

明 細 書

オレフィン系共重合体製収縮フィルム

発明の技術分野

(X)

本発明は収縮包装用ポリオレフィンフィルムに関し、さらに詳しくは、特定の α -オレフィン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体を素材に用いた低温収縮性に優れた収縮包装用フィルムに関するものである。

発明の背景

熱可塑性樹脂の二軸延伸フィルムが加熱により収縮する性質を利用して工業用品、日用品、食料品等を密着包装するいわゆる収縮包装が広く行われている。このような収縮包装用フィルムの素材としては、低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリエステル等が知られている。しかし、これらのフィルムはいずれも収縮包装用フィルムとして充分満足すべき性能を有しているわけではない。

例えば、低密度ポリエチレンフィルムは、価格が安く、衝撃強度が大きいいため、工業用包装用には好適であるが、反面、透明性、光沢がさほど良好でなく、また適性収縮温度も軟質塩化ビニルフィルム（以下「PVCフィルム」という）より20～50℃高く、また表面硬度が低く商品を積み重ねたときに容易に傷が付きやすく、包装している商品の外観を損ねやすいため、商業包装には好ましくない。PVCフィルムは、透明性が優れるため被包装材の商品の美観を高めその価値を向上させ、かつ適性収縮温度が低くかつ広い等、商業包装に最も好ましい性能を有している。しかしPVCフィルムは、衝撃強度、特に低

温衝撃強度が劣るため、工業包装用に使用できない。

また、このフィルムに含まれる可塑剤による食品衛生上の問題、被包装材への可塑剤の移行、フィルムのグロッキングし易さおよび使用後のフィルムの処分が困難等の問題があり、ポリオレフィンフィルムへの代替が検討されている。次にポリオレフィンフィルムには、透明性、光沢が良好、腰があり、収縮応力が強いという特徴があるが、反面、衝撃強度が低い、適性収縮温度が高くかつ狭いという欠点がある。このため、プロピレンに少量のエチレンを共重合させることにより、適性収縮温度を下げる方法が提案されている。しかし、プロピレン・エチレン共重合体は、エチレン含有量が増すと、フィルムがベタついてグロッキングしやすくなる、またエチレンが重合体中に不均一に入るようになることから、フィルムの透明性が低下する等の問題を生じるため、収縮包装用に使用可能なプロピレン・エチレン共重合体のエチレン含有量はせいぜい10モル%までが限度とされている。この範囲のプロピレン・エチレン共重合体フィルムの適性収縮温度はポリプロピレンフィルムに比べかなり低いとはいえ、ポリエチレンフィルムに比べても20～50℃程度高くなる。

発明の目的

本発明は上記のような従来技術に鑑みてなされたものであって、商業包装にも、工業包装にも適した収縮フィルムを提供することを目的としている。具体的には、本発明の第一の目的は、低温熱収縮性が優れ、透明性が良好で、かつグロッキングしないオレフィン系共重合体製収縮フィルムを提供することにある。本発明の第二の目的は、引張強度、引裂強度、衝撃強度および低温衝撃強度に優れたオレフィン系共重合体製収縮フィルムを提供することにある。

発明の概要

本発明に係るオレフィン系共重合体製収縮フィルムは、

エチレンから導かれる構成単位 99.9～58 モル%と、
炭素原子数が 3～20 の α -オレフィンから導かれる構成単位 0～30 モル%（但し、両者の合計量は 99.9～88 モル%）と、
芳香族ビニル化合物から導かれる構成単位が 0.1～12 モル%とからなり、
135℃、デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が 0.1～1.0 dl/g の範囲にあり、示差走査型熱量計で測定した融点が 60～125℃の範囲にある α -オレフィン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体からなり、少なくとも 1 方向に延伸されていることを特徴としている。

本発明に係るオレフィン系共重合体製収縮フィルムは、粘着性付与剤が α -オレフィン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体 100 重量部に対して、1～50 重量部の範囲の量で配合されていてもよい。

本発明に係るオレフィン系共重合体製収縮フィルムは、2 軸に延伸されることが好ましい。また、このフィルムは 100℃における収縮率が 20%以上であることが好ましい。

発明の詳細な説明

以下、本発明に係るオレフィン系共重合体製収縮フィルムについて具体的に説明する。

本発明に係るオレフィン系共重合体製収縮フィルムは、エチレンと、芳香族ビニル化合物と、必要に応じて炭素原子数が 3～20 の α -オレフィンとから得られる α -オレフィン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体からなり、少なくとも 1 方向に延伸されている。

α -オレフィン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体

本発明で用いられる α -オレフィン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体は、エチレンと芳香族ビニル化合物とのランダム共重合体（エチレン・芳香族

ビニル化合物ランダム共重合体) またはエチレンと炭素原子数が3~20の α -オレフィンと芳香族ビニル化合物とのランダム共重合体(エチレン・ α -オレフィン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体)である。

エチレン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体では、エチレンから導かれる構成単位が99.9~88モル%、好ましくは99~90モル%の範囲にあり、芳香族ビニル化合物から導かれる構成単位が0.1~12モル%、好ましくは1~10モル%の範囲にある。

ここで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、p-エチルスチレンなど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、ジビニルベンゼンなどの官能基含有スチレン誘導体; 3-フェニルプロピレン、4-フェニルブテン、 α -メチルスチレンなどが挙げられる。これらのなかではスチレンまたは4-メトキシスチレンが好ましい。

エチレン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体には、エチレンおよび芳香族ビニル化合物以外の α -オレフィンが共重合されていてもよく、このような α -オレフィンとしては、プロピレン、1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、4-メチル-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、1-エイコデセンなどの炭素原子数が3~20の α -オレフィンが挙げられる。これらのなかでは1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセンまたは1-オクテンが好ましい。これらの α -オレフィンは、1種単独

でまたは2種以上組合わせて用いることができる。

エチレン・ α -オレフィン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体では、エチレンから導かれる構成単位が99.9～58モル%、炭素原子数が3～20の α -オレフィンから導かれる構成単位が0～30モル%（但し、両者の合計量は99.9～88モル%）、芳香族ビニル化合物から導かれる構成単位が0.1～12モル%、

好ましくは、エチレンから導かれる構成単位が99.85～80モル%、炭素原子数が3～20の α -オレフィンから導かれる構成単位が0.05～10モル%（但し、両者の合計量は99～90モル%）、芳香族ビニル化合物から導かれる構成単位が1～10モル%の範囲にあることが望ましい。

エチレンから導かれる構成単位と、炭素原子数が3～20の α -オレフィンから導かれる構成単位と、芳香族ビニル化合物から導かれる構成単位が上記のような範囲にあると、透明性、耐熱性、剛性、低温柔軟性および耐衝撃性のバランスが優れている。

上記共重合体の中でも、炭素原子数が3～20の α -オレフィンから導かれる構成単位と、芳香族ビニル化合物から導かれる構成単位との合計量が0.1～30モル%、好ましくは0.1～20モル%、より好ましくは0.1～10モル%の範囲にあるものが、透明性、耐熱性、剛性、低温柔軟性および耐衝撃性のバランスが優れ、安全衛生性の面から望ましい。

さらに α -オレフィン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体には、他の単量体たとえば非共役ジエンが共重合されていてもよく、非共役ジエンとしては、1,4-ペンタジエン、1,4-ヘキサジエン、4-メチル-1,5-ヘプタジエン、5-メチレン-2-ノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-イソプロペニル-2-ノルボルネン、2,5-ノルボルナジエン、1,6-シクロオクタジエン、2-エチ

レン-2,5-ノルボルナジエン、2-イソプロペニル-2,5-ノルボルナジエン、ジシクロペンタジエン、1,6-オクタジエン、1,7-オクタジエン、トリシクロペンタジエン、およびジヒドロジシクロペンタジエニルオキシエチレンと、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸などの不飽和カルボン酸とのエステルなどが挙げられる。これらは、1種単独でまたは2種以上組合わせて用いることができる。

このような α -オレフィン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体の135°C、デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ は、0.1~10 dl/g、好ましくは0.5~8 dl/g、より好ましくは1~5 dl/gの範囲にあることが、成形性、剛性および耐衝撃性の面から望ましい。また、示差走査型熱量計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60~125°C、好ましくは70~110°Cの範囲にあるものが好ましく、この場合剛性、靱性、透明性および耐熱性などのバランスに優れたフィルムが得られる。

本発明で用いられる α -オレフィン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体は、芳香族ビニル化合物から導かれる構成単位が2個以上連続した連鎖構造を構成する構成単位の割合が、芳香族ビニル化合物から導かれる構成単位に対して1%以下、好ましくは0.1%以下であることが望ましい。なお芳香族ビニル化合物から導かれる構成単位が2個以上連続した連鎖構造の含有割合は、 ^{13}C -NMRにより求めることができる。

次に、 α -オレフィン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体の製造方法について説明する。

本発明で用いる α -オレフィン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体は、例えばメタロセン触媒(a)の存在下に、エチレンと芳香族ビニル化合物と、必要に応じて炭素原子数が3~20の α -オレフィンとを共重合することによ

り製造することができる。

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無機化学命名法改定版 (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) の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) で表されるメタロセン化合物が挙げられる。



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。

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り、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、メチルシクロヘキシルシクロペンタジエニル基などのアルキルまたは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、フルオレニル基などが挙げられる。

これらの基は、ハロゲン原子、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、プロピレンなどのアルキレン基、イソプロピリデン、ジフェニルメチレンなどの置換アルキレン基、シリレン基またはジメチルシリレン基、ジフェニルシリレン基、メチルフェニルシリレン基などの置換シリレン基など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($-SO_2R^1$)、ハロゲン原子または水素原子(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またはアルキル基で置換されたアリール基である。)などが挙げられる。

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、アラルキル基などが挙げられ、より具体的には、

メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基などのアルキル基、

シクロペンチル基、シクロヘキシル基などのシクロアルキル基、

フェニル基、トリル基などのアリール基、

ベンジル基、ネオフィル基などのアラルキル基が挙げられる。

また、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、オクトキシ基などが挙げられる。

アリーロキシ基としては、フェノキシ基などが挙げられる。

スルホン酸含有基 ($-\text{SO}_3\text{R}^1$) 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、*p*-クロルベンゼンスルホナト基などが挙げられる。

ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。

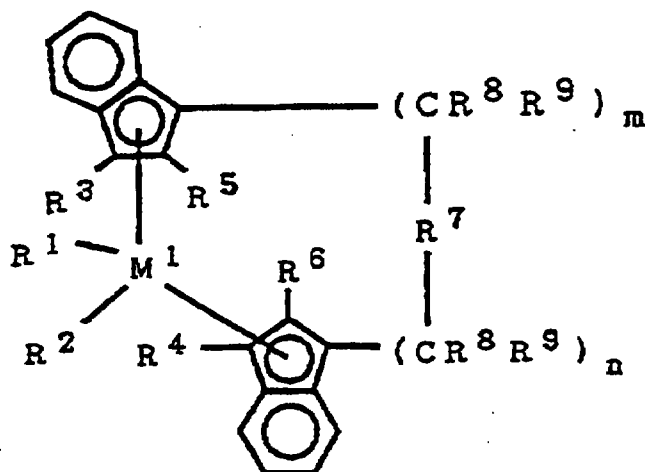
前記式 (1) で表されるメタロセン化合物 (b) は、例えば遷移金属の原子価が 4 である場合、より具体的には下記一般式 (2) で表される。



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、 $k + 1 + m + n = 4$ である。

さらに、ブリッジタイプのメタロセン化合物として下記式 [A] で示されるメタロセン化合物が挙げられる。

メタロセンが式 [A] :



..... [A]

〔式 [A] 中、M¹は周期律表の4族の金属であり、具体的には、例えば、チタニウム、ジルコニウム、ハフニウムを挙げることができる。

R¹およびR²は、互いに同じでも異なっているもよく、水素原子、炭素原子数1～10好ましくは1～3のアルキル基、炭素原子数1～10好ましくは1～3のアルコキシ基、炭素原子数6～10好ましくは6～8のアリール基、炭素原子数6～10好ましくは6～8のアリールオキシ基、炭素原子数2～10好ましくは2～4のアルケニル基、炭素原子数7～40好ましくは7～10のアリールアルキル基、炭素原子数7～40好ましくは7～12のアルキルアリール基、炭素原子数8～40好ましくは8～12のアリールアルケニル基、またはハロゲン原子好ましくは塩素原子である。

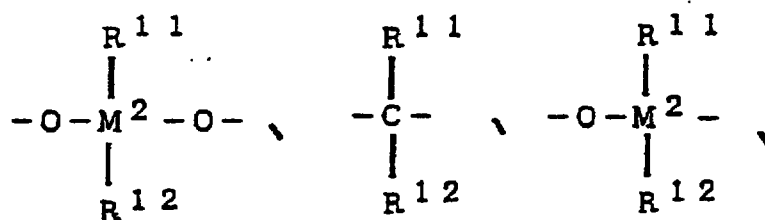
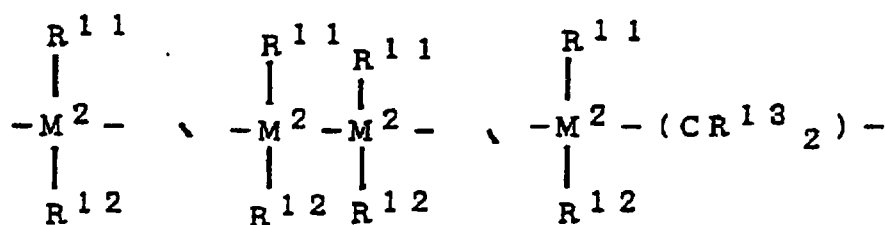
R³およびR⁴は、互いに同じでも異なっているも良く、水素原子、ハロゲン原子好ましくは弗素原子、塩素原子または臭素原子、ハロゲン化されていてもよい炭素原子数1～10好ましくは1～4のアルキル基、炭素原子数6～1

0 好ましくは6～8のアリール基、 $-NR^{10}_2$ 、 $-SR^{10}$ 、 $-OSiR^{10}_3$ 、 $-SiR^{10}_3$ または $-PR^{10}_2$ 基であり、その際 R^{10} はハロゲン原子好ましくは塩素原子、または、炭素原子数1～10好ましくは1～3のアルキル基、または炭素原子数6～10好ましくは6～8のアリール基である。

R^3 および R^4 は特に水素原子であることが好ましい。

R^5 および R^6 は互いに同じでも異なってもよく、好ましくは同じであり、 R^5 および R^6 は水素原子でないという条件のもとで R^3 および R^4 について記載した意味を有する。 R^5 および R^6 は、好ましくはハロゲン化されていてもよい炭素原子数1～4のアルキル基、具体的には、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基またはトリフルオロメチル基等が挙げられ、メチル基が好ましい。

R^7 は、下記：



$=BR^{11}$ 、 $=AlR^{11}$ 、 $-Ge-$ 、 $-Sn-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $=SO$ 、 $=SO_2$ 、 $=NR^{11}$ 、 $=CO$ 、 $=PR^{11}$ または $=P(O)R^{11}$ であり、その際 R^{11} 、 R^{12} および R^{13} は互いに同じでも異なってもよく、水素原子、ハロゲン

原子、炭素数1～10好ましくは1～4のアルキル基さらに好ましくはメチル基、炭素原子数1～10のフルオロアルキル基好ましくはCF₃基、炭素原子数6～10好ましくは6～8のアリール基、炭素原子数6～10のフルオロアリール基好ましくはペンタフルオロフェニル基、炭素原子数1～10好ましくは1～4のアルコキシ基特に好ましくはメトキシ基、炭素原子数2～10好ましくは2～4のアルケニル基、炭素原子数7～40好ましくは7～10のアリールアルキル基、炭素原子数8～40好ましくは8～12のアリールアルケニル基、または炭素原子数7～40好ましくは7～12のアルキルアリール基であり、また「R¹¹とR¹²」または「R¹¹とR¹³」とは、それぞれそれらが結合する原子と一緒になって環を形成してもよい。

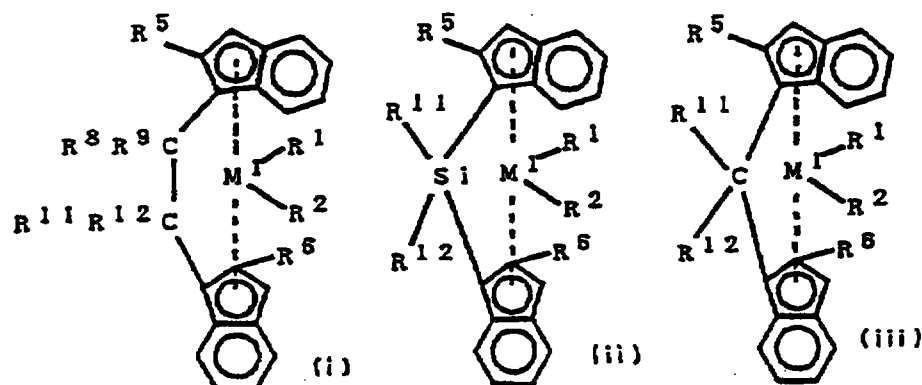
M²は珪素、ゲルマニウムまたは錫、好ましくは珪素またはゲルマニウムである。

R⁷は、=CR¹¹R¹²、=SiR¹¹R¹²、=GeR¹¹R¹²、-O-、-S-、=SO、=PR¹¹または=P(O)R¹¹であることが好ましい。

R⁸およびR⁹は互いに同じであっても異なってもよく、R¹¹について記載したと同じ意味を有する。

mおよびnは互いに同じであっても異なってもよく、0、1または2、好ましくは0または1であり、m+nは0、1または2、好ましくは0または1である。

上記条件を充たす特に好ましいメタロセンを下記(i)～(iii)に示す。



〔上記式 (i)、(ii) 及び (iii) 中、 M は Zr または Hf であり、 R^1 および R^2 はメチル基または塩素原子であり、 R^5 および R^6 はメチル基、エチル基またはトリフルオロメチル基であり、 R^8 、 R^9 、 R^{10} および R^{12} が上記の意味を有する。〕

このような式 (i)、(ii) 及び (iii) で示される化合物の内でも、下記の化合物が特に好ましい。

rac-ジメチルメチレンビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド、

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

rac-ジフェニルメチレンビス (2-メチル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、

rac-エチレンビス (2-メチル-1-インデニル) ジルコニウム-ジクロライド、

rac-ジメチルシリレンビス (2-メチル-1-インデニル) ジルコニウム-ジクロライド、

rac-ジメチルシリレンビス (2-メチル-1-インデニル) ジルコニウ

ム-ジメチル、

rac-エチレンビス(2-メチル-1-インデニル)ジルコニウム-ジメチル、

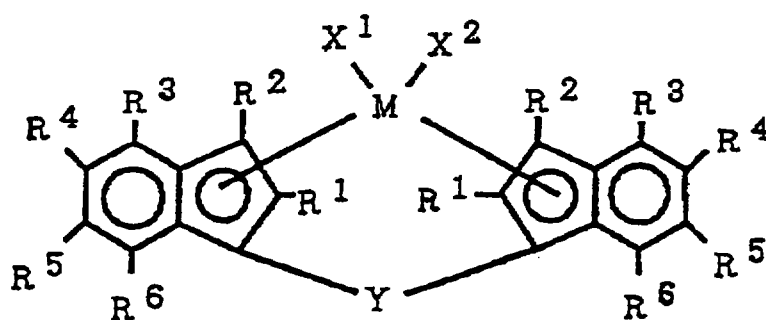
rac-フェニル(メチル)シリレンビス(2-メチル-1-インデニル)ジルコニウム-ジクロライド、

rac-ジフェニル-シリレンビス(2-メチル-1-インデニル)ジルコニウム-ジクロライド、

rac-メチルエチレンビス(2-メチル-1-インデニル)ジルコニウム-ジクロライド、

rac-ジメチルシリレンビス(2-エチル-1-インデニル)ジルコニウム-ジクロライド。このようなメタロセンの製造方法については、従来より公知の方法にて製造することができる(例:特開平4-268307号公報参照)。

