

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3683525号

(P3683525)

(45) 発行日 平成17年8月17日(2005.8.17)

(24) 登録日 平成17年6月3日(2005.6.3)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

F I

<b>C O 8 L 23/08</b>	C O 8 L 23/08	
<b>C O 8 J 5/18</b>	C O 8 J 5/18	C E S
//( <b>C O 8 L 23/08</b>	C O 8 L 23/08	
<b>C O 8 L 23:06</b> )	C O 8 L 23:06	
<b>C O 8 L 23:08</b>	C O 8 L 23:08	

請求項の数 5 (全 24 頁)

(21) 出願番号 特願2001-376219 (P2001-376219)  
 (22) 出願日 平成13年12月10日 (2001.12.10)  
 (62) 分割の表示 特願平5-68851の分割  
 原出願日 平成5年3月26日 (1993.3.26)  
 (65) 公開番号 特開2002-212352 (P2002-212352A)  
 (43) 公開日 平成14年7月31日 (2002.7.31)  
 審査請求日 平成13年12月10日 (2001.12.10)  
 (31) 優先権主張番号 特願平4-157938  
 (32) 優先日 平成4年6月17日 (1992.6.17)  
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000005887  
 三井化学株式会社  
 東京都港区東新橋一丁目5番2号  
 (74) 代理人 100081994  
 弁理士 鈴木 俊一郎  
 (74) 代理人 100103218  
 弁理士 牧村 浩次  
 (72) 発明者 高 橋 守  
 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内  
 (72) 発明者 藤 堂 昭  
 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フィルム製造用エチレン系共重合体組成物およびそれから得られるフィルム

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

[ A ] エチレンと、炭素数 3 ~ 20 の -オレフィンとの共重合体であって、

( i ) 密度 ( d ) が  $0.890 \sim 0.930 \text{ g / cm}^3$  の範囲であり、( ii ) 190 、 2.16 kg 荷重におけるメルトフローレート ( MFR ) が  $0.1 \sim 5.0 \text{ g / 10分}$  の範囲であり、

( iii ) DSC における融点の最大ピーク ( T ( ) ) と密度 ( d ) とが、

$$T < 400 \times d - 250$$

で示される関係を満たし、

( iv ) 190 におけるメルトテンション ( MT ( g ) ) とメルトフローレート ( MFR ) とが、

$$MT \geq 2.2 \times MFR^{-0.84}$$

で示される関係を満たし、

( v ) 23 におけるデカン可溶部 ( W ( 重量% ) ) と密度 ( d ) とが、

MFR  $10 \text{ g / 10分}$  のとき、

$$W < 80 \times \exp(-100(d - 0.88)) + 0.1$$

MFR  $> 10 \text{ g / 10分}$  のとき、

$$W < 80 \times (MFR - 9)^{0.26} \times \exp(-100(d - 0.88)) + 0.1$$

で示される関係を満たすエチレン・ -オレフィン共重合体と、

[ B ] 高圧ラジカル法による低密度ポリエチレンであって、

( i ) メルトフローレート ( M F R ) が  $0.1 \sim 50 \text{ g} / 10 \text{ 分}$  の範囲内であり、  
 ( ii ) G P C において測定した分子量分布 (  $M_w / M_n$  :  $M_w =$  重量平均分子量、 $M_n =$  数平均分子量 ) とメルトフローレート ( M F R ) とが、  
 $7.5 \times \log ( M F R ) - 1.2 \leq M_w / M_n \leq 7.5 \times \log ( M F R ) + 12.5$   
 で示される関係を満たす高圧ラジカル法低密度ポリエチレンからなり、

上記エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体 [ A ] と、上記高圧ラジカル法低密度ポリエチレン [ B ] との重量比 ( [ A ] : [ B ] ) が、 $99 : 1 \sim 60 : 40$  の範囲内にあることを特徴とする フィルム製造用エチレン系共重合体組成物。

【請求項 2】

前記エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体 [ A ] におけるエチレンから導かれる構成単位含有量が  $55 \sim 99$  重量%であることを特徴とする請求項 1 に記載の フィルム製造用エチレン系共重合体組成物。 10

【請求項 3】

前記エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体 [ A ] が、

- ( a ) 遷移金属化合物、
- ( b ) 有機アルミニウムオキシ化合物、  
および
- ( c ) 担体、  
必要に応じて

( d ) 有機アルミニウム化合物

から形成されるオレフィン重合用触媒の存在下に、エチレンと炭素数  $3 \sim 20$  の  $\alpha$ -オレフィンとを共重合させることによって製造されることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の フィルム製造用エチレン系共重合体組成物。 20

【請求項 4】

前記炭素数  $3 \sim 20$  の  $\alpha$ -オレフィンが 1-ヘキセンである請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の フィルム製造用エチレン系共重合体組成物。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の フィルム製造用エチレン系共重合体組成物 から得られることを特徴とするフィルム。

【発明の詳細な説明】 30

【0001】

【発明の技術分野】

本発明は、フィルム製造用エチレン系共重合体組成物およびそれから得られるフィルム に関し、さらに詳しくは、従来公知のエチレン系共重合体またはエチレン系共重合体組成物と比較して透明性、機械的強度に優れたフィルムを製造でき、しかも成形性に優れた新規な フィルム製造用エチレン系共重合体組成物およびそれから得られるフィルム に関するものである。

【0002】

【発明の技術的背景】

エチレン系共重合体は、種々の成形方法により成形され、多方面の用途に供されている。エチレン系共重合体は、成形方法や用途に応じて要求される特性も異なってくる。例えばインフレーションフィルムを高速で成形しようとする場合、パプルのゆれ、あるいはちぎれがなく、安定して高速成形を行うためには、エチレン系共重合体として分子量の割には溶融張力の大きいものを選択しなければならない。同様の特性が中空成形におけるたれ下りあるいはちぎれを防止するために、あるいは T ダイ成形における幅落ちを最小限に押えるために必要である。加えてこのような押出成形では、押出時における高剪断下でエチレン系共重合体の応力が小さいことが成形物の品質向上や成形時の消費電力減少等の経済面からも必要である。 40

【0003】

ところで高圧ラジカル法による低密度ポリエチレンは、チーグラ型触媒を用いて製造し 50

たエチレン系共重合体と比較して、溶融張力が大きいためフィルムや中空容器などの用途に供せられている。しかし高圧ラジカル法低密度ポリエチレンは、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り、しかも耐熱性、耐ストレスクラック性なども劣っている。

【0004】

一方、チーグラー型触媒、特にチタン系触媒を用いて得られるエチレン重合体の溶融張力や膨比（ダイスウエル比）を向上させて成形性の向上を図る方法が、特開昭56-90810号公報あるいは特開昭60-106806号公報などに提案されている。

【0005】

しかし一般にチタン系触媒を用いて得られるエチレン系重合体、特に低密度エチレン系共重合体では、組成分布が広く、フィルムなどの成形体はベタつきがあるなどの問題点があった。

10

【0006】

また、チーグラー型触媒を用いて製造されるエチレン系重合体の中でも、クロム系触媒を用いて得られるエチレン系重合体は、比較的溶融張力には優れるが、熱安定性が劣るといふ短所がある。これは、クロム系触媒を用いて製造されるエチレン系重合体の鎖末端が不飽和結合になりやすいためと考えられる。

【0007】

チーグラー型触媒系の内、メタロセン触媒系を用いて得られるエチレン系重合体では、組成分布が狭くフィルムなどの成形体はベタつきが少ないなどの長所があることが知られている。しかしながら、例えば特開昭60-35007号公報では、シクロペンタジエニル誘導体からなるジルコニウム化合物を触媒として用いて得られるエチレン系重合体は、1分子当たり1個の末端不飽和結合を含むという記載があり、上記クロム系触媒を用いて得られるエチレン系重合体同様、熱安定性が悪いことが予想される。また、分子量分布が狭いことから、押出成形時の流動性が悪いことも懸念される。

20

【0008】

このためもし溶融張力に優れしかも高剪断域の応力が小さく、熱安定性が良好で、機械的強度に優れ、かつ組成分布の狭いようなエチレン系重合体が出現すれば、その工業的価値は極めて大きい。

【0009】

本発明者らは、

30

(a) 特定のシクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む周期律表IV族の遷移金属化合物と、

(b) 有機アルミニウムオキシ化合物とを含むオレフィン重合用触媒の存在下に、エチレンと炭素数3～20の $\alpha$ -オレフィンとを共重合させて得られるエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体は、熱安定性に優れかつ組成分布が狭いことを見出した。そして、さらに研究を重ねた結果、このエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体に、高圧ラジカル重合法により得られた特定の低密度ポリエチレンをブレンドすることにより得られるエチレン系共重合体組成物は、成形性に優れ、得られたフィルムは透明性、機械的強度に優れることを見出して、本発明を完成するに至った。

40

【0010】

【発明の目的】

本発明は、成形性に優れ、透明性、機械的強度に優れたフィルムを製造し得るようなフィルム製造用エチレン系共重合体組成物およびそれから得られるフィルムを提供することを目的としている。

