

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2007年11月1日 (01.11.2007)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/122906 A1

- (51) 国際特許分類:
B29C 49/00 (2006.01) B29K 23/00 (2006.01)
C08F 10/02 (2006.01) B29K 91/00 (2006.01)
C08L 23/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/054892
- (22) 国際出願日: 2007年3月13日 (13.03.2007)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2006-092165 2006年3月29日 (29.03.2006) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三井化学株式会社 (MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒1057117 東京都港区東新橋一丁目5番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 宇於崎 浩隆 (UOSAKI, Hirotaka) [JP/JP]; 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 川辺 邦昭 (KAWABE, Kuniaki) [JP/JP]; 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 安井 基泰 (YASUI, Motoyasu) [JP/JP]; 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 中村 英夫 (NAKAMURA, Hideo) [JP/JP]; 〒3060213 茨城県古河市北利根9 東セ
- 口株式会社内 Ibaraki (JP). 尼田 康 (AMADA, Yasushi) [JP/JP]; 〒1040031 東京都中央区京橋1-3-3 東セ口株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 鈴木 俊一郎 (SUZUKI, Shunichiro); 〒1410031 東京都品川区西五反田七丁目13番6号 五反田山崎ビル6階 鈴木国際特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCTION OF MOLDED ARTICLES BY BLOW MOLDING

(54) 発明の名称: ブロー成形による成形体の製造方法

(57) Abstract: A process for the production of molded articles by blow-molding a mixture comprising a polyolefin resin and a polyethylene wax which has a density of 890 to 980 (kg/m³) as determined by the density gradient tube method (JIS K7112) and a number-average molecular weight (Mn) of 500 to 3,000 in terms of polyethylene as determined by gel permeation chromatography (GPC) and satisfies the relationship (I): $B \leq 0.0075 \times K \dots (I)$ (wherein B is the content (wt%) in the polyethylene wax of components having molecular weights of 20,000 or above in terms of polyethylene as determined by GPC; and K is the melt viscosity (mPa·s) of the polyethylene wax at 140°C). According to the invention, the productivity in molding is improved and molded articles which are not impaired in the mechanical properties inherent in polyolefin resins can be obtained.

(57) 要約:

本発明はポリオレフィン系樹脂と、JIS K7112の密度勾配管法に従って測定した密度が890~980 (kg/m³)の範囲にあり、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) で測定したポリエチレン換算の数平均分子量 (Mn) が500~3,000の範囲にあり、かつ下記式 (I) で表される関係を満たすポリエチレンワックスとを含む混合物を、ブロー成形することにより成形体を製造する方法である。

$$B \leq 0.0075 \times K \dots (I)$$

(上記式 (I) 中、Bは、GPCで測定した場合の、上記ポリエチレンワックス中のポリエチレン換算の分子量が20,000以上となる成分の含有割合 (重量%) であり、Kは上記ポリエチレンワックスの140°Cにおける熔融粘度 (mPa·s) である。)

本発明によれば、成形時の生産性を改善し、ポリオレフィン系樹脂が本来有する力学物性が損なわれない成形体を得られる。



WO 2007/122906 A1



添付公開書類：
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

ブロー成形による成形体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明はブロー成形により成形体を製造する方法に関し、より詳細には、ポリオレフィン系樹脂と特定のポリエチレンワックスとを原料とし、ブロー成形により成形体を製造する方法に関する。

背景技術

[0002] 従来より、ポリオレフィン系樹脂は、ブロー成形により、ボトル、タンクなどの容器、外壁などの建築資材、自動車外装部品などの自動車部品、工業機械部品、電気・電子部品など様々な用途に用いられている。近年、このようなブロー成形の生産性の向上がより一層強く求められるようになってきている。ブロー成形など成形の際の生産性を改善する一般的な方法としては、成形助剤を添加して成形する方法が知られている。例えば、成形する熱可塑性樹脂に対して、オイル、ポリエチレンワックス等の成形助剤を適用して成形する方法が検討されている(例えば、特許文献1、および2)。

[0003] しかしながら、従来の成形助剤を用いポリオレフィン系樹脂などの熱可塑性樹脂をブロー成形したとしても、成形性自体は改善される傾向にあるものの、得られる成形体の物性、例えば力学物性が低下する場合があります、成形体にして使用しようとしても、用途によっては問題となる場合があった。

特許文献1:特公平5-80492号公報

特許文献2:特表2003-528948号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0004] 本発明の目的は、ブロー成形時の生産性を改善し、しかも、ポリオレフィン系樹脂が本来有する力学特性が損なわれないポリオレフィン系樹脂の成形体を製造する方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0005] 本発明者らは上記課題を検討し、ポリオレフィン系樹脂と特定のポリエチレンワック

ストを原料とし、ブロー成形を行うと、その生産性が改善されるとともに、ポリオレフィン系樹脂自体が本来有する力学特性が損なわれない成形体が見いだされ、本発明を完成するに至った。

[0006] すなわち本発明の成形体を製造する方法は、ポリオレフィン系樹脂と、JIS K7112の密度勾配管法に従って測定した密度が890～980(kg/m³)の範囲にあり、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定したポリエチレン換算の数平均分子量(Mn)が500～3,000の範囲にあり、かつ下記式(I)で表される関係を満たすポリエチレンワックスを含む混合物を、ブロー成形する点に特徴がある。

$$B \leq 0.0075 \times K \quad \dots (I)$$

(上記式(I)中、Bは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した場合の、上記ポリエチレンワックス中のポリエチレン換算の分子量が20,000以上となる成分の含有割合(重量%)であり、Kは上記ポリエチレンワックスの140℃における溶融粘度(mPa・s)である。)

上記ポリエチレンワックスは、さらに、下記式(II)で表される関係を満たしていることが好ましい。

$$A \leq 230 \times K^{(-0.537)} \quad \dots (II)$$

(上記式(II)中、Aは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した場合の、上記ポリエチレンワックス中のポリエチレン換算の分子量が1,000以下となる成分の含有割合(重量%)であり、Kは上記ポリエチレンワックスの140℃における溶融粘度(mPa・s)である。)

発明の効果

[0007] 本発明の成形体の製造方法によれば、ポリオレフィン系樹脂のブロー成形時の生産性に優れる。また、ブロー成形により得られるポリオレフィン系樹脂の成形体は、ポリオレフィン系樹脂自体が本来有する力学特性が損なわれないことがない。

発明を実施するための最良の形態

[0008] 以下、本発明を詳細に説明する。

[0009] まず本発明のブロー成形に用いる原料について説明する。

[0010] [ポリオレフオン系樹脂]

本発明でポリオレフオン系樹脂とは、通常、ブロー成形に用いられるポリオレフオン系樹脂である。ポリオレフオン系樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、あるいはこれら樹脂のブレンド物が挙げられる。

[0011] <ポリエチレン>

本発明に用いるポリエチレンとは、具体的には、JIS K7210に従って190℃、試験荷重21.18Nの条件で測定したMIが0.01~100g/10分の範囲にあるエチレンの単独重合体またはエチレンと少量の α -オレフィンとの共重合体、またはそれらのブレンド物をいう。

[0012] ポリエチレンとしては、密度が940~980(kg/m³)の範囲である高密度ポリエチレン、あるいはこれらのブレンド物、密度が900(kg/m³)以上、940(kg/m³)未満の範囲にある低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、超低密度ポリエチレン、あるいはこれらのブレンド物が挙げられる。

[0013] 本発明において、ポリエチレンのMI及び密度の測定条件は以下の通りである。

[0014] (MI)

JIS K7210に従って190℃、試験荷重21.18Nの条件で測定した。

[0015] (密度)

JIS K7112の密度勾配管法に従って測定した。

[0016] 上記ポリエチレンの形状は、特に制限はないが、通常は、ペレット状またはタブレット状の粒子である。

[0017] <ポリプロピレン>

本発明に用いるポリプロピレンとは、具体的には、JIS K7210に従って230℃、試験荷重21.18Nの条件で測定したMIが0.01~100g/10分の範囲にあるプロピレンの単独重合体またはプロピレンと α -オレフィン(プロピレンを除く)との共重合体、またはそれらのブレンド物をいう。上記ポリプロピレンとしては、具体的には、プロピレンホモポリマー、プロピレンと α -オレフィン(プロピレンを除く)とを共重合したポリプロピレンブロックコポリマー、ポリプロピレンランダムコポリマー、またはそれらのブレンド物が挙げられる。

[0018] 本発明において、ポリプロピレンのMIの測定条件は以下の通りである。

[0019] (MI)

JIS K7210に従って230℃、試験荷重21.18Nの条件で測定した。

[0020] 上記ポリプロピレンの形状は、特に制限はないが、通常は、ペレット状またはタブレット状の粒子である。

[0021] [ポリエチレンワックス]

本発明でポリエチレンワックスとは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定したポリエチレン換算の数平均分子量(Mn)が500~3,000の範囲にあるエチレンの単独重合体またはエチレンと α -オレフィンとの共重合体、またはそれらのブレンド物をいう。上記ポリエチレンワックスのポリエチレン換算の数平均分子量(Mn)は、以下の条件でゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)測定から求めたものである。

[0022] (数平均分子量(Mn))

数平均分子量は、GPC測定から求めた。測定は以下の条件で行った。また、数平均分子量は、市販の単分散標準ポリスチレンを用いて検量線を作成し、下記の換算法に基づいて求めた。

装置 : ゲル浸透クロマトグラフAlliance GPC2000型(Waters社製)

溶剤 : o-ジクロロベンゼン

カラム : TSKgelカラム(東ソー社製)×4

流速 : 1.0 ml/分

試料 : 0.15mg/ml o-ジクロロベンゼン溶液

温度 : 140℃

分子量換算 : PE換算/汎用較正法

なお、汎用較正の計算には、以下に示すMark-Houwink粘度式の係数を用いた。

ポリスチレン(PS)の係数 : $K_{PS}=1.38 \times 10^{-4}$, $a_{PS}=0.70$

ポリエチレン(PE)の係数 : $K_{PE}=5.06 \times 10^{-4}$, $a_{PE}=0.70$

ポリエチレンワックスが、上述のような組成、分子量にあることで、成形時の生産性

が改善される傾向にある。

[0023] 本発明で用いるポリエチレンワックスは、密度が890～980 (kg/m³)の範囲にある。上記ポリエチレンワックスの密度は、JISK7112の密度勾配管法で測定した値である。ポリエチレンワックスの密度が上記範囲にある場合には、成形時の生産性が改善される傾向にある。

[0024] 本発明のポリエチレンワックスはその分子量と、熔融粘度との間に下記式(I)で示される特定の関係がある点に特徴がある。

$$B \leq 0.0075 \times K \quad \dots (I)$$

ここで上記式(I)中、Bは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した場合の、上記ポリエチレンワックス中のポリエチレン換算の分子量が20,000以上となる成分の重量基準での含有割合(重量%)である。また、Kはブルックフィールド(B型)粘度計で測定した上記ポリエチレンワックスの140℃における熔融粘度(mPa・s)である。

[0025] 上記(I)式の条件を満たすポリエチレンワックスを用いた場合には、得られる成形体では、ポリオレフィン系樹脂が本来有する力学特性が損なわれない傾向にある。

[0026] 通常、ポリオレフィン系樹脂と熔融粘度が低いポリエチレンワックスとの混合物をブロー成形すると、混合物全体の粘度が低下するため、成形時の生産性に関しては改善される傾向にある。しかし、このように生産性を改善したとしても、結果として得られる成形体の力学物性が必ずしも十分でない場合があった。

[0027] 本発明者らが検討した結果、ブロー成形で得られるシート、フィルム等の成形体の力学特性は、使用するポリエチレンワックスのうち、分子量が20,000以上の成分の割合が熔融粘度との関係で極めて重要であることが分かった。その詳細なメカニズムは明らかではないが、ポリエチレンワックスとポリオレフィン系樹脂との熔融混練をする場合に、ポリエチレンワックス全体の中でも、分子量20,000以上の成分は、その熔融挙動がワックス全体の中でも特異的であり、ポリエチレンワックス全体の熔融粘度という観点から見て、分子量20,000以上の成分を一定割合以下としないと、ポリエチレンワックスがポリオレフィン系樹脂に対して良好に分散することができず、最終

的な成形体の力学特性にも影響を与えるものと推定される。

[0028] B値が上記範囲のポリエチレンワックスは、メタロセン触媒を用いて調製できる。メタロセン触媒の中でも、配位子が非架橋であるメタロセン触媒が好ましい。このようなメタロセン触媒としては、後述する一般式(1)で表されるメタロセン化合物を例示できる。

[0029] さらに、上記B値は重合温度によっても制御できる。例えば、後述するメタロセン触媒によりポリエチレンワックスを製造する場合には、重合温度は通常100～200℃の範囲であるが、上述したB値を有するポリエチレンワックスを製造する観点からは、重合温度は、好ましくは、100～180℃の範囲、より好ましくは、100～170℃の範囲である。

[0030] 本発明のポリエチレンワックスは、その分子量と溶融粘度との間に、さらに下記式(II)で示される特定の関係があることが好ましい。

$$A \leq 230 \times K^{(-0.537)} \quad \dots (II)$$

ここで上記式(II)中、Aは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した場合の、上記ポリエチレンワックス中のポリエチレン換算の分子量が1,000以下となる成分の重量基準での含有割合(重量%)である。また、Kは上記ポリエチレンワックスの140℃における溶融粘度(mPa・s)である。

[0031] 上記(II)式の条件を満たすポリエチレンワックスを用いた場合には、得られる成形体では、ポリオレフィン系樹脂が本来有する力学特性も損なわれない傾向にあり、しかも成形体表面からのブリードアウトも少なくなる傾向にある。

[0032] 前述のように、通常、ポリオレフィン系樹脂と溶融粘度が低いポリエチレンワックスとの混合物をブロー成形をすると、混合物全体の粘度が低下するため、成形時の生産性に関しては改善される傾向にある。しかし、生産性を改善できたとしても、結果として得られる成形体では、ポリオレフィン系樹脂が本来有する力学特性が損なわれる場合があり、しかも成形体表面からのブリードアウトも問題となる場合があった。

[0033] 本発明者らが検討した結果、ブロー成形で得られるシート、フィルム等の成形体の力学物性等には、使用するポリエチレンワックスのうち、分子量が1,000以下の成分の割合が溶融粘度との関係で極めて重要であることが分かった。その詳細なメカニズ

ムは明らかではないが、ポリエチレンワックスとポリオレフィン系樹脂との溶融混練をする場合に、ポリエチレンワックス全体の中でも、分子量1,000以下の成分は溶融しやすく、その溶融挙動がワックス全体の中でも特異的であり、ポリエチレンワックス全体の溶融粘度という観点から見て、分子量1,000以下の成分を一定割合以下としないと、表面へ染み出し、場合によっては劣化等を引き起こし、最終的な成形体の力学特性、ブリードアウトにも影響を与えるものと推定される。

[0034] A値が上記範囲のポリエチレンワックスは、メタロセン触媒を用いて調製できる。メタロセン触媒の中でも、配位子が非架橋であるメタロセン触媒が好ましい。このようなメタロセン触媒としては、後述する一般式(1)で表されるメタロセン化合物を例示できる。

[0035] さらに、上記A値は重合温度によっても制御できる。例えば、後述するメタロセン触媒によりポリエチレンワックスを製造する場合には、重合温度は通常100～200℃の範囲であるが、上述したA値を有するポリエチレンワックスを製造する観点からは、重合温度は、好ましくは、100～180℃の範囲、より好ましくは、100～170℃の範囲である。

[0036] 上記ポリエチレンワックスの数平均分子量(Mn)は、500～3,000の範囲であり、1,500～3,000の範囲が好ましい。

[0037] ポリエチレンワックスの数平均分子量(Mn)が上記範囲にあると、成形する際にポリオレフィン系樹脂に対するポリエチレンワックスの分散が良好となる傾向にある。また、押出量が向上する傾向、押出し時の負荷が低減する傾向があり、生産性がより向上する傾向にある。さらに、ポリエチレンワックスを添加せずに得られる成形体と比較しても、得られる成形体の力学特性が損なわれない傾向にある。

