

- 1 -

明 細 書

接着性樹脂組成物およびこれを接着層に用いた積層体

技術分野

本発明は、接着性樹脂組成物およびこの接着性樹脂組成物を用いた積層体に関し、さらに詳しくは、高温水と接触した場合にも接着力が低下することがないような接着性樹脂組成物およびこの接着性樹脂組成物を用いたガスバリアー性に優れるとともにレトルト処理にも対応しうる積層体に関する。

背景技術

ポリエチレンテレフタレート樹脂に代表されるポリエステル樹脂は、機械的強度、剛性、耐熱性、耐薬品性、耐油性、透明性等に優れており、これらの特性を利用してフィルム、シートおよび容器等の包装材料として広く用いられている。しかしながら、このようなポリエステル樹脂は、酸素などのガスの透過性が大きいため、食品、薬品、化粧品などの高い耐ガス透過性が要求される包装材料には用いることができなかった。

またポリカーボネート樹脂も同様に、透明性、耐熱性、保香性等

には優れているが、酸素などのガスの透過性が大きく、特に食品などの高い耐ガス透過性が要求される包装材料には用いることができなかった。

ポリエステル樹脂またはポリカーボネート樹脂の耐ガス透過性を高めるため、ポリエステル樹脂またはポリカーボネート樹脂に、これらの樹脂よりも耐ガス透過性に優れる樹脂たとえばエチレン・酢酸ビニル共重合体鹼化物などを積層する方法が提案されている。しかしながら、ポリエステル樹脂またはポリカーボネート樹脂と、エチレン・酢酸ビニル共重合体鹼化物との接着性は必ずしも充分ではなく、積層時または使用時に一部が剥離し、耐ガス透過性が低下したり、製品の外観または機械強度が低下することがあるという問題点があった。

これらの問題点を解決するため、たとえば特開昭61-270155号公報および特開昭62-158043号公報には、不飽和カルボン酸またはその誘導体によりグラフト変性されたグラフト変性エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体を中間接着層として、ポリカーボネート層またはポリエステル層と、エチレン・酢酸ビニル共重合体鹼化物層とを接着させてなる積層体が開示されている。これらの積層体は、優れた耐ガス透過性を有するとともに常温では優れた接着性を備えているが、たとえばこれらの積層体を、製造時に高温充填（ホットフィル）を行ったりレトルト処理などの加熱処理を行なった場合には、加熱によって接着力が低下することがあり、このため層が剥離して耐ガス透過性が低下するという問題点があった。

また、本願出願人に係る特開昭64-45445号公報（USP-5055526、EP-315418B号公報に対応）には、高温充填またはレトルト処理のような高温処理した後においても、積層体の各層の接着力が低下しないような接着用樹脂組成物として、

（a）メルトフローレートが0.1～50 g/10分、密度が0.850～0.900 g/cm³、エチレン含有量が75～95モル%、X線による結晶化度：30%未満であるエチレン・ α -オレフィン共重合体：95～50重量%

（b）メルトフローレートが0.1～50 g/10分、酢酸ビニル含有量が5～40重量%であるエチレン・酢酸ビニル共重合体：5～50重量%、および

（c）不飽和カルボン酸またはその誘導体のグラフト量が0.05～15重量%、メルトフローレートが0.1～50 g/10分、密度が0.900～0.980 g/cm³、X線による結晶化度が30%以上である一部または全部がグラフト変性されたグラフト変性エチレン・芳香族ビニル化合物共重合体：上記（a）+（b）の合計重量100重量%に対して1.0～30重量%からなり、

組成物全体としてのグラフト率が0.01～3重量%であり、メルトフローレート（MFR）が0.1～50 g/10分であり、かつ結晶化度が35%未満である接着用樹脂組成物が開示され、ポリエステル層またはポリカーボネート層と、上記接着用樹脂組成物からなる中間層と、オレフィン・酢酸ビニル共重合体鹼化物層とから構成されてなる積層体が開示されている。

しかしながら、上記の接着用樹脂組成物は、高温処理後の常温に

における接着性に優れているものの、高温充填時またはレトルト処理時に、上記積層体が層間剥離を起こすことがあった。

このため、高温充填時またはレトルト処理時においても、積層体の層間剥離を防止できるような接着性樹脂組成物の出現が望まれていた。

本発明は、高温処理後の常温における実用的接着強度を保持しつつ、高温充填あるいはレトルト処理などの苛酷な処理が行なわれている際に、積層体の層間剥離を防止することができるほど高温下における耐熱接着性に優れた接着性樹脂組成物を提供することを目的としている。

また本発明は、上記のような接着性樹脂組成物を用いて、ポリカーボネート層またはポリエステル樹脂層と、エチレン・酢酸ビニル鹼化物層とを接着させてなり、優れた耐ガス透過性を有するとともに高温充填あるいはレトルト処理を受けている際に層間剥離を起こさないような積層体を提供することを目的としている。

発明の開示

本発明に係る接着性樹脂組成物は、不飽和カルボン酸またはその誘導体のグラフト量が0.01～30重量%の範囲にある、一部または全部が変性されたグラフト変性 α -オレフィン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体を少なくとも一成分とすることを特徴としている。

本発明に係る接着性樹脂組成物は、たとえば

(A) 不飽和カルボン酸またはその誘導体のグラフト量が0.01～30重量%の範囲にある、一部または全部が変性されたグラフト変性 α -オレフィン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体；1～80重量部と、

(B) エチレンから導かれる構成単位と、炭素原子数が3～20の α -オレフィンから導かれる構成単位とのモル比（エチレン/ α -オレフィン）45/55～95/5範囲にあるエチレン・ α -オレフィン共重合体、および酢酸ビニル含量が5～40重量%の範囲にあるエチレン・酢酸ビニル共重合体から選ばれる少なくとも1種の軟質ポリマー；20～99重量部（但し、(A)と(B)との合計量は100重量部）と

からなる組成物である。

本発明に係る接着性樹脂組成物は、前記(A)一部または全部が変性されたグラフト変性 α -オレフィン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体と前記(B)軟質ポリマーとの合計量100重量部に対して、エチレン系重合体またはその変性物、および/または、プロピレン系重合体またはその変性物を0.1～50重量部の量で含有することができる。

本発明に係る接着性樹脂組成物は、レトルト包装材用またはホットフィル包装材用の積層体を製造する際の接着剤として好適に用いられる。

本発明に係る第1の積層体は、

(I) ポリエステル樹脂層と、

(II) 前記接着性樹脂組成物からなる接着層と、

(III) オレフィン・酢酸ビニル共重合体鹼化物層とから構成されてなることを特徴としている。

本発明に係る第2の積層体は、

(I) ポリカーボネート樹脂層と、
(II) 前記接着性樹脂組成物からなる接着層と、
(III) オレフィン・酢酸ビニル共重合体鹼化物層とから構成されてなることを特徴としている。

本発明に係るレトルト包装材またはホットフィル包装材は、前記積層体から形成されることを特徴としている。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明に係る接着性樹脂組成物およびこれを用いた積層体について具体的に説明する。

まず本発明に係る接着性樹脂組成物について説明する。

本発明に係る接着性樹脂組成物は、グラフト変性 α -オレフィン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体を主体としており、グラフト変性 α -オレフィン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体以外の成分としてはエチレン・ α -オレフィン共重合体、エチレン・酢酸ビニル共重合体などの軟質ポリマーが挙げられる。以下に各成分について詳述する。

グラフト変性 α -オレフィン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体

本発明で用いられるグラフト変性 α -オレフィン・芳香族ビニル

化合物ランダム共重合体（以下単に「変性共重合体」ということがある。）は、 α -オレフィン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体の一部または全部が不飽和カルボン酸またはその誘導体でグラフト変性されている。

本発明で用いられるグラフト変性 α -オレフィン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体の原料となる α -オレフィン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体は、エチレンと芳香族ビニル化合物とのランダム共重合体（エチレン・芳香族ビニル化合物共重合体）またはエチレンと炭素原子数が3～20の α -オレフィンと芳香族ビニル化合物とのランダム共重合体（エチレン・ α -オレフィン・芳香族ビニル化合物共重合体）である。

エチレン・芳香族ビニル化合物共重合体では、エチレンから導かれる構成単位が99.95～70モル%、好ましくは99.90～80モル%、より好ましくは99.00～88モル%の範囲にあり、芳香族ビニル化合物から導かれる構成単位が0.05～30モル%、好ましくは0.10～20モル%、好ましくは1.00～12モル%の範囲にある。

芳香族ビニル化合物から導かれる構成単位の含有割合が上記範囲より少ないと、耐熱性および接着性が劣ることがあり、芳香族ビニル化合物から導かれる構成単位の含有割合が上記範囲より多いと、耐熱性および接着性が劣ることがある。

ここで芳香族ビニル化合物としては、スチレン；o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、o,p-ジメチルスチレン、o-エチルスチレン、m-エチルスチレン、p-エチルスチレン等のモノ

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、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-フェニルブテン、 α -メチルスチレンなどが挙げられる。これらの中では、スチレンまたは4-メトキシスチレンが好ましい。

エチレン・芳香族ビニル化合物共重合体には、エチレンおよび芳香族ビニル化合物以外の α -オレフィンが共重合されていてもよく、このような α -オレフィンとしては、プロピレン、1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、4-メチル-1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-トリデセン、1-テトラデセン、1-ペンタデセン、1-ヘキサデセン、1-ヘプタデセン、1-オクタデセン、1-ノナデセン、1-エイコセンなどの炭素原子数が3～20の α -オレフィンが挙げられる。これらの中では、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセンまたは1-オクテンが好ましい。これらの α -オレフィンは、1種単独でまたは2種以上組合わせて用いることができる。

このようなエチレン・ α -オレフィン・芳香族ビニル化合物共重合体では、エチレンから導かれる構成単位と、炭素原子数が3～20の α -オレフィンから導かれる構成単位とのモル比（エチレン/ α -オレフィン）は99/1～70/30、好ましくは99/1～80/20、より好ましくは99/1～90/10の範囲にあり、

エチレンから導かれる構成単位と、炭素原子数が3～20の α -

オレフィンから導かれる構成単位との合計は、99.95～70モル%、好ましくは99.90～80モル%、より好ましくは99.00～88モル%の範囲にあり、

芳香族ビニル化合物から導かれる構成単位は、0.05～30モル%、好ましくは0.10～20モル%、より好ましくは0.10～12モル%の範囲にあることが望ましい。

エチレンから導かれる構成単位と、炭素原子数が3～20の α -オレフィンから導かれる構成単位と、芳香族ビニル化合物から導かれる構成単位が上記のような範囲にあると、耐熱性および接着性が優れている。

