

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2018年1月25日(25.01.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/016460 A1

(51) 国際特許分類:

C08L 23/12 (2006.01) *C08F 210/06* (2006.01)
B32B 27/32 (2006.01) *C08L 23/26* (2006.01)
B65D 65/00 (2006.01) *H01M 2/02* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/025857

(22) 国際出願日: 2017年7月18日(18.07.2017)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2016-143416 2016年7月21日(21.07.2016) JP

(71) 出願人: 三井化学株式会社 (MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒1057122 東京都港区東新橋一丁目5番2号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 岩下 暁彦 (IWASHITA Akihiko); 〒2990108 千葉県市原市千種海岸3 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 安井 繁行 (YASUI Shigeyuki); 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦5 8 0-3 2 三井化学株式会社内 Chiba (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人 S S I N P A T (SSINPAT PATENT FIRM); 〒1410031 東京都品川区西五反田七丁目13番6号 五反田山崎ビル6階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ,

BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: POLYPROPYLENE RESIN COMPOSITION AND SINGLE LAYER AND MULTILAYER FILM

(54) 発明の名称: ポリプロピレン系樹脂組成物ならびに単層および多層フィルム

(57) Abstract: The present invention is a polypropylene resin composition containing a propylene polymer (A) that satisfies (a) below, a soft propylene copolymer (B) that satisfies (b) below, and a polyolefin (C) containing structural units derived from an unsaturated carboxylic acid and/or a derivative thereof. (a) The melting point observed in differential scanning calorimetry is 100 ° C or higher. (b) The MFR measured at 230 ° C with a 2.16 kg load according to ASTM D-1238 is in the 0.01-100 g/10 min range, and at least one of the following requirements (b-1) and (b-2) is also satisfied. (b-1) The syndiotactic triad fraction (rr fraction) measured by ¹³C-NMR is 60% or higher. (b-2) Structural units derived from propylene are contained in a quantity of 55-90 mol%, structural units derived from at least one olefin selected from C2-20 α-olefins (excluding propylene) are contained in a quantity of 10-45 mol% (however, the total of structural units derived from propylene and structural units derived from C2-20 α-olefins (excluding propylene) is 100 mol%), and the intrinsic viscosity [η] measured in 135 ° C decaline (dL/g) and the MFR (g/10 min, 230 ° C, 2.16 kg load) satisfy the relational expression: 1.50 × MFR^{-0.20} ≤ [η] ≤ 2.65 × MFR^{-0.20}. A single layer or multilayer film including layer(s) molded from this polypropylene resin composition has excellent whitening resistance during deformation processing and can be used suitably as a packaging material for forming food packaging materials, building materials, exterior bodies of lithium ion cells, and the like.

WO 2018/016460 A1

(57) 要約：本発明は、下記（a）を満たすプロピレン系重合体（A）と下記（b）を満たす軟質プロピレン系共重合体（B）と不飽和カルボン酸及び／又はその誘導体に由来する構造単位を含有するポリオレフィン（C）とを含有するポリプロピレン系樹脂組成物である。（a）示差走査熱量測定において観測される融点が100℃以上である。（b）ASTM D-1238に準拠して230℃、2.16kg荷重にて測定したMFRが0.01～100g/10分の範囲にあり、かつ下記要件（b-1）および（b-2）の少なくともいずれか一つを満たす。（b-1）¹³C-NMR法により測定したシンジオタクティックトライアド分率（ π 分率）が60%以上である。（b-2）プロピレンから導かれる構造単位を55～90モル%の量で含有し、炭素数2～20の α -オレフィン（プロピレンを除く）から選ばれる少なくとも1種のオレフィンから導かれる構造単位を10～45モル%（ただしプロピレンから導かれる構造単位と炭素数2～20の α -オレフィン（プロピレンを除く）から導かれる構造単位との合計は100モル%である）の量で含有し、135℃デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ （dL/g）と前記MFR（g/10分、230℃、2.16kg荷重）とが関係式： $1.50 \times \text{MFR}^{-0.20} \leq [\eta] \leq 2.65 \times \text{MFR}^{-0.20}$ を満たす。本発明のポリプロピレン系樹脂組成物から形成される層を含む単層または多層フィルムは、変形加工時の耐白化性に優れており、食品包装材や建築用資材、リチウムイオン電池の外装体等を形成する包装材料として好適に用いることができる。

明 細 書

発明の名称：

ポリプロピレン系樹脂組成物ならびに単層および多層フィルム

技術分野

[0001] 本発明は、ポリプロピレン系樹脂組成物ならびに単層および多層フィルムに関し、さらに詳しくは、食品包装材や建築用資材、リチウムイオン電池の外装材等に好適に用いられる単層および多層フィルム、ならびにそれらのフィルムに含有されるポリプロピレン系樹脂組成物に関する。

背景技術

[0002] 従来からポリプロピレンは、剛性、耐熱性、透明性などに優れた熱可塑性成形材料として広く利用されている。このポリプロピレンは非極性材料であるため、例えばエチレン・ビニルアルコール共重合体などの極性材料との接着性に乏しく、接着性改良を目的にポリプロピレンを不飽和カルボン酸又はその誘導体で変性する技術が広く知られている。また、ポリプロピレンは柔軟性に劣るため、接着剤として用いる際は通常、ポリプロピレンに軟質ゴム成分を配合している。

[0003] このようにポリプロピレンに軟質ゴム成分を配合すると、接着性が改善されたポリプロピレン系の接着剤が得られるが（例えば特許文献1及び特許文献2）、一方で軟質ゴム成分は深絞り加工や折り曲げ加工といった2次加工の際に白化の原因となるため、耐白化性の改良も求められていた。特に深絞り加工や折り曲げ加工が必要な具体的な用途としては食品包装材や建築用資材、リチウムイオン電池の包装材等が挙げられる。

[0004] この中でもリチウムイオン電池は近年携帯型電子機器や自動車などへの使用が拡大しており、さらにはリチウムイオン電池では形状の自由度や小型化への対応により、多層フィルムを包装材料としたパウチタイプやエンボスタタイプの外装体の使用が拡大している。この多層フィルムからなる包装材料は、少なくとも基材層、金属箔層および熱接着性樹脂層、ならびにこれらの層

のうち隣り合う2層を接着する接着剤層から構成される。多層フィルムは形状の自由度が大きいので、これらパウチタイプやエンボスタイプの外装体を製造する際に加工しやすいが、多層フィルムを変形させたときに、変形箇所が白化する場合がある。外装体に白化箇所があると短絡の原因となるので、耐白化性に優れた材料が求められている。

[0005] 特許文献3には、基材層と、少なくとも片面に化成処理層を備えた金属箔層と、酸変性ポリオレフィン層と、高融点ポリプロピレン層とエチレン・プロピレンランダムコポリマ層からなるヒートシール層とが、少なくとも順次積層された電池用包装材料において、前記高融点ポリプロピレン層が前記エチレン・プロピレンランダムコポリマ層より前記金属箔層側に配され、融点が150℃以上である電池用包装材料が記載されている。この電池用包装材料においては、融点が150℃以上である高融点ポリプロピレン層をエチレン・プロピレンランダムコポリマ層より金属箔層側に配することで、過充電等により外装体内部で温度上昇が起きた場合でも、高融点ポリプロピレン層は溶解せず、金属端子と金属箔層との接触が防がれ、内部短絡の発生を抑えることができる。しかし、この電池用包装材料に対して十分な耐白化性を期待することはできない。

[0006] 特許文献4には、多段重合により得られる、エチレン含量等の特定の条件を満たすプロピレン系重合体成分(A1)とプロピレン-エチレンランダム共重合体成分(A2)とを含むプロピレン-エチレンブロック共重合体(A)からなる電池包装フィルム用ポリプロピレン系樹脂組成物が記載されている。この組成物から形成されるフィルムは、耐熱性、密封性および成形性に優れ、高いシール強度や耐衝撃性を有し、変形加工時の耐白化性や耐クラッキング性などが、バランスよくおしなべて向上されるという効果を有すると記載されている。しかし、耐白化性に関しては、要求されるレベルまでには達していないのが実情である。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献1：特開平9－111069号公報
特許文献2：特開平4－300933号公報
特許文献3：特開2007－273398号公報
特許文献4：特開2015－230777号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0008] 本発明は、上記問題点に鑑み、食品包装材、建築用資材及びリチウムイオン電池の外装体等に用いることができる、変形加工時の耐白化性に優れた包装材料を提供すること、特に共押出や積層コーティング、ラミネートといった成形法で作成することができ、高速成形時にも白化を起こしにくい包装材料を提供することを目的にする。。

課題を解決するための手段

- [0009] 上記目的を達成する本発明は、
下記（a）を満たすプロピレン系重合体（A）と、
下記（b）を満たす軟質プロピレン系共重合体（B）と、
不飽和カルボン酸及び／又はその誘導体に由来する構造単位を含有するポリオレフィン（C）と
を含有する、ポリプロピレン系樹脂組成物である。
- [0010] （a）示差走査熱量測定において観測される融点が100℃以上である。
- [0011] （b）ASTM D-1238に準拠して230℃、2.16kg荷重にて測定したMFRが0.01～100g／10分の範囲にあり、かつ下記要件（b-1）および（b-2）の少なくともいずれか一つを満たす。
- [0012] （b-1）¹³C-NMR法により測定したシンジオタクティックトライアド分率（rr分率）が60%以上である。
- [0013] （b-2）プロピレンから導かれる構造単位を55～90モル%含有し、炭素数2～20の α -オレフィン（プロピレンを除く）から選ばれる少なくとも1種のオレフィンから導かれる構造単位を10～45モル%（ただしプロピレンから導かれる構造単位と炭素数2～20の α -オレフィン（プロピレ

ンを除く) から導かれる構造単位との合計は100モル%である) 含有し、135℃デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ (dL/g) と前記MFR (g/10分、230℃、2.16kg荷重) とが関係式:

$$1.50 \times \text{MFR}^{-0.20} \leq [\eta] \leq 2.65 \times \text{MFR}^{-0.20}$$

を満たす。

- [0014] 前記ポリプロピレン系樹脂組成物は、
プロピレン系重合体 (A) 50~80質量部と、
軟質プロピレン系共重合体 (B) 1~40質量部と、
ポリオレフィン (C) 0.1~10質量部と (ただし、(A)、(B)、
(C) の合計を100質量部とする) を含むことが好ましい。
- [0015] 前記ポリプロピレン系樹脂組成物においては、ポリオレフィン (C) が不飽和カルボン酸由来の構造単位を無水マレイン酸由来の構造単位換算で0.01~5質量%含有し、さらに、ポリオレフィン (C) において、前記不飽和カルボン酸由来の構造単位を除いた構造単位中におけるプロピレン由来の構造単位の含有比率が90~100モル%であることが好ましい。
- [0016] 本発明の単層または多層フィルムは、前記ポリプロピレン系樹脂組成物を含む層を少なくとも1層含む。
- [0017] 本発明の多層フィルムの一態様として、少なくとも1層の前記ポリプロピレン系樹脂組成物を含む層と、少なくとも2層の前記組成物を含む層以外の他の層とを含み、前記組成物を含む層の両面が前記他の層と接している多層フィルムを挙げることができる。
- [0018] 本発明の多層フィルムの一態様として、少なくとも1層の前記ポリプロピレン系樹脂組成物を含む層と、少なくとも1層の金属含有層、ポリオレフィン層および極性樹脂層から選ばれるの層とを含み、前記組成物を含む層が、前記金属含有層、ポリオレフィン層および極性樹脂層のうちの少なくとも1層と接している多層フィルムを挙げることができる。
- [0019] 本発明の単層または多層フィルムは、食品包装材用、建築用資材用及び電池包装用フィルムとすることができる。

[0020] 本発の単層又は多層フィルムの製造方法においては、前記ポリプロピレン系樹脂組成物を溶融押出成形する。

発明の効果

[0021] 本発明のポリプロピレン系樹脂組成物から形成される層を含む単層または多層フィルムは、変形加工時の耐白化性に優れており、食品包装材や建築用資材及びリチウムイオン電池の外装体等を形成する包装材料として好適に用いることができる。また高速での変形加工や深絞り加工においても良好な耐白化性を示す。

発明を実施するための形態

[0022] 本発明のポリプロピレン系樹脂組成物は、プロピレン系重合体（A）と軟質プロピレン系共重合体（B）と不飽和カルボン酸及び／又はその誘導体由来する構造単位を含有するポリオレフィン（C）とを含有する。

プロピレン系重合体（A）

プロピレン系重合体（A）としては、プロピレン単独重合体、またはプロピレンと少なくとも1種のプロピレン以外の炭素原子数が2～20の α -オレフィンとの共重合体を挙げることができる。ここで、プロピレン以外の炭素原子数が2～20の α -オレフィンとしては、エチレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどが挙げられ、エチレンまたは炭素原子数が4～10の α -オレフィンが好ましい。

[0023] プロピレンとこれら α -オレフィンとの共重合体は、ランダム共重合体でもよく、ブロック共重合体でもよい。これらの α -オレフィンから導かれる構造単位は、 α -オレフィンとプロピレンとの共重合体中に35モル%以下、好ましくは30モル%以下の割合で含むことができる。

[0024] プロピレン系重合体（A）は下記要件（a）を満たす。

（a）示差走査熱量測定において観測される融点が100℃以上である。

[0025] 前記融点は、好ましくは100～170℃、より好ましくは110～160℃である。

5℃である。

[0026] プロピレン系重合体 (A) は、ASTM D 1238 に準拠して230℃、荷重2.16kgで測定されるメルトフローレート (MFR) が0.01~1000g/10分、好ましくは0.05~100g/10分の範囲にあることが望ましい。