[0038] ポリエチレンワックスのMnは、重合温度などにより制御できる。例えば、後述するメタロセン触媒によりポリエチレンワックスを製造する場合には、重合温度は通常100～200℃の範囲であるが、上述した好適範囲のMnを有するポリエチレンワックスを製造する観点からは、重合温度は、好ましくは100～180℃の範囲、より好ましくは100～170℃の範囲である。

[0039] また、ポリエチレンワックスの密度(D(kg/m³))は890～980(kg/m³)の範囲で

ある。

- [0040] ポリエチレンワックスの密度は、ポリエチレンワックスがエチレンの単独重合体である場合には、ポリエチレンワックスの数平均分子量(Mn)に依存する。例えば、ポリエチレンワックスの分子量を低くすれば、得られる重合体の密度を低く制御できる。ポリエチレンワックスがエチレンと α -オレフィンとの共重合体である場合には、ポリエチレンワックスの密度は、数平均分子量(Mn)の大きさに依存するとともに、重合時のエチレンに対する α -オレフィンの使用量、およびその種類により制御できる。例えば、エチレンに対する α -オレフィンの使用量を増加すると、得られる重合体の密度を低くできる。
- [0041] ポリエチレンワックスの密度の観点からは、エチレン単独共重合体、エチレンと炭素数3~20の α -オレフィンとの共重合体、またはこれらの混合物が好ましい。
- [0042] 上記エチレンと炭素数3~20の α -オレフィンとの共重合体の製造に使用する α -オレフィンとしては、炭素数が3~10の α -オレフィンが好ましく、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-オクテンがより好ましく、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテンが特に好ましい。
- [0043] 上記エチレンと α -オレフィンとの共重合体の製造に使用する α -オレフィンは、使用する全単量体に対して0~20mol%の範囲にあることが好ましい。
- [0044] また、ポリエチレンワックスの密度は、重合温度によっても制御できる。例えば、後述するメタロセン触媒によりポリエチレンワックスを製造する場合には、重合温度は通常100~200°Cの範囲であるが、上述した好適範囲の密度を有するポリエチレンワックスを製造する観点からは、重合温度は、好ましくは、100~180°Cの範囲、より好ましくは、100~170°Cの範囲である。
- [0045] このようなポリエチレンワックスは、常温で固体であり、65~130°Cで低粘度の液体となる。
- [0046] さらに上記ポリエチレンワックスは、示差走査熱量計(DSC)で測定した上記結晶化温度[Tc(°C)]と、上記密度勾配法で測定した密度(D(kg/m³))とが、好ましくは下記式(III)

$$0.501 \times D - 366 \geq T_c \quad \dots (III)$$

より好ましくは、下記式(IIIa)

$$0.501 \times D - 366.5 \geq T_c \quad \dots (IIIa)$$

さらに好ましくは、下記式(IIIb)

$$0.501 \times D - 367 \geq T_c \quad \dots (IIIb)$$

の関係を満たす。

[0047] ポリエチレンワックスにおいて結晶化温度(T_c)と密度(D)とが上記式の関係を満たしている場合には、ポリオレフィン系樹脂に対するポリエチレンワックスの分散性が良好となる傾向にある。

[0048] 上記式の関係を満たすポリエチレンワックスは、メタロセン触媒を用いて調製できる。メタロセン触媒の中でも、配位子が非架橋であるメタロセン触媒が好ましい。このようなメタロセン触媒としては、後述する一般式(1)で表されるメタロセン化合物が例示できる。

[0049] さらに、上記式の関係を満たすポリエチレンワックスは、重合温度を制御することによっても製造できる。例えば、後述するメタロセン触媒によりポリエチレンワックスを製造する場合には、重合温度は通常 $100 \sim 200^\circ\text{C}$ の範囲であるが、上述したB値を有するポリエチレンワックスを製造する観点からは、重合温度は、好ましくは、 $100 \sim 180^\circ\text{C}$ の範囲、より好ましくは、 $100 \sim 170^\circ\text{C}$ の範囲である。

[0050] 本発明において好適なメタロセン系触媒としては、例えば、

(A) 周期表第4族から選ばれる遷移金属のメタロセン化合物、並びに

(B) (b-1)有機アルミニウムオキシ化合物、

(b-2)前記架橋メタロセン化合物(A)と反応してイオン対を形成する化合物および

(b-3)有機アルミニウム化合物

とから選ばれる少なくとも1種以上の化合物とからなるオレフィン重合用触媒を挙げることができる。

[0051] 以下にこれらについて詳細に説明する。

[0052] <メタロセン化合物>

(A) 周期表第4族から選ばれる遷移金属のメタロセン化合物

メタロセン系触媒を形成するメタロセン化合物は、周期表第4族から選ばれる遷移金属のメタロセン化合物であり、具体的な例としては下記一般式(1)で表される化合物が挙げられる。



ここで、 M^1 は周期表第4族から選ばれる遷移金属、 x は遷移金属 M^1 の原子価、 L は配位子である。 M^1 で示される遷移金属の例としては、ジルコニウム、チタン、ハフニウムなどがある。 L は遷移金属 M^1 に配位する配位子であって、そのうち少なくとも1個の配位子 L はシクロペンタジエニル骨格を有する配位子であって、このシクロペンタジエニル骨格を有する配位子は置換基を有していてもよい。シクロペンタジエニル骨格を有する配位子 L としては、例えばシクロペンタジエニル基、メチルシクロペンタジエニル基、エチルシクロペンタジエニル基、 n -または i -プロピルシクロペンタジエニル基、 n -、 i -、 sec -または t -ブチルシクロペンタジエニル基、ジメチルシクロペンタジエニル基、メチルプロピルシクロペンタジエニル基、メチルブチルシクロペンタジエニル基、メチルベンジルシクロペンタジエニル基等のアルキルまたはシクロアルキル置換シクロペンタジエニル基;さらにインデニル基、4,5,6,7-テトラヒドロインデニル基、フルオレニル基などが挙げられる。このシクロペンタジエニル骨格を有する配位子の水素は、ハロゲン原子またはトリアルキルシリル基などで置換されていてもよい。

[0053] 上記のメタロセン化合物が、配位子 L としてシクロペンタジエニル骨格を有する配位子を2個以上有する場合には、そのうち2個のシクロペンタジエニル骨格を有する配位子同士が、エチレン、プロピレン等のアルキレン基;イソプロピリデン、ジフェニルメチレン等の置換アルキレン基;シリレン基またはジメチルシリレン基、ジフェニルシリレン基、メチルフェニルシリレン基等の置換シリレン基などを介して結合されていてもよい。

[0054] シクロペンタジエニル骨格を有する配位子以外の配位子(シクロペンタジエニル骨格を有しない配位子) L としては、炭素原子数1~12の炭化水素基、アルコキシ基、アリーロキシ基、スルホン酸含有基($-SO_3R^1$)、ハロゲン原子または水素原子(ここで、 R^1 はアルキル基、ハロゲン原子で置換されたアルキル基、アリール基、ハロゲン原子で置換されたアリール基またはアルキル基で置換されたアリール基である。)な

どが挙げられる。

[0055] <メタロセン化合物の例-1>

上記一般式(1)で表されるメタロセン化合物が、例えば遷移金属の原子価が4である場合、より具体的には下記一般式(2)で表される。



ここで、 M^1 は周期表第4族から選ばれる遷移金属、 R^2 はシクロペンタジエニル骨格を有する基(配位子)、 R^3 、 R^4 及び R^5 はそれぞれ独立にシクロペンタジエニル骨格を有するかまたは有しない基(配位子)である。 k は1以上の整数であり、 $k+l+m+n=4$ である。

[0056] M^1 がジルコニウムであり、かつシクロペンタジエニル骨格を有する配位子を少なくとも2個含むメタロセン化合物の例を次に挙げる。ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムモノクロリドモノヒドライド、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(1-メチル-3-ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムビス(トリフルオロメタンスルホナト)、ビス(1,3-ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリドなど。

[0057] 上記の化合物の中で、1,3-位置換シクロペンタジエニル基を1,2-位置換シクロペンタジエニル基に置き換えた化合物も用いることができる。

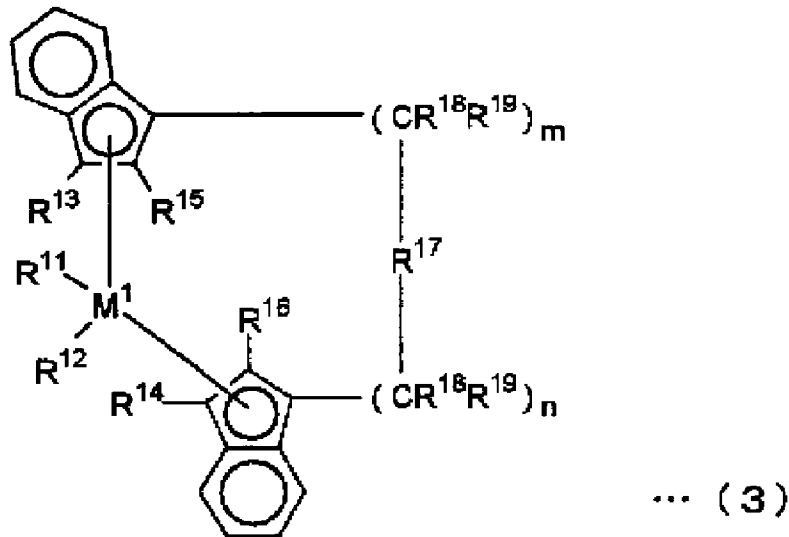
[0058] またメタロセン化合物の別の例としては、上記一般式(2)において、 R^2 、 R^3 、 R^4 及び R^5 の少なくとも2個、例えば R^2 及び R^3 がシクロペンタジエニル骨格を有する基(配位子)であり、この少なくとも2個の基がアルキレン基、置換アルキレン基、シリレン基または置換シリレン基などを介して結合されているブリッジタイプのメタロセン化合物を使用することもできる。このとき R^4 及び R^5 は、それぞれ独立に、前述したシクロペンタジエニル骨格を有する配位子以外の配位子Lと同様である。

[0059] このようなブリッジタイプのメタロセン化合物としては、エチレンビス(インデニル)ジメチルジルコニウム、エチレンビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン(シクロペンタジエニル-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジフェニルシリレンビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、メチルフェニルシリレンビス(インデニル)ジルコニウムジクロリドなどが挙げられる。

[0060] <メタロセン化合物の例-2>

またメタロセン化合物の例としては、下記一般式(3)で表される特開平4-268307号公報記載のメタロセン化合物が挙げられる。

[0061] [化1]



ここで、 M^1 は周期表第4族遷移金属であり、具体的にはチタニウム、ジルコニウム、ハフニウムが挙げられる。

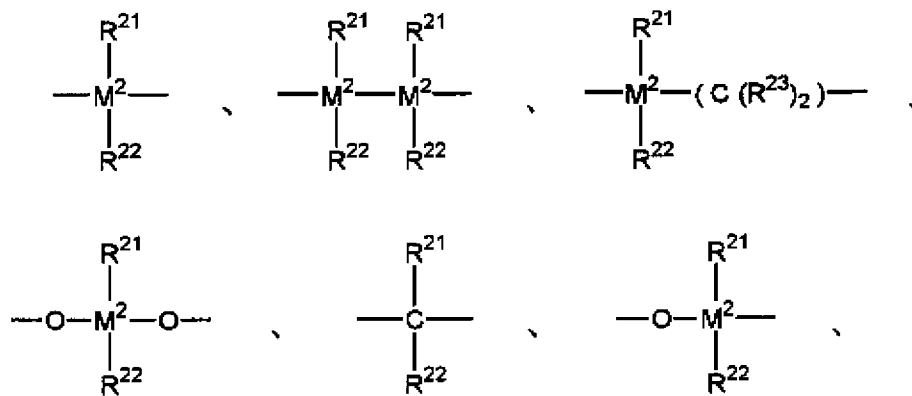
[0062] R^{11} 及び R^{12} は互いに同一でも異なってもよく、水素原子；炭素原子数1～10のアルキル基；炭素原子数1～10のアルコキシ基；炭素原子数6～10のアリール基；炭素原子数6～10のアリーロキシ基；炭素原子数2～10のアルケニル基；炭素原子数7～40のアリールアルキル基；炭素原子数7～40のアルキルアリール基；炭素原子数8～40のアリールアルケニル基；またはハロゲン原子であり、 R^{11} 及び R^{12} は、塩素原子であることが好ましい。

[0063] R^{13} 及び R^{14} は互いに同一でも異なってもよく、水素原子；ハロゲン原子；ハロゲン化されていてもよい炭素原子数1～10のアルキル基；炭素原子数6～10のアリール基； $-N(R^{20})_2$ 、 $-SR^{20}$ 、 $-OSi(R^{20})_3$ 、 $-Si(R^{20})_3$ または $-P(R^{20})_2$ 基である。ここで、 R^{20} はハロゲン原子、好ましくは塩素原子；炭素原子数1～10、好ましくは1～3のアルキル基；または炭素原子数6～10、好ましくは6～8のアリール基である。 R^{13} 及び R^{14} は、特に水素原子であることが好ましい。

[0064] R^{15} 及び R^{16} は、水素原子が含まれないことを除き R^{13} 及び R^{14} と同じであって、互いに同じでも異なってもよく、好ましくは同じである。 R^{15} 及び R^{16} は、好ましくはハロゲン化されていてもよい炭素原子数1~4のアルキル基、具体的にはメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、トリフルオロメチル等が挙げられ、特にメチルが好ましい。

[0065] 上記一般式(3)において、 R^{17} は次の群から選ばれる。

[0066] [化2]



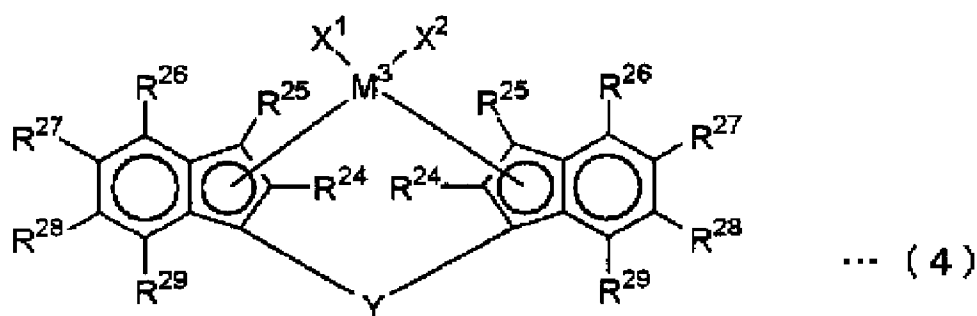
$=BR^{21}$ 、 $=AlR^{21}$ 、 $-Ge-$ 、 $-Sn-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $=SO$ 、 $=SO_2$ 、 $=NR^{21}$ 、 $=CO$ 、 $=PR^{21}$ 、 $=P(O)R^{21}$ など。 M^2 はケイ素、ゲルマニウムまたは錫、好ましくはケイ素またはゲルマニウムである。ここで、 R^{21} 、 R^{22} 及び R^{23} は互いに同一でも異なってもよく、水素原子；ハロゲン原子；炭素原子数1~10のアルキル基；炭素原子数1~10のフルオロアルキル基；炭素原子数6~10のアリール基；炭素原子数6~10のフルオロアリール基；炭素原子数1~10のアルコキシ基；炭素原子数2~10のアルケニル基；炭素原子数7~40のアリールアルキル基；炭素原子数8~40のアリールアルケニル基；または炭素原子数7~40のアルキルアリール基である。「 R^{21} と R^{22} 」または「 R^{21} と R^{23} 」とは、それぞれそれらが結合する原子と一緒になって環を形成してもよい。また、 R^{17} は、 $=CR^{21}R^{22}$ 、 $=SiR^{21}R^{22}$ 、 $=GeR^{21}R^{22}$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $=SO$ 、 $=PR^{21}$ または $=P(O)R^{21}$ であることが好ましい。 R^{18} 及び R^{19} は互いに同一でも異なってもよく、 R^{21} と同じものが挙げられる。 m 及び n は互いに同一でも異なってもよく、それぞれ0、1または2、好ましくは0または1であり、 $m+n$ は0、1または2、好ましくは0または1である。

