

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6049383号
(P6049383)

(45) 発行日 平成28年12月21日 (2016.12.21)

(24) 登録日 平成28年12月2日 (2016.12.2)

(51) Int.Cl.	F I
C08J 5/18 (2006.01)	C08J 5/18 CES
B32B 27/32 (2006.01)	B32B 27/32 I03
B32B 27/10 (2006.01)	B32B 27/10
C08F 210/16 (2006.01)	C08F 210/16
C08F 4/6592 (2006.01)	C08F 4/6592

請求項の数 8 (全 52 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2012-221369 (P2012-221369)
 (22) 出願日 平成24年10月3日 (2012.10.3)
 (65) 公開番号 特開2014-74103 (P2014-74103A)
 (43) 公開日 平成26年4月24日 (2014.4.24)
 審査請求日 平成27年9月17日 (2015.9.17)

(73) 特許権者 000005887
 三井化学株式会社
 東京都港区東新橋一丁目5番2号
 (73) 特許権者 505130112
 株式会社プライムポリマー
 東京都港区東新橋一丁目5番2号
 (74) 代理人 110001070
 特許業務法人SSINPAT
 (72) 発明者 柳下 芳雄
 千葉県市原市千種海岸3 株式会社プライムポリマー内
 (72) 発明者 佐藤 康雄
 千葉県市原市千種海岸3 株式会社プライムポリマー内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 易カット性ラミネートフィルム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

エチレンと、炭素数4～10の α -オレフィンとの共重合体であり、下記要件(I)～(VIII)を満たすエチレン共重合体からなる層を、少なくとも一層含むことを特徴とするラミネートフィルム。

(I) 190 における2.16kg荷重でのメルトフローレート(MFR)が10～50g/10分の範囲である。

(II) 密度(d)が875～970kg/m³の範囲である。

(III) 190 における溶融張力[MT(g)]と、200、角速度1.0rad/秒におけるせん断粘度[η^* (P)]との比[MT/ η^* (g/P)]が2.50×10⁻⁴～9.00×10⁻⁴の範囲である。

(IV) ¹³C-NMRにより測定された炭素原子1000個当たりのメチル分岐数[A(/1000C)]とエチル分岐数[B(/1000C)]との和[(A+B)(/1000C)]が1.80以下である。

(V) 200 におけるゼロせん断粘度[η_0 (P)]とGPC-粘度検出器法(GPC-VISCO)により測定された重量平均分子量(Mw)とが下記関係式(Eq-1)を満たす。

【数1】

$$0.01 \times 10^{-13} \times Mw^{3.4} \leq [\eta_0] \leq 4.50 \times 10^{-13} \times Mw^{3.4} \dots (Eq-1)$$

(VI) GPC測定により得られた分子量分布曲線における最大重量分率での分子量(peak 20

top M) が $1.0 \times 10^{4.30} \sim 1.0 \times 10^{4.50}$ の範囲である。

(VII) 135、デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ (dl/g) と、GPC-粘度検出器法 (GPC-VISCO) により測定された重量平均分子量 (Mw) とが下記関係式 (Eq-2) を満たす。

【数 2】

$$0.80 \times 10^{-4} \times Mw^{0.776} \leq [\eta] \leq 1.65 \times 10^{-4} \times Mw^{0.776} \dots \text{(Eq-2)}$$

(VIII) 配合されている添加剤が 300 ppm 以下の範囲である。

【請求項 2】

アンカーコート剤を使用しない基体を用いることを特徴とする、請求項 1 に記載のラミネートフィルム。 10

【請求項 3】

基体が紙であることを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載のラミネートフィルム。

【請求項 4】

バリア層を有することを特徴とする、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のラミネートフィルム。

【請求項 5】

前記エチレン共重合体からなる層を 300 ~ 350 の温度で成形することを特徴とする、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のラミネートフィルムの製造方法。

【請求項 6】

前記エチレン共重合体からなる層の厚みが、8.0 ~ 100 μm であることを特徴とする、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のラミネートフィルム。 20

【請求項 7】

前記添加剤が酸化防止剤、中和剤、スリップ剤、帯電防止剤のうち少なくとも一種であることを特徴とする、請求項 1 ~ 4 および 6 のいずれか 1 項に記載のラミネートフィルム。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 4、6 および 7 のいずれか 1 項に記載のラミネートフィルムで形成され、前記エチレン共重合体からなる層をシール層とし、基体からなる層を有することを特徴とする袋体。

【発明の詳細な説明】 30

【技術分野】

【0001】

本発明は、押出ラミネート加工性を有し、シール強度と易カット性に優れる、易カット性ラミネートフィルムに関する。

【背景技術】

【0002】

エチレン共重合体は、種々の成形方法により成形され、多方面の用途に供されている。これら成形方法や用途に応じて、エチレン共重合体に要求される特性も異なってくる。例えば T ダイ成形においてキャストフィルム、押出ラミネートフィルムを成形する場合、フィルム端部が中央方向へと縮んでしまうネックインが発生する。ネックインが発生すると、フィルム幅が小さくなるとともにフィルム端部の厚みがフィルム中央部に比べ厚くなってしまいうため、製品の歩留まりが悪化する。ネックインを最小限に抑えるためには、エチレン共重合体として分子量の割には、溶融張力の大きいものを選択しなければならない。同様の特性が中空成形におけるたれ下がり、あるいはちぎれを防止するために、あるいはインフレーションフィルムにおけるパブルのゆれ、あるいはちぎれを防止するために必要である。 40

【0003】

また、T ダイ成形においてキャストフィルム、押出ラミネートフィルム成形する場合、ドローレゾナンス (以下、「引取サージング」ということもある) と呼ばれるフィルムの引き取り方向に発生する規則的な厚み変動が生じてしまう。ドローレゾナンスが発生する 50

とフィルムに厚薄ムラが発生し、その結果、場所毎に機械的強度にばらつきが出てしまう。このため、フィルム厚みの均質なフィルムを安定的に生産するためには、ドロレゾナンスの発生を避けねばならない。このドロレゾナンスを抑制するためには、伸長粘度のひずみ硬化度が、ひずみ速度の増加に伴い大きくなるような樹脂特性が必要であると考えられている（例えば、非特許文献1参照）。

【0004】

メタロセン触媒を用いて得られたエチレン共重合体は、引張強度、引裂強度あるいは耐衝撃強度などの機械的強度には優れるが、溶融張力が小さいためネックインが大きくなってしまう。また、伸長粘度がひずみ速度硬化性を示さないため、ドロレゾナンスを発生してしまふ。

10

【0005】

高圧法低密度ポリエチレンは、メタロセン触媒を用いて得られたエチレン共重合体と比較して溶融張力が大きいため、ネックインなどの成形性に優れる。また、伸長粘度がひずみ速度硬化性を示すため、ドロレゾナンスが発生しない。しかし高圧法低密度ポリエチレンは、複雑な長鎖分岐構造を有するため引張強度、引裂強度あるいは耐衝撃強度などの機械的強度に劣る。

【0006】

そこで、ネックイン、ドロレゾナンスなど、成形性における問題点を改善し、かつ機械的強度を具備させたエチレン共重合体として、例えば、特許文献1には、「沈痛消炎剤等の経皮浸透性薬剤を含有させた粘着シート状の貼付薬を密封包装する積層体をヒートシールしてなる包装袋であって、その内容物を密封包装した後、保存性の促進試験として、60℃、2週間の条件で保存試験をしてもシーラント層などの剥離（デラミネーション）がなく、優れた耐内容物性および内容物の保存性を有し、袋を開封する際の開封性、即ち、手切れ性もよく、更に、積層体を製造する際の有機溶剤の排出量も少なくできるという、性能、使用適性に優れると共に、環境に対しても悪影響の少ない貼付薬用包装袋」が提案されている。この貼付薬用包装袋は、紙/接着層/バリアフィルム/接着剤/ポリエチレンという構成を有し、手切れ性に優れている。

20

【0007】

しかしながら、特許文献1に係る包装袋は、低密度ポリエチレン（LDPE：以下、「LD」と略す）の組成物を用いているため、シール強度に劣るという問題がある。

30

【0008】

また、特許文献2には、「押出ラミネート成形における引取サージングの発生が無く、かつ高速成形性に優れるラミネート紙用樹脂組成物および該樹脂組成物から成る層を少なくとも一層含むラミネート紙」が提案されている。このラミネート紙は、長鎖分岐を含むポリエチレンを使用したラミネート紙であり、添加剤が無く、基材との接着性に優れている。

【0009】

しかしながら、特許文献2に係るラミネート紙に用いられている樹脂は、MT/*が小さいため、ラミネート加工性とカット性に劣るという問題がある。さらに、薄厚のためフィルム強度、シール強度に劣るという問題がある。

40

【0010】

さらに、特許文献3には、「Tダイ成形におけるネックインが小さく、引取サージングの発生が無く、かつ高速成形性に優れる積層体用樹脂組成物および該積層体用樹脂組成物から成る層を少なくとも一層含む積層体」が提案されている。この積層体は、長鎖分岐を含むポリエチレンを使用したラミネートフィルムであり、添加剤が配合されており、シール性に優れている。

【0011】

しかしながら、特許文献3に係る積層体に用いられている樹脂は、溶融張力が小さいためネックインが大きく、またMT/*が小さいため、ラミネート加工性とカット性に劣るという問題がある。さらに、フィルムの基材への接着性およびラミネートフィルムとし

50

てのカット性に劣るという問題がある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0012】

【特許文献1】特開2008-127042号公報

【特許文献2】特開2008-031383号公報

【特許文献3】特開2008-031374号公報

【非特許文献】

【0013】

【非特許文献1】金井俊孝、船木章著「繊維学会誌（第41巻）」、1986年、T-1

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0014】

従来提案されている公知技術の組み合わせ(LD+LL)による易カット性ラミネートフィルムでは、酸化防止剤のない組成物において、アンカーコート剤(接着剤)を使用しない状況でも優れた紙接着性や金属接着性が発現すること、フィルム強度の弱いLDを多く使用することで易カット性を付与すること、フィルム強度の強い直鎖状低密度ポリエチレン(LLPE:以下、「LL」と略す)を多く使用することでシール強度が上がることを別々に発現させることは可能であるが、全てを満たすことは困難であった。また、ネックインやドロレゾナンスなどの成形性における問題点を改善し、シール強度と易カット

20

性とを満たすラミネートフィルムを得ることは難しかった。

【0015】

本発明は、上記課題を解決するためになされたものであって、その目的は、ダイ成形におけるネックインが小さく、ドロレゾナンスが発生せず、また薄膜化が可能であり、優れたシール強度と易カット性を満たすとともに、紙や金属箔、金属蒸着フィルムなどのアンカーコート剤(接着剤)を一般的に使用しない基体への接着性と樹脂同士でのシール性が両立できる、易カット性ラミネートフィルムを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0016】

本発明者は、多分岐ポリエチレン(E-PE)と添加剤との関係を研究している。本発明に使用する樹脂が加工性とシール強度が優れること、添加剤が無添加の樹脂が表面酸化されやすく、紙や金属箔とのラミネートでの基材接着性がよいことは従来公知である。しかしながら、紙や金属箔とのラミネート接着性の良い、添加剤が無添加の樹脂が全て易カット性を示すことはなく、易カット性と添加剤との関係は不明であった。また、易カット性を示す樹脂は一般的にフィルム強度も弱くなるため、シール強度も弱くなることが知られている(LDとLLの関係)。

30

【0017】

鋭意検討の結果、シール強度、フィルム強度を向上させるため、結晶中に短鎖分岐が取り込まれにくく、タイ分子の多い結晶構造を生成させた。また、易カット性の付与のため、適度に分子配向がかかった様な結晶構造を作製した。

40

そこで、LLと同じくシール強度に優れるとともに、易カット性にも優れるフィルムが得られ、本発明を完成させた。

【0018】

上記課題を解決するための本発明に係る易カット性ラミネートフィルムは、エチレンと、炭素数4~10の α -オレフィンとの共重合体であり、下記要件(I)~(VIII)を満たすエチレン共重合体からなる層を、少なくとも一層含むことを特徴とする。

(I) 190 における2.16kg荷重でのメルトフローレート(MFR)が10~50g/10分の範囲である。

(II) 密度(d)が875~970kg/m³の範囲である。

(III) 190 における溶融張力[MT(g)]と、200、角速度1.0rad/秒におけるせん

50

断粘度〔 η^* (P)〕との比〔MT / η^* (g/P)〕が $2.50 \times 10^{-4} \sim 9.00 \times 10^{-4}$ の範囲である。

(IV) ^{13}C -NMRにより測定された炭素原子1000個当たりのメチル分岐数〔A(/1000C)〕とエチル分岐数〔B(/1000C)〕との和〔(A+B)(/1000C)〕が1.80以下である。

(V) 200 におけるゼロせん断粘度〔 η_0 (P)〕とGPC-粘度検出器法(GPC-VISCO)により測定された重量平均分子量(Mw)とが下記関係式(Eq-1)を満たす。

【0019】

【数1】

$$0.01 \times 10^{-13} \times \text{Mw}^{3.4} \leq [\eta_0] \leq 4.50 \times 10^{-13} \times \text{Mw}^{3.4} \dots \text{(Eq-1)}$$

10

(VI) GPC測定により得られた分子量分布曲線における最大重量分率での分子量(peak top M)が $1.0 \times 10^{4.30} \sim 1.0 \times 10^{4.50}$ の範囲である。

(VII) 135 、デカリン中で測定した極限粘度〔 $[\eta]$ 〕(dl/g)と、GPC-粘度検出器法(GPC-VISCO)により測定された重量平均分子量(Mw)とが下記関係式(Eq-2)を満たす。

【0020】

【数2】

$$0.80 \times 10^{-4} \times \text{Mw}^{0.776} \leq [\eta] \leq 1.65 \times 10^{-4} \times \text{Mw}^{0.776} \dots \text{(Eq-2)}$$

(VIII) 配合されている添加剤が500ppm以下の範囲である。

20

【0021】

この発明によれば、〔 $[\eta]$ 〕とMwの関係、MTと η^* の関係を特定することにより、長鎖分岐構造が存在し、熔融弾性率が増大し、かつ分子配向がかかるので、ネックインが小さくなり、易カット性も付与される。また、エチル・メチル分岐の数により、結晶に取り込まれ易い短鎖分岐構造が低減し、結晶のパッキングが良くなり、かつタイ分子が増加し優れたフィルム強度とシール強度が発現する。また、 η_0 とMwの関係により、長鎖分岐構造の分岐数と分岐長のバランスが良好となり、伸張粘度の歪硬化性が発現し、ドロレゾナンスが抑制される。また、配合する添加剤量を少なくすることにより、ラミネート加工時のフィルム表面酸化が発現し、基材との優れた接着性が発現する。さらに、MFRを特定することにより、分子量を制御し、ラミネート加工性に適した伸張粘度が得られ、薄膜が成形される。

30

【0022】

本発明に係るラミネートフィルムは、基体が通常アンカーコート剤(接着剤)を使用しないフィルムであることが好ましく、紙であることが特に好ましい。

基体には保護層として樹脂がコーティングされているものや印刷がされているものを使用しても良い。また、アンカーコート剤(接着剤)は、一般的に市販されているウレタン系、チタネート系、イミン系、ブタジエン系、オレフィン系のうち少なくとも一種である。

【0023】

この発明によれば、本発明に係るエチレン系重合体を使用し、基体がアンカーコート剤を使用しないフィルムである場合、ノッチを起点とした易カット性が発現し、特に基体が紙である場合は、ノッチが無くても、ラミネートフィルムの手切れ性が発現する。

40

本発明に係るラミネートフィルムは、バリア層を有することが好ましい。

【0024】

この発明によれば、バリア層を有するので、ラミネートフィルムによって包装される内容物の保存性、保香性が良好になる。

本発明に係るラミネートフィルムは、前記エチレン共重合体からなる層が300~350 の温度で成形されることが好ましい。

【0025】

この発明によれば、エチレン共重合体からなる層が300~350 の温度で成形され

50

るので、エチレン共重合体の分解反応が起こりにくい状態で溶融膜の表面酸化が促され、基材との接着性が向上する。また、必要に応じて、溶融膜にオゾン処理を行い、更に溶融膜の表面酸化を促進しても良い。

本発明に係るラミネートフィルムは、前記エチレン共重合体からなる層の厚みが、8.0 ~ 100 μm であることが好ましい。

【0026】

この発明によれば、エチレン共重合体からなる層の厚みが、8.0 ~ 100 μm であるので、シール強度、フィルム強度、易カット性のバランスの点で好適である。

本発明に係るラミネートフィルムは、前記添加剤が酸化防止剤、中和剤、スリップ剤、帯電防止剤のうち少なくとも一種であることが好ましい。

10

【0027】

この発明によれば、添加剤が酸化防止剤、中和剤、スリップ剤、帯電防止剤などの低分子有機化合物であるので、配合量を適切な範囲に保つことにより、添加剤がフィルム表面または界面にブリードする量をコントロールでき、かつ押出ラミネート成形時の溶融膜の表面酸化度がコントロールできるため、基体への接着性を保つ事ができる。

【0028】

上記課題を解決するための本発明に係る袋体は、上記のラミネートフィルムで形成され、前記エチレン共重合体からなる層をシール層とし、基体からなる層を有することを特徴とする。また、必要に応じて、外層となる基体にはその保護層として更に基体の外側に樹脂がコーティングされていても良く、外層と内層の間には中間層として少なくとも1層が存在しても良い。

20

【0029】

この発明によれば、エチレン共重合体からなる層をシール層とし、基体からなる層を有する袋体であるので、食品包装袋、半導体材料、医薬品、食品などの包装袋に用いることができる。

【発明の効果】

【0030】

本発明に係る易カット性ラミネートフィルムによれば、ダイ成形におけるネックインが小さく、ドローレゾナンスが発生せず、また薄膜化が可能であり、優れたシール強度と易カット性を満たすとともに、紙などの通常アンカーコート剤（接着剤）を使用しない基体への接着性と、樹脂同士でのシール性が両立できる。

30

【0031】

こうした易カット性ラミネートフィルムを用い、エチレン共重合体からなる層を内層とし、基体からなる層を外層とする袋体を形成することにより、食品包装袋、半導体材料、医薬品、食品などの包装袋に用いることができる。

【発明を実施するための形態】

【0032】

以下に、本発明に係る易カット性ラミネートフィルムについて詳細に説明する。本発明は以下の実施の形態に限定されるものではなく、その要旨の範囲内で種々変形して実施することができる。

40

【0033】

本発明に係る易カット性ラミネートフィルムは、エチレンと、炭素数4 ~ 10の α -オレフィンとの共重合体であり、下記要件(I) ~ (VIII)を満たすエチレン共重合体からなる層を、少なくとも一層含む。

(I) 190 における2.16 kg 荷重でのメルトフローレート(MFR)が10 ~ 50 g / 10分の範囲である。

(II) 密度(d)が875 ~ 970 kg / m^3 の範囲である。

(III) 190 における溶融張力[MT(g)]と、200 、角速度1.0rad/秒におけるせん断粘度[$\eta^*(P)$]との比[MT / $\eta^*(g/P)$]が $2.50 \times 10^{-4} \sim 9.00 \times 10^{-4}$ の範囲である。

50

(IV) ^{13}C -NMRにより測定された炭素原子1000個当たりのメチル分岐数〔 $A/(1000\text{C})$ 〕とエチル分岐数〔 $B/(1000\text{C})$ 〕との和〔 $(A+B)/(1000\text{C})$ 〕が1.80以下である。

(V) 200 におけるゼロせん断粘度〔 $\eta_0(P)$ 〕とGPC-粘度検出器法(GPC-VISCO)により測定された重量平均分子量(M_w)とが下記関係式(Eq-1)を満たす。

【0034】

【数3】

$$0.01 \times 10^{-13} \times M_w^{3.4} \leq [\eta_0] \leq 4.50 \times 10^{-13} \times M_w^{3.4} \dots (\text{Eq-1})$$

