

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7603162号
(P7603162)

(45)発行日 令和6年12月19日(2024.12.19)

(24)登録日 令和6年12月11日(2024.12.11)

(51)国際特許分類

F I

C 0 8 F 10/00 (2006.01)

C 0 8 F 10/00

C 0 8 F 4/64 (2006.01)

C 0 8 F 4/64

C 0 8 F 4/6592(2006.01)

C 0 8 F 4/6592

C 0 8 F 210/16 (2006.01)

C 0 8 F 210/16

請求項の数 11 (全22頁)

(21)出願番号	特願2023-534615(P2023-534615)	(73)特許権者	520161344
(86)(22)出願日	令和3年12月2日(2021.12.2)		ハンファ ソリューションズ コーポレー
(65)公表番号	特表2023-553886(P2023-553886		ション
	A)		大韓民国 0 4 5 4 1 ソウル チュン－グ
(43)公表日	令和5年12月26日(2023.12.26)		チョンギョチョン－ロ (ジャンギョ－
(86)国際出願番号	PCT/KR2021/018076		ドン) 8 6
(87)国際公開番号	WO2022/124694	(74)代理人	100106002
(87)国際公開日	令和4年6月16日(2022.6.16)		弁理士 正林 真之
審査請求日	令和5年6月15日(2023.6.15)	(74)代理人	100120891
(31)優先権主張番号	10-2020-0170312		弁理士 林 一好
(32)優先日	令和2年12月8日(2020.12.8)	(72)発明者	ジョ ジソン
(33)優先権主張国・地域又は機関	韓国(KR)		大韓民国 デジョン 3 4 1 2 8 ユソ
			－グ ガジヨン－ロ 7 6 ハンファ ソリ
			ューションズ アールアンドディー セン
			ター
			最終頁に続く

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

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記化学式1－1および1－2で表される少なくとも1種の第1遷移金属化合物と、下記化学式2－1、2－2および3－1で表される少なくとも1つを含む少なくとも1種の第2遷移金属化合物とを含むハイブリッド触媒の存在下で、オレフィン系単量体を重合してオレフィン系重合体を得るステップを含み、

前記オレフィン系重合体は、(1)密度が0.9～0.95g/cm³であり、(2)190℃で2.16kgの荷重で測定される溶融指数(I_{2.16})が0.1～5.0g/10分であり、(3)190℃で、21.6kgの荷重で測定される溶融指数(I_{21.6})と、2.16kgの荷重で測定される溶融指数(I_{2.16})との比(melt flow ratio; MFR)が20以上であり、(4)下記数式1で定義されるシアシニングインデックス(shear thinning index)が8～15であり、(5)押出量5.8～5.9kg/hrでの押出負荷(torque)が270Nm以下であるオレフィン系重合体であって、それより製造されるフィルムは、厚さ50μmを基準として700g以上の落下衝撃強度(Bタイプ)を有する、オレフィン系重合体の製造方法。

【数式1】

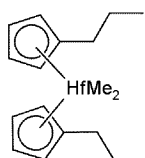
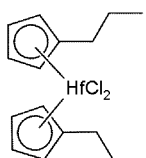
シアシニングインデックス=η₀/η₅₀₀

式中、η₀およびη₅₀₀は、それぞれ周波数0.1rad/sおよび500rad/sでの複素粘度である。

【化 1】

[化学式 1-1]

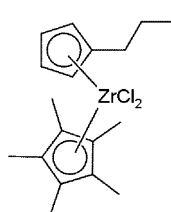
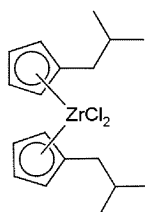
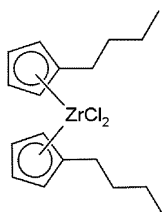
[化学式 1-2]



[化学式 2-1]

[化学式 2-2]

[化学式 3-1]



前記化学式中、Me はメチル基である。

【請求項 2】

(1) 密度が $0.915 \sim 0.945 \text{ g/cm}^3$ であり、(2) 190°C で 2.16 kg の荷重で測定される溶融指数 ($I_{2.16}$) が $0.1 \sim 5.0 \text{ g/10分}$ であり、(3) 190°C で、 21.6 kg の荷重で測定される溶融指数 ($I_{21.6}$) と、 2.16 kg の荷重で測定される溶融指数 ($I_{2.16}$) との比 (melt flow ratio; MFR) が 20 以上であり、(4) 数式 1 で定義されるシアシニングインデックス (shear thinning index) が $9 \sim 15$ であり、(5) 押出量 $5.8 \sim 5.9 \text{ kg/hr}$ での押出負荷 (torque) が 260 Nm 以下である、請求項 1 に記載のオレフィン系重合体の製造方法。

【請求項 3】

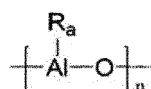
第 1 遷移金属化合物に対する第 2 遷移金属化合物のモル比が $100:1 \sim 1:100$ の範囲である、請求項 1 に記載のオレフィン系重合体の製造方法。

【請求項 4】

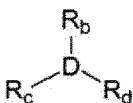
前記触媒は、下記化学式 4 で表される化合物、化学式 5 で表される化合物、および化学式 6 で表される化合物からなる群から選択される少なくとも 1 種の助触媒化合物を含む、請求項 1 に記載のオレフィン系重合体の製造方法。

【化 3】

[化学式 4]



[化学式 5]



[化学式 6]

$[L-H]^+ [Z(A)_4]^-$ または $[L]^+ [Z(A)_4]^-$

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

10

20

30

40

50

前記化学式 5 中、D は、アルミニウム (Al) またはボロン (B) であり、R_b、R_c、および R_d は、それぞれ独立して、ハロゲン原子、C₁–20 炭化水素基、ハロゲンで置換された C₁–20 炭化水素基、または C₁–20 アルコキシ基であり、

前記化学式 6 中、L は、中性またはカチオン性ルイス塩基であり、[L–H]⁺ および [L]⁺ は、ブレンステッド酸であり、Z は、13 族元素であり、A は、それぞれ独立して、置換もしくは非置換の C₆–20 アリール基であるか、または置換もしくは非置換の C₁–20 アルキル基である。

