

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-23323

(P2005-23323A)

(43) 公開日 平成17年1月27日(2005.1.27)

(51) Int. Cl.⁷

C08F 210/16

C08F 4/649

F I

C O 8 F 210/16

C O 8 F 4/649

テーマコード (参考)

4 J 1 0 0

4 J 1 2 8

審査請求 有 請求項の数 4 O L (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願2004-213792(P2004-213792)
 (22) 出願日 平成16年7月22日(2004.7.22)
 (62) 分割の表示 特願平7-287758の分割
 原出願日 平成7年9月29日(1995.9.29)
 (31) 優先権主張番号 特願平7-197850
 (32) 優先日 平成7年6月30日(1995.6.30)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(特許庁注：以下のものは登録商標)

1. テフロン

(71) 出願人 395018767
 日本ポリオレフィン株式会社
 東京都港区芝大門一丁目13番9号

(74) 代理人 100071755
 弁理士 齊藤 武彦

(74) 代理人 100070530
 弁理士 畑 泰之

(72) 発明者 渡辺 日出夫
 東京都目黒区東山3-17-7

(72) 発明者 島山 美広
 神奈川県横浜市磯子区磯子8-11

Fターム(参考) 4J100 AA02P AA03Q AA04Q AA07Q AA15Q
 AA16Q AA19Q AA21Q DA01 DA12
 DA42 FA09 FA18 FA19 FA22
 JA44 JA57

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エチレン・ α -オレフィン共重合体

(57) 【要約】

【課題】機械的強度、低温ヒートシール性、成形加工性および熱的、化学的安定性、電気的特性等の優れた物性を有する新規なエチレン・ α -オレフィン共重合体提供する。

【解決手段】

(A) 密度 0.86 ~ 0.96 g / cm³

(B) メルトフローレート(MFR) 0.01 ~ 200 g / 10分

(C) 分子量分布(Mw / Mn) 1.5 ~ 4.5

(D) 組成分布パラメーターCb 1.08 ~ 2.00

上記(A) ~ (D)を満足し、かつ電気的活性化エネルギーが0.4 eV以下であるエチレンと炭素数3 ~ 20の α -オレフィンとの共重合体。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項1】

- (A) 密度 $0.86 \sim 0.96 \text{ g/cm}^3$
 (B) メルトフローレート (MFR) $0.01 \sim 200 \text{ g/10分}$
 (C) 分子量分布 (Mw/Mn) $1.5 \sim 4.5$
 (D) 組成分布パラメーターCb $1.08 \sim 2.00$

上記(A)～(D)を満足し、かつ電気的活性化エネルギーが 0.4 eV 以下であるエチレンと炭素数3～20の α -オレフィンとの共重合体。

【請求項2】

- (A) 密度 $0.86 \sim 0.96 \text{ g/cm}^3$ 10
 (B) メルトフローレート (MFR) $0.01 \sim 200 \text{ g/10分}$
 (C) 分子量分布 (Mw/Mn) $1.5 \sim 4.5$
 (D) 組成分布パラメーターCb $1.08 \sim 2.00$
 (E) 25におけるオルソジクロロベンゼン(ODCB)可溶分の量X(wt%)と密度dおよびMFRが下記(イ)または(ロ)の関係を満足すること

(イ) 密度dおよびMFRの値が $d - 0.008 \times \log MFR \geq 0.93$ の場合
 $X < 2.0$

(ロ) 密度dおよびMFRの値が $d - 0.008 \times \log MFR < 0.93$ の場合
 $X < 9.8 \times 10^3 \times (0.9300 - d + 0.008 \times \log MFR)^2 + 2.0$

上記(A)～(E)を満足し、かつ電気的活性化エネルギーが 0.4 eV 以下であるエチレンと炭素数3～20の α -オレフィンとの共重合体。 20

【請求項3】

- (A) 密度 $0.86 \sim 0.96 \text{ g/cm}^3$
 (B) メルトフローレート (MFR) $0.01 \sim 200 \text{ g/10分}$
 (C) 分子量分布 (Mw/Mn) $1.5 \sim 4.5$
 (D) 組成分布パラメーターCb $1.08 \sim 2.00$
 (E) 25におけるオルソジクロロベンゼン(ODCB)可溶分の量X(wt%)と密度dおよびMFRが下記(イ)または(ロ)の関係を満足すること

(イ) 密度dおよびMFRの値が $d - 0.008 \times \log MFR \geq 0.93$ の場合
 $X < 2.0$ 30

(ロ) 密度dおよびMFRの値が $d - 0.008 \times \log MFR < 0.93$ の場合
 $X < 9.8 \times 10^3 \times (0.9300 - d + 0.008 \times \log MFR)^2 + 2.0$

連続昇温溶出分別法(TREF)による溶出温度-溶出量曲線のピークが複数であること

上記(A)～(F)を満足し、かつ電気的活性化エネルギーが 0.4 eV 以下であるエチレンと炭素数3～20の α -オレフィンとの共重合体。

【請求項4】

少なくとも、下記成分(1)～(4)を相互に接触することにより得られる触媒の存在下、オレフィン類を重合または共重合することにより得られた請求項1～3に記載のエチレンと炭素数3～20の α -オレフィンとの共重合体。 40

(1) 一般式 $Me^1R^1pR^2q(OR^3)rX^1_{4-p-q-r}$ で表される化合物

(式中、 R^1 、 R^3 は個別に炭素数1～24の炭化水素基またはトリアルキルシリル基、 R^2 は2,4-ペンタンジオナト配位子またはその誘導体($CH_3COCHCOCH_3$)およびその誘導体、 X^1 はハロゲン原子、 Me^1 はZr、TiまたはHfを示し、p、qおよびrはそれぞれ $0 \leq p \leq 4$ 、 $0 \leq q \leq 4$ 、 $0 \leq r \leq 4$ 、 $0 \leq p+q+r \leq 4$ である)

(2) 一般式： $Me^2R^4m(OR^5)nX^2_{z-m-n}$ で表される化合物

(式中、 Me^2 は周期律表I～IIII族元素、 R^4 、 R^5 は個別に炭素数1～24の炭化水素基、 X^2 は水素原子またはハロゲン原子(X^2 が水素原子の場合は Me^2 は周期律表IIII族元素)、zは Me^2 の価数を示し、m、nは $0 \leq m \leq z$ 、 $0 \leq n \leq z$ 、 $0 \leq m+n \leq z$ 50

+ n z である)

(3) 共役である二重結合を2個以上持つ有機環状化合物

(4) Al-O-Al結合を含有する変性有機アルミニウム化合物および/またはホウ素化合物

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は機械的強度、低温ヒートシール性、成形加工性および熱的、化学的安定性、電気特性等の優れた物性を有する新規なエチレン・ α -オレフィン共重合体に関する。さらに詳しくは、比較的広い組成分布を持ちながら、低分子量成分および非晶質成分の含有量が少なく、かつ極めて優れた熱的、化学的安定性、電気的特性を有し、特にポリマー中にハロゲンを含まないエチレン・ α -オレフィン共重合体は包装用フィルム、容器等の食品包装用等に好適に用いられ、また、電気的特性が優れ、電線、ケーブル等の各種成形品に用いられる新規なエチレン・ α -オレフィン共重合体を提供するものである。

10

【背景技術】

【0002】

従来、チグラ-型触媒で製造されるエチレン・ α -オレフィン共重合体である直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPEと称す)は、高圧ラジカル法低密度ポリエチレン(HLLDPEと称す)と比較し、強度および靱性が大きく、フィルム、シート、中空成形体、射出成形体等の種々の用途に用いられているが、成形品の軽量化のため、さらなる高強度化が要求されている。近年、メタロセン系触媒により分子量分布および組成分布が非常に狭い高強度のエチレン・ α -オレフィン共重合体が開発された。しかしながら、これらのメタロセン系触媒によるエチレン・ α -オレフィン共重合体は、いくつかの欠点があり、例えば組成分布が非常に狭いため温度に対する粘度および強度の変化が非常に急激であり、成形加工時の温度や押し出し条件等の適応範囲が狭く成形加工性に難がある。また成形品としても耐熱性やホットタック性が劣る等の欠点がある。ホットタック特性とは、ヒートシール直後の添合部分の接着強度と温度の関係を示す特性で、ある強度以上の温度範囲が広いほど良好と判定される。

