

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5432425号  
(P5432425)

(45) 発行日 平成26年3月5日(2014.3.5)

(24) 登録日 平成25年12月13日(2013.12.13)

(51) Int.Cl. F I  
**CO8F 297/00 (2006.01)** CO8F 297/00  
**CO8L 53/00 (2006.01)** CO8L 53/00

請求項の数 1 (全 26 頁)

(21) 出願番号	特願2005-25482 (P2005-25482)	(73) 特許権者	505130112 株式会社プライムポリマー 東京都港区東新橋一丁目5番2号
(22) 出願日	平成17年2月1日(2005.2.1)	(74) 代理人	100078732 弁理士 大谷 保
(65) 公開番号	特開2006-213770 (P2006-213770A)	(72) 発明者	遠藤 雅彦 千葉県市原市姉崎海岸1番地1
(43) 公開日	平成18年8月17日(2006.8.17)	(72) 発明者	椋井 美佐夫 千葉県市原市姉崎海岸1番地1
審査請求日	平成19年11月1日(2007.11.1)	(72) 発明者	松本 淳一 千葉県市原市姉崎海岸1番地1
審判番号	不服2012-23059 (P2012-23059/J1)		
審判請求日	平成24年11月21日(2012.11.21)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 樹脂組成物、透明弾性回復性フィルム又はシート並びにラップフィルム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記要件を満たすプロピレン-エチレンブロック共重合体60~95質量%、密度0.860~0.920g/cm<sup>3</sup>のポリエチレン5~40質量%の組み合わせを含む樹脂組成物からなるラップフィルム。

(1) [EEE]のトリアッド連鎖分率  $f_{EEE}$  0.1(モル%)、(2)エチレンとプロピレンの反応性比の積  $(R_e \cdot R_p)$  1.0、(3)分子量分布  $(M_w / M_n)$  3.5、(4)融解エンタルピー  $(H)$  が 18~60 J/g、(5)融点  $(T_m)$  135、(6)エチレン含量 10モル%

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、非ポリ塩化ビニル化が進む透明弾性回復性フィルム又はシート用材料として好適なプロピレン-エチレン共重合体、該共重合体を含む透明弾性回復性フィルム又はシート用の樹脂組成物、この樹脂組成物からなる透明弾性回復性フィルム又はシート並びにラップフィルムに関するものである。

【背景技術】

【0002】

従来、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン系材料がラップフィルムに使用されてきたが、ゴミ処理時に発生するダイオキシン等に端を発する環境問題より、非ポリ塩化ビニル樹

脂系材料の開発が進められ、特にポリオレフィン系材料が開発され、スチレン系エラストマー、ポリオレフィン系熱可塑性エラストマー（TPO）、メタロセン系直鎖状低密度ポリエチレン（LLDPE）、エチレン-ビニルアルコール共重合体（EVA）等は弾性回復性発現の為不可欠な成分である。

【0003】

ラップフィルムとしての重要な特性の一つとして、弾性回復性が挙げられる。

しかしながら、従来のラップフィルムは、この特性を発現するために、スチレン系エラストマー、TPO等特に柔軟な材料との組み合わせからなり、弾性回復性と耐熱性のバランスにおいて満足ができないものであり、又これら成分の添加量が多いためフィルム面同士の間着によるブロッキング、剥離時の白化等外観不良等の問題もあった。

10

この弾性回復性と耐熱性のバランスが良好な材料として、立体規則性の異なるポリプロピレンを組み合わせた材料（例えば、特許文献1）が提案されているが、低温衝撃特性が不十分であり、改良の為にポリエチレン系材料を組み合わせると透明性に影響する等の不具合があった。

【0004】

【特許文献1】特開2004-82469号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、弾性回復性と耐熱性のバランスが良好で、透明性に優れ、かつ間着による剥離白化等の外観不良が改良され、低温特性も付与可能なバランスの取れたプロピレン-エチレン共重合体、該共重合体を含む透明弾性回復性フィルム又はシート用の樹脂組成物、この樹脂組成物からなる透明弾性回復性フィルム又はシート並びにラップフィルムを提供することを目的とする。

20

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、特定の要件を満たすプロピレン-エチレン共重合体が、透明弾性回復性フィルム又はシート用の樹脂組成物に最適であることを見出した。

本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。

30

【0007】

即ち、本発明は、

1. 下記要件を満たすプロピレン-エチレン共重合体。
    - (1) [EEE]のトリアッド連鎖分率 $f_{EEE}$  0.1 (モル%)、(2) エチレンとプロピレンの反応性比の積 $(R_e \cdot R_p)$  0.5、(3) 分子量分布 $(M_w / M_n)$  3.5、(4) 融解エンタルピー $(H)$ が10~60 J/g、(5) 融点 $(T_m)$  105、(6) エチレン含量 10モル%、
  2. 上記1に記載のプロピレン-エチレン共重合体を含む樹脂組成物、
  3. 上記1に記載のプロピレン-エチレン共重合体60~95質量%、密度0.860~0.920 g/cm<sup>3</sup>のポリエチレン5~40質量%の組み合わせを含む樹脂組成物、
  4. 透明弾性回復性フィルム又はシート用である上記2又は3に記載の樹脂組成物、
  5. プロピレン-エチレン共重合体の $T_m$ が135 以上であって、ラップフィルム用である上記4に記載の樹脂組成物、
  6. 上記4に記載の樹脂組成物からなる透明弾性回復性フィルム又はシート、
  7. 上記5に記載の樹脂組成物からなるラップフィルム
- を提供するものである。

40

【発明の効果】

【0008】

本発明によれば、耐熱性と弾性回復性のバランスに優れ、且つ透明性が良好で、軟質材特有の保管時の間着による剥離白化が改良されたプロピレン-エチレン共重合体、それを

50

含む透明弾性回復性フィルム又はシート用の樹脂組成物、透明弾性回復性フィルム又はシート並びにラップフィルムが得られる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

本発明のプロピレン - エチレン共重合体は、下記要件を満たすものである。

(1) [EEE]のトリアッド連鎖分率  $f_{EEE}$  0.1 (モル%)、(2) エチレンとプロピレンの反応性比の積 ( $R_e \cdot R_p$ ) 0.5、(3) 分子量分布 ( $M_w / M_n$ ) 3.5、(4) 融解エンタルピー ( $H$ ) が 10 ~ 60 J / g、(5) 融点 ( $T_m$ ) 105、(6) エチレン含量 10モル%

また、本発明の樹脂組成物は、プロピレン - エチレン共重合体を含むものであり、又は上記プロピレン - エチレン共重合体 60 ~ 95 質量%と密度 0.860 ~ 0.920 g / cm<sup>3</sup>のポリエチレン 5 ~ 40 質量%の組み合わせを含むものである。

ここで、後者の樹脂組成物においては、好ましくはプロピレン - エチレン共重合体 65 ~ 90 質量%とポリエチレン 35 ~ 10 質量%、更に好ましくはプロピレン - エチレン共重合体 70 ~ 90 質量%とポリエチレン 30 ~ 10 質量%の組み合わせを含む。

【0010】

次に、本発明のプロピレン - エチレン共重合体について述べる。

尚、各特性の測定法については、後述する。

$f_{EEE}$  は、好ましくは 0.08モル%以下であり、更に好ましくは 0.05モル%以下である。

0.1モル%以下を満たさないと、透明性が悪化する。

$f_{EEE}$  は、Mg / Ti系触媒を用いると大きくなるから、0.1モル%以下にするには、後述する本願発明の触媒系を用いることが好ましい。

$R_e \cdot R_p$  は、好ましくは 1.0以上であり、更に好ましくは 1.1以上である。

0.5以上を満たさないと、耐熱性が不十分となることがある。

尚、 $R_e \cdot R_p$  は、ホモ重合量とランダム共重合量との割合により制御することができる。

$R_e \cdot R_p$  を 0.5以上にするには、例えば、ホモ重合量を 5質量%以上とすればよい。

$M_w / M_n$  は、好ましくは 3.3以下であり、更に好ましくは 3.0以下である。

3.5以下を満たさないと、透明性が悪化したり、衝撃強度が低下することがあり、特にラップフィルムにおいて性能が低下することがある。

$H$  は、好ましくは 20 ~ 50 J / gであり、更に好ましくは 30 ~ 50 J / gである。

$H$  10 J / g未満であると、剛性(耐傷付き性)が不良であり、60 J / gを超えると、弾性回復性が不良である。

$T_m$  は、好ましくは 135 以上であり、更に好ましくは 140 以上である。

105 以上を満たさないと、耐熱性の低下やブロッキングし易くなることがある。

特に、ラップフィルムの場合は、135 以上が好ましい。

エチレン含量は、好ましくは 2 ~ 10モル%であり、更に好ましくは 4 ~ 8モル%である。

10モル%以下を満たさないと耐熱性が十分でないことがある。

2モル%以上であると、ポリエチレンと組合わせた場合、相溶性が良好となり、得られるフィルムの透明性が向上する。

【0011】

上記  $f_{EEE}$ 、 $R_e \cdot R_p$  及び共重合体中のエチレン含量は、下記のようにして求めることができる。

本発明のプロピレン (P) - エチレン (E) 共重合体において、以下の三連鎖は、A. Zambelliらにより「Macromolecules, 8, 687 (1975)」で提案された<sup>13</sup>C - NMRのピークの帰属に従い、次式で計算することができる。

$$EPE = I_8$$

$$PPE = I_9 + (I_{10} / 2) + I_{11}$$

$$EEE = (EEE / 2) + (PEE / 4) = (I_{12} / 2) + (I_{13} / 4)$$

$$PPP = I_{14} + (I_{10} / 2)$$

$$PEE = I_{15}$$

$$PEP = I_{16} + (I_{17} + I_{18}) / 4$$

ここで、 $I_8 = 33.3$  ppmの強度、 $I_9 = 31.1$  ppmの強度、 $I_{10} = 31.2$  ppmの強度、 $I_{11} = 34.1$  ppmの強度、 $I_{12} = 30.0$  ppmの強度、 $I_{13} = 30.4$  ppmの強度、 $I_{14} = 29.2$  ppmの強度、 $I_{15} = 27.3$  ppmの強度、 $I_{16} = 24.7$  ppmの強度、 $I_{17} = 34.9$  ppmの強度、 $I_{18} = 34.6$  ppmの強度である

10

T = EPE + PPE + EEE + PPP + PEE + PEPとおくと

各トリアッド連鎖分率(モル%)は次式で計算できる。

$$f_{EPE} = (EPE / T) \times 100$$

$$f_{PPE} = (PPE / T) \times 100$$

$$f_{EEE} = (EEE / T) \times 100$$

$$f_{PPP} = (PPP / T) \times 100$$

$$f_{PEE} = (PEE / T) \times 100$$

$$f_{PEP} = (PEP / T) \times 100$$

【0012】

20

ジアド(dyad)連鎖分率は、上記トリアッド連鎖分率から次式で計算することができる。

$$f_{PP} = f_{PPP} + \{f_{PPE} / 2\}$$

$$f_{PE} = f_{EPE} + f_{PEP} + \{(f_{PPE} + f_{PEE}) / 2\}$$

$$f_{EE} = f_{EEE} + \{f_{PEE} / 2\}$$

Re · Rp (プロピレンとエチレンの反応性比の積)は、ジアド連鎖分率から次式で計算できる。

$$Re \cdot Rp = (4 f_{EE} \cdot f_{PP}) / (f_{EP} \cdot f_{EP})$$

更に、エチレン含量(モル%)は、次式で計算することができる。

$$\text{エチレン含量(モル\%)} = f_{EE} + (f_{PE} / 2)$$

30

[<sup>13</sup>C-NMRの測定]