[0027] 前記プロピレン系重合体 (A) はアイソタクティック構造、シンジオタクティック構造のどちらでもよく、後述するように軟質プロピレン系共重合体 (B) との相容性を考慮していずれかの構造を選択することができる。

[0028] つまり、前記プロピレン系重合体 (A) の形態としてアイソタクティックプロピレン系重合体 (A1) およびシンジオタクティックプロピレン系重合体 (A2) が挙げられる。

[0029] アイソタクティックプロピレン系重合体 (A1) としては、耐熱性に優れるホモポリプロピレン、たとえば通常プロピレン以外の共重合成分が3mol%以下である公知のホモポリプロピレン、耐熱性と柔軟性とのバランスに優れるブロックポリプロピレン、たとえば通常3~30質量%のノルマルデカン溶出ゴム成分を有する公知のブロックポリプロピレン、および柔軟性と透明性とのバランスに優れるランダムポリプロピレン、たとえば通常示差走査熱量計DSCにより測定される融解ピークが100℃以上、好ましくは110℃~150℃の範囲にある公知のランダムポリプロピレンが挙げられ、目的の物性を得るためにこれらの中から適宜選択することができ、または融点や剛性の異なるの2種類以上の前記ポリプロピレン成分を併用することが可能である。

[0030] このようなアイソタクティックプロピレン系重合体 (A1) は、例えばマグネシウム、チタン、ハロゲンおよび電子供与体を必須成分として含有する固体触媒成分と有機アルミニウム化合物および電子供与体からなるチーグラ一触媒系、またはメタロセン化合物を触媒の一成分として用いたメタロセン触媒系でプロピレンを重合あるいはプロピレンと他の 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。

[0031] シンジオタクティックプロピレン系重合体 (A 2) は、プロピレンから導かれる構造単位 90 mol% 以上と、エチレンおよび炭素原子数 4 ~ 20 の α -オレフィンから選ばれる一種以上から導かれる構造単位を 10 mol% 以下含み、好ましくはプロピレンから導かれる構造単位 91 mol% 以上と、エチレンおよび炭素原子数 4 ~ 20 の α -オレフィンから選ばれる一種以上から導かれる構造単位を 9 mol% 以下含む (但し、両者の構造単位の合計を 100 mol% とする)。

[0032] 炭素原子数 4 ~ 20 の α -オレフィンとしては、エチレン、1-ブテン、3-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-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどが挙げられる。

[0033] シンジオタクティックプロピレン系重合体 (A 2) は下記要件 [1] および [2] をともに満たすことが好ましい。

[0034] [1] ^{13}C -NMR により測定されるシンジオタクティックペンタッド分率 (rrrr 分率、ペンタッドシンジオタクティシター) が 85% 以上である。

[0035] [2] 示差走査熱量計 (以下 DSC という) より求められる融点 (T_m) が 100°C 上である。

[0036] 以下に、要件 [1] および [2] について具体的に説明する。

[0037] 要件 [1]

シンジオタクティックプロピレン系重合体 (A 2) の ^{13}C -NMR 法により測定された rrrr 分率は 85% 以上であり、好ましくは 90% 以上、より好ましくは 93% 以上、さらに好ましくは 94% 以上である。rrrr 分率がこの範囲にある重合体 (A 2) は、成形性、耐熱性、透明性および剛性に優れ、結晶性のポリプロピレンとしての特性が良好で好ましい。後述するような触媒系を用い、後述するような重合条件を設定することで、rrrr 分率がこの範囲にある重合体 (A 2) を製造できる。なお rrrr 分率の上限は特にはないが、100% 以下であり、通常例えば 99% 以下である。

[0038] rrrr 分率は、以下のようにして測定される。

[0039] rrrr分率は、 ^{13}C -NMRスペクトルにおけるPr_{rrrr}（プロピレン単位が5単位連続してシンジオタクティック結合した部位における第3単位目のメチル基に由来する吸収強度）およびP_w（プロピレン単位の全メチル基に由来する吸収強度）の吸収強度から下記式（1）により求められる。

[0040]
$$\text{rrrr分率} = \text{Pr}_{\text{rrrr}} / \text{P}_w \cdots (1)$$

NMR測定は、たとえば次のようにして行われる。試料0.35gをヘキサクロロブタジエン2.0mLに加熱溶解させる。この溶液をグラスフィルター（G2）で濾過した後、重水素化ベンゼン0.5mLを加え、内径10mmのNMRチューブに装入する。そして日本電子製GX-500型NMR測定装置を用い、120°Cで ^{13}C -NMR測定を行う。積算回数は、10,000回以上とする。

[0041] 要件 [2]

シンジオタクティックプロピレン系重合体（A2）の示差走査熱量測定（DSC）により得られる融点（T_m）は高いほど好ましく、具体的には156°C以上、155°C以上、150°C以上、147°C以上、145°C以上、115°C以上、100°C以上の順に好ましい。なお、融点（T_m）の上限は、特にはないが、通常は170°Cである。

[0042] さらに、融点（T_m）と同時に測定される、シンジオタクティックプロピレン系重合体（A2）の融解熱量（ΔH）は大きいほど好ましく、具体的には55mJ/mg以上、52mJ/mg以上、40mJ/mg以上、20mJ/mg以上、10mJ/mg以上の順に好ましい。なお融解熱量（ΔH）の上限は、特にはないが、通常は、たとえば120mJ/mgである。

[0043] 示差走査熱量測定はたとえば次のようにして行われる。試料5mg程度を専用アルミパンに詰め、（株）パーキンエルマー社製DSCPyris1またはDSC7を用い、30°Cから200°Cまでを320°C/minで昇温し、200°Cで5分間保持したのち、200°Cから30°Cまでを10°C/minで降温し、30°Cでさらに5分間保持し、次いで10°C/minで昇温する際の吸熱曲線より融点を求める。DSC測定時に、複数のピークが検出さ

れる場合は、最も高温側で検出されるピーク温度を融点（ T_m ）と定義する。融点（ T_m ）がこの範囲にある重合体（A2）は、成形性、耐熱性および機械特性に優れ、結晶性のポリプロピレンとしての特性が良好で好ましい。後述するような触媒系を用い、後述するような重合条件を設定することで、融点（ T_m ）がこの範囲にある重合体（A2）を製造できる。

[0044] 前記シンジオタクティックプロピレン系重合体（A2）は、前記要件 [1] および [2] に加えて、さらに下記要件 [3] を満たすことが好ましい。

[0045] [3] ノルマルデカン可溶部量が1質量%以下である。

以下、要件 [3] について具体的に説明する。

[0046] 要件 [3]

シンジオタクティックプロピレン系重合体（A2）のノルマルデカン可溶部量は、1質量%以下、好ましくは0.8質量%以下、さらに好ましくは0.6質量%以下である。ノルマルデカン可溶部量はシンジオタクティックプロピレン重合体ないし該重合体から得られる成形体のブロッキング特性に密接した指標であり、通常ノルマルデカン可溶部量が少ないということは低結晶性成分量が少ないことを意味する。すなわち、要件 [3] をも満たすシンジオタクティックプロピレン系重合体（A2）は極めて良好な耐ブロッキング特性を備える。

[0047] n-デカン可溶分およびそのモノマー組成は次のようにして求めることができる。

[0048] 試料をn-デカンに加熱溶解させた後、放冷し室温まで冷却する。この状態でn-デカンに溶解している成分がn-デカン可溶分となる。n-デカン可溶分のモノマー組成を分析するには、この溶液にアセトンを混合しポリマー成分を析出させた後、得られたポリマーのIRを測定するという手法が用いられる。

[0049] 前記シンジオタクティックプロピレン系重合体（A2）は下記要件 [4] ~ [7] も満たすことが好ましい。

[0050] [4] 引張り弾性率が150~2000MPaの範囲にある。

[0051] [5] 引張破断強度が15MPa以上である。

[0052] [6] 厚さ1mmのプレスシートの内部ヘイズ値が50%以下である。

[0053] [7] 針侵入温度が100℃以上である。

以下、要件[4]～[7]について詳説する。

[0054] 要件[4]

シンジオタクティックプロピレン系重合体(A2)の引張り弾性率は、150MPa～2000MPaであり、好ましくは300MPa～1800MPa、より好ましくは500MPa～1500MPaである。

[0055] 具体的には、引張り弾性率は以下の手順によって測定される値である。1mm厚プレスシートをJIS K6301に準拠して、JIS3号ダンベル用オーダダンベルにより打ち抜き、評価試料に供する。測定は、たとえばインストロンコーポレーション社製引張試験機Inston1123を用いて、スパン間30mm、引張り速度30mm/minで23℃にて3回行い、3つの測定値の平均値を引張り弾性率として採用する。

[0056] 引張り弾性率がこの範囲にあるシンジオタクティックプロピレン系重合体(A2)は、機械特性と強度に優れ、結晶性のポリプロピレンとしての特性が良好で好ましい。後述するような触媒系を用い、後述するような重合条件を設定することで、引張り弾性率がこの範囲にある重合体(A2)を製造できる。

[0057] 要件[5]

前記シンジオタクティックプロピレン系重合体(A2)の引張り破断強度は、15MPa以上であり、好ましくは18MPa以上、より好ましくは20MPa以上、さらに好ましくは30MPa以上である。

[0058] 具体的には、引張り破断強度は以下の手順によって測定される値である。1mm厚プレスシートをJIS K6301に準拠して、JIS3号ダンベル用オーダダンベルにより打ち抜き、評価試料に供する。測定は、たとえばインストロンコーポレーション社製引張試験機Inston1123を用いて、スパン間30mm、引張り速度30mm/minで23℃にて3回行い、

3つの測定値の平均値を引張り破断強度として採用する。

[0059] 引張り破断強度がこの範囲にあるシンジオタクティックプロピレン系重合体 (A 2) は、結晶性のポリプロピレンとしての特性が良好であり好ましい。後述するような触媒系を用い、後述するような重合条件を設定することで、引張り破断強度がこの範囲にある重合体 (A 2) を製造できる。

[0060] 要件 [6]

シンジオタクティックプロピレン系重合体 (A 2) の厚さ 1 mm のプレスシートの内部ヘイズは 50% 以下であり、好ましくは 45% 以下である。

[0061] 内部ヘイズの値は、厚さ 1 mm のプレスシート試験片を用いて、日本電色工業 (株) 製のデジタル濁度計「NDH-20D」にて 2 回測定した場合の、2 回の測定値の平均値である。

[0062] 内部ヘイズがこの範囲にあるシンジオタクティックプロピレン系重合体 (A 2) は、透明性に優れ、結晶性のポリプロピレンとしての特性が良好で好ましい。後述するような触媒系を用い、後述するような重合条件を設定することで、内部ヘイズがこの範囲にある重合体 (A 2) を製造できる。

[0063] 要件 [7]

シンジオタクティックプロピレン系重合体 (A 2) の針侵入温度は 100℃ 以上であり、好ましくは 115℃ 以上の範囲である。針侵入温度 (TMA 測定により求められる軟化点ということがある) は、以下のように測定することができる。

[0064] セイコー (株) 社製 SS-120 または、T A I n s t r u m e n t 社製 Q-400 を用いて、厚さ 1 mm のプレスシート試験片に、昇温速度 5℃/min で 1.8 mm φ の平面圧子にて 2 kgf/cm² の圧力をかけ、TMA 曲線より、針侵入温度 (℃) を求める。

[0065] 針侵入温度がこの範囲にあるシンジオタクティックプロピレン系重合体 (A 2) は、耐熱性に優れ、結晶性のポリプロピレンとしての特性が良好で好ましい。後述するような触媒系を用い、後述するような重合条件を設定することで、針侵入温度がこの範囲にある重合体 (A 2) を製造できる。

[0066] シンジオタクティックプロピレン重合体 (A 2) は、示差走査熱量計 (DSC) 測定で求めた等温結晶化温度を T_{iso} 、等温結晶化温度 T_{iso} における半結晶化時間を $t_{1/2}$ とした場合、 $110 \leq T_{iso} \leq 150$ (°C) の範囲において下記式 (Eq-1) を満たし、

[0067] [数1]

$$1.67 \times 10^{-4} \exp(0.10 \times T_{iso}) \leq t_{1/2} \leq 5.56 \times 10^{-4} \exp(0.12 \times T_{iso}) \quad \text{--- (Eq-1)}$$

好ましくは、下記式 (Eq-2) を満たし、

[0068] [数2]

$$1.67 \times 10^{-4} \exp(0.10 \times T_{iso}) \leq t_{1/2} \leq 3.71 \times 10^{-4} \exp(0.12 \times T_{iso}) \quad \text{--- (Eq-2)}$$

さらに好ましくは下記式 (Eq-3) を満たす。

[0069] [数3]

$$1.67 \times 10^{-4} \exp(0.10 \times T_{iso}) \leq t_{1/2} \leq 2.23 \times 10^{-4} \exp(0.12 \times T_{iso}) \quad \text{--- (Eq-3)}$$

等温結晶化測定により求められる半結晶化時間 ($t_{1/2}$) は等温結晶化過程でのDSC熱量曲線とベースラインとの間の面積を全熱量とした場合、50%熱量に到達した時間である。〔新高分子実験講座8 高分子の物性 (共立出版株式会社) 参照〕