20

【0003】

このような欠点を改良する方法として、複数のチグラ-型触媒によるポリエチレン系樹脂を混合する試みがなされている(例えば特開平3-207736、特開平3-207737)。しかしこの方法では同時に分子量分布も広がるため、強度の向上は期待できず、かつ低融点成分および低分子量成分による諸特性の低下が懸念される。

30

【0004】

一方、メタロセン系触媒によるポリマーの成形加工性を改良する方法としては、複数の配位子を有するメタロセン系触媒により、組成分布を狭く保ったまま樹脂の溶融特性を改良する試みがなされている(例えば特開平6-206939)が、分子量分布を狭く保ったまま組成分布を調節することは難しい。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

40

【0005】

本発明の目的は、機械的強度、低温ヒートシール性、成形加工性および熱的、化学的安定性、電気特性等の優れた物性を有する新規なエチレン・ α -オレフィン共重合体を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者らは、上記目的に沿って鋭意検討した結果、分子量分布が狭いにもかかわらず、比較的広い組成分布を持ち、なおかつ低分子量成分および非晶質成分の含有量が少なく、熱的、化学的安定性、電気的特性に優れる新規なエチレン・ α -オレフィン共重合体を得ることにより、上記目的を達成するに至った。

50

【0007】

本発明の請求項1は、(A)密度 $0.86 \sim 0.96 \text{ g/cm}^3$ 、(B)メルトフローレート(MFR) $0.01 \sim 200 \text{ g/10分}$ 、(C)分子量分布(Mw/Mn) $1.5 \sim 4.5$ 、(D)組成分布パラメータCbが $1.08 \sim 2.00$ を満足し、かつ電気的活性化エネルギーが 0.4 eV 以下であるエチレンと炭素数 $3 \sim 20$ の α -オレフィンとの共重合体である。

【0008】

本発明の請求項2は、(A)密度 $0.86 \sim 0.96 \text{ g/cm}^3$ 、(B)メルトフローレート(MFR) $0.01 \sim 200 \text{ g/10分}$ 、(C)分子量分布(Mw/Mn) $1.5 \sim 4.5$ 、(D)組成分布パラメータCbが $1.08 \sim 2.00$ 、(E)25におけるオルソジクロロベンゼン(ODCB)可溶分量X(wt%)と密度dおよびMFRが

10

- 下記(イ)または(ロ)の関係を満足すること
- (イ)密度dおよびMFRの値が $d - 0.008 \times \log MFR \geq 0.93$ の場合
 $X < 2.0$
- (ロ)密度dおよびMFRの値が $d - 0.008 \times \log MFR < 0.93$ の場合
 $X < 9.8 \times 10^3 \times (0.9300 - d + 0.008 \times \log MFR)^2 + 2.0$

上記(A)~(E)を満足し、かつ電気的活性化エネルギーが 0.4 eV 以下であるエチレンと炭素数 $3 \sim 20$ の α -オレフィンとの共重合体である。

【0009】

本発明の請求項3は、(A)密度 $0.86 \sim 0.96 \text{ g/cm}^3$ 、(B)メルトフローレート(MFR) $0.01 \sim 200 \text{ g/10分}$ 、(C)分子量分布(Mw/Mn) $1.5 \sim 4.5$ 、(D)組成分布パラメータCbが $1.08 \sim 2.00$ 、(E)25におけるオルソジクロロベンゼン(ODCB)可溶分量X(wt%)と密度dおよびMFRが

20

- 下記(イ)または(ロ)の関係を満足すること
- (イ)密度dおよびMFRの値が $d - 0.008 \times \log MFR \geq 0.93$ の場合
 $X < 2.0$
- (ロ)密度dおよびMFRの値が $d - 0.008 \times \log MFR < 0.93$ の場合
 $X < 9.8 \times 10^3 \times (0.9300 - d + 0.008 \times \log MFR)^2 + 2.0$

連続昇温溶出分別法(TREF)による溶出温度-溶出量曲線のピークが複数であること

30

上記(A)~(F)を満足し、かつ電気的活性化エネルギーが 0.4 eV 以下であるエチレンと炭素数 $3 \sim 20$ の α -オレフィンとの共重合体である。

【0010】

本発明の請求項4は、少なくとも、下記成分(1)~(4)を相互に接触することにより得られる触媒の存在下、オレフィン類を重合または共重合することにより得られた請求項1~3に記載のエチレンと炭素数 $3 \sim 20$ の α -オレフィンとの共重合体である。

- (1)一般式 $Me^1 R^1 p R^2 q (OR^3) X^1_{4-p-q-r}$ で表される化合物
 (式中、 R^1 、 R^3 は個別に炭素数 $1 \sim 24$ の炭化水素基またはトリアルキルシリル基、 R^2 は2,4-ペンタンジオナト配位子またはその誘導体($CH_3COCHCOCH_3$)およびその誘導体、 X^1 はハロゲン原子、 Me^1 はZr, TiまたはHfを示し、p, qおよびrはそれぞれ $0 \leq p \leq 4$ 、 $0 \leq q \leq 4$ 、 $0 \leq r \leq 4$ 、 $0 \leq p+q+r \leq 4$ である)

40

- (2)一般式： $Me^2 R^4 m (OR^5) n X^2_{z-m-n}$ で表される化合物
 (式中、 Me^2 は周期律表I~III族元素、 R^4 、 R^5 は個別に炭素数 $1 \sim 24$ の炭化水素基、 X^2 は水素原子またはハロゲン原子(X^2 が水素原子の場合は Me^2 は周期律表III族元素)、zは Me^2 の価数を示し、m, nは $0 \leq m \leq z$ 、 $0 \leq n \leq z$ 、 $0 \leq m+n \leq z$ である)

(3)共役である二重結合を2個以上持つ有機環状化合物

(4)Al-O-Al結合を含有する変性有機アルミニウム化合物および/またはホウ素化合物

50

【発明の効果】

【0011】

本発明のエチレン・ α -オレフィン共重合体は、分子量分布が狭いにもかかわらず、比較的広い組成分布を持ち、成形加工性、機械物性、光学特性および電気的特性、低温ヒートシール特性等に優れており、フィルムおよび各種成形体に適する。特にTダイ成形、インフレーションフィルム成形等によって製造される各種包装用フィルム、ラミネート用原反等のフィルム成形体として好適である。

また、塩素を含まない本発明のエチレン・ α -オレフィン共重合体は、マヨネーズ用容器、わさび等用のチューブ状容器、段ボール等の内装用肉薄容器、液体洗剤用容器等の中空成形体、栓、キャップ、容器の蓋等の食品包装用分野で好適に用いられ、電気分野においては、電線、ケーブルの被覆、絶縁層、鋼管の被覆等の用途に、あるいはスキーシューズ等の射出成形体等に用いられる。

さらに、本発明のエチレン・ α -オレフィン共重合体は、ドライラミネート法、共押出法、押出ラミネート法により各種多層フィルムあるいは積層シートラント、積層フィルムとして使用することもできる。また熱的・化学的に極めて安定であるため医療関連用途には特に好適である。

【0012】

以下本発明をさらに説明する。

本発明のエチレン・ α -オレフィン共重合体はエチレンと炭素数3~20の α -オレフィンより選ばれた一種以上との共重合体である。この炭素数3~20の α -オレフィンとしては、好ましくは3~12のものであり、具体的にはプロピレン、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、などが挙げられる。また、これらの α -オレフィンの含有量は、合計で通常30モル%以下、好ましくは3~20モル%の範囲で選択される。

【0013】

本発明のエチレン・ α -オレフィン共重合体の(A)密度は、0.86~0.96 g/cm³、好ましくは0.88~0.945 g/cm³、より好ましくは0.89~0.940 g/cm³の範囲で選択される。

【0014】

本発明のエチレン・ α -オレフィン共重合体の(B)MFRは0.01~200 g/10分、好ましくは0.05~100 g/10分、さらに好ましくは0.1~50 g/10分の範囲にある。

