(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7577211号
(P7577211)

(45)発行日　令和6年11月1日(2024.11.1)

(24)登録日　令和6年10月24日(2024.10.24)

(51)国際特許分類

	FI	
C08F 210/16 (2006.01)	C08F	210/16
C08F 4/6592(2006.01)	C08F	4/6592
C08F 4/02 (2006.01)	C08F	4/02

請求項の数　10　（全25頁）

(21)出願番号　特願2023-530855(P2023-530855)
(86)(22)出願日　令和3年11月12日(2021.11.12)
(65)公表番号　特表2023-550489(P2023-550489A)
(43)公表日　令和5年12月1日(2023.12.1)
(86)国際出願番号　PCT/KR2021/016517
(87)国際公開番号　WO2022/108252
(87)国際公開日　令和4年5月27日(2022.5.27)
審査請求日　令和5年5月30日(2023.5.30)
(31)優先権主張番号　10-2020-0157561
(32)優先日　令和2年11月23日(2020.11.23)
(33)優先権主張国・地域又は機関
韓国(KR)

(73)特許権者　520161344
ハンファ ソリューションズ コーポレーション
大韓民国 ０４５４１ ソウル チュンーグ チョンギョチョンーロ （ジャンギョードン） ８６
(74)代理人　100106002
弁理士　正林 真之
(74)代理人　100120891
弁理士　林 一好
(72)発明者　イ ムンヒ
大韓民国 デジョン ３４１２８ ユソンーグ ガジョンーロ ７６ ハンファ ソリューションズ アールアンドディー センター

最終頁に続く

(54)【発明の名称】　オレフィン系重合体、それにより製造されたフィルム、およびその製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

（１）密度が０．９１５～０．９３５ｇ／ｃｍ^{3}であり、（２）１９０℃で２．１６ｋｇの荷重で測定される溶融指数（$I_{2.16}$）が０．３～３．０ｇ／１０分であり、（３）１９０℃で、２１．６ｋｇの荷重で測定される溶融指数（$I_{21.6}$）と、２．１６ｋｇの荷重で測定される溶融指数（$I_{2.16}$）との比（ｍｅｌｔ　ｆｌｏｗ　ｒａｔｉｏ；ＭＦＲ）が２０～５０であり、（４）下記数式１で定義される共単量体分布勾配（ｃｏｍｏｎｏｍｅｒ　ｄｉｓｔｒｉｂｕｔｉｏｎ　ｓｌｏｐｅ；ＣＤＳ）が３以上であるオレフィン系重合体であって、それにより製造されるフィルムが厚さ５０μｍを基準として１，２００～１，５５０ｇの落下衝撃強度を有する、オレフィン系重合体であって、

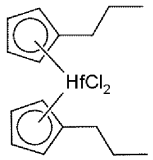
下記化学式１－１および１－２で表される遷移金属化合物の少なくとも１つの第１遷移金属化合物と、下記化学式２－１、２－２、および３－１で表される遷移金属化合物の少なくとも１つの第２遷移金属化合物とを含むハイブリッド触媒の存在下で、オレフィン系単量体を重合することで製造され、

前記オレフィン系重合体は、オレフィン系単量体とオレフィン系共単量体の共重合体であり、

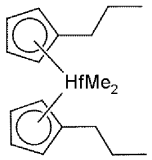
前記オレフィン系単量体は、エチレンであり、前記オレフィン系共単量体は、１－ヘキセンである、オレフィン系重合体。

【化１】

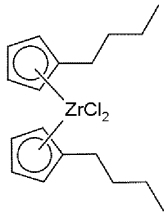
［化学式１－１］



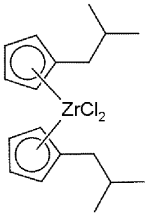
［化学式１－２］



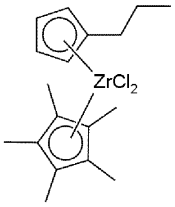
［化学式２－１］



［化学式２－２］



［化学式３－１］



前記化学式中、Ｍｅはメチル基である。

【数１】

［数式１］

$$CDS = \frac{\log C_{80} - \log C_{20}}{\log M_{80} - \log M_{20}}$$

ここで、C_{20}およびC_{80}は、共単量体分布において累積重量分率（ｃｕｍｕｌａｔｉｖｅ　ｗｅｉｇｈｔ　ｆｒａｃｔｉｏｎ）がそれぞれ２０％および８０％のポイントにおける共単量体の含量であり、M_{20}およびM_{80}は、共単量体分布において累積重量分率がそれぞれ２０％および８０％のポイントにおける分子量である。

【請求項２】

（１）オレフィン系重合体の密度が０．９１５～０．９３０ｇ／ｃｍ^{3}であり、（２）１９０℃で２．１６ｋｇの荷重で測定される溶融指数が０．５～２．０ｇ／１０分であり、（３）ＭＦＲが２０～４５であり、（４）ＣＤＳが３～１５である、請求項１に記載のオレフィン系重合体。

【請求項３】

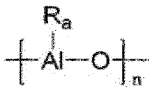
前記第１遷移金属化合物に対する前記第２遷移金属化合物のモル比が１００：１～１：１００の範囲である、請求項１に記載のオレフィン系重合体。

【請求項４】

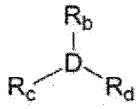
前記触媒は、下記化学式４で表される化合物、化学式５で表される化合物、および化学式６で表される化合物からなる群から選択される少なくとも１種の助触媒化合物を含む、請求項１に記載のオレフィン系重合体。

【化２】

［化学式４］



［化学式５］



［化学式６］

［Ｌ－Ｈ］$^{+}$［Ｚ（Ａ）$_{4}$］$^{-}$または［Ｌ］$^{+}$［Ｚ（Ａ）$_{4}$］$^{-}$

前記化学式４中、ｎは、２以上の整数であり、Ｒ$_{a}$は、ハロゲン原子、Ｃ$_{1-20}$炭化水素基、またはハロゲンで置換されたＣ$_{1-20}$炭化水素基であり、

前記化学式５中、Ｄは、アルミニウム（Ａｌ）またはボロン（Ｂ）であり、Ｒ$_{b}$、Ｒ$_{c}$、およびＲ$_{d}$は、それぞれ独立して、ハロゲン原子、Ｃ$_{1-20}$炭化水素基、ハロゲンで置換されたＣ$_{1-20}$炭化水素基、またはＣ$_{1-20}$アルコキシ基であり、

前記化学式６中、Ｌは、中性またはカチオン性ルイス塩基であり、［Ｌ－Ｈ］$^{+}$および［Ｌ］$^{+}$は、ブレンステッド酸であり、Ｚは、１３族元素であり、Ａは、それぞれ独立して、置換もしくは非置換のＣ$_{6-20}$アリール基であるか、または置換もしくは非置換のＣ$_{1-20}$アルキル基である。

【請求項５】

前記触媒は、遷移金属化合物、助触媒化合物、または両方を担持する担体をさらに含む、請求項４に記載のオレフィン系重合体。

【請求項６】

前記担体は、シリカ、アルミナ、およびマグネシアからなる群から選択される少なくとも１つを含む、請求項５に記載のオレフィン系重合体。

【請求項７】

前記担体に担持されるハイブリッド遷移金属化合物の総量が担体１ｇを基準として０．００１～１ｍｍｏｌｅであり、前記担体に担持される助触媒化合物の総量が担体１ｇを基準として２～１５ｍｍｏｌｅである、請求項５に記載のオレフィン系重合体。

【請求項８】

前記オレフィン系重合体は、直鎖状低密度ポリエチレンである、請求項１に記載のオレフィン系重合体。

【請求項９】

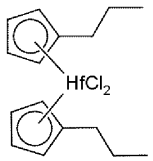
少なくとも１種の第１遷移金属化合物は、下記化学式１－１および１－２で表される遷移金属化合物の少なくとも１つと、少なくとも１種の第２遷移金属化合物は、下記化学式２－１、２－２および３－１で表される遷移金属化合物の少なくとも１つとを含むハイブリッド触媒の存在下で、オレフィン系単量体を重合してオレフィン系重合体を得るステップを含み、オレフィン系重合体の（１）密度が０．９１５～０．９３５ｇ／ｃｍ^{3}であり、（２）１９０℃で２．１６ｋｇの荷重で測定される溶融指数（Ｉ$_{2.16}$）が０．３～３．０ｇ／１０分であり、（３）１９０℃で、２１．６ｋｇの荷重で測定される溶融指数（Ｉ$_{21.6}$）と、２．１６ｋｇの荷重で測定される溶融指数（Ｉ$_{2.16}$）との比（ｍｅｌｔ ｆｌｏｗ ｒａｔｉｏ；ＭＦＲ）が２０～５０であり、（４）下記数式１で定義される共単量体分布勾配（ｃｏｍｏｎｏｍｅｒ ｄｉｓｔｒｉｂｕｔｉｏｎ ｓｌｏｐｅ；ＣＤＳ）が３以上であり、それにより製造されるフィルムが厚さ５０μｍを基準として１，２００～１，５５０ｇの落下衝撃強度を有し、

