

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号
特許第6617623号
(P6617623)

(45) 発行日 令和1年12月11日(2019. 12. 11)

(24) 登録日 令和1年11月22日(2019. 11. 22)

(51) Int.Cl.

F I

CO8L 23/06 (2006.01)

CO8F 10/02 (2006.01)

CO8L 23/06

CO8F 10/02

請求項の数 8 (全 38 頁)

(21) 出願番号	特願2016-54008 (P2016-54008)	(73) 特許権者	303060664
(22) 出願日	平成28年3月17日 (2016. 3. 17)		日本ポリエチレン株式会社
(65) 公開番号	特開2016-183334 (P2016-183334A)		東京都千代田区丸の内一丁目1番1号
(43) 公開日	平成28年10月20日 (2016. 10. 20)	(72) 発明者	吉本 圭一
審査請求日	平成30年5月25日 (2018. 5. 25)		神奈川県川崎市川崎区夜光二丁目3番2号
(31) 優先権主張番号	特願2015-62398 (P2015-62398)		日本ポリエチレン株式会社内
(32) 優先日	平成27年3月25日 (2015. 3. 25)	(72) 発明者	田中 美穂
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国 (JP)		神奈川県川崎市川崎区夜光二丁目3番2号
			日本ポリエチレン株式会社内
		(72) 発明者	福田 真樹
			神奈川県川崎市川崎区夜光二丁目3番2号
			日本ポリエチレン株式会社内
		(72) 発明者	石濱 由之
			三重県四日市市東邦町1番 日本ポリケム株式会社内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリエチレン系樹脂組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記の特性 (I) ~ (IV) を満足するポリエチレン系樹脂 (C) 10 ~ 90 重量%と、下記の特性 (i) ~ (iii) を満足するポリエチレン系樹脂 (G) 10 ~ 90 重量%とを含有することを特徴とするポリエチレン系樹脂組成物。

特性 (I) : ポリエチレン系樹脂 (C) は、下記の成分 (A) 及び成分 (B) を含むマルチモードルポリエチレンであり、当該成分 (A) 及び成分 (B) がメタロセン触媒によってこの順で多段重合してなる。

成分 (A) : 密度 (A) が、0.900 ~ 0.950 g / cm³ であり、ハイロードメルトフローレート (HLMFR (A)、JIS K7210、温度190℃、荷重21.60 kg) が、0.1 ~ 10 g / 10分であり、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) で測定される重量平均分子量Mwと数平均分子量Mnとの比 (Mw / Mn) が、2以上5未満であるポリエチレン系樹脂。

成分 (B) : 密度 (B) が、0.900 ~ 0.970 g / cm³ であり、ハイロードメルトフローレート (HLMFR (B)、JIS K7210、温度190℃、荷重21.60 kg) が、0.5 ~ 2000 g / 10分であるポリエチレン系樹脂。

特性 (II) : 密度 (C) が、0.900 ~ 0.968 g / cm³ である。

特性 (III) : ハイロードメルトフローレート (HLMFR (C)、JIS K7210、温度190℃、荷重21.60 kg) が、0.14 ~ 70 g / 10分である。

特性 (IV) : HLMFR (A) に対するHLMFR (B) の割合 (HLMFR (B)

／HLMFR (A) が、1.5～700である。

特性 (i) : ポリエチレン系樹脂 (G) は、下記の成分 (E) 及び成分 (F) を含むマルチモーダルポリエチレンであり、当該成分 (E) 及び成分 (F) がチーグラ触媒によってこの順で多段重合してなる。

成分 (E) : 密度が、0.900～0.975 g/cm³ であり、メルトフローレート (MFR (E)、JIS K7210、温度190℃、荷重2.16 kg) が、0.05以上10 g/10分未満であるポリエチレン系樹脂。

成分 (F) : 密度が、0.900～0.975 g/cm³ であり、メルトフローレート (MFR (F)、JIS K7210、温度190℃、荷重2.16 kg) が、10以上5000 g/10分未満であるポリエチレン系樹脂。

特性 (ii) : 密度 (G) が、0.900～0.975 g/cm³ である。

特性 (iii) : メルトフローレート (MFR (G)、JIS K7210、温度190℃、荷重2.16 kg) が、1～1000 g/10分である。

【請求項2】

ポリエチレン系樹脂 (G) が、下記の特性 (iv) を満足することを特徴とする請求項1に記載のポリエチレン系樹脂組成物。

特性 (iv) : 成分 (E) と成分 (F) との合計を基準として、成分 (F) の含有重量比 (X (F)) に対する成分 (E) の含有重量比 (X (E)) の割合 (X (E) / X (F)) が、0.11～4である。

【請求項3】

ポリエチレン系樹脂 (C) が下記の特性 (V) を満足することを特徴とする請求項1又は2に記載のポリエチレン系樹脂組成物。

特性 (V) : 成分 (A) と成分 (B) との合計を基準として、成分 (B) の含有重量比 (X (B)) に対する成分 (A) の含有重量比 (X (A)) の割合 (X (A) / X (B)) が、0.11～4である。

【請求項4】

密度 (W) が、0.950～0.965 g/cm³ であり、メルトフローレート (MFR (W)、JIS K7210、温度190℃、荷重2.16 kg) が、0.1～10 g/10分であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載のポリエチレン系樹脂組成物。

【請求項5】

ハイロードメルトフローレート (HLMFR (W)、JIS K7210、温度190℃、荷重21.60 kg) が、10～500 g/10分であることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載のポリエチレン系樹脂組成物。

【請求項6】

組成物のシートの表面を画像撮影した画像中のフィッシュアイの面積率が5.0%以下であることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載のポリエチレン系樹脂組成物。

【請求項7】

組成物のシートの表面を画像撮影した画像中のフィッシュアイの面積率が3.0%以下であることを特徴とする請求項1～6のいずれか1項に記載のポリエチレン系樹脂組成物。

【請求項8】

請求項1～7のいずれか1項に記載のポリエチレン系樹脂組成物を成形してなる成形品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリエチレン系樹脂組成物に関し、更に詳しくは、成形性、耐久性及び衝撃強度に優れるうえに、高分子量ゲルに由来する凹凸が生じにくく、外観に優れた成形品を

10

20

30

40

50

製造することができるポリエチレン系樹脂組成物に関する。

【0002】

ポリエチレン樹脂は、成形加工性や各種物性に優れ、経済性や環境問題適応性が高いので、非常に広い技術分野における資材として重用され、広汎な用途に利用されている。そして、各種用途の要請に適合した樹脂とするために、2種類以上の樹脂成分を組み合わせることにより、重合体の分子量分布や組成を制御し、樹脂又は成形品の各種物性、成形性、成形品の外観等を改良する技術が種々提案されている。

【0003】

2種類以上の樹脂成分を組み合わせる方法としては、各成分をそれぞれ重合した後で、溶融混練やドライブレンドによりブレンドする方法、多段重合を連続的に行なう方法、及び、これらを組合せて行なう方法等が提案されている。そして、被改質材料にブレンドすることにより、被改質材料の物性や外観等を改質する、樹脂用改質材を用いる方法も提案されている。そして、その際、各成分や改質材の混ざりが良くない場合には、成形品の外観の悪化、機械的強度等の物性の低下の原因となりうるため、各成分や改質材が十分に混ざり合うことが好ましい。

【0004】

被改質材料にブレンドする樹脂改質材の例としては、シングルサイト触媒を担体に担持した触媒を用いた、分子量分布が相対的に小さいエチレン・ α -オレフィン共重合体がある。該重合体は、特開2005-239749号公報で説明されるように、組成分布が狭いために機械強度に優れ、被改質材料の機械強度を著しく改善することができる。

しかし、特開2005-239749号公報で説明されるように、該エチレン・ α -オレフィン共重合体は、分子量分布が狭いために、これを高分子量に重合し、被改質材料に添加して溶融混練した場合に、該エチレン・ α -オレフィン共重合体の分散が十分でなく、最終的なブレンド材料に、高分子量ゲルが生じ、製品外観を損ねることが多い。このような高分子量ゲルは、高い粘度を有し、被改質材料とのブレンド後の粘度が十分に高い場合には、分散され得るが、これには、該高分子量成分の重量分率がかなり高いことが必要である。このため、ブレンドデザインの制約を受けると共に、ブレンド後の押出し特性が制約されることから、成形品の生産効率が悪くなる。

【0005】

多段重合製品と単段重合製品とをブレンドする例としては、改良されたフィジカル特性を有するポリエチレン組成物を提供することを課題として、バイモーダル分子量分布を有する成分(A)を85~99重量%及びユニモーダル分子量分布を有する成分(B)をポリエチレン組成物であって、成分(B)は、直鎖のエチレンコポリマーであって、分子量が150,000~600,000、分子量分布が3.5~9.5、メルトフローインデックスMFR_{2.1}が0.5~10の間、コントロールされた密度が910~960 kg/m³の範囲内にあるもので、また前記成分(B)は、チーグラ-ナッタ触媒又はメタロセン触媒を用いて、成分(A)と別個に作られたもので、エンドプロダクトから計算された成分(B)の量が1~15重量%の間であるポリエチレン組成物であり、成分(A)は、第1重合ステップで低分子量フラクションを作成することが開示されている(特許文献1参照)。

しかしながら、特許文献1のものは、溶融混練する際に高分子量成分である成分(B)と直接接する成分が、低分子量フラクションとなる可能性が高く、その分子量差に由来する粘度差が大きくなるために、多段重合製品の高分子量成分と、追加する単段重合製品の高分子量成分とが、十分に分散されないおそれがあり、そのため、高分子量ゲルが発生し、製品の高度な外観が求められる用途においては、外観不良となる可能性があった。

【0006】

多段重合製品と2種類の単段重合製品とをブレンドする例としては、良好な外観を持ち、成形時の流動性に優れ、かつ耐摩耗性に優れるポリエチレン樹脂組成物及び該樹脂組成物からなる成形体を提供することを課題として、(i)密度が930~980 kg/m³であり、かつ極限粘度 $[\eta]$ が3~30 dl/gである超高分子量ポリエチレン樹脂組成

10

20

30

40

50

物 (A) 10～75質量%と、(ii) 荷重2.16kg、190℃で測定したときのMFR2が0.1g/10分以上、1g/10分未満であるポリエチレン成分(b-1)5～80質量%及び、荷重2.16kg、190℃で測定したときのMFR2が1g/10分以上、30g/10分以下であるポリエチレン成分(b-2)5～80質量%からなるポリエチレン樹脂組成物(B)とを含んで成るポリエチレン樹脂組成物(C)が開示され、超高分子量ポリエチレン樹脂組成物(A)が、極限粘度 $[\eta]$ が10～40dl/gの超高分子量ポリエチレンからなるポリエチレン成分(a-1)10～75質量%と、極限粘度 $[\eta]$ が0.1～1dl/gの低分子量ないし高分子量ポリエチレンからなるポリエチレン成分(a-2)25～90質量%を含んで成ることが開示されている(特許文献2参照)。

10

【0007】

高分子量成分の分散性は、混合時に、高分子量成分に隣接する成分の粘度差が影響し、この粘度差が小さいほど、高分子量成分の分散性が向上すると考えられる。

一般的に、分子量の異なるポリエチレン同士、言い換えれば、粘度の異なるポリエチレン同士を溶融混合する場合、両者の粘度比が小さいほうが混ざりやすく、粘度比が大きくなりすぎると、粘度の高い高分子量の成分が分散不良により偏在化、ゲルとなり、外観不良の原因となることが知られている。例えば、ニュートン流体においてはより詳細な研究がおこなわれており、粘度比の異なる液体同士を混合する場合において、高粘度液体が分散するための条件：キャピラリー数が、混練様式別に両者の粘度比によって整理できることが報告されている(H. P. Grace: Chem. Eng. Commun., 14, 225 (1982))。また、粘度比が異なる液体同士が混在する系に同じ歪を加えた場合、粘度比が大きい系ほど、高粘度液体の歪速度は小さくなり、分散不良の要因のとなることも報告されている(A. Biswas et al.: SPE-ANTEC, 336 (1994))。一方、ポリエチレン樹脂等は、非ニュートン流体であるため、粘度がせん断速度に依存するため上記知見を単純に適用することはできないが、上記知見を参考にすることができると考えられる。

20

特許文献2のものは、超高分子量ポリエチレン樹脂組成物(A)の超高分子量成分と低分子量成分の製造順序については記載がなく、超高分子量ポリエチレンからなるポリエチレン成分(a-1)と隣接する成分に関しての記載がない。また、多段重合製品と単段重合製品とをブレンドする際の、超高分子量ポリエチレンからなるポリエチレン成分(a-1)に隣接する成分の粘度差の点についても考慮されておらず記載がない。従って、特許文献2においては、外観の評価として射出成形品の光沢による方法が実証されているが、更に厳しい外観の評価が行われた場合には、高分子量ゲルが発生し、分散性不良とされる可能性がある。

30

【0008】

特許文献3には、40～80質量%の、重量平均分子量の値が300,000以上であり、多分散度 M_w/M_n の値が1～12である、高分子量のエチレンコポリマーと、20～60質量%の、重量平均分子量の値が8,000～80,000であり、多分散度 M_w/M_n の値が2.5～12である、低分子量のエチレンホモポリマー又はエチレンコポリマーと、を含み、温度190℃、負荷21.6kgの条件下で測定したメルトフローレートMFRの値が、6～14g/10分であり、密度の値が、0.94～0.97g/cm³であり、耐環境応力亀裂性ESCRの値が、150hより大きい、二モード性ポリエチレンブレンドであって、前記ポリエチレンブレンドのブレンド品質をISO13949に従って測定した値が、3より小さいことを特徴とする、二モード性ポリエチレンブレンドが開示されている。

40

【0009】

特許文献4には、メルトフローレートが0.01～10g/10分、密度が880～925Kg/m³であり、メタロセン触媒を用いてエチレンと炭素原子数4～12の α -オレフィンを共重合して得られる共重合体5～95重量部と、メルトフローレートが1～100g/10分であり、密度が926～960Kg/m³であり、メタロセン触媒又はチ

50

ーグラール・ナッタ触媒を用いてエチレンと炭素原子数4～12の α -オレフィンを共重合して得られるエチレン・ α -オレフィン共重合体5～95重量部からなり、密度が890～940 Kg/m³の成分50～95重量部と、メルトフローレートが0.01～20 g/10分であり、密度が940～970 Kg/m³のエチレン重合体又はエチレン・ α -オレフィンの共重合体からなる高密度ポリエチレンである成分5～50重量部からなる樹脂組成物が、透明性、剛性、縦方向(MD)と横方向(TD)の引裂強度のバランス、耐衝撃性、ヒートシール性、シュリンクバック性等に優れた延伸フィルムに適することが開示されている。

【0010】

特許文献5には、メタロセン触媒より製造される特定の(I)エチレンと α -オレフィンとの共重合体60～90重量%と、特定の(II)エチレン重合体又はエチレンと α -オレフィンとの共重合体10～40重量%からなり、190℃、2.16 kg荷重におけるメルトフローレートにおいて(I)に対する(II)のメルトフローレート比が0.8未満であることを特徴とするポリエチレン系樹脂組成物が、ホットタック性、ヒートシール強度などが良好で、フィッシュアイが少なく、低臭性に優れたシーラントフィルムに適することが開示されている。

しかしながら、これらの特許文献は、高分子量ゲルの発生を抑え、更に優れた外観を有する成形品を得ることについて開示が不十分であり、更なる改良が望まれている。

【0011】

特許文献6には、特定の成分(A)及び成分(B)を多段重合してなり、密度、ハイロードメルトフローレート、成分(A)と成分(B)のHLMFRの比及び成分(A)と成分(B)の含有重量比の割合が特定のものであるポリエチレン系樹脂(C)と、メタロセン触媒又はチーグラール触媒により製造され、特定の密度及びメルトフローレートであるエチレン・ α -オレフィン共重合体(D)とを、それぞれ特定量含有するポリエチレン系樹脂組成物が、分子量分布の比較的狭い高分子量成分を含むポリエチレン系樹脂(C)と、エチレン・ α -オレフィン共重合体(D)との、両者の相溶性に優れるポリエチレン系樹脂組成物であって、高分子量成分を高度に分散し、成形性、耐久性及び衝撃強度に優れるうえに、高分子量ゲルに由来する凹凸が生じにくく、外観に優れた成形品を製造することができることが開示されている。

しかしながら、近年、市場では生産性向上のための成形サイクルの短縮や、低コスト、環境負荷低減などのための薄肉軽量化の動きが顕著であり、材料の成形性と剛性、耐久性及び衝撃強度をより高度にバランスさせることが求められている。

そのため、より高分子量化した高分子量成分を高度に分散させることが求められており、特許文献6よりも高分子量化した高分子量成分を特許文献6と同様に分散させる、もしくは、特許文献6と同等の高分子量成分を、特許文献6よりも高度に分散させることができる技術が、依然として求められているのが現状である

【0012】

一方、清涼飲料用などの熱可塑性樹脂容器における蓋部材用のポリエチレン系樹脂材料の分野において、高速成形性、高流動性、剛性、耐衝撃性、耐久性、耐熱性、滑り性、低臭気性、食品安全性をはじめ、開栓性や密封性も良好であり、更に、高温での取扱い時における炭酸飲料内圧による耐ストレスクラック性やFNC T破断性能及び引張降伏強度などの機械的特性にも優れるなど多数の諸性能を併せおしなべてバランス良く向上させた樹脂材料が要望されている。

