

(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2012-136599

(P2012-136599A)

(43) 公開日 平成24年7月19日(2012.7.19)

(51) Int.Cl.		F I				テーマコード (参考)
<b>C08J</b>	<b>9/04</b>	<b>(2006.01)</b>	C08J	9/04	101	3E033
<b>B65D</b>	<b>1/00</b>	<b>(2006.01)</b>	C08J	9/04	CES	4F074
			B65D	1/00	A	

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 31 頁)

(21) 出願番号	特願2010-288879 (P2010-288879)	(71) 出願人	000003300 東ソー株式会社 山口県周南市開成町4560番地
(22) 出願日	平成22年12月24日 (2010.12.24)	(72) 発明者	稲富 敬 三重県四日市市霞1丁目8番地 東ソー株式会社四日市事業所内
		(72) 発明者	阿部 成彦 三重県四日市市霞1丁目8番地 東ソー株式会社四日市事業所内
		Fターム(参考)	3E033 AA10 BA15 CA03 CA07 CA08 FA01 FA03 4F074 AA18 AA19 AB01 AB05 BA13 BA15 BA16 BA17 BA19 BA20 BA31 BA32 BA33 CA22 DA02

(54) 【発明の名称】 発泡中空成形体

(57) 【要約】

【課題】均一に発泡し、かつ発泡倍率が高く、軽量で、断熱性が高く、かつ、剛性、耐熱性に優れる発泡中空成形体を提供する。

【解決手段】特定の分子量分布と長鎖分岐構造を有するポリエチレン系樹脂を用いることにより、発泡倍率が高く、軽量で、断熱性に優れ、かつ、剛性、断熱性、低温衝撃性に優れる発泡中空成形体となる。

【選択図】 なし

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

密度が  $925 \sim 970 \text{ kg/m}^3$ 、メルトフローレート (MFR) が  $0.1 \sim 100 \text{ g/10分}$ 、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィーによる分子量測定において 2 つのピークを示し、重量平均分子量 (Mw) と数平均分子量 (Mn) の比 (Mw/Mn) が  $2.0 \sim 7.0$  の範囲であり、かつ分子量分別した際の Mn が 10 万以上のフラクション中に長鎖分岐を主鎖 1000 炭素数あたり 0.15 個以上有するポリエチレン系樹脂からなり、発泡倍率が  $1.5 \sim 30$  倍であることを特徴とする発泡中空成形体。

**【請求項 2】**

ポリエチレン系樹脂の Mw/Mn が  $3.0 \sim 6.0$  の範囲であり、Mn が 15,000 以上であることを特徴とする請求項 1 の発泡中空成形体。

10

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、特定の分子量分布と長鎖分岐構造を有するポリエチレン系樹脂からなる発泡中空成形体に関するものである。さらに詳細には、特定の分子量分布と長鎖分岐構造を有するポリエチレン系樹脂からなり、剛性、耐熱性に優れ、かつ従来から知られているポリエチレン系樹脂製発泡中空成形体に比べて、発泡倍率が高く、軽量で、断熱性に優れる発泡中空成形体に関するものである。

**【背景技術】**

20

**【0002】**

近年、各種工業分野において、プラスチック製のパイプ、フィルム、及び中空成形体が盛んに用いられるようになった。特に安価・軽量であり、成形加工性、耐薬品性・リサイクル性に優れるなどの理由からポリエチレン系樹脂からなる中空成形体が様々な用途に用いられている。これら各種の中空成形における加工特性を改良する試みは、成形加工がポリエチレンを熔融状態にして実施されることから、熔融流動性 (易押出性)、熔融延伸性、熔融張力などの各種の熔融特性の改良に重点が置かれて鋭意検討がなされてきている。

**【0003】**

また、軽量化、断熱性、遮音性等の観点から、ポリエチレン系樹脂と発泡剤を押出機にて熔融混練し、発泡状態の熔融樹脂膜 (パリソン) をダイから押し出し、金型で挟み込むことにより成形する、発泡中空成形体が検討されている。このような発泡中空成形体においても、発泡倍率が高い発泡体を得るためには、前述の熔融特性、特に熔融張力が重要である。

30

**【0004】**

熔融張力が高いエチレン重合体としては、高圧ラジカル法で製造される、長鎖分岐を有する低密度ポリエチレン (LDPE) が知られている。LDPE は発泡性には優れているが、製造できる密度範囲が限定されるため、発泡中空成形品とした場合には、剛性、耐熱性が不足するため、その用途は限られている。

**【0005】**

一方、チーグラ触媒またはメタロセン触媒で得られるエチレン系重合体は、密度の高いエチレン系重合体が知られているが、熔融張力が低く、破泡するなどして、十分な発泡倍率が得られなかった。

40

**【0006】**

また、高密度で、熔融張力が高いエチレン系重合体として、Cr 系触媒 (フィリップス触媒) を用いて製造されたエチレン重合体が知られている。しかし、Cr 系触媒を用いて製造されたエチレン系重合体は、熔融延伸性が十分ではなく、良好な発泡成形体を得られなかった。

**【0007】**

このように、剛性、耐熱性の高い、高密度のエチレン系重合体を用いて、高い発泡倍率の発泡中空成形体を得ることは難しかった。

50

## 【 0 0 0 8 】

そこで、LDPEをブレンドする方法（例えば、特許文献1参照。）が提案されている。しかし、特許文献1の方法では、発泡性を上げるためには、低密度ポリエチレンの比率を増やす必要があり、その結果、剛性、耐熱性の低下が避けられなかった。また、ブロー成形性が十分ではなく、成形条件の影響を受けやすく、コーナー部での薄肉化や穴開きが発生しやすかった。

## 【 0 0 0 9 】

増粘剤を添加する方法（例えば、特許文献2参照。）等も提案されているが、高価な増粘剤を使うため、コスト面での課題があった。

## 【 0 0 1 0 】

また、特定の性状を有するポリエチレン系樹脂からなる発泡状態が良好な未架橋ポリエチレン発泡成形体が、本発明者により提案されている（例えば、特許文献3参照。）。このポリエチレン系樹脂は、発泡性には優れるものの、発泡ブロー成形に用いるには、剛性、低温衝撃性などの発泡中空成形体の物性の更なる向上が望まれていた。

## 【 先行技術文献 】

## 【 特許文献 】

## 【 0 0 1 1 】

【 特許文献 1 】 特開平 2 0 0 6 - 3 0 5 7 9 3 号 公 報

【 特許文献 2 】 特開平 2 0 0 7 - 1 6 0 5 8 2 号 公 報

【 特許文献 3 】 特開平 2 0 0 6 - 9 6 9 1 0 号 公 報

## 【 発明の概要 】

## 【 発明が解決しようとする課題 】

## 【 0 0 1 2 】

本発明は、上記のような課題を解決し、特定の分子量分布と長鎖分岐構造を有するポリエチレン系樹脂からなる発泡中空成形体に関するものである。さらに詳細には、従来から知られているポリエチレン系樹脂製発泡中空成形体に比べて、発泡性に優れた樹脂を用いた発泡中空成形体であり、発泡倍率が高く、気泡が均一であるため、軽量で、断熱性が高く、成形体の肌が良好であり、かつ剛性、耐熱性、低温衝撃性に優れた発泡中空成形体を提供するものである。

## 【 課題を解決するための手段 】

## 【 0 0 1 3 】

本発明者は、上記の目的に対して鋭意検討した結果、特定の分子量分布と長鎖分岐構造を有するポリエチレン系樹脂を用いることにより、発泡倍率が高く、気泡径が均一であり、軽量で、断熱性、剛性、低温衝撃性に優れた発泡中空成形体となることを見出し、本発明を完成させるに至った。

## 【 0 0 1 4 】

すなわち、本発明は、密度が  $925 \sim 970 \text{ kg/m}^3$ 、メルトフローレート（MFR）が  $0.1 \sim 100 \text{ g/10分}$ 、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（GPC）による分子量測定において2つのピークを示し、重量平均分子量（Mw）と数平均分子量（Mn）の比（ $Mw/Mn$ ）が  $2.0 \sim 7.0$  の範囲であり、かつ分子量分別した際の Mn が 10 万以上のフラクション中に長鎖分岐を主鎖 1000 炭素数あたり 0.15 個以上有するポリエチレン系樹脂からなる発泡中空成形体に関するものである。

## 【 0 0 1 5 】

まず、本発明の発泡中空体を用いるポリエチレン系樹脂について説明する。該ポリエチレン樹脂は、一般にポリエチレン系樹脂と称される範疇に属するものであり、特にエチレンから導かれる繰り返し単位からなるエチレン単独重合体、またはエチレンから導かれる繰り返し単位と炭素数 3 ~ 8 の  $\alpha$ -オレフィンから導かれる繰り返し単位からなるエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体が好ましい。

## 【 0 0 1 6 】

本発明のポリエチレン系樹脂は、JIS K 7676 を準拠し測定したその密度が 92

10

20

30

40

50

5 ~ 970 kg/m<sup>3</sup> の範囲であり、特に好ましくは930 ~ 960 kg/m<sup>3</sup> の範囲である。ここで、密度が970 kg/m<sup>3</sup> を超える場合、得られる発泡中空体は、耐熱性には優れるものの、衝撃強度が劣るものとなる。密度が925 kg/m<sup>3</sup> 未満の場合、得られる発泡中空体は耐熱性に劣り、100 前後の環境下において、発泡体に変形してしまい使用上問題となる。

#### 【0017】

本発明のポリエチレン系樹脂は、GPCによる分子量測定において2つのピークを示す。ピークトップ分子量(M<sub>p</sub>)はGPC測定によって得られた分子量分布曲線を後述の方法で2つのピークに分割し、高分子量側のピークと低分子量側のピークのトップ分子量を評価し、その差が100,000以上である場合を2つのM<sub>p</sub>を有するとした。100,000未満である場合は、実測された分子量分布曲線のトップ分子量を1つのM<sub>p</sub>とした。

10

#### 【0018】

分子量分布曲線の分割方法は以下のとおりに行った。GPC測定によって得られた、分子量の対数であるLog Mに対して重量割合がプロットされた分子量分布曲線のLog Mに対して、標準偏差が0.30であり、任意の平均値(ピークトップ位置の分子量)を有する2つの対数分布曲線を任意の割合で足し合わせることによって、合成曲線を作成する。さらに、実測された分子量分布曲線と合成曲線との同一分子量(M)値に対する重量割合の偏差平方和が最小値になるように、平均値と割合を求める。偏差平方和の最小値は、各ピークの割合がすべて0の場合の偏差平方和に対して0.5%以下にした。偏差平方和の最小値を与える平均値と割合が得られた時に、2つの対数正規分布曲線に分割して得られるそれぞれの対数分布曲線のピークトップの分子量をM<sub>p</sub>とした。

20

#### 【0019】

GPCによる分子量測定においてピークが1つのものは、加工時の押出負荷が高くなり、成形加工性が低下する他、発泡性も十分ではないため、良好な発泡シートを得られず、好ましくない。

#### 【0020】

ポリエチレン系樹脂の重量平均分子量(M<sub>w</sub>)とM<sub>n</sub>の比(M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>)は2.0 ~ 7.0、好ましくは2.5 ~ 7.0、さらに好ましくは3.0 ~ 6.0である。M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>が2.0未満である場合、加工時の押出負荷が高くなり、成形加工性が低下する。また、M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>が7.0を超える場合、成形温度範囲が狭くなる。M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>は、有機変性粘土(B)合成時の有機化合物添加量の低減、重合時の温度低下、エチレン以外のオレフィン添加量の増加により増加することができる。

30

#### 【0021】

ポリエチレン系樹脂のGPCにより測定した数平均分子量(M<sub>n</sub>)は15,000以上であることが好ましく、さらに好ましくは15,000 ~ 100,000、特に15,000 ~ 50,000が好ましい。M<sub>n</sub>が15,000以上である場合、得られる発泡中空成形体の強度が高くなる。M<sub>n</sub>は、重合時の水素添加量の減少により増加する。また、M<sub>n</sub>は遷移金属化合物(A)の配位子の種類により制御が可能である。例えば一般式(5)のみの配位子を用いるよりも、一般式(6)、さらには一般式(8)の配位子を用いた方が、M<sub>n</sub>は高くなる。

40

#### 【0022】

ポリエチレン系樹脂の分子量分別で得られたM<sub>n</sub>が10万以上のフラクションの長鎖分岐数は主鎖1000炭素数あたり0.15個以上である。M<sub>n</sub>が10万以上のフラクションの長鎖分岐数が主鎖1000炭素数あたり0.15個未満である場合、発泡成形に問題が生じる。分子量分別で得られたM<sub>n</sub>が10万以上のフラクションの長鎖分岐数は、有機変性粘土(B)合成時の有機化合物添加量の低減、重合時のエチレン以外のオレフィン添加量の増加により増加することができる。また、遷移金属化合物(A)の配位子の種類によっても制御が可能である。例えば一般式(5)のみの配位子を用いるよりも、一般式(6)、さらには一般式(8)の配位子を用いた方が、分子量分別で得られたM<sub>n</sub>が10万

50

以上のフラクションの長鎖分岐数は高くなる。

【0023】

また、分子量分別で得られたM<sub>n</sub>が10万以上のフラクションの割合が、ポリマー全体の40%未満であることが望ましい。分子量分別で得られたM<sub>n</sub>が10万以上のフラクションの割合が、ポリマー全体の40%未満である場合、発泡成形性が向上する。

