

明 細 書

エチレン系共重合体組成物および成形品

5 技術分野

本発明は、相対的に低結晶化度で高分子量のエチレン系共重合体と、相対的に高結晶化度で低分子量のエチレン系重合体または共重合体とを含むエチレン系共重合体組成物、およびこの組成物からなるフィルム、シート、パイプまたはチューブ等の成形品に関する。

10

背景技術

農業用または産業用などに用いられるフィルムまたはシートは、適度の伸び弾性および粘着性を有するとともに、強度、耐ブロッキング性、歪回復性および透明性に優れ、さらに内側が曇らないこと（防曇性）、およびそれが持続すること（防曇持続性）などが求められている。また配管用または医療用などに用いられる、パイプまたはチューブにも同様の性能が求められている。

15

従来、このようなフィルム、シート、パイプまたはチューブとして、ポリ塩化ビニル系ポリマーからなるものが用いられている。ポリ塩化ビニル系ポリマーは優れた性能を有しているが、近年の環境問題から、塩素を含まない素材が求められている。

20

塩素を含まないフィルム、シート、パイプまたはチューブとして線状低密度エチレン・ α -オレフィン系共重合体からなるものが知られているが、強度、歪回復性、耐ブロッキング性および防曇持続性について、さらに改善が求められている。

25

本発明の目的は、適度の伸び弾性および粘着性を有し、しかも透明性、

強度、歪回復性、耐ブロッキング性および加工性に優れるなど、バランスの取れた性能を有するエチレン系共重合体組成物を提供することである。

5 本発明の他の目的は、上記組成物からなり、適度の伸び弾性および粘着性を有し、しかも透明性、強度、歪回復性および耐ブロッキング性に優れるなど、バランスの取れた性能を有するフィルム、シート、パイプまたはチューブ等の成形品を提供することである。

発明の開示

10 本発明のエチレン系共重合体組成物は、

A：エチレンと、芳香族ビニル化合物および／または炭素数 3～20の α -オレフィンとの共重合体であって、

結晶化度が10%以上90%未満、

15 135℃デカヒドロナフタレン中で測定した極限粘度 $[\eta_A]$ が1～10dl/gであるエチレン系共重合体(A) 10～90重量%、および

B：エチレンの単独重合体、あるいはエチレンと、芳香族ビニル化合物および／または炭素数3～20の α -オレフィンとの共重合体であって、結晶化度が10%を超え90%以下、

20 135℃デカヒドロナフタレン中で測定した極限粘度 $[\eta_B]$ が0.1～2dl/gであるエチレン系重合体(B) 10～90重量%

を含むエチレン系共重合体組成物であり、

前記エチレン系共重合体(A)またはエチレン系重合体(B)のいずれか一方、あるいは両方に芳香族ビニル化合物が共重合され、

25 前記エチレン系共重合体(A)の結晶化度とエチレン系重合体(B)の結晶化度との比((A)成分の結晶化度/(B)成分の結晶化度)が1未満であり、前記エチレン系共重合体(A)の極限粘度とエチレン系

重合体 (B) の極限粘度との比 ($[\eta_A] / [\eta_B]$) が 1 を超える

エチレン系共重合体組成物である。

本発明の成形品は、フィルム、シート、パイプまたはチューブを含み、上記エチレン系共重合体組成物を成形して得られるものである。

- 5 本発明で用いるエチレン系共重合体 (A) は、エチレンと、芳香族ビニル化合物および／または炭素数 3～20 の α -オレフィンとの共重合体であって、結晶化度が 10% 以上 90% 未満、好ましくは 10～70%、さらに好ましくは 10～45%、特に好ましくは 15～45%、135℃デカヒドロナフタレン中で測定した極限粘度 $[\eta_A]$ が 1～10 dl/g、好ましくは 1.5～3.8
- 10 dl/g の共重合体である。結晶化度が上記範囲にある場合、柔軟性、透明性および耐衝撃性に優れた組成物が得られる。また極限粘度 $[\eta_A]$ が上記範囲にある場合、加工性に優れた組成物が得られる。

- 上記芳香族ビニル化合物としてはスチレン；*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*o,p*-ジメチルスチレン、*o*-エチルスチレン、*m*-エチルスチレンおよび *p*-エチルスチレン等のモノもしくはポリアルキルスチレン；メトキシスチレン、エトキシスチレン、ビニル安息香酸、ビニル安息香酸メチル、ビニルベンジルアセテート、ヒドロキシスチレン、*o*-クロロスチレン、*p*-クロロスチレンおよびジビニルベンゼン等の官能基含有スチレン誘導体；3-フェニルプロピレン、4-フェニル
- 15 プロペンおよび α -メチルスチレンなどがあげられる。これらは 1 種単独で用いることもできるし、2 種以上を組合せて用いることもできる。芳香族ビニル化合物としてはスチレンが好ましい。
- 20 前記 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、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-トリデセン、1-テトラデセン、1-ペンタデセン、1-ヘキサデセン、1-ヘプタデセン、1-オクタデセン、

1-ノナデセンおよび1-エイコデセンなどの炭素数 3~20の α -オレフィンがあげられる。これらは1種単独で用いることもできるし、2種以上を組合せて用いることもできる。 α -オレフィンとしては1-ヘキセン、1-オクテン、4-メチル-1-ペンテンなどの炭素数3~10の α -オレフィン
5 が好ましい。

エチレン系共重合体 (A) のエチレンの含量、すなわちエチレンから導かれる構造単位の含量は75~98.6mol%、好ましくは80~98.6mol%であるのが望ましい。また炭素数 3~20の α -オレフィンの含量、すなわち α -オレフィンから導かれる構造単位の含量は0~15mol%、好ましくは
10 は0~10mol%であるのが望ましい。

エチレン系共重合体 (A) として芳香族ビニル化合物が共重合された共重合体を用いる場合、芳香族ビニル化合物の含量、すなわち芳香族ビニル化合物から導かれる構造単位の含量が1.4~10mol%、好ましくは1.4~4mol% の共重合体を使用するのが望ましい。芳香族ビニル化合物の
15 含量が上記範囲にある場合、防曇性や歪回復性と力学強度とのバランスに優れた組成物が得られる。

また本発明で用いるエチレン系共重合体 (A) としては、重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) との比で示される分子量分布 (M_w/M_n) が2~10、好ましくは2.5~6、示差走査型熱量計 (DSC) により測定した
20 吸熱曲線における最大ピーク位置の温度 (T_m) が115~60℃、好ましくは115~85℃であるものが望ましい。分子量分布 (M_w/M_n) が上記範囲にある場合、加工性に優れた組成物が得られる。また吸熱曲線における最大ピーク位置の温度 (T_m) が上記範囲にある場合、耐熱性と透明性とのバランスに優れた組成物が得られる。

25 さらにエチレン系共重合体 (A) として芳香族ビニル化合物が共重合されている共重合体を用いる場合、芳香族ビニル化合物から導かれる構

造単位が2以上連続した連鎖構造（以下、芳香族ビニル化合物・芳香族ビニル化合物連鎖構造という場合がある）を構成する構造単位の割合（以下、芳香族ビニル化合物・芳香族ビニル化合物連鎖構造含量という場合がある）が、芳香族ビニル化合物から導かれる全構造単位に対して
5 1%以下、好ましくは0.1%以下の共重合体が好ましい。なお芳香族ビニル化合物・芳香族ビニル化合物連鎖構造含量は ^{13}C NMRより求められる値である。

本発明で用いるエチレン系重合体（B）は、エチレンの単独重合体、あるいはエチレンと、芳香族ビニル化合物および／または炭素数3～20
10 の α -オレフィンとの共重合体であって、結晶化度が10%を超え90%以下、好ましくは30～80%、さらに好ましくは35～70%、特に好ましくは40～65%、135℃デカヒドロナフタレン中で測定した極限粘度 $[\eta]_{\text{B}}$ が0.1～2dl/g、好ましくは0.5～1.5dl/gの重合体または共重合体である。結晶化度が上記範囲にある場合、耐熱性と透明性とのバランスに優れた
15 組成物が得られる。また極限粘度 $[\eta]_{\text{B}}$ が上記範囲にある場合、加工性に優れた組成物が得られる。

上記芳香族ビニル化合物および α -オレフィンとしては、前記エチレン系共重合体（A）のモノマーとして例示したものと同一ものがあげられる。

20 エチレン系重合体（B）のエチレンの含量、すなわちエチレンから導かれる構造単位の含量は83.6～100mol%、好ましくは88.6～100mol%であるのが望ましい。また炭素数3～20の α -オレフィンの含量、すなわち α -オレフィンから導かれる構造単位の含量は0～15mol%、好ましくは0～10mol%であるのが望ましい。

25 エチレン系重合体（B）として芳香族ビニル化合物が共重合された共重合体を用いる場合、芳香族ビニル化合物の含量、すなわち芳香族ビニ

ル化合物から導かれる構造単位の含量が0.05~1.4mol%、好ましくは0.07~1.2mol%の共重合体を使用するのが好ましい。芳香族ビニル化合物の含量が上記範囲にある場合、耐熱性に優れた組成物が得られる。

エチレン系重合体(B)としては、密度が0.93g/cm³を超え0.97g/cm³以下の高密度ポリエチレンが好ましく使用できる。ここで高密度ポリエチレンとは、エチレンの単独重合体、またはエチレンと5mol%以下程度の少量の α -オレフィン、例えばプロピレンとの共重合体である。このような高密度ポリエチレンの中でも、メルトフローレート(190℃)が0.01~1g/10分、密度が0.94~0.97g/cm³の高密度ポリエチレンが好ましい。

またエチレン系重合体(B)としては、エチレンと炭素数3~8の α -オレフィンとの共重合体であって、密度が0.86~0.93g/cm³の線状低密度ポリエチレンも好ましく使用できる。

本発明で用いるエチレン系重合体(B)としては、重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)との比で示される分子量分布(M_w/M_n)が2~10、好ましくは2.5~6、示差走査型熱量計(DSC)により測定した吸熱曲線における最大ピーク位置の温度(T_m)が125~115℃、好ましくは125~120℃であるものが望ましい。分子量分布(M_w/M_n)が上記範囲にある場合、加工性に優れた組成物が得られる。また吸熱曲線における最大ピーク位置の温度(T_m)が上記範囲にある場合、耐熱性と透明性とのバランスに優れた組成物が得られる。

またエチレン系重合体(B)として芳香族ビニル化合物が共重合されている共重合体を用いる場合、芳香族ビニル化合物・芳香族ビニル化合物連鎖構造含量が、芳香族ビニル化合物から導かれる全構造単位に対し1%以下、好ましくは0.1%以下の共重合体为好ましい。

本発明の組成物は、前記エチレン系共重合体(A)およびエチレン系

重合体 (B) を含む組成物であるが、少なくともどちらか一方の成分に芳香族ビニル化合物が共重合された共重合体を用いる。すなわち (A) および (B) 成分の組合せとしては、(A) および (B) 成分の両方とも芳香族ビニル化合物が共重合されたエチレン系共重合体であるか、

- 5 (A) 成分だけが芳香族ビニル化合物が共重合されたエチレン系共重合体であるか、(B) 成分だけが芳香族ビニル化合物が共重合されたエチレン系共重合体であるかの3通りの組合せである。

- そして、エチレン系共重合体 (A) の結晶化度とエチレン系重合体 (B) の結晶化度との比 ((A) 成分の結晶化度 / (B) 成分の結晶化度、以下結晶化度の比と略称する場合がある) が1未満、好ましくは0.9
10 以下、より好ましくは0.8以下、さらに好ましくは0.7以下であって、通常は0.1以上1未満であり、かつ(A) 成分の極限粘度 $[\eta_A]$ と (B) 成分の極限粘度 $[\eta_B]$ との比 ($[\eta_A] / [\eta_B]$ 、以下極限粘度の比と略称する場合がある) が1を超え、好ましくは1.5~100、さらに好ましくは1.5~30となるように (A) 成分と (B) とを組合せて用いる。
15

本発明の組成物における (A) および (B) 成分の配合割合は、(A) 成分10~90重量%、好ましくは30~70重量%、(B) 成分10~90重量%、好ましくは30~70重量%である。

- 本発明では相対的に低結晶化度で高分子量のエチレン系共重合体 (A) と、相対的に高結晶化度で低分子量のエチレン系重合体 (B) とを、上記配合割合で配合することにより、適度の伸び弾性および粘着性を有し、しかも透明性、耐衝撃性等の強度、歪回復性、耐ブロッキング性、および加工時のバブル安定性等の加工性に優れるなど、バランスの取れた性能を有するエチレン系共重合体組成物が得られる。
20

- 25 本発明の組成物の好ましいものとして、次のものがあげられる。

1) A: エチレン系共重合体 (A) がエチレンと、芳香族ビニル化合

物および／または炭素数3～20の α -オレフィンとの共重合体であって、
結晶化度が10～45%、好ましくは15～45%、

135℃デカヒドロナフタレン中で測定した極限粘度 $[\eta_{A1}]$ が1～10dl/g、好ましくは1.5～3.8dl/gであるエチレン系共重合体(A1) 10～90重

5 量%、好ましくは30～70重量%、および

B：エチレン系重合体(B)がエチレンと、芳香族ビニル化合物および／または炭素数3～20の α -オレフィンとの共重合体であって、

結晶化度が35～70%、好ましくは40～65%、

135℃デカヒドロナフタレン中で測定した極限粘度 $[\eta_{B1}]$ が0.1～2dl/g、好ましくは0.5～1.5dl/gであるエチレン系共重合体(B1) 10～90
10 重量%、好ましくは30～70重量%

を含むエチレン系共重合体組成物であり、

前記エチレン系共重合体(A1)または(B1)のいずれか一方、あるいは両方に芳香族ビニル化合物が共重合され、

15 前記エチレン系共重合体(A1)の結晶化度とエチレン系共重合体(B1)の結晶化度との比((A1)成分の結晶化度/(B1)成分の結晶化度)が1未満、好ましくは0.9以下であり、

前記エチレン系共重合体(A1)の極限粘度とエチレン系共重合体(B1)の極限粘度との比($[\eta_{A1}] / [\eta_{B1}]$)が1を超え、好ましくは1.5～

20 100、さらに好ましくは1.5～30である

エチレン系共重合体組成物。

2) (A1)成分がエチレンと芳香族ビニル化合物との共重合体であり、
(B1)成分がエチレンと芳香族ビニル化合物との共重合体である上記1)の組成物。

25 3) (A1)成分がエチレンと α -オレフィンとの共重合体であり、
(B1)成分がエチレンと芳香族ビニル化合物との共重合体である上記1)

の組成物。

4) A: エチレン系共重合体 (A) がエチレンと芳香族ビニル化合物との共重合体、または必要に応じてさらに α -オレフィンが共重合された共重合体であって、

5 結晶化度が10~45%、好ましくは15~45%、

135℃デカヒドロナフタレン中で測定した極限粘度 $[\eta_{A2}]$ が1~10dl/g、好ましくは1.5~3.8dl/gであるエチレン系共重合体 (A2) 10~90重量%、好ましくは30~70重量%、および