半結晶化時間 ($t_{1/2}$) 測定は次のようにして行われる。試料5mg程度を専用アルミパンに詰め、(株)パーキンエルマー社製DSCPyris1またはDSC7を用い、30°Cから200°Cまで320°C/minで昇温し、200°Cで5分間保持したのち、該温度(200°C)から各等温結晶化温度までを320°C/minで降温し、その等温結晶化温度に保持して得られたDSC曲線から半結晶化時間 ($t_{1/2}$) を求める。ここで半結晶化時間 ($t_{1/2}$) は等温結晶化過程開始時間(200°Cから等温結晶化温度に到達した時刻) $t = 0$ として求める。本発明で用いられるシンジオタクティックプロピレン重合体 (A 2) については上記のようにして $t_{1/2}$ を求めることができるが、ある等温結晶化温度、例えば110°Cで結晶化しない場合は、便宜的に110°C以下の等温結晶化温度で測定を数点実施し、その外挿値より半結晶化時間 (

$t_{1/2}$) を求める。

[0070] 上記 (E q - 1) を満たすシンジオタクティックプロピレン重合体 (A 2) は、既存のものに比べて成形性が格段に優れる。ここで成形性が優れるとは、射出、インフレーション、ブロー、押出またはプレス等の成形を行う場合、熔融状態から固化するまでの時間が短いことを示す。また、このようなシンジオタクティックプロピレン重合体 (A 2) は成形サイクル性、形状安定性、長期生産性などが優れる。

[0071] シンジオタクティックプロピレン系重合体 (A 2) の製造に用いられる触媒としては、

下記一般式 [1] で表される架橋メタロセン化合物 (K) と、

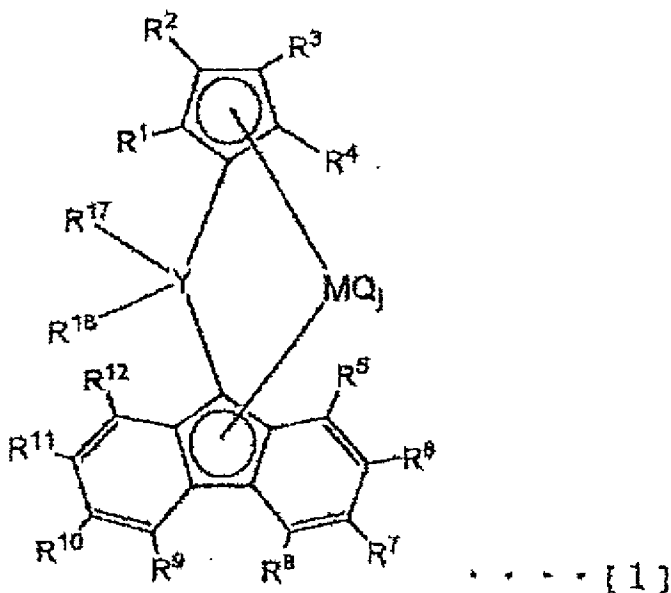
有機アルミニウムオキシ化合物 (L 1)、

前記架橋メタロセン化合物 (K) と反応してイオン対を形成する化合物 (L 2)、および

有機アルミニウム化合物 (L 3)

から選ばれる少なくとも 1 種以上の化合物 (L) とからなる重合用触媒 (cat - 1)、または該触媒 (cat - 1) が粒子状担体 (P) に担持された重合用触媒 (cat - 2) が好適に利用されるが、生成する重合体がプロピレン重合体 (A) 成分の要件を満たす限りは触媒に何ら限定されない。

[0072] [化1]



前記一般式 [1] において、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は水素原子、炭化水素基およびケイ素含有基から選ばれ、 R^2 と R^3 とは互いに結合して環を形成していても良く、 R^5 、 R^6 、 R^8 、 R^9 、 R^{11} および R^{12} は水素、炭化水素基およびケイ素含有基から選ばれ、 R^7 および R^{10} の2つの基は水素原子ではなく、炭化水素基およびケイ素含有基から選ばれそれぞれ同一でも異なってもよく、 R^5 と R^6 、 R^7 と R^8 、 R^8 と R^9 、 R^9 と R^{10} 、および R^{11} と R^{12} から選ばれる一つ以上の隣接基組み合わせにおいて該隣接基は相互に結合して環を形成していてもよい。

[0073] R^{17} および R^{18} は、水素原子、炭素数1～20の炭化水素基またはケイ素原子含有基であり、相互に同一でも異なってもよく、置換基は互いに結合して環を形成してもよい。

[0074] MはTi、ZrまたはHfであり、Yは炭素であり、Qはハロゲン、炭化水素基、アニオン配位子、および孤立電子対で配位可能な中性配位子から同一のまたは異なる組み合わせで選ばれ、jは1～4の整数である。

[0075] この定義を満たす化合物 (K) の具体例としては、シクロプロピリデン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジtert-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、シクロブチリデン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジtert-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、シクロペンチリデン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジtert-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、シクロヘキシリデン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジtert-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、シクロヘプチリデン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジtert-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジベンジルメチレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジベンジルメチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジn-ブチルメチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジn-ブチルメチレン(シクロペンタジエニル(2,7-ジ(2,4,6-トリメチルフェニル)-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジク

ロリド、ジ n -ブチルメチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジフェニル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ n -ブチルメチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジ(3,5-ジメチルフェニル)-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ n -ブチルメチレン(シクロペンタジエニル)(2,3,6,7-テトラtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ n -ブチルメチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジ(4-メチルフェニル)-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ n -ブチルメチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジナフチル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ n -ブチルメチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジ(4-tert-ブチルフェニル)-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、

ジイソブチルメチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジイソブチルメチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジ(2,4,6-トリメチルフェニル)-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジイソブチルメチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジフェニル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジイソブチルメチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジ(3,5-ジメチルフェニル)-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジイソブチルメチレン(シクロペンタジエニル)(2,3,6,7-テトラtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジイソブチルメチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジ(4-メチルフェニル)-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジイソブチルメチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジナフチル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジイソブチルメチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジ(4-tert-ブチルフェニル)-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジベンジルメチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド[他には1,3-ジフェニルイソプロピリデン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジル

コニウムジクロリドとも言われる。以下については別名省略]、ジベンジルメチレン(シクロペンタジエニル (2,7-ジ (2,4,6-トリメチルフェニル) -3,6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジベンジルメチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジフェニル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジベンジルメチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジ (3,5-ジメチルフェニル) -3,6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジベンジルメチレン(シクロペンタジエニル)(2,3,6,7-テトラtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジベンジルメチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジ (4-メチルフェニル) -3,6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジベンジルメチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジナフチル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジベンジルメチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジ (4-tert-ブチルフェニル) -3,6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェネチルメチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェネチルメチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジフェニル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (ベンズヒドリル) メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (ベンズヒドリル) メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジフェニル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (クミル) メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (クミル) メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジフェニル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (1-フェニル-エチル) メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (1-フェニル-エチル) メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジフェニル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (シクロヘキシルメチル) メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコ

ニウムジクロリド、ジ（シクロヘキシルメチル）メチレン（シクロペンタジエニル）（2,7-ジフェニル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、ジ（シクロペンチルメチル）メチレン（シクロペンタジエニル）（2,7-ジメチル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、ジ（シクロペンチルメチル）メチレン（シクロペンタジエニル）（2,7-ジフェニル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、ジ（ナフチルメチル）メチレン（シクロペンタジエニル）（2,7-ジメチル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、ジ（ナフチルメチル）メチレン（シクロペンタジエニル）（2,7-ジフェニル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、ジ（ナフチルメチル）メチレン（シクロペンタジエニル）（2,7-ジフェニル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、ジ（ビフェニルメチル）メチレン（シクロペンタジエニル）（2,7-ジメチル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、ジ（ビフェニルメチル）メチレン（シクロペンタジエニル）（2,7-ジフェニル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、

（ベンジル）（n-ブチル）メチレン（シクロペンタジエニル）（2,7-ジメチル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、（ベンジル）（n-ブチル）メチレン（シクロペンタジエニル）（2,7-ジフェニル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、（ベンジル）（クミル）メチレン（シクロペンタジエニル）（2,7-ジメチル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、（ベンジル）（クミル）メチレン（シクロペンタジエニル）（2,7-ジフェニル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、シクロプロピリデン（シクロペンタジエニル）（2,7-ジメチル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、シクロプロピリデン（シクロペンタジエニル）（2,7-ジフェニル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、シクロブチリデン（シクロペンタジエニル）（2,7-ジメチル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、シクロブチリデン（シクロペンタジエニル）（2,7-ジフェニル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、シクロペンチリデン（シクロペンタジエニル）（2,7-ジメチル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、

シクロペンチリデン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジフェニル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、シクロヘキシリデン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、シクロヘキシリデン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジフェニル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、シクロヘプチリデン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、シクロヘプチリデン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジフェニル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジベンジルメチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジメチル-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジn-ブチルメチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジメチル-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジベンジルメチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジクミル-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジn-ブチルメチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジクミル-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジベンジルメチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジ(トリメチルシリル)-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジn-ブチルメチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジ(トリメチルシリル)-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジベンジルメチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジフェニル-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジn-ブチルメチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジフェニル-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジベンジルメチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジベンジル-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジn-ブチルメチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジベンジル-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジベンジルメチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジメチル-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジn-ブチルメチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジメチル-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレ

ン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジフェニル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジフェニル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジフェニル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(m-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(m-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジフェニル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(m-トリフルオロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(m-トリフルオロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジフェニル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリフルオロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-tert-ブチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-tert-ブチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジフェニル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-tert-ブチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジフェニル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-

n-ブチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-n-ブチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジフェニル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-ビフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-ビフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジフェニル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(1-ナフチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(1-ナフチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジフェニル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(2-ナフチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(2-ナフチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジフェニル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(ナフチルメチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(ナフチルメチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジフェニル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-イソプロピルフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-イソプロピルフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジフェニル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(ビフェニルメチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(ビフェニルメチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジフェニル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジフェニルシリレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジフェニルシリレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジフェニル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、等を挙げることができる。

[0076] 上記例示化合物の中では、式 [1] における R⁶、R¹¹がフェニル基、トリル基、t-ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基、トリメチルフェニル基、ビフェニル基などのアリール基または置換アリール基であるものが、高い融点を示すシンジオタクティックプロピレン系重合体 (A2) を与えるので好ましい。

[0077] さらに上記例示化合物の「ジルコニウム」を「ハフニウム」や「チタニウム」に変えた化合物や、「ジクロリド」が「ジフロライド」、「ジブロミド」、「ジアイオダイド」となった架橋メタロセン化合物や、「ジクロリド」が「ジメチル」や「メチルエチル」となった架橋メタロセン化合物も同様に例示できる。

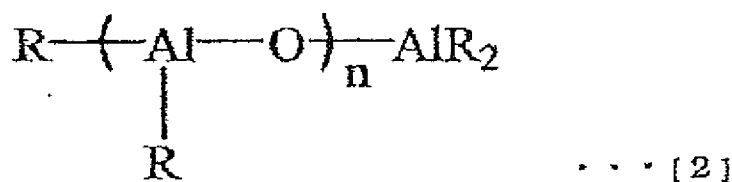
[0078] 前記した架橋メタロセン化合物 (K) は公知の方法によって製造可能であり、特に製造法が限定されるわけではない。公知の製造方法としてたとえば、本出願人による WO 2001/27124 号および WO 2004/087775 号に記載された製造方法を挙げることができる。また、このようなメタロセン化合物は、単独でまたは2種以上組み合わせて用いることができる。

[0079] 以下、有機アルミニウムオキシ化合物 (L1)、架橋メタロセン化合物 (K) と反応してイオン対を形成する化合物 (L2)、有機アルミニウム化合物 (L3) および粒子状担体 (P) について具体的に説明する。

[0080] 有機アルミニウムオキシ化合物 (L1)

有機アルミニウムオキシ化合物 (L1) としては、従来公知のアルミノキサンをそのまま使用できる。具体的には、下記一般式 [2]

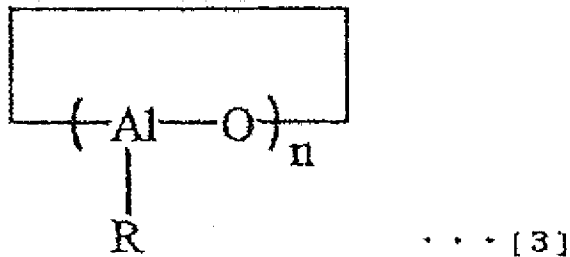
[0081] [化2]



(上記式 [2] において、Rは、それぞれ独立に炭素数1~10の炭化水素基、nは2以上の整数を示す。)

および／または一般式 [3]

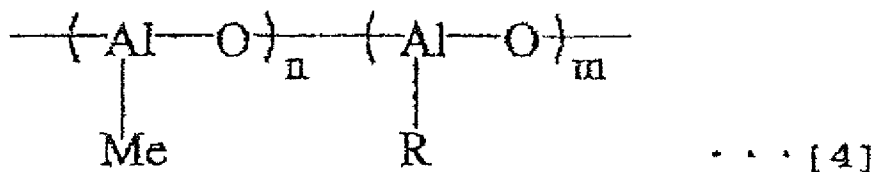
[0082] [化3]



(上記式 [3] において、Rは炭素数1～10の炭化水素基、nは2以上の整数を示す。) で代表される化合物を挙げることができ、特にRがメチル基であり、nが3以上、好ましくは10以上のメチルアルミノキサンが利用される。これらのアルミノキサン類に若干の有機アルミニウム化合物が混入していても差し支えない。

