

(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2013-133419

(P2013-133419A)

(43) 公開日 平成25年7月8日(2013.7.8)

(51) Int.Cl.
C08F 210/02 (2006.01)

F I
C08F 210/02

テーマコード (参考)
4 J 1 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 32 頁)

(21) 出願番号 特願2011-284979 (P2011-284979)
(22) 出願日 平成23年12月27日 (2011.12.27)

(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 諏訪 浩之
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 野村 淳磨
千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学株
式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ゴム包装用フィルムおよびゴム包装体

(57) 【要約】

【課題】 ゴムからの剥離性が良好なゴム包装用フィルム、および該フィルムによってゴムを包装してなるゴム包装体を提供する。

【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し、密度が860~970 kg/m³であり、メルトフローレート(MFR)が0.01~100 g/10分であり、重量平均分子量と数平均分子量の比である分子量分布(Mw/Mn)が4.5~13であり、流動の活性化エネルギー(Ea)が40~100 kJ/molであり、NMRにより測定される長鎖分岐量が1000炭素原子あたり0.29~0.50個であり、下記式(I)で定義されるg*が0.76~0.88であるエチレン - - オレフィン共重合体からなるゴム包装用フィルム。

$$g^* = [] / ([]_{GPC} \times g_{SCB}^*) \quad (I)$$

【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 α -オレフィンに基づく単量体単位とを有し、密度が 860 ~ 970 kg / m³ であり、メルトフローレート (MFR) が 0.01 ~ 100 g / 10 分であり、重量平均分子量と数平均分子量の比である分子量分布 (Mw / Mn) が 4.5 ~ 13 であり、流動の活性化エネルギー (Ea) が 40 ~ 100 kJ / mol であり、NMR により測定される長鎖分岐量が 1000 炭素原子数あたり 0.29 ~ 0.50 個であり、下記式 (I) で定義される g* が 0.76 ~ 0.88 であるエチレン - α -オレフィン共重合体からなるゴム包装用フィルム。

$$g^* = [\eta] / ([\eta]_{GPC} \times g_{SCB}^*) \quad (I)$$

[式中、 $[\eta]$ は、エチレン - α -オレフィン共重合体の極限粘度 (単位: dl / g) を表し、下記式 (I - I) によって定義される値である。 $[\eta]_{GPC}$ は、下記式 (I - II) によって定義される値である。 g_{SCB}^* は、下記式 (I - III) によって定義される値である。

$$[\eta] = 23.3 \times \log(\eta_{rel}) \quad (I - I)$$

(式中、 η_{rel} は、エチレン - α -オレフィン共重合体の相対粘度を表す。)

$$[\eta]_{GPC} = 0.00046 \times Mv^{0.725} \quad (I - II)$$

(式中、Mv は、エチレン - α -オレフィン共重合体の粘度平均分子量を表す。)

$$g_{SCB}^* = (1 - A)^{1.725} \quad (I - III)$$

(式中、A は、下記式 (I - V) によって定義される値である。)

$$A = ((12n + 2n + 1) \times y) / ((1000 - 2y - 2) \times 14 + (y + 2) \times 15 + 13y) \quad (I - V)$$

(式中、n は、エチレン - α -オレフィン共重合体が有する α -オレフィンに基づく単量体単位に由来する短鎖分岐の炭素原子数を表し、y は、炭素原子数 1000 個あたりの短鎖分岐量を表す。)

【請求項 2】

前記エチレン - α -オレフィン共重合体が、

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 150 までの範囲に複数の融解ピークを示し、

該融解ピーク高さが最も大きい最大融解ピークよりも高温に、前記最大融解ピークとは異なる融解ピークを示し、

特性緩和時間 () が式 (a - 1) を満足するものである請求項 1 記載のゴム包装用フィルム。

$$\tau < 3.8 \times MFR^{-0.62} \quad \text{式 (a - 1)}$$

【請求項 3】

請求項 1 または 2 に記載されたゴム包装用フィルムによってゴムを包装してなるゴム包装体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、エチレン - α -オレフィン共重合体からなるゴム包装用フィルムおよび該フィルムでゴムを包装してなるゴム包装体に関するものである。

【背景技術】

【0002】

エチレン - プロピレン - ジエン共重合体ゴム等のゴムは、通常重合して塊状で得られる。塊状ゴムは、運搬や保管が容易なように、通常 1 つあたり約 10 ~ 35 kg の直方体状に成形されるが、前記直方体状のゴム同士の密着を防止するために、該ゴムをプラスチックフィルムで包装したゴム包装体としたうえで、運搬、保管されることが多い。このようなゴム包装用フィルムとして、例えば、高圧法低密度ポリエチレン (LDPE) からなるフィルムが多く用いられている (例えば、特許文献 1 参照。)

10

20

30

40

50

フィルムで包装されたゴム包装体は、使用時には、ゴムから前記プラスチックフィルムを剥離して使用することがあるため、ゴムからフィルムが剥がしやすいことが求められる。特許文献2には流動の活性化エネルギーが40kJ/mol以上であり、分子量分布が5以上であるエチレン-オレフィン共重合体なる層を有し、ゴムからの剥離性が良好であるゴム包装用フィルムが記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特開平5-337944号公報

【特許文献2】特開2006-249161号公報

10

【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、温度調節されていないゴム保管用倉庫内では、倉庫内の温度が高くなり、保管されているゴムの粘着性が強くなる場合がある。よって、ゴムからの剥離性が従来よりもさらに向上したフィルムが望まれている。

かかる状況のもと、本発明が解決しようとする課題は、ゴムからの剥離性が良好なゴム包装用フィルム、および該フィルムによってゴムを包装してなるゴム包装体を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

20

【0005】

すなわち本発明は、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し、密度が860~970kg/m³であり、メルトフローレート(MFR)が0.01~100g/10分であり、重量平均分子量と数平均分子量の比である分子量分布(Mw/Mn)が4.5~13であり、流動の活性化エネルギー(Ea)が40~100kJ/molであり、NMRにより測定される長鎖分岐量が1000炭素原子数あたり0.29~0.50個であり、下記式(I)で定義されるg*が0.76~0.88であるエチレン-オレフィン共重合体からなるゴム包装用フィルムに係るものである。

$$g^* = [\eta] / ([\eta]_{GPC} \times g_{SCB}^*) \quad (I)$$

30

[式中、 $[\eta]$ は、エチレン-オレフィン共重合体の極限粘度(単位:dl/g)を表し、下記式(I-I)によって定義される値である。 $[\eta]_{GPC}$ は、下記式(I-II)によって定義される値である。 g_{SCB}^* は、下記式(I-III)によって定義される値である。

$$[\eta] = 23.3 \times \log(\eta_{rel}) \quad (I-I)$$

(式中、 η_{rel} は、エチレン-オレフィン共重合体の相対粘度を表す。)

$$[\eta]_{GPC} = 0.00046 \times Mv^{0.725} \quad (I-II)$$

(式中、Mvは、エチレン-オレフィン共重合体の粘度平均分子量を表す。)

$$g_{SCB}^* = (1 - A)^{1.725} \quad (I-III)$$

(式中、Aは、下記式(I-V)によって定義される値である。)

40

$$A = ((12n + 2n + 1) \times y) / ((1000 - 2y - 2) \times 14 + (y + 2) \times 15 + 13y) \quad (I-V)$$

(式中、nは、エチレン-オレフィン共重合体が有するオレフィンに基づく単量体単位に由来する短鎖分岐の炭素原子数を表し、yは、炭素原子数1000個あたりの短鎖分岐量を表す。)

【発明の効果】

【0006】

本発明により、ゴムとの剥離性が良好なゴム包装用フィルムおよび該フィルムによってゴムを包装してなるゴム包装体を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

50

【0007】

【図1】実施例1～6、および比較例1～8のエチレン- α -オレフィン共重合体について、MFR (g/10分)の値に対し長鎖分岐量 N_{LCB} (個/1000C)の値をプロットした図である。

【図2】実施例2および比較例1のエチレン- α -オレフィン共重合体の示差走査熱量測定により得られた融解曲線を示した図である。

【図3】実施例1～6、および比較例1～8のエチレン- α -オレフィン共重合体について、MFR (g/10分)の値に対し特性緩和時間 τ_0 (s⁻¹)の値をプロットした図である。

【図4】実施例1～6、および比較例1～6のエチレン- α -オレフィン共重合体について、MFR (g/10分)の値に対しオリゴマー量 C_n ; $n = 12 - 18$ (ppm)の値をプロットした図である。

【図5】実施例1～6、および比較例1～6のエチレン- α -オレフィン共重合体について、曲げ弾性率 (MPa)の値に対しHH110 (%)の値をプロットした図である。

【発明を実施するための形態】

【0008】

本発明のゴム包装用フィルムに用いられるエチレン- α -オレフィン共重合体は、エチレンに基づく単量体単位と炭素原子数3～20の α -オレフィンに基づく単量体単位とを有するエチレン- α -オレフィン共重合体である。該 α -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。 α -オレフィンとしては、好ましくは1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテンである。

【0009】

本発明のゴム包装用フィルムに用いられるエチレン- α -オレフィン共重合体は、上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 α -オレフィンに基づく単量体単位に加え、必要に応じて、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クリル酸エチル)、酢酸ビニル等があげられる。

【0010】

本発明のゴム包装用フィルムに用いられるエチレン- α -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- α -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 α -オレフィンに基づく単量体単位の含有量は、エチレン- α -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。

【0011】

本発明のゴム包装用フィルムに用いられるエチレン- α -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と炭素原子数4～20の α -オレフィンに基づく単量体単位と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と炭素原子数5～20の α -オレフィンに基づく単量体単位と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と炭素原子数6～8の α -オレフィンに基づく単量体単位とを有する共重合体である。

【0012】

本発明のゴム包装用フィルムに用いられるエチレン- α -オレフィン共重合体としては、例えば、エチレン-1-ブテン共重合体、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

10

20

30

40

50

重合体、エチレン - 1 - ブテン - 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 - 1 - オクテン共重合体、エチレン - 1 - ヘキセン - 1 - オクテン共重合体である。

【0013】

本発明のゴム包装用フィルムに用いられるエチレン - - オレフィン共重合体の密度（以下、「 d 」と記載することがある。）は、 $860 \sim 970 \text{ kg/m}^3$ である。得られるフィルムの柔軟性を高める観点から、好ましくは 940 kg/m^3 以下であり、より好ましくは 930 kg/m^3 以下であり、更に好ましくは 920 kg/m^3 以下である。また、得られるフィルムのゴムとの剥離性を高める観点から、好ましくは 880 kg/m^3 以上であり、より好ましくは 890 kg/m^3 以上であり、更に好ましくは 900 kg/m^3 以上であり、特に好ましくは 910 kg/m^3 以上である。該密度は、JIS K6760 - 1995 に記載のアニーリングを行った後、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。また、エチレン - - オレフィン共重合体の密度は、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により変更することができる。

10

【0014】

本発明のゴム包装用フィルムに用いられるエチレン - - オレフィン共重合体のメルトフローレート（以下、「MFR」と記載することがある。）は、 $0.01 \sim 100 \text{ g/10分}$ である。該メルトフローレートは、成形加工時の押出負荷を低減する観点から、好ましくは 0.05 g/10分 以上であり、より好ましくは 0.1 g/10分 以上である。該メルトフローレートは、得られるフィルムとゴムとの剥離性を向上する観点から、好ましくは 5 g/10分 以下であり、より好ましくは 2 g/10分 以下であり、更に好ましくは 1.5 g/10分 以上である。該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 21.18 N の条件で、A法により測定される値である。また、エチレン - - オレフィン共重合体のメルトフローレートは、後述する製造方法において、例えば、水素濃度または重合温度により変更することができ、水素濃度または重合温度を高くすると、エチレン - - オレフィン共重合体のメルトフローレートが大きくなる。

20

30

【0015】

本発明のゴム包装用フィルムに用いられるエチレン - - オレフィン共重合体の重量平均分子量（以下、「 M_w 」と記載することがある。）と数平均分子量（以下、「 M_n 」と記載することがある。）の比である分子量分布（以下、「 M_w/M_n 」と記載することがある。）は、 $4.5 \sim 13$ である。 M_w/M_n は、成形加工時の押出負荷を低減し、フィルムの厚みの均一性を向上させる観点から、好ましくは 4.7 以上であり、より好ましくは 4.9 以上であり、さらに好ましくは 5.1 以上、特に好ましくは 5.3 以上である。 M_w/M_n は、得られるフィルムとゴムとの剥離性を向上する観点から、好ましくは 10 以下であり、より好ましくは 8 以下である。なお、該 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、数平均分子量（ M_n ）および重量平均分子量（ M_w ）を測定し、 M_w を M_n で除すことにより求められる。また、該 M_w/M_n は、後述する製造方法において、例えば、水素濃度または重合温度により変更することができ、水素濃度または重合温度を高くすると、エチレン - - オレフィン共重合体の M_w/M_n が大きくなる。