【0013】

例えば、特許文献7には、清涼飲料用容器などの容器蓋部材用として好適な成形材料として、下記の成分(A)を20重量%以上30重量%未満及び成分(B)を70重量%を超え80重量%以下含有する組成物であって、下記の特性(1)及び(2)を満たすことを特徴とする、容器用及び容器蓋用ポリエチレン系樹脂成形材料が提案されている。

成分(A)：温度190℃・荷重21.6 Kgにおけるメルトフローレート(HLMFR)が0.1～1.0 g/10分、密度が0.910～0.930 g/cm³のエチレン系

10

20

30

40

50

重合体

成分 (B) : 温度 190°C ・荷重 2.16Kg におけるメルトフローレート (MFR) が $150\text{g}/10\text{分}$ 以上 $400\text{g}/10\text{分}$ 未満、密度が $0.960\text{g}/\text{cm}^3$ 以上のエチレン系重合体

特性 (1) : MFR が $0.4\text{g}/10\text{分}$ 以上 $2.0\text{g}/10\text{分}$ 未満、HLMFR が $70\text{g}/10\text{分}$ 以上 $180\text{g}/10\text{分}$ 未満、且つ HLMFR/MFR が $100\sim 200$ である特性

特性 (2) : 密度が $0.953\text{g}/\text{cm}^3$ 以上 $0.965\text{g}/\text{cm}^3$ 未満である

【0014】

また、特許文献 8 には、下記の特性 (1) ~ (3) を満たすポリエチレン系重合体を主成分として含むことを特徴とする容器蓋用ポリエチレン系樹脂成形材料が提案されている。

特性 (1) : 温度 190°C ・荷重 2.16Kg におけるメルトフローレート (MFR) が $0.8\text{g}/10\text{分}$ 以上 $5.0\text{g}/10\text{分}$ 未満で、温度 190°C ・荷重 21.6Kg におけるメルトフローレート (HLMFR) が $180\text{g}/10\text{分}$ 以上 $400\text{g}/10\text{分}$ 以下であり、且つ HLMFR/MFR が $80\sim 200$ である

特性 (2) : 密度が $0.955\text{g}/\text{cm}^3$ 以上 $0.970\text{g}/\text{cm}^3$ 以下である

特性 (3) : 分子量 10^5 以上の成分の、 ^{13}C -NMR スペクトルの測定値から求めた CSD (コモノマー・シーケンズ・ディストリビューション) の値が $0.0\sim 3.0$ である。

しかしながら、上記のような優れた材料が開示されているが、更に性能の向上した材料が求められており、高分子量ゲルに由来する凹凸の少ない、表面外観に優れ、機械的強度等の物性と成形性のバランスに優れた材料が要望されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0015】

【特許文献 1】特表平 10-510569 号公報

【特許文献 2】特開 2006-036988 号公報

【特許文献 3】特表 2002-528586 号公報

【特許文献 4】特開 2005-089693 号公報

【特許文献 5】特開 2007-137920 号公報

【特許文献 6】特開 2014-208817 号公報

【特許文献 7】特開 2008-019404 号公報

【特許文献 8】特開 2011-231316 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0016】

本発明の目的は、上記した従来技術の問題点に鑑み、成形性、剛性、耐ストレスクラック性及び衝撃強度に優れるうえに、高分子量ゲルに由来する凹凸が生じにくく、外観に優れた成形品を製造することができるポリエチレン系樹脂組成物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0017】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、特定の成分 (A) 及び成分 (B) を多段重合してなり、密度、ハイロードメルトフローレート (JIS K7210、温度 190°C 、荷重 21.60kg 、以下、「HLMFR」ともいう。)、成分 (A) と成分 (B) の HLMFR の比及び成分 (A) と成分 (B) の含有重量比の割合が特定のものであるポリエチレン系樹脂 (C) と、特定の成分 (E) 及び特定の成分 (F) からなり、密度、メルトフローレート (JIS K7210、温度 190°C 、荷重 2.16kg 、以下、「MFR」ともいう。)、成分 (E) と成分 (F) の含有重量比率の割合が特定の物であるポリエチレン系樹脂 (G) とを、それぞれ特定量含有するポリエチレン系樹脂組成物が、分子量分布の比較的狭い高分子量成分を含むポリエチレン系樹脂 (C)

と、ポリエチレン系樹脂（G）との、両者の相溶性に優れるポリエチレン系樹脂組成物であって、高分子量成分を高度に分散し、成形性、耐久性及び衝撃強度に優れるうえに、高分子量ゲルに由来する凹凸が生じにくく、外観に優れた成形品を製造することができるポリエチレン系樹脂組成物であることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0018】

すなわち、本発明の第1の発明によれば、下記の特性（I）～（IV）を満足するポリエチレン系樹脂（C）10～90重量%と、下記の特性（i）～（iii）を満足するポリエチレン系樹脂（G）10～90重量%とを含有することを特徴とするポリエチレン系樹脂組成物が提供される。

特性（I）：ポリエチレン系樹脂（C）は、下記の成分（A）及び成分（B）を含むマルチモードルポリエチレンであり、当該成分（A）及び成分（B）がメタロセン触媒によってこの順で多段重合してなる。

成分（A）：密度（A）が、 $0.900 \sim 0.950 \text{ g/cm}^3$ であり、ハイロードメルトフローレート（HLMFR（A））、JIS K7210、温度190℃、荷重21.60kg）が、 $0.1 \sim 10 \text{ g/10分}$ であり、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）で測定される重量平均分子量Mwと数平均分子量Mnとの比（Mw/Mn）が、2以上5未満であるポリエチレン系樹脂。

成分（B）：密度（B）が、 $0.900 \sim 0.970 \text{ g/cm}^3$ であり、ハイロードメルトフローレート（HLMFR（B））、JIS K7210、温度190℃、荷重21.60kg）が、 $0.5 \sim 2000 \text{ g/10分}$ であるポリエチレン系樹脂。

特性（II）：密度（C）が、 $0.900 \sim 0.968 \text{ g/cm}^3$ である。

特性（III）：ハイロードメルトフローレート（HLMFR（C））、JIS K7210、温度190℃、荷重21.60kg）が、 $0.14 \sim 70 \text{ g/10分}$ である。

特性（IV）：HLMFR（A）に対するHLMFR（B）の割合（HLMFR（B）/HLMFR（A））が、1.5～700である。

特性（i）：ポリエチレン系樹脂（G）は、下記の成分（E）及び成分（F）を含むマルチモードルポリエチレンであり、当該成分（E）及び成分（F）がチーグラ触媒によってこの順で多段重合してなる。

成分（E）：密度が、 $0.900 \sim 0.975 \text{ g/cm}^3$ であり、メルトフローレート（MFR（E））、JIS K7210、温度190℃、荷重2.16kg）が、0.05以上10g/10分未満であるポリエチレン系樹脂。

成分（F）：密度が、 $0.900 \sim 0.975 \text{ g/cm}^3$ であり、メルトフローレート（MFR（F））、JIS K7210、温度190℃、荷重2.16kg）が、10以上5000g/10分未満であるポリエチレン系樹脂。

特性（ii）：密度（G）が、 $0.900 \sim 0.975 \text{ g/cm}^3$ である。

特性（iii）：メルトフローレート（MFR（G））、JIS K7210、温度190℃、荷重2.16kg）が、 $1 \sim 1000 \text{ g/10分}$ である。

また、本発明の第2の発明によれば、第1の発明において、ポリエチレン系樹脂（G）が、下記の特性（iv）を満足することを特徴とするポリエチレン系樹脂組成物が提供される。

特性（iv）：成分（E）と成分（F）との合計を基準として、成分（F）の含有重量比（X（F））に対する成分（E）の含有重量比（X（E））の割合（X（E）/X（F））が、0.11～4である。

【0019】

また、本発明の第3の発明によれば、第1又は2の発明において、ポリエチレン系樹脂（C）が下記の特性（V）を満足するポリエチレン系樹脂組成物が提供される。

特性（V）：成分（A）と成分（B）との合計を基準として、成分（B）の含有重量比（X（B））に対する成分（A）の含有重量比（X（A））の割合（X（A）/X（B））が、0.11～4である。

【0020】

10

20

30

40

50

また、本発明の第4の発明によれば、第1～3のいずれかの発明において、密度（W）が、 $0.950 \sim 0.965 \text{ g/cm}^3$ であり、メルトフローレート（MFR（W）、JIS K7210、温度 190°C 、荷重 2.16 kg ）が、 $0.1 \sim 10 \text{ g/10分}$ であることを特徴とするポリエチレン系樹脂組成物が提供される。

【0021】

また、本発明の第5の発明によれば、第1～4のいずれかの発明において、ハイロードメルトフローレート（HLMFR（W）、JIS K7210、温度 190°C 、荷重 21.60 kg ）が、 $10 \sim 500 \text{ g/10分}$ であることを特徴とするポリエチレン系樹脂組成物が提供される。

【0022】

また、本発明の第6の発明によれば、第1～5のいずれかの発明において、組成物のシートの表面を画像撮影した画像中のフィッシュアイの面積率が 5.0% 以下であることを特徴とするポリエチレン系樹脂組成物が提供される。

【0023】

また、本発明の第7の発明によれば、第1～6のいずれかの発明において、組成物のシートの表面を画像撮影した画像中のフィッシュアイの面積率が 3.0% 以下であることを特徴とするポリエチレン系樹脂組成物が提供される。

【0024】

また、本発明の第8の発明によれば、第1～7のいずれかの発明のポリエチレン系樹脂組成物を成形してなる成形品が提供される。

【発明の効果】

【0025】

本発明のポリエチレン系樹脂組成物は、高分子量成分である特定の成分（A）と、成分（A）に対して低い分子量を有する特定の成分（B）とを、成分（A）及び成分（B）を多段重合して得られる構造からなるポリエチレン系樹脂（C）、好ましくは成分（A）及び成分（B）をこの順で多段重合して得られる構造からなるポリエチレン系樹脂（C）と、特定の成分（E）と、成分（E）に対して低い分子量を有する特定の成分（F）とを、成分（E）及び成分（F）を多段重合して得られる構造からなるポリエチレン系樹脂（G）、好ましくは成分（E）及び成分（F）をこの順で多段重合して得られる構造からなるポリエチレン系樹脂（G）とを、それぞれ特定量含有するポリエチレン系樹脂組成物であることから、例えば高分子量成分（A）の粘度が高く、分子量分布が比較的狭い場合であっても、成分（C）の粒子の中心部分に存在する成分（B）と成分（G）の表面部分に存在する成分（E）とが、成分（C）と成分（G）を熔融混練する際に、成分（A）の分散を促すため、両者の相溶性に優れるポリエチレン系樹脂組成物であるという効果がある。従って、分子量分布の比較的狭い高分子量成分を比較的少なく含み、成分（G）（被改質材料）とブレンドした後の粘度をさほど高くすることなく、高度に分散することができ、成形性、耐久性及び衝撃強度に優れるうえに、高分子量ゲルに由来する凹凸が生じにくく、外観及び押出し特性に優れた成形品を製造することができるため、特に、比較的高い流動性が求められる傾向がある射出成形及び圧縮成形に好適なポリエチレン系樹脂組成物であるという効果がある。

従って、本発明のポリエチレン系樹脂組成物は、物性及び外観が優れた成形体を得ることができるため、高度な物性及び外観が要求される分野での用途等に好適に使用できるという効果がある。

【発明を実施するための形態】

【0026】

本発明のポリエチレン系樹脂組成物及びそれよりなる成形体は、特性（I）～（IV）を満足するポリエチレン系樹脂（C） $10 \sim 90$ 重量％と、特性（i）～（iii）、好ましくは特性（i）～（iv）を満足するポリエチレン系樹脂（G） $10 \sim 90$ 重量％とを含有することを特徴とするものである。

以下、本発明を、項目毎に、詳細に説明する。

【0027】

1. ポリエチレン系樹脂 (C)

本発明のポリエチレン系樹脂組成物に用いられるポリエチレン系樹脂 (C) は、下記の特性 (I) ~ (IV) を満足することが必要であり、特性 (V) を満足することが好ましい。

特性 (I) : ポリエチレン系樹脂 (C) が下記の成分 (A) 及び成分 (B) を含むマルチモーダルポリエチレンであり、好ましくは多段重合してなり、更に好ましくは成分 (A) 及び成分 (B) をこの順で多段重合してなる。

成分 (A) : 密度 (A) が、 $0.900 \sim 0.950 \text{ g/cm}^3$ であり、ハイロードメルトフローレート (HLMFR (A))、JIS K7210、温度 190°C 、荷重 21.60 kg が、 $0.1 \sim 10 \text{ g/10分}$ であるポリエチレン系樹脂。

成分 (B) : 密度 (B) が、 $0.900 \sim 0.970 \text{ g/cm}^3$ であり、ハイロードメルトフローレート (HLMFR (B))、JIS K7210、温度 190°C 、荷重 21.60 kg が、 $0.5 \sim 2000 \text{ g/10分}$ であるポリエチレン系樹脂。

特性 (II) : 密度 (C) が、 $0.900 \sim 0.968 \text{ g/cm}^3$ である。

特性 (III) : ハイロードメルトフローレート (HLMFR (C))、JIS K7210、温度 190°C 、荷重 21.60 kg が、 $0.14 \sim 70 \text{ g/10分}$ である。

特性 (IV) : HLMFR (A) に対する HLMFR (B) の割合 (HLMFR (B) / HLMFR (A)) が、 $1.5 \sim 700$ である。

特性 (V) : 成分 (A) と成分 (B) との合計を基準として、成分 (B) の含有重量比 (X (B)) に対する成分 (A) の含有重量比 (X (A)) の割合 (X (A) / X (B)) が、 $0.11 \sim 4$ である。

【0028】

マルチモーダルポリエチレンは、ポリエチレン組成物が2以上の成分を有するものをいう。各成分が、分子量、モノマー組成、密度、長鎖分岐濃度、長鎖分岐分布又はそれらの組合せにおいて、それぞれ異なる。また、マルチモーダルポリエチレンは、複数の異なる分子量画分から構成されるものであってもよいし、複数の異なるコモノマー含有量をもたらす画分から構成されるものであってもよいし、複数の異なる重合条件下で製造されているポリエチレン画分を含むものであってもよい。「マルチモーダル」の接頭辞「マルチ」は、ポリエチレン組成物を構成するポリマー画分の数が増加することを意味する。従って、例えば、二つの画分からなる組成物は「バイモーダル」と呼ばれ、三つの画分からなる組成物は「トリモーダル」と呼ばれる。

このようなマルチモーダルポリエチレンの分子量分布曲線、即ちその分子量の関数としてのポリマー重量画分のグラフは、二つ以上の極大値を有する形状、又は複数の分子量分布曲線に分割できるような形状を示すものが挙げられる。

【0029】

(1) 特性 (I)

(1-1) 成分 (A)

成分 (A) は、ポリエチレン系樹脂であって、密度 (A) が、 $0.900 \sim 0.950 \text{ g/cm}^3$ であり、HLMFR (A) が、 $0.1 \sim 10 \text{ g/10分}$ であることが必要である。

本発明における成分 (A) の密度 (A) は、 $0.900 \sim 0.950 \text{ g/cm}^3$ であることが必要であり、好ましくは $0.910 \sim 0.935 \text{ g/cm}^3$ 、更に好ましくは $0.915 \sim 0.935 \text{ g/cm}^3$ である。密度 (A) が 0.900 g/cm^3 未満では、剛性が不十分となるため好ましくない。一方、密度 (A) が 0.950 g/cm^3 より大きいと衝撃強度や耐ストレスクラック性等が不十分となるため好ましくない。

なお、本明細書において、ポリエチレン系樹脂及びポリエチレン系樹脂組成物の密度は、JIS K7112 (1999年版) : A法 (水中置換法) により測定したときの値をいう。

密度 (A) は、主に成分 (A) の製造時の α -オレフィンの量により調整することがで

きる。

【0030】

本発明における成分(A)のハイロードメルトフローレート(HLMFR(A)、JIS K7210、温度190℃、荷重21.60kg)は、0.1~10g/10分であることが必要である。好ましくは0.1~5g/10分、更に好ましくは0.1~3g/10分、好適には0.1~1g/10分未満である。HLMFR(A)が0.1g/10分未満では、混ざり性が不十分となるため好ましくない。一方、HLMFR(A)が10g/10分より大きいと衝撃強度や耐ストレスクラック性等が不十分となるため好ましくない。

【0031】

なお、本明細書において、ポリエチレン系樹脂及びポリエチレン系樹脂組成物のHLMFRは、JIS K7210の「プラスチック―熱可塑性プラスチックのメルトマスフローレート(MFR)及びメルトポリウムフローレート(MVR)の試験方法」に準拠して測定したときの値をいう。

HLMFR(A)は、主に成分(A)の製造時の水素量により調整することができる。

【0032】

成分(A)のゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定される重量平均分子量Mwと数平均分子量Mnとの比(Mw/Mn(A))は、2以上5未満であることが好ましい。Mw/Mn(A)が2未満では、混ざり性が不十分となるため好ましくない。一方、Mw/Mn(A)が5より大きいと衝撃強度や耐ストレスクラック性等が不十分となるため好ましくない。

成分(A)のMw/Mnは、好ましくは2.0以上、例えば2.5以上、3.0以上、3.5以上であり、好ましくは5.0未満、例えば4.5以下、4.0以下、3.8以下である。成分(A)のMw/Mnは、上記の下限値のいずれか及び上限値のいずれかによって限定することができる。例えば、2.0~5.0未満、2.0~4.5、2.5~4.0、3.0~5.0未満、3.5~3.8等である。

