(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)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2022/210845 A1

(51) 国際特許分類:
C08F 210/02 (2006.01) *C08L 23/08* (2006.01)
C08F 210/16 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2022/015848

(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 2021-062159 2021年3月31日(31.03.2021) JP
特願 2022-033930 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). 田村 直也(**TAMURA Naoya**); 〒2990265 千葉県袖ケ浦市長浦５８０－３２ 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 田中 陽一(**TANAKA Youichi**); 〒2990265 千葉県袖ケ浦市長浦５８０－３２ 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 堅固山 千尋(**KENGOYAMA Chihiro**); 〒2990265 千葉県袖ケ浦市長浦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ＳＳＩＮＰＡＴ (**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,

(54) **Title:** ETHYLENE RESIN COMPOSITION AND MOLDED BODY

(54) 発明の名称： エチレン系樹脂組成物および成形体

(57) **Abstract:** [Problem] To provide an ethylene resin capable of producing by excellent moldability a molded body (especially a film) having excellent mechanical strength and an excellent balance of transparency and blocking resistance. [Solution] An ethylene resin composition (Z) including an ethylene-α-olefin copolymer (A) that satisfies requirements (1)-(4) and an ethylene-α-olefin copolymer (B) that satisfies requirements (a)-(c). (1) Density is 890-935 kg/m^3 (2) MFR (190°C, 2.16 kg load) is 0.1 g/10 min to less than 3.0 g/10 min (3) MT (melt tension)/η^* (shear viscosity) is 1.20×10^{-4} to 2.90×10^{-4} g/P (4) $0.01\times10^{-13}\times Mw^{3.4} \leq \eta_0$ (zero shear viscosity) $\leq 3.5\times10^{-13}\times Mw^{3.4}$ (a) Density is 890-930 kg/m^3 (b) MFR (190°C, 2.16 kg load) is 0.1-10 g/10 min (c) $1.90\times10^{-4}\times Mw^{0.776} \leq [\eta] \leq 2.80\times10^{-4}\times Mw^{0.776}$

(57) 要約： ［課題］優れた成形性で、機械的強度に優れ、かつ透明性と耐ブロッキング性とのバランスに優れる成形体（とりわけ、フィルム）を製造することのできるエチレン系樹脂の提供。［解決手段］要件（１）～（４）を満たすエチレン-α-オレフィン共重合体（Ａ）と要件（ａ）～（ｃ）を満たすエチレン-α-オレフィン共重合体（Ｂ）とを含むエチレン系樹脂組成物（Ｚ）。（１）密度が８９０～９３５ｋｇ／ｍ^3 （２）ＭＦＲ（１９０℃、２．１６ｋｇ荷重）が０．１ｇ／１０分以上３．０ｇ／１０分未満 （３）ＭＴ（溶融張力）／η^*（せん断粘度）が１．２０×１０$^{-4}$～２．９０×１０$^{-4}$ｇ／Ｐ （４）０．０１×１０$^{-13}\times Mw^{3.4} \leqq \eta_0$（ゼロせん断粘度）≦３．５×１０$^{-13}\times Mw^{3.4}$ （ａ）密度が８９０～９３０ｋｇ／ｍ^3 （ｂ）ＭＦＲ（１９０℃、２．１６ｋｇ荷重）が０．１～１０ｇ／１０分 （ｃ）１．９０×１０$^{-4}\times Mw^{0.776} \leqq [\eta] \leqq$２．８０×１０$^{-4}\times Mw^{0.776}$

WO 2022/210845 A1

［続葉有］

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, 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 ： エチレン系樹脂組成物および成形体

技術分野

[0001] 本発明は、エチレン系樹脂組成物及び該組成物を含む成形体、フィルムおよび多層フィルム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] 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、中空成形において溶融膜の垂れ下がりが起きたり、インフレーション成形において溶融膜の揺れによるフィルムのしわが発生したりする。高圧法低密度ポリエチレンは溶融張力が大きく成形性に優れるが、複雑な長鎖分岐を有するため、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。

[0004] 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。

[0005] 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$Me_2Si(2\text{-}Me\text{-}Ind)_2$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り、またフィルムの耐ブロッキング性の向上についても不十分であると予想される。エチレン系重合体をフィルムに用いる場合、ブロッキング防止のためアンチブロッキング剤を添加することが一般的であるが、多量にアンチブロッキング剤を添加することはコストアップの問題や内容物衛生性の観点から好まれない用途がある。そのため、アンチブロッキング剤を使用しなくても耐ブロッキング性に優れるフィルムが望まれている。

[0006] 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や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やインフレーション成形性が改善されている。しかし、機械的強度のさらなる改善や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と耐ブロッキング性のバランス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の改善が望まれている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 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

[0008] このような従来技術に鑑み、本発明は、従来公知のエチレン系樹脂と比較して、優れた成形性で、機械的強度に優れる成形体（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。以下も同様である。）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を提供することを第１の課題としている。

また、本発明は、従来公知のエチレン系樹脂と比較して、優れた成形性で、機械的強度に優れ、かつ透明性と耐ブロッキング性とのバランスに優れる成形体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を提供することを第２の課題としている。

さらに、本発明は、従来公知のエチレン系樹脂と比較して、特に優れた成

形性で、機械的強度に優れる成形体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を提供することを第３の課題としている。

課題を解決するための手段

[0009] 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もつ２種のエチレン系重合体を含む組成物が、第１の課題を解決できること、すなわち優れた成形性で（すなわち、インフレーション成形における溶融膜安定性に優れ、Ｔダイ成形におけるネックインが小さく、引取サージングの発生がなく）、かつ機械的強度に優れる成形体（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、本発明を完成するに至った。

[0010] 第１の課題を解決する本発明は、たとえば以下の［１］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）～（４）を満たすエチレン-α-オレフィン共重合体（Ａ）と、

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（ａ）～（ｃ）を満たすエチレン-α-オレフィン共重合体（Ｂ）とを含む、

エチレン系樹脂組成物（Ｚ）。

（１）密度が８９０ｋｇ／m^3以上９３５ｋｇ／m^3以下の範囲にある。

（２）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３．０ｇ／１０分未満の範囲にある。

（３）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１．２０×10^{-4}以上２．９０×10^{-4}以下の範囲にある。

（４）２００℃におけるゼロせん断粘度〔η_0（Ｐ）〕とＧＰＣ－粘度検出器法（ＧＰＣ－ＶＩＳＣＯ）により測定された重量平均分子量（Ｍｗ）が、下記関係式（Eq-1）を満たす。

$$0.01\times10^{-13}\times Mw^{3.4} \leqq \eta_0 \leqq 3.5\times10^{-13}\times Mw^{3.4} \quad \cdots \text{(Eq-1)}$$

（ａ）密度が８９０ｋｇ／ｍ^{3}以上９３０ｋｇ／ｍ^{3}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１０ｇ／１０分以下の範囲にある。

（ｃ）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。

$$1.90\times10^{-4}\times Mw^{0.776} \leqq [\eta] \leqq 2.80\times10^{-4}\times Mw^{0.776} \quad \cdots \text{(Eq-4)}$$

また本発明者らは、前記［１］のエチレン系樹脂組成物（Ｚ）の中でも、前記２種のエチレン系重合体を特定の割合で含む組成物が、第２の課題を解決できること、すなわち優れた成形性で、かつ機械的強度に優れ、さらに透明性と耐ブロッキング性とのバランスに優れる成形体を製造できることを見出した。第２の課題を解決する本発明は、たとえば以下の［２］に関する。

[0011] ［２］

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１質量％以上５０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５０質量％以上９９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。）前記［１］のエチレン系樹脂組成物（Ｚ）。

さらに本発明者らは、前記［１］のエチレン系樹脂組成物（Ｚ）の中でも、前記２種のエチレン系重合体を特定の割合で含む組成物が、第３の課題を解決できること、すなわち特に優れた成形性で、機械的強度に優れる成形体を製造できることを見出した。第３の課題を解決する本発明は、たとえば以下の［３］に関する。

[0012] ［３］

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５０質量％を超え９９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１質量％以上５０質量％未満である（ただし、W_AとW_B

との合計を１００質量％とする。）前記［１］のエチレン系樹脂組成物（Ｚ）。

本発明は、たとえば、さらに以下の［４］～［１２］に関する。

[0013] ［４］

前記エチレン-α-オレフィン共重合体（Ａ）が下記要件（５）を満たす前記［１］～［３］のいずれかのエチレン系樹脂組成物（Ｚ）。

（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。

$$-7.0 \leqq Mz/Mw - Mw/Mn \leqq 2.0 \quad \cdots \text{(Eq-2)}$$

[0014] ［５］

エチレン-α-オレフィン共重合体（Ａ）がさらに下記の要件（６）を満たす前記［１］～［４］のいずれかのエチレン系樹脂組成物（Ｚ）。

（６）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１５．０以下の範囲にある。

[0015] ［６］

エチレン-α-オレフィン共重合体（Ａ）がさらに下記の要件（７）を満たす前記［１］～［５］のいずれかのエチレン系樹脂組成物（Ｚ）。

（７）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-3）を満たす。

$$0.7\times10^{-4}\times Mw^{0.776} \leqq [\eta] \leqq 1.65\times10^{-4}\times Mw^{0.776} \quad \cdots \text{(Eq-3)}$$

[0016] ［７］

前記エチレン-α-オレフィン共重合体（Ａ）が下記要件（８）を満たす前記［１］～［６］のいずれかのエチレン系樹脂組成物（Ｚ）。

（８）^{1}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／１０

００Ｃ）が０．１以上１．０以下の範囲にある。

[0017] ［８］

前記エチレン-α-オレフィン共重合体（Ａ）が下記要件（９）を満たす前記［１］～［７］のいずれかのエチレン系樹脂組成物（Ｚ）。

（９）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。

[0018] ［９］

さらに熱可塑性樹脂（ただし、前記エチレン-α-オレフィン共重合体（Ａ）およびエチレン-α-オレフィン共重合体（Ｂ）を除く。）を含む前記［１］～［８］のいずれかのエチレン系樹脂組成物（Ｚ）。

