

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2023年3月2日(02.03.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/026838 A1

(51) 国際特許分類:

C08F 10/06 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/030274

(22) 国際出願日: 2022年8月8日(08.08.2022)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2021-135437 2021年8月23日(23.08.2021) JP

(71) 出願人: 日本ポリプロ株式会社 (JAPAN POLYPROPYLENE CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 伊藤 正顕(ITO, Masaaki); 〒5100848 三重県四日市市東邦町1番地 日本ポリプロ株式会社内 Mie (JP). 篠崎 潤(SHINOZAKI, Jun); 〒5100848 三重県四日市市東邦町1番地 日本ポリプロ株式会社内 Mie (JP). 滝沢 美織(TAKIZAWA, Miori); 〒5100848 三重県四日市市東邦町1番地 日本ポリプロ株式会社内 Mie (JP). 中野 正人(NAKANO, Masato); 〒5100848 三重県四日市市東邦町1番地 日本ポリケム株式会社内 Mie (JP).

(74) 代理人: 岸本 達人, 外(KISHIMOTO, Tatsuhito et al.); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目16番10号 オークビル京橋3階 東京セントラル特許事務所内 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ,

BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: BRANCHED PROPYLENE-BASED POLYMER

(54) 発明の名称: 分岐状プロピレン系重合体

(57) Abstract: Provided is a branched propylene-based polymer which retains melt tension necessary for molding and nevertheless has excellent spreadability during melting. The branched propylene-based polymer has the following properties (1), (2), and (3). Property (1): A multi-branching index (MBI) of 0.45-1.00. Property (2): A strain hardening index (SHI@1s⁻¹) at 1.0 /sec strain rate (dε/dt) of 0.70-3.00. Property (3): A maximum winding rate (MaxDraw) at 230 °C and a melt flow rate (MFR) satisfy a relationship represented by expression (1-1). Expression (1-1): MaxDraw > 112 × log(MFR)+30

(57) 要約: 成形加工に必要な溶融張力を保持しながら、溶融時の延展性に優れる分岐状プロピレン系重合体を提供する。下記特性(1)、(2)及び(3)を有する、分岐状プロピレン系重合体。特性(1): 多分岐指数(MBI)が0.45以上、1.00以下である。特性(2): 歪速度(dε/dt)が1.0/秒での歪硬化度(SHI@1s⁻¹)が0.70以上、3.00以下である。特性(3): 230°Cでの最高巻取速度(MaxDraw)とメルトフローレート(MFR)とが下記式(1-1)で示される関係を満たす。(MaxDraw) > 112 × log(MFR) + 30 ... 式(1-1)



WO 2023/026838 A1

明 細 書

発明の名称：分岐状プロピレン系重合体

技術分野

[0001] 本発明は、分岐状プロピレン系重合体に関する。

背景技術

[0002] 近年、ポリプロピレンに分岐構造を導入することにより、比較的高い溶融張力の素材が求められるシート成形、ブロー成形、熱成形、発泡成形等への適性を高める検討が多く行われている。

最近になって、ポリプロピレンに分岐構造を導入する手法としては、主としてメタロセン触媒を利用したマクロマー共重合法が提案されている。マクロマー共重合法による分岐状ポリプロピレンは、電子線等を照射することにより分岐構造が導入されたポリプロピレンと比べて、架橋反応に起因するゲルの発生が少ないなどの利点がある。

[0003] そのようなマクロマー共重合法としては、例えば、重合第一段階（マクロマー合成工程）で、特定の触媒と特定の重合条件により末端にビニル構造をもつプロピレンマクロマーを製造し、重合第二段階（マクロマー共重合工程）で、特定の触媒と特定の重合条件によりプロピレンとプロピレンマクロマーとの共重合を行う方法が提案されていて、得られる分岐状ポリプロピレンは、溶融強度や溶融張力が高くなることが示されている（例えば、特許文献1及び2参照）。

また、特定のメタロセン触媒を用いて、マクロマー合成工程とマクロマー共重合工程とを同時に行う単段重合法も提案されていて、得られる分岐状ポリプロピレンは改良された溶融強度を示すことが示されている（例えば、特許文献3参照）。

また、特定の2種のメタロセン化合物を含む触媒、具体的には、 $\text{rac-SiMe}_2[2\text{-Me-4-Ph-Ind}]_2\text{ZrCl}_2$ と $\text{rac-SiMe}_2[2\text{-Me-4-Ph-Ind}]_2\text{HfCl}_2$ 等のメタロセン化合物と、メチ

ルアルミノキサン（MAO）を担持したシリカとを組み合わせた触媒を用いて、多段重合する方法が提案されていて、得られた分岐状ポリプロピレンは比較的高い溶融張力を示すことが報告されている（特許文献4参照）。

また、特定のメタロセン化合物とイオン交換性層状珪酸塩とを含む触媒を用いる方法が考案されていて、得られる分岐状ポリプロピレンは分子量分布が広く分岐量の多いこと、及び溶融張力がよいことが報告されている（特許文献5参照）。

[0004] また、特定の複数のメタロセン化合物を含む触媒を用いて、溶融張力の測定における歪硬化度（ λ_{max} ）が2.0以上のプロピレン系重合体を製造する方法が考案されていて、得られた分岐状ポリプロピレンは溶融張力がよいことが報告されている（特許文献6参照）。

[0005] さらに、特許文献7は、単一のメタロセン触媒を多孔度の非常に低いシリカに担持した触媒を用いてプロピレンを重合することにより、特定の分岐度の短鎖分岐と、比較的多い量の非晶領域を導入することにより、機械的特性と製造特性の間のより良いバランスを持つ分岐状ポリプロピレンが得られることを開示している。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特表2001-525460号公報
特許文献2：特開平10-338717号公報
特許文献3：特表2002-523575号公報
特許文献4：特開2001-64314号公報
特許文献5：特開2007-154121号公報
特許文献6：特開2009-57542号公報
特許文献7：特表2009-542872号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら上記特許文献 1 乃至 6 に開示されているマクロマー共重合法により得られる分岐状ポリプロピレンは、溶融張力は高く、シート成形、ブロー成形、熱成形、発泡成形等への適性は高められているものの、溶融体の延展性が優れないという問題がある。

また特許文献 7 に開示されている方法により得られる分岐状ポリプロピレンは、非結晶領域の含量を多くすることで機械的特性はよくなるが、速い歪速度での歪硬化度 ($SHI @ 1 \text{ 秒}^{-1}$) はそれほど高くないため、各種成形時の成形性を十分に満足できるものではなかった。

[0008] 本発明の目的は、成形加工に必要な溶融張力を保持しながら、溶融時の延展性に優れる分岐状プロピレン系重合体を提供することである。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明により提供される分岐状プロピレン系重合体は、下記特性 (1)、(2) 及び (3) を有することを特徴とする。

特性 (1) : 多分岐指数 (MBI) が 0.45 以上、1.00 以下である。

特性 (2) : 歪速度 ($d\epsilon / dt$) が 1.0 / 秒での歪硬化度 ($SHI @ 1 \text{ s}^{-1}$) が 0.70 以上、3.00 以下である。

特性 (3) : 230℃での最高巻取速度 ($Max Draw$) とメルトフローレート (MFR) とが下記式 (1-1) で示される関係を満たす。

$$(Max Draw) > 112 \times \log(MFR) + 30 \quad \dots$$

式 (1-1) ここで多分岐指数 (MBI) とは、歪速度 ($d\epsilon / dt$) が 0.01 / 秒から 1.0 / 秒での歪硬化度 (SHI) を求め、横軸に歪速度の対数 ($\log(d\epsilon / dt)$)、縦軸に歪速度が 0.01 / 秒から 1.0 / 秒での歪硬化度 (SHI) をプロットした場合の傾きである。

また、歪硬化度 (SHI) とは、温度 180℃、予め定められた一つの歪速度 ($d\epsilon / dt$) での伸長粘度の測定において、ヘンキー歪 (ϵ) が 1 から 3 の間の区間における、横軸にヘンキー歪 (ϵ) の対数 ($\log(\epsilon)$)、縦軸に伸長粘度 (ηE) の対数 ($\log(\eta E)$) をプロットした場合の

傾きである。

230℃での最高巻取速度 (Max Draw) とは、樹脂温度：230℃、キャピラリー：直径2.0mm、長さ40mm、シリンダー径：9.55mm、シリンダー押出速度：20mm/分の条件で、樹脂を紐状に押し出して、ローラーに巻き取りながら、加速度1.8cm/s²で巻取速度を4.0m/分から200.0m/分まで上げていったときの紐状物が破断する直前の巻取速度 (単位：m/分) である。

メルトフローレート (MFR) とは、温度230℃、2.16kg荷重で測定するメルトフローレート (MFR) (単位：g/10分) である。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、成形加工に必要な溶融張力を保持しながら、溶融時の延展性に優れる分岐状プロピレン系重合体が提供される。

図面の簡単な説明

[0011] [図1A]図1Aは、分岐状プロピレン系重合体が、分子量分布の高分子量領域に分岐鎖長が短い分岐を多数有する場合に、分子鎖の絡み合い点がそれほど多く出現しないことを説明する模式図である。

[図1B]図1Bは、分岐状プロピレン系重合体が、分子量分布の高分子量領域に分岐鎖長が長い分岐を多数有する場合に、分子鎖の絡み合い点が多数出現することを説明する模式図である。

[図2]図2は、歪硬化度 (SHI) を求めるためのプロット図の一例である。

[図3]図3は、多分岐指数 (MBI) を求めるためのプロット図の一例である。

[図4]図4は、GPCにおけるクロマトグラムのベースラインと区間を説明する図である。

[図5]図5は、横軸にMFR (MFR 230℃、2.16kg荷重) の対数 log (MFR) をとり、縦軸に230℃における最高巻取速度 (Max Draw) をとり、各実施例及び比較例で得られた分岐状プロピレン系重合体のデータをプロットしたグラフである。

[図6]図6は、横軸に230℃における溶融張力(MT)の対数log(MT)をとり、縦軸に230℃における最高巻取速度(Max Draw)をとり、各実施例及び比較例で得られた分岐状プロピレン系重合体のデータをプロットしたグラフである。

[図7]図7は、横軸にMFR(MFR 230℃、2.16kg荷重)をとり、縦軸に多分岐指数(MBI)をとり、各実施例及び比較例で得られた分岐状プロピレン系重合体のデータをプロットしたグラフである。

発明を実施するための形態

[0012] 本発明者らは、分岐状プロピレン系重合体の延展性を向上させるためには、分岐状プロピレン系重合体の分子量分布の高分子量領域に、緩和時間が長いものの極端に長くはならない成分を含有させることが好ましいのではないかと設計思想を見出した。当該設計思想に基づき、従来の分岐状プロピレン系重合体の分岐鎖長と比べて分岐鎖長が短い分岐鎖が、一分子当たりにも多数導入された分子構造を有する多分岐分子を含有させるように分岐状プロピレン系重合体を合成したところ、延展性が向上した分岐状プロピレン系重合体を得ることに成功した。

図1Aに示すように、分岐状プロピレン系重合体が、分子量分布の高分子量領域に分岐鎖長が短い分岐を多数有する多分岐分子を含有する場合には、当該分岐状プロピレン系重合体に歪が生じたときに、分子鎖の絡み合い点が適度な数だけ出現し、ある程度短い緩和時間を持つ成分が多く、極端に長い緩和時間を持つ成分は少ない緩和時間分布を示すため、分子鎖の絡み合い点を起点とする局所的な配向結晶化が起こりにくくなり、配向結晶化の不均一性を抑制することが可能になるため、延展性が向上すると考えられる。

これに対し、図1Bに示すように、分岐状プロピレン系重合体の高分子量領域に分岐鎖長が長すぎる分岐を多数有する多分岐分子を含有する場合には、当該分岐状プロピレン系重合体に歪が生じたときに分子鎖の絡み合い点が多数出現するため、緩和しない成分又は緩和時間が長い成分が多く存在し、重合体中の多数箇所で分子鎖の絡み合い点を起点として、局所的に配向結晶

化が進行するために、配向結晶化が不均一になり、延展性が劣ると考えられる。

すなわち、本発明の分岐状プロピレン系重合体は、一方では分子量分布の高分子量領域に比較的短い長鎖分岐を多数導入するという設計思想に従う分子構造を有すると推定され、他方では以下に述べる特性値を有しており、成形加工に必要な溶融張力を保持しながら、溶融時の延展性に優れたものである。

以下、本発明を詳細に説明する。なお、本明細書において数値範囲を示す「～」とは、その前後に記載された数値を下限値及び上限値として含む意味で使用される。

本発明において対数は常用対数の意味、すなわち底を10として表示される。

また本発明において「延展性」とは樹脂が溶融状態において広く薄く均一に、又は細く長く均一に伸びることができる性質を意味する。

[0013] 1. 本発明の分岐状プロピレン系重合体

本発明の分岐状プロピレン系重合体は、下記特性(1)、(2)及び(3)を有し、好ましくは下記特性(4)～(12)の一つ以上をさらに有する。

多分岐指数(MBI)は、溶融樹脂の延展性の程度を知るための指標として用いることができ、歪硬化度(SHI)は、溶融樹脂の溶融張力の程度を知るための指標として用いることができる。MaxDrawとMFRとの関係式は、流動性見合いの延展性の指標として用いることができる。本発明においては、特性(1)で規定する多分岐指数(MBI)及び特性(2)で規定する歪硬化度(SHI)をそれぞれ一定範囲に特定し、MaxDrawとMFRが特性(3)で規定する式(1-1)を満たすようにすることにより、成形加工に必要な溶融張力を保持しながら、溶融時の延展性に優れた分岐状プロピレン系重合体が提供される。

[0014] 特性(1)：

本発明の分岐状プロピレン系重合体は、多分岐指数（MBI）が0.45以上、1.00以下である。

ここで多分岐指数（MBI）とは、歪速度（ $d\varepsilon/dt$ ）が0.01/秒から1.0/秒での重合体の歪硬化度（SHI）を求め、横軸に歪速度の対数（ $\log(d\varepsilon/dt)$ ）、縦軸に歪速度が0.01/秒から1.0/秒での歪硬化度（SHI）をプロットした場合の傾きである。

重合体の歪硬化度は、歪速度（ $d\varepsilon/dt$ ）によって変化する。多分岐指数（MBI）は、歪硬化度（SHI）の歪速度（ $d\varepsilon/dt$ ）に対する依存性を示す。多分岐指数（MBI）の値が大きいほど、歪硬化度（SHI）が歪速度（ $d\varepsilon/dt$ ）の増加につれて大きく増加することを意味する。

[0015] また、歪硬化度（SHI）とは、温度180℃、予め定められた一つの歪速度（ $d\varepsilon/dt$ ）での重合体の伸長粘度の測定において、ヘンキー歪（ ε ）が1から3の間の区間における、横軸にヘンキー歪（ ε ）の対数（ $\log(\varepsilon)$ ）、縦軸に伸長粘度（ ηE ）の対数（ $\log(\eta E)$ ）をプロットした場合の傾きである。

歪硬化度（SHI）は、重合体に所定の歪速度（ $d\varepsilon/dt$ ）で歪を与えていく場合における当該重合体の歪硬化性を示す。所定の歪速度（ $d\varepsilon/dt$ ）における歪硬化度（SHI）が大きい重合体は、当該重合体にその所定の歪速度（ $d\varepsilon/dt$ ）で歪を与えていったときに、歪が緩和せず歪量の増大とともに伸長粘度が増大する。

[0016] （伸長粘度の測定方法および各歪速度（ $d\varepsilon/dt$ ）における歪硬化度（SHI）の算出と、多分岐指数（MBI）の算出）

歪硬化度（SHI）および多分岐指数（MBI）は、例えば、Polymer, Vol. 42, p. 8663（2001）に記載されているような測定機器及び測定方法による一軸伸長粘度の測定によって求めることができる。本発明において、各歪速度（ $d\varepsilon/dt$ ）における歪硬化度（SHI）は、以下の測定及び方法により測定することができる。

・装置：Rheometrics社製 Ares

- ・ 治具：ティーエーインスツルメント社製 Extentional Viscosity Fixture
- ・ 測定温度：180℃
- ・ 歪速度：1.0/秒、0.1/秒、0.01/秒
- ・ 試験片の作製：プレス成形して18mm×10mm、厚さ0.7mmのシートを作製する。

[0017] 図2は、歪硬化度（SHI）を求めるためのプロット図の一例である。上記の測定方法により、予め定められた一定の歪速度（ $d\varepsilon/dt$ ）で伸長粘度（ ηE ）の時間変化データを取得し、測定データを、横軸にヘンキー歪（ ε ）の対数（ $\log(\varepsilon)$ ）、縦軸に伸長粘度（ ηE ）の対数（ $\log(\eta E)$ ）をとったグラフ上にプロットし、ヘンキー歪（ ε ）が1と3の2点を通る直線の傾きを、測定条件の歪速度（ $d\varepsilon/dt$ ）における歪硬化度（SHI）とする。

図3は、多分岐指数（MBI）を求めるためのプロット図の一例である。上記の測定方法により、歪速度（ $d\varepsilon/dt$ ）が0.01/秒から1.0/秒の範囲で複数の歪速度における歪硬化度（SHI）を測定し、各歪速度における歪硬化度（SHI）を、横軸に歪速度の対数（ $\log(d\varepsilon/dt)$ ）、縦軸に歪硬化度（SHI）をとったグラフ上にプロットし、歪速度が0.01/秒から1.0/秒の範囲におけるプロットの近似直線の傾きを、多分岐指数（MBI）とする。図3の例では、 $SHI @ 0.01 s^{-1}$ 、 $SHI @ 0.1 s^{-1}$ 、 $SHI @ 1.0 s^{-1}$ の3点のプロットを最小二乗法により直線で近似した場合の傾きを多分岐指数（MBI）とした。

[0018] 一般的に、重合体中に緩和時間が長い成分が多く存在するほど、当該重合体は遅い歪速度でも大きな歪硬化性を示す。重合体の緩和時間は、分子量や分岐の有無、分岐の量、分岐鎖の長さといったポリマー分子の構造に依存する。

特に分岐状プロピレン系重合体の場合には、分岐鎖長が長いほど緩和時間が長くなる。

分岐状プロピレン系重合体が有する分岐鎖長が非常に長い場合には、分岐状プロピレン系重合体の緩和時間が非常に長いため、歪速度が遅い場合でも高い歪硬化性を発現する。

一方、分岐鎖長が短い場合には、分岐状プロピレン系重合体の緩和時間が短いため、速い歪速度では分岐状プロピレン系重合体は緩和せず高い歪硬化性を示すが、遅い歪速度では分岐状プロピレン系重合体は緩和し歪硬化性は低下する。

そのため、高分子集合体としての分岐状プロピレン系重合体は、緩和時間が長い成分と緩和時間が短い成分の組み合わせ、及び、それぞれの成分の含有割合によって歪速度に対する歪硬化度の依存性、すなわち多分岐指数（MBI）が異なってくる。

分岐状プロピレン系重合体中に緩和しない成分又は緩和時間が長い成分が多く存在する場合には、重合体中の多数箇所で、分子鎖の絡み合い点を起点として、局所的に配向結晶化が進行するために、配向結晶化が不均一になるため、延展性が劣ると考えられる。

これに対し、分岐状プロピレン系重合体が、分子量分布の高分子量領域に分岐鎖長が短い分岐を1分子当たり多数有する多分岐分子を多く含んでいる場合には、ある程度短い緩和時間を持つ成分が多く、極端に長い緩和時間を持つ成分は少ない緩和時間分布を示すため、分子鎖の絡み合い点を起点とする局所的な配向結晶化が起こりにくくなり、配向結晶化の不均一性を抑制することが可能になるため、延展性が向上すると考えられる。

[0019] 本発明の分岐状プロピレン系重合体は、熔融時の延展性を優れたものとするために、分岐状プロピレン系重合体の多分岐指数（MBI）の下限を、0.45以上とし、好ましくは0.46以上とし、より好ましくは0.47以上とし、さらに好ましくは0.48以上とする。また、本発明の分岐状プロピレン系重合体は、歪硬化度の歪速度依存性を抑制することによって熔融張力の安定性を得るために、多分岐指数（MBI）の上限を、1.00以下とし、好ましくは0.80以下とし、さらに好ましくは0.60以下とする。

一方で、温度 230°C 、 2.16 kg 荷重で測定するメルトフローレート（MFR）が大きい本発明の分岐状プロピレン系重合体においては、溶融張力が比較的小さくても成形加工が可能であるため、多分岐指数（MBI）が大きくても成形加工する際の延展性と溶融張力のバランスが良好になりやすい。例えば、MFRが $4.5\text{ g}/10\text{ 分}$ 以上である本発明の分岐状プロピレン系重合体は、流動性見合いの延展性及び溶融張力見合いの延展性に優れる点から、多分岐指数（MBI）が 0.60 超過、 1.00 以下であることが好ましく、 0.60 超過、 0.90 以下であることがより好ましい。一方、MFRが $4.5\text{ g}/10\text{ 分}$ 未満である本発明の分岐状プロピレン系重合体は、流動性見合いの延展性及び溶融張力見合いの延展性に優れる点から、多分岐指数（MBI）が 0.45 以上、 0.60 以下であることが好ましい。

分岐状プロピレン系重合体の多分岐指数（MBI）を、 0.45 以上、 1.00 以下としたことによって、速い歪速度（ $1.0/\text{秒}$ ）では緩和せず歪硬化度（SHI@ $1.0/\text{秒}$ ）は大きい、遅い歪速度（ $0.01/\text{秒}$ ）では緩和するようになり歪硬化度（SHI@ $0.01/\text{秒}$ ）が小さい。したがって、本発明の分岐状プロピレン系重合体は、ある程度短い緩和時間を持つ成分が多く、極端に長い緩和時間を持つ成分は少ない緩和時間分布を示すため、優れた延展性を有する。

分岐状プロピレン系重合体が、下記特性（2）に規定する特定範囲の歪硬化度（SHI@ 1 s^{-1} ）を有しているとしても、多分岐指数（MBI）が小さすぎる場合には、歪硬化度（SHI）の歪速度依存性が小さすぎるため、例えば歪速度が 0.01 秒 や 0.1 秒 のような遅い歪速度においても歪速度 1 秒 における歪硬化度（SHI@ 1 s^{-1} ）とそれほど差がない大きな歪硬化度を示す。したがって、この場合には、当該分岐状プロピレン系重合体は緩和時間が長い成分を多く含んでおり、延展性が悪く、特に、流動性見合い又は溶融張力見合いの延展性が悪化しやすい。

一方、分岐状プロピレン系重合体が、下記特性（2）に規定する特定範囲の歪硬化度（SHI@ 1 s^{-1} ）を有しているとしても、多分岐指数（MBI

）が1.0超の場合には、歪硬化度（SHI）の歪速度依存性が大きすぎるため、歪速度がわずかに変化するだけで歪硬化度が変化し、溶融張力が不安定となりやすい。したがって、この場合には、当該分岐状プロピレン系重合体を成形するときに、成形不良が発生する、成形工程の条件管理が難しくなるなどの問題がある。

[0020] 歪硬化度と、歪硬化度の歪速度依存性で示される多分岐指数（MBI）は、分岐状プロピレン系重合体において、分岐鎖の量や分岐鎖の長さを制御することで、調整することができる。

