

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3849992号

(P3849992)

(45) 発行日 平成18年11月22日(2006.11.22)

(24) 登録日 平成18年9月8日(2006.9.8)

(51) Int. Cl.	F I
B29C 45/00 (2006.01)	B29C 45/00
C08F 4/64 (2006.01)	C08F 4/64
C08F 10/02 (2006.01)	C08F 10/02
C08L 23/06 (2006.01)	C08L 23/06
C08L 23/08 (2006.01)	C08L 23/08

請求項の数 3 (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平8-351694
(22) 出願日	平成8年12月27日(1996.12.27)
(65) 公開番号	特開平10-193377
(43) 公開日	平成10年7月28日(1998.7.28)
審査請求日	平成13年9月12日(2001.9.12)

(73) 特許権者	000005887 三井化学株式会社 東京都港区東新橋一丁目5番2号
(74) 代理人	100081994 弁理士 鈴木 俊一郎
(72) 発明者	高 橋 守 山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号 三井石油化学工業株式会社内

審査官 大島 祥吾

(56) 参考文献	特開平08-322880 (JP, A) 特開平07-316352 (JP, A)
-----------	--

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エチレン系樹脂製射出成形品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

エチレンと炭素数3～12の α -オレフィンとの共重合体であって、

(i) 密度が $0.880 \sim 0.940 \text{ g/cm}^3$ の範囲にあり、
(ii) 190 、 2.16 kg 荷重におけるメルトフローレート(MFR)が $1 \sim 100 \text{ g/10分}$ の範囲にあり、

(iii) 室温におけるデカン可溶成分量率(W(重量%))と、密度($d \text{ (g/cm}^3\text{)}$)とが、

MFR 10g/10分 のとき、
 $W < 80 \times \exp(-100(d - 0.88)) + 0.1$

MFR $> 10\text{g/10分}$ のとき、
 $W < 80 \times (\text{MFR} - 9)^{0.26} \times \exp(-100(d - 0.88)) + 0.1$

で示される関係を満たし、

(iv) 示差走査型熱量計(DSC)により測定した吸熱曲線の最大ピーク位置の温度(T_m)と密度($d \text{ (g/cm}^3\text{)}$)とが、
$$T_m < 400 \times d - 250$$

で示される関係を満たし、

(v) ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によって測定した分子量分布(M_w/M_n : M_w = 重量平均分子量、 M_n = 数平均分子量)が $3 \sim 7$ の範囲にあり、(vi) 190 における熔融張力(MT)とメルトフローレート(MFR)とが、
$$\text{MT} > 4.0 \times \text{MFR}^{-0.65}$$

10

20

で示される関係を満たすエチレン・ α -オレフィン共重合体 [B] を射出成形してなることを特徴とするエチレン系樹脂製射出成形品。

【請求項 2】

前記エチレン・ α -オレフィン共重合体 [B] が、
 (a) インデニル基または置換インデニル基から選ばれた 2 個の基が低級アルキレン基を介して結合した二座配位子を有する周期律表第 IV 族の遷移金属化合物と、
 (b) 有機アルミニウムオキシ化合物と

を含むオレフィン重合用触媒の存在下に、エチレンと炭素数 3 ~ 12 の α -オレフィンとを共重合させることにより得られる共重合体からなることを特徴とする請求項 1 に記載のエチレン系樹脂製射出成形品。

10

【請求項 3】

前記エチレン・ α -オレフィン共重合体 [B] は、昇温溶出試験 (T R E F) で測定した場合に、100 以上で溶出する成分が存在し、かつその量が全溶出量の 10 % 以下であることを特徴とする請求項 1 ~ 2 のいずれかに記載のエチレン系樹脂製射出成形品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】

本発明は、エチレン系樹脂製射出成形品に関し、さらに詳しくは、耐環境応力破壊性に優れた射出成形品に関するものである。

【0002】

20

【発明の技術的背景】

エチレン・ α -オレフィン共重合体などのエチレン系共重合体は、種々の成形方法により成形され、多方面の用途に供されている。このようなエチレン系共重合体は、一般にチーグラ型触媒を用いて製造されている。

【0003】

チーグラ型触媒系のうち、チタン系触媒を用いて得られるエチレン系重合体では、一般に分子量分布、組成分布が広く成形性に優れているが、射出成形品はベタつきがあるなどの問題点がある。

【0004】

一方、チーグラ型触媒系のうち、メタロセン系触媒を用いて得られるエチレン系重合体では、一般に組成分布が狭く射出成形品はベタつきが少ないなどの長所があることが知られているが、分子量分布も狭いことが知られている。

30

【0005】

本発明者らは、このようなメタロセン系触媒を用いて得られるエチレン系共重合体についてされに検討したところ、特定のメタロセン系触媒を用いて得られるエチレン・ α -オレフィン共重合体から得られる射出成形品は、耐環境応力破壊性に優れていることを見出して、本発明を完成するに至った。

【0006】

【発明の目的】

本発明は、耐環境応力破壊性および耐熱性に優れたエチレン系樹脂製射出成形品を提供することを目的としている。

40

【0007】

【発明の概要】

【0008】

本発明に係るエチレン系樹脂製射出成形品は、エチレンと炭素数 3 ~ 12 の α -オレフィンとの共重合体であって、

(i) 密度が $0.880 \sim 0.940 \text{ g/cm}^3$ の範囲にあり、

(ii) 190°C 、 2.16 kg 荷重におけるメルトフローレート (M F R) が $1 \sim 100 \text{ g/10分}$ の範囲にあり、

(iii) 室温におけるデカン可溶成分量率 (W (重量%)) と、密度 ($d (\text{g/cm}^3)$) とが、

50

MFR 10g/10分のとき、

$$W < 80 \times \exp(-100(d - 0.88)) + 0.1$$

MFR > 10g/10分のとき、

$$W < 80 \times (MFR - 9)^{0.26} \times \exp(-100(d - 0.88)) + 0.1$$

で示される関係を満たし、

(iv) 示差走査型熱量計 (DSC) により測定した吸熱曲線の最大ピーク位置の温度 (Tm (°C)) と密度 (d (g/cm³)) とが、

$$Tm < 400 \times d - 250$$

で示される関係を満たし、

(v) ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) によって測定した分子量分布 (Mw/Mn: Mw = 重量平均分子量、Mn = 数平均分子量) が 3 ~ 7 の範囲にあり、