【0011】

【発明の概要】

本発明に係るフィルム製造用エチレン系共重合体組成物は、

[A] エチレンと、炭素数3～20の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体であって、

(i) 密度(d)が0.890～0.930 g/cm<sup>3</sup>の範囲であり、

50

(ii) 190、2.16 kg 荷重におけるメルトフローレート (MFR) が  $0.1 \sim 50$  g / 10分の範囲であり、

(iii) DSCにおける融点の最大ピーク (T ( )) と密度 (d) とが、

$$T < 400 \times d - 250$$

で示される関係を満たし、

(iv) 190 におけるメルトテンション (MT (g)) とメルトフローレート (MFR) とが、

$$MT = 2.2 \times MFR^{-0.84}$$

で示される関係を満たし、

(v) 23 におけるデカン可溶部 (W (重量%)) と密度 (d) とが、

MFR  $< 10$  g / 10分のとき、

$$W < 80 \times \exp(-100(d - 0.88)) + 0.1$$

MFR  $> 10$  g / 10分のとき、

$$W < 80 \times (MFR - 9)^{0.26} \times \exp(-100(d - 0.88)) + 0.1$$

で示される関係を満たすエチレン・ -オレフィン共重合体と、

[B] 高圧ラジカル法による低密度ポリエチレンであって、

(i) メルトフローレート (MFR) が  $0.1 \sim 50$  g / 10分の範囲内であり、

(ii) GPCにおいて測定した分子量分布 (Mw / Mn : Mw = 重量平均分子量、Mn = 数平均分子量) とメルトフローレート (MFR) とが、

$$7.5 \times \log(MFR) - 1.2 \leq Mw / Mn \leq 7.5 \times \log(MFR) + 12.5$$

で示される関係を満たす高圧ラジカル法低密度ポリエチレンからなり、

上記エチレン・ -オレフィン共重合体 [A] と、上記高圧ラジカル法低密度ポリエチレン [B] との重量比 ([A] : [B]) が、99 : 1 ~ 60 : 40 の範囲内にあることを特徴としている。

また本発明に係るフィルムは、上記組成物から得られることを特徴としている。

#### 【0012】

##### 【発明の具体的説明】

以下、本発明に係る フィルム製造用エチレン系共重合体組成物およびそれから得られるフィルム について具体的に説明する。

本発明に係るエチレン系共重合体組成物は、エチレン・ -オレフィン共重合体 [A] と高圧ラジカル法低密度ポリエチレン [B] とからなっている。

#### 【0013】

[エチレン・ -オレフィン共重合体 [A]]

本発明に係るエチレン系共重合体組成物を構成するエチレン・ -オレフィン共重合体 [A] は、エチレンと炭素数 3 ~ 20 の -オレフィンとのランダム共重合体である。エチレンとの共重合に用いられる炭素数 3 ~ 20 の -オレフィンとしては、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、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどが挙げられる。

#### 【0014】

エチレン・ -オレフィン共重合体 [A] では、エチレンから導かれる構成単位は、55 ~ 99 重量%、好ましくは 65 ~ 98 重量%、より好ましくは 70 ~ 96 重量% の量で存在し、炭素数 3 ~ 20 の -オレフィンから導かれる構成単位は 1 ~ 45 重量%、好ましくは 2 ~ 35 重量%、より好ましくは 4 ~ 30 重量% の量で存在することが望ましい。

#### 【0015】

エチレン・ -オレフィン共重合体の組成は、通常 10 mm の試料管中で約 200 mg の共重合体を 1 ml のヘキサクロロブタジエンに均一に溶解させた試料の  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルを、測定温度 120、測定周波数 25.05 MHz、スペクトル幅 1500 Hz、パルス繰返し時間 4.2 sec.、パルス幅 6  $\mu$  sec. の測定条件下で測定して決定される。

#### 【0016】

10

20

30

40

50

本発明で用いられるエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体 [ A ] は、下記 ( i ) ~ ( v ) に示すような特性を有している。

( i ) 密度 ( d ) は、 $0.880 \sim 0.960 \text{ g/cm}^3$  の範囲にあるが、好ましくは  $0.890 \sim 0.935 \text{ g/cm}^3$ 、より好ましくは  $0.905 \sim 0.930 \text{ g/cm}^3$  の範囲にあることが望ましい。

【 0 0 1 7 】

なお密度 ( d ) は、 $190^\circ\text{C}$  における  $2.16 \text{ kg}$  荷重でのメルトフローレート ( M F R ) 測定時に得られるストランドを  $120^\circ\text{C}$  で 1 時間熱処理し、1 時間かけて室温まで徐冷したのち、密度勾配管で測定した。

【 0 0 1 8 】

( ii ) メルトフローレート ( M F R ) は、 $0.01 \sim 200 \text{ g/10分}$  の範囲にあるが、好ましくは  $0.05 \sim 50 \text{ g/10分}$ 、より好ましくは  $0.1 \sim 10 \text{ g/分}$  の範囲にあることが望ましい。

【 0 0 1 9 】

なお、メルトフローレート ( M F R ) は、A S T M D1238-65T に従い  $190^\circ\text{C}$ 、 $2.16 \text{ kg}$  荷重の条件下に測定される。

( iii ) 示差走査型熱量計 ( D S C ) により測定した吸熱曲線における最大ピーク位置の温度 ( T (  $^\circ\text{C}$  ) ) と密度 ( d ) とが、

$$T < 400 \times d - 250$$

で示される関係を満たしているが、

$$\text{好ましくは } T < 450 \times d - 297$$

$$\text{より好ましくは } T < 500 \times d - 344$$

$$\text{特に好ましくは } T < 550 \times d - 391$$

で示される関係を満たしていることが望ましい。

【 0 0 2 0 】

なお、吸熱曲線における最大ピーク位置の温度 ( T (  $^\circ\text{C}$  ) ) は、試料約  $5 \text{ mg}$  をアルミパンに詰め  $10^\circ\text{C/分}$  で  $200^\circ\text{C}$  まで昇温し、 $200^\circ\text{C}$  で 5 分間保持したのち  $20^\circ\text{C/分}$  で室温まで降温し、次いで  $10^\circ\text{C/分}$  で昇温する際の吸熱曲線より求められる。測定は、パーキンエルマー社製 DSC-7 型装置を用いた。

【 0 0 2 1 】

( iv ) 溶融張力 ( M T (  $\text{g}$  ) ) とメルトフローレート ( M F R ) とが、

$$M T = 2.2 \times M F R^{-0.84}$$

で示される関係を満たしている。

【 0 0 2 2 】

なお、溶融張力 ( M T (  $\text{g}$  ) ) は、溶融させたポリマーを一定速度で延伸した時の応力を測定することにより決定される。すなわち、生成ポリマー粉体を通常の方法で溶融後ペレット化して測定サンプルとし、東洋精機製作所製、M T 測定器を用い、樹脂温度  $190^\circ\text{C}$ 、押し出し速度  $15 \text{ mm/分}$ 、巻取り速度  $10 \sim 20 \text{ m/分}$ 、ノズル径  $2.09 \text{ mm}$ 、ノズル長さ  $8 \text{ mm}$  の条件で行なった。ペレット化の際、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体 [ A ] に、あらかじめ二次抗酸化剤としてのトリ ( 2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル ) フォスフェートを  $0.05$  重量%、耐熱安定剤としての *n*-オクタデシル-3-(4'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-*t*-ブチルフェニル)プロピオネートを  $0.1$  重量%、塩酸吸収剤としてのステアリン酸カルシウムを  $0.05$  重量% 配合した。

【 0 0 2 3 】

( v )  $23^\circ\text{C}$  における *n*-デカン可溶成分量分率 ( W ( 重量% ) ) と密度 ( d ) とが、

M F R  $> 10 \text{ g/分}$  のとき、

$$W < 80 \times \exp(-100(d - 0.88)) + 0.1$$

$$\text{好ましくは } W < 60 \times \exp(-100(d - 0.88)) + 0.1$$

$$\text{より好ましくは } W < 40 \times \exp(-100(d - 0.88)) + 0.1$$

M F R  $> 10 \text{ g/分}$  のとき、

10

20

30

40

50

$$W < 80 \times (MFR - 9)^{0.26} \times \exp(-100(d - 0.88)) + 0.1$$

で示される関係を満たしている。

【0024】

なお、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体のn-デカン可溶成分量（可溶成分量の少ないもの組成分布が狭い）の測定は、共重合体約3gをn-デカン450mlに加え、145で溶解後23まで冷却し、濾過によりn-デカン不溶部を除き、濾液よりn-デカン可溶部を回収することにより行われる。

【0025】

このように示差走査型熱量計（DSC）により測定した吸熱曲線における最大ピーク位置の温度（T）と密度（d）との関係、そしてn-デカン可溶成分量分率（W）と密度（d）とが上記のような関係を有する、本発明に係るエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体[A]は組成分布が狭いと言える。

10

【0026】

さらに、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体[A]は、分子中に存在する不飽和結合の数が炭素数1000個当たり0.5個以下であり、かつ重合体1分子当たり1個以下であることが望ましい。