【0033】

なお、本明細書において、ポリエチレン系樹脂及びポリエチレン系樹脂組成物のMw/Mnは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定される重量平均分子量Mwと数平均分子量Mnから計算される値をいう。

Mw/Mn(A)は、主に成分(A)の触媒種により調整することができ、好ましくはメタロセン触媒由来のポリエチレンが挙げられる。

【0034】

(1-2)成分(B)

成分(B)は、ポリエチレン系樹脂であって、密度(B)が、0.900~0.970g/cm³であり、HLMFR(B)が、0.5~2000g/10分であることが必要である。

【0035】

本発明における成分(B)の密度(B)は、0.900~0.970g/cm³であることが必要であり、好ましくは0.910~0.965g/cm³、更に好ましくは0.915~0.965g/cm³である。密度(B)が0.900g/cm³未満では、剛性が不十分となるため好ましくない。一方、密度(B)が0.970g/cm³より大きいと衝撃強度や耐ストレスクラック性等が不十分となるため好ましくない。

密度(B)は、主に成分(B)の製造時の α -オレフィンの量により調整することができる。

【0036】

本発明における成分(B)のハイロードメルトフローレート(HLMFR(B)、JIS K7210、温度190℃、荷重21.60kg)は、0.5~2000g/10分であることが必要である。好ましくは0.5~1000g/10分、更に好ましくは0.5~100g/10分、更に好ましくは0.5~80g/10分である。HLMFR(B)

）がこの範囲にあると、ポリエチレン系樹脂（C）と（D）を溶融混練する際に高分子量成分（A）をより高度に分散するため好ましい。HLMFR（B）が0.5 g/10分未満では、成分（B）の高分子量ゲルが発生し、混ざり性が不十分となるため好ましくない。一方、HLMFR（B）が2000 g/10分より大きいと成分（A）の分散が不十分となるため好ましくない。

HLMFR（B）は、主に成分（B）の製造時の水素量により調整することができる。

成分（B）のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）で測定される重量平均分子量Mwと数平均分子量Mnとの比（Mw/Mn（B））は、2以上15未満であることが好ましい。Mw/Mn（B）が2未満では、混ざり性が不十分となるため好ましくない。一方、Mw/Mn（B）が15より大きいと衝撃強度や耐ストレスクラック性等が

10

成分（B）のMw/Mnは、好ましくは2.0以上、例えば3.0以上、4.0以上、5.0以上であり、好ましくは15.0未満、例えば14以下、13以下、12以下である。成分（B）のMw/Mnは、上記の下限値のいずれか及び上限値のいずれかによって限定することができる。例えば、2.0～15.0未満、2.0～14、3.0～13、5.0～15.0未満、5～12等である。

なお、本明細書において、ポリエチレン系樹脂及びポリエチレン系樹脂組成物のMw/Mnは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）で測定される重量平均分子量Mwと数平均分子量Mnから計算される値をいう。

Mw/Mnは、主に成分（B）の触媒種により調整することができ、好ましくはメタロセン触媒由来のポリエチレンが挙げられる。

20

【0037】

（2）特性（II）～（IV）

本発明のポリエチレン系樹脂（C）は、特性（I）に加え、下記の特性（II）～（IV）を満足することを必要とする。

特性（II）：密度（C）が、0.900～0.968 g/cm³である。

特性（III）：HLMFR（C）が、0.14～70 g/10分である。

特性（IV）：HLMFR（A）に対するHLMFR（B）の割合（HLMFR（B）/HLMFR（A））が、1.5～700である。

【0038】

30

（2-1）特性（II）

本発明のポリエチレン系樹脂（C）の密度（C）は、0.900～0.968 g/cm³であることが必要であり、好ましくは0.910～0.959 g/cm³、更に好ましくは0.915～0.956 g/cm³である。密度（C）が0.900 g/cm³未満では、剛性が不十分となるため好ましくない。一方、密度（C）が0.968 g/cm³より大きいと衝撃強度や耐ストレスクラック性等が不十分となるため好ましくない。

密度（C）は、主に成分（A）、（B）それぞれの製造時のα-オレフィン量及び成分（A）、（B）の重合比率により調整することができる。

【0039】

（2-2）特性（III）

40

本発明におけるポリエチレン系樹脂（C）のハイルードメルトフローレート（HLMFR（C））、JIS K7210、温度190℃、荷重21.60 kg）は、0.14～70 g/10分であることが必要である。好ましくは0.15～40 g/10分、更に好ましくは0.16～20 g/10分である。HLMFR（C）が0.14 g/10分未満では、混ざり性が不十分となるため好ましくない。一方、HLMFR（C）が70 g/10分より大きいと衝撃強度や耐ストレスクラック性等が不十分となるため好ましくない。

HLMFR（C）は、主に成分（A）、（B）それぞれの製造時の水素量及び成分（A）、（B）の重合比率により調整することができる。

【0040】

（2-3）特性（IV）

50

本発明のポリエチレン系樹脂（Ｃ）において、 HLMFR（A） に対する HLMFR（B） の割合（ $\text{HLMFR（B）} / \text{HLMFR（A）}$ ）は、 $1.5 \sim 700$ であることが必要である。好ましくは $1.5 \sim 600$ 、更に好ましくは $1.5 \sim 500$ である。

【0041】

$\text{HLMFR（B）} / \text{HLMFR（A）}$ の値は、成分（Ａ）と成分（Ｂ）の粘度差を表すものと考えられる。従って、 $\text{HLMFR（B）} / \text{HLMFR（A）}$ がこの範囲にあると、成分（Ａ）と成分（Ｂ）の粘度差が小さくなり、ポリエチレン系樹脂（Ｃ）とエチレン・ α -オレフィン共重合体（Ｄ）を溶融混練する際に高分子量成分（Ａ）をより高度に分散するため、好ましい。 $\text{HLMFR（B）} / \text{HLMFR（A）}$ が 1.5 未満では、成分（Ａ）と成分（Ｂ）の粘度差がほとんどないために、成分（Ｂ）の分子量が成分（Ａ）に近づき、成分（Ａ）同様高い粘度を示すようになり、成分（Ｂ）自身が成分（Ａ）と共に、ポリエチレン系樹脂（Ｃ）とエチレン・ α -オレフィン共重合体（Ｄ）を溶融混練する際に、高分子量ゲルとなるため、好ましくない。一方、 $\text{HLMFR（B）} / \text{HLMFR（A）}$ が 700 より大きいと成分（Ａ）と成分（Ｂ）の粘度差が大きすぎるために、成分（Ａ）の分散が不十分となり好ましくない。

10

$\text{HLMFR（B）} / \text{HLMFR（A）}$ は、主に成分（Ａ）、（Ｂ）それぞれの製造時の水素量により調整することができる。

【0042】

（２－４）特性（Ｖ）

本発明のポリエチレン系樹脂（Ｃ）において、成分（Ａ）と成分（Ｂ）との合計を基準として、成分（Ｂ）の含有重量比（ $X（B）$ ）に対する成分（Ａ）の含有重量比（ $X（A）$ ）の割合（ $X（A） / X（B）$ ）が、 $0.11 \sim 4$ であることが好ましい。より好ましくは $0.3 \sim 3$ 、更に好ましくは $0.4 \sim 2.5$ である。

20

成分（Ａ）及び成分（Ｂ）をこの順で多段重合する場合、 $X（A） / X（B）$ の値は、成分（Ｃ）の粒子の外表面に存在する、先に製造した高分子量成分（Ａ）が、中心部に存在する後で製造した成分（Ｂ）により、溶融混練前の成分（Ｃ）の粒子の状態でどれだけ押し広げられ、拡散されるかを表すものと考えられる。従って、 $X（A） / X（B）$ がこの範囲にあると、溶融混練前の成分（Ｃ）の粒子の外表面に存在する、高分子量成分（Ａ）の拡散が十分であるため好ましい。 $X（A） / X（B）$ が 0.11 未満では、実際の多段重合の場合、成分（Ａ）の製造で比率調整のために触媒活性を落とす必要があり、成分（Ｃ）の生産性を落とすため好ましくない。一方、 $X（A） / X（B）$ が 4 より大きいと溶融混練前の成分（Ｃ）の粒子の外表面に存在する、高分子量成分（Ａ）の拡散が不十分であるため好ましくない。

30

$X（A） / X（B）$ は、主に成分（Ａ）と成分（Ｂ）の各重合量により調整することができる。

【0043】

（３）ポリエチレン系樹脂（Ｃ）の製造方法

本発明のポリエチレン系樹脂（Ｃ）は、成分（Ａ）及び成分（Ｂ）をこの順で多段重合して得たものであることが好ましい。多段重合は、連続多段重合であることがより好ましい。

40

一般に、高分子量成分の分散性は、混合時に、高分子量成分に隣接する成分の粘度差が影響し、この粘度差が小さいほど、高分子量成分の分散性が向上するとされている。

本発明のポリエチレン系樹脂組成物は、上記特定の物性を満足し、成分（Ａ）を先に重合し、その後、多段重合により、特定の成分（Ｂ）を製造するといった特定の製法により製造されることにより、ポリエチレン系樹脂（Ｃ）の粒子の外表面に存在する、先に製造した高分子量成分（Ａ）が、中心部に存在する後で製造した成分（Ｂ）により、溶融混練前のポリエチレン系樹脂（Ｃ）の粒子の状態で押し広げられ、拡散すると推定される。

ポリエチレン系樹脂（Ｇ）（被改質材料）との溶融混練時に高分子量成分（Ａ）に隣接する成分としては、成分（Ｂ）の他にポリエチレン系樹脂（Ｇ）が考えられ、ポリエチレン系樹脂（Ｇ）中の成分（Ｅ）の影響が大きいと考えられるが、これについてはポリエチ

50

レン系樹脂（G）の製造方法の項で後述する。成分（A）の分散性に対する、成分（A）と成分（B）の粘度差の影響は、成分（A）と成分（E）の粘度差の影響と比較し、大きいと考えられる。これは、成分（A）が、連続重合で製造した成分（B）との親和性が高いために、後で加えるポリエチレン系樹脂（G）中の成分（E）との粘度比よりも、成分（B）との粘度比の影響を強く受けるためと考えられる。

このようにして、本発明のポリエチレン系樹脂組成物を用いた組成物の成形品においては、高分子量成分である成分（A）が高度に分散され、高分子量ゲルの発生も抑え、外観を損なうことなく成形品の衝撃強度、剛性、耐ストレスクラック性等の機械強度を高度に改良することができるものと考えられる。

ここで、「高度に分散される」とは、具体的には、以下に述べる測定方法（＜混ざり性評価法＞）にて、フィッシュアイを測定したときに、評価が4以下であるものをいう。

従って、本発明のポリエチレン系樹脂組成物を用いた組成物の成形品は、高分子量ゲルの発生が抑えられ、物性等の改良のために、分子量分布の比較的狭い高分子量成分を比較的少なく含み、本発明のポリエチレン系樹脂組成物全体としての粘度が高分子量成分とかけ離れて低いにもかかわらず、成形品とした際には、分散性不良から生じる高分子量ゲルによる凹凸が発生せず、外観が優れたものとなると推定される。

【0044】

＜混ざり性評価法＞

本発明の組成物のフィッシュアイは、以下の方法により測定することができる。

測定するサンプルを、厚さ0.35mmのモールドと、圧縮加工用及び冷却用の2つのプレス成形機により、第1の工程で180℃の温度、100kgf/cm²の圧力にて圧縮加工し、第2の工程で30℃の温度、50kgf/cm²の圧力で冷却して厚さ0.4mmのプレスシートを成形する。このプレスシートをカットし、50×50×0.4mmの試験片とする。

次に、当該試験片を、二軸延伸装置で延伸する。二軸延伸装置は、例えば、柴山科学器械製作所社製二軸延伸装置SS-60型を使用し、温度150℃、延伸速度60mm/minにて当該試験片を2倍に延伸する。延伸の手順は、当該試験片の端四方1cm部分を二軸延伸装置の4点のチャック部でチャックし、プレスシートのチャックしていない中央部分が30×30mmの正方形となるようにセットする。その後、この試験片を130～170℃の温度に加熱し、対角し合うチャック間の距離が60mmとなるまで二軸延伸し、チャックをしていない中央部が約2倍に延伸したシートを作成する。

二軸延伸されたシートのほぼ中央に位置する30×30mmの正方形の範囲の表面を、反射式の3D顕微鏡を用いて画像撮影を行なう。3D顕微鏡の倍率は、10倍であり、撮影されるシートの範囲（一視野）は、10×10mmである。測定の信頼性を高めるため、当該測定は、1つのサンプルに対し、上記シート中央に位置する30×30mmの正方形の範囲で、各撮影視野が重ならないように、4回撮影を行なう。撮影された画像をフィッシュアイ部分、及び非フィッシュアイ部分（均一なマトリックス部分）に2値化処理する。2値化処理の条件は、測定者が、適宜探索し、設定することができる。

2値化処理された画像をスキャナーで読み込んでデジタル化し、画像データとする。

スキャナーの解像度は、600dpi以上であり、好ましくは900dpi以上である。スキャナーは、例えば、スキャナーGT-F670（EPSON社製、解像度：4800dpi）を用いることができる。

画像データの解析は、例えばパーソナルコンピュータとその上で実行されるソフトウェアプログラムにより実現される。画像データは、パーソナルコンピュータで処理することにより、粒子個々の面積、周囲長、長短径比、粒径、円形度などの特徴パラメータの算出を行なうことができる。この場合の特徴パラメータの算出は、一般に市販されている画像処理ソフトウェアなどを利用できる。市販の画像解析ソフトウェアとしては、例えば、三谷商事社製のWinROOF等を用いることができる。

画像データは、画像の黒色部分及び白色部分の配色のしきい値を定め、ある適当なレベルで2値化され処理される。2値化処理の条件は、測定者が、適宜、探索し設定すること

10

20

30

40

50

ができる。

画像解析は、公知の手段により、各粒子の面積、周囲長、最大長、最大長垂直長（最大長に垂直な方向における長さ）などを算出し、それらから粒子の各種のパラメータを粒子ごとに算出することができる。算出されるパラメータには、粒子の円相当径（粒子の画像の面積に等しい面積の円の直径）、円形度（粒子の画像の面積に等しい面積の円の周囲長と画像の周囲長の比）、アスペクト比（粒子の画像の最大長と最大長垂直長の比）などがある。

なお、円相当径は、円相当径＝（粒子の画像の面積値／ π ）^{1/2}×2、円形度は、円形度＝（粒子の画像の面積値を持つ円の周囲長）／（粒子の画像の周囲長）、アスペクト比は、（粒子の画像の最大長）／（粒子の画像の最大長垂直長）により算出される。

10

本発明において、フィッシュアイの測定として、画像中に占めるフィッシュアイの面積率を求める。1サンプルのフィッシュアイの面積率は、1つの試験片上で撮影された4視野で、それぞれ得られた測定値の平均値を算出する。

例えば、画像中に占めるフィッシュアイの面積率が0.2%以下の場合を「1」、0.2超～0.5%の場合を「2」、0.5超～3.0%の場合を「3」、3.0超～5.0%の場合を「4」、5.0超～10.0%の場合を「5」、10.0%超の場合を「6」として、評価することができる。

【0045】

上記測定法によれば、例えば、射出成形品の光沢により評価する場合よりも、更に細かいフィッシュアイの測定を行なうことができるため、高度な分散性の評価として用いることができる。

20

【0046】

成分（A）及び成分（B）のポリエチレン系樹脂の種類としては、エチレンの単独重合体及び／又はエチレンと α -オレフィンとの共重合体であることが好ましく、すなわち、エチレン系重合体であることが好ましいが、より機械強度を向上させるために、成分（A）及び成分（B）は、エチレン・ α -オレフィン共重合体であることが更に好ましい。

成分（A）及び成分（B）は、エチレンの単独重合又はエチレンと炭素数3～12の α -オレフィン、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-オクテン等との共重合により得られる。また、改質を目的とする場合のジエンとの共重合も可能である。このとき使用されるジエン化合物の例としては、ブタジエン、1,4-ヘキサジエン、エチリデンノルボルネン、ジシクロペンタジエン等を挙げることができる。

30

なお、成分（A）及び成分（B）の重合の際のコモノマー含有率は、任意に選択することができるが、例えば、エチレンと炭素数3～12の α -オレフィンとの共重合の場合には、エチレン・ α -オレフィン共重合体中の α -オレフィン含有量は、0～40モル%、好ましくは0～30モル%である。

本発明のポリエチレン系樹脂組成物に用いられるエチレン系重合体は、通常のエチレンを原料として用いたものでもよいし、植物由来のエタノール等から得られたエチレンを原料として用いたものでもよい。

【0047】

40

成分（A）及び成分（B）のポリエチレン系樹脂の重合触媒は特に限定しないが、本発明の範囲におけるHLMFRと密度のバランスから、好ましくはメタロセン触媒又はチーグラ系触媒が用いられ、更に好適にはメタロセン触媒が用いられる。

チーグラ系触媒としては、遷移金属化合物と典型金属のアルキル化合物等の組み合わせからなるオレフィン配位重合触媒としてのチーグラ-ナッタ触媒、とりわけマグネシウム化合物にチタニウム化合物を担持させた固体触媒成分と有機アルミニウム化合物を組み合わせたいわゆるMg-Ti系チーグラ触媒（例えば、「触媒活用大辞典；2004年工業調査会発行」、「出願系統図-オレフィン重合触媒の変遷-；1995年発明協会発行」等を参照されたい。）は安価で高活性かつ重合プロセス適性に優れることから好適である。