[0083] また、有機アルミニウムオキシ化合物 (L1) としては下記 [4] のような修飾メチルアルミノキサン等も挙げられる。

[0084] [化4]



(上記一般式 [4] において、Rは炭素数1～10の炭化水素基、それぞれ独立にm、nは2以上の整数を示す。)

[0085] この修飾メチルアルミノキサンはトリメチルアルミニウムとトリメチルアルミニウム以外のアルキルアルミニウムを用いて調製される。このような化合物 [4] は一般にMMAOと呼ばれている。このようなMMAOはたとえば、US4960878等で挙げられている方法で調製してもよいし、市販品をそのまま使用することもできる。

[0086] 架橋メタロセン化合物 (K) と反応してイオン対を形成する化合物 (L2)

架橋メタロセン化合物 (K) と反応してイオン対を形成する化合物 (L2)

) (以下、「イオン性化合物」と略称する場合がある。)としては、特開平1-501950号公報やUS5321106号などに記載されたルイス酸、イオン性化合物、ボラン化合物およびカルボラン化合物などを挙げることができる。さらに、ヘテロポリ化合物およびイソポリ化合物も挙げることができる。

[0087] 有機アルミニウム化合物 (L3)

オレフィン重合触媒を形成する有機アルミニウム化合物 (L3) としては、たとえば下記一般式 [5] で表される有機アルミニウム化合物などを挙げることができる。

[0088] $R^a_m A I (OR^b)_n H_p X_q \cdots \cdots$ [5]

(式中、 R^a および R^b は、互いに同一でも異なっていてもよく、炭素原子数が1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示し、 X はハロゲン原子を示し、 m は $0 < m \leq 3$ 、 n は $0 \leq n < 3$ 、 p は $0 \leq p < 3$ 、 q は $0 \leq q < 3$ の数であり、かつ $m + n + p + q = 3$ である。)

[0089] このような化合物の具体例として、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリ n -ブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウムなどのトリ n -アルキルアルミニウム；
 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、トリ sec -ブチルアルミニウム、トリ $tert$ -ブチルアルミニウム、トリ2-メチルブチルアルミニウム、トリ3-メチルヘキシルアルミニウム、トリ2-エチルヘキシルアルミニウムなどのトリ分岐鎖アルキルアルミニウム；
 トリシクロヘキシルアルミニウム、トリシクロオクチルアルミニウムなどのトリシクロアルキルアルミニウム；
 トリフェニルアルミニウム、トリトリルアルミニウムなどのトリアリールアルミニウム；
 ジイソプロピルアルミニウムヒドライド、ジイソブチルアルミニウムヒドライドなどのジアルキルアルミニウムヒドライド；
 一般式 $(i-C_4H_9)_x A I_y (C_5H_{10})_z$ (式中、 x 、 y 、 z は正の数であり、 $z \leq 2x$ であ

る。)などで表されるイソプレニルアルミニウムなどのアルケニルアルミニウム；

イソブチルアルミニウムメトキシド、イソブチルアルミニウムエトキシドなどのアルキルアルミニウムアルコキシド；

ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジブチルアルミニウムブトキシドなどのジアルキルアルミニウムアルコキシド；

エチルアルミニウムセスキエトキシド、ブチルアルミニウムセスキブトキシドなどのアルキルアルミニウムセスキアルコキシド；

一般式 $R^{a_{2.5}}Al(O R^b)_{0.5}$ などで表される平均組成を有する部分的にアルコキシ化されたアルキルアルミニウム；

ジエチルアルミニウムフェノキシド、ジエチルアルミニウム(2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノキシド)などのアルキルアルミニウムアリーロキシド；

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、ジブチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミド、ジイソブチルアルミニウムクロリドなどのジアルキルアルミニウムハライド；

エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキブロミドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド；

エチルアルミニウムジクロリドなどのアルキルアルミニウムジハライドなどの部分的にハロゲン化されたアルキルアルミニウム；

ジエチルアルミニウムヒドリド、ジブチルアルミニウムヒドリドなどのジアルキルアルミニウムヒドリド；

エチルアルミニウムジヒドリド、プロピルアルミニウムジヒドリドなどのアルキルアルミニウムジヒドリドなどその他の部分的に水素化されたアルキルアルミニウム；

エチルアルミニウムエトキシクロリド、ブチルアルミニウムブトキシクロリド、エチルアルミニウムエトキシブロミドなどの部分的にアルコキシ化およびハロゲン化されたアルキルアルミニウムなどを挙げるができる。

[0090] 入手容易性の点から、有機アルミニウム化合物（L3）としては、トリメチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムが好んで用いられる。

[0091] 粒子状担体（P）

前記粒子状担体（P）は、無機または有機の化合物であって、顆粒状ないしは微粒子状の固体である。このうち無機化合物としては、多孔質酸化物、無機塩化物、粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物が好ましい。

[0092] 多孔質酸化物として、具体的には SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 ZrO 、 TiO_2 、 B_2O_3 、 CaO 、 ZnO 、 BaO 、 ThO_2 など、またはこれらを含む複合物または混合物、たとえば天然または合成ゼオライト、 $\text{SiO}_2\text{-MgO}$ 、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-MgO}$ などを使用することができる。これらのうち、 SiO_2 および/または Al_2O_3 を主成分とするものが好ましい。

[0093] 上記無機酸化物は、少量の Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 CaCO_3 、 MgCO_3 、 Na_2SO_4 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 BaSO_4 、 KNO_3 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、 Na_2O 、 K_2O 、 Li_2O などの炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、酸化物成分を含有していても差し支えない。

[0094] 無機ハロゲン化物としては、 MgCl_2 、 MgBr_2 、 MnCl_2 、 MnBr_2 等が用いられる。無機ハロゲン化物は、そのまま用いてもよいし、ボールミル、振動ミルにより粉碎した後に用いてもよい。また、アルコールなどの溶媒に無機ハロゲン化物を溶解させた後、析出剤によって微粒子状に析出させたものを用いることもできる。

[0095] 前記粘土は、通常粘土鉱物を主成分として構成される。また、前記イオン交換性層状化合物は、イオン結合などによって構成される面が互いに弱い結合力で平行に積み重なった結晶構造を有する化合物であり、含有するイオンが交換可能なものである。大部分の粘土鉱物はイオン交換性層状化合物である。また、これらの粘土、粘土鉱物、イオン交換性層状化合物としては、天然産のものに限らず、人工合成物を使用することもできる。また、粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物として、粘土、粘土鉱物、また、六方

細密パッキング型、アンチモン型、CdCl₂型、CdI₂型などの層状の結晶構造を有するイオン結晶性化合物などを例示することができる。

[0096] 前記イオン交換性層状化合物は、イオン交換性を利用し、層間の交換性イオンを別の大きな嵩高いイオンと交換することにより、層間が拡大した状態の層状化合物であってもよい。好ましいものは粘土または粘土鉱物であり、特に好ましいものはモンモリロナイト、バーミキュライト、ペクトライト、テニオライトおよび合成雲母である。

[0097] 有機化合物としては、粒径が3～300 μm、粒径が10～300 μmの範囲にある顆粒状ないしは微粒子状固体を挙げることができる。具体的には、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテンなどの炭素原子数が2～14のα-オレフィンを主成分として生成される(共)重合体またはビニルシクロヘキサン、スチレンを主成分として生成される(共)重合体、およびそれらの変成体を例示することができる。

[0098] 前記重合用触媒の触媒成分として、必要に応じてアルコール類、フェノール性化合物、カルボン酸、リン化合物およびスルホン酸塩等の有機化合物成分(E)を含むこともできる。

[0099] 重合の際には、各化合物の使用法、添加順序は任意に選ばれるが、以下のような方法が例示される。

(1) 化合物(K)を単独で重合器に添加する方法。

(2) 化合物(K)および化合物(L)を任意の順序で重合器に添加する方法。

(3) 化合物(K)を粒子状担体(P)に担持した触媒、および化合物(L)を任意の順序で重合器に添加する方法。

(4) 化合物(L)を粒子状担体(P)に担持した触媒、および化合物(K)を任意の順序で重合器に添加する方法。

(5) 化合物(K)と化合物(L)とを粒子状担体(P)に担持した触媒を重合器に添加する方法。

[0100] 上記(2)～(5)の方法においては、各触媒の少なくとも2つ以上は予

め接触されていてもよい。

- [0101] 化合物（L）が担持されている上記（４）、（５）の各方法においては、必要に応じて担持されていない化合物（L）を、任意の順序で添加してもよい。この場合化合物（L）は、同一でも異なってもよい。
- [0102] また、上記の粒子状担体（P）に化合物（K）が担持された固体触媒成分、粒子状担体（P）に化合物（K）および化合物（L）が担持された固体触媒成分は、オレフィンが予備重合されていてもよく、予備重合された固体触媒成分上に、さらに、触媒成分が担持されていてもよい。
- [0103] 重合は溶液重合、懸濁重合などの液相重合法または気相重合法のいずれにおいても実施できる。液相重合法において用いられる不活性炭化水素媒体として具体的には、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；エチレンクロリド、クロルベンゼン、ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素またはこれらの混合物などを挙げることができ、オレフィン自身を溶媒として用いることもできる。
- [0104] 上記のようなオレフィン重合用触媒を用いて、オレフィンの重合を行うに際して、化合物（K）は、反応容積１リットル当り、通常 10^{-9} ～ 10^{-1} モル、好ましくは 10^{-8} ～ 10^{-2} モルになるような量で用いられる。
- [0105] 化合物（L 1）は、化合物（L 1）と、化合物（K）中の全遷移金属原子（M）とのモル比〔（L 1）／M〕が通常 0.01 ～ 5000 、好ましくは 0.05 ～ 2000 となるような量で用いられる。化合物（L 2）は、化合物（L 2）と、化合物（K）中の全遷移金属原子（M）とのモル比〔（L 2）／M〕が、通常 1 ～ 10 、好ましくは 1 ～ 5 となるような量で用いられる。化合物（L 3）は、化合物（L 3）中のアルミニウム原子と、化合物（K）中の全遷移金属原子（M）とのモル比〔（L 3）／M〕が、通常 10 ～ 5000 、好ましくは 20 ～ 2000 となるような量で用いられる。
- [0106] 成分（E）は、化合物（L）が化合物（L 1）の場合には、モル比〔（E

) / (L 1)] が通常 0.01 ~ 10、好ましくは 0.1 ~ 5 となるような量で、化合物 (L) が化合物 (L 2) の場合は、モル比 [(E) / (L 2)] が通常 0.01 ~ 10、好ましくは 0.1 ~ 5 となるような量で、化合物 (L) が化合物 (L 3) の場合には、モル比 [(E) / (L 3)] が通常 0.01 ~ 2、好ましくは 0.005 ~ 1 となるような量で用いられる。

[0107] また、このようなオレフィン重合触媒を用いたオレフィンの重合温度は、通常 -50 ~ +200 °C、好ましくは 0 ~ 170 °C の範囲である。重合圧力は、通常常圧 ~ 10 MP a ゲージ圧、好ましくは常圧 ~ 5 MP a ゲージ圧の条件下であり、重合反応は、回分式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行うことができる。さらに重合を反応条件の異なる 2 段以上に分けて行うことも可能である。得られるオレフィン重合体の分子量は、重合系に水素を存在させるか、または重合温度を変化させることによっても調節することができる。さらに、使用する化合物 (L) の量により調節することもできる。水素を添加する場合、その量はオレフィン 1 kg あたり 0.001 ~ 100 NL 程度が適当である。

(B) 軟質プロピレン系共重合体

軟質プロピレン系共重合体 (B) は、下記要件 (b) を満たす。

(b) ASTM D-1238 に準拠して 230 °C、2.16 kg 荷重にて測定した MFR が 0.01 ~ 100 g / 10 分の範囲にあり、かつ下記要件 (b-1) または (b-2) のいずれか一つ以上を満たす。

(b-1) ¹³C-NMR 法により測定したシンジオタクティックトライアド分率 (rr 分率) が 60% 以上である。

(b-2) プロピレンから導かれる構造単位を 55 ~ 90 モル% の量で含有し、炭素数 2 ~ 20 の α -オレフィン (プロピレンを除く) から選ばれる少なくとも 1 種のオレフィンから導かれる構造単位を 10 ~ 45 モル% (ただしプロピレンから導かれる構造単位と炭素数 2 ~ 20 の α -オレフィン (プロピレンを除く) から導かれる構造単位との合計は 100 モル% である) の量で含有し、135 °C デカリン中で測定した極限粘度 [η] (dL / g) と前記

MFR (g/10分、230℃、2.16kg荷重) とが関係式：

$$1.50 \times \text{MFR}^{-0.20} \leq [\eta] \leq 2.65 \times \text{MFR}^{-0.20}$$

を満たす。

[0108] 以下、要件 (b) 等を詳説する。

要件 (b)

軟質プロピレン系共重合体 (B) のメルトフローレート (MFR ; ASTM D-1238、230℃、2.16kg荷重下) は、0.01~50g/10minであり、好ましくは0.01~30g/10minである。

[0109] また軟質プロピレン系共重合体 (B) は、要件 (b-1) または (b-2) のいずれか一つ以上を満たす。

(要件 (b-1))

軟質プロピレン系共重合体 (B) の¹³C-NMR法により測定したシンジオタクティックトライアド分率 (rr分率、トライアドシンジオタクティシター) は60%以上、好ましくは70%以上、より好ましくは75%以上である。rr分率がこの範囲にあると、樹脂組成物の応力吸収性能が発現するので好ましい。