本発明では、ブリッジタイプのメタロセン化合物として、下記式[B]で示される遷移金属化合物(メタロセン化合物)を用いることもできる。



..... [B]

式[B]中、Mは周期律表4族の遷移金属原子を示し、具体的には、チタニウム、ジルコニウム、ハフニウムである。

R¹ および R² 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し、具体的には、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素などのハロゲン原子；

メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、シクロヘキシル、オクチル、ノニル、ドデシル、アイコシル、ノルボルニル、アダマンチルなどのアルキル基、ビニル、プロペニル、シクロヘキセニルなどのアルケニル基、ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピルなど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、トリメチルフェニル、エチルフェニル、プロピルフェニル、ビフェニル、ナフチル、メチルナフチル、アントラセニル、フェナントリルなどのアリール基などの炭素数 1 から 20 の炭化水素基；

前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、フェニルシリルなどのモノ炭化水素置換シリル、ジメチルシリル、ジフェニルシリルなどのジ炭化水素置換シリル、トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリプロピルシリル、トリシクロヘキシルシリル、トリフェニルシリル、ジメチルフェニルシリル、メチルジフェニルシリル、トリトリルシリル、トリナフチルシリルなどのトリ炭化水素置換シリル、

トリメチルシリルエーテルなど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などのケイ素置換アルキル基、トリメチルシリルフェニルなどのケイ素置換アリール基などのケイ素含有基；

ヒドロキシ基、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシなどのアルコキシ基、フェノキシ、メチルフェノキシ、ジメチルフェノキシ、ナフトキシなどのアリローキシ基、フェニルメトキシ、フェニルエトキシなどのアリールアルコキシ基などの酸素含有基；

前記酸素含有基の酸素がイオウに置換した置換基などのイオウ含有基；

アミノ基、メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジプロピルアミノ、ジブチルアミノ、ジシクロヘキシルアミノなどのアルキルアミノ基、フェニルアミノ、ジフェニルアミノ、ジトリルアミノ、ジナフチルアミノ、メチルフェニルアミノなど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；

ジメチルフォスフィノ、ジフェニルフォスフィノなどのフォスフィノ基などのリン含有基である。

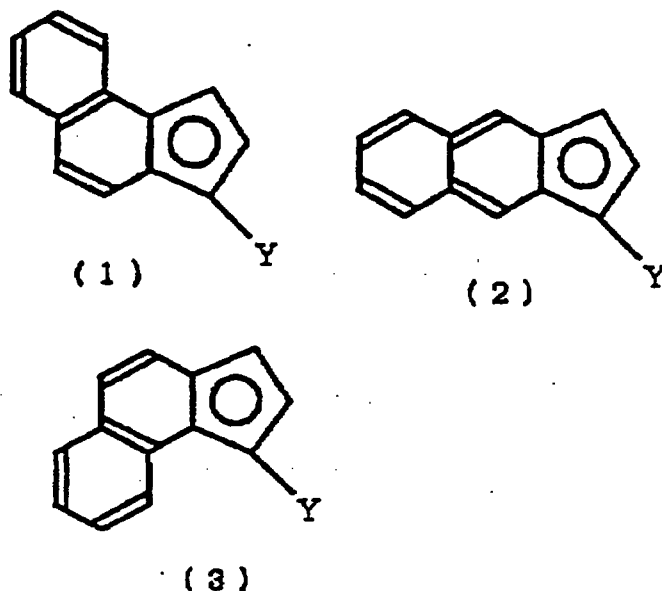
これらのうち R^1 は炭化水素基であることが好ましく、特にメチル、エチル、プロピルの炭素数1～3の炭化水素基であることが好ましい。また R^2 は水素、炭化水素基が好ましく、特に水素あるいは、メチル、エチル、プロピルの炭素数1～3の炭化水素基であることが好ましい。

R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 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を示し、このうち水素、炭化水素基またはハロゲン化炭化水素基であることが好ましい。 R^3 と R^4 、 R^4 と R^5 、 R^5 と R^6 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^6 が芳香族基以外の置換基である場合、水素原子であることが好ましい。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として、具体的には、前記 R^1 および R^2 と同様の基が例示できる。

R^3 と R^4 、 R^4 と R^5 、 R^5 と R^6 のうち少なくとも1組が互いに結合し

て形成する単環の芳香族環を含む、Mに配位する配位子としては以下に示すようなものが挙げられる。



これらのうち上記式(1)で示されるものが好ましい。

前記芳香族環はハロゲン原子、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で置換されていてもよい。

前記芳香族環に置換するハロゲン原子、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としては、前記 R^1 および R^2 と同様の基が例示できる。

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し、具体的には、

前記 R^1 および R^2 と同様のハロゲン原子、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、酸素含有基が例示できる。

イオウ含有基としては、前記 R^1 、 R^2 と同様の基、およびメチルスルホ

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、ペンタフルオロベンゼンスルフォネートなど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、ベンジルスルフィネート、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などのスルフィネート基が例示できる。

Y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、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR^7-$ 、 $-P(R^7)-$ 、 $-P(O)(R^7)-$ 、 $-BR^7-$ または $-AlR^7-$ [ただし、 R^7 は水素原子、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] を示し、具体的には、

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、1,4-シクロヘキシレンなどのアルキレン基、ジフェニルメチレン、ジフェニル-1,2-エチレンなどのアリアルアルキレン基などの炭素数1から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から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、ジ(p-クロロフェニル)シリレンなどのアルキルシリレン、アルキルアリアルシリレ

ン、アリールシリレン基、テトラメチル-1,2-ジシリレン、テトラフェニル-1,2-ジシリレンなどのアルキルジシリレン、アルキルアリールジシリレン、アリールジシリレン基などの2価のケイ素含有基；

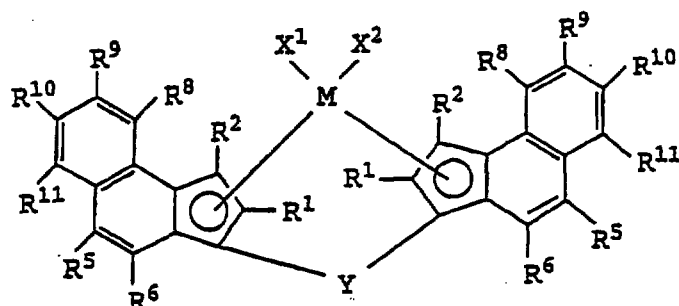
上記2価のケイ素含有基のケイ素をゲルマニウムに置換した2価のゲルマニウム含有基；

上記2価のケイ素含有基のケイ素をスズに置換した2価のスズ含有基置換基などであり、

R^7 は、前記 R^1 、 R^2 と同様のハロゲン原子、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である。

このうち2価のケイ素含有基、2価のゲルマニウム含有基、2価のスズ含有基であることが好ましく、さらに2価のケイ素含有基であることが好ましく、このうち特にアルキルシリレン、アルキルアリールシリレン、アリールシリレンであることが好ましい。

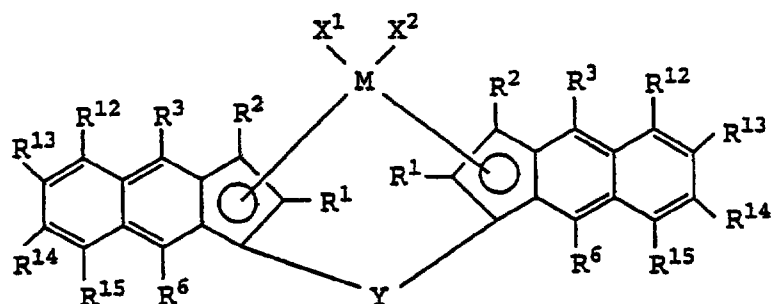
以下に上記式[B]で表される遷移金属化合物の具体的な例を示す。



R ¹	R ²	R ⁵	R ⁶	R ⁸	R ⁹	R ¹⁰	R ¹¹	Y	X ¹	X ²	M
H	H	H	H	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	SiMePh	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	SiPh ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	Si(p-tolyl) ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	Si(pClPh) ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	C ₂ H ₅	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	GeMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	SnMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	SiMe ₂	Br	Br	Zr
CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	OSO ₂ CH ₃	Zr
CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	SO ₂ CH ₃	Zr
CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Ti
CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Hf
C ₂ H ₅	H	H	H	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
nC ₃ H ₇	H	H	H	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
Ph	H	H	H	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	H	H	SiPh ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	Cl	H	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	C ₂ H ₅	H	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	Ph	H	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	H	CH ₃	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	CH ₂ ^{*1}	CH ₃	H	H	H	CH ₂ ^{*1}	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	H	H	H	H	H	Ph	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr

* 1 : R⁵ と R¹¹ とは、互いに結合して5員環を形成している。

Me : メチル、 Et : エチル、 Ph : フェニル。

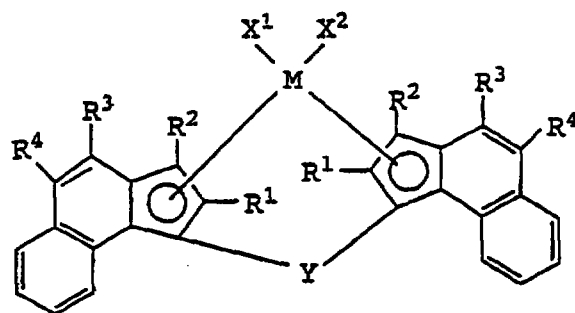


R ¹	R ²	R ³	R ⁶	R ¹²	R ¹³	R ¹⁴	R ¹⁵	Y	X ¹	X ²	M
H	H	H	H	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	SiPh ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	CH ₂ ^{*2}	CH ₂ ^{*2}	CH ₂ ^{*2}	H	H	CH ₂ ^{*2}	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr

* 2 : R³ と R¹²、および R⁶ と R¹⁵ とは、互いに結合して

5 員環を形成している。

Me : メチル、 Ph : フェニル。



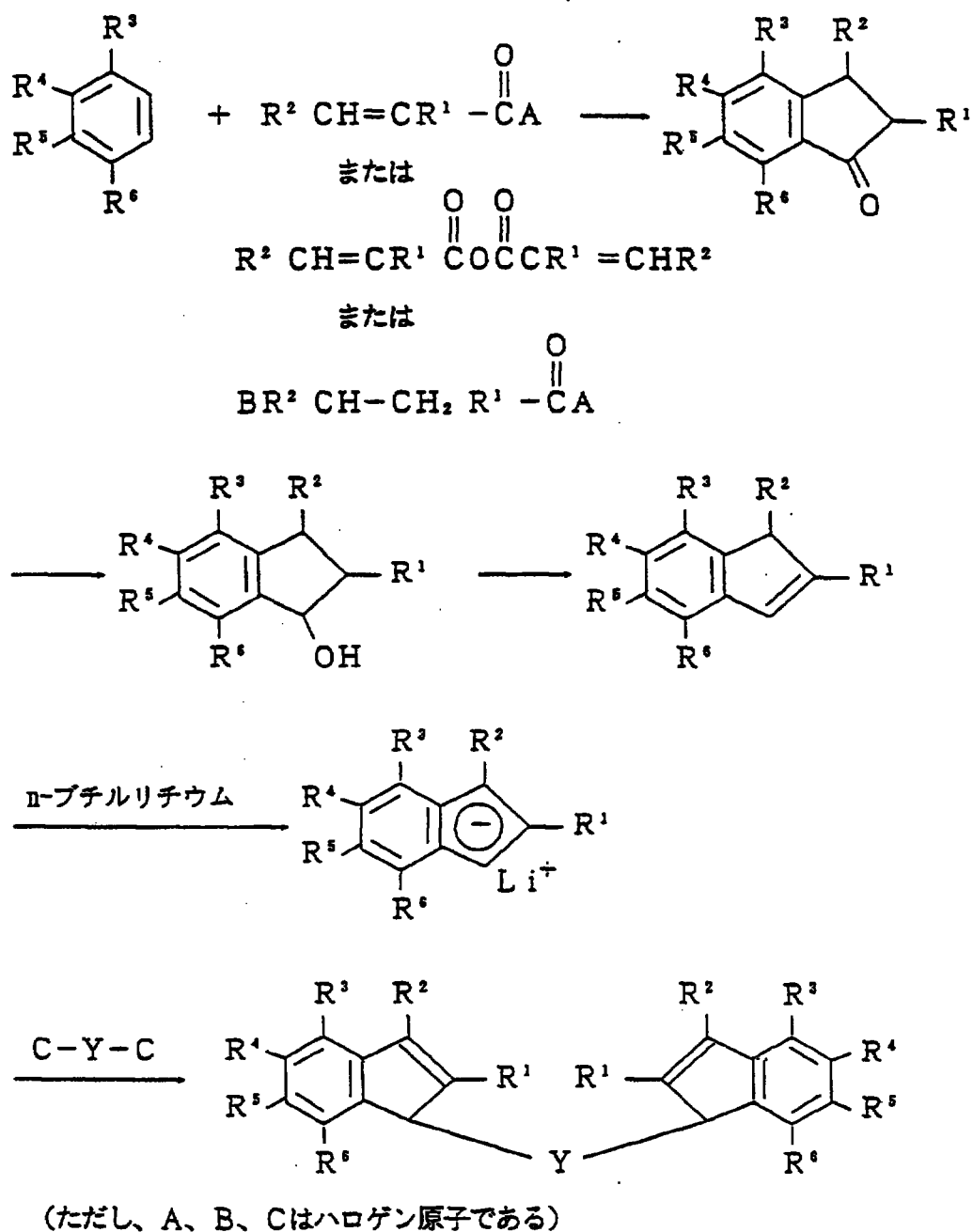
R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Y	X ¹	X ²	M
H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
H	CH ₃	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
H	CH ₃	H	CH ₃	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	CH ₃	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr

Me : メチル。

本発明では、上記のような化合物においてジルコニウム金属を、チタニウム金属、ハフニウム金属に置き換えた遷移金属化合物を用いることもできる。

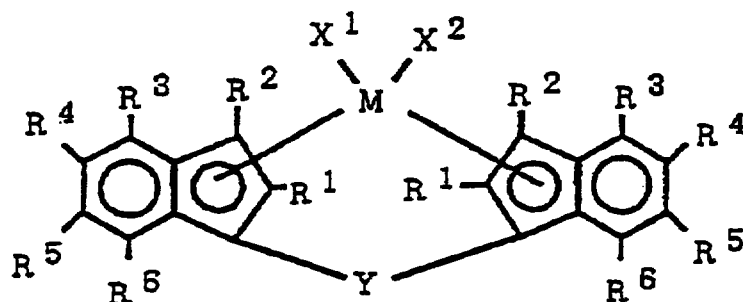
前記遷移金属化合物は、通常ラセミ体としてオレフィン重合用触媒成分として用いられるが、R型またはS型を用いることもできる。

このような遷移金属化合物のインデン誘導体配位子は、たとえば下記の反応ルートで、通常の有機合成手法を用いて合成することができる。



本発明で用いられるこの遷移金属化合物は、これらインデン誘導体から既知の方法、たとえば特開平4-268307号公報に記載されている方法により合成することができる。

本発明においては、ブリッジタイプのメタロセン化合物としてまた下記式 [C] で示される遷移金属化合物（メタロセン化合物）を用いることもできる。



..... [C]

式 [C] 中、M、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵およびR⁶としては、前記式 [B] の場合と同様なものが挙げられる。

R³、R⁴、R⁵ およびR⁶ のうち、R³ を含む2個の基が、アルキル基であることが好ましく、R³ とR⁵、またはR³ とR⁶ がアルキル基であることが好ましい。このアルキル基は、2級または3級アルキル基であることが好ましい。また、このアルキル基は、ハロゲン原子、ケイ素含有基で置換されていてもよく、ハロゲン原子、ケイ素含有基としては、R¹、R² で例示した置換基が挙げられる。

R³、R⁴、R⁵ およびR⁶ で示される基のうち、アルキル基以外の基は、水素原子であることが好ましい。

炭素数1～20の炭化水素基としては、メチル、エチル、n-プロピル、i-プロピル、n-ブチル、i-ブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ペンチル、ヘキシル、シクロヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、ドデシル、アイコシル、ノルボルニル、アダマンチルなどの鎖状アルキル基および環状アルキル基；

ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピル、トリルメチルなどのアリー
ルアルキル基などが挙げられ、2重結合、3重結合を含んでいてもよい。

また R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 から選ばれる2種の基が互いに結合して芳
香族環以外の単環あるいは多環を形成していてもよい。

ハロゲン原子として、具体的には、前記 R^1 および R^2 と同様の基が例示で
きる。

X^1 、 X^2 、Yおよび R^7 としては、前記式[B]の場合と同様のものが
挙げられる。

以下に上記式[C]で示されるメタロセン化合物（遷移金属化合物）の具体
的な例を示す。

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、

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(2,5,6-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(2,4,5,6-テトラメチル-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(2,4,5,6,7-ペンタメチル-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-メチル-4-n-プロピル-7-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-i-プロピル-7-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-メチル-4-i-プロピル-7-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-メチル-4-i-プロピル-6-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-メチル-4-メチル-6-i-プロピル-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-i-プロピル-5-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-メチル-4,6-ジ(i-プロピル)-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-4,6-ジ(i-プロピル)-7-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-メチル-4-i-ブチル-7-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-メチル-4-sec-ブチル-7-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-メチル-4,6-ジ(sec-ブチル)-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-tert-ブチル-7-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-メチル-4-シクロヘキシル-7-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-メチル-4-ベンジル-7-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-メチル-4-フェニルエチル-7-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-メチル-4-フェニルジクロルメチル-7-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-メチル-4-クロロメチル-7-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-メチル-4-トリメチルシリルメチル-7-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-メチル-4-トリメチルシロキシメチル-7-メチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジエチルシリレン-ビス(2-メチル-4-i-プロピル-7-メチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジ(i-プロピル)シリレン-ビス(2-メチル-4-i-プロピル-7-メチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジ(n-ブチル)シリレン-ビス(2-メチル-4-i-プロピル-7-メチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジ(シクロヘキシル)シリレン-ビス(2-メチル-4-i-プロピル-7-メチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-メチルフェニルシリレン-ビス(2-メチル-4-i-プロピル-7-メチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジフェニルシリレン-ビス(2-メチル-4-i-プロピル-7-メチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジフェニルシリレン-ビス(2-メチル-4,6-ジ(i-プロピル)-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジ(p-トリル)シリレン-ビス(2-メチル-4-i-プロピル-7-メチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジ(p-クロロフェニル)シリレン-ビス(2-メチル-4-i-プロピル-7-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-メチル-4-i-プロピル-7-メチル-1-インデニル)ジルコニウムジブロミド、

rac-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-i-プロピル-7-メチル-1-インデニル)ジルコニウムジメチル、

rac-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-i-プロピル-7-メチル-1-インデニル)ジルコニウムメチルクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-i-プロピル-7-メチル-1-インデニル)ジルコニウム-ビス(メタンスルホナト)、

rac-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-i-プロピル-7-メチル-1-インデニル)ジルコニウム-ビス(p-フェニルスルフィナト)、

rac-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-8-メチル-4-i-プロピル-6-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-エチル-4-i-プロピル-6-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-フェニル-4-i-プロピル-6-メチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド。