B: エチレン系重合体 (B) がエチレン単独重合体、あるいはエチレンと炭素数3~20の α -オレフィンとの共重合体であって、

結晶化度が35~70%、好ましくは40~65%、

135℃デカヒドロナフタレン中で測定した極限粘度 $[\eta_{B2}]$ が0.1~2dl/g、好ましくは0.5~1.5dl/gであるエチレン系重合体 (B2) 10~90重量%、好ましくは30~70重量%

15 を含むエチレン系共重合体組成物であり、

前記エチレン系共重合体 (A2) の結晶化度とエチレン系重合体 (B2) の結晶化度との比 ((A2) 成分の結晶化度 / (B2) 成分の結晶化度) が1未満、好ましくは0.9以下であり、

前記エチレン系共重合体 (A2) の極限粘度とエチレン系重合体 (B2) の極限粘度との比 ($[\eta_{A2}] / [\eta_{B2}]$) が1を超え、好ましくは1.5~100、さらに好ましくは1.5~30である

エチレン系共重合体組成物。

5) 上記1)~4) の組成物に防曇剤 (C) および/または核剤 (D) を、(A) および (B) 成分の合計100重量部に対して0.01~10重量部、
25 好ましくは0.3~5重量部配合した組成物。防曇剤 (C) および/または核剤 (D) を配合した組成物は、透明性、防曇性および防曇持続性が付

与されるので、さらに好ましい。

上記 1) ~ 5) の組成物において、(A1) および (A2) 成分のエチレン含量、芳香族ビニル化合物含量、 α -オレフィン含量、分子量分布、 T_m および芳香族ビニル化合物・芳香族ビニル化合物連鎖構造含量などは前記 (A) 成分と同じであることが好ましい。また (B1) および (B2) 成分のエチレン含量、 α -オレフィン含量、芳香族ビニル化合物含量、分子量分布、 T_m および芳香族ビニル化合物・芳香族ビニル化合物連鎖構造含量なども前記 (B) 成分と同じであることが好ましい。

前記 1) の組成物の具体的なものとしては、エチレン 90~98.6mol% とスチレン等の芳香族ビニル化合物 1.4~10mol% とを共重合したエチレン・芳香族ビニル化合物共重合体 (A1) 30~70重量%、およびエチレン 98.6~99.5mol% とスチレン等の芳香族ビニル化合物 0.05~1.4mol% とを共重合したエチレン・芳香族ビニル化合物共重合体 (B1) 30~70重量%を含む組成物；ならびにエチレン 85~98.6mol% と α -オレフィン 1.4~15mol% とを共重合したエチレン・ α -オレフィン共重合体 (A1) 30~70重量%、および上記エチレン・芳香族ビニル化合物共重合体 (B1) 30~70重量%を含む組成物などがあげられる。前記 1) の組成物の中では、(A1) および (B1) 成分の両方に芳香族ビニル化合物が共重合されていることが好ましい一つの態様である。

前記 4) の組成物の具体的なものとしては、エチレン 90~98.6mol% とスチレン等の芳香族ビニル化合物 1.4~10mol% とを共重合したエチレン・芳香族ビニル化合物共重合体 (A2) 10~40重量%と、エチレンの単独重合体であって、密度が 0.93g/cm^3 を超え 0.97g/cm^3 以下の高密度ポリエチレン (B2)、またはエチレン 90~97mol% と炭素数 3~8 の α -オレフィン 3~10mol% との共重合体であって、密度が $0.86\sim 0.93\text{g/cm}^3$ の線状低密度ポリエチレン (B2) を 90~60重量% とを含む組成物などがあげ

られる。

本発明においては、前記 1) ~ 3) の組成物、中でも (A) および (B) 成分の両方に芳香族ビニル化合物が共重合されている組成物は、特に強度および歪み回復性に優れているので、ポリ塩化ビニル代替品として有用であり、各種フィルム、シート、パイプまたはチューブ、特にストレッチフィルムまたはラップフィルム等の包装用フィルムの用途に好適である。またこれらの組成物に防曇剤 (C) および/または核剤 (D) を配合した場合は、透明性、防曇性および防曇持続性に優れた成形品が得られるので、さらに好ましい。

前記 4) の組成物は、特に強度、耐衝撃性、成形加工性および透明性に優れているので、各種フィルム、シート、パイプまたはチューブ、特に重量物の包装の用途、すなわち重量物用袋の用途に好適である。

次に、エチレン系共重合体 (A) およびエチレン系重合体 (B) の製造方法について説明する。

本発明で用いるエチレン系共重合体 (A) およびエチレン系重合体 (B) は、エチレンと芳香族ビニル化合物および/または α -オレフィンとを公知の方法により共重合するか、あるいはエチレンを単独で公知の方法により重合することにより製造することができ、特にメタロセン触媒 (a) の存在下に共重合するのが好ましいが、エチレンの単独重合体については、バナジウム系またはチタン系の触媒の存在下に単独重合する方法も好ましい。

上記メタロセン触媒 (a) としては、シングルサイト触媒として従来より用いられているメタロセン系触媒、ならびにこれらに類似するメタロセン系触媒が制限なく用いられるが、特に遷移金属のメタロセン化合物 (遷移金属化合物) (b) と、有機アルミニウムオキシ化合物 (c) および/またはイオン化イオン性化合物 (d) とからなる触媒が好まし

く用いられる。

メタロセン化合物 (b) としては、IUPAC無機化学命名法改訂版(1989)による族番号1~18で表示される元素の周期表(長周期型)で4族から選ばれる遷移金属のメタロセン化合物、具体的には下記一般式(1)で表
5 されるメタロセン化合物があげられる。



式(1)中、Mは周期表の4族から選ばれる遷移金属であり、具体的にはジルコニウム、チタンまたはハフニウムであり、xは遷移金属の原子価である。

10 Lは遷移金属に配位する配位子であり、これらのうち少なくとも1個の配位子Lはシクロペンタジエニル骨格を有する配位子である。このシクロペンタジエニル骨格を有する配位子は置換基を有していてもよい。

シクロペンタジエニル骨格を有する配位子としては、例えば、

シクロペンタジエニル基、メチルシクロペンタジエニル基、エチルシ
15 クロペンタジエニル基、n-またはi-プロピルシクロペンタジエニル基、
n-, i-, sec-またはt-ブチルシクロペンタジエニル基、ヘキシルシクロ
ペンタジエニル基、オクチルシクロペンタジエニル基、ジメチルシクロ
ペンタジエニル基、トリメチルシクロペンタジエニル基、テトラメチル
シクロペンタジエニル基、ペンタメチルシクロペンタジエニル基、メチ
20 ルエチルシクロペンタジエニル基、メチルプロピルシクロペンタジエニ
ル基、メチルブチルシクロペンタジエニル基、メチルヘキシルシクロペ
ンタジエニル基、メチルベンジルシクロペンタジエニル基、エチルブチ
ルシクロペンタジエニル基、エチルヘキシルシクロペンタジエニル基お
よびメチルシクロヘキシルシクロペンタジエニル基等のアルキルまたは
25 シクロアルキル置換シクロペンタジエニル基；さらにインデニル基、4,
5,6,7-テトラヒドロインデニル基およびフルオレニル基などがあげられ

る。これらの基は、ハロゲン原子またはトリアルキルシリル基などで置換されていてもよい。これらの中では、アルキル置換シクロペンタジエニル基が特に好ましい。

式(1)で示されるメタロセン化合物(b)が配位子Lとしてシクロ
5 ペンタジエニル骨格を有する基を2個以上有する場合には、そのうち2
個のシクロペンタジエニル骨格を有する基同士は、エチレンまたはプロ
ピレン等のアルキレン基、イソプロピリデンまたはジフェニルメチレン
等の置換アルキレン基、シリレン基、あるいはジメチルシリレン、ジフ
ェニルシリレンまたはメチルフェニルシリレン等の置換シリレン基など
10 を介して結合されていてもよい。

シクロペンタジエニル骨格を有する配位子以外のLとしては、炭素数
1~12の炭化水素基、アルコキシ基、アリーロキシ基、スルホン酸含有
基($-SO_3R^1$) (ここで、 R^1 はアルキル基、ハロゲン原子で置換されたア
ルキル基、アリール基、またはハロゲン原子もしくはアルキル基で置換
15 されたアリール基である。)、ハロゲン原子または水素原子などがあげ
られる。

上記炭素数1~12の炭化水素基としては、アルキル基、シクロアルキ
ル基、アリール基およびアラルキル基などがあげられる。より具体的
に、

20 メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、
イソブチル基、*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、デシル基およびドデシル基等のアルキル基；

シクロペンチル基およびシクロヘキシル基等のシクロアルキル基；

フェニル基およびトリル基等のアリール基；

25 ベンジル基およびネオフィル基等のアラルキル基などがあげられる。

前記アルコキシ基としては、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、イソブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*t*-ブトキシ基、ペントキシ基、ヘキソキシ基およびオクトキシ基などがあげられる。

前記アリーロキシ基としては、フェノキシ基などがあげられる。

- 5 前記スルホン酸含有基 ($-SO_3R^1$) としては、メタンスルホナト基、*p*-トルエンスルホナト基、トリフルオロメタンスルホナト基および

ルベンゼンスルホナト基などがあげられる。

前記ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素およびヨウ素があげられる。

- 10 前記式 (1) で表されるメタロセン化合物 (b) は、例えば遷移金属の原子価が 4 である場合、より具体的には下記一般式 (2) で表される。



- 式 (2) 中、M は式 (1) の遷移金属と同様の遷移金属、好ましくはジルコニウムまたはチタンであり、 R^2 はシクロペンタジエニル骨格を有する基 (配位子) であり、 R^3 、 R^4 および R^5 はそれぞれ独立にシクロペンタジエニル骨格を有する基または前記一般式 (1) 中のシクロペンタジエニル骨格を有する配位子以外の L と同様である。k は 1 以上の整数であり、 $k + l + m + n = 4$ である。
- 15

- 以下に、M がジルコニウムであり、かつシクロペンタジエニル骨格を有する配位子を少なくとも 2 個含むメタロセン化合物 (b) を例示する。
- 20

ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムモノクロリドモノハイドライド、

ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、

ビス(シクロペンタジエニル)メチルジルコニウムモノクロリド、

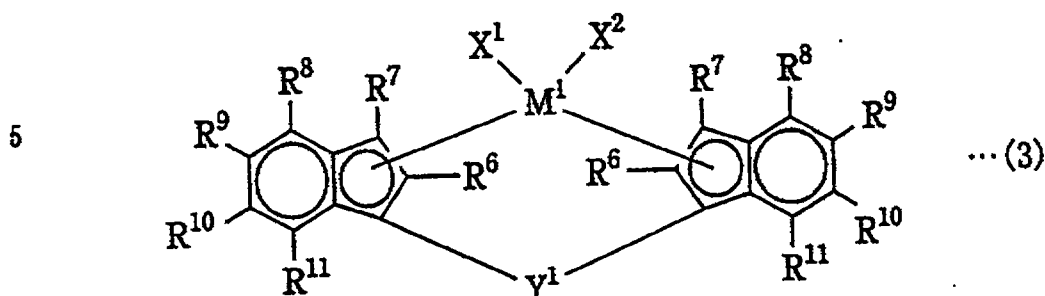
- 25 ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムフェノキシモノクロリド、

ビス(メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、

- ビス(エチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、
ビス(*n*-プロピルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、
ビス(イソプロピルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、
ビス(*n*-ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、
5 ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムビス(メタンスルホナト)、
 ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムビス(*p*-トルエンスルホナ
 ト)、
 ビス(1,3-ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、
 ビス(1-メチル-3-エチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロ
10 リド、
 ビス(1-メチル-3-プロピルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジク
 ロリド、
 ビス(メチル-*n*-プロピルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロ
 リド、
15 ビス(メチル-*n*-ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリ
 ドなど。
 また本発明では、上記の1,3-位置換シクロペンタジエニル基を1,2-位
 置換シクロペンタジエニル基に置き換えたメタロセン化合物 (b) を用
 いることもできる。
20 また前記式 (2) において、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 の少なくとも2個例
 えば R^2 および R^3 がシクロペンタジエニル骨格を有する基(配位子)であ
 り、この少なくとも2個の基がアルキレン基、置換アルキレン基、シリ
 レン基または置換シリレン基などを介して結合されているブリッジタイ
 プのメタロセン化合物 (b) を例示することもできる。このとき R^4 およ
25 び R^5 はそれぞれ独立に式 (1) 中で説明したシクロペンタジエニル骨格
 を有する配位子以外のLと同様である。

- このようなブリッジタイプのメタロセン化合物 (b) としては、
エチレンビス(インデニル)ジメチルジルコニウム、
エチレンビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、
エチレンビス(インデニル)ジルコニウムビス(トリフルオロメタンス
5 ルホナト)、
エチレンビス (4,5,6,7-テトラヒドロインデニル) ジルコニウムジク
ロリド、
イソプロピリデン(シクロペンタジエニル-フルオレニル)ジルコニウ
ムジクロリド、
10 イソプロピリデン(シクロペンタジエニル-メチルシクロペンタジエ
ニル)ジルコニウムジクロリド、
イソプロピリデンビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド、
ジメチルシリレンビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリ
ド、
15 ジメチルシリレンビス(メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジ
クロリド、
ジメチルシリレンビス(ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウム
ジクロリド、
ジメチルシリレンビス(トリメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウ
ムジクロリド、
20 ジメチルシリレンビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド、
ジメチルシリレン(シクロペンタジエニル-フルオレニル)ジルコニウ
ムジクロリド、
ジフェニルシリレンビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、
25 メチルフェニルシリレンビス(インデニル)ジルコニウムジクロリドな
どがあげられる。

本発明では、メタロセン化合物 (b) として下記一般式 (3) で示されるメタロセン化合物を用いることもできる。



式 (3) 中、M¹は周期表の4、5または6族の遷移金属を示し、具体的にはチタン、ジルコニウムまたはハフニウムなどである。

R⁶およびR⁷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、炭素数1～20のハロゲン化炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基を示す。具体的には、

15 フッ素、塩素、臭素およびヨウ素等のハロゲン原子；

メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシルおよびシクロヘキシル等のアルキル基、ビニル、プロペニルおよびシクロヘキセニル等のアルケニル基、ベンジル、フェニルエチルおよびフェニルプロピル等のアリールアルキル基、フェニル、トリル、ジメチルフェニル、ナフチルおよびメチルナフチル等のアリール基などの炭素数1～20の炭化水素基；

上記炭化水素基にハロゲン原子が置換したハロゲン化炭化水素基；

メチルシリルおよびフェニルシリル等のモノ炭化水素置換シリル、ジメチルシリルおよびジフェニルシリル等のジ炭化水素置換シリル、トリメチルシリルおよびトリフェニルシリル等のトリ炭化水素置換シリル、

