

(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
2022年10月6日(06.10.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/210843 A1

- (51) 国際特許分類:
B32B 27/32 (2006.01) C08F 210/16 (2006.01)
C08F 210/02 (2006.01) C08L 23/08 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/015846
- (22) 国際出願日: 2022年3月30日(30.03.2022)
- (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 2021-062157 2021年3月31日(31.03.2021) JP
特願 2022-033929 2022年3月4日(04.03.2022) JP
- (71) 出願人: 三井化学株式会社 (MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒1057122 東京都港区東新橋一丁目5番2号 Tokyo (JP). 株式会社プライムポリマー (PRIME POLYMER CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1057122 東京都港区東新橋一丁目5番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 松原 真也 (MATSUBARA Shinya); 〒2990108 千葉県市原市千種海岸3 株式会社プライムポリマー内 Chiba (JP). 波戸 一輝 (HATO Kazuki); 〒2990108 千葉県市原市千種海岸3 株式会社プライムポリマー内 Chiba (JP). 辰巳 修平 (TATSUMI Shuhei); 〒2990108 千葉県市原市千種海岸3 株式会社プライムポリマー内 Chiba (JP). ▲高▼市 圭佑 (TAKAICHI Keisuke); 〒5928501 大阪府高石市高砂1-6 株式会社プライムポリマー内 Osaka (JP). 田村 直也 (TAMURA Naoya); 〒2990265 千葉県
- 袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 田中 陽一 (TANAKA Youichi); 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 堅固山 千尋 (KENGOYAMA Chihiro); 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 植松 雄大 (UEMATSU Yudai); 〒7400061 山口県玖珂郡和木町和木6-1-2 三井化学株式会社内 Yamaguchi (JP). 吉野 翔太 (YOSHINO Shota); 〒7400061 山口県玖珂郡和木町和木6-1-2 三井化学株式会社内 Yamaguchi (JP). 田中 雄大 (TANAKA Yuta); 〒7400061 山口県玖珂郡和木町和木6-1-2 三井化学株式会社内 Yamaguchi (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 S S I N P A T (SSINPAT PATENT FIRM); 〒1410031 東京都品川区西五反田七丁目13番6号 五反田山崎ビル6階 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, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JM, JO, JP, 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,

(54) Title: ETHYLENE- α -OLEFIN COPOLYMER, THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION, FILM, AND LAMINATE

(54) 発明の名称: エチレン- α -オレフィン共重合体、熱可塑性樹脂組成物、フィルムおよび積層体

(57) Abstract: [Problem] To provide an ethylene- α -olefin copolymer superior in formability and particularly superior in mechanical strength to conventional ones. [Solution] A copolymer of ethylene satisfying the following requirements (1) to (7) and α -olefin having 4-10 carbon atoms: (1) Density: 890-925 kg/m³; (2) MFR (190°C, 2.16 kg load): 3.0-15.0 g/10 min; (3) MT (melt tension)/ η^* (shear viscosity): 1.40×10^{-4} - 2.90×10^{-4} g/P; (4) $0.01 \times 10^{-13} \times M_w^{3.4} \leq \eta_0$ (zero shear viscosity) $\leq 4.5 \times 10^{-13} \times M_w^{3.4}$; (5) $-2.0 \leq M_z/M_w - M_w/M_n \leq 15$; (6) Number of vinyls and the like: 0.1-1.0/1000 C; and (7) Plurality of peaks being present on melting curve of DSC.

(57) 要約: [課題] 成形性に優れ、従来よりも機械的強度に特に優れたエチレン- α -オレフィン共重合体の提供。[解決手段] 下記要件(1)~(7)を満たすエチレンと炭素数4~10の α -オレフィンとの共重合体。(1) 密度が890~925 kg/m³ (2) MFR (190°C、2.16 kg 荷重) が3.0~15.0 g/10分 (3) MT (溶融張力) / η^* (せん断粘度) が $1.40 \times 10^{-4} \sim 2.90 \times 10^{-4}$ g/P (4) $0.01 \times 10^{-13} \times M_w^{3.4} \leq \eta_0$ (ゼロせん断粘度) $\leq 4.5 \times 10^{-13} \times M_w^{3.4}$ (5) $-2.0 \leq M_z/M_w - M_w/M_n \leq 15$ (6) ビニル等の個数が0.1~1.0個/1000C (7) DSCの融解曲線に複数個のピークが存在

WO 2022/210843 A1

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))

明 細 書

発明の名称：

エチレン- α -オレフィン共重合体、熱可塑性樹脂組成物、フィルムおよび積層体

技術分野

[0001] 本発明は、エチレン- α -オレフィン共重合体及び該エチレン- α -オレフィン共重合体を含む熱可塑性樹脂組成物、さらにはこのエチレン- α -オレフィン共重合体及び該エチレン- α -オレフィン共重合体を含む熱可塑性樹脂組成物を含むフィルム、該フィルムを含んでなる積層体に関するものである。

背景技術

[0002] エチレン系重合体は様々な成形方法や用途で使用され、成形方法や用途に応じてエチレン系重合体に様々な特性が求められる。たとえば、Tダイ成形においてはフィルム端部が中央方向へ縮んでしまうネックインが発生する。ネックインが発生すると、フィルム幅が小さくなるとともにフィルム端部がフィルム中央部に比べて厚くなる現象が発生する。このためネックインが大きいと製品の歩留まりが悪化したり、所望の幅の製品が作製できないといった不具合が発生する。中空成形においては溶融膜の垂れ下がりや破断、インフレーション成形においては溶融膜のゆれや破断といった不具合が発生する場合がある。これらの不具合を抑えるために、分子量の割に溶融張力の大きいエチレン系重合体を選択する必要がある。

[0003] また、Tダイ成形においては、引取サージング（またはドローレゾナンス）と呼ばれるフィルムの引取方向に発生する規則的な厚み変動が生じて、フィルムの厚みムラによる場所毎の機械的強度のばらつきが生じる場合がある。フィルム厚みの均質なフィルムを安定的に生産するためには引取サージングを避けなければならないが、このためには伸長粘度のひずみ硬化度が、ひずみ速度の増加に伴い大きくなるような樹脂特性が必要であると考えられている。

- [0004] メタロセン触媒を用いて得られた長鎖分岐のないエチレン系重合体は機械的強度に優れるが、成形性に課題がある。例えば、Tダイ成形においてネックインが大きくなったり、引取サージグが発生してしまう。高圧法低密度ポリエチレンは、溶融張力が大きくネックインなどの成形性に優れ、伸長粘度がひずみ速度硬化性を示し引取サージグが発生しない。しかし、高圧法低密度ポリエチレンは、複雑な長鎖分岐構造を有するため引張強度、引裂強度あるいは耐衝撃強度などの機械的強度に劣る。
- [0005] このような問題を解決するために、長鎖分岐を導入したエチレン系重合体が種々開示されている。特許文献1には、メタロセン触媒を用いて得られたエチレン系重合体と高圧法低密度ポリエチレンとの組成物が提案されている。しかし、高圧法低密度ポリエチレンの含有量が多い場合は、引張強度・引裂強度あるいは耐衝撃強度などの機械的強度に劣ることが予想され、高圧法低密度ポリエチレンの含有量が少ない場合には溶融張力の向上が十分でないため、ネックインが大きいなどの成形性の悪化が予想される。
- [0006] また、特許文献2にはエチレンビス（インデニル）ハフニウムジクロリドとメチルアルモキサンとからなる触媒の存在下で溶液重合により得られたエチレン系重合体が、特許文献3にはシリカに担持したエチレンビス（インデニル）ジルコニウムジクロリドとメチルアルモキサンとからなる触媒の存在下で気相重合により得られたエチレン系重合体が、特許文献4には拘束幾何触媒の存在下で溶液重合により得られたエチレン系重合体が、特許文献5にはシリカに担持した $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-Ind})_2$ のラセミおよびメソ異性体とメチルアルモキサンとからなる触媒の存在下で気相重合により得られたエチレン系重合体が開示されている。これらのエチレン系重合体は、長鎖分岐のない直鎖状のエチレン系重合体に比べ、溶融張力が向上し、成形性に優れる旨の記載はあるが、依然としてネックインは大きいことから、成形性の向上については不十分であると予想される。また、これらのエチレン系重合体は、高圧法低密度ポリエチレンとは異なり、伸長粘度がひずみ速度硬化性を示さないため、引取サージグは改善されないと予想される。

[0007] 特許文献6、7、8および9には極限粘度と重量平均分子量が特定の関係を満たしたり、溶融張力とせん断粘度が特定の関係を満たしたり、ゼロせん断粘度と重量平均分子量が特定の関係を示すエチレン系重合体またはエチレン系樹脂組成物が開示されている。これらのエチレン系重合体は引取サージングが改善されており、メタロセン触媒を用いて長鎖分岐を導入した従来のエチレン系重合体よりTダイ成形のネックインまたはインフレーション成形性が改善されている。しかし、さらなる機械的強度の改善、または透明性の改善が望まれている。フィルム表面の微小な凹凸により外部ヘイズが高い方が耐ブロッキング性に優れるものの、内容物の視認性やフィルム中の欠点検査の観点から透明性に優れるものが望まれている。またエチレン系重合体をボトルなど用いる場合においても同様に透明性が望まれている。

先行技術文献

特許文献

- [0008] 特許文献1：特開平7-26079号公報
特許文献2：特開平2-276807号公報
特許文献3：特開平4-213309号公報
特許文献4：国際公開第93/08221号
特許文献5：特開平8-311260号公報
特許文献6：特開2006-233207号公報
特許文献7：特開2009-197225号公報
特許文献8：国際公開第2013/099927号
特許文献9：特開2014-177506号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0009] 本発明は、成形性に優れ、かつ従来公知のエチレン系重合体と比較して機械的強度に特に優れたフィルムを形成することのできるエチレン- α -オレフィン共重合体、該重合体を含む熱可塑性樹脂組成物、ならびに該重合体また

は該熱可塑性樹脂組成物から得られるフィルム、積層体を提供することを目的としている。

本発明は、さらに、透明性に優れる成形体（たとえばフィルム、および該フィルムを有する多層フィルム）を製造することのできるエチレン樹脂組成物、ならびに該エチレン系樹脂組成物から得られる成形体（たとえばフィルム、および該フィルムを有する多層フィルム）を提供することを目的としている。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者らは、鋭意研究した結果、特定の溶融特性と分子構造をポリマー中に付与することにより、Tダイ成形における引取サージング発生がなくネックインが小さく、かつ機械的強度に特に優れるエチレン- α -オレフィン共重合体を見出し、本発明を完成するに至った。

さらに、特定の溶融特性と分子構造をもつ2種のエチレン系重合体を含む組成物が、インフレーション成形における溶融膜安定性に優れ、かつ機械的強度に優れ、さらに透明性に優れる成形体（たとえばフィルム、および該フィルムを有する多層フィルム）を製造できることを見出し、本発明のエチレン系樹脂組成物（Z）を完成するに至った。

[0011] 本発明は、たとえば以下の[1]～[16]に関する。

[1]

エチレンと炭素数4～10の α -オレフィンとの共重合体であって、下記要件(1)～(7)を満たすエチレン- α -オレフィン共重合体(A)。

(1) 密度が 890 kg/m^3 以上 925 kg/m^3 以下の範囲にある。

(2) 190°C における 2.16 kg 荷重でのメルトフローレート(MFR)が 3.0 g/10分 以上 15.0 g/10分 以下の範囲にある。

(3) 190°C における溶融張力[MT(g)]と、 200°C 、角速度 1.0 rad/秒 におけるせん断粘度 $[\eta^*(P)]$ との比 $[MT/\eta^*(g/P)]$ が 1.40×10^{-4} 以上 2.90×10^{-4} 以下の範囲にある。

(4) 200°C におけるゼロせん断粘度 $[\eta_0(P)]$ とGPC-粘度検出器

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

$$0.01 \times 10^{-13} \times Mw^{3.4} \leq \eta_0 \leq 4.5 \times 10^{-13} \times Mw^{3.4} \quad \dots \quad (\text{Eq-1})$$

（5）GPC-粘度検出器法（GPC-VISCO）により測定された数平均分子量（Mn）、重量平均分子量（Mw）及びZ平均分子量（Mz）が、下記関係式（Eq-2）を満たす。

$$-2.0 \leq Mz/Mw - Mw/Mn \leq 15 \quad \dots \quad (\text{Eq-2})$$

（6）¹H-NMRにより測定された炭素原子1000個当たりのビニル、ビニリデン、2置換内部オレフィン、3置換内部オレフィンの合計（個/1000C）が0.1以上1.0以下の範囲にある。

（7）示差走査熱量測定（DSC）により得られた融解曲線に複数個のピークが存在する。

[0012] [2]

さらに下記の要件（8）を満たす前記[1]のエチレン- α -オレフィン共重合体（A）。

（8）GPC-粘度検出器法（GPC-VISCO）により測定されたZ平均分子量（Mz）と重量平均分子量（Mw）の比Mz/Mwが4.0以上25.0以下の範囲にある。

[0013] [3]

さらに下記の要件（9）を満たす前記[1]または[2]のエチレン- α -オレフィン共重合体（A）。

（9）135℃デカリン中で測定した極限粘度[[η](dl/g)]とGPC-粘度検出器法（GPC-VISCO）により測定された重量平均分子量（Mw）とが下記関係式（Eq-4）を満たす。

$$0.8 \times 10^{-4} \times Mw^{0.776} \leq [\eta] \leq 1.65 \times 10^{-4} \times Mw^{0.776} \quad \dots \quad (\text{Eq-4})$$

[0014] [4]

前記[1]～[3]のいずれかのエチレン- α -オレフィン共重合体（A）および熱可塑性樹脂（ただし、前記エチレン- α -オレフィン共重合体（A）

を除く。)を含む熱可塑性樹脂組成物(Y)。

[0015] [5]

前記熱可塑性樹脂が、下記要件(a)～(d)を満たすエチレン- α -オレフィン共重合体(B)であり、

前記エチレン- α -オレフィン共重合体(A)の質量分率(W_A)が5質量%以上90質量%以下であり、前記エチレン- α -オレフィン共重合体(B)の質量分率(W_B)が10質量%以上95質量%以下である(ただし、 W_A と W_B との合計を100質量%とする。)エチレン系樹脂組成物(Z)である、前記[4]の熱可塑性樹脂組成物(Y)。

(a) 密度が890 kg/m³以上930 kg/m³以下の範囲にある。

(b) 190℃における2.16 kg荷重でのメルトフローレート(MFR)が0.1 g/10分以上20 g/10分以下の範囲にある。

(c) 190℃における溶融張力[MT(g)]と、200℃、角速度1.0 rad/秒におけるせん断粘度[$\eta^*(P)$]との比[$MT/\eta^*(g/P)$]が 1.0×10^{-6} 以上 1.0×10^{-4} 以下の範囲にある。

(d) GPC測定により得られた分子量分布曲線におけるLog分子量が5.8以上の成分量(%)が、0.01%以上5.0%以下の範囲にある。

[0016] [6]

前記[1]～[3]のいずれかのエチレン- α -オレフィン共重合体(A)あるいは前記[4]または[5]の熱可塑性樹脂組成物(Y)を含むフィルム。

[0017] [7]

前記[1]～[3]のいずれかのエチレン- α -オレフィン共重合体(A)を含む、前記[6]のフィルム。

[0018] [8]

前記[4]の熱可塑性樹脂組成物(Y)を含む、前記[6]のフィルム。

[0019] [9]

前記[5]の熱可塑性樹脂組成物(Y)を含む、前記[6]のフィルム。

[0020] [10]

前記 [1] ~ [3] のいずれかのエチレン- α -オレフィン共重合体 (A) あるいは前記 [4] または [5] の熱可塑性樹脂組成物 (Y) を含む層を有する積層体。

[0021] [11]

さらに基材層を有する前記 [10] の積層体。

[0022] [12]

さらにバリア層を有する前記 [11] の積層体。

[0023] [13]

前記 [1] ~ [3] のいずれかのエチレン- α -オレフィン共重合体 (A) を含む層を有する、前記 [10] ~ [12] のいずれかの積層体。

[0024] [14]

前記 [4] の熱可塑性樹脂組成物 (Y) を含む層を有する、前記 [10] ~ [12] のいずれかの積層体。

[0025] [15]

前記 [5] の熱可塑性樹脂組成物 (Y) を含む層を有する、前記 [10] ~ [12] のいずれかの積層体。

[0026] [16]

前記 [1] ~ [3] のいずれかのエチレン- α -オレフィン共重合体 (A) あるいは前記 [4] または [5] の熱可塑性樹脂組成物 (Y) を、基材層とバリア層との間に押出ラミネートする、積層体の製造方法。

発明の効果

[0027] 本発明のエチレン- α -オレフィン共重合体 (A)、および該重合体を含む熱可塑性樹脂組成物 (Y) は、成形性に優れ (すなわち、Tダイ成形における引取サージングの発生がなく、ネックインが小さく)、かつ機械的強度に特に優れたフィルム、積層体、該積層体からなる容器を好適に製造することができる。また、本発明のエチレン- α -オレフィン共重合体 (A)、および該重合体を含む熱可塑性樹脂組成物 (Y) は、積層体の接着層に使用した場

合、接着強度に優れ、また積層体のヒートシール層に使用した場合、ヒートシール性に優れる。

さらに、本発明のエチレン系樹脂組成物（Z）によれば、優れた成形性で、機械的強度に優れ、かつ透明性に優れる成形体（とりわけ、フィルム）を好適に製造することができる。

発明を実施するための形態

[0028] 以下、本発明に係るエチレン- α -オレフィン共重合体（A）について具体的に説明する。

〔エチレン- α -オレフィン共重合体（A）〕

本発明に係るエチレン- α -オレフィン共重合体（A）は、エチレンと炭素数4～10の α -オレフィン、好ましくはエチレンと炭素数6～10の α -オレフィンとの共重合体である。エチレンとの共重合に用いられる炭素数4～10の α -オレフィンとしては、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセンなどが挙げられる。

[0029] 本発明のエチレン- α -オレフィン共重合体（A）は下記（1）から（7）に示すような特性を有している。

（1）密度が890 kg/m³以上925 kg/m³以下、好ましくは900 kg/m³以上920 kg/m³以下、より好ましくは900 kg/m³以上915 kg/m³以下の範囲にある。

[0030] 密度が下限以上の場合、成形されたフィルム表面のべたつきが少なく、密度が上限以下の場合、成形されたフィルムの低温シール性が良好である。

[0031] 密度はエチレン- α -オレフィン共重合体（A）の α -オレフィン含量に依存しており、 α -オレフィン含量が少ないほど密度は高く、 α -オレフィン含量が多いほど密度は低くなる。エチレン- α -オレフィン共重合体（A）の α -オレフィン含量は、重合系内における α -オレフィンとエチレンとの組成比（ α -オレフィン/エチレン）により決定されることから（例えば、Walter Kaminsky, Makromol.Chem. 193, p.606(1992))、 α -オレフィン/エチレンを増減させることで、上記範囲の密度を有するエチレン- α -オレフィン共重合体（

A) を製造することができる。

[0032] 密度の測定は以下のように行われる。

MFR測定時に得られるストランドを100℃で30分間熱処理し、更に室温で1時間放置した後に密度勾配管法で測定する。

[0033] (2) メルトフローレート (MFR) が3.0g/10分以上15.0g/10分以下、好ましくは4.0g/10分以上10.0g/10分以下、より好ましくは5.0g/10分以上8.0g/10分の範囲にある。

[0034] メルトフローレート (MFR) が下限以上の場合、エチレン- α -オレフィン共重合体 (A) のせん断粘度が高すぎず、押出負荷が良好である。メルトフローレート (MFR) が上限以下の場合、エチレン- α -オレフィン共重合体 (A) の機械的強度が良好である。

[0035] メルトフローレート (MFR) は分子量に強く依存しており、メルトフローレート (MFR) が小さいほど分子量は大きく、メルトフローレート (MFR) が大きいほど分子量は小さくなる。また、エチレン系重合体の分子量は、重合系内における水素とエチレンとの組成比 (水素/エチレン) により決定されることが知られている (例えば、曾我和雄他編、「Catalytic Olefin Polymerization」、講談社サイエンティフィック、1990年、p.376)。このため、水素/エチレンを増減させることで、エチレン系重合体のメルトフローレート (MFR) を増減させることが可能である。メルトフローレート (MFR) は、JIS K 7210に従い、190℃、2.16kg荷重の条件下で測定される。

[0036] (3) 溶融張力 [MT (g)] と、200℃、角速度1.0rad/秒におけるせん断粘度 [η^* (P)] との比 [MT/ η^* (g/P)] が $1.40 \times 10^{-4} \sim 2.90 \times 10^{-4}$ 、好ましくは $1.50 \times 10^{-4} \sim 2.70 \times 10^{-4}$ 、より好ましくは $1.80 \times 10^{-4} \sim 2.45 \times 10^{-4}$ の範囲にある。

[0037] MT/ η^* が下限以上の場合、エチレン- α -オレフィン共重合体 (A) は分子量の割に溶融張力が高いため、成形性に優れる。MT/ η^* が上限以下の場合、エチレン- α -オレフィン共重合体 (A) は機械的強度に優れる。

[0038] MT/η^* はエチレン系重合体の長鎖分岐含量に依存しており、長鎖分岐含量が多いほど MT/η^* は大きく、長鎖分岐含量が少ないほど MT/η^* は小さくなる。長鎖分岐とはエチレン系重合体中に含まれる絡み合い点間分子量 (M_e) 以上の長さの分岐構造と定義され、長鎖分岐の導入によりエチレン系重合体の溶融物性、及び成形加工性は著しく変化することが知られている（例えば、松浦一雄他編、「ポリエチレン技術読本」、工業調査会、2001年、p.32, 36）。

MT/η^* は、後述のオレフィン重合用触媒 (X) の成分 (A) または固体状担体 (S) の種類によって調整可能である。また、同じオレフィン重合用触媒 (X) を使用する場合であっても重合条件または重合プロセスによって調整可能であり、例えばエチレン分圧を上げることによって、 MT/η^* を下げるができる。後述する実施例12の製造条件によって下限付近の MT/η^* を、後述する実施例10の製造条件によって上限付近の MT/η^* を得ることができる。

[0039] 溶融張力 [MT (g)] は以下のように測定する。溶融張力 (MT) (単位; g) は、一定速度で延伸したときの応力を測定することにより決定する。測定にはキャピラリーレオメーターを用いる（たとえば、後述する実施例では東洋精機製作所社製キャピラリーレオメーター：キャピログラフ1Dを用いた。）。条件は樹脂温度190℃、溶融時間6分、バレル径9.55 mm ϕ 、押し出し速度15 mm/分、巻取り速度24 m/分（溶融フィラメントが切れてしまう場合には、巻取り速度を5 m/分ずつ低下させる）、ノズル径2.095 mm ϕ 、ノズル長さ8 mmとする。

[0040] 200℃、角速度1.0 rad/秒におけるせん断粘度 [η^* (P)] は以下のように測定する。せん断粘度 (η^*) は、測定温度200℃におけるせん断粘度 (η^*) の角速度 [ω (rad/秒)] 分散を $0.01 \leq \omega \leq 100$ の範囲で測定する。測定には、粘弾性測定装置を用い（たとえば、後述する実施例ではアントンパール社製粘弾性測定装置Physica MCR301を用いた。）、サンプルホルダーとして25 mm ϕ の平行プレートを用い、サンプル厚

さを約2.0mmとする。測定点は ω 一桁当たり5点とする。歪み量は、測定範囲でのトルクが検出可能で、かつトルクオーバーにならないよう、3～10%の範囲で適宜選択する。

[0041] せん断粘度測定に用いるサンプルは、成形機を用い（たとえば、後述する実施例では神藤金属工業所製プレス成形機を用いた。）、予熱温度190℃、予熱時間5分間、加熱温度190℃、加熱時間2分間、加熱圧力100kgf/cm²、冷却温度20℃、冷却時間5分間、冷却圧力100kgf/cm²の条件にて、測定サンプルを厚さ2mmにプレス成形することにより作製する。

[0042] (4) 200℃におけるゼロせん断粘度 [$\eta_0(P)$] とGPC-粘度検出器法 (GPC-VISCO) により測定された重量平均分子量 (Mw) とは下記関係式 (Eq-1) を満たす。

$$0.01 \times 10^{-13} \times Mw^{3.4} \leq \eta_0 \leq 4.5 \times 10^{-13} \times Mw^{3.4} \quad \dots (Eq-1)$$

好ましくは、以下(Eq-1')を満たす。

$$0.1 \times 10^{-13} \times Mw^{3.4} \leq \eta_0 \leq 3.0 \times 10^{-13} \times Mw^{3.4} \quad \dots (Eq-1')$$

