

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012 年 10 月 4 日(04.10.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/133713 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 10/02 (2006.01) C08F 4/69 (2006.01)
C08F 4/02 (2006.01) C08F 4/78 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/058487
- (22) 国際出願日: 2012 年 3 月 29 日(29.03.2012)
- (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 2011-074900 2011 年 3 月 30 日(30.03.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本
ポリエチレン株式会社(Japan Polyethylene Corporation) [JP/JP]; 〒1080014 東京都港区芝四丁目 1 4
番 1 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): 物井 尚志
(MONOI Takashi). 葛葉 悠一 (KUZUBA Yuuichi).
金澤 聡 (KANAZAWA Satoshi). 小川 浩一
(OGAWA Kouichi).
- (74) 代理人: 濱田 百合子, 外(HAMADA Yuriko et al.);
〒1050003 東京都港区西新橋一丁目 7 番 1 3 号
虎ノ門イーストビルディング 10 階 栄光特許
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, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO,
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, 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, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY,
MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA,
RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV,
SY, TH, 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, LR, LS, MW,
MZ, NA, RW, 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 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,
ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,
MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: ETHYLENE POLYMER, PROCESS FOR PRODUCING ETHYLENE POLYMER, PROCESS FOR PRODUCING POLYMERIZATION CATALYST, AND HOLLOW PLASTIC MOLDING COMPRISING ETHYLENE POLYMER AND USE THEREOF

(54) 発明の名称: エチレン系重合体、エチレン系重合体の製造方法および重合用触媒の製造方法、並びにエチレン系重合体を含む中空プラスチック成形品とその用途

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide: an ethylene polymer having excellent moldability and durability and also having an excellent balance between toughness and durability; and a hollow plastic molding produced using the ethylene polymer. The present invention is an ethylene polymer which is produced by performing the homopolymerization of ethylene using a chromium catalyst or the copolymerization of ethylene and an α -olefin using a chromium catalyst, and which has specific properties.

(57) 要約: 本発明は、成形性、耐久性に優れ、且つ剛性と耐久性のバランスに優れるエチレン系重合体、およびこのエチレン系重合体を用いた中空プラスチック成形品を提供することを目的とする。本発明は、クロム触媒を用いてエチレン単独重合あるいはエチレンと α -オレフィンとの共重合を行うことにより製造され、特定の特性を有するエチレン系重合体とする。



WO 2012/133713 A1

明 細 書

発明の名称：

エチレン系重合体、エチレン系重合体の製造方法および重合用触媒の製造方法、並びにエチレン系重合体を含む中空プラスチック成形品とその用途
技術分野

[0001] 本発明は、エチレン系重合体、エチレン系重合体の製造方法および重合用触媒の製造方法に関し、さらに詳しくは、特定の製造方法によって得られ、所定要件をみたす、耐衝撃性、成形性、剛性と耐久性のバランスに優れるエチレン系重合体、及び耐衝撃性、成形性、剛性、耐久性およびバリアー性に優れる上記樹脂を含む中空プラスチック成形品に関する。

さらに本発明は、耐衝撃性、成形性、剛性および耐久性に優れ、且つバリアー性に優れた中空プラスチック成形品をタンク、缶、ボトル、特に、自動車の燃料タンクなどの中空プラスチック製品として具体化してなる用途に関する。

背景技術

[0002] 近年、各種産業分野において、プラスチック製のパイプ、フィルム、射出成型体及び中空成形体が盛んに用いられるようになった。その中でも、中空成形体に目を向けると、燃料缶及びプラスチックボトルなどの容器にもプラスチックが用いられている。また、自動車部品において、ポリエチレンより作られる中空プラスチック成形品が燃料タンクとして使用され、従来の金属材料製の燃料タンクにとって変わりつつある。プラスチック製の容器および燃料タンクは、金属材料の場合と比べると、重量／体積比が小さいので軽量化の面で有利であり、また、錆などの腐食が起こりにくく、耐衝撃性が良好であるという特徴を有しているので、ますます広い用途を獲得しつつある。

ポリエチレンより得られるプラスチック燃料タンクにおいては、自動車の安全性を確保するための重要な保安部品とするために、機械的強度、耐久性、耐衝撃性に関して、特に高いレベルが要求されており、これらを十分に高

いレベルに向上させるため、更なる材料開発が進められている。

[0003] 一般に、ポリエチレン、すなわち、エチレン系重合体は、重合触媒を用いて、エチレンの単独重合あるいはエチレンと α -オレフィン等のモノマーとの共重合によって製造される。用途に応じた適切な特性を有するエチレン系重合体を製造するために、様々な重合触媒が開発されている。現在、主要な重合触媒として、ラジカル重合触媒、チーグラール触媒、メタロセン触媒と並んで、フィリップス触媒が重用されている。

[0004] フィリップス触媒は、クロム化合物をシリカ、シリカーアルミナ、シリカーチタニア等の無機酸化物担体に担持させ、非還元性雰囲気で賦活することにより、担持されたクロム原子の少なくとも一部のクロム原子を6価としたクロム触媒である。フィリップス触媒は、比較的広い分子量分布と長鎖分岐構造に起因する、優れた溶融加工特性を有するエチレン系重合体を生成することから、特に中空成形体に用いるエチレン系重合体の製造において重要な重合用触媒となっている。

[0005] 機械的強度、耐久性および耐衝撃性が優れたブロー成形用ポリエチレンを製造するためのフィリップス触媒に関して、従来から以下に述べるような各種の検討がなされている。

例えば、特許文献1には、トリアルキルアルミニウム化合物担持クロム触媒を用い、水素を共存させながら重合を行うことにより、ブロー成形品、特に大型ブロー成形品に適したポリエチレンを製造する方法が提案されている。また、特許文献1には、ジアルキルアルミニウムアルコキシド化合物担持クロム触媒を用いてポリエチレンを製造する方法も開示されている（比較例13参照）。また、特許文献1には、焼成活性化後のクロム触媒の比表面積が $350\text{ m}^2/\text{g}$ 以上となるような担体を選択すること、そして焼成活性化は $400\sim 900^\circ\text{C}$ の温度範囲にて行うことが開示されている。しかしながら、自動車用燃料タンクに適したポリエチレン及びその製造に好適な高活性のクロム触媒について必ずしも開示されているわけではなく、耐久性が十分なレベルの自動車用燃料タンクが製造できるとは言い難い。

[0006] また、特許文献2には、助触媒として有機アルミニウム化合物を重合反応器に添加し、クロム触媒を用いてポリエチレンを製造する方法が提案され、トリアルキルアルミニウム及び／又はジアルキルアルミニウムアルコキシド化合物を含む担持クロム触媒を用いてポリエチレンを製造する方法が開示されている（実施例No. 2～No. 6参照）。また、特許文献2には、酸化クロムと（a）孔隙量が約1.1～約1.8 cm³/gで表面積が約245～約375 m²/g、（b）孔隙量が約2.4～約3.7 cm³/gで表面積が約410～約620 m²/g、及び（c）孔隙量が約0.9～約1.4 cm³/gで表面積が約390～約590 m²/gのシリカよりなる群から選択されるシリカを含むシリカ含有担体と、有機アルミニウム化合物とを含んだ触媒であって、約400～約860℃で活性化されるクロム触媒が開示されている。しかしながら、中空プラスチック成形品、特に自動車用燃料タンクに適した耐久性（ESCR等）及び耐衝撃性がともに優れたポリエチレン及びその製造に好適な高活性のクロム触媒については必ずしも開示されているわけでない。

[0007] また、特許文献3には、トリアルキルアルミニウム及び／又はジアルキルアルミニウムアルコキシド化合物担持クロム触媒を用いてポリエチレンを製造する方法が提案されている。また、特許文献3には、例えばクロムを含有するシリカーチタニウムコゲル触媒を550℃で活性化した触媒が開示されている（Example 17参照）。しかしながら、特許文献3には、担体の具体的性状の開示がなく、また、中空プラスチック成形品、特に自動車用燃料タンクに適したポリエチレン及びその製造に好適な高活性のクロム触媒について、必ずしも開示されているわけでない。

[0008] 特許文献4には、クロム化合物を無機酸化物担体に担持させ非還元性雰囲気中で焼成活性化することにより少なくとも一部のクロム原子を6価としたクロム化合物担持無機酸化物担体に、不活性炭化水素溶媒中で特定の有機アルミニウム化合物（アルコキシド、シロキシド、フェノキシド等）を担持させたクロム触媒を用いるエチレン系重合体の製造方法が提案され、耐環境応力

亀裂（E S C R）と剛性のバランスに優れたエチレン系重合体が開示されている。また、特許文献4には、比表面積が $100 \sim 1000 \text{ m}^2/\text{g}$ の無機酸化物担体を用い、 $400 \sim 900^\circ\text{C}$ で焼成活性化させることにより得られたクロム触媒が開示されている。しかしながら、特許文献4による方法では、水素による分子量調節が可能であるものの、分子量を低くすることには限界があり、高活性の触媒が必ずしも開示されているものではない。

[0009] 特許文献5には、クロム化合物を無機酸化物担体に担持させ、非還元性雰囲気中で焼成活性化することにより少なくとも一部のクロム原子を6価としたクロム触媒及び特定の有機アルミニウム化合物（アルコキシド、シロキシド等）からなることを特徴とするエチレン系重合体製造触媒が提案され、E S C R又は耐クリープ性に優れたエチレン系重合体が開示されている。また、特許文献5には、比表面積が $100 \sim 1000 \text{ m}^2/\text{g}$ の無機酸化物担体を用い、 $400 \sim 900^\circ\text{C}$ で焼成活性化させることにより得られたクロム触媒が開示されている。しかしながら、特許文献5による方法では多段重合により、分子量分布を広げることができるものの、分子量分布を広げることには限界があり、さらに好適な触媒が開示されているわけではない。

[0010] さらに、特許文献6には、クロム化合物を無機酸化物担体に担持させ非還元性雰囲気中で焼成活性化することにより少なくとも一部のクロム原子を6価としたクロム触媒を用いて、直列に連結した複数の重合反応器により、エチレン単独又はエチレンと炭素数3～8の α -オレフィンの共重合を多段で連続的に行うに際し、特定の有機アルミニウム化合物（アルコキシド、シロキシド等）をいずれか一つ又は全ての重合反応器に導入することを特徴とするエチレン系重合体製造方法が提案され、耐環境応力亀裂（E S C R）、耐クリープ性に優れたエチレン系重合体が開示されている。また、特許文献6には、比表面積が $100 \sim 1000 \text{ m}^2/\text{g}$ の無機酸化物担体を用い、 $400 \sim 900^\circ\text{C}$ で焼成活性化させることにより得られたクロム触媒が開示されている。しかしながら、特許文献6には、分子量分布（ M_w/M_n ）が20.9（実施例参照）のエチレン系重合体が開示されているものの、中空プラスチ

ック成形品、特に自動車用燃料タンクに適した耐衝撃性に優れたポリエチレン及びその製造方法に好適な高活性のクロム触媒が開示されているわけではない。

[0011] 特許文献7には、非還元性雰囲気で賦活することにより、少なくとも一部のクロム原子が6価となるフッ素化クロム化合物に、特定の有機ホウ素化合物を担持させたエチレン系重合用触媒が提案されている。また、特許文献7には、トリアルキルアルミニウム及び／又はジアルキルアルミニウムアルコキシド化合物担持クロム触媒を用いてポリエチレンを製造する方法も開示されている（比較例6、8参照）。また、特許文献7には、比表面積が100～1000 m²/gの無機酸化物担体を用い、400～900℃で焼成活性化させることにより得られたクロム触媒が開示されている。しかしながら、特許文献7には、中空プラスチック成形品、特に自動車用燃料タンクに適したポリエチレン及びその製造方法に好適な高活性のクロム触媒が開示されていない。

[0012] 一方、少なくとも2種類のクロム担持触媒系を用いることにより、より優れたエチレン重合体を得る技術が開示されている。

例えば、特許文献8には、得られるポリエチレンの比較的高分子重量部分にモノマーを優先的に導入するのに十分な平均細孔半径差を有する少なくとも2種類のクロム担持触媒系が開示され、この触媒系によって高い密度及び高い耐環境応力亀裂（ESCR）をもつエチレン重合体を得られている。また、特許文献8には、支持体が特定の平均細孔半径を有するクロム触媒であって、高濃度の活性化は約750℃～約900℃の温度で、低温度での活性化は約450℃～約700℃の温度で行うことを特徴とするクロム触媒系が開示されている。しかしながら、特許文献8には、中空プラスチック成形品、特に自動車用燃料タンクに適したポリエチレン及びその製造方法に好適な高活性のクロム触媒が開示されていない。

[0013] さらに、特許文献9には、第一触媒成分をシリカアルミナ、第二触媒成分をシリカチタニアとした2種類のクロム担持触媒系をブレンドした触媒系に

についても開示されている。この触媒系によって高い耐環境応力亀裂（ESCR）をもつエチレン重合体を得られている。また、特許文献9には、比表面積が少なくとも $350\text{ m}^2/\text{g}$ の担体を用い、 $250^\circ\text{C}\sim 950^\circ\text{C}$ で活性化された触媒が開示されている。しかしながら、特許文献9には、中空プラスチック成形品、特に自動車用燃料タンクに適したポリエチレン及びその製造方法に好適な高活性のクロム触媒が開示されているわけではない。

[0014] また、特許文献10には、伸長粘度のストレインハードニングパラメーター等特定の要件を満たす、成形性、耐久性、バリアー性に優れ、且つ耐衝撃性および剛性のバランスに優れたものとすることができ、中でも燃料タンク等に好適に用いられるポリエチレン系樹脂及びその製造方法が開示されている。また、特許文献10には、クロム触媒として、比表面積が $250\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、通常は $1000\text{ m}^2/\text{g}$ 以下の担体を用い、焼成活性化が $400\sim 900^\circ\text{C}$ の温度にて行われた触媒が開示されている。しかしながら、当該触媒はクロム化合物を担持し焼成活性化した後に、さらに有機アルミニウム化合物を担持するプロセスを含むため、触媒の製造工程が増える。

[0015] 特許文献11には、亜鉛化合物とクロム化合物を無機担体に担持させ、焼成することによって得られる触媒を用いてエチレン重合を行うことにより、高い耐破壊性、高いパリソン安定性および高い耐環境応力亀裂性をもつポリエチレンが得られることが開示されている。

[0016] 特許文献12には、ジルコニウム化合物とクロム化合物を無機担体に担持させ、焼成することによって得られる触媒を用いてエチレン重合を行うことにより、ESCRおよび衝撃引張強さが優れたポリエチレンが得られることが開示されている。

[0017] さらに、特許文献13には、クロム化合物と、Mg、Ca、Sr、B、Al、Si、P、Bi、Sc、V、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Zr、Nb、Mo、Ru、Rh、Pd、Hf、TaおよびWの中から選ばれる金属の化合物の均一溶液を調製した後、無機担体と接触させて得られる固体触媒前駆体を焼成することにより得られるクロム触媒を用いてエチレン重合

を行うことが開示されている。また、特許文献 13 には、前記方法により、微細ポリマーダストの低排出化が得られ、改良した特性を有するポリマー製品、例えば、ポリマーフィルムにおいて改良したフィルム品質及びより低頻度でしか斑点が生じないフィルムが得られることが開示されている。

[0018] これらの特許文献 11～13 は、クロム化合物と、他の金属化合物を含む無機担体を焼成してなる触媒の開示であるが、これらの焼成方法についての詳しい開示はなされていない。

従来、クロム化合物を含む無機酸化物の焼成活性化は、非還元性雰囲気下あるいは、不活性ガス雰囲気下で室温から炉内の温度を上げることによって行う。酸素存在下で、炉内温度が上昇した時、無機担体に含まれるクロム化合物中の炭素および水素による燃焼による発熱がおこるために、炉内温度が急上昇して炉内温度をコントロールすることが難しくなる。この炭化水素の燃焼による炉内温度上昇は、無機担体がクロム化合物以外の金属含有炭化水素化合物を含むと、さらに顕著になる。しかしながら特許文献 11～13 には、その焼成方法に関する改善方法を示唆する開示はない。

[0019] 特許文献 14 には、(a) 触媒前駆体を、不活性雰囲気下、370℃～540℃で加熱した後、(b) 510℃を超えない炉内温度で酸素を導入し、(c) 触媒焼成を完遂し、(d) 触媒を得る、チタン化合物とクロム化合物を担持した担体の焼成方法が開示されている。しかし、この特許文献 14 には、300℃～500℃の低賦活温度で触媒前駆体と酸素を接触させた触媒の製造方法の説明はなく、実施例も開示されていない。また特許文献 14 には、触媒前駆体を焼成する際、酸素の導入時に温度スパイクがおこらないようにするという開示はあるが、そのことがどのような効果を及ぼすかについて開示されていない。

[0020] 上記のほか、自動車用燃料タンクに用いられる市販ポリエチレンとして、例えば、日本ポリエチレン社製高密度ポリエチレン「HB111R」、B a s e l l 社製高密度ポリエチレン「4261AG」などが知られている。

これらは、自動車メーカーの厳しい要求に応え、市場での評価を得た材料

であるが、耐衝撃性、成形性、剛性と耐久性のバランスについて、更に高いレベルが求められている。こうした状況下に、重合体の物性が優れているとともに、重合活性も更に優れたポリチレンの製造方法が求められており、当該製造に好適なクロム触媒の更なる改良が進められている。

先行技術文献

特許文献

- [0021] 特許文献1：日本国特開2002-080521号公報
特許文献2：日本国特表2006-512454号公報
特許文献3：国際公開第94/13708号
特許文献4：日本国特開2003-096127号公報
特許文献5：日本国特開2003-183287号公報
特許文献6：日本国特開2003-313225号公報
特許文献7：日本国特開2006-182917号公報
特許文献8：日本国特開平6-199920号公報
特許文献9：国際公開第2001/40326号
特許文献10：国際公開第2010/150410号
特許文献11：日本国特表2008-502757号公報
特許文献12：日本国特表2008-502760号公報
特許文献13：日本国特表2008-502759号公報
特許文献14：国際公開第2004/096434号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0022] 本発明の課題は、上記した従来技術の問題点に鑑み、成形性、耐衝撃性に優れ、且つ剛性と耐久性のバランスに優れるエチレン系重合体、特に中空プラスチック成形品に適したエチレン系重合体を効率よく、高い重合活性で製造する方法を提供すること、さらにはその方法で得られたエチレン系重合体またはブロー成形製品を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0023] 本発明者らは、上記課題を達成するために鋭意検討を重ねた結果、特定の粒子性状を有する無機酸化物担体にクロム化合物を担持させ、少なくとも一部のクロム原子が6価となる状態で焼成させた後、それを特定の温度、とりわけ比較的低い温度で焼成活性化（賦活）を行ったクロム触媒をエチレン重合用触媒として用いることにより、成形性、耐久性に優れ、且つ耐衝撃性及び剛性のバランスに優れたエチレン系重合体を高活性で得られることを見出した。これらの知見に基づき、本発明を完成するに至った。

