

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2006年2月23日 (23.02.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/019147 A1(51) 国際特許分類⁷: C08F 210/16

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/015106

(22) 国際出願日: 2005年8月12日 (12.08.2005)

(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2004-236806 2004年8月16日 (16.08.2004) JP
特願2004-236807 2004年8月16日 (16.08.2004) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三井化学株式会社 (MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒105-7117 東京都港区東新橋一丁目5番2号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 岡本 勝彦 (OKAMOTO, Masahiko) [JP/JP]; 〒299-0265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 笠井 徹志 (KASAI, Tetsuji) [JP/JP]; 〒299-0265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 土肥 靖 (TOHI, Yasushi) [JP/JP]; 〒299-0265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 遠藤 浩司 (ENDO, Koji) [JP/JP]; 〒299-0265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 緒續 士郎 (OTSUZUKI, Shiro) [JP/JP]; 〒740-0061 山口県玖珂郡和木町和木6-1-2 三井化学株式会社内 Yamaguchi (JP). 明石 崇弘 (AKASHI, Takahiro) [JP/JP]; 〒299-0108 千葉県市原市千種海岸3 三井化学株式会社内 Chiba

(JP). 岩政 健司 (IWAMASA, Kenji) [JP/JP]; 〒299-0108 千葉県市原市千種海岸3 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 平瀬 善幸 (HIRASE, Yoshiyuki) [JP/JP]; 〒299-0108 千葉県市原市千種海岸3 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 福士 景子 (FUKUSHI, Keiko) [JP/JP]; 〒299-0108 千葉県市原市千種海岸3 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 永野 伸一 (NAGANO, Shinichi) [JP/JP]; 〒105-7117 東京都港区東新橋一丁目5番2号 三井化学株式会社内 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

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

(54) Title: ETHYLENE POLYMER AND USE THEREOF

(54) 発明の名称: エチレン系重合体及びその用途

(57) Abstract: An ethylene polymer which contains 0.02-1.50 mol% structural units derived from a C₆₋₁₀ α-olefin and has a density of 945 to 975 kg/m³ and which satisfies both of the following requirements [1] and [2]. The ethylene polymer is excellent in flowability and moldability and gives a molding having excellent mechanical strength. [1] In CFC, all the components having a molecular weight of 100,000 or higher are eluted at temperatures not lower than 85°C. [2] The components eluted at temperatures not higher than 80°C account for up to 5% of all the components eluted in CFC.(57) 要約: 流動性と成形性に優れ、且つ機械的強度にすぐれた成形体を与える、炭素原子数6~10のα-オレフィンから導かれる構成単位を0.02~1.50mol%含み、密度が945~975kg/m³であるエチレン系重合体であって、下記要件[1]および[2]を同時に満たすエチレン系重合体を提供する。[1]CFCにおいて、分子量が100,000以上の全成分が85°C以上の温度で溶出される。[2]CFCの全溶出量に対する80°C以下の溶出成分量が5%以下である。

WO 2006/019147 A1

明 細 書

エチレン系重合体及びその用途

5 技術分野

本発明は、流動性や成形性に優れ、機械的強度など多くの特性に優れた成形体を与えるエチレン系重合体、およびこれからなる成形体に関する。

背景技術

- 10 フィルム、パイプ、ボトル容器など様々な用途で用いられている高密度ポリエチレンは長い間チーグラ-ナッタ触媒やクロム系触媒を用いて製造されてきた。しかし、これらの触媒は、重合体の分子量分布や組成分布の制御の点において限界があった。

- 近年、組成分布を制御しやすいシングルサイト触媒を用いて、分子量が相対的に小さいエチレン単独重合体またはエチレン・ α -オレフィン共重合体と、分子量が相対的に大
15 きいエチレン単独重合体またはエチレン・ α -オレフィン共重合体を含む、成形性および機械的強度に優れるエチレン系重合体を連続重合法によって製造する方法がいくつか開示されている。

- 特開平 11-106432 号公報には担持型幾何拘束型シングルサイト触媒 (CGC/Borate 系触媒) を用いて重合することにより得られた、低分子量ポリエチレンと高分子量エチレン・
20 α -オレフィン共重合体とを熔融ブレンドすることによって調製した組成物が開示されている。しかし、該公報に開示された方法では、 α -オレフィンの炭素数が 6 未満の場合では、機械強度が十分には発現しないことが予想される。更に、単段重合品の分子量分布 (M_w/M_n) が広いために、衝撃強度などの機械物性において、単段品の分子量分布が狭いものと比較して十分でないことも予想される

- 25 WO01/25328 号公報には、 $CpTiNP(tBu)_3Cl_2$ とボレートまたはアルモキサンからなる触媒系を用いた溶液重合により得られるエチレン系重合体が開示されている。このエチレン系重合体は、分子量が低い成分に分岐があるために結晶構造が弱く、従って機械強度に劣ることが予想される。

EP1201711A1 号公報には、シリカに担持したエチレン・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ライドとメチルアルモキサンからなる触媒系の存在下で、スラリー重合により得られたエチレン系重合体が開示されている。このエチレン系重合体のうち単段重合品は、分子量分布(Mw/Mn)が広いと、単段品の分子量分布が狭いものに比較して衝撃強度などが劣ることが予想される。また、分子量分布が広いということは活性種が不均一であると推測され、その結果として組成分布が広がり耐環境応力破壊性(ESCR)などの長期寿命物性が低下することが懸念される。

特開 2002-53615 号公報では、シリカに担持された特定のサリチルアルジミン配位子を有するジルコニウム化合物およびメチルアルモキサンからなる触媒系を用いて、スラリー重合して得られるエチレン系重合体が開示されている。該公報には、エチレンと共重合する α -オレフィンの好ましい炭素数範囲が開示されていないが、該公報の実施例で α -オレフィンとして用いられている 1-ブテン(炭素原子数=4)で得られるエチレン系重合体では、機械強度が十分には発現しないことが予想される。

特許第 821037 号公報などに記載された、チーグラ触媒を用いたエチレン(共)重合体は、重合中にメチル分岐が副生するために分子鎖中にメチル分岐が存在する。メチル分岐は結晶中に取り込まれて結晶を弱くすることが知られておりエチレン(共)重合体の機械的強度を低下させる原因となる。

また、エチレンと α -オレフィンとの共重合においては、 α -オレフィンをほとんど含まない場合は硬くて脆い成分が生成する、一方 α -オレフィンが過剰に共重合する場合は、柔らかくて弱い成分が生成することに加えて、組成分布が広いと、べたつきの原因になる成分を生成する場合があった。また、分子量分布が広いと、低分子量体が成形物表面に粉状物質として付着する現象を呈するなどの問題があった。

特開平 9-183816 号公報などに記載されたメタロセン触媒を用いる重合により得られるエチレン系重合体は、重合中にメチル分岐が副生する結果、機械的強度を低下させることが懸念される。

クロム系触媒を用いて得られるエチレン系重合体は、長鎖分岐を含有するために分子の広がりが小さく、そのために機械的強度ならびに耐環境応力破壊性(ESCR)などの長期寿命物性が劣っていた。また、重合中にメチル分岐が副生するために、機械的強度を低下させる原因になっていた。

WO93/08221 号公報などに記載された幾何拘束触媒(CGC)を用いて得られるエチレ

ン系重合体は、重合中にメチル分岐が副生するため、分子鎖中にメチル分岐が存在していた。メチル分岐は結晶中に取り込まれて結晶構造を弱める。それが機械的強度低下の原因になっていた。また、長鎖分岐を含有するために分子の広がり小さく、そのために機械的強度ならびに耐環境応力破壊性(ESCR)などの長期寿命物性が不十分であった。

- 5 高圧ラジカル重合法により得られるエチレン系重合体は、重合中にメチル分岐や長鎖分岐が副生するため、分子鎖中にメチル分岐や長鎖分岐が存在していた。メチル分岐は結晶中に取り込まれて結晶強度を弱くする。そのことが、機械的強度を低下させる原因となっていた。また、長鎖分岐を含有するために分子の広がりが小さく、分子量分布が広く、そのために耐環境応力破壊性(ESCR)などの長期寿命物性に劣っていた。

10

発明の開示

本発明者らは前記の従来技術に鑑みて、成形性に優れ、且つ機械的強度に優れた成形体を得られるようなエチレン系重合体について鋭意研究したところ、

- 炭素原子数 6～10 の α -オレフィンから導かれる構成単位を 0.02～1.50mol% 含み、密度が 945～975 kg/m³ であるエチレン系重合体であって、

下記要件[1]および[2]を同時に満たすエチレン系重合体(E)が、成形性に優れ、且つ機械的強度に特に優れ、外観に優れた成形体、とりわけブロー成形体、押出成形体および射出成形体を与えることを見出し、本発明を完成するに至った。

- [1] CFC において、分子量 100,000 以上の全成分が 85℃以上の温度で溶出される。
20 [2] CFC の全溶出量に対する 80℃以下の溶出成分が 5%以下である。

本発明に係わるエチレン系重合体(E)をブロー成形用途に用いる場合は、上記要件に加えて、下記[1b]～[4b]の要件を全て満たすことが好ましい。

- [1b] 炭素原子数 6～10 の α -オレフィンから導かれる構成単位を 0.02～0.50mol% 含む。
25 [2b] 135℃、デカリン中で測定した極限粘度 ($[\eta]$) が、1.6～2.8(dl/g)の範囲にある。
[3b] ASTM-D-790 に準拠して、23℃で測定した曲げ弾性率を M が、 $600 \leq M < 1500$ (MPa)を満たし、ASTM-D-1693 に準拠して測定した 50℃における耐環境応力破壊性 ESCR(hr)を T とした場合、T と前記 M が下記式(Eq-1)を満たす。

$$T \geq -0.8 \times M + 1,210 \quad \text{----- (Eq-1)}$$

[4b] 動的粘弾性装置を用いて測定した 190℃、角周波数 100 rad/sec における $\tan \delta$ (=損失弾性率 G'' /貯蔵弾性率 G') が 0.6~0.9 の範囲にある。

なお、上記のエチレン系重合体、すなわち要件[1]、[2]、[1b]、[2b]、[3b]および[4b]を同時に満たす、ブロー成形用途に好適に用いられるエチレン系重合体を、以下説明ではエチレン系重合体(**Eb**)と呼ぶ場合がある。

本発明に係わるエチレン系重合体(**E**)を押出成形又は射出成形用途に用いる場合は、上記要件に加えて、下記[1e]~[5e]の要件を全て満たすことが好ましい。

[1e] 炭素原子数 6~10 の α -オレフィンから導かれる構成単位を 0.02~1.20mol%含む。

10 [2e] 135℃、デカリン中で測定した極限粘度 ($[\eta]$) が、2.0~3.0(dl/g)の範囲にある。

[3e] キャピラリーレオメータを使用し測定した、210℃、せん断速度 194.57 sec⁻¹における見かけのせん断応力が 7.0MPa 以下である。

[4e] JIS K-6744 に準拠し、80℃で測定した引張疲労特性で破断に至る回数が 10,000 回のときの実応力が 11~17MPa、破断に至る回数が 100,000 回のときの実応力が 9~16MPa である。

[5e] JIS K-7118 に準拠し、試料にノッチを付けずに 23℃で測定した引張疲労特性で、破断に至る回数が 10,000 回のときの実応力が 18~22MPa、破断に至る回数が 100,000 回のときの実応力が 17~21MPa である。

なお、上記のエチレン系重合体、すなわち要件[1]、[2]、[1e]、[2e]、[3e]、[4e]および[5e]を同時に満たす、押出成形用途または射出成形用途に好適に用いられるエチレン系重合体を、以下説明ではエチレン系重合体(**Ee**)と呼ぶ場合がある。

本発明は、上記のエチレン系重合体(**E**)、エチレン系重合体(**Eb**)またはエチレン系重合体(**Ee**)からなるブロー成形体、押出成形体、圧縮成形体または真空成形体に関する。ブロー成形体の好ましい態様は、ガソリタンク、工業薬品缶またはボトル容器である。押出成形体の好ましい態様は、パイプ、電線被覆材または鋼管・鋼線被覆材である。射出成形体の好ましい態様は、パイプ継ぎ手または自動車用部品である。

図面の簡単な説明

第1図は、実施例2b記載のエチレン系重合体のCFC等高線図である。

第2図は、比較例1b記載のエチレン系重合体のCFC等高線図である。

第3図は、本発明の実施例及び比較例に記載した代表的なエチレン系重合体について、23°Cで測定した曲げ弾性率M(MPa)と、50°Cにおける耐環境応力破壊性ESCR(T, hr)との関係をプロットした図である。

第4図は、23°C引張疲労用試験片を示した図である。

第5図は、本発明の実施例と比較例記載の80°C引張試験結果を示した図である。

第6図は、本発明の実施例と比較例記載の23°C引張試験結果を示した図である。

10 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明のエチレン系重合体(E)、この中でもブロー成形用途に好適に用いられるエチレン系重合体(Eb)及び押出成形用途または射出成形用途に好適に用いられるエチレン系重合体(Ee)について説明し、次いでこれらエチレン系重合体からなるブロー成形体、押出成形体、圧縮成形体または真空成形体について説明する。

15

エチレン系重合体 (E)

本発明に係わるエチレン系重合体(E)は、炭素原子数6~10の α -オレフィンから導かれる構成単位を0.02~1.50mol%含むエチレン系重合体であり、通常はエチレンの単体重合体とエチレン/炭素原子数6~10の α -オレフィンとの共重合体からなる。

20 ここで炭素原子数が6~10の α -オレフィン(以下単に「 α -オレフィン」と略称する場合がある。)としては、例えば、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセンなどが挙げられる。本発明においては、これらの α -オレフィンの中で、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテンから選ばれる少なくとも1種を用いることが好ましい。 α -オレフィンの炭素数が5個以下の場合、 α -オレフィンが結晶中にとり込まれる確率が高くなり(Polymer, Vol.31, 1999 頁, 1990 年参照)、その結果強度が弱くなるので好ましくない。 α -オレフィンの炭素数が10個を超えると、流動の活性化エネルギーが大きくなって、成形時の粘度変化が大きく好ましくない。また、 α -オレフィンの炭素数が10個を超えると、側鎖(エチレンと共重合した α -オレフィンに起因する分岐)が結晶化する場合があり、その結果として非晶部が弱くなるので、好ましくない。

α -オレフィンから導かれる繰返し単位は通常 0.02~1.50mol%、好ましくは 0.02~1.30mol%含まれる。更に好ましい濃度は、該ポリエチレン系重合体をどのような用途に用いるかによって変動する。(詳細については後述)

本発明に係わるエチレン系重合体(E)は、クロス分別(CFC)において、下記要件[1]および[2]を同時に満たすことを特徴としている。

要件 [1]

本発明のエチレン系重合体(E)は、クロス分別(CFC)において、分子量が 100,000 以上の全成分が 85℃以上の温度で溶出されるという特徴を持つ。実施例に記載した結果を例にあげて要件[1]を具体的に述べる。後述する実施例 2_bにおいて用いたエチレン系重合体の CFC 分析において、分子量(M)が 100,000 以上(即ち、 $\text{Log } M \geq 5.0$)である成分が溶出開始する温度は 94℃であり、要件[1]を充足する。このエチレン系重合体からなるブロー成形体は表 3_bに示したように良好な耐環境応力破壊性(ESCR)を示す。一方で比較例 1_bにおいて用いたエチレン系重合体は、CFC 分析において、分子量(M)が 100,000 以上(即ち、 $\text{Log } M \geq 5.0$)である成分が溶出開始する温度は 83℃であり要件[1]を満たさない。このエチレン系重合体からなるブロー成形体は表 3_bから分るように剛性(曲げ弾性率)と耐環境応力破壊性(ESCR)のバランスが実施例 2_bのエチレン系重合体に比べて劣る。すなわち、本発明のエチレン系重合体が、各種成形体用途において、剛性並びに流動性を保持しつつ、長期寿命特性のバランスに優れた性能を有する成形体を与えるためには、要件[1]を満たすことが必須であることを見出したのである。優れた剛性並びに流動性を保持しつつ、長期寿命特性のバランスに優れた性能を有する成形体を与えるためには要件[1]のみならず、次に述べる要件[2]も同時に満たすことが好ましい。

要件 [2]