さらに α -オレフィン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体には、他の単量体たとえば非共役ジエンが共重合されていてよく、非共役ジエンとしては、1,4-ペンタジエン、1,4-ヘキサジエン、4-メチル-1,5-ヘプタジエン、5-メチレン-2-ノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-イソプロペニル-2-ノルボルネン、2,5-ノルボルナジエン、1,6-シクロオクタジエン、2-エチレン-2,5-ノルボルナジエン、2-イソプロペニル-2,5-ノルボルナジエン、ジシクロペンタジエン、1,6-オクタジエン、1,7-オクタジエン、トリシクロペンタジエン、およびジヒドロジシクロペンタジエニルオキシエチレンと、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸等の不飽和カルボン酸とのエステルなどが挙げられる。これらは、1種単独でまたは2種以上組合わせて用いることができる。

このような α -オレフィン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体の135℃、デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ は、0.1～

- 10 -

10 dl/g、好ましくは0.5～8 dl/g、より好ましくは1～5 dl/gの範囲にあることが望ましい。また、示差走査型熱量計により測定した吸熱曲線における最大ピーク位置の温度（ T_m ）が60～125℃、好ましくは70～110℃の範囲にあるものが好ましく、この場合耐熱性に優れた接着性樹脂組成物が得られる。

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

また α -オレフィン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体がエチレン・芳香族ビニル化合物共重合体である場合には、 ^{13}C -NMRスペクトルおよび下記の式から求められるB値が0.80～2.00、好ましくは0.90～1.50、さらに好ましくは0.95～1.45、特に好ましくは1.00～1.40であるものが望ましい。

$$B \text{ 値} = [P_{SE}] / (2 \cdot [P_E] \cdot [P_S])$$

（式中、 $[P_E]$ は、エチレン・芳香族ビニル化合物共重合体中のエチレンから導かれる構成単位（エチレン単位）の含有モル分率、 $[P_S]$ は、エチレン・芳香族ビニル化合物共重合体中の芳香族ビニル化合物から導かれる構成単位（芳香族ビニル化合物単位）の含有モル分率、 $[P_{SE}]$ は、エチレン・芳香族ビニル化合物共重合体

における全ダイアド (dyad) 連鎖数に対する芳香族ビニル化合物単位・エチレン単位連鎖数の割合である。)

上記式で求められる B 値は、共重合体中におけるエチレン単位と芳香族ビニル化合物単位との分布状態を表わす指標であり、J. C. Randall (Macromolecules, 15, 353 (1982))、J. Ray (Macromolecules, 10, 773 (1977)) らの報告に基づいて求めることができる。

上記の B 値が大きいほど、エチレン単位または芳香族ビニル化合物単位のブロック的連鎖が短くなり、エチレン単位および芳香族ビニル化合物単位の分布が一様であることを示している。なお B 値が 1.00 よりも小さくなるほどエチレン・芳香族ビニル化合物共重合体の分布が一様でなく、ブロック的連鎖が長くなることを示している。

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

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

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

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



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

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

シクロペンタジエニル骨格を有する配位子としては、例えば、

シクロペンタジエニル基、メチルシクロペンタジエニル基、エチルシクロペンタジエニル基、n-またはi-プロピルシクロペンタジエニル基、n-、i-、sec-またはt-ブチルシクロペンタジエニル基、ヘキシルシクロペンタジエニル基、オクチルシクロペンタジエニル基、ジメチルシクロペンタジエニル基、トリメチルシクロペンタジエニル基、テトラメチルシクロペンタジエニル基、ペンタメチルシクロペンタジエニル基、メチルエチルシクロペンタジエニル基、メチルプロピルシクロペンタジエニル基、メチルブチルシクロペンタジエニル基、メチルヘキシルシクロペンタジエニル基、メチルベンジルシクロペンタジエニル基、エチルブチルシクロペンタジエニル基、

エチルヘキシルシクロペンタジエニル基、メチルシクロヘキシルシクロペンタジエニル基等のアルキルまたはシクロアルキル置換シクロペンタジエニル基、さらにインデニル基、4,5,6,7-テトラヒドロインデニル基、フルオレニル基などが挙げられる。

これらの基は、ハロゲン原子、トリアルキルシリル基などで置換されているもよい。

これらの中では、アルキル置換シクロペンタジエニル基が特に好ましい。

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

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、炭素原子数が1~12の炭化水素基、アルコキシ基、アリーロキシ基、スルホン酸含有基($-SO_2R^1$)、ハロゲン原子または水素原子(ここで、 R^1 はアルキル基、ハロゲン原子で置換されたアルキル基、アリール基またはハロゲン原子またはアルキル基で置換されたアリール基である。)などが挙げられる。

炭素原子数が1~12の炭化水素基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基などが挙げられ、より具体的には、

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

シクロペンチル基、シクロヘキシル基などのシクロアルキル基、フェニル基、トリル基などのアリール基、

ベンジル基、ネオフィル基などのアラルキル基が挙げられる。

また、アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*t*-ブトキシ基、ペントキシ基、ヘキソキシ基、オクトキシ基などが挙げられる。

アリーロキシ基としては、フェノキシ基などが挙げられる。

スルホン酸含有基 ($-SO_3R^1$) 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、*p*-クロルベンゼンスルホナト基などが挙げられる。

ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。

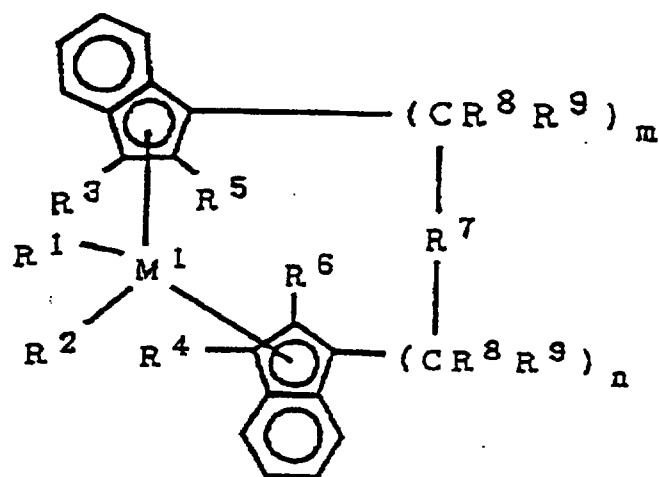
前記式 (1) で表されるメタロセン化合物 (b) は、例えば遷移金属の原子価が 4 である場合、より具体的には下記一般式 (2) で表される。



式 (2) 中、M は式 (1) の遷移金属と同様の遷移金属、好ましくはジルコニウムまたはチタンであり、 R^2 はシクロペンタジエニル骨格を有する基 (配位子) であり、 R^3 、 R^4 および R^5 は、互いに同一でも異なってもよく、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。

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



..... [A]

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

R¹およびR²は、互いに同じでも異なってもよく、水素原子、炭素原子数1~10好ましくは1~3のアルキル基、炭素原子数1~10好ましくは1~3のアルコキシ基、炭素原子数6~10好ましくは6~8のアリール基、炭素原子数6~10好ましくは6~8のアリールオキシ基、炭素原子数2~10好ましくは2~4のアルケニル基、炭素原子数7~40好ましくは7~10のアリールアルキル基、炭素原子数7~40好ましくは7~12のアルキルアリール基、炭素原子数8~40好ましくは8~12のアリールアル

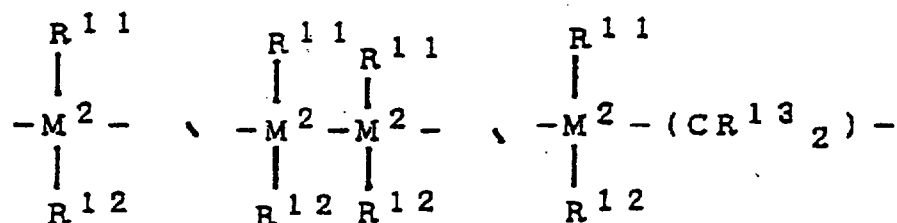
ケニル基、またはハロゲン原子好ましくは塩素原子である。

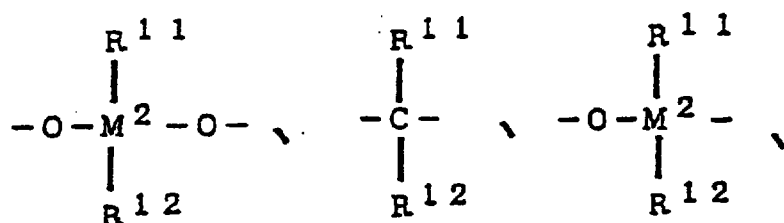
R^3 および R^4 は、互いに同じでも異なっても良く、水素原子、ハロゲン原子好ましくは弗素原子、塩素原子または臭素原子、ハロゲン化されていてもよい炭素原子数 1～10 好ましくは 1～4 のアルキル基、炭素原子数 6～10 好ましくは 6～8 のアリール基、 $-NR^{10}_2$ 、 $-SR^{10}$ 、 $-OSiR^{10}_3$ 、 $-SiR^{10}_3$ または $-PR^{10}_2$ 基であり、その際 R^{10} はハロゲン原子好ましくは塩素原子、または、炭素原子数 1～10 好ましくは 1～3 のアルキル基、または炭素原子数 6～10 好ましくは 6～8 のアリール基である。

R^3 および R^4 は特に水素原子であることが好ましい。

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

R^7 は、





$=BR^{11}$ 、 $=AlR^{11}$ 、 $-Ge-$ 、 $-Sn-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、
 $=SO$ 、 $=SO_2$ 、 $=NR^{11}$ 、 $=CO$ 、 $=PR^{11}$ または $=P(O)R^{11}$ であり、その際 R^{11} 、 R^{12} および R^{13} は互いに同じでも異な
 っているもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～10好ま
 しくは1～4のアルキル基さらに好ましくはメチル基、炭素原子数
 1～10のフルオロアルキル基好ましくは CF_3 基、炭素原子数6
 ～10好ましくは6～8のアリール基、炭素原子数6～10のフル
 オロアリール基好ましくはペンタフルオロフェニル基、炭素原子数
 1～10好ましくは1～4のアルコキシ基特に好ましくはメトキシ
 基、炭素原子数2～10好ましくは2～4のアルケニル基、炭素原
 子数7～40好ましくは7～10のアリールアルキル基、炭素原子
 数8～40好ましくは8～12のアリールアルケニル基、または炭
 素原子数7～40好ましくは7～12のアルキルアリール基であり、
 また「 R^{11} と R^{12} 」または「 R^{11} と R^{13} 」とは、それぞれそれらが
 結合する原子と一緒になって環を形成してもよい。

