

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6500459号
(P6500459)

(45) 発行日 平成31年4月17日(2019.4.17)

(24) 登録日 平成31年3月29日(2019.3.29)

(51) Int.Cl.		F I	
CO8L	23/08	(2006.01)	CO8L 23/08
B29C	55/28	(2006.01)	B29C 55/28
B29K	23/00	(2006.01)	B29K 23:00
B29L	7/00	(2006.01)	B29L 7:00

請求項の数 5 (全 31 頁)

(21) 出願番号	特願2015-15910 (P2015-15910)	(73) 特許権者	303060664 日本ポリエチレン株式会社 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号
(22) 出願日	平成27年1月29日(2015.1.29)	(72) 発明者	岩持 広賢 神奈川県川崎市川崎区夜光二丁目3番2号 日本ポリエチレン株式会社内
(65) 公開番号	特開2016-141692 (P2016-141692A)	(72) 発明者	林 大翔 神奈川県川崎市川崎区夜光二丁目3番2号 日本ポリエチレン株式会社内
(43) 公開日	平成28年8月8日(2016.8.8)		
審査請求日	平成29年6月16日(2017.6.16)	審査官	山▲崎▼ 真奈

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリエチレン樹脂組成物並びにそれよりなるインフレーションフィルムおよび重量物包装用フィルム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

エチレンと α -オレフィンとの共重合によって製造される下記の条件(A-1)~条件(A-4)を満足するエチレン・ α -オレフィン共重合体(A)41~99重量%と、下記の条件(B-1)~条件(B-5)を満足するエチレン系重合体(B)1~59重量%とを含み、かつ、組成物全体が、条件(C-1)~(C-2)を満足することを特徴とするポリエチレン系樹脂組成物を用いた、フィルム厚みが60 μ m以上のインフレーションフィルム。

エチレン・ α -共重合体(A)の条件；

(A-1) MFR_A = 0.01 ~ 20 g / 10分

(A-2) 密度_A = 0.900 ~ 0.940 g / cm³

(A-3) [Mw / Mn]_A = 2.0 ~ 10.0

(A-4) 温度170、伸長歪速度2(単位1/秒)で測定される伸長粘度(t)(単位:Pa・秒)と伸長時間t(単位:秒)の両対数プロットにおいて、歪硬化に起因する伸長粘度の変曲点が観測されないか、あるいは同変曲点が観測された場合、歪硬化後の最大伸長粘度をA;Max(t₁)、硬化前の伸長粘度の近似直線をA;Linear(t)としたとき、A;Max(t₁)/A;Linear(t₁)で定義される歪硬化度[Max(2.0)]_Aが1.0~1.2未満である。

エチレン系重合体(B)の条件；

(B-1) MFR_B = 0.01 ~ 1.5 g / 10分

10

20

(B - 2) 密度 $\rho_B = 0.915 \sim 0.940 \text{ g/cm}^3$

(B - 3) $[Mw/Mn]_B = 2.0 \sim 7.0$

(B - 4) 温度 170°C 、伸長歪速度 2 (単位 1/秒) で測定される伸長粘度 $\eta(t)$ (単位: $\text{Pa}\cdot\text{秒}$) と伸長時間 t (単位: 秒) の両対数プロットにおいて、歪硬化後の最大伸長粘度を $\eta_{B; \text{Max}}(t_1)$ 、硬化前の伸長粘度の近似直線を $\eta_{B; \text{Linear}}(t)$ としたとき、 $\eta_{B; \text{Max}}(t_1) / \eta_{B; \text{Linear}}(t_1)$ で定義される歪硬化度 $[\text{max}(2.0)]_B$ が $1.2 \sim 30.0$ である。

(B - 5) 示差屈折計、粘度検出器、および、光散乱検出器を組み合わせた GPC 測定装置により測定される分子量 100 万における分岐指数 (g_c') が $0.50 \sim 0.80$ 、または、分子量 100 万未満で (g_c') の極小値がある場合は、その極小値が $0.50 \sim 0.80$ である。

10

組成物全体の条件;

(C - 1) $MFR = 0.01 \sim 20 \text{ g/10分}$

(C - 2) 密度 $= 0.910 \sim 0.950 \text{ g/cm}^3$

【請求項 2】

請求項 1 に記載のエチレン系重合体 (B) が下記の条件 (B - 6) および条件 (B - 7) のうちの少なくとも 1 つを更に満たすエチレン系重合体であることを特徴とする請求項 1 に記載の インフレーションフィルム。

(B - 6) 上記条件 (B - 4) と同様にして定義された $[\text{max}(2.0)]_B$ と、伸長歪速度を 0.1 (単位 1/秒) として同様に測定した場合の $[\text{max}(0.1)]_B$ の比 $[\text{max}(2.0)]_B / [\text{max}(0.1)]_B$ が $1.2 \sim 10.0$ である。

20

(B - 7) 示差屈折計、粘度検出器、および、光散乱検出器を組み合わせた GPC 測定装置により測定される分子量 100 万以上の成分の含有量 (W_c) が $0.01 \sim 30\%$ である。

【請求項 3】

前記エチレン・ α -オレフィン共重合体 (A) と前記エチレン系重合体 (B) として、下記条件を満たす重合体を用いることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の インフレーションフィルム。

(AB - 1) $MFR_A > MFR_B$

30

(AB - 2) 密度 $A >$ 密度 B

(AB - 3) $[Mw/Mn]_A < [Mw/Mn]_B$

(AB - 4) $20.0 > [\text{max}(2.0)]_B / [\text{max}(2.0)]_A > 1.0$

0

【請求項 4】

前記エチレン・ α -オレフィン共重合体 (A) と前記エチレン系重合体 (B) として、下記条件を満たす重合体を用いることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の インフレーションフィルム。

(AB - 1') $10 > MFR_A / MFR_B > 1.0$

(AB - 2') $1.06 >$ 密度 $A /$ 密度 $B > 1.00$

40

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の インフレーションフィルム からなる重量物包装袋フィルム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、成形加工特性に優れ、かつ機械的物性と剛性のバランスに優れたポリエチレン樹脂組成物、並びに、それよりなるインフレーションフィルム及び重量物包装用フィルムに関し、より詳細には、成形加工特性に優れ、ヒートシール強度、耐衝撃性及び剛性のバランスに優れたポリエチレン樹脂組成物、並びに、それよりなる自動製袋機適正に優れ

50

たインフレーションフィルム及び重量物包装袋用フィルムに関する。

【背景技術】

【0002】

ポリエチレン製のインフレーションフィルムは、包装用途に多く用いられている。その中で、重量物包装袋は数十キロ単位といった大量の肥料や穀類などの重量物を包装しても破れないことが求められ、通常フィルム厚みを60 - 200 μm 程度にして生産されている。特にフィルム端部をヒートシールして袋化した際のヒートシール強度や、ダート落下衝撃強度と呼ばれる、落下時の耐衝撃強度については高い数値を満たすことが求められている。

【0003】

従来、いわゆる線状の低密度ポリエチレン（LLDPE又はメタロセンPE）は、線状の分子構造を有するため、従来の枝分かれ分岐鎖を多数有する高圧法ポリエチレンに比べると、強度が優れると知られている。しかし一般に、ポリエチレン系樹脂の成形加工は、熔融状態において実施されるが、フィルム厚みを60 - 200 μm 程度にして生産しようとする際は、単位時間当たりの樹脂押出量を多くする必要があり、単独のLLDPEやメタロセンPEの場合その熔融特性は、流動性の面で不十分であったり、伸長粘度が不十分であったりして、成形加工性を十分に確保することが困難である。

【0004】

これらを補うための対策としては、成形性に優れる高圧法ポリエチレンをブレンドしたり、分子量や密度の異なるエチレン系重合体をブレンドしたりして、熔融特性や固体物性の改良がおこなわれてきた（例えば、特許文献1～3参照）

しかしながら、これらのブレンド物（エチレン系樹脂組成物）では、成形加工性は得られるものの、高圧法ポリエチレンのブレンドによる衝撃強度の低下を招くという問題があった。

【0005】

また、重量物包装袋を、自動製袋機を使用して高速で製袋するためには、フィルムの腰（剛性）を高くする必要があるが、フィルムの腰（剛性）を高くすると衝撃強度が下がるので好ましくなく、フィルムの腰と衝撃強度のバランスを向上させるためには、例えば、密度の異なる二種類の特定のエチレン・オレフィン共重合体の組み合わせへ、更に、成形加工性を向上させるために特定の高圧法ポリエチレンを加えた三成分系ブレンド組成物を使用する試みがなされている（例えば、特許文献4参照）。

この方法によれば、従来より衝撃強度と剛性のバランスに優れ、成形加工特性にも優れたポリエチレン樹脂組成物が得られるものの、やはり高圧法ポリエチレンのブレンドに伴う衝撃強度の低下は避けられず、更に、三種類のエチレン系重合体のブレンドは、一定品質の製品を工業レベルで安定供給する上では従来よりも経済的に不利と考えられる。

このように、従来の技術では、重量物包装袋のフィルムとして求められる基本的な性能を十分満足することが困難な状況にあった。

【0006】

一方、近年、いわゆる線状低密度ポリエチレンの加工性を改良する試みの一つとして、線状低密度ポリエチレンに長鎖分岐を導入した、長鎖分岐構造を有するエチレン系重合体を製造することが種々試みられている（例えば、特許文献5、6）。しかし、各々のエチレン系重合体の特性は、その使用する触媒の種類や重合条件、その他添加する化合物の種類や量によって、例えば長鎖分岐の長さや、分岐する頻度、全体の分子量や分子量分布等が種々異なる。よって、現状、長鎖分岐を有するエチレン系重合体も数種市販されているが、高い成形加工性、剛性、耐衝撃性及びヒートシール強度が要求される重量物包装袋用の樹脂組成物を構成する樹脂としては、未だ不十分なものであった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開平7 - 149962号公報

10

20

30

40

50

【特許文献2】特開平9-31260号公報
 【特許文献3】特開2006-312753号公報
 【特許文献4】特開2010-31270号公報
 【特許文献5】特開昭60-090203号公報
 【特許文献6】特開平10-298234号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明の目的は、上記した従来技術の問題点に鑑み、成形加工性に必要な溶融張力を満たし、耐衝撃性が向上すると同時に、耐衝撃性、剛性及びヒートシール強度のバランスに優れたポリエチレン樹脂組成物、並びに、それよりなる自動製袋機適正に優れたインフレーションフィルム及び重量物包装袋用フィルムを提供することにある。

10

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意研究を重ねた結果、長鎖分岐構造の少ない特定のエチレン系重合体(A)と、本出願人が近年新たに開発した触媒により得られる特定の長鎖分岐構造を有する特定のエチレン系重合体(B)とを組み合わせ、両者を特定のMFRおよび密度となるようにブレンドしたところ、得られたポリエチレン系樹脂組成物が、上述の課題を解決可能な良好な特性を示すことを見出し、これらの知見に基づいて本発明を完成するに至った。

20

【0010】

すなわち、本発明の第1の発明によれば、フィルム厚みが60 μ m以上のフィルム形成用のポリエチレン系樹脂組成物であって、エチレンと α -オレフィンとの共重合によって製造される下記の条件(A-1)~条件(A-4)を満足するエチレン \cdot α -オレフィン共重合体(A)41~99重量%と、下記の条件(B-1)~条件(B-5)を満足するエチレン系重合体(B)1~59重量%とを含み、かつ、組成物全体が、条件(C-1)~(C-2)を満足することを特徴とするポリエチレン系樹脂組成物が提供される。

エチレン \cdot α -共重合体(A)の条件；

(A-1) MFR_A = 0.01 ~ 20 g / 10分

(A-2) 密度_A = 0.900 ~ 0.940 g / cm³

(A-3) [Mw / Mn]_A = 2.0 ~ 10.0

(A-4) 温度170、伸長歪速度2(単位1/秒)で測定される伸長粘度 η (t)(単位: Pa \cdot 秒)と伸長時間t(単位: 秒)の両対数プロットにおいて、歪硬化に起因する伸長粘度の変曲点が観測されないか、あるいは同変曲点が観測された場合、歪硬化後の最大伸長粘度を $\eta_{A; Max}(t_1)$ 、硬化前の伸長粘度の近似直線を $\eta_{A; Linear}(t)$ としたとき、 $\eta_{A; Max}(t_1) / \eta_{A; Linear}(t_1)$ で定義される歪硬化度[$\eta_{max}(2.0)$]_Aが1.0~1.2未満である。

30

エチレン系重合体(B)の条件；

(B-1) MFR_B = 0.01 ~ 1.5 g / 10分

(B-2) 密度_B = 0.915 ~ 0.940 g / cm³

(B-3) [Mw / Mn]_B = 2.0 ~ 7.0

(B-4) 温度170、伸長歪速度2(単位1/秒)で測定される伸長粘度 η (t)(単位: Pa \cdot 秒)と伸長時間t(単位: 秒)の両対数プロットにおいて、歪硬化後の最大伸長粘度を $\eta_{B; Max}(t_1)$ 、硬化前の伸長粘度の近似直線を $\eta_{B; Linear}(t)$ としたとき、 $\eta_{B; Max}(t_1) / \eta_{B; Linear}(t_1)$ で定義される歪硬化度[$\eta_{max}(2.0)$]_Bが1.2~30.0である。