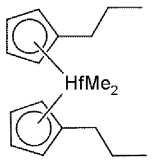
前記オレフィン系重合体は、オレフィン系単量体とオレフィン系共単量体の共重合体であり、

前記オレフィン系単量体は、エチレンであり、前記オレフィン系共単量体は、１－ヘキセンである、オレフィン系重合体の製造方法。

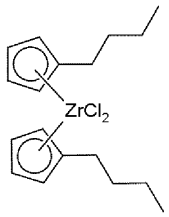
【化３】

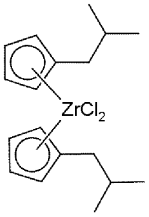
［化学式１－１］　［化学式１－２］

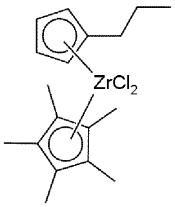




［化学式２－１］　［化学式２－２］　［化学式３－１］







前記化学式中、Ｍｅはメチル基である。

【数２】

［数式１］

$$CDS = \frac{\log C_{80} - \log C_{20}}{\log M_{80} - \log M_{20}}$$

前記数式１のＣ２０、Ｃ８０、Ｍ２０、およびＭ８０は、請求項１における定義と同様である。

【請求項１０】

前記オレフィン系単量体の重合は、気相重合により行われる、請求項９に記載のオレフィン系重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、オレフィン系重合体、それにより製造されたフィルム、およびその製造方法に関する。具体的に、本発明は、加工性に優れるオレフィン系重合体、それにより製造され、機械的強度、特に落下衝撃強度に優れるオレフィン系重合体フィルム、およびその製造方法に関する。

【背景技術】

【０００２】

オレフィンを重合するために用いられる触媒の１つであるメタロセン触媒は、遷移金属または遷移金属ハロゲン化合物にシクロペンタジエニル（ｃｙｃｌｏｐｅｎｔａｄｉｅｎｙｌ）、インデニル（ｉｎｄｅｎｙｌ）、シクロヘプタジエニル（ｃｙｃｌｏｈｅｐｔａｄｉｅｎｙｌ）などのリガンドが配位結合した化合物として、サンドイッチ構造を基本的な形態として有する。

【０００３】

オレフィンを重合するために用いられる他の触媒であるチーグラー・ナッタ（Ｚｉｅｇｌｅｒ－Ｎａｔｔａ）触媒は、活性点である金属成分が不活性の固体表面に分散し、活性点の性質が均一でないのに対し、メタロセン触媒は、一定の構造を有する１つの化合物で

あるため、全ての活性点が同一の重合特性を有する単一活性点触媒（ｓｉｎｇｌｅ－ｓｉｔｅ　ｃａｔａｌｙｓｔ）として知られている。このようなメタロセン触媒により重合された高分子は、分子量分布が狭く、共単量体の分布が均一であり、チーグラー・ナッタ触媒に比べて共重合活性度が高い。

【０００４】

一方、直鎖状低密度ポリエチレン（ｌｉｎｅａｒ　ｌｏｗ－ｄｅｎｓｉｔｙ　ｐｏｌｙｅｔｈｙｌｅｎｅ；ＬＬＤＰＥ）は、重合触媒を用いて、低圧でエチレンとα－オレフィンを共重合することで製造され、分子量分布が狭く、一定長さの短鎖分岐（ｓｈｏｒｔ　ｃｈａｉｎ　ｂｒａｎｃｈ；ＳＣＢ）を有し、一般的に長鎖分岐（ｌｏｎｇ　ｃｈａｉｎ　ｂｒａｎｃｈ；ＬＣＢ）を有しない。直鎖状低密度ポリエチレンから製造されたフィルムは、一般的なポリエチレンの特性に加え、破断強度および伸び率が高く、引裂強度、衝撃強度などに優れるため、従来の低密度ポリエチレン（ｌｏｗ－ｄｅｎｓｉｔｙ　ｐｏｌｙｅｔｈｙｌｅｎｅ）や高密度ポリエチレン（ｈｉｇｈ－ｄｅｎｓｉｔｙ　ｐｏｌｙｅｔｈｙｌｅｎｅ）の適用が難しいストレッチフィルム、オーバーラップフィルムなどに広く用いられている。

【０００５】

ところが、メタロセン触媒により製造される直鎖状低密度ポリエチレンは、狭い分子量分布により加工性に劣り、それにより製造されるフィルムは、熱封かん特性が低下する傾向がある。

【０００６】

したがって、加工性に優れるとともに、機械的強度、特に落下衝撃強度に優れるフィルムを製造できるオレフィン系重合体が求められている。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００７】

本発明の目的は、加工性に優れるとともに、機械的強度、特に落下衝撃強度に優れるオレフィン系重合体フィルムを製造できるオレフィン系重合体を提供することにある。

【０００８】

本発明の他の目的は、前記オレフィン系重合体から製造され、機械的強度、特に落下衝撃強度に優れるオレフィン系重合体フィルムを提供することにある。

本発明のまた他の目的は、前記オレフィン系重合体およびオレフィン系重合体フィルムの製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【０００９】

本発明の一実施形態によると、（１）密度が０．９１５～０．９３５ｇ／ｃｍ^3、好ましくは０．９１５～０．９３０ｇ／ｃｍ^{3}であり、（２）１９０℃で２．１６ｋｇの荷重で測定される溶融指数（$I_{2.16}$）が０．３～３．０ｇ／１０分、好ましくは０．５～２．０ｇ／１０分であり、（３）１９０℃で、２１．６ｋｇの荷重で測定される溶融指数（$I_{21.6}$）と、２．１６ｋｇの荷重で測定される溶融指数（$I_{2.16}$）との比（ｍｅｌｔ　ｆｌｏｗ　ｒａｔｉｏ；ＭＦＲ）が２０～５０、好ましくは２０～４５であり、（４）下記数式１で定義される共単量体分布勾配（ｃｏｍｏｎｏｍｅｒ　ｄｉｓｔｒｉｂｕｔｉｏｎ　ｓｌｏｐｅ；ＣＤＳ）が３以上、好ましくは３～１５であるオレフィン系重合体であって、それにより製造されるフィルムが厚さ５０μｍを基準として１，２００～１，５５０ｇの落下衝撃強度を有する、オレフィン系重合体が提供される。

【００１０】

【数１】

［数式１］

$$CDS = \frac{\log C_{80} - \log C_{20}}{\log M_{80} - \log M_{20}}$$

【００１１】

前記数式１中、Ｃ２０およびＣ８０は、共単量体分布において累積重量分率（ｃｕｍｕｌａｔｉｖｅ　ｗｅｉｇｈｔ　ｆｒａｃｔｉｏｎ）がそれぞれ２０％および８０％のポイントにおける共単量体の含量であり、Ｍ２０およびＭ８０は、共単量体分布において累積重量分率がそれぞれ２０％および８０％のポイントにおける分子量である。

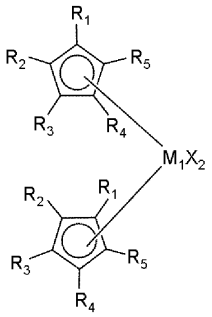
【００１２】

本発明の具体例において、前記オレフィン系重合体は、下記化学式１で表される少なくとも１種の第１遷移金属化合物と、下記化学式２で表される化合物および下記化学式３で表される化合物の中から選択される少なくとも１種の第２遷移金属化合物とを含むハイブリッド触媒の存在下で、オレフィン系単量体を重合することで製造してもよい。

