

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-105938

(P2017-105938A)

(43) 公開日 平成29年6月15日(2017.6.15)

(51) Int.Cl.			F I	テーマコード (参考)
CO8L	23/04	(2006.01)	CO8L 23/04	4J002
CO8F	10/02	(2006.01)	CO8F 10/02	4J100

審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 26 頁)

(21) 出願番号	特願2015-241366 (P2015-241366)	(71) 出願人	000000033 旭化成株式会社 東京都千代田区神田神保町一丁目105番地
(22) 出願日	平成27年12月10日 (2015.12.10)	(74) 代理人	100079108 弁理士 稲葉 良幸
		(74) 代理人	100109346 弁理士 大貫 敏史
		(74) 代理人	100117189 弁理士 江口 昭彦
		(74) 代理人	100134120 弁理士 内藤 和彦
		(72) 発明者	柿原 一郎 東京都千代田区神田神保町一丁目105番地 旭化成ケミカルズ株式会社内 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリエチレン樹脂組成物及びその製造方法、成形体、並びにブローボトル

(57) 【要約】

【課題】 曲げ強度を維持しながら、耐環境応力亀裂性及び耐衝撃性、並びに成形性に優れたポリエチレン樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 ゲルパーミエーションクロマトグラフィーを用いて測定された分子量分布曲線をピーク分離したときに、少なくとも低分子量ポリエチレン成分と、高分子量ポリエチレン成分と、を含むポリエチレン樹脂組成物であって、JIS K6922-1-1997で規定されるコードDのメルトフローレートが0.01g/10分以上10g/10分以下であり、JIS K7112-1999で規定される密度が940kg/m³以上970kg/m³以下であり、当該ゲルパーミエーションクロマトグラフィーを用いて測定された分子量分布曲線において、当該低分子量ポリエチレン成分のピークトップの分子量に対する当該高分子量ポリエチレン成分のピークトップの分子量の比率が1.5以上であり、当該低分子量ポリエチレン成分の数平均分子量が4000以上9000以下であり、当該低分子量ポリエチレン成分の分子量分布が4.0以下であり、かつ当該高分子量ポリエチレン成分の分子量分布が5.0以下であり、当該高分子量ポリエチレン成分の含有比が当該ポリエチレン樹脂組成物の総量に対して0.40質量%以上0.50質量%以下である、ポリエチレン樹脂組成物。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

ゲルパーミエーションクロマトグラフィーを用いて測定された分子量分布曲線をピーク分離したときに、少なくとも低分子量ポリエチレン成分と、高分子量ポリエチレン成分と、を含むポリエチレン樹脂組成物であって、

J I S K 6 9 2 2 - 1 - 1 9 9 7 で規定されるコード D のメルトフローレートが、 $0.01 \text{ g} / 10 \text{ 分}$ 以上 $10 \text{ g} / 10 \text{ 分}$ 以下であり、

J I S K 7 1 1 2 - 1 9 9 9 で規定される密度が、 $940 \text{ kg} / \text{m}^3$ 以上 $970 \text{ kg} / \text{m}^3$ 以下であり、

前記ゲルパーミエーションクロマトグラフィーを用いて測定された分子量分布曲線において、前記低分子量ポリエチレン成分のピークトップの分子量に対する前記高分子量ポリエチレン成分のピークトップの分子量の比率が、15以上であり、前記低分子量ポリエチレン成分の数平均分子量が、4000以上9000以下であり、前記低分子量ポリエチレン成分の分子量分布が、4.0以下であり、かつ前記高分子量ポリエチレン成分の分子量分布が、5.0以下であり、

前記高分子量ポリエチレン成分の含有比が、前記ポリエチレン樹脂組成物の総量に対して、0.40質量%以上0.50質量%以下である、ポリエチレン樹脂組成物。

【請求項 2】

前記低分子量ポリエチレン成分のメルトフローレートが、 $300 \text{ g} / 10 \text{ 分}$ 以上である、請求項 1 に記載のポリエチレン樹脂組成物。

【請求項 3】

前記低分子量ポリエチレン成分のピークトップの分子量に対する前記高分子量ポリエチレン成分のピークトップの分子量の比率は、20以上である、請求項 1 又は 2 に記載のポリエチレン樹脂組成物。

【請求項 4】

前記低分子量ポリエチレン成分は、エチレンの単独重合体の成分である、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載のポリエチレン樹脂組成物。

【請求項 5】

前記高分子量ポリエチレン成分は、エチレンとモノマーとの共重合体の成分であり、前記モノマーは、1-ブテンを含む、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載のポリエチレン樹脂組成物。

【請求項 6】

塩素原子の含有量が、前記ポリエチレン樹脂組成物に対して、1.0質量ppm未満である、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載のポリエチレン樹脂組成物。

【請求項 7】

末端ビニル基の含有量が、炭素数1000あたり0.01個以下である、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載のポリエチレン樹脂組成物。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載のポリエチレン樹脂組成物の製造方法であって、担持型幾何拘束型シングルサイト触媒を用いたスラリー重合法により、低分子量ポリエチレン成分及び高分子量ポリエチレン成分を製造する製造工程を有する、ポリエチレン樹脂組成物の製造方法。

【請求項 9】

前記製造工程は、多段重合法により製造する工程である、請求項 8 に記載のポリエチレン樹脂組成物の製造方法。

【請求項 10】

請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載のポリエチレン樹脂組成物からなる、成形体。

【請求項 11】

請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載のポリエチレン樹脂組成物からなる、ブローボトル

。

10

20

30

40

50

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はポリエチレン樹脂組成物及びその製造方法、成形体、並びにブローボトルに関する。

【背景技術】

【0002】

高密度ポリエチレンは、曲げ強度、耐衝撃性、耐環境応力亀裂性（ESCR）、引張強度等の機械的特性に優れ、また、耐薬品性や電気的特性にも優れている。このため、高密度ポリエチレンは、射出成形品、フィルム、パイプ等に多岐にわたって使用されているほか、特にブロー成形によって製造される容器（ブローボトル）として好適に用いられている。

10

【0003】

例えば、ブローボトルは液体洗剤の容器として用いられる。近年、液体洗剤は、洗浄効果の向上及び使用量の削減によるコンパクト化という要求から、高濃度化及び界面活性剤の強力化が進んでいる。また、次亜塩素酸ソーダを原料とする漂白剤の液体洗剤はポリエチレンのブローボトルに収容されて使われてきたが、内容液（漂白剤）に起因するブローボトルの破壊が発生することが問題となっている。これらの事情から、ブローボトルには更なるESCRの向上が求められている。

【0004】

20

例えば、エチレンと共重合させるモノマーとして、比較的炭素数の多い1-ヘキセンや1-オクテン等を用いると、ESCRがさらに向上することが知られている。また、メタロセン触媒を用いることで高分子量成分にモノマーが多く導入される傾向があることから、メタロセン触媒を利用して曲げ強度、ESCR及び耐衝撃性のバランスに優れた組成物を得ることができる（例えば、特許文献1参照）。さらに、高分子量成分を多く導入し、 M_z （ Z 平均分子量）を大きくすることにより、座屈強度、ESCR及び耐落下衝撃性に優れ、かつ優れた外観を有する中空成形体を製造する技術が報告されている（例えば、特許文献2参照）。

【0005】

また、メタロセン触媒を用い、炭素数6以上のモノマーを用いて、クロス分別において溶出する成分を高温側に集中させることにより、ESCRをさらに向上する技術が知られている（例えば、特許文献3参照）。また、メタロセン触媒で重合したポリエチレンに、低密度ポリエチレンや従来高密度ポリエチレンを配合して、ESCRをさらに向上する技術が知られている（例えば、特許文献4参照）。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開平11-106574号公報

【特許文献2】特開2003-292534号公報

【特許文献3】特開2004-269864号公報

【特許文献4】WO2007/94376号パンフレット

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

一般的に、ESCRを向上するためには、ポリエチレンの分子量を高くすることによる効果が最も大きい。しかし、ポリエチレンの分子量を上げることで、メルトフローレート（MFR）が下がり、熔融時に樹脂が流れにくくなり、生産性が低下する問題がある。このため、特に中～小型容器においては、高分子量化によるESCRの向上には限界がある。

【0008】

50

また、E S C Rをさらに向上する方法として、ポリエチレンの密度を低下させることが知られている。しかし、ポリエチレンの密度を下げると、容器としたときの曲げ強度が低下することから、ブローボトルが変形しやすくなり、また、圧縮強度も低下する。このため、低密度化によるE S C Rの向上にも限界がある。

【0009】

一方、多段重合法等の技術により、ポリエチレン組成物の分子量分布を広げることで、曲げ強度、流動性及びE S C Rを同時に改良する技術がある。しかし、この場合においても、耐衝撃性や引張強度が低下してしまうほか、高分子量成分が増えることによる製品中のゲル増加の要因ともなる。

【0010】

また、エチレンと共重合させるモノマーとして、比較的炭素数の多い1-ヘキセンや1-オクテン等を用いてポリエチレンを製造した場合には、一般的なポリエチレンの重合で用いられるヘキサンスラリープロセスでは、溶媒とこれらモノマーの沸点が非常に近くなることから、分離が困難となり溶媒の廃棄量が増大するなど、コストと手間がかかるという問題がある。また、1-オクテン等の炭素数の多いオレフィンは、特に従来のチーグラ系やクロム系触媒を用いる重合法では、ポリマー中に取り込まれる割合が非常に低くなるため、モノマーが大過剰必要になる。したがってこの方法では著しいコスト上昇を招くという問題がある。

【0011】

さらに、特許文献1に記載されるようなポリエチレンの組成物は、E S C Rをより向上させるためにはポリエチレンの分子量を高くすることが必要となり、中小型ボトルの材料としては成形性が劣ることによる生産性の低下が問題となる。また、特許文献2に記載されるように高分子量成分を多く導入した場合には、落下衝撃性は向上するもののE S C Rは不十分となる。また、メタロセン触媒に起因する分子量分布の狭さにより、押出時にメルトフラクチャーが発生しやすく、外観不良が発生する場合がある。

【0012】

加えて、特許文献3に記載されるようにE S C Rを向上させた場合には、メタロセン触媒に起因する分子量分布の狭さにより、多段重合を用いたとしても押出成形性に劣る結果となる。また、1-ヘキセンの利用が必須であり、一般的なヘキサンスラリー重合プロセスでは実施が困難である。また、特許文献4に記載されるようにポリエチレンを製造した場合には、低密度ポリエチレンや高密度ポリエチレンの添加による耐衝撃性の大幅な低下は避けられず、E S C Rとのバランスが崩れる結果となっている。