より好ましくは、以下(Eq-1'')を満たす。

$$0.2 \times 10^{-13} \times Mw^{3.4} \leq \eta_0 \leq 2.0 \times 10^{-13} \times Mw^{3.4} \quad \dots (Eq-1'')$$

[0043] 重量平均分子量 (Mw) に対してゼロせん断粘度 [$\eta_0(P)$] を両対数プロットしたとき、長鎖分岐のない直鎖状のエチレン系重合体のように伸長粘度がひずみ硬化性を示さない樹脂は、傾きが3.4のべき乗則に則るのに対し、高圧法低密度ポリエチレンのように伸長粘度がひずみ速度硬化性を示す樹脂はべき乗則よりも低いゼロせん断粘度 [$\eta_0(P)$] を示すことが知られている (C Gabriel, H. Munstedt, J. Rheol., 47(3), 619(2003))。

[0044] ゼロせん断粘度 [$\eta_0(P)$] と重量平均分子量 (Mw) との関係は、エチレン系重合体中の長鎖分岐の含量および長さに依存していると考えられ、長鎖分岐含量が多いほど、また長鎖分岐の長さが短いほどゼロせん断粘度 [$\eta_0(P)$] は小さい値を示し、長鎖分岐含量が少ないほど、また長鎖分岐の長さが長いほどゼロせん断粘度 [$\eta_0(P)$] は大きい値を示すと考えられる。

200℃におけるゼロせん断粘度〔 $\eta_0(P)$ 〕が上限以下の場合、エチレン系重合体の伸長粘度がひずみ速度硬化性を示すため、引取サージグが発生しない。また、長鎖分岐が短く、分子間の絡み合いがほぐれ易いことから、エチレン系樹脂組成物（Z）中の分子は緩和し易い。このため、エチレン系樹脂組成物（Z）からなるフィルムは、表面の凹凸が少なく透明性に優れる。

[0045] ゼロせん断粘度〔 $\eta_0(P)$ 〕は、後述のオレフィン重合用触媒（X）の成分（A）または固体状担体（S）の種類によって調整可能である。また、同じオレフィン重合用触媒（X）を使用する場合であっても重合条件または重合プロセスによって調整可能であり、例えばエチレン分圧を上げることによって、ゼロせん断粘度〔 $\eta_0(P)$ 〕を上げることができる。後述する実施例11の製造条件によって下限付近のゼロせん断粘度〔 $\eta_0(P)$ 〕を、後述する実施例9の製造条件によって上限付近のゼロせん断粘度〔 $\eta_0(P)$ 〕を得ることができる。

[0046] 200℃におけるゼロせん断粘度〔 $\eta_0(P)$ 〕は以下のように測定する。測定温度200℃にて、せん断粘度（ η^* ）の角速度 ω （rad/秒）分散を $0.01 \leq \omega \leq 100$ の範囲で測定する。測定には粘弾性測定装置を用い（たとえば、後述する実施例ではアントンパール社製粘弾性測定装置Physica MCR301を用いた。）、サンプルホルダーとして25mm ϕ の平行プレートを用い、サンプル厚さを約2.0mmとする。測定点は ω 一桁当たり5点とする。歪み量は、測定範囲でのトルクが検出可能で、かつトルクオーバーにならないよう、3～10%の範囲で適宜選択する。

[0047] せん断粘度測定に用いるサンプルは、成形機を用い（たとえば、後述する実施例では神藤金属工業所製プレス成形機を用いた。）、予熱温度190℃、予熱時間5分間、加熱温度190℃、加熱時間2分間、加熱圧力100kgf/cm²、冷却温度20℃、冷却時間5分間、冷却圧力100kgf/cm²の条件にて、測定サンプルを厚さ2mmにプレス成形することにより作製する。

[0048] ゼロせん断粘度 (η_0) は、下記式のCarreauモデルを非線形最小自乗法により実測のレオロジー曲線〔せん断粘度 (η^*) の角速度 (ω) 分散〕にフィッティングさせることで算出する。

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

〔 λ は時間の次元を持つパラメーター、 a はフィッティングパラメータ、 n は材料の冪法則係数 (power law index) を表す。〕

[0049] なお、非線形最小自乗法によるフィッティングは下記式における d が最小となるように行う。

[0050] [数1]

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

〔 $\eta_{\text{exp}}(\omega)$ は実測のせん断粘度を表し、 $\eta_{\text{calc}}(\omega)$ はCarreauモデルより算出したせん断粘度を表す。〕

[0051] 重量平均分子量 (M_w) 等は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) により、以下のように測定する。

[0052] 検出器には示差屈折計およびキャピラリー粘度計を用い、カラム温度は145℃とし、移動相としてはオージクロロベンゼンを用い、流量を1.0 ml/分とし、試料濃度は0.1重量%とし、標準ポリマーとしてポリスチレンを用いる。なお、後述する実施例では、測定装置としてAgilent社製GPC-粘度検出器 (GPC-VISCO) PL-GPC220を用い、分析カラムにはAgilent PLgel Olexisを2本用い、標準ポリスチレンには、東ソー社製のものを用いた。分子量計算は、粘度計および屈折計から実測粘度を計算し、実測ユニバーサルキャリブレーションより数平均分子量 (M_n)、重量平均分子量 (M_w)、Z平均分子量 (M_z)、分子量分布 (M_w/M_n 、 M_z/M_w) を求める。

[0053] (5) GPC-粘度検出器法 (GPC-VISCO)により測定された数平均分子量 (M_n)、重量平均分子量 (M_w) およびZ平均分子量 (M_z) が

、下記関係式 (Eq-2) を満たす。

$$-2.0 \leq M_z/M_w - M_w/M_n \leq 15 \quad \dots \quad (\text{Eq-2})$$

好ましくは、下記関係式 (Eq-2') を満たす。

$$-1.5 \leq M_z/M_w - M_w/M_n \leq 12 \quad \dots \quad (\text{Eq-2}')$$

より好ましくは、下記関係式 (Eq-2'') を満たす。

$$-1.0 \leq M_z/M_w - M_w/M_n \leq 10 \quad \dots \quad (\text{Eq-2}''')$$

[0054] $M_z/M_w - M_w/M_n$ が大きいと高分子量側に分子量分布が広がっており、 $M_z/M_w - M_w/M_n$ が下限以上の場合にはネックインに優れ、上限以下の場合には薄膜成形性に優れる。

[0055] $M_z/M_w - M_w/M_n$ は、後述のオレフィン重合用触媒 (X) の成分 (A) または固体担体 (S) の種類によって調整可能であり、また、同じオレフィン重合用触媒 (X) を使用する場合であっても重合条件または重合プロセスによって調整可能である。後述する実施例 2 の製造条件によって下限付近の $M_z/M_w - M_w/M_n$ を、後述する実施例 11 の重合条件によって上限付近の $M_z/M_w - M_w/M_n$ を得ることができる。

数平均分子量 (M_n) と重量平均分子量 (M_w) と Z 平均分子量 (M_z) は、上述の方法で測定する。

[0056] (6) $^1\text{H-NMR}$ により測定されたビニル、ビニリデン、2 置換内部オレフィン (2 置換ビニレン)、3 置換内部オレフィン (3 置換ビニレン) の個数が下記関係式 (Eq-3) を満たす。

$$0.1 \leq \text{ビニル} + \text{ビニリデン} + 2\text{置換内部オレフィン} + 3\text{置換内部オレフィン} \leq 1.0 \quad \dots \quad (\text{Eq-3})$$

好ましくは、下記関係式 (Eq-3') を満たす。

$$0.3 \leq \text{ビニル} + \text{ビニリデン} + 2\text{置換内部オレフィン} + 3\text{置換内部オレフィン} \leq 0.9 \quad \dots \quad (\text{Eq-3}')$$

より好ましくは、下記関係式 (Eq-3'') を満たす。

$$0.5 \leq \text{ビニル} + \text{ビニリデン} + 2\text{置換内部オレフィン} + 3\text{置換内部オレフィン} \leq 0.8 \quad \dots \quad (\text{Eq-3}''')$$

- [0057] ポリマー中のビニル、ビニリデン、2置換内部オレフィン（2置換ビニレン）、3置換内部オレフィン（3置換ビニレン）の個数は $^1\text{H-NMR}$ 法によって測定される、ポリマー中に含まれる1000個の炭素原子あたりの個数である。ビニル、ビニリデン、2置換内部オレフィン、3置換内部オレフィンの生成量比ならび個数は用いる遷移金属化合物によって増減することが知られている（H. SAIKI, S. MAKOTO, T. MASAO, S. MORIHIKO, Y. AKIHIRO, J. Polym. Sci., A: Polym. Chem., 38, 4641 (2000)）。これらは、後述のオレフィン重合用触媒（X）の成分（A）または固体状担体（S）の種類によって調整可能である。また、同じオレフィン重合用触媒（X）を使用する場合であっても重合条件または重合プロセスによって調整可能であり、例えばエチレン分圧を増減させることによって、増減させることが可能である。
- [0058] ビニル+ビニリデン+2置換内部オレフィン+3置換内部オレフィンの個数が下限以上の場合、長鎖分岐が生成しやすく、成形性に優れ、ビニル+ビニリデン+2置換内部オレフィン+3置換内部オレフィンの個数が上限以下の場合には押出ラミネーションの溶融膜が酸化されにくくなり、ヒートシール性に優れ、また成形体の透明性や機械的強度に優れる。
- [0059] $^1\text{H-NMR}$ （500MHz）により測定されたビニル、ビニリデン、2置換内部オレフィン、3置換内部オレフィンの個数は、核磁気共鳴装置を用いて（たとえば、後述する実施例では、Bruker社製AVANCE III（クライオプローブ）型核磁気共鳴装置を用いた。）、以下のように測定する。
- [0060] 測定モードはシングルパルス、パルス幅 45° とする。ポイント数は32k、観測範囲は20ppm（ $-6\sim 14$ ppm）、繰り返し時間は7秒で積算回数は64回とする。試料は20mgをオルトジクロロベンゼン-d₄ 0.6mlに溶解させた後、 120°C にて測定する。
- [0061] $^1\text{H-NMR}$ スペクトルにおいて、 $4.5\text{ppm}\sim 5.8\text{ppm}$ における各種二重結合（ビニル、ビニリデン、内部オレフィン）由来のシグナル積分値より算出した二重結合数および全 ^1H シグナルの総積分値より算出した全炭素

数の相対値を求め、ポリマー炭素1000個当たりの各種二重結合数を算出する。

[0062] (7) 示差走査熱量測定(DSC)により得られた融解曲線に複数個のピークが存在する。

複数ピークを持つ場合、低融点成分が多く低温でのヒートシール性に優れる。

示差走査熱量測定(DSC)は、示差走査熱量計を用い(たとえば、後述する実施例ではパーキンエルマー社製Diamond DSCを用いた。)下記のように行う。

試料約5mgをアルミパンに詰め、10℃/分で200℃まで昇温し、200℃で10分間保持した後、10℃/分で-30℃まで降温し、次いで10℃/分で200℃まで昇温する際の吸熱曲線を得る。この吸熱曲線が2つ以上のピークを持つことが、示差走査熱量測定(DSC)により得られた融解曲線に複数個のピークが存在することを意味する。

[0063] 本発明のエチレン- α -オレフィン共重合体(A)は、好ましくは下記(8)に示すような特性を有している。

[0064] (8) GPC-粘度検出器法(GPC-VISCO)により測定されたZ平均分子量(M_z)と重量平均分子量(M_w)の比(M_z/M_w)が4.0~25.0、好ましくは7.0~20.0、より好ましくは10.0~18.0の範囲にある。 M_z/M_w が大きいほど高分子量成分が多く、 M_z/M_w が下限以上の場合にはネックインに優れ、 M_z/M_w が上限以下の場合には薄膜成形性に優れる。

[0065] M_z/M_w は、後述のオレフィン重合用触媒(X)の成分(A)または固体担体(S)の種類によって調整可能であり、また、同じオレフィン重合用触媒(X)を使用する場合であっても重合条件または重合プロセスによって調整可能である。後述する実施例2の製造条件によって下限付近の M_z/M_w を、後述する実施例11の重合条件によって上限付近の M_z/M_w を得ることができる。

本発明のエチレン- α -オレフィン共重合体（A）は、好ましくは下記（9）に示すような特性を有している。

[0066] （9）135℃デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ （dl/g）とGPC-粘度検出器法（GPC-VISCO）により測定された重量平均分子量（Mw）とが下記関係式（Eq-4）を満たす。

$$0.8 \times 10^{-4} \times Mw^{0.776} \leq [\eta] \leq 1.65 \times 10^{-4} \times Mw^{0.776} \quad \dots \text{ (Eq-4)}$$

好ましくは、以下（Eq-4'）を満たす。

$$0.9 \times 10^{-4} \times Mw^{0.776} \leq [\eta] \leq 1.45 \times 10^{-4} \times Mw^{0.776} \quad \dots \text{ (Eq-4')}$$

さらに好ましくは、以下（Eq-4''）を満たす。

$$1.0 \times 10^{-4} \times Mw^{0.776} \leq [\eta] \leq 1.30 \times 10^{-4} \times Mw^{0.776} \quad \dots \text{ (Eq-4'')}$$

[0067] エチレン系重合体中に長鎖分岐が導入されると、長鎖分岐の無い直鎖型エチレン系重合体に比べ、分子量の割に極限粘度 $[\eta]$ （dl/g）が小さくなることが知られている（例えばWalther Burchard, ADVANCES IN POLYMER SCIENCE, 143, Branched PolymerII, p.137(1999)）。そのため、極限粘度 $[\eta]$ （dl/g）が $1.65 \times 10^{-4} \times Mw^{0.776}$ 以下の場合、エチレン系重合体は多数の長鎖分岐を有しており、成形性、流動性に優れる。

[0068] 極限粘度 $[\eta]$ （dl/g）は、後述のオレフィン重合用触媒（X）の成分（A）または固体状担体（S）の種類によって調整可能である。また、同じオレフィン重合用触媒（X）を使用する場合であっても重合条件または重合プロセスによって調整可能であり、例えばエチレン分圧を上げることによって、極限粘度 $[\eta]$ （dl/g）を上げることができる。後述する実施例8の製造条件にて下限付近の極限粘度 $[\eta]$ （dl/g）を、後述する実施例9の製造条件によって上限付近の極限粘度 $[\eta]$ （dl/g）を得ることができる。

[0069] 極限粘度 $[\eta]$ （dl/g）はデカリン溶媒を用い、以下のように測定する。測定サンプル約20mgをデカリン15mlに溶解し、135℃のオイルバス中で比粘度 η_{sp} を測定する。このデカリン溶液にデカリン溶媒を5ml追加して希釈後、同様にして比粘度 η_{sp} を測定する。この希釈操作を

さらに2回繰り返し、下記式に示すように濃度 (C) を0に外挿した時の η_{sp}/C の値を極限粘度 $[\eta]$ (単位 ; dl / g) として求める。

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

重量平均分子量 (Mw) は、上述の方法で測定する。

[0070] [エチレン- α -オレフィン共重合体 (A) の製造方法]

次に、本発明のエチレン- α -オレフィン共重合体 (A) の製造方法に関して説明する。

本発明のエチレン- α -オレフィン共重合体 (A) は、下記成分からなるオレフィン重合用触媒 (X) の存在下、エチレンと炭素数4~10の α -オレフィンとを重合することによって効率的に製造することができる。

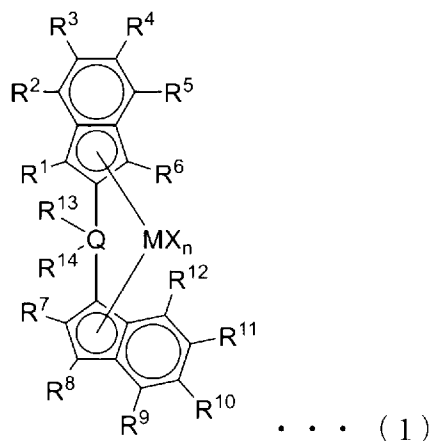
[0071] [オレフィン重合用触媒 (X)]

オレフィン重合用触媒 (X) は、以下の成分 (A) および固体状担体 (S) を含んでなる。

[0072] <成分 (A) >

成分 (A) は、下記式 (1) で表される遷移金属化合物 (以下「遷移金属化合物 (1)」ともいう。) である。オレフィン重合用触媒 (X) は、遷移金属化合物 (1) を少なくとも1種含む。すなわち、成分 (A) として、遷移金属化合物 (1) を1種用いてもよく、複数種用いてもよい。

[0073] [化1]



[0074] 前記式 (1) において、Mはジルコニウム原子またはハフニウム原子であ

り、好ましくはジルコニウム原子である。

前記式(1)において、 n は遷移金属化合物(1)が電氣的に中性となるように選択される1~4の整数であり、好ましくは2である。

[0075] 前記式(1)において、 X はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~20の炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基、窒素含有基または共役ジエン系誘導体基であり、好ましくはハロゲン原子または炭素数1~20の炭化水素基である。

前記ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられ、特に好ましくは塩素である。

[0076] 前記炭素数1~20の炭化水素基としては、例えば、

メチル基、エチル基、1-プロピル基、1-ブチル基、1-ペンチル基、1-ヘキシル基、1-ヘプチル基、1-オクチル基、*iso*-プロピル基、*sec*-ブチル基(ブタン-2-イル基)、*tert*-ブチル基(2-メチルプロパン-2-イル基)、*iso*-ブチル基(2-メチルプロピル基)、ペンタン-2-イル基、2-メチルブチル基、*iso*-ペンチル基(3-メチルブチル基)、ネオペンチル基(2,2-ジメチルプロピル基)、シアミル基(1,2-ジメチルプロピル基)、*iso*-ヘキシル基(4-メチルペンチル基)、2,2-ジメチルブチル基、2,3-ジメチルブチル基、3,3-ジメチルブチル基、テキシル基(2,3-ジメチルブタン-2-イル基)、4,4-ジメチルペンチル基などの直鎖状または分岐状のアルキル基；

ビニル基、アリル基、プロペニル基(プロパー-1-エン-1-イル基)、*iso*-プロペニル基(プロパー-1-エン-2-イル基)、アレニル基(プロパー-1,2-ジエン-1-イル基)、ブター-3-エン-1-イル基、クロチル基(ブター-2-エン-1-イル基)、ブター-3-エン-2-イル基、メタリル基(2-メチルアリル基)、ブター-1,3-ジエニル基、ペンター-4-エン-1-イル基、ペンター-3-エン-1-イル基、ペンター-2-エン-1-イル基、*iso*-ペンテニル基(3-メチルブター-3-エン-1-イル基)、2-メチルブター-3-エン-1-イル基、ペンター-4-エン-2-イ

ル基、プレニル基（3-メチルブタ-2-エン-1-イル基）などの直鎖状または分岐状のアルケニル基もしくは不飽和二重結合含有基；

エチニル基、プロパー-2-イン-1-イル基、プロパルギル基（プロパー-1-イン-1-イル基）などの直鎖状または分岐状のアルキニル基もしくは不飽和三重結合含有基；

ベンジル基、2-メチルベンジル基、4-メチルベンジル基、2, 4, 6-トリメチルベンジル基、3, 5-ジメチルベンジル基、クミニル基（4-*i s o*-プロピルベンジル基）、2, 4, 6-トリ-*i s o*-プロピルベンジル基、4-*t e r t*-ブチルベンジル基、3, 5-ジ-*t e r t*-ブチルベンジル基、1-フェニルエチル基、ベンズヒドリル基（ジフェニルメチル基）などの芳香族を含有する直鎖状または分岐状のアルキル基および不飽和二重結合含有基；

シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロヘプタトリエニル基、ノルボルニル基、ノルボルネニル基、1-アダマンチル基、2-アダマンチル基などの環状飽和炭化水素基；

フェニル基、トリル基（メチルフェニル基）、キシリル基（ジメチルフェニル基）、メシチル基（2, 4, 6-トリメチルフェニル基）、クメニル基（*i s o*-プロピルフェニル基）、ジュリル基（2, 3, 5, 6-テトラメチルフェニル基）、2, 6-ジ-*i s o*-プロピルフェニル基、2, 4, 6-トリ-*i s o*-プロピルフェニル基、4-*t e r t*-ブチルフェニル基、3, 5-ジ-*t e r t*-ブチルフェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、*t e r*-フェニル基、ピナフチル基、アセナフタレニル基、フェナントリル基、アントラセニル基、プレニル基、フェロセニル基などの芳香族置換基が挙げられ、好ましくは、メチル基、*i s o*-ブチル基、ネオペンチル基、シアミル基、ベンジル基、フェニル基、トリル基、キシリル基、メシチル基、クメニル基である。

[0077] 前記炭素数1~20の炭化水素基は、前記炭素数1~20の炭化水素基の

水素原子の一部または全部がハロゲン原子に置換された、ハロゲン置換炭化水素基であってもよく、その例としては、フルオロメチル基、トリフルオロメチル基、トリクロロメチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、ペンタフルオロエチル基、ペンタクロロエチル基、ペンタフルオロフェニルメチル基、フルオロフェニル基、ジフルオロフェニル基、トリフルオロフェニル基、テトラフルオロフェニル基、ペンタフルオロフェニル基、トリフルオロメチルフェニル基、ビストリフルオロメチルフェニル基、が挙げられ、好ましくはペンタフルオロフェニル基である。

[0078] 前記ケイ素含有基としては、例えば、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリー*i s o*-プロピルシリル基、ジフェニルメチルシリル基、*t e r t*-ブチルジメチルシリル基、*t e r t*-ブチルジフェニルシリル基、トリフェニルシリル基、トリス(トリメチルシリル)シリル基、トリメチルシリルメチル基などが挙げられ、好ましくはトリメチルシリルメチル基である。

[0079] 前記酸素含有基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*i s o*-プロポキシ基、アリルオキシ基、*n*-ブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*i s o*-ブトキシ基、*t e r t*-ブトキシ基、ベンジルオキシ基、メトキシメトキシ基、フェノキシ基、2, 6-ジメチルフェノキシ基、2, 6-ジ-*i s o*-プロピルフェノキシ基、2, 6-ジ-*t e r t*-ブチルフェノキシ基、2, 4, 6-トリメチルフェノキシ基、2, 4, 6-トリー*i s o*-プロピルフェノキシ基、アセトキシ基、ピバロイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基、トリフルオロアセトキシ基、過塩素酸アニオン、過ヨウ素酸アニオンが挙げられ、好ましくはメトキシ基、エトキシ基、*i s o*-プロポキシ基、*t e r t*-ブトキシ基である。

[0080] 前記窒素含有基としては、例えば、アミノ基、シアノ基、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、エチルアミノ基、ジエチルアミノ基、アリルアミノ基、ジアリルアミノ基、ベンジルアミノ基、ジベンジルアミノ基、ピロリジニル基、ピペリジニル基、モルホリル基、ピロリル基、ビストリフリルイミド

基などが挙げられる。

[0081] 前記共役ジエン系誘導体基としては、例えば、1, 3-ブタジエニル基、イソプレニル基 (2-メチル-1, 3-ブタジエニル基)、ピペリレニル基 (1, 3-ペンタジエニル基)、2, 4-ヘキサジエニル基、1, 4-ジフェニル-1, 3-ペンタジエニル基、シクロペンタジエニル基などが挙げられ、好ましくは1, 3-ブタジエニル基、1, 3-ペンタジエニル基である。

[0082] 前記式 (1) において、Qは炭素原子またはケイ素原子であり、好ましくはケイ素原子である。

前記式 (1) において、R¹~R¹⁴は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1~20の炭化水素基、炭素数1~20のケイ素含有基、炭素数1~20の酸素含有基または炭素数1~20の窒素含有基であり、好ましくは水素原子、炭素数1~20の炭化水素基、炭素数1~20の酸素含有基である。

[0083] R¹~R¹⁴としての炭素数1~20の炭化水素基としては、メチル基、エチル基、1-プロピル基、1-ブチル基、1-ペンチル基、1-ヘキシル基、1-ヘプチル基、1-オクチル基、i s o-プロピル基、s e c-ブチル基 (ブタン-2-イル基)、t e r t-ブチル基 (2-メチルプロパン-2-イル基)、i s o-ブチル基 (2-メチルプロピル基)、ペンタン-2-イル基、2-メチルブチル基、i s o-ペンチル基 (3-メチルブチル基)、ネオペンチル基 (2, 2-ジメチルプロピル基)、シアミル基 (1, 2-ジメチルプロピル基)、i s o-ヘキシル基 (4-メチルペンチル基)、2, 2-ジメチルブチル基、2, 3-ジメチルブチル基、3, 3-ジメチルブチル基、テキシル基 (2, 3-ジメチルブタ-2-イル基)、4, 4-ジメチルペンチル基などの直鎖状または分岐状のアルキル基；

