

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2022年10月6日(06.10.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/210844 A1

- (51) 国際特許分類:
B32B 27/32 (2006.01) *C08L 23/08* (2006.01)
C08F 210/16 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/015847
- (22) 国際出願日: 2022年3月30日(30.03.2022)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2021-062158 2021年3月31日(31.03.2021) JP
- (71) 出願人: 三井化学株式会社 (MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒1057122 東京都港区東新橋一丁目5番2号 Tokyo (JP). 株式会社プライムポリマー (PRIME POLYMER CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1057122 東京都港区東新橋一丁目5番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 松原 真也 (MATSUBARA Shinya); 〒2990108 千葉県市原市千種海岸3 株式会社プライムポリマー内 Chiba (JP). 波戸 一輝 (HATO Kazuki); 〒2990108 千葉県市原市千種海岸3 株式会社プライムポリマー内 Chiba (JP). 田村 直也 (TAMURA Naoya); 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 田中 陽一 (TANAKA Youichi); 〒2990265
- (74) 代理人: 特許業務法人 S S I N P A T (SSINPAT PATENT FIRM); 〒1410031 東京都品川区西五反田七丁目1 3 番 6 号 五反田山崎ビル6階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(54) Title: ETHYLENE- α -OLEFIN COPOLYMER, THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION, AND FILM

(54) 発明の名称: エチレン- α -オレフィン共重合体、熱可塑性樹脂組成物、およびフィルム

(57) Abstract: [Problem] To provide an ethylene- α -olefin copolymer which has excellent moldability and can be molded into a molded article (particularly a film) having excellent mechanical strength and an excellent balance between transparency and blocking resistance. [Solution] Provided is a copolymer of ethylene and an α -olefin having 4 to 10 carbon atoms, which satisfies the following requirements (1) to (6). (1) The density is 890 to 925 kg/m³; (2) the MFR(190 °C, loading of 2.16 kg) is 0.1 g/10 min. or more and less than 3.0 g/10 min.; (3) a [MT (melt tension)/ η^* (shear viscosity)] value is 1.20×10^{-4} to 2.90×10^{-4} g/P; (4) $0.01 \times 10^{-13} \times Mw^{3.4} \leq \eta_0$ (zero shear viscosity) $\leq 3.5 \times 10^{-13} \times Mw^{3.4}$; (5) $-7.0 \leq Mz/Mw - Mw/Mn \leq 2.0$; and (6) a plurality of peaks appear in a DSC melting curve.

(57) 要約: [課題] 優れた成形性で、機械的強度に優れ、かつ透明性と耐ブロッキング性とのバランスに優れた成形体(とりわけ、フィルム)を製造することのできるエチレン- α -オレフィン共重合体の提供。[解決手段] 下記要件(1)~(6)を満たすエチレンと炭素数4~10の α -オレフィンとの共重合体。(1) 密度が890~925 kg/m³ (2) MFR(190°C、2.16 kg荷重)が0.1 g/10分以上3.0 g/10分未満 (3) MT(熔融張力)/ η^* (せん断粘度)が 1.20×10^{-4} ~ 2.90×10^{-4} g/P (4) $0.01 \times 10^{-13} \times Mw^{3.4} \leq \eta_0$ (ゼロせん断粘度) $\leq 3.5 \times 10^{-13} \times Mw^{3.4}$ (5) $-7.0 \leq Mz/Mw - Mw/Mn \leq 2.0$ (6) DSCの融解曲線に複数個のピークが存在



(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類 :

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：

エチレン- α -オレフィン共重合体、熱可塑性樹脂組成物、およびフィルム

技術分野

[0001] 本発明は、エチレン- α -オレフィン共重合体及び該エチレン- α -オレフィン共重合体を含む熱可塑性樹脂組成物、さらにはこれらを含むフィルム、多層フィルムに関するものである。

背景技術

[0002] エチレン系重合体は様々な成形方法や用途で使用され、成形方法や用途に応じてエチレン系重合体に様々な特性が求められる。たとえば、Tダイ成形においてはフィルム端部が中央方向へ縮んでしまうネックインが発生する。ネックインが発生すると、フィルム幅が小さくなるとともにフィルム端部がフィルム中央部に比べて厚くなる現象が発生する。このためネックインが大きいと製品の歩留まりが悪化したり、所望の幅の製品が作製できないといった不具合が発生する。中空成形においては溶融膜の垂れ下がりや破断、インフレーション成形においては溶融膜のゆれや破断といった不具合が発生する場合がある。これらの不具合を抑えるために、分子量の割に溶融張力の大きいエチレン系重合体を選択する必要がある。

[0003] メタロセン触媒を用いて得られた長鎖分岐のないエチレン系重合体は機械的強度に優れるが、成形性に課題がある。例えば、Tダイ成形においてネックインが大きくなったり、中空成形において溶融膜の垂れ下がりが起きたり、インフレーション成形において溶融膜の揺れによるフィルムのしわが発生したりする。高圧法低密度ポリエチレンは溶融張力が大きく成形性に優れるが、複雑な長鎖分岐を有するため、引張強度、引裂強度あるいは耐衝撃強度などの機械的強度に劣る。

[0004] このような問題を解決するために、長鎖分岐を導入したエチレン系重合体

が種々開示されている。特許文献1には、メタロセン触媒を用いて得られたエチレン系重合体と高圧法低密度ポリエチレンとの組成物が提案されている。しかし、高圧法低密度ポリエチレンの含有量が多い場合は、引張強度・引裂強度あるいは耐衝撃強度などの機械的強度に劣ることが予想され、高圧法低密度ポリエチレンの含有量が少ない場合には溶融張力の向上が十分でないため、ネックインが大きいなどの成形性の悪化が予想される。

[0005] また、特許文献2にはエチレンビス（インデニル）ハフニウムジクロリドとメチルアルモキサンとからなる触媒の存在下で溶液重合により得られたエチレン系重合体が、特許文献3にはシリカに担持したエチレンビス（インデニル）ジルコニウムジクロリドとメチルアルモキサンとからなる触媒の存在下で気相重合により得られたエチレン系重合体が、特許文献4には拘束幾何触媒の存在下で溶液重合により得られたエチレン系重合体が、特許文献5にはシリカに担持した $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-Ind})_2$ のラセミおよびメソ異性体とメチルアルモキサンとからなる触媒の存在下で気相重合により得られたエチレン系重合体が開示されている。これらのエチレン系重合体は、長鎖分岐のない直鎖状のエチレン系重合体に比べ、溶融張力が向上し、成形性に優れる旨の記載はあるが、依然としてネックインは大きいことから、成形性の向上については不十分であり、またフィルムの耐ブロッキング性の向上についても不十分であると予想される。エチレン系重合体をフィルムに用いる場合、ブロッキング防止のためアンチブロッキング剤を添加することが一般的であるが、多量にアンチブロッキング剤を添加することはコストアップの問題や内容物衛生性の観点から好まれない用途がある。そのため、アンチブロッキング剤を使用しなくても耐ブロッキング性に優れるフィルムが望まれている。

[0006] 特許文献6、7および8には極限粘度と重量平均分子量が特定の関係を満たしたり、溶融張力とせん断粘度が特定の関係を満たしたり、ゼロせん断粘度と重量平均分子量が特定の関係を示すエチレン系重合体が開示されている。これらのエチレン系重合体は引取サージングが改善されており、メタロセン触媒を用いて長鎖分岐を導入した従来のエチレン系重合体よりTダイ成形

のネックインやインフレーション成形性が改善されている。しかし、機械的強度のさらなる改善や透明性の改善が望まれている。フィルム表面の微小な凹凸により外部ヘイズが高い方が耐ブロッキング性に優れるものの、内容物の視認性やフィルム中の欠点検査の観点から透明性と耐ブロッキング性のバランスに優れるものが望まれている。またエチレン系重合体をボトルなど用いる場合においても同様に透明性の改善が望まれている。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献1：特開平7-26079号公報
- 特許文献2：特開平2-276807号公報
- 特許文献3：特開平4-213309号公報
- 特許文献4：国際公開第93/08221号
- 特許文献5：特開平8-311260号公報
- 特許文献6：特開2006-233207号公報
- 特許文献7：特開2008-31380号公報
- 特許文献8：特開2009-197225号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0008] 本発明は従来公知のエチレン系重合体と比較して、優れた成形性で、機械的強度に優れ、かつ透明性と耐ブロッキング性とのバランスに優れる成形体（とりわけ、フィルム）を製造することのできるエチレン- α -オレフィン共重合体、該重合体を含む熱可塑性樹脂組成物、ならびに該重合体または該熱可塑性樹脂組成物から得られるフィルムを提供することを目的としている。

課題を解決するための手段

- [0009] 本発明者らは、鋭意研究した結果、特定の溶融特性と分子構造をポリマー中に付与することにより、優れた成形性で、機械的強度に優れ、かつ透明性と耐ブロッキング性とのバランスに優れる成形体（とりわけ、フィルム）を

製造することのできるエチレン- α -オレフィン共重合体を見出し、本発明を完成するに至った。

[0010] 本発明は、たとえば以下の [1] ~ [6] に関する。

[1]

エチレンと炭素数4~10の α -オレフィンとの共重合体であって、下記要件(1)~(6)を満たすエチレン- α -オレフィン共重合体。

(1) 密度が890 kg/m³以上925 kg/m³以下の範囲にある。

(2) 190℃における2.16 kg荷重でのメルトフローレート(MFR)が0.1 g/10分以上3.0 g/10分未満の範囲にある。

(3) 190℃における溶融張力[MT (g)]と、200℃、角速度1.0 rad/秒におけるせん断粘度[η^* (P)]との比[MT/ η^* (g/P)]が 1.20×10^{-4} 以上 2.90×10^{-4} 以下の範囲にある。

(4) 200℃におけるゼロせん断粘度[η_0 (P)]とGPC-粘度検出器法(GPC-VISCO)により測定された重量平均分子量(Mw)が、下記関係式(Eq-1)を満たす。

[0011] $0.01 \times 10^{-13} \times Mw^{3.4} \leq \eta_0 \leq 3.5 \times 10^{-13} \times Mw^{3.4} \dots (Eq-1)$

(5) GPC-粘度検出器法(GPC-VISCO)により測定された数平均分子量(Mn)、重量平均分子量(Mw)及びZ平均分子量(Mz)が、下記関係式(Eq-2)を満たす。

[0012] $-7.0 \leq Mz/Mw - Mw/Mn \leq 2.0 \dots (Eq-2)$

(6) 示差走査熱量測定(DSC)により得られた融解曲線に複数個のピークが存在する。

[0013] [2]

さらに下記の要件(7)を満たす前記[1]のエチレン- α -オレフィン共重合体。

(7) GPC-粘度検出器法(GPC-VISCO)により測定されたZ平均分子量(Mz)と重量平均分子量(Mw)の比Mz/Mwが4.0以上15.0以下の範囲にある。

[0014] [3]

さらに下記の要件(8)を満たす前記[1]または[2]のエチレン- α -オレフィン共重合体。

(8) 135℃デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ (dl/g)とGPC-粘度検出器法(GPC-VISCO)により測定された重量平均分子量(Mw)とが下記関係式(Eq-3)を満たす。

[0015] $0.7 \times 10^{-4} \times Mw^{0.776} \leq [\eta] \leq 1.65 \times 10^{-4} \times Mw^{0.776} \dots$ (Eq-3)

[4]

前記[1]～[3]のいずれかのエチレン- α -オレフィン共重合体および熱可塑性樹脂(ただし、前記エチレン- α -オレフィン共重合体を除く。)を含む熱可塑性樹脂組成物。

[0016] [5]

前記[1]～[3]のいずれかのエチレン- α -オレフィン共重合体を含むフィルム。

[6]

前記[1]～[3]のいずれかのエチレン- α -オレフィン共重合体を含む層を有する多層フィルム。

発明の効果

[0017] 本発明のエチレン- α -オレフィン共重合体、および該重合体を含む熱可塑性樹脂組成物によれば、優れた成形性で、機械的強度に優れ、かつ透明性と耐ブロッキング性とのバランスに優れた成形体(とりわけ、フィルム)を好適に製造することができる。

発明を実施するための形態

[0018] 以下、本発明に係るエチレン- α -オレフィン共重合体について具体的に説明する。

[エチレン- α -オレフィン共重合体]

本発明に係るエチレン- α -オレフィン共重合体は、エチレンと炭素数4～10の α -オレフィン、好ましくはエチレンと炭素数6～10の α -オレフィ

ンとの共重合体である。エチレンとの共重合に用いられる炭素数4～10の α -オレフィンとしては、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセンなどが挙げられる。

[0019] 本発明のエチレン- α -オレフィン共重合体は下記(1)から(6)に示すような特性を有している。

(1) 密度が 890 kg/m^3 以上 925 kg/m^3 以下、好ましくは 900 kg/m^3 以上 925 kg/m^3 以下、より好ましくは 905 kg/m^3 以上 922 kg/m^3 以下の範囲にある。

[0020] 密度が下限以上の場合、成形されたフィルム表面のべたつきが少なく、密度が上限以下の場合、成形されたフィルムの低温シール性が良好である。

また、密度を、たとえば 915 kg/m^3 未満の小さな値とすることにより、高圧法低密度ポリエチレンでは製造することのできない柔軟な成形体を製造することができる。

[0021] 密度はエチレン- α -オレフィン共重合体の α -オレフィン含量に依存しており、 α -オレフィン含量が少ないほど密度は高く、 α -オレフィン含量が多いほど密度は低くなる。エチレン- α -オレフィン共重合体の α -オレフィン含量は、重合系内における α -オレフィンとエチレンとの組成比(α -オレフィン/エチレン)により決定されることから(例えば、Walter Kaminsky, Makromol. Chem. 193, p.606(1992))、 α -オレフィン/エチレンを増減させることで、上記範囲の密度を有するエチレン- α -オレフィン共重合体を製造することができる。

[0022] 密度の測定は以下のように行われる。

MFR測定時に得られるストランドを 100°C で30分間熱処理し、更に室温で1時間放置した後に密度勾配管法で測定する。

[0023] (2) メルトフローレート(MFR)が 0.1 g/10分 以上 3.0 g/10分 未満、好ましくは 0.3 g/10分 以上 2.5 g/10分 以下、より好ましくは 0.4 g/10分 以上 2.0 g/10分 以下の範囲にある。

[0024] メルトフローレート(MFR)が下限以上の場合、エチレン- α -オレフィ

ン共重合体のせん断粘度が高すぎず、押出負荷が良好である。メルトフローレート（MFR）が上限以下の場合、エチレン- α -オレフィン共重合体の機械的強度が良好である。

- [0025] メルトフローレート（MFR）は分子量に強く依存しており、メルトフローレート（MFR）が小さいほど分子量は大きく、メルトフローレート（MFR）が大きいほど分子量は小さくなる。また、エチレン系重合体の分子量は、重合系内における水素とエチレンとの組成比（水素／エチレン）により決定されることが知られている（例えば、曾我和雄他編、「Catalytic Olefin Polymerization」、講談社サイエンティフィック、1990年、p.376）。このため、水素／エチレンを増減させることで、エチレン系重合体のメルトフローレート（MFR）を増減させることが可能である。メルトフローレート（MFR）は、JIS K 7210に従い、190℃、2.16kg荷重の条件下で測定される。
- [0026] （3）溶融張力〔MT（g）〕と、200℃、角速度1.0rad／秒におけるせん断粘度〔 η^* （P）〕との比〔MT／ η^* （g／P）〕が $1.20 \times 10^{-4} \sim 2.90 \times 10^{-4}$ 、好ましくは $1.30 \times 10^{-4} \sim 2.70 \times 10^{-4}$ 、より好ましくは $1.30 \times 10^{-4} \sim 2.45 \times 10^{-4}$ の範囲にある。
- [0027] MT／ η^* が下限以上の場合、エチレン- α -オレフィン共重合体は分子量の割に溶融張力が高いため、成形性に優れる。MT／ η^* が上限以下の場合、エチレン- α -オレフィン共重合体は機械的強度に優れる。
- [0028] MT／ η^* はエチレン系重合体の長鎖分岐含量に依存しており、長鎖分岐含量が多いほどMT／ η^* は大きく、長鎖分岐含量が少ないほどMT／ η^* は小さくなる。長鎖分岐とはエチレン系重合体中に含まれる絡み合い点間分子量（Me）以上の長さの分岐構造と定義され、長鎖分岐の導入によりエチレン系重合体の溶融物性、及び成形加工性は著しく変化することが知られている（例えば、松浦一雄他編、「ポリエチレン技術読本」、工業調査会、2001年、p.32, 36）。
- [0029] MT／ η^* は、後述のオレフィン重合用触媒（X）の成分（A）または固体

状担体（S）の種類によって調整可能である。また、同じオレフィン重合用触媒（X）を使用する場合であっても重合条件または重合プロセスによって調整可能であり、例えばエチレン分圧を上げることによって、 MT/η^* を下げるができる。後述する実施例3の製造条件によって下限付近の MT/η^* を、後述する実施例5の製造条件によって上限付近の MT/η^* を得ることができる。

[0030] 溶融張力〔 MT （g）〕は以下のように測定する。溶融張力（ MT ）（単位；g）は、一定速度で延伸したときの応力を測定することにより決定する。測定にはキャピラリーレオメーターを用いる（たとえば、後述する実施例では東洋精機製作所社製キャピラリーレオメーター：キャピログラフ1Dを用いた。）。条件は樹脂温度 190°C 、溶融時間6分、バレル径 9.55 mm φ、押し出し速度 $15\text{ mm}/\text{分}$ 、巻取り速度 $24\text{ m}/\text{分}$ （溶融フィラメントが切れてしまう場合には、巻取り速度を $5\text{ m}/\text{分}$ ずつ低下させる）、ノズル径 2.095 mm φ、ノズル長さ 8 mm とする。

