

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

(A)

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 0.1～10 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。

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 軸に延伸されていることが好ましい。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、¹³C-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。

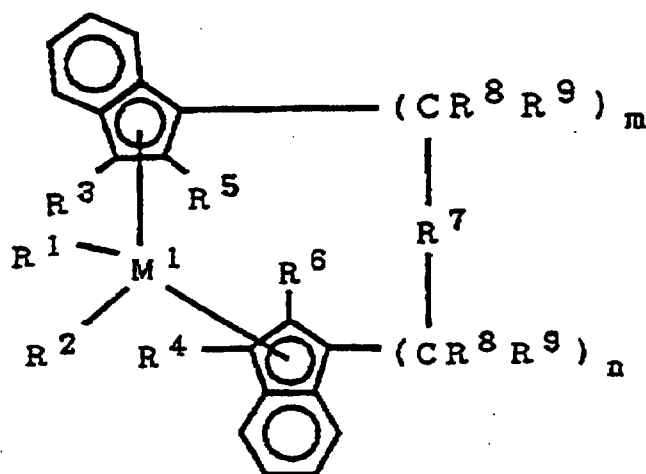
前記式 (1) で表されるメタロセン化合物 (b) は、例えば遷移金属の原子価が 4 である場合、より具体的には下記一般式 (2) で表される。



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。

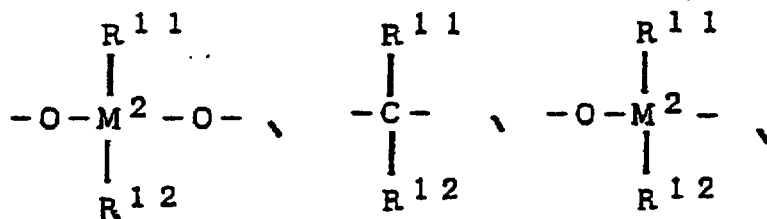
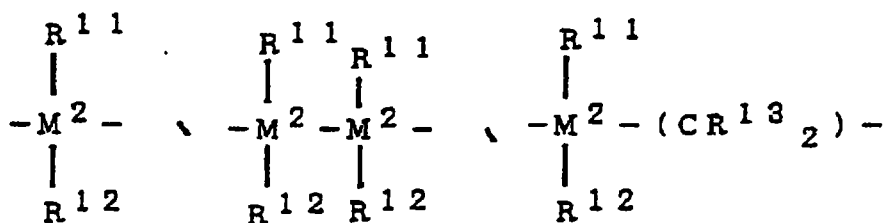
R³およびR⁴は、互いに同じでも異なっても良く、水素原子、ハロゲン原子好ましくは弗素原子、塩素原子または臭素原子、ハロゲン化されていてもよい炭素原子数1～10好ましくは1～4のアルキル基、炭素原子数6～1

0 好ましくは6～8のアリール基、 $-\text{NR}^{10}_2$ 、 $-\text{SR}^{10}$ 、 $-\text{OSiR}^{10}_3$ 、 $-\text{SiR}^{10}_3$ または $-\text{PR}^{10}_2$ 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：



$=\text{BR}^{11}$ 、 $=\text{AlR}^{11}$ 、 $-\text{Ge}-$ 、 $-\text{Sn}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $=\text{SO}$ 、 $=\text{SO}_2$ 、 $=\text{NR}^{11}$ 、 $=\text{CO}$ 、 $=\text{PR}^{11}$ または $=\text{P}(\text{O})\text{R}^{11}$ 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。