本発明のエチレン系重合体(E)は、CFC の全溶出量に対する 80℃以下の溶出成分が 5%以下であるという特徴を持つ。(なお、“%”とは、全溶出成分のピーク総面積に占める、80℃以下の溶出成分に起因するピーク総面積の百分率である。) 実施例に記載した結果を例として要件[2]を具体的に述べる。後述する実施例 2_bにおいて用いたエチレン系重合体の CFC 分析において、80℃以下の溶出成分が占める割合は 1.9%であり要件[2]を充足する。このエチレン系重合体からなるブロー成形体は表 3_b、4_bに示したように良好な剛性(曲げ弾性率、座屈強度)と耐環境応力破壊性(ESCR)のバランスを示す。一方で比

較例 1b において用いたエチレン系重合体は、CFC 分析において、80℃以下の溶出成分が占める割合は 7.1%であり、要件[2]を満たさない。このエチレン系重合体からなるブロー成形体は表 3b、4b から容易に理解されるように剛性(曲げ弾性率、座屈強度)と耐環境応力破壊性(ESCR)のバランスが、実施例 2b のエチレン系重合体に比べて劣る。(なお、

5 CFC に関する上記要件[1]と[2]に関して、実施例 2b と比較例 1b 記載のエチレン系重合体の違いは、添付した第 1 図および第 2 図の CFC 等高線図からも定性的な理解が可能である。)

要件[1]および要件[2]を同時に満たすエチレン系重合体は、 α -オレフィンが共重合した高分子量成分の α -オレフィン含有量が少なく且つ α -オレフィンの組成が均一なこと、

10 または比較的分子量が低くかつ短鎖分岐を有するような成分を含有しないことを意味し、その結果として成形体の強度や長期寿命特性が向上すると考えている。特開平 11-106432 号公報記載のエチレン・ α -オレフィン共重合体は組成分布が広いために該範囲を満たさず、WO01/25328 号公報記載のエチレン系重合体は比較的分子量が小さい成分にも α -オレフィンが共重合したことによる短鎖分岐が存在するために該範囲を満たさない。従来のチーグラ触媒やクロム触媒などからなるエチレン系重合体も組成分布が

15 広いので該範囲を満たさない。

後述する重合触媒を用い、後述する重合条件を設定することによって、上記要件[1]および要件[2]を同時に満たすエチレン系重合体(E)を製造出来る。

上記のエチレン系重合体(E)の中の好ましい形態は、大きく二種類に分かれ、一つは

20 ブロー成形用途に好適に用いられるエチレン系重合体(Eb)であり、他の一つは押出成形用途や射出成形用途に好適に用いられるエチレン系重合体(Ee)である。なお、「特定の分野で好適」という表現は、その特定分野において本発明に関わる性能を遺憾なく発揮することを意味する表現であり、該特定分野以外の分野での使用を何ら制限するものではない。

25 エチレン系重合体(Eb)

エチレン系重合体(Eb)は、前記した要件[1]および要件[2]に加え、下記要件[1b]～[4b]を同時に満たすエチレン系重合体であり、ブロー成形用途に好んで用いられる。

要件 [1b]

炭素原子数 6～10 の α -オレフィンから導かれる構成単位を通常 0.02～0.50mol% 含む。

エチレン系重合体(**Eb**)が、エチレン単独重合体を含まない場合、即ちエチレンと炭素原子数 6~10 の α -オレフィンとの共重合体のみである場合は、エチレンから導かれる構成単位は、通常 99.50~99.98mol%、好ましくは 99.80~99.98 mol%の割合で存在し、 α -オレフィンから導かれる繰り返し単位は通常 0.02~0.50mol%、好ましくは 0.02~0.20 mol%の割合で存在する。また、エチレン系重合体(**Eb**)はエチレン単独重合体含有していることがあり、その場合エチレン・ α -オレフィン共重合体部分のエチレンから導かれる構成単位は、通常 97.50~99.96 mol%、好ましくは 99~99.96 mol%の割合で存在し、 α -オレフィンから導かれる繰り返し単位は 0.04~2.50mol%、好ましくは 0.04~1.00 mol%の割合で存在する。なお、エチレン単独重合体を含む場合であっても、全重合体に占める α -オレフィンから導かれる繰り返し単位は、通常 0.02~0.50mol%、好ましくは 0.02~0.40 mol%である。

要件 [2b]

本発明のエチレン系重合体(**Eb**)の 135℃デカリン中で測定した極限粘度($[\eta]$)が 1.6~2.8dl/g、好ましくは 1.8~2.8 dl/g の範囲にある。極限粘度がこれら範囲にあるエチレン系重合体は、機械的強度と成形性、耐環境応力破壊性(ESCR)に優れる。例えば重合器への水素、エチレン、 α -オレフィンの供給量比、エチレン単独重合体とエチレン・ α -オレフィン共重合体との重合量比などを変更することで、上記の数値範囲内で値を増減させることが出来る。具体的には溶媒をヘキサンとした実施例 2b のスラリー重合において、系内を均一になるように攪拌しながら重合を行うと、密度が 962 kg/m³、 $[\eta]$ が 2.15 dl/g となり、第二重合槽に供給するエチレンを 4.3kg/hr、水素を 3.0N-リットル/hr、1-ヘキセンを 26g/hr とすると密度が 967 kg/m³、 $[\eta]$ が 2.10 dl/g となり、第一重合槽に供給するエチレンを 7.0 kg/hr、水素は 40N-リットル/hr、第二重合槽に供給するエチレンを 3.8 kg/hr、水素を 4.5N-リットル/hr、1-ヘキセンを 180g/hr とすると密度が 954 kg/m³、 $[\eta]$ が 2.43 dl/g となる。

要件 [3b]

本発明に係わるエチレン系重合体(**Eb**)は、ASTM-D-790 に準拠して、23℃で測定した曲げ弾性率を M、ASTM-D-1693 に準拠して測定した 50℃における耐環境応力破壊性 ESCR(hr)を T とした場合、 $600 \leq M \leq 1,800(\text{MPa})$ を満たし、M と T が下記関係式(Eq-1)を満たす。

$$T \geq -0.8 \times M + 1,210 \quad \text{----- (Eq-1)}$$

このようなエチレン系重合体は硬くて強いために、従来よりも成形品を薄くして使うことが出来る。後述するような触媒系を用い、後述するような多段重合を実施する際に、重合器への水素、エチレン、 α -オレフィンの供給量比などを変更して各成分の分子量および重合量比を制御することで、この範囲にあるエチレン系重合体を製造出来る。具体的に述べると、実施例 4b に記載の条件で重合すると曲げ弾性率が 1,490MPa、ESCR が 177 時間で 50%破壊となり、または実施例 4b の条件において第一重合槽に供給する水素を 75N-リットル/hr から 70N-リットル/hr に、第二重合槽に供給する水素を 3.0N-リットル/hr から 4.0N-リットル/hr に、第二重合槽に供給する 1-ヘキセンを 52g/hr から 65g/hr に変更すると、曲げ弾性率が 1,410MPa、ESCR が 188 時間で 50%破壊となる。

要件 [4b]

本発明に係わる、上記エチレン系重合体(Eb)は、動的粘弾性装置を用いて測定した 190°C、角周波数 100 (rad/sec)における $\tan \delta$ (損失弾性率 G'' /貯蔵弾性率 G') が 0.6 ~0.9 の範囲にあることが好ましい。 $\tan \delta$ がこの範囲にあると、ブロー成形したときのピンチ融着性に優れる。低分子量エチレン重合体の分子量を大きく、高分子量エチレン・ α -オレフィン共重合体の分子量を小さくするかまたは全体の分子量を小さくするほど、 $\tan \delta$ が大きくなる傾向にある。なお、ピンチ融着性とは、押出機から押し出された筒状の熔融樹脂を金型ではさんで融着させる際の、融着部に樹脂が盛り上がって良くくっ付いていることを示す。 $\tan \delta$ が大きいほど粘性が強いことを意味し、その場合に樹脂が盛り上がりやすいと考えられる。

エチレン系重合体(Ee)

エチレン系重合体(Ee)は、前記した要件[1]および要件[2]に加え、下記要件[1e]~[5e]を同時に満たすエチレン系重合体であり、押出成形用途や射出成形用途に好んでも用いられる。

要件 [1e]

α -オレフィンから導かれる繰返し単位は通常 0.02~1.20mol%を含む。エチレン系重合体(Ee)が、エチレン単独重合体を含まない場合、即ちエチレンと炭素原子数 6~10 の α -オレフィンとの共重合体のみである場合は、エチレンから導かれる構成単位は、98.80 ~99.98 mol%、好ましくは 99.0~99.80 mol%の割合で存在し、 α -オレフィンから導かれ

る繰り返し単位は通常 0.02~1.2 mol%、好ましくは 0.02~1.00mol%の割合で存在する。
また、エチレン系重合体 (**Ee**) はエチレン単独重合体を含有していることがあり、その場合
エチレン・ α -オレフィン共重合体部分のエチレンから導かれる構成単位は、通常 95~
99.96 mol%、好ましくは 97.5~99.96 mol%の割合で存在し、 α -オレフィンから導かれる
5 繰り返し単位は 0.04~5.00mol%、好ましくは 0.04~2.50mol%の割合で存在する。なお、
エチレン単独重合体を含む場合であっても、全重合体に占める α -オレフィンから導かれる
繰り返し単位は、通常 0.02~1.20mol%、好ましくは 0.02~1.00mol%である。

要件 [2e]

本発明のエチレン系重合体 (**Ee**) の 135℃デカリン中で測定した極限粘度 ($[\eta]$) が 2.0
10 ~3.0(dl/g)、好ましくは 2.0~2.8(dl/g)の範囲にある。密度および極限粘度がこれら範囲
にあるエチレン系重合体は、流動性と機械的強度、硬さと成形性のバランスに優れる。例
えば重合器への水素、エチレン、 α -オレフィンの供給量比、エチレン単独重合体とエチ
レン・ α -オレフィン共重合体との重合量比などを変更することで、上記の数値範囲内で値
を増減させることが出来る。具体的には溶媒をヘキサンとした実施例 3e のスラリー重合に
15 おいて、系内を均一になるように攪拌しながら重合を行うと、密度が 954 kg/m³、 $[\eta]$ が
2.49 dl/gとなり、第二重合槽に供給するエチレンを3.8kg/hr、水素を4.0N-リットル/hr、
1-ヘキセンを180g/hrとすると密度が954 kg/m³、 $[\eta]$ が2.85 dl/gとなり、第一重合槽に
供給するエチレンを5.0kg/hr、水素は65N-リットル/hr、第二重合槽に供給するエチレン
を3.9 kg/hr、水素を1.2N-リットル/hr、1-ヘキセンを110g/hrとすると密度が958kg/m³、
20 $[\eta]$ が3.21dl/gとなる。

要件 [3e]

本発明に係るエチレン系重合体 (**Ee**) は、キャピラリーレオメータで測定した 210℃、せん
断速度 194.57sec⁻¹ での見かけのせん断応力が 7MPa 以下である。内径が 0.5mm、キャ
ピラリー長さが3.0mmのキャピラリーダイおよび、9.55mmのバレルを使用し、試料をJIS
25 K7199 に準拠して、見かけのせん断速度が 194.57sec⁻¹ での見かけのせん断応力が、該
範囲にあるエチレン系重合体は、一定押出速度、すなわち一定押出量における樹脂圧
力が低く、押出特性に優れる。後述するような触媒系を用い、後述するような多段重合を
実施する際に、各成分の分子量、エチレンと共重合する α -オレフィンの量、組成分布、
重合量比を制御することで、この範囲にあるエチレン重合体を製造できる。

要件 [4e]

本発明のエチレン系重合体(Ee)は、試料にノッチを付けて 80℃で測定した引張疲労特性で破断に至る回数が 10,000 回のときの実応力が 11MPa~17MPa、破断に至る回数が 100,000 回のときの実応力が 9MPa~16MPa の範囲にある。試料にノッチをつけて
5 80℃で測定した引張疲労強度が該範囲にあるエチレン系重合体は破壊様式が脆性的である長期寿命特性に優れる。後述するような触媒系を用い、後述するような多段重合を実施する際に、各成分の分子量、エチレンと共重合する α -オレフィンの量、組成分布、重合量比、を制御することで、この範囲にあるエチレン系重合体を製造出来る。

要件 [5e]

10 本発明のエチレン系重合体(Ee)は、試料にノッチを付けずに 23℃で測定した引張疲労特性で、破断に至る回数が 10,000 回のときの実応力が 18~22MPa、破断に至る回数が 100,000 回のときの実応力が 17~21MPa である。試料にノッチを付けずに 23℃で測定した引張疲労強度が該範囲にあるエチレン系重合体(Ee)は破壊様式が延性的である長期寿命特性に優れる。後述するような触媒系を用い、後述するような多段重合を実施する際
15 に、各成分の分子量、エチレンと共重合する α -オレフィンの量、組成分布、重合量比、を制御することで、この範囲にあるエチレン系重合体を製造出来る。

エチレン系重合体の製造方法

以下、本発明のエチレン系重合体の好ましい製造方法について述べるが、前記した本
20 発明のエチレン系重合体の要件を具備する限りは、この好ましい製造方法に何ら束縛されるものではなくその他の製造方法を任意に用いることが可能である。

本発明に係るエチレン系重合体は、好ましくは、

(A)シクロペンタジエニル基とフルオレニル基が第 14 族原子を含む共有結合架橋によって結合されている遷移金属化合物と、

25 (B)(B-1) 有機金属化合物、

(B-2) 有機アルミニウムオキシ化合物、および

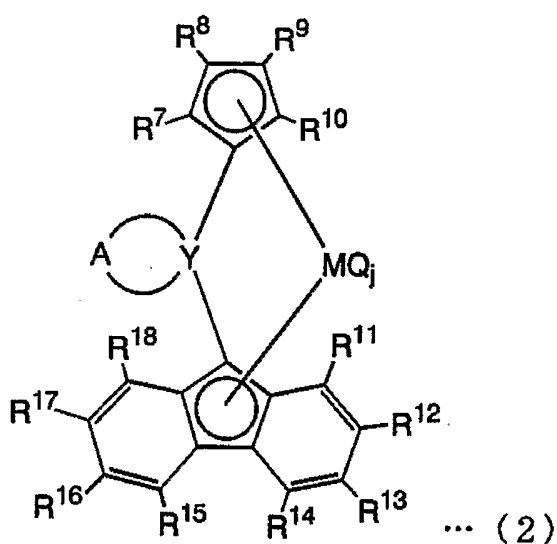
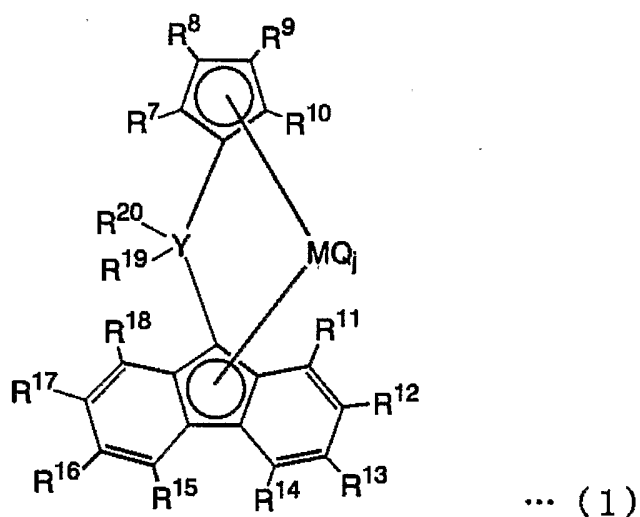
(B-3) 遷移金属化合物と反応してイオン対を形成する化合物

から選ばれる少なくとも1種の化合物と、担体(C)から形成されるオレフィン重合用触媒を用いて、エチレンを単独重合させるかまたはエチレンと炭素原子数 6~10 の α -オレフィン