ビニル基、アリル基、プロペニル基 (プロパー-1-エン-1-イル基)、i s o-プロペニル基 (プロパー-1-エン-2-イル基)、アレニル基 (プロパー-1, 2-ジエン-1-イル基)、ブタ-3-エン-1-イル基、クロチル基 (ブタ-2-エン-1-イル基)、ブタ-3-エン-2-イル基、メ

タリル基（2-メチルアリル基）、ブター1, 3-ジエニル基、ペンター4-エン-1-イル基、ペンター3-エン-1-イル基、ペンター2-エン-1-イル基、i s o-ペンテニル基（3-メチルブター3-エン-1-イル基）、2-メチルブター3-エン-1-イル基、ペンター4-エン-2-イル基、プレニル基（3-メチルブター2-エン-1-イル基）などの直鎖状または分岐状のアルケニル基もしくは不飽和二重結合含有基；

エチニル基、プロパー2-イン-1-イル基、プロパルギル基（プロパー1-イン-1-イル基）などの直鎖状または分岐状のアルキニル基もしくは不飽和三重結合含有基；

ベンジル基、2-メチルベンジル基、4-メチルベンジル基、2, 4, 6-トリメチルベンジル基、3, 5-ジメチルベンジル基、クミニル基（4-i s o-プロピルベンジル基）、2, 4, 6-トリ-i s o-プロピルベンジル基、4-t e r t-ブチルベンジル基、3, 5-ジ-t e r t-ブチルベンジル基、1-フェニルエチル基、ベンズヒドリル基（ジフェニルメチル基）、ペンタフルオロフェニルメチル基などの芳香族を含有する直鎖状または分岐状のアルキル基および不飽和二重結合含有基；

シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロヘプタトリエニル基、ノルボルニル基、ノルボルネニル基、1-アダマンチル基、2-アダマンチル基などの環状飽和炭化水素基；

フェニル基、トリル基（メチルフェニル基）、キシリル基（ジメチルフェニル基）、メシチル基（2, 4, 6-トリメチルフェニル基）、クメニル基（i s o-プロピルフェニル基）、ジュリル基（2, 3, 5, 6-テトラメチルフェニル基）、2, 6-ジ-i s o-プロピルフェニル基、2, 4, 6-トリ-i s o-プロピルフェニル基、4-t e r t-ブチルフェニル基、3, 5-ジ-t e r t-ブチルフェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、t e r-フェニル基、ピナフチル基、アセナフタレニル基、フェナントリル基、アントラセニル基、プレニル基、フェロセニル基などの芳香族置換基；

フルオロメチル基、トリフルオロメチル基、トリクロロメチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、ペンタフルオロエチル基、ペンタクロロエチル基、ペンタフルオロフェニルメチル基、フルオロフェニル基、ジフルオロフェニル基、トリフルオロフェニル基、テトラフルオロフェニル基、ペンタフルオロフェニル基、トリフルオロメチルフェニル基、ビストリフルオロメチルフェニル基などの、前記炭素数1~20の炭化水素基の水素原子の一部または全部がハロゲン原子に置換された、ハロゲン置換炭化水素基；
が挙げられ、好ましくは、メチル基、エチル基、1-プロピル基、1-ブチル基、1-ペンチル基、1-ヘキシル基、1-ヘプチル基、1-オクチル基、*iso*-プロピル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*iso*-ブチル基、*iso*-ペンチル基、ネオペンチル基、*tert*-ペンチル基、アリル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロオクテニル基、ノルボルニル基、ビスクロ[2, 2, 2]オクタン-1-イル基、1-アダマンチル基、2-アダマンチル基、ベンジル基、ベンズヒドリル基、クミル基、1, 1-ジフェニルエチル基、トリチル基、2-フェニルエチル基、3-フェニルプロピル基、シンナミル基、フェニル基、トリル基、キシリル基、メシチル基、クメニル基、2, 6-ジ-*iso*-プロピルフェニル基、2, 4, 6-トリ-*iso*-プロピルフェニル基、4-*tert*-ブチルフェニル基、3, 5-ジ-*tert*-ブチルフェニル基、4-アダマンチルフェニル基、ナフチル基、ピフェニル基、*tert*-フェニル基、ビナフチル基、フェナントリル基、アントラセニル基、フェロセニル基、ペンタフルオロフェニル基である。

[0084] R¹~R¹⁴としての炭素数1~20のケイ素含有基としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリ-*iso*-プロピルシリル基、*tert*-ブチルジメチルシリル基、トリフェニルシリル基、シクロペンタジエニルジメチルシリル基、シクロペンタジエニルジフェニルシリル基、インデニルジメチルシリル基、フルオレニルジメチルシリル基、4-トリメチルシリルフ

エニル基、4-トリエチルシリルフェニル基、4-トリ-*i*s*o*-プロピルシリルフェニル基、3,5-ビス(トリメチルシリル)フェニル基などが好ましく、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、*tert*-ブチルジメチルシリル基、4-トリメチルシリルフェニル基、4-トリエチルシリルフェニル基、4-トリ-*i*s*o*-プロピルシリルフェニル基、3,5-ビス(トリメチルシリル)フェニル基が挙げられる。

[0085] $R^1 \sim R^{14}$ としての炭素数1~20の酸素含有基は、メトキシ基、エトキシ基、*i*s*o*-プロポキシ基、アリルオキシ基、*n*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、プレニルオキシ基、ベンジルオキシ基、フェノキシ基、ナフトキシ基、トルイルオキシ基、*i*s*o*-プロピルフェノキシ基、アリルフェノキシ基、*tert*-ブチルフェノキシ基、メトキシフェノキシ基、ビフェニルオキシ基、ピナフチルオキシ基、アリルオキシメチル基、ベンジルオキシメチル基、フェノキシメチル基、メトキシエチル基、メトキシアリル基、ベンジルオキシアリル基、フェノキシアリル基、ジメトキシメチル基、ジオキサニル基、テトラメチルジオキサニル基、ジオキサニル基、ジメチルジオキサニル基、メトキシフェニル基、*i*s*o*-プロポキシフェニル基、アリルオキシフェニル基、フェノキシフェニル基、メチレンジオキシフェニル基、3,5-ジメチル-4-メトキシフェニル基、3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-メトキシフェニル基、フリル基、メチルフリル基、テトラヒドロピラニル基、フロフリル基、ベンゾフリル基、ジベンゾフリル基等などが挙げられ、好ましくはメトキシ基、*i*s*o*-プロポキシ基、*tert*-ブトキシ基、アリルオキシ基、フェノキシ基、ジメトキシメチル基、ジオキサニル基、メトキシフェニル基、*i*s*o*-プロポキシフェニル基、アリルオキシフェニル基、フェノキシフェニル基、3,5-ジメチル-4-メトキシフェニル基、3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-メトキシフェニル基、フリル基、メチルフリル基、ベンゾフリル基、ジベンゾフリル基である。

[0086] $R^1 \sim R^{14}$ としての炭素数1~20の窒素含有基は、アミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、アリルアミノ基、ベンジルアミノ基、ジベンジル

アミノ基、ピロリジニル基、ピペリジニル基、モルホリル基、ジメチルアミノメチル基、ベンジルアミノメチル基、ピロリジニルメチル基、ジメチルアミノエチル基、ピロリジニルエチル基、ジメチルアミノプロピル基、ピロリジニルプロピル基、ジメチルアミノアリル基、ピロリジニルアリル基、アミノフェニル基、ジメチルアミノフェニル基、3, 5-ジメチル-4-ジメチルアミノフェニル基、3, 5-ジ-*iso*-プロピル-4-ジメチルアミノフェニル基、ジュロリジニル基、テトラメチルジュロリジニル基、ピロリジニルフェニル基、ピロリルフェニル基、カルバゾリルフェニル基、ジ-*tert*-ブチルカルバゾリルフェニル基、ピロリル基、ピリジル基、キノリル基、テトラヒドロキノリル基、*iso*-キノリル基、テトラヒドロ-*iso*-キノリル基、インドリル基、インドリニル基、カルバゾリル基、ジ-*tert*-ブチルカルバゾリル基、イミダゾリル基、ジメチルイミダゾリジニル基、ベンゾイミダゾリル基、オキサゾリル基、オキサゾリジニル基、ベンゾオキサゾリル基などが挙げられ、好ましくはアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ピロリジニル基、ジメチルアミノフェニル基、3, 5-ジメチル-4-ジメチルアミノフェニル基、3, 5-ジ-*iso*-プロピル-4-ジメチルアミノフェニル基、ジュロリジニル基、テトラメチルジュロリジニル基、ピロリジニルフェニル基、ピロリル基、ピリジル基、カルバゾリル基、イミダゾリル基である。

[0087] 前記式(1)において、 $R^1 \sim R^6$ のうちの隣接した置換基同士(例： R^1 と R^2 、 R^2 と R^3 、 R^3 と R^4 、 R^4 と R^5 、および R^5 と R^6)は、互いに結合して、置換基を有していてもよい環を形成してもよい。この場合に形成される環としては、インデニル環部分に縮環する、置換基を有していてもよい、飽和炭化水素(前記インデニル環部分の炭化水素を除く)または不飽和炭化水素からなる5~8員環が好ましい。なお、環が複数存在する場合には、これらは互いに同一でも異なってもよい。本発明の効果を奏する限り特に限定されないが、前記環はより好ましくは5又は6員環であり、この場合、前記環と母核のインデニル環部分とを併せた構造としては、例えば、ベンゾインデニル

環、テトラヒドロインダセン環、シクロペンタテトラヒドロナフタレン環が挙げられ、ベンゾインデニル環、テトラヒドロインダセン環が好ましい。これらの環は置換基を有していてもよい。

[0088] 前記式(1)において、 $R^7 \sim R^{12}$ のうちの隣接した置換基同士(例： R^7 と R^8 、 R^8 と R^9 、 R^9 と R^{10} 、 R^{10} と R^{11} 、および R^{11} と R^{12})は、互いに結合して、置換基を有していてもよい環を形成してもよい。この場合に形成される環としては、インデニル環部分に縮環する、置換基を有していてもよい、飽和炭化水素(前記インデニル環部分の炭化水素を除く。)または不飽和炭化水素からなる5～8員環が好ましい。なお、環が複数存在する場合には、これらは互いに同一でも異なってもよい。本発明の効果を奏する限り特に限定されないが、前記環はより好ましくは5又は6員環であり、この場合、前記環と母核のインデニル環部分とを併せた構造としては、例えば、ベンゾインデニル環、テトラヒドロインダセン環、シクロペンタテトラヒドロナフタレン環、テトラヒドロフルオレン環、フルオレン環が挙げられ、ベンゾインデニル環、テトラヒドロインダセン環が好ましい。これらの環は置換基を有していてもよい。

[0089] 前記式(1)において、 R^{13} と R^{14} は、互いに結合してQを含む環を形成してもよく、これらの環は置換基を有していてもよい。この場合に形成される環は、置換基を有していてもよい3～8員環の飽和または不飽和環を形成することが好ましい。本発明の効果を奏する限り特に限定されないが、好ましくは4～6員環であり、この場合、Qと併せた構造として、例えば、シクロブタン環、シクロペンタン環、フルオレン環、シラシクロブタン(シレタン)環、シラシクロペンタン(シロラン)環、シラシクロヘキサン(シリナン)環、シラフルオレン環が挙げられ、シクロペンタン環、シラシクロブタン環、シラシクロペンタン環であることが好ましい。これらの環は置換基を有していてもよい。

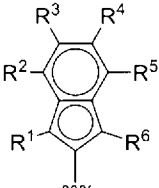
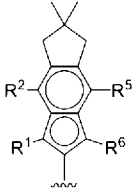
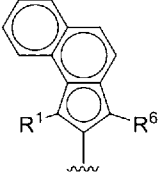
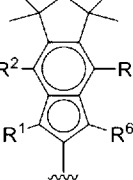
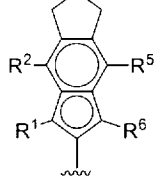
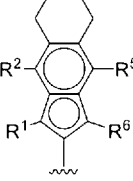
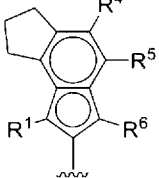
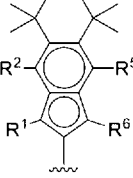
[0090] 以下に遷移金属化合物(1)の具体例を示すが、特にこれによって本発明の範囲が限定

されるものではない。

便宜上、前記遷移金属化合物(1)のMX_n(金属部分)で表される部分を除いたリガンド構造を、2-インデニル環部分、1-インデニル環部分、インデニル環部分R¹、R⁶およびR⁸置換基、インデニル環部分R²、R⁵、R⁹およびR¹²置換基、インデニル環部分R³、R⁴、R¹⁰およびR¹¹置換基、1-インデニル環部分R⁷置換基、架橋部分の構造の7つに分ける。2-インデニル環部分の略称をα、1-インデニル環部分の略称をβ、インデニル環部分R¹、R⁶およびR⁸置換基の略称をγ、インデニル環部分R²、R⁵、R⁹およびR¹²置換基の略称をδ、インデニル環部分R³、R⁴、R¹⁰およびR¹¹置換基の略称をε、1-インデニル環部分R⁷置換基の略称をζ、架橋部分の構造の略称をηとし、各置換基の略称を[表1]～[表7]に示す。

[0091] [表1]

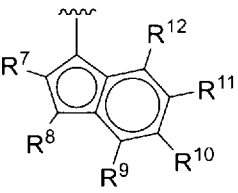
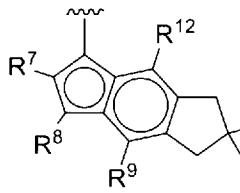
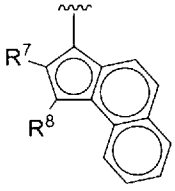
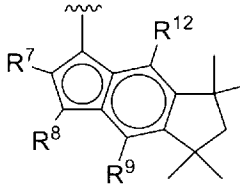
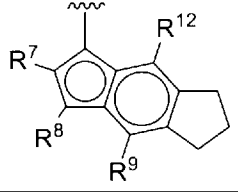
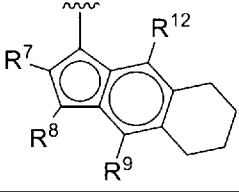
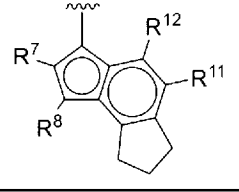
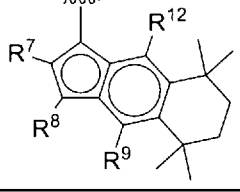
[表1]
2-インデニル環部分

| | | | |
|---|-----|--|-----|
|  | α-1 |  | α-5 |
|  | α-2 |  | α-6 |
|  | α-3 |  | α-7 |
|  | α-4 |  | α-8 |

[0092]

[表2]

[表2]
1-インデニル環部分

| | | | |
|--|-------------|---|-------------|
|  | $\beta - 1$ |  | $\beta - 5$ |
|  | $\beta - 2$ |  | $\beta - 6$ |
|  | $\beta - 3$ |  | $\beta - 7$ |
|  | $\beta - 4$ |  | $\beta - 8$ |

[0093] なお、前記 [表 1] ~ [表 2] 中の波線は架橋部分との結合部位を示す。

[0094] [表3]

[表3]
インデニル環 R1, R6, R8置換基

| | |
|---------------|----------------|
| $\gamma - 1$ | 水素 |
| $\gamma - 2$ | メチル |
| $\gamma - 3$ | エチル |
| $\gamma - 4$ | n-プロピル |
| $\gamma - 5$ | アリル |
| $\gamma - 6$ | n-ブチル |
| $\gamma - 7$ | ブタ-3-エン-1-イル |
| $\gamma - 8$ | ベンジル |
| $\gamma - 9$ | ペンタフルオロフェニルメチル |
| $\gamma - 10$ | フェニル |
| $\gamma - 11$ | トリル |
| $\gamma - 12$ | ナフチル |
| $\gamma - 13$ | 4-tert-ブチルフェニル |
| $\gamma - 14$ | 5-メチル-2-フリル |
| $\gamma - 15$ | 5-メチル-2-チエニル |

[0095] 前記 [表3] 中の R¹、R⁶および R⁸置換基は、その組み合わせにおいて互いに同一でも異なってもよい。

[0096] [表4]

[表4]

インデニル環 R², R⁵, R⁹, R¹²置換基

| | | | |
|------|------------------------|------|-------------------------------|
| δ-1 | 水素 | δ-30 | アントラセニル |
| δ-2 | メチル | δ-31 | フェナントリル |
| δ-3 | メトキシ | δ-32 | 4-iso-プロピルフェニル |
| δ-4 | エチル | δ-33 | 4-tert-ブチルフェニル |
| δ-5 | エトキシ | δ-34 | 4-テキシルフェニル |
| δ-6 | n-プロピル | δ-35 | 4-tert-オクチルフェニル |
| δ-7 | iso-プロピル | δ-36 | 3, 5-ジ-tert-ブチルフェニル |
| δ-8 | アリル | δ-37 | 4-(1-アダマンチル)フェニル |
| δ-9 | iso-プロポキシ | δ-38 | 4-トリメチルシリルフェニル |
| δ-10 | n-ブチル | δ-39 | 3, 5-ビス(トリメチルシリル)フェニル |
| δ-11 | iso-ブチル | δ-40 | 3, 5-ジ-tert-ブチル-4-メトキシフェニル |
| δ-12 | sec-ブチル | δ-41 | 3, 5-ジ-iso-プロピル-4-ジメチルアミノフェニル |
| δ-13 | tert-ブチル | δ-42 | ジュロリジニル |
| δ-14 | ブタ-3-エン-1-イル | δ-43 | テトラメチルジュロリジニル |
| δ-15 | ネオペンチル | δ-44 | 2-フリル |
| δ-16 | シクロペンチル | δ-45 | 5-メチル-2-フリル |
| δ-17 | シクロヘキシル | δ-46 | 2-ベンゾフリル |
| δ-18 | 2, 4-ジメチルペンタン-2-イル | δ-47 | 2-チエニル |
| δ-19 | 2, 4, 4-トリメチルペンタン-2-イル | δ-48 | 5-メチル-2-チエニル |
| δ-20 | ベンジル | δ-49 | 2-ベンゾチエニル |
| δ-21 | ペンタフルオロフェニルメチル | δ-50 | N-ピロリジニル |
| δ-22 | フェニル | δ-51 | N-ピロリル |
| δ-23 | フェノキシ | δ-52 | N-インドリル |
| δ-24 | トリル | δ-53 | N-カルバゾリル |
| δ-25 | キシリル | δ-54 | 3, 6-ジ-tert-ブチル-カルバゾリル |
| δ-26 | メシチル | | |
| δ-27 | アニシル | | |
| δ-28 | ナフチル | | |
| δ-29 | ビフェニル | | |

前記 [表4] 中の R²、R⁵、R⁹および R¹²置換基は、その組み合わせにおいて互いに同一でも異なってもよい。

[0097]

[表5]

[表5]
インデニル環 R3, R4, R10, R11置換基

| | |
|------|-----------|
| ε-1 | 水素 |
| ε-2 | メチル |
| ε-3 | メトキシ |
| ε-4 | エチル |
| ε-5 | エトキシ |
| ε-6 | n-プロピル |
| ε-7 | iso-プロピル |
| ε-8 | iso-プロポキシ |
| ε-9 | n-ブチル |
| ε-10 | iso-ブチル |
| ε-11 | sec-ブチル |
| ε-12 | tert-ブチル |
| ε-13 | ネオペンチル |
| ε-14 | シクロペンチル |
| ε-15 | シクロヘキシル |
| ε-16 | テキシル |
| ε-17 | tert-オクチル |
| ε-18 | フェノキシ |

[0098] 前記 [表5] 中の R³、R⁴、R¹⁰および R¹¹置換基は、その組み合わせにおいて互いに同一でも異なってもよい。

[0099] [表6]

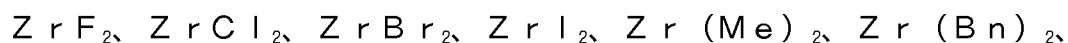
[表6]
1-インデニル環 R7置換基

| | | | |
|------|----------------|------|-------------------------------|
| ζ-1 | 水素 | ζ-22 | 4-トリメチルシリルフェニル |
| ζ-2 | メチル | ζ-23 | 3, 5-ジ-tert-ブチルフェニル |
| ζ-3 | エチル | ζ-24 | 3, 5-ビス(トリメチルシリル)フェニル |
| ζ-4 | n-プロピル | ζ-25 | 3, 5-ジ-tert-ブチル-4-メトキシフェニル |
| ζ-5 | iso-プロピル | ζ-26 | 3, 5-ジ-iso-プロピル-4-ジメチルアミノフェニル |
| ζ-6 | アリル | ζ-27 | ジュロリジニル |
| ζ-7 | クロチル | ζ-28 | テトラメチルジュロリジニル |
| ζ-8 | メタリル | ζ-29 | 2-フリル |
| ζ-9 | n-ブチル | ζ-30 | 5-メチル-2-フリル |
| ζ-10 | iso-ブチル | ζ-31 | 2-チエニル |
| ζ-11 | ブタ-3-エン-1-イル | ζ-32 | 5-メチル-2-チエニル |
| ζ-12 | ネオペンチル | ζ-33 | N-ピロリジニル |
| ζ-13 | シクロヘキシルメチル | ζ-34 | N-ピペリジニル |
| ζ-14 | 1-アダマンチルメチル | ζ-35 | N-モルフォリニル |
| ζ-15 | ベンジル | ζ-36 | N-メチル-ピペラジニル |
| ζ-16 | トリメチルシリルメチル | ζ-37 | N-ピロリル |
| ζ-17 | フェニル | ζ-38 | N-インドリル |
| ζ-18 | トリル | ζ-39 | N-カルバゾリル |
| ζ-19 | ナフチル | | |
| ζ-20 | アニシル | | |
| ζ-21 | 4-tert-ブチルフェニル | | |

[0100] [表7]

[表7]
架橋部分

| | |
|-----------|-------------------------------|
| $\eta-1$ | メチレン |
| $\eta-2$ | 1, 1-エチレン |
| $\eta-3$ | ベンジル (フェニルメチレン) |
| $\eta-4$ | ジメチルメチレン (イソプロピリデン) |
| $\eta-5$ | メチルエチルメチレン (sec-ブチリデン) |
| $\eta-6$ | ジエチルメチレン (3-ペンチリデン) |
| $\eta-7$ | ジ-n-プロピルメチレン (4-ヘプチリデン) |
| $\eta-8$ | ジ-n-ブチルメチレン (5-ノニリデン) |
| $\eta-9$ | ジベンジルメチレン |
| $\eta-10$ | (メチル)(フェニル)メチレン (1-フェネチリデン) |
| $\eta-11$ | (メチル)(4-メチルフェニル)メチレン |
| $\eta-12$ | (メチル)(4-メトキシフェニル)メチレン |
| $\eta-13$ | ジフェニルメチレン |
| $\eta-14$ | ジ(4-メチルフェニル)メチレン |
| $\eta-15$ | ジ(4-メトキシフェニル)メチレン |
| $\eta-16$ | ジ(4-ジメチルアミノフェニル)メチレン |
| $\eta-17$ | 1, 1-シクロブチレン |
| $\eta-18$ | 1, 1-シクロペンチレン |
| $\eta-19$ | 1, 1-シクロヘキシレン |
| $\eta-20$ | ジメチルシリレン |
| $\eta-21$ | ジエチルシリレン |
| $\eta-22$ | ジビニルシリレン |
| $\eta-23$ | ジ-n-プロピルシリレン |
| $\eta-24$ | ジ-iso-プロピルシリレン |
| $\eta-25$ | ジアリルシリレン |
| $\eta-26$ | ジ-n-ブチルシリレン |
| $\eta-27$ | ジ-tert-ブチルシリレン |
| $\eta-28$ | ジ-n-ヘキシルシリレン |
| $\eta-29$ | ジフェニルシリレン |
| $\eta-30$ | ジ(4-メチルフェニル)シリレン |
| $\eta-31$ | 1, 1-シラシクロブチレン (トリメチレンシリレン) |
| $\eta-32$ | 1, 1-シラシクロペンチレン (テトラメチレンシリレン) |
| $\eta-33$ | 1, 1-シラシクロヘキシレン (ペンタメチレンシリレン) |
| $\eta-34$ | (メチル)(エチル)シリレン |
| $\eta-35$ | (メチル)(ビニル)シリレン |
| $\eta-36$ | (メチル)(アリル)シリレン |
| $\eta-37$ | (メチル)(n-ヘキシル)シリレン |
| $\eta-38$ | (メチル)(n-オクチル)シリレン |
| $\eta-39$ | (メチル)(n-デシル)シリレン |
| $\eta-40$ | (メチル)(シクロヘキシル)シリレン |
| $\eta-41$ | (メチル)(フェニル)シリレン |