M^2 は珪素、ゲルマニウムまたは錫、好ましくは珪素またはゲル
 マニウムである。

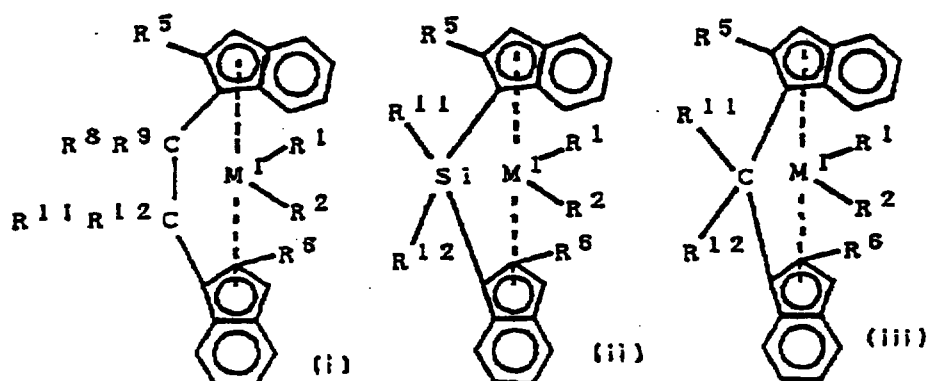
R^7 は、 $=CR^{11}R^{12}$ 、 $=SiR^{11}R^{12}$ 、 $=GeR^{11}R^{12}$ 、
 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $=SO$ 、 $=PR^{11}$ または $=P(O)R^{11}$ であるこ

とが好ましい。

R^8 および R^9 は、互いに同じであっても異なってもよく、 R^{11} について記載したと同じ意味を有する。

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

上記条件を充たす特に好ましいメタロセンを下記 (i) ~ (iii) に示す。



[上記式 (i)、(ii) 及び (iii) 中、 M^1 は、Zr または Hf であり、

R^1 および R^2 は、メチル基または塩素原子であり、

R^5 および R^6 は、メチル基、エチル基またはトリフルオロメチル基であり、

R^8 、 R^9 、 R^{10} および R^{12} は、上記の意味を有する。]

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

rac-ジメチルメチレン-ビス(インデニル)ジルコニウムジクロ

リド、

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

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

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

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

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

rac-エチレン-ビス(2-メチル-1-インデニル)ジルコニウムジ
メチル、

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

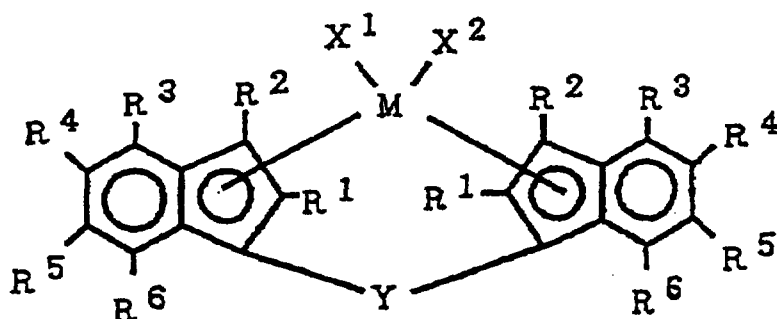
rac-ジフェニルシリレン-ビス(2-メチル-1-インデニル)ジル
コニウムジクロライド、

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

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

このようなメタロセンの製造方法については、従来より公知の方
法にて製造することができる(例:特開平4-268307号公報
(EP-485822号公報に対応)参照)。

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



..... [B]

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

R¹ および R² は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1～20 の炭化水素基、炭素数 1～20 のハロゲン化炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基を示し、具体的には、

フッ素、塩素、臭素、ヨウ素などのハロゲン原子；

メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、シクロヘキシル、オクチル、ノニル、ドデシル、アイコシル、ノルボルニル、アダマンチル等のアルキル基、ビニル、プロペニル、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、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、トリメチルフェニル、エチルフェニル、プロピルフェニル、ビフェニル、ナフチル、メチルナフチル、アントラセニル、フェナントリル

等のアリール基などの炭素数 1 から 20 の炭化水素基；

前記炭化水素基にハロゲン原子が置換したハロゲン化炭化水素基

；

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

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、

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基；

ヒドロキシ基、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ等のアルコキシ基、フェノキシ、メチルフェノキシ、ジメチルフェノキシ、ナフトキシ等のアリローキシ基、フェニルメトキシ、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；

前記酸素含有基の酸素がイオウに置換した置換基等のイオウ含有基；

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

ノ基またはアルキルアリアルミノ基などの窒素含有基；

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

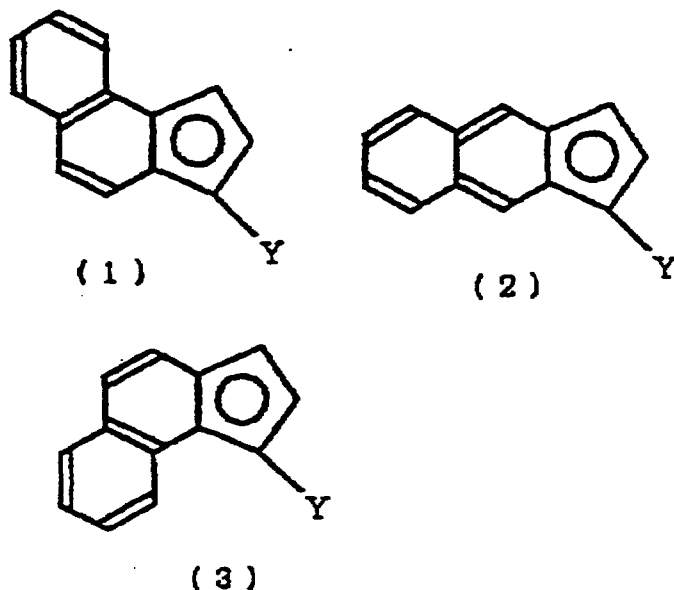
これらのうち、 R^1 は炭化水素基であることが好ましく、特にメチル、エチル、プロピルの炭素数 1～3 の炭化水素基であることが好ましい。また R^2 は水素原子、炭化水素基が好ましく、特に水素原子、あるいはメチル、エチル、プロピルの炭素数 1～3 の炭化水素基であることが好ましい。

R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1～20 の炭化水素基、炭素数 1～20 のハロゲン化炭化水素基を示し、このうち、水素原子、炭化水素基またはハロゲン化炭化水素基であることが好ましい。 R^3 と R^4 、 R^4 と R^5 、 R^5 と R^6 のうち少なくとも 1 組は、それらが結合している炭素原子と一緒にあって、単環の芳香族環を形成していてもよい。

また芳香族環を形成する基以外の基は、炭化水素基またはハロゲン化炭化水素基が 2 種以上ある場合には、これらが互いに結合して環状になっていてもよい。なお R^6 が芳香族基以外の置換基である場合、水素原子であることが好ましい。

ハロゲン原子、炭素数 1～20 の炭化水素基、炭素数 1～20 のハロゲン化炭化水素基として、具体的には、前記 R^1 および R^2 と同様の基が例示できる。

R^3 と R^4 、 R^4 と R^5 、 R^5 と R^6 のうち少なくとも 1 組が互いに結合して形成する単環の芳香族環を含む、M に配位する配位子としては以下に示すようなものが挙げられる。



これらのうち上記式(1)で示されるものが好ましい。

前記芳香族環はハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン化炭化水素基で置換されていてもよい。

前記芳香族環に置換するハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン化炭化水素基としては、前記R¹およびR²と同様の基が例示できる。

X¹ およびX² は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基またはイオウ含有基を示し、具体的には、

前記R¹ およびR² と同様のハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基が例示できる。

イオウ含有基としては、前記R¹、R²と同様の基、およびメチ

ルスルホネート、トリフルオロメタンスルホネート、フェニルスルホネート、ベンジルスルホネート、p-トルエンスルホネート、トリメチルベンゼンスルホネート、トリイソブチルベンゼンスルホネート、p-クロルベンゼンスルホネート、ペンタフルオロベンゼンスルホネートなどのスルホネート基、メチルスルフィネート、フェニルスルフィネート、ベンジルスルフィネート、p-トルエンスルフィネート、トリメチルベンゼンスルフィネート、ペンタフルオロベンゼンスルフィネートなどのスルフィネート基が例示できる。

Yは、炭素数1～20の2価の炭化水素基、炭素数1～20の2価のハロゲン化炭化水素基、2価のケイ素含有基、2価のゲルマニウム含有基、2価のスズ含有基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR^7-$ 、 $-P(R^7)-$ 、 $-P(O)(R^7)-$ 、 $-BR^7-$ または $-AlR^7-$ 〔ただし、 R^7 は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン化炭化水素基〕を示し、具体的には、

メチレン、ジメチルメチレン、1,2-エチレン、ジメチル-1,2-エチレン、1,3-トリメチレン、1,4-テトラメチレン、1,2-シクロヘキシレン、1,4-シクロヘキシレン等のアルキレン基、ジフェニルメチレン、ジフェニル-1,2-エチレン等のアリアルアルキレン基などの炭素数1から20の2価の炭化水素基；

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

メチルシリレン、ジメチルシリレン、ジエチルシリレン、ジ(n-

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

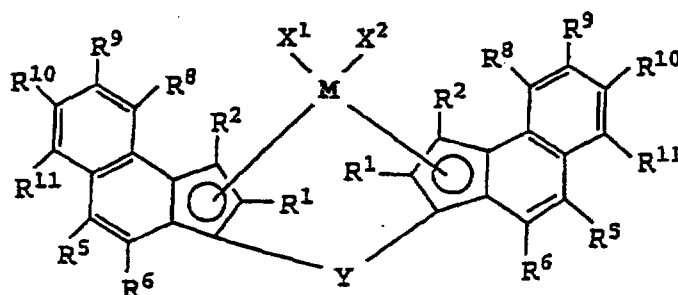
上記2価のケイ素含有基のケイ素をゲルマニウムに置換した2価のゲルマニウム含有基；

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

R^7 は、前記 R^1 、 R^2 と同様のハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン化炭化水素基である。

