

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3929149号
(P3929149)

(45) 発行日 平成19年6月13日(2007.6.13)

(24) 登録日 平成19年3月16日(2007.3.16)

(51) Int.C1.

F 1

C08L 23/04	(2006.01)	C08L 23/04
C08F 4/658	(2006.01)	C08F 4/658
C08F 297/08	(2006.01)	C08F 297/08
B29C 49/00	(2006.01)	B29C 49/00

請求項の数 10 (全 28 頁)

(21) 出願番号

特願平9-317769

(22) 出願日

平成9年11月5日(1997.11.5)

(65) 公開番号

特開平11-140239

(43) 公開日

平成11年5月25日(1999.5.25)

審査請求日

平成16年11月5日(2004.11.5)

(73) 特許権者 303046314

旭化成ケミカルズ株式会社

東京都千代田区有楽町一丁目1番2号

(74) 代理人 100103436

弁理士 武井 英夫

(74) 代理人 100068238

弁理士 清水 猛

(74) 代理人 100095902

弁理士 伊藤 橋

(74) 代理人 100108693

弁理士 鳴井 義夫

(72) 発明者 宮本 朗

岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】機械的強度に優れたブロー成形体

(57) 【特許請求の範囲】

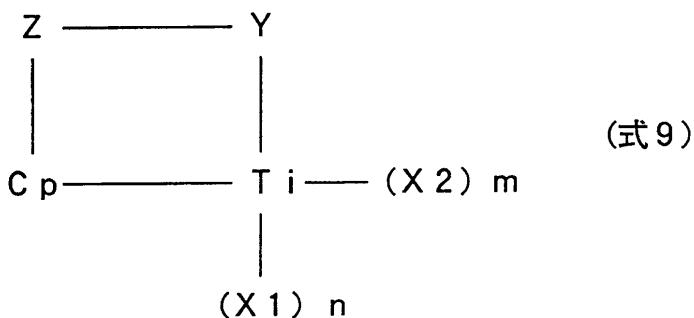
【請求項1】

下記のポリエチレン(A)と低密度ポリエチレン(B)からなるポリエチレンであって、低密度ポリエチレン(B)の混合比率が1wt%以上12wt%以下であるポリエチレン組成物からなるブロー成形体であり、ポリエチレン(A)が、少なくとも(ア)担持物質、(イ)有機アルミニウム化合物、(ウ)下記の(エ)により下記一般式(式8)で表されるコンプレックスを形成させる活性水素を有するボレート化合物、及び(エ)下記一般式(式9)で表されるシクロペンタジエニルまたは置換シクロペンタジエニル基と結合したチタン化合物、から調製された担持型幾何拘束型シングルサイト触媒を使用して製造されることを特徴とするブロー成形体。

$$[B^-Q^n(T-H)r]z]A^+ \quad (\text{式8})$$

(式14)中、Bはホウ素を表し、Gは多結合性ハイドロカーボンラジカルを表す。T-Hグループとしては、-OH、-SH、-NRH、または-PRHであり、ここでRは炭素数1~18のハイドロカルベニルラジカルまたは水素である。Qはジアルキルアミド、ハライド、ハイドロカルビルオキシド、アルコキシド、アリルオキシド、ハイドロカルビル、置換ハイドロカルビルラジカルである。ここでn+zは4である。]

【化1】



10

(式9) 中、 Ti は +2、 +3、 +4 の酸化状態であるチタン原子であり、 Cp はチタンに結合するシクロペントジエニルまたは置換シクロペントジエニル基であり、 X1 はアニオン性リガンドであり、 X2 は中性共役ジエン化合物である。n + m は 1 または 2 であり、 Y は、 -O-、 -S-、 -NR-、 または -PR- であり、 Z は、 SiR₂、 CR₂、 SiR₂-SiR₂、 CR₂CR₂、 CR=CR、 CR₂SiR₂、 GeR₂、 BR₂ であり、 R は水素、ハイドロカルビル、シリル、ケルミウム、シアノ、ハロまたはこれらの組み合わせたもの及び 20 個までの非水素原子をもつそれらの組み合わせから選ばれる。)

[ポリエチレン(A)]

20

下記のポリエチレン(a1)が30~70重量部と、ポリエチレン(a2)が70~30重量部から構成されるポリエチレン。

ポリエチレン(a1)

(1) 密度が 0.950 g / cm³ 以上 0.985 g / cm³ 以下であり、

(2) GPC 測定によって求められる重量平均分子量 (Mw) が 5,000 以上 100,000 以下であり、

(3) GPC 測定によって求められる Mw / Mn 値が以下の一般式(式1)の関係を満たすことを特徴とするエチレン単独重合体またはエチレンと炭素原子数が 3~20 の -オレフィンとの共重合体。

$$1.25 \times \log(M_w) - 2.5 \quad M_w / M_n \quad 3.0 \times \log(M_w) - 8.0 \quad 30$$

(式1)

(ただし、(式1)において Mw は重量平均分子量を表し、 Mn は数平均分子量を表す。)

ポリエチレン(a2)

(1) 密度が 0.910 g / cm³ 以上 0.950 g / cm³ 以下であり、

(2) GPC 測定によって求められる重量平均分子量 (Mw) が 110,000 以上 1,500,000 以下であり、

(3) GPC 測定によって求められる Mw / Mn 値が上記一般式(式1)を満たし、かつ、ポリエチレン(a2)の Mw / Mn 値がポリエチレン(a1)の Mw / Mn 値以上であり、

(4) 昇温溶出分別とゲル・パーミエーション・クロマトグラフィーとのクロス分別によって求められる分子量 - 溶出温度 - 溶出量の相関において、下記一般式(式2)で表現される溶出温度 (Ti /) と該溶出温度における溶出成分のゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー測定から求められる極大分子量 (Mmax(Ti)) の最小二乗法近似直線関係式において、定数 A が以下の関係式(式3)を満たすことを特徴とするエチレンと炭素原子数が 3~20 の -オレフィンとの共重合体。

$$\log(M_{\max}(T_i)) = A \times T_i + C \quad (\text{式2})$$

(ただし、(式2)において A 及び C は定数)

$$-0.5 \quad A \quad 0 \quad (\text{式3})$$

[低密度ポリエチレン(B)]

40

50

(1) 密度が 0.910 g/cm^3 以上 0.930 g/cm^3 以下であり、
 (2) デカリン中 135° の固有粘度 [] が 0.70 dl/g 以上、膨張因子が 3.3 以上である、高圧法で製造された低密度ポリエチレン。

【請求項 2】

(ア) 搾持物質がシリカであることを特徴とする請求項 1 に記載のプロー成形体。

【請求項 3】

(イ) 有機アルミニウム化合物がトリヘキシルアルミニウムまたはトリエチルアルミニウムであることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のプロー成形体。

【請求項 4】

(ウ) 活性水素を有するボレート化合物がトリエチルアンモニウムトリス(ペントフルオロフェニル)(4-ヒドロキシフェニル)ボレートまたはビス(ハイドロジェーネーテッドタロウアルキル)メチルアンモニウムトリス(ペントフルオロフェニル)(4-ヒドロキシフェニル)ボレートであることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のプロー成形体。

10

【請求項 5】

(エ) チタン化合物がチタニウム($N - 1, 1 - \text{ジメチルエチル}\right) \text{ジメチル}[1 - (1, 2, 3, 4, 5 - e t a) - 2, 3, 4, 5 - \text{テトラメチル}-2.4 - \text{シクロpentadiエニル}-1 - \text{イル}]シラナミネート[(2-)N] - (4 - 1, 3 - ペンタジエン)であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のプロー成形体。$

【請求項 6】

20

ポリエチレン組成物の密度が 0.940 g/cm^3 以上 0.970 g/cm^3 以下であり、メルトフローフローレート(MFR)値(荷重 2.16 kg 、温度 190°C 条件)が $0.01 \text{ g}/10 \text{ min}$ 以上 $10 \text{ g}/10 \text{ min}$ 以下であることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載のプロー成形体。

【請求項 7】

ポリエチレン(A)に使用されるコモノマーが、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテンの少なくとも1種であることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載のプロー成形体。

【請求項 8】

30

ポリエチレン(A)が複数の重合器を用いてスラリー重合法により、該複数の重合器の内の一つ以上の重合器においてポリエチレン(a1)を重合し、他の重合器でポリエチレン(a2)を重合して得られたものであることを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載のプロー成形体。

【請求項 9】

ポリエチレン(A)が複数の重合器を直列につないで重合を行う多段式スラリー重合法を用いて、前段で前記ポリエチレン(a1)を重合し、後段で前記ポリエチレン(a2)を重合して得られたものであることを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載のプロー成形体。

【請求項 10】

40

ポリエチレン(A)が複数の重合器を直列につないで重合を行う多段式スラリー重合法を用いて、前段で前記ポリエチレン(a2)を重合し、後段で前記ポリエチレン(a1)を重合して得られたものであることを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載のプロー成形体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、耐環境応力亀裂性(ESCR)や耐衝撃性等の機械的強度が従来のものに比べて飛躍的に向上し、かつプロー成形に対して高い成形性を併せ持つ新規なポリエチレン組成物からなるプロー成形体に関する。

【0002】

50

【従来の技術】

ポリエチレンからなるプロー成形体は成形性や機械的特性や耐薬品性や衛生性に優れしており、しかも安価であるため、多岐にわたって使用されている。

プロー容器用材料として使用されるポリエチレンは、MgCl₂ 搅拌型Ti系触媒に代表されるチーグラー・ナッタ型触媒とCr系フィリップス型触媒の2つに大別される触媒系により製造されている。

【0003】

チーグラー・ナッタ型触媒により製造されたポリエチレンはその構造中に長鎖分岐構造がほとんど含まれないために、剛性、耐衝撃性、ESCRのバランスに優れるが、プロー成形用材料としては、Cr系フィリップス型触媒により製造されたポリエチレンに比べて、スエル比が小さく、成形体のピンチオフ形状が悪く、また肉厚分布が広いという欠点、すなわち成形性が悪いという欠点を有する。そのために複雑な形状のプロー成形体や大型のプロー成形体が容易に成形することができない。10

【0004】

一方、Cr系フィリップス型触媒により製造されたポリエチレンはメルトテンション及びスエル比が高くプロー成形性に優れるが、チーグラー・ナッタ型触媒により製造されたポリエチレンに比べて耐衝撃性や耐環境応力亀裂特性(ESCR)が劣る。このため高い機械的強度が要求される用途、例えば大型のプロー成形用途においては力学的強度の不足によりその使用が制限されることがある。