[0110] rr分率は、¹³C-NMRスペクトルにおけるP_{rr} (プロピレン単位が3単位連続してシンジオタクティック結合した部位における第2単位目のメチル基に由来する吸収強度) およびP_w (プロピレン単位の全メチル基に由来する吸収強度) の吸収強度から下記式 (2) により求められる。

$$\text{rr分率} = P_{rr} / P_w \dots (2)$$

ここで、mr由来の吸収 (プロピレン単位が3単位の内、少なくともシンジオタクティック結合とアイソタクティック結合の両方から由来する吸収、P_{mr} (吸収強度) の決定に用いる)、rr由来の吸収 (プロピレン単位が3単位連続してシンジオタクティック結合した部位における第2単位目のメチル基に由来する吸収、P_{rr} (吸収強度) の決定に用いる)、またはmm由来の吸収 (プロピレン単位が3単位連続してアイソタクティック結合した部位における第2単位目のメチル基に由来する吸収、P_{mm} (吸収強度) の決定に用いる)

と、モノマーに由来する吸収とが重なる場合には、モノマー成分の寄与を差し引かずそのまま算出する。

[0111] 具体的には、特開2002-097325号公報の[0018]~[0031]までに記載された「シンジオタクティシティパラメータ (SP値)」の求め方の記載のうち、[0018]~[0023]までを行い、第1領域、第2領域、第3領域のシグナルの積算強度から上記式(2)により計算することにより求める。

[0112] また本発明では、特に rr_1 値、具体的には特開2002-097325号公報の[0018]~[0031]までに記載された「シンジオタクティシティパラメータ (SP値)」の求め方に従って求めた値が、60%以上、好ましくは65%以上、より好ましくは70%以上であることが望ましい。 rr_1 値は、言い換えると前記 rr 値の計算において、 m_r 由来の吸収(プロピレン単位が3単位の内、少なくともシンジオタクティック結合とアイソタクティック結合の両方から由来する吸収、 P_{mr} (吸収強度)の決定に用いる)、 rr 由来の吸収(プロピレン単位が3単位連続してシンジオタクティック結合した部位における第2単位目のメチル基に由来する吸収、 P_{rr} (吸収強度)の決定に用いる)、または m_m 由来の吸収(プロピレン単位が3単位連続してアイソタクティック結合した部位における第2単位目のメチル基に由来する吸収、 P_{mm} (吸収強度)の決定に用いる強度)と、モノマーに由来する吸収とが重なる場合には、モノマー成分の寄与を差し引いたものである。

[0113] rr 値および rr_1 値の測定において、NMR測定は、たとえば次のようにして行われる。すなわち、試料0.35gをヘキサクロロブタジエン2.0mLに加熱溶解させる。この溶液をガラスフィルター(G2)で濾過した後、重水素化ベンゼン0.5mLを加え、内径10mmのNMRチューブに装入する。そして日本電子製GX-400型NMR測定装置を用い、120°Cで ^{13}C -NMR測定を行う。積算回数は、8,000回以上とする。

(要件(b-2))

軟質プロピレン系共重合体(B)は、プロピレンから導かれる構造単位を

55～90モル%、炭素原子数2～20の α -オレフィン（プロピレンを除く）から導かれる構造単位を10～45モル%含有し（プロピレンから導かれる構造単位、炭素原子数2～20の α -オレフィン（プロピレンを除く）から導かれる構造単位の合計は100モル%である）、135℃デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ （dL/g）とASTM D-1238に準拠して230℃、2.16kg荷重にて測定したMFR（g/10分）とが下記の関係式を満たす。

$$1.50 \times \text{MFR}^{-0.20} \leq [\eta] \leq 2.65 \times \text{MFR}^{-0.20}$$

炭素原子数2～20の α -オレフィン（プロピレンを除く）としては、エチレン、3-メチル-1-ブテン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどが挙げられる。特にエチレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテンが好ましい。

[0114] 前記極限粘度 $[\eta]$ およびMFRは下記の関係式を満たすことが好ましい。

$$1.80 \times \text{MFR}^{-0.20} \leq [\eta] \leq 2.50 \times \text{MFR}^{-0.19}$$

（他の要件）

軟質プロピレン系共重合体（B）は、示差走査熱量測定（DSC）において、観測される融点が100℃未満であるか、融点が観測されないことが好ましい。ここで、融点が観測されないとは、-150～200℃の範囲において、結晶融解熱量が1J/g以上の結晶融解ピークが観測されないことをいう。融点測定条件の詳細は、後述の実施例の項に記載したとおりである。

[0115] 軟質プロピレン系共重合体（B）の135℃デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ は、0.1～10dL/g、好ましくは0.5～10dL/gであることが望ましい。

[0116] この軟質プロピレン系共重合体（B）のX線回折で測定した結晶化度は、好ましくは20%以下、より好ましくは0～15%である。

- [0117] この軟質プロピレン系共重合体（B）は、単一のガラス転移温度を有し、示差走査熱量測定（DSC）により得られるガラス転移温度（ T_g ）は、通常は $-50^{\circ}\text{C}\sim 10^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $-40^{\circ}\text{C}\sim 0^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $-35^{\circ}\text{C}\sim 0^{\circ}\text{C}$ の範囲にある。軟質プロピレン系共重合体（B）は、ガラス転移温度（ T_g ）が前記範囲内にあると、耐寒性、低温特性に優れるとともに応力吸収性能を発現するので好ましい。
- [0118] 示差走査熱量測定は、たとえば次のようにして行われる。試料10.00mg程度を専用アルミパンに詰め、セイコーインスツルメント（株）社製DSCRDC220を用い、 30°C から 200°C まで $200^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で昇温し、 200°C で5分間保持したのち、 200°C から -100°C までを $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で降温し、 -100°C でさらに5分間保持し、次いで $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で昇温する際の吸熱曲線より前記ガラス転移温度（ T_g ）を求める。
- [0119] また軟質プロピレン系共重合体（B）のGPCにより測定した分子量分布（ M_w/M_n 、ポリスチレン換算、 M_w ：重量平均分子量、 M_n ：数平均分子量）は、好ましくは3.5以下、より好ましくは3.0以下、さらに好ましくは2.5以下である。また、下限値は、たとえば、1.5以上である。
- [0120] 軟質プロピレン系共重合体（B）は、その一部が極性モノマーによりグラフト変性されていてもよい。極性モノマーとしては、水酸基含有エチレン性不飽和化合物、アミノ基含有エチレン性不飽和化合物、エポキシ基含有エチレン性不飽和化合物、芳香族ビニル化合物、不飽和カルボン酸あるいはその誘導体、ビニルエステル化合物、塩化ビニルなどが挙げられる。変性した軟質プロピレン系共重合体（B）は、上記のような軟質プロピレン系共重合体（B）に、極性モノマーをグラフト重合させることにより得られる。軟質プロピレン系共重合体（B）に、上記のような極性モノマーをグラフト重合させる際には、極性モノマーは、軟質プロピレン系共重合体（B）100質量部に対して、通常1～100質量部、好ましくは5～80質量部の量で使用される。このグラフト重合は、通常ラジカル開始剤の存在下に行なわれる。ラジカル開始剤としては、有機過酸化物あるいはアゾ化合物などを用いるこ

とができる。ラジカル開始剤は、軟質プロピレン系共重合体（B）および極性モノマーとそのまま混合して使用することもできるが、少量の有機溶媒に溶解してから使用することもできる。この有機溶媒としては、ラジカル開始剤を溶解し得る有機溶媒であれば特に限定することなく用いることができる。また軟質プロピレン系共重合体（B）に極性モノマーをグラフト重合させる際には、還元性物質を用いてもよい。還元性物質を用いると、極性モノマーのグラフト量を向上させることができる。

[0121] 軟質プロピレン系共重合体（B）の極性モノマーによるグラフト変性は、従来公知の方法で行うことができ、たとえば軟質プロピレン系共重合体（B）を有機溶媒に溶解し、次いで極性モノマーおよびラジカル開始剤などを溶液に加え、70～200℃、好ましくは80～190℃の温度で、0.5～15時間、好ましくは1～10時間反応させることにより行うことができる。また押出機などを用いて、無溶媒で、軟質プロピレン系共重合体（B）と極性モノマーとを反応させて、変性した軟質プロピレン系共重合体（B）を製造することもできる。この反応は、通常、軟質プロピレン系共重合体（B）の融点以上、具体的には120～250℃の温度で、通常0.5～10分間行なわれることが望ましい。

[0122] このようにして得られる変性軟質プロピレン系共重合体の変性量（極性モノマーのグラフト量）は、通常0.1～50質量%、好ましくは0.2～30質量%、さらに好ましくは0.2～10質量%であることが望ましい。

[0123] 本発明のプロピレン系重合体組成物に上記の変性軟質プロピレン系共重合体が含まれると、他の樹脂との接着性、相溶性に優れ、成形体表面の濡れ性が改良される場合がある。

[0124] 本発明で用いられる軟質プロピレン系共重合体（B）は、
下記一般式〔6〕で表される架橋メタロセン化合物（I'）と、
有機アルミニウムオキシ化合物（II-1）、
前記架橋メタロセン化合物（I'）と反応してイオン対を形成する化合物（I-2）、および

ド、ジ(p-ヨードフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-ヨードフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-ヨードフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルテトラヒドロジシクロペンタフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-ヨードフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(ジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-ヨードフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジフェニル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、

ジ(p-ヨードフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-ヨードフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-(トリメチルフェニル)-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-ヨードフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-(ジメチルフェニル)-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-ヨードフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,3,6,7-テトラtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(m-トリフルオロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(m-トリフルオロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(m-トリフルオロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(m-トリフルオロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルテトラヒドロジシクロペンタフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(m-トリフルオロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(ジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(m-トリフルオロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジフェニル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(m-トリフルオロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)

(2,7-ジメチル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(m-トリフルオロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-(トリメチルフェニル)-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(m-トリフルオロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-(ジメチルフェニル)-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(m-トリフルオロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,3,6,7-テトラtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリフルオロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリフルオロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリフルオロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリフルオロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルテトラヒドロジシクロペンタフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリフルオロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(ジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリフルオロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジフェニル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリフルオロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリフルオロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-(トリメチルフェニル)-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリフルオロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-(ジメチルフェニル)-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリフルオロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,3,6,7-テトラtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリフルオロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリフルオロメチル-

フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリクロロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリクロロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルテトラヒドロジシクロペンタフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリクロロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(ジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリクロロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジフェニル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリクロロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリクロロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-(トリメチルフェニル)-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリクロロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-(ジメチルフェニル)-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリクロロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,3,6,7-テトラtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(m-トリクロロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(m-トリクロロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(m-トリクロロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(m-トリクロロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルテトラヒドロジシクロペンタフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(m-トリクロロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(ジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(m-トリクロロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジフェニル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(m-トリクロロメチル-フェニル)メチレン(シクロペン

タジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(m-トリクロロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-(トリメチルフェニル)-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、

ジ(m-トリクロロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-(ジメチルフェニル)-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(m-トリクロロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,3,6,7-テトラtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-ビフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-ビフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-ビフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-ビフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルテトラヒドロジシクロペンタフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-ビフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(ジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-ビフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジフェニル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-ビフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-ビフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-(トリメチルフェニル)-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-ビフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,3,6,7-テトラtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(3,5-ジトリフルオロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(3,5-ジトリフルオロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(3,5-ジトリフルオ

ロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(3,5-ジトリフルオロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルテトラヒドロジシクロペンタフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(3,5-ジトリフルオロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(ジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(3,5-ジトリフルオロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジフェニル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(3,5-ジトリフルオロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(3,5-ジトリフルオロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-(トリメチルフェニル)-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(3,5-ジトリフルオロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-(ジメチルフェニル)-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(3,5-ジトリフルオロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,3,6,7-テトラtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(3,5-ジクロロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(3,5-ジクロロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(3,5-ジクロロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(3,5-ジクロロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルテトラヒドロジシクロペンタフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(3,5-ジクロロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(ジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(3,5-ジクロロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジフェニル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(3,5-ジクロロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジtert-ブチ

ルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(3,5-ジクロロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-(トリメチルフェニル)-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(3,5-ジクロロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-(ジメチルフェニル)-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(3,5-ジクロロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,3,6,7-テトラtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(4-クロロナフチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(4-クロロナフチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(4-クロロナフチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(4-クロロナフチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルテトラヒドロジシクロペンタフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(4-クロロナフチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(ジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(4-クロロナフチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジフェニル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(4-クロロナフチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(4-クロロナフチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-(トリメチルフェニル)-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(4-クロロナフチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-(ジメチルフェニル)-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(4-クロロナフチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,3,6,7-テトラtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(3-クロロナフチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(3-クロロナフチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(3-クロロナフチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジル

コニウムジクロリド、ジ(3-クロロナフチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルテトラヒドロジシクロペンタフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(3-クロロナフチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(ジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(3-クロロナフチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジフェニル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(3-クロロナフチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(3-クロロナフチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-(トリメチルフェニル)-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(3-クロロナフチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-(ジメチルフェニル)-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(3-クロロナフチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,3,6,7-テトラtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(5-クロロナフチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(5-クロロナフチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(5-クロロナフチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(5-クロロナフチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルテトラヒドロジシクロペンタフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(5-クロロナフチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(ジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(5-クロロナフチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジフェニル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(5-クロロナフチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(5-クロロナフチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-(トリメチルフェニル)-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(5-クロロナフチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-(ジメチルフェニル)-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(5-クロロナフチル)メチレ