【請求項 5】

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

【請求項 6】

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

【請求項 7】

前記担体に担持されるハイブリッド遷移金属化合物の総量が担体 1 g を基準として 0.001~1 mmol e であり、前記担体に担持される助触媒化合物の総量が担体 1 g を基準として 2~15 mmol e である、請求項 5 に記載のオレフィン系重合体の製造方法。

【請求項 8】

オレフィン系単量体とオレフィン系共単量体との共重合体である、請求項 1 に記載のオレフィン系重合体の製造方法。

【請求項 9】

前記オレフィン系単量体がエチレンであり、前記オレフィン系共単量体がプロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、および 1-ヘキサデセンからなる群から選択される 1 つ以上である、請求項 8 に記載のオレフィン系重合体の製造方法。

【請求項 10】

前記オレフィン系単量体がエチレンであり、前記オレフィン系共単量体が 1-ヘキセンである、直鎖状低密度ポリエチレンである、請求項 9 に記載のオレフィン系重合体の製造方法。

【請求項 11】

前記オレフィン系単量体の重合は、気相重合により行われる、請求項 1 に記載のオレフィン系重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

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

【背景技術】

【0002】

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

【0003】

オレフィンを重合するために用いられる他の触媒であるチーグラ-ナッタ (Ziegler-Natta) 触媒は、活性点である金属成分が不活性の固体表面に分散し、活性

10

20

30

40

50

点の性質が均一でないのに対し、メタロセン触媒は、一定の構造を有する1つの化合物であるため、全ての活性点が同一の重合特性を有する単一活性点触媒 (single-site catalyst) として知られている。このようなメタロセン触媒により重合された高分子は、分子量分布が狭く、共単量体の分布が均一であり、チーグラー・ナッタ触媒に比べて共重合活性度が高い。

【0004】

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

10

【0005】

ところが、メタロセン触媒により製造される直鎖状低密度ポリエチレンは、狭い分子量分布により加工性に劣る傾向がある。

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

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

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

【0007】

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

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

30

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明の一実施形態によると、(1) 密度が $0.9 \sim 0.95 \text{ g/cm}^3$ であり、(2) 190°C で 2.16 kg の荷重で測定される溶融指数 ($I_{2.16}$) が $0.1 \sim 5.0 \text{ g/10分}$ であり、(3) 190°C で、 21.6 kg の荷重で測定される溶融指数 ($I_{21.6}$) と、 2.16 kg の荷重で測定される溶融指数 ($I_{2.16}$) との比 (melt flow ratio; MFR) が20以上であり、(4) 下記数式1で定義されるシアシニングインデックス (shear thinning index) が $8 \sim 15$ であり、(5) 押出量 $5.8 \sim 5.9 \text{ kg/hr}$ での押出負荷 (torque) が 270 Nm 以下であるオレフィン系重合体であって、それより製造されるフィルムは、厚さ $50 \mu\text{m}$ を基準として 700 g 以上、好ましくは $700 \sim 2,000 \text{ g}$ の落下衝撃強度 (Bタイプ) を有する、オレフィン系重合体が提供される。

40

【0009】

〔数式1〕

$$\text{シアシニングインデックス} = \eta_0 / \eta_{500}$$

【0010】

式中、 η_0 および η_{500} は、それぞれ周波数 0.1 rad/s および 500 rad/s での複素粘度である。

【0011】

50

本発明の具体例において、オレフィン系重合体は、(1) 密度が $0.915 \sim 0.945 \text{ g/cm}^3$ であり、(2) 190°C で 2.16 kg の荷重で測定される溶融指数 ($I_{2.16}$) が $0.1 \sim 5.0 \text{ g/10分}$ であり、(3) 190°C で、 21.6 kg の荷重で測定される溶融指数 ($I_{21.6}$) と、 2.16 kg の荷重で測定される溶融指数 ($I_{2.16}$) との比 (melt flow ratio; MFR) が 20 以上であり、(4) 数式 1 で定義されるシアシニングインデックス (shear thinning index) が $9 \sim 15$ であり、(5) 押出量 $5.8 \sim 5.9 \text{ kg/hr}$ での押出負荷 (torque) が 260 Nm 以下であるオレフィン系重合体であって、それより製造されるフィルムは、厚さ $50 \mu\text{m}$ を基準として 700 g 以上の落下衝撃強度 (Bタイプ) を有してもよい。

【0012】

本発明の好ましい具体例において、オレフィン系重合体は、(1) オレフィン系重合体の密度が $0.915 \sim 0.942 \text{ g/cm}^3$ であり、(2) 190°C で 2.16 kg の荷重で測定される溶融指数が $0.5 \sim 3.5 \text{ g/10分}$ であり、(3) MFR が $20 \sim 50$ であり、(4) 数式 1 で定義されるシアシニングインデックスが $9 \sim 12$ であり、(5) 押出量 $5.8 \sim 5.9 \text{ kg/hr}$ での押出負荷が $200 \sim 255 \text{ Nm}$ であってもよい。

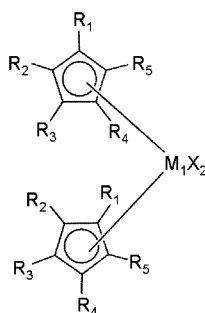
【0013】

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

【0014】

【化 1】

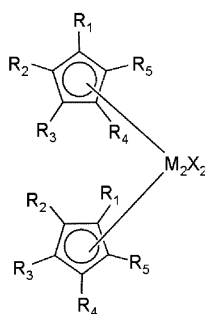
[化学式 1]



【0015】

【化 2】

[化学式 2]



【0016】

10

20

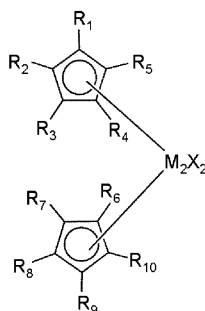
30

40

50

【化 3】

[化学式 3]