【0015】

本発明のエチレン・ α -オレフィン共重合体の(C)Mw/Mnは、1.5~4.5であり、好ましくは1.6~4.0、さらに好ましくは1.8~3.5の範囲にある。

本発明のエチレン・ α -オレフィン共重合体の(C)分子量分布Mw/Mn(C)の算出方法は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)を求め、この比Mw/Mnを求めるものである。

【0016】

本発明のエチレン・ α -オレフィン共重合体の(D)組成分布パラメーターCbは、1.08~2.00であり、好ましくは1.10~1.80、さらに好ましくは1.12~1.70の範囲にある。1.08未満では、ホットタック特性が劣り、2.00以上では、透明性が低下し、また成形品に高分子ゲルを生じる等のおそれがある。

【0017】

本発明のエチレン・ α -オレフィン共重合体の(D)組成分布パラメーターCbの測定法は下記の通りである。

試料に耐熱安定剤を加え、ODCB(オルソジクロロベンゼン)に試料濃度が0.2重量%となるように135℃で加熱溶解する。この加熱溶液を、けい藻土(セライト545)を充填したカラムに移送し充填後0.1 ml/minで25℃まで冷却し、試料をセライト表面に析出沈着する。次に、このカラムにODCBを一定流量で流しながら、カラム温度を

10

20

30

40

50

5 きざみに120まで段階的に昇温しながら、各温度において、試料を溶解した溶液を採取する。この溶液を冷却後メタノールで試料を再沈後、ろ過、乾燥し、各溶出温度における試料を得る。この分別された試料の重量分率および分岐度（炭素数1000個あたりの分岐数）を測定する。分岐度の測定は¹³C-NMRにより求める。

【0018】

このような方法で30から90で採取した各フラクションについては次のような、分岐度の補正を行う。すなわち、溶出温度に対して測定した分岐度をプロットし、相関関係を最小自乗法で直線に近似し、検量線を作成する。この近似の相関係数は十分大きい。この検量線により求めた値を各フラクションの分岐度とする。なお、溶出温度95以上で採取したフラクションについては溶出温度と分岐度に必ずしも直線関係が成立しないのでこの補正は行わない。

10

【0019】

次にそれぞれのフラクションの重量分率 w_i を、溶出温度5あたりの分岐度 b_i の変化量($b_i - b_{i-1}$)で割って相対濃度 c_i を求め、分岐度に対して相対濃度をプロットし、組成分布曲線を得る。この組成分布曲線を一定の幅で分割し、次式(式1)より組成分布パラメータ C_b を算出する。

【0020】

【数1】

$$C_b = \frac{\sum c_j b_j^2}{\sum c_j b_j} \times \frac{\sum c_j}{\sum c_j b_j} \quad (\text{式1})$$

20

【0021】

ここで c_j と b_j はそれぞれj番目の区分の相対濃度と分岐度である。組成分布パラメータ C_b は試料の組成が均一である場合に1.0となり、組成分布が広がるに従って値が大きくなる。

【0022】

なお、エチレン・ α -オレフィン共重合体の組成分布を記述する方法は多くの提案がなされている。例えば特開昭60-88016号では、試料を溶剤分別して得た各分別試料の分岐数に対して、累積重量分率が特定の分布(対数正規分布)をすると仮定して数値処理を行い、重量平均分岐度(C_w)と数平均分岐度(C_n)の比を求めている。この近似計算は、試料の分岐数と累積重量分率が対数正規分布からずれると精度が下がり、市販のLLDPEについて測定を行うと相関係数 R^2 はかなり低く、値の精度は充分でない。この C_w/C_n と本発明の C_b とは、定義および測定方法が異なる。

30

【0023】

本発明のエチレン・ α -オレフィン共重合体は、(E)25におけるODCB可溶分量 X は、エチレン・ α -オレフィン共重合体に含まれる高分岐度成分および低分子量成分の割合を示し、耐熱性や成形品表面のベタツキの指標を示すものである。また、ODCB可溶分量は共重合体全体の α -オレフィンの含有量および平均分子量、すなわち密度とMFRに影響される。

40

したがって、前記ODCB可溶分量 X (重量%)は密度 d とMFRの関係が、(イ) $d - 0.008 \times \log MFR - 0.93$ を満たす場合は、2重量%未満、好ましくは1重量%未満、さらに好ましくは0.5重量%未満である。

【0024】

また、 d とMFRの関係が、(ロ) $d - 0.008 \times \log MFR < 0.93$ を満たす場合は、 $X < 9.8 \times 10^3 \times (0.9300 - d + 0.008 \times \log MFR)^2 + 2.0$ の関係を満足し、好ましくは $X < 7.4 \times 10^3 \times (0.9300 - d + 0.008 \times \log MFR)^2 + 1.0$ 、さらに好ましくは $X < 5.6 \times 10^3 \times (0.9300 - d + 0.$

50

$0.08 \times \log MFR)^2 + 0.5$ の範囲である。

密度、MFRとODCB可溶分の量が上記の関係を満たすことは、共重合体全体に含まれている - オレフィンが遍在していないことを示している。

また、一般的にはこのODCB可溶分の量は、本発明のエチレン・ - オレフィン共重合体より、従来のチーグラ型触媒によるエチレン・ - オレフィン共重合体の方がより多く、明確に区別されるものである。

【0025】

なお、前記の25におけるODCB可溶分Xは、下記の方法により測定する。

すなわち試料0.5gを20mlのODCBに加え135で2時間加熱し、試料を完全に溶解した後、25まで冷却する。この溶液を25で一晩放置後、テフロン製フィルターで濾過して濾液を採取する。試料溶液である濾液を赤外分光器によりメチレンの非対称伸縮振動の波数 2925 cm^{-1} 付近の吸収ピーク強度を測定し、あらかじめ作成した検量線により、濾液中の試料濃度を算出する。この値より、25におけるODCB可溶分を求める。

10

【0026】

本発明のエチレン・ - オレフィン共重合体は、(F)連続昇温溶出分別法(TREF)により求めた溶出温度 - 溶出量曲線において、ピークが複数個あることが好ましく、さらにその高温側のピークが85から100の間に存在することが特に好ましい。このピークが存在することにより、融点が高くなり、また結晶化度が上昇し成形体の耐熱性および剛性が向上する。

20

【0027】

図1は、本発明のエチレン・ - オレフィン共重合体のTREFによる溶出温度 - 溶出量曲線を示し、図2は、市販のメタロセン触媒によるエチレン・ - オレフィン共重合体のTREF溶出温度 - 溶出量曲線を示したものである。この図から明らかなように本発明のエチレン・ - オレフィン共重合体は、昨今の市販されているメタロセン触媒によるエチレン・ - オレフィン共重合体とは明確に区別されるものである。

【0028】

本発明に係るTREFの測定方法は下記の通りである。

試料に耐熱安定剤を加え、ODCBに試料濃度0.05重量%となるように135で加熱溶解する。この加熱溶液5mlを、ガラスビーズを充填したカラムに注入した後、0.1 / 分の冷却速度で25まで冷却し、試料をガラスビーズ表面に沈着する。次に、このカラムにODCBを一定流量で流しながら、カラム温度を50 / hrの一定速度で昇温し、各温度において溶液に溶解可能な試料を順次溶出させる。この際、溶剤中の試料濃度はメチレンの非対称伸縮振動の波数 2925 cm^{-1} に対する吸収を赤外検出器で連続的に検出される。この濃度から、溶出温度 - 溶出量曲線を得ることができる。

30

TREF分析は極少量の試料で、温度変化に対する溶出速度の変化を連続的に分析出来るため、分別法では検出できない比較的細かいピークの検出が可能である。

【0029】

本発明のエチレン・ - オレフィン共重合体の電氣的活性化エネルギーは0.4 eV以下であり、好ましくは0.3 eV以下であり、さらに好ましくは0.25 eV以下である。0.4 eVを超えると、イオンあるいは電子等の荷電担体の量あるいは移動性が、温度を上げることにより大きく増加することを示しており、熱的、化学安定性が低下する。

40

この値は従来のポリエチレン材料と比較し非常に小さい値であり、本発明のエチレン・ - オレフィン共重合体は、それに含まれる荷電担体の量と移動性が温度の影響を受けにくいという、特殊な構造を持つものと考えられる。