【0024】

分子量分別で得られたM<sub>n</sub>が10万以上のフラクションの割合については、有機変性粘土(B)合成時の有機化合物添加量の低減、重合時の水素添加量の減少、重合時のエチレン以外のオレフィン添加量の増加により増加することができる。また、遷移金属化合物(A)の配位子の種類によっても制御が可能である。例えば一般式(5)のみの配位子を用いるよりも、一般式(6)、さらには一般式(8)の配位子を用いた方が、分子量分別で得られたM<sub>n</sub>が10万以上のフラクションの割合は高くなる。

10

【0025】

以上、本発明に特定の分子量分布と長鎖分岐構造を有するポリエチレン系樹脂を用いることにより、発泡倍率が高く、強度および耐熱性に優れた発泡中空成形体となる。

【0026】

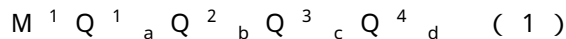
また、発泡中空成形体の製造時の製造効率に優れることから、190、2.16kg荷重におけるメルトフローレートが0.1~100g/10分であり、1~20g/10分であることが好ましい。

【0027】

20

本発明のポリエチレン系樹脂は、

下記一般式(1)



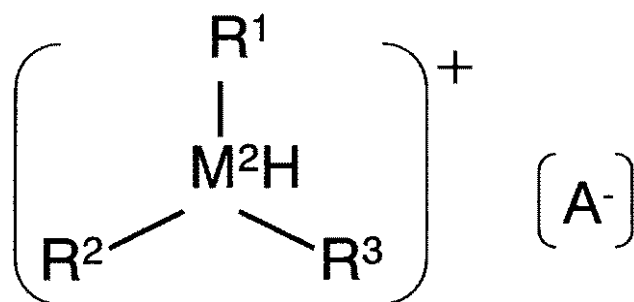
(式中、M<sup>1</sup>はチタン原子、ジルコニウム原子またはハフニウム原子であり、Q<sup>1</sup>、Q<sup>2</sup>、Q<sup>3</sup>およびQ<sup>4</sup>は、シクロアルカジエニル基、置換シクロアルカジエニル基、キレート性の配位子、ルイス塩基、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~20の炭化水素基、炭素数1~20のアルコキシ基、炭素数1~20のアルキルアミノ基、炭素数1~20のアルキルシリル基、上記炭素数1~20の炭化水素基の炭素と炭素の結合間に酸素を導入したもの、上記炭素数1~20の炭化水素基の一部を炭素数1~20のアルキルアミノ基に置換したもの、上記炭素数1~20の炭化水素基の一部の炭素をケイ素に置換したものであり、これらは互いに同一のものであってもよく、異なるものであってもよく、Q<sup>1</sup>、Q<sup>2</sup>、Q<sup>3</sup>およびQ<sup>4</sup>は、他の原子または、原子団を介して結合していてもよく、a、b、c及びdはそれぞれ0~4の整数を示す。)

30

で表される遷移金属化合物(A)、スメクタイト族ヘクトライトに属する粘土化合物を一般式(2)

【0028】

【化1】



40

(2)

50

## 【 0 0 2 9 】

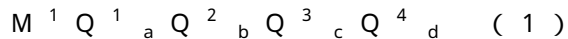
(式中、 $R^1 \sim R^3$  は各々独立して炭素数 1 ~ 30 の炭化水素基、炭素数 1 ~ 30 のアルコキシ基、炭素数 1 ~ 30 のアルキルアミノ基、炭素数 1 ~ 30 のアルキルシリル基、上記炭素数 1 ~ 30 の炭化水素基の炭素と炭素の結合間に酸素を導入したもの、上記炭素数 1 ~ 30 の炭化水素基の一部を炭素数 1 ~ 30 のアルキルアミノ基に置換したもの、上記炭素数 1 ~ 30 の炭化水素基の一部の炭素をケイ素に置換したもの、であり、かつ  $R^1 \sim R^3$  のうち少なくともひとつが炭素数 21 以上であり、 $M^2$  は周期表第 15 族の原子であり、 $[A^-]$  はアニオンである。)

で表される有機化合物にて変性した有機変性粘土 (B) 及び有機アルミニウム化合物 (C) からなるポリエチレン系樹脂製造用触媒を用いて、エチレン重合を行うことにより製造することができる。

10

## 【 0 0 3 0 】

遷移金属化合物 (A) は、下記一般式 (1)



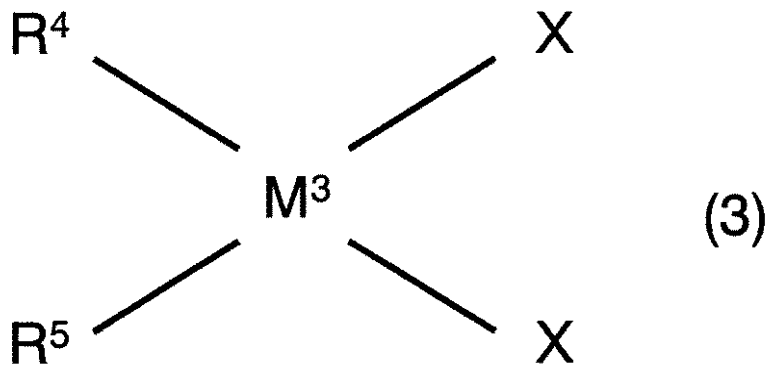
(式中、 $M^1$  はチタン原子、ジルコニウム原子またはハフニウム原子であり、 $Q^1$ 、 $Q^2$ 、 $Q^3$  および  $Q^4$  は、シクロアルカジエニル基、置換シクロアルカジエニル基、キレート性の配位子、ルイス塩基、水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基、炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基、炭素数 1 ~ 20 のアルキルアミノ基、炭素数 1 ~ 20 のアルキルシリル基、上記炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基の炭素と炭素の結合間に酸素を導入したもの、上記炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基の一部を炭素数 1 ~ 20 のアルキルアミノ基に置換したもの、上記炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基の一部の炭素をケイ素に置換したものであり、これらは互いに同一のものであってもよく、異なるものであってもよく、 $Q^1$ 、 $Q^2$ 、 $Q^3$  および  $Q^4$  は、他の原子または、原子団を介して結合していてもよく、 $a$ 、 $b$ 、 $c$  及び  $d$  はそれぞれ 0 ~ 4 の整数を示す。)

20

で表され、好ましくは下記一般式 (3)、一般式 (4)

## 【 0 0 3 1 】

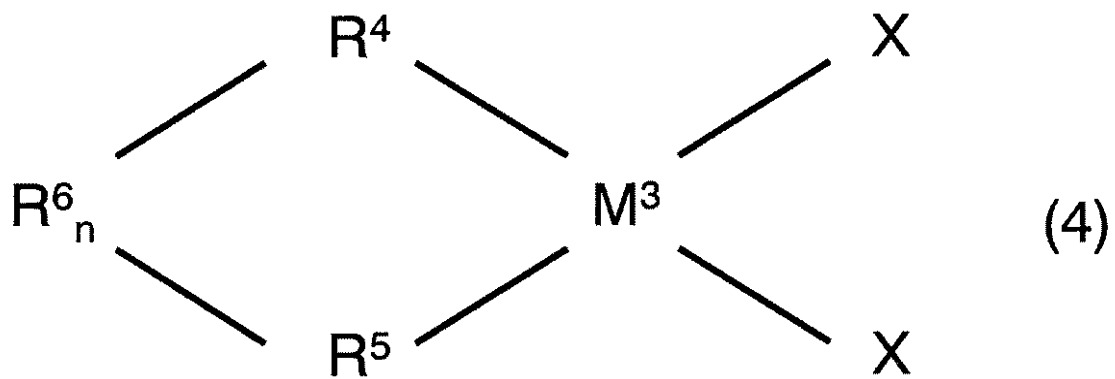
【化 2】



30

## 【 0 0 3 2 】

【化3】



10

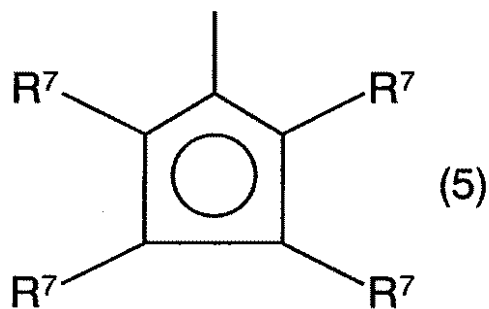
【0033】

[式中、 $M^3$  はチタン原子、ジルコニウム原子またはハフニウム原子であり、 $X$  は各々独立して水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基、炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基、炭素数 1 ~ 20 のアルキルアミノ基、炭素数 1 ~ 20 のアルキルシリル基、上記炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基の炭素と炭素の結合間に酸素を導入したもの、上記炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基の一部を炭素数 1 ~ 20 のアルキルアミノ基に置換したもの、上記炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基の一部の炭素をケイ素に置換したものであり、 $R^4$ 、 $R^5$  は各々独立して一般式 (5)、(6)、(7) または (8)

20

【0034】

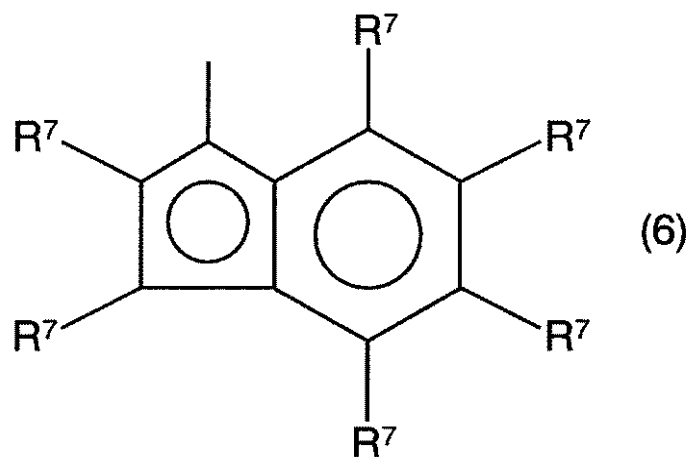
【化4】



30

【0035】

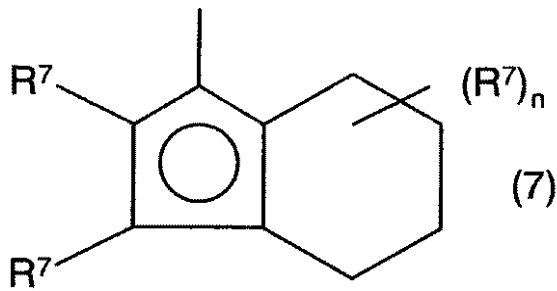
【化5】



40

【0036】

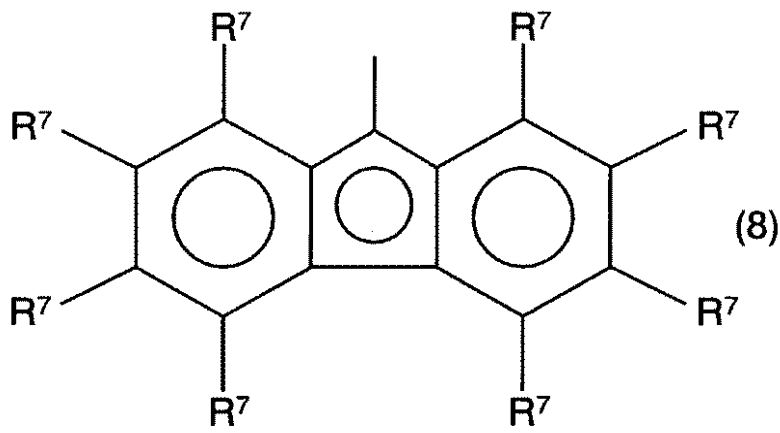
【化6】



10

【0037】

【化7】



20

【0038】

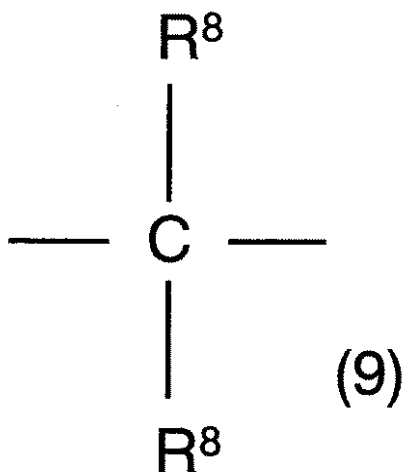
(式中、R<sup>7</sup>は各々独立して水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のアルキルアミノ基、炭素数1～20のアルキルシリル基、上記炭素数1～20の炭化水素基の炭素と炭素の結合間に酸素を導入したもの、上記炭素数1～20の炭化水素基の一部を炭素数1～20のアルキルアミノ基に置換したもの、上記炭素数1～20の炭化水素基の一部の炭素をケイ素に置換したものである。)

30

で表されるM<sup>3</sup>に配位する配位子であり、R<sup>4</sup>とR<sup>5</sup>はM<sup>3</sup>と一緒にサンドイッチ構造を形成し、R<sup>6</sup>は一般式(9)または(10)