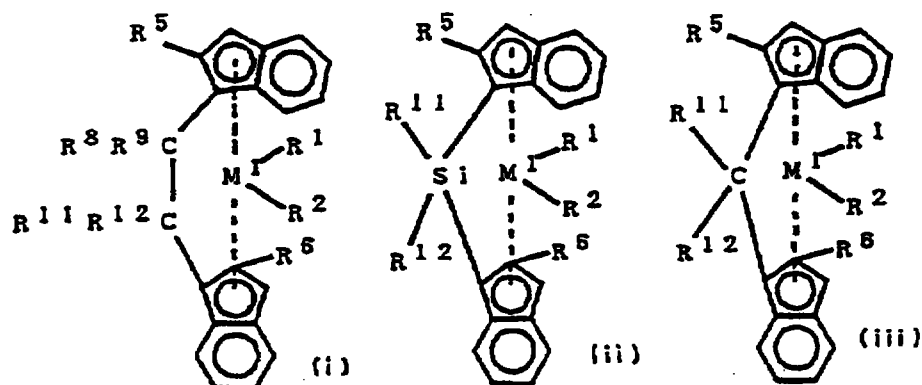
M²は珪素、ゲルマニウムまたは錫、好ましくは珪素またはゲルマニウムである。

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。

上記条件を満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

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、

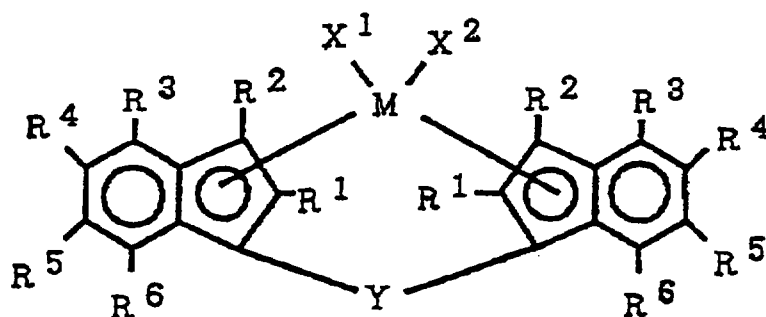
rac-フェニル(メチル)シリレンビス(2-メチル-1-インデニル)ジルコニウム-ジクロライド、

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。

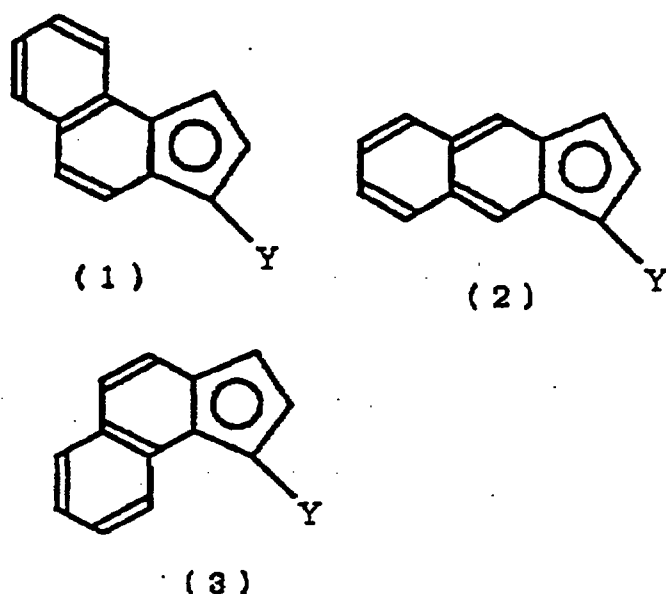
これらのうち R^1 は炭化水素基であることが好ましく、特にメチル、エチル、プロピルの炭素数1～3の炭化水素基であることが好ましい。また R^2 は水素、炭化水素基が好ましく、特に水素あるいは、メチル、エチル、プロピルの炭素数1～3の炭化水素基であることが好ましい。

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；

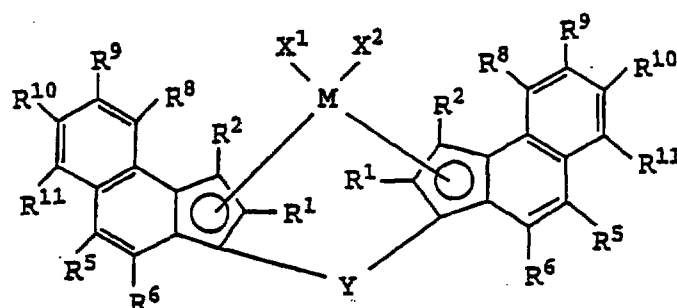
上記2価のケイ素含有基のケイ素をゲルマニウムに置換した2価のゲルマニウム含有基；

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。

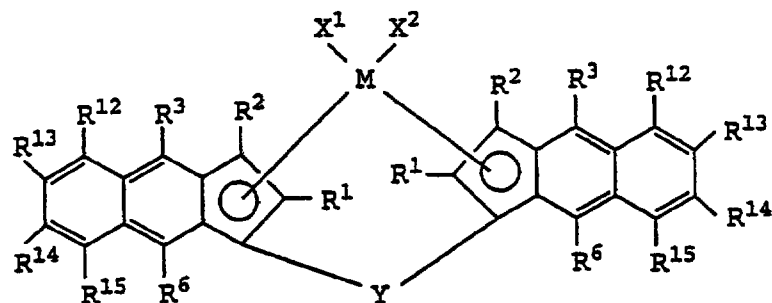
以下に上記式[B]で表される遷移金属化合物の具体的な例を示す。



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。

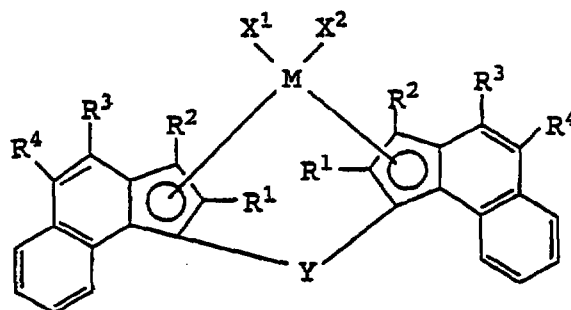


R ¹	R ²	R ³	R ⁶	R ¹²	R ¹³	R ¹⁴	R ¹⁵	Y	X ¹	X ²	M
H	H	H	H	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	SiPh ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	CH ₂ ^{*2}	CH ₂ ^{*2}	CH ₂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