40

【0016】

本発明のゴム包装用フィルムに用いられるエチレン - - オレフィン共重合体の流動の活性化エネルギー（以下、「 E_a 」と記載することがある。）は、成形加工時の押出負荷を低減し、フィルムの厚みの均一性を向上させる観点から、 $40 \text{ kJ/mol} \sim 100 \text{ kJ/mol}$ である。流動性の観点から、本発明のエチレン - - オレフィン共重合体の E_a は、好ましくは 45 kJ/mol 以上であり、より好ましくは 55 kJ/mol 以上で

50

あり、更に好ましくは60 kJ/mol以上であり、特に好ましくは65 kJ/mol以上である。また、高温でも粘度が下がりすぎずに成形加工しやすいという観点から、本発明のエチレン-オレフィン共重合体の E_a は、好ましくは90 kJ/mol以下である。流動の活性化エネルギーは、後述する製造方法において、例えば、水素濃度や有機アルミニウム化合物濃度やエチレン圧や重合温度などの重合条件により変更することができる。

【0017】

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Pa・秒である。)の角周波数(単位:rad/秒)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Pa・秒、角周波数の単位はrad/秒である。)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(II)式)を算出する。次に、該一次式の傾き m と下記式(III)とから E_a を求める。

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

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

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: kJ/mol)

T : 温度(単位:)

上記計算は、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、曲線毎に、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(II)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。

【0018】

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:0.1~100rad/秒の条件で行われる。なお、測定は窒素雰囲気下で行われ、また、測定試料には予め酸化防止剤を適量(例えば1000ppm。)を配合することが好ましい。

【0019】

本発明のゴム包装用フィルムに用いられるエチレン-オレフィン共重合体のNMRにより測定される長鎖分岐量(LCB量;以下「 N_{LCB} 」と記載することがある)は、1000炭素原子数あたり0.29~0.50個である。1000炭素原子当たりのLCB量(N_{LCB})は、加工性を高める観点から好ましくは0.30個以上であり、より好ましくは0.31個以上であり、更に好ましくは0.32個以上であり、特に好ましくは0.33個以上であり、最も好ましくは0.34個以上である。また、機械強度を高める観点から、好ましくは0.45個以下であり、より好ましくは0.42個以下である。LCB量は、後述する製造方法において、例えば、水素濃度や有機アルミニウム化合物濃度

やエチレン圧や重合温度などの重合条件により変更することができる。

【0020】

LCB量 (N_{LCB}) はカーボン核磁気共鳴 (^{13}C -NMR) 法によって、後述の測定条件により、重合体のカーボン核磁気共鳴 (^{13}C -NMR) スペクトルを測定し、後述の算出方法より求めた重合体中の炭素原子数1000個当りの長鎖分岐の数である。

【0021】

LCB量 (N_{LCB}) 測定条件

装置 : Bruker社製 AVANCE 600

測定プローブ : 10mmクライオプローブ

測定溶媒 : 1, 2 - ジクロロベンゼン / 1, 2 - ジクロロベンゼン - d₄

= 75 / 25 (容積比) の混合液

測定温度 : 130

測定方法 : プロトンデカップリング法

パルス幅 : 45度

パルス繰り返し時間 : 4秒

測定基準 : テトラメチルシラン

窓関数 : エクスポネンシャルまたはガウシャン

積算回数 : 2500

【0022】

長鎖分岐量 (LCB量) の算出方法

窓関数をガウシャンで処理したNMRスペクトルにおいて、5 ~ 50 ppmにピークトップを有するすべてのピークのピーク面積の総和を1000としたときの、炭素原子数7以上の分岐が結合したメチン炭素に由来するピークのピーク面積を長鎖分岐量 (炭素原子数7以上の分岐の数) とする。本測定条件においては、5 ~ 50 ppmにピークトップを有するすべてのピークのピーク面積の総和を1000としたときの、38.22 ~ 38.27 ppm付近にピークトップを有するピークのピーク面積を長鎖分岐量 (炭素原子数7以上の分岐の数) とする。当該ピークのピーク面積は、高磁場側で隣接するピークとの谷のケミカルシフトから、低磁場側で隣接するピークとの谷のケミカルシフトまでの範囲でのシグナルの面積とした。なお、本測定条件においては、炭素原子数が7以上の分岐を長鎖分岐とする。よって、炭素原子数が6以下の分岐は長鎖分岐とはみなさない。例えば、エチレン - 1 - オクテン共重合体の1 - オクテンに由来するヘキシル分岐 (炭素原子数が6の分岐) は、長鎖分岐とはみなさない。エチレン - 1 - オクテン共重合体の測定において、ヘキシル分岐が結合したメチン炭素に由来するピークのピークトップの位置が38.21 ppmであり、上記LCB量を算出するために用いるピークには含まれない。

【0023】

本発明のゴム包装用フィルムに用いられるエチレン - オレフィン共重合体の g^* は、0.76 ~ 0.88である。 g^* は、長鎖分岐に起因する、溶液中での分子の収縮度を表す指標であり、長鎖分岐を含有する量が多ければ分子鎖はより収縮しやすく、 g^* は小さくなる。十分な加工特性、特に歪み硬化特性を付与し、フィルムの厚みの均一性を向上させる観点から、好ましくは0.85以下であり、より好ましくは0.84以下であり、更に好ましくは0.83以下であり、特に好ましくは0.82以下である。また、エチレン - オレフィン共重合体の g^* は、得られるゴム包装用フィルムの機械強度向上の観点から、好ましくは0.77以上であり、より好ましくは0.78以上である。

g^* は、例えば適切な条件下で予備重合を実施することで低くすることができる。

【0024】

g^* は下記式 (I) で定義される値である (g^* については以下の文献を参考にした : Developments in Polymer Characterisation-4, J. V. Dawkins, Ed., Applied Science, London, 1983, Chapter. 1, "Characterization of Long Chain Branching in Polymers," Th. G. Scholte著)。

$$g^* = [] / ([]_{GPC} \times g_{SCB}^*) \quad (I)$$

10

20

30

40

50

[式中、 $[\eta]$ は、エチレン- α -オレフィン共重合体の極限粘度(単位: dl/g)を表し、下記式(I-I)によって定義される値である。 $[\eta]_{GPC}$ は、下記式(I-II)によって定義される値である。 g_{SCB}^* は、下記式(I-III)によって定義される値である。

$$[\eta] = 23.3 \times \log(\eta_{rel}) \quad (I-I)$$

(式中、 η_{rel} は、エチレン- α -オレフィン共重合体の相対粘度を表す。)

$$[\eta]_{GPC} = 0.00046 \times M_v^{0.725} \quad (I-II)$$

(式中、 M_v は、エチレン- α -オレフィン共重合体の粘度平均分子量を表す。)

$$g_{SCB}^* = (1-A)^{1.725} \quad (I-III)$$

(式中、 A は、下記式(I-V)によって定義される値である。)

$$A = \frac{(12n + 2n + 1) \times y}{(1000 - 2y - 2) \times 14 + (y + 2) \times 15 + 13y} \quad (I-V)$$

(式中、 n は、エチレン- α -オレフィン共重合体が有する α -オレフィンに基づく単量体単位に由来する短鎖分岐の炭素原子数を表し、 y は、炭素原子数1000個あたりの短鎖分岐量を表す。)

【0025】

$[\eta]_{GPC}$ は、分子量分布がエチレン- α -オレフィン共重合体と同一の分子量分布であって、かつ分子鎖が直鎖状であると仮定した重合体の極限粘度(単位: dl/g)を表す。

g_{SCB}^* は、エチレン- α -オレフィン共重合体に短鎖分岐を導入することによって生じる g^* への寄与を表す。

式(I-III)は、L. H. Tung著 Journal of Polymer Science, 36, 130 (1959) 287-294頁に記載の式を用いた。

【0026】

エチレン- α -オレフィン共重合体の相対粘度(η_{rel})は、熱劣化防止剤としてブチルヒドロキシルエン(BHT)を0.5重量%含むテトラリン100mlに、オレフィン重合体100mgを135℃で溶解してサンプル溶液を調製し、ウペローデ型粘度計を用いて前記サンプル溶液と熱劣化防止剤としてBHTを0.5重量%のみを含むテトラリンからなるブランク溶液との降下時間から算出される。

【0027】

エチレン- α -オレフィン共重合体の粘度平均分子量(M_v)は、下式(I-IV)

$$M_v = \left(\frac{\sum_{\mu=1}^{\infty} M_{\mu}^{a+1} n_{\mu}}{\sum_{\mu=1}^{\infty} M_{\mu} n_{\mu}} \right)^{1/a} \quad (I-IV)$$

で定義され、 $a = 0.725$ とした。

【0028】

式(I-III)中の A は、下記式(I-V)によって定義される値である。式(I-V)中の n は、エチレン- α -オレフィン共重合体が有する α -オレフィンに基づく単量体単位に由来する短鎖分岐の炭素原子数を表し(例えば α -オレフィンとしてブテンを用いた場合は $n = 2$ 、ヘキセンを用いた場合は $n = 4$)、 y は、炭素原子数1000個あたりの短鎖分岐量を表し、NMRないしは赤外分光より求められる値である。

$$A = \frac{(12n + 2n + 1) \times y}{(1000 - 2y - 2) \times 14 + (y + 2) \times 15 + 13y} \quad (I-V)$$

エチレン- α -オレフィン共重合体が、異なる複数の種類の α -オレフィンに由来する単量体単位を有する場合、 A は、下記式(I-V')によって定義される値である。

α -オレフィンの種類が m 種類として、各 α -オレフィンに基づく単量体単位に由来する短鎖分岐の炭素原子数をそれぞれ、 n_1 、 n_2 、 \dots 、 n_m とし、各 α -オレフィンに基

10

20

30

40

50

づく単量体単位に由来する短鎖分岐について、炭素原子数1000個あたりの短鎖分岐量を y_1 、 y_2 、 \dots 、 y_m 、炭素原子数1000個あたりのすべての短鎖分岐数を y_{total} とした時、

$$A = \left((12n_1 + 2n_1 + 1) \times y_1 \right) + \left((12n_2 + 2n_2 + 1) \times y_2 \right) + \dots + \left((12n_m + 2n_m + 1) \times y_m \right) / \left((1000 - 2y_{total} - 2) \times 14 + (y_{total} + 2) \times 15 + 13y_{total} \right) \quad (I - V')$$

【0029】

本発明のゴム包装用フィルムに用いられるエチレン-オレフィン共重合体は、得られるフィルムとゴムとの剥離性を向上する観点から、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温度と熱流の関係を示す融解曲線において、25 から 150 までの範囲に複数の融解ピークを示し、該融解ピーク高さ(熱流)が最も大きい最大融解ピークよりも高温に、前記最大融解ピークとは異なる融解ピークを示すことが好ましい。

ここで、融解ピークとは、融解曲線においてピーク高さ(熱流)が極大値を示す点または、下記の条件を満たす変曲点を意味する。

融解曲線における任意の変曲点を変曲点(1)とし、該変曲点(1)の隣の変曲点であって、変曲点(1)より低温に存在する変曲点を変曲点(2)とし、変曲点(1)の隣の変曲点であって、変曲点(1)より高温に存在する変曲点を変曲点(3)とするときに、変曲点(2)と変曲点(3)を結ぶ直線よりも、変曲点(1)のピーク高さ(熱流)が大きい場合は、変曲点(1)を融解ピークとする。前記変曲点(1)~(3)の例を図2の実施例2の融解曲線に示した。なお、図2の比較例1の融解曲線は、25 から150 までの範囲に融解ピークが1つだけ存在する例である。

ピーク高さが最も大きい最大融解ピークよりも高温に、前記最大融解ピークとは異なる融解ピークを示すエチレン-オレフィン共重合体は、当該エチレン-オレフィン共重合体と同程度の密度、剛性を有し、かつ融解ピークが1つのみであるエチレン-オレフィン共重合体が有しない結晶性が高い成分を含むことを意味する。結晶性が高い成分は、溶融成形時の成形性を改良し、得られるフィルムとゴムとの剥離性を向上することができる。また、融解ピークの数については、後述する製造方法において、例えば、有機アルミニウム化合物濃度または重合温度により変更することができ、有機アルミニウム化合物または重合温度を高くすると、エチレン-オレフィン共重合体の最大融解ピークとは異なる融解ピーク面積が大きくなる。