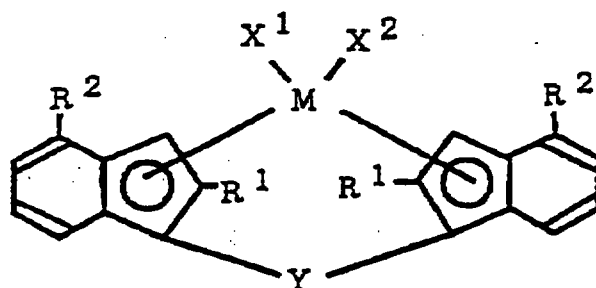
本発明では、上記のような化合物においてジルコニウム金属を、チタニウム金属、ハフニウム金属に置き換えた遷移金属化合物を用いることもできる。

上記遷移金属化合物は、通常ラセミ体として用いられるが、R型またはS型を用いることもできる。

このような遷移金属化合物のインデン誘導体配位子は、たとえば前記と同様の反応ルートで、通常の有機合成手法を用いて合成することができる。

また上記の式 [C] で示される遷移金属化合物（メタロセン化合物）は、これらインデン誘導体から既知の方法、たとえば特開平4-268307号公報に記載の方法により合成することができる。

本発明では、またブリッジタイプのメタロセン化合物として下記の式 [D] で示される遷移金属化合物（メタロセン化合物）を用いることもできる。



..... [D]

式 [D] 中、M、R¹、X¹、X²およびYとしては、前記式 [B] あるいは前記式 [C] の場合と同様のものが挙げられる。

このうち、R¹としては、炭化水素基であることが好ましく、特にメチル、エチル、プロピル、ブチルの炭素数1～4の炭化水素基であることが好ましい。

また、X¹、X²としては、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基であることが好ましい。

R² は、炭素数6～16のアリール基を示し、具体的には、

フェニル、 α -ナフチル、 β -ナフチル、アントラセニル、フェナントリル、

ピレニル、アセナフチル、フェナレニル（ペリナフテニル）、アセアントリレニルなどである。これらのうちフェニル、ナフチルであることが好ましい。これらのアリール基は、前記R¹と同様のハロゲン原子、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で置換されていてもよい。

以下に上記式[D]で示される遷移金属化合物（メタロセン化合物）の具体的な例を示す。

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、

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、

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、

rac-ジメチルシリレン-ビス（2-メチル-4-(2-アントラセニル)-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-(9-アントラセニル)-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-(9-フェナントリル)-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-(p-フルオロフェニル)-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-(ペンタフルオロフェニル)-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-(p-クロロフェニル)-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-(m-クロロフェニル)-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-(o-クロロフェニル)-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-(o, p-ジクロロフェニル) 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-(p-ブロモフェニル)-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-(p-トリル) -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-(m-トリル) -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-(o-トリル) -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-(o, o'-ジメチルフェニル)-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-(p-エチルフェニル)-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-(p-i-プロピルフェニル)-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-(p-ベンジルフェニル)-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-(p-ビフェニル)-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-(m-ビフェニル)-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-(p-トリメチルシリルフェニル)-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-(m-トリメチルシリルフェニル)-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-エチル-4-フェニル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジフェニルシリレン-ビス(2-エチル-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-フェニル-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-n-プロピル-4-フェニル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジエチルシリレン-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、

rac-ジ-(i-プロピル) 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、

rac-ジ-(n-ブチル) 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、

rac-ジシクロヘキシルシリレン-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、

rac-メチルフェニルシリレン-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、

rac-ジフェニルシリレン-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、

rac-ジ (p-トリル) 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、

rac-ジ (p-クロロフェニル) 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、

rac-メチレン-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、

rac-エチレン-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、

rac-ジメチルゲルミレン-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、

rac-ジメチルスズ-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、

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)ジルコニウムジブロミド、

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)ジルコニウムジメチル、

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)ジルコニウムメチルクロリド、

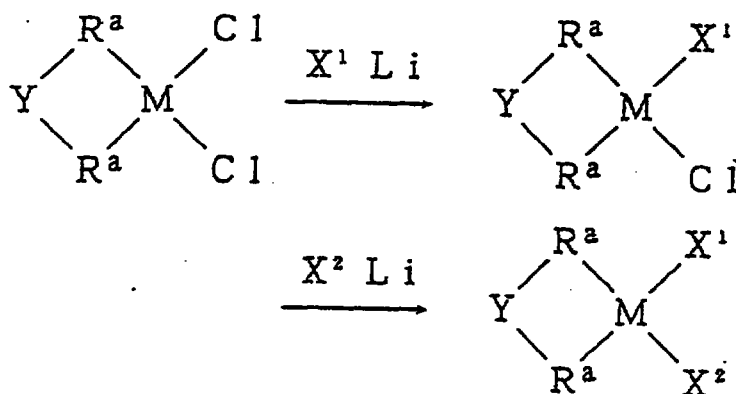
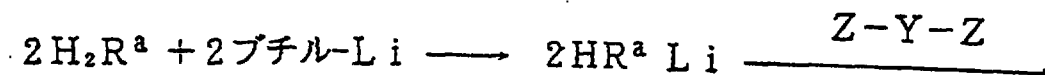
rac-ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-4- フェニル-1- インデニル)ジル
コニウムクロリドSO₂Me、

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
コニウムクロリドOSO₂Meなど。

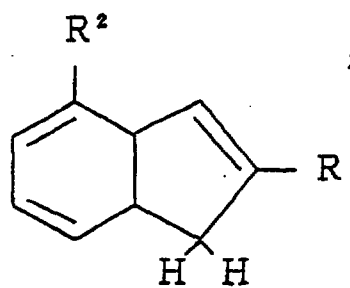
本発明では、上記のような化合物においてジルコニウム金属を、チタニウム
金属、ハフニウム金属に置き換えた遷移金属化合物を用いることもできる。

このような式 [D] で示される遷移金属化合物は、Journal of
Organometallic Chem. 288(1985)、第63～67頁、ヨーロッパ特許出願公開第
0,320,762 号明細書および実施例に準じて、たとえば下記のようにして製造す
ることができる。

35



ただし、ZはCl、Br、I、o-トシル基を示し、

H_2R^a は  を示す。

このような遷移金属化合物 [D] は、通常ラセミ体として用いられるが、R体またはS体を用いることもできる。

また本発明では、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。



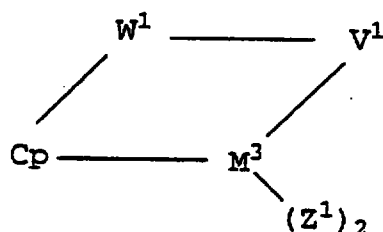
(式中、 M^2 は周期表の4族またはランタニド系列の金属であり、

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

形状を付与しており、

Z^1 は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子または20以下の炭素原子、ケイ素原子もしくはゲルマニウム原子を含有する、炭化水素基、シリル基もしくはゲルミル基である。）

このような式(3)で示されるメタロセン化合物(b)の中では、下記一般式(4)で示されるメタロセン化合物が好ましい。



... (4)

式(4)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 は上記と同様である。

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。

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。

一般式(4)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挙げられ、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

中の各炭素原子は、ヒドロカルビル基、置換ヒドロカルビル基（その1以上の水素原子がハロゲン検視で置き換えられている）、ヒドロカルビル置換メタロイド基（メタロイドは周期律表第14族元素から選ばれる）およびハロゲン基から選択された同一または異なる基で置換されていてもよく、また非置換でもよい。また、2種またはそれ以上の置換基は一緒になって縮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つの水素原子を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、トリフェニルゲルミル、トリメチルゲルミルなどが挙げられる。

一般式(4)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、ゲルミル、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、アジドなど、アセチルアセトネートまたはそれらの混合物などが挙げられ、これらは互いに同一でも異なってもよい。

メタロセン化合物(b)としては、前記一般式(3)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体の透明性、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 (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。

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。

(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、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。

(2) ベンゼン、トルエン、エチルエーテル、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。

(3) デカン、ベンゼン、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、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る方法。

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、特表平 1-50

2036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、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、BR₃（ここで、Rは同一または相異なり、フッ素原子、メチル基、トリフ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原子である。）で示される化合物が挙げられ、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、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボロンなどが挙げられる。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。アニオン性化合物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、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、トリピウムカチオン、オキソニウムカチオン、スルホニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、アンモニウムカチオンなどが挙げられる。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、フェロセニウムカチオンなどである。

これらのうち、アニオン性化合物としてホウ素化合物を含有するイオン性化合物が好ましく、具体的にはイオン性化合物としては、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、トリアリールホスフォニウム塩などを挙げることができる。

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、トリメチルアンモニウムテトラ（p-トリル）ホウ素などが挙げられる。

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）ホウ素などが挙げられる。

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、ジシクロヘキシルアンモニウムテトラ（フェニル）ホウ素などが挙げられる。

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、トリ（ジメチルフェニル）ホスフォニウムテトラ（フェニル）ホウ素などが挙げられる。

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、フェロセニウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）ボレートなどを挙げることでもある。

イオン化イオン性化合物（d）として用いるボラン化合物としては、下記のような化合物を挙げることでもある。

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、ビス〔トリ（n-ブチル）アンモニウム〕デカボレートなどのアニオンの塩；および

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)、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) などの金属ボランアニオンの塩などが挙げられる。

イオン化イオン性化合物 (d) として用いるカルボラン化合物としては、4-カルバノナボラン (14)、1,3-ジカルバノナボラン (13) などのアニオンの塩；および

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)、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) などの金属カルボランアニオンの塩などが挙げられる。

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、前記各成分に加えてさらに下記有機アルミニウム化合物 (e) を含んでもよい。

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 (5) で示される有機アルミニウム化合物を挙げることができる。



式 (5) 中、 R^6 は炭素数 1～15、好ましくは 1～4 の炭化水素基であり、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。

このような炭素数 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挙げられ、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、イソブチル基などが挙げられる。

このような有機アルミニウム化合物としては、具体的には以下のような化合

物が挙げられる。

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、トリ*sec*-ブチルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム、

一般式 $(i-C_4H_9)_x Al, (C_8H_{18})_z$

(式中、 x 、 y 、 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など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、ジイソブチルアルミニウムクロリドなどのジアルキルアルミニウムハライド、

ジイソブチルアルミニウムハイドライドなど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など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などのジアルキルアルミニウムアリーロキシドなどが挙げられる。

エチレンと芳香族ビニル化合物と、必要に応じて炭素原子数が3～20の α -オレフィンとは、バッチ法、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。

すなわち重合系内のメタロセン化合物(b)の濃度は、通常0.00005～1.0ミリモル/リットル(重合容積)、好ましくは0.0001～0.5ミリモル/リットルである。

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0.1～1000

0、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。

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/リットル(重合容積)、好ましくは約0～2ミリモル/リットルとなるような量で供給される。

α -オレフィン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体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 $0 \sim 200^{\circ}\text{C}$ 、圧力が0を超えて $\sim 80 \text{ kg/cm}^2$ (ゲージ圧)、好ましくは0を超えて $\sim 50 \text{ kg/cm}^2$ (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、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。

α -オレフィン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体を製造する際には、エチレンおよび芳香族ビニル化合物、必要に応じて炭素原子数が3～20の α -オレフィンは、前記のような特定組成の共重合体を得られるような量で重合系に供給される。さらに共重合に際しては、水素などの分子量調節剤を用いることもできる。

上記のようにしてエチレンおよび芳香族ビニル化合物、必要に応じて炭素原子数が3～20の α -オレフィンを共重合させると、 α -オレフィン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体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、 α -オレフィン・芳香族ビニル化合物ランダム

共重合体が得られる。

本発明に係るオレフィン系共重合体製収縮フィルムは、上記のような α -オレフィン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体から形成されているが、該共重合体の他に、粘着樹脂（粘着付与剤）を含んでいてもよい。

本発明において使用される粘着樹脂としては、例えば、ロジン、変性ロジン、クマロンインデン樹脂、炭化水素樹脂、テルペン樹脂、ポリエステル樹脂等を挙げることができる。

なお、本発明における炭化水素樹脂とは、石油の熱分解によって生成される常圧下の沸点が $-10 \sim 280^{\circ}\text{C}$ の任意の留分をフリーデルクラフツ触媒を用い重合して得られる樹脂、および上記留分と50重量%以下のカチオン重合可能な純粋なモノマー、たとえばイソブチレン、ブタジエン、イソプレン、ピペリレンなどの不飽和脂肪族化合物、ジシクロペンタジエンなどの不飽和脂環族化合物もしくはスチレン、ビニルトルエン、イソプロペニルトルエン、 α -メチルスチレン、インデンなどの不飽和芳香族化合物を同様の方法により共重合して得られる樹脂、あるいは、上記不飽和芳香族化合物のみをカチオン重合またはラジカル重合して得た樹脂、さらにはこれらの樹脂を水素化した樹脂などを含む。これらのうち石油の熱分解によって生成する常圧下の沸点が $-10^{\circ}\text{C} \sim 60^{\circ}\text{C}$ の留分を、フリーデルクラフツ触媒を用いて重合したいわゆる脂肪族系の石油樹脂が耐熱性、色相が優れているため好ましい。

上記の方法により得られる炭化水素樹脂は常温で固体状であって、数平均分子量が500～3000、好ましくは700～2000のものであり、軟化点（環球法）が $60 \sim 150^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $70 \sim 120^{\circ}\text{C}$ であり、色相（ガーダー、樹脂100%）が10以下、好ましくは8以下のものである。

本発明では、上記炭化水素樹脂を α -オレフィン・芳香族ビニル化合物ラン

ダム共重合体 100 重量部に対して、1～50 重量部、好ましくは 3～20 重量部の範囲で使用することが望ましい。この炭化水素樹脂を配合すると、低温収縮性が向上するが、多く配合し過ぎるとフィルムの機械的強度、透明性が低下することがある。

α -オレフィン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体には、外観、不スリップ性、アンチブロッキング性などを改良するために充填剤を配合することができる。本発明で用いられる充填剤の具体的な例としては、たとえば、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、塩基性炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、酸化マグネシウム、カオリン、クレー、パイロフェライト、セリサイト、タルク、ケイ酸カルシウム（ウォラストナイト、ゾーノトライト、花卉状ケイ酸カルシウム）、珪藻土、ケイ酸アルミニウム、無水ケイ酸、含水ケイ酸、ケイ酸マグネシウム、シリカ、アルミナ、硫酸バリウム、硫酸アルミニウム、硫酸カルシウム、硫酸マグネシウム、二硫化モリブデン、グラファイトなどを挙げることができる。充填剤の使用量は適宜量である。

また、 α -オレフィン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体の物性を損なわない範囲において、他の熱可塑性樹脂、耐熱安定剤、耐候安定剤、軟化剤、顔料、可塑剤、難燃化剤、滑剤、帯電防止剤、電氣的性質改良剤を必要に応じて配合することができる。

上記のような α -オレフィン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体から本発明の収縮包装用フィルムを得るには、該共重合体を溶融成膜後一軸または二軸延伸することによって得られる。成膜には、公知の任意の方法が採用でき、例えば、インフレーション法、Tダイ法、カレンダー法等を採用することができ、例えば、インフレーション式同時二軸延伸法、例えばロール延伸機とテン

ター延伸機の組み合わせによるフラット式逐次二軸延伸、またはフラット式同時二軸延伸法で延伸することができる。成膜時の樹脂温度は130～290℃、好ましくは150～260℃の範囲にあることが望ましい。本発明に係る収縮包装用フィルムにおいては、延伸温度の選択が重要である。すなわち、延伸温度を低く採るほど、得られたフィルムの低温収縮性が良好になる。しかし、延伸温度を低く採りすぎると、フィルム延伸時に破断を生じたり、フィルムの透明性の低下を招く。一方 α -オレフィン・芳香族ビニル化合物共重合体の融点近くで行うことも、フィルムの透明性、光沢、低温収縮性が低下するため好ましくない。従って、好ましい延伸温度は、延伸法によっても異なるが、テンター式同時二軸延伸法の場合は α -オレフィン・芳香族ビニル化合物共重合体の融点以下40℃から融点以下3℃、好ましくは融点以下30℃から融点以下5℃の範囲である。インフレーション式同時二軸延伸法の場合、前記温度より5～10℃低い温度範囲で延伸することが好ましい。

次に、延伸倍率は、延伸法によっても異なり、インフレーション式二軸延伸の場合は、1.5～4倍程度、フラット式二軸延伸の場合は3～10倍の程度であることが好ましい。同時二軸延伸の場合、縦軸の延伸倍率を同じにすることが均一な収縮特性を得る上で好ましい。

発明の効果

本発明に係るオレフィン系共重合体製収縮フィルムは、透明性および低温収縮性に優れている。

実施例

以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

製造例 1

[エチレン・スチレンランダム共重合体の製造]

冷却管および攪拌装置を備えたガラス製の1リットル反応装置を窒素で十分に置換し、トルエン487ml、スチレン13mlを仕込み、攪拌しながらエチレンで飽和させた。次いで、系内を3.5℃に昇温し、メチルアルミノオキサン（東ソーアクゾ社製、10重量%トルエン溶液）4.5mM、（*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0.045mM（0.01mMトルエン溶液）を添加した。エチレン100Nリットル/hrを連続的に供給しながら40℃で60分間重合した。

重合終了後、イソブチルアルコール250ml、塩酸水10mlを加えて80℃で30分間加熱攪拌し、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250mlで2回洗浄し、油水分離した。次いで油層部を3リットルのメタノールに添加して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、エチレン含量93.5モル%、スチレン含量6.5モル%のポリマー（共重合体（a））20gを得た。この共重合体（a）の135℃デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ は1.4dl/gであり、示差走査型熱量計で測定した融点（ T_m ）は83℃であった。

製造例2

[エチレン・1-オクテン・スチレンランダム共重合体の製造]

2リットルのオートクレーブを窒素で十分に置換し、トルエン430ml、スチレン163ml、1-オクテン7mlを仕込んだ。次いで、攪拌しながら系内を90℃に昇温しながら、エチレンを16kg/cm²になるように導入した。次に、別の反応器にメチルアルミノオキサン（東ソーアクゾ社製、3重量%トルエン溶液）5.0mM、公知の方法により合成した（*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 0.005 mM を加え、この混合溶液を 20 分間攪拌した後、オートクレープに導入し重合を開始した。この重合中エチレンは 16 kg/cm^2 を保つように連続供給し、30 分間重合した。重合は、5 ml のメタノールを添加することにより終了させた。

重合終了後、1 リットルのメタノールで重合溶液からポリマーを析出させた。析出したポリマーをさらに 1 リットルのメタノールで 2 回洗浄し、 130°C で 12 時間減圧乾燥した。得られたポリマー (共重合体 (b)) は、35 g であり、エチレン含量 94.6 モル%、1-オクテン含量 0.7 モル%、スチレン含量 4.7 モル% であった。この共重合体 (b) の 135°C デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ は 1.8 dl/g であり、示差走査型熱量計で測定した融点 (T_m) は 93°C であった。

製造例 3

[エチレン・1-オクテン・スチレンランダム共重合体の製造]

2 リットルのオートクレープを窒素で十分に置換し、トルエン 400 ml、スチレン 170 ml、1-オクテン 30 ml を仕込んだ。次いで、攪拌しながら系内を 90°C に昇温しながら、エチレンを 16 kg/cm^2 になるように導入した。次に、別の反応器にメチルアルミノオキサン (東ソーアクゾ社製、3 重量%トルエン溶液) 5.0 mM、公知の方法により合成した (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 0.005 mM を加え、この混合溶液を 20 分間攪拌した後、オートクレープに導入し重合を開始した。この重合中エチレンは 16 kg/cm^2 を保つように連続供給し、30 分間重合した。重合は、5 ml のメタノールを添加することにより終了させた。