試料220mgを10mm径NMR試料管に採取し、1, 2, 4-トリクロロベンゼン/重ベンゼン(90/10容量%)混合溶媒3mLを添加する。

アルミブロックヒーターを用いて、140℃で均一に溶解後、<sup>13</sup>C NMRスペクトルを測定する。

NMR測定条件は、次の通り。

NMR装置 日本電子製 EX400 (400MHz NMR装置)

パルス幅 7.5 μs (45度パルス)

パルス繰り返し時間 4秒

積算回数 1,000回

測定温度 130

40

【0013】

上記Mw/Mnは、ゲルパーミエーション(GPC)法により測定したものである。

(GPC測定装置)

カラム: TOSO GMHHR-H(S)HT

検出器: 液体クロマトグラム用RI検出器 WATERS 150C

測定条件

溶媒: 1, 2, 4-トリクロロベンゼン

測定温度: 145

流速: 1.0ミリリットル/分

50

試料濃度：2.2 mg / ミリリットル

注入量：160 マイクロリットル

検量線：Universal Calibration

解析プログラム：HT-GPC (Ver.1.0)

【0014】

上記  $T_m$  及び  $H$  は、下記のようにして求めた値である。

示差走査型熱量計（パーキン・エルマー社製、DSC-7）を用い、試料 10 mg を窒素雰囲気下 230 で 3 分間溶融した後、1 / 分で 0 まで降温後、更に、0 で 3 分間保持した後、10 / 分で昇温させることにより得られる融解エンタルピーを  $H$  とした。

10

また、このときに得られる融解吸熱カーブの最大ピークのピークトップを融点 ( $T_m$ ) とした。

更に、230 にて 3 分間ホールドした後、10 / 分で 0 まで降温する。

このときに得られる結晶化発熱カーブの最大ピークのピークトップを結晶化温度 ( $T_c$ ) とした。

【0015】

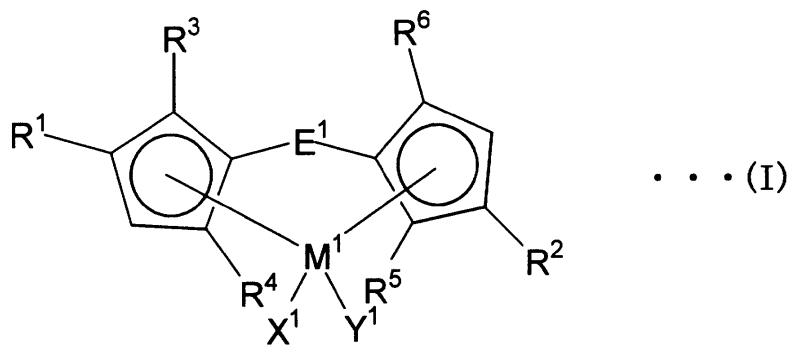
本発明のプロピレン-エチレン共重合体の製造方法に制限はないが、(1) 高結晶性ポリプロピレンを与えるメタロセン触媒と(2) 低結晶性ポリプロピレンを与えるメタロセン触媒を混合して用いることが好ましい。

(1) 高結晶性ポリプロピレンを与えるメタロセン触媒としては、単架橋メタロセン触媒が挙げられる。

20

単架橋メタロセン触媒としては、一般式 (I)

【化1】



30

(式中、 $E^1$  は二つの共役五員環配位子を架橋する結合性基を示す。 $R^1$  及び  $R^2$  は、それぞれ炭化水素基、ハロゲン原子、アルコキシ基、珪素含有炭化水素基、リン含有炭化水素基、窒素含有炭化水素基又は硼素含有炭化水素基を示し、 $R^3 \sim R^6$  は、それぞれ水素、炭化水素基、ハロゲン原子、アルコキシ基、珪素含有炭化水素基、リン含有炭化水素基、窒素含有炭化水素基又は硼素含有炭化水素基を示す。 $M^1$  は周期律表 4 ~ 6 族の遷移金属を示す。また、 $X^1$ 、 $Y^1$  はそれぞれ共有結合性の配位子を示す。尚、 $X^1$  及び  $Y^1$  は、それぞれ互いに結合して環構造を形成してもよい。)

40

で表わされる遷移金属化合物が挙げられる。

$R^1 \sim R^6$  の炭化水素基としては、炭素数 1 ~ 20 のものが好ましく、特に炭素数 1 ~ 2 のものが好ましい。

この炭化水素基は一価の基として、共役五員環基であるシクロペンタジエニル基と結合していてもよく、又、これが複数個存在する場合には、 $R^1$ 、 $R^3$ 、 $R^4$  のうちの 2 個又は  $R^2$ 、 $R^5$ 、 $R^6$  のうちの 2 個が結合していてもよい。

該共役五員環としては、置換又は非置換のシクロペンタジエニル基、インデニル基及びフルオレニル基である。

ハロゲン原子としては、塩素、臭素、ヨウ素及びフッ素原子が挙げられ、アルコキシ基

50

としては、炭素数 1 ~ 12 のものが好ましく挙げられる。

$E^1$ としては、(1)メチレン基、エチレン基、イソプロピレン基、メチルフェニルメチレン基、ジフェニルメチレン基、シクロヘキシレン基等の炭素数 1 ~ 4 のアルキレン基、シクロアルキレン基又はその側鎖低級アルキル若しくはフェニル置換体、(2)シリレン基、ジメチルシリレン基、メチルフェニレン基、ジフェニルシリレン基、ジシリレン基、テトラメチルジシリレン基等のシリレン基、オリゴシリレン基又はその側鎖低級アルキル若しくはフェニル置換体、(3)ゲルマニウム、リン、窒素、硼素又はアルミニウムを含む炭化水素基 [ 低級アルキル基、フェニル基、ヒドロカルビルオキシ基 ( 好ましくは低級アルコキシ基 ) 等 ]、具体的には  $(CH_3)_2Ge$  基、 $(C_6H_5)_2Ge$  基、 $(CH_3)P$  基、 $(C_6H_5)P$  基、 $(C_4H_9)N$  基、 $(C_6H_5)N$  基、 $(CH_3)B$  基、 $(C_4H_9)B$  基、 $(C_6H_5)B$  基、 $(C_6H_5)Al$  基、 $(CH_3O)Al$  基等が挙げられる。

10

これらの中で、アルキレン基、シリレン基が好ましい。

$M^1$ は、周期律表 4 ~ 6 族の遷移金属を示し、具体的には、チタニウム、ジルコニウム、ハフニウム、ニオブ、モリブデン、タングステン等を挙げることができるが、これらの中でチタニウム、ジルコニウム及びハフニウムが好ましく、特にジルコニウムが好適である。

$X^1$ 及び $Y^1$ は、それぞれ共有結合性の配位子であり、具体的には、水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 20、好ましくは 1 ~ 10 の炭化水素基、炭素数 1 ~ 20、好ましくは 1 ~ 10 のアルコキシ基、アミノ基、炭素数 1 ~ 20、好ましくは 1 ~ 12 のリン含有炭化水素基 ( 例えば、ジフェニルホスフィン基等 ) 又は炭素数 1 ~ 20、好ましくは 1 ~ 12 の珪素含有炭化水素基 ( 例えば、トリメチルシリル基等 )、炭素数 1 ~ 20、好ましくは 1 ~ 12 の炭化水素基又はハロゲン含有硼素化合物 ( 例えば、 $BF_4$ 、 $B(C_6H_5)_4$  ) を示す。

20

これらの中で、ハロゲン原子及び炭化水素基が好ましい。

この $X^1$ 及び $Y^1$ は互いに同一であっても異なってもよい。

#### 【 0 0 1 6 】

一般式 ( I ) で表わされる遷移金属化合物の具体例として、以下の化合物を挙げることができる。

( a ) メチレンビス ( インデニル ) チタニウムジクロリド、エチレンビス ( インデニル ) チタニウムジクロリド、メチレンビス ( インデニル ) チタニウムクロロヒドリド、エチレンビス ( インデニル ) メチルチタニウムクロリド、エチレンビス ( インデニル ) メトキシクロロチタニウム、エチレンビス ( インデニル ) チタニウムジエトキシド、エチレンビス ( インデニル ) ジメチルチタニウム、エチレンビス ( 4 , 5 , 6 , 7 - テトラヒドロインデニル ) チタニウムジクロリド、エチレンビス ( 2 - メチルインデニル ) チタニウムジクロリド、エチレンビス ( 2 , 4 , 7 - トリメチルインデニル ) チタニウムジクロリド、エチレンビス ( 2 - メチル - 4 , 5 - ベンゾインデニル ) チタニウムジクロリド、エチレンビス ( 2 - メチル - 4 - フェニルインデニル ) チタニウムジクロリド、エチレンビス ( 2 - メチル - 4 , 5 , 6 , 7 - テトラメチルインデニル ) チタニウムジクロリド、エチレンビス ( 2 - メチル - 5 , 6 - ジメチルインデニル ) チタニウムジクロリド、エチレンビス ( 2 - メチル - 4 - ( 1 - ナフチル ) インデニル ) チタニウムジクロリド、エチレンビス ( 2 - メチル - 4 - ( 2 - ナフチル ) インデニル ) チタニウムジクロリド、エチレンビス ( 2 - メチル - 4 - i - プロピルインデニル ) チタニウムジクロリド、エチレンビス ( 2 - エチル - 4 - フェニルインデニル ) チタニウムジクロリド、エチレンビス ( 2 - メチル - 4 - トルイルインデニル ) チタニウムジクロリド、エチレンビス ( 2 , 4 - ジメチルインデニル ) チタニウムジクロリド、エチレンビス ( 2 - メチル - 4 - トリメチルシリルインデニル ) チタニウムジクロリド、エチレンビス ( 2 , 4 - ジメチル - 5 , 6 , 7 - トリヒドロインデニル ) チタニウムジクロリド、エチレン ( 2 , 4 - ジメチルシクロペンタジエニル ) ( 3 ' , 5 ' - ジメチルシクロペンタジエニル ) チタニウムジクロリド、エチレン ( 2 - メチル - 4 - t - プチルシクロペンタジエニル ) ( 3 ' - t - プチル - 5 ' - メチルシクロペンタジエニル ) チタニウムジクロリド、エチレン ( 2 , 3 , 5 - トリメチルシ

30

40

50

クロペンタジエニル) (2', 4', 5' - トリメチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド, イソプロピリデンピス (2 - メチルインデニル) チタニウムジクロリド, イソプロピリデンピス (インデニル) チタニウムジクロリド, イソプロピリデンピス (2, 4 - ジメチルインデニル) チタニウムジクロリド, イソプロピリデン (2, 4 - ジメチルシクロペンタジエニル) (3', 5' - ジメチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド, イソプロピリデン (2 - メチル - 4 - t - ブチルシクロペンタジエニル) (3' - t - ブチル - 5' - メチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド, エチレンピス (2 - メチルベンゾインデニル) チタニウムジクロリド、エチレンピス (ベンゾインデニル) チタニウムジクロリド等のアルキレン基で架橋した共役五員環配位子を2個有する遷移金属化合物、