【0030】

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の試料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から得られる。

【0031】

本発明のゴム包装用フィルムに用いられるエチレン-オレフィン共重合体の特性緩和時間(以下、「 t_0 」と記載することがある。)は、本発明のエチレン-オレフィン共重合体を用いて成形されたフィルムの外観改良の観点から、好ましくは以下の式(a-1)

$$t_0 < 3.8 \times MFR^{-0.62} \quad \text{式(a-1)}$$

を満足し、より好ましくは式(a-2)を満足し、更に好ましくは式(a-3)を満足し、特に好ましくは式(a-4)を満足し、最も好ましくは式(a-5)を満足する。

$$t_0 < 3.7 \times MFR^{-0.62} \quad \text{式(a-2)}$$

$$t_0 < 3.6 \times MFR^{-0.62} \quad \text{式(a-3)}$$

$$t_0 < 3.5 \times MFR^{-0.62} \quad \text{式(a-4)}$$

10

20

30

40

50

$$D_0 < 3.4 \times MFR^{-0.62} \quad \text{式 (a-5)}$$

【0032】

一般的に、絡み合いが十分に存在する高分子では、以下の式が成り立つことが知られている。

$$D_0 = A \cdot M_w \quad \text{式 (2)}$$

また、Macromolecules、33、7489 (2000) (P. M. Wood - Adamsら)のFigure 14で、長鎖分岐を含有するメタロセンポリエチレンにおいて、 D_0 と M_w のlog-logプロットは、直線で表現できることが報告されており、これはすなわち、長鎖分岐を含有するポリエチレンで以下の式

$$D_0 = B \cdot M_w \quad \text{式 (3)}$$

が成立することを強く示唆する。この式(3)を式(2)に代入すると、下記の式(4)を導くことができる。

$$D_0 = C \cdot MFR \quad \text{式 (4)}$$

本発明のゴム包装用フィルムに用いられるエチレン-オレフィン共重合体の D_0 の範囲を規定するために、式(a)の不等式を用いた。

$$D_0 < C_1 \cdot MFR \quad \text{式 (a)}$$

【0033】

本願発明の実施例の D_0 とMFRのプロットに対してMicrosoft Excelを用いて(4)式でフィッティングした。フィッティングには実施例1~6のMFRと緩和時間を使用した。データの精度などを鑑み、 C_1 として-0.62を得た。また以下の要領で C_1 を定数倍した不等式である式(a-1)から式(a-5)を得た。

フィッティングにより得られたCの値を1.235倍して C_1 として式(a-1)を得た。フィッティングにより得られたCの値を1.202倍して C_1 として式(a-2)を得た。フィッティングにより得られたCの値を1.170倍して C_1 として式(a-3)を得た。フィッティングにより得られたCの値を1.137倍して C_1 として式(a-4)を得た。フィッティングにより得られたCの値を1.105倍して C_1 として式(a-5)を得た。

【0034】

同様に本発明のゴム包装用フィルムに用いられるエチレン-オレフィン共重合体の D_0 の好ましい範囲を規定するために、式(b)の不等式を用いた。

$$D_0 > C_2 \cdot MFR^2 \quad \text{式 (b)}$$

【0035】

本発明のゴム包装用フィルムに用いられるエチレン-オレフィン共重合体の D_0 は、厚みの均一なフィルムを安定的に製造する観点から、好ましくは以下の関係式(b-1)

$$D_0 > 1.5 \times MFR^{-0.62} \quad \text{式 (b-1)}$$

を満足し、より好ましくは式(b-2)の関係式を満足し、さらに好ましくは式(b-3)の関係式を満足する。

$$D_0 > 2.0 \times MFR^{-0.62} \quad \text{式 (b-2)}$$

$$D_0 > 2.5 \times MFR^{-0.62} \quad \text{式 (b-3)}$$

【0036】

本願発明の実施例の D_0 とMFRのプロットに対してMicrosoft Excelを用いて(4)式でフィッティングした。フィッティングには実施例1~6のMFRと緩和時間を使用した。データの精度などを鑑み、 C_2 として-0.62を得た。また以下の要領で C_2 を定数倍した不等式である式(b-1)から式(b-3)を得た。

フィッティングにより得られたCの値を0.478倍して C_2 として式(b-1)を得た。フィッティングにより得られたCの値を0.650倍して C_2 として式(b-2)を得た。フィッティングにより得られたCの値を0.812倍して C_2 として式(b-3)を得た。

【0037】

10

20

30

40

50

特性緩和時間 (τ_0) は、エチレン - オレフィン共重合体が有する分子量と長鎖分岐の長さ (長鎖分岐の炭素原子数) に関係する数値であり、分子量が小さいまたは長鎖分岐が短いと特性緩和時間は小さな値となり、分子量が大きいまたは長鎖分岐が長いと特性緩和時間は大きな値となる。高い溶融張力、高い歪硬化特性を得るためには、十分な量、または十分な長さの長鎖分岐が分子鎖に導入されている必要があり、一定以上の緩和時間を有することが好ましい。一方、あまりに長い緩和時間を有する重合体は、歪硬化特性は高いが、溶融張力に対する溶融樹脂の引き取り性が悪化する、すなわち溶融張力と引き取り性のバランスが悪化する。特性緩和時間は、後述する製造方法において、例えば、水素濃度やエチレン圧や重合温度などの重合条件により変更することができ、エチレン - オレフィン共重合体の特性緩和時間を変えることができる。

10

【0038】

特性緩和時間は、温度 - 時間重ね合わせ原理に基づいて作成される、190 での溶融複素粘度 (単位: Pa・秒) の角周波数 (単位: rad / 秒) 依存性を示すマスターカーブから算出される数値である。具体的には、130、150、170 および 190 それぞれの温度 (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 Pa・秒、角周波数の単位は rad / 秒である。) を、温度 - 時間重ね合わせ原理に基づいて、190 における溶融複素粘度 - 角周波数曲線に重ね合わせてマスターカーブを作成し、得られたマスターカーブを下記式 (5) で近似することにより算出される値である。

$$= \tau_0 / [1 + (\tau_0 \times \omega)^n] \quad (5)$$

20

τ_0 : 溶融複素粘度 (単位: Pa・秒)

ω : 角周波数 (単位: rad / 秒)

τ_0 : 特性緩和時間 (単位: s⁻¹)

τ_0 : エチレン - オレフィン共重合体毎に求められる定数 (単位: Pa・秒)

n : エチレン - オレフィン共重合体毎に求められる定数

上記計算は、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。

【0039】

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 rad / 秒の条件で行われる。なお、測定は窒素雰囲気下で行われ、また、測定試料には予め酸化防止剤を適量 (例えば 1000 ppm) 配合することが好ましい。

30

【0040】

本発明で用いられるエチレン - オレフィン共重合体のメルトフローレート比 (以下、「MFR R」と記載することがある。) は、成形加工時の押出負荷をより低減する観点から、好ましくは 60 以上であり、より好ましくは 65 以上であり、更に好ましくは 70 以上である。また、得られるゴム包装用フィルムの機械的強度をより高める観点から、好ましくは 150 以下であり、より好ましくは 130 以下である。該 MFR R は、JIS K7210 - 1995 に規定された方法において、荷重 211.82 N、温度 190 の条件で測定されるメルトフローレート (以下、「H-MFR」と記載することがある。) を、JIS K7210 - 1995 に規定された方法において、荷重 21.18 N および温度 190 の条件で測定されるメルトフローレート (MFR) で除した値である。また、MFR R は、後述する製造方法において、例えば、水素濃度により変更することができ、水素濃度を高くすると、エチレン - オレフィン共重合体の MFR R が小さくなる。

40

【0041】

本発明のゴム包装用フィルムに用いられるエチレン - オレフィン共重合体のポリスチレン換算の z 平均分子量 (Mz) と重量平均分子量 (Mw) の比 (Mz / Mw) は、2.2 ~ 3.5 であることが好ましい。機械的強度が良好なゴム包装用フィルムを得るため

50

には、エチレン - オレフィン共重合体の M_z / M_w は好ましくは 3.0 以下であり、より好ましくは 2.9 以下であり、更に好ましくは 2.7 以下である。また、成形加工時の押出負荷をより低減する観点から、好ましくは 2.3 以上であり、より好ましくは 2.4 以上である。

【0042】

本発明のゴム包装用フィルムに用いられるエチレン - オレフィン共重合体の温度 190 および角周波数 100 rad / 秒における動的複素粘度 (τ^{100} 、単位: Pa · 秒) は、押し出し加工性を高める観点から、1500 Pa · 秒以下であることが好ましい。好ましくは 1300 Pa · 秒以下であり、より好ましくは 1200 Pa · 秒以下であり、更に好ましくは 1150 Pa · 秒以下であり、最も好ましくは 1100 Pa · 秒以下である。また、機械強度を高める観点から、好ましくは 300 Pa · 秒以上であり、より好ましくは 400 Pa · 秒以上であり、更に好ましくは 500 Pa · 秒以上である。角周波数 100 rad / 秒は一般的な加工機でエチレン - オレフィン共重合体を加工する際のせん断速度に近い角周波数であり、加工性の指標として使用することができる。

10

【0043】

本発明のゴム包装用フィルムに用いられるエチレン - オレフィン共重合体の 190 における溶融張力は、厚みの均一なフィルムを安定的に製造する観点から、好ましくは 4 ~ 30 cN である。より好ましくは 4.5 cN 以上であり、更に好ましくは 4.7 cN 以上であり、更に好ましくは 4.9 cN 以上である。また、フィルムを製造する際の生産効率の観点から、好ましくは 25 cN 以下、より好ましくは 20 cN 以下である。

20

【0044】

本発明のゴム包装用フィルムに用いられるエチレン - オレフィン共重合体に含まれるオリゴマー量 (以下、 C_n ; $n = 12 - 18$ と記載することがある。) は得られるフィルムとゴムとの剥離性を向上する観点から、以下の式 (c-1)

$$C_n; n = 12 - 18 < 310 \times \ln(MFR) + 1200 \quad \text{式(c-1)}$$

満足することが好ましい。

より好ましくは式 (c-2) を満足し、更に好ましくは式 (c-3) を満足する。

$$C_n; n = 12 - 18 < 310 \times \ln(MFR) + 1150 \quad \text{式(c-2)}$$

$$C_n; n = 12 - 18 < 310 \times \ln(MFR) + 1000 \quad \text{式(c-3)}$$

ここで、オリゴマーとは、炭素原子数が 12 ~ 18 の炭化水素を意味する。

30

【0045】

オリゴマー量はエチレン - オレフィン共重合体の重合中に供給される水素の濃度に影響を受け、同様に重合中の水素濃度によりコントロールされる MFR の値とエチレン - オレフィン共重合体毎に一定の関係式 (6) を示す。一般に、MFR が大きいほど (分子量が小さいほど)、オリゴマー量は増える傾向にあるためである。

$$C_n; n = 12 - 18 = D \times \ln(MFR) + E \quad \text{式(6)}$$

ここでオリゴマー量とは後述の測定条件のもと得られた炭素原子数 12 から炭素原子数 18 の炭化水素のガスクロマトグラフィー検出ピーク面積を炭素原子数 18 の炭化水素濃度 (ppm) に換算した値である。

本発明のゴム包装用フィルムに用いられるエチレン - オレフィン共重合体のオリゴマー量の好ましい範囲を規定するために、式 (c) の不等式を用いた。

40

$$C_n; n = 12 - 18 < D_1 \times \ln(MFR) + E_1 \quad \text{式(c)}$$

【0046】

本願発明の実施例のオリゴマー量と MFR のプロットに対して Microsoft Excel を用いて (1) 式でフィッティングした。フィッティングには実施例 1 ~ 6 の MFR とオリゴマー量を使用した。データの精度などを鑑み、 D_1 として 310 を得た。また以下の要領で E_1 を定数倍した不等式である式 (c-1) から式 (c-3) を得た。フィッティングにより得られた E の値を 1.216 倍して E_1 として式 (c-1) を得た。フィッティングにより得られた E の値を 1.165 倍して E_1 として式 (c-2) を得た。フィッティングにより得られた E の値を 1.013 倍して E_1 として (c-3) を得

50

た。

【0047】

また、好ましくは、本発明のゴム包装用フィルムに用いられるエチレン - オレフィン共重合体中に含まれるオリゴマー量 (C_n ; $n = 12 - 18$) は、 1000 ppm 以下である。

