

(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2010-168459

(P2010-168459A)

(43) 公開日 平成22年8月5日(2010.8.5)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C08L 23/08</b> (2006.01)	C08L 23/08	4F207
<b>C08L 25/06</b> (2006.01)	C08L 25/06	4J002
<b>B29C 47/14</b> (2006.01)	B29C 47/14	
<b>B29K 23/00</b> (2006.01)	B29K 23:00	
<b>B29K 25/00</b> (2006.01)	B29K 25:00	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 26 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2009-11805 (P2009-11805)  
 (22) 出願日 平成21年1月22日 (2009.1.22)

(71) 出願人 000002093  
 住友化学株式会社  
 東京都中央区新川二丁目27番1号  
 (74) 代理人 100113000  
 弁理士 中山 亨  
 (74) 代理人 100151909  
 弁理士 坂元 徹  
 (72) 発明者 榎谷 泰士  
 千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学株  
 式会社内  
 (72) 発明者 森川 誠  
 千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学株  
 式会社内  
 Fターム(参考) 4F207 AA04A AA13 AC01 KA01 KA17  
 4J002 BB051 BC032 GG02

(54) 【発明の名称】 フィルム及びフィルムの製造方法

(57) 【要約】

【課題】耐ブロッキング性に優れるフィルムおよびその製造方法を提供する。

【解決手段】エチレンに基づく単量体単位と炭素原子数3～20の - オレフィンに基づく単量体単位とを有するエチレン - - オレフィン共重合体と、ポリスチレンとを含有し、前記エチレン - - オレフィン共重合体と前記ポリスチレンの合計量を100重量%として、ポリスチレンを5重量%以下含有する樹脂組成物。エチレン - - オレフィン共重合体ペレットと、ポリスチレンペレットとをペレットブレンドした混合物を、押出機にて混練し、該押出機に装着したTダイより押出して前記フィルムを製造する方法。

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

エチレンに基づく単量体単位と炭素原子数 3 ~ 20 の  $\alpha$ -オレフィンに基づく単量体単位とを有するエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体と、ポリスチレンとを含有し、前記エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体と前記ポリスチレンの合計量を 100 重量%として、ポリスチレンを 5 重量%以下含有する樹脂組成物からなるフィルム。

## 【請求項 2】

添加剤を含まない請求項 1 に記載のフィルム。

## 【請求項 3】

前記エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体が、下記要件 (a1) 及び (a2) を充足するエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体である請求項 1 または 2 に記載のフィルム。

(a1) : 流動の活性化エネルギー (Ea) が 35 kJ/mol 以上

(a2) : 分子量分布 (Mw/Mn) が 5 ~ 25

## 【請求項 4】

エチレンに基づく単量体単位と炭素原子数 3 ~ 20 の  $\alpha$ -オレフィンに基づく単量体単位とを有するエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体ペレットと、ポリスチレンペレットとを、前記エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体ペレットと前記ポリスチレンペレットの合計量を 100 重量%として、ポリスチレンペレットを 5 重量%以下含有するようにペレットブレンドした混合物を、押出機にて混練し、該押出機に装着した T ダイより押出して請求項 1 に記載のフィルムを製造する方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、フィルム及びフィルムの製造方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

エチレン系重合体は、汎用樹脂として多くの分野に用いられており、例えば、フィルムやシートなどの押出成形品に用いられている。エチレン系重合体の押出成形品は、食品用包装材料や医療用包装材料として使用されることも多く、特にそのような用途では、低臭気性や低味覚性といった高品質性が強く要求されるようになってきている。低臭気性や低味覚性のフィルムを得るためには、エチレン系重合体を加工する際に通常使用する酸化防止剤などの添加剤を添加することなく加工することが望ましい。特許文献 1 には、エチレンから誘導される構成単位と炭素数 3 ~ 20 の  $\alpha$ -オレフィンから誘導される構成単位を有し、流動の活性化エネルギーが 50 kJ/mol 以上であるエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体を含むインフレーションフィルムの製造法であって、ダイギャップにおける溶融温度が 170 以下である条件で、前記エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体を成形するインフレーションフィルムの製造法が記載されており、これにより添加剤を用いることなく低臭気性や低味覚性に優れたフィルムが得られることが記載されている。

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0003】

【特許文献 1】特開 2005 - 103756 公報

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0004】

しかしながら上記の方法では、ダイギャップにおけるエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体の温度が 170 以下となるようにインフレーション成形する必要があるため、生産性に劣ることがあった。また、特許文献 1 に記載されているような、流動の活性化エネルギーが 50 kJ/mol 以上であるエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体を、生産性に優れた T ダイ押出法にて 170 を超える温度で製膜した場合には、得られるフィルムの耐ブロッ

10

20

30

40

50

キング性が不十分であることがあった。

【課題を解決するための手段】

【0005】

かかる状況のもと、本発明が解決しようとする課題は、170 を超える温度でTダイ法にて製膜した場合においても、耐ブロッキング性に優れるフィルムおよびその製造方法を提供することである。

【0006】

すなわち、本発明の第一は、エチレンに基づく単量体単位と炭素原子数3～20の - オレフィンに基づく単量体単位とを有するエチレン - - オレフィン共重合体と、ポリスチレンとを含有し、前記エチレン - - オレフィン共重合体と前記ポリスチレンの合計量を100重量%として、ポリスチレンを5重量%以下含有する樹脂組成物からなるフィルムである。

10

【0007】

本発明の第二は、エチレンに基づく単量体単位と炭素原子数3～20の - オレフィンに基づく単量体単位とを有するエチレン - - オレフィン共重合体ペレットと、ポリスチレンペレットとを、前記エチレン - - オレフィン共重合体ペレットと前記ポリスチレンペレットの合計量を100重量%として、ポリスチレンペレットを5重量%以下含有するようにペレットブレンドした混合物を、押出機にて混練し、該押出機に装着したTダイより押出して前記フィルムを製造する方法である。

20

【発明の効果】

【0008】

本発明により、170 を超える温度でTダイ法にて製膜した場合においても、耐ブロッキング性に優れるフィルムおよびその製造方法を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0009】

本発明は、エチレンに基づく単量体単位と炭素原子数3～20の - オレフィンに基づく単量体単位とを有するエチレン - - オレフィン共重合体と、ポリスチレンとを含有し、前記エチレン - - オレフィン共重合体と前記ポリスチレンの合計量を100重量%として、ポリスチレンを5重量%以下含有する樹脂組成物からなるフィルムである。

【0010】

本発明におけるエチレン - - オレフィン共重合体とは、エチレンに基づく単量体単位と炭素原子数3～20の - オレフィンに基づく単量体単位とを含むエチレン - - オレフィン共重合体である。該 - オレフィンとしては、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ドデセン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン等があげられ、これらは単独で用いられていてもよく、2種以上を併用されていてもよい。 - オレフィンとしては、好ましくは1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテンであり、より好ましくは1-ヘキセン、1-オクテンが挙げられる。

30

【0011】

エチレン - - オレフィン共重合体中のエチレンに基づく単量体単位の含有量は、エチレン - - オレフィン共重合体の全重量(100重量%)に対して、通常50～99.5重量%である。また - オレフィンに基づく単量体単位の含有量は、エチレン - - オレフィン共重合体の全重量(100重量%)に対して、通常0.5～50重量%である。

40

【0012】

エチレン - - オレフィン共重合体は、前記のエチレンに基づく単量体単位および炭素原子数3～20の - オレフィンに基づく単量体単位に加え、本発明の効果を損なわない範囲において、他の単量体に基づく単量体単位を有していてもよい。他の単量体としては、例えば、共役ジエン(例えばブタジエンやイソプレン)、非共役ジエン(例えば1,4-ペンタジエン)、アクリル酸、アクリル酸エステル(例えばアクリル酸メチルやアクリル酸エチル)、メタクリル酸、メタクリル酸エステル(例えばメタクリル酸メチルやメタ

50

クリル酸エチル)、酢酸ビニル等が挙げられる。

【0013】

エチレン - オレフィン共重合体として、好ましくは、エチレンに基づく単量体単位および炭素原子数4～20の - オレフィンに基づく単量体単位を有する共重合体であり、より好ましくは、エチレンに基づく単量体単位および炭素原子数5～20の - オレフィンに基づく単量体単位を有する共重合体であり、さらに好ましくは、エチレンに基づく単量体単位および炭素原子数6～20の - オレフィンに基づく単量体単位を有する共重合体である。

【0014】

エチレン - オレフィン共重合体としては、例えば、エチレン - 1 - ヘキセン共重合体、エチレン - 4 - メチル - 1 - ペンテン共重合体、エチレン - 1 - オクテン共重合体、エチレン - 1 - ブテン - 1 - ヘキセン共重合体、エチレン - 1 - ブテン - 4 - メチル - 1 - ペンテン共重合体、エチレン - 1 - ブテン - 1 - オクテン共重合体等があげられ、好ましくはエチレン - 1 - ヘキセン共重合体、エチレン - 4 - メチル - 1 - ペンテン共重合体、エチレン - 1 - ブテン - 1 - ヘキセン共重合体、エチレン - 1 - ブテン - 4 - メチル - 1 - ペンテン共重合体、エチレン - 1 - オクテン共重合体、エチレン - 1 - ヘキセン - 1 - オクテン共重合体、エチレン - 1 - ブテン - 1 - オクテン共重合体であり、より好ましくはエチレン - 1 - ヘキセン共重合体、エチレン - 1 - オクテン共重合体、エチレン - 1 - ブテン - 1 - ヘキセン共重合体、エチレン - 1 - ブテン - 1 - オクテン共重合体が挙げられる。

【0015】

エチレン - オレフィン共重合体のメルトフローレート(MFR; 単位はg/10分である。)は、通常0.01～100g/10分である。該メルトフローレートは、Tダイによる押出成形時のドロウダウン性の観点から、好ましくは0.1g/10分以上であり、フィルムの強度の観点から、より好ましくは10g/10分以下である。メルトフローレートは、JIS K7210-1995に規定された方法において、温度190、荷重21.18Nの条件で、A法により測定される値である。

【0016】

本発明におけるエチレン - オレフィン共重合体の密度は、通常、890～970kg/m<sup>3</sup>であり、耐衝撃強度を高める観点から、好ましくは940kg/m<sup>3</sup>以下であり、より好ましくは930kg/m<sup>3</sup>以下であり、特に好ましくは925kg/m<sup>3</sup>以下である。なお、密度は、JIS K6760-1995に記載のアニリングを行った後、JIS K7112-1980のうち、A法に規定された方法に従って測定される。