重合終了後、1リットルのメタノールで重合溶液からポリマーを析出させた。析出したポリマーをさらに1リットルのメタノールで2回洗浄し、130℃で12時間減圧乾燥した。得られたポリマー（共重合体（c））は、30gであり、エチレン含量92.8モル%、1-オクテン含量2.6モル%、スチレン含量4.6モル%であった。この共重合体（c）の135℃デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ は1.2dl/gであり、示差走査型熱量計で測定した融点（ T_m ）は82℃であった。

製造例4

〔エチレン・スチレンランダム共重合体の製造〕

冷却管および攪拌装置を備えたガラス製の1リットル反応装置を窒素で十分に置換し、トルエン476ml、スチレン24mlを仕込み、攪拌しながらエチレンで飽和させた。次いで、系内を35℃に昇温し、メチルアルミノオキサン（東ソーアクゾ社製、10重量%トルエン溶液）4.5mM、（*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0.045mM（0.01mMトルエン溶液）を添加した。エチレン100Nリットル/hrを連続的に供給しながら40℃で60分間重合した。

重合終了後、イソブチルアルコール250ml、塩酸水10mlを加えて80℃で30分間加熱攪拌し、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250mlで2回洗浄し、油水分離した。次いで油層部を3リットルのメタノールに添加して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、エチレン含量86.5モル%、スチレン含量13.5モル%のポリマー（共重合体（d））20gを得た。この共重合体（d）の135℃デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ は1.1dl/gであり、示差

走査型熱量計で測定した融点 (T_m) は 53°C であった。

製造例 5

[エチレン・スチレンランダム共重合体の製造]

製造例 1 において、(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を公知の方法で合成したイソプロピリデンービス (インデニル) ジルコニウムジクロリドに変更した以外は製造例 1 と同様に行い、エチレン含量 91 モル%、スチレン含量 9 モル% のエチレン・スチレンランダム共重合体 (e) 23 g を得た。この共重合体 (e) の 135°C デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ は 1.1 dl/g であり、示差走査型熱量計で測定した融点 (T_m) は 81°C であった。

実施例 1

製造例 1 で製造した共重合体 (a) 95 重量部に粘着樹脂 (エスコレッツTM、トーネックス社製) 5 重量部、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 1010TM (チバガイギー社製) 0.1 重量部およびイルガノックス 168TM (チバガイギー社製) 0.1 重量部を加え、ラボプラストミルで 60 rpm 、 200°C 、5 分間混練した。

次に、得られた組成物を 190°C でプレス成形し、厚さ 0.1 mm の原反フィルムを得た。これから長さ 100 mm、幅 20 mm の試験片を切り出した。この試験片を延伸温度 70°C 、延伸倍率 4 倍で 1 軸延伸し 1 分間保持した後、冷却した。この試料を用いて以下のように加熱収縮率およびヘイズの測定をした。結果を表 1 に示す。

[加熱収縮率]

長さ 40 mm、幅 6 mm の試験片を 80°C の温水に 5 秒間浸漬後の長さ (L) を測定し次式により求めた。

$$\text{加熱収縮率 (\%)} = (1 - (L/40)) \times 100$$

[ヘイズ]

ASTM D1003-52に準拠して、日本電色工業（株）製のデジタル濁度計NDH-20Dを用いて測定した。

実施例 2

実施例 1 において共重合体（a）に代えて製造例 2 で製造した共重合体（b）を用いたこと以外は実施例 1 と同様に行った。結果を表 1 に示す。

実施例 3

実施例 1 において共重合体（a）に代えて製造例 3 で製造した共重合体（c）を用いたこと以外は実施例 1 と同様に行った。結果を表 1 に示す。

実施例 4

実施例 1 において粘着樹脂を用いずに共重合体（a）を 100 重量部用いたこと以外は実施例 1 と同様に行った。結果を表 1 に示す。

実施例 5

実施例 1 において、共重合体（a）に代えて製造例 5 で得られたエチレン・スチレンランダム共重合体（e）を用いた以外は実施例 1 と同様に行った。結果を表 1 に示す。

比較例 1

実施例 1 において共重合体（a）に代えて製造例 4 で製造した共重合体（d）を用いたこと以外は実施例 1 と同様に行った。結果を表 1 に示す。

表 1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1
共重合体 (a)	9 5	—	—	1 0 0	—	—
共重合体 (b)	—	9 5	—	—	—	—
共重合体 (c)	—	—	9 5	—	—	—
共重合体 (d)	—	—	—	—	—	9 5
共重合体 (e)	—	—	—	—	9 5	—
粘着樹脂	5	5	5	—	5	5
加熱収縮率 (%)	2 8	2 9	2 8	3 2	2 9	3
ヘイズ (%)	1. 6	1. 8	1. 4	1. 5	1. 9	1. 2

請求の範囲

1. エチレンから導かれる構成単位 99.9～58モル%と、

炭素原子数が3～20の α -オレフィンから導かれる構成単位0～30モル%（但し、両者の合計量は99.9～88モル%）と、

芳香族ビニル化合物から導かれる構成単位が0.1～12モル%とからなり、135℃、デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.1～10 dl/gの範囲にあり、示差走査型熱量計で測定した融点が60～125℃の範囲にある α -オレフィン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体からなり、少なくとも1方向に延伸されていることを特徴とするオレフィン系共重合体製収縮フィルム。

2. 粘着性付与剤が α -オレフィン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体100重量部に対して、1～50重量部の範囲の量で配合されている請求項1に記載のオレフィン系共重合体製収縮フィルム。

3. 2軸に延伸されている請求項1または2に記載のオレフィン系共重合体製収縮フィルム。

4. フィルムの80℃における収縮率が20%以上である請求項1～3のいずれかに記載のオレフィン系重合体製収縮フィルム。

TITLE

OLEFIN COPOLYMER SHRINK FILM

FIELD OF THE INVENTION

5 The present invention relates to a polyolefin film for
use in shrink wrapping. More particularly, the present
invention is concerned with a film for use in shrink
wrapping, which is formed from a material of specified α -
olefin/aromatic vinyl compound random copolymer and which
10 has excellent low-temperature shrinkability.

BACKGROUND OF THE INVENTION

Wrapping, in sealed fashion, industrial goods, daily
needs, provisions and other items with the use of the
15 property of shrinking, when heated, of a biaxially oriented
film of thermoplastic resin, generally known as shrink
wrapping, is now widely performed. For example, low
density polyethylene, polypropylene, polyvinyl chloride,
polyvinylidene chloride and polyesters are commonly used as
20 materials of the above film for shrink wrapping. However,
all the films prepared from these materials do not
necessarily exhibit highly satisfactory performance as
shrink wrapping films.

For example, a film of low density polyethylene is
25 available at low cost and has high impact strength, so that
it is suitable for industrial wrapping. However, the
transparency and gloss thereof are not so good and the film
has an optimum shrink temperature being 20 to 50°C higher

than that of a soft vinyl chloride film (hereinafter referred to as "PVC film"). Further, the surface hardness thereof is so low that, when goods are piled one upon another, the low density polyethylene film is likely to have flaw and the appearance of wrapped goods is likely to be deteriorated. Therefore, the low density polyethylene film is not suitable for commercial wrapping. On the other hand, the PVC film has such an excellent transparency that the beauty of wrapped goods is enhanced to thereby increase the value thereof. Further, the PVC film has an optimum shrink temperature which is low and broad. Therefore, the performance of the PVC film is one most suited for commercial wrapping. However, the PVC film cannot be used in industrial wrapping because its impact strength, especially, impact strength at low temperature is poor.

Moreover, this film involves various problems such as a problem of food hygiene attributed to a plasticizer contained in the film, a migration of the plasticizer to the wrapped goods, a tendency for film blocking and a difficulty in disposal of the film after use. Thus, substituting polyolefin films therefor is now being studied. Although the polyolefin films are characterized by having high transparency and gloss, possessing nerve and exhibiting high shrinkage stress, they have drawbacks in that their impact strength is low and their optimum shrink temperature is high and narrow. Therefore, a method of lowering the optimum shrink temperature by copolymerizing propylene with a small amount of ethylene has been

proposed. However, when the ethylene content is increased, the propylene/ethylene copolymer films tend to stick to each other to thereby suffer from blocking. Further, ethylene is heterogeneously incorporated in the polymer, so
5 that there occur problems such that the transparency of the film is deteriorated. Therefore, the ethylene content of the propylene/ethylene copolymer which can be used in shrink wrapping is generally limited to a maximum of 10 mol%. Although significantly lower than that of a
10 polypropylene film, the optimum shrink temperature of the propylene/ethylene copolymer film with the above ethylene content is still about 20 to 50°C higher than that of a polyethylene film.

15

OBJECT OF THE INVENTION

The present invention has been made in view of the above prior art and it is an object of the present invention to provide a shrink film which can suitably be used in not only commercial wrapping but also industrial
20 wrapping. Specifically, the first object of the present invention is to provide an olefin copolymer shrink film which is excellent in low temperature heat shrinkability, has high transparency and is free from blocking problem. The second object of the present invention is to provide an
25 olefin copolymer shrink film which is excellent in tensile strength, tear strength, impact strength and low temperature impact strength.

SUMMARY OF THE INVENTION

The olefin copolymer shrink film of the present invention comprises an α -olefin/aromatic vinyl compound random copolymer, the α -olefin/aromatic vinyl compound
5 random copolymer comprising:

99.9 to 58 mol% of structural units derived from ethylene,

0 to 30 mol% of structural units derived from an α -olefin having 3 to 20 carbon atoms provided that the total
10 of the structural units derived from ethylene and the structural units derived from an α -olefin having 3 to 20 carbon atoms ranges from 99.9 to 88 mol%, and

0.1 to 12 mol% of structural units derived from an aromatic vinyl compound;

15 the α -olefin/aromatic vinyl compound random copolymer having an intrinsic viscosity $[\eta]$, as measured in decalin at 135°C, of 0.1 to 10 dl/g and having a melting point, as measured by a differential scanning calorimeter, of 60 to 125°C,

20 the olefin copolymer shrink film being oriented in at least one direction.

In the olefin copolymer shrink film of the present invention, a tackifier may be blended in an amount of 1 to 50 parts by weight per 100 parts by weight of the α -
25 olefin/aromatic vinyl compound random copolymer.

The olefin copolymer shrink film of the present invention is preferably oriented biaxially. This olefin

copolymer shrink film preferably has a thermal shrinkage factor of at least 20% at 100°C.

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

5 The olefin copolymer shrink film of the present invention will be described in detail below.

 The olefin copolymer shrink film of the present invention comprises an α -olefin/aromatic vinyl compound random copolymer obtained from ethylene and an aromatic
10 vinyl compound optionally together with an α -olefin having 3 to 20 carbon atoms. This olefin copolymer shrink film is one oriented in at least one direction.

α -Olefin/aromatic vinyl compound random copolymer

 The α -olefin/aromatic vinyl compound random copolymer
15 for use in the present invention is a random copolymer of ethylene and an aromatic vinyl compound (ethylene/aromatic vinyl compound random copolymer) or a random copolymer of ethylene, an α -olefin having 3 to 20 carbon atoms and an aromatic vinyl compound (ethylene/ α -olefin/aromatic vinyl
20 compound random copolymer).

 The ethylene/aromatic vinyl compound random copolymer comprises 99.9 to 88 mol%, preferably, 99 to 90 mol% of structural units derived from ethylene and 0.1 to 12 mol%, preferably, 1 to 10 mol% of structural units derived from
25 an aromatic vinyl compound.

 Examples of suitable aromatic vinyl compounds include styrene; mono or polyalkylstyrenes such as o-methylstyrene, m-methylstyrene, p-methylstyrene, o,p-dimethylstyrene, o-

ethylstyrene, m-ethylstyrene and p-ethylstyrene; functional group containing styrene derivatives such as methoxystyrene, ethoxystyrene, vinylbenzoic acid, methyl vinylbenzoate, vinylbenzyl acetate, hydroxystyrene, o-chlorostyrene, p-chlorostyrene and divinylbenzene; 3-phenylpropylene, 4-phenylbutene and α -methylstyrene. Of these, styrene and 4-methoxystyrene are preferred.

In the copolymerization of the ethylene/aromatic vinyl compound random copolymer, an α -olefin may be used in addition to the ethylene and aromatic vinyl compound. Examples of suitable α -olefins include α -olefins having 3 to 20 carbon atoms, such as propylene, 1-butene, 3-methyl-1-butene, 4-methyl-1-butene, 1-pentene, 1-hexene, 4-methyl-1-pentene, 1-heptene, 1-octene, 1-nonene, 1-decene, 1-undecene, 1-dodecene, 1-tridecene, 1-tetradecene, 1-pentadecene, 1-hexadecene, 1-heptadecene, 1-octadecene, 1-nonadecene and 1-eicododecene. Of these, 1-butene, 1-pentene, 1-hexene and 1-octene are preferred. The above α -olefins can be used either individually or in combination.

The ethylene/ α -olefin/aromatic vinyl compound random copolymer comprises 99.9 to 58 mol% of structural units derived from ethylene, 0 to 30 mol% of structural units derived from an α -olefin having 3 to 20 carbon atoms (provided that the total of the structural units derived from ethylene and the structural units derived from an α -olefin having 3 to 20 carbon atoms ranges from 99.9 to 88 mol%), and 0.1 to 12 mol% of structural units derived from an aromatic vinyl compound.

It is preferred that the ethylene/ α -olefin/aromatic vinyl compound random copolymer comprise 99.85 to 80 mol% of structural units derived from ethylene, 0.05 to 10 mol% of structural units derived from an α -olefin having 3 to 20 carbon atoms (provided that the total of the structural units derived from ethylene and the structural units derived from an α -olefin having 3 to 20 carbon atoms ranges from 99 to 90 mol%), and 1 to 10 mol% of structural units derived from an aromatic vinyl compound.

When the structural units derived from ethylene, the structural units derived from an α -olefin having 3 to 20 carbon atoms and the structural units derived from an aromatic vinyl compound are within the above ranges, the ethylene/ α -olefin/aromatic vinyl compound random copolymer has an excellent balance of transparency, heat resistance, rigidity, low-temperature flexibility and impact resistance.

It is preferred that the total of the structural units derived from an α -olefin having 3 to 20 carbon atoms and the structural units derived from an aromatic vinyl compound range from 0.1 to 30 mol%, especially, 0.1 to 20 mol% and, still especially, 0.1 to 10 mol% from the viewpoint that the ethylene/ α -olefin/aromatic vinyl compound random copolymer having an excellent balance of transparency, heat resistance, rigidity, low-temperature flexibility and impact resistance can be obtained and from the viewpoint of safety and hygiene.

In the α -olefin/aromatic vinyl compound random copolymer, another monomer, for example, a nonconjugated diene may be copolymerized. Examples of suitable nonconjugated dienes include 1,4-pentadiene, 1,4-hexadiene, 4-methyl-1,5-heptadiene, 5-methylene-2-norbornene, 5-ethylidene-2-norbornene, 5-isopropenyl-2-norbornene, 2,5-norbornadiene, 1,6-cyclooctadiene, 2-ethylene-2,5-norbornadiene, 2-isopropenyl-2,5-norbornadiene, dicyclopentadiene, 1,6-octadiene, 1,7-octadiene, tricyclopentadiene and esters of dihydrodicyclopentadienyloxyethylene with unsaturated carboxylic acids such as acrylic acid, methacrylic acid, itaconic acid, maleic acid and fumaric acid. These may be used either individually or in combination.

It is preferred that the α -olefin/aromatic vinyl compound random copolymer have an intrinsic viscosity $[\eta]$, as measured in decalin at 135°C, of 0.1 to 10 dl/g, especially, 0.5 to 8 dl/g and, still especially, 1 to 5 dl/g from the viewpoint of moldability, rigidity and impact resistance. Moreover, it is preferred that the temperature (T_m) at the position of maximum peak of the endothermic curve as measured by a differential scanning calorimeter range from 60 to 125°C, especially, 70 to 110°C from the viewpoint that a film having an excellent balance of rigidity, toughness, transparency, heat resistance, etc. can be obtained.

In the α -olefin/aromatic vinyl compound random copolymer for use in the present invention, it is preferred that the ratio of structural units constituting a chain structure in which at least two structural units derived from an aromatic vinyl compound are arranged in sequence be 1% or less, especially, 0.1% or less based on the structural units derived from the aromatic vinyl compound. The content of the chain structure in which at least two structural units derived from an aromatic vinyl compound are arranged in sequence can be determined by ^{13}C -NMR.

A process for producing the α -olefin/aromatic vinyl compound random copolymer will now be described.

The α -olefin/aromatic vinyl compound random copolymer for use in the present invention can be produced by copolymerizing ethylene and an aromatic vinyl compound optionally together with an α -olefin having 3 to 20 carbon atoms, for example, in the presence of a metallocene catalyst (a).

Any of metallocene catalysts having been commonly used as a single site catalyst and metallocene catalyst similar thereto can be used as the above metallocene catalyst (a) without any restriction. In particular, a catalyst composed of a metallocene compound of transition metal (transition metal compound) (b), an organoaluminum oxy compound (c) and/or an ionizing ionic compound (d) is preferably used.

Examples of suitable metallocene compounds (b) include metallocene compounds of transition metals selected from among the elements of Group 4 of the periodic table (long period type) as indicated by group numbers 1 to 18 of revised issue (1989) of the IUPAC Inorganic Chemistry Nomenclature, in particular, metallocene compounds represented by the following general formula (1).



In the formula (1), M is a transition metal selected from elements of Group 4 of the periodic table, e.g., zirconium, titanium or hafnium, and x is a valence of the transition metal.

L is a ligand coordinated to the transition metal. At least one ligand L is a ligand having a cyclopentadienyl skeleton which may have a substituent.

Examples of the ligands having a cyclopentadienyl skeleton include alkyl or cycloalkyl substituted cyclopentadienyl groups, such as cyclopentadienyl, methylcyclopentadienyl, ethylcyclopentadienyl, n- or i-propylcyclopentadienyl, n-, i-, sec- or t-butylcyclopentadienyl, hexylcyclopentadienyl, octylcyclopentadienyl, dimethylcyclopentadienyl, trimethylcyclopentadienyl, tetramethylcyclopentadienyl, pentamethylcyclopentadienyl, methylethylcyclopentadienyl, methylpropylcyclopentadienyl, methylbutylcyclopentadienyl, methylhexylcyclopentadienyl, methylbenzylcyclopentadienyl,

ethylbutylcyclopentadienyl, ethylhexylcyclopentadienyl and methylcyclohexylcyclopentadienyl.

Further, an indenyl group, a 4,5,6,7-tetrahydroindenyl group and a fluorenyl group can be also mentioned.

- 5 Those groups may be substituted with halogen atoms or trialkylsilyl groups.

Of the above ligands, particularly preferred are alkyl substituted cyclopentadienyl groups.

- When the metallocene compound (b) represented by the
- 10 formula (1) has two or more ligands L having a cyclopentadienyl skeleton, two of the ligands having a cyclopentadienyl skeleton may be bonded to each other through an alkylene group such as ethylene or propylene, a substituted alkylene group such as isopropylidene and
- 15 diphenylmethylen, a silylene group, or a substituted silylene group such as dimethylsilylene, diphenylsilylene or methylphenylsilylene.