【0013】

上述したように、従来のポリエチレン樹脂組成物は、曲げ強度、E S C R及び耐衝撃性のバランスを、成形加工性を維持しながら高レベルで得ることが極めて困難である。

【0014】

そこで、本発明は、曲げ強度を維持しながら、耐環境応力亀裂性（以下、「E S C R」という。）及び耐衝撃性、並びに成形性に優れたポリエチレン樹脂組成物を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0015】

本発明者らは、上記従来技術の課題を解決するために鋭意研究を行った結果、低分子量ポリエチレン成分と高分子量ポリエチレン成分とを含み、それぞれの分子量が一定以上離れており、それぞれの成分が狭い分子量分布を有し、かつ特定のメルトフローレート及び密度を有するポリエチレン樹脂組成物が、曲げ強度を維持しながら、E S C R及び耐衝撃性、並びに成形性に優れたことを見出し、本発明の完成に至った。

【0016】

即ち、本発明は、以下の通りである。

[1]

ゲルパーミエーションクロマトグラフィーを用いて測定された分子量分布曲線をピーク

10

20

30

40

50

分離したときに、少なくとも低分子量ポリエチレン成分と、高分子量ポリエチレン成分と、を含むポリエチレン樹脂組成物であって、

J I S K 6 9 2 2 - 1 - 1 9 9 7 で規定されるコード D のメルトフローレートが、 $0.01 \text{ g} / 10 \text{ 分}$ 以上 $10 \text{ g} / 10 \text{ 分}$ 以下であり、

J I S K 7 1 1 2 - 1 9 9 9 で規定される密度が、 $940 \text{ kg} / \text{m}^3$ 以上 $970 \text{ kg} / \text{m}^3$ 以下であり、

前記ゲルパーミエーションクロマトグラフィーを用いて測定された分子量分布曲線において、前記低分子量ポリエチレン成分のピークトップの分子量に対する前記高分子量ポリエチレン成分のピークトップの分子量の比率が、15以上であり、前記低分子量ポリエチレン成分の数平均分子量が、4000以上9000以下であり、前記低分子量ポリエチレン成分の分子量分布が、4.0以下であり、かつ前記高分子量ポリエチレン成分の分子量分布が、5.0以下であり、

前記高分子量ポリエチレン成分の含有比が、前記ポリエチレン樹脂組成物の総量に対して、0.40質量%以上0.50質量%以下である、ポリエチレン樹脂組成物。

[2]

前記低分子量ポリエチレン成分のメルトフローレートが、 $300 \text{ g} / 10 \text{ 分}$ 以上である、[1]に記載のポリエチレン樹脂組成物。

[3]

前記低分子量ポリエチレン成分のピークトップの分子量に対する前記高分子量ポリエチレン成分のピークトップの分子量の比率は、20以上である、[1]又は[2]に記載のポリエチレン樹脂組成物。

[4]

前記低分子量ポリエチレン成分は、エチレンの単独重合体の成分である、[1] ~ [3]のいずれかに記載のポリエチレン樹脂組成物。

[5]

前記高分子量ポリエチレン成分は、エチレンとモノマーとの共重合体の成分であり、前記モノマーは、1-ブテンを含む、[1] ~ [4]のいずれかに記載のポリエチレン樹脂組成物。

[6]

塩素原子の含有量が、前記ポリエチレン樹脂組成物に対して、1.0質量ppm未満である、[1] ~ [5]のいずれかに記載のポリエチレン樹脂組成物。

[7]

末端ビニル基の含有量が、炭素数1000あたり0.01個以下である、[1] ~ [6]のいずれかに記載のポリエチレン樹脂組成物。

[8]

[1] ~ [7]のいずれかに記載のポリエチレン樹脂組成物の製造方法であって、担持型幾何拘束型シングルサイト触媒を用いたスラリー重合法により、低分子量ポリエチレン成分及び高分子量ポリエチレン成分を製造する製造工程を有する、ポリエチレン樹脂組成物の製造方法。

[9]

前記製造工程は、多段重合法により製造する工程である、[8]に記載のポリエチレン樹脂組成物の製造方法。

[10]

[1] ~ [7]のいずれかに記載のポリエチレン樹脂組成物からなる、成形体。

[11]

[1] ~ [7]のいずれかに記載のポリエチレン樹脂組成物からなる、ブローボトル。

【発明の効果】

【0017】

本発明に係るポリエチレン樹脂組成物によると、高い曲げ強度、ESCR及び耐衝撃性を有し、かつ成形性に優れる。

10

20

30

40

50

【図面の簡単な説明】

【0018】

【図1】実施例1において得られた分子量分布曲線に対し、ピーク分離を行った図である。

【発明を実施するための形態】

【0019】

以下、本発明を実施するための形態（以下、「本実施形態」ともいう。）について詳細に説明する。なお、本発明は、本実施形態に限定されるものではなく、その要旨の範囲内で種々変形して実施することができる。

【0020】

〔ポリエチレン樹脂組成物〕

本実施形態のポリエチレン樹脂組成物は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーを用いて測定された分子量分布曲線をピーク分離したときに、少なくとも低分子量ポリエチレン成分（以下、「低分子量成分」ともいう。）と高分子量ポリエチレン成分（以下、「高分子量成分」ともいう。）とを含む。また、ポリエチレン樹脂組成物において、JIS K 6922 - 1 - 1997で規定されるコードDのメルトフローレートが、0.01g / 10分以上10g / 10分以下であり、JIS K 7112 - 1999で規定される密度が、940kg / m³以上970kg / m³以下であり、上記ゲルパーミエーションクロマトグラフィーを用いて測定された分子量分布曲線において、前記低分子量ポリエチレン成分のピークトップの分子量に対する前記高分子量ポリエチレン成分のピークトップの分子量の比率が、15以上であり、前記低分子量ポリエチレン成分の数平均分子量が、4000以上9000以下であり、前記低分子量ポリエチレン成分の分子量分布が、4.0以下であり、かつ前記高分子量ポリエチレン成分の分子量分布が、5.0以下である。さらに、高分子量ポリエチレン成分の含有比は、本実施形態のポリエチレン樹脂組成物の総量に対して、0.4質量%以上0.5質量%以下である。

【0021】

ポリエチレン樹脂組成物のメルトフローレート（以下、「MFR」ともいう。）は、0.01g / 10分以上10g / 10分以下であり、0.10g / 10分以上1.0g / 10分以下がより好ましく、0.25g / 10分以上0.40g / 10分以下がさらに好ましい。MFRを上記の範囲とすることにより、ポリエチレン樹脂組成物のブロー成形性が向上し、表面平滑性に優れた成形体を得ることができる。

【0022】

ここで、MFRはJIS K 6922 - 1に規定されたコードD（測定温度：190、荷重21.18N）により測定される値である。具体的には、後述する実施例に記載の方法により測定できる。また、MFRは、特に限定されないが、水素のような分子量調節剤を重合に用いることで調節することができる。

【0023】

ポリエチレン樹脂組成物の密度は、940kg / m³以上970kg / m³以下であり、945kg / m³以上965kg / m³以下であることが好ましく、950kg / m³以上960kg / m³以下であることがより好ましい。密度を上記の範囲にすることにより、曲げ強度とESCRとのバランスに優れた成形体を得ることができる。

【0024】

ここで、密度は、JIS K 7112 - 1999で規定される値である。具体的には、後述する実施例に記載の方法により測定できる。ポリエチレン樹脂組成物の密度は、特に限定されないが、主にモノマー量に依存しており、密度の調整は主にモノマーの導入量により調整される。すなわち、密度を低くするためにはモノマー導入量を高めればよい。特に、高分子量ポリエチレン成分のモノマー導入量を調整することが有効である。

【0025】

ポリエチレン樹脂組成物は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーを用いて測定された分子量分布曲線をピーク分離したときに、少なくとも低分子量ポリエチレン成分と高

10

20

30

40

50

分子量ポリエチレン成分とを含む。ここでいう「低分子量」及び「高分子量」とは、2種類のポリエチレン成分の重量平均分子量の相対的な高低を示したものであり、数値的範囲を規定するものではない。

【0026】

本実施形態においては、ポリエチレン樹脂組成物のゲルパーミエーションクロマトグラフィーの測定により得られる分子量分布曲線を、低分子量側の成分（低分子量ポリエチレン成分）と高分子量側の成分（高分子量ポリエチレン成分）にピーク分離したうえで、各々のピークトップを計算する。また、計算上ピーク数が3成分以上に分離した場合は、ピーク面積のより大きい（量の多い）2つのピークについて計算を行う。ピーク分離した低分子量側の分子量分布のピークトップの分子量をM_{pL}、高分子量側の分子量分布のピークトップの分子量をM_{pH}とし、その比率（M_{pH} / M_{pL}）を計算する。

10

【0027】

上記分子量分布曲線の測定はゲルパーミエーションクロマトグラフィー（以下、「GPC」ともいう。）によって測定される。GPCに使われるカラムは分子ふるいの効果があり排除体積が大きい分子ほど速く排出されることを原理としている。具体的なゲルパーミエーションクロマトグラフィーの測定及びピーク分離等の計算方法は、後述する実施例に記載の方法による。

【0028】

本実施形態のポリエチレン樹脂組成物においては、低分子量ポリエチレン成分のピークトップの分子量に対する高分子量ポリエチレン成分のピークトップの分子量（M_{pH} / M_{pL}）は、15以上であり、20以上であることが好ましい。（M_{pH} / M_{pL}）が大きいほど、高分子量ポリエチレン成分の分子量と低分子量ポリエチレン成分の分子量とが離れていることを示す。（M_{pH} / M_{pL}）を15以上とすることにより、特にESCRが向上する。（M_{pH} / M_{pL}）は、特に限定されないが、水素のような分子量調節剤を重合に用いることで調節することができる。

20

【0029】

また、上記分子量分布曲線から、高分子量ポリエチレン成分及び低分子量ポリエチレン成分の、各々数平均分子量（M_n）、重量平均分子量（M_w）、分子量分布（M_w / M_n）を得ることができる。数平均分子量（M_n）及び重量平均分子量（M_w）は、下記式（1）及び式（2）のように定義される。なお、式（1）及び式（2）中、Nは、ポリマーの分子の数を示し、Mは、分子量を示す。

30

$$M_n = (M_i \cdot N_i) / N_i \cdot \dots \quad (1)$$

$$M_w = (M_i^2 \cdot N_i) / (M_i \cdot N_i) \cdot \dots \quad (2)$$

また、分子量の広がり进行评估する指標として、M_nに対するM_wの比率である分子量分布（M_w / M_n）を用い、これらの比が大きいほどピークの分子量分布が広いと判断する。