10

【0017】

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

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

$R_1 \sim R_{10}$ は、それぞれ独立して、水素、置換もしくは非置換の C_{1-20} アルキル、置換もしくは非置換の C_{2-20} アルケニル、置換もしくは非置換の C_{6-20} アリール、置換もしくは非置換の C_{1-20} アルキル C_{6-20} アリール、置換もしくは非置換の C_{6-20} アリール C_{1-20} アルキル、置換もしくは非置換の C_{1-20} ヘテロアルキル、置換もしくは非置換の C_{3-20} ヘテロアリール、置換もしくは非置換の C_{1-20} アルキルアミド、置換もしくは非置換の C_{6-20} アリールアミド、置換もしくは非置換の C_{1-20} アルキリデン、または置換もしくは非置換の C_{1-20} シリルであり、 $R_1 \sim R_{10}$ は、それぞれ独立して、隣接する基が連結され、置換もしくは非置換の飽和もしくは不飽和の C_{4-20} 環を形成してもよい。

20

【0018】

本発明の具体例において、 M_1 および M_2 は、互いに異なり、それぞれジルコニウムまたはハフニウムであり、X は、それぞれハロゲンまたは C_{1-20} アルキルであり、 $R_1 \sim R_{10}$ は、それぞれ水素、置換もしくは非置換の C_{1-20} アルキル、置換もしくは非置換の C_{1-20} アルケニル、または置換もしくは非置換の C_{6-20} アリールであってもよい。

30

本発明の好ましい具体例において、 M_1 がハフニウムであり、 M_2 がジルコニウムであり、X が塩素またはメチルであってもよい。

【0019】

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

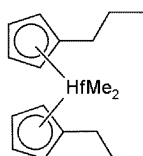
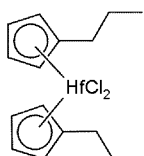
40

【0020】

【化 4】

[化学式 1-1]

[化学式 1-2]



50

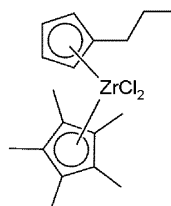
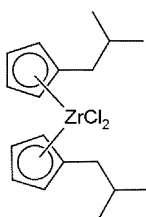
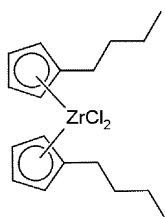
【0021】

【化5】

[化学式2-1]

[化学式2-2]

[化学式3-1]



10

前記化学式中、Meはメチル基である。

【0022】

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

【0023】

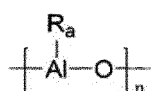
本発明の具体例において、前記触媒は、下記化学式4で表される化合物、化学式5で表される化合物、および化学式6で表される化合物からなる群から選択される少なくとも1種の助触媒を含んでもよい。

20

【0024】

【化6】

[化学式4]

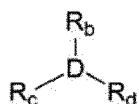


【0025】

【化7】

30

[化学式5]



【0026】

[化学式6]

$$[L-H]^+ [Z(A)_4]^- \text{ または } [L]^+ [Z(A)_4]^-$$

【0027】

40

前記化学式4中、nは、2以上の整数であり、R_aは、ハロゲン原子、C₁–20炭化水素基、またはハロゲンで置換されたC₁–20炭化水素基であり、

前記化学式5中、Dは、アルミニウム(Al)またはボロン(B)であり、R_b、R_c、およびR_dは、それぞれ独立して、ハロゲン原子、C₁–20炭化水素基、ハロゲンで置換されたC₁–20炭化水素基、またはC₁–20アルコキシ基であり、

前記化学式6中、Lは、中性またはカチオン性ルイス塩基であり、[L-H]⁺および[L]⁺は、ブレンステッド酸であり、Zは、13族元素であり、Aは、それぞれ独立して、置換もしくは非置換のC₆–20アリール基であるか、または置換もしくは非置換のC₁–20アルキル基である。

【0028】

50

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

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

【0029】

ここで、担体に担持されるハイブリッド遷移金属化合物の総量が担体1gを基準として0.001~1mmoleであり、担体に担持される助触媒化合物の総量が担体1gを基準として2~15mmoleである。

【0030】

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

【0031】

本発明の一実施形態によると、前記化学式1で表される少なくとも1種の第1遷移金属化合物と、前記化学式2で表される化合物および前記化学式3で表される化合物の中から選択される少なくとも1種の第2遷移金属化合物とを含むハイブリッド触媒の存在下で、オレフィン系単量体を重合してオレフィン系重合体を得るステップを含み、オレフィン系重合体の(1)密度が0.9~0.95g/cm³、好ましくは0.91~0.945g/cm³であり、(2)190℃で2.16kgの荷重で測定される溶融指数(I_{2.16})が0.1~5.0g/10分、好ましくは0.3~4.0g/10分であり、(3)190℃で、21.6kgの荷重で測定される溶融指数(I_{21.6})と、2.16kgの荷重で測定される溶融指数(I_{2.16})との比(melt flow ratio; MFR)が20以上、好ましくは22以上であり、(4)前記数式1で定義されるシアニングインデックス(shear thinning index)が8~15、好ましくは9~15であり、(5)押出量5.8~5.9kg/hrでの押出負荷(torque)が270Nm以下、好ましくは260Nm以下であるオレフィン系重合体であって、それより製造されるフィルムは、厚さ50μmを基準として700g以上、好ましくは700~2,000gの落下衝撃強度(Bタイプ)を有する、オレフィン系重合体の製造方法が提供される。

【0032】

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

【発明の効果】

【0033】

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

【図面の簡単な説明】

【0034】

【図1】実施例1と2および比較例1のオレフィン系重合体の周波数による複素粘度を示したグラフである。

【図2】実施例1と2および比較例1のオレフィン系重合体の押出量による押出負荷(torque)を示したグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0035】

以下、本発明についてより詳細に説明する。

オレフィン系重合体

本発明の一実施形態によると、(1) 密度が $0.9 \sim 0.95 \text{ g/cm}^3$ であり、(2) 190°C で 2.16 kg の荷重で測定される溶融指数 ($I_{2.16}$) が $0.1 \sim 5.0 \text{ g/10分}$ であり、(3) 190°C で、 21.6 kg の荷重で測定される溶融指数 ($I_{21.6}$) と、 2.16 kg の荷重で測定される溶融指数 ($I_{2.16}$) との比 (melt flow ratio; MFR) が 20 以上であり、(4) 下記数式 1 で定義されるシアシニングインデックス (shear thinning index) が $8 \sim 15$ であり、(5) 押出量 $5.8 \sim 5.9 \text{ kg/hr}$ での押出負荷 (torque) が 270 Nm 以下であるオレフィン系重合体であって、それより製造されるフィルムは、厚さ $50 \mu\text{m}$ を基準として 700 g 以上、好ましくは $700 \sim 2,000 \text{ g}$ の落下衝撃強度 (Bタイプ) を有する、オレフィン系重合体が提供される。