[0067] 上記一般式(3)で表されるメタロセン化合物の例としては、次の化合物が挙げられる。 $\text{rac-エチレン(2-メチル-1-インデニル)}_2$ -ジルコニウム-ジクロライド、 $\text{rac-ジメチルシリレン(2-メチル-1-インデニル)}_2$ -ジルコニウム-ジクロライドなど。これらのメタロセン化合物は、例えば、特開平4-268307号公報に記載の方法で製造することができる。

[0068] <メタロセン化合物の例-3>

また、メタロセン化合物としては、下記一般式(4)で表されるメタロセン化合物を用いることもできる。

[0069] [化3]

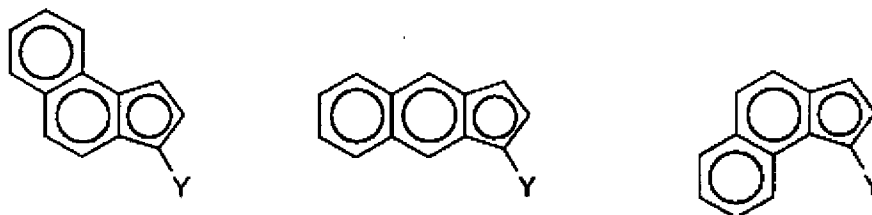


式(4)中、 M^3 は、周期表第4族の遷移金属原子を示し、具体的にはチタニウム、ジルコニウム、ハフニウムなどである。 R^{24} 及び R^{25} は互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1~20の炭化水素基、炭素原子数1~20のハロゲン化炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基を示す。 R^{24} は炭化水素基であることが好ましく、特にメチル、エチルまたはプロピルの炭素原子数1~3のアルキル基であることが好ましい。 R^{25} は水素原子または炭化水素基が好ましく、特に水素原子、またはメチル、エチルもしくはプロピルの炭素原子数1~3のアルキル基であることが好ましい。 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} 及び R^{29} は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1~20の炭化水素基、炭素原子数1~20のハロゲン化炭化水素基を示す。これらの中では水素原子、炭化水素基またはハロゲン化炭化水素基であることが好ましい。 R^{26} と R^{27} 、 R^{27} と R^{28} 、 R^{28} と R^{29} のうち少なくとも1組は、それらが結合している炭素原子と一緒にあって、単環の芳香族環を形成していてもよい。また芳香族環を形成する基以外に、炭

化水素基またはハロゲン化炭化水素基が2個以上ある場合には、これらが互いに結合して環状になっていてもよい。なおR²⁹が芳香族基以外の置換基である場合、水素原子であることが好ましい。X¹及びX²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、炭素原子数1~20の炭化水素基、炭素原子数1~20のハロゲン化炭化水素基、酸素原子含有基またはイオウ原子含有基を示すYは、炭素原子数1~20の2価の炭化水素基、炭素原子数1~20の2価のハロゲン化炭化水素基、2価のケイ素含有基、2価のゲルマニウム含有基、2価のスズ含有基、-O-、-CO-、-S-、-SO-、-SO₂-、-NR³⁰-、-P(R³⁰)-、-P(O)(R³⁰)-、-BR³⁰-または-AIR³⁰-（ただし、R³⁰は水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1~20の炭化水素基、炭素原子数1~20のハロゲン化炭化水素基）を示す。

[0070] 式(4)において、R²⁶とR²⁷、R²⁷とR²⁸、R²⁸とR²⁹のうち少なくとも1組が互いに結合して形成する単環の芳香族環を含み、M³に配位する配位子としては、次式で表されるものなどが挙げられる。

[0071] [化4]

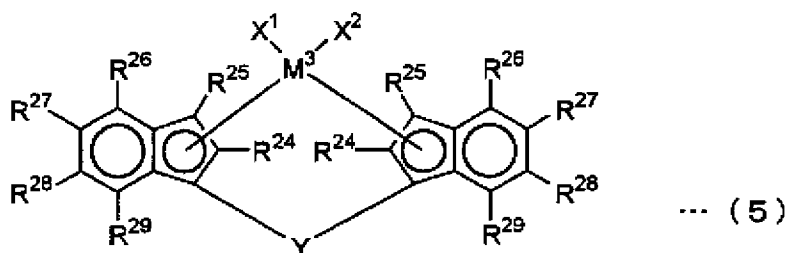


(式中、Yは前式に示したものと同一である。)

<メタロセン化合物の例-4>

メタロセン化合物としては、また下記一般式(5)で表されるメタロセン化合物を用いることもできる。

[0072] [化5]



式(5)中、 M^3 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} 及び R^{29} は、上記一般式(4)と同じである。 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} 及び R^{29} のうち、 R^{26} を含む2個の基がアルキル基であることが好ましく、 R^{26} と R^{28} 、または R^{28} と R^{29} がアルキル基であることが好ましい。このアルキル基は、2級または3級アルキル基であることが好ましい。またこのアルキル基は、ハロゲン原子、ケイ素含有基で置換されていてもよく、ハロゲン原子、ケイ素含有基としては、 R^{24} 、 R^{25} で例示した置換基が挙げられる。 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} 及び R^{29} のうち、アルキル基以外の基は、水素原子であることが好ましい。また R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} 及び R^{29} は、これらから選ばれる2種の基が互いに結合して芳香族環以外の単環あるいは多環を形成していてもよい。ハロゲン原子としては、上記 R^{24} 及び R^{25} と同様のものが挙げられる。 X^1 、 X^2 及び Y としては、上記と同様のものが挙げられる。

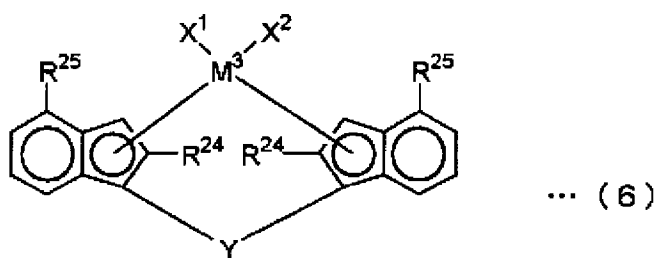
[0073] 上記一般式(5)で表されるメタロセン化合物の具体的な例を次に示す。*rac*-ジメチルシリレンービス(4,7-ジメチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレンービス(2,4,7-トリメチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレンービス(2,4,6-トリメチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリドなど。

[0074] これらの化合物において、ジルコニウム金属を、チタニウム金属、ハフニウム金属に置換えた遷移金属化合物を用いることもできる。遷移金属化合物は、通常ラセミ体として用いられるが、*R*型または*S*型を用いることもできる。

[0075] <メタロセン化合物の例-5>

メタロセン化合物として、下記一般式(6)で表されるメタロセン化合物を使用することもできる。

[0076] [化6]



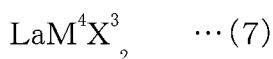
式(6)中、 M^3 、 R^{24} 、 X^1 、 X^2 及び Y は、上記一般式(4)と同じである。 R^{24} は炭化水素

基であることが好ましく、特にメチル、エチル、プロピルまたはブチルの炭素原子数1～4のアルキル基であることが好ましい。R²⁵は、炭素原子数6～16のアリール基を示す。R²⁵はフェニル、ナフチルであることが好ましい。アリール基は、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基または炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基で置換されていてもよい。X¹及びX²としては、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基であることが好ましい。

[0077] 上記一般式(6)で表されるメタロセン化合物の具体的な例を次に示す。rac-ジメチルシリレンービス(4-フェニル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンービス(2-メチル-4-フェニル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンービス(2-メチル-4-(α -ナフチル)-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンービス(2-メチル-4-(β -ナフチル)-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンービス(2-メチル-4-(1-アントリル)-1-インデニル)ジルコニウムジクロリドなど。またこれら化合物において、ジルコニウム金属をチタニウム金属またはハフニウム金属に置き換えた遷移金属化合物を用いることもできる。

[0078] <メタロセン化合物の例-6>

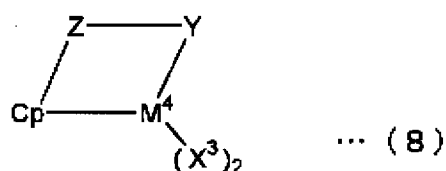
またメタロセン化合物として、下記一般式(7)で表されるメタロセン化合物を用いることもできる。



ここで、M⁴は周期表第4族またはランタニド系列の金属である。Laは非局在化 π 結合基の誘導体であり、金属M⁴活性サイトに拘束幾何形状を付与している基である。X³は互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数20以下の炭化水素基、20以下のケイ素を含有するシリル基または20以下のゲルマニウムを含有するゲルミル基である。

[0079] この化合物の中では、次式(8)で示される化合物が好ましい。

[0080] [化7]

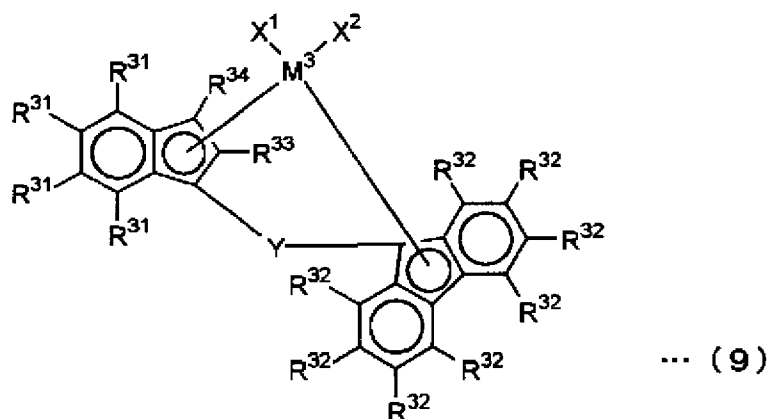


式(8)中、 M^4 は、チタン、ジルコニウムまたはハフニウムである。 X^3 は上記一般式(7)で説明したものと同様である。 Cp は M^4 に π 結合しており、かつ置換基 Z を有する置換シクロペンタジエニル基である。 Z は酸素、イオウ、ホウ素または周期表第4族の元素(例えばケイ素、ゲルマニウムまたは錫)である。 Y は窒素、リン、酸素またはイオウを含む配位子であり、 Z と Y とで縮合環を形成していてもよい。このような式(8)で表されるメタロセン化合物の具体的な例を次に示す。(ジメチル(*t*-ブチルアミド)(テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)シラン)チタンジクロリド、((*t*-ブチルアミド)(テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)-1,2-エタンジイル)チタンジクロリドなど。またこのメタロセン化合物において、チタンをジルコニウムまたはハフニウムに置き換えた化合物を挙げることもできる。

[0081] <メタロセン化合物の例-7>

またメタロセン化合物としては、下記一般式(9)で表されるメタロセン化合物を使用することもできる。

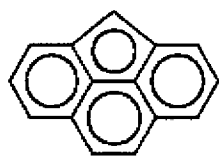
[0082] [化8]



式(9)中、 M^3 は周期表第4族の遷移金属原子であり、具体的には、チタニウム、ジルコニウムまたはハフニウムであり、好ましくはジルコニウムである。 R^{31} は互いに同一

でも異なってもよく、そのうち少なくとも1個が炭素原子数11～20のアリール基、炭素原子数12～40のアリールアルキル基、炭素原子数13～40のアリールアルケニル基、炭素原子数12～40のアルキルアリール基またはケイ素含有基であるか、または R^{31} で示される基のうち隣接する少なくとも2個の基が、それらの結合する炭素原子とともに、単数または複数の芳香族環または脂肪族環を形成している。この場合、 R^{31} により形成される環は、 R^{31} が結合する炭素原子を含んで全体として炭素原子数が4～20である。アリール基、アリールアルキル基、アリールアルケニル基、アルキルアリール基及び芳香族環、脂肪族環を形成している R^{31} 以外の R^{31} は、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～10のアルキル基またはケイ素含有基である。 R^{32} は互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～10のアルキル基、炭素原子数6～20のアリール基、炭素原子数2～10のアルケニル基、炭素原子数7～40のアリールアルキル基、炭素原子数8～40のアリールアルケニル基、炭素原子数7～40のアルキルアリール基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基である。また、 R^{32} で示される基のうち隣接する少なくとも2個の基が、それらの結合する炭素原子とともに、単数または複数の芳香族環または脂肪族環を形成していてもよい。この場合、 R^{32} により形成される環は、 R^{32} が結合する炭素原子を含んで全体として炭素原子数が4～20であり、芳香族環、脂肪族環を形成している R^{32} 以外の R^{32} は、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～10のアルキル基またはケイ素含有基である。なお、 R^{32} で示される2個の基が、単数または複数の芳香族環または脂肪族環を形成して構成される基にはフルオレニル基が次式のような構造になる態様も含まれる。

[0083] [化9]



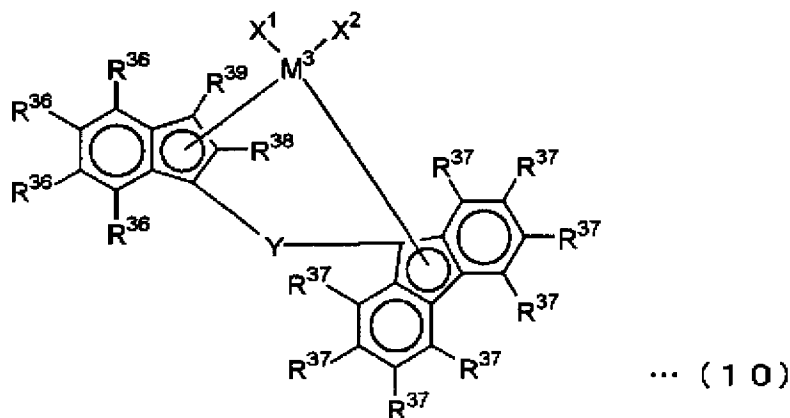
R^{32} は、水素原子またはアルキル基であることが好ましく、特に水素原子またはメチル、エチル、プロピルの炭素原子数1～3の炭化水素基であることが好ましい。このような置換基として R^{32} を有するフルオレニル基としては、2,7-ジアルキルフルオレ

ニル基が好適な例として挙げられ、この場合の2,7-ジアルキルのアルキル基としては、炭素原子数1~5のアルキル基が挙げられる。また、 R^{31} と R^{32} は、互いに同一でも異なってもよい。 R^{33} 及び R^{34} は互いに同一でも異なってもよく、上記と同様の水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1~10のアルキル基、炭素原子数6~20のアリール基、炭素原子数2~10のアルケニル基、炭素原子数7~40のアリールアルキル基、炭素原子数8~40のアリールアルケニル基、炭素原子数7~40のアルキルアリール基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基である。これらのうち、 R^{33} 及び R^{34} は、少なくとも一方が炭素原子数1~3のアルキル基であることが好ましい。 X^1 及び X^2 は互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1~20の炭化水素基、炭素原子数1~20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基もしくは窒素含有基、または X^1 と X^2 とから形成された共役ジエン残基である。 X^1 と X^2 とから形成された共役ジエン残基としては、1,3-ブタジエン、2,4-ヘキサジエン、1-フェニル-1,3-ペンタジエン、1,4-ジフェニルブタジエンの残基が好ましく、これらの残基はさらに炭素原子数1~10の炭化水素基で置換されていてもよい。 X^1 及び X^2 としては、ハロゲン原子、炭素原子数1~20の炭化水素基またはイオウ含有基であることが好ましい。 Y は、炭素原子数1~20の2価の炭化水素基、炭素原子数1~20の2価のハロゲン化炭化水素基、2価のケイ素含有基、2価のゲルマニウム含有基、2価のスズ含有基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR^{35}-$ 、 $-P(R^{35})-$ 、 $-P(O)(R^{35})-$ 、 $-BR^{35}-$ または $-AlR^{35}-$ (ただし、 R^{35} は水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1~20の炭化水素基、炭素原子数1~20のハロゲン化炭化水素基)を示す。これらの2価の基のうちでも、 $-Y-$ の最短連結部が1個または2個の原子で構成されているものが好ましい。また、 R^{35} は、ハロゲン原子、炭素原子数1~20の炭化水素基、炭素原子数1~20のハロゲン化炭化水素基である。 Y は、炭素原子数1~5の2価の炭化水素基、2価のケイ素含有基または2価のゲルマニウム含有基であることが好ましく、2価のケイ素含有基であることがより好ましく、アルキルシリレン、アルキルアリールシリレンまたはアリールシリレンであることが特に好ましい。

