

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)公開番号

特開2022-129821

(P2022-129821A)

(43)公開日 令和4年9月6日(2022.9.6)

(51)国際特許分類	F I	テーマコード(参考)
C 0 8 F 210/16 (2006.01)	C 0 8 F 210/16	4 J 0 1 5
C 0 8 F 4/60 (2006.01)	C 0 8 F 4/60	4 J 1 0 0
C 0 8 F 4/54 (2006.01)	C 0 8 F 4/54	4 J 1 2 8

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全28頁)

(21)出願番号	特願2021-28657(P2021-28657)	(71)出願人	000183646 出光興産株式会社 東京都千代田区大手町一丁目2番1号
(22)出願日	令和3年2月25日(2021.2.25)	(74)代理人	110002354弁理士法人平和国際特許事務所
		(72)発明者	片山 清和 千葉県市原市姉崎海岸1番地1
		(72)発明者	岡野 匡貴 千葉県市原市姉崎海岸1番地1
		(72)発明者	小室 雄司 千葉県市原市姉崎海岸1番地1
		(72)発明者	野田 英昭 千葉県市原市姉崎海岸1番地1
		Fターム(参考)	4J015 DA04 DA05 DA07 DA08 DA09 DA37

最終頁に続く

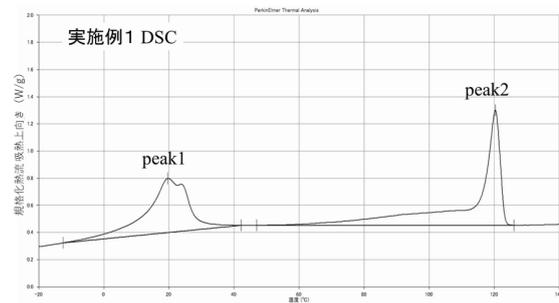
(54)【発明の名称】 エチレン系共重合体及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】成形温度領域を広げることが可能なエチレン系共重合体を提供する。

【解決手段】エチレンと、少なくとも1種の - オレフィンとの共重合体であって、示差走査型熱量計(DSC)で測定される融点を、100未満である第1の温度領域及び100以上である第2の温度領域にそれぞれに有する、エチレン系共重合体。

【選択図】図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

エチレンと、少なくとも 1 種の α -オレフィンとの共重合体であって、
示差走査型熱量計 (DSC) で測定される融点を、100 未満である第 1 の温度領域
及び 100 以上である第 2 の温度領域にそれぞれに有する、エチレン系共重合体。

【請求項 2】

前記第 2 の温度領域が 150 以下である、請求項 1 に記載のエチレン系共重合体。

【請求項 3】

前記 α -オレフィンの炭素数が 16 ~ 30 である、請求項 1 又は 2 に記載のエチレン系
共重合体。

【請求項 4】

分子量分布 (Mw / Mn) が 4 以下である、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のエチレン
系共重合体。

【請求項 5】

前記エチレン系共重合体中のエチレンに基づく単量体単位の含有量が 50 mol % 超で
ある、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のエチレン系共重合体。

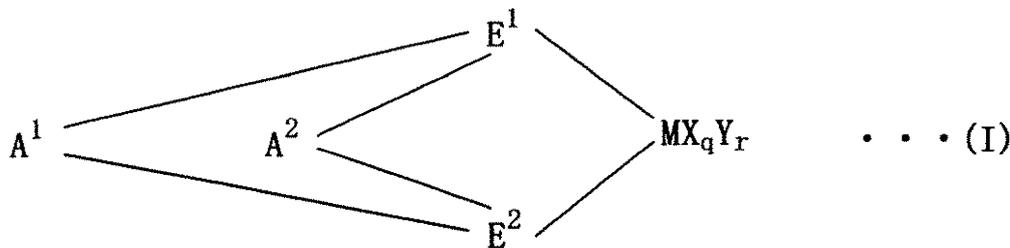
【請求項 6】

前記エチレン系共重合体中の α -オレフィンに基づく単位の含有量が 5 ~ 50 mol %
である、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載のエチレン系共重合体。

【請求項 7】

(A) 下記一般式 (I) で表される遷移金属化合物、及び (B) (B - 1) 該 (A) 成
分の遷移金属化合物又はその派生物と反応してイオン性の錯体を形成しうる化合物及び (B - 2) アルミノキサンから選ばれる少なくとも一種の成分を含有する重合用触媒の存
在下、エチレンと、少なくとも 1 種の α -オレフィンとを共重合させて得られる、請求項
1 ~ 6 のいずれかに記載のエチレン系共重合体。

【化 10】



[式中、M は周期律表第 3 ~ 10 族又はランタノイド系列の金属元素を示し、E¹ 及び E² はそれぞれ置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、ヘテロシ
クロペンタジエニル基、置換ヘテロシクロペンタジエニル基、アミド基、ホスフィド基、
炭化水素基及び珪素含有基の中から選ばれた配位子であって、A¹ 及び A² を介して架橋
構造を形成しており、又それらは互いに同一でも異なってもよく、X は結合性の配
位子を示し、X が複数ある場合、複数の X は同じでも異なってもよく、他の X、E¹
、E² 又は Y と架橋していてもよい。

Y はルイス塩基を示し、Y が複数ある場合、複数の Y は同じでも異なってもよく、
他の Y、E¹、E² 又は X と架橋していてもよく、A¹ 及び A² は二つの配位子を結合す
る二価の架橋基であって、炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基、炭素数 1 ~ 20 のハロゲン含有
炭化水素基、珪素含有基、ゲルマニウム含有基、スズ含有基、-O-、-CO-、-S-
、-SO₂-、-Se-、-NR¹-、-PR¹-、-P(O)R¹-、-BR¹- 又は
-AlR¹- を示し、R¹ は水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基又は
炭素数 1 ~ 20 のハロゲン含有炭化水素基を示し、それらは互いに同一でも異なってもよい。q は 1 ~ 5 の整数で [(M の原子価) - 2] を示し、r は 0 ~ 3 の整数を示す。

]

10

20

30

40

50

【請求項 8】

請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載のエチレン系共重合体を含む成形体。

【請求項 9】

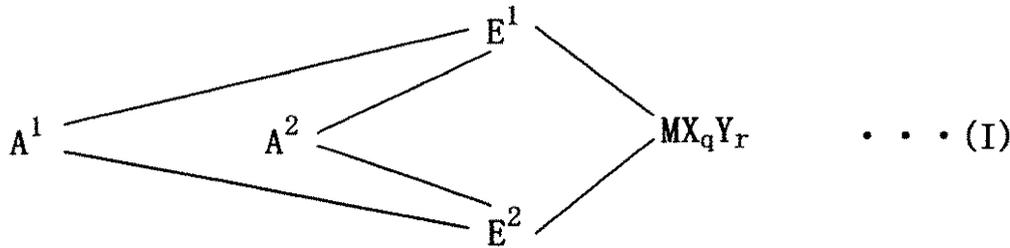
請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載のエチレン系共重合体からなる樹脂成形用の改質剤。

【請求項 10】

(A) 下記一般式 (I) で表される遷移金属化合物、及び (B) (B - 1) 該 (A) 成分の遷移金属化合物又はその派生物と反応してイオン性の錯体を形成しうる化合物及び (B - 2) アルミノキサンから選ばれる少なくとも一種の成分を含有する重合用触媒の存在下、エチレンと、少なくとも 1 種の α -オレフィンとを共重合させる、エチレン系共重合体の製造方法。

10

【化 1 1】



[式中、M は周期律表第 3 ~ 10 族又はランタノイド系列の金属元素を示し、 E^1 及び E^2 はそれぞれ置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、ヘテロシクロペンタジエニル基、置換ヘテロシクロペンタジエニル基、アミド基、ホスフィド基、炭化水素基及び珪素含有基の中から選ばれた配位子であって、 A^1 及び A^2 を介して架橋構造を形成しており、又それらは互いに同一でも異なってもよく、X は結合性の配位子を示し、X が複数ある場合、複数の X は同じでも異なってもよく、他の X、 E^1 、 E^2 又は Y と架橋していてもよい。

20

Y はルイス塩基を示し、Y が複数ある場合、複数の Y は同じでも異なってもよく、他の Y、 E^1 、 E^2 又は X と架橋していてもよく、 A^1 及び A^2 は二つの配位子を結合する二価の架橋基であって、炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基、炭素数 1 ~ 20 のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基、ゲルマニウム含有基、スズ含有基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-Se-$ 、 $-NR^1-$ 、 $-PR^1-$ 、 $-P(O)R^1-$ 、 $-BR^1-$ 又は $-AlR^1-$ を示し、 R^1 は水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基又は炭素数 1 ~ 20 のハロゲン含有炭化水素基を示し、それらは互いに同一でも異なってもよい。q は 1 ~ 5 の整数で $\{ (M \text{ の原子価}) - 2 \}$ を示し、r は 0 ~ 3 の整数を示す。

30

]

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、エチレン系共重合体及びこれを用いた成形体、改質剤、並びにエチレン系共重合体の製造方法に関する。

40

【背景技術】

【0002】

ポリエチレンは汎用プラスチックの一種であり、耐薬品性に優れ、電気絶縁性も高く、また、軽量であることが広く知られている。例えば高密度ポリエチレン (HDPE) は、耐熱性、剛性が高いことから、生活用品や産業材など幅広い用途で用いられている。

しかしながら、高密度ポリエチレンは、その結晶化度の高さゆえ脆く、例えば高速押出等には適さないことが知られており、成形加工の条件には一定の制約が生じていた。

そのため、幅広い成形条件に対応可能なエチレン系樹脂の開発や、高密度ポリエチレン等のポリエチレンの改質について検討がなされてきた。

【0003】

50

例えば特許文献 1 には、所定条件における溶融張力やずり速度等の各種特性を規定することで、高速成形時における成形性を向上させた、エチレンと オレフィンとの共重合体が開示されている。

【 0 0 0 4 】

また、ポリエチレンやポリプロピレンに改質剤を配合することで、柔軟性を付与し成形性を向上させる技術が知られている。例えば特許文献 2 には、ポリプロピレンに対して、改質剤としてエチレンと - オレフィンとの共重合体を配合する技術が開示されている。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 5 】