【0030】

活性化エネルギーとは、輸送現象の過程で速度定数の温度変化を表すアレニウスの式に含まれる定数の1つをいい、原系が遷移状態をへて生成系に移る過程で遷移状態と原系の状態とのエネルギーとのエネルギー差に相当する。特に電氣的活性化エネルギーとは、電流の温度依存性を示すアレニウスの式で用いられる。ここで活性化エネルギーが小さいこ

50

とは電流の温度依存性が小さいことを示す。

【0031】

本発明にかかわる電氣的活性化エネルギーは、下記の式（アレニウスの式）より求めることができる。

$$I = e \times p^{(-U/kT)}$$

（I：電流、U：活性化エネルギー、k：ボルツマン定数、T：絶対温度）

上式に、室温（20）および90での電流値を代入することにより求めることができる。

【0032】

本発明のエチレン・オレフィン共重合体は、上記電氣的活性化エネルギー0.4 eV以下であることにより、電氣的特性が飛躍的にすぐれるものである。例えば、20における体積抵抗率は、 10^{16} cm以上、好ましくは 10^{17} cm以上であり、さらに好ましくは 10^{18} cmである。体積抵抗値が高く、活性化エネルギーが小さいことは、イオンまたは電子などの荷電担体の含有量が少ないかあるいはこれらの移動性が小さい構造を持つことを示している。

【0033】

本発明の特定のエチレン・オレフィン共重合体の製造は、上記（A）～（D）、（A）～（E）または（A）～（F）のそれぞれの性状を満足し、以下の少なくとも（1）～（4）からなる触媒で重合することが望ましい。

【0034】

すなわち、（1）：一般式 $Me^1 R^1 p R^2 q (OR^3) r X^1$ 4-p-q-r で表される化合物（式中 Me^1 はZr、TiまたはHfを示し、 R^1 および R^3 は個別に炭素数1～24の炭化水素基またはトリアルキシル基、 R^2 は2, 4-ペンタンジオナト配位子またはその誘導体、 X^1 はハロゲン原子を示し、p, qおよびrはそれぞれ0 ≤ p ≤ 4、0 ≤ q ≤ 4、0 ≤ r ≤ 4、0 ≤ p+q+r ≤ 4の範囲を満たす整数である）、（2）：一般式： $Me^2 R^4 m (OR^5) n X^2$ z-m-n で表される化合物（式中 Me^2 は周期律表第I～II族元素、 R^4 および R^5 は個別に炭素数1～24の炭素水素基、 X^2 はハロゲン原子または水素原子（ただし、 X^2 が水素原子の場合は Me^2 は周期律表第I族元素の場合に限る）を示し、zは Me^2 の価数を示し、mおよびnはそれぞれ0 ≤ m ≤ z、0 ≤ n ≤ z、かつ、0 ≤ m+n ≤ zの範囲を満たす整数である）、（3）：共役二重結合を持つ有機環状化合物、および（4）：Al-O-Al結合を含む変性有機アルミニウム化合物および、あるいは、またホウ素化合物を相互に接触させて得られる触媒である。

【0035】

上記触媒成分（1）の一般式 $Me^1 R^1 p R^2 q (OR^3) r X^1$ 4-p-q-r で表される化合物の式中 Me^1 はZr、Ti、Hfを示す。これらの遷移金属の種類は限定されるものではなく、複数を用いることもできるが、共重合体の耐候性の優れるZrが含まれることが特に好ましい。 R^1 および R^3 はそれぞれ炭素数1～24の炭化水素基で、好ましくは炭素数1～12、さらに好ましくは1～8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、ブチル基などのアルキル基；ビニル基、アリル基などのアルケニル基；フェニル基、トリル基、キシリル基、メシチル基、インデニル基、ナフチル基などのアリアル基；ベンジル基、トリチル基、フェネチル基、スチリル基、ベンズヒドリル基、フェニルブチル基、ネオフィル基などのアラルキル基などが挙げられる。これらは分岐があってもよい。 R^2 は2, 4-ペンタンジオナト配位子またはその誘導体（ $CH_3COCHCOCH_3$ ）、およびジベンゾイルメタナト配位子、ベンゾイルアセトナト配位子などの誘導体を示す。 X^1 はフッ素、ヨウ素、塩素および臭素などのハロゲン原子を示し、p, qおよびrはそれぞれ0 ≤ p ≤ 4、0 ≤ q ≤ 4、0 ≤ r ≤ 4、0 ≤ p+q+r ≤ 4の範囲である。

【0036】

上記触媒成分（1）一般式で示される化合物の例としては、テトラメチルジルコニウム、テトラエチルジルコニウム、テトラベンジルジルコニウム、テトラプロポキシジルコニ

ウム、トリプロポキシモノクロロジルコニウム、ジプロポキシジクロロジルコニウム、テトラプロキシジルコニウム、トリプトキシモノクロロジルコニウム、ジプトキシジクロロジルコニウム、テトラプトキシチタン、テトラプトキシハフニウムなどが挙げられ、これらを2種以上混合して用いても差し支えない。

【0037】

上記触媒成分(2)の一般式： $Me^2 R^4 m (OR^5)^n X^2 z-m-n$ で表される化合物の式中 Me^2 は周期律表第I～III族元素を示し、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、亜鉛、ホウ素、アルミニウムなどである。 R^4 および R^5 はそれぞれ炭素数1～24の炭化水素基、好ましくは炭素数1～12、さらに好ましくは1～8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、ブチル基などのアルキル基；ビニル基、アリル基などのアルケニル基；フェニル基、トリル基、キシリル基、メシチル基、インデニル基、ナフチル基などのアリアル基；ベンジル基、トリチル基、フェネチル基、スチリル基、ベンズヒドリル基、フェニルブチル基、ネオフィル基などのアラルキル基などが挙げられる。これらは分岐があってもよい。 X^2 はフッ素、ヨウ素、塩素および臭素などのハロゲン原子または水素原子を示すものである。ただし、 X^2 が水素原子の場合は Me^2 はホウ素、アルミニウムなどに例示される周期律表第III族元素の場合に限るものである。また、 z は Me^2 の価数を示し、 m および n は各々 $0 \leq m \leq z$ 、 $0 \leq n \leq z$ の範囲を満たす整数であり、かつ、 $0 \leq m+n \leq z$ である。

10

【0038】

上記触媒成分(2)の一般式で示される化合物の例としては、メチルリチウム、エチルリチウムなどの有機リチウム化合物；ジメチルマグネシウム、ジエチルマグネシウム、メチルマグネシウムクロライド、エチルマグネシウムクロライドなどの有機マグネシウム化合物；ジメチル亜鉛、ジエチル亜鉛などの有機亜鉛化合物；トリメチルボロン、トリエチルボロンなどの有機ボロン化合物；トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリデシルアルミニウム、ジエチルアルミニウムクロライド、エチルアルミニウムジクロライド、エチルアルミニウムセスキクロライド、ジエチルアルミニウムエトキサイド、ジエチルアルミニウムハイドライドなどの有機アルミニウム化合物等の誘導体が挙げられる。

20

【0039】

上記触媒成分(3)の共役である二重結合を2個以上持つ有機環状化合物とは、環状で共役である二重結合を2個以上、好ましくは2～4個、さらに好ましくは2～3個有する環を1個または2個以上もち、全炭素数が4～24、好ましくは4～12である環状炭化水素化合物；前記環状炭化水素化合物が部分的に1～6個の炭化水素残基(典型的には、炭素数1～12のアルキル基またはアラルキル基)で置換された環状炭化水素化合物；共役である二重結合を2個以上、好ましくは2～4個、さらに好ましくは2～3個有する環を1個または2個以上もち、全炭素数が4～24、好ましくは4～12である環状炭化水素基を有する有機ケイ素化合物；前記環状炭化水素基が部分的に1～6個の炭化水素残基またはアルカリ金属塩(ナトリウムまたはリチウム塩)で置換された有機ケイ素化合物が含まれる。特に好ましくは分子中のいずれかにシクロペンタジエン構造をもつものが望ましい。

30

40

【0040】

上記の好適な化合物としては、シクロペンタジエン、インデン、アズレンまたはこれらのアルキル、アリアル、アラルキル、アルコキシまたはアリアルオキシ誘導体などが挙げられる。また、これらの化合物がアルキレン基(その炭素数は通常2～8、好ましくは2～3)を介して結合(架橋)した化合物も好適に用いられる。