40

(B-5) 示差屈折計、粘度検出器、および、光散乱検出器を組み合わせたGPC測定装置により測定される分子量100万における分岐指数(g_c')が0.50~0.80、または、分子量100万未満で(g_c')の極小値がある場合は、その極小値が0.50~0.80である。

50

組成物全体の条件；

(C - 1) MFR = 0.01 ~ 20 g / 10分

(C - 2) 密度 = 0.910 ~ 0.950 g / cm³

【0011】

また、本発明の第2の発明によれば、第1の発明において、エチレン系重合体(B)が下記の条件(B - 6)および条件(B - 7)のうちの少なくとも1つを更に満たす請求項1に記載のエチレン系重合体が提供される。

(B - 6) 上記条件(B - 4')と同様にして定義された[max(2.0)]_Bと、伸長歪速度を0.1(単位1/秒)として同様に測定した場合の[max(0.1)]_Bの比[max(2.0)]_B / [max(0.1)]_Bが1.2 ~ 10.0である。

10

(B - 7) 示差屈折計、粘度検出器、および、光散乱検出器を組み合わせたGPC測定装置により測定される分子量100万以上の成分の含有量(W_C)が0.01 ~ 30%である。

【0012】

また、本発明の第3の発明によれば、第1又は2の発明において、前記エチレン・ α -オレフィン共重合体(A)と前記エチレン系重合体(B)として、下記条件を満たす重合体を用いることを特徴とするポリエチレン系樹脂組成物が提供される。

(AB - 1) MFR_A > MFR_B

(AB - 2) 密度_A > 密度_B

(AB - 3) [Mw / Mn]_A < [Mw / Mn]_B

(AB - 4) 20.0 > [max(2.0)]_B / [max(2.0)]_A > 1.0

20

【0013】

また、本発明の第4の発明によれば、第1 ~ 3のいずれかの発明において、前記エチレン・ α -オレフィン共重合体(A)と前記エチレン系重合体(B)として、下記条件を満たす重合体を用いることを特徴とするポリエチレン系樹脂組成物が提供される。

(AB - 1') 10 > MFR_A / MFR_B > 1.0

(AB - 2') 1.06 > 密度_A / 密度_B > 1.0

【0014】

また、本発明の第5の発明によれば、第1 ~ 4のいずれかの発明において、前記エチレン・ α -オレフィン共重合体(A)が、MFRが0.1 ~ 1.0未満のチーグラ触媒により製造された線状低密度ポリエチレン、又はMFRが0.1 ~ 2.5以下のメタロセン系触媒により製造されたメタロセン系ポリエチレンであることを特徴とするポリエチレン系樹脂組成物が提供される。

30

【0015】

また、本発明の第6の発明によれば、第1 ~ 5のいずれかの発明において、前記エチレン系重合体(B)が架橋(シクロペンタジエニル)(インデニル)配位子等を有する錯体を必須成分とする触媒系により製造されたエチレン系重合体(B)であることを特徴とするポリエチレン系樹脂組成物が提供される。

40

【0016】

また、本発明の第7の発明によれば、第1 ~ 6のいずれかの発明に係る樹脂組成物を用いてインフレーション成形を行ったインフレーションフィルムが提供される。

【0017】

また、本発明の第8の発明によれば、第1 ~ 7のいずれかの発明に係る樹脂組成物からなる重量物包装袋フィルムが提供される。

【発明の効果】

【0018】

本発明のポリエチレン樹脂組成物は、成形加工性に必要な溶融張力を満たし、ヒートシール強度を維持しつつ、さらに耐衝撃性(ダート落下衝撃強度)に優れ、耐衝撃性、剛性

50

(引張弾性率)及びヒートシール強度とのバランスに優れる。また、本発明のインフレーションフィルム及び重量物包装袋フィルムは、自動製袋機適性に優れ、特に重量物包装袋を製造する際のインフレーション成形特性に優れる。

【図面の簡単な説明】

【0019】

【図1】図1は、伸長粘度の変曲点が観測される場合(実施例のエチレン系重合体(B)の典型例)の伸長粘度のプロット図である。

【図2】図2は、伸長粘度の変曲点が観測されない場合(実施例のエチレン系重合体(A)の典型例)の伸長粘度のプロット図である。

【図3】図3(a)はGPC-VIS測定(分岐構造解析)から算出する分子量分布曲線であり、図3(b)は分岐指数(g')と分子量(M)との関係を示すグラフである。

【図4】図4は、本願実施例に用いたベース樹脂であるチーグラ-ナッタ系線状低密度ポリエチレンZN-LLPDE-2に対し、高圧法低密度ポリエチレンLDPE-2、及び長鎖分岐を有する低密度ポリエチレンLCB-1、LCB-2を添加した際の溶融張力とダートドロップインパクトの関係を示したグラフである。

【図5】図5は本願実施例に用いたベース樹脂であるチーグラ-ナッタ系線状低密度ポリエチレンZN-LLPDE-2に対し、高圧法低密度ポリエチレンLDPE-2、及び長鎖分岐を有する低密度ポリエチレンLCB-1、LCB-2を添加した際のシール強度とダートドロップインパクトの関係を示したグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0020】

以下、本発明を項目毎に、詳細に説明する。

I. ポリオレフィン樹脂組成物の構成成分

1. エチレン・ -オレフィン共重合体(A)

本発明で用いるエチレン・ -オレフィン共重合体(A)は、長鎖分岐構造が少ない分子構造が線状で、エチレンと -オレフィンを共重合して得られる低密度のエチレン・ -オレフィン共重合体であり、例えばチーグラ系触媒により得られるLLDPE(線状低密度ポリエチレン)、またはメタロセン系触媒により得られるメタロセンPEと呼ばれる線状の低密度ポリエチレンである。その中でも、下記に説明する条件(A-1)~(A-4)を全て満たす共重合体を用いる。

【0021】

1-1. 条件(A-1)

エチレン・ -オレフィン共重合体(A)のメルトフローレイト(MFR_A)は0.01~20.0g/10分であり、0.1~5.0g/10分が好ましい。さらに(A)として、チーグラ系触媒で得られる比較的分子量分布の広い(後述するQ値でいうと3.0超~の値を示すことが多い)共重合体を用いる場合には、0.3~1.0g/10分の範囲が、より好ましく、一方(A)として、メタロセン系触媒で得られる比較的分子量分布の狭い(後述するQ値でいうと2.0以上~3.0以下の値を示すことが多い)共重合体を用いる場合には、0.3~2.0g/10分の範囲が、より好ましい。MFR_Aが低過ぎると、成形加工性が劣り、一方、MFR_Aが高過ぎると、耐衝撃性、機械的強度等が低下する恐れがある。

ここで、エチレン・ -オレフィン共重合体(A)のMFR_Aは、JIS K7210の「プラスチック-熱可塑性プラスチックのメルトマスフローレイト(MFR_A)およびメルトポリュームレイト(MVR)の試験方法」に準拠して、190、21.18N(2.16kg)荷重の条件で測定したときの値をいう。

【0022】

1-2. 条件(A-2)

また、エチレン・ -オレフィン共重合体(A)の密度_Aは、0.900~0.940g/cm³であり、0.915~0.935g/cm³が好ましく、0.920~0.930g/cm³がより好ましい。密度_Aがこの範囲内にあると、耐衝撃性と剛性の balan

10

20

30

40

50

スが優れる。また、密度_Aが低過ぎると、剛性が低下し、自動製袋適性を損なう恐れがある。一方、密度_Aが高過ぎると、耐衝撃性を損なう恐れがある。

ここで、エチレン・ α -オレフィン共重合体(A)の密度_Aは、以下の方法で測定したときの値をいう。

【0023】

ペレットを熱プレスして2mm厚のプレスシートを作成し、該シートを1000ml容量のビーカーに入れ蒸留水を満たし、時計皿で蓋をしてマントルヒーターで加熱した。蒸留水が沸騰してから60分間煮沸後、ビーカーを木製台の上に置き放冷した。この時間は60分以下にならないように調整した。また、試験シートは、ビーカーおよび水面に接しないように水中のほぼ中央部に浸漬した。シートを23℃、湿度50%の条件で、16時間以上24時間以内でアニーリングを行った後、縦横2mmになるように打ち抜き、試験温度23℃で、JIS K7112の「プラスチック-非発砲プラスチックの密度および比重の測定方法」に準拠して、測定した。

10

【0024】

1-3.条件(A-3)

さらに、エチレン・ α -オレフィン共重合体(A)の重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)との比[M_w/M_n]_A(以下、Q値ともいう。)は2.0~10.0である。Q値が2.0未満の場合、エチレン・ α -オレフィン共重合体(A)と他の重合体成分が混ざり難い可能性がある。Q値が10.0を超えると、耐衝撃性の改良効果が充分でなく、耐衝撃性と剛性のバランスが損なわれる。耐衝撃性と剛性のバランス上、Q値の上限は、好ましくは7.5以下、より好ましくは5.0以下である。Q値の下限は、好ましくは2.3以上、より好ましくは2.5以上である。

20

なお、(A)として、チーグラ系触媒で得られる共重合体を用いる場合には、Q値が3.0超~5.0g/10分、メタロセン系触媒で得られる共重合体を用いる場合には、2.0~4.0g/10分のQ値を有することが好ましい。

【0025】

ここで、エチレン・ α -オレフィン共重合体(A)の重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)との比[M_w/M_n]_Aは、以下の条件(以下、「分子量分布の測定方法」と言うこともある)で測定した時の値をいう。M_w/M_nは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定した重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)との比(M_w/M_n)で定義されるものである。

30

【0026】

装置：ウォーターズ社製GPC

150C型検出器：MIRAN 1A赤外分光光度計(測定波長、3.42μm)

カラム：昭和電工社製AD806M/S 3本

[カラムの較正は、東ソー製単分散ポリスチレン(A500、A2500、F1、F2、F4、F10、F20、F40、F288の各0.5mg/ml溶液)の測定を行い、溶出堆積と分子量の対数値を2次式で近似した。また、試料の分子量は、ポリスチレンとポリエチレンの粘度式を用いてポリエチレンに換算した。ここでポリエチレンの粘度式の関係は、 $\log K = 0.723$ 、 $\log K = -3.967$ であり、ポリエチレンは、 $\log K = -0.723$ 、 $\log K = -3.407$ である。]

40

測定温度：140

注入量：0.2ml

濃度：20mg/10ml

溶媒：オルソジクロロベンゼン

流速：1.0ml/min

【0027】

1-4.条件(A-4)

さらに、エチレン・ α -オレフィン共重合体(A)は、温度170℃、伸長歪速度2(単位1/秒)で測定される伸長粘度 $\eta(t)$ (単位：Pa・秒)と伸長時間t(単位：秒

50

)の両対数プロットにおいて、歪硬化に起因する伸長粘度の変曲点が観測されないか、あるいは同変曲点が観測された場合、歪硬化後の最大伸長粘度を $M_{\max}(t_1)$ 、硬化前の伸長粘度の近似直線を $L_{\text{linear}}(t)$ としたとき、 $M_{\max}(t_1) / L_{\text{linear}}(t_1)$ で定義される歪硬化度 $[M_{\max}(2.0)]_A$ が $1.0 \sim 1.2$ 未満である。また、好ましくは該変曲点が観測されないか、 $[M_{\max}(2.0)]_A$ が $1.0 \sim 1.1$ である。ここで硬化前の伸長粘度の近似直線とは、歪量 0.2 から 1.0 に対応する t の範囲内で両対数グラフの曲線の接線のうち、最も傾きが小さい接線のことである(ただし該傾きは 0 または正の値である)。

この(A-4)に示す条件は、エチレン・ α -オレフィン共重合体(A)が、長鎖分岐構造が全くないか、あったとしても非常に少ないことを示す数値であり、従来より慣用的に使用されている重合体の物性評価方法の一つである。

$[M_{\max}(2.0)]_A$ が 1.0 未満では該エチレン系重合体、ポリエチレン系樹脂組成物や該成形体の熔融状態が均一でなかったり、熱的に不安定な構造である可能性があり、好ましくない。 $[M_{\max}(2.0)]_A$ が 1.2 以上であると、成形時の熔融張力と流動性には優れるものの、ポリエチレン系樹脂組成物や該成形体の衝撃強度が低下したり、透明性が悪化したりするので好ましくない。

【0028】

一般に、ポリエチレンは、フィルム成形時に熔融状態を経由する附型方法により工業製品へと加工されるが、この際、上記伸長粘度や歪硬化度に代表される伸長流動特性が成形性のし易さに大きな影響を与える。