【0027】

なお、不飽和結合の定量は、 $^{13}\text{C}$ -NMRを用いて、二重結合以外に帰属されるシグナル即ち10～50ppmの範囲のシグナル、および二重結合に帰属されるシグナル即ち105～150ppmの範囲のシグナルの面積強度を積分曲線から求め、その比から決定される。

20

【0028】

また、下記式

【0029】

【数1】

$$B = \frac{P \circ E}{2 P \circ \circ \cdot P E}$$

30

【0030】

[式中、PEは共重合体中のエチレン成分の含有モル分率を示し、P $\circ$ は $\alpha$ -オレフィン成分の含有モル分率を示し、P $\circ$ Eは全dyad連鎖の $\alpha$ -オレフィン・エチレン連鎖のモル分率を示す]

で表されるB値が、

$$1.00 < B$$

好ましくは、 $1.01 < B < 1.50$

より好ましくは、 $1.01 < B < 1.30$

を満たす範囲にあることを特徴とする。

【0031】

40

上記B値は共重合体鎖中における各モノマー成分の分布状態を表す指標であり、G.J.Ray(Macromolecules,10,773(1977))、J.C.Randall(Macromolecules,15,353,(1982))、J.Polymer Science,Polymer Physics Ed.,11,275(1973))、K.Kimura(Polymer,25,441(1984))らの報告に基づいて、上記定義のPE、P $\circ$ およびP $\circ$ Eを求めることによって算出される。上記B値が大きい程、ブロック的な連鎖が少なく、エチレンおよび $\alpha$ -オレフィンの分布が一様であり組成分布が狭い共重合体であることを示している。

【0032】

なお、組成分布B値は、10mmの試料管中で約200mgの共重合体を1mlのヘキサクロロブタジエンに均一に溶解させた試料の $^{13}\text{C}$ -NMRのスペクトルを、通常、測定温度120、測定周波数25.05MHz、スペクトル幅1500Hz、フィルター幅1

50

500 Hz、パルス繰り返し時間4.2秒、パルス幅7 μ秒、積算回数2000～5000回の測定条件の下で測定し、このスペクトルからPE、Po、PoEを求めることにより算出した。

#### 【0033】

上記のような特性を有するエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体[A]は、後述するような(a)遷移金属化合物と、(b)有機アルミニウムオキシ化合物と、をオレフィン重合用触媒の存在下に、エチレンと炭素数3～20の $\alpha$ -オレフィンとを、得られる共重合体の密度が0.880～0.960 g/cm<sup>3</sup>となるように共重合させることによって製造することができるが、特に後述するような(a)遷移金属化合物、(b)有機アルミニウムオキシ化合物、(c)担体、および必要に応じて(d)有機アルミニウム化合物から形成されるオレフィン重合用触媒の存在下に、エチレンと炭素数3～20の $\alpha$ -オレフィンとを、得られる共重合体の密度が0.880～0.960 g/cm<sup>3</sup>となるように共重合させることによって製造することができる。

10

#### 【0034】

本発明で用いられる(a)遷移金属化合物(以下「成分(a)」)と記載することがある。)は、下記式[I]で表わされる遷移金属化合物である。

$ML_x \dots$  [I]

(式[I]において、Mは周期律表第IVB族から選ばれる遷移金属であり、Lは遷移金属原子Mに配位する配位子であり、これらのうち少なくとも2個の配位子Lは、シクロペンタジエニル基、メチルシクロペンタジエニル基、エチルシクロペンタジエニル基、または炭素数3～10の炭化水素基から選ばれる少なくとも1種の基を有する置換シクロペンタジエニル基であり、(置換)シクロペンタジエニル基以外の配位子Lは、炭素数1～12の炭化水素基、アルコキシ基、アリーロキシ基、ハロゲン原子、トリアルキルシリル基または水素原子であり、Xは遷移金属Mの原子価である。)

20

上記式[I]において、Mは周期律表第IVB族から選ばれる遷移金属であり、具体的には、ジルコニウム、チタンまたはハフニウムであり、好ましくはジルコニウムである。

#### 【0035】

Lは、遷移金属原子Mに配位する配位子であり、これらのうち少なくとも2個の配位子Lは、シクロペンタジエニル基、メチルシクロペンタジエニル基、エチルシクロペンタジエニル基、または炭素数3～10の炭化水素基から選ばれる少なくとも1種の置換基を有する置換シクロペンタジエニル基であり、(置換)シクロペンタジエニル基以外の配位子Lは、炭素数1～12の炭化水素基、アルコキシ基、アリーロキシ基、ハロゲン原子、トリアルキルシリル基または水素原子である。

30

#### 【0036】

なお置換シクロペンタジエニル基は、置換基を2個以上有していてもよく、2個以上の置換基は各同一でも異なってもよい。置換シクロペンタジエニル基は、置換基を2個以上有する場合は、少なくとも1個の置換基が炭素数3～10の炭化水素基であればよく、他の置換基は、メチル基、エチル基または炭素数3～10の炭化水素基である。また、Mに配位している置換シクロペンタジエニル基は同一でも異なってもよい。

#### 【0037】

炭素数3～10の炭化水素基として具体的には、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基などを例示することができる。より具体的には、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、デシル基などのアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基などのシクロアルキル基；フェニル基、トリル基などのアリール基；ベンジル基、ネオフィル基などのアラルキル基を例示することができる。

40

#### 【0038】

これらのうちアルキル基が好ましく、n-プロピル基、n-ブチル基が特に好ましい。本発明では、遷移金属に配位する(置換)シクロペンタジエニル基としては、置換シクロペンタジエニル基が好ましく、炭素数3以上のアルキル基が置換したシクロペンタジエニ

50

ル基がより好ましく、二置換シクロペンタジエニル基が更に好ましく、1,3-置換シクロペンタジエニル基が特に好ましい。

【0039】

また上記式 [ I ] において、遷移金属原子 M に配位する ( 置換 ) シクロペンタジエニル基以外の配位子 L は、炭素数 1 ~ 12 の炭化水素基、アルコキシ基、アリーロキシ基、ハロゲン原子、トリアルキルシリル基または水素原子である。

【0040】

炭素数 1 ~ 12 の炭化水素基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基などを例示することができ、より具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、デシル基などのアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基などのシクロアルキル基；フェニル基、トリル基などのアリール基；ベンジル基、ネオフィル基などのアラルキル基を例示することができる。

10

【0041】

アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、t-ブトキシ基、ペントキシ基、ヘキソキシ基、オクトキシ基などを例示することができる。

【0042】

アリーロキシ基としては、フェノキシ基などを例示することができる。

ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素を例示することができる。

20

【0043】

トリアルキルシリル基としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリフェニルシリル基などを例示することができる。

このような一般式 [ I ] で表わされる遷移金属化合物としては、

ビス ( シクロペンタジエニル ) ジルコニウムジクロリド、

ビス ( メチルシクロペンタジエニル ) ジルコニウムジクロリド、

ビス ( エチルシクロペンタジエニル ) ジルコニウムジクロリド、

ビス ( n-プロピルシクロペンタジエニル ) ジルコニウムジクロリド、

ビス ( n-ブチルシクロペンタジエニル ) ジルコニウムジクロリド、

ビス ( n-ヘキシルシクロペンタジエニル ) ジルコニウムジクロリド、

30

ビス ( メチル-n-プロピルシクロペンタジエニル ) ジルコニウムジクロリド、

ビス ( メチル-n-ブチルシクロペンタジエニル ) ジルコニウムジクロリド、

ビス ( ジメチル-n-ブチルシクロペンタジエニル ) ジルコニウムジクロリド、

ビス ( n-ブチルシクロペンタジエニル ) ジルコニウムジプロミド、

ビス ( n-ブチルシクロペンタジエニル ) ジルコニウムメトキシクロリド、

ビス ( n-ブチルシクロペンタジエニル ) ジルコニウムエトキシクロリド、

ビス ( n-ブチルシクロペンタジエニル ) ジルコニウムブトキシクロリド、

ビス ( n-ブチルシクロペンタジエニル ) ジルコニウムエトキシド、

ビス ( n-ブチルシクロペンタジエニル ) ジルコニウムメチルクロリド、

ビス ( n-ブチルシクロペンタジエニル ) ジルコニウムジメチル、

40

ビス ( n-ブチルシクロペンタジエニル ) ジルコニウムベンジルクロリド、

ビス ( n-ブチルシクロペンタジエニル ) ジルコニウムジベンジル、

ビス ( n-ブチルシクロペンタジエニル ) ジルコニウムフェニルクロリド、

ビス ( n-ブチルシクロペンタジエニル ) ジルコニウムハイドライドクロリド、

などが挙げられる。なお、上記例示において、シクロペンタジエニル環の二置換体は1,2-および1,3-置換体を含み、三置換体は1,2,3-および1,2,4-置換体を含む。本発明では、上記のようなジルコニウム化合物において、ジルコニウム金属を、チタン金属またはハフニウム金属置き換えた遷移金属化合物を用いることができる。