10

【 特許文献 1 】 特開 2 0 0 4 - 0 0 2 9 0 3 号 公 報

【 特許文献 2 】 特開 2 0 0 0 - 0 7 2 8 2 5 号 公 報

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 6 】

本発明の目的は、成形温度領域を広げることが可能なエチレン系共重合体を提供することである。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 7 】

本発明者らは、所定の温度領域に 2 つの融点を有する新規なエチレン系共重合体を重合した。そして、該エチレン系共重合体は従来よりも広い温度領域で成形でき、また、他の熱可塑性樹脂に添加することにより、効率よく成形加工性を改質できることを見出し、本発明を完成させた。

20

本発明によれば、以下のエチレン系共重合体等が提供される。

1 . エチレンと、少なくとも 1 種の - オレフィンとの共重合体であって、示差走査型熱量計 (D S C) で測定される融点を、1 0 0 未満である第 1 の温度領域及び 1 0 0 以上である第 2 の温度領域にそれぞれに有する、エチレン系共重合体。

2 . 前記第 2 の温度領域が 1 5 0 以下である、1 に記載のエチレン系共重合体。

3 . 前記 - オレフィンの炭素数が 1 6 ~ 3 0 である、1 又は 2 に記載のエチレン系共重合体。

30

4 . 分子量分布 (M w / M n) が 4 以下である、1 ~ 3 のいずれかに記載のエチレン系共重合体。

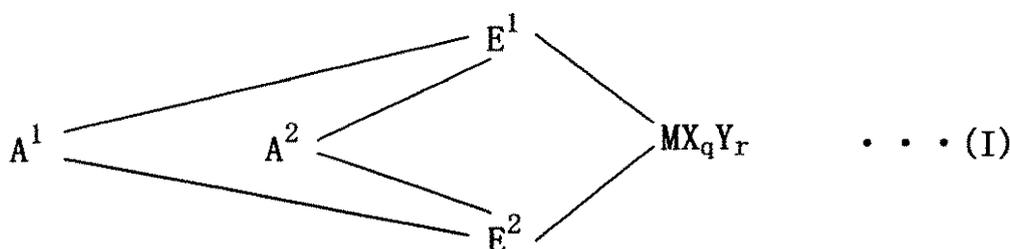
5 . 前記エチレン系共重合体中のエチレンに基づく単量体単位の含有量が 5 0 m o l % 超である、1 ~ 4 のいずれかに記載のエチレン系共重合体。

6 . 前記エチレン系共重合体中の - オレフィンに基づく単位の含有量が 5 ~ 5 0 m o l % である、1 ~ 5 のいずれかに記載のエチレン系共重合体。

7 . (A) 下記一般式 (I) で表される遷移金属化合物、及び (B) (B - 1) 該 (A) 成分の遷移金属化合物又はその派生物と反応してイオン性の錯体を形成しうる化合物及び (B - 2) アルミノキサンから選ばれる少なくとも一種の成分を含有する重合用触媒の存在下、エチレンと、少なくとも 1 種の - オレフィンとを共重合させて得られる、1 ~ 6 のいずれかに記載のエチレン系共重合体。

40

【 化 1 】



50

[式中、Mは周期律表第3～10族又はランタノイド系列の金属元素を示し、E¹及びE²はそれぞれ置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、ヘテロシクロペンタジエニル基、置換ヘテロシクロペンタジエニル基、アミド基、ホスフィド基、炭化水素基及び珪素含有基の中から選ばれた配位子であって、A¹及びA²を介して架橋構造を形成しており、又それらは互いに同一でも異なってもよく、Xは結合性の配位子を示し、Xが複数ある場合、複数のXは同じでも異なってもよく、他のX、E¹、E²又はYと架橋していてもよい。

Yはルイス塩基を示し、Yが複数ある場合、複数のYは同じでも異なってもよく、他のY、E¹、E²又はXと架橋していてもよく、A¹及びA²は二つの配位子を結合する二価の架橋基であって、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基、ゲルマニウム含有基、スズ含有基、-O-、-CO-、-S-、-SO₂-、-Se-、-NR¹-、-PR¹-、-P(O)R¹-、-BR¹-又は-ALR¹-を示し、R¹は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基又は炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基を示し、それらは互いに同一でも異なってもよい。qは1～5の整数で[(Mの原子価)-2]を示し、rは0～3の整数を示す。

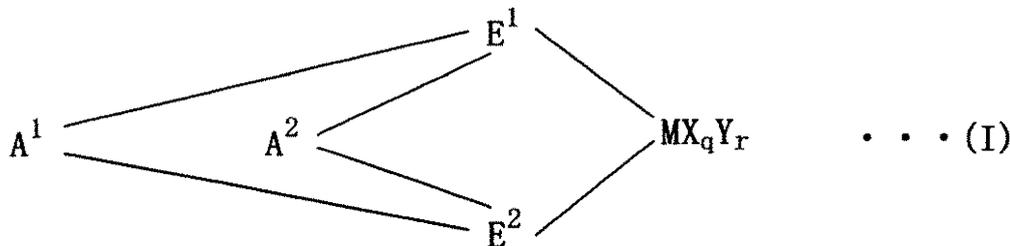
]

8. 1～7のいずれかに記載のエチレン系共重合体を含む成形体。

9. 1～7のいずれかに記載のエチレン系共重合体からなる樹脂成形用の改質剤。

10. (A) 下記一般式(I)で表される遷移金属化合物、及び(B)(B-1)該(A)成分の遷移金属化合物又はその派生物と反応してイオン性の錯体を形成しうる化合物及び(B-2)アルミノキサンから選ばれる少なくとも一種の成分を含有する重合用触媒の存在下、エチレンと、少なくとも1種の-オレフィンとを共重合させる、エチレン系共重合体の製造方法。

【化2】



[式中、Mは周期律表第3～10族又はランタノイド系列の金属元素を示し、E¹及びE²はそれぞれ置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、ヘテロシクロペンタジエニル基、置換ヘテロシクロペンタジエニル基、アミド基、ホスフィド基、炭化水素基及び珪素含有基の中から選ばれた配位子であって、A¹及びA²を介して架橋構造を形成しており、又それらは互いに同一でも異なってもよく、Xは結合性の配位子を示し、Xが複数ある場合、複数のXは同じでも異なってもよく、他のX、E¹、E²又はYと架橋していてもよい。

Yはルイス塩基を示し、Yが複数ある場合、複数のYは同じでも異なってもよく、他のY、E¹、E²又はXと架橋していてもよく、A¹及びA²は二つの配位子を結合する二価の架橋基であって、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基、ゲルマニウム含有基、スズ含有基、-O-、-CO-、-S-、-SO₂-、-Se-、-NR¹-、-PR¹-、-P(O)R¹-、-BR¹-又は-ALR¹-を示し、R¹は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基又は炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基を示し、それらは互いに同一でも異なってもよい。qは1～5の整数で[(Mの原子価)-2]を示し、rは0～3の整数を示す。

]

【発明の効果】

【0008】

10

20

30

40

50

本発明によれば、成形温度領域を広げることが可能なエチレン系共重合体を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】実施例1で得られた共重合体のDSC測定で得られた融解吸熱カーブである。

【図2】実施例2で得られた共重合体のDSC測定で得られた融解吸熱カーブである。

【図3】実施例3で得られた共重合体のDSC測定で得られた融解吸熱カーブである。

【図4】比較例1で得られた共重合体のDSC測定で得られた融解吸熱カーブである。

【発明を実施するための形態】

【0010】

10

以下、本明細書において、「 $x \sim y$ 」は「 x 以上、 y 以下」の数値範囲を表すものとする。一の技術的事項に関して、「 x 以上」等の下限値が複数存在する場合、又は「 y 以下」等の上限値が複数存在する場合、当該上限値及び下限値から任意に選択して組み合わせることができるものとする。

【0011】

[エチレン系共重合体]

本発明の一実施形態に係るエチレン系共重合体は、エチレンと、少なくとも1種の - オレフィンとの共重合体であって、示差走査型熱量計(DSC)で測定される融点を、100未満である第1の温度領域及び100以上である第2の温度領域にそれぞれに有する。融点は、DSC測定で得られる融解吸熱カーブ(DSC曲線)において、第1の温度領域(100未満)にある最大ピークのトップの温度と、第2の温度領域(100以上)にある最大ピークのトップの温度とする。尚、DSC測定の詳細は、実施例に記載する。また、ピークは、DSC曲線から算出される融解エンタルピー H (ピーク面積) が 1 J/g 以上であるものとする。

20

【0012】

エチレン系共重合体は、エチレンに基づく単量体単位を有するエチレン主鎖と、 - オレフィン(コモノマー)に基づく単量体単位を有する側鎖を有する。

エチレン系共重合体について前述したDSC測定を行って得られる融解吸熱カーブ(以下、融解吸熱カーブと示す)において、第1の温度領域(100未満)にピークトップを有するピーク P_1 (第1の温度領域の融点)は、側鎖の結晶構造に由来するピークであり、第2の温度領域(100以上)にピークトップを有するピーク P_2 (第2の温度領域の融点)は、エチレン主鎖の結晶構造に由来するピークである。

30

【0013】

本実施形態に係るエチレン系共重合体は、エチレン - オレフィン共重合体の一部において示される傾向とは異なり、融解吸熱カーブにおいて、エチレン主鎖の結晶構造に由来するピーク P_2 の、低温側へのシフトや消滅が抑制されており、側鎖結晶構造に由来するピーク P_1 とは別に、エチレン主鎖の結晶構造に由来するピーク P_2 が、100以上の温度領域(第2の温度領域)でピークトップを示す温度域に発現する点に特徴を有する。

このようなピーク P_2 を有するエチレン系共重合体は、エチレン主鎖の結晶構造が、ポリエチレンに近い結晶形態を有すると推定される。このため、実施形態に係るエチレン系共重合体は、ポリエチレンとしての性質をある程度保有し、かつ側鎖結晶構造由来の性質も併せ持つ。

40

【0014】

本実施形態に係るエチレン系共重合体は、上述した特徴を有することで、幅広い成形条件に対応することが可能となる。

具体的には、前述した融解吸熱カーブにおいて、エチレン主鎖の結晶構造に由来するピーク P_2 を第2の温度領域(100以上)に有するため、例えばエチレン系共重合体自体をフィルム成形や高速押出成形する際に、適度な溶融張力が保持される温度域を確保し易い。また、前述した融解吸熱カーブにおいて、側鎖結晶構造に由来するピーク P_1