【0017】

本発明におけるエチレン - オレフィン共重合体は、エチレン - オレフィン共重合体の示差走査熱量測定から得られる融解曲線において、25 から融解終了温度までの範囲に存在する変曲点の数が2個以下の共重合体であることが、耐ブロッキング性の観点から好ましい。該変曲点の数が多いうことは、エチレン - オレフィン共重合体の融解曲線において、最大融解ピーク(ピーク高さが最も大きい融解ピーク)とは別の融解ピークやショルダーピークが多く存在するということであり、エチレン - オレフィン共重合体中に、単量体単位の含有割合の異なる重合体成分が多く存在し、エチレン - オレフィン共重合体の組成分布(エチレン - オレフィン共重合体に含まれる各重合体成分間での単量体単位の含有割合のばらつき。)が広いことを意味する。すなわち、該変曲点の数が少ないということとは、エチレン - オレフィン共重合体の組成分布が狭いことを意味する。変曲点の数が2個以下のエチレン - オレフィン共重合体を用いることにより、より耐ブロッキング性に優れたフィルムを得ることができる。なお、ここでいう変曲点とは、融解曲線が凹から凸へ、あるいは凸から凹へ推移する境目の点を指す。

【0018】

なお、エチレン - オレフィン共重合体の融解曲線は、示差走査熱量計(例えば、パーキンエルマー社製の示差走査型熱量計DSC-7型)により、例えば、約10mgの資料

10

20

30

40

50

を封入したアルミニウムパンを、(1)150 で5分間保持し、(2)5 /分で150 から20 まで降温し、(3)20 で2分間保持し、(4)5 /分で20 から融解終了温度+約20 (通常150 程度)まで昇温して、(4)の測定で得られた示差走査熱量測定曲線である。

【0019】

本発明におけるエチレン - - オレフィン共重合体は、長鎖分岐を有する成形加工性に優れたエチレン - - オレフィン共重合体であることが好ましく、このようなエチレン - - オレフィン共重合体は従来知られた通常の直鎖状のエチレン - - オレフィン共重合体に比して、流動の活性化エネルギー ( $E_a$ ; 単位は  $\text{kJ/mol}$  である。)が高く  $35 \text{ kJ/mol}$  以上である。

10

【0020】

本発明のエチレン - - オレフィン共重合体の  $E_a$  は、シール強度、透明性をより高める観点から、好ましくは  $35 \text{ kJ/mol}$  以上であり、より好ましくは  $50 \text{ kJ/mol}$  以上であり、さらに好ましくは  $60 \text{ kJ/mol}$  以上である。また、光沢、耐衝撃性をより高める観点から、 $E_a$  は、好ましくは  $100 \text{ kJ/mol}$  以下であり、より好ましくは  $90 \text{ kJ/mol}$  以下である

【0021】

流動の活性化エネルギー ( $E_a$ ) は、温度 - 時間重ね合わせ原理に基づいて、190 での溶融複素粘度 (単位は  $\text{Pa} \cdot \text{sec}$  である。)の角周波数 (単位:  $\text{rad/sec}$ ) 依存性を示すマスターカーブを作成する際のシフトファクター ( $a_T$ ) からアレニウス型方程式により算出される数値であって、以下に示す方法で求められる値である。すなわち、130、150、170 および190 夫々の温度 ( $T$ , 単位: ) におけるエチレン - - オレフィン共重合体の溶融複素粘度 - 角周波数曲線 (溶融複素粘度の単位は  $\text{Pa} \cdot \text{sec}$ 、角周波数の単位は  $\text{rad/sec}$  である。)を、温度 - 時間重ね合わせ原理に基づいて、各温度 ( $T$ ) での溶融複素粘度 - 角周波数曲線毎に、190 でのエチレン系共重合体の溶融複素粘度 - 角周波数曲線に重ね合わせた際に得られる各温度 ( $T$ ) でのシフトファクター ( $a_T$ ) を求め、夫々の温度 ( $T$ ) と、各温度 ( $T$ ) でのシフトファクター ( $a_T$ ) とから、最小自乗法により  $[\ln(a_T)]$  と  $[1/(T+273.16)]$  との一次近似式 (下記 (I) 式) を算出する。次に、該一次式の傾き  $m$  と下記式 (II) とから  $E_a$  を求める。

20

$$\ln(a_T) = m(1/(T+273.16)) + n \quad (\text{I})$$

$$E_a = |0.008314 \times m| \quad (\text{II})$$

$a_T$  : シフトファクター

$E_a$  : 流動の活性化エネルギー (単位:  $\text{kJ/mol}$ )

$T$  : 温度 (単位: )

30

前記計算は、市販の計算ソフトウェアを用いてもよく、該計算ソフトウェアとしては、Rheometrics社製 Rhios V.4.4.4などがあげられる。

なお、シフトファクター ( $a_T$ ) は、夫々の温度 ( $T$ ) における溶融複素粘度 - 角周波数の両対数曲線を、 $\log(Y) = -\log(X)$  軸方向に移動させて (但し、 $Y$  軸を溶融複素粘度、 $X$  軸を角周波数とする。)、190 での溶融複素粘度 - 角周波数曲線に重ね合わせた際の移動量であり、該重ね合わせでは、夫々の温度 ( $T$ ) における溶融複素粘度 - 角周波数の両対数曲線は、各曲線ごとに、角周波数を  $a_T$  倍に、溶融複素粘度を  $1/a_T$  倍に移動させる。また、130、150、170 および190 の4点の値から (I) 式を最小自乗法で求めるときの相関係数は、通常、0.99以上である。

40

【0022】

溶融複素粘度 - 角周波数曲線の測定は、粘弾性測定装置 (例えば、Rheometrics社製 Rheometrics Mechanical Spectrometer RMS-800など。)を用い、通常、ジオメトリー: パラレルプレート、プレート直径: 25mm、プレート間隔: 1.5~2mm、ストレイン: 5%、角周波数: 0.1~100  $\text{rad/sec}$  の条件で行われる。

50

## 【 0 0 2 3 】

本発明のエチレン - - オレフィン共重合体の分子量分布 (  $M_w / M_n$  ) は、フィルム表面の荒れを低減する観点から、好ましくは 5 以上であり、更に好ましくは 6 以上である。また、フィルムの機械強度を高める観点から、好ましくは 2.5 以下であり、より好ましくは 2.0 以下であり、更に好ましくは 1.5 以下である。該分子量分布 (  $M_w / M_n$  ) は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフ ( GPC ) 法により、重量平均分子量 (  $M_w$  ) と数平均分子量 (  $M_n$  ) を測定し、 $M_w$  を  $M_n$  で除した値 (  $M_w / M_n$  ) である。また、GPC 法での測定条件としては、例えば、次の条件をあげることができる。

- (1) 装置 : Waters 製 Waters 150C
- (2) 分離カラム : TOSOH TSK gel GMH6 - HT
- (3) 測定温度 : 140
- (4) キャリア : オルトジクロロベンゼン
- (5) 流量 : 1.0 mL / 分
- (6) 注入量 : 500  $\mu$ L
- (7) 検出器 : 示差屈折
- (8) 分子量標準物質 : 標準ポリスチレン

10

## 【 0 0 2 4 】

本発明におけるエチレン - - オレフィン共重合体の製造方法としては、メタロセン系錯体と活性化助触媒成分 ( 以下、助触媒成分 ( I ) と称する。 ) が微粒子状担体に担持されてなる固体助触媒成分とを接触処理してなるメタロセン系オレフィン重合触媒を用いて、エチレンと - オレフィンとを共重合する方法が挙げられる。助触媒成分 ( I ) としては、亜鉛化合物をあげることができる。

20

## 【 0 0 2 5 】

助触媒成分 ( I ) の亜鉛化合物としては、ジエチル亜鉛とフッ素化フェノールと水とを接触処理してなる接触処理物等があげられる。

## 【 0 0 2 6 】

微粒子状担体としては、多孔性の物質が好ましく、 $SiO_2$ 、 $Al_2O_3$ 、 $MgO$ 、 $ZrO_2$ 、 $TiO_2$ 、 $B_2O_3$ 、 $CaO$ 、 $ZnO$ 、 $BaO$ 、 $ThO_2$  等の無機酸化物 ; スメクタイト、モンモリロナイト、ヘクトライト、ラポナイト、サポナイト等の粘土や粘土鉱物 ; ポリエチレン、ポリプロピレン、スチレン - ジビニルベンゼン共重合体などの有機ポリマーなどが使用される。該微粒子状担体の 50% 体積平均粒子径は、通常、10 ~ 500  $\mu$ m であり、該 50% 体積平均粒子径は、光散乱式レーザー回折法などで測定される。また、該微粒子状担体の細孔容量は、通常 0.3 ~ 1.0 mL / g であり、該微粒子状担体の比表面積は、通常、10 ~ 1000  $m^2 / g$  である。該細孔容量と該比表面積は、ガス吸着法により測定され、細孔容量はガス脱着量を BJH 法で、比表面積はガス吸着量を BET 法で解析することにより求められる。

30

## 【 0 0 2 7 】

また、上述のメタロセン系錯体としては、下記一般式 [ 1 ] で表される遷移金属化合物またはその  $\mu$  - オキソタイプの遷移金属化合物二量体が好ましい。



40

( 式中、 $M^2$  は周期律表第 3 ~ 11 族もしくはランタノイド系列の遷移金属原子である。 $L^2$  はシクロペンタジエン形アニオン骨格を有する基であり、複数の  $L^2$  は互いに直接連結されているか、または、炭素原子、ケイ素原子、窒素原子、酸素原子、硫黄原子もしくはリン原子を含有する残基を介して連結されていてもよい。 $X^1$  はハロゲン原子、炭化水素基 ( 但し、シクロペンタジエン形アニオン骨格を有する基を除く )、または炭化水素オキシ基である。a は  $0 < a \leq 8$  を満足する数を、b は  $0 < b \leq 8$  を満足する数を表す。 )

## 【 0 0 2 8 】

一般式 [ 1 ] において、 $M^2$  は周期律表 ( IUPAC 1989 年 ) 第 3 ~ 11 族もしくはランタノイド系列の遷移金属原子である。その具体例としては、スカンジウム原子、イットリウム原子、チタン原子、ジルコニウム原子、ハフニウム原子、バナジウム原子、ニ