【0041】

環状炭化水素基を有する有機ケイ素化合物は、下記一般式で表示することができる。



ここで、 A は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、置換インデニル基で例示される前記環状水素基を示し、 R はメチル基、エチル基、プロピ

50

ル基、イソプロピル基、ブチル基などのアルキル基；メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基などのアルコキシ基；フェニル基などのアリール基；フェノキシ基などのアリールオキシ基；ベンジル基などのアラルキル基で示され、炭素数1～24、好ましくは1～12の炭化水素残基または水素を示し、Lは1～4、好ましくは1～3である。

【0042】

上記成分(3)の有機環状炭化水素化合物の具体例は、シクロペンタジエン、メチルシクロペンタジエン、エチルシクロペンタジエン、1,3-ジメチルシクロペンタジエン、インデン、4-メチル-1-インデン、4,7-ジメチルインデン、シクロヘプタトリエン、メチルシクロヘプタトリエン、シクロオクタテトラエン、アズレン、フルオレン、メチルフルオレンのような炭素数5～24のシクロポリエンまたは置換シクロポリエン、モノシクロペンタジエニルシラン、ビスシクロペンタジエニルシラン、トリスシクロペンタジエニルシラン、モノインデニルシラン、ビスインデニルシラン、トリスインデニルシラン等が挙げられる。

10

【0043】

触媒成分(4)有機アルミニウム化合物と水との反応によって得られるAl-O-Al結合を含む変性有機アルミニウム化合物とは、アルキルアルミニウム化合物と水とを反応させることにより、通常アルミノキサンと称される変性有機アルミニウムが得られ、分子中に通常1～100個、好ましくは1～50個のAl-O-Al結合を含有する。また、変性有機アルミニウム化合物は線状または環状のいずれでもよい。

20

【0044】

有機アルミニウムと水との反応は通常不活性化炭化水素中で行われる。該不活性化炭化水素としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン等の脂肪族、脂環族、芳香族炭化水素が好ましい。

【0045】

水と有機アルミニウム化合物との反応比(水/Alモル比)は通常0.25/1～1.2/1、好ましくは0.5/1～1/1であることが望ましい。

【0046】

また、本発明では上記触媒成分(1)～(4)を相互に接触させることにより得られる触媒を、無機物担体および/または粒子状ポリマー担体(5)に担持させて重合反応に用いることもできる。成分(5)の無機物担体は、本発明の触媒を調整する段階において、本来の形状を保持している限り、粉末状、粒状、フレーク状、箔状、繊維状などいずれの形状であっても差し支えないが、いずれの形状であっても、最大長は通常5～200μm、好ましくは10～100μmの範囲のものが適している。また、無機物担体は多孔性であることが好ましく、通常、その表面積は50～1000m²/g、細孔容積は0.05～3cm³/gの範囲にある。

30

本発明の無機物担体としては、炭素質物、金属、金属酸化物、金属塩化物、金属炭酸塩またはこれらの混合物が使用可能であり、これらは通常200～900℃で空气中または窒素、アルゴンなどの不活性ガス中で焼成して用いられる。

【0047】

該無機物担体に用いることができる好適な金属としては、たとえば鉄、アルミニウム、ニッケルなどが挙げられる。また、金属酸化物としては周期律表I～VII族の単独酸化物または複酸化物が挙げられ、具体的にはSiO₂、Al₂O₃、MgO、CaO、B₂O₃、TiO₂、ZrO₂、Fe₂O₃、SiO₃-Al₂O₃、Al₂O₃-MgO、Al₂O₃-CaO、Al₂O₃-MgO-CaO、Al₂O₃-MgO-SiO₂、Al₂O₃-CuO、Al₂O₃-Fe₂O₃、Al₂O₃-NiO、SiO₂-MgOなどが挙げられる。なお酸化物で表示した上記の式は、分子式ではなく、組成のみを表すものである。つまり、本発明において用いられる複酸化物の構造および成分比率は、特に限定されるものではない。また、本発明において用いる金属酸化物は、少量の水分を吸着していても差し支えなく、少量の不純物を含有していても差し支えない。

40

50

【0048】

金属塩化物としては、たとえばアルカリ金属、アルカリ土類金属の塩化物が好ましく、具体的には $MgCl_2$ 、 $CaCl_2$ などが特に好適である。金属炭酸塩としてはアルカリ金属、アルカリ土類金属の炭酸塩が好ましく、具体的には、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウムなどが挙げられる。炭素質物質としてはたとえばカーボンブラック、活性炭などが挙げられる。

以上の無機物担体はいずれも本発明に好適に用いられることができるが、特に金属酸化物のシリカ、アルミナなどの使用が好ましい。

【0049】

一方、粒子状ポリマー担体としては、触媒調製時および重合反応時において、熔融などせず固体状を保つものである限り、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂のいずれもが使用でき、その粒径は通常 $5 \sim 2000 \mu m$ 、好ましくは $10 \sim 100 \mu m$ の範囲のものが望ましい。これらポリマー担体の分子量は、当該ポリマーが触媒調製時および重合反応時において固体状物質として存在できる程度であれば、特に限定されることはなく、低分子量のものから超高分子量のものまで任意に使用可能である。

具体的には、粒子状のエチレン重合体、エチレン・ α -オレフィン共重合体、プロピレン重合体または共重合体、ポリ1-ブテンなどで代表される各種のポリオレフィン（好ましくは炭素数 $2 \sim 12$ ）、ポリエステル、ポリアミド、ポリ塩化ビニル、ポリ(メタ)アクリル酸メチル、ポリスチレン、ポリノルボルネン、各種天然高分子およびこれらの混合物等が挙げられる。

【0050】

上記無機物担体および/または粒子状ポリマー担体は、このまま使用することもできるが、好ましくは予備処理としてこれらの担体を有機アルミニウム化合物や $Al-O-Al$ 結合を含む変性有機アルミニウム化合物などに接触処理させた後に成分(V)として用いることもできる。

【0051】

本発明のエチレン・ α -オレフィン共重合体の製造方法は、気相法、スラリー法、溶液法等で製造され、一段重合法、多段重合法など特に限定されるものではないが、気相法により製造されることが好ましい。

【0052】

本発明のエチレン・ α -オレフィン共重合体は、上記(A)~(D)、(A)~(E)または(A)~(F)のそれぞれの性状を満足することにより、優れた熱的、化学的安定性を示す。また、本発明のエチレン・ α -オレフィン共重合体の錆試験の値は $5.0 mg$ 以下であることが好ましく、更に好ましくは $3.0 mg$ 以下である。この値は従来のチーグラナッタ系の樹脂の値より小さく、熱的、化学的に安定であることを示している。すなわち、本発明のエチレン・ α -オレフィン共重合体において、実質的にハロゲン(塩素など)を含まないエチレン・ α -オレフィン共重合体とすることにより、上記錆の少ない共重合体となり、例えば、電子レンジに関連する包装材料および容器、電線部材、電気部品等の用途で優れた性能を示す。また、一般的用途で要求される化学的安定性が優れ、食品、衛生、医療関連用途に好適である。

【0053】

本発明においては、発明の特性を本質的に損なわない範囲において、必要に応じて酸化防止剤は勿論のこと、造核剤、滑剤、帯電防止剤、防曇剤、顔料、紫外線吸収剤、分散剤などの公知の添加剤を添加することができる。また、本発明のエチレン・ α -オレフィン共重合体は他の熱可塑性樹脂、例えば低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンとブレンドして使用することもできる。

【0054】

実施例：

次に実施例により本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれらによって限定される

10

20

30

40

50

ものではない。

【0055】

なお本実験例に用いた試験方法は以下の通りである。

(物性試験方法)

(1) 密度 : J I S K 6 7 6 0 に準拠した。

(2) M F R : J I S K 6 7 6 0 に準拠した。

(3) 融点 (D S C による測定) : 厚さ 0 . 2 m m のシートを熱プレスで成形し約 5 m g の試料を打ち抜き 2 3 0 で 1 0 分保持後 2 / 分にて 0 迄冷却後再び 1 0 / m i n で 1 7 0 迄昇温し、現れた再高温ピークの頂点の温度を最高ピーク温度 T m とする。