10

【0036】

本発明の具体例において、オレフィン系重合体は、(1) 密度が $0.915 \sim 0.945 \text{ g/cm}^3$ であり、(2) 190°C で 2.16 kg の荷重で測定される溶融指数 ($I_{2.16}$) が $0.1 \sim 5.0 \text{ g/10分}$ であり、(3) 190°C で、 21.6 kg の荷重で測定される溶融指数 ($I_{21.6}$) と、 2.16 kg の荷重で測定される溶融指数 ($I_{2.16}$) との比 (melt flow ratio; MFR) が 20 以上であり、(4) 数式 1 で定義されるシアシニングインデックス (shear thinning index) が $9 \sim 15$ であり、(5) 押出量 $5.8 \sim 5.9 \text{ kg/hr}$ での押出負荷 (torque) が 260 Nm 以下であるオレフィン系重合体であって、それより製造されるフィルムは、厚さ $50 \mu\text{m}$ を基準として 700 g 以上の落下衝撃強度 (Bタイプ) を有してもよい。

20

【0037】

本発明の好ましい具体例において、オレフィン系重合体は、(1) オレフィン系重合体の密度が $0.915 \sim 0.942 \text{ g/cm}^3$ であり、(2) 190°C で 2.16 kg の荷重で測定される溶融指数が $0.5 \sim 3.5 \text{ g/10分}$ であり、(3) MFR が $20 \sim 50$ であり、(4) 数式 1 で定義されるシアシニングインデックスが $9 \sim 12$ であり、(5) 押出量 $5.8 \sim 5.9 \text{ kg/hr}$ での押出負荷が $200 \sim 255 \text{ Nm}$ であってもよい。

【0038】

本発明の具体例において、オレフィン系重合体は、密度が $0.9 \sim 0.95 \text{ g/cm}^3$ である。好ましくは、オレフィン系重合体の密度が $0.91 \sim 0.945 \text{ g/cm}^3$ 、 $0.915 \sim 0.945 \text{ g/cm}^3$ 、 $0.91 \sim 0.93 \text{ g/cm}^3$ 、 $0.915 \sim 0.942 \text{ g/cm}^3$ 、または $0.915 \sim 0.925 \text{ g/cm}^3$ であってもよい。

30

【0039】

本発明の具体例において、オレフィン系重合体は、 190°C で 2.16 kg の荷重で測定される溶融指数 ($I_{2.16}$) が $0.1 \sim 5.0 \text{ g/10分}$ である。好ましくは、 190°C で 2.16 kg の荷重で測定されるオレフィン系重合体の溶融指数が $0.3 \sim 4.0 \text{ g/10分}$ 、 $0.5 \sim 3.5 \text{ g/10分}$ 、または $0.5 \sim 3.0 \text{ g/10分}$ であってもよい。

【0040】

本発明の具体例において、オレフィン系重合体は、 190°C で、 21.6 kg の荷重で測定される溶融指数 ($I_{21.6}$) と、 2.16 kg の荷重で測定される溶融指数 ($I_{2.16}$) との比 (melt flow ratio; MFR) が 20 以上である。好ましくは、オレフィン系重合体の MFR が 22 以上または $20 \sim 50$ であってもよい。

40

【0041】

本発明の具体例において、オレフィン系重合体は、下記数式 1 で定義されるシアシニングインデックス (shear thinning index) が $8 \sim 15$ である。好ましくは、オレフィン系重合体のシアシニングインデックスが $9 \sim 15$ または $9 \sim 12$ であってもよい。

【0042】

[数式 1]

$$\text{シアシニングインデックス} = \eta_{0.5} / \eta_{500}$$

50

【0043】

式中、 η_0 および η_{500} は、それぞれ周波数 0.1 rad/s および 500 rad/s での複素粘度である。

【0044】

高分子は、熔融状態で完全な弾性の物質と粘性の液体の中間程度の性質を有し、それを粘弾性 (viscoelasticity) という。すなわち、高分子は、熔融状態で剪断応力を受けると、変形が剪断応力に比例せず、また、剪断応力に応じて粘性が変わる特性がある。このような特性は、高分子が巨大な分子サイズと複雑な分子間構造を有することに起因するものと理解される。

【0045】

特に、高分子を用いて成形品を製造する場合、シアシニング (shear thinning) 現象が重要に考慮される。シアシニング現象とは、剪断速度 (shear rate) が増加するにつれて高分子の粘性が減少する現象を意味し、このようなシアシニング特性は、高分子の成形方法に大きな影響を及ぼす。

【0046】

シアシニングインデックスが大きいほど、低い周波数において複素粘度が高く、高い周波数において複素粘度が低いため、重合体の物性および加工性に優れることができる。

【0047】

本発明の具体例において、オレフィン系重合体は、押出量 $5.8 \sim 5.9 \text{ kg/hr}$ での押出負荷 (torque) が 270 Nm 以下である。好ましくは、押出量 $5.8 \sim 5.9 \text{ kg/hr}$ でのオレフィン系重合体の押出負荷 (torque) が 260 Nm 以下または $200 \sim 255 \text{ Nm}$ である。

【0048】

本発明の具体例において、オレフィン系重合体から製造されるフィルムは、厚さ $50 \mu\text{m}$ を基準として 700 g 以上の落下衝撃強度を有する。好ましくは、オレフィン系重合体から製造されるフィルムは、厚さ $50 \mu\text{m}$ を基準として $700 \sim 2,000 \text{ g}$ の落下衝撃強度を有してもよい。