50

を、100未満の温度領域（第1の温度領域）に有するため、共重合体が適度な柔軟性や流動性を示す温度域を確保し易い。本実施形態に係るエチレン系共重合体は、以上の特性を併せ持つことから、従来エチレン系樹脂において適用が困難であった、高速成形等の成形加工条件でも、良好な成形状態を得ることが可能であり、幅広い成形加工に対応することが可能となる。

また、側鎖結晶構造に由来するピークP₁を、100未満の温度領域（第1の温度領域）に有するため、低温側の広い温度域において、適度な柔軟性、流動性を得られる。このため、従来は成形加工が困難とされてきたより低温の条件下でも、成形加工が可能となるため、成形条件の選択肢をより広く確保することができる。

【0015】

また、本実施形態に係るエチレン系共重合体は、エチレン系樹脂（例えば高密度ポリエチレン）等と混合することで、改質剤として用いることができる。

エチレン系共重合体は、融解吸熱カーブにおいて、高温側のピークP₂で表されるエチレン主鎖の結晶構造を有するため、ポリエチレンに近い特性を示し得る。このため、エチレン系樹脂（例えば高密度ポリエチレン）に対して高い相溶性を示す。例えば改質剤として、エチレン系樹脂（例えば高密度ポリエチレン）との相溶性が低い高級 α -オレフィン重合体を用いた場合と比較すると、より大きい改質効果を期待できる。

また、エチレン系共重合体は、前述した融解吸熱カーブにおいて、側鎖結晶構造に由来するピークP₁を、100未満の温度領域に有するため、エチレン系樹脂に添加したときに、結晶構造が一部融解することにより改質剤として機能し易くなる温度領域を、低温側に広く確保することができる。

実施形態に係るエチレン系共重合体は、以上の特性を併せ持つことから、エチレン系樹脂（例えば高密度ポリエチレン）等に添加して改質剤として用いることで、優れた改質効果を得ることができ、得られる樹脂組成物は、幅広い成形条件での成形が可能となる。

【0016】

第1の温度領域は、100未満であり、80以下であってもよく、60以下であってもよく、50以下であってもよい。

第1の温度領域が上記範囲にあれば、100未満のより低温の温度域において、適度な柔軟性、流動性を得ることができ、優れた成形加工性を得られる。

【0017】

第2の温度領域は100以上であり、105以上であってもよく、110以上であってもよい。また、第2の温度領域は150以下であってもよく、130以下であってもよい。

第2の温度領域が上記範囲にあれば、適度な溶融張力や靱性を有する温度域を確保することができ、優れた成形加工性を得られる。

【0018】

本実施形態に係るエチレン系共重合体は、融解吸熱カーブにおいて、第1の温度領域と第2の温度領域のそれぞれに融点が存在するものであればよく、エチレンと α -オレフィンとのランダム共重合体であってもよく、ブロック共重合体であってもよい。好ましくはランダム共重合体である。

【0019】

α -オレフィンの炭素数は、14~36であってもよく、16~32であってもよく、16~30であってもよく、18~25であってもよい。

α -オレフィンの炭素数が上記範囲であれば、融解吸熱カーブにおいて側鎖結晶構造に由来するピークの発現を確認でき、エチレン系共重合体において、側鎖結晶構造由来の性質を得られ易い。

【0020】

一実施形態において、エチレン系共重合体はモノマーとして、一種類の α -オレフィンを用いてもよく、二種以上の α -オレフィンを用いてもよい。二種以上の α -オレフィンを用いる場合、少なくとも一種の α -オレフィンは、炭素数が14~36であるこ

10

20

30

40

50

とが好ましい。

側鎖結晶構造由来の性質を良好に得る観点から、エチレン系共重合体に含まれるオレフィンの全量に対して、炭素数14～36のオレフィンの含有割合が、モル比率で80%以上であることが好ましく、90%以上であることがより好ましく、100%であることがより好ましい。

【0021】

- オレフィンとしては、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-ウンデセン、1-トリデセン、1-ペンタデセン、1-ヘプタデセン、1-ノナデセン、1-エイコセン、1-ドコセン、1-テトラコセン、1-ヘキサコセン、1-オクタコセン、1-トリアコンテン、1-ドトリアコンテン、1-テトラトリアコンテン、1-ヘキサトリアコンテン、1-オクタトリアコンテン及び1-テトラコンテン等が挙げられる。

10

- オレフィンとしては、これらを単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0022】

本実施形態のエチレン系共重合体は、本発明の効果を得られる範囲内において、コモノマーとして、プロピレン、1-ペンテン、4-メチルペンテン-1、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン等を使用してもよい。

【0023】

エチレン系共重合体中の - オレフィンに基づく単位の含有量（以下、単に - オレフィンの含有量と示す）は、モル比率で5～50mol%であってもよく、5～30mol%であってもよく、5～15mol%であってもよい。

20

ただし、エチレン系共重合体を構成する単量体単位の総量を100mol%とする。

- オレフィンの含有量が5mol%以上であれば、融解吸熱カーブにおいて、側鎖結晶構造に由来するピークP₁の発現を確認でき、側鎖結晶構造由来の性質を得られ易い。

また、 - オレフィンの含有量が50mol%以下であれば、融解吸熱カーブにおいて、エチレン主鎖の結晶構造に由来するピークP₂の発現を確認でき、エチレン主鎖の結晶構造由来の性質を得られ易い。

同様の理由から、エチレン系共重合体中の - オレフィンに基づく単位の含有量は、重量比率で25～50質量%であってもよく、30～45質量%であってもよい。

30

ただし、エチレン系共重合体を構成する単量体単位の総量を100質量%とする。

【0024】

エチレン系共重合体中のエチレンに基づく単量体単位の含有量（以下、単にエチレンの含有量と示す）は、モル比率で50mol%超であってもよく、50mol%超95mol%以下であってもよく、75mol%以上95mol%以下であってもよく、85mol%以上95mol%以下であってもよい。

ただし、エチレン系共重合体を構成する単量体単位の総量を100mol%とする。

エチレンの含有量が50mol%以上であれば、融解吸熱カーブにおいて、エチレン主鎖の結晶構造に由来するピークP₂の発現を確認でき、エチレン主鎖由来の性質を得られ易い。

40

また、エチレンの含有量が95mol%以下であれば、融解吸熱カーブにおいて、側鎖結晶構造に由来するピークP₁の発現を確認でき、側鎖結晶構造由来の性質を得られ易い。

同様の理由から、エチレン系共重合体中のエチレンに基づく単量体単位の含有量は、重量比率で50～75質量%であってもよく、55～70質量%であってもよい。

ただし、エチレン系共重合体を構成する単量体単位の総量を100質量%とする。

【0025】

エチレン系共重合体の重量平均分子量（M_w）は、10,000～100,000であってもよく、20,000～80,000であってもよく、30,000～50,000

50

, E^1 , E^2 又は Y と架橋していてもよい。Y はルイス塩基を示し、Y が複数ある場合、複数の Y は同じでも異なってもよく、他の Y, E^1 , E^2 又は X と架橋していてもよく、 A^1 及び A^2 は二つの配位子を結合する二価の架橋基であって、炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基、炭素数 1 ~ 20 のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基、ゲルマニウム含有基、スズ含有基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-Se-$ 、 $-NR^1-$ 、 $-PR^1-$ 、 $-P(O)R^1-$ 、 $-BR^1-$ 又は $-AlR^1-$ を示し、 R^1 は水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基又は炭素数 1 ~ 20 のハロゲン含有炭化水素基を示し、それらは互いに同一でも異なってもよい。q は 1 ~ 5 の整数で $\{ (M \text{ の原子価}) - 2 \}$ を示し、r は 0 ~ 3 の整数を示す。]

【0030】

上記一般式 (I) において、M は周期律表第 3 ~ 10 族又はランタノイド系列の金属元素を示し、具体例としてはチタン、ジルコニウム、ハフニウム、イットリウム、バナジウム、クロム、マンガン、ニッケル、コバルト、パラジウム及びランタノイド系金属などが挙げられるが、これらの中ではオレフィン共重合活性などの点からチタン、ジルコニウム及びハフニウムが好適である。

E^1 及び E^2 はそれぞれ、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、ヘテロシクロペンタジエニル基、置換ヘテロシクロペンタジエニル基、アミド基 ($-N<$)、ホスフィン基 ($-P<$)、炭化水素基 ($>CR-$ 、 $>C<$) 及び珪素含有基 ($>SiR-$ 、 $>Si<$) (但し、R は水素又は炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基あるいはヘテロ原子含有基である) の中から選ばれた配位子を示し、 A^1 及び A^2 を介して架橋構造を形成している。

また、 E^1 及び E^2 は互いに同一でも異なってもよい。

この E^1 及び E^2 としては、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基及び置換インデニル基が好ましい。

【0031】

また、X は結合性の配位子を示し、X が複数ある場合、複数の X は同じでも異なってもよく、他の X, E^1 , E^2 又は Y と架橋していてもよい。

該 X の具体例としては、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基、炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基、炭素数 6 ~ 20 のアリーロキシ基、炭素数 1 ~ 20 のアミド基、炭素数 1 ~ 20 の珪素含有基、炭素数 1 ~ 20 のホスフィド基、炭素数 1 ~ 20 のスルフィド基、炭素数 1 ~ 20 のアシル基などが挙げられる。

一方、Y はルイス塩基を示し、Y が複数ある場合、複数の Y は同じでも異なってもよく、他の Y や E^1 , E^2 又は X と架橋していてもよい。

該 Y のルイス塩基の具体例としては、アミン類、エーテル類、ホスフィン類、チオエーテル類などを挙げる事ができる。

【0032】

次に、 A^1 及び A^2 は二つの配位子を結合する二価の架橋基であって、炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基、炭素数 1 ~ 20 のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基、ゲルマニウム含有基、スズ含有基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-Se-$ 、 $-NR^1-$ 、 $-PR^1-$ 、 $-P(O)R^1-$ 、 $-BR^1-$ 又は $-AlR^1-$ を示し、 R^1 は水素原子、ハロゲン原子又は炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基、炭素数 1 ~ 20 のハロゲン含有炭化水素基を示し、それらは互いに同一でも異なってもよい。