ン(シクロペンタジエニル)(2,3,6,7-テトラtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、フェニル(p-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、フェニル(p-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、フェニル(p-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、フェニル(p-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルテトラヒドロジシクロペンタフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、

フェニル(p-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(ジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、フェニル(p-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジフェニル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、フェニル(p-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、フェニル(p-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-(トリメチルフェニル)-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、フェニル(p-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-(ジメチルフェニル)-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、フェニル(p-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,3,6,7-テトラtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、フェニル(m-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、フェニル(m-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、フェニル(m-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、フェニル(m-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルテトラヒドロジシクロペンタフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、フェニル(m-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(ジベンゾフルオレニル)ジルコ

ニウムジクロリド、フェニル(m-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジフェニル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、フェニル(m-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、フェニル(m-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-(トリメチルフェニル)-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、フェニル(m-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-(ジメチルフェニル)-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、フェニル(m-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,3,6,7-テトラtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、フェニル(m-トリフルオロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、フェニル(m-トリフルオロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、フェニル(m-トリフルオロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、フェニル(m-トリフルオロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルテトラヒドロジシクロペンタフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、フェニル(m-トリフルオロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(ジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、フェニル(m-トリフルオロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジフェニル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、フェニル(m-トリフルオロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、フェニル(m-トリフルオロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-(トリメチルフェニル)-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、フェニル(m-トリフルオロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-(ジメチルフェニル)-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、フェニル(m-トリフルオロメチル-フェニル)メチレン

(シクロペンタジエニル)(2,3,6,7-テトラtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ナフチル(p-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ナフチル(p-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ナフチル(p-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ナフチル(p-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルテトラヒドロジシクロペンタフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ナフチル(p-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(ジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ナフチル(p-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジフェニル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ナフチル(p-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ナフチル(p-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-(トリメチルフェニル)-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ナフチル(p-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-(ジメチルフェニル)-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ナフチル(p-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,3,6,7-テトラtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ナフチル(m-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ナフチル(m-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ナフチル(m-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ナフチル(m-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルテトラヒドロジシクロペンタフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ナフチル(m-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(ジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ナフチル(m-クロロフェニル)メチレン(シ

クロペンタジエニル)(2,7-ジフェニル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ナフチル(m-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ナフチル(m-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-(トリメチルフェニル)-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、

ナフチル(m-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-(ジメチルフェニル)-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ナフチル(m-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,3,6,7-テトラtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ナフチル(m-トリフルオロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ナフチル(m-トリフルオロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ナフチル(m-トリフルオロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ナフチル(m-トリフルオロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルテトラヒドロジシクロペンタフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ナフチル(m-トリフルオロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(ジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ナフチル(m-トリフルオロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジフェニル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ナフチル(m-トリフルオロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ナフチル(m-トリフルオロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-(トリメチルフェニル)-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ナフチル(m-トリフルオロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-(ジメチルフェニル)-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ナフチル(m-トリフルオロメチル-フェニル)

)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,3,6,7-テトラtert-ブチルフルオレニル)
)ジルコニウムジクロリド、(p-トリル)(p-クロロフェニル)メチレン(シクロ
ペンタジエニル)(2,7-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド
、(p-トリル)(p-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジte
rt-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(p-トリル)(p-クロロフェ
ニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾ
フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(p-トリル)(p-クロロフェニル)メチ
レン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルテトラヒドロジシクロペンタフル
オレニル)ジルコニウムジクロリド、(p-トリル)(p-クロロフェニル)メチレン
(シクロペンタジエニル)(ジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(
p-トリル)(p-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジフェ
ニル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(p-トリル)
(p-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジt
ert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(p-トリル)(p-クロロフ
ェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-(トリメチルフェニル)-3,6-ジ
tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、
(p-トリル)(p-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-(ジメ
チルフェニル)-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(
p-トリル)(p-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,3,6,7-テ
トラtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(p-トリル)(m-クロ
ロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジtert-ブチルフルオレニ
ル)ジルコニウムジクロリド、(p-トリル)(m-クロロフェニル)メチレン(シク
ロペンタジエニル)(3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリ
ド、(p-トリル)(m-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタ
メチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(p-ト
リル)(m-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルテ
トラヒドロジシクロペンタフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(p-トリ
ル)(m-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(ジベンゾフルオレ

ニル)ジルコニウムジクロリド、(p-トリル)(m-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジフェニル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(p-トリル)(m-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(p-トリル)(m-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-(トリメチルフェニル)-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(p-トリル)(m-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-(ジメチルフェニル)-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(p-トリル)(m-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,3,6,7-テトラtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(p-トリル)(m-トリフルオロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(p-トリル)(m-トリフルオロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(p-トリル)(m-トリフルオロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(p-トリル)(m-トリフルオロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルテトラヒドロジシクロペンタフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(p-トリル)(m-トリフルオロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(ジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(p-トリル)(m-トリフルオロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジフェニル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(p-トリル)(m-トリフルオロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(p-トリル)(m-トリフルオロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-(トリメチルフェニル)-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(p-トリル)(m-トリフルオロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-(ジメチルフェニル)-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(p-トリル)

) (m-トリフルオロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,3,6,7-テトラtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、等を挙げることができる。

[0129] さらに上記記載化合物の「ジルコニウム」を「ハフニウム」や「チタニウム」に変えた化合物や、「ジクロリド」が「ジフロライド」、「ジプロミド」、「ジアイオダイド」となったメタロセン化合物や、「ジクロリド」が「ジメチル」や「メチルエチル」となったメタロセン化合物なども同様に一般式 [6] で表されるメタロセン化合物である。

[0130] 架橋メタロセン化合物 (I') としては、国際公開 2004-087775 号公報に記載のメタロセン化合物を使用することも出来る。

[0131] 上記架橋メタロセン化合物 (I') は公知の方法を参考にすることによって製造可能である。公知の製造方法としてたとえば、本出願人による WO 04/029062 号パンフレットを挙げることができる。

[0132] 上記のメタロセン化合物は、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。

(軟質プロピレン系共重合体 (B) の製造方法)

重合の際には、各化合物の使用法、添加順序は任意に選ばれるが、以下のような方法が例示される。

[0133] たとえば、化合物 (I') および化合物 (II) を任意の順序で重合器に添加する方法が挙げられる。

[0134] 上記の方法においては、各触媒の少なくとも 2 つは予め接触されていてもよい。

[0135] 上記のようなオレフィン重合用触媒を用いて、オレフィンの重合を行うに際して、化合物 (I') は、反応容積 1 リットル当り、通常 10^{-9} ~ 10^{-1} モル、好ましくは 10^{-8} ~ 10^{-2} モルになるような量で用いられる。

[0136] 化合物 (II-1) は、化合物 (II-1) と、化合物 (I') 中の全遷移金属原子 (M) とのモル比 [(II-1)/M] が通常 0.01 ~ 5,000、好ましくは 0.05 ~ 2,000 となるような量で用いられる。化合物 (II-2) は、化合物

(II-2)中のアルミニウム原子と、化合物(I')中の全遷移金属原子(M)とのモル比[(II-2)/M]が、通常1~1,000、好ましくは1~500となるような量で用いられる。化合物(II-3)は、化合物(II-3)と、化合物(I')中の全遷移金属原子(M)とのモル比[(II-3)/M]が、通常1~10,000、好ましくは1~5,000となるような量で用いられる。

[0137] 軟質プロピレン系共重合体(B)は、上記のようなオレフィン重合用触媒の存在下に、プロピレンと、炭素原子数2~20の α -オレフィン(プロピレンを除く)から選ばれる少なくとも1種のオレフィンとを、通常液相で共重合させて得られる。この際、一般に炭化水素溶媒が用いられるが、 α -オレフィンを溶媒として用いてもよい。炭化水素媒体として具体的には、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素が挙げられるが、これらに限定されない。共重合はバッチ法または連続法のいずれの方法でも行うことができる。

[0138] 重合に用いることのできる、すなわち重合させることのできる α -オレフィンとしては、たとえばエチレン、1-ブテン、1-ペンテン、3-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、3-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどが挙げられる。 α -オレフィンは、1種単独で、あるいは2種以上組み合わせて用いることができる。

[0139] オレフィン重合用触媒を用い、共重合をバッチ法で実施する場合には、重合系内のメタロセン化合物の濃度は、重合容積1リットル当り、通常0.0005~1ミリモル、好ましくは0.0001~0.50ミリモルの量で用いられる。

- [0140] また反応時間、すなわち、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。
- [0141] 上記プロピレンと、炭素原子数2～20の α -オレフィン（プロピレンを除く）から選ばれる少なくとも1種のオレフィンとは、上述のような特定組成の軟質プロピレン系共重合体（B）が得られるような量でそれぞれ重合系に供給される。なお、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。
- [0142] 上記のようにしてプロピレンと、炭素原子数2～20の α -オレフィン（プロピレンを除く）から選ばれる少なくとも1種のオレフィンとを共重合させると、軟質プロピレン系オレフィン共重合体は、通常これを含む重合溶液として得られる。この重合溶液は常法により処理され、軟質プロピレン系共重合体（B）が得られる。
- [0143] 共重合反応は、通常、温度は40～200℃、好ましくは40℃～180℃、さらに好ましくは50℃～150℃の範囲の、圧力は0を超えて～10MPa、好ましくは0.5～10MPa、より好ましくは0.5～7MPaの範囲の条件下に行われる。
- [0144] 前記軟質プロピレン系共重合体（B）の好ましい形態として、以下のプロピレン・ブテン・エチレン共重合体（B1）およびプロピレン・エチレン共重合体（B2）を挙げることができる。
- [0145] 前記プロピレン・ブテン・エチレン共重合体（B1）は、上述した軟質プロピレン系共重合体（B）において、プロピレンから導かれる構造単位を55～90モル%の量、好ましくは55～87モル%の量、1-ブテンから導かれる構造単位を3～43モル%、好ましくは10～30モル%、エチレンから導かれる構造単位を2～42モル%、好ましくは3～35モル%の量を含有する。
- [0146] このような組成を有するプロピレン・ブテン・エチレン共重合体（B1）は、前記アイソタクティックプロピレン系重合体（A1）との良好な相容性

を有する。

[0147] プロピレン・エチレン共重合体 (B 2) は、上述した軟質プロピレン系共重合体 (B) において、プロピレンから導かれる構造単位を 55~90 モル%の量、好ましくは 60~85 モル%の量、エチレンから導かれる構造単位を 10~45 モル%、好ましくは 15~40 モル%の量を含有する。

[0148] このような組成を有するプロピレン・エチレン共重合体 (B 2) は、前記シンジオタクティックプロピレン系重合体 (A 2) との良好な相容性を有する。

不飽和カルボン酸及び／又はその誘導体に由来する構造単位を含有するポリオレフィン (C)

ポリオレフィン (C) は、ポリオレフィンを不飽和カルボン酸及び／又はその誘導体で変性して得られ、その不飽和カルボン酸及び／又はその誘導体に由来する構造単位を含有する。

[0149] 変性を受けるポリオレフィンとしては、たとえばポリプロピレン (c 1)、エチレン・プロピレン・ α -オレフィン共重合体 (c 2) およびエチレン・ α -オレフィン共重合体 (c 3) を挙げることができる。

[0150] ポリオレフィン (C) は、1種単独でも、2種以上の混合物であってもよい。たとえば、ポリプロピレン (c 1) の変性体、エチレン・プロピレン・ α -オレフィン共重合体 (c 2) の変性体およびエチレン・ α -オレフィン共重合体 (c 3) の変性体のいずれか1種、またはこれら2種以上の混合物であってよい。

[0151] ポリプロピレン (c 1) は、たとえばプロピレンの単独重合体および／またはプロピレン・ α -オレフィン共重合体である。 α -オレフィンとしては、限定されないが、好ましくはエチレンおよび炭素数 4~20 の α -オレフィンが挙げられ、これらの α -オレフィンは、1種単独でも2種以上であってもよい。好ましい α -オレフィンとしては、エチレン、炭素数 4~10 の α -オレフィンであり、中でも特にエチレンおよび炭素数 4~8 の α -オレフィンが好適である。ここで、プロピレン・ α -オレフィン共重合体におけ

る、プロピレンから導かれる構造単位の含有量は少なくとも50モル%以上であり、100%未満である。

[0152] ポリプロピレン成分(c1)の極限粘度 $[\eta]$ は、0.1~10dl/gであることが好ましい。極限粘度 $[\eta]$ がこの範囲にあると、成形性と機械強度に優れた組成物を得ることができる。

[0153] ポリプロピレン(c1)の製造方法は、特に限定されるものではなく、チーグラ・ナッタ触媒、メタロセン系触媒等の周知の触媒を用いた周知の方法が挙げられる。

[0154] ポリプロピレン(c1)としては、結晶性の重合体が好ましく、共重合体の場合には、ランダム共重合体であっても、ブロック共重合体であってもよい。更に、成形性を満足し、成形体としたときの使用に耐えうる強度を有するものであれば、立体規則性、分子量についても特段の制限はない。市販の樹脂をそのまま利用することも可能である。

[0155] ポリプロピレン(c1)は、たとえばホモポリプロピレンまたはプロピレン・ α -オレフィンランダム共重合体である。また、幾つかの異なるアイソタクティックポリプロピレンを含有していてもよい。