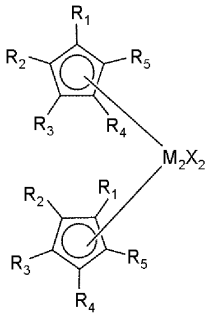
【００１３】

【化１】

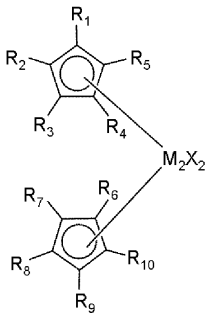
［化学式１］



［化学式２］



［化学式３］



前記化学式１～化学式３中、M_1およびM_2は、互いに異なり、それぞれ独立して、チタン（Ｔｉ）、ジルコニウム（Ｚｒ）、またはハフニウム（Ｈｆ）であり、

Ｘは、それぞれ独立して、ハロゲン、C_{1-20}アルキル、C_{2-20}アルケニル、C_{2-20}アルキニル、C_{6-20}アリール、C_{1-20}アルキルC_{6-20}アリール、C_{6-20}アリールC_{1-20}アルキル、C_{1-20}アルキルアミド、またはC_{6-20}アリールアミドであり、

R_1～R_{10}は、それぞれ独立して、水素、置換もしくは非置換のC_{1-20}アルキル、置換もしくは非置換のC_{2-20}アルケニル、置換もしくは非置換のC_{6-20}アリール、置換もしくは非置換のC_{1-20}アルキルC_{6-20}アリール、置換もしくは非置換のC_{6-20}アリールC_{1-20}アルキル、置換もしくは非置換のC_{1-20}ヘテロアルキル、置換もしくは非置換のC_{3-20}ヘテロアリール、置換もしくは非置換のC_{1-20}アルキルアミド、置換もしくは非置換のC_{6-20}アリールアミド、置換もしくは非置換のC_{1-20}アルキリデン、または置換もしくは非置換のC_{1-20}シリルであり、R_1～R_{10}は、そ

れぞれ独立して、隣接する基が連結され、置換もしくは非置換の飽和もしくは不飽和のＣ４－２０環を形成してもよい。

【００１４】

本発明の具体例において、Ｍ１およびＭ２は、互いに異なり、それぞれジルコニウムまたはハフニウムであり、Ｘは、それぞれハロゲンまたはＣ１－２０アルキルであり、Ｒ１～Ｒ１０は、それぞれ水素、置換もしくは非置換のＣ１－２０アルキル、置換もしくは非置換のＣ１－２０アルケニル、または置換もしくは非置換のＣ６－２０アリールであってもよい。

本発明の好ましい具体例において、Ｍ１がハフニウムであり、Ｍ２がジルコニウムであり、Ｘが塩素またはメチルであってもよい。

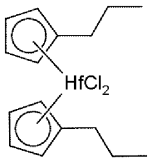
【００１５】

本発明の好ましい具体例において、第１遷移金属化合物が下記化学式１－１および１－２で表される遷移金属化合物のうち少なくとも１つであり、第２遷移金属化合物が下記化学式２－１、２－２、および３－１で表される遷移金属化合物のうち少なくとも１つであってもよい。

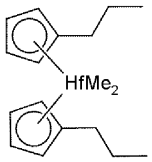
【００１６】

【化２】

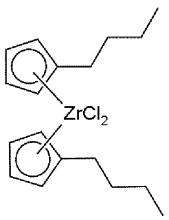
［化学式１－１］



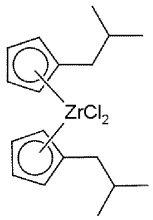
［化学式１－２］



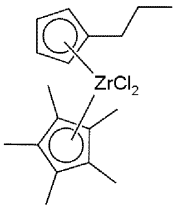
［化学式２－１］



［化学式２－２］



［化学式３－１］



前記化学式中、Ｍｅはメチル基である。

【００１７】

本発明の具体例において、第１遷移金属化合物に対する第２遷移金属化合物のモル比が１００：１～１：１００の範囲である。

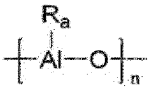
【００１８】

本発明の具体例において、前記触媒は、下記化学式４で表される化合物、化学式５で表される化合物、および化学式６で表される化合物からなる群から選択される少なくとも１種の助触媒を含んでもよい。

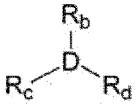
【００１９】

【化３】

［化学式４］



［化学式５］



［化学式６］

［Ｌ－Ｈ］$^{+}$［Ｚ（Ａ）$_{4}$］$^{-}$または［Ｌ］$^{+}$［Ｚ（Ａ）$_{4}$］$^{-}$

【００２０】

前記化学式４中、ｎは、２以上の整数であり、Ｒ$_{a}$は、ハロゲン原子、Ｃ$_{1-20}$炭化水素基、またはハロゲンで置換されたＣ$_{1-20}$炭化水素基であり、

前記化学式５中、Ｄは、アルミニウム（Ａｌ）またはボロン（Ｂ）であり、Ｒ$_{b}$、Ｒ$_{c}$、およびＲ$_{d}$は、それぞれ独立して、ハロゲン原子、Ｃ$_{1-20}$炭化水素基、ハロゲンで置換されたＣ$_{1-20}$炭化水素基、またはＣ$_{1-20}$アルコキシ基であり、

前記化学式６中、Ｌは、中性またはカチオン性ルイス塩基であり、［Ｌ－Ｈ］$^{+}$および［Ｌ］$^{+}$は、ブレンステッド酸であり、Ｚは、１３族元素であり、Ａは、それぞれ独立して、置換もしくは非置換のＣ$_{6-20}$アリール基であるか、または置換もしくは非置換のＣ$_{1-20}$アルキル基である。

【００２１】

本発明の具体例において、前記触媒は、遷移金属化合物、助触媒化合物、または両方を担持する担体をさらに含んでもよい。

本発明の好ましい具体例において、前記担体は、シリカ、アルミナ、およびマグネシアからなる群から選択される少なくとも１つを含んでもよい。

【００２２】

ここで、担体に担持されるハイブリッド遷移金属化合物の総量が担体１ｇを基準として０．００１～１ｍｍｏｌｅであり、担体に担持される助触媒化合物の総量が担体１ｇを基準として２～１５ｍｍｏｌｅである。

【００２３】

本発明の具体例において、オレフィン系重合体は、オレフィン系単量体とオレフィン系共単量体との共重合体である。具体的に、オレフィン系単量体がエチレンであり、オレフィン系共単量体がプロピレン、１－ブテン、１－ペンテン、４－メチル－１－ペンテン、１－ヘキセン、１－ヘプテン、１－オクテン、１－デセン、１－ウンデセン、１－ドデセン、１－テトラデセン、および１－ヘキサデセンからなる群から選択される少なくとも１つであってもよい。好ましくは、オレフィン系重合体は、オレフィン系単量体がエチレンであり、オレフィン系共単量体が１－ヘキセンである、直鎖状低密度ポリエチレンである。

【００２４】

本発明の一実施形態によると、前記化学式１で表される少なくとも１種の第１遷移金属化合物と、前記化学式２で表される化合物および前記化学式３で表される化合物の中から選択される少なくとも１種の第２遷移金属化合物とを含むハイブリッド触媒の存在下で、オレフィン系単量体を重合してオレフィン系重合体を得るステップを含み、オレフィン系重合体の（１）密度が０．９１５～０．９３５ｇ／ｃｍ^{3}、好ましくは０．９１５～０．９３０ｇ／ｃｍ^{3}であり、（２）１９０℃で２．１６ｋｇの荷重で測定される溶融指数（Ｉ$_{2.16}$）が０．３～３．０ｇ／１０分、好ましくは０．５～２．０ｇ／１０分であり、（３）１９０℃で、２１．６ｋｇの荷重で測定される溶融指数（Ｉ$_{21.6}$）と、２．１６ｋｇの荷重で測定される溶融指数（Ｉ$_{2.16}$）との比（ｍｅｌｔ　ｆｌｏｗ　ｒａｔｉｏ

；ＭＦＲ）が２０～５０、好ましくは２０～４５であり、（４）前記数式１で定義される共単量体分布勾配（ｃｏｍｏｎｏｍｅｒ ｄｉｓｔｒｉｂｕｔｉｏｎ ｓｌｏｐｅ；ＣＤＳ）が３以上、好ましくは３～１５であり、それにより製造されるフィルムが厚さ５０μｍを基準として１，２００～１，５５０ｇの落下衝撃強度を有する、オレフィン系重合体の製造方法が提供される。

【００２５】

本発明の具体例において、オレフィン系単量体の重合は、気相重合により行われてもよく、具体的に、オレフィン系単量体の重合は、気相流動層反応器内で行われてもよい。

【発明の効果】

【００２６】

本発明の実施形態に係るオレフィン系重合体は、加工性に優れ、それにより製造されるフィルム、特に直鎖状低密度ポリエチレンフィルムは、機械的強度、特に落下衝撃強度に優れる。