[0101] 金属部分MX_nの具体的な例示としては、

$Zr(Allyl)_2$ 、 $Zr(CH_2-tBu)_2$ 、 $Zr(1,3\text{-ブタジエニル})$ 、 $Zr(1,3\text{-ペンタジエニル})$ 、 $Zr(2,4\text{-ヘキサジエニル})$ 、 $Zr(1,4\text{-ジフェニル-1,3-ペンタジエニル})$ 、 $Zr(CH_2-Si(Me)_3)_2$ 、 $Zr(OMe)_2$ 、 $Zr(OiPr)_2$ 、 $Zr(NMe_2)_2$ 、 $Zr(OMs)_2$ 、 $Zr(OTs)_2$ 、 $Zr(OTf)_2$ 、

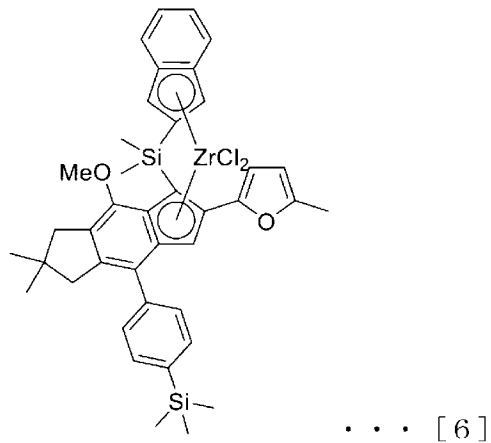
HfF_2 、 $HfCl_2$ 、 $HfBr_2$ 、 HfI_2 、 $Hf(Me)_2$ 、 $Hf(Bn)_2$ 、 $Hf(Allyl)_2$ 、 $Hf(CH_2-tBu)_2$ 、 $Hf(1,3\text{-ブタジエニル})$ 、 $Hf(1,3\text{-ペンタジエニル})$ 、 $Hf(2,4\text{-ヘキサジエニル})$ 、 $Hf(1,4\text{-ジフェニル-1,3-ペンタジエニル})$ 、 $Hf(CH_2-Si(Me)_3)_2$ 、 $Hf(OMe)_2$ 、 $Hf(OiPr)_2$ 、 $Hf(NMe_2)_2$ 、 $Hf(OMs)_2$ 、 $Hf(OTs)_2$ 、 $Hf(OTf)_2$

などが挙げられる。Meはメチル基、Bnはベンジル基、tBuはtert-ブチル基、Si(Me)₃はトリメチルシリル基、OMeはメトキシ基、OiPrはisopropoxy基、NMe₂はジメチルアミノ基、OMsはメタンスルホナート基、OTsはp-トルエンシルホナート基、OTfはトリフルオロメタンスルホナート基である。

[0102] 上記の表記に従えば、2-インデニル環部分が [表1] 中の $\alpha-1$ 、1-インデニル環部分が [表2] 中の $\beta-5$ 、インデニル環部分 R¹、R⁶および R⁸ 置換基がいずれも [表3] 中の $\gamma-1$ 、2-インデニル環部分 R²および R⁵ 置換基がいずれも [表4] 中の $\delta-1$ 、2-インデニル環部分 R³および R⁴ 置換基がいずれも [表5] 中の $\varepsilon-1$ 、1-インデニル環部分 R⁷ 置換基が [表6] 中の $\zeta-30$ 、1-インデニル環部分 R⁹ 置換基が [表4] 中の $\delta-38$ 、1-インデニル環部分 R¹² 置換基が [表4] 中の $\delta-3$ 、架橋部分が [表7] 中の $\eta-20$ の組み合わせで構成され、金属部分の MX_n が ZrCl₂ の場合は、下記式 [6] で表される化合物を例示している。

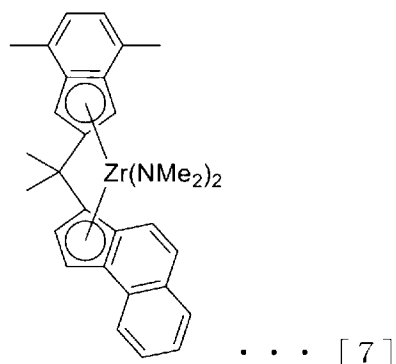
[0103]

[化2]



[0104] また、2-インデニル環部分が [表1] 中の $\alpha-1$ 、1-インデニル環部分が [表2] 中の $\beta-2$ 、インデニル環部分 R^1 、 R^6 および R^8 置換基がいずれも [表3] 中の $\gamma-1$ 、2-インデニル環部分 R^2 および R^5 置換基がいずれも [表4] 中の $\delta-2$ 、2-インデニル環部分 R^3 および R^4 置換基がいずれも [表5] 中の $\varepsilon-1$ 、1-インデニル環部分 R^7 置換基が [表6] 中の $\zeta-1$ 、架橋部分が [表7] 中の $\eta-4$ の組み合わせで構成され、金属部分の MX_n が $Zr(NMe_2)_2$ の場合は、下記式 [7] で表される化合物を例示している。

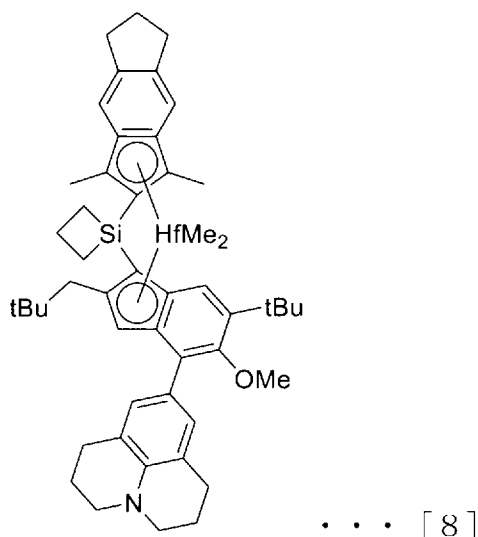
[0105] [化3]



[0106] また、2-インデニル環部分が [表1] 中の $\alpha-3$ 、1-インデニル環部分が [表2] 中の $\beta-1$ 、2-インデニル環部分 R^1 および R^6 置換基がいずれも [表3] 中の $\gamma-2$ 、インデニル環部分 R^2 、 R^5 および R^{12} 置換基がいずれも [表4] 中の $\delta-1$ 、1-インデニル環部分 R^7 置換基が [表6] 中の $\zeta-$

12、1-インデニル環部分R⁸置換基が[表3]中の $\gamma-1$ 、1-インデニル環部分R⁹置換基が[表4]中の $\delta-4$ 2、1-インデニル環部分R¹⁰置換基が[表5]中の $\varepsilon-3$ 、1-インデニル環部分R¹¹置換基が[表5]中の $\varepsilon-1$ 2、架橋部分が[表7]中の $\eta-3$ 1の組み合わせで構成され、金属部分のMX_nがHfMe₂の場合は、下記式[8]で表される化合物を例示している。

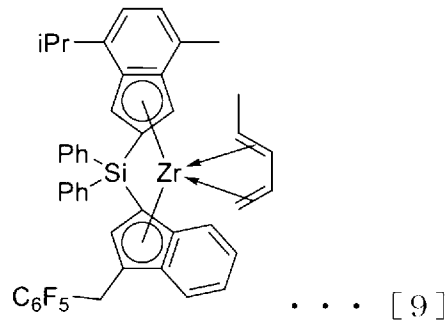
[0107] [化4]



[0108] また、2-インデニル環部分が[表1]中の $\alpha-1$ 、1-インデニル環部分が[表2]中の $\beta-1$ 、2-インデニル環部分R¹およびR⁶置換基がいずれも[表3]中の $\gamma-1$ 、2-インデニル環部分R²置換基が[表4]中の $\delta-7$ 、2-インデニル環部分R³、R⁴、R¹⁰およびR¹¹置換基がいずれも[表5]中の $\varepsilon-1$ 、2-インデニル環部分R⁵置換基が[表4]中の $\delta-2$ 、1-インデニル環部分R⁷置換基が[表6]中の $\zeta-1$ 、1-インデニル環部分R⁸置換基が[表3]中の $\gamma-9$ 、1-インデニル環部分R⁹およびR¹²置換基がいずれも[表4]中の $\delta-1$ 、架橋部分が[表7]中の $\eta-2$ 9の組み合わせで構成され、金属部分のMX_nがZr(1,3-ペンタジエニル)の場合は、下記式[9]で表される化合物を例示している。

[0109]

[化5]



[0110] 前記遷移金属化合物（1）は、従来公知の方法を利用して製造することができ、特に製造法が限定されるわけではない。

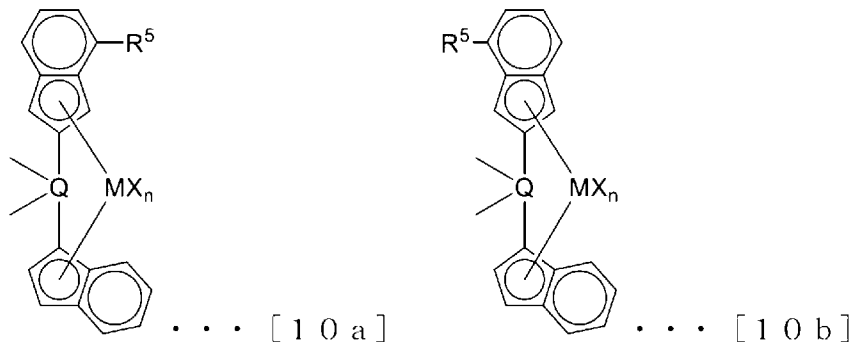
出発物質である置換インデン化合物は、公知の方法によって製造可能であり、特に製造法が限定されるわけではない。公知の製造方法として例えば、「Organometallics 1994, 13, 954.」、「Organometallics 2006, 25, 1217.」、特表2006-509059号公報、「Bioorg. Med. Chem. 2008, 16, 7399.」、WO2009/080216号公報、「Organometallics 2011, 30, 5744.」、特表2011-500800号公報、「Organometallics 2012, 31, 4962.」、「Chem. Eur. J. 2012, 18, 4174.」、特開2012-012307号公報、特開2012-121882号公報、特開2014-196319号公報、特表2014-513735号公報、特開2015-063495号公報、特表2016-501952号公報、特開2019-059933号公報などに開示された製造方法が挙げられる。

[0111] 遷移金属化合物（1）および前駆体化合物（配位子）の公知の製造方法としては、例えば、「Macromolecules 2001, 34, 2072.」、「Macromolecules 2003, 36, 9325.」、「Organometallics 2004, 23, 5332.」、「Eur. J. Inorg. Chem. 2005, 1003.」、「Eu

r. J. Inorg. Chem. 2009, 1759.」などが挙げられる。

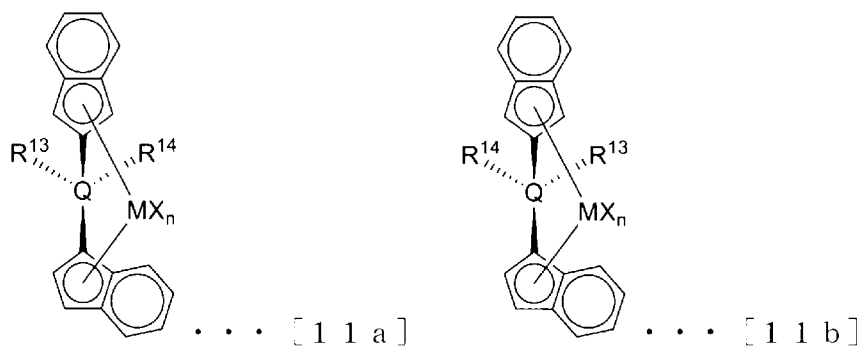
[0112] また、前記遷移金属化合物(1)は、架橋部分を挟んで中心金属と結合するインデニル環部分の面が2方向存在する(表面と裏面)。故に、2-インデニル環部分に対称面が存在しない場合、一例として下記一般式[10a]あるいは[10b]で示される2種類の構造異性体が存在する。

[0113] [化6]



[0114] 同様に、架橋部分の置換基 R^{13} と R^{14} が同一でない場合にも、一例として下記一般式[11a]あるいは[11b]で示される2種類の構造異性体が存在する。

[0115] [化7]



[0116] これら構造異性体混合物の精製、分取、あるいは構造異性体の選択的な製造は、公知の方法によって可能であり、特に製造法が限定されるわけではない。公知の製造方法としては、前記遷移金属化合物(1)の製造方法として挙げたものの他に、特開平10-109996号公報、「Organome

tallics 1999, 18, 5347.」、*Organometallics* 2012, 31, 4340.」、特表2011-502192号公報などに開示された製造方法が挙げられる。

[0117] なお、前記遷移金属化合物(1)の範囲内で、遷移金属化合物を1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよく、構造異性体混合物を用いてもよく、構造異性体を1種単独で用いてもよく、2種以上の構造異性体混合物を用いてもよい。上述のとおり本発明によれば、オレフィン重合用触媒を構成する遷移金属化合物として前記遷移金属化合物(1)のみを使用して長鎖分岐が多く導入されたエチレン系重合体を高い触媒活性で製造することができるが、この効果が損なわれない範囲で、前記遷移金属化合物として前記遷移金属化合物(1)とは別の1種以上の遷移金属化合物を併用してもよい。この際、遷移金属化合物(1)は上記のいずれの態様であってもよい。

[0118] <固体状担体(S)>

オレフィン重合用触媒(X)に含まれる固体状担体(S)は、無機化合物または有機化合物であって、顆粒状または微粒子状の固体である。

[0119] 前記固体状担体(S)として用いられる無機化合物としては、多孔質酸化物、固体状アルミノキサン化合物、無機塩化物、粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物が挙げられる。

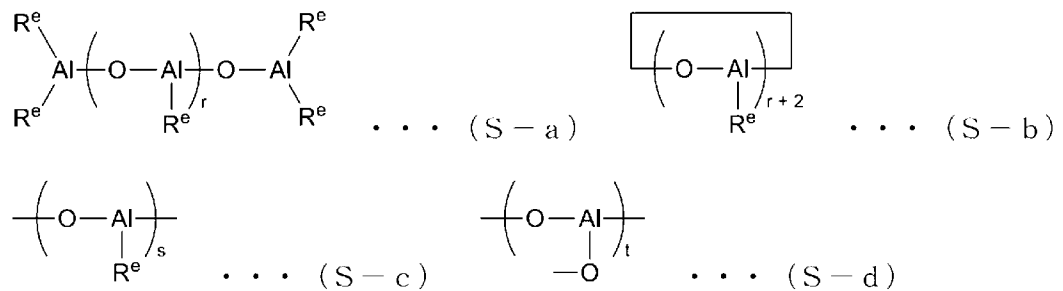
[0120] 前記多孔質酸化物としては、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 ZrO 、 TiO_2 、 B_2O_3 、 CaO 、 ZnO 、 BaO および ThO_2 など、またはこれらを含む複合物または混合物、具体的には、天然または合成ゼオライト、 $\text{SiO}_2\text{-MgO}$ 、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ および $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-MgO}$ などが用いられる。これらのうち、 SiO_2 を主成分とするものが好ましい。

[0121] なお、上記多孔質酸化物には、少量の Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 CaCO_3 、 MgCO_3 、 Na_2SO_4 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 BaSO_4 、 KNO_3 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、 Na_2O 、 K_2O 、 Li_2O 等の炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、酸化物成分を含有していても差し支えない。

[0122] このような多孔質酸化物は、種類および製法によりその性状は異なるが、固体状担体（S）としては、粒径が通常0.2～300 μm、好ましくは1～200 μmであって、比表面積が通常50～1200 m²/g、好ましくは100～1000 m²/gの範囲にあり、細孔容積が通常0.3～30 cm³/gの範囲にあるものが好ましい。このような担体は、必要に応じて、例えば、100～1000℃、好ましくは150～700℃で焼成して用いられる。

[0123] 前記固体状アルミノキサン化合物としては、下記一般式（S-a）で表される構造のアルミノキサン、下記一般式（S-b）で表される構造のアルミノキサン、および下記一般式（S-c）で表される繰り返し単位と下記一般式（S-d）で表される繰り返し単位とを構造として有するアルミノキサンなどが挙げられる。

[0124] [化8]



[0125] 上記式（S-a）～（S-d）において、R^eは、それぞれ独立に、炭素原子数1～10、好ましくは1～4の炭化水素基であり、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、イソプロペニル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクタチル基、デシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、エイコシル基、シクロヘキシル基、シクロオクタチル基、フェニル基、トリル基、エチルフェニル基などの炭化水素基を例示することができ、メチル基、エチル基、イソブチル基が好ましく、特にメチル基が好ましい。また、R^eの一部が塩素や臭素などのハロゲン原子で置換され、かつハロゲン含有率がR^eを基準として40重量%以下であってもよい。

上記式 (S-c) および (S-d) 中の、片方が原子と繋がっていない直線は、図示していない別の原子との結合を示す。

[0126] 前記式 (S-a) および (S-b) 中、 r は 2~500、好ましくは 6~300、特に好ましくは 10~100 の整数を示す。前記式 (S-c) および (S-d) 中、 s および t はそれぞれ 1 以上の整数を示す。 r 、 s および t は、前記アルミノキサンが、用いられる反応環境下において、実質的に固体状態を維持できるように、選択される。

[0127] 前記固体状アルミノキサン化合物は、従来公知のオレフィン重合触媒用担体と異なり、シリカやアルミナなどの無機固体成分、および、ポリエチレンやポリスチレンなどの有機系ポリマー成分を含まず、アルキルアルミニウム化合物を主たる成分として固体化したものである。「固体状」とは、アルミノキサン成分が、用いられる反応環境下において、実質的に固体状態を維持することである。より具体的には、後述のように前記成分 (A) とアルミノキサン成分とを接触させてオレフィン重合用触媒 (例：エチレン重合用触媒) を調製する際、および調製されたオレフィン重合用触媒を用いてオレフィン (例：エチレン) の重合 (たとえば懸濁重合) を行う際に、アルミノキサン成分が実質的に固体状態を維持することである。

[0128] 前記アルミノキサン成分が固体状態であるかどうかは、目視による確認が最も簡便な方法であるが、例えば重合時などは目視による確認が困難である場合が多い。その場合は、例えば重合後に得られた重合体パウダーの性状や反応器への付着状態などから判断することが可能である。逆に、重合体パウダーの性状が良好で、反応器への付着が少なければ、重合環境下において前記アルミノキサン成分の一部が多少溶出したとしても本発明の趣旨を逸脱することはない。重合体パウダーの性状を判断する指標としては、嵩密度、粒子形状、表面形状、不定形ポリマーの存在度合いなどが挙げられるが、定量性の観点からポリマー嵩密度が好ましい。前記嵩密度は通常 0.01~0.9 であり、好ましくは 0.05~0.6、より好ましくは 0.1~0.5 の範囲内である。

[0129] 前記固体状アルミノキサン化合物の、25℃の温度に保持されたn-ヘキサンに対する溶解割合は、通常0~40モル%、好ましくは0~20モル%、特に好ましくは0~10モル%の範囲にある。

[0130] 前記溶解割合は、25℃に保持された50mlのn-ヘキサンに固体状アルミノキサン化合物担体2gを加えてから2時間の攪拌を行ない、次いでG-4ガラス製フィルターを用いて溶液部を分離し、この濾液中のアルミニウム濃度を測定することにより求められる。従って、溶解割合は用いたアルミノキサン2gに相当するアルミニウム原子の量に対する前記濾液中に存在するアルミニウム原子の割合として決定される。

[0131] 前記固体状アルミノキサン化合物としては、公知の固体状アルミノキサンを制限なく用いることができ、たとえば国際公開第2014/123212号に記載された固体状ポリアルミノキサン組成物を用いることもできる。公知の製造方法としては、例えば、特公平7-42301号公報、特開平6-220126号公報、特開平6-220128号公報、特開平11-140113号公報、特開平11-310607号公報、特開2000-38410号公報、特開2000-95810号公報、国際公開第2010/55652号などに記載された製造方法が挙げられる。

[0132] 前記固体状アルミノキサン化合物の平均粒子径は、一般に0.01~50000μm、好ましくは0.1~10000μm、特に好ましくは1~200μmの範囲にある。固体状アルミノキサン化合物の平均粒子径は、走査型電子顕微鏡により粒子を観察し、100個以上の粒子の粒径を測定し、重量平均化することにより求められる。まず、各粒子の粒径dは、粒子像を水平方向、垂直方向それぞれに2本の平行線ではさんで長さを測り、下式により求められる。

$$\text{粒径 } d = \left((\text{水平方向長さ})^2 + (\text{垂直方向長さ})^2 \right)^{0.5}$$

[0133] 次に、固体状アルミノキサン化合物の重量平均粒子径は、上記で求めた粒径dと粒子個数nとを用いて下式により求められる。

$$\text{平均粒子径} = \sum n d^4 / \sum n d^3$$

前記固体状アルミノキサン化合物は、比表面積が $50\sim 1000\text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $100\sim 800\text{ m}^2/\text{g}$ であり、細孔容積が $0.1\sim 2.5\text{ cm}^3/\text{g}$ であることが望ましい。

- [0134] 前記無機ハロゲン化物としては、例えば、 MgCl_2 、 MgBr_2 、 MnCl_2 、 MnBr_2 などが挙げられる。無機ハロゲン化物は、そのまま用いてもよいし、ボールミル、振動ミルにより粉碎した後に用いてもよい。また、アルコール等の溶媒に無機ハロゲン化物を溶解させた後、析出剤によって微粒子状に析出させたものを用いることもできる。
- [0135] 粘土は、通常粘土鉱物を主成分として構成される。また、イオン交換性層状化合物は、イオン結合等によって構成される面が互いに弱い結合力で平行に積み重なった結晶構造を有する化合物であり、含有するイオンが交換可能なものである。大部分の粘土鉱物はイオン交換性層状化合物である。また、これらの粘土、粘土鉱物、イオン交換性層状化合物としては、天然産のものに限らず、人工合成物を使用することもできる。
- [0136] また、粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物として、粘土、粘土鉱物、また、六方細密パッキング型、アンチモン型、 CdCl_2 型、 CdI_2 型等の層状の結晶構造を有するイオン結晶性化合物等を例示することができる。
- [0137] このような粘土、粘土鉱物としては、カオリン、ベントナイト、木節粘土、ガイロメ粘土、アロフェン、ヒシングル石、パイロフィライト、ウンモ群、モンモリロナイト群、バーミキュライト、リョクデイ石群、パリゴルスカイト、カオリナイト、ナクライト、ディッカイト、ハロイサイト等が挙げられ、イオン交換性層状化合物としては、 $\alpha\text{-Zr}(\text{HAsO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 $\alpha\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\alpha\text{-Zr}(\text{KPO}_4)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\alpha\text{-Ti}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\alpha\text{-Ti}(\text{HAsO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 $\alpha\text{-Sn}(\text{HPO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 $\gamma\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\gamma\text{-Ti}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\gamma\text{-Ti}(\text{NH}_4\text{PO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ 等の多価金属の結晶性酸性塩等が挙げられる。
- [0138] このような粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物は、水銀圧入法

で測定した半径20 Å以上の細孔容積が0.1 cc/g以上のものが好ましく、0.3~5 cc/gのものが特に好ましい。ここで、細孔容積は、水銀ポロシメーターを用いた水銀圧入法により、細孔半径20~3×10⁴Åの範囲について測定される。半径20 Å以上の細孔容積が0.1 cc/gより小さいものを担体として用いた場合には、高い重合活性が得られにくい傾向がある。

[0139] 粘土および粘土鉱物には、化学処理を施すことも好ましい。化学処理としては、表面に付着している不純物を除去する表面処理、粘土の結晶構造に影響を与える処理等、いずれも使用できる。化学処理として具体的には、酸処理、アルカリ処理、塩類処理、有機物処理等が挙げられる。酸処理は、表面の不純物を取り除くほか、結晶構造中のAl、Fe、Mg等の陽イオンを溶出させることによって表面積を増大させる。アルカリ処理では粘土の結晶構造が破壊され、粘土の構造の変化をもたらす。また、塩類処理や有機物処理では、イオン複合体、分子複合体、有機誘導体等を形成し、表面積や層間距離を変えることができる。

