73℃に昇温した。次いで、エチレンを導入することにより重合を開始した。その後、連続的にエチレンを供給しながら、8.0 kg/cm²-G に保つようにエチレンを供給し、90 分間重合を行った。重合終了後、脱圧し、ポリマー除去し、重合終了後のオートクレーブの状況をみたところ、オートクレーブの器壁や攪拌羽根へのポリマーの付着は認められなかった。

[0255] ちなみにこのとき、オートクレーブ系内にはケミスタット 2500 が 7.00 mg、ジエチルアルミニウムエトキシドが 3.50 mg 混入していたことになる。

[0256] [実施例 20-1]

重合時、成分（B）と成分（C）の混合溶液を添加した場合

<重合法（1）－オートクレーブ器壁状態評価>

十分に窒素置換した 1000 ml のステンレス製オートクレーブに n-ヘプタン 500 ml を装入し、系内をエチレンで置換した後、1-ヘキセン 5 ml、調製例 14 で調製した予備重合固体触媒成分（v）（（A）-a）0.15 g を投入し、55℃まで昇温した。なお、（（A）-a）を添加し、55℃になるまでに約 10 分程度の時間がかかる。その後、調製例 17 で調製した帯電防止剤組成物 11 を 1 ml、調製例 14 で調製した予備重合固体触媒成分（v）（（A）-b）を 0.15 g 投入し、系内の温度を 73℃に

昇温した。次いで、エチレンを導入することにより重合を開始した。その後、連続的にエチレンを供給しながら、 $8.0 \text{ kg/cm}^2\text{-G}$ に保つようにエチレンを供給し、90分間重合を行った。重合終了後、脱圧し、ポリマー除去し、重合終了後のオートクレーブの状況をみたところ、オートクレーブの器壁や攪拌羽根へのポリマーの付着は認められなかった。

[0257] ちなみにこのとき、オートクレーブ系内にはケミスタット2500が7.00mg、ジエチルアルミニウムエトキシドが3.50mg混入していたことになる。

[0258] [実施例20-2]

<重合法(2)－重合活性評価>

十分に窒素置換した1000mlのステンレス製オートクレーブにn-ヘプタン500mlを装入し、系内をエチレンで置換した後、1-ヘキセン5ml、濃度1mol/リットルのトリイソブチルアルミニウム0.06ml(0.06mmol)、5分間室温で保持した後、調製例17で調製した帯電防止剤組成物11を1ml、調製例14で調製した予備重合固体触媒成分(v)(A)を0.15g投入し、系内の温度を73℃に昇温した。次いで、エチレンを導入することにより重合を開始した。その後、連続的にエチレンを供給しながら、 $8.0 \text{ kg/cm}^2\text{-G}$ に保つようにエチレンを供給し、90分間重合を行った。重合終了後、脱圧し、ポリマーを濾過、洗浄し、真空下80℃で12時間乾燥した。得られたポリマーは59.3gであった。活性比は比較例10-2を100%とすると、154%であった。

[0259] ちなみにこのとき、オートクレーブ系内にはケミスタット2500が7.00mg、ジエチルアルミニウムエトキシドが3.50mg混入していたことになる。

[0260] [実施例21]

重合時、成分(B)と成分(C)の混合溶液を添加した場合

<重合法(2)－重合活性評価>

十分に窒素置換した1000mlのステンレス製オートクレーブにn-ヘ

プタン500mlを装入し、系内をエチレンで置換した後、1-ヘキセン5ml、濃度1mol/リットルのトリイソブチルアルミニウム0.06ml(0.06mmol)、5分間室温で保持した後、調製例18で調製した帯電防止剤組成物12を1ml、調製例14で調製した予備重合固体触媒成分(v)(A)を0.15g投入し、系内の温度を73℃に昇温した。次いで、エチレンを導入することにより重合を開始した。その後、連続的にエチレンを供給しながら、8.0kg/cm²-Gに保つようにエチレンを供給し、90分間重合を行った。重合終了後、脱圧し、ポリマーを濾過、洗浄し、真空下80℃で12時間乾燥した。得られたポリマーは44.0gであった。活性比は比較例10-2を100%とすると、114%であった。

[0261] ちなみにこのとき、オートクレーブ系内にはケミスタット2500が7.00mg、ジエチルアルミニウムエトキシドが4.67mg混入していたことになる。

[0262] [比較例11-1]

重合時、成分(B)のみを添加した場合

<重合法(1)-オートクレーブ器壁状態評価>

十分に窒素置換した1000mlのステンレス製オートクレーブにn-ヘプタン500mlを装入し、系内をエチレンで置換した後、調製例1で調製した固体触媒成分(i)((A)-a)0.08gを投入し、55℃まで昇温した。その後、成分(B)にあたるケミスタット2500(高級脂肪族アミド、三洋化成工業(株)製)のトルエン溶液(4.06mg/ml)を5.17ml、調製例1で調製した固体触媒成分(i)((A)-b)0.14gを投入し、系内の温度を73℃に昇温した。次いで、エチレンを導入することにより重合を開始した。その後、連続的にエチレンを供給しながら、8.0kg/cm²-Gに保つようにエチレンを供給し、90分間重合を行った。重合終了後、脱圧し、ポリマー除去し、重合終了後のオートクレーブの状況をみたところ、オートクレーブの器壁や攪拌羽根へのポリマーの付着は認められなかった。

[0263] ちなみにこのとき、オートクレーブ系内にはケミスタット2500が21.00mg混入していたことになる。

[0264] [比較例11-2]

<重合法(2)ー重合活性評価>

十分に窒素置換した1000mlのステンレス製オートクレーブにn-ヘプタン500mlを装入し、系内をエチレンで置換した後、濃度1mol/lリットルのトリイソブチルアルミニウム0.06ml(0.06mmol)、5分間室温で保持した後、成分(B)にあたるケミスタット2500(高級脂肪族アミド、三洋化成工業(株)製)のトルエン溶液(4.06mg/ml)を5.17ml、調製例1で調製した固体触媒成分(i)(A)0.14gを投入し、系内の温度を73℃に昇温した。次いで、エチレンを導入することにより重合を開始した。その後、連続的にエチレンを供給しながら、8.0kg/cm²-Gに保つようにエチレンを供給し、90分間重合を行った。重合終了後、脱圧し、ポリマーを濾過、洗浄し、真空下80℃で12時間乾燥した。得られたポリマーは89.7gであった。

[0265] ちなみにこのとき、オートクレーブ系内にはケミスタット2500が21.00mg混入していたことになる。

[0266] [実施例22-1]

重合時、成分(B)と成分(C)の混合溶液を添加した場合

<重合法(1)ーオートクレーブ器壁状態評価>

十分に窒素置換した1000mlのステンレス製オートクレーブにn-ヘプタン500mlを装入し、系内をエチレンで置換した後、調製例1で調製した固体触媒成分(i)((A)-a)0.08gを投入し、55℃まで昇温した。なお、((A)-a)を添加し、55℃になるまでに約10分程度の時間がかかる。その後、調製例18で調製した帯電防止剤組成物12を3ml、調製例1で調製した固体触媒成分(i)((A)-b)を0.14g投入し、系内の温度を73℃に昇温した。次いで、エチレンを導入することにより重合を開始した。その後、連続的にエチレンを供給しながら、8.0

$\text{kg}/\text{cm}^2\text{-G}$ に保つようにエチレンを供給し、90分間重合を行った。重合終了後、脱圧し、ポリマー除去し、重合終了後のオートクレーブの状況をみたところ、オートクレーブの器壁や攪拌羽根へのポリマーの付着は認められなかった。

[0267] ちなみにこのとき、オートクレーブ系内にはケミスタット2500が21.00mg、ジエチルアルミニウムエトキシドが14.00mg混入していたことになる。

[0268] [実施例22-2]

<重合法(2)ー重合活性評価>

十分に窒素置換した1000mlのステンレス製オートクレーブにn-ヘプタン500mlを装入し、系内をエチレンで置換した後、濃度1mol/リットルのトリイソブチルアルミニウム0.06ml(0.06mmol)、5分間室温で保持した後、調製例18で調製した帯電防止剤組成物12を3ml、調製例1で調製した固体触媒成分(i)(A)を0.14g投入し、系内の温度を73℃に昇温した。次いで、エチレンを導入することにより重合を開始した。その後、連続的にエチレンを供給しながら、 $8.0\text{ kg}/\text{cm}^2\text{-G}$ に保つようにエチレンを供給し、90分間重合を行った。重合終了後、脱圧し、ポリマーを濾過、洗浄し、真空下80℃で12時間乾燥した。得られたポリマーは103.2gであった。活性比は比較例11-2を100%とすると、115%であった。

[0269] ちなみにこのとき、オートクレーブ系内にはケミスタット2500が21.00mg、ジエチルアルミニウムエトキシドが14.00mg混入していたことになる。

[0270] [比較例12-1]

重合時、成分(B)のみを添加した場合

<重合法(1)ーオートクレーブ器壁状態評価>

十分に窒素置換した1000mlのステンレス製オートクレーブにn-ヘプタン500mlを装入し、系内をエチレンで置換した後、調製例14で調

製した予備重合固体触媒成分 (v) ((A) -a) 0.30g を投入し、5℃まで昇温した。その後、成分 (B) にあたるケミスタット2500 (高級脂肪族アミド、三洋化成工業 (株) 製) のトルエン溶液 (4.06mg / ml) を3.45ml、調製例14で調製した予備重合固体触媒成分 (v) ((A) -b) 0.15g を投入し、系内の温度を73℃に昇温した。次いで、エチレンを導入することにより重合を開始した。その後、連続的にエチレンを供給しながら、8.0kg / cm²-Gに保つようにエチレンを供給し、90分間重合を行った。重合終了後、脱圧し、ポリマー除去し、重合終了後のオートクレーブの状況をみたところ、オートクレーブの器壁や攪拌羽根へのポリマーの付着は認められなかった。

[0271] ちなみにこのとき、オートクレーブ系内にはケミスタット2500が14.00mg 混入していたことになる。

[0272] [比較例12-2]