- Examples of L other than the ligand having a cyclopentadienyl skeleton include a hydrocarbon group of 1
- 20 to 12 carbon atoms, an alkoxy group, an aryloxy group, a sulfonic acid-containing group ($-\text{SO}_3\text{R}^1$), a halogen atom or hydrogen atom, where R^1 is an alkyl group, an alkyl group substituted with a halogen atom, an aryl group, or an aryl group substituted with a halogen atom or an alkyl group.

- 25 Examples of the hydrocarbon groups of 1 to 12 carbon atoms include alkyl groups, cycloalkyl groups, aryl groups and aralkyl groups, more specifically, there can be mentioned:

alkyl groups, such as methyl, ethyl, n-propyl, isopropyl, n-butyl, isobutyl, sec-butyl, t-butyl, pentyl, hexyl, octyl, decyl and dodecyl;

- 5 cycloalkyl groups, such as cyclopentyl and cyclohexyl;
 aryl groups, such as phenyl and tolyl; and
 aralkyl group, such as benzyl and neophyl.

Examples of the alkoxy groups include methoxy, ethoxy, n-propoxy, isopropoxy, n-butoxy, isobutoxy, sec-butoxy, t-butoxy, pentoxy, hexoxy and octoxy.

- 10 The aryloxy group is, for example, phenoxy.

Examples of the sulfonic acid-containing group ($-\text{SO}_3\text{R}^1$) include methanesulfonato, p-toluenesulfonato, trifluoromethansulfonate and p-chlorobenzenesulfonato.

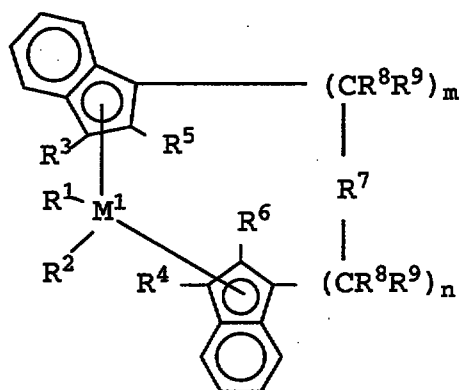
- 15 Examples of the halogen atoms include fluorine,
 chlorine, bromine and iodine.

The metallocene compound (b) of the above formula (1) wherein the valence of the transition metal is 4 is more specifically represented by the following formula (2):



- 20 wherein M is the above-mentioned transition metal of the formula (1), and preferably be zirconium and hafnium, R^2 is a group (ligand) having a cyclopentadienyl skeleton, R^3 , R^4 and R^5 are each independently a group having a cyclopentadienyl skeleton or the same as L other than the
 25 ligand having a cyclopentadienyl skeleton in the above formula (1), k is an integer of not less than 1, and $k+l+m+n = 4$.

Further, a bridge type metallocene compound of the following formula (A) is also employable.



... (A)

5 In the formula (A), M^1 is a metal of Group 4 of the periodic table, e.g., titanium, zirconium or hafnium.

R^1 and R^2 may be the same or different, and are each hydrogen, an alkyl group of 1 to 10, preferably 1 to 3 carbon atoms, an alkoxy group of 1 to 10, preferably 1 to 3 carbon atoms, an aryl group of 6 to 10, preferably 6 to 8 carbon atoms, an aryloxy group of 6 to 10, preferably 6 to 8 carbon atoms, an alkenyl group of 2 to 10, preferably 2 to 4 carbon atoms, an arylalkyl group of 7 to 40, preferably 7 to 10 carbon atoms, an alkylaryl group of 7 to 40, preferably 7 to 12 carbon atoms, an arylalkenyl group of 8 to 40, preferably 8 to 12 carbon atoms, or a halogen atom, preferably chlorine.

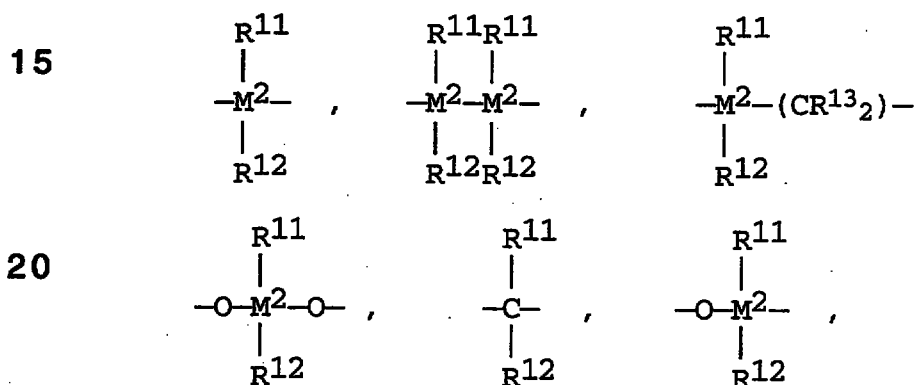
R^3 and R^4 may be the same or different, and are each hydrogen, a halogen atom, preferably fluorine, chlorine or bromine, an alkyl group of 1 to 10, preferably 1 to 4 carbon atoms which may be halogenated, an aryl group of 6 to 10, preferably 6 to 8 carbon atoms, or a group of $-NR^{10}_2$,

$-\text{SR}^{10}$, $-\text{OSiR}^{10}_3$, $-\text{SiR}^{10}_3$ or $-\text{PR}^{10}_2$, where R^{10} is a halogen atom, preferably chlorine, an alkyl group of 1 to 10, preferably 1 to 3 carbon atoms, or an aryl group of 6 to 10, preferably 6 to 8 carbon atoms.

5 R^3 and R^4 are each particularly preferably hydrogen.

R^5 and R^6 may be the same or different, preferably the same, and have the same meanings as described for R^3 and R^4 with the proviso that each of R^5 and R^6 is not hydrogen. R^5 and R^6 are each preferably an alkyl group of 1 to 4 carbon atoms which may be halogenated, for example, methyl, ethyl, propyl, isopropyl, butyl, isobutyl or trifluoromethyl, preferably methyl.

R^7 is



$=\text{BR}^{11}$, $=\text{AlR}^{11}$, $-\text{Ge}-$, $-\text{Sn}-$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $=\text{SO}$, $=\text{SO}_2$, $=\text{NR}^{11}$, $=\text{CO}$,
 25 $=\text{PR}^{11}$ or $=\text{P}(\text{O})\text{R}^{11}$, where R^{11} , R^{12} and R^{13} may be the same or different, and are each hydrogen, a halogen atom, an alkyl group of 1 to 10, preferably 1 to 4 carbon atoms, more preferably methyl, a fluoroalkyl group of 1 to 10 carbon atoms, preferably CF_3 , an aryl group of 6 to 10, preferably
 30 6 to 8 carbon atoms, a fluoroaryl group of 6 to 10 carbon atoms, preferably pentafluorophenyl, an alkoxy group of 1

to 10, preferably 1 to 4 carbon atoms, particularly preferably methoxy, an alkenyl group of 2 to 10, preferably 2 to 4 carbon atoms, an arylalkyl group of 7 to 40, preferably 7 to 10 carbon atoms, an arylalkenyl group of 8 to 40, preferably 8 to 12 carbon atoms, or an alkylaryl group of 7 to 40, preferably 7 to 12 carbon atoms, or R^{11} and R^{12} , or R^{11} and R^{13} may form together with the atoms to which they are bonded a ring.

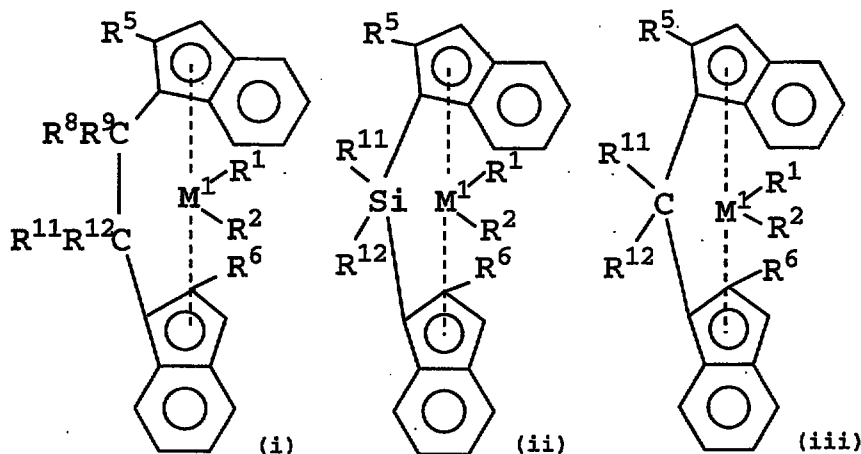
M^2 is silicon, germanium or tin, preferably silicon or germanium.

R^7 is preferably $=CR^{11}R^{12}$, $=SiR^{11}R^{12}$, $=GeR^{11}R^{12}$, $-O-$, $-S-$, $=SO$, $=PR^{11}$ or $=P(O)R^{11}$.

R^8 and R^9 may be the same or different, and have the same meaning as described for R^{11} .

m and n may be the same or different, and are each 0, 1 or 2, preferably 0 or 1, and $m+n$ is 0, 1 or 2, preferably 0 or 1.

Particularly preferred metallocene compounds satisfying the above conditions are compounds represented by the following formulas (i) to (iii).



In the above formulas (i), (ii) and (iii), M^1 is Zr or Hf, R^1 and R^2 are each methyl or chlorine, R^5 and R^6 are each methyl, ethyl or trifluoromethyl, and R^8 , R^9 , R^{10} and R^{12} have the same meanings as described above.

5 Of the compounds represented by the formulas (i), (ii) and (iii), particularly preferred are the following compounds:

rac-dimethylmethylenebis(indenyl)zirconium dichloride,
rac-dimethylmethylenebis(2-methyl-1-indenyl)zirconium

10 dichloride,

rac-diphenylmethylenebis(2-methyl-1-indenyl)zirconium
dichloride,

rac-ethylenebis(2-methyl-1-indenyl)zirconium
dichloride,

15 rac-dimethylsilylenebis(2-methyl-1-indenyl)zirconium
dichloride,

rac-dimethylsilylenebis(2-methyl-1-indenyl)zirconium
dimethyl,

rac-ethylenebis(2-methyl-1-indenyl)zirconium dimethyl,

20 rac-phenyl(methyl)silylenebis(2-methyl-1-
indenyl)zirconium dichloride,

rac-diphenylsilylenebis(2-methyl-1-indenyl)zirconium
dichloride,

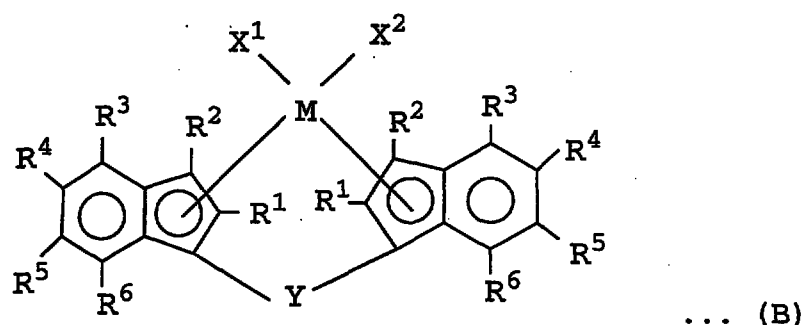
rac-methylethylenebis(2-methyl-1-indenyl)zirconium

25 dichloride, and

rac-dimethylsilylenebis(2-ethyl-1-indenyl)zirconium
dichloride.

These metallocene compounds can be prepared by conventionally known processes (see, for example, Japanese Patent Laid-Open Publication No. 268307/1992).

In the present invention, as a bridge type metallocene compound, a transition metal compound (metallocene compound) represented by the following formula (B) is also employable.



In the formula (B), M is a transition metal atom of Group 4 of the periodic table, specifically, titanium, zirconium or hafnium.

R^1 and R^2 are each independently hydrogen, a halogen atom, a hydrocarbon group of 1 to 20 carbon atoms, a halogenated hydrocarbon group of 1 to 20 carbon atoms, a silicon-containing group, an oxygen-containing group, a sulfur-containing group, a nitrogen-containing group or a phosphorus-containing group.

Examples of the halogen atoms include fluorine, chlorine, bromine and iodine.

Examples of the hydrocarbon groups of 1 to 20 carbon atoms include alkyl groups, such as methyl, ethyl, propyl, butyl, hexyl, cyclohexyl, octyl, nonyl, dodecyl, eicosyl, norbornyl and adamantyl; alkenyl groups, such as vinyl,

- propenyl and cyclohexenyl; arylalkyl groups, such as benzyl, phenylethyl and phenylpropyl; and aryl groups, such as phenyl, tolyl, dimethylphenyl, trimethylphenyl, ethylphenyl, propylphenyl, biphenyl, naphthyl, 5 methylnaphthyl, anthracenyl and phenanthryl.

Examples of the halogenated hydrocarbon groups include the above-exemplified hydrocarbon groups which are substituted with halogen atoms.

- Examples of the silicon-containing groups include 10 monohydrocarbon-substituted silyls, such as methylsilyl and phenylsilyl; dihydrocarbon-substituted silyls, such as dimethylsilyl and diphenylsilyl; trihydrocarbon-substituted silyls, such as trimethylsilyl, triethylsilyl, tripropylsilyl, tricyclohexylsilyl, triphenylsilyl, 15 dimethylphenylsilyl, methyldiphenylsilyl, tritolylsilyl and trinaphthylsilyl; silyl ethers of hydrocarbon-substituted silyls, such as trimethylsilyl ether; silicon-substituted alkyl groups, such as trimethylsilylmethyl; and silicon-substituted aryl groups, such as trimethylsilylphenyl.

- 20 Examples of the oxygen-containing groups include hydroxy groups; alkoxy groups, such as methoxy, ethoxy, propoxy and butoxy; aryloxy groups, such as phenoxy, methylphenoxy, dimethylphenoxy and naphthoxy; and arylalkoxy groups, such as phenylmethoxy and phenylethoxy.

- 25 Examples of the sulfur-containing groups include those wherein oxygen is replaced with sulfur in the above-exemplified oxygen-containing group.

Examples of the nitrogen-containing groups include amino group; alkylamino groups, such as methylamino, dimethylamino, diethylamino, dipropylamino, dibutylamino and dicyclohexylamino; and arylamino or alkylarylamino groups, such as phenylamino, diphenylamino, ditolylamino, dinaphthylamino and methylphenylamino.

Examples of the phosphorus-containing groups include phosphino groups, such as dimethylphosphino and diphenylphosphino.

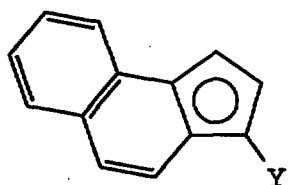
Of these, R^1 is preferably a hydrocarbon group, particularly preferably a hydrocarbon group of 1 to 3 carbon atoms (methyl, ethyl or propyl). R^2 is preferably hydrogen or a hydrocarbon group, particularly preferably hydrogen or a hydrocarbon group of 1 to 3 carbon atoms (methyl, ethyl or propyl).

R^3 , R^4 , R^5 and R^6 are each independently hydrogen, a halogen atom, a hydrocarbon group of 1 to 20 carbon atoms or a halogenated hydrocarbon group of 1 to 20 carbon atoms. Of these, preferred is hydrogen, the hydrocarbon group or the halogenated hydrocarbon group. At least one combination of R^3 and R^4 , R^4 and R^5 , or R^5 and R^6 may form together with the carbon atoms to which they are bonded a monocyclic aromatic ring.

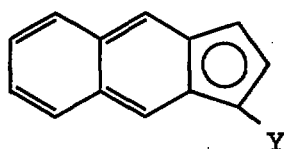
When there are two or more hydrocarbon groups or halogenated hydrocarbon groups, excluding the groups for forming the aromatic ring, they may be bonded to each other to form a ring. When R^6 is a substituent other than the aromatic group, it is preferably hydrogen.

Examples of the halogen atoms, the hydrocarbon groups of 1 to 20 carbon atoms and the halogenated hydrocarbon groups of 1 to 20 carbon atoms are those described for R^1 and R^2 .

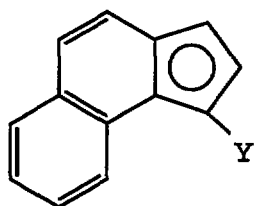
- 5 As the ligand which contains a monocyclic aromatic ring formed by at least one combination of R^3 and R^4 , R^4 and R^5 , or R^5 and R^6 , as mentioned above, and is coordinated to M, there can be mentioned the following ones.



(1)



(2)



(3)

- 15 Of these, preferred is the ligand represented by the formula (1).

The aromatic ring mentioned above may be substituted with a halogen atom, a hydrocarbon group of 1 to 20 carbon atoms or a halogenated hydrocarbon group of 1 to 20 carbon atoms.

20

Examples of the halogen atoms, the hydrocarbon groups of 1 to 20 carbon atoms and the halogenated hydrocarbon

groups of 1 to 20 carbon atoms for substituting the aromatic ring are those described for R^1 and R^2 .

X^1 and X^2 are each independently hydrogen, a halogen atom, a hydrocarbon group of 1 to 20 carbon atoms, a
 5 halogenated hydrocarbon group of 1 to 20 carbon atoms, an oxygen-containing group or a sulfur-containing group.

Examples of the halogen atoms, the hydrocarbon groups of 1 to 20 carbon atoms, the halogenated hydrocarbon groups of 1 to 20 carbon atoms and the oxygen-containing groups
 10 are those described for R^1 and R^2 .

Examples of the sulfur-containing groups include those described for R^1 and R^2 ; and further sulfonato groups, such as methylsulfonato, trifluoromethanesulfonato, phenylsulfonato, benzylsulfonato, p-toluenesulfonato,
 15 trimethylbenzenesulfonato, triisobutylbenzenesulfonato, p-chlorobenzenesulfonato and pentafluorobenzenesulfonato; and sulfinato groups, such as methylsulfinato, phenylsulfinato, benzylsulfinato, p-toluenesulfinato, trimethylbenzenesulfinato and pentafluorobenzenesulfinato.

20 Y is a divalent hydrocarbon group of 1 to 20 carbon atoms, a divalent halogenated hydrocarbon group of 1 to 20 carbon atoms, a divalent silicon-containing group, a divalent germanium-containing group, a divalent tin-containing group, -O-, -CO-, -S-, -SO-, -SO₂-, -NR⁷-,
 25 -P(R⁷)-, -P(O)(R⁷)-, -BR⁷- or -AlR⁷-, where R⁷ is hydrogen, a halogen atom, a hydrocarbon group of 1 to 20 carbon atoms or a halogenated hydrocarbon group of 1 to 20 carbon atoms.

Examples of the divalent hydrocarbon groups of 1 to 20 carbon atoms include alkylene groups, such as methylene, dimethylmethylene, 1,2-ethylene, dimethyl-1,2-ethylene, 1,3-trimethylene, 1,4-tetramethylene, 1,2-cyclohexylene and
 5 1,4-cyclohexylene, and arylalkylene groups, such as diphenylmethylene and diphenyl-1,2-ethylene.

Examples of the divalent halogenated hydrocarbon groups include the above-mentioned divalent hydrocarbon groups of 1 to 20 carbon atoms, which are halogenated, such
 10 as chloromethylene.