【0044】

これらの、一般式 [ I ] で表わされる遷移金属化合物のうちでは、

50

ビス (n-プロピルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、  
 ビス (n-ブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、  
 ビス (1-メチル-3-n-プロピルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、  
 ビス (1-メチル-3-n-ブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、  
 が特に好ましい。

【0045】

次に、(b) 有機アルミニウムオキシ化合物について説明する。

本発明で用いられる有機アルミニウムオキシ化合物 (b) (以下「成分 (b)」と記載することがある。) は、従来公知のベンゼン可溶性のアルミノオキサンであってもよく、また特開平 2 - 276807 号公報で開示されているようなベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物であってもよい。

10

【0046】

上記のようなアルミノオキサンは、例えば下記のような方法によって製造することができる。

(1) 吸着水を含有する化合物あるいは結晶水を含有する塩類、例えば塩化マグネシウム水和物、硫酸銅水和物、硫酸アルミニウム水和物、硫酸ニッケル水和物、塩化第 1 セリウム水和物などの炭化水素媒体懸濁液に、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物を添加して反応させて炭化水素の溶液として回収する方法。

【0047】

(2) ベンゼン、トルエン、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどの媒体中で、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に直接水や氷や水蒸気を作用させて炭化水素の溶液として回収する方法。

20

【0048】

(3) デカン、ベンゼン、トルエン等の媒体中でトリアルキルアルミニウム等の有機アルミニウム化合物に、ジメチルスズオキシド、ジブチルスズオキシド等の有機スズ酸化物を反応させる方法。

【0049】

なお、このアルミノオキサンは、少量の有機金属成分を含有してもよい。また回収された上記のアルミノオキサンの溶液から溶媒あるいは未反応有機アルミニウム化合物を蒸留して除去した後、溶媒に再溶解してもよい。

30

【0050】

アルミノオキサンを製造する際に用いられる有機アルミニウム化合物として具体的には、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリ n-ブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ sec-ブチルアルミニウム、トリ tert-ブチルアルミニウム、トリ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、トリデシルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム；

トリシクロヘキシルアルミニウム、トリシクロオクチルアルミニウムなどのトリシクロ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、ジエチルアルミニウムブロミド、ジイソブチルアルミニウムクロリドなどのジアルキルアルミニウムハライド；  
 ジエ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などのジアルキルアルミニウムハイドライド；

40

ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシドなどのジアルキルアルミニウムアルコキシド；

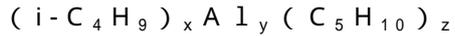
ジエチルアルミニウムフェノキシドなどのジアルキルアルミニウムアリーロキシドなどが挙げられる。

【0051】

これらのうち、トリアルキルアルミニウムおよびトリアルキルアルミニウムが特に好ましい。

50

また、この有機アルミニウム化合物として、一般式



( $x$ 、 $y$ 、 $z$ は正の数であり、 $z = 2x$ である)

で表わされるイソプレニルアルミニウムを用いることもできる。

【0052】

上記のような有機アルミニウム化合物は、単独であるいは組合せて用いられる。

アルミノオキサンの製造の際に用いられる溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、シメンなどの芳香族炭化水素、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、ヘキサデカン、オクタデカンなどの脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロオクタン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素、ガソリン、灯油、軽油などの石油留分あるいは上記芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素のハロゲン化物とりわけ、塩素化物、臭素化物などの炭化水素溶媒が挙げられる。その他、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類を用いることもできる。これらの溶媒のうち特に芳香族炭化水素が好ましい。

10

【0053】

また本発明で用いられるベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物は、60のベンゼンに溶解するAl成分がAl原子換算で10%以下、好ましくは5%以下、特に好ましくは2%以下であり、ベンゼンに対して不溶性あるいは難溶性である。

【0054】

このような有機アルミニウムオキシ化合物のベンゼンに対する溶解性は、100ミリグラム原子のAlに相当する該有機アルミニウムオキシ化合物を100mlのベンゼンに懸濁した後、攪拌下60で6時間混合した後、ジャケット付G-5ガラス製フィルターを用い、60で熱時濾過を行ない、フィルター上に分離された固体部を60のベンゼン50mlを用いて4回洗浄した後の全濾液中に存在するAl原子の存在量( $x$ ミリモル)を測定することにより求められる( $x$ %)。

20

【0055】

本発明で用いられる担体(c)(以下「成分(c)」と記載することがある。)は、無機あるいは有機の化合物であって、粒径が10~300 $\mu$ m、好ましくは20~200 $\mu$ mの顆粒状ないしは微粒子状の固体が使用される。このうち無機担体としては多孔質酸化物が好ましく、具体的にはSiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO、ZrO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO、ZnO、BaO、ThO<sub>2</sub>等またはこれらの混合物、例えばSiO<sub>2</sub>-MgO、SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、SiO<sub>2</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-MgO等を例示することができる。これらの中でSiO<sub>2</sub>およびAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>からなる群から選ばれた少なくとも1種の成分を主成分とするものが好ましい。

30

【0056】

なお、上記無機酸化物には少量のNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、CaCO<sub>3</sub>、MgCO<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>、BaSO<sub>4</sub>、KNO<sub>3</sub>、Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>O、Li<sub>2</sub>O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つかえない。

【0057】

このような担体(c)はその種類および製法により性状は異なるが、本発明に好ましく用いられる担体は、比表面積が50~1000m<sup>2</sup>/g、好ましくは100~700m<sup>2</sup>/gであり、細孔容積が0.3~2.5cm<sup>3</sup>/gであることが望ましい。該担体は、必要に応じて100~1000、好ましくは150~700で焼成して用いられる。

40

【0058】

さらに、本発明に用いることのできる担体(c)としては、粒径が10~300 $\mu$ mである有機化合物の顆粒状ないしは微粒子状固体を挙げることができる。これら有機化合物としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテンなどの炭素数2~14の $\alpha$ -オレフィンを主成分として生成される(共)重合体あるいはビニルシクロヘキサン、スチレンを主成分として生成される重合体もしくは共重合体を例示することができる。

50

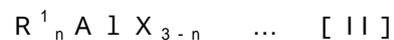
## 【 0 0 5 9 】

本発明で用いられる触媒は、上記 ( a ) 特定のシクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む周期律第IV族の遷移金属化合物と、( b ) 有機アルミニウムオキシ化合物、および ( c ) 担体から形成されるが、必要に応じて ( d ) 有機アルミニウム化合物を用いてもよい。

## 【 0 0 6 0 】

必要に応じて用いられる ( d ) 有機アルミニウム化合物 (以下「成分 ( d ) 」と記載することがある。 ) としては、例えば下記一般式 [ II ] で表される有機アルミニウム化合物を例示することができる。

## 【 0 0 6 1 】



(式 [ II ] 中、 $R^1$  は炭素数 1 ~ 12 の炭化水素基であり、 $X$  はハロゲン原子または水素原子であり、 $n$  は 1 ~ 3 である。 )

上記一般式 [ II ] において、 $R^1$  は炭素数 1 ~ 12 の炭化水素基例えばアルキル基、シクロアルキル基またはアリール基であるが、具体的には、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、イソプロピル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、トリル基などである。

## 【 0 0 6 2 】

このような有機アルミニウム化合物 ( d ) としては、具体的には以下のような化合物が用いられる。

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；

イソプレニルアルミニウムなどのアルケニルアルミニウム；

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；

ジエ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などのアルキルアルミニウムハイドライドなど。

## 【 0 0 6 3 】

また有機アルミニウム化合物 ( d ) として、下記一般式 [ III ] で表される化合物を用いることもできる。



(式 [ III ] 中、 $R^1$  は上記と同様であり、 $Y$  は  $-OR^2$  基、 $-OSiR^3_3$  基、 $-OAlR^4_2$  基、 $-NR^5_2$  基、 $-SiR^6_3$  基または  $-N(R^7)AlR^8_2$  基であり、 $n$  は 1 ~ 2 であり、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$  および  $R^8$  はメチル基、エチル基、イソプロピル基、イソブチル基、シクロヘキシル基、フェニル基などであり、 $R^5$  は水素原子、メチル基、エチル基、イソプロピル基、フェニル基、トリメチルシリル基などであり、 $R^6$  および  $R^7$  はメチル基、エチル基などである。 )

このような有機アルミニウム化合物としては、具体的には、以下のような化合物が用いられる。

## 【 0 0 6 4 】

( 1 )  $R^1_n A l (OR^2)_{3-n}$  で表される化合物、例えば

ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジイソブチルアル

10

20

30

40

50

ミニウムメトキシドなど、

(2)  $R^1_n Al(O Si R^3_3)_{3-n}$  で表される化合物、例えば  
 $Et_2 Al(O Si Me_3)$ 、 $(iso-Bu)_2 Al(O Si Me_3)$ 、 $(iso-Bu)_2 Al(O Si Et_3)$  など；

(3)  $R^1_n Al(O Al R^4_2)_{3-n}$  で表される化合物、例えば  
 $Et_2 Al O Al Et_2$ 、 $(iso-Bu)_2 Al O Al (iso-Bu)_2$  など；