(4) M w / M n : G P C ウォータース 1 5 0 型を用いて、下記条件で行った。

溶媒 : O D C B 1 3 5

カラム : 東ソ - G M H H R - H (S)

検出器 : 示差屈折計

【0056】

(T ダイフィルム成形条件)

装置 : ユニオンプラスチック (株) 製 押出機スクリュー径

: 3 0 m m

T ダイ : 面長 3 0 0 m m スクリュー回転数 : 5 0

r . p . m ダイリップギャップ : 1 . 2 m m

引取速度 : 6 m / 分 成形樹脂温度 : 2 1 0 ~ 2

2 0 フィルム厚み : 5 0 μ m

【0057】

(フィルム性能評価)

(5) ヘイズ (%) : A S T M D 1 0 0 3 - 6 1 に準拠した。

(6) グロス (%) : J I S Z 8 7 4 1 準拠に準拠した。

(7) 低温ヒートシール性 : テスター産業 製 ヒートシーラーを用い、適宜選ばれた数点の温度で、圧力 2 k g / c m ² 、シール時間 1 秒間でヒートシールした。このフィルムを試験片の幅 1 5 m m とし、剥離試験速度 3 0 0 m m / m i n で剥離試験を行った。

この際の試験片の剥離強度が 5 0 0 g となる温度を内挿により求めた値で表した。

この温度の低い方が低温ヒートシール性に優れたものとなる。

【0058】

(シート成形法)

共重合体をロールで均一化した後、切断してチップ状とし、これを 1 8 0 でプレス成形しシートを得た。

(シート試料の評価)

(8) 引張衝撃試験 : A S T M D 1 8 2 2 に準拠して求めた。

(9) 引張弾性率 : 試料を引張り試験機に取付け、 5 m m / 分の速度で引張り、 1 % 伸びた時の応力と断面積から引張弾性率を求めた。

【0059】

(錆試験法)

試料パウダーにフェノール系酸化防止剤であるテトラキス - [メチレン - 3 - (3 ' , 5 ' - ジ - 第 3 ブチル) - 4 ' - ヒドロキシ - フェニル) プロピオネート] メタン (商品名 イルガノックス 1 0 1 0) 0 . 1 0 重量 % とホフアイト系酸化防止剤であるトリス (2 , 4 - ジ - t - ブチルフェニル) ホスファイト (商品名 イルガフォス 1 6 8) 0 . 1 0 重量 % を添加し造粒した。

ペレットを 2 3 0 のオイルバス中で窒素気流下 3 時間で熔融後、熔融樹脂に表面積 5 0 c m ² の軟鉄板を 2 時間浸漬し、軟鉄板を取り出し、鉄板に付着した樹脂を引き剥した後、 8 0 、相対湿度 9 0 % の恒温恒湿槽に該鉄板を 2 0 時間放置し、錆を促進させる。さらにシリカゲル入りのデシケーター中で 1 日間乾燥させて、軟鉄板の重量増加量 (m g

10

20

30

40

50

)をもって錆発生量とした。

【0060】

(体積抵抗測定)

試料をホットプレス加工により厚さ0.3mmのシートに成形し、図3(a)および(b)に示す電極系を用いた。図中番号11は主電極(50mm)、12はガード電極(内径75mm)、13は試料、14は高圧電極(80mm)であり、主電極は振動容量型電流計が、また高圧電極は高電圧源にケーブルで接続されている。なお、電極材料は、ステンレス鋼板であり、試料と接触する面はバフ研磨器により鏡面状態まで研磨した。

測定は、90の窒素雰囲気下において、試料を電極系に設置し、試料中が均一に90になるように上、下電極間を7分間短絡し試料表面に帯電した電荷を除去した後、行ったものである。 10

印加電圧は、電池による直流3300Vである。測定器は、振動容量型電流計(アドバンテスト製TR8411)を用いた。測定器と電極を結ぶケーブルは、パイプケーブルを用い、外来ノイズの除去を図った。この測定系では、室温で 3×10^{17} cm、90で 3×10^{16} cmまで安定して測定できる。試料の厚さは、約0.3mmであり試料ごとに小数以下2桁まで測定した用いた。有効電極面積は 19.6 cm^2 である。電流-時間特性の調査から、電圧印加後、吸収電流による電流減少がなくなり、安定して電流が測定できるのは10分後とした。よって、電圧印加10分後の電流値を測定値とするが、電流が10分を経過しても安定しない場合は、2分程度は安定するのを待ち測定したが、それ以上のものは、測定から除去した。測定から得られた電流値をもとに体積抵抗を求めた。 20

測定は10回行い、その平均値をデータとした。

【0061】

実施例1~9で用いる試料A1~A9は以下の方法で重合した。

【0062】

(固体触媒C1の調製)

窒素下で電磁誘導攪拌器付き500mlナス型フラスコに精製トルエン150mlを加え、ついでテトラプロポキシジルコニウム($\text{Zr}(\text{O}n-\text{Pr})_4$)2.6gとメチルシクロペンタジエン1.3gを加え、室温下30分攪拌後、0に系を保持してトリイソブチルアルミニウム[$\text{Al}(\text{iBu})_3$]の3.2gを30分かけて滴下し、滴下終了後、系を室温にして24時間攪拌した。次のこの溶液にメチルアルモキサンのトルエン溶液(濃度 1 mmol/ml)200mlを加え室温で1時間反応させた。 30

別に、窒素下で攪拌機付1.5l三口フラスコに予め600で5時間焼成したシリカ(富士テピソン社製、グレード#952、表面積 $300 \text{ m}^2/\text{g}$)50gを加え、前記溶液の全量を添加し、室温で2時間攪拌した。ついで窒素ブローにて溶媒を除去して流動性のよい粉末状の固体触媒C1を得た。

【0063】

(試料A1の重合)

連続式の流動床気相法重合装置を用い、重合温度70、全圧 $20 \text{ kgf/cm}^2 \text{ G}$ でエチレンと1-ブテンの共重合を行った。系内のガス組成は1-ブテン/エチレンのモル比0.10、エチレン濃度 $60 \text{ mol}\%$ とした。前記触媒C1を連続的に供給し、系内のガス組成を一定に保つため、各ガスを連続的に供給しながら重合を行った。MFRの調製は系内の水素濃度を調製することにより行った。生成した重合体の物性を表1に示す。 40

【0064】

(試料A2の重合)

1-ブテン/エチレンのモル比を変化させたこと以外は(試料A1)と同様の操作を行って重合した。共重合体の物性を表1に示した。

【0065】

(固体触媒C2の調製)

窒素下で電磁誘導攪拌機付き触媒調製器に精製トルエンを加え、ついでジプロポキシジクロロジルコニウム($\text{Zr}(\text{OPr})_2 \text{ Cl}_2$)0.55gおよびメチルシクロペンタジ 50

エン 1.6 g を加え、0 に系を保持しながらトリデシルアルミニウム 9.0 g を滴下し、滴下終了後反応系を 50 に保持して 16 時間攪拌した。次にこの溶液にメチルアルミノキサンのトルエン溶液（濃度 1 mmol/ml）200 ml を添加し室温で 1 時間反応させた。別に窒素下で攪拌機付き触媒調製器に精製トルエンを加え、次いであらかじめ 400 で所定時間焼成したシリカ（富士デビソン社製、グレード # 952、表面積 300 m²/g）50 g を加えた後、前記溶液の全量を添加し、室温で攪拌した。次いで窒素グローにて溶媒を除去して流動性の良い固体触媒粉末（C2）を得た。

【0066】

（試料 A3 の重合）

連続式の流動床気相法重合装置を用い、重合温度 70、全圧 20 kgf/cm² G でエチレンと 1-ブテンの共重合を行った。系内のガス組成は 1-ブテン/エチレンのモル比 0.10、エチレン濃度 60 mol% とした。前記触媒 C2 を連続的に供給し系内のガス組成を一定に保つため、各ガスを連続的に供給しながら重合を行った。MFR の調製は系内の水素濃度を調製することにより行った。生成した重合体の物性を表 1 に示す。