(vi) 190 °C における溶融張力 (MT) とメルトフローレート (MFR) とが、

$$MT > 4.0 \times MFR^{-0.65}$$

で示される関係を満たすエチレン・ α -オレフィン共重合体 [B] からなることが好ましい。

【0009】

このようなエチレン・ α -オレフィン共重合体 [B] は、たとえば、(a) インデニル基または置換インデニル基から選ばれた 2 個の基が低級アルキレン基を介して結合した二座配位子を有する周期律表第 IV 族の遷移金属化合物と、(b) 有機アルミニウムオキシ化合物とを含むオレフィン重合用触媒の存在下に、エチレンと炭素数 3 ~ 12 の α -オレフィンとを共重合させることにより得られる。

【0010】

このようなエチレン系樹脂製射出成形品は、耐熱性および耐環境応力破壊性に優れるとともに、引きちぎりに優れている。上記エチレン・ α -オレフィン共重合体 [B] は、昇温溶出試験 (TREF) で測定した場合に、100 °C 以上で溶出する成分が存在し、かつその量が全溶出量の 10 % 以下であることが好ましい。

【0011】

【発明の具体的説明】

本発明に係るエチレン系樹脂製射出成形品は、エチレン・ α -オレフィン共重合体 [B] から形成されている。

エチレン・ α -オレフィン共重合体 [B]

本発明で用いられるエチレン・ α -オレフィン共重合体 [B] は、エチレンと炭素原子数が 3 ~ 12 の α -オレフィンとのランダム共重合体である。

【0012】

このエチレン・ α -オレフィン共重合体は、エチレンから導かれる構成単位が、65 ~ 99 重量%、好ましくは 70 ~ 98 重量%、より好ましくは 75 ~ 96 重量% の量で存在し、炭素原子数が 3 ~ 20 の α -オレフィンから導かれる構成単位は、1 ~ 35 重量%、好ましくは 2 ~ 30 重量%、より好ましくは 4 ~ 25 重量% の量で存在している。

【0013】

ここで炭素原子数が 3 ~ 12 の α -オレフィンとしては、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセンなどが挙げられる。

【0014】

このようなエチレン・ α -オレフィン共重合体 [B] は、密度が、0.880 ~ 0.940 g/cm³、好ましくは 0.900 ~ 0.940 g/cm³、より好ましくは 0.905 ~ 0.935 g/cm³ の範囲にあることが望ましい。

【0015】

また、上記エチレン・ α -オレフィン共重合体 [B] の 190 °C、2.16 kg 荷重におけるメルトフローレートは、0.1 ~ 100 g/10分、好ましくは 0.3 ~ 50 g/10分、より好ましくは 1 ~ 10 g/10分の範囲にあることが望ましい。

10

20

30

40

50

【0016】

上記エチレン・ α -オレフィン共重合体 [B] は、23 におけるn-デカン可溶成分量分率 (W (重量%)) と密度 (d (g / c m³)) とが、MFR 10 g / 10分のとき： $W < 80 \times \exp(-100(d - 0.88)) + 0.1$ 好ましくは $W < 60 \times \exp(-100(d - 0.88)) + 0.1$ より好ましくは $W < 40 \times \exp(-100(d - 0.88)) + 0.1$ MFR > 10 g / 10分のとき： $W < 80 \times (MFR - 9)^{0.26} \times \exp(-100(d - 0.88)) + 0.1$ で示される関係を満たしている。

【0017】

また、上記エチレン・ α -オレフィン共重合体 [B] は、示差走査型熱量計 (DSC) により測定した吸熱曲線における最大ピーク位置の温度 (Tm ()) と密度 (d (g / c m³)) とが、 $Tm < 400 \times d - 250$ 好ましくは $Tm < 450 \times d - 296$ より好ましくは $Tm < 500 \times d - 343$ 特に好ましくは $Tm < 550 \times d - 392$ で示される関係を満たしている。

【0018】

このようなエチレン・ α -オレフィン共重合体 [B] は、昇温溶出試験 (TREF) で測定した場合に、100 以上で溶出する成分が存在し、かつその量が全溶出量の10%以下であり、好ましくは0.5~8%の範囲にあることが好ましい。

【0019】

また、上記エチレン・ α -オレフィン共重合体 [B] は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) によって測定した分子量分布 (Mw / Mn : Mw = 重量平均分子量、Mn = 数平均分子量) が3~7、好ましくは4~6の範囲にあるのが望ましい。

【0020】

さらに上記エチレン・ α -オレフィン共重合体 [B] は、190 における熔融張力 (MT (g)) とメルトフローレート (MFR (g/10分)) とが、 $MT > 4.0 \times MFR^{-0.65}$ 好ましくは $MT > 5.0 \times MFR^{-0.65}$ で示される関係を満たしている。

【0021】

上記のようなエチレン・ α -オレフィン共重合体 [B] は、射出成形品用に好適である。

【0022】

このようなエチレン・ α -オレフィン共重合体は、たとえば、(a)インデニル基または置換インデニル基から選ばれた2個の基が低級アルキレン基を介して結合した二座配位子を有する周期律表第IV族の遷移金属化合物と、(b)有機アルミニウムオキシ化合物とを含むオレフィン重合用触媒の存在下に、エチレンと、炭素数4~12の α -オレフィンとを共重合させることにより得られる。

【0023】

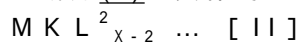
以下にこのようなオレフィン重合触媒および各触媒成分について説明する。

遷移金属化合物 (a)

本発明に係るポリエチレン製射出成形品で使用される (a)インデニル基または置換インデニル基から選ばれた2個の基が低級アルキレン基を介して結合した二座配位子を有する周期律表第IV族の遷移金属化合物 (以下「成分 (a)」と記載することがある。) を使用することができる。