(VI) GPC測定により得られた分子量分布曲線における最大重量分率での分子量(peak top M)が $1.0 \times 10^{4.30} \sim 1.0 \times 10^{4.50}$ の範囲である。 10

(VII) 135 、デカリン中で測定した極限粘度〔 $[\eta]$ 〕(dl/g)と、GPC-粘度検出器法(GPC-VISCO)により測定された重量平均分子量(M_w)とが下記関係式(Eq-2)を満たす。

【0035】

【数4】

$$0.80 \times 10^{-4} \times M_w^{0.776} \leq [\eta] \leq 1.65 \times 10^{-4} \times M_w^{0.776} \dots (\text{Eq-2})$$

(VIII) 配合されている添加剤が500ppm以下の範囲である。

【0036】

20

本発明に係るエチレン共重合体について具体的に説明する。

本発明に係るエチレン共重合体は、エチレンと炭素数4~10の α -オレフィン、好ましくはエチレンと炭素数4~10の β -オレフィン(ただし、モノマーとしてブテン-1を使用する場合には、炭素数6~10の β -オレフィンも必要である)、より好ましくはエチレンと炭素数6~10の γ -オレフィンとの共重合体である。エチレンとの共重合に用いられる炭素数4~10の α -オレフィンとしては、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセンなどが挙げられる。

【0037】

このようなエチレン共重合体は下記(I)~(VIII)に示すような特性を有している。

(I) メルトフローレート(MFR)が10~50g/10分、好ましくは10~45g/10分、より好ましくは10~40g/10分、特に好ましくは10~35g/10分の範囲である。メルトフローレート(MFR)が10g/10分以上の場合、エチレン共重合体のせん断粘度が高すぎず、押出性および薄膜加工性が良好である。メルトフローレート(MFR)が50g/10分以下の場合、エチレン共重合体の引張強度やヒートシール強度が良好であり、またネックインや機械強度に優れる。 30

【0038】

メルトフローレート(MFR)は、強度と押出ラミネート加工が可能である流動性を示す数値である。分子量に強く依存しており、メルトフローレート(MFR)が小さいほど分子量は大きく、メルトフローレート(MFR)が大きいほど分子量は小さくなる。また、エチレン共重合体の分子量は、重合系内における水素とエチレンとの組成比(水素/エチレン)により決定されることが知られている(例えば、曾我和雄他編、「Catalytic Olefin Polymerization」、講談社サイエンティフィック、1990年、p.376)。このため、水素/エチレンを増減させることで、エチレン共重合体のメルトフローレート(MFR)を増減させることが可能である。 40

【0039】

メルトフローレート(MFR)は、ASTM D1238-89に従い、190 、2.16kg荷重の条件下で測定される。

(II) 密度(d)が $875 \sim 970 \text{ kg/m}^3$ 、好ましくは $885 \sim 970 \text{ kg/m}^3$ 、より好ましくは $890 \sim 970 \text{ kg/m}^3$ の範囲にある。密度(d)が 875 kg/m^3 以上の場合、エチレン共重合体から成形されたフィルム表面のべたつきが少なく、密度(d) 50

)が 970 kg/m^3 以下の場合、ヒートシール強度、破袋強度などの機械的強度が良好であり、特に低温シール性に優れる。

【0040】

密度は、べたつきがなくシールも可能なフィルムとして使用可能な範囲を示す指標であり、エチレン共重合体の α -オレフィン含量に依存しており、 α -オレフィン含量が少ないほど密度は高く、 α -オレフィン含量が多いほど密度は低くなる。また、エチレン共重合体中の α -オレフィン含量は、重合系内における α -オレフィンとエチレンとの組成比(α -オレフィン/エチレン)により決定されることが知られている(例えば、Walter Kaminsky, Makromol.Chem. 193, p.606(1992))。このため、 α -オレフィン/エチレンを増減させることで、上記範囲の密度を有するエチレン共重合体を製造することができる。

10

【0041】

密度(d)の測定は、測定サンプルを 120°C 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後、密度勾配管により行う。

(III) 溶融張力[MT(g)]と、 200°C 、角速度 1.0 rad/秒 におけるせん断粘度[η' (Poise)]との比[MT/η' (g/Poise)]が $2.50 \times 10^{-4} \sim 9.00 \times 10^{-4}$ 、好ましくは $2.50 \times 10^{-4} \sim 7.00 \times 10^{-4}$ 、より好ましくは $3.00 \times 10^{-4} \sim 5.00 \times 10^{-4}$ の範囲である。

【0042】

MT/η' が 2.50×10^{-4} 以上の場合、薄膜加工性およびネックインが良好であり、 MT/η' が 9.00×10^{-4} 以下の場合、ドロウダウン性が良好である。

20

MT/η' は、エチレン系重合体の長鎖分岐含量に依存した数値であり、長鎖分岐含量が多いほど MT/η' は大きく、長鎖分岐含量が少ないほど MT/η' は小さくなる。長鎖分岐とはエチレン系重合体中に含まれる絡み合い点間分子量(M_e)以上の長さの分岐構造と定義され、長鎖分岐の導入によりエチレン系重合体の溶融物性、及び成形加工性は著しく変化することが知られている(例えば、松浦一雄他編、「ポリエチレン技術読本」、工業調査会、2001年、p.32, 36)。後述のように本発明に係るエチレン系重合体は、成分(A)、成分(B)、成分(C)を含んでなることを特徴とするオレフィン重合用触媒の存在下、エチレンと、炭素数4~10の α -オレフィンを重合することによって製造することができる。

【0043】

30

本発明のエチレン系重合体が生成する機構において、本発明者らは、成分(A)と成分(C)、ならびに必要に応じて成分(S)を含むオレフィン重合用触媒成分の存在下で、エチレンまたはエチレンと炭素数4~10の α -オレフィン、好ましくはエチレンと炭素数4~10の α -オレフィンを重合させることによって数平均分子量 $4000 \sim 20000$ 、好ましくは $4000 \sim 15000$ の末端ビニルを有する重合体である「マクロモノマー」を生成させ、次いで、成分(B)と成分(C)、ならびに必要に応じて成分(S)を含むオレフィン重合用触媒成分により、エチレンおよび炭素数4~10の α -オレフィンの重合と競争的に該マクロモノマーを共重合させることにより、本発明のエチレン系重合体中に長鎖分岐が生成すると考えている。本発明のエチレン系重合体中の長鎖分岐含量は、重合系中のマクロモノマーとエチレンとの組成比([マクロモノマー]/[エチレン])に依存しており、[マクロモノマー]/[エチレン]が高いほどエチレン系重合体中の長鎖分岐含量は多くなる。オレフィン重合用触媒中の成分(A)の比率([A]/[A+B])高くすることで[マクロモノマー]/[エチレン]を高くできることから、[A]/[A+B]を増減することで上記範囲の MT/η' を有するエチレン系重合体を製造することができる。

40

【0044】

溶融張力(MT)は、以下の方法で測定したときの値である。溶融張力(MT)は、溶融されたポリマーを一定速度で延伸したときの応力を測定することにより決定される。測定には東洋精機製作所製、MT測定機を用いる。条件としては、樹脂温度 190°C 、溶融時間6分、バレル径 9.55 mm 、押し出し速度 15 mm/分 、巻取り速度 24 m/分 (溶融フィラメントが切れてしまう場合には、巻取り速度を 5 m/分 ずつ低下させる)、

50

ノズル径 2.095 mm、ノズル長さ 8 mm で行う。

【0045】

また、200、角速度 1.0 rad/秒におけるせん断粘度 (η') は、測定温度 200 におけるせん断粘度 (η') の角速度 [(rad/秒)] 分散を 0.02512 100 の範囲で測定することにより決定される。測定にはレオメトリクス社製ダイナミックストレオメーター SR-5000 を用いる。サンプルホルダーは 25 mm の平行プレートを用い、サンプル厚みは約 2.0 mm とする。測定点は 1 桁当たり 5 点とする。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ないよう、3 ~ 10 % の範囲で適宜選択する。せん断粘度測定に用いたサンプルは、神藤金属工業所製プレス成形機を用い、予熱温度 190、予熱時間 5 分間、加熱温度 190、加熱時間 2 分間、加熱圧力 100 kg 重 / cm^2 、冷却温度 20、冷却時間 5 分間、冷却圧力 100 kg 重 / cm^2 の条件にて、測定サンプルを厚さ 2 mm にプレス成形することで調製する。

10

【0046】

(IV) ^{13}C -NMR により測定されたメチル分岐数 [A(/1000C)] とエチル分岐数 [B(/1000C)] との和 [(A+B) (/1000C)] が 1.80 以下、好ましくは 1.30 以下、より好ましくは 0.80 以下、さらにより好ましくは 0.50 以下である。1.8 以下であると、結晶パッキング悪化によるフィルム強度、シール強度が良好である。なお、本発明で定義したメチル分岐数およびエチル分岐数は、後述するように 1000 カarbon 当たりの数で定義される。

20

【0047】

エチレン共重合体中にメチル分岐、エチル分岐などの短鎖分岐が存在すると、短鎖分岐が結晶中に取り込まれ、結晶の面間隔が広がってしまうため、樹脂の機械的強度が低下することが知られている (例えば、大澤善次郎他監修、「高分子の寿命予測と長寿命化技術」、(株)エヌ・ティー・エス、2002年、p.481)。そのため、メチル分岐数とエチル分岐数との和 (A+B) が 1.8 以下の場合、エチレン共重合体の機械的強度が良好である。

【0048】

エチレン共重合体中のメチル分岐数、エチル分岐数エチレン共重合体の重合方法に強く依存し、その和は、結晶のパッキングに関係し、フィルムの強度に関係する数値である。高圧ラジカル重合により得られたエチレン共重合体は、チーグラ型触媒系を用いた配位重合により得られたエチレン共重合体に比べ、メチル分岐数、エチル分岐数が多い。配位重合の場合、エチレン共重合体中のメチル分岐数、エチル分岐数は、重合系内におけるプロピレン、1-ブテンとエチレンとの組成比 (プロピレン/エチレン、1-ブテン/エチレン) に強く依存する。このため、1-ブテン/エチレンを増減させることで、エチレン共重合体のメチル分岐数とエチル分岐数の和 (A+B) を増減させることが可能である。

30

【0049】

^{13}C -NMR により測定されたメチル分岐数およびエチル分岐数は下記のように決定される。測定は日本電子(株)製ECP500型核磁気共鳴装置 (1H: 500MHz) を用い、積算回数 1万~3万回にて測定した。なお、化学シフト基準として主鎖メチレンのピーク (29.97ppm) を用いた。直径10mmの市販のNMR測定石英ガラス管中に、PEサンプル250~400mgと和光純薬工業(株)製特級o-ジクロロベンゼン: ISOTEC社製ベンゼン-d6=5:1(体積比)の混合液 3 ml を入れ、120 にて加熱、均一分散させることにより行った。NMRスペクトルにおける各吸収の帰属は、化学領域増刊 141号 NMR-総説と実験ガイド [I]、p.132~133に準じて行った。1,000カーボン当たりのメチル分岐数は、5~45 ppmの範囲に現れる吸収の積分総和に対する、メチル分岐由来のメチル基の吸収 (19.9ppm) の積分強度比より算出する。また、エチル分岐数は、5~45 ppmの範囲に現れる吸収の積分総和に対するエチル分岐由来のエチル基の吸収 (10.8ppm) の積分強度比より算出する。

40

【0050】

(V) 200 におけるゼロせん断粘度 [η_0 (P)] とGPC-粘度検出器法 (GPC-

50

VISCO)により測定された重量平均分子量(Mw)とが下記関係式(Eq-1)を満たす。

【0051】

【数5】

$$0.01 \times 10^{-13} \times Mw^{3.4} \leq [\eta_0] \leq 4.50 \times 10^{-13} \times Mw^{3.4} \dots (Eq-1)$$

好ましくは、下記関係式(Eq-3)を満たす。

【0052】

【数6】

$$0.05 \times 10^{-13} \times Mw^{3.4} \leq [\eta_0] \leq 4.50 \times 10^{-13} \times Mw^{3.4} \dots (Eq-3)$$

10

より好ましくは、下記関係式(Eq-4)を満たす。

【0053】

【数7】

$$0.10 \times 10^{-13} \times Mw^{3.4} \leq [\eta_0] \leq 3.50 \times 10^{-13} \times Mw^{3.4} \dots (Eq-4)$$

特に好ましくは、下記関係式(Eq-5)を満たす。

【0054】

【数8】

$$0.15 \times 10^{-13} \times Mw^{3.4} \leq [\eta_0] \leq 1.80 \times 10^{-13} \times Mw^{3.4} \dots (Eq-5)$$

20

ゼロせん断粘度 $[\eta_0(P)]$ と重量平均分子量(Mw)が上記の範囲内にあると、薄膜加工性が良好であり、ネックインが小さく、かつ引取サージングの発生も少ない。

【0055】

重量平均分子量(Mw)に対してゼロせん断粘度 $[\eta_0(P)]$ を両対数プロットしたとき、長鎖分岐のない直鎖状のエチレン共重合体のように伸長粘度がひずみ硬化性を示さない樹脂は傾きが3.4のべき乗則に則るのに対し、高圧法低密度ポリエチレンのように伸長粘度がひずみ速度硬化性を示す樹脂はべき乗則よりも低いゼロせん断粘度 $[\eta_0(P)]$ を示すことが知られている(C Gabriel, H.Munstedt, J.Rheol., 47(3), 619(2003))。200におけるゼロせん断粘度 $[\eta_0(P)]$ が $4.50 \times 10^{-13} \times Mw^{3.4}$ 以下の場合、得られるエチレン共重合体の伸長粘度がひずみ速度硬化性を示すため、引取サージングが発生しない。

30

【0056】

ゼロせん断粘度 $[\eta_0(P)]$ と重量平均分子量(Mw)との関係は、エチレン系重合体中の長鎖分岐含量、及び長鎖分岐の長さに依存していると考えられ、長鎖分岐含量が多いほど、また長鎖分岐の長さが短いほどゼロせん断粘度 $[\eta_0(P)]$ は請求範囲下限に近い値を示し、長鎖分岐含量が少ないほど、また長鎖分岐の長さが長いほどゼロせん断粘度 $[\eta_0(P)]$ は請求範囲上限に近い値を示すと考えられる。前述のようにオレフィン重合用触媒中の成分(A)の比率 $([A]/[A+B])$ を高くすることで長鎖分岐含量は多くなる。また、本発明のエチレン系重合体において、重合系中の水素とエチレンとの組成比(水素/エチレン)を高くするとマクロモノマーの分子量が小さくなる為、エチレン系重合体中に導入される長鎖分岐の長さは短くなる。このことから、 $[A]/[A+B]$ 、及び水素/エチレンを増減させることで、請求範囲のゼロせん断粘度 $[\eta_0(P)]$ を有するエチレン系重合体を製造することができる。

40

【0057】

本発明のエチレン共重合体が上記関係式(Eq-1)を満たすことは、エチレン共重合体の $[\eta_0]$ とMwを両対数プロットした際に、 $\log([\eta_0])$ と $\log Mw$ が下記関係式(Eq-6)で規定される領域に存在することと同義である。

$$3.4 \log(Mw) - 15.0000 \leq \log([\eta_0]) \leq 3.4 \log(Mw) - 12.3468 \dots (Eq-6)$$

【0058】

200におけるゼロせん断粘度 $[\eta_0(P)]$ は以下のようにして求める。測定温度

50

200 におけるせん断粘度(η^*)の角速度 ω (rad/秒)分散を0.02512
100の範囲で測定する。測定にはレオメトリックス社製ダイナミックストレオメ
ーターSR-5000を用いる。サンプルホルダーは25mmの平行プレートを用
い、サンプル厚みは約2.0mmとした。測定点は1桁当たり5点とする。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ないよう、3~10%の範
囲で適宜選択する。せん断粘度測定に用いたサンプルは、神藤金属工業所製プレス成形機
を用い、予熱温度190、予熱時間5分間、加熱温度190、加熱時間2分間、加熱
圧力100kg重/cm²、冷却温度20、冷却時間5分間、冷却圧力100kg重/
cm²の条件にて、測定サンプルを厚さ2mmにプレス成形することで調製する。

【0059】

ゼロせん断粘度 η_0 は、下記数式(Eq-7)のCarreauモデルを非線形最小二乗法により実
測のレオロジー曲線〔せん断粘度(η^*)の角速度(ω)分散〕にフィッティングさせるこ
とで算出する。

【0060】

【数9】

$$\eta^* = \eta_0 [1 + (\lambda \omega)^a]^{(n-1)/a} \dots (\text{Eq-7})$$

ここで、 λ は時間の次元を持つパラメーター、 n は材料の冪法則係数(power law inde
x)を表す。なお、非線形最小二乗法によるフィッティングは下記数式(Eq-8)における d
が最小となるよう行われる。

【0061】

【数10】

$$d = \sum_{\omega=0.02512}^{100} [\text{Log}_{10} \eta_{\text{exp}}(\omega) - \text{Log}_{10} \eta_{\text{calc}}(\omega)]^2 \dots (\text{Eq-8})$$

ここで、 η_{exp} ()は実測のせん断粘度、 η_{calc} ()はCarreauモデルより算出した
せん断粘度を表す。

【0062】

GPC-VISCO法による重量平均分子量(Mw)はウォーターズ社製GPC/V20
00を用い、以下のようにして測定する。ガードカラムはShodex AT-G、分析
カラムはAT-806を2本使用し、カラム温度は145とし、移動相には α -ジクロロ
ベンゼンおよび酸化防止剤としてBHT0.3重量%を用い、1.0ml/分で移動させ、
試料濃度は0.1重量%とし、検出器として示差屈折計、3キャピラリー粘度計を用いる
。標準ポリスチレンは、東ソー社製を用いた。分子量計算は、粘度計と屈折計から実測粘
度を算出し、実測ユニバーサルキャリブレーションより重量平均分子量(Mw)を算出
する。

【0063】

(VI) GPC測定により得られた分子量分布曲線における最大重量分率での分子量(pe
ak top M)が $1.0 \times 10^{4.30} \sim 1.0 \times 10^{4.50}$ 、好ましくは $1.0 \times 10^{4.30} \sim 1.0$
 $\times 10^{4.48}$ 、さらに好ましくは $1.0 \times 10^{4.30} \sim 1.0 \times 10^{4.45}$ の範囲である。

【0064】

最大重量分率での分子量(peak top M)が上記範囲内にあると、フィルム強度が良好
であり、引取サージングの発生がない。

エチレン共重合体の機械的強度には、低分子量成分が強く影響を及ぼすことが知られて
いる。低分子量成分が存在すると、破壊の起点になると考えられている分子末端が増加す
るため、機械的強度が低下すると考えられている(松浦一雄・三上尚孝編著、「ポリエチ
レン技術読本」、株式会社工業調査会、2001年、p.45)。GPC測定により得られた分子
量分布曲線における最大重量分率での分子量(peak top M)が $1.0 \times 10^{4.20}$ 以上の場
合、機械的強度に悪影響を及ぼす低分子量成分が少ないため、機械的強度に優れる。

【0065】

10

20

30

40

50

GPC測定により得られた分子量分布曲線における最大重量分率での分子量 (peak top M) は、フィルムの強度を示し、重合系内における水素とエチレンとの組成比 (水素 / エチレン) により決定されることが知られている (例えば、曾我和雄他編、「Catalytic Olefin Polymerization」、講談社サイエンティフィック、1990年、p.376)。このため、水素 / エチレンを増減させることで、分子量分布曲線における最大重量分率での分子量 (peak top M) を増減させることが可能である。

【0066】

分子量分布曲線における最大重量分率での分子量 (peak top M) は、ウォーターズ社製ゲル浸透クロマトグラフ allianceGPC2000型 (高温サイズ排除クロマトグラフ) を用い、以下のようにして算出する。

(VII) 135、デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ (dl/g) と、GPC-粘度検出器法 (GPC-VISCO) により測定された重量平均分子量 (Mw) とが下記関係式 (Eq-2) を満たす。