とを共重合させることによって得ることができる。以下、各成分(A)、(B)、(C)の好ましい態様について述べる。

(A) 遷移金属化合物

遷移金属化合物(A)は、以下に記載する一般式(1)または(2)で表される化合物である。

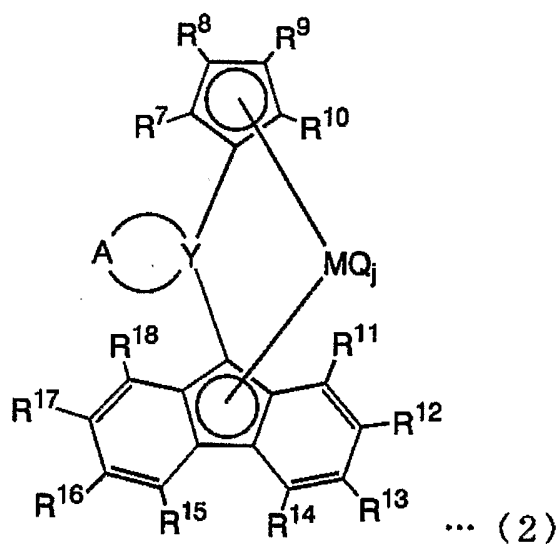
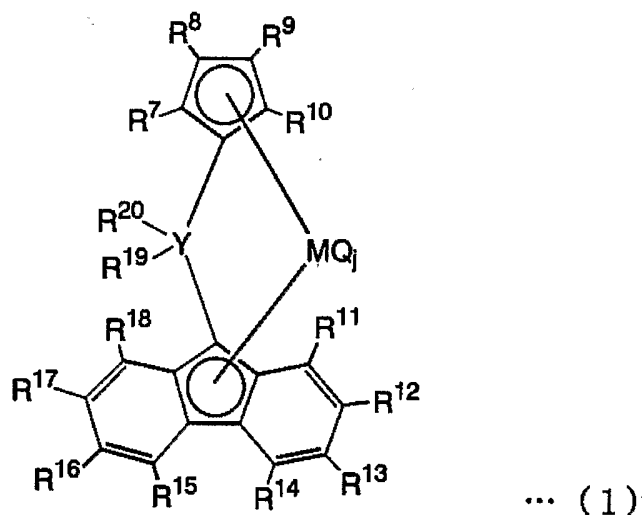


上記一般式(1)および(2)において、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} および R^{20} は水素原子、炭化水素基、ハロゲン含有炭化水素基、ケイ素含有炭化水素基から選ばれ、それぞれ同一でも異なってもよく、 $R^7 \sim R^{18}$ までの隣接した置換基は互いに結合して環を形成してもよく、A は一部不飽和結合および/または芳香族

とを共重合させることによって得ることができる。以下、各成分(A)、(B)、(C)の好ましい態様について述べる。

(A) 遷移金属化合物

遷移金属化合物(A)は、以下に記載する一般式(1)または(2)で表される化合物である。



上記一般式(1)および(2)において、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹、R¹²、R¹³、R¹⁴、R¹⁵、R¹⁶、R¹⁷、R¹⁸、R¹⁹ および R²⁰ は水素原子、炭化水素基、ハロゲン含有炭化水素基、ケイ素含有炭化水素基から選ばれ、それぞれ同一でも異なってもよく、R⁷~R¹⁸ までの隣接した置換基は互いに結合して環を形成してもよく、A は一部不飽和結合および/または芳香族

環を含んでもよい炭素原子数 2~20 の 2 価の炭化水素基であり、Y とともに環構造を形成しており、A は Y と共に形成する環を含めて 2 つ以上の環構造を含んでもよく、Y は炭素またはケイ素であり、M は周期律表第 4 族から選ばれた金属であり、Q はハロゲン、炭化水素基、アニオン配位子または孤立電子対で配位可能な中性配位子から同一または異なる組合せで選んでもよく、j は 1~4 の整数である。

上記一般式(1)または(2)で表される遷移金属化合物(A)の中で、好んで用いられる化合物は、R⁷~R¹⁰ が水素であり、Y が炭素であり、M が Zr であり、j が 2 の化合物である。

上記一般式(1)で表される遷移金属化合物(A)の中で、R¹²、R¹³、R¹⁶、R¹⁷ が総て炭化水素基である化合物が好んで用いられる。

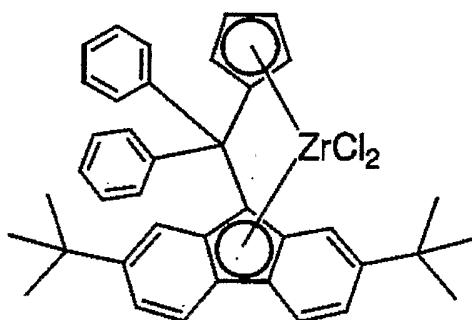
- 10 また、上記一般式(1) で表される遷移金属化合物(A)の中で、共有結合架橋部の架橋原子 Y が、相互に同一でも異なってもよいアリール基を有する化合物(すなわち、R¹⁹ と R²⁰ が相互に同一でも異なってもよいアリール基である化合物)が好んで用いられる。アリール基としては、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基および、これらの芳香族水素(sp² 型水素)の一つ以上が置換基で置換された基を例示することができる。なお置換基としては、総炭素数 1 から 20 の炭化水素基(f1)、総炭素数 1 から 20 のケイ素含有基(f2)、ハロゲン原子が挙げられる。総炭素数 1 から 20 の炭化水素基(f1)は、炭素および水素のみから構成されるアルキル、アルケニル、アルキニル、アリール基以外に、これらの炭素に直結した水素原子の一部がハロゲン原子、酸素含有基、窒素含有基、ケイ素含有基で置換されたヘテロ原子含有炭化水素基や、隣接する任意の二つの水素原子が脂環族を形成しているものも含む。このような基(f1)としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、アリル(allyl)基、n-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、n-ノニル基、n-デカニル基などの直鎖状炭化水素基; イソプロピル基、t-ブチル基、アミル基、3-メチルペンチル基、1,1-ジエチルプロピル基、1,1-ジメチルブチル基、1-メチル-1-プロピルブチル基、1,1-プロピルブチル基、1,1-ジメチル-2-メチルプロピル基、1-メチル-1-イソプロピル-2-メチルプロピル基などの分岐状炭化水素基; シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、ノルボルニル基、アダマンチル基などの環状飽和炭化水素基; フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、フェナントリル基、アントラセニル基などの環状不飽和炭化水素基およびこれらの核アルキル置換体; ベンジル基、クミル基などのアリール基の置換した飽和炭化水素基; メトキシ基、エトキシ基、フェノキシ

基 N-メチルアミノ基、トリフルオロメチル基、トリブロモメチル基、ペンタフルオロエチル基、ペンタフルオロフェニル基などのヘテロ原子含有炭化水素基を挙げることができる。

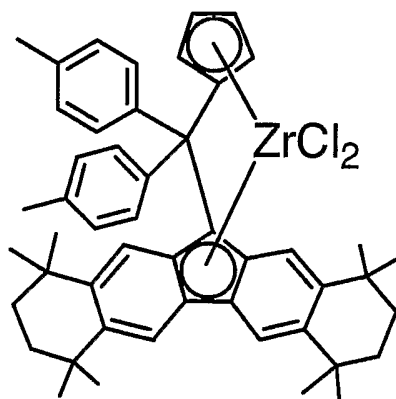
- ケイ素含有基(f2)とは、例えば、シクロペンタジエニル基の環炭素がケイ素原子と直接共有結合している基であり、具体的にはアルキルシリル基やアリールシリル基である。総炭素数 1 から 20 のケイ素含有基(f2)としては、トリメチルシリル基、トリフェニルシリル基等を例示することができる。

- 一般式(1)における共有結合架橋部の架橋原子 Y に結合した、相互に同一でも異なってもよいアリール基として、具体的にはフェニル基、トリル基、*t*-ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基、ビフェニル基、シクロヘキシルフェニル基、(トリフルオロメチル)フェニル基、ビス(トリフルオロメチル)フェニル基、クロロフェニル基、ジクロロフェニル基を例示することができる。

後述する本出願実施例で使用した遷移金属化合物(A)は具体的には下記式(3)および(4)で表される化合物があるが、本発明においてはこの遷移金属化合物に何ら限定されるものではない。



... (3)

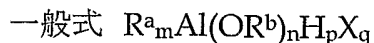


... (4)

- 15 なお、上記式(3)および(4)で表わされる遷移金属化合物は、270MHz¹H-NMR(日本電子 GSH-270)およびFD-質量分析(日本電子 SX-102A)を用いて構造決定した。

(B-1) 有機金属化合物

本発明で必要に応じて用いられる(B-1)有機金属化合物として、具体的には下記のような周期律表第 1、2 族および第 12、13 族の有機金属化合物が挙げられる。



- 5 (式中、 R^a および R^b は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が 1~15、好ましくは 1~4 の炭化水素基を示し、 X はハロゲン原子を示し、 m は $0 < m \leq 3$ 、 n は $0 \leq n < 3$ 、 p は $0 \leq p < 3$ 、 q は $0 \leq q < 3$ の数であり、かつ $m+n+p+q=3$ である。)で表される有機アルミニウム化合物である。

- 10 後述する本願実施例において用いたアルミニウム化合物はトリイソブチルアルミニウム、またはトリエチルアルミニウムである。

(B-2) 有機アルミニウムオキシ化合物

本発明で必要に応じて用いられる(B-2)有機アルミニウムオキシ化合物は、従来公知のアルミノキサンであってもよく、また特開平 2-78687 号公報に例示されているようなベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物であってもよい。

- 15 後述する本願実施例において使用した有機アルミニウムオキシ化合物は市販されている日本アルキルアルミ株式会社製の MAO(=メチルアルモキサン)/トルエン溶液である。

(B-3) 遷移金属化合物と反応してイオン対を形成する化合物

本発明の架橋メタロセン化合物(A)と反応してイオン対を形成する化合物(B-3) (以下、「イオン化イオン性化合物」という。)としては、特開平 1-501950 号公報、特開平 1-502036
20 号公報、特開平 3-179005 号公報、特開平 3-179006 号公報、特開平 3-207703 号公報、特開平 3-207704 号公報、US5321106 号公報などに記載されたルイス酸、イオン性化合物、ボラン化合物およびカルボラン化合物などを挙げることができる。さらに、ヘテロポリ化合物およびイソポリ化合物も挙げることができる。このようなイオン化イオン性化合物(B-3)は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

- 25 なお、後述する本願実施例において使用した(B)成分としては、今回上記に示した(B-1)および(B-2)の2つを用いている。

(C) 微粒子状担体

本発明で必要に応じて用いられる(C)微粒子状担体は、無機または有機の化合物であって、顆粒状ないしは微粒子状の固体である。このうち無機化合物としては、多孔質酸

化物、無機ハロゲン化物、粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物が好ましい。このような多孔質酸化物は、種類および製法によりその性状は異なるが、本発明に好ましく用いられる担体は、粒径が $1\sim 300\mu\text{m}$ 、好ましくは $3\sim 200\mu\text{m}$ であって、比表面積が $50\sim 1000(\text{m}^2/\text{g})$ 、好ましくは $100\sim 800(\text{m}^2/\text{g})$ の範囲にあり、細孔容積が $0.3\sim 3.0(\text{cm}^3/\text{g})$ の範囲にあることが望ましい。このような担体は、必要に応じて $80\sim 1000^\circ\text{C}$ 、好ましくは $100\sim 800^\circ\text{C}$ で焼成して使用される。なお、後述する本願実施例において用いた担体は、特にことわらない限り平均粒径が $12\mu\text{m}$ 、比表面積が $800(\text{m}^2/\text{g})$ であり、細孔容積が $1.0(\text{cm}^3/\text{g})$ である旭硝子株式会社製の SiO_2 を用いた。

本発明に係るオレフィン重合用触媒は、本発明の架橋メタロセン化合物(A)、(B-1) 有機金属化合物、(B-2) 有機アルミニウムオキシ化合物、および(B-3) イオン化イオン性化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物(B)、必要に応じて微粒子状担体(C)と共に、必要に応じて後述するような特定の有機化合物成分(D)を含むこともできる。

(D)有機化合物成分

本発明において、(D)有機化合物成分は、必要に応じて、重合性能および生成ポリマーの物性を向上させる目的で使用される。このような有機化合物としては、アルコール類、フェノール性化合物、カルボン酸、リン化合物およびスルホン酸塩等が挙げられる。

本発明のエチレン系重合体は、上記のようなオレフィン重合用触媒を用いて、既述のようにエチレンを単独重合させるかまたはエチレンと炭素原子数 $6\sim 10$ の α -オレフィンとを共重合させることにより得られる。

重合の際には、各成分の使用法、添加順序は任意に選ばれるが、以下のような方法、(P1)～(P10)が例示される。

(P1) 成分(A)と、(B-1)有機金属化合物、(B-2)有機アルミニウムオキシ化合物および(B-3) イオン化イオン性化合物から選ばれる少なくとも1種の成分(B) (以下単に「成分(B)」という。)とを任意の順序で重合器に添加する方法。

(P2) 成分(A)と成分(B)を予め接触させた触媒を重合器に添加する方法。

(P3) 成分(A)と成分(B)を予め接触させた触媒成分、および成分(B)を任意の順序で重合器に添加する方法。この場合各々の成分(B)は、同一でも異なってもよい。

(P4) 成分(A)を微粒子状担体(C)に担持した触媒成分、および成分(B)を任意の順

序で重合器に添加する方法。

(P5) 成分(A)と成分(B)とを微粒子状担体(C)に担持した触媒を、重合器に添加する方法。

5 (P6) 成分(A)と成分(B)とを微粒子状担体(C)に担持した触媒成分、および成分(B)を任意の順序で重合器に添加する方法。この場合各々の成分(B)は、同一でも異なっているもよい。

(P7) 成分(B)を微粒子状担体(C)に担持した触媒成分、および成分(A)を任意の順序で重合器に添加する方法。

10 (P8) 成分(B)を微粒子状担体(C)に担持した触媒成分、成分(A)、および成分(B)を任意の順序で重合器に添加する方法。この場合各々の成分(B)は、同一でも異なっているもよい。

(P9) 成分(A)と成分(B)とを微粒子状担体(C)に担持した触媒を、成分(B)と予め接触させた触媒成分を、重合器に添加する方法。この場合各々の成分(B)は、同一でも異なっているもよい。

15 (P10) 成分(A)と成分(B)とを微粒子状担体(C)に担持した触媒を、成分(B)と予め接触させた触媒成分、および成分(B)を任意の順序で重合器に添加する方法。この場合各々の成分(B)は、同一でも異なっているもよい。

上記の(P1)～(P10)の各方法においては、各触媒成分の少なくとも2つ以上は予め接触されているもよい。

20 上記の微粒子状担体(C)に、成分(A)および成分(B)が担持された固体触媒成分はオレフィンが予備重合されているもよい。この予備重合された固体触媒成分は、通常固体触媒成分1g当たり、ポリオレフィンが0.1～1000g、好ましくは0.3～500g、特に好ましくは1～200gの割合で予備重合されて構成されている。

25 また、重合を円滑に進行させる目的で、帯電防止剤やアンチファウリング剤などを併用したり、担体上に担持しても良い。

重合は溶解重合、懸濁重合などの液相重合法または気相重合法のいずれにおいても実施できるが、生産性の観点から懸濁重合および気相重合法が好んで採用される。

液相重合法において用いられる不活性炭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またはこれらの混合物などを挙げることができ、又オレフィン自身を溶媒として用いることもできる。

- 5 上記のようなオレフィン重合用触媒を用いて、(共)重合を行うに際して、成分(A)は、反応容積 1 リットル当り、通常 10^{-12} ~ 10^{-2} モル、好ましくは 10^{-10} ~ 10^{-3} モルになるような量で用いられる。

- 必要に応じて用いられる成分(B-1)は、成分(B-1)と、成分(A)中の遷移金属原子(M)とのモル比 $[(B-1)/M]$ が、通常 0.01~100,000、好ましくは 0.05~50,000 となるような量で用いられる。
- 10

必要に応じて用いられる成分(B-2)は、成分(B-2)中のアルミニウム原子と、成分(A)中の遷移金属原子(M)とのモル比 $[(B-2)/M]$ が、通常 10~500,000、好ましくは 20~100,000 となるような量で用いられる。

- 必要に応じて用いられる成分(B-3)は、成分(B-3)と、成分(A)中の遷移金属原子(M)とのモル比 $[(B-3)/M]$ が、通常 1~100、好ましくは 2~80 となるような量で用いられる。
- 15

- 必要に応じて用いられる成分(D)は、成分(B)が成分(B-1)の場合には、モル比 $[(D)/(B-1)]$ が通常 0.01~10、好ましくは 0.1~5 となるような量で、成分(B)が成分(B-2)の場合には、モル比 $[(D)/(B-2)]$ が通常 0.001~2、好ましくは 0.005~1 となるような量で、成分(B)が成分(B-3)の場合には、モル比 $[(D)/(B-3)]$ が通常 0.01~10、好ましくは 0.1~5 となるような量で用いられる。
- 20