例えば、マクロマー合成工程におけるマクロマーの分子量の大小が、分岐鎖の長さの大小に相関する。

そこで、主にマクロマーの合成に寄与するメタロセン錯体と主にプロピレンとマクロマーとの共重合に寄与するメタロセン錯体との組み合わせにおいて、マクロマーの合成に寄与するメタロセン錯体の選択によって、マクロマーの分子量の大小を調整できる。具体的には、メタロセンのインデン骨格の2位および4位の位置に適当な置換基を導入することによって、マクロマーの分子量の大小を調整することができる。

このほかにも、マクロマーは成長鎖末端から β 水素脱離を経て生成するが、重合温度を上げることにより、プロピレンの挿入成長反応に対して相対的に β 水素脱離反応を早くすることでマクロマーの分子量を下げることができる。

また分岐量に関しては、プロピレンとマクロマーとの共重合工程におけるプロピレンとマクロマーとの比率の大小が、分岐鎖の量の大小に相関する。具体的には、マクロマーの合成に寄与するメタロセン錯体の活性と主にプロピレンとマクロマーとの共重合に寄与するメタロセン錯体の活性の選択によって、マクロマーの取り込み量の大小を調整できる。

その他の方法としては、マクロマーの合成に寄与するメタロセン錯体の使用量と、主にプロピレンとマクロマーとの共重合に寄与するメタロセン錯体の使用量の選択によって、マクロマーの取り込み量の大小を調整できる。

[0021] 特性（２）：

本発明の分岐状プロピレン系重合体は、歪速度（ $d\varepsilon/dt$ ）が 1.0 ／秒での歪硬化度（ $SHI@1s^{-1}$ ）が 0.70 以上、 3.00 以下である。

ここで、 1.0 ／秒での歪硬化度（ $SHI@1s^{-1}$ ）とは、温度 $180^{\circ}C$ 、歪速度（ $d\varepsilon/dt$ ）が 1.0 ／秒での伸長粘度の測定において、ヘンキー歪（ ε ）が 1 から 3 の間の区間における、横軸にヘンキー歪（ ε ）の対数（ $\log(\varepsilon)$ ）、縦軸に伸長粘度（ ηE ）の対数（ $\log(\eta E)$ ）をプロットした場合の傾きである。

溶融張力を増加させて成形性を向上させるとともに、延展性を向上させる観点から、本発明の分岐状プロピレン系重合体は、伸長粘度の測定における歪硬化度（ $SHI@1s^{-1}$ ）の下限が 1.00 以上であることが好ましく、 1.30 以上であることがさらに好ましく、 1.60 以上であることがよりさらに好ましく、一方、歪硬化度（ $SHI@1s^{-1}$ ）の上限は、 2.50 以下であることが好ましく、 2.00 以下であることがさらに好ましく、 1.80 以下であることがよりさらに好ましい。

分岐状プロピレン系重合体は、速い歪速度で歪硬化度（ $SHI@1s^{-1}$ ）がある程度大きい場合には、速い歪速度で緩和しない成分が当該重合体中に存在することにより伸長粘度が大きくなる傾向がある。そのため、速い歪速度で歪硬化性を持たない直鎖状の重合体や、 MFR が同程度で歪硬化度（ $SHI@1s^{-1}$ ）が小さい重合体とくらべて、伸長粘度が高くなるために溶融張力が増加する結果、成形性がよくなる。かかる観点から、本発明の分岐状プロピレン系重合体は、歪硬化度（ $SHI@1s^{-1}$ ）を 0.70 以上とする。

一方、分岐状プロピレン系重合体は、速い歪速度で歪硬化度（ $SHI@1s^{-1}$ ）が大きすぎると、緩和しない成分又は緩和が長い成分が多いため、分子鎖の絡み合い点を起点として配向結晶化が局所的に進行してしまい、延展性が悪化してしまうという問題が生じる。かかる観点から、本発明の分岐状プロピレン系重合体は、歪硬化度（ $SHI@1s^{-1}$ ）を 3.00 以下とする。

。

[0022] 特性（３）：

本発明の分岐状プロピレン系重合体は、 230°C での最高巻取速度（ Max Draw ）とメルトフローレート（ MFR ）とが下記式（１－１）で示される関係を満たし、更に下記式（１－２）で示される関係を満たすことが好ましい。また、下記式（１－３）で示される関係を満たすものであってよく、下記式（１－４）で示される関係を満たすものであってもよい。

$$(\text{Max Draw}) > 112 \times \log(\text{MFR}) + 30 \quad \dots$$

$$\text{式（１－１）} \quad (\text{Max Draw}) > 112 \times \log(\text{MFR}) + 51$$

$$\dots \text{式（１－２）}$$

$$(\text{Max Draw}) < 112 \times \log(\text{MFR}) + 150 \quad \dots$$

$$\text{式（１－３）}$$

$$(\text{Max Draw}) < 112 \times \log(\text{MFR}) + 120 \quad \dots$$

$$\text{式（１－４）}$$

ここで、 230°C での最高巻取速度（ Max Draw ）とは、樹脂温度 230°C で、下記の条件で樹脂を紐状に押し出して、ローラーに巻き取りながら、加速度 1.8 cm/s^2 で巻取速度を 4.0 m/分 から 200.0 m/分 まで徐々に上げていったときの紐状物が破断する直前の巻取速度（単位： m/分 ）である。

・キャピラリー：直径 2.0 mm 、長さ 40 mm

・シリンダー径： 9.55 mm

・シリンダー押出速度： 20 mm/分

なお、最高巻取速度（ Max Draw ）の測定は、メルトテンションテスター（東洋精機製作所社製、製品名：キャピログラフ１Ｂ）を用いて行うことができる。

MFR は、温度 230°C 、 2.16 kg 荷重で測定するメルトフローレート（ MFR ）（単位： g/10分 ）である。

本発明において、メルトフローレート（ MFR ）は、 JIS K6921

－ 2 の「プラスチック－ポリプロピレン（P P）成形用及び押出用材料－第 2 部：試験片の作り方及び性質の求め方」に準拠して、試験条件：230℃、荷重 2.16 kgf で測定した値である。

メルトフローレート（MFR）は、重合の温度や圧力を変えるか、または、一般的な手法としては、水素等の連鎖移動剤を重合時に添加する方法により、容易に調整することができる。

[0023] 一般に流動性を高くすると延展性は優れるようになるが、溶融張力は低下するという問題があるため、成形に必要な溶融張力と、優れた延展性を両立したプロピレン系重合体であることが望まれる。上記式（1－1）又は（1－2）を満たすとは、本発明の分岐状プロピレン系重合体が、従来のプロピレン系重合体に比べて、流動性見合いの延展性に優れることを示すものである。

即ち、本発明の分岐状プロピレン系重合体と従来のものを区別するために、最高巻取速度（Max Draw）は流動性（MFR）の増加に対して正の相関がある関数と考えて、当該関数のパラメータを設定し、本発明の分岐状プロピレン系重合体の最高巻取速度（Max Draw）が、当該関数で規定される従来のプロピレン系重合体の最高巻取速度（Max Draw）よりも流動性見合いで大きいことを示す。具体的には、実施例及び比較例のデータに基づき、実施例と従来技術の比較例を区別する最高巻取速度（Max Draw）及び流動性（MFR）の値を仮定して、当該最高巻取速度（Max Draw）と流動性（MFR）との間に成立する関係式について、最小二乗法により当該関係式のパラメータを決定したものである。

本発明の分岐状プロピレン系重合体は、流動性見合いで延展性に優れていることから、成形に必要な溶融張力を保持し、流動性が低めであっても優れた延展性を示す。

なお、上記式（1－3）又は（1－4）を満たすものは、製造容易性の観点から好ましい。

[0024] 特性（4）：

本発明の分岐状プロピレン系重合体は、 230°C での最高巻取速度（ Max Draw ）と溶融張力（ MT ）とが下記式（ $2-1$ ）で示される関係を満たすことが好ましく、更に下記式（ $2-2$ ）で示される関係を満たすことがより好ましい。また、下記式（ $2-3$ ）で示される関係を満たすものであってよく、下記式（ $2-4$ ）で示される関係を満たすものであってもよい。

$$\begin{aligned} & (\text{Max Draw}) > -119 \times \log(\text{MT}) + 200 \quad \dots \\ \text{式}(2-1) \quad & (\text{Max Draw}) > -119 \times \log(\text{MT}) + 220 \\ & \dots \text{式}(2-2) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & (\text{Max Draw}) < -119 \times \log(\text{MT}) + 280 \quad \dots \\ \text{式}(2-3) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & (\text{Max Draw}) < -119 \times \log(\text{MT}) + 260 \quad \dots \\ \text{式}(2-4) \end{aligned}$$

ここで、 230°C での最高巻取速度（ Max Draw ）は、前記特性（ 3 ）で説明した通りである。

溶融張力（ MT ）とは、 230°C での最高巻取速度（ Max Draw ）の測定において、巻取速度 $4.0\text{ m}/\text{分}$ で樹脂をローラーに巻き取る際に検出される張力（単位： g ）である。すなわち、メルトテンションテスター（東洋精機製作所社製、製品名：キャピログラフ1B）を用い、樹脂温度 230°C で、下記の条件で樹脂を紐状に押し出して、ローラーに巻き取っていった時にプーリーに検出される張力を、 230°C での溶融張力（ MT ）とする。

- ・キャピラリー：直径 2.0 mm 、長さ 40 mm
- ・シリンダー径： 9.55 mm
- ・シリンダー押出速度： $20\text{ mm}/\text{分}$
- ・巻取速度： $4.0\text{ m}/\text{分}$

なお、巻取速度： $4.0\text{ m}/\text{分}$ で破断を引き起こす場合には、「溶融張力は評価できない。」とする。

上記式（ $2-1$ ）又は（ $2-2$ ）を満たすとは、本発明の分岐状プロピレン系重合体が、従来のプロピレン系重合体に比べて、溶融張力見合いで溶融

時の延展性が高いことを示すものである。

即ち、本発明の分岐状プロピレン系重合体と従来のものを区別するために、最高巻取速度 ($Max\ Draw$) は溶融張力 (MT) の増加に対して負の相関がある関数と考えて、当該関数のパラメータを設定し、本発明の分岐状プロピレン系重合体の最高巻取速度 ($Max\ Draw$) が、当該関数で規定される従来のプロピレン系重合体の最高巻取速度 ($Max\ Draw$) よりも溶融張力見合いで大きいことを示す。具体的には、実施例及び比較例のデータに基づき、実施例と従来技術の比較例を区別する最高巻取速度 ($Max\ Draw$) 及び溶融張力 (MT) の値を仮定して、当該最高巻取速度 ($Max\ Draw$) と溶融張力 (MT) との間に成立する関係式について、最小二乗法により当該関係式のパラメータを決定したものである。

なお、上記式 (2-3) 又は (2-4) を満たすものは、製造容易性の観点から好ましい。

[0025] 特性 (5) :

本発明の分岐状プロピレン系重合体は、25℃でp-キシレンに可溶となる成分の割合 (CXS) が0.5質量%未満であることが好ましい。

CXS は、分岐状プロピレン系重合体に含まれる低規則性成分および低分子量成分の割合の指標として用いる。 CXS が多すぎると、低分子量成分・低立体規則性成分が多くなり、種々の物性に影響する。

CXS は、より好ましくは0.4質量%以下、さらに好ましくは0.3質量%以下である。

CXS の下限には定めはないが、成形品の触感の観点からは、好ましくは0.1質量%以上、より好ましくは0.2質量%以上である。

[0026] 本発明において、 CXS の測定方法は、以下の通りである。

2gの試料を300mlのp-キシレン (0.5mg/mlのBHTを含む) に、130℃で溶解させ溶液とした後、25℃で48時間静置する。その後、析出物と濾液とに濾別する。濾液からp-キシレンを蒸発させ、さらに100℃で12時間減圧乾燥し、25℃のp-キシレンに溶解していた成

分を回収する。試料の質量に対する回収した成分の質量の百分率の値をCXSとする。

[0027] CXSの量を制御するためには、低分子量成分が比較的少なく立体規則性が高くなるように、触媒成分のメタロセン錯体として、架橋型のインデン錯体やアズレン錯体を選択することがよく、中でもその2位または4位の置換基の嵩高さを調整することでCXSの量を制御することが可能である。また、2つの錯体を組み合わせる場合には、高立体規則性の錯体の選択と錯体の比率を調整することで、全体のCXSの量を制御可能である。

また、触媒成分である有機アルミニウム化合物の量を増やすと、錯体の一部に配位し、変質させることにより、低分子量成分が増えたり立体規則性が低下したりする。したがって有機アルミニウム化合物の量を最適化することにより、CXSの量を制御可能である。

[0028] 特性（6）：

本発明の分岐状プロピレン系重合体は、分岐状プロピレン系重合体の分岐側鎖の数平均分子量（ M_n ）が11,000以上30,000以下であることが好ましい。

参考文献：Macromolecules, Vol. 31, p. 1335 (1998) には、アイソタクチックポリプロピレンでは絡み合い分子量が6900 g/molであることがわかったと記載されている。

また参考文献：Macromolecules, Vol. 35, p. 10062 (2002) には、プロピレン系重合体の分岐長さが7000 g/mol以下では粘弾性への影響は少ないとある。

これらの文献に照らすと、歪硬化のような粘弾性挙動の発現には、分岐鎖の長さが、ポリプロピレンの絡みあい分子量として6900～7000 g/mol以上であることが必要である。

これは、骨格炭素数に換算すると、約400以上に相当する。ここでいう骨格炭素とは、プロピレン単独、またはプロピレンとエチレンの共重合を行った場合には、メチル炭素以外の全ての炭素を意味する。また、上記モノマ

一の他にブテンを用いた場合には、メチル炭素およびエチル炭素以外の全ての炭素原子を意味する。

したがって、速い歪速度では歪硬化度が大きくなって成形に必要な溶融張力を得るために、本発明の分岐状プロピレン系重合体の分岐鎖の長さは、骨格炭素数として、好ましくは500以上（ポリプロピレン分子量換算：11,000以上）、より好ましくは600以上（ポリプロピレン分子量換算：13,000以上）、さらに好ましくは700以上（ポリプロピレン分子量換算：15,000）以上である。

また、本発明の分岐状プロピレン系重合体の分岐長さに関しては、速い歪速度では歪硬化度が大きく成形に必要な溶融張力が得られるが、遅い歪速度では十分に歪が緩和し歪硬化性が小さくなるように、骨格炭素数として、好ましくは1450以下（ポリプロピレン分子量換算：30,000以下）、より好ましくは1350以下（ポリプロピレン分子量換算：28,000以下）、さらに好ましくは1300以下（ポリプロピレン分子量換算：27,000以下）である。

[0029] ここでいうポリプロピレン分子量換算値は、厳密にはGPCで測定される分子量値とは異なるものであるが、GPCで測定される数平均分子量（ M_n ）に近似している。また、分岐状プロピレン系重合体上の分岐の長さは直接測定することはできないが、本発明の分岐状プロピレン系重合体を製造すると同条件でプロピレンを重合することにより、分岐の部分に相当するマクロマーを合成し、実施例に示す方法でGPCにより測定した当該マクロマーの数平均分子量（ M_n ）を、分岐の長さであると推測することができる。

したがって、本発明の分岐状プロピレン系重合体の分岐鎖の長さの下限は、GPCで測定される数平均分子量（ M_n ）として、好ましくは11,000以上、より好ましくは13,000以上、さらに好ましくは15,000以上である。一方、本発明の分岐状プロピレン系重合体の分岐鎖の長さの上限は、GPCで測定される数平均分子量（ M_n ）として、好ましくは30,000以下、より好ましくは28,000以下、さらに好ましくは27,0

00以下である。

[0030] (分子量の測定方法)

分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) によって数平均分子量 (M_n)、重量平均分子量 (M_w)、Q値 (M_w/M_n) として得られる。

測定法、測定機器の詳細は以下のとおりである。

- ・装置：W a t e r s社製GPC (ALC/GPC、150C)
- ・検出器：FOXBORO社製MIRAN、1A、IR検出器 (測定波長：3.42 μm)
- ・カラム：昭和電工社製AD806M/S (3本)
- ・移動相溶媒：oージクロロベンゼン (ODCB)
- ・測定温度：140℃
- ・流速：1.0 mL/分
- ・注入量：0.2 mL

試料の調製は、試料とODCB (0.5 mg/mLのジブチルヒドロキソトルエン (BHT) を含む) を、試料濃度1 mg/mLの割合で混合し、140℃で約1時間かけて溶解することにより行う。

なお、得られたクロマトグラムのベースラインと区間は、図4のように定める。

また、GPC測定で得られた保持容量から分子量への換算は、予め作成しておいた標準ポリスチレンによる検量線を用いて行う。使用する標準ポリスチレンは、何れも東ソー社製の以下の銘柄である。

銘柄：F380、F288、F128、F80、F40、F20、F10、F4、F1、A5000、A2500、A1000

各々の標品が0.5 mg/mLとなるように、ODCB (0.5 mg/mLのBHTを含む) に溶解した溶液を0.2 mL注入して、校正曲線を作成する。校正曲線は、最小二乗法で近似して得られる三次式を用いる。

分子量への換算に使用する粘度式： $[\eta] = K \times M^\alpha$ は、以下の数値を用い

る。

・ P S : $K = 1.38 \times 10^{-4}$ 、 $\alpha = 0.7$

・ P P : $K = 1.03 \times 10^{-4}$ 、 $\alpha = 0.78$

[0031] 特性（7）：

本発明の分岐状プロピレン系重合体は、温度 230°C 、 2.16 kg 荷重で測定するメルトフローレート（MFR）が $1.0\text{ g}/10\text{ 分}$ 以上、 $10.0\text{ g}/10\text{ 分}$ 以下であることが好ましい。

MFR は、溶融時の流動性を示す指標である。重合体の分子量が大きくなると MFR は小さくなり、MFR が小さすぎると溶融時の流動性が悪くなって、加熱成形が困難になる。一方、重合体の分子量が小さくなると MFR は大きくなり、MFR が大きすぎると、溶融張力の低下を引き起こす。また、MFR が大きいと、溶融時の流動性はよくなるものの、衝撃強度が低下することがある。

本発明の分岐状プロピレン系重合体の MFR は、加熱成形性の観点から、 $1.0\text{ g}/10\text{ 分}$ 以上であることが好ましく、 $2.0\text{ g}/10\text{ 分}$ 以上であることがさらに好ましい。一方、本発明の分岐状プロピレン系重合体の MFR は、溶融張力及び衝撃強度の観点から、 $10.0\text{ g}/10\text{ 分}$ 以下であることが好ましく、 $8.0\text{ g}/10\text{ 分}$ 以下であることがさらに好ましく、 $6.0\text{ g}/10\text{ 分}$ 以下であることがよりさらに好ましい。この中で特に好ましい MFR の範囲は $1.0\text{ g}/10\text{ 分}$ 以上、 $6.0\text{ g}/10\text{ 分}$ 以下である。

一方で、本発明の分岐状プロピレン系重合体においては、MFR が比較的小さい場合と比較的大きい場合で、それぞれに好ましい用途がある。例えば、本発明の分岐状プロピレン系重合体をシート状に成形加工する場合には、MFR が小さいほど、厚く成形加工するのが容易であり、MFR が大きいほど、薄く成形加工するのが容易である。そのため、本発明の分岐状プロピレン系重合体は、用途に応じて $1.0\text{ g}/10\text{ 分}$ 以上 $10.0\text{ g}/10\text{ 分}$ 以下の範囲内で MFR を調節することが好ましい。例えば、MFR が $1.0\text{ g}/10\text{ 分}$ 以上、 $4.5\text{ g}/10\text{ 分}$ 未満である本発明の分岐状プロピレン系重合

体は、比較的厚く成形加工する場合（例えばシート成形、ブロー成形、熱成形、発泡成形等）に好ましい。MFRが4.5g/10分以上、10.0g/10分以下である本発明の分岐状プロピレン系重合体は、比較的薄く成形加工する場合（例えばフィルム成形、ラミネート成形等）に好ましい。本発明の分岐状プロピレン系重合体は、上記のいずれのMFRにおいても流動見合いの延展性に優れる。

なお、MFRの測定方法は、上記特性（3）において説明した通りである。

[0032] 特性（8）：

本発明の分岐状プロピレン系重合体の分岐量に関しては、 ^{13}C -NMRを用いて重合体全体の平均値として測定することができ、3D-GPCを用いて絶対分子量（ M_{abs} ）と分岐指数（ g' ）の関係から各絶対分子量における分岐度の相対的な概略を指標として求めることができる。

本発明の分岐状プロピレン系重合体は、GPCで測定される分子量分布曲線において、重合体全量に対する分子量Mが100万以上の成分の比率（W100万）が0.070以上、0.100以下であることが好ましく、0.070以上、0.095以下であることがより好ましく、0.080以上、0.095以下であることが更に好ましい。W100万は、重合体中に含まれる高分子量成分の比率を示す指標である。W100万は、GPCで測定される積分分子量分布曲線（質量基準で全量を1に規格化）において、分子量Mが100万（ $\text{Log}(M) = 6.0$ ）以下までの積分値を、1から減じた値として定義する。

また、本発明の分岐状プロピレン系重合体は、3D-GPCで測定した絶対分子量 M_{abs} が100万における分岐指数 g' （100万）が0.80以上、0.90以下であることが好ましい。

[0033] 分岐指数 g' は、長鎖分岐構造を有するポリマーの固有粘度 $[\eta]_{br}$ と同じ分子量を有する線状ポリマーの固有粘度 $[\eta]_{lin}$ の比（ $[\eta]_{br}/[\eta]_{lin}$ ）によって与えられ、長鎖分岐構造が存在すると、1.0よりも小さな値

をとる。

定義は、例えば「Developments in Polymer Characterization-4」(J. V. Dawkins ed. Applied Science Publishers, 1983)に記載されており、当業者にとって公知の指標である。

分岐指数 g' は、例えば、下記のような光散乱計と粘度計を検出器に備えた3D-GPCを使用することによって、絶対分子量 M_{abs} の関数として得ることができる。

本発明において、3D-GPCとは、3つの検出器が接続されたGPC装置をいう。係る3つの検出器は、示差屈折計(RI)、粘度検出器(Viscometer)および多角度レーザー光散乱検出器(MALLS)である。

示差屈折計(RI)および粘度検出器(Viscometer)を装備したGPC装置として、Waters社製のAlliance GPCV2000を用いる。また、光散乱検出器として、多角度レーザー光散乱検出器(MALLS) Wyatt Technology社製のDAWN-Eを用いる。

検出器は、MALLS、RI、Viscometerの順で接続する。

移動相溶媒は、1, 2, 4-トリクロロベンゼン(BASFジャパン社製酸化防止剤Irganox 1076を0.5mg/mLの濃度で添加)である。

流量は1mL/分で、カラムは東ソー社製GMHHR-H(S)HTを2本直列に連結して用いる。

カラム、試料注入部および各検出器の温度は140℃である。

試料濃度は1mg/mLとし、注入量(サンプルループ容量)は0.2175mLである。

MALLSから得られる絶対分子量(M_{abs})、二乗平均慣性半径(R_g)およびViscometerから得られる固有粘度($[\eta]$)を求めるにあ

たっては、MALLS付属のデータ処理ソフトASTRA (version 4.73.04) を利用し、下記の文献を参考にして計算する。

参考文献：

1. Developments in Polymer Characterization, vol. 4. Essex: Applied Science; 1984. Chapter 1.
2. Polymer, 45, 6495-6505 (2004)
3. Macromolecules, 33, 2424-2436 (2000)
4. Macromolecules, 33, 6945-6952 (2000)