<重合法 (2) -重合活性評価>

十分に窒素置換した1000mlのステンレス製オートクレーブにn-ヘプタン500mlを装入し、系内をエチレンで置換した後、濃度1mol / リットルのトリイソブチルアルミニウム0.06ml (0.06mmol)、5分間室温で保持した後、成分 (B) にあたるケミスタット2500 (高級脂肪族アミド、三洋化成工業 (株) 製) のトルエン溶液 (4.06mg / ml) を3.45ml、調製例14で調製した予備重合固体触媒成分 (v) ((A) 0.15g を投入し、系内の温度を73℃に昇温した。次いで、エチレンを導入することにより重合を開始した。その後、連続的にエチレンを供給しながら、8.0kg / cm²-Gに保つようにエチレンを供給し、90分間重合を行った。重合終了後、脱圧し、ポリマーを濾過、洗浄し、真空下80℃で12時間乾燥した。得られたポリマーは38.4gであった。

[0273] ちなみにこのとき、オートクレーブ系内にはケミスタット2500が14.00mg 混入していたことになる。

[0274] [実施例23-1]

重合時、成分（B）と成分（C）の混合溶液を添加した場合

<重合法（１）－オートクレーブ器壁状態評価>

十分に窒素置換した１０００ｍｌのステンレス製オートクレーブにｎ－ヘプタン５００ｍｌを装入し、系内をエチレンで置換した後、調製例１４で調製した予備重合固体触媒成分（ｖ）（（Ａ）－ａ）０．３０ｇを投入し、５５℃まで昇温した。なお、（（Ａ）－ａ）を添加し、５５℃になるまでに約１０分程度の時間がかかる。その後、調製例１７で調製した帯電防止剤組成物１１を２ｍｌ、調製例１４で調製した予備重合固体触媒成分（ｖ）（（Ａ）－ｂ）を０．１５ｇ投入し、系内の温度を７３℃に昇温した。次いで、エチレンを導入することにより重合を開始した。その後、連続的にエチレンを供給しながら、８．０ｋｇ／ｃｍ²－Ｇに保つようにエチレンを供給し、９０分間重合を行った。重合終了後、脱圧し、ポリマー除去し、重合終了後のオートクレーブの状況をみたところ、オートクレーブの器壁や攪拌羽根へのポリマーの付着は認められなかった。

[0275] ちなみにこのとき、オートクレーブ系内にはケミスタット２５００が１４．００ｍｇ、ジエチルアルミニウムエトキシドが７．００ｍｇ混入していたことになる。

[0276] [実施例２３－２]

<重合法（２）－重合活性評価>

十分に窒素置換した１０００ｍｌのステンレス製オートクレーブにｎ－ヘプタン５００ｍｌを装入し、系内をエチレンで置換した後、濃度１ｍｏｌ／リットルのトリイソブチルアルミニウム０．０６ｍｌ（０．０６ｍｍｏｌ）、５分間室温で保持した後、調製例１７で調製した帯電防止剤組成物１１を２ｍｌ、調製例１４で調製した予備重合固体触媒成分（ｖ）（Ａ）を０．１５ｇ投入し、系内の温度を７３℃に昇温した。次いで、エチレンを導入することにより重合を開始した。その後、連続的にエチレンを供給しながら、８．０ｋｇ／ｃｍ²－Ｇに保つようにエチレンを供給し、９０分間重合を行った。重合終了後、脱圧し、ポリマーを濾過、洗浄し、真空下８０℃で１２時間

乾燥した。得られたポリマーは85.5 gであった。活性比は比較例12-2を100%とすると、223%であった。

[0277] ちなみにこのとき、オートクレーブ系内にはケミスタット2500が14.00 mg、ジエチルアルミニウムエトキシドが7.00 mg混入していたことになる。

[0278] [比較例13-1]

重合時、成分(B)のみを添加した場合

<重合法(1) - オートクレーブ器壁状態評価>

十分に窒素置換した1000 mlのステンレス製オートクレーブにn-ヘプタン500 mlを装入し、系内をエチレンで置換した後、1-ヘキセン5 ml、調製例15で調製した固体触媒成分(vi)((A)-a)0.15 gを投入し、55℃まで昇温した。その後、成分(B)にあたるケミスタット2500(高級脂肪族アミド、三洋化成工業(株)製)のトルエン溶液(4.06 mg/ml)を6.90 ml、調製例15で調製した固体触媒成分(vi)((A)-b)0.15 gを投入し、系内の温度を73℃に昇温した。次いで、エチレンを導入することにより重合を開始した。その後、連続的にエチレンを供給しながら、8.0 kg/cm²-Gに保つようにエチレンを供給し、90分間重合を行った。重合終了後、脱圧し、ポリマー除去し、重合終了後のオートクレーブの状況をみたところ、オートクレーブの器壁や攪拌羽根へのポリマーの付着は認められた。

[0279] ちなみにこのとき、オートクレーブ系内にはケミスタット2500が28.00 mg混入していたことになる。

[0280] [比較例13-2]

<重合法(2) - 重合活性評価>

十分に窒素置換した1000 mlのステンレス製オートクレーブにn-ヘプタン500 mlを装入し、系内をエチレンで置換した後、1-ヘキセン5 ml、濃度1 mol/lリットルのトリイソブチルアルミニウム0.06 ml(0.06 mmol)、5分間室温で保持した後、成分(B)にあたるケミ

スタット2500（高級脂肪族アミド、三洋化成工業（株）製）のトルエン溶液（4.06 mg/ml）を6.90 ml、調製例15で調製した固体触媒成分（vi）（A）0.15 gを投入し、系内の温度を73℃に昇温した。次いで、エチレンを導入することにより重合を開始した。その後、連続的にエチレンを供給しながら、8.0 kg/cm²-Gに保つようにエチレンを供給し、90分間重合を行った。重合終了後、脱圧し、ポリマーを濾過、洗浄し、真空下80℃で12時間乾燥した。得られたポリマーは68.1 gであった。

[0281] ちなみにこのとき、オートクレーブ系内にはケミスタット2500が28.00 mg混入していたことになる。

[0282] [比較例14]

重合時、成分（B）のみを添加した場合

<重合法（1）－オートクレーブ器壁状態評価>

十分に窒素置換した1000 mlのステンレス製オートクレーブにn-ヘプタン500 mlを装入し、系内をエチレンで置換した後、1-ヘキセン5 ml、調製例15で調製した固体触媒成分（vi）（（A）-a）0.15 gを投入し、55℃まで昇温した。その後、成分（B）にあたるケミスタット2500（高級脂肪族アミド、三洋化成工業（株）製）のトルエン溶液（4.06 mg/ml）を10.34 ml、調製例15で調製した固体触媒成分（vi）（（A）-b）0.15 gを投入し、系内の温度を73℃に昇温した。次いで、エチレンを導入することにより重合を開始した。その後、連続的にエチレンを供給しながら、8.0 kg/cm²-Gに保つようにエチレンを供給し、90分間重合を行った。重合終了後、脱圧し、ポリマー除去し、重合終了後のオートクレーブの状況をみたところ、オートクレーブの器壁や攪拌羽根へのポリマーの付着は認められた。

[0283] ちなみにこのとき、オートクレーブ系内にはケミスタット2500が42.00 mg混入していたことになる。

[0284] [実施例24-1]

重合時、成分（B）と成分（C）の混合溶液を添加した場合

<重合法（１）－オートクレーブ器壁状態評価>

十分に窒素置換した１０００ｍｌのステンレス製オートクレーブにｎ－ヘプタン５００ｍｌを装入し、系内をエチレンで置換した後、１－ヘキセン５ｍｌ、調製例１５で調製した固体触媒成分（v i）（（A）－a）０．１５ｇを投入し、５５℃まで昇温した。なお、（（A）－a）を添加し、５５℃になるまでに約１０分程度の時間がかかる。その後、調製例１７で調製した帯電防止剤組成物１１を４ｍｌ、調製例１５で調製した固体触媒成分（v i）（（A）－b）を０．１５ｇ投入し、系内の温度を７３℃に昇温した。次いで、エチレンを導入することにより重合を開始した。その後、連続的にエチレンを供給しながら、８．０ｋｇ／ｃｍ²－Gに保つようにエチレンを供給し、９０分間重合を行った。重合終了後、脱圧し、ポリマー除去し、重合終了後のオートクレーブの状況をみたところ、オートクレーブの器壁や攪拌羽根へのポリマーの付着は認められなかった。

[0285] ちなみにこのとき、オートクレーブ系内にはケミスタット２５００が２８．００ｍｇ、ジエチルアルミニウムエトキシドが１４．００ｍｇ混入していたことになる。

[0286] [実施例２４－２]

<重合法（２）－重合活性評価>

十分に窒素置換した１０００ｍｌのステンレス製オートクレーブにｎ－ヘプタン５００ｍｌを装入し、系内をエチレンで置換した後、１－ヘキセン５ｍｌ、濃度１ｍｏｌ／リットルのトリイソブチルアルミニウム０．０６ｍｌ（０．０６ｍｍｏｌ）、５分間室温で保持した後、調製例１７で調製した帯電防止剤組成物１１を４ｍｌ、調製例１５で調製した固体触媒成分（v i）（A）を０．１５ｇ投入し、系内の温度を７３℃に昇温した。次いで、エチレンを導入することにより重合を開始した。その後、連続的にエチレンを供給しながら、８．０ｋｇ／ｃｍ²－Gに保つようにエチレンを供給し、９０分間重合を行った。重合終了後、脱圧し、ポリマーを濾過、洗浄し、真空下８

0°Cで12時間乾燥した。得られたポリマーは117.2gであった。活性比は比較例13-2を100%とすると、172%であった。

[0287] ちなみにこのとき、オートクレーブ系内にはケミスタット2500が28.00mg、ジエチルアルミニウムエトキシドが14.00mg混入していることになる。

[0288] [実施例25-1]

重合時、成分(B)と成分(C)の混合溶液を添加した場合

<重合法(1) - オートクレーブ器壁状態評価>

十分に窒素置換した1000mlのステンレス製オートクレーブにn-ヘプタン500mlを装入し、系内をエチレンで置換した後、1-ヘキセン5ml、調製例15で調製した固体触媒成分(vi)(A)-a)0.15gを投入し、55°Cまで昇温した。なお、(A)-a)を添加し、55°Cになるまでに約10分程度の時間がかる。その後、調製例18で調製した帯電防止剤組成物11を4ml、調製例15で調製した固体触媒成分(vi) (A)-b)を0.15g投入し、系内の温度を73°Cに昇温した。次いで、エチレンを導入することにより重合を開始した。その後、連続的にエチレンを供給しながら、8.0kg/cm²-gに保つようにエチレンを供給し、90分間重合を行った。重合終了後、脱圧し、ポリマー除去し、重合終了後のオートクレーブの状況をみたところ、オートクレーブの器壁や攪拌羽根へのポリマーの付着は認められなかった。