【0024】

成分 (a) は具体的に、下記式 [II] で表わされる遷移金属化合物である。



(式中、Mは周期律表第IV族から選ばれる遷移金属原子を示し、KおよびL²は遷移金属原子に配位する配位子を示す。配位子Kは同一または異なったインデニル基、置換インデニル基またはその部分水添加物が低級アルキレン基を介して結合した2座配位子であり、配位子L²は、炭素数1~12の炭化水素基、アルコキシ基、アリーロキシ基、ハロゲン原子、トリアルキルシリル基または水素原子であり、Xは遷移金属原子Mの原子価を示す。)

上記一般式 [II] において、M は周期律表第 IV 族から選ばれる遷移金属原子を示し、具体的には、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。

【 0 0 2 5 】

K は、遷移金属原子に配位する配位子を示し、同一または異なったインデニル基、置換インデニル基、またはインデニル基、置換インデニル基の部分水添加物が低級アルキレン基を介して結合した 2 座配位子である。

【 0 0 2 6 】

具体的には、エチレンビスインデニル基、エチレンビス (4,5,6,7-テトラヒドロ-1-インデニル) 基、エチレンビス (4-メチル-1-インデニル) 基、エチレンビス (5-メチル-1-インデニル) 基、エチレンビス (6-メチル-1-インデニル) 基、エチレンビス (7-メチル-1-インデニル) 基を例示することができる。

10

【 0 0 2 7 】

L² は、炭素数 1 ~ 12 の炭化水素基、アルコキシ基、アリーロキシ基、ハロゲン原子、トリアルキルシリル基または水素原子を示す。炭素数 1 ~ 12 の炭化水素基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基などを例示ことができ、より具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、デシル基などのアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基などのシクロアルキル基；フェニル基、トリル基などのアリール基；ベンジル基、ネオフィル基などのアラルキル基を例示することができる。

20

【 0 0 2 8 】

アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、t-ブトキシ基、ペントキシ基、ヘキソキシ基、オクトキシ基などを例示することができる。

【 0 0 2 9 】

アリーロキシ基としては、フェノキシ基などを例示することができる。ハロゲン原子は、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素である。トリアルキルシリル基としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリフェニルシリル基などを例示することができる。

【 0 0 3 0 】

このような一般式 [II] で表わされる遷移金属化合物としては、エチレンビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド、エチレンビス (4-メチル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、エチレンビス (4,5,6,7-テトラヒドロ-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、エチレンビス (5-メチル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、エチレンビス (6-メチル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、エチレンビス (7-メチル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、エチレンビス (4-メチル-1-インデニル) ジルコニウムジプロミド、エチレンビス (4-メチル-1-インデニル) ジルコニウムメトキシクロリド、エチレンビス (4-メチル-1-インデニル) ジルコニウムエトキシクロリド、エチレンビス (4-メチル-1-インデニル) ジルコニウムブトキシクロリド、エチレンビス (4-メチル-1-インデニル) ジルコニウムメトキシド、エチレンビス (4-メチル-1-インデニル) ジルコニウムメチルクロリド、エチレンビス (4-メチル-1-インデニル) ジルコニウムジメチル、エチレンビス (4-メチル-1-インデニル) ジルコニウムベンジルクロリド、エチレンビス (4-メチル-1-インデニル) ジルコニウムジベンジル、エチレンビス (4-メチル-1-インデニル) ジルコニウムフェニルクロリド、エチレンビス (4-メチル-1-インデニル) ジルコニウムハイドライドクロリドなどが挙げられる。本発明では、上記のようなジルコニウム化合物において、ジルコニウム金属を、チタン金属またはハフニウム金属置き換えた遷移金属化合物を用いることができる。

30

40

【 0 0 3 1 】

これらの、一般式 [II] で表わされる遷移金属化合物のうちでは、エチレンビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド、エチレンビス (4-メチル-1-インデニル) ジルコニウ

50

ムジクロリド、エチレンビス(4,5,6,7-テトラヒドロ-1-インデニル)ジルコニウムジクロリドが特に好ましい。

【0032】

(b)有機アルミニウムオキシ化合物本発明で用いられる有機アルミニウムオキシ化合物(b) (以下「成分(b)」と記載することがある。)は、従来公知のベンゼン可溶性のアルミノオキサンであってもよく、また特開平2-276807号公報で開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であってもよい。

【0033】

上記のようなアルミノオキサンは、例えば下記のような方法によって調製することができる。

(1)吸着水を含有する化合物あるいは結晶水を含有する塩類、例えば塩化マグネシウム水和物、硫酸銅水和物、硫酸アルミニウム水和物、硫酸ニッケル水和物、塩化第1セリウム水和物などの炭化水素媒体懸濁液に、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物を添加して反応させて炭化水素の溶液として回収する方法。

【0034】

(2)ベンゼン、トルエン、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどの媒体中で、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に直接水や氷や水蒸気を作用させて炭化水素の溶液として回収する方法。

【0035】

(3)デカン、ベンゼン、トルエン等の媒体中でトリアルキルアルミニウム等の有機アルミニウム化合物に、ジメチルスズオキシド、ジブチルスズオキシド等の有機スズ酸化物を反応させる方法。

【0036】

なお、このアルミノオキサンは、少量の有機金属成分を含有してもよい。また回収された上記のアルミノオキサンの溶液から溶媒あるいは未反応有機アルミニウム化合物を蒸留して除去した後、溶媒に再溶解してもよい。

【0037】

アルミノオキサンを調製する際に用いられる有機アルミニウム化合物として具体的には、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリアイソプロピルアルミニウム、トリn-ブチルアルミニウム、トリア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、トリペンチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウムなどのトリ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；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；ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのジアルキルアルミニウムハイドライド；ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシドなどのジアルキルアルミニウムアルコキシド；ジエチルアルミニウムフェノキシドなどのジアルキルアルミニウムアリーロキシドなどが挙げられる。

【0038】

これらのうち、トリアルキルアルミニウムが特に好ましい。また、この有機アルミニウム化合物として、一般式 $(i-C_4H_9)_x Al_y (C_5H_{10})_z$ (x、y、zは正の数であり、 $z \geq 2x$ である) で表わされるイソプレニルアルミニウムを用いることもできる。

【0039】

上記のような有機アルミニウム化合物は、単独であるいは組合せて用いられる。アルミノオキサンの調製の際に用いられる溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、シメンなどの芳香族炭化水素、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、ヘキサデカン、オクタデカンなどの脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロオクタン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素、ガソリン、灯