- 重合温度は、通常 -50~+250°C、好ましくは 0~200°C、特に好ましくは 60~170°C の範囲である。重合圧力は、通常常圧~100(kg/cm²)、好ましくは常圧~50(kg/cm²)の条件下であり、重合反応は、回分式(バッチ式)、半連続式、連続式のいずれの方法においても行うことができる。重合は、通常気相または重合粒子が溶媒中に析出しているスラリー相で行う。さらに重合を反応条件の異なる 2 段以上に分けて行う。このうち、バッチ式で行うことが好ましい。また、スラリー重合または気相重合の場合、重合温度は好ましくは 60~90°C、より好ましくは 65~85°C である。この温度範囲で重合することで、より組成分布が狭いエチレン系重合体を得られる。得られた重合体は数十~数千 $\mu m \phi$ 程度の粒子状である。重合器が二つ以上からなる連続式で重合した場合には、良溶媒に溶解後に貧溶媒
- 25

に析出させる、特定の混練機で十分に熔融混練するなどの操作が必要となる。

本発明に係るエチレン系重合体を例えば二段階で製造する場合、前段階で極限粘度が 0.3～1.8(dl/g)のエチレン単独重合体を製造し、後段階で極限粘度が 3.0～10.0(dl/g)の(共)重合体を製造する。この順番は逆でもよい。

- 5 このようなオレフィン重合用触媒はエチレンと共重合させる α -オレフィン(例えば1-ヘキセン)に対しても極めて高い重合性能を有するため、所定の重合が終了した後で、高すぎる α -オレフィン含量の共重合体が生成しないような工夫が必要である。例えば、重合槽内容物を重合槽から抜き出すと同時にあるいは可及的速やかに、①溶媒分離装置で重合体と溶媒、未反応 α -オレフィンとを分離する方法、②该内容物に窒素などの不活性ガスを加えて溶媒、未反応 α -オレフィンを強制的に系外へ排出する方法、③该内容物にかかる圧力を制御して溶媒、未反応 α -オレフィンを強制的に系外へ排出する方法、④该内容物に多量の溶媒を添加して実質的に重合が起これらと考えられる濃度まで未反応 α -オレフィンを希釈する方法、⑤メタノールなどの重合用触媒を失活させる物質を添加する方法、⑥実質的に重合が起これらと考えられる温度まで该内容物を冷却する方法などを挙げるができる。これらの方法は単独で実施してもよいし、いくつかを組み合わせ
- 10 て実施してもよい。

得られるエチレン系重合体の分子量は、重合系に水素を存在させるか、または重合温度を変化させることによって調節することができる。さらに、使用する成分(B)の違いにより調節することもできる。

- 20 重合反応により得られた重合体粒子は、以下の方法によりペレット化してもよい。

(1)エチレン系重合体粒子および所望により添加される他の成分を、押出機、ニーダー等を用いて機械的にブレンドして、所定の大きさにカットする方法。

- (2)エチレン系重合体および所望により添加される他の成分を適当な良溶媒(例えば、ヘキサン、ヘプタン、デカン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエンおよびキシレン等の炭化
- 25 水素溶媒)に溶解し、次いで溶媒を除去、しかる後に押出機、ニーダー等を用いて機械的にブレンドして、所定の大きさにカットする方法。

本発明に係わるエチレン系重合体には、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、染料、核剤、可塑剤、老化防止剤、塩酸吸収剤、酸化防止剤などの添加剤やカーボ

ンブラック、酸化チタン、チタンイエロー、フタロシアニン、イソインドリノン、キナクリドン化合物、縮合アゾ化合物、群青、コバルトブルー等の顔料が必要に応じて配合されていてもよい。

エチレン系重合体からなる成形体

- 5 本発明のエチレン系重合体は、ブロー成形体、インフレーション成形体、キャスト成形体、押出ラミ成形体、パイプや異形などの押出成形体、発泡成形体、射出成形体、真空成形体などに成形することができる。さらに繊維、モノフィラメント、不織布などに使用することができる。これらの成形体には、エチレン系重合体からなる部分と、他の樹脂からなる部分とを含む成形体(積層体等)が含まれる。なお、該エチレン系重合体は成形過程で
- 10 架橋されたものを用いてもよい。上記の成形体の中でも、ブロー成形体、押出成形体および射出成形体は優れた特性を与えるので好ましい。

- 本発明のブロー成形体の好ましい態様は、ボトル容器、工業薬品缶およびボトル容器である。上記のようにして調製される中空成形体は、漂白剤容器、洗剤容器、柔軟剤容器などの用途に適しており、たとえば化粧品、衣料用洗剤、住居用洗剤、柔軟仕上げ剤、シャンプー、リンス、コンディショナー等の容器に用いられる。
- 15

また、灯油缶、発電機や、芝刈り機、二輪車、自動車等のガソリンタンクや、農薬や、薬品保存用の工薬缶、ドラム缶等にも用いることができる。また、マヨネーズや、食用油を保管する食品用途や、医療品を保管する中空成形体としても用いられる。

- また、これらの用途では食品を酸化から保護する目的や、ガソリンなどの内容物の透過を抑制することを目的とした多層成形体としても好適に用いられる。
- 20

- 本発明の押出成形体の好ましい態様は、パイプ、電線被覆材または鋼管・鋼線被覆材である。上記のようにして調製される押出成形体は、ガス用のパイプ、上下水道管、農業用水・工業用水等の輸送に用いられるパイプ、光ファイバー等の情報通信設備を保存する用途を含めた雑多な内容物を保護する為のパイプにも用いられる。また、鑄鉄管の内
- 25 部を腐食する鋼管被覆材や、建築物を支えるワイヤー等の保護に用いられる鋼線被覆材としても好適に用いられる。これらの押出成形体や短期・長期破壊しないことが求められており、本発明の樹脂を用いる事は製品寿命を長くするためにも有効である。

本発明の射出成形体の好ましい態様は、パイプ継手または自動車用部品である。パイプ継手や自動車用部品は中空成形体や、押出成形体に融着して用いるためにも好んで

用いられる。パイプ継手にはエレクトロンフュージョン継手、ヒートフュージョン継手等の由着方法、また、目的に応じた配管の連結・分岐法により様々な形態が存在するが、いずれの形態にも成形性と物性特に、製品が長期破壊しないことから好適に用いることができる。特にウエルド部の破壊および押出成形により作成されたパイプ本体との融着部の信頼性を長期間高める点において、本発明の製品を用いることは有効である。

自動車用部品の多くは中空成形体であるガソリンタンクの機能性を高める為の融着部品として用いられることが多い。本発明の製品を用いることで、ウエルド部および融着部の長期信頼性を高めることが可能である。

以下、本発明の実施例を述べるが、本発明はこれら実施例に何ら限定されるものではない。なお、本発明に記載された各種物性の測定方法、測定用試料の調製方法は次の通りである。

★測定用試料の調製

粒子状のエチレン系重合体 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 0.20 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 0.20 重量部、塩酸吸収剤としてのステアリン酸カルシウムを 0.15 重量部配合した。しかる後にプラコー社製単軸押出機(スクリー一径 65mm、L/D=28、スクリーンメッシュ #40/ #60/ #300×4/ #60/ #40)を用い、設定温度 200°C、樹脂押出量 25kg/hr で造粒して測定用試料とした。

★エチレン含量、 α -オレフィン含量の測定

^{13}C -NMR によりエチレン重合体の分子鎖中におけるエチレン含量、 α -オレフィン含量を測定した。測定は日本電子(株)社製 Lambda 500 型核磁気共鳴装置(1H:500MHz)を用いた。積算回数 1 万~3 万回にて測定した。直径 10mm 市販の NMR 測定石英ガラス管中に、サンプル 250~400mg と和光純薬工業(株)社製特級ヘキサクロブタジエン 2ml を入れ、120°Cにて加熱、均一分散させた溶液について NMR 測定を行った。NMR スペクトルにおける各吸収の帰属は、化学の領域増刊 141 号 NMR-総説と実験ガイド[I]、132 頁~133 頁に準じて行った。なお、測定温度 120°C、測定周波数 125.7MHz、スペクトル幅 250,000Hz、パルス繰返し時間 4.5 秒、45° パルスの測定条件下で測定を行った。

★クロス分別(CFC)

三菱油化社製 CFC T-150A 型を用い以下のようにして測定した。分離カラムは Shodex

- AT-806MS が 3 本であり、溶離液は *o*-ジクロロベンゼンであり、試料濃度は 0.1～0.3wt/vol%であり、注入量は 0.5ml であり、流速は 1.0ml/min である。試料は 145℃、2 時間加熱後、0℃まで 10℃/hr で降温、更に 0℃で 60min 保持して試料をコーティングさせた。昇温溶出カラム容量は 0.86ml、配管容量は 0.06ml である。検出器は
- 5 FOXBORO 社製赤外分光器 MIRAN 1A CVF 型 (CaF₂ セル) を用い、応答時間 10 秒の吸光度モードの設定で、 $3.42\ \mu\text{m}$ (2924cm^{-1}) の赤外光を検知した。溶出温度は 0℃～145℃までを 35～55 フラクシオンに分け、特に溶出ピーク付近では 1℃きざみのフラクシオンに分けた。温度表示は全て整数であり、例えば 90℃の溶出画分とは、89℃～90℃で溶出した成分のことを示す。0℃でもコーティングされなかった成分および各温度で溶出した
- 10 フラクシオンの分子量を測定し、汎用校正曲線を使用して、PE 換算分子量を求めた。SEC 温度は 145℃であり、内標注入量は 0.5ml であり、注入位置は 3.0ml であり、データサンプリング時間は 0.50 秒である。なお、狭い温度範囲で溶出する成分が多すぎて、圧力異常が生じる場合には、試料濃度を 0.1wt/vol%未満とする場合もある。データ処理は、装置付属の解析プログラム「CFC データ処理 (バージョン 1.50)」で実施した。なお、クロス分
- 15 別 (CFC) それ自身は、測定条件を厳密に同一にすれば高い分析精度でもって結果を再現する分析法であると言われているが、本発明の実施例においては測定を複数回行いその平均をとった。

★重量平均分子量 (M_w)、数平均分子量 (M_n) および分子量曲線

- ウォータース社製 GPC-150C を用い以下のようにして測定した。分離カラムは、TSKgel
- 20 GMH6-HT 及び TSKgel GMH6-HTL であり、カラムサイズはそれぞれ内径 7.5mm、長さ 600mm であり、カラム温度は 140℃とし、移動相には *o*-ジクロロベンゼン (和光純薬工業) および酸化防止剤として BHT (武田薬品) 0.025 重量%を用い、1.0ml/min で移動させ、試料濃度は 0.1 重量%とし、試料注入量は 500 μl とし、検出器として示差屈折計を用いた。標準ポリスチレンは、分子量が $M_w < 1,000$ および $M_w > 4 \times 10^6$ については東ソー社製
- 25 を用い、 $1,000 \leq M_w \leq 4 \times 10^6$ についてはプレッシャーケミカル社製を用いた。分子量計算は、ユニバーサル校正して、ポリエチレンに換算して求めた値である。

★極限粘度 ($[\eta]$)

デカリン溶媒を用いて、135℃で測定した値である。すなわち造粒ペレット約 20mg をデカリン 15ml に溶解し、135℃のオイルバス中で比粘度 η_{sp} を測定する。このデカリン溶液

にデカリン溶媒を 5ml 追加して希釈後、同様にして比粘度 η_{sp} を測定する。この希釈操作をさらに 2 回繰り返す、濃度 (C) を 0 に外挿した時の η_{sp}/C の値を極限粘度として求める (下式参照)。

$$[\eta] = \lim (\eta_{sp}/C) \quad (C \rightarrow 0)$$

5 ★密度 (d)

190℃に設定した神藤金属工業社製油圧式熱プレス機を用い、100kg/cm² の圧力で 0.5mm 厚のシートを成形し (スパーサー形状; 240×240×0.5mm 厚の板に 45×45×0.5mm、9 個取り)、20℃に設定した別の神藤金属工業社製油圧式熱プレス機を用い、100kg/cm² の圧力で圧縮することで冷却して測定用試料を作成した。熱板は 5mm 厚の SUS 板を用いた。このプレスシートを 120℃で 1 時間熱処理し、1 時間かけて直線的に室温まで徐冷したのち、密度勾配管で測定した。

★メルトフローレート (MFR) の測定

MFR は ASTM D1238-89 に準拠して、温度 190℃で、荷重 5kg 及び 21.6kg で測定。

★プレスシートの耐環境応力亀裂試験: ESCR (hr)

15 190℃に設定した神藤金属工業社製油圧式熱プレス機を用い、100(kg/cm²)の圧力で 2mm 厚のシートを成形し (スパーサー形状; 240×240×2mm 厚の板に 80×80×2mm、4 個取り)、20℃に設定した別の神藤金属工業社製油圧式熱プレス機を用い、100kg/cm² の圧力で圧縮することで冷却して測定用試料を作成した。熱板は 5mm 厚の SUS 板を用いた。上記の 80×80×2mm 厚プレスシートより、13mm×38mm の試験片オーダーナベルにより打ち抜き、評価試料に供した。また、耐環境応力破壊 (ESCR) 性は、ASTM D1693 に準じて実施した。評価条件 (ベントストリップ法) の概略を以下に示した。

サンプル形状: プレス成形 C 法

スペシメン: 38x13mm 厚さ 2mm (HDPE)

ノッチ長さ: 19mm、深さ 0.35mm

25 試験温度: 50℃ 恒温水槽 50.0±0.5℃に制御できるもの

サンプルの保持: 内寸 11.75mm 長さ 165mm のスペシメンホルダーに専用の折り曲げ治具を用いてセットする

界面活性剤: ノニルフェニルポリオキシエチレンエタノール (AntaroxCO-630 の商品名で市販) を水で希釈して 10% 濃度で使用する。

評価法:F50 破壊時間(50%破壊時間)は対数確率紙を用いて求める。

★プレスシートの曲げ弾性率試験

JIS K6922-2(表 3)「一般的性質及びその試験条件」の曲げ弾性率の項の記載に従い、
JIS K7171 に記載の曲げ特性の試験方法に準じて評価を行った。すなわち、成形温度
5 180°C、平均冷却速度 15°C/min、40°Cにて取り出した 4mm 厚のプレスシートから、長さ
80mm、幅 10mm、厚さ 4mm の試験片を打ち抜き、23°Cにて、支持間距離 64mm、試
験速度 2.0mm/min にて曲げ弾性率を測定した。

★ $\tan \delta$ (=損失弾性率 G'' /貯蔵弾性率 G')

$\tan \delta$ の詳細は、例えば高分子刊行会、「講座・レオロジー」日本レオロジー学会編 20
10 ~23 ページに記載されている。測定は、レオメトリックス社製レオメーターRDS-II 用い、貯
蔵弾性率 G' (Pa)と損失弾性率 G'' (Pa)の角周波数 $[\omega$ (rad/sec)]分散を測定した。サ
ンプルホルダーは 25mm ϕ の平行プレートを用い、サンプル厚みは約 2mm とした。
測定温度は 190°Cとし、 $0.04 \leq \omega \leq 400$ の範囲で G' 、 G'' を測定した。測定点は ω 一桁当
たり 5 点とした。歪み量は、測定範囲でのトルクが検出可能で、かつトルクオーバーになら
15 ないよう、2~25%の範囲で適宜選択した。

★ボトルの座屈強度、耐環境応力破壊(ESCR)性測定およびピンチオフ性を見るため
のボトルの作成

プラコー社製押出ブロー成形機(機種名:3B 50-40-40)を用いて、設定温度 180°C、ダイ
径 23mm ϕ 、コア径 21mm ϕ 、押出量 12kg/hr、金型温度 25°C、型締速度 1.4 秒、型締
20 め圧 5.5t、吹き込み空気圧 5(kg/cm²)の条件でブロー成形を行い、内容量 1,000cc、目
付 50gの円筒瓶を得た。

★ボトルの耐環境応力破壊(ESCR)性

上記のように作成したボトル中に花王製キッチンハイターを 100cc 充填した後、口部を
樹脂でシールし、65°Cのオーブン中に保持して破壊時間を観察し、対数確率紙を用いて
25 F50 破壊時間を求めた。

★ボトルのピンチオフ性(ピンチ部肉厚比の測定)

上記のようにブロー成形して得られたボトルの底部を金型の合わせ面と直角をなす方
向に切った時、ボトル中心部の厚さを a、最も肉厚の部分の厚さを b とすると、ピンチ部肉
厚比は(a/b)で表される。この値が大きいほどピンチ形状は良好である(図 5 参照)。