[0289] ちなみにこのとき、オートクレーブ系内にはケミスタット2500が28.00mg、ジエチルアルミニウムエトキシドが18.68mg混入していることになる。

[0290] [実施例25-2]

<重合法(2) - 重合活性評価>

十分に窒素置換した1000mlのステンレス製オートクレーブにn-ヘプタン500mlを装入し、系内をエチレンで置換した後、1-ヘキセン5ml、濃度1mol/lのリットルのトリイソブチルアルミニウム0.06ml

(0.06mmol)、5分間室温で保持した後、調製例18で調製した帯電防止剤組成物11を4ml、調製例15で調製した固体触媒成分(vi)(A)を0.15g投入し、系内の温度を73°Cに昇温した。次いで、エチレンを導入することにより重合を開始した。その後、連続的にエチレンを供給しながら、8.0kg/cm²-Gに保つようにエチレンを供給し、90分間重合を行った。重合終了後、脱圧し、ポリマーを濾過、洗浄し、真空中80°Cで12時間乾燥した。得られたポリマーは91.0gであった。活性比は比較例13-2を100%とすると、134%であった。

[0291] ちなみにこのとき、オートクレーブ系内にはクミスタット2500が28.00mg、ジエチルアルミニウムエトキシドが18.68mg混入していたことになる。

[0292] [実施例26-1]

重合時、成分(B)と成分(C)の混合溶液を添加した場合

<重合法(1)-オートクレーブ器壁状態評価>

充分に窒素置換した1000mlのステンレス製オートクレーブにn-ヘプタン500mlを装入し、系内をエチレンで置換した後、1-ヘキセン5ml、調製例15で調製した固体触媒成分(vi)(A)-a)0.15gを投入し、55°Cまで昇温した。なお、(A)-a)を添加し、55°Cになるまでに約10分程度の時間がかる。その後、調製例17で調製した帯電防止剤組成物11を2ml、調製例15で調製した固体触媒成分(vi)(A)-b)を0.15g投入し、系内の温度を73°Cに昇温した。次いで、エチレンを導入することにより重合を開始した。その後、連続的にエチレンを供給しながら、8.0kg/cm²-Gに保つようにエチレンを供給し、90分間重合を行った。重合終了後、脱圧し、ポリマー除去し、重合終了後のオートクレーブの状況をみたところ、オートクレーブの器壁や攪拌羽根へのポリマーの付着は認められなかった。

[0293] ちなみにこのとき、オートクレーブ系内にはクミスタット2500が14.00mg、ジエチルアルミニウムエトキシドが7.00mg混入していた。

ことになる。

[0294] [実施例 26-2]

<重合法 (2) - 重合活性評価>

十分に窒素置換した 1000 ml のスチレン製オートクレーブに n-ヘプタン 500 ml を装入し、系内をエチレンで置換した後、1-ヘキセン 5 ml、濃度 1 mol/l リットルのトリイソブチルアルミニウム 0.06 mol (0.06 mmol)、5 分間室温で保持した後、調製例 17 で調製した帯電防止剤組成物 11 を 2 ml、調製例 15 で調製した固体触媒成分 (v) (A) を 0.15 g 投入し、系内の温度を 73°C に昇温した。次いで、エチレンを導入することにより重合を開始した。その後、連続的にエチレンを供給しながら、8.0 kg/cm²-G に保つようにエチレンを供給し、90 分間重合を行った。重合終了後、脱圧し、ポリマーを濾過、洗浄し、真空中 80°C で 12 時間乾燥した。得られたポリマーは 173.2 g であった。活性比は比較例 13-2 を 100% とすると、254% であった。

[0295] ちなみにこのとき、オートクレーブ系内にはケミスタット 2500 が 14.00 mg、ジエチルアルミニウムエトキシドが 7.00 mg 混入していたことになる。

[0296] [比較例 15-1]

重合時、成分 (B) のみを添加した場合

<重合法 (1) - オートクレーブ器壁状態評価>

十分に窒素置換した 1000 ml のスチレン製オートクレーブに n-ヘプタン 500 ml を装入し、系内をエチレンで置換した後、1-ヘキセン 20 ml、予備重合固体触媒成分 (i) (A) - a) 0.27 g を投入し、55°C まで昇温した。その後、成分 (B) にあたるケミスタット 2500 (高級脂肪族アミド、三洋化成工業 (株) 製) のトルエン溶液 (4.06 mg/ml) を 1.72 ml、調製例 2 で調製した固体触媒成分 (i) (A) - b) 0.43 g を投入し、系内の温度を 73°C に昇温した。次いで、エチレンを導入することにより重合を開始した。その後、連続的にエチ

レンを供給しながら、 $8.0 \text{ kg/cm}^2\text{-G}$ に保つようにエチレンを供給し、90分間重合を行った。重合終了後、脱圧し、ポリマー除去し、重合終了後のオートクレーブの状況をみたところ、オートクレーブの器壁や攪拌羽根へのポリマーの付着は認められなかった。

[0297] ちなみにこのとき、オートクレーブ系内にはケミスタット2500が7.00mg混入していたことになる。

[0298] [比較例15-2]

<重合法(2)－重合活性評価>

十分に窒素置換した1000mlのステンレス製オートクレーブにn-ヘプタン500mlを装入し、系内をエチレンで置換した後、1-ヘキセン20ml、濃度1mol/リットルのトリイソブチルアルミニウム0.06ml(0.06mmol)、5分間室温で保持した後、成分(B)にあたるケミスタット2500(高級脂肪族アミド、三洋化成工業(株)製)のトルエン溶液(4.06 mg/ml)を1.72ml、予備重合固体触媒成分(iii)(A)0.41gを投入し、系内の温度を73℃に昇温した。次いで、エチレンを導入することにより重合を開始した。その後、連続的にエチレンを供給しながら、 $8.0 \text{ kg/cm}^2\text{-G}$ に保つようにエチレンを供給し、90分間重合を行った。重合終了後、脱圧し、ポリマーを濾過、洗浄し、真空下80℃で12時間乾燥した。得られたポリマーは比較例13-2を100%とすると、活性比で92%であった。

[0299] ちなみにこのとき、オートクレーブ系内にはケミスタット2500が7.00mg混入していたことになる。

[0300] [実施例27-1]

重合時、成分(B)と成分(C)の混合溶液を添加した場合

<重合法(1)－オートクレーブ器壁状態評価>

十分に窒素置換した1000mlのステンレス製オートクレーブにn-ヘプタン500mlを装入し、系内をエチレンで置換した後、1-ヘキセン20ml、予備重合固体触媒成分(iii)((A)-a)0.28gを投入

し、55℃まで昇温した。なお、((A) - a) を添加し、55℃になるまでに約10分程度の時間がかかる。その後、調製例19で調製した帯電防止剤組成物13を1ml、予備重合固体触媒成分(iii)((A) - b) を0.40g投入し、系内の温度を73℃に昇温した。次いで、エチレンを導入することにより重合を開始した。その後、連続的にエチレンを供給しながら、8.0kg/cm²-Gに保つようにエチレンを供給し、90分間重合を行った。重合終了後、脱圧し、ポリマー除去し、重合終了後のオートクレーブの状況をみたところ、オートクレーブの器壁や攪拌羽根へのポリマーの付着は認められなかった。

[0301] ちなみにこのとき、オートクレーブ系内にはケミスタット2500が7.00mg、ジイソブチルアルミニウムハイドライドが3.50mg混入していたことになる。

[0302] [実施例27-2]

<重合法(2) - 重合活性評価>

十分に窒素置換した1000mlのステンレス製オートクレーブにn-ヘプタン500mlを装入し、系内をエチレンで置換した後、1-ヘキセン20ml、濃度1mol/リットルのトリイソブチルアルミニウム0.06ml(0.06mmol)、5分間室温で保持した後、調製例19で調製した帯電防止剤組成物13を1ml、予備重合固体触媒成分(iii)(A)を0.32g投入し、系内の温度を73℃に昇温した。次いで、エチレンを導入することにより重合を開始した。その後、連続的にエチレンを供給しながら、8.0kg/cm²-Gに保つようにエチレンを供給し、90分間重合を行った。重合終了後、脱圧し、ポリマーを濾過、洗浄し、真空下80℃で12時間乾燥した。得られたポリマーは比較例15-2を100%とすると、活性比で117%であった。

[0303] ちなみにこのとき、オートクレーブ系内にはケミスタット2500が7.00mg、ジイソブチルアルミニウムハイドライドが3.50mg混入していたことになる。

[0304] [実施例 28-1]

重合時、成分 (B) と成分 (C) の混合溶液を添加した場合

<重合法 (1) -オートクレーブ器壁状態評価>

十分に窒素置換した 1000 ml のステンレス製オートクレーブに n-ヘプタン 500 ml を装入し、系内をエチレンで置換した後、1-ヘキセン 20 ml、予備重合固体触媒成分 (iii) ((A)-a) 0.27 g を投入し、55℃まで昇温した。なお、((A)-a) を添加し、55℃になるまでに約 10 分程度の時間がかかる。その後、調製例 21 で調製した帯電防止剤組成物 15 を 1 ml、予備重合固体触媒成分 (iii) ((A)-b) を 0.43 g 投入し、系内の温度を 73℃に昇温した。次いで、エチレンを導入することにより重合を開始した。その後、連続的にエチレンを供給しながら、8.0 kg/cm²-G に保つようにエチレンを供給し、90 分間重合を行った。重合終了後、脱圧し、ポリマー除去し、重合終了後のオートクレーブの状況をみたところ、オートクレーブの器壁や攪拌羽根へのポリマーの付着は認められなかった。

[0305] ちなみにこのとき、オートクレーブ系内にはケミスタット 2500 が 7.00 mg、ジイソブチルアルミニウムハイドライドが 5.78 mg 混入していたことになる。

[0306] [実施例 28-2]

<重合法 (2) -重合活性評価>

十分に窒素置換した 1000 ml のステンレス製オートクレーブに n-ヘプタン 500 ml を装入し、系内をエチレンで置換した後、1-ヘキセン 20 ml、濃度 1 mol/l リットルのトリイソブチルアルミニウム 0.06 ml (0.06 mmol)、5 分間室温で保持した後、調製例 21 で調製した帯電防止剤組成物 15 を 1 ml、予備重合固体触媒成分 (iii) (A) を 0.42 g 投入し、系内の温度を 73℃に昇温した。次いで、エチレンを導入することにより重合を開始した。その後、連続的にエチレンを供給しながら、8.0 kg/cm²-G に保つようにエチレンを供給し、90 分間重合を