25 トリメチルシリルエーテル等の炭化水素置換シリルのシリルエーテル、トリメチルシリルメチル等のケイ素置換アルキル基、ならびにトリメ

チルシリルフェニル等のケイ素置換アリール基

などのケイ素含有量；

- 5 ヒドロキシ基、メトキシおよびエトキシ等のアルコキシ基、フェノキシおよびメチルフェノキシ等のアリーロキシ基、フェニルメトキシおよびフェニルエトキシ等のアリールアルコキシ基などの酸素含有基；

上記酸素含有基の酸素がイオウに置換した基などのイオウ含有基；

- アミノ基、メチルアミノおよびジメチルアミノ等のアルキルアミノ基、フェニルアミノおよびメチルフェニルアミノ等のアリールアミノ基またはアルキルアリールアミノ基などの窒素含有基；

- 10 ジメチルフォスフィノ等のフォスフィノ基などのリン含有基である。

- これらの中では、 R^6 は炭化水素基であることが好ましく、特にメチル、エチルまたはプロピルなどの炭素数1~3の炭化水素基であることが好ましい。また R^7 は水素原子または炭化水素基であることが好ましく、特に水素原子、またはメチル、エチルもしくはプロピルなどの炭素数1~3の炭化水素基であることが好ましい。

- 15 R^8 、 R^9 、 R^{10} および R^{11} 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、または炭素数1~20のハロゲン化炭化水素基を示す。これらの中では水素原子、炭化水素基またはハロゲン化炭化水素基が好ましい。 R^8 と R^9 、 R^9 と R^{10} 、 R^{10} と R^{11} のうち少なくとも1組は、それらが結合している炭素原子と一緒にあって、単環の芳香族環を形成していてもよい。

- また芳香族環を形成する基以外の基は、炭化水素基またはハロゲン化炭化水素基が2種以上ある場合には、これらが互いに結合して環状になっていてもよい。なお R^{11} が芳香族基以外の置換基である場合は、水素原子であることが好ましい。

25 ハロゲン原子、炭素数1~20の炭化水素基および炭素数1~20のハロゲ

ン化炭化水素基の具体的なものとしては、前記 R^6 および R^7 と同様のものが例示できる。

式(3)の X^1 および X^2 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、炭素数1~20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基またはイオウ含有基を示す。

ハロゲン原子、炭素数1~20の炭化水素基、炭素数1~20のハロゲン化炭化水素基および酸素含有基の具体的なものとしては、前記 R^6 および R^7 と同様のものが例示できる。

上記イオウ含有基としては、前記 R^6 および R^7 と同様のイオウ含有基、ならびにメチルスルフォネート、トリフルオロメタンスルフォネート、フェニルスルフォネート、ベンジルスルフォネート、p-トルエンスルフォネート、トリメチルベンゼンスルフォネート、トリイソブチルベンゼンスルフォネート、p-クロルベンゼンスルフォネートおよびペンタフルオロベンゼンスルフォネート等のスルフォネート基；メチルスルフィネート、フェニルスルフィネート、ベンゼンスルフィネート、p-トルエンスルフィネート、トリメチルベンゼンスルフィネート、ペンタフルオロベンゼンスルフィネート等のスルフィネート基が例示できる。

式(3)の Y^1 は、炭素数1~20の2価の炭化水素基、炭素数1~20の2価のハロゲン化炭化水素基、2価のケイ素含有基、2価のゲルマニウム含有基、2価のスズ含有基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR^{12}-$ 、 $-P(R^{12})-$ 、 $-P(O)(R^{12})-$ 、 $-BR^{12}-$ または $-AlR^{12}-$ （ただし、 R^{12} は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~20の炭化水素基または炭素数1~20のハロゲン化炭化水素基）を示す。

Y^1 の具体的なものとしては、メチレン、ジメチルメチレン、1,2-エチレン、ジメチル-1,2-エチレン、1,3-トリメチレン、1,4-テトラメチレン、1,2-シクロヘキシレンお

よび1,4-シクロヘキシレン等のアルキレン基、ジフェニルメチレンおよびジフェニル-1,2-エチレン等のアリアルアルキレン基などの炭素数1~20の2価の炭化水素基；

クロロメチレンなどの上記炭素数1~20の2価の炭化水素基をハロゲン化したハロゲン化炭化水素基；

メチルシリレン、ジメチルシリレン、ジエチルシリレン、ジ(n-プロピル)シリレン、ジ(i-プロピル)シリレン、ジ(シクロヘキシル)シリレン、メチルフェニルシリレン、ジフェニルシリレン、ジ(p-トリル)シリレンおよびジ(p-クロロフェニル)シリレン等のアルキルシリレン、アルキルアリアルシリレンまたはアリアルシリレン基や、テトラメチル-1,2-ジシリレンおよびテトラフェニル-1,2-ジシリレン等のアルキルジシリレン、アルキルアリアルジシリレンまたはアリアルジシリレン基などの2価のケイ素含有基；

上記2価のケイ素含有基のケイ素をゲルマニウムに置換した2価のゲルマニウム含有基；

上記2価のケイ素含有基のケイ素をスズに置換した2価のスズ含有基などである。

前記 $R^{1,2}$ としては前記 R^6 および R^7 と同様のハロゲン原子、炭素数1~20の炭化水素基または炭素数1~20のハロゲン化炭化水素基があげられる。

これらの中では Y^1 は2価のケイ素含有基、2価のゲルマニウム含有基および2価のスズ含有基が好ましく、さらに2価のケイ素含有基が好ましく、このうち特にアルキルシリレン、アルキルアリアルシリレンおよびアリアルシリレンが好ましい。

以下に前記式(3)で示されるメタロセン化合物(b)の具体的な例を示す。

rac-エチレン(2-メチル-1-インデニル)2-ジルコニウム-ジクロリド、

rac-ジメチルシリレン(2-メチル-1-インデニル)2-ジルコニウム-ジクロリド、

rac-ジメチルシリレン(2-メチル-1-インデニル)2-ジルコニウム-ジメチル、

- 5 rac-ジメチルシリレン-ビス(4,7-ジメチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス(2,4,7-トリメチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

- 10 rac-ジメチルシリレン-ビス(2,4,6-トリメチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス(4-フェニル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-フェニル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

- 15 rac-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-(α -ナフチル)-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-(β -ナフチル)-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

- 20 rac-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-(1-アントラセニル)-1-インデニル)ジルコニウムジクロリドなど。

また本発明では、メタロセン化合物(b)として下記一般式(4)で示されるメタロセン化合物を用いることもできる。

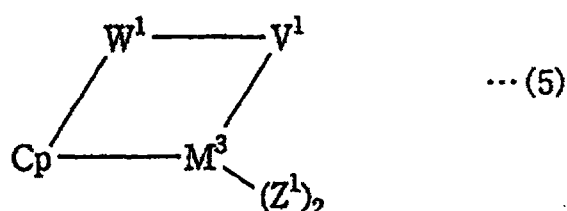


(式(4)中、 M^2 は周期表の4族またはランタニド系列の金属であり、

- 25 L^1 は、非局在化 π 結合基の誘導体であり、金属 M^2 活性サイトに拘束幾何形状を付与している。

Zは、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、または20以下の炭素を含有する炭化水素基、20以下のケイ素を含有するシリル基または20以下のゲルマニウムを含有するゲルミル基である。)

このような式(4)で示されるメタロセン化合物(b)の中では、下記一般式(5)で示されるメタロセン化合物が好ましい。



10

式(5)中、 M^3 はチタン、ジルコニウムまたはハフニウムであり、 Z^1 は上記式(4)のZと同じである。

Cpは M^3 に η^5 結合様式で π 結合したシクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基またはこれらの誘導体である。

15 W^1 は酸素、イオウ、ホウ素もしくは周期表の14族の元素、またはこれらの元素を含む基であり、

V^1 は窒素、リン、酸素またはイオウを含む配位子である。

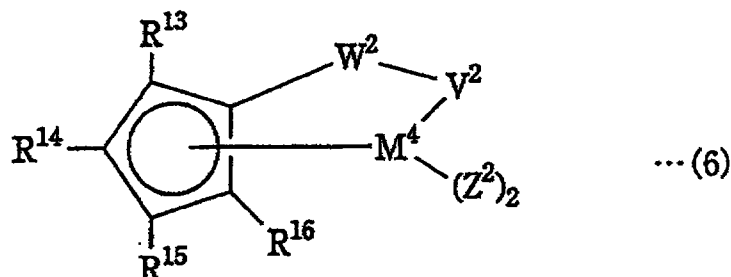
W^1 と V^1 とで縮合環を形成してもよい。またCpと W^1 とで縮合環を形成してもよい。

20 一般式(5)のCpで示される基の好ましいものとしては、シクロペンタジエニル基、インデニル基、フルオレニル基およびこれらの飽和誘導体などがあげられ、これらは金属原子(M^3)と環を形成する。シクロペンタジエニル基中のそれぞれの炭素原子はハロゲン、ヒドロカルビル基、置換ヒドロカルビル基(この基の1またはそれ以上の水素原子はハロゲン
25 ンで置換されている)、およびヒドロカルビル置換メタロイド基(この基のメタロイドは元素の周期表の14族から選ばれる)からなる群から選

ばれた同一または異なる基で置換されていてもよい。また、1種またはそれ以上の置換基は一緒になって結合環を形成していてもよい。シクロペンタジエニル基中の少なくとも1つの水素原子と置換しうる好ましいヒドロカルビルおよび置換ヒドロカルビル基は1~20個の炭素原子を含み、かつ直鎖または分岐状のアルキル基、環状炭化水素基、アルキル置換環状炭化水素基、芳香族基およびアルキル置換芳香族基を包含する。好ましい有機メタロイド基は14族元素のモノー、ジーおよびトリー置換有機メタロイド基を包含し、ヒドロカルビル基のそれぞれは1~20個の炭素原子を含む。好ましい有機メタロイド基の具体的なものとしてはトリメチルシリル、トリエチルシリル、エチルジメチルシリル、メチルジエチルシリル、フェニルジメチルシリル、メチルジフェニルシリル、トリフェニルシリル、トリフェニルジャーミルおよびトリメチルジャーミルなどがあげられる。

一般式(5)の Z^1 の具体的なものとしては、ヒドライド、ハロ、アルキル、シリル、ジャーミル、アリール、アミド、アリールオキシ、アルコキシ、ホスファイド、サルファイド、アシル、疑似ハライドたとえばシアニドもしくはアジド等、アセチルアセトネート、またはそれらの混合物などがあげられ、同一でも異なってもよい。

一般式(5)で示されるメタロセン化合物(b)の中でも、下記一般式(6)で表されるメタロセン化合物が好ましい。



式(6)中、 M^4 は前記式(5)の M^3 と同じであり、 V^2 は $-O-$ 、 $-S-$ 、 $NR^{17}-$ もしくは $-PR^{17}-$ であるか、または OR^{17} 、 SR^{17} 、 $N(R^{17})_2$ および $P(R^{17})_2$ からなる群から選ばれた中性の2個電子供与体リガンドである。ここで R^{17} は水素原子、または20個までの水素以外の原子をもつアルキル、アリール、シリル、ハロゲン化アルキルもしくはハロゲン化アリール基であるか、あるいは他の R^{17} または後述の R^{18} とで縮合環を形成していてもよい。

式(6)中、 W^2 は $Si(R^{18})_2$ 、 $C(R^{18})_2$ 、 $Si(R^{18})_2Si(R^{18})_2$ 、 $C(R^{18})_2C(R^{18})_2$ 、 $CR^{18}=CR^{18}$ 、 $C(R^{18})_2Si(R^{18})_2$ 、 $Ge(R^{18})_2$ 、 BR^{18} または $B(R^{18})_2$ である。ここで R^{18} は前記 R^{17} と同じである。

式(6)中、 $R^{13} \sim R^{16}$ はそれぞれ独立に水素原子、または20個までの水素以外の原子をもつアルキル、アリール、シリル、ジャーミル、シアノ、ハロおよびそれらの組合せ(例えばアルカリール、アラルキル、シリル置換アルキル、シリル置換アリール、シアノアルキル、シアノアリール、ハロアルキルまたはハロシリルなど)であるか、あるいは $R^{13} \sim R^{16}$ の隣接対はシクロペンタジエニル部分に縮合したヒドロカルビル環を形成していてもよい。

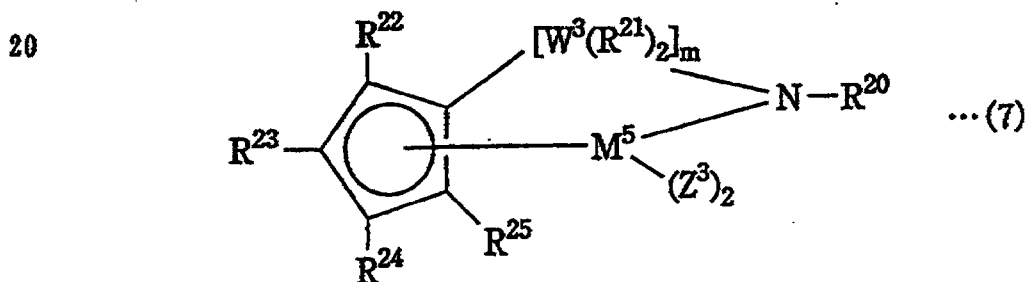
式(6)中、 Z^2 はそれぞれの場合にヒドライドであるか、または20個までの水素以外の原子をもつハロ、アルキル、アリールシリル、ジャーミル、アリールオキシ、アルコキシ、アミド、シリルオキシおよびそれ

らの組合せ（例えばアルカリアル、アラルキル、シリル、置換アルキル、シリル置換アリール、アリールオキシアルキル、アリールオキシアリール、アルコキシアルキル、アルコキシアリール、アミドアルキル、アミドアリール、シロキシアルキル、シロキシアリール、アミドシロキシアルキル、ハロアルキルまたはハロアリールなど）、および20個までの水素以外の原子をもつ中性ルイス塩基からなる群から選ばれた基である。

一般式（6）で表されるメタロセン化合物（b）において、 V^2 が中性2個電子供与体リガンドであるとき、 M^4 と V^2 との間の結合はより正確には配位共有結合と呼ばれる結合である。また、錯体はダイマーまたは高級オリゴマーとして存在しうる。

一般式（6）で表されるメタロセン化合物（b）においては、 $R^{13} \sim R^{16}$ 、 Z^2 、 R^{17} または R^{18} の少なくとも1つは電子供与性部分であることが好ましく、特に V^2 が $-NR^{19}-$ または $-PR^{19}-$ （ただし、 R^{19} は炭素数1～10のアルキルまたは炭素数6～10のアリールである）に相当するアミドまたはホスフィド基であることが好ましい。

一般式（6）で表されるメタロセン化合物（b）の中でも、下記一般式（7）で表されるアミドシランまたはアミドアルカンジイル化合物が好ましい。



25 式（7）中、 M^5 はシクロペンタジエニル基に η^5 結合様式で結合しているチタン、ジルコニウムまたはハフニウムである。 $R^{20} \sim R^{25}$ はそれぞれ