10

20

30

40

50

油、軽油などの石油留分あるいは上記芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素のハロゲン化物とりわけ、塩素化物、臭素化物などの炭化水素溶媒が挙げられる。その他、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類を用いることもできる。これらの溶媒のうち特に芳香族炭化水素が好ましい。

【0040】

また前記ベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物は、60のベンゼンに溶解するAl成分がAl原子換算で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あるいは難溶性である。

【0041】

このような有機アルミニウムオキシ化合物のベンゼンに対する溶解性は、100ミリグラム原子のAlに相当する該有機アルミニウムオキシ化合物を100mlのベンゼンに懸濁した後、攪拌下60で6時間混合した後、ジャケット付G-5ガラス製フィルターを用い、60で熱時濾過を行ない、フィルター上に分離された固体部を60のベンゼン50mlを用いて4回洗浄した後の全濾液中に存在するAl原子の存在量(xミリモル)を測定することにより求められる(x%)。

10

【0042】

以上のような遷移金属化合物(a)と有機アルミニウムオキシ化合物(b)とは、通常、担体(c)に担持されて用いられる。

(c)担体本発明で用いられる担体(c)は、無機あるいは有機の化合物であって、粒径が10~300 μ m、好ましくは20~200 μ mの顆粒状ないしは微粒子状の固体が使用される。このうち無機担体としては多孔質酸化物が好ましく、具体的にはSiO₂、Al₂O₃、MgO、ZrO₂、TiO₂、B₂O₃、CaO、ZnO、BaO、ThO₂等またはこれらの混合物、例えばSiO₂-MgO、SiO₂-Al₂O₃、SiO₂-TiO₂、SiO₂-V₂O₅、SiO₂-Cr₂O₃、SiO₂-TiO₂-MgO等を例示することができる。これらの中でSiO₂およびAl₂O₃からなる群から選ばれた少なくとも1種の成分を主成分とするものが好ましい。

20

【0043】

なお、上記無機酸化物には少量のNa₂CO₃、K₂CO₃、CaCO₃、MgCO₃、Na₂SO₄、Al₂(SO₄)₃、BaSO₄、KNO₃、Mg(NO₃)₂、Al(NO₃)₃、Na₂O、K₂O、Li₂O等の炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、酸化物成分を含有していても差しつかえない。

30

【0044】

このような担体(c)はその種類および製法により性状は異なるが、本発明に好ましく用いられる担体は、比表面積が50~1000m²/g、好ましくは100~700m²/gであり、細孔容積が0.3~2.5cm³/gであることが望ましい。該担体は、必要に応じて100~1000、好ましくは150~700で焼成して用いられる。

【0045】

さらに、本発明に用いることのできる担体としては、粒径が10~300 μ mである有機化合物の顆粒状ないしは微粒子状固体を挙げることができる。これら有機化合物としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテンなどの炭素数2~14の α -オレフィンを主成分とする(共)重合体あるいはビニルシクロヘキサン、スチレンを主成分とする重合体もしくは共重合体を例示することができる。

40

【0046】

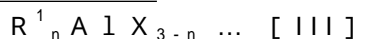
本発明で用いられるエチレン \cdot α -オレフィン共重合体の製造に用いられるオレフィン重合触媒は、上記成分(a)、成分(b)および(c)担体から形成されるが、必要に応じて(d)有機アルミニウム化合物を用いてもよい。

【0047】

(d)有機アルミニウム化合物必要に応じて用いられる(d)有機アルミニウム化合物(以下「成分(d)」と記載することがある。)としては、例えば下記一般式[III]で表される有機アルミニウム化合物を例示することができる。

50

【0048】



(式中、 R^1 は炭素数 1 ~ 12 の炭化水素基を示し、X はハロゲン原子または水素原子を示し、n は 1 ~ 3 である。)

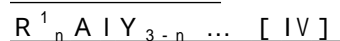
上記一般式 [III] において、 R^1 は炭素数 1 ~ 12 の炭化水素基、例えばアルキル基、シクロアルキル基またはアリール基であるが、具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、トリル基などである。

【0049】

このような有機アルミニウム化合物としては、具体的には以下のような化合物が挙げられる。トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリ2-エチルヘキシルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム；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；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、ジイソプロピルアルミニウムクロリド、ジイソブチルアルミニウムクロリド、ジメチルアルミニウムプロミドなどのジアルキルアルミニウムハライド；メ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クロリド、イソプロピ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プロミドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド；メチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、イソプロピルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジプロミドなどのアルキルアルミニウムジハライド；ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのアルキルアルミニウムハイドライドなど。

【0050】

また有機アルミニウム化合物(d)として、下記一般式 [IV] で表される化合物を用いることもできる。



(式中、 R^1 は上記一般式 [III] 中の R^1 と同様の炭化水素を示し、Y は $-OR^2$ 基、 $-OSiR^3$ 基、 $-OAlR^4$ 基、 $-NR^5$ 基、 $-SiR^6$ 基または $-N(R^7)AlR^8$ 基を示し、n は 1 ~ 2 であり、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^8 はメチル基、エチル基、イソプロピル基、イソブチル基、シクロヘキシル基、フェニル基などであり、 R^5 は水素原子、メチル基、エチル基、イソプロピル基、フェニル基、トリメチルシリル基などであり、 R^6 および R^7 はメチル基、エチル基などである。)

このような有機アルミニウム化合物としては、具体的には、以下のような化合物が用いられる。

【0051】

(1) $R^1_n Al (OR^2)_{3-n}$ で表される化合物、例えばジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジイソブチルアルミニウムメトキシドなど、(2) $R^1_n Al (OSiR^3)_{3-n}$ で表される化合物、例えば $Et_2 Al (OSiMe_3)$ 、 $(iso-Bu)_2 Al (OSiMe_3)$ 、 $(iso-Bu)_2 Al (OSiEt_3)$ など；

(3) $R^1_n Al (OAlR^4)_{3-n}$ で表される化合物、例えば $Et_2 Al O Al Et_2$ 、 $(iso-Bu)_2 Al O Al (iso-Bu)_2$ など；