[0084] <メタロセン化合物の例-8>

またメタロセン化合物としては、下記一般式(10)で表されるメタロセン化合物を用いることもできる。

[0085] [化10]



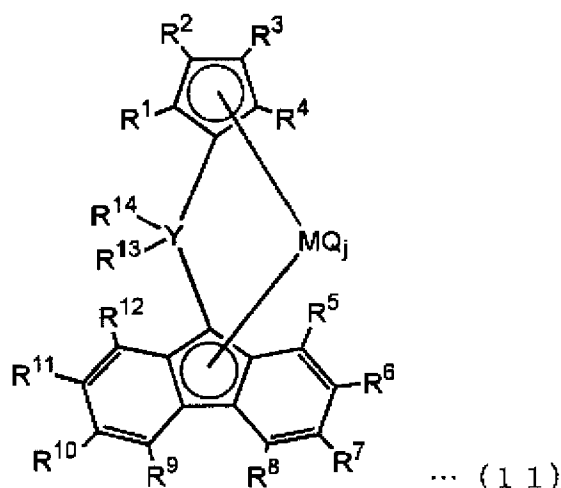
式(10)中、 M^3 は周期表第4族の遷移金属原子であり、具体的にはチタニウム、ジルコニウムまたはハフニウムであり、好ましくはジルコニウムである。 R^{36} は互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1~10のアルキル基、炭素原子数6~10のアリール基、炭素原子数2~10のアルケニル基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基である。なお、上記アルキル基及びアルケニル基は、ハロゲン原子で置換されていてもよい。 R^{36} はこれらのうち、アルキル基、アリール基または水素原子であることが好ましく、特にメチル、エチル、*n*-プロピル、*i*-プロピルの炭素原子数1~3の炭化水素基、フェニル、 α -ナフチル、 β -ナフチルなどのアリール基または水素原子であることが好ましい。 R^{37} は互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1~10のアルキル基、炭素原子数6~20のアリール基、炭素原子数2~10のアルケニル基、炭素原子数7~40のアリールアルキル基、炭素原子数8~40のアリールアルケニル基、炭素原子数7~40のアルキルアリール基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基である。なお、上記アルキル基、アリール基、アルケニル基、アリールアルキル基、アリールアルケニル基、アルキルアリール基は、ハロゲンが置換していてもよい。 R^{37} はこれらのうち、水素原子またはアルキル基であることが好ましく、特に水素原子またはメチル、エチル、*n*-プロピル、*i*-プロピル、*n*-ブチル、*tert*-ブチルの炭素原子数1~4の炭化水素基であることが好ましい。ま

た、上記 R^{36} と R^{37} は、互いに同一でも異なってもよい。 R^{38} 及び R^{39} は、いずれか一方が炭素原子数1~5のアルキル基であり、他方は水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1~10のアルキル基、炭素原子数2~10のアルケニル基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基である。これらのうち、 R^{38} 及び R^{39} は、いずれか一方がメチル、エチル、プロピルなどの炭素原子数1~3のアルキル基であり、他方は水素原子であることが好ましい。 X^1 及び X^2 は互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1~20の炭化水素基、炭素原子数1~20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基もしくは窒素含有基、または X^1 と X^2 とから形成された共役ジエン残基である。これらのうち、ハロゲン原子または炭素原子数1~20の炭化水素基であることが好ましい。 Y は、炭素原子数1~20の2価の炭化水素基、炭素原子数1~20の2価のハロゲン化炭化水素基、2価のケイ素含有基、2価のゲルマニウム含有基、2価のスズ含有基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR^{40}-$ 、 $-P(R^{40})-$ 、 $-P(O)(R^{40})-$ 、 $-BR^{40}-$ または $-AlR^{40}-$ （ただし、 R^{40} は水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1~20の炭化水素基、炭素原子数1~20のハロゲン化炭化水素基）を示す。これらのうち Y は、炭素原子数1~5の2価の炭化水素基、2価のケイ素含有基または2価のゲルマニウム含有基であることが好ましく、2価のケイ素含有基であることがより好ましく、アルキルシリレン、アルキルアリールシリレンまたはアリールシリレンであることが特に好ましい。

[0086] <メタロセン化合物の例-9>

またメタロセン化合物としては、下記一般式(11)で表されるメタロセン化合物を用いることもできる。

[0087] [化11]



式(11)において、Yは炭素、ケイ素、ゲルマニウムおよびスズ原子から選ばれ、MはTi、ZrまたはHfであり、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} および R^{12} は水素、炭化水素基、ケイ素含有基から選ばれ、それぞれ同一でも異なってもよく、 R^5 から R^{12} までの隣接した置換基は互いに結合して環を形成してもよく、 R^{13} 、 R^{14} は炭化水素基およびケイ素含有基から選ばれ、それぞれ同一でも異なってもよく、 R^{13} および R^{14} が互いに結合して環を形成してもよい。Qはハロゲン、炭化水素基、アニオン配位子または孤立電子対で配位可能な中性配位子から同一または異なる組合せで選んでもよく、jは1~4の整数である。

以下、本発明に関わる架橋メタロセン化合物の化学構造上の特徴であるシクロペンタジエニル基、フルオレニル基、架橋部、およびその他特徴について順次説明した後、これらの特徴を併せ持つ好ましい架橋メタロセン化合物を説明する。

[0088] シクロペンタジエニル基

シクロペンタジエニル基は置換されていてもいなくてもよい。置換されていてもいなくてもよいシクロペンタジエニル基とは、上記一般式(11)におけるシクロペンタジエニル基部分が保有する R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 が全て水素原子であるか、または R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 の内のいずれか一つ以上が炭化水素基(f1)、好ましくは総炭素数1から20の炭化水素基(f1')、またはケイ素含有基(f2)、好ましくは総炭素数1から20のケイ素含有基(f2')で置換されたシクロペンタジエニル基であることを意味する。 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 の内の二つ以上が置換されている場合は、それらの置換基は相互に同一でも異な

っていてもよい。また、総炭素数1から20の炭化水素基とは、炭素および水素のみから構成されるアルキル、アルケニル、アルキニル、アリール基である。この中には、隣接する任意の二つの水素原子が同時に置換されて脂環族あるいは芳香族環を形成しているものも含む。総炭素数1から20の炭化水素基(f1')としては、炭素および水素のみから構成されるアルキル、アルケニル、アルキニル、アリール基以外に、これらの炭素に直結した水素原子の一部がハロゲン原子、酸素含有基、窒素含有基、ケイ素含有基で置換されたヘテロ原子含有炭化水素基や、隣接する任意の二つの水素原子が脂環族を形成しているものも含む。このような基(f1')としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、アリル(allyl)基、n-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、n-ノニル基、n-デカニル基などの直鎖状炭化水素基；イソプロピル基、t-ブチル基、アミル基、3-メチルペンチル基、1,1-ジエチルプロピル基、1,1-ジメチルブチル基、1-メチル-1-プロピルブチル基、1,1-プロピルブチル基、1,1-ジメチル-2-メチルプロピル基、1-メチル-1-イソプロピル-2-メチルプロピル基などの分岐状炭化水素基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、ノルボルニル基、アダマンチル基などの環状飽和炭化水素基；フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、フェナントリル基、アントラセニル基などの環状不飽和炭化水素基およびこれらの核アルキル置換体；ベンジル基、クミル基などのアリール基の置換した飽和炭化水素基；メキシ基、エトキシ基、フェノキシ基N-メチルアミノ基、トリフルオロメチル基、トリブロモメチル基、ペンタフルオロエチル基、ペンタフルオロフェニル基などのヘテロ原子含有炭化水素基を挙げることができる。

[0089] ケイ素含有基(f2)とは、例えば、シクロペンタジエニル基の環炭素がケイ素原子と直接共有結合している基であり、具体的にはアルキルシリル基やアリールシリル基である。総炭素数1から20のケイ素含有基(f2')としては、トリメチルシリル基、トリフェニルシリル基等を例示することができる。

[0090] フルオレニル基

フルオレニル基は置換されていてもいなくてもよい。置換されていてもいなくてもよいフルオレニル基とは、上記一般式(11)におけるフルオレニル基部分が保有するR⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹およびR¹²が全て水素原子であるか、またはR⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹

、 R^{10} 、 R^{11} および R^{12} の内のいずれか一つ以上が炭化水素基(f1)、好ましくは総炭素数1から20の炭化水素基(f1')、またはケイ素含有基(f2)、好ましくは総炭素数1から20のケイ素含有基(f2')で置換されたフルオレニル基であることを意味する。 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} および R^{12} の内の二つ以上が置換されている場合は、それらの置換基は相互に同一でも異なってもよい。また、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} および R^{12} は、隣接する基が互いに結合して環を形成していてもよい。触媒のその製造上の容易性から R^6 と R^{11} 、および R^7 と R^{10} が相互に同一であるものが好んで使用される。

[0091] 炭化水素基(f1)の好ましい基は、前記した総炭素数1から20の炭化水素基(f1')であり、ケイ素含有基(f2)の好ましい例は、前記した総炭素数1から20のケイ素含有基(f2')である。

[0092] 共有結合架橋

シクロペンタジエニル基とフルオレニル基を結ぶ結合の主鎖部は、炭素、ケイ素、ゲルマニウムおよびスズ原子を一つ含有する2価の共有結合架橋である。本発明の高温溶液重合において重要な点は、共有結合架橋部の架橋原子Yが、相互に同一でも異なってもよい R^{13} と R^{14} を有することである。炭化水素基(f1)の好ましい基は、前記した総炭素数1から20の炭化水素基(f1')であり、ケイ素含有基(f2)の好ましい例は、前記した総炭素数1から20のケイ素含有基(f2')である。

[0093] 架橋メタロセン化合物のその他の特徴

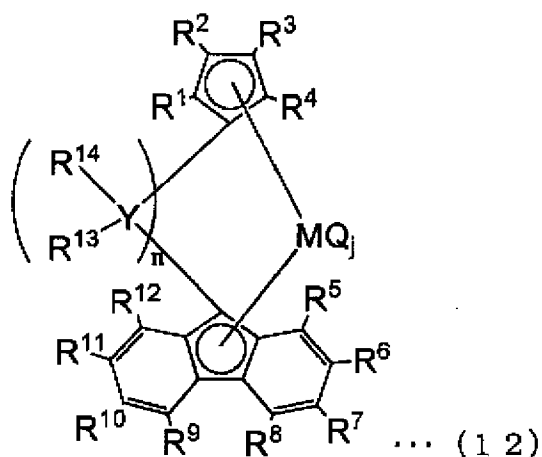
前記一般式(11)において、Qはハロゲン、炭素数が1~10の炭化水素基、または炭素数が10以下の中性、共役または非共役ジエン、アニオン配位子または孤立電子対で配位可能な中性配位子から同一または異なる組み合わせで選ばれる。ハロゲンの具体例としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素であり、炭化水素基の具体例としては、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、2-メチルプロピル、1,1-ジメチルプロピル、2,2-ジメチルプロピル、1,1-ジエチルプロピル、1-エチル-1-メチルプロピル、1,1,2,2-テトラメチルプロピル、sec-ブチル、tert-ブチル、1,1-ジメチルブチル、1,1,3-トリメチルブチル、ネオペンチル、シクロヘキシルメチル、シクロヘキシル、1-メチル-1-シクロヘキシル等が挙げられる。炭素数が10以下の中性、共役または非共役ジエンの具体例としては、s-シス-またはs-トランス- η^4 -1,3-ブタジエン、s-シス-またはs-トラン

ス- η^4 -1,4-ジフェニル-1,3-ブタジエン、s-シス-またはs-トランス- η^4 -3-メチル-1,3-ペンタジエン、s-シス-またはs-トランス- η^4 -1,4-ジベンジル-1,3-ブタジエン、s-シス-またはs-トランス- η^4 -2,4-ヘキサジエン、s-シス-またはs-トランス- η^4 -1,3-ペンタジエン、s-シス-またはs-トランス- η^4 -1,4-ジトリル-1,3-ブタジエン、s-シス-またはs-トランス- η^4 -1,4-ビス(トリメチルシリル)-1,3-ブタジエン等が挙げられる。アニオン配位子の具体例としては、メキシ、tert-ブトキシ、フェノキシ等のアルコキシ基、アセテート、ベンゾエート等のカルボキシレート基、メシレート、トシレート等のスルホネート基等が挙げられる。孤立電子対で配位可能な中性配位子の具体例としては、トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、ジフェニルメチルホスフィンなどの有機リン化合物、またはテトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン等のエーテル類が挙げられる。jは1~4の整数であり、jが2以上の時は、Qは互いに同一でも異なってもよい。

[0094] <メタロセン化合物の例-10>

またメタロセン化合物としては、下記一般式(12)で表されるメタロセン化合物を用いることもできる。

[0095] [化12]



式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} は水素、炭化水素基、ケイ素含有基から選ばれ、それぞれ同一でも異なってもよく、 R^1 から R^{14} までの隣接した置換基は互いに結合して環を形成してもよく、MはTi、ZrまたはHfであり、Yは第14族原子であり、Qはハロゲン、炭化水素基、炭素数が10以下の中性、

共役または非共役ジエン、アニオン配位子、および孤立電子対で配位可能な中性配位子からなる群から同一または異なる組合せで選ばれ、 n は2~4の整数、 j は1~4の整数である。

[0096] 上記一般式(12)において、炭化水素基としては、好ましくは炭素数1~20のアルキル基、炭素数7~20のアリールアルキル基、炭素数6~20のアリール基、または炭素数7~20のアルキルアリール基であり、1つ以上の環構造を含んでいてもよい。

[0097] その具体例としては、メチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、2-メチルプロピル、1,1-ジメチルプロピル、2,2-ジメチルプロピル、1,1-ジエチルプロピル、1-エチル-1-メチルプロピル、1,1,2,2-テトラメチルプロピル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、1,1-ジメチルブチル、1,1,3-トリメチルブチル、ネオペンチル、シクロヘキシルメチル、シクロヘキシル、1-メチル-1-シクロヘキシル、1-アダマンチル、2-アダマンチル、2-メチル-2-アダマンチル、メンチル、ノルボルニル、ベンジル、2-フェニルエチル、1-テトラヒドロナフチル、1-メチル-1-テトラヒドロナフチル、フェニル、ナフチル、トリル等が挙げられる。

[0098] 上記一般式(12)において、ケイ素含有炭化水素基としては、好ましくはケイ素数1~4、炭素数3~20のアルキルまたはアリールシリル基であり、その具体例としては、トリメチルシリル、*tert*-ブチルジメチルシリル、トリフェニルシリル等が挙げられる。

[0099] 本発明において、上記一般式(12)の R^1 から R^{14} は水素、炭化水素基、ケイ素含有炭化水素基から選ばれ、それぞれ同一でも異なってもよい。好ましい炭化水素基、ケイ素含有炭化水素基の具体例としては、上記と同様のものを挙げることができる。

[0100] 上記一般式(12)のシクロペンタジエニル環上の R^1 から R^{14} までの隣接した置換基は、互いに結合して環を形成してもよい。

[0101] 一般式(12)の M は、周期律表第4族元素、すなわちジルコニウム、チタンまたはハフニウムであり、好ましくはジルコニウムである。

[0102] Y は第14族原子であり、好ましくは炭素原子または珪素原子である。 n は2~4の整数であり、好ましくは2または3、特に好ましくは2である。

[0103] Q はハロゲン、炭化水素基、炭素数が10以下の中性、共役または非共役ジエン、

アニオン配位子および孤立電子対で配位可能な中性配位子からなる群から同一または異なる組み合わせで選ばれる。Qが炭化水素基であるとき、より好ましくは炭素数が1～10の炭化水素基である。