[0019] ［１０］

前記［１］～［９］のいずれかのエチレン系樹脂組成物（Ｚ）を含む成形体。

[0020] ［１１］

前記［１］～［９］のいずれかのエチレン系樹脂組成物（Ｚ）を含むフィルム。

[0021] ［１２］

前記［１］～［９］のいずれかのエチレン系樹脂組成物（Ｚ）からなる層を含む多層フィルム。

発明の効果

[0022] 本発明に係る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。

また、本発明に係る前記［２］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、かつ透明性と耐ブロッキング性とのバランスに優れる成形体（とりわけ、フィルム）を好適に製造することができる。

さらに、本発明に係る前記［３］のエチレン系樹脂組成物（Ｚ）によれば

、特に優れた成形性で、機械的強度に優れる成形体（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

[0023] 以下、本発明に係るエチレン系樹脂組成物（Ｚ）について、その構成成分であるエチレン-α-オレフィン共重合体（Ａ）とエチレン-α-オレフィン共重合体（Ｂ）と共に具体的に説明する。

[0024] 〔エチレン系樹脂組成物（Ｚ）〕

〔エチレン-α-オレフィン共重合体（Ａ）〕

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。

[0025] エチレン-α-オレフィン共重合体（Ａ）は下記（１）から（４）に示すような特性を有している。

（１）密度が８９０ｋｇ／m^3以上９３５ｋｇ／m^3以下、好ましくは９００ｋｇ／m^3以上９２５ｋｇ／m^3以下、より好ましくは９０５ｋｇ／m^3以上９２２ｋｇ／m^3以下の範囲にある。

[0026] 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。

[0027] 密度はエチレン-α-オレフィン共重合体のα-オレフィン含量に依存しており、α-オレフィン含量が少ないほど密度は高く、α-オレフィン含量が多いほど密度は低くなる。エチレン-α-オレフィン共重合体の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を製造することができる。

[0028] 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。

[0029] （２）メルトフローレート（ＭＦＲ）が０．１ｇ／１０分以上３．０ｇ／１０分未満、好ましくは０．３ｇ／１０分以上２．５ｇ／１０分以下、より好ましくは０．５ｇ／１０分以上２．０ｇ／１０分以下の範囲にある。

[0030] 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）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、エチレン系樹脂組成物（Ｚ）の機械的強度が良好である。

[0031] 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、曽我和雄他編、「Catalytic Olefin Polymerization」、講談社サイエンティフィク、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。

[0032] （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）〕（ＰはPoiseである。）との比〔ＭＴ／η^*（ｇ／Ｐ）〕が１．２０×１０$^{-4}$～２．９０×１０$^{-4}$、好ましくは１．３０×１０$^{-4}$～２．７０×１０$^{-4}$、より好ましくは１．３０×１０$^{-4}$～２．４５×１０$^{-4}$の範囲にある。

[0033] 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、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。

[0034] 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（Ｍｅ）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^*を下げることができる。後述する製造例３の製造条件によって下限付近のＭＴ／η^*を、後述する製造例５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。

[0035] 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９．５５ｍｍφ、押し出し速度１５ｍｍ／分、巻取り速度２４ｍ／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５ｍ／分ずつ低下させる）、ノズル径２．０９５ｍｍφ、ノズル長さ８ｍｍとする。

[0036] ２００℃、角速度１．０ｒａｄ／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≦ω≦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２５ｍｍφのパラレルプレートを用い、サンプル厚みを約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。

[0037] 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／ｃｍ^2、冷却温度２０℃、冷却時間５分間、冷却圧力１００ｋｇｆ／ｃｍ^{2}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。

[0038] （４）２００℃におけるゼロせん断粘度〔η_0（Ｐ）〕とＧＰＣ-粘度検出器法（ＧＰＣ-ＶＩＳＣＯ）により測定された重量平均分子量（Ｍｗ）とは下記関係式（Eq-1）を満たす。

$$0.01\times10^{-13}\times Mw^{3.4} \leqq \eta_0 \leqq 3.5\times10^{-13}\times Mw^{3.4} \quad \cdots \text{(Eq-1)}$$

好ましくは、以下(Eq-1')を満たす。

$$0.05\times10^{-13}\times Mw^{3.4} \leqq \eta_0 \leqq 3.0\times10^{-13}\times Mw^{3.4} \quad \cdots \text{(Eq-1')}$$

より好ましくは、以下(Eq-1")を満たす。

$$0.1\times10^{-13}\times Mw^{3.4} \leqq \eta_0 \leqq 2.5\times10^{-13}\times Mw^{3.4} \quad \cdots \text{(Eq-1")}$$

重量平均分子量（Ｍｗ）に対してゼロせん断粘度〔η_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〔η_0（Ｐ）〕を示すことが知られている（C Gabriel, H.Munstedt, J.Rheol., 47(3), 619(2003)）。

２００℃におけるゼロせん断粘度〔η_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、引取サージングが発

生しない。また、長鎖分岐が短く、同じ分子量での結晶ラメラと結晶ラメラとをつなぐ分子が多いため、エチレン系樹脂組成物（Ｚ）は機械的強度（耐衝撃性）に優れる。

[0039] また溶融樹脂がダイスに流入すると、伸張流によって伸張応力が発生する。この伸張応力が臨界値を超えると脆性的に破断が生じ、メルトフラクチャーと呼ばれるダイス出口での不安定流動が発生し、成形体表面に微小な凹凸が形成される（F.N. Cogswell, Polymer Melt Rheology, Wiley, 1981）。ゼロせん断粘度〔η_0（Ｐ）〕が前記範囲にあると、一般的な成形加工でのひずみ速度において伸張応力が大きくなり、メルトフラクチャーが適度に発生する。このメルトフラクチャーによりフィルム表面に微小な凹凸が適度に形成されるため、エチレン系樹脂組成物（Ｚ）から得られるフィルムは透明性と耐ブロッキング性とのバランスに優れる。

[0040] ゼロせん断粘度〔η_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〔η_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〔η_0（Ｐ）〕は大きい値を示すと考えられる。

[0041] ゼロせん断粘度〔η_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〔η_0（Ｐ）〕を上げることができる。後述する製造例９の製造条件によって下限付近のゼロせん断粘度〔η_0（Ｐ）〕を、後述する製造例６の製造条件によって上限付近のゼロせん断粘度〔η_0（Ｐ）〕を得ることができる。

[0042] ２００℃におけるゼロせん断粘度〔η_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≦ω≦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２５ｍｍφのパラレルプレートを用い、サンプル厚みを約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。

[0043] 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／ｃｍ^2、冷却温度２０℃、冷却時間５分間、冷却圧力１００ｋｇｆ／ｃｍ^{2}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。

[0044] 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。〕

[0045] 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。

[0046] [数1]

$$d = \sum_{\omega=0.02512}^{100} \left[Log_{10}\eta_{exp}(\omega) - Log_{10}\eta_{calc}(\omega) \right]^2$$

〔ηexp（ω）は実測のせん断粘度を表し、ηcalc（ω）はＣａｒｒｅａｕモデルより算出したせん断粘度を表す。〕

[0047] 重量平均分子量（Ｍｗ）等は、ゲルパーミエイ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。

[0048] 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１

４５℃とし、移動相としてはｏ－ジクロロベンゼンを用い、流量を１．０ｍｌ／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（Ｍｎ）、重量平均分子量（Ｍｗ）、Ｚ平均分子量（Ｍｚ）、分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ、Ｍｚ／Ｍｗ）を求める。

エチレン-α-オレフィン共重合体（Ａ）は、好ましくは下記（５）に示すような特性を有している。

[0049] （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）およびＺ平均分子量（Ｍｚ）が、下記関係式（Eq-2）を満たす。

$$-7.0 \leqq Mz/Mw - Mw/Mn \leqq 2.0 \quad \cdots \quad (Eq\text{-}2)$$

好ましくは、下記関係式（Eq-2’）を満たす。

$$-6.0 \leqq Mz/Mw - Mw/Mn \leqq 1.0 \quad \cdots \quad (Eq\text{-}2')$$

より好ましくは、下記関係式（Eq-2”）を満たす。

$$-5.0 \leqq Mz/Mw - Mw/Mn \leqq 0.0 \quad \cdots \quad (Eq\text{-}2'')$$

Ｍｚ／Ｍｗ－Ｍｗ／Ｍｎが大きいと高分子量側に分子量分布が広がっており、Ｍｚ／Ｍｗ－Ｍｗ／Ｍｎが下限以上の場合はエチレン系樹脂組成物（Ｚ）は溶融膜安定性に優れ、上限以下の場合はエチレン系樹脂組成物（Ｚ）は薄膜成形性に優れる。

[0050] Ｍｚ／Ｍｗ－Ｍｗ／Ｍｎ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。後述する製造例９の製造条件によって下限付近のＭｚ／Ｍｗ－Ｍｗ／Ｍｎを、後述する製造例１０の重合条件によって

上限付近のＭｚ／Ｍｗ－Ｍｗ／Ｍｎを得ることができる。

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

エチレン-α-オレフィン共重合体（Ａ）は、好ましくは下記（６）に示すような特性を有している。

[0051] （６）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４．０～１５．０、好ましくは５．０～１２．０、より好ましくは６．０～１０．０の範囲にある。Ｍｚ／Ｍｗが大きいほど高分子量成分が多く、Ｍｚ／Ｍｗが下限以上の場合は耐ブロッキング性に優れ、Ｍｚ／Ｍｗが上限以下の場合は透明性に優れる。

[0052] Ｍｚ／Ｍｗ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。後述する製造例３の製造条件によって下限付近のＭｚ／Ｍｗを、後述する製造例１０の重合条件によって上限付近のＭｚ／Ｍｗを得ることができる。

エチレン-α-オレフィン共重合体（Ａ）は、好ましくは下記（７）に示すような特性を有している。

[0053] （７）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-3）を満たす。

$$0.7\times10^{-4}\times Mw^{0.776} \leqq [\eta] \leqq 1.65\times10^{-4}\times Mw^{0.776} \quad \cdots \text{(Eq-3)}$$

好ましくは、以下（Eq-3'）を満たす。

$$0.7\times10^{-4}\times Mw^{0.776} \leqq [\eta] \leqq 1.40\times10^{-4}\times Mw^{0.776} \quad \cdots \text{(Eq-3')}$$