50

オビウム原子、タンタル原子、クロム原子、鉄原子、ルテニウム原子、コバルト原子、ロジウム原子、ニッケル原子、パラジウム原子、サマリウム原子、イッテルビウム原子等が挙げられる。一般式 [ 1 ] における  $M^2$  として好ましくは、チタン原子、ジルコニウム原子、ハフニウム原子、バナジウム原子、クロム原子、鉄原子、コバルト原子またはニッケル原子であり、特に好ましくはチタン原子、ジルコニウム原子またはハフニウム原子であり、最も好ましくはジルコニウム原子である。

【 0 0 2 9 】

一般式 [ 1 ] において、 $L^2$  はシクロペンタジエン形アニオン骨格を有する基であり、複数の  $L^2$  は同じであっても異なってもよい。また複数の  $L^2$  は互いに直接連結されているか、または、炭素原子、ケイ素原子、窒素原子、酸素原子、硫黄原子もしくはリン原子を含有する架橋基を介して連結されていてもよい。

10

【 0 0 3 0 】

$L^2$  におけるシクロペンタジエン形アニオン骨格を有する基としては  $^5$  - (置換) シクロペンタジエニル基、 $^5$  - (置換) インデニル基、 $^5$  - (置換) フルオレニル基などが挙げられる。具体的に例示すれば、 $^5$  - シクロペンタジエニル基、 $^5$  - メチルシクロペンタジエニル基、 $^5$  - エチルシクロペンタジエニル基、 $^5$  - *n* - ブチルシクロペンタジエニル基、 $^5$  - *tert* - ブチルシクロペンタジエニル基、 $^5$  - 1, 2 - ジメチルシクロペンタジエニル基、 $^5$  - 1, 3 - ジメチルシクロペンタジエニル基、 $^5$  - 1 - メチル - 2 - エチルシクロペンタジエニル基、 $^5$  - 1 - メチル - 3 - エチルシクロペンタジエニル基、 $^5$  - 1 - *tert* - ブチル - 2 - メチルシクロペンタジエニル基、 $^5$  - 1 - *tert* - ブチル - 3 - メチルシクロペンタジエニル基、 $^5$  - 1 - メチル - 2 - イソプロピルシクロペンタジエニル基、 $^5$  - 1 - メチル - 3 - イソプロピルシクロペンタジエニル基、 $^5$  - 1 - メチル - 2 - *n* - ブチルシクロペンタジエニル基、 $^5$  - 1 - メチル - 3 - *n* - ブチルシクロペンタジエニル基、 $^5$  - 1, 2, 3 - トリメチルシクロペンタジエニル基、 $^5$  - 1, 2, 4 - トリメチルシクロペンタジエニル基、 $^5$  - テトラメチルシクロペンタジエニル基、 $^5$  - ペンタメチルシクロペンタジエニル基、 $^5$  - インデニル基、 $^5$  - 4, 5, 6, 7 - テトラヒドロインデニル基、 $^5$  - 2 - メチルインデニル基、 $^5$  - 3 - メチルインデニル基、 $^5$  - 4 - メチルインデニル基、 $^5$  - 5 - メチルインデニル基、 $^5$  - 6 - メチルインデニル基、 $^5$  - 7 - メチルインデニル基、 $^5$  - 2 - *tert* - ブチルインデニル基、 $^5$  - 3 - *tert* - ブチルインデニル基、 $^5$  - 4 - *tert* - ブチルインデニル基、 $^5$  - 5 - *tert* - ブチルインデニル基、 $^5$  - 6 - *tert* - ブチルインデニル基、 $^5$  - 7 - *tert* - ブチルインデニル基、 $^5$  - 2, 3 - ジメチルインデニル基、 $^5$  - 4, 7 - ジメチルインデニル基、 $^5$  - 2, 4, 7 - トリメチルインデニル基、 $^5$  - 2 - メチル - 4 - イソプロピルインデニル基、 $^5$  - 4, 5 - ベンズインデニル基、 $^5$  - 2 - メチル - 4, 5 - ベンズインデニル基、 $^5$  - 4 - フェニルインデニル基、 $^5$  - 2 - メチル - 5 - フェニルインデニル基、 $^5$  - 2 - メチル - 4 - フェニルインデニル基、 $^5$  - 2 - メチル - 4 - ナフチルインデニル基、 $^5$  - フルオレニル基、 $^5$  - 2, 7 - ジメチルフルオレニル基、 $^5$  - 2, 7 - ジ - *tert* - ブチルフルオレニル基、およびこれらの置換体等が挙げられる。なお、本明細書においては、遷移金属化合物の名称については「 $^5$  - 」を省略することがある。

20

30

40

【 0 0 3 1 】

シクロペンタジエン形アニオン骨格を有する基同士は、それぞれ、直接連結されていてもよく、炭素原子、ケイ素原子、窒素原子、酸素原子、硫黄原子もしくはリン原子を含有する架橋基を介して連結されていてもよい。かかる架橋基としては、エチレン基、プロピレン基等のアルキレン基；ジメチルメチレン基、ジフェニルメチレン基などの置換アルキレン基；またはシリレン基、ジメチルシリレン基、ジフェニルシリレン基、テトラメチルジシリレン基などの置換シリレン基；窒素原子、酸素原子、硫黄原子、リン原子などのヘテロ原子などが挙げられる。

【 0 0 3 2 】

一般式 [ 1 ] における  $X^1$  は、ハロゲン原子、炭化水素基（但し、シクロペンタジエン

50

形アニオン骨格を有する基を除く)、または炭化水素オキシ基である。ハロゲン原子の具体例としてフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。ここでいう炭化水素基としてはシクロペンタジエン形アニオン骨格を有する基を含まない。ここでいう炭化水素基としてはアルキル基、アラルキル基、アリール基、アルケニル基等が挙げられ、炭化水素オキシ基としては、アルコキシ基、アラルキルオキシ基やアリールオキシ基等が挙げられる。

【0033】

アルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、イソブチル基、*n*-ペンチル基、ネオペンチル基、アミル基、*n*-ヘキシル基、*n*-オクチル基、*n*-デシル基、*n*-ドデシル基、*n*-ペンタデシル基、*n*-エイコシル基などが挙げられ、これらのアルキル基はいずれも、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子で置換されていてもよい。ハロゲン原子で置換されたアルキル基としては、例えばフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、クロロメチル基、トリクロロメチル基、フルオロエチル基、ペンタフルオロエチル基、パーフルオロプロピル基、パーフルオロブチル基、パーフルオロヘキシル基、パーフルオロオクチル基、パークロロプロピル基、パークロロブチル基、パープロモプロピル基などが挙げられる。またこれらのアルキル基はいずれも、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基；フェノキシ基などのアリールオキシ基またはベンジルオキシ基などのアラルキルオキシ基などで一部が置換されていてもよい。

10

20

【0034】

アラルキル基としては、例えばベンジル基、(2-メチルフェニル)メチル基、(3-メチルフェニル)メチル基、(4-メチルフェニル)メチル基、(2,3-ジメチルフェニル)メチル基、(2,4-ジメチルフェニル)メチル基、(2,5-ジメチルフェニル)メチル基、(2,6-ジメチルフェニル)メチル基、(3,4-ジメチルフェニル)メチル基、(3,5-ジメチルフェニル)メチル基、(2,3,4-トリメチルフェニル)メチル基、(2,3,5-トリメチルフェニル)メチル基、(2,3,6-トリメチルフェニル)メチル基、(3,4,5-トリメチルフェニル)メチル基、(2,4,6-トリメチルフェニル)メチル基、(2,3,4,5-テトラメチルフェニル)メチル基、(2,3,4,6-テトラメチルフェニル)メチル基、(2,3,5,6-テトラメチルフェニル)メチル基、(ペンタメチルフェニル)メチル基、(エチルフェニル)メチル基、(*n*-プロピルフェニル)メチル基、(イソプロピルフェニル)メチル基、(*n*-ブチルフェニル)メチル基、(*sec*-ブチルフェニル)メチル基、(*tert*-ブチルフェニル)メチル基、(*n*-ペンチルフェニル)メチル基、(ネオペンチルフェニル)メチル基、(*n*-ヘキシルフェニル)メチル基、(*n*-オクチルフェニル)メチル基、(*n*-デシルフェニル)メチル基、(*n*-ドデシルフェニル)メチル基、ナフチルメチル基、アントラセニルメチル基などが挙げられ、これらのアラルキル基はいずれも、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子；メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基；フェノキシ基などのアリールオキシ基またはベンジルオキシ基などのアラルキルオキシ基などで一部が置換されていてもよい。

30

40

【0035】

アリール基としては、例えばフェニル基、2-トリル基、3-トリル基、4-トリル基、2,3-キシリル基、2,4-キシリル基、2,5-キシリル基、2,6-キシリル基、3,4-キシリル基、3,5-キシリル基、2,3,4-トリメチルフェニル基、2,3,5-トリメチルフェニル基、2,3,6-トリメチルフェニル基、2,4,6-トリメチルフェニル基、3,4,5-トリメチルフェニル基、2,3,4,5-テトラメチルフェニル基、2,3,4,6-テトラメチルフェニル基、2,3,5,6-テトラメチルフェニル基、ペンタメチルフェニル基、エチルフェニル基、*n*-プロピルフェニル基、イソプロピルフェニル基、*n*-ブチルフェニル基、*sec*-ブチルフェニル基、*tert*-ブチルフェニル基、*n*-ペンチルフェニル基、ネオペンチルフェニル基、*n*-ヘキシルフェニル基、*n*-オクチルフェニル基、*n*-デシルフェニル基、*n*-ドデシルフェニル基、

50

n - テトラデシルフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基などが挙げられ、これらのアリール基はいずれも、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子；メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基；フェノキシ基などのアリールオキシ基またはベンジルオキシ基などのアラルキルオキシ基などで一部が置換されていてもよい。

## 【0036】

アルケニル基としては、例えばアリル基、メタリル基、クロチル基、1, 3 - ジフェニル - 2 - プロベニル基などが挙げられる。

## 【0037】

アルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、n - プロポキシ基、イソプロポキシ基、n - ブトキシ基、sec - ブトキシ基、tert - ブトキシ基、n - ペントキシ基、ネオペントキシ基、n - ヘキソキシ基、n - オクトキシ基、n - ドデソキシ基、n - ペンタデソキシ基、n - イコソキシ基などが挙げられ、これらのアルコキシ基はいずれも、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子；メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基；フェノキシ基などのアリールオキシ基またはベンジルオキシ基などのアラルキルオキシ基などで一部が置換されていてもよい。