【0039】

【化8】

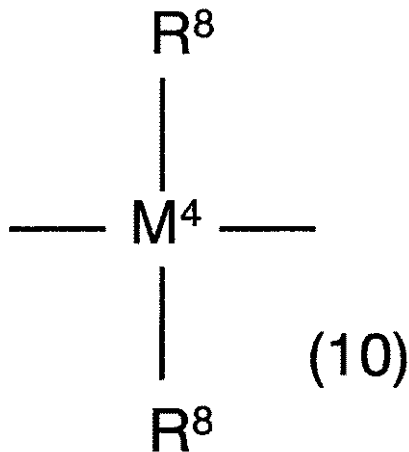


40

50

【 0 0 4 0 】

【 化 9 】



10

【 0 0 4 1 】

(式中、 $\text{R}^8$  は各々独立して水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基、炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基、炭素数 1 ~ 20 のアルキルアミノ基、炭素数 1 ~ 20 のアルキルシリル基、上記炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基の炭素と炭素の結合間に酸素を導入したもの、上記炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基の一部を炭素数 1 ~ 20 のアルキルアミノ基に置換したもの、上記炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基の一部の炭素をケイ素に置換したものであり、 $\text{M}^4$  はケイ素原子、ゲルマニウム原子または錫原子である。)

20

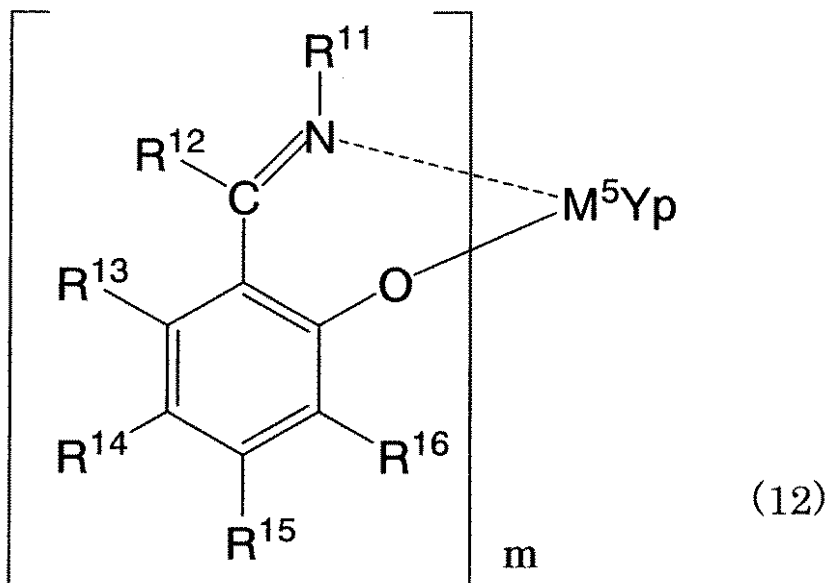
で表され、 $\text{R}^4$  と  $\text{R}^5$  を架橋するように作用しており、 $n$  は 1 ~ 5 の整数である。] で表される化合物が用いられる。

【 0 0 4 2 】

また、下記一般式 ( 1 2 ) または一般式 ( 1 3 )

【 0 0 4 3 】

【 化 1 0 】



30

40

【 0 0 4 4 】

[ 式中、 $\text{M}^5$  は、周期表第 4 ~ 5 族の遷移金属原子を示し、 $m$  は、1 ~ 2 の整数を示し、 $\text{R}^{11} \sim \text{R}^{16}$  は、互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基、炭素数 1 ~ 20 のアルキルアミノ基、炭素数 1 ~ 20 のアルキルシリル基、上記炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基の炭素と炭素の結合間に酸素を導入したも

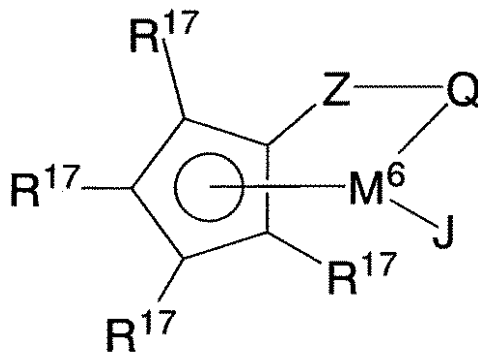
50

の、上記炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基の一部を炭素数 1 ~ 20 のアルキルアミノ基に置換したもの、上記炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基の一部の炭素をケイ素に置換したものであり、 $R^{11} \sim R^{16}$  のうちの 2 個以上の基、好ましくは隣接する基が互いに連結して脂肪環、芳香環または、窒素原子などの異原子を含む炭化水素環を形成していてもよく、これらの環はさらに置換基を有していてもよい。p は、 $M^5$  の価数を満たす数であり、Y は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基、炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基、炭素数 1 ~ 20 のアルキルアミノ基、炭素数 1 ~ 20 のアルキルシリル基、上記炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基の炭素と炭素の結合間に酸素を導入したもの、上記炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基の一部を炭素数 1 ~ 20 のアルキルアミノ基に置換したもの、上記炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基の一部の炭素をケイ素に置換したものを示し、p が 2 以上の場合は、Y 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 Y 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。]

10

【0045】

【化11】



20

(13)

【0046】

[式中、 $R^{17}$  は各々の場合に水素、ヒドロカルビル、シリル、ゲルミル、ハロ、シアノおよびこれらの組み合わせから独立して選択され、かつ任意に 2 個の  $R^{17}$  (ここで  $R^{17}$  は水素、ハロまたはシアノではない) は一緒になってシクロペンタジエニル環の隣接位置に連結して結合環構造を形成するその 2 価誘導体を形成してもよく、J は、 $M^6$  と錯体を形成する 30 個以下の非水素原子を有する中性の 4 - 結合ジエン基であり、Q は - O -、- S -、-  $NR^{18}$  -、-  $PR^{18}$  - であり、 $M^6$  は + 2 形式酸化状態のチタンまたはジルコニウムであり、Z は  $SiR^{18}_2$ 、 $CR^{18}_2$ 、 $SiR^{18}_2SiR^{18}_2$ 、 $CR^{18}_2CR^{18}_2$ 、 $CR^{18} = CR^{18}$ 、 $CR^{18}_2SiR^{18}_2$  または  $GeR^{18}_2$  であり、ここで  $R^{18}$  は各々の場合独立して水素あるいはヒドロカルビル、シリル、ハロゲン化アルキル、ハロゲン化アリールおよびこれらの組み合わせから選択される一員であり、かつ任意に Z からの 2 個の  $R^{18}$  あるいは Z からの  $R^{18}$  および Q からの  $R^{18}$  (ここで  $R^{18}$  は水素ではない) が環系を形成してもよい] で表される化合物を用いることもできる。

30

【0047】

$Q^1$ 、 $Q^2$ 、 $Q^3$  および  $Q^4$  のシクロアルカジエニル基としては、シクロペンタジエニル基、インデニル基、フルオレニル基等を例示することができる。置換シクロアルカジエニル基としては 2 - メチルシクロペンタジエニル基、2 - エチルシクロペンタジエニル基、2, 4 - ジメチルシクロペンタジエニル基、2 - フェニルインデニル基、2, 4 - ジエチルシクロペンタジエニル基、2 - メトキシシクロペンタジエニル基、2 - ジメチルアミノシクロペンタジエニル基、2 - トリメチルシリルシクロペンタジエニル基、7 - メチルインデニル基、7 - エチルインデニル基、7 - フェニルインデニル基、2, 7 - ジメチルインデニル基、2 - メトキシ - 7 - メチルインデニル基、2 - ジメチルアミノ - 7 - メチルインデニル基、2 - トリメチルシリル - 7 - メチルインデニル基、4, 7 - ジメチルインデニル基、4 - メトキシ - 7 - メチルインデニル基、テトラヒドロインデニル基、7 - メチルテトラヒドロインデニル基、7 - エチルテトラヒドロインデニル基、7 - フェニルテ

40

50

トラヒドロインデニル基、2,7-ジメチルテトラヒドロインデニル基、2-ジメチルアミノ-7-メチルテトラヒドロインデニル基、2-トリメチルシリル-7-テトラヒドロインデニル基、4,5,6,7-テトラメチルテトラヒドロインデニル基等を例示することができる。キレート性の配位子としては、エチレンジアミン基、ピピリジン基、フェナントロリン基、アセチルアセトナート基等を例示することができる。ルイス塩基としては、N,N-ジメチルアニリン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-ブチルアミン、メチルジフェニルアミン、ピリジンなどのアミン類、トリエチルホスフィン、トリフェニルホスフィンなどのホスフィン類、テトラヒドロチオフェンなどのチオエーテル類、安息香酸エチルなどのエステル類、アセトニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル類等を例示することができる。ハロゲン原子としてはフッ素、塩素、臭素、ヨウ素を例示することができる。炭素数1~20の炭化水素基としてはメチル基、エチル基、n-プロピル基、iso-プロピル基、n-ブチル基、iso-ブチル基、n-ブチル基、t-ブチル基、n-オクチル基、n-エイコシル基、フェニル基、ベンジル基、o-トルイル基、m-トルイル基、p-トルイル基等を例示することができる。炭素数1~20のアルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、iso-プロポキシ基、n-ブトキシ基、iso-ブトキシ基、t-ブトキシ基、n-オクトキシ基、n-エイコキシ基、n-フェノキシ基、2-メチルフェノキシ基、3-エチルフェノキシ基等を例示することができる。炭素数1~20のアルキルアミノ基としてはメチルアミノ基、ジメチルアミノ基、エチルアミノ基、メチルエチルアミノ基、n-プロピルアミノ基等を例示することができる。炭素数1~20のアルキルシリル基としてはメチルシリル基、ジメチルシリル基、トリメチルシリル基、エチルシリル基、ジエチルシリル基、トリエチルシリル基、n-プロピルシリル基、iso-プロピルシリル基、ジ(n-プロピルシリル基)、ジ(iso-プロピルシリル基)、トリ(n-プロピルシリル基)、トリ(iso-プロピルシリル基)、n-ブチルシリル基、iso-ブチルシリル基、t-ブチルシリル基、ジ(n-ブチルシリル基)等を例示することができる。上記炭素数1~20の炭化水素基の炭素と炭素の結合間に酸素を導入したものとしては、メトキシメチレン基、エトキシメチレン基等を例示することができる。上記炭素数1~20の炭化水素基の一部を炭素数1~20のアルキルアミノ基に置換したものとしては、ジメチルアミノメチレン基、ジエチルアミノメチレン基等を例示することができる。上記炭素数1~20の炭化水素基の一部の炭素をケイ素に置換したものとしては、トリメチルシリルメチレン基、tert-ブチルジメチルシリルメチレン基等を例示することができる。

#### 【0048】

遷移金属化合物(A)の具体的な例として、次に挙げる化合物を例示することができる。遷移金属化合物(A)の具体例として、一般式(3)に該当するものとしてはビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、ビス(メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、ビス(ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、一般式(4)に該当するものとしては、メチレンビス(メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、メチレンビス(ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、メチレンビス(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ライド、一般式(12)に該当するものとしては、ビス(2-tert-ブチル-5-フェニルイミノ)ジルコニウムジクロライド、一般式(13)に該当するものとしては、(tert-ブチルアミド)(テトラメチル-5-シクロペンタジエニル)ジメチルシランジルコニウムジクロライドなどのジルコニウム化合物、ジルコニウム原子をチタン原子、ハフニウム原子に変えた化合物や上記遷移金属化合物のジクロロ体をジメチル体、ジエチル体、ジヒドロ体、ジフェニル体、ジベンジル体に変えた化合物などを例示ことができ、好ましい遷移金属化合物(A)としては、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシランジイルビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシランジイル(シクロペンタジエニル)(4,7-ジメチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシランジイル(シクロペンタジエニル)(2,4,7-トリメチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロライドおよびイソプロピ

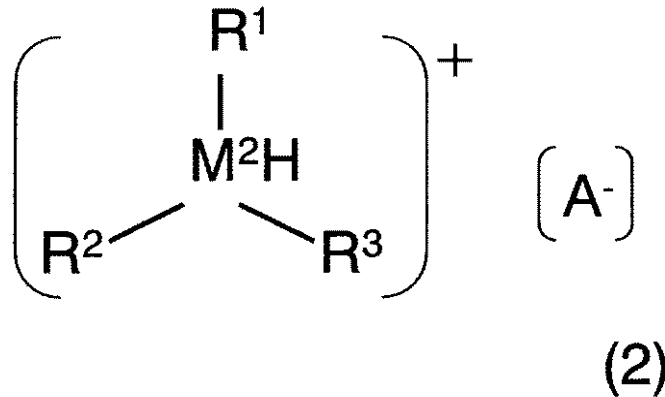
リデン（シクロペンタジエニル）（2，7 - ジ - t - ブチル - 9 - フルオレニル）ジルコニウムジクロライド等を挙げることができるが、これらに限定するものではない。

【0049】

有機変性粘土（B）は、以下の一般式（2）

【0050】

【化12】



10

【0051】

20

（式中、 $R^1 \sim R^3$  は各々独立して炭素数1～30の炭化水素基、炭素数1～30のアルコキシ基、炭素数1～30のアルキルアミノ基、炭素数1～30のアルキルシリル基、上記炭素数1～30の炭化水素基の炭素と炭素の結合間に酸素を導入したもの、上記炭素数1～30の炭化水素基の一部を炭素数1～30のアルキルアミノ基に置換したもの、上記炭素数1～30の炭化水素基の一部の炭素をケイ素に置換したものであり、かつ $R^1 \sim R^3$  のうち少なくともひとつが炭素数21以上であり、 $M^2$  は周期表第15族の原子であり、 $[A]$  はアニオンである。）

で表される有機化合物にて変性したものであり、有機化合物の具体的な例としては、次に例示することができる。

【0052】

30

一般式（2）において、 $R^1$ 、 $R^2$  および  $R^3$  の炭素数1～30の炭化水素基としては、メチル基、エチル基、n - プロピル基、イソプロピル基、アリル基、n - ブチル基、イソブチル基、sec - ブチル基、tert - ブチル基、n - ペンチル基、イソペンチル基、2 - メチルブチル基、1 - メチルブチル基、1 - エチルプロピル基、ネオペンチル基、tert - ペンチル基、シクロペンチル基、n - ヘキシル基等を例示することができる。