すなわち、分子量分布が狭く、長鎖分岐を持たないポリエチレンは、熔融強度が低いので成形性が悪く、一方、超高分子量成分や長鎖分岐成分を有するポリエチレンは、熔融伸長時に歪硬化(ストレイン・ハードニング)、すなわち、高歪み側で伸長粘度が急激に上昇する特性を有し、この特性を顕著に示すポリエチレンは、成形性に優れる。このような伸長流動特性を有するポリエチレン樹脂、例えば、フィルム成形における製品の偏肉や吹き破れを防止したり、高速成形が可能となる効果があり、成形品の強度向上等のメリットが得られる訳であるが、一方で、該伸長流動特性が強過ぎると、成形時の分子配向が原因と推定される強度異方性によって成形体の衝撃強度の低下が生じたり、熔融弾性が強過ぎる特性が原因と推定される成形体表面平滑性の低下によって透明性が悪化する等の不都合が発生する。

このように、ポリエチレンの伸長流動特性がもたらす成形加工面での向上および成形体の機械的特性面での不都合の克服を、該伸長粘度特性の主な支配因子である長鎖分岐構造を工夫することで解決すべくポリエチレン系樹脂組成物について鋭意検討を行なった結果、上述のように、長鎖分岐構造の少ないエチレン・ α -オレフィン共重合体(A)を該樹脂組成物のうち主成分を構成する樹脂として使用すると、機械的特性、特に剛性の向上への寄与に優れることがわかった。

【0029】

上記歪硬化度の測定方法に関しては、一軸伸長粘度を測定できれば、どのような方法でも原理的に同一の値が得られ、例えば、公知文献：Polymer 42(2001)8663に測定方法及び測定機器の詳細が記載されている。

本発明に係るエチレン・ α -オレフィン共重合体(A)の測定に当り、好ましい測定方法及び測定機器として、以下を挙げることができる。

【0030】

測定方法：

- ・装置：Rheometrics社製 Ares
- ・治具：ティーエーインストルメント社製 Extentional Viscosity Fixture
- ・測定温度：170
- ・歪み速度：2/秒
- ・試験片の作成：プレス成形して18mm×10mm、厚さ0.7mm、のシートを作

10

20

30

40

50

成する。

【0031】

算出方法：

170、歪み速度2/秒における伸長粘度を、横軸に時間 t (秒)、縦軸に伸長粘度(Pa・秒)を両対数グラフでプロットする。その両対数グラフ上で、歪硬化後、歪量が4.0となるまでの最大伸長粘度を $Max(t_1)$ (t_1 は最大伸長粘度を示す時の時間)とし、歪硬化前の伸長粘度の近似直線を $Linear(t)$ としたとき、 $Max(t_1)/Linear(t_1)$ として算出される値を歪硬化度(max)と定義する。なお、歪硬化の有無は、時間の経過と共に伸長粘度が上に凸の曲線から下に凸の曲線へと変わる変曲点を有するか、否かによって、判断される。

10

図1および図2は典型的な伸長粘度のプロット図である。図1は伸長粘度の変曲点が観測される場合であり、図中に $Max(t_1)$ 、 $Linear(t)$ を示した。図2は伸長粘度の変曲点が観測されない場合である。

【0032】

1-5. エチレン・ α -オレフィン共重合体(A)の組成

エチレン・ α -オレフィン共重合体(A)成分は、エチレンと炭素数3~20の α -オレフィンとの共重合体である。ここで用いられる共重合成分である α -オレフィンとしては、プロピレン、ブテン-1、3-メチルブテン-1、3-メチルペンテン-1、4-メチルペンテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、ヘプテン-1、オクテン-1、デセン-1、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-1等が挙げられる。また、これら α -オレフィンは1種のみでもよく、また2種以上が併用されていてもよい。これらのうち、より好ましい α -オレフィンは炭素数3~10のものであり、具体的にはプロピレン、ブテン-1、3-メチルブテン-1、4-メチルペンテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、ヘプテン-1、オクテン-1、デセン-1等が挙げられる。更に好ましい α -オレフィンは炭素数4~8のものであり、具体的にはブテン-1、3-メチルブテン-1、4-メチルペンテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、ヘプテン-1、オクテン-1等が挙げられる。特に好ましい α -オレフィンは、ブテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1である。なお、後述するオレフィン重合用触媒の中には、エチレン単独重合時においても、エチレンオリゴメリゼーション反応による1-ブテンや1-ヘキセン等の α -オレフィンを重合系内で副生したり、「Chain-walking反応」と呼ばれる、オレフィン重合生長末端において活性中心金属-末端炭素間結合の異性化反応からオレフィン重合体主鎖にメチル基やエチル基といった短鎖分岐が生じる反応が知られており、これらの反応から生じるエチレン単独重合体中の短鎖分岐構造は、 α -オレフィンの共重合によって生じる短鎖分岐構造と区別がつかない場合がある。

20

30

よって、本発明でいうエチレン単独重合体とは、外部からモノマーとしての α -オレフィンを供給することなく実施される重合の結果生じる重合体をいい、エチレン・ α -オレフィン共重合体とは、外部から該 α -オレフィンを供給して実施される重合の結果生じる重合体をいい、エチレン系重合体という語をエチレン単独重合体およびエチレン・ α -オレフィン共重合体(後述の α -オレフィン以外をモノマーとして使用する場合も含む。)を総称して使用する。

40

【0033】

前記エチレン系重合体中におけるエチレンと α -オレフィンの割合は、エチレン約80~100重量%、 α -オレフィン約0~20重量%であり、好ましくはエチレン約85~99.9重量%、 α -オレフィン約0.1~15重量%であり、より好ましくはエチレン約90~99.5重量%、 α -オレフィン約0.5~10重量%であり、更に好ましくはエチレン約90~99重量%、 α -オレフィン約1~10重量%である。エチレン含量がこの範囲内であれば、ポリエチレン系樹脂組成物や該成形体の剛性と衝撃強度のバランスがよい。

【0034】

共重合は、交互共重合、ランダム共重合、ブロック共重合のいずれであっても差し支え

50

ない。もちろん、エチレンや α -オレフィン以外のモノマーを少量使用することも可能であり、この場合、スチレン、4-メチルスチレン、4-ジメチルアミノスチレン等のスチレン類、1,4-ブタジエン、1,5-ヘキサジエン、1,4-ヘキサジエン、1,7-オクタジエン等のジエン類、ノルボルネン、シクロペンテン等の環状化合物、ヘキサノール、ヘキセン酸、オクテン酸メチル等の含酸素化合物類、等の重合性二重結合を有する化合物を挙げることができる。ただしジエン類を使用する場合は長鎖分岐構造が発達しない範囲内において、すなわち上記条件(A-4)を満たす範囲内において使用しなくてはならないことは言うまでもない。

【0035】

1-6. エチレン・ α -オレフィン共重合体(A)の製法

エチレン・ α -オレフィン共重合体(A)成分は、上記条件(A-1)~(A-4)を全て満たすような上記組成のエチレン系重合体を製造して使用する。その製造は、オレフィン重合用触媒を用いてエチレンを単独重合または上述の α -オレフィンと共重合する方法によって実施される。

オレフィン重合用触媒としては、今日様々な種類のものが知られており、該触媒成分の構成および重合条件や後処理条件の工夫の範囲内において上記エチレン系重合体(A)が準備可能であれば何ら制限されるものではないが、エチレン系重合体(A)の製造に好適な、工業レベルにおける経済性を満足する技術例として、以下の(i)~(iv)で説明する遷移金属を含む具体的なオレフィン重合用触媒の例を挙げることができる。

【0036】

(i) チーグラール触媒

エチレン・ α -オレフィン共重合体(A)の製造に好適なオレフィン重合用触媒の例として、遷移金属化合物と典型金属のアルキル化合物等の組み合わせからなるオレフィン配位重合触媒としてのチーグラール・ナッタ触媒が挙げられる。とりわけマグネシウム化合物にチタニウム化合物を担持させた固体触媒成分と有機アルミニウム化合物を組み合わせたいわゆるMg-Ti系チーグラール触媒(例えば、「触媒活用大辞典; 2004年工業調査会発行」、「出願系統図 オレフィン重合触媒の変遷 ; 1995年発明協会発行」等を参照)は安価で高活性かつ重合プロセス適性に優れることから好適である。

【0037】

(ii) メタロセン触媒

エチレン・ α -オレフィン共重合体(A)の製造に好適な重合触媒の例として、メタロセン系遷移金属化合物と助触媒成分からなるオレフィン重合触媒であるメタロセン触媒(例えば、「メタロセン触媒による次世代ポリマー工業化技術(上・下巻); 1994年インターリサーチ(株)発行」等を参照)は、比較的安価で高活性かつ重合プロセス適性に優れ、更には分子量分布および共重合組成分布が狭いエチレン系重合体を得られることから使用される。

【0038】

(iii) フィリップス触媒

フィリップス触媒は、クロム化合物をシリカ、シリカ-アルミナ、シリカ-チタニア等の無機酸化物担体に担持させ、非還元性雰囲気中で賦活することにより、担持されたクロム元素の少なくとも一部のクロム元素を6価としたクロム触媒である(例えば、M. P. McDaniel著, *Advances in Catalysis*, Vol. 33, 47頁, 1985年, Academic Press Inc.; M. P. McDaniel著, *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, 2400頁, 1997年, VCH; M. B. Welchら著, *Handbook of Polyolefins: Synthesis and Properties*, 21頁, 1993年, Marcel Dekker等を参照されたい。)。フィリップス触媒はエチレン重合に対して高活性を示すので好適に使用される。ただし、フィリップス触媒で製造されるエチレン系重合体には長鎖分岐構造が含まれたり、分子量分布が広い傾向があるので、本発明のエチレン系重合体(A)として使用する際は上記条件(A-3)

10

20

30

40

50

や(A-4)を満たすことに特に注意が必要である。

【0039】

(iv)ポストメタロセン触媒

エチレン系重合体(A)の製造に好適な重合触媒の例として、先述のメタロセン系遷移金属化合物以外の均一系金属錯体(非メタロセン錯体)を使用するオレフィン重合触媒であるポストメタロセン触媒(例えば、「ポリエチレン技術読本;2001年工業調査会(株)発行」、「均一系遷移金属触媒によるリビング重合;1999年アイピーシー(株)発行」、「触媒活用大辞典;2004年工業調査会発行」等を参照されたい。)が、比較的安価で活性に優れ、更には分子量分布および共重合組成分布が狭いエチレン系重合体得られることから使用される。

10

これらの非メタロセン錯体触媒としては、中心金属が周期律表4B族であるTi、Zr、HfやV、Cr、Fe、Co、Ni、Pdのものが高活性を示すのでより好適に使用され、中心金属がTi、Zr、Hf、Fe、Ni、Pdのものが更に好適に使用される。ただし、これらのポストメタロセン触媒の中には、生成エチレン系重合体中に長鎖分岐構造が含まれたり、メチル分岐を中心とする短鎖分岐構造が含まれたり、分子量分布が広がったりする傾向を有する場合があるので、本発明のエチレン系重合体(A)として使用する際は上記条件(A-2)~(A-4)を満たすことに特に注意が必要である。

【0040】

本発明において、エチレン系重合体(A)の製造は、好ましくは上述のオレフィン重合触媒(i)~(iv)、より好ましくは(i)チーグラール触媒または(ii)メタロセン触媒をエチレンと接触して、エチレンを重合または共重合することによって実施される。オレフィン重合触媒は(i)~(iv)の中から複数種を使用することもできる。エチレンの重合または共重合を行うに際しては、スラリー重合、溶液重合、液状モノマー中でのバルク重合、懸濁重合のような液相重合法あるいは気相重合法など、いずれの方法も採用することができる。スラリー重合法の場合、パイプルーブ型反応器を用いるスラリー重合法、オートクレーブ型反応器を用いるスラリー重合法、いずれも用いることができる。工業的な重合プロセスに関しては、松浦一雄・三上尚孝編著、「ポリエチレン技術読本」、148頁、2001年、工業調査会に詳細に記載されている。重合方法としてはスラリー重合法または気相重合法が好ましく、気相重合法が更に好ましい。

20

【0041】

本発明において使用されるエチレンは、通常の化石原料由来の原油から製造されるエチレンであってもよいし、植物由来のエチレンであってもよい。また、本発明において製造されるポリエチレンは、植物由来のエチレンを使用して製造されたエチレン系重合体であっても何ら差し支えない。植物由来のエチレン及びポリエチレンとしては、例えば、日本国特表2010-511634号公報に記載のエチレンやそのポリマーが挙げられる。植物由来のエチレンやそのポリマーは、カーボンニュートラル(化石原料を使わず大気中の二酸化炭素の増加につながらない)の性質を持ち、環境に配慮した製品の提供が可能である。

30

【0042】

液相重合法は、通常炭化水素溶媒中で行う。炭化水素溶媒としては、プロパン、n-ブタン、イソブタン、n-ペンタン、イソペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの不活性化炭化水素の単独または混合物あるいは液状モノマーが用いられる。気相重合法は、不活性ガス共存下にて、流動床、攪拌床等の通常知られる重合法を採用でき、場合により重合熱除去の媒体を共存させる、いわゆるコンデensingモードを採用することもできる。

40

【0043】

重合温度は、一般的には0~300であり、実用的に好ましくは50~270であり、更に好ましくは、採用する重合プロセスによって異なるが、スラリー重合や懸濁重合では60~110であり、溶液重合や液状エチレン中でのバルク重合では100~250であり、気相重合法では60~100である。反応器中の触媒濃度およびオレフィ