10

(b) ジメチルシリレンピス (インデニル) チタニウムジクロリド, ジメチルシリレンピス (インデニル) メチルチタニウムジクロリド, ジメチルシリレンピス (インデニル) メトキシシクロチタニウム, ジメチルシリレンピス (インデニル) チタニウムジエトキシド, ジメチルシリレンピス (インデニル) ジメチルチタニウム, ジメチルシリレンピス (4, 5, 6, 7 - テトラヒドロインデニル) チタニウムジクロリド, ジメチルシリレンピス (2 - メチルインデニル) チタニウムジクロリド, ジメチルシリレンピス (2, 4, 7 - トリメチルインデニル) チタニウムジクロリド、ジメチルシリレンピス (2 - メチル - 4, 5 - ベンゾインデニル) チタニウムジクロリド、ジメチルシリレンピス (2 - メチル - 4 - フェニルインデニル) チタニウムジクロリド、ジメチルシリレンピス (2 - メチル - 4, 5, 6, 7 - テトラメチルインデニル) チタニウムジクロリド、ジメチルシリレンピス (2 - メチル - 5, 6 - ジメチルインデニル) チタニウムジクロリド、ジメチルシリレンピス (2 - メチル - 4 - (1 - ナフチル) インデニル) チタニウムジクロリド、ジメチルシリレンピス (2 - メチル - 4 - (2 - ナフチル) インデニル) チタニウムジクロリド、ジメチルシリレンピス (2 - メチル - 4 - i - プロピルインデニル) チタニウムジクロリド、ジメチルシリレンピス (2 - エチル - 4 - フェニルインデニル) チタニウムジクロリド、ジメチルシリレンピス (2 - メチル - 4 - フェニルインデニル) チタニウムジクロリド、ジメチルシリレンピス (2 - メチル - 4 - トルイルインデニル) チタニウムジクロリド、ジメチルシリレンピス (2, 4 - ジメチルインデニル) チタニウムジクロリド, ジメチルシリレンピス (2 - メチル - 4 - トリメチルシリルインデニル) チタニウムジクロリド, ジメチルシリレンピス (2, 4 - ジメチル - 5, 6, 7 - トリヒドロインデニル) チタニウムジクロリド, ジメチルシリレン (2, 4 - ジメチルシクロペンタジエニル) (3', 5' - ジメチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド, ジメチルシリレン (2 - メチル - 4 - t - ブチルシクロペンタジエニル) (3' - t - ブチル - 5' - メチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド, ジメチルシリレン (2, 3, 5 - トリメチルシクロペンタジエニル) (2', 4', 5' - トリメチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド, イソプロピリデンピス (2 - メチルインデニル) チタニウムジクロリド, イソプロピリデンピス (インデニル) チタニウムジクロリド, イソプロピリデンピス (2, 4 - ジメチルインデニル) チタニウムジクロリド, イソプロピリデン (2, 4 - ジメチルシクロペンタジエニル) (3', 5' - ジメチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド, イソプロピリデン (2 - メチル - 4 - t - ブチルシクロペンタジエニル) (3' - t - ブチル - 5' - メチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド, ジメチルシリレンピス (2 - メチルベンゾインデニル) チタニウムジクロリド、ジメチルシリレンピス (ベンゾインデニル) チタニウムジクロリド等のシリレン基架橋共役五員環配位子を2個有する遷移金属化合物、

20

30

40

更には、上記(a) ~ (b) の記載の化合物において、これらの化合物の塩素原子を臭素原子、ヨウ素原子、メチル原子、フェニル原子等に置き換えたもの、又、上記遷移金属化合物の中心金属のチタニウムをジルコニウム、ハフニウム、ニオブ、タングステン等に置き換えたものを挙げることができる。

【0017】

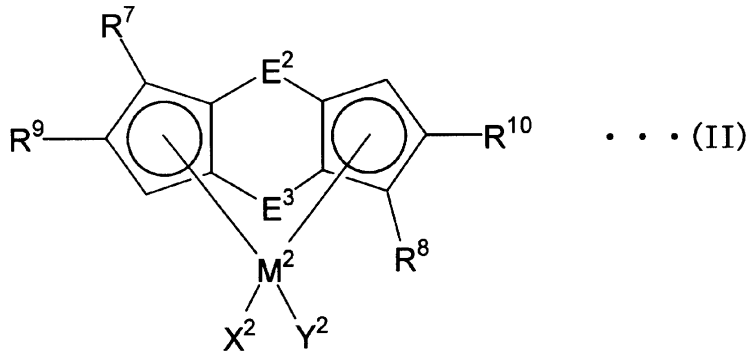
本発明のプロピレン - エチレン共重合体の製造方法に用いられる(2)低結晶性ポリブ

50

ロピレンを与えるメタロセン触媒としては、二架橋メタロセン触媒が挙げられる。

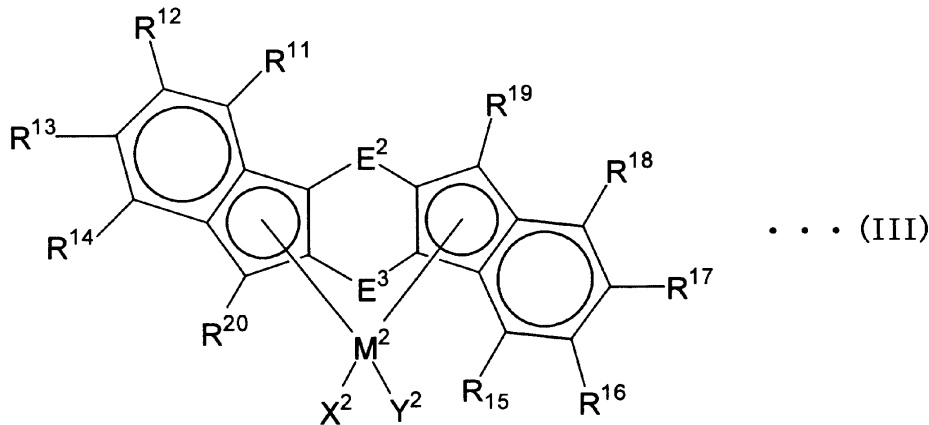
二架橋メタロセン触媒としては、一般式(II)又は一般式(III)

【化2】



10

【化3】



20

(式中、E<sup>2</sup>及びE<sup>3</sup>は二つの共役五員環配位子を架橋する結合性基を示す。R<sup>9</sup>～R<sup>18</sup>は、それぞれ水素、炭化水素基、ハロゲン原子、アルコキシ基、珪素含有炭化水素基、リン含有炭化水素基、窒素含有炭化水素基又は硼素含有炭化水素基を示し、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>19</sup>及びR<sup>20</sup>は、それぞれ炭化水素基、ハロゲン原子、アルコキシ基、珪素含有炭化水素基、リン含有炭化水素基、窒素含有炭化水素基又は硼素含有炭化水素基を示す。M<sup>2</sup>は周期律表I 4～6族の遷移金属を示す。また、X<sup>2</sup>、Y<sup>2</sup>はそれぞれ共有結合性の配位子を示す。尚、X<sup>1</sup>及びY<sup>1</sup>は、それぞれ互いに結合して環構造を形成してもよい。)

30

で表わされる遷移金属化合物が挙げられる。

R<sup>7</sup>～R<sup>20</sup>の炭化水素基としては、炭素数1～20のものが好ましく、特に炭素数1～12のものが好ましい。

この炭化水素基は一価の基として、共役五員環基であるシクロペンタジエニル基と結合していてもよく、又、これが複数個存在する場合には、一般式(II)式においては、R<sup>7</sup>とR<sup>9</sup>が、又はR<sup>8</sup>とR<sup>10</sup>が結合していてもよく、一般式(III)においては、R<sup>11</sup>～R<sup>14</sup>、R<sup>20</sup>が、又はR<sup>15</sup>～R<sup>19</sup>のうち2個が結合していてもよい。

40

該共役五員環としては、置換又は非置換のシクロペンタジエニル基、インデニル基及びフルオレニル基である。

ハロゲン原子としては、塩素、臭素、ヨウ素及びフッ素原子が挙げられ、アルコキシ基としては、炭素数1～12のものが好ましく挙げられる。

このE<sup>2</sup>及びE<sup>3</sup>としては、(1)メチレン基、エチレン基、イソプロピレン基、メチルフェニルメチレン基、ジフェニルメチレン基、シクロヘキシレン基等の炭素数1～4のアルキレン基、シクロアルキレン基又はその側鎖低級アルキル若しくはフェニル置換体、(2)シリレン基、ジメチルシリレン基、メチルフェニレン基、ジフェニルシリレン基、ジ

50



シリレン基、テトラメチルジシリレン基等のシリレン基、オリゴシリレン基又はその側鎖低級アルキル若しくはフェニル置換体、(3)ゲルマニウム、リン、窒素、硼素又はアルミニウムを含む炭化水素基〔低級アルキル基、フェニル基、ヒドロカルビルオキシ基(好ましくは低級アルコキシ基)等〕、具体的には、(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ge基、(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Ge基、(CH<sub>3</sub>)P基、(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)P基、(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)N基、(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)N基、(CH<sub>3</sub>)B基、(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)B基、(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)B基、(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)Al基、(CH<sub>3</sub>O)Al基等が挙げられる。

これらの中で、アルキレン基、シリレン基が好ましい。

E<sup>2</sup>及びE<sup>3</sup>は互いに同じでも異なってもよい。

M<sup>2</sup>は、周期律表4~6族の遷移金属を示し、具体的には、チタニウム、ジルコニウム、ハフニウム、ニオブ、モリブデン、タングステン等を挙げることができるが、これらの中でチタニウム、ジルコニウム及びハフニウムが好ましく、特にジルコニウムが好適である。

X<sup>2</sup>及びY<sup>2</sup>は、それぞれ共有結合性の配位子であり、具体的には、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~20、好ましくは1~10の炭化水素基、炭素数1~20、好ましくは1~10のアルコキシ基、アミノ基、炭素数1~20、好ましくは1~12のリン含有炭化水素基(例えば、ジフェニルホスフィン基等)又は炭素数1~20、好ましくは1~12の珪素含有炭化水素基(例えば、トリメチルシリル基等)、炭素数1~20、好ましくは1~12の炭化水素基又はハロゲン含有硼素化合物(例えば、BF<sub>4</sub>, B(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>)を示す。

これらの中で、ハロゲン原子及び炭化水素基が好ましい。

このX<sup>2</sup>及びY<sup>2</sup>は互いに同一であっても異なってもよい。

#### 【0018】

一般式(II)で表される遷移金属化合物の具体例としては、(1,2'-エチレン)(2,1'-エチレン)-ビス(3-トリメチルシリルシクロペンタジエニル)チタニウムジクロリド、(1,2'-ジメチルシリレン)(2,1'-ジメチルシリレン)-ビス(3-トリメチルシリルシクロペンタジエニル)チタニウムジクロリド、(1,2'-エチレン)(2,1'-エチレン)-ビス(3-トリメチルシリル-4-メチルシクロペンタジエニル)チタニウムジクロリド、(1,2'-ジメチルシリレン)(2,1'-ジメチルシリレン)-ビス(3-トリメチルシリル-4-メチルシクロペンタジエニル)チタニウムジクロリド等が挙げられる。

上記の記載の化合物において、これらの化合物の塩素原子を臭素原子、ヨウ素原子、メチル原子、フェニル原子等の置き換えたもの、又、上記遷移金属化合物の中心金属のチタニウムをジルコニウム、ハフニウム、ニオブ、タングステン等に置き換えたものを挙げることができる。