【0067】

【数11】

$$0.80 \times 10^{-4} \times Mw^{0.776} \leq [\eta] \leq 1.65 \times 10^{-4} \times Mw^{0.776} \dots (\text{Eq-2})$$

135、デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ (dl/g) と、GPC-粘度検出器法 (GPC-VISCO) により測定された重量平均分子量の 0.776 乗 ($Mw^{0.776}$) の比、 $[\eta] / Mw^{0.776}$ が、 0.80×10^{-4} 以上 1.65×10^{-4} 以下である。すなわち、本発明で用いられるエチレン系重合体 () では、 $[\eta]$ と Mw が下記式 (Eq-9)

$$0.80 \times 10^{-4} [\eta] / Mw^{0.776} \leq 1.65 \times 10^{-4} \dots (\text{Eq-9})$$

を満たす。ここで、下限値は好ましくは 0.85×10^{-4} 、より好ましくは 0.90×10^{-4} であり、上限値は好ましくは 1.55×10^{-4} 、より好ましくは 1.45×10^{-4} である。

【0068】

エチレン系重合体中に長鎖分岐が導入されると、長鎖分岐の無い直鎖型エチレン系重合体に比べ、分子量の割に極限粘度 $[\eta]$ (dl/g) が小さくなることが知られている (例えば Walther Burchard, ADVANCES IN POLYMER SCIENCE, 143, Branched Polymer II, p.137(1999))。

【0069】

また、Mark-Houwink-桜田式に基づき、ポリエチレンの $[\eta]$ は Mw の 0.7 乗、ポリプロピレンの $[\eta]$ は Mw の 0.80 乗、ポリ-4-メチル-1-ペンテンの $[\eta]$ は Mn の 0.81 乗に比例することが報告されている (例えば R. Chiang, J. Polym. Sci., 36, 91 (1959): P.94, R. Chiang, J. Polym. Sci., 28, 235 (1958): P.237, A. S. Hoffman, B. A. Fries and P. C. Condit, J. Polym. Sci. Part C, 4, 109 (1963): P.119 Fig. 4)。

【0070】

そして、エチレンと炭素数 4 以上 10 以下の α -オレフィンとの共重合体の代表的な指標として Mw の 0.776 乗を設定することとし、従来のエチレン系重合体に比べて分子量の割に $[\eta]$ が小さいことを表したのが前記した要件 (5) である。

【0071】

よって、エチレン系重合体 () の $[\eta] / Mw^{0.776}$ が上記上限値以下、特に 1.65×10^{-4} 以下の場合には多数の長鎖分岐を有しており、エチレン系重合体組成物 () の成形性、流動性が優れる。

【0072】

前述のようにオレフィン重合用触媒中の成分 (A) の比率 ($[A] / [A+B]$) を高くすることで長鎖分岐含量は多くなることから、 $[A] / [A+B]$ を増減させることで、請求範囲の極限粘度 $[\eta]$ を有するエチレン系重合体 () を製造することができる。

【0073】

なお、極限粘度 $[\eta]$ (dl/g) はデカリン溶媒を用い、以下のように測定した。サンプル約 20 mg をデカリン 15 ml 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

10

20

30

40

50

デカリン溶液にデカリン溶媒を5 ml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回繰り返し、濃度(C)を0に外挿した時の η_{sp}/C 値を極限粘度[]とした。(下式(Eq-9)参照)

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} (\eta_{sp} / C) \quad \dots \text{(Eq-9)}$$

(VIII) 配合されている添加剤が500 ppm以下の範囲である。

【0074】

添加剤としては、酸化防止剤、中和剤、スリップ剤、帯電防止剤等が挙げられ、また、耐候安定剤、防曇剤、顔料、染料、核剤などを含んでもよいが、中でも酸化防止剤が好ましい。添加剤の含有量は500 ppm以下、好ましくは、0.1 ~ 300 ppmである。添加剤が500 ppm以下であると、添加剤がフィルム表面や基体との接着界面にブリードする量をコントロールでき、また溶融膜の表面酸化度が適切にコントロールできるため、基材への接着性を保つ事ができる。

10

【0075】

[使用装置および条件]

解析ソフト；クロマトグラフィデータシステムEmpower (Waters社)

カラム；TSKgel GMH₆-HT x 2 + TSKgel GMH₆-HTL x 2

(内径7.5mm x 長さ30cm, 東ソー社)

移動相；o-ジクロロベンゼン(和光純薬 特級試薬)

検出器；示差屈折計(装置内蔵)

カラム温度；140

20

流速；1.0mL/分

注入量；500 μ L

サンプリング時間間隔；1秒

試料濃度；0.15%(w/v)

分子量較正；単分散ポリスチレン(東ソー社) / 分子量495 ~ 分子量2060万

Z. Crubisic, P. Rempp, H. Benoit, J. Polym. Sci., B5, 753 (1967)に記載された汎用較正の手順に従い、ポリエチレン分子量換算として分子量分布曲線を作成する。この分子量分布曲線から最大重量分率での分子量 (peak top M) を算出する。

【0076】

次に、本発明におけるエチレン共重合体の製造方法に関して説明する。

30

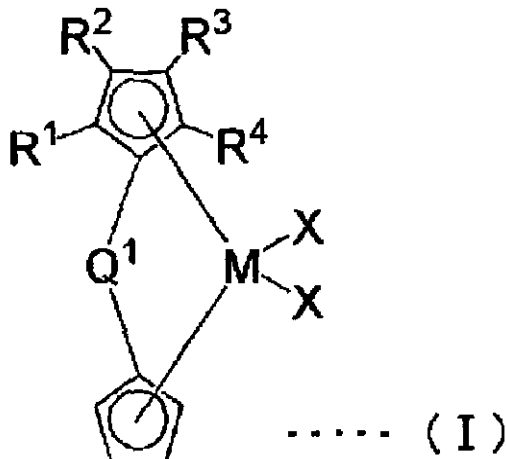
本発明に係るエチレン共重合体は、成分(A)、成分(B)、成分(C)を含んでなることを特徴とするオレフィン重合用触媒の存在下、エチレンと、炭素数6~20の α -オレフィンを重合することによって効率的に製造することができる。

【0077】

成分(A)；下記一般式(I)で表される架橋型メタロセン化合物。

【0078】

【化1】



40

50

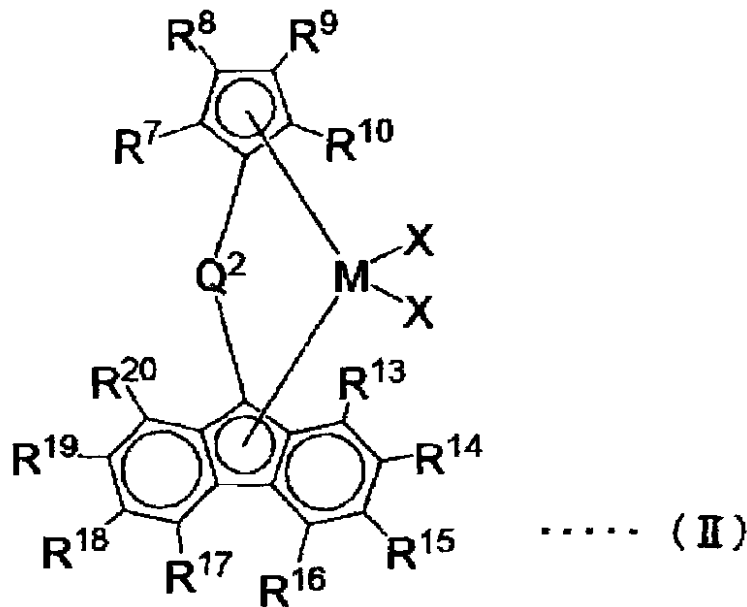
ただし、式 (I) 中、 $R^1 \sim R^4$ は、それぞれ独立に、水素原子、炭化水素基、ハロゲン含有基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基およびスズ含有基から選ばれ、互いに同一でも異なってもよいが、すべてが同時に水素原子ではなく、 Q^1 は炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基、ハロゲン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基およびスズ含有基から選ばれ、 X は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ハロゲン含有基、珪素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基およびリン含有基から選ばれる基である。 M はチタン、ジルコニウムまたはハフニウムである。

【0079】

成分 (B) ; 下記一般式 (II) で表される架橋型メタロセン化合物。

【0080】

【化2】



ただし、式 (II) 中、 $R^7 \sim R^{10}$ および $R^{13} \sim R^{20}$ は、それぞれ独立に、水素原子、炭化水素基、ハロゲン含有基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基およびスズ含有基から選ばれ、互いに同一でも異なってもよく、また、隣接した置換基は互いに結合して環を形成してもよい。

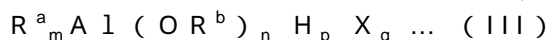
【0081】

Q^2 は、炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基、ハロゲン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基およびスズ含有基から選ばれる基である。 M はチタン、ジルコニウムおよびハフニウムから選ばれ、 X は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基およびリン含有基から選ばれる基である。

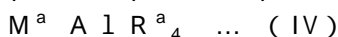
【0082】

成分 (C) ; 下記 (c-1) ~ (c-3) よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の化合物。

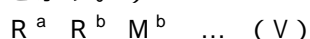
(c-1) 下記一般式 (III)、(IV) または (V) で表される有機金属化合物



(式 (III) 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 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。)



(式 (IV) 中、 M^a は Li、Na または K を示し、 R^a は炭素原子数が 1 ~ 15 の炭化水素基を示す。)



(式 (V) 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

10

20

30

40

50

～ 15 の炭化水素基を示し、 M^b は Mg、Zn または Cd である。）

【0083】

(c-2) 有機アルミニウムオキシ化合物

(c-3) 成分(A)、成分(B)と反応してイオン対を形成する化合物

本発明に係るオレフィン重合用触媒は、さらに固体状担体(S)を含んでいてもよく、このような触媒としては、固体状担体(S)、上記成分(C)および上記成分(A)から形成される固体状触媒成分(K1)と、固体状担体(S)、上記成分(C)および上記成分(B)から形成される固体状触媒成分(K2)からなるオレフィン重合用触媒、固体状担体(S)、上記成分(A)、成分(B)および成分(C)より成形される固体状触媒成分(K3)からなるオレフィン重合用触媒がある。

10

【0084】

上記したオレフィン重合用触媒によって本発明のエチレン共重合体が生成する機構として、本発明者らは、成分(A)と成分(C)、ならびに必要なに応じて成分(S)を含むオレフィン重合用触媒成分の存在下で、エチレンまたはエチレンと炭素数4～10の α -オレフィン、好ましくはエチレンと炭素数4～10の β -オレフィンを重合させることによって数平均分子量4000～20000、好ましくは4000～15000の末端ビニルを有する重合体である「マクロモノマー」を生成させ、次いで、成分(B)と成分(C)、ならびに必要なに応じて成分(S)を含むオレフィン重合用触媒成分により、エチレンと炭素数6～20の α -オレフィンの重合と競争的に該マクロモノマーを共重合させることにより、本発明の長鎖分岐型エチレン共重合体が生成するものと考えている。

20

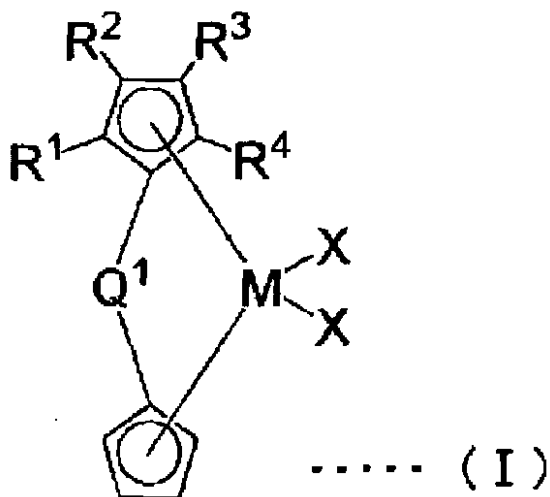
【0085】

次に、本発明のエチレン共重合体を製造する際に用いるオレフィン重合用触媒の各成分について詳細に説明する。

本発明で用いられる成分(A)の架橋型メタロセン化合物は、下記一般式(I)で示される周期律表第4族のメタロセン化合物である。下記一般式(I)示される周期表第4族のメタロセン化合物について詳細に説明する。

【0086】

【化3】



30

一般式(I)中、Mは周期表第4族遷移金属原子を示し、具体的にはチタン、ジルコニウム、ハフニウムであり、好ましくはジルコニウムである。

【0087】

$R^1 \sim R^4$ は、水素原子、炭化水素基、ハロゲン含有基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基およびスズ含有基から選ばれ、互いに同一でも異なってもよいが、全てが同時に水素原子ではない。また、 $R^1 \sim R^4$ は、隣接する基が互いに結合して脂肪族環を形成していてもよい。

【0088】

50

炭化水素基とは、炭素数 1 ~ 20 の炭素と水素からなるアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基、アリールアルキル基を示し、例えば、アルキル基として、メチル基、エチル基、n - プロピル基、イソプロピル基、n - ブチル基、イソブチル基、s - ブチル基、t - ブチル基、n - ペンチル基、ネオペンチル基、n - ヘキシル基、n - オクチル基、ノニル基、ドデシル基、アイコシル基などが挙げられる。シクロアルキル基として、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基などが挙げられる。アルケニル基として、ビニル基、プロペニル基、シクロヘキセニル基などが挙げられ、アリール基として、フェニル、トリル、ジメチルフェニル、トリメチルフェニル、エチルフェニル、プロピルフェニル、ピフェニル、
- または - ナフチル、メチルナフチル、アントラセニル、フェナントリル、ベン
ジルフェニル、ピレニル、アセナフチル、フェナレニル、アセアントリレニル、テトラヒ
ドロナフチル、インダニル、ピフェニリルが挙げられ、アリールアルキル基として、ベン
ジル、フェニルエチル、フェニルプロピルなどが挙げられる。

10

【0089】

ハロゲン含有基としては、上記炭化水素基中の水素原子の 1 個以上が適当なハロゲン原子で置換された基、例えばトリフルオロメチル基などが挙げられる。

酸素含有基としては、メトキシ基、エトキシ基などが挙げられ、イオウ含有基としては、チオール基、スルホン酸基などが挙げられ、窒素含有基としては、ジメチルアミノ基などが挙げられ、リン含有基としては、フェニルホスフィン基などが挙げられる。ホウ素含有基としてはボランジイル基、ボラントリイル基、ジボラニル基などが挙げられる。

20

【0090】

ケイ素含有基としては、シリル、メチルシリル、ジメチルシリル、ジイソプロピルシリル、メチル - t - ブチルシリル、ジシクロヘキシルシリル、メチルシクロヘキシルシリル、メチルフェニルシリル、ジフェニルシリル、メチルナフチルシリル、ジナフチルシリル、シクロジメチレンシリル、シクロトリメチレンシリル、シクロテトラメチレンシリル、シクロペンタメチレンシリル、シクロヘキサメチレンシリル、シクロヘプタメチレンシリルなどが挙げられ、ゲルマニウム、スズ含有基としては、上記ケイ素含有基においてケイ素をゲルマニウム、スズに変換した基などが挙げられる。

【0091】

なお、 $R^1 \sim R^4$ の隣接する基が互いに結合して脂肪族環を形成する場合の例としては、テトラヒドロインデニル、2 - メチルテトラヒドロインデニル、2, 2, 4 - トリメチルテトラヒドロインデニル、4 - フェニルテトラヒドロインデニル、2 - メチル - 4 - フェニルテトラヒドロインデニル、 R^3 と R^4 がテトラメチレン基で環状に結合し且つ R^1 と R^2 がテトラメチレン基で環状に結合した置換シクロペンタジエニル基等が挙げられる。

30

【0092】

Q^1 は、二つの配位子を結合する二価の基であって、アルキレン基、置換アルキレン基、アルキリデン基などの炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基、ハロゲン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基およびスズ含有基から選ばれる基である。

【0093】

炭素数 1 ~ 20 のアルキレン基、置換アルキレン基、アルキリデン基の具体例としては、メチレン、エチレン、プロピレン、ブチレンなどのアルキレン基、イソプロピリデン、ジエチルメチレン、ジプロピルメチレン、ジイソプロピルメチレン、ジブチルメチレン、メチルエチルメチレン、メチルブチルメチレン、メチル - t - ブチルメチレン、ジヘキシルメチレン、ジシクロヘキシルメチレン、メチルシクロヘキシルメチレン、メチルフェニルメチレン、ジフェニルメチレン、ジトリルメチレン、メチルナフチルメチレン、ジナフチルメチレン、1 - メチルエチレン、1, 2 - ジメチルエチレン、1 - エチル - 2 - メチルエチレンなどの置換アルキレン基、シクロプロピリデン、シクロブチリデン、シクロペンチリデン、シクロヘキシリデン、シクロヘプチリデン、ピシクロ[3.3.1]ノニリデン、ノルボルニリデン、アダマンチリデン、テトラヒドロナフチリデン、ジヒドロインダニリデンなどのシクロアルキレン基、エチリデン、プロピリデン、ブチリデンなどのア

40

50

ルキリデン基などが挙げられる。

【0094】

ケイ素含有基としては、シリレン、メチルシリレン、ジメチルシリレン、ジイソプロピルシリレン、ジブチルシリレン、メチルブチルシリレン、メチル-*t*-ブチルシリレン、ジシクロヘキシルシリレン、メチルシクロヘキシルシリレン、メチルフェニルシリレン、ジフェニルシリレン、ジトリルシリレン、メチルナフチルシリレン、ジナフチルシリレン、シクロジメチレンシリレン、シクロトリメチレンシリレン、シクロテトラメチレンシリレン、シクロペンタメチレンシリレン、シクロヘキサメチレンシリレン、シクロヘプタメチレンシリレンなどが挙げられ、ゲルマニウム、スズ含有基としては、上記ケイ素含有基においてケイ素をゲルマニウム、スズに変換した基などが挙げられる。

10

【0095】

ハロゲン含有基としては、上記アルキレン基、置換アルキレン基、アルキリデン基中やケイ素含有基中の水素原子の1個以上が適当なハロゲン原子で置換された基が選ばれ、例えばビス(トリフルオロメチル)メチレン、4,4,4-トリフルオロブチルメチレン、ビス(トリフルオロメチル)シリレン、4,4,4-トリフルオロブチルメチルシリレンなどが挙げられる。

【0096】

このうち Q^1 の好ましい基としては、炭素数1~20のアルキレン基、置換アルキレン基、アルキリデン基、ハロゲン含有アルキレン基、ハロゲン含有置換アルキレン基、ハロゲン含有アルキリデン基、ケイ素含有基およびハロゲン含有ケイ素含有基から選ばれる基であり、特に好ましい基は、ケイ素含有基またはハロゲン含有ケイ素である。

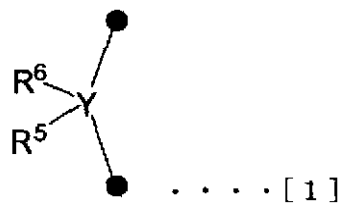
20

【0097】

また、 Q^1 は下記一般式[1]または[2]のいずれかで表される構造を有していてもよい。

【0098】

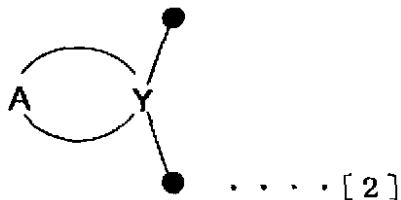
【化4】



30

【0099】

【化5】



40

ここで、Yは炭素原子、ケイ素原子、ゲルマニウム原子およびスズ原子から選ばれる。R⁵およびR⁶は水素原子、炭化水素基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、スズ含有基およびハロゲン含有基から選ばれ、それぞれ同一でも異なってもよい。Aは不飽和結合を含んでいてもよい炭素原子数2~20の二価の炭化水素基を示し、AはYと共に形成する環を含めて二つ以上の環構造を含んでいてもよい。黒丸(●)は置換シクロペンタジエニル基およびシクロペンタジエニル基との結合点を表す。