[0024] すなわち、本発明の第1の発明によれば、クロム触媒を用いてエチレン単独重合あるいはエチレンと α -オレフィンとの共重合を行うことにより製造され、下記(1)～(8)の特性を有するエチレン系重合体が提供される。

(1) ハイロードメルトフローレート(HLMFR)が $1\sim 10\text{ g}/10\text{分}$ である。

(2) 密度が $0.940\sim 0.960\text{ g}/\text{cm}^3$ である。

(3) 分子量分布(M_w/M_n)が2.5以上である。

(4) 伸長粘度のストレインハードニングパラメーター(λ_{max})が $1.05\sim 1.50$ である。

(5) シャルピー衝撃強度が $7\text{ kJ}/\text{m}^2$ 以上である。

(6) テンサイル衝撃強度が $130\text{ kJ}/\text{m}^2$ 以上である。

(7) スウェル比(SR)が $50\sim 65\%$ である。

(8) 全周ノッチ式引張クリープ試験の破断時間が40時間以上である。

[0025] また、本発明の第2の発明によれば、第1の発明において、前記クロム触媒は、比表面積 $625\sim 1000\text{ m}^2/\text{g}$ 、細孔体積 $1.0\sim 5.0\text{ cm}^3/\text{g}$ である無機酸化物担体(a)にクロム化合物(b)を担持させ、乾燥させ、および非還元性雰囲気下で焼成させて得られた触媒であるエチレン系重合体が提供される。

さらに、本発明の第3の発明によれば、第1または2の発明において、前記エチレン系重合体は、エチレンと炭素原子数 $3\sim 8$ の α -オレフィンとの

共重合体であるエチレン系重合体が提供される。

[0026] また、本発明の第4の発明によれば、比表面積が $625 \sim 1000 \text{ m}^2/\text{g}$ 、細孔体積が $1.0 \sim 5.0 \text{ cm}^3/\text{g}$ である無機酸化物担体（a）にクロム化合物（b）を担持させた触媒前駆体（d）を、非還元性雰囲気下、 $250^\circ\text{C} \sim 550^\circ\text{C}$ で賦活することにより得られる触媒を、賦活の後には前記触媒上に有機アルミニウム化合物を担持させない形態で用いて、エチレン単独重合またはエチレンと α -オレフィンとの共重合を行うエチレン系重合体の製造方法が提供される。

[0027] さらに、本発明の第5の発明によれば、第4の発明において、前記賦活温度が $300 \sim 500^\circ\text{C}$ であるエチレン系重合体の製造方法が提供される。

また、本発明の第6の発明によれば、第4または5の発明において、前記無機酸化物担体（a）は、アルミニウムを $0.5 \sim 5.0$ 重量%含むエチレン系重合体の製造方法が提供される。

さらに、本発明の第7の発明によれば、第4～6のいずれか1つの発明において、前記 α -オレフィンは、炭素数が $3 \sim 8$ であるエチレン系重合体の製造方法が提供される。

[0028] また、本発明の第8の発明によれば、無機酸化物担体（a）にクロム化合物（b）及びクロム以外の金属含有炭化水素化合物（c）をそれぞれ担持させて得られる触媒前駆体（d）を非還元性雰囲気下で焼成するエチレン重合用クロム触媒の製造方法であって、

前記触媒前駆体（d）の焼成工程は、不活性ガスを導入しながら接触温度を $100 \sim 360^\circ\text{C}$ 、5分～48時間保持する第1の工程と、前記第1の工程の後、接触温度を $200 \sim 500^\circ\text{C}$ の範囲に保つように、導入される酸素の濃度を調整しながら5分～72時間焼成を行う第2の工程を含むエチレン重合用クロム触媒の製造方法が提供される。

[0029] さらに、本発明の第9の発明によれば、第8の発明において、前記第2の工程において、酸素の導入を開始する時の、前記酸素及び不活性ガス混合物中の酸素濃度は2%以下であり、接触温度は $300 \sim 370^\circ\text{C}$ であるエチレ

ン重合用クロム触媒の製造方法が提供される。

[0030] また、本発明の第10の発明によれば、第8または9の発明において、焼成終了後の前記無機酸化物担体（a）に担持されている全クロム含量に対する6価クロム含量の割合が70～100重量%であるエチレン重合用クロム触媒の製造方法が提供される。

さらに、本発明の第11の発明によれば、第8～10のいずれか1つの発明において、前記金属含有炭化水素化合物（c）に含まれる金属は、アルミニウムであるエチレン重合用クロム触媒の製造方法が提供される。

[0031] また、本発明の第12の発明によれば、第8～11のいずれか1つの発明において、前記金属含有炭化水素化合物（c）は、金属含有量が触媒中に0.5～5.0重量%であり、炭素と水素の含有量が触媒中に0.5～20.0重量%となるように含有させるエチレン重合用クロム触媒の製造方法が提供される。

さらに、本発明の第13の発明によれば、第8～12のいずれか1つの発明において、前記第2の工程の後、接触温度は250～550℃の範囲で、一定の酸素濃度の酸素及び不活性ガス混合物を5分～72時間かけて導入する第3の工程を含むエチレン重合用クロム触媒の製造方法が提供される。

[0032] また、本発明の第14の発明によれば、第1～3のいずれか1つの発明に係るエチレン系重合体からなる層を有する中空プラスチック成形品が提供される。

さらに、本発明の第15の発明によれば、第14の発明において、燃料タンク、灯油缶、ドラム缶、薬品用容器、農薬用容器、溶剤用容器およびプラスチックボトルからなる群から選ばれる少なくとも一種である中空プラスチック成形品が提供される。

発明の効果

[0033] 本発明のエチレン系重合体の製造方法を用いることにより、成形性、耐久性（FNC T等）に優れ、且つ耐衝撃性及び剛性のバランスに優れたエチレン系重合体を高活性にて得られ、特に中空プラスチック成形品に適したエチ

レン系重合体を効率よく高活性にて製造することができる。そして、その中空プラスチック製品は、成形性、耐衝撃性、且つ剛性と耐久性のバランスに優れている。その用途としては、例えば、燃料タンク、灯油缶、ドラム缶、薬品用容器、農薬用容器、溶剤用容器、又はプラスチックボトルが挙げられるが、好適には燃料タンク、特に好適なのは自動車用燃料タンクである。

図面の簡単な説明

[0034] [図1]図1は、伸長粘度のストレインハードニングパラメーター (λ_{max}) の測定方法を説明する図である。

[図2]図2は、接触温度と導入酸素濃度の経時的変化を説明する図である。

発明を実施するための形態

[0035] 本発明のエチレン系重合体の製造方法は、特定の粒子性状を有する無機酸化物担体にクロム化合物を担持させ、少なくとも一部のクロム原子が6価となる状態で焼成させた後、それを特定の温度、とりわけ比較的低い温度で焼成活性化（賦活）したクロム触媒をエチレン重合用触媒として用いることを特徴とする。

また、本発明の方法で製造されたエチレン系重合体は、成形性、耐久性に優れ、且つ耐衝撃性及び剛性のバランスに優れており、特に中空プラスチック成形品に適したエチレン系重合体であることを特徴とする。

以下、本発明を、項目毎に具体的に説明する。

[0036] [I] エチレン系重合体

本発明のエチレン系重合体（以下、「ポリエチレン」という場合もある）は、クロム含有触媒を用いたエチレン単独重合あるいはエチレンと α -オレフィンとの共重合によって製造されるものであり、下記（1）～（8）の要件を満たす。

（1）ハイロードメルトフローレート（HLMFR）が1～10 g／10分である。

（2）密度が0.940～0.960 g／cm³である。

（3）分子量分布（Mw／Mn）が25以上である。

(4) 伸長粘度のストレインハードニングパラメーター (λ_{max}) が 1.05 ~ 1.50 である。

(5) シャルピー衝撃強度が 7 kJ/m^2 以上である。

(6) テンサイル衝撃強度が 130 kJ/m^2 以上である。

(7) スウェル比 (SR) が 50 ~ 65 % である。

(8) 全周ノッチ式引張クリープ試験の破断時間が 40 時間以上である。

以下、これらの各要件について詳述する。

[0037] (1) ハイロードメルトフローレート (HLMFR)

本発明のエチレン系重合体は、HLMFR が $1 \sim 10 \text{ g/10 分}$ 、好ましくは $3 \sim 7 \text{ g/10 分}$ 、さらに好ましくは $4 \sim 6 \text{ g/10 分}$ の範囲にあるものである。

HLMFR が 1 g/10 分 未満であると、パリソン（ブロー成形において、成形器の口金から押し出されたパイプ状の溶融ポリマー；金型内で空気圧により膨張させる以前の状態）の押出成形時に押出量が不足し、成形不安定な状態となり実用的でない。また、HLMFR が 10 g/10 分 を超えると、パリソンの溶融粘度及び溶融張力が不足するため形成不安定となり実用的でない。HLMFR は、重合の際に、重合温度や水素濃度の制御などの方法で調整することができる。例えば、重合温度を高くする、または水素濃度を高くすることにより HLMFR を高くすることができる。ここで HLMFR は、JIS K-7210 に準拠し、温度 190°C 、荷重 21.6 kg の条件で測定する。

[0038] (2) 密度

本発明のエチレン系重合体は、密度が $0.940 \sim 0.960 \text{ g/cm}^3$ 、好ましくは $0.943 \sim 0.958 \text{ g/cm}^3$ 、さらに好ましくは $0.946 \sim 0.955 \text{ g/cm}^3$ の範囲にあるものである。密度が 0.940 g/cm^3 未満であると、中空プラスチック成形品の剛性が不足し、 0.960 g/cm^3 を超えると、中空プラスチック成形品の耐久性が不足する。密度は、重合の際に α -オレフィンの種類や含有量の制御などの方法で調整することがで

きる。例えば、ポリエチレン中の α -オレフィン含有量を低くする（重合時の α -オレフィン添加量を低くする）、または同じ含有量であれば、炭素数の小さい α -オレフィンを用いることにより、密度を高くすることができる。密度は、JIS K-7112に準拠し、ペレットを温度160℃の熱圧縮成形機により熔融した後、25℃/分の速度で降温して厚み2mmのシートを成形し、このシートを温度23℃の室内で48時間状態調節した後、密度勾配管に入れて測定する。

[0039] (3) 分子量分布 (M_w/M_n)

本発明のエチレン系重合体は、ゲル透過クロマトグラフ (GPC) 測定によって得られる分子量分布 (M_w/M_n) が、2.5以上の範囲にあるものである。 M_w/M_n の上限は通常5.0である。 M_w/M_n が2.5未満であると、分子量分布が狭すぎになり耐久性が低下する。 M_w/M_n が5.0を超えると、低分子量成分が増えすぎるために、耐衝撃性が低下する。GPCの測定方法は実施例に記載したとおりである。

[0040] (4) 伸長粘度のストレインハードニングパラメーター (λ_{max})

本発明のエチレン系重合体は、伸長粘度測定によって得られるストレインハードニングパラメーター (λ_{max}) が、1.05～1.50の範囲にあるものである。この λ_{max} は、長鎖分岐数と相関があり、 λ_{max} が大きいと長鎖分岐数が多くなる。また、エチレン系重合体中の長鎖分岐数と成形性は相関を有しており、長鎖分岐が多くなると成形性が良くなる。しかし、長鎖分岐が多くなると耐クリープ性が劣る傾向を有し、成形性とは逆の相関を示す。 λ_{max} が1.05未満であると、成形性が劣るため成形不良が発生し、中空プラスチック成形品になり得ない可能性が高くなる。 λ_{max} が1.50を超えると、中空プラスチック成形品の成形性は良好なものの、耐久性は低下する。 λ_{max} の測定方法は実施例に記載したとおりである。

[0041] (5) シャルピー衝撃強度

本発明のエチレン系重合体は、シャルピー衝撃強度が7 kJ/m²以上、好ましくは8 kJ/m²以上の範囲にあるものである。シャルピー衝撃強度が7

$\text{k J} / \text{m}^2$ 未満であると、中空プラスチック成形品の耐衝撃性が不足する。シャルピー衝撃強度の上限値は特に制限ないが、通常は $30 \text{ k J} / \text{m}^2$ 以下である。シャルピー衝撃強度の測定方法は実施例に記載したとおりである。

[0042] (6) テンサイル衝撃強度

本発明のエチレン系重合体は、テンサイル衝撃強度が $130 \text{ k J} / \text{m}^2$ 以上、好ましくは $135 \text{ k J} / \text{m}^2$ 以上の範囲にあるものである。テンサイル衝撃強度が $130 \text{ k J} / \text{m}^2$ 未満であると、中空プラスチック成形品の耐衝撃性が不足する。テンサイル衝撃強度の上限値は特に制限はない。テンサイル衝撃強度の測定方法は実施例に記載したとおりである。

[0043] (7) スウェル比 (SR)

本発明のエチレン系重合体は、スウェル比が $50 \sim 65\%$ 、好ましくは、 $50 \sim 60\%$ 、最も好ましくは $50 \sim 55\%$ の範囲にあるものである。スウェル比が 50% 未満であると、中空プラスチック成形品の成形性が不足する。スウェル比が 65% を超えると、成形品の厚みのバラツキが大きくなり、また表面平滑性が低下する。スウェル比の測定方法は実施例に記載したとおりである。

[0044] (8) 全周ノッチ式引張クリープ試験の破断時間

本発明のエチレン系重合体は、全周ノッチ式引張クリープ試験の破断時間が 40 時間以上であるものである。破断時間がこの下限未満であると、中空プラスチック成形品の耐久性が不足する。全周ノッチ式引張クリープ試験による耐クリープ性の測定方法は実施例に記載したとおりである。

[0045] [11] エチレン系重合体の製造方法

以下、エチレン重合用クロム触媒、及び重合方法について詳述する。

<エチレン重合用クロム触媒>

本発明のエチレン系重合体の製造方法に用いられる触媒は、特定の無機酸化物担体 (a) にクロム化合物 (b) を担持させ、非還元性雰囲気中で焼成活性化することにより、少なくとも一部のクロム原子が 6 価となるクロム触媒である。本発明で用いる触媒は、フィリップス触媒として分類されるもので

ある。

一般的なフィリップス触媒に関しては、例えば、以下の文献に記載されており、本発明は、これらの触媒の改良に関するものである。

(i) M. P. McDaniel 著, *Advances in Catalysis*, Volume 33, 47 頁, 1985 年, Academic Press Inc.

(ii) M. P. McDaniel 著, *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, 2400 頁, 1997 年, VCH

(iii) M. B. Welch 著, *Handbook of Polyolefins: Synthesis and Properties*, 21 頁, 1993 年, Marcel Dekker

[0046] 1. 無機酸化物担体 (a)

本発明において、無機酸化物担体 (a) としては、周期律表第 2、4、13 又は 14 族の金属の酸化物を用いることができる。具体的には、マグネシア、チタニア、ジルコニア、アルミナ、シリカ、トリア、シリカーチタニア、シリカージルコニア、シリカーアルミナ又はこれらの混合物が挙げられる。

ただし、耐久性 (FNC T 等) 及び耐衝撃性が共に優れた自動車用燃料タンク用途には、無機酸化物担体として、シリカのみを用いることが好ましい。シリカ以外のものを担体として用いると、重合活性が低下する場合があります又はポリエチレン系重合体の低分子量成分が増加して、耐衝撃性が低下するおそれがある。

これらのクロム触媒に適する担体の製法、物理的性質及び特徴は、例えば以下の文献に記載されている。

(i) C. E. Marsden 著, *Preparation of Catalysts*, Volume V, 215 頁, 1991 年, Elsevier Science Publishers

(i i) C. E. Marsden 著, Plastics, Rubber and Composites Processing and Applications, Volume 21, 193 頁, 1994 年

[0047] 本発明におけるエチレン系重合用クロム触媒は、触媒粒子として高比表面積、高細孔体積を有し、特徴的な性状及び構造を有するものである。この特徴的な性状及び構造は、使用する無機酸化物担体の粒子構造及び粒子内細孔構造等を高度に制御することにより達成される。

本発明において、無機酸化物担体 (a) は、比表面積が $625 \sim 1000 \text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $650 \sim 950 \text{ m}^2/\text{g}$ 、さらに好ましくは $700 \sim 900 \text{ m}^2/\text{g}$ であるものを選択すればよい。比表面積が $625 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満の場合、低い温度、例えば $250^\circ\text{C} \sim 550^\circ\text{C}$ という温度での賦活により調製した触媒の活性が低下する。また、比表面積が $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ を超える場合、当該担体の製造が難しくなる。

[0048] 本発明の無機酸化物担体 (a) の細孔体積としては、 $1.0 \sim 5.0 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、好ましくは $1.0 \sim 3.0 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、さらに好ましくは $1.2 \sim 2.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ の範囲である。細孔体積が $1.0 \text{ cm}^3/\text{g}$ 未満の場合、重合時に重合ポリマーによって細孔が小さくなり、モノマーが拡散できなくなってしまい活性が低下する。細孔体積が $5.0 \text{ cm}^3/\text{g}$ を超える場合、当該担体の製造が難しくなる。

[0049] また、本発明の無機酸化物担体 (a) の平均粒径としては、好ましくは $10 \sim 200 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $25 \sim 180 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $35 \sim 170 \mu\text{m}$ の範囲である。上記範囲を外れると、得られたエチレン系重合体（ブロー成形製品）の耐久性及び耐衝撃性のバランスがとりにくくなる。

[0050] 無機酸化物担体 (a) の比表面積及び細孔体積は、以下の方法によって測定できる。

[0051] 無機酸化物担体 (a) は、加熱、減圧下で十分な前処理を行った後、カンタークローム社製「オートソープ 3 B 型」を用いて、液体窒素温度下で窒素の吸着等温線測定を行う。測定により得られた吸着等温線の相対圧 0.95

での吸着量から細孔体積を算出でき、また、BET多点法解析を実施して比表面積を算出することができる。更に、細孔構造を円筒と仮定することで、下記式(1)に従い平均細孔径を算出することができる。式(1)において、 D_{ave} は平均細孔径を、 V_{total} は細孔体積を、SBETはBET多点法による比表面積を示す。

$$D_{ave} = 4 V_{total} / SBET \quad \text{式(1)}$$

更にBJH法解析によりメソ孔分布を求め、指定範囲の細孔容量を算出することができる。

[0052] 本発明においては、上述のような無機酸化物担体(a)を製造する方法は、特に限定されないが、例えば、シリカ微粒子の混合スラリーを噴霧造粒して製造する方法が挙げられる。

得られる無機酸化物担体(a)の粒子構造は、噴霧造粒時のノズル径、噴霧速度、原料濃度、原料組成等、従来公知の噴霧造粒条件を適宜選択することによって調整することが可能である。このような製造方法によって、高比表面積、高細孔体積をもつシリカが得られる例として、米国特許第5232883号等に記載されている方法が挙げられる。

[0053] 2. クロム化合物(b)