[0140] イオン交換性層状化合物は、イオン交換性を利用し、層間の交換性イオンを別の大きな嵩高いイオンと交換することにより、層間が拡大した状態の層状化合物であってもよい。このような嵩高いイオンは、層状構造を支える支柱的な役割を担っており、通常、ピラーと呼ばれる。また、このように層状化合物の層間に別の物質を導入することをインターカレーションという。インターカレーションするゲスト化合物としては、TiCl₄、ZrCl₄等の陽イオン性無機化合物、Ti(OR)₄、Zr(OR)₄、PO(OR)₃、B(OR)₃等の金属アルコキシド（Rは炭化水素基等）、[Al₁₃O₄(OH)₂₄]⁷⁺、[Zr₄(OH)₁₄]²⁺、[Fe₃O(OCOCH₃)₆]⁺等の金属水酸化物イオン等が挙げられる。これら化合物は単独で、あるいは2種以上組み合わせて用いられる。また、これら化合物をインターカレーションする際に、Si(OR)₄、Al(OR)₃、Ge(OR)₄等の金属アルコキシド（Rは炭化水素基等）等を加水分解して得た重合物、SiO₂等のコロイド状無機化合物等を

共存させることもできる。また、ピラーとしては、上記金属水酸化物イオンを層間にインターカレーションした後に加熱脱水することにより生成する酸化物等が挙げられる。

[0141] 粘土、粘土鉱物、イオン交換性層状化合物は、そのまま用いてもよく、またボールミル、ふるい分け等の処理を行った後に用いてもよい。また、新たに水を添加吸着させ、あるいは加熱脱水処理した後に用いてもよい。さらに、1種単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0142] 前記固体状担体（S）として用いられる有機化合物としては、例えば、粒径が10～300 μmの範囲にある顆粒状ないしは微粒子状固体などが挙げられる。前記有機化合物の具体例としては、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン等の炭素原子数が2～14のオレフィンを主成分として生成される重合体またはビニルシクロヘキサン、スチレン、ジビニルベンゼンを主成分として生成される重合体や反応体、およびそれらの変成体からなる顆粒状ないしは微粒子状固体などが挙げられる。

前記固体状担体（S）としては、成形時の異物防止の観点から、多孔質酸化物が好ましい。

[0143] <成分（C）>

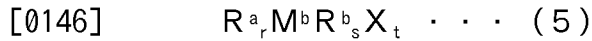
オレフィン重合用触媒（X）は、好ましくは、さらに成分（C）を含んでよく、成分（C）は下記一般式（3）～（5）で表される有機金属化合物（c-1）、有機アルミニウムオキシ化合物（c-2）、ならびに、成分（A）と反応してイオン対を形成する化合物（c-3）からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物である。

[0144] $R_m^a A | (OR^b)_n H_p X_q \cdots (3)$

式（3）中、 R^a および R^b は、それぞれ独立に炭素原子数が1～15の炭化水素基を示し、 X はハロゲン原子を示し、 m は $0 < m \leq 3$ 、 n は $0 \leq n < 3$ 、 p は $0 \leq p < 3$ 、 q は $0 \leq q < 3$ の数であり、かつ $m + n + p + q = 3$ である。

[0145] $M^a A | R_a \cdots (4)$

式(4)中、 M^a はLi、NaまたはKを示し、 R^a は炭素原子数が1以上15以下の炭化水素基を示す。



式(5)中、 R^a および R^b は、それぞれ独立に炭素原子数が1以上15以下の炭化水素基を示し、 M^b はMg、ZnおよびCdから選ばれ、Xはハロゲン原子を示し、 r は $0 < r \leq 2$ 、 s は $0 \leq s \leq 1$ 、 t は $0 \leq t \leq 1$ であり、かつ $r + s + t = 2$ である。

[0147] 前記有機金属化合物(c-1)の中では、前記式(3)で示されるものが好ましく、具体的には、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリ2-エチルヘキシルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム；

ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジイソプロピルアルミニウムクロリド、ジイソブチルアルミニウムクロリド、ジメチルアルミニウムブロミドなどのジアルキルアルミニウムハライド；

メチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、イソプロピルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキブロミドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド；

メチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、イソプロピルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジブロミドなどのアルキルアルミニウムジハライド；

ジメチルアルミニウムハイドライド、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジヒドロフェニルアルミニウムハイドライド、ジイソプロピルアルミニウムハイドライド、ジ-n-ブチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライド、ジイソヘキシルアルミニウムハイドライド、ジフェニルアルミニウムハイドライド、ジシクロヘキシルアルミニウムハイドライド、ジ-sec-へプチルアルミニウムハイドライド、ジ-sec-ノニルア

ルミニウムハイドライドなどのアルキルアルミニウムハイドライド；

ジメチルアルミニウムエトキサイド、ジエチルアルミニウムエトキサイド、ジイソプロピルアルミニウムメトキサイド、ジイソブチルアルミニウムエトキサイドなどのジアルキルアルミニウムアルコキサイドなどが挙げられる。

[0148] 前記式（４）の例としては、水素化アルミニウムリチウムなどが挙げられ、前記式（５）の例としては、特開２００３－１７１４１２号公報などに記載されたジアルキル亜鉛化合物などが挙げられ、フェノール化合物などと組合せて用いることもできる。

[0149] 前記有機アルミニウムオキシ化合物（c-2）としては、トリアルキルアルミニウムまたはトリシクロアルキルアルミニウムから調製された有機アルミニウムオキシ化合物が好ましく、トリメチルアルミニウムまたはトリイソブチルアルミニウムから調製されたアルミノキサン、例えばメチルアルミノキサンが特に好ましい。このような有機アルミニウムオキシ化合物は、１種単独または２種以上を組み合わせ用いられる。

[0150] 前記成分（A）と反応してイオン対を形成する化合物（c-3）としては、特表平１－５０１９５０号公報、特表平１－５０２０３６号公報、特開平３－１７９００５号公報、特開平３－１７９００６号公報、特開平３－２０７７０３号公報、特開平３－２０７７０４号公報およびUS5321106などに記載されたルイス酸、イオン性化合物、ボラン化合物およびカルボラン化合物や、さらにはヘテロポリ化合物およびイソポリ化合物などを用いることができる。

[0151] オレフィン重合用触媒（X）では、助触媒成分としてメチルアルミノキサン等の有機アルミニウムオキシ化合物を併用すると、オレフィン化合物に対して非常に高い重合活性を示すだけでなく、固体状担体中の活性水素と反応し助触媒成分を含有した固体担体成分を容易に調製できるため、成分（C）は、少なくとも有機アルミニウムオキシ化合物（c-2）を含むことが好ましい。

[0152] <各成分の使用法および添加順序>

オレフィン重合用触媒 (X) は、成分 (A) および成分 (S)、ならびに任意に成分 (C) を不活性炭化水素中で混合し接触させることにより、調製することができる。

[0153] 各成分を接触させる方法としては、接触の順序に着目すると、例えば、

(i) 成分 (S) に成分 (A) を接触させる方法

(ii) 成分 (S) に成分 (C) を接触させ、次いで成分 (A) を接触させる方法

(iii) 成分 (A) に成分 (C) を接触させ、次いで成分 (S) を接触させる方法

(iv) 成分 (S) に成分 (C) を接触させ、次いで成分 (A) と成分 (C) との混合物を接触させる方法、

(v) 成分 (S) に成分 (C) を接触させ、さらに成分 (C) を接触させ、次いで成分 (A) と成分 (C) との混合物を接触させる方法

などが挙げられる。成分 (C) が複数種用いられる場合は、その成分 (C) 同士が同一であっても異なってもよい。上記の方法のうち (i)、(ii) および (iii) が好ましい。

[0154] 上記接触順序形態を示した各方法において、成分 (S) と成分 (C) との接触を含む工程、および成分 (S) と成分 (A) との接触を含む工程においては、成分 (G) を共存させることにより、重合反応中のファウリングが抑制されたり、生成重合体の粒子性状が改善されたりする。成分 (G) としては、極性官能基を有する化合物を用いることができ、非イオン性 (ノニオン) 界面活性剤が好ましく、ポリアルキレンオキサイドブロック、高級脂肪族アミド、ポリアルキレンオキサイド、ポリアルキレンオキサイドアルキルエーテル、アルキルジエタノールアミン、ポリオキシアルキレンアルキルアミン、グリセリン脂肪酸エステル、N-アシルアミノ酸がより好ましい。これらは1種を用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0155] オレフィン重合用触媒 (X) の調製に用いる溶媒としては、不活性炭化水

素溶媒が挙げられ、具体的には、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油等の脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタン等の脂環族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、エチレンクロリド、クロルベンゼン、ジクロロメタン等のハロゲン化炭化水素またはこれらの混合物等を挙げる事ができる。

[0156] 成分(C)と成分(S)との接触においては、成分(C)中の反応部位と成分(S)中の反応部位との反応により化学的に結合され、成分(C)と成分(S)との接触物が形成される。成分(C)と成分(S)との接触時間は、通常1分～20時間、好ましくは30分～10時間であり、接触温度は、通常-50～200℃、好ましくは-20～120℃で行われる。成分(C)と成分(S)との初期接触を急激に行うと、その反応発熱や反応エネルギーにより成分(S)が崩壊し、得られる固体触媒成分のモルフォロジーが悪化し、これを重合に用いた場合ポリマーモルフォロジー不良により連続運転が困難になることが多い。そのため、成分(C)と成分(S)との接触初期は、反応発熱を抑制する目的で、より低温で接触させる、または、反応発熱を制御し、初期接触温度を維持可能な速度で反応させることが好ましい。また、成分(C)と成分(S)を接触させ、さらに成分(C)を接触させる場合においても同様である。成分(C)と成分(S)との接触重量比(成分(C)の重量/成分(S)の重量)は、任意に選択できるが、接触重量比が高いほうが、より多くの成分(A)を接触させることができ、固体触媒成分の重量当たりの触媒活性を向上させることができる。

[0157] 成分(C)と成分(S)の接触重量比[=成分(C)の重量/成分(S)の重量]は、好ましくは0.05～3.0、特に好ましくは、0.1～2.0である。

成分(C)と成分(S)との接触物と、成分(A)とを接触させる際には、接触時間は、通常1分～20時間、好ましくは1分～10時間であり、接触温度は、通常-50～200℃、好ましくは-50～100℃の範囲内で

ある。

- [0158] 成分 (C-1) は、成分 (C-1) と成分 (A) 中の全遷移金属原子 (M) とのモル比 $[(C-1)/M]$ が、通常 0.01~100,000、好ましくは 0.05~50,000 となるような量で用いられる。
- [0159] 成分 (C-2) は、成分 (C-2) (アルミニウム原子換算) と成分 (A) 中の全遷移金属原子 (M) とのモル比 $[(C-2)/M]$ が、通常 10~500,000、好ましくは 20~100,000 となるような量で用いられる。
- [0160] 成分 (C-3) は、成分 (C-3) と成分 (A) 中の全遷移金属原子 (M) とのモル比 $[(C-3)/M]$ が、通常 1~10、好ましくは 1~5 となるような量で用いられる。
- [0161] なお、成分 (C) と成分 (A) 中の全遷移金属原子 (M) との比は、誘導結合プラズマ発光分析法 (ICP分析法) により求めることができる。エチレン重合には、オレフィン重合用触媒 (X) をそのまま用いることができるが、このオレフィン重合用触媒にオレフィンを予備重合させて予備重合触媒 (XP) を形成してから用いることもできる。
- [0162] 予備重合触媒 (XP) は、オレフィン重合用触媒 (X) の存在下、通常、不活性化水素溶媒中、エチレン等を予備重合させることにより調製することができる。回分式、半連続式、連続式のいずれの方法においても実施することができる。また減圧、常圧あるいは加圧下、いずれでも行うことができる。さらに、予備重合によって、固体状触媒成分 1g 当り 0.01~1000g、好ましくは 0.1~800g、さらに好ましくは 0.2~500g の量で予備重合触媒 (XP) を生成することが望ましい。
- [0163] 不活性化水素溶媒中で生成した予備重合触媒 (XP) を懸濁液から分離した後、再び不活性化水素中に懸濁させ、得られた懸濁液中にエチレンを導入してもよく、また、乾燥させた後エチレンを導入してもよい。
- [0164] 予備重合温度は、-20~80℃、好ましくは 0~60℃ であり、また予備重合時間は、0.5~100時間、好ましくは 1~50時間程度である。

予備重合には、好ましくはエチレンを主成分とするオレフィンが用いられる。

[0165] 予備重合に使用する固体触媒成分の形態としては、既に述べたものを制限無く利用できる。また、必要に応じて成分(C)が用いられ、前記式(3)で示される有機金属化合物(c-1)が好ましく使用される。成分(C)が用いられる場合は、成分(C)は、成分(C)中のアルミニウム原子(A1)と成分(A)中の遷移金属原子(M)とのモル比(A1/M)が、0.1~10000、好ましくは0.5~5000となる量で用いられる。

[0166] 予備重合系におけるオレフィン重合用触媒(X)の濃度は、オレフィン重合用触媒/重合容積比で、通常1~1000グラム/リットル、さらには10~500グラム/リットルであることが望ましい。予備重合時には、ファウリング抑制あるいは粒子性状改善を目的として、前記の成分(G)を共存させてもよい。

[0167] また、予備重合触媒(XP)の流動性改善や重合時のヒートスポット・シーティングやポリマー塊の発生抑制を目的に、予備重合によって一旦生成させた予備重合触媒(XP)に成分(G)を接触させてもよい。

[0168] 上記成分(G)を接触させる際の温度は、通常-50~50℃、好ましくは-20~50℃であり、接触時間は、通常1分~20時間、好ましくは5分~10時間である。

オレフィン重合用触媒(X)と成分(G)とを接触させるに際して、成分(G)は、オレフィン重合用触媒(X)100重量部に対して、0.1~20重量部、好ましくは0.3~10重量部、より好ましくは0.4~5重量部の量で用いられる。

[0169] オレフィン重合用触媒(X)と成分(G)との混合接触は、不活性炭化水素溶媒中で行うことができ、不活性炭化水素溶媒としては、前記と同様のものが挙げられる。

本発明に係るエチレン系重合体の製造方法において、オレフィン重合用触媒(X)として、予備重合触媒(XP)を乾燥させたもの(以下「乾燥予備

重合触媒」ともいう。)を用いることができる。予備重合触媒(XP)の乾燥は、通常、得られた予備重合触媒の懸濁液から濾過などにより分散媒である炭化水素を除去した後に行われる。

[0170] 予備重合触媒(XP)の乾燥は、予備重合触媒(XP)を不活性ガスの流通下、70℃以下、好ましくは20～50℃の範囲の温度に保持することにより行われる。得られた乾燥予備重合触媒の揮発分量は2.0重量%以下、好ましくは1.0重量%以下であることが望ましい。乾燥予備重合触媒の揮発分量は、少ないほどよく、特に下限はないが、実用的には0.001重量%である。乾燥時間は、乾燥温度にもよるが通常1～48時間である。

[0171] 前記乾燥予備重合触媒は、流動性に優れているので、重合反応器へ安定的に供給することができる。また、前記乾燥予備重合触媒を使用すると、気相重合系内に懸濁に用いた溶媒を同伴させずに済むため安定的に重合を行うことができる。

[0172] [エチレン系重合体の製造方法]

次に、本発明に係るエチレン系重合体の製造方法に関して記載する。上述したオレフィン重合用触媒(X)の存在下、エチレンを重合(単独重合または共重合)することによりエチレン系重合体を得る。オレフィン重合用触媒(X)を用いることで、高い重合活性を持って、成型加工性および機械的強度に優れ、数多くの長鎖分岐を有する低密度のエチレン系共重合体を効率的に製造できる。本発明のエチレン系重合体は、重合体中のエチレン含量が10モル%以上含まれるものをさす。

[0173] 本発明では、重合は溶解重合、懸濁重合等の液相重合法または気相重合法のいずれにおいても実施できるが、懸濁重合法および気相重合法においては前記予備重合触媒(XP)を用いることが好ましい。

[0174] 液相重合法において用いられる不活性炭化水素媒体の具体例としては、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油等の脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタン等の脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳

香族炭化水素；エチレンクロリド、クロルベンゼン、ジクロロメタン等のハロゲン化炭化水素およびこれらの混合物等が挙げられる。また、液相重合法においては、オレフィン自身を溶媒として用いることもできる。

[0175] 上記オレフィン重合用触媒を用いて、エチレンの重合を行うに際して、成分(A)は、反応容積1リットル当たり、通常 $1 \times 10^{-12} \sim 1 \times 10^{-1}$ モル、好ましくは $1 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-2}$ モルになるような量で用いられる。また、成分(C)が用いられ、特に(c-1)中の式(3)に示される有機アルミニウム化合物が好まれて使用される。

[0176] また、前記予備重合触媒(XP)を用いたエチレンの重合温度は、通常 $-50 \sim +200^\circ\text{C}$ 、好ましくは $0 \sim 170^\circ\text{C}$ 、特に好ましくは $60 \sim 170^\circ\text{C}$ の範囲である。重合圧力は、通常、常圧 $\sim 100 \text{ kg f / cm}^2$ 、好ましくは常圧 $\sim 50 \text{ kg f / cm}^2$ の条件下であり、重合反応は、回分式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行うことができる。さらに重合を反応条件の異なる2段以上に分けて行うことも可能である。

[0177] 得られる重合体の分子量は、重合系に水素を存在させるか、または重合温度を変化させることによって調節することができる。一般的に低分子量成分が多くなるほど、重合反応器壁や攪拌翼への付着も多くなり、清掃工程への負荷がかかることにより生産性の低下を招くことがある。重合時には、ファウリング抑制または粒子性状改善を目的として、成分(G)を共存させることができる。

[0178] また、本発明において共重合反応にエチレンと共に供給されるモノマーは、炭素数4~10の α -オレフィン、好ましくは炭素数6~10の α -オレフィンから選ばれる1種以上のモノマーである。炭素数が4~10の α -オレフィンの具体例としては、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセンが挙げられる。また、本発明の効果を損なわない範囲でエチレンおよび炭素数4~10の α -オレフィン以外のモノマーを供給してもよく、供給しなくてもよい。

[0179] 〔熱可塑性樹脂組成物(Y)等〕

本発明に係るエチレン- α -オレフィン共重合体（A）を、本発明に係るエチレン- α -オレフィン共重合体（A）以外の熱可塑性樹脂（以下「他の熱可塑性樹脂（RY）」と記載する。）とブレンドすることにより、成形性に優れ、かつ機械的強度に優れた熱可塑性樹脂組成物（Y）が得られる。本発明のエチレン- α -オレフィン共重合体（A）と、他の熱可塑性樹脂（RY）とのブレンド比率（エチレン- α -オレフィン共重合体（A）の質量／他の熱可塑性樹脂（RY）の質量）は、通常、99.9／0.1～0.1／99.9である。

- [0180] 他の熱可塑性樹脂（RY）としては、ポリオレフィン、ポリアミド、ポリエステルおよびポリアセタール等の結晶性熱可塑性樹脂；ポリスチレン、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体（ABS）、ポリカーボネート、ポリフェニレンオキサイド、ポリアクリレート等の非結晶性熱可塑性樹脂が用いられる。ポリ塩化ビニルも好ましく用いられる。
- [0181] 上記ポリオレフィンとして具体的には、エチレン系重合体、プロピレン系重合体、ブテン系重合体、4-メチル-1-ペンテン系重合体、3-メチル-1-ブテン系重合体、ヘキセン系重合体などが挙げられる。中でも、エチレン系重合体、プロピレン系重合体、4-メチル-1-ペンテン系重合体が好ましく、エチレン系重合体である場合は従来のエチレン系重合体であってもよく、エチレン・極性基含有ビニル共重合体であってもよいが、従来のエチレン系重合体がより好ましい。エチレン系重合体およびプロピレン系重合体は、それぞれ、バイオマス由来モノマーを含むエチレン系重合体およびプロピレン重合体であってもよい。
- [0182] 本発明のエチレン- α -オレフィン共重合体（A）には、本発明の目的を損なわない範囲で、耐候性安定剤、耐熱安定剤、帯電防止剤、スリップ防止剤、アンチブロッキング剤、防曇剤、滑剤、顔料、染料、核剤、可塑剤、老化防止剤、塩酸吸収剤、酸化防止剤等の添加剤が必要に応じて配合されていてもよい。

[0183] 〔エチレン系樹脂組成物（Z）〕

本発明に係る熱可塑性樹脂組成物（Y）の一態様として、前記他の熱可塑性樹脂（RY）が、以下に説明するエチレン- α -オレフィン共重合体（B）であり、前記エチレン- α -オレフィン共重合体（A）と前記エチレン- α -オレフィン共重合体（B）との割合が所定の範囲にあるエチレン系樹脂組成物（Z）が挙げられる。

[0184] （エチレン- α -オレフィン共重合体（B））

前記エチレン- α -オレフィン共重合体（B）は、エチレンと炭素数4～10の α -オレフィン、好ましくはエチレンと炭素数6～10の α -オレフィンとの共重合体である。エチレンとの共重合に用いられる炭素数4～10の α -オレフィンとしては、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセンなどが挙げられる。

エチレン- α -オレフィン共重合体（B）は下記（a）から（d）の特性を有している。

[0185] （a）密度が890 kg/m³以上930 kg/m³以下、好ましくは900 kg/m³以上925 kg/m³以下、より好ましくは905 kg/m³以上920 kg/m³以下の範囲にある。

密度が下限以上の場合、エチレン系樹脂組成物（Z）から成形されたフィルム表面のべたつきが少なく、密度が上限以下の場合、エチレン系樹脂組成物（Z）から成形されたフィルムの衝撃強度が良好となり、ヒートシール強度、該フィルムからなる袋の破袋強度などの機械的強度が良好である。

[0186] （b）メルトフローレート（MFR）が0.1 g/10分以上20 g/10分以下、好ましくは0.5 g/10分以上10 g/10分以下、より好ましくは0.8 g/10分以上8.0 g/10分以下の範囲にある。

メルトフローレート（MFR）が下限以上の場合、エチレン系樹脂組成物（Z）から成形されたフィルムのフィッシュアイが少なく外観が良好である。メルトフローレート（MFR）が上限以下の場合、エチレン系樹脂組成物（Z）の溶融張力が高く溶融膜安定性等の成形性が良好になる。

[0187] （c）190℃における溶融張力〔MT（g）〕と、200℃、角速度1

、 0.1 rad/秒 におけるせん断粘度 $[\eta^* (\text{P})]$ (P はPoiseである。)との比 $[\text{MT} / \eta^* (\text{g/P})]$ が 1.0×10^{-6} 以上 1.0×10^{-4} 以下、好ましくは 5.0×10^{-6} 以上 8.0×10^{-5} 以下、より好ましくは 1.0×10^{-5} 以上 6.0×10^{-5} 以下の範囲にある。

MT / η^* が下限以上の場合、得られるエチレン- α -オレフィン共重合体 (B) は分子量の割に溶融張力が高いため、エチレン系樹脂組成物 (Z) は成形性に優れる。 MT / η^* が上限以下の場合、エチレン系樹脂組成物 (Z) は機械的強度に優れる。 MT / η^* はエチレン系重合体の長鎖分岐含量に依存しており、長鎖分岐含量が多いほど MT / η^* は大きく、長鎖分岐含量が少ないほど MT / η^* は小さくなる。

190°C における溶融張力 $[\text{MT} (\text{g})]$ と、 200°C 、角速度 1.0 rad/秒 におけるせん断粘度 $[\eta^* (\text{P})]$ は上述の (3) と同様に測定する。

[0188] (d) GPC測定により得られた分子量分布曲線における Log 分子量が 5.8 以上の成分量が、 0.01% 以上 5.0% 以下、好ましくは 0.01% 以上 4.0% 以下、より好ましくは 0.01% 以上 3.0% 以下の範囲内にある。

GPC測定により得られた分子量分布曲線における Log 分子量が 5.8 以上の成分量が上限以下の場合、エチレン- α -オレフィン共重合体 (B) の、高分子量の分子鎖による分子間の絡み合いがほぐれ易いことから、エチレン系樹脂組成物 (Z) 中の分子は緩和し易い。このため、エチレン系樹脂組成物 (Z) からなるフィルムは、表面の凹凸が少なく透明性に優れる。また、下限以上の場合、エチレン系樹脂組成物 (Z) は成形性に優れる。

GPC測定により得られた分子量分布曲線における Log 分子量が 5.8 以上の成分量は、ゲル浸透クロマトグラフを用い、以下の条件で測定を行い、算出する。なお、後述する実施例では、以下の装置等を使用した。

[0189] [使用装置等]