【図面の簡単な説明】

【００２７】

【図１】数式１で定義されるＣＤＳの測定方法を説明するためのＧＰＣ－ＦＴＩＲグラフである。

【図２】実施例１のオレフィン系重合体のＣＤＳを測定するためのＧＰＣ－ＦＴＩＲグラフである。

【図３】実施例２のオレフィン系重合体のＣＤＳを測定するためのＧＰＣ－ＦＴＩＲグラフである。

【図４】実施例３のオレフィン系重合体のＣＤＳを測定するためのＧＰＣ－ＦＴＩＲグラフである。

【図５】実施例４のオレフィン系重合体のＣＤＳを測定するためのＧＰＣ－ＦＴＩＲグラフである。

【図６】実施例５のオレフィン系重合体のＣＤＳを測定するためのＧＰＣ－ＦＴＩＲグラフである。

【図７】比較例１のオレフィン系重合体のＣＤＳを測定するためのＧＰＣ－ＦＴＩＲグラフである。

【図８】比較例２のオレフィン系重合体のＣＤＳを測定するためのＧＰＣ－ＦＴＩＲグラフである。

【発明を実施するための形態】

【００２８】

以下、本発明についてより詳細に説明する。

オレフィン系重合体

本発明の一実施形態によると、（１）密度が０．９１５～０．９３５ｇ／ｃｍ^{3}であり、（２）１９０℃で２．１６ｋｇの荷重で測定される溶融指数（$I_{2.16}$）が０．３～３．０ｇ／１０分であり、（３）１９０℃で、２１．６ｋｇの荷重で測定される溶融指数（$I_{21.6}$）と、２．１６ｋｇの荷重で測定される溶融指数（$I_{2.16}$）との比（ｍｅｌｔ ｆｌｏｗ ｒａｔｉｏ；ＭＦＲ）が２０～５０であり、（４）下記数式１で定義される共単量体分布勾配（ｃｏｍｏｎｏｍｅｒ ｄｉｓｔｒｉｂｕｔｉｏｎ ｓｌｏｐｅ；ＣＤＳ）が３以上であるオレフィン系重合体であって、それにより製造されるフィルムが厚さ５０μｍを基準として１，２００～１，５５０ｇの落下衝撃強度を有する、オレフィン系重合体が提供される。

【００２９】

本発明の具体例において、オレフィン系重合体は、密度が０．９１５～０．９３５ｇ／ｃｍ^{3}である。好ましくは、オレフィン系重合体の密度が０．９１５～０．９３０ｇ／ｃｍ^{3}であってもよい。

【００３０】

本発明の具体例において、オレフィン系重合体は、１９０℃で２．１６ｋｇの荷重で測

定される溶融指数（Ｉ２．１６）が０．３～３．０ｇ／１０分である。好ましくは、１９０℃で２．１６ｋｇの荷重で測定されるオレフィン系重合体の溶融指数が０．５～２．０ｇ／１０分であってもよい。

【００３１】

本発明の具体例において、オレフィン系重合体は、１９０℃で、２１．６ｋｇの荷重で測定される溶融指数（Ｉ２１．６）と、２．１６ｋｇの荷重で測定される溶融指数（Ｉ２．１６）との比（ｍｅｌｔ　ｆｌｏｗ　ｒａｔｉｏ；ＭＦＲ）が２０～５０である。好ましくは、オレフィン系重合体のＭＦＲが２０～４５であってもよい。

【００３２】

本発明の具体例において、オレフィン系重合体は、下記数式１で定義される共単量体分布勾配（ｃｏｍｏｎｏｍｅｒ　ｄｉｓｔｒｉｂｕｔｉｏｎ　ｓｌｏｐｅ；ＣＤＳ）が３以上である。好ましくは、オレフィン系重合体のＣＤＳが３～１５であってもよい。

【００３３】

【数２】

［数式１］

$$CDS = \frac{\log C_{80} - \log C_{20}}{\log M_{80} - \log M_{20}}$$

【００３４】

前記数式１中、Ｃ２０およびＣ８０は、共単量体分布において累積重量分率（ｃｕｍｕｌａｔｉｖｅ　ｗｅｉｇｈｔ　ｆｒａｃｔｉｏｎ）がそれぞれ２０％および８０％のポイントにおける共単量体の含量であり、Ｍ２０およびＭ８０は、共単量体分布において累積重量分率がそれぞれ２０％および８０％のポイントにおける分子量である。

【００３５】

オレフィン系重合体のＣＤＳは、共単量体分布グラフにおいて累積重量分率がそれぞれ２０％および８０％のポイントにおける分子量に対する共単量体の含量の勾配を示す。オレフィン系重合体のＣＤＳが大きいほど、分子量の大きい高分子鎖に共重合体が集中し、優れた機械的強度および熱封かん特性を有することができる。

ここで、オレフィン系重合体の共単量体分布は、ＧＰＣ－ＦＴＩＲ装置を用いて、重合体の分子量、分子量分布と共に連続的に測定することができる。

【００３６】

本発明の具体例において、オレフィン系重合体から製造されるフィルムは、厚さ５０μｍを基準として１，２００～１，５５０ｇの落下衝撃強度を有する。好ましくは、オレフィン系重合体から製造されるフィルムは、厚さ５０μｍを基準として１，２５０～１，５５０ｇの落下衝撃強度を有してもよい。

【００３７】

本発明の実施形態に係るオレフィン系重合体は、比較的に広い分子量分布を有し、高分子量成分に短鎖分岐が相対的に多く存在するため、それにより製造されるオレフィン系重合体フィルムの機械的強度、特に落下衝撃強度に優れるものと理解される。

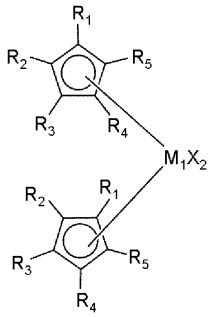
【００３８】

本発明の具体例において、オレフィン系重合体フィルムは、ストレッチフィルム、オーバーラップフィルム、ラミー、サイレージラップ、農業用フィルムなどとして効果的に用いることができる。

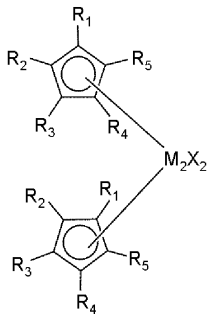
【００３９】

本発明の具体例において、本発明の実施形態に係るオレフィン系重合体からフィルムを成形する方法は、特に限定されず、本発明が属する技術分野で公知の成形方法を用いてもよい。例えば、上述したオレフィン系重合体をインフレーションフィルム成形、押出成形、キャスティング成形などの通常の方法により加工してオレフィン系重合体フィルムを製造してもよい。中でも、インフレーションフィルム成形が最も好ましい。

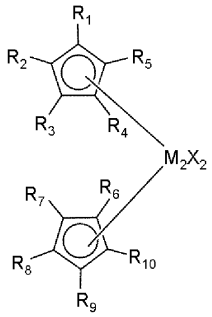
【００４０】
本発明の具体例において、オレフィン系重合体は、下記化学式１で表される少なくとも１種の第１遷移金属化合物と、下記化学式２で表される化合物および下記化学式３で表される化合物の中から選択される少なくとも１種の第２遷移金属化合物とを含むハイブリッド触媒の存在下で、オレフィン系単量体を重合することで製造してもよい。
【００４１】
【化４】
［化学式１］



［化学式２］



［化学式３］



前記化学式１～化学式３中、M_1およびM_2は、互いに異なり、それぞれ独立して、チタン（Ｔｉ）、ジルコニウム（Ｚｒ）、またはハフニウム（Ｈｆ）である。具体的に、M_1およびM_2は、互いに異なり、それぞれジルコニウムまたはハフニウムであってもよい。好ましくは、M_1がハフニウムであり、M_2がジルコニウムであってもよい。
【００４２】
Ｘは、それぞれ独立して、ハロゲン、C_{1-20}アルキル、C_{2-20}アルケニル、C_{2-20}アルキニル、C_{6-20}アリール、C_{1-20}アルキルC_{6-20}アリール、C_{6-20}アリールC_{1-20}アルキル、C_{1-20}アルキルアミド、またはC_{6-20}アリールアミドで