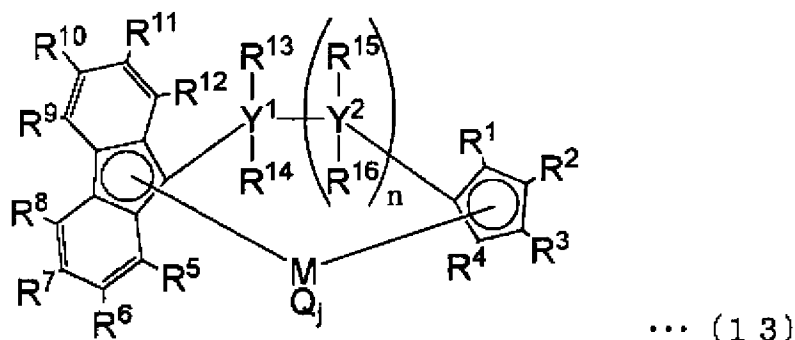
[0104] ハロゲンの具体例としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素であり、炭化水素基の具体例としては、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、2-メチルプロピル、1,1-ジメチルプロピル、2,2-ジメチルプロピル、1,1-ジエチルプロピル、1-エチル-1-メチルプロピル、1,1,2,2-テトラメチルプロピル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、1,1-ジメチルブチル、1,1,3-トリメチルブチル、ネオペンチル、シクロヘキシルメチル、シクロヘキシル、1-メチル-1-シクロヘキシル等が挙げられる。炭素数が10以下の中性、共役または非共役ジエンの具体例としては、*s*-シス-または*s*-トランス- η^4 -1,3-ブタジエン、*s*-シス-または*s*-トランス- η^4 -1,4-ジフェニル-1,3-ブタジエン、*s*-シス-または*s*-トランス- η^4 -3-メチル-1,3-ペンタジエン、*s*-シス-または*s*-トランス- η^4 -1,4-ジベンジル-1,3-ブタジエン、*s*-シス-または*s*-トランス- η^4 -2,4-ヘキサジエン、*s*-シス-または*s*-トランス- η^4 -1,3-ペンタジエン、*s*-シス-または*s*-トランス- η^4 -1,4-ジトリル-1,3-ブタジエン、*s*-シス-または*s*-トランス- η^4 -1,4-ビス(トリメチルシリル)-1,3-ブタジエン等が挙げられる。アニオン配位子の具体例としては、メトキシ、*tert*-ブトキシ、フェノキシ等のアルコキシ基、アセテート、ベンゾエート等のカルボキシレート基、メシレート、トシレート等のスルホネート基等が挙げられる。孤立電子対で配位可能な中性配位子の具体例としては、トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、ジフェニルメチルホスフィンなどの有機リン化合物、またはテトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン等のエーテル類が挙げられる。*j*が2以上の整数である場合は、複数のQは同一でも異なってもよい。

[0105] 式(12)において、Yは2～4の複数個存在するが、複数のYは相互に同一であっても異なってもよい。Yに結合する複数のR¹³及び複数のR¹⁴は、それぞれ相互に同一であっても異なってもよい。例えば同一のYに結合する複数のR¹³が相互に異なってもよいし、異なるYに結合する複数のR¹³が相互に同一であってもよい。また、R¹³もしくはR¹⁴同士が環を形成していてもよい。

[0106] 式(12)で表される第4族遷移金属化合物の好ましい例として、下記式(13)で表さ

れる化合物を挙げることができる。

[0107] [化13]



式(13)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} は水素原子、炭化水素基、ケイ素含有基から選ばれ、それぞれ同一でも異なってもよく、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} は水素原子または炭化水素基であり、 n は1～3の整数であり、 $n=1$ のときは前記 R^1 から R^{16} は同時に水素原子ではなく、それぞれ同一でも異なってもよい。 R^5 から R^{12} までの隣接した置換基は互いに結合して環を形成してもよく、 R^{13} と R^{15} は互いに結合して環を形成してもよく、また R^{13} と R^{15} は互いに結合して環を形成すると同時に R^{14} と R^{16} は互いに結合して環を形成してもよく、 Y^1 および Y^2 は第14族原子であり相互に同一でも異なってもよく、 M はTi、ZrまたはHfであり、 Q はハロゲン、炭化水素基、アニオン配位子または孤立電子対で配位可能な中性配位子から同一または異なる組合せで選んでもよく、 j は1～4の整数である。

このようなメタロセン化合物の例9、10のような化合物は特開2004-175707号公報WO2001/027124、WO2004/029062、WO2004/083265等に挙げられている。

[0108] 以上に説明したメタロセン化合物は、単独であるいは2種以上組み合わせて用いられる。またメタロセン化合物は、炭化水素またはハロゲン化炭化水素などに希釈して用いてもよい。

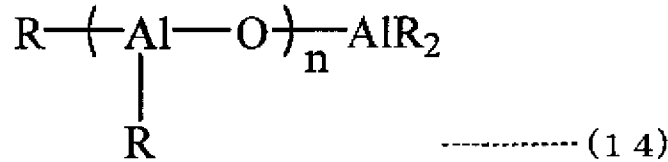
[0109] 触媒成分は、(A)前記で表される架橋メタロセン化合物、並びに(B)(b-1)有機アルミニウムオキシ化合物、(b-2)前記架橋メタロセン化合物(A)と反応してイオン対を形成する化合物、および(b-3)有機アルミニウム化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物から構成される。

[0110] 以下、(B)成分について具体的に説明する。

[0111] <(b-1) 有機アルミニウムオキシ化合物>

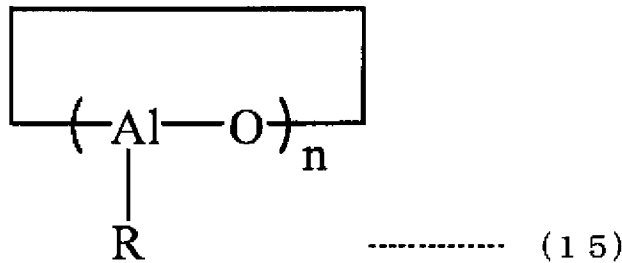
本発明で用いられる(b-1) 有機アルミニウムオキシ化合物は、従来公知のアルミノキサンをそのまま使用できる。具体的には、下記一般式(14)

[0112] [化14]



および/または一般式(15)

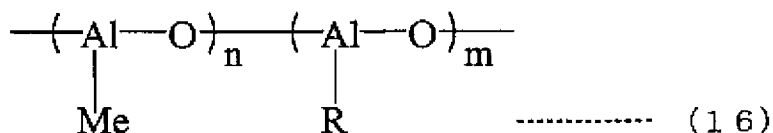
[0113] [化15]



(ここで、Rは炭素数1~10の炭化水素基、nは2以上の整数を示す。)で代表される化合物を挙げることができ、特にRがメチル基であるメチルアルミノキサンでnが3以上、好ましくは10以上のものが利用される。これらアルミノキサン類に若干の有機アルミニウム化合物が混入していても差し支えない。本発明の高温溶液重合において特徴的な性質は、特開平2-78687号公報に例示されているようなベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物をも適用できることである。また、特開平2-167305号公報に記載されている有機アルミニウムオキシ化合物、特開平2-24701号公報、特開平3-103407号公報に記載されている二種類以上のアルキル基を有するアルミノキサンなども好適に利用できる。なお、本発明の高温溶液重合で用いられる「ベンゼン不溶性の」有機アルミニウムオキシ化合物とは、60℃のベンゼンに溶解するAl成分がAl原子換算で通常10%以下、好ましくは5%以下、特に好ましくは2%以下であり、ベンゼンに対して不溶性または難溶性であることをいう。

[0114] また、本発明で用いられる有機アルミニウムオキシ化合物としては下記(16)のような修飾メチルアルミノキサン等も挙げられる。

[0115] [化16]

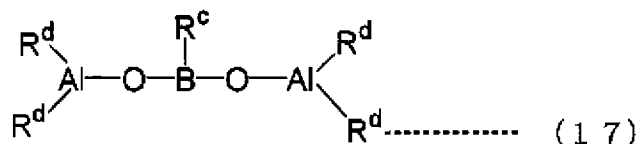


(ここで、Rは炭素数1～10の炭化水素基、m,nは2以上の整数を示す。)

この修飾メチルアルミノキサンはトリメチルアルミニウムとトリメチルアルミニウム以外のアルキルアルミニウムを用いて調製されるものである。このような化合物[V]は一般にMMAOと呼ばれている。このようなMMAOはUS4960878およびUS5041584で挙げられている方法で調製することが出来る。また、東ソー・ファインケム社等からもトリメチルアルミニウムとトリイソブチルアルミニウムを用いて調製したRがイソブチル基であるものがMMAOやTMAOといった名称で商業生産されている。このようなMMAOは各種溶媒への溶解性および保存安定性を改良したアルミノキサンであり、具体的には上記(14)、(15)のようなベンゼンに対して不溶性または難溶性のものとは違い、脂肪族炭化水素や脂環族炭化水素に溶解するものである。

[0116] さらに、本発明で用いられる有機アルミニウムオキシ化合物としては、下記一般式(17)で表されるボロンを含んだ有機アルミニウムオキシ化合物を挙げることができる。

[0117] [化17]



(式中、R^cは炭素原子数が1～10の炭化水素基を示す。R^dは、互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子または炭素原子数が1～10の炭化水素基を示す。)

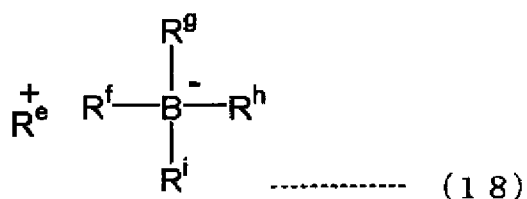
<(b-2) 架橋メタロセン化合物(A)と反応してイオン対を形成する化合物>

架橋メタロセン化合物(A)と反応してイオン対を形成する化合物(b-2)(以下、「イオン

性化合物」と略称する場合がある。)としては、特開平1-501950号公報、特開平1-502036号公報、特開平3-179005号公報、特開平3-179006号公報、特開平3-207703号公報、特開平3-207704号公報、USP5321106号などに記載されたルイス酸、イオン性化合物、ボラン化合物およびカルボラン化合物などを挙げるができる。さらに、ヘテロポリ化合物およびインポリ化合物も挙げるができる。

[0118] 本発明において、好ましく採用されるイオン性化合物は下記一般式(18)で表される化合物である。

[0119] [化18]



式中、 R^{e+} としては、 H^+ 、カルベニウムカチオン、オキソニウムカチオン、アンモニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、シクロヘプチルトリエニルカチオン、遷移金属を有するフェロセニウムカチオンなどが挙げられる。 $R^f \sim R^i$ は、互いに同一でも異なってもよく、有機基、好ましくはアリール基である。

[0120] 前記カルベニウムカチオンとして具体的には、トリフェニルカルベニウムカチオン、トリス(メチルフェニル)カルベニウムカチオン、トリス(ジメチルフェニル)カルベニウムカチオンなどの三置換カルベニウムカチオンなどが挙げられる。

[0121] 前記アンモニウムカチオンとして具体的には、トリメチルアンモニウムカチオン、トリエチルアンモニウムカチオン、トリ(n-プロピル)アンモニウムカチオン、トリエチルアンモニウムカチオン、トリ(n-ブチル)アンモニウムカチオン、トリエチルアンモニウムカチオンなどのトリアルキルアンモニウムカチオン、N,N-ジメチルアニリニウムカチオン、N,N-ジエチルアニリニウムカチオン、N,N-2,4,6-ペンタメチルアニリニウムカチオンなどのN,N-ジアルキルアニリニウムカチオン、ジイソプロピルアンモニウムカチオン、ジシクロヘキシルアンモニウムカチオンなどのジアルキルアンモニウムカチオンなどが挙げられる。

[0122] 前記ホスホニウムカチオンとして具体的には、トリフェニルホスホニウムカチオン、トリ

ス(メチルフェニル)ホスホニウムカチオン、トリス(ジメチルフェニル)ホスホニウムカチオンなどのトリアリールホスホニウムカチオンなどが挙げられる。

[0123] 上記のうち、 R^{et} としては、カルベニウムカチオン、アンモニウムカチオンなどが好ましく、特にトリフェニルカルベニウムカチオン、N,N-ジメチルアニリニウムカチオン、N,N-ジエチルアニリニウムカチオンが好ましい。

[0124] カルベニウム塩として具体的には、トリフェニルカルベニウムテトラフェニルボレート、トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリフェニルカルベニウムテトラキス(3,5-ジトリフルオロメチルフェニル)ボレート、トリス(4-メチルフェニル)カルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリス(3,5-ジメチルフェニル)カルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートなどを挙げるができる。

[0125] アンモニウム塩としては、トリアルキル置換アンモニウム塩、N,N-ジアルキルアニリニウム塩、ジアルキルアンモニウム塩などを挙げるができる。

[0126] トリアルキル置換アンモニウム塩として具体的には、たとえばトリエチルアンモニウムテトラフェニルボレート、トリプロピルアンモニウムテトラフェニルボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラフェニルボレート、トリメチルアンモニウムテトラキス(p-トリル)ボレート、トリメチルアンモニウムテトラキス(o-トリル)ボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリエチルアンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリプロピルアンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリプロピルアンモニウムテトラキス(2,4-ジメチルフェニル)ボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラキス(3,5-ジメチルフェニル)ボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラキス(4-トリフルオロメチルフェニル)ボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラキス(3,5-ジトリフルオロメチルフェニル)ボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラキス(o-トリル)ボレート、ジオクタデシルメチルアンモニウムテトラフェニルボレート、ジオクタデシルメチルアンモニウムテトラキス(p-トリル)ボレート、ジオクタデシルメチルアンモニウムテトラキス(o-トリル)ボレート、ジオクタデシルメチルアンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、ジオクタデシルメチルアンモニウムテトラキス(2,4-ジメチルフェニル)ボレート、ジオクタデシルメチルアンモニウムテトラキス(3,5-ジメチルフェニル)ボレート、ジオクタデシルメチルアンモニウムテトラキス(3,5-ジメチルフェニル)ボレート、

フェニル)ボレート、ジオクタデシルメチルアンモニウムテトラキス(4-トリフルオロメチルフェニル)ボレート、ジオクタデシルメチルアンモニウムテトラキス(3,5-ジトリフルオロメチルフェニル)ボレート、ジオクタデシルメチルアンモニウムなどが挙げられる。

[0127] N,N-ジアルキルアニリニウム塩として具体的には、たとえばN,N-ジメチルアニリニウムテトラフェニルボレート、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(3,5-ジトリフルオロメチルフェニル)ボレート、N,N-ジエチルアニリニウムテトラフェニルボレート、N,N-ジエチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、N,N-ジエチルアニリニウムテトラキス(3,5-ジトリフルオロメチルフェニル)ボレート、N,N-2,4,6-ペンタメチルアニリニウムテトラフェニルボレート、N,N-2,4,6-ペンタメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートなどが挙げられる。

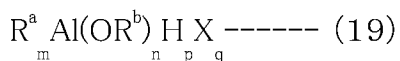
[0128] ジアルキルアンモニウム塩として具体的には、たとえばジ(1-プロピル)アンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、ジシクロヘキシルアンモニウムテトラフェニルボレートなどが挙げられる。

[0129] その他、本出願人によって開示(特開2004-51676号公報)されているイオン性化合物も制限無く使用が可能である。

[0130] 尚、上記のようなイオン性化合物(b-2)は、2種以上混合して用いることができる。

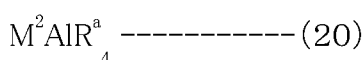
[0131] <(b-3) 有機アルミニウム化合物>

オレフィン重合触媒を形成する(b-3)有機アルミニウム化合物としては、例えば下記一般式[X]で表される有機アルミニウム化合物、下記一般式(19)で表される第1族金属とアルミニウムとの錯アルキル化物などを挙げるることができる。



(式中、 R^a および R^b は、互いに同一でも異なっていてもよく、炭素原子数が1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示し、Xはハロゲン原子を示し、 m は $0 < m \leq 3$ 、 n は $0 \leq n < 3$ 、 p は $0 \leq p < 3$ 、 q は $0 \leq q < 3$ の数であり、かつ $m+n+p+q=3$ である。)で表される有機アルミニウム化合物。このような化合物の具体例として、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリ n -ブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウムなどのトリ n -アルキルアルミニウム; トリイソプロピルアルミニウム、トリイソ