[0031] 200°C 、角速度 $1.0\text{ rad}/\text{秒}$ におけるせん断粘度〔 η^* （P）〕は以下のように測定する。せん断粘度（ η^* ）は、測定温度 200°C におけるせん断粘度（ η^* ）の角速度〔 ω （ $\text{rad}/\text{秒}$ ）〕分散を $0.01 \leq \omega \leq 100$ の範囲で測定する。測定には、粘弾性測定装置を用い（たとえば、後述する実施例ではアントンパール社製粘弾性測定装置Physica MCR301を用いた。）、サンプルホルダーとして 25 mm φの平行プレートを用い、サンプル厚さを約 2.0 mm とする。測定点は ω 一桁当たり5点とする。歪み量は、測定範囲でのトルクが検出可能で、かつトルクオーバーにならないよう、 $3 \sim 10\%$ の範囲で適宜選択する。

[0032] せん断粘度測定に用いるサンプルは、成形機を用い（たとえば、後述する実施例では神藤金属工業所製プレス成形機を用いた。）、予熱温度 190°C 、予熱時間5分間、加熱温度 190°C 、加熱時間2分間、加熱圧力 $100\text{ kgf}/\text{cm}^2$ 、冷却温度 20°C 、冷却時間5分間、冷却圧力 $100\text{ kgf}/\text{cm}^2$ の条件にて、測定サンプルを厚さ 2 mm にプレス成形することにより作製

する。

[0033] (4) 200℃におけるゼロせん断粘度〔 $\eta_0(P)$ 〕とGPC-粘度検出器法(GPC-VISCO)により測定された重量平均分子量(Mw)とは下記関係式(Eq-1)を満たす。

$$[0034] \quad 0.01 \times 10^{-13} \times Mw^{3.4} \leq \eta_0 \leq 3.5 \times 10^{-13} \times Mw^{3.4} \quad \dots (Eq-1)$$

好ましくは、以下(Eq-1')を満たす。

$$0.05 \times 10^{-13} \times Mw^{3.4} \leq \eta_0 \leq 3.0 \times 10^{-13} \times Mw^{3.4} \quad \dots (Eq-1')$$

より好ましくは、以下(Eq-1'')を満たす。

$$[0035] \quad 0.1 \times 10^{-13} \times Mw^{3.4} \leq \eta_0 \leq 2.5 \times 10^{-13} \times Mw^{3.4} \quad \dots (Eq-1'')$$

重量平均分子量(Mw)に対してゼロせん断粘度〔 $\eta_0(P)$ 〕を両対数プロットしたとき、長鎖分岐のない直鎖状のエチレン系重合体のように伸長粘度がひずみ硬化性を示さない樹脂は、傾きが3.4のべき乗則に則るのに対し、高圧法低密度ポリエチレンのように伸長粘度がひずみ速度硬化性を示す樹脂はべき乗則よりも低いゼロせん断粘度〔 $\eta_0(P)$ 〕を示すことが知られている(C Gabriel, H. Munstedt, J. Rheol., 47(3), 619(2003))。200℃におけるゼロせん断粘度〔 $\eta_0(P)$ 〕が上限以下の場合、エチレン系重合体の伸長粘度がひずみ速度硬化性を示すため、引取サージングが発生しない。

[0036] また熔融樹脂がダイスに流入すると、伸張流によって伸張応力が発生する。この伸張応力が臨界値を超えると脆性的に破断が生じ、メルトフラクチャーと呼ばれるダイス出口での不安定流動が発生し、成形体表面に微小な凹凸が形成される(F.N. Cogswell, Polymer Melt Rheology, Wiley, 1981)。ゼロせん断粘度〔 $\eta_0(P)$ 〕が前記範囲にあると、一般的な成形加工でのひずみ速度において伸張応力が大きくなり、メルトフラクチャーが適度に発生する。このメルトフラクチャーによりフィルム表面に微小な凹凸が適度に形成されるため、得られるフィルムは透明性と耐ブロッキング性とのバランスに優れる。

[0037] ゼロせん断粘度〔 $\eta_0(P)$ 〕と重量平均分子量(Mw)との関係は、エチレン系重合体中の長鎖分岐の含量および長さに依存していると考えられ、長

鎖分岐含量が多いほど、また長鎖分岐の長さが短いほどゼロせん断粘度〔 η_0 (P)〕は小さい値を示し、長鎖分岐含量が少ないほど、また長鎖分岐の長さが長いほどゼロせん断粘度〔 η_0 (P)〕は大きい値を示すと考えられる。

[0038] ゼロせん断粘度〔 η_0 (P)〕は、後述のオレフィン重合用触媒 (X) の成分 (A) または固体状担体 (S) の種類によって調整可能である。また、同じオレフィン重合用触媒 (X) を使用する場合であっても重合条件または重合プロセスによって調整可能であり、例えばエチレン分圧を上げることによって、ゼロせん断粘度〔 η_0 (P)〕を上げることができる。後述する実施例 4 の製造条件によって下限付近のゼロせん断粘度〔 η_0 (P)〕を、後述する実施例 3 の製造条件によって上限付近のゼロせん断粘度〔 η_0 (P)〕を得ることができる。

[0039] 200℃におけるゼロせん断粘度〔 η_0 (P)〕は以下のように測定する。

測定温度 200℃にて、せん断粘度 (η^*) の角速度 ω (rad/秒) 分散を $0.01 \leq \omega \leq 100$ の範囲で測定する。測定には粘弾性測定装置を用い (たとえば、後述する実施例ではアントンパール社製粘弾性測定装置 Physica MCR301 を用いた。)、サンプルホルダーとして 25 mm ϕ の平行プレートを用い、サンプル厚さを約 2.0 mm とする。測定点は ω 一桁当たり 5 点とする。歪み量は、測定範囲でのトルクが検出可能で、かつトルクオーバーにならないよう、3~10% の範囲で適宜選択する。

[0040] せん断粘度測定に用いるサンプルは、成形機を用い (たとえば、後述する実施例では神藤金属工業所製プレス成形機を用いた。)、予熱温度 190℃、予熱時間 5 分間、加熱温度 190℃、加熱時間 2 分間、加熱圧力 100 kgf/cm²、冷却温度 20℃、冷却時間 5 分間、冷却圧力 100 kgf/cm² の条件にて、測定サンプルを厚さ 2 mm にプレス成形することにより作製する。

[0041] ゼロせん断粘度 (η_0) は、下記式の Carreau モデルを非線形最小自乗法により実測のレオロジー曲線〔せん断粘度 (η^*) の角速度 (ω) 分散〕にフィッティングさせることで算出する。

[0042]
$$\eta^* = \eta_0 [1 + (\lambda \omega)^a]^{(n-1)/a}$$

[λ は時間の次元を持つパラメーター、 a はフィッティングパラメータ、 n は材料の冪法則係数 (power law index) を表す。]

なお、非線形最小自乗法によるフィッティングは下記式における d が最小となるように行う。

[0043] [数1]

$$d = \sum_{\omega=0.02512}^{100} [\text{Log}_{10}\eta_{\text{exp}}(\omega) - \text{Log}_{10}\eta_{\text{calc}}(\omega)]^2$$

[$\eta_{\text{exp}}(\omega)$ は実測のせん断粘度を表し、 $\eta_{\text{calc}}(\omega)$ はCarreauモデルより算出したせん断粘度を表す。]

重量平均分子量 (M_w) 等は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) により、以下のように測定する。

[0044] 検出器には示差屈折計およびキャピラリー粘度計を用い、カラム温度は 14.5°C とし、移動相としては o-ジクロロベンゼン を用い、流速を $1.0 \text{ mL}/\text{分}$ とし、試料濃度は $0.1 \text{ 重量}\%$ とし、標準ポリマーとしてポリスチレンを用いる。なお、後述する実施例では、測定装置としてAgilent社製GPC-粘度検出器 (GPC-VISCO) PL-GPC220を用い、分析カラムにはAgilent PLgel Olexisを2本用い、標準ポリスチレンには、東ソー社製のものをを用いた。分子量計算は、粘度計および屈折計から実測粘度を計算し、実測ユニバーサルキャリブレーションより数平均分子量 (M_n)、重量平均分子量 (M_w)、Z平均分子量 (M_z)、分子量分布 (M_w/M_n 、 M_z/M_w) を求める。

[0045] (5) GPC-粘度検出器法 (GPC-VISCO)により測定された数平均分子量 (M_n)、重量平均分子量 (M_w) およびZ平均分子量 (M_z) が、下記関係式 (Eq-2) を満たす。

[0046]
$$-7.0 \leq M_z/M_w - M_w/M_n \leq 2.0 \quad \dots \text{ (Eq-2)}$$

好ましくは、下記関係式 (Eq-2') を満たす。

$$-6.0 \leq M_z/M_w - M_w/M_n \leq 1.0 \quad \dots \text{ (Eq-2')}$$

より好ましくは、下記関係式 (Eq-2'') を満たす。

[0047]
$$-5.0 \leq M_z/M_w - M_w/M_n \leq 0.0 \quad \dots \quad (\text{Eq-2}'')$$

$M_z/M_w - M_w/M_n$ が大きいと高分子量側に分子量分布が広がっており、 $M_z/M_w - M_w/M_n$ が下限以上の場合には溶融膜安定性に優れ、上限以下の場合には薄膜成形性に優れる。

[0048] $M_z/M_w - M_w/M_n$ は、後述のオレフィン重合用触媒 (X) の成分 (A) または固体状担体 (S) の種類によって調整可能であり、また、同じオレフィン重合用触媒 (X) を使用する場合であっても重合条件または重合プロセスによって調整可能である。後述する実施例 2 の製造条件によって下限付近の $M_z/M_w - M_w/M_n$ を、後述する実施例 1 の重合条件によって上限付近の $M_z/M_w - M_w/M_n$ を得ることができる。

[0049] 数平均分子量 (M_n) と重量平均分子量 (M_w) と Z 平均分子量 (M_z) は、上述の方法で測定する。

(6) 示差走査熱量測定 (DSC) により得られた融解曲線に複数個のピークが存在する。

[0050] 複数ピークを持つ場合、低融点成分が多く低温でのヒートシール性に優れる。

示差走査熱量測定 (DSC) は、示差走査熱量計を用い (たとえば、後述する実施例ではパーキンエルマー社製 Diamond DSC を用いた。) 、下記のように行う。

[0051] 試料約 5 mg をアルミパンに詰め、 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ で 200°C まで昇温し、 200°C で 10 分間保持した後、 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ で -30°C まで降温し、次いで $10^\circ\text{C}/\text{分}$ で 200°C まで昇温する際の吸熱曲線を得る。この吸熱曲線が 2 つ以上のピークを持つことが、示差走査熱量測定 (DSC) により得られた融解曲線に複数個のピークが存在することを意味する。

[0052] 本発明のエチレン- α -オレフィン共重合体は、好ましくは下記 (7) に示すような特性を有している。

(7) GPC-粘度検出器法 (GPC-VISCO) により測定された Z 平

均分子量 (M_z) と重量平均分子量 (M_w) の比 (M_z/M_w) が 4.0 ~ 15.0、好ましくは 5.0 ~ 12.0、より好ましくは 6.0 ~ 10.0 の範囲にある。 M_z/M_w が大きいほど高分子量成分が多く、 M_z/M_w が下限以上の場合は耐ブロッキング性に優れ、 M_z/M_w が上限以下の場合は透明性に優れる。

[0053] M_z/M_w は、後述のオレフィン重合用触媒 (X) の成分 (A) または固体状担体 (S) の種類によって調整可能であり、また、同じオレフィン重合用触媒 (X) を使用する場合であっても重合条件または重合プロセスによって調整可能である。後述する実施例 3 の製造条件によって下限付近の M_z/M_w を、後述する実施例 4 の重合条件によって上限付近の M_z/M_w を得ることができる。

[0054] 本発明のエチレン- α -オレフィン共重合体は、好ましくは下記 (8) に示すような特性を有している。

(8) 135℃デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ (dl/g) と GPC-粘度検出器法 (GPC-VISCO) により測定された重量平均分子量 (M_w) とが下記関係式 (Eq-3) を満たす。

$$[0055] \quad 0.7 \times 10^{-4} \times M_w^{0.776} \leq [\eta] \leq 1.65 \times 10^{-4} \times M_w^{0.776} \quad \dots \quad (\text{Eq-3})$$

好ましくは、以下 (Eq-3') を満たす。

$$0.7 \times 10^{-4} \times M_w^{0.776} \leq [\eta] \leq 1.40 \times 10^{-4} \times M_w^{0.776} \quad \dots \quad (\text{Eq-3}')$$

さらに好ましくは、以下 (Eq-3'') を満たす。

$$[0056] \quad 0.8 \times 10^{-4} \times M_w^{0.776} \leq [\eta] \leq 1.20 \times 10^{-4} \times M_w^{0.776} \quad \dots \quad (\text{Eq-3}'')$$

エチレン系重合体中に長鎖分岐が導入されると、長鎖分岐の無い直鎖型エチレン系重合体に比べ、分子量の割に極限粘度 $[\eta]$ (dl/g) が小さくなることが知られている (例えば Walther Burchard, ADVANCES IN POLYMER SCIENCE, 143, Branched Polymer II, p.137(1999))。そのため、極限粘度 $[\eta]$ (dl/g) が $1.65 \times 10^{-4} \times M_w^{0.776}$ 以下の場合、エチレン系重合体は多数の長鎖分岐を有しており、成形性、流動性に優れる。

[0057] 極限粘度 $[\eta]$ (dl/g) は、後述のオレフィン重合用触媒 (X)

の成分（A）または固体状担体（S）の種類によって調整可能である。また、同じオレフィン重合用触媒（X）を使用する場合であっても重合条件または重合プロセスによって調整可能であり、例えばエチレン分圧を上げることによって、極限粘度〔 $[\eta]$ （dl/g）〕を上げることができる。後述する実施例4の製造条件にて下限付近の極限粘度〔 $[\eta]$ （dl/g）〕を、後述する実施例2の製造条件によって上限付近の極限粘度〔 $[\eta]$ （dl/g）〕を得ることができる。

[0058] 極限粘度〔 $[\eta]$ （dl/g）〕はデカリン溶媒を用い、以下のように測定する。測定サンプル約20mgをデカリン15mlに溶解し、135℃のオイルバス中で比粘度 η_{sp} を測定する。このデカリン溶液にデカリン溶媒を5ml追加して希釈後、同様にして比粘度 η_{sp} を測定する。この希釈操作をさらに2回繰り返し、下記式に示すように濃度（C）を0に外挿した時の η_{sp}/C の値を極限粘度〔 $[\eta]$ （単位；dl/g）〕として求める。

[0059]
$$[\eta] = \lim (\eta_{sp}/C) \quad (C \rightarrow 0)$$

重量平均分子量（Mw）は、上述の方法で測定する。

〔エチレン- α -オレフィン共重合体の製造方法〕

次に、本発明のエチレン- α -オレフィン共重合体の製造方法に関して説明する。

[0060] 本発明のエチレン- α -オレフィン共重合体は、下記成分からなるオレフィン重合用触媒（X）の存在下、エチレンと炭素数4～10の α -オレフィンとを重合することによって効率的に製造することができる。

[0061] 〔オレフィン重合用触媒（X）〕

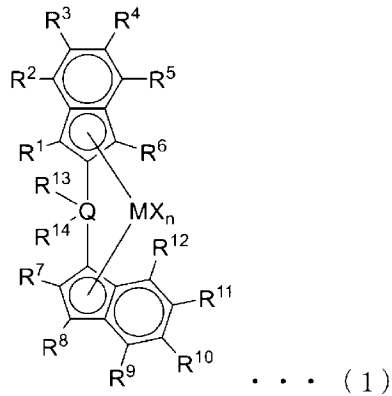
オレフィン重合用触媒（X）は、以下の成分（A）および固体状担体（S）を含んでなる。

[0062] <成分（A）>

成分（A）は、下記式（1）で表される遷移金属化合物（以下「遷移金属化合物（1）」ともいう。）である。オレフィン重合用触媒（X）は、遷移金属化合物（1）を少なくとも1種含む。すなわち、成分（A）として、遷

移金属化合物（１）を１種用いてもよく、複数種用いてもよい。

[0063] [化1]



前記式（１）において、Mはジルコニウム原子またはハフニウム原子であり、好ましくはジルコニウム原子である。

[0064] 前記式（１）において、nは遷移金属化合物（１）が電氣的に中性となるように選択される１～４の整数であり、好ましくは２である。

前記式（１）において、Xはそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数１～２０の炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基、窒素含有基または共役ジエン系誘導体基であり、好ましくはハロゲン原子または炭素数１～２０の炭化水素基である。

[0065] 前記ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられ、特に好ましくは塩素である。

前記炭素数１～２０の炭化水素基としては、例えば、

メチル基、エチル基、１－プロピル基、１－ブチル基、１－ペンチル基、１－ヘキシル基、１－ヘプチル基、１－オクチル基、i s o－プロピル基、s e c－ブチル基（ブタン－２－イル基）、t e r t－ブチル基（２－メチルプロパン－２－イル基）、i s o－ブチル基（２－メチルプロピル基）、ペンタン－２－イル基、２－メチルブチル基、i s o－ペンチル基（３－メチルブチル基）、ネオペンチル基（２，２－ジメチルプロピル基）、シアミル基（１，２－ジメチルプロピル基）、i s o－ヘキシル基（４－メチルペンチル基）、２，２－ジメチルブチル基、２，３－ジメチルブチル基、３，

3-ジメチルブチル基、テキシル基（2, 3-ジメチルブター-2-イル基）、4, 4-ジメチルペンチル基などの直鎖状または分岐状のアルキル基；

ビニル基、アリル基、プロペニル基（プロパー-1-エン-1-イル基）、*i s o*-プロペニル基（プロパー-1-エン-2-イル基）、アレニル基（プロパー-1, 2-ジエン-1-イル基）、ブター-3-エン-1-イル基、クロチル基（ブター-2-エン-1-イル基）、ブター-3-エン-2-イル基、メタリル基（2-メチルアリル基）、ブター-1, 3-ジエニル基、ペンター-4-エン-1-イル基、ペンター-3-エン-1-イル基、ペンター-2-エン-1-イル基、*i s o*-ペンテニル基（3-メチルブター-3-エン-1-イル基）、2-メチルブター-3-エン-1-イル基、ペンター-4-エン-2-イル基、プレニル基（3-メチルブター-2-エン-1-イル基）などの直鎖状または分岐状のアルケニル基もしくは不飽和二重結合含有基；