【0067】

（試料 A4 ~ A5 の重合）

試料 A4 および A5 はモノマーを 1-ヘキセンとした以外は試料 A1 と同様の操作を行って重合した。共重合体の物性を表 1 に示した。

【0068】

（触媒成分 C3 の調製）

窒素下で電磁誘導攪拌器付き 300 ml 三口フラスコに精製トルエン 100 ml を加え、ついでテトラキス（2,4-ペンタンジオナート）ジルコニウム（Zr(acac)₄）4.9 g と 1,3-ジメチルシクロペンタジエン 7.4 g を加え、室温下 30 分攪拌後、これにトリイソブチルアルミニウム〔Al(iBu)₃〕の 20 ml を室温で 30 分かけて滴下した。滴下終了後、室温で 1 時間攪拌して反応させ、本発明の触媒成分を含有する溶液 C3 を得た。この溶液中の Zr 濃度は、0.076 mmol/ml である。

【0069】

（試料 A6 の重合）

攪拌機付容量 3 l のステンレススチール製オートクレーブを窒素置換して乾燥した食塩 200 g を加え、上記の触媒成分 C3 溶液 0.29 ml と、濃度 1 mmol/ml のメチルアルミノキサン溶液を 2.2 ml 加え、攪拌しながら 60 に加熱した。ついで、エチレンと 1-ブテンの混合ガス（1-ブテン/エチレンのモル比 = 0.25）を、オートクレーブに 9 kg/cm² G の圧力で張り込んで重合を開始し、エチレンと 1-ブテンの混合ガス（1-ブテン/エチレンのモル比 = 0.05）を連続的に供給しつつ、全圧 9 kg/cm² G に保って 1 時間重合を行った。

重合終了後、反応器内の余剰ガスを排出し、反応器を冷却して食塩を除去し、白色のポリマー 81 g を得た。触媒効率は、40,000 g/g Zr であった。生成した重合体の物性を表 1 に示す。

【0070】

（触媒成分 C4 の調製）

窒素下で電磁誘導攪拌器付き 100 ml 三口フラスコに精製トルエン 50 ml を加え、ついでトリプトキシモノ（トリメチルシラノラート）ジルコニウム 4 g とブチルシクロペンタジエン 12 g を加え、室温下 30 分攪拌後、これにトリヘキシルアルミニウム〔Al(n-Hx)₃〕の 34 ml を室温で 30 分かけて滴下した。滴下終了後、室温で 1 時間攪拌して反応させ、本発明の触媒成分を含有する溶液 C4 を得た。この溶液中の Zr 濃度は、0.101 mmol/ml である。

【0071】

（試料 A7 の重合）

窒素下で 50 ml フラスコに上記触媒成分 C4 溶液 0.11 ml（Zr として 1 mg）と濃度 1 mmol/ml のメチルアルミノキサン溶液を 1 ml 加え攪拌した。

攪拌機付容量 3 l のステンレススチール製オートクレーブを窒素置換して乾燥した食塩 200 g を加え、上記の触媒成分溶液を全量加えて攪拌しながら 60 に加熱した。ついで、エチレンと 1 - ブテンの混合ガス (1 - ブテン / エチレンのモル比 = 0 . 25) を、オートクレーブに 9 k g / c m² G の圧力で張り込んで重合を開始し、エチレンと 1 - ブテンの混合ガス (1 - ブテン / エチレンのモル比 = 0 . 05) を連続的に供給しつつ、全圧を 9 k g / c m² G に保って 1 時間重合を行った。

重合終了後、反応器内の余剰ガスを排出し、反応器を冷却して食塩を除去し、白色のポリマー 190 g を得た。触媒効率は、190,000 g / g Zr であった。生成した重合体の物性を表 1 に示す。

【0072】

(触媒成分 C5 の調製)

窒素下で電磁誘導攪拌器付き 300 ml 三口フラスコに精製トルエン 150 ml を加え、ついでテトラブトキシジルコニウム 3 . 9 g とメチルシクロペンタジエン 6 . 4 g を加え、室温下 30 分攪拌後、これを 0 に冷却、保持してトリヘキシルアルミニウム [Al (n - Hx)₃] の 27 . 5 ml を 30 分かけて滴下した。滴下終了後、室温で 24 時間攪拌した。窒素置換した 50 ml フラスコに得られた溶液を 3 ml (Zr として 0 . 2 mmol) と、濃度 1 mmol / ml のメチルアルミノキサン溶液を 4 ml 加え室温で 30 分攪拌した。ついで 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) ボレート 0 . 16 g (0 . 2 mmol) を添加して室温で 3 時間攪拌し反応させ、本発明の触媒成分を含有する溶液 C5 を得た。

【0073】

(試料 A8 の重合)

攪拌機付容量 3 l のステンレススチール製オートクレーブを窒素置換して生成したトルエン 1000 ml を加え、上記の触媒成分溶液 C5 を 0 . 2 ml (Zr として 0 . 5 mg) 加えて攪拌しながら 60 に加熱した。ついで、エチレンと 1 - ブテンの混合ガス (1 - ブテン / エチレンのモル比 = 0 . 25) を、オートクレーブに 9 k g / c m² G の圧力で張り込んで重合を開始し、エチレンと 1 - ブテンの混合ガス (1 - ブテン / エチレンのモル比 = 0 . 05) を連続的に供給しつつ、全圧を 9 k g / c m² G に保って 1 時間重合を行った。

重合終了後、反応器内の余剰ガスを排出し、反応器を冷却して内容物を取り出し、白色のポリマー 72 g を得た。触媒効率は、36,000 g / g Zr であった。生成した重合体の物性を表 1 に示す。

【0074】

(触媒成分 C6 の調製)

窒素下で電磁誘導攪拌器付き 300 ml 三口フラスコに精製トルエン 150 ml を加え、ついでテトラブトキシジルコニウム 3 . 9 g とシクロペンタジエニルトリメチルシラン 11 g を加え、室温下 30 分攪拌後、これを 0 に冷却、保持してトリエチルアルミニウムを 9 . 1 g を 30 分かけて滴下した。滴下終了後、室温で 24 時間攪拌した。窒素置換した 50 ml フラスコに得られた溶液を 3 . 4 ml (Zr として 0 . 2 mmol) と、濃度 1 mmol / ml のメチルアルミノキサン溶液を 4 ml 加え室温で 30 分攪拌した。ついで 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) ボレート 0 . 16 g (0 . 2 mmol) を添加して室温で 3 時間攪拌し反応させ、本発明の触媒成分を含有する溶液 C6 を得た。

【0075】

(試料 A9 の重合)

上記触媒成分 C6 を 0 . 19 ml 加える以外は実施例 3 と同様に重合反応を行った。触媒効率は、150,000 g / g Zr であった。生成した重合体の物性を表 1 に示す。

【0076】

試料 (B1) は四塩化チタン、トリエチルアルミニウム触媒を用い気相法にてエチレンと 1 - ブテンを共重合して得たものである。その物性は評価結果と併せて表 2 に示した。

10

20

30

40

50

【0077】

試料(B2)は四塩化チタン、トリエチルアルミニウム触媒を用いスラリー法にてエチレンと1-ブテンを共重合して得たエチレン・1-ブテン共重合体(LLDPE)である。その物性は実験結果と併せて表2に示した。

【0078】

試料(B3)は四塩化チタン、トリエチルアルミニウム触媒を用いて気相法にてエチレンと1-ヘキセンを共重合して得たエチレン・1-ヘキセン共重合体(LLDPE)である。その物性は実験結果と併せて表2に示した。

【0079】

(試料B4の重合)

窒素で置換した攪拌機付きの50L加圧反応器に精製トルエン25Lを入れた。次いで、1-ブテンを330g添加し、更にビス(n-ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、メチルアルモキサシ(MAO)の混合液を(A1/Zrモル比=500)をZrとして0.33ミリモルとなるように加えた後、80に昇温し、メタロセン系触媒を調製した。次いで、エチレン9kg/cm²Gとなるように張り込み重合を開始した。エチレンを連続的に重合しつつ全圧を6kg/cm²Gに維持して1時間重合を行いエチレン・1-ブテン共重合体を製造した。該共重合体の物性を表2に示した。