#### 【0019】

一般式(III)で表される遷移金属化合物の具体例としては、(1,2'-エチレン)(2,1'-エチレン)-ビス(3-メチルインデニル)チタニウムジクロリド、(1,2'-エチレン)(2,1'-エチレン)-ビス(3-メチル-4-イソプロピルインデニル)チタニウムジクロリド、(1,2'-エチレン)(2,1'-エチレン)-ビス(3-メチル-5,6-ベンゾインデニル)チタニウムジクロリド、(1,2'-エチレン)(2,1'-イソプロピリデン)-ビス(3-メチル-インデニル)チタニウムジクロリド、(1,2'-メチレン)(2,1'-エチレン)-ビス(3-メチル-インデニル)チタニウムジクロリド、(1,2'-メチレン)(2,1'-イソプロピリデン)-ビス(3-メチル-インデニル)チタニウムジクロリド、(1,2'-ジメチルシリレン)(2,1'-ジメチルシリレン)-ビス(3-メチル-インデニル)チタニウムジクロリド、(1,2'-ジメチルシリレン)(2,1'-ジメチルシリレン)-ビス(3-n-ブチルインデニル)チタニウムジクロリド、(1,2'-ジメチルシリレン)(2,1'-ジメチルシリレン)-ビス(3-i-プロピルインデニル)チタニウムジクロリド、(1,2'-ジメチルシリレン)(2,1'-ジメチルシリレン)-ビス(3-トリメチル

シリルメチルインデニル)チタニウムジクロリド, (1, 2' - ジメチルシリレン) (2, 1' - ジメチルシリレン) - ビス(3 - フェニルインデニル)チタニウムジクロリド, (1, 2' - ジメチルシリレン) (2, 1' - ジメチルシリレン) - ビス(3 - メチル - 4, 5 - ベンゾインデニル)チタニウムジクロリド, (1, 2' - ジメチルシリレン) (2, 1' - ジメチルシリレン) - ビス(3 - メチル - 4 - イソプロブルインデニル)チタニウムジクロリド, (1, 2' - ジメチルシリレン) (2, 1' - ジメチルシリレン) - ビス(3, 5, 6 - トリメチルインデニル)チタニウムジクロリド, (1, 2' - ジメチルシリレン) (2, 1' - ジメチルシリレン) - ビス(3 - メチル - 4, 7 - ジ - i - プロピルインデニル)チタニウムジクロリド, (1, 2' - ジメチルシリレン) (2, 1' - ジメチルシリレン) - ビス(3 - メチル - 4 - フェニルインデニル)チタニウムジクロリド, (1, 2' - ジメチルシリレン) (2, 1' - ジメチルシリレン) - ビス(3 - メチル - 4 - i - プロピルインデニル)チタニウムジクロリド, (1, 2' - ジメチルシリレン) (2, 1' - イソプロピリデン) - ビス(3 - メチルインデニル)チタニウムジクロリド, (1, 2' - ジメチルシリレン) (2, 1' - イソプロピリデン) - ビス(3 - i - プロピルインデニル)チタニウムジクロリド, (1, 2' - ジメチルシリレン) (2, 1' - イソプロピリデン) - ビス(3 - n - プチルインデニル)チタニウムジクロリド, (1, 2' - ジメチルシリレン) (2, 1' - イソプロピリデン) - ビス(3 - トリメチルシリルメチルインデニル)チタニウムジクロリド, (1, 2' - ジメチルシリレン) (2, 1' - イソプロピリデン) - ビス(3 - トリメチルシリルインデニル)チタニウムジクロリド, (1, 2' - ジメチルシリレン) (2, 1' - イソプロピリデン) - ビス(3 - フェニルインデニル)チタニウムジクロリド, (1, 2' - ジメチルシリレン) (2, 1' - メチレン) - ビス(3 - メチルインデニル)チタニウムジクロリド, (1, 2' - ジメチルシリレン) (2, 1' - メチレン) - ビス(3 - i - プロピルインデニル)チタニウムジクロリド, (1, 2' - ジメチルシリレン) (2, 1' - メチレン) - ビス(3 - n - プチルインデニル)チタニウムジクロリド, (1, 2' - ジメチルシリレン) (2, 1' - メチレン) - ビス(3 - トリメチルシリルメチルインデニル)チタニウムジクロリド, (1, 2' - ジメチルシリレン) (2, 1' - メチレン) - ビス(3 - トリメチルシリルインデニル)チタニウムジクロリド, (1, 2' - ジフェニルシリレン) (2, 1' - メチレン) - ビス(3 - メチルインデニル)チタニウムジクロリド, (1, 2' - ジフェニルシリレン) (2, 1' - メチレン) - ビス(3 - i - プロピルインデニル)チタニウムジクロリド, (1, 2' - ジフェニルシリレン) (2, 1' - メチレン) - ビス(3 - n - プチルインデニル)チタニウムジクロリド, (1, 2' - ジフェニルシリレン) (2, 1' - メチレン) - ビス(3 - トリメチルシリルメチルインデニル)チタニウムジクロリド, (1, 2' - ジフェニルシリレン) (2, 1' - メチレン) - ビス(3 - トリメチルシリルインデニル)チタニウムジクロリド等が挙げられる。

10

20

30

上記の記載の化合物において、これらの化合物の塩素原子を臭素原子、ヨウ素原子、メチル原子、フェニル原子等の置き換えたもの、又、上記遷移金属化合物の中心金属のチタニウムをジルコニウム、ハフニウム、ニオブ、タングステン等に置き換えたものを挙げる  
ことができる。

#### 【0020】

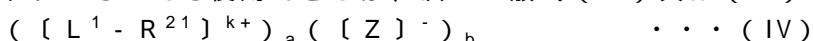
40

高結晶性ポリプロピレンを与えるメタロセン触媒と低結晶性ポリプロピレンを与えるメタロセン触媒との混合比率(モル比)は、通常、1/1000~1000/1、好ましくは1/1000~100/1、更に好ましくは、1/1000~10/1である。

この範囲であると、十分な軟質性を有するプロピレン - エチレン共重合体を得ることができる。

#### 【0021】

次に、(3)触媒成分のうちの(3-1)触媒成分としては、上記(1)触媒成分及び(2)触媒成分の遷移金属化合物と反応して、イオン性の錯体を形成しうる化合物であれば、いずれのものでも使用できるが、次の一般式(IV)又は(V)



50



(但し、 $\text{L}^2$ は、 $\text{M}^3$ 、 $\text{R}^{22}\text{R}^{23}\text{M}^4$ 、 $\text{R}^{24}_3\text{C}$ 又は $\text{R}^{25}\text{M}^5$ である。)

〔(IV)、(V)式中、 $\text{L}^1$ はルイス塩基、 $[\text{Z}]^-$ は、非配位性アニオン $[\text{Z}^1]^-$ 及び $[\text{Z}^2]^-$ 、ここで $[\text{Z}^1]^-$ は複数の基が元素に結合したアニオン、即ち $[\text{M}^3\text{G}^1\text{G}^2 \cdots \text{G}^f]^-$ (ここで、 $\text{M}^3$ は周期律表第5～15族元素、好ましくは周期律表第13～15族元素を示す。 $\text{G}^1 \sim \text{G}^f$ はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数2～40のジアルキルアミノ基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数6～20のアリール基、炭素数6～20のアリールオキシ基、炭素数7～40のアルキルアリール基、炭素数7～40のアリールアルキル基、炭素数1～20のハロゲン置換炭化水素基、炭素数1～20のアシルオキシ基、有機メタロイド基、又は炭素数2～20のヘテロ原子含有炭化水素基を示す。 $\text{G}^1 \sim \text{G}^f$ のうち2つ以上が環を形成していてもよい。 $f$ は〔(中心金属 $\text{M}^3$ の原子価)+1〕の整数を示す。)、

〔 $\text{Z}^2]^-$ は、酸解離定数の逆数の対数( $\text{pKa}$ )が-10以下のブレンステッド酸単独又はブレンステッド酸及びルイス酸の組合わせの共役塩基、又は一般的に超強酸と定義される酸の共役塩基を示す。また、ルイス塩基が配位していてもよい。

また、 $\text{R}^{21}$ は、水素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、アルキルアリール基又はアリールアルキル基を示し、 $\text{R}^{22}$ 及び $\text{R}^{23}$ はそれぞれシクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基又はフルオレニル基、 $\text{R}^{24}$ は炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アルキルアリール基又はアリールアルキル基を示す。

$\text{R}^{25}$ は、テトラフェニルポルフィリン、フタロシアニン等の大環状配位子を示す。

$k$ は、 $[\text{L}^1 - \text{R}^{21}]$ 、 $[\text{L}^2]$ のイオン価数で1～3の整数、 $a$ は1以上の整数、 $b = (k \times a)$ である。

$\text{M}^4$ は、周期律表第1～3、11～13、17族元素を含むものであり、 $\text{M}^5$ は、周期律表第7～12族元素を示す。]

で表されるものを好適に使用することができる。

ここで、 $\text{L}^1$ の具体例としては、アンモニア、メチルアミン、アニリン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、 $N$ -メチルアニリン、ジフェニルアミン、 $N$ 、 $N$ -ジメチルアニリン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ- $n$ -ブチルアミン、メチルジフェニルアミン、ピリジン、 $p$ -プロモ- $N$ 、 $N$ -ジメチルアニリン、 $p$ -ニトロ- $N$ 、 $N$ -ジメチルアミン等のアミン類、トリエチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、ジフェニルホスフィン等のホスフィン類、テトラヒドロチオフェン等のチオエーテル類、安息香酸エチル等のエステル類、アセトニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル類等を挙げることができる。

$\text{R}^{21}$ の具体例としては水素、メチル基、エチル基、ベンジル基、トリチル基等を挙げることができ、 $\text{R}^{22}$ 、 $\text{R}^{23}$ の具体例としては、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、ペンタメチルシクロペンタジエニル基等を挙げることができる。

$\text{R}^{24}$ の具体例としては、フェニル基、 $p$ -トリル基、 $p$ -メトキシフェニル基等を挙げることができ、 $\text{R}^{25}$ の具体例としてはテトラフェニルポルフィン、フタロシアニン、アリル、メタリル等を挙げることができる。

また、 $\text{M}^4$ の具体例としては、 $\text{Li}$ 、 $\text{Na}$ 、 $\text{K}$ 、 $\text{Ag}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Br}$ 、 $\text{I}$ 、 $\text{I}_3$ 等を挙げることができ、 $\text{M}^5$ の具体例としては、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Zn}$ 等を挙げることができる。

また、 $[\text{Z}^1]^-$ 、即ち $[\text{M}^3\text{G}^1\text{G}^2 \cdots \text{G}^f]^-$ において、 $\text{M}^3$ の具体例としては $\text{B}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{P}$ 、 $\text{As}$ 、 $\text{Sb}$ 等、好ましくは $\text{B}$ 及び $\text{Al}$ が挙げられる。

また、 $\text{G}^1$ 、 $\text{G}^2 \sim \text{G}^f$ の具体例としては、ジアルキルアミノ基として、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等、アルコキシ基又はアリールオキシ基としてメトキシ基、エトキシ基、 $n$ -ブトキシ基、フェノキシ基等、炭化水素基としてメチル基、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、 $n$ -オクチル基、 $n$ -エイコ

10

20

30

40

50

シル基，フェニル基，p - トリル基，ベンジル基，4 - t - ブチルフェニル基，3，5 - ジメチルフェニル基等、ハロゲン原子としてフッ素，塩素，臭素，ヨウ素，ヘテロ原子含有炭化水素基としてp - フルオロフェニル基，3，5 - ジフルオロフェニル基，ペンタクロロフェニル基，3，4，5 - トリフルオロフェニル基，ペンタフルオロフェニル基，3，5 - ビス(トリフルオロメチル)フェニル基，ビス(トリメチルシリル)メチル基等、有機メタロイド基としてペンタメチルアンチモン基、トリメチルシリル基，トリメチルゲルミル基，ジフェニルアルシン基，ジシクロヘキシルアンチモン基，ジフェニル硼素等が挙げられる。