本発明においては、上記無機酸化物担体(a)にクロム化合物(b)を担持させる。クロム化合物(b)としては、担持後に非還元性雰囲気で焼成活性化することにより少なくとも一部のクロム原子が6価となる化合物であればよい。クロム化合物(b)としては、例えば、酸化クロム、クロムのハロゲン化物、オキシハロゲン化物、クロム酸塩、重クロム酸塩、硝酸塩、カルボン酸塩、硫酸塩、クロム-1,3-ジケト化合物、クロム酸エステル等が挙げられる。

具体的には、三酸化クロム、三塩化クロム、塩化クロミル、クロム酸カリウム、クロム酸アンモニウム、重クロム酸カリウム、硝酸クロム、硫酸クロム、酢酸クロム、トリス(2-エチルヘキサノエート)クロム、クロムアセチルアセトネート、ビス(tert-ブチル)クロメート等が挙げられる。

なかでも三酸化クロム、酢酸クロム、クロムアセチルアセトネートが好ましい。酢酸クロム、クロムアセチルアセトネートのような有機基を有するクロム化合物を用いた場合でも、後に述べる非還元性雰囲気での焼成活性化によって有機基部分は燃焼し、最終的には三酸化クロムを用いた場合と同様に、無機酸化物担体表面の水酸基と反応し、少なくとも一部のクロム原子は6価となってクロム酸エステルの構造で固定化される。このことは、例えば以下の文献に記載されている。

(i) V. J. Ruddickら著, J. Phys. Chem., Volume 100, 11062頁, 1996年

(ii) S. M. Augustineら著, J. Catal., Volume 161, 641頁, 1996年

[0054] 無機酸化物担体(a)へのクロム化合物(b)の担持は、含浸、溶媒留去、昇華等の公知の方法によって行うことができ、使用するクロム化合物の種類によって適当な方法を用いればよい。その際、クロム化合物(b)の担持量は、クロム原子として担体に対して、好ましくは0.5~5.0重量%、より好ましくは0.6~4.0重量%、さらに好ましくは0.7~3.0重量%である。

[0055] 3. クロム以外の金属含有炭化水素化合物(c)

本発明に係るエチレン系重合体の製造に際しては、エチレン重合活性、 α -オレフィンとの共重合性や得られるエチレン系重合体の分子量、分子量分布を調節するために、クロム化合物担持前、又はクロム化合物担持後、あるいはクロム化合物と同時に、クロム以外の金属含有炭化水素化合物(c)を担持させることが好ましい。金属元素としては、元素周期表の1族、2族、3族、13族であるものが選ばれる。これらの金属元素の中でもアルミニウムが最も好まれる。金属含有炭化水素化合物1分子中に含まれる炭素の数は2~30個であり、また水素の数は5~100個である。

[0056] クロム以外の金属含有炭化水素化合物(c)の具体例としては、例えば、アルミニウムトリsec-ブトキシドのようなアルミニウム化合物、チタン

テトライソプロポキシドのようなチタン化合物、ジルコニウムテトラブトキシドのようなジルコニウム化合物、ジアルキルマグネシウムのようなマグネシウム化合物が挙げられるが、 α -オレフィンとの共重合性や得られるポリエチレンの分子量、分子量分布を調節するために、好ましく用いられるのはアルミニウムトリsec-ブトキシドである。

これらの方法は、例えば、以下の文献に記載されている。

(i) C. E. Marsden 著, *Plastics, Rubber and Composites Processing and Applications*, Volume 21, 193頁, 1994年

(ii) T. Pullukatら著, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, Volume 18, 2857頁, 1980年

(iii) M. P. McDanielら著, *J. Catal.*, Volume 82, 118頁, 1983年

[0057] 触媒中に含まれるクロム以外の金属含有炭化水素化合物(c)中の各金属は、好ましくは0.5~5.0重量%、より好ましくは0.7~4.5重量%、さらに好ましくは0.9~4.0重量%である。また、触媒中に含まれる炭素と水素の総和量は、好ましくは0.5~20.0重量%、より好ましくは0.5~15.0重量%である。

[0058] 本発明においては、クロム化合物とアルミニウム化合物を無機酸化物担体に担持させた触媒前駆体(d)が好適に用いられる。なお、賦活した後に、アルミニウム化合物で担体进行处理すること、すなわち賦活の後にアルミニウム化合物を担持させたクロム化合物／アルミニウム化合物担持触媒の形態は、以下の理由から好ましくない。

触媒コストの面では、通常のフィリップス触媒にアルミニウム化合物进行处理する分の費用がかかり、触媒コストが高くなる。また、触媒設備の面からもプラントスケールでアルミニウム化合物処理をするためには、アルミニウム化合物の担持反応、溶媒乾燥ができるプラントの設備が必要となる。さらに焼成活性化したクロム触媒は、酸素、水によって容易に不活性化されてし

まうため、窒素、アルゴンなどの不活性雰囲気下で保存する必要があり、プラントスケールでアルミニウム化合物処理を行う操作は容易ではない。

[0059] また本発明に際しては、エチレン重合活性、 α -オレフィンとの共重合性や得られるエチレン系重合体の分子量、分子量分布を調節するためにケイフッ化アンモニウムのようなフッ素含有塩類等をクロム化合物担持前、又はクロム化合物担持後、あるいはクロム化合物と同時に担持してもよい。

[0060] 4. 焼成活性化（賦活）方法

焼成活性化は、水分を実質的に含まない非還元性雰囲気下、例えば、酸素又は空気下で行うことができる。この際、不活性ガスを共存させてもよい。焼成活性化では、好ましくは、モレキュラーシーブス等を流通させ十分に乾燥した空気を用い、流動状態下で行う。M. P. McDaniel 著, *Advances in Catalysis, Volume 33*, 47頁, 1985年, Academic Press Inc. 文献中のFIG. 9. に示されているように、500℃以上の賦活温度で触媒活性が発現することが一般的に知られている。特にこの図において、800～900℃の賦活温度で高活性になることが示されており、当業者にとって、このような賦活条件が技術常識となっている。

[0061] 焼成活性化を行う反応器については、米国特許出願公開第2005/0255987号明細書の実施例に、ベンチ／プラントスケールでのクロム触媒の活性化の方法が開示されている。またH. Schonfelderら著, *Reaction Kinetics and the Development of Catalytic Processes, Volume 122*, 255頁には、プラントスケールの賦活反応器の形状、大きさの例が開示されている。

[0062] 従来、クロム化合物を含む無機酸化物担体の焼成活性化は、非還元性雰囲気下あるいは、不活性ガス雰囲気下で室温から炉内の温度を上げることによって行う。無機酸化物担体に含まれている物理吸着水を除去するために、不活性ガス化で室温から接触温度を上げ、目的の接触温度に達する途中の温度

で、非還元性雰囲気下に切り替える方法が好まれる。接触温度が上昇した状態で酸素が存在した時、クロム化合物中の炭素、水素による燃焼による発熱がおこるために、接触温度が急上昇し接触温度をコントロールすることが難しくなる。この炭化水素燃焼による接触温度上昇の効果はクロム化合物以外の金属含有炭化水素化合物を含むと、さらに顕著になる。

[0063] ここで述べる「接触温度」とは、この触媒流動層を測定した温度であり、触媒がこの温度でガスと接触していることを表す。この触媒流動層の温度分布は一定であるので、触媒流動層のどの点を測定してもかまわないが、触媒流動層の中心の温度を採用するのが好ましい。

[0064] 本発明において、クロム化合物を担持させた触媒前駆体（d）の焼成を、接触温度を200～500℃に保つように、導入される酸素の濃度を調整しながら行う工程を含むものである。酸素濃度を調整することにより、触媒中に含まれる炭化水素部分の燃焼による接触温度上昇を抑えることができ、接触温度を上記範囲に保つ。この方法によって得られた触媒をエチレン重合することにより、低い焼成温度であっても良い流動性と溶融張力をもつポリエチレンを製造できる。

[0065] 本発明において、焼成活性化は、250℃～550℃、好ましくは275～530℃、さらに好ましくは300～500℃、具体的には300～425℃の温度にて、好ましくは30分～48時間、より好ましくは1時間～36時間、さらに好ましくは2時間～24時間行う。この焼成活性化により、無機酸化物担体に担持されたクロム化合物のクロム原子の少なくとも一部が6価に酸化されて担体上に化学的に固定される。従来のクロム担持触媒では焼成活性化を550℃未満で行うと、重合活性が急激に低下するが、本発明の触媒では550℃未満でも高い活性があることが大きな特徴である。

なお本発明において、焼成活性化を250℃未満で行うと重合活性は低下し、900℃を超える温度で焼成活性化を行うと、シンタリングが起こり、活性が低下する。また、550℃を超える温度で焼成活性化を行うと、重合体の分子量分布が狭くなり、耐衝撃性は向上するものの耐久性が低下し、自

動車用燃料タンク用途には適さなくなる。

[0066] 米国特許第5 2 3 2 8 8 3号明細書には、 $700\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の非常に大きな比表面積と、約 $1.6\text{ cm}^3/\text{g}$ の比較的大きな細孔体積を有するシリカにクロムを担持して、 800°C 以上という高賦活温度で活性化した触媒による重合が例示されているが（例1）、低賦活温度でも高活性な触媒であるという知見は得られていない。

また、米国特許第3 9 7 8 0 0 2号明細書には、比表面積、細孔体積を大きくしたシリカを担体として用いることにより、フィリップス触媒にした時の活性が高くなることが例示されている（テーブル1、11）。しかしながら、ここで例示されているフィリップス触媒の賦活温度は 600°C 以上の高温であり、活性の向上についてそれほど大きな効果の差が現れていない。

[0067] 一方、本発明は、特定の比表面積、細孔体積をもつ担体を $250^\circ\text{C}\sim 550^\circ\text{C}$ の低温にて賦活した触媒でも高重合活性を示すことができる。低温で賦活化したフィリップス触媒を用いると、分子量が広がったエチレン系重合体を得られるため、本発明の方法によって得られるエチレン系重合体は、耐久性に優れたものとなる。

[0068] 次に、エチレン重合用クロム触媒の製造方法（賦活方法）について具体的に説明する。

（1）第1の工程：不活性雰囲気下での焼成工程

第1の工程は不活性雰囲気下中で焼成を行う工程である。不活性雰囲気中、室温にて昇温を開始する。接触温度を $100\sim 360^\circ\text{C}$ の任意の温度まで上昇させる。この接触温度は $120\sim 320^\circ\text{C}$ が好ましく、 $140\sim 250^\circ\text{C}$ がさらに好ましい。このとき接触温度は連続的に上昇させてもよいし、ある温度でホールドさせ段階的に上昇させてもよいし又は一時的に接触温度を下げてよい。この接触温度上昇の方法には特に制約はない。不活性雰囲気下中で $100\sim 360^\circ\text{C}$ で連続的に保持する時間は5分～48時間であり、好ましくは30分～36時間、特に好ましくは1時間～24時間である。また、接触温度を上昇させる際の昇温速度に関しては特に制約を設けないが、

1～200℃/h、好ましくは5～150℃/h、さらに好ましくは10～100℃/hであることが望ましい。

[0069] (2) 第2の工程：酸素濃度を調整しながら焼成を行う工程

第2の工程は酸素濃度を調整しながら焼成を行う工程である。酸素導入開始から酸素濃度調整終了までを第2工程とする。不活性雰囲気下で加熱した活性前触媒に酸素を導入すると触媒が酸素燃焼され接触温度が上昇するが、その接触温度が200～500℃、好ましくは250～480℃、さらに好ましくは280～430℃の範囲になるように酸素を導入する。接触温度が500℃を超えると、6価クロム含有量が減り、本発明の流動性、溶融張力が改善されたポリエチレンが得られない。酸素導入開始時の酸素濃度は2%以下であることが好ましく、1%以下であることがさらに好ましい。また、酸素導入開始時の接触温度は200～450℃、好ましくは250～420℃、さらに好ましくは300～400℃である。酸素を上昇させ、この工程の最終時は酸素濃度が好ましくは5～50%、より好ましくは10～40%、さらに好ましくは15～30%とする。具体的には、この工程の最終時は空気を導入していることが最も好ましい。酸素濃度を調整しながら焼成を行うこの工程は5～72時間であることが好ましい。導入酸素濃度を上げる際、酸素濃度を連続的に増加させてもよいし、段階的に上昇させてもよいし、あるいは、一時的に酸素濃度を下げてもよい。またガス流動を中断と開始を繰り返し（断続的に）行ってもよい。また、接触温度に関しても、所望の一定温度でホールドさせてもよいし、多段階的に上昇させてもよい。また、接触温度を上昇させる際の昇温速度に関しては特に制約を設けないが、1～200℃/h、好ましくは5～150℃/h、さらに好ましくは10～100℃/hであることが望ましい。酸素及び不活性ガス混合物の酸素濃度と接触温度の間には特に制約を設けない。

[0070] この第2の工程の具体的な接触温度と導入酸素濃度の具体的な調節方法としては以下のようなものがあげられる。

1. 低温ホールドで酸素濃度を徐々に段階的に上げる。例えば、250℃

～370℃の所望の接触温度でホールドした状態で、酸素濃度を段階的に（例えば1%ずつ）上げる。

2. 低温ホールドで酸素濃度を徐々に連続的に上げる。例えば、250℃～370℃の所望の接触温度でホールドした状態で、酸素濃度を連続的に（例えば1%/hの昇温速度で）上げる。

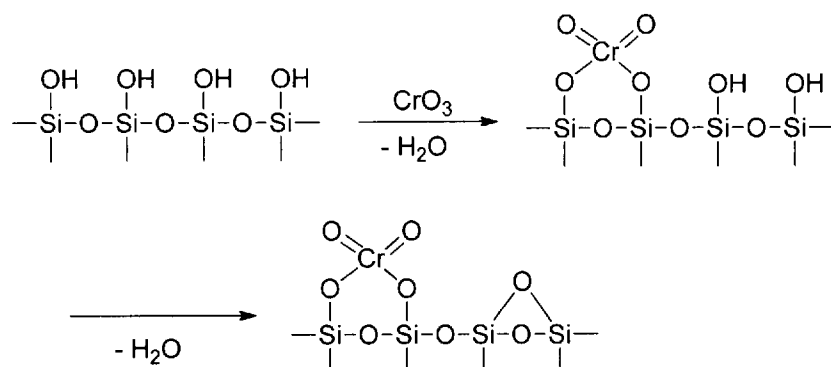
3. 低温ホールドを2段階に分け、各段で酸素濃度を徐々に上げる。例えば、250℃～320℃の所望の接触温度でホールドした状態で、酸素濃度を段階的に（例えば1%ずつ）上げる。その後、320℃～370℃の所望の接触温度まで昇温しその温度でホールドした状態で、さらに酸素濃度を段階的に（例えば1%ずつ）上げる。

4. 低温ホールドを多段階に細かく分け、低酸素濃度で温度を徐々に上げる。例えば、250℃～300℃の所望の接触温度でホールドした状態で、酸素濃度を段階的に（例えば0.5%ずつ）上げる。その後、300℃～350℃の所望の接触温度まで昇温しその温度でホールドした状態で、さらに酸素濃度を段階的に（例えば0.5%ずつ）上げる。その後、350℃～375℃の所望の接触温度まで昇温しその温度でホールドした状態で、さらに酸素濃度を段階的に（例えば0.5%ずつ）上げる。その後、375℃～400℃の所望の接触温度まで昇温しその温度でホールドした状態で、さらに酸素濃度を段階的に（例えば0.5%ずつ）上げる。

[0071] クロム化合物として三酸化クロムを用いたとき、賦活操作によっておこる反応を以下に示す。

[0072]

[化1]



[0073] シリカ表面のシラノール基と三酸化クロムが反応しクロム酸エステル構造となり、さらに高温での賦活によってシラノール基の脱水を起こす。クロム化合物として、酢酸クロムやトリス（アセチルアセトナート）クロムなどのクロム化合物を用いた場合でも、酸素存在下の賦活によってカルボキシル基やアセチルアセトナート基のような有機基の部分は燃焼してしまい、最終的には三酸化クロムの場合と同様のクロムエステル構造になる。このクロムエステル構造がエチレン重合を行う際における活性前駆体として考えられている。しかしながら、このエステル構造は水と反応して加水分解することにより CrO_3 となり、 $\text{CrO}_3 \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3 + 3/2 \text{O}_2$ の反応が起こって不活性な酸化クロム（III） Cr_2O_3 になる。そこで、賦活を行う際には流通ガスの水分管理には十分に注意しなければならない（流通ガスの露点は -80°C 以下であることが望ましい）。

[0074] 本発明は、クロム触媒の賦活を $250^\circ\text{C} \sim 550^\circ\text{C}$ の低温度で行う際、触媒中に含まれる炭化水素部分の燃焼によって過度の接触温度上昇スパイクが起こらないように酸素濃度を調整することで流動性、成形性が改善したポリエチレンが得られる。賦活後に得られたクロム触媒についてクロムの価数を分析してみると、接触温度上昇スパイクをした触媒は、温度スパイクを起していない触媒に比べて、6価クロムの割合が小さいことがわかった。この原因として以下のように考えられる。賦活の際、先に示したようにシラノール

基の脱水反応が起こっているが、接触温度上昇により脱水反応が急激に進行し、流通ガスによる水分除去能力を超える水分量が触媒系中に残ってしまう。その結果、クロム酸エステル構造の脱水反応が引き起こされている。この触媒の性質の違いが重合した際に得られるポリエチレンの特性の違いを生み出しているものと考えられる。本発明において、6価クロムの含量は好ましくは70%~100%、より好ましくは75%~100%である。

[0075] (3) 第3の工程：一定の酸素濃度下での焼成活性化

第2の工程の後、終了時の導入酸素濃度を一定にした状態で、250~550℃の接触温度で、5分~72時間、好ましくは30分~54時間、さらに好ましくは1時間~36時間行うことが好ましい。この工程の接触温度は、好ましくは300~500℃、より好ましくは320~450℃、さらに好ましくは350~420℃である。この焼成活性化により、無機酸化物担体に担持されたクロム化合物のクロム原子が少なくとも一部は6価に酸化されて担体上に化学的に固定される。500℃を超えて賦活を行うと、本発明の流動性改善、溶融張力の改善効果があらわれない。また、300℃を下回ると、触媒活性が十分にでない。また、接触温度を上昇させる際の昇温速度に関しては特に制約を設けないが、1~200℃/h、好ましくは5~150℃/h、さらに好ましくは10~100℃/hであることが望ましい。

[0076] 本発明で得られるクロム担持触媒は、上記したように、焼成終了後のクロムの価数について、全クロム含量に対する6価クロムの割合が70%~100%である。このときのクロム含量はICP測定で得られるものである。

[0077] <重合方法>

本発明においては、比較的低い温度で焼成活性化（賦活）したクロム触媒を用い、エチレン単独重合またはエチレンと α -オレフィンとの共重合を行ってエチレン系重合体を製造する。

[0078] エチレン系重合体の製造を行うに際しては、スラリー重合、溶液重合のような液相重合法あるいは気相重合法など、いずれの方法も採用することができる。

液相重合法は、通常炭化水素溶媒中で行う。炭化水素溶媒としては、例えば、プロパン、*n*-ブタン、イソブタン、*n*-ペンタン、イソペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの不活性炭化水素の単独又は混合物が用いられる。