★ボトルの座屈強度測定

上記のようにブロー成形して得られたボトルを正立させ、23℃にて試験速度 20 mm/minにてボトル天面部から底方向に荷重を加え、圧縮した際に生じた最大荷重を座屈強度として記録した。

5 ★見かけのせん断応力の測定

測定は東洋精機社製キャピラリーレオメータを用いて、キャピラリーダイの内径が 0.5mm、長さが 3.0mm のものをセットし、試料を JIS K7199 に準拠して、温度が 190℃での見かけのせん断速度が 194.57sec^{-1} となる速度で、見かけのせん断応力を測定する。ここでキャピラリーレオメータのバレル径は 9.55mmのものを使用した。

10 ★80℃の引張疲労強度

190℃に設定した神藤金属工業社製油圧式熱プレス機を用い、100(kg/cm²)の圧力で 6mm 厚のシートを成形し(スペーサー形状: 200×200×6mm 厚の板に 30×60×6mm、4 個取り)、20℃に設定した別の神藤金属工業社製油圧式熱プレス機を用い、100(kg/cm²)の圧力で圧縮することで冷却して、80℃引張疲労強度測定用の試料を作成した。30×60×6mm 厚プレスシートより、タテ 5~6mm×ヨコ 6mm×長さ 60mm の角柱に切削し、実測定用の評価試料とした。

引張疲労強度(試験片形状)は、島津製作所製サーボパルサーEHF-ER1KN×4-40L型を用いて、JIS K-6774 に準拠。(全周ノッチ式、ノッチ深さ 1mm) 評価条件の概略は以下の通り; 試験片形状(5~6×6×60mm 角柱ノッチ入り)、試験波形および試験周波数(矩形波 0.5Hz)、試験温度(80℃)、実応力が 10~18MPa の範囲で数点測定し、試料が破壊したときの振動回数を疲労強度とした。なお、少なくとも実応力が異なる 3 点以上で測定し、破断回数で3桁以上または実応力で3MPa 以上の範囲で測定し、対数近似の最小二乗法で近似式を作成して、破断回数が 10,000 回および 100,000 回のときに相当する実応力を求める。

25 ★23℃の引張疲労強度

190℃に設定した神藤金属工業社製油圧式熱プレス機を用い、100(kg/cm²)の圧力で第 4 図に示す 3mm 厚のダンベル(ASTM D-1822 Type-S)を成形し(スペーサー形状: 240×240×3mm 厚の板にASTM D-1822 Type-Sの形状を作成)、20℃に設定した別の神藤金属工業社製油圧式熱プレス機を用い、100(kg/cm²)の圧力で圧縮するこ

とで冷却して、23℃引張疲労強度測定用の試料を作成した。熱版は5mm厚のSUS板を用いた。引張疲労強度は、島津製作所製サーボパルサーEHF-FG10KN-4LA型を用いて、JIS K7118に準拠して測定した。評価条件の概略を以下に示した。

試験形状: ASTM D-1822 Type-S 図3記載のダンベル、ノッチ無し

5 試験波形、および試験周波数: 正弦波、4Hz

試験温度: 23℃

引張疲労試験は、ロードセルの最低荷重を4.9N(0.5kgf)一定とし、最高荷重を試験前試験片の中央部断面積で補正した実応力が14~27Mpaの範囲で上述の評価条件で(試験温度、試験波形、試験周波数)で数点測定した。試料が、50%伸びた時を破壊とみなし、この時の振動回数を最高荷重の実応力での疲労強度とした。破断回数で一桁以上または実応力で1MPa以上の範囲で測定し、対数近似の最小二乗法で近似式を作成して、破断回数が10,000回、および100,000回の時に相当する実応力を求める。

[合成例 1]

15 [固体触媒成分(α)の調製]

200℃で3時間乾燥したシリカ8.5kgを33リットルのトルエンで懸濁状にした後、メチルアルミノキサン溶液(Al=1.42モル/リットル)82.7リットルを30分かけて滴下した。次いで1.5時間かけて115℃まで昇温し、その温度で4時間反応させた。その後60℃まで降温し、上澄み液をデカンテーション法によって除去した。得られた固体触媒成分をトルエンで3回洗浄した後、トルエンで再懸濁化して固体触媒成分(α)を得た(全容積150リットル)。

[合成例 2]

[担持触媒の調製]

十分に窒素置換した反応器中に、トルエンに懸濁させた合成例1にて合成した固体触媒成分(α)をアルミニウム換算で19.60molを入れ、その懸濁液を攪拌しながら、室温下(20~25℃)でジ(p-トリル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロライド31.06(mmol/リットル)溶液を2リットル(61.12mmol)加えた後、60分攪拌した。攪拌を停止後、上澄み液をデカンテーションで取り除き、n-ヘキサン40リットルを用いて洗浄を2回行い、得られた担持触媒をn-ヘキサ

25

ンにリスラリーし25リットルの触媒懸濁液として、固体触媒成分(γ)を得た。

[固体触媒成分(γ)の予備重合による固体触媒成分(δ)の調製]

攪拌機つき反応器に窒素雰囲気下、精製n-ヘキサン 15.8 リットル、および上記固体触媒成分(γ)を投入した後、トリイソブチルアルミニウム5molを加え、攪拌しながら、固体成分 1g 当たり 4 時間で 3g のポリエチレンを生成相当量のエチレンで予備重合を行った。

- 5 重合温度は 20~25°Cに保った。重合終了後、攪拌を停止後、上澄み液をデカンテーションで取り除き、n-ヘキサン 35 リットルを用いて洗浄を 4 回行い、得られた担持触媒を n-ヘキサン 20 リットルにて触媒懸濁液として、固体触媒成分(δ)を得た。

【実施例 1b】

[重合]

- 10 第 1 重合槽に、ヘキサンを 45(リットル/hr)、合成例 2 で得た固体触媒成分(δ)を Zr 原子に換算して 0.07(mmol/hr)、トリエチルアルミニウムを 20(mmol/hr)、エチレンを 7.0(kg/hr)、水素を 40(N-リットル/hr)で連続的に供給し、更に、B 型粘度計を用いて 25°Cで測定した粘度が 500(mPa·s)である(ポリエチレングリコール)(ポリプロピレングリコール)ブロックコポリマー(第一工業製薬(株)製、商品名 EPAN720)を 0.5g/hr で連続的に供給し、かつ重合槽内の液レベルが一定になるように重合槽内容物を連続的に拔出しながら、重合温度 80°C、反応圧 7.6(kg/cm²G)、平均滞留時間 2.6hr という条件で重合を行った。

第 1 重合槽から連続的に拔出された内容物は、内圧 0.30(kg/cm²G)、60°Cに保たれたフラッシュドラムで未反応エチレンおよび水素が実質的に除去された。

- 20 その後、该内容物は、ヘキサン 43(リットル/hr)、エチレン 3.0(kg/hr)、水素 5.5(N-リットル/hr)、1-ヘキセン 110(g/hr)とともに第 2 重合槽へ連続的に供給され、重合温度 75°C、反応圧 3.3(kg/cm²G)、平均滞留時間 1.4hr という条件で引き続き重合を行った。

- 第 2 重合槽においても重合槽内の液レベルが一定になるように重合槽内容物を連続的に拔出した。1-ヘキセンを多量に含む重合体の生成など、意図しない重合を防止するために、第 2 重合槽から抜き出した内容物へメタノールを 2(リットル/hr)で供給し重合用触媒を失活させた。その後、该内容物中のヘキサン及び未反応モノマーを溶媒分離装置で除去、乾燥し重合体を得た。

該重合粒子 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 0.20 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 0.20 重量部、塩酸吸収剤としてのステアリン酸カルシウムを 0.15 重量部配合した。しかる後にプラコー社製単軸押出機(スクリー径 65mm、L/D=28、スクリーンメッシュ 40/60/300×4/60/40)を用い、設定温度 200℃、樹脂押出量 25kg/hr で造粒して測定用試料とした。該試料を用いてプレスシートを作成して、物性を測定した。結果を表 1_b~3_bに示す。比較例と比べて剛性と ESCR とのバランスに優れる。また、該試料を用いてボトル成形をして、物性を測定した結果を表 4_bに示す。ボトル成形体は比較例と比べて剛性と ESCR に優れる。

【実施例 2_b】

[重合]

第 1 重合槽に、ヘキサンを 45(リットル/hr)、合成例 2 で得た固体触媒成分(δ)を Zr 原子に換算して 0.2(mmol/hr)、トリエチルアルミニウムを 20(mmol/hr)、エチレンを 11.0(kg/hr)、水素を 75(N-リットル/hr)で連続的に供給し、更に、B 型粘度計を用いて 25℃で測定した粘度が 370(mPa·s)である(ポリエチレングリゴール)(ポリプロピレングリコール)ブロックコポリマー(旭電化(株)製、商品名アデカプルロニック L-71)を 0.8(g/hr)で連続的に供給し、かつ重合槽内の液レベルが一定になるように重合槽内容物を連続的に拔出しながら、重合温度 85℃、反応圧 7.5(kg/cm²G)、平均滞留時間 2.4hr という条件で重合を行った。

第 1 重合槽から連続的に拔出された内容物は、内圧 0.30(kg/cm²G)、60℃に保たれたフラッシュドラムで未反応エチレンおよび水素が実質的に除去された。

その後、該内容物は、ヘキサン 43(リットル/hr)、エチレン 5.5(kg/hr)、水素 4.0(N-リットル/hr)、1-ヘキセン 98(g/hr)とともに第 2 重合槽へ連続的に供給され、重合温度 75℃、反応圧 2.9(kg/cm²G)、平均滞留時間 1.3hr という条件で引き続き重合を行った。

第 2 重合槽においても重合槽内の液レベルが一定になるように重合槽内容物を連続的に拔出した。1-ヘキセンを多量に含む重合体の生成など、意図しない重合を防止するために、第 2 重合槽から抜き出した内容物へメタノールを 2(リットル/hr)で供給し重合用触媒を失活させた。その後、該内容物中のヘキサン及び未反応モノマーを溶媒分離装置で除去、乾燥し重合体を得た。

該重合粒子 100 重量部に対して、実施例 1_b で用いたのと同様の二次抗酸化剤、耐熱安定剤および塩酸吸収剤を同量部配合した。しかる後にプラコー社製単軸押出機を用い、

実施例 1 で用いたのと同様の設定温度、樹脂押出量で造粒して測定用試料とした。該試料を用いてプレスシートを作成して、物性を測定した。結果を表 1_b~3_b に示す。比較例と比べて剛性と ESCR とのバランスに優れる。また、該試料を用いてボトル成形をして、物性を測定した結果を表 4_b に示す。ボトル成形体は比較例と比べて剛性と ESCR に優れる。

5 【実施例 3_b】

[重合]

第 1 重合槽に、ヘキサンを 45(リットル/hr)、合成例 2 で得た固体触媒成分(δ)を Zr 原子に換算して 0.2(mmol/hr)、トリエチルアルミニウムを 20(mmol/hr)、エチレンを 11.0(kg/hr)、水素を 80(N-リットル/hr)で連続的に供給し、更に、B 型粘度計を用いて
10 25°Cで測定した粘度が 370(mPa・s)である(ポリエチレングリコール)(ポリプロピレングリコール)ブロックコポリマー(旭電化(株)製、商品名アデカプルロニック L-71)を 0.8(g/hr)で連続的に供給し、かつ重合槽内の液レベルが一定になるように重合槽内容物を連続的に拔出しながら、重合温度 85°C、反応圧 7.6(kg/cm²G)、平均滞留時間 2.4hr という条件で重合を行った。

15 第 1 重合槽から連続的に拔出された内容物は、内圧 0.30(kg/cm²G)、60°Cに保たれたフラッシュドラムで未反応エチレンおよび水素が実質的に除去された。

その後、該内容物は、ヘキサン 43(リットル/hr)、エチレン 5.5(kg/hr)、水素 3.4(N-リットル/hr)、1-ヘキセン 66(g/hr)とともに第 2 重合槽へ連続的に供給され、重合温度 75°C、反応圧 3.0(kg/cm²G)、平均滞留時間 1.3hr という条件で引き続き重合を行った。

20 第 2 重合槽においても重合槽内の液レベルが一定になるように重合槽内容物を連続的に拔出した。1-ヘキセンを多量に含む重合体の生成など、意図しない重合を防止するために、第 2 重合槽から抜き出した内容物へメタノールを 2(リットル/hr)で供給し重合用触媒を失活させた。その後、該内容物中のヘキサン及び未反応モノマーを溶媒分離装置で除去、乾燥し重合体を得た。

25 該重合粒子 100 重量部に対して、実施例 1_b で用いたのと同様の二次抗酸化剤、耐熱安定剤および塩酸吸収剤を同量部配合した。しかる後にプラコー社製単軸押出機を用い、実施例 1_b で用いたのと同様の設定温度、樹脂押出量で造粒して測定用試料とした。該試料を用いてプレスシートを作成して、物性を測定した。結果を表 1_b~3_b に示す。比較例と比べて剛性と ESCR とのバランスに優れる。また、該試料を用いてボトル成形をして、物性

を測定した結果を表 4_b に示す。ボトル成形体は比較例と比べて剛性と ESCR に優れる。

【実施例 4_b】

[重合]

第 1 重合槽に、ヘキサンを 45(リットル/hr)、合成例 2 で得た固体触媒成分(δ)を Zr
5 原子に換算して 0.1(mmol/hr)、トリエチルアルミニウムを 20(mmol/hr)、エチレンを
7.0(kg/hr)、水素を 75(N-リットル/hr)で連続的に供給し、更に、B 型粘度計を用いて
25°Cで測定した粘度が 370(mPa・s)である(ポリエチレングリコール)(ポリプロピレングリコ
ール)ブロックコポリマー(旭電化(株)製、商品名アデカプルロニック L-71)を 0.8(g/hr)で
10 連続的に供給し、かつ重合槽内の液レベルが一定になるように重合槽内容物を連続的に
抽出しながら、重合温度 85°C、反応圧 7.5(kg/cm²G)、平均滞留時間 2.6hr という条件で
重合を行った。

第 1 重合槽から連続的に抽出された内容物は、内圧 0.30(kg/cm²G)、60°Cに保たれた
フラッシュドラムで未反応エチレンおよび水素が実質的に除去された。

その後、該内容物は、ヘキサン 43(リットル/hr)、エチレン 3.5(kg/hr)、水素 3.0(N-リット
15 ル/hr)、1-ヘキセン 52(g/hr)とともに第 2 重合槽へ連続的に供給され、重合温度 75°C、
反応圧 3.2(kg/cm²G)、平均滞留時間 1.3hr という条件で引き続き重合を行った。

第 2 重合槽においても重合槽内の液レベルが一定になるように重合槽内容物を連続
的に抽出した。1-ヘキセンを多量に含む重合体の生成など、意図しない重合を防止する
ために、第 2 重合槽から抜き出した内容物へメタノールを 2(リットル/hr)で供給し重合用
20 触媒を失活させた。その後、該内容物中のヘキサン及び未反応モノマーを溶媒分離装置
で除去、乾燥し重合体を得た。

該重合粒子 100 重量部に対して、実施例 1_b で用いたのと同様の二次抗酸化剤、耐熱
安定剤および塩酸吸収剤を同量部配合した。しかる後にプラコー社製単軸押出機を用い、
実施例 1_b で用いたのと同様の設定温度、樹脂押出量で造粒して測定用試料とした。該試
25 料を用いてプレスシートを作成して、物性を測定した。結果を表 1_b~3_b に示す。比較例と
比べて剛性と ESCR とのバランスに優れる。また、該試料を用いてボトル成形をして、物性
を測定した結果を表 4_b に示す。ボトル成形体は比較例と比べて剛性と ESCR に優れる。

【実施例 5_b】

[重合]

第 1 重合槽に、ヘキサンを 45(リットル/hr)、合成例 2 で得た固体触媒成分(δ)を Zr 原子に換算して 0.13(mmol/hr)、トリエチルアルミニウムを 20(mmol/hr)、エチレンを 11.0(kg/hr)、水素を 50(N-リットル/hr)で連続的に供給し、更に、B 型粘度計を用いて 25°C で測定した粘度が 370(mPa $\cdot$ s)である(ポリエチレングリコール)(ポリプロピレングリコール)ブロックコポリマー(旭電化(株)製、商品名アデカプルロニック L-71)を 0.8(g/hr)で連続的に供給し、かつ重合槽内の液レベルが一定になるように重合槽内容物を連続的に抽出しながら、重合温度 75°C、反応圧 7.5(kg/cm²G)、平均滞留時間 2.6hr という条件で重合を行った。