れ独立に水素原子、または10個までの炭素をもつシリル、アルキル、アリーールおよびそれらの組合せからなる群から選ばれた基であるか、あるいは $R^{22} \sim R^{25}$ の隣接対はシクロペンタジエニル部分に縮合するヒドロカルビル環を形成していてもよい。

- 5 式(7)中、 W^3 はケイ素または炭素であり、 Z^3 はそれぞれの場合にヒドライド、ハロ、10個までの炭素のアルキル、アリーール、アリーールオキシまたはアルコキシである。

- 一般式(7)で表されるメタロセン化合物(b)においては、 R^{20} がメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル(異性体を含む)
10、ノルボルニル、ベンジルまたはフェニルなどであり、 $R^{22} \sim R^{25}$ がそれぞれ独立に水素原子、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル(異性体を含む)、ノルボルニルまたはベンジルなどであり、そして Z^3 がクロロ、ブロモ、ヨード、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル(異性体を含む)、ノルボルニル、ベンジルま
15 たはフェニルなどであるメタロセン化合物が好ましい。また $R^{22} \sim R^{25}$ が縮合環を形成して、シクロペンタジエニル部分がインデニル、テトラヒドロインデニル、フルオレニルまたはオクタヒドロフルオレニル環などであるメタロセン化合物も好ましい。

- 一般式(7)で表されるメタロセン化合物(b)の具体的なものとしては、(t-ブチルアミド)ジメチル(テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)シランチタンジクロリド、(t-ブチルアミド)(テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)-1,2-エタンジイルジルコニウムジクロリド、(t-ブチルアミド)(テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)-1,2-エタンジイルチタンジクロリド、(メチルアミド)(テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)-1,2-エタンジイルジルコニウムジクロリド、(メチルアミド)(テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)-1,2-エタンジイル
20
25

チタンジクロリド、(エチルアミド)(テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)-メチレンチタンジクロリド、(i-ブチルアミド)ジメチル(テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)シランジルコニウムジベンジル、
 5 シランチタンジクロリドおよび(フェニルホスフィド)ジメチル(テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)シランジルコニウムジベンジルなどがあげられる。

また本発明では、メタロセン化合物(b)として下記のメタロセン化合物を用いることもできる。

- 10 エチレン{2-メチル-4(9-フェナントリル)-1-インデニル}(9-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、
 エチレン{2-メチル-4(9-フェナントリル)-1-インデニル}(2,7-ジメチル-9-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、
 エチレン{2-メチル-4(9-フェナントリル)-1-インデニル}(2,7-ジ-t-
 15 ブチル-9-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、
 エチレン(2-メチル-4,5-ベンゾ-1-インデニル)(9-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、
 エチレン(2-メチル-4,5-ベンゾ-1-インデニル)(2,7-ジメチル-9-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、
 20 エチレン(2-メチル-4,5-ベンゾ-1-インデニル)(2,7-ジ-t-ブチル-9-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、
 エチレン(2-メチル- α -アセナフト-1-インデニル)(9-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、
 エチレン(2-メチル- α -アセナフト-1-インデニル)(2,7-ジメチル-9-
 25 フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、
 エチレン(2-メチル- α -アセナフト-1-インデニル)(2,7-ジ-t-ブチル

-9-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、および

ジメチルシリレン{2-メチル-4(9-フェナントリル)-1-インデニル}(9-フルオレニル)ジルコニウムジクロリドなど。

その他にも、上記ジルコニウム化合物において、ジルコニウムをチタ
5 ンまたはハフニウムに置き換えたメタロセン化合物を例示することもで
きる。

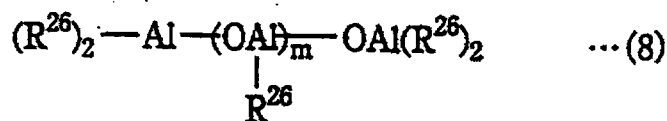
メタロセン化合物(b)の製造方法については、例えば特開平3-1630
88号(対応ヨーロッパ公報416815A2/1991)に記載されている。

芳香族ビニル化合物が共重合されたエチレン系共重合体(A)または
10 エチレン系重合体(B)を製造する場合は、メタロセン化合物(b)と
しては、前記一般式(4)で示されるメタロセン化合物が特に重合活性
ならびに成形品の透明性、剛性、耐熱性および耐衝撃性の面から好まし
い。これまで説明したメタロセン化合物(b)は単独で用いてもよいし、
2種以上を組合せて用いてもよい。本発明で使用するメタロセン化合物
15 (b)は、炭化水素またはハロゲン化炭化水素に希釈して用いてもよい。

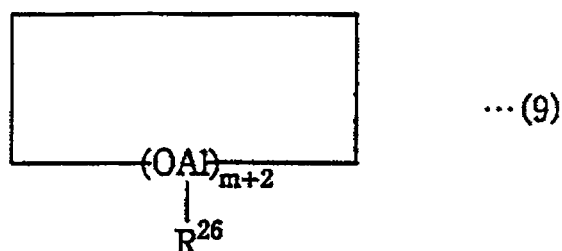
次に、メタロセン触媒(a)を形成する際に用いられる有機アルミニ
ウムオキシ化合物(c)およびイオン化イオン性化合物(d)について
説明する。

本発明で用いられる有機アルミニウムオキシ化合物(c)は、従来公
20 知のアルミノオキサン(c)であってもよく、また特開平2-78687号公報
(対応米国特許No.4990640)に例示されているようなベンゼン不溶性の
有機アルミニウムオキシ化合物(c)であってもよい。

このような従来公知のアルミノオキサン(c)は、具体的には下記一
般式(8)または(9)で表される。



5



10

〔式(8)または(9)中、 R^{26} はメチル基、エチル基、プロピル基またはブチル基などの炭化水素基である。好ましくはメチル基またはエチル基、特に好ましくはメチル基である。 m は2以上、好ましくは5~40の整数である。〕

15

ここで、このアルミノオキサン(c)は式 $(OAl(R^{27}))$ で表わされるアルキルオキシアルミニウム単位および式 $(OAl(R^{28}))$ で表わされるアルキルオキシアルミニウム単位(ここで、 R^{27} および R^{28} は R^{26} と同様の炭化水素基を例示することができ、 R^{27} および R^{28} は相異なる基を表わす)からなる混合アルキルオキシアルミニウム単位から形成されていてもよい。

アルミノオキサン(c)は、例えば下記のような方法によって製造され、通常炭化水素溶媒の溶液として回収される。

20

(1) 吸着水を含有する化合物あるいは結晶水を含有する塩類、例えば塩化マグネシウム水和物、硫酸銅水和物、硫酸アルミニウム水和物、硫酸ニッケル水和物または塩化第1セリウム水和物などを懸濁した芳香族炭化水素溶媒に、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物を添加して反応させて芳香族炭化水素溶媒の溶液として回収する方法。

25

(2) ベンゼン、トルエン、エチルエーテルまたはテトラヒドロフラ

ンなどの媒体中でトリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に直接水（水、氷または水蒸気）を作用させて芳香族炭化水素溶媒の溶液として回収する方法。

5 (3) デカン、ベンゼンまたはトルエンなどの炭化水素媒体中でトリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に、ジメチルスズオキシドまたはジブチルスズオキシドなどの有機スズ酸化物を反応させ回収する方法。

アルミノオキサン（c）の調製の際に用いられる溶媒としては、例えばベンゼン、トルエン、キシレン、クメンおよびシメンなどの芳香族炭化水素；ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、ヘキサデカンおよびオクタデカンなどの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロオクタンおよびメチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素；エチルエーテルおよびテトラヒドロフランなどのエーテル類；ガソリン、灯油および軽油などの石油留分；上記芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素または脂環族炭化水素のハロゲン化物、例えば塩素化物または臭素化物などの炭化水素溶媒があげられる。これらの溶媒
10 15 20 25

イオン化イオン性化合物（d）としては、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を例示することができる。これらのイオン化イオン性化合物（d）は、特表平1-501950号公報（対応米国特許No. 5198401、5278119、5384299、5391629、5407884、5408017、5470927、5483014、5599761、5621126）、特表平1-502036号公報（対応米国特許No. 5153157、5198401、5241025、5384299、5391629、5408017、5470927、5599761、5621126）、特開平3-179005号公報（対応米国特許No. 5561092）、特開平3-179006号公報（対応米国特許No. 5225500）、特開平3-207703号公報（対応米国特許No. 5387568）、特開平3-207704号

公報（対応米国特許No. 5519100、5614457）、およびUSP-5321106号公報などに記載されている。

イオン化イオン性化合物（d）として用いるルイス酸としては、 BR_3

（ここで、Rは同一または相異なり、フッ素、メチル基もしくはトリフル
5 ルオロメチル基などの置換基を有していてもよいフェニル基、またはフ
ッ素である。）で示される化合物があげられ、例えば

トリフルオロボロン、トリフェニルボロン、トリス（4-フルオロフェ
ニル）ボロン、トリス（3,5-ジフルオロフェニル）ボロン、トリス（4-フ
ルオロメチルフェニル）ボロンおよびトリス（ペンタフルオロフェニル）
10 ボロンなどがあげられる。

イオン化イオン性化合物（d）として用いるイオン性化合物は、カチ
オン性化合物とアニオン性化合物とからなる塩である。アニオンは前記
メタロセン化合物（b）と反応することによりメタロセン化合物（b）
をカチオン化し、イオン対を形成することにより遷移金属カチオン種を
15 安定化させる働きがある。そのようなアニオンとしては、有機ホウ素化
合物アニオン、有機ヒ素化合物アニオンおよび有機アルミニウム化合物
アニオンなどがあり、比較的嵩高で遷移金属カチオン種を安定化させる
ものが好ましい。カチオンとしては、金属カチオン、有機金属カチオン、
カルボニウムカチオン、オキシニウムカチオン、スルホニウムカチオン、
20 ホスホニウムカチオン、アンモニウムカチオンなどがあげられる。さら
に詳しくはトリフェニルカルベニウムカチオン、トリブチルアンモニウ
ムカチオン、N,N-ジメチルアンモニウムカチオンおよびフェロセニウム
カチオンなどである。

これらのうち、アニオンとしてホウ素化合物を含有するイオン性化合
25 物が好ましい。イオン性化合物として具体的には、トリアルキル置換ア
ンモニウム塩、N,N-ジアルキルアニリニウム塩、ジアルキルアンモニウ

ム塩およびトリアリールホスフォニウム塩などがあげられる。

上記トリアルキル置換アンモニウム塩としては、例えばトリエチルアンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素、トリプロピルアンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素およびトリメチルアンモニウムテトラ(p-トリル)ホウ素などがあげられる。

前記N,N-ジアルキルアニリニウム塩としては、例えばN,N-ジメチルアニリニウムテトラ(フェニル)ホウ素などがあげられる。

前記ジアルキルアンモニウム塩としては、例えばジ(n-プロピル)アンモニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ホウ素およびジシクロヘキシルアンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素などがあげられる。

前記トリアリールホスフォニウム塩としては、例えばトリフェニルホスフォニウムテトラ(フェニル)ホウ素、トリ(メチルフェニル)ホスフォニウムテトラ(フェニル)ホウ素およびトリ(ジメチルフェニル)ホスフォニウムテトラ(フェニル)ホウ素などがあげられる。

さらに前記イオン性化合物としては、トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートおよびフェロセニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ボレートなどをあげることもできる。

イオン化イオン性化合物(d)として用いる前記ボラン化合物としては、下記のような化合物をあげることもできる。

デカボラン(14) ;

ビス[トリ(n-ブチル)アンモニウム]ノナボレートおよびビス[トリ(n-ブチル)アンモニウム]デカボレート等のアニオンの塩 ;

トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ドデカハイドライドドデカボレート)コバルト酸塩(III)およびビス[トリ(n-ブチル)アンモニウム]ビス

(ドデカハイドライドドデカボレート)ニッケル酸塩 (III) 等の金属ボランアニオンの塩などがあげられる。

イオン化イオン性化合物 (d) として用いる前記カルボラン化合物としては、

- 5 4-カルバノナボラン (14) および1,3-ジカルバノナボラン (13) 等のアニオンの塩；

トリ (n-ブチル)アンモニウムビス(ノナハイドライド-1,3-ジカルバノナボレート)コバルト酸塩 (III) およびトリ (n-ブチル)アンモニウムビス(ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート)鉄酸塩 (III)

10 等の金属カルボランアニオンの塩などがあげられる。

上記のようなイオン化イオン性化合物 (d) は、2種以上組合せて用いてもよい。

- 本発明で用いるメタロセン触媒 (a) は、必要に応じて、前記各成分 (b)、(c)、(d) に加えてさらに下記有機アルミニウム化合物
- 15 (e) を含んでもよい。本発明において必要に応じて用いられる有機アルミニウム化合物 (e) としては、例えば下記一般式 (10) で示される有機アルミニウム化合物をあげることができる。



- 式 (10) 中、 R^{29} は炭素数1~15、好ましくは1~4の炭化水素基であり、
- 20 X はハロゲン原子または水素原子であり、n は1~3である。

R^{29} の炭素数1~15の炭化水素基としては、例えばアルキル基、シクロアルキル基またはアリール基があげられ、具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基およびイソブチル基などがあげられる。

- 25 このような有機アルミニウム化合物 (e) としては、具体的には以下のような化合物があげられる。

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*n*-ブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムおよびトリ*sec*-ブチルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム；
一般式 $(i-C_4H_9)_xAl_z(C_6H_{10})_y$ 、

5 (式中、 x 、 y および z は正の数であり、 $z \geq 2x$ である。)

で表わされるイソプレニルアルミニウム等のアルケニルアルミニウム；

ジメチルアルミニウムクロリドおよびジイソブチルアルミニウムクロリド等のジアルキルアルミニウムハライド；

10 ジイソブチルアルミニウムハイドライド等のジ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メトキシド等のジアルキルアルミニウムアルコキシド；

ジエチルアルミニウムフェノキシド等のジアルキルアルミニウムアリーロキシドなどがあげられる。

15 また有機アルミニウム化合物 (e) として、下記の式 (11) で表わされる化合物を用いることもできる。



(式 (11) 中、 R^{31} は前記 R^{29} と同様であり、

20 R^{30} は $-OR^{32}$ 基、 $-OSi(R^{33})_3$ 基、 $-OAl(R^{34})_2$ 基、 $-N(R^{35})_2$ 基、 $-Si(R^{36})_3$ 基または $-N(R^{37})Al(R^{38})_2$ 基であり、 n は1~2である。ここで R^{32} 、 R^{33} 、 R^{34} および R^{38} はメチル基、エチル基、イソプロピル基、イソブチル基、シクロヘキシル基またはフェニル基などであり、 R^{36} は水素原子、メチル基、エチル基、イソプロピル基、フェニル基またはトリメチルシリル基などであり、 R^{36} および R^{37} はメチル基またはエチル基などである。)