[0156] エチレン・プロピレン・ α -オレフィン共重合体(c2)は、たとえば下記の(i)および(ii)で規定される。

(i) プロピレン由来の構造単位を45~90モル%、エチレン由来の構造単位を10~25モル%、炭素数4~20の α -オレフィン由来の構造単位を1~30モル%含有する。

(ii) 135℃デカリン中での極限粘度 $[\eta]$ が、0.1~10dl/gの範囲にある。

[0157] 前記 α -オレフィンとしては、炭素数4~10の α -オレフィンが好適に使用でき、1種単独でもよく2種以上でもよい。各モノマー由来の構造単位の比率については、プロピレン50~85モル%、エチレン10~22モル%、 α -オレフィン5~28モル%が好ましく、プロピレン55~80モル%、エチレン10~20モル%、 α -オレフィン10~28モル%が更に好ま

しい。

- [0158] (i i) については、極限粘度 $[\eta]$ は 0.5～8 の範囲であることがより好ましく、0.8～6 の範囲にあるとさらに好ましい。極限粘度 $[\eta]$ が上記の範囲にあると、柔軟性と機械強度とのバランスが優れ、接着力の高い接着剤を得ることができる。
- [0159] エチレン・プロピレン・ α -オレフィン共重合体 (C 2) の製造方法としては、特に限定されず、チーグラ・ナッタ触媒、メタロセン系触媒等の周知の触媒を用いた周知の方法にて製造することができる。
- [0160] エチレン・プロピレン・ α -オレフィン共重合体 (C 2) は、成形性を満足し、成形体としたときの使用に耐えうる強度を有するものであれば、立体規則性、分子量についても特段の制限はない。市販の樹脂をそのまま利用することも可能である。
- [0161] エチレン・ α -オレフィン共重合体成分 (c 3) は、たとえば下記の (i i i) および (i v) で規定される。
- (i i i) エチレン由来の構造単位を 50～99 モル%、炭素数 3～20 の α -オレフィン由来の構造単位を 1～50 モル%含有する。
- (i v) 135℃デカリン中での極限粘度 $[\eta]$ が、0.1～10 dl/g の範囲にある。
- [0162] α -オレフィンとしては、炭素数 3～10 の α -オレフィンがより好適であり、1種単独でもよく2種以上でもよい。各モノマー由来の構造単位の比率については、エチレン 55～98 モル%、 α -オレフィン 2～45 モル%が好ましく、エチレン 60～95 モル%、 α -オレフィン 5～40 モル%が更に好ましい。
- [0163] (i v) については、極限粘度 $[\eta]$ は 0.5～8 の範囲にあることがより好ましく、0.8～6 の範囲にあるとさらに好ましい。極限粘度 $[\eta]$ が上記の範囲にあると、柔軟性と機械強度とのバランスに優れ、接着力の高い組成物を得ることができる。
- [0164] エチレン・ α -オレフィン共重合体 (c 3) の製造方法としては、特に限

定されるものではなく、チーグラ・ナツタ触媒、メタロセン系触媒等の周知の触媒を用いた周知の方法が挙げられる。

[0165] エチレン・ α -オレフィン共重合体(c3)は、成形性に優れ、成形体としたときの使用に耐えうる強度を確保できれば、立体規則性、分子量についても特段の制限はない。エチレン・ α -オレフィン共重合体(c3)は、市販の樹脂をそのまま利用することも可能である。

[0166] これらのポリオレフィンを変性する不飽和カルボン酸および／またはその誘導体としては、カルボン酸基を1以上有する不飽和化合物、カルボン酸基を有する化合物とアルキルアルコールとのエステル、無水カルボン酸基を1以上有する不飽和化合物等を挙げることができる。不飽和化合物が有する不飽和基としては、ビニル基、ビニレン基、不飽和環状炭化水素基などを挙げることができる。不飽和カルボン酸および／またはその誘導体は、1種単独で使用することもできるし、2種以上を組み合わせて使用することもできる。これらの中では、不飽和ジカルボン酸またはその酸無水物が好適であり、特にマレイン酸、ナジック酸またはこれらの酸無水物が好ましい。

[0167] ポリオレフィン(C)が含有する不飽和カルボン酸及び／又はその誘導体に由来する構造単位の量は、無水マレイン酸由来の構造単位換算で0.01~5質量%であることが好ましく、0.05~3.5質量%であることがより好ましい。不飽和カルボン酸及び／又はその誘導体に由来する構造単位の量が前記範囲内であると、成形性と接着性のバランスに優れる樹脂組成物を得ることができる。

[0168] ポリオレフィン(C)において、前記不飽和カルボン酸及び／又はその誘導体に由来する構造単位を除いた構造単位中におけるプロピレン由来の構造単位の含有比率は90~100モル%であることが好ましく、95~100モル%であることがより好ましい。プロピレン由来の構造単位の含有比率が前記範囲内であると、耐熱性に優れる樹脂組成物を得ることができる。

[0169] 不飽和カルボン酸および／またはその誘導体をグラフトさせる方法については、特に限定されず、溶液法、溶融混練法等、従来公知のグラフト重合法

を採用することができる。例えばポリオレフィンを溶融し、そこへ不飽和カルボン酸および／またはその誘導体を添加してグラフト反応させる方法、あるいはポリオレフィンを溶媒に溶解して溶液とし、そこへ不飽和カルボン酸および／またはその誘導体を添加してグラフト反応させる方法等がある。

その他の成分

本発明のポリプロピレン系樹脂組成物においては、本発明の効果を損なわない範囲内で、本発明とは組成の異なるプロピレンーエチレンブロック共重合体やプロピレン単独重合体、プロピレンーエチレンランダム共重合体、プロピレンーエチレンーブテンランダム共重合体、またはスチレン系エラストマーなどを適宜含有してもよい。

[0170] その他、酸化防止剤、紫外線吸収剤、中和剤、造核剤、光安定剤、帯電防止剤、アンチブロッキング剤、滑剤、臭気吸着剤、抗菌剤、顔料、無機質及び有機質の充填剤並びに種々の合成樹脂などの公知の添加剤を必要に応じて含有することができる。

ポリプロピレン系樹脂組成物

本発明のプロピレン系樹脂組成物は従来公知の方法を用いて、製造することができる。たとえば上記の各成分を溶融混練することで製造することができる。

[0171] 本発明のプロピレン系樹脂組成物におけるプロピレン系重合体（A）、軟質プロピレン系共重合体（B）およびポリオレフィン（C）の含有量は、プロピレン系重合体（A）、軟質プロピレン系共重合体（B）およびポリオレフィン（C）の含有量の合計を100質量部として、プロピレン系重合体（A）50～85質量部、軟質プロピレン系共重合体（B）5～40質量部、ポリオレフィン（C）0.1～10質量部であることが好ましく、プロピレン系重合体（A）65～85質量部、軟質プロピレン系共重合体（B）10～30質量部、ポリオレフィン（C）2～5質量部であることがより好ましい。本発明のプロピレン系樹脂組成物における上記成分の含有量が前記範囲内であると、本組成物から得られる層を含むフィルムは、変形加工時により

白化しにくくなる。

単層または多層フィルム

本発明の単層および多層フィルムは、前記ポリプロピレン系樹脂組成物を含む層を少なくとも1層含む、単層または多層フィルムである。つまり、本発明の単層フィルムは、前記ポリプロピレン系樹脂組成物を含む層からなるフィルムであり、多層フィルムは、前記ポリプロピレン系樹脂組成物を含む層を少なくとも1層含む多層フィルムである。

[0172] 本発明の単層および多層フィルムは、変形加工時の耐白化性に優れている。したがって、本発明の単層および多層フィルムを食品包装材や建築用資材、リチウムイオン電池の外装材等として使用した場合、絞り加工や折り曲げ等のフィルムの二次加工時に白化が生じにくい。このため、本発明の単層および多層フィルムは、食品包装材や建築用資材、電池包装用フィルムとして好適に用いることができる。

[0173] 特に、リチウムイオン電池の外装体を形成する包装材料としてこれまでもポリプロピレン系樹脂が用いられていたが、本発明は、前述のプロピレン系重合体（A）、軟質プロピレン系共重合体（B）およびポリオレフィン（C）という特定の組み合わせを用いることにより、従来のポリプロピレン系樹脂では防げなかった白化の防止を実現したものである。

[0174] 本発明の多層フィルムは、たとえば、前記ポリプロピレン系樹脂組成物を含む層を少なくとも1層含み、さらに前記組成物を含む層の片面または両面が、当該多層フィルムに含まれる他の層と接している。前記組成物を含む層と接している他の層としては、たとえば、金属含有層、ポリオレフィン層および極性樹脂層を挙げることができる。金属含有層としてはアルミ層、銅層、ステンレス層等を挙げることができ、ポリオレフィン層としてはポリプロピレン層、ポリ4-メチルペンテン層、ポリエチレン層等を挙げることができ、極性樹脂層としてはポリアミド層、EVOH層、PET層、PBT層等を挙げることができる。

[0175] 本発明の単層および多層フィルムは、溶融押出成形により得ることができ

、一般に工業的に行われているキャスト法、インフレーション法、押出ラミネーション法などで製造できる。

実施例

[0176] 以下、実施例及び比較例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限りこれらの実施例になんら制約されるものではない。

(各種測定方法)

本実施例等においては、以下の方法に従って測定を実施した。

[メルトフローレート (MFR)]

ASTM D 1238に従い、230℃、2.16kg荷重の下、メルトフローレート測定を実施した。

[極限粘度 $[\eta]$]

極限粘度 $[\eta]$ は、ASTM D 1601に準拠して測定した。

[絞り成形後の耐白化性評価]

(通常の絞り成形)

実施例および比較例で得られた耐白化性評価用多層フィルム（ポリプロピレン層／接着剤層／アルミ層）を噛合い深さ5mmの金型を用いて、速度200mm/minで絞り成形した。得られた成形体の壁面に発生した白化の度合いを目視により下記基準によって評価した。

[0177] A：白化無し

B：僅かに白化

C：著しく白化

(深絞り成形)

実施例および比較例で得られた耐白化性評価用多層フィルム（ポリプロピレン層／接着剤層／アルミ層）を噛合い深さ10mmの金型を用いて、速度200mm/minで深絞り成形した。得られた成形体の壁面に発生した白化の度合いを目視により下記基準によって評価した。

[0178] A：前記通常の絞り成形における白化の度合いと同等であった

C：前記通常の絞り成形における白化の度合いより悪化した
(高速絞り成形)

実施例および比較例で得られた耐白化性評価用多層フィルム（ポリプロピレン層／接着剤層／アルミ層）を噛合い深さ5mmの金型を用いて、速度400mm/minで深絞り成形した。得られた成形体の壁面に発生した白化の度合いを目視により下記基準によって評価した。

[0179] A：前記通常の絞り成形における白化の度合いと同等であった

C：前記通常の絞り成形における白化の度合いより悪化した

[接着力]

実施例および比較例で得られた接着力測定用多層フィルム（アルミ層／接着剤層／アルミ層）を20mm幅に切り、アルミ層と接着剤層との接着力（単位：N／20mm）を、引張試験機を使用して180°ピール法にて室温23℃で測定した。クロスヘッドスピードは200mm/minとした。

[0180] [ポリマーの組成]

プロピレン系共重合体中のプロピレンから導かれる構造単位、 α -オレフィンから導かれる構造単位の含量は、 ^{13}C -NMRにより以下の装置および条件にて実施した。

[0181] プロピレン、 α -オレフィン含量の定量化は日本電子（株）製JECX400P型核磁気共鳴装置を用いて、溶媒として重オルトジクロロベンゼン／重ベンゼン（80／20容量%）混合溶媒、試料濃度60mg／0.6mL、測定温度120℃、観測核は ^{13}C （100MHz）、シーケンスはシングルパルスプロトンデカップリング、パルス幅は4.62 μ 秒（45°パルス）、繰り返し時間は5.5秒、積算回数は8000回、29.73ppmをケミカルシフトの基準値として測定した。

[融点（ T_m ）、ガラス転移点（ T_g ）]

融点（ T_m ）、ガラス転移点（ T_g ）を示差走査熱量計（DSC）としてセイコーインスツルメンツ社製DSC220C装置を用いて測定した。試料5～10mgをアルミニウムパン中に密封して試料とした。温度プロファイル

は、室温から50℃/分で230℃まで昇温したのち、230℃で5分間保持し、次いで10℃/minで-80℃まで降温して、-80℃で5分間保持、さらに10℃/minで230℃まで昇温した。この2度目の昇温時のチャートから融点(T_m)及びガラス転移点(T_g)を得た。

[0182] [分子量(M_n、M_w)、分子量分布(M_w/M_n)]

重合体の分子量および分子量分布は、カラムとして東ソー株式会社製TSK gel GMH6-HT×2本およびTSK gel GMH6-HTL×2本(カラムサイズはいずれも直径7.5mm、長さ300mm)を直列接続した、液体クロマトグラフィー(Waters製Alliance/GPC2000型)を用いて、測定した。移動相媒体は、o-ジクロロベンゼンおよび酸化防止剤としてBHT(武田薬品)0.025質量%を用い、試料濃度は0.15%(V/W)、流速1.0mL/分、140℃で測定を行った。標準ポリスチレンは、分子量が500~20,600,000については東ソー社製を用いた。得られたクロマトグラムはWaters製データ処理ソフトEmpower2を用いて、公知の方法によって、標準ポリスチレンサンプルを使用した検量線を用いて解析することで、M_n、M_wおよびM_w/M_nを算出した。

(使用したポリオレフィン)

実施例及び比較例において使用したポリオレフィンを以下に示す。尚、特に断らない限り、いずれのポリオレフィンも常法に従い重合を行い、調製した。

プロピレン系重合体(A)