第 1 重合槽から連続的に抽出された内容物は、内圧 0.30(kg/cm²G)、60°C に保たれたフラッシュドラムで未反応エチレンおよび水素が実質的に除去された。

その後、该内容物は、ヘキサン 43(リットル/hr)、エチレン 4.7(kg/hr)、水素 3.0(N-リットル/hr)、1-ヘキセン 97(g/hr)とともに第 2 重合槽へ連続的に供給され、重合温度 75°C、反応圧 3.2(kg/cm²G)、平均滞留時間 1.3hr という条件で引き続き重合を行った。

第 2 重合槽においても重合槽内の液レベルが一定になるように重合槽内容物を連続的に抽出した。1-ヘキセンを多量に含む重合体の生成など、意図しない重合を防止するために、第 2 重合槽から抜き出した内容物へメタノールを 2(リットル/hr)で供給し重合用触媒を失活させた。その後、该内容物中のヘキサン及び未反応モノマーを溶媒分離装置で除去、乾燥し重合体を得た。

該重合粒子 100 重量部に対して、実施例 1b で用いたのと同様の二次抗酸化剤、耐熱安定剤および塩酸吸収剤を同量部配合した。しかる後にプラコー社製単軸押出機を用い、実施例 1b で用いたのと同様の設定温度、樹脂押出量で造粒して測定用試料とした。該試料を用いてプレスシートを作成して、物性を測定した。結果を表 1b~3b に示す。比較例と比べて剛性と ESCR とのバランスに優れる。また、該試料を用いてボトル成形をして、物性を測定した結果を表 4b に示す。ボトル成形体は比較例と比べて剛性と ESCR に優れる。

25 【実施例 6b】

[重合]

第 1 重合槽に、ヘキサンを 45(リットル/hr)、合成例 2 で得た固体触媒成分(δ)を Zr 原子に換算して 0.1(mmol/hr)、トリエチルアルミニウムを 20(mmol/hr)、エチレンを 9.1(kg/hr)、水素を 50(N-リットル/hr)で連続的に供給し、更に、B 型粘度計を用いて

25°Cで測定した粘度が 370(mPa・s)である(ポリエチレングリコール) (ポリプロピレングリコール)ブロックコポリマー(旭電化(株)製、商品名アデカプルロニック L-71)を 0.8(g/hr)で連続的に供給し、かつ重合槽内の液レベルが一定になるように重合槽内容物を連続的に抽出しながら、重合温度 75°C、反応圧 7.5(kg/cm²G)、平均滞留時間 2.6hr という条件で
5 重合を行った。

第1重合槽から連続的に抽出された内容物は、内圧 0.30(kg/cm²G)、60°Cに保たれたフラッシュドラムで未反応エチレンおよび水素が実質的に除去された。

その後、该内容物は、ヘキサン 43(リットル/hr)、エチレン 3.9(kg/hr)、水素 1.0(N-リットル/hr)、1-ヘキセン 100(g/hr)とともに第2重合槽へ連続的に供給され、重合温度 75°C、
10 反応圧 3.2(kg/cm²G)、平均滞留時間 1.3hr という条件で引き続き重合を行った。

第2重合槽においても重合槽内の液レベルが一定になるように重合槽内容物を連続的に抽出した。1-ヘキセンを多量に含む重合体の生成など、意図しない重合を防止するために、第2重合槽から抜き出した内容物へメタノールを 2(リットル/hr)で供給し重合用触媒を失活させた。その後、该内容物中のヘキサン及び未反応モノマーを溶媒分離装置
15 で除去、乾燥し重合体を得た。

該重合粒子 100 重量部に対して、実施例 1b で用いたのと同様の二次抗酸化剤、耐熱安定剤および塩酸吸収剤を同量部配合した。しかる後にプラコー社製単軸押出機を用い、実施例 1b で用いたのと同様の設定温度、樹脂押出量で造粒して測定用試料とした。該試料を用いてプレスシートを作成して、物性を測定した。結果を表 1b~3b に示す。比較例と
20 比べて剛性と ESCR とのバランスに優れる。また、該試料を用いてボトル成形をして、物性を測定した結果を表 4b に示す。ボトル成形体は比較例と比べて剛性と ESCR に優れる。

【実施例 7b】

[重合]

第1重合槽に、ヘキサンを 45(リットル/hr)、合成例 2 で得た固体触媒成分(δ)を Zr
25 原子に換算して 0.1(mmol/hr)、トリエチルアルミニウムを 20(mmol/hr)、エチレンを 7.0(kg/hr)、水素を 75(N-リットル/hr)で連続的に供給し、更に、B 型粘度計を用いて 25°Cで測定した粘度が 370(mPa・s)である(ポリエチレングリコール) (ポリプロピレングリコール)ブロックコポリマー(旭電化(株)製、商品名アデカプルロニック L-71)を 0.8(g/hr)で連続的に供給し、かつ重合槽内の液レベルが一定になるように重合槽内容物を連続的に

拔出しながら、重合温度 85°C、反応圧 7.5(kg/cm²G)、平均滞留時間 2.6hr という条件で重合を行った。

第 1 重合槽から連続的に拔出された内容物は、内圧 0.30(kg/cm²G)、60°C に保たれたフラッシュドラムで未反応エチレンおよび水素が実質的に除去された。

- 5 その後、該内容物は、ヘキサン 43(リットル/hr)、エチレン 3.5(kg/hr)、水素 3.0(N-リットル/hr)、1-ヘキセン 150(g/hr)とともに第 2 重合槽へ連続的に供給され、重合温度 75°C、反応圧 3.2(kg/cm²G)、平均滞留時間 1.3hr という条件で引き続き重合を行った。

- 第 2 重合槽においても重合槽内の液レベルが一定になるように重合槽内容物を連続的に拔出した。1-ヘキセンを多量に含む重合体の生成など、意図しない重合を防止するために、第 2 重合槽から抜き出した内容物へメタノールを 2(リットル/hr)で供給し重合用触媒を失活させた。その後、該内容物中のヘキサン及び未反応モノマーを溶媒分離装置で除去、乾燥し重合体を得た。
- 10

- 該重合粒子 100 重量部に対して、実施例 1_b で用いたのと同様の二次抗酸化剤、耐熱安定剤および塩酸吸収剤を同量部配合した。しかる後にプラコー社製単軸押出機を用い、実施例 1_b で用いたのと同様の設定温度、樹脂押出量で造粒して測定用試料とした。該試料を用いてプレスシートを作成して、物性を測定した。結果を表 1_b～3_b に示す。比較例と比べて剛性と ESCR とのバランスに優れる。また、該試料を用いてボトル成形をして、物性を測定した結果を表 4_b に示す。ボトル成形体は比較例と比べて剛性と ESCR に優れる。
- 15

[比較例 1_b]

- 20 三井化学社製ハイゼックス 6008B 製品ペレットを測定用試料とした。モノマーは 1-ブテンである。また、該試料を用いてプレスシートを作成して、物性を測定した。結果を表 1_b～3_b に示す。実施例と比較すると、剛性と ESCR 性とのバランスに劣ることが分った。また、該試料を用いてボトル成形をして、物性を測定した結果を表 4_b に示す。ボトル成形体は実施例と比べて劣る。

25 [比較例 2_b]

三井化学社製ハイゼックス 6700B 製品ペレットを用いてプレスシートを作成して、物性を測定した。結果を表 1_b～3_b に示す。実施例に比べて剛性に劣り、ESCR 性もさほど良くない。また、該試料を用いてボトル成形をして、物性を測定した結果を表 4_b に示す。ボトル成形体は実施例と比べて劣る。

[比較例 3_b]

日本ポリエチレン社製ノバテック HD HB332R 製品ペレットを用いてプレスシートを作成して、物性を測定した。結果を表 1_b~3_b に示す。実施例に比べて、剛性と ESCR 性ともに劣る。また、該試料を用いてボトル成形をして、物性を測定した結果を表 4_b に示す。ボトル成形体は実施例と比べて劣る。

【実施例 1_e】

[重合]

第 1 重合槽に、ヘキサンを 45 リットル/hr、合成例 2 で得た固体触媒成分 (δ) を Zr 原子に換算して 0.08(mmol/hr)、トリエチルアルミニウムを 20(mmol/hr)、エチレンを 7.0(kg/hr)、水素を 45(N-リットル/hr)で連続的に供給し、更に、B 型粘度計を用いて 25°C で測定した粘度が 500(mPa·s)である(ポリエチレングリコール)(ポリプロピレングリコール)ブロックコポリマー(第一工業製薬(株)製、商品名 EPAN720)を 0.5(g/hr)で連続的に供給し、かつ重合槽内の液レベルが一定になるように重合槽内容物を連続的に拔出しながら、重合温度 85°C、反応圧 7.5(kg/cm²G)、平均滞留時間 2.6hr という条件で重合を行った。

第 1 重合槽から連続的に拔出された内容物は、内圧 0.30(kg/cm²G)、60°C に保たれたフラッシュドラムで未反応エチレンおよび水素が実質的に除去された。

その後、该内容物は、ヘキサン 43(リットル/hr)、エチレン 5.5(kg/hr)、水素 5.0(N-リットル/hr)、1-ヘキセン 270(g/hr)とともに第 2 重合槽へ連続的に供給され、重合温度 75°C、反応圧 2.3(kg/cm²G)、平均滞留時間 1.4hr という条件で引き続き重合を行った。

第 2 重合槽においても重合槽内の液レベルが一定になるように重合槽内容物を連続的に拔出した。1-ヘキセンを多量に含む重合体の生成など、意図しない重合を防止するために、第 2 重合槽から抜き出した内容物へメタノールを 2(リットル/hr)で供給し重合用触媒を失活させた。その後、该内容物中のヘキサン及び未反応モノマーを溶媒分離装置で除去、乾燥し重合体を得た。

この重合粒子 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 0.1 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 重量部、塩酸吸収剤としてのステアリン酸カ

ルシウムを 0.10 重量部配合する。しかる後にプラコー社製単軸押出機(スクリー径 65mm、L/D=28 スクリーンメッシュ 40/60/300×4/60/40)を用い、設定温度 200℃、樹脂押出量 25(kg/hr)で造粒した。また、該試料を用いてそれぞれの評価用のためのプレスシートを作成して、測定用試料とした。結果を表 1e~5e に示す。この試料は、比較例 2e や比較例 3e で用いた試料に比べて 80℃の引張疲労強度が極めて高い。また、見かけのせん断応力が比較例 2e や比較例 3e と同程度であることから成形性は遜色の無いことが分かる。さらに、比較例 1e で用いた試料と比較すると、80℃の引張疲労強度は同等以上であり、見かけのせん断応力が比較例 1e に比べて著しく低く、成形性が非常に良いことがわかる。即ち、比較例と比較して引張疲労強度と成形性のバランスが非常に良いことが

5 2e や比較例 3e で用いた試料に比べて 80℃の引張疲労強度が極めて高い。また、見かけのせん断応力が比較例 2e や比較例 3e と同程度であることから成形性は遜色の無いことが分かる。さらに、比較例 1e で用いた試料と比較すると、80℃の引張疲労強度は同等以上であり、見かけのせん断応力が比較例 1e に比べて著しく低く、成形性が非常に良いことがわかる。即ち、比較例と比較して引張疲労強度と成形性のバランスが非常に良いことが

10 わかる。

【実施例 2e】

[重合]

第 1 重合槽に、ヘキサンを 45(リットル/hr)、合成例 2 で得た固体触媒成分(δ)を Zr 原子に換算して 0.07(mmol/hr)、トリエチルアルミニウムを 20(mmol/hr)、エチレンを 7.0(kg/hr)、水素を 40(N-リットル/hr)で連続的に供給し、更に、B 型粘度計を用いて 25℃で測定した粘度が 500(mPa·s)である(ポリエチレングリコール)(ポリプロピレングリコール)ブロックコポリマー(第一工業製薬(株)製、商品名 EPAN720)を 0.5(g/hr)で連続的に供給し、かつ重合槽内の液レベルが一定になるように重合槽内容物を連続的に拔出しながら、重合温度 80℃、反応圧 7.4(kg/cm²G)、平均滞留時間 2.6hr という条件で重合

15 7.0(kg/hr)、水素を 40(N-リットル/hr)で連続的に供給し、更に、B 型粘度計を用いて 25℃で測定した粘度が 500(mPa·s)である(ポリエチレングリコール)(ポリプロピレングリコール)ブロックコポリマー(第一工業製薬(株)製、商品名 EPAN720)を 0.5(g/hr)で連続的に供給し、かつ重合槽内の液レベルが一定になるように重合槽内容物を連続的に拔出しながら、重合温度 80℃、反応圧 7.4(kg/cm²G)、平均滞留時間 2.6hr という条件で重合

20 を行った。

第 1 重合槽から連続的に拔出された内容物は、内圧 0.30(kg/cm²G)、60℃に保たれたフラッシュドラムで未反応エチレンおよび水素が実質的に除去された。

その後、該内容物は、ヘキサン 43(リットル/hr)、エチレン 3.8(kg/hr)、水素 4.5(N-リットル/hr)、1-ヘキセン 180(g/hr)とともに第 2 重合槽へ連続的に供給され、重合温度 75℃、

25 反応圧 3.5(kg/cm²G)、平均滞留時間 1.4hr という条件で引き続き重合を行った。

第 2 重合槽においても重合槽内の液レベルが一定になるように重合槽内容物を連続的に拔出した。1-ヘキセンを多量に含む重合体の生成など、意図しない重合を防止するために、第 2 重合槽から抜き出した内容物へメタノールを 2(リットル/hr)で供給し重合用触媒を失活させた。その後、該内容物中のヘキサン及び未反応モノマーを溶媒分離装置

で除去、乾燥し重合体を得た。

該重合粒子 100 重量部に対して、実施例 1e で用いたのと同様の二次抗酸化剤、耐熱安定剤および塩酸吸収剤を同量部配合した。しかる後にプラコー社製単軸押出機を用い、実施例 1e で用いたのと同様の設定温度、樹脂押出量で造粒して測定用試料とした。また、該試料を用いてそれぞれの評価用のためのプレスシートを作成して、測定用試料とした。結果を表 1e~5e に示す。この試料は実施例 1e と同様に、比較例と比較して引張疲労強度と成形性のバランスが非常に良いことがわかる。

【実施例 3e】

[重合]

第 1 重合槽に、ヘキサンを 45(リットル/hr)、合成例 2 で得た固体触媒成分 (δ) を Zr 原子に換算して 0.07(mmol/hr)、トリエチルアルミニウムを 20(mmol/hr)、エチレンを 7.0(kg/hr)、水素を 40(N-リットル/hr) で連続的に供給し、更に、B 型粘度計を用いて 25°C で測定した粘度が 370mPa·s である(ポリエチレングリコール)(ポリプロピレングリコール)ブロックコポリマー(旭電化(株)製、商品名アデカプルロニック L-71)を 0.8(g/hr) で連続的に供給し、かつ重合槽内の液レベルが一定になるように重合槽内容物を連続的に拔出しながら、重合温度 80°C、反応圧 7.4(kg/cm²G)、平均滞留時間 2.6hr という条件で重合を行った。

第 1 重合槽から連続的に拔出された内容物は、内圧 0.30(kg/cm²G)、60°C に保たれたフラッシュドラムで未反応エチレンおよび水素が実質的に除去された。

その後、該内容物は、ヘキサン 43(リットル/hr)、エチレン 3.8(kg/hr)、水素 4.5(N-リットル/hr)、1-ヘキセン 220(g/hr) とともに第 2 重合槽へ連続的に供給され、重合温度 75°C、反応圧 3.5(kg/cm²G)、平均滞留時間 1.4hr という条件で引き続き重合を行った。

第 2 重合槽においても重合槽内の液レベルが一定になるように重合槽内容物を連続的に拔出した。1-ヘキセンを多量に含む重合体の生成など、意図しない重合を防止するために、第 2 重合槽から抜き出した内容物へメタノールを 2(リットル/hr) で供給し重合用触媒を失活させた。その後、該内容物中のヘキサン及び未反応モノマーを溶媒分離装置で除去、乾燥し重合体を得た。

該重合粒子 100 重量部に対して、実施例 1e で用いたのと同様の二次抗酸化剤、耐熱安定剤および塩酸吸収剤を同量部配合した。しかる後にプラコー社製単軸押出機を用い、