さらに好ましくは、以下（Eq-3"）を満たす。

$$0.8\times10^{-4}\times Mw^{0.776} \leqq [\eta] \leqq 1.20\times10^{-4}\times Mw^{0.776} \quad \cdots \text{(Eq-3")}$$

[0054] 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〔［η］（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〔［η］（ｄｌ／ｇ）〕が１．６５×１０$^{-4}$×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。

極限粘度〔［η］（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〔［η］（ｄｌ／ｇ）〕を上げることができる。後述する製造例９の製造条件にて下限付近の極限粘度〔［η］（ｄｌ／ｇ）〕を、後述する製造例２の製造条件によって上限付近の極限粘度〔［η］（ｄｌ／ｇ）〕を得ることができる。

[0055] 極限粘度〔［η］（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ηsp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ηsp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ηsp／Ｃの値を極限粘度［η］（単位；ｄｌ／ｇ）として求める。

［η］＝ｌｉｍ（ηsp／Ｃ）　（Ｃ→０）

重量平均分子量（Ｍｗ）は、上述の方法で測定する。

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。

[0056] （８）^{1}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、３置換内部オレフィンの個数が下記関係式（Eq-3）を満たす。

0.1≦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≦1.0　・・・（Eq-3）

好ましくは、下記関係式（Eq-3'）を満たす。

0.3≦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≦0.9 ・・・(Eq-3')

より好ましくは、下記関係式（Eq-3"）を満たす。

0.5≦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≦0.8 ・・・(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、３置換内部オレフィンの個数は^{1}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も、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。

^{1}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。

[0059] 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（－６～１４ｐｐｍ）、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－ｄ４０．６ｍｌに溶解させた後、１２０℃にて測定する。

^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルにおいて、４．５ｐｐｍ～５．８ｐｐｍ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^{1}Ｈ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。

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。

[0060] （９）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。

[0061] 〔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）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（ｃ）に示すよ

うな特性を有している。

[0062] （ａ）密度が８９０ｋｇ／m^3以上９３０ｋｇ／m^3以下、好ましくは９００ｋｇ／m^3以上９２５ｋｇ／m^3以下、より好ましくは９０５ｋｇ／m^3以上９２０ｋｇ／m^3以下の範囲にある。

[0063] 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。

[0064] （ｂ）メルトフローレート（ＭＦＲ）が０．１ｇ／１０分以上１０ｇ／１０分以下、好ましくは０．５ｇ／１０分以上５．０ｇ／１０分以下、より好ましくは０．８ｇ／１０分以上３．０ｇ／１０分以下の範囲にある。

[0065] 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。

[0066] （ｃ）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。

$$1.90\times10^{-4}\times Mw^{0.776} \leqq [\eta] \leqq 2.80\times10^{-4}\times Mw^{0.776} \quad \cdots \text{(Eq-4)}$$

好ましくは、下記関係式（Eq-4'）を満たす。

$$2.20\times10^{-4}\times Mw^{0.776} \leqq [\eta] \leqq 2.60\times10^{-4}\times Mw^{0.776} \quad \cdots \text{(Eq-4')}$$

[0067] 前述のとおり、エチレン系重合体中に長鎖分岐が存在しないと、長鎖分岐を有するエチレン系重合体と比較して分子量の割に極限粘度〔［η］（ｄｌ／ｇ）〕が大きくなることが知られている。そのため、〔［η］（ｄｌ／ｇ）〕が下限以上のエチレン-α-オレフィン共重合体（Ｂ）は実質的に長鎖分岐の存在しない直鎖状のエチレン-α-オレフィン共重合体である。このようなエチレン-α-オレフィン共重合体を含む本発明のエチレン系樹脂組成物（Ｚ）は、溶融張力が高く、バブル安定性に優れる。

[0068] 〈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、上記エチレン-α-オレフィン共重合体（Ａ）と、上記エチレン-α-オレフィン共重合体（Ｂ）とを含む。

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１～５０質量％、W_Bが５０～９９質量％の場合は、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と耐ブロッキング性とのバランスに特に優れる。

[0069] W_Aが５０質量％を超え９９質量％以下、W_Bが１質量％以上５０質量％未満の場合は、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、特に、より低い樹脂圧力で（または、より高い溶融張力で）成形することができる。

[0070] W_Aは、好ましくは５～４０質量％、より好ましくは１０～３０質量％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と耐ブロッキング性とのバランスに優れる。

[0071] また、本発明に係るエチレン系樹脂組成物（Ｚ）は、実質的に上記エチレン-α-オレフィン共重合体（Ａ）および上記エチレン-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、上記エチレン-α-オレフィン共重合体（Ａ）および上記エチレン-α-オレフィン共重合体（Ｂ）に加えて、上記エチレン-α-オレフィン共重合体（Ａ）および上記エチレン-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」と記載する。）を含んでいてもよい。上記エチレン-α-オレフィン共重合体（Ａ）および上記エチレン-α-オレフィン共重合体（Ｂ）に対して「他の熱可塑性樹脂」をブレンドすることにより熱可塑性樹脂組成物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。

[0072] 上記エチレン-α-オレフィン共重合体（Ａ）および上記エチレン-α-オレフィン共重合体（Ｂ）の合計と、「他の熱可塑性樹脂」とのブレンド比率（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。

[0073] （他の熱可塑性樹脂）

他の熱可塑性樹脂としては、ポリオレフィン、ポリアミド、ポリエステルおよびポリアセタール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。

[0074] 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。

[0075] 本発明のエチレン系樹脂組成物（Ｚ）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。

[0076] 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。

[0077] 〈エチレン-α-オレフィン共重合体の製造方法〉

次に、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。

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。

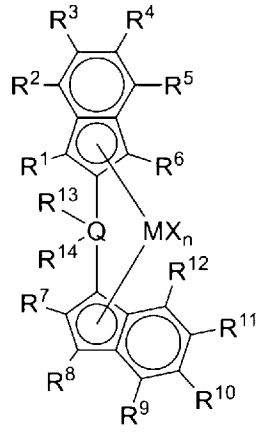
[0078] ［オレフィン重合用触媒（Ｘ）］

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。

[0079] ＜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。

[0080] [化1]



・・・（１）

[0081] 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）が電気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。

[0082] 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。

[0083] 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－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－１－エン－１－イル基）、ｉｓｏ－プロペニル基（プロパ－１－エン－２－イル基）、アレニル基（プロパ－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－１，３－ジエニル基、ペンタ－４－エン－１－イル基、ペンタ－３－エン－１－イル基、ペンタ－２－エン－１－イル基、ｉｓｏ－ペンテニル基（３－メチルブタ－３－エン－１－イル基）、２－メチルブタ－３－エン－１－イル基、ペンタ－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－２－イン－１－イル基、プロパルギル基（プロパ－

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－ｉｓｏ－プロピルベンジル基）、２，４，６－トリ－ｉｓｏ－プロピルベンジル基、４－ｔｅｒｔ－ブチルベンジル基、３，５－ジ－ｔｅｒｔ－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（ｉｓｏ－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－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、ナフチル基、ビフェニル基、ｔｅｒ－フェニル基、ビナフチル基、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、ピレニル基、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、ｉｓｏ－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。

[0084] 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。

[0085] 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－ｉｓｏ－プロピルシリル基、ジフェニルメチルシリル基、ｔｅｒｔ－ブチルジメチルシリル基、ｔｅｒｔ－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。

[0086] 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、ｉｓｏ－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、ｉｓｏ－ブトキシ基、ｔｅｒｔ－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－ｉｓｏ－プロピルフェノキシ基、２，６－ジ－ｔｅｒｔ－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－ｉｓｏ－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、ｉｓｏ－プロポキシ基、ｔｅｒｔ－ブトキシ基である。

[0087] 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。

[0088] 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。

[0089] 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、R^1～R^{14}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。

[0090] R^1～R^{14}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、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－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－１－エン－１－イル基）、ｉｓｏ－プロペニル基（プロパ－１－エン－２－イル基）、アレニル基（プロパ－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－１，３－ジエニル基、ペンタ－４－エン－１－イル基、ペンタ－３－エン－１－イル基、ペンタ－２－エン－１－イル基、ｉｓｏ－ペンテニル基（３－メチルブタ－３－エン－１－イル

基）、２－メチルブタ－３－エン－１－イル基、ペンタ－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－２－イン－１－イル基、プロパルギル基（プロパ－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－ｉｓｏ－プロピルベンジル基）、２，４，６－トリ－ｉｓｏ－プロピルベンジル基、４－ｔｅｒｔ－ブチルベンジル基、３，５－ジ－ｔｅｒｔ－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（ｉｓｏ－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－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、ナフチル基、ビフェニル基、ｔｅｒ－フェニル基、ビナフチル基、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、ピレニル基、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、ビシクロ［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、ビフェニル基、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。

[0091] R^1～R^{14}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ェニル基、４－トリエチルシリルフェニル基、４－トリ－ｉｓｏ－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－ｉｓｏ－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。

[0092] Ｒ[1]～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、ｉｓｏ－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、ｉｓｏ－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、ビナフチルオキシ基、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、ジオキソラニル基、テトラメチルジオキソラニル基、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、ｉｓｏ－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、ｉｓｏ－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、ジオキソラニル基、メトキシフェニル基、ｉｓｏ－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。

[0093] Ｒ[1]～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、ベンゾイミダソリル基、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。

[0094] 前記式（１）において、R^1～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いてもよい。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。

[0095] 前記式（１）において、R^7～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いてもよい。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。

[0096] 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。

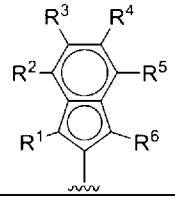
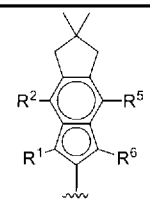
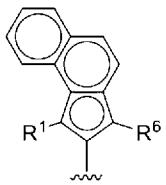
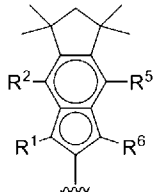
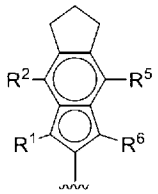
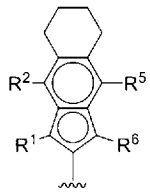
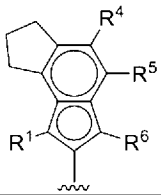
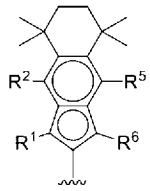
[0097] 以下に遷移金属化合物（１）の具体例を示すが、特にこれによって本発明の範囲が限定されるものではない。