行った。重合終了後、脱圧し、ポリマーを濾過、洗浄し、真空中 80°C で 2 時間乾燥した。得られたポリマーは比較例 15-2 を 100% とすると、活性比で 117% であった。

[0307] ちなみにこのとき、オートクレーブ系内にはクミスタット 2500 が 7.00 mg、ジイソブチルアルミニウムハイドライドが 5.78 mg 混入していたことになる。

[0308] [実施例 29-1]

重合時、成分 (B) と成分 (C) の混合溶液を添加した場合

<重合法 (1) - オートクレーブ器壁状態評価>

十分に窒素置換した 1000 ml のスチレン製オートクレーブに n-ヘプタン 500 ml を装入し、系内をエチレンで置換した後、1-ヘキセン 20 ml、調製例 2 で調製した予備重合固体触媒成分 (1:1:1) (A) - a) 0.33 g を投入し、55°C まで昇温した。なお、(A) - a) を添加し、55°C になるまでに約 10 分程度の時間がかかる。その後、調製例 22 で調製した帯電防止剤組成物 16 を 1 ml、予備重合固体触媒成分 (1:1:1) (A) - b) を 0.46 g 投入し、系内の温度を 73°C に昇温した。次いで、エチレンを導入することにより重合を開始した。その後、連続的にエチレンを供給しながら、8.0 kg/cm²-G に保つようにエチレンを供給し、90 分間重合を行った。重合終了後、脱圧し、ポリマー除去し、重合終了後のオートクレーブの状況をみたところ、オートクレーブの器壁や攪拌羽根へのポリマーの付着は認められなかった。

[0309] ちなみにこのとき、オートクレーブ系内にはクミスタット 2500 が 7.00 mg、トリエチルアルミニウムが 3.50 mg 混入していたことになる。

[0310] [実施例 29-2]

<重合法 (2) - 重合活性評価>

十分に窒素置換した 1000 ml のスチレン製オートクレーブに n-ヘプタン 500 ml を装入し、系内をエチレンで置換した後、1-ヘキセン 2

0 m l、濃度 1 m o l / リットルのトリイソチアルアルミニウム 0. 0 6 m l (0. 0 6 m m o l)、5 分間室温で保持した後、調製例 2 2 で調製した帯電防止剤組成物 1 6 を 1 m l、予備重合固体触媒成分 (! ! !) (A) を 0. 4 2 g 投入し、系内の温度を 7 3 ° C に昇温した。次いで、エチレンを導入することにより重合を開始した。その後、連続的にエチレンを供給しながら、8. 0 k g / c m²-G に保つようにエチレンを供給し、9 0 分間重合を行った。重合終了後、脱圧し、ポリマーを濾過、洗浄し、真空中 8 0 ° C で 1 2 時間乾燥した。得られたポリマーは比較例 1 5 - 2 を 1 0 0 % とすると、活性比で 1 1 3 % であった。

[0311] ちなみにこのとき、オートクレーブ系内にはケミスタット 2 5 0 0 が 7. 0 0 m g、トリエチルアルミニウムが 3. 5 0 m g 混入していたことになる。

[0312] [実施例 3 0 - 1]

重合時、成分 (B) と成分 (C) の混合溶液を添加した場合

< 重合法 (1) - オートクレーブ器壁状態評価 >

充分に窒素置換した 1 0 0 0 m l のスチレン製オートクレーブに n - ヘプタン 5 0 0 m l を装入し、系内をエチレンで置換した後、1 - ヘキセン 2 0 m l、予備重合固体触媒成分 (! ! !) (A) - a) 0. 2 5 g を投入し、5 5 ° C まで昇温した。なお、(A) - a) を添加し、5 5 ° C になるまでに約 1 0 分程度の時間がかかる。その後、調製例 2 3 で調製した帯電防止剤組成物 1 7 を 1 m l、調製例 2 で調製した予備重合固体触媒成分 (! ! !) (A) - b) を 0. 4 2 g 投入し、系内の温度を 7 3 ° C に昇温した。次いで、エチレンを導入することにより重合を開始した。その後、連続的にエチレンを供給しながら、8. 0 k g / c m²-G に保つようにエチレンを供給し、9 0 分間重合を行った。重合終了後、脱圧し、ポリマー除去し、重合終了後のオートクレーブの状況をみたところ、オートクレーブの器壁や攪拌羽根へのポリマーの付着は認められなかった。

[0313] ちなみにこのとき、オートクレーブ系内にはケミスタット 2 5 0 0 が 7.

0.0 mg、トリエチルアルミニウムが4.67 mg混入していたことになる。

[0314] [実施例 30-2]

<重合法 (2) - 重合活性評価>

十分に窒素置換した1000 mlのステンレス製オートクレーブにn-ヘプタン500 mlを装入し、系内をエチレンで置換した後、1-ヘキセン20 ml、濃度1 mol/lのリットルのトリイソブチルアルミニウム0.06 mmol (0.06 mmol)、5分間室温で保持した後、調製例22で調製した帯電防止剤組成物16を1 ml、予備重合固体触媒成分 (111) (A) を0.43 g投入し、系内の温度を73°Cに昇温した。次いで、エチレンを導入することにより重合を開始した。その後、連続的にエチレンを供給しながら、8.0 kg/cm²-Gに保つようにエチレンを供給し、90分間重合を行った。重合終了後、脱圧し、ポリマーを濾過、洗浄し、真空中80°Cで12時間乾燥した。得られたポリマーは比較例15-2を100%とすると、

活性比で112%であった。

[0315] ちなみにこのとき、オートクレーブ系内にはクミスタット2500が7.00 mg、トリエチルアルミニウムが4.67 mg混入していたことになる。

[0316] [実施例 31-1]

重合時、成分 (B) と成分 (C) の混合溶液を添加した場合

<重合法 (1) - オートクレーブ器壁状態評価>

十分に窒素置換した1000 mlのステンレス製オートクレーブにn-ヘプタン500 mlを装入し、系内をエチレンで置換した後、1-ヘキセン20 ml、調製例2で調製した予備重合固体触媒成分 (111) (A) - a) 0.30 gを投入し、55°Cまで昇温した。なお、(A) - a) を添加し、55°Cになるまでに約10分程度の時間がかかる。その後、調製例20で調製した帯電防止剤組成物14を1 ml、予備重合固体触媒成分 (111) (A) - b) を0.40 g投入し、系内の温度を73°Cに昇温した。次

いで、エチレンを導入することにより重合を開始した。その後、連続的にエチレンを供給しながら、 $8.0 \text{ kg/cm}^2\text{-G}$ に保つようにエチレンを供給し、90分間重合を行った。重合終了後、脱圧し、ポリマー除去し、重合終了後のオートクレーブの状況をみたところ、オートクレーブの器壁や攪拌羽根へのポリマーの付着は認められなかった。

[0317] ちなみにこのとき、オートクレーブ系内にはケミスタット2500が7.00mg、ジイソブチルアルミニウムハイドライドが8.75mg混入していたことになる。

[0318] [実施例31-2]

<重合法(2)ー重合活性評価>

十分に窒素置換した1000mlのステンレス製オートクレーブにn-ヘプタン500mlを装入し、系内をエチレンで置換した後、1-ヘキセン20ml、濃度1mol/リットルのトリイソブチルアルミニウム0.06ml(0.06mmol)、5分間室温で保持した後、調製例20で調製した帯電防止剤組成物14を1ml、予備重合固体触媒成分(iii)(A)を0.45g投入し、系内の温度を73℃に昇温した。次いで、エチレンを導入することにより重合を開始した。その後、連続的にエチレンを供給しながら、 $8.0 \text{ kg/cm}^2\text{-G}$ に保つようにエチレンを供給し、90分間重合を行った。重合終了後、脱圧し、ポリマーを濾過、洗浄し、真空下80℃で12時間乾燥した。得られたポリマーは比較例15-2を100%とすると、活性比で113%であった。

[0319] ちなみにこのとき、オートクレーブ系内にはケミスタット2500が7.00mg、ジイソブチルアルミニウムハイドライドが8.75mg混入していたことになる。

[0320] [実施例32-1]

重合時、成分(B)と成分(C)の混合溶液を添加した場合

<重合法(1)ーオートクレーブ器壁状態評価>

十分に窒素置換した1000mlのステンレス製オートクレーブにn-ヘ

プタン500mlを装入し、系内をエチレンで置換した後、1-ヘキセン200ml、調製例2で調製した予備重合固体触媒成分(iii)((A)-a)0.30gを投入し、55℃まで昇温した。なお、((A)-a)を添加し、55℃になるまでに約10分程度の時間がかかる。その後、調製例24で調製した帯電防止剤組成物18を1ml、予備重合固体触媒成分(iii)((A)-b)を0.40g投入し、系内の温度を73℃に昇温した。次いで、エチレンを導入することにより重合を開始した。その後、連続的にエチレンを供給しながら、8.0kg/cm²-Gに保つようにエチレンを供給し、90分間重合を行った。重合終了後、脱圧し、ポリマー除去し、重合終了後のオートクレーブの状況をみたところ、オートクレーブの器壁や攪拌羽根へのポリマーの付着は認められなかった。

[0321] ちなみにこのとき、オートクレーブ系内にはケミスタット2500が7.00mg、トリノルマルヘキシルアルミニウムが3.50mg混入していたことになる。

[0322] [実施例32-2]

<重合法(2)-重合活性評価>

十分に窒素置換した1000mlのステンレス製オートクレーブにn-ヘプタン500mlを装入し、系内をエチレンで置換した後、1-ヘキセン200ml、濃度1mol/リットルのトリイソブチルアルミニウム0.06ml(0.06mmol)、5分間室温で保持した後、調製例24で調製した帯電防止剤組成物18を1ml、予備重合固体触媒成分(iii)(A)を0.43g投入し、系内の温度を73℃に昇温した。次いで、エチレンを導入することにより重合を開始した。その後、連続的にエチレンを供給しながら、8.0kg/cm²-Gに保つようにエチレンを供給し、90分間重合を行った。重合終了後、脱圧し、ポリマーを濾過、洗浄し、真空下80℃で12時間乾燥した。得られたポリマーは比較例15-2を100%とすると、活性比で133%であった。

[0323] ちなみにこのとき、オートクレーブ系内にはケミスタット2500が7.