(4)  $R^1_n Al(N R^5_2)_{3-n}$  で表される化合物、例えば  
 $Me_2 Al N Et_2$ 、 $Et_2 Al N H Me$ 、 $Me_2 Al N H Et$ 、 $Et_2 Al N (Si Me_3)_2$ 、 $(iso-Bu)_2 Al N (Si Me_3)_2$  など；

(5)  $R^1_n Al(Si R^6_3)_{3-n}$  で表される化合物、例えば  
 $(iso-Bu)_2 Al Si Me_3$  など；

【0065】

【化1】

(6)  $R^1_n Al(N Al R^8_2)_{3-n}$  で表される化合物、例えば  

$$\begin{array}{c} | \\ R^7 \end{array}$$

$Et_2 Al N Al Et_2$ 、 $(iso-Bu)_2 Al N Al (iso-Bu)_2$   

$$\begin{array}{c} | \\ Me \end{array}$$

$$\begin{array}{c} | \\ Et \end{array}$$
 など。

【0066】

上記一般式 [II] および [III] で表される有機アルミニウム化合物の中では、一般式  $R^1_3 Al$ 、 $R^1_n Al(OR^2)_{3-n}$ 、 $R^1_n Al(O Al R^4_2)_{3-n}$  で表わされる化合物が好ましく、特に R がイソアルキル基であり、 $n = 2$  である化合物が好ましい。

【0067】

本発明では、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体 [A] を製造するに際して、上記のような成分 (a)、成分 (b) および成分 (c)、必要に応じて成分 (d) を接触させることにより調製される触媒が用いられる。この際の成分 (a) ~ 成分 (d) の接触順序は、任意に選ばれるが、好ましくは成分 (c) と成分 (b) とを混合接触させ、次いで成分 (a) を混合接触させ、さらに必要に応じて成分 (d) を混合接触させる。

【0068】

上記成分 (a) ~ 成分 (d) の接触は、不活性化水素溶媒中で行うことができ、触媒の調製に用いられる不活性化水素媒体として具体的には、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、灯油などの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；エチレンクロリド、クロルベンゼン、ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素あるいはこれらの混合物などを挙げることができる。

【0069】

成分 (a)、成分 (b)、成分 (c) および必要に応じて成分 (d) を混合接触するに際して、成分 (a) は成分 (c) 1 g 当り、通常  $5 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-4}$  モル、好ましくは  $10^{-5} \sim 2 \times 10^{-4}$  モルの量で用いられ、成分 (a) の濃度は、約  $10^{-4} \sim 2 \times 10^{-2}$  モル/リットル、好ましくは  $2 \times 10^{-4} \sim 10^{-2}$  モル/リットルの範囲である。成分 (b) のアルミニウムと成分 (a) 中の遷移金属との原子比 (Al / 遷移金属) は、通常 10 ~ 500、好ましくは 20 ~ 200 である。必要に応じて用いられる成分 (d) のアルミニウム原子 (Al-d) と成分 (b) のアルミニウム原子 (Al-b) の原子比 (Al-d / Al-b) は、通常 0.02 ~ 3、好ましくは 0.05 ~ 1.5 の範囲である。成分 (a)、成分 (b)、成分 (c) および必要に応じて成分 (d) を混合接触する際の混合温度は、通常 -50 ~ 150、好ましくは -20 ~ 120 であり、接触時間は 1 分 ~ 50 時間、好まし

10

20

30

40

50

くは10分～25時間である。

【0070】

上記のようにして得られたエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体[A]重合用触媒は、成分(c)1g当り成分(a)に由来する遷移金属原子が $5 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-4}$ グラム原子、好ましくは $10^{-5} \sim 2 \times 10^{-4}$ グラム原子の量で担持され、また成分(c)1g当り成分(b)および成分(d)に由来するアルミニウム原子が $10^{-3} \sim 5 \times 10^{-2}$ グラム原子、好ましくは $2 \times 10^{-3} \sim 2 \times 10^{-2}$ グラム原子の量で担持されていることが望ましい。

【0071】

エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体[A]の製造に用いられる触媒は、上記のような成分(a)、成分(b)、成分(c)および必要に応じて成分(d)の存在下にオレフィンを予備重合させて得られる予備重合触媒であってもよい。予備重合は、上記のような成分(a)、成分(b)、成分(c)および必要に応じて成分(d)の存在下、不活性化炭化水素溶媒中にオレフィンを導入することにより行うことができる。

【0072】

予備重合の際に用いられるオレフィンとしては、エチレンおよび炭素数が3～20の $\alpha$ -オレフィン、例えばプロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセンなどを例示することができる。これらの中では、重合の際に用いられるエチレンあるいはエチレンと $\alpha$ -オレフィンの組合せが特に好ましい。

【0073】

予備重合する際には、上記成分(a)は、通常 $10^{-6} \sim 2 \times 10^{-2}$ モル/リットル、好ましくは $5 \times 10^{-5} \sim 10^{-2}$ モル/リットルの量で用いられ、成分(b)は成分(c)1g当り、通常 $5 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-4}$ モル、好ましくは $10^{-5} \sim 2 \times 10^{-4}$ モルの量で用いられる。成分(b)のアルミニウムと成分(a)中の遷移金属との原子比(A1/遷移金属)は、通常10～500、好ましくは20～200である。必要に応じて用いられる成分(d)のアルミニウム原子(A1-d)と成分(b)のアルミニウム原子(A1-b)の原子比(A1-d/A1-b)は、通常0.02～3、好ましくは0.05～1.5の範囲である。予備重合温度は $-20 \sim 80$ 、好ましくは $0 \sim 60$ 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。

【0074】

予備重合触媒は、例えば下記のようにして調製される。すなわち、担体(成分(c))を不活性化炭化水素で懸濁状にする。次いで、この懸濁液に有機アルミニウムオキシ化合物(成分(b))を加え、所定の時間反応させる。その後上澄液を除去し、得られた固体成分を不活性化炭化水素で再懸濁化する。この系内へ遷移金属化合物(成分(a))を加え、所定時間反応させた後、上澄液を除去し固体触媒成分を得る。続いて有機アルミニウム化合物(成分(d))を含有する不活性化炭化水素に、上記で得られた固体触媒成分を加え、そこへオレフィンを導入することにより、予備重合触媒を得る。

予備重合で生成するオレフィン重合体は、担体(c)1g当り0.1～500g、好ましくは0.2～300g、より好ましくは0.5～200gの量であることが望ましい。また、予備重合触媒には、担体(c)1g当り成分(a)は遷移金属原子として約 $5 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-4}$ グラム原子、好ましくは $10^{-5} \sim 2 \times 10^{-4}$ グラム原子の量で担持され、成分(b)および成分(d)に由来するアルミニウム原子(A1)は、成分(a)に由来する遷移金属原子(M)に対するモル比(A1/M)で、5～200、好ましくは10～150の範囲の量で担持されていることが望ましい。

【0075】

予備重合は、回分式あるいは連続式のいずれでも行うことができ、また減圧、常圧あるいは加圧下のいずれでも行うことができる。予備重合においては、水素を共存させて、少なくとも135のデカリン中で測定した極限粘度[ $\eta$ ]が0.2～7dl/gの範囲、好ましくは0.5～5dl/gであるような予備重合体を製造することが望ましい。

【0076】

10

20

30

40

50

本発明で用いられるエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体 [ A ] は、前記のような触媒の存在下に、エチレンと、炭素数が 3 ~ 20 の  $\alpha$ -オレフィン、例えばプロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクタテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンとを共重合することによって得られる。

【 0077 】

本発明では、エチレンと  $\alpha$ -オレフィンとの共重合は、気相であるいはスラリー状の液相で行われる。スラリー重合においては、不活性化水素を溶媒としてもよいし、オレフィン自体を溶媒とすることもできる。

【 0078 】

スラリー重合において用いられる不活性化水素溶媒として具体的には、ブタン、イソブタン、ペンタン、ヘキサン、オクタン、デカン、ドデカン、ヘキサデカン、オクタデカンなどの脂肪族系炭化水素；シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、シクロオクタンなどの脂環族系炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族系炭化水素；ガソリン、灯油、軽油などの石油留分などが挙げられる。これら不活性化水素媒体のうち脂肪族系炭化水素、脂環族系炭化水素、石油留分などが好ましい。

【 0079 】

スラリー重合または気相重合法で実施する際には、上記のような触媒は、重合反応系内の遷移金属原子の濃度として、通常  $10^{-8} \sim 10^{-3}$  グラム原子 / リットル、好ましくは  $10^{-7} \sim 10^{-4}$  グラム原子 / リットルの量で用いられることが望ましい。

【 0080 】

また、本重合に際して成分 ( b ) と同様の有機アルミニウムオキシ化合物および / または有機アルミニウム化合物 ( d ) を添加してもよい。この際、有機アルミニウムオキシ化合物および有機アルミニウム化合物に由来するアルミニウム原子 ( Al ) と、遷移金属化合物 ( a ) に由来する遷移金属原子 ( M ) との原子比 ( Al / M ) は、5 ~ 300、好ましくは 10 ~ 200、より好ましくは 15 ~ 150 の範囲である。

