

明 細 書

エチレン系共重合体組成物および成形品

5 技術分野

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

10

背景技術

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

15

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

20

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

25

本発明の目的は、適度の伸び弾性および粘着性を有し、しかも透明性、

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

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

発明の開示

10 本発明のエチレン系共重合体組成物は、

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

結晶化度が10%以上90%未満、

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

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

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

を含むエチレン系共重合体組成物であり、

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

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

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

エチレン系共重合体組成物である。

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

本発明の組成物は、前記エチレン系共重合体 (A) およびエチレン系

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

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

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

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

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

- 25 本発明の組成物の好ましいものとして、次のものがあげられる。

1) A: エチレン系共重合体 (A) がエチレンと、芳香族ビニル化合

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

135℃デカヒドロナフタレン中で測定した極限粘度 $[\eta_{A1}]$ が1～10dl/g、好ましくは1.5～3.8dl/gであるエチレン系共重合体(A1) 10～90重量%、好ましくは30～70重量%、および

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

結晶化度が35～70%、好ましくは40～65%、

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

を含むエチレン系共重合体組成物であり、

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

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

前記エチレン系共重合体(A1)の極限粘度とエチレン系共重合体(B1)の極限粘度との比($[\eta_{A1}]/[\eta_{B1}]$)が1を超え、好ましくは1.5～100、さらに好ましくは1.5～30である

エチレン系共重合体組成物。

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

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

の組成物。

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

5 結晶化度が10~45%、好ましくは15~45%、

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

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

結晶化度が35~70%、好ましくは40~65%、

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

15 を含むエチレン系共重合体組成物であり、

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

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

エチレン系共重合体組成物。

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

与されるので、さらに好ましい。

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

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

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

られる。

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

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

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

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

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

く用いられる。

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

5 されるメタロセン化合物があげられる。



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

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

シクロペンタジエニル骨格を有する配位子としては、例えば、

シクロペンタジエニル基、メチルシクロペンタジエニル基、エチルシ

15 クロペンタジエニル基、n-またはi-プロピルシクロペンタジエニル基、n-, i-, sec-またはt-ブチルシクロペンタジエニル基、ヘキシルシクロペンタジエニル基、オクチルシクロペンタジエニル基、ジメチルシクロペンタジエニル基、トリメチルシクロペンタジエニル基、テトラメチルシクロペンタジエニル基、ペンタメチルシクロペンタジエニル基、メチル

20 ルエチルシクロペンタジエニル基、メチルプロピルシクロペンタジエニル基、メチルブチルシクロペンタジエニル基、メチルヘキシルシクロペンタジエニル基、メチルベンジルシクロペンタジエニル基、エチルブチルシクロペンタジエニル基、エチルヘキシルシクロペンタジエニル基およびメチルシクロヘキシルシクロペンタジエニル基等のアルキルまたは

25 シクロアルキル置換シクロペンタジエニル基；さらにインデニル基、4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル基およびフルオレニル基などがあげられ

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

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

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

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

20 メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、
イソブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、
オクチル基、デシル基およびドデシル基等のアルキル基；

シクロペンチル基およびシクロヘキシル基等のシクロアルキル基；

フェニル基およびトリル基等のアリール基；

25 ベンジル基およびネオフィル基等のアラルキル基などがあげられる。

前記アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ

基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*t*-ブトキシ基、ペントキシ基、ヘキソキシ基およびオクトキシ基などがあげられる。

前記アリーロキシ基としては、フェノキシ基などがあげられる。

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

ルベンゼンスルホナト基などがあげられる。

前記ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素およびヨウ素があげられる。

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



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

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

ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムモノクロリドモノハイドラ
イド、

ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、

ビス(シクロペンタジエニル)メチルジルコニウムモノクロリド、

- 25 ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムフェノキシモノクロリド、

ビス(メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、

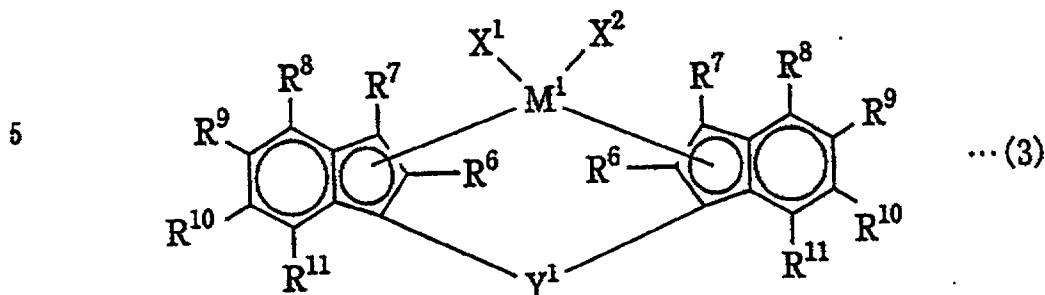
- ビス(エチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、
ビス(n-プロピルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、
ビス(イソプロピルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、
ビス(n-ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、
5 ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムビス(メタンスルホナト)、
 ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムビス(p-トルエンスルホナ
 ト)、
 ビス(1,3-ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、
 ビス(1-メチル-3-エチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロ
10 リド、
 ビス(1-メチル-3-プロピルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジク
 ロリド、
 ビス(メチル-n-プロピルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロ
 リド、
15 ビス(メチル-n-ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリ
 ドなど。

また本発明では、上記の1,3-位置換シクロペンタジエニル基を1,2-位
置換シクロペンタジエニル基に置き換えたメタロセン化合物 (b) を用
いることもできる。

- 20 また前記式 (2) において、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 の少なくとも2個例
 えば R^2 および R^3 がシクロペンタジエニル骨格を有する基(配位子)であ
 り、この少なくとも2個の基がアルキレン基、置換アルキレン基、シリ
 レン基または置換シリレン基などを介して結合されているブリッジタイ
 プのメタロセン化合物 (b) を例示することもできる。このとき R^4 およ
25 び R^5 はそれぞれ独立に式 (1) 中で説明したシクロペンタジエニル骨格
 を有する配位子以外のLと同様である。

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

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



式 (3) 中、 M^1 は周期表の 4、5 または 6 族の遷移金属を示し、具体的にはチタン、ジルコニウムまたはハフニウムなどである。

R^6 および R^7 は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1～20 の炭化水素基、炭素数 1～20 のハロゲン化炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基を示す。具体的には、

15 フッ素、塩素、臭素およびヨウ素等のハロゲン原子；

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

上記炭化水素基にハロゲン原子が置換したハロゲン化炭化水素基；

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

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

チルシリルフェニル等のケイ素置換アリール基

などのケイ素含有量；

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

上記酸素含有基の酸素がイオウに置換した基などのイオウ含有基；

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

ジメチルフォスフィノ等のフォスフィノ基などのリン含有基である。

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

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

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

ハロゲン原子、炭素数1~20の炭化水素基および炭素数1~20のハロゲ

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

式(3)の X^1 および X^2 は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~20の炭化水素基、炭素数1~20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基またはイオウ含有基を示す。

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

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

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

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

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

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

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

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

上記2価のケイ素含有基のケイ素をスズに置換した2価のスズ含有基などである。

前記 R^{12} としては前記 R^6 および R^7 と同様のハロゲン原子、炭素数1~20の炭化水素基または炭素数1~20のハロゲン化炭化水素基があげられる。

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

25 以下に前記式(3)で示されるメタロセン化合物(b)の具体的な例を示す。

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

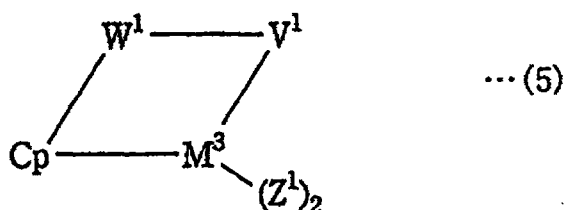


(式(4)中、 M^2 は周期表の4族またはランタニド系列の金属であり、

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

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

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



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

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

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。

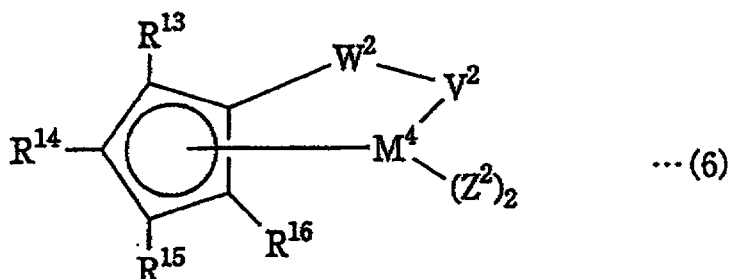
W^1 と V^1 とで縮合環を形成してもよい。またCpと W^1 とで縮合環を形成してもよい。

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

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

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

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



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

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

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

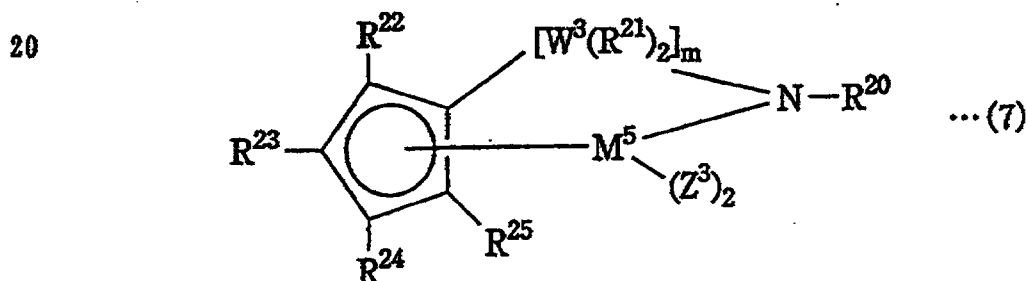
式 (6) 中、 Z^2 はそれぞれの場合にヒドライドであるか、または20個までの水素以外の原子をもつハロ、アルキル、アリールシリル、ジャーミル、アリールオキシ、アルコキシ、アミド、シリルオキシおよびそれ

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

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

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

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



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

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

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

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

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

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

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

10 エチレン{2-メチル-4(9-フェナントリル)-1-インデニル}(9-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、

エチレン{2-メチル-4(9-フェナントリル)-1-インデニル}(2,7-ジメチル-9-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、

15 エチレン{2-メチル-4(9-フェナントリル)-1-インデニル}(2,7-ジ-t-ブチル-9-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、

エチレン(2-メチル-4,5-ベンゾ-1-インデニル)(9-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、

エチレン(2-メチル-4,5-ベンゾ-1-インデニル)(2,7-ジメチル-9-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、

20 エチレン(2-メチル-4,5-ベンゾ-1-インデニル)(2,7-ジ-t-ブチル-9-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、

エチレン(2-メチル- α -アセナフト-1-インデニル)(9-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、

25 エチレン(2-メチル- α -アセナフト-1-インデニル)(2,7-ジメチル-9-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、

エチレン(2-メチル- α -アセナフト-1-インデニル)(2,7-ジ-t-ブチル

-9-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、および

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

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

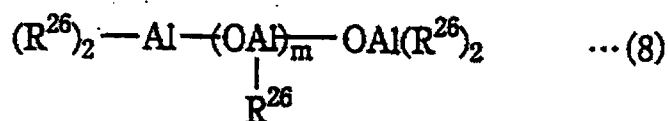
メタロセン化合物(b)の製造方法については、例えば特開平3-163088号(対応ヨーロッパ公報416815A2/1991)に記載されている。

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

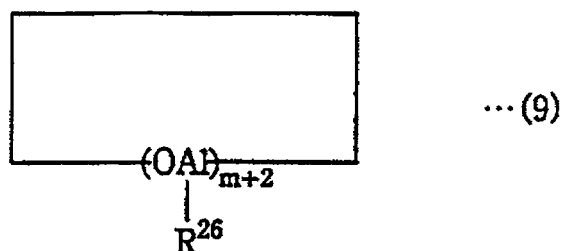
次に、メタロセン触媒(a)を形成する際に用いられる有機アルミニウムオキシ化合物(c)およびイオン化イオン性化合物(d)について説明する。

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(対応米国特許No.4990640)に例示されているようなベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物(c)であってもよい。

このような従来公知のアルミノオキサン(c)は、具体的には下記一般式(8)または(9)で表される。



5



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

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

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

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

(2) ベンゼン、トルエン、エチルエーテルまたはテトラヒドロフラ

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

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

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

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

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

イオン化イオン性化合物（d）として用いるルイス酸としては、 BR_3

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

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

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

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

ム塩およびトリアリールホスフォニウム塩などがあげられる。

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

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

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

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

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

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

デカボラン(14) ;

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

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

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

イオン化イオン性化合物 (d) として用いる前記カルボラン化合物としては、

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

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

10 等の金属カルボランアニオンの塩などがあげられる。

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

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



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

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

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

トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリ*n*-ブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムおよびトリ*sec*-ブチルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム；
一般式 $(i-C_4H_9)_xAl_y(C_6H_{10})_z$ 、

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

で表わされるイソプレニルアルミニウム等のアルケニルアルミニウム；
ジメチルアルミニウムクロリドおよびジイソブチルアルミニウムクロリド等のジアルキルアルミニウムハライド；

ジイソブチルアルミニウムハイドライド等のジアルキルアルミニウム
10 ハイドライド；

ジメチルアルミニウムメトキシド等のジアルキルアルミニウムアルコキシド；

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

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



(式 (11) 中、 R^{31} は前記 R^{29} と同様であり、

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

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

- $(C_2H_5)_2Al(OSi(CH_3)_3)$ 、
 $(iso-C_4H_9)_2Al(OSi(CH_3)_3)$ 、
 $(C_2H_5)_2Al(OAl(C_2H_5)_2)$ 、
 $(CH_3)_2Al(N(C_2H_5)_2)$ 、
5 $(C_2H_5)_2Al(NH(CH_3))$ 、
 $(iso-C_4H_9)_2Al[N(Si(CH_3)_3)_2]$ など。

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

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

このうち無機担体としては多孔質酸化物が好ましく、具体的には SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 B_2O_3 、 CaO 、 ZnO 、 BaO および ThO_2 など、またはこれらの混合物、例えば SiO_2-MgO 、 $SiO_2-Al_2O_3$ 、 SiO_2-TiO_2 、 $SiO_2-V_2O_5$ 、 $SiO_2-Cr_2O_3$ および SiO_2-TiO_2-MgO などを例示することができる。これらの中では SiO_2 および Al_2O_3 からなる群から選ばれた少なくとも1種の成分を主成分とするものが好ましい。

なお、上記無機酸化物は少量の Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 $CaCO_3$ 、 $MgCO_3$ 、 Na_2SO_4 、 $Al_2(SO_4)_3$ 、 $BaSO_4$ 、 KNO_3 、 $Mg(NO_3)_2$ 、 $Al(NO_3)_3$ 、 Na_2O 、 K_2O または Li_2O などの炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩または酸化物成分を含有していても差しつかえない。

このような微粒子状担体はその種類および製法により性状は異なるが、

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

- エチレン系共重合体(A)またはエチレン系重合体(B)を製造する際の共重合反応は、通常温度が $-30\sim+250^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $0\sim200^{\circ}\text{C}$ 、圧
20 力が0を超えて $\sim 7.8\text{MPa}$ ($80\text{kg}/\text{cm}^2$ 、ゲージ圧)、好ましくは0を超えて $\sim 4.9\text{MPa}$ ($50\text{kg}/\text{cm}^2$ 、ゲージ圧)の条件下に行われる。

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

 上記のようにしてモノマーを共重合させると、エチレン系共重合体

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

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

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

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

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

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

HLB値は、以下の式から算出できる。

1) 多価アルコール脂肪酸エステルの場合

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

(ここで、S はエステルのけん化価、A は脂肪酸の中和価を示す。)

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

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

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

3) 親水基がオキシエチレン基のみの場合

$$HLB=E/5$$

(ここで、E は分子中のオキシエチレン含量 (重量%) を示す。)

15 4) 2 種の混合物の場合

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

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

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

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

25

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

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

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

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

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

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

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

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

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

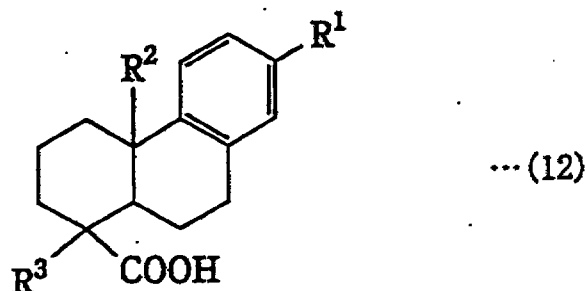
上記 α , β -エチレン性不飽和カルボン酸変性ロジンの調製に用いられる不飽和カルボン酸としては、例えばマレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、無水イタコン酸、シトラコン酸、アクリル酸およびメタクリル酸などをあげることができる。

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

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

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

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



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

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

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

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

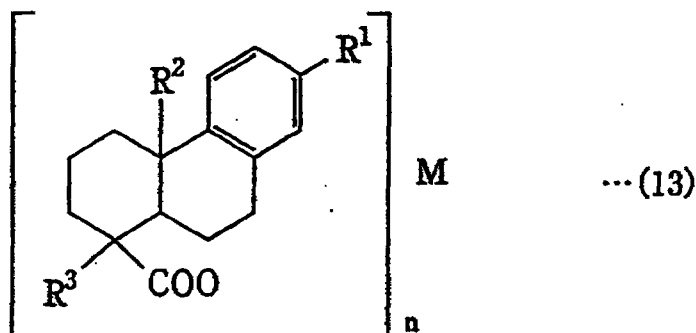
一般式(12)で表される化合物の中では、 R^1 、 R^2 および R^3 がそれぞれ同一または異なるアルキル基である化合物が好ましく、 R^1 が*i*-プロピル基であり、 R^2 および R^3 がメチル基である化合物がより好ましい。この
20 ような化合物の金属塩は、特に結晶化速度の向上効果が優れている。