(4) $R^1_n Al (NR^5)_{3-n}$ で表される化合物、例えば $Me_2 Al N Et_2$ 、 $Et_2 Al N H Me$ 、 $Me_2 Al N H Et$ 、 $Et_2 Al N (SiMe_3)_2$ 、 $(iso-Bu)_2 Al N (SiMe_3)_2$ など；

(5) $R^1_n Al (SiR^6)_{3-n}$ で表される化合物、例えば $(iso-Bu)_2 Al Si Me_3$ など；

(6) $R^1_n Al (N(R^7)AlR^8)_{3-n}$ で表される化合物、例えば $Et_2 Al N (Me) Al Et_2$ 、 $(iso-Bu)_2 Al N (Et) Al (iso-Bu)_2$ など。

【0052】

上記一般式 [III] および [IV] で表される有機アルミニウム化合物の中では、一般式 $R^1_3 Al$ 、 $R^1_n Al (OR^2)_{3-n}$ 、 $R^1_n Al (OAlR^4)_{3-n}$ で表わされる化合物が好ましく、特に R^1 がイソアルキル基であり、n = 2 である化合物が好ましい。

10

20

30

40

50

【0053】

触媒成分の調製本発明で用いられるエチレン・ α -オレフィン共重合体を製造するに際して、上記のような成分(a)、成分(b)および担体(c)、必要に応じて成分(d)を接触させることにより調製される触媒が用いられる。この際の各成分の接触順序は、任意に選ばれるが、好ましくは担体(c)と成分(a)とを混合接触させ、次いで成分(b)を混合接触させ、さらに必要に応じて成分(d)を混合接触させる。

【0054】

上記各成分の接触は、不活性化水素溶媒中で行うことができ、触媒の調製に用いられる不活性化水素媒体として具体的には、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；エチレンクロリド、クロルベンゼン、ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素あるいはこれらの混合物などを挙げるができる。

10

【0055】

成分(a)、成分(b)、担体(c)および必要に応じて成分(d)を混合接触するに際して、成分(a)は担体(c)1g当り、通常 $5 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-4}$ モル、好ましくは $10^{-5} \sim 2 \times 10^{-4}$ モルの量で用いられ、成分(a)の濃度は、約 $10^{-4} \sim 2 \times 10^{-2}$ モル/リットル、好ましくは $2 \times 10^{-4} \sim 10^{-2}$ モル/リットルの範囲である。成分(b)のアルミニウムと成分(a)中の遷移金属との原子比(AI/遷移金属)は、通常10~500、好ましくは20~200である。必要に応じて用いられる成分(d)のアルミニウム原子(AI-d)と成分(a)のアルミニウム原子(AI-b)の原子比(AI-d/AI-b)は、通常0.02~3、好ましくは0.05~1.5の範囲である。成分(b)、成分(a)、担体(c)および必要に応じて成分(d)を混合接触する際の混合温度は、通常-50~150、好ましくは-20~120であり、接触時間は1分~50時間、好ましくは10分~25時間である。

20

【0056】

上記のようにして得られたオレフィン重合触媒は、担体(c)1g当り成分(a)に由来する遷移金属原子が $5 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-4}$ グラム原子、好ましくは $10^{-5} \sim 2 \times 10^{-4}$ グラム原子の量で担持され、また担体(c)1g当り成分(b)および成分(d)に由来するアルミニウム原子が $10^{-3} \sim 5 \times 10^{-2}$ グラム原子、好ましくは $2 \times 10^{-3} \sim 2 \times 10^{-2}$ グラム原子の量で担持されていることが望ましい。

30

【0057】

エチレン・ α -オレフィン共重合体の製造に用いられる触媒は、上記のような成分(b)、成分(a)、担体(c)および必要に応じて成分(d)の存在下にオレフィンを予備重合させて得られる予備重合触媒であってもよい。予備重合は、上記のような成分(b)、成分(a)、担体(c)および必要に応じて成分(d)の存在下、不活性化水素溶媒中にオレフィンを導入することにより行うことができる。

【0058】

予備重合の際に用いられるオレフィンとしては、エチレンおよび炭素数が3~20の α -オレフィン、例えばプロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセンなどを例示することができる。これらの中では、重合の際に用いられるエチレンあるいはエチレンと α -オレフィンとの組合せが特に好ましい。

40

【0059】

予備重合する際には、上記成分(a)は、通常 $10^{-6} \sim 2 \times 10^{-2}$ モル/リットル、好ましくは $5 \times 10^{-5} \sim 10^{-2}$ モル/リットルの量で用いられ、成分(a)は担体(c)1g当り、通常 $5 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-4}$ モル、好ましくは $10^{-5} \sim 2 \times 10^{-4}$ モルの量で用いられる。成分(b)のアルミニウムと成分(a)中の遷移金属との原子比(AI/遷移金属)は、通常10~500、好ましくは20~200である。必要に応じて用いられる成分(d)のアルミニウム原子(AI-d)と成分(b)のアルミニウム原子(AI-b)の原子比(AI-d/AI-b)は、通常0.02~3、好ましくは0.05~1.5の範囲である。予備重合温度は-20

50

～ 80、好ましくは 0～60 であり、また予備重合時間は 0.5～100 時間、好ましくは 1～50 時間程度である。

【0060】

予備重合触媒は、例えば下記のようにして調製される。すなわち、担体(c)を不活性化炭化水素で懸濁状にする。次いで、この懸濁液に有機アルミニウムオキシ化合物(成分(b))を加え、所定の時間反応させる。その後上澄液を除去し、得られた固体成分を不活性化炭化水素で再懸濁化する。この系内へ遷移金属化合物(成分(a))を加え、所定時間反応させた後、上澄液を除去し固体触媒成分を得る。続いて有機アルミニウム化合物(成分(d))を含有する不活性化炭化水素中に、上記で得られた固体触媒成分を加え、そこへオレフィンを導入することにより、予備重合触媒を得る予備重合で生成するオレフィン重合体は、担体(c)1g当り0.1～500g、好ましくは0.2～300g、より好ましくは0.5～200gの量であることが望ましい。また、予備重合触媒には、担体(c)1g当り成分(a)は遷移金属原子として約 $5 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-4}$ グラム原子、好ましくは $10^{-5} \sim 2 \times 10^{-4}$ グラム原子の量で担持され、成分(b)および成分(d)に由来するアルミニウム原子(A1)は、成分(a)に由来する遷移金属原子(M)に対するモル比(A1/M)で、5～200、好ましくは10～150の範囲の量で担持されていることが望ましい。