【 0081 】

本発明において、スラリー重合法を実施する際には、重合温度は、通常 - 50 ~ 100、好ましくは 0 ~ 90 の範囲であり、気相重合法を実施する際には、重合温度は、通常 0 ~ 120、好ましくは 20 ~ 100 の範囲である。

【 0082 】

重合圧力は、通常常圧ないし  $100 \text{ kg / cm}^2$ 、好ましくは  $2 \sim 50 \text{ kg / cm}^2$  の加圧条件下であり、重合は、回分式、半連続式、連続式のいずれの方式においても行うことができる。

【 0083 】

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。

[ 高圧ラジカル法低密度ポリエチレン [ B ] ]

次に本発明で用いる高圧ラジカル法低密度ポリエチレン [ B ] について具体的に説明する。

【 0084 】

高圧ラジカル法低密度ポリエチレン [ B ] は、いわゆる高圧ラジカル重合により製造される長鎖分岐を有する分岐の多いポリエチレンであり、ASTM D1238-65T に従い 190、2.16 kg 荷重の条件下に測定される MFR が 0.1 ~ 50 g / 10 分の範囲内にあるが、0.2 ~ 10 g / 10 分の範囲にあることが好ましく、0.2 ~ 8 g / 10 分の範囲であることがより好ましい。

【 0085 】

本発明に係る高圧ラジカル法低密度ポリエチレンは、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー ( GPC ) を用いて測定した分子量分布の指標 (  $M_w / M_n$  ; ただし  $M_w$  : 重量平均分子量、 $M_n$  : 数平均分子量 ) とメルトフローレート ( MFR ) が  $7.5 \times \log ( MFR ) - 1.2 \times M_w / M_n \leq 7.5 \times \log ( MFR ) + 12.5$

10

20

30

40

50

好ましくは

$$7.5 \times \log(\text{MFR}) - 0.5 \text{ Mw} / \text{Mn} \quad 7.5 \times \log(\text{MFR}) + 12.0$$

より好ましくは

$$7.5 \times \log(\text{MFR}) \quad \text{Mw} / \text{Mn} \quad 7.5 \times \log(\text{MFR}) + 12.0$$

で示される関係を満たしている。

【0086】

なお、高圧法低密度ポリエチレンの分子量分布 ( $\text{Mw} / \text{Mn}$ ) はミリポア社製GPC-150Cを用い、以下のようにして測定した。

分離カラムは、TSK GNH HTであり、カラムサイズは直径72mm、長さ600mmであり、カラム温度は140とし、移動相にはo-ジクロロベンゼン(和光純薬工業)および酸化防止剤としてBHT(武田薬品)0.025重量%を用い、1.0ml/分で移動させ、試料濃度は0.1重量%とし、試料注入量は500マイクロリットルとし、検出器として示差屈折計を用いた。標準ポリスチレンは、分子量が $\text{Mw} < 1000$ および $\text{Mw} > 4 \times 10^6$ については東ソー社製を用い、 $1000 < \text{Mw} < 4 \times 10^6$ についてはプレッシャーケミカル社製を用いた。

10

【0087】

また、本発明に係る高圧ラジカル法低密度ポリエチレンは、密度( $d$ )が $0.910 \sim 0.930 \text{ g} / \text{cm}^3$ の範囲にあることが望ましい。

密度は、190における2.16kg荷重でのメルトフローレート(MFR)測定時に得られるストランドを120で1時間熱処理し1時間かけて室温まで徐冷したのち、密度勾配管で測定される。

20

【0088】

また、本発明に係る高圧ラジカル法低密度ポリエチレン[B]は、長鎖分岐の度合を表わすスウェル比、すなわち毛細式流れ特性試験機を用い、190の条件下で内径(D)2.0mm、長さ15mmのノズルより押出速度10mm/分で押し出したストランドの径(Ds)と、ノズル内径Dとの比(Ds/D)が1.3以上であることが望ましい。

【0089】

なお、本発明において用いられる高圧ラジカル法低密度ポリエチレン[B]は、本発明の目的を損なわない範囲であれば、他の-オレフィン、酢酸ビニル、アクリル酸エステル等の重合性単量体との共重合体であってもよい。

30

【0090】

[エチレン系共重合体組成物]

本発明のエチレン系共重合体組成物は、前記エチレン・-オレフィン共重合体[A]と、高圧ラジカル法低密度ポリエチレン[B]とからなり、エチレン・-オレフィン共重合体[A]と、高圧ラジカル法低密度ポリエチレン[B]との重量比([A]:[B])が99:1~60:40の範囲にあるが、98:2~70:30の範囲にあることが好ましく、98:2~80:20の範囲にあることがより好ましい。

【0091】

上記範囲よりも高圧ラジカル法低密度ポリエチレン[B]が少ないと、透明性、溶融張力等の改質効果が不十分なことがあり、また上記範囲よりも多いと、引張強度、耐ストレスクラック性等が大きく低下することがある。

40

【0092】

本発明のエチレン系共重合体組成物には、本発明の目的を損なわない範囲で、耐候性安定剤、耐熱安定剤、帯電防止剤、スリップ防止剤、アンチブロッキング剤、防曇剤、滑剤、顔料、染料、核剤、可塑剤、老化防止剤、塩酸吸収剤、酸化防止剤等の添加剤が必要に応じて配合されていてもよい。

【0093】

本発明のエチレン系共重合体組成物は、公知の方法を利用して製造することができ、例えば、下記のような方法で製造することができる。

(1) エチレン・-オレフィン共重合体[A]と、高圧ラジカル法低密度ポリエチレン

50

[ B ]、および所望により添加される他成分を、押出機、ニーダー等を用いて機械的にブレンドする方法。

【 0 0 9 4 】

( 2 ) エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体 [ A ] と、高圧ラジカル法低密度ポリエチレン [ B ]、および所望により添加される他成分を適当な良溶媒 ( 例えば ; ヘキサン、ヘプタン、デカン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエンおよびキシレン等の炭化水素溶媒 ) に溶解し、次いで溶媒を除去する方法。

【 0 0 9 5 】

( 3 ) エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体 [ A ] と、高圧ラジカル法低密度ポリエチレン [ B ]、および所望により添加される他成分を適当な良溶媒にそれぞれ別個に溶解した溶液を調製した後混合し、次いで溶媒を除去する方法。

( 4 ) 上記 ( 1 ) ~ ( 3 ) の方法を組み合わせて行う方法。

【 0 0 9 6 】

本発明のエチレン系共重合体組成物は、通常空冷インフレーション成形、空冷 2 段冷却インフレーション成形、高速インフレーション成形、T-ダイフィルム成形、水冷インフレーション成形等で加工することにより、フィルムを得ることができる。このようにして成形されたフィルムは、透明性、機械的強度に優れ、通常の LLDPE の特徴であるヒートシール性、ホットタック性、耐熱性、良ブロッキング性等を有している。また、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体 [ A ] の組成分布が極めて狭いため、フィルム表面のべたつきもない。更に、高剪断域でも応力が低いため、高速押出が可能であり、また消費電力が

【 0 0 9 7 】

本発明のエチレン系共重合体組成物を加工することにより得られるフィルムは、規格袋、重袋、ラップフィルム、ラミ原反、砂糖袋、油物包装袋、水物包装袋、食品包装用等の各種包装用フィルム、輸液バック、農業用資材等に好適である。また、ナイロン、ポリエステル等の基材と貼り合わせて、多層フィルムとして用いることもできる。さらにブロー輸液バック、ブローボトル、押出成形によるチューブ、パイプ、引きちぎりキャップ、日用雑貨品等射出成形物、繊維、回転成形による大型成形品などにも用いることができる。

【 0 0 9 8 】

【 発明の効果 】

本発明のエチレン系共重合体組成物は、組成分布が狭く、熱安定性が良好なエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体 [ A ] と、高圧ラジカル法低密度ポリエチレン [ B ] とをブレンドしているので、熔融張力が高く、高剪断域の応力が低いため、成形性に優れている。このようなエチレン系共重合体組成物からは、透明性、機械的強度、ヒートシール性、ホットタック性、耐熱性、耐ブロッキング性に優れたフィルムを製造することができる。

【 0 0 9 9 】

【 実施例 】

以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【 0 1 0 0 】

なお、本発明においてエチレン系共重合体組成物の物性の評価は下記のように行われる。

〔 流動インデックス ( F I ) 〕

190 におけるずり応力が  $2.4 \times 10^6$  dyne /  $\text{cm}^2$  に到達する時のずり速度で定義される。なお、流動インデックス ( F I ) は、ずり速度を変えながら樹脂をキャピラリーから押し出し、その時の応力を測定することにより決定される。すなわち、MT 測定と同様の試料を用い、東洋精機製作所製、毛細式流れ特性試験機を用い、樹脂温度 190、ずり応力の範囲が  $5 \times 10^4 \sim 3 \times 10^6$  dyne /  $\text{cm}^2$  程度で測定される。