50

ン濃度は重合を進行させるのに十分な任意の濃度でよい。エチレン濃度は、スラリー重合、懸濁重合、溶液重合の場合、反応器内容物の重量を基準にして約1%～約10%の範囲とすることができ、気相重合の場合、全圧として0.1～10MPaの範囲とすることができる。また、水素を共存させて重合を行うことも可能であり、エチレン系重合体(A)のMFRを調整する手段として一般的である。水素は、一般的には分子量を調節するためのいわゆる連鎖移動剤としての働きを有する。MFRは、重合温度、触媒のモル比等の重合条件を変えることによってもある程度調節可能である。エチレン系重合体(A)の長鎖分岐量を少なくするためには、エチレン濃度や水素濃度は高い方が好ましい。

【0044】

重合方法としては、反応器を一つ用いてオレフィン系重合体を製造する単段重合だけでなく、生産量を向上させるため、または分子量分布やモノマー組成分布をより精密に制御するために少なくとも二つ以上の反応器を直列あるいは/および並列に連結させて多段重合を行うこともできる。多段重合の場合、複数の反応器を連結させ、第一段の反応器で重合して得られた反応混合物を続いて第二段以降の反応器に連続して供給する直列多段重合が好ましい。直列多段重合では、前段の反応器での重合反応混合物が後段以降の反応器に連結管を通して連続的排出により移送される。また、重合系中に、水分除去を目的とした成分、いわゆるスカベンジャーを加えても何ら支障なく実施することができる。かかるスカベンジャーとしては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム等の有機アルミニウム化合物、前記有機アルミニウムオキシ化合物、有機亜鉛化合物、有機マグネシウム化合物が使用されるが、有機アルミニウム化合物が最も一般的である。

【0045】

2. エチレン系重合体(B)

本発明のポリエチレン樹脂組成物に用いられるエチレン系重合体(B)は、エチレンと一種以上の - オレフィンとの共重合体であって、特殊な長鎖分岐構造を有するエチレン系重合体である。

すなわち、本発明のエチレン系重合体(B)は、下記に説明する条件(B-1)～(B-5)を全て満たすことを必須とするが、特に上記条件(B-4)および条件(B-5)で表わされる特性、好ましくは条件(B-4)、条件(B-5)、および条件(B-6)で表わされる特性は、伸長歪硬化挙動が観測されるレベルで互いに絡み合うことが可能な程度、十分に発達した短かめの長鎖分岐構造を相当量含有すると解釈される特徴的な長鎖分岐構造を意味する規定である。また(B-3)は、本発明に用いるエチレン系重合体(B)が、比較的分子量分布が狭いタイプの長鎖分岐構造を有するエチレン系共重合体であることを示している。

【0046】

2-1. 条件(B-1)

エチレン系重合体(B)のメルトフローレイト(MFR_B)は0.005～2.0g/10分、更には0.01～1.5g/10分の範囲がより好ましい。MFR_Bが低過ぎると、成形加工性が劣り、一方、MFR_Bが高過ぎると、耐衝撃性、機械的強度等が低下する恐れがある。

ここで、エチレン系重合体(B)のMFR_Bは、JIS K7210の「プラスチック-熱可塑性プラスチックのメルトマスフローレイト(MFR)およびメルトポリウムレイト(MVR)の試験方法」に準拠して、190、21.18N(2.16kg)荷重の条件で測定したときの値をいう。

【0047】

2-2. 条件(B-2)

また、エチレン系重合体(B)の密度_Bは、0.915～0.940g/cm³であり、0.916～0.940g/cm³が好ましい。密度_Bがこの範囲内にあると、耐衝撃性と剛性のバランスが優れる。また、密度_Bが低過ぎると、剛性が低下しがちである。一方、密度_Bが高過ぎると、耐衝撃性を損う恐れがある。

ここで、エチレン系重合体 (B) の密度 ρ_B は、エチレン・ α -オレフィン共重合体 (A) の密度の測定方法と同一方法で測定したときの値をいう。

【 0 0 4 8 】

2 - 3 . 条件 (B - 3)

さらに、エチレン系重合体 (B) の重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) との比 $[M_w / M_n]_B$ (以下、Q 値ともいう。) は 2 . 0 ~ 7 . 0 である。Q 値が 2 . 0 未満の場合、エチレン・ α -オレフィン共重合体 (A) と混ざり難い可能性がある。Q 値が 7 . 0 を超えると、耐衝撃性の改良効果が充分でなく、耐衝撃性と剛性のバランスが損なわれる。耐衝撃性と剛性のバランスの観点から、Q 値の上限は、好ましくは 6 . 5 以下、より好ましくは 6 . 0 以下である。Q 値の下限は、好ましくは 2 . 5 以上、より好ましくは 3 . 0 以上である。

10

ここで、エチレン系重合体 (B) の Q 値は、エチレン・ α -オレフィン共重合体 (A) の Q 値の測定方法と同一方法で測定したときの値をいう。

【 0 0 4 9 】

2 - 4 . 条件 (B - 4)

さらに、エチレン系重合体 (B) 成分は、歪硬化度 $[\max (2 . 0)]_B$ が 1 . 2 ~ 3 0 . 0 、好ましくは 1 . 2 ~ 2 0 . 0 、より好ましくは 1 . 2 ~ 1 0 . 0 、更に好ましくは 1 . 2 ~ 5 . 0 であり、特に好ましくは 1 . 2 ~ 3 . 0 である。

この $[\max (2 . 0)]_B$ 値は、エチレン系重合体に導入された長鎖分岐の発達度合いを示す値である。 $[\max (2 . 0)]_B$ が 1 . 2 未満では該エチレン系重合体、ポリエチレン系樹脂組成物や該成形体の流動性や溶融張力が不十分となり、成形加工特性が悪くなる。 $[\max (2 . 0)]_B$ が 3 0 . 0 より大きいと、流動性や溶融張力には優れるものの、ポリエチレン系樹脂組成物や該成形体の衝撃強度が低下したり、透明性が悪化したりするので好ましくない。なお、 $[\max (2 . 0)]_B$ は上述の条件 (A - 4) と同様の条件で測定したときの値をいう。

20

ポリエチレンの伸長流動特性がその成形加工性や成形体の機械的特性面に与える影響に関しては、既に上述の条件で、エチレン・ α -オレフィン共重合体 (A) の項で一般論として述べた通りである。このようにポリエチレンの伸長流動特性がもたらす成形加工面の向上および成形体の機械的特性面での不都合の克服を、該伸長粘度特性の主な支配因子である長鎖分岐構造を工夫することで解決すべくポリエチレン系樹脂組成物について鋭意検討を行なった結果、長鎖分岐構造の少ないエチレン・ α -共重合体 (A) を使用するとともに、伸長歪硬化度 $[\max (2 . 0)]_B$ で代表される長鎖分岐構造の多いエチレン系重合体 (B) を該樹脂組成物として使用すると、成形加工特性の向上はもちろんのこと、機械的特性、特に剛性や衝撃強度に優れることがわかった。更に、該エチレン系重合体 (B) の長鎖分岐構造が、伸長歪硬化度の歪速度依存性が従来使用されていたものとは異なる下記条件 (B - 5) で表わされる特性を有する時、上記ポリエチレン系樹脂組成物の成形加工特性、機械的特性、透明性のいずれにおいても向上効果に極めて優れることがわかった。

30

【 0 0 5 0 】

2 - 5 . 条件 (B - 5)

さらに、エチレン系重合体 (B) 成分は、上記条件 (B - 1) ~ (B - 4) に加えて更に、示差屈折計、粘度検出器、および、光散乱検出器を組み合わせた GPC 測定装置により測定される分子量 1 0 0 万における分岐指数 (g_c') が 0 . 5 0 ~ 0 . 8 0 、または、分子量 1 0 0 万未満で (g_c') の極小値がある場合は、その極小値が 0 . 5 0 ~ 0 . 8 0 であることが好ましい。 g_c' 値は、エチレン系重合体 (B) の長鎖分岐構造の発達度合を示す指標であり、数値が高い方が長鎖分岐構造の発達度合は低く、数値が低い方が長鎖分岐構造の発達度合は高いことを示している。 g_c' 値は、より好ましくは 0 . 5 0 ~ 0 . 7 5 であり、更に好ましくは 0 . 5 5 ~ 0 . 7 0 であり、特に好ましくは 0 . 5 5 ~ 0 . 6 5 である。 g_c' 値が 0 . 8 0 より大きいと該ポリエチレン系樹脂組成物の成形加工性が不十分であったり、該樹脂組成物や該成形体の透明性が不足したりして好ましく

40

50

ない。 g_c' 値が 0.50 より小さいと、該ポリエチレン系樹脂組成物の成形加工性は向上するが、成形体の衝撃強度が低下したり、透明性が悪化したりするので好ましくない。

なお、本発明で、エチレン系重合体の g_c' 値や次項の W_c 値は、下記の GPC-VIS 測定から算出する分子量分布曲線や分岐指数 (g') を用いた長鎖分岐量の評価手法である。

【0051】

2-6. 条件 (B-6)

さらに、エチレン系重合体 (B) 成分は、 $[\max(2.0)]_B$ と、伸長歪速度を 0.1 (単位 1/秒) として同様に測定された $[\max(0.1)]_B$ との比 $[\max(2.0)]_B / [\max(0.1)]_B$ が 1.2 ~ 10.0 が好ましい。好ましくは 1.2 ~ 5.0、より好ましくは 1.3 ~ 4.0 であり、更に好ましくは 1.3 ~ 3.0 である。

10

この $[\max(2.0)]_B / [\max(0.1)]_B$ の値は、エチレン系重合体の長鎖分岐構造の発達度合を示す値であり、数値が高い方が長鎖分岐構造の発達度合は高く、数値が低い方が長鎖分岐構造の発達度合は低いことを示している。

$[\max(2.0)]_B / [\max(0.1)]_B$ が 1.2 未満では該エチレン系重合体、ポリエチレン系樹脂組成物や該成形体の熔融状態が均一でなかったり、熱的に不安定な構造である可能性があったり、非常に長い長鎖分岐構造の存在に起因する成形体の強度異方性による衝撃強度の低下や透明性の悪化が生じたりして、好ましくない。 $[\max(2.0)]_B / [\max(0.1)]_B$ が 10.0 より大きいと、成形時の熔融張力と流動性には優れるものの、ポリエチレン系樹脂組成物や該成形体の衝撃強度が低下したり、透明性が悪化したりするので好ましくない。

20

【0052】

2-7. 条件 (B-7)

さらに、エチレン系重合体 (B) 成分は、上記条件 (B-1) ~ (B-6) に加えて更に、示差屈折計、粘度検出器、および、光散乱検出器を組み合わせた GPC 測定装置により測定される分子量 100 万以上の成分の含有量 (W_c) が 0.01 ~ 30.0% であることが好ましい。 W_c 値は、より好ましくは 0.01 ~ 10.0% であり、更に好ましくは 0.02 ~ 8.0% であり、特に好ましくは 0.05 ~ 6.0% であり、最も好ましくは 0.09 ~ 4.0% である。

30

W_c 値が 0.01% より小さいと該ポリエチレン系樹脂組成物の成形加工性が不十分であったり、該樹脂組成物や該成形体の透明性が不足したりして好ましくない。 W_c 値が 30.0% より大きいと、該ポリエチレン系樹脂組成物の成形加工性のうち、熔融張力は向上するが、熔融流動性が低くなり過ぎて、該樹脂組成物の製造や成形加工に支障を来たすので好ましくなく、更には成形体の衝撃強度が低下したり、透明性が悪化したりするので好ましくない。

【0053】

[GPC-VIS による分岐構造解析]

示差屈折計 (RI) および粘度検出器 (Viscometer) を装備した GPC 装置として、Waters 社の Alliance GPCV2000 を用いた。また、光散乱検出器として、多角度レーザー光散乱検出器 (MALLS) Wyatt Technology 社の DAWN-E を用いた。検出器は、MALLS、RI、Viscometer の順で接続した。移動相溶媒は、1, 2, 4-trichlorobenzene (酸化防止剤 Irganox 1076 を 0.5 mg/mL の濃度で添加) である。流量は 1 mL/分である。カラムは、東ソー社 GMHHR-H(S) HT を 2 本連結して用いた。カラム、試料注入部および各検出器の温度は、140 である。試料濃度は 1 mg/mL とした。注入量 (サンプルループ容量) は 0.2175 mL である。MALLS から得られる絶対分子量 (M)、慣性二乗半径 (Rg) および Viscometer から得られる極限粘度 ($[\eta]$) を求めるにあたっては、MALLS 付属のデータ処理ソフト ASTRA (version 4.73.04) を利用し、以下の文献を参考にして計算を行った。

40

50

【0054】

参考文献：

1. Developments in polymer characterization, vol. 4. Essex: Applied Science; 1984. Chapter 1.
2. Polymer, 45, 6495 - 6505 (2004)
3. Macromolecules, 33, 2424 - 2436 (2000)
4. Macromolecules, 33, 6945 - 6952 (2000)