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

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

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

5



10

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

15

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

20

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

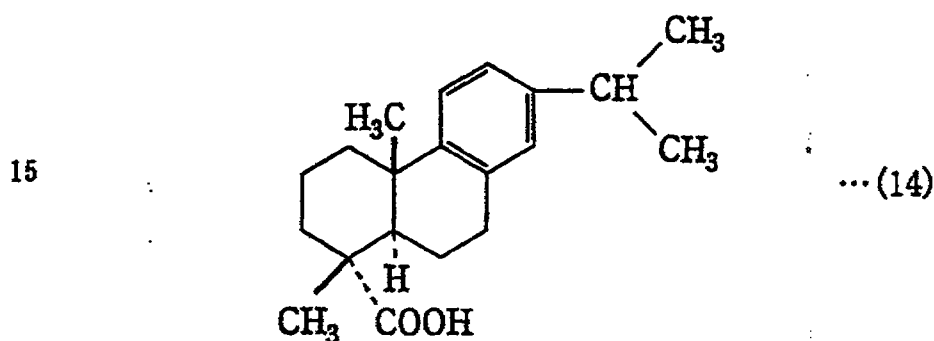
25

このような化合物は、特に結晶化速度の向上効果が優れている。

一般式 (13) で表される化合物として具体的には、例えばデヒドロア

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

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

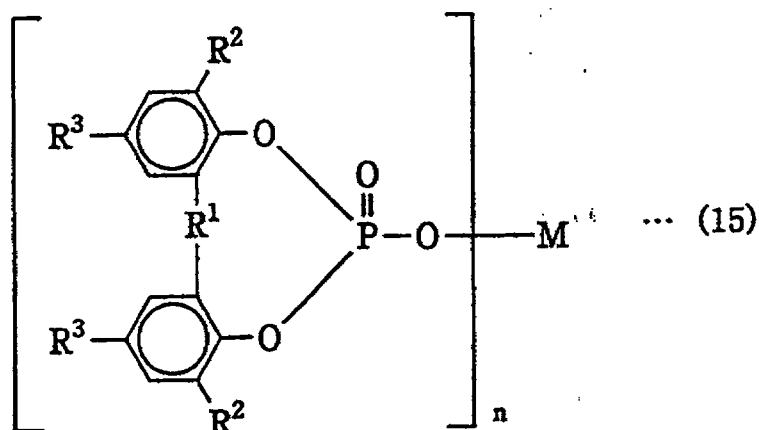


ロジン系核剤 (D) は、1種単独で使用することもできるし、2種以
 20 上を組合せて使用することもできる。例えば、一般式 (13) で表される
 化合物の場合、 $R^1 \sim R^3$ が同一であり、Mが異なる2種以上の化合物を組
 合せて使用することもできるし、 $R^1 \sim R^3$ の少なくとも1個が異なり、M
 が同一である2種以上の化合物を組合せて使用することもできる。

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

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

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



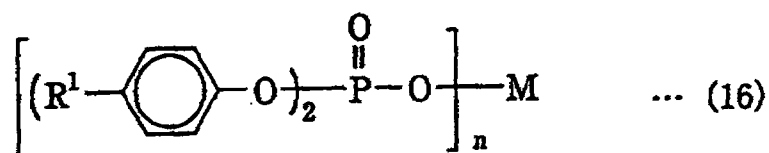
(式 (15) 中、 R^1 は酸素、イオウまたは炭素数 1~10 の炭化水素基であり、 R^2 および R^3 は水素または炭素数 1~10 の炭化水素基である。 R^2 および R^3 は同種であっても異種であってもよく、 R^2 同士、 R^3 同士または R^2 と R^3 が結合して環状となっていてよい。 M は 1~3 価の金属原子であり、 n は 1~3 の整数である。)

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

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

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

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



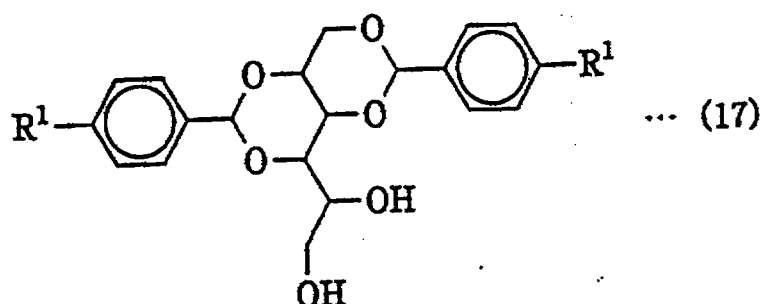
(式(16)中、 R^1 は水素または炭素数1~10の炭化水素基であり、Mは1~3価の金属原子であり、 n は1~3の整数である。)

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

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

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

10



15

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

20

25

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

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

本発明で使用する成分は、前記各物性値が前記一般的な範囲にあるも

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

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

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

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

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

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

4) 上記 1) ～ 3) の方法を組合せて行う方法。

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

本発明のチューブは適度の伸び弾性および粘着性を有し、しかも透明

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

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

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

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

25 発明を実施するための最良の形態

次に本発明の実施例について説明するが、本発明はこれらによって何

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

《フィルムインパクト》

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

《歪回復性》

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

- 10 《防曇性および防曇持続性》

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

またフィルムをサンシャインウエザーメーターに雨有りの条件で200時間かけた後、70℃の温水が50ml入った200mlビーカーの上面に張り、
15 5℃の冷蔵庫に1時間入れ、下記基準で防曇持続性を評価した。

○：フィルムが曇っておらず、ビーカーの中がはっきり見える

×：フィルムが曇っており、ビーカーの中がはっきり見えない

《バブル安定性》

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

○：バブルがはじけることなく、バブルの安定性が良い

×：バブルがはじけたり、ふらついたりして安定性が悪い

重合例 1

《エチレン・スチレン共重合体の製造》

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

- 5mlを仕込み、攪拌しながらエチレンで0.29MPa (3kg/cm²、ゲージ圧)まで加圧し、系内を50℃に昇温した。次いで、触媒滴下装置にメチルアルミノキサン (東ソーアクゾ社製10wt%トルエン溶液) 15mM、および (i-ブチルアミド) ジメチル (テトラメチルーη⁵-シクロペンタジエニル) シランチタンジクロリド0.05mM (0.01mMトルエン溶液) を仕込み、
5 窒素加圧により系内に滴下した。系内圧力が0.49MPa (5kg/cm²、ゲージ圧) 一定になるようにエチレンを連続的に供給しながら60℃に保った。15分後、触媒滴下装置によりイソブチルアルコール50mlを滴下し、重合を停止した。
- 10 次に系内を脱圧した後、ポリマーにイソブチルアルコール1250mlおよび塩酸水50mlを加えて80℃で30分間加熱攪拌した。その後イソブチルアルコールを含む反応液を分液ロートに移し、水1250mlで2回洗浄し油水分離した。次いで油層部を15 literのメタノールに添加し、ポリマーを析出させた。析出したポリマーを130℃で12時間真空乾燥し、スチレン
15 含有量2.9mol%、[η] 2.01dl/gのエチレン系共重合体A-1を115g得た。

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

重合例2

《エチレン・α-オレフィン共重合体の製造》

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

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

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

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

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

表 1

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

実施例 1

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

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

実施例2～4

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

比較例1

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

比較例2

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

実施例5～7

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

表 2

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

注) NB : 破壊せず

表 3

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

注) NB:破壊せず

表 4

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

注) NB : 破壊せず

産業上の利用可能性

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

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

20

25



請 求 の 範 囲

1. A: エチレンと、芳香族ビニル化合物および/または炭素数3~20の α -オレフィンとの共重合体であって、
- 5 結晶化度が10%以上90%未満、
- 135℃デカヒドロナフタレン中で測定した極限粘度 $[\eta_A]$ が1~10dl/gであるエチレン系共重合体(A) 10~90重量%、および
- B: エチレンの単独重合体、あるいはエチレンと、芳香族ビニル化合物および/または炭素数3~20の α -オレフィンとの共重合体であって、
- 10 結晶化度が10%を超え90%以下、
- 135℃デカヒドロナフタレン中で測定した極限粘度 $[\eta_B]$ が0.1~2dl/gであるエチレン系重合体(B) 10~90重量%
- を含むエチレン系共重合体組成物であり、
- 前記エチレン系共重合体(A) またはエチレン系重合体(B) のいずれ
- 15 れか一方、あるいは両方に芳香族ビニル化合物が共重合され、
- 前記エチレン系共重合体(A) の結晶化度とエチレン系重合体(B) の結晶化度との比 $((A) \text{成分の結晶化度} / (B) \text{成分の結晶化度})$ が1未満であり、
- 前記エチレン系共重合体(A) の極限粘度とエチレン系重合体(B) の極限粘度との比 $([\eta_A] / [\eta_B])$ が1を超える
- 20 エチレン系共重合体組成物。
2. エチレン系共重合体(A) の芳香族ビニル化合物の含量が1.4~10mol%である請求の範囲第1項記載の組成物。
3. エチレン系重合体(B) が、エチレンの単独重合体またはエチレン・ α -オレフィン共重合体であって、密度が0.93g/cm³を超え0.97g/cm³以下の高密度ポリエチレンである請求の範囲第1または2項記載の組
- 25



成物。

4. エチレン系重合体 (B) が、エチレンと、芳香族ビニル化合物および/または炭素数3~20の α -オレフィンとの共重合体であって、芳香族ビニル化合物の含量が0.05~1.4mol%である請求の範囲第1または
- 5 2項記載の組成物。

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

6. A: エチレンと、芳香族ビニル化合物および/または炭素数3~20の α -オレフィンとの共重合体であって、
- 10

結晶化度が10~45%、

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

- B: エチレンと、芳香族ビニル化合物および/または炭素数3~20の α -オレフィンとの共重合体であって、
- 15

結晶化度が35~70%、

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

を含むエチレン系共重合体組成物であり、

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

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

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



エチレン系共重合体組成物。

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

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

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

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

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

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

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

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

結晶化度が35~70%、

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

25 を含むエチレン系共重合体組成物であり、

前記エチレン系共重合体 (A2) の結晶化度とエチレン系重合体 (B2)



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

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

5 エチレン系共重合体組成物。

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

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

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

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

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

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

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

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



WO 98/17721

PCT/JP97/03783

68

21. 請求の範囲第 1 ないし 20 項のいずれかに記載の組成物からなる成形品。

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

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

10

15

20

25

SPECIFICATION

COPOLYMER COMPOSITION BASED ON ETHYLENE AND FORMED PRODUCT

FIELD OF THE TECHNIQUE

The present invention relates to a copolymer composition based on ethylene which comprises an ethylenic copolymer of higher molecular weight having a relatively lower degree of crystallinity and an ethylenic polymer or copolymer of lower molecular weight having a relatively higher degree of crystallinity, as well as to a formed product, such as film, sheet, pipe or tube, made of such composition.

BACKGROUND OF THE TECHNIQUE

For films and sheets to be used for agricultural, industrial and other purposes, they are requested to exhibit an adequate extensible flexibility and ability for adhering onto various surfaces as well as to be excellent in the strength, blocking resistance (antiblocking), restorability from strain and transparency and, in addition, it is required that the inside faces of such films and sheets should not suffer from fogging (fogging resistance) and such a fogging resistance should be preserved for a long term (durable fogging resistance). Similar properties are also required for pipes and tubes for use in pipe lines and

for medical uses.

In the past, polymeric materials based on polyvinyl chloride have been employed for such films, sheets, pipes and tubes. While the polymeric materials based on polyvinyl chloride have many superior performances, materials having no chlorine content have recently become required in view of the environmental protection.

Although films, sheets, pipes and tubes made of a linear low density copolymer resin based on ethylene/ α -olefin have been known, they are requested to be further improved in the strength, strain restorability, blocking resistance and durable fogging resistance.

One object of the present invention is to provide a copolymer composition based on ethylene which exhibits balanced material properties, such as an adequate extensible flexibility and ability for adhering onto various surfaces, together with excellences in the transparency, strength, strain restorability, blocking resistance and processibility.

Another object of the present invention is to provide a formed product, such as film, sheet, pipe or tube which is made of the above-mentioned composition and which exhibits balanced material properties, such as an adequate extensible flexibility and ability for adhering onto various surfaces and is superior in the transparency, strength, restorability from strtain and blocking resistance.

DISCLOSURE OF THE INVENTION

The copolymer composition based on ethylene according to the present invention comprises

- (A) 10 - 90 % by weight of a copolymer of ethylene with an aromatic vinyl compound and/or an α -olefin having 3 - 20 carbon atoms, which has a degree of crystallinity not lower than 10 % but less than 90 % and an intrinsic viscosity $[\eta_A]$ of 1 - 10 dl/g, determined in decahydronaphthalene at 135°C and
- (B) 10 - 90 % by weight of a homopolymer of ethylene or a copolymer of ethylene with an aromatic vinyl compound and/or an α -olefin having 3 - 20 carbon atoms, which has a degree of crystallinity higher than 10 % but not higher than 90 % and an intrinsic viscosity $[\eta_B]$ of 0.1 - 2 dl/g, determined in decahydronaphthalene at 135 °C ,

wherein either one or both of the above ethylenic copolymer (A) and the ethylenic polymer (B) have the copolymerized aromatic vinyl compound and wherein the ratio of the degree of crystallinity of the ethylenic copolymer (A) to the degree of crystallinity of the ethylenic polymer (B), [degree of crystallinity of (A)/that of (B)] is lower than 1 and the ratio of the intrinsic viscosity of the ethylenic copolymer (A) to that of the ethylenic polymer (B) $[[\eta_A]/[\eta_B]]$ is greater than 1.

The formed product according to the present invention, which include film, sheet, pipe and tube, is obtained by forming the copolymer composition based on ethylenic given above.

The ethylenic copolymer (A) to be employed according to the present invention is a copolymer of ethylene with an aromatic vinyl compound and/or an α -olefin having 3 - 20 carbon atoms, which has a degree of crystallinity of not lower than 10 % but less than 90 %, preferably 10 - 70 %, more preferably 10 - 45 %, most preferably 15 - 45 %, and an intrinsic viscosity $[\eta_A]$ of 1 - 10 dl/g, preferably 1.5 - 3.8 dl/g, determined in decahydronaphthalene at 135 °C. When the degree of crystallinity is in the above range, a composition superior in the flexibility, transparency and shock resistance is obtained. When the intrinsic viscosity $[\eta_A]$ is in the above range, a composition superior in the processibility is obtained.

For the aromatic vinyl compound, there may be exemplified styrene; mono- and polyalkylstyrenes, such as, o-methylstyrene, m-methylstyrene, p-methylstyrene, o,p-dimethylstyrene, o-ethylstyrene, m-ethylstyrene and p-ethylstyrene; functional group-containing derivatives of styrene, such as, methoxystyrene, ethoxystyrene, vinyl benzoate, methyl vinyl benzoate, vinyl benzyl acetate, hydroxystyrene, o-chlorostyrene, p-chlorostyrene and divinylbenzene; and others including 3-phenylpropylene, 4-phenylbutene and α -methylstyrene. They may be employed either alone or in a combination of two or more of them. For the aromatic vinyl compound, styrene is preferred.

As the α -olefin, there may be exemplified those which have 3 - 20 carbon atoms, such as propylene, 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-eicosene. They may be used either alone or in combination of two or more of them. For the α -olefin, those which have 3 - 10 carbon atoms, such as 1-hexene, 1-octene and 4-methyl-1-pentene, are preferred.

The ethylene content in the ethylenic copolymer (A), namely, the content of the structural unit derived from ethylene may favorably be 75 - 98.6 mole %, preferably 80 - 98.6 mole %. The content of the α -olefin, namely, the content of the structural unit derived from the α -olefin having 3 - 20 carbon atoms may favorably be 0 - 15 mole %, preferably 0 - 10 mole %.

In case a copolymer having the copolymerized aromatic vinyl compound, it is favorable to employ, as the ethylenic copolymer (A), a copolymer having a content of the aromatic vinyl compound, i.e., content of the structural unit derived from the aromatic vinyl compound, in the range of 1.4 - 10 mole %, preferably 1.4 - 4 mole %. When the content of the aromatic vinyl compound is in the above range, a composition having balanced properties among fogging resistance, strain restorability and mechanical strength is obtained.

As the ethylenic copolymer (A) to be employed according to the present invention, those which have a molecular weight distribution represented by the ratio (M_w/M_n) of the weight average molecular weight (M_w) to the number average molecular weight (M_n) is in the range

of 2 - 10, preferably 2.5 - 6 and the temperature (T_m) at the maximum peak in the endothermic curve obtained using a differential scanning calorimeter is in the range from 115 to 60°C, preferably in the range from 115 to 85 °C. When the molecular weight distribution (M_w/M_n) is in the above range, a composition superior in the processibility is obtained. When the temperature (T_m) at the maximum peak in the endothermic curve is in the above range, a composition superior in the balance between the heat resistance and the transparency is obtained.

In the case of using a copolymer having the copolymerized aromatic vinyl compound for the ethylenic copolymer (A), those in which the proportion of the structural unit constituting the chained structure composed of successive two or more of the structural unit derived from the aromatic vinyl compound (in the following, referred to sometimes as "aromatic vinyl compound/aromatic vinyl compound chained structure"), which may sometimes be referred to in the following as "the content of the aromatic vinyl compound/aromatic vinyl compound chained structure", is not higher than 1 %, preferably not higher than 0.1 %, based on the total number of the structural units derived from the aromatic vinyl compound, are preferred. The content of the aromatic vinyl compound/aromatic vinyl compound chained structure can be determined using ^{13}C NMR.

The ethylenic polymer (B) is a homopolymer of ethylene or a copolymer of ethylene with an aromatic vinyl compound and/or a α -olefin having 3 - 20 carbon

atoms, which has a degree of crystallinity in the range of higher than 10 % but not higher than 90 %, preferably 30 - 80 %, more preferably 35 - 70 %, especially preferably 40 - 65 %, and an intrinsic viscosity $[\eta]$ in the range of 0.1 - 2 dl/g, preferably 0.5 - 1.5 dl/g, determined in decahydronaphthalene at 135 °C. When the degree of crystallinity is in the above range, a composition superior in the balance between the heat resistance and the transparency is obtained. When the intrinsic viscosity $[\eta]$ is in the above range, a composition superior in the processibility is obtained.

As the aromatic vinyl compound and as the α -olefin, those which have been exemplified for the comonomer of the ethylenic copolymer (A) may be exemplified.

The content of ethylene in the ethylenic polymer (B), namely, the content of the structural unit derived from ethylene may favorably amount to 83.6 - 100 mole %, preferably 88.6 - 100 mole %. The content of the α -olefin having 3 - 20 carbon atoms, namely the content of the structural unit derived from the α -olefin may favorably amount to 0 - 15 mole %, preferably to 0 - 10 mole %.

In the case of using, as the ethylenic polymer (B), a copolymer containing the copolymerized aromatic vinyl compound, it is preferable to use a copolymer having a content of the aromatic vinyl compound, namely, a content of the structural unit derived from the aromatic vinyl compound, in the range of 0.05 - 1.4 mole %, preferably 0.07 - 1.2 mole %. When the content

of the aromatic vinyl compound is in the above range, a composition superior in the heat resistance is obtained.

For the ethylenic polymer (B), a high density polyethylene having a density higher than 0.93 g/cm³ and not higher than 0.97 g/cm³ may favorably be used. Here, the high density polyethylene encompasses a homopolymer of ethylene and a copolymer of ethylene with a small proportion, i.e. below about 5 mole %, of another α -olefin, such as propylene. Among these high density polyethylenes, those which have a melt flow rate (190 °C) of 0.01 - 1 g/10 min. and a density of 0.94 - 0.97 g/cm³ are preferred.

As the ethylenic polymer (B), there may also be used favorably linear low density polyethylenes including copolymers of ethylene with another α -olefin of 3 - 8 carbon atoms having densities of 0.86 - 0.93 g/cm³.