このような架橋基としては、例えば、一般式

【0033】

10

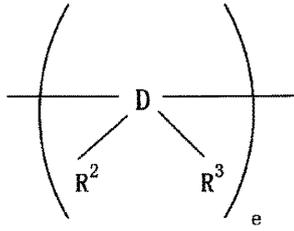
20

30

40

50

【化 4】



【 0 0 3 4】

10

(Dは炭素、ケイ素又はスズ、 R^2 及び R^3 はそれぞれ水素原子又は炭素数1~20の炭化水素基で、それらは互いに同一でも異なってもよく、又互いに結合して環構造を形成していてもよい。eは1~4の整数を示す。)で表されるものが挙げられ、その具体例としては、メチレン基、エチレン基、エチリデン基、プロピリデン基、イソプロピリデン基、シクロヘキシリデン基、1,2-シクロヘキシレン基、ビニリデン基($CH_2=C=$)、ジメチルシリレン基、ジフェニルシリレン基、メチルフェニルシリレン基、ジメチルゲルミレン基、ジメチルスタニレン基、テトラメチルジシリレン基、ジフェニルジシリレン基などを挙げるができる。

これらの中で、エチレン基、テトラメチルジシリレン基及びジメチルシリレン基が好適である。

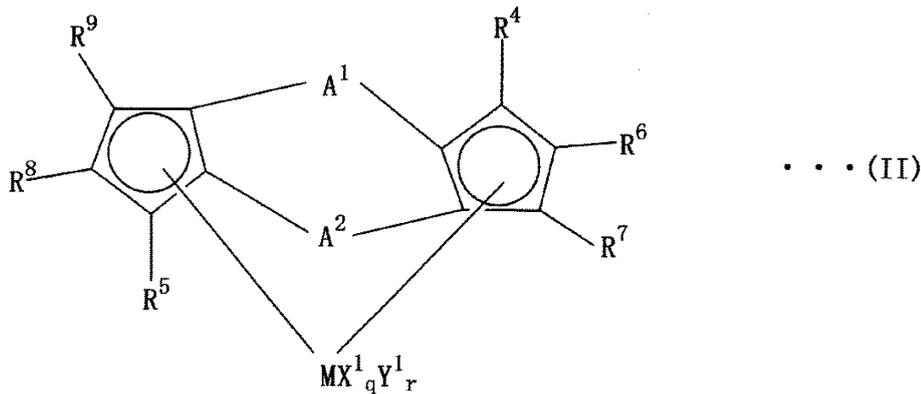
20

qは1~5の整数で[(Mの原子価)-2]を示し、rは0~3の整数を示す。

このような一般式(I)で表される遷移金属化合物の中では、一般式(II)

【 0 0 3 5】

【化 5】



30

【 0 0 3 6】

で表される二重架橋型ビスシクロペンタジエニル誘導体を配位子とする遷移金属化合物が好ましい。

上記一般式(II)において、M、 A^1 、 A^2 、q及びrは、一般式(I)と同じである。

40

X^1 は結合性の配位子を示し、 X^1 が複数ある場合、複数の X^1 は同じでも異なってもよく、他の X^1 又は Y^1 と架橋していてもよい。

この X^1 の具体例としては、一般式(I)のXの説明で例示したものと同一ものを挙げるができる。

Y^1 はルイス塩基を示し、 Y^1 が複数ある場合、複数の Y^1 は同じでも異なってもよく、他の Y^1 又は X^1 と架橋していてもよい。

この Y^1 の具体例としては、一般式(I)のYの説明で例示したものと同一ものを挙げるができる。

R^4 ~ R^9 はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~20の炭化水素基、炭素数

50

1 ~ 20 のハロゲン含有炭化水素基，珪素含有基又はヘテロ原子含有基を示すが、その少なくとも一つは水素原子でないことが必要である。

また、 $R^4 \sim R^9$ は互いに同一でも異なってもよく、隣接する基同士が互いに結合して環を形成していてもよい。

なかでも、 R^6 と R^7 は環を形成していること及び R^5 と R^8 は環を形成していることが好ましい。

【0037】

この二重架橋型ビスシクロペンタジエニル誘導体を配位子とする遷移金属化合物は、配位子間の架橋基にケイ素を含むものが好ましい。

一般式 (I) で表される遷移金属化合物の具体例としては、(1, 2' - エチレン) (10
 2, 1' - エチレン) - ビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド, (1, 2' - メチレン)
 (2, 1' - メチレン) - ビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -
 イソプロピリデン) (2, 1' - イソプロピリデン) - ビス(インデニル)ジルコニウム
 ジクロリド, (1, 2' - エチレン) (2, 1' - エチレン) - ビス(3 - メチルインデニル)
 ジルコニウムジクロリド, (1, 2' - エチレン) (2, 1' - エチレン) - ビス(4
 , 5 - ベンゾインデニル)ジルコニウムジクロリド, (1, 2' - エチレン) (2, 1' -
 エチレン) - ビス(4 - イソプロピルインデニル)ジルコニウムジクロリド, (1, 2'
 - エチレン) (2, 1' - エチレン) - ビス(5, 6 - ジメチルインデニル)ジルコニウ
 ムジクロリド, (1, 2' - エチレン) (2, 1' - エチレン) - ビス(4, 7 - ジイソプ
 ロピルインデニル)ジルコニウムジクロリド, (1, 2' - エチレン) (2, 1' - エチレ 20
 ン) - ビス(4 - フェニルインデニル)ジルコニウムジクロリド, (1, 2' - エチレン
) (2, 1' - エチレン) - ビス(3 - メチル - 4 - イソプロピルインデニル)ジルコニ
 ウムジクロリド, (1, 2' - エチレン) (2, 1' - エチレン) - ビス(5, 6 - ベンゾ
 インデニル)ジルコニウムジクロリド, (1, 2' - エチレン) (2, 1' - イソプロピリ
 デン) - ビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド, (1, 2' - メチレン) (2, 1'
 - エチレン) - ビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド, (1, 2' - メチレン) (2,
 1' - イソプロピリデン) - ビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド, (1, 2'
 - ジメチルシリレン) (2, 1' - ジメチルシリレン) ビス(インデニル)ジルコニウム
 ジクロリド, (1, 2' - ジメチルシリレン) (2, 1' - ジメチルシリレン) ビス(3 -
 メチルインデニル)ジルコニウムジクロリド, (1, 2' - ジメチルシリレン) (2, 1' 30
 - ジメチルシリレン) ビス(3 - n - プチルインデニル)ジルコニウムジクロリド, (1
 , 2' - ジメチルシリレン) (2, 1' - ジメチルシリレン) ビス(3 - i - プロピルイン
 デニル)ジルコニウムジクロリド, (1, 2' - ジメチルシリレン) (2, 1' - ジメチル
 シリレン) ビス(3 - トリメチルシリルメチルインデニル)ジルコニウムジクロリド, (
 1, 2' - ジメチルシリレン) (2, 1' - ジメチルシリレン) ビス(3 - フェニルインデ
 ニル)ジルコニウムジクロリド, (1, 2' - ジメチルシリレン) (2, 1' - ジメチルシ
 リレン) ビス(4, 5 - ベンゾインデニル)ジルコニウムジクロリド, (1, 2' - ジメ
 チルシリレン) (2, 1' - ジメチルシリレン) ビス(4 - イソプロピルインデニル)ジ
 ルコニウムジクロリド, (1, 2' - ジメチルシリレン) (2, 1' - ジメチルシリレン)
 ビス(5, 6 - ジメチルインデニル)ジルコニウムジクロリド, (1, 2' - ジメチルシ 40
 リレン) (2, 1' - ジメチルシリレン) ビス(4, 7 - ジ - i - プロピルインデニル)
 ジルコニウムジクロリド, (1, 2' - ジメチルシリレン) (2, 1' - ジメチルシリレン
) ビス(4 - フェニルインデニル)ジルコニウムジクロリド, (1, 2' - ジメチルシリ
 レン) (2, 1' - ジメチルシリレン) ビス(3 - メチル - 4 - i - プロピルインデニル
)ジルコニウムジクロリド, (1, 2' - ジメチルシリレン) (2, 1' - ジメチルシリレ
 ン) ビス(5, 6 - ベンゾインデニル)ジルコニウムジクロリド, (1, 2' - ジメチル
 シリレン) (2, 1' - イソプロピリデン) - ビス(インデニル)ジルコニウムジクロリ
 ド, (1, 2' - ジメチルシリレン) (2, 1' - イソプロピリデン) - ビス(3 - メチル
 インデニル)ジルコニウムジクロリド, (1, 2' - ジメチルシリレン) (2, 1' - イソ
 プロピリデン) - ビス(3 - i - プロピルインデニル)ジルコニウムジクロリド, (1, 50

