

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0.1～50g/10分、密度が0.850～0.900g/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0.1～50g/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0.1～50g/10分、密度が0.900～0.980g/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0.1～50g/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

- 5 -

(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 d l / g、好ましくは0.5～8 d l / g、より好ましくは1～5 d l / 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、オクタ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てもよい。

これらの中では、アルキル置換シクロペンタジエニル基が特に好ましい。

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

シクロペンタジエニル骨格を有する配位子以外のLとしては、炭素原子数が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。

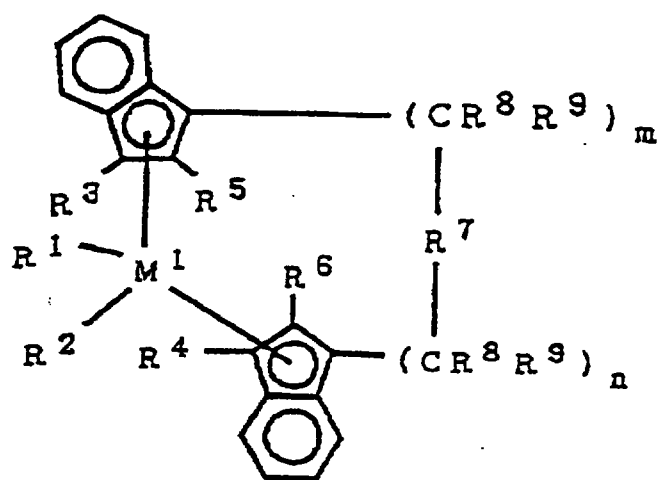
前記式 (1) で表されるメタロセン化合物 (b) は、例えば遷移金属の原子価が4である場合、より具体的には下記一般式 (2) で表される。



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 of 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

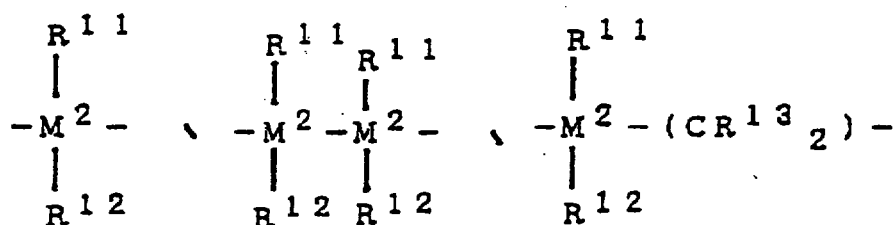
ケニル基、またはハロゲン原子好ましくは塩素原子である。

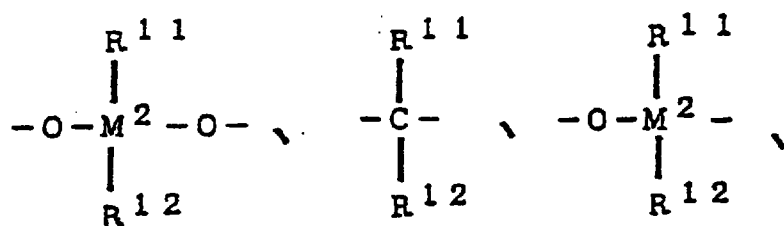
R^3 および R^4 は、互いに同じでも異なっても良く、水素原子、ハロゲン原子好ましくは弗素原子、塩素原子または臭素原子、ハロゲン化されていてもよい炭素原子数 1 ~ 10 好ましくは 1 ~ 4 のアルキル基、炭素原子数 6 ~ 10 好ましくは 6 ~ 8 のアリール基、 $-NR^{10}_2$ 、 $-SR^{10}$ 、 $-OSiR^{10}_3$ 、 $-SiR^{10}_3$ または $-PR^{10}_2$ 基であり、その際 R^{10} はハロゲン原子好ましくは塩素原子、または、炭素原子数 1 ~ 10 好ましくは 1 ~ 3 のアルキル基、または炭素原子数 6 ~ 10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

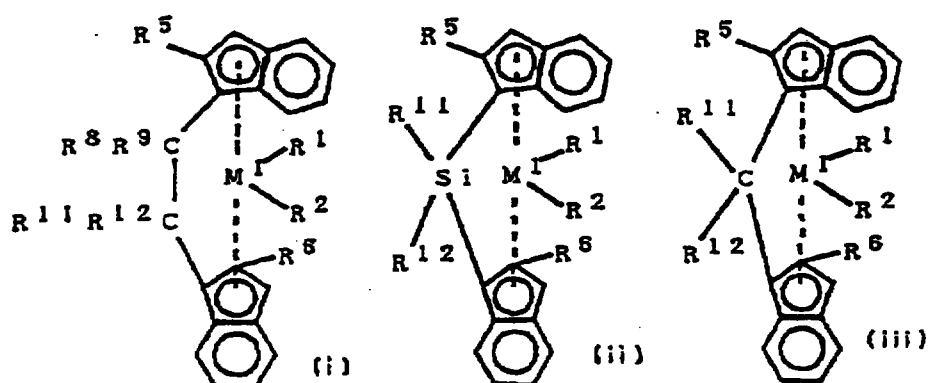
R^7 は、 $=CR^{11}R^{12}$ 、 $=SiR^{11}R^{12}$ 、 $=GeR^{11}R^{12}$ 、
 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $=SO$ 、 $=PR^{11}$ または $=P(O)R^{11}$ であるこ

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 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、

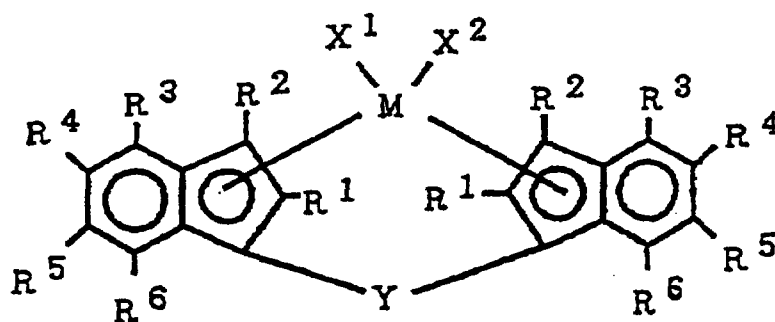
rac-ジフェニルシリレン-ビス(2-メチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロライド、

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(E P-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。

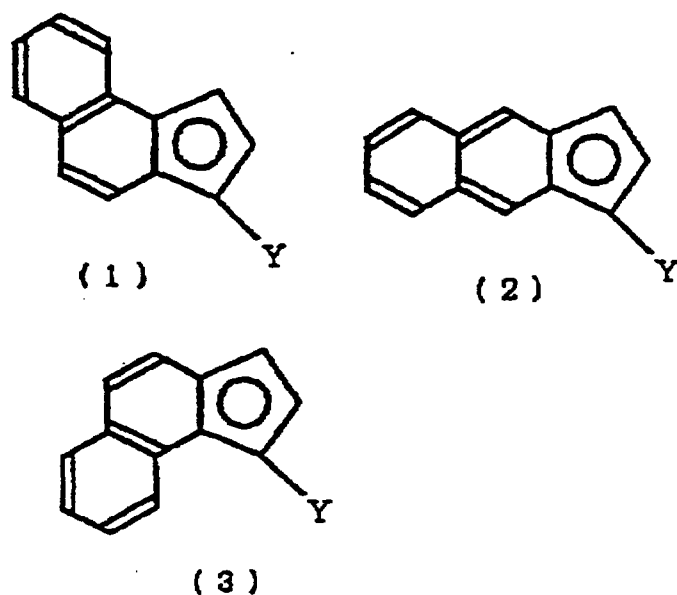
これらのうち、 R^1 は炭化水素基であることが好ましく、特にメチル、エチル、プロピルの炭素数 1 ～ 3 の炭化水素基であることが好ましい。また R^2 は水素原子、炭化水素基が好ましく、特に水素原子、あるいはメチル、エチル、プロピルの炭素数 1 ～ 3 の炭化水素基であることが好ましい。

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 R^1 および R^2 と同様の基が例示できる。

X^1 および X^2 は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基またはイオウ含有基を示し、具体的には、

前記 R^1 および R^2 と同様のハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基が例示できる。

イオウ含有基としては、前記 R^1 、 R^2 と同様の基、およびメチ

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

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

メチレン、ジメチルメチレン、1,2-エチレン、ジメチル-1,2-エチレン、1,3-トリメチレン、1,4-テトラメチレン、1,2-シクロヘキシレン、1,4-シクロヘキシレン等のアルキレン基、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；

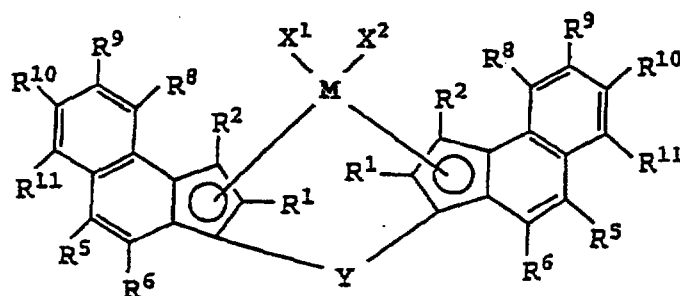
上記2価のケイ素含有基のケイ素をゲルマニウムに置換した2価のゲルマニウム含有基；

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。

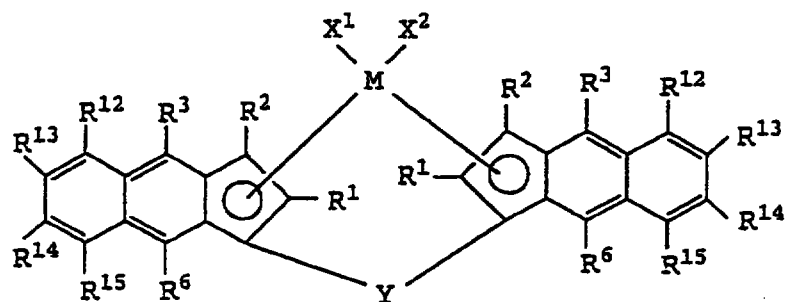
以下に上記式 [B] で表される遷移金属化合物の具体的な例を示す。



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。

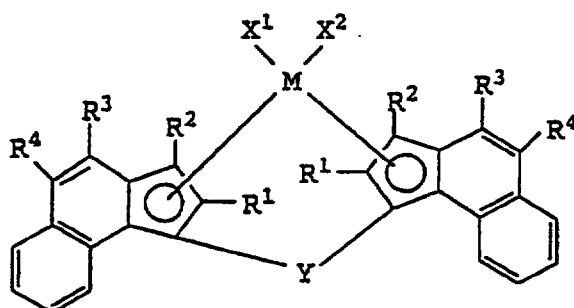
Me : メチル、 Et : エチル、 Ph : フェニル。



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。



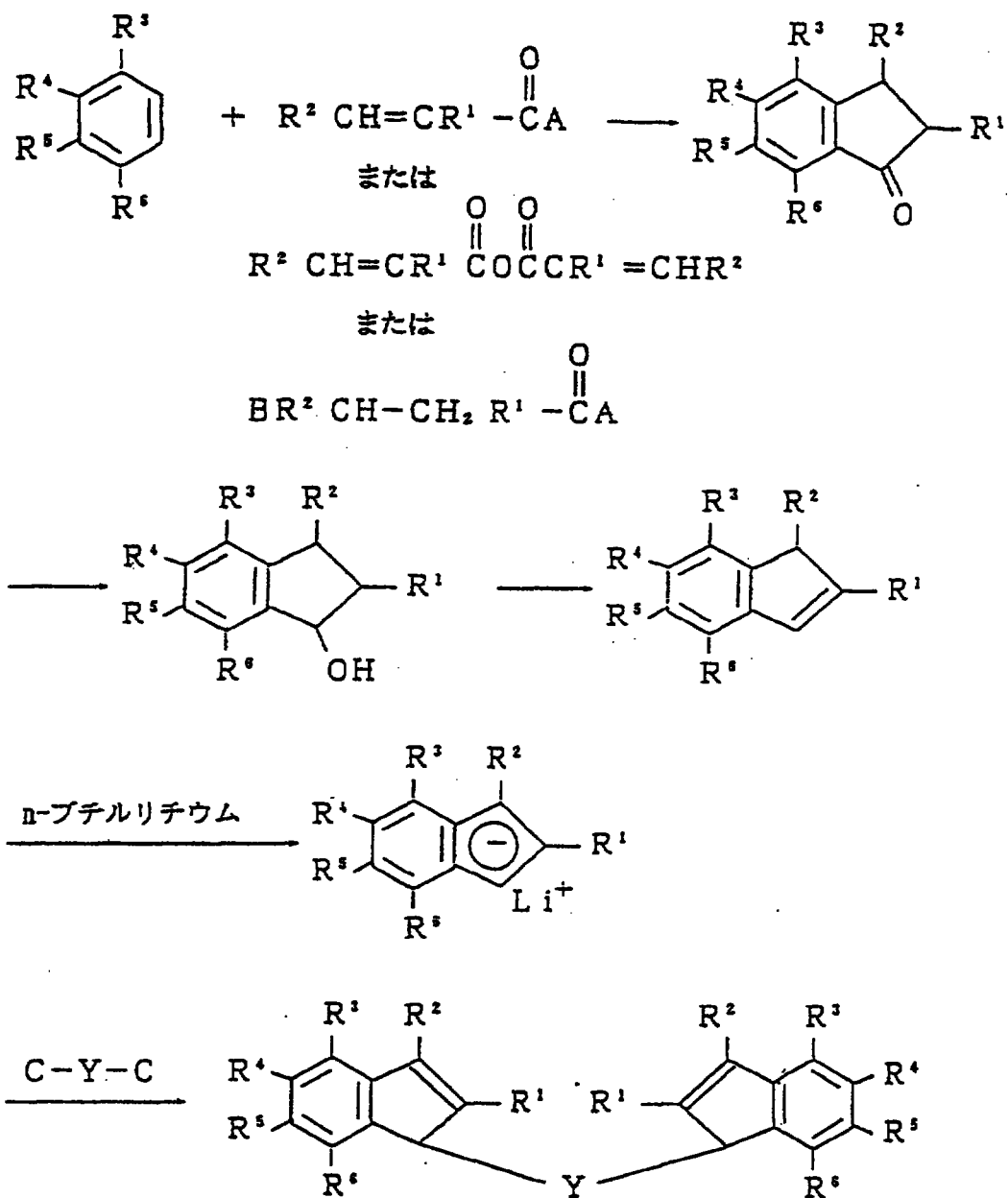
R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Y	X ¹	X ²	M
H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
H	CH ₃	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
H	CH ₃	H	CH ₃	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	CH ₃	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr

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。

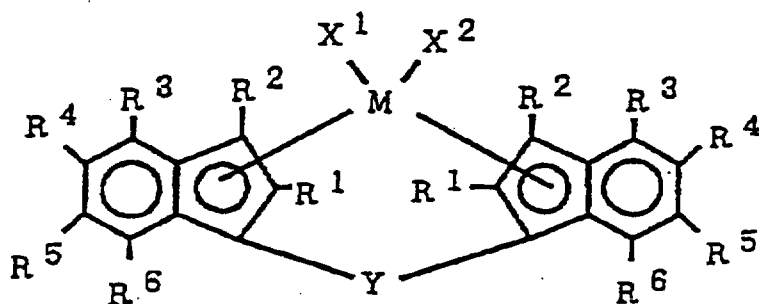


(ただし、A、B、Cはハロゲン原子である)

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、

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(メタンズルホナト)、

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。

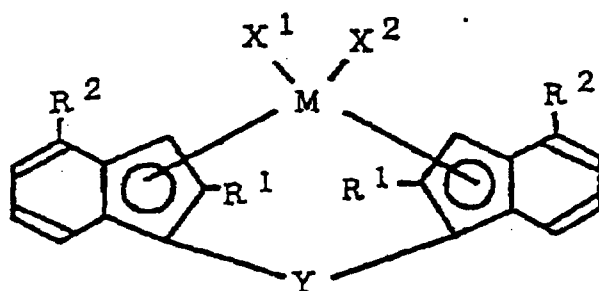
本発明では、上記のような化合物においてジルコニウム金属を、チタニウム金属、ハフニウム金属に置き換えた遷移金属化合物を用いることもできる。

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

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

- 40 -

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、

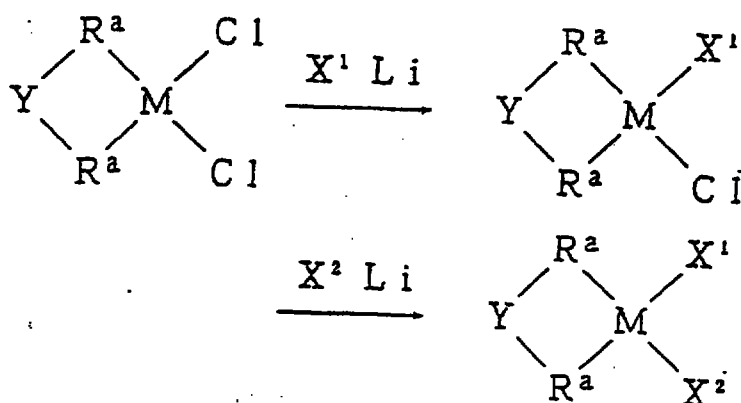
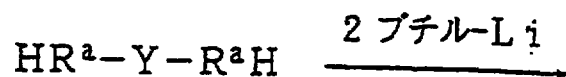
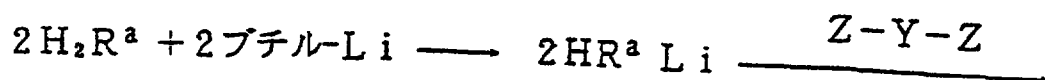
rac-ジメチルシリレン- ビス (2-メチル-4- フェニル 1- インデ
ニル) ジルコニウムメチルクロリド、

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 、

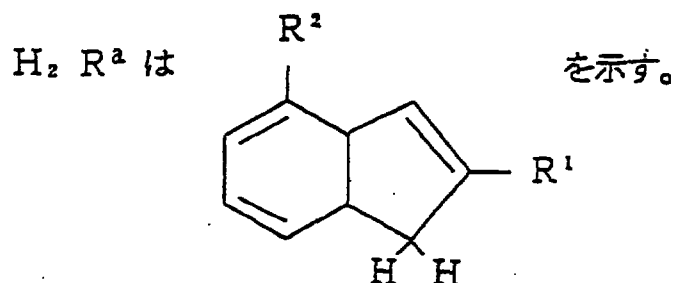
rac-ジメチルシリレン- ビス (2-メチル 4- フェニル-1- インデ
ニル) ジルコニウムクロリド OSO_2Me など。

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。

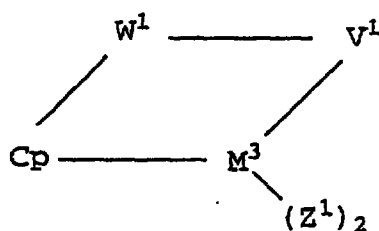


(式中、 M^2 は、周期表の4族またはランタニド系列の金属であり、

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

液として回収する方法。

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

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

イオン化イオン性化合物（d）としては、ルイス酸、イオン性化合物、ボラン化合物、およびカルボラン化合物を例示することができる。これらのイオン化イオン性化合物（d）は、特表平1-501950号公報、特表平1-502036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、オキシニウムカチオン、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ができる。

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ができる。

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、

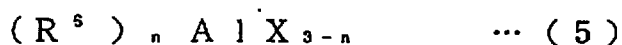
4-カルバノナボラン (14)、1,3-ジカルバノナボラン (13) などのアニオンの塩；および

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ール基が挙げられ、具体

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

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

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

一般式 $(i-C_4H_9)_x Al_y (C_5H_{10})_z$

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

で表わされるイソプレニルアルミニウム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

S T M D 3 4 1 8) が通常 1 0 0 °C 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 ~ 4 0 重量%、好ましくは 1 0 ~ 3 5 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 (A S T M D 1 2 3 8、条件 E) が 0. 1 ~ 5 0 g / 10 分、好ましくは 0. 3 ~ 3 0 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 9 0 モル% を超えて 1 0 0 モル% 以下、好ましくは 9 5 ~ 1 0 0 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 (A S T M D 1 2 3 8、条件 E) が 0. 1 ~ 5 0 g / 10 分、好ましくは 0. 3 ~ 3 0 g / 10 分であり、密度が通常 0. 9 0 0 ~ 0. 9 8 0 g / c m ³、好ましくは 0. 9 2 0 ~ 0. 9 7 0 g / c m ³ 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、造粒あるいは粉碎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が得られる。

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'-

- 62 -

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（テトラメチルー η^5 -シクロペンタジエニル）シランチタンジクロリ

ドを 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℃ 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℃、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℃、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℃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℃ 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℃ まで徐々に昇温した。反応終了後、70℃ 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℃ 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鹼化物（MFR；1.3g/10分、密度；1.19g/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：40mm ϕ 押出機 280℃（PC用）

30mm ϕ 押出機 250℃（MAH-ESC1用）

30mm ϕ 押出機 210℃（EVOH用）

40mm ϕ 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°C (PET用)

30 mm 押出機 250°C (MAH-ESC1用)

30 mm 押出機 210°C (EVOH用)

40 mm 押出機 230°C (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 ; 85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；2.5 g／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)			
		2 3℃ 雰囲気	8 0℃ 雰囲気	23℃ 雰囲気	23℃ 雰囲気	2 3℃ 雰囲気	8 0℃ 雰囲気	23℃ 雰囲気	23℃ 雰囲気
実施例 1	MAH-ESC1	900	800	400	400	950	700	350	350
実施例 2	MAH-ESC1 EBR	1000	700	300	300	900	600	300	300
実施例 3	MAH-ESC1 EVA	1100	600	450	450	1000	500	430	430
実施例 4	MAH-ESC1 EBR EVA	1200	600	350	350	1000	500	320	320
実施例 5	MAH-ESC1 EBR EVA	900	700	450	450	800	600	420	420
実施例 6	MAH-ESC2	880	770	370	370	920	680	320	320
比較例 1	MAH-PP	200	100	80	80	1100	800	600	600
比較例 2	MAH-PE	300	250	30	30	1000	600	200	200
比較例 3	MAH-SEBS	1000	300	100	100	900	200	30	30

表 2

	接着性樹脂組成物の組成割合 (重量部)	P E T / 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	80℃ 雰囲気	23℃ 雰囲気	23℃ 雰囲気	80℃ 雰囲気	80℃ 雰囲気	23℃ 雰囲気
実施例 1	MAH-ESC1	800	700	700	350	1000	700	700	330
実施例 2	MAH-ESC1 EBR	1100	800	800	400	900	550	550	320
実施例 3	MAH-ESC1 EVA	1200	650	650	430	1050	550	550	400
実施例 4	MAH-ESC1 EBR EVA	850	650	650	400	850	650	650	400
実施例 6	MAH-ESC2	780	670	670	330	970	680	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。



SF519
F1395

1

TITLE

ADHESIVE RESIN COMPOSITIONS AND LAMINATES USING THE
COMPOSITIONS FOR ADHESIVE LAYERS

5

FIELD OF THE INVENTION

The present invention relates to adhesive resin compositions and laminates using the compositions for their adhesive layers. More particularly, the invention relates to adhesive resin compositions free from lowering of
10 adhesive strength even when contacted with hot water and to laminates using the compositions, said laminates having excellent gas barrier properties and capable of being subjected to retorting treatment.

15

BACKGROUND OF THE INVENTION

Polyester resins such as polyethylene terephthalate resin have excellent mechanical strength, rigidity, heat resistance, chemical resistance, oil resistance and transparency. Utilizing these excellent properties, the
20 polyester resins are widely used for forming packaging materials such as films, sheets and containers. The polyester resins, however, have high permeability to gases such as oxygen, and therefore they cannot be used for forming packaging materials requiring high resistance to
25 gas permeation, e.g., those for foods, medicaments and cosmetics.

Also, polycarbonate resins have excellent transparency, heat resistance and retention of 'scent, but

they have high permeability to gases such as oxygen. Therefore, the polycarbonate resins cannot be used for forming packaging materials requiring high resistance to gas permeation, e.g., those for foods.

5 To improve the gas permeation resistance of the polyester resins and the polycarbonate resins, it has been proposed that a resin superior to the polyester resins and the polycarbonate resins in the gas permeation resistance, such as a saponified ethylene/vinyl acetate copolymer
10 resin, is laminated on those resins. However, the adhesive strength between the polyester or polyester resin and the saponified ethylene/vinyl acetate copolymer resin is not always satisfactory, and this results in such a problem that partial separation takes place when the resins are
15 laminated or the resulting laminate is used, whereby gas permeation resistance is decreased and appearance or mechanical strength of the final product is deteriorated.

To cope with the problem, Japanese Patent Laid-Open Publications No. 270155/1986 and No. 158043/1987 disclose
20 laminates comprising a polycarbonate or polyester layer, an intermediate adhesive layer formed from an ethylene/ α -olefin random copolymer having been graft-modified with an unsaturated carboxylic acid or its derivative and a saponified ethylene/vinyl acetate copolymer layer. The
25 laminates not only show high gas permeation resistance but also have excellent adhesion properties at ordinary temperature, but when the laminates are subjected to high-temperature treatment such as hot filling treatment or

retorting treatment, the adhesive strength may be decreased to cause separation of layers, resulting in lowering of gas permeation resistance.

Japanese Patent Laid-Open Publication No. 45445/1989
5 (correspond to USP 5055526, EP 315418B) applied by the present applicant discloses an adhesive resin composition capable of forming a laminate which is free from lowering of adhesive strength between the layers even after it is subjected to high-temperature treatment such as hot filling
10 treatment or retorting treatment, and also discloses a laminate using the composition.

This adhesive resin composition comprises:

(a) an ethylene/ α -olefin copolymer having a melt flow rate of 0.1 to 50 g/10 min, a density of 0.850 to 0.900
15 g/cm³, an ethylene content of 75 to 95 % by mol and a crystallinity (measured by X-ray diffractometry) of less than 30 %, in an amount of 95 to 50 % by weight,

(b) an ethylene/vinyl acetate copolymer having a melt flow rate of 0.1 to 50 g/10 min and a vinyl acetate content
20 of 5 to 40 % by weight, in an amount of 5 to 50 % by weight, and

(c) a partially or wholly graft-modified ethylene/aromatic vinyl compound copolymer having a graft quantity of an unsaturated carboxylic acid or its
25 derivative ranging from 0.05 to 15 % by weight, a melt flow rate of 0.1 to 50 g/10 min, a density of 0.900 to 0.980 g/cm³ and a crystallinity (measured by X-ray diffractometry) of not less than 30 %, in an amount of 1.0

to 30 % by weight based on 100 % by weight of the total amount of the components (a) and (b),

said composition having a graft ratio of 0.01 to 3 % by weight, a melt flow rate (MFR) of 0.1 to 50 g/10 min and
5 a crystallinity of less than 35 %.

The laminate disclosed in the above publication comprises a polyester or polycarbonate layer, an intermediate layer formed from the above-mentioned adhesive resin composition and a saponified olefin/vinyl acetate
10 copolymer layer.

Though the adhesive resin composition mentioned above has excellent adhesion properties at ordinary temperature after high-temperature treatment, the laminate using the composition occasionally suffers separation of layers when
15 it is subjected to hot filling treatment or retorting treatment.

Accordingly, there has been desired development of adhesive resin compositions by the use of which layer-separation of laminates can be inhibited even when the
20 laminates are subjected to hot filling treatment or retorting treatment.

It is an object of the present invention to provide an adhesive resin composition which can keep practical adhesive strength at ordinary temperature after high-
25 temperature treatment and has excellent thermoresistance adhesion properties at high temperatures so that layer-separation of a laminate using the composition can be inhibited when the laminate is subjected to severe

treatment such as hot filling treatment or retorting treatment.

It is another object of the invention to provide a laminate which comprises a polycarbonate or polyester resin layer, a layer of the above-mentioned adhesive resin composition as an adhesive layer and a saponified ethylene/vinyl acetate copolymer layer, and which has excellent gas permeation resistance and is free from separation of layers when subjected to hot filling treatment or retorting treatment.

DISCLOSURE OF THE INVENTION

The adhesive resin composition according to the present invention contains at least a partially or wholly graft-modified α -olefin/aromatic vinyl compound random copolymer having a graft quantity of an unsaturated carboxylic acid or its derivative ranging from 0.01 to 30 % by weight.