分岐指数 g' は、サンプルを上記 Viscometer で測定して得られる固有粘度 ($[\eta]_{br}$) と、別途、線状ポリマーを測定して得られる固有粘度 ($[\eta]_{lin}$) との比 ($[\eta]_{br} / [\eta]_{lin}$) として算出する。

[0034] ポリマー分子に長鎖分岐構造が導入されると、同じ分子量の線状ポリマー分子と比較して慣性半径が小さくなる。慣性半径が小さくなると、固有粘度が小さくなることから、長鎖分岐構造が導入されるに従い、同じ分子量の線状ポリマーの固有粘度 ($[\eta]_{lin}$) に対する分岐状ポリマーの固有粘度 ($[\eta]_{br}$) の比 ($[\eta]_{br} / [\eta]_{lin}$) は、小さくなっていく。したがって、長鎖分岐構造を有するポリマーは、分岐指数 g' ($[\eta]_{br} / [\eta]_{lin}$) が 1.0 より小さい値になり、線状ポリマーは、定義上、分岐指数 g' が 1.0 となる。

ここで、線状ポリマーとして市販のホモポリプロピレン（日本ポリプロ社製ノバテックPP（登録商標）グレード名：FY6）を用いて $[\eta]_{lin}$ を得る。線状ポリマーの $[\eta]_{lin}$ の対数は、分子量の対数と線形の関係があることは、Mark-Houwink-Sakurada 式として公知であるから、 $[\eta]_{lin}$ は低分子量側や高分子量側に適宜外挿して数値を得ることができる。

分岐指数 g' を 1.0 より小さくするには、長鎖分岐を多く導入することにより達成され、また同じ分岐数の場合には分岐鎖長を長くすることで達成でき、触媒の選択やその組み合わせおよび量比、ならびに予備重合条件を制御して重合することで可能となる。

各分岐指数 g' を上記特定の範囲内にするには、後述のように触媒の選択やその組み合わせおよび量比に加えて、重合時の水素量を適宜調整することで可能となる。

[0035] 特性（9）：

分岐状プロピレン系重合体は、示差走査熱量測定（DSC）で測定される融点（ T_m ）が 150°C 以上、 157°C 以下であることが好ましい。

分岐状プロピレン系重合体は、 T_m が高くなるほど耐熱性や剛性が向上する。したがって、 T_m は 150°C 以上であることが好ましく、より好ましくは 151°C 以上である。

一方、分岐状プロピレン系重合体は、 T_m が高すぎると、剛性が高くなりすぎ手触りなど触感が悪くなる恐れがある。したがって、 T_m は 157°C 以下であることが好ましく、より好ましくは 155°C 以下である。

ポリプロピレンの場合には、 T_m は、エチレンユニットや位置規則性欠陥が挿入することで低下する。本発明の分岐状プロピレン系重合体は、重合触媒として位置規則性欠陥の最適な錯体を選定し、複数の錯体の組み合わせを選定し、さらに重合温度や重合圧力を制御することで、 T_m を制御できる。

分岐状プロピレン系重合体の融点（ T_m ）は、次のような方法で測定することができる。セイコーインスツルメンツ社製 DSC 6200 を使用し、シート状にしたサンプル片を 5 mg アルミパンに詰め、室温から一旦 200°C まで昇温速度 $100^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で昇温し、5 分間保持した後に、 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で 20°C まで降温して、結晶化させた時の結晶最大ピーク温度（ $^{\circ}\text{C}$ ）として結晶化温度（ T_c ）を求め、その後、 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で 200°C まで昇温させた時の融解最大ピーク温度（ $^{\circ}\text{C}$ ）として融点（ T_m ）を求める。

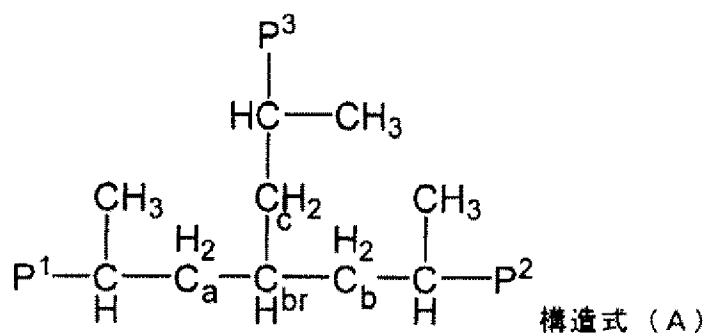
なお、シート状のサンプルは、分岐状プロピレン系重合体のパウダーをプ

レス板で挟み、190℃で2分間予熱した後に5 MPaで2分間プレスし、その後、0℃、10 MPaで2分間冷却することにより、得ることができる。

[0036] 特性(10)：

本発明の分岐状プロピレン系重合体は、下記の構造式(A)で示される長鎖分岐(LCB)構造部分を有し得る。

[0037] [化1]



[0038] [但し、構造式(A)中、 P_1 、 P_2 、 P_3 は分岐状プロピレン系重合体の末端に生じた残基であり、それぞれ1つ以上のプロピレンユニットを有し、 C_{br} は、炭素数7以上の分岐鎖の根元のメチン炭素を示し、 C_a 、 C_b 、 C_c は、該メチン炭素(C_{br})に隣接するメチレン炭素を示す。]

構造式(A)において、分岐状プロピレン系重合体の主鎖は、 $P^1-C_{br}-P^2$ のライン、 $P^1-C_{br}-P^3$ のライン又は $P^2-C_{br}-P^3$ のラインの3通りが存在する。したがって、それぞれに対応して、 $C_{br}-P^3$ のライン、 $C_{br}-P^2$ のライン又は $C_{br}-P^1$ のラインが上記分岐鎖になり得る。 P^1 、 P^2 、 P^3 は、それ自体の中に、構造式(A)に記載された C_{br} とは、別の分岐炭素(C_{br})を含有することもあり得る。

ここでLCB構造の帰属は、分岐状プロピレン系重合体の ^{13}C -NMRにより、44.0～44.1 ppm、44.7～44.8 ppm及び44.8～44.9 ppmに3つのメチレン炭素(C_a 、 C_b 、 C_c)が観測され、31.6～31.8 ppmにメチン炭素(C_{br})として観測されるものである。 C_{br} に近接する3つのメチレン炭素が、ジアステレオトピックに非

等価に3本に分かれて観測されることが特徴である。

また、LCB数とは、 ^{13}C -NMRにより算出される1000モノマーユニット（1000P）当たりの炭素数7以上の分岐鎖の数であり、炭素数7以上の分岐鎖の根元のメチン炭素の数でもある。

炭素数が7以上の分岐鎖と炭素数が7より少ない分岐鎖とは、分岐の根本のメチン炭素のピーク位置が異なることにより区別できる（Macromolecules, Vol. 35, No. 10, 2002）。

本発明において、分岐状プロピレン系重合体のLCB数は、特に限定されないが、1000P当たり1.0以下であることが好ましい。

また、本発明の分岐状プロピレン系重合体を製造するのと同条件でプロピレンを重合することにより、分岐の部分に相当するマクロマーを合成し、当該マクロマーについて前述の方法で測定したLCB数を、分岐の部分のLCB数と推測することができる。このようにして測定される本発明の分岐状プロピレン系重合体の分岐鎖のLCB数の下限は、1000P当たり、好ましくは0.1以上、より好ましくは0.2以上、さらに好ましくは0.3以上である。分岐鎖のLCB数の上限は特に限定はされず、通常1.0以下である。

[0039] ^{13}C -NMRにより算出される長鎖分岐（LCB）構造の測定法の詳細は、以下の通りである。

[試料調製]

試料200mg程度を、 o -ジクロロベンゼン／重水素化臭化ベンゼン（ $\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$ ）＝2／1（体積比）2.4mlおよび化学シフトの基準物質であるヘキサメチルジシロキサンと共に内径10mmφのNMR試料管に入れて窒素置換した後封管し、加熱溶解して均一な溶液とする。

[装置と測定法]

NMR測定は10mmφのクライオプローブを装着したブルカー・バイオスピン（株）のAVANCE400型NMR装置を用いた。

プローブ温度120℃、パルス角を45°、パルス間隔を4.2秒、積算

回数を20000回以上、プロトンブロードバンドデカップリング法で ^{13}C -NMR測定を行う。

化学シフトはヘキサメチルジシロキサン ^{13}C シグナルを1.98 ppmに設定し、他の ^{13}C によるシグナルの化学シフトは、これを基準とした。

[長鎖分岐数 (LCB数) の算出方法]

44.4~49.0 ppmのプロピレン主鎖のメチレン炭素の強度を1000に規格化したときの、44.0~44.1 ppmのメチレン炭素強度と31.6~31.8 ppmのメチン炭素 (Cb r) 強度の平均を1000プロピレンモノマーユニット当たりの長鎖分岐数とする。

[0040] 特性 (11) :

本発明の分岐状プロピレン系重合体は、成形に必要な溶融張力を保持しながら、延展性に優れるプロピレン系重合体を得る点から、230℃における溶融張力 (MT 230℃) の下限値は、好ましくは3.5 g以上、より好ましくは4.0 g以上、さらに好ましくは5.0 g以上、よりさらに好ましくは6.0 g以上、特に好ましくは8.0 g以上であり、MT 230℃の上限値は、好ましくは19.0 g以下、さらに好ましくは18.0 g以下、特に好ましくは17.0 g以下である。本発明の分岐状プロピレン系重合体は、溶融張力 (MT 230℃) が上記範囲内であれば、加工条件を調整することにより、容易に成形加工することができる。なお、溶融張力 (MT 230℃) の測定方法は、上記特性 (4) において説明した通りである。

[0041] 特性 (12) :

本発明の分岐状プロピレン系重合体は、制御された分岐構造 (分岐量、分岐長、分岐分布) を持つために、高い溶融張力を持ちながら、溶融延展性に優れている。

溶融延展性は、最高巻取速度 (Max Draw) を指標として評価することができる。

Max Drawが大きい方が、延展性が良いことを意味する。

本発明の分岐状プロピレン系重合体において、230℃における最高巻取

速度 (Max Draw) は、好ましくは 90 m/分以上、より好ましくは 100 m/分以上、さらに好ましくは 110 m/分以上である。なお、最高巻取速度 (Max Draw) の測定方法は、上記特性 (3) において説明した通りである。

[0042] 11. 分岐状プロピレン系重合体の製造方法

本発明の分岐状プロピレン系重合体を製造する方法については、本発明の特徴である上記の物性を満足する分岐状プロピレン系重合体を得られる方法であればよく、特に制限はないが、例えば、メタロセン触媒を利用したマクロマー共重合法による方法が挙げられる。

メタロセン触媒を利用したマクロマー共重合法による本発明の分岐状プロピレン系重合体の製造方法としては、例えば、長鎖分岐状プロピレン系重合体を得られる複数のメタロセン化合物を含む触媒を用いて、マクロマー合成工程と、プロピレンとマクロマーの共重合工程とを同時に行う第一の製造方法、並びに、マクロマー合成工程と、プロピレンとマクロマーの共重合工程を二段階の工程に分けて行う第二の製造方法を挙げることができる。

[0043] 11-1. 第一の製造方法

上記第一の製造方法としては、中でも、下記の触媒成分 (A)、(B) および (C) を含むオレフィン重合用触媒を用いて、プロピレンを単独重合、又は、プロピレンとプロピレンを除く炭素数 2~20 の α -オレフィンから選ばれる少なくとも 1 種のモノマーとを共重合することにより、本発明の分岐状プロピレン系重合体を得る方法が好適なものとして挙げられる。

(A) : 下記一般式 (a1) で表される化合物である触媒成分 [A-1] から少なくとも 1 種類、および下記一般式 (a2) で表される化合物である触媒成分 [A-2] から少なくとも 1 種類を選んだ、2 種以上の周期表 4 族の遷移金属化合物

触媒成分 [A-1] : 一般式 (a1) で表される化合物

触媒成分 [A-2] : 一般式 (a2) で表される化合物

(B) : 前記触媒成分 (A) と反応してイオン対を形成する化合物またはイ

オン交換性層状ケイ酸塩

(C) : 有機アルミニウム化合物

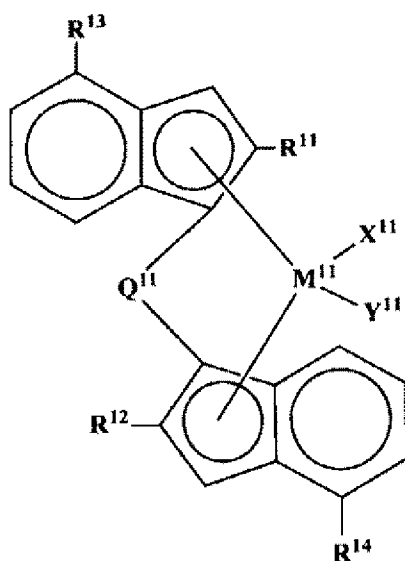
[0044] 以下、触媒成分 (A)、(B) および (C) について、詳細に説明する。

1. 触媒成分 (A)

1-1. 触媒成分 [A-1] : 一般式 (a 1) で表される化合物

触媒成分 [A-1] としては、数平均分子量 M_n が 30,000 以下であり、末端ビニル率が高いマクロマーを生成する点から、下記一般式 (a 1) で表されるメタロセン化合物が好適に用いられる。

[0045] [化2]



一般式 (a 1)

[0046] [一般式 (a 1) 中、 R^{11} および R^{12} は、それぞれ独立して、無置換又は 5 位に置換基を有するチエニル基を表す。 R^{13} および R^{14} は、それぞれ独立して、ハロゲン、ケイ素、酸素、硫黄、窒素、ホウ素、リン若しくはこれらから選択される複数のヘテロ元素を含有してもよい無置換又は置換基を有する炭素数 6～30 のアリール基を表す。 Q^{11} は、炭素数 1～20 の二価の炭化水素基、または炭素数 1～20 の炭化水素基を有していてもよいシリレン基もしくはゲルミレン基を表し、 M^{11} は、ジルコニウムまたはハフニウムを表し、 X^{11} および Y^{11} は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1～20 の炭化水素基、炭素数 1～20 の炭化水素基を有するシリル基、炭素数 1～20 のハロゲン化炭化水素基、アミノ基または炭素数 1～20 の

アルキルアミノ基を表す。]

[0047] 上記一般式 (a 1) で表されるメタロセン化合物を用いることにより、複素環と遷移金属 (M^{11}) 上の配位場、及び成長ポリマー鎖との相対的な位置関係が適切になりやすいため、末端ビニル率が高く、分子量が小さいマクロマーが得られやすい。上記一般式 (a 1) で表されるメタロセン化合物においては、中でも、 R^{11} および R^{12} に比べて、 R^{13} および R^{14} の方が嵩高い基であることが好ましい。

[0048] 上記 R^{11} および R^{12} は、それぞれ独立して、無置換又は 5 位に置換基を有するチエニル基である。ここで、5 位に置換基を有するチエニル基とは、5 位にのみ置換基を有するチエニル基である。上記 R^{11} および R^{12} は、マクロマーの分子量及び末端ビニル率を好ましい範囲に制御しやすい点から、好ましくは無置換又は 5 位に置換基を有する 2-チエニル基であり、より好ましくは 5 位に置換基を有する 2-チエニル基である。

R^{11} および R^{12} におけるチエニル基が有していてもよい置換基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*t*-ブチル基等の炭素数 1~6 のアルキル基、フェニル基等の炭素数 6~12 のアリール基、フッ素原子、塩素原子等のハロゲン原子、メトキシ基、エトキシ基等の炭素数 1~6 のアルコキシ基、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基等の炭素数 1~6 の炭化水素基を有するシリル基等が挙げられる。中でも、炭素数 1~4 のアルキル基が好ましく、炭素数 1~3 のアルキル基がより好ましく、メチル基がさらに好ましい。

また、 R^{11} および R^{12} は、互いに同一である場合が好ましい。

[0049] 上記 R^{13} および R^{14} は、それぞれ独立して、ハロゲン、ケイ素、酸素、硫黄、窒素、ホウ素、リン若しくはこれらから選択される複数のヘテロ元素を含有してもよい無置換又は置換基を有する炭素数 6~30 のアリール基である。ここで、アリール基としては、例えば、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基等を挙げることができ、中でもフェニル基が好ましい。

R^{13} および R^{14} を適度に嵩高くすることで、より立体規則性が高く、異種

結合が少なく、末端ビニル率が高く、分子量が小さいマクロマーを得ることができる。

そこで、 R^{13} および R^{14} は、炭素数6～16になる範囲で置換基を有するフェニル基であるか、無置換のビフェニル基又はナフチル基であることが好ましい。中でも、 R^{13} および R^{14} は、炭素数6～16になる範囲で、炭素数1～6の炭化水素基、炭素数1～6の炭化水素基を有するシリル基、炭素数1～6のハロゲン含有炭化水素基、及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも1つの置換基を有するフェニル基であるか、無置換のビフェニル基又はナフチル基であることが好ましく、上記置換基を有するフェニル基であることがより好ましい。

R^{11} 又は R^{12} のチエニル基が置換基を有する場合は、 R^{13} および R^{14} は、中でも、炭素数6～16になる範囲で、炭素数2～6の炭化水素基、炭素数1～6の炭化水素基を有するシリル基、炭素数1～6のハロゲン含有炭化水素基、及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも1つの置換基を有するフェニル基であるか、無置換のビフェニル基又はナフチル基であることが好ましく、上記置換基を有するフェニル基であることがより好ましい。

また、 R^{11} 又は R^{12} が置換基を有するチエニル基であり、 R^{13} 又は R^{14} が置換基を有するアリール基である場合は、 R^{13} 又は R^{14} のアリール基が有する置換基の方が、 R^{11} 又は R^{12} のチエニル基が有する置換基に比べて嵩高い基であることが好ましい。また、 R^{13} 又は R^{14} のアリール基が有する各置換基のうち、炭素原子とヘテロ原子との合計数が最も小さい置換基の当該合計数が、 R^{11} 又は R^{12} のチエニル基が有する各置換基のうち、炭素原子とヘテロ原子との合計数が最も大きい置換基の当該合計数よりも、大きいことが好ましい。

好ましい R^{13} および R^{14} の具体例としては、例えば、4-イソプロピルフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、2,3-ジメチルフェニル基、3,5-ジtert-ブチルフェニル基、4-クロロフェニル基、4-トリメチルシ

リルフェニル基、4-ビフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基等が挙げられる。これらの中でも、4位にのみ置換基を有するフェニル基がより好ましく、炭素数3～4のアルキル基で置換されたフェニル基が更に好ましく、4-イソプロピルフェニル基、又は4-tert-ブチルフェニル基であることがより更に好ましい。

また、 R^{13} および R^{14} は、互いに同一である場合が好ましい。

[0050] また、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} および R^{14} の好ましい組み合わせとしては、例えば、 R^{11} および R^{12} のチエニル基が有する置換基の炭素原子とヘテロ原子との合計数に比べて、 R^{13} および R^{14} のアリール基が有する置換基の炭素原子とヘテロ原子との合計数が、1～5大きい組み合わせ、より好ましくは2～3大きい組み合わせを挙げることができる。

このような好ましい組み合わせとして、具体的には例えば、 R^{11} および R^{12} が、5-メチル-2-チエニル基であり、 R^{13} および R^{14} が、4-イソプロピルフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基又は4-トリメチルシリルフェニル基である組み合わせ、並びに、 R^{11} および R^{12} が、5-イソプロピル-2-チエニル基であり、 R^{13} および R^{14} が、4-tert-ブチルフェニル基又は4-トリメチルシリルフェニル基である組み合わせ等を挙げることができる。

[0051] 上記 Q^{11} は、二つの五員環を結合する、炭素数1～20の二価の炭化水素基、または炭素数1～20の炭化水素基を有していてもよいシリレン基もしくはゲルミレン基を表す。上述のシリレン基、またはゲルミレン基上に2個の炭化水素基が存在する場合は、それらが互いに結合して環構造を形成していてもよい。

上記 Q^{11} の具体例としては、メチレン、メチルメチレン、ジメチルメチレン、1,2-エチレン等のアルキレン基；ジフェニルメチレン等のアリールアルキレン基；シリレン基；メチルシリレン、ジメチルシリレン、ジエチルシリレン、ジ(n-プロピル)シリレン、ジ(i-プロピル)シリレン、ジ(シクロヘキシル)シリレン等のアルキルシリレン基、メチル(フェニル)

シリレン等の（アルキル）（アリール）シリレン基；ジフェニルシリレン等のアリールシリレン基；テトラメチルジシリレン等のアルキルオリゴシリレン基；ゲルミレン基；上記の２価の炭素数１～２０の炭化水素基を有するシリレン基のケイ素をゲルマニウムに置換したアルキルゲルミレン基；（アルキル）（アリール）ゲルミレン基；アリールゲルミレン基などを挙げることができる。

これらの中では、炭素数１～２０の炭化水素基を有するシリレン基、または、炭素数１～２０の炭化水素基を有するゲルミレン基が好ましく、アルキルシリレン基、アルキルゲルミレン基が特に好ましい。

さらに、上記 M^{11} は、ジルコニウムまたはハフニウムであり、好ましくはハフニウムである。

[0052] 上記 X^{11} および Y^{11} は、補助配位子であり、触媒成分（Ｂ）と反応してオレフィン重合能を有する活性なメタロセンを生成させる。したがって、この目的が達成される限り X^{11} および Y^{11} は、配位子の種類が制限されるものではなく、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素数１～２０の炭化水素基、炭素数１～２０の炭化水素基を有するシリル基、炭素数１～２０のハロゲン化炭化水素基、炭素数１～２０の酸素含有炭化水素基、アミノ基または炭素数１～２０のアルキルアミノ基を表す。

[0053] 上記一般式（a １）で表される化合物のうち、好ましい化合物として、以下に具体的に例示する。

（１）ジクロロ〔１，１′－ジメチルシリレンビス〔２－（５－メチル－２－チエニル）－４－フェニルーインデニル〕〕ハフニウム、

（２）ジクロロ〔１，１′－ジフェニルシリレンビス〔２－（５－メチル－２－チエニル）－４－フェニルーインデニル〕〕ハフニウム、

（３）ジクロロ〔１，１′－ジメチルシリレンビス〔２－（５－*t*－ブチル－２－チエニル）－４－フェニルーインデニル〕〕ハフニウム、

（４）ジクロロ〔１，１′－ジメチルシリレンビス〔２－（５－トリメチルシリル－２－チエニル）－４－フェニルーインデニル〕〕ハフニウム、

(5) ジクロロ [1, 1' -ジメチルシリレンビス {2 - (5 -フェニル - 2 -チエニル) - 4 -フェニル - インデニル}] ハフニウム、

(6) ジクロロ [1, 1' -ジメチルシリレンビス {2 - (5 -メチル - 2 -チエニル) - 4 - (4 -クロロフェニル) - インデニル}] ハフニウム、

(7) ジクロロ [1, 1' -ジメチルシリレンビス {2 - (5 -メチル - 2 -チエニル) - 4 - (4 -イソプロピルフェニル) - インデニル}] ハフニウム、

(8) ジクロロ [1, 1' -ジメチルシリレンビス {2 - (5 -メチル - 2 -チエニル) - 4 - (4 -tert -ブチルフェニル) - インデニル}] ハフニウム、

(9) ジクロロ [1, 1' -ジメチルシリレンビス {2 - (5 -メチル - 2 -チエニル) - 4 - (4 -トリメチルシリルフェニル) - インデニル}] ハフニウム、

(10) ジクロロ [1, 1' -ジメチルシリレンビス {2 - (5 -メチル - 2 -チエニル) - 4 - (4 -ビフェニル) - インデニル}] ハフニウム、