また、非配位性のアニオン、即ち p K a が - 10 以下のブレンステッド酸単独又はブレンステッド酸及びルイス酸の組合わせの共役塩基〔Z<sup>2</sup>〕<sup>-</sup>の具体例としては、トリフルオロメタンスルホン酸アニオン(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sup>-</sup>、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)メチルアニオン、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)ベンジルアニオン、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)アミド、過塩素酸アニオン(ClO<sub>4</sub>)<sup>-</sup>、トリフルオロ酢酸アニオン(CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sup>-</sup>、ヘキサフルオロアンチモンアニオン(SbF<sub>6</sub>)<sup>-</sup>、フルオロスルホン酸アニオン(FSO<sub>3</sub>)<sup>-</sup>、クロロスルホン酸アニオン(ClSO<sub>3</sub>)<sup>-</sup>、フルオロスルホン酸アニオン/5 - フッ化アンチモン(FSO<sub>3</sub>/SbF<sub>5</sub>)<sup>-</sup>、フルオロスルホン酸アニオン/5 - フッ化砒素(FSO<sub>3</sub>/AsF<sub>5</sub>)<sup>-</sup>、トリフルオロメタンスルホン酸/5 - フッ化アンチモン(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>/SbF<sub>5</sub>)<sup>-</sup>等を挙げることができる。

#### 【0022】

このような前記(1)触媒成分及び(2)触媒成分の遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成するイオン性化合物、即ち(3-1)触媒成分化合物の具体例としては、テトラフェニル硼酸トリエチルアンモニウム、テトラフェニル硼酸トリ - n - ブチルアンモニウム、テトラフェニル硼酸トリメチルアンモニウム、テトラフェニル硼酸テトラエチルアンモニウム、テトラフェニル硼酸メチル(トリ - n - ブチル)アンモニウム、テトラフェニル硼酸ベンジル(トリ - n - ブチル)アンモニウム、テトラフェニル硼酸ジメチルジフェニルアンモニウム、テトラフェニル硼酸トリフェニル(メチル)アンモニウム、テトラフェニル硼酸トリメチルアニリニウム、テトラフェニル硼酸メチルピリジニウム、テトラフェニル硼酸ベンジルピリジニウム、テトラフェニル硼酸メチル(2 - シアノピリジニウム)、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリエチルアンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリ - n - ブチルアンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリフェニルアンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸テトラ - n - ブチルアンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸テトラエチルアンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸ベンジル(トリ - n - ブチル)アンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸メチルジフェニルアンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリフェニル(メチル)アンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸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)硼酸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)硼酸トリ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)硼酸メチルピリジニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸ベンジルピリジニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸メチル(2 - シアノピリジニウム)、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸ベンジル(2 - シアノピリジニウム)、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸メチル(4 - シアノピリジニウム)、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリフェニルホスホニウム、テトラキス〔ビス(3，5 - ジトリフルオロメチル)フェニル〕硼酸ジメチルアニリニウム、テトラフェニル硼酸フェロセニウム、テトラフェニル硼酸銀、テトラフェニル硼酸トリチル、テトラフェニル硼酸テトラフェニルポルフィリンマンガン、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸フェロセニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸(1，1' - ジメチルフェロセニウム)、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸デカメチルフェロセニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸銀、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリチル、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸リチウム、テトラキス(ペンタフ

10

20

30

40

50

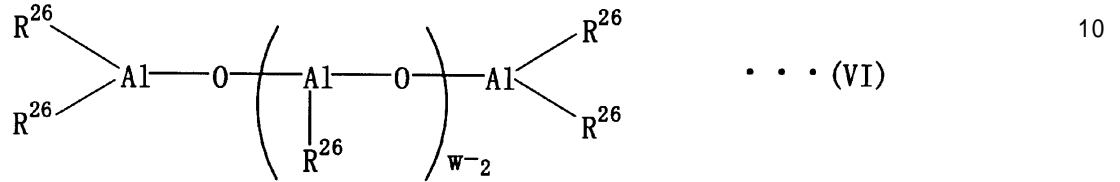
ルオロフェニル) 硼酸ナトリウム, テトラキス(ペンタフルオロフェニル) 硼酸テトラフェニルポリリンマンガン, テトラフルオロ硼酸銀, ヘキサフルオロ燐酸銀, ヘキサフルオロ砒素酸銀, 過塩素酸銀, トリフルオロ酢酸銀, トリフルオロメタンスルホン酸銀等を挙げることができる。

(3-1) 触媒成分は一種用いてもよく、又二種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0023】

一方、(3-2) 触媒成分のアルミノキサンとしては、一般式(VI)

【化4】

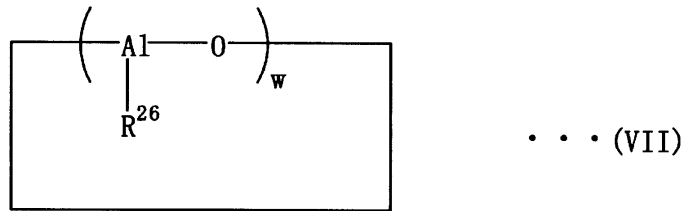


(式中、 $R^{26}$ は、炭素数1~20、好ましくは1~12のアルキル基, アルケニル基, アリール基, アリールアルキル基等の炭化水素基又はハロゲン原子を示し、 $w$ は平均重合度を示し、通常2~50、好ましくは2~40の整数である。

尚、各 $R^{26}$ は同じでも異なってもよい。)

で示される鎖状アルミノキサン、及び一般式(VII)

【化5】



(式中、 $R^{26}$ 及び $w$ は前記一般式(VI)におけるものと同じである。)

で示される環状アルミノキサンを挙げることができる。

前記アルミノキサンの製造法としては、アルキルアルミニウムと水等の縮合剤とを接触させる方法が挙げられるが、その手段については特に限定はなく、公知の方法に準じて反応させればよい。

例えば、(1) 有機アルミニウム化合物を有機溶剤に溶解しておき、これを水と接触させる方法、(2) 重合時に当初有機アルミニウム化合物を加えておき、後に水を添加する方法、(3) 金属塩等に含有されている結晶水、無機物や有機物への吸着水を有機アルミニウム化合物と反応させる方法、(4) テトラアルキルジアルミノキサンにトリアルキルアルミニウムを反応させ、更に水を反応させる方法等がある。

尚、アルミノキサンとしては、トルエン不溶性のものであってもよい。

これらのアルミノキサンは一種用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

(1) 触媒成分と(2) 触媒成分の合計量と(3) 触媒成分との使用割合は、(3) 触媒成分として(3-1) 触媒成分化合物を用いた場合には、モル比で好ましくは10:1~1:100、より好ましくは2:1~1:10の範囲が望ましく、上記範囲内であると、単位質量ポリマー当たりの触媒コストが安価で、実用的である。

また、(3-2) 触媒成分化合物を用いた場合には、モル比で好ましくは1:1~1:1000000、より好ましくは1:10~1:100000の範囲が望ましい。

この範囲内であると、単位質量ポリマーあたりの触媒コストが安価で、実用的である。

また、(3) 触媒成分としては(3-1) 触媒成分、(3-2) 触媒成分を単独又は二種以上組み合わせ用いることもできる。

【0024】

10

20

30

40

50

また、プロピレン - エチレン共重合体を製造する際の重合用触媒は、上記(1)触媒成分及び(2)触媒成分並びに(3)触媒成分に加えて(4)触媒成分として有機アルミニウム化合物を用いることができる。

ここで、(4)触媒成分の有機アルミニウム化合物としては、一般式(VIII)



〔式中、 $R^{27}$ は炭素数1~10のアルキル基、Jは水素原子、炭素数1~20のアルコキシ基、炭素数6~20のアリール基又はハロゲン原子を示し、 $\nu$ は1~3の整数である〕で示される化合物が用いられる。

前記一般式(VIII)で示される化合物の具体例としては、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、トリイソブチルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、メチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、ジメチルアルミニウムフルオリド、ジイソブチルアルミニウムヒドリド、ジエチルアルミニウムヒドリド、エチルアルミニウムセスキクロリド等が挙げられる。

これらの有機アルミニウム化合物は一種用いてもよく、二種以上を組合せて用いてもよい。

プロピレン - エチレン共重合体の製造方法においては、上述した(1)触媒成分+(2)触媒成分、(3)触媒成分及び(4)触媒成分を用いて予備接触を行なうこともできる。

予備接触は、(1)触媒成分+(2)触媒成分に、例えば、(3)触媒成分を接触させることにより行なうことができるが、その方法に特に制限はなく、公知の方法を用いることができる。

これら予備接触により触媒活性の向上や、助触媒である(3)触媒成分の使用割合の低減等、触媒コストの低減に効果的である。

また、予備接触温度は、通常 - 20 ~ 200、好ましくは - 10 ~ 150、より好ましくは、0 ~ 80 である。

予備接触においては、溶媒の不活性化炭化水素として、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素等を用いることができる。

これらの中で特に好ましいものは、脂肪族炭化水素である。

前記(1)触媒成分と(2)触媒成分の合計量と(4)触媒成分との使用割合は、モル比で好ましくは1:1~1:10000、より好ましくは1:5~1:2000、更に好ましくは1:10~1:1000の範囲が望ましい。

該(4)触媒成分を用いることにより、遷移金属当たりの重合活性を向上させることができるが、あまり多いと有機アルミニウム化合物が無駄になると共に、重合体中に多量に残存し、好ましくない。

#### 【0025】

多孔質担体としては、具体的には、 $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $MgO$ ,  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $B_2O_3$ ,  $CaO$ ,  $ZnO$ ,  $BaO$ ,  $ThO_2$ やこれらの混合物、例えば、シリカアルミナ、ゼオライト、フェライト、グラスファイバー等が挙げられる。

これらの中では、特に $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ が好ましい。

尚、上記多孔質担体は、少量の炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩等を含有してもよい。

一方、上記以外の担体として、 $MgCl_2$ ,  $Mg(OC_2H_5)_2$ 等で代表される一般式  $MgR^{28}_x X^1_y$  で表されるマグネシウム化合物やその錯塩等を挙げるができる。

ここで、 $R^{28}$ は炭素数1~20のアルキル基、炭素数1~20のアルコキシ基又は炭素数6~20のアリール基、 $X^1$ はハロゲン原子又は炭素数1~20のアルキル基を示し、 $x$ は0~2、 $y$ は0~2でり、かつ $x+y=2$ である。

各 $R^{28}$ 及び各 $X^1$ はそれぞれ同一でもよく、又、異なってもよい。

また、有機担体としては、ポリスチレン、スチレン - ジビニルベンゼン共重合体、ポリエチレン、ポリ1-ブテン、置換ポリスチレン、ポリアリレート等の重合体やスターチ、カーボン等を挙げるができる。

プロピレン - エチレン共重合体の製造に用いられる触媒の担体としては、 $MgCl_2$ 、 $MgCl(O C_2H_5)$ 、 $Mg(O C_2H_5)_2$ 等も好ましい。

また、担体の性状は、その種類及び製法により異なるが、平均粒径は通常 $1 \sim 300 \mu m$ 、好ましくは $10 \sim 200 \mu m$ 、より好ましくは $20 \sim 100 \mu m$ である。

粒径が小さいと重合体中の微粉が増大し、粒径が大きいと重合体中の粗大粒子が増大し高密度の低下やホッパーの詰まりの原因になる。

また、担体の比表面積は、通常 $1 \sim 1000 m^2 / g$ 、好ましくは $50 \sim 500 m^2 / g$ 、細孔容積は通常 $0.1 \sim 5 cm^3 / g$ 、好ましくは $0.3 \sim 3 cm^3 / g$ である。