便宜上、前記遷移金属化合物（１）のＭＸｎ（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R^1、R^6およびR^8置換基、インデニル環部分R^2、R^5、R^9およ

びR[12]置換基、インデニル環部分R[3]、R[4]、R[10]およびR[11]置換基、1－インデニル環部分R[7]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R[1]、R[6]およびR[8]置換基の略称をγ、インデニル環部分R[2]、R[5]、R[9]およびR[12]置換基の略称をδ、インデニル環部分R[3]、R[4]、R[10]およびR[11]置換基の略称をε、1－インデニル環部分R[7]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。

[0098] [表1]

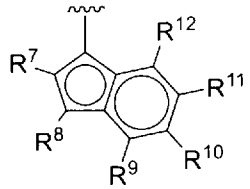
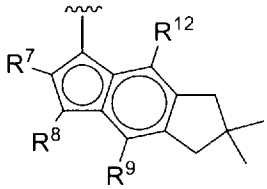
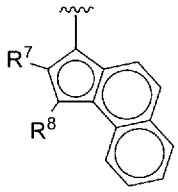
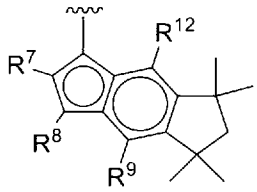
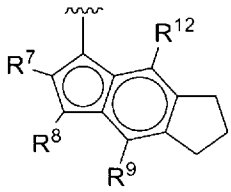
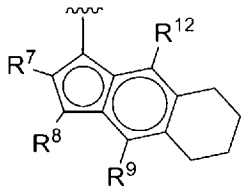
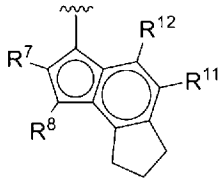
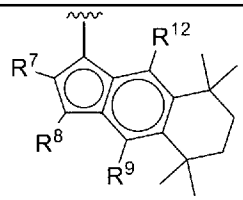
［表1］
2－インデニル環部分

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

[0099]

[表2]

［表2］
1－インデニル環部分

	β－1		β－5
	β－2		β－6
	β－3		β－7
	β－4		β－8

[0100] 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。

[0101] [表3]

［表3］
インデニル環 R1，R6，R8置換基

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

[0102] 前記［表３］中のR[1]、R[6]およびR[8]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いてもよい。

[0103] [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－12	sec－ブチル	δ－40	3，5－ジ－tert－ブチル－4－メトキシフェニル
δ－13	tert－ブチル		
δ－14	ブタ－3－エン－1－イル	δ－41	3，5－ジ－iso－プロピル－4－ジメチルアミノフェニル
δ－15	ネオペンチル		
δ－16	シクロペンチル	δ－42	ジュロリジニル
δ－17	シクロヘキシル	δ－43	テトラメチルジュロリジニル
δ－18	2，4－ジメチルペンタン－2－イル	δ－44	2－フリル
δ－19	2，4，4－トリメチルペンタン－2－イル	δ－45	5－メチル－2－フリル
		δ－46	2－ベンゾフリル
δ－20	ベンジル	δ－47	2－チエニル
δ－21	ペンタフルオロフェニルメチル	δ－48	5－メチル－2－チエニル
δ－22	フェニル	δ－49	2－ベンゾチエニル
δ－23	フェノキシ	δ－50	N－ピロリジニル
δ－24	トリル	δ－51	N－ピロリル
δ－25	キシリル	δ－52	N－インドリル
δ－26	メシチル	δ－53	N－カルバゾリル
δ－27	アニシル	δ－54	3，6－ジ－tert－ブチル－カルバゾリル
δ－28	ナフチル		
δ－29	ビフェニル		

[0104] 前記［表４］中のR[2]、R[5]、R[9]およびR[12]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いてもよい。

[0105]

[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

[0106] 前記［表５］中のR^3、R^4、R^{10}およびR^{11}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いてもよい。

[0107]

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

[0108]

[表7]

[表7]
架橋部分

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

[0109] 金属部分ＭＸnの具体的な例示としては、

ZrF_2、$ZrCl_2$、$ZrBr_2$、ZrI_2、$Zr(Me)_2$、$Zr(Bn)_2$、

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

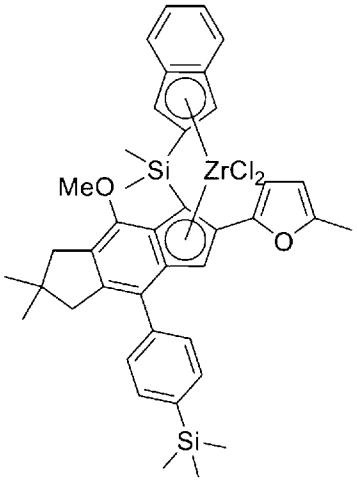
HfF_2、$HfCl_2$、$HfBr_2$、HfI_2、$Hf(Me)_2$、$Hf(Bn)_2$、$Hf(Allyl)_2$、$Hf(CH_2-tBu)_2$、Ｈｆ（１，３－ブタジエニル）、Ｈｆ（１，３－ペンタジエニル）、Ｈｆ（２，４－ヘキサジエニル）、Ｈｆ（１，４－ジフェニル－１，３－ペンタジエニル）、$Hf(CH_2-Si(Me)_3)_2$、$Hf(OMe)_2$、$Hf(OiPr)_2$、$Hf(NMe_2)_2$、$Hf(OMs)_2$、$Hf(OTs)_2$、$Hf(OTf)_2$

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ｉｓｏ－プロポキシ基、NMe_2はジメチルアミノ基、ＯＭｓはメタンスルホナート基、ＯＴｓはｐ－トルエンスルホナート基、ＯＴｆはトリフルオロメタンスルホナート基である。

[0110] 上記の表記に従えば、２－インデニル環部分が［表１］中のα－１、１－インデニル環部分が［表２］中のβ－５、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γ－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δ－１、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ε－１、１－インデニル環部分R^7置換基が［表６］中のζ－３０、１－インデニル環部分R^9置換基が［表４］中のδ－３８、１－インデニル環部分R^{12}置換基が［表４］中のδ－３、架橋部分が［表７］中のη－２０の組み合わせで構成され、金属部分のＭＸｎが$ZrCl_2$の場合は、下記式［６］で表される化合物を例示している。

[0111]

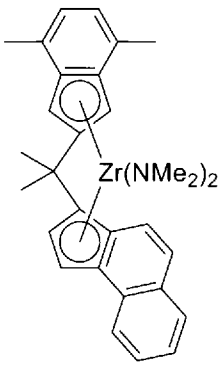
[化2]



・・・［6］

[0112] また、２－インデニル環部分が［表１］中のα－１、１－インデニル環部分が［表２］中のβ－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γ－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δ－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ε－１、１－インデニル環部分R^7置換基が［表６］中のζ－１、架橋部分が［表７］中のη－４の組み合わせで構成され、金属部分のＭＸｎ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。

[0113] [化3]

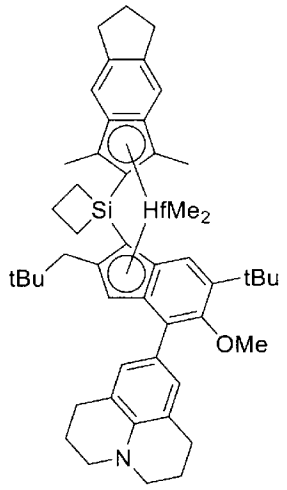


・・・［7］

[0114] また、２－インデニル環部分が［表１］中のα－３、１－インデニル環部分が［表２］中のβ－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γ－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δ－１、１－インデニル環部分R^7置換基が［表６］中のζ－

１２、１－インデニル環部分R^8置換基が［表３］中のγ－１、１－インデニル環部分R^9置換基が［表４］中のδ－４２、１－インデニル環部分R^{10}置換基が［表５］中のε－３、１－インデニル環部分R^{11}置換基が［表５］中のε－１２、架橋部分が［表７］中のη－３１の組み合わせで構成され、金属部分のＭＸｎがＨｆＭｅ$_2$の場合は、下記式［８］で表される化合物を例示している。

[0115] [化4]

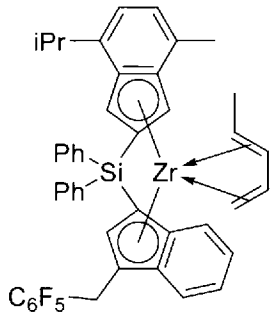


・・・［８］

[0116] また、２－インデニル環部分が［表１］中のα－１、１－インデニル環部分が［表２］中のβ－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γ－１、２－インデニル環部分R^2置換基が［表４］中のδ－７、２－インデニル環部分R^3、R^4、R^{10}およびR^{11}置換基がいずれも［表５］中のε－１、２－インデニル環部分R^5置換基が［表４］中のδ－２、１－インデニル環部分R^7置換基が［表６］中のζ－１、１－インデニル環部分R^8置換基が［表３］中のγ－９、１－インデニル環部分R^9およびR^{12}置換基がいずれも［表４］中のδ－１、架橋部分が［表７］中のη－２９の組み合わせで構成され、金属部分のＭＸｎ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。

[0117]

[化5]