[0079] また、気相重合法は、不活性ガス共存下にて、流動床、攪拌床等の通常知られる重合法を採用でき、場合により重合熱除去の媒体を共存させる、いわゆるコンデンシングモードを採用することもできる。

[0080] 液相又は気相重合法における重合温度は、一般的には0～300℃であり、実用的には20～200℃、好ましくは50～180℃、さらに好ましくは70～150℃である。反応器中の触媒濃度及びエチレン濃度は、重合を進行させるのに十分な任意の濃度でよい。例えば、触媒濃度は、液相重合の場合、反応器内容物の重量を基準にして、約0.0001～約5重量%の範囲とすることができる。同様にエチレン濃度は、気相重合の場合、全圧として0.1～10MPaの範囲とすることができる。

[0081] エチレンと共存させる水素とエチレンの濃度比又は分圧比は、水素とエチレンの濃度又は分圧を変えることによって、容易に調整することができる。水素は、連鎖移動剤としての働きも有するので、濃度比 (H_c/E_{Tc}) 又は分圧比 (H_p/E_{Tp}) を変えた場合、同一HLMFRの製品を得るためには、重合温度も変えなければならない。すなわち、 H_c/E_{Tc} 又は H_p/E_{Tp} を上げた場合には、重合温度を下げ、 H_c/E_{Tc} または H_p/E_{Tp} を下げた場合には、重合温度を上げなければならない。ただし、水素濃度又は分圧の絶対値によるので同一HLMFRの製品を得るためには、必ず重合温度を変える必要があるわけではない。

[0082] 本発明の方法により、エチレンの重合を行うに際し、モノマーとして、 α -オレフィンと共重合することが好ましい。 α -オレフィンとしては、例えば、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテンなどを単独又は2種類以上反応器に導入して共重合を行う。好ましくは1-ブテン、1-ヘキセン、さらに好ましくは1-ヘキセンがコ

モノマーとして好適に用いられる。得られるエチレン系重合体（ポリエチレン系樹脂）中の α -オレフィン含量は、15 mol%以下、好ましくは10 mol%以下が望ましい。

[0083] 得られたエチレン系重合体は、次いで混練することも好ましい。混練は単軸又は二軸の押出機又は連続式混練機を用いて行われる。上記の方法により製造されたエチレン系重合体は、1種類でも複数種類を混合して使用してもよく、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って所望の成形品とすることができる。本発明で製造されるエチレン系重合体粒子は、そのきわめて良好な粉体粒子性状を活用することにより、ペレット化を経ることなく、直接各種成形機に供給して成形を行って所望の成形品とすることも可能であり、ペレット化の工程を省略することが可能であるので省エネルギー化の観点で非常に好ましい。

[0084] 本発明で製造されるエチレン系重合体の粒子とは、上述のエチレン重合用触媒を使用してエチレン系重合体の製造を重合反応槽内で行った直後の重合粒子形態を保持したままの状態をいい、重合反応終了後に溶媒等を乾燥留去させる程度に必要な150℃程度の温度、好ましくは130℃程度の温度、更に好ましくは110℃程度の温度より高温で処理されることの無い状態のエチレン系重合体粒子のことをいう。

本発明のエチレン系重合体の粒子嵩密度は、0.20～0.60 g/cm³であることが好ましく、より好ましくは0.22～0.55 g/cm³、更に好ましくは0.25～0.50 g/cm³である。また、目開き177 μ mの篩を通過する粒子が全体の0.8重量%以下、好ましくは0.5重量%以下、更に好ましくは0.3重量%以下である。下限は0重量%であることはいうまでもない。目開き40 μ mの篩を通過する粒子が全体の0.8重量%より多くなると、气流輸送時の微粉拡散による汚染が問題となり、また静電気による器壁への付着が酷くなるので好ましくない。

[0085] 本発明のエチレン系重合体及びエチレン系重合体粒子には、必要に応じて

、常法に従い、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。

[0086] 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。

[0087] 本発明に係る重合方法によれば、高活性で重合が行われ、同一規格の成形品を安定的に連続生産することができる。従って、本発明のエチレン系重合体の重合方法は、一定品質のポリエチレン系樹脂を連続生産するのに好適な優れた方法である。

[0088] 本発明に係る重合方法としては、反応器を一つ用いてエチレン系重合体を製造する単段重合だけでなく、分子量分布を広げるために少なくとも二つの反応器を連結させて多段重合を行うこともできる。多段重合の場合、二つの反応器を連結させ、第一段の反応器で重合して得られた反応混合物を続いて第二段の反応器に連続して供給する二段重合が好ましい。第一段の反応器から第二段の反応器への移送は、差圧により連結管を通して、第一段反応器からの重合反応混合物の連続的排出により行われる。

[0089] 第一段反応器で高分子量成分、第二段反応器で低分子量成分を、又は第一段反応器で低分子量成分、第二段反応器で高分子量成分を、それぞれ製造するいずれの方法でもよいが、第一段反応器で高分子量成分、第二段反応器で低分子量成分を製造する方が、第一段から第二段への移行にあたり中間の水素のフラッシュタンクを必要としないため、生産性の面で、より好ましい。

[0090] 第一段においては、エチレン単独又は必要に応じて α -オレフィンとの重合を、水素濃度のエチレン濃度に対する重量比又は分圧比 (H_c/E_{Tc} 又は H_p/E_{Tp})、重合温度又は両者により分子量を調節しながら、また α -オレフィン濃度のエチレン濃度に対する重量比又は分圧比により密度を調節しながら、重合反応を行う。

[0091] 第二段においては、第一段から流れ込む反応混合物中の水素及び同じく流れ込む α -オレフィンがあるが、必要に応じて、それぞれ新たな水素、 α -オレフィンを加えることができる。したがって、第二段においても、水素濃度のエチレン濃度に対する重量比もしくは分圧比 (H_c/E_{Tc} もしくは H_p/E_{Tp})、重合温度又は両者により分子量を調節しながら、また α -オレフィン濃度のエチレン濃度に対する重量比又は分圧比により密度を調節しながら重合反応を行うことができる。

[0092] [111] 中空成形品

本発明の中空成形品は、本発明のエチレン系重合体からなる層を少なくとも1層有する構造、好ましくは多層有する構造のものであるが、本発明のエチレン系重合体からなる単層構造のものであってもよい。中空成形品が多層構造の場合、浸透低減遮断層を有するのが好ましく、浸透低減遮断層には、通常バリアー層が用いられる。

[0093] 本発明の中空成形品の層構造が2層以上であるとき、最内層と最外層が本発明のエチレン系重合体からなるのが好ましい。

本発明の中空成形品は、少なくとも1層のバリアー層を存在させて、揮発性物質の浸透を減らし且つ該バリアー層が極性の遮断ポリマーから構成されている浸透低減遮断層を含む多層構造が好ましい。例えば、プラスチック燃料タンクの壁を多層構造とすると、バリアー層（それ単独では成形性および機械強度が十分ではない）を、本発明のエチレン系重合体からなる2層の間に固定化できるという利点がある。結果として、特に共押出ブロー成形中に、本発明のエチレン系重合体を2層以上有する材料の成形性は、主として本発明のエチレン系重合体の改良された成形性の影響を受けて改善される。さ

らに、本発明のエチレン系重合体の改良された性能は、材料の機械強度に極めて重要な影響を及ぼすので、本発明の中空成形品の強度を顕著に増大させることが可能となる。

また、本発明の中空成形品においては、フッ素化、表面被覆またはプラズマ重合等の処理により、本発明のエチレン系重合体からなる層の表面に基層を被覆するようにしてもよい。

[0094] 本発明の中空成形品は、内側から最内層、接着層、バリアー層、接着層、再生材層、最外層の順に積層されている4種6層の中空成形品であることが好ましい。バリアー層を接着層で挟むことにより、高度なバリアー性が発揮される。最外層と接着層の間に再生材層を有することにより、原材料費の削減によるコストダウンおよび中空成形品の剛性の保持という効果が発揮される。

[0095] 以下に、上記態様における各層の構成、層構成比について詳細に説明する。

[0096] (1) 中空成形品の層構成

1. 最外層

本発明の中空成形品の最外層を構成する樹脂(A)は、本発明のエチレン重合用クロム触媒を用いて重合を行うことにより製造された本発明のエチレン系重合体である。

[0097] 2. 最内層

本発明の中空成形品の最内層を構成する樹脂(B)は、本発明のエチレン重合用クロム触媒を用いて重合を行うことにより製造された本発明のエチレン系重合体であり、上記樹脂(A)と同じであってもよいし、また異なるものであってもよい。

[0098] 3. バリアー層

本発明の中空成形品のバリアー層を形成する樹脂(C)は、エチレンビニルアルコール樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂等から選ばれるものであるが、特にエチレン

ビニルアルコール樹脂からなることが好ましい。エチレンビニルアルコール樹脂は、ケン化度が、好ましくは93%以上、より好ましくは96%以上で、エチレン含量が、好ましくは25～50モル%である。

[0099] 4. 接着層

本発明の中空成形品の接着層を形成する樹脂(D)は、不飽和カルボン酸またはその誘導体によりグラフト変性した高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン等から選ばれるものであるが、特に不飽和カルボン酸またはその誘導体によりグラフト変性した高密度ポリエチレンからなることが好ましい。

不飽和カルボン酸またはその誘導体の含有量は、接着剤層中、好ましくは0.01～5重量%、より好ましくは0.01～3重量%、さらに好ましくは0.01～1重量%である。不飽和カルボン酸またはその誘導体の含有量が0.01重量%未満であると十分な接着性能が発現せず、5重量%を超えると接着性に寄与しない不飽和カルボン酸が接着性に悪影響を与える。

[0100] 5. 再生材層

本発明の中空成形品の再生材層を形成する樹脂は、最外層を形成するポリエチレン樹脂(A)、最内層を形成するポリエチレン樹脂(B)、バリア層を形成する樹脂(C)および接着層を形成する樹脂(D)を含む組成物である。

樹脂(A)～樹脂(D)の各成分は新品を使用することもできるし、樹脂(A)～樹脂(D)の成分からなる各層を含む多層積層体のスクラップ、バリ等の不要部分を回収、再利用してこのようなりサイクル品を各成分の成分原料とすることもできる。例えば、一旦成形され、使用されて利用済みの中空プラスチック成形品(自動車用燃料タンク製品等)を粉砕してなるリグラインド樹脂が用いられる。リサイクル品を使用する場合、樹脂(A)～樹脂(D)のすべての成分を全量リサイクル品から供給することもできるし、新品と混合して使用することもできる。

多層積層体を作製する際に発生した成形バリや未使用パリソンをリサイク

ル材として使用する場合、各種成分の相溶性が低下することがあるので、相溶化剤や接着層を構成する樹脂をさらに混合してもよい。

[0101] 6. 中空成形品の層構成比

本発明の中空成形品の各層の厚み構成は、厚み比で、最外層が10～30%、最内層が20～50%、バリアー層が1～15%、接着層が1～15%、および再生材層が30～60%（ただし全ての層厚み構成比の合計が100%）であることが好ましい。

最外層の層構成比は、中空成形品の総厚みに対して、好ましくは10～30%、より好ましくは10～25%、さらに好ましくは10～20%である。最外層の層構成比が10%未満であると、衝撃性能が不足し、30%を超えると中空成形品の成形安定性が損なわれる。

最内層の層構成比は、中空成形品の総厚みに対して、好ましくは20～50%、より好ましくは35～50%、さらに好ましくは40～50%である。最内層の層構成比が20%未満であると、中空成形品の剛性不足が顕在化し、50%を超えると中空成形品の成形安定性が損なわれる。

バリアー層の層構成比は、中空成形品の総厚みに対して、好ましくは1～15%、より好ましくは1～10%、さらに好ましくは1～5%である。バリアー層の層構成比が1%未満であると、バリアー性能が不満足であり、15%を超えると衝撃性能が不足する。

接着層の層構成比は、中空成形品の総厚みに対して、好ましくは1～15%、より好ましくは1～10%、さらに好ましくは1～5%である。接着層の層構成比が1%未満であると、接着性能が不満足であり、15%を超えると中空成形品の剛性不足が顕在化する。

再生材層の構成比は、中空成形品の総厚みに対して、好ましくは30～60%、より好ましくは35～50%、さらに好ましくは35～45%である。再生材層の層構成比が30%未満であると、中空成形品の成形安定性が損なわれ、60%を超えると衝撃性能が不足する。

[0102] (2) 中空成形品の製造、および製品或いは用途

本発明の中空成形品の製造方法については、特に限定されず、通常、従来から公知の多層中空成形機を用いた押出ブロー成形法等が用いられる。例えば、複数の押出機で各層の構成樹脂を加熱溶融させた後、多層のダイにより溶融パリソンを押し出し、次いでこのパリソンを金型で挟み、パリソンの内部に空気を吹き込むことにより、多層の中空成形品が製造される。

[0103] さらに、本発明の中空成形品には、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。

[0104] また、本発明の中空成形品の用途としては、例えば、自動車用燃料タンク、各種燃料タンク、灯油缶、ドラム缶、薬品用容器、農薬用容器、溶剤用容器、各種プラスチックボトル等が挙げられ、特に自動車用燃料タンクとして用いられることが最も好ましい。

[0105] 本発明で製造されたエチレン系重合体は、成形性、耐久性に優れ、且つ耐衝撃性及び剛性のバランスに優れており、特に中空プラスチック成形品に適し、耐久性（F N C T等）と耐衝撃性が共に高く、両特性のバランスに優れている。その用途としては、例えば、燃料タンク、灯油缶、ドラム缶、薬品用容器、農薬用容器、溶剤用容器、又はプラスチックボトルが挙げられる。好適なのは燃料タンクであり、特に自動車用燃料タンクに好ましく用いることができる。

実施例

[0106] 以下において、実施例及び比較例を挙げて本発明をさらに詳細に説明し、本発明の卓越性と本発明の構成における優位性を実証するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。

[0107] <各種測定方法>

実施例及び比較例において、使用した測定方法は以下の通りである。

1. 担体粒子の物性測定方法

(1) レーザー回折散乱法による担体粒子の粒径分布の測定

装置名「MICROTRAC MT3000II型」(日機装社製)を用い、屈折率：粒子1.81、分散媒1.33(0.2重量%ヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液)、超音波照射40W、120秒の条件にて測定した。

(2) 比表面積、細孔体積の測定

各担体試料は、加熱、減圧下で十分な前処理を行った後、カンタークローム社製「オートソープ3B型」を用いて、液体窒素温度下で窒素の吸着等温線測定を行った。得られた吸着等温線の相対圧0.95での吸着量から細孔体積を算出し、BET多点法解析を実施して比表面積を算出した。更に、細孔構造を円筒と仮定することで、下記式(1)に従い平均細孔径を算出した。式(1)において、 D_{ave} は平均細孔径を、 V_{total} は細孔体積を、 S_{BET} はBET多点法による比表面積を示す。

$$D_{ave} = 4 V_{total} / S_{BET} \quad \text{式(1)}$$

更にBJH法解析によりメソ孔分布を求め、指定範囲の細孔容量を算出した。

[0108] 2. 触媒の物性測定方法

(1) 6価クロム含量測定

触媒試料0.2gを秤量して100mLビーカーに入れ、超純水50mLにて30分温水抽出を行った。冷却後、ろ過操作を行いろ液を100mLに定容し、その液を検体として、ICP装置にて定量を行った。

[0109] 3. エチレン系重合体の物性測定方法

(1) メルトフローレート

JIS K6922-2(1997)に準拠し、温度190℃、荷重21.6kgで、ハイロードメルトフローレート(メルトフローレート)として測定した。

[0110] (2) 密度

JIS K6922-1(1997)に準拠し測定した。

[0111] (3) 分子量分布

ゲル透過クロマトグラフ（GPC）により測定される分子量分布（ M_w/M_n ）を求めた。以下のGPC測定を行ない、数平均分子量（ M_n ）及び重量平均分子量（ M_w ）を求めて分子量分布（ M_w/M_n ）を算出し求めた。

[ゲル透過クロマトグラフ（GPC）測定条件]

装置：Waters社製150Cモデル

カラム：Shodex-HT806M

溶媒：1，2，4-トリクロロベンゼン

温度：135℃

単分散ポリスチレンフラクションを用いてユニバーサル評定を行った。

M_w の M_n に対する比率（ M_w/M_n ）で示される分子量分布（ M_w/M_n が大きいほど分子量分布が広い）については、「サイズ排除クロマトグラフィー（高分子の高速液体クロマトグラフィー）」（森定雄著，共立出版，96頁）に記載された分子量と検出器感度の式に、 n -アルカン及び $M_w/M_n \leq 1.2$ の分別直鎖ポリエチレン系樹脂のデータを当てはめて、次式で示される分子量 M の感度を求め、サンプル実測値の補正を行なった。

$$\text{分子量 } M \text{ の感度} = a + b/M$$

$$(a, b \text{ は定数で、} a = 1.032, b = 189.2)$$

[0112] (4) 伸長粘度測定及び伸長粘度比（ λ_{max} ）

インテスコ社製「キャピラリーレオメーター」を使用し、温度190℃にて3mmφ×15mmLのキャピラリーを使用し、ピストン速度20mm/分の条件で試験片を作成した。東洋精機製作所社製メルテンレオメーターを使用し、予熱時間15分とし、温度170℃、歪み速度0.1/sで伸長粘度を測定した。時間 t と伸長粘度 η の両対数グラフにおいて得られた粘度成長曲線には、ストレインハードニング（歪み硬化）が生じる場合、図1に示すように、線形部と非線形部がある。非線形部の最大伸張粘度 $\eta_{E, max}$ と、 $\eta_{E, max}$ を与える時間での線形部での推測粘度 $\eta_{L, max}$ との比を λ_{max} とし、伸長粘度における非線形性の大きさを表す指標とした。

$$\lambda_{max} = \eta_{E, max} / \eta_{L, max}$$

[0113] (5) スウェル (HLMFR・SR)

上記ハイロードメルトフローレート (HLMFR) の測定時に押出したストランドが冷却固化した後に、ポリマーが出始めた方の先端から 1.2 cm の位置のストランドの径 (D) を測定した。HLMFR 測定のオリフィス径 (D_0) を使い、HLMFR・SR (%) は次式で定義される。

$$\text{HLMFR} \cdot \text{SR} (\%) = (D - D_0) / D_0 \times 100$$

[0114] (6) 曲げ弾性率

JIS K7106 (2004 年版) に準拠し、東洋精機 (株) 製のステイフネスメーターにて、スパン間 30 mm、つかみ部 30 mm、全曲げモーメントが 6 kgf・cm の条件で、60℃/分 で片持ち曲げ応力を測定した。なお試験片は、ペレットを温度 160℃ の熱圧縮成形機により熔融後 25℃/分の速度で高温し、厚み 2 mm のシートに成形した。このシートを温度 23℃ の室内で 48 時間状態調節した後、長さ 85 mm、幅 15 mm になるようにダンベル刃型で打ち抜いて試験片とした。剛性の指標となる曲げ弾性率と密度は正の相関を有していることがわかる。

