

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2007-261201

(P2007-261201A)

(43) 公開日 平成19年10月11日(2007. 10. 11)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
B 2 9 C 49/00 (2006.01)	B 2 9 C 49/00	4 F 2 0 8
C 0 8 L 23/00 (2006.01)	C 0 8 L 23/00	4 J 0 0 2
C 0 8 L 23/06 (2006.01)	C 0 8 L 23/06	
B 2 9 K 23/00 (2006.01)	B 2 9 K 23:00	

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 41 頁)

(21) 出願番号	特願2006-92165 (P2006-92165)	(71) 出願人	000005887 三井化学株式会社 東京都港区東新橋一丁目5番2号
(22) 出願日	平成18年3月29日 (2006. 3. 29)	(74) 代理人	100081994 弁理士 鈴木 俊一郎
		(74) 代理人	100103218 弁理士 牧村 浩次
		(72) 発明者	宇於崎 浩隆 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内
		(72) 発明者	川辺 邦昭 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ブロー成形による成形体の製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】ブロー成形時の生産性を改善し、且つポリオレフィン系樹脂が本来有する力学物性が損なわれない成形体を得られる製造方法の提供。

【解決手段】ポリオレフィン系樹脂とJ I S K 7 1 1 2 の密度勾配管法に従って測定した密度が890 ~ 980 (kg / m³) の範囲にあり、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定したポリエチレン換算の数平均分子量 (M_n) が500 ~ 3,000 の範囲にあり、且つ下記式 (I) で表される関係を満たすポリエチレンワックスとを含む混合物をブロー成形することにより成形体を製造する方法。 B = 0.0075 × K^{0.5} (I) (但し、B はゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した場合のポリエチレンワックス中のポリエチレン換算の分子量が20,000 以上となる成分の含有割合 (重量%) であり、K はポリエチレンワックスの140 における熔融粘度 (mPa · s) である。)

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項1】

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

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

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

10

【請求項2】

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

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

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

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

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

【背景技術】

【0002】

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

30

【0003】

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

40

【特許文献1】特公平5-80492号公報

【特許文献2】特表2003-528948号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

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

【課題を解決するための手段】

【0005】

50

本発明者らは上記課題を検討し、ポリオレフィン系樹脂と特定のポリエチレンワックスとを原料とし、ブロー成形を行うと、その生産性が改善されるとともに、ポリオレフィン系樹脂自体が本来有する力学特性が損なわれない成形体が見いだし、本発明を完成するに至った。

【0006】

すなわち本発明の成形体を製造する方法は、

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

10

【0007】

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

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

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

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

20

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

【発明の効果】

【0008】

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

【発明を実施するための最良の形態】

30

【0009】

以下、本発明を詳細に説明する。

まず本発明のブロー成形に用いる原料について説明する。

〔ポリオレフィン系樹脂〕

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

【0010】

<ポリエチレン>

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

40

【0011】

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

【0012】

本発明において、ポリエチレンのMI及び密度の測定条件は以下の通りである。

50

(M I)

J I S K 7 2 1 0 に従って 1 9 0 、試験荷重 2 1 . 1 8 N の条件で測定した。

【 0 0 1 3 】

(密度)

J I S K 7 1 1 2 の密度勾配管法に従って測定した。

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

【 0 0 1 4 】

< ポリプロピレン >

本発明に用いるポリプロピレンとは、具体的には、J I S K 7 2 1 0 に従って 2 3 0 10
、試験荷重 2 1 . 1 8 N の条件で測定した M I が 0 . 0 1 ~ 1 0 0 g / 1 0 分 の範囲に
あるプロピレンの単独重合体またはプロピレンと - オレフィン (プロピレンを除く) と
の共重合体、またはそれらのブレンド物をいう。上記ポリプロピレンとしては、具体的
には、プロピレンホモポリマー、プロピレンと - オレフィン (プロピレンを除く) とを共
重合したポリプロピレンブロックコポリマー、ポリプロピレンランダムコポリマー、また
はそれらのブレンド物が挙げられる。

【 0 0 1 5 】

本発明において、ポリプロピレンの M I の測定条件は以下の通りである。

(M I)

J I S K 7 2 1 0 に従って 2 3 0 20
、試験荷重 2 1 . 1 8 N の条件で測定した。

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

【 0 0 1 6 】

[ポリエチレンワックス]

本発明でポリエチレンワックスとは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (G P C)
で測定したポリエチレン換算の数平均分子量 (M n) が 5 0 0 ~ 3 , 0 0 0 の範囲に
あるエチレンの単独重合体またはエチレンと - オレフィンとの共重合体、またはそれら
のブレンド物をいう。上記ポリエチレンワックスのポリエチレン換算の数平均分子量 (M
n) は、以下の条件でゲルパーミエーションクロマトグラフィー (G P C) 測定から求め
たものである。 30

【 0 0 1 7 】

(数平均分子量 (M n))

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

装置 : ゲル浸透クロマトグラフ Alliance G P C 2 0 0 0 型 (W a t e r s
社製)

溶剤 : o - ジクロロベンゼン

カラム : T S K g e l カラム (東ソー社製) x 4

流速 : 1 . 0 m l / 分 40

試料 : 0 . 1 5 m g / m l o - ジクロロベンゼン溶液

温度 : 1 4 0

分子量換算 : P E 換算 / 汎用較正法

【 0 0 1 8 】

なお、汎用較正の計算には、以下に示す M a r k - H o u w i n k 粘度式の係数を用い
た。

ポリスチレン (P S) の係数 : $K P S = 1 . 3 8 \times 1 0^{-4}$, $a P S = 0 . 7 0$

ポリエチレン (P E) の係数 : $K P E = 5 . 0 6 \times 1 0^{-4}$, $a P E = 0 . 7 0$

ポリエチレンワックスが、上述のような組成、分子量にあることで、成形時の生産性が
改善される傾向にある。 50

【0019】

本発明で用いるポリエチレンワックスは、密度が890～980 (kg/m³) の範囲にある。上記ポリエチレンワックスの密度は、JIS K 7112の密度勾配管法で測定した値である。ポリエチレンワックスの密度が上記範囲にある場合には、成形時の生産性が改善される傾向にある。

【0020】

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

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

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

10

【0021】

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

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

20

【0022】

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

30

【0023】

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

【0024】

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

40

【0025】

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

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

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

【0026】

50

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

【0027】

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

【0028】

本発明者らが検討した結果、ブロー成形で得られるシート、フィルム等の成形体の力学物性等には、使用するポリエチレンワックスのうち、分子量が1,000以下の成分の割合が熔融粘度との関係で極めて重要であることが分かった。その詳細なメカニズムは明らかではないが、ポリエチレンワックスとポリオレフィン系樹脂との熔融混練をする場合に、ポリエチレンワックス全体の中でも、分子量1,000以下の成分は熔融しやすく、その熔融挙動がワックス全体の中でも特異的であり、ポリエチレンワックス全体の熔融粘度という観点から見て、分子量1,000以下の成分を一定割合以下としないと、表面へ染み出し、場合によっては劣化等を引き起こし、最終的な成形体の力学特性、ブリードアウトにも影響を与えるものと推定される。

【0029】

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

【0030】

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

【0031】

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

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

【0032】

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

【0033】

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

ポリエチレンワックスの密度は、ポリエチレンワックスがエチレンの単独重合体である場合には、ポリエチレンワックスの数平均分子量(Mn)に依存する。例えば、ポリエチレンワックスの分子量を低くすれば、得られる重合体の密度を低く制御できる。ポリエチレンワックスがエチレンと α -オレフィンとの共重合体である場合には、ポリエチレンワ

10

20

30

40

50

ックスの密度は、数平均分子量（ M_n ）の大きさに依存するとともに、重合時のエチレンに対する α -オレフィンの使用量、およびその種類により制御できる。例えば、エチレンに対する α -オレフィンの使用量を増加すると、得られる重合体の密度を低くできる。

【0034】

ポリエチレンワックスの密度の観点からは、エチレン単独共重合体、エチレンと炭素数3～20の α -オレフィンとの共重合体、またはこれらの混合物が好ましい。

上記エチレンと炭素数3～20の α -オレフィンとの共重合体の製造に使用する α -オレフィンとしては、炭素数が3～10の α -オレフィンが好ましく、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテンがより好ましく、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテンが特に好ましい。

10

【0035】

上記エチレンと α -オレフィンとの共重合体の製造に使用する α -オレフィンは、使用する全単量体に対して0～20mol%の範囲にあることが好ましい。

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

【0036】

このようなポリエチレンワックスは、常温で固体であり、65～130で低粘度の液体となる。

20

さらに上記ポリエチレンワックスは、示差走査熱量計（DSC）で測定した上記結晶化温度〔 T_c （ $^{\circ}C$ ）〕と、上記密度勾配法で測定した密度（ D （ kg/m^3 ））とが、好ましくは下記式（III）

$$0.501 \times D - 366 \leq T_c \leq \dots \text{ (III)}$$

より好ましくは、下記式（IIIa）

$$0.501 \times D - 366 \leq T_c \leq \dots \text{ (III a)}$$

さらに好ましくは、下記式（IIIb）

$$0.501 \times D - 367 \leq T_c \leq \dots \text{ (III b)}$$

30

の関係を満たす。

【0037】

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

【0038】

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

40

【0039】

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

【0040】

本発明において好適なメタロセン系触媒としては、例えば、

(A) 周期表第4族から選ばれる遷移金属のメタロセン化合物、並びに

(B) (b-1)有機アルミニウムオキシ化合物、

50

(b-2)前記架橋メタロセン化合物(A)と反応してイオン対を形成する化合物および
(b-3)有機アルミニウム化合物

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

【0041】

以下にこれらについて詳細に説明する。

<メタロセン化合物>

(A) 周期表第4族から選ばれる遷移金属のメタロセン化合物

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



10

【0042】

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

20

【0043】

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

30

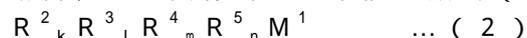
【0044】

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

【0045】

<メタロセン化合物の例-1>

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



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

40

【0046】

M^1 がジルコニウムであり、かつシクロペンタジエニル骨格を有する配位子を少なくと

50

も2個含むメタロセン化合物の例を次に挙げる。ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムモノクロリドモノハイドライド、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(1-メチル-3-ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムビス(トリフルオロメタンスルホナト)、ビス(1,3-ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリドなど。