50

中でも、特開昭54-142192号公報、特開昭54-148093号公報に記載されているような不活性担体物質担持Mg/Ti触媒、すなわち、例えば、無水MgCl₂のテトラヒドロフラン溶液とTiCl₃あるいはTiCl₄の均一混合液を、あらかじめトリエチルアルミニウムで処理した多孔質シリカに含浸して乾燥乾固して得られる触媒や、特開昭63-117019号公報に記載されているような、有機アルミニウムの存在下でMg/Ti触媒にオレフィン予備重合を施して得られた触媒、例えば、MgCl₂とTi(OnBu)₄とメチルヒドロジエンポリシロキサンとの反応で得られた固体成分にTiCl₄とメチルヒドロジエンポリシロキサンの混合液を導入して得られた触媒をトリエチルアルミニウム存在下、エチレン予備重合して得られた予備重合触媒、等が挙げられる。また、特開昭60-195108号公報に記載されているようなマグネシウム・アル

10

ミニウム複合体と4価のチタン化合物とを反応させて得られた低原子価のチタン原子を含有する触媒成分と有機アルミニウム化合物とを組み合わせたオレフィン重合用触媒、特開昭56-61406号公報等に記載されているようなマグネシウムエトキシド、トリn-ブトキシモノクロルチタン、n-ブタノールの均一混合物にエチルアルミニウムセスキクロライド等を滴下して得られる固体状触媒、特開2001-139635号公報等に記載されているようなマグネシウム、ハロゲン、チタン及び電子供与体を含むオレフィン重合用固体触媒、等が挙げられる。

20

本発明において、好ましくは、分子量分布や共重合組成分布の狭いエチレン系重合体を高い活性で製造することが出来るという理由により、好ましくは、下記一般式(a)で表

されるマグネシウム化合物群の中から選択される化合物と、下記一般式(b)で表される

チタニウム化合物群の中から選択される化合物を少なくとも含むことを特徴とするMg-Ti系チーグラ触媒が用いられる。

一般式(a)： Mg 、 MgO 、又は、 $\text{MgX}^1_m\text{R}^1_n(\text{OR}^2)_{2-m-n}$

【0048】

ここで、X¹はハロゲン原子、好ましくは塩素原子であり、R¹は炭素数1～10の炭化水素基、好ましくは炭素数1～6の炭化水素基、更に好ましくはメチル、エチル、プロピル、ブチルであり、R²は水素又は炭素数1～10の炭化水素基、好ましくは炭素数1～6の炭化水素基、更に好ましくはメチル、エチル、プロピル、ブチルである。m、nは各々、 $0 \leq m \leq 2$ 、 $0 \leq n \leq 2$ 、 $0 \leq m+n \leq 2$ を満たす数である。

【0049】

上記一般式(a)の好ましい態様の一例は、 Mg 、 MgO 、 $\text{MgClR}^1_n(\text{OR}^2)_{1-n}$ 、 MgCl_2 、 $\text{MgX}^1_m\text{R}^1_{1-m}(\text{OR}^2)$ 、 $\text{Mg}(\text{OR}^2)_2$ 、ただし、 $0 \leq m \leq 1$ 、 $0 \leq n \leq 1$ であり、更に好ましい態様の一例は、 Mg 、 MgO 、 MgClR^1 、 MgCl_2 、 $\text{MgX}^1(\text{OR}^2)$ 、 $\text{Mg}(\text{OR}^2)_2$ であり、特に好ましい態様の一例は、 MgCl_2 、 $\text{Mg}(\text{OR}^2)_2$ である。ただし、R¹、R²、X¹の定義は上記の通りである。

【0050】

上記一般式(a)に含まれるマグネシウム化合物は、具体的には、以下に列挙することができる。

(1) Mg、MgO、MgF₂、MgCl₂、MgBr₂、MgI₂、MgClF、MgBrCl、MgClI等、

40

(2) Mg(CH₃)₂、Mg(C₂H₅)₂、Mg(C₃H₇)₂、Mg(C₄H₉)₂、Mg(C₆H₁₃)₂、Mg(C₈H₁₇)₂、Mg(C₁₀H₂₁)₂、Mg(C₃H₅)₂、Mg(C₆H₁₁)₂、Mg(C₆H₅)₂、Mg(C₆H₄-CH₃)₂、Mg(C₆H₄-C₂H₅)₂、Mg(C₆H₄-C₄H₉)₂、Mg(C₆H₃(CH₃)₂)₂、Mg(CH₂-C₆H₅)₂、Mg(C₂H₄-C₆H₅)₂、Mg(C₆H₃(C₂H₅))₂、Mg(C₂H₅)(C₄H₉)、Mg(CH₃)(C₄H₉)、Mg(C₄H₉)(C₆H₅)等、

(3) Mg(OH)₂、Mg(OCH₃)₂、Mg(OC₂H₅)₂、Mg(OC₃H₇)₂、Mg(OC₄H₉)₂、Mg(OC₆H₁₃)₂、Mg(OC₆H₁₁)₂、Mg

50

【 0 0 5 1 】

一般式 (b) : $T i X^2_p (O R^3)_{4-p}$

【 0 0 5 2 】

上記一般式 (b) の好ましい態様の一例は、 $\text{TiCl}(\text{OR}^3)_3$ 、 $\text{TiCl}_2(\text{OR}^3)_2$ 、 $\text{TiCl}_3(\text{OR}^3)$ 、 TiCl_4 であり、更に好ましい態様の一例は、 $\text{TiCl}(\text{OR}^3)_3$ 、 TiCl_4 である。

ここで、ハロゲン化剤とは、 $\text{Ti}(\text{OR}^3)_4$ の1つ以上の炭化水素オキシ基(OR^3)をハロゲンに置換する作用を有する化合物であれば特に制限はないが、例えば、本発明で記載されているマグネシウム化合物、アルミニウム化合物、ケイ素化合物のうち、ハロゲン原子を含有する化合物、あるいは、元素状態のハロゲン、塩化水素等のハロゲン化水素、クロロホルム等のハロアルカン、塩化チオニル、オキシ塩化リン、塩化アシル等のオキシハロゲン化物、三塩化リン、五塩化リン、塩化アンモニウム、塩化ホウ素等の非金属ハロゲン化物、塩化ナトリウム、塩化カルシウム、塩化ジルコニウム、塩化バナジウム、塩化クロム、塩化マンガン、塩化鉄、塩化ニッケル、塩化スズ、塩化亜鉛等のハロゲン化金属、等が使用される。

【 0 0 5 3 】

(1) TiF₄、TiCl₄、TiBr₄、TiI₄、TiFCl₃、TiBrCl₃、
TiBr₂Cl₂、TiBr₃Cl、TiBrCl₂I、等、
(2) Ti(OCH₃)₄、Ti(OC₂H₅)₄、Ti(OC₃H₇)₄、Ti(OC
₄H₉)₄、Ti(OC₆H₁₃)₄、Ti(OC₆H₁₁)₄、Ti(OC₆H₅)₄
、Ti(OC₈H₁₇)₄、Ti(OC₁₀H₂₁)₄、Ti(OCH₂C₆H₅)₄、
Ti(OCH₂C₃H₅)₄、Ti(OCH₂C₆H₁₁)₄、Ti(OC₃H₅)₄、
Ti(OC₂H₅)(OC₄H₉)₃、Ti(OC₂H₅)₂(OC₄H₉)₂、Ti(

$\text{OC}_2\text{H}_5)_3(\text{OC}_4\text{H}_9)$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{OC}_4\text{H}_9)(\text{OC}_6\text{H}_{13})_2$ 等

(3) $\text{Ti}(\text{OCH}_3)\text{Cl}_3$ 、 $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_3\text{Cl}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Cl}_3$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{OC}_4\text{H}_9)\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Br}_3$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{I}_3$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2\text{Br}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2\text{I}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{ClBrI}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)\text{Cl}_3$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3\text{Cl}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)\text{Cl}_3$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3\text{Cl}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)\text{Br}_3$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)\text{I}_3$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_5\text{H}_{11})_3\text{Cl}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_{13})_3\text{Cl}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3\text{Cl}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_5)\text{Cl}_3$ 等、

【0054】

それらの中でも好ましくは、 TiCl_4 、 $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_{13})_4$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_{11})_4$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{OCH}_3)\text{Cl}_3$ 、 $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_3\text{Cl}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Cl}_3$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)\text{Cl}_3$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3\text{Cl}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)\text{Cl}_3$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3\text{Cl}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_5\text{H}_{11})_3\text{Cl}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_{13})_3\text{Cl}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3\text{Cl}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_5)\text{Cl}_3$ であり、更に好ましくは、 TiCl_4 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Cl}_3$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)\text{Cl}_3$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3\text{Cl}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)\text{Cl}_3$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3\text{Cl}$ であり、特に好ましくは、 TiCl_4 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Cl}_3$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)\text{Cl}_3$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3\text{Cl}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)\text{Cl}_3$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3\text{Cl}$ であり、特に好ましくは、 TiCl_4 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Cl}_3$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)\text{Cl}_3$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3\text{Cl}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)\text{Cl}_3$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3\text{Cl}$ である。

【0055】

メタロセン触媒としては、成分(A)及び成分(B)の多段重合に好適な重合触媒の例として、メタロセン系遷移金属化合物と助触媒成分からなるオレフィン重合触媒であるメタロセン触媒(例えば、「メタロセン触媒による次世代ポリマー工業化技術(上・下巻); 1994年インターリサーチ社発行」等を参照されたい)は比較的安価で高活性かつ重合プロセス適性に優れ、更には分子量分布及び共重合組成分布が狭いエチレン系重合体が得られることから使用される。

中でも、特開昭60-35007号公報等に記載されているようないわゆるメタロセン錯体とアルモキサンとを含んでなるオレフィン重合用の触媒系や、特開平8-34809号公報、特開平8-127613号公報、特開平11-193306号公報、特表2002-515522号公報、等に記載されているようなアルモキサン以外の助触媒成分を使用する触媒系が好適に使用される。メタロセン錯体としては中心金属が周期表第4族であるTi、Zr、Hfのものがエチレン重合に対して高活性を示すので好適に使用される。これら中心金属の配位子の構造としては現在様々な構造のものが知られており、生成ポリエチレンの分子量、 α -オレフィン共重合性等の重合性能が調べられている。本発明のエチレン系重合体(A)は前述したように長鎖分岐構造が無い少量しか含まないものが好適であるが、このような特性のエチレン系重合体の製造には、共役五員環構造配位子が他の配位子と架橋基によって架橋されていないいわゆる非架橋錯体であることが好ましく、例えば、特開平11-310612号公報にあるような、下記の一般式[1]、[2]、[3]もしくは[4]によるメタロセン化合物の構造分類によれば、化合物[1]や化合物[3]が好ましく、化合物[1]がより好ましい。ただし、長鎖分岐構造の生成にはエチレンや α -オレフィンの重合場における濃度が高い程、重合反応時間が短い程不利であると言われているので、メタロセン化合物の好適さの大小はあくまでも重合が同一条件に

10

20

30

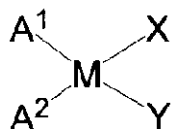
40

50

において実施される場合を仮定した相対的なものに限定されることは言うまでもない。また、特開平5-132518号公報、特開2000-154196号公報、特開2004-161760号公報等に記載されているメタロセン錯体も好適に用いられ、また、例えば特表2002-535339号公報記載のヘテロ原子を含有する単環式又は多環式のヘテロ芳香族基を共役五員環構造配位子上の置換基として有するメタロセン錯体も好適に用いられる。

【0056】

【化1】

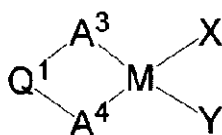


[1]

10

【0057】

【化2】

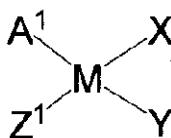


[2]

20

【0058】

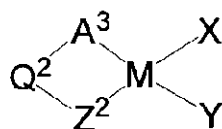
【化3】



[3]

【0059】

【化4】



[4]

30

【0060】

[ここで、A¹～A⁴は、共役五員環構造を有する配位子（同一化合物内においてA¹～A⁴は同一でも異なってもよい）を、Q¹は2つの共役五員環配位子を任意の位置で架橋する結合性基を、Z¹、Z²はMと結合している窒素原子、酸素原子、ケイ素原子、リン原子又はイオウ原子を含む配位子、水素原子、ハロゲン原子又は炭化水素基を、Q²は共役五員環配位子の任意の位置とZ²を架橋する結合性基を、Mは周期律表4族から選ばれた金属原子を、そしてX及びYはMと結合した水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、アルコキシ基、アミノ基、リン含有炭化水素基又はケイ素含有炭化水素基を、それぞれ示す。以上の詳細定義は該公報に従うものとする。]

40

【0061】

本発明において、好適なメタロセン錯体の一例として、高分子量でかつ分子量分布や重合組成分布の狭いエチレン系重合体を高い重合活性で生成することが可能であるという理由により、上述のA¹～A⁴として表わされる共役五員環構造を有する配位子すなわちシクロペンタジエニル環配位子上の5つのH原子のうち少なくとも1つ以上が、ハロゲン、炭素数1～20の炭化水素基、ケイ素数1～6を含む炭素数1～18のケイ素含有炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン化炭化水素基又は炭素数1～20の炭化水素基置換シ

50

リル基、酸素を含む炭素数1～20の炭化水素基（酸素原子で直接該環に結合するアルコキシ基等も含む。以下、硫黄、窒素、リンも同様）、硫黄を含む炭素数1～20の炭化水素基、窒素を含む炭素数1～20の炭化水素基、リンを含む炭素数1～20の炭化水素基から選択される置換基により置換されていることを特徴とするメタロセン錯体を挙げることができる。これらシクロペンタジエニル環上の置換基は結合しているシクロペンタジエニル環の炭素原子と一緒に環を形成していてもよく、この場合、A1～A4はインデニル環、アズレニル環、ベンゾインデニル環、フルオレニル環等で代表される副環を有する配位子となることが可能であり、より高分子量のエチレン系重合体を得られる点でより好ましい。

【0062】

製造プロセスとしては、成分（A）及び成分（B）は、気相重合法、溶液重合法、スラリー重合法などの製造プロセスにより製造することができ、本発明のポリエチレン系樹脂組成物のように比較的HLMFRの低い、すなわち分子量の高いポリエチレンを製造しても反応系の粘度が上昇することがないので生産性に優れているという点において、気相重合法又はスラリー重合法が望ましい。該エチレン系重合体の重合条件のうち、重合温度としては、0～300℃の範囲から選択することができる。気相重合の場合、生成ポリマーの融点より低い温度で重合を行なう。重合圧力は、大気圧～約4MPaの範囲から選択することができる。実質的に酸素、水等を断った状態で、溶媒の不在下でエチレン及び α -オレフィンの気相重合を行なうことにより製造することができる。反応器内の重合体粉体の流動を妨げない程度において、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン等の比較的低沸点の不活性炭化水素が共存していてもよい。

【0063】

スラリー重合において重合器に供給される水素は、連鎖移動剤として消費され、生成するエチレン系重合体の平均分子量を決定するほか、一部は溶媒に溶解して重合器から排出される。溶媒中への水素の溶解度は小さく、重合器内に大量の気相部が存在しない限り、触媒の重合活性点付近の水素濃度は低い。そのため、水素供給量を変化させれば、触媒の重合活性点における水素濃度が速やかに変化し、生成するエチレン系重合体の分子量は、短時間の間に水素供給量に追従して変化する。従って、短い周期で水素供給量を変化させれば、より均質な製品を製造することができる。このような理由から、重合法としてスラリー重合法を採用することが好ましい。また、水素供給量の変化の態様は、連続的に変化させるよりも不連続的に変化させる方が、分子量分布を広げる効果が得られるので好ましい。

本発明の成分（A）及び成分（B）においては、上記の通り、水素供給量を変化させることは重要であるが、その他の重合条件、例えば重合温度、触媒供給量、エチレンなどのオレフィンの供給量、1-ヘキセンなどのモノマーの供給量、溶媒の供給量等を、適宜に水素の変化と同時に又は別個に変化させることも、重要である。

【0064】

本発明によるポリエチレン系樹脂組成物の好適な製造方法は、成分（A）を重合する工程及び成分（B）を重合する工程が、下記条件（J）と条件（K）を満足することが好ましい。

条件（J）：成分（A）を重合する工程において、重合反応器中の気相部の水素とエチレンのモル比（ $H_2/C_{2[気相部A]}$ ）が、0.00～0.40である。

条件（K）：成分（A）を重合する工程における重合反応器中の気相部の水素とエチレンの平均モル比（ $H_2/C_{2[気相部A平均]}$ ）と、成分（B）を重合する工程における重合反応器中の気相部の水素とエチレンの平均モル比（ $H_2/C_{2[気相部B平均]}$ ）の比（ $[H_2/C_{2[気相部B平均]}] / [H_2/C_{2[気相部A平均]}]$ ）が、1.05～10.0である。

【0065】

$[H_2/C_{2[気相部B平均]}] / [H_2/C_{2[気相部A平均]}]$ は、より好ましくは1.1～7.0、更に好ましくは1.10～6.0である。この時、 $H_2/C_{2[気相部A平均]}$