エチニル基、プロパー-2-イン-1-イル基、プロパルギル基（プロパー-1-イン-1-イル基）などの直鎖状または分岐状のアルキニル基もしくは不飽和三重結合含有基；

ベンジル基、2-メチルベンジル基、4-メチルベンジル基、2, 4, 6-トリメチルベンジル基、3, 5-ジメチルベンジル基、クミニル基（4-*i s o*-プロピルベンジル基）、2, 4, 6-トリ-*i s o*-プロピルベンジル基、4-*t e r t*-ブチルベンジル基、3, 5-ジ-*t e r t*-ブチルベンジル基、1-フェニルエチル基、ベンズヒドリル基（ジフェニルメチル基）などの芳香族を含有する直鎖状または分岐状のアルキル基および不飽和二重結合含有基；

シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロヘプタトリエニル基、ノルボルニル基、ノルボルネニル基、1-アダマンチル基、2-アダマンチル基などの環状飽和炭化水素基；

フェニル基、トリル基（メチルフェニル基）、キシリル基（ジメチルフェニル基）、メシチル基（2, 4, 6-トリメチルフェニル基）、クメニル基

(*i s o*−プロピルフェニル基)、ジュリル基(2, 3, 5, 6−テトラメチルフェニル基)、2, 6−ジ−*i s o*−プロピルフェニル基、2, 4, 6−トリ−*i s o*−プロピルフェニル基、4−*t e r t*−ブチルフェニル基、3, 5−ジ−*t e r t*−ブチルフェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、*t e r*−フェニル基、ビナフチル基、アセナフタレニル基、フェナントリル基、アントラセニル基、ピレニル基、フェロセニル基などの芳香族置換基が挙げられ、好ましくは、メチル基、*i s o*−ブチル基、ネオペンチル基、シアミル基、ベンジル基、フェニル基、トリル基、キシリル基、メシチル基、クメニル基である。

[0066] 前記炭素数1〜20の炭化水素基は、前記炭素数1〜20の炭化水素基の水素原子の一部または全部がハロゲン原子に置換された、ハロゲン置換炭化水素基であってもよく、その例としては、フルオロメチル基、トリフルオロメチル基、トリクロロメチル基、2, 2, 2−トリフルオロエチル基、ペンタフルオロエチル基、ペンタクロロエチル基、ペンタフルオロフェニルメチル基、フルオロフェニル基、ジフルオロフェニル基、トリフルオロフェニル基、テトラフルオロフェニル基、ペンタフルオロフェニル基、トリフルオロメチルフェニル基、ビストリフルオロメチルフェニル基、が挙げられ、好ましくはペンタフルオロフェニル基である。

[0067] 前記ケイ素含有基としては、例えば、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリ−*i s o*−プロピルシリル基、ジフェニルメチルシリル基、*t e r t*−ブチルジメチルシリル基、*t e r t*−ブチルジフェニルシリル基、トリフェニルシリル基、トリス(トリメチルシリル)シリル基、トリメチルシリルメチル基などが挙げられ、好ましくはトリメチルシリルメチル基である。

[0068] 前記酸素含有基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、*n*−プロポキシ基、*i s o*−プロポキシ基、アリルオキシ基、*n*−ブトキシ基、*sec*−ブトキシ基、*i s o*−ブトキシ基、*t e r t*−ブトキシ基、ベンジルオキシ基、メトキシメトキシ基、フェノキシ基、2, 6−ジメチルフェノキシ基

、2,6-ジ-*i*s*o*-プロピルフェノキシ基、2,6-ジ-*t*e*r*t-ブチルフェノキシ基、2,4,6-トリメチルフェノキシ基、2,4,6-トリ-*i*s*o*-プロピルフェノキシ基、アセトキシ基、ピバロイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基、トリフルオロアセトキシ基、過塩素酸アニオン、過ヨウ素酸アニオンが挙げられ、好ましくはメトキシ基、エトキシ基、*i*s*o*-プロポキシ基、*t*e*r*t-ブトキシ基である。

[0069] 前記窒素含有基としては、例えば、アミノ基、シアノ基、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、エチルアミノ基、ジエチルアミノ基、アリルアミノ基、ジアリルアミノ基、ベンジルアミノ基、ジベンジルアミノ基、ピロリジニル基、ピペリジニル基、モルホリル基、ピロリル基、ビストリフリルイミド基などが挙げられる。

[0070] 前記共役ジエン系誘導体基としては、例えば、1,3-ブタジエニル基、イソプレニル基(2-メチル-1,3-ブタジエニル基)、ピペリレニル基(1,3-ペンタジエニル基)、2,4-ヘキサジエニル基、1,4-ジフェニル-1,3-ペンタジエニル基、シクロペンタジエニル基などが挙げられ、好ましくは1,3-ブタジエニル基、1,3-ペンタジエニル基である。

[0071] 前記式(1)において、Qは炭素原子またはケイ素原子であり、好ましくはケイ素原子である。

前記式(1)において、R¹~R¹⁴は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1~20の炭化水素基、炭素数1~20のケイ素含有基、炭素数1~20の酸素含有基または炭素数1~20の窒素含有基であり、好ましくは水素原子、炭素数1~20の炭化水素基、炭素数1~20の酸素含有基である。

[0072] R¹~R¹⁴としての炭素数1~20の炭化水素基としては、メチル基、エチル基、1-プロピル基、1-ブチル基、1-ペンチル基、1-ヘキシル基、1-ヘプチル基、1-オクチル基、*i*s*o*-プロピル基、*sec*-ブチル基(ブタン-2-イル基)、*t*e*r*t-ブチル基(2-メチルプロパン-2-イル基)、*i*s*o*-ブチル基(2-メチルプロピル基)、ペンタン-2-イル

基、2-メチルブチル基、*iso*-ペンチル基（3-メチルブチル基）、ネオペンチル基（2, 2-ジメチルプロピル基）、シアミル基（1, 2-ジメチルプロピル基）、*iso*-ヘキシル基（4-メチルペンチル基）、2, 2-ジメチルブチル基、2, 3-ジメチルブチル基、3, 3-ジメチルブチル基、テキシル基（2, 3-ジメチルブター-2-イル基）、4, 4-ジメチルペンチル基などの直鎖状または分岐状のアルキル基；

ビニル基、アリル基、プロペニル基（プロパー-1-エン-1-イル基）、*iso*-プロペニル基（プロパー-1-エン-2-イル基）、アレニル基（プロパー-1, 2-ジエン-1-イル基）、ブター-3-エン-1-イル基、クロチル基（ブター-2-エン-1-イル基）、ブター-3-エン-2-イル基、メタリル基（2-メチルアリル基）、ブター-1, 3-ジエニル基、ペンター-4-エン-1-イル基、ペンター-3-エン-1-イル基、ペンター-2-エン-1-イル基、*iso*-ペンテニル基（3-メチルブター-3-エン-1-イル基）、2-メチルブター-3-エン-1-イル基、ペンター-4-エン-2-イル基、プレニル基（3-メチルブター-2-エン-1-イル基）などの直鎖状または分岐状のアルケニル基もしくは不飽和二重結合含有基；

エチニル基、プロパー-2-イン-1-イル基、プロパルギル基（プロパー-1-イン-1-イル基）などの直鎖状または分岐状のアルキニル基もしくは不飽和三重結合含有基；

ベンジル基、2-メチルベンジル基、4-メチルベンジル基、2, 4, 6-トリメチルベンジル基、3, 5-ジメチルベンジル基、クミニル基（4-*iso*-プロピルベンジル基）、2, 4, 6-トリ-*iso*-プロピルベンジル基、4-*tert*-ブチルベンジル基、3, 5-ジ-*tert*-ブチルベンジル基、1-フェニルエチル基、ベンズヒドリル基（ジフェニルメチル基）、ペンタフルオロフェニルメチル基などの芳香族を含有する直鎖状または分岐状のアルキル基および不飽和二重結合含有基；

シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロヘプタトリエニル基、ノルボルニル基、ノル

ボルネニル基、1-アダマンチル基、2-アダマンチル基などの環状飽和炭化水素基；

フェニル基、トリル基（メチルフェニル基）、キシリル基（ジメチルフェニル基）、メシチル基（2, 4, 6-トリメチルフェニル基）、クメニル基（*iso*-プロピルフェニル基）、ジュリル基（2, 3, 5, 6-テトラメチルフェニル基）、2, 6-ジ-*iso*-プロピルフェニル基、2, 4, 6-トリ-*iso*-プロピルフェニル基、4-*tert*-ブチルフェニル基、3, 5-ジ-*tert*-ブチルフェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、*ter*-フェニル基、ビナフチル基、アセナフタレニル基、フェナントリル基、アントラセニル基、ピレニル基、フェロセニル基などの芳香族置換基；

フルオロメチル基、トリフルオロメチル基、トリクロロメチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、ペンタフルオロエチル基、ペンタクロロエチル基、ペンタフルオロフェニルメチル基、フルオロフェニル基、ジフルオロフェニル基、トリフルオロフェニル基、テトラフルオロフェニル基、ペンタフルオロフェニル基、トリフルオロメチルフェニル基、ビストリフルオロメチルフェニル基などの、前記炭素数1~20の炭化水素基の水素原子の一部または全部がハロゲン原子に置換された、ハロゲン置換炭化水素基；

が挙げられ、好ましくは、メチル基、エチル基、1-プロピル基、1-ブチル基、1-ペンチル基、1-ヘキシル基、1-ヘプチル基、1-オクチル基、*iso*-プロピル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*iso*-ブチル基、*iso*-ペンチル基、ネオペンチル基、*tert*-ペンチル基、アリル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロオクテニル基、ノルボルニル基、ビスクロ[2, 2, 2]オクタン-1-イル基、1-アダマンチル基、2-アダマンチル基、ベンジル基、ベンズヒドリル基、クミル基、1, 1-ジフェニルエチル基、トリチル基、2-フェニルエチル基、3-フェニルプロピル基、シンナミル基、フェニル基、トリル基、キシリル基、メシチル基、クメニル基、2, 6-ジ-*iso*-プロピルフェニル基、2

, 4, 6-トリ-*i*so-プロピルフェニル基、4-*tert*-ブチルフェニル基、3, 5-ジ-*tert*-ブチルフェニル基、4-アダマンチルフェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、*tert*-フェニル基、ピナフチル基、フェナントリル基、アントラセニル基、フェロセニル基、ペンタフルオロフェニル基である。

[0073] $R^1 \sim R^{14}$ としての炭素数1~20のケイ素含有基としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリ-*i*so-プロピルシリル基、*tert*-ブチルジメチルシリル基、トリフェニルシリル基、シクロペンタジエニルジメチルシリル基、シクロペンタジエニルジフェニルシリル基、インデニルジメチルシリル基、フルオレニルジメチルシリル基、4-トリメチルシリルフェニル基、4-トリエチルシリルフェニル基、4-トリ-*i*so-プロピルシリルフェニル基、3, 5-ビス(トリメチルシリル)フェニル基などが好ましく、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、*tert*-ブチルジメチルシリル基、4-トリメチルシリルフェニル基、4-トリエチルシリルフェニル基、4-トリ-*i*so-プロピルシリルフェニル基、3, 5-ビス(トリメチルシリル)フェニル基が挙げられる。

[0074] $R^1 \sim R^{14}$ としての炭素数1~20の酸素含有基は、メトキシ基、エトキシ基、*i*so-プロポキシ基、アリルオキシ基、*n*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、プレニルオキシ基、ベンジルオキシ基、フェノキシ基、ナフトキシ基、トルイルオキシ基、*i*so-プロピルフェノキシ基、アリルフェノキシ基、*tert*-ブチルフェノキシ基、メトキシフェノキシ基、ビフェニルオキシ基、ピナフチルオキシ基、アリルオキシメチル基、ベンジルオキシメチル基、フェノキシメチル基、メトキシエチル基、メトキシアリル基、ベンジルオキシアリル基、フェノキシアリル基、ジメトキシメチル基、ジオキサソラニル基、テトラメチルジオキサソラニル基、ジオキサニル基、ジメチルジオキサニル基、メトキシフェニル基、*i*so-プロポキシフェニル基、アリルオキシフェニル基、フェノキシフェニル基、メチレンジオキシフェニル基、3, 5-ジメチル-4-メトキシフェニル基、3, 5-ジ-*tert*-ブチ

ル-4-メトキシフェニル基、フリル基、メチルフリル基、テトラヒドロピラニル基、フロフリル基、ベンゾフリル基、ジベンゾフリル基等などが挙げられ、好ましくはメトキシ基、*i s o*-プロポキシ基、*t e r t*-ブトキシ基、アリルオキシ基、フェノキシ基、ジメトキシメチル基、ジオキサニル基、メトキシフェニル基、*i s o*-プロポキシフェニル基、アリルオキシフェニル基、フェノキシフェニル基、3, 5-ジメチル-4-メトキシフェニル基、3, 5-ジ-*t e r t*-ブチル-4-メトキシフェニル基、フリル基、メチルフリル基、ベンゾフリル基、ジベンゾフリル基である。

[0075] $R^1 \sim R^{14}$ としての炭素数1~20の窒素含有基は、アミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、アリルアミノ基、ベンジルアミノ基、ジベンジルアミノ基、ピロリジニル基、ピペリジニル基、モルホリル基、ジメチルアミノメチル基、ベンジルアミノメチル基、ピロリジニルメチル基、ジメチルアミノエチル基、ピロリジニルエチル基、ジメチルアミノプロピル基、ピロリジニルプロピル基、ジメチルアミノアリル基、ピロリジニルアリル基、アミノフェニル基、ジメチルアミノフェニル基、3, 5-ジメチル-4-ジメチルアミノフェニル基、3, 5-ジ-*i s o*-プロピル-4-ジメチルアミノフェニル基、ジュロリジニル基、テトラメチルジュロリジニル基、ピロリジニルフェニル基、ピロリルフェニル基、カルバゾリルフェニル基、ジ-*t e r t*-ブチルカルバゾリルフェニル基、ピロリル基、ピリジル基、キノリル基、テトラヒドロキノリル基、*i s o*-キノリル基、テトラヒドロ-*i s o*-キノリル基、インドリル基、インドリニル基、カルバゾリル基、ジ-*t e r t*-ブチルカルバゾリル基、イミダゾリル基、ジメチルイミダゾリジニル基、ベンゾイミダゾリル基、オキサゾリル基、オキサゾリジニル基、ベンゾオキサゾリル基などが挙げられ、好ましくはアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ピロリジニル基、ジメチルアミノフェニル基、3, 5-ジメチル-4-ジメチルアミノフェニル基、3, 5-ジ-*i s o*-プロピル-4-ジメチルアミノフェニル基、ジュロリジニル基、テトラメチルジュロリジニル基、ピロリジニルフェニル基、ピロリル基、ピリジル基、カルバゾ

リル基、イミダゾリル基である。

[0076] 前記式(1)において、 $R^1 \sim R^6$ のうちの隣接した置換基同士(例： R^1 と R^2 、 R^2 と R^3 、 R^3 と R^4 、 R^4 と R^5 、および R^5 と R^6)は、互いに結合して、置換基を有していてもよい環を形成してもよい。この場合に形成される環としては、インデニル環部分に縮環する、置換基を有していてもよい、飽和炭化水素(前記インデニル環部分の炭化水素を除く)または不飽和炭化水素からなる5～8員環が好ましい。なお、環が複数存在する場合には、これらは互いに同一でも異なってもよい。本発明の効果を奏する限り特に限定されないが、前記環はより好ましくは5又は6員環であり、この場合、前記環と母核のインデニル環部分とを併せた構造としては、例えば、ベンゾインデニル環、テトラヒドロインダセン環、シクロペンタテトラヒドロナフタレン環が挙げられ、ベンゾインデニル環、テトラヒドロインダセン環が好ましい。これらの環は置換基を有していてもよい。

[0077] 前記式(1)において、 $R^7 \sim R^{12}$ のうちの隣接した置換基同士(例： R^7 と R^8 、 R^8 と R^9 、 R^9 と R^{10} 、 R^{10} と R^{11} 、および R^{11} と R^{12})は、互いに結合して、置換基を有していてもよい環を形成してもよい。この場合に形成される環としては、インデニル環部分に縮環する、置換基を有していてもよい、飽和炭化水素(前記インデニル環部分の炭化水素を除く。)または不飽和炭化水素からなる5～8員環が好ましい。なお、環が複数存在する場合には、これらは互いに同一でも異なってもよい。本発明の効果を奏する限り特に限定されないが、前記環はより好ましくは5又は6員環であり、この場合、前記環と母核のインデニル環部分とを併せた構造としては、例えば、ベンゾインデニル環、テトラヒドロインダセン環、シクロペンタテトラヒドロナフタレン環、テトラヒドロフルオレン環、フルオレン環が挙げられ、ベンゾインデニル環、テトラヒドロインダセン環が好ましい。これらの環は置換基を有していてもよい。

[0078] 前記式(1)において、 R^{13} と R^{14} は、互いに結合してQを含む環を形成してもよく、これらの環は置換基を有していてもよい。この場合に形成される

環は、置換基を有していてもよい3～8員環の飽和または不飽和環を形成することが好ましい。本発明の効果を奏する限り特に限定されないが、好ましくは4～6員環であり、この場合、Qと併せた構造として、例えば、シクロブタン環、シクロペンタン環、フルオレン環、シラシクロブタン（シレタン）環、シラシクロペンタン（シロラン）環、シラシクロヘキサン（シリナン）環、シラフルオレン環が挙げられ、シクロペンタン環、シラシクロブタン環、シラシクロペンタン環であることが好ましい。これらの環は置換基を有していてもよい。