【0080】

評価結果：

本発明の実施例1および2は、モノマーとして1-ブテンを使用し、塩素を含有しない触媒で得たエチレン・1-ブテン共重合体であって、錆の発生が少なく、ダート衝撃強度、透明性および低温ヒートシール温度等が優れるものであることが判る。また、実施例3は、モノマーとして1-ブテンを使用し、ハロゲン(塩素)を含有した触媒を用いた本発明のエチレン・1-ブテン共重合体である。同じハロゲンを含有する、モノマーとして1-ブテンを使用したチーグラ型触媒によるエチレン・1-ブテン共重合体である比較例1、2は、錆の発生が多く、ダート衝撃強度、透明性および低温ヒートシール温度等が劣るものである。

実施例4、5は、モノマーとして1-ヘキセンを使用し、塩素を含有しない触媒で得たエチレン・1-ヘキセン共重合体であり、比較例3は、モノマーとして1-ヘキセンを使用したチーグラ型触媒によるLLDPEである。これらを比較すると、比較例3は、錆の発生が多く、ダート衝撃強度、透明性および低温ヒートシール温度等が劣るものであった。

比較例4は、モノマーとして1-ブテンを使用し、メタロセン系触媒で重合したエチレン・1-ブテン共重合体であり、実施例1、2および3に比較して錆の発生が多く、成形加工性に難点を有するものであった。

本発明の実施例5~9は、重合反応器としてオートクレーブを用い、モノマーとして1-ブテンを使用し、バルク重合により、本発明に特有の触媒で得たエチレン・1-ブテン共重合体であって、錆の発生が少なく、ダート衝撃強度、透明性および低温ヒートシール温度等が優れており、この発明による重合物の物性が製法によらず優れていることを示している。

【0081】

10

20

30

40

【表 1】

項目	単位	実施例								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
試料	--	A 1	A 2	A 3	A 4	A 5	A 6	A 7	A 8	A 9
重合	--	気相	気相	気相	気相	気相	バク	バク	バク	バク
触媒	--	C 1	C 1	C 2	C 1	C 1	C 3	C 4	C 5	C 6
密度	g/cm ³	0.918	0.913	0.917	0.919	0.913	0.921	0.924	0.922	0.923
MFR	g/10分	2.5	2.3	2.4	2.1	2.3	2.1	1.6	1.6	0.8
コモノマー	--	1-ブテン	1-ブテン	1-ブテン	1-ヘキセン	1-ヘキセン	1-ブテン	1-ブテン	1-ブテン	1-ブテン
Mw/Mn	--	2.8	3.1	2.7	2.9	3.4	3.1	3.3	3.0	2.8
Cb	--	1.15	1.18	1.21	1.33	1.38	1.22	1.32	1.21	1.20
ODCB	w t %	0.9	1.8	1.2	2.2	3.5	0.8	0.6	1.0	0.9
X (計算式)	w t %	4.3	5.9	4.5	3.8	5.9	3.3	2.6	2.9	2.4
最高融点Tm	°C	118	116	117	120	118	115	115	117	114
TRE Fピーク	--	複数								
活性化エネルギー	eV	0.15	0.11	0.23	0.12	0.18	0.25	0.17	0.20	0.21
ダート引張衝撃	kgf・cm/cm ²	750	940	780	1450	1580	520	460	480	710
引張弾性率MD	kg/cm ²	1240	920	1130	1470	1050	1670	1820	1660	2050
ヘイズ	%	2.9	2.1	3.1	5.2	4.5	3.2	3.5	3.1	3.6
グロス	%	125	130	120	112	116	120	116	118	116
低温ヒートシール	°C	106	99	104	104	99	106	108	106	107
鑄試験	mg	1.8	2.1	2.6	1.7	1.6	2.0	1.9	2.2	2.0
体積抵抗	Ω・cm	2.8	2.3	1.1	3.0	2.0	2.5	2.0	1.2	2.6
(90°C)	×10 ¹⁸	×10 ¹⁸	×10 ¹⁸	×10 ¹⁸	×10 ¹⁸	×10 ¹⁸	×10 ¹⁸	×10 ¹⁸	×10 ¹⁸	×10 ¹⁸

表 1

【 0 0 8 2 】

10

20

30

40

【表 2】

項 目	単 位	比 較 例			
		1	2	3	4
試料	--	B 1	B 2	B 3	B 4
重 合 法	--	気相	スリ-	気相	スリ-
触 媒	--	チ-グ-	チ-グ-	チ-グ-	チ-グ-
密 度	g/cm ³	0.921	0.921	0.922	0.912
MFR	g/10分	2.0	1.7	1.7	1.5
コモノマー	--	1-ブ-	1-ブ-	1-ヘ-	1-ブ-
Mw/Mn	--	4.8	5.1	5.2	2.3
Cb	--	1.60	1.71	2.24	1.05
ODCB	wt%	3.7	4.8	5.9	0.7
X (計算式)	wt%	3.3	3.2	2.9	5.7
最高融点Tm	°C	123	124	125	113
TREFPピーク	--	複数	複数	複数	単一
活性化エネルギー	eV	0.42	0.80	0.54	0.35
ダート引張衝撃	kgf・cm/cm ²	250	310	790	900
引張弾性率MD	kg/cm ²	1750	1640	2230	980
ヘイズ	%	5.6	4.5	9.8	3.1
グロス	%	112	108	95	125
低温ヒートシール	°C	120	121	121	103
鋳試験	mg	8.3	7.5	11.0	4.8
体積抵抗	Ω・cm	2.9	3.0	2.5	8.0
(90°C)		×10 ¹⁵	×10 ¹⁵	×10 ¹⁵	×10 ¹⁵

表 2

10

20

30

【図面の簡単な説明】

【0083】

【図1】本発明の共重合体の溶出温度 - 溶出量曲線 (TREF曲線)を示す。

【図2】メタロセン系触媒による共重合体の溶出温度 - 溶出量曲線 (TREF曲線)を示す。

【図3】体積抵抗測定のための電極系を示したものである。

【符号の説明】

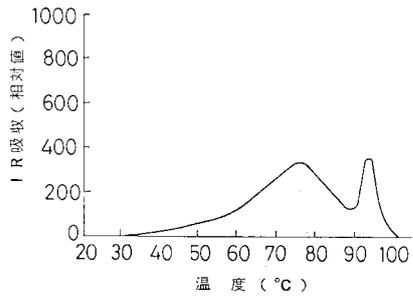
【0084】

- 1 1 主電極
- 1 2 ガード電極
- 1 3 試料
- 1 4 高压電極

40

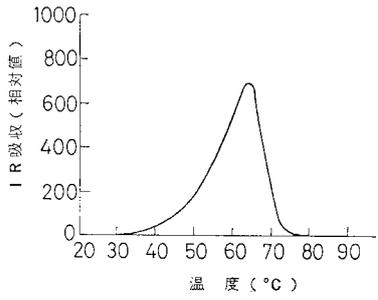
【図1】

本発明の共重合体の TREF 曲線



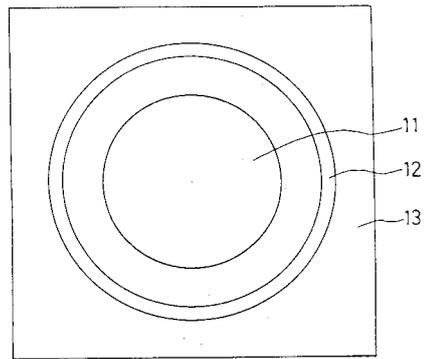
【図2】

メタロセン共重合体の TREF 曲線

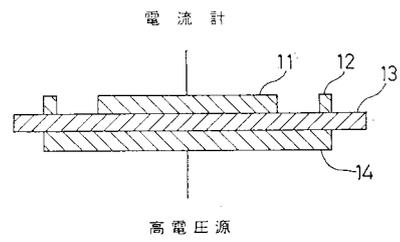


【図3】

(a)



(b)



フロントページの続き

Fターム(参考) 4J128 AA01 AB00 AC25 AC26 AE15 BA01A BA01B BB01A BB01B BC12B
BC15A BC25B CA28C CB01C CB03C CB04C DB06C EB02 ED03 FA04
GA01 GA05 GA07 GA26