[0115] (7) シャルピー衝撃強度

JIS K-7111 (2004 年) に準拠し、タイプ 1 の試験片を作製し、打撃方向はエッジワイズ、ノッチのタイプはタイプ A (0.25 mm) として、ドライアイス/アルコール中、-40℃ で測定した。

[0116] (8) テンサイル衝撃強度

JIS K-7160 (2004 年) に準拠し、ドライアイス/アルコール中、-40℃ で測定した。

[0117] (9) 全周ノッチ式引張クリープ試験の破断時間

JIS K-6992-2 (2004 年) に準拠して測定した。厚さ 5.9 mm のシートを圧縮成形した後、JIS K-6774 (2004 年) の「附属書 5 (規定) 図 1」に示された区分「呼び 50」の形状と寸法の試験片を作製し、80℃ の純水中で全周ノッチ式引張クリープ試験 (FNCT) により測定した。引張荷重は、88 N、98 N、108 N とし、試験点数は

各荷重で2点とし、両対数スケールにおける破断時間と応力の6点のプロットから最小二乗法により応力6 MPaにおける破断時間を求めた。

[0118] 4. 中空成形品の評価方法

(1) 成形性

自動車用燃料タンクを中空成形する際、パリソンの耐ドロダウン性と肉厚均質性を評価し、良好なものを「○」、成形不良が発生したものを「×」、成形不良ではないが肉厚分布が相対的に大きいものを「△」とした。

[0119] (2) 落下衝撃性

不凍液をフルに注入した自動車用燃料タンクを -40°C に冷却し、コンクリート面から垂直落下させ、液漏れの有無で判定した。

○：高さ9 mから落としても液漏れしなかった。

△：高さ6 mでは液漏れしないが、高さ9 mでは割れて液漏れした。

×：高さ6 mで割れて液漏れした。

[0120] (3) 内圧変形テスト

プラスチックタンクに、内圧0.05 MPa、 60°C で、内圧変形テストを実施した。500 h r経過後に、圧力を抜いて常温に戻した後に、変形の著しく大きいものを「×」とし、変形の大きくないものを「○」とした。

[0121] (4) 耐熱／耐圧テスト

プラスチックタンクに、内圧0.05 MPa、 60°C で、内圧、耐熱テストを実施した。1000 h r経過後に、穴あき、クラック等が発生していないものを「○」とし、穴あき、クラック等が発生しているものを「×」とした。

[0122] [実施例1-1]

(1) クロム触媒前駆体の調製

米国特許第5232883号に準拠してシリカゲルを調製した。このシリカゲルは、表面積 $800\text{ m}^2/\text{g}$ 、細孔体積 $2.0\text{ cm}^3/\text{g}$ 、平均粒径 $100\text{ }\mu\text{m}$ を有していた。さらに、米国特許第4119773号の「EXAMPLES I. Catalyst Preparation Procedure

ure」に準拠した方法に準拠した方法により、Cr、Alの含量がそれぞれ1重量%、2重量%になるように、酢酸クロム(III)、アルミニウムsec-アルコキシドのジクロロメタン溶液とシリカゲルを反応させ乾燥させることにより、緑白色を呈した流動性のよいクロム触媒前駆体粒子を得た。

(2) クロム触媒の焼成活性化

上記(1)で得たクロム触媒前駆体粒子を5kg、多孔板目皿つきの管径5cmの石英ガラス管に入れ、円筒状焼成用電気炉にセットし、モレキュラーシーブスを通した空気にて流動化させ、線速6cm/sにて400℃で12時間焼成活性化を行った。賦活方法を表6に示す。また、図2に、目的の接触温度、導入酸素濃度を時系列で示す。6価のクロム原子を含有することを示す黄色のクロム触媒が得られた。

(3) 重合

内容積200Lのパイプループ型反応器にイソブタンを120L/h、上記(2)で得られたクロム触媒を5g/hの速度で連続的に供給し、反応器内容物を所要速度で排出しながら、100℃において液相中の1-ヘキセン濃度のエチレン濃度に対する質量比を0.10に保つようにエチレン、1-ヘキセンを供給し、全圧4.0MPa、平均滞留時間1.5hの条件で、液充満の状態に連続的に重合を行った。触媒生産性=3000g-ポリマー/g-触媒となり、平均重合活性は2000g-ポリマー/g-触媒/hであった。

(4) 自動車燃料タンクの成形

さらに、以下の1.~4.の樹脂を用い、以下の層構成となるように、共押出ブロー成形装置(日本製鋼所社製NB150)にて以下の条件で成形し自動車燃料タンクを得た。

[0123] (使用樹脂)

1. ポリエチレン系樹脂

上記実施例1-6の(2)で得られたエチレン系重合体を使用した。

2. 接着性樹脂 (M A P E)

無水マレイン酸が0.1重量%グラフトされた日本ポリエチレン株式会社製無水マレイン酸変性ポリエチレンを使用した。

3. バリアー性樹脂 (E V O H)

クラレ株式会社製エチレンビニルアルコール樹脂エバルを使用した。

4. 再生材

上記層構成において、実験開始時の再生材層用の樹脂として、最内層を構成する樹脂と同じ樹脂を使用し、自動車用燃料タンクをブロー成形し、その自動車用燃料タンクを粉砕したりグラインド樹脂を再生材として用いた。具体的には、再生材層には、下記の層構成の自動車用燃料タンクを成形し、粉砕した再生材を用いた。

[0124] (層構成)

最外層：ポリエチレン系樹脂 (層構成比11%)

再生材層：ポリエチレン系樹脂 (層構成比40%)

接着外層：M A P E (層構成比3%)

バリアー層：E V O H (層構成比3%)

接着内層：M A P E (層構成比3%)

最内層：ポリエチレン系樹脂 (層構成比40%)

[0125] (成形条件)

以下の共押出し多層条件下、成形温度210℃、ブロー金型冷却温度20℃、冷却時間180秒でタンク重量8kg、容量60Lの4種6層の多層構造の自動車用燃料タンクを成形した。タンクの形状は、鞍型のタイプのものを使用した。なお、層比率は、タンクの厚み比率を観察しながら押出機のスクリー回転数を調整し最外層が11%、第2層が40%、第3層が3%、第4層が3%、第5層が3%、最内層が40%となるようにした。

最外層 (外側から1層目) 径90mmφ、L/D=22

第2層 (外側から2層目) 径120mmφ、L/D=28

第3層 (外側から3層目) 径50mmφ、L/D=22

第4層（外側から4層目）径50mm ϕ 、 $L/D=28$

第5層（外側から5層目）径50mm ϕ 、 $L/D=22$

最内層（外側から6層目）径120mm ϕ 、 $L/D=241$

[0126] 自動車用燃料タンクの成形性を評価した。結果を表1に示す。

[0127] [実施例1-2]

内容積200Lのパイプループ型反応器にイソブタンを120L/h、実施例1-1の(2)で得られたクロム触媒を5g/hの速度で連続的に供給し、反応器内容物を所要速度で排出しながら、98℃において液相中の1-ヘキセン濃度のエチレン濃度に対する質量比を0.13に保つようにエチレン、1-ヘキセンを供給し、全圧4.0MPa、平均滞留時間1.5hの条件で、液充満の状態ですべて連続的に重合を行った。触媒生産性=3000g-ポリマー/g-触媒となり、平均重合活性は2000g-ポリマー/g-触媒/hであった。自動車用燃料タンクの成形性を評価した。結果を表1に示す。

[0128] [比較例1-1]

(1) クロム触媒の焼成活性化

実施例1-1の(1)で得たクロム触媒前駆体粒子を5kg、多孔板目皿つきの管径5cmの石英ガラス管に入れ、円筒状焼成用電気炉にセットし、モレキュラーシーブスを通した空気にて流動化させ、線速6cm/sにて600℃で12時間焼成活性化を行った。6価のクロム原子を含有することを示す黄色のクロム触媒が得られた。

(2) 重合

内容積200Lのパイプループ型反応器にイソブタンを120L/h、上記(1)で得られたクロム触媒を5g/hの速度で連続的に供給し、反応器内容物を所要速度で排出しながら、97℃において液相中の1-ヘキセン濃度のエチレン濃度に対する質量比を0.09に保つようにエチレン、1-ヘキセンを供給し、全圧4.0MPa、平均滞留時間1.3hの条件で、液充満の状態ですべて連続的に重合を行った。触媒生産性=3500g-ポリマー/g

ー触媒となり、平均重合活性は2700 g-ポリマー/g-触媒/hであった。自動車用燃料タンクの成形性を評価した。結果を表1に示す。実施例1-1および1-2に比べ、FNCT及び耐熱/耐圧テストの結果が劣ることがわかる。

[0129] [比較例1-2]

ポリエチレンとして国際公開第2010/150410号の実施例1-21に開示されている方法で重合したポリマーを用い実施例1-1の(4)と同様にして自動車用燃料タンクを成形し、その自動車用燃料タンクの評価を行った。自動車用燃料タンクの成形性を評価した。結果を表1に示す。実施例に比べ、スウェル比及び成形性の結果が劣ることがわかる。

[0130] [比較例1-3]

ポリエチレンとして国際公開2010/150410号の実施例1-22に開示されている方法で重合したポリマーを用い実施例1-1の(4)と同様にして自動車用燃料タンクを成形し、その自動車用燃料タンクの評価を行った。自動車用燃料タンクの成形性を評価した。結果を表1に示す。実施例に比べ、耐衝撃性の結果が劣ることがわかる。

[0131] [比較例1-4]

ポリエチレンとして日本ポリエチレン社製高密度ポリエチレン「HB111R」を使用した以外は、実施例1-1の(4)と同様にして自動車用燃料タンクを成形し、その自動車用燃料タンクの評価を行った。ポリエチレンの物性および自動車燃料タンクの評価結果を表1に示した。得られたポリエチレンは、実施例と比較して、剛性が低く、圧力変形テストの結果が劣ることがわかる。

[0132] [比較例1-5]

ポリエチレンとしてB a s e l l社製高密度ポリエチレン「4261AG」を使用した以外は、実施例1-1の(4)と同様にして自動車用燃料タンクを成形し、その自動車用燃料タンクの評価を行った。ポリエチレンの物性および自動車燃料タンクの評価結果を表1に示した。得られたポリエチレン

は、実施例と比較して、剛性が低く、圧力変形テストの結果が劣ることがわかる。

[0133]

[表1]

表 1

	重合体の物性										成形品の物性				
	HLMFR	密度	Mn	Mw	Mw/Mn	λ max	SR	曲げ 弾性率	シャルピー 衝撃	テンサイル 衝撃	FNCT	成形性	落下 衝撃性	内圧変形 テスト	耐熱/耐圧 テスト
	g/10min	g/cm ³	×10 ⁴	×10 ⁴			%	MPa	kJ/m ²	kJ/m ²	hr				
実施例1-1	4.6	0.9490	1.5	39.1	26.2	1.1	55	1190	10	140	50	○	○	○	○
実施例1-2	4.4	0.9471	1.4	40.1	28.6	1.1	56	1050	9	140	150	○	○	○	○
比較例1-1	4.8	0.9490	1.5	34.2	22.8	1.1	55	1250	9	140	<10	○	○	○	×
比較例1-2	4.5	0.9469	1.6	39.0	24.4	1.2	45	1050	14	130	56	△	○	○	○
比較例1-3	5.7	0.9490	1.0	34.5	34.5	1.1	60	1210	8	120	160	○	△	○	○
比較例1-4	5.8	0.9445	1.9	33.0	20.0	1.2	60	900	10	145	65	○	○	×	○
比較例1-5	5.4	0.9450	1.5	31.9	21.0	1.1	55	900	10	145	87	○	○	×	○

(1) クロム触媒前駆体の調製

攪拌装置付き 1 L フラスコに、米国特許第 5 2 3 2 8 8 3 号明細書に準拠して作った担体 A (シリカゲル、比表面積 $850 \text{ m}^2/\text{g}$ 、細孔体積 $2.2 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、平均粒径 $100 \mu\text{m}$) を 50 g とイオン交換水 200 mL を加え、回転数 50 rpm で攪拌しながら、オイルバスにて 50°C に加温した。ここへ、別途調製した酢酸クロム (III) (和光純薬社製) 2.2 g をイオン交換水 70 mL に溶解した水溶液全量を添加し、回転数を 150 rpm に上げて 4 時間攪拌を継続することによりクロム化合物をシリカゲルによく含浸させた。次に、オイルバス温度を 155°C として水を全量留去した後、更に 120°C で一晩乾燥して、緑白色を呈した流動性のよいクロム触媒前駆体粒子を得た。

[0135] (2) クロム触媒の焼成活性化

上記 (1) で得たクロム触媒前駆体粒子 15 g を多孔板皿付き、管径 5 cm の石英ガラス管に入れ、円筒状焼成用電気炉にセットし、モレキュラーシーブスを通した空気にて流動化させ、線速 6 cm/s にて 450°C で 12 時間焼成活性化を行った。6 価のクロム原子を含有することを示す黄色のクロム触媒が得られた。

[0136] (3) 重合

十分に窒素置換した 2.0 L のオートクレーブに上記 (2) で得られたクロム触媒 100 mg およびイソブタン 0.8 L を仕込み、内温を 100°C まで昇温した。1-ヘキセン 5.0 g をエチレンで加圧導入し、エチレン分圧を 1.0 MPa となるように保ちながら、触媒生産性が 3000 g-ポリマー/g-触媒 となるように重合を行った。ついで内容ガスを系外に放出することにより重合を終結した。重合結果、重合ポリマーの HLMFR、密度の測定結果等を表 2 に示す。エチレンを導入してから重合が開始するまでの、エチレンが消費されない時間を誘導時間とした。誘導時間終了後、重合を終了するまでの時間を重合時間とした。

[0137] [実施例 2-2]

(1) クロム触媒前駆体の調製

米国特許第5232883号明細書に準拠して担体B（シリカゲル）を調製した。この担体Bは、比表面積 $850\text{ m}^2/\text{g}$ 、細孔体積 $2.0\text{ cm}^3/\text{g}$ 、平均粒径 $100\text{ }\mu\text{m}$ を有していた。

さらに、米国特許第4119773号明細書のEXAMPLES I. Catalyst Preparation Procedureに準拠した方法により、Cr、Alの含量がそれぞれ1重量%、1重量%になるように、酢酸クロム（III）、アルミニウムsec-アルコキシドのジクロロメタン溶液とシリカゲルを反応させ乾燥させることにより、緑白色を呈した流動性のよいクロム触媒前駆体粒子を得た。

(2) クロム触媒の焼成活性化、重合

クロム触媒の焼成活性化、重合については、実施例2-1の(2)、(3)と同様の方法で行った。重合結果、重合ポリマーのHLMFR、密度の測定結果等を表2に示す。

[0138] [実施例2-3]

(1) クロム触媒前駆体の調製

米国特許第5232883号明細書に準拠して担体C（シリカゲル）を調製した。この担体Cは、比表面積 $800\text{ m}^2/\text{g}$ 、細孔体積 $2.0\text{ cm}^3/\text{g}$ 、平均粒径 $100\text{ }\mu\text{m}$ を有していた。

さらに、米国特許第4119773号明細書のEXAMPLES I. Catalyst Preparation Procedureに準拠した方法に準拠した方法により、Cr、Alの含量がそれぞれ1重量%、2重量%になるように、酢酸クロム（III）、アルミニウムsec-アルコキシドのジクロロメタン溶液とシリカゲルを反応させ乾燥させることにより、緑白色を呈した流動性のよいクロム触媒前駆体粒子を得た。

(2) クロム触媒の焼成活性化、重合

クロム触媒の焼成活性化については、賦活温度を 450°C の代わりに 500°C で行った以外は実施例2-1の(2)と同様の方法で行い、重合につい

ては、実施例 2-1 の (3) と同様の方法で行った。重合結果、重合ポリマーの H L M F R、密度の測定結果等を表 2 に示す。

[0139] [実施例 2-4]

実施例 2-3 で用いた焼成活性化したクロム触媒を用いて、重合を行った。

十分に窒素置換した 2.0 L のオートクレーブに、このクロム触媒 100 mg およびイソブタン 0.8 L を仕込み、内温を 102℃まで昇温した。1-ヘキセン 4.0 g をエチレンで加圧導入し、エチレン分圧を 1.0 MPa となるように保ちながら、触媒生産性が 3000 g-ポリマー/g-触媒となるように重合を行った。ついで内容ガスを系外に放出することにより重合を終結した。重合結果、重合ポリマーの H L M F R、密度の測定結果等を表 2 に示す。

[0140] [実施例 2-5]

(1) クロム触媒前駆体の調製、クロム触媒の焼成活性化

実施例 2-3 で用いた賦活前クロム担持触媒を 500℃で賦活する代わりに 450℃で賦活した以外は、実施例 2-3 と同様の方法で焼成活性化をすることにより、黄色のクロム触媒を得た。

(2) 重合

実施例 2-1 の (3) と同様の方法で重合を行った。重合結果、重合ポリマーの H L M F R、密度の測定結果等を表 2 に示す。

[0141] [実施例 2-6]

実施例 2-5 で作製したクロム触媒を用いて重合を行った。

実施例 2-1 の (3) において、1-ヘキセンを 7.0 g、重合温度を 98℃にした以外は実施例 2-1 の (3) と同様の方法で重合を行った。重合結果、重合ポリマーの H L M F R、密度の測定結果等を表 2 に示す。

[0142] [実施例 2-7]

実施例 2-5 で作製したクロム触媒を用いて重合を行った。

実施例 2-1 の (3) において、1-ヘキセンを 6.0 g、重合温度を 9

9℃にした以外は実施例2-1の(3)と同様の方法で重合を行った。重合結果、重合ポリマーのHLMFR、密度の測定結果等を表2に示す。

[0143] [実施例2-8]

実施例2-5で作製したクロム触媒を用いて重合を行った。

実施例2-1の(3)において、1-ヘキセンを6.0g、重合温度を98℃にした以外は実施例2-1の(3)と同様の方法で重合を行った。重合結果、重合ポリマーのHLMFR、密度の測定結果等を表2に示す。

[0144] [実施例2-9]

(1) クロム触媒前駆体の調製、クロム触媒の焼成活性化

実施例2-3で用いた賦活前クロム担持触媒を500℃で賦活する代わりに400℃で賦活した以外は、実施例2-3と同様の方法で焼成活性化をすることにより、黄色のクロム触媒を得た。

(2) 重合

十分に窒素置換した2.0Lのオートクレーブに、上記(1)で得られたクロム触媒100mg及びイソブタン0.8Lを仕込み、内温を100℃まで昇温した。1-ヘキセン7.0gをエチレンで加圧導入し、エチレン分圧を1.4MPaとなるように保ちながら、触媒生産性が3000g-ポリマー/g-触媒となるように重合を行った。ついで内容ガスを系外に放出することにより重合を終結した。重合結果、重合ポリマーのHLMFR、密度の測定結果等を表2に示す。

[0145] [実施例2-10]

実施例2-9で作製したクロム触媒を用いて重合を行った。

実施例2-9の(2)において、1-ヘキセンを10.0g、重合温度を98℃にした以外は実施例2-9の(2)と同様の方法で重合を行った。重合結果、重合ポリマーのHLMFR、密度の測定結果等を表2に示す。