部平均]とは、各重合工程の初期10分後と終期における測定値の平均値を指す。 $[H_2/C_2 \text{ [気相部B平均]}] / [H_2/C_2 \text{ [気相部A平均]}]$ が1.05より小さいと成分(A)と成分(B)の分子量差が小さくなり、被改質材料との相溶性改善効果が発現しないので好ましくない。また、 $[H_2/C_2 \text{ [気相部B平均]}] / [H_2/C_2 \text{ [気相部A平均]}]$ が10.0より大きいと成分(A)と成分(B)の分子量差が大きくなり過ぎ、成分(A)の分散が不十分となるため、被改質材料との相溶性改善効果が発現しにくくなるので好ましくない。なお、後述する重合液体充填ループ型反応器によるスラリー重合の場合、重合反応器中に気相部が存在しない場合もあるが、通常反応液を気化させた気体組成を測定する方法が採られているので、本発明における $H_2/C_2 \text{ [気相部]}$ の定義をそのまま適用することが可能であることは言うまでもない。

10

【0066】

本発明によるポリエチレン系樹脂組成物の製造方法として、成分(A)を重合する工程及び成分(B)を重合する工程が、下記条件(L)と条件(M)を満足する場合を好適な方法として挙げることもできる。

条件(L)：以下の成分(a)、(b)及び(c)を含有するオレフィン重合用触媒を用いてエチレンの単独重合又はエチレンと α -オレフィンの共重合を行なう。

成分(a)：シクロペンタジエニル配位子上の5つのH原子のうち少なくとも1つ以上が、ハロゲン、炭素数1～20の炭化水素基、ケイ素数1～6を含む炭素数1～18のケイ素含有炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン化炭化水素基又は炭素数1～20の炭化水素基置換シリル基、酸素を含む炭素数1～20の炭化水素基（酸素原子で直接該環に結合するアルコキシ基等も含む。以下、硫黄、窒素、リンも同様）、硫黄を含む炭素数1～20の炭化水素基、窒素を含む炭素数1～20の炭化水素基、リンを含む炭素数1～20の炭化水素基から選択される基により置換された構造を有するTi、Zr又はHfのメタロセン化合物

20

成分(b)：成分(a)のメタロセン化合物と反応してカチオン性メタロセン化合物を生成させる化合物

成分(c)：微粒子担体

条件(M)：生成するエチレン系重合体と、使用される上記条件(L)に記載のオレフィン重合用触媒の重量比（エチレン系重合体重量(g)/オレフィン重合用触媒の重量(g)）が、3000～50000である。

30

【0067】

ここで成分(a)とは、上記のメタロセン化合物を指し、より好ましくは、上述のA1～A4として表わされる共役五員環構造を有する配位子すなわちシクロペンタジエニル環配位子上の5つのH原子のうち少なくとも2つ以上が、更に好ましくは3つ以上が、特に好ましくは4つ以上が、ハロゲン、炭素数1～20の炭化水素基、ケイ素数1～6を含む炭素数1～18のケイ素含有炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン化炭化水素基又は炭素数1～20の炭化水素基置換シリル基、酸素を含む炭素数1～20の炭化水素基（酸素原子で直接該環に結合するアルコキシ基等も含む。以下、硫黄、窒素、リンも同様）、硫黄を含む炭素数1～20の炭化水素基、窒素を含む炭素数1～20の炭化水素基、リンを含む炭素数1～20の炭化水素基から選択される置換基、より好ましくは、炭素数1～20の炭化水素基、ケイ素数1～6を含む炭素数1～18のケイ素含有炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン化炭化水素基又は炭素数1～20の炭化水素基置換シリル基、酸素を含む炭素数1～20の炭化水素基、硫黄を含む炭素数1～20の炭化水素基、更に好ましくは、炭素数1～20の炭化水素基、ケイ素数1～6を含む炭素数1～18のケイ素含有炭化水素基、酸素を含む炭素数1～20の炭化水素基、特に好ましくは、炭素数1～20の炭化水素基、ケイ素数1～6を含む炭素数1～18のケイ素含有炭化水素基、酸素を含む炭素数1～20の炭化水素基により置換されていることを指す。

40

【0068】

これらシクロペンタジエニル環上の置換基は結合しているシクロペンタジエニル環の炭素原子と一緒に環を形成していてもよく、この場合、A1～A4はインデニル環、アズレ

50

ニル環、ベンゾインデニル環、フルオレニル環等で代表される副環を有する配位子となることが可能であり、より高分子量のエチレン系重合体を得られる点でより好ましく、インデニル環が更に好ましい。該環がインデニル環である場合、上記の一般式〔2〕で表される化合物、すなわち架橋ビスインデニル錯体構造が好ましく、2つのインデニル環が1位の位置で公知の炭素架橋基やSi架橋基で橋かけされた構造がより好ましく、加えて該2位の位置に上述のハロゲン、炭素数1～20の炭化水素基、ケイ素数1～6を含む炭素数1～18のケイ素含有炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン化炭化水素基又は炭素数1～20の炭化水素基置換シリル基、酸素を含む炭素数1～20の炭化水素基（酸素原子で直接該環に結合するアルコキシ基等も含む。以下、硫黄、窒素、リンも同様）、硫黄を含む炭素数1～20の炭化水素基、窒素を含む炭素数1～20の炭化水素基、リンを含む炭素数1～20の炭化水素基から選択される置換基を有する化合物が更に好ましく、加えて該4位の位置に上述のハロゲン、炭素数1～20の炭化水素基、ケイ素数1～6を含む炭素数1～18のケイ素含有炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン化炭化水素基又は炭素数1～20の炭化水素基置換シリル基、酸素を含む炭素数1～20の炭化水素基（酸素原子で直接該環に結合するアルコキシ基等も含む。以下、硫黄、窒素、リンも同様）、硫黄を含む炭素数1～20の炭化水素基、窒素を含む炭素数1～20の炭化水素基、リンを含む炭素数1～20の炭化水素基から選択される置換基を有する化合物が特に好ましく、該2位及び4位の置換基が、炭素数1～20の炭化水素基、ケイ素数1～6を含む炭素数1～18のケイ素含有炭化水素基、酸素を含む炭素数1～20の炭化水素基から選択される置換基を有する化合物が最も好ましい。

【0069】

成分（b）、成分（c）については、オレフィン重合用触媒の製造方法と併せて、特開2011-137146号公報（段落〔0044〕～〔0069〕）に記載の方法を始め、公知の技術を適用可能である。

【0070】

本発明のポリエチレン系樹脂組成物がその改質性能を発揮するための好適な製造方法として、オレフィン重合用触媒当りのエチレン系重合体の生成量が十分高いことが望まれる。該重量比（エチレン系重合体重量（g）／オレフィン重合用触媒の重量（g））のより好ましい範囲は5000～30000であり、更に好ましい範囲は7000～25000である。該重量比が3000より低いと触媒そのものが外観不良の原因となったり、成分（A）の混ざりを妨げたりするので好ましくない。また、該重量比が50000より高いと成分（A）と成分（B）の生成比率の制御が困難となったり、成分（A）と成分（B）の混ざりに偏りが生じたりして好ましくない。

【0071】

成分（A）及び成分（B）は、複数の成分により構成することが可能である。成分（A）及び成分（B）は、1種類の触媒を用いて多段重合反応器にて連続的に重合された重合体でもよく、複数種類の触媒を用いて多段重合反応器にて製造された重合体でもよい。

【0072】

成分（A）及び成分（B）は、直列に接続した複数の反応器で連続して重合するいわゆる多段重合方法を用いることが好ましく、本願発明特定のものが得られる限り、連続的であっても、連続していなくてもよいが、使用する触媒の安定性や活性持続性の理由により、連続多段重合が好ましい。そして、成分（A）を重合する工程の後、成分（A）を含む反応系をそのまま成分（B）の反応条件へ移行して成分（B）を重合する工程を行なう製造方法であることが、触媒の被毒防止や、溶媒・原料の拡散防止の点で、より好ましい。

また、成分（A）及び／又は成分（B）は、本発明のポリエチレン系樹脂組成物がより優れた樹脂改質性能を発揮するように、成分（A）をより高分子量の成分を含むポリエチレン樹脂として設計することを目的として、あるいは本発明のポリエチレン系樹脂組成物がより優れた樹脂改質性能を維持しつつ熔融流動性を高くするために、成分（B）をより低分子量の成分を含むポリエチレン樹脂として設計することを目的として、それぞれ2段以上の多段重合により得ることができる。

具体的な好ましい重合方法は、以下の方法である。すなわち、メタロセン触媒及び二器の反応器を使用し、第１段目の反応器にエチレン及び α -オレフィンを導入し、低密度の高分子量成分の重合体を製造し、第１段目の反応器から抜き出された重合体を第２段目の反応器に移送し、第２段目の反応器にエチレン及び水素を導入し、高密度の低分子量成分の重合体を製造する方法である。

なお、多段重合の場合、第２段目以降の重合域で生成するエチレン系重合体の量とその性状については、各段における重合体生成量（未反応ガス分析等により把握できる）を求め、各段の後でそれぞれ抽出した重合体の物性を測定し、加成性に基づいて各段で生成した重合体の物性を求めることができる

【００７３】

10

（４）ポリエチレン系樹脂（Ｃ）（樹脂用改質材）

本発明に用いられるポリエチレン系樹脂（Ｃ）は、被改質材料との相溶性に優れるポリエチレン樹脂であって、高分子量成分を高度に分散し、外観を損なうことなく成形品の物性を高度に改質することができるものであり、樹脂用改質材として好適に使用することができる。ポリエチレン系樹脂（Ｃ）は、樹脂用改質材として、流動特性、押出性等の、成形性、成形体の衝撃強度、剛性、耐ストレスクラック性等の機械的強度、及び外観の平滑性の発現を目的として使用することができる。

樹脂用改質材とする際には、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、滑剤、帯電防止剤、防曇剤、ブロッキング防止剤、加工助剤、着色含量、架橋剤、発泡剤、無機又は有機充填剤、難燃剤、等の通常の添加剤等の成分を添加することができる。

20

本発明の樹脂用改質材は、他のオレフィン重合体やゴム等の各種の樹脂に適用可能であるが、中でも、ポリエチレン系樹脂に適用することが好ましく、本発明においては、以下に説明する、特定のポリエチレン系樹脂（Ｇ）に適用して、本発明のポリエチレン系樹脂組成物を形成することが必要である。

【００７４】

２．ポリエチレン系樹脂（Ｇ）

本発明のポリエチレン系樹脂組成物に用いられるエチレン・ α -オレフィン共重合体（Ｇ）は、下記の特性（ｉ）～（ｉｉｉ）、好ましくは特性（ｉ）～（ｉｖ）を満足するものであることが必要である。

特性（ｉ）：下記の成分（Ｅ）及び成分（Ｆ）からなるものである。

30

成分（Ｅ）：密度が、 $0.900 \sim 0.975 \text{ g/cm}^3$ であり、メルトフローレート（ＭＦＲ（Ｅ）、ＪＩＳ Ｋ 7210、温度 190°C 、荷重 2.16 kg ）が、 0.05 以上 10 g/10分 未満であるポリエチレン系樹脂。

成分（Ｆ）：密度が、 $0.900 \sim 0.975 \text{ g/cm}^3$ であり、メルトフローレート（ＭＦＲ（Ｆ）、ＪＩＳ Ｋ 7210、温度 190°C 、荷重 2.16 kg ）が、 10 以上 5000 g/10分 未満であるポリエチレン系樹脂。

特性（ｉｉ）：密度（Ｇ）が、 $0.900 \sim 0.975 \text{ g/cm}^3$ である。

特性（ｉｉｉ）：メルトフローレート（ＭＦＲ（Ｇ）、ＪＩＳ Ｋ 7210、温度 190°C 、荷重 2.16 kg ）が、 $1 \sim 1000 \text{ g/10分}$ である。

【００７５】

40

（１）特性（ｉ）

本発明のポリエチレン系樹脂（Ｇ）は、下記の成分（Ｅ）及び成分（Ｆ）からなるものである。

成分（Ｅ）：密度が、 $0.900 \sim 0.975 \text{ g/cm}^3$ であり、メルトフローレート（ＭＦＲ（Ｅ）、ＪＩＳ Ｋ 7210、温度 190°C 、荷重 2.16 kg ）が、 0.05 以上 10 g/10分 未満であるポリエチレン系樹脂。

成分（Ｆ）：密度が、 $0.900 \sim 0.975 \text{ g/cm}^3$ であり、メルトフローレート（ＭＦＲ（Ｆ）、ＪＩＳ Ｋ 7210、温度 190°C 、荷重 2.16 kg ）が、 10 以上 5000 g/10分 未満であるポリエチレン系樹脂。

メタロセン触媒又はチーグラ触媒としては、上述したとおりであって、ポリエチレン

50

系樹脂 (C) の製造に使用するものと同様のものが使用できる。

ポリエチレン系樹脂 (G) の製造方法については、以下に詳述する。

【0076】

(1-1) 成分 (E)

成分 (E) は、ポリエチレン系樹脂であって、密度 (E) が、 $0.900 \sim 0.975 \text{ g/cm}^3$ であり、MFR (E) が、 $0.01 \sim 10 \text{ g/10分}$ 未満であることが必要である。

本発明における成分 (E) の密度 (E) は、 $0.900 \sim 0.975 \text{ g/cm}^3$ であることが必要であり、好ましくは $0.920 \sim 0.975 \text{ g/cm}^3$ 、更に好ましくは $0.940 \sim 0.975 \text{ g/cm}^3$ である。密度 (E) が 0.900 g/cm^3 未満では、剛性が不十分となり好ましくない。一方、密度 (E) が 0.975 g/cm^3 より大きいと耐久性が不十分となり好ましくない。

密度 (E) は、主に成分 (E) の製造時の α -オレフィン量により調整することができる。

本発明における成分 (E) のメルトフローレート (MFR (E)、JIS K7210、温度 190°C 、荷重 2.16 kg) は、 $0.05 \sim 10 \text{ g/10分}$ 未満であることが必要である。好ましくは $0.1 \sim 8 \text{ g/10分}$ 、更に好ましくは $0.2 \sim 5 \text{ g/10分}$ である。MFR (E) がこの範囲にあると、ポリエチレン系樹脂 (C) と (G) を溶融混練する際に高分子量成分 (A) をより高度に分散するため好ましい。MFR (E) が 0.05 g/10分 未満では、成分 (E) の高分子量ゲルが発生し、混ざり性が不十分となるため好ましくない。一方、MFR (E) が 10 g/10分 より大きいと成分 (A) の分散が不十分となるため好ましくない。

MFR (E) は、主に成分 (E) の製造時の水素量により調整することができる。

成分 (E) の M_w/M_n は、好ましくは 3.0 以上、例えば 3.5 以上、 4.0 以上、 4.5 以上、 5.0 以上であり、好ましくは 20 以下、例えば 18 以下、 16 以下、 14 以下、 12 以下である。成分 (E) の M_w/M_n は、上記の下限値のいずれか及び上限値のいずれかによって限定することができる。例えば、 $3.0 \sim 20$ 、 $3.0 \sim 16$ 、 $3.5 \sim 12$ 、 $4.0 \sim 12$ 、 $5.0 \sim 12$ 、 $4.5 \sim 14$ 、 $4.0 \sim 16$ 、 $3.5 \sim 18$ 等である。

なお、本明細書において、ポリエチレン系樹脂及びポリエチレン系樹脂組成物の M_w/M_n は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) で測定される重量平均分子量 M_w と数平均分子量 M_n から計算される値をいう。測定保持容量から分子量への換算は、予め作成しておいた標準ポリスチレンによる検量線を用いて行う。

M_w/M_n は、主に成分 (E) の触媒種により調整することができ、好ましくはチーグラ-ナッタ触媒由来のポリエチレンが挙げられる。

(1-2) 成分 (F)

成分 (F) は、ポリエチレン系樹脂であって、密度 (F) が、 $0.900 \sim 0.975 \text{ g/cm}^3$ であり、MFR (F) が、 $10 \sim 5000 \text{ g/10分}$ であることが必要である。

【0077】

本発明における成分 (F) の密度 (F) は、 $0.900 \sim 0.975 \text{ g/cm}^3$ であることが必要であり、好ましくは $0.920 \sim 0.975 \text{ g/cm}^3$ 、更に好ましくは $0.940 \sim 0.975 \text{ g/cm}^3$ である。密度 (F) が 0.900 g/cm^3 未満では、剛性が不十分となり好ましくない。一方、密度 (F) が 0.975 g/cm^3 より大きいと耐久性が不十分となり好ましくない。

密度 (F) は、主に成分 (F) の製造時の α -オレフィン量により調整することができる。

成分 (F) の M_w/M_n は、好ましくは 3.0 以上、例えば 3.5 以上、 4.0 以上、 4.5 以上、 5.0 以上であり、好ましくは 20 以下、例えば 18 以下、 16 以下、 14 以下、 12 以下である。成分 (F) の M_w/M_n は、上記の下限値のいずれか及び上限値

のいずれかによって限定することができる。例えば、3.0～20、3.0～16、3.5～12、4.0～12、5.0～12、4.5～14、4.0～16、3.5～18等である。

なお、本明細書において、ポリエチレン系樹脂及びポリエチレン系樹脂組成物の M_w/M_n は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）で測定される重量平均分子量 M_w と数平均分子量 M_n から計算される値をいう。