【0053】

炭素数1～30のアルコキシ基は、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、イソプロポキシ基、フェノキシ基等を例示することができる。

【0054】

40

炭素数1～30のアルキルアミノ基は、前記炭素数1～30の炭化水素基を置換基として有するアミノ基であり、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジプロピルアミノ基、ジブチルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基、ジフェニルアミノ基、メチルフェニルアミノ基等を例示することができる。

【0055】

炭素数1～30のアルキルシリル基は、前記炭素数1～30の炭化水素基を置換基として有するシリル基であり、トリメチルシリル基、トリtert - ブチルシリル基、ジtert - ブチルメチルシリル基、tert - ブチルジメチルシリル基、トリフェニルシリル基、ジフェニルメチルシリル基、フェニルジメチルシリル基等を例示することができる。

【0056】

上記炭素数1～30の炭化水素基の炭素と炭素の結合間に酸素を導入したものとしては

50

、メトキシメチレン基、エトキシメチレン基等を例示することができる。

【0057】

上記炭素数1～30の炭化水素基の一部を炭素数1～30のアルキルアミノ基に置換したものとしては、ジメチルアミノメチレン基、ジエチルアミノメチレン基等を例示することができる。

【0058】

上記炭素数1～30の炭化水素基の一部の炭素をケイ素に置換したものとしては、トリメチルシリルメチレン基、tert-ブチルジメチルシリルメチレン基等を例示することができる。

【0059】

そして、 $R^1$ 、 $R^2$ および $R^3$ の少なくとも一つは、ベヘニル基で代表される炭素数21以上の炭化水素基である。

【0060】

$M^2$ は、周期律表第15族の原子であり窒素原子またはリン原子を例示することができる。 $M^2$ が窒素原子である場合の一般式(2)で表される有機化合物の具体例としては、N,N-ジメチル-ベヘニルアミン塩酸塩、N-メチル-N-エチル-ベヘニルアミン塩酸塩、N-メチル-N-n-プロピル-ベヘニルアミン塩酸塩等の化合物および上記化合物の塩酸塩をフッ化水素酸塩、臭化水素酸塩、ヨウ化水素酸塩または硫酸塩に置き換えた化合物を例示することができるが、これらに限定されるものではない。

【0061】

$M^2$ がリン原子であるものとしては、P,P-ジメチル-ベヘニルホスフィン塩酸塩、P,P-ジエチル-ベヘニルホスフィン塩酸塩、P,P-ジプロピル-ベヘニルホスフィン塩酸塩等の化合物および上記化合物の塩酸塩をフッ化水素酸塩、臭化水素酸塩、ヨウ化水素酸塩または硫酸塩に置き換えた化合物を例示することができるが、これらに限定されるものではない。

【0062】

[A<sup>-</sup>]はアニオンであり、例えばフッ素イオン、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、硫酸イオン、硝酸イオン、リン酸イオン、過塩素酸イオン、シュウ酸イオン、クエン酸イオン、コハク酸イオン、テトラフルオロホウ酸イオンまたはヘキサフルオロリン酸イオンを用いることができるが、これらに限定されるものではない。

【0063】

また、有機変性粘土(B)に用いる粘土化合物は、スメクタイト族ヘクトライトに属するものである。

【0064】

有機化合物にて変性された有機変性粘土は、粘土化合物層間に有機イオンを導入し、イオン複合体を形成する。

【0065】

有機化合物変性処理においては、粘土化合物の濃度は0.1～30重量%、処理温度は0～150の条件を選択して処理を行うことが好ましい。また、有機化合物は固体として調製して溶媒に溶解させて使用しても良いし、溶媒中での化学反応により有機化合物の溶液を調製してそのまま使用しても良い。粘土化合物と有機化合物の反応量比については、粘土化合物の交換可能なカチオンに対して当量以上の有機化合物を用いることが好ましい。処理溶媒としては、ペンタン、ヘキサンもしくはヘプタン等の脂肪族炭化水素類、ベンゼンもしくはトルエン等の芳香族炭化水素類、エチルアルコールもしくはメチルアルコール等のアルコール類、エチルエーテルもしくはn-ブチルエーテル等のエーテル類、塩化メチレンもしくはクロロホルム等のハロゲン化炭化水素類、アセトン、1,4-ジオキサン、テトラヒドロフランまたは水等を用いることができるが、好ましくは、アルコール類または水を単独もしくは溶媒の成分として用いることである。

【0066】

また、本発明に使用するポリエチレン系樹脂の重合で用いる有機変性粘土(B)の粒径

10

20

30

40

50

は特に制限されるものではないが、小さすぎると沈降しづらく触媒調製を効率よく行えなくなり、大きすぎると触媒をスラリーで移送する際に途中の配管に詰まったりするため、 $1 \sim 100 \mu\text{m}$ であることが好ましい。粒径を調節する方法も特に制限されず、大きな粒子を粉碎して適切な粒径にしても、小さな粒子を造粒して適切な粒径にしても良く、あるいは粉碎と造粒を組み合わせても良い。また、粒径の調節は未変性の粘土に行っても、変性後の有機変性粘土に行っても良い。

【0067】

粉碎や造粒の方法も特に制限されず、粉碎ならばインパクトミル、回転ミル、カスケードミル、カッターミル、ケージミル、衝撃式粉碎機、コニカルミル、コロイドミル、コンパウンドミル、ジェットミル、振動ミル、スタンプミル、チューブミル、ディスクミル、タワーミル、媒体攪拌ミル、ハンマーミル、ピンミル、フレットミル、ペブルミル、ボールミル、摩砕機、遊星ミル、リングボールミル、リングロールミル、ロッドミル、ローラーミル、ロールクラッシャー等を、造粒としては転動造粒、流動層造粒、攪拌造粒、圧縮造粒、押出造粒、破碎造粒、溶融造粒、噴霧造粒等いずれの方法を用いてもよい。

10

【0068】

有機アルミニウム化合物(C)は、本発明に使用されるポリエチレン系樹脂の製造用触媒の構成成分であり、遷移金属化合物(A)、および有機変性粘土(B)と共に用いられる。

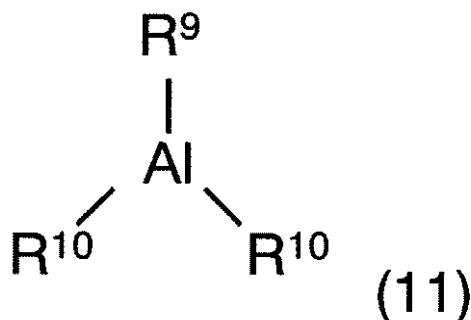
【0069】

有機アルミニウム化合物(C)は、下記一般式(11)

20

【0070】

【化13】



30

【0071】

(式中、 $\text{R}^9$ は炭素数1~20の炭化水素基であり、 $\text{R}^{10}$ は各々独立して炭素数1~20の炭化水素基、水素原子または塩素原子である。)

で表され、遷移金属化合物をアルキル化することが可能な化合物が好ましく、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、トリイソブチルアルミニウムなどのアルキルアルミニウムなどを挙げることができる。

【0072】

本発明に使用するポリエチレン系樹脂の重合で用いる遷移金属化合物(A)((A)成分)と有機変性粘土(B)((B)成分)、および有機アルミニウム化合物(C)((C)成分)の比に制限はないが、次に示す比であることが望ましい。

40

【0073】

(A)成分と(C)成分の金属原子当たりのモル比は(A成分):(C成分)=100:1~1:100000の範囲にあり、特に1:1~1:100000の範囲であることが好ましく、(A)成分と(B)成分の重量比が(A成分):(B成分)=10:1~1:10000にあり、特に3:1~1:10000の範囲であることが好ましい。特に、1種類の(A)成分、(B)成分および(C)成分を組み合わせることにより、GPCによる分子量測定において2ピークが観測されるポリエチレン系樹脂を製造することが可能であり、このポリエチレン系樹脂を使用することにより、本発明の耐熱性、強度に優れた発泡

50

中空成形体が得られる。また、1種類の(A)成分、(B)成分および(C)成分を組み合わせることにより、GPCによる分子量測定において2ピークが観測され、特定範囲の数平均分子量および分子量分布を有し、分子量分別により得られたMnが10万以上の成分が特定の割合でありかつ分子量分別により得られたMnが10万以上の成分中に特定以上の長鎖分岐を有することにより、耐熱性、強度に優れた発泡中空成形体が製造可能なエチレン系共重合体を得られる。

【0074】

本発明に使用するポリエチレン系樹脂の重合で用いる(A)成分、(B)成分および(C)成分からなるポリエチレン系樹脂製造用触媒を調製する方法に関して制限はなく、調製の方法として、各成分に関して不活性な溶媒中あるいは重合を行うモノマーを溶媒として用い、混合する方法などを挙げることができる。また、これらの成分を反応させる順番に関しても制限はなく、この処理を行う温度、処理時間も制限はない。また、(B)成分、(C)成分を2種類以上用いてポリエチレン系樹脂製造用触媒を調製することも可能である。

10

【0075】

本発明に使用するポリエチレン系樹脂の重合で用いる触媒は、通常の重合プロセス、すなわちスラリー重合、気相重合、高圧重合、溶液重合、塊状重合のいずれのプロセスにも使用できる。

【0076】

本発明において重合とはエチレンの単独重合のみならず他のオレフィンとの共重合も意味し、これら重合により得られるポリエチレン系樹脂は、単独重合体のみならず共重合体も含む意味で用いられる。

20

本発明に使用されるポリエチレン系樹脂におけるエチレンの重合は、気相でも液相でも行うことができ、特に気相で重合を行う場合には、粒子形状の整ったポリエチレン系樹脂を効率よく安定的に生産することができる。また、重合を液相で行う場合、用いる溶媒は、一般に用いられている有機溶媒であればいずれでもよく、具体的にはベンゼン、トルエン、キシレン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン等が挙げられ、プロピレン、1-ブテン、1-オクテン、1-ヘキセンなどのオレフィンを溶媒として用いることもできる。

【0077】

本発明に使用するポリエチレン系樹脂の重合で用いるポリエチレン系樹脂のエチレンとの共重合に用いる他のオレフィンとして、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン等の $\alpha$ -オレフィン、スチレンおよびスチレン誘導体、ブタジエン、1,4-ヘキサジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、ジシクロペンタジエン、4-メチル-1,4-ヘキサジエン、7-メチル-1,6-オクタジエン等の共役および非共役ジエン、シクロブテン等の環状オレフィン等が挙げられる。さらに、エチレンとプロピレンとスチレン、エチレンと1-ヘキセンとスチレン、エチレンとプロピレンとエチリデンノルボルネンのように、3種以上の成分を混合して重合することもできる。

30

【0078】

本発明に使用されるポリエチレン系樹脂を製造する上で、重合温度、重合時間、重合圧力、モノマー濃度などの重合条件について特に制限はないが、重合温度は $-100 \sim 300$ 、重合時間は10秒 $\sim$ 20時間、重合圧力は常圧 $\sim 3000 \text{ kg/cm}^2 \text{ G}$ の範囲で行うことが好ましい。また、重合時に水素などを用いて分子量の調節を行うことも可能である。重合はバッチ式、半連続式、連続式のいずれの方法でも行うことが可能であり、重合条件を変えて、2段以上に分けて行うことも可能である。また、重合終了後に得られるポリエチレン系樹脂は、従来既知の方法により重合溶媒から分離回収され、乾燥して得ることができる。

40

【0079】

次に、本発明の発泡中空成形体の製造方法について説明する。

【0080】

50

本発明の発泡中空成形体は、本発明のポリエチレン系樹脂と発泡剤を押出機にて熔融混練し、発泡状態の熔融樹脂膜（パリソン）をダイから押し出し、金型で挟み込むことにより製造することができる。その際の成形機としては、アキュム型及びダイレクト型等、公知のブロー成形機、押出機の途中で発泡剤を注入できる装置を有する発泡ブロー成形機等を用いることができる。

#### 【0081】

発泡剤としては、例えば二酸化炭素、窒素、アルゴン、空気等の無機ガス発泡剤；プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、シクロブタン、シクロヘキサン、トリクロロフロロメタン、ジクロロジフロロメタン等の揮発性発泡剤を例示することができる。また、常温で液体または固体であって、加熱により気体を発生するアゾジカルボンアミド、アゾジカルボン酸バリウム、N, N - ジニトロソペンタメチレンテトラミン、4, 4' - オキシビス（ベンゼンスルホニルヒドラジド）、ジフェニルスルホン - 3, 3' - ジスルホニルヒドラジド、p - トルエンスルホニルセミカルバジド、トリヒドラジノトリアジン、ピウレア、炭酸亜鉛、重曹（炭酸水素ナトリウム）等の化学発泡剤を挙げることができる。また、複数の発泡剤を併用することも可能である。該発泡剤の添加量としては、本発明のポリエチレン系樹脂組成物100重量部に対し0.1～20重量部であることが好ましく、特に2～8重量部の範囲であることが好ましい。

10

#### 【0082】

これらの発泡体とエチレン系重合体を混合させる方法は、発泡中空成形体を得られる限りいかなる方法を用いてもよく、例えばエチレン系重合体と発泡剤を、予めヘンシェルミキサー、V - ブレンダー、リボンブレンダー、タンブラブレンダー等に代表される混合機で混合した組成物を、ブロー成形機に投入して、発泡させる方法、ポリエチレン系重合体と発泡剤を別々に押出機の導入し、押出機内での熔融混合する方法等を例示することができる。