0.0 mg、トリノルマルヘキシルアルミニウムが3.50 mg混入していたことになる。

[0324] [実施例 33-1]

重合時、成分 (B) と成分 (C) の混合溶液を添加した場合

<重合法 (1) -オートクレーブ器壁状態評価>

十分に窒素置換した1000 mlのステンレス製オートクレーブにn-ヘプタン500 mlを装入し、系内をエチレンで置換した後、1-ヘキセン20 ml、予備重合固体触媒成分 (iii) ((A)-a) 0.30 gを投入し、55℃まで昇温した。なお、((A)-a)を添加し、55℃になるまでに約10分程度の時間がかかる。その後、調製例17で調製した帯電防止剤組成物11を1 ml、調製例16で調製した予備重合固体触媒成分 (vii) ((A)-b)を0.40 g投入し、系内の温度を73℃に昇温した。次いで、エチレンを導入することにより重合を開始した。その後、連続的にエチレンを供給しながら、8.0 kg/cm²-Gに保つようにエチレンを供給し、90分間重合を行った。重合終了後、脱圧し、ポリマー除去し、重合終了後のオートクレーブの状況をみたところ、オートクレーブの器壁や攪拌羽根へのポリマーの付着は認められなかった。

[0325] ちなみにこのとき、オートクレーブ系内にはケミスタット2500が7.00 mg、ジエチルアルミニウムエトキシドが3.50 mg混入していたことになる。

[0326] [実施例 33-2]

<重合法 (2) -重合活性評価>

十分に窒素置換した1000 mlのステンレス製オートクレーブにn-ヘプタン500 mlを装入し、系内をエチレンで置換した後、1-ヘキセン20 ml、濃度1 mol/lリットルのトリイソブチルアルミニウム0.06 ml (0.06 mmol)、5分間室温で保持した後、調製例17で調製した帯電防止剤組成物11を1 ml、調製例16で調製した予備重合固体触媒成分 (vii) (A)を0.35 g投入し、系内の温度を73℃に昇温した。

次いで、エチレンを導入することにより重合を開始した。その後、連続的にエチレンを供給しながら、 $8.0 \text{ kg/cm}^2\text{-G}$ に保つようにエチレンを供給し、90分間重合を行った。重合終了後、脱圧し、ポリマーを濾過、洗浄し、真空下 80°C で12時間乾燥した。得られたポリマーは成分(C)を用いない場合の重合活性を100%とすると、活性比で129%であった。

[0327] ちなみにこのとき、オートクレーブ系内にはケミスタット2500が7.00mg、ジエチルアルミニウムエトキシドが3.50mg混入していたことになる。

[0328] [比較例16]

重合時、成分(B)と成分(C)の混合溶液を添加した場合

<重合法(2)－重合活性評価>

十分に窒素置換した1000mlのステンレス製オートクレーブにn-ヘプタン500mlを装入し、系内をエチレンで置換した後、1-ヘキセン20ml、濃度1mol/リットルのトリイソブチルアルミニウム0.06ml(0.06mmol)、5分間室温で保持した後、調製例25で調製した帯電防止剤組成物19を1ml、予備重合固体触媒成分(iii)(A)0.43gを投入し、系内の温度を 73°C に昇温した。次いで、エチレンを導入することにより重合を開始した。その後、連続的にエチレンを供給しながら、 $8.0 \text{ kg/cm}^2\text{-G}$ に保つようにエチレンを供給し、90分間重合を行った。重合終了後、脱圧し、ポリマーを濾過、洗浄し、真空下 80°C で12時間乾燥した。得られたポリマーは、成分(C)を用いない場合の重合活性を100%とすると、活性比で91%であった。

[0329] ちなみにこのとき、オートクレーブ系内にはアミート105が7.00mg、ジエチルアルミニウムエトキシドが3.50mg混入していたことになる。

[0330] [比較例17]

重合時、成分(B)と成分(C)の混合溶液を添加した場合

<重合法(2)－重合活性評価>

十分に窒素置換した1000mlのステンレス製オートクレーブにn-ヘプタン500mlを装入し、系内をエチレンで置換した後、1-ヘキセン20ml、濃度1mol/リットルのトリイソブチルアルミニウム0.06ml (0.06mmol)、5分間室温で保持した後、調製例26で調製した帯電防止剤組成物20を1ml、予備重合固体触媒成分(iii)(A)0.45gを投入し、系内の温度を73℃に昇温した。次いで、エチレンを導入することにより重合を開始した。その後、連続的にエチレンを供給しながら、8.0kg/cm²-Gに保つようにエチレンを供給し、90分間重合を行った。重合終了後、脱圧し、ポリマーを濾過、洗浄し、真空下80℃で12時間乾燥した。得られたポリマーは、成分(C)を用いない場合の重合活性を100%とすると、活性比で95%であった。

[0331] ちなみにこのとき、オートクレーブ系内にはエパン720が14.00mg、ジエチルアルミニウムエトキシドが3.50mg混入していたことになる。

[0332] [比較例18]

重合時、成分(B)と成分(C)の混合溶液を添加した場合

<重合法(2)－重合活性評価>

十分に窒素置換した1000mlのステンレス製オートクレーブにn-ヘプタン500mlを装入し、系内をエチレンで置換した後、1-ヘキセン20ml、濃度1mol/リットルのトリイソブチルアルミニウム0.06ml (0.06mmol)、5分間室温で保持した後、調製例27で調製した帯電防止剤組成物21を1ml、予備重合固体触媒成分(iii)(A)0.48gを投入し、系内の温度を73℃に昇温した。次いで、エチレンを導入することにより重合を開始した。その後、連続的にエチレンを供給しながら、8.0kg/cm²-Gに保つようにエチレンを供給し、90分間重合を行った。重合終了後、脱圧し、ポリマーを濾過、洗浄し、真空下80℃で12時間乾燥した。得られたポリマーは、成分(C)を用いない場合の重合活性を100%とすると、活性比で85%であった。

[0333] ちなみにこのとき、オートクレーブ系内にはエマルゲン108が7.00mg、ジエチルアルミニウムエトキシドが3.50mg混入していたことになる。

[0334] [比較例19]

重合時、成分(B)と成分(C)の混合溶液を添加した場合

<重合法(2)－重合活性評価>

十分に窒素置換した1000mlのステンレス製オートクレーブにn-ヘプタン500mlを装入し、系内をエチレンで置換した後、1-ヘキセン20ml、濃度1mol/リットルのトリイソブチルアルミニウム0.06ml(0.06mmol)、5分間室温で保持した後、調製例28で調製した帯電防止剤組成物22を1ml、予備重合固体触媒成分(iii)(A)0.47gを投入し、系内の温度を73℃に昇温した。次いで、エチレンを導入することにより重合を開始した。その後、連続的にエチレンを供給しながら、8.0kg/cm²-Gに保つようにエチレンを供給し、90分間重合を行った。重合終了後、脱圧し、ポリマーを濾過、洗浄し、真空下80℃で12時間乾燥した。得られたポリマーは、成分(C)を用いない場合の重合活性を100%とすると、活性比で78%であった。

[0335] ちなみにこのとき、オートクレーブ系内にはエレクトロストリッパーEAが7.00mg、ジエチルアルミニウムエトキシドが3.50mg混入していたことになる。

[0336] [比較例20]

重合時、成分(B)と成分(C)の混合溶液を添加した場合

<重合法(2)－重合活性評価>

十分に窒素置換した1000mlのステンレス製オートクレーブにn-ヘプタン500mlを装入し、系内をエチレンで置換した後、1-ヘキセン20ml、濃度1mol/リットルのトリイソブチルアルミニウム0.06ml(0.06mmol)、5分間室温で保持した後、調製例29で調製した帯電防止剤組成物23を1ml、予備重合固体触媒成分(iii)(A)0

40 gを投入し、系内の温度を73℃に昇温した。次いで、エチレンを導入することにより重合を開始した。その後、連続的にエチレンを供給しながら、8.0 kg/cm²-Gに保つようにエチレンを供給し、90分間重合を行った。重合終了後、脱圧し、ポリマーを濾過、洗浄し、真空下80℃で12時間乾燥した。得られたポリマーは、成分(C)を用いない場合の重合活性を100%とすると、活性比で94%であった。

[0337] ちなみにこのとき、オートクレーブ系内にはエレクトロストリッパーEA7が7.00 mg、ジエチルアルミニウムエトキシドが3.50 mg混入していたことになる。

[0338] [比較例21]

重合時、成分(B)と成分(C)の混合溶液を添加した場合

<重合法(2)－重合活性評価>

十分に窒素置換した1000 mlのステンレス製オートクレーブにn-ヘプタン500 mlを装入し、系内をエチレンで置換した後、1-ヘキセン20 ml、濃度1 mol/リットルのトリイソブチルアルミニウム0.06 ml (0.06 mmol)、5分間室温で保持した後、調製例30で調製した帯電防止剤組成物24を1 ml、予備重合固体触媒成分(iii)(A)0.45 gを投入し、系内の温度を73℃に昇温した。次いで、エチレンを導入することにより重合を開始した。その後、連続的にエチレンを供給しながら、8.0 kg/cm²-Gに保つようにエチレンを供給し、90分間重合を行った。重合終了後、脱圧し、ポリマーを濾過、洗浄し、真空下80℃で12時間乾燥した。得られたポリマーは、成分(C)を用いない場合の重合活性を100%とすると、活性比で92%であった。

[0339] ちなみにこのとき、オートクレーブ系内にはCostelan AS100が7.00 mg、ジエチルアルミニウムエトキシドが3.50 mg混入していたことになる。

[0340] [比較例22]

重合時、成分(B)と成分(C)の混合溶液を添加した場合

<重合法（２）－重合活性評価>

十分に窒素置換した１０００ｍｌのステンレス製オートクレーブにｎ－ヘプタン５００ｍｌを装入し、系内をエチレンで置換した後、１－ヘキセン２００ｍｌ、濃度１ｍｏｌ／リットルのトリイソブチルアルミニウム０．０６ｍｌ（０．０６ｍｍｏｌ）、５分間室温で保持した後、調製例３１で調製した帯電防止剤組成物２５を１ｍｌ、予備重合固体触媒成分（ｉｉｉ）（Ａ）０．５３ｇを投入し、系内の温度を７３℃に昇温した。次いで、エチレンを導入することにより重合を開始した。その後、連続的にエチレンを供給しながら、８．０ｋｇ／ｃｍ^２－Ｇに保つようにエチレンを供給し、９０分間重合を行った。重合終了後、脱圧し、ポリマーを濾過、洗浄し、真空下８０℃で１２時間乾燥した。得られたポリマーは、成分（Ｃ）を用いない場合の重合活性を１００％とすると、活性比で９６％であった。