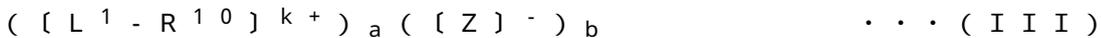
2' - ジメチルシリレン) (2, 1' - イソプロピリデン) - ビス(3 - n - ブチルインデ
 ニル)ジルコニウムジクロリド, (1, 2' - ジメチルシリレン) (2, 1' - イソプロピ
 リデン) - ビス(3 - トリメチルシリルメチルインデニル)ジルコニウムジクロリド, (
 1, 2' - ジメチルシリレン) (2, 1' - イソプロピリデン) - ビス(3 - トリメチルシ
 リルインデニル)ジルコニウムジクロリド, (1, 2' - ジメチルシリレン) (2, 1' -
 イソプロピリデン) - ビス(3 - フェニルインデニル)ジルコニウムジクロリド, (1,
 2' - ジメチルシリレン) (2, 1' - メチレン) - ビス(インデニル)ジルコニウムジク
 ロリド, (1, 2' - ジメチルシリレン) (2, 1' - メチレン) - ビス(3 - メチルイン
 デニル)ジルコニウムジクロリド, (1, 2' - ジメチルシリレン) (2, 1' - メチレン
) - ビス(3 - i - プロピルインデニル)ジルコニウムジクロリド, (1, 2' - ジメチ 10
 ルシリレン) (2, 1' - メチレン) - ビス(3 - n - ブチルインデニル)ジルコニウム
 ジクロリド, (1, 2' - ジメチルシリレン) (2, 1' - メチレン) - ビス(3 - トリメ
 チルシリルメチルインデニル)ジルコニウムジクロリド, (1, 2' - ジメチルシリレン
) (2, 1' - メチレン) - ビス(3 - トリメチルシリルインデニル)ジルコニウムジク
 ロリド, (1, 2' - ジフェニルシリレン) (2, 1' - メチレン) - ビス(インデニル)
 ジルコニウムジクロリド, (1, 2' - ジフェニルシリレン) (2, 1' - メチレン) - ビ
 ス(3 - メチルインデニル)ジルコニウムジクロリド, (1, 2' - ジフェニルシリレン
) (2, 1' - メチレン) - ビス(3 - i - プロピルインデニル)ジルコニウムジクロリ
 ド, (1, 2' - ジフェニルシリレン) (2, 1' - メチレン) - ビス(3 - n - ブチルイ
 ンデニル)ジルコニウムジクロリド, (1, 2' - ジフェニルシリレン) (2, 1' - メチ 20
 レン) - ビス(3 - トリメチルシリルメチルインデニル)ジルコニウムジクロリド, (1
 , 2' - ジフェニルシリレン) (2, 1' - メチレン) - ビス(3 - トリメチルシリルイン
 デニル)ジルコニウムジクロリド, (1, 2' - ジメチルシリレン) (2, 1' - ジメチル
 シリレン) (3 - メチルシクロペンタジエニル) (3' - メチルシクロペンタジエニル)
 ジルコニウムジクロリド, (1, 2' - ジメチルシリレン) (2, 1' - イソプロピリデン
) (3 - メチルシクロペンタジエニル) (3' - メチルシクロペンタジエニル)ジルコニ
 ウムジクロリド, (1, 2' - ジメチルシリレン) (2, 1' - エチレン) (3 - メチルシ
 クロペンタジエニル) (3' - メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド,
 (1, 2' - エチレン) (2, 1' - メチレン) (3 - メチルシクロペンタジエニル) (3
 ' - メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド, (1, 2' - エチレン) (2 30
 , 1' - イソプロピリデン) (3 - メチルシクロペンタジエニル) (3' - メチルシクロペ
 ンタジエニル)ジルコニウムジクロリド, (1, 2' - メチレン) (2, 1' - メチレン)
 (3 - メチルシクロペンタジエニル) (3' - メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウ
 ムジクロリド, (1, 2' - メチレン) (2, 1' - イソプロピリデン) (3 - メチルシク
 ロペンタジエニル) (3' - メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド,
 (1, 2' - イソプロピリデン) (2, 1' - イソプロピリデン) (3 - メチルシクロペンタ
 ジエニル) (3' - メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -
 ジメチルシリレン) (2, 1' - ジメチルシリレン) (3, 4 - ジメチルシクロペンタジ
 エニル) (3', 4' - ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド, (1,
 2' - ジメチルシリレン) (2, 1' - イソプロピリデン) (3, 4 - ジメチルシクロペン 40
 タジエニル) (3', 4' - ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド,
 (1, 2' - ジメチルシリレン) (2, 1' - エチレン) (3, 4 - ジメチルシクロペンタジ
 エニル) (3', 4' - ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド, (1,
 2' - エチレン) (2, 1' - メチレン) (3, 4 - ジメチルシクロペンタジエニル) (3
 ', 4' - ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド, (1, 2' - エチレ
 ン) (2, 1' - イソプロピリデン) (3, 4 - ジメチルシクロペンタジエニル) (3',
 4' - ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド, (1, 2' - メチレン)
 (2, 1' - メチレン) (3, 4 - ジメチルシクロペンタジエニル) (3', 4' - ジメチ
 ルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド, (1, 2' - メチレン) (2, 1' -
 イソプロピリデン) (3, 4 - ジメチルシクロペンタジエニル) (3', 4' - ジメチルシ 50

ウムジクロリド、(1, 1' - テトラメチルジシリレン) (2, 2' - ジメチルシリレン) 10
 ビス(3 - メチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 1' - テトラメチルジシ
 リレン) (2, 2' - ジメチルシリレン) ビス(3 - トリメチルシリルメチルインデニル
)ジルコニウムジクロリド、(1, 1' - エチレン) (2, 2' - ジメチルシリレン) ビス
 (インデニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 1' - エチレン) (2, 2' - ジメチルシ
 リレン) ビス(3 - メチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 1' - エチレン
) (2, 2' - ジメチルシリレン) ビス(3 - トリメチルシリルメチルインデニル)ジル
 コニウムジクロリド、(1, 1' - エチレン) (2, 2' - テトラメチルジシリレン) ビス
 (インデニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 1' - エチレン) (2, 2' - テトラメチ
 ルジシリレン) ビス(3 - メチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 1' - エ
 チレン) (2, 2' - テトラメチルジシリレン) ビス(3 - トリメチルシリルメチルイン
 デニル)ジルコニウムジクロリドなど及びこれらの化合物におけるジルコニウムをチタン
 又はハフニウムに置換したものを挙げることができる。また、他の族又はランタノイド
 系列の金属元素の類似化合物であってもよい。

また、上記化合物において、(1, 1' -) (2, 2' -) が (1, 2' -) (2, 1' -)
) であってもよく、(1, 2' -) (2, 1' -) が (1, 1' -) (2, 2' -) であって
 もよい。

【0038】

次に、(B)成分のうちの(B-1)成分としては、上記(A)成分の遷移金属化合物
 と反応して、イオン性の錯体を形成しうる化合物であれば、いずれのものでも使用できる 20
 が、次の一般式(III), (IV)



(ただし、L²はM²、R¹¹R¹²M³、R¹³₃C又はR¹⁴M³である。)

[(III), (IV)式中、L¹はルイス塩基、[Z]⁻は、非配位性アニオン[Z¹
]⁻及び[Z²]⁻、ここで[Z¹]⁻は複数の基が元素に結合したアニオン、即ち[M¹
 G¹G²...G^f]⁻(ここで、M¹は周期律表第5~15族元素、好ましくは周期
 律表第13~15族元素を示す。G¹~G^fはそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、炭素数
 1~20のアルキル基、炭素数2~40のジアルキルアミノ基、炭素数1~20のアルコ
 キシ基、炭素数6~20のアリール基、炭素数6~20のアリールオキシ基、炭素数7~ 30
 40のアルキルアリール基、炭素数7~40のアリールアルキル基、炭素数1~20のハ
 ロゲン置換炭化水素基、炭素数1~20のアシルオキシ基、有機メタロイド基、又は炭素
 数2~20のヘテロ原子含有炭化水素基を示す。G¹~G^fのうち2つ以上が環を形成し
 てもよい。fは[(中心金属M¹の原子価)+1]の整数を示す。)、[Z²]⁻は
 、酸解離定数の逆数の対数(pKa)が-10以下のブレンステッド酸単独又はブレンス
 テッド酸及びルイス酸の組合わせの共役塩基、あるいは一般的に超強酸と定義される酸の
 共役塩基を示す。また、ルイス塩基が配位していてもよい。また、R¹⁰は水素原子、炭
 素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、アルキルアリール基又はアリ
 ールアルキル基を示し、R¹¹及びR¹²はそれぞれシクロペンタジエニル基、置換シク
 ロペンタジエニル基、インデニル基又はフルオレニル基、R¹³は炭素数1~20のアル 40
 キル基、アリール基、アルキルアリール基又はアリールアルキル基を示す。R¹⁴はテ
 ラフェニルポルフィリン、フタロシアンニンなどの大環状配位子を示す。kは[L¹-R¹⁰]
], [L²]のイオン価数で1~3の整数、aは1以上の整数、b=(k×a)である
 。M²は、周期律表第1~3、11~13、17族元素を含むものであり、M³は、周期
 律表第7~12族元素を示す。]で表されるものを好適に使用することができる。

【0039】

ここで、L¹の具体例としては、アンモニア、メチルアミン、アニリン、ジメチルアミ
 ン、ジエチルアミン、N-メチルアニリン、ジフェニルアミン、N,N-ジメチルアニリ
 ン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-ブチルアミン、メチルジフェニル
 アミン、ピリジン、p-プロモ-N,N-ジメチルアニリン、p-ニトロ-N,N-ジメ 50

チルアニリンなどのアミン類、トリエチルホスフィン，トリフェニルホスフィン，ジフェニルホスフィンなどのホスフィン類、テトラヒドロチオフェンなどのチオエーテル類、安息香酸エチルなどのエステル類、アセトニトリル，ベンゾニトリルなどのニトリル類などを挙げることができる。

【0040】

R^{10} の具体例としては水素，メチル基，エチル基，ベンジル基，トリチル基などを挙げることができる、 R^{11} ， R^{12} の具体例としては、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，ペンタメチルシクロペンタジエニル基などを挙げることができる。

R^{13} の具体例としては、フェニル基，*p*-トリル基，*p*-メトキシフェニル基などを挙げることができる、 R^{14} の具体例としてはテトラフェニルポルフィリン，フタロシアン，アリル，メタリルなどを挙げることができる。

また、 M^2 の具体例としては、Li，Na，K，Ag，Cu，Br，I，I₃などを挙げることができる、 M^3 の具体例としては、Mn，Fe，Co，Ni，Znなどを挙げることができる。

【0041】

また、 $[Z^1]^-$ 、即ち $[M^1G^1G^2 \cdots G^f]$ において、 M^1 の具体例としてはB，Al，Si，P，As，Sbなど、好ましくはB及びAlが挙げられる。

また、 G^1 ， $G^2 \sim G^f$ の具体例としては、ジアルキルアミノ基としてジメチルアミノ基，ジエチルアミノ基など、アルコキシ基若しくはアリーロキシ基としてメトキシ基，エトキシ基，*n*-ブトキシ基，フェノキシ基など、炭化水素基としてメチル基，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，*n*-オクチル基，*n*-エイコシル基，フェニル基，*p*-トリル基，ベンジル基，4-*t*-ブチルフェニル基，3，5-ジメチルフェニル基など、ハロゲン原子としてフッ素，塩素，臭素，ヨウ素，ヘテロ原子含有炭化水素基として*p*-フルオロフェニル基，3，5-ジフルオロフェニル基，ペンタクロロフェニル基，3，4，5-トリフルオロフェニル基，ペンタフルオロフェニル基，3，5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル基，ビス(トリメチルシリル)メチル基など、有機メタロイド基としてペンタメチルアンチモン基、トリメチルシリル基，トリメチルゲルミル基，ジフェニルアルシニル基，ジシクロヘキシルアンチモン基，ジフェニル硼素などが挙げられる。