25 このような有機アルミニウム化合物 (e) としては、具体的には以下のような化合物があげられる。

- (C₂H₅)₂Al(OSi(CH₃)₃)、
(iso-C₄H₉)₂Al(OSi(CH₃)₃)、
(C₂H₅)₂Al(OAl(C₂H₅)₂)、
(CH₃)₂Al(N(C₂H₅)₂)、
5 (C₂H₅)₂Al(NH(CH₃))、
(iso-C₄H₉)₂Al[N(Si(CH₃)₃)₂] など。

本発明で使用するメタロセン触媒 (a) は、前記 (b) 成分、 (c) 成分、 (d) 成分および (e) 成分のうち少なくとも1つの成分が微粒子状担体に担持されてなる固体状触媒であってもよい。またメタロセン
10 触媒 (a) は、微粒子状担体、 (b) 成分、 (c) 成分 (または (d) 成分) および予備重合により生成する重合体または共重合体と、必要に応じて (e) 成分とからなる予備重合触媒であってもよい。

固体状触媒および予備重合触媒に用いられる微粒子状担体は、無機あるいは有機の化合物であって、粒径が10~300 μm、好ましくは20~200
15 μmの顆粒状ないしは微粒子状の固体である。

このうち無機担体としては多孔質酸化物が好ましく、具体的にはSiO₂、Al₂O₃、MgO、ZrO₂、TiO₂、B₂O₃、CaO、ZnO、BaOおよびThO₂など、またはこれらの混合物、例えばSiO₂-MgO、SiO₂-Al₂O₃、SiO₂-TiO₂、SiO₂-V₂O₅、SiO₂-Cr₂O₃およびSiO₂-TiO₂-MgOなどを例示することができる。こ
20 れらの中ではSiO₂およびAl₂O₃からなる群から選ばれた少なくとも1種の成分を主成分とするものが好ましい。

なお、上記無機酸化物は少量のNa₂CO₃、K₂CO₃、CaCO₃、MgCO₃、Na₂SO₄、Al₂(SO₄)₃、BaSO₄、KNO₃、Mg(NO₃)₂、Al(NO₃)₃、Na₂O、K₂OまたはLi₂Oなどの炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩または酸化物成分を含有していても差
25 しつかえない。

このような微粒子状担体はその種類および製法により性状は異なるが、

比表面積が $50\sim 1000\text{m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $100\sim 700\text{m}^2/\text{g}$ であり、細孔容積が $0.3\sim 2.5\text{cm}^3/\text{g}$ であることが望ましい。微粒子状担体は、必要に応じて $100\sim 1000^\circ\text{C}$ 、好ましくは $150\sim 700^\circ\text{C}$ の温度で焼成して用いられる。

さらに微粒子状担体としては、粒径が $10\sim 300\mu\text{m}$ である有機化合物の顆粒状ないしは微粒子状固体をあげることができる。このような有機化合物としては、エチレン、プロピレン、1-ブテンおよび4-メチル-1-ペンテン等の炭素数2~14の α -オレフィンを主成分として生成される重合体もしくは共重合体；ビニルシクロヘキサンまたはスチレンを主成分として生成される重合体もしくは共重合体などを例示することができる。

10 本発明で用いるエチレン系共重合体(A)またはエチレン系重合体(B)をメタロセン触媒(a)を用いて製造するには、メタロセン触媒(a)の存在下にエチレンと芳香族ビニル化合物および/または α -オレフィンとを、通常液相で溶液重合あるいはスラリー重合で共重合させる。

15 このような炭化水素溶媒としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカンおよび灯油等の脂肪族炭化水素およびそのハロゲン誘導体；シクロヘキサン、メチルシクロペンタンおよびメチルシクロヘキサン等の脂環族炭化水素およびそのハロゲン誘導体；ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンおよびクロロベンゼン等の芳香族炭化水素およびそのハロゲン誘導体などが用いられる。これら溶媒は組合せて用いてもよい。

20 またエチレン系共重合体(A)またはエチレン系重合体(B)は、メタロセン触媒(a)の存在下にエチレンと芳香族ビニル化合物および/または α -オレフィンとを気相重合で共重合させて製造することもできる。この場合、メタロセン触媒(a)は微粒子状担体に担持されているものが特に好ましく用いられる。

エチレンと芳香族ビニル化合物および／または α -オレフィンとは、バッチ法あるいは連続法のいずれの方法で共重合されてもよい。共重合を連続法で実施するに際しては、メタロセン触媒 (a) は以下のような濃度で用いられる。

- 5 すなわち重合系内のメタロセン化合物 (b) の濃度は、通常0.00005～0.1ミリモル/liter (重合容積)、好ましくは0.0001～0.05ミリモル/literである。

- また有機アルミニウムオキシ化合物 (c) は、重合系内のメタロセン化合物 (b) に対するアルミニウム原子の比 (Al/遷移金属) で0.1～1
10 0000、好ましくは1～5000の量で供給される。

イオン化イオン性化合物 (d) は、重合系内のメタロセン化合物 (b) に対するイオン化イオン性化合物 (d) のモル比 (イオン化イオン性化合物 (d) /メタロセン化合物 (b)) で0.1～20、好ましくは1～10の量で供給される。

- 15 また有機アルミニウム化合物 (e) が用いられる場合には、通常約0～5ミリモル/liter (重合容積)、好ましくは約0～2ミリモル/literとなるような量で用いられる。

- エチレン系共重合体 (A) またはエチレン系重合体 (B) を製造する際の共重合反応は、通常温度が $-30 \sim +250^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $0 \sim 200^{\circ}\text{C}$ 、圧
20 力が0を超えて $\sim 7.8\text{MPa}$ ($80\text{kg}/\text{cm}^2$ 、ゲージ圧)、好ましくは0を超えて $\sim 4.9\text{MPa}$ ($50\text{kg}/\text{cm}^2$ 、ゲージ圧) の条件下に行われる。

- また反応時間 (共重合が連続法で実施される場合には平均滞留時間) は、触媒濃度および重合温度などの条件によっても異なるが、通常5分
間～3時間、好ましくは10分間～1.5時間である。共重合に際しては、
25 水素などの分子量調節剤を用いることもできる。

上記のようにしてモノマーを共重合させると、エチレン系共重合体

(A) またはエチレン系重合体 (B) は通常これを含む重合液として得られる。この重合液は常法により処理され、エチレン系共重合体 (A) またはエチレン系重合体 (B) が得られる。

エチレン系共重合体 (A) またはエチレン系重合体 (B) の結晶化度は、例えばエチレンと共重合する α -オレフィンの仕込量を多くするなどして、 α -オレフィンの共重合割合を増加させることにより、下げることができる。またエチレン系共重合体 (A) またはエチレン系重合体 (B) の極限粘度は、例えば重合温度、分子量調節剤の使用量などを調節することにより、制御することができる。

本発明の組成物にはエチレン系共重合体 (A) およびエチレン系重合体 (B) に加えて、防曇剤 (C) を配合することができる。防曇剤 (C) は、フィルム、シート、パイプまたはチューブ等の成形品の表面に空気中の水分が凝縮して曇らせるのを防止するために配合する薬剤であり、成形品の表面を親水性にして、生じた水滴を拡がらせる作用を有するものであれば特に制限はなく、一般に防曇剤として用いられているものがそのまま使用できる。

このような防曇剤 (C) としては界面活性剤が用いられる。界面活性剤は、非イオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤またはカチオン系界面活性剤のいずれのものでも使用することができるが、非イオン系界面活性剤が好ましい。界面活性剤は1種単独で使用することもできるし、2種以上を組合せて使用することもできる。

防曇剤 (C) として用いる非イオン系界面活性剤は、HLB (Hydrophilic-Lipophile Balance) が5~10、特に6~9であるものが好ましいが、上記範囲外のものでも使用できる。非イオン系界面活性剤は2種以上を併用するのが好ましい。2種以上の非イオン系界面活性剤を併用する場合、その混合物としての HLB が上記範囲にあることが好ましい。2種以上の

混合物の場合、HLB が上記範囲外にある非イオン系界面活性剤を使用することもできる。

HLB値は、以下の式から算出できる。

1) 多価アルコール脂肪酸エステルの場合

5
$$HLB=20(1-S/A)$$

(ここで、S はエステルのけん化価、A は脂肪酸の中和価を示す。)

2) 多価アルコール (グリコール、グリセリン、ソルビット、マンニト等)、トール油、松油、蜜ロウなどの場合

$$HLB=(E+P)/5$$

10 (ここで、E は分子中のオキシエチレン含量 (重量%)、P は分子中の多価アルコール含量 (重量%) を示す。)

3) 親水基がオキシエチレン基のみの場合

$$HLB=E/5$$

(ここで、E は分子中のオキシエチレン含量 (重量%) を示す。)

15 4) 2種の混合物の場合

$$HLB=\{(W_a \times HLB(a)) + (W_b \times HLB(b))\} / (W_a + W_b)$$

(ここで、HLB (a) は界面活性剤 (a) のHLB、HLB (b) は界面活性剤 (b) のHLB、 W_a は界面活性剤 (a) の重量分率、 W_b は界面活性剤 (b) の重量分率を示す。)

20 防曇剤 (C) として用いる非イオン系界面活性剤は限定されないが、具体的なものとしては、次のものがあげられる。括弧内の数値は HLB である。

ソルビタンモノオレエート (4.3)、ソルビタンモノラウレート (8.6)、ソルビタンモノステアレート (4.7)、ソルビタンモノパルミテート (6.7) およびソルビタンセスキオレエート (3.7) 等のソルビタン脂肪酸エステル; グリセリンモノオレエート (4.2) およびグリセリンモノ

25

ステアレート (4.1) 等のグリセリン脂肪酸エステル；ジグリセリンモノオレエート (6.9)、ジグリセリンセスキラウレート (6.3)、ジグリセリンセスキオレエート (5.4)、テトラグリセリンモノオレエート (10.3)、テトラグリセリンモノステアレート (10.2)、ヘキサグリセリンモノラウレート (13.8)、ヘキサグリセリンモノオレエート (12.2)、デカグリセリンモノオレエート (14.5) およびデカグリセリンモノラウレート (15.7) 等のポリグリセリン脂肪酸エステル；ポリオキシエチレン ($n=4$) ラウリルエーテル (9.5) およびポリオキシエチレン ($n=5$) ラウリルエーテル (10.8) 等のポリオキシアルキレンエーテル；ラウリルジエタノールアミン (6.4) 等の脂肪酸アミン；オレイン酸アミド等の脂肪酸アミドなど。これらは1種単独で用いることもできるし、2種以上を組合せて用いることもできる。

本発明の組成物において、防曇剤 (C) の配合量は、エチレン系共重合体 (A) およびエチレン系重合体 (B) の合計100重量部に対して、0.5
15 ~10重量部、好ましくは0.5~8重量部、より好ましくは1~5重量部である。防曇剤 (C) の配合量が上記範囲にある場合、防曇効果が得られ、しかも防曇剤 (C) が成形品の表面からブリードせず、透明性に優れ、かつ防曇持続性、力学物性および耐熱性にも優れた成形品を得ることができる。

20 本発明の組成物に防曇剤 (C) を配合した場合に優れた防曇持続性が得られる理由は明らかではないが、芳香族ビニル化合物が共重合されたエチレン系共重合体 (A) および/または (B) と、防曇剤 (C) との相乗効果によるものであると推測される。

本発明の組成物には核剤 (D) を配合することができる。核剤 (D)
25 を配合すると、(A) および (B) 成分の結晶粒子の微細化が図れるとともに、結晶化速度が向上し、これにより透明性、剛性および耐熱剛性

などに優れた組成物が得られるほか、高速成形が可能になる。なお核剤 (D) を配合しても、成形時に核剤 (D) がブリードアウトして外觀が悪くなったり、あるいは効率的な成形ができなくなったりというトラブルの発生は少ない。

- 5 核剤 (D) としては公知のものが使用でき、例えばロジン系核剤、有機リン酸系核剤、ソルビトール系核剤、芳香族カルボン酸系核剤、高融点ポリマー系核剤および無機系核剤などがあげられる。これらの中ではロジン系核剤およびソルビトール系核剤が好ましく、特にソルビトール系核剤が好ましい。ロジン系核剤またはソルビトール系核剤を用いた場合、
10 剛性、透明性および耐衝撃性のバランスに特に優れた成形品が得られる。特にソルビトール系核剤を用いた場合、剛性、透明性および耐衝撃性のバランスに特に優れた成形品を少量の添加で得られる。核剤 (D) は1種単独で使用することもできるし、2種以上を組合せて使用することもできる。

- 15 核剤 (D) の配合量は、(A) および (B) 成分の合計100重量部に対して0.01~10重量部、好ましくは0.1~5重量部とするのが望ましい。

- 前記ロジン系核剤 (D) としては、ロジン類の金属塩を主成分とする核剤であって、ロジン類の金属塩を5~100重量%、好ましくは10~100重量%の割合で含有しているロジン系核剤を使用することができる。こ
20 こで、ロジン類の金属塩とはロジン類と金属化合物との反応生成物を意味する。

- 上記ロジン類としては、ガムロジン、トール油ロジンおよびウッドロジン等の天然ロジン；不均化ロジン、水素化ロジン、脱水素化ロジン、重合ロジンおよび α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸変性ロジン等の
25 各種変性ロジン；上記天然ロジンの精製物および上記変性ロジンの精製物などがあげられる。

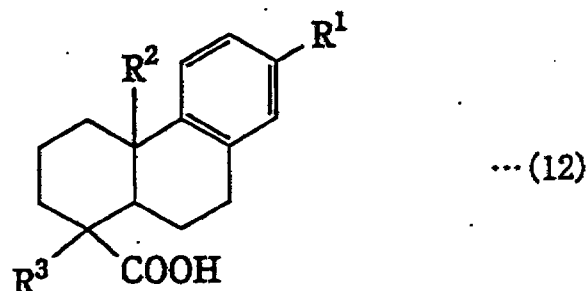
上記 α , β -エチレン性不飽和カルボン酸変性ロジンの調製に用いられる不飽和カルボン酸としては、例えばマレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、無水イタコン酸、シトラコン酸、アクリル酸およびメタクリル酸などをあげることができる。

- 5 なおロジン類には、ピマル酸、サンダラコピマル酸、パラストリン酸、イソピマル酸、アビエチン酸、デヒドロアビエチン酸、ネオアビエチン酸、ジヒドロピマル酸、ジヒドロアビエチン酸およびテトラヒドロアビエチン酸などの樹脂酸が、通常複数種含まれている。

- 10 ロジン類と反応して金属塩を形成する金属化合物としては、ナトリウム、カリウムまたはマグネシウムなどの金属元素を有し、かつ前記ロジン類と造塩する化合物があげられる。具体的には、上記金属の塩化物、硝酸塩、酢酸塩、硫酸塩、炭酸塩、酸化物および水酸化物などがあげられる。