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

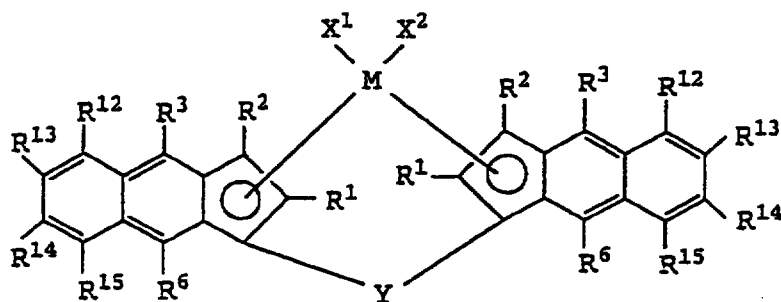
以下に上記式[B]で表される遷移金属化合物の具体的な例を示す。



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

* 1 : R⁵ と R¹¹ とは、互いに結合して5員環を形成している。

Me : メチル、 Et : エチル、 Ph : フェニル。

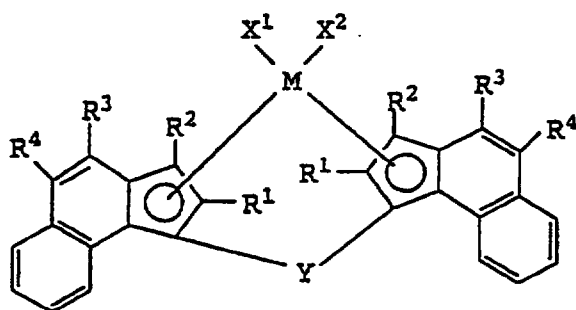


R ¹	R ²	R ³	R ⁶	R ¹²	R ¹³	R ¹⁴	R ¹⁵	Y	X ¹	X ²	M
H	H	H	H	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	SiPh ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	CH ₂ ^{*2}	CH ₂ ^{*2}	CH ₂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

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

5員環を形成している。

Me : メチル、 Ph : フェニル。



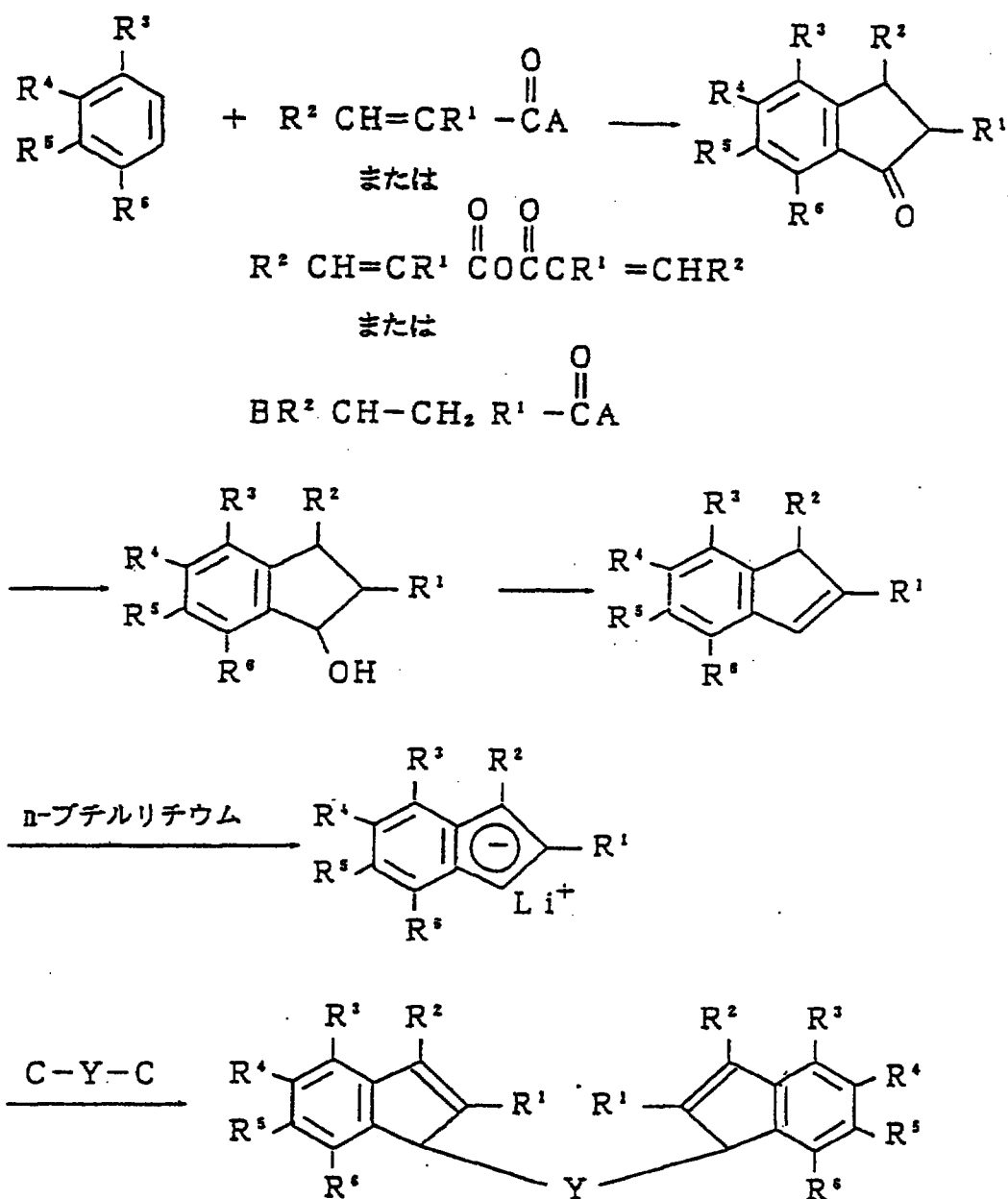
R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Y	X ¹	X ²	M
H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
H	CH ₃	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
H	CH ₃	H	CH ₃	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	CH ₃	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr

Me : メチル。

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

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

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

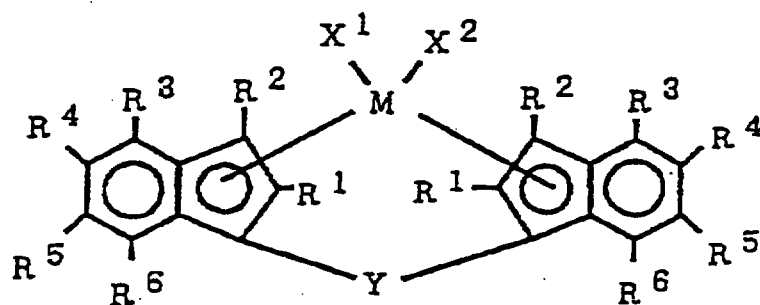


(ただし、A、B、Cはハロゲン原子である)

本発明で用いられるこの遷移金属化合物は、これらインデン誘導体から既知の方法、たとえば特開平4-268307号公報（EP-485822号公報に対応）に記載されている方法により合成す

ることができる。

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



..... [C]

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

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

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

炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基としては、メチル、エチル、n-プロピル、i-プロピル、n-ブチル、i-ブチル、sec-ブチル、tert-ブチ

ル、ペンチル、ヘキシル、シクロヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、ドデシル、アイコシル、ノルボルニル、アダマンチル等の鎖状アルキル基および環状アルキル基；

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

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

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

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

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

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

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

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

rac-ジメチルシリレン-ビス(2,5,6-トリメチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス(2,4,5,6-テトラメチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス(2,4,5,6,7-ペンタメチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

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

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

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

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

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

rac-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-i-プロピル 5-メチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

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

rac-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4,6-ジ(i-プロピル)-7-メチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

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

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

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

- 33 -

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

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

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

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

rac-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-フェニルジクロルメチル-7-メチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

rac-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-3-メチル-4-i-プロピル-6-メチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

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

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

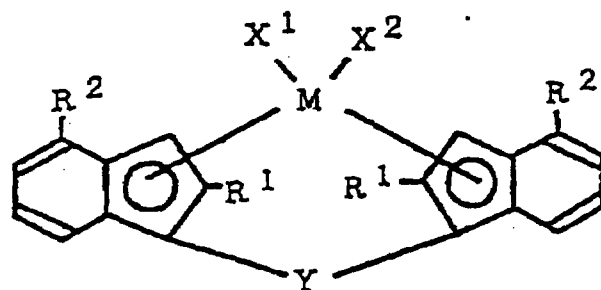
本発明では、上記のような化合物においてジルコニウム金属を、チタニウム金属、ハフニウム金属に置き換えた遷移金属化合物を用いることもできる。

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

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

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

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



..... [D]

式[D]中、M、R¹、X¹、X² および Y としては、前記式

[B]あるいは前記式[C]の場合と同様のものが挙げられる。

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

また、 X^1 、 X^2 としては、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基であることが好ましい。

R^2 は、炭素数6～16のアリール基を示し、具体的には、

フェニル、 α -ナフチル、 β -ナフチル、アントラセニル、フェナントリル、ピレニル、アセナフチル、フェナレニル（ペリナフテニル）、アセアントリレニルなどである。これらのうちフェニル、ナフチルであることが好ましい。これらのアリール基は、前記 R^1 と同様のハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン化炭化水素基で置換されていてもよい。

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

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

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

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

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

rac-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-(1-アントラセニル)

- 37 -

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

ニル) ジルコニウムジクロリド、

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

rac-ジメチルシリレン-ビス(2-フェニル-4-フェニル-1-イン

- 39 -

デニル) ジルコニウムジクロリド、

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

rac-ジメチルゲルミレン-ビス(2-メチル-4-フェニル-1-イン

デニル) ジルコニウムジクロリド、

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

rac-ジメチルシリレン- ビス (2-メチル-4- フェニル-1- インデ
ニル) ジルコニウムジブロミド、

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

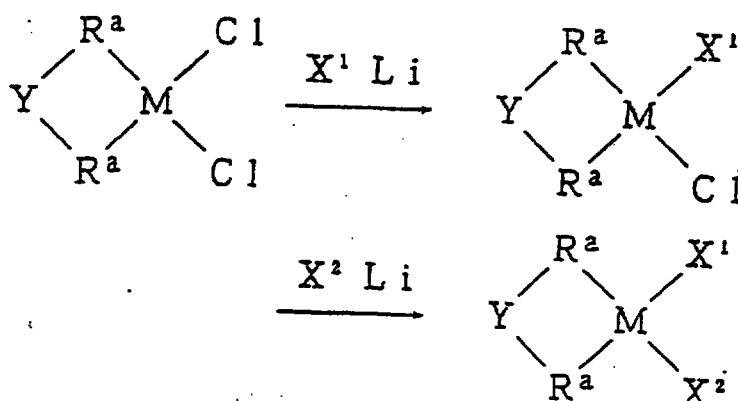
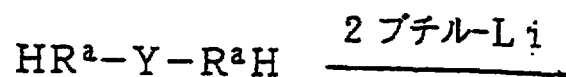
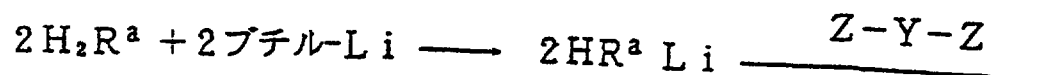
rac-ジメチルシリレン- ビス (2-メチル-4- フェニル 1- インデ
ニル) ジルコニウムメチルクロリド、

rac-ジメチルシリレン- ビス (2-メチル-4- フェニル-1- インデ
ニル) ジルコニウムクロリド SO_2Me 、

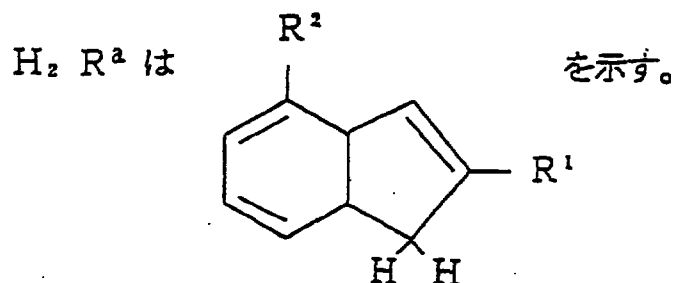
rac-ジメチルシリレン- ビス (2-メチル 4- フェニル-1- インデ
ニル) ジルコニウムクロリド OSO_2Me など。