The adhesive resin composition according to the invention is, for example, a composition comprising:

(A) a partially or wholly graft-modified α -olefin/aromatic vinyl compound random copolymer having a graft quantity of an unsaturated carboxylic acid or its derivative ranging from 0.01 to 30 % by weight, in an amount of 1 to 80 parts by weight, and

(B) at least one soft polymer selected from an ethylene/ α -olefin copolymer, in which the molar ratio of constituent units derived from ethylene to constituent

units derived from an α -olefin of 3 to 20 carbon atoms is in the range of 45/55 (ethylene/ α -olefin) to 95/5, and an ethylene/vinyl acetate copolymer having a vinyl acetate content of 5 to 40 % by weight, in an amount of 20 to 99 parts by weight,

the total amount of said components (A) and (B) being 100 parts by weight.

The adhesive resin composition according to the invention may further contain an ethylene polymer or its modified product, and/or a propylene polymer or its modified product, in an amount of 0.1 to 50 parts by weight based on 100 parts by weight of the total amount of the partially or wholly modified α -olefin/aromatic vinyl compound random copolymer (A) and the soft polymer (B).

The adhesive resin composition of the invention can be favorably used as an adhesive for producing a laminate for a retort packaging material or a hot fill packaging material.

The first laminate according to the present invention comprises:

- (I) a polyester resin layer,
- (II) an adhesive layer formed from the above-mentioned adhesive resin composition, and
- (III) a saponified olefin/vinyl acetate copolymer layer.

The second laminate according to the present invention comprises:

- (I) a polycarbonate layer,

(II) an adhesive layer formed from the above-mentioned adhesive resin composition, and

(III) a saponified olefin/vinyl acetate copolymer layer.

5 The retort packaging material or the hot fill packaging material according to the present invention is formed from the above-mentioned laminate.

BEST MODE FOR CARRYING OUT THE INVENTION

10 The adhesive resin composition according to the invention and the laminate using the composition are described in detail hereinafter.

First, the adhesive resin composition is explained.

15 The adhesive resin composition of the invention contains a graft-modified α -olefin/aromatic vinyl compound random copolymer as its major component, and contains as other component a soft polymer such as an ethylene/ α -olefin copolymer or an ethylene/vinyl acetate copolymer. These components are described below.

20 Graft-modified α -olefin/aromatic vinyl compound random copolymer

25 The graft-modified α -olefin/aromatic vinyl compound random copolymer (sometimes referred to simply as "modified copolymer" hereinafter) for use in the invention is one obtained by partially or wholly graft-modifying an α -olefin/aromatic vinyl compound random copolymer with an unsaturated carboxylic acid or its derivative.

The α -olefin/aromatic vinyl compound random copolymer, that is a starting material for preparing the graft-modified α -olefin/aromatic vinyl compound random copolymer, is a random copolymer of ethylene and an aromatic vinyl compound (ethylene/aromatic vinyl compound copolymer) or a random copolymer of ethylene, an α -olefin of 3 to 20 carbon atoms and an aromatic vinyl compound (ethylene/ α -olefin/aromatic vinyl compound copolymer).

In the ethylene/aromatic vinyl compound copolymer, the amount of constituent units derived from ethylene is in the range of 99.95 to 70 % by mol, preferably 99.90 to 80 % by mol, more preferably 99.00 to 88 % by mol; and the amount of constituent units derived from the aromatic vinyl compound is in the range of 0.05 to 30 % by mol, preferably 0.10 to 20 % by mol, more preferably 1.00 to 12 % by mol.

When the amount of the constituent units derived from the aromatic vinyl compound is smaller than the lower limit of the above range, heat resistance and adhesion properties of the resulting composition are occasionally lowered.

When the amount of the constituent units derived from the aromatic vinyl compound is larger than the upper limit of the above range, heat resistance and adhesion properties of the resulting composition are occasionally lowered.

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

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

In the ethylene/aromatic vinyl compound copolymer, α -olefins other than ethylene and the aromatic vinyl compound may be copolymerized. Examples of the α -olefins include α -olefins of 3 to 20 carbon atoms, such as propylene, 1-butene, 3-methyl-1-butene, 4-methyl-1-butene, 1-pentene, 1-hexene, 4-methyl-1-pentene, 1-heptene, 1-octene, 1-nonene, 1-decene, 1-undecene, 1-dodecene, 1-tridecene, 1-tetradecene, 1-pentadecene, 1-hexadecene, 1-heptadecene, 1-octadecene, 1-nonadecene and 1-eicosene. Of these, preferable are 1-butene, 1-pentene, 1-hexene and 1-octene. These α -olefins can be used singly or in combination or two or more kinds.

In the ethylene/ α -olefin/aromatic vinyl compound copolymer,

the molar ratio of constituent units derived from ethylene to constituent units derived from the α -olefin of 3 to 20 carbon atoms is in the range of 99/1 (ethylene/ α -olefin) to 70/30, preferably 99/1 to 80/20, more preferably 99/1 to 90/10;

the total amount of the constituent units derived from ethylene and the constituent units derived from the α -

olefin of 3 to 20 carbon atoms is in the range of 99.95 to 70 % by mol, preferably 99.90 to 80 % by mol, more preferably 99.00 to 88 % by mol; and

the amount of the constituent units derived from the aromatic vinyl compound is in the range of 0.05 to 30 % by mol, preferably 0.10 to 20 % by mol, more preferably 0.10 to 12 % by mol.

The amount of the constituent units derived from ethylene, the amount of the constituent units derived from the α -olefin of 3 to 20 carbon atoms and the amount of the constituent units derived from the aromatic vinyl compound are each in the above range, the resulting composition has excellent heat resistance and adhesion properties.

In the α -olefin/aromatic vinyl compound random copolymer, other monomers such as non-conjugated dienes may be copolymerized. Examples of the non-conjugated dienes include 1,4-pentadiene, 1,4-hexadiene, 4-methyl-1,5-heptadiene, 5-methylene-2-norbornene, 5-ethylidene-2-norbornene, 5-isopropenyl-2-norbornene, 2,5-norbornadiene, 1,6-cyclooctadiene, 2-ethylene-2,5-norbornadiene, 2-isopropenyl-2,5-norbornadiene, dicyclopentadiene, 1,6-octadiene, 1,7-octadiene, tricyclopentadiene, and esters of dihydrodicyclopentadienyloxyethylene and unsaturated carboxylic acids (e.g., acrylic acid, methacrylic acid, itaconic acid, maleic acid and fumaric acid). These non-conjugated dienes can be used singly or in combination of two or more kinds.

The α -olefin/aromatic vinyl compound random copolymer desirably has an intrinsic viscosity $[\eta]$, as measured in decalin at 135 °C, of 0.1 to 10 dl/g, preferably 0.5 to 8 dl/g, more preferably 1 to 5 dl/g. Further, it is desired
5 that the temperature (T_m) at the maximum peak position in the endothermic curve of the α -olefin/aromatic vinyl compound copolymer, as measured by a differential scanning calorimeter, is in the range of 60 to 125 °C, preferably 70 to 110 °C. In this case, an adhesive resin composition
10 having excellent heat resistance can be obtained.

In the α -olefin/aromatic vinyl compound random copolymer, the proportion of the sequences of at least two constituent units derived from the aromatic vinyl compound to all the constituent units derived from the aromatic
15 vinyl compound is desired to be not more than 1 %, preferably not more than 0.1 %. The proportion of the sequences of at least two constituent units derived from the aromatic vinyl compound can be determined by means of ^{13}C -NMR.

20 When the α -olefin/aromatic vinyl compound random copolymer is an ethylene/aromatic vinyl compound copolymer, it is desired that the B value, as determined by a ^{13}C -NMR spectrum of the copolymer and the following equation, is in the range of 0.80 to 2.00, preferably 0.90 to 1.50, more
25 preferably 0.95 to 1.45, particularly preferably 1.00 to 1.40.

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

wherein $[P_E]$ is a molar fraction of the constituent units derived from ethylene (ethylene units) in the ethylene/aromatic vinyl compound copolymer, $[P_S]$ is a molar fraction the constituent units derived from the aromatic vinyl compound (aromatic vinyl compound units) in the ethylene/aromatic vinyl compound copolymer, and $[P_{SE}]$ is a proportion of the number of ethylene unit-aromatic vinyl compound unit sequences to the number of all the dyad sequences in the ethylene/aromatic vinyl compound copolymer.

The B value is an index of distribution of the ethylene units and the aromatic vinyl compound units in the copolymer, and can be determined in accordance with the reports by J.C. Randall (Macromolecules, 15, 353 (1982)) and J. Ray (Macromolecules, 10, 773 (1977)).

As the B value becomes larger, the block-like sequences of the ethylene units or the aromatic vinyl compound units become shorter. This means that the distribution of the ethylene units and the aromatic vinyl compound units is uniform. When the B value is smaller than 1.00, the distribution of the ethylene units and the aromatic vinyl compound units is not uniform, and the block-like sequences of the ethylene units or the aromatic vinyl compound units become long.

Next, a process for preparing the α -olefin/aromatic vinyl compound random copolymer is described.

The α -olefin/aromatic vinyl compound random copolymer for use in the invention can be prepared by copolymerizing

ethylene, the aromatic vinyl compound, and if necessary, an α -olefin of 3 to 20 carbon atoms, in the presence of, for example, a metallocene catalyst (a).

As the metallocene catalyst (a), various metallocene
 5 type catalysts, such as those currently used as single site catalysts and those analogous thereto, can be employed without specific limitation. In particular, a catalyst comprising a metallocene compound (b) of a transition metal (transition metal compound), and an organoaluminum oxy-
 10 compound (c) and/or an ionizing ionic compound (d) is preferably employed.

The metallocene compound (b) is, for example, a metallocene compound of a transition metal selected from Group 4 of the periodic table (long-form periodic table) of
 15 elements indicated by Group No. 1 to 18 according to IUPAC Inorganic Nomenclature Rules, revised edition, (1989), specifically a metallocene compound represented by the following formula (1).



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

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

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

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

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

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

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

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

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

alkyl groups, such as methyl, ethyl, n-propyl, isopropyl, n-butyl, isobutyl, sec-butyl, t-butyl, pentyl, hexyl, octyl, decyl and dodecyl;
 15 cycloalkyl groups, such as cyclopentyl and cyclohexyl; aryl groups, such as phenyl and tolyl; and aralkyl group, such as benzyl and neophyl.

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

The aryloxy group is, for example, phenoxy.

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

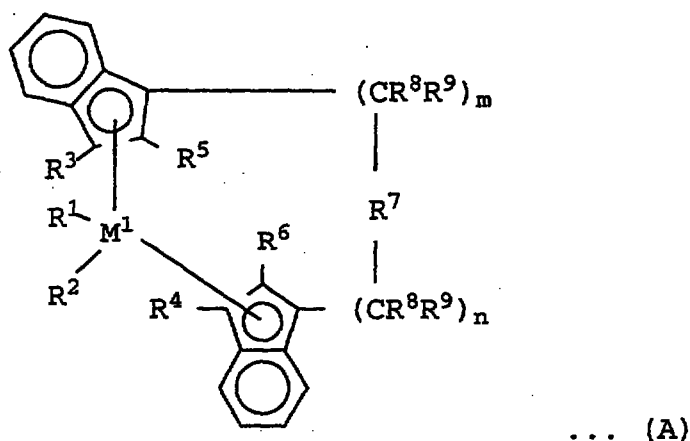
25 Examples of the halogen atoms include fluorine, chlorine, bromine and iodine.

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



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

Further, a bridge type transition metal compound (metallocene compound) represented by the following formula
15 (A) is also employable.



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

R^1 and R^2 may be the same or different, and are each
20 hydrogen, an alkyl group of 1 to 10, preferably 1 to 3 carbon atoms, an alkoxy group of 1 to 10, preferably 1 to 3

carbon atoms, an aryl group of 6 to 10, preferably 6 to 8 carbon atoms, an aryloxy group of 6 to 10, preferably 6 to 8 carbon atoms, an alkenyl group of 2 to 10, preferably 2 to 4 carbon atoms, an arylalkyl group of 7 to 40,

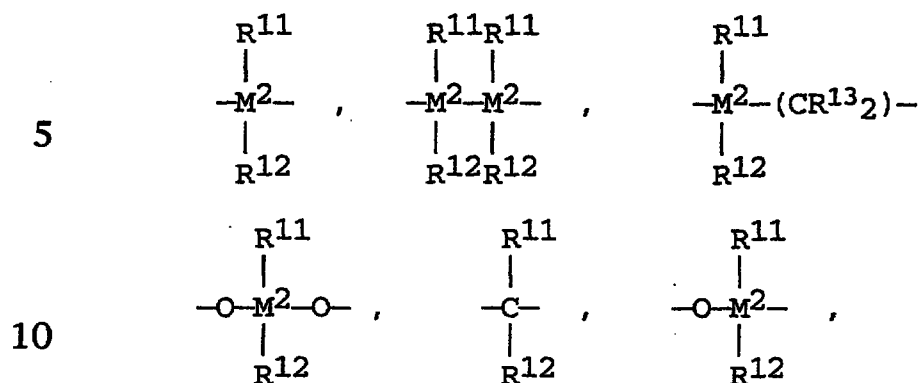
- 5 preferably 7 to 10 carbon atoms, an alkylaryl group of 7 to 40, preferably 7 to 12 carbon atoms, an arylalkenyl group of 8 to 40, preferably 8 to 12 carbon atoms, or a halogen atom, preferably chlorine.

- 10 R^3 and R^4 may be the same or different, and are each hydrogen, a halogen atom, preferably fluorine, chlorine or bromine, an alkyl group of 1 to 10, preferably 1 to 4 carbon atoms which may be halogenated, an aryl group of 6 to 10, preferably 6 to 8 carbon atoms which may be halogenated, or a group of $-NR^{10}_2$, $-SR^{10}$, $-OSiR^{10}_3$, $-SiR^{10}_3$ or
- 15 $-PR^{10}_2$, where R^{10} is a halogen atom, preferably chlorine, an alkyl group of 1 to 10, preferably 1 to 3 carbon atoms, or an aryl group of 6 to 10, preferably 6 to 8 carbon atoms.