For the ethylenic polymer (B) to be used according to the present invention, those in which the molecular weight distribution expressed by the ratio (M_w/M_n) of the weight average molecular weight (M_w) to the number average molecular weight (M_n) is in the range of 2 - 10, preferably 2.5 - 6, and the temperature (T_m) at the maximum peak in the endothermic curve obtained using a differential scanning calorimeter (DSC) is in the range of 125 - 115°C, preferably 125 - 120°C are preferred. When the molecular weight distribution (M_w/M_n) is in the above range, a composition superior in the processibility is obtained. When the temperature (T_m) at the maximum peak in the endothermic

curve obtained by a differential scanning calorimeter is in the above range, a composition superior in the balance between the heat resistance and the transparency is obtained.

In the case of using, as the ethylenic polymer (B), a copolymer containing the copolymerized aromatic vinyl compound, it is preferable to use a copolymer having a content of the chained structure of aromatic vinyl compound/aromatic vinyl compound structural units not higher than 1 %, preferably not higher than 0.1 %.

The composition according to the present invention comprises the ethylenic copolymer component (A) and the ethylenic polymer component (B) as defined above, wherein such a composition that has a content of the copolymerized aromatic vinyl compound in at least one of these components is preferable for being used. Thus, three combinations of the components (A) and (B) are possible for the composition, namely, a combination in which both the components (A) and (B) are constituted of an ethylenic copolymer having a content of the copolymerized aromatic compound, a combination in which only the component (A) is an ethylenic copolymer having a content of the copolymerized aromatic vinyl compound and a combination in which only the component (B) is an ethylenic copolymer having a content of the copolymerized aromatic vinyl compound.

The component (A) and the component (B) are incorporated in such a proportion that the ratio of the degree of crystallinity of the ethylenic copolymer (A) to that of the ethylenic polymer (B) namely, [degree of

crystallinity of (A)]/[degree of crystallinity of (B)], [which is hereinafter sometimes referred to as "the crystallinity ratio"] is lower than 1 preferably not higher than 0.9, preferably not higher than 0.8, more preferably not higher than 0.7, with usual range being at least 0.1 and less than 1, and the ratio of the intrinsic viscosity of the component (A) to that of the component (B) namely, $[\eta_A]/[\eta_B]$, [which is hereinafter sometimes referred to as the "intrinsic viscosity ratio"] is greater than 1, preferably 1.5 - 100, more preferably 1.5 - 30.

The blending proportion of the the components (A) and (B) in the composition according to the present invention may be in the range of 10 - 90 % by weight, preferably 30 - 70 % by weight, of the component (A) and 10 - 90 % by weight, preferably 30 - 70 % by weight, of the component (B).

By blending the ethylenic copolymer (A) which has a relatively lower degree of crystallinity and a higher molecular weight with the ethylenic polymer (B) which has a relatively higher degree of crystallinity and a lower molecular weight according to the present invention, a copolymer composition based on ethylene which has an adequate extensible flexibility and an ability for adhering onto various surfaces and is superior in the transparency, in the strengths, such as shock resistance and so on, in the strain restorability, in the blocking resistance and in the processibility, such as the stability of blown balloon upon its processing can be obtained.

Preferable copolymer compositions based on ethylene according to the present invention include:

1) A copolymer composition based on ethylene, comprising

(A1) 10 - 90 % by weight, preferably 30 - 70 % by weight of a copolymer of ethylene with an aromatic vinyl compound and/or an α -olefin having 3 - 20 carbon atoms, which has a degree of crystallinity of 10 - 45 %, preferably 15 - 45 % and an intrinsic viscosity $[\eta_{A1}]$ of 1 - 10 dl/g, preferably 1.5 - 3.8 dl/g, determined in decahydronaphthalene at 135 °C, and

(B1) 10 - 90 % by weight, preferably 30 - 70 % by weight of a copolymer of ethylene with an aromatic vinyl compound and/or an α -olefin having 3 - 20 carbon atoms, which has a degree of crystallinity in the range of 35 - 70 %, preferably 40 - 65 % and an intrinsic viscosity $[\eta_{B1}]$ of 0.1 - 2 dl/g, preferably 0.5 - 1.5 dl/g, determined in decahydronaphthalene at 135 °C,

wherein either one or both of the above ethylenic copolymer (A1) and the ethylenic copolymer (B1) have the co-polymerized aromatic vinyl compound and wherein the ratio of the degree of crystallinity of the ethylenic copolymer (A1) to that of the ethylenic copolymer (B1) [degree of crystallinity of (A1)/that of (B1)] is lower than 1, preferably not higher than 0.9, and the ratio of the intrinsic viscosity of the ethylenic copolymer (A1) to that of the ethylenic copolymer (B1) $[\eta_{A1}]/$

$[\eta_{s1}]$ is greater than 1, preferably 1.5 - 100, more preferably 1.5 - 30.

2) A composition of above 1), wherein the component (A1) is a copolymer of ethylene and an aromatic vinyl compound and the component (B1) is a copolymer of ethylene and an aromatic vinyl compound.

3) A composition of above 1), wherein the component (A1) is a copolymer of ethylene with an α -olefin and the component (B1) is a copolymer of ethylene with an aromatic vinyl compound.

4) A copolymer composition based on ethylene, comprising

(A2) 10 - 90 % by weight, preferably 30 - 70 % by weight of a copolymer of ethylene with an aromatic vinyl compound and optionally with another α -olefin, which has a degree of crystallinity of 10 - 45 %, preferably 15 - 45 %, and an intrinsic viscosity $[\eta_{A2}]$ of 1 - 10 dl/g, preferably 1.5 - 3.8 dl/g, determined in decahydronaphthalene at 135 °C, and

(B2) 10 - 90 % by weight, preferably 30 - 70 % by weight of a homopolymer of ethylene or a copolymer of ethylene with an α -olefin having 3 - 20 carbon atoms, which has a degree of crystallinity of 35 - 70 %, preferably 40 - 65 %, and an intrinsic viscosity $[\eta_{B2}]$ of 0.1 - 2 dl/g, preferably 0.5 - 1.5 dl/g, determined in decahydronaphthalene at 135 °C,

wherein the ratio of the degree of crystallinity of the ethylenic copolymer (A2) to that of the ethylenic

polymer (B2) [degree of crystallinity of (A2)/that of (B2)] is lower than 1, preferably not higher than 0.9, and the ratio of the intrinsic viscosity of the ethylenic copolymer (A2) to that of the ethylenic polymer (B2) $[\eta_{A1}]/[\eta_{B1}]$ is greater than 1, preferably 1.5 - 100, more preferably 1.5 - 30.

5) A composition of above 1) to 4), wherein an anti-fogging agent (C) and/or a nucleating agent (D) is compounded in the composition in an amount of 0.01 - 10 parts by weight, preferably 0.3 - 5 parts by weight per 100 parts by weight of the sum of the components (A) and (B).

The composition having compounded therein an anti-fogging agent (C) and/or a nucleating agent (D) is furthermore favorable, since a further transparency, fogging resistance and a durable fogging resistance are imparted to the composition.

It is preferable for the compositions of above 1) to 5) that the content of ethylene, content of the aromatic vinyl compound, content of the α -olefin, molecular weight distribution, T_m , content of the aromatic vinyl compound/aromatic vinyl compound chained structural units and so on of the component (A1) or (A2) are the same as those of the component (A). It is also preferable that the content of ethylene, content of the α -olefin, content of the aromatic vinyl compound, molecular weight distribution, T_m , content of the aromatic vinyl compound/aromatic vinyl compound chained structural units and so on of the component (B1) or (B2) are the same as those of the component (B).

Concrete examples of the composition of above 1) include a composition composed of, on the one hand, 30 - 70 % by weight of an ethylene/aromatic vinyl compound copolymer (A1) which is obtained by co-polymerizing ethylene with an aromatic vinyl compound, such as styrene or the like, in a proportion of 90 - 98.6 mole % of the former and 1.4 - 10 mole % of the latter, and, on the other hand, 30 - 70 % by weight of an ethylene/aromatic vinyl compound copolymer (B1) which is obtained by co-polymerizing ethylene with an aromatic vinyl compound, such as styrene or the like, in a proportion of 98.6 - 99.5 mole % of the former and 0.05 - 1.4 mole % of the latter; and a composition composed of, on the one hand, 30 - 70 % by weight of an ethylene/ α -olefin copolymer (A1) which is obtained by co-polymerizing ethylene with an α -olefin, in a proportion of 85 - 98.6 mole % of the former and 1.4 - 15 mole % of the latter, and, on the other hand, 30 - 70 % by weight of the above mentioned ethylene/aromatic vinyl compound copolymer (B1). It is one of preferable modes that both the components (A1) and (B1) have the copolymerized aromatic vinyl compound in the composition of above 1).

As a concrete example of the composition of above 4), there may be enumerated a composition composed of, on the one hand, 10 - 40 % by weight of an ethylene/aromatic vinyl compound copolymer (A2) which is obtained by co-polymerizing ethylene with an aromatic vinyl compound, such as styrene or the like, in a proportion of 90 - 98.6 mole % of the former and 1.4 -

10 mole % of the latter and, on the other hand, 90 - 60 % by weight of an ethylene homopolymer (B2) which is a high density polyethylene having a density higher than 0.93 g/cm³ and not higher than 0.97 g/cm³ or a copolymer (B2) which is a low density linear polyethylene having a density of 0.86 - 0.93 g/cm³ and which is obtained by co-polymerizing ethylene with an α -olefin having 3 - 8 carbon atoms, in a proportion of 90 - 97 mole % of the former and 3 - 10 mole % of the latter.

The compositions of above 1) to 3) according to the present invention, in particular, those in which both the components (A) and (B) have the copolymerized aromatic vinyl compound are useful for the substitute for polyvinyl chloride, since they are superior in the strength, strain restorability and so on, and, thus, they are suitable for producing formed products, such as films, sheets, pipes and tubes, especially films for packaging, such as stretchable films and wrapping films. It is furthermore preferable that an anti-fogging agent (C) and/or a nucleating agent (D) is compounded in these compositions, since thereby a formed product superior in the transparency, fogging resistance and durable fogging resistance is obtained.

The composition of above 4) is superior especially in the strength, shock resistance, formability and transparency, so that they are suitable for applications for films, sheets, pipes and tubes, in particular, for packaging heavy weight articles, namely, bags for heavy articles.

Now, descriptions shall be directed to the

process for producing the ethylenic copolymer (A) and the ethylenic polymer (B).

The ethylenic copolymer (A) and the ethylenic polymer (B) to be employed according to the present invention can be produced by, for example, copolymerizing ethylene with an aromatic vinyl compound and/or an α -olefin or polymerizing ethylene solely in a known technique, wherein it is preferable to carry out the copolymerization especially in the presence of a metallocene catalyst (a) or to carry out the ethylene homopolymerization in the presence of a catalyst based on vanadium or titanium.

As the metallocene catalyst (a), those based on metallocene used hitherto as single site catalyst and ones similar to them may be used without any restriction, wherein, however, special preference is given to catalysts composed of a metallocene of a transition metal (referred to as a transition metal compound) (b), an organic aluminum oxy-compound (c) and/or an ionizing ionic compound (d).

For the metallocene (b), those of transition metals selected from Group 4 of the periodic table of elements with 18 Groups (long form) according to the Revised IUPAC Inorganic Nomenclature (1989) and, concretely, those expressed by the following general formula (1)



may be enumerated, in which M denotes a metal selected from the Group 4 of the periodic table, namely, zirconium, titanium or hafnium, x is the valence of the

transition metal and L represents a ligand coordinating to the transition metal, wherein at least one of the ligands has a cyclopentadienyl skeleton. This ligand L having the cyclopentadienyl skeleton may have one or more substituent groups.

Concrete examples of the ligand having the cyclopentadienyl skeleton include such groups as alkyl- or cycloalkyl-substituted cyclopentadienyl, such as, cyclopentadienyl, methylcyclopentadienyl, ethylcyclopentadienyl, n- or i-propylcyclopentadienyl, n-, i-, sec- or tert-butylcyclopentadienyl, hexylcyclopentadienyl, octylcyclopentadienyl, dimethylcyclopentadienyl, trimethylcyclopentadienyl, tetramethylcyclopentadienyl, pentamethylcyclopentadienyl, methylethylcyclopentadienyl, methylpropylcyclopentadienyl, methylbutylcyclopentadienyl, methylhexylcyclopentadienyl, methylbenzylcyclopentadienyl, ethylbutylcyclopentadienyl, ethylhexylcyclopentadienyl and methylcyclohexylcyclopentadienyl; and others, such as indenyl, 4,5,6,7-tetrahydroindenyl and fluorenyl.

These ligand groups may further be substituted by, for example, halogen atom(s) and trialkylsilyl group(s).

Among them, alkyl-substituted cyclopentadienyls are especially preferred.

In case where the metallocene (b) represented by the general formula (1) has two or more ligand groups L having the cyclopentadienyl skeleton, two of these ligand groups having the cyclopentadienyl skeleton may be bound together through a bridging group, for example, an alkylene, such as ethylene or propylene; a

substituted alkylene, such as isopropylidene or diphenylmethylene; silylene or a substituted silylene, such as dimethylsilylene, diphenylsilylene or methylphenylsilylene.

For other ligand group L than those having the cyclopentadienyl skeleton, there may be enumerated, for example, hydrocarbon groups, alkoxy groups, aryloxy groups and sulfo-containing groups ($-\text{SO}_2\text{R}^1$, in which R^1 denotes an alkyl, a halogen-substituted alkyl, an aryl or a halogen- or alkyl-substituted aryl) having 1 - 12 carbon atoms, as well as halogen atoms and hydrogen atom.

As the hydrocarbon groups having 1 - 12 carbon atoms, there may be enumerated such groups as alkyl, cycloalkyl, aryl and aralkyl and, more concretely, alkyl groups, such as methyl, ethyl, n-propyl, isopropyl, n-butyl, isobutyl, sec-butyl, tert-butyl, pentyl, hexyl, octyl, decyl and dodecyl; cycloalkyl groups, such as cyclopentyl and cyclohexyl; aryl groups, such as phenyl and tolyl; and aralkyl groups, such as benzyl and neophyl.

As the alkoxy group, there may be enumerated, for example, methoxy, ethoxy, n-propoxy, isopropoxy, n-butoxy, isobutoxy, sec-butoxy, tert-butoxy, pentoxy, hexoxy and octoxy.

As the aryloxy group, for example, phenoxy may be enumerated.

As the sulfo-containing group ($-\text{SO}_2\text{R}^1$), there may be enumerated, for example, methanesulfonato, p-toluenesulfonato, trifluoromethanesulfonato and p-

chlorobenzenesulfonato.

As the halogen atom, fluorine, chlorine, bromine and iodine are exemplified.

When the transition metal of the metallocene (b) represented by the general formula (1) has a valency of 4, it may be represented more concretely by the general formula (2):



in which M is a transition metal same as that given in the genral formula (1), preferably zirconium or titanium, R^2 represents a group (ligand) having a cyclopentadienyl skeleton, R^3 , R^4 and R^5 represent each, independently of each other, a group having a cyclopentadienyl skeleton or that which is given in the general formula (1) as the ligand L other than that having a cyclopentadienyl skeleton and k is an integer of 1 or higher, wherein $k + l + m + n = 4$.

Examples of the metallocene (b) which contains at least two ligands having each a cyclopentadienyl skeleton and in which M is zirconium are given below:

Bis(cyclopentadienyl)zirconium monochloride monohydride,
bis(cyclopentadienyl)zirconium dichloride,
bis(cyclopentadienyl)methylzirconium monochloride,
bis(cyclopentadienyl)zirconium phenoxy monochloride,
bis(methylcyclopentadienyl)zirconium dichloride,
bis(ethylcyclopentadienyl)zirconium dichloride,
bis(n-propylcyclopentadienyl)zirconium dichloride,
bis(isopropylcyclopentadienyl)zirconium dichloride,
bis(n-butylcyclopentadienyl)zirconium dichloride,
bis(cyclopentadienyl)zirconium bis(methanesulfonate),

bis(cyclopentadienyl)zirconium bis(p-toluenesulfonate),
bis(1,3-dimethylcyclopentadienyl)zirconium dichloride,
bis(1-methyl-3-ethylcyclopentadienyl)zirconium dichloride,
bis(1-methyl-3-propylcyclopentadienyl)zirconium dichloride,
bis(methyl-n-propylcyclopentadienyl)zirconium dichloride
and
bis(methyl-n-butylcyclopentadienyl)zirconium dichloride.

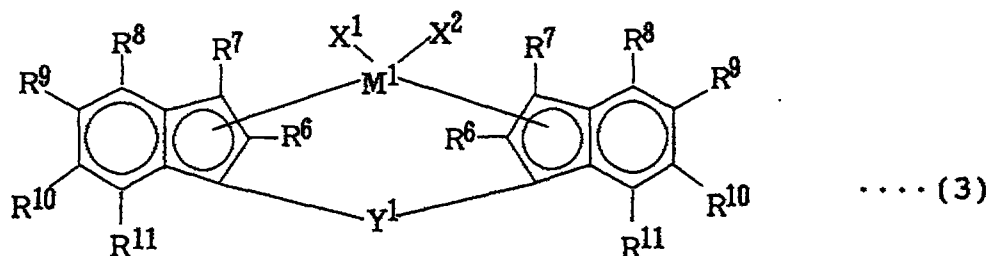
According to the present invention, it is also possible to use a metallocene (b) in which the 1,3-substituted cyclopentadienyl as given above is replaced by a corresponding 1,2-substituted cyclopentadienyl.

There may also be exemplified metallocenes (b) of bridged structure in which, in the general formula (2), at least two of the ligands R^2 , R^3 , R^4 and R^5 , for example, R^2 and R^3 are the group (ligand) having a cyclopentadienyl skeleton and such at least two groups are bound each other through a bridging group, such as alkylene, substituted alkylene, silylene or substituted silylene. In this case, the groups R^4 and R^5 stand, independently of each other, for the ligand L other than that having a cyclopentadienyl skeleton as given in the general formula (1).

As the metallocene (b) of such a bridged structure, there may be enumerated, for example, ethylenebis(indenyl)dimethylzirconium, ethylenebis(indenyl)zirconium dichloride, ethylenebis(indenyl)zirconium-bis(trifluoromethane sulfonate), ethylenebis(4,5,6,7-tetrahydroindenyl)zirconium

dichloride,
 isopropylidene(cyclopentadienyl-fluorenyl)zirconium
 dichloride,
 isopropylidene(cyclopentadienyl-methylcyclopentadienyl)-
 zirconium dichloride,
 isopropylidenebis(indenyl)zirconium dichloride.
 dimethylsilylenebis(cyclopentadienyl)zirconium dichloride,
 dimethylsilylenebis(methylcyclopentadienyl)zirconium
 dichloride,
 dimethylsilylenebis(dimethylcyclopentadienyl)zirconium
 dichloride,
 dimethylsilylenebis(trimethylcyclopentadienyl)zirconium
 dichloride,
 dimethylsilylenebis(indenyl)zirconium dichloride,
 dimethylsilylene(cyclopentadienyl-fluorenyl)zirconium
 dichloride
 diphenylsilylenebis(indenyl)zirconium dichloride and
 methylphenylsilylenebis(indenyl)zirconium dichloride.