[0146] [実施例2-11]

実施例2-9で作製したクロム触媒を用いて重合を行った。

実施例2-9の(2)において、1-ヘキセンを9.0gにした以外は実

実施例 2-9 の (2) と同様の方法で重合を行った。重合結果、重合ポリマーの H L M F R、密度の測定結果等を表 2 に示す。

[0147] [実施例 2-12]

実施例 2-9 で作製したクロム触媒を用いて重合を行った。

実施例 2-9 の (2) において、1-ヘキセンを 8.0 g、重合温度を 98℃にした以外は実施例 2-9 の (2) と同様の方法で重合を行った。重合結果、重合ポリマーの H L M F R、密度の測定結果等を表 2 に示す。

[0148] [比較例 2-1]

(1) クロム触媒前駆体の調製

比表面積 $420 \text{ m}^2/\text{g}$ 、細孔体積 $1.7 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、平均粒径 $80 \mu\text{m}$ を有する担体 D (シリカゲル) 50 g とイオン交換水 200 mL を攪拌装置付き 1 L フラスコに加え、回転数 50 rpm で攪拌しながら、オイルバスにて 50℃ に加温した。ここへ、別途調製した酢酸クロム (III) (和光純薬社製) 2.2 g をイオン交換水 70 mL に溶解した水溶液全量を添加し、回転数を 150 rpm に上げて 4 時間攪拌を継続することによりクロム化合物をシリカゲルによく含浸させた。次に、オイルバス温度を 155℃ として水を全量留去した後、更に 120℃ で一晩乾燥して、緑白色を呈した流動性のよいクロム触媒前駆体粒子を得た。

[0149] (2) クロム触媒の焼成活性化

上記 (1) で得たクロム触媒前駆体粒子 15 g を多孔板皿付き、管径 5 cm の石英ガラス管に入れ、円筒状焼成用電気炉にセットし、モレキュラーシーブスを通した空気にて流動化させ、線速 6 cm/s にて 600℃ で 12 時間焼成活性化を行った。6 価のクロム原子を含有することを示す黄色のクロム触媒が得られた。

[0150] (3) 重合

十分に窒素置換した 2.0 L のオートクレーブに上記 (2) で得られたクロム触媒 100 mg およびイソブタン 0.8 L を仕込み、内温を 100℃ まで昇温した。1-ヘキセン 3.0 g をエチレンで加圧導入し、エチレン分圧

を 1.4 MPa となるように保ちながら、触媒生産性が 3000 g-ポリマー/g-触媒となるように重合を行った。ついで内容ガスを系外に放出することにより重合を終結した。重合結果、重合ポリマーの HLMFR、密度の測定結果等を表 2 に示す。

[0151] [比較例 2-2]

比較例 2-1 で作製したクロム触媒を用いて重合を行った。

比較例 2-1 の (3) において、1-ヘキセンを 4.0 g、重合温度を 98℃にした以外は比較例 2-1 の (3) と同様の方法で重合を行った。重合結果、重合ポリマーの HLMFR、密度の測定結果等を表 2 に示す。

[0152] [比較例 2-3]

(1) クロム触媒前駆体の調製、クロム触媒の焼成活性化

比較例 2-1 で用いた賦活前クロム担持触媒を 600℃で賦活する代わりに 500℃で賦活した以外は、比較例 2-1 と同様の方法で焼成活性化をすることにより、黄色のクロム触媒を得た。

(2) 重合

十分に窒素置換した 2.0 L のオートクレーブに、上記 (1) でえら得たクロム触媒 100 mg およびイソブタン 0.8 L を仕込み、内温を 102℃まで昇温した。1-ヘキセン 4.0 g をエチレンで加圧導入し、エチレン分圧を 1.4 MPa となるように保ちながら、触媒生産性が 3000 g-ポリマー/g-触媒となるように重合を行った。ついで内容ガスを系外に放出することにより重合を終結した。重合結果、重合ポリマーの HLMFR、密度の測定結果等を表 2 に示す。

[0153] [比較例 2-4]

比較例 2-3 で作製したクロム触媒を用いて重合を行った。

実施例 2-9 の (2) において、1-ヘキセンを 5.0 g、重合温度を 101℃にした以外は実施例 2-9 の (2) と同様の方法で重合を行った。重合結果、重合ポリマーの HLMFR、密度の測定結果等を表 2 に示す。

[0154] [比較例 2-5]

(1) クロム触媒前駆体の調製、クロム触媒の焼成活性化

比較例 2-1 で用いた賦活前クロム担持触媒を 600℃で賦活する代わりに 400℃で賦活した以外は、比較例 2-1 と同様の方法で焼成活性化をすることにより、黄色のクロム触媒を得た。

(2) 重合

十分に窒素置換した 2.0 L のオートクレーブに、上記 (1) で得られたクロム触媒 100 mg 及びイソブタン 0.8 L を仕込み、内温を 100℃まで昇温した。1-ヘキセン 5.0 g をエチレンで加圧導入し、エチレン分圧を 1.4 MPa となるように保ちながら、触媒生産性が 3000 g-ポリマー/g-触媒となるように重合を行った。しかし、エチレン重合はほとんど得られなかった。内容ガスを系外に放出することにより重合を終結した。重合結果を表 2 に示す。

[0155] [比較例 2-6]

(1) クロム触媒前駆体の調製

比表面積 500 m²/g、細孔体積 1.5 cm³/g、平均粒径 70 μm を有する担体 E (シリカゲル) 50 g とイオン交換水 200 mL を攪拌装置付き 1 L フラスコに加え、回転数 50 rpm で攪拌しながら、オイルバスにて 50℃に加温した。ここへ、別途調製した酢酸クロム (III) (和光純薬社製) 2.2 g をイオン交換水 70 mL に溶解した水溶液全量を添加し、回転数を 150 rpm に上げて 4 時間攪拌を継続することによりクロム化合物をシリカゲルによく含浸させた。次に、オイルバス温度を 155℃として水を全量留去した後、更に 120℃で一晩乾燥して、緑白色を呈した流動性のよいクロム触媒前駆体粒子を得た。

[0156] (2) クロム触媒の焼成活性化

上記 (1) で得たクロム触媒前駆体粒子 15 g を多孔板皿付き、管径 5 cm の石英ガラス管に入れ、円筒状焼成用電気炉にセットし、モレキュラーシーブスを通した空気にて流動化させ、線速 6 cm/s にて 600℃で 12 時間焼成活性化を行った。6 価のクロム原子を含有することを示す黄色のク

クロム触媒が得られた。

[0157] (3) 重合

十分に窒素置換した2.0 Lのオートクレーブに上記(2)で得られたクロム触媒100 mgおよびイソブタン0.8 Lを仕込み、内温を101℃まで昇温した。1-ヘキセン3.0 gをエチレンで加圧導入し、エチレン分圧を1.4 MPaとなるように保ちながら、触媒生産性が3000 g-ポリマー/g-触媒となるように重合を行った。ついで内容ガスを系外に放出することにより重合を終結した。重合結果、重合ポリマーのHLMFR、密度の測定結果等を表2に示す。

[0158] [比較例2-7]

比較例2-6で作製したクロム触媒を用いて重合を行った。

比較例2-6の(3)において、1-ヘキセンを5.0 g、重合温度を100℃にした以外は比較例2-6の(3)と同様の方法で重合を行った。重合結果、重合ポリマーのHLMFR、密度の測定結果等を表2に示す。

[0159] [比較例2-8]

比較例2-6で作製したクロム触媒を用いて重合を行った。

比較例2-6の(3)において、1-ヘキセンを5.0 g、重合温度を99℃にした以外は比較例2-6の(3)と同様の方法で重合を行った。重合結果、重合ポリマーのHLMFR、密度の測定結果等を表2に示す。

[0160] [比較例2-9]

(1) クロム触媒前駆体の調製、クロム触媒の焼成活性化

比較例2-6で用いた賦活前クロム担持触媒を600℃で賦活する代わりに500℃で賦活した以外は、比較例2-6と同様の方法で焼成活性化をすることにより、黄色のクロム触媒を得た。

(2) 重合

十分に窒素置換した2.0 Lのオートクレーブに、上記(1)で得られたクロム触媒100 mgおよびイソブタン0.8 Lを仕込み、内温を103℃まで昇温した。1-ヘキセン3.0 gをエチレンで加圧導入し、エチレン分

圧を1.4 MPaとなるように保ちながら、触媒生産性が3000 g-ポリマー/g-触媒となるように重合を行った。ついで内容ガスを系外に放出することにより重合を終結した。重合結果、重合ポリマーのHLMFR、密度の測定結果等を表2に示す。

[0161] [比較例2-10]

(1) クロム触媒前駆体の調製、クロム触媒の焼成活性化

比較例2-6で用いた賦活前クロム担持触媒を600℃で賦活する代わりに450℃で賦活した以外は、比較例2-6と同様の方法で焼成活性化をすることにより、黄色のクロム触媒を得た。

(2) 重合

十分に窒素置換した2.0Lのオートクレーブに、上記(1)で得られたクロム触媒100mgおよびイソブタン0.8Lを仕込み、内温を103℃まで昇温した。1-ヘキセン3.0gをエチレンで加圧導入し、エチレン分圧を1.4 MPaとなるように保ちながら、触媒生産性が3000 g-ポリマー/g-触媒となるように重合を行った。ついで内容ガスを系外に放出することにより重合を終結した。重合結果、重合ポリマーのHLMFR、密度の測定結果等を表2に示す。

[0162] [比較例2-11]

(1) クロム触媒前駆体の調製、クロム触媒の焼成活性化

比較例2-6で用いた賦活前クロム担持触媒を600℃で賦活する代わりに400℃で賦活した以外は、比較例2-6と同様の方法で焼成活性化をすることにより、黄色のクロム触媒を得た。

(2) 重合

十分に窒素置換した2.0Lのオートクレーブに、上記(1)で得られたクロム触媒100mgおよびイソブタン0.8Lを仕込み、内温を103℃まで昇温した。1-ヘキセン3.0gをエチレンで加圧導入し、エチレン分圧を1.4 MPaとなるように60分保ったがエチレン重合体はほとんど得られなかった。内容ガスを系外に放出することにより重合を終結した。重合

結果を表2に示す。

[0163] [比較例2-12]

(1) クロム触媒前駆体の調製、クロム触媒の焼成活性化

実施例2-3で用いた賦活前クロム担持触媒を500℃で賦活する代わりに600℃で賦活した以外は、実施例2-3と同様の方法で焼成活性化をすることにより、黄色のクロム触媒が得られた。

(2) 重合

十分に窒素置換した2.0Lのオートクレーブに、上記(1)で得られたクロム触媒100mgおよびイソブタン0.8Lを仕込み、内温を98℃まで昇温した。1-ヘキセン3.5gをエチレンで加圧導入し、エチレン分圧を1.0MPaとなるように保ちながら、触媒生産性が3000g-ポリマー/g-触媒となるように重合を行った。ついで内容ガスを系外に放出することにより重合を終結した。重合結果、重合ポリマーのHLMFR、密度の測定結果等を表2に示した。

[0164] [比較例2-13]

(1) クロム触媒前駆体の調製、クロム触媒の焼成活性化

実施例2-3で用いた賦活前クロム担持触媒を500℃で賦活する代わりに200℃で賦活した以外は、実施例2-3と同様の方法で焼成活性化をすることにより、黄色のクロム触媒が得られた。

(2) 重合

十分に窒素置換した2.0Lのオートクレーブに、上記(1)で得られたクロム触媒100mgおよびイソブタン0.8Lを仕込み、内温を100℃まで昇温した。1-ヘキセン10.0gをエチレンで加圧導入し、エチレン分圧を1.4MPaとなるように保った60分保ったがエチレン重合体はほとんど得られなかった。内容ガスを系外に放出することにより重合を終結した。重合結果を表2に示した。

[0165]

[表2]

表2

	触媒前駆体			賦活		重合							ポリマー物性			
	担体番号	Cr 含量	Al 含量	賦活 温度	賦活 時間	エージ 分圧	重合 温度	1-ヘキ セ量	誘導 時間	重合 時間	プロダク ティビティ	活性	HLMFR	密度	FNCT	シャルピー
		wt%	wt%				℃	g	min	min	g/g	g/g/h/MPa	g/10min	g/cm ³	hr	kJ/m ²
実施例 2-1	担体A	1	0	450	12	1.0	100	5.0	26	91	3000	2000	2.2	0.9448	—	—
実施例 2-2	担体B	1	1	450	12	1.0	100	5.0	16	88	3000	2000	4.5	0.9476	73	8
実施例 2-3	担体C	1	2	500	12	1.0	100	5.0	13	64	3000	2800	5.4	0.9469	31	8
実施例 2-4	担体C	1	2	500	12	1.0	102	4.0	8	57	3000	3200	6.0	0.9483	27	9
実施例 2-5	担体C	1	2	450	12	1.0	100	5.0	14	77	3000	2300	5.8	0.9487	38	8
実施例 2-6	担体C	1	2	450	12	1.0	98	7.0	14	77	3000	2300	5.9	0.9461	149	8
実施例 2-7	担体C	1	2	450	12	1.0	99	6.0	7	77	3000	2300	5.9	0.9473	64	7
実施例 2-8	担体C	1	2	450	12	1.0	98	6.0	8	73	3000	2500	5.5	0.9469	74	7
実施例 2-9	担体C	1	2	400	12	1.4	100	7.0	6	95	3000	1400	4.5	0.9502	43	7
実施例 2-10	担体C	1	2	400	12	1.4	98	10.0	7	96	3000	1300	6.7	0.9476	222	7
実施例 2-11	担体C	1	2	400	12	1.4	100	9.0	5	91	3000	1400	6.8	0.9478	108	7
実施例 2-12	担体C	1	2	400	12	1.4	98	8.0	8	88	3000	1500	6.0	0.9495	98	7
比較例 2-1	担体D	1	0	600	12	1.4	100	3.0	18	62	3000	2100	6.2	0.9476	<15	8
比較例 2-2	担体D	1	0	600	12	1.4	98	4.0	25	76	3000	1700	4.4	0.9468	18	8
比較例 2-3	担体D	1	0	500	12	1.4	102	4.0	26	108	3000	1200	4.5	0.9475	40	7
比較例 2-4	担体D	1	0	500	12	1.4	101	5.0	30	107	3000	1200	4.3	0.9464	45	7
比較例 2-5	担体D	1	0	400	12	1.4	100	5.0	—	60	100	100	—	—	—	—
比較例 2-6	担体D	1	0	600	12	1.4	101	3.0	24	51	3000	2500	4.8	0.9478	<15	8
比較例 2-7	担体D	1	0	600	12	1.4	100	5.0	42	82	3000	1700	5.0	0.9449	19	8
比較例 2-8	担体D	1	0	600	12	1.4	99	5.0	30	71	3000	1800	4.1	0.9455	20	8
比較例 2-9	担体D	1	0	500	12	1.4	103	3.0	25	114	3000	1100	2.7	0.9481	<15	8
比較例 2-10	担体D	1	0	450	12	1.4	103	3.0	38	212	3000	600	2.2	0.9471	52	7
比較例 2-11	担体D	1	0	400	12	1.4	103	3.0	—	60	100	100	—	—	—	—
比較例 2-12	担体C	1	2	600	12	1.0	98	3.5	5	50	3000	3600	5.5	0.9470	<15	8
比較例 2-13	担体C	1	2	200	12	1.4	100	10.0	0	60	0	0	—	—	—	—
担体A 表面積 850m ² /g, 細孔体積 2.2cm ³ /g, 平均粒径 100μm																
担体B 表面積 850m ² /g, 細孔体積 2.0cm ³ /g, 平均粒径 100μm																
担体C 表面積 800m ² /g, 細孔体積 2.0cm ³ /g, 平均粒径 100μm																
担体D 表面積 420m ² /g, 細孔体積 1.7cm ³ /g, 平均粒径 80μm																
担体E 表面積 500m ² /g, 細孔体積 1.5cm ³ /g, 平均粒径 70μm																

[0166] 本発明の要件を満たす実施例 2-1～2-12 では、調製されたクロム触媒はいずれも 400℃～500℃という従来に比較して低賦活温度で活性化したクロム触媒であるにもかかわらず、優れた重合活性を示した。特に 40

0℃賦活において、未だ活性があることを示している実施例2-9～2-12は、その結果、得られるエチレン重合体が特に優れた耐久性を示す点からも極めて有用である。

一方、比較例2-1、2-2、2-6、2-7、2-8、2-12の結果より、触媒を賦活する温度が高いため、得られるポリマーの密度（剛性）とFNC Tのバランスが悪いことがわかる。また触媒担体の表面積が小さい時、500℃以下になると如実に活性が小さくなっていくことが比較例2-3、2-4、2-5、2-9、2-10、2-11の結果よりわかる。特に400℃賦活では全く活性が無いことを示す比較例2-5、2-11と、実施例2-9～2-12と比較した時、その効果の差は歴然である。

以上から、本発明の製造方法で使われるエチレン重合用触媒によって重合活性、特に低温賦活した時の重合活性が従来のもものと比べて優れ、これを用いることにより、耐久性、耐衝撃性に優れ、且つ成形性のバランスに極めて優れたエチレン系重合体が製造できることが判る。

[0167] [実施例2-13]

(1) クロム触媒の焼成活性化

実施例2-3(1)の方法で得られたクロム触媒前駆体粒子を5kg、多孔板目皿つきの管径5cmの石英ガラス管に入れ、円筒状焼成用電気炉にセットし、モレキュラーシーブスを通した空気にて流動化させ、線速6cm/sにて400℃で12時間焼成活性化を行った。6価のクロム原子を含有することを示す黄色のクロム触媒が得られた。

(2) 重合

内容積200Lのパイプループ型反応器にイソブタンを120L/h、上記(1)で得られたクロム触媒を5g/hの速度で連続的に供給し、反応器内容物を所要速度で排出しながら、100℃において液相中の1-ヘキセン濃度のエチレン濃度に対する質量比を0.10に保つようにエチレン、1-ヘキセンを供給し、全圧4.0MPa、平均滞留時間1.5hの条件で、液充満の状態に連続的に重合を行った。触媒生産性=3000g-ポリマー/

g-触媒となり、平均重合活性は2000 g-ポリマー/g-触媒/hであった。重合ポリマーのHLMFR、密度の測定結果等を表3に示した。

[0168] [比較例2-14]

(1) クロム触媒の焼成活性化

実施例2-3(1)の方法で得られたクロム触媒前駆体粒子を5kg、多孔板目皿つきの管径5cmの石英ガラス管に入れ、円筒状焼成用電気炉にセットし、モレキュラーシーブスを通した空気にて流動化させ、線速6cm/sにて600℃で12時間焼成活性化を行った。6価のクロム原子を含有することを示す黄色のクロム触媒が得られた。