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

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

R⁷ is



$=\text{BR}^{11}$, $=\text{AlR}^{11}$, $-\text{Ge}-$, $-\text{Sn}-$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $=\text{SO}$, $=\text{SO}_2$, $=\text{NR}^{11}$, $=\text{CO}$,
 $=\text{PR}^{11}$ or $=\text{P}(\text{O})\text{R}^{11}$, where R^{11} , R^{12} and R^{13} may be the same or
 different, and are each hydrogen, a halogen atom, an alkyl
 group of 1 to 10, preferably 1 to 4 carbon atoms, more
 preferably methyl, a fluoroalkyl group of 1 to 10 carbon
 atoms, preferably CF_3 , an aryl group of 6 to 10, preferably
 6 to 8 carbon atoms, a fluoroaryl group of 6 to 10 carbon
 atoms, preferably pentafluorophenyl, an alkoxy group of 1
 to 10, preferably 1 to 4 carbon atoms, particularly
 preferably methoxy, an alkenyl group of 2 to 10, preferably
 2 to 4 carbon atoms, an arylalkyl group of 7 to 40,
 preferably 7 to 10 carbon atoms, an arylalkenyl group of 8
 to 40, preferably 8 to 12 carbon atoms, or an alkylaryl
 group of 7 to 40, preferably 7 to 12 carbon atoms, or R^{11}
 and R^{12} , or R^{11} and R^{13} may form a ring together with the
 atoms to which they are bonded.

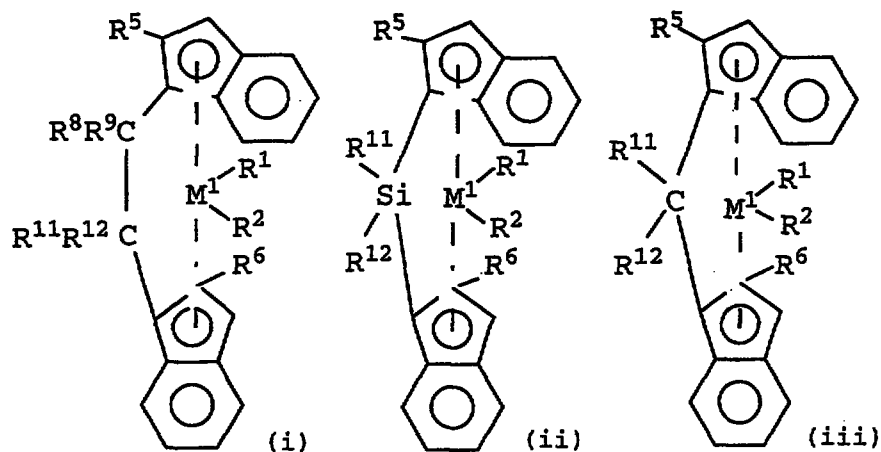
M^2 is silicon, germanium or tin, preferably silicon or
 germanium.

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

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

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

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



In the above formulas (i), (ii) and (iii), M^1 is Zr or Hf, R^1 and R^2 are each methyl or chlorine, R^5 and R^6 are each methyl, ethyl or trifluoromethyl, and R^8 , R^9 , R^{11} and R^{12} are the same as each described above.

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

rac-dimethylmethylen-bis(indenyl)zirconium dichloride,

rac-dimethylmethylen-bis(2-methyl-1-indenyl)zirconium dichloride,

rac-diphenylmethylene-bis(2-methyl-1-indenyl)zirconium
dichloride,

rac-ethylene-bis(2-methyl-1-indenyl)zirconium
dichloride,

5 rac-dimethylsilylene-bis(2-methyl-1-indenyl)zirconium
dichloride,

rac-dimethylsilylene-bis(2-methyl-1-indenyl)zirconium
dimethyl,

10 rac-ethylene-bis(2-methyl-1-indenyl)zirconium
dimethyl,

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

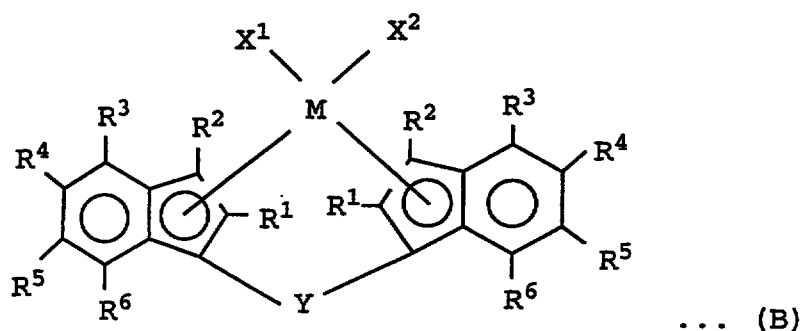
rac-diphenyl-silylene-bis(2-methyl-1-indenyl)zirconium
dichloride,

15 rac-methylethylene-bis(2-methyl-1-indenyl)zirconium
dichloride, and

rac-dimethylsilylene-bis(2-ethyl-1-indenyl)zirconium
dichloride.

20 These metallocene compounds can be prepared by
conventionally known processes (see, for example, Japanese
Patent Laid-Open Publication No. 268307/1992 corresponding
to EP 485822).

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



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

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

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

- Examples of the hydrocarbon groups of 1 to 20 carbon atoms include alkyl groups, such as methyl, ethyl, propyl,
- 15 butyl, hexyl, cyclohexyl, octyl, nonyl, dodecyl, eicosyl, norbornyl and adamantyl; alkenyl groups, such as vinyl, propenyl and cyclohexenyl; arylalkyl groups, such as benzyl, phenylethyl and phenylpropyl; and aryl groups, such as phenyl, tolyl, dimethylphenyl, trimethylphenyl,
- 20 ethylphenyl, propylphenyl, biphenyl, naphthyl, methylnaphthyl, anthracenyl and phenanthryl.

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

Examples of the silicon-containing groups include
5 monohydrocarbon-substituted silyls, such as methylsilyl and phenylsilyl; dihydrocarbon-substituted silyls, such as dimethylsilyl and diphenylsilyl; trihydrocarbon-substituted silyls, such as trimethylsilyl, triethylsilyl, tripropylsilyl, tricyclohexylsilyl, triphenylsilyl,
10 dimethylphenylsilyl, methyldiphenylsilyl, tritolylsilyl and trinaphthylsilyl;

silyl ethers of hydrocarbon-substituted silyls, such as trimethylsilyl ether;

silicon-substituted alkyl groups, such as
15 trimethylsilylmethyl; and

silicon-substituted aryl groups, such as trimethylsilylphenyl.

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

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

Examples of the nitrogen-containing groups include amino group; alkylamino groups, such as methylamino, dimethylamino, diethylamino, dipropylamino, dibutylamino

and dicyclohexylamino; and arylamino or alkylarylamino groups, such as phenylamino, diphenylamino, ditolylamino, dinaphthylamino and methylphenylamino.

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

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

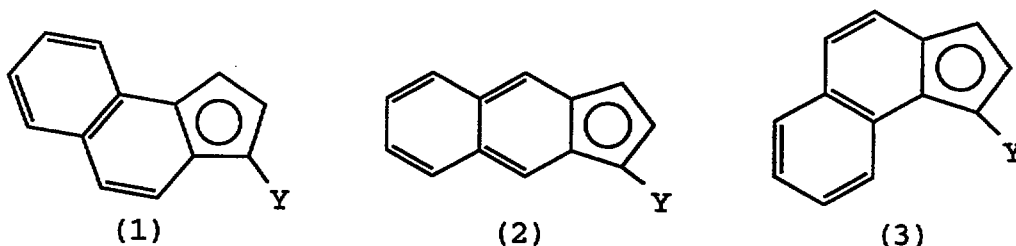
R^3 , R^4 , R^5 and R^6 are each independently hydrogen, a halogen atom, a hydrocarbon group of 1 to 20 carbon atoms
15 or a halogenated hydrocarbon group of 1 to 20 carbon atoms. Of these, preferred is hydrogen, the hydrocarbon group or the halogenated hydrocarbon group. At least one combination of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

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

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

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

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



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

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

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

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

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

of 1 to 20 carbon atoms and the oxygen-containing groups are those described for R^1 and R^2 .

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

Y is a divalent hydrocarbon group of 1 to 20 carbon atoms, a divalent halogenated hydrocarbon group of 1 to 20 carbon atoms, a divalent silicon-containing group, a divalent germanium-containing group, a divalent tin-containing group, $-O-$, $-CO-$, $-S-$, $-SO-$, $-SO_2-$, $-NR^7-$, $-P(R^7)-$, $-P(O)(R^7)-$, $-BR^7-$ or $-AlR^7-$, where R^7 is hydrogen, a halogen atom, a hydrocarbon group of 1 to 20 carbon atoms or a halogenated hydrocarbon group of 1 to 20 carbon atoms.

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

Examples of the divalent halogenated hydrocarbon groups include the above-mentioned divalent hydrocarbon

groups of 1 to 20 carbon atoms, which are halogenated, such as chloromethylene.

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

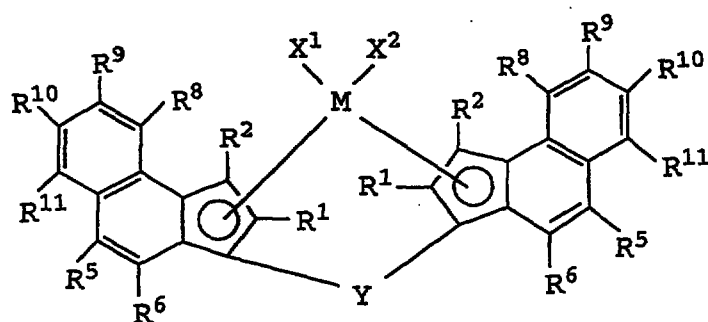
 Examples of the divalent germanium-containing groups include those wherein silicon is replaced with germanium in the above-mentioned divalent silicon-containing groups.

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

R^7 is a halogen atom, a hydrocarbon group of 1 to 20 carbon atoms or a halogenated hydrocarbon group of 1 to 20
20 carbon atoms, examples of which are those described for R^1 and R^2 .

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

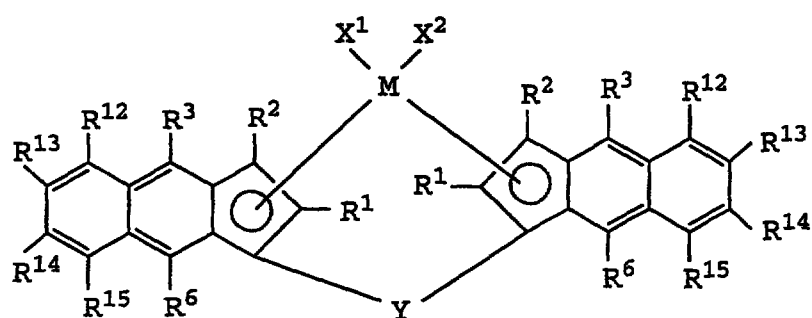
Listed below are examples of the transition metal compounds represented by the formula (B).



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

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

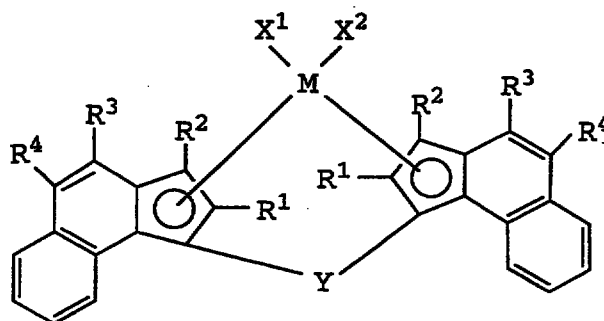
5 Me: methyl; Et: ethyl; Ph: phenyl.



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

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

5 Me: methyl; Ph: phenyl



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

Me: methyl.

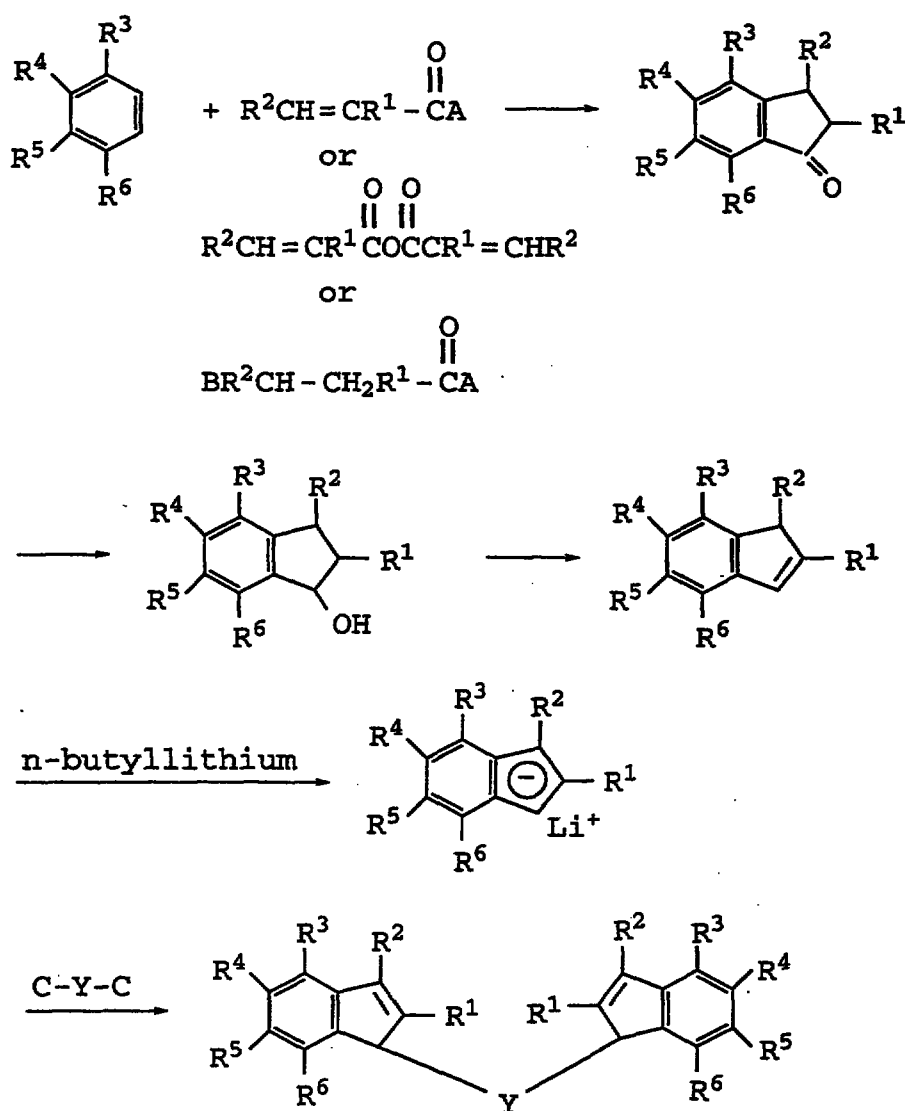
5

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

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

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

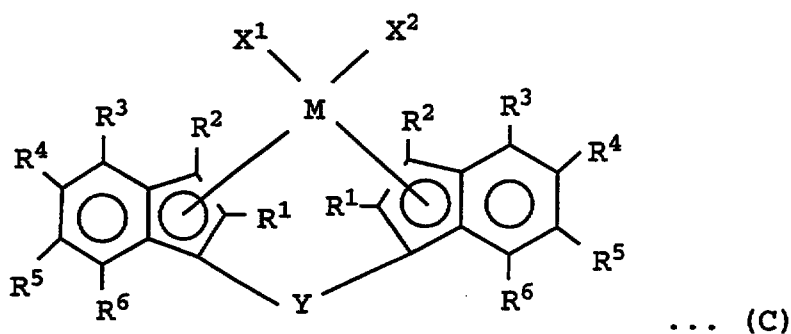
15



wherein A, B, C are each halogen.