【0049】

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

【0050】

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

【0051】

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

【0052】

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

【0053】

10

20

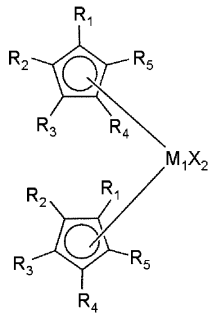
30

40

50

【化 8】

[化学式 1]

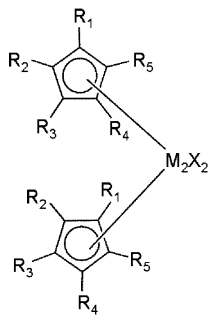


10

【 0 0 5 4】

【化 9】

[化学式 2]

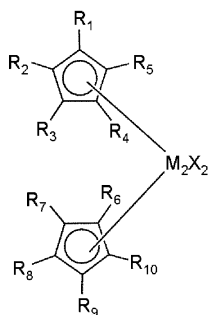


20

【 0 0 5 5】

【化 1 0】

[化学式 3]



30

40

【 0 0 5 6】

前記化学式 1～化学式 3 中、 M_1 および M_2 は、互いに異なり、それぞれ独立して、チタン (Ti)、ジルコニウム (Zr)、またはハフニウム (Hf) である。具体的に、 M_1 および M_2 は、互いに異なり、それぞれジルコニウムまたはハフニウムであってもよい。好ましくは、 M_1 がハフニウムであり、 M_2 がジルコニウムであってもよい。

【 0 0 5 7】

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

50

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

【0058】

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

【0059】

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

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

【0060】

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

【0061】

【化11】

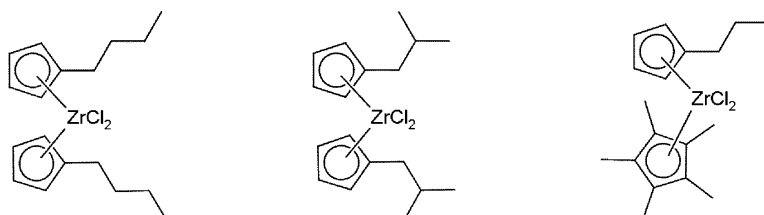
[化学式1-1] [化学式1-2]



【0062】

【化12】

[化学式2-1] [化学式2-2] [化学式3-1]



前記化学式中、Meはメチル基である。

【0063】

本発明の具体例において、第1遷移金属化合物に対する第2遷移金属化合物のモル比が100:1～1:100の範囲である。好ましくは、第1遷移金属化合物に対する第2遷移金属化合物のモル比が50:1～1:50の範囲である。好ましくは、第1遷移金属化合物に対する第2遷移金属化合物のモル比が10:1～1:10の範囲である。

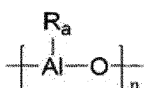
【0064】

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

【0065】

【化13】

[化学式4]



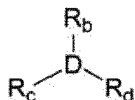
【0066】

前記化学式4中、nは、2以上の整数であり、R_aは、ハロゲン原子、C₁–20炭化水素、またはハロゲンで置換されたC₁–20炭化水素であってもよい。具体的に、R_aは、メチル、エチル、n-ブチル、またはイソブチルであってもよい。

【0067】

【化14】

[化学式5]

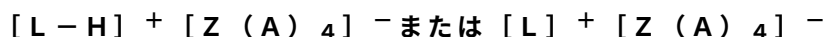


【0068】

前記化学式5中、Dは、アルミニウム(Al)またはボロン(B)であり、R_b、R_c、およびR_dは、それぞれ独立して、ハロゲン原子、C₁–20炭化水素基、ハロゲンで置換されたC₁–20炭化水素基、またはC₁–20アルコキシ基である。具体的に、Dがアルミニウム(Al)である際、R_b、R_c、およびR_dは、それぞれ独立して、メチルまたはイソブチルであってもよく、Dがボロン(B)である際、R_b、R_c、およびR_dは、それぞれペンタフルオロフェニルであってもよい。

【0069】

[化学式6]



【0070】

前記化学式6中、Lは、中性またはカチオン性ルイス塩基であり、[L–H]⁺および[L]⁺は、ブレンステッド酸であり、Zは、13族元素であり、Aは、それぞれ独立して、置換もしくは非置換のC₆–20アリール基であるか、または置換もしくは非置換のC₁–20アルキル基である。具体的に、[L–H]⁺は、ジメチルアニリニウムカチオンであってもよく、[Z(A)₄][–]は、[B(C₆F₅)₄][–]であってもよく、[L]⁺は、[(C₆H₅)₃C]⁺であってもよい。

【0071】

具体的に、前記化学式4で表される化合物の例としては、メチルアルミノキサン、エチルアルミノキサン、イソブチルアルミノキサン、ブチルアルミノキサンなどが挙げられ、メチルアルミノキサンが好ましいが、これらに限定されるものではない。

【0072】

10

20

30

40

50

前記化学式 5 で表される化合物の例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリブチルアルミニウム、ジメチルクロロアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリ-*s*-ブチルアルミニウム、トリシクロペンチルアルミニウム、トリペンチルアルミニウム、トリイソペンチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、エチルジメチルアルミニウム、メチルジエチルアルミニウム、トリフェニルアルミニウム、トリ-*p*-トリルアルミニウム、ジメチルアルミニウムメトキシド、ジメチルアルミニウムエトキシド、トリメチルボロン、トリエチルボロン、トリイソブチルボロン、トリプロピルボロン、トリブチルボロンなどが挙げられ、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、およびトリイソブチルアルミニウムが好ましいが、これらに限定されるものではない。

10

【0073】

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

20

30

【0074】

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

40

【0075】

この際、担体は、表面にヒドロキシ基を含有する物質を含んでもよく、好ましくは、乾燥して表面に水分が除去された、反応性の大きいヒドロキシ基とシロキサン基を有する物質が用いられてもよい。例えば、担体は、シリカ、アルミナ、およびマグネシアからなる群から選択される少なくとも1つを含んでもよい。具体的に、高温で乾燥されたシリカ、シリカ-アルミナ、およびシリカ-マグネシアなどが担体として用いられてもよく、通常、これらは Na_2O 、 K_2CO_3 、 BaSO_4 、および $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ などの酸化物、炭酸塩、硫酸塩、および硝酸塩成分を含有してもよい。また、これらは炭素、ゼオライト、