実施例 1e で用いたのと同様の設定温度、樹脂押出量で造粒して測定用試料とした。また、該試料を用いてそれぞれの評価用のためのプレスシートを作成して、測定用試料とした。結果を表 1e~5e に示す。この試料は実施例 1e と同様に、比較例と比較して引張疲労強度と成形性のバランスが非常に良いことがわかる。

5 【実施例 4e】

[重合]

第 1 重合槽に、ヘキサンを 45(リットル/hr)、合成例 2 で得た固体触媒成分(δ)を Zr 原子に換算して 0.19(mmol/hr)、トリエチルアルミニウムを 20(mmol/hr)、エチレンを 11.0(kg/hr)、水素を 50(N-リットル/hr)で連続的に供給し、更に、B 型粘度計を用いて
10 25°Cで測定した粘度が 370mPa・s である(ポリエチレングリコール)(ポリプロピレングリコール)ブロックコポリマー(旭電化(株)製、商品名アデカプルロニック L-71)を 0.8(g/hr)で連続的に供給し、かつ重合槽内の液レベルが一定になるように重合槽内容物を連続的に
15 抽出しながら、重合温度 75°C、反応圧 7.6(kg/cm²G)、平均滞留時間 2.4hr という条件で重合を行った。

第 1 重合槽から連続的に抽出された内容物は、内圧 0.30(kg/cm²G)、60°Cに保たれたフラッシュドラムで未反応エチレンおよび水素が実質的に除去された。

その後、該内容物は、ヘキサン 43(リットル/hr)、エチレン 7.3(kg/hr)、水素 5.0(N-リットル/hr)、1-ヘキセン 270(g/hr)とともに第 2 重合槽へ連続的に供給され、重合温度 75°C、
20 反応圧 3.2(kg/cm²G)、平均滞留時間 1.2hr という条件で引き続き重合を行った。

第 2 重合槽においても重合槽内の液レベルが一定になるように重合槽内容物を連続的に抽出した。1-ヘキセンを多量に含む重合体の生成など、意図しない重合を防止するために、第 2 重合槽から抜き出した内容物へメタノールを 2(リットル/hr)で供給し重合用触媒を失活させた。その後、該内容物中のヘキサン及び未反応モノマーを溶媒分離装置で除去、乾燥し重合体を得た。

25 該重合粒子 100 重量部に対して、実施例 1e で用いたのと同様の二次抗酸化剤、耐熱安定剤および塩酸吸収剤を同量部配合した。しかる後にブラコー社製単軸押出機を用い、実施例 1e で用いたのと同様の設定温度、樹脂押出量で造粒して測定用試料とした。また、該試料を用いてそれぞれの評価用のためのプレスシートを作成して、測定用試料とした。結果を表 1e~5e に示す。この試料は実施例 1e と同様に、比較例と比較して引張疲労

強度と成形性のバランスが非常に良いことがわかる。

【実施例 5e】

[重合]

第 1 重合槽に、ヘキサンを 45(リットル/hr)、合成例 2 で得た固体触媒成分(δ)を Zr
5 原子に換算して 0.13(mmol/hr)、トリエチルアルミニウムを 20(mmol/hr)、エチレンを 8.1
(kg/hr)、水素を 60(N-リットル/hr)で連続的に供給し、更に、B 型粘度計を用いて 25°C で
測定した粘度が 370mPa・s である(ポリエチレングリコール)(ポリプロピレングリコール)ブ
ロックコポリマー(旭電化(株)製、商品名アデカプルロニック L-71)を 0.8(g/hr)で連続的
に供給し、かつ重合槽内の液レベルが一定になるように重合槽内容物を連続的に拔出し
10 ながら、重合温度 75°C、反応圧 7.5(kg/cm²G)、平均滞留時間 2.4hr という条件で重合を
行った。

第 1 重合槽から連続的に拔出された内容物は、内圧 0.30(kg/cm²G)、60°C に保たれた
フラッシュドラムで未反応エチレンおよび水素が実質的に除去された。

その後、該内容物は、ヘキサン 43(リットル/hr)、エチレン 6.6(kg/hr)、水素 5.0(N-リッ
15 ル/hr)、1-ヘキセン 163(g/hr)とともに第 2 重合槽へ連続的に供給され、重合温度 75°C、
反応圧 3.2(kg/cm²G)、平均滞留時間 1.2hr という条件で引き続き重合を行った。

第 2 重合槽においても重合槽内の液レベルが一定になるように重合槽内容物を連続
的に拔出した。1-ヘキセンを多量に含む重合体の生成など、意図しない重合を防止する
ために、第 2 重合槽から抜き出した内容物へメタノールを 2(リットル/hr)で供給し重合用
20 触媒を失活させた。その後、該内容物中のヘキサン及び未反応モノマーを溶媒分離装置
で除去、乾燥し重合体を得た。

該重合粒子 100 重量部に対して、実施例 1e で用いたのと同様の二次抗酸化剤、耐熱
安定剤および塩酸吸収剤を同量部配合した。しかる後にプラコー社製単軸押出機を用い、
実施例 1e で用いたのと同様の設定温度、樹脂押出量で造粒して測定用試料とした。ま
25 た、該試料を用いてそれぞれの評価用のためのプレスシートを作成して、測定用試料とし
た。結果を表 1e~5e に示す。この試料は実施例 1e と同様に、比較例と比較して引張疲労
強度と成形性のバランスが非常に良いことがわかる。

[比較例 1e]

三井化学社製ハイゼックス 7700M 製品ペレットを測定用試料とした。モノマーは 1-ブ

テンである。また、該試料を用いてプレスシートを作成して、物性を測定した。結果を表 1e～5e に示す。この試料は、実施例に比べて 80℃引張疲労測定による疲労強度は同等程度であるが、見かけのせん断応力が実施例に比べて高く、成形性が著しく劣ることが分かる。

5 [比較例 2e]

三井化学社製ハイゼックス 6300M 製品ペレットを測定用試料とした。モノマーは 1-ブテンである。また、該試料を用いてプレスシートを作成して、物性を測定した。結果を表 1e～5e に示す。この試料は、実施例と比べると見かけのせん断応力は同等程度であるが、実施例に比較して 80℃引張疲労強度が著しく弱いことが分かる。

10 [比較例 3e]

三井化学社製ネオゼックス 4005M 製品ペレットを測定用試料とした。モノマーは 1-ブテンである。また、該試料を用いてプレスシートを作成して、物性を測定した。結果を表 1e～5e に示す。この試料は、実施例と比べると見かけのせん断応力は同等程度だが、実施例に比較して 80℃引張疲労強度が著しく弱いことが分かる。

15 [表 1b]

	[η] dl/g	密度 kg/m ³	モノマー	モノマー量 mol%
実施例 1b	2.11	961	1-ヘキセン	0.11
実施例 2b	2.15	962	1-ヘキセン	0.12
実施例 3b	2.14	964	1-ヘキセン	0.07
実施例 4b	2.18	965	1-ヘキセン	0.07
実施例 5b	2.18	961	1-ヘキセン	0.12
実施例 6b	2.16	960	1-ヘキセン	0.16
実施例 7b	2.16	955	1-ヘキセン	0.25
比較例 1b	2.40	958	1-ブテン	0.67
比較例 2b	2.42	962	1-ブテン	-
比較例 3b	2.54	955	1-ヘキセン	-

[表 2b]

	CFC	
	分子量が100,000以上の全成分 が 溶出開始する温度	全溶出量に対する80℃以下の 溶出成分量
実施例 1b	—	—
実施例 2b	94	1.9
実施例 3b	—	—
実施例 4b	—	—
実施例 5b	93	3.2
実施例 6b	93	1.5
実施例 7b	91	2.8
比較例 1b	83	7.1
比較例 2b	—	—
比較例 3b	なし	3.1

[表 3b]

	曲げ弾性率	ESCR性	tanδ	t° ンチヲ部肉厚比
	Mpa	hr		(a/b)
実施例 1b	1,290	217	0.86	1.17
実施例 2b	1,370	600	0.66	0.82
実施例 3b	1,390	140	0.64	0.82
実施例 4b	1,490	177	0.60	0.91
実施例 5b	1,340	700	0.78	1.10
実施例 6b	1,250	700	0.75	1.05
実施例 7b	850	800	0.79	1.15
比較例 1b	1,250	100	0.71	0.97
比較例 2b	1,400	54	0.70	0.91
比較例 3b	1,140	100	0.70	0.95

[表 4b]

	座屈強度	ESCR破壊時間F50
	N	hr
実施例 1b	520	455
実施例 2b	550	300
実施例 3b	560	150
実施例 4b	600	180
実施例 5b	520	520
実施例 6b	510	>600
実施例 7b	450	>600
比較例 1b	500	100
比較例 2b	550	60
比較例 3b	450	55

[表 1e]

	[η] dl/g	密度 kg/m ³	コモ/マー -	コモ/マー量 mol%
実施例 1e	2.56	954	1-ヘキセン	0.48
実施例 2e	2.43	954	1-ヘキセン	0.24
実施例 3e	2.49	953	1-ヘキセン	0.32
実施例 4e	2.51	952	1-ヘキセン	0.28
実施例 5e	2.38	954	1-ヘキセン	0.24
比較例 1e	3.34	952	1-ブテン	0.80
比較例 2e	2.79	951	1-ブテン	1.00
比較例 3e	2.64	941	1-ブテン	2.00

[表 2e]

	CFC	
	分子量が100,000以上の全成分が 溶出開始する温度	全溶出量に対する80℃以下の 溶出成分量
実施例 1e	—	—
実施例 2e	89	1.4
実施例 3e	—	—
実施例 4e	88	2.0
実施例 5e	90	2.0
比較例 1e	81	7.9
比較例 2e	81	10.7
比較例 3e	82	3.9

5 [表 3e]

	MFR _{5kg}	MFR _{21.6k g}	MFR _{21.6} /MFR ₅	見かけの せん断応力 (MPa)
実施例 1e	0.79	23.2	29.4	5.8
実施例 2e	0.79	15.3	19.4	6.4
実施例 3e	0.67	14.3	21.3	6.1
実施例 4e	0.71	14.4	20.3	6.3
実施例 5e	0.96	14.4	15.0	5.5
比較例 1e	0.27	10.1	37.4	7.7
比較例 2e	0.59	19.5	33.1	5.5
比較例 3e	0.90	18.4	20.4	6.3

[表 4e]

80℃引張疲労				
実施例 1e	破断回数	9528	15328	33067
	応力 (MPa)	13.2	12.4	11.8
実施例 2e	破断回数	25508	61713	86005
	応力 (MPa)	13.2	11.9	11.0
実施例 3e	破断回数	25697	49844	99125
	応力 (MPa)	13.1	12.4	11.6
実施例 4e	破断回数	16531	33481	134908
	応力 (MPa)	13.2	12.5	11.1
実施例 5e	破断回数	10608	15537	41856
	応力 (MPa)	13.2	12.5	11.5
比較例 1e	破断回数	108	2690	14690
	応力 (MPa)	14.6	12.3	10.5
比較例 2e	破断回数	3467	11212	128563
	応力 (MPa)	10.6	7.9	5.1
比較例 3e	破断回数	288	5911	63505
	応力 (MPa)	10.9	8.0	5.1

[表 5e]

23℃引張疲労					
実施例 1e	破断回数	3,006	10,609	63,378	170,313
	実応力 (MPa)	21.0	19.8	18.5	17.9
実施例 2e	破断回数	2,256	10,590	29,440	136,965
	実応力 (MPa)	21.0	19.8	19.3	18.7
実施例 3e	破断回数	10,603	20,419	43,888	255,553
	実応力 (MPa)	19.8	19.3	18.6	18.1
実施例 4e	破断回数	2,494	16,400	26,581	249,198
	実応力 (MPa)	19.8	19.2	18.6	18.0
実施例 5e	破断回数	—	—	—	—
	実応力 (MPa)	—	—	—	—
比較例 1e	破断回数	5,754	12,318	38,630	115,000
	実応力 (MPa)	19.4	19.3	18.7	17.8
比較例 2e	破断回数	1,701	4,447	8,569	94,827
	実応力 (MPa)	19.8	19.3	18.7	17.5
比較例 3e	破断回数	1,739	6,323	16,066	121,151
	実応力 (MPa)	16.3	15.7	15.4	15.1

産業上の利用可能性

- 5 本発明のエチレン系重合体は成形性に優れ、これからなる成形体は優れた機械的強度を示すことから、様々な産業用途において有用である。

請求の範囲

1.

炭素原子数 6~10 の α -オレフィンから導かれる構成単位を 0.02~1.50mol% 含み、密度が 945~975 kg/m³ であるエチレン系重合体であって、
下記要件[1]および[2]を同時に満たすエチレン系重合体。

[1] CFC において、分子量が 100,000 以上の全成分が 85℃以上の温度で溶出される。

[2] CFC の全溶出量に対する 80℃以下の溶出成分量が 5%以下である。

10 2.

下記要件[1b]~[4b]を同時に満たす請求の範囲第 1 項に記載のエチレン系重合体。

[1b] 炭素原子数 6~10 の α -オレフィンから導かれる構成単位を 0.02~0.50mol% 含む。

[2b] 135℃、デカリン中で測定した極限粘度 ($[\eta]$) が、1.6~2.8(dl/g) の範囲にある。

[3b] ASTM-D-790 に準拠して、23℃で測定した曲げ弾性率を M が、 $600 \leq M < 1500$ (MPa)を満たし、ASTM-D-1693 に準拠して測定した 50℃における耐環境応力破壊性 ESCR(hr)を T とした場合、 T と前記 M が下記式(Eq-1)を満たす。

$$T \geq -0.8 \times M + 1210 \quad \text{----- (Eq-1)}$$

[4b] 動的粘弾性装置を用いて測定した 190℃、角周波数 100 rad/sec における $\tan \delta$ (= 損失弾性率 G'' /貯蔵弾性率 G') が 0.6~0.9 の範囲にある。

20

3.

下記要件[1e]~[5e]を同時に満たす請求の範囲第 1 項に記載のエチレン系重合体。

[1e] 炭素原子数 6~10 の α -オレフィンから導かれる構成単位を 0.02~1.20mol% 含む。

[2e] 135℃、デカリン中で測定した極限粘度 ($[\eta]$) が、2.0~3.0(dl/g) の範囲にある。

[3e] キャピラリーレオメータを使用し測定した、210℃、せん断速度 194.57 sec⁻¹ における見かけのせん断応力が 7.0MPa 以下である。

[4e] JIS K-6744 に準拠し、80℃で測定した引張疲労特性で破断に至る回数が 10,000 回のときの実応力が 11~17MPa、破断に至る回数が 100,000 回のときの実応力が 9~16MPa である。

[5e] JIS K-7118 に準拠し、試料にノッチを付けずに 23℃で測定した引張疲労特性で、破断に至る回数が 10,000 回のときの実応力が 18～22MPa、破断に至る回数が 100,000 回のときの実応力が 17～21MPa である。

5 4.

請求の範囲第 1 項～第 3 項のいずれかに記載のエチレン系重合体からなるブロー成形体、押出成形体、圧縮成形体または真空成形体。

5.

10 ガソリントank、工業薬品缶またはボトル容器であることを特徴とする請求の範囲第 4 項に記載のブロー成形体。

6.