上記のようにそれぞれの触媒系により製造されるポリエチレンにより得られるプロー成形体はそれぞれ長所と短所がある。20

【0005】

このような現状のもと、より優れた機械的特性と成形性を併せ持つプロー成形用のポリエチレンを得る試みがなされてきた。例えば、特開昭55-12735号公報、特公昭58-46212号公報には、チーグラー・ナッタ型触媒により製造されたポリエチレンに高圧法により重合されたポリエチレンをブレンドしてプロー成形性が改良されたポリエチレン組成物が開示されている。しかしながら、これらのポリエチレン組成物は成形性が向上するものの、同時に組成物中の長鎖分岐の割合が増えるために、チーグラー・ナッタ型触媒により製造されたポリエチレンが本来有している剛性、耐衝撃性、ESCR等の性能も低下するため、プロー成形体とした場合に必ずしも満足できる性能のものではなかった。30

近年、特にプロー成形体容器重量のダウングエジを目的として、高剛性で高い機械的性能を有するプロー成形体に対するニーズは益々高まってきており、このニーズの高まりを満足するポリエチレンとしては必ずしも充分なものが得られていないのが現状である。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、優れたプロー成形性と機械的特性(特に剛性とESCRと耐衝撃性)を有する高性能なポリエチレン組成物からなるプロー成形体を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明のプロー成形体は、革新的な機械的特性を有するポリエチレン(A)と、優れたプロー成形特性を付与する成形性改良材としての低密度ポリエチレン(B)の組み合わせにより設計されている。

エチレン系重合体(A)は適度に分子量分布が狭い低分子量ポリエチレン成分(a1)と特異なコモノマー分布を有する高分子量ポリエチレン成分(a2)との組み合わせからなり、これらのポリエチレン(a1)及び(a2)はいずれもある特定の触媒と重合方法により得ることができ、該ポリエチレンは従来では得られなかつた優れた耐衝撃性やESCR特性などの機械的性質を有している。

【0008】

しかしながら、ポリエチレン(A)単独では、後の比較例で示すがごとくプロー成形性40

しかし、ポリエチレン(A)単独では、後の比較例で示すがごとくプロー成形性50

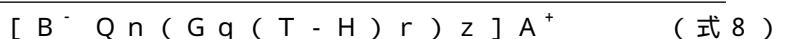
が不十分であり、プロー成形用のポリエチレンとしてはその使用が困難である。

一方、低密度ポリエチレン（B）は、高压法で得られたポリエチレンであり、膨張因子が3.3以上であることを特徴とし、プロー成形性を大きく改良できる特徴を有している。

【0009】

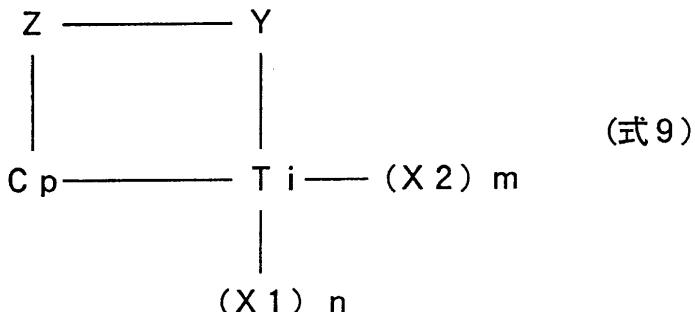
本発明はこのような特徴的な性質を有するポリエチレン（A）と（B）の組み合わせによりはじめてなされたものであり、本発明のプロー成形体は優れたプロー成形性を維持しつつ、機械的性質、特に剛性をE S C Rと耐衝撃性のバランスが従来のプロー成形体に比べて格段に向上的である。

すなわち本発明は、下記のポリエチレン（A）と低密度ポリエチレン（B）からなるポリエチレンであって、低密度ポリエチレン（B）の混合比率が1wt%以上12wt%以下であるポリエチレン組成物からなるプロー成形体であり、ポリエチレン（A）が、少なくとも（ア）担持物質、（イ）有機アルミニウム化合物、（ウ）下記の（エ）により下記一般式（式8）で表されるコンプレックスを形成させる活性水素を有するボレート化合物、及び（エ）下記一般式（式9）で表されるシクロペントジエニルまたは置換シクロペントジエニル基と結合したチタン化合物、から調製された担持型幾何拘束型シングルサイト触媒を使用して製造されることを特徴とするプロー成形体である。



[（式14）中、Bはホウ素を表し、Gは多結合性ハイドロカーボンラジカルを表す。T-Hグループとしては、-OH、-SH、-NRH、または-PRHであり、ここでRは炭素数1～18のハイドロカルベニルラジカルまたは水素である。Qはジアルキルアミド、ハライド、ハイドロカルビルオキシド、アルコキシド、アリルオキシド、ハイドロカルビル、置換ハイドロカルビルラジカルである。ここでn+zは4である。]

【化2】



[（式9）中、Tiは+2、+3、+4の酸化状態であるチタン原子であり、Cpはチタンに結合するシクロペントジエニルまたは置換シクロペントジエニル基であり、X1はアニオン性リガンドであり、X2は中性共役ジエン化合物である。n+mは1または2であり、Yは、-O-、-S-、-NR-、または-PR-であり、Zは、SiR₂、CR₂、SiR₂-SiR₂、CR₂CR₂、CR=CR、CR₂SiR₂、GeR₂、BR₂であり、Rは水素、ハイドロカルビル、シリル、ケルミウム、シアノ、ハロまたはこれらの組み合わせたもの及び20個までの非水素原子をもつそれらの組み合わせから選ばれる。]

【0010】

[ポリエチレン（A）]

下記のポリエチレン（a1）が30～70重量部と、ポリエチレン（a2）が70～30重量部から構成されるポリエチレン。

ポリエチレン（a1）

(1) 密度が0.950g/cm³以上0.985g/cm³以下であり、

(2) GPC測定によって求められる重量平均分子量（Mw）が5,000以上100,000以下であり、

10

20

30

40

50

(3) GPC測定によって求められるM_w/M_n値が以下の一般式(式1)の関係を満たすことを特徴とするエチレン単独重合体またはエチレンと炭素原子数が3~20の-オレフィンとの共重合体。

$$1.25 \times \log(M_w) - 2.5 = M_w/M_n - 3.0 \times \log(M_w) - 8.0 \quad (式1)$$

(ただし、(式1)においてM_wは重量平均分子量を表し、M_nは数平均分子量を表す。)

)

【0011】

ポリエチレン(a2)

(1) 密度が0.910 g/cm³以上0.950 g/cm³以下であり、

10

(2) GPC測定によって求められる重量平均分子量(M_w)が110,000以上1,500,000以下であり、

(3) GPC測定によって求められるM_w/M_n値が上記一般式(式1)を満たし、かつ、ポリエチレン(a2)のM_w/M_n値がポリエチレン(a1)のM_w/M_n値以上であり、

(4) 昇温溶出分別とゲル・パーミエーション・クロマトグラフィーとのクロス分別によって求められる分子量-溶出温度-溶出量の相関において、下記一般式(式2)で表現される溶出温度(T_i/)と該溶出温度における溶出成分のゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー測定から求められる極大分子量(M_{max}(T_i))の最小二乗法近似直線関係式において、定数Aが以下の関係式(式3)を満たすことを特徴とするエチレンと炭素原子数が3~20の-オレフィンとの共重合体。

20

$$\log(M_{\max}(T_i)) = A \times T_i + C \quad (式2)$$

(ただし、(式2)においてA及びCは定数である。)

$$-0.5 \leq A \leq 0 \quad (式3)$$

【0012】

[低密度ポリエチレン(B)]

(1) 密度が0.910 g/cm³以上0.930 g/cm³以下であり、

(2) デカリン中135の固有粘度[η]が0.70 dL/g以上、膨張因子が3.3以上である、高压法で製造された低密度ポリエチレン。

【0013】

30

以下に、本発明を詳細に説明する。

[ポリエチレン(A)]

本発明のブロー成形体を構成するポリエチレン(A)はその構成成分であるポリエチレン(a1)及び(a2)の分子量分布と、主にポリエチレン(a2)におけるコモノマー成分の分布状態を制御することにより、剛性とE S C Rと耐衝撃性が従来のポリエチレンに比べて各段に高いレベルでバランスしたポリエチレンである。本発明で使用されるポリエチレン(A)がいかに優れた機械的物性を有するかについては後記の実施例・比較例で示す通りである。

【0014】

本発明にかかるポリエチレン組成物はこのように優れた機械的物性を有するポリエチレン(A)が使用されることにより、ブロー成形用のポリエチレンとしてはこれまで到達が極めて困難であった高剛性と高E S C Rのバランスを達成することが可能である。例えば、従来のブロー用ポリエチレンでは、密度が0.958~0.963 g/cm³、MFR値(荷重2.16 kg、温度190 条件)が0.2~0.7 g/10 minのポリマー・デザインにおいて、後記の実施例で示す測定方法で求められるE S C Rの値は高々300時間程度であるが、本発明にかかるポリエチレン組成物では優れたブロー成形性が維持された上で、同測定法によるE S C Rは2,000時間を超える結果を得ることができる。このため該ポリエチレン組成物を使用して得られる本発明のブロー成形体は従来のポリエチレンによるブロー成形体では使用が困難なより過酷な環境下での使用が可能となる。また、これとは逆に、従来レベルの機械的特性を維持するだけで良い場合には、ポリエ

40

50

チレンの流動性をあげることができるのでプロー成形の生産性の改良をはかることも可能となる。

【0015】

本発明を構成するポリエチレン(A)は、下記のポリエチレン(a 1)が 30 ~ 70 重量部と、ポリエチレン(a 2)が 70 ~ 30 重量部から構成される。

ポリエチレン(a 1)

ポリエチレン(A)にかかわるポリエチレン(a 1)は、エチレンの単独重合体またはエチレンと炭素原子数が 3 ~ 20 の - オレフィンとのランダム共重合体である。

ここで、炭素数が 3 ~ 20 の - オレフィンとしては、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 - エイコセン等が挙げられ、これらの内の 1 種あるいは 2 種以上の組み合わせとして使用される。これらのうち、好ましいのは 1 - ブテン、1 - ペンテン、1 - ヘキセン、1 - オクテンであり、特に好ましいのは 1 - ペンテン、1 - ヘキセン、1 - オクテンである。

【0016】

また、ポリエチレン(a 1)の密度は、0.950 g / cm³ 以上であることが必要である。密度が 0.950 g / cm³ 未満である場合は本発明の目的とする高剛性のプロー成形体を達成することが困難である。ポリエチレン(a 1)の密度は 0.960 g / cm³ 以上 0.985 g / cm³ 以下が好ましく、さらに好ましくは 0.965 g / cm³ 以上 0.983 g / cm³ 以下、特に好ましくは 0.970 g / cm³ 以上 0.980 g / cm³ 以下の範囲である。