比表面積又は細孔容積が上記範囲であると、触媒活性が上昇する。

尚、比表面積及び細孔容積は、例えば、BET法に従って吸着された窒素ガスの体積から求めることができる。

更に、上記担体が無機酸化物担体である場合には、通常 $150 \sim 1000$ 、好ましくは $200 \sim 800$ で焼成して用いることが望ましい。

#### 【0026】

触媒成分の少なくとも一種を前記担体に担持させる場合、(1)触媒成分+(2)触媒成分及び(3)触媒成分の少なくとも一方を、好ましくは(1)触媒成分+(2)触媒成分及び(3)触媒成分の両方を担持させるのが望ましい。

該担体に、(1)触媒成分+(2)触媒成分及び(3)触媒成分の少なくとも一方を担持させる方法については、特に制限されないが、例えば(a)(1)触媒成分+(2)触媒成分及び(3)触媒成分の少なくとも一方と担体とを混合する方法、(b)担体を有機アルミニウム化合物又はハロゲン含有ケイ素化合物で処理した後、不活性溶媒中で(1)触媒成分+(2)触媒成分及び(3)触媒成分の少なくとも一方と混合する方法、(c)担体と(1)触媒成分+(2)触媒成分、及び/又は(3)触媒成分と有機アルミニウム化合物又はハロゲン含有ケイ素化合物とを反応させる方法、(d)(1)触媒成分+(2)触媒成分又は(3)触媒成分を担体に担持させた後、(3)触媒成分又は(1)触媒成分+(2)触媒成分と混合する方法、(e)(1)触媒成分+(2)触媒成分と(3)触媒成分との接触反応物を担体と混合する方法、(f)(1)触媒成分+(2)触媒成分と(3)触媒成分との接触反応に際して、担体を共存させる方法等を用いることができる。

尚、上記(d)、(e)及び(f)の方法において、(4)触媒成分の有機アルミニウム化合物を添加することもできる。

#### 【0027】

プロピレン - エチレン共重合体の製造に用いられる触媒の製造においては、前記(1)触媒成分+(2)触媒成分、(3)触媒成分、(4)触媒成分を接触させる際に、弾性波を照射させて触媒を調製してもよい。

弾性波としては、通常音波、特に好ましくは超音波が挙げられる。

具体的には、周波数が $1 \sim 1000 kHz$ の超音波、好ましくは $10 \sim 500 kHz$ の超音波が挙げられる。

このようにして得られた触媒は、一旦、溶媒留去を行って固体として取り出してから重合に用いてもよいし、そのまま重合に用いてもよい。

また、プロピレン - エチレン共重合体の製造においては、(1)触媒成分+(2)触媒成分及び(3)触媒成分の少なくとも一方の担体への担持操作を重合系内で行うことにより触媒を生成させることができる。

例えば、(1)触媒成分+(2)触媒成分及び(3)触媒成分の少なくとも一方と担体と更に必要により前記(4)触媒成分の有機アルミニウム化合物を加え、エチレン等のオレフィンに常圧 $\sim 2 MPa$ を加えて、 $-20 \sim 200$ で1分 $\sim 2$ 時間程度予備重合を行い触媒粒子を生成させる方法を用いることができる。

このプロピレン - エチレン共重合体の製造に用いられる触媒における(3-1)触媒成分と担体との使用割合は、質量比で好ましくは $1 : 5 \sim 1 : 10000$ 、より好ましくは $1 : 10 \sim 1 : 500$ とするのが望ましく、(3-2)成分と担体との使用割合は、質量比で好ましくは $1 : 0.5 \sim 1 : 1000$ 、より好ましくは $1 : 1 \sim 1 : 50$ とするのが

10

20

30

40

50

望ましい。

(3) 触媒成分として二種以上を混合して用いる場合は、各(3)触媒成分と担体との使用割合が質量比で上記範囲内にあることが望ましい。

また、(1)触媒成分+(2)触媒成分と担体との使用割合は、質量比で、好ましくは1:5~1:10000、より好ましくは1:10~1:500とするのが望ましい。

(3)触媒成分〔(3-1)触媒成分又は(3-2)触媒成分〕と担体との使用割合、又は(1)触媒成分+(2)触媒成分と担体との使用割合が上記範囲内であると、活性が上昇したり、パウダーモルホロジーも向上する。

このようにして調製された重合用触媒の平均粒径は、通常2~200 $\mu\text{m}$ 、好ましくは10~150 $\mu\text{m}$ 、特に好ましくは20~100 $\mu\text{m}$ であり、比表面積は、通常20~10000 $\text{m}^2/\text{g}$ 、好ましくは50~500 $\text{m}^2/\text{g}$ である。

平均粒径が2 $\mu\text{m}$ 以上であると重合体中の微粉が減少し、200 $\mu\text{m}$ 以下であると重合体中の粗大粒子が減少する。

比表面積が20 $\text{m}^2/\text{g}$ 以上であると活性が上昇し、1000 $\text{m}^2/\text{g}$ 以下であると重合体の嵩密度が上昇する。

また、プロピレン-エチレン共重合体の製造に用いられる触媒において、担体100g中の遷移金属量は、通常0.05~10g、特に0.1~2gであることが好ましい。

遷移金属量が上記範囲内であると、活性が上昇する。

#### 【0028】

第一工程のプロピレンの重合は、スラリー重合又は塊状重合より選択することができる。

第二工程のプロピレンとエチレンの共重合は、スラリー、塊状、気相重合より選択することができる。

第一工程及び第二工程は、多段重合にすることもできる。

プロピレン単独重合における重合条件としては、その重合圧は、特に制限はなく、通常、大気圧~8MPa、好ましくは0.2~5MPa、重合温度は、通常、0~200、好ましくは、30~100の範囲で適宜選ばれる。

重合時間は、通常、5分~20時間、好ましくは、10分~10時間程度である。

共重合部の重合条件としては、その重合圧は、特に制限はなく、通常、大気圧~8MPa、好ましくは0.2~5MPa、重合温度は、通常、0~200、好ましくは、20~100の範囲で適宜選ばれる。

重合時間は、通常、1分~20時間、好ましくは、1分~10時間程度である。

供給するプロピレンとエチレンの比率はモル比で、0.01~9、好ましくは0.05~2.3である。

プロピレン単独重合部及び共重合部における重合体の分子量は、連鎖移動剤の添加、好ましくは水素の添加を行うことで調節することができる。

また、窒素等の不活性ガスを存在させてもよい。

重合溶媒を用いる場合、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂環式炭化水素、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素、クロロホルム、ジクロロメタン等のハロゲン化炭化水素等を用いることができる。

これらの溶媒は一種を単独で用いてもよく、二種以上のものを組み合わせてもよい。

尚、重合方法によっては無溶媒で行うことができる。

#### 【0029】

重合に際しては、前記重合用触媒を用いて予備重合を行うことができる。

予備重合は、固体触媒成分に、例えば、少量のオレフィンを接触させることにより行うことができるが、その方法に特に制限はなく、公知の方法を用いることができる。

予備重合に用いるオレフィンについては特に制限はなく、前記に例示したものと同様のもの、例えば、エチレン、炭素数3~20の $\alpha$ -オレフィン、又はこれらの混合物等を挙げるができるが、該重合において用いるエチレン又はプロピレンを用いることが有利

10

20

30

40

50



である。

また、予備重合温度は、通常 - 20 ~ 200、好ましくは - 10 ~ 130、より好ましくは 0 ~ 80 である。

予備重合においては、溶媒として、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素等を用いることができる。

これらの中で、特に好ましいのは脂肪族炭化水素である。

また、予備重合は無溶媒で行ってもよい。

予備重合においては、予備重合生成物の極限粘度〔 〕(135 デカリン中で測定)が 0.2 dl/g 以上、特に 0.5 dl/g 以上、触媒中の遷移金属成分 1 ミリモル当たりに対する予備重合生成物の量が 1 ~ 10000 g、特に 10 ~ 1000 g となるように条件を調整することが望ましい。

#### 【0030】

用いる(低結晶性ポリプロピレンを与えるメタロセン触媒/高結晶性ポリプロピレンを与えるメタロセン触媒)の割合が高いほど、用いるエチレン量が多いほど、柔軟なプロピレン-エチレン共重合体が得られる。

また、メタロセン触媒を用いると内部ヘイズを 55% 未満に制御することができる。

#### 【0031】

本発明のポリエチレンは、密度が 0.860 ~ 0.920 g/cm<sup>3</sup>、好ましくは 0.865 ~ 0.915 g/cm<sup>3</sup>、更に好ましくは 0.870 ~ 0.910 g/cm<sup>3</sup> である。

本発明のポリエチレンは、常法によって製造することができ、メタロセン系触媒及びチーグラナッタ触媒で、エチレンとブテン、ヘキセン、オクテンなどを共重合して得られるポリエチレンが挙げられる。

メタロセン系触媒で重合したエチレン-オクテン共重合体の例としては、ダウ社製ポリエチレン商品名 EG8200 (密度; 0.870 g/cm<sup>3</sup>) 等が挙げられる。

チーグラナッタ触媒で重合したエチレン-オクテン共重合体の例としては、出光石油化学製ポリエチレン商品名モアテック1018 (密度; 0.910 g/cm<sup>3</sup>) 及び出光石油化学製ポリエチレン商品名モアテックV-0398CN (密度; 0.908 g/cm<sup>3</sup>) 等が挙げられる。

#### 【0032】

尚、本発明の透明弾性回復性フィルム、シート及びラップフィルムの製造に当たっては、対応する樹脂組成物に対し所望により、公知の各種添加剤を配合することができる。

所望により用いられる各種添加剤としては、酸化防止剤、中和剤、スリップ剤、アンチブロッキング剤、防曇剤、滑剤、造核剤又は帯電防止剤等が挙げられる。

これらの添加剤は、1種用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

例えば、酸化防止剤としては、リン系酸化防止剤、フェノール系酸化防止剤及びイオウ系酸化防止剤等が挙げられる。

#### 【0033】

リン系酸化防止剤の具体例としては、トリスノニルフェニルホスファイト、トリス(2,4-ジ-t-ブチルフェニル)ホスファイト、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2,4-ジ-t-ブチルフェニル)ペンタエリスリトールホスファイト、ビス(2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールホスファイト、2,2-メチレンビス(4,6-ジ-t-ブチルフェニル)オクチルホスファイト、テトラキス(2,4-ジ-t-ブチルフェニル)-4,4-ピフェニレン-ジ-ホスホナイト、アデカスタブ1178(旭電化(製))、スミライザーTNP(住友化学(製))、JP-135(城北化学(製))、アデカスタブ2112(旭電化(製))、JPP-2000(城北化学(製))、Weston618(GE(製))、アデカスタブPEP-24G(旭電化(製))、アデカスタブPEP-36(旭電化(製))、アデカスタブHP-10(旭電化(製))、SandstabP-E PQ(サンド(製))、フォスファイト168(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(製))等が挙げられる。