Examples of the divalent silicon-containing groups include alkylsilylene, alkylarylsilylene and arylsilylene groups, such as methylsilylene, dimethylsilylene, diethylsilylene, di(n-propyl)silylene, di(i-propyl)
 15 silylene, di(cyclohexyl)silylene, methylphenylsilylene, diphenylsilylene, di(p-tolyl)silylene and di(p-chlorophenyl)silylene; and alkyldisilylene, alkylaryldisilylene and arylldisilylene groups, such as tetramethyl-1,2-disilylene and tetraphenyl-1,2-disilylene.

20 Examples of the divalent germanium-containing groups include those wherein silicon is replaced with germanium in the above-mentioned divalent silicon-containing groups.

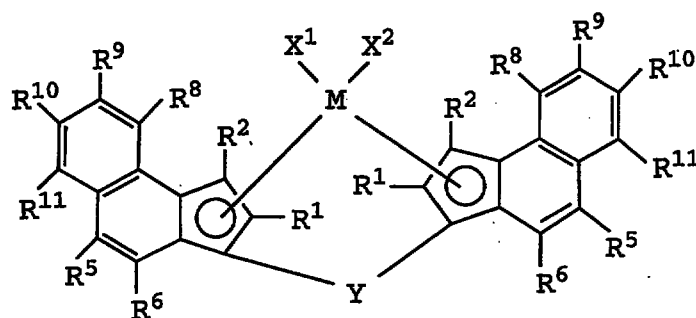
Examples of the divalent tin-containing groups include those wherein silicon is replaced with tin in the above-
 25 mentioned divalent silicon-containing groups.

R^7 is a halogen atom, a hydrocarbon group of 1 to 20 carbon atoms or a halogenated hydrocarbon group of 1 to 20

carbon atoms, examples of which are those described for R^1 and R^2 .

Of the above groups, preferred are divalent silicon-containing groups, divalent germanium-containing groups and
5 divalent tin-containing group, and more preferred are divalent silicon-containing groups. Of these, particularly preferred are alkylsilylene, alkylarylsilylene and arylsilylene.

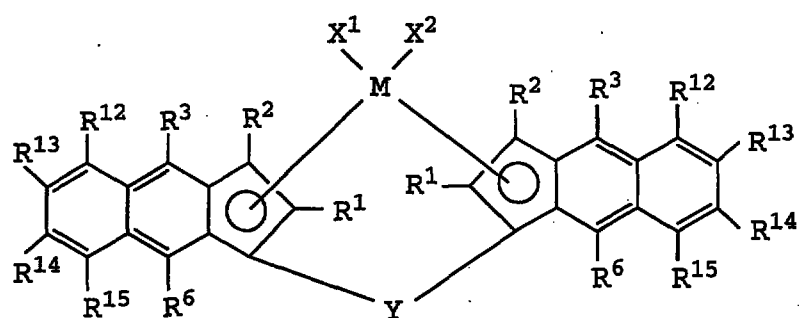
Listed below are examples of the transition metal
10 compounds represented by the formula (B).



R ¹	R ²	R ⁵	R ⁶	R ⁸	R ⁹	R ¹⁰	R ¹¹	Y	X ¹	X ²	M
H	H	H	H	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	SiMePh	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	SiPh ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	Si(p-tolyl) ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	Si(pClPh) ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	C ₂ H ₅	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	GeMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	SnMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	SiMe ₂	Br	Br	Zr
CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	OSO ₂ CH ₃	Zr
CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	SO ₂ CH ₃	Zr
CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Ti
CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Hf
C ₂ H ₅	H	H	H	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
nC ₃ H ₇	H	H	H	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
Ph	H	H	H	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	H	H	SiPh ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	Cl	H	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	C ₂ H ₅	H	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	Ph	H	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	H	CH ₃	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	CH ₂ ^{*1}	CH ₃	H	H	H	CH ₂ ^{*1}	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	H	H	H	H	H	Ph	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr

*1: R⁵ and R¹¹ are bonded to each other to form a five-membered ring.

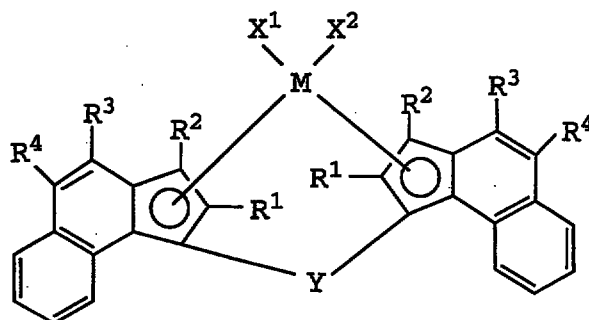
5 Me: methyl; Et: ethyl; Ph: phenyl.



R ¹	R ²	R ³	R ⁶	R ¹²	R ¹³	R ¹⁴	R ¹⁵	Y	X ¹	X ²	M
H	H	H	H	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	SiPh ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	CH ₂ ^{*2}	CH ₂ ^{*2}	CH ₂ ^{*2}	H	H	CH ₂ ^{*2}	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr

*2: R³ and R¹², and R⁶ and R¹⁵ are bonded to each other to form a five-membered ring, respectively.

5 Me: methyl; Ph: phenyl



R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Y	X ¹	X ²	M
H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
H	CH ₃	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
H	CH ₃	H	CH ₃	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	CH ₃	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr

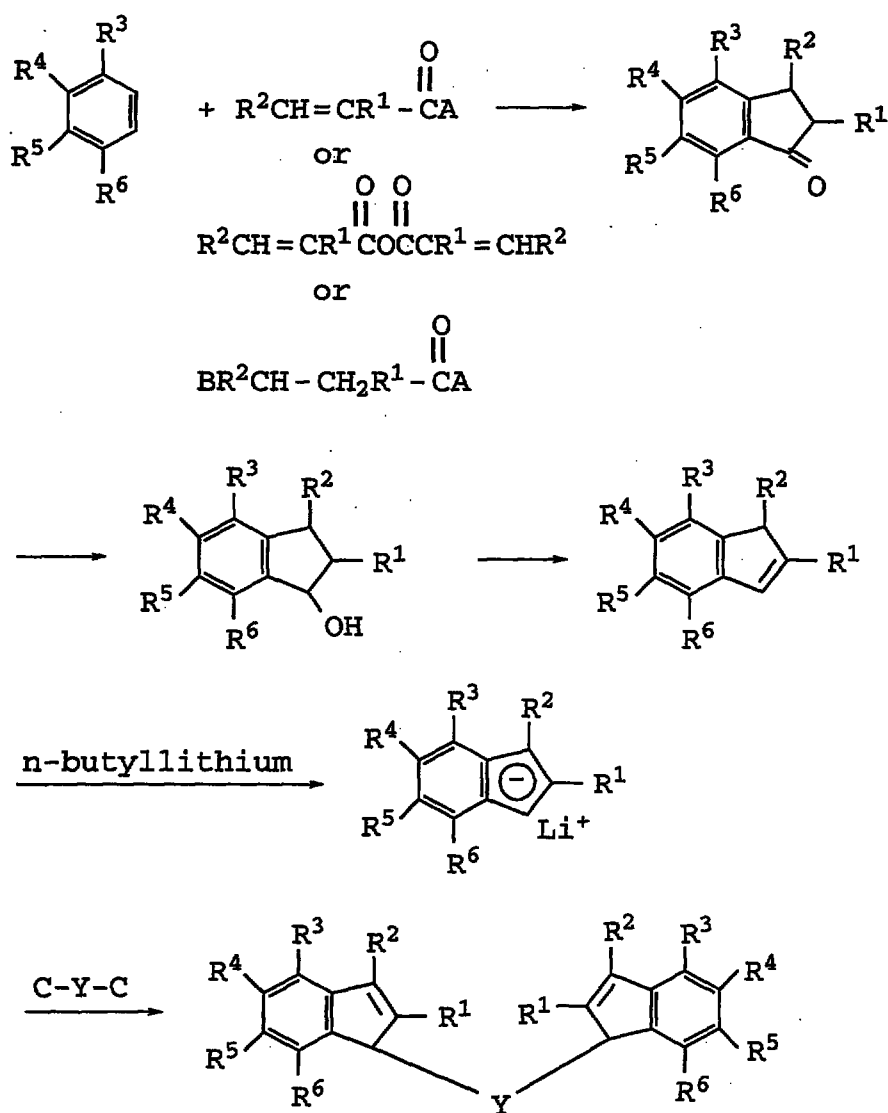
Me: methyl.

5

Also employable in the invention are transition metal compounds wherein zirconium is replaced with titanium or hafnium in the above-mentioned compounds.

10 The transition metal compounds mentioned above are used generally in the form of racemic modification as the olefin polymerization catalyst component, but they can be used also in the form of R type or S type.

15 The indene derivative ligands for the transition metal compounds can be synthesized in accordance with ordinary organic synthesis through, for example, the reaction route described below.



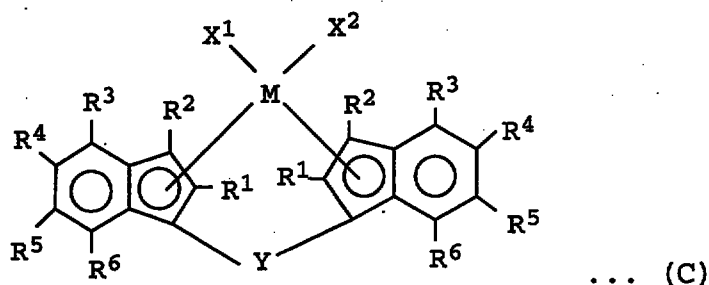
wherein

n A, B, C are each halogen.

The transition metal compounds used in the invention
 5 can be synthesized from these indene derivatives in
 accordance with conventionally known processes, for
 example, described in Japanese Patent Laid-Open Publication
 No. 268307/1992.

In the present invention, as another bridge type
 10 metallocene compound, a transition metal compound

(metallocene compound) represented by the following formula (C) is also employable.



In the formula (C), M, R¹, R², R³, R⁴, R⁵ and R⁶ have the same meanings described for those in the aforesaid formula (B).

Of R³, R⁴, R⁵ and R⁶, at least two groups including R³ are preferably alkyl groups, and it is more preferred that R³ and R⁵, or R³ and R⁶ are alkyl groups. These alkyl groups are preferably secondary or tertiary alkyl groups, and may be substituted with halogen atoms or silicon-containing groups. As the halogen atoms and the silicon-containing groups, there can be mentioned those substituents as described for R¹ and R².

Of the groups R³, R⁴, R⁵ and R⁶, other groups than the alkyl groups are each preferably hydrogen.

Examples of the hydrocarbon groups of 1 to 20 carbon atoms include straight chain and branched chain alkyl groups and cyclic alkyl groups, such as methyl, ethyl, n-propyl, i-propyl, n-butyl, i-butyl, sec-butyl, tert-butyl, pentyl, hexyl, cyclohexyl, heptyl, octyl, nonyl, dodecyl, eicosyl, norbornyl and adamantyl; and arylalkyl groups, such as benzyl, phenylethyl, phenylpropyl and tolylmethyl. These groups may contain a double bond or a triple bond.

Two groups selected from R³, R⁴, R⁵ and R⁶ may be bonded to each other to form a monocyclic or polycyclic hydrocarbon ring other than the aromatic ring.

5 Examples of the halogen atoms are those described for R¹ and R².

X¹, X², Y and R⁷ have the same meanings described for those in the aforesaid formula (B).

10 Listed below are examples of the metallocene compounds (transition metal compounds) represented by the formula (C).

rac-Dimethylsilylene-bis(4,7-dimethyl-1-indenyl)zirconium dichloride,

rac-Dimethylsilylene-bis(2,4,7-trimethyl-1-indenyl)zirconium dichloride,

15 rac-Dimethylsilylene-bis(2,4,6-trimethyl-1-indenyl)zirconium dichloride,

rac-Dimethylsilylene-bis(2,5,6-trimethyl-1-indenyl)zirconium dichloride,

20 rac-Dimethylsilylene-bis(2,4,5,6-tetramethyl-1-indenyl)zirconium dichloride,

rac-Dimethylsilylene-bis(2,4,5,6,7-pentamethyl-1-indenyl)zirconium dichloride,

rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4-n-propyl-7-methyl-1-indenyl)zirconium dichloride,

25 rac-Dimethylsilylene-bis(4-i-propyl-7-methyl-1-indenyl)zirconium dichloride,

rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4-i-propyl-7-methyl-1-indenyl)zirconium dichloride,

rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4-i-propyl-6-methyl-1-indenyl)zirconium dichloride,

rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4-methyl-6-i-propyl-1-indenyl)zirconium dichloride,

5 rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4-i-propyl-5-methyl-1-indenyl)zirconium dichloride,

rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4,6-di(i-propyl)-1-indenyl)zirconium dichloride,

10 rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4,6-di(i-propyl)-7-methyl-1-indenyl)zirconium dichloride,

rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4-i-butyl-7-methyl-1-indenyl)zirconium dichloride,

rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4-sec-butyl-7-methyl-1-indenyl)zirconium dichloride,

15 rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4,6-di(sec-butyl)-1-indenyl)zirconium dichloride,

rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4-tert-butyl-7-methyl-1-indenyl)zirconium dichloride,

20 rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4-cyclohexyl-7-methyl-1-indenyl)zirconium dichloride,

rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4-benzyl-7-methyl-1-indenyl)zirconium dichloride,

rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4-phenylethyl-7-methyl-1-indenyl)zirconium dichloride,

25 rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4-phenyldichloromethyl-7-methyl-1-indenyl)zirconium dichloride,

rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4-chloromethyl-7-methyl-1-indenyl)zirconium dichloride,

rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4-trimethylsilylmethyl-7-methyl-1-indenyl)zirconium
5 dichloride,

rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4-trimethylsiloxymethyl-7-methyl-1-indenyl)zirconium
dichloride,

rac-Diethylsilylene-bis(2-methyl-4-i-propyl-7-methyl-1-indenyl)zirconium dichloride,
10

rac-Di(i-propyl)silylene-bis(2-methyl-4-i-propyl-7-methyl-1-indenyl)zirconium dichloride,

rac-Di(n-butyl)silylene-bis(2-methyl-4-i-propyl-7-methyl-1-indenyl)zirconium dichloride,

15 rac-Di(cyclohexyl)silylene-bis(2-methyl-4-i-propyl-7-methyl-1-indenyl)zirconium dichloride,

rac-Methylphenylsilylene-bis(2-methyl-4-i-propyl-7-methyl-1-indenyl)zirconium dichloride,

rac-Diphenylsilylene-bis(2-methyl-4-i-propyl-7-methyl-1-indenyl)zirconium dichloride,
20

rac-Diphenylsilylene-bis(2-methyl-4-di(i-propyl)-1-indenyl)zirconium dichloride,

rac-Di(p-tolyl)silylene-bis(2-methyl-4-i-propyl-7-methyl-1-indenyl)zirconium dichloride,

25 rac-Di(p-chlorophenyl)silylene-bis(2-methyl-4-i-propyl-7-methyl-1-indenyl)zirconium dichloride,

rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4-i-propyl-7-methyl-1-indenyl)zirconium dibromide,

rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4-i-propyl-7-methyl-1-indenyl)zirconium dimethyl,

rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4-i-propyl-7-methyl-1-indenyl)zirconium methylchloride,

5 rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4-i-propyl-7-methyl-1-indenyl)zirconium-bis(methanesulfonato),

rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4-i-propyl-7-methyl-1-indenyl)zirconium-bis(p-phenylsulfinato),

10 rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-3-methyl-4-i-propyl-6-methyl-1-indenyl)zirconium dichloride,

rac-Dimethylsilylene-bis(2-ethyl-4-i-propyl-6-methyl-1-indenyl)zirconium dichloride, and

rac-Dimethylsilylene-bis(2-phenyl-4-i-propyl-6-methyl-1-indenyl)zirconium dichloride.

15 Also employable in the invention are transition metal compounds wherein zirconium is replaced with titanium metal or hafnium metal in the above-mentioned compounds.

The transition metal compounds mentioned above are used generally in the form of racemic modification, but
20 they can be used also in the form of R type or S type.

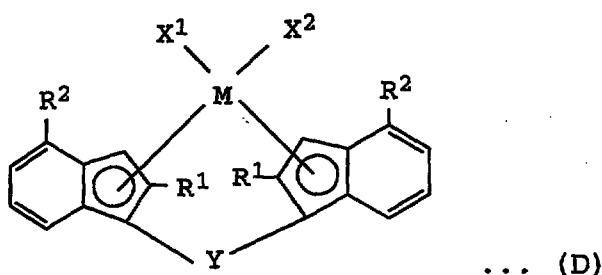
The indene derivative ligands for the transition metal compounds can be synthesized in accordance with ordinary organic synthesis through, for example, the aforementioned reaction route.

25 The transition metal compounds (metallocene compounds) represented by the formula (C) can be synthesized from these indene derivatives in accordance with conventionally

known processes, for example, described in Japanese Patent Laid-Open Publication No. 268307/1992.

In the present invention, as a further bridge type metallocene compound, a transition metal compound

- 5 (metallocene compound) represented by the following formula (D) is also employable.



- In the formula (D), M, R¹, X¹, X² and Y have the same meanings as described for those in the aforesaid formula
- 10 (B) or (C).

R¹ is preferably a hydrocarbon group, more preferably a hydrocarbon group of 1 to 4 carbon atoms, e.g., methyl, ethyl, propyl and butyl.

- X¹ and X² are each preferably a halogen atom or a
- 15 hydrocarbon group of 1 to 20 carbon atoms.

- R² is an aryl group of 6 to 16 carbon atoms, for example, phenyl, α-naphthyl, β-naphthyl, anthracenyl, phenanthryl, pyrenyl, acenaphthyl, phenalenyl (perinaphthenyl) or aceanthrylenyl. Of these, phenyl or
- 20 naphthyl is preferred. These aryl groups may be substituted with halogen atoms, hydrocarbon groups of 1 to 20 carbon atoms or halogenated hydrocarbon groups of 1 to 20 carbon atoms such as described for R¹.

Listed below are examples of the transition metal compounds (metallocene compounds) represented by the formula (D).