10

## 【0038】

アラルキルオキシ基としては、例えばベンジルオキシ基、(2 - メチルフェニル)メトキシ基、(3 - メチルフェニル)メトキシ基、(4 - メチルフェニル)メトキシ基、(2, 3 - ジメチルフェニル)メトキシ基、(2, 4 - ジメチルフェニル)メトキシ基、(2, 5 - ジメチルフェニル)メトキシ基、(2, 6 - ジメチルフェニル)メトキシ基、(3, 4 - ジメチルフェニル)メトキシ基、(3, 5 - ジメチルフェニル)メトキシ基、(2, 3, 4 - トリメチルフェニル)メトキシ基、(2, 3, 5 - トリメチルフェニル)メトキシ基、(2, 3, 6 - トリメチルフェニル)メトキシ基、(2, 4, 5 - トリメチルフェニル)メトキシ基、(2, 4, 6 - トリメチルフェニル)メトキシ基、(3, 4, 5 - トリメチルフェニル)メトキシ基、(2, 3, 4, 5 - テトラメチルフェニル)メトキシ基、(2, 3, 4, 6 - テトラメチルフェニル)メトキシ基、(2, 3, 5, 6 - テトラメチルフェニル)メトキシ基、(ペンタメチルフェニル)メトキシ基、(エチルフェニル)メトキシ基、(n - プロピルフェニル)メトキシ基、(イソプロピルフェニル)メトキシ基、(n - ブチルフェニル)メトキシ基、(sec - ブチルフェニル)メトキシ基、(tert - ブチルフェニル)メトキシ基、(n - ヘキシルフェニル)メトキシ基、(n - オクチルフェニル)メトキシ基、(n - デシルフェニル)メトキシ基、ナフチルメトキシ基、アントラセニルメトキシ基などが挙げられ、これらのアラルキルオキシ基はいずれも、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子；メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基；フェノキシ基などのアリールオキシ基またはベンジルオキシ基などのアラルキルオキシ基などで一部が置換されていてもよい。

20

30

## 【0039】

アリールオキシ基としては、例えばフェノキシ基、2 - メチルフェノキシ基、3 - メチルフェノキシ基、4 - メチルフェノキシ基、2, 3 - ジメチルフェノキシ基、2, 4 - ジメチルフェノキシ基、2, 5 - ジメチルフェノキシ基、2, 6 - ジメチルフェノキシ基、3, 4 - ジメチルフェノキシ基、3, 5 - ジメチルフェノキシ基、2 - tert - ブチル - 3 - メチルフェノキシ基、2 - tert - ブチル - 4 - メチルフェノキシ基、2 - tert - ブチル - 5 - メチルフェノキシ基、2 - tert - ブチル - 6 - メチルフェノキシ基、2, 3, 4 - トリメチルフェノキシ基、2, 3, 5 - トリメチルフェノキシ基、2, 3, 6 - トリメチルフェノキシ基、2, 4, 5 - トリメチルフェノキシ基、2, 4, 6 - トリメチルフェノキシ基、2 - tert - ブチル - 3, 4 - ジメチルフェノキシ基、2 - tert - ブチル - 3, 5 - ジメチルフェノキシ基、2 - tert - ブチル - 3, 6 - ジメチルフェノキシ基、2, 6 - ジ - tert - ブチル - 3 - メチルフェノキシ基、2 - tert - ブチル - 4, 5 - ジメチルフェノキシ基、2, 6 - ジ - tert - ブチル - 4 - メチルフェノキシ基、3, 4, 5 - トリメチルフェノキシ基、2, 3, 4, 5 - テトラメチルフェノキシ基、2 - tert - ブチル - 3, 4, 5 - トリメチルフェノキシ基、2,

40

50

3, 4, 6 - テトラメチルフェノキシ基、2 - tert - ブチル - 3, 4, 6 - トリメチルフェノキシ基、2, 6 - ジ - tert - ブチル - 3, 4 - ジメチルフェノキシ基、2, 3, 5, 6 - テトラメチルフェノキシ基、2 - tert - ブチル - 3, 5, 6 - トリメチルフェノキシ基、2, 6 - ジ - tert - ブチル - 3, 5 - ジメチルフェノキシ基、ペンタメチルフェノキシ基、エチルフェノキシ基、n - プロピルフェノキシ基、イソプロピルフェノキシ基、n - ブチルフェノキシ基、sec - ブチルフェノキシ基、tert - ブチルフェノキシ基、n - ヘキシルフェノキシ基、n - オクチルフェノキシ基、n - デシルフェノキシ基、n - テトラデシルフェノキシ基、ナフトキシ基、アントラセノキシ基などが挙げられ、これらのアリーロキシ基はいずれも、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子；メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基；フェノキシ基などのアリーロキシ基またはベンジルオキシ基などのアラルキルオキシ基などで一部が置換されていてもよい。

10

## 【0040】

一般式 [ 1 ] における a は  $0 < a \leq 8$  を満足する数を、b は  $0 < b \leq 8$  を満足する数を表し、 $M^2$  の価数に応じて適宜選択される。 $M^2$  がチタン原子、ジルコニウム原子またはハフニウム原子である場合、a は 2 であることが好ましく、b も 2 であることが好ましい。

## 【0041】

メタロセン系錯体の具体例としては、

ビス(シクロペンタジエニル)チタンジクロライド、ビス(メチルシクロペンタジエニル)チタンジクロライド、ビス(エチルシクロペンタジエニル)チタンジクロライド、ビス(n - ブチルシクロペンタジエニル)チタンジクロライド、ビス(tert - ブチルシクロペンタジエニル)チタンジクロライド、ビス(1, 2 - ジメチルシクロペンタジエニル)チタンジクロライド、ビス(1, 3 - ジメチルシクロペンタジエニル)チタンジクロライド、ビス(1 - メチル - 2 - エチルシクロペンタジエニル)チタンジクロライド、ビス(1 - メチル - 3 - エチルシクロペンタジエニル)チタンジクロライド、ビス(1 - メチル - 2 - n - ブチルシクロペンタジエニル)チタンジクロライド、ビス(1 - メチル - 3 - n - ブチルシクロペンタジエニル)チタンジクロライド、ビス(1 - メチル - 2 - イソプロピルシクロペンタジエニル)チタンジクロライド、ビス(1 - メチル - 3 - イソプロピルシクロペンタジエニル)チタンジクロライド、ビス(1 - tert - ブチル - 2 - メチルシクロペンタジエニル)チタンジクロライド、ビス(1 - tert - ブチル - 3 - メチルシクロペンタジエニル)チタンジクロライド、ビス(1, 2, 3 - トリメチルシクロペンタジエニル)チタンジクロライド、ビス(1, 2, 4 - トリメチルシクロペンタジエニル)チタンジクロライド、ビス(テトラメチルシクロペンタジエニル)チタンジクロライド、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)チタンジクロライド、ビス(インデニル)チタンジクロライド、ビス(4, 5, 6, 7 - テトラヒドロインデニル)チタンジクロライド、ビス(フルオレニル)チタンジクロライド、ビス(2 - フェニルインデニル)チタンジクロライド、

20

30

## 【0042】

ビス[ 2 - (ビス - 3, 5 - トリフルオロメチルフェニル)インデニル ]チタンジクロライド、ビス[ 2 - (4 - tert - ブチルフェニル)インデニル ]チタンジクロライド、ビス[ 2 - (4 - トリフルオロメチルフェニル)インデニル ]チタンジクロライド、ビス[ 2 - (4 - メチルフェニル)インデニル ]チタンジクロライド、ビス[ 2 - (3, 5 - ジメチルフェニル)インデニル ]チタンジクロライド、ビス[ 2 - (ペンタフルオロフェニル)インデニル ]チタンジクロライド、シクロペンタジエニル(ペンタメチルシクロペンタジエニル)チタンジクロライド、シクロペンタジエニル(インデニル)チタンジクロライド、シクロペンタジエニル(フルオレニル)チタンジクロライド、インデニル(フルオレニル)チタンジクロライド、ペンタメチルシクロペンタジエニル(インデニル)チタンジクロライド、ペンタメチルシクロペンタジエニル(フルオレニル)チタンジクロライド、シクロペンタジエニル(2 - フェニルインデニル)チタンジクロライド、ペンタメチルシクロペンタジエニル(2 - フェニルインデニル)チタンジクロライド、

40

50







エノキシ)チタンジクロライド、ジメチルシリレン(テトラメチルシクロペンタジエニル)  
 )(5-メチル-3-トリメチルシリル-2-フェノキシ)チタンジクロライド、ジメチル  
 シリレン(テトラメチルシクロペンタジエニル)(3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-  
 フェノキシ)チタンジクロライド、ジメチルシリレン(テトラメチルシクロペン  
 タジエニル)(3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ)チタンジクロライ  
 ド、ジメチルシリレン(テトラメチルシクロペンタジエニル)(3,5-ジアミル-2-  
 フェノキシ)チタンジクロライド、ジメチルシリレン(テトラメチルシクロペンタジエ  
 ニル)(3-フェニル-2-フェノキシ)チタンジクロライド、ジメチルシリレン(テトラ  
 メチルシクロペンタジエニル)(1-ナフトキシ-2-イル)チタンジクロライド、

【0052】

ジメチルシリレン(トリメチルシリルシクロペンタジエニル)(2-フェノキシ)チタン  
 ジクロライド、ジメチルシリレン(トリメチルシリルシクロペンタジエニル)(3-メチ  
 ル-2-フェノキシ)チタンジクロライド、ジメチルシリレン(トリメチルシリルシクロ  
 ペンタジエニル)(3,5-ジメチル-2-フェノキシ)チタンジクロライド、ジメチル  
 シリレン(トリメチルシリルシクロペンタジエニル)(3-tert-ブチル-2-フェ  
 ノキシ)チタンジクロライド、ジメチルシリレン(トリメチルシリルシクロペンタジエ  
 ニル)(3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ)チタンジクロライド、ジメ  
 チルシリレン(トリメチルシリルシクロペンタジエニル)(3,5-ジ-tert-ブチ  
 ル-2-フェノキシ)チタンジクロライド、ジメチルシリレン(トリメチルシリルシクロ  
 ペンタジエニル)(5-メチル-3-フェニル-2-フェノキシ)チタンジクロライド、  
 ジメチルシリレン(トリメチルシリルシクロペンタジエニル)(3-tert-ブチルジ  
 メチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ)チタンジクロライド、ジメチルシリレン(  
 トリメチルシリルシクロペンタジエニル)(5-メチル-3-トリメチルシリル-2-フェ  
 ノキシ)チタンジクロライド、ジメチルシリレン(トリメチルシリルシクロペンタジエ  
 ニル)(3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ)チタンジクロライド、  
 ジメチルシリレン(トリメチルシリルシクロペンタジエニル)(3-tert-ブチル-  
 5-クロロ-2-フェノキシ)チタンジクロライド、ジメチルシリレン(トリメチルシリ  
 ルシクロペンタジエニル)(3,5-ジアミル-2-フェノキシ)チタンジクロライド、  
 ジメチルシリレン(トリメチルシリルシクロペンタジエニル)(3-フェニル-2-フェ  
 ノキシ)チタンジクロライド、ジメチルシリレン(トリメチルシリルシクロペンタジエ  
 ニル)(1-ナフトキシ-2-イル)チタンジクロライド、