【0047】

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

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

10

【0048】

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

20

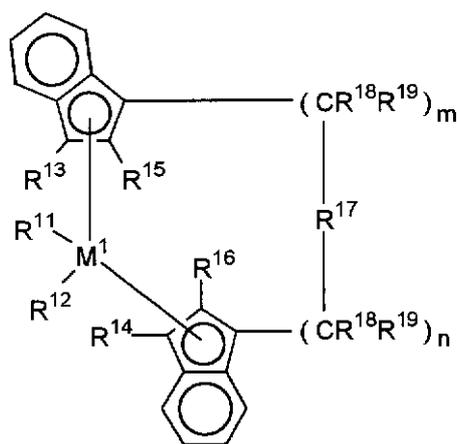
【0049】

<メタロセン化合物の例-2>

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

【0050】

【化1】



... (3)

30

【0051】

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

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

40

【0052】

R^{13} 及び R^{14} は互いに同一でも異なってもよく、水素原子；ハロゲン原子；ハロゲ

50

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

【0053】

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

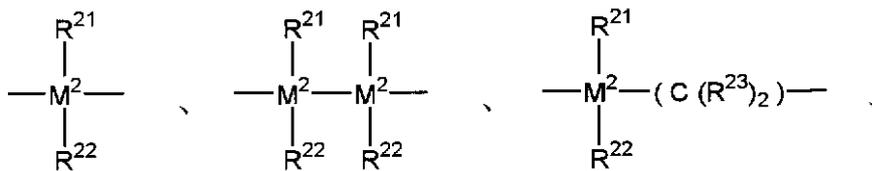
10

【0054】

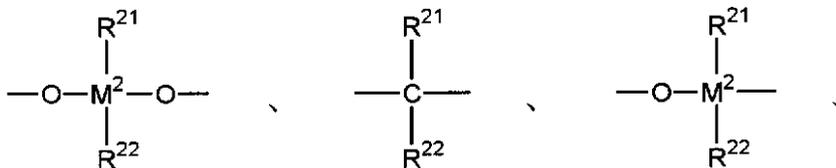
上記一般式(3)において、 R^{17} は次の群から選ばれる。

【0055】

【化2】



20



【0056】

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

30

40

【0057】

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

【0058】

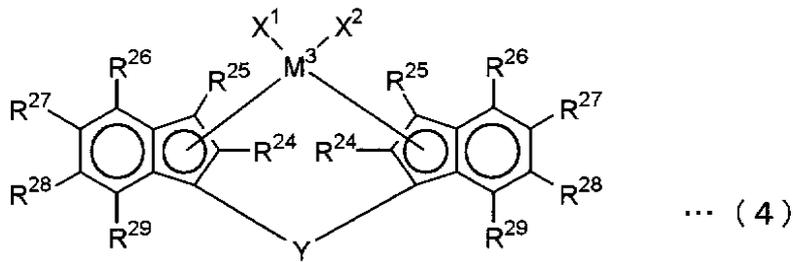
<メタロセン化合物の例-3>

50

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

【0059】

【化3】



10

【0060】

式(4)中、 M^3 は、周期表第4族の遷移金属原子を示し、具体的にはチタニウム、ジルコニウム、ハフニウムなどである。 R^{24} 及び R^{25} は互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1~20の炭化水素基、炭素原子数1~20のハロゲン化炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基を示す。 R^{24} は炭化水素基であることが好ましく、特にメチル、エチルまたはプロピルの炭素原子数1~3のアルキル基であることが好ましい。 R^{25} は水素原子または炭化水素基が好ましく、特に水素原子、またはメチル、エチルもしくはプロピルの炭素原子数1~3のアルキル基であることが好ましい。 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} 及び R^{29} は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1~20の炭化水素基、炭素原子数1~20のハロゲン化炭化水素基を示す。これらの中では水素原子、炭化水素基またはハロゲン化炭化水素基であることが好ましい。 R^{26} と R^{27} 、 R^{27} と R^{28} 、 R^{28} と R^{29} のうち少なくとも1組は、それらが結合している炭素原子と一緒に、単環の芳香族環を形成していてもよい。また芳香族環を形成する基以外に、炭化水素基またはハロゲン化炭化水素基が2個以上ある場合には、これらが互いに結合して環状になっていてもよい。なお R^{29} が芳香族基以外の置換基である場合、水素原子であることが好ましい。 X^1 及び X^2 は互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1~20の炭化水素基、炭素原子数1~20のハロゲン化炭化水素基、酸素原子含有基またはイオウ原子含有基を示す。Yは、炭素原子数1~20の2価の炭化水素基、炭素原子数1~20の2価のハロゲン化炭化水素基、2価のケイ素含有基、2価のゲルマニウム含有基、2価のスズ含有基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR^{30}-$ 、 $-P(R^{30})-$ 、 $-P(O)(R^{30})-$ 、 $-BR^{30}$ または $-AlR^{30}$ -(ただし、 R^{30} は水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1~20の炭化水素基、炭素原子数1~20のハロゲン化炭化水素基)を示す。

20

30

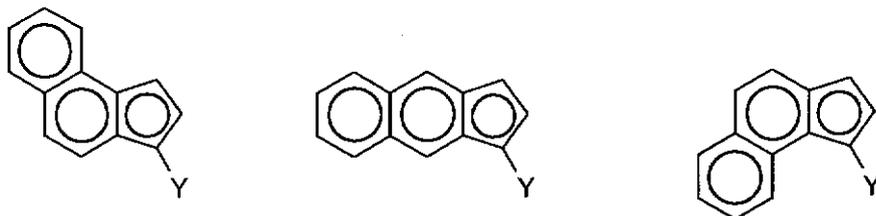
【0061】

式(4)において、 R^{26} と R^{27} 、 R^{27} と R^{28} 、 R^{28} と R^{29} のうち少なくとも1組が互いに結合して形成する単環の芳香族環を含み、 M^3 に配位する配位子としては、次式で表されるものなどが挙げられる。

40

【0062】

【化4】



【0063】

50

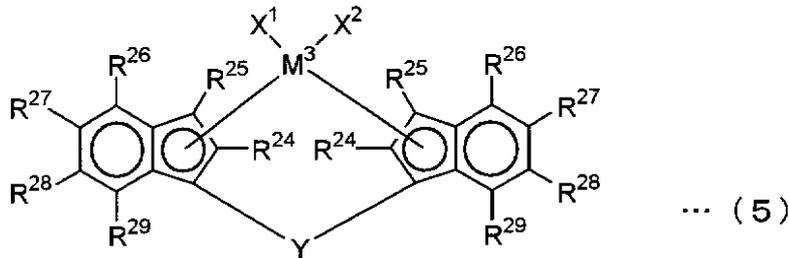
(式中、Yは前式に示したものと同一である。)

<メタロセン化合物の例 - 4 >

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

【0064】

【化5】



10

【0065】

式(5)中、M³、R²⁴、R²⁵、R²⁶、R²⁷、R²⁸及びR²⁹は、上記一般式(4)と同じである。R²⁶、R²⁷、R²⁸及びR²⁹のうち、R²⁶を含む2個の基がアルキル基であることが好ましく、R²⁶とR²⁸、またはR²⁸とR²⁹がアルキル基であることが好ましい。このアルキル基は、2級または3級アルキル基であることが好ましい。またこのアルキル基は、ハロゲン原子、ケイ素含有基で置換されていてもよく、ハロゲン原子、ケイ素含有基としては、R²⁴、R²⁵で例示した置換基が挙げられる。R²⁶、R²⁷、R²⁸及びR²⁹のうち、アルキル基以外の基は、水素原子であることが好ましい。またR²⁶、R²⁷、R²⁸及びR²⁹は、これらから選ばれる2種の基が互いに結合して芳香族環以外の単環あるいは多環を形成していてもよい。ハロゲン原子としては、上記R²⁴及びR²⁵と同様のものが挙げられる。X¹、X²及びYとしては、上記と同様のものが挙げられる。

20

【0066】

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

30

【0067】

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

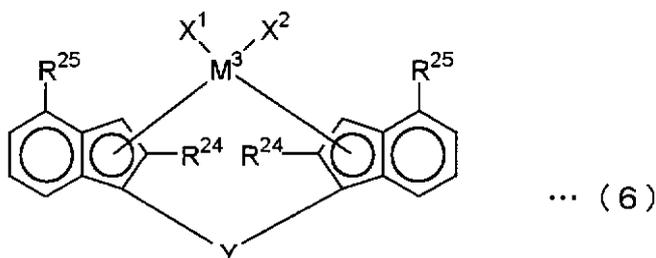
【0068】

<メタロセン化合物の例 - 5 >

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

【0069】

【化6】



40

【0070】

50

式(6)中、 M^3 、 R^{24} 、 X^1 、 X^2 及び Y は、上記一般式(4)と同じである。 R^{24} は炭化水素基であることが好ましく、特にメチル、エチル、プロピルまたはブチルの炭素原子数1~4のアルキル基であることが好ましい。 R^{25} は、炭素原子数6~16のアリール基を示す。 R^{25} はフェニル、ナフチルであることが好ましい。アリール基は、ハロゲン原子、炭素原子数1~20の炭化水素基または炭素原子数1~20のハロゲン化炭化水素基で置換されていてもよい。 X^1 及び X^2 としては、ハロゲン原子、炭素原子数1~20の炭化水素基であることが好ましい。

【0071】

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

10

【0072】

<メタロセン化合物の例-6>

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

20



ここで、 M^4 は周期表第4族またはランタニド系列の金属である。 La は非局在化結合基の誘導体であり、金属 M^4 活性サイトに拘束幾何形状を付与している基である。 X^3 は互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数20以下の炭化水素基、20以下のケイ素を含有するシリル基または20以下のゲルマニウムを含有するゲルミル基である。