【0100】

上記一般式[1]および[2]において、Yは好ましくは炭素原子またはケイ素原子であり、特に好ましくはケイ素原子である。

一般式[1]のR⁵およびR⁶の炭化水素基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、スズ

50

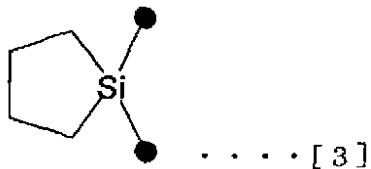
含有基、およびハロゲン含有基は、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 と同様のものを例示として挙げる
ことができる。前記炭化水素の中でも、メチル基、クロロメチル基、エチル基、 n -プロ
ピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 t -ブチル基、 n -ペンチル基
、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、フェニル基、 m -トリル基
、 p -トリル基から選ばれる基であることが好ましく、メチル基、クロロメチル基、 n -
ブチル基、 n -ペンチル基、フェニル基から選ばれることが特に好ましい。

【0101】

一般式[2]において、 A は不飽和結合を含んでいてもよい炭素原子数2~20の二価
の炭化水素基であり、 Y はこの A と結合し、1-シラシクロペンチリデン基などを構成す
る。なお本明細書において、1-シラシクロペンチリデン基とは、下記式[3]を表す。

【0102】

【化6】



(上記式[3]において、黒丸()は、一般式[2]と同様である。)

また、 A は Y とともに形成する環を含めて二つ以上の環構造を含んでいてもよい。

【0103】

このうち Q^1 の好ましい基としては、炭素数1~20のアルキレン基、置換アルキレン
基、アルキリデン基、ハロゲン含有アルキレン基、ハロゲン含有置換アルキレン基、ハロ
ゲン含有アルキリデン基、ケイ素含有基およびハロゲン含有ケイ素含有基から選ばれる基
であり、特に好ましい基は、ケイ素含有基、またはハロゲン含有ケイ素含有基である。

【0104】

X は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ハロゲン含有基(例え
ば、ハロゲン含有炭化水素基)、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基
およびリン含有基から選択された基であり、好ましくは、ハロゲン原子、炭化水素基であ
る。ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられ、炭化水素基、ハロ
ゲン含有基(例えば、ハロゲン含有炭化水素基)、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含
有基、窒素含有基およびリン含有基としては上記と同様のものが挙げられる。

【0105】

R^1 ~ R^4 の好ましい基は、水素原子、炭化水素基およびハロゲン含有基から選ばれる基
であり、より好ましくは、水素原子または炭素数1~15の炭化水素基であり、さらに好
ましくは、 R^1 ~ R^4 の置換基のうち3つが水素原子であり、残りの1つが炭素数1~15
の炭化水素基であり、より好ましくは、 R^1 ~ R^4 の置換基のうち3つが水素原子であり、
残りの1つが炭素数3~15の炭化水素基であり、特に好ましくは、 R^1 ~ R^4 の置換基の
うち3つが水素原子であり、残りの1つが炭素数3~8の炭化水素基であり、極めて好ま
しくは、 R^1 ~ R^4 の置換基のうち R^1 と R^4 が水素原子であり、 R^2 と R^3 どちらか一方が炭
素数3~8の炭化水素基でありもう一方が水素原子である。

【0106】

一般式(I)表される成分(A)の遷移金属化合物の具体例を以下に示す。

具体例としては、エチレン(シクロペンタジエニル)(2-メチルシクロペンタジエニ
ル)ジルコニウムジクロリド、エチレン(シクロペンタジエニル)(3-メチルシクロペ
ンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、エチレン(シクロペンタジエニル)(2-エチ
ルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、エチレン(シクロペンタジエニル)
(3-エチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、エチレン(シクロペンタ
ジエニル)(2- n -プロピルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、エチレン
(シクロペンタジエニル)(2- n -ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリ
ド、エチレン(シクロペンタジエニル)(3- n -プロピルシクロペンタジエニル)ジルコ

10

20

30

40

50

クロペンタジエニル) (2, 5-エチルメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (3-メチル, 4-n-プロピルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (3-メチル, 4-n-ブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (2, 3, 4-トリメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (2, 3, 5-トリメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (2, 5-ジメチル, 3-n-プロピルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (2, 5-ジメチル, 3-n-ブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (テトラメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (2, 5-ジメチル, 3, 4-ジ-n-プロピルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (2, 5-ジメチル, 3, 4-ジ-n-ブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリドなどのケイ素含有基を架橋部位に有する架橋型非対称メタロセン化合物。

10

【0107】

その他、上記置換アルキレン基のイソプロピリデン架橋基をジ-n-ブチルメチレン架橋基に変更した架橋型非対称メタロセン、ケイ素含有基のジメチルシリレン架橋基をジ-n-ブチルシリレン架橋基に変更した架橋型非対称メタロセン、架橋基中の水素原子の一つ以上をハロゲン原子に変更した架橋型非対称メタロセン、シクロペンタジエニル環に結合している置換基の水素原子の一つ以上をハロゲン原子に変更した架橋型非対称メタロセンが挙げられる。また、上記化合物の中心金属が、チタンまたはハフニウムであるメタロセン化合物等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

20

【0108】

このうち、好ましい化合物としては、ジメチルシリレン基などのケイ素含有基を架橋部位に有する架橋型非対称メタロセンが選ばれ、中でも、特に好ましい化合物としては、ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (3-エチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (3-n-プロピルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (3-n-ブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (3-n-オクチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ジブチルシリレン (シクロペンタジエニル) (3-n-プロピルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (3-n-ブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (3-n-オクチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、トリフルオロメチルブチルシリレン (シクロペンタジエニル) (3-n-プロピルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、トリフルオロメチルブチルシリレン (シクロペンタジエニル) (3-n-ブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、トリフルオロメチルブチルシリレン (シクロペンタジエニル) (3-n-オク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が挙げられる。なお本発明においては、一般式(I)で表される、構造の異なるメタロセン化合物を二種類以上用いることや、構造が同一であって光学異性体混合物 (例えば、メソ/ラセミ混合物) からなるメタロセン化合物の使用を何ら制約するものではない。

30

40

【0109】

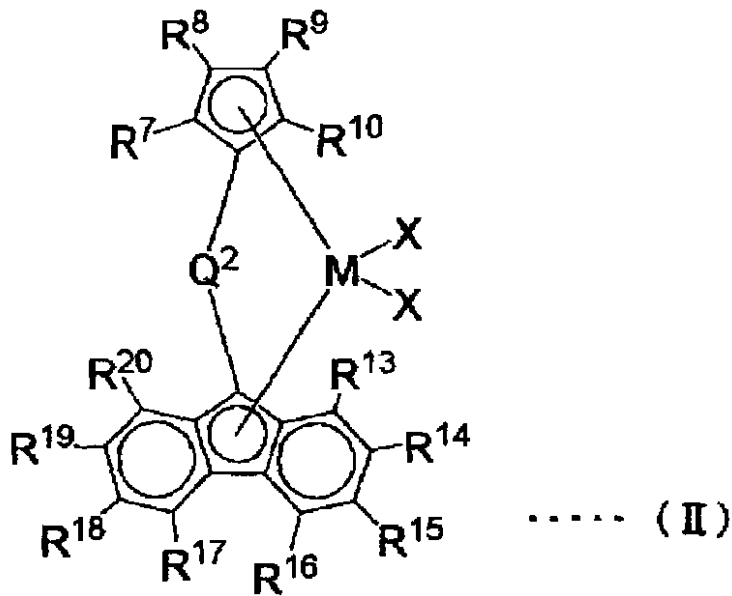
このような一般式(I)で表される架橋型メタロセン化合物は、国際公開第01/27124号パンフレットに開示された方法によって製造することが可能である。

本発明で用いられる成分(B)の架橋型メタロセン化合物は、下記一般式(II)で示される周期表第4族のメタロセン化合物である。下記一般式(II)で示される周期表第4族のメタロセン化合物について詳細に説明する。

50

【 0 1 1 0 】

【 化 7 】



10

一般式 (II) 中、M は、チタン、ジルコニウムおよびハフニウムから選ばれた遷移金属であり、好ましくは、ジルコニウムである。

20

【 0 1 1 1 】

$R^7 \sim R^{10}$ 、 $R^{13} \sim R^{20}$ は、水素原子、炭化水素基、ハロゲン含有基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基およびスズ含有基から選ばれ、互いに同一でも異なってもよく、また隣接する 2 個の基が互いに連結して環を形成していてもよい。

【 0 1 1 2 】

Q^2 は、二つの配位子を結合する二価の基であって、アルキレン基、置換アルキレン基、アルキリデン基などの炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基、ハロゲン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基およびスズ含有基から選ばれる基である。これら基の具体例としては、上記 Q^1 で記したものが挙げられる。

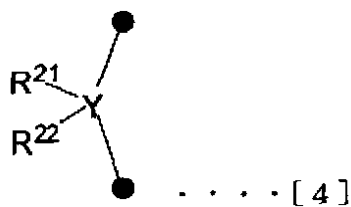
30

【 0 1 1 3 】

また、 Q^2 は下記一般式 [4] または [5] のいずれかで表される構造を有していてもよい。

【 0 1 1 4 】

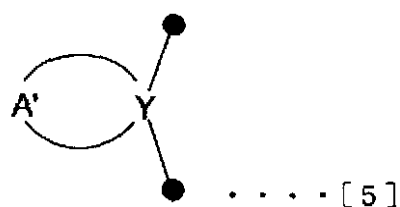
【 化 8 】



40

【 0 1 1 5 】

【 化 9 】



ここで、Y は炭素原子、ケイ素原子、ゲルマニウム原子およびスズ原子から選ばれる。

50

R^{21} および R^{22} は水素原子、炭化水素基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、スズ含有基、およびハロゲン含有基から選ばれ、それぞれ同一でも異なっていてもよい。 A' は不飽和結合を含んでいてもよい炭素原子数2~20の二価の炭化水素基を示し、 A' は Y と共に形成する環を含めて二つ以上の環構造を含んでいてもよい。黒丸(●)は置換シクロペンタジエニル基および置換フルオレニル基との結合点を表す。

【0116】

上記一般式[4]および[5]において、 Y は好ましくは炭素原子またはケイ素原子であり、特に好ましくは炭素原子である。

一般式[4]の R^{21} および R^{22} の炭化水素基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、スズ含有基、およびハロゲン含有基は、 $R^7 \sim R^{10}$ 、 $R^{13} \sim R^{20}$ と同様のものを例示として挙げるができる。前記炭化水素基の中でも、メチル基、クロロメチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 t -ブチル基、 n -ペンチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、フェニル基、 m -トリル基、 p -トリル基から選ばれる基であることが好ましく、メチル基、クロロメチル基、 n -ブチル基、 n -ペンチル基、フェニル基から選ばれることが特に好ましい。

10

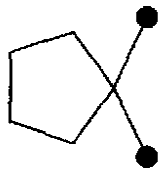
【0117】

一般式[5]において、 A' は不飽和結合を含んでいてもよい炭素原子数2~20の二価の炭化水素基であり、 Y はこの A' と結合し、1-シラシクロペンチリデン基などを構成する。なお本明細書において、1-シラシクロペンチリデン基とは、下記式[6]を表す。

20

【0118】

【化10】



・・・[6]

(上記式[6]において、黒丸(●)は、一般式[5]と同様である。)

【0119】

また、 A' は Y とともに形成する環を含めて二つ以上の環構造を含んでいてもよい。

このうち Q^2 の好ましい基としては、炭素数1~20のアルキレン基、置換アルキレン基、アルキリデン基、ハロゲン含有アルキレン基、ハロゲン含有置換アルキレン基、ハロゲン含有アルキリデン基、ケイ素含有基およびハロゲン含有ケイ素含有基から選ばれる基であり、特に好ましい基は、炭素数1~20のアルキレン基、置換アルキレン基、アルキリデン基、または、ケイ素含有基である。

30

【0120】

X は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ハロゲン含有基(例えば、ハロゲン含有炭化水素基)、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基およびリン含有基から選択された基であり、好ましくは、ハロゲン原子、炭化水素基である。ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられ、炭化水素基、ハロゲン含有基(例えば、ハロゲン含有炭化水素基)、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基およびリン含有基としては、上記と同様のものが挙げられる。

40

【0121】

$R^7 \sim R^{10}$ 、 $R^{13} \sim R^{20}$ 中の水素原子、炭化水素基、ハロゲン含有基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基に関しては、具体的に一般式(I)中の $R^1 \sim R^4$ に記載したものを制限無く用いることができ、 X に関しても一般式(I)中の X について記載したものを制限無く用いることができる。また、シクロペンタジエニル環上の $R^7 \sim R^{10}$ は、隣接する基のうちの少なくとも一組は互いに結合して環を形成し、例えば、インデニル基、置換イン

50

デニル基、フルオレニル基、置換フルオレニル基を形成してもよく、フルオレン環上の $R^{13} \sim R^{20}$ も、隣接する基のうちの少なくとも一組は互いに結合して環を形成し、例えば、ベンゾフルオレニル基、ジベンゾフルオレニル基、オクタヒドロジベンゾフルオレニル基、オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル基などを形成してもよい。

【 0 1 2 2 】

上記、好ましい基の形態としては、 $R^7 \sim R^{10}$ は、水素原子が選ばれ、 $R^{13} \sim R^{20}$ は、水素原子、炭化水素基が選ばれ、また、隣接する炭化水素基のうちの少なくとも一組は互いに結合して環を形成したオクタヒドロジベンゾフルオレニル基、オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル基も好ましい基として選ばれる。 Q^2 に関しては、一般式 [5]、一般式 [6] で示す基が選ばれ、 Y は炭素原子、 R^{21} 、 R^{22} は炭化水素基が好ましい基として選ばれる。これらの置換基、架橋基を用いた場合、比較的分子量の向上が抑えられ、分子量を調節するために必要な水素量の低減により、成分 (A) から生成されるマクロモノマー量が増加、さらには長鎖分岐数の増大が期待される。

【 0 1 2 3 】

このような前記一般式 (II) で表される周期律表第 4 族のメタロセン化合物の具体例を以下に示すがこの限りではない。

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、イソプロピリデン (シクロペンタジエニル) (2 , 7 - ジ - t e r t - ブチルフルオレニル) 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) (3 , 6 - ジ - t e r t - ブチルフルオレニル) 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) (オクタメチルオクタヒドロジベンズフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジブチルメチレン (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、ジブチルメチレン (シクロペンタジエニル) (2 , 7 - ジ - t e r t - ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジブチルメチレン (シクロペンタジエニル) (3 , 6 - ジ - t e r t - ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジブチルメチレン (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ズフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (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、ジフェニルメチレン (シクロペンタジエニル) (2 , 7 - ジ - t e r t - ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (シクロペンタジエニル) (3 , 6 - ジ - t e r t - ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (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ズフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、シクロヘキシリデン (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、

シクロヘキシリデン (シクロペンタジエニル) (2 , 7 - ジ - t e r t - ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、シクロヘキシリデン (シクロペンタジエニル) (3 , 6 - ジ - t e r t - ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、シクロヘキシリデン (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ズフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルメチレン (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、フェニルメチルメチレン (シクロペンタジエニル) (2 , 7 - ジ - t e r t - ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルメチレン (シクロペンタジエニル) (3 , 6 - ジ - t e r t - ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルメチレン (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ズフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリル (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、ジメチルシリル (シクロペンタジエニル) (2 , 7 - ジ - t e r t - ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリル (シクロペンタジエニル) (3 , 6 - ジ - t e r t - ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリル (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ズフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン (3 - t e r t - ブチル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、イソプロピリデン (3 - t e r t - ブチルシクロペンタジエニル) (2 , 7 - ジ - t e r t - ブチルフルオレニル)

10

20

30

40

50

ミド化合物、ジアルキル化合物、ジアラルキル化合物、ジシリル化合物、ジアルコキシ化合物、ジチオール化合物、ジスルホン酸化合物、ジアミノ化合物、ジホスフィン化合物、または上記化合物の中心金属が、チタンもしくはハフニウムであるメタロセン化合物等が挙げられる。

【0124】

このうち好ましいメタロセン化合物としては、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、イソプロピリデン（シクロペンタジエニル）（2, 7-ジ-tert-ブチルフルオレニル）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）（3, 6-ジ-tert-ブチルフルオレニル）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）（オクタメチルオクタヒドリドジベンズフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、ジブチルメチレン（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、ジブチルメチレン（シクロペンタジエニル）（2, 7-ジ-tert-ブチルフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、ジブチルメチレン（シクロペンタジエニル）（3, 6-ジ-tert-ブチルフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、ジブチルメチレン（シクロペンタジエニル）（オクタメチルオクタヒドリドジベンズフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、シクロヘキシリデン（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、シクロヘキシリデン（シクロペンタジエニル）（2, 7-ジ-tert-ブチルフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、シクロヘキシリデン（シクロペンタジエニル）（3, 6-ジ-tert-ブチルフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、シクロヘキシリデン（シクロペンタジエニル）（オクタメチルオクタヒドリドジベンズフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリル（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、ジメチルシリル（シクロペンタジエニル）（2, 7-ジ-tert-ブチルフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリル（シクロペンタジエニル）（3, 6-ジ-tert-ブチルフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリル（シクロペンタジエニル）（オクタメチルオクタヒドリドジベンズフルオレニル）ジルコニウムジクロリドが挙げられる。

【0125】

また、シクロペンタジエニル環上の $R^7 \sim R^{10}$ の隣接する基が互いに結合して環を形成し、インデニル環、置換インデニル環を有する好ましいメタロセン化合物の具体例としては、イソプロピリデン（インデニル）（フルオレニル）ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン（インデニル）（2, 7-ジ-tert-ブチルフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン（インデニル）（3, 6-ジ-tert-ブチルフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン（インデニル）（オクタメチルオクタヒドリドジベンズフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、シクロヘキシリデン（インデニル）（フルオレニル）ジルコニウムジクロリド、シクロヘキシリデン（インデニル）（2, 7-ジ-tert-ブチルフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、シクロヘキシリデン（インデニル）（3, 6-ジ-tert-ブチルフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、シクロヘキシリデン（インデニル）（オクタメチルオクタヒドリドジベンズフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリル（インデニル）（フルオレニル）ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリル（インデニル）（2, 7-ジ-tert-ブチルフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリル（インデニル）（3, 6-ジ-tert-ブチルフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリル（インデニル）（オクタメチルオクタヒドリドジベンズフルオレニル）ジルコニウムジクロリドが挙げられる。なお本発明においては、一般式(II)で表される、構造の異なるメタロセン化合物を二種類以上用いることを何ら制約するものではない。

【0126】

このような一般式(II)で表される架橋型メタロセン化合物は、国際公開第01/27124号パンフレットに開示されている。

次に、成分(C)に関して具体的に説明する。

【0127】

10

20

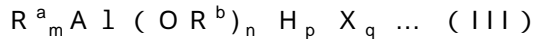
30

40

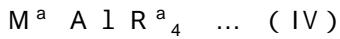
50

本発明に係るオレフィン重合用触媒において、前記成分(A)、成分(B)で表される化合物とともに用いられる、成分(C)は、

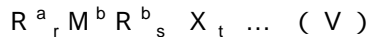
(c-1) 下記一般式(III)、(IV)または(V)で表される有機金属化合物、



[一般式(III)中、 R^a および R^b は、炭素原子数が1~15の炭化水素基を示し、互いに同一でも異なってもよく、 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。]



[一般式(IV)中、 M^a は Li 、 Na または K を示し、 R^a は炭素原子数が1~15の炭化水素基を示す。]



[一般式(V)中、 R^a および R^b は、炭素原子数が1~15の炭化水素基を示し、互いに同一でも異なってもよく、 M^b は、 Mg 、 Zn および Cd から選ばれ、 X はハロゲン原子を示し、 r は $0 < r \leq 2$ 、 s は $0 \leq s \leq 1$ 、 t は $0 \leq t \leq 1$ であり、かつ $r + s + t = 2$ である。]