ブチルアルミニウム、トリsec-ブチルアルミニウム、トリtert-ブチルアルミニウム、トリ2-メチルブチルアルミニウム、トリ3-メチルヘキシルアルミニウム、トリ2-エチルヘキシルアルミニウムなどのトリ分岐鎖アルキルアルミニウム; トリシクロヘキシルアルミニウム、トリシクロオクチルアルミニウムなどのトリシクロアルキルアルミニウム; トリフェニルアルミニウム、トリトリルアルミニウムなどのトリアリールアルミニウム; ジイソプロピルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのジアルキルアルミニウムハイドライド; 一般式 $(i-C_4H_9)_x Al(C_5H_{10})_y$ (式中、x、y、zは正の数であり、 $z \leq 2x$ である。) などで表されるイソプレニルアルミニウムなどのアルケニルアルミニウム; イソブチルアルミニウムオキシド、イソブチルアルミニウムエトキシドなどのアルキルアルミニウムアルコキシド; ジメチルアルミニウムオキシド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジブチルアルミニウムブトキシドなどのジアルキルアルミニウムアルコキシド; エチルアルミニウムセスキエトキシド、ブチルアルミニウムセスキブトキシドなどのアルキルアルミニウムセスキアルコキシド; 一般式 $R^{a}_{2.5} Al(OR^b)_{0.5}$ などで表される平均組成を有する部分的にアルコキシ化されたアルキルアルミニウム; ジエチルアルミニウムフェノキシド、ジエチルアルミニウム(2,6-ジtert-ブチル-4-メチルフェノキシド)などのアルキルアルミニウムアリーロキシド; ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジブチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミド、ジイソブチルアルミニウムクロリドなどのジアルキルアルミニウムハライド; エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキブロミドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド; エチルアルミニウムジクロリドなどのアルキルアルミニウムジハライドなどの部分的にハロゲン化されたアルキルアルミニウム; ジエチルアルミニウムヒドリド、ジブチルアルミニウムヒドリドなどのジアルキルアルミニウムヒドリド; エチルアルミニウムジヒドリド、プロピルアルミニウムジヒドリドなどのアルキルアルミニウムジヒドリドなどその他の部分的に水素化されたアルキルアルミニウム; エチルアルミニウムエトキシクロリド、ブチルアルミニウムブトキシクロリド、エチルアルミニウムエトキシブロミドなどの部分的にアルコキシ化およびハロゲン化されたアルキルアルミニウムなどを挙げるることができる。



(式中、 M^2 はLi、NaまたはKを示し、 R^a は炭素原子数が1～15、好ましくは1～4の炭化水素基を示す。)で表される周期律表第1族金属とアルミニウムとの錯アルキル化物。このような化合物としては、 $LiAl(C_2H_5)_4$ 、 $LiAl(C_7H_{15})_4$ などを例示することができる。

[0132] また、上記一般式(20)で表される化合物に類似する化合物も使用することができ、例えば窒素原子を介して2以上のアルミニウム化合物が結合した有機アルミニウム化合物を挙げることができる。このような化合物として具体的には、 $(C_2H_5)_2AlN(C_2H_5)_2Al(C_2H_5)_2$ などを挙げることができる。

[0133] 入手容易性の点から、(b-3)有機アルミニウム化合物としては、トリメチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムが好んで用いられる。

[0134] <重合>

本発明で用いられるポリエチレンワックスは、上記メタロセン系触媒の存在下に、エチレンを通常液相で単独重合するか、またはエチレンおよび α -オレフィンを共重合させることにより得られる。重合の際には、各成分の使用法、添加順序は任意に選ばれるが、以下のような方法が例示される。

[0135] [q1] 成分(A)を単独で重合器に添加する方法。

[0136] [q2] 成分(A)および成分(B)を任意の順序で重合器に添加する方法。

[0137] 上記[q2]の方法においては、各触媒成分の少なくとも2つ以上は予め接触されていてもよい。この際、一般に炭化水素溶媒が用いられるが、 α -オレフィンを溶媒として用いてもよい。なお、ここで用いる各モノマーは、前述した通りである。

[0138] 重合方法は、ポリエチレンワックスがヘキサン等の溶媒中に粒子として存在する状態で重合する懸濁重合、溶媒を用いないで重合する気相重合、そして140°C以上の重合温度で、ポリエチレンワックスが溶剤と共存または単独で熔融した状態で重合する溶液重合が可能であり、その中でも溶液重合が経済性と品質の両面で好ましい。

[0139] 重合反応は、バッチ法あるいは連続法いずれの方法で行ってもよい。重合をバッチ法で実施するに際しては、前記の触媒成分は次に説明する濃度下で用いられる。

[0140] 上記のようなオレフィン重合用触媒を用いて、オレフィンの重合を行うに際して、成分(A)は、反応容積1リットル当たり、通常 10^{-9} ～ 10^{-1} モル、好ましくは 10^{-8} ～ 10^{-2} モルになるような量で用いられる。

- [0141] 成分(b-1)は、成分(b-1)と、成分(A)中の全遷移金属原子(M)とのモル比 $[(b-1)/M]$ が通常0.01~5,000、好ましくは0.05~2,000となるような量で用いられる。成分(b-2)は、成分(b-2)中のイオン性化合物と、成分(A)中の全遷移金属(M)とのモル比 $[(b-2)/M]$ が、通常0.01~5,000、好ましくは1~2,000となるような量で用いられる。成分(b-3)は、成分(b-3)と、成分(A)中の遷移金属原子(M)とのモル比 $[(b-3)/M]$ が、通常1~10000、好ましくは1~5000となるような量で用いられる。
- [0142] 重合反応は、温度が通常、ワックス10gをフィルター上にセットして、-20~+200℃、好ましくは50~180℃、さらに好ましくは70~180℃で、圧力が通常、0を超えて7.8MPa(80kgf/cm²、ゲージ圧)以下、好ましくは0を超えて4.9MPa(50kgf/cm²、ゲージ圧)以下の条件下に行われる。
- [0143] 重合に際して、エチレンおよび必要に応じて用いられる α -オレフィン、前記した特定組成のポリエチレンワックスが得られるような量割合で重合系に供給される。また重合に際しては、水素などの分子量調節剤を添加することもできる。
- [0144] このようにして重合させると、生成した重合体は通常これを含む重合液として得られるので、常法により処理するとポリエチレンワックスが得られる。
- [0145] 本発明においては、特に<メタロセン化合物の例-1>で示したメタロセン化合物を含む触媒の使用が好ましい。
- [0146] このような触媒を用いると上述した特性を有するポリエチレンワックスが容易に得られる。
- [0147] 本発明のポリエチレンワックスの形状は特に制限はないが、通常、ペレット状、またはタブレット状の粒子である。
- [0148] [その他成分]
- 本発明では、上記ポリオレフィン系樹脂とポリエチレンワックスとに加えて、さらに必要に応じて、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤等の安定剤、金属石鹸、充填剤、難燃剤等の添加剤を原料に加えて使用してもよい。
- [0149] 上記安定剤としては、ヒンダードフェノール系化合物、フォスファイト系化合物、チオエーテル系化合物などの酸化防止剤；

ベンゾトリアゾール系化合物、ベンゾフェノン系化合物などの紫外線吸収剤;ヒンダードアミン系化合物などの光安定剤が挙げられる。

[0150] 上記金属石鹸としては、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸亜鉛などのステアリン酸塩等が挙げられる。

[0151] 上記充填剤としては、炭酸カルシウム、酸化チタン、硫酸バリウム、タルク、クレー、カーボンブラックなどが挙げられる。

[0152] 上記難燃剤としては、デカブロムジフェニルエーテル、オクタブロムジフェニルエーテル等のハロゲン化ジフェニルエーテル、ハロゲン化ポリカーボネイトなどのハロゲン化合物;三酸化アンチモン、四酸化アンチモン、五酸化アンチモン、ピロアンチモン酸ソーダ、水酸化アルミニウムなどの無機化合物;リン系化合物などが挙げられる。

[0153] また、ドリップ防止のため難燃助剤としてはテトラフルオロエチレン等の化合物を添加することができる。

[0154] 上記抗菌剤、防カビ剤としては、イミダゾール系化合物、チアゾール系化合物、ニトリル系化合物、ハロアルキル系化合物、ピリジン系化合物などの有機化合物;銀、銀系化合物、亜鉛系化合物、銅系化合物、チタン系化合物などの無機物質、無機化合物などが挙げられる。

[0155] これら化合物のなかでも、熱的に安定で性能の高い銀、銀系化合物が好ましい。

[0156] 上記銀系化合物としては、銀錯体、脂肪酸、リン酸等銀塩を挙げることができる。銀および銀系化合物を抗菌剤、防カビ剤として用いる場合には、これら物質はゼオライト、シリカゲル、リン酸ジルコニウム、リン酸カルシウム、ハイドロタルサイト、ヒドロキシアパタイト、ケイ酸カルシウムなどの多孔性構造体に担持させて使用する場合もある。

[0157] その他添加剤としては、着色剤、可塑剤、老化防止剤、着色剤、可塑剤、オイルなどが挙げられる。

[0158] [原料組成比]

本発明の原料として用いる、ポリオレフィン系樹脂とポリエチレンワックスの組成比は、得られる成形体の物性が損なわれない限り、特に制限はないが、ポリオレフィン系樹脂100重量部に対して、通常0.01~10重量部の範囲、好ましくは2~3重量

部の範囲である。

- [0159] 上記範囲の組成比でポリオレフィン系樹脂とポリエチレンワックスとを用いた場合には、ブロー成形時の流動性の改良効果が大きく、しかも成形速度がより一層向上して生産性が向上する傾向にある。さらに、ポリオレフィン系樹脂が本来有する力学物性がより損なわれない傾向にある。また、ポリエチレンワックスを添加せずにブロー成形する場合と比較して、より低い成形温度で成形可能となり、冷却時間が短縮される場合もある。さらに、成形温度を低くすることにより、樹脂の熱劣化を抑制し、樹脂強度の低下を抑制するだけでなく、樹脂の焼け焦げや黒点を抑制することができる場合もある。
- [0160] [ブロー成形]
本発明の成形体の製造方法では、上記原料を、ブロー成形する。
- [0161] ブロー成形の方法については、特に制限はない。ブロー成形の方法としては、例えば、押出ブロー成形、射出ブロー成形などが挙げられる。
- [0162] 押出ブロー成形を行う場合には、通常、ポリオレフィン系樹脂とポリエチレンワックスとを含む混合物を溶融し、この溶融物を押し出してパリソン、あるいはシートを作製し、得られたパリソン、あるいはシートをブロー成形機によりブロー成形する。
- [0163] 射出ブロー成形を行う場合には、通常、まず、ポリオレフィン系樹脂とポリエチレンワックスとを含む混合物を溶融し、この溶融物を射出成形して管状成形体を作製し、ついで、得られた管状成形体に空気を吹き込んでブロー成形する。
- [0164] ポリオレフィン系樹脂として、ポリエチレンを使用する場合には、通常、金型温度を20～50℃の範囲で設定し、成形温度150～200℃の範囲、吹き込みエア圧力0.3～0.8(MPa)の範囲の条件でブロー成形できる。
- [0165] ポリオレフィン系樹脂として、ポリエチレンを使用する場合、ブロー成形時のドロウダウンを抑制する観点からは、通常、MIの値が小さなポリエチレンを用いることが好ましい。また、ダイスウェルが生じる傾向にある場合には、サイド流入型ヘッドを有する成形機を用いてもよい。
- [0166] ポリオレフィン系樹脂として、ポリプロピレンを使用する場合には、通常、金型温度を20～50℃の範囲で設定し、成形温度190～260℃の範囲、吹き込みエア圧力

0.3～0.6(MPa)の範囲の条件でブロー成形できる。

[0167] ポリオレフィン系樹脂として、ポリプロピレンを使用する場合、よりポリプロピレンの熱分解を抑制する観点からは、成形温度は240℃以下が好ましい。また、得られる成形体により耐衝撃性を付与する観点からは、ポリプロピレンの中でも、ポリプロピレンブロックコポリマー、ポリプロピレンランダムコポリマーが好ましい。

[0168] このようにして、たとえば化粧瓶、洗剤瓶、入浴用洗剤瓶などのボトル、工業用薬品缶、ドラム缶、タンク、外壁などの建築資材、自動車外装部品などの自動車部品、工業機械部品、電気・電子部品等に用いることができる成形体を得られる。

実施例

[0169] 以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0170] 以下の実施例においてポリエチレンワックスの物性は次のようにして測定した。

[0171] (数平均分子量(Mn))

数平均分子量(Mn)は、GPC測定から求めたものである。測定は以下の条件で行った。また、数平均分子量(Mn)は、市販の単分散標準ポリスチレンを用いて検量線を作成し下記の換算法に基づいて分子量を求めた。

装置 : ゲル浸透クロマトグラフAlliance GPC2000型(Waters社製)

溶剤 : o-ジクロロベンゼン

カラム: TSKgelカラム(東ソー社製)×4

流速 : 1.0 ml/分

試料 : 0.15mg/ml o-ジクロロベンゼン溶液

温度 : 140℃

分子量換算 : PE換算/汎用較正法

なお、汎用較正の計算には、以下に示すMark-Houwink粘度式の係数を用いた。

ポリスチレン(PS)の係数 : $K_{PS}=1.38 \times 10^{-4}$, $a_{PS}=0.70$

ポリエチレン(PE)の係数 : $K_{PE}=5.06 \times 10^{-4}$, $a_{PE}=0.70$

(A値、B値)

上述したGPCの測定結果より、分子量1,000以下の成分の割合を重量%で求め、A値とした。また、GPCの測定結果より、分子量20,000以上の成分の割合を重量%で求め、B値とした。

[0172] (溶融粘度)

ブルックフィールド粘度計を用いて140°Cで測定した。

[0173] (密度)

JIS K7112の密度勾配法に従って測定した。

[0174] (融点)

示差走査型熱量計(DSC) [DSC-20(セイコー電子工業社製)]を用いて測定した。まず測定試料を、一旦200°Cまで昇温して、5分間保持した後、直ちに室温まで冷却した。この試料約10mgを-20°Cから200°Cの温度範囲で、昇温速度10°C/分の条件でDSC測定した。測定結果から得られたカーブの吸熱ピークの値を融点とした。

[0175] (結晶化温度)

結晶化温度(T_c , °C)は、ASTM D 3417-75に準拠して、降温速度2°C/minの条件で測定した。

[0176] 以下の実施例においてポリオレフィン系樹脂の物性は次のようにして測定した。

[0177] (MI)

ポリエチレンの場合:JIS K7210に従って190°C、試験荷重21.18Nの条件で測定した。

[0178] ポリプロピレンの場合:JIS K7210に従って230°C、試験荷重21.18Nの条件で測定した。

[0179] (密度)

JIS K7112の密度勾配法に従って測定した。

[0180] 本発明で用いたポリエチレンワックスの物性を表1にまとめる。30200BTは、前述した<メタロセン化合物の例-1>で示したメタロセン化合物を含む触媒により合成されたものである。

[0181] [表1]

表1: ポリオレフィンワックス物性値

	Mn	Mw	密度 (kg/m ³)	熔融粘度 K (mPa·s)	B値 (重量%)	A値 (重量%)	0.0075 × K	230 × K ^{0.357}	DSC融点 (°C)	結晶化温度 (°C)	式(III)の 左辺の値
30200BT	2000	5000	913	300	2.2	9.3	2.3	10.8	98.2	86.6	91.41
40800T	2400	7000	980	600	4.2	7.3	4.5	7.4	127.7	116.2	124.98

以下の実施例において成形体の物性は次のようにして測定した。

[0182] (生産性)

ブロー成形時の単位時間あたりのショット数、成形サイクル時間で評価した。

[0183] [ショット数]

1時間あたりにボトル容器を製造した個数をショット数とした。

[0184] [成形サイクル時間]

ボトル容器1個製造するために必要な時間を成形サイクル時間とした。

[0185] (力学特性)

以下の条件で落下試験を行い評価した。

[0186] [落下試験]

実施例、比較例記載の条件で作製したボトル容器(内容積:2000ml、1500ml、あるいは1000ml)に、下記条件に従って、所定量の水を添加し、所定の高さからボトル容器を落下させた。落下試験後、ボトル容器が白化、あるいは破損した個数で評価した。