M_w/M_n は、主に成分（F）の触媒種により調整することができ、好ましくはチーグラ・ナッタ触媒由来のポリエチレンが挙げられる。

【0078】

本発明における成分（F）のメルトフローレート（MFR（F）、JIS K7210、温度190℃、荷重21.60kg）は、10～5000g/10分であることが必要である。好ましくは20～2000g/10分、更に好ましくは50～1000g/10分、好適には100以上1g/500分未満である。MFR（F）が10g/10分未満では、流動性が低下し、押出特性が不十分となるため好ましくない。一方、MFR（F）が5000g/10分より大きいと衝撃強度や耐ストレスクラック性等が不十分となるため好ましくない。

MFR（F）は、主に成分（F）の製造時の水素量により調整することができる。

【0079】

（2）特性（ii）

本発明のポリエチレン系樹脂（G）の密度（G）は、0.900～0.975g/cm³であることが必要であり、好ましくは0.920～0.975g/cm³、更に好ましくは0.940～0.975g/cm³である。密度（G）が0.900g/cm³未満では、剛性が不十分となり好ましくない。一方、密度（G）が0.975g/cm³より大きいと耐久性が不十分となり好ましくない。

密度（G）は、主に成分（E）及び成分（F）の製造時の α -オレフィン量により調整することができる。

【0080】

（3）特性（iii）

本発明のポリエチレン系樹脂（G）のメルトフローレート（MFR（G）、JIS K7210、温度190℃、荷重2.16kg）が、1～1000g/10分である。好ましくは5～500g/10分、更に好ましくは10～200g/10分である。MFR（G）が1g/10分未満では、流動性が低下し、押出特性が不十分となるため好ましくない。一方、MFR（G）が1000g/10分より大きいと混ざり性や耐久性が不十分となるため好ましくない。

MFR（G）は、主に成分（E）及び成分（F）の製造時の水素量により調整することができる。

【0081】

（4）ポリエチレン系樹脂（G）の製造方法

ポリエチレン系樹脂（G）は、エチレンの単独重合又はエチレンと炭素数3～12の α -オレフィン、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-オクテン等との共重合により得られる。また、改質を目的とする場合のジエンとの共重合も可能である。このとき使用されるジエン化合物の例としては、ブタジエン、1,4-ヘキサジエン、エチリデンノルボルネン、ジシクロペンタジエン等を挙げることができる。

なお、ポリエチレン系樹脂（G）の重合の際のコモノマー含有率は、任意に選択することができるが、例えば、ポリエチレン系樹脂（G）中の α -オレフィン含有量は、好ましくは0～40モル%、より好ましくは0～30モル%である。

本発明のポリエチレン系樹脂組成物に用いられるエチレン系重合体は、通常のエチレンを原料として用いたものでもよいし、植物由来のエタノール等から得られたエチレンを原料として用いたものでもよい。

10

20

30

40

50

【0082】

ポリエチレン系樹脂（G）の重合触媒は特に限定しないが、好ましくはメタロセン触媒又はチーグラール系触媒が用いられ、成形性の観点から、更に好適にはチーグラール系触媒が用いられる。

ポリエチレン系樹脂（G）の重合に用いるメタロセン触媒又はチーグラール系触媒としては、ポリエチレン系樹脂（C）の項で述べたものと同様の物を用いることが好ましい。

【0083】

製造プロセスとしては、ポリエチレン系樹脂（G）は、気相重合法、溶液重合法、スラリー重合法などの製造プロセスにより製造することができ、なかでも、気相重合法又はスラリー重合法が望ましい。該エチレン系重合体の重合条件のうち、重合温度としては、0～300℃の範囲から選択することができる。スラリー重合においては、生成ポリマーの融点より低い温度で重合を行なう。重合圧力は、大気圧～約10MPaの範囲から選択することができる。実質的に酸素、水等を断った状態で、ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂環族炭化水素等から選ばれる不活性炭化水素溶媒の存在下でエチレン及び α -オレフィンのスラリー重合を行なうことにより製造することができる。

【0084】

スラリー重合において重合器に供給される水素は、連鎖移動剤として消費され、生成するエチレン系重合体の平均分子量を決定するほか、一部は溶媒に溶解して重合器から排出される。溶媒中への水素の溶解度は小さく、重合器内に大量の気相部が存在しない限り、触媒の重合活性点付近の水素濃度は低い。そのため、水素供給量を変化させれば、触媒の重合活性点における水素濃度が速やかに変化し、生成するエチレン系重合体の分子量は、短時間の間に水素供給量に追従して変化する。従って、短い周期で水素供給量を変化させれば、より均質な製品を製造することができる。このような理由から、重合法としてスラリー重合法を採用することが好ましい。また、水素供給量の変化の態様は、連続的に変化させるよりも不連続的に変化させる方が、分子量分布を広げる効果が得られるので好ましい。

本発明のポリエチレン系樹脂（G）においては、上記の通り、水素供給量を変化させることは重要であるが、その他の重合条件、例えば重合温度、触媒供給量、エチレンなどのオレフィンの供給量、1-ヘキセンなどのモノマーの供給量、溶媒の供給量等を、適宜に水素の変化と同時に又は別個に変化させることも、重要である。

【0085】

ポリエチレン系樹脂（G）は、上述の成分（E）及び成分（F）により構成されるものである。成分（E）及び成分（F）は、1種類の触媒を用いて多段重合反応器にて順次連続的に重合された重合体でもよく、複数種類の触媒を用いて多段重合反応器にて製造された重合体でもよく、別々に製造したものをブレンドしたものでよい。特に、特性（iv）として、成分（E）及び成分（F）をこの順で多段重合して得たものであることが好ましい。多段重合は、連続多段重合であることがより好ましい。

ポリエチレン系樹脂（C）の製造方法で述べたように、ポリエチレン系樹脂（C）が、成分（A）及び成分（B）をこの順で多段重合して得たものである場合に、ポリエチレン系樹脂（C）とポリエチレン系樹脂（G）との熔融混練時、ポリエチレン系樹脂（C）の粒子の外表面に存在する、先に製造した高分子量成分（A）が、中心部に存在する後で製造した成分（B）により、熔融混練前のポリエチレン系樹脂（C）の粒子の状態で押し広げられ、拡散すると推定されるが、混練相手側のポリエチレン系樹脂（G）についても類似の効果が得られると推定される。

すなわち、ポリエチレン系樹脂（C）とポリエチレン系樹脂（G）との熔融混練時、ポリエチレン系樹脂（C）と外側から隣接するポリエチレン系樹脂（G）は、ポリエチレン系樹脂（C）中の成分（A）を外側から押し広げて拡散させる効果を持つ。

ポリエチレン系樹脂（G）が、成分（E）と成分（F）をこの順で多段重合して得たものである場合や、成分（E）と成分（F）を別々に製造したもののブレンドである場合、

10

20

30

40

50

成分（E）と成分（F）の中で比較的粘度が高く、ポリエチレン系樹脂（G）が単一成分である場合よりも粘度が高い成分（E）が、ポリエチレン系樹脂（C）に隣接することになるため、成分（A）を押し広げて拡散させる効果が大きいと推定される。

【0086】

また、ポリエチレン系樹脂（G）の別の具体的な好ましい重合方法は、以下の方法である。すなわち、チタン系遷移金属化合物及び有機アルミニウム化合物を含むチーグラ触媒及び連続した2器の反応器を使用し、反応器にエチレン、水素及び必要に応じて α -オレフィンを導入し、所定の密度とMFRの該重合体を製造する方法である。

第2段目以降の重合域で生成するエチレン系重合体の量とその性状については、各段における重合体生成量（未反応ガス分析等により把握できる）を求め、各段の後でそれぞれ抽出した重合体の物性を測定し、加成性に基づいて各段で生成した重合体の物性を求めることができる。

10

【0087】

3. ポリエチレン系樹脂組成物

（1）配合量比

本発明のポリエチレン系樹脂組成物は、上記したとおり、ポリエチレン系樹脂（C）と、ポリエチレン系樹脂（G）とを含有することが必要である。

ポリエチレン系樹脂（C）とポリエチレン系樹脂（G）との配合量比は、ポリエチレン系樹脂（C）とポリエチレン系樹脂（G）との合計量を基準として、（C）が10～90重量%に対し、（G）が10～90重量%であることが必要である。好ましくは、（C）が20～80重量%に対し、（G）が20～80重量%、更に好ましくは、（C）が30～70重量%に対し、（G）が30～70重量%である。（C）が10重量%未満であると、ポリエチレン系樹脂組成物中の高分子量成分の含有量が低下し、衝撃強度や耐ストレスクラック性等が不十分となるため好ましくない。一方、（C）が90重量%より多いと、流動性が低下し、押出性が不十分となるため好ましくない。

20

【0088】

（2）特性

本発明のポリエチレン系樹脂組成物は、以下の特性を有することが好ましい。

（W-i）密度（W）が、 $0.950 \sim 0.965 \text{ g/cm}^3$ であることが好ましい。更に好ましくは、 $0.952 \sim 0.964 \text{ g/cm}^3$ 、特に好ましくは、 $0.954 \sim 0.963 \text{ g/cm}^3$ である。密度（W）が 0.950 g/cm^3 未満であると、剛性が不十分となり好ましくない。一方、 0.965 g/cm^3 より大きいと、衝撃強度や耐ストレスクラック性等が不十分となり好ましくない。なお、ポリエチレン系樹脂組成物の密度（W）は、成分（C）及び（G）製造時のそれぞれの α -オレフィン量及び、成分（C）及び（G）の配合量により調整することができる。

30

【0089】

（W-ii）メルトフローレート（MFR（W）、JIS K7210、温度190℃、荷重2.16 kg）が、 $0.1 \sim 10 \text{ g/10分}$ であることが好ましい。更に好ましくは、 $0.1 \sim 8 \text{ g/10分}$ 、特に好ましくは、 $0.2 \sim 6 \text{ g/10分}$ である。MFR（W）が 0.1 g/10分 未満であると、流動性が低下し、押出性が不十分となるため好ましくない。一方、 10 g/10分 より大きいと、衝撃強度や耐ストレスクラック性等が不十分となり好ましくない。なお、ポリエチレン系樹脂組成物のMFR（W）は、成分（C）及び（G）製造時のそれぞれの水素量及び、成分（C）及び（G）の配合量により調整することができる。

40

【0090】

（W-iii）ハイロードメルトフローレート（HLMFR（W）、JIS K7210、温度190℃、荷重21.60 kg）が、 $10 \sim 500 \text{ g/10分}$ であることが好ましい。更に好ましくは、 $20 \sim 480 \text{ g/10分}$ 、特に好ましくは、 $36 \sim 450 \text{ g/10分}$ である。HLMFR（W）が 10 g/10分 未満であると、流動性が低下し、押出性が不十分となるため好ましくない。一方、 500 g/10分 より大きいと、衝撃強度や耐ス

50

トレスクラック性等が不十分となり好ましくない。なお、ポリエチレン系樹脂組成物のHLMFR(W)は、成分(C)及び(G)製造時のそれぞれの水素量及び、成分(C)及び(G)の配合量により調整することができる。

【0091】

(3) 他の成分

また、ポリエチレン系樹脂(C)、ポリエチレン系樹脂(G)又はポリエチレン系樹脂組成物は、本発明の目的を損なわない範囲において、必要に応じて、通常のポリオレフィンに添加される添加剤を含有していても良い。これらの添加剤は1種類、又は2種類以上組み合わせ用いることができる。

該添加剤としては、例えば、耐熱安定剤、耐候安定剤などの安定剤、架橋材、架橋助剤、帯電防止剤、スリップ剤、アンチブロッキング剤、防曇剤、滑剤、染料、顔料、フィラー、鉱物油系軟化剤、石油樹脂、ワックスなどが挙げられる。

【0092】

(4) 製造方法

本発明のポリエチレン系樹脂組成物の製造方法としては、特に制限はなく、公知の方法が適用できる。例えば、ポリエチレン系樹脂(C)とポリエチレン系樹脂(G)とを個別に製造し、これらを上記の割合で、押出機、バンバリーミキサー、ロール、ブラベンダープラストグラフ、ニーダー等、通常の混練機を用いて、溶融混練して製造することができる。溶融混練する温度は、ポリエチレン系樹脂(C)及びポリエチレン系樹脂(G)が溶融する範囲内であれば特に限定されないが、通常180～350℃の範囲にて混練することにより製造できる。これらの混練機の中でも、単軸又は二軸の押出機又は連続式混練機を用いることができ、特に二軸押出機を用いて製造することが好ましく、常法に従い、ペレタイザーやホモジナイザー等による機械的な溶融混合によりペレット化した後、各種成形機により成形を行なって所望の成形品とすることができる。

【0093】

本発明のポリエチレン系樹脂組成物は、成形品を製造することから、本発明の目的を損なわない範囲において、必要に応じて、通常のポリオレフィンからなる成形品に含有される他のオレフィン系重合体やゴム等のほか、酸化防止剤(フェノール系、リン系、イオウ系)、紫外線吸収剤、光安定剤、滑剤、帯電防止剤、防曇剤、ブロッキング防止剤、加工助剤、着色顔料、パール顔料、偏光パール顔料、架橋剤、発泡剤、中和剤、熱安定剤、結晶核剤、無機又は有機充填材、難燃剤等の公知の添加剤を1種又は2種以上配合することができる。

有機充填剤としては、例えば、カーボンファイバー、カーボンブラック、カーボンナノチューブなどが挙げられ、無機充填材としては、例えば、シリカ、ケイ藻土、アルミナ、酸化チタン、酸化マグネシウム、軽石粉、軽石バルーン、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、ドロマイト、硫酸カルシウム、チタン酸カリウム、硫酸バリウム、タルク、クレー、マイカ、ガラスフレーク、ガラスビーズ、ガラス繊維、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸カルシウム、モンモリロナイト、ベントナイト、硫化モリブデン、グラファイトなどが挙げられる。

充填材としては、炭酸カルシウム、タルク、金属粉(アルミニウム、銅、鉄、鉛など)、珪石、珪藻土、アルミナ、石膏、マイカ、クレー、アスベスト、グラファイト、カーボンブラック、酸化チタン等が使用可能である。

いずれの場合でも、上記ポリエチレン系樹脂に、必要に応じ各種添加剤を配合し、混練押出機、バンバリーミキサー等にて混練し、成形用材料とすることができる。

【0094】

4. 成形体

本発明のポリエチレン系樹脂組成物は、公知の成形方法にて成形することにより任意の成形体を得ることができる。

成形方法としては、特に限定されるものではなく、目的に応じて各種の成形方法で成形できるが、例えば、射出成形法、圧縮成形法などが挙げられる。これらの成形方法により

、各種形状の容器蓋などに成形することができる。

特に、本発明の樹脂用改質材を用いて改質された樹脂組成物は、機械的特性が改良され、高分子ゲルの発生が少ないという特徴があることから、射出成形又は圧縮成形により成形されることが好ましい。具体的には、容器蓋などに成形した際に、フィッシュアイが抑えられ、外観が優れた成形品を製造することができる。

【0095】

本発明のポリエチレン系樹脂組成物は、成形性、剛性、耐ストレスクラック性及び衝撃強度に優れるうえに、高分子量ゲルに由来する凹凸が生じにくく、外観に優れた成形品を製造することができるポリエチレン系樹脂組成物であることから、特に、射出成形又は圧縮成形してなる成形体であることが好ましい。即ち、本発明のポリエチレン系樹脂組成物は、射出成形用に用いられる。また、本発明のポリエチレン系樹脂組成物は、圧縮成形用に用いられる。

10

射出成形又は圧縮成形してなる成形品の製造方法については、特に限定されず、通常、従来から公知の成形機を用いた成形法等が用いられる。

更に、本発明の組成物を用いた成形品には、必要に応じて目的を損なわない範囲で、帯電防止剤、酸化防止剤、中和剤、滑剤、抗ブロッキング剤、防曇剤、有機あるいは無機系顔料、充填剤、無機フィラー、紫外線防止剤、分散剤、耐候剤、架橋剤、発泡剤、難燃剤などの公知の添加剤を添加することができる。

【実施例】

【0096】

20

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

【0097】

1. 測定方法

実施例で用いた測定方法は以下の通りである。

(1) 温度190℃、荷重21.60kgにおけるメルトフローレート(HLMFR) : JIS K7210:1999に準拠して測定した。

なお、成分(A)又は成分(B)のHLMFRは、少量バッチ重合の場合、ポリエチレン重合体製造中の水素濃度が、ポリエチレン重合体のHLMFRに相関することにより求めた。

30

大量に重合する場合、第1反応工程の反応容器からポリエチレン重合体を抜き出し、成分(A)のポリエチレン重合体のHLMFRを測定した。ついで、第2反応工程の反応容器からポリエチレン重合体を抜き出し、成分(C)のポリエチレン重合体のHLMFRを測定し、第2反応工程後のHLMFRと第1反応工程後のHLMFRの間に重量%に関する加成性が成り立つことを使い求めた。

(2) 温度190℃、荷重2.16kgにおけるメルトフローレート(MFR) :

JIS K7210:1999に準拠して測定した。

なお、成分(E)又は成分(F)のMFRは、少量バッチ重合の場合、ポリエチレン重合体製造中の水素濃度が、ポリエチレン重合体のMFRに相関することにより求めた。

大量に重合する場合、第1反応工程の反応容器からポリエチレン重合体を抜き出し、成分(F)のポリエチレン重合体のMFRを測定した。ついで、第2反応工程の反応容器からポリエチレン重合体を抜き出し、成分(G)のポリエチレン重合体のMFRを測定し、第2反応工程後のMFRと第1反応工程後のMFRの間に重量%に関する加成性が成り立つことを使い求めた。