50

塩化マグネシウムなどを含んでもよい。ただし、担体は、これらに限定されず、遷移金属化合物と助触媒化合物を担持可能であれば特に限定されない。

【0076】

担体は、平均粒度が $10 \sim 250 \mu\text{m}$ であってもよく、好ましくは、平均粒度が $10 \sim 150 \mu\text{m}$ であってもよく、より好ましくは $20 \sim 100 \mu\text{m}$ であってもよい。

【0077】

担体の微細気孔の体積は $0.1 \sim 10 \text{cc/g}$ であってもよく、好ましくは $0.5 \sim 5 \text{cc/g}$ であってもよく、より好ましくは $1.0 \sim 3.0 \text{cc/g}$ であってもよい。

【0078】

担体の比表面積は $1 \sim 1,000 \text{m}^2/\text{g}$ であってもよく、好ましくは $100 \sim 800 \text{m}^2/\text{g}$ であってもよく、より好ましくは $200 \sim 600 \text{m}^2/\text{g}$ であってもよい。

10

【0079】

本発明の好ましい具体例において、担体がシリカであってもよい。この際、シリカは、乾燥温度が $200 \sim 900^\circ\text{C}$ であってもよい。乾燥温度は、好ましくは $300 \sim 800^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $400 \sim 700^\circ\text{C}$ であってもよい。乾燥温度が 200°C 未満である場合には、水分が多すぎるため、表面の水分と助触媒化合物が反応し、 900°C を超えると、担体の構造が崩壊し得る。

【0080】

乾燥されたシリカ中のヒドロキシ基の濃度は $0.1 \sim 5 \text{mmole/g}$ であってもよく、好ましくは $0.7 \sim 4 \text{mmole/g}$ であってもよく、より好ましくは $1.0 \sim 2 \text{mmole/g}$ であってもよい。ヒドロキシ基の濃度が 0.1mmole/g 未満であると、第1助触媒化合物の担持量が低くなり、 5mmole/g を超えると、触媒成分が不活性化する問題が生じ得る。

20

【0081】

担体に担持される遷移金属化合物の総量は、担体 1g を基準として $0.001 \sim 1 \text{mmole}$ であってもよい。遷移金属化合物と担体との比が上記範囲を満たすと、適切な担持触媒活性を示し、触媒の活性維持および経済性の面で有利である。

【0082】

担体に担持される助触媒化合物の総量は、担体 1g を基準として $2 \sim 15 \text{mmole}$ であってもよい。助触媒化合物と担体との比が上記範囲を満たすと、触媒の活性維持および経済性の面で有利である。

30

【0083】

担体は、1種または2種以上が用いられてもよい。例えば、1種の担体に遷移金属化合物および助触媒化合物の両方が担持されてもよく、2種以上の担体に遷移金属化合物と助触媒化合物がそれぞれ担持されてもよい。また、遷移金属化合物および助触媒化合物のいずれか1つのみが担体に担持されてもよい。

【0084】

オレフィン重合用触媒に使用可能な遷移金属化合物および／または助触媒化合物を担持する方法として、物理的吸着方法または化学的吸着方法が用いられてもよい。

【0085】

例えば、物理的吸着方法は、遷移金属化合物が溶解された溶液を担体に接触させた後に乾燥する方法、遷移金属化合物と助触媒化合物が溶解された溶液を担体に接触させた後に乾燥する方法、または遷移金属化合物が溶解された溶液を担体に接触させた後に乾燥することで遷移金属化合物が担持された担体を製造し、これとは別に、助触媒化合物が溶解された溶液を担体に接触させた後に乾燥することで助触媒化合物が担持された担体を製造した後、これらを混合する方法などであってもよい。

40

【0086】

化学的吸着方法は、担体の表面に助触媒化合物を先に担持させた後、助触媒化合物に遷移金属化合物を担持させる方法、または担体表面の官能基（例えば、シリカの場合、シリカ表面のヒドロキシ基（ $-\text{OH}$ ））と触媒化合物を共有結合させる方法などであってもよい。

50

い。

【0087】

本発明の具体例において、オレフィン系重合体は、オレフィン系単量体の単独重合体（homopolymer）、またはオレフィン系単量体と共単量体との共重合体（copolymer）であってもよい。好ましくは、オレフィン系重合体は、オレフィン系単量体とオレフィン系共単量体との共重合体である。

【0088】

ここで、オレフィン系単量体は、 C_2-20 α -オレフィン（ α -olefin）、 C_1-20 ジオレフィン（diolefin）、 C_3-20 シクロオレフィン（cycloolefin）、および C_3-20 シクロジオレフィン（cyclo diolefin）からなる群から選択される少なくとも1つである。

【0089】

例えば、オレフィン系単量体は、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、または1-ヘキサデセンなどであってもよく、オレフィン系重合体は、上記で例示したオレフィン系単量体を1種のみ含む単独重合体であるか、または2種以上含む共重合体であってもよい。

【0090】

例示的な実施形態において、オレフィン系重合体は、エチレンと C_3-20 α -オレフィンが共重合された共重合体であってもよい。好ましくは、オレフィン系重合体は、オレフィン系単量体がエチレンであり、オレフィン系共単量体が1-ヘキセンである、直鎖状低密度ポリエチレンであってもよい。

【0091】

この場合、エチレンの含量は55～99.9重量%であることが好ましく、90～99.9重量%であることがより好ましい。 α -オレフィン系共単量体の含量は0.1～45重量%であることが好ましく、0.1～10重量%であることがより好ましい。

【0092】

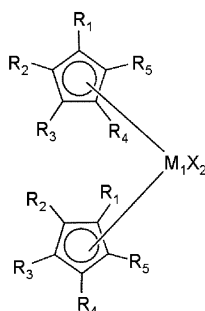
オレフィン系重合体の製造方法

本発明の一実施形態によると、下記化学式1で表される少なくとも1種の第1遷移金属化合物と、下記化学式2で表される化合物および下記化学式3で表される化合物の中から選択される少なくとも1種の第2遷移金属化合物とを含むハイブリッド触媒の存在下で、オレフィン系単量体を重合してオレフィン系重合体を得るステップを含む、オレフィン系重合体の製造方法が提供される。