【0128】

(c-2) 有機アルミニウムオキシ化合物、および

(c-3) 成分(A)、成分(B)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種の化合物である。

化合物(c-1)として、本出願人による特開平11-315109号公報やEP0874005A中に開示された化合物を制限無く使用することができる。

【0129】

(c-1) 一般式(III)、(IV)または(V)で表される有機金属化合物の中では、一般式(III)で示されるものが好ましく、具体的には、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリ2-エチルヘキシルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジイソプロピルアルミニウムクロリド、ジイソブチルアルミニウムクロリド、ジメチルアルミニウムプロミドなどのジアルキルアルミニウムハライド、メチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、イソプロピルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキプロミドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド、メチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、イソプロピルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジプロミドなどのアルキルアルミニウムジハライド、ジメチルアルミニウムハイドライド、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジヒドロフェニルアルミニウムハイドライド、ジイソプロピルアルミニウムハイドライド、ジ-n-ブチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライド、ジイソヘキシルアルミニウムハイドライド、ジフェニルアルミニウムハイドライド、ジシクロヘキシルアルミニウムハイドライド、ジ-sec-ヘブチルアルミニウムハイドライド、ジ-sec-ノニルアルミニウムハイドライドなどのアルキルアルミニウムハイドライド、ジメチルアルミニウムエトキサイド、ジエチルアルミニウムエトキサイド、ジイソプロピルアルミニウムメトキサイド、ジイソブチルアルミニウムエトキサイドなどのジアルキルアルミニウムアルコキサイドなどが挙げられる。

【0130】

これらは、1種単独または2種以上を組み合わせ用いられる。

(c-2) 有機アルミニウムオキシ化合物としては、トリアルキルアルミニウム、トリシクロアルキルアルミニウムから調製されたアルミノキサンが好ましく、トリメチルアルミニウムまたはトリイソブチルアルミニウムから調製された有機アルミニウムオキシ化合物が特に好ましい。このような有機アルミニウムオキシ化合物は、1種単独または2種以上を組み合わせ用いられる。

10

20

30

40

50

【 0 1 3 1 】

(c-3)成分(A)、成分(B)と反応してイオン対を形成する化合物としては、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、米国特許第5321106号明細書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や、さらにはヘテロポリ化合物およびイソポリ化合物を制限無く使用することができる。

【 0 1 3 2 】

本発明に係るオレフィン重合用触媒では、助触媒成分としてメチルアルミノキサン等の有機アルミニウムオキシ化合物を併用すると、オレフィン化合物に対して非常に高い重合活性を示すだけでなく、固体状担体中の活性水素と反応し助触媒成分を含有した固体担体成分を容易に調製出来るため、(c-2)有機アルミニウムオキシ化合物を成分(C)として用いることが好適である。

10

【 0 1 3 3 】

次に、固体状担体(S)に関して詳細に説明する。なお、固体状担体(S)を単に「成分(S)」と表すこともある。

本発明で用いられることのある固体状担体(S)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り、上記のような各成分が下記のような固体状担体に担持されている。

【 0 1 3 4 】

このうち無機化合物としては、多孔質酸化物、無機塩化物などの無機ハロゲン化物、粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物が挙げられ、好ましくは、後述のような多孔質酸化物、無機塩化物などの無機ハロゲン化物を使うことができる。

20

【 0 1 3 5 】

多孔質酸化物として、具体的には SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 ZrO 、 TiO_2 、 B_2O_3 、 CaO 、 ZnO 、 BaO 、 ThO_2 等、またはこれらを含む複合物または混合物を使用、例えば天然または合成ゼオライト、 $\text{SiO}_2\text{-MgO}$ 、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-MgO}$ 等を使用することができる。これらのうち、 SiO_2 を主成分とするものが好ましい。

【 0 1 3 6 】

なお、上記無機酸化物は、少量の Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 CaCO_3 、 MgCO_3 、 Na_2SO_4 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 BaSO_4 、 KNO_3 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、 Na_2O 、 K_2O 、 Li_2O 等の炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、酸化物成分を含有していても差し支えない。

30

【 0 1 3 7 】

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 $0.2\sim 300\ \mu\text{m}$ 、好ましくは $1\sim 200\ \mu\text{m}$ であって、比表面積が $50\sim 1200\text{m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $100\sim 1000\text{m}^2/\text{g}$ の範囲にあり、細孔容積が $0.3\sim 30\text{cm}^3/\text{g}$ 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 $100\sim 1000$ 、好ましくは $150\sim 700$ で焼成して使用される。

【 0 1 3 8 】

無機ハロゲン化物としては、 MgCl_2 、 MgBr_2 、 MnCl_2 、 MnBr_2 等が用いられる。無機ハロゲン化物は、そのまま用いてもよいし、ボールミル、振動ミルにより粉碎した後に用いてもよい。また、アルコール等の溶媒に無機ハロゲン化物を溶解させた後、析出剤によって微粒子状に析出させたものを用いることもできる。

40

【 0 1 3 9 】

粘土は、通常粘土鉱物を主成分として構成される。また、イオン交換性層状化合物は、イオン結合等によって構成される面が互いに弱い結合力で平行に積み重なった結晶構造を有する化合物であり、含有するイオンが交換可能なものである。大部分の粘土鉱物はイオン交換性層状化合物である。また、これらの粘土、粘土鉱物、イオン交換性層状化合物としては、天然産のものに限らず、人工合成物を使用することもできる。

【 0 1 4 0 】

50

また、粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物として、粘土、粘土鉱物、また、六方細密パッキング型、アンチモン型、 CdCl_2 型、 CdI_2 型等の層状の結晶構造を有するイオン結晶性化合物等を例示することができる。

【0141】

このような粘土、粘土鉱物としては、カオリン、ベントナイト、木節粘土、ガイロメ粘土、アロフェン、ヒシゲル石、パイロフィライト、ウンモ群、モンモリロナイト群、パーミキュライト、リョクデイ石群、パリゴルスカイト、カオリナイト、ナクライト、ディッカイト、ハロイサイト等が挙げられ、イオン交換性層状化合物としては、 $-\text{Zr}(\text{HAsO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $-\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $-\text{Zr}(\text{KPO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $-\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $-\text{Ti}(\text{HAsO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $-\text{Sn}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $-\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $-\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $-\text{Ti}(\text{NH}_4\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 等の多価金属の結晶性酸性塩等が挙げられる。

10

【0142】

このような粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物は、水銀圧入法で測定した半径20以上の細孔容積が0.1cc/g以上のものが好ましく、0.3~5cc/gのものが特に好ましい。ここで、細孔容積は、水銀ポロシメーターを用いた水銀圧入法により、細孔半径 $20 \sim 3 \times 10^4$ の範囲について測定される。

【0143】

半径20以上の細孔容積が0.1cc/gより小さいものを担体として用いた場合には、高い重合活性が得られにくい傾向がある。

粘土、粘土鉱物には、化学処理を施すことも好ましい。化学処理としては、表面に付着している不純物を除去する表面処理、粘土の結晶構造に影響を与える処理等、いずれも使用できる。化学処理として具体的には、酸処理、アルカリ処理、塩類処理、有機物処理等が挙げられる。酸処理は、表面の不純物を取り除くほか、結晶構造中のAl、Fe、Mg等の陽イオンを溶出させることによって表面積を増大させる。アルカリ処理では粘土の結晶構造が破壊され、粘土の構造の変化をもたらす。また、塩類処理、有機物処理では、イオン複合体、分子複合体、有機誘導体等を形成し、表面積や層間距離を変えることができる。

20

【0144】

イオン交換性層状化合物は、イオン交換性を利用し、層間の交換性イオンを別の大きな嵩高いイオンと交換することにより、層間が拡大した状態の層状化合物であってもよい。このような嵩高いイオンは、層状構造を支える支柱的な役割を担っており、通常、ピラーと呼ばれる。また、このように層状化合物の層間に別の物質を導入することをインターカレーションという。インターカレーションするゲスト化合物としては、 TiCl_4 、 ZrCl_4 等の陽イオン性無機化合物、 $\text{Ti}(\text{OR})_4$ 、 $\text{Zr}(\text{OR})_4$ 、 $\text{PO}(\text{OR})_3$ 、 $\text{B}(\text{OR})_3$ 等の金属アルコキシド（Rは炭化水素基等）、 $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}]^{7+}$ 、 $[\text{Zr}_4(\text{OH})_{14}]^{2+}$ 、 $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{OCOCH}_3)_6]^+$ 等の金属水酸化物イオン等が挙げられる。これらの化合物は単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。また、これらの化合物をインターカレーションする際に、 $\text{Si}(\text{OR})_4$ 、 $\text{Al}(\text{OR})_3$ 、 $\text{Ge}(\text{OR})_4$ 等の金属アルコキシド（Rは炭化水素基等）等を加水分解して得た重合物、 SiO_2 等のコロイド状無機化合物等を共存させることもできる。また、ピラーとしては、上記金属水酸化物イオンを層間にインターカレーションした後に加熱脱水することにより生成する酸化物等が挙げられる。

30

40

【0145】

粘土、粘土鉱物、イオン交換性層状化合物は、そのまま用いてもよく、またボールミル、ふるい分け等の処理を行った後に用いてもよい。また、新たに水を添加吸着させ、あるいは加熱脱水処理した後に用いてもよい。さらに、単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0146】

有機化合物としては、粒径が $10 \sim 300 \mu\text{m}$ の範囲にある顆粒状ないしは微粒子状固体を挙げることができる。具体的には、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン等の炭素原子数が2~14のオレフィンを主成分として生成される（共）重合体またはビニルシクロヘキサン、スチレン、ジビニルベンゼンを主成分として生成される（共

50

) 重合体や反応体、およびそれらの変成体を例示することができる。

【0147】

本発明におけるオレフィン重合用触媒の調製方法について記載する。

本発明に係る第一のオレフィン重合用触媒は、成分(A)、成分(B)および成分(C)を不活性化炭化水素中または不活性化炭化水素を用いた重合系中に添加することにより調製できる。

【0148】

各成分の添加順序は任意であるが、好ましい順序としては、例えば、

- i) 成分(C)、成分(A)、成分(B)の順で重合系中に添加する方法
 - ii) 成分(C)、成分(B)、成分(A)の順で重合系中に添加する方法
 - iii) 成分(A)と成分(C)を混合接触させた接触物を重合系中に添加し、次いで成分(B)を重合系中に添加する方法
 - iv) 成分(B)と成分(C)を混合接触させた接触物を重合系中に添加し、次いで成分(A)を重合系中に添加する方法
 - v) 成分(C)を重合系中に添加し、次いで成分(A)と成分(B)を混合接触させた接触物を重合系中に添加する方法
 - vi) 成分(C)、成分(A)、成分(B)の順で重合系中に添加し、再度成分(C)を重合系中に添加する方法
 - vii) 成分(C)、成分(B)、成分(A)の順で重合系中に添加し、再度成分(C)を重合系中に添加する方法
 - viii) 成分(A)と成分(C)を混合接触させた接触物を重合系中に添加し、次いで成分(B)を重合系中に添加する、再度成分(C)を重合系中に添加する方法
 - ix) 成分(B)と成分(C)を混合接触させた接触物を重合系中に添加し、次いで成分(A)を重合系中に添加する、再度成分(C)を重合系中に添加する方法
 - x) 成分(C)を重合系中に添加し、次いで成分(A)と成分(B)を混合接触させた接触物を重合系中に添加した後、再度成分(C)を重合系中に添加する方法
- などが挙げられる。このうち、特に好ましい接触順序としては、i)、ii)、v)が挙げられる。

【0149】

本発明に係る第二のオレフィン重合用触媒は、固体状担体(S)、上記成分(C)および上記成分(A)から形成される固体状触媒成分(K1)と、固体状担体(S)、上記成分(C)および上記成分(B)から形成される固体状触媒成分(K2)を不活性化炭化水素中または不活性化炭化水素を用いた重合系中に添加することにより調製できる。

【0150】

各成分の接触順序は任意であるが、好ましい方法としては、例えば、

- xi) 成分(C)と成分(S)を接触させ、次いで成分(A)を接触させて調製する固体触媒成分(K1)と成分(C)と成分(S)を接触させ、次いで成分(B)を接触させて調製する固体触媒成分(K2)を用いる方法
 - xii) 成分(A)と成分(C)を混合接触させ、次いで成分(S)に接触させて調製する固体触媒成分(K1)と成分(B)と成分(C)を混合接触させ、次いで成分(S)に接触させて調製する固体触媒成分(K2)を用いる方法
 - xiii) 成分(C)と成分(S)を接触させ、次いで成分(A)と成分(C)の接触物を接触させて調製する固体触媒成分(K1)と成分(C)と成分(S)を接触させ、次いで成分(B)と成分(C)の接触物を接触させて調製する固体触媒成分(K2)を用いる方法
 - xiv) 成分(C)と成分(S)を接触させ、次いで成分(A)を接触させ、さらに再度成分(C)を接触させて調製する固体触媒成分(K1)と成分(C)と成分(S)を接触させ、次いで成分(B)を接触させ、さらに再度成分(C)を接触させて調製する固体触媒成分(K2)を用いる方法
- などが挙げられる。このうち、特に好ましい接触順序としては、xi)、xiii)が挙げられる。

【 0 1 5 1 】

本発明に係る第三のオレフィン重合用触媒（K3）は、成分（A）、成分（B）、成分（C）ならびに固体状担体（S）を不活性化炭化水素中で接触させることにより調製できる。

【 0 1 5 2 】

各成分の接触順序は任意であるが、好ましい順序としては、例えば、

xv) 成分（S）に成分（C）を混合接触させ、次いで成分（A）を接触させた後に、成分（B）を接触させて調製する方法、

xvi) 成分（S）に成分（C）を混合接触させ、次いで成分（B）を接触させた後に、成分（A）を接触させて調製する方法、

xvii) 成分（S）に成分（C）を混合接触させ、次いで成分（A）と成分（B）の接触混合物を接触させる方法、

xviii) 成分（A）と成分（B）とを混合接触させ、次いで成分（C）と接触、引き続き成分（S）に接触させる方法、

xix) 成分（S）に成分（C）を接触させ、さらに成分（C）を接触させた後に、次いで成分（A）、成分（B）の順で接触させる方法、

xx) 成分（S）に成分（C）を接触させ、さらに成分（C）を接触させた後に、次いで成分（B）、成分（A）の順で接触させる方法、

xxi) 成分（S）に成分（C）を接触させた後に、さらに成分（C）を接触させ、次いで成分（A）と成分（B）の接触混合物を接触させる方法、

xxii) 成分（S）に成分（C）を混合接触させ、次いで成分（A）と成分（B）と成分（C）の接触混合物を接触させる方法、

xxiii) 成分（S）に成分（C）を混合接触させ、次いで成分（A）と成分（C）の接触混合物を接触させ、さらに成分（B）を接触させる方法、

xxiv) 成分（S）に成分（C）を混合接触させ、次いで成分（B）と成分（C）の接触混合物を接触させ、さらに成分（A）を接触させる方法、

xxv) 成分（S）に成分（C）を接触させ、さらに成分（C）を接触させた後に、次いで成分（A）と成分（C）の接触混合物、成分（B）と成分（C）の接触混合物の順で接触させる方法、

xxvi) 成分（S）に成分（C）を接触させ、さらに成分（C）を接触させた後に、次いで成分（B）と成分（C）の接触混合物、成分（A）と成分（C）の接触混合物の順で接触させる方法、

xxvii) 成分（S）に成分（C）を接触させ、さらに成分（C）を接触させた後に、次いで成分（A）と成分（B）と成分（C）の接触混合物を接触させる方法、

xxviii) 成分（A）と成分（C）の混合物と成分（B）と成分（C）の混合物を予め混合させ、これを成分（S）と成分（C）の接触物に接触させる方法、

xxix) 成分（A）と成分（C）の混合物と成分（B）と成分（C）の混合物を予め混合させ、これを成分（S）、成分（C）、さらに成分（C）を接触させた接触物に接触させる方法、などが挙げられる。成分（C）が複数用いられる場合は、その成分（C）同士が同一であっても異なっても良い。このうち、特に好ましい接触順序としては、xv)、xvi)、xvii)、xxii)、xxiii)、xxiv)が挙げられ、さらに好ましくはxvii)、xxii)が挙げられる。

【 0 1 5 3 】

上記接触順序形態を示した各方法において、成分（S）と成分（C）の接触を含む工程（P1）、成分（S）と成分（A）の接触を含む工程（P2）、成分（S）と成分（B）の接触を含む工程（P3）、成分（S）と成分（A）と成分（B）の接触を含む工程においては、成分（G）(g-1)ポリアルキレンオキサイドブロック、(g-2)高級脂肪族アミド、(g-3)ポリアルキレンオキサイド、(g-4)ポリアルキレンオキサイドアルキルエーテル、(g-5)アルキルジエタノールアミンおよび(g-6)ポリオキシアルキレンアルキルアミンから選ばれる少なくとも1種の化合物を共存させてもよい。成分（G）を共存させることにより

10

20

30

40

50

、重合反応中のファウリングを抑制したり、生成重合体の粒子性状が改善される。成分（G）の中では、(g-1)、(g-2)、(g-3)、(g-4)が好ましく、(g-1)、(g-2)が特に好ましい。

【0154】

本発明の固体触媒成分の調製に用いる溶媒としては、不活性炭化水素溶媒が挙げられ、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、灯油等の脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタン等の脂環族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、エチレンクロリド、クロロベンゼン、ジクロロメタン等のハロゲン化炭化水素またはこれらの混合物等を挙げることができる。

10

【0155】

成分（C）と成分（S）の接触は、成分（C）中の反応部位と成分（S）中の反応部位との反応により化学的に結合され、成分（C）と成分（S）の接触物が形成される。成分（C）と成分（S）との接触時間は、通常0～20時間、好ましくは0～10時間であり、接触温度は、通常-50～200、好ましくは-20～120で行われる。成分（C）と成分（S）との初期接触を急激に行うと、その反応発熱や反応エネルギーにより成分（S）が崩壊し、得られる固体触媒成分のモルフォロジーが悪化し、これを重合に用いた場合ポリマーモルフォロジー不良により連続運転が困難になることが多い。そのため、成分（C）と成分（S）との接触初期は、反応発熱を抑制する目的で、-20～30の低温で接触させる、または、反応発熱を制御し、初期接触温度を維持可能な速度で反応させることが好ましい。また、成分（C）と成分（S）を接触させ、さらに成分（C）を接触させる場合においても同様である。成分（C）と成分（S）との接触のモル比（成分（C）/成分（S））は、任意に選択できるが、そのモル比が高いほうが、成分（A）、成分（B）の接触量を増加でき、固体触媒成分あたりの活性も向上させることができる。

20

【0156】

好ましい範囲として、成分（C）と成分（S）のモル比 $[= \text{成分（C）のモル量} / \text{成分（S）のモル量}]$ が、通常0.2～2.0、特に好ましくは、0.4～2.0である。成分（C）と成分（S）の接触物と、成分（A）ならびに成分（B）との接触に関して、接触時間は、通常0～5時間、好ましくは0～2時間であり、接触温度は、通常-50～200、好ましくは-50～100の範囲内で行われる。成分（A）ならびに成分（B）の接触量は、成分（C）の種類と量に大きく依存し、成分（c-1）の場合は、成分（A）ならびに成分（B）中の全遷移金属原子（M）と成分（c-1）とのモル比 $[(c-1) / M]$ が、通常0.01～100000、好ましくは0.05～50000となるような量で用いられ、成分（c-2）は、成分（c-2）中のアルミニウム原子と成分（A）及び成分（B）中の全遷移金属原子（M）とのモル比 $[(c-2) / M]$ が、通常10～500000、好ましくは20～100000となるような量で用いられる。成分（c-3）は、成分（c-3）と成分（A）及び成分（B）中の全遷移金属原子（M）とのモル比 $[(c-3) / M]$ が、通常1～10、好ましくは1～5となるような量で用いられる。なお、成分（C）と成分（A）及び成分（B）中の全遷移金属原子（M）との比は、誘導結合プラズマ発光分析法（ICP分析法）により求めることができる。