40

(3) 密度 :

JIS K7112(1999) : A法(水中置換法)により測定した。

なお、成分(A)又は成分(B)、成分(E)、成分(F)の密度は、少量バッチ重合の場合、ポリエチレン重合体製造中の α -オレフィン濃度が、ポリエチレン重合体の密度に相関することにより求めた。

大量に重合する場合、第1反応工程の反応容器からポリエチレン重合体を抜き出し、成分

50

(A)又は成分(E)のポリエチレン重合体の密度を測定した。ついで、第2反応工程の反応容器からポリエチレン重合体を抜き出し、ポリエチレン系樹脂組成物のポリエチレン重合体の密度を測定し、第2反応工程後の密度と第1反応工程後の密度の間に重量%に関する加成性が成り立つことを使い求めた。

【0098】

(4)フルノッチクリープ試験(FNCT)(80℃、3.7MPaで測定)における破断時間:

JIS K6774(1995)付属書1の全周ノッチ式引張クリープ試験に準拠し、80℃、3.7MPaで測定を行なった。試験片は、JIS K6922-2(1997)表2の条件で作成した厚さ6mmの圧縮成形シートから切出し、全周にノッチを入れたもの(試験片厚み6mm、ノッチ深さ1mm、全周)を使用した。サンプルを浸漬する試験溶液はアルキル硫酸ナトリウム1%水溶液を用いた。

10

【0099】

(5)ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)による分子量の測定(重量平均分子量Mw、数平均分子量Mn):

下記条件のゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定した。

装置:WATERS社製150C

カラム:昭和電工社製AD80M/Sを3本

測定温度:140℃

濃度:1mg/1ml

20

溶媒:オージクロロベンゼン

なお、分子量の計算及びカラムの較正は、以下の方法に準拠して行なった。

GPCクロマトデータは、1点/秒の頻度でコンピュータに取り込み、森定雄著・共立出版社発行の「サイズ排除クロマトグラフィー」第4章の記載に従ってデータ処理を行ない、Mw、Mn値を計算した。測定保持容量から分子量への換算は、予め作成しておいた標準ポリスチレンによる検量線を用いて行った。

【0100】

(6)引張衝撃強さ:

JIS K7160-1996「プラスチック引張衝撃強さの試験方法」に従って、試験片1.0mm、温度23℃の条件にて試験を行なった。

30

(7)曲げ弾性率:試験片として210℃で射出成形した4×10×80mmの板状体を用い、JIS-K6922-2:1997年に準拠して測定した。

【0101】

(8)混ざり性評価(混ざり評価レート):

前述の<混ざり性評価法>にて記載した方法により、混ざり性を評価した。

その際、スキャナーの解像度は、4800dpi、画像中に占めるフィッシュアイの面積率により、1~6の点数付けを行なった。

(9)成形性

HLMFRが10g/10分~500g/10分の材料は、溶融時の流動性が適正であるため、射出成形機を用いて成形温度190℃、金型温度40℃にて成形を行なった場合、不良部分が存在せず、成形性良好(○)とし、HLMFRが10g/10分未満の材料は、溶融時の流動性が悪いため、同成形を行なった場合、不良部分が存在し、成形性不良(×)とした。

40

(10)成形品の外観:

混ざり評価レートが1~2の材料は、フィッシュアイが少ないため、成形品の外観良好(○)とし、混ざり評価レートが2を超える材料は、成形品の外観不良(×)とした。但し、混ざり評価レートが2の場合でも、ポリエチレン全体としてのHLMFR見合いで、HLMFRが25g/10分未満の低い場合には外観改良効果が相対的に小さいため「△」とした。なお、30φで高さ20mmの円柱容器蓋状の金型と、東芝機械製IS-80射出成形機を用い、成形温度190℃・金型温度40℃にて成形を行い評価すると、通常

50

、成形品の外観良好（○）である材料は、外観がきれいな良好な成形品が得られ、成形品の外観不良（×）である材料は、高分子量ゲルに由来する色味の違うブツが見られる成形品が得られる。一般に市場で使用されている容器蓋は、マスターバッチ方式で顔料を加えて成形されることが多いが、そのように顔料を加えて成形すると、成形品の外観不良（×）である材料は、上記の高分子量ゲルに由来する色味の違うブツに顔料が混ざりにくいいため、顔料を加えない場合よりもブツの存在がより際立って見えるので、容器蓋に適さない。

（１１）総合評価：

成形性及び成形品の外観の評価がいずれも「○」であるものを「○」とし、いずれかが「×」又は「△」であるものを「×」とした。

10

【０１０２】

２．使用した材料

（１）メタロセン触媒の合成

十分に窒素置換した、誘導攪拌機を装着した円筒状フラスコに、平均粒径 $11\text{ }\mu\text{m}$ のシリカ（平均粒径 $11\text{ }\mu\text{m}$ 、表面積 $313\text{ m}^2/\text{g}$ 、細孔容積 $1.6\text{ cm}^3/\text{g}$ ）を 3 g 充填し、トルエンを 75 ml 添加し、オイルバスにより 75°C に加熱した。別のフラスコにメチルアルミノキサンのトルエン溶液（アルベマール社製、 3.0 mol-Al/L ）を 8.0 ml 分取した。ジメチルシリレンビス〔 $1, 1' - \{2 - (2 - (5 - \text{メチル}) \text{フリル}) - 4 - (\text{p-イソプロピルフェニル}) - \text{インデニル}\}$ 〕ジルコニウムジクロリド（ 63.4 mg 、 $75\text{ }\mu\text{mol}$ ）のトルエン溶液（ 15 ml ）をメチルアルモキサンのトルエン溶液に室温で添加し、 75°C に昇温した後、 1 時間攪拌した。次いで、 75°C に加熱したシリカのトルエンスラリーに、このトルエン溶液を、攪拌しながら添加し 1 時間保持した。その後、 23°C において攪拌しながら n -ヘキサンを 175 ml 添加し、 10 分後、攪拌を停止し静置した。触媒を十分沈降させた後、上澄みを除去し、 n -ヘキサンを 200 ml 添加した。一旦攪拌した後、再度、静置し上澄みを除去した。この操作を 3 回繰り返して、 n -ヘキサンに遊離してくる成分を除去した。更に、 40°C 加熱した状態で、減圧により溶媒を留去した。減圧度が 0.8 mmHg 以下となってから、更に 15 分間減圧乾燥を継続しシリカ担持メタロセン触媒 A を得た。

20

【０１０３】

（２）チーグラール触媒の合成

30

直径が 10 mm の磁性ボール約 700 個を入れた内容積が 1 L のポット（粉碎用容器）に窒素雰囲気中で市販のマグネシウムエチラート（平均粒径 $860\text{ }\mu\text{m}$ ） 20 g （ 17.8 mmol ）、粒状の三塩化アルミニウム 1.64 g （ 12.3 mmol ）及びジフェニルジエトキシシラン 2.40 g （ 8.81 mmol ）を入れた。次いで、振動ボールミルを用い、振幅が 6 mm 及び振動数が 30 Hz の条件で 3 時間共粉碎を行なった。共粉碎後、内容物を窒素雰囲気下で磁性ボールと分離した。

以上のようにして得られた共粉碎生成物 10.0 g 及び 40 ml のヘプタンを 200 ml の三口フラスコに加えた。攪拌しながら室温において 10.0 g （ 52.7 mmol ）の四塩化チタンを滴下し、 90°C まで昇温し、 90 分間攪拌を続けた。次いで、反応系を冷却した後、上澄み液を抜き取り、ヘキサンを加えた。この操作を 3 回繰り返した。得られた淡黄色の固体を 50°C にて減圧下で 6 時間乾燥を行なって、固体触媒 15.6 g を得た。

40

この固体触媒のヘキサンスラリー溶液を誘導攪拌装置付き重合反応器に入れ、温度を 40°C に維持し、 0.27 mmol のトリイソブチルアルミニウムを加えて水素分圧 0.074 MPa 、エチレン分圧 0.20 MPa にて予備重合を実施し、固体触媒 1 g あたりポリマー生成量 0.46 g の予備重合チーグラール触媒 D を得た。

【０１０４】

（３）成分（G）及び成分（CD）（被改質成分）の製造

２つの重合液体充填ループ型反応器が直列に連結された二槽連続重合装置に、脱水精製イソブタン、トリイソブチルアルミニウム、上記（２）で得られた予備重合チーグラール触

50

媒 D、エチレンを連続的に供給して重合することにより、成分 (E) と成分 (F) の連続多段重合の製造の場合は一つ目の反応器で成分 (E) を、二つめの反応器で成分 (F) を連続して製造し、単一成分の製造の場合は 2 つの反応器で同じ成分を製造して、成分 (G) ((G-1) ~ (G-8) 及び (CD-1) ~ (CD-5)) の製造を実施した。なお成分 (G) 及び成分 (CD) の MFR の調節は水素を適量供給することにより実施した。

【0105】

[実施例 1]

次のようにして成分 (A-1) と成分 (B-1) の製造を行ない、連続重合することにより、二段重合品であるポリエチレン系樹脂組成物 (C-1) 247 g を製造した。該組成物 (C-1) の HLMFR は 2.3 g/10 分であり、密度は 0.944 g/cm³ であった。

10

【0106】

成分 (A-1) の製造；

上記シリカ担持メタロセン触媒 A によるエチレン・1-ヘキセン共重合を行なうことにより、成分 (A-1) を製造した。すなわち、誘導攪拌装置付き 2 L オートクレーブにイソブタン 800 mL、1-ヘキセン 1.0 mL、トリイソブチルアルミニウム 0.10 mmol、Stadis 450 (The Associated Octel 社製、ポリスルホンコポリマー、高分子ポリアミン、及び油溶性スルホン酸の混合物) のトルエン希釈液 (2 g/L) 0.8 mL を加え、80℃に昇温し、水素を 50 mL 添加し、更にエチレンを導入してエチレン分圧を 1.0 MPa に保った。次いで、該触媒 A 24 mg を窒素で圧入し、エチレン分圧 1.0 MPa、温度 80℃を保持して 32 分間重合を継続した。なお、重合反応中、エチレン消費速度に比例した供給速度にて H₂ 及び 1-ヘキセンの追加供給を実施した。その結果、エチレンは 96 g が反応により消費され、重合開始 10 分後と重合終了時のオートクレーブ気相部の H₂/C₂ (水素/エチレン) モル比はそれぞれ 0.132%、0.187% であり、追加供給した 1-ヘキセン量は 1.0 mL であった。この時得られた成分 (A-1) の HLMFR は 0.78 g/10 分であり、密度は 0.936 g/cm³ であった。

20

【0107】

成分 (B-1) の製造；

上記のように成分 (A-1) を製造した後、温度と圧力を維持したまま水素 130 mL を速やかに追加してエチレン・1-ヘキセン共重合を更に 88 分継続して成分 (B-1) を製造した。なお、重合反応中、エチレン消費速度に比例した供給速度にて H₂ 及び 1-ヘキセンの追加供給を実施した。その結果、エチレンは 124 g が反応により消費され、水素を追加して 10 分後と重合終了時の H₂/C₂ モル比はそれぞれ 0.617%、0.244% であり、追加供給した 1-ヘキセン量は 1.5 mL であった。この時得られた成分 (B-1) の HLMFR は 18 g/10 分であった。

30

【0108】

成分 (C-1) と表 1 に記載の成分 (G-1) (被改質成分) の二成分を熔融混練によりブレンドすることによりポリエチレン系樹脂組成物を製造した。該組成物の HLMFR は 25.5 g/10 分であり、密度は 0.957 g/cm³ であり、混ざり評価の結果は良好であった。

40

【0109】

[実施例 2]

次のようにして成分 (A-2) と成分 (B-2) の製造を行ない、連続重合することにより、二段重合品であるポリエチレン系樹脂組成物 (C-2) 226 g を製造した。該組成物 (C-2) の HLMFR は 1.2 g/10 分であり、密度は 0.938 g/cm³ であった。

【0110】

成分 (A-2) の製造；

上記実施例 1 の成分 (A-1) と同様にして、成分 (A-2) を製造した。ただし、触

50

媒量は21mgであり、重合時間は37分であった。その結果、エチレンは96gが反応により消費され、重合開始10分後と重合終了時の H_2/C_2 比はそれぞれ0.143%、0.151%であり、追加供給した1-ヘキセン量は1.0mLであった。この時得られた成分(A-2)のHLMFRは0.64g/10分であり、密度は0.936g/cm³であった。

【0111】

成分(B-2)の製造；

成分(A-2)を製造した後、上記実施例1の成分(B-1)と同様にして、成分(B-2)を製造した。ただし、追加した水素は40mLであり、重合時間は48分であった。その結果、エチレンは114gが反応により消費され、水素を追加して10分後と重合終了時の H_2/C_2 モル比はそれぞれ0.152%、0.177%であり、追加供給した1-ヘキセン量は1.0mLであった。この時得られた成分(B-2)のHLMFRは1.4g/10分であった。

10

【0112】

成分(C-2)と表1に記載の成分(G-2)(被改質成分)の二成分を熔融混練によりブレンドすることによりポリエチレン系樹脂組成物を製造した。該組成物のHLMFRは20.2g/10分であり、密度は0.956g/cm³であり、混ざり評価の結果は良好であった。

【0113】

[実施例3]

20

成分(C-6)と、表1に記載の成分(G-7)(被改質成分)の二成分を熔融混練によりブレンドすることによりポリエチレン系樹脂組成物を製造した。該組成物のHLMFRは73.0g/10分であり、密度は0.959g/cm³であり、混ざり評価の結果は良好であった。

【0114】

[実施例4]

成分(C-1)と、表1に記載の成分(G-8)(被改質成分)の二成分を熔融混練によりブレンドすることによりポリエチレン系樹脂組成物を製造した。該組成物のHLMFRは40g/10分であり、密度は0.957g/cm³であり、混ざり評価の結果は良好であった。

30

[実施例5]

成分(C-7)と、表1に記載の成分(G-9)(被改質成分)の二成分を熔融混練によりブレンドすることによりポリエチレン系樹脂組成物を製造した。該組成物のHLMFRは109g/10分であり、密度は0.959g/cm³であり、混ざり評価の結果は良好であった。

[実施例6]

成分(C-7)と、表1に記載の成分(G-9)(被改質成分)の二成分を熔融混練によりブレンドすることによりポリエチレン系樹脂組成物を製造した。該組成物のHLMFRは277g/10分であり、密度は0.962g/cm³であり、混ざり評価の結果は良好であった。

40

【0115】

[比較例1]

次のようにして成分(CA-1)と成分(CB-1)の製造を別々に行なった。これら二成分を熔融混練によりブレンドしたポリエチレン系樹脂組成物のHLMFRは1.2g/10分であり、密度は0.937g/cm³であった。

【0116】

成分(CA-1)の製造；

上記実施例1の成分(A-1)と同様にして、成分(CA-1)を製造した。ただし、水素は55mLであり、触媒量は24mgであり、重合時間は27分であった。その結果、エチレンは107gが反応により消費され、重合開始10分後と重合終了時の H_2/C

50

H_2 比はそれぞれ 0.140%、0.132% であり、追加供給した 1-ヘキセン量は 1.0 mL であった。この時得られた成分 (CA-1) は 119 g であり、HLMFR は 0.6 g/10 分であり、密度は 0.933 g/cm³ であった。

【0117】

成分 (CB-1) の製造；

上記実施例 1 の成分 (A-1) と同様にして、成分 (CB-1) を製造した。ただし、水素は 100 mL であり、触媒量は 20 mg であり、重合時間は 34 分であった。その結果、エチレンは 101 g が反応により消費され、重合開始 10 分後と重合終了時の H_2/C_2 比はそれぞれ 0.236%、0.269% であり、追加供給した 1-ヘキセン量は 1.0 mL であった。この時得られた成分 (CB-1) は 110 g であり、HLMFR は 2.5 g/10 分であり、密度は 0.941 g/cm³ であった。

10

【0118】

成分 (CA-1)、成分 (CB-1) と表 2 に記載の成分 (CD-1) (被改質成分) の三成分を溶融混練によりブレンドすることによりポリエチレン系樹脂組成物を製造した。該組成物の HLMFR は 35.1 g/10 分であり、密度は 0.957 g/cm³ であり、混ざり評価の結果は不良であった。

【0119】

[比較例 2]

次のようにして成分 (CA-2) と成分 (CB-2) の製造を別々に行なった。これら二成分を溶融混練によりブレンドしたポリエチレン系樹脂組成物の HLMFR は 3.3 g/10 分であり、密度は 0.940 g/cm³ であった。

20

【0120】

成分 (CA-2) の製造；

上記比較例 1 の成分 (CA-1) と同様にして、成分 (CA-2) を製造した。この時得られた成分 (CA-2) は、HLMFR は 0.6 g/10 分であり、密度は 0.933 g/cm³ であった。

【0121】

成分 (CB-2) の製造；

上記実施例 1 の成分 (A-1) と同様にして、成分 (CB-2) を製造した。ただし、水素は 180 mL であり、触媒量は 23 mg であり、重合時間は 30 分であった。その結果、エチレンは 96 g が反応により消費され、重合開始 10 分後と重合終了時の H_2/C_2 比はそれぞれ 0.438%、0.415% であり、追加供給した 1-ヘキセン量は 1.0 mL であった。この時得られた成分 (CB-2) は 105 g であり、HLMFR は 17.7 g/10 分であり、密度は 0.947 g/cm³ であった。