【0053】

ジメチルシリレン(インデニル)(2-フェノキシ)チタンジクロライド、ジメチルシリ  
 レン(インデニル)(3-メチル-2-フェノキシ)チタンジクロライド、ジメチルシリ  
 レン(インデニル)(3,5-ジメチル-2-フェノキシ)チタンジクロライド、ジメチ  
 ルシリレン(インデニル)(3-tert-ブチル-2-フェノキシ)チタンジクロライ  
 ド、ジメチルシリレン(インデニル)(3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノ  
 キシ)チタンジクロライド、ジメチルシリレン(インデニル)(3,5-ジ-tert-  
 ブチル-2-フェノキシ)チタンジクロライド、ジメチルシリレン(インデニル)(5-  
 メチル-3-フェニル-2-フェノキシ)チタンジクロライド、ジメチルシリレン(イン  
 デニル)(3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ)チタン  
 ジクロライド、ジメチルシリレン(インデニル)(5-メチル-3-トリメチルシリル-  
 2-フェノキシ)チタンジクロライド、ジメチルシリレン(インデニル)(3-tert  
 -ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ)チタンジクロライド、ジメチルシリレン(イン  
 デニル)(3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ)チタンジクロライド  
 、ジメチルシリレン(インデニル)(3,5-ジアミル-2-フェノキシ)チタンジクロ  
 ライド、ジメチルシリレン(インデニル)(3-フェニル-2-フェノキシ)チタンジク  
 ロライド、ジメチルシリレン(インデニル)(1-ナフトキシ-2-イル)チタンジクロ  
 ライド、

【0054】

10

20

30

40

50

ジメチルシリレン(フルオレニル)(2-フェノキシ)チタンジクロライド、ジメチルシリレン(フルオレニル)(3-メチル-2-フェノキシ)チタンジクロライド、ジメチルシリレン(フルオレニル)(3,5-ジメチル-2-フェノキシ)チタンジクロライド、ジメチルシリレン(フルオレニル)(3-tert-ブチル-2-フェノキシ)チタンジクロライド、ジメチルシリレン(フルオレニル)(3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ)チタンジクロライド、ジメチルシリレン(フルオレニル)(3,5-ジ-tert-ブチル-2-フェノキシ)チタンジクロライド、ジメチルシリレン(フルオレニル)(5-メチル-3-フェニル-2-フェノキシ)チタンジクロライド、ジメチルシリレン(フルオレニル)(3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ)チタンジクロライド、ジメチルシリレン(フルオレニル)(5-メチル-3-トリメチルシリル-2-フェノキシ)チタンジクロライド、ジメチルシリレン(フルオレニル)(3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ)チタンジクロライド、ジメチルシリレン(フルオレニル)(3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ)チタンジクロライド、ジメチルシリレン(フルオレニル)(3,5-ジアミル-2-フェノキシ)チタンジクロライド、ジメチルシリレン(フルオレニル)(3-フェニル-2-フェノキシ)チタンジクロライド、ジメチルシリレン(フルオレニル)(1-ナフトキシ-2-イル)チタンジクロライド、

【0055】

(tert-ブチルアミド)テトラメチルシクロペンタジエニル-1,2-エタンジイルチタンジクロライド、(メチルアミド)テトラメチルシクロペンタジエニル-1,2-エタンジイルチタンジクロライド、(エチルアミド)テトラメチルシクロペンタジエニル-1,2-エタンジイルチタンジクロライド、(tert-ブチルアミド)テトラメチルシクロペンタジエニルジメチルシランチタンジクロライド、(ベンジルアミド)テトラメチルシクロペンタジエニルジメチルシランチタンジクロライド、(フェニルフォスファイド)テトラメチルシクロペンタジエニルジメチルシランチタンジクロライド、(tert-ブチルアミド)インデニル-1,2-エタンジイルチタンジクロライド、(tert-ブチルアミド)テトラヒドロインデニル-1,2-エタンジイルチタンジクロライド、(tert-ブチルアミド)フルオレニル-1,2-エタンジイルチタンジクロライド、(tert-ブチルアミド)インデニルジメチルシランチタンジクロライド、(tert-ブチルアミド)テトラヒドロインデニルジメチルシランチタンジクロライド、(tert-ブチルアミド)フルオレニルジメチルシランチタンジクロライド、

【0056】

(ジメチルアミノメチル)テトラメチルシクロペンタジエニルチタン(III)ジクロライド、(ジメチルアミノエチル)テトラメチルシクロペンタジエニルチタン(III)ジクロライド、(ジメチルアミノプロピル)テトラメチルシクロペンタジエニルチタン(III)ジクロライド、(N-ピロリジニルエチル)テトラメチルシクロペンタジエニルチタンジクロライド、(B-ジメチルアミノボラベンゼン)シクロペンタジエニルチタンジクロライド、シクロペンタジエニル(9-メシチルボラアントラセニル)チタンジクロライド、などや、これらの化合物のチタンをジルコニウムまたはハフニウムに変更した化合物、(2-フェノキシ)を(3-フェニル-2-フェノキシ)、(3-トリメチルシリル-2-フェノキシ)、または(3-tert-ブチルジメチルシリル-2-フェノキシ)に変更した化合物、ジメチルシリレンをメチレン、エチレン、ジメチルメチレン(イソプロピリデン)、ジフェニルメチレン、ジエチルシリレン、ジフェニルシリレン、またはジメトキシシリレンに変更した化合物、ジクロライドをジフルオライド、ジブロマイド、ジアイオダイド、ジメチル、ジエチル、ジイソプロピル、ジフェニル、ジベンジル、ジメトキシド、ジエトキシド、ジ(n-プロポキシド)、ジ(イソプロポキシド)、ジフェノキシド、またはジ(ペンタフルオロフェノキシド)に変更した化合物、トリクロライドをトリフルオライド、トリブロマイド、トリアイオダイド、トリメチル、トリエチル、トリエチル、トリフェニル、トリベンジル、トリメトキシド、トリエトキシド、トリ(n-プロポキシド)、トリ(イソプロポキシド)、トリフェノキシド、またはトリ(ペンタフルオ

10

20

30

40

50

ロフェノキシド)に変更した化合物などを例示することができる。

【0057】

また一般式[1]で表される遷移金属化合物の $\mu$ -オキソタイプの遷移金属化合物の具体例としては、 $\mu$ -オキソビス[イソプロピリデン(シクロペンタジエニル)(2-フェノキシ)チタンクロライド]、 $\mu$ -オキソビス[イソプロピリデン(シクロペンタジエニル)(3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ)チタンクロライド]、 $\mu$ -オキソビス[イソプロピリデン(メチルシクロペンタジエニル)(2-フェノキシ)チタンクロライド]、 $\mu$ -オキソビス[イソプロピリデン(メチルシクロペンタジエニル)(3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ)チタンクロライド]、 $\mu$ -オキソビス[イソプロピリデン(テトラメチルシクロペンタジエニル)(2-フェノキシ)チタンクロライド]、 $\mu$ -オキソビス[イソプロピリデン(テトラメチルシクロペンタジエニル)(3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ)チタンクロライド]、 $\mu$ -オキソビス[ジメチルシリレン(シクロペンタジエニル)(2-フェノキシ)チタンクロライド]、 $\mu$ -オキソビス[ジメチルシリレン(シクロペンタジエニル)(3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ)チタンクロライド]、 $\mu$ -オキソビス[ジメチルシリレン(メチルシクロペンタジエニル)(2-フェノキシ)チタンクロライド]、 $\mu$ -オキソビス[ジメチルシリレン(メチルシクロペンタジエニル)(3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ)チタンクロライド]、 $\mu$ -オキソビス[ジメチルシリレン(テトラメチルシクロペンタジエニル)(2-フェノキシ)チタンクロライド]、 $\mu$ -オキソビス[ジメチルシリレン(テトラメチルシクロペンタジエニル)(3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ)チタンクロライド]などが挙げられる。また、これらの化合物のクロライドをフルオライド、ブロマイド、アイオダイド、メチル、エチル、イソプロピル、フェニル、ベンジル、メトキシド、エトキシド、n-プロポキシド、イソプロポキシド、フェノキシド、またはペンタフルオロフェノキシドに変更した化合物などを例示することができる。

10

20

30

【0058】

本発明のエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体の製造方法としては、下記の助触媒成分(I)が担持されてなる助触媒担体(A)と、アルキレン基やシリレン基等の架橋基で2つのシクロペンタジエニル型アニオン骨格が結合した構造を持つ配位子を有するメタロセン系錯体(B)と、有機アルミニウム化合物(C)とを接触させてなる重合触媒の存在下、エチレンと $\alpha$ -オレフィンとを共重合する方法をあげることができる。

【0059】

[助触媒担体(A)]

ジエチル亜鉛(以下、成分(a)と称する)、フッ素化フェノール(以下、成分(b)と称する)、水(以下、成分(c)と称する)、無機微粒子状担体(以下、成分(d)と称する)、およびトリメチルジシラザン( $((CH_3)_3Si)_2NH$ )(以下、成分(e)と称する)を接触させて得られる担体。

【0060】

成分(b)として、3,4,5-トリフルオロフェノール、3,4,5-トリス(トリフルオロメチル)フェノール、3,4,5-トリス(ペンタフルオロフェニル)フェノール、3,5-ジフルオロ-4-ペンタフルオロフェニルフェノール、または4,5,6,7,8-ペンタフルオロ-2-ナフトールを用いることにより、C値の小さいエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体を得ることができる。

40

【0061】

成分(b)としてより好ましくは、3,4,5-トリフルオロフェノール、4,5,6,7,8-ペンタフルオロ-2-ナフトールであり、さらに好ましくは3,4,5-トリフルオロフェノールである。