20

#### 【0083】

このようにして製造される本発明の発泡中空成形体の発泡倍率は、1.5～30倍、より好ましくは2倍～30倍である。

#### 【0084】

本発明の発泡中空成形体を構成するエチレン系重合体は、本発明の目的を逸脱しないことを限度に各種目的に応じて他の任意の配合成分を配合していてもよく、それらの付加的配合成分としては、通常のポリオレフィン用添加剤や配合材等として用いられるものでよく、例えば結晶化核剤、酸化防止剤、中和剤、耐候性改良剤、分散剤、帯電防止剤、滑剤、分子量調整剤（過氧化物等）、熱安定剤、光安定剤、紫外線吸収剤、潤滑剤、防曇剤、アンチブロッキング剤、スリップ剤、難燃剤、導電性付与剤、架橋剤、架橋助剤、金属不活性化剤、防菌剤、蛍光増白剤等の各種助剤、他の各種樹脂及びエラストマー、フィラー、着色剤等を挙げることができる。

30

#### 【発明の効果】

#### 【0085】

本発明の発泡中空成形体は、発泡倍率が高く、軽量で、断熱性が高い成形体を得られる。また、剛性、耐熱性、低温衝撃性に優れており、容器や各種部材等の広範な用途に用いることが可能である。

40

#### 【実施例】

#### 【0086】

以下に、実施例を示して本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例により制限されるものではない。

#### 【0087】

以下に、実施例および比較例で用いた測定方法を示す。

#### 【0088】

～エチレン系重合体の製造と評価～

以下に、製造例を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。な

50

お、断りのない限り、用いた試薬等は市販品、あるいは既知の方法に従って合成したものをを用いた。

【0089】

有機変性粘土の粉碎にはジェットミル（セイシン企業社製（商品名）CO-JET SYSTEM MARK III）を用い、粉碎後の粒径はマイクロトラック粒度分布測定装置（日機装株式会社製（商品名）MT3000）を用いてエタノールを分散剤として測定した。

【0090】

エチレン系重合体製造用触媒の調製、エチレン系重合体の製造および溶媒精製は全て不活性ガス雰囲気下で行った。トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液（20wt%）は東ソーファインケム（株）製を用いた。

10

【0091】

さらに、実施例におけるエチレン系重合体の諸物性は、以下に示す方法により測定した。重量平均分子量（ $M_w$ ）、数平均分子量（ $M_n$ ）、重量平均分子量と数平均分子量の比（ $M_w/M_n$ ）およびピークトップ分子量（ $M_p$ ）は、GPCによって測定した。GPC装置（東ソー（株）製（商品名）HLC-8121GPC/HT）およびカラム（東ソー（株）製（商品名）TSKgel GMHhr-H(20)HT）を用い、カラム温度を140に設定し、溶離液として1, 2, 4-トリクロロベンゼンを用いて測定した。測定試料は1.0mg/mlの濃度で調製し、0.3ml注入して測定した。分子量の検量線は、分子量既知のポリスチレン試料を用いて校正した。なお、 $M_w$ および $M_n$ は直鎖状ポリエチレン換算の値として求めた。

20

【0092】

密度は、JIS K6760（1995）に準拠して密度勾配管法で測定した。

【0093】

MFR（メルトフローレート）は、ASTM D1238条件Eに準ずる方法にて測定を行った。融点は、DSC（エスアイアイ・ナノテクノロジー社製 DSC6200）を用いて、200で5分保持したサンプルを-20まで冷却させた後、10/分で昇温させたときの結晶融解ピークを測定することで算出した。

【0094】

分子量分別は、カラムとしてガラスビーズ充填カラム（直径：21mm、長さ：60cm）を用い、カラム温度を130に設定して、サンプル1gをキシレン30mLに溶解させたものを注入する。次に、キシレン/2-エトキシエタノールの比率が5/5のものを展開溶媒として用い、留出物を除去する。その後、キシレンを展開溶媒として用い、カラム中に残った成分を留出させ、ポリマー溶液を得る。得られたポリマー溶液に5倍量のメタノールを添加しポリマー分を沈殿させ、ろ過および乾燥することにより、 $M_n$ が10万以上である成分を回収した。

30

【0095】

長鎖分岐数は、日本電子（株）製JNM-GSX400型核磁気共鳴装置を用いて、 $^13C$ -NMRによってヘキシル基以上の分岐数を測定した。溶媒はベンゼン-d<sub>6</sub>/オルトジクロロベンゼン（体積比30/70）である。主鎖メチレン炭素（化学シフト：30ppm）1,000個当たりの個数として、 $^13C$ -炭素（34.6ppm）および $^13C$ -炭素（27.3ppm）のピークの平均値から求めた。

40

【0096】

溶融張力の測定用試料は、サンプルに耐熱安定剤（チバスペシャリティケミカルズ社製、イルガノックス1010TM；1,500ppm、イルガフォス168TM；1,500ppm）を添加したものを、インターナルミキサー（東洋精機製作所製、商品名ラボプラストミル）を用いて、窒素気流下、190、回転数30rpmで30分間混練したものをを用いた。

【0097】

溶融張力の測定は、パレル直径9.55mmの毛管粘度計（東洋精機製作所、商品名キ

50

ャピログラフ)に、長さが8mm、直径が2.095mmのダイスを流入角が90°になるように装着し測定した。温度を160に設定し、ピストン降下速度を10mm/分、延伸比を47に設定し、引き取りに必要な荷重(mN)を溶融張力とした。最大延伸比が47未満の場合、破断しない最高の延伸比での引き取りに必要な荷重(mN)を溶融張力とした。

～発泡中空成形体の成形～

65mmの押出スクリーを有する単層ブロー成形機((株)プラコー製)を用いて、吹き込み空気口に0.2μmのフィルターを装着して、シリンダ温度220、厚み1.5mm、容器容積1000mlの容器を成形した。

【0098】

10

～発泡倍率の測定～

発泡中空成形体の見かけ比重を比重計(新光電子(株)製、商品名:DME-220H)で測定し、ポリエチレン系樹脂の密度との比から発泡倍率を求めた。

～曲げ弾性率～

発泡中空成形体の曲げ弾性率は、容器側面の中央部の平坦な部分よりサンプルを採取して、JIS K7171に準拠して、万能試験機((株)島津製作所製、商品名:オートグラフAGS-H50N)を用いて測定した。

【0099】

～発泡中空成形体の性状～

発泡中空成形体の外観、および断面における気泡の状態を目視にて評価した。

20

平滑な表面の発泡体形状、均一な気泡状態...、

表面粗れが若干見られる、やや不均一な気泡状態...、

凸凹の発泡体形状、コーナー部の破れ、不均一な気泡状態... x

～発泡中空成形体の加熱寸法安定性～

発泡中空成形体を、90のオープンにて、24時間放置した。その後、オープンから取り出し、容器の収縮率および変形有無を目視観察した。容器のどの部分にも変形が認められず寸法安定性が良いものを、変形が認められたものをxとした。

【0100】

～低温衝撃性～

発泡中空成形体に水道水300mLを入れ、-20の冷凍庫で24時間放置した。その後、容器を冷凍庫から取り出し、50cmの高さからコンクリート面に落下させ、容器の破れや亀裂の発生を調べた。

30

【0101】

: 破れや亀裂が発生していない。

【0102】

x: 破れや亀裂が発生している。

【0103】

製造例1

(1)粘土の変性

1Lのフラスコに工業用アルコール(日本アルコール販売社製(商品名)エキネンF-3)300mL及び蒸留水300mLを入れ、濃塩酸15.0g及びジメチルベヘニルアミン(ライオン株式会社製(商品名)アミンDM22D)42.4g(120mmol)を添加し、45に加熱して合成ヘクトライト(Rockwood Additives社製(商品名)ラポナイトRDS)を100g分散させた後、60に昇温させてその温度を保持したまま1時間攪拌した。このスラリーを濾別後、60の水600mLで2回洗浄し、85の乾燥機内で12時間乾燥させることにより122gの有機変性粘土を得た。この有機変性粘土はジェットミル粉碎して、メジアン径を15μmとした。

40

(2)触媒懸濁液の調製

温度計と還流管が装着された300mLのフラスコを窒素置換した後に(1)で得られた有機変性粘土25.0gとヘキサンを108mL入れ、次いでビス(シクロペンタジエ

50

ニル)ジルコニウムジクロライドを0.2923g、及び20%トリイソブチルアルミニウム142mLを添加して60で3時間攪拌した。45まで冷却した後に上澄み液を抜き取り、200mLのヘキサンにて5回洗浄後、ヘキサンを200mL加えて触媒懸濁液を得た(固形重量分:9.74wt%)。

### (3)重合

2Lのオートクレーブにヘキサンを1.2L、20%トリイソブチルアルミニウムを1.0mL、(2)で得られた触媒懸濁液を146mg(固形分14.2mg相当)加え、65に昇温後、1-ブテンを17.5g加え、分圧が0.75MPaになるようにエチレン/水素混合ガスを連続的に供給した(エチレン/水素混合ガス中の水素の濃度:540ppm)。90分経過後に脱圧し、スラリーを濾別後、乾燥することで13.5gのポリマーを得た(活性:950g/g触媒)。このポリマーのMFRは0.60g/10分、密度は935.8kg/m<sup>3</sup>であり、融点は121.9であった。また、数平均分子量は15,700、重量平均分子量は104,000であり、分子量30,300および205,000の位置にピークが観測された。また、ポリマー中に含まれる長鎖分岐数は、主鎖1000炭素数あたり0.03個であり、分子量分別した際のMn10万以上のフラクション中に含まれる長鎖分岐数は、主鎖1000炭素数あたり0.16個であり、分子量分別した際のMn10万以上のフラクションの割合は、全ポリマーの16.7wt%であった。また、溶融張力は90mNであった。

10

### 【0104】

#### 製造例2

20

### (1)粘土の変性

1Lのフラスコに工業用アルコール(日本アルコール販売社製(商品名)エキネンF-3)300mL及び蒸留水300mLを入れ、濃塩酸18.8g及びジメチルベヘニルアミン(ライオン株式会社製(商品名)アーミンDM22D)53.0g(150mmol)を添加し、45に加熱して合成ヘクトライト(Rockwood Additives社製(商品名)ラポナイトRDS)を100g分散させた後、60に昇温させてその温度を保持したまま1時間攪拌した。このスラリーを濾別後、60の水600mLで2回洗浄し、85の乾燥機内で12時間乾燥させることにより135gの有機変性粘土を得た。この有機変性粘土はジェットミル粉碎して、メジアン径を15μmとした。

30

### (2)触媒懸濁液の調製

温度計と還流管が装着された300mLのフラスコを窒素置換した後に(1)で得られた有機変性粘土25.0gとヘキサンを108mL入れ、次いで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を0.3485g、及び20%トリイソブチルアルミニウム142mLを添加して60で3時間攪拌した。45まで冷却した後に上澄み液を抜き取り、200mLのヘキサンにて5回洗浄後、ヘキサンを200mL加えて触媒懸濁液を得た(固形重量分:10.7wt%)。

### (3)重合

2Lのオートクレーブにヘキサンを1.2L、20%トリイソブチルアルミニウムを1.0mL、(2)で得られた触媒懸濁液を75mg(固形分8.0mg相当)加え、85に昇温後、分圧が1.20MPaになるようにエチレンガスを連続的に供給した。90分経過後に脱圧し、スラリーを濾別後、乾燥することで63.2gのポリマーを得た(活性:7,900g/g触媒)。このポリマーのMFRは0.25g/10分、密度は954.2kg/m<sup>3</sup>であり、融点は131.5であった。また、数平均分子量は11,400、重量平均分子量は43,000であり、分子量18,100および189,000の位置にピークが観測された。また、ポリマー中に含まれる長鎖分岐数は、主鎖1000炭素数あたり0.05個であり、分子量分別した際のMn10万以上のフラクション中に含まれる長鎖分岐数は、主鎖1000炭素数あたり0.17個であった。また、分子量分別した際のMn10万以上のフラクションの割合は、全ポリマーの9.2wt%であった。また、溶融張力は95mNであった。

40

### 【0105】

50

## 製造例 3

## (1) 粘土の変性

1 L のフラスコに工業用アルコール（日本アルコール販売社製（商品名）エキネン F - 3）300 mL 及び蒸留水 300 mL を入れ、濃塩酸 12.5 g 及びジメチルベヘニルアミン（ライオン株式会社製（商品名）アーミン DM 22 D）35.3 g（100 mmol）を添加し、45 に加熱して合成ヘクトライト（Rockwood Additives 社製（商品名）ラポナイト RDS）を 100 g 分散させた後、60 に昇温させてその温度を保持したまま 1 時間攪拌した。このスラリーを濾別後、60 の水 600 mL で 2 回洗浄し、85 の乾燥機内で 12 時間乾燥させることにより 118 g の有機変性粘土を得た。この有機変性粘土はジェットミル粉碎して、メジアン径を 15  $\mu\text{m}$  とした。

10

## (2) 触媒懸濁液の調製

温度計と還流管が装着された 300 mL のフラスコを窒素置換した後に (1) で得られた有機変性粘土 25.0 g とヘキサンを 108 mL 入れ、次いでジメチルシリレン（シクロペンタジエニル）（4, 7 - ジメチル - 1 - インデニル）ジルコニウムジクロリドを 0.4266 g、及び 20% トリイソブチルアルミニウム 142 mL を添加して 60 で 3 時間攪拌した。45 まで冷却した後に上澄み液を抜き取り、200 mL のヘキサンにて 5 回洗浄後、ヘキサンを 200 mL 加えて触媒懸濁液を得た（固形重量分：12.5 wt %）。