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

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



ただし、ZはCl、Br、I、o-トシル基を示し、



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

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

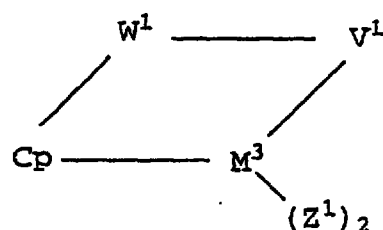


(式中、 M^2 は、周期表の4族またはランタニド系列の金属であり、

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

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

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



... (4)

式 (4) 中、 M^3 は、チタン、ジルコニウムまたはハフニウムであり、 Z^1 は、上記と同様である。

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

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

V^1 は、窒素、リン、酸素またはイオウを含む配位子である。

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

一般式 (4) の Cp で示される基の好ましいものとしては、シク

ロペンタジエニル基、インデニル基、フルオレニル基およびこれらの飽和誘導体などが挙げられ、これらは金属原子 (M^3) と環を形成する。シクロペンタジエニル基中の各炭素原子は、ヒドロカルビル基、置換ヒドロカルビル基 (その1以上の水素原子がハロゲン原子で置き換えられている)、ヒドロカルビル置換メタロイド基 (メタロイドは周期律表第14族元素から選ばれる) およびハロゲン基から選択された同一または異なる基で置換されていてもよく、また非置換でもよい。また、2種またはそれ以上の置換基は一緒になって縮合環を形成していてもよい。シクロペンタジエニル基中の少なくとも1つの水素原子を置換しうる好ましいヒドロカルビルおよび置換ヒドロカルビル基は1~20個の炭素原子を含み、かつ直鎖または分岐状のアルキル基、環状炭化水素基、アルキル置換環状炭化水素基、芳香族基およびアルキル置換芳香族基を包含する。好ましい有機メタロイド基は14族元素のモノー、ジーおよびトリー置換有機メタロイド基を包含し、ヒドロカルビル基のそれぞれは1~20個の炭素原子を含む。好ましい有機メタロイド基の具体的なものとしては、トリメチルシリル、トリエチルシリル、エチルジメチルシリル、メチルジエチルシリル、フェニルジメチルシリル、メチルジフェニルシリル、トリフェニルシリル、トリフェニルゲルミル、トリメチルゲルミルなどが挙げられる。

一般式(4)の Z^1 の具体的なものとしては、ヒドライド、ハロ、アルキル、シリル、ゲルミル、アリール、アミド、アリールオキシ、アルコキシ、ホスファイド、サルファイド、アシル、疑似ハライドたとえばシアニド、アジドなど、アセチルアセトネートまたはそれ

らの混合物などが挙げられ、これらは互いに同一でも異なっているもよい。

メタロセン化合物 (b) としては、前記一般式 (3) で示されるメタロセン化合物が特に重合活性ならびに成形体の透明性、剛性、耐熱性および耐衝撃性の面から好ましい。これまで説明したメタロセン化合物 (b) は単独で用いてもよいし、2 種以上を組合せて用いてもよい。

本発明で使用するメタロセン化合物 (b) は、炭化水素またはハロゲン化炭化水素に希釈して用いてもよい。

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

本発明で用いられる有機アルミニウムオキシ化合物 (c) は、従来公知のアルミノオキサンであってもよく、また特開平 2-78687 号公報 (USP-4990640、EP-360492B 号公報に対応) に例示されているようなベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物 (c) であってもよい。

アルミノオキサンは、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) 吸着水を含む化合物あるいは結晶水を含む塩類、例えば塩化マグネシウム水和物、硫酸銅水和物、硫酸アルミニウム水和物、硫酸ニッケル水和物、塩化第 1 セリウム水和物などを懸濁した芳香族炭化水素溶媒に、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物を添加して反応させて芳香族炭化水素溶媒の溶

液として回収する方法。

(2) ベンゼン、トルエン、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどの媒体中でトリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に直接水（水、氷または水蒸気）を作用させて芳香族炭化水素溶媒の溶液として回収する方法。

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

イオン化イオン性化合物（d）としては、ルイス酸、イオン性化合物、ボラン化合物、およびカルボラン化合物を例示することができる。これらのイオン化イオン性化合物（d）は、特表平1-501950号公報、特表平1-502036号公報、特開平3-179005号公報、特開平3-179006号公報、特開平3-207703号公報、特開平3-207704号公報、USP-5321106号公報などに記載されている。

イオン化イオン性化合物（d）として用いるルイス酸としては、BR₃。（ここで、Rは同一または相異なり、フッ素原子、メチル基、トリフルオロメチル基などの置換基を有していてもよいフェニル基またはフッ素原子である。）で示される化合物が挙げられ、例えば

トリフルオロボロン、トリフェニルボロン、トリス（4-フルオロフェニル）ボロン、トリス（3,5-ジフルオロフェニル）ボロン、トリス（4-フルオロメチルフェニル）ボロン、トリス（ペンタフルオロフェニル）ボロンなどが挙げられる。

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

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

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

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

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

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

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

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

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

トリ（n-ブチル）アンモニウムビス（ドデカハイドライドドデカボレート）コバルト酸塩（III）、ビス〔トリ（n-ブチル）アンモニウム〕ビス（ドデカハイドライドドデカボレート）ニッケル酸塩

(III)などの金属ボランアニオンの塩などが挙げられる。

イオン化イオン性化合物 (d) として用いるカルボラン化合物としては、

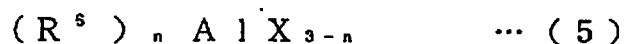
4-カルバノナボラン (14)、1,3-ジカルバノナボラン (13) などのアニオンの塩；および

トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ノナヒドライド-1,3-ジカルバノナボレート) コバルト酸塩 (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ウンデカヒドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート) 鉄酸塩 (III)などの金属カルボランアニオンの塩などが挙げられる。

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

本発明で用いるメタロセン触媒 (a) は、必要に応じて、前記各成分に加えてさらに下記有機アルミニウム化合物 (e) を含んでもよい。

必要に応じて用いられる有機アルミニウム化合物 (e) としては、例えば下記一般式 (5) で示される有機アルミニウム化合物を挙げることができる。



式 (5) 中、 R^6 は、炭素原子数が1～15、好ましくは1～4の炭化水素基であり、Xは、ハロゲン原子または水素原子であり、nは1～3である。

このような炭素原子数が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アル基が挙げられ、具体

的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、イソブチル基などが挙げられる。

このような有機アルミニウム化合物としては、具体的には以下のような化合物が挙げられる。

トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリ*n*-ブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ*sec*-ブチルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム、

一般式 $(i-C_4H_9)_x Al_y (C_5H_{11})_z$

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

で表わされるイソプレニルアルミニウム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、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ハイドライド、

ジメチルアルミニウムメトキシド等のジアルキルアルミニウムアルコキシド、

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

エチレンと、芳香族ビニル化合物と、必要に応じて炭素原子数が3～20の α -オレフィンとは、バッチ法、連続法のいずれの方法で共重合されてもよい。共重合を連続法で実施するに際しては、メタロセン触媒(a)は以下のような濃度で用いられる。

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

また有機アルミニウムオキシ化合物 (c) は、重合系内のメタロセン化合物 (b) の遷移金属に対するアルミニウム原子の比 (Al/遷移金属) で 0.1 ~ 10000、好ましくは 1 ~ 5000 の量で供給される。

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

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

α -オレフィン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体を製造する際の共重合反応は、通常温度が $-30 \sim +250^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $0 \sim 200^{\circ}\text{C}$ 、圧力が 0 を超えて $\sim 80 \text{ kg/cm}^2$ (ゲージ圧)、好ましくは 0 を超えて $\sim 50 \text{ kg/cm}^2$ (ゲージ圧) の条件下に行われる。

また反応時間 (共重合が連続法で実施される場合には平均滞留時間) は、触媒濃度、重合温度などの条件によっても異なるが、通常 5 分間 ~ 3 時間、好ましくは 10 分間 ~ 1.5 時間である。

α -オレフィン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体を製造する際には、エチレンおよび芳香族ビニル化合物、必要に応じて炭素

原子数が 3 ～ 20 の α -オレフィン、前記のような特定組成の共重合体を得られるような量で重合系に供給される。さらに共重合に際しては、水素などの分子量調節剤を用いることもできる。

上記のようにしてエチレンおよび芳香族ビニル化合物、必要に応じて炭素原子数が 3 ～ 20 の α -オレフィンを共重合させると、 α -オレフィン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体は通常これを含む重合液として得られる。この重合液は常法により処理され、 α -オレフィン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体を得られる。

本発明において、 α -オレフィン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体にグラフトされるモノマー（以下、「グラフトモノマー」という。）は、不飽和カルボン酸またはその誘導体であり、不飽和カルボン酸としては、具体的には、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などが挙げられる。また不飽和カルボン酸の誘導体としては、酸無水物、エステル、アミド、イミド、金属塩などが挙げられ、具体的には、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、無水イタコン酸、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸ブチル、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、マレイン酸モノエチルエステル、マレイン酸ジエチルエステル、フマル酸モノメチルエステル、フマル酸ジメチルエステル、イタコン酸モノメチルエステル、イタコン酸ジエチルエステル、アクリルアミド、メタクリルアミド、マレイン酸モノアミド、マレイン酸ジアミド、マレイン酸-N-モノエチルアミド、マレイン酸-N,N-ジエチルアミド、マレイン酸-N-モノブチルアミド、マレイン酸-N,N-ジ