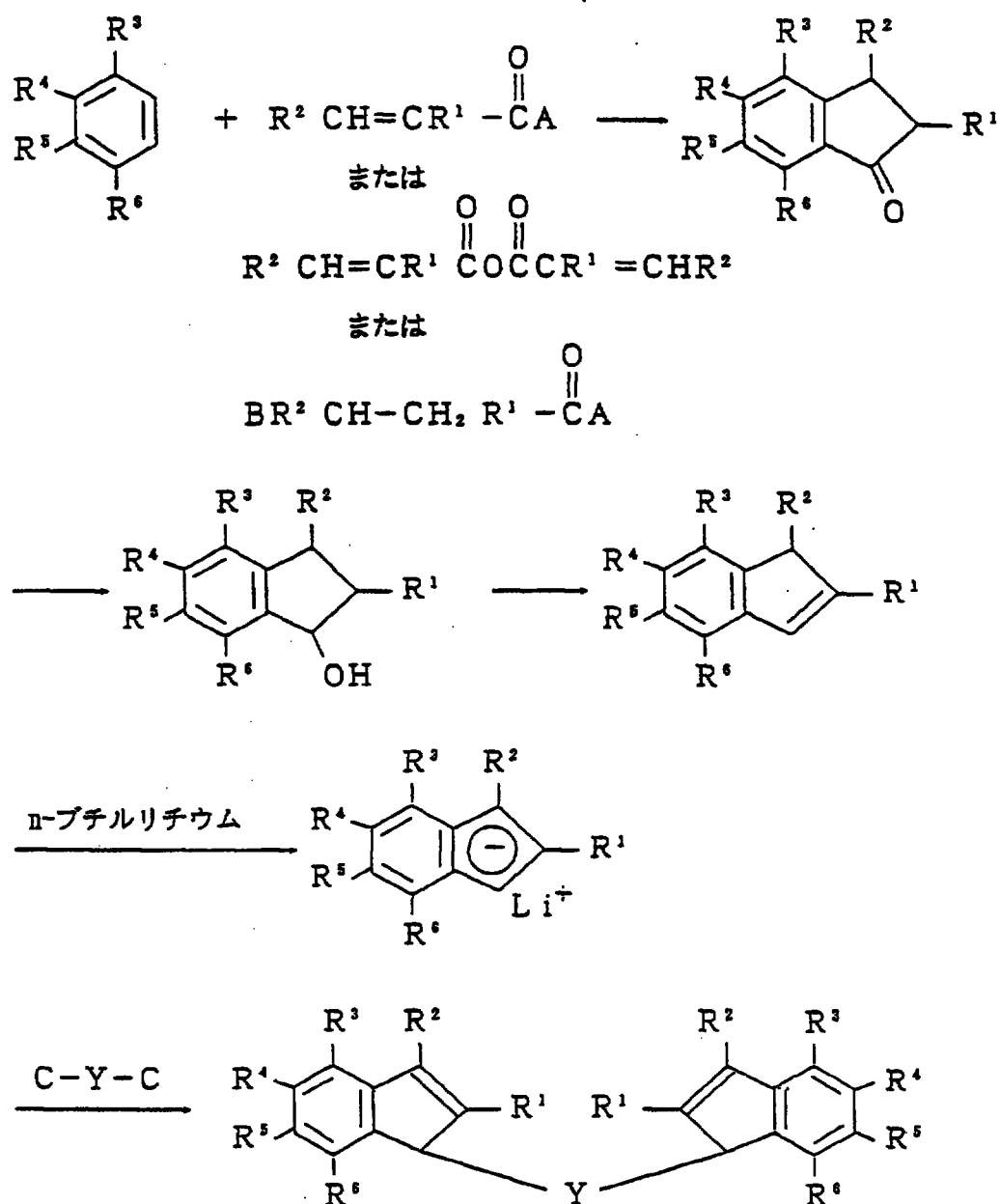
R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Y	X ¹	X ²	M
H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
H	CH ₃	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
H	CH ₃	H	CH ₃	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	CH ₃	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr

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。

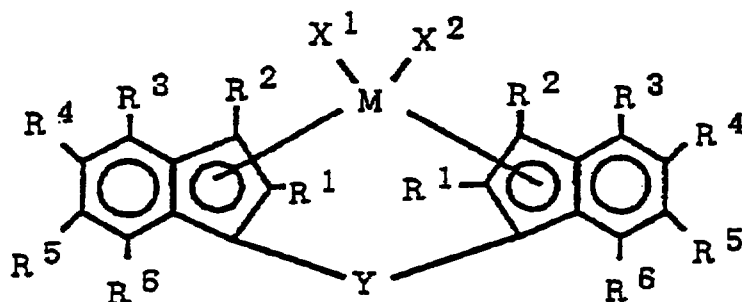
このような遷移金属化合物のインデン誘導体配位子は、たとえば下記の反応ルートで、通常の有機合成手法を用いて合成することができる。



(ただし、A、B、Cはハロゲン原子である)

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romid、

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-3-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。

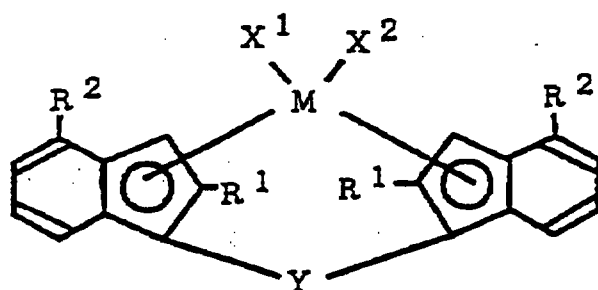
本発明では、上記のような化合物においてジルコニウム金属を、チタニウム金属、ハフニウム金属に置き換えた遷移金属化合物を用いることもできる。

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 R^1 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)ジルコニウムジプロミド、

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、

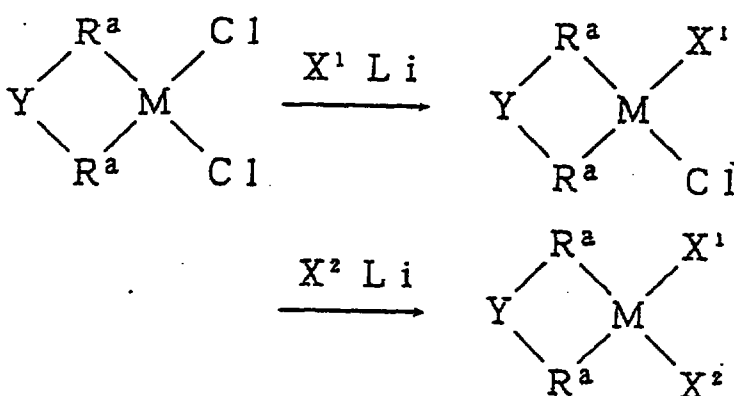
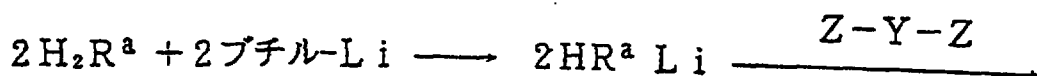
rac-ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-4- フェニル-1- インデニル)ジル
コニウムクロリドSO₂Me、

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。

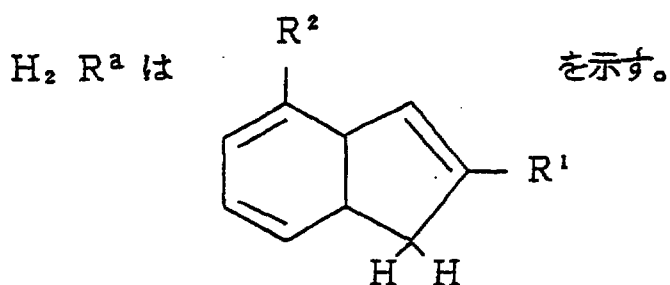
本発明では、上記のような化合物においてジルコニウム金属を、チタニウム
金属、ハフニウム金属に置き換えた遷移金属化合物を用いることもできる。

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、



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。



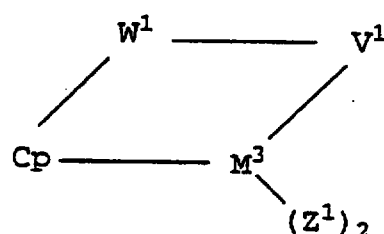
(式中、 M^2 は周期表の4族またはランタニド系列の金属であり、

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きる。

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きる。

デカボラン（14）；

ビス〔トリ（n-ブチル）アンモニウム〕ノナボレート、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 $(i-C_4H_9)_x Al, (C_5H_{10})_z$

(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、イソブレン、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、イソプロベニルトルエン、 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60～150 $^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは70～120 $^{\circ}\text{C}$ であり、色相（ガードナー、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、電気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(テトラメチルー 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0.1～1.0 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。