【0062】

成分(d)の無機微粒子状担体としては、好ましくはシリカゲルである。

【0063】

50

本発明では、成分(a)、成分(b)、成分(c)の各成分の使用量が、各成分の使用量のモル比率を成分(a):成分(b):成分(c)=1:y:zとすると、yおよびzが下記式を満足するように使用する。

$$|2 - y - 2z| \leq 1 \quad (2)$$

$$z \leq 2.5y + 2.48 \quad (3)$$

$$y < 1 \quad (4)$$

(前記式(2)~(4)において、yおよびzは0よりも大きな数を表す。)

成分(a)の使用量に対する成分(b)の使用量のモル比率yおよび成分(a)の使用量に対する成分(c)の使用量のモル比率zは、前記式(2)、(3)および(4)を満たす限り特に制限されない。zの値が式(3)の右辺の値よりも小さい場合、得られるエチレン-オレフィン共重合体の流動活性化エネルギー(Ea)が低くなることがあり、yの値が式(4)の右辺の値よりも大きい場合、エチレン-オレフィン共重合体の流動活性化エネルギー(Ea)が低くなる場合がある。具体的に、yは通常0.55~0.99の値をとるが、より好ましくは0.55~0.95であり、さらに好ましくは0.6~0.9であり、最も好ましくは0.7~0.8である。

#### 【0064】

また、成分(a)に対して使用する成分(d)の量としては、成分(a)と成分(d)との接触により得られる粒子に含まれる成分(a)のジエチル亜鉛に由来する亜鉛原子が、得られる粒子1gに含まれる亜鉛原子のモル数にして、0.1mmol以上となる量であることが好ましく、0.5~20mmolとなる量であることがより好ましい。成分(d)の無機微粒子状担体に対して使用する成分(e)の量としては、成分(d)の無機微粒子状担体1gにつき成分(e)のトリメチルジシラザン0.1mmol以上となる量であることが好ましく、0.5~20mmolとなる量であることがより好ましい。

#### 【0065】

アルキレン基やシリレン基等の架橋基で2つのシクロペンタジエニル型アニオン骨格が結合した構造を持つ配位子を有するメタロセン系錯体(B)の金属原子としては、周期律表第IV属原子が好ましく、ジルコニウム、ハフニウムがより好ましい。また、配位子としては、インデニル基、メチルインデニル基、メチルシクロペンタジエニル基、ジメチルシクロペンタジエニル基が好ましく、架橋基としては、エチレン基、ジメチルメチレン基、ジメチルシリレン基が好ましい。更には、金属原子が有する残りの置換基としては、ジフェノキシ基やジアルコキシ基が好ましい。メタロセン系錯体(B)として好ましくは、エチレンビス(1-インデニル)ジルコニウムジフェノキシドをあげることができる。

#### 【0066】

有機アルミニウム化合物(C)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、トリブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリノルマルオクチルアルミニウムなどがあげられ、好ましくはトリイソブチルアルミニウム、トリノルマルオクチルアルミニウムである。

#### 【0067】

メタロセン系錯体(B)の使用量は、助触媒担体(A)1gに対し、好ましくは $5 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-4}$ molである。また有機アルミニウム化合物(C)の使用量として、好ましくは、メタロセン系錯体(B)の金属原子モル数に対する有機アルミニウム化合物(C)のアルミニウム原子のモル数の比(A1/M)で表して、1~2000である。

#### 【0068】

前記の助触媒担体(A)とメタロセン系錯体(B)と有機アルミニウム化合物(C)とを接触させてなる重合触媒においては、必要に応じて、助触媒担体(A)とメタロセン系錯体(B)と有機アルミニウム化合物(C)とに、電子供与性化合物(D)を接触させてなる重合触媒としてもよい。該電子供与性化合物(D)として、好ましくはトリエチルアミン、トリノルマルオクチルアミンをあげることができる。

#### 【0069】

得られるエチレン-オレフィン共重合体の分子量分布を大きくする観点からは、電

10

20

30

40

50

子供与性化合物(D)を使用することが好ましく、電子供与性化合物(D)の使用量としては、有機アルミニウム化合物(C)のアルミニウム原子のモル数に対して、0.1mol%以上であることがより好ましく、1mol%以上であることが更に好ましい。なお、該使用量は、重合活性を高める観点から、好ましくは10mol%以下であり、より好ましくは5mol%以下である。

【0070】

本発明のエチレン-α-オレフィン共重合体の製造方法としては、微粒子状担体に助触媒成分(I)が担持されてなる助触媒担体(A)を用いて、少量のオレフィンを重合(以下、予備重合と称する。)して得られた予備重合触媒成分、例えば、前記助触媒担体(A)と、メタロセン系錯体と、有機アルミニウム化合物とを用いて少量のオレフィンを重合して得られた予備重合触媒成分を、触媒成分または触媒として用いて、エチレンとα-オレフィンとを共重合する方法により、得ることができる。

10

【0071】

有機アルミニウム化合物としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリブチルアルミニウムトリイソブチルアルミニウム、トリノルマルオクチルアルミニウムなどがあげられ、好ましくはトリイソブチルアルミニウム、トリノルマルオクチルアルミニウムである。

【0072】

本発明のエチレン-α-オレフィン共重合体を製造する際に用いる予備重合触媒成分の製造方法としては、下記工程(1)、(2)および(3)を有する処理工程により、助触媒担体(A)とメタロセン系錯体と有機アルミニウム化合物とを接触処理する方法が挙げられる。

20

工程(1)：メタロセン系錯体を含有する飽和炭化水素化合物溶媒を40℃以上で熱処理する工程。

工程(2)：工程(1)で熱処理してなる熱処理物と助触媒担体(A)とを接触処理する工程。

工程(3)：工程(2)で接触処理してなる接触処理物と有機アルミニウム化合物とを接触処理する工程。

【0073】

工程(1)は、メタロセン系錯体を含有する飽和炭化水素化合物溶媒を40℃以上で熱処理する工程である。メタロセン系錯体を含有する飽和炭化水素化合物溶媒は、飽和炭化水素化合物溶媒中にメタロセン系錯体を投入する方法等により調製される。メタロセン系錯体は、通常、粉体、あるいは、飽和炭化水素化合物液のスラリーとして、投入される。

30

【0074】

メタロセン系錯体を含有する飽和炭化水素化合物溶媒の調製に用いられる飽和炭化水素化合物としては、例えば、プロパン、ノルマルブタン、イソブタン、ノルマルペンタン、イソペンタン、ノルマルヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン等があげられる。これらは単独あるいは2種以上組み合わせ用いられる。飽和炭化水素化合物としては、常圧における沸点が100℃以下のものが好ましく、常圧における沸点が90℃以下のものがより好ましく、プロパン、ノルマルブタン、イソブタン、ノルマルペンタン、イソペンタン、ノルマルヘキサン、シクロヘキサンが更に好ましい。

40

【0075】

メタロセン系錯体を含有する飽和炭化水素化合物溶媒の熱処理は、メタロセン系錯体を含有する飽和炭化水素化合物溶媒の温度を、40℃以上の温度に調整すればよい。また、熱処理中は、溶媒を静置してもよく、溶媒を攪拌してもよい。該温度は、成形加工性を高める観点から、好ましくは45℃以上であり、より好ましくは50℃以上である。また、触媒活性を高める観点から、好ましくは100℃以下であり、より好ましくは80℃以下である。熱処理の時間は、通常、0.5~12時間である。該時間は、成形加工性を高める観点から、好ましくは1時間以上であり、より好ましくは2時間以上である。また、触媒性能の安定性から、好ましくは6時間以下であり、より好ましくは4時間以下である。

50

## 【0076】

工程(2)は、前記工程(1)で熱処理してなる熱処理物(すなわち、メタロセン系錯体を含む飽和炭化水素化合物溶媒)と、助触媒担体(A)とを接触処理する工程である。接触処理では、熱処理物と助触媒担体(A)とが接触すればよく、通常、熱処理物に助触媒担体(A)を投入する方法、飽和炭化水素化合物中に、熱処理物と助触媒担体(A)とを投入する方法が用いられる。また、助触媒担体(A)は、通常、粉体、あるいは、飽和炭化水素化合物溶媒のスラリーとして、投入される。

## 【0077】

工程(2)での接触処理の温度は、好ましくは70以下であり、より好ましくは60以下であり、また好ましくは10以上であり、より好ましくは20以上である。接触処理の時間は、通常、0.1時間~2時間である。

10

## 【0078】

工程(3)は、前記工程(2)で接触処理してなる接触処理物(すなわち、工程(1)で熱処理してなる熱処理物と助触媒担体(A)との接触処理物)と有機アルミニウム化合物とを接触処理する工程である。接触処理では、工程(2)で接触処理してなる接触処理物と有機アルミニウム化合物とが接触すればよく、通常、工程(2)で接触処理してなる接触処理物に有機アルミニウム化合物を投入する方法、飽和炭化水素化合物中に、工程(2)で接触処理してなる接触処理物と有機アルミニウム化合物とを投入する方法が用いられる。

20

## 【0079】

工程(3)での接触処理の温度は、好ましくは70以下であり、より好ましくは60以下である。また、予備重合の活性の発現を効率的に行う観点から、好ましくは10以上であり、より好ましくは20以上である。また、接触処理の時間は、通常、0.1時間~0.5時間である。

## 【0080】

工程(3)の接触処理は、オレフィンの存在下で行うことが好ましい。該オレフィンとしては、通常、予備重合での原料となるオレフィンが用いられる。オレフィンの量としては、助触媒担体(A)1gあたり、0.05~1gであることが好ましい。

## 【0081】

前記の工程(1)~(3)は、飽和炭化水素化合物と助触媒担体(A)とメタロセン系錯体と有機アルミニウム化合物とを、予備重合反応器に、別々に投入することにより、全工程を予備重合反応器内で行ってもよく、工程(2)および(3)を予備重合反応器内で行ってもよく、また、工程(3)を予備重合反応器内で行ってもよい。

30

## 【0082】

予備重合は、前記工程(1)、(2)および(3)を有する処理工程により、助触媒担体(A)とメタロセン系錯体と有機アルミニウム化合物とを接触処理されてなる接触処理物の存在下、オレフィンを予備重合(少量のオレフィンを重合)するものである。該予備重合は、通常、スラリー重合法で行われ、該予備重合は、回分式、半回分式、連続式のいずれの方式を用いてもよい。更には、該予備重合は、水素等の連鎖移動剤を添加して行ってもよい。