10

【0061】

予備重合は、回分式あるいは連続式のいずれでも行うことができ、また減圧、常圧あるいは加圧下のいずれでも行うことができる。予備重合においては、水素を共存させて、少なくとも135のデカリン中で測定した極限粘度[]が0.2～7dl/gの範囲、好ましくは0.5～5dl/gであるような予備重合体を製造することが望ましい。

20

【0062】

本発明で用いられるエチレン・ α -オレフィン共重合体は、前記のようなオレフィン重合触媒または予備重合触媒の存在下に、エチレンと、炭素数が3～20の α -オレフィンとを共重合することによって得られる。

【0063】

本発明では、エチレンと α -オレフィンとの共重合は、気相であるいはスラリー状の液相で行われるが好ましい。スラリー重合においては、不活性化炭化水素を溶媒としてもよいし、オレフィン自体を溶媒とすることもできる。

【0064】

スラリー重合において用いられる不活性化炭化水素溶媒として具体的には、ブタン、イソブタン、ペンタン、ヘキサン、オクタン、デカン、ドデカン、ヘキサデカン、オクタデカンなどの脂肪族系炭化水素；シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、シクロオクタンなどの脂環族系炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族系炭化水素；ガソリン、灯油、軽油などの石油留分などが挙げられる。これら不活性化炭化水素媒体のうち脂肪族系炭化水素、脂環族系炭化水素、石油留分などが好ましい。

30

【0065】

スラリー重合法または気相重合法で実施する際には、上記のようなオレフィン重合触媒または予備重合触媒は、重合反応系内の遷移金属原子の濃度として、通常 $10^{-8} \sim 10^{-3}$ グラム原子/リットル、好ましくは $10^{-7} \sim 10^{-4}$ グラム原子/リットルの量で用いられることが望ましい。

40

【0066】

また、本重合に際して成分(b)と同様の有機アルミニウムオキシ化合物および/または有機アルミニウム化合物(d)を添加してもよい。この際、有機アルミニウムオキシ化合物および有機アルミニウム化合物に由来するアルミニウム原子(A1)と、遷移金属化合物(a)に由来する遷移金属原子(M)との原子比(A1/M)は、5～300、好ましくは10～200、より好ましくは15～150の範囲である。

【0067】

スラリー重合法を実施する際には、重合温度は、通常-50～100、好ましくは0～90の範囲にあり、気相重合法を実施する際には、重合温度は、通常0～120、

50

好ましくは20～100の範囲である。

【0068】

重合圧力は、通常常圧ないし100 kg/cm²、好ましくは2～50 kg/cm²の加圧条件下であり、重合は、回分式、半連続式、連続式のいずれの方式においても行うことができる。

【0069】

さらに重合を反応条件の異なる2段以上に分けて行うことも可能である。本発明で用いられるエチレン・ α -オレフィン共重合体には、本発明の目的を損なわない範囲で、耐候性安定剤、耐熱安定剤、帯電防止剤、スリップ防止剤、アンチブロッキング剤、防曇剤、滑剤、顔料、染料、核剤、可塑剤、老化防止剤、塩酸吸収剤、酸化防止剤等の添加剤が必要に応じて配合されていてもよい。また、本発明の趣旨を逸脱しない限り他の高分子化合物を少量ブレンドすることができる。

10

【0070】

射出成形品

本発明に係るエチレン系樹脂製射出成形品は、上記のエチレン・ α -オレフィン共重合体を射出成形して得られる。

【0071】

射出成形法としては、通常行われている射出成形法であれば特に制限なく用いることができる。

【0072】

【発明の効果】

本発明によれば、耐熱性、耐環境応力破壊性に優れた射出成形品を提供できる。

20

【0073】

【実施例】

以下、本発明を実施例に基づき具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に何ら限定されるものではない。

【0074】

次に本発明で使用する物性値の定義、測定法、成形法を示す。

(1) エチレン・ α -オレフィン共重合体の造粒

気相重合で得られたパウダー状のエチレン・ α -オレフィン共重合体100重量部に対して、二次抗酸化剤としてのトリ(2,4-ジ-t-ブチルフェニル)フォスフェートを0.05重量部、耐熱安定剤としてのn-オクタデシル-3-(4'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-t-ブチルフェニル)プロピネートを0.1重量%、塩酸吸収剤としてのステアリン酸カルシウムを0.05重量部配合したのち、ハーケ社製コニカルターパー状2軸押出機を用い、設定温度180で溶融押し出して、造粒ペレットを調製する。

30

(2) 密度

190における2.16 kg荷重でのメルトフローレート測定時に得られるストランドを120で1時間熱処理し、1時間かけて室温まで徐冷したのち、密度勾配管で測定する。

(3) 共重合体の組成

¹³C-NMRにより決定した。すなわち、10 mmの試料管中で約200 mgの共重合体パウダーを1 mlのヘキサクロロブタジエンに均一に溶解させた試料の¹³C-NMRスペクトルを、測定温度120、測定周波数25.05 MHz、スペクトル幅1500 Hz、パルス繰り返し時間4.2 sec、パルス幅6 μsecの測定条件下で測定することにより決定される。

40

(4) メルトフローレート(MFR)

共重合体の造粒ペレットを使用して、ASTM D1238-65Tに従い190、2.16 kg荷重の条件下に測定される。

(5) DSCによるピーク温度(Tm)

パーキンエルマー社製DSC-7型装置を用いて行なった。吸熱曲線におけるピーク位置の温度(Tm)は、試料約5 mgをアルミパンに詰め10/分で200まで昇温し、

50

200 で5分間保持したのち、10 /分で室温まで降温し、次いで10 /分で昇温する際の吸熱曲線より求める。

(6) n-デカン可溶成分量率(W)

共重合体のn-デカン可溶成分量の測定は、共重合体約3gをn-デカン450mlに加え、145 で溶解後23 まで冷却し、濾過によりn-デカン不溶部を除き、濾液よりn-デカン可溶部を回収することにより行う。