・・・［９］

[0118] 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。

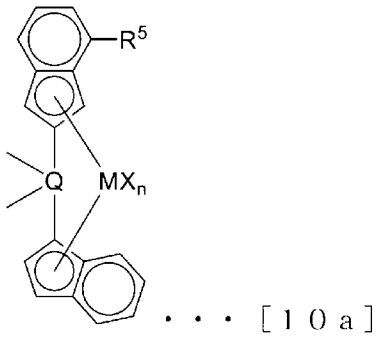
出発物質である置換インデン化合物は、公知の方法によって製造可能であり、特に製造法が限定されるわけではない。公知の製造方法として例えば、「Ｏｒｇａｎｏｍｅｔａｌｌｉｃｓ １９９４，１３，９５４．」、「Ｏｒｇａｎｏｍｅｔａｌｌｉｃｓ ２００６，２５，１２１７．」、特表２００６－５０９０５９号公報、「Ｂｉｏｏｒｇ．Ｍｅｄ．Ｃｈｅｍ． ２００８，１６，７３９９．」、ＷＯ２００９/０８０２１６号公報、「Ｏｒｇａｎｏｍｅｔａｌｌｉｃｓ ２０１１，３０，５７４４．」、特表２０１１－５０８００号公報、「Ｏｒｇａｎｏｍｅｔａｌｌｉｃｓ ２０１２，３１，４９６２．」、「Ｃｈｅｍ．Ｅｕｒ．Ｊ． ２０１２，１８，４１７４．」、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。

[0119] 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

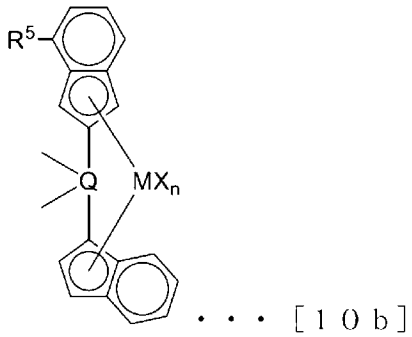
ｒ．Ｊ．Ｉｎｏｒｇ．Ｃｈｅｍ．　２００９，１７５９．」などが挙げられる。

[0120] 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。

[0121] [化6]



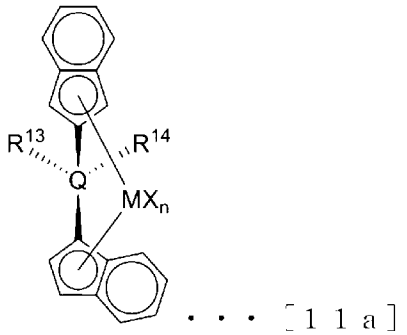
・・・［１０ａ］



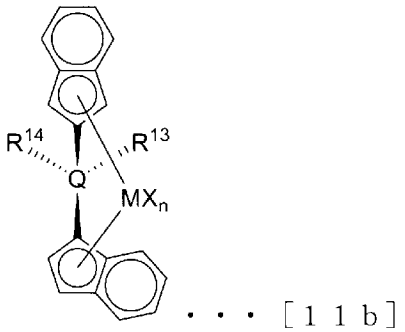
・・・［１０ｂ］

[0122] 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。

[0123] [化7]



・・・［１１ａ］



・・・［１１ｂ］

[0124] 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。

[0125] 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。

[0126] ＜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。

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。

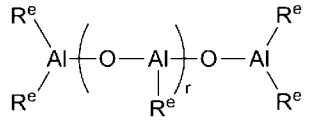
[0127] 前記多孔質酸化物としては、SiO_2、Al_2O_3、ＭｇＯ、ＺｒＯ、TiO_2、B_2O_3、ＣａＯ、ＺｎＯ、ＢａＯおよびThO_2など、またはこれらを含む複合物または混合物、具体的には、天然または合成ゼオライト、SiO_2－ＭｇＯ、SiO_2－Al_2O_3、SiO_2－TiO_2、SiO_2－V_2O_5、SiO_2－Cr_2O_3およびSiO_2－TiO_2－ＭｇＯなどが用いられる。これらのうち、SiO_2を主成分とするものが好ましい。

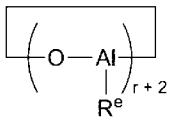
[0128] なお、上記多孔質酸化物には、少量のNa_2CO_3、K_2CO_3、$CaCO_3$、$MgCO_3$、Na_2SO_4、$Al_2(SO_4)_3$、$BaSO_4$、KNO_3、$Mg(NO_3)_2$、$Al(NO_3)_3$、Na_2O、K_2O、Li_2O等の炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、酸化物成分を含有していても差し支えない。

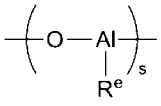
[0129] このような多孔質酸化物は、種類および製法によりその性状は異なるが、固体状担体（Ｓ）としては、粒径が通常０．２～３００μｍ、好ましくは１～２００μｍであって、比表面積が通常５０～１２００m^2／ｇ、好ましくは１００～１０００m^2／ｇの範囲にあり、細孔容積が通常０．３～３０cm^3／ｇの範囲にあるものが好ましい。このような担体は、必要に応じて、例えば、１００～１０００℃、好ましくは１５０～７００℃で焼成して用いられる。

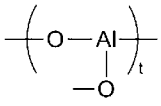
[0130] 前記固体状アルミノキサン化合物としては、下記一般式（Ｓ－ａ）で表される構造のアルミノキサン、下記一般式（Ｓ－ｂ）で表される構造のアルミノキサン、および下記一般式（Ｓ－ｃ）で表される繰り返し単位と下記一般式（Ｓ－ｄ）で表される繰り返し単位とを構造として有するアルミノキサンなどが挙げられる。

[0131] [化8]


・・・（Ｓ－ａ）


・・・（Ｓ－ｂ）


・・・（Ｓ－ｃ）


・・・（Ｓ－ｄ）

[0132] 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。

[0133] 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。

[0134] 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。

[0135] 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。

[0136] 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。

[0137] 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時間の撹拌を行ない、次いでＧ－４グラス製フイ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。

[0138] 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。

[0139] 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０．１～１０００μｍ、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。

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

[0140] 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。

平均粒子径＝Σｎｄ^{4}／Σｎｄ^{3}

[0141] 前記固体状アルミノキサン化合物は、比表面積が５０～１０００m^2／ｇ、好ましくは１００～８００m^2／ｇであり、細孔容積が０．１～２．５cm^3／ｇであることが望ましい。

[0142] 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、振動ミルにより粉砕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。

[0143] 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。

[0144] 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。

[0145] 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、ヒシンゲル石、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、α－$Zr(HAsO_4)_2\cdot H_2O$、α－$Zr(HPO_4)_2$、α－$Zr(KPO_4)_2\cdot 3H_2O$、α－$Ti(HPO_4)_2$、α－$Ti(HAsO_4)_2\cdot H_2O$、α－$Sn(HPO_4)_2\cdot H_2O$、γ－$Zr(HPO_4)_2$、γ－$Ti(HPO_4)_2$、γ－$Ti(NH_4PO_4)_2\cdot H_2O$等の多価金属の結晶性酸性塩等が挙げられる。

[0146] 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２０Å以上の細孔容積が０．１ｃｃ／ｇ以上のものが好ましく、０．３～５ｃｃ／ｇのものが特に好ましい。ここで、細孔容積は、水銀ポロシメーターを用いた水銀圧入法により、細孔半径２０～３×１０^{4}Åの範囲について測定される。半径２０Å以上の細孔容積が０．１ｃｃ／ｇより小さいものを担体として用いた場合には、高い重合活性が得られにくい傾向がある。

[0147] 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。

[0148] イオン交換性層状化合物は、イオン交換性を利用し、層間の交換性イオンを別の大きな嵩高いイオンと交換することにより、層間が拡大した状態の層状化合物であってもよい。このような嵩高いイオンは、層状構造を支える支柱的な役割を担っており、通常、ピラーと呼ばれる。また、このように層状化合物の層間に別の物質を導入することをインターカレーションという。インターカレーションするゲスト化合物としては、$TiCl_4$、$ZrCl_4$等の陽イオン性無機化合物、$Ti(OR)_4$、$Zr(OR)_4$、$PO(OR)_3$、$B(OR)_3$等の金属アルコキシド（Ｒは炭化水素基等）、$[Al_{13}O_4(OH)_{24}]^{7+}$、$[Zr_4(OH)_{14}]^{2+}$、$[Fe_3O(OCOCH_3)_6]^{+}$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、SiO_2等のコロイド状無機化合物等を

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

[0149] 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て用いてもよい。

[0150] 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１０～３００μｍ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。

[0151] ＜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。

[0152] $R^a_mAl(OR^b)_nH_pX_q$ ・・・（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≦３、ｎは０≦ｎ＜３、ｐは０≦ｐ＜３、ｑは０≦ｑ＜３の数であり、かつｍ＋ｎ＋ｐ＋ｑ＝３である。

[0153] $M^aAlR^a_4$ ・・・（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。

[0154] $R^a_rM^bR^b_sX_t$ ・・・（５）

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≦２、ｓは０≦ｓ≦１、ｔは０≦ｔ≦１であり、かつｒ＋ｓ＋ｔ＝２である。

[0155] 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-ヘ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。

[0156] 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。

[0157] 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て用いられる。

[0158] 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。

[0159] 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。

[0160] ＜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。

[0161] 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いてもよい。上記の方法のうち（ｉ）、（ｉｉ）および（ｉｉｉ）が好ましい。

[0162] 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。

[0163] 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ことができる。

[0164] 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。

[0165] 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。

[0166] 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。

[0167] 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。

[0168] 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。

[0169] 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。

[0170] 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、不活性炭化水素溶媒中、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、回分式、半連続式、連続式のいずれの方法においても実施することができ、また減圧、常圧あるいは加圧下、いずれでも行うことができる。さらに、予備重合によって、固体状触媒成分１ｇ当り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。

[0171] 不活性炭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、再び不活性炭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。

[0172] 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。

[0173] 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（ＡＩ）と成分（Ａ）中の遷移金属原子（Ｍ）とのモル比（ＡＩ／Ｍ）が、０．１～１００００、好ましくは０．５～５０００となる量で用いられる。

[0174] 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。

[0175] 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。

[0176] 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。

[0177] 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。

[0178] 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成分量は２．０重量％以下、好ましくは１．０重量％以下であることが望ましい。乾燥予備重合触媒の揮発成分量は、少ないほどよく、特に下限はないが、実用的には０．００１重量％である。乾燥時間は、乾燥温度にもよるが通常１～４８時間である。

[0179] 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。

[0180] ［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。

[0181] 本発明では、重合は溶解重合、懸濁重合等の液相重合法または気相重合法のいずれにおいても実施できるが、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。