(11) ジクロロ [1, 1' -ジメチルシリレンビス {2 - (5 -メチル - 2 -チエニル) - 4 - (1 -ナフチル) - インデニル}] ハフニウム、

(12) ジクロロ [1, 1' -ジメチルシリレンビス {2 - (5 -メチル - 2 -チエニル) - 4 - (2 -ナフチル) - インデニル}] ハフニウム、

(13) ジクロロ [1, 1' -ジメチルシリレンビス {2 - (5 -tert -ブチル - 2 -チエニル) - 4 - (1 -ナフチル) - インデニル}] ハフニウム、

(14) ジクロロ [1, 1' -ジメチルシリレンビス {2 - (5 -tert -ブチル - 2 -チエニル) - 4 - (2 -ナフチル) - インデニル}] ハフニウム、

(15) ジクロロ [1, 1' -ジメチルシリレンビス {2 - (5 -tert -ブチル - 2 -チエニル) - 4 - (4 -イソプロピルフェニル) - インデニル}] ハフニウム、

(16) ジクロロ [1, 1' -ジメチルシリレンビス {2 - (5 -tert -ブチル - 2 -チエニル) - 4 - (4 -tert -ブチルフェニル) - インデニル}] ハ

フニウム、

(17) ジクロロ [1, 1' -ジメチルシリレンビス {2 - (5 - t -ブチル - 2 -チエニル) - 4 - (4 -トリメチルシリルフェニル) -インデニル}] ハフニウム、

(18) ジクロロ [1, 1' -ジメチルシリレンビス {2 - (5 -イソプロピル - 2 -チエニル) - 4 - (4 - t -ブチルフェニル) -インデニル}] ハフニウム、

(19) ジクロロ [1, 1' -ジメチルシリレンビス {2 - (5 -イソプロピル - 2 -チエニル) - 4 - (4 -トリメチルシリルフェニル) -インデニル}] ハフニウム、

[0054] これらのうち、さらに好ましいのは、

(7) ジクロロ [1, 1' -ジメチルシリレンビス {2 - (5 -メチル - 2 -チエニル) - 4 - (4 -イソプロピルフェニル) -インデニル}] ハフニウム、

(8) ジクロロ [1, 1' -ジメチルシリレンビス {2 - (5 -メチル - 2 -チエニル) - 4 - (4 - t -ブチルフェニル) -インデニル}] ハフニウム、

(9) ジクロロ [1, 1' -ジメチルシリレンビス {2 - (5 -メチル - 2 -チエニル) - 4 - (4 -トリメチルシリルフェニル) -インデニル}] ハフニウム、

(18) ジクロロ [1, 1' -ジメチルシリレンビス {2 - (5 -イソプロピル - 2 -チエニル) - 4 - (4 - t -ブチルフェニル) -インデニル}] ハフニウム、

(19) ジクロロ [1, 1' -ジメチルシリレンビス {2 - (5 -イソプロピル - 2 -チエニル) - 4 - (4 -トリメチルシリルフェニル) -インデニル}] ハフニウム、

である。

[0055] また、特に好ましいのは、

(7) ジクロロ [1, 1' -ジメチルシリレンビス {2 - (5 -メチル-2 -チエニル) -4 - (4 -イソプロピルフェニル) -インデニル}] ハフニウム、

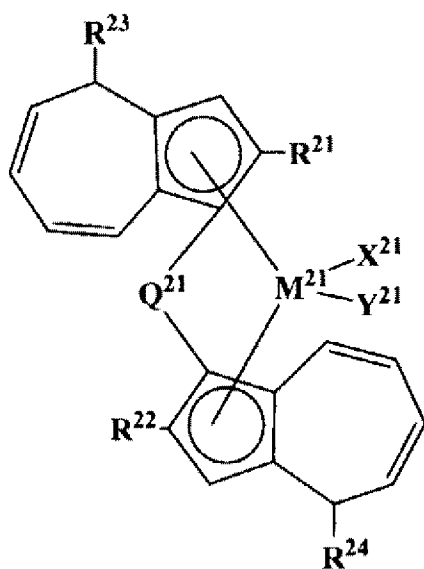
(8) ジクロロ [1, 1' -ジメチルシリレンビス {2 - (5 -メチル-2 -チエニル) -4 - (4 -t -ブチルフェニル) -インデニル}] ハフニウム、

(9) ジクロロ [1, 1' -ジメチルシリレンビス {2 - (5 -メチル-2 -チエニル) -4 - (4 -トリメチルシリルフェニル) -インデニル}] ハフニウム、
である。

[0056] 1 - 2. 触媒成分 [A - 2]

触媒成分 [A - 2] としては、マクロマーとプロピレンとを効率よく共重合させる点から、下記一般式 (a 2) で表されるメタロセン化合物が好適に用いられる。

[0057] [化3]



一般式 (a 2)

[0058] [一般式 (a 2) 中、 R^{21} および R^{22} は、それぞれ独立して、炭素数 1 ~ 6 の炭化水素基である。 R^{23} および R^{24} は、それぞれ独立して、ハロゲン、ケイ素、酸素、硫黄、窒素、ホウ素、リン若しくはこれらから選択される複数のヘテロ元素を含有してもよい無置換又は置換基を有する炭素数 6 ~ 30

のアリール基を表す。 Q^{21} は、炭素数1～20の二価の炭化水素基、または炭素数1～20の炭化水素基を有してもよいシリレン基もしくはゲルミン基を表し、 M^{21} は、ジルコニウムまたはハフニウムを表し、 X^{21} および Y^{21} は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20の炭化水素基を有するシリル基、炭素数1～20のハロゲン化炭化水素基、アミノ基または炭素数1～20のアルキルアミノ基を表す。]

[0059] 上記 R^{21} および R^{22} は、それぞれ独立して、炭素数1～6の炭化水素基であり、好ましくはアルキル基であり、さらに好ましくは炭素数1～4のアルキル基である。具体的な例としては、メチル、エチル、*n*-プロピル、*i*-プロピル、*n*-ブチル、*i*-ブチル、*sec*-ブチル、*n*-ペンチル、*i*-ペンチル、*n*-ヘキシル等が挙げられ、好ましくはメチル、エチル、*n*-プロピルである。

[0060] また、上記 R^{23} および R^{24} は、それぞれ独立して、ハロゲン、ケイ素、酸素、硫黄、窒素、ホウ素、リン若しくはこれらから選択される複数のヘテロ元素を含有してもよい無置換又は置換基を有する炭素数6～30の、好ましくは炭素数6～24のアリール基である。そのようなアリール基としては、置換基を有してもよいフェニル基、ビフェニル基、ナフチル基である。好ましい例としては、フェニル、3-クロロフェニル、4-クロロフェニル、3-フルオロフェニル、4-フルオロフェニル、4-メチルフェニル、4-*i*-プロピルフェニル、4-*t*-ブチルフェニル、4-トリメチルシリルフェニル、4-(2-フルオロ-4-ビフェニル)、4-(2-クロロ-4-ビフェニル)、1-ナフチル、2-ナフチル、4-クロロ-2-ナフチル、3-メチル-4-トリメチルシリルフェニル、3,5-ジメチル-4-*t*-ブチルフェニル、3,5-ジメチル-4-トリメチルシリルフェニル、3,5-ジクロロ-4-トリメチルシリルフェニル等が挙げられる。

[0061] Q^{21} は、二つの五員環を結合する、炭素数1～20の2価の炭化水素基、または炭素数1～20の炭化水素基を有してもよいシリレン基もしくは

ゲルミレン基を表す。上述のシリレン基またはゲルミレン基上に2個の炭化水素基が存在する場合は、それらが互いに結合して環構造を形成していてもよい。

上記 Q^{21} の具体例としては、例えば、上記一般式(a1)における Q^{11} の具体例と同様のものを挙げることができる。上記 Q^{21} としては、中でも、炭素数1~20の炭化水素基を有するシリレン基、または、炭素数1~20の炭化水素基を有するゲルミレン基が好ましく、アルキルシリレン基、アルキルゲルミレン基が特に好ましい。

さらに、上記 M^{21} は、ジルコニウムまたはハフニウムであり、好ましくはハフニウムである。

[0062] 上記 X^{21} および Y^{21} は、補助配位子であり、助触媒としての触媒成分(B)と反応してオレフィン重合能を有する活性なメタロセンを生成させる。したがって、この目的が達成される限り X^{21} および Y^{21} は、配位子の種類が制限されるものではなく、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~20の炭化水素基、炭素数1~20の炭化水素基を有するシリル基、炭素数1~20のハロゲン化炭化水素基、炭素数1~20の酸素含有炭化水素基、アミノ基または炭素数1~20のアルキルアミノ基を表す。

[0063] 上記一般式(a2)で表されるメタロセン化合物の非限定的な例として、下記のを挙げることができる。

但し、煩雑な多数の例示を避けて代表的例示化合物のみ記載した。また、中心金属がハフニウムの化合物を記載したが、同様のジルコニウム化合物も使用可能であり、種々の配位子や架橋結合基あるいは補助配位子を任意に使用しうることは自明である。

(1) ジクロロ {1, 1'-ジメチルシリレンビス(2-メチル-4-フェニル-4-ヒドロアズレニル)} ハフニウム、

(2) ジクロロ [1, 1'-ジメチルシリレンビス {2-メチル-4-(4-クロロフェニル)-4-ヒドロアズレニル}] ハフニウム、

(3) ジクロロ [1, 1'-ジメチルシリレンビス {2-メチル-4-(4

ー t ー ブチルフェニル) - 4 - ヒドロアズレニル}] ハフニウム、

(4) ジクロロ [1, 1' - ジメチルシリレンビス { 2 - メチル - 4 - (4 - トリメチルシリルフェニル) - 4 - ヒドロアズレニル}] ハフニウム、

(5) ジクロロ [1, 1' - ジメチルシリレンビス { 2 - メチル - 4 - (3 - クロロ - 4 - t ー ブチルフェニル) - 4 - ヒドロアズレニル}] ハフニウム、

(6) ジクロロ [1, 1' - ジメチルシリレンビス { 2 - メチル - 4 - (3 - メチル - 4 - t ー ブチルフェニル) - 4 - ヒドロアズレニル}] ハフニウム、

(7) ジクロロ [1, 1' - ジメチルシリレンビス { 2 - メチル - 4 - (3 - クロロ - 4 - トリメチルシリルフェニル) - 4 - ヒドロアズレニル}] ハフニウム、

(8) ジクロロ [1, 1' - ジメチルシリレンビス { 2 - メチル - 4 - (3 - メチル - 4 - トリメチルシリルフェニル) - 4 - ヒドロアズレニル}] ハフニウム、

(9) ジクロロ [1, 1' - ジメチルシリレンビス { 2 - メチル - 4 - (1 - ナフチル) - 4 - ヒドロアズレニル}] ハフニウム、

(10) ジクロロ [1, 1' - ジメチルシリレンビス { 2 - メチル - 4 - (2 - ナフチル) - 4 - ヒドロアズレニル}] ハフニウム、

(11) ジクロロ [1, 1' - ジメチルシリレンビス { 2 - メチル - 4 - (4 - クロロ - 2 - ナフチル) - 4 - ヒドロアズレニル}] ハフニウム、

(12) ジクロロ [1, 1' - ジメチルシリレンビス { 2 - メチル - 4 - (2 - フルオロ - 4 - ビフェニル) - 4 - ヒドロアズレニル}] ハフニウム、

(13) ジクロロ [1, 1' - ジメチルシリレンビス { 2 - メチル - 4 - (2 - クロロ - 4 - ビフェニル) - 4 - ヒドロアズレニル}] ハフニウム、

(14) ジクロロ [1, 1' - ジメチルシリレンビス { 2 - メチル - 4 - (9 - フェナントリル) - 4 - ヒドロアズレニル}] ハフニウム、

(15) ジクロロ [1, 1' -ジメチルシリレンビス {2-エチル-4-(4-クロロフェニル)-4-ヒドロアズレニル}] ハフニウム、

(16) ジクロロ [1, 1' -ジメチルシリレンビス {2-n-プロピル-4-(3-クロロ-4-トリメチルシリルフェニル)-4-ヒドロアズレニル}] ハフニウム、

(17) ジクロロ [1, 1' -ジメチルシリレンビス {2-エチル-4-(3-クロロ-4-t-ブチルフェニル)-4-ヒドロアズレニル}] ハフニウム、

(18) ジクロロ [1, 1' -ジメチルシリレンビス {2-エチル-4-(3-メチル-4-トリメチルシリルフェニル)-4-ヒドロアズレニル}] ハフニウム、

(19) ジクロロ [1, 1' -ジメチルゲルミレンビス {2-メチル-4-(2-フルオロ-4-ビフェニル)-4-ヒドロアズレニル}] ハフニウム、

(20) ジクロロ [1, 1' -ジメチルゲルミレンビス {2-メチル-4-(4-t-ブチルフェニル)-4-ヒドロアズレニル}] ハフニウム、

(21) ジクロロ [1, 1' - (9-シラフルオレン-9, 9-ジイル) ビス {2-エチル-4-(4-クロロフェニル)-4-ヒドロアズレニル}] ハフニウム、

(22) ジクロロ [1, 1' -ジメチルシリレンビス {2-エチル-4-(4-クロロ-2-ナフチル)-4-ヒドロアズレニル}] ハフニウム、

(23) ジクロロ [1, 1' -ジメチルシリレンビス {2-エチル-4-(2-フルオロ-4-ビフェニル)-4-ヒドロアズレニル}] ハフニウム、

(24) ジクロロ [1, 1' - (9-シラフルオレン-9, 9-ジイル) ビス {2-エチル-4-(3, 5-ジクロロ-4-トリメチルシリルフェニル)-4-ヒドロアズレニル}] ハフニウム、などである。

[0064] これらの中で好ましくは、

(2) ジクロロ [1, 1' - ジメチルシリレンビス {2 - メチル - 4 - (4 - クロロフェニル) - 4 - ヒドロアズレニル}] ハフニウム、

(7) ジクロロ [1, 1' - ジメチルシリレンビス {2 - メチル - 4 - (3 - クロロ - 4 - トリメチルシリルフェニル) - 4 - ヒドロアズレニル}] ハフニウム、

(18) ジクロロ [1, 1' - ジメチルシリレンビス {2 - エチル - 4 - (3 - メチル - 4 - トリメチルシリルフェニル) - 4 - ヒドロアズレニル}] ハフニウム、

(22) ジクロロ [1, 1' - ジメチルシリレンビス {2 - エチル - 4 - (4 - クロロ - 2 - ナフチル) - 4 - ヒドロアズレニル}] ハフニウム、

(23) ジクロロ [1, 1' - ジメチルシリレンビス {2 - エチル - 4 - (2 - フルオロ - 4 - ビフェニル) - 4 - ヒドロアズレニル}] ハフニウム、

(24) ジクロロ [1, 1' - (9 - シラフルオレン - 9, 9 - ジイル) ビス {2 - エチル - 4 - (3, 5 - ジクロロ - 4 - トリメチルシリルフェニル) - 4 - ヒドロアズレニル}] ハフニウム、
である。

[0065] また、特に好ましくは、

(2) ジクロロ [1, 1' - ジメチルシリレンビス {2 - メチル - 4 - (4 - クロロフェニル) - 4 - ヒドロアズレニル}] ハフニウム、

(18) ジクロロ [1, 1' - ジメチルシリレンビス {2 - エチル - 4 - (3 - メチル - 4 - トリメチルシリルフェニル) - 4 - ヒドロアズレニル}] ハフニウム、

(22) ジクロロ [1, 1' - ジメチルシリレンビス {2 - エチル - 4 - (2 - フルオロ - 4 - ビフェニル) - 4 - ヒドロアズレニル}] ハフニウム、

(24) ジクロロ [1, 1' - (9 - シラフルオレン - 9, 9 - ジイル) ビス {2 - エチル - 4 - (3, 5 - ジクロロ - 4 - トリメチルシリルフェニル

）－４－ヒドロアズレニル}] ハフニウム、
である。

[0066] ２．触媒成分（Ｂ）

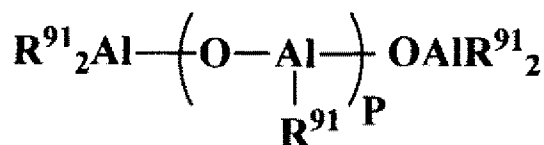
本発明に用いられる触媒成分（Ｂ）は、触媒成分（Ａ）と反応してイオン対を形成する化合物またはイオン交換性層状ケイ酸塩である。

触媒成分（Ｂ）は単独でもよいし、二種以上を用いてもよい。好ましくイオン交換性層状ケイ酸塩である。

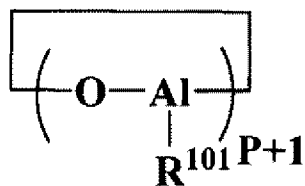
[0067] ２－１．触媒成分（Ａ）とイオン対を形成する化合物

触媒成分（Ａ）と反応してイオン対を形成する化合物としては、アルミニウムオキシ化合物、ホウ素化合物などを挙げることができ、アルミニウムオキシ化合物としては、具体的には次の一般式（Ⅰ）～（Ⅲ）で表される化合物が挙げられる。

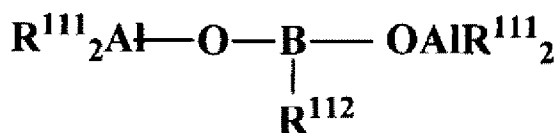
[0068] [化4]



・・・一般式（Ⅰ）



・・・一般式（Ⅱ）



・・・一般式（Ⅲ）

[0069] 上記の一般式（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）において、 R^{91} 、 R^{101} および R^{111} は、水素原子または炭化水素基、好ましくは炭素数１～１０の炭化水素基、特に好ましくは炭素数１～６の炭化水素基を示す。また、複数の R^{91} 、 R^{101} および R^{111} は、それぞれ同一でも異なってもよい。また、 p は０

～40、好ましくは2～30の整数を示す。

一般式(1)、(11)で表される化合物は、アルミノキサンとも称される化合物であって、これらの中では、メチルアルミノキサンまたはメチルイソブチルアルミノキサンが好ましい。上記のアルミノキサンは、各群内および各群間で複数種併用することも可能である。そして、上記のアルミノキサンは、公知の様々な条件下に調製することができる。

一般式(111)中、 R^{112} は、炭素数1～10、好ましくは炭素数1～6の炭化水素基を示す。一般式(111)で表される化合物は、一種類のトリアルキルアルミニウムまたは二種類以上のトリアルキルアルミニウムと、一般式 $R^{112}B(OH)_2$ で表されるアルキルボロン酸との10:1～1:1(モル比)の反応により得ることができる。

ホウ素化合物としては、カルボニウムカチオン、アンモニウムカチオンなどの陽イオンと、トリフェニルホウ素、トリス(3,5-ジフルオロフェニル)ホウ素、トリス(ペンタフルオロフェニル)ホウ素などの有機ホウ素化合物との錯化物、または種々の有機ホウ素化合物、例えばトリス(ペンタフルオロフェニル)ホウ素などを挙げるができる。

[0070] 2-2. イオン交換性層状ケイ酸塩

本発明において、原料として使用するイオン交換性層状ケイ酸塩(以下、単にケイ酸塩と略記することもある)とは、イオン結合などによって構成される層が互いに結合力で平行に積み重なった結晶構造を有し、層間に層間イオンを有し、かつ、含有される層間イオンが交換可能であるケイ酸塩化合物をいう。

大部分のケイ酸塩は、天然には主に粘土鉱物の主成分として産出される。水中に分散/膨潤させ、沈降速度等の違いにより精製することが一般的であるが、夾雑物が完全に除去されていることは要せず、イオン交換性層状ケイ酸塩以外の夾雑物(石英、クリストバライト等)を含んでもよい。それら夾雑物の種類、量、粒子径、結晶性、分散状態によっては純粋なケイ酸塩以上に好ましいことがあり、そのような複合体も、触媒成分(B)のイオン交換

性層状ケイ酸塩に含まれる。

また、本発明で使用するケイ酸塩は、天然産のものに限らず、人工合成物であってもよい。

[0071] イオン交換性層状ケイ酸塩の具体例としては、例えば、白水春雄著「粘土鉱物学」朝倉書店（1988年）等に記載される1：1型構造や2：1型構造をもつ層状ケイ酸塩が挙げられる。

1：1型構造とは、前記「粘土鉱物学」等に記載されているような1層の四面体シートと1層の八面体シートが組み合わさった積み重なりを基本とする構造を示す。

2：1型構造とは、2層の四面体シートが1層の八面体シートを挟み込んだ積み重なりを基本とする構造を示す。

1：1型構造をもつイオン交換性層状ケイ酸塩の具体例としては、ディッカイト、ナクライト、カオリナイト、メタハロイサイト、ハロイサイト等のカオリン族ケイ酸塩、クリソタイル、リザルダイト、アンチゴライト等の蛇紋石族ケイ酸塩等が挙げられる。

2：1型構造をもつイオン交換性層状ケイ酸塩の具体例としては、モンモリロナイト、バイデライト、ノントロナイト、サポナイト、ヘクトライト、スチーブンスイト等のスメクタイト族ケイ酸塩、バーミキュライト等のバーミキュライト族ケイ酸塩、雲母、イライト、セリサイト、海緑石等の雲母族ケイ酸塩、アタパルジャイト、セピオライト、パリゴルスカイト、ベントナイト、パイロフィライト、タルク、緑泥石群等が挙げられる。これらは混合層を形成していてもよい。

これらの中では、主成分が2：1型構造をもつイオン交換性層状ケイ酸塩であるものが好ましい。より好ましくは、主成分がスメクタイト族ケイ酸塩であり、さらに好ましくは、主成分がモンモリロナイトである。

層間カチオン（イオン交換性層状ケイ酸塩の層間に含有される陽イオン）の種類としては、特に限定されないが、主成分として、リチウム、ナトリウム等の周期表第1族のアルカリ金属、カルシウム、マグネシウム等の周期表

第2族のアルカリ土類金属、あるいは鉄、コバルト、銅、ニッケル、亜鉛、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、イリジウム、白金、金等の遷移金属などが、比較的容易に入手可能である点で好ましい。

[0072] 前記イオン交換性層状ケイ酸塩は、乾燥状態で用いてもよく、液体にスラリー化した状態で用いてもよい。

また、イオン交換性層状ケイ酸塩の形状については、特に制限はなく、天然に産出する形状、人工的に合成した時点の形状でもよいし、また、粉碎、造粒、分級などの操作によって形状を加工したイオン交換性層状ケイ酸塩を用いてもよい。

このうち造粒されたイオン交換性層状ケイ酸塩を用いると、該イオン交換性層状ケイ酸塩を触媒成分として用いた場合に、良好なポリマー粒子性状を与えるため特に好ましい。

イオン交換性層状ケイ酸塩は、特に処理を行うことなくそのまま用いることができるが、化学処理を施すことが好ましい。イオン交換性層状ケイ酸塩の化学処理方法は、特開2009-299046号公報の段落0042～0071の記載を参照することができる。

[0073] 本発明に好ましく用いられる触媒成分(B)は、化学処理されたイオン交換性層状ケイ酸塩であり、 Al/Si の原子比として、0.01～0.25、好ましくは0.03～0.24のもの、さらに好ましくは0.05～0.23の範囲のものがよい。 Al/Si 原子比は、粘土部分の酸処理強度の指標となるものとみられる。

イオン交換性層状ケイ酸塩中のアルミニウムおよびケイ素は、JIS法による化学分析による方法で検量線を作成し、蛍光X線で定量するという方法で測定される。

[0074] 3. 触媒成分(C)