ブチルアミド、フマル酸モノアミド、フマル酸ジアミド、フマル酸-N-モノエチルアミド、フマル酸-N,N-ジエチルアミド、フマル酸-N-モノブチルアミド、フマル酸-N,N-ジブチルアミド、マレイミド、N-ブチルマレイミド、N-フェニルマレイミド、アクリル酸ナトリウム、メタクリル酸ナトリウム、アクリル酸カリウム、メタクリル酸カリウムなどが挙げられる。これらのグラフトモノマーの中では無水マレイン酸を使用することが好ましい。

グラフトモノマーを α -オレフィン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体にグラフト共重合して変性共重合体を製造するには、公知の種々の方法を採用することができる。たとえば α -オレフィン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体およびグラフトモノマーを溶媒の存在下または不存在下で、ラジカル開始剤を添加してまたは添加せずに高温で加熱することによってグラフト共重合を行なう方法がある。反応に際し、スチレンのような他のビニルモノマーを共存させてもよい。

グラフト量（率）が0.01～30重量%の一部または全部が変性されたグラフト変性 α -オレフィン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体を製造するには、工業的製造上からは、グラフト量のより高いグラフト変性 α -オレフィン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体を製造しておき、次に未変性 α -オレフィン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体にこのグラフト変性 α -オレフィン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体を混合してグラフト率を調整する方法が好ましい方法である。ここで、グラフト量とは、グラフト変性共重合体100gに対する、グラフト共重合したモノマー（単

量体)の割合をいう。たとえば100gのグラフト変性共重合体中に1gのモノマーがグラフト共重合されている場合、1重量%のグラフト量であるという。この方法によれば、組成物中のグラフトモノマーの濃度を適当に調整できる。この方法により得られたものを「一部が変性されたグラフト変性 α -オレフィン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体」という。また、最初から α -オレフィン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体に所定量のグラフトモノマーを配合してグラフトしても差し支えない。この方法により得られたものを「全部が変性されたグラフト変性 α -オレフィン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体」という。

本発明に係る接着性樹脂組成物は、上記の変性共重合体に加えて、さらにエチレン・ α -オレフィン共重合体および／またはエチレン・酢酸ビニル共重合体を含めることができる。

上記の変性共重合体にエチレン・ α -オレフィン共重合体を含めることにより、本発明の接着性樹脂組成物の熔融粘度を下げ成形性を改良することができるとともに、レトルト処理後の接着性をさらに改良することができる。そしてまた、ポリオレフィンへの接着性を向上させることができる。

また上記の変性共重合体、または上記の変性共重合体およびエチレン・ α -オレフィン共重合体に加えて、さらにエチレン・酢酸ビニル共重合体を含めることにより、本発明の接着性樹脂組成物の熔融粘度を下げ成形性を改良することができるとともに、レトルト処理後の接着性をさらに改良することができる。

また、他の観点において、 α -オレフィン・芳香族ビニル化合物

ランダム共重合体へグラフトモノマーがグラフトされる量は、上記のような全接着性樹脂組成物に対するグラフトモノマーのグラフト量（重量比率）が0.01～30重量%、特に0.05～10重量%の範囲にあることが好ましい。この場合のグラフト量とは、全接着性樹脂組成物100gに対するグラフトモノマー（単量体）の割合（重量）をいう。

エチレン・ α -オレフィン共重合体

本発明で用いられるエチレン・ α -オレフィン共重合体は、エチレンと α -オレフィンとがランダムに共重合しており、エチレン含有量が45～95モル%、好ましくは45～90モル%のエチレン・ α -オレフィン共重合体が用いられる。

本発明で用いられるエチレン・ α -オレフィン共重合体は、一般に、メルトフローレート（ASTM D 1238、条件E）が0.1～50g/10分、好ましくは0.3～30g/10分であり、密度が通常0.850～0.900g/cm³、好ましくは0.850～0.890g/cm³であり、X線による結晶化度は、一般に30%未満、好ましくは25%未満である。

このエチレン・ α -オレフィン共重合体を構成する α -オレフィンとしては、炭素原子数が3～20の α -オレフィンが用いられ、具体的には、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-テトラデセン、1-オクタデセンなどが用いられ、これらの α -オレフィンは単独または2種以上の混合物として用いられる。

このようなエチレン・ α -オレフィン共重合体は、その融点（A

STM D 3418) が通常 100℃以下である。

エチレン・酢酸ビニル共重合体

本発明で用いられるエチレン・酢酸ビニル共重合体は、酢酸ビニル含有量が 5～40 重量%、好ましくは 10～35 重量%の範囲にあることが好ましい。また本発明で用いられるエチレン・酢酸ビニル共重合体は、一般に、メルトフローレート (ASTM D 1238、条件 E) が 0.1～50 g/10分、好ましくは 0.3～30 g/10分である。

さらに本発明に係る接着性樹脂組成物は、上記のグラフト変性 α -オレフィン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体、エチレン・ α -オレフィン共重合体およびエチレン・酢酸ビニル共重合体に加えて、エチレン系重合体、プロピレン系重合体およびこれらの変性物、ならびに粘着性付与剤などを含めることができる。

エチレン系重合体

本発明で用いられるエチレン系重合体は、エチレンの単独重合体またはエチレンと少量の α -オレフィンとの共重合であり、エチレン含有量が 90 モル%を超えて 100 モル%以下、好ましくは 95～100 モル%の範囲にある。

本発明で用いられるエチレン系重合体は、一般に、メルトフローレート (ASTM D 1238、条件 E) が 0.1～50 g/10分、好ましくは 0.3～30 g/10分であり、密度が通常 0.900～0.980 g/cm³、好ましくは 0.920～0.970 g/cm³ である。

このエチレン系重合体を構成する α -オレフィンとしては、炭素

原子数が3～20の α -オレフィンが挙げられ、具体的には、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-テトラデセン、1-オクタデセンなどが用いられ、これらの α -オレフィンは1種単独でまたは2種以上組合わせて用いることができる。

このようなエチレン系重合体は、不飽和カルボン酸またはその誘導体で変性されていてもよく、不飽和カルボン酸またはその誘導体としては、前記と同様のものが挙げられる。また変性エチレン系重合体を製造するには、公知の種々の方法を採用することができる。

接着性樹脂組成物にエチレン系重合体を配合すると、接着力が向上する。

プロピレン系重合体

本発明で用いられるプロピレン系重合体は、プロピレンの単独重合体またはプロピレンと α -オレフィンとの共重合体であり、プロピレン含有量が55モル%を超えて100モル%以下、好ましくは80～100モル%の範囲にある。

本発明で用いられるプロピレン系重合体は、一般に、メルトフローレート（ASTM D 1238, 条件E）が0.1～50 g/10分、好ましくは0.3～30 g/10分であり、融点（ T_m ）が110～165℃、好ましくは120～165℃である。

このプロピレン系重合体を構成する α -オレフィンとしては、エチレンおよび炭素原子数が4～20の α -オレフィンが用いられ、具体的には、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-テトラデセン、1-オクタデセンなどが挙げら

れ、これらの α -オレフィンは、1種単独でまたは2種以上組合わせて用いることができる。

このようなプロピレン系重合体は、不飽和カルボン酸またはその誘導体で変性されていてもよく、不飽和カルボン酸またはその誘導体としては、前記と同様のものが挙げられる。また変性プロピレン系重合体を製造するには、公知の種々の方法を採用することができる。

接着性樹脂組成物にプロピレン系重合体を配合すると、接着力が向上する。

粘着性付与剤

粘着性付与剤は、接着性樹脂組成物の熔融時の粘度を調整し、ホットタック性やヌレ性を向上させるために配合されるものである。粘着性付与剤として具体的には、脂環族水添タッキファイヤー、ロジン、変性ロジンまたはこれらのエステル化物、脂肪族系石油樹脂、脂環族系石油樹脂、芳香族系石油樹脂、脂肪族成分と芳香族成分の共重合石油樹脂、低分子量スチレン系樹脂、イソプレン系樹脂、アルキルフェノール樹脂、テルペン樹脂、クマロン・インデン樹脂などが好適な粘着性付与剤として例示される。これらの粘着性付与剤は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いることができる。

配合割合

本発明に係る接着性樹脂組成物は、前記グラフト変性 α -オレフィン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体を主体としており、前記グラフト変性 α -オレフィン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体1～100重量部、好ましくは1～80重量部、より好ましく

は10～80重量部と、軟質ポリマー99～0重量部、好ましくは99～20重量部、より好ましくは90～20重量部とから形成されている（但し、変性共重合体と軟質ポリマーとの合計量は100重量部である。）。

ここで、軟質ポリマーとしては、エチレン・ α -オレフィン共重合体、エチレン・酢酸ビニル共重合体およびこれらの混合物などが挙げられる。

本発明に係る接着性樹脂組成物の好適な態様としては、変性共重合体10～80重量部と、エチレン・ α -オレフィン共重合体および／またはエチレン・酢酸ビニル共重合体90～20重量部（但し、合計量は100重量部）とからなる組成物がある。

具体的には、変性共重合体10～80重量部、好ましくは30～80重量部と、エチレン・ α -オレフィン共重合体90～20重量部、好ましくは70～20重量部（但し、合計量は100重量部）とからなる組成物、

変性共重合体10～80重量部、好ましくは30～80重量部と、エチレン・酢酸ビニル共重合体90～20重量部、好ましくは70～20重量部（但し、合計量は100重量部）とからなる組成物、

変性共重合体10～80重量部、好ましくは30～80重量部と、エチレン・ α -オレフィン共重合体5～60重量部、好ましくは10～50重量部と、エチレン・酢酸ビニル共重合体5～40重量部、好ましくは10～30重量部（但し、合計量は100重量部）とからなる組成物などである。

本発明に係る接着性樹脂組成物は、上記の変性共重合体、エチレ

ン・ α -オレフィン共重合体およびエチレン・酢酸ビニル共重合体に加えて、さらにエチレン系重合体またはその変性物、プロピレン系重合体またはその変性物、粘着性付与剤などが配合されていてもよい。

エチレン系重合体またはその変性物を添加する場合には、変性共重合体、エチレン・ α -オレフィン共重合体およびエチレン・酢酸ビニル共重合体の合計重量100重量部に対して、0.1～50重量部、好ましくは1～30重量部の量で用いられる。

プロピレン系重合体またはその変性物を添加する場合には、変性共重合体、エチレン・ α -オレフィン共重合体およびエチレン・酢酸ビニル共重合体の合計重量100重量部に対して、0.1～50重量部、好ましくは1～30重量部の量で用いられる。

粘着性付与剤を添加する場合には、変性共重合体、エチレン・ α -オレフィン共重合体およびエチレン・酢酸ビニル共重合体の合計重量100重量部に対して、0.5～25重量部、好ましくは5～15重量部の量で用いられる。