【0030】

本実施形態においては、ポリエチレン樹脂組成物の分子量分布を低分子量側の成分と高分子量側の成分にピーク分離したうえでM_nとM_wとを計算する。なお、計算上ピーク数が3成分以上に分離した場合は、まず分離前の分布に対し、ピークトップの位置が負の値や10⁶以上の著しく分布の広いものは除外し、残ったピークが3成分以上であれば、その中でピーク面積のより広い2成分を選んで、ピークトップの位置が小さいピークと大きいピークとを選択する。

40

【0031】

低分子量ポリエチレン成分の重量平均分子量（M_n）は、4000以上9000以下であり、4200以上7500以下であることが好ましく、4500以上6500以下であることがより好ましい。低分子量ポリエチレン成分のM_nが4000以上であることにより、低分子量成分によるべたつきや臭気がなくESCRが十分なものとなり、低分子量ポリエチレン成分のM_nが9000以下であることにより、高分子量成分との分子量差が明確となることによりESCRに優れたものとなる。M_nが上記範囲にあるような低分子量ポリエチレン成分を得るためには、特に限定されないが、ポリエチレンの重合を行う際の

50

触媒の種類と分子量調節剤と重合条件とで調整すればよい。

【0032】

また、高分子量ポリエチレン成分の数平均分子量 (M_n) は、30000以上150000以下であることが好ましく、50000以上140000以下であることがより好ましく、70000以上130000以下であることがさらに好ましい。高分子量ポリエチレン成分の M_n が30000以上であることにより、低分子量成分との分子量差が明確となってESC Rが十分なものとなり、高分子量ポリエチレン成分の M_n が150000以下であることにより、押出樹脂圧力の増加もなく成形性に優れたものとなる。 M_n が上記範囲にあるような高分子量ポリエチレン成分を得るためには、特に限定されないが、ポリエチレンの重合を行う際の触媒の種類と分子量調節剤と重合条件とで調整すればよい。

10

【0033】

低分子量ポリエチレン成分の分子量分布 (M_w / M_n) は、4.0以下であり、3.5以下であることが好ましく、3.3以下であることがより好ましい。低分子量ポリエチレン成分の M_w / M_n を4.0以下にすることで、より低分子量成分を減らすことができ、耐衝撃性やESC Rの低下を抑制できる。また、成形時における目ヤニや白煙の発生が抑えられる。 M_w / M_n が上記範囲にあるような低分子量ポリエチレン成分を得るためには、特に限定されないが、ポリエチレンの重合を行う際の触媒の種類と分子量調節剤と重合条件とで調整すればよい。

【0034】

高分子量ポリエチレン成分の分子量分布 (M_w / M_n) は、5.0以下であり、4.5以下であることが好ましく、4.0以下であることがより好ましい。低分子量ポリエチレン成分の M_w / M_n を5.0以下とすることで、より高分子量成分が減少することから、ゲルの発生を低減することができる。 M_w / M_n が上記範囲にあるような高分子量ポリエチレン成分を得るためには、特に限定されないが、ポリエチレンの重合を行う際の触媒の種類と分子量調節剤と重合条件とで調整すればよい。

20

【0035】

なお、従来のポリエチレンの重合方法では、ポリエチレン成分の分子量分布 (M_w / M_n) を2.5以下とすることは困難である。

【0036】

各高分子量ポリエチレン成分及び低分子量ポリエチレン成分の数平均分子量、重量平均分子量及び分子量分布は、触媒の種類と重合条件により変えることができる。特に限定されないが、各成分の分子量分布を狭くするにはメタロセン系触媒を使用することが好ましい。また、各成分の数平均分子量及び重量平均分子量は、水素のような分子量調節剤を重合に用いることで調節することができる。

30

【0037】

ポリエチレン樹脂組成物において、高分子量ポリエチレン成分の含有比は、該ポリエチレン樹脂組成物の総量 (100質量%) に対して、0.40質量%以上0.50質量%以下であり、0.42質量%以上0.48質量%以下であることが好ましく、0.43質量%以上0.45質量%以下であることがより好ましい。含有比を0.40質量%以上とすることで、高分子量ポリエチレン成分の分散性が良くなり、ゲルが少なくなる。また、含有比を0.50質量%以下とすることで、ESC Rが向上する。高分子量ポリエチレン成分の含有比は、特に限定されないが、重合時において、重合体の生成量に対する重合体の生成量から1段目にエチレン量と回収したエチレン量との差の比率を調節することで制御することができる。高分子量ポリエチレン成分の含有比は、上述した分子量分布曲線における、全ピーク面積に対する高分子量ポリエチレン成分のピークの面積の比率として計算する。具体的には、実施例に記載の方法により求められる。

40

【0038】

ポリエチレン樹脂組成物において、低分子量ポリエチレン成分のMFRは、300g/10分以上であることが好ましく、400g/10分以上であることがより好ましく、500g/10分以上であることがさらに好ましい。

50

【0039】

低分子量ポリエチレン成分は、モノマーを実質含まない、エチレンの単独重合体（ホモポリマー）であることが好ましい。

【0040】

ここで、上記低分子量ポリエチレン成分のMFRが300g/10分以上であることと、低分子量ポリエチレン成分がエチレンの単独重合体であることの好ましい理由について、次のように説明する。低分子量ポリエチレン成分の密度は、ESCRにはほとんど影響を与えない傾向にあるため、できるだけ密度を高くすることが望まれる。これは、ポリエチレン樹脂組成物全体としての密度を規定している中で、高分子量側成分にできるだけモノマーを導入する、すなわち高分子量側成分の密度を下げることにより、高いESCRを達成することができる。また、低分子量側の成分をエチレンの単独重合体（ホモポリマー）とすることにより、低分子量側の密度は高くなる。さらに、MFRを300g/10分以上にすることでその分子量は下がり、低分子量成分の密度はより高くなる。

10

【0041】

低分子量ポリエチレン成分のMFRは、特に限定されないが、800g/10分以下であることが好ましく、600g/10分以下であることがより好ましい。MFRが800g/10分以下であることで、特に低分子量成分による成形時の目ヤニや白煙の要因を抑えることができる傾向にある。また、後述するメタロセン系触媒で重合されたポリエチレンは、分子量分布がシャープである（小さい）ことから、チーグラ系触媒で重合されたポリエチレンと比較して、Mwが大きくてもMFRは比較的小さくなる傾向にある。

20

【0042】

低分子量ポリエチレン成分のMFRは、例えば後述する連続スラリー重合法における重合器の一段目で重合したポリマーの分子量（Mn）を測定してMFRに換算することも可能であるが、実施例に記載する方法によっても測定することができる。

【0043】

ポリエチレン樹脂組成物の全体を構成するポリエチレンは、エチレンの単独重合体であってもよいし、エチレンと α -オレフィンとの共重合体であってもよい。特に、高分子量ポリエチレン成分が、エチレンと炭素数3～20の α -オレフィンからなる群より選ばれる1種又は2種以上のモノマーとを、所望の密度になるような割合で重合させた共重合体となるよう製造することが好ましい。また、上記モノマーは、1-ブテンを含むことがより好ましい。低分子量ポリエチレン成分を単独重合体、高分子量ポリエチレン成分を共重合体とするためには、例えば、後述するようにそれぞれを別に重合し、その後混合すればよい。

30

【0044】

ヘキサンスラリープロセスの重合設備で重合する場合には、モノマーとして1-ブテンを含むことがさらに好ましく、実質的に1-ブテンを使用することがよりさらに好ましい。これは例えば、1-ヘキセンをモノマーとして用いた場合、溶媒に使うヘキサンと沸点が近いことから分離が困難であり、精留設備を導入するか、1-ヘキセンを水素添加してヘキサンに変えるか、使用溶媒をすべて廃棄かのいずれかが必要であり、コストが上昇することが理由である。ここで、「実質的に1-ブテンを使用する」とは、モノマーとしてプロピレンや1-ペンテン以上を含んでも構わないが、1-ブテン以外の α -オレフィンを意図的に添加していないことを意味する。

40

【0045】

ポリエチレン樹脂組成物において、塩素原子の含有量は、1.0質量ppm未満であることが好ましい。ポリエチレン樹脂組成物に含有される塩素原子は、ポリエチレン樹脂の重合時に用いられる触媒を構成する金属錯体や助触媒に起因するものや、添加剤に起因するものがある。特に触媒を構成する金属錯体に起因する塩素は、組成物中で塩酸の発生原因となり、金型や成形機の錆の原因となる。塩酸を中和するために中和剤を添加することもできるが、中和剤自体が目ヤニやパーティクルの原因となることがあるため、塩素原子の含有量は1.0質量ppm未満であることが好ましい。含有量を1.0質量ppm未満

50

とするためには、特に限定されないが、塩素を用いない触媒を用いることで、塩素を実質上含まないポリエチレン樹脂組成物とすることができる。塩素原子の含有量は、後述する実施例に記載の方法により測定される。

【0046】

ポリエチレン樹脂組成物において、末端ビニル基の含有量は、炭素数1000個あたり、0.01個以下であることが好ましく、0.001個以下であることがより好ましい。ポリエチレンの末端ビニル基は、主に重合時に触媒からポリエチレン分子が外れる際に生成する。末端ビニル基の含有量を0.01個以下とすることで、長期熱安定性に優れ、着色や臭気発生の少ないポリエチレン樹脂組成物を得ることができる傾向にある。また、末端ビニル基の含有量が少ないほど、熱安定性の低下、並びに着色及び異臭を抑制できる傾向にあるので、より少ない方が好ましい。末端ビニル基の含有量を0.01以下とするためには、特に限定されないが、特定の触媒を使用した場合に末端ビニル量を低減することとよい。末端ビニル基の含有量は、後述する実施例に記載の方法により測定される。

10

【0047】

〔ポリエチレン樹脂組成物の製造方法〕

本実施形態のポリエチレン樹脂組成物は、上述したポリエチレン樹脂組成物の製造方法であって、担持型幾何拘束型シングルサイト触媒を用いたスラリー重合法により、低分子量ポリエチレン成分及び高分子量ポリエチレン成分を製造する製造工程（以下、単に「製造工程」という。）を有する。

【0048】

製造工程は、重合器を1つだけ用いる単段重合法であっても、直列に接続した2以上の重合器で順次連続的に重合する多段重合法であっても、並列に接続した2つ以上の重合器で同時に重合する方法であってもよい。これらの中でも、製造工程は、低分子量ポリエチレン成分と高分子量ポリエチレン成分の分散の容易さから、多段重合法で製造する工程であることが好ましい。製造工程により得られた低分子量ポリエチレン成分及び高分子量ポリエチレン成分は、その後スラリー又はペレットの状態でブレンドすることができる。

20

【0049】

ポリエチレン樹脂組成物の製造方法は、重合したポリエチレン樹脂と層状ケイ酸塩とを溶融混練すること工程をさらに含むことが好ましい。溶融混練する方法は、特に限定されないが、例えば、パウダー状態、スラリー状態、及びペレット状態で行われる混練方法が挙げられる。混練は、一軸又は二軸の押出機、又は混練機で行われるが、分散性の観点から、二軸押出機で混練することが好ましい。