- 15 ロジン類の金属塩としては、前記ロジン類のナトリウム塩、カリウム塩またはマグネシウム塩が好ましい。さらにロジン類が不均化ロジン、水素化ロジンまたは脱水素化ロジンであることが好ましく、特にデヒドロアビエチン酸、ジヒドロアビエチン酸、ジヒドロピマル酸またはこれらの誘導体であることが好ましい。

- 20 ロジン類のより具体的なものとして、下記一般式 (12) で表されるロジン系化合物をあげることができる。



(式(12)中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基またはアリール基を示す。)

アルキル基として具体的には、メチル、エチル、*n*-プロピル、*i*-プロピル、*n*-ブチル、*i*-ブチル、*tert*-ブチル、ペンチル、ヘプチルおよび
5 オクチルなどの炭素数1~8のアルキル基があげられる。これらの基はヒドロキシル基、カルボキシル基、アルコキシ基またはハロゲンなどの置換基を有していてもよい。

シクロアルキル基として具体的には、シクロペンチル、シクロヘキシルおよびシクロヘプチルなどの炭素数5~8のシクロアルキル基があげら
10 れる。これらの基はヒドロキシル基、カルボキシル基、アルコキシ基またはハロゲンなどの置換基を有していてもよい。

アリール基としては、フェニル基、トリル基およびナフチル基などの炭素数6~10のアリール基があげられる。これらの基はヒドロキシル基、カルボキシル基、アルコキシ基またはハロゲンなどの置換基を有してい
15 てもよい。

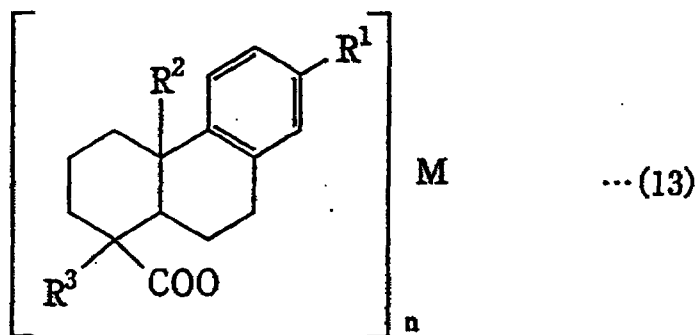
一般式(12)で表される化合物の中では、 R^1 、 R^2 および R^3 がそれぞれ同一または異なるアルキル基である化合物が好ましく、 R^1 が*i*-プロピル基であり、 R^2 および R^3 がメチル基である化合物がより好ましい。このような化合物の金属塩は、特に結晶化速度の向上効果が優れている。

20 一般式(12)で表される化合物として具体的には、例えばデヒドロアピエチン酸などがあげられる。

一般式(12)で表される化合物、例えばデヒドロアピエチン酸は、前記天然ロジンを不均化または脱水素化し、次いで精製することにより得られる。

25 前記一般式(12)で表される化合物の金属塩は、下記一般式(13)で表される。

5



10

(式 (13) 中、 M は 1~3 価の金属イオン、 R^1 、 R^2 および R^3 は前記一般式 (12) と同様である。 n は 1~3 の整数であって、 M の価数と同一の整数である。)

15

一般式 (13) において、 M は 1~3 価の金属イオンであり、具体的にはリチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウムおよびセシウム等の 1 価の金属イオン；ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムおよび亜鉛等の 2 価の金属イオン；アルミニウム等の 3 価の金属イオンなどがあげられる。これらの中では 1 価または 2 価の金属イオンが好ましく、ナトリウムイオン、カリウムイオンまたはマグネシウムイオンがより好ましい。

20

一般式 (13) で表される化合物の中では、 R^1 、 R^2 および R^3 がそれぞれ同一もしくは異なるアルキル基である化合物、または M が 1 価もしくは 2 価の金属イオンである化合物が好ましく、 R^1 が i -プロピル基であり、 R^2 および R^3 がメチル基である化合物、または M がナトリウムイオン、カリウムイオンもしくはマグネシウムイオンである化合物がより好ましく、 R^1 が i -プロピル基であり、 R^2 および R^3 がメチル基であり、かつ M がカリウムイオンもしくはマグネシウムイオンである化合物が特に好ましい。

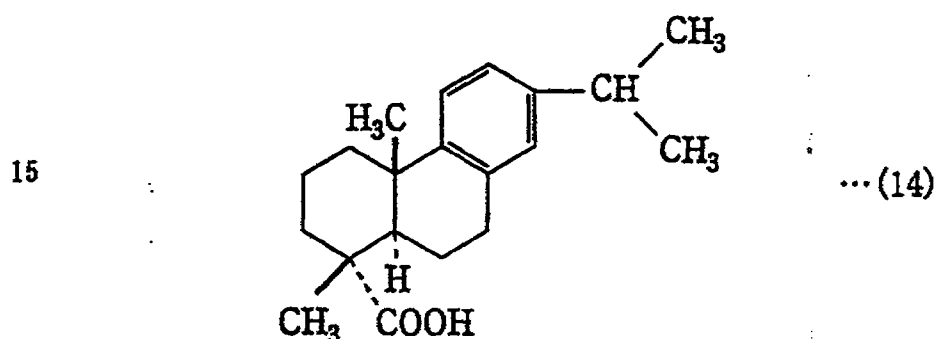
25

このような化合物は、特に結晶化速度の向上効果が優れている。

一般式 (13) で表される化合物として具体的には、例えばデヒドロア

ビエチン酸リチウム、デヒドロアビエチン酸ナトリウム、デヒドロアビ
 エチン酸カリウム、デヒドロアビエチン酸ベリリウム、デヒドロアビエ
 チン酸マグネシウム、デヒドロアビエチン酸カルシウム、デヒドロアビ
 エチン酸亜鉛およびデヒドロアビエチン酸アルミニウム等のデヒドロア
 5 ビエチン酸金属塩などがあげられる。

一般式 (13) で表される化合物は、前記一般式 (12) で表される化合
 物と前記金属化合物とを従来公知の方法により反応させることにより製
 造することができる。例えば、前記一般式 (13) で表される化合物がデ
 ヒドロアビエチン酸金属塩である場合、この金属塩は下記一般式 (14)
 10 で表されるデヒドロアビエチン酸と前記金属化合物とを従来公知の方法
 により反応させることにより製造することができる。

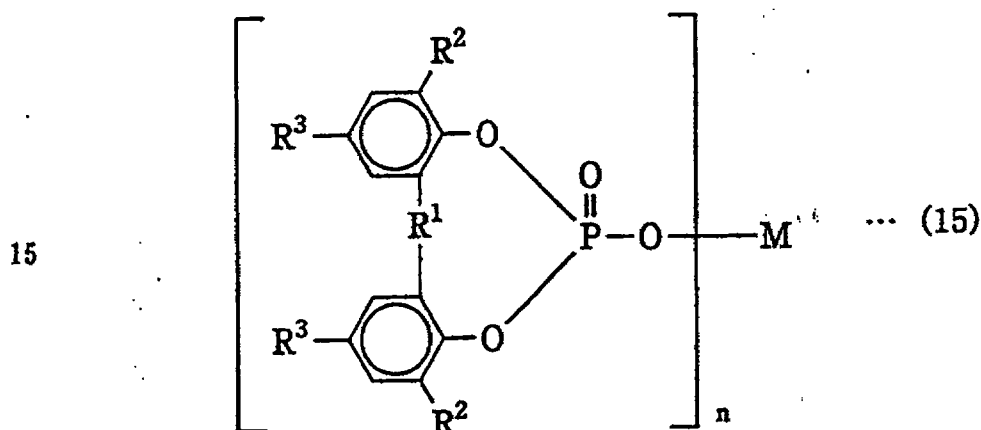


ロジン系核剤 (D) は、1種単独で使用することもできるし、2種以
 20 上を組合せて使用することもできる。例えば、一般式 (13) で表される
 化合物の場合、 $R^1 \sim R^3$ が同一であり、M が異なる2種以上の化合物を組
 合せて使用することもできるし、 $R^1 \sim R^3$ の少なくとも1個が異なり、M
 が同一である2種以上の化合物を組合せて使用することもできる。

ロジン系核剤 (D) は、すべての化合物がロジン類の金属塩である必
 25 要はなく、部分金属塩を使用することもできる。すなわち、ロジン類の
 金属塩が 5~100重量%、好ましくは10~100重量%の割合で含有される

ものを使用することができる。例えば、一般式 (12) および (13) で表される化合物の合計量に対して、一般式 (13) で表される化合物 (金属塩) が 5~100 重量%、好ましくは 10~100 重量% の割合で含有されているものを使用することができる。この場合、一般式 (12) で表される化合物のカルボキシル基 1 当量あたり、金属 (M) が 0.05~1 当量となる範囲で含有されているものが好ましい。ロジン系核剤 (D) は (A) および (B) 成分の合計 100 重量部に対して 0.3~5 重量部添加するのが特に好ましく、0.3~3 重量部添加するのが最も好ましい。

前記有機リン酸系核剤 (D) としては、下記一般式 (15) で表される化合物を例示することができる。



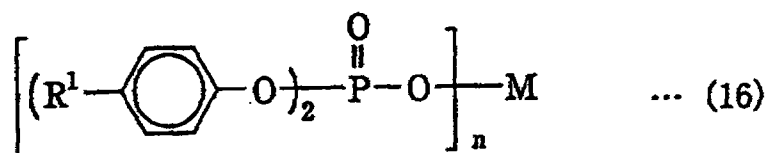
(式 (15) 中、 R^1 は酸素、イオウまたは炭素数 1~10 の炭化水素基であり、 R^2 および R^3 は水素または炭素数 1~10 の炭化水素基である。 R^2 および R^3 は同種であっても異種であってもよく、 R^2 同士、 R^3 同士または R^2 と R^3 が結合して環状となってもよい。 M は 1~3 価の金属原子であり、 n は 1~3 の整数である。)

一般式 (15) で表される有機リン酸系核剤 (D) の具体的なものとしては、ナトリウム-2,2'-メチレン-ビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート、ナトリウム-2,2'-エチリデン-ビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェ

- ニル)フォスフェート、リチウム-2,2'-メチレン-ビス(4,6-ジ-*t*-ブチル
 フェニル)フォスフェート、リチウム-2,2'-エチリデン-ビス(4,6-ジ-*t*-
 ブチルフェニル)フォスフェート、ナトリウム-2,2'-エチリデン-ビス(4
 -*i*-プロピル-6-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート、リチウム-2,2'-メ
 5 チレン-ビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート、リチウム
 -2,2'-メチレン-ビス(4-エチル-6-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート、
 カルシウム-ビス[2,2'-チオビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェニル)フォス
 フェート]、カルシウム-ビス[2,2'-チオビス(4-エチル-6-*t*-ブチルフェ
 ニル)フォスフェート]、カルシウム-ビス[2,2'-チオビス-(4,6-ジ-*t*-ブ
 10 チルフェニル)フォスフェート]、マグネシウム-ビス[2,2'-チオビス(4,
 6-ジ-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート]、マグネシウム-ビス[2,2'-チ
 オビス-(4-*t*-オクチルフェニル)フォスフェート]、ナトリウム-2,2'-ブ
 チリデン-ビス(4,6-ジメチルフェニル)フォスフェート、ナトリウム-2,
 2'-ブチリデン-ビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート、ナト
 15 リウム-2,2'-*t*-オクチルメチレン-ビス(4,6-ジメチルフェニル)フォス
 フェート、ナトリウム-2,2'-*t*-オクチルメチレン-ビス(4,6-ジ-*t*-ブチ
 ルフェニル)フォスフェート、カルシウム-ビス(2,2'-メチレン-ビス(4,
 6-ジ-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート)、マグネシウム-ビス[2,2'-メ
 チレン-ビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート]、バリウム-ビ
 20 ス[2,2'-メチレン-ビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート]、
 ナトリウム-2,2'-メチレン-ビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェニル)フォス
 フェート、ナトリウム-2,2'-メチレン-ビス(4-エチル-6-*t*-ブチルフェ
 ニル)フォスフェート、ナトリウム(4,4'-ジメチル-6,6'-ジ-*t*-ブチル-
 2,2'-ビフェニル)フォスフェート、カルシウム-ビス[(4,4'-ジメチル-6,
 25 6'-ジ-*t*-ブチル-2,2'-ビフェニル)フォスフェート]、ナトリウム-2,2'
 -エチリデン-ビス(4-*m*-ブチル-6-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート、

ナトリウム-2,2'-メチレン-ビス(4,6-ジメチルフェニル)フォスフェート、ナトリウム-2,2'-メチレン-ビス(4,6-ジエチルフェニル)フォスフェート、カリウム-2,2'-エチリデン-ビス(4,6-ジ-*i*-ブチルフェニル)フォスフェート、カルシウム-ビス[2,2'-エチリデン-ビス(4,6-ジ-*i*-ブチルフェニル)フォスフェート]、マグネシウム-ビス[2,2'-エチリデン-ビス(4,6-ジ-*i*-ブチルフェニル)フォスフェート]、バリウム-ビス[2,2'-エチリデン-ビス(4,6-ジ-*i*-ブチルフェニル)フォスフェート]、アルミニウム-トリス[2,2'-メチレン-ビス(4,6-ジ-*i*-ブチルフェニル)フォスフェート]、アルミニウム-トリス[2,2'-エチリデン-ビス(4,6-ジ-*i*-ブチルフェニル)フォスフェート]およびこれらの2種以上の混合物等を例示することができる。これらの中ではナトリウム-2,2'-メチレン-ビス(4,6-ジ-*i*-ブチルフェニル)フォスフェートが好ましい。

また好ましい有機リン酸系核剤(D)としては、下記一般式(16)で表される化合物を例示することができる。

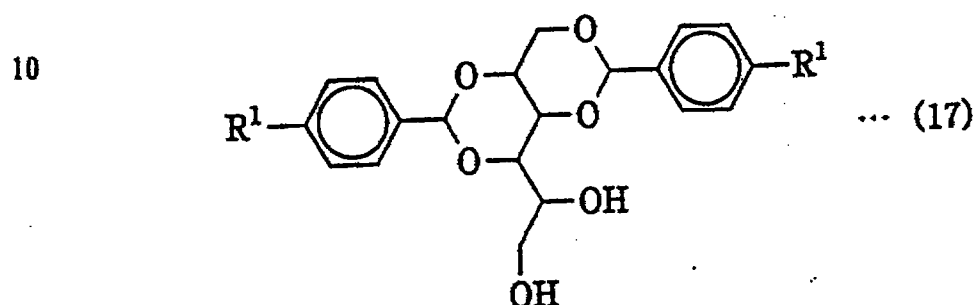


(式(16)中、 R^1 は水素または炭素数1~10の炭化水素基であり、Mは1~3価の金属原子であり、 n は1~3の整数である。)