The transition metal compounds used in the invention
 5 can be synthesized from these indene derivatives in
 accordance with conventionally known processes, for
 example, described in Japanese Patent Laid-Open Publication
 No. 268307/1992 (corresponding to EP 485822).

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



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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

- rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4-i-propyl-6-methyl-1-indenyl)zirconium dichloride,
- rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4-methyl-6-i-propyl-1-indenyl)zirconium dichloride,
- 5 rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4-i-propyl-5-methyl-1-indenyl)zirconium dichloride,
- rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4,6-di(i-propyl)-1-indenyl)zirconium dichloride,
- 10 rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4,6-di(i-propyl)-7-methyl-1-indenyl)zirconium dichloride,
- rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4-i-butyl-7-methyl-1-indenyl)zirconium dichloride,
- rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4-sec-butyl-7-methyl-1-indenyl)zirconium dichloride,
- 15 rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4,6-di(sec-butyl)-1-indenyl)zirconium dichloride,
- rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4-tert-butyl-7-methyl-1-indenyl)zirconium dichloride,
- rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4-cyclohexyl-7-methyl-1-indenyl)zirconium dichloride,
- 20 rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4-benzyl-7-methyl-1-indenyl)zirconium dichloride,
- rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4-phenylethyl-7-methyl-1-indenyl)zirconium dichloride,
- 25 rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4-phenyldichloromethyl-7-methyl-1-indenyl)zirconium dichloride,

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

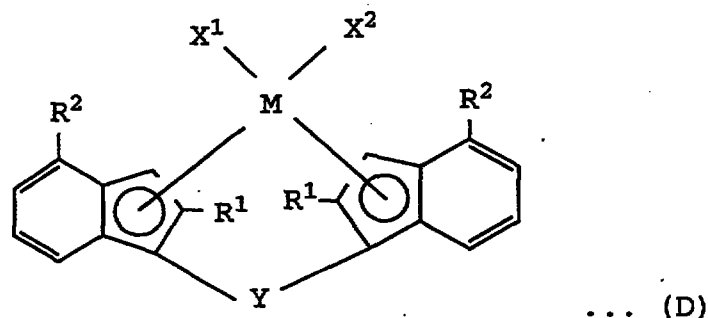
The transition metal compounds mentioned above are used generally in the form of racemic modification, but
20 they can be used also in the form of R type or S type.

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

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

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

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



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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

rac-Diphenylsilylene-bis(2-ethyl-4-phenyl-1-indenyl)zirconium dichloride,

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

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

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

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

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

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

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

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

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

rac-Di(p-chlorophenyl)silylene-bis(2-methyl-4-phenyl-1-indenyl)zirconium dichloride,

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

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

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

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

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

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

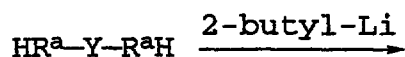
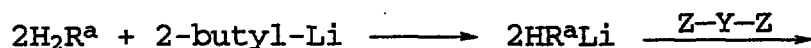
10 rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4-phenyl-1-indenyl)zirconium methylchloride,

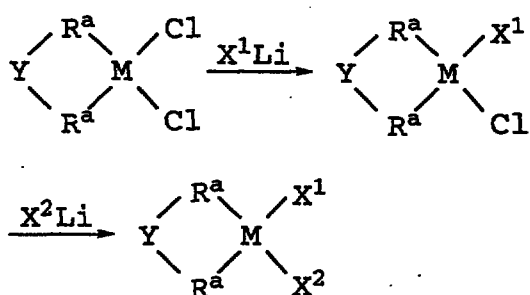
rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4-phenyl-1-indenyl)zirconium chloride SO₂Me, and

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

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

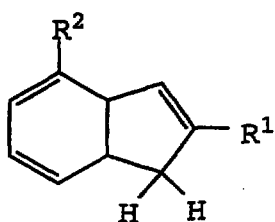
The transition metal compounds represented by the formula (D) can be prepared in accordance with "Journal of
20 Organometallic Chem.", 288(1985), pp. 63-67, and European Patent Publication No. 0,320,762 (specification and examples), for example, in the following manner.





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

H₂R^a is



5

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

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



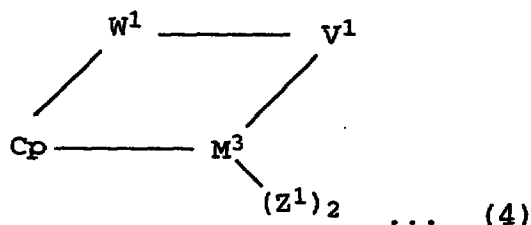
wherein, M² is a metal of Group 4 or lanthanide series of the periodic table;

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

the Z¹'s are the same or different, and are each independently hydrogen, halogen, a hydrocarbon group of 20 or less carbon, silicon or germanium atoms, a silyl group or a germlyl group.

20

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



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

Cp is a cyclopentadienyl group, a substituted cyclopentadienyl group or a derivative thereof, which is π -bonded to M^3 in the η^5 bonding way.

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

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

15 W^1 and V^1 may form together a fused ring. Further, Cp and W^1 may form together a fused ring.

Examples of preferred groups indicated by Cp in the formula (4) include a cyclopentadienyl group, an indenyl group, a fluorenyl group and saturated derivatives of these groups. These groups or derivatives form a ring together with the metal atom (M^3).

20

Each carbon atom in the cyclopentadienyl group may be substituted or unsubstituted with the same or a different group selected from the group consisting of hydrocarbyl groups, substituted-hydrocarbyl groups wherein one or more

25

hydrogen atoms is replaced by a halogen atom, hydrocarbyl-substituted metalloid groups wherein the metalloid is selected from Group 14 of the Periodic Table of the Elements, and halogen groups. In addition, two or more of

5 the substituent groups may form together a fused ring system. The preferred hydrocarbyl and substituted hydrocarbyl groups, which may be substituted for at least one hydrogen atom in the cyclopentadienyl group, will contain from 1 to 20 carbon atoms, and include straight and

10 branched alkyl groups, cyclic hydrocarbon groups, alkyl-substituted cyclic hydrocarbon groups, aromatic groups and alkyl-substituted aromatic groups. Examples of the preferred organometalloid groups include mono-, di- and tri-substituted organometalloid groups of Group 14

15 elements, and each of the hydrocarbyl groups has 1 to 20 carbon atoms. Particular examples of the preferred organometalloid groups include trimethylsilyl, triethylsilyl, ethyldimethylsilyl, methyldiethylsilyl, phenyldimethylsilyl, methyldiphenylsilyl, triphenylsilyl,

20 triphenylgermyl and trimethylgermyl.

Examples of the groups indicated by Z^1 in the formula (4) include hydride, halo, alkyl, silyl, germyl, aryl, amido, aryloxy, alkoxy, phosphido, sulfido, acyl, pseudohalido (e.g., cyanide, azido), acetylacetonato and

25 mixtures thereof. The groups indicated by Z^1 may be the same as or different from each other.

As the metallocene compound (b), the metallocene compound represented by the formula (3) is particularly

preferable from the viewpoints of polymerization activity and transparency, rigidity, heat resistance and impact resistance of the resulting molded product. The metallocene compounds (b) mentioned above may be used
5 singly or in combination of two or more kinds.

The metallocene compound (b) for use in the invention may be diluted with a hydrocarbon or a halogenated hydrocarbon prior to use.

Next, the organoaluminum oxy-compound (c) and the
10 ionizing ionic compound (d) used for forming the metallocene compound (a) are described.

The organoaluminum oxy-compound (c) for use in the invention may be aluminoxane conventionally known or a benzene-insoluble organoaluminum oxy-compound exemplified
15 in Japanese Patent Laid-Open Publication No. 78687/1990 (corresponding to USP 4990640, EP 360492B).

The aluminoxane is prepared by, for example, the following processes, and is generally recovered as a hydrocarbon solvent solution.

20 (1) An organoaluminum compound such as trialkylaluminum is added to an aromatic hydrocarbon solvent suspension of a compound containing adsorbed water or a salt containing water of crystallization, e.g., magnesium chloride hydrate, copper sulfate hydrate,
25 aluminum sulfate hydrate, nickel sulfate hydrate or cerous chloride hydrate, to thereby allow the organoaluminum compound to react with the adsorbed water or the water of

crystallization, followed by recovering aluminosilicate as its aromatic hydrocarbon solvent solution.

(2) Water, ice or water vapor is allowed to directly act on an organoaluminum compound such as trialkylaluminum in a medium such as benzene, toluene, ethyl ether or tetrahydrofuran, followed by recovering aluminosilicate as its aromatic hydrocarbon solvent solution.

(3) An organotin oxide such as dimethyltin oxide or dibutyltin oxide is allowed to react with an organoaluminum compound such as trialkylaluminum in a hydrocarbon medium such as decane, benzene or toluene.

Examples of the ionizing ionic compounds (d) includes Lewis acid, ionic compounds, borane compounds and carborane compounds. These ionizing ionic compounds are described in National Publications of international Patent No. 501950/1989 and No. 502036/1989, Japanese Patent Laid-Open Publications No. 179005/1991, No. 179006/1991, No. 207703/1991 and No. 207704/1991, and U.S. Patent No. 5,321,106.

The Lewis acid which may be used as the ionizing ionic compound (d) is, for example, a compound represented by the formula BR_3 (each R is the same or different and is a phenyl group which may have a substituent such as fluorine, methyl or trifluoromethyl, or a fluorine atom). Examples of such compounds include trifluoroboron, triphenylboron, tris(4-fluorophenyl)boron, tris(3,5-difluorophenyl)boron, tris(4-fluoromethylphenyl)boron and tris(pentafluorophenyl)boron.

The ionic compound which may be used as the ionizing ionic compound (d) is a salt comprising a cationic compound and an anionic compound. The anionic compound reacts with the metallocene compound (b) to render the compound (b) cationic and to form an ion pair, whereby the transition metal cation seed is stabilized. Examples of such anions include organoboron compound anion, organoarsenic compound anion and organoaluminum compound anion. Preferable are anions which are relatively bulky and stabilize the transition metal cation seed. Examples of the cations include metallic cation, organometallic cation, carbonium cation, tripium cation, oxonium cation, sulfonium cation, phosphonium cation and ammonium cation. More specifically, there can be mentioned triphenylcarbenium cation, tributylammonium cation, N,N-dimethylammonium cation, ferrocenium cation, etc.

Of these, preferable are the ionic compounds containing a boron compound as the anionic compound, and examples thereof include trialkyl-substituted ammonium salts, N,N,-dialkylanilinium salts, dialkylammonium salts and triarylphosphonium salts.

Examples of the trialkyl-substituted ammonium salts include triethylammoniumtetra(phenyl)boron, tripropylammoniumtetra(phenyl)boron, tri(n-butyl)ammoniumtetra(phenyl)boron and trimethylammoniumtetra(p-tolyl)boron.

Examples of the N,N,-dialkylanilinium salts include N,N-dimethylaniliniumtetra(phenyl)boron.

Examples of the dialkylammonium salts include di(n-propyl)ammoniumtetra(pentafluorophenyl)boron and dicyclohexylammoniumtetra(phenyl)boron.

- 5 Examples of the triarylphosphonium salts include triphenylphosphoniumtetra(phenyl)boron, tri(methylphenyl)phosphoniumtetra(phenyl)boron and tri(dimethylphenyl)phosphoniumtetra(phenyl)boron.

- Also available as the ionic compounds are triphenylcarbeniumtetrakis(pentafluorophenyl)borate, N,N-
10 dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorophenyl)borate and ferroceniumtetrakis(pentafluorophenyl)borate.

Examples of borane compounds which may be used as the ionizing ionic compound (d) include decaborane(14);

- salts of anions, such as bis[tri(n-butyl)ammonium]nonaborate and bis[tri(n-butyl)ammonium]decaborate; and
15

- salts of metallic borane anions, such as tri(n-butyl)ammoniumbis(dodecahydridododecaborate)cobaltate(III) and bis[tri(n-butyl)ammonium]bis(dodecahydridododecaborate)-
20 nickelate(III).

- Examples of the carborane compounds which may be used as the ionizing ionic compound (d) include salts of anions, such as 4-carbanonaborane(14) and 1,3-
25 dicarbanonaborane(13); and

salts of metallic carborane anions, such as tri(n-butyl)ammoniumbis(nonahydrido-1,3-dicarbanonaborate)cobaltate(III) and tri(n-

butyl) ammoniumbis(undecahydrido-7,8-dicarbaundecaborate)ferrate(III).

The ionizing ionic compounds (d) mentioned above can be used singly or in combination of two or more kinds.

- 5 The metallocene compound (a) used in the invention may optionally contain the following organoaluminum compound (e), in addition to the above components.

10 The organoaluminum compound (e) which is optionally used is, for example, an organoaluminum compound represented by the following formula (5):



wherein R^6 is a hydrocarbon group of 1 to 15 carbon atoms (preferably 1 to 4 carbon atoms), X is a halogen atom or hydrogen, and n is 1 to 3.

- 15 The hydrocarbon group of 1 to 15 carbon atoms is, for example, an alkyl group, a cycloalkyl group or an aryl group. Examples of such groups include methyl, ethyl, n-propyl, isopropyl and isobutyl.