本発明に用いられる触媒成分(C)は、有機アルミニウム化合物であり、好ましくは、下記一般式(IV)で表される有機アルミニウム化合物が使用される。



[上記一般式 (I V) 中、R は、炭素数 1 ～ 20 のアルキル基を表し、X は、ハロゲン、水素、アルコキシ基またはアミノ基を表し、n は 1 ～ 3 の、m は 1 ～ 2 の整数を各々表す。]

X は、それがハロゲンの場合には塩素が、アルコキシ基の場合には炭素数 1 ～ 8 のアルコキシ基が、アミノ基の場合には炭素数 1 ～ 8 のアミノ基が好ましい。

有機アルミニウム化合物は、単独であるいは複数種を組み合わせ使用することができる。

有機アルミニウム化合物の具体例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリノルマルプロピルアルミニウム、トリノルマルブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリノルマルヘキシルアルミニウム、トリノルマルオクチルアルミニウム、トリノルマルデシルアルミニウム、ジエチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムセスキクロライド、ジエチルアルミニウムヒドリド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジエチルアルミニウムジメチルアミド、ジイソブチルアルミニウムヒドリド、ジイソブチルアルミニウムクロライド等が挙げられる。これらのうち、好ましくは、 $m = 1$ 、 $n = 3$ のトリアルキルアルミニウムおよびアルキルアルミニウムヒドリドである。さらに好ましくは、R が炭素数 1 ～ 8 であるトリアルキルアルミニウムである。

[0075] 4. 触媒の調製

本発明に用いられるオレフィン重合用触媒は、上記の各触媒成分を含む。これらは重合槽内または重合槽外で接触させて得ることができる。オレフィン重合用触媒は、オレフィン存在下で予備重合を行ってもよい。

各触媒成分の接触は、脂肪族炭化水素あるいは芳香族炭化水素溶媒中で行うのが普通である。接触温度は、特に限定されないが、 $-20^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ の間で行うのが好ましい。接触順序としては、合目的的な任意の組み合わせが可能であるが、特に好ましいものを各触媒成分について示せば次の通りで

ある。

触媒成分（C）を使用する場合、触媒成分（A）と触媒成分（B）を接触させる前に、触媒成分（A）と、あるいは触媒成分（B）と、または触媒成分（A）および触媒成分（B）の両方に触媒成分（C）を接触させること、または、触媒成分（A）と触媒成分（B）を接触させるのと同時に触媒成分（C）を接触させること、または、触媒成分（A）と触媒成分（B）を接触させた後に触媒成分（C）を接触させることが可能であるが、好ましくは、触媒成分（A）と触媒成分（B）を接触させる前に、触媒成分（C）と何れかに接触させる方法である。

また、各触媒成分を接触させた後、脂肪族炭化水素あるいは芳香族炭化水素溶媒にて洗浄することが可能である。

[0076] 本発明で使用する触媒成分（A）、（B）および（C）の使用量は任意である。例えば、触媒成分（B）に対する触媒成分（A）の使用量は、触媒成分（B）1 g に対し、好ましくは $0.1 \mu\text{mol} \sim 1000 \mu\text{mol}$ 、より好ましくは $0.5 \mu\text{mol} \sim 500 \mu\text{mol}$ の範囲である。

また、触媒成分（A）に対する触媒成分（C）の使用量は、触媒成分（A）の遷移金属に対する触媒成分（C）のアルミニウムのモル比で、好ましくは $0.01 \sim 5 \times 10^6$ 、より好ましくは $0.1 \sim 1 \times 10^4$ の範囲である。

[0077] 本発明の分岐状プロピレン系重合体は、マクロマーを生成する能力を有する触媒成分と、そのマクロマーとプロピレンとを共重合する能力を有する触媒成分を用いることにより、製造可能である。このマクロマーを生成する能力と、マクロマーとプロピレンとを共重合する能力を同時に有する単独の触媒成分を用いて製造することも可能であるが、本発明の分岐状プロピレン系重合体を効率よく製造するには、それぞれの能力を有する別々の触媒成分を用いる方法を選択できる。すなわち、マクロマーを生成する能力を有する触媒成分〔A-1〕と、マクロマーとプロピレンとを共重合する能力を有する触媒成分〔A-2〕を用いる方法により、本発明の要件を有する分岐状プロピレン系重合体の製造が容易になる。

そこで、使用する触媒成分〔A-1〕と触媒成分〔A-2〕の割合は、本発明の分岐状プロピレン系重合体に特性を満たす範囲において任意であるが、各触媒成分〔A-1〕と〔A-2〕の合計量に対する触媒成分〔A-1〕の遷移金属のモル比で、好ましくは0.30以上、0.99以下である。

この割合を変化させることで、溶融物性と触媒活性のバランスを調整することが可能である。つまり、触媒成分〔A-1〕からは、低分子量の末端ビニルマクロマーを生成し、触媒成分〔A-2〕からは、一部マクロマーを共重合した高分子量体を生成する。したがって、触媒成分〔A-1〕の割合を変化させることで、生成する重合体の平均分子量、分子量分布、分子量分布の低分子量側への偏り、非常に高い分子量成分、分岐（量、長さ、分布）を制御することができ、そのことにより、歪硬化度、溶融張力といった溶融物性を制御することができる。

触媒成分〔A-1〕と触媒成分〔A-2〕の合計量に対する触媒成分〔A-1〕の遷移金属のモル比は、好ましくは0.30以上であり、より好ましくは0.40以上であり、さらに好ましくは0.50以上である。また、上限に関しては、好ましくは0.99以下であり、さらに好ましくは0.90以下であり、高い触媒活性で効率的に本発明に重合体を得るためには、好ましくは0.80以下であり、さらに好ましくは0.70以下の範囲である。

また、上記範囲で触媒成分〔A-1〕を使用することにより、平均分子量と触媒活性のバランスを調整することができる。

[0078] 5. 予備重合

オレフィン重合用触媒は、オレフィンを接触させて少量重合されることがからなる予備重合に付されることが好ましい。予備重合処理を行うことにより、本重合を行った際に、ゲルの生成を防止できる。その理由としては、本重合を行った際の重合体粒子間で、長鎖分岐を均一に分布させることができるためと考えられる。

予備重合時に使用するオレフィンは、特に限定はないが、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン、4-メチル-1-ペン

テン、3-メチルー1-ブテン、ビニルシクロアルカン、スチレンなどを例示することができ、好ましくはプロピレンである。

オレフィンのフィード方法は、オレフィンを予備重合槽に定速的にあるいは定圧状態になるように維持するフィード方法やその組み合わせ、段階的な変化をさせるなど、任意の方法が可能である。

予備重合温度、予備重合時間は、特に限定されないが、各々 -20°C ～ 100°C 、5分～24時間の範囲であることが好ましい。

予備重合量は、触媒成分(B)に対する予備重合ポリマーの質量比が、好ましくは0.01～100、さらに好ましくは0.1～50である。

また、予備重合時に触媒成分(C)を追加することができ、予備重合終了時に洗浄することも可能である。

また、上記の各触媒成分の接触の際もしくは接触の後に、ポリエチレン、ポリプロピレンなどの重合体、シリカ、チタニアなどの無機酸化物の固体を共存させるなどの方法も可能である。

予備重合後に、触媒を乾燥してもよい。乾燥方法は、特に制限はないが、減圧乾燥や加熱乾燥、乾燥ガスを流通させることによる乾燥などが例示され、これらの方法を単独で用いてもよいし、2つ以上の方法を組み合わせてもよい。乾燥工程において触媒を攪拌、振動、流動させてもよい。

[0079] 6. プロピレン重合

重合様式は、前記オレフィン重合用触媒とモノマーが効率よく接触するならば、あらゆる様式を採用しうる。

具体的には、不活性溶媒を用いるスラリー重合法、不活性溶媒を実質的に用いずプロピレンを溶媒として用いるバルク重合法、溶液重合法あるいは実質的に液体溶媒を用いず各モノマーをガス状に保つ気相重合法などが採用できる。

また、連続重合、回分式重合を行う方法も適用される。

また、2段以上の多段重合を行うこともできるが、単段重合を行うことが好ましい。

中でも、バルク重合法を行うことが好ましく、その場合に重合温度は、50℃からプロピレンが臨界になる温度以下までとすることができる。

[0080] さらに、本発明の分岐状プロピレン系重合体を製造するためには、重合温度を65℃以上とすることが好ましい。

上記した触媒成分〔A-1〕が媒介する重合反応では、停止反応として β メチル脱離反応を起こすことにより末端にビニル基が形成され、プロピレンと共重合可能なマクロマーが生成する。また β メチル脱離反応の速度は重合温度の影響を受け、一般的には重合温度が高いと β メチル脱離速度が大きくなり、結果として成長反応速度との比が大きくなってマクロマーの分子量が低下する。

そこで、本発明の分岐状プロピレン系重合体を製造する方法としては、重合温度を65℃以上とすることが好ましい。

重合温度を65℃以上とすることにより、マクロマーの平均分子量が本発明において好ましいとされる範囲になるため、分岐状プロピレン系重合体に分岐鎖長が短い分岐を導入することができる。

上記の理由から、重合温度は65℃以上が好ましく、さらに好ましくは70℃以上である。一方上限に関しては、バルク重合を行うためにはプロピレンの臨界温度以下であることが必要であり、好ましくは90℃以下、さらに好ましくは85℃以下である。

また、重合時の圧力は、1.5MPa以上がより好ましく、さらに好ましくは2.5MPa以上であり、3.5MPa以上であることがさらに好ましい。また、上限は、4.4MPa以下が好ましく、さらに好ましくは4.0MPa以下である。

また、重合はプロピレンの単独重合でもよく、また、プロピレンモノマー以外に、プロピレンを除く炭素数2～20の α -オレフィンモノマー、例えば、エチレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン、4-メチル-1-ペンテン等から選ばれる一種または二種以上をモノマーとして使用する共重合でもよい。

モノマーの量は、分岐状プロピレン系重合体中の共重合割合として、10モル%以下であることが好ましく、5モル%以下であることがさらに好ましく、また、重合時の仕込み量として、15モル%以下であることが好ましく、7.5モル%以下であることがさらに好ましい。

[0081] さらに、本発明の分岐状プロピレン系重合体を製造するためには、水素を分子量調整剤として用いる。水素の導入量の範囲はプロピレンに対してモル比で、 1.0×10^{-5} 以上が好ましく、 1.0×10^{-4} 以上がさらに好ましく、 0.5×10^{-3} 以上がさらに好ましい。上限に関しては、 1.0×10^{-2} 以下が好ましく、 0.5×10^{-2} 以下がさらに好ましく、 0.2×10^{-2} 以下がさらに好ましい。

上記した触媒成分[A-1]が媒介して生成する重合体は水素による連鎖移動が非常に遅く、一方、触媒成分[A-2]が媒介して生成する重合体は相対的に水素による連鎖移動が速いため、水素が少ない場合には高分子量の重合体を生成できる。そこで、使用する水素の量が少ない場合には、触媒成分[A-2]で生成する重合体（すなわちポリプロピレンと末端ビニルマクロマーの共重合体であり、分岐状プロピレン系重合体に相当する重合体）は、触媒成分[A-1]で生成する重合体（すなわち末端ビニルマクロマーであり、分岐鎖を形成する重合体）よりも高分子量側に存在する。

したがって、触媒成分[A-1]と触媒成分[A-2]を組み合わせる用い、水素の使用量が少ない条件でプロピレンを重合すると、分岐状プロピレン系重合体の分子量分布を高分子量側に広げ、かつ、分岐鎖長を短くすることができる。

[0082] また、触媒成分[A-1]は末端ビニルマクロマーを生成し、マクロマーを生成した触媒成分[A-1]自身がプロピレンとマクロマーの共重合を媒介して末端ビニル基を持つ分岐マクロマーを生成する。一方、触媒成分[A-2]はそれ自身ではマクロマーを生成せず、触媒成分[A-1]が生成したマクロマーが触媒成分[A-2]に近づいた場合にのみプロピレンとマクロマーの共重合を媒介して分岐状ポリマーを生成する。

[0083] 以上のように、触媒成分〔A-1〕と触媒成分〔A-2〕を組み合わせるマクロマー共重合法により分岐状プロピレン系重合体を製造する場合には、
(1) 重合温度を65℃以上とすることにより分岐鎖長が短い分岐を導入することができ、さらに、(2) 分子量調整剤である水素の使用量を少なくすることにより分岐状プロピレン系重合体の分子量分布を高分子量側に広げ、さらに、(3) 触媒成分〔A-1〕及び触媒成分〔A-2〕のそれぞれと末端ビニルマクロマーとの接触効率の違いにより、マクロマーとの接触効率が高い触媒成分〔A-1〕により生じた多くの分岐構造をもつマクロマーが、触媒成分〔A-2〕により生じた高分子量の分岐状ポリマーに導入されることから、上記(1)、(2)及び(3)による総合的作用により、分岐状プロピレン系重合体の分子量分布の高分子量領域に分岐鎖長が短い分岐を多数導入することができる。

具体的には、分子量分布において分子量Mが100万以上の成分、及び、絶対分子量 M_{abs} が100万における分岐指数 g' を、上記したような好ましい範囲とすることができる。

したがって、得られた分岐状プロピレン系重合体は、ある程度短い緩和時間を持つ成分が多く、極端に長い緩和時間をもつ成分が少ない緩和時間分布を持つようにすることができる。

[0084] 11-2. 第二の製造方法

本発明の分岐状プロピレン系重合体を製造する第二の製造方法は、マクロマー合成工程と、プロピレンとマクロマーの共重合工程を二段階の工程に分けて行う方法である。

上記第二の方法において、マクロマー合成工程では、例えば、下記の触媒成分〔A-1〕、(B)及び(C)を含むオレフィン重合用触媒を用いて、プロピレンを単独重合、又は、プロピレンとプロピレンを除く炭素数2~20の α -オレフィンから選ばれるモノマーとを共重合することにより、末端ビニル基含有プロピレン系重合体を製造する方法を用いることが好ましい。

[A-1] : 前記一般式 (a 1) で表される化合物

(B) : 前記触媒成分 [A-1] と反応してイオン対を形成する化合物またはイオン交換性層状ケイ酸塩

(C) : 有機アルミニウム化合物

[0085] 上記マクロマー合成工程において、上記触媒成分 [A-1]、(B) 及び (C) は、前述した第一の製造方法に用いられる触媒成分 [A-1]、(B) 及び (C) と同様である。

上記マクロマー合成工程に用いるオレフィン重合用触媒は、前述した第一の製造方法の「4. 触媒の調製」において、触媒成分 (A) として、触媒成分 [A-1] のみを用いる方法により調製することができる。

上記マクロマー合成工程に用いるオレフィン重合用触媒は、前述した第一の製造方法の「5. 予備重合」と同様の方法により予備重合を行ってもよい。

上記マクロマー合成工程で行うプロピレンの単独重合、又はプロピレンとモノマーとの共重合は、前述した第一の製造方法の「6. プロピレン重合」と同様の方法により行うことができる。

[0086] 上記マクロマー合成工程で得られるマクロマーは、下記の物性 (1) ~ (3) を有する末端ビニル基含有プロピレン系重合体であることが好ましい。マクロマーが下記の物性 (1) ~ (3) を有すると、当該マクロマーとプロピレンとの共重合により得られる本発明の分岐状プロピレン系重合体において、溶融張力及び溶融延展性がより向上しやすい。

[0087] 物性 (1) : 数平均分子量 (M_n)

マクロマー合成工程で得られる末端ビニル基含有プロピレン系重合体は、GPCで測定する数平均分子量 (M_n) が、好ましくは30,000以下、より好ましくは28,000以下、さらに好ましくは27,000以下である。下限は特に限定はされないが、好ましくは11,000以上、より好ましくは13,000以上、さらに好ましくは15,000以上である。マクロマーの数平均分子量 (M_n) が上記範囲内であると、本発明の分岐状プロ

ピレン系重合体の分岐鎖の分子量を十分に小さいものとすることができるため、溶融張力及び溶融延展性を向上させることができる。

数平均分子量 (M_n) の測定は、前記の特性 (6) で説明した GPC による数平均分子量 (M_n) の測定と同様の方法により行う。

[0088] 物性 (2) : 末端ビニル率

上記マクロマー合成工程で得られる末端ビニル基含有プロピレン系重合体は、末端ビニル率が、好ましくは 0.70 以上、より好ましくは 0.80 以上、さらに好ましくは 0.85 以上、よりさらに好ましくは 0.90 以上であり、理想的には 1.0 (すべてのポリマーにおいて片方の末端がすべてビニル基) である。また、末端ビニル率を高めることにより、マクロマーの立体規則性も高めることができる。

末端ビニル率の測定は、特開 2009-299046 号公報に記載の方法により行う。

具体的には、 ^{13}C -NMR から得られるビニル (プロペニル) 末端濃度 $[V_i]$ を、GPC より求めた数平均分子量 (M_n) から得られる全ポリマー鎖数に対する割合として、下式を用いて算出する。

$$(\text{末端ビニル率}) = (M_n / 42) \times 2 \times [V_i] / 1000$$

(ただし、 M_n は GPC によりもとめた数平均分子量、 $[V_i]$ は ^{13}C -NMR より算出する全骨格形成炭素 1000 個当りの末端ビニル基の数である。)

ここで、 ^{13}C -NMR によるビニル (プロペニル) 末端濃度 $[V_i]$ の測定法の詳細は、以下の通りである。

試料 390 mg を NMR サンプル管 (10 ϕ) 中で重水素化 1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン 2.6 ml に完全に溶解させた後、125°C でプロトン完全デカップリング法で測定した。ケミカルシフトは、重水素化 1, 1, 2, 2-テトラクロロエタンの 3 本のピークの中央のピークを 74.2 ppm に設定した。他の炭素ピークのケミカルシフトはこれを基準とする。

フリップ角 : 90 度

パルス間隔：１０秒

共鳴周波数：１００MHz以上

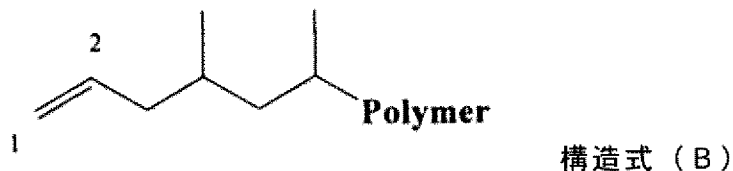
積算回数：１０，０００回以上

観測域：－２０ppmから１７９ppm

[Vi]は、下記構造式(B)の炭素１と炭素２が１１５．５ppm、１３７．６ppmに検出されることを利用して、全骨格形成炭素１０００個に対する個数として下式のように算出する。ここで全骨格形成炭素とは、メチル炭素以外の全ての炭素原子を意味する。

$$[Vi] = [\text{炭素１のピーク強度}] / [\text{全骨格形成炭素のピーク強度の総和}] \times 1000$$

[0089] [化5]



[0090] 物性(3)：LCB数

上記マクロマー合成工程で得られる末端ビニル基含有プロピレン系重合体は、上記構造式(A)で示される長鎖分岐(LCB)構造部分を有し、LCB数の下限が、１０００P当たり、好ましくは０．１以上、より好ましくは０．２以上、さらに好ましくは０．３以上である。上記末端ビニル基含有プロピレン系重合体のLCB数の上限は特に限定はされないが、１０００P当たり、好ましくは１．０以下である。マクロマーとして用いられる上記末端ビニル基含有プロピレン系重合体が長鎖分岐(LCB)構造部分を上記範囲内の量で含むと、後にプロピレンとマクロマーの共重合を行う際に、結晶性が低下することによりプロピレンとマクロマーが重合媒体中を移動して共重合活性点に近づきやすくなることでマクロマー共重合量が増えるため、得られる分岐状プロピレン系重合体において分岐点を多くすることができる。

なお、LCB構造の測定は、前記の特性(10)の測定と同様の方法により行う。

[0091] 上記マクロマー合成工程で得られる末端ビニル基含有プロピレン系重合体は、マクロマーとしてだけでなく、塗料、プライマー、表面改質材、コーティング材の原料等としても利用することができる。また、上記マクロマー合成工程で得られる末端ビニル基含有プロピレン系重合体は、必要に応じて各種添加剤、さらには種々の樹脂を配合した後、溶融混練機を用いて加熱溶融混練後、さらに粒状に切断されたペレットとして利用することもできる。

[0092] 上記第二の方法において、プロピレンとマクロマーの共重合工程では、例えば、下記の触媒成分〔A-2〕、(B)及び(C)を含むオレフィン重合用触媒を用いて、マクロマー合成工程で得られたマクロマーと、プロピレン、又は、プロピレンとプロピレンを除く炭素数2～20の α -オレフィンとの混合物とを共重合する方法を用いることが好ましい。

〔A-2〕：前記一般式(a2)で表される化合物

(B)：前記触媒成分〔A-2〕と反応してイオン対を形成する化合物またはイオン交換性層状ケイ酸塩

(C)：有機アルミニウム化合物

[0093] 上記共重合工程において、触媒成分〔A-2〕、(B)及び(C)は、前述した第一の製造方法に用いられる触媒成分〔A-2〕、(B)及び(C)と同様である。

上記共重合工程に用いるオレフィン重合用触媒は、前述した第一の製造方法の「4. 触媒の調製」において、触媒成分(A)として、触媒成分〔A-2〕のみを用いる方法により調製することができる。

上記共重合工程に用いるオレフィン重合用触媒は、前述した第一の製造方法の「5. 予備重合」と同様の方法により予備重合を行ってもよい。

上記共重合工程で行う重合は、前述した第一の製造方法の「6. プロピレン重合」と同様の方法により行うことができる。具体的には、マクロマーを不活性溶媒中に溶解する用いるスラリー重合法を採用できる。

[0094] 111. 分岐状プロピレン系重合体の用途

本発明の分岐状プロピレン系重合体は、溶融混練機を用いて、加熱溶融混

練後、さらに粒状に切断されたペレットとして、成形材料に供することが可能である。そして、本発明の分岐状プロピレン系重合体には、必要に応じて、公知の酸化防止剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、造核剤、滑剤、難燃剤、アンチブロッキング剤、着色剤、無機質または有機質の充填剤などの各種添加剤、さらには種々の合成樹脂、天然樹脂を配合することができる。

これらペレット状の成形材料は、各種既知のポリプロピレンの成形法、例えば、射出成形、押出成形、発泡成形、中空成形などの成形法によって成形され、工業用射出成形部品、容器、無延伸フィルム、一軸延伸フィルム、二軸延伸フィルム、シート、パイプ、繊維などの各種成形品を製造することができる。

また、本発明の分岐状プロピレン系重合体は、熔融流動性と熔融張力のバランスに優れるので、シート成形、ブロー成形などにおいては肉厚の均一性、発泡成形などにおいては発泡セル径の均一性、熔融紡糸などにおいては繊維径の細繊維化などが求められる分野に好適に用いることができる。

また本発明の分岐状プロピレン系重合体は、他の樹脂にブレンドして用いることもできる。

実施例

[0095] 次に、本発明を実施例によってさらに具体的に説明するが、本発明は、その要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

[0096] (1) 触媒成分 (A) の合成

(1-1) 触媒成分 [A-1] の合成例

(錯体 1)

rac-ジクロロ [1, 1'-ジメチルシリレンビス {2-(5-メチル-2-チエニル)-4-(4-tert-ブチルフェニル) インデニル}] ハフニウムの合成:

(1-a) ジメチルビス {2-(5-メチル-2-チエニル)-4-(4-tert-ブチルフェニル) インデニル} シランの合成:

1000 ml のガラス製反応容器に、2-(5-メチル-2-チエニル)

－4－（4－*t*－ブチルフェニル）インデン（8.4 g、24.4 mmol）、THF（150 ml）を加え、－70℃まで冷却した。ここに*n*－ブチルリチウム－ヘキサン溶液（15.5 ml、24.3 mmol、1.57 mol/L）を滴下した。滴下後、徐々に室温まで戻しながら2時間攪拌した。再び－70℃まで冷却し、1－メチルイミダゾール（0.02 ml）を加え、ジメチルジクロロシラン（1.47 ml、12.1 mmol）を滴下した。滴下後、徐々に室温に戻しながら1時間攪拌した。

反応液に蒸留水を加え、分液ロートに移し食塩水で中性になるまで洗浄した。ここに硫酸ナトリウムを加え反応液を乾燥させた。硫酸ナトリウムをろ過し、溶媒を減圧留去しジメチルビス {2－（5－メチル－2－チエニル）－4－（4－*t*－ブチルフェニル）インデニル} シランの淡黄色固体（9 g）を得た。

（1－b）*rac*－ジクロロ [1, 1'－ジメチルシリレンビス {2－（5－メチル－2－チエニル）－4－（4－*t*－ブチルフェニル）インデニル}] ハフニウムの合成：

500 ml のガラス製反応容器に、ジメチルビス {2－（5－メチル－2－チエニル）－4－（4－*t*－ブチルフェニル）インデニル} シラン 9 g（12.2 mmol）、ジエチルエーテル 30 ml、トルエン 90 ml を加え、氷浴上 *n*－ブチルリチウム－ヘキサン溶液（15.5 ml、24.3 mmol、1.57 mol/L）を滴下した。滴下後、室温に戻し1時間攪拌した。続けて、トルエン 110 ml を加え、ドライアイス－メタノール浴で－70℃まで冷却した。そこに、四塩化ハフニウム 3.9 g（12.2 mmol）を加えた。その後、徐々に室温に戻しながら一夜攪拌した。

溶媒を減圧留去し、トルエンで抽出後、トルエン－ヘキサン混合液で洗浄し、ジクロロ [1, 1'－ジメチルシリレンビス {2－（5－メチル－2－チエニル）－4－（4－*t*－ブチルフェニル）インデニル}] ハフニウムのラセミ体（純度 99% 以上）を黄橙色結晶として 1 g（収率 8%）得た。

得られたラセミ体についてのプロトン核磁気共鳴法（¹H-NMR）による

同定値を以下に記す。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) 同定結果

ラセミ体: δ 1.07 (s, 6H)、 δ 1.31 (s, 18H)、 δ 2.48 (s, 6H)、 δ 6.62 (s, 2H)、 δ 6.7–7.1 (m, 4H)、 δ 7.2–7.6 (m, 10H)、 δ 7.41 (d, 2H)、 δ 7.55 (d, 2H)

[0097] (錯体2)

ラセミッククロロ [1, 1'-ジメチルシリレンビス {2-(5-メチル-2-フリル)-4-(4-イソプロピルフェニル)インデニル}] ハフニウムの合成:

ラセミッククロロ [1, 1'-ジメチルシリレンビス {2-(5-メチル-2-フリル)-4-(4-イソプロピルフェニル)インデニル}] ハフニウムを、特開2012-149160号公報の合成例1の方法に準じて合成した。

[0098] (1-2) 触媒成分 [A-2] の合成例

(錯体3)

ラセミッククロロ [1, 1'-ジメチルシリレンビス {2-メチル-4-(4-クロロフェニル)-4-ヒドロアズレニル}] ハフニウムの合成:

ラセミッククロロ [1, 1'-ジメチルシリレンビス {2-メチル-4-(4-クロロフェニル)-4-ヒドロアズレニル}] ハフニウムを、特開平11-240909号公報の実施例7の方法に準じて合成した。

[0099] (2) 触媒成分 (B) の合成例: イオン交換性層状ケイ酸塩の化学処理

攪拌翼と還流装置を取り付けた1Lの3つ口フラスコに、蒸留水645.1gと98%硫酸82.6gを加え、95℃まで昇温した。

そこへ市販のモンモリロナイト (水澤化学工業社製ベンクレイKK、Al = 9.78質量%、Si = 31.79質量%、Mg = 3.18質量%、Al/Si (モル比) = 0.320、平均粒径14 μm) 100gを添加し、95℃で320分反応させた。320分後、蒸留水0.5Lを加えて反応を停

止し、濾過することでケーキ状固体物 255 g を得た。

このケーキ 1 g には、0.31 g の化学処理モンモリロナイト（中間物）が含まれていた。化学処理モンモリロナイト（中間物）の化学組成は、 $Al = 7.68$ 質量%、 $Si = 36.05$ 質量%、 $Mg = 2.13$ 質量%、 Al/Si （モル比） $= 0.222$ であった。

上記ケーキに蒸留水 1545 g を加えスラリー化し、40℃まで昇温した。水酸化リチウム・水和物 5.734 g を固体のまま加え、40℃で1時間反応させた。1時間後、反応スラリーを濾過し、1 L の蒸留水で3回洗浄し、再びケーキ状固体物を得た。

回収したケーキを乾燥したところ、化学処理モンモリロナイト 80 g を得た。この化学処理モンモリロナイトの化学組成は、 $Al = 7.68$ 質量%、 $Si = 36.05$ 質量%、 $Mg = 2.13$ 質量%、 Al/Si （モル比） $= 0.222$ 、 $Li = 0.53$ 質量% であった。

[0100] (3) 触媒の調製

(3-1) 触媒 1 の調製

3つ口フラスコ（容積 1 L）中に、上記（2）で得られた化学処理モンモリロナイト 10 g を入れ、ヘプタン（66 mL）を加えてスラリーとし、これにトリイソブチルアルミニウム（25 mmol：濃度 143 mg/mL のヘプタン溶液を 34.0 mL）を加えて1時間攪拌後、ヘプタンで残液率が 1/100 になるまで洗浄し、全容量を 50 mL とした。

また、別のフラスコ（容積 200 mL）中で、前記触媒成分 [A-1] の合成例で作製した *rac*-ジクロロ [1, 1'-ジメチルシリレンビス {2-(5-メチル-2-チエニル)-4-(4-*tert*-ブチルフェニル)-インデン}] ハフニウム（錯体 1）（126 μ mol）をトルエン（21 mL）に溶解し、溶液 1-1 を調製した。

更に、別のフラスコ（容積 200 mL）中で、前記触媒成分 [A-2] の合成例で作製した *rac*-ジクロロ [1, 1'-ジメチルシリレンビス {2-メチル-4-(4-クロロフェニル)-4-ヒドロアズレニル}] ハフニ

ウム（錯体3）（ $54\text{ }\mu\text{mol}$ ）をトルエン（ 9 mL ）に溶解し、溶液1-2を調製した。

前記した化学処理モンモリロナイトが入った1 Lフラスコに、トリイソブチルアルミニウム（ 0.22 mmol ：濃度 143 mg/mL のヘプタン溶液を 0.3 mL ）を加えた後、上記溶液1-2（ 9 mL ）を加えて20分間室温で攪拌した。

その後、更にトリ-n-オクチルアルミニウム（ 1.76 mmol ：濃度 144 mg/mL のヘプタン溶液を 4.5 mL ）を加えた後、上記溶液1-1を加えて、1時間室温で攪拌した。

その後、ヘプタンを 215 mL 追加し、得られたスラリーを1 Lオートクレーブに導入した。

オートクレーブの内部温度を 40°C にした後、プロピレンを 10 g/時 の速度でフィードし、2時間 40°C を保ちつつ予備重合を行った。その後、プロピレンフィードを止めて、2.5時間残重合を行った。得られた触媒スラリーの上澄みをデカンテーションで除去した後、残った部分に、トリイソブチルアルミニウム（ 6 mmol ：濃度 143 mg/mL のヘプタン溶液を 8.5 mL ）を加えて5分攪拌した。

この固体を1時間減圧乾燥することにより乾燥予備重合触媒 29.6 g を得た。予備重合倍率（予備重合ポリマー量を固体触媒量で除した値）は 1.96 であった。この予備重合触媒を触媒1とした。

[0101] (3-2) 触媒2の調製

3つ口フラスコ（容積1 L）中に、上記（2）で得られた化学処理モンモリロナイト 10 g を入れ、ヘプタン（ 66 mL ）を加えてスラリーとし、これにトリイソブチルアルミニウム（ 25 mmol ：濃度 143 mg/mL のヘプタン溶液を 34.0 mL ）を加えて1時間攪拌後、ヘプタンで残液率が $1/100$ になるまで洗浄し、全容量を 50 mL とした。

また、別のフラスコ（容積 200 mL ）中で、前記触媒成分[A-1]の合成例で作製したrac-ジクロロ[1, 1'-ジメチルシリレンビス{2

ー（５－メチル－２－フリル）－４－（４－イソプロピルフェニル）インデニル}] ハフニウム（錯体２）（ $126\text{ }\mu\text{mol}$ ）をトルエン（ 21 mL ）に溶解し、溶液２－１を調製した。

更に、別のフラスコ（容積 200 mL ）中で、前記触媒成分〔Ａ－２〕の合成例で作製したｒａｃ－ジクロロ〔１，１’－ジメチルシリレンビス〔２－メチル－４－（４－クロロフェニル）－４－ヒドロアズレニル〕〕ハフニウム（錯体３）（ $54\text{ }\mu\text{mol}$ ）をトルエン（ 9 mL ）に溶解し、溶液２－２を調製した。

前記した化学処理モンモリロナイトが入った 1 L フラスコに、トリイソブチルアルミニウム（ 0.22 mmol ：濃度 143 mg/mL のヘプタン溶液を 0.3 mL ）を加えた後、上記溶液２－２（ 9 mL ）を加えて 60 分間 50°C で撹拌した。

その後、更にトリ－ｎ－オクチルアルミニウム（ 1.76 mmol ：濃度 144 mg/mL のヘプタン溶液を 4.5 mL ）を加えた後、上記溶液２－１を加えて、 1 時間室温で撹拌した。

その後、ヘプタンを 170 mL 追加し、得られたスラリーを 1 L オートクレーブに導入した。

オートクレーブの内部温度を 40°C にした後、プロピレンを 5 g/時 の速度でフィードし、 4 時間 40°C を保ちつつ予備重合を行った。その後、プロピレンフィードを止めて、 1 時間残重合を行った。得られた触媒スラリーの上澄みをデカンテーションで除去した後、残った部分に、トリイソブチルアルミニウム（ 6 mmol ：濃度 143 mg/mL のヘプタン溶液を 8.5 mL ）を加えて 5 分撹拌した。

この固体を 1 時間減圧乾燥することにより乾燥予備重合触媒 30.9 を得た。予備重合倍率（予備重合ポリマー量を固体触媒量で除した値）は 2.09 であった。この予備重合触媒を触媒２とした。

[0102] （４）実施例

[実施例１]

(重合)

3 Lオートクレーブを加熱下、窒素を流通させることにより予めよく乾燥させた後、プロピレンで槽内を置換して室温まで冷却した。トリイソブチルアルミニウムのヘプタン溶液 (143 mg/mL) 2.8 mLを加えた後、水素を70 NmI導入した。

次いで、液体プロピレン750 gを導入した後、70℃まで昇温した。その後、予備重合ポリマーを除いた質量で70 mgの触媒1を、高圧アルゴンで重合槽に圧送し、重合を開始した。70℃で1時間保持した後、エタノール5 mLを圧入して重合を停止した。そうしたところ189 gの分岐状プロピレン系重合体を得られた。

(造粒)

得られた分岐状プロピレン系重合体100質量部に対し、フェノール系酸化防止剤IRGANOX 1010 (商品名、BASFジャパン社製、テトラキス[メチレン-3-(3', 5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン) 0.125質量部、フォスファイト系酸化防止剤IRGAFOS 168 (商品名、BASFジャパン社製、トリス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)フォスファイト) 0.125質量部を配合し、高速攪拌式混合機ヘンシェルミキサー (商品名、日本コークス工業社製) を用い、室温下で3分間混合した。その後、二軸押出機KZW-15 (テクノベル社製) を用い、スクリュウ回転数は400 rpm、混練温度はホッパー下から80、120、230℃ (以降、ダイス出口まで同温度) にて熔融混練した。ストランドダイから押し出された熔融樹脂を、冷却水槽で冷却固定化させながら引き取り、ストランドカッターを用いてストランドを切断し、ペレット化した。

得られたペレットのMFR (MFR_{pellet}) は1.2 g/10分であった。また、触媒活性は2700 g/g hrであった。なお、触媒活性は、重合体の収量 (g) を、導入した触媒量 (g) (予備重合ポリマーを除いた値) で割った単位時間あたりの値である。

[0103] [実施例2]

実施例1の重合において、触媒1を、予備重合ポリマーを除いた質量で40mg、水素を120NmI導入する以外は同様の重合をおこなった。そうしたところ172gの分岐状プロピレン系重合体を得られた。

実施例1と同様に造粒をおこなったところ、得られたペレットのMFR (MFR_{pellet})は2.6g/10分であった。また、触媒活性は4300g/g hrであった。

[0104] [実施例3]

実施例1の重合において、触媒1を、予備重合ポリマーを除いた質量で40mg、水素を180NmI導入する以外は同様の重合をおこなった。そうしたところ196gの分岐状プロピレン系重合体を得られた。

実施例1と同様に造粒をおこなったところ、得られたペレットのMFR (MFR_{pellet})は4.8g/10分であった。また、触媒活性は4900g/g hrであった。

[0105] [実施例4]

実施例1の重合において、触媒1を、予備重合ポリマーを除いた質量で40mg、水素を245NmI導入する以外は同様の重合をおこなった。そうしたところ212gの分岐状プロピレン系重合体を得られた。

実施例1と同様に造粒をおこなったところ、得られたペレットのMFR (MFR_{pellet})は8.1g/10分であった。また、触媒活性は5300g/g hrであった。

[0106] [参考例1]：側鎖の単独重合方法の例

(触媒3の調製)

3つ口フラスコ(容積1L)中に、上記(2)で得られた化学処理モノリロナイト10gを入れ、ヘプタン(65mL)を加えてスラリーとし、これにトリイソブチルアルミニウム(25mmol：濃度143mg/mLのヘプタン溶液を35mL)を加えて1時間攪拌後、ヘプタンで残液率が1/100になるまで洗浄し、全容量を50mLとした。

また、別のフラスコ（容積200 mL）中で、前記触媒成分〔A-1〕の合成例で作製した *rac*-ジクロロ〔1, 1'-ジメチルシリレンビス{2-(5-メチル-2-チエニル)-4-(4-*t*-ブチルフェニル)-インデニル}〕ハフニウム（錯体1）（0.15 mmol）をトルエン（30 mL）に溶解し、溶液3-1を調製した。

前記した化学処理モンモリロナイトが入った1 Lフラスコに、トリ-*n*-オクチルアルミニウム（2.1 mmol：濃度144 mg/mLのヘプタン溶液を5.3 mL）を加えた後、上記溶液3-1を加えて1時間室温で撹拌した。

その後、ヘプタンを215 mL追加し、得られたスラリーを1 Lオートクレーブに導入した。

オートクレーブの内部温度を40℃にした後、プロピレンを10 g/時の速度でフィードし、2時間40℃を保ちつつ予備重合を行った。その後、プロピレンフィードを止めて、1.5時間残重合を行った。得られた触媒スラリーの上澄みをデカンテーションで除去した後、残った部分に、トリイソブチルアルミニウム（10 mmol：濃度143 mg/mLのヘプタン溶液を8.3 mL）を加えて5分撹拌した。

この固体を40分間減圧乾燥することにより乾燥予備重合触媒13.6 gを得た。予備重合倍率（予備重合ポリマー量を固体触媒量で除した値）は0.33であった。この予備重合触媒を触媒3とした。

（重合）

3 Lオートクレーブを加熱下、窒素を流通させることにより予めよく乾燥させた後、プロピレンで槽内を置換して室温まで冷却した。トリイソブチルアルミニウムのヘプタン溶液（143 mg/mL）を2.8 mL加えた後、水素を70 NmI導入した。

次いで、液体プロピレンを750 g導入した後、70℃まで昇温した。その後、予備重合ポリマーを除いた質量で300 mgの触媒3を、高圧アルゴンで重合槽に圧送し、重合を開始した。70℃で1時間保持した後、未反応

のプロピレンを素早くパージし、重合を停止した。そうしたところ、約270gのプロピレン系重合体を得た。

得られたプロピレン系重合体は、MFRが1050g/10分であった。GPCで算出したMnは26500であった。これは骨格炭素として1262個と見積もることができる。また、触媒活性は900g/g hrであった。

[0107] [参考例2]：側鎖の単独重合方法の例

参考例1の重合において、触媒3を、予備重合ポリマーを除いた質量で200mg、水素を120NmI導入する以外は同様の重合をおこなった。そうしたところ240gのプロピレン系重合体を得られた。

得られたプロピレン系重合体は、MFRが1600g/10分であった。GPCで算出したMnは26000であった。これは骨格炭素として1238個と見積もることができる。また、触媒活性は1200g/g hrであった。

[0108] [参考例3]

参考例1の重合において、75℃まで昇温し、触媒3を、予備重合ポリマーを除いた質量で300mg導入し、水素を導入せず75℃で1時間重合した以外は同様の重合をおこなった。そうしたところ30gのプロピレン系重合体を得られた。

得られたプロピレン系重合体は、MFRが1700g/10分であった。GPCで算出したMnは21500であった。これは骨格炭素として1024個と見積もることができる。また、触媒活性は100g/g hrであった。

[0109] [参考例4]

参考例1の重合において、80℃まで昇温し、触媒3を、予備重合ポリマーを除いた質量で500mg導入し、水素を導入せず80℃で1時間重合した以外は同様の重合をおこなった。そうしたところ75gのプロピレン系重合体を得られた。

得られたプロピレン系重合体は、MFRが5200 g/10分であった。GPCで算出したMnは16500であった。これは骨格炭素として786個と見積もることができる。また、触媒活性は150 g/g h rであった。

[0110] [比較例1]

3 Lオートクレーブを加熱下、窒素を流通させることにより予めよく乾燥させた後、プロピレンで槽内を置換して室温まで冷却した。トリイソブチルアルミニウムのヘプタン溶液(143 mg/mL) 2.8 mLを加えた後、水素を210 Nm l導入した。

次いで、液体プロピレン750 gを導入した後、70℃まで昇温した。その後、予備重合ポリマーを除いた質量で60 mgの触媒2を、高圧アルゴンで重合槽に圧送し、重合を開始した。70℃で1時間保持した後、エタノール5 mLを圧入して重合を停止した。そうしたところ225 gの分岐状プロピレン系重合体を得られた。

実施例1と同様に造粒を行ったところ、得られたペレットのMFR (MFR_{pellet})は1.4 g/10分であった。また、触媒活性は3750 g/g h rであった。

[0111] [比較例2]

比較例1の重合において、触媒2を、予備重合ポリマーを除いた質量で45 mg、水素を230 Nm l導入する以外は同様の重合をおこなった。そうしたところ240 gの分岐状プロピレン系重合体を得られた

実施例1と同様に造粒を行ったところ、得られたペレットのMFR (MFR_{pellet})は2.8 g/10分であった。また、触媒活性は5333 g/g h rであった。

[0112] [参考例5]：側鎖の単独重合方法の例

(触媒4の調製)

3つ口フラスコ(容積1 L)中に、上記(2)で得られた化学処理モノリロナイト10 gを入れ、ヘプタン(65 mL)を加えてスラリーとし、これにトリイソブチルアルミニウム(25 mmol：濃度143 mg/mLの

ヘプタン溶液を35 mL)を加えて1時間攪拌後、ヘプタンで残液率が1/100になるまで洗浄し、全容量を50 mLとした。

また、別のフラスコ(容積200 mL)中で、前記触媒成分[A-1]の合成例で作製したrac-ジクロロ[1, 1'-ジメチルシリレンビス{(2-(5-メチル-2-フリル)-4-(4-イソプロピルフェニル)インデニル)}]ハフニウム(錯体2)(0.15 mmol)をトルエン(30 mL)に溶解し、溶液4-1を調製した。

前記した化学処理モンモリロナイトが入った1 Lフラスコに、トリ-n-オクチルアルミニウム(2.1 mmol:濃度143 mg/mLのヘプタン溶液を5.4 mL)を加えた後、上記溶液4-1を加えて60分間室温で攪拌した。

その後ヘプタンを215 mL追加し、得られたスラリーを1 Lオートクレーブに導入した。

オートクレーブの内部温度を40℃にした後、プロピレンを10 g/時の速度でフィードし、2時間40℃を保ちつつ予備重合を行った。その後、プロピレンフィードを止めて、1.5時間残重合を行った。得られた触媒スラリーの上澄みをデカンテーションで除去した後、残った部分に、トリイソブチルアルミニウム(10 mmol:濃度143 mg/mLのヘプタン溶液を8.3 mL)を加えて5分攪拌した。

この固体を40分間減圧乾燥することにより乾燥予備重合触媒29.5 gを得た。予備重合倍率(予備重合ポリマー量を固体触媒量で除した値)は1.95であった。この予備重合触媒を触媒4とした。

(重合)

3 Lオートクレーブを加熱下、窒素を流通させることにより予めよく乾燥させた後、プロピレンで槽内を置換して室温まで冷却した。トリイソブチルアルミニウムのヘプタン溶液(143 mg/mL)を2.8 mL加えた後、水素を210 NmI導入した。

次いで、液体プロピレンを750 g導入した後、70℃まで昇温した。そ

の後、予備重合ポリマーを除いた質量で150mgの触媒4を、高圧アルゴンで重合槽に圧送し、重合を開始した。70℃で1時間保持した後、未反応のプロピレンを素早くパージし、重合を停止した。そうしたところ、約225gのプロピレン系重合体を得た。

得られたプロピレン系重合体は、MFRが38g/10分であった。GPCで算出したMnは63000であった。これは骨格炭素として3000個と見積もることができる。

また、触媒活性は1500g/g hrであった。

[0113] [参考例6]：側鎖の単独重合方法の例

参考例5の重合において、触媒4を、予備重合ポリマーを除いた質量で130mg、水素を245NmI導入する以外は同様の重合をおこなった。そうしたところ230gのプロピレン系重合体を得られた。

得られたプロピレン系重合体は、MFRが53g/10分であった。GPCで算出したMnは62000であった。これは骨格炭素として2952個と見積もることができる。

また、触媒活性は1769g/g hrであった。

[0114] [参考例7]：側鎖の単独重合方法の例

参考例1の重合において、触媒3を、予備重合ポリマーを除いた質量で150mg、水素を180NmI導入する以外は同様の重合をおこなった。そうしたところ270gのプロピレン系重合体を得られた。

得られたプロピレン系重合体は、MFRが1650g/10分であった。GPCで算出したMnは25000であった。これは骨格炭素として1190個と見積もることができる。また、触媒活性は1800g/g hrであった。

[0115] [参考例8]：側鎖の単独重合方法の例

参考例1の重合において、触媒3を、予備重合ポリマーを除いた質量で100mg、水素を245NmI導入する以外は同様の重合をおこなった。そうしたところ300gのプロピレン系重合体を得られた。

得られたプロピレン系重合体は、MFRが1700g/10分であった。GPCで算出したMnは21500であった。これは骨格炭素として1024個と見積もることができる。また、触媒活性は3000g/g hrであった。