尚、本明細書中で示す密度はすべてポリエチレンを窒素下で 120 度 1 時間処理し、1 時間かけて室温(約 23 度)まで徐冷した後に、密度勾配管により測定される。

【0017】

ポリエチレン(A)にかかわるポリエチレン(a 1)の重量平均分子量(M_w)は 5,000 以上 100,000 以下である。M_w が 5,000 未満の場合は組成物の溶融時の均一性が悪くなるため未溶融ゲルが発生したり、成形加工時に発煙しやすくなったり、また耐衝撃性が低下するなどして好ましくなく、一方、100,000 を越える場合は最終的なポリエチレン組成物としての流動性が悪くなり、成形加工性が低下する。

【0018】

ポリエチレン(a 1)の M_w は、ポリエチレン組成物の均一性、流動性、耐衝撃性、E S C R 特性等のバランスより考慮して、7,000 以上 90,000 以下が好ましく、さらに好ましくは 10,000 以上 80,000 以下であり、特に好ましくは 15,000 以上 70,000 以下の範囲である。

さらに、ポリエチレン(a 1)はゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(G P C)測定によって求められる M_w / M_n 値が下記一般式(式1)の関係を満足する。

$$1.25 \times \log(M_w) - 2.5 \quad M_w / M_n \quad 3.0 \times \log(M_w) - 8.0$$

(式1)

【0019】

本発明にかかわるポリエチレン(A)を構成するポリエチレン(a 1)は M_w / M_n 値がより小さいほど優れた耐衝撃性が発現する。しかしながら、M_w / M_n 値が(式1)の下限を超えると、該ポリエチレンの到達密度が低くなるために、高剛性(高密度)のポリエチレンを得るのに不利になる。一方、M_w / M_n 値が(式1)の上限を超える場合は耐衝撃性が不十分である。

ポリエチレン(a 1)の M_w / M_n 値の好ましい範囲は 2.5 以上 6 以下であり、さらに好ましくは 2.8 以上 5 以下、特に好ましくは 3 以上 4.5 以下の範囲である。

【0020】

また、本発明にかかわるポリエチレン(a 1)の M_w / M_n 値は、ポリエチレン(a 2)の M_w / M_n 値よりも小さいことが望ましい。このようなポリエチレン(a 1)とポリエチレン(a 2)の組み合わせにより、優れた剛性と E S C R と耐衝撃性のバランスを有

するポリエチレン(A)を得ることができ、これを用いることにより本発明のブロー成形体を得ることができる。

本明細書中ではポリエチレンの分子量、並びに分子量分布(M_w / M_n 値)は GPC を用いて測定されるが、本発明における GPC 測定はすべて以下の条件で行われる。

【0021】

[装置]

Waters 社製 ALC/GPC 150-C型

[測定条件]

カラム；昭和電工(株)製 AT-807S(1本)と東ソー(株)製 GMH-HT6
(2本)を直列に接続

10

移動相；トリクロロベンゼン(TCB)

カラム温度；140

流量；1.0 ml / 分

試料濃度；20~30 mg (PE) / 20 ml (TCB)

溶解温度；140

流入量；500~1,000 ml

検出器；示差屈折計

【0022】

[測定試料]

1,000 ppm の酸化防止剤(BHT 等)を含む溶融混練物もしくは MFR 測定で得られたストランド

20

ポリエチレン(a1)は後に述べる担持型の幾何拘束型シングルサイト触媒を用いてベッセル型のスラリー重合法により製造することができる。

該重合法によりポリエチレン(a1)を得る場合、通常 M_w / M_n 値は上記一般式(式1)の範囲にあり、また興味有ることに、M_w / M_n 値に分子量依存性があり、分子量の増大に伴って M_w / M_n 値が増大する特徴を有する。

【0023】

また、該重合法で得られるポリエチレンの M_w / M_n 値は反応器内部における重合スラリーの平均滞留時間により変化し、平均滞留時間の増大と共に M_w / M_n 値は若干増大する。ここで、重合スラリーの反応器内部における平均滞留時間とは反応器内部の総スラリー液量を単位時間に反応器内を通過するスラリー液量で除した値で定義される。

30

【0024】

担持型の幾何拘束型シングルサイト触媒を用いてスラリー重合法によりポリエチレン(a1)を製造する場合において、好ましい分子量分布を有する重合体を得るためにには反応器内部における重合スラリーの平均滞留時間をできるだけ短時間にするのが良く、平均滞留時間は0.5時間以上5時間以下、好ましくは0.8時間以上4時間以下、更に好ましくは1時間以上3時間以下の範囲内にあることが好ましい。平均滞留時間が0.5時間未満では得られるポリエチレンの分子量分布が狭いために密度が低下し、一方、平均滞留時間が5時間を超える場合は分子量分布が広くなりすぎて、最終的なポリエチレン組成物の耐衝撃性が低下するので好ましくない。

40

【0025】

一方、担持型の幾何拘束型シングルサイト触媒に対して、一般によく使用されているビス(シクロペンタジエニル)ジルコニアウム型のメタロセン化合物と有機アルミニウムオキシ化合物(アルモキサン)との組み合わせからなるシングルサイト触媒を用いてスラリー重合法により得られたポリエチレンでは、M_w / M_n 値は通常3前後、もしくはそれ以下となり本発明にかかるポリエチレン(a1)が得られ難い。

また、担持型チーグラー・ナッタ系触媒によるポリエチレンでは M_w / M_n 値が(式1)の範囲を越える場合が多く、同様に本発明にかかるポリエチレン(a1)が得られ難い。

【0026】

50

ポリエチレン(a 2)

本発明に係るポリエチレン(A)を構成するポリエチレン(a 2)は、エチレンと炭素原子数が3～20の-オレフィンとのランダム共重合体である。

ここで、炭素数が3～20の-オレフィンとしては、既にポリエチレン(a 1)で説明したように、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-エイコセン等が挙げられ、これらの内の1種あるいは2種以上の組み合わせとして使用される。これらのうち、好ましいのは1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテンであり、特に高分子量側の成分により多くのコモノマーが導入された特異的な分子構造を有するポリエチレン(a 2)を得るために、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテンが更に好ましい。10

【 0 0 2 7 】

ポリエチレン(a 2)における-オレフィン含量は0.05～2.0mol%であり、好ましくは0.1～1.5mol%である。ここで、-オレフィン含量とはエチレン以外の-オレフィンの総含量のことである。-オレフィンが2.0mol%を越える場合は得られる組成物はゲルの発生により機械的物性が低下する。-オレフィン含量(単位: mol%)は、日本電子データム(株)社製、商品名-400型を用いて通常10mmの試料管中で約30mgの共重合体を0.5mlのオルトジクロロベンゼン/d6-ベンゼン=1/4～1/5の混合溶媒に均一に溶解させた試料の²⁰13C-NMRスペクトルを、測定温度135で測定される。

【 0 0 2 8 】

また、ポリエチレン(a 2)の密度は、0.910g/cm³以上0.950g/cm³以下である。密度が0.910g/cm³未満の場合は、本発明の目的とする高剛性のプロー成形体を得るのが困難になるばかりか、最終的なポリエチレン組成物において相分離構造が顕著になるために、機械的性能のばらつきが大きくなつて材料としての信頼性が低下したり、未溶融ゲルが発生するなどして好ましくない。一方、密度が0.950g/cm³以上の場合はECSRが不十分となる。ポリエチレン(a 2)の密度は0.915g/cm³以上0.947g/cm³以下が好ましく、さらに好ましくは0.920g/cm³以上0.945g/cm³以下、特に好ましくは0.925g/cm³以上0.943g/cm³以下の範囲である。30

【 0 0 2 9 】

また、ポリエチレン(a 2)の重量平均分子量(Mw)は110,000以上1,500,000以下である。Mwが110,000未満の場合には最終的なポリエチレン組成物のECSRが不十分であり、一方、1,500,000を越える場合には最終的なポリエチレン組成物の流動性が悪くなり、成形加工性が低下する。

ポリエチレン(a 2)のMwは、最終的なポリエチレン組成物の均一性、流動性、耐衝撃性、ECSR特性等のバランスより考慮して、150,000以上1,000,000以下が好ましく、さらに好ましくは180,000以上800,000以下であり、特に好ましくは200,000以上700,000以下の範囲である。

【 0 0 3 0 】

さらに、本発明にかかるポリエチレン(a 2)はGPC測定によって求められるMw/Mn値が前記一般式(式1)の関係を満足することが必要である。

Mw/Mnが(式1)の下限を超える場合は、ECSRが一般に低下する。これはMw/Mn値が小さなポリエチレンはMw/Mnが大きなものに比べて、重量平均分子量(Mw)が相対的に低下するためであり、高分子量であることが本質的に有利な性能は一般に低下する。一方、Mw/Mn値が(式1)の上限を超える場合は最終的なポリエチレン組成物の耐衝撃性が低下する。

【 0 0 3 1 】

すなわち、本発明にかかるポリエチレン(a 2)の分子量分布は適度に広いことが重要であり、本発明で使用される高剛性、高ECSR、高耐衝撃性のバランスに優れたポリ

1020304050

エチレン(A)を得るためには、ポリエチレン(a 2)の M_w / M_n 値は 4 以上 8 以下が好ましく、さらに好ましくは 4 . 2 以上 7 . 5 以下、特に好ましくは 4 . 5 以上 7 以下の範囲である。

また、本発明にかかるポリエチレン(A)では、ポリエチレン(a 2)の M_w / M_n 値は、ポリエチレン(a 1)の M_w / M_n 値よりも大きい場合において、優れた剛性と E S C R と耐衝撃性のバランスが発現する。

【 0 0 3 2 】

本発明にかかるポリエチレン(a 2)は担持型の幾何拘束型シングルサイト触媒を用いてベッセル型のスラリー重合法により製造することができる。

前述したように、担持型の幾何拘束型シングルサイト触媒を用いてスラリー法により重合されたポリエチレンは、 M_w / M_n 値が分子量依存性を持っており、分子量の増大に伴って M_w / M_n 値が増大する特徴を有する。従って、同一触媒を用いて、低分子量領域では M_w / M_n が小さなポリエチレンを、一方、高分子量域では M_w / M_n が比較的広いポリエチレンを得ることができるので、本発明にかかるポリエチレン(a 1)及び(a 2)を同一の触媒系により製造することができる。

【 0 0 3 3 】

担持型の幾何拘束型シングルサイト触媒を用いてスラリー重合法によりポリエチレン(a 2)を製造する場合において、好ましい適度に広い分子量分布を有する重合体を得るために反応器内部における重合スラリーの平均滞留時間をできるだけ長時間にするのが良く、平均滞留時間は 0 . 5 時間以上 8 時間以下、好ましくは 0 . 8 時間以上 7 時間以下、更に好ましくは 1 時間以上 6 時間以下の範囲内にあることが好ましい。平均滞留時間が 0 . 5 時間未満では得られるポリエチレンの分子量分布が狭いために E S C R 性能が十分でなく、一方、平均滞留時間が 8 時間を超える場合はグレード切り替え時のロスが多く生産性の面で不都合がある。