【0048】

本発明のゴム包装用フィルムに用いられるエチレン - オレフィン共重合体中に含まれるオリゴマー (C_n ; $n = 12 - 18$) 量は、ガスクロマトグラフィーを用いて測定できる。オリゴマーの抽出は超音波法により行うことができる。GC測定装置、および各測定条件は下記のとおりである。

GC測定装置 SHIMADZU社製 GC-2010

カラム J & W社製 DB-1

(膜厚 $0.15 \mu\text{m}$ 、長さ 15 m 、内径 0.53 mm) を接続

検出器 (FID) 温度 310

測定カラム温度 100 で1分保持後、 10 /分で 310 度まで昇温

得られたガスクロマトグラムチャートの炭素原子数12から炭素原子数18の炭化水素の検出ピーク面積の合計を炭素原子数18の炭化水素濃度 (ppm) に換算した。

【0049】

エチレン - オレフィン共重合体の製造方法

本発明のゴム包装用フィルムに用いられるエチレン - オレフィン共重合体の製造方法としては、例えば、ジエチル亜鉛 (以下、成分 (a) と称する。) と、3, 4, 5 - トリフルオロフェノール (以下、成分 (b) と称する。) と、水 (以下、成分 (c) と称する。) と、無機化合物粒子 (以下、成分 (d) と称する。) と、をトルエン溶媒中で接触させて得られる固体粒子状の助触媒担体 (以下、成分 (A) と称する。) と、シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を2つ有し、該2つの配位子がアルキレン基やシリレン基等の架橋基で結合した構造を有するメタロセン錯体 (以下、成分 (B) と称する。) と、有機アルミニウム化合物 (以下、成分 (C) と称する。) を触媒成分として用いてなる重合触媒の存在下、エチレンと - オレフィンとを共重合する方法があげられる。

【0050】

また、成分 (d) は必要に応じて $1, 1, 1, 3, 3, 3$ - ヘキサメチルジシラザン ($(\text{CH}_3)_3\text{Si})_2\text{NH}$) (以下、成分 (e) と称する。) で接触処理してもよい。

【0051】

成分 (d) の無機化合物粒子としては、好ましくはシリカゲルである。

【0052】

成分 (a)、成分 (b)、成分 (c) の使用量は特に制限はないが、各成分の使用量のモル比率を成分 (a) : 成分 (b) : 成分 (c) = $1 : y : z$ のモル比率とすると、 y および z が下記式 (1) を実質的に満足することが好ましい。

$$0.5 < y + 2z < 5 \quad (1)$$

上記式 (1) における y として好ましくは $0.5 \sim 4$ の数であり、より好ましくは $0.6 \sim 3$ の数であり、さらに好ましくは $0.8 \sim 2.5$ の数であり、最も好ましくは $1 \sim 2$ の数である。上記式 (1) における z は、 0 より大きい正の数であり、 y および上記式 (1) によって決定される範囲を任意にとることができる。

【0053】

成分 (a)、成分 (b)、成分 (c)、成分 (d) および成分 (e) を接触させる順序としては、以下の順序があげられる。

< 1 > 成分 (d) と成分 (e) とを接触させた後、成分 (b) を接触させ、次に成分 (a) を接触させ、その後、成分 (c) を接触させる。

< 2 > 成分 (d) と成分 (e) とを接触させた後、成分 (a) を接触させ、次に成分 (b) を接触させ、その後、成分 (c) を接触させる。

< 3 > 成分 (d) と成分 (a) を接触させ、次に成分 (b) を接触させ、その後、成分 (

10

20

30

40

50

c) を接触させる。

< 4 > 成分 (d) と成分 (b) を接触させ、次に成分 (a) を接触させ、その後、成分 (c) を接触させる。

接触順序として好ましくは < 1 > である。

【 0 0 5 4 】

成分 (a)、成分 (b)、成分 (c)、成分 (d) および成分 (e) の接触処理は不活性気体雰囲気下で実施するのが好ましい。処理温度は通常 - 1 0 0 ~ 3 0 0 であり、好ましくは - 8 0 ~ 2 0 0 である。処理時間は通常 1 分間 ~ 2 0 0 時間であり、好ましくは 1 0 分間 ~ 1 0 0 時間である。

【 0 0 5 5 】

上記成分 (B) のメタロセン錯体の金属原子 (M) としては、周期律表第 I V 属原子が好ましく、ジルコニウム原子、ハフニウム原子がより好ましい。

【 0 0 5 6 】

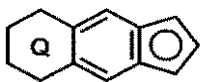
上記成分 (B) のメタロセン錯体の架橋基としては、メチレン基、ジメチルメチレン基、エチレン基が好ましく、より好ましくはエチレン基である。

【 0 0 5 7 】

上記成分 (B) のメタロセン錯体の金属原子が有する残りの置換基としては、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、炭素原子数 1 ~ 2 0 のアルキル基、炭素原子数 3 ~ 1 0 のシクロアルキル基、炭素原子数 7 ~ 2 0 のアラルキル基、炭素原子数 6 ~ 2 0 のアリール基、炭素原子数 1 ~ 2 0 のアルコキシ基、炭素原子数 7 ~ 2 0 のアラルキルオキシ基、炭素原子数 6 ~ 2 0 のアリールオキシ基、炭素原子数 1 ~ 2 0 のヒドロカルビル基を置換基として有していてもよいシリル基、炭素原子数 1 ~ 2 0 のヒドロカルビル基を置換基として有していてもよいアミノ基が挙げられる。好ましくは、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、炭素原子数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素原子数 1 ~ 1 0 のアルコキシ基、炭素原子数 6 ~ 1 0 のアリールオキシ基、炭素原子数 1 ~ 6 のヒドロカルビル基を置換基として有していてもよいアミノ基であり、特に好ましくは、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、炭素原子数 1 ~ 1 0 のアルコキシ基、炭素原子数 6 ~ 1 0 のアリールオキシ基、炭素原子数 1 ~ 6 のヒドロカルビル基を置換基として有していてもよいアミノ基である。具体的には、フェノキシ基、4 - 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, 6 - トリメチルフェノキシ基、3, 4, 5 - トリメチルフェノキシ基、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、イソブトキシ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基が挙げられ、特に好ましくは、フェノキシ基、ジメチルアミノ基である。

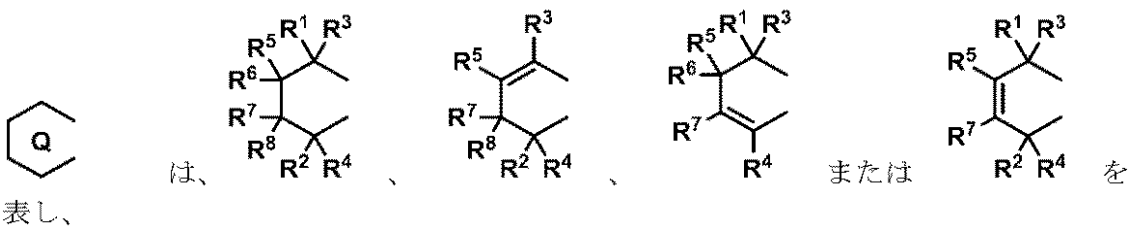
【 0 0 5 8 】

上記成分 (B) のメタロセン錯体のシクロペンタジエニル骨格を有する配位子としては



が挙げられる。

(式中、



R¹ および R² は、同一または相異なり、

ハロゲン原子を置換基として有していてもよい炭素原子数 1 ~ 2 0 のアルキル基、

ハロゲン原子を置換基として有していてもよい炭素原子数 3 ~ 1 0 のシクロアルキル基、

10

20

30

40

50

ハロゲン原子を置換基として有していてもよい炭素原子数 2 ~ 20 のアルケニル基、
ハロゲン原子を置換基として有していてもよい炭素原子数 2 ~ 20 のアルキニル基、
ハロゲン原子を置換基として有していてもよい炭素原子数 7 ~ 20 のアラルキル基、または

ハロゲン原子を置換基として有していてもよい炭素原子数 6 ~ 20 のアリール基を表し、
R³ および R⁴ は、同一または相異なり、水素原子、

ハロゲン原子を置換基として有していてもよい炭素原子数 1 ~ 20 のアルキル基、
ハロゲン原子を置換基として有していてもよい炭素原子数 3 ~ 10 のシクロアルキル基、
ハロゲン原子を置換基として有していてもよい炭素原子数 2 ~ 20 のアルケニル基、
ハロゲン原子を置換基として有していてもよい炭素原子数 2 ~ 20 のアルキニル基、
ハロゲン原子を置換基として有していてもよい炭素原子数 7 ~ 20 のアラルキル基、または

10

ハロゲン原子を置換基として有していてもよい炭素原子数 6 ~ 20 のアリール基を表し、
R⁵ から R⁸ は、同一または相異なり、水素原子、

ハロゲン原子を置換基として有していてもよい炭素原子数 1 ~ 20 のアルキル基、
ハロゲン原子を置換基として有していてもよい炭素原子数 3 ~ 10 のシクロアルキル基、
ハロゲン原子を置換基として有していてもよい炭素原子数 2 ~ 20 のアルケニル基、
ハロゲン原子を置換基として有していてもよい炭素原子数 2 ~ 20 のアルキニル基、
ハロゲン原子を置換基として有していてもよい炭素原子数 7 ~ 20 のアラルキル基、
ハロゲン原子を置換基として有していてもよい炭素原子数 6 ~ 20 のアリール基、
ハロゲン原子を置換基として有していてもよい炭素原子数 1 ~ 20 のアルコキシ基、
ハロゲン原子を置換基として有していてもよい炭素原子数 7 ~ 20 のアラルキルオキシ基

20

、
ハロゲン原子を置換基として有していてもよい炭素原子数 6 ~ 20 のアリールオキシ基、
炭素原子数 1 ~ 20 のヒドロカルビル基もしくはハロゲン化ヒドロカルビル基を置換
基として有していてもよいシリル基、
炭素原子数 1 ~ 20 のヒドロカルビル基もしくはハロゲン化ヒドロカルビル基を置換
基として有していてもよいアミノ基、または

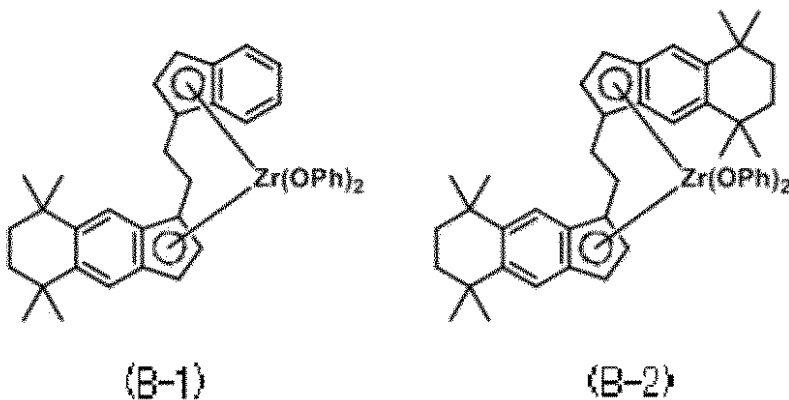
ヘテロ環式化合物残基を表し、

R¹ および R³、R² および R⁴、R⁵ および R⁶、R⁵ および R⁷、R⁷ および R⁸ は
、連結して環を形成してもよく、該環は置換基を有していてもよい。)

30

【0059】

上記成分 (B) のメタロセン錯体として、好ましくは、以下の化合物 (B-1)、(B-2) が挙げられ、引張衝撃強度などの機械的強度の観点から、より好ましくは (B-1) である。



40

【0060】

また、これらの化合物のフェノキシ基をジメチルアミノ基またはジエチルアミノ基に変更した化合物、更に、ジルコニウム原子をハフニウム原子に変更した化合物も好ましく挙

50

げられる。

【0061】

上記成分(C)の有機アルミニウム化合物としては、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、トリエチルアルミニウム、トリメチルアルミニウムである。

【0062】

成分(B)のメタロセン錯体の使用量は、成分(A)の助触媒担体1gに対し、好ましくは $5 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-4} \text{ mol}$ である。また成分(C)の有機アルミニウム化合物の使用量として、好ましくは、成分(B)のメタロセン錯体の金属原子モル数に対する成分(C)の有機アルミニウム化合物のアルミニウム原子のモル数の比(A1/M)で表して、1~5000である。

10

【0063】

上記の助触媒担体(A)とメタロセン錯体(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、具体的には3級アミン、2級アミンが挙げられる。好ましくは3級アミンであり、具体例としては、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。

【0064】

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30mol%以下であり、より好ましくは20mol%以下である。