30

40

【0157】

成分（A）と成分（B）の使用比は、製造したいポリオレフィンの分子量及び分子量分布から任意に決定できるが、好ましい範囲として、成分（A）と成分（B）から生成するポリマーの比率 $[= \text{成分（A）の生成ポリマー量} / \text{成分（B）の生成ポリマー量}]$ が、通常40/60～95/5、好ましくは、50/50～95/5、特に好ましくは、60/40～95/5である。ここで、成分（A）由来のポリマーが多い方が好ましいのは、成分（A）からマクロモノマーが生成し、この生成量が多い方が、より長鎖分岐を生成するに有利であるからである。また、使用する成分（A）、成分（B）の遷移金属化合物あたりのモル比は、上述のポリマー比を満足すれば良く、その比率は概ね成分（S）と成分（C）の接触物と成分（A）または成分（B）とをそれぞれ独立に接触させた固体触媒成分

50

より発現する活性比によって任意に選ぶことができる。なお、成分(A)と成分(B)から生成するポリマーの比率は、後述のピーク分離から求めることができる。

【0158】

本重合体は、実質的に2つ、もしくは3つのピークから構成され、1番目のピークは成分(A)に起因するピーク(「成分(A)ピーク」と記載することもある)であり、2番目のピークは、成分(B)に起因するピーク(「成分(B)ピーク」と記載することもある)であり、3番目のピークは、成分(A)、成分(B)の両方用いたときのみ初めて生成するピーク(「第3ピーク」と記載することもある)である。各々のピークの存在比は、下に記載のピーク分離方法に従って分離すると明確に確認できる。

【0159】

また、各々のピークが重なり合い、単一ピークまたはショルダーとして観測される場合の生成比の決定に関しても、後述の方法で分離を行うと成分(A)に起因するピーク、成分(B)に起因するピーク、ならびに3番目のピークの存在が明確に確認できるのである。

【0160】

本発明に係る重合法により製造したエチレン系重合体の分子量曲線(G1)のピーク分離は、該エチレン系重合体と同様の重合条件にて重合した、成分(A)、成分(C)、成分(S)からなる粒子状触媒を用いて得られたエチレン重合体[成分(A)のみの重合体と記載することもある]の分子量曲線(G2)と、成分(B)、成分(C)、成分(S)からなる粒子状触媒を用いて得られたエチレン重合体[成分(B)のみの重合体と記載することもある]の分子量曲線(G3)を用いて、下記の方法により実施した。なお、分子量曲線は上述したGPC測定により得られたものを用い、ピーク分離の計算はマイクロソフト社製エクセル(登録商標)97を用いた。

【0161】

[1](G1)、(G2)、(G3)の数値データにおいて、Log(分子量)を0.02間隔に分割し、さらに分子量曲線の面積が1となるように強度[dwt/d(Log分子量)]を規格化する。

[2](G2)と(G3)との合成曲線(G4)を作成する。

[3]各分子量における(G1)の強度と(G4)の強度との差の絶対値が0.0004以下となるように、(G2)および(G3)の各分子量における強度を一定の比率で任意に変更する。なお、高分子量側では生成する第3ピークの影響により、(G1)の強度と(G4)の強度との差の絶対値が0.0004より大きくなってしまいうため、より低分子量側で(G1)の強度と(G4)の強度との差の絶対値が0.0004以下となるように、(G2)および(G3)の強度を変更していく。

[4]ピークトップより高分子量側における(G1)と(G4)との重なり合わない部分(G5)[(G1)-(G4)]を第3ピークとする。成分(A)に起因するポリマー重合比率 W_a 、成分(B)に起因するポリマー重量比率 W_b 、第3ピークの重量比率 W_3 は以下のように算出される。

$$W_a = S(G2) / S(G1)$$

$$W_b = S(G3) / S(G1)$$

$$W_3 = S(G5) / S(G1)$$

【0162】

ここで、S(G2)、S(G3)は強度を変更した後の(G2)、(G3)のピーク面積であり、S(G1)、S(G5)は(G1)、(G5)のピーク面積である。

【0163】

成分(A)と成分(B)から生成するポリマーの比率(成分(A)/成分(B))は、 W_a / W_b より求めることができる。

なお、好ましい範囲として、 $40\% < W_a \leq 95\%$ 、 $5\% < W_b \leq 60\%$ 、 $0\% \leq W_3 \leq 30\%$ であり、特に好ましい範囲としては、 $60\% < W_a \leq 95\%$ 、 $5\% < W_b \leq 40\%$ 、 $2\% \leq W_3 \leq 20\%$ である。

10

20

30

40

50

【0164】

オレフィンの(共)重合には、上記のような固体触媒成分をそのまま用いることができるが、この固体触媒成分にオレフィンを予備重合させ予備重合固体触媒成分を形成してから用いることもできる。

【0165】

予備重合固体触媒成分は、上記固体触媒成分の存在下、通常、不活性化水素溶媒中、オレフィンを予備重合させることにより調製することができ、回分式、半連続式、連続式のいずれの方法においても実施することができ、また減圧、常圧あるいは加圧下、いずれでも行うことができる。さらに、予備重合によって、固体状触媒成分1g当たり0.01~1000g、好ましくは0.1~800g、さらに好ましくは0.2~500gの量で予備重合固体触媒成分が生成することが望ましい。

10

【0166】

不活性化水素溶媒中で生成した予備重合固体触媒成分を懸濁液から分離した後、再び不活性化水素中に懸濁させ、得られた懸濁液中にオレフィンを導入してもよく、また、乾燥させた後オレフィンを導入してもよい。

【0167】

予備重合に際しては、予備重合温度は、-20~80、好ましくは0~60であり、また予備重合時間は、0.5~100時間、好ましくは1~50時間程度である。予備重合には、後述する重合時に用いられるオレフィンと同様のオレフィンが用いられるが、好ましくはエチレンを主成分とするオレフィンである。

20

【0168】

予備重合に使用する固体触媒成分の形態としては、既に述べたものを制限無く利用できる。また、必要に応じて成分(C)が用いられ、特に(c-1)中の一般式(III)に示される有機アルミニウム化合物が好まれて使用される。成分(C)が用いられる場合は、該成分(C)中のアルミニウム原子(Al-C)と遷移金属化合物とのモル比(成分(C)/遷移金属化合物)で、0.1~10000、好ましくは0.5~5000の量で用いられる。

【0169】

予備重合系における固体触媒成分の濃度は、固体触媒成分/重合容積1リットル比で、通常1~1000グラム/リットル、さらには10~500グラム/リットルであることが望ましい。予備重合時には、ファウリング抑制あるいは粒子性状改善を目的として、前記の成分(G)を共存させることができる。

30

【0170】

また、予備重合固体触媒成分の流動性改善や重合時のヒートスポット・シーティングやポリマー塊の発生抑制を目的に、予備重合によって一旦生成させた予備重合固体触媒成分に成分(G)を接触させてもよい。この際、使用する成分(G)として、(g-1)、(g-2)、(g-3)、(g-4)が好ましく、(g-1)、(g-2)が特に好ましい。

【0171】

上記成分(G)を混合接触させる際の温度は、通常-50~50、好ましくは-20~50であり、接触時間は1~1000分間、好ましくは5~600分間である。

40

固体触媒成分と成分(G)とを混合接触するに際して、成分(G)は、固体触媒成分100重量部に対して、0.1~20重量部、好ましくは0.3~10重量部、より好ましくは0.4~5重量部の量で用いられる。

【0172】

固体触媒成分と成分(G)との混合接触は、不活性化水素溶媒中で行うことができ、不活性化水素溶媒としては、前記と同様のものが挙げられる。

本発明に係るオレフィン重合用触媒は、予備重合固体触媒成分を乾燥して乾燥予備重合触媒として用いることができる。予備重合固体触媒成分の乾燥は、通常得られた予備重合触媒の懸濁液から濾過などにより分散媒である炭化水素を除去した後に行われる。

【0173】

50

予備重合固体触媒成分の乾燥は、予備重合固体触媒成分を不活性ガスの流通下、70以下、好ましくは20～50の範囲の温度に保持することにより行われる。得られた乾燥予備重合触媒の揮発成分量は2.0重量%以下、好ましくは1.0重量%以下であることが望ましい。乾燥予備重合触媒の揮発成分量は、少ないほどよく、特に下限はないが、実用的には0.001重量%である。乾燥時間は、乾燥温度にもよるが通常3～8時間である。

【0174】

乾燥予備重合触媒の揮発成分量が2.0重量%を超えると、乾燥予備重合触媒の流動性が低下し、安定的に重合反応器に供給できなくなることがある。また、乾燥予備重合触媒の安息角は、50°以下、好ましくは5～47°、より好ましくは10～45°である。乾燥予備重合触媒の安息角が50°を超えると、乾燥予備重合触媒の流動性が低下し、安定的に重合反応器に供給できなくなることがある。

10

【0175】

ここで、乾燥予備重合触媒の揮発成分量は、たとえば、減量法、ガスクロマトグラフィーを用いる方法などにより測定される。

減量法では、乾燥予備重合触媒を不活性ガス雰囲気下において110で1時間加熱した際の減量を求め、加熱前の乾燥予備重合触媒に対する百分率として表す。

【0176】

ガスクロマトグラフィーを用いる方法では、乾燥予備重合触媒から炭化水素などの揮発成分を抽出し、内部標準法に従って検量線を作成した上でGC面積から重量%として算出する。

20

【0177】

乾燥予備重合触媒の揮発成分量の測定方法は、乾燥予備重合触媒の揮発成分量が約1重量%以上である場合には、減量法が採用され、乾燥予備重合触媒の揮発成分量が約1重量%以下である場合には、ガスクロマトグラフィーを用いる方法が採用される。

【0178】

予備重合固体触媒成分の乾燥に用いられる不活性ガスとしては、窒素ガス、アルゴンガス、ネオンガスなどが挙げられる。このような不活性ガスは、酸素濃度が20ppm以下、好ましくは10ppm以下、より好ましくは5ppm以下（体積基準）であり、水分含量が20ppm以下、好ましくは10ppm以下、より好ましくは5ppm以下（重量基準）であることが望ましい。不活性ガス中の酸素濃度および水分含量が上記の範囲を超えると、乾燥予備重合触媒のオレフィン重合活性が大きく低下することがある。

30

【0179】

上記乾燥予備重合触媒は、流動性に優れているので、重合反応器への供給を安定的に行うことができる。また、気相重合系内に懸濁に用いた溶媒を同伴させずに済むため安定的に重合を行うことができる。

【0180】

次に、本発明に係るエチレン系重合体の重合方法に関して記載する。上記したオレフィン重合用触媒の存在下、オレフィンを重合または共重合することによりエチレン系重合体を得る。本発明でのエチレン系重合体は、重合体中のエチレン含量が10モル%以上含まれるものをさす。

40

【0181】

本発明では、重合は溶解重合、懸濁重合等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、本発明に係る第1のオレフィン重合用触媒下では、溶解重合法が用いられ、第2、第3の発明に係る固体触媒成分の存在下では、懸濁重合法や気相重合法を用いるのが好ましい。

【0182】

液相重合法において用いられる不活性化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、灯油等の脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタン等の脂環族炭化水素；ベ

50

ンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；エチレンクロリド、クロロベンゼン、ジクロロメタン等のハロゲン化炭化水素またはこれらの混合物等を挙げることができ、オレフィン自身を溶媒として用いることもできる。

【0183】

上述の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)および成分(B)は、反応容積1リットル当たり、通常 $10^{-12} \sim 10^{-1}$ モル、好ましくは $10^{-8} \sim 10^{-2}$ モルになるような量で用いられる。また、成分(C)が用いられ、特に(c-1)中一般式(III)に示される有機アルミニウム化合物が好まれて使用される。

【0184】

また、上述の固体触媒成分を用いたオレフィンの重合温度は、通常 $-50 \sim +200$ 、好ましくは $0 \sim 170$ 、特に好ましくは $60 \sim 170$ の範囲である。重合圧力は、通常、常圧 $\sim 100 \text{ kg/cm}^2$ 、好ましくは常圧 $\sim 50 \text{ kg/cm}^2$ の条件下であり、重合反応は、回分式、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。さらに重合を反応条件の異なる2段以上に分けて行うことも可能である。

10

【0185】

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。重合時には、ファウリング抑制あるいは粒子性状改善を目的として、前記の成分(G)を共存させることができる。

【0186】

また、本発明において重合反応に供給されるオレフィン、エチレンと、必要に応じて炭素原子数 $4 \sim 20$ のオレフィンが重合または共重合出来る。炭素原子数が $4 \sim 20$ のオレフィンの具体例としては、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどの α -オレフィンや、シクロペンテン、シクロヘプテン、ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、テトラシクロドデセン、2-メチル1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレンなどの環状オレフィンを挙げることができる。さらにスチレン、ビニルシクロヘキサン、ジエンやアクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、無水マレイン酸等；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸等の極性モノマーなども用いることもできる。

20

30

【0187】

一般的に、オレフィン重合用触媒のエチレン系重合体に対する反応性は、エチレン系重合体の分子量が小さくなるにつれて、また末端の二重結合の割合が多くなるにつれて高まり、多くの長鎖分岐を生成することが出来る。成分(A)は、分子量が比較的 low、また数多くの末端に二重結合を有する重合体を生成できるため、成分(B)により効率的に取り込まれ、従来公知の重合体に対し数多くの長鎖分岐を有する重合体を製造できる。また、成分(A)の重合活性に由来して、高い生産性で長鎖分岐を有する重合体を製造可能である。

【0188】

物性値のばらつきを抑制するため、重合反応により得られたエチレン共重合体粒子および所望により添加される他の成分は、任意の方法で溶融され、混練、造粒などを施される。

40

【0189】

本発明に係るエチレン共重合体を、他の熱可塑性樹脂とブレンドすることにより、成形性に優れ、かつ機械的強度に優れた熱可塑性樹脂組成物が得られる。本発明に係るエチレン共重合体と、他の熱可塑性樹脂とのブレンド比率は、 $99.1/0.1 \sim 0.1/99.9$ である。

【0190】

他の熱可塑性樹脂としては、ポリオレフィン、ポリアミド、ポリエステルおよびポリアセタールなどの結晶性熱可塑性樹脂；ポリスチレン、アクリロニトリル・ブタジエン・ス

50

チレン共重合体 (ABS)、ポリカーボネート、ポリフェニレンオキシド、ポリアクリレートなどの非結晶性熱可塑性樹脂が用いられる。ポリ塩化ビニルも好ましく用いられる。

【0191】

上記ポリオレフィンとして具体的には、エチレン共重合体、プロピレン系重合体、ブテン系重合体、4-メチル-1-ペンテン系重合体、3-メチル-1-ブテン系重合体、ヘキセン系重合体、環状モノマー含有ポリオレフィンなどが挙げられる。なかでも、エチレン共重合体、プロピレン系重合体、4-メチル-1-ペンテン系重合体が好ましく、エチレン共重合体である場合は本発明に係るエチレン共重合体であっても従来のエチレン共重合体であってもよく、エチレン・極性基含有共重合体であってもよい。従来のエチレン共重合体としては、
10
、高圧法低密度ポリエチレンが好ましく、エチレン極性基含有共重合体としては、エチレン・酢酸ビニル共重合体 (EVA)、エチレン・アクリル酸共重合体 (EAA)、エチレン・メタクリル酸共重合体 (EMAA)、エチレン・メタクリル酸エステル共重合体、エチレン・アクリル酸エステル共重合体等の酸コポリマーやそれらの樹脂を金属イオンにて擬似架橋しているアイオノマー等が好ましい。

【0192】

上記ポリエステルとして具体的には、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどの芳香族系ポリエステル；ポリカプロラクトン、ポリヒドロキシブチレートなどが挙げられる。

【0193】

上記ポリアミドとして具体的には、ナイロン-6、ナイロン-66、ナイロン-10、ナイロン-12、ナイロン-46などの脂肪族ポリアミド、芳香族ジカルボン酸と脂肪族ジアミンより製造される芳香族ポリアミドなどが挙げられる。

【0194】

上記ポリアセタールとして具体的には、ポリホルムアルデヒド (ポリオキシメチレン)、ポリアセトアルデヒド、ポリプロピオンアルデヒド、ポリブチルアルデヒドなどを挙げることができる。中でも、ポリホルムアルデヒドが特に好ましい。

【0195】

上記ポリスチレンは、スチレンの単独重合体であってもよく、スチレンとアクリロニトリル、メタクリル酸メチル、 α -メチルスチレンとの二元共重合体であってもよい。

上記ABSとしては、アクリロニトリルから誘導される構成単位を20~35モル%の量で含有し、ブタジエンから誘導される構成単位を20~30モル%の量で含有し、スチレンから誘導される構成単位を40~60モル%の量で含有するABSが好ましく用いられる。

【0196】

上記ポリカーボネートとしては、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタンなどから得られるポリマーが挙げられる。なかでも、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンから得られるポリカーボネートが特に好ましい。

【0197】

上記ポリフェニレンオキシドとしては、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンオキシド)を用いることが好ましい。

上記ポリアクリレートとしては、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルアクリレートを用いることが好ましい。

【0198】

上記のような熱可塑性樹脂は、単独で用いてもよく、また2種以上組み合わせて用いてもよい。特に好ましい熱可塑性樹脂はポリオレフィンであっても、エチレン共重合体により特に好ましい。

【0199】

本発明に係るエチレン共重合体、および該エチレン共重合体を含む熱可塑性樹脂組成物

10

20

30

40

50

を加工することにより、成形性に優れ、かつ機械的強度、シール強度、易カット性に優れたラミネートフィルム、好ましくは押出ラミネートフィルムが得られる。

【0200】

本発明に係るエチレン共重合体を加工することにより、成形性に優れ、かつ機械的強度、シール強度、易カット性に優れたラミネートフィルムが得られる。ここで、このラミネートフィルムは、少なくとも一層がエチレン共重合体からなる層である。エチレン重合体からなる層は、共押出成形による多層成形による層の中の少なくとも1層でも良く、シングル押出成形による単層成形による層でも良い。また、当該ラミネートフィルムは、本発明に係るエチレン共重合体をインフレーション成形やキャスト成形、シート成形などの一般的に知られるフィルム成形をする事により作成されたフィルムと基体とを熱融着や押出

10

【0201】

押出ラミネート成形法については、ダイスが1つのシングル押出ラミネート成形での少なくとも1回以上の成形やダイスを複数個持つタンデムタイプ等の押出ラミネート機を使用した成形、またサンドイッチラミネート成形などにより、基体の片面のみにラミネート形成されていてもよく、基体の両面にラミネート形成されていてもよい。また基体と最内層の間に少なくとも1層以上の中間層を含んでも良い。

【0202】

加えて、エチレン共重合体からなる層の厚みは、8.0~100 μ m、好ましくは8.0~80 μ mである。厚みが8.0 μ m以上であると基体への接着強度維持、シール強度維持、フィルム強度維持の点で好ましく、100 μ m以下であるとラミネートフィルムの易カット性維持の点で好ましい。

20

【0203】

例えば、押出ラミネート成形においてはエチレン共重合体を300~350、好ましくは300~345で成形する。300以上であると熔融膜の表面酸化の促進および適切な粘度での成形が可能となるため、基体との接着性が向上し、かつ薄い熔融膜を使用した成形が可能となる。また、350以下であると樹脂劣化によるブツ発生や樹脂の分解反応の抑制ができる。

30

【0204】

このラミネートフィルムを構成する基体は、アンカーコート剤を使用しないことが好ましい。アンカーコート剤を使用すると、ノッチを起点とした易カット性が発現しにくくなる。ここで、アンカーコート剤(接着剤)は、一般的に市販されているウレタン系、チタネート系、イミン系、ブタジエン系、オレフィン系のうち少なくとも一種である。