## (3) 重合

2 L のオートクレーブにヘキサンを 1.2 L、20% トリイソブチルアルミニウムを 1.0 mL、(2) で得られた触媒懸濁液を 105 mg（固形分 13.1 mg 相当）加え、85 に昇温後、分圧が 0.90 MPa になるようにエチレンガスを連続的に供給した。90 分経過後に脱圧し、スラリーを濾別後、乾燥することで 50.2 g のポリマーを得た（活性：3, 800 g/g 触媒）。このポリマーの MFR は 9.9 g/10 分、密度は 955.5 kg/m<sup>3</sup> であり、融点は 134.5 であった。また、数平均分子量は 17,900、重量平均分子量は 65,800 であり、分子量 36,500 および 297,000 の位置にピークが観測された。また、ポリマー中に含まれる長鎖分岐数は、主鎖 1000 炭素数あたり 0.10 個であり、分子量分別した際の Mn 10 万以上のフラクション中に含まれる長鎖分岐数は、主鎖 1000 炭素数あたり 0.20 個であった。また、分子量分別した際の Mn 10 万以上のフラクションの割合は、全ポリマーの 7.7 wt % であった。また、溶融張力は 30 mN であった。

20

30

## 【0106】

## 製造例 4

## (1) 粘土の変性

実施例 1 と同様に行った。

## (2) 触媒懸濁液の調製

ピス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロライド / 0.2923 g の代わりに、ジメチルシリレン（シクロペンタジエニル）（2, 4, 7 - トリメチル - 1 - インデニル）ジルコニウムジクロリド / 0.4406 g を用いた以外は、実施例 1 と同様に実施した（固形重量分：11.5 wt %）。

40

## (3) 重合

2 L のオートクレーブにヘキサンを 1.2 L、20% トリイソブチルアルミニウムを 1.0 mL、(2) で得られた触媒懸濁液を 90 mg（固形分 10.4 mg 相当）加え、65 に昇温後、1 - ブテンを 17.5 g 加え、分圧が 0.75 MPa になるようにエチレン / 水素混合ガスを連続的に供給した（エチレン / 水素混合ガス中の水素の濃度：550 ppm）。90 分経過後に脱圧し、スラリーを濾別後、乾燥することで 61.4 g のポリマーを得た（活性：5, 900 g/g 触媒）。このポリマーの MFR は 0.078 g/10 分、密度は 926.1 kg/m<sup>3</sup> であり、融点は 112.8 であった。また、数平均分子量は 21,900、重量平均分子量は 127,000 であり、分子量 31,300 および 248,000 の位置にピークが観測された。また、ポリマー中に含まれる長鎖分岐

50

数は、主鎖 1000 炭素数あたり 0.17 個であり、分子量分別した際の Mn 10 万以上のフラクション中に含まれる長鎖分岐数は、主鎖 1000 炭素数あたり 0.32 個であった。また、分子量分別した際の Mn 10 万以上のフラクションの割合は、全ポリマーの 36.9 wt % であった。また、溶融張力は 140 mN であった。

#### 【0107】

##### 製造例 5

##### (1) 粘土の変性

実施例 1 と同様に行った。

##### (2) 触媒懸濁液の調製

ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド / 0.2923 g の代わりに、ジメチルメチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジ-t-ブチル-9-フルオレニル)ジルコニウムジクロライド / 0.5447 g を用いた以外は、実施例 1 と同様に実施した(固形重量分: 10.9 wt %)。

10

##### (3) 重合

2 L のオートクレーブにヘキサンを 1.2 L、20% トリイソブチルアルミニウムを 1.0 mL、(2) で得られた触媒懸濁液を 86 mg (固形分 9.4 mg 相当) 加え、65 に昇温後、1-ブテンを 17.5 g 加え、分圧が 0.75 MPa になるようにエチレン / 水素混合ガスを連続的に供給した(エチレン / 水素混合ガス中の水素の濃度: 610 ppm)。90 分経過後に脱圧し、スラリーを濾別後、乾燥することで 17.9 g のポリマーを得た(活性: 1,900 g / g 触媒)。このポリマーの MFR は 5.0 g / 10 分、密度は 910.3 kg / m<sup>3</sup> であり、融点は 79.7 および 99.3 であった。また、数平均分子量は 28,000、重量平均分子量は 82,300 であり、分子量 42,500 および 261,000 の位置にピークが観測された。また、ポリマー中に含まれる長鎖分岐数は、主鎖 1000 炭素数あたり 0.25 個であり、分子量分別した際の Mn 10 万以上のフラクション中に含まれる長鎖分岐数は、主鎖 1000 炭素数あたり 0.40 個であった。また、分子量分別した際の Mn 10 万以上のフラクションの割合は、全ポリマーの 39.8 wt % であった。また、溶融張力は 45 mN であった。

20

#### 【0108】

##### 製造例 6

##### (1) 粘土の変性

30

##### (2) 触媒懸濁液の調製

実施例 4 と同様に行った。

##### (3) 重合

2 L のオートクレーブにヘキサンを 1.2 L、20% トリイソブチルアルミニウムを 1.0 mL、(2) で得られた触媒懸濁液を 64 mg (固形分 7.3 mg 相当) 加え、70 に昇温後、1-ブテンを 17.6 g 加え、分圧が 0.80 MPa になるようにエチレン / 水素混合ガスを連続的に供給した(エチレン / 水素混合ガス中の水素の濃度: 570 ppm)。90 分経過後に脱圧し、スラリーを濾別後、乾燥することで 61.7 g のポリマーを得た(活性: 8,500 g / g 触媒)。このポリマーの MFR は 1.4 g / 10 分、密度は 929.0 kg / m<sup>3</sup> であり、融点は 116.8 であった。また、数平均分子量は 19,500、重量平均分子量は 92,700 であり、分子量 31,200 および 183,200 の位置にピークが観測された。また、ポリマー中に含まれる長鎖分岐数は、主鎖 1000 炭素数あたり 0.16 個であり、分子量分別した際の Mn 10 万以上のフラクション中に含まれる長鎖分岐数は、主鎖 1000 炭素数あたり 0.31 個であった。また、分子量分別した際の Mn 10 万以上のフラクションの割合は、全ポリマーの 21.8 wt % であった。また、溶融張力は 78 mN であった。

40

#### 【0109】

##### 製造例 7

##### (1) 粘土の変性

実施例 2 と同様に行った。

50

## (2) 触媒懸濁液の調製

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/0.3485 gの代わりに、ジメチルシリレン(シクロペンタジエニル)(2,4,7-トリメチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド/0.4406 gを用いた以外は、実施例2と同様に実施した(固形重量分:11.9 wt%)。

## (3) 重合

2 Lのオートクレーブにヘキサンを1.2 L、20%トリイソブチルアルミニウムを1.0 mL、(2)で得られた触媒懸濁液を54 mg(固形分6.4 mg相当)加え、70に昇温後、1-ブテンを17.6 g加え、分圧が0.80 MPaになるようにエチレン/水素混合ガスを連続的に供給した(エチレン/水素混合ガス中の水素の濃度:580 ppm)。90分経過後に脱圧し、スラリーを濾別後、乾燥することで37.6 gのポリマーを得た(活性:5,900 g/g触媒)。このポリマーのMFRは0.068 g/10分、密度は925.3 kg/m<sup>3</sup>であり、融点は114.4であった。また、数平均分子量は26,300、重量平均分子量は146,000であり、分子量42,800および261,000の位置にピークが観測された。また、ポリマー中に含まれる長鎖分岐数は、主鎖1000炭素数あたり0.20個であり、分子量分別した際のMn10万以上のフラクション中に含まれる長鎖分岐数は、主鎖1000炭素数あたり0.37個であった。また、分子量分別した際のMn10万以上のフラクションの割合は、全ポリマーの32.7 wt%であった。また、溶融張力は150 mNであった。

10

20

## 【0110】

## 製造例8

## (1) 粘土の変性

1 Lのフラスコに工業用アルコール(日本アルコール販売社製(商品名)エキネンF-3)300 mL及び蒸留水300 mLを入れ、濃塩酸17.5 g及びジメチルベヘニルアミン(ライオン株式会社製(商品名)アーミンDM22D)49.4 g(140 mmol)を添加し、45に加熱して合成ヘクトライト(Rockwood Additives社製(商品名)ラポナイトRDS)を100 g分散させた後、60に昇温させてその温度を保持したまま1時間攪拌した。このスラリーを濾別後、60の水600 mLで2回洗浄し、85の乾燥機内で12時間乾燥させることにより132 gの有機変性粘土を得た。この有機変性粘土はジェットミル粉碎して、メジアン径を15 μmとした。

30

## (2) 触媒懸濁液の調製

温度計と還流管が装着された300 mLのフラスコを窒素置換した後に(1)で得られた有機変性粘土25.0 gとヘキサンを108 mL入れ、次いでジメチルシリレン(シクロペンタジエニル)(2,4,7-トリメチルインデニル)ジルコニウムジクロリドを0.4406 g、及び20%トリイソブチルアルミニウム142 mLを添加して60で3時間攪拌した。45まで冷却した後に上澄み液を抜き取り、200 mLのヘキサンにて5回洗浄後、ヘキサンを200 mL加えて触媒懸濁液を得た(固形重量分:12.4 wt%)。

## (3) 重合

2 Lのオートクレーブにヘキサンを1.2 L、20%トリイソブチルアルミニウムを1.0 mL、(2)で得られた触媒懸濁液を52 mg(固形分6.4 mg相当)加え、70に昇温後、1-ブテンを17.6 g加え、分圧が0.80 MPaになるようにエチレン/水素混合ガスを連続的に供給した(エチレン/水素混合ガス中の水素の濃度:590 ppm)。90分経過後に脱圧し、スラリーを濾別後、乾燥することで61.8 gのポリマーを得た(活性:9,700 g/g触媒)。このポリマーのMFRは1.6 g/10分、密度は929.5 kg/m<sup>3</sup>であり、融点は118.3であった。また、数平均分子量は17,600、重量平均分子量は86,700であり、分子量30,500および155,000の位置にピークが観測された。また、ポリマー中に含まれる長鎖分岐数は、主鎖1000炭素数あたり0.14個であり、分子量分別した際のMn10万以上のフラクション中に含まれる長鎖分岐数は、主鎖1000炭素数あたり0.27個であった。また

40

50

、分子量分別した際のMn10万以上のフラクションの割合は、全ポリマーの20.1wt%であった。また、溶融張力は75mNであった。

#### 【0111】

##### 製造例9

##### (1) 粘土の変性

1Lのフラスコに工業用アルコール(日本アルコール販売社製(商品名)エキネンF-3)300mL及び蒸留水300mLを入れ、濃塩酸20.0g及びジメチルベヘニルアミン(ライオン株式会社製(商品名)アーミンDM22D)56.5g(160mmol)を添加し、45に加熱して合成ヘクトライト(Rockwood Additives社製(商品名)ラポナイトRDS)を100g分散させた後、60に昇温させてその温度を保持したまま1時間攪拌した。このスラリーを濾別後、60の水600mLで2回洗浄し、85の乾燥機内で12時間乾燥させることにより145gの有機変性粘土を得た。この有機変性粘土はジェットミル粉碎して、メジアン径を15 $\mu$ mとした。

10

##### (2) 触媒懸濁液の調製

温度計と還流管が装着された300mLのフラスコを窒素置換した後に(1)で得られた有機変性粘土25.0gとヘキサンを108mL入れ、次いでジメチルシリレン(シクロペンタジエニル)(2,4,7-トリメチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリドを0.4406g、及び20%トリイソブチルアルミニウム142mLを添加して60で3時間攪拌した。45まで冷却した後に上澄み液を抜き取り、200mLのヘキサンにて5回洗浄後、ヘキサンを200mL加えて触媒懸濁液を得た(固形重量分:11.2wt%)。

20

##### (3) 重合

2Lのオートクレーブにヘキサンを1.2L、20%トリイソブチルアルミニウムを1.0mL、(2)で得られた触媒懸濁液を74mg(固形分8.3mg相当)加え、65に昇温後、1-ブテンを17.5g加え、分圧が0.75MPaになるようにエチレン/水素混合ガスを連続的に供給した(エチレン/水素混合ガス中の水素の濃度:570ppm)。90分経過後に脱圧し、スラリーを濾別後、乾燥することで51.5gのポリマーを得た(活性:6,200g/g触媒)。このポリマーのMFRは0.79g/10分、密度は928.2kg/m<sup>3</sup>であり、融点は115.0であった。また、数平均分子量は17,900、重量平均分子量は99,300であり、分子量28,100および229,000の位置にピークが観測された。また、ポリマー中に含まれる長鎖分岐数は、主鎖1000炭素数あたり0.14個であり、分子量分別した際のMn10万以上のフラクション中に含まれる長鎖分岐数は、主鎖1000炭素数あたり0.26個であった。また、分子量分別した際のMn10万以上のフラクションの割合は、全ポリマーの25.4wt%であった。また、溶融張力は90mNであった。