Examples of the organoaluminum compounds include:

- 20 trialkylaluminums, such as trimethylaluminum, triethylaluminum, triisopropylaluminum, tri-n-butylaluminum, triisobutylaluminum and tri-sec-butylaluminum;

- 25 alkenylaluminums represented by the formula $(i-C_4H_9)_x Al_y (C_5H_{10})_z$ (wherein x, y and z are each a positive number, and $z \geq 2x$), such as isoprenylaluminum;

dialkylaluminum halides, such as dimethylaluminum chloride and diisobutylaluminum chloride;

dialkylaluminum hydrides, such as diisobutylaluminum hydride;

dialkylaluminum alkoxides, such as dimethylaluminum methoxide; and

5 dialkylaluminum aryloxides, such as diethylaluminum phenoxide.

Copolymerization of ethylene, the aromatic vinyl compound, and if desired, the α -olefin of 3 to 20 carbon atoms may be carried out batchwise or continuously. When
10 the copolymerization is carried out continuously, the metallocene catalyst (a) is used in the following concentration.

The concentration of the metallocene compound (b) in the polymerization system is in the range of usually
15 0.00005 to 1.0 mmol/liter (polymerization volume), preferably 0.0001 to 0.5 mmol/liter.

The organoaluminum oxy-compound (c) is used in such an amount that the ratio of the aluminum atom in the organoaluminum oxy-compound to the transition metal in the
20 metallocene compound (b) in the polymerization system, Al/transition metal, is in the range of 0.1 to 10,000 to 1 to 5,000.

The ionizing ionic compound (d) is used in such an amount that the molar ratio of the ionizing ionic compound
25 (d) to the metallocene compound (b) in the polymerization system (ionizing ionic compound (d)/metallocene compound (b)) is in the range of 1.0 to 20, preferably 1 to 10.

The organoaluminum compound (e) is used in such an amount that the concentration of the organoaluminum compound (e) is in the range of usually 0 to 5 mmol/liter (polymerization volume), preferably 0 to 2 mmol/liter.

- 5 The copolymerization reaction to prepare the α -olefin/aromatic vinyl compound random copolymer is carried out under the conditions of a temperature of usually -30 to +250 °C, preferably 0 to 200 °C, and a pressure of usually more than 0 and not more than 80 kg/cm² (gauge pressure),
10 preferably more than 0 and not more than 50 kg/cm² (gauge pressure).

- The reaction time (average residence time in case of continuous copolymerization) is in the range of usually 5 minutes to 3 hours, preferably 10 minutes to 1.5 hours,
15 though it varies depending on the reaction conditions such as catalyst concentration and polymerization temperature.

- In the preparation of the α -olefin/aromatic vinyl compound random copolymer, ethylene, the aromatic vinyl compound and optionally the α -olefin of 3 to 20 carbon
20 atoms are fed to the polymerization system in such amounts that the copolymer of aforesaid specific composition can be obtained. In the copolymerization, a molecular weight modifier such as hydrogen can be used.

- When ethylene, the aromatic vinyl compound and
25 optionally the α -olefin of 3 to 20 carbon atoms are copolymerized as described above, the α -olefin/aromatic vinyl compound random copolymer is generally obtained as a polymerization solution containing it. The polymerization

solution is treated in a conventional manner, whereby the α -olefin/aromatic vinyl compound random copolymer is obtained.

In the present invention, the monomer grafted on the
5 α -olefin/aromatic vinyl compound random copolymer (referred to as "graft monomer" hereinafter) is an unsaturated carboxylic acid or its derivative. Examples of the unsaturated carboxylic acids include acrylic acid, methacrylic acid, maleic acid, fumaric acid and itaconic
10 acid. Examples of the derivatives of unsaturated carboxylic acids include anhydrides, esters, amides, imides and metallic salts of unsaturated carboxylic acids. Particular examples thereof include maleic anhydride, citraconic anhydride, itaconic anhydride, methyl acrylate, methyl methacrylate, ethyl acrylate, ethyl methacrylate,
15 butyl acrylate, butyl methacrylate, glycidyl acrylate, glycidyl methacrylate, monomethyl maleate, diethyl maleate, monomethyl fumarate, dimethyl fumarate, monomethyl itaconate, diethyl itaconate, acrylamide, methacrylamide, maleic acid monoamide, maleic acid diamide, maleic acid N-monoethylamide, maleic acid N,N-diethylamide, maleic acid N-monobutylamide, maleic acid N,N-dibutylamide, fumaric acid monoamide, fumaric acid diamide, fumaric acid N-monoethylamide, fumaric acid N,N-diethylamide, fumaric acid
20 N-monobutylamide, fumaric acid N,N-dibutylamide, maleimide, N-butyl maleimide, N-phenyl maleimide, sodium acrylate, sodium methacrylate, potassium acrylate and potassium

methacrylate. Of the graft monomers, maleic anhydride is preferably employed.

For the graft copolymerization of the α -olefin/aromatic vinyl compound random copolymer with the graft monomer to prepare a modified copolymer, various known methods are available. For example, the α -olefin/aromatic vinyl compound random copolymer and the graft monomer are heated at a high temperature together with or without a radical initiator in the presence or absence of a solvent to perform graft copolymerization. In the graft copolymerization reaction, other vinyl monomers such as styrene may be allowed to be present in the system.

In order to prepare a partially or wholly graft modified α -olefin/aromatic vinyl compound random copolymer having a graft quantity (graft ratio) of 0.01 to 30 % by weight, a process comprising the steps of initially preparing a graft-modified α -olefin/aromatic vinyl compound random copolymer having a high graft ratio and then adding an unmodified α -olefin/aromatic vinyl compound random copolymer to the graft-modified α -olefin/aromatic vinyl compound random copolymer to adjust the graft ratio is preferably used from the viewpoint of industrial production. The graft quantity used herein means the proportion of the graft copolymerized monomer to 100 g of the graft modified copolymer. For example, in case that 1 g of the graft copolymerized monomer is present in 100 g of the graft modified copolymer, the graft quantity is defined as 1 % by weight. According to this process, the

concentration of the graft monomer in the composition can be properly adjusted. The copolymer obtained by this process is referred to as "partially graft-modified α -olefin/aromatic vinyl compound random copolymer". As a
5 matter of course, a given amount of the graft monomer may be added to the α -olefin/aromatic vinyl compound random copolymer from the first to perform graft copolymerization. The copolymer obtained by this process is referred to as
"wholly graft-modified α -olefin/aromatic vinyl compound
10 random copolymer".

The adhesive resin composition of the invention may further contain an ethylene/ α -olefin copolymer and/or an ethylene/vinyl acetate copolymer, in addition to the above-mentioned modified copolymer.

15 By the addition of the ethylene/ α -olefin copolymer to the modified copolymer, the melt viscosity of the resulting adhesive composition of the invention can be decreased to improve the moldability, and the adhesion properties after retorting treatment can be further improved. Besides, the
20 adhesion properties of the composition to polyolefins can be also improved.

By the addition of the ethylene/vinyl acetate copolymer to the modified copolymer or to the modified copolymer and the ethylene/ α -olefin copolymer, the melt
25 viscosity of the resulting adhesive composition of the invention can be decreased to improve the moldability, and the adhesion properties after retorting treatment can be further improved.

In further aspect of the invention, the graft monomer is desirably grafted on the α -olefin/aromatic vinyl compound random copolymer in such an amount that the graft quantity (weight ratio) of the graft monomer to the whole adhesive resin composition is in the range of 0.01 to 30 % by weight, particularly 0.05 to 10 % by weight. The graft quantity used herein means the weight proportion of the graft monomer to 100 g of the whole adhesive resin composition.

10

Ethylene/ α -olefin copolymer

The ethylene/ α -olefin copolymer for use in the invention is an ethylene/ α -olefin copolymer obtained by random copolymerizing ethylene and an α -olefin and having an ethylene content of 45 to 95 % by mol, preferably 45 to 90 % by mol.

15

The ethylene/ α -olefin copolymer has a melt flow rate (ASTM D 1238, conditions: E) of usually 0.1 to 50 g/10 min, preferably 0.3 to 30 g/10 min, a density of usually 0.850 to 0.900 g/cm³, preferably 0.850 to 0.890 g/cm³, and a crystallinity (measured by X-ray diffractometry) of usually less than 30 %, preferably less than 25 %.

20

The α -olefin used for forming the ethylene/ α -olefin copolymer is an α -olefin of 3 to 20 carbon atoms, and examples thereof include propylene, 1-butene, 1-hexene, 4-methyl-1-pentene, 1-octene, 1-decene, 1-tetradecene and 1-octadecene. These α -olefins are used singly or in combination of two or more kinds.

25

The ethylene/ α -olefin copolymer has a melting point (ASTM D 3418) of usually not higher than 100 °C.

Ethylene/vinyl acetate copolymer

The ethylene/vinyl acetate copolymer for use in the invention desirably has a vinyl acetate content of 5 to 40 % by weight, preferably 10 to 35 % by weight. Further, the ethylene/vinyl acetate copolymer has a melt flow rate (ASTM D 1238, conditions: E) of usually 0.1 to 50 g/10 min, preferably 0.3 to 30 g/10 min.

The adhesive resin composition of the invention may furthermore contain an ethylene polymer, a propylene polymer, modified products of these polymers, a tackifier, etc., in addition to the graft-modified α -olefin/aromatic vinyl compound random copolymer, the ethylene/ α -olefin copolymer and the ethylene/vinyl acetate copolymer.

Ethylene polymer

The ethylene polymer for use in the invention is a homopolymer of ethylene or a copolymer of ethylene and a small amount of an α -olefin, and has an ethylene content of more than 90 % by mol and not more than 100 % by mol, preferably 95 to 100 % by mol.

The ethylene polymer has a melt flow rate (ASTM D 1238, conditions: E) of usually 0.1 to 50 g/10 min, preferably 0.3 to 30 g/10 min, and a density of usually 0.900 to 0.980 g/cm³, preferably 0.920 to 0.970 g/cm³.

The α -olefin used for forming the ethylene polymer is an α -olefin of 3 to 20 carbon atoms, and examples thereof

include propylene, 1-butene, 1-hexene, 4-methyl-1-pentene, 1-octene, 1-decene, 1-tetradecene and 1-octadecene. These α -olefins can be used singly or in combination of two or more kinds.

5 The ethylene polymer may be modified with an unsaturated carboxylic acid or its derivative. Examples of the unsaturated carboxylic acids and their derivatives are the same as described above. For preparing the modified ethylene polymer, various known methods are available.

10 When the ethylene polymer is added to the adhesive resin composition, the adhesive strength of the composition can be improved.

Propylene polymer

15 The propylene polymer for use in the invention is a homopolymer of propylene or a copolymer of propylene and an α -olefin, and has a propylene content of more than 55 % by mol and not more than 100 % by mol, preferably 80 to 100 % by mol.

20 The propylene polymer has a melt flow rate (ASTM D 1238, conditions: E) of usually 0.1 to 50 g/10 min, preferably 0.3 to 30 g/10 min, and a melting point (T_m) of 110 to 165 °C, preferably 120 to 165 °C.

25 The α -olefin used for forming the propylene polymer is ethylene and an α -olefin of 4 to 20 carbon atoms, and examples thereof include 1-butene, 1-hexene, 4-methyl-1-pentene, 1-octene, 1-decene, 1-tetradecene and 1-octadecene. These α -olefins can be used singly or in combination of two or more kinds.

The propylene polymer may be modified with an unsaturated carboxylic acid or its derivative. Examples of the unsaturated carboxylic acids and their derivatives are the same as described above. For preparing the modified
5 propylene polymer, various known methods are available.

When the propylene polymer is added to the adhesive resin composition, the adhesive strength of the composition can be improved.

Tackifier

10 The tackifier is added to the adhesive resin composition to adjust melt viscosity of the composition or to improve hot tack properties and wetting properties. Examples of the tackifiers favorably used include alicyclic hydrogenated tackifiers, rosins, modified rosins, esters of
15 these rosins, aliphatic petroleum resins, alicyclic petroleum resins, aromatic petroleum resins, copolymer petroleum resins of aliphatic component and aromatic component, low-molecular weight styrene resins, isoprene resins, alkylphenol resin, terpene resin and coumarone-
20 indene resin. These tackifiers can be used singly or in combination of two or more kinds.

Blending ratio

The adhesive resin composition of the invention contains the graft-modified α -olefin/aromatic vinyl
25 compound random copolymer as its major component, and comprises the graft-modified α -olefin/aromatic vinyl compound random copolymer in an amount of 1 to 100 parts by weight, preferably 1 to 80 parts by weight, more preferably

10 to 80 parts by weight, and a soft polymer in an amount of 0 to 99 parts by weight, preferably 20 to 99 parts by weight, more preferably 20 to 90 parts by weight, with the proviso that the total amount of the modified copolymer and
5 the soft polymer is 100 parts by weight.

The soft polymer is, for example, the ethylene/ α -olefin copolymer, the ethylene/vinyl acetate copolymer or a mixture thereof.

A preferred embodiment of the adhesive resin
10 composition of the invention is a composition comprising the modified copolymer in an amount of 10 to 80 parts by weight and the ethylene/ α -olefin copolymer and/or the ethylene/vinyl acetate copolymer in an amount of 20 to 90 parts by weight, with the proviso that the total amount of
15 the copolymers is 100 parts by weight.

Specific examples of such compositions include:

a composition comprising the modified copolymer in an amount of 10 to 80 parts by weight, preferably 30 to 80 parts by weight, and the ethylene/ α -olefin copolymer in an
20 amount of 20 to 90 parts by weight, preferably 20 to 70 parts by weight, with the proviso that the total amount of the copolymers is 100 parts by weight;

a composition comprising the modified copolymer in an amount of 10 to 80 parts by weight, preferably 30 to 80
25 parts by weight, and the ethylene/vinyl acetate copolymer in an amount of 20 to 90 parts by weight, preferably 20 to 70 parts by weight, with the proviso that the total amount of the copolymers is 100 parts by weight; and

a composition comprising the modified copolymer in an amount of 10 to 80 parts by weight, preferably 30 to 80 parts by weight, the ethylene/ α -olefin copolymer in an amount of 5 to 60 parts by weight, preferably 10 to 50
5 parts by weight, and the ethylene/vinyl acetate copolymer in an amount of 5 to 40 parts by weight, preferably 10 to 30 parts by weight, with the proviso that the total amount of the copolymers is 100 parts by weight.

To the adhesive resin composition of the invention,
10 the ethylene polymer, the propylene polymer, modified products of these polymers, the tackifier, etc. may be added, in addition to the modified copolymer, the ethylene/ α -olefin copolymer and the ethylene/vinyl acetate copolymer.