20

【0065】

本発明のゴム包装用フィルムに用いられるエチレン-オレフィン共重合体は、連続気相重合法で重合することができる。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。

30

【0066】

本発明のゴム包装用フィルムに用いられるエチレン-オレフィン共重合体の製造に用いられる重合触媒の各成分を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希釈して、溶液またはスラリー状態で供給する方法が用いられる。触媒の各成分は個別に供給してもよく、任意の成分を任意の順序にあらかじめ接触させて供給してもよい。

本発明のゴム包装用フィルムに用いられるエチレン-オレフィン共重合体の製造には、予備重合を実施し、予備重合された予備重合触媒成分を本重合の触媒成分または触媒として使用することが好ましい。

40

【0067】

本発明のゴム包装用フィルムに用いられるエチレン-オレフィン共重合体の重合温度としては、好ましくは60~100、より好ましくは65~90、更に好ましくは70~90、更により好ましくは75~90であり、最も好ましくは80~90である。重合温度を高くすることにより、分子量分布を狭くすることができる。

【0068】

本発明のゴム包装用フィルムに用いられるエチレン-オレフィン共重合体の熔融流動性を調節する目的で、重合反応器内に水素を分子量調節剤として添加してもよい。

【0069】

本発明のゴム包装用フィルムに用いられるエチレン-オレフィン共重合体の分子量

50

分布を広げる目的で、多段重合を行ってもよい。

【0070】

本発明のゴム包装用フィルムは、必要に応じて添加剤や前記エチレン - オレフィン共重合体とは異なるポリオレフィンを含有してもよい。該添加剤としては、例えば、酸化防止剤、耐候剤、滑剤、抗ブロッキング剤、帯電防止剤、防曇剤、無滴剤、顔料、フィラー、離型剤があげられる。前記エチレン - オレフィン共重合体とは異なるポリオレフィンとしては、例えば、高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、極低密度ポリエチレン、超低密度ポリエチレン、流動の活性化エネルギーが40kJ/mol未満であるエチレン - オレフィン共重合体、ポリプロピレン、エチレン - 酢酸ビニル共重合体、エチレン - アクリル酸共重合体、エチレン - アクリル酸エステル共重合体、エチレン - メタクリル酸共重合体、エチレン - メタクリル酸エステル共重合体、ポリオレフィンゴムがあげられる。

10

【0071】

上述した必要に応じて添加される酸化防止剤、抗ブロッキング剤、滑剤、帯電防止剤、加工性改良剤、顔料等の添加剤や他の樹脂は、本発明で用いられるエチレン - オレフィン共重合体またはその組成物にあらかじめ溶融混練して用いてもよく、エチレン - オレフィン共重合体またはその組成物にそれぞれをドライブレンドして成形に用いてもよく、また、一種以上のマスターバッチを用意してエチレン - オレフィン共重合体またはその組成物にドライブレンドして成形に用いてもよい。

20

【0072】

本発明のゴム包装用フィルムは、前記各成分をタンブラーブレンダー、ヘンシェルミキサーなどで混合した後に、成形してもよく、前記各成分をタンブラーブレンダー、ヘンシェルミキサーなどで混合した後、更に単軸押出機や多軸押出機、ニーダーやバンバリーミキサーなどで溶融混練した後に、成形してもよい。

30

【0073】

ゴム包装用フィルムの成形方法としては、例えば、インフレーションフィルム成形法、Tダイキャストフィルム成形法等が挙げられる。インフレーションフィルム成形法により成形されたフィルムは、チューブ状フィルムが得られるため、ゴム包装に使いやすく好適である。押出成形温度は、用いる押出成形法の種類にもよるが、通常、110~250である。

40

【0074】

本発明のゴム包装用フィルムは、ゴムと接する表面が本発明のエチレン - オレフィン共重合体からなる表面であるフィルムである。すなわち、本発明のゴム包装用フィルムは、前記エチレン - オレフィン共重合体からなる単層フィルムであってもよいし、本発明のエチレン - オレフィン共重合体からなる層が少なくとも一方の表面層である多層フィルムであってもよい。

40

【0075】

本発明のゴム包装用フィルムが多層フィルムである場合、本発明のエチレン - オレフィン共重合体からなる層以外の層としては、例えば前記エチレン - オレフィン共重合体とは異なる樹脂からなる層が例示される。また、少なくとも二つの層が、いずれも本発明のエチレン - オレフィン共重合体を含有する層であって、各層に含有される添加剤が異なる多層フィルムであってもよい。

40

多層フィルムとする場合の前記エチレン - オレフィン共重合体とは異なる樹脂としては、結晶性樹脂、ゴム、接着性樹脂、バリア性樹脂などが挙げられ、具体的には、高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、極低密度ポリエチレン、超低密度ポリエチレン、流動の活性化エネルギーが40kJ/mol未満であるエチレン - オレフィン共重合体、ポリプロピレン、エチレン - 酢酸ビニル共重合体、エチレン - アクリル酸共重合体、エチレン - アクリル酸エステル共重合体、エチレン - メタクリル酸共重合体、エチレン - メタクリル酸エステル共重合体、エチレン - ビニルアルコール共重合体、エチレン - 酢酸ビニル共重合体、エチレン - スチレン共重合体、エチレン - ビニルシクロヘキサン

50

共重合体、エチレン - ノルボルネン共重合体、ポリオレフィンゴム、スチレン - ブタジエンゴム、スチレン - ブタジエン - スチレンブロック共重合体、イソプレンゴム、スチレン - イソプレンゴム、イソブチレンゴム、等とこれら樹脂の酸変性体や水添物等が挙げられる。また、ゴムの変色を防ぐ観点から、遮光性材料を含む樹脂組成物からなる遮光層を有する多層フィルムであってもよい。遮光性材料としては、カーボンブラック、アルミニウム粉末、酸化チタン等の粉末が例示される。溶融混和性の観点からは、本発明のゴム包装用フィルムは単層フィルムであることが好ましい。

【0076】

本発明のゴム包装用フィルムは、エチレン - プロピレン - ジエン共重合ゴムの包装に好適に用いられる。エチレン - プロピレン - ジエン共重合ゴムは、他のゴムに比べて温度の上昇により粘着性が増す傾向がある。本発明のゴム包装用フィルムは、このようなエチレン - プロピレン - ジエン共重合ゴムを包装し、高温状態を経ても、剥離性に優れる。

包装されるゴムは、通常、直方体の形状であり、大きさは、一般に、縦の長さが300 ~ 400 mm、横の長さが500 ~ 1000 mm、高さが100 ~ 250 mmである。なお、ゴムの包装は、公知の方法で行われる。本発明のゴム包装用フィルムが多層フィルムである場合は、本発明のエチレン - オレフィン共重合体からなる表面層がゴムと接するように包装する。

【0077】

本発明のゴム包装用フィルムは、室温より高い温度の状態にあると粘着性を示すゴムを包装する場合、包装したゴムからフィルムを剥がす際に、剥離に要する力が小さく、フィルムが破れ難く、剥離性が良好である。

【実施例】

【0078】

以下、実施例および比較例により本発明を説明する。

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。

【0079】

(1) 密度 (d、単位: kg / m^3)

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

【0080】

(2) メルトフローレート (MFR、単位: $\text{g} / 10$ 分)

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

【0081】

(3) メルトフローレート比 (MFR_R)

JIS K 7210 - 1995に規定された方法において、試験荷重211.82 N、測定温度190 の条件で測定されるメルトフローレート (H-MFR) と、JIS K 7210 - 1995に規定された方法において、荷重21.18 Nおよび温度190 の条件で測定されるメルトフローレート (MFR) とを測定し、H-MFRをMFRで除した値として求めた。

【0082】

(4) 分子量分布 (M_w / M_n 、 M_z / M_w)

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)~(8)により、z平均分子量 (M_z)、重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) を測定し、 M_w / M_n と M_z / M_w を求めた。クロマトグラム上のベースラインは、試料溶出ピークが出現するよりも十分に保持時間が短い安定した水平な領域の点と、溶媒溶出ピークが観測されたよりも十分に保持時間が長い安定した水平な領域の点とを結んでできる直線とした。

(1) 装置: Waters 製 Waters 150C

(2) 分離カラム: TOSOH TSK gel GMH6 - HT

10

20

30

40

50

- (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 μ 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

【0083】

(5)長鎖分岐量(LCB量; N_{LCB})、短鎖分岐量(SCB; N_{SCB})、(単位：個 / 1000C)

炭素原子数1000個当りの長鎖分岐または短鎖分岐の数は、カーボン核磁気共鳴(^{13}C -NMR)法によって、次の測定条件により、重合体のカーボン核磁気共鳴(^{13}C -NMR)スペクトルを測定し、下記算出方法より、重合体中の炭素原子数1000個当りの長鎖分岐または短鎖分岐の数を求めた。

【0084】

(測定条件)

装置：Bruker社製 AVANCE 600

測定プローブ：10mmクライオプローブ

測定溶媒：1,2-ジクロロベンゼン / 1,2-ジクロロベンゼン-d4
 = 75 / 25 (容積比)の混合液

測定温度：130

測定方法：プロトンデカップリング法

パルス幅：45度

パルス繰り返し時間：4秒

測定基準：テトラメチルシラン

窓関数：エクスポネンシャルまたはガウシアン

積算回数：2500

【0085】

長鎖分岐量(LCB量)の算出方法

窓関数をガウシアンで処理したNMRスペクトルにおいて、5~50ppmにピークトップを有するすべてのピークのピーク面積の総和を1000としたときの、炭素原子数7以上の分岐が結合したメチン炭素に由来するピークのピーク面積を長鎖分岐量(炭素原子数7以上の分岐の数)として求めた。本測定条件においては、38.22~38.27ppm付近にピークトップを有するピークのピーク面積を長鎖分岐量(炭素原子数7以上の分岐の数)として求めた。当該ピークのピーク面積は、高磁場側で隣接するピークとの谷のケミカルシフトから、低磁場側で隣接するピークとの谷のケミカルシフトまでの範囲でのシグナルの面積とした。なお、本測定条件においては、エチレン-1-オクテン共重合体の測定において、ヘキシル分岐が結合したメチン炭素に由来するピークのピークトップの位置が38.21ppmであった。

【0086】

短鎖分岐量(SCB量)の算出方法

1. コモノマーがヘキセンの場合

窓関数をエクスポネンシャルで処理したNMRスペクトルにおいて、5~50ppmにピークトップを有するすべてのピークのピーク面積の総和を1000としたときの、炭素原子数が4の分岐が結合したメチン炭素に由来するピーク面積を短鎖分岐量として算出した。本測定条件において、38.00~38.21ppmのピークの面積と35.85~36.00ppmのピークの面積の合計値から求めた。

2. コモノマーがヘキセンとブテンの場合

窓関数をエクスポネンシャルで処理したNMRスペクトルにおいて、5~50ppmにピークトップを有するすべてのピークのピーク面積の総和を1000としたときの、炭素原子数が2の分岐が結合したメチン炭素に由来するピーク面積と、炭素原子数が4の分岐が

10

20

30

40

50

結合したメチン炭素に由来するピーク面積を短鎖分岐量として算出した。本測定条件において、 $39.60 \sim 39.85$ ppmの面積と、 $38.00 \sim 38.21$ ppmのピークの面積と、 $35.85 \sim 36.00$ ppmのピークの面積の合計値から求めた。

【0087】

(6) g^*

前記式(I)によって g^* を求めた。

なお、 $[\eta]$ は、エチレン- α -オレフィン共重合体の相対粘度(rel)を、熱劣化防止剤としてブチルヒドロキシトルエン(BHT)を0.5重量%含むテトラリン100 mlに、エチレン- α -オレフィン共重合体100 mgを135 で溶解してサンプル溶液を調製し、ウペローデ型粘度計を用いて前記サンプル溶液と熱劣化防止剤としてBHTを0.5重量%のみを含むテトラリンからなるブランク溶液との降下時間から算出し、式(I-I)によって求め、 $[\eta]_{GPC}$ は、(4)のエチレン- α -オレフィン共重合体の分子量分布の測定から、式(I-II)によって求め、 g_{SCB}^* は、(5)のエチレン- α -オレフィン共重合体の短鎖分岐量の測定から式(I-III)によって求めた。

【0088】

(7) 示差走査熱量測定

エチレン- α -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 μ mのシートに成形し、該シートから約10 mg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150 までの範囲に存在する融解ピークの数と、ピーク高さが最も大きい最大融解ピークを示す温度を求めた。また、融解ピークが複数ある場合は、最大融解ピークとは異なる融解ピークを示す温度も求めた。

【0089】

(8) 110 以上融解成分割合(HH110、単位：%)