一般式(16)で表される有機リン酸系核剤(D)の具体的なものとしては、ナトリウム-ビス(4-*i*-ブチルフェニル)フォスフェート、ナトリウム-ビス(4-メチルフェニル)フォスフェート、ナトリウム-ビス(4-エチルフェニル)フォスフェート、ナトリウム-ビス(4-*i*-プロピルフェニル)フォスフェート、ナトリウム-ビス(4-*i*-ブチルフェニル)フォスフェート、ナトリウム-ビス(4-*i*-オクチルフェニル)フォスフェート、カリ

ウム-ビス(4-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート、カルシウム-ビス(4-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート、マグネシウム-ビス(4-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート、リチウム-ビス(4-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート、アルミニウム-ビス(4-*t*-ブチルフェニル)フォスフェートおよび
 5 これらの2種以上の混合物等を例示することができる。これらの中ではナトリウム-ビス(4-*t*-ブチルフェニル)フォスフェートが好ましい。

前記ソルビトール系核剤(D)としては、下記一般式(17)で表される化合物を例示することができる。



15 (式(17)中、各R¹は同一または相異なり、水素または炭素数1~10の炭化水素基である。)

一般式(17)で表されるソルビトール系核剤(D)の具体的なものとしては、1,3,2,4-ジベンジリデンソルビトール、1,3-ベンジリデン-2,4-*p*-メチルベンジリデンソルビトール、1,3-ベンジリデン-2,4-*p*-エチルベンジリデンソルビトール、1,3-*p*-メチルベンジリデン-2,4-ベンジリデンソルビトール、1,3-*p*-エチルベンジリデン-2,4-ベンジリデンソルビトール、1,3-*p*-メチルベンジリデン-2,4-*p*-エチルベンジリデンソルビトール、1,3-*p*-エチルベンジリデン-2,4-*p*-メチルベンジリデンソルビトール、1,3,2,4-ジ(*p*-メチルベンジリデン)ソルビトール、1,3,2,4-ジ(*p*-エチルベンジリデン)ソルビトール、1,3,2,4-ジ(*p*-*n*-プロピルベンジリデン)ソルビトール、1,3,2,4-ジ(*p*-*i*-プロピルベンジリデン)ソ

20

25

- ルビトール、1,3,2,4-ジ(p-n-ブチルベンジリデン)ソルビトール、1,3,2,4-ジ(p-s-ブチルベンジリデン)ソルビトール、1,3,2,4-ジ(p-t-ブチルベンジリデン)ソルビトール、1,3,2,4-ジ(2',4'-ジメチルベンジリデン)ソルビトール、1,3,2,4-ジ(p-メトキシベンジリデン)ソルビトール、
- 5 1,3,2,4-ジ(p-エトキシベンジリデン)ソルビトール、1,3-ベンジリデン-2,4-p-クロルベンジリデンソルビトール、1,3-p-クロルベンジリデン-2,4-ベンジリデンソルビトール、1,3-p-クロルベンジリデン-2,4-p-メチルベンジリデンソルビトール、1,3-p-クロルベンジリデン-2,4-p-エチルベンジリデンソルビトール、1,3-p-メチルベンジリデン-2,4-p-クロルベンジリデンソルビトール、1,3-p-エチルベンジリデン-2,4-p-クロルベンジリデンソルビトール、1,3,2,4-ジ(p-クロルベンジリデン)ソルビトールおよびこれらの2種以上の混合物等を例示できる。これらの
- 10 中では1,3,2,4-ジベンジリデンソルビトール、1,3,2,4-ジ(p-メチルベンジリデン)ソルビトール、1,3,2,4-ジ(p-エチルベンジリデン)ソルビトール、1,3-p-クロルベンジリデン-2,4-p-メチルベンジリデンソルビトール、1,3,2,4-ジ(p-クロルベンジリデン)ソルビトールおよびこれらの2種以上の混合物が好ましい。ソルビトール系核剤(D)は(A)および(B)成分の合計100重量部に対して0.1~5重量部添加するのが特に好ましく、0.1~2重量部添加するのが最も好ましい。
- 15 20 その他にも核剤(D)としては、安息香酸アルミニウム塩およびp-tert-ブチル安息香酸アルミニウム塩等の芳香族カルボン酸の金属塩；アジピン酸ナトリウム等の脂肪族カルボン酸の金属塩；チオフェネカルボン酸ナトリウムおよびピロールカルボン酸ナトリウム等の複素環式カルボン酸の金属塩などを用いることができる。またタルクなどの無機化合物を用いることができる。
- 25

本発明で使用する成分は、前記各物性値が前記一般的な範囲にあるも

のが使用できるが、前記物性値がすべて好ましい範囲にある成分が最も好ましい。しかし、特定の物性値が好ましい範囲にあり、かつ他の物性値が一般的な範囲にある成分も好ましいものとして使用できる。

本発明の組成物には、本発明の目的を損なわない範囲で、他の樹脂、
5 粘着付与剤、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、滑剤、顔料、染料、可塑剤、老化防止剤、塩酸
吸収剤または酸化防止剤などの添加剤を必要に応じて配合することがで
きる。上記他の樹脂としては、ポリプロピレンおよびスチレン系エラス
トマー（SEBS、SBR、その水素添加物）などがあげられる。

10 本発明の組成物は、公知の方法を利用して製造することができ、例え
ば下記のような方法で製造することができる。

1) (A) 成分、(B) 成分、および所望により添加される他の成分
を、押出機、ニーダー等を用いて機械的にブレンドまたは熔融混練する
方法。

15 2) (A) 成分、(B) 成分、および所望により添加される他の成分
を適当な良溶媒（たとえば、ヘキサン、ヘプタン、デカン、シクロヘキ
サン、ベンゼン、トルエンおよびキシレン等の炭化水素溶媒）に溶解し、
次いで溶媒を除去する方法。

20 3) (A) 成分、(B) 成分、および所望により添加される他の成分
を適当な良溶媒にそれぞれ別個に溶解した溶液を調製した後混合し、次
いで溶媒を除去する方法。

4) 上記 1) ～ 3) の方法を組合せて行う方法。

また本発明の組成物は、共重合または重合を反応条件の異なる 2 段以
上に分けて、同一重合器または異なる重合器においてエチレン系共重合
25 体 (A) およびエチレン系重合体 (B) を共重合または重合し、しかる
のちに所望により添加される他の成分を機械的にブレンドまたは熔融混

練したり、溶媒に溶解したのち溶媒を除去するなどの方法により製造することもできる。

本発明の組成物は、適度の伸び弾性および粘着性を有し、しかも透明性、強度、歪回復性、耐ブロッキング性および加工性に優れるなど、バランスの取れた性能を有している。また防曇剤（C）を配合した場合には優れた防曇持続性が得られる。そして本発明の組成物は塩素を含有していないので、焼却時などにも塩素は放出されない。

本発明の組成物は伸び弾性、粘着性、透明性、強度、歪回復性、耐ブロッキング性、加工性、防曇性または防曇接続性などが要求される成形品の材料として広く利用することができるが、本発明の組成物は透明性、強度、歪回復性、耐ブロッキング性、加工性および防曇持続性に優れ、しかも適度の伸び弾性を有して歪回復性が向上しているので、特にフィルム、シート、パイプおよびチューブ（ホース）の材料として好適に利用することができる。

具体的には、農業用フィルム、産業用フィルム、ならびにラップフィルム、ストレッチフィルムおよびシュリンクフィルム等の包装用フィルム等、各種のフィルム用材料；包装用シート等、各種のシート用材料；パイプおよびチューブ（ホース）等、各種のチューブ用材料などとして好適に利用することができる。これらの中でも、特に重量物包装用のフィルムまたはシートが好ましい。またブロー輪液バッグ、ブローボトル等のブロー成形品、引きちぎりキャップ、日用雑貨品等の射出成形品、繊維および回転成形による大型成形品などの材料として利用することもできる。

本発明のフィルムまたはシートは前記エチレン系共重合体組成物からなるフィルムまたはシートであり、具体的なものとしては農業用フィルム、産業用フィルム、ならびにラップフィルム、ストレッチフィルムお

よびシュリンクフィルム等の包装用フィルム、あるいは包装用シートなど、各種のフィルムまたはシートがあげられる。これらのフィルムまたはシートは、規格袋、重量物の包装材たとえば重袋、ラミネーション用原反、砂糖袋、油物包装袋、水物包装袋、食品包装用等の各種包装用フィルム、輸液バッグおよび農業用資材などとして利用することができる。特に重量物の包装用として好適に利用することができる。

前記フィルムの厚さは通常 5~150 μm 、シートの厚さは通常150~3000 μm とすることができる。フィルムまたはシートは公知の成形法により成形することができ、例えばインフレーション成形、Tダイ成形またはカレンダー成形などの成形法により成形することができる。上記インフレーション成形としては、通常空冷インフレーション成形、空冷2段冷却インフレーション成形、高速インフレーション成形または水冷インフレーション成形などが採用できる。

このようにして成形されたフィルムまたはシートは適度の伸び弾性および粘着性を有し、しかも透明性、強度、歪回復性、耐ブロッキング性および防曇持続性に優れている。またフィルム表面のべたつきもない。さらに防曇剤(C)や核剤(D)のブリードアウトがなく、成形加工運転安定性に優れており、また成形後のフィルムまたはシートからも防曇剤(C)や核剤(D)がブリードアウトすることはない。

本発明のフィルムまたはシートは単層のフィルムまたはシートとして利用することもできるし、ナイロンまたはポリエステルなどの他のフィルムや基板に積層して多層積層体として利用することもできる。

本発明のパイプまたはチューブは前記エチレン系共重合体組成物からなる中空円筒状の成形体であり、具体的なものとしてはシュリンクチューブ、配管用チューブ、医療用チューブが好ましい。

本発明のチューブは適度の伸び弾性および粘着性を有し、しかも透明

性、強度、歪回復性および防曇持続性に優れている。また耐ブロッキング性にも優れ、表面のべたつきもない。さらに防曇剤（C）や核剤（D）のブリードアウトがなく、成形加工運転安定性に優れており、また成形後のチューブからも防曇剤（C）や核剤（D）がブリードアウトすることはない。

5 以上の通り、本発明のエチレン系共重合体組成物は、特定のエチレン系共重合体（A）およびエチレン系重合体（B）を特定量含有しているので、適度の伸び弾性および粘着性を有し、しかも透明性、強度、歪回復性、耐ブロッキング性および加工性に優れるなど、バランスの取れた性能を有している。また防曇剤を配合した場合にはその効果が長期間にわたって持続し、防曇持続性に優れている。そして本発明のエチレン系共重合体組成物は塩素を含有していないので、焼却時などにも塩素は放出されない。

10 本発明のフィルムまたはシートは、上記組成物からなっているので、適度の伸び弾性および粘着性を有し、しかも透明性、強度、歪回復性、および耐ブロッキング性に優れるなど、バランスの取れた性能を有している。また防曇剤が配合されている場合にはその効果が長期間にわたって持続し、防曇持続性に優れている。

20 また本発明のパイプまたはチューブは、上記組成物からなっているので、適度の伸び弾性および粘着性を有し、しかも透明性、強度、歪回復性、および耐ブロッキング性に優れるなど、バランスの取れた性能を有している。また防曇剤が配合されている場合にはその効果が長期間にわたって持続し、防曇持続性に優れている。

25 発明を実施するための最良の形態

次に本発明の実施例について説明するが、本発明はこれらによって何

ら限定されるものではない。なお、各例における物性の測定方法は次の通りである。

《フィルムインパクト》

- 5 厚さ30 μ mのフィルムを東洋精機製作所製振子式フィルム衝撃試験機（フィルムインパクトテスター）により測定した。

《歪回復性》

フィルムを長さ80mm×幅10mmに切出し、23℃雰囲気中で応力をかけて、試験片の40mmの標線間を100%伸長し、10分間放置した後解放し、60分後の残留歪みを測定した。

- 10 《防曇性および防曇持続性》

フィルムを70℃の温水が50ml入った200mlビーカーの上面に張り、5℃の冷蔵庫に1時間入れ、下記基準で防曇性を評価した。

またフィルムをサンシャインウエザーメーターに雨有りの条件で200時間かけた後、70℃の温水が50ml入った200mlビーカーの上面に張り、

- 15 5℃の冷蔵庫に1時間入れ、下記基準で防曇持続性を評価した。

○：フィルムが曇っておらず、ビーカーの中がはっきり見える

×：フィルムが曇っており、ビーカーの中がはっきり見えない

《バブル安定性》

- 20 30mm押出機の先端にインフレーション成形用ダイを取付けて成形し、その時に生成するバブルの安定性を下記基準で評価した。

○：バブルがはじけることなく、バブルの安定性が良い

×：バブルがはじけたり、ふらついたりして安定性が悪い

重合例 1

《エチレン・スチレン共重合体の製造》

- 25 圧力計、触媒滴下装置および攪拌装置を備えたステンレス製の5 liter反応装置を、窒素で十分に置換した後、トルエン1500ml、スチレン17.

5mlを仕込み、攪拌しながらエチレンで0.29MPa (3kg/cm²、ゲージ圧)まで加圧し、系内を50℃に昇温した。次いで、触媒滴下装置にメチルアルミノキサン (東ソーアクト社製10wt%トルエン溶液) 15mM、および (t-ブチルアミド) ジメチル (テトラメチルー η^5 -シクロペンタジエニル) シランチタンジクロリド0.05mM (0.01mMトルエン溶液) を仕込み、窒素加圧により系内に滴下した。系内圧力が0.49MPa (5kg/cm²、ゲージ圧) 一定になるようにエチレンを連続的に供給しながら60℃に保った。15分後、触媒滴下装置によりイソブチルアルコール50mlを滴下し、重合を停止した。

10 次に系内を脱圧した後、ポリマーにイソブチルアルコール1250mlおよび塩酸水50mlを加えて80℃で30分間加熱攪拌した。その後イソブチルアルコールを含む反応液を分液ロートに移し、水1250mlで2回洗浄し油水分離した。次いで油層部を15 literのメタノールに添加し、ポリマーを析出させた。析出したポリマーを130℃で12時間真空乾燥し、スチレン含有量2.9mol%、 $[\eta]$ 2.01dl/gのエチレン系共重合体A-1を115g得た。

スチレンの量および重合温度を60~70℃に変えた以外は、上記と同様にしてエチレン系共重合体B-1またはC-1を得た。得られた共重合体の物性を表1に示す。また触媒をイソプロピリデンビス (インデニル) ジルコニウムジクロリドに変えた以外は上記と同様にしてエチレン系共重合体D-1を得た。

重合例2

《エチレン・ α -オレフィン共重合体の製造》

25 250℃で10時間乾燥したシリカ10kgを154 literのトルエンで懸濁状にした後、0℃まで冷却した。その後、メチルアルミノキサンのトルエン溶液 ($Al=1.33mol/liter$) 57.5 literを1時間で滴下した。この際、系