【 0 1 0 1 】

なお測定する樹脂の MFR ( g / 10 分 ) によって、ノズルの直径を次のように変更して測定する。

10

20

30

40

50

MFR > 20 のとき 0.5 mm  
 20 MFR > 3 のとき 1.0 mm  
 3 MFR > 0.8 のとき 2.0 mm  
 0.8 MFR のとき 3.0 mm

[Haze (曇度)]

ASTM-D-1003-61に従って測定した。

【0102】

[Gloss (光沢)]

JIS Z8741に従って測定した。

[フィルムインパクト]

東洋精機製作所製振子式フィルム衝撃試験機(フィルムインパクトテスター)により測定した。

【0103】

[ブロッキング力]

7(幅) × 20 cmの大きさに切り出したインフレフィルムをタイプ紙にはさみ、更にガラス板ではさんで50エアバス中において10 kg荷重を24時間かける。開口性治具に取り付け200 mm/分でフィルムを引き離し、この時の荷重をAgとし、ブロッキング力F(g/cm)をF = A / 試験片幅で表わした。Fの値が小さいほどブロッキングしにくい、即ち耐ブロッキング性がよいことを表わす。

【0104】

【製造例1】

エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体[A]の製造

[触媒の調製]

250℃で10時間乾燥したシリカ6.3 kgを100リットルのトルエンで懸濁状にした後、0℃まで冷却した。その後、メチルアルミノオキサンのトルエン溶液(A1 = 0.96 mol/リットル)41リットルを1時間で滴下した。この際、系内の温度を0℃に保った。引続き0℃で60分間反応させ、次いで1.5時間かけて95℃まで昇温し、その温度で4時間反応させた。その後60℃まで降温し上澄液をデカンテーション法により除去した。このようにして得られた固体成分をトルエンで2回洗浄した後、トルエン125リットルで再懸濁化した。この系内へビス(n-ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリドのトルエン溶液(Zr = 42.7 mmol/リットル)15リットルを30℃で30分間かけて滴下し、更に30℃で2時間反応させた。その後、上澄液を除去し、ヘキサンで2回洗浄することにより、1 g当り6.2 mgのジルコニウムを含有する固体触媒を得た。

【0105】

[予備重合触媒の調製]

14 molのトリイソブチルアルミニウムを含有する300リットルのヘキサンに、上記で得られた固体触媒8.5 kgを加え、35℃で7時間エチレンの予備重合を行うことにより、固体触媒1 g当り3 gのポリエチレンが予備重合された予備重合触媒を得た。

【0106】

[重合]

連続式流動床気相重合装置を用い、全圧18 kg/cm<sup>2</sup>-G、重合温度80℃でエチレンと1-ヘキセンとの共重合を行った。上記で調製した予備重合触媒をジルコニウム原子換算で0.15 mmol/h、トリイソブチルアルミニウムを10 mmol/hの割合で連続的に供給し、重合の間一定のガス組成を維持するためにエチレン、1-ヘキセン、水素、窒素を連続的に供給した(ガス組成; 1-ヘキセン/エチレン = 0.020、水素/エチレン = 6.6 × 10<sup>-4</sup>、エチレン濃度 = 16%)。

【0107】

得られたエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体(A-1)の収量は、5.0 kg/hrであり、密度が0.923 g/cm<sup>3</sup>であり、メルトフローレート(MFR)が1.1 g/10分

10

20

30

40

50

であり、DSCにおける融点の最大ピークが116.8であり、メルトテンション(MT)が1.5gであり、23におけるデカン可溶部が0.02重量部であり、不飽和結合の数が炭素数1000個当たり0.09個で、かつ重合体1分子当たり0.16個であり、共重合体鎖中の $\alpha$ -オレフィンの分布状態を示すB値が1.02であった。

【0108】

【実施例1】

[組成物の調製]

製造例1で得られたエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体(A-1)および表2に示す高圧ラジカル法低密度ポリエチレン(B-2)を混合比(A-1/B-2)90/10でドライブレンドし、更に樹脂100重量部に対して、二次抗酸化剤としてのトリ(2,4-ジ-t-ブチルフェニル)フォスフェートを0.05重量部、耐熱安定剤としてのn-オクタデシル-3-(4'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-t-ブチルフェニル)プロピオネートを0.1重量部、塩酸吸収剤としてのステアリン酸カルシウムを0.05重量%配合した。しかる後にハーケ社製コニカルテーパー状2軸押出機を用い、設定温度180で混練してエチレン系共重合体組成物を得た。

10

【0109】

[フィルム加工]

上記で得たエチレン系共重合体組成物を用い、20mm $\phi$ ・L/D=26単軸押出機、25mmダイ、リップ幅0.7mm、一重スリットエアリングを用いエア流量=90リットル/分、押出量=9g/分、ブロー比=1.8、引き取り速度=2.4m/分、加工温度=200で厚み=30 $\mu$ mのフィルムをインフレーション成形した。エチレン系共重合体組成物の溶融物性およびフィルム物性を表3に示す。

20

【0110】

【実施例2】

エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体(A-1)と高圧ラジカル法低密度ポリエチレン(B-2)との混合比(A-1/B-2)を75/25とした以外は実施例1と同様にしてエチレン系共重合体組成物を調製し、このエチレン系共重合体組成物を用いて実施例1と同様にして厚み30 $\mu$ mのフィルムを成形した。エチレン系共重合体組成物の溶融物性およびフィルム物性を表3に示す。

【0111】

30

【実施例3】

実施例1において高圧ラジカル法低密度ポリエチレン(B-2)に代えて表2に示す高圧ラジカル法低密度ポリエチレン(B-1)を用いた以外は実施例1と同様にしてエチレン系共重合体組成物を調製し、このエチレン系共重合体組成物を用いて実施例1と同様にして厚み30 $\mu$ mのフィルムを成形した。エチレン系共重合体組成物の溶融物性およびフィルム物性を表3に示す。

【0112】

【参考例1】

製造例1で得られたエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体(A-1)を用い、実施例1と同様にして厚み30 $\mu$ mのフィルムを成形した。溶融物性およびフィルム物性を表3に示す。

40

【0113】

【比較例1】

[エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体(A-7)の製造]

製造例1において、ビス(n-ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリドに代えて特公昭63-54289号公報に記載のチタン系触媒成分を用い、メチルアルミノオキサンに代えてトリエチルアルミニウムを用い、コモノマー含量を表1に記載のように調節した以外は、実施例1と同様にしてエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体(A-7)を製造した。得られたエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体(A-7)の物性を表1に示す。

【0114】

[組成物の調製]

50

上記のようにして得られたエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体 (A - 7) と表 2 に示した高圧ラジカル法低密度ポリエチレン (B - 1) とを用い実施例 1 と同様にエチレン系共重合体組成物を調製した。

【 0 1 1 5 】

[ フィルム加工 ]

上記で調製したエチレン系共重合体組成物を用いて実施例 1 と同様に厚み 30  $\mu$ m のフィルムを成形した。エチレン系共重合体組成物の溶融物性およびフィルム物性を表 3 に示す。

【 0 1 1 6 】

表 3 に示すように、得られたフィルムは、フィルムインパクトに劣り、組成分布が広くベータ成分が多いため、耐ブロッキング性も悪い。また、モノマー種が等しく、MFR、密度が同等のエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体を用いた実施例 3 と比較例 1 を比べると、実施例 3 は H a z e の向上効果が大きい。

10

【 0 1 1 7 】

【 比較例 2 】

比較例 1 で得られたエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体 (A - 7) を用い、実施例 1 と同様に厚み 30  $\mu$ m のフィルムを成形した。溶融特性及びフィルム物性を表 3 に示す。

【 0 1 1 8 】

【 製造例 2 ~ 4 】

モノマー種およびモノマー含量を表 1 に示すように変えた以外は、製造例 1 と同様にエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体 (A - 2、A - 3、A - 4) を製造した。得られたエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体 (A - 2、A - 3、A - 4) の物性を表 1 に示す。

20

【 0 1 1 9 】

【 実施例 4 ~ 6 】

製造例 2 ~ 4 で得られたエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体 (A - 2、A - 3、A - 4) と表 2 に示す高圧ラジカル法低密度ポリエチレン (B - 1) を用いた以外は実施例 1 と同様にエチレン系共重合体組成物を調製し、このエチレン系共重合体組成物を用いて実施例 1 と同様に厚み 30  $\mu$ m のフィルムを成形した。エチレン系共重合体組成物の溶融物性およびフィルム物性を表 3 に示す。

【 0 1 2 0 】

30

【 参考例 2 ~ 4 】

製造例 2 ~ 4 で得られたエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体 (A - 2、A - 3、A - 4) を用いて、実施例 1 と同様に厚み 30  $\mu$ m のフィルムを成形した。溶融物性およびフィルム物性を表 3 に示す。