【 0 0 3 4 】

一方、担持型の幾何拘束型シングルサイト触媒に対して、一般によく使用されているビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウム型のメタロセン化合物と有機アルミニウムオキシ化合物(アルモキサン)との組み合わせからなるシングルサイト触媒を用いてスラリー重合法により得られたポリエチレンでは、 M_w / M_n 値は通常 3 前後、もしくはそれ以下となり、本発明にかかるポリエチレン(a 2)が得られ難い。かかる M_w / M_n が小さなポリエチレンでは分子量(重量平均分子量)が相対的に低くなるために、 E S C R 性能が不十分となる。

【 0 0 3 5 】

また、担持型チーグラー・ナッタ系触媒によるポリエチレンでは M_w / M_n 値が大きいので、分子量的には E S C R 特性の向上に有利であるが、一般に共重合されたコモノマーの組成分布が不均一で特に低分子量成分にコモノマーが選択的に導入される傾向が強く、この理由により E S C R が不十分となり、また、耐衝撃性も十分でない場合が多い。

さらに本発明にかかるポリエチレン(a 2)は、昇温溶出分別とゲル・パーミエーション・クロマトグラフィーとのクロス分別によって求められる分子量 - 溶出温度 - 溶出量の相関において、(式 2)で表現される溶出温度(T_i)と該溶出温度における溶出成分のゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー測定から求められる極大分子量($M_{max}(T_i)$)の最小二乗法近似直線関係式において、定数 A が以下の関係式(式 3)を満たすことが必要である。

【 0 0 3 6 】

$$\log(M_{max}(T_i)) = A \times T_i + C \quad (\text{式 } 2)$$

(ただし、(式 2)において A 及び C は定数)

$$-0.5 \quad A \quad 0 \quad (\text{式 } 3)$$

(式 2)において定数 A が負(マイナス)の場合は、ポリエチレンの高分子量成分にコモノマーがより多く導入されていることを表す。このようなコモノマー分布を有するポリエチレンはタイ分子密度が向上するために、耐衝撃性や E S C R 特性が向上する。

10

20

30

40

50

これに対して定数 A が正（プラス）の場合は、ポリエチレンの高分子量成分にコモノマーが十分に導入されておらず、このために E S C R 特性や耐衝撃性が不十分である。従来のチーグラーナッタ型触媒を用いて得られるポリエチレンの場合は、通常、低分子量成分側にコモノマーが多く導入されるために定数 A は正（プラス）となる。

【0037】

また、定数 A が -0.5 より小さい（負に大きな）ポリエチレンを单一の触媒系で重合することは実質的に困難である。本発明にかかるポリエチレン（a2）の好ましい定数 A の範囲は、-0.4 A -0.001 であり、更に好ましくは、-0.3 A -0.002 であり、より好ましくは、-0.35 A -0.003 であり、特に好ましくは、-0.2 A -0.005 である。10

尚、上記の定数 A は、溶出温度 (T_i) に於ける対数極大分子量 ($\log(M_{max}(T_i))$) と T_i のプロットから求められるが、溶出温度 T_i における溶出成分量が 1 wt % 以下の場合の M_{max} 値と、最低溶出温度と最高溶出温度における溶出成分における M_{max} 値は除外して求められる。

【0038】

担持型幾何拘束型シングルサイト触媒を用いてスラリー重合により得られるポリエチレンは、上記（式3）の関係を満足する場合が多いが、同触媒と重合方法を用いれば必ず（式3）の関係を満足するポリエチレンが得られるとは限らず、以下に列挙する（1）～（2）に示す重合条件で製造される場合において、（式2）の定数 A がより負に大きな、すなわち機械的性能が改良されたポリエチレンを得ることができる。20

（1）重量平均分子量が 150,000 以上のポリエチレンを得る場合。

（2）コモノマーである -オレフィンが、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン等のいわゆるハイヤーオレフィンである場合。

【0039】

尚、本発明において実施される昇温溶出分別とゲル・パミエーション・クロマトグラフィーとのクロス分別測定は以下の条件で行われる。

[装置]

ダイヤインストルメンツ（株）社製 CFC-T-150A型

[測定条件]

GPCカラム；昭和電工（株）製 AD806MS を 3 本直列に接続して使用30

移動相；ジクロロベンゼン（DCB）

カラム温度；140

流量；1.0 ml / 分

試料濃度；20 ~ 30 mg (PE) / 20 ml (DCB)

溶解温度；140

TERFカラム充填剤；ガラスビーズ

試料溶液注入量；5 ml

TERFカラム冷却速度；1 / min (140 より 0 に冷却)

TERFカラム昇温速度；1 / min (0 より 140 に昇温)

検出器；Nicolit（株）社製 マグナIRスペクトロメーター 550型40

[測定試料]

1,000 ppm の酸化防止剤（BHT 等）を含む溶融混練物もしくは MFR 測定で得られたストランド

【0040】

ポリエチレン（A）の製造方法

次に本発明のブロー成形体に用いられるポリエチレン（A）を得るための触媒系並びに製造方法について説明する。

本発明にかかるポリエチレン（A）を構成するポリエチレン（a1）、及び（a2）は、少なくとも（ア）担体物質、（イ）有機アルミニウム化合物、（ウ）活性水素を有するボレート化合物、及び（エ）シクロペントジエニルまたは置換シクロペントジエニル基

と 結合したチタン化合物、から調製された担持型幾何拘束型シングルサイト触媒を使用してベッセル型スラリー重合法により製造することができる。

【0041】

担体物質(ア)としては、有機担体、無機担体のいずれであってもよい。有機担体としては、(1)炭素数2~10の一オレフィン重合体、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・プロピレン共重合体、エチレン・ブテン-1共重合体、エチレン・ヘキセン-1共重合体、プロピレン・ブテン-1共重合体、プロピレン・ジビニルベンゼン共重合体、(2)芳香族不飽和炭化水素重合体、例えば、ポリスチレン、スチレン・ジビニルベンゼン共重合体、あるいは(3)極性基含有重合体、例えば、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル、ポリアクリルニトリル、ポリ塩化ビニル、ポリアミド、ポリカーボネート等、を列挙することができる。
10

【0042】

無機担体としては、(4)多孔質酸化物、例えば、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 TiO_2 、 B_2O_3 、 CaO 、 ZnO 、 BaO 、 ThO_2 、 SiO_2 - MgO 、 SiO_2 - Al_2O_3 、 SiO_2 - MgO 、 SiO_2 - V_2O_5 等、(5)無機ハロゲン化合物、例えば、 MgCl_2 、 AlCl_3 、 MnCl_2 等、(6)無機の炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、例えば、 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、(7)水酸化物、例えば、 Mg(OH)_2 、 Al(OH)_3 、 Ca(OH)_2 等、を例示することができる。上記に列挙した単体物質の内、最も好ましい担体物質はシリカ(SiO_2)である。担体物質の粒子径は便宜選ぶことができるが、一般的には $1\sim3,000\mu\text{m}$ 、好ましくは $5\sim2,000\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $10\sim1,000\mu\text{m}$ の範囲である。
20

【0043】

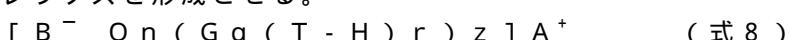
上記担体物質は使用前に有機アルミニウム化合物(イ)で処理される。好ましい有機アルミニウム化合物としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウム、ジエチルアルミニウムモノクロリド、ジイソブチルアルミニウムモノクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのアルキルアルミニウムハイドライド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジメチルアルミニウムメトキシド、ジメチルアルミニウムフェノキシド、等のアルミニウムアルコキシド、メチルアルモキサン、エチルアルモキサン、イソブチルアルモキサン、メチルイソブチルアルモキサンなどの有機アルミニウムオキシ化合物(アルモキサン)などが挙げられる。これらのうちでトリアルキルアルミニウム、アルミニウムアルコキシドなどが好ましく使用される。最も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である。
30

【0044】

さらに本発明にかかるポリエチレン(a1)及び(a2)の製造において使用される担持触媒においては、活性水素を有するボレート化合物(ウ)を用いる。このボレート化合物は(ウ)は、主触媒であるシクロペンタジエニルまたは置換シクロペンタジエニル基と結合したチタン化合物(エ)と反応して、(エ)をカチオンに変換する活性化剤であり、かつこのボレート化合物中の活性水素を有するグループ(T-H)は、担体物質(ア)にこれらボレート化合物(ウ)を担持する際に、担体と化学結合または物理結合を形成することができる。
40

【0045】

活性水素を有するボレート化合物(ウ)とシクロペンタジエニルまたは置換シクロペンタジエニル基と結合したチタン化合物(エ)により、以下の一般式(式8)で表されるコンプレックスを形成させる。



【0046】

(式8)中、Bはホウ素を表し、Gは多結合性ハイドロカーボンラジカルを表す。好ましい多結合性ハイドロカーボン(G)としては、炭素数1~20を含むアルキレン、アリレン、エチレン、アルカリレンラジカルを挙げることができ、Gの好ましい例としては、フェニレン、ビスフェニレン、ナフタレン、メチレン、エチレン、1、3-プロピレン、1,4-ブタジエン、pフェニレンメチレンを挙げができる。多結合性ラジカルGはr+1の結合、すなわち一つの結合はボレートアニオンと結合し、Gのその他の結合は(T-H)基と結合する。TはO、S、NR、またはPRを表し、Rはハイドロカルベニルラジカル、トリハイドロイカルベニルシリルラジカル、トリハイドロカルベニルゲルマニウムラジカル、またはハイドライドを表す。qは1以上であり好ましくは1である。上記T-Hグループとしては、-OH、-SH、-NRH、または-PRHであり、ここでRは炭素数1~18、好ましくは炭素数1~10のハイドロカルベニルラジカルまたは水素である。好ましいRグループとしては、アルキル、シクロアルキル、アリル、アリルアルキルまたは1~18の炭素数を有するアルキルアリルを挙げができる。-OH、-SH、-NRHまたは-PRHは、例えば、-C(O)、-OH、-C(S)、-SH、-C(O)-NRH、及び-C(O)-PRHでもかまわない。最も好ましい活性水素を有する基は-OH基である。Qはハイドライド、ジハイドロカルビルアミド、このましくはジアルキルアミド、ハライド、ハイドロカルビルオキシド、アルコキシド、アリルオキシド、ハイドロカルビル、置換ハイドロカルビルラジカル等である。ここでn+zは4である。