ある。具体的に、Ｘは、それぞれハロゲンまたはＣ１－２０アルキルであってもよい。好ましくは、Ｘが塩素またはメチルであってもよい。

【００４３】

Ｒ１～Ｒ１０は、それぞれ独立して、水素、置換もしくは非置換のＣ１－２０アルキル、置換もしくは非置換のＣ２－２０アルケニル、置換もしくは非置換のＣ６－２０アリール、置換もしくは非置換のＣ１－２０アルキルＣ６－２０アリール、置換もしくは非置換のＣ６－２０アリールＣ１－２０アルキル、置換もしくは非置換のＣ１－２０ヘテロアルキル、置換もしくは非置換のＣ３－２０ヘテロアリール、置換もしくは非置換のＣ１－２０アルキルアミド、置換もしくは非置換のＣ６－２０アリールアミド、置換もしくは非置換のＣ１－２０アルキリデン、または置換もしくは非置換のＣ１－２０シリルであり、ここで、Ｒ１～Ｒ１０は、それぞれ独立して、隣接する基が連結され、置換もしくは非置換の飽和もしくは不飽和のＣ４－２０環を形成してもよい。具体的に、Ｒ１～Ｒ１０は、それぞれ水素、置換もしくは非置換のＣ１－２０アルキル、置換もしくは非置換のＣ１－２０アルケニル、または置換もしくは非置換のＣ６－２０アリールであってもよい。

【００４４】

本発明の具体例において、Ｍ１およびＭ２は、互いに異なり、それぞれジルコニウムまたはハフニウムであり、Ｘは、それぞれハロゲンまたはＣ１－２０アルキルであり、Ｒ１～Ｒ１０は、それぞれ水素、置換もしくは非置換のＣ１－２０アルキル、置換もしくは非置換のＣ１－２０アルケニル、または置換もしくは非置換のＣ６－２０アリールであってもよい。

本発明の好ましい具体例において、Ｍ１がハフニウムであり、Ｍ２がジルコニウムであり、Ｘが塩素またはメチルであってもよい。

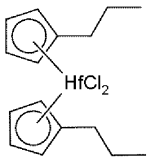
【００４５】

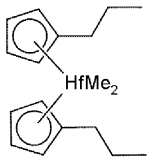
本発明の好ましい具体例において、第１遷移金属化合物が下記化学式１－１および１－２で表される遷移金属化合物のうち少なくとも１つであり、第２遷移金属化合物が下記化学式２－１、２－２、および３－１で表される遷移金属化合物のうち少なくとも１つであってもよい。

【００４６】

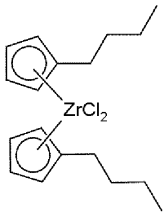
【化５】

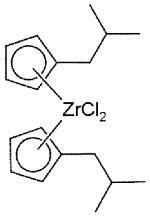
［化学式１－１］　［化学式１－２］

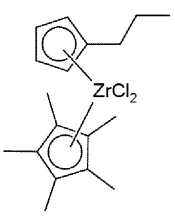




［化学式２－１］　［化学式２－２］　［化学式３－１］





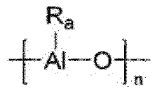


前記化学式中、Ｍｅはメチル基である。

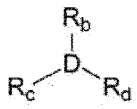
【００４７】

本発明の具体例において、第１遷移金属化合物に対する第２遷移金属化合物のモル比が１００：１～１：１００の範囲である。好ましくは、第１遷移金属化合物に対する第２遷移金属化合物のモル比が５０：１～１：５０の範囲である。好ましくは、第１遷移金属化

合物に対する第２遷移金属化合物のモル比が１０：１～１：１０の範囲である。
【００４８】
本発明の具体例において、前記触媒は、下記化学式４で表される化合物、化学式５で表される化合物、および化学式６で表される化合物からなる群から選択される少なくとも１種の助触媒化合物を含んでもよい。
【００４９】
【化６】
［化学式４］



【００５０】
前記化学式４中、ｎは、２以上の整数であり、R_aは、ハロゲン原子、C_{1-20}炭化水素、またはハロゲンで置換されたC_{1-20}炭化水素であってもよい。具体的に、R_aは、メチル、エチル、ｎ－ブチル、またはイソブチルであってもよい。
【００５１】
【化７】
［化学式５］



【００５２】
前記化学式５中、Ｄは、アルミニウム（Ａｌ）またはボロン（Ｂ）であり、R_b、R_c、およびR_dは、それぞれ独立して、ハロゲン原子、C_{1-20}炭化水素基、ハロゲンで置換されたC_{1-20}炭化水素基、またはC_{1-20}アルコキシ基である。具体的に、Ｄがアルミニウム（Ａｌ）である際、R_b、R_c、およびR_dは、それぞれ独立して、メチルまたはイソブチルであってもよく、Ｄがボロン（Ｂ）である際、R_b、R_c、およびR_dは、それぞれペンタフルオロフェニルであってもよい。
【００５３】
［化学式６］
$[L-H]^+[Z(A)_4]^-$または$[L]^+[Z(A)_4]^-$
【００５４】
前記化学式６中、Ｌは、中性またはカチオン性ルイス塩基であり、$[L-H]^+$および$[L]^+$は、ブレンステッド酸であり、Ｚは、１３族元素であり、Ａは、それぞれ独立して、置換もしくは非置換のC_{6-20}アリール基であるか、または置換もしくは非置換のC_{1-20}アルキル基である。具体的に、$[L-H]^+$は、ジメチルアニリニウムカチオンであってもよく、$[Z(A)_4]^-$は、$[B(C_6F_5)_4]^-$であってもよく、$[L]^+$は、$[(C_6H_5)_3C]^+$であってもよい。
【００５５】
具体的に、前記化学式４で表される化合物の例としては、メチルアルミノキサン、エチルアルミノキサン、イソブチルアルミノキサン、ブチルアルミノキサンなどが挙げられ、メチルアルミノキサンが好ましいが、これらに限定されるものではない。
【００５６】
前記化学式５で表される化合物の例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリブチルアルミニウム、ジメチルクロロアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリ－ｓ－ブチルアルミニウム、トリシクロペンチルアルミニウム、トリペンチルアルミニウム、トリイソペンチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、エ

チルジメチルアルミニウム、メチルジエチルアルミニウム、トリフェニルアルミニウム、トリ－ｐ－トリルアルミニウム、ジメチルアルミニウムメトキシド、ジメチルアルミニウムエトキシド、トリメチルボロン、トリエチルボロン、トリイソブチルボロン、トリプロピルボロン、トリブチルボロンなどが挙げられ、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、およびトリイソブチルアルミニウムが好ましいが、これらに限定されるものではない。

【００５７】

前記化学式６で表される化合物の例としては、トリエチルアンモニウムテトラフェニルボロン、トリブチルアンモニウムテトラフェニルボロン、トリメチルアンモニウムテトラフェニルボロン、トリプロピルアンモニウムテトラフェニルボロン、トリメチルアンモニウムテトラ（ｐ－トリル）ボロン、トリメチルアンモニウムテトラ（ｏ，ｐ－ジメチルフェニル）ボロン、トリブチルアンモニウムテトラ（ｐ－トリフルオロメチルフェニル）ボロン、トリメチルアンモニウムテトラ（ｐ－トリフルオロメチルフェニル）ボロン、トリブチルアンモニウムテトラペンタフルオロフェニルボロン、Ｎ，Ｎ－ジエチルアニリニウムテトラフェニルボロン、Ｎ，Ｎ－ジエチルアニリニウムテトラペンタフルオロフェニルボロン、ジエチルアンモニウムテトラペンタフルオロフェニルボロン、トリフェニルホスホニウムテトラフェニルボロン、トリメチルホスホニウムテトラフェニルボロン、トリエチルアンモニウムテトラフェニルアルミニウム、トリブチルアンモニウムテトラフェニルアルミニウム、トリメチルアンモニウムテトラフェニルアルミニウム、トリプロピルアンモニウムテトラフェニルアルミニウム、トリメチルアンモニウムテトラ（ｐ－トリル）アルミニウム、トリプロピルアンモニウムテトラ（ｐ－トリル）アルミニウム、トリエチルアンモニウムテトラ（ｏ，ｐ－ジメチルフェニル）アルミニウム、トリブチルアンモニウムテトラ（ｐ－トリフルオロメチルフェニル）アルミニウム、トリメチルアンモニウムテトラ（ｐ－トリフルオロメチルフェニル）アルミニウム、トリブチルアンモニウムテトラペンタフルオロフェニルアルミニウム、Ｎ，Ｎ－ジエチルアニリニウムテトラフェニルアルミニウム、Ｎ，Ｎ－ジエチルアニリニウムテトラペンタフルオロフェニルアルミニウム、ジエチルアンモニウムテトラペンタテトラフェニルアルミニウム、トリフェニルホスホニウムテトラフェニルアルミニウム、トリメチルホスホニウムテトラフェニルアルミニウム、トリプロピルアンモニウムテトラ（ｐ－トリル）ボロン、トリエチルアンモニウムテトラ（ｏ，ｐ－ジメチルフェニル）ボロン、トリブチルアンモニウムテトラ（ｐ－トリフルオロメチルフェニル）ボロン、トリフェニルカルボニウムテトラ（ｐ－トリフルオロメチルフェニル）ボロン、トリフェニルカルボニウムテトラペンタフルオロフェニルボロンなどが挙げられる。