30

【0122】

成分 (CA-2)、成分 (CB-2) と表 2 に記載の成分 (CD-2) (被改質成分) の三成分を溶融混練によりブレンドすることによりポリエチレン系樹脂組成物を製造した。該組成物の HLMFR は 43.9 g/10 分であり、密度は 0.957 g/cm³ であり、混ざり評価の結果は不良であった。

【0123】

[比較例 3]

上記比較例 1 の成分 (CA-1) と同様にして、成分 (CA-3) を製造した。この時得られた成分 (CA-3) は、HLMFR は 0.6 g/10 分であり、密度は 0.933 g/cm³ であった。

40

【0124】

成分 (CA-3) と表 2 に記載の成分 (CD-3) (被改質成分) の二成分を溶融混練によりブレンドすることによりポリエチレン系樹脂組成物を製造した。該組成物の HLMFR は 24.4 g/10 分であり、密度は 0.957 g/cm³ であり、混ざり評価の結果は不良であった。

【0125】

50

[比較例 4]

上記比較例 1 の成分 (CA-1) と同様にして、成分 (CA-4) を製造した。ただし、水素は 60 mL であり、触媒量は 23 mg であり、重合時間は 120 分であった。その結果、エチレンは 191 g が反応により消費され、重合開始 10 分後と重合終了時の H_2/C_2 比はそれぞれ 0.137%、0.064% であり、追加供給した 1-ヘキセン量は 2.0 mL であった。この時得られた成分 (CA-4) は 222 g であり、HLMFR は 0.5 g/10 分であり、密度は 0.929 g/cm³ であった。

【0126】

成分 (CA-4) と表 2 に記載の成分 (CD-4) (被改質成分) の二成分を溶融混練によりブレンドすることによりポリエチレン系樹脂組成物を製造した。該組成物の HLMFR は 22.0 g/10 分であり、密度は 0.957 g/cm³ であり、混ざり評価の結果は不良であった。

10

【0127】

[比較例 5]

前述の実施例 1 の方法に準じ、重合装置内の温度を 70 °C に維持して、表 2 に記載の成分 (CA-5)、成分 (CB-5) をその順序で多段重合を行ない、ポリエチレン系樹脂組成物である成分 (CC-5) を製造した。

成分 (CC-5) と表 2 に記載の成分 (CD-5) (被改質成分) の二成分を溶融混練によりブレンドすることによりポリエチレン系樹脂組成物を製造した。該組成物の HLMFR は 37.6 g/10 分であり、密度は 0.956 g/cm³ であり、混ざり評価の結果は不良であった。

20

【0128】

[比較例 6]

成分 G-1 の代わりに成分 CD-2 を用いた以外は、実施例 1 と同様にしてポリエチレン系樹脂組成物を製造した。

外組成物の HLMFR は 25.5 g/10 分であり、密度は 0.957 g/cm³ であり、成分 G-1 を用いた実施例 1 よりも混ざり評価が 1 点悪い結果であった。

【0129】

[比較例 7]

成分 G-2 の代わりに成分 CD-4 を用いた以外は、実施例 2 と同様にしてポリエチレン系樹脂組成物を製造した。

30

外組成物の HLMFR は 20.2 g/10 分であり、密度は 0.956 g/cm³ であり、成分 G-2 を用いた実施例 2 よりも混ざり評価が 1 点悪い結果であった。

【0130】

<被改質成分との混合>

上述のメタロセン触媒により製造されたポリエチレン系樹脂組成物と、チーグラ触媒により製造されたエチレン重合体 (被改質成分) の溶融混合は、株式会社東洋精機製作所製ラボプラストミルにより混練した。ローラ形ブレード R100 を使用し、70 g のサンプルを充填後、170 °C の試験温度にて、5 分間余熱後、40 rpm の回転数で 1 分間混練を行なった。得られたサンプルについて、MFR、HLMFR、密度、混ざり性、引張衝撃試験、フルノッチクリープ試験を実施した。

40

【0131】

【表 1】

成分	種類	実施例1		実施例2		実施例3		実施例4		実施例5		実施例6	
		A-1	A-2	A-2	A-6	A-1	A-7	A-1	A-7	A-1	A-7	A-1	A-7
成分(A)	重合触媒	—	メタロセン触媒	メタロセン触媒	メタロセン触媒	メタロセン触媒	メタロセン触媒	メタロセン触媒	メタロセン触媒	メタロセン触媒	メタロセン触媒	メタロセン触媒	メタロセン触媒
	HLMFR	—	0.78	0.64	0.38	0.78	0.75	0.78	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
	密度	—	0.936	0.936	0.924	0.936	0.925	0.936	0.925	0.925	0.925	0.925	0.925
	Mw/Mn	—	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
	配合比率	—	22	23	18	22	28	22	28	28	28	20	20
成分(B)	重合触媒	—	メタロセン触媒	メタロセン触媒	メタロセン触媒	メタロセン触媒	メタロセン触媒	メタロセン触媒	メタロセン触媒	メタロセン触媒	メタロセン触媒	メタロセン触媒	メタロセン触媒
	HLMFR	—	18.0	1.4	1.5	18.0	64.0	18.0	64.0	64.0	64.0	64.0	64.0
	密度	—	0.950	0.940	0.932	0.950	0.969	0.950	0.969	0.969	0.969	0.969	0.969
	配合比率	—	28	27	22	28	13	28	13	13	10	10	10
	種類	—	C-1	C-2	C-6	C-1	C-7	C-1	C-7	C-7	C-7	C-7	C-7
成分(C) ((A)+(B))	調製方法	—	成分(A)、成分(B)の 順で多段重合	成分(A)、成分(B)の 順で多段重合	成分(A)、成分(B)の 順で多段重合	成分(A)、成分(B)の 順で多段重合	成分(A)、成分(B)の 順で多段重合	成分(A)、成分(B)の 順で多段重合	成分(A)、成分(B)の 順で多段重合	成分(A)、成分(B)の 順で多段重合	成分(A)、成分(B)の 順で多段重合	成分(A)、成分(B)の 順で多段重合	成分(A)、成分(B)の 順で多段重合
	HLMFR	—	2.3	1.2	0.8	2.3	3.2	2.3	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2
	密度	—	0.944	0.938	0.928	0.944	0.939	0.944	0.939	0.939	0.939	0.939	0.939
	HLMFR(B)/HLMFR(A)	—	23	2	4	23	85	23	85	85	85	85	85
	X(A)/X(B)	—	0.77	0.84	0.82	0.77	2.15	0.77	2.15	2.15	2.15	2.15	2.15
成分(E)	重合触媒	—	メタロセン触媒	メタロセン触媒	メタロセン触媒	メタロセン触媒	メタロセン触媒	メタロセン触媒	メタロセン触媒	メタロセン触媒	メタロセン触媒	メタロセン触媒	メタロセン触媒
	HLMFR	—	0.5	0.5	0.5	0.5	0.6	0.5	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
	密度	—	0.973	0.969	0.969	0.973	0.957	0.973	0.957	0.957	0.957	0.957	0.957
	配合比率	—	12.5	12.5	16.5	12.5	13.8	12.5	13.8	13.8	16.4	16.4	16.4
	種類	—	F-1	F-2	F-7	F-8	F-9	F-8	F-9	F-9	F-9	F-9	F-9
成分(F)	重合触媒	—	メタロセン触媒	メタロセン触媒	メタロセン触媒	メタロセン触媒	メタロセン触媒	メタロセン触媒	メタロセン触媒	メタロセン触媒	メタロセン触媒	メタロセン触媒	メタロセン触媒
	HLMFR	—	70	1470	1470	70	410	70	410	410	410	410	410
	密度	—	0.963	0.968	0.968	0.963	0.970	0.963	0.970	0.970	0.970	0.970	0.970
	配合比率	—	37.5	37.5	49.5	37.5	45.2	37.5	45.2	45.2	53.6	53.6	53.6
	種類	—	G-1	G-2	G-7	G-8	G-9	G-8	G-9	G-9	G-9	G-9	G-9
成分(G) ((E)+(F))	調製方法	—	成分(E)、成分(F)の 順で多段重合	成分(E)、成分(F)の 順で多段重合	成分(E)、成分(F)の 順で多段重合	成分(E)、成分(F)の 順で多段重合	成分(E)、成分(F)の 順で多段重合	成分(E)、成分(F)の 順で多段重合	成分(E)、成分(F)の 順で多段重合	成分(E)、成分(F)の 順で多段重合	成分(E)、成分(F)の 順で多段重合	成分(E)、成分(F)の 順で多段重合	成分(E)、成分(F)の 順で多段重合
	HLMFR	—	20	200	200	20	90	20	90	90	90	90	90
	密度	—	0.966	0.969	0.969	0.966	0.967	0.966	0.967	0.967	0.967	0.967	0.967
	X(E)/X(F)	—	0.33	0.33	0.33	0.33	0.31	0.33	0.31	0.31	0.31	0.31	0.31
	配合比率	—	50	50	66	50	59	50	59	59	70	70	70
ポリエチレン全体 成分(A)+(B)+ (E)+(F)	調製方法	—	成分(C)と成分(G)を 溶融混合	成分(C)と成分(G)を 溶融混合	成分(C)と成分(G)を 溶融混合	成分(C)と成分(G)を 溶融混合	成分(C)と成分(G)を 溶融混合	成分(C)と成分(G)を 溶融混合	成分(C)と成分(G)を 溶融混合	成分(C)と成分(G)を 溶融混合	成分(C)と成分(G)を 溶融混合	成分(C)と成分(G)を 溶融混合	成分(C)と成分(G)を 溶融混合
	HLMFR	—	0.5	0.4	0.8	0.7	1.1	0.7	1.1	1.1	2.3	2.3	2.3
	密度	—	25	20	73	40	109	40	109	109	277	277	277
	FNCT (@3.7MPa)	—	0.957	0.956	0.959	0.957	0.959	0.957	0.959	0.959	0.962	0.962	0.962
	引張衝撃強度 (1.0mm, 23°C)	—	200	250	160	200	150	200	150	150	50	50	50
評価	引張弾性率	—	930	900	980	930	980	930	980	980	1040	1040	1040
	混ざり評価シート	—	2	1	2	2	2	2	2	2	1	1	1
	成形性	—	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	成形品の外観	—	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	総合評価	—	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

【表 2】

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7
種類	CA-1	CA-2	CA-3	CA-4	CA-5	CA-1	
重合触媒	メタロセン触媒	(CA-2と同じもの) メタロセン触媒	(CA-1と同じもの) メタロセン触媒	メタロセン触媒	メタロセン触媒	メタロセン触媒	メタロセン触媒
HL/MFR	0.60	0.60	0.60	0.50	0.38	0.78	0.64
密度	0.933	0.933	0.933	0.929	0.925	0.938	0.936
Mw/Mn	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
配合比率	20	20	30	26	23	22	26
種類	CB-1	CB-2	-	-	CB-6	B-1	B-2
重合触媒	メタロセン触媒	メタロセン触媒	メタロセン触媒	メタロセン触媒	メタロセン触媒	メタロセン触媒	メタロセン触媒
HL/MFR	2.5	17.7	-	-	124.3	18.0	1.4
密度	0.941	0.947	-	-	0.965	0.950	0.940
配合比率	20	20	-	-	14	28	27
種類	-	-	-	-	CO-5	G-1	G-2
調製方法	成分(A)、成分(B)を 別々に重合したものを 使用	成分(A)、成分(B)を 別々に重合したものを 使用	成分(A)のみを使用	成分(A)のみを使用	成分(A)、成分(B)の 順で多段重合	成分(A)、成分(B) の順で多段重合	成分(A)、成分(B) の順で多段重合
HL/MFR	g/10分	-	-	-	3.2	2.3	1.2
密度	g/cm ³	-	-	-	0.938	0.944	0.938
HL(B)/HL(A)	4	30	-	-	327	23	2
X(A)/X(B)	1.00	1.00	-	-	1.94	0.77	0.84
配合比率	-	-	-	-	40	50	50
種類	CD-1	CD-2	CD-3	CD-3	CD-3	CD-2	CD-4
MFR	50	20	10	10	10	20	200
密度	g/cm ³	0.968	0.965	0.965	0.965	0.966	0.969
X(E)/X(F)	-	-	-	-	-	-	-
配合比率	60	60	70	70	60	50	50
調製方法	成分(A)、成分(B)、 成分(D)を熔融混合	成分(A)、成分(B)、 成分(D)を熔融混合	成分(A)と成分(D)を 熔融混合	成分(A)と成分(D)を 熔融混合	成分(C)と成分(D)を 熔融混合	成分(C)と成分(D) を熔融混合	成分(C)と成分(D) を熔融混合
MFR	g/10分	0.90	0.53	0.49	0.58	0.45	0.36
HL/MFR	35.1	43.9	24.4	22.0	37.6	25.5	20.2
密度	g/cm ³	0.957	0.957	0.957	0.956	0.957	0.956
引張衝撃強さ (1.0mm, 23°C)	hr	-	-	-	-	-	-
引張衝撃強さ (1.0mm, 23°C)	200	182	920	220	910	203	243
曲げ弾性率	MPa	930	920	930	910	930	900
追ざり評価シート	5	5	5	6	6	3	2
成形性	○	○	○	○	○	○	○
成形品の外観	×	×	×	×	×	×	△*
総合評価	×	×	×	×	×	×	×

(*) 1) 湿ざり評価シートが2であるが、ポリエチレン全体としてのHLMFRが25g/10分未満であり、外観改良効果がHLMF見合いで相対的に小さい。

以上のとおり、表 1 及び 2 に示す結果から、実施例 1～6 と比較例 1～7 とを対比すると、本発明のポリエチレン系樹脂組成物の特定要件を満たさないものは、混ざり評価が実施例のポリエチレンに対して見劣りしている。

実施例 1 と比較例 2 を対比すると、ブレンド材を構成する成分 (A-1) と成分 (CA-2)、成分 (B-1) と成分 (CB-2) 及び (G-1) と (CD-2) について、配合比率、HLMFR や MFR がほぼ同等であるにも関わらず、多段重合により製造された成分 (C) 及び成分 (G) を使用した実施例 1 の混ざり性は、各成分を別々に重合した、比較例 2 よりも著しく改善されている。

【0133】

実施例 1 と比較例 3 を対比すると、多段重合により製造された成分 (C) と成分 (G) を使用した組成物実施例 1 の混ざり性は、比較例 3 に対して著しく改善していることが分かる。

10

【0134】

実施例 2 と比較例 1 を対比すると、比較例 1 の高分子量成分及び中分子量成分の粘度と配合比率 ($X(A)/X(B)$) は、実施例 2 で使用されるポリエチレン系樹脂組成物の構成成分 (A) (B) の粘度・配合比率とほぼ同等であるが、多段重合により製造された成分 (C) と成分 (G) を使用した実施例 2 の混ざり性が、成分 (CA-1) と成分 (CB-1) の各成分を別々に重合し、成分 (G) の代わりに単一成分である成分 (CD-1) を使用した比較例 1 よりも著しく改善されていることが分かる。

【0135】

20

前述の通り、実施例 1 と比較例 6、実施例 2 と比較例 7 を対比すると、成分 G が成分 E と成分 G の 2 成分からなる実施例 1、実施例 2 は、成分 G の代わりに単一の成分を用いた比較例 6、比較例 7 よりも混ざり性が確実に向上していることがわかる。

【0136】

実施例 3～6 についても、比較例 1～5 に比べて、混ざり性が改善していることが分かる。

これらの実施例に示されるように、本発明によるポリエチレン系樹脂組成物は、実施例 1～4 に示すとおり、機械的強度を向上させつつ、混ざり評価が高いものであることが確認された。

【産業上の利用可能性】

30

【0137】

本発明のポリエチレン系樹脂組成物及びそれよりなる成形体は、高分子量成分 (A) の粘度が高く、分子量分布が比較的狭い場合であっても、成分 (C) の粒子の中心部分に存在する成分 (B) 及び成分 (G) の粒子表面部分に存在する成分 (E) が、成分 (C) と成分 (G) とを熔融混練する際に、成分 (A) の分散を促すため両者の相溶性に優れるポリエチレン系樹脂組成物である。従って、ポリエチレン系樹脂組成物に、分子量分布の比較的狭い高分子量成分を比較的少なく、ブレンドした後の粘度さほど高くすることなく高度に分散することができ、成形性、耐久性及び衝撃強度に優れるうえに、高分子量ゲルに由来する凹凸が生じにくく、外観に優れた成形体を製造することができるため、特に、射出成型品及び圧縮成形品に好適なポリエチレン系樹脂組成物である。そして、本発明のポリエチレン系樹脂組成物は、物性及び外観が優れた成形体を得ることが可能であり、高度な物性及び外観が要求される分野での用途等に好適に使用できるため、産業上大いに有用である。

40

フロントページの続き

- (72)発明者 山本 和弘
三重県四日市市東邦町1番 日本ポリケム株式会社内
(72)発明者 福田 哲朗
三重県四日市市東邦町1番 日本ポリケム株式会社内

審査官 久保 道弘

- (56)参考文献 特開2006-036988 (JP, A)
特開平06-248125 (JP, A)
国際公開第03/022920 (WO, A1)
特開2014-208817 (JP, A)
特開2014-208816 (JP, A)
特開2013-204028 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08L 23/00-23/36
C08F 10/00-10/14