測定装置 : HLC-8321 GPC/HT型 (東ソー社製)

データ処理ソフト：Empower 3 (Waters社製)

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

(いずれも7.5 mmI.D. x 30 cm, 東ソー社製)

ポリスチレン：単分散ポリスチレン (東ソー社製) ; #3 std set

[0190] [測定条件]

カラム温度：140℃

移動相：o-ジクロロベンゼン (0.025 %BHT含有)

検出器：示差屈折計

流量：1.0 ml / 分

試料濃度：0.1% (w / v)

注入量：400 μL

サンプリング時間間隔：0.5秒

カラム校正：ポリスチレン

分子量換算：PE換算 / 汎用較正法

得られた分子量分布曲線からLog分子量が5.8以上となる成分量(%)を算出する。

[0191] <エチレン- α -オレフィン共重合体(B)の製造方法>

前記エチレン- α -オレフィン共重合体(B)は、エチレンと炭素数4以上10以下の α -オレフィンとを重合することによって得ることができるが、上記要件を満たすものが得られる限りにおいて、用いる重合触媒や重合条件は特に限定されない。エチレン- α -オレフィン共重合体(B)としては、例えば、直鎖低密度ポリエチレンやエチレン- α -オレフィンコポリマーや高密度ポリエチレン等の市販品を用いることができる。具体的な例としては、株式会社プライムポリマー製LLDPEエボリュウ(登録商標)やウルトゼックス(登録商標)等から要件(a)~(d)を満たすものを選択することができる。

[0192] <エチレン系樹脂組成物(Z)>

本発明に係るエチレン系樹脂組成物(Z)は、前記エチレン- α -オレフィ

ン共重合体（A）と、前記エチレン- α -オレフィン共重合体（B）とを含み、前記エチレン- α -オレフィン共重合体（A）の質量分率（ W_A ）と前記エチレン- α -オレフィン共重合体（B）の質量分率（ W_B ）の合計を100質量%として、 W_A が5~90重量%、 W_B が10~95重量%である。ここで、 W_A は好ましくは10~80重量%、より好ましくは20~70重量%である。該範囲内において、エチレン系樹脂組成物（Z）は成形性および機械的強度に優れ、エチレン系樹脂組成物（Z）から成形されたフィルムは透明性に優れる。

また、本発明に係るエチレン系樹脂組成物（Z）は、実質的に前記エチレン- α -オレフィン共重合体（A）および前記エチレン- α -オレフィン共重合体（B）のみからなるものであっても良いが、これに限られるものではなく、前記エチレン- α -オレフィン共重合体（A）および前記エチレン- α -オレフィン共重合体（B）に加えて、前記エチレン- α -オレフィン共重合体（A）および前記エチレン- α -オレフィン共重合体（B）のいずれでもない熱可塑性樹脂（以下「他の熱可塑性樹脂（RZ）」と記載する。）を含んでいてもよい。前記エチレン- α -オレフィン共重合体（A）および前記エチレン- α -オレフィン共重合体（B）に対して「他の熱可塑性樹脂（RZ）」をブレンドすることにより熱可塑性樹脂組成物（Y）として得られるエチレン系樹脂組成物（Z）は、成形性に優れ、かつ機械的強度に優れる。

前記エチレン- α -オレフィン共重合体（A）および前記エチレン- α -オレフィン共重合体（B）の合計と、「他の熱可塑性樹脂（RZ）」のとブレンド比率（エチレン- α -オレフィン共重合体（A）およびエチレン- α -オレフィン共重合体（B）の合計の質量/他の熱可塑性樹脂（RZ）の質量）は、通常99.9/0.1~0.1/99.9、好ましくは90/10~10/90、さらに好ましくは70/30~30/70である。

[0193] （他の熱可塑性樹脂（RZ））

前記他の熱可塑性樹脂（RZ）としては、前記他の熱可塑性樹脂（RY）として例示したものが用いられる。

本発明のエチレン系樹脂組成物（Z）は、前記「他の熱可塑性樹脂（R Z）」に加えてさらに、本発明の目的を損なわない範囲で、上述した添加剤が必要に応じて配合されていてもよい。

添加剤の総配合量は、エチレン系樹脂組成物（Z）の添加剤以外の成分の合計100質量部に対して、一般的には10質量部以下、好ましくは1質量部以下、より好ましくは0.5質量部以下である。

[0194] <エチレン系樹脂組成物（Z）の製造方法>

エチレン系樹脂組成物（Z）は、前記エチレン- α -オレフィン共重合体（A）と前記エチレン- α -オレフィン共重合体（B）とを溶融混練することによって製造することができるし、あるいはエチレン- α -オレフィン共重合体（A）を造粒したペレットとエチレン- α -オレフィン共重合体（B）のペレットとをドライブレンドすることによっても製造することができる。溶融混練により製造する場合は、連続式押出機や密閉式混練機を用いることができる。例えば、一軸押出機、二軸押出機、ミキシングロール、バンバリーミキサー、ニーダー等の装置を挙げることができる。これらのうち、経済性、処理効率等の観点から一軸押出機及びまたは二軸押出機を用いることが好ましい。

ここで、前記溶融混練及びドライブレンドを行う際、前記エチレン- α -オレフィン共重合体（A）および前記エチレン- α -オレフィン共重合体（B）に加えて、前記「他の熱可塑性樹脂」をブレンドすることができる。また、「他の熱可塑性樹脂」に加えて、あるいは、「他の熱可塑性樹脂」に代えて、前記添加剤をさらに配合してもよい。

前記「他の熱可塑性樹脂（R Z）」および前記添加剤を加える順序は、特に限定されない。例えば、前記「他の熱可塑性樹脂（R Z）」および前記添加剤を、前記エチレン- α -オレフィン共重合体（A）および前記エチレン- α -オレフィン共重合体（B）のうち的一方または両方と同時にブレンドしてもよいし、あるいは、前記エチレン- α -オレフィン共重合体（A）と前記エチレン- α -オレフィン共重合体（B）とを混練してから加えてもよい。

[0195] 前記エチレン・ α -オレフィン共重合体（A）および前記エチレン・ α -オレフィン共重合体（B）は、それぞれ、少なくとも1種以上のバイオマス由来エチレンまたは α -オレフィンに由来する構成単位を含んでいてもよい。重合体を構成する同じ種類のモノマーがバイオマス由来モノマーのみでもよいし、化石燃料由来モノマーのみでもよいし、バイオマス由来モノマーと化石燃料由来モノマーの両方を含んでもよい。バイオマス由来モノマーとは、菌類、酵母、藻類および細菌類を含む、植物由来または動物由来などの、あらゆる再生可能な天然原料およびその残渣を原料としてなるモノマーで、炭素として ^{14}C 同位体を 1×10^{-12} 程度の割合で含有し、ASTM D 6866に準拠して測定したバイオマス炭素濃度（pMC）が100（pMC）程度である。バイオマス由来エチレン、 α -オレフィンは、たとえば従来から知られている方法により得られる。前記エチレン・ α -オレフィン共重合体（A）および／または前記エチレン・ α -オレフィン共重合体（B）がバイオマス由来モノマーに由来する構成単位を含むことは、環境負荷低減の観点から好ましい。

[0196] 〔成形体、フィルム、積層体〕

本発明のエチレン- α -オレフィン共重合体（A）または該エチレン- α -オレフィン共重合体（A）を含む熱可塑性樹脂組成物（Y）（たとえば、エチレン系樹脂組成物（Z））を加工することにより、優れた成形性で、機械的強度に優れた成形体、好ましくはフィルム、より好ましくは該フィルムを含んで成る積層体を得られる。

[0197] 本発明のエチレン- α -オレフィン共重合体（A）または該エチレン- α -オレフィン共重合体（A）を含む熱可塑性樹脂組成物（Y）は、一般のフィルム成形やシート成形、ブロー成形、インジェクション成形及び押出成形等により加工される。フィルム成形では押出ラミネート成形、Tダイフィルム成形、インフレーション成形（空冷、水冷、多段冷却、高速加工）などが挙げられる。得られたフィルムは単層でも使用することができるが、多層とすることでさらに様々な機能を付与することができる。その場合に用いられる成

形法としては、共押出法が挙げられる。一方、押出ラミネート成形やドライラミネート法のような貼合ラミネート成形法によって、共押出が困難な紙やバリアフィルム（アルミ箔、蒸着フィルム、コーティングフィルムなど）との積層ができる。ブロー成形やインジェクション成形、押出成形での、共押出法による多層化での高機能製品の作製については、フィルム成形と同様に可能である。

[0198] 本発明のエチレン- α -オレフィン共重合体（A）または該エチレン- α -オレフィン共重合体（A）を含む熱可塑性樹脂組成物（Y）を加工することにより得られる成形体としては、フィルム、シート、ブロー輸液バック、ブローボトル、ガソリントank、押出成形によるチューブ、パイプ、電線被覆、引きちぎりキャップ、日用雑貨品等の射出成形物、繊維、回転成形による大型成形品などが挙げられる。

[0199] さらに、本発明のエチレン- α -オレフィン共重合体（A）または該エチレン- α -オレフィン共重合体（A）を含む熱可塑性樹脂組成物（Y）を加工することにより得られるフィルムは、水物包装袋、液体スープ包袋、液体紙容器、ラミ原反、特殊形状液体包装袋（スタンディングパウチ等）、規格袋、重袋、ラップフィルム、砂糖袋、油物包装袋、食品包装用等の各種包装用フィルム、プロテクトフィルム、輸液バック、農業用資材等に好適であり、バックインボックス、半導体材料、医薬品、食品などの包装に用いられるクリーンフィルムなどにも好適である。また、上記フィルムは、ナイロン、ポリエステル、ポリオレフィンフィルム等の基材と貼り合わせて、多層フィルムとして用いることもできる。

[0200] 本発明のエチレン- α -オレフィン共重合体（A）または該エチレン- α -オレフィン共重合体（A）を含む熱可塑性樹脂を少なくとも一つの層に含む積層体についてさらに詳しく以下に説明する。

[0201] 積層体を構成する前記層以外の層の例としては基材層およびバリア層が挙げられる。

基材層として用いられる基材としては、ポリアミド、ポリエステル、ポリ

プロピレン、ポリエチレン、エチレン・ビニルアルコール共重合体等のフィルムが例示できる。前記フィルムは延伸フィルムであることが好ましい。また紙や紙の上にポリエチレンをコートした紙基材が挙げられる。これらの基材には必要に応じて印刷や各種コーティングが施されてもよい。また必要に応じて、コロナ処理、フレイム処理、プラズマ処理、紫外線処理、アンカーコート処理等の各種前処理がなされていてもよい。

[0202] 基材として具体的には上質紙、クラフト紙、薄葉紙、ケント紙等の紙、セロファン、織布、不織布、延伸ナイロン、無延伸ナイロン、特殊ナイロン（MXD6等）、K-ナイロン（ポリフッ化ビニリデンコート）等のナイロン系基材、延伸PET（ポリエチレンテレフタレート）、無延伸PET（ポリエチレンテレフタレート）、K-PET（ポリエチレンテレフタレート）、延伸ポリプロピレン（OPP）、無延伸ポリプロピレン（CPP）、K-PP、共押出フィルムPP等のポリプロピレン系基材、LDPEフィルム、LLDPEフィルム、EVAフィルム、延伸LDPEフィルム、延伸HDPEフィルム等が挙げられる。

[0203] バリア層として用いられるバリア基材としては、金属箔や、金属または無機物を蒸着した熱可塑性樹脂フィルム等が挙げられ、またバリア性コーティングを施した熱可塑性樹脂フィルムが挙げられる。熱可塑性樹脂フィルムとしては延伸ナイロン、延伸PET（ポリエチレンテレフタレート）、延伸ポリプロピレン（OPP）、無延伸ポリプロピレン（CPP）等が挙げられる。

基材、バリア基材などの積層体の一部の原料は、バイオマス由来モノマーを含むエチレン系重合体、プロピレン系重合体を含んでいてもよい。

[0204] 本発明において、金属箔とはアルミニウム、金、銀、鉄、銅、ニッケル、これらを主成分とする合金等の金属箔である。金属を蒸着した熱可塑性樹脂フィルムとはポリエステル、ポリアミド等のフィルムの表面にアルミニウム、ケイ素等の金属等を蒸着したフィルムである。無機物を蒸着した熱可塑性樹脂フィルムとはシリカやアルミナを蒸着した熱可塑性樹脂フィルムである。

。バリア性コーティングとはポリビニルアルコールやポリ塩化ビニリデン等のバリア性樹脂をフィルム表面にコーティングすることである。

[0205] 基材層は、たとえば印刷基材として用いられる。一方、バリア基材は、通常、印刷基材としては用いられない。

本発明における具体的な積層体の構成は、以下に例示するが、これらに限られない。

[0206] 以下構成中のPEラミはエチレン系樹脂を押出ラミネート成形により積層するという意味である。各構成中の少なくとも1つのPEラミに用いられるエチレン系樹脂は、本発明のエチレン- α -オレフィン共重合体(A)またはこれを含む組成物(W)である。

[0207] 本発明のエチレン- α -オレフィン共重合体(A)またはこれを含む組成物(W)を用いたPEラミを、アルミニウム蒸着フィルムのアルミニウム蒸着層またはアルミニウム箔に隣接する接着層として用いると、PEラミはアルミニウム蒸着層またはアルミニウム箔との接着強度に優れる。

[0208] 共押出ラミ(酸コポリマー/PEラミ)は共押出ラミネートによって酸コポリマーとエチレン系樹脂とを2層積層する意味であり、酸コポリマーがアルミニウム箔に隣接する。酸コポリマーの例としてはエチレン-アクリル共重合体(EAA)、エチレン-メタアクリル酸共重合体(EMAA)、エチレン-アクリル酸エステル共重合体(EEA、EMA、EMMA等)が挙げられる。最内層(延伸基材フィルムの反対側)に使用されるフィルムは熱可塑性樹脂フィルムであり、プロピレン系樹脂フィルムまたはエチレン系樹脂フィルムを使用するのが好ましい。

[0209] 延伸ナイロン/接着剤/PEラミ(1)/PEラミ(2)、
紙/PEラミ、

延伸ポリプロピレン/接着剤/PEラミ(1)/アルミニウム箔/接着剤/フィルムまたはPEラミ(2)、

延伸ポリプロピレン/接着剤/PEラミ(1)/アルミニウム蒸着フィルム(アルミニウム蒸着層はPEラミ(1)層と隣接する)、

延伸ポリプロピレン／接着剤／PEラミ(1)／アルミニウム蒸着フィルム／接着剤／フィルムまたはPEラミ(2)（アルミニウム蒸着層はPEラミ(1)層と隣接する）、

延伸ポリプロピレン／接着剤／押出ラミ(1)／無機物蒸着フィルム、

延伸ポリプロピレン／接着剤／PEラミ(1)／無機物蒸着フィルム／接着剤／フィルムまたはPEラミ(2)、

延伸ポリエチレンテレフタレート／接着剤／押出ラミ(1)／アルミニウム箔／接着剤／フィルムまたはPEラミ(2)、

延伸ポリエチレンテレフタレート／接着剤／押出ラミ(1)／アルミニウム蒸着フィルム／接着剤／フィルムまたはPEラミ(2)（アルミニウム蒸着層はPEラミ(1)層と隣接する）、

延伸ポリエチレンテレフタレート／接着剤／PEラミ(1)／無機物蒸着フィルム、

延伸ポリエチレンテレフタレート／接着剤／PEラミ(1)／無機物蒸着フィルム／接着剤／フィルムまたはPEラミ(2)、

PEラミ(1)／紙／PEラミ(2)／アルミニウム箔／共押出ラミ（酸コポリマー／PEラミ(3)）、

PEラミ(1)／紙／PEラミ(2)／アルミニウム箔／接着剤／ポリエチレンテレフタレート／接着剤／フィルムまたはPEラミ(3)、

PEラミ(1)／紙／PEラミ(2)／アルミニウム蒸着フィルム／接着剤／フィルムまたはPEラミ(3)、

PEラミ(1)／紙／PEラミ(2)／無機物蒸着フィルム／接着剤／フィルムまたはPEラミ(3)

実施例

[0210] 以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明する。ただし、本発明は以下の実施例の記載に限定されるものではない。

[0211] [測定ないし評価方法]

以下の実施例等において、エチレン- α -オレフィン共重合体等の各種物性

は、〔発明を実施するための形態〕に記載の方法で測定し、〔発明を実施するための形態〕に記載のない評価方法としては以下の方法を採用した。

[0212] 押出ラミネート評価：

〔ネックイン〕

エチレン- α -オレフィン共重合体（以下「エチレン系重合体」とも記載する。）を、65 mm ϕ の押出機とダイ幅500 mmのTダイを有する住友重機社製ラミネーターを用いて、基材である50 g/m²のクラフト紙上に下記条件にて押出ラミネートした。

- ・エアギャップ：130 mm
- ・ダイ下樹脂温度：320℃
- ・引取速度：80 m/分
- ・膜厚：20 μ m

Tダイの幅を L_0 、各引取速度にてクラフト紙上にラミネートされたフィルムの幅を L としたとき、 $L_0 - L$ によりネックインを算出した。

[0213] 〔膜切れ速度、引取サージング〕

エチレン系重合体を、65 mm ϕ の押出機とダイ幅500 mmのTダイを有する住友重機社製ラミネーターを用いて、基材である50 g/m²のクラフト紙上に、エアギャップ130 mm、ダイ下樹脂温度320℃の条件にて押出ラミネートした。押出量は引取速度80 m/分の時の膜厚が20 μ mになるように設定した。引取速度を上昇させていき、溶融膜が切れたときの引取速度を膜切れ速度とした。また、引取速度を上昇させていき、引取速度200 m/分におけるネックインを5回測定し、そのネックインの平均値に対して ± 1.5 mm以上になる値が2回以上測定された場合を引取サージング発生とした。

[0214] 〔アルミニウム接着強度比〕

エチレン系重合体を、65 mm ϕ の押出機とダイ幅500 mmのTダイを有する住友重機社製ラミネーターを用いて、基材とアルミニウム蒸着フィルムの上にダイ下樹脂温度320℃、引取速度150 m/分の条件下で、膜厚1

5 μm になるように押出ラミネートした。基材は、厚さ12 μm の延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム（商品名：エンブレット（登録商標）、ユニチカ株式会社製）の片面（エチレン系重合体層側）に2液硬化ウレタン系アンカーコート剤を塗布して使用した。アルミニウム蒸着フィルムは、厚さ12 μm の商品名ML PET（三井化学東セロ株式会社製）を使用した。押出ラミネートしたエチレン系重合体は、アルミニウム表面と接触している状態となる。得られた押出ラミネートフィルムを15 mm幅の短冊に切り、得られたエチレン系重合体層とアルミニウム蒸着フィルム層との接着強度を、剥離速度300 mm/分でT字剥離を行って求めた。求められた剥離強度とエチレン系重合体の代わりに高圧法LDPE（旭化成株式会社製の高圧法低密度ポリエチレン、サンテック（登録商標）-LD「L1850A」）を使用して同様に求めた剥離強度（LDPE）との比をAL接着強度比とした。

$$\text{AL接着強度比} = \text{剥離強度} / \text{剥離強度 (LDPE)}$$

[0215] [トラウザー引裂強度]

エチレン系重合体を、65 mm ϕ の押出機とダイ幅500 mmのTダイを有する住友重機社製ラミネーターを用いて、基材である50 g/m²のクラフト紙上に、エアギャップ130 mm、ダイ下樹脂温度320°C、引取速度80 m/分の条件下で膜厚20 μm になるよう押出ラミネートした。JIS K7128-1に準拠し、得られた積層体を幅50 mm長さ150 mmに切り出し、幅中央に75 mmの切り込みを入れ、速度200 mm/分で引き裂き強度を測定した。

[0216] キャスト成形評価：

エチレン系重合体から、40 mm ϕ の押出機とダイ幅500 mmのTダイを有する田辺プラスチック機械社製のキャストフィルム成形機を用いて、ダイ温度40°C、チルロール温度40°C、厚さ40 μm のフィルムを作製した。製膜する際に、アンチブロッキング剤マスターバッチ（アンチブロッキング剤濃度20重量%、株式会社プライムポリマー社製EAZ-20）を2

重量%、スリップ剤マスターバッチ（スリップ剤濃度4重量%、株式会社プライムポリマー社製ESQ-4）を1重量%、ドライブレンドでエチレン系重合体に配合した。得られたフィルムを下記のように測定した。

[0217] インフレーション成形評価：

エチレン系重合体から、50mmφの押出機とダイ径100mmの住友重機械モダン株式会社製のインフレーション成形機を用いて、ダイス温度190℃、押出量29kg/h、チューブ幅320mmの条件下で厚さ40μmのフィルムを得た。得られたフィルムについて以下の項目を測定した。

[0218] [ヘイズ]

JIS 7136に準拠して、得られたフィルムの全ヘイズを測定した。

[0219] [内部ヘイズ]

シクロヘキサノールを充填したセルに得られたフィルムを入れ、JIS 7136に準拠して測定した。

[0220] [グロス20°]

JIS Z8741に準拠し、入射角度20°で得られたフィルムのグロスを測定した。

[0221] [引張破壊応力]

JIS K6781に準拠し、試験速度500mm/分で、得られたフィルムのMD方向及びTD方向について測定した。

[0222] [引張弾性率]

JIS K6781に準拠し、試験速度200mm/分で、得られたフィルムのMD方向及びTD方向について測定した。

[0223] [ダートインパクト]

ASTM D1709 A法に準拠し、得られたフィルムをエアークランプ方式で締め付け、半球径のダートを一定の高さから落下させ、フィルムが50%破壊する荷重をグラフから読み取った。

[0224] [組成物の溶融張力]

インフレーション成形にて得られたフィルムを東洋精機製作所社製キャピ

ラリーレオメーター：キャピログラフ1Dを用いて測定した。条件は樹脂温度190℃、溶融時間6分、バレル径9.55mmφ、押し出し速度15mm/分、巻取り速度24mm/分（溶融フィラメントが切れてしまう場合には、巻取り速度を5mm/分ずつ低下させる）、ノズル径2.095mmφ、ノズル長さ8mmとする。

[0225] [溶融膜安定性]

インフレーション成形時の溶融膜（バブル）安定性を目視にて確認した。表13中の記号（評価結果）の意味は以下のとおりである。

○：溶融膜（バブル）が安定している

×：溶融膜（バブル）の安定性が悪くゆれが激しい

[0226] [使用原料]

実施例等で使用した遷移金属化合物、および成分（G）は以下の通りである。

遷移金属化合物（A-1）：ジメチルシリレン（2-インデニル）（4-（3,5-ジ-tert-ブチル-4-メトキシフェニル）-7-メトキシ-1-インデニル）ジルコニウムジクロリド [特開2019-059933号公報記載の方法によって合成した。]

遷移金属化合物（B-1）：ジメチルシリレン（3-n-プロピルシクロペンタジエニル）（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド [特許第5455354号公報記載の方法に基づいて合成した。]

遷移金属化合物（B-2）：イソプロピリデン（シクロペンタジエニル）（2,7-ジ-tert-ブチルフルオレニル）ジルコニウムジクロリド [特開平4-69394号公報に記載の方法に基づいて合成した。]

成分（G-1）：ラウリルジエタノールアミン（花王株式会社製）

成分（G-2）：エマルゲン（登録商標）108（花王株式会社製）

[0227] <予備重合触媒（XP-1）の合成>

内容積270Lの攪拌機付き反応器に、窒素雰囲気下、固体状担体（S）として、富士シリシア株式会社製シリカ（平均粒径70μm、比表面積34

0 m²/g、細孔容積 1.3 cm³/g、250°C焼成) 10 kg を 77 L のトルエンに懸濁させた後 0~5°C に冷却した。この懸濁液に成分 (C) として、メチルアルミノキサンのトルエン溶液 (Al 原子換算で 3.5 mol/L) 20.4 L を 30 分間かけて滴下した。この際、系内の温度を 0~5°C に保った。引き続き 0~5°C で 30 分間反応させた後、約 1.5 時間かけて 95~100°C まで昇温して、引き続き 95~100°C で 4 時間反応させた。その後常温まで降温して、上澄み液をデカンテーションにより除去し、さらにトルエンで 2 回洗浄した後、全量 58.0 L のトルエンスラリーを調製した。得られたスラリー成分の一部を採取し濃度を調べたところ、スラリー濃度: 248.0 g/L、Al 濃度: 1.21 mol/L であった。