## 【 0 0 3 4 】

フェノール系酸化防止剤の具体例としては、2, 6 - ジ - t - ブチル - 4 - メチルフェノール、n - オクタデシル - 3 - ( 3' , 5' - ジ - t - ブチル - 4' - ヒドロキシフェニル ) プロピオネート、テトラキス [ メチレン - 3 - ( 3 , 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル ) プロピオネート ] メタン、トリス ( 3 , 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル ) イソシアヌレート、4 , 4' - ブチリデンビス - ( 3 - メチル - 6 - t - ブチルフェノール )、トリエチレングリコール - ビス [ 3 - ( 3 - t - ブチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - メチルフェニル ) プロピオネート ]、3 , 9 - ビス { 2 - [ 3 - ( 3 - t - ブチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - メチルフェニル ) プロピオニルオキシ ] - 1 , 1 - ジメチルエチル } - 2 , 4 , 8 , 10 - テトラオキサスピロ [ 5 , 5 ] ウンデカン、スミライザー BHT ( 住友化学 ( 製 ) )、ヨシノックス BHT ( 吉富製薬 ( 製 ) )、アンテージ BHT ( 川口化学 ( 製 ) )、イルガノックス 1076 ( チバ・スペシャルティ・ケミカルズ ( 製 ) )、イルガノックス 1010 ( チバ・スペシャルティ・ケミカルズ ( 製 ) )、アダカスタブ AO - 60 ( 旭電化 ( 製 ) )、スミライザー BP - 101 ( 住友化学 ( 製 ) )、トミノックス TT ( 吉富製薬 ( 製 ) )、TTHP ( 東レ ( 製 ) )、イルガノックス 3114 ( チバ・スペシャルティ・ケミカルズ ( 製 ) )、アダカスタブ AO - 20 ( 旭電化 ( 製 ) )、アダカスタブ AO - 40 ( 旭電化 ( 製 ) )、スミライザー BBM - S ( 住友化学 ( 製 ) )、ヨシノックス BB ( 吉富製薬 ( 製 ) )、アンテージ W - 300 ( 川口化学 ( 製 ) )、イルガノックス 245 ( チバ・スペシャルティ・ケミカルズ ( 製 ) )、アダカスタブ AO - 70 ( 旭電化 ( 製 ) )、トミノックス 917 ( 吉富製薬 ( 製 ) )、アダカスタブ AO - 80 ( 旭電化 ( 製 ) )、スミライザー GA - 80 ( 住友化学 ( 製 ) ) 等が挙げられる。

10

20

## 【 0 0 3 5 】

イオウ系酸化防止剤の具体例としては、ジラウリル - 3 , 3' - チオジプロピオネート、ジミリスチル - 3 , 3' - チオジプロピオネート、ジステアリル - 3 , 3' - チオジプロピオネート、ペンタエリスリトールテトラキス ( 3 - ラウリルチオプロピオネート )、スミライザー TPL ( 住友化学 ( 製 ) )、ヨシノックス DLT P ( 吉富製薬 ( 製 ) )、アンチオックス L ( 日本油脂 ( 製 ) )、スミライザー TPM ( 住友化学 ( 製 ) )、ヨシノックス DMT P ( 吉富製薬 ( 製 ) )、アンチオックス M ( 日本油脂 ( 製 ) )、スミライザー TPS ( 住友化学 ( 製 ) )、ヨシノックス DST P ( 吉富製薬 ( 製 ) )、アンチオックス S ( 日本油脂 ( 製 ) )、アダカスタブ AO - 412 S ( 旭電化 ( 製 ) )、SEENOX 412 S ( シプロ化成 ( 製 ) )、スミライザー TDP ( 住友化学 ( 製 ) ) 等が挙げられる。

30

## 【 0 0 3 6 】

これらの中でも、イルガノックス 1010 : 物質名 : ペンタエリスリチル - テトラキス [ 3 - ( 3 , 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル ) プロピオネート ]、イルガフォス 168 : 物質名 : トリス ( 2 , 4 - ジ - t - ブチルフェニル ) フォスファイト、イルガノックス 1076 : 物質名 : オクタデシル - 3 - ( 3 , 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル ) プロピオネート、イルガノックス 1330 : 物質名 : 1 , 3 , 5 - トリメチル - 2 , 4 , 6 - トリス ( 3 , 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル ) ベンゼン、イルガノックス 3114 : 物質名 : トリス ( 3 , 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル ) イソシアヌレート、P - EPQ : 物質名 : テトラキス ( 2 , 4 - ジ - t - ブチルフェニル ) 4 , 4' - ビフェニレン - ジ - フォスファイトが特に好ましい。

40

## 【 0 0 3 7 】

本発明において酸化防止剤を用いる場合は、上記樹脂組成物 100 質量部に対し酸化防止剤を 0 . 001 ~ 1 質量部程度添加すればよい。

これにより、黄変等を防ぐことができ好ましい。

## 【 0 0 3 8 】

上記の酸化防止剤の具体的な使用例を挙げれば、

例 1 : イルガノックス 1010 1 , 000 ppm

50

	PEP - Q	1,000 ppm
例2:	イルガノックス1076	1,200 ppm
	PEP - Q	600 ppm
	イルガフォス168	800 ppm
例3:	イルガノックス1010	400 ~ 1,000 ppm
	イルガフォス168	700 ~ 1,500 ppm

等が挙げられる。

【0039】

また、中和剤としては、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウム、ハイドロタルサイト(DHT-4A):組成式: $Mg_{4.5}Al_2(OH)_{13}CO_3 \cdot 3.5H_2O$ 、 $Li_2Al_4(OH)_{12}CO_3 \cdot 3H_2O$ 〔水沢化学(製)の「ミズクラックH-1」〕等が特に好ましい。

10

【0040】

アンチブロッキング剤としては、富士シリシア(製)の「サイリシア」:合成シリカ系や水沢化学工業(製)の「ミズカシル」:合成シリカ系等が特に好ましい。

【0041】

スリップ剤としては、エルカ酸アミド、オレイン酸アミド、ステアリン酸アミド、ベヘニン酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスオレイン酸アミド、ステアリルエルカアミド、オレイルパルミトアミドが特に好ましい。

【0042】

20

防曇剤としては、(ジ)グリセリンモノ(ジ、トリ)オレート、(ジ)グリセリンモノ(ジ、トリ)ステアレート、(ジ)グリセリンモノ(ジ)パルミテート、(ジ)グリセリンモノ(ジ)ラウレートなどのグリセリン脂肪酸エステル化合物、ソルビタンラウレート、ソルビタンパルミテート、ソルビタン(トリ)スチアレート、ソルビタン(トリ)オレートなどのソルビタン脂肪酸エステル化合物、ポリオキシエチレンアルキル(フェニル)エーテル、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレート、ポリオキシエチレングリセリンモノステアレートなどのエチレンオキサイド付加物、プロピレングリコールモノラウレート、プロピレングリコールモノパルミテート、プロピレングリコールモノステアレート、プロピレングリコールモノオレートなどのプロピレングリコール脂肪酸エステルなどを挙げることができる。

30

これらの防曇剤は複数もちいることもできる。

防曇剤の使用によって、ラッピング物からの蒸気による曇りを防止でき、透視性の維持による展示商品価値を高くすることができる。

【0043】

造核剤を用いる場合、造核剤の添加量は、通常、透明弾性回復性フィルム及びシート用樹脂組成物に対して10ppm以上であり、好ましくは10~10,000ppmの範囲であり、より好ましくは10~5,000ppmの範囲であり、更に好ましくは10~2,500ppmである。

【0044】

本発明の樹脂組成物は、下記要件を満たすプロピレン-エチレン共重合体  
 (1) [EEE]のトリアッド連鎖分率 $f_{EEE} = 0.1$ (モル%)、(2)プロピレンとエチレンの反応性比の積 $(R_e \cdot R_p) = 0.5$ 、(3)分子量分布 $(M_w/M_n) = 3.5$ 、(4)融解エンタルピー $(H)$ が10~60J/g、(5)融点 $(T_m) = 105$ 、(6)エチレン含量 = 10モル%  
 又は、上記プロピレン-エチレン共重合体60~95質量%とポリエチレン5~40質量%の組み合わせ、及び必要により各種添加剤を所定量加えて、通常の方法、例えば、押出成形機、バンパリーミキサーなどの熔融混練機によりペレット化する方法で製造することができる。

40

【0045】

このようにして得られた組成物ペレットを用いての、本発明の透明弾性回復性フィルム

50

、シート、及びラップフィルムを形成する方法としては、例えば、Ｔダイキャスト成形法、インフレーション成形法、カレンダー成形法などが採用できる。

シート及びフィルムの成形方法においては、成形樹脂温度を $190 \sim 270$  程度に樹脂を加熱して押し出し、冷却して製膜する。

尚、冷却方法としては空冷、水冷のどちらを採用することもできる。

#### 【0046】

本発明の透明弾性回復性フィルム、シート及びラップフィルムは、無延伸でも十分にフィルム及びシートとしての機能を有するものである。

しかしながら、必要により、公知の方法で二軸延伸することもできる。

この延伸によってフィルム及びシートのカット性を向上させることができる。

本発明の透明弾性回復性フィルム及びシートの厚みは通常 $5 \sim 500 \mu\text{m}$ 、好ましくは $10 \sim 300 \mu\text{m}$ 、更に好ましくは $60 \sim 120 \mu\text{m}$ である。

本発明のラップフィルムの厚みは通常 $5 \sim 40 \mu\text{m}$ 、好ましくは $10 \sim 20 \mu\text{m}$ の範囲であり、ラップフィルムの用途、使用形態などを考慮して適宜決定される。

#### 【0047】

本発明の透明弾性回復性フィルム、シート及びラップフィルムは、前記の対応する樹脂組成物からなる単層フィルムを基準とするものであるが、これらの樹脂組成物からなる層を少なくとも一層有する多層フィルム又はシートとすることもできる。

また、本発明のフィルム、シートを形成する樹脂組成物層と他のオレフィン系樹脂から適宜選ばれた一層以上からなる多層フィルム、シートとすることもできる。

この場合には、本発明の樹脂組成物からなる層の比率は、通常、 $1 \sim 99\%$ 、好ましくは $20 \sim 80\%$ の範囲であり、また、この層が少なくとも片外層にくることが、本発明の特徴を生かすことができ好ましい。

尚、多層フィルムの他のオレフィン系樹脂としては、ポリプロピレン、プロピレン - オレフィン共重合体、プロピレン - エチレン - ジエン共重合体、高圧法低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、密度が $0.850 \sim 0.940 \text{ g/cm}^3$ のエチレン - オレフィン共重合体、エチレン - 酢酸ビニル共重合体、水素添加スチレン系エラストマー等が挙げられる。

#### 【実施例】

#### 【0048】

次に、本発明を実施例により、更に詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

#### 製造例 1 (重合体 1)

##### (触媒の調整)

シリカ担持メチルメチルアルミノキサン(担持MAO、Al担持量: 14質量%)にジメチルシリレンビス(2-メチル-ベンゾ[e]インデニル)ジルコニウム(IV)ジクロリド(錯体A)及び(1,2'-ジメチルシリレン)(2,1'-ジメチルシリレン)ビス(3-トリメチルシリルメチルインデニル)ジルコニウム(IV)ジクロリド(錯体B)を、担持MAO中のAlに対して、モル比で錯体A中のZrが0.001、錯体B中のZrが0.001になるように担持した触媒を用い、 $30^\circ\text{C}$ 、プロピレン圧 $0.13 \text{ MPa}$ で1時間予備重合を行った。

##### (重合体 1: プロピレンブロック共重合体の製造)

$350 \text{ L}$ のオートクレーブに液体プロピレン $100 \text{ L}$ を仕込み、トリイソブチルアルミニウム $100 \text{ ミリモル}$ を投入した後、 $35^\circ\text{C}$ で上記触媒をジルコニウムで $200 \text{ マイクロモル}$ 投入して重合を開始した。