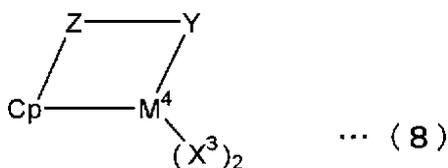
【0073】

この化合物の中では、次式(8)で示される化合物が好ましい。

【0074】

30

【化7】



【0075】

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

40

【0076】

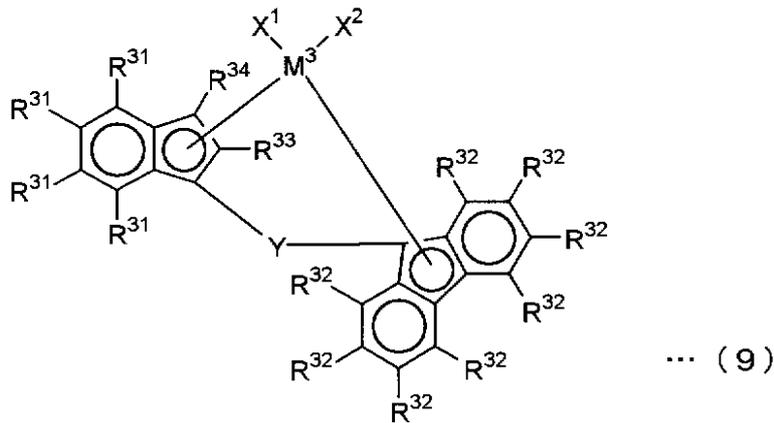
<メタロセン化合物の例-7>

50

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

【0077】

【化8】



10

【0078】

式(9)中、 M^3 は周期表第4族の遷移金属原子であり、具体的には、チタニウム、ジルコニウムまたはハフニウムであり、好ましくはジルコニウムである。 R^{31} は互いに同一でも異なってもよく、そのうち少なくとも1個が炭素原子数11~20のアリール基、炭素原子数12~40のアリールアルキル基、炭素原子数13~40のアリールアルケニル基、炭素原子数12~40のアルキルアリール基またはケイ素含有基であるか、または R^{31} で示される基のうち隣接する少なくとも2個の基が、それらの結合する炭素原子とともに、単数または複数の芳香族環または脂肪族環を形成している。この場合、 R^{31} により形成される環は、 R^{31} が結合する炭素原子を含んで全体として炭素原子数が4~20である。アリール基、アリールアルキル基、アリールアルケニル基、アルキルアリール基及び芳香族環、脂肪族環を形成している R^{31} 以外の R^{31} は、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1~10のアルキル基またはケイ素含有基である。 R^{32} は互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1~10のアルキル基、炭素原子数6~20のアリール基、炭素原子数2~10のアルケニル基、炭素原子数7~40のアリールアルキル基、炭素原子数8~40のアリールアルケニル基、炭素原子数7~40のアルキルアリール基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基である。また、 R^{32} で示される基のうち隣接する少なくとも2個の基が、それらの結合する炭素原子とともに、単数または複数の芳香族環または脂肪族環を形成していてもよい。この場合、 R^{32} により形成される環は、 R^{32} が結合する炭素原子を含んで全体として炭素原子数が4~20であり、芳香族環、脂肪族環を形成している R^{32} 以外の R^{32} は、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1~10のアルキル基またはケイ素含有基である。なお、 R^{32} で示される2個の基が、単数または複数の芳香族環または脂肪族環を形成して構成される基にはフルオレニル基が次式のような構造になる態様も含まれる。

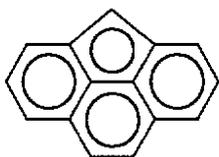
20

30

40

【0079】

【化9】



【0080】

R^{32} は、水素原子またはアルキル基であることが好ましく、特に水素原子またはメチル、

50

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

10

20

30

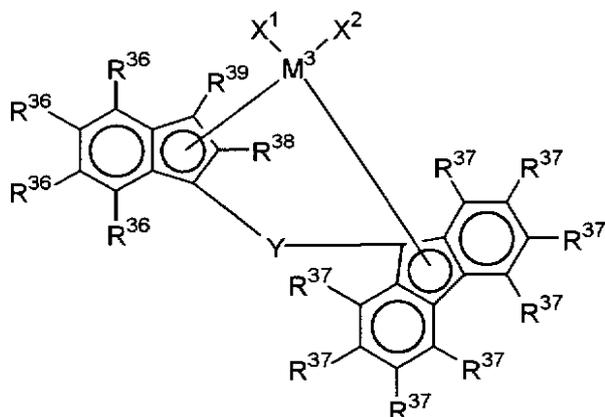
【0081】

<メタロセン化合物の例 - 8 >

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

【0082】

【化10】



... (10)

40

【0083】

式 (10) 中、 M^3 は周期表第 4 族の遷移金属原子であり、具体的にはチタニウム、ジルコニウムまたはハフニウムであり、好ましくはジルコニウムである。 R^{36} は互いに同一で

50

も異なっているにもかかわらず、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数 1 ~ 10 のアルキル基、炭素原子数 6 ~ 10 のアリール基、炭素原子数 2 ~ 10 のアルケニル基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基である。なお、上記アルキル基及びアルケニル基は、ハロゲン原子で置換されていてもよい。R³⁶ はこれらのうち、アルキル基、アリール基または水素原子であることが好ましく、特にメチル、エチル、n - プロピル、i - プロピルの炭素原子数 1 ~ 3 の炭化水素基、フェニル、*p* - ナフチル、*m* - ナフチルなどのアリール基または水素原子であることが好ましい。R³⁷ は互いに同一でも異なっているにもかかわらず、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数 1 ~ 10 のアルキル基、炭素原子数 6 ~ 20 のアリール基、炭素原子数 2 ~ 10 のアルケニル基、炭素原子数 7 ~ 40 のアリールアルキル基、炭素原子数 8 ~ 40 のアリールアルケニル基、炭素原子数 7 ~ 40 のアルキルアリール基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基である。なお、上記アルキル基、アリール基、アルケニル基、アリールアルキル基、アリールアルケニル基、アルキルアリール基は、ハロゲンが置換していてもよい。R³⁷ はこれらのうち、水素原子またはアルキル基であることが好ましく、特に水素原子またはメチル、エチル、n - プロピル、i - プロピル、n - ブチル、tert - ブチルの炭素原子数 1 ~ 4 の炭化水素基であることが好ましい。また、上記 R³⁶ と R³⁷ は、互いに同一でも異なっているがよい。R³⁸ 及び R³⁹ は、いずれか一方が炭素原子数 1 ~ 5 のアルキル基であり、他方は水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数 1 ~ 10 のアルキル基、炭素原子数 2 ~ 10 のアルケニル基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基である。これらのうち、R³⁸ 及び R³⁹ は、いずれか一方がメチル、エチル、プロピルなどの炭素原子数 1 ~ 3 のアルキル基であり、他方は水素原子であることが好ましい。X¹ 及び X² は互いに同一でも異なっているにもかかわらず、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数 1 ~ 20 の炭化水素基、炭素原子数 1 ~ 20 のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基もしくは窒素含有基、または X¹ と X² とから形成された共役ジエン残基である。これらのうち、ハロゲン原子または炭素原子数 1 ~ 20 の炭化水素基であることが好ましい。Y は、炭素原子数 1 ~ 20 の 2 価の炭化水素基、炭素原子数 1 ~ 20 の 2 価のハロゲン化炭化水素基、2 価のケイ素含有基、2 価のゲルマニウム含有基、2 価のスズ含有基、*-O-*、*-CO-*、*-S-*、*-SO-*、*-SO₂-*、*-NR⁴⁰-*、*-P(R⁴⁰)-*、*-P(O)(R⁴⁰)-*、*-BR⁴⁰-* または *-AlR⁴⁰-* (ただし、R⁴⁰ は水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数 1 ~ 20 の炭化水素基、炭素原子数 1 ~ 20 のハロゲン化炭化水素基) を示す。これらのうち Y は、炭素原子数 1 ~ 5 の 2 価の炭化水素基、2 価のケイ素含有基または 2 価のゲルマニウム含有基であることが好ましく、2 価のケイ素含有基であることがより好ましく、アルキルシリレン、アルキルアリールシリレンまたはアリールシリレンであることが特に好ましい。

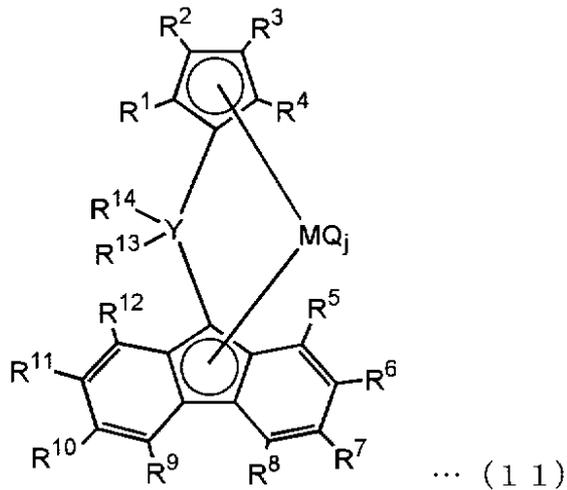
【0084】

<メタロセン化合物の例 - 9 >

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

【0085】

【化 1 1】



10

【0086】

式(11)において、Yは炭素、ケイ素、ゲルマニウムおよびスズ原子から選ばれ、MはTi、ZrまたはHfであり、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹およびR¹²は水素、炭化水素基、ケイ素含有基から選ばれ、それぞれ同一でも異なってもよく、R⁵からR¹²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、R¹³、R¹⁴は炭化水素基およびケイ素含有基から選ばれ、それぞれ同一でも異なってもよく、R¹³およびR¹⁴が互いに結合して環を形成してもよい。Qはハロゲン、炭化水素基、アニオン配位子または孤立電子対で配位可能な中性配位子から同一または異なる組合せで選んでもよく、jは1~4の整数である。)