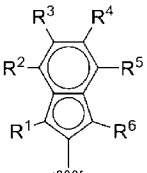
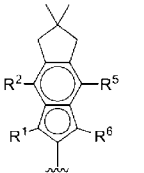
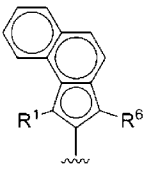
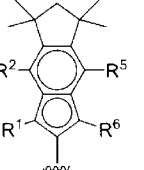
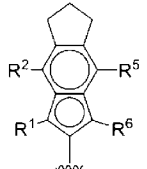
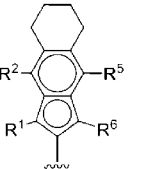
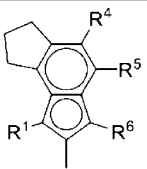
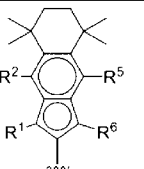
[0079] 以下に遷移金属化合物（1）の具体例を示すが、特にこれによって本発明の範囲が限定されるものではない。

便宜上、前記遷移金属化合物（1）の MX_n （金属部分）で表される部分を除いたリガンド構造を、2-インデニル環部分、1-インデニル環部分、インデニル環部分 R^1 、 R^6 および R^8 置換基、インデニル環部分 R^2 、 R^5 、 R^9 および R^{12} 置換基、インデニル環部分 R^3 、 R^4 、 R^{10} および R^{11} 置換基、1-インデニル環部分 R^7 置換基、架橋部分の構造の7つに分ける。2-インデニル環部分の略称を α 、1-インデニル環部分の略称を β 、インデニル環部分 R^1 、 R^6 および R^8 置換基の略称を γ 、インデニル環部分 R^2 、 R^5 、 R^9 および R^{12} 置換基の略称を δ 、インデニル環部分 R^3 、 R^4 、 R^{10} および R^{11} 置換基の略称を ϵ 、1-インデニル環部分 R^7 置換基の略称を ζ 、架橋部分の構造の略称を η とし、各置換基の略称を〔表1〕～〔表7〕に示す。

[0080]

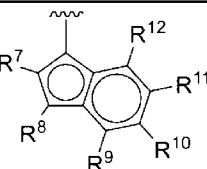
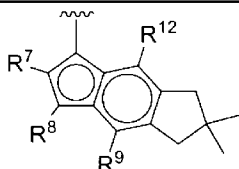
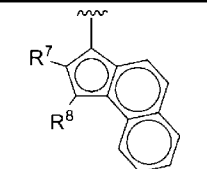
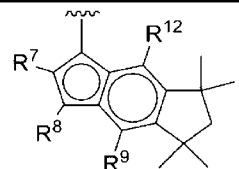
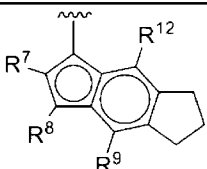
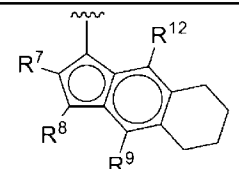
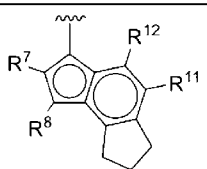
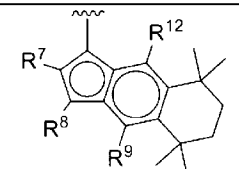
[表1]

[表1]
2-インデニル環部分

| | | | |
|--|--------------|---|--------------|
|  | $\alpha - 1$ |  | $\alpha - 5$ |
|  | $\alpha - 2$ |  | $\alpha - 6$ |
|  | $\alpha - 3$ |  | $\alpha - 7$ |
|  | $\alpha - 4$ |  | $\alpha - 8$ |

[0081] [表2]

[表2]
1-インデニル環部分

| | | | |
|---|-------------|--|-------------|
|  | $\beta - 1$ |  | $\beta - 5$ |
|  | $\beta - 2$ |  | $\beta - 6$ |
|  | $\beta - 3$ |  | $\beta - 7$ |
|  | $\beta - 4$ |  | $\beta - 8$ |

なお、前記 [表 1] ~ [表 2] 中の波線は架橋部分との結合部位を示す。

[0082] [表3]

[表3]

インデニル環 R¹, R⁶, R⁸置換基

| | |
|------|----------------|
| γ-1 | 水素 |
| γ-2 | メチル |
| γ-3 | エチル |
| γ-4 | n-プロピル |
| γ-5 | アリル |
| γ-6 | n-ブチル |
| γ-7 | ブター-3-エン-1-イル |
| γ-8 | ベンジル |
| γ-9 | ペンタフルオロフェニルメチル |
| γ-10 | フェニル |
| γ-11 | トリル |
| γ-12 | ナフチル |
| γ-13 | 4-tert-ブチルフェニル |
| γ-14 | 5-メチル-2-フリル |
| γ-15 | 5-メチル-2-チエニル |

前記 [表 3] 中の R¹、R⁶および R⁸置換基は、その組み合わせにおいて互いに同一でも異なってもよい。

[0083]

[表4]

[表4]

インデニル環 R², R⁵, R⁹, R¹²置換基

| | | | |
|------|----------------------------|------|-----------------------------------|
| δ-1 | 水素 | δ-30 | アントラセニル |
| δ-2 | メチル | δ-31 | フェナントリル |
| δ-3 | メトキシ | δ-32 | 4-iso-プロピルフェニル |
| δ-4 | エチル | δ-33 | 4-tert-ブチルフェニル |
| δ-5 | エトキシ | δ-34 | 4-テキシルフェニル |
| δ-6 | n-プロピル | δ-35 | 4-tert-オクチルフェニル |
| δ-7 | iso-プロピル | δ-36 | 3, 5-ジ-tert-ブチルフェニル |
| δ-8 | アリル | δ-37 | 4-(1-アダマンチル)フェニル |
| δ-9 | iso-プロポキシ | δ-38 | 4-トリメチルシリルフェニル |
| δ-10 | n-ブチル | δ-39 | 3, 5-ビス(トリメチルシリル) フェニル |
| δ-11 | iso-ブチル | δ-40 | 3, 5-ジ-tert-ブチル- 4-メトキシフェニル |
| δ-12 | sec-ブチル | δ-41 | 3, 5-ジ-iso-プロピル- 4-ジメチルアミノフェニル |
| δ-13 | tert-ブチル | δ-42 | ジュロリジニル |
| δ-14 | ブタ-3-エン-1-イル | δ-43 | テトラメチルジュロリジニル |
| δ-15 | ネオペンチル | δ-44 | 2-フリル |
| δ-16 | シクロペンチル | δ-45 | 5-メチル-2-フリル |
| δ-17 | シクロヘキシル | δ-46 | 2-ベンゾフリル |
| δ-18 | 2, 4-ジメチルペンタン-2-イル | δ-47 | 2-チエニル |
| δ-19 | 2, 4, 4-トリメチル ペンタン-2-イル | δ-48 | 5-メチル-2-チエニル |
| δ-20 | ベンジル | δ-49 | 2-ベンゾチエニル |
| δ-21 | ペンタフルオロフェニルメチル | δ-50 | N-ピロリジニル |
| δ-22 | フェニル | δ-51 | N-ピロリル |
| δ-23 | フェノキシ | δ-52 | N-インドリル |
| δ-24 | トリル | δ-53 | N-カルバゾリル |
| δ-25 | キシリル | δ-54 | 3, 6-ジ-tert-ブチル- カルバゾリル |
| δ-26 | メシチル | | |
| δ-27 | アニシル | | |
| δ-28 | ナフチル | | |
| δ-29 | ビフェニル | | |

前記 [表4] 中の R², R⁵, R⁹ および R¹² 置換基は、その組み合わせにおいて互いに同一でも異なってもよい。

[0084]

[表5]

[表5]
インデニル環 R3, R4, R10, R11置換基

| | |
|------|-----------|
| ε-1 | 水素 |
| ε-2 | メチル |
| ε-3 | メトキシ |
| ε-4 | エチル |
| ε-5 | エトキシ |
| ε-6 | n-プロピル |
| ε-7 | iso-プロピル |
| ε-8 | iso-プロポキシ |
| ε-9 | n-ブチル |
| ε-10 | iso-ブチル |
| ε-11 | sec-ブチル |
| ε-12 | tert-ブチル |
| ε-13 | ネオペンチル |
| ε-14 | シクロペンチル |
| ε-15 | シクロヘキシル |
| ε-16 | テキシル |
| ε-17 | tert-オクチル |
| ε-18 | フェノキシ |

前記 [表5] 中の R³、R⁴、R¹⁰および R¹¹置換基は、その組み合わせにおいて互いに同一でも異なってもよい。

[0085] [表6]

[表6]
1-インデニル環 R7置換基

| | | | |
|------|----------------|------|-------------------------------|
| ζ-1 | 水素 | ζ-22 | 4-トリメチルシリルフェニル |
| ζ-2 | メチル | ζ-23 | 3, 5-ジ-tert-ブチルフェニル |
| ζ-3 | エチル | ζ-24 | 3, 5-ビス(トリメチルシリル)フェニル |
| ζ-4 | n-プロピル | ζ-25 | 3, 5-ジ-tert-ブチル-4-メトキシフェニル |
| ζ-5 | iso-プロピル | ζ-26 | 3, 5-ジ-iso-プロピル-4-ジメチルアミノフェニル |
| ζ-6 | アリル | ζ-27 | ジュロリジニル |
| ζ-7 | クロチル | ζ-28 | テトラメチルジュロリジニル |
| ζ-8 | メタリル | ζ-29 | 2-フリル |
| ζ-9 | n-ブチル | ζ-30 | 5-メチル-2-フリル |
| ζ-10 | iso-ブチル | ζ-31 | 2-チエニル |
| ζ-11 | ブタ-3-エン-1-イル | ζ-32 | 5-メチル-2-チエニル |
| ζ-12 | ネオペンチル | ζ-33 | N-ピロリジニル |
| ζ-13 | シクロヘキシルメチル | ζ-34 | N-ペペリジニル |
| ζ-14 | 1-アダマンチルメチル | ζ-35 | N-モルフォリニル |
| ζ-15 | ベンジル | ζ-36 | N-メチル-ペペラジニル |
| ζ-16 | トリメチルシリルメチル | ζ-37 | N-ピロリル |
| ζ-17 | フェニル | ζ-38 | N-インドリル |
| ζ-18 | トリル | ζ-39 | N-カルバゾリル |
| ζ-19 | ナフチル | | |
| ζ-20 | アニシル | | |
| ζ-21 | 4-tert-ブチルフェニル | | |

[0086]

[表7]

[表7]
架橋部分

| | |
|-----------|-------------------------------|
| $\eta-1$ | メチレン |
| $\eta-2$ | 1, 1-エチレン |
| $\eta-3$ | ベンジル (フェニルメチレン) |
| $\eta-4$ | ジメチルメチレン (イソプロピリデン) |
| $\eta-5$ | メチルエチルメチレン (sec-ブチリデン) |
| $\eta-6$ | ジエチルメチレン (3-ペンチリデン) |
| $\eta-7$ | ジ-n-プロピルメチレン (4-ヘブチリデン) |
| $\eta-8$ | ジ-n-ブチルメチレン (5-ノニリデン) |
| $\eta-9$ | ジベンジルメチレン |
| $\eta-10$ | (メチル)(フェニル)メチレン (1-フェネチリデン) |
| $\eta-11$ | (メチル)(4-メチルフェニル)メチレン |
| $\eta-12$ | (メチル)(4-メトキシフェニル)メチレン |
| $\eta-13$ | ジフェニルメチレン |
| $\eta-14$ | ジ(4-メチルフェニル)メチレン |
| $\eta-15$ | ジ(4-メトキシフェニル)メチレン |
| $\eta-16$ | ジ(4-ジメチルアミノフェニル)メチレン |
| $\eta-17$ | 1, 1-シクロブチレン |
| $\eta-18$ | 1, 1-シクロペンチレン |
| $\eta-19$ | 1, 1-シクロヘキシレン |
| $\eta-20$ | ジメチルシリレン |
| $\eta-21$ | ジエチルシリレン |
| $\eta-22$ | ジビニルシリレン |
| $\eta-23$ | ジ-n-プロピルシリレン |
| $\eta-24$ | ジ-iso-プロピルシリレン |
| $\eta-25$ | ジアリルシリレン |
| $\eta-26$ | ジ-n-ブチルシリレン |
| $\eta-27$ | ジ-tert-ブチルシリレン |
| $\eta-28$ | ジ-n-ヘキシルシリレン |
| $\eta-29$ | ジフェニルシリレン |
| $\eta-30$ | ジ(4-メチルフェニル)シリレン |
| $\eta-31$ | 1, 1-シラシクロブチレン (トリメチレンシリレン) |
| $\eta-32$ | 1, 1-シラシクロペンチレン (テトラメチレンシリレン) |
| $\eta-33$ | 1, 1-シラシクロヘキシレン (ペンタメチレンシリレン) |
| $\eta-34$ | (メチル)(エチル)シリレン |
| $\eta-35$ | (メチル)(ビニル)シリレン |
| $\eta-36$ | (メチル)(アリル)シリレン |
| $\eta-37$ | (メチル)(n-ヘキシル)シリレン |
| $\eta-38$ | (メチル)(n-オクチル)シリレン |
| $\eta-39$ | (メチル)(n-デシル)シリレン |
| $\eta-40$ | (メチル)(シクロヘキシル)シリレン |
| $\eta-41$ | (メチル)(フェニル)シリレン |

金属部分M Xnの具体的な例示としては、

ZrF₂、ZrCl₂、ZrBr₂、ZrI₂、Zr(Me)₂、Zr(Bn)₂、
Zr(Allyl)₂、Zr(CH₂-tBu)₂、Zr(1, 3-ブタジエニル)
)、Zr(1, 3-ペンタジエニル)、Zr(2, 4-ヘキサジエニル)、

Zr (1, 4-ジフェニル-1, 3-ペンタジエニル)、Zr (CH₂-Si (Me)₃)₂、Zr (OMe)₂、Zr (OiPr)₂、Zr (NMe₂)₂、Zr (OMs)₂、Zr (OTs)₂、Zr (OTf)₂、

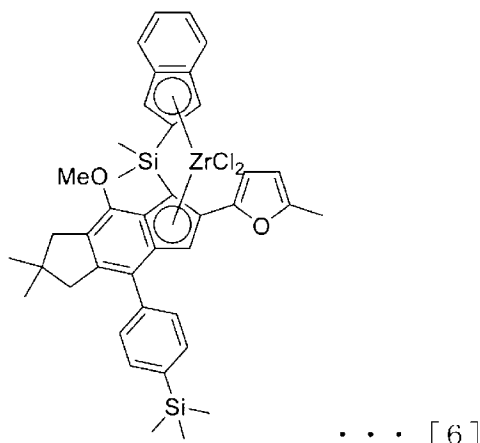
HfF₂、HfCl₂、HfBr₂、HfI₂、Hf (Me)₂、Hf (Bn)₂、Hf (Allyl)₂、Hf (CH₂-tBu)₂、Hf (1, 3-ブタジエニル)、Hf (1, 3-ペンタジエニル)、Hf (2, 4-ヘキサジエニル)、Hf (1, 4-ジフェニル-1, 3-ペンタジエニル)、Hf (CH₂-Si (Me)₃)₂、Hf (OMe)₂、Hf (OiPr)₂、Hf (NMe₂)₂、Hf (OMs)₂、Hf (OTs)₂、Hf (OTf)₂

などが挙げられる。Meはメチル基、Bnはベンジル基、tBuはtert-ブチル基、Si (Me)₃はトリメチルシリル基、OMeはメトキシ基、OiPrはisopropoxy基、NMe₂はジメチルアミノ基、OMsはメタンスルホナート基、OTsはp-トルエンシルホナート基、OTfはトリフルオロメタンスルホナート基である。

[0087] 上記の表記に従えば、2-インデニル環部分が [表1] 中の α -1、1-インデニル環部分が [表2] 中の β -5、インデニル環部分R¹、R⁶およびR⁸置換基がいずれも [表3] 中の γ -1、2-インデニル環部分R²およびR⁵置換基がいずれも [表4] 中の δ -1、2-インデニル環部分R³およびR⁴置換基がいずれも [表5] 中の ϵ -1、1-インデニル環部分R⁷置換基が [表6] 中の ζ -30、1-インデニル環部分R⁹置換基が [表4] 中の δ -38、1-インデニル環部分R¹²置換基が [表4] 中の δ -3、架橋部分が [表7] 中の η -20の組み合わせで構成され、金属部分のMX_nがZrCl₂の場合は、下記式 [6] で表される化合物を例示している。

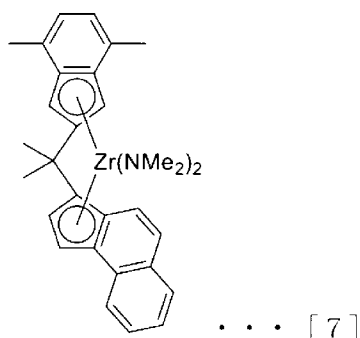
[0088]

[化2]



また、2-インデニル環部分が [表 1] 中の $\alpha-1$ 、1-インデニル環部分が [表 2] 中の $\beta-2$ 、インデニル環部分 R^1 、 R^6 および R^8 置換基がいずれも [表 3] 中の $\gamma-1$ 、2-インデニル環部分 R^2 および R^5 置換基がいずれも [表 4] 中の $\delta-2$ 、2-インデニル環部分 R^3 および R^4 置換基がいずれも [表 5] 中の $\varepsilon-1$ 、1-インデニル環部分 R^7 置換基が [表 6] 中の $\zeta-1$ 、架橋部分が [表 7] 中の $\eta-4$ の組み合わせで構成され、金属部分の MX_n が $Zr(NMe_2)_2$ の場合は、下記式 [7] で表される化合物を例示している。