【0055】

[分岐指数 (g_c') 等の算出]

分岐指数 (g') は、サンプルを上記 Viscometer で測定して得られる極限粘度 ($branch$) と、別途、線形ポリマーを測定して得られる極限粘度 (lin) との比 ($branch/lin$) として算出する。

ポリマー分子に長鎖分岐が導入されると、同じ分子量の線形のポリマー分子と比較して慣性半径が小さくなる。慣性半径が小さくなると極限粘度が小さくなることから、長鎖分岐が導入されるに従い同じ分子量の線形ポリマーの極限粘度 (lin) に対する分岐ポリマーの極限粘度 ($branch$) の比 ($branch/lin$) は小さくなっていく。したがって分岐指数 ($g' = branch/lin$) が 1 より小さい値になる場合には分岐が導入されていることを意味し、その値が小さくなるに従い導入されている長鎖分岐が増大していくことを意味する。特に本発明では、MALLS から得られる絶対分子量として、分子量 100 万以上の成分の、RI で測定される全成分量に対する含有比率 (%) を、分子量 100 万以上の成分の含有量 (W_c) として算出し、MALLS から得られる絶対分子量として、分子量 100 万における上記 g' を、 g_c' として算出する。

図 3 (a) および図 3 (b) に上記 GPC-VIS による解析結果の一例を示した。図 3 (a) は、MALLS から得られる分子量 (M) と RI から得られる濃度を元に測定された分子量分布曲線を、図 3 (b) は、分子量 (M) における分岐指数 (g') を表す。ここで、線形ポリマーとしては、直鎖ポリエチレン Standard Reference Material 1475a (National Institute of Standards & Technology) を用いた。

【0056】

2-8. 条件 (B-8)

なお、エチレン系重合体 (B) 成分は、遷移金属を含む触媒を用いたエチレンの重合反応により製造された重合体であり、好ましくは、後述の 2-10. エチレン系重合体 (B) の製法の項で詳細に説明された遷移金属を含む触媒を用いたエチレンの重合反応により製造された重合体であり、より好ましくは、遷移金属を含む触媒を用いたエチレンの配位アニオン重合反応により製造された重合体である。

今日、遷移金属を含まないエチレン重合用触媒としては、各種ラジカル重合開始剤がよく知られており、具体的にはジアルキルペルオキシド化合物、アルキルヒドロペルオキシド化合物、過酸化ベンゾイル、過酸化水素等の過酸化物、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスシクロヘキサンカルボニトリル等のアゾ化合物、等が挙げられるが、これらラジカル重合開始剤を使用したラジカル重合反応で生成するエチレン系重合体は、長鎖分岐構造を多く含み、ポリエチレン系樹脂組成物の成分と使用した場合、成形加工特性や透明性の向上に効果を有するものの、長鎖分岐構造が多くなり過ぎて該組成物や成形体の強度を低下させるので好ましくなく、また、エチレン系重合体 (B) の MFR を十分低くしたり、密度を十分低下させたり、好ましい α -オレフィンとの共重合が実現不可能であったりするので、該組成物や成形体の強度を十分向上させることが出来ないため、好ましくない。なお、例えば、遷移金属を含む触媒であっても、過酸化水素/塩化第一鉄やセリウム塩/アルコールのようないわゆるレドックス系のように重合反応が実質的にラジカル重合で進行する場合は、本発明でいう遷移金属を含む触媒とは見なさない。

10

20

30

40

50

【 0 0 5 7 】

2 - 9 . エチレン系重合体 (B) の組成

エチレン系重合体 (B) 成分の組成に関する説明は、エチレンと α -オレフィンの割合を除いて、上述の 1 - 5 . エチレン系重合体 (A) の組成に関する説明をそのまま参照することが出来るので、同一部分に関してはその記述を省略する。

本発明のエチレン系重合体 (B) は、好ましくは、エチレンと上述の 1 - 5 . に記載した α -オレフィンとの共重合体であり、最も好ましくは、ヘキセン - 1、オクテン - 1 との共重合体である。本発明のエチレン系重合体 (B) 中におけるエチレンと該 α -オレフィンの割合は、エチレン約 7 5 ~ 9 9 . 5 重量%、 α -オレフィン約 0 . 5 ~ 2 5 重量%であり、好ましくはエチレン約 7 8 ~ 9 7 重量%、 α -オレフィン約 3 ~ 2 2 重量%であり、より好ましくはエチレン約 8 0 ~ 9 6 重量%、 α -オレフィン約 4 ~ 2 0 重量%であり、更に好ましくはエチレン約 8 2 ~ 9 5 重量%、 α -オレフィン約 5 ~ 1 8 重量%である。エチレン含量がこの範囲内であれば、ポリエチレン系樹脂組成物や該成形体の剛性と衝撃強度のバランスがよく、透明性にも優れる。上述ジエン類を使用する場合は長鎖分岐構造が上記条件 (B - 4) および (B - 5) を満たす範囲内において使用しなくてはならないことは言うまでもない。

【 0 0 5 8 】

2 - 1 0 . エチレン系重合体 (B) の製法

本発明におけるエチレン系重合体 (B) の製法に関する説明は、上記条件 (B - 3) ~ (B - 5) に対応する分子量分布及び長鎖分岐構造を該エチレン系重合体 (B) に付与するのに適切なオレフィン重合用触媒の選択し、かつ (B - 1) および (B - 2) を満たすような製法条件の調整に留意する必要がある点を除いて、上述の 1 - 6 . エチレン系重合体 (A) の製法に関する説明をそのまま参照することが出来るので、同一部分に関してはその記述を省略する。

【 0 0 5 9 】

オレフィン重合用触媒としては、上述のエチレン系重合体 (A) と同様に、(i) チーグラ触媒、(i i) メタロセン触媒、(i i i) フィリップス触媒及び (i v) ポストメタロセン触媒等の遷移金属を含むオレフィン重合用触媒を用いることができる。

エチレン系重合体 (B) の製造は、好ましくは上述のオレフィン重合触媒 (i) ~ (i v)、より好ましくは (i)、(i i)、(i v)、更に好ましくは (i)、(i i)、特に好ましくは (i i) メタロセン触媒をエチレンと接触して、エチレンを重合または共重合することによって実施される。オレフィン重合触媒は (i) ~ (i v) の中から複数種を使用することもできる。

【 0 0 6 0 】

本発明におけるエチレン系重合体 (B) の満足すべき特性のうち、特に上記条件 (B - 4) および条件 (B - 5) で表される特性、好ましくは条件 (B - 4)、条件 (B - 5)、および条件 (B - 6) で表わされる特性は、伸長歪硬化挙動が観測されるレベルで互いに絡み合うことが可能な程度、すなわち十分に発達した短かめの長鎖分岐を適量含有すると解釈される、特徴的な長鎖分岐構造に由来すると考えられる。

【 0 0 6 1 】

たとえば長鎖分岐構造を有するエチレン系重合体としては、上述のように、チーグラ系触媒を使用したもの (例えば、特許文献 5、6)、架橋ビスシクロペンタジエニル配位子を有する錯体を使用したもの、架橋ビスインデニル配位子を有する錯体を使用したもの、架橋ビスインデニル配位子を有する錯体に非 M A O 改質粒子を組み合わせて触媒として使用したもの、拘束幾何錯体触媒を使用したもの等が知られている。

また、長鎖分岐構造を持つ、市販されている樹脂としては、商品名：A F F I N I T Y (登録商標) F M 1 5 7 0 (ダウ・ケミカル社製)、商品名：エクセレン G M H (登録商標) (住友化学工業株式会社製) 等が挙げられる。

【 0 0 6 2 】

しかしながら、上記チーグラ系触媒で製造したエチレン系共重合体を使用した場合、

10

20

30

40

50

分子量分布や共重合組成分布が広がって、該ポリエチレン系樹脂組成物や該成形体の衝撃強度等が不十分であったり、低結晶性成分が多いためにベトツキが酷くなったりして好ましいとは言えない。更には該触媒では長い長鎖分岐構造は少量しか生成しないため、衝撃強度等が十分向上しないことがある。

【 0 0 6 3 】

また、架橋ビスシクロペンタジエニル配位子を有する錯体や架橋ビスインデニル配位子を有する錯体を使用して製造したエチレン系共重合体を使用した場合、分子量分布が広がる傾向があるために該ポリエチレン系樹脂組成物や該成形体の衝撃強度等が不十分であったり、長鎖分岐の鎖の長さが長めになる傾向にあって衝撃強度等が十分向上しないことがある。

10

【 0 0 6 4 】

さらに、架橋ビスインデニル配位子を有する錯体に非M A O改質粒子を組み合わせる触媒として使用して製造したエチレン系共重合体を使用した場合、分子量分布がM A O助触媒の時よりも更に広がる傾向があるために該ポリエチレン系樹脂組成物や該成形体の衝撃強度等が不十分であり、例えば、該触媒を実際に使用して製造された市販品とされている上記エクセレンGMHでは、分子量分布が広く、長鎖分岐が長く、分岐数が不十分であるため、成形加工性の改良効果が不十分であったり、衝撃強度や透明性が十分向上しないことがある。

【 0 0 6 5 】

拘束幾何錯体触媒を使用して製造したエチレン系共重合体を使用した場合、例えば、該触媒を実際に使用して製造された市販品であると言われている上記A F F I N I T Y（例えばF M 1 5 7 0）では、長鎖分岐の鎖の長さが長く、かつ、分岐数が不十分であるため、成形加工性の改良効果が不十分であったり、衝撃強度や透明性が十分向上せず、好ましいとは言えない。

20

【 0 0 6 6 】

このような中で、特徴のある分子量分布及び長鎖分岐構造を有する本発明のエチレン系重合体（B）を生成するための好適なオレフィン重合用触媒としては、一例として、最近発見されたような（イ）架橋（シクロペンタジエニル）（インデニル）配位子等を有する錯体を必須触媒成分として使用する方法（日本国特開2011-137146号公報、日本国特願2010-268037号公報等）、また、別の一例として、（ロ）ベンゾインデニル配位子等を有する錯体を触媒成分として使用する方法（日本国特開2006-2098号公報等）、更に別の一例として、（ハ）メタロセン錯体として架橋ビス（インデニル）配位子、架橋ビス（アズレニル）配位子または架橋ビス（シクロペンタジエニル）配位子を有する錯体と、有機アルミニウムオキシ化合物とカチオン性メタロセン化合物を生成させる化合物であるボラン化合物あるいはボレート化合物との混合物を用いた触媒を用いる方法（日本国特開2002-544296号公報、日本国特開2005-507961号公報、日本国特開平2-276807号公報、日本国特開2002-308933号公報、日本国特開2004-292772号公報、日本国特開平8-311121号公報、日本国特開平8-311260号公報、日本国特開平8-48711号公報等）、が挙げられる。

30

40

【 0 0 6 7 】

本発明のエチレン系重合体（B）として好適な長鎖分岐構造を生成するオレフィン重合用触媒の好適な具体例の中では、（イ）架橋（シクロペンタジエニル）（インデニル）配位子等を有する錯体を必須成分とする触媒系と、（ハ）メタロセン錯体として架橋ビス（インデニル）配位子または架橋ビス（シクロペンタジエニル）配位子を有する錯体と、有機アルミニウムオキシ化合物とカチオン性メタロセン化合物を生成させる化合物であるボラン化合物あるいはボレート化合物との混合物を用いた触媒系がより好適であり、（イ）架橋（シクロペンタジエニル）（インデニル）配位子等を有する錯体を必須成分とする触媒系が更に好適である。

以下、一例として、（イ）架橋（シクロペンタジエニル）（インデニル）配位子を有す

50

る錯体を必須成分とする触媒系について具体的に説明する。

【0068】

(イ) 上記本発明のエチレン系重合体(B)として好適な長鎖分岐構造を生成する架橋(シクロペンタジエニル)(インデニル)配位子等を有する錯体を必須成分とするオレフィン重合用触媒は、次の成分(a-1)および成分(b)を含み、所望により成分(c)を更に含む。

成分(a-1)：一般式(a-1-1)で示されるメタロセン化合物

成分(b)：成分(a-1)のメタロセン化合物と反応してカチオン性メタロセン化合物を生成させる化合物

成分(c)：微粒子担体

10

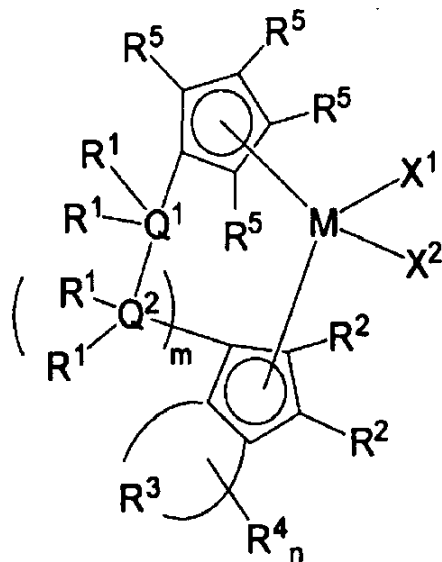
【0069】

i) 成分(a-1)