20

【0087】

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

【0088】

シクロペンタジエニル基

シクロペンタジエニル基は置換されていてもいなくてもよい。置換されていてもいなくてもよいシクロペンタジエニル基とは、上記一般式(11)におけるシクロペンタジエニル基部分が保有するR¹、R²、R³およびR⁴が全て水素原子であるか、またはR¹、R²、R³およびR⁴の内のいずれか一つ以上が炭化水素基(f1)、好ましくは総炭素数1から20の炭化水素基(f1')、またはケイ素含有基(f2)、好ましくは総炭素数1から20のケイ素含有基(f2')で置換されたシクロペンタジエニル基であることを意味する。R¹、R²、R³およびR⁴の内の二つ以上が置換されている場合は、それらの置換基は相互に同一でも異なってもよい。また、総炭素数1から20の炭化水素基とは、炭素および水素のみから構成されるアルキル、アルケニル、アルキニル、アリール基である。この中には、隣接する任意の二つの水素原子が同時に置換されて脂環族あるいは芳香族環を形成しているものも含む。総炭素数1から20の炭化水素基(f1')としては、炭素および水素のみから構成されるアルキル、アルケニル、アルキニル、アリール基以外に、これらの炭素に直結した水素原子の一部がハロゲン原子、酸素含有基、窒素含有基、ケイ素含有基で置換されたヘテロ原子含有炭化水素基や、隣接する任意の二つの水素原子が脂環族を形成しているものも含む。このような基(f1')としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、アリル(allyl)基、n-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、n-ノニル基、n-デカニル基などの直鎖状炭化水素基；イソプロピル基、t-ブチル基、アミル基、3-メチルペンチル基、1,1-ジエチルプロピル基、1,1-ジメチルブチル基、1-メチル-1-プロピルブチル基、1,1-プロピルブチル基、1,1-ジメチル-2-メチルプロピル基、1-メチル-1-イソプロピル-2-メチルプロピル基などの分岐状炭化水素基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプ

30

40

50

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、トリプロモメチル基、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。

10

【0089】

フルオレニル基

フルオレニル基は置換されていてもいなくてもよい。置換されていてもいなくてもよいフルオレニル基とは、上記一般式(11)におけるフルオレニル基部分が保有する R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} および R^{12} が全て水素原子であるか、または R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} および R^{12} の内のいずれか一つ以上が炭化水素基(f1)、好ましくは総炭素数1から20の炭化水素基(f1')、またはケイ素含有基(f2)、好ましくは総炭素数1から20のケイ素含有基(f2')で置換されたフルオレニル基であることを意味する。 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} および R^{12} の内の二つ以上が置換されている場合は、それらの置換基は相互に同一でも異なってもよい。また、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} および R^{12} は、隣接する基が互いに結合して環を形成していてもよい。触媒のその製造上の容易性から R^6 と R^{11} 、および R^7 と R^{10} が相互に同一であるものが好んで使用される。

20

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

【0090】

共有結合架橋

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

30

【0091】

架橋メタロセン化合物のその他の特徴

前記一般式(11)において、Qはハロゲン、炭素数が1~10の炭化水素基、または炭素数が10以下の中性、共役または非共役ジエン、アニオン配位子または孤立電子対で配位可能な中性配位子から同一または異なる組み合わせで選ばれる。ハロゲンの具体例としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素であり、炭化水素基の具体例としては、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、2-メチルプロピル、1,1-ジメチルプロピル、2,2-ジメチルプロピル、1,1-ジエチルプロピル、1-エチル-1-メチルプロピル、1,1,2,2-テトラメチルプロピル、sec-ブチル、tert-ブチル、1,1-ジメチルブチル、1,1,3-トリメチルブチル、ネオペンチル、シクロヘキシルメチル、シクロヘキシル、1-メチル-1-シクロヘキシル等が挙げられる。炭素数が10以下の中性、共役または非共役ジエンの具体例としては、s-シス-またはs-トランス-⁴-1,3-ブタジエン、s-シス-またはs-トランス-⁴-1,4-ジフェニル-1,3-ブタジエン、s-シス-またはs-トランス-⁴-3-メチル-1,3-ペンタジエン、s-シス-またはs-トランス-⁴-1,4-ジベンジル-1,3-ブタジエン、s-シス-またはs-トランス-⁴-2,4-ヘキサジエン、s-シス-またはs-トランス-⁴-1,3-ペンタジエン、s-シス-またはs-トランス-⁴-1,4-ジトリル-1,3-ブタジエン、s-シス-またはs-トランス-⁴-1,4-ビス(トリメチルシリル)-1,3-ブタジエン等が挙げられる。アニオン配位子の具体例としては、メトキシ、tert-ブトキシ、フェノキシ等のアルコキシ基、アセテート、ベンゾエート等の

40

50

カルボキシレート基、メシレート、トシレート等のスルホネート基等が挙げられる。孤立電子対で配位可能な中性配位子の具体例としては、トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、ジフェニルメチルホスフィンなどの有機リン化合物、またはテトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン等のエーテル類が挙げられる。jは1~4の整数であり、jが2以上の時は、Qは互いに同一でも異なってもよい。

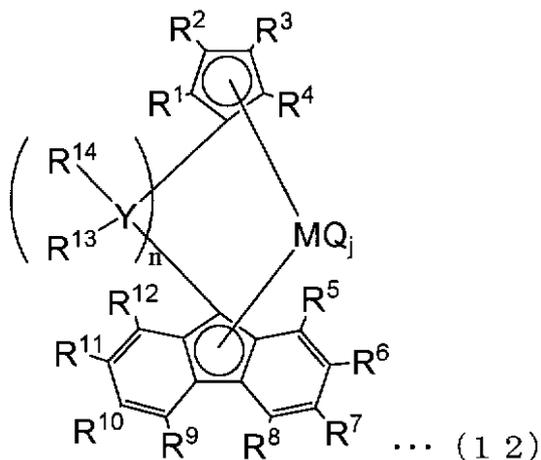
【0092】

<メタロセン化合物の例 - 10>

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

【0093】

【化12】



【0094】

式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} は水素、炭化水素基、ケイ素含有基から選ばれ、それぞれ同一でも異なってもよく、 R^1 から R^{14} までの隣接した置換基は互いに結合して環を形成してもよく、MはTi、ZrまたはHfであり、Yは第14族原子であり、Qはハロゲン、炭化水素基、炭素数が10以下の中性、共役または非共役ジエン、アニオン配位子、および孤立電子対で配位可能な中性配位子からなる群から同一または異なる組合せで選ばれ、nは2~4の整数、jは1~4の整数である。

【0095】

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

【0096】

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

【0097】

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

10

20

30

40

50

【0098】

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

【0099】

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

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

【0100】

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

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

【0101】

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

【0102】

式(12)において、Yは2~4の複数個存在するが、複数のYは相互に同一であっても異なってもよい。Yに結合する複数の R^{13} 及び複数の R^{14} は、それぞれ相互に同一であっても異なってもよい。例えば同一のYに結合する複数の R^{13} が相互に異なってもよいし、異なるYに結合する複数の R^{13} が相互に同一であってもよい。また、 R^{13} もしくは R^{14} 同士が環を形成していてもよい。

【0103】

式(12)で表される第4族遷移金属化合物の好ましい例として、下記式(13)で表される化合物を挙げることができる。

【0104】

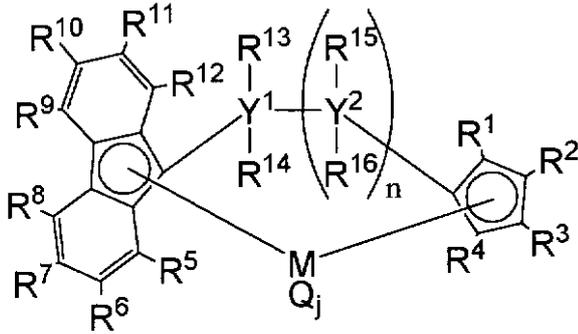
10

20

30

40

【化 1 3】



... (13)

10

【0105】

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

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

20

【0106】

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

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

30

【0107】

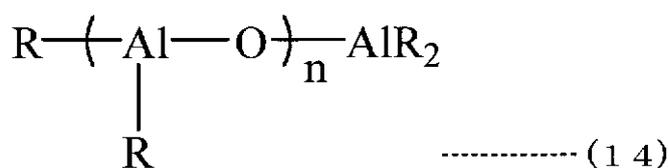
以下、(B)成分について具体的に説明する。

<(b-1)有機アルミニウムオキシ化合物>

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

【0108】

【化 1 4】



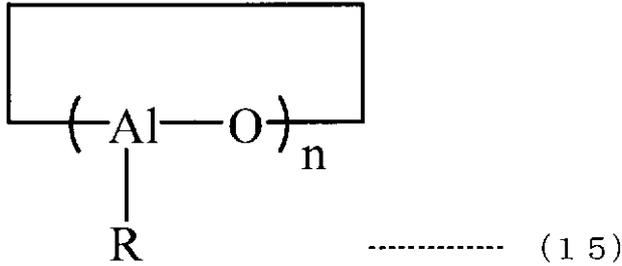
40

【0109】

および/または一般式(15)

【0110】

【化15】



【0111】

10

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

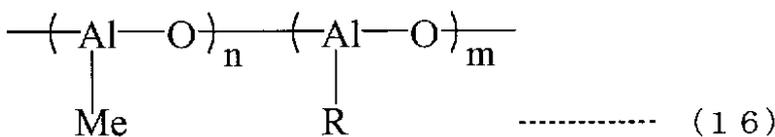
のベンゼンに溶解するAl成分がAl原子換算で通常10%以下、好ましくは5%以下、特に好ましくは2%以下であり、ベンゼンに対して不溶性または難溶性であることをいう。 20

【0112】

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

【0113】

【化16】



30

【0114】

(ここで、Rは炭素数1~10の炭化水素基、m,nは2以上の整数を示す。)

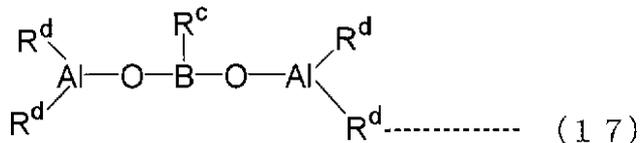
この修飾メチルアルミノキサンはトリメチルアルミニウムとトリメチルアルミニウム以外のアルキルアルミニウムを用いて調製されるものである。このような化合物[V]は一般にMMAOと呼ばれている。このようなMMAOはUS4960878およびUS5041584で挙げられている方法で調製することが出来る。また、東ソー・ファインケム社等からもトリメチルアルミニウムとトリイソブチルアルミニウムを用いて調製したRがイソブチル基であるものがMMAOやTMAOといった名称で商業生産されている。このようなMMAOは各種溶媒への溶解性および保存安定性を改良したアルミノキサンであり、具体的には上記(14)、(15)のようなベンゼンに対して不溶性または難溶性のものとは違い、脂肪族炭化水素や脂環族炭化水素に溶解するものである。 40