30

#### 【0112】

##### 製造例10

##### (1) 粘土の変性

##### (2) 触媒懸濁液の調製

製造例4と同様に行った。

40

##### (3) 重合

2Lのオートクレーブにヘキサンを1.2L、20%トリイソブチルアルミニウムを1.0mL、(2)で得られた触媒懸濁液を125mg(固形分15.0mg相当)加え、65に昇温後、1-ブテンを17.5g加え、分圧が0.75MPaになるようにエチレン/水素混合ガスを連続的に供給した(エチレン/水素混合ガス中の水素の濃度:1,000ppm)。90分経過後に脱圧し、スラリーを濾別後、乾燥することで75.0gのポリマーを得た(活性:5,000g/g触媒)。このポリマーのMFRは1.0g/10分、密度は920.0kg/m<sup>3</sup>であり、融点は107.9であった。また、数平均分子量は20,700、重量平均分子量は106,000であり、分子量32,400および250,000の位置にピークが観測された。また、ポリマー中に含まれる長鎖

50

分岐数は、主鎖 1000 炭素数あたり 0.19 個であり、分子量分別した際の Mn 10 万以上のフラクション中に含まれる長鎖分岐数は、主鎖 1000 炭素数あたり 0.34 個であった。また、分子量分別した際の Mn 10 万以上のフラクションの割合は、全ポリマーの 24.6 wt % であった。また、溶融張力は 81 mN であった。

#### 【0113】

##### 製造例 11

- (1) 粘土の変性
- (2) 触媒懸濁液の調製  
製造例 4 と同様に行った。
- (3) 重合

2 L のオートクレーブにヘキサンを 1.2 L、20% トリイソブチルアルミニウムを 1.0 mL、(2) で得られた触媒懸濁液を 58 mg (固形分 7.0 mg 相当) 加え、80 に昇温後、1-ブテンを 8.3 g 加え、分圧が 0.85 MPa になるようにエチレン/水素混合ガスを連続的に供給した (エチレン/水素混合ガス中の水素の濃度: 850 ppm)。90 分経過後に脱圧し、スラリーを濾別後、乾燥することで 49.0 g のポリマーを得た (活性: 7,000 g/g 触媒)。このポリマーの MFR は 3.7 g/10 分、密度は 939.4 kg/m<sup>3</sup> であり、融点は 125.4 であった。また、数平均分子量は 20,300、重量平均分子量は 75,200 であり、分子量 40,700 および 216,000 の位置にピークが観測された。また、ポリマー中に含まれる長鎖分岐数は、主鎖 1000 炭素数あたり 0.06 個であり、分子量分別した際の Mn 10 万以上のフラクション中に含まれる長鎖分岐数は、主鎖 1000 炭素数あたり 0.17 個であった。また、分子量分別した際の Mn 10 万以上のフラクションの割合は、全ポリマーの 14.3 wt % であった。また、溶融張力は 50 mN であった。

10

20

#### 【0114】

##### 製造例 12

- (1) 粘土の変性
- (2) 触媒懸濁液の調製  
製造例 4 と同様に行った。
- (3) 重合

2 L のオートクレーブにヘキサンを 1.2 L、20% トリイソブチルアルミニウムを 1.0 mL、(2) で得られた触媒懸濁液を 60 mg (固形分 7.2 mg 相当) 加え、80 に昇温後、1-ブテンを 8.3 g 加え、分圧が 0.85 MPa になるようにエチレン/水素混合ガスを連続的に供給した (エチレン/水素混合ガス中の水素の濃度: 350 ppm)。90 分経過後に脱圧し、スラリーを濾別後、乾燥することで 54.0 g のポリマーを得た (活性: 7,500 g/g 触媒)。このポリマーの MFR は 0.35 g/10 分、密度は 935.2 kg/m<sup>3</sup> であり、融点は 124.7 であった。また、数平均分子量は 35,500、重量平均分子量は 124,250 であり、分子量 71,200 および 338,000 の位置にピークが観測された。また、ポリマー中に含まれる長鎖分岐数は、主鎖 1000 炭素数あたり 0.10 個であり、分子量分別した際の Mn 10 万以上のフラクション中に含まれる長鎖分岐数は、主鎖 1000 炭素数あたり 0.20 個であった。また、分子量分別した際の Mn 10 万以上のフラクションの割合は、全ポリマーの 17.0 wt % であった。また、溶融張力は 95 mN であった。

30

40

#### 【0115】

##### 製造例 13

- (1) 粘土の変性
- (2) 触媒懸濁液の調製  
製造例 4 と同様に行った。
- (3) 重合

2 L のオートクレーブにヘキサンを 1.2 L、20% トリイソブチルアルミニウムを 1.0 mL、(2) で得られた触媒懸濁液を 70 mg (固形分 8.4 mg 相当) 加え、80

50

に昇温後、1-ブテンを2.4 g 加え、分圧が0.90 MPa になるようにエチレン/水素混合ガスを連続的に供給した(エチレン/水素混合ガス中の水素の濃度: 750 ppm)。90分経過後に脱圧し、スラリーを濾別後、乾燥することで63.0 g のポリマーを得た(活性: 7,500 g/g 触媒)。このポリマーのMFRは16 g/10分、密度は953.5 kg/m<sup>3</sup> であり、融点は135.2 であった。また、数平均分子量は15,500、重量平均分子量は52,700 であり、分子量27,900 および179,000 の位置にピークが観測された。また、ポリマー中に含まれる長鎖分岐数は、主鎖1000炭素数あたり0.05個であり、分子量分別した際のMn10万以上のフラクション中に含まれる長鎖分岐数は、主鎖1000炭素数あたり0.16個であった。また、分子量分別した際のMn10万以上のフラクションの割合は、全ポリマーの6.5wt%であった。また、溶融張力は35 mN であった。

10

## 【0116】

## 製造例14

## (1) 粘土の変性

## (2) 触媒懸濁液の調製

製造例4と同様に行った。

## (3) 重合

2Lのオートクレーブにヘキサンを1.2L、20%トリイソブチルアルミニウムを1.0 mL、(2)で得られた触媒懸濁液を70 mg (固形分8.4 mg 相当) 加え、80に昇温後、分圧が0.90 MPa になるようにエチレン/水素混合ガスを連続的に供給した(エチレン/水素混合ガス中の水素の濃度: 550 ppm)。90分経過後に脱圧し、スラリーを濾別後、乾燥することで58.8 g のポリマーを得た(活性: 7,000 g/g 触媒)。このポリマーのMFRは5.9 g/10分、密度は958.7 kg/m<sup>3</sup> であり、融点は136.7 であった。また、数平均分子量は16,700、重量平均分子量は58,500 であり、分子量30,100 および177,000 の位置にピークが観測された。また、ポリマー中に含まれる長鎖分岐数は、主鎖1000炭素数あたり0.04個であり、分子量分別した際のMn10万以上のフラクション中に含まれる長鎖分岐数は、主鎖1000炭素数あたり0.15個であった。また、分子量分別した際のMn10万以上のフラクションの割合は、全ポリマーの5.7wt%であった。また、溶融張力は40 mN であった。

20

30

## 【0117】

## 製造例15

## (1) 粘土の変性

1Lのフラスコに工業用アルコール(日本アルコール販売社製(商品名)エキネンF-3)300 mL 及び蒸留水300 mL を入れ、濃塩酸18.8 g 及びジメチルヘキサコシルアミン( $\text{Me}_2\text{N}(\text{C}_{26}\text{H}_{53})$ )、常法によって合成)49.1 g (120 mmol) を添加し、45 に加熱して合成ヘクトライト(Rockwood Additives 社製(商品名)ラポナイトRDS)を100 g 分散させた後、60 に昇温させてその温度を保持したまま1時間攪拌した。このスラリーを濾別後、60 の水600 mL で2回洗浄し、85 の乾燥機内で12時間乾燥させることにより140 g の有機変性粘土を得た。この有機変性粘土はジェットミル粉碎して、メジアン径を14  $\mu\text{m}$  とした。

40

## (2) 触媒懸濁液の調製

温度計と還流管が装着された300 mL のフラスコを窒素置換した後に(1)で得られた有機変性粘土25.0 g とヘキサンを108 mL 入れ、次いでジメチルシリレン(シクロペンタジエニル)(2,4,7-トリメチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリドを0.4406 g、及び20%トリイソブチルアルミニウム142 mL を添加して60 で3時間攪拌した。45 まで冷却した後に上澄み液を抜き取り、200 mL のヘキサンにて5回洗浄後、ヘキサンを200 mL 加えて触媒懸濁液を得た(固形重量分: 12.0 wt%)

## (3) 重合

50

2 Lのオートクレーブにヘキサンを1.2 L、20%トリイソブチルアルミニウムを1.0 mL、(2)で得られた触媒懸濁液を75 mg(固形分9.0 mg相当)加え、80に昇温後、1-ブテンを8.3 g加え、分圧が0.85 MPaになるようにエチレン/水素混合ガスを連続的に供給した(エチレン/水素混合ガス中の水素の濃度:850 ppm)。90分経過後に脱圧し、スラリーを濾別後、乾燥することで58.5 gのポリマーを得た(活性:6,500 g/g触媒)。このポリマーのMFRは4.0 g/10分、密度は940.5 kg/m<sup>3</sup>であり、融点は124.9であった。また、数平均分子量は21,200、重量平均分子量は74,000であり、分子量41,500および217,000の位置にピークが観測された。また、ポリマー中に含まれる長鎖分岐数は、主鎖1000炭素数あたり0.07個であり、分子量分別した際のMn10万以上のフラクション中に含まれる長鎖分岐数は、主鎖1000炭素数あたり0.18個であった。また、分子量分別した際のMn10万以上のフラクションの割合は、全ポリマーの14.8 wt%であった。また、溶融張力は49 mNであった。

10

## 【0118】

## 製造例16

## 粘土の変性

1 Lのフラスコに工業用アルコール(日本アルコール販売社製(商品名)エキネンF-3)300 mL及び蒸留水300 mLを入れ、濃塩酸18.8 g及びメチルジオレイルアミン(ライオン株式会社製(商品名)アーミンM20)53.1 g(100 mmol)を添加し、45に加熱して(Rockwood Additives社製(商品名)ラボナイトRD)を100 g分散させた後、60に昇温させてその温度を保持したまま1時間攪拌した。

20

このスラリーを濾別後、60の水600 mLで2回洗浄し、85の乾燥機内で12時間乾燥させることにより138 gの有機変性粘土を得た。この有機変性粘土はジェットミル粉碎して、メジアン径を12 μmとした。

## (2) 触媒懸濁液の調製

温度計と還流管が装着された300 mLのフラスコを窒素置換した後に(1)で得られた有機変性粘土25.0 gとヘキサンを108 mL入れ、次いでジメチルシリレン(シクロペンタジエニル)(4,7-ジメチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリドを0.4266 g、及び20%トリイソブチルアルミニウム142 mLを添加して60で3時間攪拌した。45まで冷却した後に上澄み液を抜き取り、200 mLのヘキサンにて5回洗浄後、ヘキサンを200 mL加えて触媒懸濁液を得た(固形重量分:12.0 wt%)。

30

## (3) 重合

2 Lのオートクレーブにヘキサンを1.2 L、20%トリイソブチルアルミニウムを1.0 mL、(2)で得られた触媒懸濁液を66 mg(固形分7.9 mg相当)加え、70に昇温後、1-ブテンを23.8 g加え、分圧が1.20 MPaになるようにエチレンガスを連続的に供給した。90分経過後に脱圧し、スラリーを濾別後、乾燥することで43.6 gのポリマーを得た(活性:5,500 g/g触媒)。このポリマーのMFRは7.2 g/10分、密度は953.5 kg/m<sup>3</sup>であり、融点は113.7であった。また、数平均分子量は15,600、重量平均分子量は37,300であり、分子量30,300の位置にのみピークが観測された。また、ポリマー中に含まれる長鎖分岐数は、主鎖1000炭素数あたり0.01個未満であり、分子量分別した際のMn10万以上のフラクション中に含まれる長鎖分岐数は、主鎖1000炭素数あたり0.01個未満であった。また、分子量分別した際のMn10万以上のフラクションの割合は、全ポリマーの5.0 wt%であった。また、溶融張力は10 mN未満であった。

40

## 【0119】

## 製造例17

## (1) 粘土の変性

製造例16と同様に行った。

50

## (2) 触媒懸濁液の調製

温度計と還流管が装着された300 mLのフラスコを窒素置換した後に(1)で得られた有機変性粘土25.0 gとヘキサンを108 mL入れ、次いで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を0.3485 g、及び20%トリイソブチルアルミニウム142 mLを添加して60 で3時間攪拌した。45 まで冷却した後に上澄み液を抜き取り、200 mLのヘキサンにて5回洗浄後、ヘキサンを200 mL加えて触媒懸濁液を得た(固形重量分: 12.0 wt%)。

## (3) 重合

2 Lのオートクレーブにヘキサンを1.2 L、20%トリイソブチルアルミニウムを1.0 mL、(2)で得られた触媒懸濁液を93 mg(固形分11.2 mg相当)加え、85 に昇温後、1-ブテンを15.8 g加え、分圧が1.20 MPaになるようにエチレンを連続的に供給した。90分経過後に脱圧し、スラリーを濾別後、乾燥することで67.0 gのポリマーを得た(活性: 6,000 g/g触媒)。このポリマーのMFRは200 g/10分以上であり、密度は954.7 kg/m<sup>3</sup>であり、融点は135.6 であつた。数平均分子量は8,930、重量平均分子量は18,000であり、分子量12,900の位置にのみピークが観測された。また、ポリマー中に含まれる長鎖分岐数は、主鎖1000炭素数あたり0.01個未満であり、分子量分別した際のMn10万以上のフラクションは得られなかつた。また、溶融張力は10 mN未満であつた。