[0116] (5) 測定及び評価の方法

実施例1～4及び比較例1～3で得られた分岐状プロピレン系重合体について下記方法によって測定又は評価した。

(5-1) 伸長粘度 (ηE)、歪硬化度 (SHI) 及び多分岐指数 (MBI)

特性(1)及び特性(2)の説明において上記した方法により、各歪速度(1.0/秒、0.1/秒、0.01/秒)における伸長粘度を測定し、得られた伸長粘度の測定値を用いて各歪速度($d\epsilon/dt$)における歪硬化度(SHI)を算出した。また、算出された各歪速度($d\epsilon/dt$)における歪硬化度(SHI)の値を用いて多分岐指数(MBI)を算出した。

伸長粘度の測定に用いた装置及び条件は、次のとおりである。

<測定装置及び条件>

- ・装置：Rheometrics社製 Ares
- ・治具：ティーエーインスツルメント社製 Extensional Viscosity Fixture
- ・測定温度：180℃
- ・歪速度：1.0/秒、0.1/秒、0.01/秒
- ・試験片の作製：プレス成形して18mm×10mm、厚さ0.7mmのシートを作製する。

[0117] (5-2) 温度230℃、2.16kg荷重でのメルトフローレート (MFR)

分岐状プロピレン系重合体のペレット化した状態でのMFRを測定した。また、参考例1～6で得られたマクロマーのMFRを測定した。

MFRは、特性(3)の説明において上記したとおり、JIS K692

1-2の「プラスチックポリプロピレン（PP）成形用及び押出用材料－第2部：試験片の作り方及び性質の求め方」に準拠して、試験条件：230℃、荷重2.16kgfで測定した。

また、測定した MFR_{pellet} の値を用いて、上記式（1-1）の右辺（ $112 \times \log(MFR) + 30$ ）により算出される値、及び上記式（1-2）の右辺（ $112 \times \log(MFR) + 51$ ）により算出される値を求めた。

[0118]（5-3）25℃でp-キシレンに可溶となる成分の割合（CXS）

特性（5）の説明において上記した方法により、分岐状プロピレン系重合体に含まれるp-キシレン可溶分の割合（CXS）を測定した。

[0119]（5-4）分岐側鎖の分子量

実施例及び比較例で用いた触媒（触媒1及び2）は、マクロマー合成能力を有する触媒成分[A-1]である錯体1又は錯体2と、プロピレンとマクロマーの共重合能力を有する触媒成分[A-2]である錯体3を組み合わせて用いた。分岐側鎖の分子量を測定又は推測するためにマクロマー合成能力を持つ錯体1（触媒3）又は錯体2（触媒4）のみ用いて参考例1～6を実施し、得られたマクロマーの数平均分子量（ M_n ）を測定した。

マクロマーの数平均分子量（ M_n ）測定は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により、特性（6）の説明において上記した方法により測定した。

マクロマー数平均分子量（ M_n ）の測定に用いた装置及び条件は、次のとおりである。

<測定装置及び条件>

- ・装置：Waters社製GPC（ALC/GPC、150C）
- ・検出器：FOXBORO社製MIRAN、1A、IR検出器（測定波長：3.42μm）
- ・カラム：昭和電工社製AD806M/S（3本）
- ・移動相溶媒：o-ジクロロベンゼン（ODCB）

- ・測定温度：140℃
- ・流速：1.0 mL／分
- ・注入量：0.2 mL

[0120] (5-5) 分子量Mが100万以上の成分(W100万)、及び、絶対分子量 M_{abs} が100万の分岐指数 g' (100万)

特性(8)の説明において上記した方法により、分岐状プロピレン系重合体の分子量Mが100万以上の成分(W100万)、及び、絶対分子量 M_{abs} が100万の分岐指数 g' (100万)を測定した。

[0121] (5-6) 融点(T_m)

特性(9)の説明において上記した方法により、分岐状プロピレン系重合体の融点(T_m)を測定した。

[0122] (5-7) 長鎖分岐(LCB)の数

特性(10)の説明において上記した方法により、分岐状プロピレン系重合体、及び参考例1～6で得られたマクロマーについて、1000モノマーユニット当たりの炭素数7以上の長鎖分岐(LCB)の数を測定した。

[0123] (5-8) 溶融張力

特性(4)の説明において上記した方法により、分岐状プロピレン系重合体の230℃における溶融張力MT(単位:g)を東洋精機製作所社製、製品名:キャピログラフ1Bを用いて測定した。また、測定したMTの値を用いて、上記式(2-1)の右辺($-119 \times \log(MT) + 200$)により算出される値、及び上記式(2-2)の右辺($-119 \times \log(MT) + 220$)により算出される値を求めた。

[0124] (5-9) 延展性

特性(3)の説明において上記した方法により、分岐状プロピレン系重合体の230℃における最高巻取速度Max Draw(単位:m／分)を測定した。

[0125] (5-10) 末端ビニル率

末端ビニル基含有プロピレン系重合体の物性(2)の説明において上記し

た方法により、参考例 1 ～ 6 で得られたプロピレン系重合体について、末端ビニル率を測定した。

[0126] (6) 評価結果

各実施例、比較例及び参考例の結果を表 1 から表 4 に示す。

表 1 は、分岐状プロピレン系重合体を合成した各実施例及び比較例の重合条件、及び、得られた分岐状プロピレン系重合体について MFR、キシレン可溶成分の割合、分子量 M が 100 万以上の成分 (W_{100} 万)、絶対分子量 M_{abs} が 100 万における分岐指数 g' (100 万)、1000 モノマーユニット当たりの炭素数 7 以上の長鎖分岐 (LCB) の数、融点 (T_m)、分岐状プロピレン系重合体の分岐鎖に相当する参考例のマクロマーをまとめた。

表 2 は、各実施例及び比較例で得られた分岐状プロピレン系重合体の分岐鎖に相当するマクロマーを合成した参考例の重合条件、及び、得られたマクロマーについて MFR、数平均分子量 (M_n)、骨格炭素数、1000 モノマーユニット当たりの炭素数 7 以上の長鎖分岐 (LCB) の数、末端ビニル率をまとめた。

表 3 は、各実施例及び比較例で得られた分岐状プロピレン系重合体について各歪速度 (0.01/秒、0.1/秒、1.0/秒) でのヘンキー歪 (ϵ) が 1 のときの伸長粘度 η_E 、各歪速度 (0.01/秒、0.1/秒、1.0/秒、) での歪硬化度 (SHI)、歪速度が 0.01/秒から 1.0/秒での歪硬化度 (SHI) から求められる多分岐指数 (MBI) をまとめた。

表 4 は、各実施例及び比較例で得られた分岐状プロピレン系重合体について MFR、230℃での溶融張力 (MT)、230℃での最高巻取速度 ($Max Draw$)、上記式 (1-1) の右辺 ($112 \times \log(MFR) + 30$) により算出される値、上記式 (1-1) を満たしているか否か、上記式 (1-2) の右辺 ($112 \times \log(MFR) + 51$) により算出される値、上記式 (1-2) を満たしているか否か、上記式 (2-1) の右辺 ($-119 \times \log(MT) + 200$) により算出される値、上記式 (2-1) を

満たしているか否か、上記式（2-2）の右辺（ $-119 \times \log(MT) + 220$ ）により算出される値、上記式（2-2）を満たしているか否かをまとめた。なお、表4において、上記式（1-1）、（1-1）、（2-1）又は（2-2）を満たしている場合は○、満たしていない場合は×と表示する。

図5のグラフは、横軸にMFR（MFR 230℃、2.16kg荷重）の対数 $\log(MFR)$ をとり、縦軸に230℃における最高巻取速度（Max Draw）をとり、各実施例及び比較例で得られた分岐状プロピレン系重合体のデータをプロットしたグラフである。

図6のグラフは、横軸に230℃における溶融張力（MT）の対数 $\log(MT)$ をとり、縦軸に230℃における最高巻取速度（Max Draw）をとり、各実施例及び比較例で得られた分岐状プロピレン系重合体のデータをプロットしたグラフである。

図7のグラフは、横軸にMFR（MFR 230℃、2.16kg荷重）をとり、縦軸に多分岐指数（MBI）をとり、各実施例及び比較例で得られた分岐状プロピレン系重合体のデータをプロットしたグラフである。

[0127]

[表1]

表1

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	比較例3
触媒	-	触媒1	触媒1	触媒1	触媒1	触媒2	触媒2	触媒2
成分[A-1]	-	錯体1	錯体1	錯体1	錯体1	錯体2	錯体2	錯体2
成分[A-2]	-	錯体3	錯体3	錯体3	錯体3	錯体3	錯体3	錯体3
触媒量	mg	70	40	40	40	60	45	45
水素量	Nml	70	120	180	245	210	230	245
重合温度	°C	70	70	70	70	70	70	70
収量	g	189	172	196	212	225	240	270
活性	g/ghr	2700	4300	4900	5300	3750	5333	6000
MFRpellet	g/10min	1.2	2.6	4.8	8.1	1.4	2.8	7.9
CXS	wt%	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
W100万	-	0.092	0.080	0.071	0.077	0.068	0.067	0.036
LCB数*	/1000P	trace	trace	trace	trace	trace	trace	trace
g' (100万)	-	0.89	0.89	0.89	0.85	0.89	0.89	0.83
Tm	°C	154.2	153.6	153.6	154.1	155.1	155.2	154.9
側鎖の長さ	-	参考例1	参考例2	参考例7	参考例8	参考例5	-	参考例6

*LCB数：構造式(A)が検出されるが0.1/1000P未満のものをtraceとした。

[表2]

表2

		参考例1	参考例2	参考例3	参考例4	参考例5	参考例6	参考例7	参考例8
触媒	-	触媒3	触媒3	触媒3	触媒3	触媒4	触媒4	触媒3	触媒3
成分[A-1]	-	錯体1	錯体1	錯体1	錯体1	錯体2	錯体2	錯体1	錯体1
触媒量	mg	300	200	300	500	150	130	150	100
水素	Nml	70	120	0	0	210	245	180	245
重合温度	°C	70	70	75	80	70	70	70	70
収量	g	270	240	30	75	225	230	270	300
活性	g/ghr	900	1200	100	150	1500	1769	1800	3000
MFR	g/10min	1050	1600	1700	5200	38	53	1650	1700
Mn	g/mol	26500	26000	21500	16500	63000	62000	25000	21500
骨格炭素数	個	1262	1238	1024	786	3000	2952	1190	1024
LCB数	/1000P	0.3	0.3	0.3	0.3	0.2	0.2	0.3	0.3
末端ビニル率	-	0.91	0.91	0.91	0.91	0.75	0.73	0.88	0.86

[0129]

[表3]

表3

		实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	比较例1	比较例2	比较例3
	g/10min	1.2	2.6	4.8	8.1	1.4	2.8	7.9
MFRpellet								
$\eta_{E\varepsilon}=1@0.01s^{-1}$	Pa · s	453447	257352	137151	78575	263498	108640	32675
$\eta_{E\varepsilon}=1@0.1s^{-1}$	Pa · s	178525	94745	60538	40683	127202	45370	20770
$\eta_{E\varepsilon}=1@1.0s^{-1}$	Pa · s	48476	32302	22708	15402	31410	20325	12997
SHI@0.01s ⁻¹	-	0.76	0.56	0.53	0.15	1.77	1.58	0.56
SHI@0.1s ⁻¹	-	1.39	1.58	1.39	1.34	1.72	1.79	1.55
SHI@1.0s ⁻¹	-	1.73	1.73	1.67	1.75	1.88	1.75	1.50
MBI	-	0.48	0.58	0.64	0.80	0.05	0.08	0.11

[表4]

表4

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	比較例3
MFRpellet [g/10min]	1.2	2.6	4.8	8.1	1.4	2.8	7.9
熔融張力(MT)@230℃ [g]	11.2	8.6	5.8	3.9	16.6	8.6	5.1
最高巻取速度(MaxDraw)@230℃ [m/min]	114	117	167	176	4	53	114
log(MFR)	0.08	0.41	0.68	0.91	0.15	0.45	0.90
$112 \times \log(\text{MFR}) + 30$	39	76	106	132	46	80	131
式(1-1): $\text{Maxdraw} > 112 \times \log(\text{MFR}) + 30$	○	○	○	○	×	×	×
$112 \times \log(\text{MFR}) + 51$	60	97	127	153	67	101	152
式(1-2): $\text{Maxdraw} > 112 \times \log(\text{MFR}) + 51$	○	○	○	○	×	×	×
log(MT)	1.05	0.93	0.76	0.59	1.22	0.94	0.71
$-119 \times \log(\text{MT}) + 200$	75	89	109	130	55	89	116
式(2-1): $\text{Maxdraw} > -119 \times \log(\text{MT}) + 200$	○	○	○	○	×	×	×
$-119 \times \log(\text{MT}) + 220$	95	109	129	150	75	109	136
式(2-2): $\text{Maxdraw} > -119 \times \log(\text{MT}) + 220$	○	○	○	○	×	×	×

[0131] 表3に示すように、実施例1～2の分岐状プロピレン系重合体は、多分岐

指数 (M B I) が 0.48 ~ 0.58 であって特性 (1) の範囲に入り、かつ、歪硬化度 (S H I @ 1.0 s⁻¹) が 1.73 であって特性 (2) の範囲に入っていた。実施例 3 ~ 4 の分岐状プロピレン系重合体は、多分岐指数 (M B I) が 0.64 ~ 0.80 であって特性 (1) の範囲に入り、かつ、歪硬化度 (S H I @ 1.0 s⁻¹) が 1.67 ~ 1.75 であって特性 (2) の範囲に入っていた。また、表 4 及び図 5 に示すように、実施例 1 ~ 4 の分岐状プロピレン系重合体は、230℃での最高巻取速度 (M a x D r a w) と M F R とが上記式 (1-1) で示される関係を満たしており、上記式 (1-2) で示される関係も満たしていた。なお、図 5 に示す点線は、上記式 (1-1) に対応する (M a x D r a w) = 112 × log (M F R) + 30 の式で表される直線である。さらに、表 4 及び図 6 に示すように、実施例 1 ~ 4 の分岐状プロピレン系重合体は、230℃での最高巻取速度 (M a x D r a w) と溶融張力 (M T) とが上記式 (2-1) で示される関係を満たしており、上記式 (2-2) で示される関係も満たしていた。なお、図 6 に示す点線は、上記式 (2-1) に対応する (M a x D r a w) = -119 × log (M T) + 200 の式で表される直線である。そして、表 4 に示すように、実施例 1 ~ 2 の分岐状プロピレン系重合体は、溶融張力 (M T) @ 230℃が 8.6 ~ 11.2 g であって、成形加工に必要な溶融張力を保持しながら、最高巻取速度 (M a x D r a w) @ 230℃が 114 ~ 117 m/分であって、溶融時の延展性にも優れていた。実施例 1 ~ 2 の分岐状プロピレン系重合体は、M F R が 1.2 ~ 2.6 g/10 分と比較的小さく、そのような M F R が比較的小さいプロピレン系重合体としてバランスの良い溶融張力と延展性を有するものであり、流動性見合いの延展性及び溶融張力見合いの延展性に優れていた。実施例 3 ~ 4 の分岐状プロピレン系重合体は、溶融張力 (M T) @ 230℃が 3.9 ~ 5.8 g であり、最高巻取速度 (M a x D r a w) @ 230℃が 167 ~ 176 m/分であって、M F R が 4.8 ~ 8.1 g/10 分と比較的大きく、そのような M F R が比較的大きいプロピレン系重合体としてバランスの良い溶融張力と延展性を有するものであり、流

動性見合いの延展性及び溶融張力見合いの延展性に優れていた。

これに対し、表3に示すように、比較例1～2の分岐状プロピレン系重合体は、歪硬化度 ($SHI @ 1.0 s^{-1}$) が $1.75 \sim 1.88$ であって特性(2)の範囲に入っていたが、多分岐指数 (MBI) は $0.05 \sim 0.08$ であって特性(1)の範囲の下限よりも小さかった。比較例3の分岐状プロピレン系重合体も、歪硬化度 ($SHI @ 1.0 s^{-1}$) が 1.50 であって特性(2)の範囲に入っていたが、多分岐指数 (MBI) は 0.11 であって特性(1)の範囲の下限よりも小さかった。また、表4及び図5に示すように、比較例1～3の分岐状プロピレン系重合体は、 $230^{\circ}C$ での最高巻取速度 ($Max Draw$) と MFR とが、上記式(1-1)で示される関係を満たしておらず、上記式(1-2)で示される関係も満たしていなかった。さらに、表4及び図6に示すように、比較例1～3の分岐状プロピレン系重合体は、 $230^{\circ}C$ での最高巻取速度 ($Max Draw$) と溶融張力 (MT) とが、上記式(2-1)で示される関係を満たしておらず、上記式(2-2)で示される関係も満たしていなかった。そして、表4に示すように、比較例1～2の分岐状プロピレン系重合体は、溶融張力 (MT) @ $230^{\circ}C$ が $8.6 \sim 16.6 g$ であって、成形加工に必要な溶融張力を保持していたが、最高巻取速度 ($Max Draw$) @ $230^{\circ}C$ が $31 \sim 53 m/分$ であって、溶融時の延展性に劣っていた。比較例1～2の分岐状プロピレン系重合体は、 MFR が $1.4 \sim 2.8 g/10分$ と比較的小さく、そのような MFR が比較的小さいプロピレン系重合体として溶融時の延展性が不十分であり、流動性見合いの延展性及び溶融張力見合いの延展性に劣っていた。比較例3の分岐状プロピレン系重合体は、溶融張力 (MT) @ $230^{\circ}C$ が $5.1 g$ であり、最高巻取速度 ($Max Draw$) @ $230^{\circ}C$ が $114 m/分$ であった。比較例3の分岐状プロピレン系重合体は、 $Max Draw$ の値は実施例1と同じであったが、 MFR が $7.9 g/10分$ と比較的大きく、そのような MFR が比較的大きいプロピレン系重合体としては溶融時の延展性が不十分であり、流動性見合いの延展性及び溶融張力見合いの延展性に劣っていた。

また、図7に示すように、横軸にMFRをとり、縦軸に多分岐指数(MBI)をとり、各実施例及び比較例で得られた分岐状プロピレン系重合体のデータをプロットしたグラフを作成すると、実施例群の分岐状プロピレン系重合体は、比較例群の分岐状プロピレン系重合体と比べて、MBIが大きいことが確認された。

[0132] 表1に示すように、分子量分布曲線における分子量Mが100万以上の成分の比率(W100万)は、実施例1～2の分岐状プロピレン系重合体が0.080～0.092であり、実施例3～4の分岐状プロピレン系重合体が0.071～0.077であった。これに対し、比較例1～2の分岐状プロピレン系重合体は0.067～0.068であり、比較例3の分岐状プロピレン系重合体は0.036であった。

したがって、実施例1～4の分岐状プロピレン系重合体は、比較例の分岐状プロピレン系重合体と比べて高分子量領域の成分が多い。

[0133] また、表1に示すように、実施例1～2の分岐状プロピレン系重合体は、絶対分子量 M_{abs} が100万における分岐指数 g' (100万)が0.89であり、実施例3の分岐状プロピレン系重合体の分岐指数 g' (100万)も0.89であり、実施例4の分岐状プロピレン系重合体の分岐指数 g' (100万)は0.85であった。比較例1～2の分岐状プロピレン系重合体の分岐指数 g' (100万)は0.89であり、比較例3の分岐状プロピレン系重合体の分岐指数 g' (100万)は0.83であった。

実施例1～2の分岐状プロピレン系重合体は、分岐指数 g' (100万)のみ対比する限りでは、比較例1～2のものと同等であるが、上記したとおり分子量Mが100万以上の成分の比率(W100万)で表される高分子量領域の成分が比較例1～2のものと比べて多いので、高分子量領域に導入された分岐鎖の量としては、比較例1～2のものと比べて多い。また、実施例1～2の分岐状プロピレン系重合体は、比較例3のものと比べても、分岐指数 g' (100万)は同等であるが、W100万が大きいと、高分子量領域に導入された分岐鎖の量が多い。実施例3～4の分岐状プロピレン系重合

体も、実施例 1～2 と同様に、分岐指数 g' （100 万）のみ対比する限りでは、比較例 1～3 のものと同等であるが、W100 万が大きいと、高分子量領域に導入された分岐鎖の量としては、比較例 1～3 のものと比べて多い。

[0134] また、表 1 及び表 2 に示すように、実施例 1～2 の分岐状プロピレン系重合体に導入された側鎖の長さは、参考例 1～2 の結果から、数平均分子量 M_n が 26000（骨格炭素数換算で 1238）～26500（骨格炭素数換算で 1262）と推測される。実施例 3～4 の分岐状プロピレン系重合体に導入された側鎖の長さは、参考例 7～8 の結果から、数平均分子量 M_n が 21500（骨格炭素数換算で 1024）～25000（骨格炭素数換算で 1190）と推測される。これに対し、比較例 1～2 の分岐状プロピレン系重合体に導入された側鎖の長さは、参考例 5～6 の結果から、数平均分子量 M_n が 62000～63000 であると推測される。比較例 3 の分岐状プロピレン系重合体に導入された側鎖の長さも、参考例 6 の結果から、数平均分子量 M_n が 62000 であると推測される。

したがって、実施例 1～4 の分岐状プロピレン系重合体は、比較例の分岐状プロピレン系重合体と比べて側鎖の長さが短い。

[0135] また、表 1 に示すように、実施例 1～2 の分岐状プロピレン系重合体は、構造式（A）で示される長鎖分岐が検出されるが、1000 モノマーユニット当たりの炭素数 7 以上の長鎖分岐（LCB）の数が 0.1 未満であり、長鎖分岐の数が少ない。実施例 3～4 の分岐状プロピレン系重合体も、構造式（A）で示される長鎖分岐が検出されるが、1000 モノマーユニット当たりの炭素数 7 以上の長鎖分岐（LCB）の数が 0.1 未満であり、長鎖分岐の数が少ない。なお、比較例 1～3 の分岐状プロピレン系重合体も、長鎖分岐（LCB）の数は 0.1 未満であった。

実施例 1～2 の分岐状プロピレン系重合体に導入された側鎖は、1000 モノマーユニット当たりの炭素数 7 以上の長鎖分岐（LCB）の数が、参考例 1～2 の結果から 0.3 と推測される。実施例 3～4 の分岐状プロピレン

系重合体に導入された側鎖は、1000モノマーユニット当たりの炭素数7以上の長鎖分岐（LCB）の数が、参考例7～8の結果から0.3と推測される。比較例1～3の分岐状プロピレン系重合体に導入された側鎖は、長鎖分岐（LCB）の数が、参考例5～6の結果から0.2と推測される。

[0136] 以上説明した分子構造の解析から、実施例1～4で得られた分岐状プロピレン系重合体は、高分子量領域に、分岐鎖長が短い分岐が1分子当たり多数有する多分岐分子を多く含んでおり、ある程度緩和時間が短い成分が多く、極端に長い緩和時間を持つ成分は少ない緩和時間分布を持つような分子構造を有することが確認された。