30

【0050】

<担持型幾何拘束型シングルサイト触媒>

本実施形態の製造工程は、担持型幾何拘束型シングルサイト触媒を用いたスラリー重合法により行われるが、さらにチーグラ型触媒、フィリップス型触媒等の触媒の組合せを用いることや、さらにスラリー重合法以外の重合法を組み合わせて行ってもよい。

【0051】

担持型幾何拘束型シングルサイト触媒（以下、「メタロセン担持触媒」ともいう。）は、担体物質（ア）、有機アルミニウム（イ）、環状性結合性アニオン配位子（ウ）を有する遷移金属化合物、及び該環状性結合性アニオン配位子を有する遷移金属化合物と反応して触媒活性を発現する錯体を形成可能な活性化剤（エ）から調製される。環状性結合性アニオン配位子を有する遷移金属化合物（ウ）中の遷移金属原子として、チタニウムを用いることが特開平11-166009号公報に記載されている。

40

【0052】

担体物質（ア）としては、特に限定されず、有機担体、及び無機担体のいずれでもよい。有機担体としては、特に限定されないが、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン-1、エチレン・プロピレン共重合ポリマー、エチレン・ヘキセン-1共重合ポリマー、プロピレン・ブテン-1共重合ポリマー、エチレン・ヘキセン-1共重合ポリマー等の炭素数2~20の α -オレフィンの重合体；ポリスチレン、及びスチレン・ジビニ

50

ルベンゼン共重合ポリマー等の芳香族不飽和炭化水素共重合ポリマー；ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル、ポリアクリロニトリル、ポリ塩化ビニル、ポリアミド、及びポリカーボネート等の極性基含有重合体ポリマーが挙げられる。無機担体としては、特に限定されないが、例えば、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 TiO_2 、 B_2O_3 、 CaO 、 ZnO 、 BaO 、 ThO 、 $\text{SiO}_2 - \text{MgO}$ 、 $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2 - \text{MgO}$ 、 $\text{SiO}_2 - \text{V}_2\text{O}_5$ 等の無機酸化物； MgCl_2 、 AlCl_3 、 MnCl_2 等の無機ハロゲン化合物； Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 CaCO_3 、 MgCO_3 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 BaSO_4 、 KNO_3 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 等の無機の炭酸塩、硫酸塩、及び硝酸塩； $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 等の水酸化物が挙げられる。このなかでも、より好ましい担体は、 SiO_2 である。

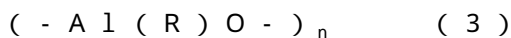
10

【0053】

担体の粒子径は、特に限定されないが、好ましくは $1.0\ \mu\text{m}$ 以上 $3000\ \mu\text{m}$ 以下である。また、粒子の分散性を見地から、より好ましくは $10\ \mu\text{m}$ 以上 $1000\ \mu\text{m}$ 以下である。粒子径の測定は、フローセルを用いたレーザ回折式粒度分布測定装置により測定することができる。

【0054】

担体物質（ア）は、必要に応じて有機アルミニウム化合物（イ）で処理されることが好ましい。好ましい有機アルミニウム化合物（イ）としては、特に限定されないが、例えば、下記式（3）で表される直鎖状重合体、及び環状重合体が挙げられる。



20

式（3）中、Rは、炭素数1～10の炭化水素基を示し、その炭化水素基は、一部ハロゲン原子及び/又はアルコキシ基で置換されたものも含む。nは、重合度を示し、重合度は、5以上であり、好ましくは10以上である。具体的な炭素数1～10の炭化水素基としては、特に限定されないが、メチル基、エチル基、及びイソブチルエチル基が挙げられる。

【0055】

具体的な有機アルミニウム化合物（イ）として、特に限定されないが、メチルアルモキサン、エチルアルモキサン、及びイソブチルエチルアルモキサンが挙げられる。また、トリアルキルアルミニウム、ジアルキルハロゲノアルミニウム、セスキアルキルハロゲノアルミニウム、アルメニルアルミニウム、ジアルキルハイドロアルミニウム、及びセスキアルキルハイドロアルミニウムも挙げられる。

30

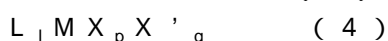
【0056】

上記有機アルミニウム化合物（イ）のより具体的な例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、及びトリオクチルアルミニウムのトリアルキルアルミニウム；ジメチルアルミニウムクロライド、及びジエチルアルミニウムクロライドのジアルキルハロゲノアルミニウム；セスキメチルアルミニウムクロライド、及びセスキエチルアルミニウムクロライドのセスキアルキルハロゲノアルミニウム；エチルアルミニウムジクロライド等のアルメニルアルミニウム；ジエチルアルミニウムハイドライド、及びジイソブチルアルミニウムハイドライドのジアルキルハイドロアルミニウム；セスキエチルアルミニウムハイドライド等のセスキアルキルハイドロアルミニウムが挙げられる。これらの中でより好ましくは、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムハイドライド、及びジイソブチルアルミニウムハイドライドである。

40

【0057】

環状 結合性アニオン配位子を有する遷移金属化合物（ウ）としては、特に限定されないが、例えば、下記式（4）で表される。



式（4）中、Mは、1つ以上の配位子Lと⁵結合をしている酸化数+2、+3、又は+4の長周期型周期律表第4族遷移金属を示す。その遷移金属としては、特に限定されないが、チタニウムが好ましい。

50

【0058】

式(4)中、Lは、各々独立に環状結合性アニオン配位子を示す。環状結合性アニオン配位子としては、特に限定されないが、例えば、シクロペンタジエニル基、インデニル基、テトラヒドロインデニル基、フルオレニル基、テトラヒドロフルオレニル基、及びオクタヒドロフルオレニル基が挙げられる。これらの基は、20個までの非水素原子を含む炭化水素基、ハロゲン、ハロゲン置換炭化水素基、アミノヒドロカルビ基、ヒドロカルビオルオキシ基、ジヒドロカルビルアミノ基、ジヒドロカルビルフォスフィノ基、シリル基、アミノシリル基、ヒドロカルビルオキシシリル基、及びハロシリル基から選ばれる1~8の置換基を任意に有していてもよく、さらには2つのLが20個までの非水素原子を含むヒドロカルバジイル、ハロヒドロカルバジイル、ヒドロカルビレンオキシ、ヒドロカルビレンアミノ、ジラジイル、ハロシラジイル、及びアミノシランの2価の置換基により結合されていてもよい。

10

【0059】

式(4)中、Xは、各々独立に、60個までの非水素原子を有する1価のアニオン性結合型配位子；Mと2価で結合する2価のアニオン性結合型配位子；又はM及びLに各々1個ずつの価数で結合する2価のアニオン結合型配位子を示す。式(4)中、X'は各々独立に、炭素数4~40からなるフォスフィン、エーテル、アミン、オレフィン、及び共役ジエンよりなる群から選ばれる中性ルイス塩基配位性化合物を示す。

【0060】

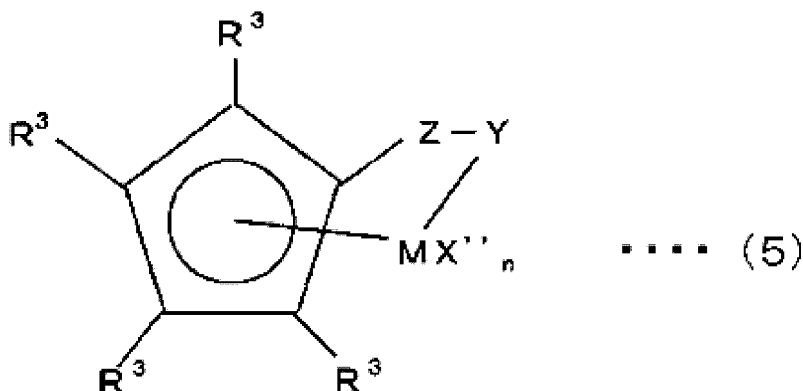
式(4)中、lは、1又は2の整数を示す。pは、0、1又は2の整数を示し、Xが1価のアニオン性結合型配位子又はM及びLに各々1個ずつの価数で結合する2価のアニオン性結合型配位子を示すとき、pは、Mの形式酸化数よりも1以上少ないこと；又はXがMと2価で結合する2価のアニオン性結合型配位子であるとき、pはMの形式酸化数よりも1+1以上少ないことを示すことが好ましい。また、qは、0、1又は2を示す。遷移金属化合物(ウ)としては、式(4)中でl=1のものが好ましい。

20

【0061】

遷移金属化合物(ウ)の好適な例は、下記式(5)で表される化合物である。

【化1】



30

式(5)中、Mは、形式酸化数+2、+3又は+4のチタニウム、ジルコニウム、ハフニウムを示し、特にチタニウムを示すことが好ましい。

【0062】

式(5)中、R³は各々独立に、水素、炭化水素基、シリル基、ゲルミル基、シアノ基、ハロゲン、又はこれらの複合基を示し、これらは各々20個までの非水素原子を有することができる。また、近接するR³同士がヒドロカルバジイル、ジラジイル、又はゲルマジイル等の2価の誘導体を形成して環状となってもよい。

【0063】

式(5)中、X''は、各々独立にハロゲン、炭化水素基、ヒドロカルビルオキシ基、ヒドロカルビルアミノ基、又はシリル基を示し、これらは各々20個までの非水素原子を有

40

50

しており、また、2つのX"が炭素数5～30の中性共役ジエン、又は2価の誘導体を形成してもよい。

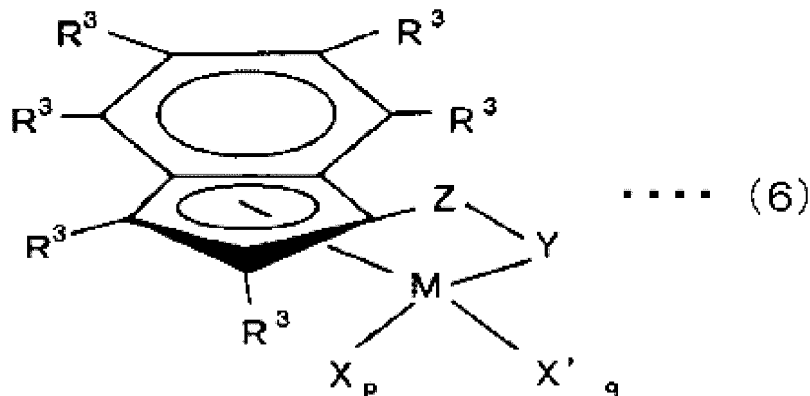
【0064】

式(5)中、Yは、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^*$ 、 $-PR^*$ を示し、Zは、 SiR^*_2 、 CR^*_2 、 $SiR^*_2SiR^*_2$ 、 $CR^*_2CR^*_2$ 、 $CR^*=CR^*$ 、 $CR^*_2SiR^*_2$ 又は GeR^*_2 を示す。ここで、 R^* は、各々独立に炭素数1～12のアルキル基又はアリール基を示す。また、nは、1～3の整数を示す。