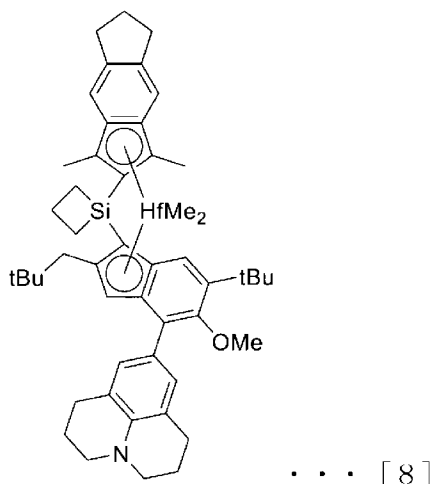
[0089] [化3]



また、2-インデニル環部分が [表 1] 中の $\alpha-3$ 、1-インデニル環部分が [表 2] 中の $\beta-1$ 、2-インデニル環部分 R^1 および R^6 置換基がいずれも [表 3] 中の $\gamma-2$ 、インデニル環部分 R^2 、 R^5 および R^{12} 置換基がいずれも [表 4] 中の $\delta-1$ 、1-インデニル環部分 R^7 置換基が [表 6] 中の $\zeta-1$ 、1-インデニル環部分 R^8 置換基が [表 3] 中の $\gamma-1$ 、1-インデニル

ル環部分 R⁹置換基が [表 4] 中の $\delta - 4 2$ 、1-インデニル環部分 R¹⁰置換基が [表 5] 中の $\varepsilon - 3$ 、1-インデニル環部分 R¹¹置換基が [表 5] 中の $\varepsilon - 1 2$ 、架橋部分が [表 7] 中の $\eta - 3 1$ の組み合わせで構成され、金属部分の MX_n が HfMe₂ の場合は、下記式 [8] で表される化合物を例示している。

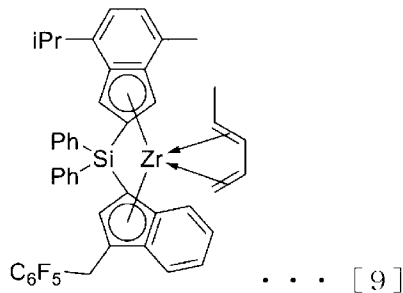
[0090] [化4]



また、2-インデニル環部分が [表 1] 中の $\alpha - 1$ 、1-インデニル環部分が [表 2] 中の $\beta - 1$ 、2-インデニル環部分 R¹および R⁶置換基がいずれも [表 3] 中の $\gamma - 1$ 、2-インデニル環部分 R²置換基が [表 4] 中の $\delta - 7$ 、2-インデニル環部分 R³、R⁴、R¹⁰および R¹¹置換基がいずれも [表 5] 中の $\varepsilon - 1$ 、2-インデニル環部分 R⁵置換基が [表 4] 中の $\delta - 2$ 、1-インデニル環部分 R⁷置換基が [表 6] 中の $\zeta - 1$ 、1-インデニル環部分 R⁸置換基が [表 3] 中の $\gamma - 9$ 、1-インデニル環部分 R⁹および R¹²置換基がいずれも [表 4] 中の $\delta - 1$ 、架橋部分が [表 7] 中の $\eta - 2 9$ の組み合わせで構成され、金属部分の MX_n が Zr (1, 3-ペンタジエニル) の場合は、下記式 [9] で表される化合物を例示している。

[0091]

[化5]



前記遷移金属化合物（１）は、従来公知の方法を利用して製造することができ、特に製造法が限定されるわけではない。

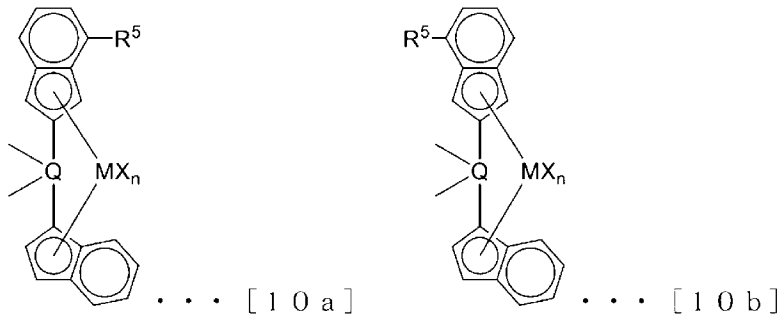
[0092] 出発物質である置換インデン化合物は、公知の方法によって製造可能であり、特に製造法が限定されるわけではない。公知の製造方法として例えば、「Organometallics 1994, 13, 954.」、「Organometallics 2006, 25, 1217.」、特表2006-509059号公報、「Bioorg. Med. Chem. 2008, 16, 7399.」、WO2009/080216号公報、「Organometallics 2011, 30, 5744.」、特表2011-500800号公報、「Organometallics 2012, 31, 4962.」、「Chem. Eur. J. 2012, 18, 4174.」、特開2012-012307号公報、特開2012-121882号公報、特開2014-196319号公報、特表2014-513735号公報、特開2015-063495号公報、特表2016-501952号公報、特開2019-059933号公報などに開示された製造方法が挙げられる。

[0093] 遷移金属化合物（１）および前駆体化合物（配位子）の公知の製造方法としては、例えば、「Macromolecules 2001, 34, 2072.」、「Macromolecules 2003, 36, 9325.」、「Organometallics 2004, 23, 5332.」、「Eur. J. Inorg. Chem. 2005, 1003.」、「Eur. J. Inorg. Chem. 2009, 1759.」などが挙げられ

る。

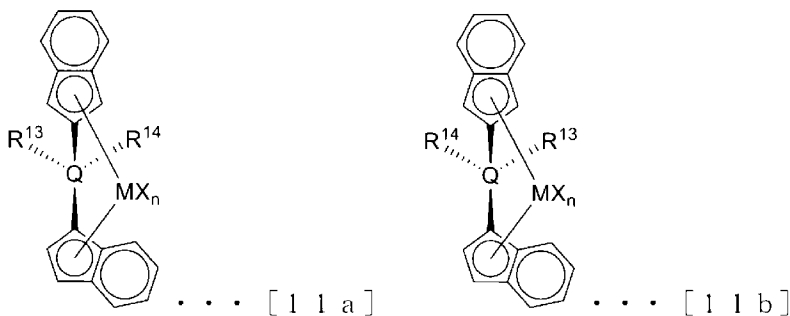
[0094] また、前記遷移金属化合物（1）は、架橋部分を挟んで中心金属と結合するインデニル環部分の面が2方向存在する（表面と裏面）。故に、2-インデニル環部分に対称面が存在しない場合、一例として下記一般式 [10a] あるいは [10b] で示される2種類の構造異性体が存在する。

[0095] [化6]



同様に、架橋部分の置換基 R^{13} と R^{14} が同一でない場合にも、一例として下記一般式 [11a] あるいは [11b] で示される2種類の構造異性体が存在する。

[0096] [化7]



これら構造異性体混合物の精製、分取、あるいは構造異性体の選択的な製造は、公知の方法によって可能であり、特に製造法が限定されるわけではない。公知の製造方法としては、前記遷移金属化合物（1）の製造方法として挙げたものの他に、特開平10-109996号公報、「Organometallics 1999, 18, 5347.」、「Organometallics 2012, 31, 4340.」、特表2011-502192号公報などに開示された製造方法が挙げられる。

[0097] なお、前記遷移金属化合物（１）の範囲内で、遷移金属化合物を１種単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよく、構造異性体混合物を用いてもよく、構造異性体を１種単独で用いてもよく、２種以上の構造異性体混合物を用いてもよい。上述のとおり本発明によれば、オレフィン重合用触媒を構成する遷移金属化合物として前記遷移金属化合物（１）のみを使用して長鎖分岐が多く導入されたエチレン系重合体を高い触媒活性で製造することができるが、この効果が損なわれない範囲で、前記遷移金属化合物として前記遷移金属化合物（１）とは別の１種以上の遷移金属化合物を併用してもよい。この際、遷移金属化合物（１）は上記のいずれの態様であってもよい。

[0098] <固体状担体（S）>

オレフィン重合用触媒（X）に含まれる固体状担体（S）は、無機化合物または有機化合物であって、顆粒状または微粒子状の固体である。

[0099] 前記固体状担体（S）として用いられる無機化合物としては、多孔質酸化物、固体状アルミノキサン化合物、無機塩化物、粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物が挙げられる。

[0100] 前記多孔質酸化物としては、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 ZrO 、 TiO_2 、 B_2O_3 、 CaO 、 ZnO 、 BaO および ThO_2 など、またはこれらを含む複合物または混合物、具体的には、天然または合成ゼオライト、 $\text{SiO}_2\text{-MgO}$ 、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ および $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-MgO}$ などが用いられる。これらのうち、 SiO_2 を主成分とするものが好ましい。

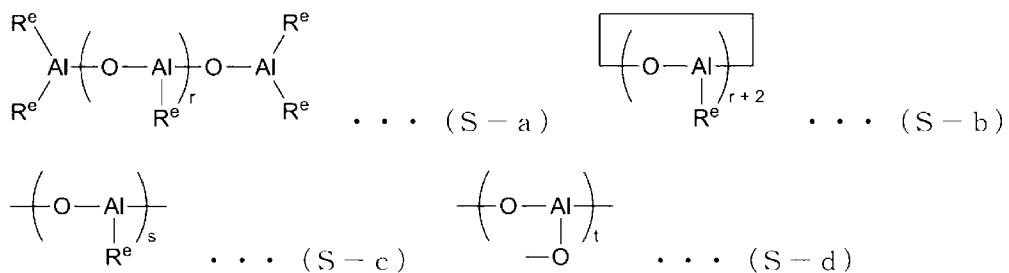
[0101] なお、上記多孔質酸化物には、少量の Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 CaCO_3 、 MgCO_3 、 Na_2SO_4 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 BaSO_4 、 KNO_3 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、 Na_2O 、 K_2O 、 Li_2O 等の炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、酸化物成分を含有していても差し支えない。

[0102] このような多孔質酸化物は、種類および製法によりその性状は異なるが、固体状担体（S）としては、粒径が通常 $0.2\sim 300\mu\text{m}$ 、好ましくは $1\sim 200\mu\text{m}$ であって、比表面積が通常 $50\sim 1200\text{m}^2/\text{g}$ 、好ましくは

100～1000 m²/g の範囲にあり、細孔容積が通常0.3～30 cm³/g の範囲にあるものが好ましい。このような担体は、必要に応じて、例えば、100～1000℃、好ましくは150～700℃で焼成して用いられる。

[0103] 前記固体状アルミノキサン化合物としては、下記一般式 (S-a) で表される構造のアルミノキサン、下記一般式 (S-b) で表される構造のアルミノキサン、および下記一般式 (S-c) で表される繰り返し単位と下記一般式 (S-d) で表される繰り返し単位とを構造として有するアルミノキサンなどが挙げられる。

[0104] [化8]



上記式 (S-a) ～ (S-d) において、R^eは、それぞれ独立に、炭素原子数1～10、好ましくは1～4の炭化水素基であり、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、イソプロペニル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、エイコシル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基、フェニル基、トリル基、エチルフェニル基などの炭化水素基を例示することができ、メチル基、エチル基、イソブチル基が好ましく、特にメチル基が好ましい。また、R^eの一部が塩素や臭素などのハロゲン原子で置換され、かつハロゲン含有率がR^eを基準として40重量%以下であってもよい。上記式 (S-c) および (S-d) 中の、片方が原子と繋がっていない直線は、図示していない別の原子との結合を示す。

[0105] 前記式 (S-a) および (S-b) 中、rは2～500、好ましくは6～

300、特に好ましくは10～100の整数を示す。前記式(S-c)および(S-d)中、sおよびtはそれぞれ1以上の整数を示す。r、sおよびtは、前記アルミノキサンが、用いられる反応環境下において、実質的に固体状態を維持できるように、選択される。

[0106] 前記固体状アルミノキサン化合物は、従来公知のオレフィン重合触媒用担体と異なり、シリカやアルミナなどの無機固体成分、および、ポリエチレンやポリスチレンなどの有機系ポリマー成分を含まず、アルキルアルミニウム化合物を主たる成分として固体化したものである。「固体状」とは、アルミノキサン成分が、用いられる反応環境下において、実質的に固体状態を維持することである。より具体的には、後述のように前記成分(A)とアルミノキサン成分とを接触させてオレフィン重合用触媒(例：エチレン重合用触媒)を調製する際、および調製されたオレフィン重合用触媒を用いてオレフィン(例：エチレン)の重合(たとえば懸濁重合)を行う際に、アルミノキサン成分が実質的に固体状態を維持することである。

[0107] 前記アルミノキサン成分が固体状態であるかどうかは、目視による確認が最も簡便な方法であるが、例えば重合時などは目視による確認が困難である場合が多い。その場合は、例えば重合後に得られた重合体パウダーの性状や反応器への付着状態などから判断することが可能である。逆に、重合体パウダーの性状が良好で、反応器への付着が少なければ、重合環境下において前記アルミノキサン成分の一部が多少溶出したとしても本発明の趣旨を逸脱することはない。重合体パウダーの性状を判断する指標としては、嵩密度、粒子形状、表面形状、不定形ポリマーの存在度合いなどが挙げられるが、定量性の観点からポリマー嵩密度が好ましい。前記嵩密度は通常0.01～0.9であり、好ましくは0.05～0.6、より好ましくは0.1～0.5の範囲内である。

[0108] 前記固体状アルミノキサン化合物の、25℃の温度に保持されたn-ヘキサンに対する溶解割合は、通常0～40モル%、好ましくは0～20モル%、特に好ましくは0～10モル%の範囲にある。

[0109] 前記溶解割合は、25℃に保持された50mlのn-ヘキサンに固体状アルミノキサン化合物担体2gを加えてから2時間の攪拌を行ない、次いでG-4ガラス製フィルターを用いて溶液部を分離し、この濾液中のアルミニウム濃度を測定することにより求められる。従って、溶解割合は用いたアルミノキサン2gに相当するアルミニウム原子の量に対する前記濾液中に存在するアルミニウム原子の割合として決定される。

[0110] 前記固体状アルミノキサン化合物としては、公知の固体状アルミノキサンを制限なく用いることができ、たとえば国際公開第2014/123212号に記載された固体状ポリアルミノキサン組成物を用いることもできる。公知の製造方法としては、例えば、特公平7-42301号公報、特開平6-220126号公報、特開平6-220128号公報、特開平11-140113号公報、特開平11-310607号公報、特開2000-38410号公報、特開2000-95810号公報、国際公開第2010/55652号などに記載された製造方法が挙げられる。

[0111] 前記固体状アルミノキサン化合物の平均粒子径は、一般に0.01~50000 μm 、好ましくは0.1~1000 μm 、特に好ましくは1~200 μm の範囲にある。固体状アルミノキサン化合物の平均粒子径は、走査型電子顕微鏡により粒子を観察し、100個以上の粒子の粒径を測定し、重量平均化することにより求められる。まず、各粒子の粒径dは、粒子像を水平方向、垂直方向それぞれに2本の平行線ではさんで長さを測り、下式により求められる。

[0112] 粒径 $d = \left((\text{水平方向長さ})^2 + (\text{垂直方向長さ})^2 \right)^{0.5}$

次に、固体状アルミノキサン化合物の重量平均粒子径は、上記で求めた粒径dと粒子個数nとを用いて下式により求められる。

[0113] 平均粒子径 $= \Sigma n d^4 / \Sigma n d^3$

前記固体状アルミノキサン化合物は、比表面積が50~1000 m^2/g 、好ましくは100~800 m^2/g であり、細孔容積が0.1~2.5 cm^3/g であることが望ましい。

- [0114] 前記無機ハロゲン化物としては、例えば、 $MgCl_2$ 、 $MgBr_2$ 、 $MnCl_2$ 、 $MnBr_2$ などが挙げられる。無機ハロゲン化物は、そのまま用いてもよいし、ボールミル、振動ミルにより粉碎した後に用いてもよい。また、アルコール等の溶媒に無機ハロゲン化物を溶解させた後、析出剤によって微粒子状に析出させたものを用いることもできる。
- [0115] 粘土は、通常粘土鉱物を主成分として構成される。また、イオン交換性層状化合物は、イオン結合等によって構成される面が互いに弱い結合力で平行に積み重なった結晶構造を有する化合物であり、含有するイオンが交換可能なものである。大部分の粘土鉱物はイオン交換性層状化合物である。また、これらの粘土、粘土鉱物、イオン交換性層状化合物としては、天然産のものに限らず、人工合成物を使用することもできる。
- [0116] また、粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物として、粘土、粘土鉱物、また、六方細密パッキング型、アンチモン型、 $CdCl_2$ 型、 CdI_2 型等の層状の結晶構造を有するイオン結晶性化合物等を例示することができる。
- [0117] このような粘土、粘土鉱物としては、カオリン、ベントナイト、木節粘土、ガイロメ粘土、アロフェン、ヒシングル石、パイロフィライト、ウンモ群、モンモリロナイト群、バーミキュライト、リョクデイ石群、パリゴルスカイト、カオリナイト、ナクライト、ディッカイト、ハロイサイト等が挙げられ、イオン交換性層状化合物としては、 $\alpha-Zr(HAsO_4)_2 \cdot H_2O$ 、 $\alpha-Zr(HPO_4)_2$ 、 $\alpha-Zr(KPO_4)_2 \cdot 3H_2O$ 、 $\alpha-Ti(HPO_4)_2$ 、 $\alpha-Ti(HAsO_4)_2 \cdot H_2O$ 、 $\alpha-Sn(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ 、 $\gamma-Zr(HPO_4)_2$ 、 $\gamma-Ti(HPO_4)_2$ 、 $\gamma-Ti(NH_4PO_4)_2 \cdot H_2O$ 等の多価金属の結晶性酸性塩等が挙げられる。
- [0118] このような粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物は、水銀圧入法で測定した半径20 Å以上の細孔容積が0.1 cc/g以上のものが好ましく、0.3~5 cc/gのものが特に好ましい。ここで、細孔容積は、水銀ポロシメーターを用いた水銀圧入法により、細孔半径20~3×10⁴ Åの範