(2) 重合

内容積200Lのパイプループ型反応器にイソブタンを120L/h、上記(1)で得られたクロム触媒を5g/hの速度で連続的に供給し、反応器内容物を所要速度で排出しながら、97℃において液相中の1-ヘキセン濃度のエチレン濃度に対する質量比を0.09に保つようにエチレン、1-ヘキセンを供給し、全圧4.0MPa、平均滞留時間1.3hの条件で、液充満の状態に連続的に重合を行った。触媒生産性=3500 g-ポリマー/g-触媒となり、平均重合活性は2700 g-ポリマー/g-触媒/hであった。重合ポリマーのHLMFR、密度の測定結果等を表3に示した。実施例2-13に比べ、密度が同じであるにも係わらずFNCTの結果が劣ることがわかる。

[0169] [表3]

表3

	触媒前駆体			賦活		ポリマー物性			
	担体番号	Cr 含量	Al 含量	賦活 温度	賦活 時間	HLMFR	密度	FNCT	シャルピー 衝撃
		wt%	wt%	℃	h	g/10min	g/cm ³	hr	kJ/m ²
実施例2-13	担体C	1	2	400	12	4.6	0.9490	50	10
比較例2-14	担体C	1	2	600	12	4.8	0.9490	<10	9

担体C 表面積 800m²/g, 細孔体積 2.0cm³/g, 平均粒径 100 μm

[0170] 本発明の要件を満たす実施例 2-13 では、調製されたクロム触媒は 400℃という従来に比べ低賦活温度で活性化したクロム触媒であるにもかかわらず、優れた重合活性を示した。その結果、得られるエチレン重合体が特に優れた耐久性を示しており極めて有用である。

一方、比較例 2-14 では、賦活温度が 600℃で実施例 2-13 より高いが、得られるポリマーの耐久性は小さくなっており、その効果の差は歴然である。

以上から、本発明の製造方法で使われるエチレン重合用触媒によって重合活性、特に低温賦活した時の重合活性が従来のもものと比べて優れ、これを用いることにより、耐久性、耐衝撃性に優れ、且つ成形性のバランスに極めて優れたエチレン系重合体が製造できることが判る。

[0171] [実施例 3-1]

(1) クロム触媒前駆体の調製

米国特許第 5232883 号明細書に準拠して担体（シリカゲル）を調製した。この担体は、比表面積 $800 \text{ m}^2/\text{g}$ 、細孔体積 $2.0 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、平均粒径 $100 \mu\text{m}$ を有していた。

さらに、米国特許第 4119773 号明細書の EXAMPLES I. Catalyst Preparation Procedure に準拠した方法により、Cr、Al の含量がそれぞれ 1 重量%、2 重量%になるように、酢酸クロム (III)、アルミニウム sec-ブトキシドのジクロロメタン溶液とシリカゲルを反応させ乾燥させることにより、緑白色を呈した流動性のよいクロム触媒前駆体粒子を得た。

[0172] (2) クロム触媒の焼成活性化

上記 (1) で得たクロム触媒前駆体粒子 180 kg を用いて、内径 75 cm、高さ 8 m の円筒型の賦活炉で賦活を行った。賦活方法表 6 に示す。また、図 2 に、目的の接触温度、導入酸素濃度を時系列で示す。

クロム触媒前駆体粒子を投入した炉内で、線速 6 cm/s の乾燥窒素にて触媒を流動化させ、昇温速度 60°C/h で 150°C まで昇温させた。接触温

度を150℃に保ったまま、3時間、乾燥窒素で流動を続けた。再び、昇温速度60℃/hで300℃まで昇温させ、1時間ホールドした。300℃に保ったまま、1%の酸素を含む乾燥窒素を線速6cm/sにて導入開始し30分保った後、2%の酸素を含む乾燥窒素を30分導入した。以下、酸素濃度を3%→4%→5%と段階的に上げた乾燥窒素を2時間ずつ導入した後、乾燥空気に切り替えた。それと同時に昇温速度60℃/hで昇温を開始した。その後、接触温度を400℃に保って12時間焼成を続けた。焼成終了後、接触温度を下げ、酸素を全く含まない乾燥窒素に戻し、室温まで接触温度が下がったところでクロム触媒を乾燥窒素中で抜きだした。6価クロムの含量を測定したところ、80%であった。

[0173] (3) ベンチ重合

十分に窒素置換した2.0Lのオートクレーブに上記(2)で得られたクロム触媒100mgおよびイソブタン0.8Lを仕込み、内温を98℃まで昇温した。1-ヘキセン7.0gをエチレンで加圧導入し、エチレン分圧を1.4MPaとなるように保ちながら、触媒生産性が3000g-ポリマー/g-触媒となるように重合を行った。ついで内容ガスを系外に放出することにより重合を終結した。重合結果、物性(HLMFR、密度)の測定結果等を表4に示す。

[0174] [実施例3-2]

(1) クロム触媒の焼成活性化

上記実施例3-1の(1)で得たクロム触媒前駆体粒子180kgを用いて、内径75cm、高さ8mの円筒型の賦活炉で賦活を行った。賦活方法を表7に示す。

クロム触媒前駆体粒子を投入した炉内を、線速6cm/sの乾燥窒素にて触媒を流動化させ、昇温速度60℃/hで150℃まで昇温させた。接触温度を150℃に保ったまま、3時間、乾燥窒素で流動を続けた。再び、昇温速度60℃/hで300℃まで昇温させ、1時間ホールドした。接触温度を300℃に保って、1%/hの濃度上昇速度で酸素濃度を0→10%に連続

的に変化させた乾燥窒素を導入した。その後、接触温度を400℃に昇温し、400℃に保って12時間焼成を続けた。焼成終了後、接触温度を下げ、酸素を全く含まない乾燥窒素に戻し、室温まで接触温度が下がったところでクロム触媒を乾燥窒素中で抜きだした。6価クロムの含量を測定したところ、85%であった。

[0175] (2) ベンチ重合

上記(1)で得られたクロム触媒を用いて、実施例3-1の(3)と同様の重合操作を行うことにより、エチレン系重合体を得た。重合結果、物性(HLMFR、密度)の測定結果等を表4に示す。

[0176] [実施例3-3]

(1) クロム触媒の焼成活性化

上記実施例3-1の(1)で得たクロム触媒前駆体粒子180kgを用いて、内径75cm、高さ8mの円筒型の賦活炉で賦活を行った。賦活方法を表8に示す。

クロム触媒前駆体粒子を投入した炉内を、線速6cm/sの乾燥窒素にて触媒を流動化させ、昇温速度60℃/hで150℃まで昇温させた。接触温度を150℃に保ったまま、3時間、乾燥窒素で流動を続けた。再び、昇温速度60℃/hで300℃まで昇温させ、1時間ホールドした。300℃に保ったまま、2%/hの濃度上昇速度で酸素濃度を0→5%に連続的に変化させた酸素と窒素の混合物を導入した。導入混合物の酸素濃度を5%に保ったまま、昇温速度60℃/hで350℃まで昇温させた。接触温度を350℃に保って、2%/hの濃度上昇速度で酸素濃度を5→21%に連続的に変化させた乾燥窒素を導入した。その後、昇温速度60℃/hで400℃まで昇温させ、接触温度を400℃に保って12時間焼成を続けた。焼成終了後、接触温度を下げ、酸素を全く含まない乾燥窒素に戻し、室温まで接触温度が下がったところでクロム触媒を乾燥窒素中で抜きだした。6価クロムの含量を測定したところ、85%であった。

[0177] (2) ベンチ重合

上記（１）で得られたクロム触媒を用いて、実施例３－１の（３）と同様の重合操作を行うことにより、エチレン系重合体を得た。重合結果、物性（HLMFR、密度）の測定結果等を表４に示す。

[0178] [実施例３－４]

（プラント重合）

内容積２００Ｌのパイプループ型反応器にイソブタンを１２０Ｌ／ｈ、実施例３－１（２）で得られたクロム触媒を５ｇ／ｈの速度で連続的に供給し、反応器内容物を所要速度で排出しながら、１００．５℃において液相中の１－ヘキセン濃度のエチレン濃度に対する質量比を０．１０に保つようにエチレン、１－ヘキセンを供給し、全圧４．０ＭＰａ、平均滞留時間１．５ｈの条件で、液充満の状態で連続的に重合を行った。触媒生産性＝３０００ｇ－ポリマー／ｇ－触媒となり、平均重合活性は２０００ｇ－ポリマー／ｇ－触媒／ｈであった。物性（HLMFR、密度、MT）の測定結果を表５に示す。

[0179] [比較例３－１]

（１）クロム触媒の焼成活性化

実施例３－１の（１）で得たクロム触媒前駆体粒子１８０ｋｇを用いて、内径７５ｃｍ、高さ８ｍの円筒型の賦活炉で賦活を行った。賦活方法を表９に示す。

クロム触媒前駆体粒子を投入した炉内を、線速６ｃｍ／ｓの乾燥窒素にて触媒を流動化させ、昇温速度６０℃／ｈで１５０℃まで昇温させた。接触温度を１５０℃に保ったまま、３時間、乾燥窒素で流動を続けた。その後、導入気体を乾燥窒素から乾燥空気に切り替え、昇温速度６０℃／ｈで４００℃まで昇温させた。しかし、乾燥空気の導入を開始したとき、触媒が酸素燃焼され接触温度が上昇し、接触温度が５３０℃まで一時的に上昇した。接触温度が４００℃になったところで、その温度を保ったまま、１２時間焼成を続けた。焼成終了後、接触温度を下げ、炉内に酸素を全く含まない乾燥窒素に戻し、室温まで接触温度が下がったところでクロム触媒を乾燥窒素中で抜き

だした。6価クロムの含量を測定したところ、55%であった。

(2) ベンチ重合

上記(1)で得られたクロム触媒を用いて実施例3-1の(3)と同様の重合操作を行うことにより、エチレン系重合体を得た。重合結果、物性(HLMFR、密度)の測定結果等を表4に示す。

[0180] [比較例3-2]

(1) クロム触媒の焼成活性化

実施例3-1の(1)で得たクロム触媒前駆体粒子180kgを用いて、内径75cm、高さ8mの円筒型の賦活炉で賦活を行った。賦活方法を表10に示す。

クロム触媒前駆体を投入した炉内を、線速6cm/sの乾燥空気にて触媒を流動化させ、昇温速度60℃/hで150℃まで昇温させた。接触温度を150℃に保ったまま、3時間、乾燥空気で流動を続けた。その後、昇温速度60℃/hで200℃まで昇温させ、さらに3時間、乾燥空気で流動を続けた。60℃/hで昇温を開始し同時に線速6cm/sにて乾燥空気の導入を開始した。接触温度が340℃のとき、触媒が酸素燃焼され接触温度が急上昇し、接触温度が520℃まで一時的に上昇した。接触温度が400℃になったところで、その温度を保ったまま、12時間焼成を続けた。焼成終了後、接触温度を下げ、炉内を酸素を含まない乾燥窒素に戻し、室温まで接触温度が下がったところでクロム触媒を乾燥窒素中で抜きだした。6価クロムの含量を測定したところ、60%であった。

(2) ベンチ重合

上記(1)で得られたクロム触媒を用いて実施例3-1の(3)と同様の重合操作を行うことにより、エチレン系重合体を得た。重合結果、物性(HLMFR、密度)の測定結果等を表4に示す。

[0181] [比較例3-3]

(1) クロム触媒の焼成活性化

実施例3-1の(1)で得たクロム触媒前駆体180kgを用いて、内径

75 cm、高さ8 mの円筒型の賦活炉で賦活を行った。賦活方法を表11に示す。

クロム触媒前駆体粒子を投入した炉内を、線速6 cm/sの乾燥窒素にて触媒を流動化させ、昇温速度60°C/hで150°Cまで昇温させた。接触温度を150°Cに保ったまま、3時間、乾燥窒素で流動を続けた。再び、昇温速度60°C/hで400°Cまで昇温させ、1時間ホールドした。1%の酸素を含む乾燥窒素を線速6 cm/sにて導入開始し30分保った後、2%の酸素を含む乾燥窒素を30分導入した。以下、酸素濃度を3%→4%→5%と段階的に上げた乾燥窒素を2時間ずつ導入した。さらに、2%/hの濃度上昇速度で酸素濃度を5→21%に連続的に変化させた乾燥窒素を導入した。触媒が酸素燃焼され、最も接触温度が上昇し接触温度が550°Cまで一時的に上昇したが、その後、接触温度を400°Cに保ったまま、12時間焼成を続けた。焼成終了後、接触温度を下げ、炉内に酸素を全く含まない乾燥窒素に戻し、室温まで接触温度が下がったところでクロム触媒を乾燥窒素中で抜きだした。6価クロムの含量を測定したところ、60%であった。

(2) ベンチ重合

上記(1)で得られたクロム触媒を用いて実施例3-1の(3)と同様の重合操作を行うことにより、エチレン系重合体を得た。重合結果、物性(HLMFR、密度)の測定結果等を表4に示した。

[0182] [比較例3-4]

(プラント重合)

実施例3-4と同じ内容積200Lのパイプループ型反応器にイソブタンを120L/h、比較例3-2の(1)で得られたクロム触媒を5g/hの速度で連続的に供給し、反応器内容物を所要速度で排出しながら、102.5°Cにおいて液相中の1-ヘキセン濃度のエチレン濃度に対する質量比を0.10に保つようにエチレン、1-ヘキセンを供給し、全圧4.0MPa、平均滞留時間1.5hの条件で、液充満の状態で連続的に重合を行った。触媒生産性=2900g-ポリマー/g-触媒となり、平均重合活性は190

0 g-ポリマー/g-触媒/hであった。物性（HLMFR、密度、MT、）の測定結果を表5に示す。

[0183] 以上の結果からわかるように、同条件下でベンチ重合を行ったとき（実施例3-1と比較例3-1）、実施例3-1で得られたポリマーで流動性（HLMFR）が高いエチレン系重合体を得られた。また、プラントスケールで重合を行った時、同じHLMFRのエチレン系重合体を得るために、比較例3-4では実施例3-4よりも重合温度を2℃高くする必要があったことがわかる。また実施例3-4で得られたエチレン系重合体は比較例3-4で得られたエチレン系重合体よりも溶融張力が高かった。

[0184]

[表4]

表4

		実施例3-1	実施例3-2	実施例3-3	比較例3-1	比較例3-2	比較例3-3
全Cr中のCr(VI)割合	%	80	85	85	55	60	60
重合スケール		ベンチ	ベンチ	ベンチ	ベンチ	ベンチ	ベンチ
重合温度	°C	98	98	98	98	98	98
エチレン	MPa	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
1-ヘキセン	g	7	7	7	7	7	7
活性	g/g/h	2000	2100	2000	2000	1900	1900
HLMFR	g/10min	4.9	5.0	5.2	3.9	4.1	4.0
密度		0.9487	0.9488	0.9490	0.9476	0.9478	0.9481

[0185]

[表5]

表5

		実施例3-4	比較例3-4
重合スケール		プラント	プラント
重合温度	℃	100.5	102.5
エチレン	wt%	6.5	6.5
1-ヘキセン/エチレン	wt/wt	0.08	0.08
HLMFR	g/10min	4.5	4.6
密度		0.9491	0.9479
MT	mN	24	21

[0186]

[表6]

表6

ステップ	目標の 接触温度	目標の 昇温速度	ステップ 所要時間	トータル 時間	導入混合気体	導入酸素濃度	導入混合気体の 線速度	実際の 接触温度	工程
1	20℃から150℃へ昇温	60℃/h	2.16h	2.16h	N ₂	0	6cm/s	目標接触温度を保ちながら昇温した	
2	150℃	-	3h	5.16h	N ₂	0	6cm/s	150℃の目標接触温度を保った	第1の工程
3	150℃から300℃へ昇温	60℃/h	2.5h	7.66h	N ₂	0	6cm/s	目標接触温度を保ちながら昇温	
4	300℃	-	1h	8.66h	N ₂	0	6cm/s	300℃の目標接触温度を保った	
5	300℃	-	0.5h	9.16h	O ₂ + N ₂	1%	6cm/s	310℃の一定温度を保った	第2の工程
6	300℃	-	0.5h	9.66h	O ₂ + N ₂	2%	6cm/s	315℃の一定温度を保った	第2の工程
7	300℃	-	2h	11.66h	O ₂ + N ₂	3%	6cm/s	320℃の一定温度を保った	第2の工程
8	300℃	-	2h	13.66h	O ₂ + N ₂	4%	6cm/s	320℃の一定温度を保った	第2の工程
9	300℃	-	2h	15.66h	O ₂ + N ₂	5%	6cm/s	320℃の一定温度を保った	第2の工程
10	300℃から400℃へ昇温	60℃/h	1.66h	17.32h	空気 (O ₂ + N ₂)	21%	6cm/s	本ステップ開始直後、燃焼のため 400℃まで上昇し、本ステップ開始30 分後以降、目標接触温度を保った	
11	400℃	-	12h	29.32h	空気 (O ₂ + N ₂)	21%	6cm/s	400℃の目標接触温度を保った	第3の工程
12	400℃から300℃へ降温	85℃/h	1.18h	30.5h	空気 (O ₂ + N ₂)	21%	6cm/s	目標接触温度を保ちながら降温した	
13	300℃から20℃へ降温	85℃/h	3.29h	33.79h	N ₂	0	6cm/s	目標接触温度を保ちながら降温した	

[0187] [表7]

表7

ステップ	目標の 接触温度	目標の 昇温速度	ステップ 所要時間	トータル 時間	導入混合気体	導入酸素濃度	導入混合気体の 線速	実際の 接触温度	工程
1	20℃から150℃へ昇温	60℃/h	2.16h	2.16h	N ₂	0	6cm/s	目標接触温度を保ちながら昇温した	第1の工程
2	150℃	-	3h	5.16h	N ₂	0	6cm/s	150℃の目標接触温度を保った	
3	150℃から300℃へ昇温	60℃/h	2.5h	7.66h	N ₂	0	6cm/s	目標接触温度を保ちながら昇温した	
4	300℃	-	1h	8.66h	N ₂	0	6cm/s	300℃の目標接触温度を保った	
5	300℃	-	10h	18.66h	N ₂ ⇒ O ₂ + N ₂	0⇒10% (1%/hの割合で導 入酸素濃度を連続 的に上げる)	6cm/s	本ステップ開始後、最大380℃まで上 昇した	第2の工程
6	300℃から400℃へ昇温	60℃/h	1.66h	20.32h	空気 (O ₂ + N ₂)	21%	6cm/s	本ステップ開始直後、燃焼のため 350℃まで上昇し、本ステップ開始15 分後以降、目標接触温度を保った	第2の工程
7	400℃	-	12h	32.32h	空気 (O ₂ + N ₂)	21%	6cm/s	400℃の目標接触温度を保った	第3の工程
8	400℃から300℃へ降温	85℃/h	1.18h	33.5h	空気 (O ₂ + N ₂)	21%	6cm/s	目標接触温度を保ちながら降温した	
9	300℃から20℃へ降温	85℃/h	3.29h	36.79h	N ₂	0	6cm/s	目標接触温度を保ちながら降温した	

[0188] [表8]