[0182] 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。

[0183] 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１×１０$^{-12}$～１×１０$^{-1}$モル、好ましくは１×１０$^{-8}$～１×１０$^{-2}$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。

[0184] 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～＋２００℃、好ましくは０～１７０℃、特に好ましくは６０～１７０℃の範囲である。重合圧力は、通常、常圧～１００ｋｇｆ／ｃｍ^2、好ましくは常圧～５０ｋｇｆ／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。

[0185] 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、重合反応器壁や撹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。

[0186] 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。

[0187] 〈エチレン-α-オレフィン共重合体（Ｂ）の製造方法〉

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、エチレン-α-オレフィン共重合体、高密度ポリエチレン等の市販品を用いることができる。市販品を用いる場合には、例えば、株式会社プライムポリマー製ＬＬＤＰＥエボリュー（登録商標）、ウルトゼックス（登録商標）等から要件（ａ）～（ｃ）を満たすものを選択すればよい。

[0188] 〈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、上記エチレン-α-オレフィン共重合体（Ａ）と上記エチレン-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。

[0189] 上記溶融混練及びドライブレンドを行う際に、上記エチレン-α-オレフィン共重合体（Ａ）および上記エチレン-α-オレフィン共重合体（Ｂ）に加えて、上記「他の熱可塑性樹脂」をブレンドしてもよい。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、上記「添加剤」をさらに配合してもよい。

[0190] 上記「他の熱可塑性樹脂」および上記「添加剤」を加える順序は、特に限定されない。例えば、上記「他の熱可塑性樹脂」および上記「添加剤」を、上記エチレン-α-オレフィン共重合体（Ａ）および上記エチレン-α-オレフ

ィン共重合体（Ｂ）のうちの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、上記エチレン-α-オレフィン共重合体（Ａ）と上記エチレン-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。

[0191] 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１４Ｃ同位体を1×10^{-12}程度の割合で含有し、ＡＳＴＭ　Ｄ６８６６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。

[0192] 〔成形体、フィルム、多層フィルム〕

本発明に係るエチレン系樹脂組成物（Ｚ）を加工することにより、成形性に優れ、衝撃強度等の機械的強度に優れ、且つ透明性が高く、剛性に優れた成形体、好ましくはフィルム、あるいは多層フィルムが得られる。ここで、この多層フィルムは、上記エチレン系樹脂組成物（Ｚ）からなる層を少なくとも１層有しており、好ましくはこの多層フィルムにおいて、少なくとも一方の表面層が上記エチレン系樹脂組成物（Ｚ）からなる層である。この多層フィルムを構成する基材は、エチレン系樹脂組成物（Ｚ）からなるものであってもよく、あるいは、エチレン系樹脂組成物（Ｚ）以外の材料からなるものであってもよい。

[0193] 本発明のエチレン系樹脂組成物（Ｚ）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。要するに、少なくとも一方の表面層が上記エチレン系樹脂組成物（Ｚ）からなる層から形成されている多層フィルムを得るにあたり、上記エチレン系樹脂組成物（Ｚ）からなる層を基材に積層する手段として、これらのような方法を用いうる。

[0194] ブロー成形やインジェクション成形、押出成形での、共押出法による多層化での高機能製品の作製については、フィルム成形と同様に可能である。

本発明のエチレン系樹脂組成物（Ｚ）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、ガソリンタンク、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。

[0195] さらに、本発明のエチレン系樹脂組成物（Ｚ）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など）、規格袋、重袋、ラップフィルム、砂糖袋、油物包装袋、食品包装用などの各種包装用フィルム、プロテクトフィルム、輸液バック、農業用資材、バックインボックス、半導体材料、医薬品、食品などの包装に用いられるクリーンフィルムなどに好適である。このとき、エチレン系樹脂組成物（Ｚ）からなる層を１つ以上有するフィルムとして用いることもできるし、ナイロン、ポリエステル、ポリオレフ

ィンフィルムなどからなる基材にエチレン系樹脂組成物（Ｚ）からなる層を積層した形態を有する多層フィルムとして用いることもできる。

多層フィルムの基材の原料は、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。

実施例

[0196] 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。

[0197] ［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。

[0198] 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／ｈｒ、チューブ幅３２０ｍｍの条件下で厚み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。

[0199] ［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。

[0200] ［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、ＪＩＳ７１３６に準拠して測定した。

[0201] ［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。

[0202] ［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。

[0203] ［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。

[0204] ［ブロッキング力］

得られたチューブ状フィルムの内面同士を２枚重ねした試験片に、５０℃で、１０ｋｇ荷重をかけ、３日間エージングした。その後、試験片を２００ｍｍ幅に切り、２３℃、２００ｍｍ／分で引き離すのに必要な力をブロッキング力として測定した。

[0205] ［組成物の溶融張力］

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２４ｍ／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５ｍ／分ずつ低下させる）、ノズル径２．０９５ｍｍφ、ノズル長さ８ｍｍとする。

[0206] ［樹脂圧力］

上述の条件下にてフィルム成形時の樹脂圧力を記載した。

[0207] ［溶融膜安定性］

上述の条件下にてフィルム成形時の溶融膜（バブル）安定性を目視にて確認した。表１２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）が安定していてゆれが少ない

△：溶融膜（バブル）の安定性がやや悪くゆれがみられる

×：溶融膜（バブル）の安定性が悪くゆれが激しい

[0208] ［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）

[0209] ＜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３４０m^2／ｇ、細孔容積１．３ｃm^3／ｇ、２５０℃焼成）１０ｋｇを７７Ｌのトルエンに懸濁させた後０～５℃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３．５ｍｏｌ／Ｌ）２０．４Ｌを３０分間かけて滴下した。この際、系内の温度を０～５℃に保った。引き続き０～５℃で３０分間反応させた後、約１．５時間かけて９５～１００℃まで昇温して、引き続き９５～１００℃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５８．０Ｌ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：２４８．０ｇ／Ｌ、ＡＩ濃度：１．２１ｍｏｌ／Ｌであった。

[0210] 次いで、充分に窒素置換した内容積１１４Ｌの撹拌機付き反応器に、上記で得られたトルエンスラリーを６．１Ｌおよびトルエン２１．９Ｌを装入し、遷移金属化合物（Ａ－１）の８ｍＭトルエン溶液を５．４Ｌ加え、系内温度２０～２５℃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３０．９Ｌのスラリーを調製した。得られたスラリーを１０～１５℃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０．９２Ｍヘキサン溶液を３．１Ｌ添加し、エチレンガスを０．７４ｋｇ／ｈｒの流量で供給を開始し、１－ヘキセンを３４．３ｍＬ添加した後昇温を開始し、系内温度３２～３８℃に調整しながら、１時間ごとに計５回、１－ヘキセンを３４．３ｍＬ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４．５ｋｇに到達したところで、エチレン供給を停止した。その後系内を充分に窒素置換し、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２１．９Ｌ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－１）の１０ｇ／Ｌヘキサン溶液を６．１Ｌ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の撹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－６８ｋＰａＧまで減圧し、－６８ｋＰａＧ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－１００ｋＰａＧまで減圧し、－１００ｋＰａＧ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）６．２ｋｇ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１ｇ当たりＺｒ原子が０．５６ｍｇ含まれていた。

[0211] ＜予備重合触媒（ＸＰ－２）の合成＞

特許第５９４３９４１号に記載の予備重合触媒成分（ＸＰ－１）の製造方法に従い、予備重合触媒（ＸＰ－２）６．１ｋｇを得た。

[0212] ＜エチレン系重合体の製造＞

［製造例１］

（エチレン-α-オレフィン共重合体（Ａ－１）の製造）

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９００μｍ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１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。

[0213] ［製造例２～６、９～１０］

（エチレン-α-オレフィン共重合体（Ａ－２）～（Ａ－６）、（Ａ－９）、（Ａ－１０）の製造）

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－２）～（Ａ－６）、（Ａ－９）、（Ａ－１０）のパウダーを得た。なお、表８には、製造例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。

[0214] ［製造例７］

（エチレン-α-オレフィン共重合体（ａ－７）の製造）

予備重合触媒成分（ＸＰ－２）を用い、特許第５９４３９４１号に記載のエチレン系重合体（α－１）の製造方法に従い、エチレン-α-オレフィン共重合体（ａ－７）のパウダーを得た。

[0215] ＜重合体の物性測定＞

［エチレン-α-オレフィン共重合体（Ａ－１）］

製造例１で得られたエチレン-α-オレフィン共重合体（Ａ－１）のパウダーに、耐熱安定剤としてスミライザーＧＰ（住友化学株式会社製）８５０ｐｐｍ、ステアリン酸カルシウム（日東化成工業株式会社製）２１０ｐｐｍを加え、株式会社池貝社製の二軸同方向４６ｍｍφ押出機を用い、設定温度２００℃、スクリュー回転数３００ｒｐｍの条件で溶融混練した後、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。

[0216] ［エチレン-α-オレフィン共重合体（Ａ－２）～（ａ－７）、（Ａ－９）、（Ａ－１０）］

エチレン-α-オレフィン共重合体（Ａ－１）を製造例２～７で得られたエチレン-α-オレフィン共重合体（Ａ－２）～（ａ－７）、（Ａ－９）、（Ａ

－１０）のいずれかにそれぞれ変更したこと以外はエチレン-α-オレフィン共重合体（Ａ－１）の物性測定と同様にして、ペレットを作製し、物性測定を行った。測定結果を表９に示す。

[0217] ［エチレン系重合体（ａ－８）］

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－ＬＤＭ２５０４（密度：９２７ｋｇ／m^3、ＭＦＲ：０．４ｇ／１０分）について、製造例１でのエチレン-α-オレフィン共重合体（Ａ－１）と同様にして、物性測定を行った。測定結果を表９に示す。

[0218] ［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ーＳＰ１５１０について、製造例１でのエチレン-α-オレフィン共重合体（Ａ－１）と同様にして、物性測定を行った。測定結果を表１０に示す。

[0219] ［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エボリューＳＰ２１２０について、製造例１でのエチレン-α-オレフィン共重合体（Ａ－１）と同様にして、物性測定を行った。測定結果を表１０に示す。