囲について測定される。半径 20 Å 以上の細孔容積が 0.1 cc/g より小さいものを担体として用いた場合には、高い重合活性が得られにくい傾向がある。

[0119] 粘土および粘土鉱物には、化学処理を施すことも好ましい。化学処理としては、表面に付着している不純物を除去する表面処理、粘土の結晶構造に影響を与える処理等、いずれも使用できる。化学処理として具体的には、酸処理、アルカリ処理、塩類処理、有機物処理等が挙げられる。酸処理は、表面の不純物を取り除くほか、結晶構造中の Al、Fe、Mg 等の陽イオンを溶出させることによって表面積を増大させる。アルカリ処理では粘土の結晶構造が破壊され、粘土の構造の変化をもたらす。また、塩類処理や有機物処理では、イオン複合体、分子複合体、有機誘導体等を形成し、表面積や層間距離を変えることができる。

[0120] イオン交換性層状化合物は、イオン交換性を利用し、層間の交換性イオンを別の大きな嵩高いイオンと交換することにより、層間が拡大した状態の層状化合物であってもよい。このような嵩高いイオンは、層状構造を支える支柱的な役割を担っており、通常、ピラーと呼ばれる。また、このように層状化合物の層間に別の物質を導入することをインターカレーションという。インターカレーションするゲスト化合物としては、 $TiCl_4$ 、 $ZrCl_4$ 等の陽イオン性無機化合物、 $Ti(OR)_4$ 、 $Zr(OR)_4$ 、 $PO(OR)_3$ 、 $B(OR)_3$ 等の金属アルコキシド (R は炭化水素基等)、 $[Al_{13}O_4(OH)_{24}]^{7+}$ 、 $[Zr_4(OH)_{14}]^{2+}$ 、 $[Fe_3O(OCOCH_3)_6]^+$ 等の金属水酸化物イオン等が挙げられる。これら化合物は単独で、あるいは 2 種以上組み合わせて用いられる。また、これら化合物をインターカレーションする際に、 $Si(OR)_4$ 、 $Al(OR)_3$ 、 $Ge(OR)_4$ 等の金属アルコキシド (R は炭化水素基等) 等を加水分解して得た重合物、 SiO_2 等のコロイド状無機化合物等を共存させることもできる。また、ピラーとしては、上記金属水酸化物イオンを層間にインターカレーションした後に加熱脱水することにより生成する酸化物等が挙げられる。

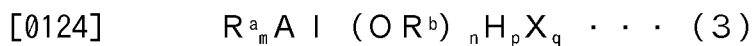
[0121] 粘土、粘土鉱物、イオン交換性層状化合物は、そのまま用いてもよく、またボールミル、ふるい分け等の処理を行った後に用いてもよい。また、新たに水を添加吸着させ、あるいは加熱脱水処理した後に用いてもよい。さらに、1種単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0122] 前記固体状担体（S）として用いられる有機化合物としては、例えば、粒径が10～300 μmの範囲にある顆粒状ないしは微粒子状固体などが挙げられる。前記有機化合物の具体例としては、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン等の炭素原子数が2～14のオレフィンを主成分として生成される重合体またはビニルシクロヘキサン、スチレン、ジビニルベンゼンを主成分として生成される重合体や反応体、およびそれらの変成体からなる顆粒状ないしは微粒子状固体などが挙げられる。

[0123] 前記固体状担体（S）としては、成形時の異物防止の観点から、多孔質酸化合物が好ましい。

<成分（C）>

オレフィン重合用触媒（X）は、好ましくは、さらに成分（C）を含んでよく、成分（C）は下記一般式（3）～（5）で表される有機金属化合物（c-1）、有機アルミニウムオキシ化合物（c-2）、ならびに、成分（A）と反応してイオン対を形成する化合物（c-3）からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物である。



式（3）中、 R^a および R^b は、それぞれ独立に炭素原子数が1～15の炭化水素基を示し、 X はハロゲン原子を示し、 m は $0 < m \leq 3$ 、 n は $0 \leq n < 3$ 、 p は $0 \leq p < 3$ 、 q は $0 \leq q < 3$ の数であり、かつ $m + n + p + q = 3$ である。



式（4）中、 M^a はLi、NaまたはKを示し、 R^a は炭素原子数が1以上15以下の炭化水素基を示す。



式(5)中、 R^a および R^b は、それぞれ独立に炭素原子数が1以上15以下の炭化水素基を示し、 M^b はMg、ZnおよびCdから選ばれ、Xはハロゲン原子を示し、 r は $0 < r \leq 2$ 、 s は $0 \leq s \leq 1$ 、 t は $0 \leq t \leq 1$ であり、かつ $r + s + t = 2$ である。

[0127] 前記有機金属化合物(c-1)の中では、前記式(3)で示されるものが好ましく、具体的には、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリ2-エチルヘキシルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム；

ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジイソプロピルアルミニウムクロリド、ジイソブチルアルミニウムクロリド、ジメチルアルミニウムブロミドなどのジアルキルアルミニウムハライド；

メチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、イソプロピルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキブロミドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド；

メチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、イソプロピルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジブロミドなどのアルキルアルミニウムジハライド；

ジメチルアルミニウムハイドライド、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジヒドロフェニルアルミニウムハイドライド、ジイソプロピルアルミニウムハイドライド、ジ-n-ブチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライド、ジイソヘキシルアルミニウムハイドライド、ジフェニルアルミニウムハイドライド、ジシクロヘキシルアルミニウムハイドライド、ジ-sec-へプチルアルミニウムハイドライド、ジ-sec-ノニルアルミニウムハイドライドなどのアルキルアルミニウムハイドライド；

ジメチルアルミニウムエトキサイド、ジエチルアルミニウムエトキサイド、ジイソプロピルアルミニウムメトキサイド、ジイソブチルアルミニウムエ

トキサイドなどのジアルキルアルミニウムアルコキサイド
などが挙げられる。

[0128] 前記式(4)の例としては、水素化アルミニウムリチウムなどが挙げられ、前記式(5)の例としては、特開2003-171412号公報などに記載されたジアルキル亜鉛化合物などが挙げられ、フェノール化合物などと組合せて用いることもできる。

[0129] 前記有機アルミニウムオキシ化合物(c-2)としては、トリアルキルアルミニウムまたはトリシクロアルキルアルミニウムから調製された有機アルミニウムオキシ化合物が好ましく、トリメチルアルミニウムまたはトリイソブチルアルミニウムから調製されたアルミノキサン、例えばメチルアルミノキサンが特に好ましい。このような有機アルミニウムオキシ化合物は、1種単独または2種以上を組み合わせ用いられる。

[0130] 前記成分(A)と反応してイオン対を形成する化合物(c-3)としては、特表平1-501950号公報、特表平1-502036号公報、特開平3-179005号公報、特開平3-179006号公報、特開平3-207703号公報、特開平3-207704号公報およびUS5321106などに記載されたルイス酸、イオン性化合物、ボラン化合物およびカルボラン化合物や、さらにはヘテロポリ化合物およびイソポリ化合物などを用いることができる。

[0131] オレフィン重合用触媒(X)では、助触媒成分としてメチルアルミノキサン等の有機アルミニウムオキシ化合物を併用すると、オレフィン化合物に対して非常に高い重合活性を示すだけでなく、固体担体中の活性水素と反応し助触媒成分を含有した固体担体成分を容易に調製できるため、成分(C)は、少なくとも有機アルミニウムオキシ化合物(c-2)を含むことが好ましい。

[0132] <各成分の使用法および添加順序>

オレフィン重合用触媒(X)は、成分(A)および成分(S)、ならびに任意に成分(C)を不活性炭化水素中で混合し接触させることにより、調製

することができる。

- [0133] 各成分を接触させる方法としては、接触の順序に着目すると、例えば、
- (i) 成分 (S) に成分 (A) を接触させる方法
 - (ii) 成分 (S) に成分 (C) を接触させ、次いで成分 (A) を接触させる方法
 - (iii) 成分 (A) に成分 (C) を接触させ、次いで成分 (S) を接触させる方法
 - (iv) 成分 (S) に成分 (C) を接触させ、次いで成分 (A) と成分 (C) との混合物を接触させる方法、
 - (v) 成分 (S) に成分 (C) を接触させ、さらに成分 (C) を接触させ、次いで成分 (A) と成分 (C) との混合物を接触させる方法
- などが挙げられる。成分 (C) が複数種用いられる場合は、その成分 (C) 同士が同一であっても異なってもよい。上記の方法のうち (i)、(ii) および (iii) が好ましい。

- [0134] 上記接触順序形態を示した各方法において、成分 (S) と成分 (C) との接触を含む工程、および成分 (S) と成分 (A) との接触を含む工程においては、成分 (G) を共存させることにより、重合反応中のファウリングが抑制されたり、生成重合体の粒子性状が改善されたりする。成分 (G) としては、極性官能基を有する化合物を用いることができ、非イオン性（ノニオン）界面活性剤が好ましく、ポリアルキレンオキサイドブロック、高級脂肪族アミド、ポリアルキレンオキサイド、ポリアルキレンオキサイドアルキルエーテル、アルキルジエタノールアミン、ポリオキシアルキレンアルキルアミン、グリセリン脂肪酸エステル、N-アシルアミノ酸がより好ましい。これらは1種を用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

- [0135] オレフィン重合用触媒 (X) の調製に用いる溶媒としては、不活性炭化水素溶媒が挙げられ、具体的には、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油等の脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタン等の脂環族炭化水素、ベ

ンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、エチレンクロリド、クロルベンゼン、ジクロロメタン等のハロゲン化炭化水素またはこれらの混合物等を挙げる事ができる。

[0136] 成分(C)と成分(S)との接触においては、成分(C)中の反応部位と成分(S)中の反応部位との反応により化学的に結合され、成分(C)と成分(S)との接触物が形成される。成分(C)と成分(S)との接触時間は、通常1分～20時間、好ましくは30分～10時間であり、接触温度は、通常-50～200℃、好ましくは-20～120℃で行われる。成分(C)と成分(S)との初期接触を急激に行うと、その反応発熱や反応エネルギーにより成分(S)が崩壊し、得られる固体触媒成分のモルフォロジーが悪化し、これを重合に用いた場合ポリマーモルフォロジー不良により連続運転が困難になることが多い。そのため、成分(C)と成分(S)との接触初期は、反応発熱を抑制する目的で、より低温で接触させる、または、反応発熱を制御し、初期接触温度を維持可能な速度で反応させることが好ましい。また、成分(C)と成分(S)を接触させ、さらに成分(C)を接触させる場合においても同様である。成分(C)と成分(S)との接触重量比(成分(C)の重量/成分(S)の重量)は、任意に選択できるが、接触重量比が高いほうが、より多くの成分(A)を接触させることができ、固体触媒成分の重量当たりの触媒活性を向上させることができる。

[0137] 成分(C)と成分(S)の接触重量比[=成分(C)の重量/成分(S)の重量]は、好ましくは0.05～3.0、特に好ましくは、0.1～2.0である。

成分(C)と成分(S)との接触物と、成分(A)とを接触させる際には、接触時間は、通常1分～20時間、好ましくは1分～10時間であり、接触温度は、通常-50～200℃、好ましくは-50～100℃の範囲内である。

[0138] 成分(C-1)は、成分(C-1)と成分(A)中の全遷移金属原子(M)とのモル比[(C-1)/M]が、通常0.01～100,000、好ま

しくは0.05～50,000となるような量で用いられる。

[0139] 成分(C-2)は、成分(C-2)(アルミニウム原子換算)と成分(A)中の全遷移金属原子(M)とのモル比 $[(C-2)/M]$ が、通常10～500,000、好ましくは20～100,000となるような量で用いられる。

[0140] 成分(C-3)は、成分(C-3)と成分(A)中の全遷移金属原子(M)とのモル比 $[(C-3)/M]$ が、通常1～10、好ましくは1～5となるような量で用いられる。

なお、成分(C)と成分(A)中の全遷移金属原子(M)との比は、誘導結合プラズマ発光分析法(ICP分析法)により求めることができる。エチレン重合には、オレフィン重合用触媒(X)をそのまま用いることができるが、このオレフィン重合用触媒にオレフィンを予備重合させて予備重合触媒(XP)を形成してから用いることもできる。

[0141] 予備重合触媒(XP)は、オレフィン重合用触媒(X)の存在下、通常、不活性化水素溶媒中、エチレン等を予備重合させることにより調製することができ、回分式、半連続式、連続式のいずれの方法においても実施することができ、また減圧、常圧あるいは加圧下、いずれでも行うことができる。さらに、予備重合によって、固体状触媒成分1g当たり0.01～1000g、好ましくは0.1～800g、さらに好ましくは0.2～500gの量で予備重合触媒(XP)を生成することが望ましい。

[0142] 不活性化水素溶媒中で生成した予備重合触媒(XP)を懸濁液から分離した後、再び不活性化水素中に懸濁させ、得られた懸濁液中にエチレンを導入してもよく、また、乾燥させた後エチレンを導入してもよい。

[0143] 予備重合温度は、-20～80℃、好ましくは0～60℃であり、また予備重合時間は、0.5～100時間、好ましくは1～50時間程度である。予備重合には、好ましくはエチレンを主成分とするオレフィンが用いられる。

[0144] 予備重合に使用する固体触媒成分の形態としては、既に述べたものを制限

無く利用できる。また、必要に応じて成分 (C) が用いられ、前記式 (3) で示される有機金属化合物 (c-1) が好ましく使用される。成分 (C) が用いられる場合は、成分 (C) は、成分 (C) 中のアルミニウム原子 (Al) と成分 (A) 中の遷移金属原子 (M) とのモル比 (Al/M) が、0.1 ~ 10000、好ましくは0.5 ~ 5000となる量で用いられる。

[0145] 予備重合系におけるオレフィン重合用触媒 (X) の濃度は、オレフィン重合用触媒/重合容積比で、通常1~1000グラム/リットル、さらには10~500グラム/リットルであることが望ましい。予備重合時には、ファウリング抑制あるいは粒子性状改善を目的として、前記の成分 (G) を共存させてもよい。

[0146] また、予備重合触媒 (XP) の流動性改善や重合時のヒートスポット・シーティングやポリマー塊の発生抑制を目的に、予備重合によって一旦生成させた予備重合触媒 (XP) に成分 (G) を接触させてもよい。

[0147] 上記成分 (G) を接触させる際の温度は、通常-50~50℃、好ましくは-20~50℃であり、接触時間は、通常1分~20時間、好ましくは5分~10時間である。

オレフィン重合用触媒 (X) と成分 (G) とを接触させるに際して、成分 (G) は、オレフィン重合用触媒 (X) 100重量部に対して、0.1~20重量部、好ましくは0.3~10重量部、より好ましくは0.4~5重量部の量で用いられる。

[0148] オレフィン重合用触媒 (X) と成分 (G) との混合接触は、不活性炭化水素溶媒中で行うことができ、不活性炭化水素溶媒としては、前記と同様のものが挙げられる。

本発明に係るエチレン系重合体の製造方法において、オレフィン重合用触媒 (X) として、予備重合触媒 (XP) を乾燥させたもの (以下「乾燥予備重合触媒」ともいう。) を用いることができる。予備重合触媒 (XP) の乾燥は、通常、得られた予備重合触媒の懸濁液から濾過などにより分散媒である炭化水素を除去した後に行われる。

[0149] 予備重合触媒（X P）の乾燥は、予備重合触媒（X P）を不活性ガスの流通下、70℃以下、好ましくは20～50℃の範囲の温度に保持することにより行われる。得られた乾燥予備重合触媒の揮発成分量は2.0重量%以下、好ましくは1.0重量%以下であることが望ましい。乾燥予備重合触媒の揮発成分量は、少ないほどよく、特に下限はないが、実用的には0.001重量%である。乾燥時間は、乾燥温度にもよるが通常1～48時間である。

[0150] 前記乾燥予備重合触媒は、流動性に優れているので、重合反応器へ安定的に供給することができる。また、前記乾燥予備重合触媒を使用すると、気相重合系内に懸濁に用いた溶媒を同伴させずに済むため安定的に重合を行うことができる。

[0151] [エチレン系重合体の製造方法]

次に、本発明に係るエチレン系重合体の製造方法に関して記載する。上述したオレフィン重合用触媒（X）の存在下、エチレンを重合（単独重合または共重合）することによりエチレン系重合体を得る。オレフィン重合用触媒（X）を用いることで、高い重合活性を持って、成型加工性および機械的強度に優れ、数多くの長鎖分岐を有する低密度のエチレン系共重合体を効率的に製造できる。本発明のエチレン系重合体は、重合体中のエチレン含量が10モル%以上含まれるものをさす。

[0152] 本発明では、重合は溶解重合、懸濁重合等の液相重合法または気相重合法のいずれにおいても実施できるが、懸濁重合法および気相重合法においては前記予備重合触媒（X P）を用いることが好ましい。

[0153] 液相重合法において用いられる不活性化炭化水素媒体の具体例としては、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油等の脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタン等の脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；エチレンクロリド、クロルベンゼン、ジクロロメタン等のハロゲン化炭化水素およびこれらの混合物等が挙げられる。また、液相重合法においては、オレフィン自身を溶媒として用いることもできる。