15 When the ethylene polymer or its modified product is used, the amount of the ethylene polymer or its modified product is in the range of 0.1 to 50 parts by weight, preferably 1 to 30 parts by weight, based on 100 parts by weight of the total amount of the modified copolymer, the
20 ethylene/ α -olefin copolymer and the ethylene/vinyl acetate copolymer.

When the propylene polymer or its modified product is used, the amount of the propylene polymer or its modified product is in the range of 0.1 to 50 parts by weight,
25 preferably 1 to 30 parts by weight, based on 100 parts by weight of the total amount of the modified copolymer, the ethylene/ α -olefin copolymer and the ethylene/vinyl acetate copolymer.

When the tackifier is used, the amount thereof is in the range of 0.5 to 25 parts by weight, preferably 5 to 15 parts by weight, based on 100 parts by weight of the total amount of the modified copolymer, the ethylene/ α -olefin
5 copolymer and the ethylene/vinyl acetate copolymer.

As described above, the adhesive resin composition of the invention contains the graft-modified α -olefin/aromatic vinyl compound random copolymer as its essential component, and the whole adhesive resin composition has a graft
10 quantity (ratio) of usually 0.01 to 30 % by weight, preferably 0.05 to 10 % by weight, MFR of 0.1 to 50 g/10 min, preferably 0.2 to 40 g/10 min, and a crystallinity of less than 35 %.

The adhesive resin composition of the invention
15 comprises the graft-modified α -olefin/aromatic vinyl compound random copolymer, or further contains the ethylene/ α -olefin copolymer and/or the ethylene/vinyl acetate copolymer. The composition can be prepared by various known processes, for example, a process comprising
20 mixing the components by a Henschel mixer, a V-type blender, a ribbon blender, a tumbling blender or the like, and a process comprising mixing the components by the above mixing device, then melt-kneading the mixture by a single-screw extruder, a twin-screw extruder, a kneader, a Banbury
25 mixer or the like, and granulating or pulverizing the kneadate.

To the adhesive resin composition of the invention, other various additives, such as heat stabilizer,

weathering stabilizer, antistatic agent, pigment, dye and anticorrosion agent, can be added in addition to the above components, within limits not prejudicial to the object of the present invention.

5 The adhesive resin composition of the invention has excellent adhesive strength to polyester resins, polycarbonate resins, saponified olefin/vinyl acetate copolymers and polyolefins. Therefore, the composition can be favorably used as an adhesive between these resins. If
10 the adhesive resin composition is used to combine a polycarbonate layer or a polyester layer with a saponified ethylene/vinyl acetate copolymer layer, the resulting laminate has excellent gas permeation resistance and is free from separation of layers even when subjected to hot
15 filling treatment or retorting treatment.

Next, the laminate according to the invention is described.

The laminate of the invention comprises (I) a polyester resin layer or a polycarbonate resin layer, (II)
20 an adhesive layer formed from the above-described adhesive resin composition and (III) a saponified olefin/vinyl acetate copolymer layer.

The layer (I) of the laminate according to the invention is a layer formed from a resin selected from a
25 polyester resin and a polycarbonate resin.

The polyester resin is a polyester consisting of dihydroxy compound units derived from a dihydroxy compound and dicarboxylic acid units derived from a dicarboxylic

acid. The dihydroxy compound is selected from aliphatic glycols, such as ethylene glycol, propylene glycol, 1,4-butanediol, neopentyl glycol and hexamethylene glycol; alicyclic glycols, such as cyclohexanedimethanol; aromatic dihydroxy compounds, such as bisphenol; and mixtures thereof. The dicarboxylic acid is selected from aromatic dicarboxylic acids, such as terephthalic acid, isophthalic acid and 2,6-naphthalenedicarboxylic acid; aliphatic dicarboxylic acids, such as oxalic acid, succinic acid, adipic acid, sebacic acid and undecadicarboxylic acid; alicyclic dicarboxylic acids, such as hexahydroterephthalic acid; and mixtures thereof. The polyester resin may be modified with a small amount of a tri- or higher-valent polyhydroxy compound or polycarboxylic acid, such as triol or tricarboxylic acid, as far as the modified product exhibits thermoplasticity. Examples of the thermoplastic polyester resins include polyethylene terephthalate, polybutylene terephthalate and a polyethylene isophthalate/terephthalate copolymer.

The polycarbonate resin includes various polycarbonates and copolycarbonates obtained by causing a dihydroxy compound to react with phosgene or diphenyl carbonate in a conventional manner. Examples of the dihydroxy compounds include hydroquinone, resorcinol, 4,4'-dihydroxydiphenylmethane, 4,4'-dihydroxydiphenylethane, 4,4'-dihydroxydiphenyl-n-butane, 4,4'-dihydroxydiphenylheptane, 4,4'-dihydroxydiphenylphenylmethane, 4,4'-dihydroxydiphenyl-2,2-

- propane (bisphenol A), 4,4'-dihydroxy-3,3'-
 dimethyldiphenyl-2,2-propane, 4,4'-dihydroxy-3,3'-
 diphenyldiphenyl-2,2-propane, 4,4'-
 dihydroxydichlorodiphenyl-2,2-propane, 4,4'-
 5 dihydroxydiphenyl-1,1-cyclopentane, 4,4'-dihydroxydiphenyl-
 1,1-cyclohexane, 4,4'-dihydroxydiphenylmethylphenylmethane,
 4,4'-dihydroxydiphenylethylphenylmethane, 4,4'-
 dihydroxydiphenyl-2,2,2-trichloro-1,1-ethane, 2,2'-
 dihydroxydiphenyl, 2,6-dihydroxynaphthalene, 4,4'-
 10 dihydroxydiphenyl ether, 4,4'-dihydroxy-3,3'-
 dichlorodiphenyl ether and 4,4'-dihydroxy-2,5-
 diethoxyphenyl ether. Of these, 4,4'-dihydroxydiphenyl-
 2,2-propane (bisphenol A) is preferred because
 polycarbonate obtained by the use thereof has excellent
 15 mechanical performance and transparency.

For forming the adhesive layer (II) of the laminate according to the invention, the aforementioned adhesive resin composition of the invention is employed.

- The layer (III) of the laminate according to the
 20 invention is a layer formed from a saponified olefin/vinyl
 acetate copolymer. The saponified olefin/vinyl acetate
 copolymer used herein is a saponified copolymer which is
 obtained by saponifying an olefin/vinyl acetate copolymer
 having an olefin content of 15 to 60 % by mol, preferably
 25 25 to 50 % by mol, and has a saponification degree of not
 less than 50 %, preferably not less than 90 %. When the
 olefin content is in the above range, the saponified
 copolymer is almost free from thermal decomposition, shows

easy melt-molding and has excellent stretchability, water resistance and gas permeation resistance. When the saponification degree is not less than 50 %, the copolymer has excellent gas permeation resistance.

5 Examples of olefins to be copolymerized with vinyl acetate include ethylene, propylene, 1-butene, 1-hexene, 4-methyl-1-pentene, 1-octene, 1-decene, 1-tetradecene and 1-octadecene. Of these, ethylene is preferred from the viewpoints of mechanical strength and moldability.

10 The laminate of the invention can be prepared by a method comprising melting the polyester resin or the polycarbonate resin, the adhesive resin composition and the saponified olefin/vinyl acetate copolymer by separate extruders, feeding them to a die of three-layer structure
15 and co-extruding them in such a manner that the layer of the adhesive resin composition becomes an intermediate layer (co-extrusion method), or a method comprising beforehand forming a layer of the polyester resin or the polycarbonate resin and a layer of the saponified
20 olefin/vinyl acetate copolymer and then melt-extruding the adhesive resin composition between those layers (sandwich laminating method). Of these, the co-extrusion method is preferred from the viewpoint of interlaminar strength. The co-extrusion method includes a T-die method using a flat
25 die and an inflation method using a circular die. As the flat die, any of a single-manifold type and a multi-manifold type each using black box is available. For the inflation method, any of known dyes is available.

The thickness of each layer of the laminate is appropriately determined according to the use application.

When the laminate is used as a sheet or a film, it is preferable that the polyester resin layer (I) or the

5 polycarbonate resin layer (I) has a thickness of about 0.02 to 5 mm, the adhesive layer (II) has a thickness of about 0.01 to 1 mm, the saponified ethylene/vinyl acetate copolymer layer (III) has a thickness of about 0.01 to 1 mm.

10 The laminate of the invention may be a laminate having such a structure that the layer (I) is provided on each side, e.g., a structure of (I)/(II)/(III)/(II)/(I), or a laminate having such a structure that a polyolefin layer is further provided, e.g., a structure of polypropylene
15 layer/(II)/(III)/(II)/(I) or a structure of polyethylene layer/(II)/(III)/(II)/(I).

EFFECT OF THE INVENTION

The adhesive resin composition of the invention has
20 excellent adhesion properties and heat resistance.

Therefore, when the composition is used as an adhesive to combine the polyester resin layer (I) or the polycarbonate resin layer (I) with the saponified olefin/vinyl acetate copolymer layer (III), the layer (I) and the layer (III)

25 can be firmly adhered, and separation between the layer (I) and the layer (III) can be inhibited even under high-temperature conditions such as those in hot filling treatment or retorting treatment. Further, adhesive

strength satisfactory in the practical use can be maintained even at ordinary temperature after the high-temperature treatment.

5 The laminate of the invention consisting of the layer (I), the layer (II) and the layer (III) is very advantageous as a retort packaging material or a hot fill packaging material because of low permeability to gases such as oxygen.

10

EXAMPLE

The present invention is further described with reference to the following examples, but it should be construed that the invention is in no way limited to those examples.

15

In the following examples, crystallinity and density were measured by the below-described methods.

Preparation of sample

20

The composition was heated at 180 °C for 10 minutes by means of a hot press and then rapidly cooled by means of a cooling press (water cooling) to prepare a sample.

Crystallinity

The crystallinity of the sample prepared above was measured by X-ray diffractometry.

Density

25

The density of the sample prepared above was determined at 23 °C by gradient tube density determination.

Preparation 1

Preparation of ethylene/styrene random copolymer

A 1-liter glass reactor equipped with a cooling tube and a stirrer was thoroughly purged with nitrogen and then charged with 645 ml of toluene and 35 ml of styrene. Then, 5 ethylene was added with stirring to give a saturated solution. Thereafter, the system was heated to 35 °C, and 4.5 mmol of methylaluminoxane (10 wt% toluene solution, available from Tosoh Aquazo K.K.) and 0.045 mmol of (t-butylamide)dimethyl(tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)silane 10 titanium dichloride (0.01 mmol toluene solution) were added. Then, ethylene was continuously fed at a feed rate of 100 N-liter/hr to perform polymerization at 40 °C for 60 minutes. After the polymerization was completed, 250 ml of isobutyl alcohol and 10 ml of hydrochloric acid were added, 15 and the mixture was stirred at 80 °C for 30 minutes. The reaction solution containing isobutyl alcohol was transferred into a separatory funnel, washed twice with 250 ml of water, and separated into oil phase and water phase. Then, the oil phase was added to 3 liters of methanol to 20 precipitate a polymer. The polymer precipitated was vacuum dried at 130 °C for 12 hours to obtain an ethylene/styrene random copolymer (referred to as "ESC1" hereinafter). In the obtained ESC1, the molar ratio of ethylene to styrene was 90/10 (ethylene/styrene). The ESC1 had an intrinsic 25 viscosity $[\eta]$, as measured in decalin at 135 °C, of 2.1 dl/g.

Graft modification of ESC1

A 1-liter glass autoclave was thoroughly purged with nitrogen and then charged with 190 ml of toluene and 30 g of the ESC1. The mixture was heated to 140 °C with stirring. In a different container, 5.3 g of maleic anhydride and 6.9 g of dicumyl peroxide were dissolved in 40 ml of toluene to prepare a solution. The solution was dropwise added to the autoclave at the uniform rate over a period of 3.5 hours, and the mixture in the autoclave was stirred for 30 minutes. During the dropwise addition, the temperature of the system was slowly raised up to 160 °C. After the reaction was completed, the system was cooled to 70 °C. Then, the reaction solution was added to 1 liter of methanol to precipitate a polymer. The polymer precipitated was washed with 1 liter of acetone and vacuum dried at 130 °C for 12 hours, to obtain a graft-modified product of ESC1 (referred to as "MAH-ESC1" hereinafter). In the obtained MAH-ESC1, the graft quantity (graft ratio) of maleic anhydride was 2.2 % by weight. The MAH-ESC1 had an intrinsic viscosity $[\eta]$, as measured in decalin at 135 °C, of 2.0 dl/g.

Preparation 2

Preparation of ethylene/styrene random copolymer

An ethylene/styrene random copolymer (referred to as "ESC2" hereinafter) was obtained in the same manner as in Preparation 1, except that (t-butylamide)dimethyl(tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)silane titanium dichloride was replaced with isopropylidene-

bis(indenyl)zirconium dichloride. In the obtained ESC2, the molar ratio of ethylene to styrene was 88/12 (ethylene/styrene). The ESC2 had an intrinsic viscosity $[\eta]$, as measured in decalin at 135 °C, of 1.8 dl/g.

5

Graft modification of ESC2

Graft modification was carried out in the same manner as in Preparation 1, except that the copolymer (ESC2) prepared above was used in place of the ESC1, to obtain a graft-modified product of ESC2 (referred to as "MAH-ESC2"

10

hereinafter). In the obtained MAH-ESC2, the graft quantity (graft ratio) of maleic anhydride was 2.0 % by weight. The MAH-ESC2 had an intrinsic viscosity $[\eta]$, as measured in decalin at 135 °C, of 1.8 dl/g.

15

Example 1

The MAH-ESC1 prepared in Preparation 1, polycarbonate (trade name: Teijin Panlite L-1250, available from Teijin Kasei K.K., referred to as "PC" hereinafter), a saponified ethylene/vinyl acetate copolymer (MFR: 1.3 g/10 min,

20

density: 1.19 g/cm³, ethylene content: 32 % by mol, trade name: Kuraray Eval EP-F, available from Kuraray Co., Ltd., referred to as "EVOH" hereinafter) and polyethylene (trade name: Ultozex 2021L, Mitsui Chemicals, Inc., referred to as "PE" hereinafter) were used to prepare a five-layer sheet

25

under the following conditions.