【0093】

【化15】

[化学式1]



【0094】

10

20

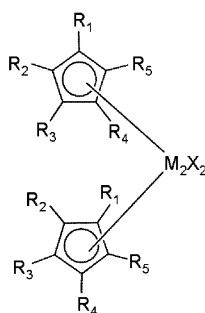
30

40

50

【化 1 6】

[化学式 2]

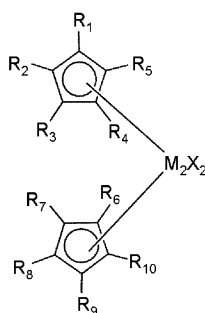


10

【 0 0 9 5】

【化 1 7】

[化学式 3]



20

【 0 0 9 6】

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

30

【 0 0 9 7】

前述したように、本発明の一実施形態に係る製造方法により製造されるオレフィン系重合体は、(1) 密度が $0.9 \sim 0.95 \text{ g/cm}^3$ であり、(2) 190°C で 2.16 kg の荷重で測定される溶融指数 ($I_{2.16}$) が $0.1 \sim 5.0 \text{ g/10分}$ であり、(3) 190°C で、 21.6 kg の荷重で測定される溶融指数 ($I_{21.6}$) と、 2.16 kg の荷重で測定される溶融指数 ($I_{2.16}$) との比 (melt flow ratio; MFR) が 20 以上であり、(4) 下記数式 1 で定義されるシアシニングインデックス (shear thinning index) が $8 \sim 15$ であり、(5) 押出量 $5.8 \sim 5.9 \text{ kg/hr}$ での押出負荷 (torque) が 270 Nm 以下であるオレフィン系重合体であって、それより製造されるフィルムは、厚さ $50 \mu\text{m}$ を基準として 700 g 以上の落下衝撃強度 (Bタイプ) を有する。

40

【 0 0 9 8】

[数式 1]

$$\text{シアシニングインデックス} = \eta_0 / \eta_{500}$$

【 0 0 9 9】

式中、 η_0 および η_{500} は、それぞれ周波数 0.1 rad/s および 500 rad/s での複素粘度である。

【 0 1 0 0】

本発明の具体例において、オレフィン系重合体は、(1) 密度が $0.915 \sim 0.945 \text{ g/cm}^3$ であり、(2) 190°C で 2.16 kg の荷重で測定される溶融指数 ($I_{2.16}$) が $0.1 \sim 5.0 \text{ g/10分}$ であり、(3) 190°C で、 21.6 kg の荷重で測定される溶融指数 ($I_{21.6}$) と、 2.16 kg の荷重で測定される溶融指数 ($I_{2.16}$) との比 (melt flow ratio; MFR) が 20 以上であり、(4) 下記数式 1 で定義されるシアシニングインデックス (shear thinning index) が $8 \sim 15$ であり、(5) 押出量 $5.8 \sim 5.9 \text{ kg/hr}$ での押出負荷 (torque) が 270 Nm 以下であるオレフィン系重合体であって、それより製造されるフィルムは、厚さ $50 \mu\text{m}$ を基準として 700 g 以上の落下衝撃強度 (Bタイプ) を有する。

50

16) が $0.1 \sim 5.0 \text{ g} / 10 \text{ 分}$ であり、(3) 190°C で、 21.6 kg の荷重で測定される溶融指数 ($I_{21.6}$) と、 2.16 kg の荷重で測定される溶融指数 ($I_{2.16}$) との比 (melt flow ratio; MFR) が 20 以上であり、(4) 数式 1 で定義されるシアシニングインデックス (shear thinning index) が $9 \sim 15$ であり、(5) 押出量 $5.8 \sim 5.9 \text{ kg} / \text{hr}$ での押出負荷 (torque) が 260 Nm 以下であるオレフィン系重合体であって、それより製造されるフィルムは、厚さ $50 \mu\text{m}$ を基準として 700 g 以上の落下衝撃強度 (B タイプ) を有してもよい。

【0101】

本発明の好ましい具体例において、オレフィン系重合体は、(1) オレフィン系重合体の密度が $0.915 \sim 0.942 \text{ g} / \text{cm}^3$ であり、(2) 190°C で 2.16 kg の荷重で測定される溶融指数が $0.5 \sim 3.5 \text{ g} / 10 \text{ 分}$ であり、(3) MFR が $20 \sim 50$ であり、(4) 数式 1 で定義されるシアシニングインデックスが $9 \sim 12$ であり、(5) 押出量 $5.8 \sim 5.9 \text{ kg} / \text{hr}$ での押出負荷が $200 \sim 255 \text{ Nm}$ であってもよい。

【0102】

本発明の具体例において、オレフィン系重合体は、例えば、フリーラジカル (free radical)、カチオン (cationic)、配位 (coordination)、縮合 (condensation)、添加 (addition) などの重合反応により重合されてもよいが、これらに限定されるものではない。

【0103】

本発明の一実施形態として、オレフィン系重合体は、気相重合法、溶液重合法、またはスラリー重合法などにより製造されてもよい。好ましくは、オレフィン系単量体の重合は、気相重合により行われてもよく、具体的に、オレフィン系単量体の重合は、気相流動層反応器内で行われてもよい。

【0104】

オレフィン系重合体が溶液重合法またはスラリー重合法により製造される場合、使用可能な溶媒の例として、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、ノナン、デカン、およびこれらの異性体のような C_{5-12} 脂肪族炭化水素溶媒；トルエン、ベンゼンのような芳香族炭化水素溶媒；ジクロロメタン、クロロベンゼンのような塩素原子で置換された炭化水素溶媒；およびこれらの混合物などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0105】

実施例

以下、実施例により、本発明をより具体的に説明する。ただし、下記の実施例は、本発明を例示するためのものにすぎず、本発明の範囲がこれらだけに限定されるものではない。

【0106】

製造例

化学式 1-1 の遷移金属化合物 (bis (n-propylcyclopentadienyl) hafnium dichloride)、および化学式 2-1 の遷移金属化合物 (bis (n-butylcyclopentadienyl) zirconium dichloride) を TCI から購入し、追加の精製過程を経ずに用いた。