- [0154] 上記オレフィン重合用触媒を用いて、エチレンの重合を行うに際して、成分(A)は、反応容積1リットル当たり、通常 $1 \times 10^{-12} \sim 1 \times 10^{-1}$ モル、好ましくは $1 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-2}$ モルになるような量で用いられる。また、成分(C)が用いられ、特に(c-1)中の式(3)に示される有機アルミニウム化合物が好まれて使用される。
- [0155] また、前記予備重合触媒(XP)を用いたエチレンの重合温度は、通常 $-50 \sim +200$ °C、好ましくは $0 \sim 170$ °C、特に好ましくは $60 \sim 170$ °Cの範囲である。重合圧力は、通常、常圧 ~ 100 kgf/cm²、好ましくは常圧 ~ 50 kgf/cm²の条件下であり、重合反応は、回分式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行うことができる。さらに重合を反応条件の異なる2段以上に分けて行うことも可能である。
- [0156] 得られる重合体の分子量は、重合系に水素を存在させるか、または重合温度を変化させることによって調節することができる。一般的に低分子量成分が多くなるほど、重合反応器壁や攪拌翼への付着も多くなり、清掃工程への負荷がかかることにより生産性の低下を招くことがある。重合時には、ファウリング抑制または粒子性状改善を目的として、成分(G)を共存させることができる。
- [0157] また、本発明において共重合反応にエチレンと共に供給されるモノマーは、炭素数4~10の α -オレフィン、好ましくは炭素数6~10の α -オレフィンから選ばれる1種以上のモノマーである。炭素数が4~10の α -オレフィンの具体例としては、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセンが挙げられる。また、本発明の効果を損なわない範囲でエチレンおよび炭素数4~10の α -オレフィン以外のモノマーを供給してもよく、供給しなくてもよい。
- [0158] 本発明に係るエチレン- α -オレフィン共重合体を、本発明に係るエチレン- α -オレフィン共重合体以外の熱可塑性樹脂(以下「他の熱可塑性樹脂」と記載する。)とブレンドすることにより、成形性に優れ、かつ機械的強度に優れた熱可塑性樹脂組成物が得られる。本発明のエチレン- α -オレフィン共重

合体と、他の熱可塑性樹脂とのブレンド比率（エチレン- α -オレフィン共重合体の質量／他の熱可塑性樹脂の質量）は、通常、99.9／0.1～0.1／99.9である。

[0159] 他の熱可塑性樹脂としては、ポリオレフィン、ポリアミド、ポリエステルおよびポリアセタール等の結晶性熱可塑性樹脂；ポリスチレン、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体（ABS）、ポリカーボネート、ポリフェニレンオキサイド、ポリアクリレート等の非結晶性熱可塑性樹脂が用いられる。ポリ塩化ビニルも好ましく用いられる。

[0160] 上記ポリオレフィンとして具体的には、エチレン系重合体、プロピレン系重合体、ブテン系重合体、4-メチル-1-ペンテン系重合体、3-メチル-1-ブテン系重合体、ヘキセン系重合体などが挙げられる。中でも、エチレン系重合体、プロピレン系重合体、4-メチル-1-ペンテン系重合体が好ましく、エチレン系重合体である場合は従来のエチレン系重合体であってもよく、エチレン・極性基含有ビニル共重合体であってもよいが、従来のエチレン系重合体がより好ましい。エチレン系重合体およびプロピレン系重合体は、それぞれ、バイオマス由来モノマーを含むエチレン系重合体およびプロピレン重合体であってもよい。

[0161] 本発明のエチレン- α -オレフィン共重合体には、本発明の目的を損なわない範囲で、耐候性安定剤、耐熱安定剤、帯電防止剤、スリップ防止剤、アンチブロッキング剤、防曇剤、滑剤、顔料、染料、核剤、可塑剤、老化防止剤、塩酸吸収剤、酸化防止剤等の添加剤が必要に応じて配合されていてもよい。

[0162] 本発明のエチレン・ α -オレフィン共重合体は、少なくとも1種以上のバイオマス由来エチレンまたは α -オレフィンに由来する構成単位を含んでもよい。重合体を構成する同じ種類のモノマーがバイオマス由来モノマーのみでもよいし、化石燃料由来モノマーのみでもよいし、バイオマス由来モノマーと化石燃料由来モノマーの両方を含んでもよい。バイオマス由来モノマーとは、菌類、酵母、藻類および細菌類を含む、植物由来または動物由来

などの、あらゆる再生可能な天然原料およびその残渣を原料としてなるモノマーで、炭素として ^{14}C 同位体を 1×10^{-12} 程度の割合で含有し、ASTM D 6866に準拠して測定したバイオマス炭素濃度（pMC）が100（pMC）程度である。バイオマス由来エチレン、 α -オレフィン、たとえば従来知られている方法により得られる。本発明のエチレン・ α -オレフィン共重合体がバイオマス由来モノマーに由来する構成単位を含むことは、環境負荷低減の観点から好ましい。

[0163]

〔用途〕

本発明のエチレン- α -オレフィン共重合体または該エチレン- α -オレフィン共重合体を含む熱可塑性樹脂組成物を加工することにより、優れた成形性で、機械的強度に優れ、透明性と耐ブロッキングとのバランスに優れた成形体、好ましくはフィルムが得られる。

[0164]

本発明のエチレン- α -オレフィン共重合体または該エチレン- α -オレフィン共重合体を含む熱可塑性樹脂組成物は、一般のフィルム成形やシート成形、ブロー成形、インジェクション成形及び押出成形等により加工される。フィルム成形では押出ラミネート成形、Tダイフィルム成形、インフレーション成形（空冷、水冷、多段冷却、高速加工）などが挙げられる。得られたフィルムは単層でも使用することができるが、多層とすることでさらに様々な機能を付与することができる。その場合に用いられる成形法としては、共押出法が挙げられる。一方、押出ラミネート成形やドライラミネート法のような貼合ラミネート成形法によって、共押出が困難な紙やバリアフィルム（アルミ箔、蒸着フィルム、コーティングフィルムなど）との積層ができる。ブロー成形やインジェクション成形、押出成形での、共押出法による多層化での高機能製品の作製については、フィルム成形と同様に可能である。

[0165]

本発明のエチレン- α -オレフィン共重合体または該エチレン- α -オレフィン共重合体を含む熱可塑性樹脂組成物を加工することにより得られる成形体としては、フィルム、シート、ブロー輸液バック、ブローボトル、ガソリタンク、押出成形によるチューブ、パイプ、電線被覆、引きちぎりキャップ

、日用雑貨品等の射出成形物、繊維、回転成形による大型成形品などが挙げられる。

[0166] さらに、本発明のエチレン- α -オレフィン共重合体または該エチレン- α -オレフィン共重合体を含む熱可塑性樹脂組成物を加工することにより得られるフィルムは、水物包装袋、液体スープ包装袋、液体紙容器、ラミ原反、特殊形状液体包装袋（スタンディングパウチ等）、規格袋、重袋、ラップフィルム、砂糖袋、油物包装袋、食品包装用等の各種包装用フィルム、プロテクトフィルム、輸液バック、農業用資材等に好適であり、バックインボックス、半導体材料、医薬品、食品などの包装に用いられるクリーンフィルムなどにも好適である。また、上記フィルムは、ナイロン、ポリエステル、ポリオレフィンフィルム等の基材と貼り合わせて、多層フィルムとして用いることもできる。

[0167] 多層フィルムの基材の原料は、バイオマス由来モノマーを含むエチレン系重合体、プロピレン系重合体を含んでいてもよい。

実施例

[0168] 以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明する。ただし、本発明は以下の実施例の記載に限定されるものではない。

〔測定ないし評価方法〕

以下の実施例等において、エチレン- α -オレフィン共重合体等の各種物性は、〔発明を実施するための形態〕に記載の方法で測定し、〔発明を実施するための形態〕に記載のない評価方法としては以下の方法を採用した。

[0169] インフレーション成形評価：

エチレン系重合体から、50mm ϕ の押出機とダイ径100mmの住友重機械モダン株式会社製のインフレーション成形機を用いて、ダイス温度190°C、押出量29kg/h r、チューブ幅320mmの条件下で厚さ40 μ mのフィルムを得た。得られたフィルムについて以下の項目を測定した。

[0170] [ヘイズ]

JIS 7136に準拠して、得られたフィルムの全ヘイズを測定した。

[内部ヘイズ]

シクロヘキサノールを充填したセルに得られたフィルムを入れ、JIS 7136に準拠して測定した。

[0171] [グロス20°]

JIS Z8741に準拠し、入射角度20°で得られたフィルムのグロスを測定した。

[0172] [引張弾性率]

JIS K6781に準拠し、試験速度200mm/分で、得られたフィルムのMD方向及びTD方向について測定した。

[0173] [ダートインパクト]

ASTM D1709 A法に準拠し、得られたフィルムをエアークランプ方式で締め付け、半球径のダートを一定の高さから落下させ、フィルムが50%破壊する荷重をグラフから読み取った。

[0174] [ブロッキング力]

得られたチューブ状フィルムの内面同士を2枚重ねした試験片に、50℃で、10kg荷重をかけ、3日間エージングした。その後、試験片を200mm幅に切り、23℃、200mm/分で引き離すのに必要な力をブロッキング力として測定した。

[0175] [使用原料]

実施例等で使用した遷移金属化合物(A)、遷移金属化合物(B)および成分(G)は以下の通りである。

遷移金属化合物(A-1)：ジメチルシリレン(2-インデニル)(4-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-メトキシフェニル)-7-メトキシ-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド [特開2019-059933号公報記載の方法によって合成した。]

遷移金属化合物(B-1)：ジメチルシリレン(3-n-プロピルシクロペンタジエニル)(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド [特許第5455354号公報記載の方法に基づいて合成した。]

遷移金属化合物 (B-2) : イソプロピリデン (シクロペンタジエニル) (2, 7-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド [特開平4-69394号公報に記載の方法に基づいて合成した。]

成分 (G-1) : ラウリルジエタノールアミン (花王株式会社製)

成分 (G-2) : エマルゲン (登録商標) 108 (花王株式会社製)

<予備重合触媒 (XP-1) の合成>

内容積 270 L の攪拌機付き反応器に、窒素雰囲気下、固体状担体 (S) として、富士シリシア株式会社製シリカ (平均粒径 $70 \mu\text{m}$ 、比表面積 $340 \text{m}^2/\text{g}$ 、細孔容積 $1.3 \text{cm}^3/\text{g}$ 、 250°C 焼成) 10kg を 77L のトルエンに懸濁させた後 $0\sim 5^\circ\text{C}$ に冷却した。この懸濁液に成分 (C) として、メチルアルミノキサンのトルエン溶液 (Al 原子換算で 3.5mol/L) 20.4L を 30 分間かけて滴下した。この際、系内の温度を $0\sim 5^\circ\text{C}$ に保った。引き続き $0\sim 5^\circ\text{C}$ で 30 分間反応させた後、約 1.5 時間かけて $95\sim 100^\circ\text{C}$ まで昇温して、引き続き $95\sim 100^\circ\text{C}$ で 4 時間反応させた。その後常温まで降温して、上澄み液をデカンテーションにより除去し、さらにトルエンで 2 回洗浄した後、全量 58.0L のトルエンスラリーを調製した。得られたスラリー成分の一部を採取し濃度を調べたところ、スラリー濃度 : 248.0g/L 、Al 濃度 : 1.21mol/L であった。

[0176] 次いで、十分に窒素置換した内容積 114L の攪拌機付き反応器に、上記で得られたトルエンスラリーを 6.1L およびトルエン 21.9L を装入し、遷移金属化合物 (A-1) の 8mM トルエン溶液を 5.4L 加え、系内温度 $20\sim 25^\circ\text{C}$ で 1 時間接触させた後、上澄み液をデカンテーションにより除去し、ヘキサンを用いて 2 回洗浄した後、全量 30.9L のスラリーを調製した。得られたスラリーを $10\sim 15^\circ\text{C}$ に調整しながら、ジイソブチルアルミニウムハイドライドの 0.92M ヘキサン溶液を 3.1L 添加し、エチレンガスを 0.74kg/hr の流量で供給を開始し、1-ヘキセンを 34.3mL 添加した後昇温を開始し、系内温度 $32\sim 38^\circ\text{C}$ に調整しながら、1時間ごとに計 5 回、1-ヘキセンを 34.3mL 添加し、エチレン供給を

開始してから6時間後にエチレン供給量が4.5kgに到達したところで、エチレン供給を停止した。その後系内を十分に窒素置換し、上澄み液をデカンテーションにより除去し、ヘキサンを用いて4回洗浄した後、全量21.9Lのスラリーを調製した。得られたスラリーを35~40℃で維持しながら、成分(G-1)の10g/Lヘキサン溶液を6.1L添加し、2時間接触させた。得られたスラリーを全量、内容積43Lの攪拌機付き蒸発乾燥機に、窒素雰囲気下で挿入した後、乾燥機内を約60分かけて-68kPaまで減圧し、-68kPaに到達したところで約4.3時間真空乾燥しヘキサンならびに予備重合触媒成分中の揮発分を除去した。さらに-100kPaまで減圧し、-100kPaに到達したところで8時間真空乾燥し、予備重合触媒(XP-1)6.2kgを得た。得られた予備重合触媒(XP-1)の一部を採取し、組成を調べたところ、予備重合触媒成分1g当たりZr原子が0.56mg含まれていた。

[0177] <予備重合触媒(XP-2)の合成>

内容積270Lの攪拌機付き反応器に、窒素雰囲気下、固体状担体(S)として、富士シリシア株式会社製シリカ(平均粒径70 μ m、比表面積340m²/g、細孔容積1.3cm³/g、250℃焼成)10kgを77Lのトルエンに懸濁させた後0~5℃に冷却した。この懸濁液に成分(C)として、メチルアルミノキサンのトルエン溶液(AI原子換算で3.5mol/L)20.4Lを30分間かけて滴下した。この際、系内の温度を0~5℃に保った。引き続き0~5℃で30分間反応させた後、約1.5時間かけて95~100℃まで昇温して、引き続き95~100℃で4時間反応させた。その後常温まで降温して、上澄み液をデカンテーションにより除去し、さらにトルエンで2回洗浄した後、全量58.0Lのトルエンスラリーを調製した。得られたスラリー成分の一部を採取し濃度を調べたところ、スラリー濃度:248.0g/L、AI濃度:1.21mol/Lであった。

[0178] 次いで、十分に窒素置換した内容積114Lの攪拌機付き反応器に、上記で得られたトルエンスラリーを6.1Lおよびトルエン22.7Lを装入し

、遷移金属化合物（B-1）の8 mMトルエン溶液を0.6 L、遷移金属化合物（B-2）の8 mMトルエン溶液を3.9 L加え、系内温度20~25℃で1時間接触させた後、上澄み液をデカンテーションにより除去し、ヘキサンを用いて2回洗浄した後、全量29.8 Lのスラリーを調製した。得られたスラリーを35~40℃に調整しながら、ジイソブチルアルミニウムハイドライドの0.92 Mヘキサン溶液を4.0 L添加し、エチレンガスを0.91 kg/h rの流量で供給を開始した。エチレン供給を開始してから5時間後にエチレン供給量が4.6 kgに到達したところで、エチレン供給を停止した。その後系内を十分に窒素置換し、上澄み液をデカンテーションにより除去し、ヘキサンを用いて4回洗浄した後、全量21.7 Lのスラリーを調製した。得られたスラリーを35~40℃で維持しながら、成分（G-2）の10 mg/mLヘキサン溶液を3.8 L添加し、2時間接触させた。得られたスラリーを全量、内容積43 Lの攪拌機付き蒸発乾燥機に、窒素雰囲気下で挿入した後、乾燥機内を約60分かけて-68 kPa Gまで減圧し、-68 kPa Gに到達したところで約4.3時間真空乾燥しヘキサンならびに予備重合触媒成分中の揮発分を除去した。さらに-100 kPa Gまで減圧し、-100 kPa Gに到達したところで8時間真空乾燥し、予備重合触媒（XP-2）6.1 kgを得た。得られた予備重合触媒（XP-2）の一部を採取し、組成を調べたところ、予備重合触媒成分1 g当たりZr原子が0.52 mg含まれていた。

[0179] <予備重合触媒（XP-3）の合成>

予備重合触媒（XP-2）の合成において、遷移金属化合物（B-1）の8 mMトルエン溶液の添加量を1.1 Lに、遷移金属化合物（B-2）の8 mMトルエン溶液の添加量を3.4 Lに変更したこと以外は予備重合触媒（XP-2）の合成と同様の操作を実施し、予備重合触媒（XP-3）6.1 kgを得た。

[0180] <エチレン系重合体の製造>

[実施例1]

流動層型気相重合反応器を用いた気相重合プロセスによりエチレン系重合体の製造を行った。反応器に予め平均粒径 $900\mu\text{m}$ の球状のエチレン重合体粒子 24kg を導入し、窒素を供給して、流動床を形成させた後、表1に示す重合条件にて定常状態になるようにエチレン、水素、1-ヘキセン、予備重合触媒、エレクトロストリッパー（登録商標）EAを連続的に供給した。重合反応物は反応器より連続的に抜き出し、乾燥装置にて乾燥し、エチレン系重合体のパウダーを得た。

[0181] 得られたエチレン系重合体のパウダーに、耐熱安定剤としてスミライザーGP（住友化学社製） 850ppm 、ステアリン酸カルシウム（日東化成工業社製） 210ppm を加え、株式会社池貝社製の二軸同方向 $46\text{mm}\phi$ 押出機を用い、設定温度 200°C 、スクリー回転数 300rpm の条件で熔融混練した後、ストランド状に押し出し、カットしてペレットを得た。得られたペレットを測定用試料として物性測定を行った。測定結果を表9に示す。

[0182] さらに、得られたペレットを用いて上述のインフレーション成形評価を行った。結果を表10に示す。

[実施例2～5、比較例1～2]

重合条件を表8に記載のとおり変更したこと以外は実施例1と同様にして、エチレン系重合体のパウダーを得ると共に各種測定および評価を行った。結果を表9～10に示す。なお、表8には、実施例1では使用しなかった成分としてケミスタット（登録商標） 2500 （三洋化成工業株式会社製）が記載されている。

[0183] [比較例3]

旭化成株式会社製の高圧法低密度ポリエチレンであるサンテック-LDM2504（密度： $927\text{kg}/\text{m}^3$ 、MFR： $0.4\text{g}/10\text{分}$ ）を使用し、実施例1と同様にインフレーション成形を行った。インフレーション成形評価結果を表10に示す。

[0184] [比較例4]

旭化成株式会社製の高圧法低密度ポリエチレンであるサンテック-L D M2102（密度：922kg/m³、MFR：0.2g/10分）を使用し、実施例1と同様にインフレーション成形を行った。溶融膜が破断して、厚さ40μmのフィルムが採取できなかった。