Structure of sheet: PC/MAH-ESC1/EVOH/MAH-ESC1/PE

Thickness of each layer (μm): 80/50/50/50/80

Extruder:

Extruder having a diameter of 40 mm, 280 °C (for PC)

Extruder having a diameter of 30 mm, 250 °C (for MAH-ESC1)

Extruder having a diameter of 30 mm, 210 °C (for EVOH)

5 Extruder having a diameter of 40 mm, 230 °C (for PE)

The five-layer sheet obtained above was subjected to T-peel test to measure interlaminar strength (FPC, g/15 mm) between the PC layer and the MAH-ESC1 layer and interlaminar strength (FEVOH, g/15 mm) between the EVOH

10 layer and the MAH-ESC1 layer under the conditions of a temperature of 23 °C or 80 °C and a peel rate of 300 mm/min. Further, the sheet was subjected to retorting treatment at 131 °C for 30 minutes. Then, T-peel test was carried out under the same conditions as above. The
15 results are set forth in Table 1.

Next, the MAH-ESC1, EVOH, polyethylene terephthalate (obtained by adding a crystallization accelerator to J35 of Mitsui Pet K.K., referred to as "PET" hereinafter) and PE were used to prepare a five-layer sheet under the following
20 conditions.

Structure of sheet: PET/MAH-ESC1/EVOH/MAH-ESC1/PE

Thickness of each layer (μm): 80/50/50/50/80

Extruder:

Extruder having a diameter of 40 mm, 280 °C (for PET)

25 Extruder having a diameter of 30 mm, 250 °C (for MAH-ESC1)

Extruder having a diameter of 30 mm, 210 °C (for EVOH)

Extruder having a diameter of 40 mm, 230 °C (for PE)

The five-layer sheet obtained above was measured on the interlaminar strength (EPET, g/15 mm) between the PET layer and the MAH-ESC1 layer and the interlaminar strength (FEVOH, g/15 mm) between the EVOH layer and the MAH-ESC1 layer under the same conditions as above. The results are set forth in Table 2.

Example 2

A five-layer sheet was obtained in the same manner as in Example 1, except that a mixture of 40 parts by weight of the MAH-ESC1 and 60 parts by weight of an ethylene/1-butene random copolymer (MFR: 3.6 g/10 min, ethylene content: 85 % by mol, density: 0.89 g/cm³, crystallinity: 15 %, referred to as "EBR" hereinafter) was used in place of the MAH-ESC1. Then, the five-layer sheet was subjected to the same T-peel test as in Example 1. The results are set forth in Table 1 and Table 2.

Example 3

A five-layer sheet was obtained in the same manner as in Example 1, except that a mixture of 70 parts by weight of the MAH-ESC1 and 30 parts by weight of an ethylene/vinyl acetate copolymer (MFR: 2.5 g/10 min, vinyl acetate content: 25 % by mol, referred to as "EVA" hereinafter) was used in place of the MAH-ESC1. Then, the five-layer sheet was subjected to the same T-peel test as in Example 1. The results are set forth in Table 1 and Table 2.

Example 4

A five-layer sheet was obtained in the same manner as in Example 1, except that a mixture of 35 parts by weight of the MAH-ESC1, 45 parts by weight of the EBR and 20 parts by weight of the EVA was used in place of the MAH-ESC1. Then, the five-layer sheet was subjected to the same T-peel test as in Example 1. The results are set forth in Table 1 and Table 2.

10 Example 5

A five-layer sheet was obtained in the same manner as in Example 1, except that a mixture of 60 parts by weight of the MAH-ESC1, 15 parts by weight of the EBR and 20 parts by weight of the EVA (i.e., 63.2 parts by weight of MAH-ESC1, 15.8 parts by weight of EBR and 21.0 parts by weight of EVA based on 100 parts by weight of the composition) was used in place of the MAH-ESC1. Then, the five-layer sheet was subjected to the same T-peel test as in Example 1. The results are set forth in Table 1.

20

Example 6

A five-layer sheet was obtained in the same manner as in Example 1, except that the MAH-ESC2 prepared in Preparation 2 was used in place of the MAH-ESC1 prepared in Preparation 1. Then, the five-layer sheet was subjected to the same T-peel test as in Example 1. The results are set forth in Table 1 and Table 2.

Comparative Example 1

A five-layer sheet was obtained in the same manner as in Example 1, except that graft-modified polypropylene (referred to as "MAH-PP" hereinafter) obtained by graft-modifying polypropylene (MFR: 12 g/10 min, density: 0.91 g/cm³) with 5 parts by weight of maleic anhydride was used in place of the MAH-ESC1. Then, the five-layer sheet was subjected to the same T-peel test as in Example 1. The results are set forth in Table 1.

10

Comparative Example 2

A five-layer sheet was obtained in the same manner as in Example 1, except that graft-modified polyethylene (referred to as "MAH-PE" hereinafter) obtained by graft-modifying polyethylene (melt index at 190 °C: 2 g/10 min, density: 0.92 g/cm³, butene content: 4 % by mol) with 5 parts by weight of maleic anhydride was used in place of the MAH-ESC1. Then, the five-layer sheet was subjected to the same T-peel test as in Example 1. The results are set forth in Table 1.

20

Comparative Example 3

A five-layer sheet was obtained in the same manner as in Example 1, except that a graft-modified copolymer (referred to as "MAH-SEBS" hereinafter) obtained by graft-modifying an ethylene/styrene/1-butene copolymer (trade name: Crayton G 1652, available from Shell Chemicals, Co., referred to as "SEBS" hereinafter) with 5 parts by weight

25

of maleic anhydride was used in place of the MAH-ESC1.

Then, the five-layer sheet was subjected to the same T-peel test as in Example 1. The results are set forth in Table 1.

Table 1

	Component ratio of adhesive resin composition (part(s) by weight)	PC/EVOH multi-layer sheet					
		FPC (g/15 mm-width)			FEVOH (g/15 mm-width)		
		23°C	80°C	23°C after retorting teatment	23°C	80°C	23°C after retorting treatment
Ex. 1	MAH-ESC 1 100	900	800	400	950	700	950
Ex. 2	MAH-ESC 1 40 EBR 60	1000	700	300	900	600	300
Ex. 3	MAH-ESC 1 70 EVA 30	1100	600	450	1000	500	430
Ex. 4	MAH-ESC 1 35 EBR 45 EVA 20	1200	600	350	1000	500	320
Ex. 5	MAH-ESC 1 63.2 EBR 15.8 EVA 21.0	900	700	450	800	600	420
Ex. 6	MAH-ESC 2 100	880	770	370	920	680	320
Comp. Ex. 1	MAH-PP 100	200	100	80	1100	800	600
Comp. Ex. 2	MAH-PE 100	300	250	30	1000	600	200
Comp. Ex. 3	MAH-SEBS 100	1000	300	100	900	200	30

Table 2

	Component ratio of adhesive resin composition (part(s) by weight)	PET/EVOH multi-layer sheet					
		FPC (g/15 mm-width)			FEVOH (g/15 mm-width)		
		23°C	80°C	23°C after retorting teatment	23°C	80°C	23°C after retorting treatment
Ex. 1	MAH-ESC 1 100	800	700	350	1000	700	330
Ex. 2	MAH-ESC 1 40	1100	800	400	900	550	320
	EBR 60						
Ex. 3	MAH-ESC 1 70	1200	650	430	1050	550	400
	EVA 30						
Ex. 4	MAH-ESC 1 35	850	650	400	850	650	400
	EBR 45						
	EVA 20						
Ex. 6	MAH-ESC 2 100	780	670	330	970	680	310

What is claimed is:

1. An adhesive resin composition containing at least a partially or wholly graft-modified α -olefin/aromatic vinyl compound random copolymer having a graft quantity of
5 an unsaturated carboxylic acid or its derivative ranging from 0.01 to 30 % by weight.

2. An adhesive resin composition comprising:

(A) a partially or wholly graft-modified α -
10 olefin/aromatic vinyl compound random copolymer having a graft quantity of an unsaturated carboxylic acid or its derivative ranging from 0.01 to 30 % by weight, in an amount of 1 to 80 parts by weight, and

(B) at least one soft polymer selected from an
15 ethylene/ α -olefin copolymer, in which the molar ratio of constituent units derived from ethylene to constituent units derived from an α -olefin of 3 to 20 carbon atoms is in the range of 45/55 (ethylene/ α -olefin) to 95/5, and an ethylene/vinyl acetate copolymer having a vinyl acetate
20 content of 5 to 40 % by weight, in an amount of 20 to 99 parts by weight,

the total amount of said components (A) and (B) being 100 parts by weight.

25 3. The adhesive resin composition as claimed in claim 2, wherein said composition further contains an ethylene polymer or its modified product, and/or a propylene polymer or its modified product, in an amount of



0.1 to 50 parts by weight based on 100 parts by weight of the total amount of the partially or wholly modified α -olefin/aromatic vinyl compound random copolymer (A) and the soft polymer (B).

5

4. An adhesive resin composition for retort packaging material or hot fill packaging material, comprising the adhesive resin composition as claimed in any one of claims 1 to 3.

10

5. A laminate comprising:

(I) a polyester resin layer,

(II) an adhesive layer formed from the adhesive resin composition as claimed in any one of claims 1 to 3, and

15

(III) a saponified olefin/vinyl acetate copolymer layer.

6. A laminate comprising:

(I) a polycarbonate layer,

20

(II) an adhesive layer formed from the adhesive resin composition as claimed in any one of claims 1 to 3, and

(III) a saponified olefin/vinyl acetate copolymer layer.

25

7. A retort packaging material or a hot fill packaging material formed from the laminate as claimed in claim 5 or claim 6.



ABSTRACT

An adhesive resin composition contains at least a partially or wholly graft-modified α -olefin/aromatic vinyl compound random copolymer having a graft quantity of an
5 unsaturated carboxylic acid or its derivative ranging from 0.01 to 30 % by weight. A laminate comprises (I) a polyester resin layer or a polycarbonate layer, (II) an adhesive layer formed from the above-mentioned adhesive resin composition and (III) a saponified olefin/vinyl
10 acetate copolymer layer. The adhesive resin composition is free from lowering of adhesive strength even when contacted with, for example, hot water. The laminate has excellent gas barrier properties and is capable of being subjected to retorting treatment.

9805106-3
ETMP's
copy

世界知的所有権機関
国際事務局



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類6 C09J 151/00, 123/08, B32B 27/28, 27/32, 27/36	A1	(11) 国際公開番号 WO98/32809 (43) 国際公開日 1998年7月30日 (30.07.98)						
(21) 国際出願番号 PCT/JP98/00216 (22) 国際出願日 1998年1月21日 (21.01.98) (30) 優先権データ <table border="0"> <tr> <td>特願平9/12925</td> <td>1997年1月27日 (27.01.97)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平9/338346</td> <td>1997年12月9日 (09.12.97)</td> <td>JP</td> </tr> </table> (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 三井化学株式会社(MITSUI CHEMICALS, INC.)[JP/JP] 〒100 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号 Tokyo, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 森園賢一(MORIZONO, Kenichi)[JP/JP] 岡田圭司(OKADA, Keiji)[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) 重本博美(SHIGEMOTO, Hiromi)[JP/JP] 河内秀史(KAWACHI, Hideshi)[JP/JP] 〒299-01 千葉県市原市千種海岸3番地 三井化学株式会社内 Chiba, (JP)		特願平9/12925	1997年1月27日 (27.01.97)	JP	特願平9/338346	1997年12月9日 (09.12.97)	JP	(74) 代理人 弁理士 鈴木俊一郎(SUZUKI, Shunichiro) 〒141 東京都品川区西五反田七丁目13番6号 五反田山崎ビル 6F 鈴木国際特許事務所 Tokyo, (JP) (81) 指定国 AU, CA, CN, ID, JP, KR, NZ, SG, US, 欧州特許 (DE, FR, GB, IT, NL). 添付公開書類 国際調査報告書
特願平9/12925	1997年1月27日 (27.01.97)	JP						
特願平9/338346	1997年12月9日 (09.12.97)	JP						
(54)Title: ADHESIVE RESIN COMPOSITION AND LAMINATE MADE USING THE SAME AS ADHESIVE LAYER (54)発明の名称 接着性樹脂組成物およびこれを接着層に用いた積層体 (57) Abstract An adhesive resin composition which undergoes no decrease in bonding strength even in contact with, e.g., hot water; and a laminate which has excellent gas-barrier properties and is capable of retorting. The adhesive resin composition comprises a partly or wholly grafted α-olefin/aromatic vinyl random copolymer in which the amount of an unsaturated carboxylic acid or derivative thereof grafted is 0.01 to 30 % by weight. The laminate is constituted of: (I) a polyester resin layer or polycarbonate resin layer; (II) an adhesive layer made of the resin composition; and (III) a layer of a saponified olefin/vinyl acetate copolymer.								

(57) 要約

本発明は、たとえば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接着性樹脂組成物、およびガスバリア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を提供することを目的としている。

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。

また、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。

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

AL	アルバニア	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SN	セネガル
AM	アルメニア	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
AT	オーストリア	GB	英国	LV	ラトヴィア	TD	チャド
AU	オーストラリア	GE	グルジア	MC	モナコ	TG	トーゴ
AZ	アゼルバイジャン	GH	ガーナ	MD	モルドバ	TJ	タジキスタン
BB	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GM	ギニア	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・ビサオ	MK	マケドニア共和国	TR	トルコ
BF	ブルキナ・ファソ	GR	ギリシャ	ML	マリ	TT	トリニダード・トバゴ
BG	ブルガリア	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
BR	ブラジル	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
BS	バハマ	IE	アイルランド	MW	マラウイ	US	米国
CA	カナダ	IL	イスラエル	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CC	中央アフリカ共和国	IS	アイスランド	NE	ニジェール	VN	ベトナム
CD	コンゴ共和国	IT	イタリア	NL	オランダ	YU	ユーゴスラヴィア
CF	中央アフリカ共和国	JP	日本	NO	ノルウェー	ZW	ジンバブエ
CG	コンゴ共和国	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド		
CH	スイス	KR	韓国	PL	ポーランド		
CI	コートジボワール	KZ	カザフスタン	PT	ポルトガル		
CM	カメルーン	KG	キルギス	RO	ルーマニア		
CN	中国	KP	北朝鮮	RU	ロシア		
CO	コロンビア	KR	韓国	SD	スーダン		
CR	クリスタル	CU	キューバ	SE	スウェーデン		
DE	ドイツ	LV	ラトヴィア	SG	シンガポール		
DK	デンマーク	LI	リヒテンシュタイン	SK	スロバキア		
EE	エストニア	LR	レソト	SL	シエラレオネ		
ES	スペイン	LS	レソト				