このように、本発明に係る接着性樹脂組成物は、グラフト変性 α -オレフィン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体を必須成分として含むが、この接着性樹脂組成物全体でのグラフト量（率）は一般に0.01～30重量%、好ましくは0.05～10重量%であり、MFRは0.1～50g/10分、好ましくは0.2～40g/10分であり、かつ結晶化度は35%未満である。

本発明に係る接着性樹脂組成物は、上記のようなグラフト変性 α -オレフィン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体からなり、さ

らにはエチレン・ α -オレフィン共重合体および／またはエチレン・酢酸ビニル共重合体を配合したものであるが、これらの成分を、上記のような範囲で種々公知の方法、たとえばヘンシェルミキサー、V-ブレンダー、リボンブレンダー、タンブラブレンダー等で混合する方法、あるいは混合後、一軸押出機、二軸押出機、ニーダー、バンバリーミキサー等で熔融混練後、造粒あるいは粉砕する方法を採用して製造することができる。

本発明に係る接着性樹脂組成物には、前記成分に加えて、耐熱安定剤、耐候安定剤、帯電防止剤、顔料、染料、発錆防止剤等を、本発明の目的を損わない範囲で配合することもできる。

本発明に係る接着性樹脂組成物は、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、オレフィン・酢酸ビニル共重合体鹼化物、ポリオレフィンなどとの接着性に優れており、これらの樹脂間の接着剤として好適に用いられる。このような接着性樹脂組成物を用いて、ポリカーボネート層またはポリエステル樹脂層と、エチレン・酢酸ビニル鹼化物層とを接着させて積層体とすると、優れた耐ガス透過性を有するとともに高温充填あるいはレトルト処理を受けている際に層間剥離を起こさないような積層体を得られる。

次に、本発明に係る積層体について説明する。

本発明に係る積層体は、(I)ポリエステル樹脂層またはポリカーボネート樹脂層と、(II)前記接着性樹脂組成物からなる接着層と、(III)オレフィン・酢酸ビニル共重合体鹼化物層とから構成されている。

本発明に係る積層体を構成する一の層（I）は、ポリエステル樹脂またはポリカーボネート樹脂から選ばれる。

ポリエステル樹脂は、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ヘキサメチレングリコール等の脂肪族グリコール、シクロヘキサンジメタノール等の脂環族グリコール、ビスフェノール等の芳香族ジヒドロキシ化合物、あるいはこれらの2種以上から選ばれたジヒドロキシ化合物から導かれるジヒドロキシ化合物単位と、

テレフタル酸、イソフタル酸、2,6-ナフタリンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸、シュウ酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、ウンデカジカルボン酸等の脂肪族ジカルボン酸、ヘキサヒドロテレフタル酸等の脂環族ジカルボン酸、あるいはこれらの2種以上から選ばれたジカルボン酸から導かれるジカルボン酸単位とから形成されるポリエステルであって、熱可塑性を示す限り、少量のトリオールまたはトリカルボン酸のような3価以上のポリヒドロキシ化合物あるいはポリカルボン酸などで変性されていてもよい。このような（熱可塑性）ポリエステル樹脂としては、具体的には、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンイソフタレート・テレフタレート共重合体等が用いられる。

またポリカーボネート樹脂は、ジヒドロキシ化合物とホスゲンまたはジフェニルカーボネートとを公知の方法で反応させて得られる種々のポリカーボネートおよびコポリカーボネートである。

ジヒドロキシ化合物としては、具体的には、ハイドロキノン、レゾルシノール、4,4'-ジヒドロキシ-ジフェニル-メタン、4,4'-

ジヒドロキシ-ジフェニル-エタン、4,4'-ジヒドロキシ-ジフェニル-n-ブタン、4,4'-ジヒドロキシ-ジフェニル-ヘプタン、4,4'-ジヒドロキシ-ジフェニル-フェニル-メタン、4,4'-ジヒドロキシ-ジフェニル-2,2-プロパン（ビスフェノールA）、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチル-ジフェニル-2,2-プロパン、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジフェニル-ジフェニル-2,2-プロパン、4,4'-ジヒドロキシ-ジクロロ-ジフェニル-2,2-プロパン、4,4'-ジヒドロキシ-ジフェニル-1,1-シクロペンタン、4,4'-ジヒドロキシ-ジフェニル-1,1-シクロヘキサン、4,4'-ジヒドロキシ-ジフェニル-メチル-フェニル-メタン、4,4'-ジヒドロキシ-ジフェニル-エチル-フェニル-メタン、4,4'-ジヒドロキシ-ジフェニル-2,2,2-トリクロロ-1,1-エタン、2,2'-ジヒドロキシジフェニル、2,6-ジヒドロキシナフタレン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジクロロジフェニルエーテルおよび4,4'-ジヒドロキシ-2,5-ジエトキシフェニルエーテルなどが挙げられる。このうち、4,4'-ジヒドロキシ-ジフェニル-2,2-プロパン（ビスフェノールA）を用いたポリカーボネートが機械的性能、透明性に優れているので好ましい。

また、本発明に係る積層体を構成する接着層（II）には、上述した本発明に係る接着性樹脂組成物が用いられる。

さらに、本発明に係る積層体を構成する層（III）は、オレフィン・酢酸ビニル共重合体鹼化物からなっているが、このオレフィン・酢酸ビニル共重合体鹼化物としては、オレフィン含有量が15～60モル%、好ましくは25～50モル%のオレフィン・酢酸ビニル

共重合体を、その鹼化度が50%以上、好ましくは90%以上になるように鹼化したものが用いられる。オレフィン含有量が上記のような範囲内にあると、熱分解しにくく、熔融成形が容易で、延伸性、耐水性に優れるとともに、耐ガス透過性に優れる。また、鹼化度が50%以上であると、耐ガス透過性に優れる。

酢酸ビニルと共重合されるオレフィンとして具体的には、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-テトラデセン、1-オクタデセンが例示でき、中でも、機械的強度、成形性の点からエチレンが好ましく用いられる。

本発明に係る積層体を製造するには、ポリエステル樹脂またはポリカーボネート樹脂、接着性樹脂組成物、およびオレフィン・酢酸ビニル共重合体鹼化物を、それぞれ別個の押出機で熔融後、三層構造のダイに供給し、接着性樹脂組成物が中間層となるように共押し成形する共押し成形法、あるいは予め、ポリエステル樹脂またはポリカーボネート樹脂層、およびオレフィン・酢酸ビニル共重合体鹼化物層を成形し、これらの両層間に接着性樹脂組成物を熔融押しするサンドイッチラミネート法などが採用できる。これらのうち層間接着力の点で、共押し成形法が好ましい。共押し成形法としてはフラット・ダイを用いるT-ダイ法とサーキュラー・ダイを用いるインフレーション法とがある。フラット・ダイはブラック・ボックスを使用したシングル・マニフォールド形式あるいはマルチ・マニフォールド形式のいずれを用いても良い。インフレーション法に用いるダイについてもいずれも公知のダイを用いることができ

る。

このような積層体における各層の厚さは、用途に応じて適宜決定され得るが、通常、積層体をシートまたはフィルムとして得る場合には、ポリエステル樹脂層またはポリカーボネート樹脂層（I）は0.02～5mm、接着剤としての接着層（II）は0.01～1mm、エチレン・酢酸ビニル共重合体鹼化物層（III）は0.01～1mm程度であることが好ましい。

また本発明に係る積層体では、（I）層を両側に配した（I）／（II）／（III）／（II）／（I）の構造や、ポリオレフィン層をさらに有する構造であってもよく、たとえばポリプロピレン／（II）／（III）／（II）／（I）、ポリエチレン／（II）／（III）／（II）／（I）などの積層体であってもよい。

発明の効果

本発明に係る接着性樹脂組成物は、接着性および耐熱性に優れており、たとえばポリエステル樹脂層またはポリカーボネート樹脂層（I）と、オレフィン・酢酸ビニル共重合体鹼化物層（III）とを接着する際に用いると、層（I）と層（III）とを強固に接着させ、たとえ高温充填、レトルト処理に代表されるような高温条件下においても、層（I）と層（III）との剥離が防止でき、高温処理後の常温においても実用上十分な接着強度を有する。

また、層（I）と層（II）と層（III）とを積層してなる積層体は、酸素などのガス透過性も小さいため、レトルト用包装材料、ホット

フィル用包装材料として極めて優れた性質を有している。

実施例

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

なお、以下の例において、結晶化度および密度の測定は下記の如くである。

試料の調製

180℃のホットプレスで10分間加熱した後、冷却プレス（水冷）により急冷し、サンプルを調製した。

結晶化度

上記「試料の調製」で調製したサンプルにつき、X線回折により測定した。

密度

同様のサンプルにつき、密度勾配管法により23℃で測定した。

製造例 1

〔エチレン・スチレンランダム共重合体の製造〕

冷却管および攪拌装置を備えたガラス製の1リットル反応装置を窒素で十分に置換し、トルエン465ml、スチレン35mlを仕込み、攪拌しながらエチレンで飽和させた。次いで系内を35℃に昇温し、メチルアルミノキサン（10重量%トルエン溶液、東ソーアクゾ社製）を4.5mmol、（t-ブチルアミド）ジメチル（テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル）シランチタンジクロリ

ドを 0.045 mmol (0.01 mmol トルエン溶液) を添加した。エチレン 100 N リットル/h r を連続的に供給しながら 40 °C で 60 分間重合した。重合終了後、イソブチルアルコール 250 ml、塩酸水 10 ml を加えて 80 °C、30 分間加熱攪拌し、イソブチルアルコールを含む反応液を分液ロートに移し水 250 ml で 2 回洗浄し油水分離した。次いで油層部を 3 リットルのメタノールに添加しポリマーを析出させた。析出したポリマーを 130 °C、12 時間、真空乾燥しエチレン・スチレンランダム共重合体 (以下「ESC1」という。) を得た。得られた ESC1 を構成するエチレンとスチレンとのモル比 (エチレン/スチレン) は 90/10 であった。また、135 °C デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ は 2.1 dl/g であった。

〔ESC1 のグラフト変性〕

1 リットルのガラス製オートクレーブを窒素で十分に置換し、トルエン 190 ml と上記 ESC1 30 g とを仕込み、攪拌しながら 140 °C まで昇温した。別の容器に 5.3 g の無水マレイン酸と、6.9 g のジクミルパーオキサイドを 40 ml のトルエンで溶解させた溶液を調製した。この調製した溶液をオートクレーブ中に 3.5 時間かけて等速で滴下し、その後さらに 30 分間攪拌した。この滴下の間に 160 °C まで徐々に昇温した。反応終了後、70 °C まで冷却し、1 リットルのメタノールに反応溶液を添加しポリマーを析出させた。析出したポリマーをさらにアセトン 1 リットルで洗浄し、130 °C で 12 時間真空乾燥し ESC1 のグラフト変性体 (以下「MAH-ESC1」という。) を得た。得られた MAH-ESC