【0065】

遷移金属化合物(ウ)としてより好適な例は、下記式(6)及び下記式(7)で表される化合物である。

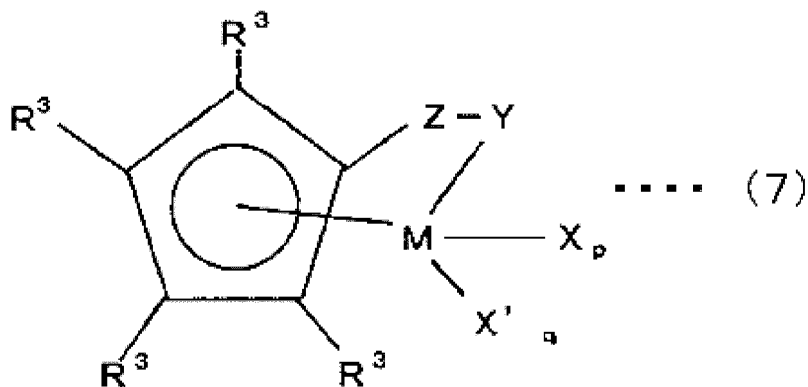
【化2】



10

20

【化3】



30

【0066】

式(6)及び(7)中、それぞれ、 R^3 は、各々独立に、水素、炭化水素基、シリル基、ゲルミル基、シアノ基、ハロゲン、又はこれらの複合基を示し、各々20までの非水素原子を有することができる。また、遷移金属Mは、チタニウム、ジルコニウム又はハフニウムであり、チタニウムを示すことが好ましい。

40

【0067】

式(6)及び(7)中、それぞれ、Z、Y、X及びX'は、式(5)中で示すものと同様のものを示す。式(6)及び(7)中、pは、0、1又は2を示し、qは、0又は1を示す。pが2で、qが0を示すとき、Mの酸化数は、+4でありかつXは、ハロゲン、炭化水素基、ヒドロカルビルオキシ基、ジヒドロカルビルアミノ基、ジヒドロカルビルフォスフィド基、ヒドロカルビルスルフィド基、シリル基又はこれらの複合基であり、20までの非水素原子を有しているものを示す。

【0068】

式(6)及び(7)中、それぞれpが1、qが0を示すとき、Mの酸化数は+3であり

50

かつXは、アリル基、2-(N,N-ジメチルアミノメチル)フェニル基、又は2-(N,N-ジメチル)-アミノベンジル基から選ばれる安定化アニオン配位子をしめすか、Mの酸化数が+4でありかつXが、2価の共役ジエンの誘導体を示すか、MとXとがともにメタロシクロペンテン基を形成しているか、であることが好ましい。

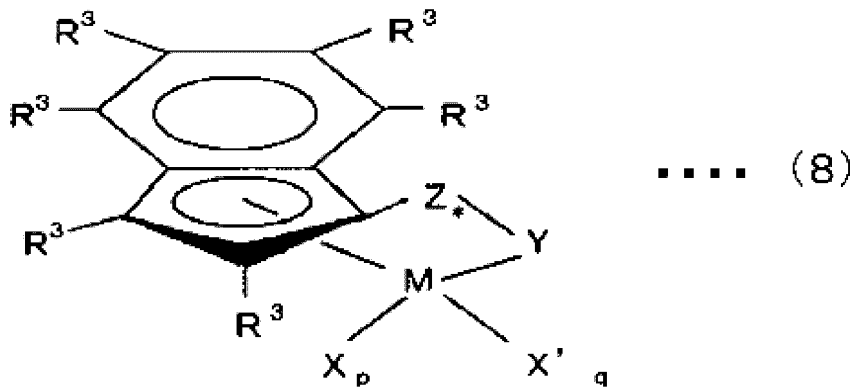
【0069】

式(6)及び(7)中、それぞれ、pが0、qが1を示すとき、Mの酸化数は+2であり、かつX'は、中性の共役又は非共役ジエンであって任意に1つ以上の炭化水素で置換されていてもよく、X'は、40個までの炭素原子を含み得るものであり、Mと型錯体を形成している。

【0070】

遷移金属化合物(ウ)としてさらに好適な例は、下記式(8)及び下記式(9)で表される化合物である。

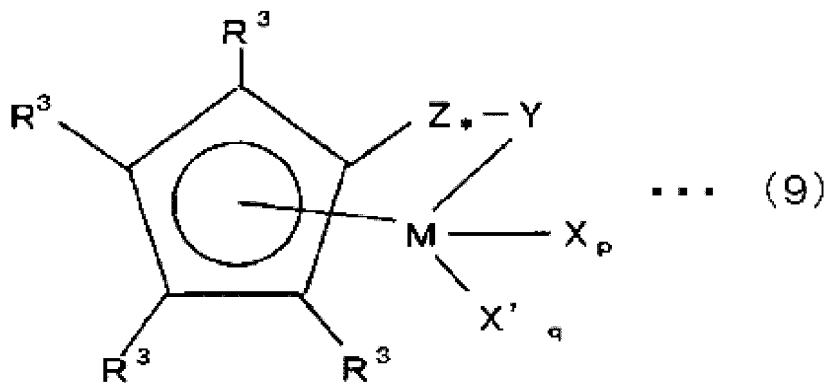
【化4】



10

20

【化5】



30

【0071】

式(8)及び(9)中、それぞれ、R³は、各々独立に、水素又は炭素数1~6のアルキル基を示す。また、Mは、チタニウムを示し、Yは、-O-、-S-、-NR*、-PR*を示し、Z*は、SiR*₂、CR*₂、SiR*₂SiR*₂、CR*₂CR*₂、CR*=CR*、CR*₂SiR₂又はGeR*₂を示し、ここで、R*は、各々独立に水素、或いは炭化水素基、ヒドロカルビルオキシ基、シリル基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アール基又はこれらの複合基を示す。また、R*は、20個までの非水素原子を有することができ、必要に応じてZ*中の2つのR*同士又はZ*中のR*とY中のR*が環状となってもよい。

40

【0072】

式(8)及び(9)中、それぞれ、pは、0、1又は2を示し、qは、0又は1を示す

50

。但し、pが2、qが0を示すとき、Mの酸化数は+4でありかつXは、各々独立にメチル基又はヒドロベンジル基を示す。

【0073】

式(8)及び(9)中、pが1、qが0を示すとき、Mの酸化数は+3でありかつXが2-(N,N-ジメチル)-アミノベンジル基を示すか、Mの酸化数が+4でありかつXが2-ブテン-1,4-ジイル基を示すかである。

【0074】

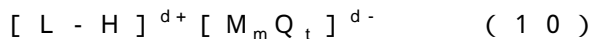
式(8)及び(9)中、pが0、qが1を示すとき、Mの酸化数は+2であり、かつXは、1,4-ジフェニル-1,3-ブタジエン又は1,3-ペンタジエンを示す。

【0075】

Xが示す上記ジエン類は、金属錯体を形成する非対称ジエン類を例示したものであり、実際には各幾何異性体の混合物である場合が多い。

【0076】

メタロセン担持触媒は、遷移金属化合物と反応して触媒活性を発現する錯体を形成可能な活性化剤(エ)を含む。一般的には、メタロセン担持触媒においては、遷移金属化合物(ウ)と活性化剤(エ)とにより形成される錯体が、触媒活性種として高いオレフィン重合活性を示す。活性化剤(エ)としては、特に限定されないが、例えば、下記式(10)で表される化合物が挙げられる。



式(10)中、 $[L-H]^{d+}$ は、プロトン付与のブレンステッド酸を示し、Lは、中性ルイス塩基を示す。また、 $[M_m Q_t]^{d-}$ は、相溶性の非配位性アニオンを示し、Mは、周期律表第5族~15族から選ばれる金属又はメタロイドを示し、Qは、各々独立にヒドリド、ジアルキルアミド基、ハライド、アルコキサイド基、アリロキサイド基、炭化水素基、又は炭素数20までの置換炭化水素基を示す。また、ハライドであるQは、1個以下である。mは、1~7の整数を示し、tは、2~14の整数を示し、dは、1~7の整数を示し、 $t-m=d$ である。

【0077】

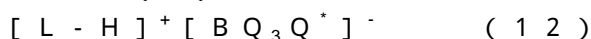
活性化剤(エ)のより好ましい例は、下記式(11)で表される化合物である。



式(11)中、 $[L-H]^{d+}$ は、プロトン付与のブレンステッド酸を示し、Lは、中性ルイス塩基を示す。また、 $[M_m Q_w (G_u (T-H)_r)_z]^{d-}$ は、相溶性の非配位性アニオンを示し、Mは、周期律表第5族~15族から選ばれる金属又はメタロイドを示し、Qは、各々独立にヒドリド、ジアルキルアミド基、ハライド、アルコキサイド基、アリロキサイド基、炭化水素基、又は炭素数20までの置換炭化水素基を示し、ハライドであるQは、1個以下である。また、Gは、M及びTと結合する $r+1$ の価数を持つ多価炭化水素基を示し、Tは、O、S、NR又はPRを示し、Rは、ヒドロカルビル基、トリヒドロカルビルシリル基、トリヒドロカルビルゲルマニウム基、又は水素を示す。また、mは、1~7の整数を示し、wは、0~7の整数を示し、uは、0又は1の整数を示し、rは、1~3の整数を示し、zは、1~8の整数を示し、 $w+z-m=d$ である。

【0078】

活性化剤(エ)のさらに好ましい例は、下記式(12)で表される化合物である。



式(12)中、 $[L-H]^+$ は、プロトン付与のブレンステッド酸を示し、Lは、中性ルイス塩基を示す。また、 $[B Q_3 Q^*]^-$ は、相溶性の非配位性アニオンを示し、Bは、ホウ素原子を示し、Qは、ペンタフルオロフェニル基を示し、 Q^* は、置換基としてOH基を1つ有する炭素数6~20の置換アリール基を示す。

【0079】

上記の非配位性アニオンとしては、特に限定されないが、例えば、トリフェニル(ヒドロキシフェニル)ボレート、ジフェニル-ジ(ヒドロキシフェニル)ボレート、トリフェニル(2,4-ジヒドロキシフェニル)ボレート、トリ(p-トリル)フェニル(ヒドロ