表8

ステップ	目標の 接触温度	目標の 昇温速度	ステップ 所要時間	トータル 時間	導入混合気体	導入酸素濃度	導入混合気体の 流速	実際の 接触温度	工程
1	20℃から150℃へ昇温	60℃/h	2.16h	2.16h	N ₂	0	6cm/s	目標接触温度を保ちながら昇温した	
2	150℃	-	3h	5.16h	N ₂	0	6cm/s	150℃の目標接触温度を保った	第1の工程
3	150℃から300℃へ昇温	60℃/h	2.5h	7.66h	N ₂	0	6cm/s	目標接触温度を保ちながら昇温した	
4	300℃	-	1h	8.66h	N ₂	0	6cm/s	300℃の目標接触温度を保った	
5	300℃	-	2.5h	11.16h	N ₂ ⇒ O ₂ + N ₂	0⇒5% (2%/hの割合で導 入酸素濃度を連続 的に上げる)	6cm/s	本ステップ開始後、接触温度は最大 350℃まで上昇し、本ステップ終了時ま で、その温度を維持した	第2の工程
6	300℃から350℃へ昇温	60℃/h	0.83h	11.99h	O ₂ + N ₂	5%	6cm/s	本ステップ開始後、最大370℃まで上 昇した	第2の工程
7	350℃	-	8h	19.99h	O ₂ + N ₂	5⇒21% (2%/hの割合で導 入酸素濃度を連続 的に上げる)	6cm/s	本ステップ開始後、燃焼のため接触温 度は最大380℃まで上昇し、本ステッ プ終了時には350℃まで降温した	第2の工程
8	350℃から400℃へ昇温	60℃/h	0.83h	20.82h	空気 (O ₂ + N ₂)	21%	6cm/s	目標接触温度を保ちながら昇温した	第2の工程
9	400℃		12h	32.82h	空気 (O ₂ + N ₂)	21%	6cm/s	400℃の目標接触温度を保った	第3の工程
10	400℃から300℃へ降温	85℃/h	1.18h	34h	空気 (O ₂ + N ₂)	21%	6cm/s	目標接触温度を保ちながら降温した	
11	300℃から20℃へ降温	85℃/h	3.29h	37.29h	N ₂	0	6cm/s	目標接触温度を保ちながら降温した	

[0189] [表9]

表9

ステップ	目標の 接触温度	目標の 昇温速度	ステップ 所要時間	トータル 時間	導入混合気体	導入酸素濃度	導入混合気体の 線速	実際の 接触温度
1	20°Cから150°Cへ昇温	60°C/h	2.16h	2.16h	N ₂	0	6cm/s	目標接触温度を保ちながら昇温した
2	150°C	-	3h	5.16h	N ₂	0	6cm/s	150°Cの目標接触温度を保った
3	150°Cから400°Cへ昇温	60°C/h	4.17h	9.33h	空気 (O ₂ + N ₂)	21%	6cm/s	本ステップ開始直後、最大530°Cまで 上昇し、本ステップ開始2時間後以降、 目標接触温度を保った
4	400°C	-	12h	21.33h	空気 (O ₂ + N ₂)	21%	6cm/s	400°Cの目標接触温度を保った
5	400°Cから300°Cへ降温	85°C/h	1.18h	22.51h	空気 (O ₂ + N ₂)	21%	6cm/s	目標接触温度を保ちながら降温した
6	300°Cから20°Cへ降温	85°C/h	3.29h	25.8h	N ₂	0	6cm/s	目標接触温度を保ちながら降温した

[0190] [表10]

表10

ステップ	目標の 接触温度	目標の 昇温速度	ステップ 所要時間	トータル 時間	導入混合気体	導入酸素濃度	導入混合気体の 線速	実際の 接触温度
1	20℃から150℃へ昇温	60℃/h	2.16h	2.16h	空気 (O ₂ + N ₂)	21%	6cm/s	目標接触温度を保ちながら昇温した
2	150℃	-	3h	5.16h	空気 (O ₂ + N ₂)	21%	6cm/s	150℃の目標接触温度を保った
3	150℃から200℃へ昇温	60℃/h	0.83h	5.99h	空気 (O ₂ + N ₂)	21%	6cm/s	目標接触温度を保ちながら昇温した
4	200℃	-	3h	8.99h	空気 (O ₂ + N ₂)	21%	6cm/s	200℃の目標接触温度を保った
5	200℃から400℃へ昇温	-	3.33h	12.32h	空気 (O ₂ + N ₂)	21%	6cm/s	340℃になるまでは目標接触温度を保った。340℃になった後、一時、最大520℃まで上昇し本ステップ終了時には目標接触温度まで降温した
6	400℃	-	12h	24.32h	空気 (O ₂ + N ₂)	21%	6cm/s	400℃の目標接触温度を保った
7	400℃から300℃へ降温	85℃/h	1.18h	25.5h	空気 (O ₂ + N ₂)	21%	6cm/s	目標接触温度を保ちながら降温した
8	300℃から20℃へ降温	85℃/h	3.29h	28.79h	N ₂	0	6cm/s	目標接触温度を保ちながら降温した

[0191] [表11]

表11

ステップ	目標の 接触温度	目標の 昇温速度	ステップ 所要時間	トータル 時間	導入混合気体	導入酸素濃度	導入混合気体の 線速	実際の 接触温度
1	20℃から150℃へ昇温	60℃/h	2.16h	2.16h	N ₂	0	6cm/s	目標接触温度を保ちながら昇温した
2	150℃	-	3h	5.16h	N ₂	0	6cm/s	150℃の目標接触温度を保った
3	150℃から400℃へ昇温	60℃/h	4.17h	9.33h	N ₂	0	6cm/s	目標接触温度を保ちながら昇温した
4	400℃	-	1h	10.33h	N ₂	0	6cm/s	400℃の目標接触温度を保った
5	400℃	-	0.5h	10.83h	O ₂ + N ₂	1%	6cm/s	415℃の一定温度を保った
6	400℃	-	0.5h	11.33h	O ₂ + N ₂	2%	6cm/s	420℃の一定温度を保った
7	400℃	-	2h	13.33h	O ₂ + N ₂	3%	6cm/s	425℃の一定温度を保った
8	400℃	-	2h	15.33h	O ₂ + N ₂	4%	6cm/s	425℃の一定温度を保った
9	400℃	-	2h	17.33h	O ₂ + N ₂	5%	6cm/s	430℃の一定温度を保った
10	400℃	-	8h	25.33h	O ₂ + N ₂	5⇒21% (2%/hの割合で導入 酸素濃度を連続的に 上げる)	6cm/s	本ステップ開始直後、最大550℃まで 上昇し、本ステップ開始2時間後以降、 目標接触温度を保った
11	400℃	-	12h	37.33h	空気 (O ₂ + N ₂)	21%	6cm/s	400℃の目標接触温度を保った
12	400℃から300℃へ降温	85℃/h	1.18h	38.51h	空気 (O ₂ + N ₂)	21%	6cm/s	目標接触温度を保ちながら降温した
13	300℃から20℃へ降温	85℃/h	3.29h	41.8h	N ₂	0	6cm/s	目標接触温度を保ちながら降温した

[0192] 本発明を詳細にまた特定の実施形態を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。本出願は、2011年3月30日出願の日本特許出願（特願2011-074900）に基づくものであり、その内容はこ

ここに参照として取り込まれる。

産業上の利用可能性

[0193] 本発明で提供されるエチレン系重合体の製造方法は、それによって高い重合活性によりエチレン系重合体を製造することができ、しかも、製造されるエチレン系重合体は、成形性、耐久性、バリアー性に優れ、且つ耐衝撃性及び剛性のバランスに優れたものとすることができ、それを用いた中空プラスチック成形品とすることにより、中でも燃料タンク、特に自動車用燃料タンク等に好適に用いられ、その意味で産業上の意義が高い。

請求の範囲

- [請求項1] クロム触媒を用いてエチレン単独重合あるいはエチレンと α -オレフィンとの共重合を行うことにより製造され、下記(1)～(8)の特性を有するエチレン系重合体。
- (1) ハイロードメルトフローレート(HLMFR)が $1 \sim 10 \text{ g} / 10 \text{ 分}$ である。
 - (2) 密度が $0.940 \sim 0.960 \text{ g} / \text{cm}^3$ である。
 - (3) 分子量分布(M_w / M_n)が25以上である。
 - (4) 伸長粘度のストレインハードニングパラメーター(λ_{max})が $1.05 \sim 1.50$ である。
 - (5) シャルピー衝撃強度が $7 \text{ kJ} / \text{m}^2$ 以上である。
 - (6) テンサイル衝撃強度が $130 \text{ kJ} / \text{m}^2$ 以上である。
 - (7) スウェル比(SR)が50～65%である。
 - (8) 全周ノッチ式引張クリープ試験の破断時間が40時間以上である。
- [請求項2] 前記クロム触媒は、比表面積 $625 \sim 1000 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、細孔体積 $1.0 \sim 5.0 \text{ cm}^3 / \text{g}$ である無機酸化物担体(a)にクロム化合物(b)を担持させ、乾燥させ、および非還元性雰囲気下で焼成させて得られた触媒である請求項1に記載のエチレン系重合体。
- [請求項3] 前記エチレン系重合体は、エチレンと炭素原子数3～8の α -オレフィンとの共重合体であることを特徴とする請求項1に記載のエチレン系重合体。
- [請求項4] 比表面積が $625 \sim 1000 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、細孔体積が $1.0 \sim 5.0 \text{ cm}^3 / \text{g}$ である無機酸化物担体(a)にクロム化合物(b)を担持させた触媒前駆体(d)を、非還元性雰囲気下、 $250^\circ\text{C} \sim 550^\circ\text{C}$ で賦活することにより得られる触媒を、賦活の後には前記触媒上に有機アルミニウム化合物を担持させない形態で用いて、エチレン単独重合またはエチレンと α -オレフィンとの共重合を行うエチレン系重合

体の製造方法。

[請求項5] 前記賦活温度が300～500℃である請求項4に記載のエチレン系重合体の製造方法。

[請求項6] 前記無機酸化物担体(a)は、アルミニウムを0.5～5.0重量%含む請求項4に記載のエチレン系重合体の製造方法。

[請求項7] 前記 α -オレフィンは、炭素数が3～8である請求項4に記載のエチレン系重合体の製造方法。

[請求項8] 無機酸化物担体(a)にクロム化合物(b)及びクロム以外の金属含有炭化水素化合物(c)をそれぞれ担持して得られる触媒前駆体(d)を非還元性雰囲気で焼成するエチレン重合用クロム触媒の製造方法であって、

前記触媒前駆体(d)の焼成工程は、不活性ガスを導入しながら接触温度を100～360℃の範囲で、5分～48時間保持する第1の工程と、その前記第1の工程の後、接触温度を200～500℃に保つように、導入される酸素の濃度を調整しながら5分～72時間焼成を行う第2の工程を含むエチレン重合用クロム触媒の製造方法。

[請求項9] 前記第2の工程において、酸素の導入を開始する時の酸素濃度は2%以下であり、接触温度は300～370℃である請求項8に記載のエチレン重合用クロム触媒の製造方法。

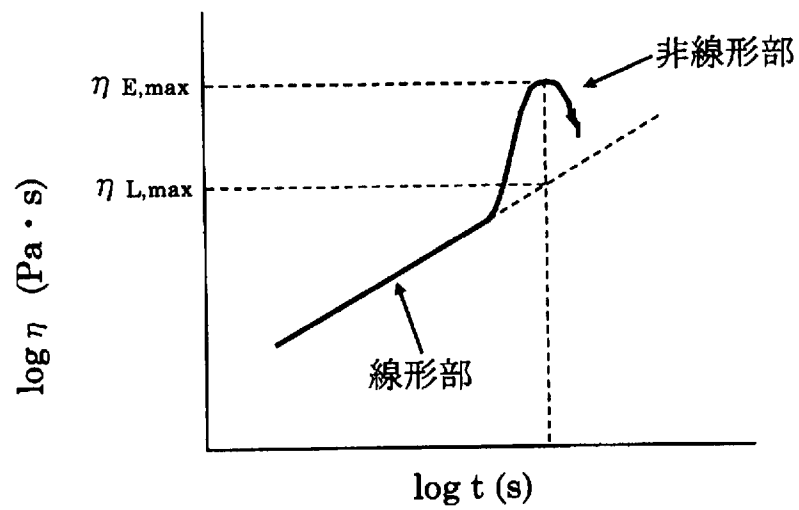
[請求項10] 焼成終了後の前記無機酸化物担体(a)に担持されている全クロム含量に対する6価クロム含量の割合が70～100重量%である請求項8に記載のエチレン重合用クロム触媒の製造方法。

[請求項11] 前記金属含有炭化水素化合物(c)に含まれる金属は、アルミニウムである請求項8に記載のエチレン重合用クロム触媒の製造方法。

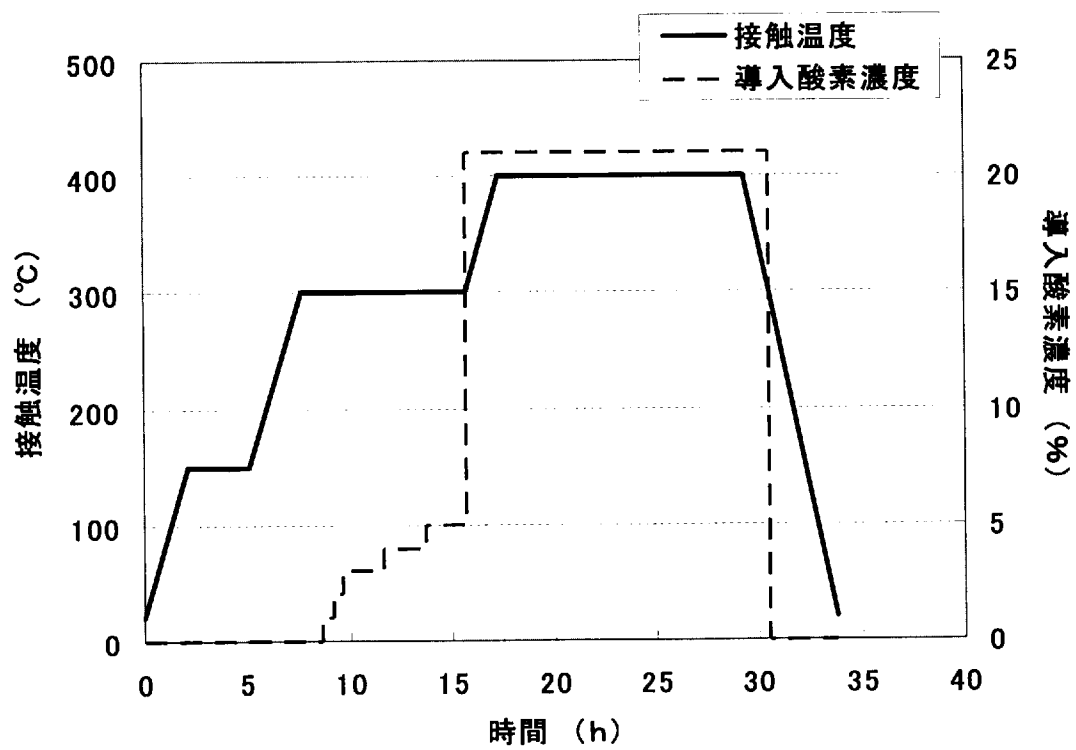
[請求項12] 前記金属含有炭化水素化合物(c)は、金属含有量が触媒中に0.5～5.0重量%であり、炭素と水素の総和量が触媒中に0.5～20.0重量%となるように含有させる請求項8に記載のエチレン重合用クロム触媒の製造方法。

- [請求項13] 前記第2の工程の後、接触温度は250～550℃の範囲で、一定の酸素濃度の酸素及び不活性ガス混合物を5分～72時間かけて導入する第3の工程を含む請求項8に記載のエチレン重合用クロム触媒の製造方法。
- [請求項14] 請求項1に記載のエチレン系重合体からなる層を有する中空プラスチック成形品。
- [請求項15] 燃料タンク、灯油缶、ドラム缶、薬品用容器、農薬用容器、溶剤用容器およびプラスチックボトルからなる群から選ばれる少なくとも一種である請求項14に記載の中空プラスチック成形品。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/058487

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F10/02(2006.01)i, C08F4/02(2006.01)i, C08F4/69(2006.01)i, C08F4/78(2006.01)i

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)

C08F10/02, C08F4/02, C08F4/69, C08F4/78

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 1996-2012

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2012 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2012

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.
Y A	JP 11-92522 A (Japan Polyolefins Co., Ltd.), 06 April 1999 (06.04.1999), paragraph [0032]; examples (Family: none)	1-3, 14, 15 4-13
Y A	JP 2009-161615 A (Japan Polyethylene Corp.), 23 July 2009 (23.07.2009), claims 1, 2; paragraphs [0026], [0027], [0029] (Family: none)	1-3, 14, 15 4-13
A	JP 2011-6589 A (Japan Polyethylene Corp.), 13 January 2011 (13.01.2011), entire text (Family: none)	1-15

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

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"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)

"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

"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

"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

"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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
25 June, 2012 (25.06.12)Date of mailing of the international search report
03 July, 2012 (03.07.12)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/058487

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2004-2832 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 08 January 2004 (08.01.2004), entire text & US 7205358 B2 & DE 10318415 A & CN 1453113 A	1-15
A	WO 2010/150410 A1 (Japan Polyethylene Corp.), 29 December 2010 (29.12.2010), entire text (Family: none)	1-15
A	JP 2000-344820 A (Japan Polyolefins Co., Ltd.), 12 December 2000 (12.12.2000), entire text & US 6518375 B1 & EP 1041085 A1 & DE 60000318 D	1-15

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08F10/02(2006.01)i, C08F4/02(2006.01)i, C08F4/69(2006.01)i, C08F4/78(2006.01)i

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（I P C））

Int.Cl. C08F10/02, C08F4/02, C08F4/69, C08F4/78

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 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 請求項の番号
Y A	JP 11-92522 A（日本ポリオレフィン株式会社）1999.04.06, 【0032】、実施例（ファミリーなし）	1-3, 14, 15 4-13
Y A	JP 2009-161615 A（日本ポリエチレン株式会社）2009.07.23, 【請求項1】、【請求項2】、【0026】、【0027】、【0029】（ファミリーなし）	1-3, 14, 15 4-13
A	JP 2011-6589 A（日本ポリエチレン株式会社）2011.01.13, 全文（ファミリーなし）	1-15

☒ 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

「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
「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
「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）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「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
「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
「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
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 5 . 0 6 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

0 3 . 0 7 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / 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）

牧野 晃久

4 J

4 4 3 8

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

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 請求項の番号
A	JP 2004-2832 A (住友化学工業株式会社) 2004.01.08, 全文 & US 7205358 B2 & DE 10318415 A & CN 1453113 A	1-15
A	WO 2010/150410 A1 (日本ポリエチレン株式会社) 2010.12.29, 全文 (ファミリーなし)	1-15
A	JP 2000-344820 A (日本ポリオレフィン株式会社) 2000.12.12, 全文 & US 6518375 B1 & EP 1041085 A1 & DE 60000318 D	1-15