【0042】

また、非配位性のアニオン、即ちpKaが-10以下のブレンステッド酸単独又はブレンステッド酸及びルイス酸の組合わせの共役塩基 $[Z^2]^-$ の具体例としては、トリフルオロメタンスルホン酸アニオン(CF₃SO₃)⁻，ビス(トリフルオロメタンスルホニル)メチルアニオン，ビス(トリフルオロメタンスルホニル)ベンジルアニオン，ビス(トリフルオロメタンスルホニル)アミド，過塩素酸アニオン(ClO₄)⁻，トリフルオロ酢酸アニオン(CF₃CO₂)⁻，ヘキサフルオロアンチモンアニオン(SbF₆)⁻，フルオロスルホン酸アニオン(FSO₃)⁻，クロロスルホン酸アニオン(ClSO₃)⁻，フルオロスルホン酸アニオン/5-フッ化アンチモン(FSO₃/SbF₅)⁻，フルオロスルホン酸アニオン/5-フッ化砒素(FSO₃/AsF₅)⁻，トリフルオロメタンスルホン酸/5-フッ化アンチモン(CF₃SO₃/SbF₅)⁻などを挙げることができる。

【0043】

このような前記(A)成分の遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成するイオン性化合物、即ち(B-1)成分化合物の具体例としては、テトラフェニル硼酸トリエチルアンモニウム，テトラフェニル硼酸トリ-*n*-ブチルアンモニウム，テトラフェニル硼酸トリメチルアンモニウム，テトラフェニル硼酸テトラエチルアンモニウム，テトラフェニル硼酸メチル(トリ-*n*-ブチル)アンモニウム，テトラフェニル硼酸ベンジル(トリ-*n*-ブチル)アンモニウム，テトラフェニル硼酸ジメチルジフェニルアンモニウム，テトラフェニル硼酸トリフェニル(メチル)アンモニウム，テトラフェニル硼酸トリメチル

10

20

30

40

50

アニリニウム，テトラフェニル硼酸メチルピリジニウム，テトラフェニル硼酸ベンジルピリジニウム，テトラフェニル硼酸メチル（2-シアノピリジニウム），テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸トリエチルアンモニウム，テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸トリ-n-ブチルアンモニウム，テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸トリフェニルアンモニウム，テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸テトラ-n-ブチルアンモニウム，テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸テトラエチルアンモニウム，テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸ベンジル（トリ-n-ブチル）アンモニウム，テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸メチルジフェニルアンモニウム，テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸トリフェニル（メチル）アンモニウム，テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸メチルアニリニウム，テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸ジメチルアニリニウム，テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸トリメチルアニリニウム，テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸メチルピリジニウム，テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸ベンジルピリジニウム，テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸メチル（2-シアノピリジニウム），テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸ベンジル（2-シアノピリジニウム），テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸メチル（4-シアノピリジニウム），テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸トリフェニルホスホニウム，テトラキス〔ビス（3，5-ジトリフルオロメチル）フェニル〕硼酸ジメチルアニリニウム，テトラフェニル硼酸フェロセニウム，テトラフェニル硼酸銀、テトラフェニル硼酸トリチル，テトラフェニル硼酸テトラフェニルポルフィリンマンガン，テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸フェロセニウム，テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸（1，1'-ジメチルフェロセニウム），テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸デカメチルフェロセニウム，テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸銀、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸トリチル，テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸リチウム，テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸ナトリウム，テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸テトラフェニルポルフィリンマンガン，テトラフルオロ硼酸銀，ヘキサフルオロ燐酸銀，ヘキサフルオロ砒素酸銀，過塩素酸銀，トリフルオロ酢酸銀，トリフルオロメタンスルホン酸銀などを挙げることができる。

10

20

（B-1）は一種用いてもよく、又二種以上を組み合わせて用いてもよい。

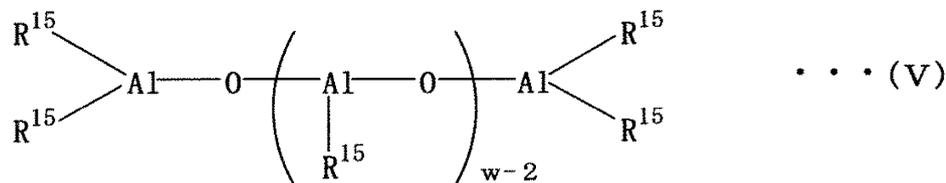
【0044】

一方、（B-2）成分のアルミノキサンとしては、一般式（V）

30

【0045】

【化6】



【0046】

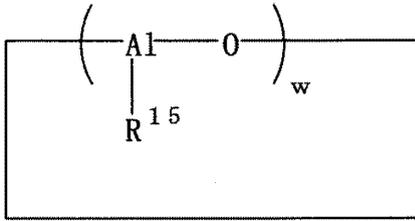
（式中、 R^{15} は炭素数1～20、好ましくは1～12のアルキル基，アルケニル基，アリール基，アリールアルキル基などの炭化水素基あるいはハロゲン原子を示し、 w は平均重合度を示し、通常2～50、好ましくは2～40の整数である。尚、各 R^{15} は同じでも異なってもよい。）で示される鎖状アルミノキサン、及び一般式（VI）

40

【0047】

50

【化 7】



・・・(VI)

【0048】

(式中、 R^{15} 及び w は前記一般式(V)におけるものと同じである。)

で示される環状アルミノキサンを挙げることができる。

10

【0049】

前記アルミノキサンの製造法としては、アルキルアルミニウムと水などの縮合剤とを接触させる方法が挙げられるが、その手段については特に限定はなく、公知の方法に準じて反応させればよい。

例えば、(a)有機アルミニウム化合物を有機溶剤に溶解しておき、これを水と接触させる方法、(b)重合時に当初有機アルミニウム化合物を加えておき、後に水を添加する方法、(c)金属塩などに含有されている結晶水、無機物や有機物への吸着水を有機アルミニウム化合物と反応させる方法、(d)テトラアルキルジアルミノキサンにトリアルキルアルミニウムを反応させ、更に水を反応させる方法などがある。

20

尚、アルミノキサンとしては、トルエン不溶性のものであってもよい。

これらのアルミノキサンは一種用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0050】

(A)触媒成分と(B)触媒成分との使用割合は、(B)触媒成分として(B-1)化合物を用いた場合には、モル比で好ましくは10:1~1:100、より好ましくは2:1~1:10の範囲が望ましく、上記範囲にあれば、単位質量ポリマー当りの触媒コストがあまり高くならず、実用的である。

また、(B-2)化合物を用いた場合には、モル比で好ましくは1:1~1:10000、より好ましくは1:10~1:10000の範囲が望ましい。

この範囲にあれば、単位質量ポリマー当りの触媒コストがあまり高くならず、実用的である。

30

また、触媒成分(B)としては(B-1)、(B-2)を単独又は二種以上組み合わせ用いることもできる。

【0051】

また、実施形態に係るエチレン系共重合体を製造する際の重合用触媒は、上記(A)成分及び(B)成分に加えて(C)成分として有機アルミニウム化合物を用いることができる。

ここで、(C)成分の有機アルミニウム化合物としては、一般式(VII)



(式中、 R^{16} は炭素数1~10のアルキル基、 J は水素原子、炭素数1~20のアルコキシ基、炭素数6~20のアリール基又はハロゲン原子を示し、 v は1~3の整数である)で示される化合物が用いられる。

40

前記一般式(VII)で示される化合物の具体例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリスプロピルアルミニウム、トリスブチルアルミニウム、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、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、ジメチルアルミニウムフルオリド、ジイソブチルアルミニウムヒドリド、ジエチルアルミニウムヒドリド、エチルアルミニウムセスキクロリドなどが挙げられる。

これらの有機アルミニウム化合物は一種用いてもよく、二種以上を組合せて用いてもよい。

50

【0052】

前記(A)触媒成分と(C)触媒成分との使用割合は、モル比で好ましくは1:1~1:10000、より好ましくは1:5~1:2000、更に好ましくは1:10~1:1000の範囲が望ましい。

該(C)触媒成分を用いることにより、遷移金属当たりの共重合活性を向上させることができるが、あまり多いと有機アルミニウム化合物が無駄になると共に、共重合体中に多量に残存し、好ましくない。

本実施形態のエチレン系共重合体の製造においては、触媒成分の少なくとも一種を適当な担体に担持して用いることができる。

該担体の種類については特に制限はなく、無機酸化物担体、それ以外の無機担体及び有機担体のいずれも用いることができるが、特に無機酸化物担体あるいはそれ以外の無機担体が好ましい。

【0053】

本実施形態のエチレン系共重合体において、共重合方法は特に制限されず、スラリー重合法、気相重合法、塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法などのいずれの方法を用いてもよいが、スラリー重合法、気相重合法が特に好ましい。

共重合条件については、共重合温度は通常-100~250、好ましくは-50~200、より好ましくは0~130である。

共重合時間は通常5分~10時間、反応圧力は好ましくは常圧~20MPa(gauge)、更に好ましくは常圧~10MPa(gauge)である。

【0054】

本実施形態に係るエチレン系共重合体の製造方法において、水素を添加すると共重合活性が向上するので好ましい。

水素を用いる場合は、通常、常圧~5MPa(gauge)、好ましくは常圧~3MPa(gauge)、更に好ましくは常圧~2MPa(gauge)である。

共重合溶媒を用いる場合、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの芳香族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどの脂環式炭化水素、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの脂肪族炭化水素、クロロホルム、ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素などを用いることができる。

これらの溶媒は一種を単独で用いてもよく、二種以上のものを組み合わせてもよい。

また、 α -オレフィンなどのモノマーを溶媒として用いてもよい。

尚、共重合方法によっては無溶媒で行うことができる。

【0055】

本実施形態に係るエチレン系共重合体は、前述したように、第1の温度領域と第2の温度領域に、少なくとも一つずつ融点を有するため、従来は適用が困難であった、高速押出成形等の加工方法を適用したときに、適度な流動性、柔軟性を示し、かつ適度な溶融張力を示し得ることから、当該成形方法を好適に採用し得る。