10

## 【0120】

## 製造例18

20

## (1) 粘土の変性

## (2) 触媒懸濁液の調製

製造例16と同様に行った。

## (3) 重合

2 Lのオートクレーブにヘキサンを1.2 L、20%トリイソブチルアルミニウムを1.0 mL、(2)で得られた触媒懸濁液を105 mg(固形分12.6 mg相当)加え、85 に昇温後、分圧が0.90 MPaになるようにエチレンを連続的に供給した。90分経過後に脱圧し、スラリーを濾別後、乾燥することで78.1 gのポリマーを得た(活性: 6,200 g/g触媒)。このポリマーのMFRは200 g/10分以上であり、密度は948.9、融点は135.0 であつた。数平均分子量は8,700、重量平均分子量は20,000であり、分子量13,100の位置にのみピークが観測された。また、ポリマー中に含まれる長鎖分岐数は、主鎖1000炭素数あたり0.01個未満であり、分子量分別した際のMn10万以上のフラクションは得られなかつた。また、溶融張力は10 mN未満であつた。

30

## 【0121】

## 製造例19

## (1) 粘土の変性

製造例16と同様に行った

## (2) 触媒懸濁液の調製

製造例17と同様に行った。

40

## (3) 重合

2 Lのオートクレーブにヘキサンを1.2 L、20%トリイソブチルアルミニウムを1.0 mL、(2)で得られた触媒懸濁液を110 mg(固形分13.2 mg相当)加え、85 に昇温後、分圧が1.20 MPaになるようにエチレンを連続的に供給した。90分経過後に脱圧し、スラリーを濾別後、乾燥することで72.6 gのポリマーを得た(活性: 5,500 g/g触媒)。このポリマーのMFRは200 g/10分以上であり、密度は943.5 kg/m<sup>3</sup>であり、融点は132.0 であつた。数平均分子量は9,050、重量平均分子量は19,900であり、分子量13,600の位置にのみピークが観測された。また、ポリマー中に含まれる長鎖分岐数は、主鎖1000炭素数あたり0.01個未満であり、分子量分別した際のMn10万以上のフラクションは得られなかつ

50

た。また、溶融張力は10 mN未満であった。

【0122】

製造例20

(1) 粘土の変性

製造例1と同様に行った。

(2) 触媒懸濁液の調製

温度計と還流管が装着された300 mLのフラスコを窒素置換した後に(1)で得られた有機変性粘土25.0 gをヘキサン165 mLに懸濁させ、ジメチルシランジイルビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド0.3485 gおよびトリエチルアルミニウムのヘキサン溶液(1.18 M)85 mLを添加して60 で3時間攪拌した。静置して室温まで冷却後に上澄み液を抜き取り、1%トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液200 mLにて2回洗浄した。洗浄後の上澄み液を抜き出し、5%トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液にて全体を250 mLとした。次いで、別途ジフェニルメチレン(1-シクロペンタジエニル)(2,7-ジ-tert-ブチル-9-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド0.1165 gのヘキサン10 mL懸濁液に20%トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液(0.71 M)5 mLを加えることにより調製した溶液を添加して、室温で6時間攪拌した。静置して上澄み液を除去、ヘキサン200 mLにて2回洗浄後、ヘキサンを200 mL加えて触媒懸濁液を得た(固形重量分:12.0 wt%)。

10

(3) 重合

20

2 Lのオートクレーブにヘキサンを1.2 L、20%トリイソブチルアルミニウムを1.0 mL、(2)で得られた触媒懸濁液を125 mg(固形分15.0 mg相当)加え、85 に昇温後、1-ブテンを2.4 g加え、分圧が0.90 MPaになるようにエチレンを連続的に供給した。90分経過後に脱圧し、スラリーを濾別後、乾燥することで45.0 gのポリマーを得た(活性:3,000 g/g触媒)。このポリマーのMFRは4.4 g/10分であり、密度は950.7 kg/m<sup>3</sup>であり、融点は128.4 であった。数平均分子量は9,094、重量平均分子量は77,100であり、分子量10,400および168,000の位置にピークが観測された。また、ポリマー中に含まれる長鎖分岐数は、主鎖1000炭素数あたり0.11個であり、分子量分別した際のMn10万以上のフラクション中に含まれる長鎖分岐数は、主鎖1000炭素数あたり0.24個であった。また、分子量分別した際のMn10万以上のフラクションの割合は、全ポリマーの15.7 wt%であった。また、溶融張力210 mNであった。

30

【0123】

製造例21

(1) 粘土の変性

製造例16と同様に行った。

(2) 触媒懸濁液の調製

温度計と還流管が装着された300 mLのフラスコを窒素置換した後に(1)で得られた有機変性粘土25.0 gをヘキサン165 mLに懸濁させ、ジメチルシリレン(シクロペンタジエニル)(2,4,7-トリメチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリドを0.4406 gおよびトリエチルアルミニウムのヘキサン溶液(1.18 M)85 mLを添加して60 で3時間攪拌した。静置して室温まで冷却後に上澄み液を抜き取り、1%トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液200 mLにて2回洗浄した。洗浄後の上澄み液を抜き出し、5%トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液にて全体を250 mLとした。次いで、別途ジフェニルメチレン(1-シクロペンタジエニル)(9-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド0.062 gのヘキサン10 mL懸濁液に20%トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液(0.71 M)5 mLを加えることにより調製した溶液を添加して、室温で6時間攪拌した。静置して上澄み液を除去、ヘキサン200 mLにて2回洗浄後、ヘキサンを200 mL加えて触媒懸濁液を得た(固形重量分:12.0 wt%)。

40

50

### (3) 重合

2 Lのオートクレーブにヘキサンを1.2 L、20%トリイソブチルアルミニウムを1.0 mL、(2)で得られた触媒懸濁液を92 mg(固形分11.0 mg相当)加え、85に昇温後、1-ブテンを16.6 g加え、分圧が0.80 MPaになるようにエチレンを連続的に供給した。90分経過後に脱圧し、スラリーを濾別後、乾燥することで59.7 gのポリマーを得た(活性:5,430 g/g触媒)。このポリマーのMFRは12 g/10分であり、密度は932.3 kg/m<sup>3</sup>であり、融点は119.8であった。数平均分子量は19,600、重量平均分子量は74,300であり、分子量35,500の位置にピークが観測された。また、ポリマー中に含まれる長鎖分岐数は、主鎖1000炭素数あたり0.04個であり、分子量分別した際のMn10万以上のフラクション中に含まれる長鎖分岐数は、主鎖1000炭素数あたり0.07個であった。また、分子量分別した際のMn10万以上のフラクションの割合は、全ポリマーの12.5 wt%であった。また、溶融張力は15 mNであった。

10

#### 【0124】

##### 実施例1

#### [発泡中空成形体の成形]

製造例1で製造したポリエチレン系樹脂と重曹系発泡剤マスターバッチ(永和化成製、商品名EE-275F)3重量部をドライブレンドし、単層ブロー成形機((株)プラコー製)を用いて、シリンダ温度220で、厚み1.5 mm、容器容積1000 mlの発泡容器を成形した。

20

この発泡容器の見掛け比重、曲げ弾性率、加熱寸法安定性、低温衝撃性を測定した。また、発泡容器の外観を観察した。これらの結果を表1に示す。

#### 【0125】

##### 実施例2~11

ポリエチレン系樹脂を表1の樹脂に変えた以外は実施例1と同様に行った。発泡容器の評価結果を表1に示す。

#### 【0126】

##### 比較例1~12

ポリエチレン系樹脂を表2の樹脂に変えた以外は実施例1と同様に行った。発泡容器の評価結果を表2に示す。

30

#### 【0127】

【表 1】

		単位	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	
			製造例 1	製造例 2	製造例 3	製造例 6	製造例 8	製造例 9	
ポリエチレン系 樹脂	MFR	g/10分	0.60	0.25	9.9	1.4	1.6	0.79	
	密度	kg/m <sup>3</sup>	935.8	954.2	955.5	929.0	929.5	928.2	
	融点	℃	121.9	131.5	134.5	116.8	118.3	115.0	
	Mn		15,700	11,400	17,900	19,500	17,600	17,900	
	Mw		104,000	43,000	65,800	92,700	86,700	99,300	
	分子量ピーク			30,300	18,100	36,500	31,200	30,500	28,100
				205,000	189,000	297,000	183,000	155,000	229,000
	ポリマー中の長鎖分枝数	個/1000炭素	0.03	0.05	0.10	0.16	0.14	0.14	
	Mn10万以上成分中の 長鎖分枝数	個/1000炭素	0.16	0.17	0.20	0.31	0.27	0.26	
	Mn10万以上成分の割合	%	16.7	9.2	7.7	21.8	20.1	25.4	
熔融張力	mN	90	95	30	78	75	90		
発泡中空 成形体	発泡倍率	倍	2.0	1.9	2.5	2.3	2.2	2.1	
	外観	—	○	○	○	○	○	○	
	曲げ弾性率	MPa	220	570	480	180	190	200	
	加熱寸法安定性	—	○	○	○	○	○	○	
	低温衝撃性		○	○	○	○	○	○	

(続き)

		単位	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	
			製造例 11	製造例 12	製造例 13	製造例 14	製造例 15	
ポリエチレン系 樹脂	MFR	g/10分	3.7	0.35	16	5.9	4.0	
	密度	kg/m <sup>3</sup>	939.4	935.2	953.5	958.7	940.5	
	融点	℃	125.4	124.7	135.2	136.7	124.9	
	Mn		20,300	35,500	15,500	16,700	21,200	
	Mw		75,200	124,000	52,700	58,500	74,000	
	分子量ピーク			40,700	71,200	27,900	30,100	41,500
				216,000	338,000	179,000	177,000	217,000
	ポリマー中の長鎖分枝数	個/1000炭素	0.06	0.10	0.05	0.04	0.07	
	Mn10万以上成分中の 長鎖分枝数	個/1000炭素	0.17	0.20	0.16	0.15	0.18	
	Mn10万以上成分の割合	%	14.3	17.0	6.5	5.7	14.8	
熔融張力	mN	50	95	35	40	49		
発泡中空 成形体	発泡倍率	倍	2.4	2.0	2.2	2.4	2.4	
	外観	—	○	○	○	○	○	
	曲げ弾性率	MPa	270	240	450	490	280	
	加熱寸法安定性	—	○	○	○	○	○	
	低温衝撃性		○	○	○	○	○	

【 0 1 2 8 】

【表 2】

		単位	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	
			ペトロセン 203 <sup>1)</sup>	ニボロン <sup>1)</sup> #4000 <sup>1)</sup>	製造例 4	製造例 5	製造例 7	製造例 10	
ポリエチレン系 樹脂	MFR	g/10分	3.0	5.0	0.078	5.0	0.068	1.0	
	密度	kg/m <sup>3</sup>	924	965	926.1	910.3	925.3	920.0	
	融点	℃	112.3	135	112.8	79.7, 99.3	114.4	107.9	
	Mn		18,200	14,500	21,900	28,000	26,300	20,700	
	Mw		130,000	78,500	127,000	82,300	146,000	106,000	
	分子量ピーク			41,700	35,200	31,300	42,500	42,800	32,400
				—	—	248,000	261,000	261,000	250,000
	ポリマー中の長鎖分岐数	個/1000炭素	6.9	0.01未満	0.17	0.25	0.20	0.19	
	Mn10万以上成分中の 長鎖分岐数	個/1000炭素	7.3	0.01未満	0.32	0.40	0.37	0.34	
	Mn10万以上成分の割合	%	7.8	20.7	36.9	39.8	32.7	24.6	
溶融張力	mN	90	10未満	140	45	150	81		
発泡中空 成形体	発泡倍率	倍	2.1	1.1	1.3	1.9	1.3	2.0	
	外観	—	△	×	×	△	×	△	
	曲げ弾性率	MPa	23	—	—	25	—	90	
	加熱寸法安定性	—	×	—	—	×	—	×	
	低温衝撃性	—	○	—	—	○	—	○	

1) 東ソー製

(続き)

		単位	比較例 7	比較例 8	比較例 9	比較例 10	比較例 11	比較例 12	
			製造例 16	製造例 17	製造例 18	製造例 19	製造例 20	製造例 21	
ポリエチレン系 樹脂	MFR	g/10分	72	200以上	200以上	200以上	4.4	12	
	密度	kg/m <sup>3</sup>	953.5	954.7	948.9	943.5	950.7	932.3	
	融点	℃	113.7	135.6	135.0	132.0	128.4	119.8	
	Mn		15,600	8,930	8,700	9,050	9,090	19,600	
	Mw		37,300	18,000	20,000	19,900	77,100	74,300	
	分子量ピーク			30,300	12,900	13,100	13,600	10,400	35,500
				—	—	—	—	168,000	—
	ポリマー中の長鎖分岐数	個/1000炭素	0.01未満	0.01未満	0.01未満	0.01未満	0.11	0.04	
	Mn10万以上成分中の 長鎖分岐数	個/1000炭素	0.01未満	0.01未満	0.01未満	0.01未満	0.24	0.07	
	Mn10万以上成分の割合	%	5.0	0.0	0.0	0.0	15.7	12.5	
溶融張力	mN	10未満	10未満	10未満	10未満	210	15		
発泡中空 成形体	発泡倍率	倍	1.2	1.1	1.1	1.1	2.5	2.1	
	外観	—	×	×	×	×	△	×	
	曲げ弾性率	MPa	—	—	—	—	380	—	
	加熱寸法安定性	—	—	—	—	—	○	—	
	低温衝撃性	—	—	—	—	—	×	—	

【産業上の利用可能性】

【0129】

本発明の発泡中空成形体は、例えば、容器、風呂釜、ダクト、自動車部材、電気製品部材、建築部材等として用いることができる。