成分(a-1)は、下記一般式(a-1-1)で示されるメタロセン化合物である。

【0070】

【化1】



20

(a-1-1)

30

【0071】

[式(a-1-1)中、Mは、Ti、ZrまたはHfのいずれかの遷移金属を示す。X¹およびX²は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~20の炭化水素基、酸素原子若しくは窒素原子を含む炭素数1~20の炭化水素基、炭素数1~20の炭化水素基置換アミノ基または炭素数1~20のアルコキシ基を示す。Q¹とQ²は、各々独立して、炭素原子、ケイ素原子またはゲルマニウム原子を示す。R¹は、それぞれ独立して、水素原子または炭素数1~10の炭化水素基を示し、4つのR¹のうち少なくとも2つが結合してQ¹およびQ²と一緒に環を形成していてもよい。mは、0または1であり、mが0の場合、Q¹は、R²およびR³を含む共役5員環と直接結合している。R²は、各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~20の炭化水素基、ケイ素数1~6を含む炭素数1~18のケイ素含有炭化水素基、炭素数1~20のハロゲン含有炭化水素基、酸素原子を含む炭素数1~20の炭化水素基または炭素数1~20の炭化水素基置換シリル基を示すが、複数のR²が炭化水素基等であっても下記R⁴のように結合している炭素原子と一緒に環を形成することはない。R³は、結合する5員環に対して縮合環を形成する炭素数4または5の飽和または不飽和の2価の炭化水素基を示す。R⁴は、R³の炭素原子と結合する原子または基であり、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~20の炭化水素基、ケイ素数1~6を含む炭素数1~18のケイ素含有炭化水素基、炭素数1~20のハロゲン含有炭化水素基または炭素数1~20の炭化水素基

40

50

置換シリル基を示す。nは、0～10の整数を示し、nが2以上の場合、 R^4 の少なくとも2つは、結合している炭素原子と一緒に環を形成していてもよい。 R^5 は、各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、ケイ素数1～6を含む炭素数1～18のケイ素含有炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン原子含有炭化水素基、酸素原子を含む炭素数1～20の炭化水素基または炭素数1～20の炭化水素基置換シリル基を示すが、複数の R^5 が炭化水素基等であっても R^4 のように結合している炭素原子と一緒に環を形成することはない。]

【0072】

また、上記に例示した具体的化合物の中であって、成分(a-1)であるメタロセン化合物として、特に好ましいものを以下に示す。

ジメチルシリレン(シクロペンタジエニル)(インデニル)ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン(シクロペンタジエニル)(インデニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン(シクロペンタジエニル)(3-メチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン(シクロペンタジエニル)(3-フェニルインデニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン(シクロペンタジエニル)(4-フェニルインデニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン(シクロペンタジエニル)(ベンゾ[e]インデニル)ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン(シクロペンタジエニル)(3-メチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン(シクロペンタジエニル)(3-t-ブチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン(シクロペンタジエニル)(3-t-ブチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルゲルミレン(シクロペンタジエニル)(インデニル)ジルコニウムジクロリド、シクロブチリデン(シクロペンタジエニル)(3-t-ブチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン(シクロペンタジエニル)(インデニル)ハフニウムジクロリド、ジメチルシリレン(シクロペンタジエニル)(3-メチルインデニル)ハフニウムジクロリド、ジメチルシリレン(シクロペンタジエニル)(3-t-ブチルインデニル)ハフニウムジクロリド、ジメチルシリレン(4-t-ブチルシクロペンタジエニル)(インデニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン(4-t-ブチルシクロペンタジエニル)(インデニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン(4-t-ブチルシクロペンタジエニル)(インデニル)ジルコニウムジメチル等が挙げられる。

【0073】

ii)成分(b)

上記本発明のエチレン系重合体(B)として好適な長鎖分岐構造を生成する架橋(シクロペンタジエニル)(インデニル)配位子等を有する錯体を必須成分とするオレフィン重合用触媒として例示したオレフィン重合用触媒は、上記成分(a-1)以外に、成分(a-1)のメタロセン化合物(成分(a-1)、以下、単にaと記すこともある。)と反応してカチオン性メタロセン化合物を形成する化合物(成分(b)、以下、単にbと記すこともある。)を含む。

【0074】

メタロセン化合物(a)と反応してカチオン性メタロセン化合物を形成する化合物(b)の一つとして、有機アルミニウムオキシ化合物が挙げられる。

上記有機アルミニウムオキシ化合物は、分子中に、Al-O-Al結合を有し、その結合数は通常1～100、好ましくは1～50個の範囲にある。このような有機アルミニウムオキシ化合物は、通常、有機アルミニウム化合物と水とを反応させて得られる生成物である。

なお、上記した有機アルミニウムオキシ化合物のうち、アルキルアルミニウムと水とを反応させて得られるものは、通常、アルミノキサンと呼ばれ、特にメチルアルミノキサン(実質的にメチルアルミノキサン(MAO)からなるものを含む)は、有機アルミニウムオキシ化合物として、好適である。

【0075】

また、メタロセン化合物(a)と反応してカチオン性メタロセン化合物を形成する化合

10

20

30

40

50

物 (b) の他の具体例として、ボラン化合物やボレート化合物が挙げられる。

上記ボラン化合物をより具体的に表すと、トリフェニルボラン、トリ (o - トリル) ボラン、トリ (p - トリル) ボラン、トリ (m - トリル) ボラン、トリ (o - フルオロフェニル) ボラン、トリス (p - フルオロフェニル) ボラン、トリス (m - フルオロフェニル) ボラン、トリス (2 , 5 - ジフルオロフェニル) ボラン、トリス (3 , 5 - ジフルオロフェニル) ボラン、トリス (4 - トリフルオロメチルフェニル) ボラン、トリス (3 , 5 - ジトリフルオロメチルフェニル) ボラン、トリス (2 , 6 - ジトリフルオロメチルフェニル) ボラン、トリス (ペンタフルオロフェニル) ボラン、トリス (パーフルオロナフチル) ボラン、トリス (パーフルオロピフェニル) 、トリス (パーフルオロアントリル) ボラン、トリス (パーフルオロピナフチル) ボランなどが挙げられる。

10

【 0 0 7 6 】

i i i) 成分 (c)

上記本発明のエチレン系重合体 (B) として好適な長鎖分岐構造を生成する架橋 (シクロペンタジエニル) (インデニル) 配位子等を有する錯体を必須成分とするオレフィン重合用触媒として例示したオレフィン重合用触媒は、微粒子担体 (成分 (c) 、以下、単に c と記すこともある。) を含むことが好ましい。

【 0 0 7 7 】

成分 (c) である微粒子担体としては、無機物担体、粒子状ポリマー担体またはこれらの混合物が挙げられる。無機物担体は、金属、金属酸化物、金属塩化物、金属炭酸塩、炭素質物、またはこれらの混合物が使用可能である。

20

無機物担体に用いることができる好適な金属としては、例えば、鉄、アルミニウム、ニッケルなどが挙げられる。

【 0 0 7 8 】

また、金属酸化物としては、周期表 1 ~ 1 4 族の元素の単独酸化物または複合酸化物が挙げられ、例えば、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 CaO 、 B_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 Fe_2O_3 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO} \cdot \text{CaO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CuO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{NiO}$ 、 $\text{SiO}_2 \cdot \text{MgO}$ などの天然または合成の各種単独酸化物または複合酸化物を例示することができる。

ここで、上記の式は、分子式ではなく、組成のみを表すものであって、本発明において用いられる複合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。

30

また、本発明において用いる金属酸化物は、少量の水分を吸収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。

【 0 0 7 9 】

金属塩化物としては、例えば、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。

炭素質物としては、例えば、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ることができるが、特に金属酸化物、シリカ、アルミナなどの使用が好ましい。

40

【 0 0 8 0 】

前述の通り、上記成分 (a - 2) とともに上記成分 (b) として、前記の有機アルミニウムオキシ化合物等が使用されるが、本ケースにおいても該ボラン化合物やボレート化合物を有機アルミニウムオキシ化合物と併用することが、本発明におけるエチレン系重合体 (B) に望まれる長鎖分岐構造の特性をより高めるには好ましく、同様に、成分 (a - 2) と成分 (b) 以外に、成分 (c) を含むこともまた好ましい。

【 0 0 8 1 】

本発明において、エチレンの重合または共重合を行うに際しては、先述のエチレン・オレフィン共重合体 (A) の製法の項の重合方法、エチレン原料、重合媒体、重合温度

50

等、重合プロセス等、スカベンジャーに関する説明が全て参照される。ただし、エチレン系重合体（B）に望むべく諸特性および使用するオレフィン重合用触媒特性を考慮して、これら諸条件設定を最適とする必要があることは言うまでもない。

例えば、より低MFR、低密度のエチレン系重合体（B）を所望する際には、連鎖移動剤濃度を低めに設定したり、 α -オレフィン濃度を高めに設定したり、製造工程における重合体の固着・閉塞等のトラブルを防止すべく、各種運転温度を該重合体の融解温度等に見合った低温側に設定したり、スラリー重合においては該重合体の溶解が生じにくいプロパン、ブタン等の低分子量炭化水素溶媒を選択したり、溶媒を使用しない気相重合を選択したり、重合体を溶解状態で取り扱う溶液重合を選択する。また、顕著な長鎖分岐特性を付与せしめたい場合は、水素以外の連鎖移動反応が促進されるように、低モノマー濃度条件、高ポリマー濃度条件、低スカベンジャー濃度条件、高温重合条件、長時間重合条件等を積極的に選択することが好ましい。

具体的には、より低MFR（すなわち分子量の高い）のエチレン系重合体（B）を所望する際には、反応中の水素濃度を減らすことにより、より低密度のエチレン系重合体（B）を所望する際には、モノマー含有量を増やす等の条件を採用することができる。

【0082】

3. 構成成分の配合割合

次に、樹脂成分の配合割合について説明する。

エチレン・ α -オレフィン共重合体（A）/エチレン系重合体（B）の重量比は、（A）と（B）の合計を100重量%とした場合、（41～99重量%）/（1～59重量%）、好ましくは（51～99重量%）/（1～49重量%）、より好ましくは（61～99重量%）/（1～39重量%）である。エチレン・ α -オレフィン共重合体（A）が多すぎると、インフレーション製膜時にバブルの安定性が低下し、少なすぎると耐衝撃性が低下する。また、オレフィン系重合体（B）が多すぎると耐衝撃性が低下し、少なすぎるとインフレーション製膜時のバブル安定性が低下すると共にシール強度が低下する。

【0083】

II. ポリエチレン樹脂組成物

1. MFR

上記成分（A）、（B）からなる、本発明のポリエチレン樹脂組成物のMFRは、0.01～20g/10分の範囲であることが必要であり、好ましくは0.05～10g/10分であり、より好ましくは0.10～2g/10分である。

MFRが0.01g/10分より低いと、流動性が悪く、押出機のモーター負荷が高くなりすぎ、一方、MFRが20g/10分より大きくなると、バブルが安定せず、成形し難くなると共に、フィルムの強度が低くなる。

なお、ポリエチレン樹脂組成物のMFRは、JIS K 7210に準拠し、190、21.18N（2.16kg）荷重の条件で測定される値であるが、おおよそのMFRは成分（A）、（B）のそれぞれのMFRと割合から、加算則に従って算出することが出来る。

【0084】

2. 密度

上記成分（A）、（B）からなる、本発明のポリエチレン樹脂組成物の密度は、0.910～0.950g/cm³の範囲であることが必要であり、好ましくは0.920～0.945g/cm³であり、より好ましくは0.925～0.940g/cm³である。

ポリエチレン樹脂組成物の密度が0.910g/cm³より低いと、フィルムの剛性が低くなり、自動製袋機適性が悪化する。また、ポリエチレン樹脂組成物の密度が0.950g/cm³より高いと、フィルムの強度が低下する。

なお、ポリエチレン樹脂組成物の密度は、JIS K 7112に準拠し、成分（A）、（B）からなる樹脂組成物を熱プレスして、2mm厚のプレスシートを作成し、該シートを1000ml容量のビーカーに入れ蒸留水を満たし、時計皿で蓋をしてマントルヒーターで加熱した。蒸留水が沸騰してから60分間煮沸後、ビーカーを木製台の上に置き放

10

20

30

40

50

冷した。この時60分間煮沸後の沸騰蒸留水は500mlとし室温になるまでの時間は60分以上にならないように調整した。また、試験シートは、ピーカー及び水面に接しないように水中のほぼ中央部に浸漬した。シートを23℃、湿度50%の条件で、16時間以上24時間以内でアニーリングを行った後、縦横2mmになるように打ち抜き、試験温度23℃で測定した。おおよその密度は、成分(A)、(B)のそれぞれの密度と割合から、加算則に従って算出することが出来る。

【0085】

3. 成分(A)、(B)のMFRの関係

上記成分(A)と(B)からなる、本発明のポリエチレン樹脂組成物を作成するにあたっては、上記成分(A)と(B)のMFRの関係として、 $MFR_A > MFR_B$ 、または $10 > MFR_A / MFR_B > 1.0$ であることが好ましく、より好ましくは $8.0 > MFR_A / MFR_B > 1.0$ であり、より好ましくは $7.0 > MFR_A / MFR_B > 1.0$ である。