According to the present invention, it is also
 possible to use as the metallocene (b) a metallocene
 represented by the general formula (3):



In the general formula (3), M¹ represents a
 transition metal of Group 4, 5 or 6 of the periodic
 table and is concretely titanium, zirconium or hafnium.

R⁶ and R⁷ represent each, independently of each other, hydrogen atom, a halogen atom, a hydrocarbon group having 1 - 20 carbon atoms, a halogenated hydrocarbon group having 1 - 20 carbon atoms, a silicium-containing group, an oxygen-containing group, a sulfur-containing group, a nitrogen-containing group or a phosphorus-containing group. They represent concretely a halogen atom, such as fluorine, chlorine, bromine or iodine; a hydrocarbon group having 1 - 20 carbon atoms, for example, an alkyl group, such as methyl, ethyl, propyl, butyl, hexyl or cyclohexyl; an alkenyl group, such as vinyl, propenyl or cyclohexenyl; an aralkyl group, such as benzyl, phenylethyl or phenylpropyl; or an aryl group, such as phenyl, tolyl, dimethylphenyl, naphthyl or methylnaphthyl; a halogenated hydrocarbon group in which the hydrocarbon group such as given above is substituted by halogen atom(s); a silicium-containing group, for example, hydrocarbon-monosubstituted silyl group, such as methylsilyl or phenylsilyl, a hydrocarbon-disubstituted silyl, such as dimethylsilyl or diphenyl-silyl, a hydrocarbon-trisubstituted silyl, such as trimethylsilyl or triethylsilyl, a silyl ether of a hydrocarbon-substituted silyl, such as trimethylsilyl ether, a silicium-substituted alkyl group, such as trimethylsilylmethyl, or a silicium-substituted aryl group, such as trimethylsilylphenyl; an oxygen-containing group, for example, hydroxy, alkoxy such as methoxy or ethoxy, aryloxy such as phenoxy or methylphenoxy, or arylalkoxy such as phenylmethoxy or phenylethoxy; a sulfur-

containing group in which the oxygen in the above oxygen-containing group is replaced by sulfur; a nitrogen-containing group, for example, amino, alkyl-amino, such as methylamino or dimethylamino, or an aryl- or alkylarylamino, such as phenylamino or methylphenyl-amino; or a phosphorus-containing group, such as dimethylphosphino.

Among them, for R^8 , a hydrocarbon group, in particular, a hydrocarbon group having 1 - 3 carbon atoms, such as methyl, ethyl or propyl, is preferred. For R^7 , hydrogen atom or a hydrocarbon group, especially hydrogen atom or a hydrocarbon group having 1 - 3 carbon atoms, such as methyl, ethyl or propyl is preferred.

R^8 , R^9 , R^{10} and R^{11} stand each, independently of each other, for hydrogen atom, a halogen atom, a hydrocarbon group having 1 - 20 carbon atoms or a halogenated hydrocarbon group having 1 - 20 carbon atoms. Among them, hydrogen atom, a hydrocarbon and a halogenated hydrocarbon group are preferred. Among the pairs of R^8 with R^9 , R^9 with R^{10} and R^{10} with R^{11} , at least one pair may combine together to build up a monocyclic aromatic ring together with the carbon atoms bound to such a pair.

If two or more hydrocarbon radicals or halogenated hydrocarbon radicals are present in the groups other than that building up an aromatic ring, they may combine together to form a ring. In case where R^{11} is a substituent group other than an aromatic group, it may represent preferably hydrogen atom.

For the halogen atom, for the hydrocarbon group

having 1 - 20 carbon atoms and for the halogenated hydrocarbon group having 1 - 20 carbon atoms, there may be enumerated concretely those which are given for R^6 and R^7 .

X^1 and X^2 in the formula (3) represent each, independently of each other, hydrogen atom, a halogen atom, a hydrocarbon group having 1 - 20 carbon atoms, a halogenated hydrocarbon group having 1 - 20 carbon atoms, an oxygen-containing group or a sulfur-containing group.

For the halogen atom, for the hydrocarbon group having 1 - 20 carbon atoms, for the halogenated hydrocarbon group having 1 - 20 carbon atoms and for the oxygen-containing group, concretely, those which are given for R^6 and R^7 may be exemplified.

For the sulfur-containing group, there may be exemplified sulfonates, such as methyl sulfonate, tri-fluoromethane sulfonate, phenyl sulfonate, benzyl sulfonate, p-toluene sulfonate, trimethylbenzene sulfonate, triisobutylbenzene sulfonate, p-chlorobenzene sulfonate and pentafluorobenzene sulfonate; and sulfinates, such as methyl sulfinite, phenyl sulfinite, benzene sulfinite, p-toluene sulfinite, trimethylbenzene sulfinite and pentafluorobenzene sulfinite, in addition to those which are given for R^6 and R^7 .

Y^1 in the formula (3) stands for a divalent hydrocarbon radical having 1 - 20 carbon atoms, a divalent halogenated hydrocarbon radical having 1 - 20 carbon atoms, a divalent silicium-containing radical, a divalent germanium-containing radical, a divalent

tin-containing radical, $-O-$, $-CO-$, $-S-$, $-SO-$, $-SO_2-$, $-NR^{12}-$, $-P(R^{12})-$, $-P(O)(R^{12})-$, $-BR^{12}-$ or $-AlR^{12}-$, wherein R^{12} represents hydrogen atom, a halogen atom, a hydrocarbon group having 1 - 20 carbon atoms or a halogenated hydrocarbon group having 1 - 20 carbon atoms.

Concrete examples of Y^1 include alkylenes, such as methylene, dimethylmethylene, 1,2-ethylene, dimethyl-1,2-ethylene, 1,3-trimethylene, 1,4-tetramethylene, 1,2-cyclohexylene and 1,4-cyclohexylene; divalent hydrocarbon groups having 1 - 20 carbon atoms, such as diphenylmethylene and diphenyl-1,2-ethylene; halogenated hydrocarbon groups corresponding to halogenated ones of the above divalent hydrocarbon groups having 1 - 20 carbon atoms, such as chloromethylene; divalent silicium-containing radicals, for example, alkylsilylenes, alkylarylsilylenes and arylsilylenes, such as methylsilylene, dimethylsilylene, diethylsilylene, di(n-propyl)silylene, di(i-propyl)silylene, di(cyclohexyl)silylene, methylphenylsilylene, diphenylsilylene, di(p-tolyl)silylene and di(p-chlorophenyl)silylene, and alkyldisilylenes, alkylaryldisilylenes and aryldisilylenes, such as tetramethyl-1,2-disilylene and tetraphenyl-1,2-disilylene; divalent germanium-containing radicals corresponding to those in which silicium atom is replaced by germanium in the above divalent silicium-containing radicals; and divalent tin-containing radicals corresponding to those in which silicium atom is replaced by tin in the above divalent silicium-containing radicals.

For the group $R^{1,2}$, a halogen atom, a hydrocarbon group having 1 - 20 carbon atoms and a halogenated hydrocarbon group having 1 - 20 carbon atoms, as given for the group R^6 or R^7 , may be exemplified.

Among those exemplified above for Y^1 , divalent silicon-containing radicals, divalent germanium-containing radicals and divalent tin-containing radicals are preferred, wherein special preference is given to divalent silicon-containing radicals, in particular, to alkylsilylenes, alkylarylsilylenes and arylsilylenes.

Concrete examples of the metallocene (b) represented by the formula (3) are recited below:
rac-ethylene(2-methyl-1-indenyl)2-zirconium dichloride,
rac-dimethylsilylene(2-methyl-1-indenyl)2-zirconium dichloride,
rac-dimethylsilylene(2-methyl-1-indenyl)2-zirconium dimethyl,
rac-dimethylsilylene-bis(4,7-dimethyl-1-indenyl)zirconium dichloride,
rac-dimethylsilylene-bis(2,4,7-trimethyl-1-indenyl)-zirconium dichloride,
rac-dimethylsilylene-bis(2,4,6-trimethyl-1-indenyl)-zirconium dichloride,
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,

rac-dimethylsilylene-bis{2-methyl-4-(β -naphthyl)-1-indenyl}zirconium dichloride and
 rac-dimethylsilylene-bis{2-methyl-4-(1-anthracenyl)-1-indenyl}zirconium dichloride.

According to the present invention, it is also possible to use metallocenes represented by the general formula (4) given below, as the metallocene (b).



in which M^2 is a metal of Group 4 or of the lanthanide series of the periodic table, L^1 denotes a derivative of non-localized π -bonding group, which provides the active site of the metal M^2 with a captive geometry, and the two Z s represent each, independently of each other, hydrogen atom, a halogen atom, a hydrocarbon group having 20 or less carbon atoms, a silyl group having 20 or less silicium atoms or a germyl group having 20 or less germanium atoms.

Among these metallocenes (b) represented by the formula (4), preference is given to those expressed by the following general formula (5):



in which M^3 is titanium, zirconium or hafnium, Z^1 has the same meaning as Z in the general formula (4), Cp denotes a cyclopentadienyl group, a substituted cyclopentadienyl group or a derivative of these groups, which is bound to M^3 by π -bonding in a η^5 -binding form, W^1 represents oxygen atom, sulfur atom, boron

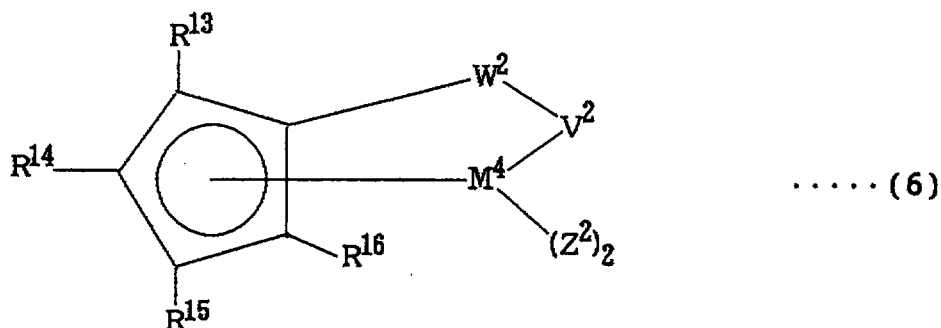
atom or an element of Group 14 of the periodic table or a radical containing such an element and V^1 is a ligand containing nitrogen, phosphorus, oxygen or sulfur. It is permissible that a condensed ring may be formed from W^1 and V^1 or from Cp and W^1 .

Preferred examples of the group represented by Cp in the general formula (5) include cyclopentadienyl, indenyl, fluorenyl and saturated derivatives of them. They form a ring together with the metal (M^3). Each carbon atom in the cyclopentadienyl group may be substituted by one and the same or a different radical selected from the group consisting of halogen radicals, hydrocarbyl radicals, substituted hydrocarbyl radicals in which one or more hydrogen atoms may be replaced by a halogen atom, and hydrocarbyl-substituted metalloid radicals, wherein the metalloid is selected from the elements of Group 14 of the periodic table. Here, one or more of the substituent groups may build up together a fused ring. At least one preferred hydrogen substitution-permissible hydrocarbyl or substituted hydrocarbyl group in the cyclopentadienyl group has 1 - 20 carbon atoms and includes one or more linear or branched chain alkyl groups, one or more cyclic hydrocarbon groups, one or more alkyl-substituted cyclic hydrocarbon groups and/or one or more aromatic and alkyl-substituted aromatic groups. Preferable organo-metalloid groups contain one or more mono-, di- and trisubstituted organometalloid groups of elements of Group 14 of the periodic table and each of the hydrocarbyl groups has 1 - 20 carbon atoms. Concrete

examples of preferable organometalloid group include trimethylsilyl, triethylsilyl, ethyldimethylsilyl, methyldiethylsilyl, phenyldimethylsilyl, methyldiphenylsilyl, triphenylsilyl, triphenylgermyl and trimethylgermyl.

Concrete examples of the group Z^1 in the general formula (5) include hydrido, halo, alkyl, silyl, germyl, aryl, amido, aryloxy, alkoxy, phosphido, sulfido, acyl, pseudohalides, such as cyanido and azido, and acetylacetonato as well as combinations of them wherein such combinations may be composed of identical and/or different groups.

For the metallocenes (b) represented by the general formula (5), especially those represented by the following general formula (6) are preferred:



In the formula (6), M^4 has the same meaning as M^3 in the formula (5), V^2 may stand either for the group $-O-$, $-S-$, $-NR^{17}-$ or $-PR^{17}-$ or for a neutral ligand of a two-electron donor selected from the group consisting of OR^{17} , SR^{17} , $N(R^{17})_2$ and $P(R^{17})_2$, wherein R^{17} denotes hydrogen atom, an alkyl, aryl, silyl, halogenated alkyl or halogenated aryl having 20 or less atoms of the elements other than hydrogen, or, further, may form a

condensed ring together with another R^{17} or with R^{18} referred to afterwards.

In the formula (6), W^2 stands for $Si(R^{18})_2$, $C(R^{18})_2$, $Si(R^{18})_2$, $Si(R^{18})_2$, $C(R^{18})_2C(R^{18})_2$, $CR^{18}=CR^{18}$, $C(R^{18})_2Si(R^{18})_2$, $Ge(R^{18})_2$, BR^{18} or $B(R^{18})_2$, wherein R^{18} has the same meaning as R^{17} given above.

In the formula (6), $R^{18} - R^{18}$ may stand each, independently of each other, for hydrogen atom or for a radical of alkyl, aryl, silyl, germyl, cyano or halo, which has 20 or less atoms other than hydrogen, or a combination of such radicals, such as alkaryl, aralkyl, silyl-substituted alkyl, silyl-substituted aryl, cyanoalkyl, cyanoaryl, haloalkyl or halosilyl, wherein it is possible that one or more pairs of adjoining groups of $R^{18} - R^{18}$ may form a hydrocarbyl ring condensed with the cyclopentadienyl moiety.

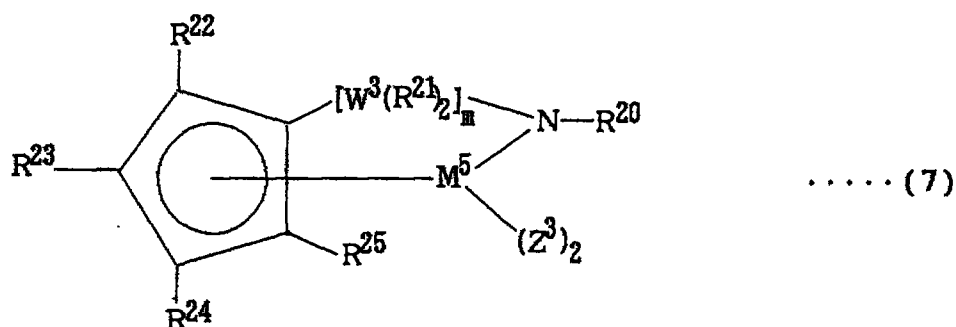
Z^2 in the formula (6) may represent a hydrido or may stand for a radical selected from the group consisting of halo and radicals of alkyl, arylsilyl, germyl, aryloxy, alkoxy, amido and silyloxy having 20 or less atoms of the elements other than hydrogen, as well as combinations of them (for example, alkaryl, aralkyl, silyl, substituted alkyl, silyl-substituted aryl, aryloxyalkyl, aryloxyaryl, alkoxyalkyl, alkoxy-aryl, amidoalkyl, amidoaryl, siloxyalkyl, siloxyaryl, amidosiloxyalkyl, haloalkyl and haloaryl) and neutral Lewis bases having up to 20 atoms of elements other than hydrogen.

When V^2 in the metallocene (b) represented by the formula (6) is a neutral two-electron-donating

ligand, the bonding between M^4 and V^2 is constituted of coordinate-covalent bond. Here, the complex can exist as a dimer or a higher oligomer.

In the metallocene (b) represented by the formula (6), it is preferable that at least one among $R^{13} - R^{16}$, Z^2 , R^{17} and R^{18} constitutes an electron donating moiety and, in particular, that V^2 is an amido or a phosphido corresponding to $-NR^{19}-$ or $-PR^{19}-$ wherein R^{19} represents an alkyl having 1 - 10 carbon atoms or an aryl having 6 - 10 carbon atoms.

Among the metallocenes (b) represented by the formula (6), those amidosilane and amidoalkanediy l compounds which are represented by the following general formula (7) are preferred.



In the formula (7), M^5 is titanium, zirconium or hafnium bound to the cyclopentadienyl group by a η^5 bonding, $R^{20} - R^{25}$ represent each, independently of each other, a radical selected from the group consisting of hydrogen and radicals of silyl, alkyl and aryl each having up to 10 carbon atoms as well as combinations of them or adjoining pair(s) among $R^{22} - R^{25}$ may form a hydrocarbyl ring condensed with the cyclopentadienyl moiety, W^3 stands for silicium atom or

carbon atom, Z^3 represents hydrido or stands for a halo or an alkyl, aryl, aryloxy or alkoxy each having up to 10 carbon atoms.

For the metallocenes (b) represented by the formula (7), those in which R^{20} stands for methyl, ethyl, propyl, butyl, pentyl, hexyl (inclusive of isomers), norbornyl, benzyl or phenyl, $R^{22} - R^{25}$ denote each, independently of each other, hydrogen atom, methyl, ethyl, propyl, butyl, pentyl, hexyl (inclusive of isomers), norbornyl or benzyl and Z^3 denotes chloro, bromo, iodo, methyl, ethyl, propyl, butyl, pentyl, hexyl (inclusive of isomers), norbornyl, benzyl or phenyl are preferred. Also, metallocenes in which groups among $R^{22} - R^{25}$ form a condensed ring and in which the cyclopentadienyl moiety constitutes indenyl, tetrahydroindenyl, fluorenyl or octahydrofluorenyl ring are preferred.

Concrete examples of the metallocenes (b) represented by the formula (7) include (t-butylamido)-dimethyl(tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)silane-titanium dichloride, (t-butylamido)(tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)-1,2-ethanediylzirconium dichloride, (tert-butylamido)(tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)-1,2-ethanediyltitanium dichloride, (methylamido)(tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)-1,2-ethanediylzirconium dichloride, (methylamido)(tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)-1,2-ethanediyltitanium dichloride, (ethylamido)(tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)methylenetitanium dichloride, (t-butylamido)dimethyl(tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)silane-zirconium dibenzyl, (benzylamido)dimethyl(tetramethyl-

η^5 -cyclopentadienyl)silanetitanium dichloride and (phenylphosphido)dimethyl(tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)silanezirconium dibenzyl.