【0205】

基体としては、紙、OPP、OPET、ONY、アルミニウム箔や銅箔などの金属箔、金属やセラミック蒸着フィルム等が挙げられるが、紙が好ましい。紙の厚さは1~500 μ m、好ましくは5~300 μ mである。紙の厚みが薄すぎると紙の強度が弱すぎてしまい、包装材料としての役割を果たさなくなり、また厚すぎる場合は紙の強度が極度に強くなるため、紙を手で引裂く事が難しくなるため、樹脂の性能が適切に発揮されない。基体には保護層として樹脂がコーティングされているものや印刷がされているものを使用しても良い。

40

【0206】

バリア層4は、光を遮光する性質、あるいは水蒸気、水、ガス、油分等を透過しない性質等を有する材料を使用することができ、単体の基材でもよく、あるいは二種以上の基材を組み合わせた複合基材等であってもよい。バリア層としては、アルミニウム箔、銅箔、アルミニウム等の金属、シリカ、アルミナ等のセラミックをポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルム等のプラスチックフィルムに真空蒸着又はスパッタリング等によって蒸着膜を形成して使用することもできる。セラミ

50

ックとしては、この他に、酸化インジウム錫（ITO）、又は、亜鉛、錫、チタン、ジルコニウム、バナジウム、バリウム、クロム等の金属酸化物、窒化珪素、炭化珪素等が使用できる。これらの材料は、一種ないしそれ以上を組み合わせ使用することができる。また、エチレン・ビニルアルコール共重合体（EVOH）、ポリアミド（PA）、ポリ塩化ビニリデン（PVDC）、ポリビニルアルコール（PVA）、MXナイロン（MXD6）、ポリアクリロニトリル樹脂（PAN）、環状オレフィン等の気体透過性が低い合成樹脂の他、エチレン・酢酸ビニル共重合体（EVA）、エチレン・アクリル酸共重合体（EAA）、エチレン・メタクリル酸（EMAA）、エチレン・メタクリル酸エステル、エチレン・アクリル酸エステル等の酸コポリマーも使用する事ができる。

【0207】

上記のフィルムないしシート（シート）の厚さとしては、通常、1～200μm、好ましくは3～100μmが好ましい。更に、上記アルミニウム箔としては、1～100μm位の厚さのもの、また、金属または無機酸化物の蒸着膜としては、厚さ50～3000位のものを使用することが好ましく、100～1000位のものが望ましい。

【0208】

使用する金属、または、金属の酸化物としては、1種または2種以上の混合物であってもよく、異種の材質で混合した無機酸化物の蒸着膜を形成することもできる。また、上記の蒸着膜を支持する樹脂のフィルムとしては、これに蒸着層を設けることから、機械的、物理的、化学的、その他等において優れた性質を有し、特に強度を有し強靱であり、かつ、耐熱性を有する樹脂のフィルムないしシートを使用することができる。

【0209】

本発明のエチレン共重合体は、一般のフィルム成形やシート成形、ブロー成形、インジェクション成形および押出成形等により加工される。フィルム成形では押出ラミネート成形、Tダイフィルム成形、インフレーション成形（空冷、水冷、多段冷却、高速加工）などが挙げられる。得られたフィルムは単層でも使用することができるが、多層とすることでさらに様々な機能を付与することができる。その場合に用いられる方法として、前記各成形法における共押出法が挙げられる。一方押出ラミネート成形やドライラミネート法のような貼合ラミネート成形法によって、共押出が困難な紙やバリアフィルム（アルミ箔、蒸着フィルム、コティングフィルムなど）との積層が挙げられる。要するに、少なくとも一方の表面層が上記エチレン共重合体からなる層から形成されている多層フィルムを得るにあたり、エチレン共重合体からなる層を基材に積層する手段として、これらのような方法を用いる。

【0210】

ブロー成形やインジェクション成形、押出成形での、共押出法による多層化での高機能製品の作製については、フィルム成形と同様に可能である。

本発明のエチレン共重合体を加工することにより得られる成形体としては、フィルム、シート、ブロー輸液バック、ブローボトル、ガソリタンク、押出成形によるチューブ、パイプ、引きちぎりキャップ、日用雑貨品など射出成形物、繊維、回転成形による大型成形品などが挙げられる。

【0211】

さらに、本発明のエチレン共重合体を加工することにより得られるラミネートフィルムは、水物包装袋、液体スープ包袋、液体紙器、ラミネート、特殊形状液体包装袋（スタンディングパウチなど）、規格袋、重袋、ラップフィルム、砂糖袋、油物包装袋、食品包装用などの各種包装用フィルム、プロテクトフィルム、輸液バック、農業用資材、バックインボックス、半導体材料、医薬品、食品などの包装に用いられるクリーンフィルムなどにも好適である。このとき、エチレン共重合体からなる層を1以上有するフィルムとして用いることもできるし、ナイロン、ポリエステル、ポリオレフィンフィルムなどからなる基材にエチレン共重合体からなる層を積層した形態を有する多層フィルムとして用いることもできる。

【0212】

本発明に係る袋体は、本発明のラミネートフィルムから形成され、エチレン共重合体からなる層を少なくともシール層を含むフィルムから作られるものとする。本発明の袋体や容器は、外観及び感触の点からフィルムの層の少なくとも一層に紙などの基体が含まれる。また耐水性、耐湿性、耐薬品性などを考慮すると、シール層及び基体の表面保護層の少なくとも一方としては、エチレン共重合体からなる層で構成する。シール層及び基体の表面保護層は、それぞれ1層でも複数層でもよい。また、必要に応じて、外層となる基体にはその保護層として更に基体の外側に樹脂がコーティングされていても良く、外層と内層の間には中間層として少なくとも1層が存在しても良い。

【0213】

シール層の厚さは、8～100 μm 、好ましくは8 μm ～80 μm である。また、基体の厚さは、1～500 μm 、好ましくは5～300 μm である。

こうした層構成において、3層以上で構成することもできる。この場合には、フィルムの剛性、バリア性、デザイン性、フィルム強度、遮光性、層間接着性を考慮すると、中間層としては、複数回の押出ラミネート成形、ドライラミネート成形、シール層との共押出成形または他成形によって作成されたフィルムとのサンドイッチ押出ラミネート成形、及び複数個のダイスを持つタンデムタイプ押出ラミネート機によるラミネート成形等で構成することが好ましい。

【0214】

中間層の材料としては、エチレン・ビニルアルコール共重合体(EVOH)、ポリアミド(PA)、ポリ塩化ビニリデン(PVDC)、ポリビニルアルコール(PVA)、MXナイロン(MXD6)、ポリアクリロニトリル樹脂(PAN)等の気体透過性が低い合成樹脂の他、エチレン・酢酸ビニル共重合体(EVA)、エチレン・アクリル酸共重合体(EAA)、エチレン・メタクリル酸(EMAA)、エチレン・メタクリル酸エステル、エチレン・アクリル酸エステル等の酸コポリマーアルミ箔、銅箔等の金属箔、アルミニウム等の金属、シリカ、アルミナ等のセラミックをポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルム等のプラスチックフィルムに真空蒸着又はスパッタリング等によって蒸着膜を形成して使用することもできる。セラミックとしては、この他に、酸化インジウム錫(ITO)、又は、亜鉛、錫、チタン、ジルコニウム、バナジウム、バリウム、クロム等の金属酸化物、窒化珪素、炭化珪素等が使用できる。これらの材料は、一種ないしそれ以上を組み合わせ使用することができる。

【0215】

中間層の厚さは、合成樹脂の場合、1 μm ～200 μm が好ましい。アルミ箔等の金属箔の場合、1nm～100 μm が好ましい。中間層が薄過ぎるとバリア性が低下し、逆に厚過ぎると可撓性が低下する要因となる。

【0216】

本発明の袋体は、ラミネートフィルムを使用し、エチレン共重合体からなる層の面を対向して重ね合わせ、その後、その周辺端部をヒートシールしてシール部を形成して製造することができる。その製造方法としては、例えば、周辺端部を折り曲げるかあるいは重ね合わせて、内層の面を対向させ、更にその周辺端部を、例えば、側面シール型、二方シール型、三方シール型、四方シール型、封筒貼りシール型、合掌貼りシール型(ピローシール型)、ひだ付シール型、平底シール型、角底シール型、ガゼット型、その他等のヒートシール形態によりヒートシールする方法が挙げられる。袋体は内容物や使用環境、使用形態に応じて種々の形態をとり得る。その他、例えば、自立性包装用袋(スタンディングパウチ)等も可能である。ヒートシールの方法としては、例えば、パーシール、回転ロールシール、ベルトシール、インパルスシール、高周波シール、超音波シール等の公知の方法で行うことができる。袋体にその開口部から内容物を充填し、その後、開口部をヒートシールすることができる。

【0217】

こうした構成を有する袋体を製造するには、本発明に係るラミネートフィルムを用い、該ラミネートフィルムをシール層同士もしくは基体の表面保護層とシール層が接する形で

10

20

30

40

50

重なり合うように重ね合わせて所定箇所をヒートシールして当該所定箇所の対面するエチレン共重合体からなる層を接着し、一辺が開口した袋状に形成する。

【0218】

以上説明したように、本発明に係る易カット性ラミネートフィルムは、LDでは成し得ないタイ分子の多い結晶構造の作成のため、モノマーとしてハイヤー - オレフィン (HAO) を使用し、エチル分岐やメチル分岐のような結晶中に取り込まれやすい短鎖分岐の生成を抑制することができる。また、長鎖分岐成分となる末端に二重結合を持った分子を合成する触媒と分岐成分を取り込みながら、高分子の主鎖成分を合成する触媒を同じ担体に共存させる共担持触媒技術を使用した重合を行うことにより、LLでは成し得ない溶解張力の維持と分子配向発現のための長鎖分岐の導入を行い、 $[\eta]$ とMwの関係、MTと η^* の関係を確認することにより、その存在を確認することができる。さらに、MFRの最適化によって伸張粘度を低し、かつ η^* とMwの関係より長鎖分岐の長さとのバランスをとることで、ドロレゾナンスを防止することが可能となる。

10

【0219】

〔実施例〕

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、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、本発明のエチレン共重合体の分析方法および評価方法の中で、以上の説明中に記述されていない方法は以下の通りである。

【0220】

〔極限粘度 ($[\eta]$)〕

20

極限粘度 $[\eta]$ (dl/g) はデカリン溶媒を用い、以下のように測定した。エチレン共重合体約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} を測定した。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} を測定した。この希釈操作をさらに2回繰り返し、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た。

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

【0221】

〔数平均分子量 (Mn)、Z平均分子量 (Mz)、重量平均分子量と数平均分子量との比 (Mw/Mn)、Z平均分子量と重量平均分子量との比 (Mz/Mw)〕

数平均分子量 (Mn)、Z平均分子量 (Mz)、重量平均分子量と数平均分子量との比 (Mw/Mn)、Z平均分子量と重量平均分子量との比 (Mz/Mw) はウォーターズ社製GPC/V2000を用い、以下のようにして測定した。ガードカラムはShodex AT-G、分析カラムはAT-806を2本使用し、カラム温度は145℃とし、移動相にはo-ジクロロベンゼンおよび酸化防止剤としてBHT0.3重量%を用い、1.0ml/分で移動させ、試料濃度は0.1重量%とし、検出器として示差屈折計、3キャピラリー粘度計を用いた。標準ポリスチレンは、東ソー社製を用いた。分子量計算は、粘度計と屈折計から実測粘度を算出し、実測ユニバーサルキャリブレーションより算出した。

30

【0222】

〔ネックイン〕

得られたエチレン共重合体を、65mmの押出機とダイ幅500mmのTダイを有する住友重機社製ラミネーターを用いて、基材である50g/m²のクラフト紙上に下記条件にて押出ラミネートした。

40

- ・エアギャップ：130mm
- ・ダイ下樹脂温度：295
- ・引取速度：50m/分、80m/分、120m/分、200m/分
- ・膜厚：引取速度80m/分の時は20μm、引取速度120m/分の時は13μm、引取速度200m/分の時は8μm

Tダイの幅をL₀、各引取速度にてクラフト紙上にラミネートされたフィルムの幅をLとしたとき、ネックインはL₀ - Lにより算出される。

【0223】

50

[膜切れ速度、引取サージング発生速度]

得られたエチレン共重合体を、65 mm の押出機とダイ幅500 mmのTダイを有する住友重機社製ラミネーターを用いて、基材である50 g/m²のクラフト紙上に、エアギャップ130 mm、ダイ下樹脂温度295 の条件にて押出ラミネートした。押出量は引取速度80 m/分の時の膜厚が20 μmになるよう設定した。

【0224】

引取速度を上昇させていき、熔融膜が切れたとき（熔融膜の端部のみが切れた時も含む）の引取速度を膜切れ速度とした。

また、引取速度を上昇させていき、各引取速度におけるネックインを5回測定し、そのネックインの平均値に対して±1.5 mm以上になる値が2回以上測定された時の引取速度を引取サージング発生速度とした。

10

【0225】

[ヒートシール強度]

得られたエチレン共重合体を、65 mm の押出機とダイ幅500 mmのTダイを有する住友重機社製ラミネーターを用いて、基材である50 g/m²のクラフト紙上にエアギャップ130 mm、ダイ下樹脂温度320、引取速度80 m/分の条件下で、膜厚10 μmになるよう調整を行い、厚み9 μmのアルミ箔をサンド層に用いたサンドイッチ押出ラミネートをした。さらに、サンドイッチ押出ラミネートを行ったラミネートフィルムを用い、ラミネートされていないアルミ面の上にウレタン系アンカーコート剤を塗布し、更にエアギャップ130 mm、ダイ下樹脂温度320、引取速度80 m/分の条件下で、膜厚20 μmになるように押出ラミネートを行った。

20

【0226】

この押出ラミネートフィルムのエチレン共重合体層同士のヒートシール強度を下記方法に従って測定ないし評価した。

片面加熱バーシラーを使用

ヒートシール圧力：2 kg/cm²

ヒートシール時間：0.5 秒

シールバーの幅：10 mm

試験片幅：15 mm

剥離角度：180 度

剥離速度：300 mm/分

30

【0227】

[エルメンドルフ引裂き強度]

ヒートシール強度を測定したサンプルと同じ構成のラミネートフィルムを使用し、ASTM D1922 に準拠して、下記条件にて測定した。

軽荷重引裂試験機（東洋精機製作所製：振り子の左端に容量ウェイトB：79 gを取り付け）を使用し、ラミネートフィルムから引裂き方向（MD方向およびTD方向）に長さ63.5 mm（長辺）及び引裂き方向と直角方向（TD方向およびMD方向）に幅50 mm（短辺）の長方形の試験片を切出し、短辺の中央に端から12.7 mmの切り込みを入れて複数枚の試験片を用意する。

40

測定に用いる試験片を1枚機械に設置後、引裂き試験を行い、TD方向における引裂き強度（N）を求めた。なお、試験機の測定レンジ（R）は200とした。

【0228】

[短冊引裂き強度]

ヒートシール強度を測定したサンプルと同じ構成のラミネートフィルムを20mm幅×250mm長の長方形に切り取り、その幅方向の10mm地点（サンプルの中央線上）に端部から長さ方向に50mm長の切り込みを入れノッチの入った試験片を用意する。

【0229】

ISO 6383-1に規定されるトラウザーの引裂き強度測定と同様に、引裂き角度が180°になるように引張り試験機に試験片を取り付け、200mm/minの速度で試験片を引裂いたとき

50

に検出される最大荷重(N)を測定値とした。

【0230】

[メタロセン化合物の合成]

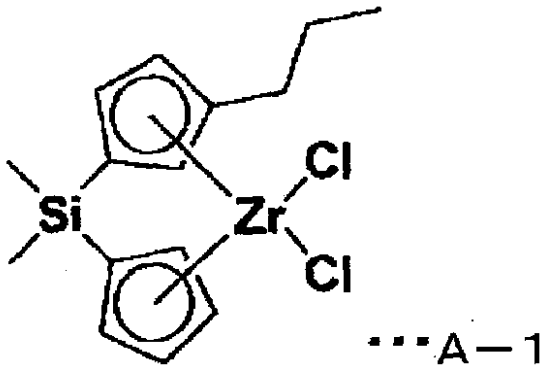
下記構造式で表される(A-1)は、特開2009-144148号公報に記載の方法に基づいて合成し、下記構造式で表される(A-2)は、STREM社製のものを使用した。

【0231】

下記構造式で表される(B-1)は、特開平4-69394号公報に記載の方法に基づいて、また下記構造式で表される(B-2)は、特許第2813057号公報に記載の方法に基づいて合成した。

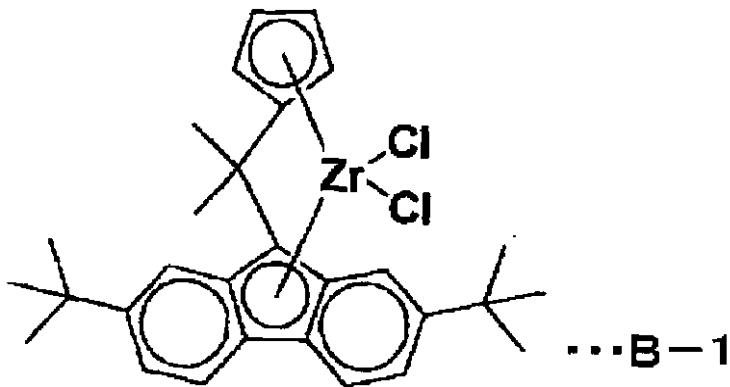
【0232】

【化11】



【0233】

【化12】



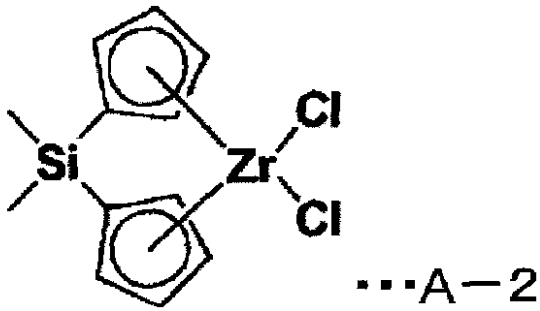
【0234】

10

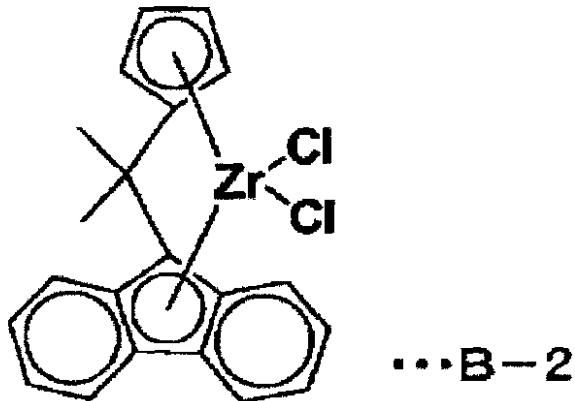
20

30

【化13】



10



20

【0235】

[実施例1]

(触媒調製)

[固体成分(S-1)の調整]

内容積270リットルの攪拌機付き反応器に、窒素雰囲気下、固体状担体として、富士シリシア株式会社製シリカ(SiO_2 : 平均粒径70 μm 、比表面積340 m^2/g 、細孔容積1.3 cm^3/g 、250 $^\circ\text{C}$ 焼成)10kgを77リットルのトルエンに懸濁させた後0~5 $^\circ\text{C}$ に冷却した。この懸濁液に成分(C)として、メチルアルミノキサンのトルエン溶液(Al原子換算で3.5 mmol/mL)19.4リットルを30分間かけて滴下した。この際、系内の温度を0~5 $^\circ\text{C}$ に保った。引き続き0~5 $^\circ\text{C}$ で30分間反応させた後、約1.5時間かけて95~100 $^\circ\text{C}$ まで昇温して、引き続き95~100 $^\circ\text{C}$ で4時間反応させた。その後常温まで降温して、上澄み液をデカンテーションにより除去し、さらにトルエンで2回洗浄した後、全量115リットルの固体成分(S-1)のトルエンスラリーを調製した。得られた固体成分S-1のスラリー成分の一部を採取し濃度を調べたところ、スラリー濃度: 122.6 g/L 、Al濃度: 0.62 mol/L であった。