10

上記成分(A)と(B)のMFRの関係が $MFR_A > MFR_B$ であると、上記成分(B)の添加によりバブルがより安定する。また、 $10 > MFR_A / MFR_B > 1.0$ であることにより、上記成分(B)の添加によるインフレーション成形時にバブルが安定し、加工特性が向上する。

【0086】

4. 成分(A)、(B)の密度の関係

上記成分(A)と(B)からなる、本発明のポリエチレン樹脂組成物を作成するにあたっては、上記成分(A)と(B)の密度の関係として、 $密度_A > 密度_B$ 、または $1.06 > 密度_A / 密度_B > 1.00$ であることが好ましく、より好ましくは $1.02 > 密度_A / 密度_B > 1.00$ である。

20

上記成分(A)と(B)の密度の関係が $密度_A > 密度_B$ であると、上記成分(B)の添加により、ポリエチレン樹脂組成物の密度が低くなり、フィルムの剛性が上がり、耐衝撃性が向上する。また、 $密度_A / 密度_B$ が1.06以下であると、上記成分(B)の添加により、ポリエチレン樹脂組成物の密度が適度に低くなり、フィルムの剛性が上がり、自動製袋機適性が改善される。

【0087】

5. 成分(A)、(B)の[Mw/Mn]の関係

上記成分(A)と(B)からなる、本発明のポリエチレン樹脂組成物を作成するにあたっては、上記成分(A)と(B)の[Mw/Mn]の関係として、 $[Mw/Mn]_A < [Mw/Mn]_B$ であることが好ましい。

30

上記成分(A)、(B)の[Mw/Mn]の関係が $[Mw/Mn]_A < [Mw/Mn]_B$ であると、上記成分(B)の添加によるインフレーション成形時のバブルが安定し、加工特性が向上する。

【0088】

6. 成分(A)、(B)の歪硬化度[$\max(2.0)$]の関係

上記成分(A)と(B)からなる、本発明のポリエチレン樹脂組成物を作成するにあたっては、上記成分(A)と(B)の伸長歪速度を2.0(単位1/秒)として測定された歪硬化度[$\max(2.0)$]の関係として、 $20.0 > [\max(2.0)]_B / [\max(2.0)]_A > 1.0$ であることが好ましく、より好ましくは $10.0 > [\max(2.0)]_B / [\max(2.0)]_A > 1.0$ 、より好ましくは $5.0 > [\max(2.0)]_B / [\max(2.0)]_A > 1.0$ 、更に好ましくは $3.0 > [\max(2.0)]_B / [\max(2.0)]_A > 1.0$ である。

40

$[\max(2.0)]_B / [\max(2.0)]_A$ が上記範囲であることにより、上記成分(B)の添加によるインフレーション成形時のバブルが安定し、成形加工特性が改善され、また、ポリエチレン系樹脂組成物や該成形体の衝撃強度がより向上し、透明性が改善される。

【0089】

50

7. その他の配合物等

本発明においては、本発明の特徴を損なわない範囲において、必要に応じ、帯電防止剤、酸化防止剤、ブロッキング防止剤、核剤、滑剤、防曇剤、有機あるいは無機顔料、紫外線防止剤、分散剤などの公知の添加剤を、添加することが出来る。

【0090】

本発明のポリエチレン樹脂組成物は、上記のエチレン・ α -共重合体(A)、エチレン系重合体(B)、必要に応じて、添加又は配合される各種の添加剤及び樹脂成分を、ヘンシェルミキサー、スーパーミキサー、タンブラー型ミキサー等を用いて混合した後、一軸あるいは二軸押出機、ニーダー等で加熱混練し、ペレット化してもよい。

【0091】

III. ポリエチレン樹脂組成物の用途

本発明のポリエチレン樹脂組成物は、フィルム厚みが60 μ m以上のフィルム形成用のポリエチレン系樹脂組成物であり、通常のエチレン系重合体に対し、溶融物性が特に改良され、優れた成形性を有すると共に、成形したポリエチレンフィルムは、耐衝撃性に特に優れ、腰が強く、かつシール強度に優れているため、自動製袋機適性に優れ、特に大量生産に適し、紙袋の内袋やゴミ袋など寸法規格の定まった規格袋や大量の肥料や穀類などの重量物を包装しても破れない重量物包装袋などの材料として使用される。

【0092】

<フィルム成形方法>

本発明のフィルムは、インフレーション成形により成形されるが、インフレーション成形機の仕様や成形条件には、特に限定されず、従来から公知の方法や条件をとることができる。例えば、押出機の口径は、直径10~600mm、好ましくは20~300mm、さらに好ましくは25~200mmであり、口径Dとホッパー下からシリンダー先端までの長さLの比L/Dが8~45、好ましくは12~36である。

ダイは、インフレーション成形に一般に用いられている形状のものであり、例えば、スパイダー型、スパイラル型、スタッキング型等の流路形状を持ち、口径は1~5000mm、好ましくは5~3000mm、さらに好ましくは10~1800mmである。

パブルの冷却は、一般に用いられるエアリングを使用し、その冷却気体は公知のものを用いることが出来、さらに、その温度をチラー等により冷却したり、ヒーター等で加熱したりすることが出来る。また、パブルの冷却は、外部のエアリングから冷却風を当てたり、内部に冷却気体を循環させたりする公知の方法を用いることが出来る。エアリングもその形状や数に限定されず、シングルスリットやデュアルスリット、チャンバーのついたもの等公知のものを1つまたは複数設けることが出来る。

【0093】

成形条件としては、ダイから押し出された樹脂は、温度が140~270 $^{\circ}$ C、好ましくは180~250 $^{\circ}$ Cの範囲にあり、吐出量とダイ形状により決定される平均吐出速度は、1mm/min~10m/min、好ましくは5mm/min~5m/min、さらに好ましくは10mm/min~1m/minである。ダイを出たパブルは、内部の気体により膨張させられ、そのパブルの直径とダイ口径の比であらわされるブロー比が1.0~4.5、好ましくは1.5~3.5の範囲にあり、引き取り速度とダイから押し出された時の平均流速の比で表されるTURが2.0~200、好ましくは10~100の範囲にあるような成形条件により成形することができる。このパブルは、冷却固化され、ダイの出口からパブルが固化するまでのフロストライン高さは、製膜速度やフィルム厚みにより変化するが、5~1800mm、好ましくは10~1200mm、さらに好ましくは20~800mmの範囲にある。また、本発明のフィルム厚みは60 μ m以上であり、実用的には60~200 μ m程度である。

【実施例】

【0094】

以下において、本発明をより具体的にかつ明確に説明するために、本発明を実施例及び比較例との対照において説明し、本発明の構成の要件の合理性と有意性を実証する。

なお、各実施例及び比較例で用いた物性測定法、原材料は以下の通りである。

【0095】

1. 物性測定法

(1) メルトフローレイト (MFR)

MFRはJIS K 7210に準拠して測定した。

(2) 密度

試験温度23 で、JIS K 7112に準拠して測定した。

(3) 歪み硬化度 ()

以下の装置を用いて、前記本明細書記載の方法で測定した。

- ・装置：Rheometrics社製 Ares
- ・治具：ティーエーインストルメント社製 Extentional Viscosity Fixture
- ・測定温度：170
- ・歪み速度：2 / 秒
- ・試験片の作成：プレス成形して18mm×10mm、厚さ0.7mm、のシートを作成する。

10

(4) 分岐指数 (g_c')

以下の装置を用いて、前記本明細書記載の方法で測定した。

示差屈折計 (RI) および粘度検出器 (Viscometer) を装備したGPC装置として、Waters社のAlliance GPCV2000を用いた。また、光散乱検出器として、多角度レーザー光散乱検出器 (MALLS) Wyatt Technology社のDAWN-Eを用いた。検出器は、MALLS、RI、Viscometerの順で接続した。移動相溶媒は、1, 2, 4-trichlorobenzene (酸化防止剤Irganox 1076を0.5mg/mLの濃度で添加) である。流量は1mL/分である。カラムは、東ソー社 GMHHR-H(S) HTを2本連結して用いた。

20

(5) 重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n)

以下の装置を用いて、前記本明細書記載の方法で測定した。

- 装置：ウォーターズ社製GPC
- 150C型検出器：MIRAN 1A赤外分光光度計 (測定波長、3.42 μ m)
- カラム：昭和電工社製AD806M/S 3本
- また、カラムの較正は、東ソー製単分散ポリスチレン (A500、A2500、F1、F2、F4、F10、F20、F40、F288の各0.5mg/mL溶液) を用いた。

30

(6) W_c 値

分岐指数 (g_c') と同様の装置を用いて、前記本明細書記載の方法で測定した。

(7) 溶融張力

東洋精機製作所製キャピログラフを用い、炉内で190 で加熱安定された樹脂を内径2.095mm、長さ8mmのオリフィスから1cm/minのピストン速度で押し出し、押し出された溶融樹脂を4m/minの速度で引っ張り、その時に生じた抵抗力を測定し、溶融張力値とした。

40

【0096】

2. フィルムの評価方法

(1) ヒートシール強度

インフレーション成形フィルムを2枚重ね、温度：200 の条件で、ヒートシールを行い、15mm幅の180度剥離強度を測定した。

(2) ダート落下衝撃強度

JIS K 7124 1 A法に準拠して測定した。

(3) 引張弾性率

JIS K 7127に準拠してMD方向を測定した。

【0097】

3. 原材料

50

(1) チーグラール・ナッタ系線状低密度ポリエチレン(A-1)

ZN-LLDPE-1: エチレン・ α -オレフィン共重合体、MFR = 0.4 g / 10分、密度 = 0.919 g / cm³ のエチレン・ブテン-1共重合体

ZN-LLDPE-2: エチレン・ α -オレフィン共重合体、MFR = 0.5 g / 10分、密度 = 0.922 g / cm³ のエチレン・ヘキセン-1共重合体

(2) 高圧ラジカル法低密度ポリエチレン(D)

LDPE-1: 日本ポリエチレン(株)製、商品名ノバテックLD、MFR = 0.3 g / 10分、密度 = 0.926 g / cm³

LDPE-2: 日本ポリエチレン(株)製、商品名ノバテックLD、MFR = 0.3 g / 10分、密度 = 0.922 g / cm³

LDPE-3: 日本ポリエチレン(株)製、商品名ノバテックLD、MFR = 0.3 g / 10分、密度 = 0.923 g / cm³

(3) メタロセン系線状低密度ポリエチレン(A-2)

ME-LLDPE-1: エチレン・ α -オレフィン共重合体、MFR = 1.5 g / 10分、密度 = 0.921 g / cm³ のエチレン・ヘキセン-1共重合体

(4) 長鎖分岐を有する低密度ポリエチレン(B): その他詳細物性は表1に示す。

LCB-1: 下記4.に記した製法により得られたエチレン・ヘキセン系共重合体、MFR = 0.2 g / 10分、密度 = 0.917 g / cm³

LCB-2: 住友化学(株)製、商品名EPPE、MFR = 0.3 g / 10分、密度 = 0.922 g / cm³

以上、上述原材料の樹脂物性を表1に示すが、LCB-1は、本発明のエチレン系共重合体(B)の各種要件を満たす重合体であり、LCB-2は、(B)の要件を満たさない重合体である。

【0098】

4. 長鎖分岐を有する低密度ポリエチレン(LCB-1)の製造

[メタロセン触媒の調整]

窒素雰囲気化、200ml二口フラスコに600 で5時間焼成したシリカ5グラムを入れ、150 のオイルバスで加熱しながら真空ポンプで1時間減圧乾燥した。別途用意した100ml二口フラスコに窒素雰囲気下で、ジメチルシリレン(シクロペンタジニール)[4-(4-トリメチルシリルフェニル)インデニル]ジルコニウムジクロリド68.7ミリグラムを入れ、脱水トルエン13.4mlで融解した後、更に室温でアルベマール社製の200%メチルアルミノキサン/トルエン溶液8.6mlを加え30分間攪拌した。真空乾燥済みシリカの入った200ml二口フラスコを40 のオイルバスで加熱および攪拌しながら上記錯体とメチルアルミノキサンの反応物のトルエン溶液を全量加えた。40 で1時間攪拌した後、40 に加熱したままトルエン溶媒を減圧留去することで固体触媒を得た。

[LCB-1の製造]

上記固体触媒を使用して、温度75、ヘキセン/エチレンモル比0.004、水素/エチレンモル比 5.5×10^{-3} 、窒素濃度を20mol%、全圧を0.8MPaに準備された気相連続重合装置(内容積100L、流動床直径10cm、流動床種ポリマ-(分散剤)1.8kg)に該固体触媒を0.57g/時間の速さで間欠的に供給しながらガス組成と温度を一定にして重合を行った。また、系内の清浄性を保つためトリエチルアルミニウム(TEA)のヘキサン希釈溶液0.03mol/Lを12ml/hrでガス循環ラインに供給した。その結果、生成ポリエチレンの平均生成速度は288g/時間となった。累積5kg以上のポリエチレンを生成した後得られたエチレン系重合体のMFRと密度は各々0.2g/10分、0.917g/cm³であった。