10

20

30

40

50

キシフェニル)ボレート、トリス(ペンタフルオロフェニル)(ヒドロキシフェニル)ボレート、トリス(2,4-ジメチルフェニル)(ヒドロキシフェニル)ボレート、トリス(3,5-ジメチルフェニル)(ヒドロキシフェニル)ボレート、トリス(3,5-ジトリフルオロメチルフェニル)(ヒドロキシフェニル)ボレート、トリス(ペンタフルオロフェニル)(2-ヒドロキシエチル)ボレート、トリス(ペンタフルオロフェニル)(4-ヒドロキシブチル)ボレート、トリス(ペンタフルオロフェニル)(4-(4'-ヒドロキシフェニル)フェニル)ボレート、及びトリス(ペンタフルオロフェニル)(6-ヒドロキシ-2-ナフチル)ボレートが挙げられる。この中でもより好ましいのは、トリス(ペンタフルオロフェニル)(ヒドロキシフェニル)ボレートである。

10

【0080】

他の好ましい相溶性の非配位性アニオンとしては、特に限定されないが、具体的には、上記例示のボレートのヒドロキシ基がNHRで置き換えられたボレートが挙げられる。ここでRは、好ましくはメチル基、エチル基又はtert-ブチル基を示す。

【0081】

また、プロトン付与性のブレンステッド酸としては、特に限定されないが、トリエチルアンモニウム、トリプロピルアンモニウム、トリ(n-ブチル)アンモニウム、トリメチルアンモニウム、トリブチルアンモニウム、トリ(n-オクチル)アンモニウム、ジエチルメチルアンモニウム、ジブチルメチルアンモニウム、ジブチルエチルアンモニウム、ジヘキシルメチルアンモニウム、ジオクチルメチルアンモニウム、ジデシルメチルアンモニウム、ジドデシルメチルアンモニウム、ジテトラデシルメチルアンモニウム、ジヘキサデシルメチルアンモニウム、ジオクタデシルメチルアンモニウム、ジイコシルメチルアンモニウム、ビス(水素化タロウアルキル)メチルアンモニウム等のようなトリアルキル基置換型アンモニウムカチオン、及びN,N-ジメチルアニリニウム、N,N-ジエチルアニリニウム、N,N-2,4,6-ペンタメチルアニリニウム、N,N-ジメチルベンジルアニリニウム等のようなN,N-ジアルキルアニリニウムカチオンが好適である。

20

【0082】

担持型幾何拘束型シングルサイト触媒系で重合するオレフィンとしては、特に限定されないが、例えば、エチレン、及び炭素数が3~20の α -オレフィンが挙げられる。炭素数が3~20の β -オレフィンとしては、特に限定されないが、例えば、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、及びビニルシクロヘキサンのような α -オレフィンが挙げられ、このうちのいくつかを組み合わせ、共重合することもできる。

30

【0083】

重合溶媒としては、特に限定されないが、スラリー重合に通常使用される炭化水素溶媒を用いることができる。具体的には、ヘキサン、及びヘプタン等の脂肪族炭化水素；ベンゼン、トルエン、及びキシレン等の芳香族系炭化水素；シクロヘキサン、及びメチルシクロヘキサン等の脂環式炭化水素；これらの混合物が挙げられる。重合温度は、好ましくは室温~100℃、より好ましくは50℃~90℃の範囲とすることができる。重合圧力は、好ましくは常圧~100気圧の範囲とすることができる。得られる重合体の分子量は、重合系に水素を存在させるか、あるいは重合温度を変化させることによって調節することができる。

40

【0084】

本実施形態のポリエチレン樹脂組成物においては、必要に応じて、ポリエチレン樹脂組成物に添加剤として配合される酸化防止剤、ブロッキング防止剤、帯電防止剤、滑剤、耐候剤、光安定剤、紫外線吸収剤、無機充填材及び有機充填剤、有機過酸化物、並びに中和剤の公知の添加剤をさらに含んでもよい。

【0085】

酸化防止剤としては、特に限定されないが、例えば、ヒンダードフェノール系化合物、

50

リン系化合物、及びイオウ系化合物が挙げられる。

【0086】

ブロッキング防止剤としては、特に限定されないが、例えば、タルク、シリカ、カオリナイト等の無機固体微粉末が挙げられる。

【0087】

帯電防止剤としては、特に限定されないが、例えば、アルキルサルフェート型アニオン系帯電防止剤、4級アンモニウム塩型カチオン系帯電防止剤、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート等の非イオン系帯電防止剤、及びベタイン系両性帯電防止剤が挙げられる。

【0088】

滑剤としては、特に限定されないが、例えば、エチレンビスステロアミド、ブチルステアレート、ポリエチレンワックス、パラフィンワックス等の脂肪酸炭化水素系滑剤、高級脂肪酸滑剤、脂肪酸アミド系滑剤、及び脂肪酸エステル滑剤が挙げられる。

【0089】

耐候剤としては、特に限定されないが、例えば、レゾルシノール系化合物、サリシレート系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、ベンゾフェノン系化合物、及びヒンダードアミン系化合物が挙げられる。

【0090】

光安定剤としては、特に限定されないが、例えば、ヒンダードアミン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、トリアジン系化合物、ベンゾフェノン系化合物、及びベンゾエート系化合物が挙げられる。

【0091】

紫外線吸収剤としては、特に限定されないが、例えば、ベンゾトリアゾール系化合物、トリアジン系化合物、及びベンゾフェノン系化合物が挙げられる。

【0092】

無機充填剤としては、特に限定されないが、例えば、繊維状、粉粒子状、板状、及び中空状の充填剤が挙げられる。繊維状の充填剤としては、特に限定されないが、例えば、ガラス繊維、炭素繊維、シリコン繊維、シリカ・アルミナ繊維、ジルコニア繊維、窒化硼素繊維、窒化硅素繊維、硼素繊維、チタン酸カリウム繊維；ステンレス、アルミニウム、チタン、銅、真鍮等の金属繊維等の無機質繊維が挙げられる。また、繊維長の短いチタン酸カリウムウイスキー、酸化亜鉛ウイスキー等のウイスキー類も、繊維状の充填剤に含まれる。粉粒子状の充填剤としては、特に限定されないが、例えば、シリカ、石英粉末、ガラスビーズ、ガラス粉、珪酸カルシウム、珪酸アルミニウム、カオリン、クレー、珪藻土、ウォラストナイトの如き珪酸塩；酸化鉄、酸化チタン、アルミナの如き金属酸化物；硫酸カルシウム、硫酸バリウムのような金属硫酸塩；炭酸マグネシウム、ドロマイト等の炭酸塩；その他炭化珪素、窒化珪素、窒化硼素、及び各種金属粉末が挙げられる。板状の充填剤としては、特に限定されないが、例えば、マイカ、ガラスフレーク、及び各種金属箔が挙げられる。中空状の充填剤としては、特に限定されないが、例えば、ガラスバルーン、シリカバルーン、シラスバルーン、及び金属バルーンが挙げられる。これらの無機充填剤は、1種を単独で又は2種以上を併用して使用することが可能である。これらの無機充填剤は表面処理されたもの、未表面処理のもの、何れも使用可能であるが、成形表面の平滑性、機械的特性の面から表面処理の施されたものが好ましい場合がある。表面処理剤としては、特に限定されないが、例えば、シラン系、チタネート系、アルミニウム系、ジルコニウム系等の各種カップリング処理剤が挙げられる。より具体的には、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、イソプロピルトリスステアロイルチタネート、ジイソプロポキシアンモニウムエチルアセテート、及びn-ブチルジルコネートの表面処理剤が挙げられる。

【0093】

有機充填剤としては、特に限定されないが、例えば、生澱粉、加工澱粉、パルプ、キチン・キトサン質、椰子殻粉末、竹粉末、樹皮粉末、及びケナフや藁等の粉末が挙げられる

10

20

30

40

50

。

【0094】

有機過酸化物としては、特に限定されないが、例えば、ジアシルパーオキサイド類、ケトンパーオキサイド類、ヒドロパーオキサイド類、ジアルキルパーオキサイド類、パーオキシケタール類、アルキルパーエステル類、及びパーオキシカーボネート類が挙げられる。

。

中和剤としては、特に限定されないが、例えば、各種のステアリン酸金属塩、及びハイドロタルサイトが挙げられる。

【0095】

〔成形体〕

本実施形態の成形体は、本実施形態のポリエチレン樹脂組成物からなる。ポリエチレン樹脂組成物を容器等の成形体に成形加工する際の成形方法としては、特に制限はなく、一般的に知られている方法を用いることができる。そのような成形方法としては、例えば、水冷式又は空冷式インフレーション成形、ブロー成形、押出成形、回転成形、射出成形、射出ブロー成形、及び2軸延伸ブロー成形の成形法が用いられる。

10

【0096】

〔ブローボトル〕

本実施形態のブローボトルは、本実施形態のポリエチレン樹脂組成物からなる。ポリエチレン樹脂組成物をブローボトルとする方法としては、特に限定されないが、例えば、上記のブロー成形が挙げられる。

20

【実施例】

【0097】

以下に、実施例に基づいて本実施形態を更に詳細に説明するが、本実施形態は、以下の実施例に限定されるものではない。まず、下記に各物性及び評価の測定方法及び評価基準について述べる。

【0098】

(物性1)メルトフローレート(MFR)

実施例及び比較例で得られた各ポリエチレン樹脂組成物を、JIS K 6922-1に規定された、温度190、荷重22.18Nの条件下でMFRを測定した。単位は、g/10minとした。

30

【0099】

(物性2)密度

実施例及び比較例で得られた各ポリエチレン樹脂組成物を、JIS K 7112に準拠して密度を測定した。単位は、kg/m³とした。

【0100】

(物性3)ポリエチレン樹脂組成物の重量平均分子量(Mw)、数平均分子量(Mn)、分子量分布(Mw/Mn)、及びピークトップ分子量(MpH/MpL)

実施例及び比較例で得られた各ポリエチレン樹脂組成物(試料)を高温ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定し、分子量分布のチャートを得た。その分離量分布のチャートから、ポリエチレン樹脂組成物の重量平均分子量(Mw)、数平均分子量(Mn)、及び分子量分布(Mw/Mn)を求めた。高温GPC測定にはPolymer Char社製GPC-IR5を用い、カラムには昭和電工(株)製のAT-807S(1本)と東ソー(株)製GMHHR-H(S)HT(2本)を直列に接続し、移動相にオルトジクロロベンゼン(ODCB)を用いた。カラム温度は140、流量は1.0mL/分とした。試料16mgを溶媒(ODCB)10mLに対し、試料溶解温度140、試料溶解時間1時間の条件下で溶解させた。分子量の校正は、分子量が既知の単分散ポリスチレン12種類(分子量:20600,000、8420,000、5480,000、2890000、402000、190000、111000、37900、10200、5970、2630、1050)を用い、分子量をPS/PE換算比2.3255を用いてポリエチレン換算して一次近似で行った。