【 0 1 2 1 】

【 製造例 5、6 】

製造例 1 において、ビス (n-ブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリドに代えてビス (1-メチル-3-n-ブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリドを用い、モノマー組成を表 1 に示すようにした以外は、製造例 1 と同様にエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体 (A - 5、A - 6) を製造した。得られたエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体 (A - 5、A - 6) の物性を表 1 に示す。

40

【 0 1 2 2 】

【 実施例 7、8 】

製造例 5、6 で得られたエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体 (A - 5、A - 6) と表 2 に示す高圧ラジカル法低密度ポリエチレン (B - 1) を用いた以外は実施例 1 と同様にエチレン系共重合体組成物を調製し、このエチレン系共重合体組成物を用いて実施例 1 と同様に厚み 30  $\mu$ m のフィルムを成形した。エチレン系共重合体組成物の溶融物性およびフィルム物性を表 3 に示す。

【 0 1 2 3 】

【 参考例 5、6 】

50

製造例 5、6 で得られたエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体 (A - 5、A - 6) 用いて実施例 1 と同様にして厚み 30  $\mu$ m のフィルムを成形した。溶融物性およびフィルム物性を表 3 に示す。

【0124】

【比較例 3】

製造例 1 で得たエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体 (A - 1) および表 2 に示す高圧ラジカル法低密度ポリエチレン (B - 3) を用い、実施例 1 と同様にしてエチレン系共重合体組成物を調製し、このエチレン系共重合体組成物を用い実施例 1 と同様にして厚み 30  $\mu$ m のフィルムを成形した。エチレン系共重合体組成物の溶融物性およびフィルム物性を表 3 に示す。

10

【0125】

比較例 3 および参考例 1 から明らかなように、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体に比較例 3 で用いたような高圧ラジカル法低密度ポリエチレンをブレンドしても、フィルムの透明性向上が少ない。

【0126】

【比較例 4】

製造例 1 で得たエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体 (A - 1) および表 2 に示す高圧ラジカル法低密度ポリエチレン (B - 4) を用い、実施例 1 と同様にしてエチレン系共重合体組成物を調製し、このエチレン系共重合体組成物を用い実施例 1 と同様にして厚み 30  $\mu$ m のフィルムを成形した。エチレン系共重合体組成物の溶融物性およびフィルム物性を表 3 に示す。

20

【0127】

比較例 4 および参考例 1 から明らかなように、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体に比較例 4 で用いたような高圧ラジカル法低密度ポリエチレンをブレンドしても、溶融張力はほとんど向上しない。また、フィルムの透明性向上も少ない。

【0128】

上記実施例および参考例から明らかなように、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体に特定の高圧ラジカル法低密度ポリエチレンをブレンドすることにより、溶融張力および Haze (透明性) が向上する。また、本発明に係るエチレン系共重合体組成物は耐ブロッキング性に優れている。

30

【0129】

【表 1】

表 1

エチレン・α-オレフィン共重合体 (成分A)												
コード番号	モノマー	モル含量 mol%	密度 g/cm <sup>3</sup>	MFR g/10分	T °C	式 (1)	MT g	式 (2)	デカン可溶部重量%	式 (3)	不飽和結合†1	FI s <sup>-1</sup>
A-1	1-ヘキセン	2.8	0.923	1.1	116.8	119.2	1.5	2.0	0.02	1.19	0.09	67
A-2	1-ヘキセン	3.0	0.920	2.4	114.8	118.0	0.7	1.1	0.25	1.57	0.07	150
A-3	1-ヘキセン	2.6	0.920	2.3	115.0	118.0	0.7	1.1	0.08	1.57	0.08	110
A-4	4-ヘキセン	2.4	0.920	2.0	114.7	118.0	0.8	1.2	0.19	1.57	0.12	100
A-5	1-ヘキセン	2.8	0.922	2.0	115.0	118.8	0.8	1.2	0.20	1.30	0.07	100
A-6	1-ヘキセン	1.9	0.927	0.9	115.0	120.8	1.8	2.4	0.14	1.01	0.06	58
A-7	1-ヘキセン	3.6	0.922	1.0	123.2	118.8	1.8	2.2	7.9	1.30	0.25	190

【 0 1 3 0 】

【 表 2 】

DSCにおける融点の最大ピーク温度 (T) と密度 (d) とが  
 190 °Cにおけるメルトテンション (MT) とMFRとが  
 23°Cにおけるデカン可溶部 (W) が

$$MFR \leq 10g/10分 \text{ のとき } W < 80 \times \exp(-100(d-0.88)) + 0.1 \quad \text{式(3)}$$

$$MFR > 10g/10分 \text{ のとき } W < 80 \times (MFR-9)^{0.8} \times \exp(-100(d-0.88)) + 0.1 \quad \text{式(3)}$$

†1 : エチレン・α-オレフィン共重合体の炭素数1000個当りの不飽和結合の数

A-1 ~ 6 : Zr系触媒、気相法、 A-7 : Ti系触媒、気相法

$$T < 400 \times d - 250 \quad \text{式(1)}$$

$$MT \leq 2.2 \times MFR^{0.8} \quad \text{式(2)}$$

表 2

高圧ラジカル法低密度ポリエチレン(成分B)									
コード 番号	MFR (φ/10分)	Mw/Mn	*1	*2	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	フィルム物性			
						Haze %	Gloss %	フィルム*外 kg/cm/cm	
B-1	5.2	9.4	17.8	4.3	0.919	15.0	14	1.050	
B-2	0.50	4.4	10.2	<0	0.924	7.4	51	1.750	
B-3	0.32	10.6	8.8	<0	0.922	-	-	-	
B-4	66	8.9	26.1	12.4	0.915	-	-	-	

\*1 7.5X100(MFR)+12.50の値

\*2 7.5X100(MFR)-1.20の値

【 0 1 3 1 】  
【 表 3 】

10

20

30

表 3

成分A コード 番号	成分B コード 番号	混合比 A/B 質量比	エチレン共重合体組成物溶解物性			フィラム物性					成形性 <sup>2</sup>	
			MFR g/10min	MT g	Fi s <sup>-1</sup>	Haze %	Haze 向上率 <sup>-1</sup>	G loss %	フィラメント外 kg/cm <sup>2</sup>	7 <sup>0</sup> 伸縮力 g/row		
実施例1	A-1	B-2	90/10	0.9	4.3	90	2.6	30	100	4.210	0.19	○
実施例2	A-1	B-2	75/25	0.8	6.0	120	2.4	27	112	4.050	0.32	○
実施例3	A-1	B-1	90/10	1.1	3.6	100	3.2	36	98	3.912	0.24	○
参考例1	A-1		100/0	1.1	1.5	67	6.0	100	52	7.750	0.11	△
比較例1	A-7	B-1	90/10	1.0	4.0	245	5.2	54	95	2.760	4.7	○
比較例2	A-7		100/0	1.0	1.0	100	11.5	100	44	3.400	4.8	△
実施例4	A-2	B-1	90/10	2.4	1.8	200	2.8	31	99	3.060	0.26	△
参考例2	A-2		100/0	2.4	0.7	150	5.0	100	58	7.000	0.10	△
実施例5	A-3	B-1	90/10	2.4	1.0	150	3.0	34	102	2.020	0.42	△
参考例3	A-3		100/0	2.3	0.7	110	8.0	100	50	5.020	0.25	△
実施例6	A-4	B-1	90/10	2.0	2.1	135	3.0	34	100	3.100	0.11	○
参考例4	A-4		100/0	2.0	0.0	100	6.9	100	50	6.720	0.09	△
実施例7	A-5	B-1	90/10	2.0	2.2	130	3.2	35	96	3.000	2.22	○
参考例5	A-5		100/0	2.0	0.8	100	9.2	100	56	7.700	0.15	△
実施例8	A-6	B-1	90/10	0.8	4.5	85	3.4	43	94	4.230	0	○
参考例6	A-6		100/0	0.9	2.0	58	8.0	100	73	8.100	0	△
比較例3	A-1	B-3	90/10	0.0	6.6	70	7.8	89	63	4.260	0.15	○
参考例7	A-1		100/0	1.1	1.5	67	6.0	100	62	7.750	0.11	△
比較例4	A-1	B-4	90/10	1.0	1.6	130	8.0	91	97	3.350	0.12	△
参考例8	A-1		100/0	1.1	1.5	67	6.0	100	62	7.750	0.11	△

<sup>1</sup>Haze向上率: エチレン・α-オレフィン共重合体組成物のフィラムのHaze(参考例、出願例)を100とした場合の、その共重合体からなる組成物のHaze(数値が小さいほど効果大)

<sup>2</sup>成形性 ○: MT≧3    O: 3>MT≧2    △: 2>MT

---

フロントページの続き

(72)発明者 池 山 清 一  
千葉県袖ヶ浦市長浦5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内

(72)発明者 筒 井 俊 之  
山口県玖珂郡和木町和木6 - 1 - 2 三井化学株式会社内

審査官 三谷 祥子

(58)調査した分野(Int.Cl.<sup>7</sup>, D B名)

C08L23/00-23/36

C08J5/18