【0047】

上記一般式(式8)の[B-Qn(Gq(T-H)r)z]としては、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)(ヒドロキシフェニル)ボレート、トリス-(ペンタフルオロフェニル)(ヒドロキシフェニル)ボレート、トリス-(2,4-ジメチルフェニル)(ヒドロキシフェニル)ボレート、トリス-(3,5-ジメチルフェニル)(ヒドロキシフェニル)ボレート、トリス-(3,5-ジメチ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-2ナフチル)ボレートが等が挙げられ、最も好ましくはトリス(ペンタフルオロフェニル)(4-ヒドロキシフェニル)ボレートである。さらに上記ボレート化合物の-OH基を-NHR(ここでRはメチル、エチル、t-ブチル)で置換したものも好ましく使用できる。

【0048】

ボレート化合物の対カチオンとしては、カルボニウムカチオン、トロピルリウムカチオン、アンモニウムカチオン、オキソニウムカチオン、スルホニムカチオン、ホスホニウムカチオンがあげられる。またそれ自身が還元されやすい金属の陽イオンや有機金属の陽イオンも挙げられる。これらカチオンの具体例としては、トリフェニルカルボニウムイオン、ジフェニルカルボニウムイオン、シクロヘプタトリニウム、インデニウム、トリエチルアンモニウム、トリプロピルアンモニウム、トリブチルアンモニウム、ジメチルアンモニウム、ジプロピルアンモニウム、ジシクロヘキシルアンモニウム、トリオクチルアンモニウム、N,N-ジメチルアンモニウム、ジエチルアンモニウム、2,4,6-ペンタメチルアンモニウム、N,N-ジメチルベンジルアンモニウム、ジ-(i-プロピル)アンモニウム、ジシクロヘキシルアンモニウム、トリフェニルホスホニウム、トリホスホニウム、トリジメチルフェニルホスホニウム、トリ(メチルフェニル)ホスホニウム、トリフェニルホスホニウムイオン、トリフェニルオキソニウムイオン、トリエチルオキソニウムイオン、ピリジニウム、銀イオン、金イオン、白金イオン、銅イオン、パラジウムイオン、水銀イオン、フェロセニウムイオン等が挙げられる。なかでも特にアンモニウムイオンが

10

20

30

40

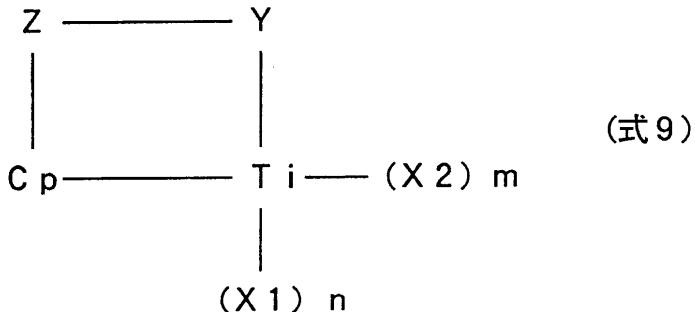
50

好ましい。

【0049】

さらに、本発明にかかるポリエチレン(a1)、及び(a2)の製造において使用される担持触媒においては、下記一般式(式9)で表されるシクロペンタジエニルまたは置換シクロペンタジエニル基と結合したチタン化合物(工)が使用される。

【化3】



10

【0050】

(式9)中、Tiは+2、+3、+4の酸化状態であるチタン原子、Cpはチタンに結合するシクロペンタジエニルまたは置換シクロペンタジエニル基であり、X1はアニオン性リガンドであり、X2は中性共役ジエン化合物である。n+mは1または2であり、Yは、-O-、-S-、-NR-、または-PR-であり、Zは、SiR₂、CR₂、SiR₂-SiR₂、CR₂CR₂、CR=CR、CR₂SiR₂、GeR₂、BR₂であり、Rは水素、ハイドロカルビル、シリル、ゲルミウム、シアノ、ハロまたはこれらの組み合わせもの及び20個までの非水素原子をもつそれらの組み合わせから選ばれる。置換シクロペンタジエニル基としては、1種またはそれ以上の炭素数1~20のハイドロカルビル、炭素数1~20のハロハイドロカルビル、ハロゲンまたは炭素数1~20のハイドロカルビル置換第14族メタロイド基で置換されたシクロペンタジエニル、インデニル、テトラヒドロインデニル、フルオレニルもしくはオクタフルオレニルがあげられ、好ましくは炭素数1~6のアルキル基で置換されたシクロペンタジエニル基である。

20

【0051】

30

X1、X2としては、例えば上記一般式(式9)においてnが2、mが0で、チタンの酸化数が+4であれば、X1はメチル、ベンジルから選ばれ、nが1、mが0でチタンの酸化数は+3であればX1は、2-(N,N-ジメチル)アミノベンジル、さらにチタンの酸化数が+4であれば、X1は2-ブテン-1,4-ジイル、さらにnが0で、mが1でチタンの酸化数が+2であればX2は1,4-ジフェニル-1,3-ブタジエン、または1,3-ペンタジエンが選ばれる。

【0052】

40

ポリエチレン(a1)及び(a2)を得るために使用される担持型幾何拘束型シングルサイト触媒は、成分(ア)に成分(イ)、成分(ウ)及び成分(工)を担持させることにより得られるが、成分(イ)から成分(工)を担持させる方法は任意であるが、一般的には成分(イ)、成分(ウ)及び成分(工)をそれぞれが溶解可能な不活性溶媒中に溶解させ、成分(ア)と混合した後、溶媒を留去する方法、また、成分(イ)、成分(ウ)及び成分(工)を不活性溶媒に溶解後、固体が析出しない範囲で、これを濃縮して、次の濃縮液の全量を粒子内に保持できる量の成分(ア)を加える方法、成分(ア)に成分(イ)および成分(ウ)をまず担持させ、ついで成分(工)を担持させる方法、成分(ア)に成分(イ)及び成分(工)および成分(ウ)を逐次に担持させる方法、成分(ア)、成分(イ)、成分(ウ)および成分(工)を共粉碎により、担持させる方法等が例示される。

【0053】

50

担持型幾何拘束型シングルサイト触媒の調製で使用される成分(ウ)および成分(工)は一般的には固体であり、また成分(イ)は自然発火性を有するため、これらの成分は、

担持の際、不活性溶媒に希釈して使用する場合がある。この目的に使用する不活性溶媒としては、例えばプロパン、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、灯油等の脂肪族炭化水素；シクロヘキサン、シクロヘキサン、メチルシクロペニタン等の脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；及びエチルクロライド、クロルベンゼン、ジクロルメタン等のハロゲン化炭化水素、或いはこれらの混合物等を挙げることができる。かかる不活性炭化水素溶媒は、乾燥剤、吸着剤などを用いて、水、酸素、硫黄分等の不純物を除去して用いることが望ましい。

【0054】

上記触媒の調製においては、成分(ア)1グラムに対し、(イ)はA1原子換算で 1×10^{-5} から 1×10^{-1} モル、好ましくは 1×10^{-4} モルから 5×10^{-2} モル、(ウ)は 1×10^{-7} モルから 1×10^{-3} モル、好ましくは 5×10^{-7} モルから 5×10^{-4} モル、(エ)は 1×10^{-7} モルから 1×10^{-3} モル、好ましくは 5×10^{-7} モルから 5×10^{-4} モルの範囲で使用される。各成分の使用量、及び担持方法は活性、経済性、パウダー特性、および反応器内のスケール等により決定される。得られた担持触媒は、担体に担持されていない有機アルミニウム化合物、ボレート化合物、チタン化合物を除去することを目的に、不活性炭化水素溶媒を用いでデカンテーション或いは濾過等の方法により洗浄することもできる。
上記の触媒調製で行われる一連の溶解、接触、洗浄等の操作は、その単位操作毎に選択される-30以上150以下範囲の温度で行なうことが推奨される。そのような温度のより好ましい範囲は、0以上190以下である。また、該触媒の調製においては、固体触媒を得る一連の操作は、乾燥した不活性雰囲気下で行なうことが好ましい。
10
20

【0055】

上記の担持型幾何拘束型シングルサイト触媒は、不活性炭化水素溶媒中に分散したスラリー状態で保存することも、或いは乾燥して固体状態で保存することもできる。

ポリエチレン(ア)を構成するポリエチレン(a1)及び(a2)は、ベッセル型スラリー重合法により製造することができる。

ポリエチレン(a1)を得るための製造条件としては、 2 kg/cm^2 以上 30 kg/cm^2 以下、好ましくは 3 kg/cm^2 以上 30 kg/cm^2 以下、更に好ましくは 5 kg/cm^2 以上 30 kg/cm^2 以下の重合圧力、 $40 \sim 100$ 、好ましくは $60 \sim 90$ の重合温度、0.5時間以上5時間以下、好ましくは0.8時間以上4時間以下、更に好ましくは1時間以上3時間以下の反応器内部における重合スラリーの平均滞留時間で行なうのがよい。
30

【0056】

また、ポリエチレン(a2)を得るための製造条件としては、 1 kg/cm^2 以上 30 kg/cm^2 以下、好ましくは 2 kg/cm^2 以上 20 kg/cm^2 以下、更に好ましくは 3 kg/cm^2 以上 15 kg/cm^2 以下の重合圧力、 $40 \sim 100$ 、好ましくは $60 \sim 90$ の重合温度、0.5時間以上8時間以下、好ましくは0.8時間以上7時間以下、更に好ましくは1時間以上6時間以下の反応器内部における重合スラリーの平均滞留時間で行なうのがよい。

【0057】

また、ポリエチレン(a1)、(a2)の重合に際しては重合溶媒、エチレン、コモノマーである-オレフィン、水素、及び担持型触媒を系を連続的に反応器に供給することにより、エチレン系重合体が製造される。溶媒、エチレン、コモノマー、及び水素の供給速度は目的とするエチレン系重合体の分子量や密度に応じて便宜調整される。スラリー法に用いる溶媒としては、不活性炭化水素溶媒が好適であり、特に、イソブタン、イソペンタン、ヘプタン、ヘキサン、オクタン等を使用することができ、中でもヘキサン、イソブタンが好適である。
40

【0058】

また重合に際しては、担持型触媒のみの使用でも本発明にかかるポリエチレン(ア)の製造が可能であるが、溶媒や反応系の被毒の防止のため、付加成分として有機アルミニ
50

ウム化合物を共存させて使用することも可能である。使用される有機アルミニウム化合物としては、前述の有機アルミニウム化合物を好ましく使用することができ、最も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である。

【0059】

また、本発明にかかるポリエチレン(A)は、多段式スラリー重合法により製造するのが、最終的なポリエチレン組成物の物性の向上、物性の安定化、組成物中のゲル成分の低減化をはかるため、特に好ましい。多段式スラリー重合法によりポリエチレン(A)を得るための製造方法の例を図1を参照しながら説明する。