上記(7)のエチレン- α -オレフィン共重合体の示差走査熱量測定により得られた融解曲線より、25 から150 までの範囲のピーク面積の内、110 以上の融解曲線とベースラインに囲まれる面積の割合を求めてHH110%とした。この値が大きいほどの耐熱性が高いことを示す。

【0090】

(9) 曲げ弾性率(単位：MPa)

曲げ弾性率の測定は、ASTM D747に従い、75 mm \times 25 mm \times 1 mm厚の試料片を用いて、23 で行った。試料片は、150 の熱プレスにより成型し、温度23、湿度50%の恒温室に24時間以上保管した後、測定に用いた。この値が高いほど剛性が高いことを示す。

【0091】

(10) 流動の活性化エネルギー(E_a 、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 での溶融複素粘度-角周波数曲線を測定し、次に、得られた溶融複素粘度-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、190 での溶融複素粘度-角周波数曲線のマスターカーブを作成し、流動の活性化エネルギー(E_a)を求めた。

<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

10

20

30

40

50

ストレイン : 5 %
 角周波数 : 0.1 ~ 100 rad / 秒
 測定雰囲気 : 窒素

【0092】

(11) 溶融複素粘度 (*、単位: Pa・秒)

(10) の流動の活性化エネルギーの測定において、温度 190、角周波数 100 rad / 秒で測定された溶融複素粘度を求めた。該溶融複素粘度が低いほど、押出成形時の押出負荷が小さく、押出成形性に優れる。

【0093】

(12) 特性緩和時間 (τ_0 、単位: s⁻¹)

(10) の流動の活性化エネルギーの測定において得られた 190 での溶融複素粘度 - 角周波数曲線のマスターカーブを下記式 (5) で近似することで τ_0 を求めた。

$$= \eta_0 / [1 + (\omega \times \tau_0)^n] \quad (5)$$

η_0 : 溶融複素粘度 (単位: Pa・秒)

ω : 角周波数 (単位: rad / 秒)

τ_0 : 特性緩和時間 (単位: 秒)

n : エチレン - オレフィン共重合体毎に求められる定数 (単位: Pa・秒)

n : エチレン - オレフィン共重合体毎に求められる定数

【0094】

(13) メルトテンション (MT、単位: cN)

東洋精機製作所製メルトテンションテスターを用い、190 の温度および 0.32 g / 分の押出速度で、直径 2.095 mm、長さ 8 mm のオリフィスからエチレン - オレフィン共重合体を溶融押出し、該押出された溶融したエチレン - オレフィン共重合体を引取ロールにより 6.3 (m / 分) / 分の引取上昇速度でフィラメント状に引取り、引取る際の張力を測定した。引取開始からフィラメント状のエチレン - オレフィン共重合体が切断するまでの間の最大張力をメルトテンションとした。

この値が高いほど、ゴム包装用フィルム成形時のサイジングに入るまでの溶融体が安定性し、厚みの均一なゴム包装用フィルムが得られやすい。

【0095】

(14) 最高引取速度 (MTV、単位: m / 分)

(13) のメルトテンションの測定において、フィラメント状のエチレン - オレフィン共重合体が切断する際の引取速度を最高引取速度とした。この値が高いほど押出成形時の引き取り性に優れる。

【0096】

(15) 衝撃強度 (単位: kJ / m²)

衝撃強度の測定は、ASTM D1822 - 61T に従い、S 型ダンベル形状で、23 で行った。試料片は、150 の熱プレスにより成型し、温度 23、湿度 50% の恒温室に 24 時間以上保管した後、測定に用いた。この値が大きいほど耐衝撃性に優れる。

【0097】

(16) 冷キシレン可溶部 (単位: 重量%)

還流冷却管を取り付けた 200 mL の平底フラスコ内に、エチレン - オレフィン共重合体試料約 0.5 g とキシレン 100 mL とを投入し、30 分間還流させた。還流後、平底フラスコを約 25 の大気中にて 20 分間静置し、続けて 25 に調整した水浴中で 1 時間静置した。静置後、平底フラスコ内の溶液を濾紙 (No. 50 クロマト用) にて濾過した。得られた濾液を下記条件 (1) ~ (7) で液体クロマトグラフ分析を行い、溶液中に溶解している共重合体量を算出し、試料重量から冷キシレン溶解成分割合を求めた。

(1) 装置: 日本分光株式会社製デガッサ DG - 2080 - 53

(2) カラム: SHODEX GPC KF - 801

(3) カラムオープン: 日本分光株式会社製 CO - 2065 Plus、設定 30

(4) 溶離液: テトラヒドロフラン (液体クロマトグラフ用)

10

20

30

40

50

(5)流量：1.0 mL / 分

(6)注入量：110 μ L

(7)検出器：示差屈折計

本値が小さいほど、耐溶剤性に優れる。

【0098】

(17)オリゴマー量 (C_n; n = 12 - 18、単位：ppm)

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 μ mから200 μ mのシートに成形した。該シートから約1gの試料を切り出し、THF溶媒10mlを用いた超音波抽出法によりオリゴマー成分を抽出した。オリゴマー成分の定量はGC法により実施した。測定装置、および各測定条件は下記のとおりである。

<測定条件>

GC測定装置：SHIMADZU社製 GC-2010

カラム：J&W社製 DB-1

(膜厚0.15 μ m、長さ15m、内径0.53mm)を接続

検出器(FID)温度：310

測定カラム温度：100 で1分保持後、10 /分で310度まで昇温

得られたガスクロマトグラムチャートの炭素原子数12から炭素原子数18の炭化水素の検出ピーク面積の合計を炭素原子数18の炭化水素濃度(ppm)に換算した。

この数値が小さいほど、得られるフィルムとゴムとの剥離性が向上する。

【0099】

実施例1

(1)固体成分(a-1)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300 において加熱処理したシリカ(デビソン社製 Syl o p o l 9 4 8 ; 50%体積平均粒子径=55 μ m ; 細孔容量=1.67 ml / g ; 比表面積=325 m² / g) 2.8 kgとトルエン2.4 kg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 kgとトルエン1.4 kgとの混合溶液を反応器の温度を5 に保ちながら30分間で滴下した。滴下終了後、5 で1時間攪拌し、次に95 に昇温し、95 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20.8 kgで6回、洗浄を行った。その後、トルエン7.1 kgを加えスラリーとし、一晩静置した。

【0100】

上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:50重量%) 1.73 kgとヘキサン1.02 kg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0.78 kgとトルエン1.44 kgとの混合溶液を、反応器の温度を5 に保ちながら60分間で滴下した。滴下終了後、5 で1時間攪拌し、次に40 に昇温し、40 で1時間攪拌した。その後、22 に冷却し、水0.11 kgを反応器の温度を22 に保ちながら1.5時間で滴下した。滴下終了後、22 で1.5時間攪拌し、次に40 に昇温し、40 で2時間攪拌し、更に80 に昇温し、80 で2時間攪拌した。攪拌後、室温にて、残量16Lまで上澄み液を抜き出し、トルエン11.6 kgを投入し、次に、95 に昇温し、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20.8 kgで4回、ヘキサン24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、固体成分を得た(以下、助触媒担体(a-1)と称する。)

【0101】

(2)予備重合触媒成分(b-1)の調製

予め窒素置換した内容積210リットルの攪拌機付きオートクレーブに、ブタン80リットルを投入した後、ラセミ-エチレン(インデニル)(5, 6, 7, 8-テトラヒドロ-5, 5, 8, 8-テトラメチルベンズ[f]インデニル)ジルコニウムジフェノキシド101 mmolを投入し、オートクレーブを50 まで昇温して攪拌を2時間行った。次

にオートクレーブを30まで降温して系内が安定した後、エチレンをオートクレーブ内のガス相圧力で0.03MPa分仕込み、上記助触媒担体(a-1)0.7kgを投入し、続いてトリスブチルアルミニウム158mmolを投入して重合を開始した。エチレンを0.7kg/時間で連続供給しながら30分経過した後、50へ昇温するとともに、エチレンと水素をそれぞれ3.5kg/時間と5.5リットル(常温常圧体積)/時間で連続供給することによって合計4時間の予備重合を実施した。重合終了後、エチレン、ブタン、水素ガスなどをパージして残った固体を室温にて真空乾燥し、上記助触媒担体(a-1)1g当たり23gのポリエチレンが予備重合された予備重合触媒成分(b-1)を得た。

【0102】

(3) エチレン-1-ヘキセン共重合体(PE-1)の製造

上記で得た予備重合触媒成分(b-1)を用い、連続式流動床気相重合装置でエチレンと1-ヘキセンの共重合を実施し、重合体パウダーを得た。重合条件としては、重合温度を87、重合圧力を2MPa、エチレンに対する水素モル比を0.98%、エチレンと1-ヘキセンとの合計に対する1-ヘキセンモル比を1.34%とした。重合中はガス組成を一定に維持するためにエチレン、1-ヘキセン、水素を連続的に供給した。また、上記予備重合触媒成分(b-1)とトリスブチルアルミニウム、およびトリエチルアミン(トリスブチルアルミニウムに対するモル比3%)とを連続的に供給し、流動床の総パウダー重量80kgを一定に維持した。平均重合時間4時間であった。得られた重合体パウダーを押出機(神戸製鋼所社製LCM50)を用いて、フィード速度50kg/時間、スクリー回転数450rpm、ゲート開度50%、サクシオン圧力0.1MPa、樹脂温度200~230の条件で造粒することによりエチレン-1-ヘキセン共重合体(PE-1)を得た。得られた共重合体の物性評価の結果を表1に示した。

【0103】

実施例2

(1) エチレン-1-ヘキセン共重合体(PE-2)の製造

実施例1と同じ方法で得た予備重合触媒成分(b-1)を用い、連続式流動床気相重合装置でエチレンと1-ヘキセンの共重合を実施し、重合体パウダーを得た。重合条件としては、重合温度を87、重合圧力を2MPa、エチレンに対する水素モル比を0.71%、エチレンと1-ヘキセンとの合計に対する1-ヘキセンモル比を1.31%とした。重合中はガス組成を一定に維持するためにエチレン、1-ヘキセン、水素を連続的に供給した。また、上記予備重合触媒成分(b-1)とトリスブチルアルミニウム、およびトリエチルアミン(トリスブチルアルミニウムに対するモル比3%)とを連続的に供給し、流動床の総パウダー重量80kgを一定に維持した。平均重合時間4時間であった。得られた重合体パウダーを押出機(神戸製鋼所社製LCM50)を用いて、フィード速度50kg/時間、スクリー回転数450rpm、ゲート開度50%、サクシオン圧力0.1MPa、樹脂温度200~230の条件で造粒することによりエチレン-1-ヘキセン共重合体(PE-2)を得た。得られた共重合体の物性評価の結果を表1に示した。また、得られた共重合体の融解曲線を図2に示した。

【0104】

実施例3

(1) エチレン-1-ヘキセン共重合体(PE-3)の製造

実施例1と同じ方法で得た予備重合触媒成分(b-1)を用い、連続式流動床気相重合装置でエチレンと1-ヘキセンの共重合を実施し、重合体パウダーを得た。重合条件としては、重合温度を87、重合圧力を2MPa、エチレンに対する水素モル比を0.52%、エチレンと1-ヘキセンとの合計に対する1-ヘキセンモル比を1.30%とした。重合中はガス組成を一定に維持するためにエチレン、1-ヘキセン、水素を連続的に供給した。また、上記予備重合触媒成分(b-1)とトリスブチルアルミニウム、およびトリエチルアミン(トリスブチルアルミニウムに対するモル比3%)とを連続的に供給し、流動床の総パウダー重量80kgを一定に維持した。平均重合時間4時間であった。得

10

20

30

40

50

られた重合体パウダーを押し出機（神戸製鋼所社製 LCM50）を用いて、フィード速度 50 kg / 時間、スクリー回転数 450 rpm、ゲート開度 50 %、サクシオン圧力 0.1 MPa、樹脂温度 200 ~ 230 の条件で造粒することによりエチレン - 1 - ヘキセン共重合体（PE - 3）を得た。得られた共重合体の物性評価の結果を表 1 に示した。