[0341] ちなみにこのとき、オートクレーブ系内にはＣｏｓｔｅｌｌａｎ ＡＳ１００が７．００ｍｇ、トリノルマルヘキシルアルミニウムが３．５０ｍｇ混入していたことになる。

[0342] 重合法（１）によりオートクレーブ器壁状態を評価した、実施例１－１～実施例９－１並びに比較例１、比較例２－１、比較例３－１を表１にまとめた。

[0343] 重合法（２）により重合活性を評価した、実施例１－２～実施例９－２並びに比較例２－２、比較例３－２を表２にまとめた。

[0344] 重合法（１）によりオートクレーブ器壁状態を評価した、実施例１０－１～実施例１２－１並びに比較例４－１を表３にまとめた。

[0345] 重合法（２）により重合活性を評価した、実施例１０－２～実施例１２－２並びに比較例４－２を表４にまとめた。

[0346] 気相重合による運転性を評価した、実施例１３と比較例５、比較例６は表５にまとめた。

[0347] 重合法（１）によりオートクレーブ器壁状態を評価した、実施例１４－１～実施例２６－１並びに比較例７－１から比較例１４を表６にまとめた。

- [0348] 重合法（２）により重合活性を評価した、実施例１４－２～実施例２６－２並びに比較例７－２～比較例１３－２を表７にまとめた。
- [0349] 重合法（１）によりオートクレーブ器壁状態を評価した、実施例２７－１～実施例３３－１並びに比較例１５－１を表８にまとめた。
- [0350] 重合法（２）により重合活性を評価した、実施例２７－２～実施例３３－２並びに比較例１５－２を表９にまとめた。
- [0351] 重合法（２）により重合活性を評価した、比較例１６～比較例２２を表１０にまとめた。
- [0352]

[表1]

表1 重合法①-オートクレープ器壁状態評価

	触媒 (A-a) g	触媒 (A-b) g	成分 (B) ケミスタット2500	成分 (C) Et ₂ Al(OEt) ^{*1}	成分 (B)+(C)	
					成分 (B) mg	成分 (C) mg
実施例1-1	0.58	0.61	ケミスタット2500	なし	9.0	6.0
比較例1	0.64	0.61	なし	なし	0.0	0.0
比較例2-1	0.62	0.68	ケミスタット2500	なし	0.0	0.0
実施例2-1	0.65	0.68	ケミスタット2500	Et ₂ Al(OEt) ^{*1}	9.0	3.0
実施例3-1	0.59	0.58	ケミスタット2500	Et ₂ Al(OEt) ^{*1}	9.0	9.0
実施例4-1	0.60	0.60	ケミスタット2500	Et ₂ Al(OEt) ^{*1}	9.0	1.5
実施例5-1	0.60	0.60	ケミスタット2500	Et ₂ Al(OEt) ^{*1}	9.0	10.5
実施例6-1	0.60	0.60	ケミスタット2500	Et ₂ Al(OEt) ^{*1}	9.0	12.0
実施例7-1	0.60	0.60	ケミスタット2500	Et ₂ Al(OEt) ^{*1}	9.0	18.0
実施例8-1	0.60	0.60	ケミスタット2500	Et ₂ Al(OEt) ^{*1}	12.0	6.0
比較例3-1	0.68	0.54	ケミスタット2500	なし	0.0	0.0
実施例9-1	0.60	0.60	ケミスタット2500	iBu ₃ Al ^{*2}	9.0	12.0

	単独投入量		成分 (B)+(C)混合比		壁付着 ^{*6}	成分 (C)/成分 (B) mol比
	成分 (B) mg	成分 (C) mg	成分 (B) mg	成分 (C) mg		
実施例1-1	0.0	0.0	9.0	6.0	◎	1.47
比較例1	0.0	0.0	0.0	0.0	x	-
比較例2-1	9.0	0.0	9.0	0.0	○	-
実施例2-1	0.0	0.0	9.0	3.0	◎	0.73
実施例3-1	0.0	0.0	9.0	9.0	◎	2.20
実施例4-1	0.0	0.0	9.0	1.5	◎	0.37
実施例5-1	0.0	0.0	9.0	10.5	◎	2.57
実施例6-1	0.0	0.0	9.0	12.0	◎	2.94
実施例7-1	0.0	0.0	9.0	18.0	◎	4.41
実施例8-1	0.0	0.0	12.0	6.0	◎	1.10
比較例3-1	24.0	0.0	24.0	0.0	◎	-
実施例9-1	0.0	0.0	9.0	12.0	◎	1.93

*1: Et₂Al(OEt)=ジエチルアルミニウムエトキシド*2: iBu₃Al=トリイソブチルアルミニウム

*3: 方法①=成分 (B)と成分 (C)を予め混合した後、重合基内へ投入

*6: ◎=オートクレープの器壁や攪拌羽根へのポリマーの付着は認められなかった

○=オートクレープの器壁や攪拌羽根へのポリマーの付着がほんのわずかにみられた

x=オートクレープの器壁や攪拌羽根へのポリマーの付着は多く認められた

[0353]

[表2]

表2 重合法②—重合活性評価

触媒 (A)	成分 (B)	成分 (C)	成分 (B)+(C)	成分 (B)+(C) 混合液 投入量		単独投入量		成分 (B)+(C) 混合比 (重合基内量)		収量 g	Mileage g-PE/g-cat	成分 (C)/成分 (B) mol比
				成分 (B) mg	成分 (C) mg	成分 (B) mg	成分 (C) mg	成分 (B) mg	成分 (C) mg			
実施例1-2	0.40	ケミスタット2500	Et ₂ Al(OEt) *1	5.25	3.50	0	0	5.25	3.50	152.5	381	1.47
比較例2-2	0.40	ケミスタット2500	なし	0	0	5.25		5.25	0.00	129.6	324	0.00
実施例2-2	0.40	ケミスタット2500	Et ₂ Al(OEt) *1	5.25	1.75	0	0	5.25	1.75	146.5	366	0.73
実施例3-2	0.40	ケミスタット2500	Et ₂ Al(OEt) *1	5.25	5.25	0	0	5.25	5.25	142.5	356	2.20
実施例4-2	0.40	ケミスタット2500	Et ₂ Al(OEt) *1	5.25	0.88	0	0	5.25	0.88	141.2	353	0.37
実施例5-2	0.40	ケミスタット2500	Et ₂ Al(OEt) *1	5.25	6.13	0	0	5.25	6.13	122.4	306	2.57
実施例6-2	0.40	ケミスタット2500	Et ₂ Al(OEt) *1	5.25	7.00	0	0	5.25	7.00	110.6	277	2.94
実施例7-2	0.40	ケミスタット2500	Et ₂ Al(OEt) *1	5.25	10.50	0	0	5.25	10.50	108.0	270	4.41
実施例8-2	0.40	ケミスタット2500	Et ₂ Al(OEt) *1	7.00	3.50	0	0	7.00	3.50	138.0	345	1.10
比較例3-2	0.40	ケミスタット2500	なし	0	0	14.00	0	14.00	0.00	90.4	226	-
実施例9-2	0.40	ケミスタット2500	iBu ₂ Al *2	5.25	7.00	0	0	5.25	7.00	178.2	446	1.93

*1: Et₂Al(OEt)=ジエチルアルミニウムエトキシド*2: iBu₂Al=トリイソブチルアルミニウム

*3: 方法①=成分 (B)と成分 (C)を予め混合した後、重合基内へ投入

表3 重合法①ーオートクレーナ器壁状態評価

触媒 (A-a)	触媒 (A-b)	成分 (B)	成分 (C)	成分 (B)+(C)		成分 (B)+(C)混合液	
				投入方法	成分 (B) mg	成分 (C) mg	
g	g						
実施例10-1	0.65	ケミスタツト2500	Et ₂ Al(OEt) ^{*1}	方法① ^{*3}	9.0	3.0	
実施例11-1	-	ケミスタツト2500	Et ₂ Al(OEt) ^{*1}	方法② ^{*4}	3.9	3.0	
実施例12-1	-	ケミスタツト2500	Et ₂ Al(OEt) ^{*1}	方法③ ^{*5}	0.0	0.0	
比較例4-1	0.60	ケミスタツト2500	なし	—	0.0	0.0	

	単独投入量		成分 (B)+(C) 混合比		壁付着 ^{*6}	成分 (C)/成分 (B) mol比
	成分 (B) mg	成分 (C) mg	成分 (B) mg	成分 (C) mg		
実施例10-1	0.0	0.0	9.0	3.0	◎	0.73
実施例11-1	5.1	0.0	9.0	3.0	◎	0.73
実施例12-1	9.0	3.0	9.0	3.0	◎	0.73
比較例4-1	9.0	0.0	9.0	0.0	○	-

*1:Et₂Al(OEt)=ジエチルアルミニウムエトキシド
*3:方法①=成分 (B)と成分 (C)を予め混合した後、重合基内へ投入
*4:方法②=成分 (B)と成分 (C)を予め混合したものと成分 (B)の2つを逐次に重合基内へ投入
*5:方法③=成分 (B)と成分 (C)の2つを逐次に重合基内へ投入
*6:◎=オートクレーナの器壁や攪拌羽根へのポリマーの付着は認められなかった
○=オートクレーナの器壁や攪拌羽根へのポリマーの付着は多く認められた
×=オートクレーナの器壁や攪拌羽根へのポリマーの付着は多く認められなかった

[表4]

表4 重合法②ー重合活性評価 (2)

	触媒 (A) g	成分 (B)	成分 (C)	成分 (B)+(C)		成分 (B)+(C) 混合液 投入量		単独投入量		成分 (B)+(C) 混合比 (重合基内量)		収量 g	Mileage g-PE/g-cat	成分 (C)/成分 (B) mol比
				成分 (B)+(C)		成分 (B) mg	成分 (C) mg	成分 (B) mg	成分 (C) mg	成分 (B) mg	成分 (C) mg			
実施例10-2	0.43	ケミスタット2500	Et ₂ Al(OEt) ^{*1}	投入方法		5.25	1.75	0	0	5.25	1.75	147.1	341	0.73
実施例11-2	0.37	ケミスタット2500	Et ₂ Al(OEt) ^{*1}	方法① ^{*3}		2.27	1.75	2.98	0	5.25	1.75	119.2	323	0.73
実施例12-2	0.36	ケミスタット2500	Et ₂ Al(OEt) ^{*1}	方法② ^{*4}		0	0	5.25	1.75	5.25	1.75	104.4	287	0.73
比較例4-2	0.40	ケミスタット2500	なし	方法③ ^{*5}		0	0	5.25	0	5.25	0.00	115.8	287	-
				—										