[0228] 次いで、十分に窒素置換した内容積 114 L の攪拌機付き反応器に、上記で得られたトルエンスラリーを 6.1 L およびトルエン 21.9 L を装入し、遷移金属化合物 (A-1) の 8 mM トルエン溶液を 5.4 L 加え、系内温度 20~25°C で 1 時間接触させた後、上澄み液をデカンテーションにより除去し、ヘキサンを用いて 2 回洗浄した後、全量 30.9 L のスラリーを調製した。得られたスラリーを 10~15°C に調整しながら、ジイソブチルアルミニウムヒドライドの 0.92 M ヘキサン溶液を 3.1 L 添加し、エチレンガスを 0.74 kg/hr の流量で供給を開始し、1-ヘキセンを 34.3 mL 添加した後昇温を開始し、系内温度 32~38°C に調整しながら、1 時間ごとに計 5 回、1-ヘキセンを 34.3 mL 添加し、エチレン供給を開始してから 6 時間後にエチレン供給量が 4.5 kg に到達したところで、エチレン供給を停止した。その後系内を十分に窒素置換し、上澄み液をデカンテーションにより除去し、ヘキサンを用いて 4 回洗浄した後、全量 21.9 L のスラリーを調製した。得られたスラリーを 35~40°C で維持しながら、成分 (G-1) の 10 g/L ヘキサン溶液を 6.1 L 添加し、2 時間接触させた。得られたスラリーを全量、内容積 43 L の攪拌機付き蒸発乾燥機に、窒素雰囲気下で挿入した後、乾燥機内を約 60 分かけて -68 kPa G まで減圧し、-68 kPa G に到達したところで約 4.3 時間真空乾燥しへ

キサンならびに予備重合触媒成分中の揮発分を除去した。さらに -100 kPa まで減圧し、 -100 kPa に到達したところで8時間真空乾燥し、予備重合触媒(XP-1) 6.2 kgを得た。得られた予備重合触媒(XP-1)の一部を採取し、組成を調べたところ、予備重合触媒成分1 g当たりZr原子が0.56 mg含まれていた。

[0229] <予備重合触媒(XP-2)の合成>

内容積270 Lの攪拌機付き反応器に、窒素雰囲気下、固体状担体(S)として、富士シリシア株式会社製シリカ(平均粒径 $70\ \mu\text{m}$ 、比表面積 $340\ \text{m}^2/\text{g}$ 、細孔容積 $1.3\ \text{cm}^3/\text{g}$ 、 250°C 焼成) 10 kgを77 Lのトルエンに懸濁させた後 $0\sim 5^\circ\text{C}$ に冷却した。この懸濁液に成分(C)として、メチルアルミノキサンのトルエン溶液(AI原子換算で $3.5\ \text{mol/L}$) 20.4 Lを30分間かけて滴下した。この際、系内の温度を $0\sim 5^\circ\text{C}$ に保った。引き続き $0\sim 5^\circ\text{C}$ で30分間反応させた後、約1.5時間かけて $95\sim 100^\circ\text{C}$ まで昇温して、引き続き $95\sim 100^\circ\text{C}$ で4時間反応させた。その後常温まで降温して、上澄み液をデカンテーションにより除去し、さらにトルエンで2回洗浄した後、全量58.0 Lのトルエンスラリーを調製した。得られたスラリー成分の一部を採取し濃度を調べたところ、スラリー濃度： $248.0\ \text{g/L}$ 、AI濃度： $1.21\ \text{mol/L}$ であった。

[0230] 次に、十分に窒素置換した内容積114 Lの攪拌機付き反応器に、上記で得られたトルエンスラリーを6.1 Lおよびトルエン22.7 Lを装入し、遷移金属化合物(B-1)の8 mMトルエン溶液を1.5 L、遷移金属化合物(B-2)の8 mMトルエン溶液を3.1 L加え、系内温度 $70\sim 75^\circ\text{C}$ で1時間接触させた後、上澄み液をデカンテーションにより除去し、ヘキサンを用いて2回洗浄した後、全量29.8 Lのスラリーを調製した。得られたスラリーを $35\sim 40^\circ\text{C}$ に調整しながら、ジイソブチルアルミニウムハイドライドの0.92 Mヘキサン溶液を4.0 L添加し、エチレンガスを $795.4\ \text{L/hr}$ の流量で供給を開始した。エチレン供給を開始してから5時間後にエチレン供給量が3,980 Lに到達したところで、エチレン供給

を停止した。その後系内を十分に窒素置換し、上澄み液をデカンテーションにより除去し、ヘキサンを用いて4回洗浄した後、全量21.7Lのスラリーを調製した。得られたスラリーを35~40℃で維持しながら、成分(G-2)の10mg/mLヘキサン溶液を3.8L添加し、2時間接触させた。得られたスラリーを全量、内容積43Lの攪拌機付き蒸発乾燥機に、窒素雰囲気下で挿入した後、乾燥機内を約60分かけて-68kPaまで減圧し、-68kPaに到達したところで約4.3時間真空乾燥しヘキサンならびに予備重合触媒成分中の揮発分を除去した。さらに-100kPaまで減圧し、-100kPaに到達したところで8時間真空乾燥し、予備重合触媒(XP-2)6.1kgを得た。得られた予備重合触媒(XP-2)の一部を採取し、組成を調べたところ、予備重合触媒成分1g当たりZr原子が0.52mg含まれていた。

[0231] <エチレン- α -オレフィン共重合体の製造>

[実施例1]

流動層型気相重合反応器を用いた気相重合プロセスによりエチレン系重合体の製造を行った。反応器に予め平均粒径900 μ mの球状のエチレン重合体粒子24kgを導入し、窒素を供給して、流動床を形成させた後、表8に示す重合条件にて定常状態になるようにエチレン、水素、1-ヘキセン、予備重合触媒、エレクトロストリッパー(登録商標)EA(花王株式会社製)を連続的に供給した。重合反応物は反応器より連続的に抜き出し、乾燥装置にて乾燥し、エチレン- α -オレフィン共重合体(A-1)のパウダーを得た。

[0232] 得られたエチレン系重合体のパウダーを、株式会社池貝社製の二軸同方向46mm ϕ 押出機を用い、設定温度200℃、スクリュウ回転数300rpmの条件で熔融混練した後、ストランド状に押し出し、カットしてペレットを得た。得られたペレットを測定用試料として物性測定を行った。測定結果を表9に示す。

[0233] さらに、得られたペレットを用いて上述の押出ラミネート評価を行った。

結果を表 1 1 に示す。加えて、得られたペレットを用いて上述のキャスト成形評価を行った。結果を表 1 2 に示す。

[0234] [実施例 3、4、8～12]

重合条件を表 8 に記載のとおり変更したこと以外は実施例 1 と同様にして、エチレン- α -オレフィン共重合体 (A-3、4、8～12) のパウダーを得ると共に各種測定および評価を行った。結果を表 9、11、12 に示す。なお、表 8 には、実施例 1 では使用しなかった成分としてケミスタット (登録商標) 2500 (三洋化成工業株式会社製) が記載されている。

[0235] [実施例 2]

実施例 1 で使用した流動層型気相重合反応器を前段反応器とし、加えて内容積 0.6 m³の流動層型気相重合反応器を後段反応器とした 2 段重合プロセスにおいて、エチレン系重合体の製造を行った。2 段重合とは前段重合反応器で得られた重合反応物を連続的に後段重合反応器に抜出、後段重合反応器においても前段に継続して重合反応を行うことを意味する。前段重合反応器に、予め平均粒径 900 μ m の球状のエチレン重合体粒子 24 kg を導入した。これに窒素を供給して、流動床を形成した。前段重合反応器、後段重合反応器共に表 8 に示す重合条件にて定常状態になるようにエチレン、水素、1-ヘキセン、予備重合触媒、エレクトロストリッパー EA を連続的に供給した。但し、予備重合触媒、エレクトロストリッパー EA は前段重合反応器にのみ供給した。後段重合反応器にて得られた 2 段重合による重合反応物は後段重合反応器より連続的に抜き出し、乾燥装置にて乾燥し、エチレン- α -オレフィン共重合体 (A-2) のパウダーを得た。

[0236] 得られたエチレン- α -オレフィン共重合体 (A-2) のパウダーに対して、実施例 1 と同様にして各種測定および評価を行った。結果を表 9、11、12 に示す。

[0237] [実施例 5～7]

重合条件を表 8 に記載のとおり変更したこと以外は実施例 2 と同様にして、エチレン- α -オレフィン共重合体 (A-5～7) のパウダーを得ると共に

各種測定および評価を行った。結果を表 9、11、12 に示す。

[0238] [比較例 1]

重合条件を表 8 に記載のとおり変更したこと以外は実施例 1 と同様にして、エチレン- α -オレフィン共重合体 (a-1) のパウダーを得るとともに各種測定および評価を行った。結果を表 9、11、12 に示す。なお、表 8 には、実施例 1 では使用しなかった成分としてケミスタット (登録商標) 2500 (三洋化成工業株式会社製) が記載されている。

[0239] [比較例 2]

旭化成株式会社製の高圧法低密度ポリエチレンであるサンテック-LD「L1850A」(密度: 918 kg/m³、MFR: 6.5 g/10分) に対して、実施例 1 と同様にして、押出ラミネート評価、キャスト成形評価を行った。結果を表 11、12 に示す。

[0240] [比較例 3]

特許第 5943941 号に記載の製造例 1 のエチレン系重合体 (α -1) と同様にして、エチレン- α -オレフィン共重合体 (a-3) のパウダーを得た。各種測定結果を表 9 に示す。

[0241] [実施例 13、14]

重合条件を表 8 に記載のとおり変更したこと以外は製造例 1 と同様にして、エチレン- α -オレフィン共重合体 (A-13、14) のパウダーを得るとともにペレットの各種測定を行った。結果を表 9 に示す。

[0242] <エチレン- α -オレフィン共重合体 (B)>

[エチレン- α -オレフィン共重合体 (B-1)]

株式会社プライムポリマー製のエボリュウGD1588について、物性測定を行った。

測定結果を表 10 に示す。

[エチレン- α -オレフィン共重合体 (b-2)]

株式会社プライムポリマー製のネオゼックス2006Hについて、物性測定を行った。

測定結果を表10に示す。

[エチレン- α -オレフィン共重合体 (B-3)]

株式会社プライムポリマー製のエボリュースP1510について、物性測定を行った。

測定結果を表10に示す。

[0243] <エチレン系樹脂組成物の製造>

[実施例15]

得られたエチレン- α -オレフィン共重合体 (A-13) のペレットを5重量%とエチレン- α -オレフィン共重合体 (B-1) のペレット95重量%をドライブレンドし、インフレーション成形評価を行った。評価結果を表13に示す。

[0244] [実施例16]

得られたエチレン- α -オレフィン共重合体 (A-13) のペレットを10重量%とエチレン- α -オレフィン共重合体 (B-1) のペレット90重量%をドライブレンドし、インフレーション成形評価を行った。評価結果を表13に示す。

[0245] [実施例17]

得られたエチレン- α -オレフィン共重合体 (A-13) のペレットを15重量%とエチレン- α -オレフィン共重合体 (B-1) のペレット85重量%をドライブレンドし、インフレーション成形評価を行った。評価結果を表13に示す。

[0246] [実施例18]

得られたエチレン- α -オレフィン共重合体 (A-14) のペレットを60重量%とエチレン- α -オレフィン共重合体 (B-3) のペレット40重量%をドライブレンドし、インフレーション成形評価を行った。評価結果を表13に示す。

[0247] [実施例19]

得られたエチレン- α -オレフィン共重合体 (A-14) のペレットを80

重量%とエチレン- α -オレフィン共重合体 (B-3) のペレット 20 重量%をドライブレンドし、インフレーション成形評価を行った。評価結果を表 13 に示す。

[0248] [実施例 20]

得られたエチレン- α -オレフィン共重合体 (A-6) のペレットを 20 重量%とエチレン- α -オレフィン共重合体 (B-1) のペレット 80 重量%をドライブレンドし、インフレーション成形評価を行った。評価結果を表 13 に示す。

[0249] [実施例 21]

得られたエチレン- α -オレフィン共重合体 (A-6) のペレットを 30 重量%とエチレン- α -オレフィン共重合体 (B-1) のペレット 70 重量%をドライブレンドし、インフレーション成形評価を行った。評価結果を表 13 に示す。

[0250] [比較例 4]

得られたエチレン- α -オレフィン共重合体 (a-3) のペレットを 80 重量%とエチレン- α -オレフィン共重合体 (B-3) のペレット 20 重量%をドライブレンドし、インフレーション成形評価を行った。評価結果を表 13 に示す。

[0251] [比較例 5]

エチレン- α -オレフィン共重合体 (B-1) を用い、インフレーション成形評価を行った。評価結果を表 13 に示す。

[0252] [参考例 1]

得られたエチレン- α -オレフィン共重合体 (A-13) のペレットを 15 重量%とエチレン- α -オレフィン共重合体 (b-2) のペレット 85 重量%をドライブレンドし、インフレーション成形評価を行った。評価結果を表 13 に示す。

[0253]

[表8-1]

| 実施例1 | | 実施例2 | | 実施例3 | | 実施例4 | | 実施例5 | | 実施例6 | | 実施例7 | | 実施例8 | |
|---------------------|-------------------|--------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|------|--|
| A-1 | | A-2 | | A-3 | | A-4 | | A-5 | | A-6 | | A-7 | | A-8 | |
| XP-1 | | XP-1 | | XP-1 | | XP-1 | | XP-1 | | XP-1 | | XP-1 | | XP-1 | |
| 番号 | | 番号 | | 番号 | | 番号 | | 番号 | | 番号 | | 番号 | | 番号 | |
| 前段重合 反応器 重合条件 | 予備重合触媒成分 | 3.1 | 7.7 | 3.6 | 4.6 | 7.0 | 8.4 | 7.0 | 8.4 | 11.0 | 14.1 | 14.1 | 8.0 | | |
| | 予備重合触媒供給速度 | g/hr | | | | | | | | | | | | | |
| | エチレン供給速度 | Nm ³ /h | 5.8 | 8.5 | 6.0 | 6.0 | 7.6 | 11.0 | 7.6 | 11.0 | 11.0 | 11.0 | 5.8 | | |
| | 水素供給速度 | Nm ³ /h | 0.0030 | 0.0015 | 0.0200 | 0.0225 | 0.0115 | 0.0340 | 0.0115 | 0.0340 | 0.0350 | 0.0350 | 0.0270 | | |
| | 1-ヘキセン供給速度 | kg/h | 0.62 | 1.40 | 0.73 | 0.70 | 0.96 | 1.20 | 0.96 | 1.20 | 1.00 | 1.00 | 0.82 | | |
| | 重合温度 | °C | 71 | 71 | 75 | 75 | 75 | 75 | 75 | 75 | 75 | 75 | 75 | | |
| | 重合圧力 | MPa・G | 1.7 | 1.7 | 1.7 | 1.7 | 1.7 | 2.0 | 1.7 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 1.7 | | |
| | エチレン分圧 | MPa・A | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.5 | 1.0 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.0 | | |
| | エレストロストリッパーEA供給速度 | g/h | 0.053 | 0.080 | 0.050 | 0.050 | 0.074 | 0.113 | 0.074 | 0.113 | 0.107 | 0.107 | 0.053 | | |
| | ケミスタット2500供給速度 | g/h | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | | |
| | ガス線速 | m/sec | 0.70 | 0.70 | 0.70 | 0.70 | 0.70 | 0.70 | 0.70 | 0.70 | 0.70 | 0.70 | 0.70 | | |
| | 滞留時間 | hr | 4.5 | 3.0 | 4.8 | 4.8 | 3.2 | 3.1 | 3.2 | 3.2 | 3.1 | 3.1 | 4.5 | | |
| | 気相:水素/エチレン比 | m.r.(×10 ⁻⁴) | 15 | 6 | 17 | 19 | 11 | 18 | 11 | 15 | 18 | 18 | 24 | | |
| | 気相:1-ヘキセン/エチレン比 | m.r. | 0.011 | 0.008 | 0.008 | 0.007 | 0.007 | 0.009 | 0.007 | 0.009 | 0.009 | 0.009 | 0.007 | | |
| 前段重合反応器での重合体収量 | kg/h | 5.3 | 8.0 | 5.0 | 5.0 | 7.4 | 7.1 | 7.4 | 7.5 | 7.1 | 7.1 | 5.3 | | | |
| 後段重合 反応器 重合条件 | エチレン供給速度 | Nm ³ /h | 5.5 | 0.0600 | | | | | 6.5 | 6.5 | 7.3 | | | | |
| | 水素供給速度 | Nm ³ /h | | | | | | | 0.0700 | 0.0095 | 0.0070 | | | | |
| | 1-ヘキセン供給速度 | kg/h | 0.95 | 75 | | | | | 1.00 | 0.70 | 0.80 | | | | |
| | 重合温度 | °C | 75 | 75 | | | | | 75 | 75 | 75 | | | | |
| | 重合圧力 | MPa・G | 1.1 | 1.1 | | | | | 1.4 | 2.3 | 2.3 | | | | |
| | エチレン分圧 | MPa・A | 0.9 | 0.9 | | | | | 1.2 | 2.0 | 2.0 | | | | |
| | ガス線速 | m/sec | 0.40 | 0.40 | | | | | 0.40 | 0.40 | 0.40 | | | | |
| | 滞留時間 | hr | 7.1 | 33 | | | | | 2.8 | 3.3 | 3.4 | | | | |
| | 気相:水素/エチレン比 | m.r.(×10 ⁻⁴) | | | | | | | 37 | 48 | 29 | | | | |
| | 気相:1-ヘキセン/エチレン比 | m.r. | 0.009 | 0.009 | | | | | 0.009 | 0.009 | 0.008 | | | | |
| | 2段重合体収量 | kg/h | 14.1 | 14.1 | | | | | 12.5 | 10.5 | 10.2 | | | | |

[表8-2]

表8(続き)

| エチレン- α -オレフィン共重合体 | | 実施例9 | 実施例10 | 実施例11 | 実施例12 | 比較例1 | 実施例13 | 実施例14 |
|---------------------------|-------------------|--------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 前段重合 反応器 重合条件 | 予備重合触媒成分 | XP-1 | XP-1 | XP-1 | XP-1 | XP-2 | XP-1 | XP-1 |
| | 予備重合触媒供給速度 | 7.7 | 7.2 | 4.3 | 5.1 | 2.3 | 5.5 | 4.3 |
| | エチレン供給速度 | 10.5 | 5.6 | 5.7 | 5.5 | 4.0 | 6.8 | 6.0 |
| | 水素供給速度 | 0.0380 | 0.0050 | 0.0039 | 0.0049 | 0.0075 | 0.0035 | 0.0220 |
| | 1-ヘキセン供給速度 | 0.60 | 0.90 | 0.66 | 0.81 | 0.50 | 0.95 | 0.70 |
| | 重合温度 | 80 | 75 | 79 | 75 | 84 | 80 | 75 |
| | 重合圧力 | 2.0 | 1.7 | 1.7 | 1.7 | 1.6 | 1.7 | 1.7 |
| | エチレン分圧 | 1.5 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 0.7 | 1.0 | 1.0 |
| | エレストロストリッパ-EA供給速度 | 0.094 | 0.048 | - | - | - | 0.073 | 0.047 |
| | ケミスタット2500供給速度 | - | - | 0.353 | 0.340 | 0.200 | - | - |
| | ガス線速 | 0.70 | 0.70 | 0.70 | 0.70 | 0.70 | 0.70 | 0.70 |
| | 滞留時間 | 5.1 | 4.3 | 5.0 | 5.1 | 6.0 | 3.9 | 5.1 |
| | 気相:水素/エチレン比 | 19 | 19 | 17 | 20 | 20 | 6.5 | 18 |
| | 気相:1-ヘキセン/エチレン比 | m.r. | m.r. | 0.008 | 0.010 | 0.011 | 0.008 | 0.007 |
| 前段重合反応器での重合体収量 | kg/h | 4.7 | 5.6 | 4.8 | 4.7 | 4.0 | 6.1 | 4.7 |
| 後段重合 反応器 重合条件 | エチレン供給速度 | Nm ³ /h | | | | | | |
| | 水素供給速度 | Nm ³ /h | | | | | | |
| | 1-ヘキセン供給速度 | kg/h | | | | | | |
| | 重合温度 | °C | | | | | | |
| | 重合圧力 | MPa·G | | | | | | |
| | エチレン分圧 | MPa·A | | | | | | |
| | ガス線速 | m/sec | | | | | | |
| | 滞留時間 | hr | | | | | | |
| | 気相:水素/エチレン比 | m.r.($\times 10^{-4}$) | | | | | | |
| | 気相:1-ヘキセン/エチレン比 | m.r. | | | | | | |
| 2段重合体収量 | kg/h | | | | | | | |

[0255]

[表9-1]

| | | 実施例1 | 実施例2 | 実施例3 | 実施例4 | 実施例5 | 実施例6 | 実施例7 | 実施例8 |
|--|-------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| エチレン- α -オレフィン共重合体 | A-1 | A-2 | A-3 | A-4 | A-5 | A-6 | A-7 | A-8 | A-8 |
| 密度 | kg/m ³ | 904 | 909 | 911 | 911 | 912 | 916 | 912 | 908 |
| MFR(190°C, 2.16kg) | g/10min | 7.4 | 5.0 | 6.3 | 6.5 | 5.2 | 8.8 | 4.4 | 6.4 |
| MT(190°C) | g | 3.6 | 6.1 | 4.6 | 4.4 | 5.7 | 3.6 | 5.6 | 4.8 |
| [η] | dl/g | 1.13 | 1.24 | 1.16 | 1.18 | 1.22 | 1.1 | 1.18 | 1.14 |
| η^* | P | 19000 | 27200 | 21100 | 20300 | 24600 | 17100 | 28000 | 20900 |
| MT/ η^* | g/P | 1.89E-04 | 2.24E-04 | 2.17E-04 | 2.16E-04 | 2.30E-04 | 2.10E-04 | 1.99E-04 | 2.29E-04 |
| η_0 | P | 3.19E+04 | 6.11E+04 | 3.96E+04 | 3.64E+04 | 5.15E+04 | 3.05E+04 | 6.00E+04 | 3.92E+04 |
| [η]/Mw ^{0.776} x 10 ⁴ | | 1.03 | 1.02 | 0.97 | 0.98 | 0.92 | 1.05 | 1.05 | 0.90 |
| η_0 /Mw ^{3.4} x 10 ¹³ | | 0.63 | 0.77 | 0.54 | 0.48 | 0.46 | 0.76 | 1.09 | 0.42 |
| GPC-visco | | | | | | | | | |
| Mn | | 1.96E+04 | 1.68E+04 | 1.94E+04 | 1.99E+04 | 1.81E+04 | 1.31E+04 | 1.81E+04 | 1.76E+04 |
| Mw | | 1.61E+05 | 1.84E+05 | 1.79E+05 | 1.81E+05 | 2.04E+05 | 1.51E+05 | 1.65E+05 | 1.92E+05 |
| Mz | | 1.61E+06 | 1.67E+06 | 2.05E+06 | 1.84E+06 | 2.20E+06 | 1.91E+06 | 1.80E+06 | 3.18E+06 |
| Mw/Mn | | 8.25 | 10.93 | 9.26 | 9.08 | 11.29 | 11.55 | 9.12 | 10.95 |
| Mz/Mw | | 9.97 | 9.06 | 11.4 | 10.2 | 10.8 | 12.6 | 10.9 | 16.5 |
| Mz/Mw-Mw/Mn | | 1.72 | -1.87 | 2.15 | 1.11 | -0.50 | 1.09 | 1.78 | 5.57 |
| ¹ H NMR | | | | | | | | | |
| ビニル | 個/1000C | 0.24 | 0.17 | 0.24 | 0.28 | 0.23 | 0.24 | 0.25 | 0.28 |
| ビニリデン | 個/1000C | 0.12 | 0.11 | 0.10 | 0.11 | 0.09 | 0.08 | 0.10 | 0.11 |
| 2置換内部オレフィン | 個/1000C | 0.19 | 0.19 | 0.19 | 0.19 | 0.16 | 0.12 | 0.11 | 0.14 |
| 3置換内部オレフィン | 個/1000C | 0.21 | 0.20 | 0.19 | 0.17 | 0.13 | 0.08 | 0.09 | 0.14 |
| 合計 | 個/1000C | 0.76 | 0.67 | 0.72 | 0.75 | 0.61 | 0.52 | 0.55 | 0.67 |
| DSC融解曲線ピーク | | 複数 | 複数 | 複数 | 複数 | 複数 | 複数 | 複数 | 複数 |

表9

[0256]

[表9-2]