40

50

【0101】

上記で得られた分子量分布から、複数のピークの集合である組成物の分子量分布を、分割した際の高分子量側のピークと低分子量側のピークとの各々で強度が最高となる分子量を各々のピークトップ分子量とした。後述のピーク分離において、分離されたうちの高分子量側のピークトップを M_{pH} 、低分子量側のピークトップを M_{pL} とし、 M_{pL} に対する M_{pH} (M_{pH} / M_{pL}) を求めた。

【0102】

ポリエチレン樹脂組成物のピーク分離の計算は、GPC測定により得られたものを用い、ピーク分離の計算はマイクロソフト社製エクセル(登録商標)2010を用いた。実施例1において得られた分子量分布曲線に対し、ピーク分離を行った図を示す。計算は数値データにおいて、 \log (分子量)を0.02間隔に分割し、さらに分子量曲線の面積が1となるように強度 [$dw_t / d(\log \text{分子量})$] を規格化した。次にガウス分布で作成した2つまたはそれ以上の分布の強度と半値幅(ピークトップ強度の半分の強度の時の分布の広がり)を一定の比率で任意に変更し、2つまたはそれ以上の分布の強度の和から合成曲線を作成した。各分布のピークトップ分子量、強度、及び半値幅を任意に変更して、 \log (分子量)0.02毎の各分布の合成曲線の面積の総和と測定値との差が最小となる、各分布のピークトップ分子量と強度とを求めた。

【0103】

(物性4) 高分子量成分及び低分子量成分の重量平均分子量(M_w)、数平均分子量(M_n)、及び分子量分布(M_w / M_n)、並びに低分子量成分のMFR及び密度

(物性3) で得られた高分子量側のピークと低分子量側のピークから、高分子量成分及び低分子量成分におけるそれぞれの重量平均分子量(M_w)、数平均分子量(M_n)、分子量分布(M_w / M_n)を求めた。低分子量成分のMFR及び密度は、下記の連続スラリー重合法における一段目の重合槽から、低分子量成分相当のポリマーを抜き出して(物性1)及び(物性2)と同様に測定した。

【0104】

(物性5) 高分子量ポリエチレン成分の含有比

(物性3) で得られた高分子量側のピーク面積から、全体の面積に対する比率として、高分子量ポリエチレン成分の含有比を求めた。単位は、質量%とした。

【0105】

(物性6) 塩素量

実施例及び比較例で得られた各ポリエチレン樹脂組成物約0.05gを石英製ポートに入れて、(株)三菱アナリテック製自動燃焼装置AQF-100で燃焼させた。発生した燃焼ガスをあらかじめ酒石酸を添加した吸収液に吸収させて、ダイオネクス社製イオンクロマトグラフ分析装置ICS-1500で酒石酸を内標準物質として内標準法で塩素含有量の定量を行った。単位は、質量ppmとした。

【0106】

(物性7) 末端ビニル基の含有量

赤外分光器(IR)を用い、0.5mmの厚さ程度の熱プレスシートを調製し 910 cm^{-1} の吸光度Aを測定した。末端ビニル基量は次式により求めた。

末端ビニル(個/1000) = $0.114 \times A / (\rho \times t)$

上記式中、tは、厚み(mm)、 ρ は、密度(g / cm^3)を示す。

【0107】

(評価1) 環境応力亀裂性(ESCR)

実施例及び比較例で得られた各ポリエチレン樹脂組成物の環境応力亀裂性(ESCR)は、定ひずみ環境応力亀裂試験である、JIS K6760に記載の方法で測定した結果から評価した。試験液としては、ローディア日華(株)製のイゲバル(登録商標)CO-630の10質量%水溶液を使用し、環境応力による亀裂が発生する確率が50%(以下F50と記載)となる時間を計測し、ESCRの値とした。単位は、時間とした。

【0108】

10

20

30

40

50

(評価2) ゲル数

実施例及び比較例で得られた各ポリエチレン樹脂組成物から、以下の通りゲル数を評価した。

(i) フィルム成形条件：シリンダー直径30mm、 $L/D = 25$ の一軸押出機に面長300mm、ダイギャップ1.0mmのストレートマニホールド型Tダイを取り付け、ポリエチレン樹脂組成物から、設定温度200で押出量5kg/hrの成形速度で、厚さ40 μ mのフィルムシートを得た。

(ii) ゲル：上記Tダイフィルムのゲルを計数し、計数に供したフィルムシートの質量で除した値をゲル数とした。単位は、個/gとした。

【0109】

10

(評価3) 曲げ降伏強度

実施例及び比較例で得られた各ポリエチレン樹脂組成物をJIS K7171に準拠して、曲げ降伏強度を測定した。単位は、MPaとした。

【0110】

(評価4) 曲げ弾性率

実施例及び比較例で得られた各ポリエチレン樹脂組成物をJIS K7171に準拠して、曲げ弾性率を測定した。単位は、MPaとした。

【0111】

(評価5) 引張降伏強度

実施例及び比較例で得られた各ポリエチレン樹脂組成物をJIS K7161に準拠して、引張降伏強度を測定した。単位は、MPaとした。

20

【0112】

(評価6) シャルピー衝撃強度

実施例及び比較例で得られた各ポリエチレン樹脂組成物をJIS K7111に準拠して、シャルピー衝撃強度を測定した。なお、23の温度下及び-25の温度下のそれぞれで測定した。単位は、kJ/m²とした。

【0113】

(評価7) 引張衝撃強度

実施例及び比較例で得られた各ポリエチレン樹脂組成物をASTM D1822に準拠し、厚さ1.1~1.2mmのプレスシートを作製し、そのプレスシートからS型ダンベル試験片を切削し、23の温度下及び-10の温度下のそれぞれで、引張衝撃強度を測定した。単位は、kJ/m²とした。

30

【0114】

(評価8) 表面平滑性

実施例及び比較例で得られた各ポリエチレン樹脂組成物を株式会社プラコー製SB55ブロー成形機にて500mL丸瓶をブロー成形して丸ボトルを得た。丸ボトルの表面を目視で観察し、凹凸及び縞模様がなく平滑である成形品を、肌荒れやメルトフラクチャーによる凹凸、又は縞模様が見られる成形品は×として、表面平滑性を評価した。

【0115】

〔実施例1〕ポリエチレン樹脂組成物A

40

6.2g(8.8mmol)のトリエチルアンモニウムトリス(ペンタフルオロフェニル)(4-ヒドロキシフェニル)ボレートを4Lのトルエンに加え、90で、30分間攪拌した。次にこの攪拌した溶液に1mol/Lのトリヘキシルアルミニウムのトルエン溶液40mLを加え90で1分間さらに攪拌し、トリエチルアンモニウムトリス(ペンタフルオロフェニル)(4-ヒドロキシフェニル)ボレートとトリヘキシルアルミニウムのトルエン溶液を得た。一方、シリカを500で3時間、窒素気流で処理し、その処理後のシリカを1.7Lのトルエン中に入れ攪拌し、シリカスラリー溶液を得た。このシリカスラリー溶液に上記トリエチルアンモニウムトリス(ペンタフルオロフェニル)(4-ヒドロキシフェニル)ボレートとトリヘキシルアルミニウムのトルエン溶液を加え90で、3時間攪拌した。次に1mol/Lのトリヘキシルアルミニウムのトルエン溶液20

50

6 mLを加え、さらに90 で1時間攪拌した。その後上澄み液を90 のトルエンを用いてデカンテーションを5回を行い、過剰のトリヘキシルアルミニウムを除き、混合物を得た。0.218 mol/Lの濃い紫色のチタニウム(N-1, 1-ジメチルエチル)ジメチル(1-(1, 2, 3, 4, 5, - eta)-2, 3, 4, 5-テトラメチル-2, 4-シクロペンタジエン-1-イル)シラナミンート((2-)N)-(4-1, 3-ペンタジエン)のISOPARTME(米国、ExxonMobil Chemical製)溶液20 mLを上記混合物に加え3時間攪拌し緑色の担持触媒を得た。

【0116】

上記で得られた担持触媒を用いた連続スラリー重合法で、直列に接続した2つの重合槽による二段重合を行った。用いたモノマーは1-ブテンで脱水脱酸素したヘキサンを溶媒に用いた。一段目の重合槽には、モノマーとしてエチレンのみを供給し、温度75、圧力0.75 MPa G、水素濃度1.50%にて重合を行い、二段目にはエチレンと1-ブテンを供給し75、0.78 MPa G、水素濃度0.051%、1-ブテン濃度0.37%にて重合した。一段目の重合槽で得られるエチレン単独重合体からなる低分子量成分(A)の生産量の割合を57質量%、二段目の重合槽で得られる共重合体からなる高分子量成分(B)の生産量の割合を43質量%に設定した。得られたパウダー状態の樹脂に、添加剤としてステアリン酸カルシウムを350質量ppm加えて、ヘンシェルミキサーにてブレンドした。これを二軸押出機(日本製鋼社製; TEX 44 HCT-49PW-7V)を用い、シリンダー温度200、押出量35 kg/時間の条件で混練しながら押し出し、組成物ペレットを得た。得られた組成物ペレットのポリエチレン樹脂組成物Aについて、上述した各物性及び評価の測定及び評価を行った。その結果を表1に示す。

10

20

【0117】

〔実施例2〕ポリエチレン樹脂組成物B

1段目の温度を70、水素濃度を1.01%、二段目の内圧を0.72 MPa G、水素濃度を0.0035%、一段目の重合槽で得られるエチレン単独重合体からなる低分子量成分(A)の生産量の割合を55質量%、二段目の重合槽で得られる共重合体からなる高分子量成分(B)の生産量の割合を45質量%に設定した以外は実施例1と同様に重合を行って、組成物を得た。得られたポリエチレン樹脂組成物Bについて、上述した各物性及び評価の測定及び評価を行った。その結果を表1に示す。

30

【0118】

〔実施例3〕ポリエチレン樹脂組成物C

1段目の温度を70、圧力を0.44 MPa G、水素濃度を0.59%、二段目の圧力を0.73 MPa G、水素濃度を408質量ppm、1-ブテン濃度を0.35%、一段目の重合槽で得られるエチレン単独重合体からなる低分子量成分(A)の生産量の割合を55質量%、二段目の重合槽で得られる共重合体からなる高分子量成分(B)の生産量の割合を45質量%に設定した以外は実施例1と同様に重合を行って、組成物を得た。得られたポリエチレン樹脂組成物Cについて、上述した各物性及び評価の測定及び評価を行った。その結果を表1に示す。