*1: Et₂Al(OEt)=ジエチルアルミニウムエトキシド

*3: 方法①=成分(B)と成分(C)を予め混合した後、重合基内へ投入

*4: 方法②=成分(B)と成分(C)を予め混合したものと成分(B)の2つを逐次に重合基内へ投入

*5: 方法③=成分(B)と成分(C)の2つを逐次に重合基内へ投入

[表5]

表5 気相重合による運転性評価

	成分 (B)	成分 (C)	混合液 α として重合系内投入 ^{*7}		単独重合系内投入		合計系内投入量 ^{*8}	
			成分 (B)	成分 (C)	成分 (B)	成分 (B)	成分 (B)	成分 (C)
			供給濃度 (対生産速度) ppm					
実施例13	ケミスタット2500	Et ₂ Al(OEt) ^{*1}	9	7	21	30	7	
比較例5	ケミスタット2500	—	0	0	43	43	0	
比較例6	ケミスタット2500	—	0	0	38	38	0	

	Mileage	安定運転性 ^{*9}
	(g-PE / g-cat · h · MPaG)	
実施例13	578	○
比較例5	510	○
比較例6	536	×

*1: Et₂AlOEt=ジエチルアルミニウムエトキシド
*7: 混合液 α = 成分 (B) のケミスタット2500と成分 (C) のジエチルアルミニウムエトキシドを9: 7の重量比で混合したもの
*8: 合計系内投入量=混合液Aとして投入したケミスタットと単独で投入したケミスタットの量の合計
*9: ○=安全運転可能
x = 安定運転不可能

[表6]

表6 重合法①-オートクレーブ器壁状態評価

	触媒 (A-a)		触媒 (A-b)		モノマー 1-ヘキセン ml	成分 (B)	成分 (C)	成分 (B)+(C) 投入方法	成分 (B)+(C)混合比		壁付着 *6	成分 (C)/成分 (B) wt比	成分 (C)/成分 (B) mol比
	名前	g	名前	g					成分 (B) mg	成分 (C) mg			
比較例7-1	(iii)	0.27	(i)	0.08	20	ケミスタット2500	なし	-	24.50	0.00	×	0.00	0.00
実施例14-1	(iii)	0.28	(i)	0.08	20	ケミスタット2500	Et ₂ Al(OEt) *1	方法① *3	24.50	12.25	◎	0.50	1.10
実施例15-1	(iii)	0.25	(i)	0.08	20	ケミスタット2500	Et ₂ Al(OEt) *1	方法① *3	24.50	16.35	◎	0.67	1.47
比較例8-1	(i)	0.08	(i)	0.08	20	ケミスタット2500	なし	-	28.00	0.00	×	0.00	0.00
実施例16	(iii)	0.28	(i)	0.08	20	ケミスタット2500	Et ₂ Al(OEt) *1	方法① *3	28.00	14.00	◎	0.50	1.10
実施例17-1	(iii)	0.30	(i)	0.08	20	ケミスタット2500	Et ₂ Al(OEt) *1	方法① *3	28.00	18.68	◎	0.67	1.47
実施例18-1	(i)	0.08	(i)	0.08	20	ケミスタット2500	Et ₂ Al(OEt) *1	方法① *3	28.00	14.00	◎	0.50	1.10
比較例9	(iii)	0.24	(v)	0.15	5	ケミスタット2500	なし	-	7.00	0.00	◎	0.00	0.00
比較例10-1	(v)	0.15	(v)	0.15	5	ケミスタット2500	なし	-	7.00	0.00	◎	0.00	0.00
実施例19	(iii)	0.28	(v)	0.15	5	ケミスタット2500	Et ₂ Al(OEt) *1	方法① *3	7.00	3.50	◎	0.50	1.10
実施例20-1	(v)	0.15	(v)	0.15	5	ケミスタット2500	Et ₂ Al(OEt) *1	方法① *3	7.00	3.50	◎	0.50	1.10
比較例11-1	(i)	0.08	(i)	0.14	0	ケミスタット2500	なし	-	21.00	0.00	◎	0.00	0.00
実施例22-1	(i)	0.08	(i)	0.14	0	ケミスタット2500	Et ₂ Al(OEt) *1	方法① *3	21.00	14.00	◎	0.67	1.47
比較例12-1	(v)	0.30	(v)	0.15	0	ケミスタット2500	なし	-	14.00	0.00	◎	0.00	0.00
実施例23-1	(v)	0.30	(v)	0.15	0	ケミスタット2500	Et ₂ Al(OEt) *1	方法① *3	14.00	7.00	◎	0.50	1.10
比較例13-1	(vi)	0.15	(vi)	0.15	5	ケミスタット2500	なし	-	28.00	0.00	×	0.00	0.00
比較例14	(vi)	0.15	(vi)	0.15	5	ケミスタット2500	なし	-	42.00	0.00	×	0.00	0.00
実施例24-1	(vi)	0.15	(vi)	0.15	5	ケミスタット2500	Et ₂ Al(OEt) *1	方法① *3	28.00	14.00	◎	0.50	1.10
実施例25-1	(vi)	0.15	(vi)	0.15	5	ケミスタット2500	Et ₂ Al(OEt) *1	方法① *3	28.00	18.68	◎	0.67	1.47
実施例26-1	(vi)	0.15	(vi)	0.15	5	ケミスタット2500	Et ₂ Al(OEt) *1	方法① *3	14.00	7.00	◎	0.50	1.10

*1: Et₂Al(OEt)=ジエチルアルミニウムエトキシド

*3: 方法①=成分(B)と成分(C)を予め混合した後、重合基内へ投入

*6: ◎=オートクレーブの器壁や攪拌羽根へのポリマーの付着は認められなかった

○=オートクレーブの器壁や攪拌羽根へのポリマーの付着がほんのわずかがみられた

×=オートクレーブの器壁や攪拌羽根へのポリマーの付着は多く認められた

[表7]

表7 重合法②—重合活性評価

触媒(A)	名前	g	モノマー 1-ヘキセン ml	成分(B)	成分(C)	成分(B)≠(C) 投入方法	成分(B)+(C)混合 (重合基内量)		収量	Mleage g-PE/g-cat	活性比	成分(G)/成分(B)	
							成分(B)	成分(C)				wt比	mol比
比較例7-2	(i)	0.08	20	ケミスタット2500	なし	—	24.50	0.00	36.9	492	100%	0.00	0.00
実施例14-2	(i)	0.08	20	ケミスタット2500	Et ₂ Al(OEt) ^{*1}	方法① ^{*3}	24.50	12.25	81.3	1,084	220%	0.50	1.10
実施例15-2	(i)	0.08	20	ケミスタット2500	Et ₂ Al(OEt) ^{*1}	方法① ^{*3}	24.50	16.35	81.1	1,081	220%	0.67	1.47
比較例8-2	(i)	0.08	20	ケミスタット2500	なし	—	28.00	0.00	25.6	341	100%	0.00	0.00
実施例17-2	(i)	0.08	20	ケミスタット2500	Et ₂ Al(OEt) ^{*1}	方法① ^{*3}	28.00	18.68	61.2	815	239%	0.67	1.47
実施例18-2	(i)	0.08	20	ケミスタット2500	Et ₂ Al(OEt) ^{*1}	方法① ^{*3}	28.00	14.00	85.3	1,137	333%	0.50	1.10
比較例10-2	(v)	0.15	5	ケミスタット2500	なし	—	7.00	0.00	38.5	257	100%	0.00	0.00
実施例20-2	(v)	0.15	5	ケミスタット2500	Et ₂ Al(OEt) ^{*1}	方法① ^{*3}	7.00	3.50	59.3	395	154%	0.50	1.10
実施例21	(v)	0.15	5	ケミスタット2500	Et ₂ Al(OEt) ^{*1}	方法① ^{*3}	7.00	4.67	44.0	293	114%	0.67	1.47
比較例11-2	(i)	0.14	0	ケミスタット2500	なし	—	21.00	0.00	89.7	664	100%	0.00	0.00
実施例22-2	(i)	0.14	0	ケミスタット2500	Et ₂ Al(OEt) ^{*1}	方法① ^{*3}	21.00	14.00	103.2	764	115%	0.67	1.47
比較例12-2	(v)	0.15	0	ケミスタット2500	なし	—	14.00	0.00	38.4	256	100%	0.00	0.00
実施例23-2	(v)	0.15	0	ケミスタット2500	Et ₂ Al(OEt) ^{*1}	方法① ^{*3}	14.00	7.00	85.5	570	223%	0.50	1.10
比較例13-2	(vi)	0.15	5	ケミスタット2500	なし	—	28.00	0.00	68.1	454	100%	0.00	0.00
実施例24-2	(vi)	0.15	5	ケミスタット2500	Et ₂ Al(OEt) ^{*1}	方法① ^{*3}	28.00	14.00	117.2	781	172%	0.50	1.10
実施例25-2	(vi)	0.15	5	ケミスタット2500	Et ₂ Al(OEt) ^{*1}	方法① ^{*3}	28.00	18.68	91.0	607	134%	0.67	1.47
実施例26-2	(vi)	0.15	5	ケミスタット2500	Et ₂ Al(OEt) ^{*1}	方法① ^{*3}	14.00	7.00	173.2	1,155	254%	0.50	1.10

*1: Et₂Al(OEt)=ジエチルアルミニウムエトキシド

*3: 方法①=成分(B)と成分(C)を予め混合した後、重合基内へ投入

[0359]