[0185] [表8]

表8

| 予備重合触媒成分 | 番号 | 実施例1 | 実施例2 | 実施例3 | 実施例4 | 実施例5 | 比較例1 | 比較例2 |
|------------------|-------------------------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | | XP-1 | XP-1 | XP-1 | XP-1 | XP-1 | XP-2 | XP-3 |
| 予備重合触媒供給速度 | g/h | 7.2 | 8.8 | 6.0 | 8.5 | 3.6 | 6.3 | 3.4 |
| エチレン供給速度 | Nm ³ /h | 8.5 | 10.5 | 10.5 | 6.0 | 8.8 | 5.7 | 5.8 |
| 水素供給速度 | Nm ³ /h | 供給なし | 0.0300 | 0.0260 | 0.0370 | 0.0085 | 0.0150 | 0.0230 |
| 1-ヘキセン供給速度 | kg/h | 1.30 | 1.00 | 0.80 | 0.60 | 0.18 | 0.69 | 0.65 |
| 重合温度 | °C | 71 | 75 | 75 | 75 | 80 | 75 | 80 |
| 重合圧力 | MPa・G | 1.7 | 2.0 | 2.0 | 1.7 | 2.0 | 1.7 | 1.7 |
| エチレン分圧 | MPa・A | 1.0 | 1.5 | 1.5 | 1.0 | 1.5 | 1.0 | 1.0 |
| エレストロトリツパ-EA供給速度 | g/h | 0.065 | 0.126 | 0.121 | 0.051 | - | - | - |
| ケミスタット2500供給速度 | g/h | - | - | - | - | 0.145 | 0.660 | 0.710 |
| ガス線速 | m/s | 0.70 | 0.70 | 0.70 | 0.70 | 0.70 | 0.70 | 0.70 |
| 滞留時間 | h | 3.7 | 3.2 | 4.9 | 8.0 | 7.3 | 4.2 | 4.2 |
| 気相：水素/エチレン比 | モル比(×10 ⁻⁴) | 6 | 15 | 10 | 16 | 10 | 39 | 30 |
| 気相：1-ヘキセン/エチレン比 | モル比 | 0.009 | 0.009 | 0.008 | 0.007 | 0.006 | 0.006 | 0.007 |
| 重合体収量 | kg/h | 6.5 | 7.4 | 4.9 | 3.0 | 3.3 | 5.8 | 5.8 |

重合条件

[0186] [表9]

表9

| | 実施例1 | 実施例2 | 実施例3 | 実施例4 | 実施例5 | 比較例1 | 比較例2 | 比較例3 | 比較例4 |
|--|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|-----------|
| 密度 | 905 | 911 | 913 | 909 | 921 | 920 | 922 | 927 | 922 |
| MFR(190°C, 2.16kg) | 0.71 | 1.81 | 0.45 | 1.18 | 0.7 | 0.6 | 2.9 | 0.4 | 0.2 |
| MT(190°C) | 15.1 | 9.1 | 14.9 | 10.7 | 15.7 | 12.3 | 11.7 | 17.2 | >20(破断) |
| [η] | 1.54 | 1.33 | 1.55 | 1.43 | 1.51 | 1.58 | 1.39 | | |
| η* | 7.83E+04 | 4.49E+04 | 1.05E+05 | 6.15E+04 | 7.61E+04 | 7.94E+04 | 2.98E+04 | 1.05E+04 | 1.35E+04 |
| MT/η* | 1.93E-04 | 2.02E-04 | 1.42E-04 | 1.74E-04 | 2.06E-04 | 1.55E-04 | 3.94E-04 | 1.65E-03 | >1.48E-03 |
| η0 | 4.00E+05 | 1.30E+05 | 5.00E+05 | 2.26E+05 | 3.50E+05 | 5.70E+05 | 1.10E+05 | | |
| [η]/Mw ^{0.776} × 10 ⁻⁴ | 0.94 | 1.01 | 1.00 | 0.83 | 0.86 | 1.27 | 0.96 | | |
| η0/Mw ^{3.4} × 10 ⁻¹³ | 1.34 | 1.18 | 2.19 | 0.62 | 0.87 | 6.43 | 0.65 | | |
| GPC-visco | | | | | | | | | |
| Mn | 2.56E+04 | 2.22E+04 | 2.51E+04 | 2.24E+04 | 3.32E+04 | 2.20E+04 | 2.10E+04 | | |
| Mw | 2.72E+05 | 2.02E+05 | 2.51E+05 | 2.88E+05 | 2.96E+05 | 1.90E+05 | 2.30E+05 | | |
| Mz | 1.88E+06 | 1.70E+06 | 1.59E+06 | 2.83E+06 | 2.22E+06 | 1.20E+06 | 1.90E+06 | | |
| Mw/Mn | 10.63 | 9.13 | 9.99 | 12.88 | 8.92 | 8.8 | 10.9 | | |
| Mz/Mw | 6.94 | 8.41 | 6.32 | 9.82 | 7.51 | 6.31 | 8.46 | | |
| Mz/Mw-Mw/Mn | -3.69 | -0.72 | -3.67 | -3.06 | -1.41 | -2.49 | -2.44 | | |
| DSC 融解曲線ビーク | 複数 | 複数 | 複数 | 複数 | 複数 | 複数 | 単一 | | |

[0187]

[表10]

表10

| | 実施例1 | 実施例2 | 実施例3 | 実施例4 | 実施例5 | 比較例1 | 比較例2 | 比較例3 | 比較例4 |
|---------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 密度 | 905 | 911 | 913 | 909 | 921 | 920 | 922 | 927 | 922 |
| MFR(190°C, 2.16kg) | 0.71 | 1.81 | 0.45 | 1.18 | 0.70 | 0.6 | 2.9 | 0.4 | 0.2 |
| インフレーション成形フィルム物性 | | | | | | | | | |
| フィルム厚み | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 |
| ヘイズ | 49 | 20 | 51 | 36 | 44 | 74 | 73 | 10.4 | |
| 内部ヘイズ | 1.2 | 0.8 | 1.1 | 0.7 | 1.2 | 1.9 | 1.8 | 0.5 | |
| グロス 20° | 1.1 | 5.9 | 1.1 | 1.9 | 1.0 | 0.5 | 0.6 | 24 | |
| ダートインパクト(A法) | 430 | 415 | 380 | 491 | 146 | 166 | 161 | 85 | 膜切れ |
| 引張弾性率 MD | 132 | 188 | 207 | 164 | 352 | 323 | 364 | 505 | 製膜不可 |
| 引張弾性率 TD | 165 | 231 | 288 | 201 | 498 | 477 | 497 | 768 | |
| プロッキング試験(50°C×10kg荷重×3日後) | | | | | | | | | |
| プロッキング力 | 43 | 51 | 0 | 48 | 0 | 0 | 0 | 38 | |

表10に示すように、実施例は、比較例1、2と比べてのフィルムの透明

性に優れ、比較例 3 と比べてフィルムの機械的強度（ダートインパクト）に優れ、比較例 4 と比べて重合体の成形性に優れている。

請求の範囲

[請求項1]

エチレンと炭素数4～10の α -オレフィンとの共重合体であって、下記要件(1)～(6)を満たすエチレン- α -オレフィン共重合体。

(1) 密度が 890 kg/m^3 以上 925 kg/m^3 以下の範囲にある。

(2) 190°C における 2.16 kg 荷重でのメルトフローレート(MFR)が 0.1 g/10分 以上 3.0 g/10分 未満の範囲にある。

(3) 190°C における溶融張力[MT (g)]と、 200°C 、角速度 1.0 rad/秒 におけるせん断粘度 $[\eta^*(P)]$ との比 $[MT/\eta^*(g/P)]$ が 1.20×10^{-4} 以上 2.90×10^{-4} 以下の範囲にある。

(4) 200°C におけるゼロせん断粘度 $[\eta_0(P)]$ とGPC-粘度検出器法(GPC-VISCO)により測定された重量平均分子量(Mw)が、下記関係式(Eq-1)を満たす。

$$0.01 \times 10^{-13} \times Mw^{3.4} \leq \eta_0 \leq 3.5 \times 10^{-13} \times Mw^{3.4} \quad \dots \text{(Eq-1)}$$

(5) GPC-粘度検出器法(GPC-VISCO)により測定された数平均分子量(Mn)、重量平均分子量(Mw)及びZ平均分子量(Mz)が、下記関係式(Eq-2)を満たす。

$$-7.0 \leq Mz/Mw - Mw/Mn \leq 2.0 \quad \dots \text{(Eq-2)}$$

(6) 示差走査熱量測定(DSC)により得られた融解曲線に複数個のピークが存在する。

[請求項2]

さらに下記の要件(7)を満たす請求項1に記載のエチレン- α -オレフィン共重合体。

(7) GPC-粘度検出器法(GPC-VISCO)により測定されたZ平均分子量(Mz)と重量平均分子量(Mw)の比 Mz/Mw が

4. 0以上15.0以下の範囲にある。

[請求項3] さらに下記の要件(8)を満たす請求項1または2に記載のエチレン- α -オレフィン共重合体。

(8) 135℃デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ (dl/g)とGPC-粘度検出器法(GPC-VISCO)により測定された重量平均分子量(M_w)とが下記関係式(Eq-3)を満たす。

$$0.7 \times 10^{-4} \times M_w^{0.776} \leq [\eta] \leq 1.65 \times 10^{-4} \times M_w^{0.776} \quad \dots \text{(Eq-3)}$$

[請求項4] 請求項1～3のいずれか一項に記載のエチレン- α -オレフィン共重合体および熱可塑性樹脂(ただし、前記エチレン- α -オレフィン共重合体を除く。)を含む熱可塑性樹脂組成物。

[請求項5] 請求項1～3のいずれか一項に記載のエチレン- α -オレフィン共重合体を含むフィルム。

[請求項6] 請求項1～3のいずれか一項に記載のエチレン- α -オレフィン共重合体を含む層を有する多層フィルム。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/015847

| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER | | |
|--|---|---|
| <i>B32B 27/32</i> (2006.01)i; <i>C08F 210/16</i> (2006.01)i; <i>C08L 23/08</i> (2006.01)i FI: C08F210/16; C08L23/08; B32B27/32 103 | | |
| According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC | | |
| B. FIELDS SEARCHED | | |
| Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08F210; C08L23 | | |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022 | | |
| Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| X | JP 2001-515114 A (THE DOW CHEMICAL CO.) 18 September 2001 (2001-09-18) claims, paragraphs [0001], [0044], [0100], examples 1-3 | 1-6 |
| X | JP 2018-115268 A (TOSOH CORP.) 26 July 2018 (2018-07-26) claims, paragraphs [0007], [0018], [0032], example 1 | 1-3, 5, 6 |
| Y | | 1-3, 5, 6 |
| X | JP 2017-66182 A (JAPAN POLYETHYLENE CORP.) 06 April 2017 (2017-04-06) claims, paragraphs [0027], [0083], example 1 | 1-6 |
| Y | JP 2019-59933 A (MITSUI CHEMICALS INC) 18 April 2019 (2019-04-18) claims, paragraph [0175], examples | 1-6 |
| Y | JP 2019-59723 A (MITSUI CHEMICALS INC.) 18 April 2019 (2019-04-18) claims, paragraph [0182], examples | 1-6 |
| Y | JP 11-222505 A (TOSOH AKZO CORP.) 17 August 1999 (1999-08-17) paragraph [0003] | 1-6 |
| <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex. | | |
| * Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family | | |
| Date of the actual completion of the international search 13 June 2022 | | Date of mailing of the international search report 28 June 2022 |
| Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan | | Authorized officer Telephone No. |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/015847

| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
|--|---|-----------------------|
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| Y | JP 2009-144148 A (MITSUI CHEMICALS INC.) 02 July 2009 (2009-07-02) paragraphs [0004]-[0006] | 1-6 |
| Y | JP 63-37149 A (EXXON CHEMICAL PATENTS INC.) 17 February 1988 (1988-02-17) page 2 | 1-6 |
| Y | JP 10-506952 A (BOREALIS A/S) 07 July 1998 (1998-07-07) page 5, lines 1-3 | 1-6 |
| Y | JP 2019-143160 A (NIVATION TECHNOLOGIES, LLC) 29 August 2019 (2019-08-29) claims, paragraph [0111] | 1-3, 5, 6 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/015847

| Patent document cited in search report | | | Publication date (day/month/year) | Patent family member(s) | Publication date (day/month/year) |
|--|-------------|---|-----------------------------------|--|-----------------------------------|
| JP | 2001-515114 | A | 18 September 2001 | US 2003/0022998 A1 claims, paragraphs [0001], [0077], [0247], examples 1-3 WO 1999/009096 A1 EP 1003812 A1 CN 1267315 A KR 10-0556319 B1 | |
| JP | 2018-115268 | A | 26 July 2018 | (Family: none) | |
| JP | 2017-66182 | A | 06 April 2017 | (Family: none) | |
| JP | 2019-59933 | A | 18 April 2019 | (Family: none) | |
| JP | 2019-59723 | A | 18 April 2019 | (Family: none) | |
| JP | 11-222505 | A | 17 August 1999 | (Family: none) | |
| JP | 2009-144148 | A | 02 July 2009 | US 2010/0292421 A1 paragraphs [0004]-[0006] WO 2009/066689 A1 EP 2218725 A1 KR 10-2010-0076056 A CN 101868471 A | |
| JP | 63-37149 | A | 17 February 1988 | US 4722971 A column 1, lines 9-36 EP 227206 A1 KR 10-1987-0002190 A | |
| JP | 10-506952 | A | 07 July 1998 | US 6300420 B1 column 1, lines 40-44 EP 785954 A1 CN 1163621 A | |
| JP | 2019-143160 | A | 29 August 2019 | US 2016/0347886 A1 claims, paragraph [0112] EP 3105257 A1 CN 105980423 A KR 10-2016-0119801 A | |

| A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B32B 27/32(2006.01)i; C08F 210/16(2006.01)i; C08L 23/08(2006.01)i FI: C08F210/16; C08L23/08; B32B27/32 103 | | |
|--|---|----------------|
| B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C08F210; C08L23 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922 - 1996年 日本国公開実用新案公報 1971 - 2022年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2022年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2022年 | | |
| 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） | | |
| C. 関連すると認められる文献 | | |
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求項の番号 |
| X | JP 2001-515114 A (ザ ダウ ケミカル カンパニー) 18.09.2001 (2001 - 09 - 18) 特許請求の範囲、[0001][0044][0100]、実施例1-3 | 1-6 |
| X | JP 2018-115268 A (東ソー株式会社) 26.07.2018 (2018 - 07 - 26) 特許請求の範囲、[0007][0018][0032]、実施例 1 | 1-3, 5, 6 |
| Y | | 1-3, 5, 6 |
| X | JP 2017-66182 A (日本ポリエチレン株式会社) 06.04.2017 (2017 - 04 - 06) 特許請求の範囲、[0027][0083]、実施例 1 | 1-6 |
| Y | JP 2019-59933 A (三井化学株式会社) 18.04.2019 (2019 - 04 - 18) 特許請求の範囲、[0175]、実施例 | 1-6 |
| Y | JP 2019-59723 A (三井化学株式会社) 18.04.2019 (2019 - 04 - 18) 特許請求の範囲、[0182]、実施例 | 1-6 |
| Y | JP 11-222505 A (東ソー・アクゾ株式会社) 17.08.1999 (1999 - 08 - 17) [0003] | 1-6 |
| Y | JP 2009-144148 A (三井化学株式会社) 02.07.2009 (2009 - 07 - 02) [0004]-[0006] | 1-6 |
| <input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。 | | |
| * 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献 | | |
| 国際調査を完了した日 13.06.2022 | 国際調査報告の発送日 28.06.2022 | |
| 名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号 | 権限のある職員（特許庁審査官） 渡辺 陽子 4J 9279 電話番号 03-3581-1101 内線 3457 | |

| C. 関連すると認められる文献 | | |
|-----------------|--|----------------|
| 引用文献の カテゴリ* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求項の番号 |
| Y | JP 63-37149 A (エクソン・ケミカル・パテント・インク) 17.02.1988 (1988 - 02 - 17) 2 頁 | 1-6 |
| Y | JP 10-506952 A (ボレアリス エイ/エス) 07.07.1998 (1998 - 07 - 07) 5 頁 1 - 3 行 | 1-6 |
| Y | JP 2019-143160 A (ユニベーション・テクノロジーズ・エルエルシー) 29.08.2019 (2019 - 08 - 29) 特許請求の範囲、[0111] | 1-3, 5, 6 |

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/015847

| 引用文献 | 公表日 | パテントファミリー文献 | 公表日 |
|------------------|------------|---|-----|
| JP 2001-515114 A | 18.09.2001 | US 2003/0022998 A1 claims, [0001][0077] [0247], examples1-3 WO 1999/009096 A1 EP 1003812 A1 CN 1267315 A KR 10-0556319 B1 | |
| JP 2018-115268 A | 26.07.2018 | (ファミリーなし) | |
| JP 2017-66182 A | 06.04.2017 | (ファミリーなし) | |
| JP 2019-59933 A | 18.04.2019 | (ファミリーなし) | |
| JP 2019-59723 A | 18.04.2019 | (ファミリーなし) | |
| JP 11-222505 A | 17.08.1999 | (ファミリーなし) | |
| JP 2009-144148 A | 02.07.2009 | US 2010/0292421 A1 [0004]-[0006] WO 2009/066689 A1 EP 2218725 A1 KR 10-2010-0076056 A CN 101868471 A | |
| JP 63-37149 A | 17.02.1988 | US 4722971 A column1 lines9-36 EP 227206 A1 KR 10-1987-0002190 A | |
| JP 10-506952 A | 07.07.1998 | US 6300420 B1 column1 lines40-44 EP 785954 A1 CN 1163621 A | |
| JP 2019-143160 A | 29.08.2019 | US 2016/0347886 A1 claims, [0112] EP 3105257 A1 CN 105980423 A KR 10-2016-0119801 A | |