【0119】

〔比較例1〕ポリエチレン樹脂組成物D

1段目の温度を70、圧力を0.79 MPa G、水素濃度を0.66%、二段目の圧力を0.68 MPa G、水素濃度を0.042%、1-ブテン濃度を0.26%、一段目の重合槽で得られるエチレン単独重合体からなる低分子量成分(A)の生産量の割合を58質量%、二段目の重合槽で得られる共重合体からなる高分子量成分(B)の生産量の割合を42質量%に設定した以外は実施例1と同様に重合を行って、組成物を得た。得られたポリエチレン樹脂組成物Dについて、上述した各物性及び評価の測定及び評価を行った。その結果を表1に示す。

40

【0120】

〔比較例2〕ポリエチレン樹脂組成物E

十分に窒素置換された15 Lの反応器に、テトラクロロチタン(TiCl₄)を2 mo

50

1 / L の n - ヘプタン溶液として 2740 mL 仕込み、攪拌しながら 65 に保ち、組成式 $AlMg_6(C_2H_5)_3(i-C_4H_9)_3$ で示される有機マグネシウム成分の n - ヘプタン溶液 7 L を 1 時間かけて加え、更に 65 にて 1 時間攪拌下反応させた。反応終了後、上澄み液を除去し、 n - ヘキサン 7 L で 4 回洗浄を行い、固体スラリーを得た。この固体スラリーを分離・乾燥し、固体触媒を得た。

【0121】

重合

上記で得られた固体触媒を用いた連続スラリー重合法で、直列に接続した 2 つの重合槽による二段重合を行った。用いたモノマーは 1 - ブテンである。一段目の重合槽には、モノマーとしてエチレンのみを供給し、温度 85 、圧力 0.65 MPa G、水素濃度 8.1 % にて重合を行い、二段目にはエチレンと 1 - ブテンとを供給し 80 、0.32 MPa G、水素濃度 9.0 %、1 - ブテン濃度 2.3 % にて重合した。一段目の重合槽で得られるエチレン単独重合体からなる低分子量成分 (A) の生産量の割合を 52 質量%、二段目の重合槽で得られる共重合体からなる高分子量成分 (B) の生産量の割合を 48 質量% に設定した。得られたパウダー状態の樹脂に、添加剤としてステアリン酸カルシウムを 350 質量 ppm 加えて、ヘンシェルミキサーにてブレンドした。これを二軸押出機 (日本製鋼社製; TEX 44 HCT - 49 PW - 7 V) を用い、シリンダー温度 200 、押出量 35 kg / 時間の条件で混練しながら押出し、組成物ペレットを得た。得られた組成物ペレットのポリエチレン樹脂組成物 E について、上述した各物性及び評価の測定及び評価を行った。その結果を表 1 に示す。

10

20

【0122】

〔比較例 3〕ポリエチレン樹脂組成物 F

クロルシラン化合物との反応によるマグネシウム含有固体の合成

十分に窒素置換された 15 L の反応器に、トリクロルシラン ($HSiCl_3$) を 2 mol / L の n - ヘプタン溶液として 2740 mL 仕込み、攪拌しながら 65 に保ち、組成式 $AlMg_6(C_2H_5)_3(n-C_4H_9)_{10.8}(On-C_4H_9)_{1.2}$ で示される有機マグネシウム成分の n - ヘプタン溶液 7 L (マグネシウム換算で 5 モル) を 1 時間かけて加え、更に 65 にて 1 時間攪拌下反応させた。反応終了後、上澄み液を除去し、 n - ヘキサン 7 L で 4 回洗浄を行い、固体スラリーを得た。この固体スラリーを分離・乾燥し、得られた固体を分析した結果、固体 1 グラム当たり、Mg 8.62 mmol、Cl 17.1 mmol、 n - ブトキシ基 ($On-C_4H_9$) 0.84 mmol を含有していた。

30

【0123】

固体触媒の調製

上記固体 500 g を含有するスラリーを、 n - ブチルアルコール 1 mol / L の n - ヘキサン溶液 2160 mL とともに、攪拌下 50 で 1 時間反応させた。反応終了後上澄みを除去し、7 L の n - ヘキサンで 1 回洗浄した。このスラリーを 50 に保ち、ジエチルアルミニウムクロリド 1 mol / L の n - ヘキサン溶液 970 mL を攪拌下加えて 1 時間反応させた。反応終了後上澄みを除去し、7 リットルの n - ヘキサンで 2 回洗浄した。このスラリーを 50 に保ち、ジエチルアルミニウムクロリド 1 mol / L の n - ヘキサン溶液 270 mL および四塩化チタン 1 mol / L の n - ヘキサン溶液 270 mL を加えて、2 時間反応した。反応終了後上澄みを除去し、内温を 50 に保った状態で、7 L の n - ヘキサンで 4 回洗浄して、固体触媒をヘキサンスラリー溶液として得た。このヘキサンスラリー溶液の上澄み液中の塩素イオン濃度は 2.5 mmol / L、アルミニウムイオン濃度は 4.5 mmol / L であった。

40

【0124】

上記で得られた固体触媒を用いた連続スラリー重合法で、直列に接続した 2 つの重合槽による二段重合を行った。用いたモノマーは 1 - ブテンである。一段目の重合槽には、モノマーとしてエチレンのみを供給し、温度 85 、圧力 0.77 MPa G、水素濃度 66.1 % にて重合を行い、二段目にはエチレンと 1 - ブテンとを供給し 70 、0.048 MPa G、水素濃度 6.98 ppm、1 - ブテン濃度 5.2 % にて重合した。一段目の

50

重合槽で得られるエチレン単独重合体からなる低分子量成分（A）の生産量の割合を57質量%、二段目の重合槽で得られる共重合体からなる高分子量成分（B）の生産量の割合を43質量%に設定した。得られたパウダー状態の樹脂に、添加剤としてステアリン酸カルシウムを350質量ppm加えて、ヘンシェルミキサーにてブレンドした。これを二軸押出機（日本製鋼社製；TEX44HCT-49PW-7V）を用い、シリンダー温度200、押出量35kg/時間の条件で混練しながら押出し、組成物ペレットを得た。得られた組成物ペレットのポリエチレン樹脂組成物Fについて、上述した各物性及び評価の測定及び評価を行った。その結果を表1に示す。

【0125】

【表 1】

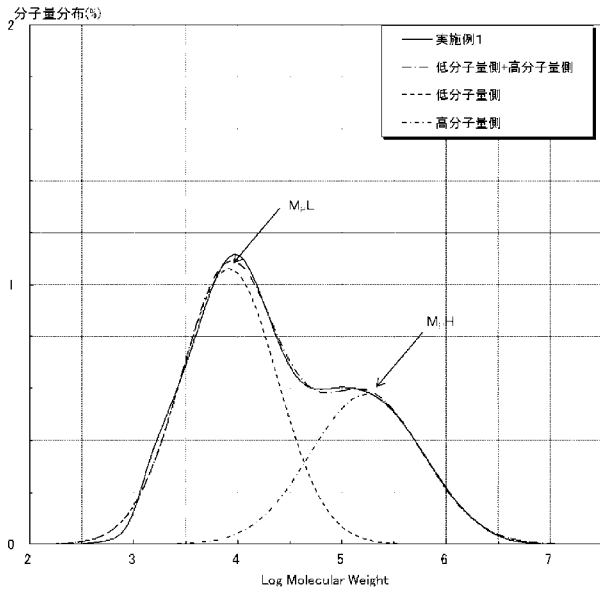
	単位	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3
低分子量成分	(物性1) MFR(ロード)	500	500	530	40	280	400
	(物性2) 密度	978	978	978	972	978	979
	(物性3) ピークトップ分子量(MpL)	8128	10040	15136	16000	6026	6918
	(物性4) 重量平均分子量(Mw)	14500	16000	23500	51300	13000	12100
	(物性4) 数平均分子量(Mn)	4670	5160	6180	9570	2760	3960
	(物性4) Mw/Mn	3.1	3.1	3.8	3.2	4.7	3.1
	(物性3) ピークトップ分子量(MpH)	173780	177828	229087	331131	95499	89125
	(物性4) 重量平均分子量(Mw)	374000	312000	412000	510000	365000	419000
	(物性4) 数平均分子量(Mn)	79100	101000	128000	110900	24800	19100
	(物性4) Mw/Mn	4.7	3.1	3.2	4.6	14.7	21.9
高分子量成分	(物性1) MFR(ロード)	0.30	0.36	0.35	0.39	0.30	0.37
	(物性2) 密度	956	957	956	959	957	956
	(物性3) 重量平均分子量(Mw)	163000	113000	122000	134000	182000	158000
	(物性3) 数平均分子量(Mn)	9540	8230	7970	10900	6420	7920
	(物性3) Mw/Mn	17	13.7	15.3	12.3	28.3	20.0
	(物性3) ピークトップ分子量比(MpH/MpL)	21.4	17.7	15.1	20.7	15.8	12.9
	(物性5) 高分子量成分比率	0.43	0.45	0.45	0.42	0.48	0.43
	(物性6) 含有塩素量	<1	<1	<1	<1	21	23
	(物性7) 末端ビニル量	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	0.01	0.02
	(評価1) ESCR	>1500	310	560	50	120	187
ポリエチレン樹脂組成物	(評価2) ゲル数	700	500	550	30	80	>1000
	(評価3) 曲げ降伏強度	30	30	29	30	28	30
	(評価4) 曲げ弾性率	1320	1320	1230	1380	1200	1360
	(評価5) 引張降伏強度	27.0	27.4	27.7	28.6	26.9	28.1
	(評価6) シャルピール衝撃強度23°C	12.0	12.9	10.8	25.4	8.4	9.7
	(評価6) シャルピール衝撃強度-25°C	7.0	6.8	4.8	21.6	4.2	4.4
	(評価7) 引張衝撃強度23°C	38.0	42.9	22.1	27.3	18.0	18.7
	(評価7) 引張衝撃強度-10°C	29.0	28.1	21.4	18.5	14.0	13.5
(評価8) 表面平滑性	○	○	○	○	○	×	

【産業上の利用可能性】

【0126】

本発明に係るポリエチレン樹脂組成物は、高いESCRが求められる液体洗剤、漂白剤、化学薬品等の中小型ブロー容器の分野で好適に利用できる。

【 图 1 】



フロントページの続き

(72)発明者 渡辺 敏夫

東京都千代田区神田神保町一丁目105番地 旭化成ケミカルズ株式会社内

(72)発明者 三宅 正秀

東京都千代田区神田神保町一丁目105番地 旭化成ケミカルズ株式会社内

Fターム(参考) 4J002 BB02W BB02X BB03W BB04X GG01

4J100 AA02P AA04Q CA01 CA03 DA01 DA05 DA09 DA11 FA10 FA19

JA58