40

## 【0083】

予備重合をスラリー重合法で行う場合、溶媒としては、通常、飽和炭化水素化合物が用いられ、例えば、プロパン、ノルマルブタン、イソブタン、ノルマルペンタン、イソペンタン、ノルマルヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン等があげられる。これらは単独あるいは2種以上組み合わせて用いられる。飽和炭化水素化合物としては、常圧における沸点が100以下のものが好ましく、常圧における沸点が90以下のものがより好ましく、プロパン、ノルマルブタン、イソブタン、ノルマルペンタン、イソペンタン、ノルマルヘキサン、シクロヘキサンが更に好ましい。

## 【0084】

予備重合をスラリー重合法で行う場合、スラリー濃度としては、溶媒1リットル当たり

50

の助触媒担体 (A) の量が、通常 0.1 ~ 600 g であり、好ましくは 0.5 ~ 300 g である。予備重合温度は、通常 -20 ~ 100 であり、好ましくは 0 ~ 80 である。予備重合中、重合温度は適宜変更してもよいが、予備重合を開始する温度は、45 以下とすることが好ましく、40 以下とすることが好ましい。また、予備重合中の気相部のオレフィン類の分圧は、通常 0.001 ~ 2 MPa であり、好ましくは 0.01 ~ 1 MPa である。予備重合時間は、通常 2 分間 ~ 15 時間である。

【0085】

予備重合に用いられるオレフィンとしては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、4-メチル-1-ペンテン、シクロペンテン、シクロヘキセンなどをあげることができる。これらは1種または2種以上組み合わせて用いることができ、好ましくは、エチレンのみ、あるいはエチレンと - オレフィンとを併用して、更に好ましくは、エチレンのみ、あるいは1-ブテン、1-ヘキセンおよび1-オクテンから選ばれる少なくとも1種の - オレフィンとエチレンとを併用して用いられる。

10

【0086】

予備重合触媒成分中の予備重合された重合体の含有量は、助触媒担体 (A) 1 g 当たり、通常 0.01 ~ 1000 g であり、好ましくは 0.05 ~ 500 g であり、より好ましくは 0.1 ~ 200 g である。

【0087】

エチレン - - オレフィン共重合体の製造方法としては、気相重合法が好ましく、連続気相重合法がより好ましい。該重合法に用いられる気相重合反応装置としては、通常、流動層型反応槽を有する装置であり、好ましくは、拡大部を有する流動層型反応槽を有する装置である。反応槽内に攪拌翼が設置されていてもよい。

20

【0088】

予備重合された予備重合触媒成分をエチレン - - オレフィン共重合体の粒子の形成を伴う連続重合反応槽に供給する方法としては、通常、窒素、アルゴン等の不活性ガス、水素、エチレン等を用いて、水分のない状態で供給する方法、各成分を溶媒に溶解または稀釈して、溶液またはスラリー状態で供給する方法が用いられる。

【0089】

エチレン - - オレフィン共重合体の気相重合の重合温度としては、通常、エチレン - - オレフィン共重合体が溶融する温度未満であり、好ましくは 0 ~ 150 であり、より好ましくは 30 ~ 100 である。さらに好ましくは 90 よりも低温の具体的には 70 ~ 87 の範囲である。また、エチレン - - オレフィン共重合体の溶融流動性を調節する目的で、水素を分子量調節剤として添加してもよい。そして、混合ガス中に不活性ガスを共存させてもよい。なお、予備重合触媒成分を用いる場合、適宜、有機アルミニウム化合物等の助触媒成分を用いてもよい。

30

【0090】

本発明におけるポリスチレンとしては、いわゆる GPPS といわれる市販のポリスチレンを使用することができ、添加剤が含まれていないポリスチレン (無添加ポリスチレン) を用いることが好ましい。無添加ポリスチレンとしては、例えば、日本ポリスチレン製 G690N、G797N 等が例示される。

40

【0091】

本発明では、前記エチレン - - オレフィン共重合体として、酸化防止剤、滑剤、帯電防止剤、加工性改良剤、抗ブロッキング剤等の公知の添加剤を含まない重合体を用いることが好ましい。また、後述するようにエチレン - - オレフィン共重合体とポリスチレンとを混合、または溶融混練して成形する際にも、添加剤を添加しないことが好ましい。

【0092】

本発明は、前記エチレン - - オレフィン共重合体と、前記ポリスチレンとを含有し、前記エチレン - - オレフィン共重合体と前記ポリスチレンの合計量を 100 重量%として、ポリスチレンを 5 重量%以下含有する樹脂組成物からなるフィルムである。このよう

50

な本発明のフィルムは、耐ブロッキング性に加えて、滑り性にも優れる。前記樹脂組成物に含まれるポリスチレンの含有量は、Ｔダイによる製膜時のドロウダウン性の観点から好ましくは２重量％以下である。ポリスチレンの含有量は、好ましくは０．０５重量％以上あり、より好ましくは０．１重量％以上である。

【００９３】

本発明では、タンブラーブレンダーやヘンシェルミキサーなどで、前記エチレン-オレフィン共重合体のペレットと前記ポリスチレンのペレットとを所定の割合でペレットブレンドした混合物を、単軸押出機や多軸押出機等の押出機にて混練し、該押出機に装着したＴダイより押出してフィルムを製造することができる。また、前記エチレン-オレフィン共重合体のペレットと前記ポリスチレンのペレットとを所定の割合でペレットブレンドした混合物を、ニーダーやパンバリーミキサーなどで混練し、次いで単軸押出機や多軸押出機にて混練し、前記押出機に装着したＴダイから押出してフィルムを製造することもできる。得られるフィルムの耐ブロッキング性および滑り性の観点から、前者の方法がより好ましい。

10

【００９４】

本発明のフィルムは、前記樹脂組成物からなる層を有するフィルムであり、単層フィルムであってもよく、多層フィルムであってもよい。

【００９５】

多層フィルムの場合、本樹脂組成物からなる層以外の層としては、ポリエチレン樹脂やポリプロピレン樹脂などのポリオレフィン樹脂からなる層、ポリエチレンテレフタレートやポリブチレンテレフタレート等のポリエステル樹脂からなる層、ナイロン６やナイロン６６等のポリアミド樹脂からなる層、セロハン、紙、アルミニウム箔などからなる層などが挙げられる。

20

【００９６】

本発明のフィルムの厚みは、通常２０～１００μｍであり、好ましくは３０～９０μｍであり、より好ましくは３０～８０μｍである。また、多層フィルムの場合、前記樹脂組成物からなる層の厚みは、通常５０％以上であり、好ましくは６５％以上である。

【００９７】

フィルムの製造方法としては公知のＴダイキャスト成形方法が用いられる。また、多層フィルムとする場合、例えば、共押出し法、ドライラミネート法、ウェットラミネート法、サンドラミネート法、ホットメルトラミネート法等を用いてもよい。

30

【００９８】

また、Ｔダイキャストフィルム成形法などの押出成形を行う場合、押出成形温度は、通常、１５０～２８０である。材料の熱劣化の観点から、好ましくは２６０以下であり、より好ましくは２５０以下である。また、押出成形性を高める観点から、好ましくは１８０以上であり、より好ましくは２００以上であり、更に好ましくは２１０以上である。

【実施例】

【００９９】

以下、実施例および比較例により本発明を説明する。本発明は以下の実施例には限定されない。

40

実施例および比較例での物性は、次の方法に従って測定した。

【０１００】

[重合体の物性]

(１)メルトフローレート(MFR、単位:g/10分)

JIS K 7210-1995に規定された方法に従い、荷重21.18N、温度190の条件で、A法により測定した。

【０１０１】

(２)密度(単位:Kg/m<sup>3</sup>)

JIS K 7112-1980のうち、A法に規定された方法に従って測定した。なお

50

、試料には、JIS K 6760 - 1995 に記載のアニーリングを行った。

【0102】

(3) 分子量分布 (Mw / Mn)

ゲル・パーミエーション・クロマトグラフ (GPC) 法を用いて、下記の条件(1)~(7)により、重量平均分子量 (Mw) と数平均分子量 (Mn) を測定し、分子量分布 (Mw / Mn) を求めた。

(1) 装置 : Water 製 Waters 150C

(2) 分離カラム : TOSOH TSK gel GMH - HT

(3) 測定温度 : 145

(4) キャリア : オルトジクロロベンゼン

(5) 流量 : 1.0 mL / 分

(6) 注入量 : 500  $\mu$ L

(7) 検出器 : 示差屈折

10

【0103】

(4) 融解曲線の変曲点の数

エチレン - オレフィン共重合体を、150 の熱プレス機により10 MPaの圧力で5分間プレスした後、30 の冷却プレス機で5分間冷却して、厚さ約100  $\mu$ mのシートに成形し、該シートから約10mgの試料を切り出し、アルミニウムパンに封入した。次に、試料を封入したアルミニウムパンを、示差走査熱量計 (パーキンエルマー社製の示差走査型熱量計DSC - 7型) にて、(1)150 で5分間保持し、(2)5 / 分で150 から20 まで降温し、(3)20 で2分間保持し、(4)5 / 分で20 から150 まで昇温して、(4)での融解曲線を測定した。得られた融解曲線より、25 から融解終了温度 (融解曲線が高温側のベースラインに戻る温度) までの間に観察されるピークのうち、ピーク高さが最も大きい融解ピークの頂点の温度、25 から融解終了温度までの範囲に存在する変曲点の数を求めた。

20

【0104】

(5) 流動の活性化エネルギー (Ea、単位 : kJ / mol)

粘弾性測定装置 (Rheometrics社製 Rheometrics Mechanical Spectrometer RMS - 800) を用いて、下記測定条件で130、150、170 および190 での熔融複素粘度 - 角周波数曲線を測定し、次に、得られた熔融複素粘度 - 角周波数曲線から、Rheometrics社製計算ソフトウェア Rhios V. 4. 4. 4を用いて、活性化エネルギー (Ea) を求めた。

30

< 測定条件 >

ジオメトリー : パラレルプレート

プレート直径 : 25 mm

プレート間隔 : 1.5 ~ 2 mm

ストレイン : 5 %

角周波数 : 0.1 ~ 100 rad / 秒

測定雰囲気 : 窒素下

40

【0105】

[ フィルムの物性 ]

(6) 耐ブロッキング性 (単位 : g / 100 cm<sup>2</sup>)