【0075】

$W = \text{n-デカン可溶部の重量} / (\text{n-デカン不溶部および可溶部の重量}) \times 100\%$ で定義される。可溶成分量の少ないものほど組成分布が狭いことを意味する。

(7) 弾性率

フィルムからJIS K6718に準ずる大きさのダンベルを打ち抜き試験片とする。フィルムの引取方向と平行に打ち抜く場合をMD、フィルムの引取方向と直角に打ち抜く場合をTDとする。

【0076】

インストロン型万能材料試験機のエアチャックにセットし、チャック間距離86mm、引張速度200mm/分で引張試験を行い、初期応力の変位に対する傾きを弾性率とする。

(8) 昇温溶出性(TREF)

試料溶液を140 でカラムに導入した後、降温速度10 /時間で25 まで冷却し、その後、昇温速度15 /時間で昇温しながら、1.0mlの一定流速で連続的に溶出する成分をオンラインで検出した。

【0077】

カラムは、2.14cm x 15cmのカラムを用い、充填剤は、100 μ m のガラスビーズを用い、溶媒はオルトジクロロベンゼン、試料濃度は200mg/40ml(オルトジクロロベンゼン)、注入量は7.5mlとした。

(9) 耐環境応力破壊性(ESCR)

ASTM D1693 に準じ、応力破壊時間を測定し、50%破壊時間をF₅₀とした。

【0078】

界面活性剤:アンタロックス、濃度100%試験温度:50

(10) 引張試験

ASTM D658 に準拠して、引張試験を行い、破断点強度および破断点伸度を測定した。

(11) アイゾット衝撃試験(IZ)

ASTM D256 に準拠して測定した。

【0079】温度:23

試験片:12.7(幅) x 6.4(長さ) x 6.4(長さ)mm

ノッチ:機械加工

【0080】

【製造例1】

エチレン・ -オレフィン共重合体(A-1)の製造

[触媒の調製]

250 で10時間乾燥したシリカ10kgを154リットルのトルエンで懸濁状にした後、0 まで冷却した。その後、メチルアミノオキサンのトルエン溶液(A1=1.33mol/リットル)57.5リットルを1時間で滴下した。この際、系内の温度を0 に保った。引続き0 で30分間反応させ、次いで1.5時間かけて95 まで昇温し、その温度で20時間反応させた。その後60 まで降温し上澄液をデカンテーション法により除去した。このようにして得られた固体成分をトルエンで2回洗浄した後、トルエン100リットルで再懸濁化した。この系内ヘビス(1-メチル-3-n-ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリドのトルエン溶液(Zr=27.0mol/リットル)16.8リットルを80 で30分間かけて滴下し、更に80 で2時間反応させた。その後、上澄液を除去し、ヘキサンで2回洗浄することにより、1g当り3.5mgのジルコニウムを含有する固体触媒を得た。

10

20

30

40

50

【0081】

[予備重合触媒の調製]

2.5 molのトリイソブチルアルミニウムを含有する87リットルのヘキサンに、上記で得られた固体触媒870gおよび1-ヘキセン260gを加え、35 で5時間エチレンの予備重合を行うことにより、固体触媒1g当り10gのエチレン・ -オレフィン共重合体が予備重合された予備重合触媒を得た。

【0082】

[重合]

連続式流動床気相重合装置を用い、全圧20kg/cm²-G、重合温度80 でエチレンと1-ヘキセンとの共重合を行った。上記で調製した予備重合触媒をジルコニウム原子換算で0.33mmol/h、トリイソブチルアルミニウムを10mmol/hの割合で連続的に供給し、重合の間一定のガス組成を維持するためにエチレン、1-ヘキセン、水素、窒素を連続的に供給した(ガス組成; 1-ヘキセン/エチレン=0.02、水素/エチレン=4.6×10⁻⁴、エチレン濃度=70%)。

10

【0083】

得られたエチレン・ -オレフィン共重合体(A-1)の収量は、60kg/hrであり、密度が0.919g/cm³であり、MFRが18.5g/10分であり、DSCにより測定した吸熱曲線の最大ピーク位置の温度(Tm)が114.5 であり、室温におけるデカン可溶部が0.58重量%であった。

【0084】

20

【参考例1】

製造例1で得られたエチレン・ -オレフィン共重合体(A-1)を、押出機にてペレット化し、樹脂温度200 、金型温度40 の条件下に射出成形して、ASTM試験片を成形し、物性測定を行った。

【0085】

その結果を表2に示す。

【0086】

【製造例2】

[触媒の調製]

製造例1の触媒成分の調製において、ビス(1,3-n-ブチルメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリドのトルエン溶液16.8リットルの代わりに、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のトルエン溶液(Zr; 28.1mmol/リットル)3.2リットルおよびビス(1,3-n-ブチルメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリドのトルエン溶液(Zr; 34.0mmol/リットル)10.7リットルを用いた以外は製造例1と同様にして重合用触媒を得た。

30

【0087】

[重合]

密度、MFRを表1に示すように調製し、上記重合用触媒を用いた以外は製造例1と同様にしてエチレン・ -オレフィン共重合体(A-2)を得た。

【0088】

40

【参考例2】

製造例2で得られたエチレン・ -オレフィン共重合体(A-2)を、参考例1と同様にして射出成形して物性測定用の試験片を成形し、物性測定を行った。

【0089】

その結果を表2に示す。

【0090】

【製造例3~4】

密度、MFRを表1に示すように調製した以外は製造例1と同様にしてエチレン・ -オレフィン共重合体(A-3)、(A-4)を得た。

【0091】

50

【参考例 3 ~ 4】

製造例 3 ~ 4 で得られたエチレン・ α -オレフィン共重合体組成物を、参考例 1 と同様にして射出成形して物性測定用の試験片を成形し、物性測定を行った。

【0092】

その結果を表 2 に示す。

【0093】

【製造例 5】

[触媒の調製]

製造例 1 の触媒成分の調製において、ビス(1,3-n-ブチルメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリドのトルエン溶液の代わりに、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のトルエン溶液(Zr; 28.1 mmol/リットル)16.1 リットルを用いた以外は製造例 1 と同様にして重合用触媒を得た。