【0107】

化学式 1-1 の遷移金属化合物 4.47 g と化学式 2-1 の遷移金属化合物 1.67 g に 10% メチルアルミノキサンのトルエン溶液 892 g を投入し、常温で 1 時間攪拌した。反応が終わった溶液を 200 g のシリカ (XPO-2402) に投入し、さらに 1.5 リットルのトルエンを入れ、 70°C で 2 時間攪拌した。担持が終わった触媒を 500 ml のトルエンで洗浄し、 60°C の真空中で一晩乾燥させ、粉末状の担持触媒 280 g を得た。

【0108】

実施例 1~2

気相流動層反応器を用いて、製造例 1 により得られた担持触媒の存在下で、エチレン／1-ヘキセン共重合体を製造した。反応器のエチレン分圧を約 $15 \text{ kg} / \text{cm}^2$ に維持し、重合温度を $70 \sim 90^\circ\text{C}$ に維持した。

前記実施例の重合条件を下記表 1 に示した。

【0109】

【表 1】

[表 1]

	実施例 1	実施例 2
重合温度 (°C)	75.4	80.9
触媒注入量 (g/h)	2.0	1.4
水素注入量 (g/h)	2.22	2.34
1-ヘキセン注入量 (kg/h)	1.60	1.63
水素/エチレンの濃度 (%) 比	0.047	0.048
1-ヘキセン/エチレンの濃度 (%) 比	2.096	1.993

10

【0110】

比較例 1

比較のために、ハンファケミカル社製の直鎖状低密度ポリエチレン M1810HA (密度 0.9200 g/cm³、溶融指数 1.0 g/10 分) を用いた。

20

【0111】

試験例

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

【0112】

(1) 密度 (density)

ASTM D1505 に準じて測定した。

【0113】

(2) 溶融指数 (melt index) および溶融指数比 (melt flow ratio; MFR)

30

ASTM D1238 に準じて、190°C で、21.6 kg の荷重と 2.16 kg の荷重でそれぞれ溶融指数を測定し、その比 (MI_{21.6}/MI_{2.16}) を求めた。

【0114】

(3) レオロジー特性

周波数による複素粘度は、Anton Parr の MCR 702 を用いて、190°C で、0.1~500 rad/s の周波数範囲および 5% の変形 (strain) 条件で測定した。

【0115】

(4) 押出負荷

40

押出量による押出負荷は、Collin の Gottfert を用いて、190°C で、スクリー rpm が 20~80、押出量が 1.4~5.8 kg/hr の条件で測定した。

また、実施例および比較例それぞれの樹脂を、40 mm のインフレーションフィルム押出機 (40 mm φ スクリュー、75 mm φ ダイ、2 mm ダイギャップ) を介して、厚さ 50 μm のフィルムに製造した。この際、押出条件は、C1/C2/C3/A/D1/D2 = 160/165/170/175/180/180°C、スクリー速度 80 rpm、ブローアップ比 (blow-up ratio; BUR) 2.0 に固定した。製造されたフィルムの物性を下記のような方法および基準に従って測定した。測定結果を下記表 2 に示した。

【0116】

50

(5) 落下衝撃強度

厚さ50 μ mのフィルムに対し、ASTM D1709 Bタイプに準じて測定した。

【0117】

【表2】

[表2]

	単位	実施例1	実施例2	比較例1
密度	g / c m ³	0.9180	0.9205	0.9198
MI (I _{2.16})	g / 10分	0.98	1.06	1.01
MFI (I _{2.16})	g / 10分	26.0	24.9	16.6
MFR	—	26.5	23.5	16.4
シアニングインデックス	—	10.5	9.1	7.3
押出負荷 (Nm、5.8～5.9kg / hr)	—	232.4	254.9	278.3
落下衝撃強度	g	1,560	770	670

10

20

【0118】

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

【産業上の利用可能性】

【0119】

したがって、本発明は、加工性に優れるオレフィン系重合体、およびそれより製造され、機械的強度、特に落下衝撃強度に優れるフィルムを提供することができる。

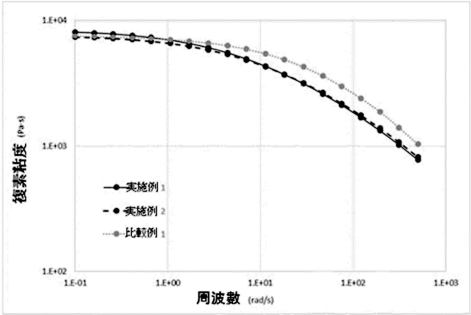
30

40

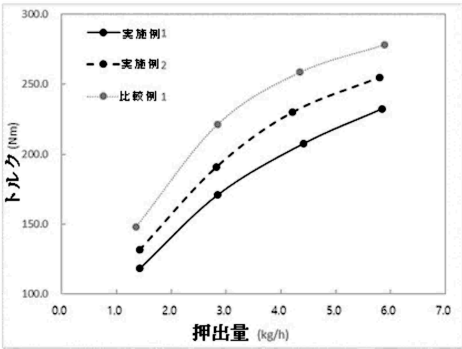
50

【図面】

【図 1】



【図 2】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

- (72)発明者 バク ジョン ヒュン
 大韓民国 デジョン 34128 ユソン-グ ガジョン-ロ 76 ハンファ ソリューションズ ア
 ールアンドディー センター
- (72)発明者 キム スン ドン
 大韓民国 デジョン 34128 ユソン-グ ガジョン-ロ 76 ハンファ ソリューションズ ア
 ールアンドディー センター
- (72)発明者 イ ムンヒ
 大韓民国 デジョン 34128 ユソン-グ ガジョン-ロ 76 ハンファ ソリューションズ ア
 ールアンドディー センター
- (72)発明者 ジュン ウィ ガブ
 大韓民国 デジョン 34128 ユソン-グ ガジョン-ロ 76 ハンファ ソリューションズ ア
 ールアンドディー センター
- 審査官 藤原 研司
- (56)参考文献 国際公開第2020/080744 (WO, A1)
 特表2004-527594 (JP, A)
 特表2007-518871 (JP, A)
 特開2003-082018 (JP, A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
 C08F