According to the present invention, the followings may also be used for the metallocene (b):

Ethylene[2-methyl-4(9-phenanthryl)-1-indenyl](9-fluorenyl)zirconium dichloride

Ethylene[2-methyl-4(9-phenanthryl)-1-indenyl](2,7-dimethyl-9-fluorenyl)zirconium dichloride

Ethylene[2-methyl-4(9-phenanthryl)-1-indenyl](2,7-di-tert-butyl-9-fluorenyl)zirconium dichloride

Ethylene(2-methyl-4,5-benzo-1-indenyl)(9-fluorenyl)zirconium dichloride

Ethylene(2-methyl-4,5-benzo-1-indenyl)(2,7-dimethyl-9-fluorenyl)zirconium dichloride

Ethylene(2-methyl-4,5-benzo-1-indenyl)(2,7-di-tert-butyl-9-fluorenyl)zirconium dichloride

Ethylene(2-methyl- α -acenaphtho-1-indenyl)(9-fluorenyl)zirconium dichloride

Ethylene(2-methyl- α -acenaphtho-1-indenyl)(2,7-dimethyl-9-fluorenyl)zirconium dichloride

Ethylene(2-methyl- α -acenaphtho-1-indenyl)(2,7-di-tert-butyl-9-fluorenyl)zirconium dichloride

Dimethylsilylene[2-methyl-4(9-phenanthryl)-1-indenyl](9-fluorenyl)zirconium dichloride

As others, those in which zirconium in the above-exemplified zirconium metallocenes is replaced by titanium or by hafnium may also be exemplified.

As to the method for preparing the metallocenes (b), reference may be made to, for example, Japanese

Patent Kokai Hei-3-163088 A (corresponding to European Patent No. 416815 A2/1991).

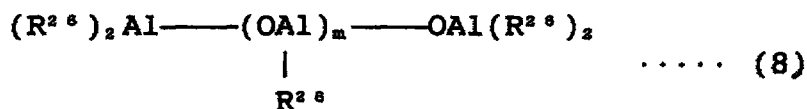
For the metallocene (b) for producing the ethylenic copolymer (A) and the ethylenic polymer (B) which contain the copolymerized aromatic vinyl compound, those represented by the general formula (4) are preferred particularly in view of the polymerization activity and transparency, rigidity, heat resistance and shock resistance of the formed product. The metallocenes (b) may be used alone or in a combination of two or more of them.

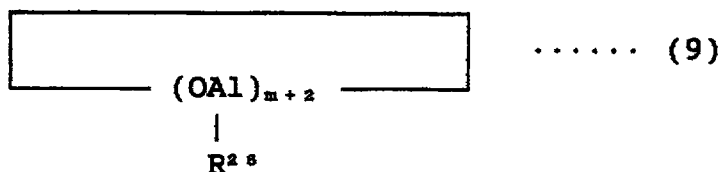
The metallocenes (b) to be used according to the present invention may be diluted with a hydrocarbon or halogenated hydrocarbon diluent upon its use.

Now, the description is directed to the organic aluminum oxy-compound (c) and to the ionized ionic compound (d) to be used for preparing the metallocene catalyst (a).

As the organic aluminum oxy-compound (c) to be used according to the present invention, known aluminoxanes and those benzene-insoluble organic aluminum oxy-compounds which are exemplified in Japanese Patent Kokai Hei-2-78687 A (corresponding to US Patent No. 4,990,640) may be used.

These known aluminoxanes (c) are represented by the following general formulae (8) and (9):





In the above formulae (8) and (9), R^{2s} is a hydrocarbon group, such as methyl, ethyl, propyl or butyl, wherein preference is given for methyl and ethyl, especially for methyl, and m is an integer of 2 or greater, preferably of 5 - 40.

Here, it is also possible that the aluminoxane (c) be composed of mixed alkyloxyaluminum units composed of an alkyloxyaluminum unit represented by the formula [OAl(R²⁷)] and of an alkyloxyaluminum unit represented by the formula [OAl(R^{2s})], wherein R²⁷ and R^{2s} are each a hydrocarbonyl group which may be different from each other and may stand for those given for R^{2s}.

The aluminoxane (c) can be prepared, for example, by the methods given below and is obtained usually in a form of solution in a hydrocarbon solvent:

(1) To a suspension of a salt containing adsorbed moisture or water of cristallization, such as hydrated salt of magnesium chloride, copper sulfate, aluminum sulfate, nickel sulfate or cerous chloride, in an aromatic hydrocarbon solvent, an organoaluminum compound, such as trialkylaluminum, is added to cause reaction with water and recovering the reaction product as a solution in the solvent.

(2) An organoaluminum compound, such as trialkylaluminum, is reacted directly with water (liquid water, ice or steam) in a suitable aromatic hydrocarbon

solvent, such as benzene, toluene, ethyl ether or tetrahydrofuran, to form a solution of the reaction product in the solvent, which is recovered.

(3) An organoaluminum compound, such as trialkylaluminum, is reacted with an organotin oxide, such as dimethyltin oxide or dibutyltin oxide, in a suitable hydrocarbon solvent, such as decane, benzene or toluene, to form a solution of the reaction product in the solvent, which is recovered.

As the solvent used in the preparation of the aluminoxane (c), there may be exemplified aromatic hydrocarbons, such as benzene, toluene, xylene, cumene and cymene; aliphatic hydrocarbons, such as pentane, hexane, heptane, octane, decane, dodecane, hexadecane and octadecane; alicyclic hydrocarbons, such as cyclopentane, cyclohexane, cyclooctane and methylcyclopentane; ethers, such as ethyl ether and tetrahydrofuran; petroleum cut fractions, such as kerosene and gas oil; and halogenated hydrocarbons, such as the chlorinated or brominated products of the hydrocarbons given above. Among these solvents, especially aromatic hydrocarbons are preferred.

For the ionized ionic compound (d), there may be exemplified Lewis acids, ionic compounds, boranes and carboranes. Such ionized ionic compounds (d) are given in the literatures, for example, Japanese Patent Kohyo Hei-1-501950 (corresponding US Patent Nos. 5,198,401, 5,278,119, 5,384,299, 5,391,629, 5,407,884, 5,408,017, 5,470,927, 5,483,014, 5,599,761 and 5,621,126), Japanese Patent Kohyo Hei-1-502036

(corresponding US Patent Nos. 5,153,157, 5,198,401, 5,241,025, 5,384,299, 5,391,629, 5,408,017, 5,470,927, 5,599,761 and 5,621,126), Japanese Patent Kokais Hei-3-179005 (corresponding US Patent No. 5,561,092), Hei-3-179006 (corresponding US Patent No. 5,225,500), Hei-3-207703 (corresponding US Patent No. 5,387,568), Hei-3-207704 (corresponding US Patent Nos. 5,519,100 and 5,614,457) and US Patent No. 5,321,106.

Examples of the Lewis acid to be used as the ionized ionic compound (d) include compounds represented by the formula BR_3 (R may be identical with or different from each other and may stand for fluorine or a phenyl group which may have substituent group(s), such as fluorine, methyl and trifluoromethyl), for example, trifluoroboron, triphenylboron, tris(4-fluorophenyl)-boron, tris(3,5-difluorophenyl)boron, tris(4-fluoromethylphenyl)boron and tris(pentafluorophenyl)boron.

The ionic compound to be used as the ionized ionic compound (d) may be a salt composed of a cationic component and an anionic component. The anion functions to stabilize the transition metal of the metallocene by building up an ion pair when reacted with the metallocene (b). For such an anion, anions of organoboron, organoarsene and organoaluminum are enumerated, wherein an anion of relatively bulky geometry permitting stabilization of transition metal is preferred. For the cation, metal cations, organometallic cations, carbonium cations, oxonium cations, sulfonium cations, phosphonium cations and ammonium cation are enumerated. More specifically,

triphenylcarbenium cation, tributyl- ammonium cation, N,N-dimethylammonium cation and ferrocenium cations are preferred.

Among them, ionic compounds having boron-containing moiety as anion are preferred. Concretely, trialkyl-substituted ammonium salts, N,N-dialkyl-anilinium salts, dialkylammonium salts and triaryl-phosphonium salts are exemplified for the ionic compound.

As the trialkyl-substituted ammonium salt, there may be enumerated, for example, triethylammonium tetra(phenyl)borate, tripropylammonium tetra(phenyl)-borate, tri(n-butyl)ammonium tetra(phenyl)borate and trimethylammonium tetra(p-tolyl)borate.

As the N,N-dialkylanilinium salt, there may be enumerated, for example, N,N-dimethylanilinium tetra-(phenyl)borate.

As the dialkylammonium salt, there may be enumerated, for example, di(n-propyl)ammonium tetra-(pentafluorophenyl)borate and dicyclohexylammonium tetra(phenyl)borate.

As the triarylphosphonium salt, there may be enuemerated, for example, triphenylphosphonium tetra-(phenyl)borate, tri(methylphenyl)phosphonium tetra-(phenyl)borate and tri(dimethylphenyl)phosphonium tetra-(phenyl)borate.

As the ionic compound, there may further be enumerated triphenylcarbenium tetrakis(pentafluoro-phenyl)borate, N,N-dimethylanilinium tetrakis(penta-fluorophenyl)borate and ferrocenium tetra(pentafluoro-

phenyl)borate.

As the borane compound to be used as the ionized ionic compound (d), the following compounds may also be enumerated:

Decaborane(14)

Salts of such anion as bis[tri(n-butyl)ammonium] nonaborate and bis[tri(n-butyl)ammonium] decaborate

Salts of metal borane anions, such as tri(n-butyl)ammonium bis(dodecahydridododecaborate)cobaltate(III) and bis[tri(n-butyl)ammonium] bis(dodecahydridododecaborate)nickelate(III).

As the carboranes to be used as the ionized ionic compound (d), there may be enumerated, for example, salts of such anions as 4-carbnonaborane(14) and 1,3-dicarnonaborane(13); and salts of metal carborane anions, such as tri(n-butyl)ammonium bis(nona-hydrido-1,3-dicarnonaborate)cobaltate(III) and tri(n-butyl)ammonium bis(undecahydrido-7,8-dicarbundecaborate) ferrate(III).

These ionized ionic compounds (d) may be used alone or in a combination of two or more of them.

The metallocene catalyst (a) to be used according to the present invention may contain on requirement, in addition to the components (b), (c) and (d) given above, a further component (e) of an organoaluminum compound given below.

As the organoaluminum compound (e) to be used on requirement according to the present invention, for example, the organoaluminum compounds represented by the following general formula (10) may be enumerated.



in which R^{2^0} is a hydrocarbon group having 1 - 15 carbon atoms, preferably 1 - 4 carbon atoms, X denotes a halogen atom or hydrogen atom and n is an integer of 1 - 3.

The hydrocarbon group having 1 - 15 carbon atoms for R^{2^0} may be, for example, alkyl, cycloalkyl or aryl and, concretely, methyl, ethyl, n-propyl, isopropyl or isobutyl.

Concrete examples of such an organoaluminum compound (e) include the followings:

Trialkylaluminums, such as trimethylaluminum, triethylaluminum, triisopropylaluminum, tri-n-butylaluminum, triisobutylaluminum and tri-sec-butylaluminum; alkenylaluminums, such as those represented by the general formula $(i-C_4H_9)_x Al(C_3H_7)_z$, in which x, y and z denote each a positive integer wherein $z \geq 2x$, for example, isoprenylaluminum; dialkylaluminum halides, such as dimethylaluminum chloride and diisobutylaluminum chloride; dialkylaluminum hydrides, such as diisobutylaluminum hydride and so on; dialkylaluminum alkoxides, such as dimethylaluminum methoxide and so on; and dialkylaluminum aryloxides, such as diethylaluminum phenoxide and so on.

It is permissible to use, as the organoaluminum compound (e), also the compounds represented by the following formula (11):



in which R^{3^1} has the same meaning as foregoing R^{2^0} , R^{3^0} is a group of $-OR^{3^2}$, $-OSi(R^{3^3})_3$, $-OAl(R^{3^4})_2$, $-N(R^{3^5})_2$,

$-\text{Si}(\text{R}^{36})_3$ or $-\text{N}(\text{R}^{37})\text{Al}(\text{R}^{38})_2$ and n is a number of 1 - 2, wherein R^{32} , R^{33} , R^{34} and R^{35} denote each methyl, ethyl, isopropyl, isobutyl, cyclohexyl or phenyl, R^{35} denotes hydrogen atom, methyl, ethyl, isopropyl, phenyl or trimethylsilyl and R^{36} and R^{37} represent each methyl or ethyl.

The followings are concrete examples of such an organoaluminum compound (e):



The metallocene catalyst (a) to be used according to the present invention may be a solid catalyst having at least one of the above-mentioned components (b), (c), (d) and (e) supported on a fine particulate carrier.

The metallocene catalyst (a) may also be a prepolymer-catalyst composed of a fine particulate carrier, the component (b) and the component (c) [or the component (d)] and a polymer or a copolymer produced by a preliminary polymerization, with, if necessary, possible incorporation of the component (e).

The fine particulate carrier to be used in the solid catalyst or in the prepolymer-catalyst may be a granular or a fine particulate solid of an organic or inorganic compound having a particle size of 10 - 300 μm , preferably 20 - 200 μm .

For the inorganic carrier, porous oxides are preferred, of which concrete examples include SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , ZrO_2 , TiO_2 , B_2O_3 , CaO , ZnO , BaO and ThO_2 as well as mixtures of them, such as SiO_2/MgO , $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$, $\text{SiO}_2/\text{V}_2\text{O}_5$, $\text{SiO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3$ and $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{MgO}$. Among them, those in which at least one selected from the group consisting of SiO_2 and Al_2O_3 is the principal constituent are preferred.

The inorganic carrier may contain a small amount of one or more of carbonate, sulfate, nitrate or other oxide, such as Na_2CO_3 , K_2CO_3 , CaCO_3 , MgCO_3 , Na_2SO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, BaSO_4 , KNO_3 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, Na_2O , K_2O and Li_2O .

While the properties of the fine particulate carrier may be variable for each specific carrier and in accordance with the method of preparation thereof, those which have a specific surface area of 50 - 1,000 m^2/g , preferably 100 - 700 m^2/g and a pore volume of 0.3 - 2.5 cm^3/g are preferred. The fine particulate carrier may, if necessary, be calcined at a temperature of 100 - 1,000°C, preferably 150 - 700°C for practical use.

For the fine particulate carrier, there may further be enumerated granular or fine particulate solid materials of organic compounds having particle sizes in the range of 10 - 300 μm . Such organic fine particulate carriers may be, for example, homo- and copolymer resins constituted mainly of an α -olefin having 2 - 14 carbon atoms, such as ethylene, propylene, 1-butene or 4-methyl-1-pentene, and homo- and copolymer

resins constituted mainly of vinylcyclohexane or styrene.

For producing the ethylenic copolymer (A) or the ethylenic polymer (B) using the metallocene catalyst (a), ethylene and aromatic vinyl compound and/or an α -olefin are subjected to copolymerization usually by a solution polymerization or a slurry polymerization in a liquid medium in the presence of the metallocene catalyst (a).

For such a liquid medium, hydrocarbon solvents, for example, aliphatic hydrocarbons, such as pentane, hexane, heptane, octane, decane, dodecane and kerosene, as well as their halogenated derivatives; alicyclic hydrocarbons, such as cyclohexane, methylcyclopentane and methylcyclohexane, as well as their halogenated derivatives; and aromatic hydrocarbons and their halogenated derivatives, such as benzene, toluene, xylene, ethylbenzene and chlorobenzene, may be employed solely or in a combination.

It is also possible to produce the ethylenic copolymer (A) or the ethylenic polymer (B) by subjecting ethylene and an aromatic vinyl compound and/or an α -olefin to copolymerization by a vapor phase polymerization in the presence of the metallocene catalyst (a). Here, a solid catalyst in which the metallocene (b) is supported on a fine particulate carrier is used especially favorably as the metallocene catalyst (a).

The copolymerization of ethylene with an aromatic vinyl compound and/or an α -olefin may be

realized either by a batchwise or a continuous process. For a continuous process, the metallocene catalyst (a) may be used usually in such an amount as explained below.

Thus, the concentration of the metallocene (b) in the polymerization system may be in the range of 0.00005 - 0.1 mmol/liter of the polymerization space, preferably 0.0001 - 0.05 mmol/liter. The organic aluminum oxy-compound (c) may be supplied to the polymerization system at such a rate as to reach an atomic ratio of aluminum to metallocene (b) [i.e. Al/transition metal] in the polymerization system within the range of 0.1 - 10,000, preferably 1 - 5,000. The ionized ionic compound (d) may be supplied to the polymerization system at such a rate as to achieve a mole ratio of the ionized ionic compound (d) to the metallocene (b) [i.e. moles of ionized ionic compound (d)/moles of metallocene(b)] in the polymerization system within the range of 0.1 - 20, preferably 1 - 10. The organoaluminum compound (e) may, when used, be supplied to the polymerization system usually in an amount of 0 - 5 mmol/liter of the polymerization space, preferably 0 - 2 mmol/liter. The copolymerization for producing the ethylenic copolymer (A) or the ethylenic polymer (B) may be realized usually under the conditions of a temperature of -30 to +250 °C, preferably 0 to +200°C, and a pressure exceeding the normal pressure and up to 7.8 MPa (80 Kg/cm², gauge), preferably up to 4.9 MPa (50 Kg/cm², gauge).

The polymerization duration (the average

residence time in the polymerization reactor for continuous process) may usually be in the range from 5 minutes to three hours, preferably from 10 minutes to 1.5 hours, though variable depending on, for example, catalyst concentration and polymerization temperature. Upon the copolymerization, a molecular weight regulator, such as molecular hydrogen or the like, may be employed.

On the copolymerization of the comonomers, the ethylenic copolymer (A) or the ethylenic polymer (B) is obtained usually in a form of polymerization liquor containing it. By treating this polymerization liquor by a usual method, the ethylenic copolymer (A) or the ethylenic polymer (B) is obtained.

The degree of crystallinity of the ethylenic copolymer (A) or the ethylenic polymer (B) can be reduced by, for example, increasing the supply amount of the α -olefin to be co-polymerized with ethylene to increase the co-polymerized proportion of the α -olefin. The intrinsic viscosity of the ethylenic copolymer or the ethylenic polymer can be controlled by, for example, adjusting the polymerization temperature, the amount of the molecular weight regulator employed and so on.

In the composition according to the present invention, an anti-fogging agent (C) may be included, in addition to the ethylenic copolymer (A) and the ethylenic polymer (B). The anti-fogging agent (C) to be used according to the present invention is an agent for preventing fogging over the inner surface of the

formed product, such as film, sheet, pipe or tube, due to condensation of the atmospheric moisture on the surface. There is no restriction for the anti-fogging agent, so long as a hygroscopic function to spread the condensed dew is revealed by making the product surface hydrophilic and, thus, those commonly used as anti-fogging agent may be used as such.

For the anti-fogging agent (C), various surface active agents can be used. Such a surfactant may be of non-ionic, anionic or cationic nature, while non-ionic surfactant is preferred. The surfactant may be used alone or in a combination of two or more thereof.

The non-ionic surfactant to be used as the anti-fogging agent may preferably have an HLB (hydrophile-lipophile balance) in the range of 5 -10, especially 6 - 9, though those having HLB of other range may also be used. It is preferable for non-ionic surfactant to use two or more surfactants together. In case two or more non-ionic surfactants are used, it is preferable that the HLB value as the mixture is in the above-indicated range. For a mixture of two or more surfactants, they may have each an HLB outside the above-indicated range, so long as the "average" HLB as the mixture is in the above range.