【0099】

5. 実施例及び比較例

(実施例1、比較例1、比較例2)

樹脂組成物のベース樹脂となるエチレン・ α -オレフィン共重合体(A)として、チー

グラマー系線状低密度ポリエチレンであるZN-LLDPE-1を用いて、それに各々表2に示す重量部で、本発明の特定の長鎖分岐構造を有するエチレン系共重合体(B)であるLCB-1をブレンドした例(実施例1)、高圧ラジカル法低密度ポリエチレンであるLDPE-1をブレンドした例(比較例1)、本発明の共重合体(B)には相当しない、市販されている公知の長鎖分岐を有するエチレン系共重合体(B)として、LCB-2をブレンドした例(比較例2)を示す。

なお、樹脂組成物として評価するためには、樹脂組成物としての溶融張力と密度が一定の条件下で行うことが肝心であるため、樹脂組成物としての溶融張力と密度が略一定になるように各樹脂のブレンド量を調整して行った。ブレンド樹脂を攪拌、混合した後、得られた樹脂組成物を口径50mm 単軸押出機にダイ口径75mm、リップ幅3mmのダイを取り付け、押出機、及びダイの設定温度を220に設定した条件で、ブロー比1.5、引き取り速度10m/minでインフレーション成形を行い、各フィルム厚さのフィルムを得た。得られたフィルムの物性を表2に示す。

【0100】

(実施例2、比較例3、比較例4)

エチレン・ α -オレフィン共重合体(A)としてチーグラマー系線状低密度ポリエチレンであるZN-LLDPE-2を用い、エチレン系共重合体(B)として、各々LCB-1を用いた例(実施例2)、高圧ラジカル法低密度ポリエチレンであるLDPE-2をブレンドした例(比較例3)、本発明の共重合体(B)には相当しない、市販の長鎖分岐を有するエチレン系共重合体(B)としてLCB-2をブレンドした例(比較例4)を示す。各々のブレンド比は表2に示す。なお、樹脂組成物として評価するためには、樹脂組成物としての溶融張力と密度が一定の条件下で行うことが肝心であるため、樹脂組成物としての溶融張力と密度が略一定になるように各樹脂のブレンド量を調整して行った。実施例1と同様に混合・フィルム成形を行い、フィルムを得た。得られたフィルムの物性を表2に示す。

更に、実施例2と比較例3、比較例4と、それらに用いたベース樹脂であるZN-LLDPE-2の、溶融張力とダートドロップインパクトの関係を示したグラフを図4として、シール強度とダートドロップインパクトの関係を示したグラフを図5として、示す。

【0101】

(実施例3、比較例5、比較例6)

エチレン・ α -オレフィン共重合体(A)として、メタロセン系線状低密度ポリエチレンであるLLDPE-1を用い、エチレン系共重合体(B)として、LCB-1を用いた例(実施例3)、高圧ラジカル法低密度ポリエチレンであるLDPE-3をブレンドした例(比較例5)、本発明の共重合体(B)には相当しない、市販の長鎖分岐を有するエチレン系共重合体(B)としてLCB-2をブレンドした例(比較例6)を示す。各々のブレンド比は表2に示す。なお、樹脂組成物として評価するためには、樹脂組成物としての溶融張力と密度が一定の条件下で行うことが肝心であるため、樹脂組成物としての溶融張力と密度が略一定になるように各樹脂のブレンド量を調整して行った。以外は実施例1と同様に混合・フィルム成形を行い、フィルムを得た。得られたフィルムの物性を表2に示す。

【0102】

10

20

30

40

【表 1】

	結果							
	MFR (g/10分)	密度 (g/cm ³)	λ max (2.0)	λ max (0.1)	λ max(2.0)/ λ max(0.1)	Mw/Mn	g_c 値	Wc ₀ 値 (Mw ≥ 10 ⁶)
(1) チーグラ- ナッタ系線状低密度ポリエチレン								
ZN-LLDPE-1	0.4	0.919	1.0	1.0	1.0	4.1	-	-
ZN-LLDPE-2	0.5	0.922	1.0	1.0	1.0	4.8	-	-
(2) 高圧ラジカル法低密度ポリエチレン								
LDPE-1	0.3	0.926	4.8	3.2	1.5	4.7	-	-
LDPE-2	0.3	0.922	4.8	3.2	1.5	5.6	-	-
LDPE-3	0.3	0.923	4.8	3.2	1.5	5.2	-	-
(3) メタロセン系線状低密度ポリエチレン								
ME-LLDPE-1	1.5	0.921	1.0	1.0	1.0	3.0	-	-
(4) 長鎖分岐を有する低密度ポリエチレン								
LCB-1	0.2	0.917	1.4	1.0	1.4	5.6	0.61	0.72
LCB-2	0.3	0.922	3.5	3.6	1.0	7.2	0.48	0.91

【 0 1 0 3 】

10

20

30

40

【 表 2 】

樹脂組成		実施例1	比較例1	実施例2	比較例2	実施例3	比較例3	実施例4	比較例4	実施例5	比較例5	比較例6
(1)チーグラマー・ナッタ系線状低密度ポリエチレン	wt%	80	85	80	80	-	-	-	-	-	-	-
		-	-	-	-	80	92	80	80	-	-	-
(2)高圧ラジカル法低密度ポリエチレン	wt%	-	15	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		-	-	-	-	-	8	-	-	-	-	-
		-	-	-	-	-	-	-	-	20	-	-
(3)タロセン系線状低密度ポリエチレン	wt%	-	-	-	-	-	-	75	-	80	75	-
		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	25
(4)長鎖分岐を有する低密度ポリエチレン	wt%	20	-	-	-	20	-	-	-	-	-	-
		-	-	-	20	-	-	-	20	-	-	25
		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
樹脂物性	MFR	0.36	0.38	0.38	0.43	0.43	0.48	0.45	0.45	1.0	1.1	1.0
	密度	0.919	0.919	0.919	0.922	0.922	0.922	0.922	0.922	0.921	0.921	0.921
	溶融張力	8	10	8	8	8	8	8	8	7	7	7
フィルム物性	フィルム厚み	150	150	150	130	130	130	130	130	130	130	130
	ヒートシール強度	35.0	42.0	35.0	34.7	35.2	35.2	35.6	35.6	40.9	40.9	40.9
	ダート落下衝撃強度	673	598	623	884	828	828	764	764	1296	1126	1189
	引張弾性率	220	220	220	270	280	280	180	180	230	230	230

【 0 1 0 4 】

5. 評価

以下、本願実施例と比較例の説明を表1、2に示すデータをもとに説明する。

10

20

30

40

50

更に、実施例 2 と比較例 3、比較例 4 と、それらに用いたベース樹脂である ZN-LLDPE-2 の、熔融張力とダートドロップインパクトの関係を示したグラフを図 4 として、シール強度とダートドロップインパクトの関係を示したグラフを図 5 として示す。

この図 4 及び図 5 に示すグラフから明らかなように、ベース樹脂に対して、高圧ラジカル法低密度ポリエチレンをブレンドした比較例 3 (グラフ中 印)、市販の長鎖分岐を有するエチレン系重合体をブレンドした比較例 4 (グラフ中) は、いずれも、熔融張力の向上やシール強度が向上するものの、ダートドロップインパクトが著しく低下してしまうのに対し、本発明の特定のエチレン系重合体 (B) をブレンドした実施例 2 (グラフ中) では、そのダートドロップインパクトの低下率が極めて小さい。

比較例 1 及び 3、5 はチーグラール・ナッタ系線状低密度ポリエチレン又はメタロセン系線状低密度ポリエチレンに対し、高圧ラジカル法低密度ポリエチレンを添加した系であり、ダート落下衝撃強度が実施例よりも大きく劣り、強度が好ましくない。

比較例 2 及び 4、6 はチーグラール・ナッタ系線状低密度ポリエチレンまたはメタロセン系線状低密度ポリエチレンに対し、本願のエチレン系共重合体 (B) の要件を満たさない長鎖分岐を有するエチレン系共重合体である LCB-2 を添加した系であり、ダート落下衝撃強度が実施例よりも大きく劣り、強度が好ましくない。

これらの比較例に比べて、本発明による樹脂組成物は実施例に示す通り、熔融張力、ヒートシール強度、引張弾性率が比較例とほぼ同等でありながら、ダート落下衝撃強度が優れていることが確認された。

【産業上の利用可能性】

【0105】

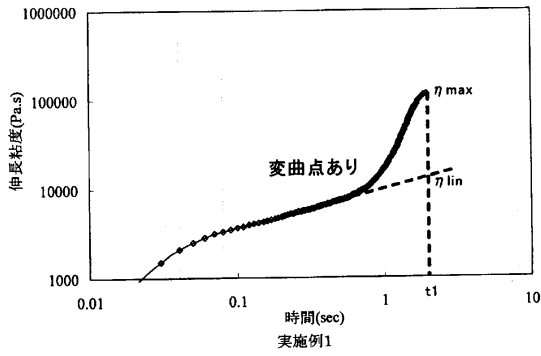
本発明の樹脂組成物で成形されたポリエチレンフィルムは、米袋や肥料袋等の重量物を収容する重包装袋の品質として必要なシール強度、フィルムの腰を保ちつつ、衝撃強度が改善されており、薄肉化された成形製品を経済的に有利に提供することが可能である。

したがって、このような望ましい特性を有する成形製品を経済的に有利に提供することができる本発明のポリエチレン系樹脂組成物の工業的価値は極めて大きい。

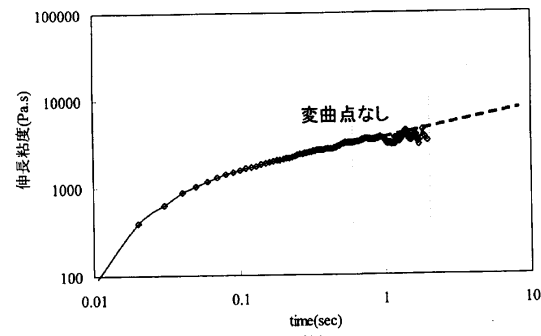
10

20

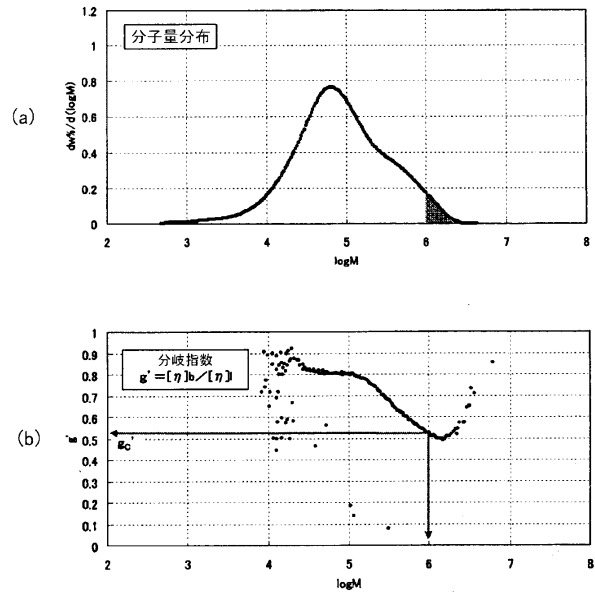
【 図 1 】



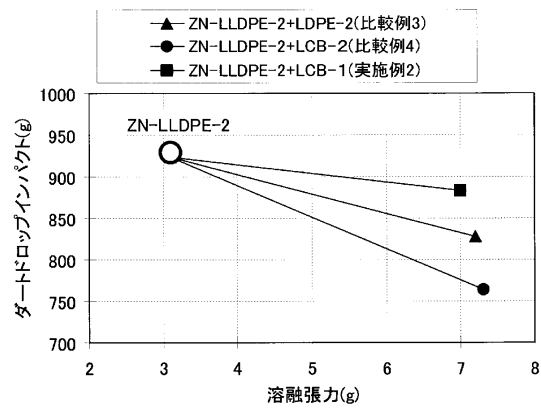
【 図 2 】



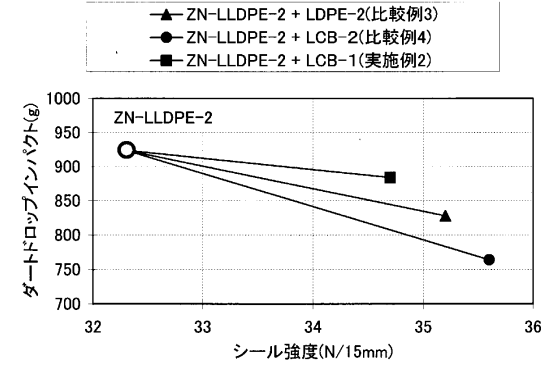
【 図 3 】



【 図 4 】



【 図 5 】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開2012-214781(JP,A)
特開平09-095571(JP,A)
特開平09-095572(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L 1/00 - 101/16
C08K 3/00 - 13/08
CAplus/REGISTRY(STN)