5 *rac*-Dimethylsilylene-bis(4-phenyl-1-indenyl)zirconium
dichloride,

rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4-phenyl-1-
indenyl)zirconium dichloride,

rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4-(α -naphthyl)-1-
indenyl)zirconium dichloride,

10 *rac*-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4-(β -naphthyl)-1-
indenyl)zirconium dichloride,

rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4-(1-anthracenyl)-1-
indenyl)zirconium dichloride,

15 *rac*-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4-(2-anthracenyl)-1-
indenyl)zirconium dichloride,

rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4-(9-anthracenyl)-1-
indenyl)zirconium dichloride,

rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4-(9-phenanthryl)-1-
indenyl)zirconium dichloride,

20 *rac*-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4-(*p*-fluorophenyl)-
1-indenyl)zirconium dichloride,

rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4-
(pentafluorophenyl)-1-indenyl)zirconium dichloride,

25 *rac*-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4-(*p*-chlorophenyl)-
1-indenyl)zirconium dichloride,

rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4-(*m*-chlorophenyl)-
1-indenyl)zirconium dichloride,

rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4-(p-chlorophenyl)-1-indenyl)zirconium dichloride,

rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4-(o,p-dichlorophenyl)phenyl-1-indenyl)zirconium dichloride,

5 rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4-(p-bromophenyl)-1-indenyl)zirconium dichloride,

rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4-(p-tolyl)-1-indenyl)zirconium dichloride,

10 rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4-(m-tolyl)-1-indenyl)zirconium dichloride,

rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4-(o-tolyl)-1-indenyl)zirconium dichloride,

rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4-(o,o'-dimethylphenyl)-1-indenyl)zirconium dichloride,

15 rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4-(p-ethylphenyl)-1-indenyl)zirconium dichloride,

rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4-(p-i-propylphenyl)-1-indenyl)zirconium dichloride,

20 rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4-(p-benzylphenyl)-1-indenyl)zirconium dichloride,

rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4-(p-biphenyl)-1-indenyl)zirconium dichloride,

rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4-(m-biphenyl)-1-indenyl)zirconium dichloride,

25 rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4-(p-trimethylsilylphenyl)-1-indenyl)zirconium dichloride,

rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4-(m-trimethylsilylphenyl)-1-indenyl)zirconium dichloride,

- rac-Dimethylsilylene-bis(2-ethyl-4-phenyl-1-indenyl)zirconium dichloride,
- rac-Diphenylsilylene-bis(2-ethyl-4-phenyl-1-indenyl)zirconium dichloride,
- 5 rac-Dimethylsilylene-bis(2-phenyl-4-phenyl-1-indenyl)zirconium dichloride,
- rac-Dimethylsilylene-bis(2-n-propyl-4-phenyl-1-indenyl)zirconium dichloride,
- rac-Diethylsilylene-bis(2-methyl-4-phenyl-1-indenyl)zirconium dichloride,
- 10 rac-Di-(i-propyl)silylene-bis(2-methyl-4-phenyl-1-indenyl)zirconium dichloride,
- rac-Di-(n-butyl)silylene-bis(2-methyl-4-phenyl-1-indenyl)zirconium dichloride,
- 15 rac-Dicyclohexylsilylene-bis(2-methyl-4-phenyl-1-indenyl)zirconium dichloride,
- rac-Methylphenylsilylene-bis(2-methyl-4-phenyl-1-indenyl)zirconium dichloride,
- rac-Diphenylsilylene-bis(2-methyl-4-phenyl-1-indenyl)zirconium dichloride,
- 20 rac-Di(p-tolyl)silylene-bis(2-methyl-4-phenyl-1-indenyl)zirconium dichloride,
- rac-Di(p-chlorophenyl)silylene-bis(2-methyl-4-phenyl-1-indenyl)zirconium dichloride,
- 25 rac-Methylene-bis(2-methyl-4-phenyl-1-indenyl)zirconium dichloride,
- rac-Ethylene-bis(2-methyl-4-phenyl-1-indenyl)zirconium dichloride,

rac-Dimethylgermylene-bis(2-methyl-4-phenyl-1-indenyl)zirconium dichloride,

rac-Dimethylstannylene-bis(2-methyl-4-phenyl-1-indenyl)zirconium dichloride,

5 rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4-phenyl-1-indenyl)zirconium dibromide,

rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4-phenyl-1-indenyl)zirconium dimethyl,

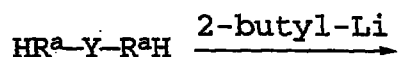
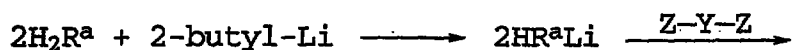
10 rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4-phenyl-1-indenyl)zirconium methylchloride,

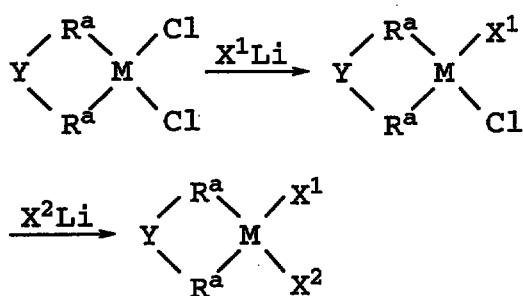
rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4-phenyl-1-indenyl)zirconium chloride SO₂Me, and

rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4-phenyl-1-indenyl)zirconium chloride OSO₂Me.

15 Also employable in the invention are transition metal compounds wherein zirconium is replaced with titanium metal or hafnium metal in the above-mentioned compounds.

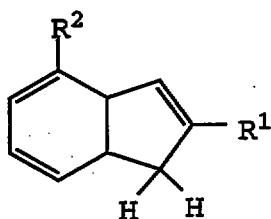
The transition metal compounds represented by the formula (D) can be prepared in accordance with "Journal of
20 Organometallic Chem.", 288(1985), pp. 63-67, and European Patent Publication No. 0,320,762 (specification and examples), for example, in the following manner.





wherein Z is Cl, Br, I or o-tosyl, and

H₂R^a is



5

The transition metal compounds (D) are used generally in the form of racemic modification, but they can be used also in the form of R type or S type.

- In the present invention, as a metallocene compound
- 10 (b) a compound represented by the following formula (3) can be also employed as the metallocene compound.

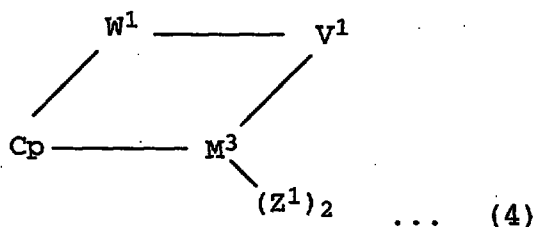


wherein, M² is a metal of Group 4 of the periodic table or a metal of lanthanide series;

- 15 L¹ is a derivative of delocalization π bond group and imparts restraint geometrical shape to the metal M² active site; and

- the Z¹'s are each independently hydrogen, halogen or a hydrocarbon group, a silyl group or a germyl group
- 20 respectively containing 20 or less carbon, silicon or germanium atoms.

Of the metallocene compounds (b) of the formula (3), preferred are compounds represented by the following formula (4).



5 In the formula (4), M^3 represents titanium, zirconium or hafnium, and Z^1 is as defined above.

Cp represents an unsubstituted or a substituted cyclopentadienyl group or a derivative thereof, which is π -bonded in η^5 bonding form to M^3 .

10 W^1 represents oxygen, sulfur, boron, an element of Group 14 of the periodic table or a group containing any of these elements.

V^1 represents a ligand containing nitrogen, phosphorus, oxygen or sulfur.

15 W^1 and V^1 may form a condensed ring, and Cp and W^1 may form a condensed ring.

Preferred examples of groups represented by Cp of the general formula (4) include a cyclopentadienyl group, an indenyl group, a fluorenyl group and saturated derivatives thereof. These form rings in cooperation with metal atom (M^3). Each carbon atom in the cyclopentadienyl radical may be substituted or unsubstituted with the same or a different radical selected from the group consisting of hydrocarbyl radicals, substituted-hydrocarbyl radicals
 20 wherein one or more hydrogen atoms is replaced by a halogen
 25

atom, hydrocarbyl-substituted metalloid radicals wherein the metalloid is selected from Group 14 of the Periodic Table of the Elements, and halogen radicals. In addition two or more such substituents may together form a fused ring system. Suitable hydrocarbyl and substituted-hydrocarbyl radicals, which may be substituted for at least one hydrogen atom in the cyclopentadienyl radical, will contain from 1 to 20 carbon atoms and include straight and branched alkyl radicals, cyclic hydrocarbon radicals, alkyl-substituted cyclic hydrocarbon radicals, aromatic radicals and alkyl-substituted aromatic radicals. Suitable organometalloid radicals include mono-, di- and trisubstituted organometalloid radicals of Group 14 elements wherein each of the hydrocarbyl groups contain from 1 to 20 carbon atoms. More particularly, suitable organometalloid radicals include trimethylsilyl, triethylsilyl, ethyldimethylsilyl, methyldiethylsilyl, phenyldimethylsilyl, methyldiphenylsilyl, triphenylsilyl, triphenylgermyl, trimethylgermyl and the like.

Z^1 s of the general formula (4) each represent, for example, a hydride, a halo, an alkyl, a silyl, a germyl, an aryl, an amide, an aryloxy, an alkoxy, a phosphide, a sulfide, an acyl, a pseudohalide such as a cyanide or an azide, an acetylacetonate or a mixture thereof, which may be either identical with or different from each other.

Among the various metallocene compounds (b), the metallocene compound represented by the general formula (3) is especially preferred from the viewpoint of

polymerization activity and the transparency, rigidity, heat resistance and impact resistance of molded item. The above described metallocene compounds (b) may be used either individually or in combination.

- 5 Each of the metallocene compounds (b) for use in the present invention may be diluted with a hydrocarbon or a halogenated hydrocarbon prior to use.

 The organoaluminum oxy compound (c) and ionizing ionic compound (d) for use in the formation of the metallocene
10 catalyst (a) will be described below.

 The organoaluminum oxy compound (c) for use in the present invention may be conventional aluminoxane (c) or benzene-insoluble organoaluminum oxy compounds (c) exemplified in Japanese Patent Laid-open Publication No.
15 2(1990)-78687.

 The aluminoxane (c) is produced, for example, by the following methods and is generally recovered as a solution in a hydrocarbon solvent:

 method (1) in which an organoaluminum compound such as
20 a trialkylaluminum is added to an aromatic hydrocarbon solvent suspended with an adsorbed water containing compound or crystal water containing salt such as magnesium chloride hydrate, copper sulfate hydrate, aluminum sulfate hydrate, nickel sulfate hydrate or cerium (I) chloride
25 hydrate and reacted, and the product is recovered as a solution in an aromatic hydrocarbon solvent;

 method (2) in which water (liquid water, ice or steam) directly acts on an organoaluminum compound such as a

trialkylaluminum in a solvent such as benzene, toluene, ethyl ether or tetrahydrofuran, and the product is recovered as a solution in an aromatic hydrocarbon solvent; and

- 5 method (3) in which an organotin oxide such as dimethyltin oxide or dibutyltin oxide reacts with an organoaluminum compound such as a trialkylaluminum in a hydrocarbon solvent such as decane, benzene or toluene.

Examples of suitable ionizing ionic compounds (d)
10 include Lewis acids, ionic compounds, borane compounds and carborane compounds. These ionizing ionic compounds (d) are described in Published Japanese Translation of PCT international publication for Patent Application, Nos. 1(1989)-501950 and 1(1989)-502036, Japanese Patent Laid-
15 open Publication Nos. 3(1991)-179005, 3(1991)-179006, 3(1991)-207703 and 3(1991)-207704 and U.S. Patent No. 5,321,106.

The Lewis acid used as ionizing ionic compound (d) is, for example, any of compounds represented by the formula
20 BR_3 (wherein Rs may be identical with or different from each other and represent fluorine atoms or phenyl groups unsubstituted or substituted with a fluorine atom, a methyl group, a trifluoromethyl group or the like).

Examples of suitable Lewis acids include
25 trifluoroboron, triphenylboron, tris(4-fluorophenyl)boron, tris(3,5-difluorophenyl)boron, tris(4-fluoromethylphenyl)boron and tris(pentafluorophenyl)boron.

The ionic compound used as ionizing ionic compound (d) is a salt composed of a cationic compound and an anionic compound. The anionic compound reacts with the above metallocene compound (b) to thereby cationize the metallocene compound (b) and thus form an ion pair to stabilize transition metal cation species. Examples of suitable anions include organoboron compound anions, organoarsenic compound anions and organoaluminum compound anions. Of these, relatively bulky anions capable of stabilizing transition metal cation species are preferred. Examples of suitable cations include metal cations, organometal cations, carbonium cations, tritium cations, oxonium cations, sulfonium cations, phosphonium cations and ammonium cations. Specifically, suitable cations include triphenylcarbenium cation, tributylammonium cation, N,N-dimethylammonium cation and ferrocenium cation.

Of the above compounds, ionic compounds containing a boron compound are preferably used as the anionic compound, which include, for example, trialkylsubstituted ammonium salts, N,N-dialkylanilinium salts, dialkylammonium salts and triarylphosphonium salts.

Examples of the above trialkyl-substituted ammonium salts include triethylammonium tetra(phenyl)boron, tripropylammonium tetra(phenyl)boron, tri(n-butyl)ammonium tetra(phenyl)boron and trimethylammonium tetra(p-tolyl)boron.

Examples of the above N,N-dialkylanilinium salts include N,N-dimethylanilinium tetra(phenyl)boron.

Examples of the above dialkylammonium salts include di(n-propyl)ammonium tetra(pentafluorophenyl)boron and dicyclohexylammonium tetra(phenyl)boron.

- Examples of the above triarylphosphonium salts include
- 5 triphenylphosphonium tetra(phenyl)boron, tri(methylphenyl)phosphonium tetra(phenyl)boron, and tri(dimethylphenyl)phosphonium tetra(phenyl)boron.

- Moreover, triphenylcarbenium
- tetrakis(pentafluorophenyl) borate, N,N-dimethylanilinium
- 10 tetrakis(pentafluorophenyl) borate, ferrocenium tetra(pentafluorophenyl) borate and the like can be mentioned as the above ionic compounds.

Examples of the borane compounds used as ionizing ionic compound (d) include:

- 15 decaborane (14);
- anion salts such as bis[tri(n-butyl)ammonium] nonaborate and bis[tri(n-butyl)ammonium] decaborate; and
- metal borane anion salts such as tri(n-butyl)ammonium bis(dodecahydridedodecaborate) cobalt acid salt (III) and
- 20 bis[tri(n-butyl)ammonium] bis(dodecahydridedodecaborate) nickel acid salt (III).

Examples of the carborane compounds used as ionizing ionic compound (d) include:

- anion salts such as 4-carbanonaborane (14) and 1,3-
- 25 dicarbanonaborane (13); and
- metal carborane anion salts such as tri(n-butyl)ammonium bis(nonahydride-1,3-dicarbanonaborate) cobalt acid salt (III) and tri(n-butyl)ammonium

bis(undecahydride-7,8-dicarbaundecaborate) iron acid salt (III).

The above ionizing ionic compounds (d) may be used in combination.

- 5 The metallocene catalyst (a) for use in the present invention may contain the following organoaluminum compound (e) in addition to the above components, according to necessity.

10 The organoaluminum compound (e) employed according to necessity is, for example, the organoaluminum compound represented by the general formula:



In the formula (5), R^6 represents a hydrocarbon group having 1 to 15, preferably, 1 to 4 carbon atoms; X
15 represents a halogen atom or a hydrogen atom; and n is 1 to 3.

Examples of suitable hydrocarbon groups each having 1 to 15 carbon atoms include alkyl groups, cycloalkyl groups and aryl groups. Specifically, use is made of, for
20 example, a methyl, an ethyl, a n-propyl, an isopropyl or an isobutyl group.

Examples of suitable organoaluminum compounds include: trialkylaluminums such as trimethylaluminum, triethylaluminum, triisopropylaluminum, tri-n-
25 butylaluminum, triisobutylaluminum and tri-sec-butylaluminum;

alkenylaluminums such as isoprenylaluminum, represented by the general formula:



wherein x, y and z are positive numbers, and z and x satisfy the relationship $z \geq 2x$;

5 dialkylaluminum halides such as dimethylaluminum chloride and diisobutylaluminum chloride;

dialkylaluminum hydrides such as diisobutylaluminum hydride;

dialkylaluminum alkoxides such as dimethylaluminum methoxide; and

10 dialkylaluminum aryloxides such as diethylaluminum phenoxide.

The copolymerization of ethylene and the aromatic vinyl compound optionally together with the α -olefin having 3 to 20 carbon atoms may be conducted by either the batch
15 process or the continuous process. When the copolymerization is conducted by the continuous process, the metallocene catalyst (a) is used in the following concentration.

That is, the concentration of metallocene compound (b)
20 in the polymerization system generally ranges from 0.00005 to 1.0 mmol/lit., preferably, 0.0001 to 0.5 mmol/lit. (polymerization volume).

The organoaluminum oxy compound (c) is fed in an amount of 0.1 to 10,000, preferably, 1 to 5000 in terms of
25 the ratio of aluminum atoms to metallocene compound (b) (Al/transition metal) in the polymerization system.

The ionizing ionic compound (d) is fed in an amount of 0.1 to 20, preferably, 1 to 10 in terms of the molar ratio

of ionizing ionic compound (d) to metallocene compound (b) in the polymerization system (ionizing ionic compound (d)/metallocene compound (b)).

When the organoaluminum compound (e) is used, it is
5 generally fed in an amount of about 0 to 5 mmol/lit., preferably, about 0 to 2 mmol/lit. (polymerization volume).

The copolymerization reaction for producing the α -olefin/aromatic vinyl compound random copolymer is generally conducted at a temperature of -30 to 250°C,
10 preferably, 0 to 200°C under a pressure of more than 0 and up to 80 kg/cm², preferably, more than 0 and up to 50 kg/cm² (gauge pressure).

Although depending on the catalyst concentration, polymerization temperature and other conditions, the
15 reaction time (average residence time when the copolymerization is carried out by the continuous process) generally ranges from 5 min to 3 hr, preferably, from 10 min to 1.5 hr.

In the production of the α -olefin/aromatic vinyl
20 compound random copolymer, ethylene and the aromatic vinyl compound optionally together with the α -olefin having 3 to 20 carbon atoms are fed to the polymerization system in such amounts that the copolymer with the above specified compositions can be obtained. Further, a molecular weight
25 regulator such as hydrogen can be employed in the copolymerization.

When ethylene and the aromatic vinyl compound optionally together with the α -olefin having 3 to 20 carbon

atoms are copolymerized in the above manner, the α -olefin/aromatic vinyl compound random copolymer is obtained as a polymer solution containing the same. The polymer solution is treated according to the customary procedure.

5 Thus, there is obtained the α -olefin/aromatic vinyl compound random copolymer.

Although the olefin copolymer shrink film of the present invention can be formed from the above α -olefin/aromatic vinyl compound random copolymer, it may

10 contain an adhesive resin (tackifier) in addition to the random copolymer.

Examples of the adhesive resins for use in the present invention include rosin, modified rosin, coumarone-indene resin, hydrocarbon resins, terpene resins and polyester

15 resins.

Examples of the hydrocarbon resins for use in the present invention include:

resins obtained by polymerizing in the presence of Friedel-Crafts catalyst any arbitrary fraction formed by

20 thermal cracking of petroleum and having a boiling point of -10 to 280°C at atmospheric pressure;

resins obtained by copolymerizing in the same manner the above fraction with up to 50% by weight of a cationically polymerizable pure monomer, for example, an

25 unsaturated aliphatic compound such as isobutylene, butadiene, isoprene or piperylene, an unsaturated alicyclic compound such as dicyclopentadiene, or an unsaturated

aromatic compound such as styrene, vinyltoluene, isopropenyltoluene, α -methylstyrene or indene,

resins obtained by a cationic polymerization or radical polymerization of only the above unsaturated aromatic compound; and

resins obtained by hydrogenating the above resins. Of these, resin known as aliphatic petroleum resin which is obtained by polymerizing in the presence of Friedel-Crafts catalyst a fraction formed by thermal cracking of petroleum and having a boiling point of -10 to 60°C at atmospheric pressure is preferred from the viewpoint that excellent heat resistance and hue can be attained.

The hydrocarbon resins obtained by the above methods are solid at room temperature; have a number average molecular weight of 500 to 3000, preferably, 700 to 2000; have Ring and Ball softening point of 60 to 150°C , preferably, 70 to 120°C ; and exhibits a hue (Gardner, resin 100%) of 10 or less, preferably, 8 or less.

In the present invention, it is preferred that the above hydrocarbon resin be used in an amount of 1 to 50 parts by weight, preferably, 3 to 20 parts by weight per 100 parts by weight of the α -olefin/aromatic vinyl compound random copolymer. The blending of this hydrocarbon resin improves the low-temperature shrinkability. However, when the amount thereof is too large, deteriorations of the mechanical strength and transparency of the film may be encountered.