1 は、無水マレイン酸で 2.2 重量%変性されていた。また、MAH-ESC1 の 135℃デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ は、2.0 dl/g であった。

製造例 2

[エチレン・スチレンランダム共重合体の製造]

製造例 1 において、(t-ブチルアミド)ジメチル(テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)シランチタンジクロリドを公知の方法で合成したイソプロピリデン-ビス(インデニル)ジルコニウムジクロリドに変更した以外は、製造例 1 と同様に行ない、エチレン・スチレンランダム共重合体(以下「ESC2」という。)を得た。得られた ESC2 を構成するエチレンとスチレンとのモル比(エチレン/スチレン)は 88/12 であった。また、135℃デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ は 1.8 dl/g であった。

[ESC2 のグラフト変性]

製造例 1 の ESC1 のグラフト変性において、共重合体として製造例 2 にて製造した共重合体(ESC2)を用いた以外は、製造例 1 の ESC1 のグラフト変性と同様に行なった。得られた ESC2 のグラフト変性体(以下「MAH-ESC2」という。)は、無水マレイン酸で 2.0 重量%変性されていた。また、MAH-ESC2 の 135℃デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ は、1.8 dl/g であった。

実施例 1

製造例 1 で製造した MAH-ESC1、ポリカーボネート（商品名 帝人パンライト L-1250、帝人化成（株）製、以下「PC」という）、エチレン・酢酸ビニル共重合体酸化物（MFR；1.3 g/10分、密度；1.19 g/cm³、エチレン含有量；32モル%、商品名 クラレエバール EP-F（株）クラレ製、以下「EVOH」という）およびポリエチレン（商品名 ウルトゼックス 2021L、三井化学（株）製、以下「PE」という）を用いて、下記条件で5層シートを成形した。

シート構成：PC/MAH-ESC1/EVOH/MAH-ESC1/PE

各層の膜厚（μm）：80/50/50/50/80

押出機：40mmφ押出機 280℃（PC用）

30mmφ押出機 250℃（MAH-ESC1用）

30mmφ押出機 210℃（EVOH用）

40mmφ押出機 230℃（PE用）

得られた5層シートのPC層と、MAH-ESC1層との界面接着強度（FPC、g/15mm）および、EVOH層とMAH-ESC1層との界面接着強度（FEVOH、g/15mm）を、剥離雰囲気温度23℃および80℃、剥離速度300mm/分でT型剥離し求めた。さらに、このシートを131℃で30分間レトルト処理を行なった後、上記の条件と同一条件でT型剥離試験を行なった。結果を表1に示す。

次に、前記MAH-ESC1、前記EVOH、ポリエチレンテレフタレート（三井ペット（株）製、商品名 J 35に結晶化促進

剤を添加したもの、以下「PET」という。）、PEを用いて下記条件で5層シートを成形した。

シート構成：PET/MAH-ESC1/EVOH/MAH-ESC1/PE

各層の膜厚 (μm) : 80 / 50 / 50 / 50 / 80

押出機 : 40 mm 押出機 280℃ (PET用)

30 mm 押出機 250℃ (MAH-ESC1用)

30 mm 押出機 210℃ (EVOH用)

40 mm 押出機 230℃ (PE用)

得られたシートについて、PET層とMAH-ESC1層との界面接着強度 (F_{PET} 、 $\text{g}/15\text{mm}$) と、EVOH層とMAH-ESC1層との界面接着強度 (F_{EVOH} 、 $\text{g}/15\text{mm}$) を上記と同一条件で求めた。結果を表2に示す。

実施例 2

実施例1において、MAH-ESC1に代えて、MAH-ESC1 40重量部と、エチレン-1-ブテンランダム共重合体 (MFR ; 3.6 $\text{g}/10\text{分}$ 、エチレン含有量 ; 8.5モル%、密度 ; 0.89 g/cm^3 、結晶化度15%、以下「EBR」という) 60重量部とを混合した組成物を用いた以外は、実施例1と同様にして、5層シートを得、T型剥離試験を行なった。結果を表1および表2に示す。

実施例 3

実施例1において、MAH-ESC1に代えて、MAH-ESC

1 70重量部と、エチレン・酢酸ビニル共重合体（MFR：2.5g/10分、酢酸ビニル含有量25重量%、以下「EVA」という）30重量部とを混合した組成物を用いた以外は、実施例1と同様にして、5層シートを得、T型剥離試験を行なった。結果を表1および表2に示す。

実施例 4

実施例1において、MAH-ESC1に代えて、MAH-ESC1 35重量部と、EBR 45重量部と、EVA 20重量部とを混合した組成物を用いた以外は、実施例1と同様にして、5層シートを得、T型剥離試験を行なった。結果を表1および表2に示す。

実施例 5

実施例1において、MAH-ESC1に代えて、MAH-ESC1 60重量部と、EBR 15重量部と、EVA 20重量部とを混合した組成物（すなわち組成物100重量部に換算すると、MAH-ESC1 63.2重量部、EBR 15.8重量部、EVA 21.0重量部）を用いた以外は、実施例1と同様にして、5層シートを得、T型剥離試験を行なった。結果を表1に示す。

実施例 6

実施例1において、製造例1のMAH-ESC1に代えて、製造例2のMAH-ESC2を用いた以外は、実施例1と同様にして、5層シートを得、T型剥離試験を行なった。結果を表1および表2

に示す。

比較例 1

実施例 1 において、MAH-ESC1 に代えて、ポリプロピレン (MFR ; 12 g / 10 分、密度 ; 0.91 g / cm³) に無水マレイン酸を 5 重量部グラフト変性したポリプロピレン (以下、「MAH-PP」という。) を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、5 層シートを得、T 型剥離試験を行なった。結果を表 1 に示す。

比較例 2

実施例 1 において、MAH-ESC1 に代えて、ポリエチレン (190℃におけるメルトインデックス ; 2 g / 10 分、密度 ; 0.92 g / cm³、ブテン含量 ; 4 モル%) に無水マレイン酸を 5 重量部グラフト変性したポリエチレン (以下、「MAH-PE」という。) を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、5 層シートを得、T 型剥離試験を行なった。結果を表 1 に示す。

比較例 3

実施例 1 において、MAH-ESC1 に代えて、エチレン・スチレン・1-ブテン共重合体 (商品名 クレイトン G 1652、シェル化学社製、以下、「SEBS」という。) に無水マレイン酸を 5 重量部グラフト変性した共重合体 (以下、「MAH-SEBS」という。) を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、5 層シートを得、T 型剥離試験を行なった。結果を表 1 に示す。

表 1

	接着性樹脂組成物の組成割合 (重量部)	P C / E V O H 多層シート					
		F P C (g/15mm幅)			F E V O H (g/15mm幅)		
		23℃ 雰囲気	80℃ 雰囲気	111℃処理後 23℃雰囲気	23℃ 雰囲気	80℃ 雰囲気	111℃処理後 23℃雰囲気
実施例 1	MAH-ESC1 100	900	800	400	950	700	350
実施例 2	MAH-ESC1 40 EBR 60	1000	700	300	900	600	300
実施例 3	MAH-ESC1 70 EVA 30	1100	600	450	1000	500	430
実施例 4	MAH-ESC1 35 EBR 45 EVA 20	1200	600	350	1000	500	320
実施例 5	MAH-ESC1 63.2 EBR 15.8 EVA 21.0	900	700	450	800	600	420
実施例 6	MAH-ESC2 100	880	770	370	920	680	320
比較例 1	MAH-PP 100	200	100	80	1100	800	600
比較例 2	MAH-PE 100	300	250	30	1000	600	200
比較例 3	MAH-SEBS 100	1000	300	100	900	200	30

表 2

	接着性樹脂組成物の組成割合 (重量部)		PET/EVOH多層シート					
			FPC (g/15mm幅)			FEVOH (g/15mm幅)		
			23℃ 雰囲気	80℃ 雰囲気	111℃処理後 23℃雰囲気	23℃ 雰囲気	80℃ 雰囲気	111℃処理後 23℃雰囲気
実施例 1	MAH-ESC1	100	800	700	350	1000	700	330
実施例 2	MAH-ESC1	40	1100	800	400	900	550	320
	EBR	60						
実施例 3	MAH-ESC1	70	1200	650	430	1050	550	400
	EVA	30						
実施例 4	MAH-ESC1	35	850	650	400	850	650	400
	EBR	45						
	EVA	20						
実施例 6	MAH-ESC2	100	780	670	330	970	680	310

請求の範囲

1.

不飽和カルボン酸またはその誘導体のグラフト量が0.01～30重量%の範囲にある、一部または全部が変性されたグラフト変性 α -オレフィン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体を少なくとも一成分とすることを特徴とする接着性樹脂組成物。

2.

(A) 不飽和カルボン酸またはその誘導体のグラフト量が0.01～30重量%の範囲にある、一部または全部が変性されたグラフト変性 α -オレフィン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体；1～80重量部と、

(B) エチレンから導かれる構成単位と、炭素原子数が3～20の α -オレフィンから導かれる構成単位とのモル比（エチレン/ α -オレフィン）45/55～95/5範囲にあるエチレン・ α -オレフィン共重合体、および酢酸ビニル含量が5～40重量%の範囲にあるエチレン・酢酸ビニル共重合体から選ばれる少なくとも1種の軟質ポリマー；20～99重量部（但し、(A)と(B)との合計量は100重量部）と

からなることを特徴とする接着性樹脂組成物。

3.

前記(A)一部または全部が変性されたグラフト変性 α -オレフィン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体と前記(B)軟質ポリマーとの合計量100重量部に対して、エチレン系重合体またはそ



の変性物、および／または、プロピレン系重合体またはその変性物を 0.1 ～ 50 重量部の量で含有する請求の範囲第 2 項に記載の接着性樹脂組成物。

4.

請求の範囲第 1 項～第 3 項のいずれかに記載の接着性樹脂組成物からなることを特徴とするレトルト包装材用またはホットフィル包装材用接着性樹脂組成物。

5.

(I) ポリエステル樹脂層と、

(II) 請求の範囲第 1 項～第 3 項のいずれかに記載の接着性樹脂組成物からなる接着層と、

(III) オレフィン・酢酸ビニル共重合体鹼化物層とから構成されてなることを特徴とする積層体。

6.

(I) ポリカーボネート樹脂層と、

(II) 請求の範囲第 1 項～第 3 項のいずれかに記載の接着性樹脂組成物からなる接着層と、

(III) オレフィン・酢酸ビニル共重合体鹼化物層とから構成されてなることを特徴とする積層体。

7.

請求の範囲第 5 項または第 6 項に記載の積層体からなることを特徴とするレトルト包装材またはホットフィル包装材。