請求の範囲

[請求項1] 下記特性(1)、(2)及び(3)を有する、分岐状プロピレン系重合体。

特性(1)：多分岐指数(MBI)が0.45以上、1.00以下である。

特性(2)：歪速度($d\varepsilon/dt$)が1.0/秒での歪硬化度(SHI@1 s⁻¹)が0.70以上、3.00以下である。

特性(3)：230℃での最高巻取速度(Max Draw)とメルトフローレート(MFR)とが下記式(1-1)で示される関係を満たす。

$$(\text{Max Draw}) > 112 \times \log(\text{MFR}) + 30$$

・・・式(1-1) ここで多分岐指数(MBI)とは、歪速度($d\varepsilon/dt$)が0.01/秒から1.0/秒での歪硬化度(SHI)を求め、横軸に歪速度の対数($\log(d\varepsilon/dt)$)、縦軸に歪速度が0.01/秒から1.0/秒での歪硬化度(SHI)をプロットした場合の傾きである。

また、歪硬化度(SHI)とは、温度180℃、予め定められた一つの歪速度($d\varepsilon/dt$)での伸長粘度の測定において、ヘンキー歪(ε)が1から3の間の区間における、横軸にヘンキー歪(ε)の対数($\log(\varepsilon)$)、縦軸に伸長粘度(ηE)の対数($\log(\eta E)$)をプロットした場合の傾きである。

230℃での最高巻取速度(Max Draw)とは、樹脂温度：230℃、キャピラリー：直径2.0mm、長さ40mm、シリンダー径：9.55mm、シリンダー押出速度：20mm/分の条件で、樹脂を紐状に押し出して、ローラーに巻き取りながら、加速度1.8 cm/s²で巻取速度を4.0m/分から200.0m/分まで上げていったときの紐状物が破断する直前の巻取速度(単位：m/分)である。

メルトフローレート (MFR) とは、温度 230℃、2.16 kg 荷重で測定するメルトフローレート (MFR) (単位: g/10分) である。

[請求項2] 更に下記特性 (4) を満たす、請求項 1 に記載の分岐状プロピレン系重合体。

特性 (4) : 230℃での最高巻取速度 (Max Draw) と熔融張力 (MT) とが下記式 (2-1) で示される関係を満たすことが好ましい。

$$(\text{Max Draw}) > -119 \times \log (\text{MT}) + 200$$

・・・式 (2-1)

ここで 230℃での最高巻取速度 (Max Draw) とは、前記式 (1-1) と同じであり、熔融張力 (MT) とは、230℃での最高巻取速度 (Max Draw) の測定において、巻取速度 4.0 m/分で樹脂をローラーに巻き取る際に検出される張力 (単位: g) である。

[請求項3] 更に下記特性 (5) を満たす、請求項 1 又は 2 に記載の分岐状プロピレン系重合体。

特性 (5) : 25℃で p-キシレンに可溶となる成分の割合 (CXS) が 0.5 質量%未満である。

[請求項4] 更に下記特性 (6) を満たす、請求項 1 乃至 3 のいずれか一項に記載の分岐状プロピレン系重合体。

特性 (6) : 分岐側鎖の数平均分子量 (Mn) が 11,000 以上、30,000 以下である。

[請求項5] 更に下記特性 (7) を満たす、請求項 1 乃至 4 のいずれか一項に記載の分岐状プロピレン系重合体。

特性 (7) : 温度 230℃、2.16 kg 荷重で測定するメルトフローレート (MFR) が 1 g/10分以上、10 g/10分以下である。

[請求項6] 更に下記特性（８－１）を満たす、請求項１乃至５のいずれか一項に記載の分岐状プロピレン系重合体。

特性（８－１）：GPCで測定される分子量分布曲線において分子量Mが100万以上の成分の比率（W100万）が0.070以上、0.100以下である。

[請求項7] 更に下記特性（８－２）を満たす、請求項１乃至６のいずれか一項に記載の分岐状プロピレン系重合体。

特性（８－２）：3D-GPCで測定される絶対分子量 M_{abs} が100万における分岐指数 g' （100万）が0.80以上、0.90以下である。

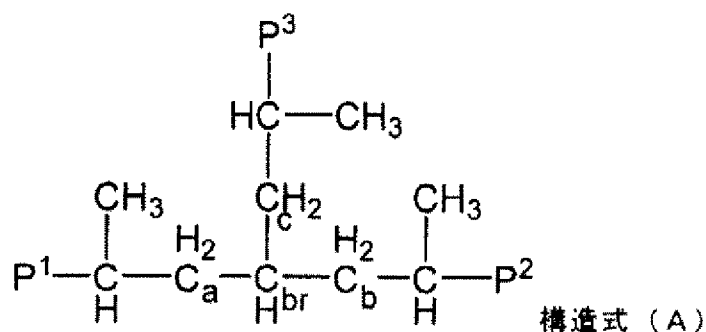
[請求項8] 更に下記特性（９）を満たす、請求項１乃至７のいずれか一項に記載の分岐状プロピレン系重合体。

特性（９）：示差走査熱量測定（DSC）で測定される融点（ T_m ）が150℃以上、157℃以下である。

[請求項9] 更に下記特性（１０）を満たす、請求項１乃至８のいずれか一項に記載の分岐状プロピレン系重合体。

特性（１０）：分岐状プロピレン系重合体は、下記の構造式（A）で示される長鎖分岐構造部分を有する。

[化1]

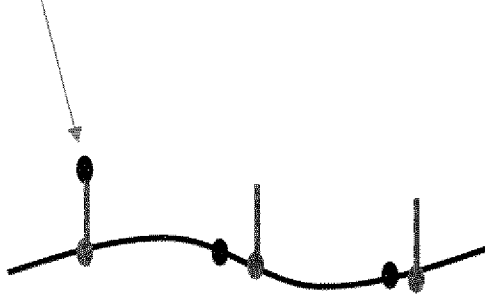


〔但し、構造式（A）中、 P_1 、 P_2 、 P_3 は分岐状プロピレン系重合体の末端に生じた残基であり、それぞれ1つ以上のプロピレンユニットを有し、 C_{br} は、炭素数7以上の分岐鎖の根元のメチン炭素を

示し、C a、C b、C cは、該メチン炭素（C b r）に隣接するメチレン炭素を示す。]

[図1A]

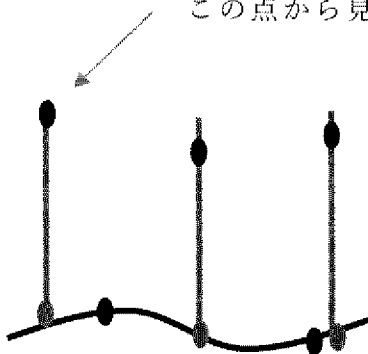
この点から見た絡み合いの等間隔点



分岐点はかならず絡み合い点

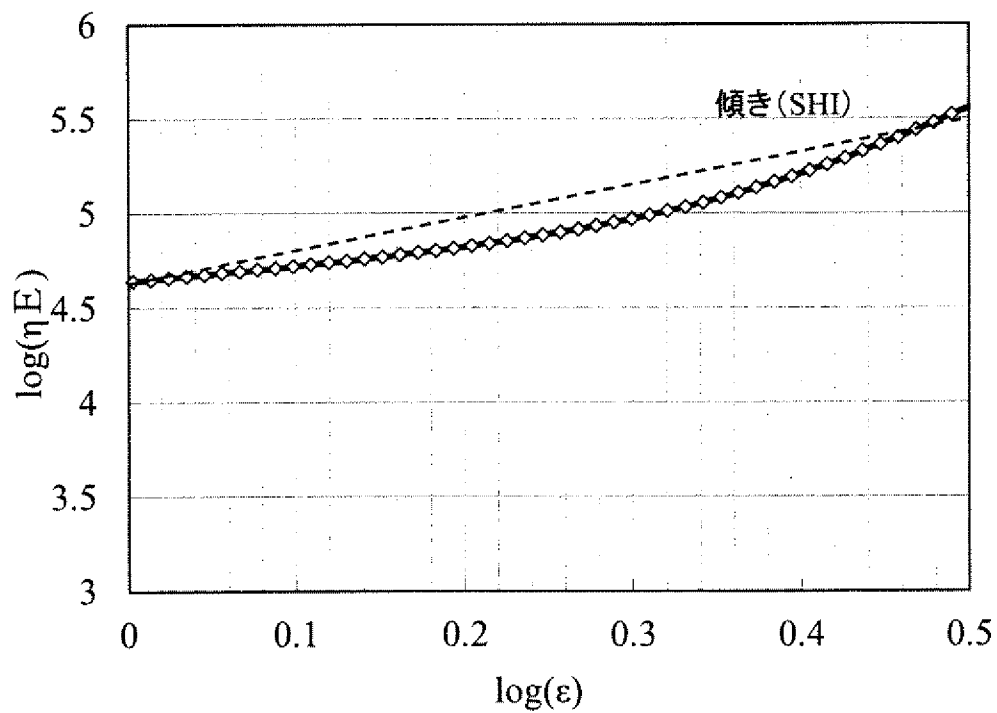
[図1B]

この点から見た絡み合いの等間隔点

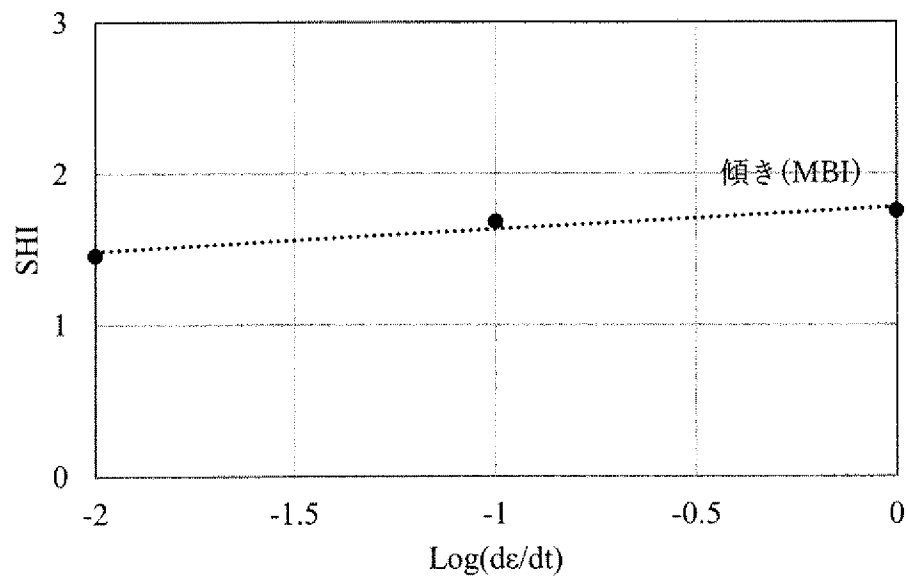


長い分岐がある分、分岐鎖に絡み合い点が発生する可能性が高くなる。

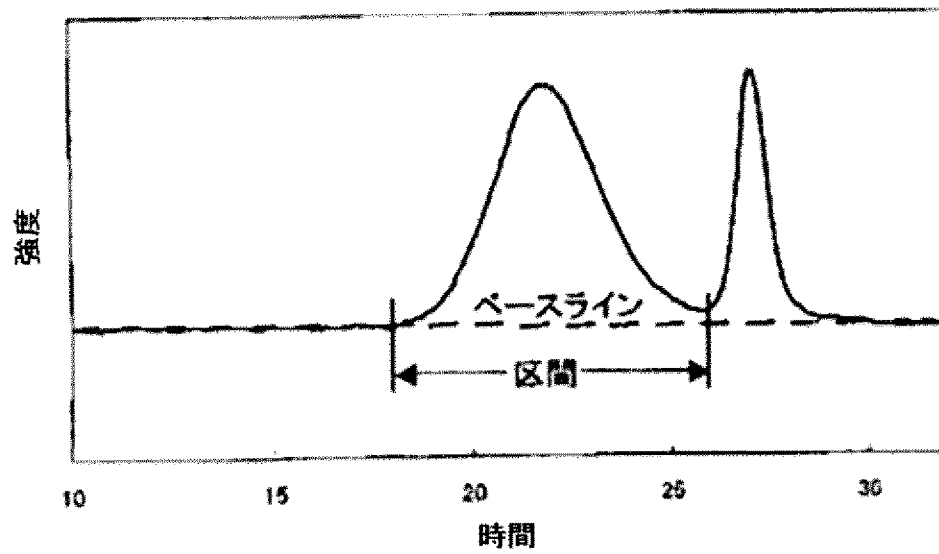
[図2]



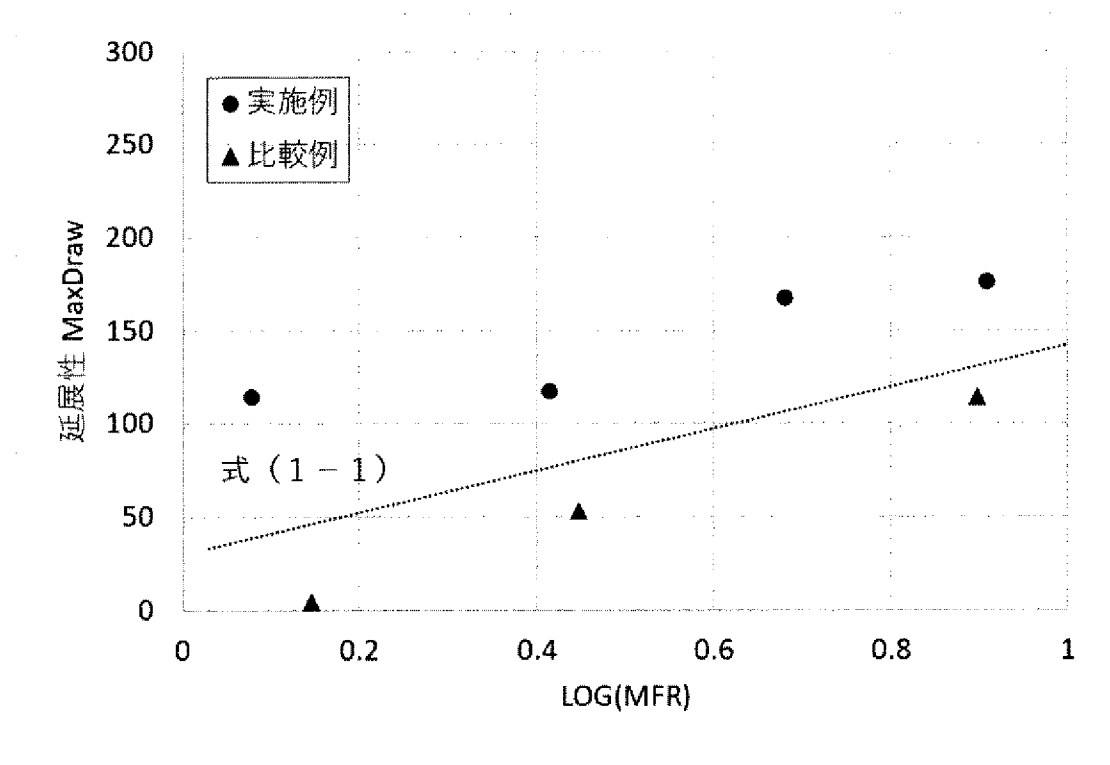
[図3]



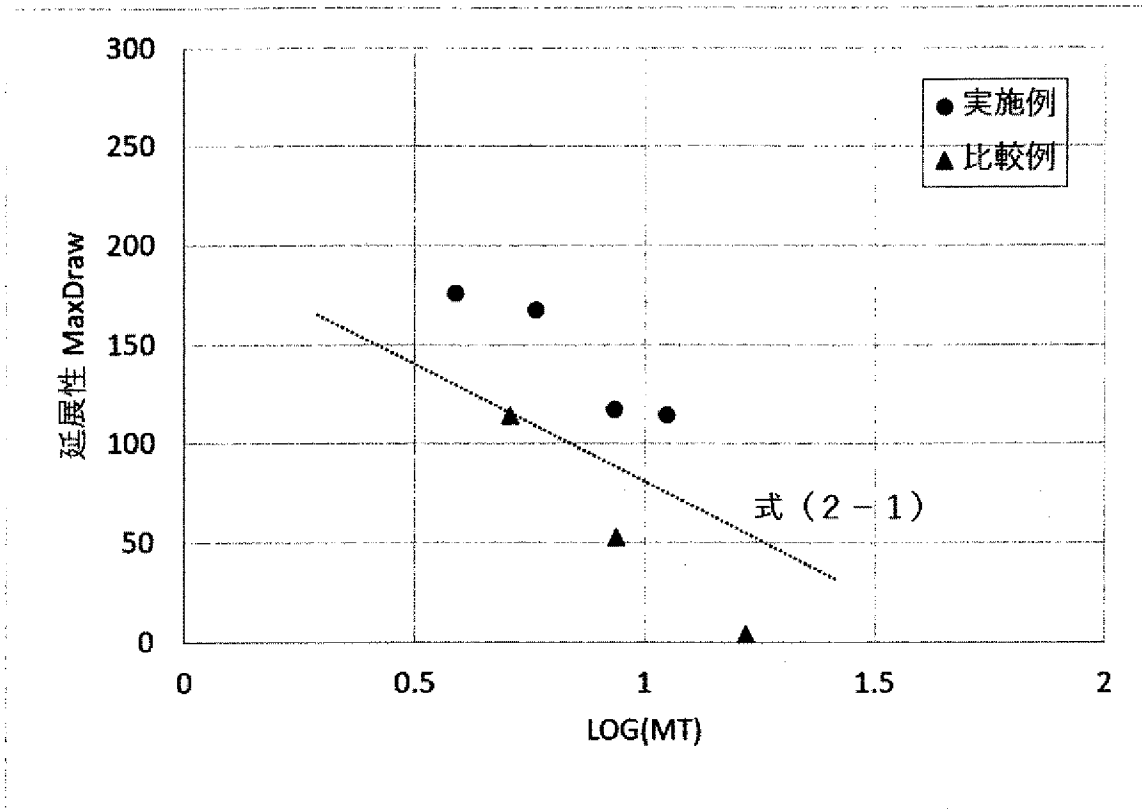
[図4]



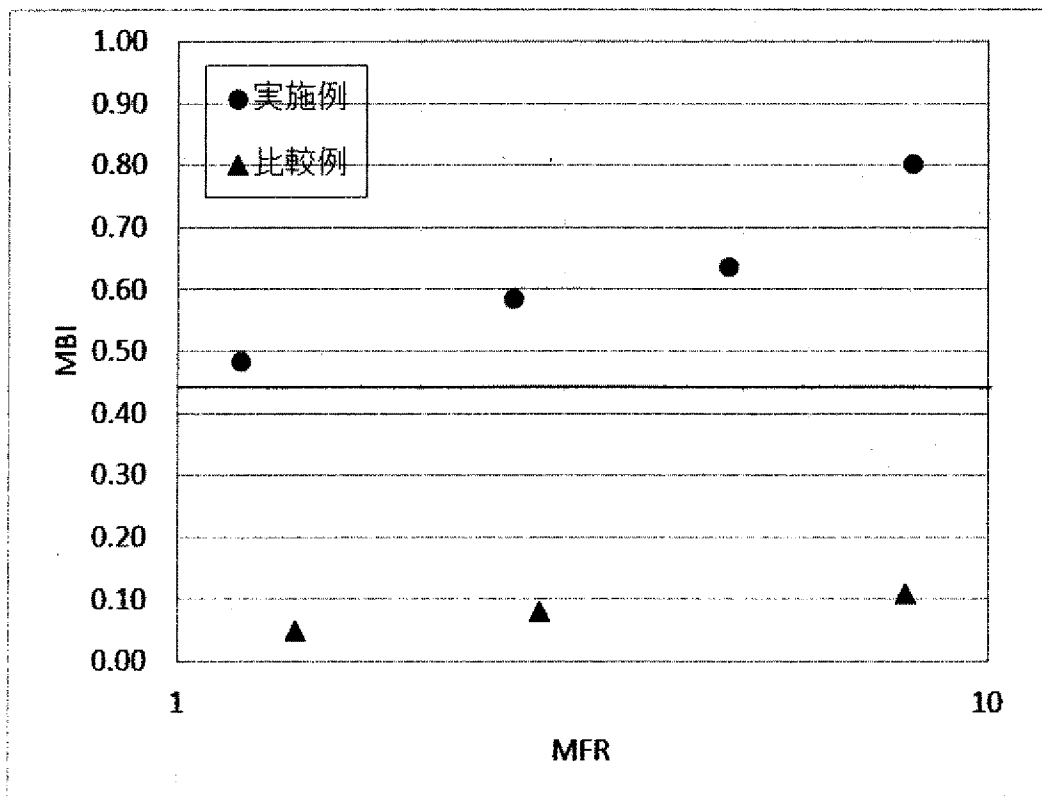
[図5]



[図6]



[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/030274

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**C08F 10/06**(2006.01)i

FI: C08F10/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08F10/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022

Registered utility model specifications of Japan 1996-2022

Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2009-542872 A (BOREALIS TECHNOLOGY OY) 03 December 2009 (2009-12-03) claims, examples (in particular, see paragraphs [0114], [0119] (table 1), paragraph [0122] (table 2))	1-9
A	JP 2010-070660 A (JAPAN POLYPROPYLENE CORP) 02 April 2010 (2010-04-02) claims, examples	1-9
A	JP 2020-189966 A (JAPAN POLYPROPYLENE CORP) 26 November 2020 (2020-11-26) claims, examples	1-9
P, A	JP 2022-024535 A (JAPAN POLYPROPYLENE CORP) 09 February 2022 (2022-02-09) claims, examples	1-9

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

04 October 2022

Date of mailing of the international search report

18 October 2022

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/030274

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2009-542872	A	03 December 2009	US 2009/0131611 A1 claims, examples (in particular, see paragraphs [0173], [0179] (table 1), paragraph [0182] (table 2)) WO 2008/006530 A1 EP 1882703 A1 CN 101479305 A KR 10-2009-0009964 A	
JP	2010-070660	A	02 April 2010	(Family: none)	
JP	2020-189966	A	26 November 2020	(Family: none)	
JP	2022-024535	A	09 February 2022	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08F 10/06(2006.01)i FI: C08F10/06										
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C08F10/06 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2022年</td> </tr> </table> 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2022年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2022年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2022年
日本国実用新案公報	1922 - 1996年									
日本国公開実用新案公報	1971 - 2022年									
日本国実用新案登録公報	1996 - 2022年									
日本国登録実用新案公報	1994 - 2022年									
C. 関連すると認められる文献										
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号								
A	JP 2009-542872 A（ボレアリス テクノロジー オサケ ユキチュア）03.12.2009 (2009 - 12 - 03) 特許請求の範囲, 実施例(特に段落[0114], [0119](表1), [0122](表2)参照。)	1-9								
A	JP 2010-070660 A（日本ポリプロ株式会社）02.04.2010（2010 - 04 - 02） 特許請求の範囲, 実施例	1-9								
A	JP 2020-189966 A（日本ポリプロ株式会社）26.11.2020（2020 - 11 - 26） 特許請求の範囲, 実施例	1-9								
P, A	JP 2022-024535 A（日本ポリプロ株式会社）09.02.2022（2022 - 02 - 09） 特許請求の範囲, 実施例	1-9								
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。										
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献										
国際調査を完了した日 04.10.2022		国際調査報告の発送日 18.10.2022								
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 佐藤 貴浩 4J 5811 電話番号 03-3581-1101 内線 3457								

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/030274

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2009-542872	A	03.12.2009	US 2009/0131611 A1 請求の範囲，実施例(特に 段落[0173]，[0179](TABLE 1)，[0182](TABLE 2)参 照。) WO 2008/006530 A1 EP 1882703 A1 CN 101479305 A KR 10-2009-0009964 A	
JP	2010-070660	A	02.04.2010	(ファミリーなし)	
JP	2020-189966	A	26.11.2020	(ファミリーなし)	
JP	2022-024535	A	09.02.2022	(ファミリーなし)	