表8 重合法①ーオートクレーブ器壁状態評価

	触媒 (A-a)		触媒 (A-b)		1-ヘキセン ml	成分 (B)	成分 (C)	成分 (B) + (C)		成分 (B) + (C) 割合	壁付着 *6	成分 (C) / 成分 (B) weight	成分 (C) / 成分 (B) mole
	名前	g	名前	g				投入方法	成分 (B) mg	成分 (C) mg			
比較例15-1	(iii)	0.27	(iii)	0.43	20	ケミスタット2500	なし	-	7.00	0.00	○	0.00	0.00
実施例27-1	(iii)	0.28	(iii)	0.40	20	ケミスタット2500	IBu ₂ AlH *10	方法① *8	7.00	3.50	◎	0.50	1.01
実施例28-1	(iii)	0.27	(iii)	0.43	20	ケミスタット2500	IBu ₂ AlH *10	方法① *8	7.00	5.78	◎	0.83	1.67
実施例29-1	(iii)	0.33	(iii)	0.46	20	ケミスタット2500	Et ₃ Al *11	方法① *8	7.00	3.50	◎	0.50	1.26
実施例30-1	(iii)	0.25	(iii)	0.42	20	ケミスタット2500	Et ₃ Al *11	方法① *8	7.00	4.67	◎	0.67	1.68
実施例31-1	(iii)	0.30	(iii)	0.40	20	ケミスタット2500	IBu ₂ AlH *10	方法① *8	7.00	8.75	◎	1.25	3.14
実施例32-1	(iii)	0.30	(iii)	0.40	20	ケミスタット2500	nHex ₃ Al *12	方法① *8	7.00	3.50	◎	0.50	0.51
実施例33-1	(iii)	0.30	(vii)	0.40	20	ケミスタット2500	Et ₂ Al(OEt) *1	方法① *8	7.00	3.50	◎	0.50	0.51

*1: Et₂Al(OEt) = ジエチルアルミニウムエトキシド
*3: 方法① = 成分 (B) と成分 (C) を予め混合した後、重合基内へ投入
*6: ◎ = オートクレーブの器壁や攪拌羽根へのポリマーの付着は認められなかった
○ = オートクレーブの器壁や攪拌羽根へのポリマーの付着がほんのわずかみられた
× = オートクレーブの器壁や攪拌羽根へのポリマーの付着は多く認められた
*10: iBu₂AlH = ジイソブチルアルミニウムハイドライド
*11: Et₃Al = トリエチルアルミニウム
*12: nHex₃Al = トリノルマルヘキシルアルミニウム

[表8]

[表9]

表9 重合法②—重合活性評価

触媒 (A)		成分 (B)	成分 (C)	成分 (B)+(C)	成分 (B)+(C) 混合比 (重合基内量)	
名前	g				成分 (B)	成分 (C)
比較例15-2	(iii)	0.41	20	ケミスタット2500	なし	なし
実施例27-2	(iii)	0.32	20	ケミスタット2500	iBu ₂ AlH *10	7.00
実施例28-2	(iii)	0.42	20	ケミスタット2500	iBu ₂ AlH *10	7.00
実施例29-2	(iii)	0.42	20	ケミスタット2500	Et ₃ Al *11	7.00
実施例30-2	(iii)	0.43	20	ケミスタット2500	Et ₃ Al *11	7.00
実施例31-2	(iii)	0.45	20	ケミスタット2500	iBu ₂ AlH *10	7.00
実施例32-2	(iii)	0.43	20	ケミスタット2500	nHex ₃ Al *12	7.00
実施例33-2	(vii)	0.35	20	ケミスタット2500	Et ₂ Al(OEt) *1	7.00

活性比	成分 (C)/成分 (B)		成分 (C)/成分 (B)		成分 (C)/成分 (B)	
	wt比	mol比	wt比	mol比	wt比	mol比
比較例15-2	100% *13	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
実施例27-2	117% *13	0.50	1.01	1.01	1.01	1.01
実施例28-2	117% *13	0.83	1.67	1.67	1.67	1.67
実施例29-2	113% *13	0.50	1.26	1.26	1.26	1.26
実施例30-2	112% *13	0.67	1.68	1.68	1.68	1.68
実施例31-2	113% *13	1.25	2.52	2.52	2.52	2.52
実施例32-2	133% *13	0.50	1.01	1.01	1.01	1.01
実施例33-2	129% *14	0.50	1.01	1.01	1.01	1.01

*1: Et₂Al(OEt)=ジエチルアルミニウムエトキシド
*3: 方法①=成分 (B)と成分 (C)を予め混合した後、重合基内へ投入
*10: iBu₂AlH=ジイソブチルアルミニウムハイドライド
*11: Et₃Al=トリエチルアルミニウム
*12: nHex₃Al=トリノルマルヘキシルアルミニウム
*13: 比較例15-2を100%としたときの活性比
*14: 成分 (C)を入れていない場合の活性を100%とした活性比

[表10]

表10 重合法②ー重合活性評価

触媒(A)		モノマー 1-ヘキセン ml	成分(B)	成分(C)	成分(B)+(C)	
名前	g				投入方法	
比較例16	(iii)	0.43	20	アミート105	Et ₂ Al(OEt) *1	方法① *3
比較例17	(iii)	0.45	20	エノベン720	Et ₂ Al(OEt) *1	方法① *3
比較例18	(iii)	0.48	20	エマルゲン108	Et ₂ Al(OEt) *1	方法① *3
比較例19	(iii)	0.47	20	エレクトロストリツパーEA	Et ₂ Al(OEt) *1	方法① *3
比較例20	(iii)	0.4	20	エレクトロストリツパーEA-7	Et ₂ Al(OEt) *1	方法① *3
比較例21	(iii)	0.45	20	Costelan AS100	Et ₂ Al(OEt) *1	方法① *3
比較例22	(iii)	0.53	20	Costelan AS100	nHex ₃ Al *12	方法① *3

成分(B)+(C)混合比 (重合基内量)		活性比 *15	成分(C)/成分(B)	
成分(B)	成分(C)		wt比	
mg	mg			
比較例16	7.0	3.5	91%	0.50
比較例17	14.0	3.5	95%	0.25
比較例18	7.0	3.5	85%	0.50
比較例19	7.0	7.0	78%	1.00
比較例20	7.0	3.5	94%	0.50
比較例21	7.0	3.5	92%	0.50
比較例22	7.0	3.5	96%	0.50

*1: Et₂Al(OEt)=ジエチルアルミニウムエトキシド
*3: 方法①=成分(B)と成分(C)を予め混合した後、重合基内へ投入
*12: nHex₃Al=トリノルマルヘキシルアルミニウム
*15: 成分(C)を入れていない場合の活性を100%とした活性比

産業上の利用可能性

[0362] 本発明では、(B) 脂肪族アミドと (C) 有機アルミニウム化合物とが同時に存在する重合器内で、オレフィンの (共) 重合を行うことにより、オレフィンの重合活性低下を少なくし、生産速度を低下させることなく、効果的に重合器内部での流動性を確保して、重合器壁や攪拌翼へのポリマー付着な

どを防止できるため、長期にわたって高活性での安定運転が可能となり、粒子性状に優れたオレフィン重合体を製造することができる。

[0363] また、本製造方法は懸濁重合、溶液重合、または気相重合等、幅広いプロセスに適用できる。

請求の範囲

- [請求項1] (A) オレフィン重合用固体状触媒成分、
(B) 脂肪族アミド、および、
(C) 有機アルミニウム化合物
の存在下に、
エチレンおよび炭素数3～20の α -オレフィンよりなる群から選
ばれる一種以上のオレフィンを、重合器内で(共)重合することを特
徴とするオレフィン重合体の製造方法。
- [請求項2] 前記(B) 脂肪族アミドと前記(C) 有機アルミニウム化合物とを
事前に混合した後に重合器内に添加することを特徴とする請求項1に
記載のオレフィン重合体の製造方法。
- [請求項3] 前記(B) 脂肪族アミドが、下記一般式(I)で表されることを特
徴とする請求項1または2に記載のオレフィン重合体の製造方法。

$$(\text{C}_m\text{H}_{2m+1}\text{CO})\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2 \quad \cdots (\text{I})$$
(一般式(I)中、 m は1～30の整数である。)
- [請求項4] 前記(C) 有機アルミニウム化合物が、下記一般式(II)で表さ
れることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載のオレフィ
ン重合体の製造方法。

$$\text{R}^a_m\text{Al}(\text{OR}^b)_n\text{H}_p \quad \cdots (\text{II})$$
(一般式(II)中、 R^a および R^b は炭素数1～20の炭化水素基を
示し、 m は $0 < m \leq 3$ 、 n は $0 \leq n < 3$ 、 p は $0 \leq p < 3$ の数であり
、かつ $m + n + p = 3$ である。)
- [請求項5] 前記(B) 脂肪族アミドと前記(C) 有機アルミニウム化合物の添
加比率(モル比)が $(\text{C}) / (\text{B}) = 0.01 \sim 4.0$ であることを
特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載のオレフィン重合体の
製造方法。
- [請求項6] 前記(B) 脂肪族アミドと前記(C) 有機アルミニウム化合物の添
加比率(モル比)が $(\text{C}) / (\text{B}) = 0.01 \sim 3.5$ であることを

特徴とする請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載のオレフィン重合体の製造方法。

[請求項 7]

前記 (B) 脂肪族アミドと前記 (C) 有機アルミニウム化合物の添加比率 (モル比) が (C) / (B) = 0.01～3.2 であることを特徴とする請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載のオレフィン重合体の製造方法。

[請求項 8]

前記 (B) 脂肪族アミドと前記 (C) 有機アルミニウム化合物の添加比率 (モル比) が (C) / (B) = 0.01～3.0 であることを特徴とする請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載のオレフィン重合体の製造方法。

[請求項 9]

前記 (B) 脂肪族アミドと前記 (C) 有機アルミニウム化合物の添加比率 (モル比) が (C) / (B) = 0.2～2.8 であることを特徴とする請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載のオレフィン重合体の製造方法。

[請求項 10]

前記 (B) 脂肪族アミドと前記 (C) 有機アルミニウム化合物の添加比率 (モル比) が (C) / (B) = 0.3～2.5 であることを特徴とする請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載のオレフィン重合体の製造方法。

[請求項 11]

前記 (A) オレフィン重合用固体触媒成分が、
(A-1) シクロペンタジエンル骨格を有する周期表第 4 族の遷移金属化合物と、
(A-2) (a) 有機金属化合物、
(b) 有機アルミニウムオキシ化合物、
(c) (A-1) と反応してイオン対を形成する化合物、
から選ばれる少なくとも 1 種の化合物と、
(A-3) 微粒子状担体と
からなることを特徴とする請求項 1～10 のいずれか 1 項に記載のオレフィン重合体の製造方法。

[請求項12] （共）重合を、懸濁液中、溶液中、または気相中で行うことを特徴とする請求項1～11のいずれか1項に記載のオレフィン重合体の製造方法。