Calculation of HLB is carried out in accordance with each of the equations given below.

1) For a fatty acid ester of a polyhydric alcohol:

$$HLB = 20[1 - (S/A)]$$

in which S = the saponification number of the ester and

A = the neutralization number of the fatty

acid.

2) For the polyhydric alcohols (such as glycol, glycerin, solbite and mannite), tall oil, pine oil and beeswax:

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

in which E = the oxyethylene content (wt. %) in the molecule and

P = the polyhydric alcohol content (wt. %) in the molecule.

3) For the case where the hydrophilic group is only oxyethylene:

$$HLB = E/5$$

in which E = the oxyethylene content (wt. %) in the molecule.

4) For mixtures:

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

in which HLB(a) = the HLB value for the surfactant (a),

HLB(b) = the HLB value for the surfactant (b),

W_a = weight fraction of the surfactant (a) and

W_b = weight fraction of the surfactant (b).

Though not restrictive, the followings are concrete examples of the non-ionic surfactant to be used as the anti-fogging agent (C), in which the number given in the parentheses is the HLB value for each surfactant:

Sorbitan fatty acid esters, such as sorbitan monooleate (4.3), sorbitan monolaurate (8.6), sorbitan monostearate (4.7), sorbitan monopalmitate (6.7) and sorbitan sesquioleate (3.7); glycerin fatty acid esters, such as glycerin monooleate (4.2) and glycerin

monostearate (4.1); polyglycerin fatty acid esters, such as diglycerin monooleate (6.9), diglycerin sesquiolaurate (6.3), diglycerin sesquioleate (5.4), tetraglycerin monooleate (10.3), tetraglycerin monostearate (10.2), hexaglycerin monolaurate (13.8), hexaglycerin monooleate (12.2), decaglycerin monooleate (14.5) and decaglycerin monolaurate (15.7); polyoxyalkylene ethers, such as polyoxyethylene(n=4) lauryl ether (9.5) and polyoxyethylene(n=5) lauryl ether (10.8); fatty acid amines, such as lauryl diethanolamine (6.4); and fatty acid amides, such as oleic acid amide.

They may be used alone or in combination of two or more of them.

In the composition according to the present invention, the proportion of the anti-fogging agent (C) may be in the range from 0.5 to 10, preferably from 0.5 to 8, more preferably from 1 to 5 parts by weight per 100 parts by weight of the sum of the ethylenic copolymer(A) and the ethylenic polymer (B). When the proportion of the anti-fogging agent (C) is in the above range, a fogging preventive effect is attained and molded products exhibiting no bleeding of the anti-fogging agent (C) from the product surface and superior in the transparency and in the preservativity of fogging preventive effect together with superior physical properties and heat resistance can be produced from the composition.

While the reason for attainment of a superior durable anti-fogging property by the incorporation of the anti-fogging agent (C) in the composition according

to the present invention is not clear, it is assumed that this may be due to a synergistic effect brought about by the ethylenic copolymer (A) and/or ethylenic polymer (B) having the copolymerized aromatic vinyl compound and the anti-fogging agent (C).

In the composition according to the present invention, there may be incorporated a nucleating agent (D). By incorporating the nucleating agent, a micronization of the crystal grains of the components (A) and (B) can be attempted with the result of increase in the crystallization velocity, whereby a composition capable of bringing about a formed product superior in the transparency, rigidity and heat resistance can be obtained, together with an attainment of a high speed molding. Even though the nucleating agent (D) is incorporated, occurrence of troubles, such as deterioration in the appearance of the formed product due to bleeding out of the nucleating agent (D) and obstruction in the efficient molding work, is scarce.

For the nucleating agent (D), known ones may be employed, for example, nucleating agents based on rosin, based on organic phosphorus compounds, based on sorbitol, based on aromatic carboxylic acids, based on high melting polymers and based on inorganic materials. Among them, those based on rosin and based on sorbitol, especially those based on sorbitol are preferred. When a nucleating agent based on rosin or based on sorbitol is used, a formed product having better balance between the rigidity, transparency and shock resistance can be obtained. In particular, when a nucleating agent based

on sorbitol is used, a formed product which is superior especially in the balance between rigidity, transparency and shock resistance can be obtained with smaller amount of the nucleating agent. The nucleating agent (D) may be incorporated alone or in a combination of two or more agents.

The amount of the nucleating agent (D) to be blended in the composition may favorably be in the range from 0.01 to 10 parts by weight, preferably from 0.1 to 5 parts by weight, per 100 parts by weight of the sum of the components (A) and (B).

For the nucleating agent (D) based on rosin, those containing a metal salt of a rosin as a main component in an amount of 5 - 100 % by weight, preferably 10 - 100 % by weight of the total mass may be employed. Here, the "metal salt of a rosin" means a reaction product of the rosin with a metal compound.

As the rosin, there may be exemplified natural rosins, such as gum rosin, tall oil rosin and wood rosins; modified rosins, such as disproportionated rosins, hydrogenated rosins, dehydrogenated rosins, polymerized rosins and α , β -ethylenically unsaturated carboxylic acid-modified rosins; and refined products of the above natural rosins and the modified rosins.

As the unsaturated carboxylic acid to be used for producing the above α , β -ethylenically unsaturated carboxylic acid-modified rosin, there may be enumerated, for example, maleic acid, maleic anhydride, fumaric acid, itaconic acid, itaconic anhydride, citraconic

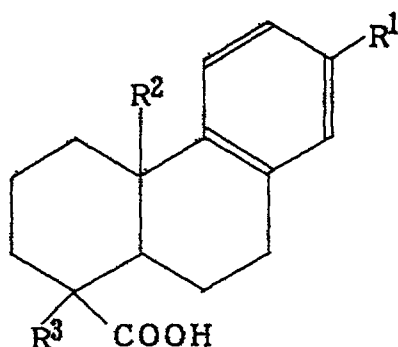
acid, acrylic acid and methacrylic acid.

In rosins, usually a plurality of resin acids are contained, such as pimaric acid, sandarachopimaric acid, parastophosphoric acid, isopimaric acid, abietic acid, dehydroabietic acid, neoabietic acid, dihydropimaric acid, dihydroabietic acid and tetrahydroabietic acid.

For the metal compound to be reacted with the rosin to form a salt, there may be employed a compound of a metal, such as sodium, potassium or magnesium, capable of forming a salt with the rosin. Concrete examples of such a metal compound include chlorides, nitrates, acetates, sulfates, carbonates, oxides and hydroxides of the above-mentioned metals.

For the metal salts of rosins, salts of sodium, potassium and magnesium with the above-mentioned rosins are favourable. It is furthermore preferable that the rosins are disproportionated, hydrogenated and dehydrogenated ones, wherein special preference is given to dehydroabietic acid, dihydroabietic acid and dihydropimaric acid as well as derivatives of these acids.

As a more concrete example of the rosin, a compound based on rosin represented by the following general formula (12) may be enumerated.



..... (12)

in which R^1 , R^2 and R^3 may be identical with or different from each other and denote each hydrogen atom or an alkyl, cycloalkyl or aryl group.

Concrete examples of the alkyl group include those having 1 - 8 carbon atoms, such as methyl, ethyl, n-propyl, i-propyl, n-butyl, i-butyl, t-butyl, pentyl, heptyl and octyl, wherein they may have substituent(s), such as hydroxyl, carboxyl, alkoxy and halogen.

Concrete examples of the cycloalkyl group include those having 5 - 8 carbon atoms, such as cyclopentyl, cyclohexyl and cycloheptyl, wherein they may have substituent(s), such as hydroxyl, carboxyl, alkoxy and halogen.

Concrete examples of the aryl group include those having 6 - 10 carbon atoms, such as phenyl, tolyl and naphthyl, wherein they may have substituent(s), such as hydroxyl, carboxyl, alkoxy and halogen.

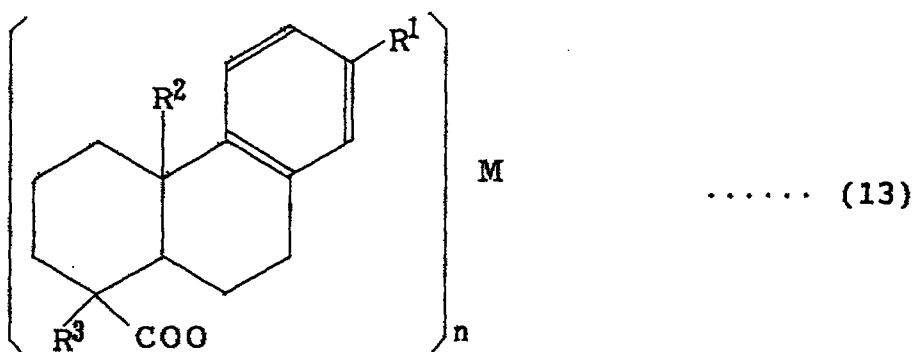
Among the compounds represented by the general formula (12), those in which R^1 , R^2 and R^3 denote each an identical or different alkyl group are preferred, wherein special preference is given for those in which R^1 denotes i-propyl and R^2 and R^3 stand each for

methyl. Metal salts of such a compound brings about a superior effect for increasing the crystallization velocity.

As the compound represented by the general formula (12), there may be exemplified concretely tetrahydroabietic acid.

The compound represented by the general formula (12), such as tetrahydroabietic acid, can be obtained by subjecting a natural rosin to a disproportionation or to a dehydrogenation, followed by a refining treatment.

A metal salt of the compound represented by the general formula (12) may be expressed by the following general formula (13).



in which M represents a metal ion of a valency of 1 - 3, R¹, R² and R³ are the same as those given in the general formula (12) and n denotes an integer corresponding to the valency of M.

In the general formula (13), M represents a metal ion having a valency of 1 - 3, concrete examples of which include monovalent metal ions of, for example, lithium, sodium, potassium, rubidium and cesium; divalent metal ions of, for example, beryllium, magnesium, calcium, strontium, barium and zinc; and

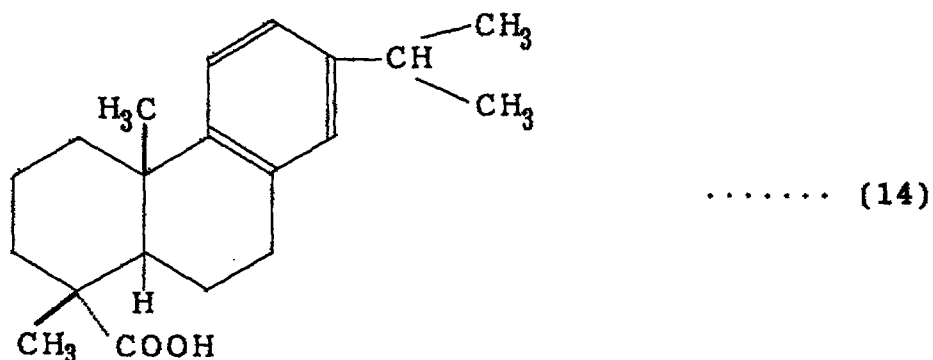
trivalent metal ions of, for example, aluminum and so on. Among them, monovalent and divalent metal ions are preferable and especially ions of sodium, potassium and magnesium are preferred.

Among the salts represented by the general formula (13), those in which R^1 , R^2 and R^3 represent each an identical or different alkyl group and those in which M is a mono- or divalent metal ion are preferred, wherein special preference is given for those in which R^1 represents i-propyl, R^2 and R^3 stand each for methyl and those in which M is an ion of sodium, potassium or magnesium and most preferable ones are those in which R^1 represents i-propyl, R^2 and R^3 stand each for methyl and M is potassium or magnesium ion. Such salts will bring about a superior effect of increasing the crystallization velocity.

As the salts represented by the general formula (13), there may be enumerated concretely, for example, metal salts of dehydroabietic acid, such as lithium dehydroabietate, sodium dehydroabietate, potassium dehydroabietate, beryllium dehydroabietate, magnesium dehydroabietate, calcium dehydroabietate, zinc dehydroabietate and aluminum dehydroabietate.

The salts represented by the general formula (13) can be prepared by reacting the compounds represented by the general formula (12) with compounds of the corresponding metals in a manner known per se. For example, if the compound of the general formula (13) is a metal dehydroabietate, this can be produced by reacting a compound of corresponding metal with

dehydroabietic acid represented by the following general formula (14) in a manner known per se.

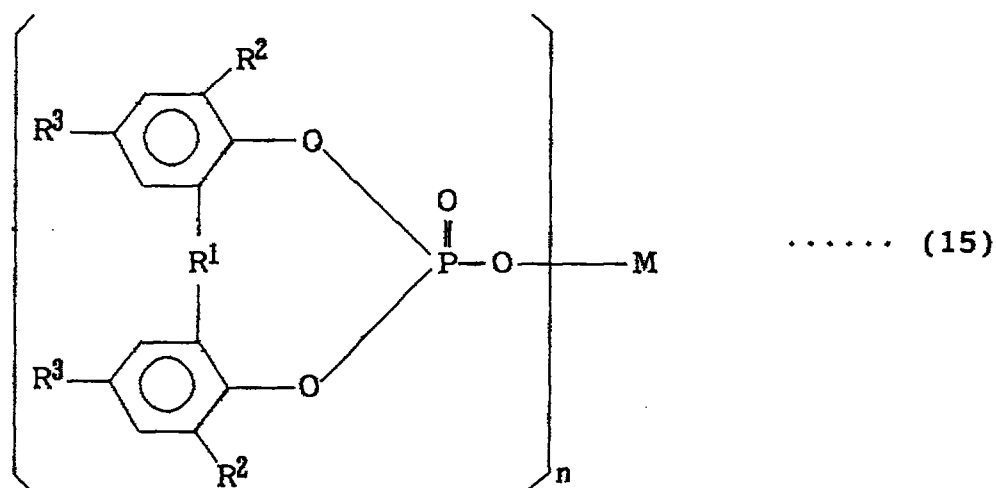


The nucleating agent (D) based on rosin can be used alone or in a combination of two or more thereof. For example, two or more salts represented by the general formula (13) in which R^1 to R^3 denote one and the same group for all salts and M is different or in which at least one among R^1 to R^3 is different between the salts and M is common therebetween can be used in combination.

For the nucleating agent (D) based on rosin, all the constituent compounds may not necessarily be metal salt of rosin, but part of the rosin nucleating agent may remain without being converted into salt. Thus, a rosin nucleating agent having a content of 5 - 100 % by weight, preferably 10 - 100 % by weight of rosin metal salt may be used. For example, those in which the salt represented by the general formula (13) is contained in an amount of 5 - 100 %, preferably 10 - 100 %, based on the total weight of the nucleating agent composed of the compound represented by the general formula (12) and the salt represented by the general formula (13), may be employed. Here, those in which

the metal (M) amounts to 0.05 - 1 equivalent per one equivalent of the carboxyl group in the compound represented by the general formula (12) are preferred. It is particularly preferable to add 0.3 - 5 parts by weight, most preferably 0.3 - 3 parts by weight of the nucleating agent (D) based on rosin to 100 parts by weight of the sum of the components (A) and (B).

For the nucleating agent (D) based on organic phosphorus compound, there may be exemplified those which are represented by the following general formula (15).



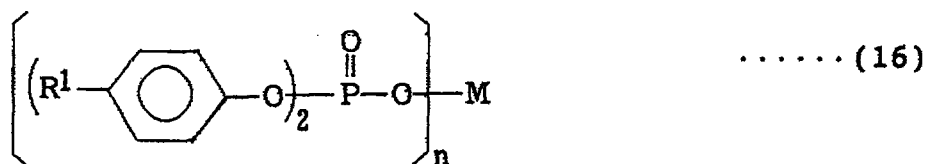
in which R¹ denotes oxygen atom, sulfur atom or a hydrocarbon group having 1 - 10 carbon atoms, R² and R³ denote each hydrogen atom or a hydrocarbon group having 1 - 10 carbon atoms, wherein R² and R³ may be identical with or different from each other or any of the pairs R² with another R², R³ with another R³ and both R² with R³ may be bound together to form a ring, M is a metal having a valency of 1 - 3 and n is an integer of 1 - 3.

Concrete examples of the compound represented

by the general formula (15) include sodium 2,2'-methylene-bis(4,6-di-t-butylphenyl) phosphate, sodium 2,2'-ethylidene-bis(4,6-di-t-butylphenyl) phosphate, lithium 2,2'-methylene-bis(4,6-di-t-butylphenyl) phosphate, lithium 2,2'-ethylidene-bis(4,6-di-t-butylphenyl) phosphate, sodium 2,2'-ethylidene-bis(4-i-propyl-6-t-butylphenyl) phosphate, lithium 2,2'-methylene-bis(4-methyl-6-t-butylphenyl) phosphate, lithium 2,2'-methylene-bis(4-ethyl-6-t-butylphenyl) phosphate, calcium bis[2,2'-thio-bis(4-methyl-6-t-butylphenyl) phosphate], calcium bis[2,2'-thio-bis(4-ethyl-6-t-butylphenyl) phosphate], calcium bis[2,2'-thio-bis(4,6-di-t-butylphenyl) phosphate], magnesium bis[2,2'-thio-bis(4,6-di-t-butylphenyl) phosphate], magnesium bis[2,2'-thio-bis(4-t-octylphenyl) phosphate], sodium 2,2'-butylidene-bis(4,6-dimethylphenyl) phosphate, sodium 2,2'-butylidene-bis(4,6-di-t-butylphenyl) phosphate, sodium 2,2'-t-octylmethylene-bis(4,6-dimethylphenyl) phosphate, sodium 2,2'-t-octylmethylene-bis(4,6-di-t-butylphenyl) phosphate, calcium bis[2,2'-methylene-bis(4,6-di-t-butylphenyl) phosphate], magnesium bis[2,2'-methylene-bis(4,6-di-t-butylphenyl) phosphate], barium bis[2,2'-methylene-bis(4,6-di-t-butylphenyl) phosphate], sodium 2,2'-methylene-bis(4-methyl-6-t-butylphenyl) phosphate, sodium 2,2'-methylene-bis(4-ethyl-6-t-butylphenyl) phosphate, sodium (4,4'-dimethyl-6,6'-di-t-butyl-2,2'-biphenyl) phosphate, calcium bis[(4,4'-dimethyl-6,6'-di-t-butyl-2,2'-biphenyl) phosphate], sodium 2,2'-ethylidene-bis(4-m-butyl-6-t-butylphenyl) phosphate, sodium 2,2'-methylene-bis(4,6-di-methylphenyl) phosphate, sodium

2,2'-methylene-bis(4,6-di-ethylphenyl) phosphate, potassium 2,2'-ethylidene-bis(4,6-di-*t*-butylphenyl) phosphate, calcium bis[2,2'-ethylidene-bis(4,6-di-*t*-butylphenyl) phosphate], magnesium bis[2,2'-ethylidene-bis(4,6-di-*t*-butylphenyl) phosphate], barium bis[2,2'-ethylidene-bis(4,6-di-*tert*-butylphenyl) phosphate], aluminum tris[2,2'-methylene-bis(4,6-di-*t*-butylphenyl) phosphate], aluminum tris[2,2'-ethylidene-bis(4,6-di-*t*-butylphenyl) phosphate] and mixtures of two or more of them. Among them, sodium 2,2'-methylene-bis(4,6-di-*t*-butylphenyl) phosphate is preferred.