【0115】

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

【0116】

【化17】



【0117】

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

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

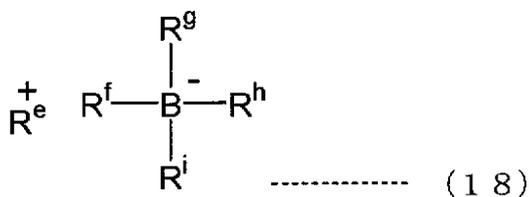
架橋メタロセン化合物(A)と反応してイオン対を形成する化合物(b-2)(以下、「イオン性化合物」と略称する場合がある。)としては、特開平1-501950号公報、特開平1-502036号公報、特開平3-179005号公報、特開平3-179006号公報、特開平3-207703号公報、特開平3-207704号公報、USP5321106号などに記載されたルイス酸、イオン性化合物、ボラン化合物およびカルボラン化合物などを挙げることができる。さらに、ヘテロポリ化合物およびイソポリ化合物も挙げることができる。

【0118】

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

【0119】

【化18】



【0120】

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

【0121】

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

【0122】

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

【0123】

前記ホスホニウムカチオンとして具体的には、トリフェニルホスホニウムカチオン、トリス(メチルフェニル)ホスホニウムカチオン、トリス(ジメチルフェニル)ホスホニウムカチオンなどのトリアリールホスホニウムカチオンなどが挙げられる。

【0124】

10

20

30

40

50

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

【0125】

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

10

【0126】

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

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

20

30

【0127】

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

40

【0128】

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

【0129】

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

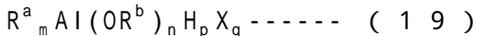
尚、上記のようなイオン性化合物(b-2)は、2種以上混合して用いることができる。

【0130】

50

< (b-3) 有機アルミニウム化合物 >

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



(式中、 R^a および R^b は、互いに同一でも異なっていてもよく、炭素原子数が 1~15、好ましくは 1~4 の炭化水素基を示し、X はハロゲン原子を示し、 m は $0 < m \leq 3$ 、 n は $0 \leq n < 3$ 、 p は $0 \leq p < 3$ 、 q は $0 \leq q < 3$ の数であり、かつ $m+n+p+q=3$ である。) で表される有機アルミニウム化合物。このような化合物の具体例として、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリ n -ブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウムなどのトリ n -アルキルアルミニウム；トリスプロピルアルミニウム、トリスブチルアルミニウム、トリ sec -ブチルアルミニウム、トリ $tert$ -ブチルアルミニウム、トリ2-メチルブチルアルミニウム、トリ3-メチルヘキシルアルミニウム、トリ2-エチルヘキシルアルミニウムなどのトリ分岐鎖アルキルアルミニウム；トリシクロヘキシルアルミニウム、トリシクロオクチルアルミニウムなどのトリシクロアルキルアルミニウム；トリフェニルアルミニウム、トリトリルアルミニウムなどのトリアリールアルミニウム；ジイソプロピルアルミニウムヒドライド、ジイソブチルアルミニウムヒドライドなどのジアルキルアルミニウムヒドライド；一般式 $(i-C_4H_9)_x Al_y (C_5H_{10})_z$ (式中、 x 、 y 、 z は正の数であり、 $z \geq 2x$ である。)

などで表されるイソプレニルアルミニウムなどのアルケニルアルミニウム；イソブチルアルミニウムメトキシド、イソブチルアルミニウムエトキシドなどのアルキルアルミニウムアルコキシド；ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジブチルアルミニウムブトキシドなどのジアルキルアルミニウムアルコキシド；エチルアルミニウムセスキエトキシド、ブチルアルミニウムセスキブトキシドなどのアルキルアルミニウムセスキアルコキシド；一般式 $R^a_{2.5} Al(OR^b)_{0.5}$ などで表される平均組成を有する部分的にアルコキシ化されたアルキルアルミニウム；ジエチルアルミニウムフェノキシド、ジエチルアルミニウム(2,6-ジ- t -ブチル-4-メチルフェノキシド)などのアルキルアルミニウムアリーロキシド；ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジブチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミド、ジイソブチルアルミニウムクロリドなどのジアルキルアルミニウムハライド；エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキブロミドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド；エチルアルミニウムジクロリドなどのアルキルアルミニウムジハライドなどの部分的にハロゲン化されたアルキルアルミニウム；ジエチルアルミニウムヒドリド、ジブチルアルミニウムヒドリドなどのジアルキルアルミニウムヒドリド；エチルアルミニウムジヒドリド、プロピルアルミニウムジヒドリドなどのアルキルアルミニウムジヒドリドなどその他の部分的に水素化されたアルキルアルミニウム；エチルアルミニウムエトキシクロリド、ブチルアルミニウムブトキシクロリド、エチルアルミニウムエトキシブロミドなどの部分的にアルコキシ化およびハロゲン化されたアルキルアルミニウムなどを挙げるができる。



(式中、 M^2 は Li、Na または K を示し、 R^a は炭素原子数が 1~15、好ましくは 1~4 の炭化水素基を示す。)

で表される周期律表第1族金属とアルミニウムとの錯アルキル化物。このような化合物としては、 $LiAl(C_2H_5)_4$ 、 $LiAl(C_7H_{15})_4$ などを例示することができる。

【0131】

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

入手容易性の点から、(b-3) 有機アルミニウム化合物としては、トリメチルアルミ

10

20

30

40

50

ニウム、トリイソブチルアルミニウムが好んで用いられる。

【0132】

<重合>

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

【0133】

[q1] 成分(A)を単独で重合器に添加する方法。

[q2] 成分(A)および成分(B)を任意の順序で重合器に添加する方法。

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

【0134】

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

【0135】

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

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

【0136】

成分(b-1)は、成分(b-1)と、成分(A)中の全遷移金属原子(M)とのモル比[(b-1)/M]が通常0.01~5,000、好ましくは0.05~2,000となるような量で用いられる。成分(b-2)は、成分(b-2)中のイオン性化合物と、成分(A)中の全遷移金属(M)とのモル比[(b-2)/M]が、通常0.01~5,000、好ましくは1~2,000となるような量で用いられる。成分(b-3)は、成分(b-3)と、成分(A)中の遷移金属原子(M)とのモル比[(b-3)/M]が、通常1~10000、好ましくは1~5000となるような量で用いられる。

【0137】

重合反応は、温度が通常、ワックス10gをフィルター上にセットして、-20~+200℃、好ましくは50~180℃、さらに好ましくは70~180℃で、圧力が通常、0を超えて7.8MPa(80kgf/cm²、ゲージ圧)以下、好ましくは0を超えて4.9MPa(50kgf/cm²、ゲージ圧)以下の条件下に行われる。

【0138】

重合に際して、エチレンおよび必要に応じて用いられる α -オレフィンは、前記した特定組成のポリエチレンワックスが得られるような量割合で重合系に供給される。また重合に際しては、水素などの分子量調節剤を添加することもできる。

【0139】

このようにして重合させると、生成した重合体は通常これを含む重合液として得られるので、常法により処理するとポリエチレンワックスが得られる。

本発明においては、特に<メタロセン化合物の例-1>で示したメタロセン化合物を含む触媒の使用が好ましい。

【0140】

このような触媒を用いると上述した特性を有するポリエチレンワックスが容易に得られる。

本発明のポリエチレンワックスの形状は特に制限はないが、通常、ペレット状、または

10

20

30

40

50

タブレット状の粒子である。

【0141】

〔その他成分〕

本発明では、上記ポリオレフィン系樹脂とポリエチレンワックスとに加えて、さらに必要に応じて、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤等の安定剤、金属石鹸、充填剤、難燃剤等の添加剤を原料に加えて使用してもよい。

【0142】

上記安定剤としては、ヒンダードフェノール系化合物、フォスファイト系化合物、チオエーテル系化合物などの酸化防止剤；

ベンゾトリアゾール系化合物、ベンゾフェノン系化合物などの紫外線吸収剤；

ヒンダードアミン系化合物などの光安定剤が挙げられる。

10

【0143】

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

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

【0144】

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

20

【0145】

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

上記抗菌剤、防カビ剤としては、イミダゾール系化合物、チアゾール系化合物、ニトリル系化合物、ハロアルキル系化合物、ピリジン系化合物などの有機化合物；

銀、銀系化合物、亜鉛系化合物、銅系化合物、チタン系化合物などの無機物質、無機化合物などが挙げられる。

【0146】

これら化合物のなかでも、熱的に安定で性能の高い銀、銀系化合物が好ましい。

30

上記銀系化合物としては、銀錯体、脂肪酸、リン酸等銀塩を挙げることができる。

銀および銀系化合物を抗菌剤、防カビ剤として用いる場合には、これら物質はゼオライト、シリカゲル、リン酸ジルコニウム、リン酸カルシウム、ハイドロタルサイト、ヒドロキシアパタイト、ケイ酸カルシウムなどの多孔性構造体に担持させて使用する場合もある。

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

【0147】

〔原料組成比〕

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

40

【0148】

上記範囲の組成比でポリオレフィン系樹脂とポリエチレンワックスとを用いた場合には、ブロー成形時の流動性の改良効果が大きく、しかも成形速度がより一層向上して生産性が向上する傾向にある。さらに、ポリオレフィン系樹脂が本来有する力学物性がより損なわれない傾向にある。また、ポリエチレンワックスを添加せずにブロー成形する場合と比較して、より低い成形温度で成形可能となり、冷却時間が短縮される場合もある。さらに、成形温度を低くすることにより、樹脂の熱劣化を抑制し、樹脂強度の低下を抑制するだ

50

けでなく、樹脂の焼け焦げや黒点を抑制することができる場合もある。

【0149】

〔ブロー成形〕

本発明の成形体の製造方法では、上記原料を、ブロー成形する。

ブロー成形の方法については、特に制限はない。ブロー成形の方法としては、例えば、押出ブロー成形、射出ブロー成形などが挙げられる。

【0150】

押出ブロー成形を行う場合には、通常、ポリオレフィン系樹脂とポリエチレンワックスとを含む混合物を溶融し、この溶融物を押し出してパリソン、あるいはシートを作製し、得られたパリソン、あるいはシートをブロー成形機によりブロー成形する。

10

【0151】

射出ブロー成形を行う場合には、通常、まず、ポリオレフィン系樹脂とポリエチレンワックスとを含む混合物を溶融し、この溶融物を射出成形して管状成形体を作製し、ついで、得られた管状成形体に空気を吹き込んでブロー成形する。