PP-1 : ランダムポリプロピレン

(プロピレン96mol%、エチレン4mol%、 $[\eta]$ 2.0、T_m140℃)

軟質プロピレン系共重合体(B)

PEBR-1 : 下記合成例1で合成されたシンジオタクチックエチレン・プロピレン・ α -オレフィン共重合体

(エチレンから導かれる構造単位10mol%、プロピレンから導かれる構造単位62mol%、ブテンから導かれる構造単位28mol%、 $[\eta]$ 2.1 dl/g)

ポリオレフィン (C)

変性PP-1 : 変性ホモポリプロピレン

(無水マレイン酸グラフト量3.0質量%、 $[\eta]$ 0.4)

その他の重合体

PEBR-2 : アイソタクティック-エチレン・プロピレン・ α -オレフィン共重合体 (エチレンから導かれる構造単位13mol%、プロピレンから導かれる構造単位68mol%、ブテンから導かれる構造単位19mol%、 $[\eta]$ 1.9)

EPR-1 : エチレン・プロピレン共重合体

(エチレンから導かれる構造単位80mol%、プロピレンから導かれる構造単位20mol%、 $[\eta]$ 1.9)

(合成例1) [シンジオタクチックエチレン・プロピレン・ α -オレフィン共重合体 (PEBR-1) の合成]

十分に窒素置換した2000mLの重合装置に、833mLの乾燥ヘキサン、1-ブテン120gとトリイソブチルアルミニウム(1.0mmol)を常温で仕込んだ後、重合装置内温を65°Cに昇温し、プロピレンで0.33MPaに加圧し、次いでエチレンで0.62MPaに加圧した。その後、ジ(p-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリドと、メチルアルミノキサンのトルエン溶液(東ソー・ファインケム(株)社製)とを混合して、アルミニウム原子およびジルコニウム原子が、アルミニウム原子/ジルコニウム原子=300/1(モル比)の割合で含まれるトルエン溶液を調製し、次いで、当該トルエン溶液から、ジルコニウム原子が0.002mmol含まれる量(従ってアルミニウム原子が0.6mmol含まれる量)を採取して重合器内に添加し、内温65°C、系内圧力を0.62MPaにエチレンで保ちな

から20分間重合し、20 mLのメタノールを添加し重合を停止した。脱圧後、2 Lのメタノール中で重合溶液からポリマーを析出し、真空下130℃、12時間乾燥した。得られたポリマーは、73 gであった。

[0183] ポリマーの組成は、エチレンから導かれる構造単位10モル%、プロピレンから導かれる構造単位62モル%、1-ブテンから導かれる構造単位28モル%であり、 T_m は観測されず、 T_g は-17℃、MFR (230℃)は1.2 g/10 min、 M_w/M_n は2.0、 $[\eta]$ は2.1 dl/gであった。

[実施例1]

PP-1 60.5質量部と、PEBR-1 20質量部と、変性PP-14.5質量部と、EPR-1 15質量部とを、1軸押出機を用いて230℃で熔融混練し、組成物を調製した。この組成物を接着剤1とした。

[0184] 市販のポリプロピレン（プライムポリマー社製 F329RA、MFR：24）および接着剤1を直径50 mm、有効長さ L/D 28のスクリーを用いて290℃で共押し出した。押し出されたポリプロピレンおよび接着剤をフィードブロック内で、ポリプロピレンが外層、接着剤が内層になるように積層し、外層および内層がともに20 μ mである厚さ約40 μ mのフィルム状の積層体を作製した。ダイス温度は290℃であった。この積層体を熔融状態でアルミ箔（厚さ20 μ m）表面と接触させた後、ピンチロール付きのチルロールで冷却しつつ、50 m/分の速さで引き取り、耐白化性評価用多層フィルム（ポリプロピレン層/接着剤層/アルミ層）を得た。

[0185] また、Tダイ付き押し出成型機により、接着剤1から厚さ50 μ mのフィルムを成形した。得られたフィルムを厚み300 μ mの2枚のアルミ箔に挟み、ヒートシーラーにて160℃、0.1 MPaの条件で5秒間ヒートシールして、接着剤測定用多層フィルム（アルミ層/接着剤層/アルミ層）を得た。

[実施例2、比較例1～3]

実施例2、比較例1～3において、それぞれ表1に示した配合処方に従い

、実施例1と同様の方法で組成物を製造した。実施例2で得られた組成物を接着剤2、比較例1で得られた組成物を接着剤3、比較例2で得られた組成物を接着剤4、比較例3で得られた組成物を接着剤5とした。各接着剤を用いて、実施例1と同様に、耐白化性評価用多層フィルムおよび接着力測定用多層フィルムを製造した。

[0186] 実施例および比較例で得られた接着剤のMFRおよび、この接着剤から作製された多層フィルムに関する耐白化性評価ならびに接着力を表1に示す。

[0187] [表1]

		実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	比較例3
		接着剤1	接着剤2	接着剤3	接着剤4	接着剤5
配合 (重量部)	PP-1	60.5	70.5	55.5	70.5	80.5
	PEBR-1	20	10			
	PEBR-2			25	10	
	変性PP-1	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5
	EPR-1	15	15	15	15	15
MFR(g/10min)		3.9	4.9	6.0	6.4	6.5
耐白化性	通常絞り	A	B	B	C	C
	深絞り	A	A	A	C	C
	高速絞り	A	A	C	C	C
接着力		106	97	96	96	95

請求の範囲

[請求項1]

下記 (a) を満たすプロピレン系重合体 (A) と、
 下記 (b) を満たす軟質プロピレン系共重合体 (B) と、
 不飽和カルボン酸及び／又はその誘導体から導かれる構造単位を含有するポリオレフィン (C) と
 を含有する、ポリプロピレン系樹脂組成物。

(a) 示差走査熱量測定において観測される融点が 100℃以上である。

(b) ASTM D-1238 に準拠して 230℃、2.16 kg 荷重にて測定した MFR が 0.01～100 g / 10 分の範囲にあり、かつ下記要件 (b-1) および (b-2) の少なくともいずれか一つを満たす。

(b-1) ¹³C-NMR 法により測定したシンジオタクティックトライアド分率 (rr 分率) が 60% 以上である。

(b-2) プロピレンから導かれる構造単位を 55～90 モル%の量で含有し、炭素数 2～20 の α -オレフィン (プロピレンを除く) から選ばれる少なくとも 1 種のオレフィンから導かれる構造単位を 10～45 モル% (ただしプロピレンから導かれる構造単位と炭素数 2～20 の α -オレフィン (プロピレンを除く) から導かれる構造単位との合計は 100 モル%である) の量で含有し、135℃デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ (dL/g) と前記 MFR (g / 10 分、230℃、2.16 kg 荷重) とが関係式：

$$1.50 \times \text{MFR}^{-0.20} \leq [\eta] \leq 2.65 \times \text{MFR}^{-0.20}$$

を満たす。

[請求項2]

プロピレン系重合体 (A) 50～85 質量部と、
 軟質プロピレン系共重合体 (B) 5～40 質量部と、
 ポリオレフィン (C) 0.1～10 質量部と (ただし、(A)、(B)、(C) の合計を 100 質量部とする) を含む請求項 1 に記載の

ポリプロピレン系樹脂組成物。

- [請求項3] ポリオレフィン（C）が不飽和カルボン酸及び／又はその誘導体に由来する構造単位を無水マレイン酸由来の構造単位換算で0.01～5質量%含有し、
- さらに、ポリオレフィン（C）において、前記不飽和カルボン酸及び／又はその誘導体に由来する構造単位を除いた構造単位中におけるプロピレン由来の構造単位の含有比率が90～100モル%である、請求項1または2に記載のポリプロピレン系樹脂組成物。
- [請求項4] 請求項1～3のいずれかに記載のポリプロピレン系樹脂組成物を含む層を少なくとも1層含む、単層または多層フィルム。
- [請求項5] 少なくとも1層の請求項1～3のいずれかに記載のポリプロピレン系樹脂組成物を含む層と、少なくとも2層の前記組成物を含む層以外の他の層とを含み、前記組成物を含む層の両面が前記他の層と接している多層フィルム。
- [請求項6] 少なくとも1層の請求項1～3のいずれかに記載のポリプロピレン系樹脂組成物を含む層の層と、少なくとも1層の金属含有層、ポリオレフィン層および極性樹脂層から選ばれるの層とを含み、前記組成物を含む層が、前記金属含有層、ポリオレフィン層および極性樹脂層のうちの少なくとも1層と接している多層フィルム。
- [請求項7] 食品包装用フィルムである、請求項4～6のいずれかに記載の単層または多層フィルム。
- [請求項8] 建築資材用フィルムである、請求項4～6のいずれかに記載の単層または多層フィルム。
- [請求項9] 電池包装用フィルムである、請求項4～6のいずれかに記載の単層または多層フィルム。
- [請求項10] 請求項1～3のいずれかに記載のポリプロピレン系樹脂組成物を熔融押出成形する、単層又は多層フィルムの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/025857

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08L23/12(2006.01)i, B32B27/32(2006.01)i, B65D65/00(2006.01)i, C08F210/06(2006.01)i, C08L23/26(2006.01)i, H01M2/02(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08L23/12, B32B27/32, B65D65/00, C08F210/06, C08L23/26, H01M2/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2008/093805 A1 (Mitsui Chemicals, Inc.), 07 August 2008 (07.08.2008), entire text & US 2010/0063198 A1 entire text & EP 2110408 A1 & CN 101595177 A & KR 10-2009-0126254 A	1-10
A	JP 6-263936 A (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), 20 September 1994 (20.09.1994), entire text (Family: none)	1-10

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 12 September 2017 (12.09.17)	Date of mailing of the international search report 26 September 2017 (26.09.17)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/025857

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 1998/046677 A1 (Chisso Corp.), 22 October 1998 (22.10.1998), entire text & US 6271310 B1 entire text & EP 976785 A1 & CN 1252825 A	1-10
A	WO 2009/137401 A1 (A SCHULMAN. INC.), 12 November 2009 (12.11.2009), entire text & US 2009/0317649 A1 entire text & EP 2177354 A1	1-10
A	WO 2015/152397 A1 (Toppan Printing Co., Ltd.), 08 October 2015 (08.10.2015), entire text & US 2017/0018744 A1 entire text & EP 3128568 A1 & CN 106133943 A & KR 10-2016-0142344 A	1-10
A	JP 2012-126829 A (Sun Allomer Ltd.), 05 July 2012 (05.07.2012), entire text & WO 2012/081663 A1 & CN 103261307 A & KR 10-2013-0140784 A	1-10
A	WO 2004/026913 A2 (A. SCHULMAN INC.), 01 April 2004 (01.04.2004), entire text & US 2006/0020086 A1 entire text	1-10
A	JP 11-077925 A (JSR Corp.), 23 March 1999 (23.03.1999), entire text (Family: none)	1-10
A	JP 10-330558 A (Sumitomo Wiring Systems, Ltd.), 15 December 1998 (15.12.1998), entire text & US 6034162 A entire text & EP 871181 A1	1-10
A	JP 2001-114819 A (Tokuyama Corp.), 24 April 2001 (24.04.2001), entire text (Family: none)	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/025857

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 64-054045 A (Union Carbide Corp.), 01 March 1989 (01.03.1989), entire text & US 4812526 A entire text & EP 294770 A2 & KR 10-1992-0004893 B	1-10

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08L23/12(2006.01)i, B32B27/32(2006.01)i, B65D65/00(2006.01)i, C08F210/06(2006.01)i, C08L23/26(2006.01)i, H01M2/02(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08L23/12, B32B27/32, B65D65/00, C08F210/06, C08L23/26, H01M2/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2008/093805 A1（三井化学株式会社）2008.08.07, 全文 & US 2010/0063198 A1, 全文 & EP 2110408 A1 & CN 101595177 A & KR 10-2009-0126254 A	1-10
A	JP 6-263936 A（三井石油化学工業株式会社）1994.09.20, 全文 （ファミリーなし）	1-10
A	WO 1998/046677 A1（チッソ株式会社）1998.10.22, 全文 & US 6271310 B1, 全文 & EP 976785 A1 & CN 1252825 A	1-10

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 12.09.2017	国際調査報告の発送日 26.09.2017
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 藤代 亮 電話番号 03-3581-1101 内線 3457
	4 J 3850

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2009/137401 A1 (A SCHULMAN. INC.) 2009. 11. 12, 全文 & US 2009/0317649 A1, 全文 & EP 2177354 A1	1-10
A	WO 2015/152397 A1 (凸版印刷株式会社) 2015. 10. 08, 全文 & US 2017/0018744 A1, 全文 & EP 3128568 A1 & CN 106133943 A & KR 10-2016-0142344 A	1-10
A	JP 2012-126829 A (サンアロマー株式会社) 2012. 07. 05, 全文 & WO 2012/081663 A1 & CN 103261307 A & KR 10-2013-0140784 A	1-10
A	WO 2004/026913 A2 (A. SCHULMAN INC.) 2004. 04. 01, 全文 & US 2006/0020086 A1, 全文	1-10
A	JP 11-077925 A (ジェイエスアール株式会社) 1999. 03. 23, 全文 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 10-330558 A (住友電装株式会社) 1998. 12. 15, 全文 & US 6034162 A, 全文 & EP 871181 A1	1-10
A	JP 2001-114819 A (株式会社トクヤマ) 2001. 04. 24, 全文 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 64-054045 A (ユニオン・カーバイド・コーポレーション) 1989. 03. 01, 全文 & US 4812526 A, 全文 & EP 294770 A2 & KR 10-1992-0004893 B	1-10