Fillers can be blended into the α -olefin/aromatic vinyl compound random copolymer in order to improve the appearance and slipping and antiblocking properties thereof. Examples of the fillers for use in the present invention include precipitated calcium carbonate light, calcium carbonate heavy, basic calcium carbonate, aluminum hydroxide, magnesium hydroxide, magnesium oxide, kaolin, clay, pyrophyllite, sericite, talc, calcium silicate (wollastonite, xonotlite or petalous calcium silicate), diatom earth, aluminum silicate, silicic anhydride, hydrous silicic acid, magnesium silicate, silica, alumina, barium sulfate, aluminum sulfate, calcium sulfate, magnesium sulfate, molybdenum disulfide and graphite. These fillers can be used in appropriate amounts.

Moreover, according to necessity, the α -olefin/aromatic vinyl compound random copolymer may be blended with another thermoplastic resin, a thermal stabilizer, a weather stabilizer, a softening agent, a pigment, a plasticizer, a flame retarder, a lubricant, an antistatic agent and an electrical property improver in amounts not detrimental to the properties of the random copolymer.

The shrink wrapping film of the present invention can be obtained from the above α -olefin/aromatic vinyl compound random copolymer by melt forming the random copolymer into a film and uniaxially or biaxially orienting the film. The film formation can be conducted by any of the common

methods such as the inflation method, the T-die method and the calender method. For example, the orientation of the film can be conducted by the inflating simultaneous biaxially orienting method, the flat serial biaxially orienting method based on a combination of, for example, a roll orienting machine and a tenter orienting machine or the flat simultaneous biaxially orienting method. It is preferred that the resin temperature be maintained at 130 to 290°C, especially, 150 to 260°C during the film formation. The selection of orientation temperature is important for the shrink wrapping film of the present invention. That is, the lower the orientation temperature, the more desirable the low-temperature shrinkability of resultant film. However, employing too low orientation temperatures would invite breakage at the film orientation and deterioration of the film transparency. On the other hand, orienting at temperatures close to the melting point of the α -olefin/aromatic vinyl compound random copolymer is also unfavorable because of deteriorations of the film transparency, gloss and low-temperature shrinkability. Thus, preferred orientation temperature depends on the type of orienting method, and, in the tenter simultaneous biaxially orienting method, it is in the range of the melting point of the α -olefin/aromatic vinyl compound random copolymer minus 40°C to the melting point minus 3°C, preferably, the melting point minus 30°C to the melting point minus 5°C. In the inflating simultaneous biaxially orienting method, it is preferred that the orientation be

conducted at temperatures which are 5 to 10°C lower than the above temperature.

Draw ratio also depends on the type of orienting method, and it preferably ranges from about 1.5 to 4 in the inflating biaxially orienting method and preferably ranges from about 3 to 10 in the flat biaxially orienting method. In the simultaneous biaxially orienting method, it is preferred that the draw ratios along the longitudinal axis be identical with each other from the viewpoint that uniform shrink properties can be attained.

EFFECT OF THE INVENTION

The olefin copolymer shrink film of the present invention has excellent transparency and low temperature shrinkability.

EXAMPLE

The present invention will now be further illustrated with reference to the following Examples, which in no way limit the scope of the invention.

Production Example 1

Production of ethylene/styrene random copolymer

A 1 lit. glass reactor equipped with a condenser and an agitator was satisfactorily purged with nitrogen, charged with 487 ml of toluene and 13 ml of styrene and filled with ethylene under agitation. Subsequently, the system interior was heated to 35°C, and 4.5 mM of

methyldialuminoxane (produced by Tosoh Akzo, 10% by weight toluene solution) and 0.045 mM of (t-butylamido)dimethyl(tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)silane titanium dichloride (0.01 mM toluene solution) were added
5 to the mixture. A polymerization was conducted at 40°C for 60 min while continuously feeding ethylene at a rate of 100 Nlit./hr.

After the completion of the polymerization, 250 ml of isobutyl alcohol and 10 ml of aqueous hydrochloric acid
10 were added to the mixture and heated at 80°C for 30 min under agitation. The obtained reaction mixture containing isobutyl alcohol was transferred to a separating funnel, washed with 250 ml of water twice and separated into an oil phase and a water phase. The oil phase was poured into 3
15 lit. of methanol to thereby precipitate a polymer. The precipitated and separated polymer was dried in vacuum at 130°C for 12 hr, thereby obtaining 20 g of a polymer having an ethylene content of 93.5 mol% and a styrene content of 6.5 mol% (copolymer (a)). This copolymer (a) exhibited an
20 intrinsic viscosity $[\eta]$ of 1.4 dl/g which was measured in 135°C decalin and a melting point (T_m) of 83°C which was measured by a differential scanning calorimeter.

Production Example 2

25 Production of ethylene/1-octene/styrene random copolymer

A 2 lit. autoclave was satisfactorily purged with nitrogen and charged with 430 ml of toluene, 163 ml of styrene and 7 ml of 1-octene. Subsequently, ethylene was

introduced to to be a pressure of 16 kg/cm² while heating the system interior to 90°C under agitation. Thereafter, 5.0 mM of methylaluminoxane (produced by Tosoh Akzo, 3% by weight toluene solution) and 0.005 mM of (t-

5 butylamido)dimethyl(tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)silane titanium dichloride synthesized by the conventional process were placed in a separate reactor and agitated for 20 min. The mixture was introduced into the autoclave, and a polymerization was initiated. The polymerization was
10 performed for 30 min while continuously feeding ethylene so that the ethylene pressure was maintained at 16 kg/cm² during the polymerization. The polymerization was terminated by adding 5 ml of methanol.

After the completion of the polymerization, a polymer
15 was precipitated by pouring the polymerization solution into 1 lit. of methanol. The precipitated polymer was washed with 1 lit. of methanol twice and dried in vacuum at 130°C for 12 hr, thereby obtaining 35 g of a polymer having an ethylene content of 94.6 mol%, a 1-octene content of 0.7
20 mol% and a styrene content of 4.7 mol% (copolymer (b)). This copolymer (b) exhibited an intrinsic viscosity $[\eta]$ of 1.8 dl/g which was measured in 135°C decalin and a melting point (T_m) of 93°C which was measured by a differential scanning calorimeter.

25

Production Example 3

Production of ethylene/1-octene/styrene random copolymer

A 2 lit. autoclave was satisfactorily purged with nitrogen and charged with 400 ml of toluene, 170 ml of styrene and 30 ml of 1-octene. Subsequently, ethylene was introduced to to be a pressure of 16 kg/cm² while heating the system interior to 90°C under agitation. Thereafter, 5.0 mM of methylaluminoxane (produced by Tosoh Akzo, 3% by weight toluene solution) and 0.005 mM of (t-butylamido)dimethyl(tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)silane titanium dichloride synthesized by the conventional process were placed in a separate reactor and agitated for 20 min. The mixture was introduced into the autoclave, and a polymerization was initiated. The polymerization was performed for 30 min while continuously feeding ethylene so that the ethylene pressure was maintained at 16 kg/cm² during the polymerization. The polymerization was terminated by adding 5 ml of methanol.

After the completion of the polymerization, a polymer was precipitated by pouring the polymerization solution into 1 lit. of methanol. The precipitated polymer was washed with 1 lit. of methanol twice and dried in vacuum at 130°C for 12 hr, thereby obtaining 30 g of a polymer having an ethylene content of 92.8 mol%, a 1-octene content of 2.6 mol% and a styrene content of 4.6 mol% (copolymer (c)). This copolymer (c) exhibited an intrinsic viscosity $[\eta]$ of 1.2 dl/g which was measured in 135°C decalin and a melting point (T_m) of 82°C which was measured by a differential scanning calorimeter.

Production Example 4Production of ethylene/styrene random copolymer

- A 1 lit. glass reactor equipped with a condenser and an agitator was satisfactorily purged with nitrogen,
- 5 charged with 476 ml of toluene and 24 ml of styrene and filled with ethylene under agitation. Subsequently, the system interior was heated to 35°C, and 4.5 mM of methylaluminoxane (produced by Tosoh Akzo, 10% by weight toluene solution) and 0.045 mM of (t-
- 10 butylamido)dimethyl(tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)silane titanium dichloride (0.01 mM toluene solution) were added to the mixture. A polymerization was conducted at 40°C for 60 min while continuously feeding ethylene at a rate of 100 Nlit./hr.
- 15 After the completion of the polymerization, 250 ml of isobutyl alcohol and 10 ml of aqueous hydrochloric acid were added to the mixture and heated at 80°C for 30 min under agitation. The obtained reaction mixture containing isobutyl alcohol was transferred to a separating funnel,
- 20 washed with 250 ml of water twice and separated into an oil phase and a water phase. The oil phase was poured into 3 lit. of methanol to thereby precipitate a polymer. The precipitated and separated polymer was dried in vacuum at 130°C for 12 hr, thereby obtaining 20 g of a polymer having
- 25 an ethylene content of 86.5 mol% and a styrene content of 13.5 mol% (copolymer (d)). This copolymer (d) exhibited an intrinsic viscosity $[\eta]$ of 1.1 dl/g which was measured in

135°C decalin and a melting point (T_m) of 53°C which was measured by a differential scanning calorimeter.

Production Example 5

5 Production of ethylene/styrene random copolymer

23 g of an ethylene/styrene random copolymer having an ethylene content of 91 mol% and a styrene content of 9 mol% (e) was obtained in the same manner as in Production Example 1 except that isopropylidenebis(indenyl)zirconium dichloride synthesized by the conventional process was used in place of (t-butylamido)dimethyl(tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)silane titanium dichloride. This copolymer (e) exhibited an intrinsic viscosity $[\eta]$ of 1.1 dl/g which was measured in 135°C decalin and a melting point (T_m) of 81°C which was measured by a differential scanning calorimeter.

Example 1

5 parts by weight of adhesive resin (trade name: Escorez, produced by Tonex), 0.1 part by weight of calcium stearate as a stabilizer, 0.1 part by weight of Irganox 1010 (trade name, produced by Ciba-Geigy) and 0.1 part by weight of Irganox 168 (trade name, produced by Ciba-Geigy) were added to 95 parts by weight of the copolymer (a) produced in Production Example 1 and blended by means of a laboplastomill at 60 rpm at 200°C for 5 min.

The thus obtained composition was press molded at 190°C into a raw film of 0.1 mm thickness. A test piece of

100 mm length and 20 mm width was cut out therefrom. The test piece was uniaxially oriented at an orientation temperature of 70°C and a draw ratio of 4, maintained at that state for 1 min and cooled. The thermal shrinkage factor and haze of obtained specimen were measured in the following manners. The results are given in Table 1.

Thermal shrinkage factor

Specimen of 40 mm length and 6 mm width was immersed in an 80°C water for 5 sec. After the immersion, the length (L) of the specimen was measured, and the thermal shrinkage factor was calculated by the formula:

$$\begin{aligned} &\text{thermal shrinkage factor (\%)} \\ &= (1 - (L/40)) \times 100. \end{aligned}$$

Haze

The haze of the specimen was measured by the use of digital haze meter NDH-20D manufactured by Nippon Denshoku Kogyo Co., Ltd. in accordance with ASTM D1003-52.

Example 2

The same procedure as in Example 1 was repeated except that the copolymer (b) produced in Production Example 2 was used in place of the copolymer (a). The results are given in Table 1.

Example 3

The same procedure as in Example 1 was repeated except that the copolymer (c) produced in Production Example 3 was

used in place of the copolymer (a). The results are given in Table 1.

Example 4

- 5 The same procedure as in Example 1 was repeated except that 100 parts by weight of the copolymer (a) was used without the use of the adhesive resin. The results are given in Table 1.

10 Example 5

 The same procedure as in Example 1 was repeated except that the ethylene/styrene random copolymer (e) produced in Production Example 5 was used in place of the copolymer (a). The results are given in Table 1.

15

Comparative Example 1

- The same procedure as in Example 1 was repeated except that the copolymer (d) produced in Production Example 4 was used in place of the copolymer (a). The results are given
- 20 in Table 1.

Table 1

	Ex.1	Ex. 2	Ex.3	Ex. 4	Ex. 5	Comp. Ex. 1
Copolymer (a)	95	-	-	100	-	-
Copolymer (b)	-	95	-	-	-	-
Copolymer (c)	-	-	95	-	-	-
Copolymer (d)	-	-	-	-	-	95
Copolymer (e)	-	-	-	-	95	-
Adhesive resin	5	5	5	-	5	5
Thermal shrinkage factor (%)	28	29	28	32	29	3
Haze (%)	1.6	1.8	1.4	1.5	1.9	1.2



What is claimed is:

1. An olefin copolymer shrink film comprising an α -olefin/aromatic vinyl compound random copolymer, said α -olefin/aromatic vinyl compound random copolymer comprising:

5 99.9 to 58 mol% of structural units derived from ethylene,

0 to 30 mol% of structural units derived from an α -olefin having 3 to 20 carbon atoms provided that the total of said structural units derived from ethylene and said
10 structural units derived from an α -olefin having 3 to 20 carbon atoms ranges from 99.9 to 88 mol%, and

0.1 to 12 mol% of structural units derived from an aromatic vinyl compound;

said α -olefin/aromatic vinyl compound random copolymer
15 having an intrinsic viscosity $[\eta]$, as measured in decalin at 135°C, of 0.1 to 10 dl/g and having a melting point, as measured by a differential scanning calorimeter, of 60 to 125°C,

said olefin copolymer shrink film being oriented in at
20 least one direction.

2. The olefin copolymer shrink film as claimed in claim 1, wherein a tackifier is blended in an amount of 1 to 50 parts by weight per 100 parts by weight of the α -
25 olefin/aromatic vinyl compound random copolymer.

3. The olefin copolymer shrink film as claimed in claim 1 or 2, which is oriented biaxially.



4. The olefin copolymer shrink film as claimed in any of claims 1 to 3, which has a thermal shrinkage factor of at least 20% at 80°C.

ABSTRACT

Disclosed herein is an olefin copolymer shrink film comprising an α -olefin/aromatic vinyl compound random copolymer. This α -olefin/aromatic vinyl compound random

5 copolymer comprises 99.9 to 58 mol% of structural units derived from ethylene, 0 to 30 mol% of structural units derived from an α -olefin having 3 to 20 carbon atoms (provided that the total of the structural units derived from ethylene and the structural units derived from an α -

10 olefin having 3 to 20 carbon atoms ranges from 99.9 to 88 mol%), and 0.1 to 12 mol% of structural units derived from an aromatic vinyl compound. The α -olefin/aromatic vinyl compound random copolymer has an intrinsic viscosity $[\eta]$, as measured in decalin at 135°C, of 0.1 to 10 dl/g and has

15 a melting point, as measured by a differential scanning calorimeter, of 60 to 125°C. The olefin copolymer shrink film is oriented in at least one direction. The olefin copolymer shrink film has excellent low-temperature shrinkability and transparency.

9805075-0

IPOS's copy



PCT

世界知的所有権機関
国際事務局

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類6 C08J 5/18, B29C 61/06, C08L 23/08, C08F 210/02 // 212:02, B29K 23:00, B29L 7:00	A1	(11) 国際公開番号 WO98/32786 ✓ (43) 国際公開日 1998年7月30日(30.07.98)
(21) 国際出願番号 PCT/JP98/00214 ✓ (22) 国際出願日 1998年1月21日(21.01.98) ✓ (30) 優先権データ ① 特願平9/11364 ✓ 1997年1月24日(24.01.97) ✓ JP ✓ ② 特願平9/356260 ✓ 1997年12月8日(08.12.97) ✓ JP ✓ (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 三井化学株式会社(MITSUI CHEMICALS, INC.)[JP/JP] 〒100 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号 Tokyo, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 岡田圭司(OKADA, Keiji)[JP/JP] 瀧本和幸(TAKIMOTO, Kazuyuki)[JP/JP] 森園賢一(MORIZONO, Kenichi)[JP/JP] 〒740 山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号 三井化学株式会社内 Yamaguchi, (JP) (74) 代理人 弁理士 鈴木俊一郎(SUZUKI, Shunichiro) 〒141 東京都品川区西五反田七丁目13番6号 五反田山崎ビル6F 鈴木国際特許事務所 Tokyo, (JP)	(81) 指定国 AU, CA, CN, ID, KR, NZ, <u>SG</u> , US, 欧州特許 (DE, FR, GB, IT, NL). 添付公開書類 国際調査報告書 ISR ✓ 1 appln. } Chk w Extract 3 Invs. } from the Internet.	
(54) Title: SHRINKABLE FILM MADE FROM OLEFIN COPOLYMER (54) 発明の名称 オレフィン系共重合体製収縮フィルム (57) Abstract A shrinkable film characterized by being made from an α -olefin/vinyl aromatic random copolymer which comprises 99.9 to 58 mole % of structural units derived from ethylene and 0 to 30 mole % of structural units derived from a C_3 - C_{20} α -olefin (with the sum total of both being 99.9 to 88 mole %) and 0.1 to 12 mole % of structural units derived from an aromatic vinyl compound and which exhibits an intrinsic viscosity $[\eta]$ of 0.1 to 10 dl/g as determined at 135 °C in decalin and a melting point of 60 to 125 °C as determined with a differential scanning calorimeter, and by being oriented in at least one direction. The film is excellent in low-temperature shrinkage and transparency.		

④

(57) 要約

本発明の収縮フィルムは、エチレンから導かれる構成単位 99.9～58 モル%と、炭素原子数が 3～20 の α -オレフィンから導かれる構成単位 0～30 モル% (但し、両者の合計量は 99.9～88 モル%)と、芳香族ビニル化合物から導かれる構成単位が 0.1～12 モル%とからなり、135℃、デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が 0.1～10 dl/g の範囲にあり、示差走査型熱量計で測定した融点が 60～125℃の範囲にある α -オレフィン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体からなり、少なくとも 1 方向に延伸されていることを特徴としている。このような本発明の収縮フィルムは、低温収縮性および透明性に優れる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード (参考情報)

AL	アルバニア	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SN	セネガル
AM	アルメニア	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
AT	オーストリア	GB	英国	LV	ラトヴィア	TD	チャド
AC	オーストラリア	GE	グルジア	MC	モナコ	TG	トーゴ
AZ	アゼルバイジャン	GH	ガーナ	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GM	ガンビア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BB	バルバドス	GN	ギニア	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TR	トルコ
BEE	ベルギー	GW	ギニア・ビサオ			TT	トリニダード・トバゴ
BFG	ブルキナ・ファソ	GR	ギリシャ	ML	マリ	UA	ウクライナ
BJ	ブルガリア	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	UG	ウガンダ
BR	ブラジル	IE	アイルランド	MR	モーリタニア	US	米国
BY	ベラルーシ	IL	イスラエル	MW	マラウイ	UZ	ウズベキスタン
CA	カナダ	IS	アイスランド	MX	メキシコ	VN	ヴェトナム
CC	中央アフリカ共和国	IT	イタリア	NE	ニジェール	YU	ユーゴスラヴィア
CG	コンゴ共和国	JP	日本	NL	オランダ	ZW	ジンバブエ
CH	スイス			NO	ノルウェー		
CI	コートジボワール	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド		
CM	カメルーン	KR	韓国	PL	ポーランド		
CN	中国	KZ	カザフスタン	PT	ポルトガル		
CC	キプロス	LC	セント・ルシア	RO	ルーマニア		
CU	キューバ	LI	リヒテンシュタイン	RU	ロシア		
CZ	チェコ	LK	スリランカ	SD	スーダン		
DE	ドイツ	LS	レソト	SE	スウェーデン		
DK	デンマーク			SG	シンガポール		
EE	エストニア			SI	スロベニア		
ES	スペイン			SK	スロヴァキア		
				SL	シエラ・レオネ		