[0220] ［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ＳＰ１５２０について、製造例１でのエチレン-α-オレフィン共重合体（Ａ－１）と同様にして、物性測定を行った。測定結果を表１０に示す。

[0221] ［エチレン-α-オレフィン共重合体（Ｂ－４）］

株式会社プライムポリマー製のエボリューＳＰ１５４０について、製造例１でのエチレン-α-オレフィン共重合体（Ａ－１）と同様にして、物性測定を行った。測定結果を表１０に示す。

[0222] ＜エチレン系樹脂組成物の製造＞

［実施例１］

得られたエチレン-α-オレフィン共重合体（Ａ－１）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１１に示す。

[0223] ［実施例２］

得られたエチレン-α-オレフィン共重合体（Ａ－１）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－２）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１１に示す。

[0224] ［実施例３］

得られたエチレン-α-オレフィン共重合体（Ａ－２）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－２）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１１に示す。

[0225] ［実施例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１１に示す。

[0226] ［実施例５］

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２０重量％とエチレン-α-オレフィン共重合体（Ｂ－２）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１１に示す。

[0227] ［実施例６］

得られたエチレン-α-オレフィン共重合体（Ａ－４）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１１に示す。

[0228] ［実施例７］

得られたエチレン-α-オレフィン共重合体（Ａ－４）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－２）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１１に示す。

[0229] ［実施例８］

得られたエチレン-α-オレフィン共重合体（Ａ－５）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１１に示す。

[0230] ［実施例９］

得られたエチレン-α-オレフィン共重合体（Ａ－５）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－２）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１１に示す。

[0231] ［実施例１０］

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１１に示す。

[0232] ［実施例１１］

得られたエチレン-α-オレフィン共重合体（Ａ－２）のペレットを４０重量％とエチレン-α-オレフィン共重合体（Ｂ－３）のペレット６０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１１に示す。

[0233] ［実施例１２］

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８重量％とエチレン-α-オレフィン共重合体（Ｂ－１）のペレット９２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１１に

示す。

[0234] ［実施例１３］

得られたエチレン-α-オレフィン共重合体（Ａ－９）のペレットを７５重量％とエチレン-α-オレフィン共重合体（Ｂ－１）のペレット２５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１２に示す。

[0235] ［実施例１４］

得られたエチレン-α-オレフィン共重合体（Ａ－９）のペレットを７５重量％とエチレン-α-オレフィン共重合体（Ｂ－４）のペレット２５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１２に示す。

[0236] ［実施例１５］

得られたエチレン-α-オレフィン共重合体（Ａ－１０）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－４）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１２に示す。

[0237] ［実施例１６］

得られたエチレン-α-オレフィン共重合体（Ａ－１０）のペレットを９０重量％とエチレン-α-オレフィン共重合体（Ｂ－１）のペレット１０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１２に示す。

[0238] ［比較例１］

得られたエチレン-α-オレフィン共重合体（ａ－７）のペレットを４０重量％とエチレン-α-オレフィン共重合体（Ｂ－１）のペレット６０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１１に示す。

[0239] ［比較例２］

得られたエチレン-α-オレフィン共重合体（ａ－７）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１１に示す。

[0240] ［比較例３］

得られたエチレン-α-オレフィン共重合体（ａ－７）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－１）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１１に示す。

[0241] ［比較例４］

エチレン系重合体（ａ－８）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１１に示す。組成物の溶融張力は溶融樹脂を延伸時に破断して測定できなかった。

[0242] ［比較例５］

エチレン系重合体（ａ－８）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－２）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１１に示す。

[0243] ［比較例６］

得られたエチレン-α-オレフィン共重合体（ａ－７）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－１）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１２に示す。

[0244] ［比較例７］

エチレン-α-オレフィン共重合体（Ｂ－４）を用いて、インフレーション成形評価を行った。溶融膜安定性が悪く、安定したフィルム採取ができなかった。

[0245] ［比較例８］

エチレン-α-オレフィン共重合体（Ｂ－１）を用いて、インフレーション

成形評価を行った。評価結果を表１２に示す。成形時の樹脂圧力が高く、バブルの安定性がやや悪くゆれが見られた。

[0246] [表8]

表8

			製造例1	製造例2	製造例3	製造例4	製造例5	製造例6	製造例9	製造例10
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-9	A-10
重合条件	予備重合触媒成分	番号	XP－1	XP－1	XP－1	XP－1	XP－1	XP－1	XP－1	XP－1
	予備重合触媒供給速度	g/hr	7.2	8.8	6.0	8.5	3.6	5.2	6.7	8.4
	エチレン供給速度	Nm^3/h	8.5	10.5	10.5	6.0	8.8	6.4	7.9	10.5
	水素供給速度	Nm^3/h	供給なし	0.030	0.0260	0.0370	0.0085	0.0027	0.012	0.030
	1-ヘキセン供給速度	kg/h	1.30	1.00	0.80	0.60	0.18	0.28	0.93	0.95
	重合温度	℃	71	75	75	75	80	79	75	75
	重合圧力	MPa・G	1.7	2.0	2.0	1.7	2.0	1.7	1.7	2.0
	エチレン分圧	MPa・A	1.0	1.5	1.5	1.0	1.5	1.0	1.0	1.5
	エレストロストリッパーEA供給速度	g/h	0.065	0.126	0.121	0.051	－	0.032	0.070	0.059
	ケミスタット2500供給速度	g/h	－	－	－	－	0.145	－	－	－
	ガス線速	m/sec	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70
	滞留時間	hr	3.7	3.2	4.9	8.0	7.3	4.8	3.4	4.1
	気相：水素／エチレン比	m.r.($\times 10^{-4}$)	6	15	10	16	10	10	10	14
	気相：1-ヘキセン／エチレン比	m.r.	0.009	0.009	0.008	0.007	0.006	0.004	0.007	0.009
重合体収量		kg/h	6.5	7.4	4.9	3.0	3.3	5.0	7.0	5.9

[0247] [表9]

表9

		製造例1	製造例2	製造例3	製造例4	製造例5	製造例6	製造例7	エチレン系重合体(a-8)	製造例9	製造例10
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-9	A-10
密度	kg/m^3	905	911	913	909	921	931	920	927	910	909
MFR(190°C, 2.16kg)	g/10min	0.71	1.81	0.45	1.18	0.7	0.57	1.2	0.4	0.64	1.9
MT(190°C)	g	15.1	9.1	14.9	10.7	15.7	17.3	8.2	17.2	13.7	8.3
[η]	dl/g	1.54	1.33	1.55	1.43	1.51	1.61	1.51		1.58	1.36
η*	P	7.83E+04	4.49E+04	1.05E+05	6.15E+04	7.61E+04	8.85E+04	6.50E+04	1.05E+04	8.91E+04	48500
MT/η*	g/P	1.93E-04	2.02E-04	1.42E-04	1.74E-04	2.06E-04	1.96E-04	1.26E-04	1.65E-03	1.53E-04	1.72E-04
η_0	P	4.00E+05	1.30E+05	5.00E+05	2.26E+05	3.50E+05	5.00E+05	7.83E+05		4.10E+05	1.24E+05
[η]/$Mw^{0.776}$ x 10^4		0.94	1.01	1.00	0.83	0.86	1.04	1.39		0.72	0.89
η_0/$Mw^{3.4}$ x 10^13		1.34	1.18	2.19	0.62	0.87	2.21	16.11		0.38	0.59
GPC-visco											
Mn		2.56E+04	2.22E+04	2.51E+04	2.24E+04	3.32E+04	2.38E+04	2.44E+04		2.40E+04	2.21E+04
Mw		2.72E+05	2.02E+05	2.51E+05	2.88E+05	2.96E+05	2.50E+05	1.59E+05		3.96E+05	2.45E+05
Mz		1.88E+06	1.70E+06	1.59E+06	2.83E+06	2.22E+06	1.87E+06	7.68E+05		3.95E+06	3.10E+06
Mw/Mn		10.63	9.13	9.99	12.88	8.92	10.52	6.52		16.51	11.10
Mz/Mw		6.94	8.41	6.32	9.82	7.51	7.46	4.82		9.98	12.66
Mz/Mw-Mw/Mn		-3.69	-0.72	-3.67	-3.06	-1.41	-3.05	-1.70		-6.53	1.55
^{1}H NMR											
ビニル	個/1000C		0.3	0.3	0.3	0.2	0.1			0.2	0.2
ビニリデン	個/1000C		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1			0.1	0.1
2置換内部オレフィン	個/1000C		0.1	0.1	0.2	0.2	0.3			0.2	0.1
3置換内部オレフィン	個/1000C		0.2	0.1	0.1	0.1	0.2			0.2	0.1
合計	個/1000C		0.7	0.6	0.7	0.6	0.7			0.7	0.6
DSC融解曲線ピーク		複数	複数	複数	複数	複数				複数	複数

[0248]

[表10]

表10

エチレン-α-オレフィン共重合体		B-1	B-2	B-3	B-4
		SP1510	SP2120	SP1520	SP1540
密度		915	921	913	913
MFR	g/10min.	1.0	2.0	2.0	3.8
[η]	dl/g	2.05	1.70	1.71	1.5
Mw(GPC-Visco)		115000	91000	92000	79000
$[\eta]/Mw^{0.766}$ x 10^4		2.42	2.41	2.40	2.37

[0249]

[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
エチレン-α-オレフィン共重合体	番号		A-1	A-1	A-2	A-3	A-3	A-4	A-4	A-5	A-5
	質量分率	質量%	20	20	20	20	20	20	20	20	20
エチレン-α-オレフィン共重合体	番号		B-1	B-2	B-2	B-1	B-2	B-1	B-2	B-1	B-2
	質量分率	質量%	80	80	80	80	80	80	80	80	80
エチレン系樹脂組成物	組成物の溶融張力	g	7.6	4.9	3.6	7.0	4.5	6.6	3.9	6.7	4.9
	樹脂圧力	MPa	43	31	31	48	32	43	30	40	31
	フィルム厚み	μm	40	40	40	40	40	40	40	40	40
	ヘイズ	%	12.7	11.0	8.2	12	12.7	10.6	9.8	9.6	10.0
	内部ヘイズ	%	1.8	1.9	2.3	1.3	1.7	1.4	1.8	1	1.4
	グロス 20°	%	19	22	59	24	22	30	35	34	31
	ダートインパクト(A法)	g	>1500	341	414	>1500	316	>1500	423	>1500	240
	引張弾性率 MD	MPa	226	280	329	254	348	256	329	269	397
	引張弾性率 TD	MPa	308	373	389	330	423	327	422	371	504
	ブロッキング試験(50℃×10kg×3日)										
	ブロッキング力	mN	65	12	446	23	0	68	26	74	18