表9 (続き)

| | 実施例9 | 実施例10 | 実施例11 | 実施例12 | 比較例1 | 比較例2 | 比較例3 | 実施例13 | 実施例14 |
|---|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| エチレン- α -オレフィン共重合体 | A-9 | A-10 | A-11 | A-12 | a-1 | | a-3 | A-13 | A-14 |
| 密度 | 920 | 907 | 918 | 911 | 922 | 918 | 920 | 910 | 910 |
| MFRC(190°C, 2.16kg) | 4.5 | 5.1 | 11.5 | 12.2 | 11.3 | 6.5 | 1.2 | 3.8 | 6.0 |
| MT(190°C) | 5.7 | 5.8 | 2.3 | 2.1 | 4.9 | 8.5 | 8.2 | 6.0 | 4.2 |
| [η] | 1.19 | 1.19 | 1.12 | 1.08 | 1.28 | - | 1.51 | 1.35 | 1.21 |
| η^* | 26600 | 24100 | 12800 | 11900 | 9960 | 13200 | 65000 | 27200 | 19200 |
| MT/ η^* | 2.12E-04 | 2.42E-04 | 1.83E-04 | 1.80E-04 | 4.92E-04 | 6.44E-04 | 1.26E-04 | 2.21E-04 | 2.20E-04 |
| η_0 | 4.96E+04 | 5.41E+04 | 1.76E+04 | 1.65E+04 | 1.91E+04 | - | 7.83E+05 | 5.08E+04 | 3.20E+04 |
| [η]/Mw ^{0.776} x 10 ⁻⁴ | 1.15 | 0.98 | 1.05 | 1.03 | 0.83 | - | 1.39 | 0.85 | 0.85 |
| η_0 /Mw ^{3.4} x 10 ⁻¹³ | 1.29 | 0.68 | 0.40 | 0.40 | 0.09 | - | 16.1 | 0.20 | 0.20 |
| GPC-visco | | | | | | | | | |
| Mn | 1.88E+04 | 1.86E+04 | 2.21E+04 | 2.42E+04 | 1.79E+04 | - | 2.44E+04 | 2.32E+04 | 2.16E+04 |
| Mw | 1.48E+05 | 1.84E+05 | 1.55E+05 | 1.52E+05 | 2.49E+05 | - | 1.59E+05 | 2.59E+05 | 2.26E+05 |
| Mz | 1.70E+06 | 1.90E+06 | 2.57E+06 | 2.09E+06 | 3.48E+06 | - | 7.68E+05 | 3.49E+06 | 2.55E+06 |
| Mw/Mn | 7.88 | 9.86 | 7.03 | 6.26 | 13.9 | - | 6.52 | 11.2 | 10.5 |
| Mz/Mw | 11.5 | 10.3 | 16.6 | 13.8 | 13.9 | - | 4.82 | 13.5 | 11.3 |
| Mz/Mw-Mw/Mn | 3.58 | 0.46 | 9.6 | 7.6 | 0.05 | - | -1.70 | 2.27 | 0.80 |
| ¹ H NMR | | | | | | | | | |
| ビニル | 個/1000C | 0.26 | 0.28 | 0.27 | 0.33 | - | - | 0.26 | 0.26 |
| ビニリデン | 個/1000C | 0.07 | 0.11 | 0.10 | 0.19 | - | - | 0.11 | 0.11 |
| 2置換内部オレフィン | 個/1000C | 0.14 | 0.15 | 0.21 | 0.28 | - | - | 0.24 | 0.19 |
| 3置換内部オレフィン | 個/1000C | 0.09 | 0.16 | 0.19 | 0.79 | - | - | 0.22 | 0.18 |
| 合計 | 個/1000C | 0.56 | 0.69 | 0.75 | 1.59 | - | - | 0.83 | 0.74 |
| DSC融解曲線ピーク | | 複数 | 複数 | 複数 | 複数 | - | - | 複数 | 複数 |

[0257]

[表10]

表10

| | | B-1 | b-2 | B-3 |
|-----------------------|-------------------|----------|----------|----------|
| | | GD1588 | 2006H | SP1510 |
| 密度 | kg/m ³ | 925 | 920 | 915 |
| MFR(190°C, 2.16kg) | g/10min | 2.3 | 0.6 | 1.0 |
| MT(190°C) | g | 1.0 | 5.2 | 2.1 |
| η^* | P | 3.58E+04 | 1.10E+05 | 5.64E+04 |
| MT/ η^* | g/P | 2.82E-05 | 4.73E-05 | 3.72E-05 |
| GPC | | | | |
| log分子量 \geq 5.8の成分量 | % | 0.3 | 5.1 | 0.6 |

[0258]

[表11]

表 11

| | 実施例1 | 実施例2 | 実施例3 | 実施例4 | 実施例5 | 実施例6 | 実施例7 | 実施例8 | 実施例9 | 実施例10 | 実施例11 | 実施例12 | 比較例1 | 比較例2 |
|--|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-------|-------|-------|------|------|
| エチレン-α-オレフィン共重合体 | A-1 | A-2 | A-3 | A-4 | A-5 | A-6 | A-7 | A-8 | A-9 | A-10 | A-11 | A-12 | a-1 | |
| MFR | 7.4 | 5.0 | 6.3 | 6.5 | 5.2 | 8.8 | 4.4 | 6.4 | 4.5 | 5.1 | 11.5 | 12.2 | 11.8 | 6.5 |
| 密度 | 904 | 909 | 911 | 911 | 912 | 916 | 912 | 908 | 920 | 907 | 918 | 911 | 922 | 918 |
| 押出ラミ成形性(ダイ下温度=320°C) | | | | | | | | | | | | | | |
| ネックイン(80m/分) | 74 | 53 | 60 | 62 | 56 | 79 | 67 | 65 | 63 | 65 | 92 | 107 | 55 | 30 |
| 膜切れ速度 | >300 | 245 | 300 | >300 | 280 | >300 | 240 | 298 | 250 | 200 | >300 | >300 | >300 | >300 |
| 引取サージング | 発生なし | 発生なし | 発生なし | 発生なし | 発生なし | 発生なし | 発生なし | 発生なし | 発生なし | 発生なし | 発生なし | 発生なし | 発生なし | 発生なし |
| AL接着強度比(ダイ下温度=320°C,引取り速度=150m/min,厚み=15um,構成:PET基材/AC/評価樹脂/アルミニウム蒸着PET) | | | | | | | | | | | | | | |
| AL接着強度/LDPE AL接着強度 | 2.08 | 1.80 | 1.84 | 1.91 | 1.87 | 1.52 | 1.29 | 1.91 | 1.10 | 1.84 | 1.27 | 1.66 | 1.74 | 1.0 |
| 引裂強度/トラウザー引裂試験(ダイ下温度=320°C,引取り速度 80m/min,厚み=20um,構成:クラフト紙/評価樹脂) | | | | | | | | | | | | | | |
| 引裂強度 MD | N | 4.2 | 3.9 | 3.8 | 3.7 | 3.1 | 4.2 | 3.6 | 3.6 | 4.0 | 3.7 | 3.9 | 1.7 | 1.1 |
| 引裂強度 TD | N | 3.8 | 3.2 | 3.7 | 3.7 | 3.3 | 3.7 | 3.4 | 3.8 | 4.0 | 3.8 | 3.9 | 2.2 | 1.1 |

[0259] [表12]

表12

| | 実施例1 | 実施例2 | 実施例3 | 実施例4 | 実施例5 | 実施例6 | 実施例7 | 実施例8 | 実施例9 | 実施例10 | 実施例11 | 実施例12 | 比較例1 | 比較例2 |
|------------------|-------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|-------|-------|-------|------|------|
| | A-1 | A-2 | A-3 | A-4 | A-5 | A-6 | A-7 | A-8 | A-9 | A-10 | A-11 | A-12 | a-1 | |
| エチレン-α-オレフィン共重合体 | 7.4 | 5.0 | 6.3 | 6.5 | 5.2 | 8.8 | 4.4 | 6.4 | 4.5 | 5.1 | 11.5 | 12.2 | 11.8 | 6.5 |
| MFR | g/10分 | 909 | 911 | 911 | 912 | 916 | 912 | 908 | 920 | 907 | 918 | 911 | 922 | 918 |
| 密度 | kg/m ³ | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 |
| キャストフィルム物性 | | | | | | | | | | | | | | |
| フィルム厚み | μm | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 |
| ヘイズ | % | 15.0 | 29.9 | 14.7 | 15.5 | 27.4 | 14.8 | 15.3 | 16.0 | 19.6 | 7.7 | 6.7 | 38 | 19.9 |
| 内部ヘイズ | % | 0.4 | 0.9 | 0.3 | 0.3 | 0.6 | 0.43 | 0.41 | 0.5 | 0.44 | 0.4 | 0.4 | 1.1 | 0.4 |
| グロス 20° | % | 12 | 4 | 7.6 | 8.3 | 4.5 | 9.1 | 9.5 | 8.9 | 6 | 19 | 23 | 2 | 5 |
| 引張破壊応力 | MD | 29.7 | 29.8 | 29.0 | 30.8 | 30.1 | 31.1 | 31.2 | 28.6 | 32.9 | 27.7 | 27.8 | 21.2 | 19.5 |
| | TD | 30.3 | 28.0 | 29.0 | 30.9 | 29.2 | 28.5 | 29.3 | 26.2 | 29.4 | 26.5 | 26.2 | 19.4 | 15.8 |
| 引張破壊伸び | MD | 617 | 526 | 575 | 591 | 557 | 514 | 581 | 499 | 565 | 603 | 718 | 474 | 265 |
| | TD | 763 | 679 | 706 | 703 | 667 | 683 | 715 | 644 | 688 | 675 | 682 | 505 | 455 |
| 引張弾性率 | MD | 95 | 108 | 142 | 143 | 170 | 169 | 125 | 266 | 136 | 213 | 133 | 284 | 182 |
| | TD | 101 | 145 | 156 | 156 | 173 | 178 | 126 | 308 | 141 | 226 | 129 | 315 | 218 |
| ダートインバクト | A法 | 474 | 233 | 280 | 375 | 300 | 337 | 383 | 171 | 470 | 178 | 255 | 127 | 105 |

[0260]

請求の範囲

[請求項1] エチレンと炭素数4～10の α -オレフィンとの共重合体であって、下記要件(1)～(7)を満たすエチレン- α -オレフィン共重合体(A)。

(1) 密度が 890 kg/m^3 以上 925 kg/m^3 以下の範囲にある。

(2) 190°C における 2.16 kg 荷重でのメルトフローレート(MFR)が 3.0 g/10分 以上 15.0 g/10分 以下の範囲にある。

(3) 190°C における溶融張力[MT (g)]と、 200°C 、角速度 1.0 rad/秒 におけるせん断粘度 $[\eta^*(P)]$ との比 $[MT/\eta^*(g/P)]$ が 1.40×10^{-4} 以上 2.90×10^{-4} 以下の範囲にある。

(4) 200°C におけるゼロせん断粘度 $[\eta_0(P)]$ とGPC-粘度検出器法(GPC-VISCO)により測定された重量平均分子量(Mw)が、下記関係式(Eq-1)を満たす。

$$0.01 \times 10^{-13} \times Mw^{3.4} \leq \eta_0 \leq 4.5 \times 10^{-13} \times Mw^{3.4} \quad \dots \text{(Eq-1)}$$

(5) GPC-粘度検出器法(GPC-VISCO)により測定された数平均分子量(Mn)、重量平均分子量(Mw)及びZ平均分子量(Mz)が、下記関係式(Eq-2)を満たす。

$$-2.0 \leq Mz/Mw - Mw/Mn \leq 15 \quad \dots \text{(Eq-2)}$$

(6) $^1\text{H-NMR}$ により測定された炭素原子1000個当たりのビニル、ビニリデン、2置換内部オレフィン、3置換内部オレフィンの合計(個/1000C)が0.1以上1.0以下の範囲にある。

(7) 示差走査熱量測定(DSC)により得られた融解曲線に複数個のピークが存在する。

[請求項2] さらに下記の要件(8)を満たす請求項1に記載のエチレン- α -オ

レフィン共重合体（A）。

（8）GPC-粘度検出器法（GPC-VISCO）により測定されたZ平均分子量（ M_z ）と重量平均分子量（ M_w ）の比 M_z/M_w が4.0以上25.0以下の範囲にある。

[請求項3] さらに下記の要件（9）を満たす請求項1または2に記載のエチレン- α -オレフィン共重合体（A）。

（9）135℃デカリン中で測定した極限粘度〔 $[\eta]$ （dl/g）〕とGPC-粘度検出器法（GPC-VISCO）により測定された重量平均分子量（ M_w ）とが下記関係式（Eq-4）を満たす。

$$0.8 \times 10^{-4} \times M_w^{0.776} \leq [\eta] \leq 1.65 \times 10^{-4} \times M_w^{0.776} \quad \dots \quad (\text{Eq-4})$$

[請求項4] 請求項1～3のいずれか一項に記載のエチレン- α -オレフィン共重合体（A）および熱可塑性樹脂（ただし、前記エチレン- α -オレフィン共重合体（A）を除く。）を含む熱可塑性樹脂組成物（Y）。

[請求項5] 前記熱可塑性樹脂が、下記要件（a）～（d）を満たすエチレン- α -オレフィン共重合体（B）であり、

前記エチレン- α -オレフィン共重合体（A）の質量分率（ W_A ）が5質量%以上90質量%以下であり、前記エチレン- α -オレフィン共重合体（B）の質量分率（ W_B ）が10質量%以上95質量%以下である（ただし、 W_A と W_B との合計を100質量%とする。）エチレン系樹脂組成物（Z）である、請求項4に記載の熱可塑性樹脂組成物（Y）。

（a）密度が890kg/m³以上930kg/m³以下の範囲にある。

（b）190℃における2.16kg荷重でのメルトフローレート（MFR）が0.1g/10分以上20g/10分以下の範囲にある。

（c）190℃における溶融張力〔MT（g）〕と、200℃、角速度1.0rad/秒におけるせん断粘度〔 η^* （P）〕との比〔MT

／ η^* (g/P)] が 1.0×10^{-6} 以上 1.0×10^{-4} 以下の範囲にある。

(d) GPC測定により得られた分子量分布曲線におけるLog分子量が5.8以上の成分量(%)が、0.01%以上5.0%以下の範囲にある。

- [請求項6] 請求項1～3のいずれか一項に記載のエチレン- α -オレフィン共重合体(A)あるいは請求項4または5に記載の熱可塑性樹脂組成物(Y)を含むフィルム。
- [請求項7] 請求項1～3のいずれか一項に記載のエチレン- α -オレフィン共重合体(A)を含む、請求項6に記載のフィルム。
- [請求項8] 請求項4に記載の熱可塑性樹脂組成物(Y)を含む、請求項6に記載のフィルム。
- [請求項9] 請求項5に記載の熱可塑性樹脂組成物(Y)を含む、請求項6に記載のフィルム。
- [請求項10] 請求項1～3のいずれか一項に記載のエチレン- α -オレフィン共重合体(A)あるいは請求項4または5に記載の熱可塑性樹脂組成物(Y)を含む層を有する積層体。
- [請求項11] さらに基材層を有する請求項10に記載の積層体。
- [請求項12] さらにバリア層を有する請求項11に記載の積層体。
- [請求項13] 請求項1～3のいずれか一項に記載のエチレン- α -オレフィン共重合体(A)を含む層を有する、請求項10～12のいずれか一項に記載の積層体。
- [請求項14] 請求項4に記載の熱可塑性樹脂組成物(Y)を含む層を有する、請求項10～12のいずれか一項に記載の積層体。
- [請求項15] 請求項5に記載の熱可塑性樹脂組成物(Y)を含む層を有する、請求項10～12のいずれか一項に記載の積層体。
- [請求項16] 請求項1～3のいずれか一項に記載のエチレン- α -オレフィン共重合体(A)あるいは請求項4または5に記載の熱可塑性樹脂組成物(

Y) を、基材層とバリア層との間に押出ラミネートする、積層体の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/015846

| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER | | |
|--|---|---|
| <i>B32B 27/32</i> (2006.01)i; <i>C08F 210/02</i> (2006.01)i; <i>C08F 210/16</i> (2006.01)i; <i>C08L 23/08</i> (2006.01)i FI: C08F210/02; B32B27/32 103; B32B27/32 Z; C08F210/16; C08L23/08 | | |
| 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) C08F210; C08L23 | | |
| 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. |
| Y A | JP 2019-59933 A (MITSUI CHEMICALS INC) 18 April 2019 (2019-04-18) claims, paragraph [0175], example 13 | 1-4, 6-8, 10-16 5, 9 |
| Y A | JP 2019-59723 A (MITSUI CHEMICALS INC) 18 April 2019 (2019-04-18) claims, paragraph [0182], example 4 | 1-4, 6-8, 10-16 5, 9 |
| Y | JP 11-222505 A (TOSOH AKZO KK) 17 August 1999 (1999-08-17) paragraph [0003] | 1-4, 6-8, 10-16 |
| Y | JP 2009-144148 A (MITSUI CHEMICALS INC) 02 July 2009 (2009-07-02) paragraphs [0004]-[0006] | 1-4, 6-8, 10-16 |
| Y | JP 63-37149 A (EXXON CHEMICAL PATENTS INC) 17 February 1988 (1988-02-17) p. 2 | 1-4, 6-8, 10-16 |
| Y | JP 10-506952 A (BOREALIS A/S) 07 July 1998 (1998-07-07) p. 5, lines 1-3 | 1-4, 6-8, 10-16 |
| <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 13 June 2022 | | Date of mailing of the international search report 28 June 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

International application No.

PCT/JP2022/015846

| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
|--|---|-----------------------|
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| A | JP 2015-127431 A (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) 09 July 2015 (2015-07-09) entire text | 1-16 |
| | | |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/015846

| Patent document cited in search report | | | Publication date (day/month/year) | Patent family member(s) | Publication date (day/month/year) |
|--|-------------|---|-----------------------------------|--|-----------------------------------|
| JP | 2019-59933 | A | 18 April 2019 | (Family: none) | |
| JP | 2019-59723 | A | 18 April 2019 | (Family: none) | |
| JP | 11-222505 | A | 17 August 1999 | (Family: none) | |
| JP | 2009-144148 | A | 02 July 2009 | US 2010/0292421 A1 paragraphs [0004]-[0006] | |
| | | | | WO 2009/066689 A1 | |
| | | | | EP 2218725 A1 | |
| | | | | KR 10-2010-0076056 A | |
| | | | | CN 101868471 A | |
| JP | 63-37149 | A | 17 February 1988 | US 4722971 A column 1, lines 9-36 | |
| | | | | EP 227206 A1 | |
| | | | | KR 10-1987-0002190 A | |
| JP | 10-506952 | A | 07 July 1998 | US 6300420 B1 column 1, lines 40-44 | |
| | | | | WO 1996/011216 A1 | |
| | | | | EP 785954 A1 | |
| | | | | CN 1163621 A | |
| JP | 2015-127431 | A | 09 July 2015 | WO 2012/002555 A1 | |
| | | | | CN 102958961 A | |

| <p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>B32B 27/32(2006.01)i; C08F 210/02(2006.01)i; C08F 210/16(2006.01)i; C08L 23/08(2006.01)i FI: C08F210/02; B32B27/32 103; B32B27/32 Z; C08F210/16; C08L23/08</p> | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|--|---|-----------------------------|-----------------|-----------------------------------|----------------|--------------|---|-----------------------------|-------------|---|-----------------------------|---|---|-----------------|---|---|-----------------|---|--|-----------------|---|--|-----------------|--------------|---|---------------------------------|---|--|---|---|-------------------|---------------------------|--|--|--|
| <p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>C08F210; C08L23</p> <p>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</p> <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> <p>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）</p> | | | 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 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| <p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y A</td> <td>JP 2019-59933 A（三井化学株式会社）18.04.2019（2019 - 04 - 18） 特許請求の範囲、[0175]、実施例 1 3</td> <td>1-4, 6-8, 10-16 5, 9</td> </tr> <tr> <td>Y A</td> <td>JP 2019-59723 A（三井化学株式会社）18.04.2019（2019 - 04 - 18） 特許請求の範囲、[0182]、実施例 4</td> <td>1-4, 6-8, 10-16 5, 9</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 11-222505 A（東ソー・アクゾ株式会社）17.08.1999（1999 - 08 - 17） [0003]</td> <td>1-4, 6-8, 10-16</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2009-144148 A（三井化学株式会社）02.07.2009（2009 - 07 - 02） [0004]-[0006]</td> <td>1-4, 6-8, 10-16</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 63-37149 A（エクソン・ケミカル・パテント・インク）17.02.1988（1988 - 02 - 17） 2 頁</td> <td>1-4, 6-8, 10-16</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 10-506952 A（ボレアリス エイ/エス）07.07.1998（1998 - 07 - 07） 5 頁 1 - 3 行</td> <td>1-4, 6-8, 10-16</td> </tr> </tbody> </table> <p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p> <table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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）</td> <td>“&” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td></td> </tr> </table> | | | 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 | Y A | JP 2019-59933 A（三井化学株式会社）18.04.2019（2019 - 04 - 18） 特許請求の範囲、[0175]、実施例 1 3 | 1-4, 6-8, 10-16 5, 9 | Y A | JP 2019-59723 A（三井化学株式会社）18.04.2019（2019 - 04 - 18） 特許請求の範囲、[0182]、実施例 4 | 1-4, 6-8, 10-16 5, 9 | Y | JP 11-222505 A（東ソー・アクゾ株式会社）17.08.1999（1999 - 08 - 17） [0003] | 1-4, 6-8, 10-16 | Y | JP 2009-144148 A（三井化学株式会社）02.07.2009（2009 - 07 - 02） [0004]-[0006] | 1-4, 6-8, 10-16 | Y | JP 63-37149 A（エクソン・ケミカル・パテント・インク）17.02.1988（1988 - 02 - 17） 2 頁 | 1-4, 6-8, 10-16 | Y | JP 10-506952 A（ボレアリス エイ/エス）07.07.1998（1998 - 07 - 07） 5 頁 1 - 3 行 | 1-4, 6-8, 10-16 | * 引用文献のカテゴリー | “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 | “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの | “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 | “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 | “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 | “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） | “&” 同一パテントファミリー文献 | “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 | |
| 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 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Y A | JP 2019-59933 A（三井化学株式会社）18.04.2019（2019 - 04 - 18） 特許請求の範囲、[0175]、実施例 1 3 | 1-4, 6-8, 10-16 5, 9 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Y A | JP 2019-59723 A（三井化学株式会社）18.04.2019（2019 - 04 - 18） 特許請求の範囲、[0182]、実施例 4 | 1-4, 6-8, 10-16 5, 9 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Y | JP 11-222505 A（東ソー・アクゾ株式会社）17.08.1999（1999 - 08 - 17） [0003] | 1-4, 6-8, 10-16 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Y | JP 2009-144148 A（三井化学株式会社）02.07.2009（2009 - 07 - 02） [0004]-[0006] | 1-4, 6-8, 10-16 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Y | JP 63-37149 A（エクソン・ケミカル・パテント・インク）17.02.1988（1988 - 02 - 17） 2 頁 | 1-4, 6-8, 10-16 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Y | JP 10-506952 A（ボレアリス エイ/エス）07.07.1998（1998 - 07 - 07） 5 頁 1 - 3 行 | 1-4, 6-8, 10-16 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| * 引用文献のカテゴリー | “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 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの | “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 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| “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 | “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 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| “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） | “&” 同一パテントファミリー文献 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| “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 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| <p>国際調査を完了した日</p> <p>13.06.2022</p> | <p>国際調査報告の発送日</p> <p>28.06.2022</p> | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| <p>名称及びあて先</p> <p>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</p> | <p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>渡辺 陽子 4J 9279</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3457</p> | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

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/JP2022/015846

| 引用文献 | 公表日 | パテントファミリー文献 | 公表日 |
|------------------|------------|---|-----|
| JP 2019-59933 A | 18.04.2019 | (ファミリーなし) | |
| JP 2019-59723 A | 18.04.2019 | (ファミリーなし) | |
| JP 11-222505 A | 17.08.1999 | (ファミリーなし) | |
| JP 2009-144148 A | 02.07.2009 | US 2010/0292421 A1 [0004]-[0006] WO 2009/066689 A1 EP 2218725 A1 KR 10-2010-0076056 A CN 101868471 A | |
| JP 63-37149 A | 17.02.1988 | US 4722971 A columnl lines9-36 EP 227206 A1 KR 10-1987-0002190 A | |
| JP 10-506952 A | 07.07.1998 | US 6300420 B1 columnl lines40-44 WO 1996/011216 A1 EP 785954 A1 CN 1163621 A | |
| JP 2015-127431 A | 09.07.2015 | WO 2012/002555 A1 CN 102958961 A | |