【0060】

重合器1ではライン2より、エチレン、ヘキサン、水素、コモノマーとしての-オレフイン、触媒成分等が供給される。ここで、-オレフインは目的に応じて供給しない場合もある。重合器1において、ポリエチレン(a1)が重合される。重合圧力は2~30kg/cm²、好ましくは、3~25kg/cm²で重合温度は60~100、好ましくは70~90である。重合器1内のスラリーはフラッシュドラム3に導かれ、未反応のエチレン、水素が除去される。除去されたエチレン、水素はコンプレッサー4により昇圧されて重合器1に戻される。一方、フラッシュドラム3内のスラリーは、ポンプ5により、二段目の重合器6に移送される。また、場合によっては重合器1から取り出されたスラリーをフラッシュドラム3を経由させずに直接に二段目の重合器6に移送することもできる。重合器6ではライン7よりエチレン、-オレフインコモノマー、ヘキサン、水素、触媒成分などが供給されることにより、-オレフインが共重合され、高分子量のポリエチレン(a2)が重合される。重合圧力は0.5~30kg/cm²、好ましくは、0.5~20kg/cm²で重合温度は40~110、好ましくは60~90である。重合器6内のポリマーがポリエチレン(A)となり、後処理行程を経て取り出される。

10

【0061】

ポリエチレン(A)の構成

上記で示すポリエチレン(A)は、(1)密度が0.930g/cm³以上0.970g/cm³以下、(2)メルトフローレート値(MFR、荷重2.16kg、温度190条件)が0.001g/10min以上50g/10min以下、(3)Mw/Mnの値が5以上50以下、の範囲にあるのが好ましい。

20

本発明にかかるポリエチレン(A)は、剛性とESCR特性と耐衝撃性が高レベルでバランスしている。

【0062】

本発明のプロー成形体で使用されるポリエチレン組成物を構成するポリエチレン(A)の密度が0.930g/cm³未満である場合は本発明の目的とする高剛性のプロー成形体を達成するのが困難である。一方、ポリエチレン(A)の密度が0.970g/cm³越える場合は、ESCR及び耐衝撃性や伸び特性が不十分となる。ポリエチレン(A)の密度の好ましい範囲は0.935g/cm³以上0.968g/cm³以下であり、更に好ましくは0.940g/cm³以上0.965g/cm³以下であり、特に好ましくは0.945g/cm³以上0.963g/cm³以下の範囲である。

30

【0063】

また、ポリエチレン(A)のメルトフローレート(MFR)値が0.001g/10min未満の場合は通常の押出機や成形機による加工が極めて困難となり不都合が生じる。一方、ポリエチレン(A)のMFR値が50g/10minを越える場合はESCR及や耐衝撃性や伸び特性が不十分となる。ポリエチレン(A)のMFR値の好ましい範囲は、成形加工性を考慮すると、0.002g/10min以上40g/10min以下、更に好ましくは0.005g/10min以上30g/10min以下、特に好ましくは0.008g/10min以上10g/10min以下の範囲である。

尚、MFRは1,000ppmの酸化防止剤を配合したポリエチレンを使用して、ASTM-D1238に準じて測定された値である。

40

50

【0064】

また、本発明にかかるポリエチレン(A)の M_w / M_n 値が 5 未満の場合はポリエチレン組成物の E S C R が低下し、一方、 5.0 を越える場合は E S C R は向上するが耐衝撃性が著しく低下し、更に最終的に得られるポリエチレン組成物に未溶融ゲルが発生しやすくなり、好ましくない。ポリエチレン(A)の M_w / M_n 値は、組成物の物性のバランスを考慮すると、好ましい範囲は 5.5 以上 4.8 以下、更に好ましくは 6 以上 4.5 以下、特に好ましくは 8 以上 4.0 以下の範囲である。

【0065】

ポリエチレン(A)におけるポリエチレン(a1)とポリエチレン(a2)の配合比はポリエチレン(a1)が 7.0 ~ 3.0 重量部に対してポリエチレン(a2)が 3.0 ~ 7.0 重量部である。10

ポリエチレン(a1)が 7.0 重量部を超える場合(ポリエチレン(a2)が 3.0 重量部未満の場合)は得られるポリエチレン(A)の機械的強度が不足し、また未溶融ゲルが多く混在するため好ましくない。一方、ポリエチレン(a1)が 3.0 重量部未満の場合(ポリエチレン(a2)が 7.0 重量部を超える場合)は得られるポリエチレン(A)の流動性が悪くなり、成形性が劣る。

【0066】

ポリエチレン(A)におけるポリエチレン(a1)とポリエチレン(a2)の配合比の好ましい範囲は、ポリエチレン(a1)が 6.5 ~ 3.5 重量部に対してポリエチレン(a2)が 3.5 ~ 6.5 重量部であり、更に好ましくはポリエチレン(a1)が 6.0 ~ 4.0 重量部に対してポリエチレン(a2)が 4.0 ~ 6.0 重量部であり、特に好ましくはポリエチレン(a1)が 5.5 ~ 4.5 重量部に対してポリエチレン(a2)が 4.5 ~ 5.5 重量部である。20

【0067】

本発明にかかるポリエチレン(A)を得る方法については、複数の重合器を用いて、該複数の重合器の内の一つ以上の重合器において、ポリエチレン(a1)を重合し、他の重合器でポリエチレン(a2)を重合して、得られたポリエチレン(a1)及び(a2)の混合物を一軸あるいは多軸の押出機、バンパリーミキサー、ニーダー、ロールなどの公知の混練装置を用いて溶融混練することにより得ることができるが、これ以外の方法として、既に説明した複数の重合器を直列につないで重合を行う多段重合法を用いて、前段で前記ポリエチレン(a1)を重合し、後段で前記ポリエチレン(a2)を重合する方法や、あるいはこれとは逆に、前段で前記ポリエチレン(a2)を重合し、後段で前記ポリエチレン(a1)を重合する方法により得ることもできる。30

【0068】**[低密度ポリエチレン(B)]**

次に本発明のブロー成形体に使用されるポリエチレン組成物にかかる低密度ポリエチレン(B)について説明する。

本発明にかかるポリエチレン組成物の構成成分である低密度ポリエチレン(B)は密度が 0.90 ~ 0.93 のいわゆる高圧法ポリエチレンである。このポリマーはデカリン中 1.3.5 の固有粘度 [] が 0.70 dL/g 以上、好ましくは 0.85 dL/g 以上であり、膨張因子が 3.3 以上、好ましくは 3.4 以上である。[] が 0.70 未満では、ダイスエルを高くする効果、溶融張力を高くして成形性をよくする効果が得られにくい。40

【0069】

また、膨張因子が 3.3 未満の低い値の場合には、ダイスエルを高くする効果、溶融張力を高くする効果が極めて小さい。尚、膨張因子の上限は 4 である。通常、膨張因子が 4 を超える低密度ポリエチレンは無い。

ここで、膨張因子とは、デカリン中 1.3.5 で求めた [] ([] デカリンとする) と、ジオクチルアジペート中 1.4.5 で求めた [] ([] D O A とする)との比であり、次の式で表したものである。

$$\text{膨張因子} = [] \text{ デカリン} / [] \text{ D O A}$$

【0070】

低密度ポリエチレンの種類としては、エチレンの単独重合体、プロピレン、ブテン等の他の - オレフィン、酢酸ビニル、アクリル酸エステル、塩化ビニル等のビニルモノマーとの共重合体であってもよい。

低密度ポリエチレンは、いわゆる高圧法で製造される。プロセスにはチューブラー法とオートクレーブ法の2つがあるが、本発明で用いられる低密度ポリエチレンは、オートクレーブ法により製造されるものであり、かつ上記特性を満足する特定のものである。上記の特徴を示し、本発明の効果を發揮するものであれば、もちろんどのような方法で製造したものでもよい。

【0071】

10

[ポリエチレン組成物の混合方法]

次にポリエチレン(A)と(B)の混合比率と混合方法について説明する。本発明にかかるポリエチレン組成物中の(B)成分の混合比率は1wt%以上12wt%以下、好ましくは3~10wt%である。この範囲で混合することにより、ポリエチレン(A)の有する優れた物性を損なうことなくダイスエル溶融張力の改良を行うことができる。

低密度ポリエチレン(B)の混合量が少ないと成形性の改良効果が得られず、また混合量が13wt%以上、特に15wt%以上となると、流動性が低下し溶融伸長性が低下して成形品の表面が悪くなるなど成形性が悪くなり、さらに、剛性、ESCR等の物性が低下する。

【0072】

20

低密度ポリエチレン(B)のダイスエル、溶融張力等の成形性改良効果は、本発明で使用される低分子量のポリエチレン(a1)と高分子量のポリエチレン(a2)の組み合わせからなるポリエチレン(A)の場合において顕著であり、通常の一段重合によって得られるポリエチレンに対しては効果がほとんどないか、効果があってもそれは非常に小さい。

【0073】

ポリエチレン(A)と低密度ポリエチレン(B)の混合方法はポリエチレン(A)の構成成分であるポリエチレン(a1)とポリエチレン(a2)と低密度ポリエチレン(B)を同時に混合混練する方法、ポリエチレン(a1)とポリエチレン(a2)をあらかじめ混合し、続いて低密度ポリエチレン(B)を混合混練する方法、重合器内で多段重合法により得られたポリエチレン(A)と低密度ポリエチレン(B)を混合混練する方法等のいずれを用いても構わない。

30

ポリエチレン(A)とポリエチレン(B)の混合方法は、パウダー状態、スラリー状態、ペレット状態、あるいはこれらの組み合わせ等通常の方法が用いられる。

【0074】

混練する場合はポリエチレン(A)及び(B)の混合物を一軸あるいは多軸の押出機、バンバリーミキサー、ニーダー、ロールなどの公知の混練装置を用いて150~300の温度で行われる。

このようにして得られる上記のポリエチレン組成物のうち、密度が0.940g/cm³以上0.970g/cm³以下であり、メルトフローフローレート値(荷重2.16kg、温度190℃条件)が0.01g/10min以上10g/10min以下であるものが、本発明のブロー成形体に使用されるポリエチレン組成物として好ましく使用することができる。

40

【0075】

また、本発明のブロー成形体に使用されるポリエチレン組成物は、必要に応じて各種添加剤成分、例えば、フェノール系、リン系、イオウ系等の酸化防止剤、ステアリン酸カルシウムやステアリン酸亜鉛等の金属石鹼類、そのほかに滑剤、安定剤、紫外線吸収剤、難燃剤、離型剤、結晶核剤、顔料、帯電防止剤、充填剤、他のポリオレフィン、熱可塑性樹脂、エラストマー等を含むこともできる。