【0105】

実施例 4

（1）エチレン - 1 - ヘキセン共重合体（PE - 4）の製造

実施例 1 と同じ方法で得た予備重合触媒成分（b - 1）を用い、連続式流動床気相重合装置でエチレンと 1 - ヘキセンの共重合を実施し、重合体パウダーを得た。重合条件としては、重合温度を 87、重合圧力を 2 MPa、エチレンに対する水素モル比を 0.98 %、エチレンと 1 - ヘキセンとの合計に対する 1 - ヘキセンモル比を 1.39 % とした。重合中はガス組成を一定に維持するためにエチレン、1 - ヘキセン、水素を連続的に供給した。また、上記予備重合触媒成分（b - 1）とトリイソブチルアルミニウムおよびトリエチルアミン（トリイソブチルアルミニウムに対するモル比 30 %）とを連続的に供給し、流動床の総パウダー重量 80 kg を一定に維持した。平均重合時間 4 時間であった。得られた重合体パウダーを押し出機（神戸製鋼所社製 LCM50）を用いて、フィード速度 50 kg / 時間、スクリー回転数 450 rpm、ゲート開度 50 %、サクシオン圧力 0.1 MPa、樹脂温度 200 ~ 230 の条件で造粒することによりエチレン - 1 - ヘキセン共重合体（PE - 4）を得た。得られた共重合体の物性評価の結果を表 1 に示した。

【0106】

実施例 5

（1）エチレン - 1 - ヘキセン共重合体（PE - 5）の製造

実施例 1 と同じ方法で得た予備重合触媒成分（b - 1）を用い、連続式流動床気相重合装置でエチレンと 1 - ヘキセンの共重合を実施し、重合体パウダーを得た。重合条件としては、重合温度を 87、重合圧力を 2 MPa、エチレンに対する水素モル比を 1.11 %、エチレンと 1 - ヘキセンとの合計に対する 1 - ヘキセンモル比を 1.45 % とした。重合中はガス組成を一定に維持するためにエチレン、1 - ヘキセン、水素を連続的に供給した。また、上記予備重合触媒成分（b - 1）とトリイソブチルアルミニウムおよびトリエチルアミン（トリイソブチルアルミニウムに対するモル比 30 %）とを連続的に供給し、流動床の総パウダー重量 80 kg を一定に維持した。平均重合時間 4 時間であった。得られた重合体パウダーを押し出機（神戸製鋼所社製 LCM50）を用いて、フィード速度 50 kg / 時間、スクリー回転数 450 rpm、ゲート開度 50 %、サクシオン圧力 0.1 MPa、樹脂温度 200 ~ 230 の条件で造粒することによりエチレン - 1 - ヘキセン共重合体（PE - 5）を得た。得られた共重合体の物性評価の結果を表 1 に示した。

【0107】

実施例 6

（1）エチレン - 1 - ヘキセン共重合体（PE - 6）の製造

実施例 1 と同じ方法で得た予備重合触媒成分（b - 1）を用い、連続式流動床気相重合装置でエチレンと 1 - ヘキセンの共重合を実施し、重合体パウダーを得た。重合条件としては、重合温度を 80、重合圧力を 2 MPa、エチレンに対する水素モル比を 1.04 %、エチレンと 1 - ヘキセンとの合計に対する 1 - ヘキセンモル比を 1.26 % とした。重合中はガス組成を一定に維持するためにエチレン、1 - ヘキセン、水素を連続的に供給した。また、上記予備重合触媒成分（b - 1）とトリイソブチルアルミニウムおよびトリエチルアミン（トリイソブチルアルミニウムに対するモル比 30 %）とを連続的に供給し、流動床の総パウダー重量 80 kg を一定に維持した。平均重合時間 4 時間であった。得られた重合体パウダーを押し出機（神戸製鋼所社製 LCM50）を用いて、フィード速度 50 kg / 時間、スクリー回転数 450 rpm、ゲート開度 50 %、サクシオン圧力 0.1 MPa、樹脂温度 200 ~ 230 の条件で造粒することによりエチレン - 1 - ヘキセン共重合体（PE - 6）を得た。得られた共重合体の物性評価の結果を表 1 に示した。

【0108】

比較例 1

(1) 予備重合触媒成分 (b-2) の調製

予め窒素置換した内容積 210 リットルの攪拌機付きオートクレーブに、ブタン 80 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 101 mmol を投入し、オートクレーブを 50 まで昇温して攪拌を 2 時間行った。次にオートクレーブを 30 まで降温して系内が安定した後、エチレンをオートクレーブ内のガス相圧力で 0.03 MPa 分仕込み、実施例 1 と同じ方法で得た助触媒担体 (a-1) 0.7 kg を投入し、続いてトリイソブチルアルミニウム 158 mmol を投入して重合を開始した。エチレンを 0.7 kg / 時間で連続供給しながら 30 分経過した後、50 へ昇温するとともに、エチレンと水素をそれぞれ 3.5 kg / 時間と 5.5 リットル (常温常圧体積) / 時間で連続供給することによって合計 4 時間の予備重合を実施した。重合終了後、エチレン、ブタン、水素ガスなどをバージして残った固体を室温にて真空乾燥し、上記助触媒担体 (a-1) 1 g 当り 20 g のポリエチレンが予備重合された予備重合触媒成分 (b-2) を得た。

10

【0109】

(2) エチレン-1-ヘキセン共重合体 (PE-7) の製造

上記で得た予備重合触媒成分 (b-2) を用い、連続式流動床気相重合装置でエチレンと 1-ヘキセンの共重合を実施し、重合体パウダーを得た。重合条件としては、重合温度を 87、重合圧力を 2 MPa、エチレンに対する水素モル比を 1.53%、エチレンと 1-ヘキセンとの合計に対する 1-ヘキセンモル比を 1.36% とした。重合中はガス組成を一定に維持するためにエチレン、1-ヘキセン、水素を連続的に供給した。また、上記予備重合触媒成分 (b-2) とトリイソブチルアルミニウム、およびトリエチルアミン (トリイソブチルアルミニウムに対するモル比 3%) とを連続的に供給し、流動床の総パウダー重量 80 kg を一定に維持した。平均重合時間 4 時間であった。得られた重合体パウダーを押出機 (神戸製鋼所社製 LCM50) を用いて、フィード速度 50 kg / 時間、スクリー回転数 450 rpm、ゲート開度 50%、サクシオン圧力 0.1 MPa、樹脂温度 200 ~ 230 の条件で造粒することによりエチレン-1-ヘキセン共重合体 (PE-7) を得た。得られた共重合体の物性評価の結果を表 2 に示した。また、得られた共重合体の融解曲線を図 2 に示した。

20

【0110】

比較例 2

(1) エチレン-1-ヘキセン共重合体 (PE-8) の製造

比較例 1 と同じ方法で得た予備重合触媒成分 (b-2) を用い、連続式流動床気相重合装置でエチレンと 1-ヘキセンの共重合を実施し、重合体パウダーを得た。重合条件としては、重合温度を 87、重合圧力を 2 MPa、エチレンに対する水素モル比を 1.30%、エチレンと 1-ヘキセンとの合計に対する 1-ヘキセンモル比を 1.34% とした。重合中はガス組成を一定に維持するためにエチレン、1-ヘキセン、水素を連続的に供給した。また、上記予備重合触媒成分 (b-2) とトリイソブチルアルミニウム、およびトリエチルアミン (トリイソブチルアルミニウムに対するモル比 3%) とを連続的に供給し、流動床の総パウダー重量 80 kg を一定に維持した。平均重合時間 4 時間であった。得られた重合体パウダーを押出機 (神戸製鋼所社製 LCM50) を用いて、フィード速度 50 kg / 時間、スクリー回転数 450 rpm、ゲート開度 50%、サクシオン圧力 0.1 MPa、樹脂温度 200 ~ 230 の条件で造粒することによりエチレン-1-ヘキセン共重合体 (PE-8) を得た。得られた共重合体の物性評価の結果を表 2 に示した。

40

【0111】

比較例 3

(1) エチレン-1-ブテン 1-ヘキセン共重合体 (PE-9) の製造

比較例 1 と同じ方法で得た予備重合触媒成分 (b-2) を用い、連続式流動床気相重合装置でエチレンと 1-ヘキセンの共重合を実施し、重合体パウダーを得た。重合条件としては、重合温度を 87、重合圧力を 2 MPa、エチレンに対する水素モル比を 1.10

50

%、エチレンと1-ヘキセンと1-ブテンとの合計に対する1-ヘキセンモル比を0.90%、エチレンと1-ヘキセンと1-ブテンとの合計に対する1-ブテンモル比を1.75%とした。重合中はガス組成を一定に維持するためにエチレン、1-ヘキセン、1-ブテン、水素を連続的に供給した。また、上記予備重合触媒成分(b-9)とトリイソブチルアルミニウム、およびトリエチルアミン(トリイソブチルアルミニウムに対するモル比3%)とを連続的に供給し、流動床の総パウダー重量80kgを一定に維持した。平均重合時間4時間であった。得られた重合体パウダーを押し出機(神戸製鋼所社製 LCM50)を用いて、フィード速度50kg/時間、スクリー回転数450rpm、ゲート開度50%、サクシオン圧力0.1MPa、樹脂温度200~230の条件で造粒することによりエチレン-1-ブテン-1-ヘキセン共重合体(PE-9)を得た。当該エチレン1-ブテン-1-ヘキセン共重合体(PE-9)の1-ブテン由来の短鎖分岐量は、炭素原子数1000個あたり6.3個/1000C、1-ヘキセン由来の短鎖分岐量は、炭素原子数1000個あたり10.7個/1000Cであった。得られた共重合体のその他の物性評価の結果を表2に示した。

10

【0112】

比較例4

(1)エチレン-1-ブテン1-ヘキセン共重合体(PE-10)の製造

比較例1と同じ方法で得た予備重合触媒成分(b-2)を用い、連続式流動床気相重合装置でエチレンと1-ヘキセンの共重合を実施し、重合体パウダーを得た。重合条件としては、重合温度を85、重合圧力を2MPa、エチレンに対する水素モル比を1.65%、エチレンと1-ヘキセンと1-ブテンとの合計に対する1-ヘキセンモル比を0.90%、エチレンと1-ヘキセンと1-ブテンとの合計に対する1-ブテンモル比を2.70%とした。重合中はガス組成を一定に維持するためにエチレン、1-ヘキセン、1-ブテン、水素を連続的に供給した。また、上記予備重合触媒成分(b-2)とトリイソブチルアルミニウム、およびトリエチルアミン(トリイソブチルアルミニウムに対するモル比3%)とを連続的に供給し、流動床の総パウダー重量80kgを一定に維持した。平均重合時間4時間であった。得られた重合体パウダーを押し出機(神戸製鋼所社製 LCM50)を用いて、フィード速度50kg/時間、スクリー回転数450rpm、ゲート開度50%、サクシオン圧力0.1MPa、樹脂温度200~230の条件で造粒することによりエチレン-1-ブテン-1-ヘキセン共重合体(PE-10)を得た。当該エチレン1-ブテン-1-ヘキセン共重合体(PE-10)の1-ブテン由来の短鎖分岐量は、炭素原子数1000個あたり9.3個/1000C、1-ヘキセン由来の短鎖分岐量は、炭素原子数1000個あたり11.5個/1000Cであった。得られた共重合体のその他の物性評価の結果を表2に示した。

20

30

【0113】

比較例5

(1)エチレン-1-ブテン1-ヘキセン共重合体(PE-11)の製造

比較例1と同じ方法で得た予備重合触媒成分(b-2)を用い、連続式流動床気相重合装置でエチレンと1-ヘキセンの共重合を実施し、重合体パウダーを得た。重合条件としては、重合温度を85、重合圧力を2MPa、エチレンに対する水素モル比を1.82%、エチレンと1-ヘキセンと1-ブテンの合計に対する1-ヘキセンモル比を0.72%、エチレンと1-ヘキセンと1-ブテンとの合計に対する1-ブテンモル比を3.48%とした。重合中はガス組成を一定に維持するためにエチレン、1-ヘキセン、1-ブテン、水素を連続的に供給した。また、上記予備重合触媒成分(b-2)とトリイソブチルアルミニウム、およびトリエチルアミン(トリイソブチルアルミニウムに対するモル比3%)とを連続的に供給し、流動床の総パウダー重量80kgを一定に維持した。平均重合時間4時間であった。得られた重合体パウダーを押し出機(神戸製鋼所社製 LCM50)を用いて、フィード速度50kg/時間、スクリー回転数450rpm、ゲート開度50%、サクシオン圧力0.1MPa、樹脂温度200~230の条件で造粒することによりエチレン-1-ブテン-1-ヘキセン共重合体(PE-11)を得た。当該エチレン

40

50

1 - ブテン - 1 - ヘキセン共重合体 (PE - 11) の 1 - ブテン由来の短鎖分岐量は、炭素原子数 1000 個あたり 12.8 個 / 1000 C、1 - ヘキセン由来の短鎖分岐量は、炭素原子数 1000 個あたり 9.2 個 / 1000 C であった。得られた共重合体のその他の物性評価の結果を表 2 に示した。