重合開始より30分後にエチレンを分圧で $0.3 \text{ MPa}$ 投入し、 $45^\circ\text{C}$ まで昇温した。

エチレン分圧が一定となるように連続的にエチレンを投入し、60分間重合を行った。

重合終了後、プロピレンをフラッシュさせた後、 $80^\circ\text{C}$ 窒素気流下で2時間乾燥した。

得られた重合体はエチレン含量は6.9モル%、極限粘度 $[\eta]$ は $4.7 \text{ dl/g}$ であった。

この重合体に、酸化防止剤として、イルガノックス1010〔チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製〕500ppm、イルガホス168〔チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製〕1000ppm、中和剤として、ステアリン酸カルシウム300ppm、過酸化剤として、P×14〔化薬アクゾ(株)製〕を300ppm添加し、押出機での熔融混練時にメルトフローレート(MFR:230、荷重21.18N)を4~5g/10分に調整した重合体1を得た。

得られた重合体1の物性を表1に示す。

【0049】

〔引張弾性率の測定〕

引張弾性率は、試料をプレス成形して試験片を作成し、JIS K-7113に準拠し、測定した。 10

試験片(2号ダンベル)厚み:1mm

クロスヘッド速度:50mm/min

ロードセル:100kg

【0050】

製造例2(重合体2)

初期重合温度を40、エチレン分圧を0.15MPa、共重合温度を50とした他は、重合体1と同様にして、重合体2を得た。

得られた重合体2について、製造例1と同様にして物性を測定した。

その結果を表1に示す。 20

【0051】

製造例3(重合体3)

錯体A/錯体Bを4/3(モル比)とした他は、重合体2と同様にして、重合体3を得た。

得られた重合体3について、製造例1と同様にして物性を測定した。

その結果を表1に示す。

【0052】

製造例4(重合体4)

エチレン分圧を0.2MPaとした他は、重合体2と同様にして、重合体4を得た。

得られた重合体4について、製造例1と同様にして物性を測定した。 30

その結果を表1に示す。

【0053】

【表 1】

表 1

	製造例 1	製造例 2	製造例 3	製造例 4	LLDPE (V-0398CN)
	重合体 1	重合体 2	重合体 3	重合体 4	
$f_{EEE}$ (モル%)	0	0	0	0	
Re・Rp	1.2	1.3	1.4	1.3	
Mw/Mn	3.1	2.7	2.8	2.6	
$\Delta H$ (J/g)	11	22	52	18	30
Tm (°C)	110	136	140	135	121
エチレン含量 (質量%)	6.9	4.0	2.7	4.4	
MFR (g/10分)	4.5	4.6	4.9	4.7	3.2
引張弾性率 (MPa)	23	104	202	44	9

## 【0054】

## 参考例 1

重合体 1 を 40 mm キャスト成形機を用い、ダイス出口樹脂温度 240 で押出し成形し、35  $\mu$ m のフィルムを得た。

得られたフィルムについて、下記の測定を行なった。

その結果を表 2 に示す。

## 【0055】

得られたフィルムを  $23 \pm 2$ 、湿度  $50 \pm 10\%$  で 16 時間放置後、同じ温度及び湿度で以下の項目について、評価した。

〔指圧回復性の測定〕

ステンレス製バット (内寸法 125 × 180 × 深さ 70 mm) の中央部に、一辺が 45 mm のサイコロを置き、バットの口を 160 × 220 mm にカットしたフィルムによりラップした。

次いで、フィルムの中央部を指でゆっくりと突き、底に置いたサイコロに当たったら、指をフィルムから離し、3 分後の状態を観察した。

：元通りに復元する場合。：ほぼ回復。：やや回復不良。×：回復不良。××：回復しない。

〔弾性回復率の測定〕

1 mm t の J I S 2 号ダンベルを使用した。

試料に約 4 cm の標線 ( $L_0$ ) を記し、引張試験機で引張速度 50 mm / 分で 100% 伸張 (その際の標線の長さを  $L_{100}$  とする) し、すぐに元 (伸張 0% の状態) に戻した。

1 分後に標線の長さ  $L_1$  を測定し、下記式より弾性回復率を算出した。

$$\left[ 1 - (L_{100} - L_1) / L_0 \right] \times 100 (\%)$$

10

20

30

40

50

〔内部ヘイズの測定〕

J I S K 7 1 0 5 に準拠して測定した。

〔アイゾット衝撃強度の測定〕

J I S K 7 1 1 0 に準拠して測定した。

〔経時変化（耐剥離白化性）の測定〕

得られたフィルムを A 4 版サイズに切削し、30 枚を重ね、30 のオーブンで 30 日間保存した後取り出し、1 枚ずつ剥がし、その外観を観察した。

○：白化及び外観の変化は殆どなし。△：白化部が斑に点在。×：著しく白化し、剥離時にフィルムが伸びた。

【0056】

10

参考例 2

重合体 2 を用いた他は、参考例 1 と同様にしてペレットを得た後、35 μm のフィルムを得、物性を測定した。

その結果を表 2 に示す。

【0057】

参考例 3

重合体 3 を用いた他は、参考例 1 と同様にしてペレットを得た後、35 μm のフィルムを得、物性を測定した。

その結果を表 2 に示す。

【0058】

20

実施例 1

重合体 4 と直鎖状低密度ポリエチレ ( L L D P E ) [ 出光石油化学社製、モアテック V - 0 3 9 8 C N ( 密度 ; 0 . 9 0 7 g / c m <sup>3</sup> ) ] を 9 0 / 1 0 の質量比でブレンドしたものを  
用いた他は、参考例 1 と同様にしてペレットを得た後、35 μm のフィルムを得た。

。

得られたフィルムについて、物性を測定した。

その結果を表 2 に示す。

【0059】

実施例 2

重合体 4 と直鎖状低密度ポリエチレ ( L L D P E ) [ 出光石油化学社製、モアテック V - 0 3 9 8 C N ( 密度 ; 0 . 9 0 7 g / c m <sup>3</sup> ) ] を 6 5 / 3 5 の質量比でブレンドしたものを  
用いた他は、参考例 1 と同様にしてペレットを得た後、35 μm のフィルムを得た。

。

得られたフィルムについて、物性を測定した。

その結果を表 2 に示す。

【0060】

実施例 3

重合体 4 と直鎖状低密度ポリエチレ ( L L D P E ) [ ダウケミカル社製、エンゲージ E G 8 2 0 0 ( 密度 ; 0 . 8 7 0 g / c m <sup>3</sup> ) ] を 8 0 / 2 0 の質量比でブレンドしたものを  
用いた他は、参考例 1 と同様にしてペレットを得た後、35 μm のフィルムを得た。

。

得られたフィルムについて、物性を測定した。

その結果を表 2 に示す。

【0061】

比較例 1

ランダムポリプロピレン ( ランダム P P ) [ 出光興産社製ポリプロピレン F - 7 3 0 N V 、エチレン含量 2 モル % 、メルトフローレート ( M F R ) 7 g / 1 0 分、引張弾性率 8 0 0 M P a ] とスチレン系エラストマー ( J S R 社製、ダイナロン 1 3 2 0 P ) を 6 0 / 4 0 の質量比でブレンドしたものを  
用いた他は、参考例 1 と同様にしてペレットを得た後、35 μm のフィルムを得た。

得られたフィルムについて、物性を測定した。

50

その結果を表 2 に示す。

【 0 0 6 2 】

比較例 2

ポリオレフィン系熱可塑性エラストマー ( T P O ) [ 出光興産社製、 T 3 1 0 E、プロピレン - エチレン共重合体、エチレン含量 2 8 モル% ] を用いた他は、参考例 1と同様にしてペレットを得た後、3 5 μ m のフィルムを得た。

得られたフィルムについて、物性を測定した。

その結果を表 2 に示す。

【 0 0 6 3 】

比較例 3

ランダムポリプロピレン ( ランダム P P ) [ 出光興産社製ポリプロピレン F - 7 3 0 N V、エチレン含量 2 モル%、メルトフローレート ( M F R ) 7 g / 1 0 分、引張弾性率 8 0 0 M P a ] とポリオレフィン系熱可塑性エラストマー ( T P O ) [ 出光興産社製、 T 3 1 0 E、プロピレン - エチレン共重合体、エチレン含量 2 8 モル% ] を 4 0 / 6 0 の質量比でブレンドしたものをを用いた他は、参考例 1と同様にしてペレットを得た後、3 5 μ m のフィルムを得た。

得られたフィルムについて、物性を測定した。

その結果を表 2 に示す。

【 0 0 6 4 】

比較例 4

ランダムポリプロピレン ( ランダム P P ) [ 出光興産社製ポリプロピレン F - 7 3 0 N V、エチレン含量 2 モル%、メルトフローレート ( M F R ) 7 g / 1 0 分、引張弾性率 8 0 0 M P a ] と低立体規則性ポリプロピレン [ 特開 2 0 0 2 - 4 7 3 8 3 号公報の実施例に記載されたプロピレン重合体 [ 1 ] の合成法に従って製造した。 H 2 5 J / g、メソペンタッド分率 ( m m m ) 0 . 4 5、メルトフローレート ( M F R ) 6 g / 1 0 分 ] を 5 0 / 5 0 の質量比でブレンドしたものをを用いた他は、参考例 1と同様にしてペレットを得た後、3 5 μ m のフィルムを得た。

得られたフィルムについて、物性を測定した。

その結果を表 2 に示す。

【 0 0 6 5 】

比較例 5

直鎖状低密度ポリエチレン ( L L D P E ) [ ダウケミカル社製、エンゲージ E G 8 2 0 0 ( 密度 ; 0 . 8 7 0 g / c m <sup>3</sup> ) ] を用いた他は、参考例 1と同様にしてペレットを得た後、3 5 μ m のフィルムを得た。

得られたフィルムについて、物性を測定した。

その結果を表 2 に示す。

【 0 0 6 6 】

10

20

30



【表 2】

表 2

	参考例			実施例			比較例				
	1	2	3	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	1	2	3	4	5
重合体	1	2	3	4	4	4					
添加量(%)	100	100	100	90/10	65/35	80/20					
$\Delta H(J/g)$	15	25	52	40	50	25	50	30	60	40	60
$T_m(^{\circ}C)$	118	138	142	137	137	137	153	153	153	145	90
指圧回復性	◎	◎	○	◎	○	○	△	△	○	○	△
弾性回復率(%)	90	85	80	80	70	80	60	50	40	50	60
内部ハイズ(%)	0.4	0.5	0.6	0.5	1.2	0.9	0.8	5.5	6.0	0.5	1.5
アイソット衝撃強度	N.B	35	35	N.B	N.B	N.B	N.B	N.B	N.B	1.2	N.B
経時変化	○	○	○	○	○	○	×	×	×	○	×

10

20

## 【産業上の利用可能性】

## 【0067】

本発明の透明弾性回復性フィルム及びシートは、耐熱性と弾性回復性のバランスに優れ、且つ透明性が良好で、軟質材特有の保管時の互着による剥離白化が改良されていると共に、廃棄焼却時の有害物質の排出がなく、地球環境にも優しいものである。

従って、本発明の透明弾性回復性フィルム又はシートは、単体又は他のフィルム等との多層材料として食品包装材料、工業用包装材料、ガラスフィルム、表面保護フィルムなど各種用途に使用することができる。

特に、ラップフィルムは、食品類などの樹脂発泡トレー包装、冷蔵、冷凍、保存用として、業務用、家庭用ラップフィルムとして好適に使用することができる。

30

---

フロントページの続き

合議体

審判長 蔵野 雅昭

審判官 大島 祥吾

審判官 田口 昌浩

(56)参考文献 国際公開第2004/044013(WO, A1)  
特開平9-67483(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C08F291/00 -297/08  
C08L 1/00 -101/14