内の温度を0℃に保った。引続き0℃で30分間反応させ、次いで1.5時間かけて95℃まで昇温し、その温度で20時間反応させた。その後60℃まで降温し、上澄液をデカンテーション法により除去した。このようにして得られた固体成分をトルエンで2回洗浄した後、トルエン100 liter
5 で再懸濁化した。この系内にビス(1-メチル-3-n-ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリドのトルエン溶液($Zr=27.0\text{mmol/liter}$) 16.8 literを80℃で30分間かけて滴下し、さらに80℃で2時間反応させた。その後、上澄液を除去し、ヘキサンで2回洗浄することにより、1 g 当り3.5mgのジルコニウムを含有する固体触媒を得た。

10 2.5molのトリイソブチルアルミニウムを含有する87 literのヘキサンに、上記で得られた固体触媒870gおよび1-ヘキセン260gを加え、35℃で5時間エチレンの予備重合を行うことにより、固体触媒1 g 当り10gのポリエチレンが予備重合された予備重合触媒を得た。

連続式流動床気相重合装置を用い、全圧1.76MPa (18kg/cm²、ゲージ
15 圧)、重合温度75℃でエチレンと1-ヘキセンとの共重合を行った。上記で調製した予備重合触媒をジルコニウム原子換算で0.15mmol/h、トリイソブチルアルミニウムを10mmol/hの割合で連続的に供給し、重合の間一定のガス組成を維持するためにエチレン、1-ヘキセン、水素および窒素を連続的に供給した(ガス組成; 1-ヘキセン/エチレン=0.034、水素/エチレン=1.7×10⁻⁴、エチレン濃度=20%)。得られたエチレン系
20 共重合体A-2の収量は5.8kg/hrであった。

1-ヘキセンの量を変えた以外は上記と同様にしてエチレン系共重合体B-2を得た。得られた共重合体の物性を表1に示す。なお共重合体B-2の密度は0.908g/cm³、メルトフローレート(190℃)は1.15g/10分
25 であった。

表 1

共重合体 の種類	モノマー の種類	モノマー含量 (mol%)	結晶化度 (%)	[η] (dl/g)
A-1	スチレン	2.9	31	2.01
A-2	1-ヘキセン	4.8	41	1.94
B-1	スチレン	0.5	52	1.08
B-2	1-ヘキセン	1.4	58	1.12
C-1	スチレン	2.0	36	1.22
D-1	スチレン	2.7	33	1.62

実施例 1

重合例で得たエチレン系共重合体 A-1 と B-1 とを 60/40 の重量比
 でブレンドした。このエチレン系共重合体組成物 100 重量部に、防曇剤
 としてジグリセリンセスキラウレート (HLB=6.3) 2 重量部、ポリオキ
 シエチレン ($n=5$) ラウリルエーテル (HLB=10.8) 0.3 重量部および
 ラウリルジエタノールアミン (HLB=6.4) 0.1 重量部、核剤としてロジ
 ン酸部分金属塩 (カリウム 15mol%、ナトリウム 15mol%) 0.4 重量部、
 ならびに安定剤としてステアリン酸カルシウム 0.1 重量部、イルガノッ
 クス 1010 (チバガイギー社製、商標) 0.1 重量部およびイルガノックス 1
 68 (チバガイギー社製、商標) 0.1 重量部を加えた。なお防曇剤全体と
 しての HLB は 6.9 である。上記混合物を熔融混練した後、ペレット化した。
 このペレットを用いて、20mm ϕ ・L/D=26 の単軸押出機、25mm ϕ のダ
 イ、リップ幅 0.7mm、一重スリットエアリングを用い、エア流量 90 liter
 /分、押出量 9g/分、ブロー比 1.8、引取速度 2.4m/分、加工温度 200

℃条件下で、厚み30 μ mのフィルムをインフレーション成形した。評価結果を表2に示す。

実施例2～4

エチレン系共重合体として表2の共重合体を使用した他は、実施例1
5 と同様にしてフィルムを成形した。得られたフィルムの物性を表2または表3に示す。

比較例1

エチレン系共重合体として、芳香族ビニル化合物を含まないエチレン系共重合体A-2およびB-2を使用した他は、実施例1と同様にしてフィルム
10 を成形した。得られたフィルムの物性を表3に示す。

比較例2

エチレン系共重合体C-3を単独で使用した他は、実施例1と同様にしてフィルムを成形した。得られたフィルムの物性を表3に示す。

実施例5～7

実施例1～3において、それぞれロジン酸部分金属塩0.4重量部の代わりに1,3,2,4-ジ(p-メチルベンジリデン) ソルビトール（新日本油化
15 社製、ゲルオールMD 商標）0.2重量部を使用した以外は実施例1～3と同様に行った。得られたフィルムの物性を表4に示す。

20

25

表 2

		実施例 1	実施例 2	実施例 3
5	エチレン系共重合体			
	A-1	60	60	—
	A-2	—	—	60
	B-1	40	—	40
	B-2	—	40	—
10	C-1	—	—	—
	D-1	—	—	—
	芳香族ビニル化合物の 共重合の有無	有	有	有
15	結晶化度の比	0.60	0.53	0.79
	極限粘度の比	1.86	1.79	1.80
	フィルム物性			
	インパクト (kg・cm/cm)	NB(>8500)	NB(>8500)	NB(>8500)
20	歪回復性 (%)	12	14	18
	防曇性	○	○	○
	防曇持続性	○	○	○
	加工性			
	バブル安定性	○	○	○
25				

注) NB : 破壊せず

表 3

		実施例 4	比較例 1	比較例 2
5	エチレン系共重合体			
	A-1	—	—	—
	A-2	—	60	—
	B-1	40	—	—
	B-2	—	40	—
10	C-1	—	—	100
	D-1	60	—	—
	芳香族ビニル化合物の 共重合の有無	有	無	有
15	結晶化度の比	0.63	0.71	—
	極限粘度の比	1.50	1.73	—
	フィルム物性			
	インパクト (kg・cm/cm)	NB(>8500)	NB(>8500)	7100
20	歪回復性 (%)	13	23	17
	防曇性	○	○	○
	防曇持続性	○	×	○
	加工性			
25	バブル安定性	○	○	×

注) NB : 破壊せず

表 4

		実施例 5	実施例 6	実施例 7
5	エチレン系共重合体			
	A-1	60	60	—
	A-2	—	—	60
	B-1	40	—	40
	B-2	—	40	—
10	C-1	—	—	—
	D-1	—	—	—
	芳香族ビニル化合物の 共重合の有無	有	有	有
15	結晶化度の比	0.60	0.53	0.79
	極限粘度の比	1.86	1.79	1.80
	フィルム物性			
	インパクト (kg・cm/cm)	NB(>8500)	NB(>8500)	NB(>8500)
20	歪回復性 (%)	12	14	18
	防曇性	○	○	○
	防曇持続性	○	○	○
	加工性			
	バブル安定性	○	○	○
25				

注) NB: 破壊せず

産業上の利用可能性

本発明の組成物は伸び弾性、粘着性、透明性、強度、歪回復性、耐ブロッキング性、加工性、防曇性または防曇持続性などが要求される成形品の材料として広く利用することができるが、本発明の組成物は透明性、
5 強度、歪回復性、耐ブロッキング性、加工性および防曇持続性に優れ、
しかも適度の伸び弾性を有して歪回復性が向上しているので、特に
フィルム、シート、パイプおよびチューブ（ホース）の材料として好適
に利用することができる。

本発明のフィルムまたはシートは前記エチレン系共重合体組成物から
10 なるフィルムまたはシートであり、具体的なものとしては農業用フィル
ム、産業用フィルム、ならびにラップフィルム、ストレッチフィルムお
よびシュリンクフィルム等の包装用フィルム、あるいは包装用シートな
ど、各種のフィルムまたはシートがあげられる。これらのフィルムまた
はシートは、規格袋、重量物の包装材たとえば重袋、ラミネーション用
15 原反、砂糖袋、油物包装袋、水物包装袋、食品包装用等の各種包装用フ
ィルム、輸液バッグおよび農業用資材などとして利用することができる。
特に重量物の包装用として好適に利用することができる。

20

25



請 求 の 範 囲

1. A: エチレンと、芳香族ビニル化合物および/または炭素数3~20の α -オレフィンとの共重合体であって、

5 結晶化度が10%以上90%未満、

135℃デカヒドロナフタレン中で測定した極限粘度 $[\eta_A]$ が1~10dl/gであるエチレン系共重合体(A) 10~90重量%、および

B: エチレンの単独重合体、あるいはエチレンと、芳香族ビニル化合物および/または炭素数3~20の α -オレフィンとの共重合体であって、

10 結晶化度が10%を超え90%以下、

135℃デカヒドロナフタレン中で測定した極限粘度 $[\eta_B]$ が0.1~2dl/gであるエチレン系重合体(B) 10~90重量%

を含むエチレン系共重合体組成物であり、

15 前記エチレン系共重合体(A)またはエチレン系重合体(B)のいずれか一方、あるいは両方に芳香族ビニル化合物が共重合され、

前記エチレン系共重合体(A)の結晶化度とエチレン系重合体(B)の結晶化度との比((A)成分の結晶化度/(B)成分の結晶化度)が1未満であり、

20 前記エチレン系共重合体(A)の極限粘度とエチレン系重合体(B)の極限粘度との比($[\eta_A]/[\eta_B]$)が1を超える

エチレン系共重合体組成物。

2. エチレン系共重合体(A)の芳香族ビニル化合物の含量が1.4~10mol%である請求の範囲第1項記載の組成物。

25 3. エチレン系重合体(B)が、エチレンの単独重合体またはエチレン・ α -オレフィン共重合体であって、密度が0.93g/cm³を超え0.97g/cm³以下の高密度ポリエチレンである請求の範囲第1または2項記載の組



成物。

4. エチレン系重合体 (B) が、エチレンと、芳香族ビニル化合物および/または炭素数3~20の α -オレフィンとの共重合体であって、芳香族ビニル化合物の含量が0.05~1.4mol%である請求の範囲第1または

5 2項記載の組成物。

5. エチレン系重合体 (B) が、エチレンと炭素数3~8の α -オレフィンとの共重合体であって、密度が0.86g/cm³~0.93g/cm³の線状低密度ポリエチレンである請求の範囲第1または2項記載の組成物。

6. A: エチレンと、芳香族ビニル化合物および/または炭素数3~20の α -オレフィンとの共重合体であって、

10

結晶化度が10~45%、

135℃デカヒドロナフタレン中で測定した極限粘度 $[\eta_{A1}]$ が1~10dl/gであるエチレン系共重合体 (A1) 10~90重量%、および

B: エチレンと、芳香族ビニル化合物および/または炭素数3~20の α -オレフィンとの共重合体であって、

15

結晶化度が35~70%、

135℃デカヒドロナフタレン中で測定した極限粘度 $[\eta_{B1}]$ が0.1~2dl/gであるエチレン系共重合体 (B1) 10~90重量%、

を含むエチレン系共重合体組成物であり、

20 前記エチレン系共重合体 (A1) または (B1) のいずれか一方、あるいは両方に芳香族ビニル化合物が共重合され、

前記エチレン系共重合体 (A1) の結晶化度とエチレン系共重合体 (B1) の結晶化度との比 ((A1) 成分の結晶化度 / (B1) 成分の結晶化度) が1未満であり、

25 前記エチレン系共重合体 (A1) の極限粘度とエチレン系共重合体 (B1) の極限粘度との比 ($[\eta_{A1}] / [\eta_{B1}]$) が1を超える



エチレン系共重合体組成物。

7. エチレン系共重合体 (A1) の芳香族ビニル化合物の含量が1.4~10mol%である請求の範囲第6項記載の組成物。

5 8. エチレン系共重合体 (B1) の芳香族ビニル化合物含量が0.05~1.4mol%である請求の範囲第6または7項記載の組成物。

9. エチレン系共重合体 (A1) がエチレンと芳香族ビニル化合物との共重合体であり、エチレン系共重合体 (B1) がエチレンと芳香族ビニル化合物との共重合体である請求の範囲第6ないし8項のいずれかに記載の組成物。

10 10. エチレン系共重合体 (A1) がエチレンと α -オレフィンとの共重合体であり、エチレン系共重合体 (B1) がエチレンと芳香族ビニル化合物との共重合体である請求の範囲第6または8項記載の組成物。

11. エチレン系共重合体 (A1) の含量が30~70重量%、エチレン系共重合体 (B1) の含量が30~70重量%である請求の範囲第6ないし10項の
15 いずれかに記載の組成物。

12. A: エチレンと芳香族ビニル化合物との共重合体であって、
結晶化度が10~45%、

135℃デカヒドロナフタレン中で測定した極限粘度 $[\eta_{A2}]$ が1~10dl/gであるエチレン系共重合体 (A2) 10~90重量%、および

20 B: エチレン単独重合体、あるいはエチレンと炭素数3~20の α -オレフィンとの共重合体であって、

結晶化度が35~70%、

135℃デカヒドロナフタレン中で測定した極限粘度 $[\eta_{B2}]$ が0.1~2dl/gであるエチレン系重合体 (B2) 10~90重量%

25 を含むエチレン系共重合体組成物であり、

前記エチレン系共重合体 (A2) の結晶化度とエチレン系重合体 (B2)



の結晶化度との比（（A2）成分の結晶化度／（B2）成分の結晶化度）が1未満であり、

前記エチレン系共重合体（A2）の極限粘度とエチレン系重合体（B2）の極限粘度との比（ $[\eta_{A2}] / [\eta_{B2}]$ ）が1を超える

5 エチレン系共重合体組成物。

13. エチレン系共重合体（A2）の芳香族ビニル化合物の含量が1.4～10mol%である請求の範囲第12項記載の組成物。

14. エチレン系重合体（B2）がエチレンの単独重合体であって、密度が0.93g/cm³を超え0.97g/cm³以下の高密度ポリエチレンである請求の範囲第12または13項記載の組成物。

15. エチレン系重合体（B2）が α -オレフィン含量3～10mol%のエチレン・ α -オレフィン共重合体であって、密度が0.86～0.93g/cm³の線状低密度ポリエチレンである請求の範囲第12または13項記載の組成物。

16. エチレン系共重合体（A2）の含量が10～40重量%、エチレン系共重合体（B2）の含量が60～90重量%である請求の範囲第12ないし15項のいずれかに記載の組成物。

17. エチレン系共重合体（A）およびエチレン系重合体（B）の合計100重量部に対して、防曇剤（C）0.5～10重量部を含む請求の範囲第1ないし16項のいずれかに記載の組成物。

20 18. 防曇剤（C）が非イオン系界面活性剤またはその混合物である請求の範囲第17項記載の組成物。

19. 非イオン系界面活性剤またはその混合物のHLBが5～10である請求の範囲第18項記載の組成物。

25 20. エチレン系共重合体（A）およびエチレン系重合体（B）の合計100重量部に対して、核剤（D）0.01～10重量部を含む請求の範囲第1ないし19項のいずれかに記載の組成物。



WO 98/17721

PCT/JP97/03783

68

21. 請求の範囲第1ないし20項のいずれかに記載の組成物からなる成形品。

22. 成形品がフィルム、シート、パイプまたはチューブである請求の範囲第21項記載の成形品。

5 23. 成形品が重量物包装用である請求の範囲第21または22項記載の成形品。

10

15

20

25