【００５８】

本発明の具体例において、前記触媒は、遷移金属化合物、助触媒化合物、または両方を担持する担体をさらに含んでもよい。具体的に、担体は、遷移金属化合物および助触媒化合物の両方を担持してもよい。

【００５９】

この際、担体は、表面にヒドロキシ基を含有する物質を含んでもよく、好ましくは、乾燥して表面に水分が除去された、反応性の大きいヒドロキシ基とシロキサン基を有する物質が用いられてもよい。例えば、担体は、シリカ、アルミナ、およびマグネシアからなる群から選択される少なくとも１つを含んでもよい。具体的に、高温で乾燥されたシリカ、シリカ－アルミナ、およびシリカ－マグネシアなどが担体として用いられてもよく、通常、これらはNa_2O、K_2CO_3、$BaSO_4$、および$Mg(NO_3)_2$などの酸化物、炭酸塩、硫酸塩、および硝酸塩成分を含有してもよい。また、これらは炭素、ゼオライト、塩化マグネシウムなどを含んでもよい。ただし、担体は、これらに限定されず、遷移金属化合物と助触媒化合物を担持可能であれば特に限定されない。

【００６０】

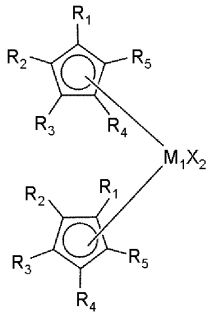
担体は、平均粒度が１０～２５０μｍであってもよく、好ましくは、平均粒度が１０～１５０μｍであってもよく、より好ましくは２０～１００μｍであってもよい。

【００６１】
担体の微細気孔の体積は０．１～１０ｃｃ／ｇであってもよく、好ましくは０．５～５ｃｃ／ｇであってもよく、より好ましくは１．０～３．０ｃｃ／ｇであってもよい。
【００６２】
担体の比表面積は１～１，０００ｍ^2／ｇであってもよく、好ましくは１００～８００ｍ^2／ｇであってもよく、より好ましくは２００～６００ｍ^2／ｇであってもよい。
【００６３】
本発明の好ましい具体例において、担体がシリカであってもよい。この際、シリカは、乾燥温度が２００～９００℃であってもよい。乾燥温度は、好ましくは３００～８００℃、より好ましくは４００～７００℃であってもよい。乾燥温度が２００℃未満である場合には、水分が多すぎるため、表面の水分と助触媒化合物が反応し、９００℃を超えると、担体の構造が崩壊し得る。
【００６４】
乾燥されたシリカ中のヒドロキシ基の濃度は０．１～５ｍｍｏｌｅ／ｇであってもよく、好ましくは０．７～４ｍｍｏｌｅ／ｇであってもよく、より好ましくは１．０～２ｍｍｏｌｅ／ｇであってもよい。ヒドロキシ基の濃度が０．１ｍｍｏｌｅ／ｇ未満であると、－助触媒化合物の担持量が低くなり、５ｍｍｏｌｅ／ｇを超えると、触媒成分が不活性化する問題が生じ得る。
【００６５】
担体に担持される遷移金属化合物の総量は、担体１ｇを基準として０．００１～１ｍｍｏｌｅであってもよい。遷移金属化合物と担体との比が上記範囲を満たすと、適切な担持触媒活性を示し、触媒の活性維持および経済性の面で有利である。
【００６６】
担体に担持される助触媒化合物の総量は、担体１ｇを基準として２～１５ｍｍｏｌｅであってもよい。助触媒化合物と担体との比が上記範囲を満たすと、触媒の活性維持および経済性の面で有利である。
【００６７】
担体は、１種または２種以上が用いられてもよい。例えば、１種の担体に遷移金属化合物および助触媒化合物の両方が担持されてもよく、２種以上の担体に遷移金属化合物と助触媒化合物がそれぞれ担持されてもよい。また、遷移金属化合物および助触媒化合物のいずれか１つのみが担体に担持されてもよい。
【００６８】
オレフィン重合用触媒に使用可能な遷移金属化合物および／または助触媒化合物を担持する方法として、物理的吸着方法または化学的吸着方法が用いられてもよい。
【００６９】
例えば、物理的吸着方法は、遷移金属化合物が溶解された溶液を担体に接触させた後に乾燥する方法、遷移金属化合物と助触媒化合物が溶解された溶液を担体に接触させた後に乾燥する方法、または遷移金属化合物が溶解された溶液を担体に接触させた後に乾燥することで遷移金属化合物が担持された担体を製造し、これとは別に、助触媒化合物が溶解された溶液を担体に接触させた後に乾燥することで助触媒化合物が担持された担体を製造した後、これらを混合する方法などであってもよい。
【００７０】
化学的吸着方法は、担体の表面に助触媒化合物を先に担持させた後、助触媒化合物に遷移金属化合物を担持させる方法、または担体表面の官能基（例えば、シリカの場合、シリカ表面のヒドロキシ基（－ＯＨ））と触媒化合物を共有結合させる方法などであってもよい。
【００７１】
本発明の具体例において、オレフィン系重合体は、オレフィン系単量体の単独重合体（ｈｏｍｏｐｏｌｙｍｅｒ）、またはオレフィン系単量体と共単量体との共重合体（ｃｏｐｏｌｙｍｅｒ）であってもよい。好ましくは、オレフィン系重合体は、オレフィン系単量

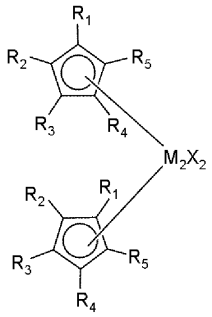
体とオレフィン系共単量体との共重合体である。
【００７２】
ここで、オレフィン系単量体は、Ｃ$_{2-20}$α－オレフィン（α－ｏｌｅｆｉｎ）、Ｃ$_{1-20}$ジオレフィン（ｄｉｏｌｅｆｉｎ）、Ｃ$_{3-20}$シクロオレフィン（ｃｙｃｌｏｏｌｅｆｉｎ）、およびＣ$_{3-20}$シクロジオレフィン（ｃｙｃｌｏｄｉｏｌｅｆｉｎ）からなる群から選択される少なくとも１つである。
【００７３】
例えば、オレフィン系単量体は、エチレン、プロピレン、１－ブテン、１－ペンテン、４－メチル－１－ペンテン、１－ヘキセン、１－ヘプテン、１－オクテン、１－デセン、１－ウンデセン、１－ドデセン、１－テトラデセン、または１－ヘキサデセンなどであってもよく、オレフィン系重合体は、上記で例示したオレフィン系単量体を１種のみ含む単独重合体であるか、または２種以上含む共重合体であってもよい。
【００７４】
例示的な実施形態において、オレフィン系重合体は、エチレンとＣ$_{3-20}$α－オレフィンが共重合された共重合体であってもよい。好ましくは、オレフィン系重合体は、オレフィン系単量体がエチレンであり、オレフィン系共単量体が１－ヘキセンである、直鎖状低密度ポリエチレンであってもよい。
【００７５】
この場合、エチレンの含量は５５～９９．９重量％であることが好ましく、９０～９９．９重量％であることがより好ましい。α－オレフィン系共単量体の含量は０．１～４５重量％であることが好ましく、０．１～１０重量％であることがより好ましい。
【００７６】
オレフィン系重合体の製造方法
本発明の一実施形態によると、下記化学式１で表される少なくとも１種の第１遷移金属化合物と、下記化学式２で表される化合物および下記化学式３で表される化合物の中から選択される少なくとも１種の第２遷移金属化合物とを含むハイブリッド触媒の存在下で、オレフィン系単量体を重合してオレフィン系重合体を得るステップを含む、オレフィン系重合体の製造方法が提供される。
【００７７】