また、上記のポリエチレン組成物はブロー成形体用以外に、押し出し成形や、発泡剤を

50

混入させて発泡成形することも可能であり、これらの成形方法により得られた各種成形体も従来のエチレン系樹脂による成形体に比べて各段に秀でた性能を発現する。押し出し成形体や発泡成形体を得る場合にはMFR値は0.01g / 10min以上1g / 10min以下が好ましい。

【0076】

以上に詳述したように、本発明にかかるポリエチレン組成物は下記に列挙する特徴を有する。

(1) 溶融時の流動特性、粘弾性特性のバランスがよく、成形加工性に優れている。特に、中空成形、パイプ、シート等の押し出し成形、インジェクションプロー成形などの成形加工性がよく成形品の厚み斑が小さい。10

(2) 成形品の剛性、耐衝撃性、及びESCRが高く、これらの全ての特性が実用的によくバランスしている。

(3) 物性、加工性に優れているために薄肉成形品が作り易い。

(4) 外観の良い成形品が得られる。

(5) 射出、フィルム、延伸、回転及び発泡などの各種の成形用途にも適用できる。

このようなポリエチレン組成物を使用して本発明のプロー成形体を得ることができるが、本発明のプロー成形体は公知のあらゆるプロー成形法、例えばダイレクトプロー成形法、インジェクションプロー成形法、延伸プロー成形法、多層プロー成形法等により各種多彩の製品とすることができます。

【0077】

【発明の実施の形態】

以下、実施例及び比較例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

実施例及び比較例で用いられる各物性値は以下に示す方法によって測定される。なお、以下(3)～(5)の各物性の測定は190の圧縮成形により調製した試験片を用いて、以下に示す方法に従って行われる。

【0078】

(1) MFR(単位:g・10min)

ASTM-D1238に準じ2.16kg荷重、190条件で測定した。

(2) MIR

荷重21.6kgで測定したMFR値をI₂₀、荷重2.16kgで測定したMFR値をI₂としたときに、MIRはI₂₀/I₂で定義される。

(3) 密度(d、単位:g/cm³)

ASTM-D1505に準拠し、密度勾配管法(23)で測定した。

(4) シャルピー衝撃試験(単位:kgf·cm/cm²)

JIS-K7111に準拠し試験片形状は1号EA型で23で測定した。

(5) ESCR(単位:hr)

JIS-K6760に準拠し、恒温水槽の水温は50で測定した。試験液としては、ライオン(株)製、商品名アンタロックスCO630の10wt%水溶液を使用した。

【0079】

(6) ボトルESCR(単位:hr)

50mm径スクリュー付中空成形機を使用し、シリンダー温度190、金型温度40にて成形される500ml丸瓶ボトル(重量42g)に、ライオン(株)製、商品名:アンタロックスCO630の10wt%水溶液を50mlを入れ、65のオーブンに入れ、ボトルにクラックが発生するまでの時間を測定した。

(7) 膨張因子

デカリン中135で求めた[]([]デカリンとする)と、ジオクチルアジペート中145で求めた[]([]DOAとする)とからその比を求め、これを膨張因子とする。

膨張因子 = []デカリン / []DOA

10

20

30

40

50

【0080】

(8) ダイ・スエル(単位:g / 20cm)

50mm径スクリュー付中空成形機を使用し、外径15mm、内径10mmの中空成形用ダイを用いて、シリンダー温度190、スクリュー回転数46rpmで押出したときの20cmのパリソンの重量で表される。本明細書でいうダイスエルは全てこのようにして測定される。

(9) ボトルの肉厚斑

50mm径スクリュー付中空成形機を使用し、シリンダー温度190、金型温度40にて成形される2,000ml容量の把手付きボトル(重量95g)を作製し、特に厚みが薄くなりやすい把手部のピンチオフ溶着部の肉厚状態を肉眼で観察し、非常に良好なものと、良好な状態と、少し悪い状態と、及び非常に悪い場合を×で表す。

【0081】

(実施例1)

(1) 担持型幾何拘束型シングルサイト触媒の調製例1

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4リットルのトルエンに90で30分かけて溶解させる。この溶液に1Mのトリヘキシルアルミニウムのトルエン溶液を攪拌しながら徐々に加える。その後混合物を90で1分間攪拌する。一方、窒素気流中で500で3時間熱処理した100gのシリカ粉末(商品名P-10、富士シリシア(株)製)を1.7リットルの90の乾燥トルエン中に攪拌させ、スラリー溶液を作製する。このシリカスラリー溶液に先に調製した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混合溶液を静かに加え、90で3時間攪拌する。そしてさらに、206mlの1Mトリヘキシルアルミニウムトルエン溶液を加える、1時間攪拌する。その後、トルエンを用いて、デカンテーション法により90で5回洗浄して過剰なトリヘキシルアルミニウムを除去する。この後、0.218M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)シラナミネート[(2-)N]-(⁴-1,3-ペンタジエン)のISOPARTME(エクソンケミカル社製)溶液(深スミレ色)20mlを加え、さらに3時間攪拌する。上記の操作により、緑色の固体触媒系を得る。

【0082】

(2) ポリエチレン(A1)の製造例

(ポリエチレン(a1-1)の重合例)

ヘキサン、エチレン、水素、及び上記の触媒調製例1の方法で得た担持型触媒を連続的に攪拌装置が付いたベッセル型反応器(200l容積)に供給し、ポリエチレン(a1-1)を製造した。反応器の温度は70であり、重合スラリーの平均滞留時間は1.8時間であり、反応器内の全圧力は10kg/cm²とした。スラリー状の重合生成物は反応器から連続的に遠心分離器に導き、スラリーを濃縮した後、さらに乾燥工程を経てポリエチレン(a1-1)を得た。

得られたポリエチレン(a1-1)は、低分子量のエチレン単独重合体であり、MFRが180g/10min、密度が0.9772g/cm³、重量平均分子量(Mw)が22,300、Mw/Mnが3.6であった。

【0083】

(ポリエチレン(a2-1)の重合例)

ヘキサン、エチレン、1-ヘキセン、水素、及び上記の触媒調製例1の方法で得た担持型触媒をポリエチレン(a1-1)の製造で使用したものと同じベッセル型反応器に供給し、ポリエチレン(a2-1)を製造した。反応器の温度は70であり、重合スラリーの平均滞留時間は2.1時間であり、反応器内の全圧力は10kg/cm²とした。スラリー状の重合生成物は反応器から連続的に遠心分離器に導き、スラリーを濃縮した後、さらに乾燥工程を経てポリエチレン(a2-1)を得た。

10

20

30

40

50

【0084】

得られたポリエチレン(a2-1)は、MFRが0.05g/10min、密度が0.9312g/cm³、重量平均分子量(Mw)が295,000、Mw/Mnが5.2、【式2】における定数Aの値が-0.083であった。

ポリエチレン(a1-1)とポリエチレン(a2-1)を45/55、50/50、及び55/45(w/w)で計量し、それぞれに1,000ppmのイルガノックス^R1076(チバガイギー社製)、300ppmのステアリン酸カルシウム、及び1,000ppmのP-E PQ(サンド社製)を配合し、ヘンシェルミキサーで2分間予備混合し、2軸押出機(JSW TEX-44CMT、日本製鋼(株)製)を用いて、スクリュー回転数200rpm、バレル設定温度190°の条件で溶融混練を行い、ペレタイズを行ってポリエチレン(A1)～(A3)のペレットを得た。
10

【0085】

上記の方法で得たポリエチレン(A1)～(A3)に低密度ポリエチレン(B1)(商品名サンテックLD M1804、旭化成工業(株)製、MFR;0.40g/10min(2.16kg荷重、190°条件)、密度;0.9185g/cm³、[]デカリン;1.17、膨張因子;3.5)を6wt%の配合比で混合し、2軸押出機によりスクリュー回転数200rpm、バレル設定温度190°の条件で行った。

得られたポリエチレン組成物の物性並びにボトルとした場合の性能を表1の実施例1-1～1-3に示す。得られた組成物は表1に示す通り、物性及び成形加工性ともに非常に優れた性能を示し、また該組成物から得られるボトルは極めて秀でた性能を示す。
20

本組成物は特にESCR性能が抜群に優れており、表1中に示すがごとく、試験温度を80°に変更しても1,000時間を超えるESCR性能が得られている。

【0086】

(比較例1)

塩化マグネシウム固体表面上に2wt%のチタンが担持されたチーグラー・ナッタ型固体触媒を用いてスラリー重合法により、低分子量エチレン単独重合体(a1-2)(MFR;280g/10min、密度;0.9796g/cm³、重量平均分子量(Mw)が64,000、Mw/Mnが16.7)と、高分子量エチレン・1-ヘキセン共重合体(a2-2)(MFR;0.04g/10min、密度;0.9388g/cm³、重量平均分子量(Mw)が312,000、Mw/Mnが7.8、(式2)における定数Aの値が0.066)を得た。
30

【0087】

これらの低分子量エチレン単独重合体(a1-2)と高分子量エチレン・1-ヘキセン共重合体(a2-2)を50/50(w/w)で計量し、実施例1と同様に手法により溶融混練を行い、ペレタイズを行ってポリエチレン(A4)のペレットを得た。

ポリエチレン(A4)に実施例1で用いた低密度ポリエチレン(B1)を6wt%の配合比で混合し、2軸押出機により実施例1と同様にポリエチレン組成物を調製した。

【0088】

得られたポリエチレン組成物の物性並びにボトルとした場合の物性を表1の比較例1-1に示す。
40

また、実施例1-1～1-3で使用したポリエチレン(A1)～(A3)の各種物性の測定結果を表1の比較例1-2～1-4に示す。ポリエチレン(A1)～(A3)は極めて優れたESCR性能と耐衝撃性能を示すがプロー成形性に劣る。

さらに、比較例1-1で使用したポリエチレン(A4)の各種物性の測定結果を表1の比較例1-5に示す。

【0089】

【表1】

表1

		配合比			ポリエチレン組成物の性能						
		(A) wt%	(B) wt%	MFR g/10min	MIR	密度 g/cm ³	シャルピー衝撃値 kgf·cm/cm ²	ESCR	ボトルESCR	ダイスエル	肉厚斑 g/20cm ランク
実施例	1-1	A1	94	B1	6	0.27	55.8	0.9530	18.2 (>1,000*)	>2,000 (>1,000*)	>500 (>1,000*)
	1-2	A2	94	B1	6	0.34	65.2	0.9554	14.5 (>1,000*)	>2,000 (>1,000*)	>500 (>1,000*)
	1-3	A3	94	B1	6	0.41	68.3	0.9581	10.5 (>1,000*)	>2,000 (>1,000*)	>500 (>1,000*)
比較例	1-1	A4	94	B1	6	0.35	98.1	0.9595	8.9 (>1,000*)	180 (>2,000)	210 (>2,000)
	1-2	A1	100		0.24	60.3	0.9549	19.2 (>1,000*)		44.2 (>500)	44.2 (>500)
	1-3	A2	100		0.30	71.2	0.9573	15.3 (>1,000*)		36.2 (>2,000)	x ^{*2}
	1-4	A3	100		0.43	83.1	0.9600	11.2 (>1,000*)		37.2 (>500)	x ^{*2}
	1-5	A4	100		0.30	105.2	0.9608	9.8 (>1,000*)		310 (>2,000)	x ^{*2}