【0152】

ポリオレフィン系樹脂として、ポリエチレンを使用する場合には、通常、金型温度を20～50の範囲で設定し、成形温度150～200の範囲、吹き込みエア圧力0.3～0.8(MPa)の範囲の条件でブロー成形できる。

【0153】

ポリオレフィン系樹脂として、ポリエチレンを使用する場合、ブロー成形時のドロウダウンを抑制する観点からは、通常、MIの値が小さなポリエチレンを用いることが好ましい。また、ダイスウェルが生じる傾向にある場合には、サイド流入型ヘッドを有する成形機を用いてもよい。

20

【0154】

ポリオレフィン系樹脂として、ポリプロピレンを使用する場合には、通常、金型温度を20～50の範囲で設定し、成形温度190～260の範囲、吹き込みエア圧力0.3～0.6(MPa)の範囲の条件でブロー成形できる。

【0155】

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

30

【0156】

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

【実施例】

【0157】

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

40

以下の実施例においてポリエチレンワックスの物性は次のようにして測定した。

【0158】

(数平均分子量(Mn))

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

装置 : ゲル浸透クロマトグラフ Alliance GPC 2000型 (Waters社製)

溶剤 : o-ジクロロベンゼン

カラム : TSK gelカラム (東ソー社製) × 4

50

流速 : 1.0 ml / 分
 試料 : 0.15 mg / ml o - ジクロロベンゼン溶液
 温度 : 140
 分子量換算 : PE換算 / 汎用較正法

【0159】

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

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

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

(A値、B値)

10

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

【0160】

(溶融粘度)

ブルックフィールド粘度計を用いて140 で測定した。

(密度)

JIS K 7112の密度勾配法に従って測定した。

【0161】

(融点)

20

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

【0162】

(結晶化温度)

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

【0163】

30

以下の実施例においてポリオレフィン系樹脂の物性は次のようにして測定した。

(MI)

ポリエチレンの場合 : JIS K 7210に従って190 、試験荷重21.18Nの条件で測定した。

ポリプロピレンの場合 : JIS K 7210に従って230 、試験荷重21.18Nの条件で測定した。

【0164】

(密度)

JIS K 7112の密度勾配法に従って測定した。

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

40

【0165】

【表 1】

	Mn	Mw	密度 (kg/m ³)	熔融粘度 K (mPa·s)	B 値 (重量%)	A 値 (重量%)	0.0075 × K	230 × K ^{-0.637}	DSC 融点 (°C)	結晶化温度 (°C)	式(III)の 左辺の値
30200BT	2000	5000	913	300	2.2	9.3	2.3	10.8	98.2	86.6	91.41
40800T	2400	7000	980	600	4.2	7.3	4.5	7.4	127.7	116.2	124.98

表 1: ポリオレフィンワックス物性値

10

20

30

40

【 0 1 6 6 】

以下の実施例において成形体の物性は次のようにして測定した。

(生産性)

50

ブロー成形時の単位時間あたりのショット数、成形サイクル時間で評価した。

[ショット数]

1時間あたりにボトル容器を製造した個数をショット数とした。

[成形サイクル時間]

ボトル容器1個製造するために必要な時間を成形サイクル時間とした。

【 0 1 6 7 】

(力学特性)

以下の条件で落下試験を行い評価した。

[落下試験]

実施例、比較例記載の条件で作製したボトル容器 (内容積 : 2 0 0 0 m l 、 1 5 0 0 m l 、あるいは 1 0 0 0 m l) に、下記条件に従って、所定量の水を添加し、所定の高さからボトル容器を落下させた。落下試験後、ボトル容器が白化、あるいは破損した個数で評価した。 10

【 0 1 6 8 】

ボトル内容積 2 0 0 0 m l の場合 : 水の添加量 1 5 0 0 m l , 試験高さ 1 . 5 m

ボトル内容積 1 5 0 0 m l の場合 : 水の添加量 8 0 0 m l , 試験高さ 1 . 2 m

ボトル内容積 1 0 0 0 m l の場合 : 水の添加量 6 0 0 m l , 試験高さ 1 . 2 m

(成形品外観)

ボトル容器の外観を目視で観察し、次の基準で評価した。

A : 厚みむらがない 20

B : 厚みむらが若干目立つ

C : 厚みむらがかなり目立つ

【 0 1 6 9 】

[実施例 1]

プロピレンホモポリマー (プライムポリプロ E 1 1 1 G ; (株) プライムポリマー社製、密度 = 9 1 0 (k g / m³) 、 M I = 0 . 5 g / 1 0 分) 1 0 0 質量部、およびメタロセン系ポリエチレンワックス (エクセレックス 3 0 2 0 0 B T 三井化学 (株) 製、エチレン含量 9 5 m o l % 、密度 = 9 1 3 k g / m³ 、 M n = 2 , 0 0 0 、 A 値 = 9 . 3 、 B 値 = 2 . 2 、熔融粘度 = 3 0 0 (m P a · s)) 2 質量部を、タンブラーミキサーで十分混合した。次いで、ブロー成形機 ((株) 日本製鋼所製 J B 1 0 5 中空成形機、ダイレクト方式 (1 - パリソン 1 - モールド型) ; 成形機スクリュー 口径 5 0 m m 、 L / D = 2 2 、圧縮比 1 . 3 、ダイ径 8 2 m m (コア径 7 8 m m)) の成形温度を 1 9 0 30、金型温度を 2 0 に設定して、得られた混合物を成形機に添加し、スクリュー回転数 3 0 r p m 、で熔融混練し、吹き込みエア圧力 0 . 5 M P a の条件でブロー成形を行い、内容量 2 0 0 0 m l のボトル容器を作製した。成形時の吐出量は 2 3 . 8 (k g / h) であり、吐出した樹脂 (パリソン) の温度は 1 9 8 であった。得られた成形品の重量は、2 0 0 ± 2 . 0 g であり、成形品の外観は良好であった。また落下試験 (水の添加量 1 5 0 0 m l , 試験高さ 1 . 5 m) の結果、ボトルの白化、破損は全く見られなかった。結果を表 2 に示す。

【 0 1 7 0 】 40

[実施例 2]

メタロセン系ポリエチレンワックス (エクセレックス 3 0 2 0 0 B T ; 三井化学 (株) 社製) の添加量を 3 質量部に変更した以外は実施例 1 と同様の方法でブロー成形を行った。成形時の吐出量は 2 6 . 0 (k g / h) であり、吐出した樹脂 (パリソン) の温度は 1 9 6 であった。得られた成形品の重量は、2 0 0 ± 2 . 0 g であり、成形品の外観は良好であった。また落下試験 (水の添加量 1 5 0 0 m l , 試験高さ 1 . 5 m) の結果、ボトルの白化、破損は全く見られなかった。結果を表 2 に示す。

【 0 1 7 1 】

[比較例 1]

ブロー成形機 ((株) 日本製鋼所製 J B 1 0 5 中空成形機、ダイレクト方式 (1 - パリ 50

ソン1 - モールド型) ; 成形機スクリー 口径 50 mm、L / D = 22、圧縮比 1.3、ダイ径 82 mm (コア径 78 mm)) の成形温度を 210、金型温度を 20 に設定して、プロピレンホモポリマー (プライムポリプロ E111G ; (株) プライムポリマー社製、密度 = 910 (kg / m³)、MI = 0.5 g / 10分) を成形機に添加し、スクリー回転数 30 rpm で溶融混練し、吹き込みエア圧力 0.5 MPa の条件でブロー成形を行い、内容量 2000 ml のボトル容器を作製した。成形時の吐出量は 20.0 (kg / h) であり、吐出した樹脂 (パリソン) の温度は 218 であった。得られた成形品の重量は、200 ± 2.0 g であった。得られた成形品の外観は良好であり、落下試験 (水の添加量 1500 ml, 試験高さ 1.5 m) においても良好な結果が、得られているが、実施例と比較して成形温度を 30 も上げているにも関わらず、ショット数が少なく、成形サイクル時間も長くなっており、生産性は十分ではない。結果を表 2 に示す。

10

【0172】

〔比較例 2〕

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

20

【0173】

【表 2】

表2:ブロー成形結果

30

実施例/比較例No.		実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
ポリプロピレン	種類	E111G	E111G	E111G	E111G
	量	100	100	100	100
ポリエチレンワックス	種類	30200BT	30200BT		
	量	2	3		
成形温度	°C	190	190	210	190
吐出量	kg/h	23.8	26.0	20.0	16.1
樹脂温度	°C	198	196	218	191
ショット数	個/h	75	80	62	49
成形サイクル時間	sec	48	45	58	73
成形品重量	g	200.2	200.1	200.0	190.5
成形品外観		A	A	A	C
満水充填量	g	1702	1701	1702	1679
落下試験	個/10個	0	0	0	6

40

【0174】

〔実施例 3〕

ポリプロピレンブロックコポリマー (プライムポリプロ B701WB ; (株) プライムポリマー社製、密度 = 920 (kg / m³)、MI = 0.5 g / 10分) 100 質量部、およびメタロセン系ポリエチレンワックス (エクセックス 30200BT 三井化学 (株) 製、エチレン含量 95 mol %、密度 = 913 kg / m³、Mn = 2,000、A 値 = 9.3、B 値 = 2.2、溶融粘度 = 300 (MPa · s)) 2 質量部を、タンブラーミキサーで十分混合した。次いで、ブロー成形機 ((株) 日本製鋼所製 JB105 中空成

50

形機、ダイレクト方式（１ - パリソン１ - モールド型）；成形機スクリュー 口径 50 mm、L/D = 22、圧縮比 1.3、ダイ径 82 mm（コア径 78 mm）の成形温度を 190、金型温度を 20 に設定して、得られた混合物を成形機に添加し、スクリュー回転数 30 rpm で溶融混練し、吹き込みエア圧力 0.5 MPa の条件でブロー成形を行い、内容量 2000 ml のボトル容器を作製した。成形時の吐出量は 25.2 (kg/h) であり、吐出した樹脂（パリソン）の温度は 198 であった。得られた成形品の重量は、200 ± 3.0 g であり、成形品の外観は良好であった。また落下試験（水の添加量 1500 ml，試験高さ 1.5 m）の結果、ボトルの白化、破損は全く見られなかった。結果を表 3 に示す。