30

【0236】

[固体触媒成分(X-1)の調製]

上記で示した固体成分(S-1)のトルエンスラリーの内、12.2リットルを内容積114リットルの攪拌機付き反応器に、窒素雰囲気下で装入し、全量が28リットルになるようトルエンを添加した。次に、5リットルのガラス製反応器に窒素雰囲気下、メタロセン化合物(B-1)16.40g(Zr原子換算で30.10 mmol)を採取し、トルエン5.0リットルに溶解させ、上記反応器に圧送した。系内温度20~25 $^\circ\text{C}$ で1時間接触させた後、系内温度を95 $^\circ\text{C}$ に昇温し、さらに2時間接触させた。30 $^\circ\text{C}$ まで降温後、メタロセン化合物(A-1)2.58g(Zr原子換算で6.61 mmol)のトルエン溶液1.0リットルを加え、系内温度20~30 $^\circ\text{C}$ で1時間接触させた。上澄み液をデカンテーションにより除去し、さらにヘキサンを用いて3回洗浄した後、ヘキサンを加えて全量30リットルとし、固体触媒成分(X-1)のヘキサンスラリーを調製した。

40

【0237】

50

[予備重合触媒(XP-1)の調整]

上記で得られた固体触媒成分(X-1)のヘキサンスラリーを10 ℓまで冷却した後、ジイソブチルアルミニウムヒドリド(DiBAL-H) 3.7 molを添加した。さらに常圧下でエチレンを系内に連続的に数分間供給した。この間系内の温度は10~15 ℃に保持し、次いで1-ヘキセン0.10リットルを添加した。1-ヘキセン添加後、1.4 kg/hでエチレン供給を開始し、系内温度32~37 ℃にて予備重合を行った。予備重合を開始してから30分毎に計5回、1-ヘキセン0.06リットルを添加し、予備重合開始から190分後にエチレン供給が4.3 kgに到達したところで、エチレン供給を停止した。その後、上澄み液をデカンテーションにより除去し、ヘキサンを用いて4回洗浄した後、ヘキサンを加えて全量を50リットルとした。

10

【0238】

次に、系内温度を34~36 ℃にて、ケミスタット2500(三洋化成工業株式会社製)60.8 gのヘキサン溶液を上記反応器に圧送し、引き続き、34~36 ℃で2時間反応させた。その後、上澄み液をデカンテーションにより除去し、ヘキサンを用いて4回洗浄した。

【0239】

次に、内容積43リットルの攪拌機付き蒸発乾燥機に、窒素雰囲気下、ヘキサンスラリーを挿入した後、乾燥機内を約60分かけて-68 kPa Gまで減圧し、-68 kPa Gに到達したところで約4.3時間真空乾燥しヘキサンならびに予備重合触媒成分中の揮発分を除去した。さらに-100 kPa Gまで減圧し、-100 kPa Gに到達したところで8時間真空乾燥し、予備重合触媒(XP-1)6.1 kgを得た。得られた予備重合触媒(XP-1)の一部を採取し、組成を調べたところ、予備重合触媒成分1 g当たりZr原子が0.52 mg含まれていた。

20

【0240】

[エチレン系重合体の製造]

内容積1.0 m³の流動層型気相重合反応器において、上記予備重合触媒(XP-1)を用いて、エチレン・1-ヘキセン共重合体の製造を行った。

【0241】

表1に示す条件に従い、連続的に反応器内にエチレン、窒素、1-ヘキセン、予備重合触媒成分などを供給した。重合反応物は反応器より連続的に抜き出し、乾燥装置にて乾燥し、エチレン系重合体のパウダーを得た。

30

【0242】

得られたエチレン共重合体には酸化防止剤などの添加剤の配合は行わず、株式会社東洋精機製作所製の二軸異方向20 mm 押出機を用い、設定温度200 ℃、スクリュウ回転数100 rpmの条件で熔融混練した後、ストランド状に押し出し、カットしてペレットを得た。

該試料を用いて物性測定、押出ラミネート成形を行った結果を表2に示す。

【0243】

[実施例2]

[エチレン系重合体の製造]

表1に示すように重合反応器内のガス組成の変更等、諸条件を変更したい以外は、実施例1と同様に内容積1.0 m³の流動層型気相重合反応器において、上記予備重合触媒(XP-1)を用いて、エチレン・1-ヘキセン共重合体の製造を行った。表1に示す条件に従い、連続的に反応器内にエチレン、窒素、1-ヘキセン、予備重合触媒(XP-1)などを供給した。重合反応物は反応器より連続的に抜き出し、乾燥装置にて乾燥し、エチレン系重合体のパウダーを得た。

40

得られたエチレン共重合体を用い、実施例1と同様の方法でペレット化を行う事で、測定試料を調製した。結果を表2に示す。

【0244】

[実施例3]

50

[エチレン系重合体の製造]

表1に示すように重合反応器内のガス組成の変更等、諸条件を変更した以外は、実施例1と同様に内容積1.0 m³の流動層型気相重合反応器において、上記予備重合触媒(X P - 1)を用いて、エチレン・1-ヘキセン共重合体の製造を行った。

【0245】

表1に示す条件に従い、連続的に反応器内にエチレン、窒素、1-ヘキセン、予備重合触媒成分などを供給した。重合反応物は反応器より連続的に抜き出し、乾燥装置にて乾燥し、エチレン系重合体のパウダーを得た。

得られたエチレン共重合体を用い、実施例1と同様の方法でペレット化を行う事で、測定試料を調製した。結果を表2に示す。

【0246】

[比較例1]

株式会社プライムポリマーより市販されている溶液重合法によるエチレン・4-メチル-1-ペンテン共重合体(商品名:ウルトゼックス20100J)の製品ペレットを測定試料とし、物性評価、押出ラミネート成形を行った。結果を表3に示す。

【0247】

比較例1では、 MT/η_{sp} 値も実施例と比べて小さく、ゼロせん断粘度[$\eta_0(P)$]と重量平均分子量(M_w)の関係も請求項の範囲外のため、ネックインが大きく、さらに引取サージングも発生したため、押出ラミネートフィルムを作成する事ができなかった。

【0248】

[比較例2]

三井・デュポンポリケミカル株式会社より市販されている高圧ラジカル重合法によるポリエチレン(商品名:ミラソン11)の製品ペレットを測定試料とし、物性評価、押出ラミネート成形を行った。結果を表3に示す。

比較例2では、ヒートシール強度に劣っており、メチル分岐数とエチル分岐数との和(A+B)も実施例と比べて大きかった。

【0249】

[比較例3]

特開2008-031374号公報の実施例1に従い、以下の方法にてエチレン共重合体サンプルの作成を行った。

【0250】

[固体触媒成分(X-2)の調製]

上記で示した固体成分(S-1)のトルエンスラリーの内、19.6リットルを内容積114リットルの攪拌機付き反応器に、窒素雰囲気下で装入し、全量が31リットルになるようトルエンを添加した。次に、10リットルのガラス製反応器に窒素雰囲気下、メタロセン化合物(A-2)28.75g(Zr原子換算で82.5mmol)ならびにメタロセン化合物(B-2)1.88g(Zr原子換算で4.3mmol)を採取し、トルエン10.0リットルに溶解させ、上記反応器に圧送した。系内温度20~25℃で1時間接触させた。上澄み液をデカンテーションにより除去し、さらにヘキサンを用いて3回洗浄した後、ヘキサンを加えて全量56リットルとし、固体触媒成分(X-2)のヘキサンスラリーを調製した。

【0251】

[予備重合触媒(X P - 2)の調整]

引き続き、上記で得られた固体触媒成分(X-2)のヘキサンスラリーを10℃まで冷却した後、常圧下でエチレンを系内に連続的に数分間供給し、その後トリイソブチルアルミニウム(TiBAI)2.8molと1-ヘキセン0.16リットルを添加した。この間系内の温度は10~15℃に保持した。1-ヘキセン添加後、1.8kg/hでエチレン供給を開始し、系内温度24~26℃にて予備重合を行った。予備重合を開始してから40分毎に計3回、1-ヘキセン0.08リットルを添加し、予備重合開始から220分後にエチレン供給が7.0kgに到達したところで、エチレン供給を停止した。その後、

10

20

30

40

50

上澄み液をデカンテーションにより除去し、予備重合触媒（X P - 2）を得た。得られた予備重合触媒（X P - 2）の一部を採取し、組成を調べたところ、予備重合触媒成分 1 g 当たり Z r 原子が 0 . 7 2 m g 含まれていた。

【 0 2 5 2 】

[エチレン系重合体の製造]

内容積 2 9 0 L の完全攪拌混合型重合槽において、上記予備重合触媒（X P - 2）を用いて、エチレン共重合体の製造を行った。

【 0 2 5 3 】

重合槽内に、溶媒ヘキサンを 4 5 L / 時間、予備重合触媒を Z r 原子に換算して 0 . 3 2 m m o l / 時間、トリイソブチルアルミニウムを 2 0 . 0 m m o l / 時間、エチレンを 8 . 0 k g / 時間、1 - ヘキセンを 7 0 0 g / 時間の割合となるように連続的に供給した。

10

【 0 2 5 4 】

さらに、重合槽内の溶媒量が一定となるように重合槽より重合体スラリーを連続的に抜き出し、全圧 0 . 8 M P a - G、重合温度 8 0 、滞留時間 2 . 6 時間という条件で重合を行った。

【 0 2 5 5 】

重合槽から連続的に抜き出された重合体スラリーは、フラッシュドラムで未反応エチレンが実質的に除去される。その後、重合体スラリー中のヘキサンを溶媒分離装置で除去し、乾燥し、エチレン共重合体を 5 . 6 k g / 時間で得た。得られたエチレン系重合体は、特に添加剤等は加えずに、株式会社プラコー社製の単軸 5 m m 押出機を用いて設定温度 18 0 、スクリー回転数 5 0 r p m の条件にて熔融混練した。熔融コンレンした後、ストランド状に押し出し、カッターにてペレットとしたものを測定試料とした。該試料を用いて物性測定、押出ラミネート成形を行った結果を表 3 に示す。

20

比較例 3 は密度が高く、実施例と比べてGPCのピークトップ分子量が低い事ため、ヒートシール強度が弱い傾向を示した。

【 0 2 5 6 】

[比較例 4]

比較例 1 で使用した株式会社プライムポリマーより市販されている溶液重合法によるエチレン・4-メチル-1-ペンテン共重合体（商品名：ウルトゼックス20100J）の製品ペレットと比較例 2 で使用した三井・デュボンポリケミカル株式会社より市販されている高圧ラジカル重合法によるポリエチレン（商品名：ミラソン11）の製品ペレットを 2 1 0 0 J / 1 1 = 6 0 w t % / 4 0 w t % の割合でドライブレンドして測定試料とし、物性評価、押出ラミネート成形を行った結果を表 3 に示す。

30

比較例 4 では、請求項の範囲外の原料を使用しているため、易カット性に劣る結果となった。

【 0 2 5 7 】

[比較例 5]

特開 2 0 0 8 - 0 3 1 3 8 3 号公報の実施例 1 に従い、以下の方法にてエチレン共重合体サンプルの作成を行った。

40

【 0 2 5 8 】

[固体触媒成分（X - 3）の調製]

上記で示した固体成分（S - 1）のトルエンスラリーの内、1 5 . 2 リットルを内容積 1 1 4 リットルの攪拌機付き反応器に、窒素雰囲気下で装入し、全量が 3 1 リットルになるようトルエンを添加した。次に、1 0 リットルのガラス製反応器に窒素雰囲気下、メタロセン化合物（A - 2）1 4 . 1 8 g（Z r 原子換算で 4 0 . 7 m m o l）ならびにメタロセン化合物（B - 2）6 . 9 2 g（Z r 原子換算で 1 6 . 0 m m o l）を採取し、トルエン 1 0 . 0 リットルに溶解させ、上記反応器に圧送した。系内温度 2 0 ~ 2 5 で 1 時間接触させた。上澄み液をデカンテーションにより除去し、さらにヘキサンを用いて 3 回洗浄した後、ヘキサンを加えて全量 5 6 リットルとし、固体触媒成分（X - 3）のヘキサ

50

ンスラリーを調製した。

【0259】

[予備重合触媒(XP-3)の調整]

上記で得られた固体触媒成分(X-3)のヘキサンスラリーを10まで冷却した後、常圧下でエチレンを系内に連続的に数分間供給し、その後トリイソブチルアルミニウム(TiBAL)2.5molと1-ヘキセン0.12リットルを添加した。この間系内の温度は10~15に保持した。1-ヘキセン添加後、1.8kg/hでエチレン供給を開始し、系内温度24~26にて予備重合を行った。予備重合を開始してから40分毎に計3回、1-ヘキセン0.06リットルを添加し、予備重合開始から212分後にエチレン供給が5.7kgに到達したところで、エチレン供給を停止した。その後、上澄み液をデカンテーションにより除去し、ヘキサンを用いて4回洗浄した後、ヘキサンを加えて全量を50リットルとした。

10

【0260】

次に、内容積43リットルの攪拌機付き蒸発乾燥機に、窒素雰囲気下、ヘキサンスラリーを挿入した後、乾燥機内を約3.5時間かけて-68kPaGまで減圧し、-68kPaGに到達したところで約4時間真空乾燥しヘキサンならびに予備重合触媒成分中の揮発分を除去した。さらに-100kPaGまで減圧し、-100kPaGに到達したところで6時間真空乾燥し、予備重合触媒(XP-3)7.5kgを得た。得られた予備重合触媒(XP-3)の一部を採取し、組成を調べたところ、予備重合触媒成分1g当たりZr原子が0.60mg含まれていた。

20

【0261】

[エチレン系重合体の製造]

内容積1.7m³の流動層型気相重合反応器において、上記予備重合触媒(XP-3)を用いて、エチレン・1-ヘキセン共重合体の製造を行った。

全圧2.0MPaG、エチレンの分圧1.5MPa・A、気相部1-ヘキセン/エチレン比=0.014m.r.、反応器中のガス線速=0.7m/s、予備重合触媒成分(XP-3)Zr原子換算=0.06mmol/hrとなるように、連続的に反応器内にエチレン、窒素、1-ヘキセン、予備重合触媒成分などを供給し、重合温度80、滞留時間7.3hrとなるように、重合反応物を反応器より連続的に抜き出し、乾燥装置にて乾燥し、エチレン系重合体のパウダーを得た。

30

【0262】

得られたエチレン系重合体を株式会社プラコー社製の単軸65mm 押出機を用い、設定温度180、スクリュウ回転数50rpmの条件にて熔融混練した後、ストランド状に押し出し、カッターにてペレットとしたものを測定試料とした。該試料を用いて物性測定、押出ラミネート成形を行った結果を表3に示す。

【0263】

比較例5ではMT/*値が請求項の範囲よりも小さくなり、ネックインが大きく押出ラミネート加工性に劣る結果となった。またフィルム物性においては、易カット性の発現が見られず、MT/*値が小さいため、分子の配向が弱いと推測される。

【0264】

[比較例6]

実施例2で使用したエチレン共重合体を用い、耐熱安定剤としてIrganox1076(チバスペシャリティケミカルズ社製)0.1重量%を加え、実施例1と同様の方法で測定試料を調製した。該試料を用いて物性測定、押出ラミネート成形を行った。結果を表3に示す。

40

【0265】

比較例6では、酸化防止剤の配合量が多いため、押出ラミネート成形時の熔融膜の表面酸化度が低下し、基体との接着性が弱くなり、フィルムのシール強度が弱く、易カット性が発現しなかったと推測される。

【0266】

【表 1】

表 1

項目	単位	実施例 1	実施例 2	実施例 3
重合圧力	MPa・G	1.4	1.4	1.4
エチレン分圧	MPa・A	1.2	1.2	1.2
系内 水素/エチレン比	m.r.($\times 10^{-4}$)	24.7	28.8	30.0
系内 1-ヘキセン/エチレン比	m.r.	0.0080	0.0080	0.0087
重合温度	°C	80	80	80
ケミスタット2500供給量	g/h	0.54	0.53	0.49
予備重合触媒成分供給量	g/h	6.0	5.6	5.2
ガス線速	m/sec	0.80	0.80	0.80
滞留時間	hr	4.7	5.2	4.8
重合体収量	kg/h	5.1	4.6	5.0

重合条件

【表2】

表2

				実施例1	実施例2	実施例3
分析結果	MFR	(g/10min.)		15	19.8	31.0
	D	kg/m ³	フェニールあり(IEJIS)	921	921	920
	[η]	dl/g		1.11	1.16	0.97
	Log[η]			0.05	0.06	-0.01
	MT	g		5.1	3.8	2.2
	η^* (200°C,1rad/s)	P	熔融粘弾性	9.7E+03	6.9E+03	4.2E+03
	η_0 200°C	P		2.1E+04	1.3E+04	6.1E+03
	MT/ η^*			5.3E-04	5.5E-04	5.2E-04
	Me分岐+Et分岐 Log(ピークトップ分子重)	/1000C		-	0.80	-
				4.32	4.30	4.30
GPCピーク解析	GPC-[η]	Mn		2.1E+04	1.9E+04	1.8E+04
		Mw		1.3E+05	1.1E+05	1.0E+05
		Mz		1.1E+06	8.7E+05	8.0E+05
		Mw/Mn		6.48	6.14	5.90
		Mz/Mw		7.98	7.66	7.63
	生成量比(%)	成分(A)W _a		79.4	80.2	82.3
		成分(B)W _b		13.0	13.4	11.9
成形結果	ネックイン	mm	80m/min.	50(50m/min.)	47	55
		mm	120m/min.	-	44	49
		mm	200m/min.	-	-	45
	膜切れ	m/min.		80	120	220
フィルム物性 (紙/PE/AL/PE)	ヒートシール強度	N/15mm	160°C	15.5	15.3	15.4
	短冊引裂き	N	PRM法	2.5	2.1	2
	エルメントルフ	N	-	1.4	1.2	1.2

10

20

【0268】

【表 3】

分析結果	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
MFR	8.7	7.1	32.0		30.7	-
密度	918	918	941		917	-
[η]	1.35	1.14	0.98		0.98	-
MT	0.23	3.60	1.00		0.56	-
η^*	8.284E+03	1.318E+04	2.500E+03		3.000E+03	-
(200°C, 1rad/s)						
MT/ η^*	2.78E-05	2.73E-04	4.02E-04		1.87E-04	
Me分散+Et分散	検出下限以下	9.4	0.7		0.6	
η_0	8.620E+03	1.960E+04	3.240E+03		3.500E+03	-
(Carreau model)						
Mw	6.4E+04	4.7E+05	1.2E+05		8.6E+04	
Log(η -カットオフ分子量)	4.50	4.36	4.26		4.34	
ネックイン	185	40	68	46	90	47
膜切れ	-	-	59	-	83	44
サンシグ	-	120	210	150	72	-
Mn	1.9E+04	1.6E+04	-	-	-	-
Mz	1.5E+05	3.7E+06	-	-	-	-
Mw/Min	3.37	29.38	-	-	-	-
Mz/Mw	2.28	7.87	-	-	-	-
ヒートロール温度	160°C	10.4	13.7	14.8	15.2	11.3
短冊引裂き	PRM法	2.0	2.1	6.2	3.8	3.6
エルメントル7	-	0.9	1.2	5.4	3.5	3.4
成形不可	成形不可					

表3

10

20

30

40

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 8 L 23/08 (2006.01) C 0 8 L 23/08

(72)発明者 原田 恭行
千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内

審査官 安積 高靖

(56)参考文献 特開2009-197225(JP,A)
特開2004-202979(JP,A)
特開2011-006677(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 8 J 5 / 1 8
B 3 2 B 1 / 0 0 - 4 3 / 0 0
C 0 8 F 4 / 6 0 - 4 / 7 0
C 0 8 F 6 / 0 0 - 2 4 6 / 0 0、3 0 1 / 0 0
C 0 8 C 1 9 / 0 0 - 1 9 / 4 4
C 0 8 L 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 4
C 0 8 K 3 / 0 0 - 1 3 / 0 8