【0114】

比較例 6

(1) エチレン - 1 - ブテン 1 - ヘキセン共重合体 (PE - 12) の製造

比較例 1 と同じ方法で得た予備重合触媒成分 (b - 2) を用い、連続式流動床気相重合装置でエチレンと 1 - ヘキセンの共重合を実施し、重合体パウダーを得た。重合条件としては、重合温度を 84、重合圧力を 2 MPa、エチレンに対する水素モル比を 1.40 %、エチレンと 1 - ヘキセンと 1 - ブテンとの合計に対する 1 - ヘキセンモル比を 0.90 %、エチレンと 1 - ヘキセンと 1 - ブテンとの合計に対する 1 - ブテンモル比を 1.98 % とした。重合中はガス組成を一定に維持するためにエチレン、1 - ヘキセン、1 - ブテン、水素を連続的に供給した。また、上記予備重合触媒成分 (b - 2) とトリイソブチルアルミニウム、およびトリエチルアミン (トリイソブチルアルミニウムに対するモル比 3 %) とを連続的に供給し、流動床の総パウダー重量 80 kg を一定に維持した。平均重合時間 4 時間であった。得られた重合体パウダーを押し出機 (神戸製鋼所社製 LCM50) を用いて、フィード速度 50 kg / 時間、スクリー回転数 450 rpm、ゲート開度 50 %、サクシオン圧力 0.1 MPa、樹脂温度 200 ~ 230 の条件で造粒することによりエチレン - 1 - ブテン - 1 - ヘキセン共重合体 (PE - 12) を得た。当該エチレン 1 - ブテン - 1 - ヘキセン共重合体 (PE - 12) の 1 - ブテン由来の短鎖分岐量は、炭素原子数 1000 個あたり 7.2 個 / 1000 C、1 - ヘキセン由来の短鎖分岐量は、炭素原子 1000 個あたり 13.4 個 / 1000 C であった。得られた共重合体のその他の物性評価の結果を表 2 に示した。

【0115】

10

20

【表 1】

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
		PE-1	PE-2	PE-3	PE-4	PE-5	PE-6
密度	kg/m ³	918.0	918.1	917.8	920.8	921.2	921.8
MFR	g/10分	1.61	0.52	0.21	0.43	0.72	1.42
MFR R	—	72.8	98.4	110.7	108.7	94.1	80.8
分子量分布							
M _w /M _n	—	5.3	5.3	5.4	5.4	5.4	5.6
M _z /M _w	—	2.6	2.5	2.6	2.4	2.5	2.5
N _{LCB}	個/1000C	0.34	0.34	0.36	0.35	0.29	0.30
N _{SCB}	個/1000C	19.0	18.4	18.0	16.2	16.3	16.4
[η]	dl/g	1.00	1.09	1.17	1.08	1.03	0.97
g*	—	0.82	0.80	0.78	0.79	0.79	0.81
融解ピーク数	個	2	2	2	2	2	2
最大融解ピークを示す温度	°C	104.9	105.1	105.6	106.7	106.8	105.7
最大融解ピークとは異なる融解ピークを示す温度	°C	112.1	112.9	114.1	112.9	113.0	113.6
HH110	%	8.9	9.6	10.4	11.3	11.9	14.9
曲げ弾性率	MPa	176	170	169	204	205	217
E _a	kJ/mol	68.2	72.7	73.2	70.1	75.0	68.4
熔融複素粘度	Pa・秒	657	902	1091	885	812	659
τ ₀	s ⁻¹	2.27	5.02	7.81	5.06	3.79	2.42
式(a-1)の右辺		2.83	5.70	10.00	6.41	4.66	3.06
式(b-1)の右辺		1.12	2.25	3.95	2.53	1.84	1.21
MT	cN	5.0	8.5	7.3	8.0	7.0	4.9
最高引取速度	m/分	29.8	13.2	4.9	7.4	11.6	31.4
衝撃強度	kJ/m ²	704	879	936	824	743	671
冷キシレン可溶分	重量%	2.6	1.9	1.7	1.5	1.8	2.0
オリゴマー(ΣC _n ;n=12-18)	ppm	980	660	470	850	920	1250
式(c-1)の右辺		1348	997	716	938	1098	1309

10

20

30

40

【0116】

【表 2】

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
		PE-7	PE-8	PE-9	PE-10	PE-11	PE-12
密度	kg/m ³	920.8	921.5	921.2	917.1	918.9	919.5
MFR	g/10分	0.54	0.38	0.25	0.75	1.67	0.35
MFR R	—	109.8	100.4	156.8	95.7	73.6	114.9
分子量分布							
M _w /M _n	—	6.1	6.8	9.6	8.1	9.8	6.8
M _z /M _w	—	2.5	2.5	2.7	2.7	2.8	2.4
N _{LCB}	個/1000C	0.27	0.28	0.28	0.26	0.22	0.22
N _{SCB}	個/1000C	16.6	16.8	17.0	20.8	22.0	20.6
[η]	dl/g	1.09	1.13	1.16	1.05	1.00	1.11
g*	—	0.81	0.81	0.79	0.80	0.82	0.87
融解ピーク数	個	1	1	1	1	1	1
最大融解ピークを示す温度	°C	108.0	107.8	107.3	103.9	105.1	108.2
最大融解ピークとは異なる融解ピークを示す温度	°C	—	—	—	—	—	—
HH110	%	9.2	10.1	5.9	0.9	1.6	8.1
曲げ弾性率	MPa	197	207	195	154	179	179
E _a	kJ/mol	73.1	72.8	73.6	73.6	67.7	66.2
融融複素粘度	Pa・秒	899	960	1036	833	658	986
τ ₀	s ⁻¹	5.59	6.98	9.03	4.64	3.00	9.05
式(a-1)の右辺		5.57	6.92	8.98	4.54	2.77	7.29
式(b-1)の右辺		2.20	2.73	3.54	1.79	1.09	2.88
MT	cN	7.3	7.0	7.5	6.6	5.0	7.8
最高引取速度	m/分	13.8	13.6	3.9	10.9	16.2	7.0
衝撃強度	kJ/m ²	803	847	710	664	366	689
冷キシレン可溶分	重量%	2.6	2.7	2.7	4.3	5.4	2.1
オリゴマー(ΣC _n ;n=12-18)	ppm	1410	1380	1210	1200	1360	1060
式(c-1)の右辺		1009	900	770	1111	1359	875

【0117】

実施例1～6、および比較例1～8のエチレン-α-オレフィン共重合体について、MFR(g/10分)の値に対し長鎖分岐量N_{LCB}(個/1000C)の値をプロットした図を図1に示す。○は実施例、□は比較例である。

10

20

30

40

50

【0118】

実施例2および比較例1のエチレン- -オレフィン共重合体の示差走査熱量測定により得られた融解曲線を示した図を図2に示す。

【0119】

実施例1~6、および比較例1~8のエチレン- -オレフィン共重合体について、MFR (g/10分)の値に対し特性緩和時間 τ_0 (s⁻¹)の値をプロットした図を図3に示す。 は実施例、 は比較例である。

【0120】

実施例1~6、および比較例1~6のエチレン- -オレフィン共重合体について、MFR (g/10分)の値に対しオリゴマー量 C_n ; $n = 12 - 18$ (ppm)の値をプロットした図を図4に示す。 は実施例、 は比較例である。MFRが同程度のエチレン- -オレフィン共重合体同士で比較した。本願請求項1の要件を全て満足する実施例2~5のエチレン- -オレフィン共重合体は、同程度のMFRを有する比較例1~4および6のエチレン- -オレフィン共重合体に比べて、オリゴマー量が少なく、溶融成形時に生じる発煙が少ない。本願請求項1の要件を全て満足する実施例1および6のエチレン- -オレフィン共重合体は、同程度のMFRを有する比較例5のエチレン- -オレフィン共重合体に比べて、オリゴマー量が少なく、得られるフィルムとゴムとの剥離性が優れる。

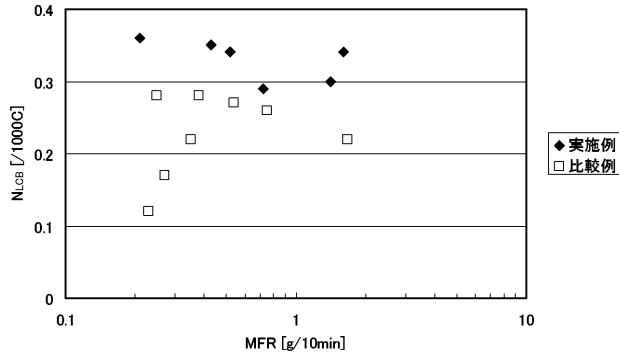
10

【0121】

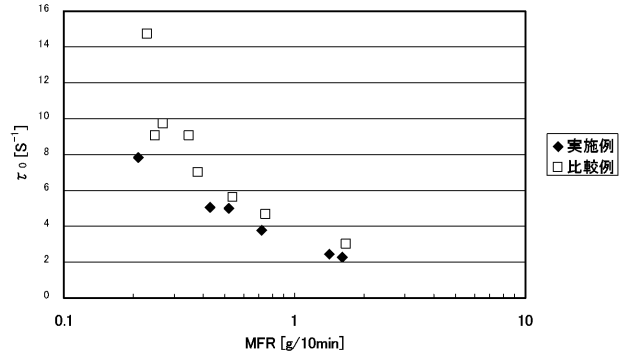
実施例1~6、および比較例1~6のエチレン- -オレフィン共重合体について、曲げ弾性率 (MPa)の値に対しHH110 (%)の値をプロットした図を図5に示す。 は実施例、 は比較例である。本願請求項1の要件を全て満足する実施例1~3のエチレン- -オレフィン共重合体は、同程度の剛性を有する比較例4~6のエチレン- -オレフィン共重合体に比べて、HH110の値が大きく、得られるフィルムとゴムとの剥離性が優れる。本願請求項1の要件を全て満足する実施例4~6のエチレン- -オレフィン共重合体は、同程度の剛性を有する比較例1~3のエチレン- -オレフィン共重合体に比べて、HH110の値が大きく、得られるフィルムとゴムとの剥離性が優れる。

20

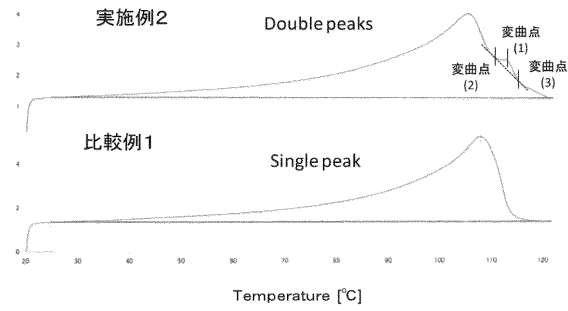
【 図 1 】



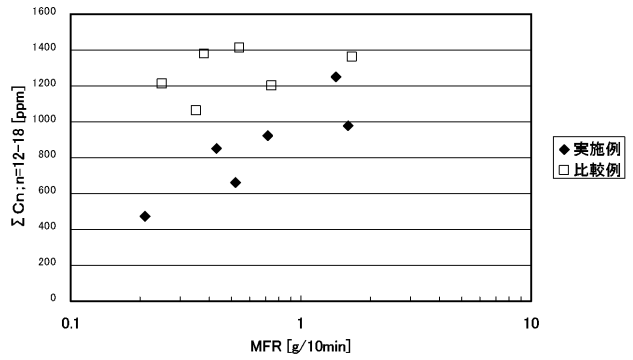
【 図 3 】



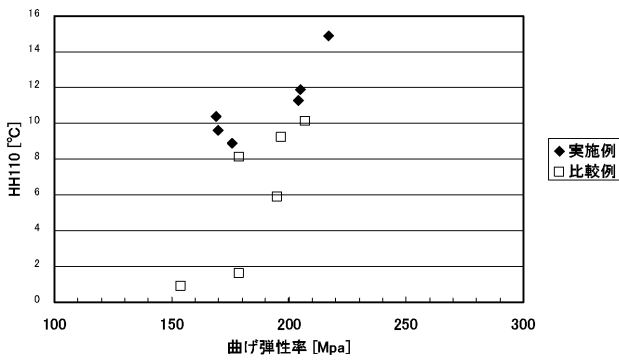
【 図 2 】



【 図 4 】



【 図 5 】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4J100 AA02P AA03Q AA04Q AA07Q AA15Q AA16Q AA17Q AA18Q AA19Q CA04
DA04 DA13 DA14 DA15 DA19 DA22 DA42 JA58