As preferred nucleating agent (D) based on organophosphate, those represented by the following general formula (16) may be exemplified.

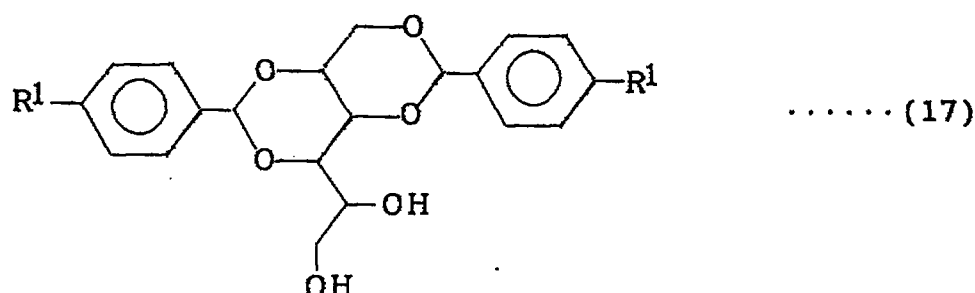


in which R¹ denotes hydrogen atom or a hydrocarbon group having 1 - 10 carbon atoms, M is a metal atom having a valency of 1 - 3 and n is an integer of 1 - 3.

Concrete examples of the nucleating agent (D) based on organophosphate represented by the general formula (16) include sodium bis(4-*tert*-butylphenyl) phosphate, sodium bis(4-methylphenyl) phosphate, sodium bis(4-ethylphenyl) phosphate, sodium bis(4-*i*-propylphenyl) phosphate, sodium bis(4-*tert*-butylphenyl) phosphate, sodium bis(4-*tert*-octylphenyl) phosphate, potassium bis(4-*tert*-butylphenyl) phosphate, calcium bis(4-*tert*-butylphenyl) phosphate, magnesium bis(4-*tert*-

butylphenyl) phosphate, lithium bis(4-tert-butylphenyl) phosphate, aluminum bis(4-tert-butylphenyl) phosphate and mixtures of two or more of them. Among them, sodium bis(4-tert-butylphenyl) phosphate is preferred.

As the nucleating agent (D) based on sorbitol, those represented by the following general formula (17) may be exemplified.



in which the two R¹'s may be identical with or different from each other and denote each hydrogen atom or a hydrocarbon group having 1 - 10 carbon atoms.

Concrete examples of the nucleating agent based on sorbitol represented by the general formula (17) include 1,3,2,4-dibenzylidene sorbitol, 1,3-benzylidene-2,4-p-methylbenzylidene sorbitol, 1,3-benzylidene-2,4-p-ethylbenzylidene sorbitol, 1,3-p-methylbenzylidene-2,4-benzylidene sorbitol, 1,3-p-ethylbenzylidene-2,4-benzylidene sorbitol, 1,3-p-methylbenzylidene-2,4-p-ethylbenzylidene sorbitol, 1,3-p-ethylbenzylidene-2,4-p-methylbenzylidene sorbitol, 1,3,2,4-di(p-methylbenzylidene) sorbitol, 1,3,2,4-di(p-ethylbenzylidene) sorbitol, 1,3,2,4-di(p-n-propylbenzylidene) sorbitol, 1,3,2,4-di-(p-i-propylbenzylidene) sorbitol, 1,3,2,4-di(p-n-butylbenzylidene) sorbitol, 1,3,2,4-di(p-s-butylbenzylidene) sorbitol, 1,3,2,4-di(p-t-butylbenzylidene)

sorbitol, 1,3,2,4-di(2',4'-dimethylbenzylidene) sorbitol, 1,3,2,4-di(p-methoxybenzylidene) sorbitol, 1,3,2,4-di(p-ethoxybenzylidene) sorbitol, 1,3-benzylidene-2,4-p-chlorobenzylidene sorbitol, 1,3-p-chlorobenzylidene-2,4-benzylidene sorbitol, 1,3-p-chlorobenzylidene-2,4-p-methylbenzylidene sorbitol, 1,3-p-chlorobenzylidene-2,4-p-ethylbenzylidene sorbitol, 1,3-p-methylbenzylidene-2,4-p-chlorobenzylidene sorbitol, 1,3-p-ethylbenzylidene-2,4-p-chlorobenzylidene sorbitol, 1,3,2,4-di(p-chlorobenzylidene) sorbitol and mixtures of two or more of them. Among them, 1,3,2,4-dibenzylidene sorbitol, 1,3,2,4-di(p-methylbenzylidene) sorbitol, 1,3,2,4-di(p-ethylbenzylidene) sorbitol, 1,3-p-chlorobenzylidene-2,4-p-methylbenzylidene sorbitol, 1,3,2,4-di(p-chlorobenzylidene) sorbitol and mixtures of two or more of them are preferred.

It is particularly preferable to add 0.1 - 5 parts by weight and, most preferably, to add 0.1 - 2 parts by weight of the nucleating agent (D) based on sorbitol to 100 parts by weight of the sum of the components (A) and (B).

As the nucleating agent (D), there may be employed, further, metal salts of aromatic carboxylic acids such as aluminum benzoate, aluminum p-tert-butyl benzoate, metal salts of aliphatic carboxylic acids, such as sodium adipate, and metal salts of heterocyclic carboxylic acids, such as sodium thiophenecarboxylate and sodium pyrrolecarboxylate. Also, inorganic nucleating agents, such as talc, may be employed.

For each ingredient to be used according to the

present invention, every corresponding substance can be used so long as the material properties of the formed product obtained therewith are within a generally acceptable range, wherein such a substance as bringing about a product in which material properties are all within the favorable range is preferred. However, those substances which bring about material properties for certain parameters within the favorable range while others being out of such favorable range though within a generally acceptable range may also be used favorably.

In the copolymer composition according to the present invention, various additives may, on requirement, also be incorporated, such as other resins, a tackifier, weather resistant agent, heat stabilizer, antistatic agent, antislipping agent, antiblocking agent, lubricant, pigments, dyestuffs, plasticizers, an antiaging agent, hydrochloric acid-absorber and antioxydant. For other resins, polypropylene and elastomers based on styrene (for example, SEBS, SBR and hydrogenated products of them) may be exemplified.

The copolymer composition according to the present invention can be produced by known methods, for example, those given below:

- 1) A method in which the components (A) and (B) are mechanically blended or melt-kneaded together with other components to be blended on requirement, by means of, for example, an extruder or a kneader.
- 2) A method in which the components (A), (B) and others to be blended on requirement are dissolved in a suitable solvent (for example, hydrocarbons, such as

hexane, heptane, decane, cyclohexane, benzene, toluene and xylene), whereupon the solvent is removed from the resulting solution.

3) A method in which each of the components (A), (B) and others to be blended on requirement is dissolved in a suitable solvent and the resulting solutions are brought together to form a mixed solution, from which the solvent is removed.

4) A method in which the above methods 1) to 3) are incorporated in combination.

It is also possible to prepare the compound according to the present invention by first producing the ethylenic copolymer (A) and the ethylenic polymer (B) through copolymerization or polymerization, each in a plurality of reaction steps of different reaction conditions in one and the same reactor or in different reactors and, then, blending the resulting ethylenic copolymer (A) and the ethylenic polymer (B) together with other optional components in a mechanical way or by melt blending them or dissolving them in a suitable solvent followed by removal of the solvent.

The composition according to the present invention brings about formed products which exhibit moderate extensible elasticity and adhesive property and are superior in the transparency, strength, blocking resistance and formability, so that they have better balance between the properties. Further, a superior durable anti-fogging property can be attained when an anti-fogging agent (C) is incorporated therein. Moreover, no emission of chlorine occurs upon

incineration of the formed articles produced from the copolymer composition according to the present invention, since it has no content of chlorine.

While the composition according to the present invention can be used widely as the material for producing formed products which require an extensible elasticity, ability for adhering onto various surfaces, transparency, strength, restorability from strain, blocking resistance, formability and anti-fogging and durable anti-fogging property, the composition is especially adapted as the material for sheets, films, pipes and tubes (hoses), since it can afford to attain superior performances in the transparency, strength, ability for restoring from strain, formability and durable fogging resistance together with a proper extensible flexibility and pronounced improvement in the strain restorability. Concretely, it can find favorite applications for material of sheets and films for agricultural and industrial uses and for packagings, such as wrapping film, stretchable film and shrinkable film; material of sheets for packaging and so on; material for pipes and tubes (hoses). Among them, special preference is given for application to films and sheets for packaging heavy weight articles. They may be used also for the material for blow molded products, such as blown infusion bags and blown bottles, for injection molded products, such as tearing-off caps and household articles, for fibers and for large molded products obtained by rotational molding.

The films and sheets according to the present

invention are produced from the copolymer composition based on ethylene according to the present invention. Concrete examples of such films and sheets include those for agricultural uses, for industrial uses and for packaging uses, such as wrapping films, stretchable films, shrinkable films and packaging sheets. These films and sheets may be used for packaging bags, such as standardized bags, packaging bags for heavy articles, such as heavy packaging bags, original sheet for lamination, sugar bags, bags for oily products, for watery products and for food products and medical infusion bags as well as for agricultural uses. They can be used especially for packaging heavy weight articles.

The thickness of the films may usually be in the range of 5 - 150 μ m and that of the sheets may usually be in the range of 150 - 3,000 μ m. These films and sheets can be produced by known forming techniques, for example, inflation molding, T-die extrusion and calendering. For the inflation molding, usual air-cooling inflation molding, two step air-cooling inflation molding, high speed inflation molding and water-cooling inflation molding may be employed.

The resulting film or sheet has an adequate extensible flexibility and ability for adhering onto various surfaces and are superior in the transparency, strength, strain restorability, blocking resistance and durable fogging resistance. It does not show surface tackiness. It does not suffer from bleeding out of the anti-fogging agent (C) and the nucleating agent (D) and

is superior in the stable forming performance without showing any bleeding out of the anti-fogging agent (C) and the nucleating agent (D) from the resulting film or sheet.

The films and sheets according to the present invention can serve for practical use in a form of single layer product as such or in a form of multi-layered product by laminating with one or more layers of other material, such as nylon, polyester or the like, or by laminating on a base board.

The pipes and tubes according to the present invention are produced from the copolymer composition based on ethylene described above in a form of hollow cylindrical product. Concrete examples thereof include shrinkable tube, tubes for laying in a line and tubes for medical uses.

The tubes and pipes according to the present invention have an adequate extensible flexibility and ability for adhering onto various surfaces and are superior in the transparency, strength, strain restorability and durable fogging resistance. They are superior also in the blocking resistance and show no surface tackiness. They do not suffer from bleeding out of the anti-fogging agent (C) and nucleating agent (D) and are superior in the stable forming performance without showing bleeding out of the anti-fogging agent (C) and the nucleating agent (D) from the resulting formed product, such as pipes and tubes.

As described above, the copolymer composition based on ethylene brings about due to the content of a

definite ethylenic copolymer (A) and ethylenic polymer (B) an adequate extensible flexibility and ability for adhering various surfaces and has a balanced properties as being superior in the transparency, strength, strain restorability, blocking resistance and processibility. When an anti-fogging agent is incorporated in the composition, the effect of fogging resistance is maintained for a long period of time and is thus a durable fogging resistance is attained. Due to the exclusion of any chlorine content, the copolymer composition based on ethylene according to the present invention avoids any chlorine emission upon incineration of the spent or worn formed product made thereof.

The films and sheets according to the present invention have, due to the above-described nature of the composition from which the formed products are produced, a better balance among the material properties, such as proper extensible flexibility and ability for adhering onto various surfaces together with superior performances in the transparency, strength, ability for restoring from strain and blocking resistance. When an anti-fogging agent is incorporated therein, the effect of fogging resistance is maintained for a long period of time and, thus, a superior durable fogging resistance is attained.

The pipes and tubes according to the present invention have, due to the above-described nature of the composition from which the formed products are produced, a better balance among the material

properties, such as proper extensible flexibility and ability for adhering onto various surfaces together with superior performances in the transparency, strength, ability for restoring from strain and blocking resistance. When an anti-fogging agent is incorporated therein, the effect of fogging resistance is maintained for a long period of time and, thus, a superior durable fogging resistance is attained.

THE BEST MODE FOR EMBODYING THE INVENTION

Below, the present invention will be described by way of Examples, wherein such Examples should never be understood as restricting the present invention in any respect. In the Examples, testing methods for determining the material properties as given below are employed:

《 Impact Strength of Film 》

Using a test sample of a thickness of 30 μ m, the impact strength was determined on a pendulum impact tester for film (Film Impact Tester of Toyo Seiki Seisaku-Sho, Ltd.).

《 Strain Restorability 》

A film sample of 80 mm length and 10 mm width is cut from a film and stretched longitudinally at 23 °C until a 100 % elongation of the distance between two gauge lines marked on the sample film at a distance of 40 mm is reached. This stretched state is maintained for 10 minutes before being relieved, whereupon the remaining strain after 60 minutes is observed.

《 Fogging Resistance and Durable Fogging Resistance 》

A sample film is placed over a 200 ml beaker filled with 50 ml of warm water of 70 °C to cover its open mouth, whereupon the so-covered beaker is stored once in a refrigerator of a temperature of 5°C for 1 hour, before it is examined for the fogging resistance according to the evaluation criterion given below.

On the other hand, a sample film which has been subjected to a weathering treatment in SUNSHINE Weather-meter under raining condition for 200 hours is placed over a 200 ml beaker filled with 50 ml of warm water of 70 °C to cover its open mouth, whereupon the so-covered beaker is stored once in a refrigerator of a temperature of 5°C for 1 hour, before it is examined for the durable anti-fogging property according to the evaluation criterion given below.

- Film is not fogged and the beaker inside can be seen clearly.
- × Film is fogged and the beaker inside cannot be seen clearly

《 Stability of blown Balloon 》

A test copolymer composition is blow molded on a 30 mm extruder provided at its outlet with a blow molding inflation die and the stability of the resulting blown balloon is evaluated by the following evaluation criterion:

- Balloon is not broken and is stable during the inflation molding.
- × Balloon fluctuates and may even be broken during the inflation molding.

POLYMERIZATION EXAMPLE 1

《Production of Ethylene/Styrene Copolymer》

A five liter reactor made of stainless steel equipped with a pressure gauge, a catalyst dropping funnel and a stirrer, which had been purged with nitrogen gas sufficiently, was charged with 1,500 ml of toluene and 17.5 ml of styrene, whereupon ethylene was compressedly introduced therein under a pressure of 0.29 MPa (3 kgf/cm², gauge), while agitating the liquid charge, and the temperature was elevated to 50°C. Then, the dropping funnel was supplied with 15 mmol of methylaluminumoxane (as 10 wt. % toluene solution; obtained from TOSOH AKZO K.K.) and 0.05 mmol (as 0.01 mM toluene solution) of (tert-butylamido)dimethyl(tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)silanetitanium dichloride to drop them into the reaction mixture by a compressed nitrogen gas boosting. The polymerization was effected by supplying ethylene continuously to the reactor so as to maintain the internal pressure at 0.49 MPa (5 kgf/cm², gauge) while maintaining the internal temperature at 60°C.

After a 15 minutes' reaction duration, 50 ml of isobutyl alcohol were added thereto to terminate the polymerization.

Then the pressure of the reaction system was relieved, whereupon 1250 ml of isobutyl alcohol and 50 ml of aqueous hydrogen chloride were added to the reaction liquor and the mixture was further agitated at 80 °C for 30 minutes. The reaction liquor containing isobutyl alcohol was transferred to a separating funnel and was rinsed twice each with 1250 ml of water, before

oil/water separation was effected. Then, the oil phase was poured into 15 liters of methanol to cause the product polymer to precipitate out. The precipitated polymer product was dried under vacuum at 130 °C for 12 hours, whereby 115 g of an ethylenic copolymer (A-1) having a styrene content of 2.9 mole % and an intrinsic viscosity $[\eta]$ of 2.01 dl/g were obtained.

Further ethylenic copolymers (B-1) and (C-1) were produced in the same way as above except that the amount of styrene was altered and the polymerization was effected at a temperature of 60 - 70°C. Also, an ethylenic copolymer (D-1) was produced in the same way as above except that the catalyst was changed to isopropylidenebis(indenyl)zirconium dichloride. The material properties of the resulting copolymers are recited in Table 1 below.

POLYMERIZATION EXAMPLE 2

《 Production of Ethylene/ α -olefin Copolymer 》

10 kg of a silica product which had been dried at 250°C for 10 hours were suspended in 154 liters of toluene and the suspension was cooled to 0°C. Thereto were added dropwise 57.5 liters of a solution of methylaluminoxane in toluene (Al content = 1.33 Mol/l) over a period of 1 hour. During this, the temperature of the system was maintained at 0 °C. The reaction was continued for further 30 minutes at 0 °C, whereupon the temperature was raised to 95°C over a period of 1.5 hours and the reaction was kept at this temperature for further 20 hours. Then, the temperature was lowered down to 60°C and the supernatant liquid was removed by

decantation. The separated solids were washed twice with toluene and were re-suspended in 100 liters of toluene. To this suspension, 16.8 liters of a solution of bis(1-methyl-3-n-butylcyclopentadienyl)zirconium dichloride in toluene (Zr content = 27.0 mmol/l) were added dropwise over a period of 30 minutes at a temperature of 80 °C, whereupon the reaction was continued at 80 °C for further 2 hours. Then, the supernatant liquid was removed and the separated solids were washed twice with hexane to obtain a solid catalyst containing 3.5 mg of zirconium per gram.

To 87 liters of hexane containing 2.5 moles of triisobutylaluminum, 260 g of 1-hexene and 870 g of the above solid catalyst were added and a preliminary polymerization of ethylene was effected at 35 °C for 5 hours, whereby a prepolymerized catalyst having 10 g of prepolymerized polyethylene per gram of the solid catalyst was obtained.

Using a fluidized bed continuous gas phase polymerization apparatus, copolymerization of ethylene with 1-hexene was carried out at a polymerization temperature of 75 °C under a total pressure of 1.76 MPa (18 kgf/cm², gauge). During this, the prepolymerized catalyst obtained as above was supplied continuously to the apparatus at a rate of 0.15 mmol/hr of zirconium (calculated as elementary zirconium) and 10 mmol/hr of triisobutylaluminum, while supplying thereto continuously ethylene, 1-hexene, hydrogen and nitrogen so as to maintain a constant gas composition during the polymerization (gas composition: 1-hexene/ethylene =

0.034, hydrogen/ethylene = 1.7×10^{-4} , ethylene conc. = 20 %). The yield of the resulting ethylenic copolymer (A-2) was 5.8 kg/hr.