10 cm x 10 cmのフィルム2枚を、一方のフィルムの、製造時に冷却ロール側であった面と、他方のフィルムの反冷却ロール側であった面とが接触するようにして重ね合わせ、400 g / cm<sup>2</sup>の荷重を負荷し、40 に調整されたオープン中、7日間状態調整を行った。状態調整後、マッケンジーブロッキングテスター (島津製作所製) を用い、剥離荷重速度20 g / 分で垂直方向に剥離させるために必要な荷重量を測定した。この値が小さいほど、耐ブロッキング性に優れる。

【0106】

(7) 滑り性 (静摩擦係数  $\mu_s$ 、動摩擦係数  $\mu_k$ )

50

J I S K 7 1 2 5 - 1 9 8 7 に従って測定した。この値が小さいほど滑り性が優れる。

### 【 0 1 0 7 】

#### [実施例 1]

##### ( 1 ) 助触媒担体の調製

窒素置換した攪拌機を備えた反応器に、窒素流通下で 3 0 0 ℃ において加熱処理したシリカ ( デビソン社製 S y l o p o l 9 4 8 ; 5 0 % 体積平均粒子径 = 5 5 μ m ; 細孔容量 = 1 . 6 7 m l / g ; 比表面積 = 3 2 5 m<sup>2</sup> / g ) 2 . 8 k g とトルエン 2 4 k g とを入れて、攪拌した。その後、5 ℃ に冷却した後、1 , 1 , 1 , 3 , 3 , 3 - ヘキサメチルジシラザン 0 . 9 k g とトルエン 1 . 4 k g との混合溶液を反応器の温度を 5 ℃ に保ちながら 3 0 分間で滴下した。滴下終了後、5 ℃ で 1 時間攪拌し、次に 9 5 ℃ に升温し、9 5 ℃ で 3 時間攪拌し、ろ過した。得られた固体生成物をトルエン 2 0 . 8 k g で 6 回、洗浄を行った。その後、トルエン 7 . 1 k g を加えスラリーとし、一晚静置した。

10

### 【 0 1 0 8 】

前記で得られたスラリーに、ジエチル亜鉛のヘキサン溶液 ( ジエチル亜鉛濃度 : 5 0 重量 % ) 3 . 4 6 k g とヘキサン 2 . 0 5 k g とを投入し、攪拌した。その後、5 ℃ に冷却した後、3 , 4 , 5 - トリフルオロフェノール 1 . 5 5 k g とトルエン 2 . 8 8 k g との混合溶液を、反応器の温度を 5 ℃ に保ちながら 6 0 分間で滴下した。滴下終了後、5 ℃ で 1 時間攪拌し、次に 4 0 ℃ に升温し、4 0 ℃ で 1 時間攪拌した。その後、5 ℃ に冷却し、H<sub>2</sub>O 0 . 2 2 1 k g を反応器の温度を 5 ℃ に保ちながら 1 . 5 時間で滴下した。滴下終了後、5 ℃ で 1 . 5 時間攪拌し、次に 4 0 ℃ に升温し、4 0 ℃ で 2 時間攪拌し、更に 8 0 ℃ に升温し、8 0 ℃ で 2 時間攪拌した。攪拌後、室温にて、残量 1 6 L まで上澄み液を抜き出し、トルエン 1 1 . 6 k g を投入し、次に、9 5 ℃ に升温し、4 時間攪拌した。攪拌後、室温にて、上澄み液を抜き出し、固体生成物を得た。得られた固体生成物をトルエン 2 0 . 8 k g で 4 回、ヘキサン 2 4 リットルで 3 回、洗浄を行った。その後、乾燥することにより、固体成分 ( 以下、助触媒担体 ( a ) と称する。 ) を得た。

20

### 【 0 1 0 9 】

##### ( 2 ) 予備重合触媒成分の調製

予め窒素置換した内容積 2 1 0 リットルの攪拌機付きオートクレーブに、ブタン 8 0 リットルを投入した後、ラセミ - エチレンビス ( 1 - インデニル ) ジルコニウムジフェノキシド 1 4 4 m m o l を投入し、オートクレーブを 5 0 ℃ まで升温して攪拌を 2 時間行った。次に前記助触媒担体 ( a ) 0 . 5 k g を投入し、オートクレーブを 3 1 ℃ まで降温して系内が安定した後、エチレンを 0 . 1 k g 、水素を 0 . 1 リットル ( 常温常圧体積 ) 仕込み、続いてトリイソブチルアルミニウム 2 0 7 m m o l を投入して重合を開始した。エチレンと水素をそれぞれ 0 . 6 k g / H r と 0 . 5 リットル ( 常温常圧体積 ) で連続供給しながら 3 0 分経過した後、5 0 ℃ へ升温するとともに、エチレンと水素をそれぞれ 3 . 6 k g / H r と 1 0 . 9 リットル ( 常温常圧体積 ) / H r で連続供給することによって合計 6 時間の予備重合を実施した。重合終了後、エチレン、ブタン、水素などをバージして残った固体を室温にて真空乾燥し、助触媒担体 ( a ) 1 g 当り 3 7 g のポリエチレンを含有する予備重合触媒成分を得た。該ポリエチレンの [ η ] は 1 . 5 1 d l / g であった。

30

40

### 【 0 1 1 0 】

##### ( 3 ) エチレン - 1 - ブテン - 1 - ヘキセン共重合体の製造

前記の予備重合触媒成分を用い、連続式流動床気相重合装置でエチレンと 1 - ブテンと 1 - ヘキセンとの共重合を実施した。重合条件は、温度 8 4 ℃ 、全圧 2 M P a 、エチレンに対する水素のモル比は 1 . 0 4 % 、エチレンに対する 1 - ブテンのモル比は 2 . 1 6 % 、エチレンに対する 1 - ヘキセンのモル比は 0 . 7 3 % で、重合中はガス組成を一定に維持するためにエチレン、1 - ブテン、1 - ヘキセン、水素を連続的に供給した。さらに、流動床の総パウダー重量を 8 0 k g に維持し、平均重合時間 4 h r となるように、前記予備重合触媒成分と、トリイソブチルアルミニウムとを一定の割合で連続的に供給した。重合により、2 2 . 9 k g / h r の重合効率でエチレン - 1 - ブテン - 1 - ヘキセン共重合

50

体（以下、PE - 1 と称する。）のパウダーを得た。

【0111】

（４）エチレン - 1 - ブテン - 1 - ヘキセン共重合体パウダーの造粒

前記で得たPE - 1のパウダーを、押出機（神戸製鋼所社製 LCM50）により、フィード速度50 kg / hr、スクリュウ回転数450 rpm、ゲート開度4.2 mm、サクシオン圧力0.2 MPa、樹脂温度200 ~ 230 条件で造粒することにより、PE - 1のペレットを得た。PE - 1のペレットの評価結果を表1に示す。

【0112】

（５）PE - 1ペレットとポリスチレンのブレンド

PE - 1ペレットを99重量部と、無添加ポリスチレンである日本ポリスチレン(株)製 G690N（以下、PS - 1ペレットと称する。）を1重量部とをタンブラーブレンダーにてペレットブレンドし（以下A法と称する）、ブレンド物を得た。

10

【0113】

（６）フィルムの加工

前記A法にて得たブレンド物を、SHIモダンマシナリー（株）社製のTダイフィルム成形機にて製造した。直径50 mm、L / Dが32（Lは押出機のシリンダーの長さ、Dは押出機のシリンダーの直径）の押出機のブレーカープレート（51 mm）に、焼結フィルター（日本精線社製 MFF NF06、ろ過径：10 μm）を、80メッシュの金網で挟む構成でセットした。230 にて前記ブレンド物を溶融混練した後、前記焼結フィルターを通して230 に温調したTダイ（600 mm幅）へ供給し、該Tダイから押し出した後、60 のチルロールで引き取ることによって冷却固化し、50 μm厚みのフィルムを得た。得られたフィルムの物性評価結果を表2に示した。

20

【0114】

実施例2

PE - 1ペレットを99.5重量部、PS - 1ペレットを0.5重量部とした以外は、実施例1同様にしてフィルムを製造した。得られたフィルムの物性評価結果を表2に示した。

【0115】

実施例3

PE - 1ペレットを98重量部、PS - 1ペレットに変えて日本ポリスチレン製 G797N（無添加ポリスチレン）（以下、PS - 2ペレットと称する。）を2重量部とした以外は実施例1と同様にしてフィルムを製造した。得られたフィルムの物性評価結果を表2に示した。

30

【0116】

実施例4

PE - 1ペレットを99重量部、PS - 2ペレットを1重量部とした以外は、実施例1と同様にしてフィルムを製造した。得られたフィルムの物性評価結果を表2に示した。

【0117】

実施例5

PE - 1ペレットを99.5重量部、PS - 2ペレットを0.5重量部とした以外は、実施例1と同様にしてフィルムを製造した。得られたフィルムの物性評価結果を表2に示した。

40

【0118】

実施例6

PE - 1ペレットを99重量部と、PS - 1ペレットを1重量部とをタンブラーブレンダーにてペレットブレンドし、その後、ユニオンプラスチック（株）製、30 mm 単軸押出機、L / D = 26、230、スクリュウ回転数100 rpmの条件で造粒し（以下B法と称する）、混練物を得た。原料としてブレンド物に変えて該混練物を用いた以外は実施例1と同様にして、フィルムを製造した。得られたフィルムの物性評価結果を表2に示した。

50

## 【 0 1 1 9 】

## 比較例 1

原料として P S - 1 ペレットを用いず、 P E - 1 ペレットを 1 0 0 重量部とした以外は、実施例 1 と同様にしてフィルムを製造した。得られたフィルムの物性評価結果を表 2 に示した。

## 【 0 1 2 0 】

## 【表 1】

		PE-1
樹脂		エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体
MFR(190°C/2.16kg)	g/10min	0.3
密度	kg/m <sup>3</sup>	922
Mw/Mn	-	11.0
融解曲線の変曲点の数	個	2
E a	kJ/mol	74

10

20

## 【 0 1 2 1 】

## 【表 2】

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	比較例 1
樹脂組成								
PE-1	重量部	99	99.5	98	99	99.5	99	100
PS-1	重量部	1	0.5				1	
PS-2	重量部			2	1	0.5		
原料調整方法	--	A法	A法	A法	A法	A法	B法	
フィルム物性								
ブロッキング	N/m <sup>2</sup>	24.5	28.4	17.7	24.5	27.5	28.4	34.3
摩擦係数	m s	0.6	0.7	0.5	0.6	0.6	0.6	滑らず

30

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

B 2 9 L 7/00 (2006.01)

F I

B 2 9 L 7:00

テーマコード(参考)