15 パイプ、電線被覆材または鋼管・鋼線被覆材であることを特徴とする請求の範囲第 4 項に記載の押出成形体。

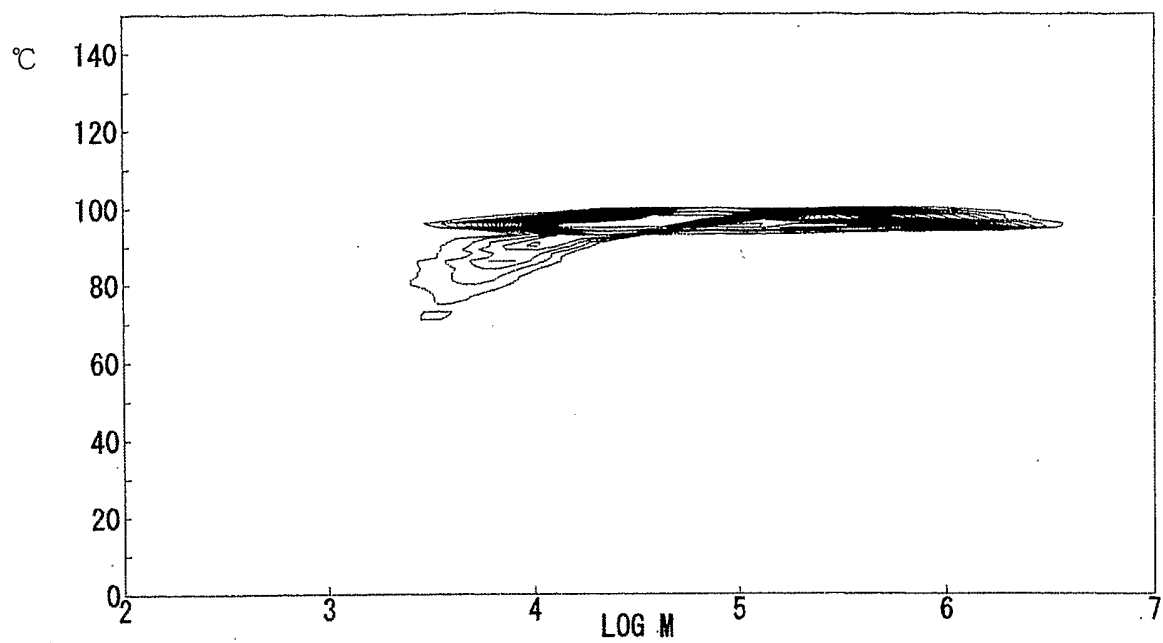
7.

パイプ継ぎ手または自動車用部品であることを特徴とする請求の範囲第 4 項に記載の射出成形体。

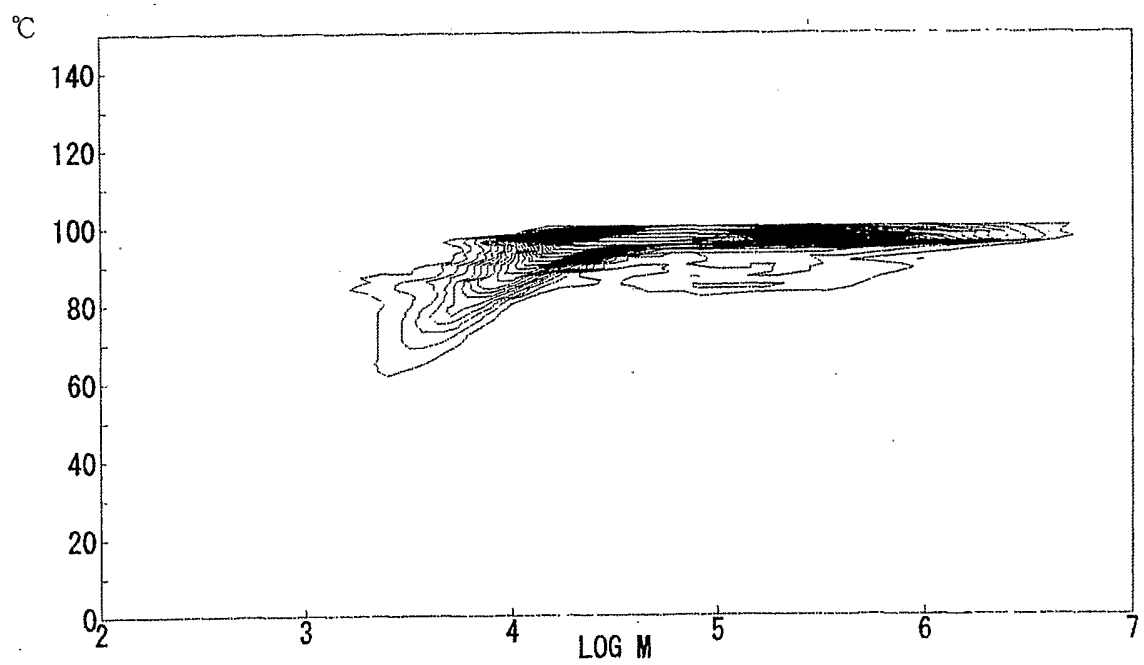
20

25

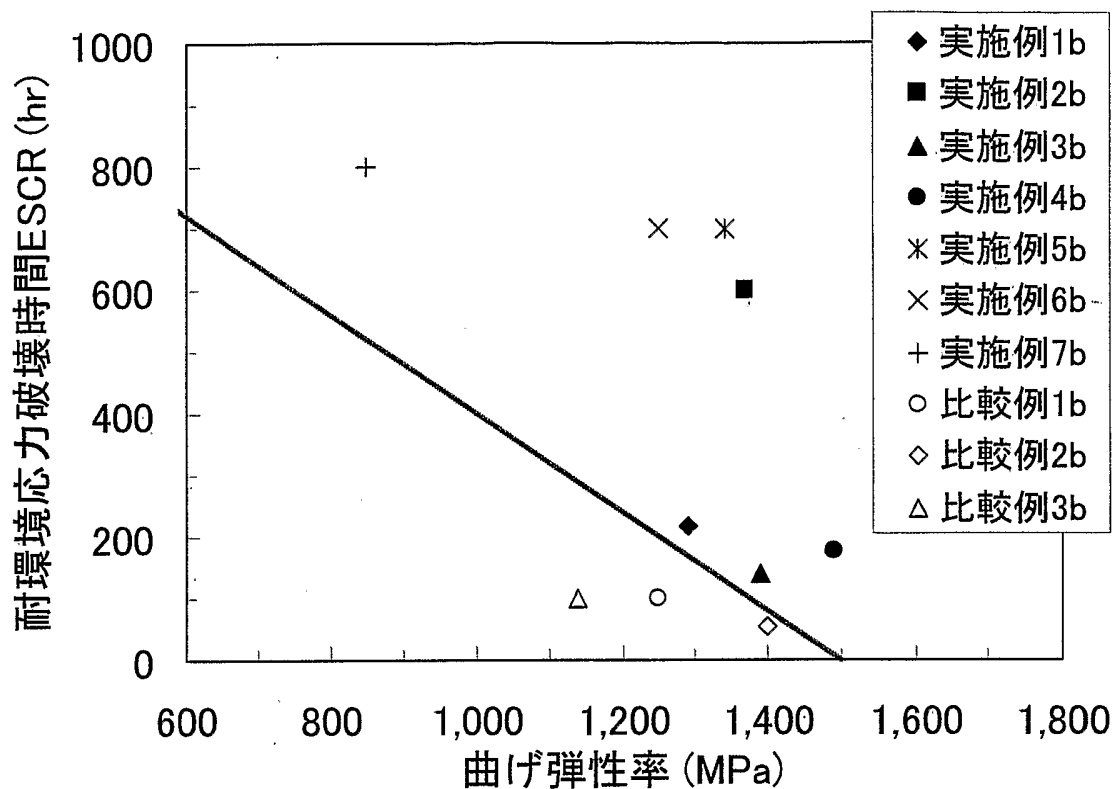
[第 1 図]



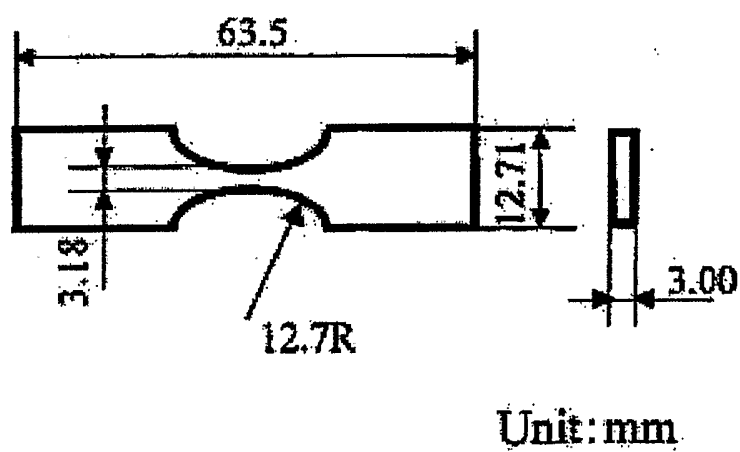
[第 2 図]



[第 3 図]

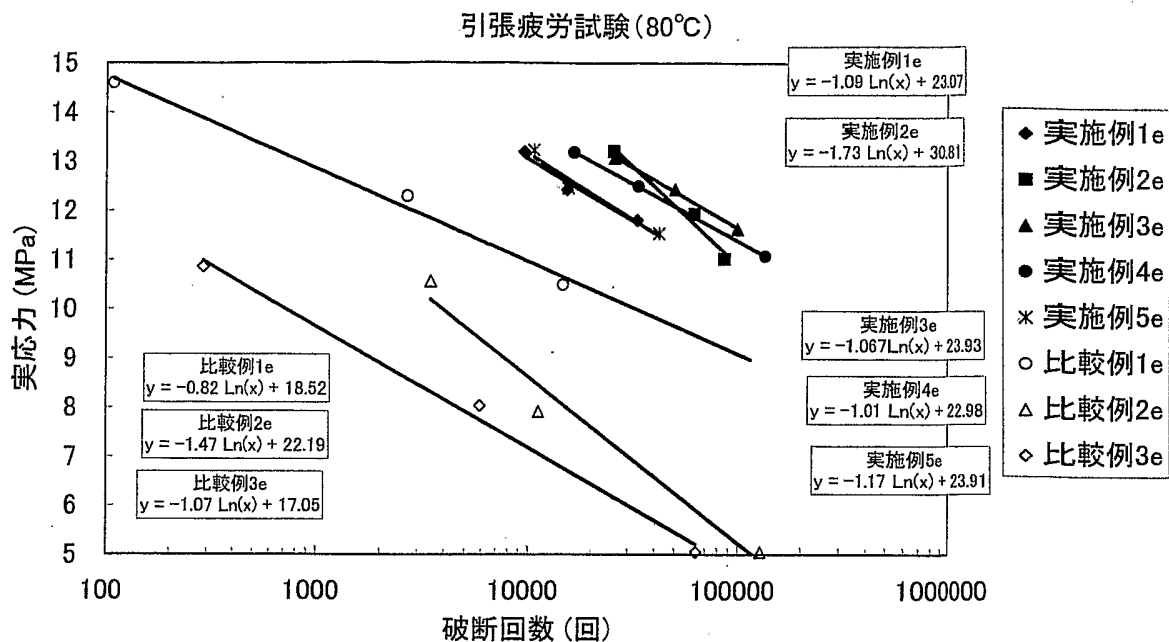


[第 4 図]

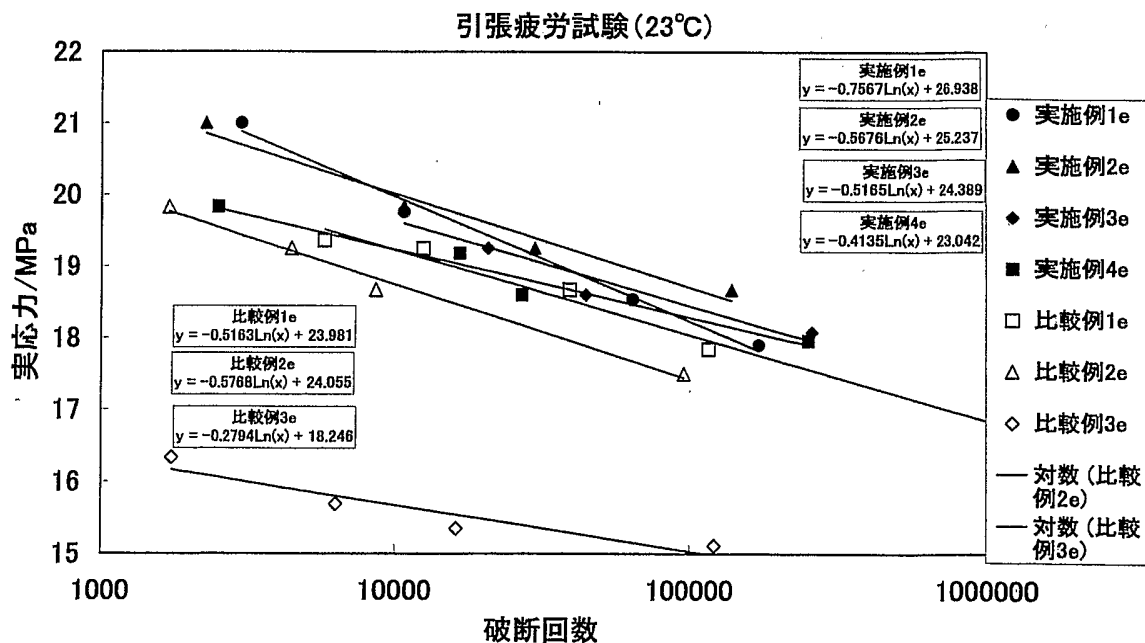


Dimensions of ASTM-D1822 Type S tension-impact specimen

[第 5 図]



[第 6 図]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/015106

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C08F210/16

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)

Int.Cl.⁷ C08F4/00-4/82, C08F10/00-10/14, C08F110/00-110/14,
C08F210/00-210/18

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 1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005

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

CA (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2000-191726 A (Fina Research, S.A.), 11 July, 2000 (11.07.00), Claims; Par. No. [0001]; examples; Par. No. [0123] & EP 989141 A1 & WO 2000/18813 A1 & EP 1117709 A1 & EP 1124868 A1 & US 6346575 B1 & US 2002/065368 A1 & US 2002/099140 A1 & JP 2000-103813 A	1-7
X	WO 2004-029062 A1 (Mitsui Chemicals, Inc.), 08 April, 2004 (08.04.04), Claims; examples 33 to 46 & JP 2004/168744 A & AU 2003211542 A1 & EP 1548018 A1	1-7



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
20 September, 2005 (20.09.05)Date of mailing of the international search report
11 October, 2005 (11.10.05)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/015106

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 3-21607 A (Hoechst AG.), 30 January, 1991 (30.01.91), Claims; examples & DE 3916555 A & EP 399348 A1 & CA 2017190 A & AU 9055771 A	1-7
P,X	JP 2004-269864 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 30 September, 2004 (30.09.04), Claims; Par. Nos. [0115] to [0117]; examples (Family: none)	1-7
A	JP 2002-138110 A (Japan Polychem Corp.), 14 May, 2002 (14.05.02), Claims & WO 2002/36644 A1 & AU 200079648 A & BR 200016733 A & CN 1437619 A	1-7
A	JP 2000-17018 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 18 January, 2000 (18.01.00), Claims (Family: none)	1-7
A	JP 2000-109521 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 18 April, 2000 (18.04.00), Claims (Family: none)	1-7
A	JP 11-106574 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 20 April, 1999 (20.04.99), Claims (Family: none)	1-7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. ⁷ C08F210/16			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. ⁷ C08F4/00-4/82, C08F10/00-10/14, C08F110/00-110/14, C08F210/00-210/18			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2005年 日本国実用新案登録公報 1996-2005年 日本国登録実用新案公報 1994-2005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) CA (STN), REGISTRY (STN)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
X	JP 2000-191726 A (フィナ・リサーチ・ソシエテ・アノニム) 2000.07.11, 請求の範囲, 【0001】, 実施例, 【0123】 & EP 989141 A1 & WO 2000/18813 A1 & EP 1117709 A1 & EP 1124868 A1 & US 6346575 B1 & US 2002/065368 A1 & US 2002/099140 A1 & JP 2000-103813 A	1-7	
X	WO 2004/029062 A1 (三井化学株式会社) 2004.04.08, 請求の範囲, 実施例 33-46 & JP 2004/168744 A & AU 2003211542 A1 & EP 1548018 A1	1-7	
☒ 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 20.09.2005		国際調査報告の発送日 11.10.2005	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 小出 直也	4 J 9640
		電話番号 03-3581-1101 内線 3457	

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 3-21607 A (ヘキスト・アクチエン・ゲゼルシャフト) 1991. 01. 30, 特許請求の範囲, 実施例 & DE 3916555 A & EP 399348 A1 & CA 2017190 A & AU 9055771 A	1-7
P, X	JP 2004-269864 A (三井化学株式会社) 2004. 09. 30, 特許請求の範囲, 【0115】 - 【0117】, 実施例 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2002-138110 A (日本ポリケム株式会社) 2002. 05. 14, 特許請求の範囲 & WO 2002/36644 A1 & AU 200079648 A & BR 200016733 A & CN 1437619 A	1-7
A	JP 2000-17018 A (積水化学工業株式会社) 2000. 01. 18, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2000-109521 A (旭化成工業株式会社) 2000. 04. 18, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 11-106574 A (旭化成工業株式会社) 1999. 04. 20, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-7