			実施例10	実施例11	実施例12	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
エチレン-α-オレフィン共重合体	番号		A-6	A-2	A-3	a-7	a-7	a-7	a-8	a-8
	質量分率	質量%	20	40	8	40	20	80	20	20
エチレン-α-オレフィン共重合体	番号		B-1	B-3	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-2
	質量分率	質量%	80	60	92	60	80	20	80	80
エチレン系樹脂組成物	組成物の溶融張力	g	5.9	6.0	4.4	-	-	-	測定不可	6.8
	樹脂圧力	MPa	37	27	44	-	-	-	41	30
	フィルム厚み	μm	40	40	40	40	40	40	40	40
	ヘイズ	%	15.8	8.6	9.3	40	22	57	4.2	5.5
	内部ヘイズ	%	1.1	0.8	1.7	1.5	1.2	2.1	0.6	0.8
	グロス 20°	%	12	30	45	2.1	5.9	1.0	66	57
	ダートインパクト(A法)	g	1269	659	>1500	470	906	284	395	191
	引張弾性率 MD	MPa	332	204	242	292	287	395	305	397
	引張弾性率 TD	MPa	439	246	293	398	385	535	412	521
	ブロッキング試験(50℃×10kg×3日)									
	ブロッキング力	mN	0	577	54	0	0	0	7278	134

[0250]

[表12]

表12

			実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	比較例3	比較例7	比較例8
エチレン-α-オレフィン共重合体	番号		A-9	A-9	A-10	A-10	a-7		
	質量分率	質量%	75	75	60	90	80		
エチレン-α-オレフィン共重合体	番号		B-1	B-4	B-4	B-1	B-1	B-4	B-1
	質量分率	質量%	25	25	40	10	20	100	100
エチレン系樹脂組成物	組成物の溶融張力	g	12.3	9.4	5.9	8.1	-	-	-
	樹脂圧力	MPa	27.0	21.1	22.8	21.3	20	-	40.1
	溶融膜安定性		○	○	○	○	○	×	△
	フィルム厚み	μm	40	40	40	40	40	成形不可	40
	ヘイズ	%	49	49	13	20	57		15
	内部ヘイズ	%	1.1	1.1	0.7	0.9	2.1		2.1
	グロス 20°	%	1	1	13	6	1		27
	ダートインパクト(A法)	g	593	499	459	417	284		>1500
	ブロッキング試験(50℃×10kg×3日)								
	ブロッキング力	mN	0	0	215	80	0		1617

[0251] 表１１から明らかなように、実施例は、比較例１～３と比べてのフィルムの透明性に優れ、比較例４と比べてのフィルムの耐ブロッキング性に優れ、比較例５と比べてフィルムの機械的強度（ダートインパクト）が優れている。

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）～（４）を満たすエチレン-α-オレフィン共重合体（Ａ）と、

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（ａ）～（ｃ）を満たすエチレン-α-オレフィン共重合体（Ｂ）とを含む、

エチレン系樹脂組成物（Ｚ）。

（１）密度が８９０ｋｇ／m^3以上９３５ｋｇ／m^3以下の範囲にある。

（２）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３．０ｇ／１０分未満の範囲にある。

（３）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１．２０×10^{-4}以上２．９０×10^{-4}以下の範囲にある。

（４）２００℃におけるゼロせん断粘度〔η_0（Ｐ）〕とＧＰＣ－粘度検出器法（ＧＰＣ－ＶＩＳＣＯ）により測定された重量平均分子量（Ｍｗ）が、下記関係式（Eq-1）を満たす。

$$0.01\times10^{-13}\times Mw^{3.4} \leqq \eta_0 \leqq 3.5\times10^{-13}\times Mw^{3.4} \quad \cdots \text{(Eq-1)}$$

（ａ）密度が８９０ｋｇ／m^3以上９３０ｋｇ／m^3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１０ｇ／１０分以下の範囲にある。

（ｃ）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。

$$1.90\times10^{-4}\times Mw^{0.776} \leqq [\eta] \leqq 2.80\times10^{-4}\times Mw^{0.776} \quad \cdots \text{(Eq-4)}$$

[請求項2] 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１質量％以上５０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５０質量％以上９９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。）請求項１に記載のエチレン系樹脂組成物（Ｚ）。

[請求項3] 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５０質量％を超え９９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１質量％以上５０質量％未満である（ただし、W_AとW_Bとの合計を１００質量％とする。）請求項１に記載のエチレン系樹脂組成物（Ｚ）。

[請求項4] 前記エチレン-α-オレフィン共重合体（Ａ）が下記要件（５）を満たす請求項１～３のいずれか一項に記載のエチレン系樹脂組成物（Ｚ）。

（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。

$$-7.0 \leqq Mz/Mw - Mw/Mn \leqq 2.0 \quad \cdots \text{(Eq-2)}$$

[請求項5] エチレン-α-オレフィン共重合体（Ａ）がさらに下記の要件（６）を満たす請求項１～４のいずれか一項に記載のエチレン系樹脂組成物（Ｚ）。

（６）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１５．０以下の範囲にある。

[請求項6] エチレン-α-オレフィン共重合体（Ａ）がさらに下記の要件（７）を満たす請求項１～５のいずれか一項に記載のエチレン系樹脂組成物

（Ｚ）。

（７）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-3）を満たす。

$$0.7\times10^{-4}\times Mw^{0.776} \leqq [\eta] \leqq 1.65\times10^{-4}\times Mw^{0.776} \quad \cdots \text{(Eq-3)}$$

[請求項7] 前記エチレン-α-オレフィン共重合体（Ａ）が下記要件（８）を満たす請求項１～６のいずれか一項に記載のエチレン系樹脂組成物（Ｚ）。

（８）^{1}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。

[請求項8] 前記エチレン-α-オレフィン共重合体（Ａ）が下記要件（９）を満たす請求項１～７のいずれか一項に記載のエチレン系樹脂組成物（Ｚ）。

（９）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9] さらに熱可塑性樹脂（ただし、前記エチレン-α-オレフィン共重合体（Ａ）およびエチレン-α-オレフィン共重合体（Ｂ）を除く。）を含む請求項１～８のいずれか一項に記載のエチレン系樹脂組成物（Ｚ）。

[請求項10] 請求項１～９のいずれか一項に記載のエチレン系樹脂組成物（Ｚ）を含む成形体。

[請求項11] 請求項１～９のいずれか一項に記載のエチレン系樹脂組成物（Ｚ）を含むフィルム。

[請求項12] 請求項１～９のいずれか一項に記載のエチレン系樹脂組成物（Ｚ）からなる層を含む多層フィルム。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2022/015848

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F 210/02(2006.01)i; ***C08F 210/16***(2006.01)i; ***C08L 23/08***(2006.01)i
FI: C08L23/08; C08F210/16; C08F210/02

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.
X	JP 2017-61655 A (JAPAN POLYETHYLENE CORP) 30 March 2017 (2017-03-30) claims, paragraphs [0035], [0041], [0092], examples B-1, example 1	1-7, 9-12
Y		1-7, 9-12
A		8
Y	JP 2019-59933 A (MITSUI CHEMICALS INC) 18 April 2019 (2019-04-18) claims, example 13	1-7, 9-12
A		8
Y	JP 2019-59723 A (MITSUI CHEMICALS INC) 18 April 2019 (2019-04-18) claims, example 4	1-7, 9-12
A		8
Y	JP 2015-21112 A (JAPAN POLYETHYLENE CORP) 02 February 2015 (2015-02-02) claims, paragraphs [0009], [0020]-[0028]	1-7, 9-12

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

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
15 June 2022	**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.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2012-214781 A (JAPAN POLYETHYLENE CORP) 08 November 2012 (2012-11-08) claims, paragraphs [0008], [0060], [0063], [0073], examples	1-7, 9-12
A		8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2022/015848

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2017-61655 A	30 March 2017	(Family: none)	
JP 2019-59933 A	18 April 2019	(Family: none)	
JP 2019-59723 A	18 April 2019	(Family: none)	
JP 2015-21112 A	02 February 2015	(Family: none)	
JP 2012-214781 A	08 November 2012	US 2016/0244544 A1 claims, paragraphs [0043], [0162], [0167], [0188], examples CN 103582669 A	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2022/015848

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C08F 210/02(2006.01)i; C08F 210/16(2006.01)i; C08L 23/08(2006.01)i
FI: C08L23/08; C08F210/16; C08F210/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

C08F210; C08L23

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

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

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）

C. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	JP 2017-61655 A (日本ポリエチレン株式会社) 30.03.2017 (2017-03-30) 特許請求の範囲、[0035][0041][0092]、実施例ロ－１、実施例１	1-7,9-12
Y		1-7,9-12
A		8
Y	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、実施例１３	1-7,9-12
A		8
Y	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、実施例４	1-7,9-12
A		8
Y	JP 2015-21112 A (日本ポリエチレン株式会社) 02.02.2015 (2015-02-02) 特許請求の範囲、[0009][0020]-[0028]	1-7,9-12
X	JP 2012-214781 A (日本ポリエチレン株式会社) 08.11.2012 (2012-11-08) 特許請求の範囲、[0008][0060][0063][0073]、実施例	1-7,9-12
A		8

☐ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊ 引用文献のカテゴリー
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
“&” 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
15.06.2022	28.06.2022

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
渡辺　陽子 4J 9279
電話番号 03-3581-1101 内線 3457

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2022/015848

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2017-61655 A	30.03.2017	（ファミリーなし）	
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 2015-21112 A	02.02.2015	（ファミリーなし）	
JP 2012-214781 A	08.11.2012	US 2016/0244544 A1 claims,[0043][0162][0167] [0188],examples CN 103582669 A	