*1: 測定温度を80°Cとした場合の結果である。(試験液: ライオン(株)製 リボノックスNC-140の10wt%水溶液)

*2: ピンチオフの融着性がわるく成形できなかつた。

【0090】

(実施例2)

(1) 担持型幾何拘束型シングルサイト触媒の調製例2

窒素気流中で500℃で3時間熱処理した200gのシリカ粉末(商品名 P-10、富士シリシア(株)製)を5リットルのヘキサン中に攪拌させる。このシリカスラリー溶

液に1Mのトリエチルアルミニウムのヘキサン溶液400m^lを加え、室温で30分間攪拌する。その後、296m^lのトルエンに溶解させた20.1g(17.6mmol)のビス(ハイドロジェーネーテッドタロアルキル)メチルアンモニウムトリス(ペントフルオロフェニル)(4-ヒドロキシフェニル)ボレートを加える。混合物は室温で30分攪拌する。その後、0.218M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-シクロペントジエン-1-イル)シラナミネート[(2-)N]-(-⁴-1,3-ペントジエン)のISOPARTME(エクソンケミカル社製)溶液(深スミレ色)60m^lを加え、さらに3時間攪拌する。上記の操作により、緑色の固体触媒系を得る。

(2) ポリエチレン(A5)の製造例

10

触媒の調製例2で記載した担持型幾何拘束型シングルサイト触媒を用いてスラリー二段重合法によりポリエチレン(A5)を得た。

【0091】

図1に示す前段の重合器1で、エチレン、ヘキサン、水素、触媒成分を供給し、重合圧力4.2kg/cm²、重合温度70、平均滞留時間1.6時間の条件で低分子量のエチレン単独重合体を得た。この重合器1で得られたエチレン単独重合体のMFRは200g/10minであり、Mw/Mn値は3.8であった。前段重合器で得られたエチレン単独重合体はそのままフラッシュドラムに導かれ、1kg/cm²の減圧下で未反応のエチレン、水素が除去され、さらにポンプにより、二段目の後段の重合器に移送され、後段重合器ではエチレン、1-ブテン、ヘキサン、水素を供給して、さらに重合を行う。後段重合器における重合圧力は4.7kg/cm²、重合温度は70、平均滞留時間は2.1時間とした。後段重合器を経たスラリーを後処理して得られたポリエチレン(A5)のMFRは0.25g/10minであり、密度は0.9610g/10min、Mw/Mn値は22.5であった。

20

【0092】

上記の方法で得たポリエチレン(A5)に低密度ポリエチレン(B1)を5wt%の配合比で混合し、さらに1,000ppmのイルガノックス1076^R、300ppmのステアリン酸カルシウム、及び1,000ppmのP-EPOを配合し、ヘンシェルミキサーで2分間予備混合し、2軸押出機に投入し、溶融混練し、ペレタイズを行ってポリエチレン組成物のペレットを得た。使用した押出機は、2軸押出機とその運転条件は実施例1と同様である。

30

得られたポリエチレン組成物の物性並びにボトルとした場合の物性を表2の実施2-1に示す。得られた組成物は表2に示す通りであり、物性及び成形加工性ともに非常に優れた性能を示し、該組成物からなるボトルは極めて秀でた性能を示す。

【0093】

(比較例2)

塩化マグネシウム固体表面上に2wt%のチタンが担持されたチーグラー・ナッタ型固体触媒を用いてスラリー重合法により、実施例2と同様に2段重合法によりポリエチレン(A6)を得た。

前段の重合器1では、エチレン、ヘキサン、水素、触媒成分を供給し、重合圧力11.5kg/cm²、重合温度80、平均滞留時間2.1時間の条件で低分子量のエチレン単独重合体を得た。この重合器1で得られたエチレン単独重合体のMFRは160g/10minであり、Mw/Mn値は14.5であった。前段重合器で得られたエチレン単独重合体はそのままフラッシュドラムに導かれ、1kg/cm²の減圧下で未反応のエチレン、水素が除去され、さらにポンプにより、二段目の後段の重合器に移送され、後段重合器ではエチレン、1-ブテン、ヘキサン、水素を供給して、さらに重合を行う。後段重合器における重合圧力は8.2kg/cm²、重合温度は70、平均滞留時間は2.1時間とした。後段重合器を経たスラリーを後処理して得られたポリエチレン(A4)のMFRは0.28g/10minであり、密度は0.9613g/10min、Mw/Mn値は33.8であった。

40

50

【0094】

上記の方法で得たポリエチレン(A 6)に実施例 2 と同様に低密度ポリエチレン(B 1)を 5 w t % 配合し、溶融混練行ってポリエチレン組成物のペレットを得た。

得られたポリエチレン組成物の物性並びにボトルとした場合の物性を表 2 の比較例 2 - 1 に示す。

また、実施例 2 に対して、低密度ポリエチレン(B 1)の代わりに、チューブラー法によって得られた低密度ポリエチレン(B 2)(商品名 サンテック LD M 1 7 0 3 旭化成工業(株)製、M F R ; 0 . 3 1 g / 1 0 m i n (2 . 1 6 k g 荷重、1 9 0 条件)、密度 ; 0 . 9 1 7 2 g / c m³ 、[] デカリン ; 1 . 1 7 、膨張因子 ; 3 . 2)を用いて溶融混練を行うことによりポリエチレン組成物を得た。得られたポリエチレン組成物の物性及びボトルとした場合の物性を表 2 の比較例 2 - 2 に示すが、該組成物は優れた機械的物性を示すものの、成形加工性が不十分であり、2 , 0 0 0 m l の把手付きボトルの把手部のピンチオフ溶着部の肉厚状態が著しく悪かった。
10

【0095】

また、比較例 2 - 2 と同様な手法により、実施例 1 - 3 で使用したポリエチレン(A 3)に対して低密度ポリエチレン(B 2)を 5 w t % 配合した結果を表 2 の比較例 2 - 3 に示すが、比較例 2 - 2 と同様に成形加工性が不十分であり、2 , 0 0 0 m l の把手付きボトルの把手部のピンチオフ溶着部の肉厚状態が著しく悪かった。

実施例 2 - 1 及び比較例 2 - 1 で使用したポリエチレン(A 5)とポリエチレン(A 6)の各種物性の測定結果を表 2 の比較例 2 - 4 及び 2 - 5 に示す。
20

【0096】

【表 2 】

表2

配合比				ポリエチレン組成物の性能						
	(A) wt%	(B) wt%	MFR g/10min	MIR —	密度 g/cm ³	シャルピー衝撃値 kgf·cm/cm ²	ESCR ホットWESCR	ホットWESCR g/20cm	タイスル ランク	肉厚斑
実施例	2-1 A5 95	B1 5	0.34	66.2	0.9592	17.2	550	>500	42.5	◎
比較例	2-1 A6 95	B1 5	0.34	99.5	0.9592	8.2	70	150	43.8	◎
	2-2 A5 95	B2 5	0.29	65.3	0.9585	17.8	530	>500	37.4	×
	2-3 A2 95	B2 5	0.30	67.2	0.9562	14.4	>2,000 (>1,000*)	>500	37.5	×
	2-4 A5 100		0.25	59.8	0.9610	18.3	600	>500	36.1	*2
	2-5 A6 100		0.28	108.0	0.9613	8.8	90	180	36.8	×

*1: 測定温度を80°Cとした場合の結果である。(試験液: ライオン(株)製 リポノックスNC-140の10wt%水溶液)

*2: ピンチオフの融着性がわるく成形できなかつた。

【0097】

以上、実施例、比較例に示すように、本発明のプロー成形体はプロー成形加工性を維持しつつ、従来のポリエチレンからなるプロー成形体では得られない極めて秀でた機械的特性を發揮する。

本発明のプロー成形体は特定の触媒及びプロセスによって得られたポリエチレンからな

る組成物の特性を活かすことによってなされたのもである。

【0098】

【発明の効果】

本発明のブロー成形体は剛性、E S C R、耐衝撃性が極めて高いレベルでバランスしている上、ブロー成形加工性も極めて優れているため、ブロー成形体として極めて優れています。

本発明のブロー成形体はそのE S C R性能において従来のポリエチレンの成形体では得られなかつた抜群の特性を示す。

【0099】

本発明のブロー成形体は、高剛性でE S C R特性に優れているため、ブロー成形体の肉薄軽量化や、より過酷な環境下での使用が可能となり、その工業的価値は大きい。本発明のブロー成形体は、例えば、食品ボトル、食用油ボトル、飲料水ボトル、ミルクボトル、灯油缶、オイル缶、医薬品用ボトル、シャンプー用ボトル、リンス用ボトル、液体洗剤用ボトル、化粧品用ボトル、その他各種のトイレタリー用ボトル、等の各種ブローボトル、玩具、レジャー、建材、容器等に使用される各種のブロー成形体、その他の各種の工業用、家庭用のブロー成形体として好ましく使用することができる。

10

【0100】

また、本発明のブロー成形体は構成材料であるポリエチレン組成物に含まれる低分子量成分（ワックス成分）の含有量が従来のエチレン系樹脂に比べて少ないので、ボトルとして使用する場合において溶出成分（微小粒子の溶出）を低減することが可能であり、半導体産業用や医療用途用のクリーンボトルとしても好適である。

20

【図面の簡単な説明】

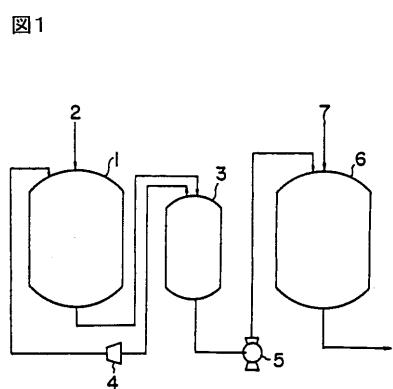
【図1】 多段式スラリー重合法の模式図である。

【符号の説明】

- 1 重合器
- 2 ライン
- 3 フラッシュドラム
- 4 コンプレッサー
- 5 ポンプ
- 6 二段目の重合器
- 7 ライン

30

【図1】



フロントページの続き

審査官 三谷 祥子

(56)参考文献 特開平09-095572(JP,A)

特開平09-194534(JP,A)

特開平09-235423(JP,A)

特開平07-308366(JP,A)

特開昭55-152735(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L,C08F