10

【0094】

[重合]

密度、MFRを表 1 に示すように調製し、上記重合用触媒を用いた以外は製造例 1 と同様にしてエチレン・ α -オレフィン共重合体(A-5)を得た。得られたエチレン・ α -オレフィン共重合体(A-5)の物性を表 1 に示す。

【0095】

【参考例 5】

製造例 5 で得られたエチレン・ α -オレフィン共重合体を、参考例 1 と同様にして射出成形して物性測定用の試験片を成形し、物性測定を行った。

20

【0096】

結果を表 2 に示す。

【0097】

【製造例 6】

無水塩化マグネシウムと四塩化チタンからなる担体付き触媒を用いて共重合体(A-6)の調製を行なった。

【0098】

得られたエチレン・ α -オレフィン共重合体(A-6)は、密度が0.923 g/cm³であり、メルトフローレートが3.5 g/10分であり、23℃におけるデカン可溶成分量分率が2.6重量%であり、Mw/Mnが4.77であり、Tmが122.5℃であった。

30

【0099】

【比較例 1】

製造例 6 で得られたエチレン・ α -オレフィン共重合体(A-6)を、参考例 1 と同様にして射出成形して物性測定用の試験片を成形し、物性測定を行った。

【0100】

結果を表 2 に示す。

【0101】

【製造例 7】

製造例 1 において、ビス(1,3-n-ブチルメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリドの代わりに、エチレンビス(インデニル)ジルコニウムジクロリドを用い、コノモマーとして1-ブテンを使用した以外は製造例 1 と同様にしてエチレン・ α -オレフィン共重合体を得た(A-7)。得られたエチレン・ α -オレフィン共重合体(A-7)の特性を表 1 に示す。

40

【0102】

【実施例 1】

製造例 7 で得られたエチレン・ α -オレフィン共重合体(A-7)を、参考例 1 と同様にして射出成形して物性測定用の試験片を成形し、物性測定を行った。

【0103】

50

結果を表 2 に示す。

【 0 1 0 4 】

【 製造例 8 】

密度、MFRを表 1 に示すように調製した以外は製造例 7 と同様にエチレン・ α -オレフィン共重合体 (A - 8) を得た。得られたエチレン・ α -オレフィン共重合体 (A - 8) の特性を表 1 に示す。

【 0 1 0 5 】

【 実施例 2 】

製造例 8 で得られたエチレン・ α -オレフィン共重合体 (A - 8) を、実施例 1 と同様に射出成形して物性測定用の試験片を成形し、物性測定を行った。

10

【 0 1 0 6 】

結果を表 2 に示す。

【 0 1 0 7 】

【 製造例 9 】

密度、MFRを表 1 に示すように調製した以外は製造例 7 と同様にエチレン・ α -オレフィン共重合体 (A - 9) を得た。得られたエチレン・ α -オレフィン共重合体 (A - 9) の特性を表 1 に示す。

【 0 1 0 8 】

【 実施例 3 】

製造例 9 で得られたエチレン・ α -オレフィン共重合体 (A - 9) を、参考例 1 と同様に射出成形して物性測定用の試験片を成形し、物性測定を行った。

20

【 0 1 0 9 】

結果を表 2 に示す。

【 0 1 1 0 】

【 比較例 2 】

表 1 に示すような物性の三井デュポンポリケミカル社製ミラソン 1 6 (A - 1 1) を用い、参考例 1 と同様に射出成形にて物性測定用の試験片を成形し、物性測定を行った。

【 0 1 1 1 】

結果を表 2 に示す。

30

【 0 1 1 2 】

【 表 1 】

表 1

		コモノマー		MFR g/10分	密度 g/cm ³	n-ブテン 可溶部 wt%	*1	*2	Tm ℃	*3	MT s	*4	Mw/Mn
		種類	含量 mol%										
製造例1	A-1	1-ヘキセン	3.2	18.5	0.919	0.58	3.00		114.5	117.6			
製造例2	A-2	1-ヘキセン	3.2	19.3	0.920	0.53	2.79		114.8	118.0			
製造例3	A-3	1-ヘキセン	2.1	15.0	0.930	0.33	0.96		120.6	122.0			
製造例4	A-4	1-ヘキセン	3.9	14.2	0.915	0.67	3.81		114.0	116.0			
製造例5	A-5	1-ヘキセン	3.2	18.8	0.919	0.61	3.03		114.4	117.6			
製造例6	A-6	1-ヘキセン	5.0	20.0	0.920	8.96	2.83		122.6	118.0			
製造例7	A-7	1-ブテン	2.7	3.5	0.923	0.26		1.19	112.4		3.3	1.8	4.77
製造例8	A-8	1-ブテン	2.6	4.0	0.924	0.22		1.08	112.5		3.0	1.6	4.85
製造例9	A-9	1-ブテン	2.1	3.0	0.930	0.20		0.64	115.5		3.9	2.0	5.02
製造例10	A-10	1-ブテン	2.8	3.8	0.922	0.21		1.80	114.2		0.4	1.7	2.06
	A-11	高圧法ポリエチレン	3.6	0.924	-	-	-	-	109.6		6.3	-	7.24

*1 $80 \times (MFR - \theta)^{0.26} \times \exp(-100(d - 0.88)) + 0.1$ の値
 *2 $80 \times \exp(-100(d - 0.88)) + 0.1$ の値
 *3 $400 \times d - 250$ の値
 *4 $40 \times MFR^{0.06}$ の値

10

【 0 1 1 3 】

【 表 2 】

表 2

	共重合 体	弾性率 MPa	破断点強度 MPa	破断点伸度 %	E S C R 性 F ₅₀ Hr	70° 低温衝撃 J/m
参考例1	A-1	210	28		>600	折れず
参考例2	A-2	230	27		>600	折れず
参考例3	A-3	260	23		250	折れず
参考例4	A-4	170	33		>600	折れず
参考例5	A-5	210	26		>600	折れず
比較例1	A-6	230	21		200	折れず
実施例1	A-7	240	15	510	120	
実施例2	A-8	240	15	520	120	
実施例3	A-9	340	13	490	80	
比較例2	A-11	240	15	460	10	

30

40