【化８】

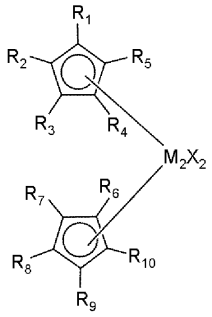
［化学式１］



［化学式２］



［化学式３］



前記化学式中、M_1、M_2、X、およびR_1～R_{10}は、前記オレフィン系重合体の項目における説明と同様である。

【００７８】

前述したように、本発明の一実施形態に係る製造方法により製造されるオレフィン系重合体は、（１）密度が０．９１５～０．９３５ｇ／ｃｍ^3、好ましくは０．９１５～０．９３０ｇ／ｃｍ^{3}であり、（２）１９０℃で２．１６ｋｇの荷重で測定される溶融指数（$I_{2.16}$）が０．３～３．０ｇ／１０分、好ましくは０．５～２．０ｇ／１０分であり、（３）１９０℃で、２１．６ｋｇの荷重で測定される溶融指数（$I_{21.6}$）と、２．１６ｋｇの荷重で測定される溶融指数（$I_{2.16}$）との比（ｍｅｌｔ　ｆｌｏｗ　ｒａｔｉｏ；ＭＦＲ）が２０～５０、好ましくは２０～４５であり、（４）下記数式１で定義される共単量体分布勾配（ｃｏｍｏｎｏｍｅｒ　ｄｉｓｔｒｉｂｕｔｉｏｎ　ｓｌｏｐｅ；ＣＤＳ）が３以上、好ましくは３～１５であり、それにより製造されるフィルムが厚さ５０μｍを基準として１，２００～１，５５０ｇの落下衝撃強度を有する。

【００７９】
【数３】
［数式１］

$$CDS = \frac{\log C_{80} - \log C_{20}}{\log M_{80} - \log M_{20}}$$

【００８０】
前記数式１のＣ２０、Ｃ８０、Ｍ２０、およびＭ８０は、前記オレフィン系重合体の項目における説明と同様である。
【００８１】
本発明の具体例において、オレフィン系重合体は、例えば、フリーラジカル（ｆｒｅｅ ｒａｄｉｃａｌ）、カチオン（ｃａｔｉｏｎｉｃ）、配位（ｃｏｏｒｄｉｎａｔｉｏｎ）、縮合（ｃｏｎｄｅｎｓａｔｉｏｎ）、添加（ａｄｄｉｔｉｏｎ）などの重合反応により重合されてもよいが、これらに限定されるものではない。
【００８２】
本発明の一実施形態として、オレフィン系重合体は、気相重合法、溶液重合法、またはスラリー重合法などにより製造されてもよい。好ましくは、オレフィン系単量体の重合は、気相重合により行われてもよく、具体的に、オレフィン系単量体の重合は、気相流動層反応器内で行われてもよい。
【００８３】
オレフィン系重合体が溶液重合法またはスラリー重合法により製造される場合、使用可能な溶媒の例として、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、ノナン、デカン、およびこれらの異性体のようなＣ５－１２脂肪族炭化水素溶媒；トルエン、ベンゼンのような芳香族炭化水素溶媒；ジクロロメタン、クロロベンゼンのような塩素原子で置換された炭化水素溶媒；およびこれらの混合物などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。
【００８４】
実施例
以下、実施例により、本発明をより具体的に説明する。ただし、下記の実施例は、本発明を例示するためのものにすぎず、本発明の範囲がこれらに限定されるものではない。
【００８５】
製造例
化学式１－１の遷移金属化合物（ｂｉｓ（ｎ－ｐｒｏｐｙｌｃｙｃｌｏｐｅｎｔａｄｉｅｎｙｌ）ｈａｆｎｉｕｍ ｄｉｃｈｌｏｒｉｄｅ）、および化学式２－１の遷移金属化合物（ｂｉｓ（ｎ－ｂｕｔｙｌｃｙｃｌｏｐｅｎｔａｄｉｅｎｙｌ）ｚｉｒｃｏｎｉｕｍ ｄｉｃｈｌｏｒｉｄｅ）はＴＣＩから購入し、化学式１－２の遷移金属化合物（ｄｉｍｅｔｈｙｌｂｉｓ（ｎ－ｐｒｏｐｙｌｃｙｃｌｏｐｅｎｔａｄｉｅｎｙｌ）ｈａｆｎｉｕｍ ｄｉｃｈｌｏｒｉｄｅ）、化学式２－２の遷移金属化合物（ｂｉｓ（ｉ－ｂｕｔｙｌｃｙｃｌｏｐｅｎｔａｄｉｅｎｙｌ）ｚｉｒｃｏｎｉｕｍ ｄｉｃｈｌｏｒｉｄｅ）、および化学式３－１の遷移金属化合物（（ｐｅｎｔａｍｅｔｈｙｌｃｙｃｌｏｐｅｎｔａｄｉｅｎｙｌ）（ｎ－ｐｒｏｐｙｌｃｙｃｌｏｐｅｎｔａｄｉｅｎｙｌ）ｚｉｒｃｏｎｉｕｍ ｄｉｃｈｌｏｒｉｄｅ）はＭＣＮから購入し、追加の精製過程を経ずに用いた。
【００８６】
製造例１
化学式１－１の遷移金属化合物４．４７ｇと化学式２－１の遷移金属化合物１．６７ｇに１０％メチルアルミノキサンのトルエン溶液８９２ｇを投入し、常温で１時間撹拌した。反応が終わった溶液を２００ｇのシリカ（ＸＰＯ－２４０２）に投入し、さらに１．５リットルのトルエンを入れ、７０℃で２時間撹拌した。担持が終わった触媒を５００ｍｌのトルエンで洗浄し、６０℃の真空中で一晩乾燥させ、粉末状の担持触媒２８０ｇを得た。
【００８７】

製造例２

化学式１－１の遷移金属化合物４．４７ｇと化学式２－２の遷移金属化合物１．６７ｇを用いたことを除いては、製造例１と同様の方法で担持触媒２７８ｇを得た。

【００８８】

製造例３

化学式１－１の遷移金属化合物４．４７ｇと化学式３－１の遷移金属化合物１．６８ｇを用いたことを除いては、製造例１と同様の方法で担持触媒２８０ｇを得た。

【００８９】

製造例４

化学式１－２の遷移金属化合物４．０７ｇと化学式２－２の遷移金属化合物１．６７ｇを用いたことを除いては、製造例１と同様の方法で担持触媒２７５ｇを得た。

【００９０】

製造例５

化学式１－２の遷移金属化合物４．０７ｇと化学式３－１の遷移金属化合物１．６８ｇを用いたことを除いては、製造例１と同様の方法で担持触媒２７８ｇを得た。

【００９１】

実施例１～５

気相流動層反応器を用いて、製造例１～５によりそれぞれ得られた担持触媒の存在下で、エチレン／１－ヘキセン共重合体を製造した。反応器のエチレン分圧を約１５ｋｇ／ｃｍ^{2}に維持し、重合温度を８０～９０℃に維持した。

前記実施例の重合条件を下記表１に示した。

【００９２】

【表１】

	実施例１	実施例２	実施例３	実施例４	実施例５
触媒	製造例１	製造例２	製造例３	製造例４	製造例５
重合温度（℃）	85.2	82.1	83.9	83.4	84.4
触媒注入量（ｇ／ｈ）	1.87	2.25	1.5	1.21	1.18
水素注入量（ｇ／ｈ）	1.12	0.85	2.53	0.57	2.35
１－ヘキセン注入量（ｋｇ／ｈ）	1.57	1.55	1.54	1.33	1.64
水素／エチレンの濃度（%）比	0.03	0.03	0.05	0.03	0.05
１－ヘキセン／エチレンの濃度（%）比	1.32	1.23	1.37	1.17	1.47
時間当たりの生産量（ｋｇ／ｈ）	6.45	7.14	5.67	6.19	5.63
触媒注入量（ｇ／ｈ）	85.2	82.1	83.9	83.4	84.4

【００９３】

比較例１～２

比較のために、ハンファソリューション社製の直鎖状低密度ポリエチレンＭ１８１０ＨＮ（密度０．９１８０ｇ／ｃｍ^3、溶融指数１．０ｇ／１０分；比較例１）とＭ２０１０ＥＮ（密度０．９２００ｇ／ｃｍ^3、溶融指数１．０ｇ／１０分；比較例２）を用いた。