上述した特性を生かし得る成形方法の例としては、例えば、押出成形、ブロー成形、真空成形、圧空成形、射出成形、発泡成形などの公知の成形方法等が挙げられる。

【0056】

実施形態に係るエチレン系重合体を成形加工して得られた成形体は、当該エチレン系重合体が、融解吸熱カーブの第1の温度領域と第2の温度領域に、それぞれ少なくとも一つずつ、融点を示すピークトップを有することから、適度な靱性及び耐熱性を有する。

【0057】

本実施形態に係るエチレン系共重合体は、例えばフィルム、シート、容器、パイプ、チューブ等の成形品、発泡成形品、不織布、繊維等の材料として好適に用いることができる。

【0058】

一実施形態において、本発明のエチレン系共重合体は、樹脂成形用の改質剤として使用し得る。

10

20

30

40

50

【0059】

本発明の一実施形態に係る樹脂組成物は、上述した本発明のエチレン系共重合体と樹脂成分とを含む。

樹脂組成物に含まれる本発明のエチレン系共重合体は、樹脂成形用の改質剤として使用し得る。

【0060】

エチレン系共重合体と混合する樹脂成分としては、例えば例えば高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、超低密度ポリエチレン等のポリエチレン系樹脂が挙げられる。

これらの中でも、本発明の実施形態に係るエチレン系共重合体は、高密度ポリエチレンの改質剤として好適に用いることができる。

10

【0061】

また、エチレン系共重合体と混合する樹脂成分としては、前述したポリエチレン系樹脂に限られない。

例えば、アイソタクチックポリプロピレン、シンジオタクチックポリプロピレン、スチレン-ブタジエンゴム、エチレン-オレフィンゴム、 α -オレフィン-芳香族ビニル化合物共重合体、環状オレフィン-芳香族ビニル化合物共重合体、ポリスチレン、シンジオタクチックポリスチレン、ポリフェニレンエーテル、ポリエステル等と本発明の実施形態に係るエチレン系共重合体とを混合して樹脂組成物とすることも可能である。

20

【0062】

前述した樹脂成分(i)と本発明のエチレン系重合体(ii)との混合比率は特に限定されないが、通常、樹脂成分(i)5~70重量%、本発明のエチレン系重合体(ii)95~30重量%の範囲であり、目的とする用途、要求物性に応じて任意に変えることができる。

【0063】

樹脂組成物には、必要に応じて炭酸カルシウム、マイカ、タルク、シリカ、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、カオリン、クレー、パイロフェライト、ベントナイト、セリサナイト、ゼオライト、ネフェリンシナイト、アタパルジャイト、ウォラストナイト、フェライト、ケイ酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ドロマイト、三酸化アンチモン、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化マグネシウム、酸化鉄、二硫化モリブデン、黒鉛、石こう、ガラスビーズ、ガラスパウダー、ガラスパルーン、石英、石英ガラスなどの無機充填剤や有機、無機顔料を配合することもできる。また、結晶核剤、透明化剤、離型剤、帯電防止剤、スリッパ剤、滑剤、耐熱安定剤、耐候性安定剤、発泡剤、防錆剤、イオンラップ剤、難燃剤、難燃助剤等を必要に応じて添加してもよい。さらに、実施形態に係る樹脂組成物を他の樹脂へブレンドすることも可能である。この場合、第3成分として本樹脂組成物と他の樹脂との相溶化剤を併用することも可能である。

30

【0064】

樹脂組成物は、通常用いられている方法により樹脂成分とエチレン系共重合体とをブレンドすることにより得られるが、ニーダー、ロール、バンバリミキサー、押出機等を用いて溶融ブレンドにより製造することが好ましい。

40

【0065】

実施形態に係る樹脂組成物は、本発明のエチレン系共重合体を改質剤として用いることで、樹脂成分と改質剤との相溶性に優れるため、樹脂成分(例えば高密度ポリエチレン等のエチレン系樹脂)が元々有する特性を喪失させることなく、改質剤により優れた改質効果を得られる。このため、樹脂組成物は適度な流動性が付与されており、成形加工性に優れる。

【0066】

実施形態に係る樹脂組成物は、押出成形、ブロー成形、真空成形、圧空成形、射出成形又は発泡成形等の公知の成形法により成形することができる。

【0067】

50

一実施形態に係る成形体は、実施形態に係る樹脂組成物を成形加工することにより得られる。このようにして得られた成形体は、樹脂成分（例えば高密度ポリエチレン等のエチレン系樹脂）が元々有する特性を保持することができ、また、適度な靱性及び耐熱性を有する。

【0068】

実施形態に係る樹脂組成物は、例えばフィルム、シート、容器、パイプ、チューブ等の成形品、発泡成形品、不織布、繊維等の材料として好適に用いることができる。

【実施例】

【0069】

合成例 1

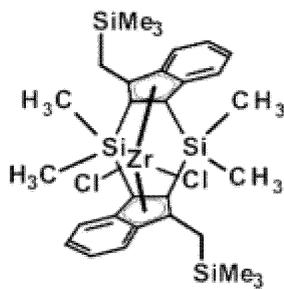
10

[錯体 A : (1, 2' - ジメチルシリレン) (2, 1' - ジメチルシリレン) - ビス(3 - トリメチルシリルメチルインデニル)ジルコニウムジクロリド]

特許第 4053993 号公報の参考例 1 の記載に従って、下記錯体 A を合成した。

【0070】

【化 8】



20

錯体 A

【0071】

合成例 2

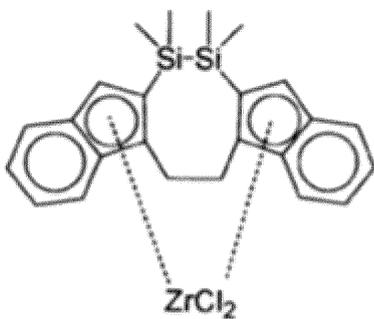
[錯体 B : (1, 1' - エチレン) (2, 2' - テトラメチルジシリレン) ビスインデニルジルコニウムジクロライド]

特許第 6263125 号公報の合成例 1 の記載に従って、下記錯体 B を合成した。

【0072】

30

【化 9】



錯体 B

40

【0073】

実施例 1 (エチレン / 1 - オクタデセン共重合体 (1) の製造)

加熱乾燥した容量が 1 L のオートクレーブを室温付近まで冷却し、窒素雰囲気下でヘプタン (350 mL)、1 - オクタデセン (出光興産株式会社製、製品名: リニアレン 18) 50 mL を導入し、オートクレーブ内温度を 40 付近に昇温し、トリイソブチルアルミニウムのヘプタン溶液 (2 mol/L) を 0.4 mL (0.8 mmol)、N, N - ジメチルアニリニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレーートのヘプタンスラリー (20 μmol/mL) を 0.2 mL (4.0 μmol)、及び錯体 A のトルエン溶液 (

50

20 $\mu\text{mol}/\text{mL}$) を 0.10 mL (2.0 μmol) を加え、更に水素 0.05 MPa を導入した。

次いで、混合物を攪拌しながら昇温とエチレンの張り込みを行って、オートクレーブ内の全圧(水素とエチレンの混合気体)を 0.35 MPa まで昇圧し、エチレンの導入により全圧を 0.35 MPa に維持しながら、温度 80 で 60 分間重合した。

重合反応終了後、クレーブ内を冷却しながらエチレン、及び水素を脱圧し、メタノール(400 mL)を収容した容器中に重合液を投入して攪拌し、固形分をろ紙を用いて液状物と分離し、窒素気流下 80 で一晩乾燥させることにより、エチレン/1-オクタデセン重合体(1) 74 g を得た。

【0074】

実施例 2 (エチレン/1-オクタデセン共重合体(2)の製造)

実施例 1 において、ヘプタンを 300 mL に変更し、リニアレン 18 の量を 100 mL に変更したこと以外は、実施例 1 と同様の操作を行い、エチレン/1-オクタデセン重合体(2) 110 g を得た。

【0075】

実施例 3 (エチレン/1-オクタデセン/1-エイコセン/1-ドコセン/1-テトラコセン共重合体(3)の製造)

実施例 1 において、錯体 A を錯体 B に変更し、リニアレン 18 をリニアレン 2024 (1-オクタデセン/1-エイコセン/1-ドコセン/1-テトラコセン混合物)に変更し、オートクレーブ内の水素の分圧を 0.05 MPa、全圧(水素とエチレンの混合気体)を 0.5 MPa とした以外は実施例 1 と同様の操作を行い、エチレン/1-オクタデセン/1-エイコセン/1-ドコセン/1-テトラコセン共重合体(3)を 59 g 得た。

【0076】

比較例 1 (エチレン/1-デセン共重合体(4)の製造)

実施例 1 において、リニアレン 18 をリニアレン 10 (1-デセン)に変更し、オートクレーブ内の水素の分圧を 0.3 MPa、全圧(水素とエチレンの混合気体)を 0.85 MPa とした以外は実施例 1 と同様の操作を行い、エチレン/1-デセン重合体(4) 64 g を得た。

【0077】

実施例 1 ~ 3、比較例 1 の各共重合体について、下記項目の測定を行った。

評価結果を、エチレンと α -オレフィン(コモノマー)との重合比率(mol 比率及び重量比率)と併せて表 1 に示す。

【0078】

[融点 T_m 及び融解エンタルピー H (DSC 測定)]

示差走査型熱量計(パーキン・エルマー社製、商品名: DSC-7)を用い、試料 10 mg を窒素雰囲気下にて 30 から 320 /分で -75 に冷却後、-75 で 15 分間保持し、その後 150 まで 10 /分で昇温させ、5 分間保持した。その後、10 /分で 150 から -40 に冷却し、次いで 320 /分で -75 まで冷却して、-75 で 15 分間保持した。そこから再度 10 /分で 150 まで昇温することにより得られた 2 回目の昇温の融解吸熱カーブを得た。

この融解吸熱カーブを、100 未満の領域(第 1 の温度領域)と 100 以上の領域(第 2 の温度領域)とに分割し、それぞれの領域において、ピークトップが最も高い値を示すピークを、それぞれピーク P_1 、 P_2 とし、各ピーク P_1 、 P_2 のピークトップの値を融点 T_{m1} 、 T_{m2} とした。また、各ピーク P_1 、 P_2 の融解エンタルピー H をそれぞれ測定した。