【0175】

〔実施例 4〕

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

【0176】

〔比較例 3〕

ブロー成形機（（株）日本製鋼所製 JB105 中空成形機、ダイレクト方式（１ - パリソン１ - モールド型）；成形機スクリュー 口径 50 mm、L/D = 22、圧縮比 1.3、ダイ径 82 mm（コア径 78 mm）の成形温度を 210、金型温度を 20 に設定して、ポリプロピレンブロックコポリマー（プライムポリプロ B701WB；（株）プライムポリマー社製、密度 = 920 (kg/m³)、MI = 0.5 g/10 分) を成形機に添加し、スクリュー回転数 30 rpm で溶融混練し、吹き込みエア圧力 0.5 MPa の条件でブロー成形を行い、内容量 2000 ml のボトル容器を作製した。成形時の吐出量は 21.0 (kg/h) であり、吐出した樹脂（パリソン）の温度は 219 であった。得られた成形品の重量は、200 ± 3.0 g であった。得られた成形品の外観は良好であり、落下試験（水の添加量 1500 ml，試験高さ 1.5 m）においても良好な結果が、得られているが、実施例と比較して成形温度を 30 も上げているにも関わらず、ショット数が少なく、成形サイクル時間も長くなっており、生産性は十分ではない。結果を表 3 に示す。

【0177】

〔比較例 4〕

ブロー成形機（（株）日本製鋼所製 JB105 中空成形機、ダイレクト方式（１ - パリソン１ - モールド型）；成形機スクリュー 口径 50 mm、L/D = 22、圧縮比 1.3、ダイ径 82 mm（コア径 78 mm）の成形温度を 190、金型温度を 20 に設定して、プロピレンホモポリマー（プライムポリプロ B701WB；（株）プライムポリマー社製、密度 = 920 (kg/m³)、MI = 0.5 g/10 分) を成形機に添加し、スクリュー回転数 30 rpm で溶融混練し、吹き込みエア圧力 0.5 MPa の条件でブロー成形を行い、内容量 2000 ml のボトル容器を作製した。成形時の吐出量は 16.8 (kg/h) であり、吐出した樹脂（パリソン）の温度は 192 であった。得られた成形品厚みむらがかかなり目立ち外観に問題があり、落下試験（水の添加量 1500 ml，試験高さ 1.5 m）においても白化、あるいは破損した容器が発生した。また、実施例と比較して、ショット数が少なく、成形サイクル時間も長くなっており、生産性も十分ではない。結果を表 3 に示す。

【0178】

10

20

30

40

【表 3】

表3:ブロー成形結果

実施例/比較例No.		実施例3	実施例4	比較例3	比較例4
ポリプロピレン	種類	B701WB	B701WB	B701WB	B701WB
	量	100	100	100	100
ポリエチレンワックス	種類	30200BT	30200BT		
	量	2	3		
成形温度	°C	190	190	210	190
吐出量	kg/h	25.2	27.3	21.0	16.8
樹脂温度	°C	198	196	219	192
ショット数	個/h	70	76	59	47
成形サイクル時間	sec	51	47	61	76
成形品重量	g	200.2	199.8	200.0	189.8
成形品外観		A	A	A	C
満水充填量	g	1702	1700	1701	1682
落下試験	個/10個	0	0	0	4

10

【0179】

〔実施例5〕

プロピレンランダムコポリマー（プライムポリプロ B211WA；（株）プライムポリマー社製、密度 = $910 \text{ (kg/m}^3\text{)}$ 、 $MI = 0.5 \text{ g/10分}$ ）100質量部、およびメタロセン系ポリエチレンワックス（エクセックス30200BT 三井化学（株）製、エチレン含量95mol%、密度 = 913 kg/m^3 、 $Mn = 2,000$ 、A値 = 9.3、B値 = 2.2、溶融粘度 = $300 \text{ (mPa}\cdot\text{s)}$ ）2質量部を、タンブラーミキサーで十分混合した。次いで、ブロー成形機（（株）日本製鋼所社製 JEB-15ブロー成形機、1パリソン-2モールド方式；成形機スクリー 口径 50mm、 $L/D = 28$ 、圧縮比1.3、ダイ径 45mm（コア径 40mm））の成形温度を180、金型温度を25に設定して、得られた混合物を成形機に添加し、スクリー回転数40rpm、で溶融混練し、吹き込みエア圧力 0.5MPaの条件でブロー成形を行い、内容量1500mlのボトル容器を作製した。成形時の吐出量は20.6(kg/h)であり、吐出した樹脂（パリソン）の温度は187であった。得られた成形品の重量は、 $80 \pm 2.5 \text{ g}$ であり、成形品の外観は良好であった。また落下試験（水の添加量800ml，試験高さ1.2m）の結果、ボトルの白化、破損は全く見られなかった。結果を表4に示す。

20

30

【0180】

〔実施例6〕

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

40

【0181】

〔比較例5〕

ブロー成形機（（株）日本製鋼所社製 JEB-15ブロー成形機、1パリソン-2モールド方式；成形機スクリー 口径 50mm、 $L/D = 28$ 、圧縮比1.3、ダイ径 45mm（コア径 40mm））の成形温度を200、金型温度を25に設定して、プロピレンランダムコポリマー（プライムポリプロ B211WA；（株）プライムポリマー社製、密度 = $910 \text{ (kg/m}^3\text{)}$ 、 $MI = 0.5 \text{ g/10分}$ ）を成形機に添加し、スクリー回転数40rpmで溶融混練し、吹き込みエア圧力 0.5MPaの条件でブロー成形を行い、内容量1500mlのボトル容器を作製した。成形時の吐出量は1

50

6.0 (kg/h)であり、吐出した樹脂(パリソン)の温度は206であった。得られた成形品の重量は、200±2.0gであった。得られた成形品の外観は良好であり、落下試験(水の添加量800ml,試験高さ1.2m)においても良好な結果が、得られているが、実施例と比較して成形温度を20も上げているにも関わらず、ショット数が少なく、成形サイクル時間も長くなっており、生産性は十分ではない。結果を表4に示す。

【0182】

〔比較例6〕

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

【0183】

【表4】

表4:ブロー成形結果

実施例/比較例No.		実施例5	実施例6	比較例5	比較例6
ポリプロピレン	種類	B211WA	B211WA	B211WA	B211WA
	量	100	100	100	100
ポリエチレンワックス	種類	30200BT	30200BT		
	量	2	3		
成形温度	°C	180	180	200	180
吐出量	kg/h	20.6	21.3	16.0	13.8
樹脂温度	°C	187	186	206	181
ショット数	個/h	259	264	202	174
成形サイクル時間	sec	28	27	36	41
成形品重量	g	80.7	81.3	79.6	78.2
成形品外観		A	A	A	C
満水充填量	g	1674	1674	1673	1669
落下試験	個/10個	0	0	0	7

【0184】

〔実施例7〕

高密度ポリエチレン(ハイゼックス 5100B; (株)プライムポリマー社製、密度=944(kg/m³)、MI=0.27g/10分)100質量部、およびメタロセン系ポリエチレンワックス(エクセックス40800T 三井化学(株)製、エチレン含量95mol%、密度=980kg/m³、Mn=2,400、A値=7.3、B値=4.2、溶融粘度=600(mPa·s))2質量部を、タンブラーミキサーで十分混合した。次いで、ブロー成形機(株)プラコー社製 3B50中空成形機、1パリソン-1モールド方式;成形機スクリー 口径 50mm、L/D=30、圧縮比1.3、ダイ径 46mm(コア径 42mm)の成形温度を150、金型温度を25に設定して、得られた混合物を成形機に添加し、スクリー回転数50rpm、で溶融混練し、吹き込みエア圧力 0.5MPaの条件でブロー成形を行い、内容量1000mlのボトル容器を作製した。成形時の吐出量は8.7(kg/h)であり、吐出した樹脂(パリソン)の温度は158であった。得られた成形品の重量は、67±2gであり、成形品の

外観は良好であった。また落下試験（水の添加量 600 ml，試験高さ 1.2 m）の結果、ボトルの白化、破損は全く見られなかった。結果を表 5 に示す。

【0185】

〔実施例 8〕

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

10

【0186】

〔比較例 7〕

ブロー成形機（（株）プラコー社製 3B50 中空成形機、1 パリソン - 1 モールド方式；成形機スクリュー 口径 50 mm、L/D = 30、圧縮比 1.3、ダイ径 46 mm（コア径 42 mm））の成形温度を 170、金型温度を 25 に設定して、高密度ポリエチレン（ハイゼックス 5100 B；（株）プライムポリマー社製、密度 = 944 (kg/m³)、MI = 0.27 g/10 分) を成形機に添加し、スクリュー回転数 50 rpm で溶融混練し、吹き込みエア圧力 0.5 MPa の条件でブロー成形を行い、内容量 1000 ml のボトル容器を作製した。成形時の吐出量は 6.7 (kg/h) であり、吐出した樹脂（パリソン）の温度は 178 であった。得られた成形品の重量は、 67 ± 2 g であった。得られた成形品の外観は良好であり、落下試験（水の添加量 600 ml，試験高さ 1.2 m）においても良好な結果が、得られているが、実施例と比較して成形温度を 20 も上げているにも関わらず、ショット数が少なく、成形サイクル時間も長くなっており、生産性は十分ではない。結果を表 5 に示す。

20

【0187】

〔比較例 8〕

ブロー成形機（（株）プラコー社製 3B50 中空成形機、1 パリソン - 1 モールド方式；成形機スクリュー 口径 50 mm、L/D = 30、圧縮比 1.3、ダイ径 46 mm（コア径 42 mm））の成形温度を 150、金型温度を 25 に設定して、高密度ポリエチレン（ハイゼックス 5100 B；（株）プライムポリマー社製、密度 = 944 (kg/m³)、MI = 0.27 g/10 分) を成形機に添加し、スクリュー回転数 50 rpm で溶融混練し、吹き込みエア圧力 0.5 MPa の条件でブロー成形を行い、内容量 1000 ml のボトル容器を作製した。成形時の吐出量は 5.2 (kg/h) であり、吐出した樹脂（パリソン）の温度は 152 であった。得られた成形品厚みむらがかかり目立ち外観に問題があり、落下試験（水の添加量 600 ml，試験高さ 1.2 m）においても白化、あるいは破損した容器が発生した。また、実施例と比較して、ショット数が少なく、成形サイクル時間も長くなっており、生産性も十分ではない。結果を表 5 に示す。