[0187] ボトル内容積2000mlの場合:水の添加量1500ml, 試験高さ1.5m

ボトル内容積1500mlの場合:水の添加量800ml, 試験高さ1.2m

ボトル内容積1000mlの場合:水の添加量600ml, 試験高さ1.2m

(成形品外観)

ボトル容器の外観を目視で観察し、次の基準で評価した。

A:厚みむらがない

B:厚みむらが若干目立つ

C:厚みむらがかなり目立つ

[実施例1]

プロピレンホモポリマー(プライムポリプロ E111G;(株)プライムポリマー社製、密度=910(kg/m³)、MI=0.5g/10分)100質量部、およびメタロセン系ポリエチレンワックス(エクセレックス30200BT 三井化学(株)製、エチレン含量95mol%、密度=913kg/m³、Mn=2,000、A値=9.3、B値=2.2、熔融粘度=300(mPa·s))2質量部を、タンブラーミキサーで十分混合した。次いで、ブロー成形機((株)日本製鋼所製JB105中空成形機、ダイレクト方式(1-パリソン1-モールド型);成形機スクリー 口径φ50mm、L/D=22、圧縮比1.3、ダイ径φ82mm(コア径

φ78mm))の成形温度を190°C、金型温度を20°Cに設定して、得られた混合物を成形機に添加し、スクリー回転数30rpm、で熔融混練し、吹き込みエア圧力 0.5MPaの条件でブロー成形を行い、内容量2000mlのボトル容器を作製した。成形時の吐出量は23.8(kg/h)であり、吐出した樹脂(パリソン)の温度は198°Cであった。得られた成形品の重量は、200±2.0gであり、成形品の外観は良好であった。また落下試験(水の添加量1500ml, 試験高さ1.5m)の結果、ボトルの白化、破損は全く見られなかった。結果を表2に示す。

[0188] [実施例2]

メタロセン系ポリエチレンワックス(エクセレックス30200BT;三井化学(株)社製)の添加量を3質量部に変更した以外は実施例1と同様の方法でブロー成形を行った。成形時の吐出量は26.0(kg/h)であり、吐出した樹脂(パリソン)の温度は196°Cであった。得られた成形品の重量は、200±2.0gであり、成形品の外観は良好であった。また落下試験(水の添加量1500ml, 試験高さ1.5m)の結果、ボトルの白化、破損は全く見られなかった。結果を表2に示す。

[0189] [比較例1]

ブロー成形機((株)日本製鋼所製JB105中空成形機、ダイレクト方式(1-パリソン1-モールド型);成形機スクリー 口径φ50mm、L/D=22、圧縮比1.3、ダイ径φ82mm(コア径φ78mm))の成形温度を210°C、金型温度を20°Cに設定して、プロピレンホモポリマー(プライムポリプロ E111G;(株)プライムポリマー社製、密度=910(kg/m³)、MI=0.5g/10分)を成形機に添加し、スクリー回転数30rpmで熔融混練し、吹き込みエア圧力 0.5MPaの条件でブロー成形を行い、内容量2000mlのボトル容器を作製した。成形時の吐出量は20.0(kg/h)であり、吐出した樹脂(パリソン)の温度は218°Cであった。得られた成形品の重量は、200±2.0gであった。得られた成形品の外観は良好であり、落下試験(水の添加量1500ml, 試験高さ1.5m)においても良好な結果が、得られているが、実施例と比較して成形温度を30°Cも上げているにも関わらず、ショット数が少なく、成形サイクル時間も長くなっており、生産性は十分ではない。結果を表2に示す。

[0190] [比較例2]

ブロー成形機((株)日本製鋼所製JB105中空成形機、ダイレクト方式(1-パリソン1-モールド型);成形機スクリー 口径 ϕ 50mm、L/D=22、圧縮比1.3、ダイ径 ϕ 82mm(コア径 ϕ 78mm))の成形温度を190°C、金型温度を20°Cに設定して、プロピレンホモポリマー(プライムポリプロ E111G;(株)プライムポリマー社製、密度=910(kg/m³)、MI=0.5g/10分)を成形機に添加し、スクリー回転数30rpmで溶融混練し、吹き込みエア圧力 0.5MPaの条件でブロー成形を行い、内容量2000mlのボトル容器を作製した。成形時の吐出量は16.1(kg/h)であり、吐出した樹脂(パリソン)の温度は191°Cであった。得られた成形品厚みむらがかなり目立ち外観に問題があり、落下試験(水の添加量1500ml, 試験高さ1.5m)においても白化、あるいは破損した容器が発生した。また、実施例と比較して、ショット数が少なく、成形サイクル時間も長くなっており、生産性も十分ではない。結果を表2に示す。

[0191] [表2]

表2:ブロー成形結果

実施例/比較例No.	実施例1		実施例2		比較例1		比較例2	
	E111G	種類 量	E111G	種類 量	E111G	種類 量	E111G	種類 量
ポリプロピレン	100		100		100		100	
ポリエチレンワックス	30200BT 2		30200BT 3					
成形温度	190	°C	190	°C	210	°C	190	°C
吐出量	23.8	kg/h	26.0	kg/h	20.0	kg/h	16.1	kg/h
樹脂温度	198	°C	196	°C	218	°C	191	°C
ショット数	75	個/h	80	個/h	62	個/h	49	個/h
成形サイクル時間	48	sec	45	sec	58	sec	73	sec
成形品重量	200.2	g	200.1	g	200.0	g	190.5	g
成形品外観	A		A		A		C	
満水充填量	2239	g	2238	g	2239	g	2209	g
落下試験	0	個/10個	0	個/10個	0	個/10個	6	個/10個

[実施例3]

ポリプロピレンブロックコポリマー(プライムポリプロ B701WB; (株)プライムポリマー社製、密度=920(kg/m³)、MI=0.5g/10分)100質量部、およびメタロセン系ポリエチレンワックス(エクセレックス30200BT 三井化学(株)製、エチレン含量9.5mol%、密度=913kg/m³、Mn=2,000、A値=9.3、B値=2.2、熔融粘度=

300(mPa・s))2質量部を、タンブラーミキサーで十分混合した。次いで、ブロー成形機((株)日本製鋼所製JB105中空成形機、ダイレクト方式(1-パリソン1-モールド型);成形機スクリー 口径φ50mm、L/D=22、圧縮比1.3、ダイ径φ82mm(コア径φ78mm))の成形温度を190°C、金型温度を20°Cに設定して、得られた混合物を成形機に添加し、スクリー回転数30rpmで熔融混練し、吹き込みエア圧力0.5MPaの条件でブロー成形を行い、内容量2000mlのボトル容器を作製した。成形時の吐出量は25.2(kg/h)であり、吐出した樹脂(パリソン)の温度は198°Cであった。得られた成形品の重量は、200±3.0gであり、成形品の外観は良好であった。また落下試験(水の添加量1500ml,試験高さ1.5m)の結果、ボトルの白化、破損は全く見られなかった。結果を表3に示す。

[0192] [実施例4]

メタロセン系ポリエチレンワックス(エクセレックス30200BT;三井化学(株)社製)の添加量を3質量部に変更した以外は実施例3と同様の方法でブロー成形を行った。成形時の吐出量は27.3(kg/h)であり、吐出した樹脂(パリソン)の温度は196°Cであった。得られた成形品の重量は、200±3.0gであり、成形品の外観は良好であった。また落下試験(水の添加量1500ml,試験高さ1.5m)の結果、ボトルの白化、破損は全く見られなかった。結果を表3に示す。

[0193] [比較例3]

ブロー成形機((株)日本製鋼所製JB105中空成形機、ダイレクト方式(1-パリソン1-モールド型);成形機スクリー 口径φ50mm、L/D=22、圧縮比1.3、ダイ径φ82mm(コア径φ78mm))の成形温度を210°C、金型温度を20°Cに設定して、ポリプロピレンブロックコポリマー(プライムポリプロ B701WB;(株)プライムポリマー社製、密度=920(kg/m³),MI=0.5g/10分)を成形機に添加し、スクリー回転数30rpmで熔融混練し、吹き込みエア圧力0.5MPaの条件でブロー成形を行い、内容量2000mlのボトル容器を作製した。成形時の吐出量は21.0(kg/h)であり、吐出した樹脂(パリソン)の温度は219°Cであった。得られた成形品の重量は、200±3.0gであった。得られた成形品の外観は良好であり、落下試験(水の添加量1500ml,試験高さ1.5m)においても良好な結果が、得られているが、実施例と

比較して成形温度を30°Cも上げているにも関わらず、ショット数が少なく、成形サイクル時間も長くなっており、生産性は十分ではない。結果を表3に示す。

[0194] [比較例4]

ブロー成形機((株)日本製鋼所製JB105中空成形機、ダイレクト方式(1-パリソン1-モールド型);成形機スクリュー 口径φ50mm、L/D=22、圧縮比1.3、ダイ径φ82mm(コア径φ78mm))の成形温度を190°C、金型温度を20°Cに設定して、プロピレンホモポリマー(プライムポリプロ B701WB;(株)プライムポリマー社製、密度=920(kg/m³)、MI=0.5g/10分)を成形機に添加し、スクリュー回転数30rpmで熔融混練し、吹き込みエア圧力 0.5MPaの条件でブロー成形を行い、内容量2000mlのボトル容器を作製した。成形時の吐出量は16.8(kg/h)であり、吐出した樹脂(パリソン)の温度は192°Cであった。得られた成形品厚みむらがかかなり目立ち外観に問題があり、落下試験(水の添加量1500ml, 試験高さ1.5m)においても白化、あるいは破損した容器が発生した。また、実施例と比較して、ショット数が少なく、成形サイクル時間も長くなっており、生産性も十分ではない。結果を表3に示す。

[0195] [表3]

表3:ブロー成形結果

実施例/比較例No.	実施例3	実施例4	比較例3	比較例4
ポリプロピレン	B701WB 100	B701WB 100	B701WB 100	B701WB 100
ポリエチレンワックス	30200BT 2	30200BT 3		
成形温度	190	190	210	190
吐出量	25.2	27.3	21.0	16.8
樹脂温度	198	196	219	192
ショット数	70	76	59	47
成形サイクル時間	51	47	61	76
成形品重量	200.2	199.8	200.0	189.8
成形品外観	A	A	A	C
満水充填量	2239	2237	2238	2213
落下試験	0	0	0	4
	個/10個			

[実施例5]

プロピレンランダムコポリマー(プライムポリプロ B211WA; (株)プライムポリマー社製、密度=910(kg/m³)、MI=0.5g/10分)100質量部、およびメタロセン系ポリエチレンワックス(エクセレックス30200BT 三井化学(株)製、エチレン含量95mol%、密度=913kg/m³、Mn=2,000、A値=9.3、B値=2.2、熔融粘度=300(mPa·s))2質量部を、タンブラーミキサーで十分混合した。次いで、ブロー成形機((

株)日本製鋼所社製 JEB-15ブロー成形機、1パリソン-2モールド方式;成形機スクリー 口径 ϕ 50mm、L/D=28、圧縮比1.3、ダイ径 ϕ 45mm(コア径 ϕ 40mm))の成形温度を180°C、金型温度を25°Cに設定して、得られた混合物を成形機に添加し、スクリー回転数40rpm、で熔融混練し、吹き込みエア圧力 0.5MPaの条件でブロー成形を行い、内容量1500mlのボトル容器を作製した。成形時の吐出量は20.6(kg/h)であり、吐出した樹脂(パリソン)の温度は187°Cであった。得られた成形品の重量は、 80 ± 2.5 gであり、成形品の外観は良好であった。また落下試験(水の添加量800ml, 試験高さ1.2m)の結果、ボトルの白化、破損は全く見られなかった。結果を表4に示す。

[0196] [実施例6]

メタロセン系ポリエチレンワックス(エクセレックス30200BT;三井化学(株)社製)の添加量を3質量部に変更した以外は実施例1と同様の方法でブロー成形を行った。成形時の吐出量は21.3(kg/h)であり、吐出した樹脂(パリソン)の温度は186°Cであった。得られた成形品の重量は、 80 ± 2.5 gであり、成形品の外観は良好であった。また落下試験(水の添加量800ml, 試験高さ1.2m)の結果、ボトルの白化、破損は全く見られなかった。結果を表4に示す。

[0197] [比較例5]

ブロー成形機((株)日本製鋼所社製 JEB-15ブロー成形機、1パリソン-2モールド方式;成形機スクリー 口径 ϕ 50mm、L/D=28、圧縮比1.3、ダイ径 ϕ 45mm(コア径 ϕ 40mm))の成形温度を200°C、金型温度を25°Cに設定して、プロピレンランダムコポリマー(プライムポリプロ B211WA;(株)プライムポリマー社製、密度=910(kg/m³)、MI=0.5g/10分)を成形機に添加し、スクリー回転数40rpmで熔融混練し、吹き込みエア圧力 0.5MPaの条件でブロー成形を行い、内容量1500mlのボトル容器を作製した。成形時の吐出量は16.0(kg/h)であり、吐出した樹脂(パリソン)の温度は206°Cであった。得られた成形品の重量は、 80 ± 2.5 gであった。得られた成形品の外観は良好であり、落下試験(水の添加量800ml, 試験高さ1.2m)においても良好な結果が、得られているが、実施例と比較して成形温度を20°Cも上げているにも関わらず、ショット数が少なく、成形サイクル時間も長くな

っており、生産性は十分ではない。結果を表4に示す。

[0198] [比較例6]

ブロー成形機((株)日本製鋼所社製 JEB-15ブロー成形機、1パリソン-2モールド方式;成形機スクリー 口径 ϕ 50mm、L/D=28、圧縮比1.3、ダイ径 ϕ 45mm(コア径 ϕ 40mm))の成形温度を180°C、金型温度を25°Cに設定して、プロピレンランダムコポリマー(プライムポリプロ B211WA;(株)プライムポリマー社製、密度=910(kg/m³)、MI=0.5g/10分)を成形機に添加し、スクリー回転数40rpmで熔融混練し、吹き込みエア圧力 0.5MPaの条件でブロー成形を行い、内容量1500mlのボトル容器を作製した。成形時の吐出量は13.8(kg/h)であり、吐出した樹脂(パリソン)の温度は181°Cであった。得られた成形品厚みむらがかかなり目立ち外観に問題があり、落下試験(水の添加量800ml, 試験高さ1.2m)においても白化、あるいは破損した容器が発生した。また、実施例と比較して、ショット数が少なく、成形サイクル時間も長くなっており、生産性も十分ではない。結果を表4に示す。

[0199] [表4]

表4:ブロー成形結果

実施例/比較例No.	実施例5	実施例6	比較例5	比較例6
ポリプロピレン	B211WA 100	B211WA 100	B211WA 100	B211WA 100
ポリエチレンワックス	30200BT 2	30200BT 3		
成形温度	180	180	200	180
吐出量	20.6	21.3	16.0	13.8
樹脂温度	187	186	206	181
ショット数	259	264	202	174
成形サイクル時間	28	27	36	41
成形品重量	80.7	81.3	79.6	78.2
成形品外観	A	A	A	C
満水充填量	1674	1674	1673	1669
落下試験	0	0	0	7

[実施例7]

高密度ポリエチレン(ハイゼックス 5100B;(株)プライムポリマー社製、密度=944(kg/m³)、MI=0.27g/10分)100質量部、およびメタロセン系ポリエチレンワッ

クス(エクセレックス40800T 三井化学(株)製、エチレン含量95mol%、密度=980kg/m³、Mn=2,400、A値=7.3、B値=4.2、熔融粘度=600(mPa·s))2質量部を、タンブラーミキサーで十分混合した。次いで、ブロー成形機((株)プラコー社製 3B50中空成形機、1パリソン-1モールド方式;成形機スクリー 口径φ50mm、L/D=30、圧縮比1.3、ダイ径φ46mm(コア径φ42mm))の成形温度を150°C、金型温度を25°Cに設定して、得られた混合物を成形機に添加し、スクリー回転数50rpm、で熔融混練し、吹き込みエア圧力 0.5MPaの条件でブロー成形を行い、内容量1000mlのボトル容器を作製した。成形時の吐出量は8.7(kg/h)であり、吐出した樹脂(パリソン)の温度は158°Cであった。得られた成形品の重量は、67±2gであり、成形品の外観は良好であった。また落下試験(水の添加量600ml, 試験高さ1.2m)の結果、ボトルの白化、破損は全く見られなかった。結果を表5に示す。