実施例 1 ~ 3、比較例 1 で得られた各共重合体の DSC 測定で得られた融解吸熱カーブを、それぞれ図 1 ~ 4 に示す。

なお、図 1 ~ 4 において、ピーク P_1 を peak 1 と示し、ピーク P_2 を peak 2 と示す。

【0079】

10

20

30

40

50

図 1 に示す実施例 1 の融解吸熱曲線において、第 1 の温度領域のピーク P₁ は、補外開始点 1 1 . 1 5 、終了点 2 8 . 5 4 として決定した。ピーク P₁ のピーク面積は 3 7 . 6 7 0 J / g であった。

図 1 に示す実施例 1 の融解吸熱曲線において、第 2 の温度領域のピーク P₂ は、補外開始点 1 1 6 . 2 0 、終了点 1 2 3 . 1 9 として決定した。ピーク P₂ のピーク面積は 4 4 . 1 9 3 J / g であった。

【 0 0 8 0 】

図 2 に示す実施例 2 の融解吸熱曲線において、第 1 の温度領域のピーク P₁ は、補外開始点 1 5 . 8 4 、終了点 2 9 . 9 1 として決定した。ピーク P₁ のピーク面積は 5 5 . 4 0 3 J / g であった。

図 2 に示す実施例 2 の融解吸熱曲線において、第 2 の温度領域のピーク P₂ は、補外開始点 1 1 4 . 8 0 、終了点 1 2 3 . 6 3 として決定した。ピーク P₂ のピーク面積は 2 5 . 0 0 0 J / g であった。

【 0 0 8 1 】

図 3 に示す実施例 3 の融解吸熱曲線において、第 1 の温度領域のピーク P₁ は、補外開始点 2 6 . 2 9 、終了点 3 7 . 7 1 として決定した。ピーク P₁ のピーク面積は 4 2 . 9 1 5 J / g であった。

図 3 に示す実施例 3 の融解吸熱曲線において、第 2 の温度領域のピーク P₂ は、補外開始点 1 2 1 . 1 5 、終了点 1 2 6 . 4 7 として決定した。ピーク P₂ のピーク面積は 5 7 . 7 6 9 1 J / g であった。

【 0 0 8 2 】

図 4 に示す比較例 1 の融解吸熱曲線において、第 1 の温度領域のピーク P₁ は、補外開始点 7 3 . 1 3 、終了点 9 8 . 2 1 として決定した。ピーク P₁ のピーク面積は 1 4 . 7 5 9 J / g であった。

【 0 0 8 3 】

[重量平均分子量 (M_w) 及び分子量分布 (M_w / M_n) (G P C 測定)]

ゲルパーミエーションクロマトグラフィ (G P C) 法により、重量平均分子量 (M_w) 及び分子量分布 (M_w / M_n) を求めた。重量平均分子量 (M_w) 及び数平均分子量 (M_n) は、いずれもポリスチレン換算分子量であり、具体的には、下記の装置及び条件で測定し、算出した。

< G P C 測定装置 >

機器 : 東ソー株式会社製「H L C 8 3 2 1 G P C / H T」

検出器 : R I 検出器

カラム : 東ソー株式会社製「T O S O H G M H H R - H (S) H T」× 2 本

< 測定条件 >

溶媒 : 1 , 2 , 4 - トリクロロベンゼン

測定温度 : 1 4 5

流速 : 1 . 0 m L / 分

試料濃度 : 0 . 5 m g / m L

注入量 : 3 0 0 μ L

検量線 : P S 標準物質を用いて作製した。

分子量換算 : U n i v e r s a l C a l i b r a t i o n 法を用いて算出した。

解析プログラム : 8 3 2 1 G P C - W S

【 0 0 8 4 】

[コモノマー共重合比 ((m o l %) 及び (質量 %)) (N M R 測定)]

以下に示す装置および条件で、¹³C - N M R スペクトルの測定を行った。

装置 : ブルカーバイオスピン株式会社製 A V A N C E I I I H D

プローブ : B B O 1 0 m m 試料管対応

方法 : プロトン完全デカップリング法

試料管径 : 1 0 m m

試料濃度：220 mg / mL

溶媒：1, 2, 4 - トリクロロベンゼンと重ベンゼンの95 : 5 (容量比) 混合溶媒

観測範囲：-20 ~ 220 ppm

観測中心：100 ppm

温度：130

パルス幅：45°

パルス繰り返し時間：4秒

積算：1000回

< 計算式 >

以下に、実施例1、2のエチレン/1-オクタデセン共重合体における、1-オクタデセンに基づく単位の共重合比(C18 (mol %)、C18 (質量%))及びエチレンに基づく単量体単位の共重合比(C2 (mol %)、C2 (質量%))の計算式を例に、モノマー共重合比の算出方法を説明する。

A : 38.3 ppmに観測されるCHの積分値

B : 34.1 ~ 36.3 ppmに観測されるS と側鎖メチレン基(16B₁₆)の積分値

C : 32.2 ppmに観測される側鎖メチレン基(3B₁₆)の積分値

D : 29.0 ~ 31.4 ppmに観測されるS、S、側鎖メチレン基(4B₁₆ ~ 14B₁₆)の積分値

E : 27.3 ppmに観測されるS と側鎖メチレン基(15B₁₆)の積分値 20

F : 23.9 ~ 24.9 ppmに観測されるS の積分値

G : 22.9 ppmに観測される側鎖メチレン基(2B₁₆)の積分値

H : 14.0 ppmに観測される側鎖メチル基(1B₁₆)の積分値

ここで、共重合比(mol %)は以下の式から求められる。

$$C18 (mol \%) = [C18] = 100 \times H / \{ (A + B + C + D + E + F + G - H \times 18) / 2 + H \}$$

$$C2 (mol \%) = [C2] = 100 \times \{ (A + B + C + D + E + F + G - H \times 18) / 2 \} / \{ (A + B + C + D + E + F + G - H \times 18) / 2 + H \}$$

共重合比(質量%)は以下の式から求められる。

$$C18 (質量 \%) = 100 \times [C18] \times 252 / ([C18] \times 252 + [C2] \times 28) \quad 30$$

$$C2 (質量 \%) = 100 \times [C2] \times 28 / ([C18] \times 252 + [C2] \times 28) \quad 30$$

【0085】

【表 1】

	コモノマー (α -オレフィン)	100°C未満の領域 (第1の温度領域)		100°C以上の領域 (第2の温度領域)		Mw/Mn	Mw	コモノマー 共重比 (mol%)	コモノマー 共重比 (質量%)
		融点 T _{m1} (°C)	融解エンタルピー ΔH (J/g)	融点 T _{m2} (°C)	融解エンタルピー ΔH (J/g)				
実施例 1	1-オクタデセン	20	38	120	44	2.0	46000	5.9	36.1
実施例 2	1-オクタデセン	23	55	120	25	2.0	47000	9.9	49.7
実施例 3	1-オクタデセン/1-エチレン /1-ドデセン/1-ヘプテン	34	43	125	58	3.3	47000	6.6	42.7
比較例 1	1-デセン	89	15	観測されず	観測されず	1.9	32000	9.1	33.4

10

20

30

40

【産業上の利用可能性】

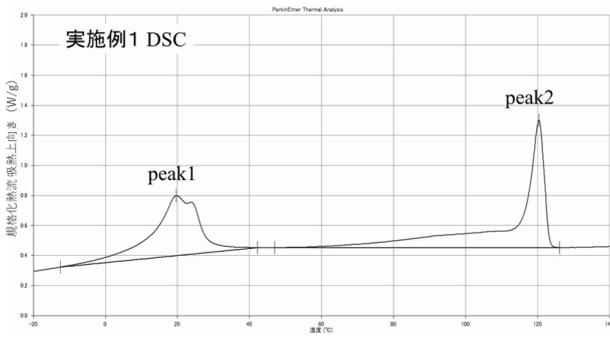
【0086】

本発明のエチレン系共重合体は、フィルム成形、高速押出成形により成形されるフィルム、容器、パイプ、チューブ等の成形品、発泡成形品、不織布等の材料に好適に使用される。

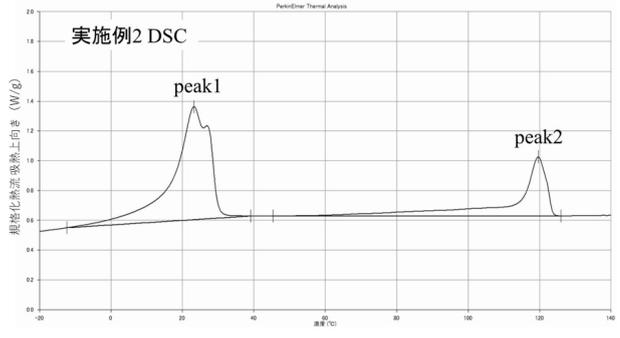
50

【 図 面 】

【 図 1 】

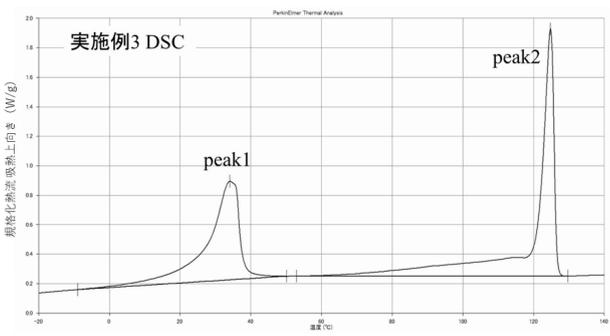


【 図 2 】

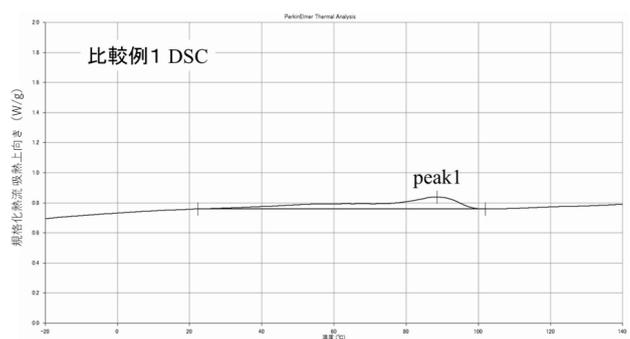


10

【 図 3 】



【 図 4 】



20

30

40

50