30

【0188】

【表 5】

表5:ブロー成形結果

実施例/比較例No.		実施例7	実施例8	比較例7	比較例8
ポリエチレン	種類	5100B	5100B	5100B	5100B
	量	100	100	100	100
ポリエチレンワックス	種類	40800T	40800T		
	量	2	3		
成形温度	°C	150	150	170	150
吐出量	kg/h	8.7	9	6.7	5.2
樹脂温度	°C	158	157	178	152
ショット数	個/h	149	151	113	93
成形サイクル時間	sec	24	24	32	39
成形品重量	g	67.3	67.6	66.8	65.7
成形品外観		A	A	A	C
満水充填量	g	1131	1131	1130	1126
落下試験	個/10個	0	0	0	9

【0189】

〔実施例9〕

低密度ポリエチレン（ミラソン 50；（株）プライムポリマー社製、密度 = $920 \text{ (kg/m}^3\text{)}$ 、 $MI = 1.9 \text{ g/10分}$ ）100質量部、およびメタロセン系ポリエチレンワックス（エクセックス30200BT 三井化学（株）製、エチレン含量95mol%、密度 = 913 kg/m^3 、 $Mn = 2,000$ 、A値 = 9.3、B値 = 2.2、熔融粘度 = $300 \text{ (mPa}\cdot\text{s)}$ ）2質量部を、タンブラーミキサーで十分混合した。次いで、ブロー成形機（（株）日本製鋼所製JB105中空成形機、ダイレクト方式（1-パリソン1-モールド型）；成形機スクリー 口径 50mm、 $L/D = 22$ 、圧縮比1.3、ダイ径 82mm（コア径 78mm））の成形温度を180、金型温度を20に設定して、得られた混合物を成形機に添加し、スクリー回転数30rpmで熔融混練し、吹き込みエア圧力 0.5MPaの条件でブロー成形を行い、内容量2000mlのボトル容器を作製した。成形時の吐出量は27.5（kg/h）であり、吐出した樹脂（パリソン）の温度は188であった。得られた成形品の重量は、 $200 \pm 3.0 \text{ g}$ であり、成形品の外観は良好であった。また落下試験（水の添加量1500ml，試験高さ1.5m）の結果、ボトルの白化、破損は全く見られなかった。結果を表6に示す。

【0190】

〔実施例10〕

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

【0191】

〔比較例9〕

ブロー成形機（（株）日本製鋼所製JB105中空成形機、ダイレクト方式（1-パリソン1-モールド型）；成形機スクリー 口径 50mm、 $L/D = 22$ 、圧縮比1.3、ダイ径 82mm（コア径 78mm））の成形温度を200、金型温度を20に設定して、低密度ポリエチレン（ミラソン 50；（株）プライムポリマー社製、密度 = $920 \text{ (kg/m}^3\text{)}$ 、 $MI = 1.9 \text{ g/10分}$ ）を成形機に添加し、スクリー回転数30rpmで熔融混練し、吹き込みエア圧力 0.5MPaの条件でブロー成形を行い、内容量2000mlのボトル容器を作製した。成形時の吐出量は25.0（kg/h）であり、吐出した樹脂（パリソン）の温度は208であった。得られた成形品の重量

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

【0192】

〔比較例10〕

ブロー成形機（（株）日本製鋼所製 JB105 中空成形機、ダイレクト方式（1 - パリソン1 - モールド型）；成形機スクリー 口径 50 mm、 $L/D = 22$ 、圧縮比 1.3 、ダイ径 82 mm（コア径 78 mm））の成形温度を 180 、金型温度を 20 に設定して、低密度ポリエチレン（ミラソン 50；（株）プライムポリマー社製、密度 = 920 (kg/m^3)、 $MI = 1.9$ g / 10分）を成形機に添加し、スクリー回転数 30 rpmで溶融混練し、吹き込みエア圧力 0.5 MPaの条件でブロー成形を行い、内容量 2000 mlのボトル容器を作製した。成形時の吐出量は 22.5 (kg/h) であり、吐出した樹脂（パリソン）の温度は 181 であった。得られた成形品厚みむらがかかなり目立ち外観に問題があり、落下試験（水の添加量 1500 ml，試験高さ 1.5 m）においても白化、あるいは破損した容器が発生した。また、実施例と比較して、ショット数が少なく、成形サイクル時間も長くなっており、生産性も十分ではない。結果を表6に示す。

【0193】

【表6】

表6:ブロー成形結果

実施例/比較例No.		実施例9	実施例10	比較例9	比較例10
ポリエチレン	種類	ミラソン50	ミラソン50	ミラソン50	ミラソン50
	量	100	100	100	100
ポリエチレンワックス	種類	30200BT	30200BT		
	量	2	3		
成形温度	°C	180	180	200	180
吐出量	kg/h	27.5	30.0	25.0	22.5
樹脂温度	°C	188	187	208	181
ショット数	個/h	80	85	72	65
成形サイクル時間	sec	45	41	50	55
成形品重量	g	201.8	202.2	202	191.5
成形品外観		A	A	A	C
満水充填量	g	1698	1696	1700	1678
落下試験	個/10個	0	0	0	5

【0194】

〔実施例11〕

直鎖状低密度ポリエチレン（ウルトラゼックス 2020SB；（株）プライムポリマー社製、密度 = 920 (kg/m^3)、 $MI = 1.6$ g / 10分）100質量部、およびメタロセン系ポリエチレンワックス（エクセックス30200BT 三井化学（株）製、エチレン含量 95 mol%、密度 = 913 kg/m^3 、 $M_n = 2,000$ 、A値 = 9.3 、B値 = 2.2 、溶融粘度 = 300 ($\text{mPa}\cdot\text{s}$)) 2質量部を、タンブラーミキサーで十分混合した。次いで、ブロー成形機（（株）日本製鋼所製 JB105 中空成形機、ダイレクト方式（1 - パリソン1 - モールド型）；成形機スクリー 口径 50 mm、 $L/D = 22$ 、圧縮比 1.3 、ダイ径 82 mm（コア径 78 mm））の成形温度を 180 、金型温度を 20 に設定して、得られた混合物を成形機に添加し、スクリー回転数 30 rpmで溶融混練し、吹き込みエア圧力 0.5 MPaの条件でブロー成形を行い、内容量 2000 mlのボトル容器を作製した。成形時の吐出量は 26.4 (kg/h) であり、吐出した樹脂（パリソン）の温度は 188 であった。得られた成形品の重量は、 200 ± 3.0 gであり、成形品の外観は良好であった。また落下試験（水の添加量

1500ml, 試験高さ1.5m)の結果、ボトルの白化、破損は全く見られなかった。結果を表7に示す。

【0195】

〔実施例12〕

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

10

【0196】

〔比較例11〕

ブロー成形機((株)日本製鋼所製JB105中空成形機、ダイレクト方式(1-パリソン1-モールド型);成形機スクリー 口径 50mm、L/D=22、圧縮比1.3、ダイ径 82mm(コア径 78mm))の成形温度を200、金型温度を20に設定して、直鎖状低密度ポリエチレン(ウルトラゼックス 2020SB;(株)プライムポリマー社製、密度=920(kg/m³), MI=1.6g/10分)を成形機に添加し、スクリー回転数30rpmで熔融混練し、吹き込みエア圧力 0.5MPaの条件でブロー成形を行い、内容量2000mlのボトル容器を作製した。成形時の吐出量は24.0(kg/h)であり、吐出した樹脂(パリソン)の温度は207であった。得られた成形品の重量は、 200 ± 3.0 gであった。得られた成形品の外観は良好であり、落下試験(水の添加量1500ml, 試験高さ1.5m)においても良好な結果が、得られているが、実施例と比較して成形温度を20も上げているにも関わらず、ショット数が少なく、成形サイクル時間も長くなっており、生産性は十分ではない。結果を表7に示す。

20

【0197】

〔比較例12〕

ブロー成形機((株)日本製鋼所製JB105中空成形機、ダイレクト方式(1-パリソン1-モールド型);成形機スクリー 口径 50mm、L/D=22、圧縮比1.3、ダイ径 82mm(コア径 78mm))の成形温度を180、金型温度を20に設定して、直鎖状低密度ポリエチレン(ウルトラゼックス 2020SB;(株)プライムポリマー社製、密度=920(kg/m³), MI=1.6g/10分)を成形機に添加し、スクリー回転数30rpmで熔融混練し、吹き込みエア圧力 0.5MPaの条件でブロー成形を行い、内容量2000mlのボトル容器を作製した。成形時の吐出量は21.6(kg/h)であり、吐出した樹脂(パリソン)の温度は180であった。得られた成形品厚みむらがかかなり目立ち外観に問題があり、落下試験(水の添加量1500ml, 試験高さ1.5m)においても白化、あるいは破損した容器が発生した。また、実施例と比較して、ショット数が少なく、成形サイクル時間も長くなっており、生産性も十分ではない。結果を表7に示す。

30

【0198】

40

【表 7】

表7:ブロー成形結果

実施例/比較例No.		実施例11	実施例12	比較例11	比較例12
ポリエチレン	種類	2020SB	2020SB	2020SB	2020SB
	量	100	100	100	100
ポリエチレンワックス	種類	30200BT	30200BT		
	量	2	3		
成形温度	°C	180	180	200	180
吐出量	kg/h	26.4	28.8	24.0	21.6
樹脂温度	°C	188	186	207	180
ショット数	個/h	83	90	75	67
成形サイクル時間	sec	43	40	48	53
成形品重量	g	202.1	201.8	202.2	190.2
成形品外観		A	A	A	C
満水充填量	g	1699	1703	1702	1676
落下試験	個/10個	0	0	0	6

フロントページの続き

(72)発明者 安井 基泰

千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内

(72)発明者 中村 英夫

東京都港区東新橋一丁目5番2号 三井化学株式会社内

(72)発明者 尼田 康

東京都港区東新橋一丁目5番2号 三井化学株式会社内

Fターム(参考) 4F208 AA04A AA04K AA49 AB07 AG07 LA01 LB01 LG22

4J002 BB011 BB031 BB032 BB121 BB141 BP031 FD040 FD050 FD070 FD130

FD180 FD310 GT00