[0200] [実施例8]

メタロセン系ポリエチレンワックス(エクセレックス40800T 三井化学(株)製)の添加量を3質量部に変更した以外は実施例1と同様の方法でブロー成形を行った。成形時の吐出量は9.0(kg/h)であり、吐出した樹脂(パリソン)の温度は157°Cであった。得られた成形品の重量は、67±2gであり、成形品の外観は良好であった。また落下試験(水の添加量600ml, 試験高さ1.2m)の結果、ボトルの白化、破損は全く見られなかった。結果を表5に示す。

[0201] [比較例7]

ブロー成形機((株)プラコー社製 3B50中空成形機、1パリソン-1モールド方式;成形機スクリー 口径φ50mm、L/D=30、圧縮比1.3、ダイ径φ46mm(コア径φ42mm))の成形温度を170°C、金型温度を25°Cに設定して、高密度ポリエチレン(ハイゼックス 5100B;(株)プライムポリマー社製、密度=944(kg/m³)、MI=0.27g/10分)を成形機に添加し、スクリー回転数50rpmで熔融混練し、吹き込みエア圧力 0.5MPaの条件でブロー成形を行い、内容量1000mlのボトル容器を作製した。成形時の吐出量は6.7(kg/h)であり、吐出した樹脂(パリソン)の温度は178°Cであった。得られた成形品の重量は、67±2gであった。得られた成形品

の外観は良好であり、落下試験(水の添加量600ml, 試験高さ1.2m)においても良好な結果が、得られているが、実施例と比較して成形温度を20℃も上げているにも関わらず、ショット数が少なく、成形サイクル時間も長くなっており、生産性は十分ではない。結果を表5に示す。

[0202] [比較例8]

ブロー成形機((株)プラコー社製 3B50中空成形機、1パリソン-1モールド方式; 成形機スクリー 口径φ50mm、L/D=30、圧縮比1.3、ダイ径φ46mm(コア径φ42mm))の成形温度を150℃、金型温度を25℃に設定して、高密度ポリエチレン(ハイゼックス 5100B; (株)プライムポリマー社製、密度=944(kg/m³)、MI=0.27g/10分)を成形機に添加し、スクリー回転数50rpmで熔融混練し、吹き込みエア圧力 0.5MPaの条件でブロー成形を行い、内容量1000mlのボトル容器を作製した。成形時の吐出量は5.2(kg/h)であり、吐出した樹脂(パリソン)の温度は152℃であった。得られた成形品厚みむらがかなり目立ち外観に問題があり、落下試験(水の添加量600ml, 試験高さ1.2m)においても白化、あるいは破損した容器が発生した。また、実施例と比較して、ショット数が少なく、成形サイクル時間も長くなっており、生産性も十分ではない。結果を表5に示す。

[0203] [表5]

表5:ブロー成形結果

実施例/比較例No.	実施例7	実施例8	比較例7	比較例8
ポリエチレン	5100B 100	5100B 100	5100B 100	5100B 100
ポリエチレンワックス	40800T 2	40800T 3		
成形温度	150	150	170	150
吐出量	8.7	9	6.7	5.2
樹脂温度	158	157	178	152
ショット数	149	151	113	93
成形サイクル時間	24	24	32	39
成形品重量	67.3	67.6	66.8	65.7
成形品外観	A	A	A	C
満水充填量	1131	1131	1130	1126
落下試験	0	0	0	9

〔実施例9〕

低密度ポリエチレン(ミラソン 50; (株)プライムポリマー社製、密度=920(kg/m³)

)、MI=1.9g/10分)100質量部、およびメタロセン系ポリエチレンワックス(エクセレックス30200BT 三井化学(株)製、エチレン含量95mol%、密度=913kg/m³、Mn=2,000、A値=9.3、B値=2.2、熔融粘度=300(mPa・s))2質量部を、タンブラーミキサーで十分混合した。次いで、ブロー成形機((株)日本製鋼所製JB105中空成形機、ダイレクト方式(1-パリソン1-モールド型);成形機スクリー 口径φ50mm、L/D=22、圧縮比1.3、ダイ径φ82mm(コア径φ78mm))の成形温度を180℃、金型温度を20℃に設定して、得られた混合物を成形機に添加し、スクリー回転数30rpmで熔融混練し、吹き込みエア圧力0.5MPaの条件でブロー成形を行い、内容量2000mlのボトル容器を作製した。成形時の吐出量は27.5(kg/h)であり、吐出した樹脂(パリソン)の温度は188℃であった。得られた成形品の重量は、200±3.0gであり、成形品の外観は良好であった。また落下試験(水の添加量1500ml、試験高さ1.5m)の結果、ボトルの白化、破損は全く見られなかった。結果を表6に示す。

[0204] [実施例10]

メタロセン系ポリエチレンワックス(エクセレックス30200BT;三井化学(株)社製)の添加量を3質量部に変更した以外は実施例3と同様の方法でブロー成形を行った。成形時の吐出量は30.0(kg/h)であり、吐出した樹脂(パリソン)の温度は187℃であった。得られた成形品の重量は、200±3.0gであり、成形品の外観は良好であった。また落下試験(水の添加量1500ml、試験高さ1.5m)の結果、ボトルの白化、破損は全く見られなかった。結果を表6に示す。

[0205] [比較例9]

ブロー成形機((株)日本製鋼所製JB105中空成形機、ダイレクト方式(1-パリソン1-モールド型);成形機スクリー 口径φ50mm、L/D=22、圧縮比1.3、ダイ径φ82mm(コア径φ78mm))の成形温度を200℃、金型温度を20℃に設定して、低密度ポリエチレン(ミラソン 50;(株)プライムポリマー社製、密度=920(kg/m³)、MI=1.9g/10分)を成形機に添加し、スクリー回転数30rpmで熔融混練し、吹き込みエア圧力0.5MPaの条件でブロー成形を行い、内容量2000mlのボトル容器を作製した。成形時の吐出量は25.0(kg/h)であり、吐出した樹脂(パリソン)

の温度は208℃であった。得られた成形品の重量は、 200 ± 3.0 gであった。得られた成形品の外観は良好であり、落下試験(水の添加量1500ml, 試験高さ1.5m)においても良好な結果が、得られているが、実施例と比較して成形温度を20℃も上げているにも関わらず、ショット数が少なく、成形サイクル時間も長くなっており、生産性は十分ではない。結果を表6に示す。

[0206] [比較例10]

ブロー成形機((株)日本製鋼所製JB105中空成形機、ダイレクト方式(1-パリソン1-モールド型);成形機スクリュー 口径 ϕ 50mm、 $L/D=22$ 、圧縮比1.3、ダイ径 ϕ 82mm(コア径 ϕ 78mm))の成形温度を180℃、金型温度を20℃に設定して、低密度ポリエチレン(ミラソン 50;(株)プライムポリマー社製、密度= 920 (kg/m³)、MI=1.9g/10分)を成形機に添加し、スクリュー回転数30rpmで熔融混練し、吹き込みエア圧力 0.5MPaの条件でブロー成形を行い、内容量2000mlのボトル容器を作製した。成形時の吐出量は22.5 (kg/h)であり、吐出した樹脂(パリソン)の温度は181℃であった。得られた成形品厚みむらがかかなり目立ち外観に問題があり、落下試験(水の添加量1500ml, 試験高さ1.5m)においても白化、あるいは破損した容器が発生した。また、実施例と比較して、ショット数が少なく、成形サイクル時間も長くなっており、生産性も十分ではない。結果を表6に示す。

[0207] [表6]

表6: ブロー成形結果

実施例/比較例No.	実施例9	実施例10	比較例9	比較例10
ポリエチレン	ミラソン50 100	ミラソン50 100	ミラソン50 100	ミラソン50 100
ポリエチレンワックス	30200BT 2	30200BT 3		
成形温度	180	180	200	180
吐出量	27.5	30.0	25.0	22.5
樹脂温度	188	187	208	181
ショット数	80	85	72	65
成形サイクル時間	45	41	50	55
成形品重量	201.8	202.2	202	191.5
成形品外観	A	A	A	C
満水充填量	2234	2232	2237	2208
落下試験	0	0	0	5

[実施例11]

直鎖状低密度ポリエチレン(ウルトラゼックス 2020SB; (株)プライムポリマー社製

、密度=920(kg/m³)、MI=1.6g/10分)100質量部、およびメタロセン系ポリエチレンワックス(エクセレックス30200BT 三井化学(株)製、エチレン含量95mol%、密度=913kg/m³、Mn=2,000、A値=9.3、B値=2.2、熔融粘度=300(mPa·s))2質量部を、タンブラーミキサーで十分混合した。次いで、ブロー成形機((株)日本製鋼所製JB105中空成形機、ダイレクト方式(1-パリソン1-モールド型);成形機スクリー 口径φ50mm、L/D=22、圧縮比1.3、ダイ径φ82mm(コア径φ78mm))の成形温度を180°C、金型温度を20°Cに設定して、得られた混合物を成形機に添加し、スクリー回転数30rpmで熔融混練し、吹き込みエアー圧力 0.5MPaの条件でブロー成形を行い、内容量2000mlのボトル容器を作製した。成形時の吐出量は26.4(kg/h)であり、吐出した樹脂(パリソン)の温度は188°Cであった。得られた成形品の重量は、200±3.0gであり、成形品の外観は良好であった。また落下試験(水の添加量1500ml、試験高さ1.5m)の結果、ボトルの白化、破損は全く見られなかった。結果を表7に示す。

[0208] [実施例12]

メタロセン系ポリエチレンワックス(エクセレックス30200BT;三井化学(株)社製)の添加量を3質量部に変更した以外は実施例3と同様の方法でブロー成形を行った。成形時の吐出量は28.8(kg/h)であり、吐出した樹脂(パリソン)の温度は186°Cであった。得られた成形品の重量は、200±3.0gであり、成形品の外観は良好であった。また落下試験(水の添加量1500ml、試験高さ1.5m)の結果、ボトルの白化、破損は全く見られなかった。結果を表7に示す。

[0209] [比較例11]

ブロー成形機((株)日本製鋼所製JB105中空成形機、ダイレクト方式(1-パリソン1-モールド型);成形機スクリー 口径φ50mm、L/D=22、圧縮比1.3、ダイ径φ82mm(コア径φ78mm))の成形温度を200°C、金型温度を20°Cに設定して、直鎖状低密度ポリエチレン(ウルトラゼックス 2020SB;(株)プライムポリマー社製、密度=920(kg/m³)、MI=1.6g/10分)を成形機に添加し、スクリー回転数30rpmで熔融混練し、吹き込みエアー圧力 0.5MPaの条件でブロー成形を行い、内容量2000mlのボトル容器を作製した。成形時の吐出量は24.0(kg/h)であり、吐

出した樹脂(パリソン)の温度は207°Cであった。得られた成形品の重量は、200±3.0gであった。得られた成形品の外観は良好であり、落下試験(水の添加量1500ml, 試験高さ1.5m)においても良好な結果が、得られているが、実施例と比較して成形温度を20°Cも上げているにも関わらず、ショット数が少なく、成形サイクル時間も長くなっており、生産性は十分ではない。結果を表7に示す。

[0210] [比較例12]

ブロー成形機((株)日本製鋼所製JB105中空成形機、ダイレクト方式(1-パリソン1-モールド型);成形機スクリー 口径φ50mm、L/D=22、圧縮比1.3、ダイ径φ82mm(コア径φ78mm))の成形温度を180°C、金型温度を20°Cに設定して、直鎖状低密度ポリエチレン(ウルトラゼックス 2020SB;(株)プライムポリマー社製、密度=920(kg/m³)、MI=1.6g/10分)を成形機に添加し、スクリー回転数30rpmで熔融混練し、吹き込みエア圧力 0.5MPaの条件でブロー成形を行い、内容量2000mlのボトル容器を作製した。成形時の吐出量は21.6(kg/h)であり、吐出した樹脂(パリソン)の温度は180°Cであった。得られた成形品厚みむらがかかなり目立ち外観に問題があり、落下試験(水の添加量1500ml, 試験高さ1.5m)においても白化、あるいは破損した容器が発生した。また、実施例と比較して、ショット数が少なく、成形サイクル時間も長くなっており、生産性も十分ではない。結果を表7に示す。

[0211] [表7]

請求の範囲

- [1] ポリオレフィン系樹脂と、JIS K7112の密度勾配管法に従って測定した密度が890～980 (kg/m³)の範囲にあり、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定したポリエチレン換算の数平均分子量(Mn)が500～3,000の範囲にあり、かつ下記式(I)で表される関係を満たすポリエチレンワックスとを含む混合物を、ブロー成形することにより成形体を製造する方法。

$$B \leq 0.0075 \times K \quad \dots (I)$$

(上記式(I)中、Bは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した場合の、上記ポリエチレンワックス中のポリエチレン換算の分子量が20,000以上となる成分の含有割合(重量%)であり、Kは上記ポリエチレンワックスの140℃における熔融粘度(mPa・s)である。)

- [2] 上記ポリエチレンワックスがさらに下記式(II)で表される関係を満たす、請求項1に記載のブロー成形による成形体の製造方法。

$$A \leq 230 \times K^{(-0.537)} \quad \dots (II)$$

(上記式(II)中、Aは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した場合の、上記ポリエチレンワックス中のポリエチレン換算の分子量が1,000以下となる成分の含有割合(重量%)であり、Kは上記ポリエチレンワックスの140℃における熔融粘度(mPa・s)である。)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/054892

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B29C49/00(2006.01)i, C08F10/02(2006.01)i, C08L23/00(2006.01)i, B29K23/00(2006.01)n, B29K91/00(2006.01)n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B29C49/00-49/80, C08C19/00-19/44, C08F6/00-246/00, C08F301/00, C08K3/00-13/08, C08L1/00-101/14, C08J5/00-5/02, C08J5/12-5/22, B29C45/00-45/84, B29C47/00-47/96

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2007	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2007

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 10-235719 A (Grand Polymer Co., Ltd.), 08 September, 1998 (08.09.98), Claims; Par. Nos. [0061], [0062] (Family: none)	1, 2
A	JP 09-278951 A (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), 28 October, 1997 (28.10.97), Claims; Par. Nos. [0142], [0143], [0146] (Family: none)	1, 2
A	JP 2005-281449 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 13 October, 2005 (13.10.05), Claims (Family: none)	1, 2

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
16 May, 2007 (16.05.07)

Date of mailing of the international search report
29 May, 2007 (29.05.07)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/054892

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E, X	WO 2007/043189 A1 (Mitsui Chemicals, Inc.), 19 April, 2007 (19.04.07), Claims 1 to 3; Par. Nos. [0121] to [0129] (Family: none)	1, 2

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. B29C49/00(2006.01)i, C08F10/02(2006.01)i, C08L23/00(2006.01)i, B29K23/00(2006.01)n, B29K91/00(2006.01)n

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. B29C49/00-49/80, C08C19/00-19/44, C08F6/00-246/00, C08F301/00, C08K3/00-13/08, C08L1/00-101/14, C08J5/00-5/02, C08J5/12-5/22, B29C45/00-45/84, B29C47/00-47/96

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの
 日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2007年
 日本国実用新案登録公報 1996-2007年
 日本国登録実用新案公報 1994-2007年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 10-235719 A (株式会社グランドポリマー) 1998.09.08, 特許請求の範囲, [0061], [0062] (ファミリーなし)	1, 2
A	JP 09-278951 A (三井石油化学工業株式会社) 1997.10.28, 特許請求の範囲, [0142], [0143], [0146] (ファミリーなし)	1, 2
A	JP 2005-281449 A (三井化学株式会社) 2005.10.13, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1, 2

C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)	「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 16.05.2007	国際調査報告の発送日 29.05.2007
--------------------------	--------------------------

国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 一宮 里枝 電話番号 03-3581-1101 内線 3430	4 F 3441
---	--	-------------

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
E, X	WO 2007/043189 A1 (三井化学株式会社) 2007. 04. 19, 請求項 1-3, [0121]-[0129] (ファミリーなし)	1, 2