【００９４】

試験例

前記実施例のオレフィン系重合体の物性を下記のような方法および基準に従って測定した。その結果を下記表２に示した。

【００９５】

（１）密度（ｄｅｎｓｉｔｙ）
ＡＳＴＭ Ｄ１５０５に準じて測定した。
【００９６】
（２）溶融指数（ｍｅｌｔ ｉｎｄｅｘ）および溶融指数比（ｍｅｌｔ ｆｌｏｗ ｒａｔｉｏ；ＭＦＲ）
ＡＳＴＭ Ｄ１２３８に準じて、１９０℃で、２１．６ｋｇの荷重と２．１６ｋｇの荷重でそれぞれ溶融指数を測定し、その比（$MI_{21.6}$／$MI_{2.16}$）を求めた。
【００９７】
（３）共単量体分布勾配（ＣＤＳ）
１７０℃で、ゲル浸透クロマトグラフィー－ＦＴＩＲ（ＧＰＣ－ＦＴＩＲ）を用いて測定した。
【００９８】
【表２】

	単位	実施例１	実施例２	実施例３	実施例４	実施例５	比較例１	比較例２
密度	ｇ／ｃｍ^3	0.9188	0.9191	0.9191	0.9186	0.9197	0.9202	0.9178
溶融指数	ｇ／１０分	1.21	0.91	0.91	1.04	0.99	1.08	1.00
ＭＦＲ	－	20.1	21.0	21.0	20.1	22.0	16.11	33.24
Ｍｗ	ｇ／モル	200,363	198,243	198,243	199,661	199,178	200,729	169,034
Ｍｗ／Ｍｎ	－	1.88	2.2	2.2	2.07	2.23	2.12	2.52
ＣＤＳ	－	5.04	5.57	9.05	3.64	11.3	1.26	0.211

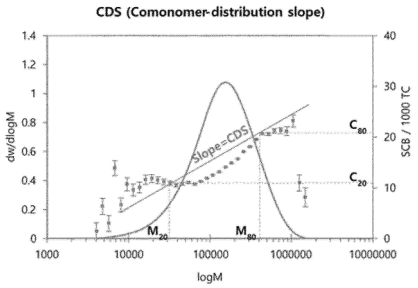
【００９９】
実施例１～５と比較例１～２それぞれの樹脂を、４０mmのブローフィルム押出機（４０mmΦスクリュー、７５mmΦダイ、２mmダイギャップ）を介して、厚さ５０μmのフィルムに製造した。この際、押出条件は、Ｃ１／Ｃ２／Ｃ３／Ａ／Ｄ１／Ｄ２＝１６０／１６５／１７０／１７５／１８０／１８０℃、スクリュー速度６０ｒｐｍ、ブローアップ比（ｂｌｏｗ－ｕｐ ｒａｔｉｏ；ＢＵＲ）２に固定した。
前記実施例と比較例のオレフィン系重合体フィルムの物性を下記のような方法および基準に従って測定した。その結果を下記表３に示した。
【０１００】
（４）落下衝撃強度
落下衝撃強度は、厚さ５０μmのフィルムを固定した後、直径３８．１０±０．１３mmの重りを０．６６±０．０１mの高さから落下させるＡＳＴＭ Ｄ１７０９（Ａ）方法に準じて測定した。
【０１０１】
（５）ヘイズ（ｈａｚｅ）
厚さ５０μmの規格にフィルムを成形し、ＡＳＴＭ Ｄ１００３に準じて測定した。この際、１試験片当たりに５回測定し、その平均値を取った。
【０１０２】
【表３】

	単位	実施例１	実施例２	実施例３	実施例４	実施例５	比較例１	比較例２
落下衝撃強度	ｇ	1,300	1,390	1,390	1,495	1,440	1,015	650
ヘイズ	％	5.43	5.99	5.99	5.99	7.18	8.72	4.66

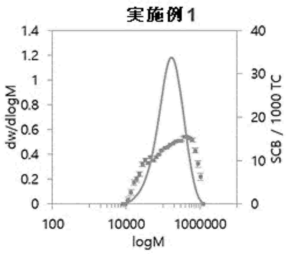
【産業上の利用可能性】
【０１０３】
本発明の具体例によるオレフィン系重合体は、加工性に優れ、それにより製造されるオレフィン系重合体フィルム、具体的に直鎖状低密度ポリエチレンフィルムは、機械的強度、特に落下衝撃強度に優れる。

【図面】

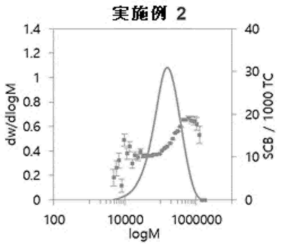
【図１】



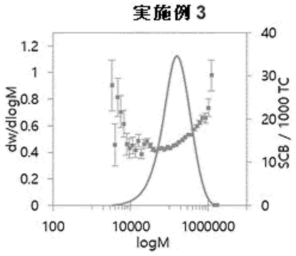
【図２】



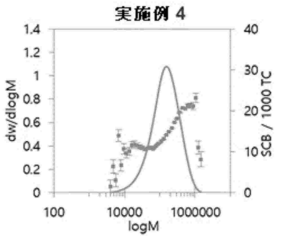
【図３】



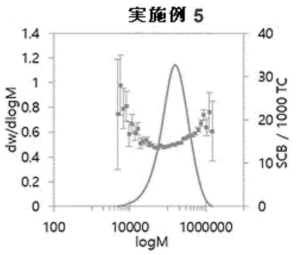
【図４】



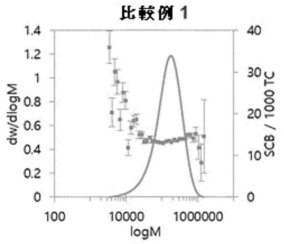
【図５】



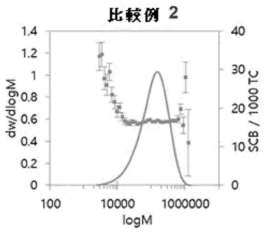
【図６】



【図７】


比較例１
dw/dlogM
SCB / 1000 TC
logM
100
10000
1000000
0
0.2
0.4
0.6
0.8
1
1.2
1.4
10
20
30
40

【図８】


比較例 2
dw/dlogM
SCB / 1000 TC
logM
100
10000
1000000
0
0.2
0.4
0.6
0.8
1
1.2
1.4
10
20
30
40

フロントページの続き

(72)発明者　キム スン ドン
大韓民国 デジョン ３４１２８ ユソン－グ ガジョン－ロ ７６ ハンファ ソリューションズ アールアンドディー センター
(72)発明者　ジョン ウィ ガプ
大韓民国 デジョン ３４１２８ ユソン－グ ガジョン－ロ ７６ ハンファ ソリューションズ アールアンドディー センター
(72)発明者　パク ジョン ヒュン
大韓民国 デジョン ３４１２８ ユソン－グ ガジョン－ロ ７６ ハンファ ソリューションズ アールアンドディー センター
(72)発明者　パク ヒェ ラン
大韓民国 デジョン ３４１２８ ユソン－グ ガジョン－ロ ７６ ハンファ ソリューションズ アールアンドディー センター
(72)発明者　ソ ジュンホ
大韓民国 デジョン ３４１２８ ユソン－グ ガジョン－ロ ７６ ハンファ ソリューションズ アールアンドディー センター
(72)発明者　リム ソンジェ
大韓民国 デジョン ３４１２８ ユソン－グ ガジョン－ロ ７６ ハンファ ソリューションズ アールアンドディー センター
(72)発明者　ジョ ジソン
大韓民国 デジョン ３４１２８ ユソン－グ ガジョン－ロ ７６ ハンファ ソリューションズ アールアンドディー センター

審査官　仁科 努

(56)参考文献
特開２０２０－１１７６７８（ＪＰ，Ａ）
特表２００７－５１８８７１（ＪＰ，Ａ）
特表２０１６－５０４４４２（ＪＰ，Ａ）
国際公開第２０２０／０８０７４４（WO，Ａ１）
米国特許出願公開第２００５／０１５９３００（ＵＳ，Ａ１）
特開２０１５－１１３２８２（ＪＰ，Ａ）
特表２０２２－５０５０７８（ＪＰ，Ａ）
国際公開第２０２０／０８０７４５（WO，Ａ１）
特開２００４－１４９７６０（ＪＰ，Ａ）
特表２０２１－５１７６０４（ＪＰ，Ａ）
特開２００３－０９６１２５（ＪＰ，Ａ）
特表２０１７－５０５３７０（ＪＰ，Ａ）
特表２０２２－５０５０７２（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野　(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０８Ｆ ２１０／１６
Ｃ０８Ｆ　４／６５９２
Ｃ０８Ｆ　４／０２