A further ethylenic copolymer (B-2) was produced in the same manner as above, except that the supply rate of 1-hexene was changed. The material properties of the resulting products are recited in Table 1 below. The density of the copolymer (B-2) was found to be 0.908 g/cm³ and its melt flow rate (190 °C) was 1.15 g/10 min.

Table 1

Copolymer	Comonomer	Comonomer Cont. (mole %)	Degree of Crystall. (%)	[η] (dl/g)
A-1	Styrene	2.9	31	2.01
A-2	1-hexene	4.8	41	1.94
B-1	Styrene	0.5	52	1.08
B-2	1-hexene	1.4	58	1.12
C-1	Styrene	2.0	36	1.22
D-1	Styrene	2.7	33	1.62

EXAMPLE 1

The ethylenic copolymers (A-1) and (B-1) were blended in a weight proportion of 60/40. To 100 parts by weight of the so-obtained copolymer composition based on ethylene, 2 parts by weight of diglycerin sesquilaurate (HLB = 6.3), 0.3 part by weight of polyoxyethylene(n=5) lauryl ether (HLB = 10.8) and 0.1 part by weight of lauryl diethanolamine (HLB = 6.4) as anti-fogging agent, 0.4 part by weight of a partial

metal salt of rosin (15 mole % of potassium and 15 mole % of sodium) as nucleating agent and 0.1 part by weight of calcium stearate, 0.1 part of IRGANOX 1010 (trademark, a product of Ciba Geigy) and 0.1 part by weight of IRGANOX 168 (trademark, a product of Ciba Geigy) as stabilizer were added. The anti-fogging agent had an HLB of 6.9 as the total of the agent. The resulting mixture was melt-kneaded, before being pelletized.

From this pelletized resin composition, a film of a thickness of 30 μ m was produced by an inflation molding using a monoaxial extruder of 20 mm ϕ , L/D = 26, provided with a die of 25 mm ϕ with a single slit air ring, 0.7 mm lip width, at an air flow rate of 90 l/min., an extrusion rate of 9 g/min., blow ratio of 1.8 and a towing speed of 2.4 m/min. at a processing temperature of 200°C. The test results of this film are given in Table 2 below.

EXAMPLES 2 -4

Films were produced in the same manner as in Example 1, except that the copolymers given in Table 2 were used for the ethylenic copolymer. The material properties of the so-obtained films are recited in Table 2.

COMPARATIVE EXAMPLE 1

A film was produced in the same manner as in Example 1, except that ethylenic copolymers (A-2) and (B-2) having no content of aromatic vinyl compound were used as the ethylenic copolymer. The material properties of the resulting film are recited in Table 2.

COMPARATIVE EXAMPLE 2

A film was produced in the same manner as in Example 1, except that an ethylenic copolymer (C-3) was used solely. The material properties of the resulting film are recited in Table 2.

EXAMPLES 5 - 7

A film was produced in the same manner as in each of Examples 1 - 3, respectively, except that 0.2 part by weight of 1,3,2,4-di(p-methylbenzylidene)-sorbitol [GELOL MD (trademark) of Shin Nippon Yuka K.K.] was used instead of using 0.4 part by weight of partial metal salt of rosin. The material properties of the resulting film are recited in Table 2.

Table 2

	Example			Comp. Example	
	1	2	3	1	2
<u>Copolymer</u>					
A-1	60	60			
A-2			60	60	
B-1	40		40		
B-2		40		40	
C-1					100
D-1					
Arom. vinyl compound	exist	exist	exist	absent	exist
Crystallinity ratio	0.60	0.53	0.79	0.71	-
Intrinsic viscosity ratio	1.86	1.79	1.80	1.73	-
<u>Film</u>					
Impact str. (kg. cm/cm)	NB 1) >8500	NB >8500	NB >8500	NB >8500	7100
Strain restorability (%)	12	14	18	23	17
Anti-fogging	○	○	○	○	○
Durable anti-fogging	○	○	○	×	○
Formability: Stability of Balloon	○	○	○	○	×

Note: 1): NB = not broken

Table 2 (cont.)

	Example			
	4	5	6	7
<u>Copolymer</u>				
A-1		60	60	
A-2				60
B-1	40	40		40
B-2			40	
C-1				
D-1	60			
Arom. vinyl compound	exist	exist	exist	exist
Crystallinity ratio	0.63	0.60	0.53	0.79
Intrinsic viscosity ratio	1.50	1.86	1.79	1.80
<u>Film</u>				
Impact str. (kg·cm/cm)	NB ¹⁾ >8500	NB >8500	NB >8500	NB >8500
Strain restorability (%)	13	12	14	18
Anti-fogging	○	○	○	○
Durable anti-fogging	○	○	○	○
Formability: Stability of Balloon	○	○	○	○

Note: 1): NB = not broken

INDUSTRIAL APPLICABILITY

The composition according to the present invention can widely be used for materials of formed articles requiring extensible flexibility, ability for adhering onto various surfaces, transparency, strength, strain restorability, blocking resistance, formability, fogging resistance and durable fogging resistance. It is superior in the transparency, strength, strain restorability, blocking resistance, formability and durable fogging resistance, so that it can be used favorably as the material of films, sheets, pipes and tubes (hoses).

The film or sheet according to the present invention is made from the above-mentioned copolymer composition based on ethylene, concrete examples of which include films and sheets for agricultural and industrial uses and for packaging uses, such as wrapping films, stretchable films and shrinkable films and packaging sheets. These films and sheets can also be used for standardized bags, packagings for heavy weight articles, for example, heavy bag, original sheet for lamination, sugar bag, packaging bags for oily products, for watery products and for food products, medical infusion bag and agricultural materials. They can be used especially favorably for packaging heavy weight articles.



CLAIMS

1. A copolymer composition based on ethylene, comprising

(A) 10 - 90 % by weight of a copolymer of ethylene with an aromatic vinyl compound and/or an α -olefin having 3 - 20 carbon atoms, which has a degree of crystallinity not lower than 10 % but less than 90 % and an intrinsic viscosity $[\eta_A]$ of 1 - 10 dl/g, determined in decahydro-naphthalene at 135°C, and

(B) 10 - 90 % by weight of a homopolymer of ethylene or a copolymer of ethylene with an aromatic vinyl compound and/or an α -olefin having 3 - 20 carbon atoms, which has a degree of crystallinity higher than 10 % but not higher than 90 % and an intrinsic viscosity $[\eta_B]$ of 0.1 - 2 dl/g, determined in decahydronaphthalene at 135 °C,

wherein either one or both of the above ethylenic copolymer (A) and the ethylenic polymer (B) have the copolymerized aromatic vinyl compound and wherein the ratio of the degree of crystallinity of the ethylenic copolymer (A) to that of the ethylenic polymer (B) [degree of crystallinity of (A)/that of (B)] is less than 1 and the ratio of the intrinsic viscosity of the ethylenic copolymer (A) to that of the ethylenic polymer (B) $[\frac{[\eta_A]}{[\eta_B]}]$ is greater than 1.

2. A composition as claimed in Claim 1, wherein the content of the aromatic vinyl compound in the ethylenic copolymer (A) is 1.4 - 10 mole %.



3. A composition as claimed in Claim 1 or 2, wherein the ethylenic polymer (B) is a high density polyethylene which is a homopolymer of ethylene or a copolymer of ethylene/ α -olefin and which has a density higher than 0.93 g/cm³ but not higher than 0.97 g/cm³.

4. A composition as claimed in Claim 1 or 2, wherein the ethylenic polymer (B) is a copolymer of ethylene with an aromatic vinyl compound and/or an α -olefin having 3 - 20 carbon atoms, in which the content of the aromatic vinyl compound is in the range of 0.05 - 1.4 mole %.

5. A composition as claimed in Claim 1 or 2, wherein the ethylenic polymer (B) is a linear low density polyethylene which is composed of a copolymer of ethylene with an α -olefin having 3 - 8 carbon atoms and which has a density in the range of 0.86 - 0.93 g/cm³.

6. A copolymer composition based on ethylene, comprising

(A1) 10 - 90 % by weight of a copolymer of ethylene with an aromatic vinyl compound and/or an α -olefin having 3 - 20 carbon atoms, which has a degree of crystallinity of 10 - 45 % and an intrinsic viscosity $[\eta_{A1}]$ of 1 - 10 dl/g, determined in decahydronaphthalene at 135 °C, and

(B1) 10 - 90 % by weight of a copolymer of ethylene with an aromatic vinyl compound and/or an α -olefin having 3 - 20 carbon atoms, which has a degree of crystallinity of 35 - 70 % and an intrinsic viscosity $[\eta_{B1}]$ of 0.1 - 2 dl/g,



determined in decahydronaphthalene at 135 °C ,
wherein either one or both of the above ethylenic
copolymer (A1) and the ethylenic copolymer (B1) have
the copolymerized aromatic vinyl compound and wherein
the ratio of the degree of crystallinity of the
ethylenic copolymer (A1) to that of the ethylenic
copolymer (B1) [degree of crystallinity of (A1)/that of
(B1)] is less than 1 and the ratio of the intrinsic
viscosity of the ethylenic copolymer (A1) to that of the
ethylenic copolymer (B1) [$[\eta_{A1}]/[\eta_{B1}]$] is greater
than 1.

7. A composition as claimed in Claim 6, wherein
the content of the aromatic vinyl compound in the
ethylenic copolymer (A1) is 1.4 - 10 mole %.

8. A composition as claimed in Claim 6 or 7,
wherein the content of the aromatic vinyl compound in
the ethylenic copolymer (B1) is 0.05 - 1.4 mole %.

9. A composition as claimed in either one of
Claims 6 to 8, wherein the ethylenic copolymer (A1) is
a copolymer of ethylene with an aromatic vinyl compound
and the ethylenic copolymer (B1) is a copolymer of
ethylene with an aromatic vinyl compound.

10. A composition as claimed in either one of
Claims 6 to 8, wherein the ethylenic copolymer (A1) is
a copolymer of ethylene with an α -olefin and the
ethylenic copolymer (B1) is a copolymer of ethylene with
an aromatic vinyl compound.

11. A composition as claimed in either one of
Claims 6 to 10, wherein the content of the ethylenic
copolymer (A1) is in the range of 30 - 70 % by weight



and the content of the ethylenic copolymer (B1) is in the range of 70 - 30 % by weight.

12. A copolymer composition based on ethylene, comprising

- (A2) 10 - 90 % by weight of a copolymer of ethylene with an aromatic vinyl compound, which has a degree of crystallinity of 10 - 45 % and an intrinsic viscosity $[\eta_{A2}]$ of 1 - 10 dl/g, determined in decahydronaphthalene at 135 °C, and
- (B2) 10 - 90 % by weight of a homopolymer of ethylene or a copolymer of ethylene with an α -olefin having 3 - 20 carbon atoms, which has a degree of crystallinity of 35 - 70 % and an intrinsic viscosity $[\eta_{B2}]$ of 0.1 - 2 dl/g, determined in decahydronaphthalene at 135 °C,

wherein the ratio of the degree of crystallinity of the ethylenic copolymer (A2) to that of the ethylenic polymer (B2) [degree of crystallinity of (A2)/that of (B2)] is less than 1 and the ratio of the intrinsic viscosity of the ethylenic copolymer (A2) to that of the ethylenic polymer (B2) $[\eta_{A2}]/[\eta_{B2}]$ is greater than 1.

13. A composition as claimed in Claim 12, wherein the content of the aromatic vinyl compound in the ethylenic copolymer (A2) is 1.4 - 10 mole %.

14. A composition as claimed in Claim 12 or 13, wherein the ethylenic polymer (B2) is a high density polyethylene which is a homopolymer of ethylene and which has a density of higher than 0.93 g/cm³ and not higher than 0.97 g/cm³.



15. A composition as claimed in Claim 12 or 13, wherein the ethylenic polymer (B2) is a linear low density polyethylene which is composed of an ethylene/ α -olefin copolymer having an α -olefin content of 3 - 10 mole % and which has a density in the range of 0.86 - 0.93 g/cm³.
16. A composition as claimed in either one of Claims 12 to 15, wherein the content of the ethylenic copolymer (A2) is in the range of 10 - 40 % by weight and the content of the ethylenic polymer (B2) is in the range of 60 - 90 % by weight.
17. A composition as claimed in either one of Claims 1 to 16, which comprises an anti-fogging agent (C) in an amount of 0.5 - 10 parts by weight per 100 parts by weight of the sum of the ethylenic copolymer (A) and the ethylenic polymer (B).
18. A composition as claimed in Claim 17, wherein the anti-fogging agent (C) is a nonionic surfactant or a mixture of nonionic surfactants.
19. A composition as claimed in Claim 18, wherein the nonionic surfactant or the mixture of nonionic surfactants has an HLB of 5 - 10.
20. A composition as claimed in either one of Claims 1 to 19, which comprises a nucleating agent (D) in an amount of 0.01 - 10 parts by weight per 100 parts by weight of the sum of the ethylenic copolymer (A) and the ethylenic polymer (B).
21. A formed product made of the composition as claimed in either one of Claims 1 to 20.
22. A formed product as claimed in Claim 21, wherein



the product is film, sheet, pipe or tube.

23. A formed product as claimed in Claim 21 or 22, wherein the formed product is for packaging heavy weight articles.

ABSTRACT

The present invention provides a copolymer composition based on ethylene which exhibits an adequate extensible flexibility and an ability for adhering onto various surfaces and which is superior in the transparency, strength, restorability from strain, blocking resistance and processibility and has no content of chlorine, as well as formed products made thereof, such as films, sheets, pipes and tubes, wherein said copolymer composition comprises

- (A) 10 - 90 % by weight of a copolymer of ethylene with an aromatic vinyl compound and/or an α -olefin, which has a degree of crystallinity of at least 10 % but less than 90 % and an intrinsic viscosity $[\eta_A]$ of 1 - 10 dl/g and
- (B) 10 - 90 % by weight of a homopolymer of ethylene or a copolymer of ethylene with an aromatic vinyl compound and/or an α -olefin, which has a degree of crystallinity higher than 10 % but not higher than 90 % and an intrinsic viscosity $[\eta_B]$ of 0.1 - 2 dl/g

wherein at least one of the above ethylenic copolymer (A) and the ethylenic polymer (B) has the copolymerized aromatic vinyl compound and wherein the ratio of [degree of crystallinity of (A)/degree of crystallinity of (B)] is less than 1 and the ratio of $[\eta_A]/[\eta_B]$ is greater than 1.

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 C08L 23/08	A1	(11) 国際公開番号 WO98/17721 (43) 国際公開日 1998年4月30日 (30.04.98)
(21) 国際出願番号 PCT/JP97/03783 (22) 国際出願日 1997年10月20日 (20.10.97) (30) 優先権データ 特願平8/280741 1996年10月23日 (23.10.96) JP 特願平9/48289 1997年3月3日 (03.03.97) 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 (米国についてののみ) 岡田圭司(OKADA, Keiji)[JP/JP] 瀧本和幸(TAKIMOTO, Kazuyuki)[JP/JP] 松本哲博(MATSUMOTO, Tetsuhiro)[JP/JP] 森園賢一(MORIZONO, Ken-ichi)[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 柳原 成(YANAGIHARA, Shigeru) 〒105 東京都港区西新橋3丁目15番8号 西新橋中央ビル503号 Tokyo, (JP)		(81) 指定国 CA, CN, ID, JP, KR, SG, US, 欧州特許 (DE, FR, GB, IT, NL). 添付公開書類 国際調査報告書
(54) Title: ETHYLENE COPOLYMER COMPOSITION AND MOLDINGS (54) 発明の名称 エチレン系共重合体組成物および成形品 (57) Abstract An ethylene copolymer composition which exhibits suitable elasticity in elongation and pressure-sensitive adhesiveness and is excellent in transparency, strengths, strain recovery, blocking resistance and processability and free from chlorine; and films, sheets, pipes, tubes and other articles molded from the composition. The composition comprises 10 to 90 wt.% of (A) a copolymer comprising ethylene and a monomer selected from among aromatic vinyl compounds and α-olefins and having a crystallinity of 10 % or above but below 90 % and an intrinsic viscosity $[\eta_A]$ of 1 to 10 dl/g, and 10 to 90 wt.% of (B) an ethylene homopolymer or a copolymer comprising ethylene and a monomer selected from among aromatic vinyl compounds and α-olefins and having a crystallinity of higher than 10 % but up to 90 % and an intrinsic viscosity $[\eta_B]$ of 0.1 to 2 dl/g, at least either of the components (A) and (B) containing an aromatic vinyl compound as the comonomer, the ratio of the crystallinity of the component (A) to that of the component (B) being less than 1, and the $[\eta_A]$ to $[\eta_B]$ ratio exceeding 1.		

(57) 要約

本発明では、適度の伸び弾性および粘着性を有し、しかも透明性、強度、歪回復性、耐ブロッキング性、加工性に優れ、かつ塩素を含まないエチレン系共重合体組成物、およびこれからなるフィルム、シート、パイプまたはチューブ等の成形品を提供する。

本発明は、エチレンと芳香族ビニル化合物または α -オレフィンとの共重合体として、結晶化度が10%以上90%未満、極限粘度 $[\eta_A]$ が1~10dl/gの共重合体(A) 10~90重量%、および

エチレンの単独重合体、あるいはエチレンと芳香族ビニル化合物または α -オレフィンとの共重合体として、結晶化度が10%を超え90%以下、極限粘度 $[\eta_B]$ が0.1~2dl/gの重合体(B) 10~90重量%

を含み、(A)または(B)の少なくとも一方には芳香族ビニル化合物が共重合され、(A)の結晶化度/(B)の結晶化度が1未満、 $[\eta_A]/[\eta_B]$ が1を超えるエチレン系共重合体組成物、ならびにこれからなる成形品である。

・ 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	ガボン	LV	ラトヴィア	TD	チャド
AZ	アゼルバイジャン	GE	グルジア	MC	モナコ	TG	トーゴ
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GH	ガーナ	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BB	バルバドス	GM	ガンビア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BE	ベルギー	GN	ギニア	MK	マケドニア共和国	TR	トルコ
BF	ブルキナ・ファソ	GW	ギニア・ビサウ		マリ	TT	トリニダード・トバゴ
BG	ブルガリア	HU	ギリシャ	ML	モリタニア	UA	ウクライナ
BJ	ベナン	ID	インドネシア	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
CF	中央アフリカ	IT	イタリア	NE	ニジェール	ZW	ジンバブエ
CG	コンゴ共和国			NL	オランダ		
CH	スイス			NO	ノルウェー		
CI	コートジボワール			NZ	ニュージーランド		
CN	中国			PL	ポーランド		
CU	キューバ			PT	ポルトガル		
CY	キプロス			RO	ルーマニア		
CZ	チェコ			RU	ロシア		
DE	ドイツ			SD	スーダン		
DK	デンマーク			SE	スウェーデン		
EE	エストニア			SG	シンガポール		
	スペイン			SI	スロベニア		
				SK	スロヴァキア		
				SL	シエラ・レオネ		