

(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  
2009年10月8日(08.10.2009)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2009/122967 A1

- (51) 国際特許分類:  
C08L 23/14 (2006.01) C08J 5/18 (2006.01)  
B65D 30/02 (2006.01) C08L 23/08 (2006.01)  
B65D 65/40 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/055808
- (22) 国際出願日: 2009年3月24日(24.03.2009)
- (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 2008-092738 2008年3月31日(31.03.2008) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 三井化学株式会社(MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒1057117 東京都港区東新橋一丁目5番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 黒木 孝行(KUROKI, Takayuki) [JP/JP]; 〒2990108 千葉県市原市千種海岸3 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 安達 幸男(ADACHI, Yukio) [JP/JP]; 〒2990108 千葉県市原市千種海岸3 三井化学株式会社内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 鈴木 俊一郎(SUZUKI, Shunichiro); 〒1410031 東京都品川区西五反田七丁目1 3番6
- 号 五反田山崎ビル6階 鈴木国際特許事務所 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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, 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: RESIN COMPOSITION AND MELTABLE BAG

(54) 発明の名称: 樹脂組成物および溶融袋

(57) Abstract: A meltable bag which melts evenly at temperatures lower than a temperature at which a melting operation is to be conducted in producing a product. The bag leaves no unmelted residue in the final product. The bag has excellent storage stability and excellent mechanical properties. Also provided is a resin composition which is suitable for use as the meltable bag. The resin composition is characterized by comprising (A) a propylene/C<sub>2-20</sub>  $\alpha$ -olefin (excluding propylene) copolymer which (1) has a melting point (T<sub>m</sub>), as determined by differential scanning calorimetry (DSC), of 90°C or lower or gives no melting-point peak in DSC and (B) an ethylene/C<sub>3-20</sub>  $\alpha$ -olefin copolymer which (1) has a melting point (T<sub>m</sub>), as determined by differential scanning calorimetry (DSC), of 90°C or lower or gives no melting-point peak in DSC, in an (A)/(B) proportion by weight of from 99/1 to 1/99.

(57) 要約: 本発明は、製品製造時の溶融操作温度よりも低温で均一に溶融し、最終製品中に未溶融物が残存せず、保存安定性に優れ、かつ、力学特性に優れた溶融袋、および溶融袋に適した樹脂組成物の提供を目的としている。本発明の樹脂組成物は、(A) (1) 示差走査熱量測定(DSC)にて、測定される融点(T<sub>m</sub>)が90°C以下であるか、またはDSCにて融点ピークが観測されないプロピレン・炭素原子数2~20の $\alpha$ -オレフィン(ただしプロピレンを除く)共重合体と、(B) (1) 示差走査熱量測定(DSC)にて、測定される融点(T<sub>m</sub>)が90°C以下であるか、またはDSCにて融点ピークが観測されないエチレン・炭素原子数3~20の $\alpha$ -オレフィン共重合体とを、(A)/(B)の重量比で99/1~1/99の割合で含むことを特徴とする。

WO 2009/122967 A1

## 明 細 書

### 樹脂組成物および溶融袋

#### 技術分野

[0001] 本発明は、特定のプロピレン・炭素原子数2～20の $\alpha$ -オレフィン(ただしプロピレンを除く)共重合体と特定のエチレン・炭素原子数3～20の $\alpha$ -オレフィン共重合体からなる樹脂組成物、該樹脂組成物を用いて形成される溶融袋および該溶融袋を含む包装体に関する。

#### 背景技術

[0002] 道路標示用トラフィックペイント、ホットメルト接着剤、カーボンブラックなどのゴム改質剤等を他の成分と混合するために、しばしばフィルム、あるいは袋で包装したままバンバリーミキサーや溶融炉に供給して溶融する方法が実施されている。

[0003] 溶融袋は、上記材料を用いた製品の加工時、ないし使用時にその製品とともに溶融して製品に均一に混合することが可能な包装袋である。溶融袋を用いることにより、使用済み袋の廃棄処理問題、袋からの取り出し時の環境汚染問題や、作業性の効率化、秤量の簡便化などの改善が期待される。

[0004] このような溶融袋に使用される材料としては、エチレン・アクリル酸エステル共重合体(EEA)、エチレン・メタクリル酸エステル共重合体、エチレン・酢酸ビニル共重合体(EVA)、あるいはこれらに少量のポリエチレン配合した樹脂、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体などが使用されている(たとえば、特許文献1～4)。

[0005] しかしながら、上記の材料からなる溶融袋は、溶融操作温度よりも低温で均一に溶融することができず、最終製品中に未溶融物が残存し、外観および物性に悪影響を及ぼすという問題があった。また、これらの溶融袋は、内容物を溶融袋に充填したときの保存安定性、あるいは、溶融袋の力学特性に改善の余地があった。

特許文献1:特開2005-219818号公報

特許文献2:特開2005-170428号公報

特許文献3:特開2004-2581号公報

特許文献4:特開2000-355359号公報

## 発明の開示

### 発明が解決しようとする課題

[0006] したがって、本発明は、上記のような従来技術に伴う問題を解決しようとするものであって、熔融操作温度よりも低温で均一に熔融し、最終製品中に未熔融物が残存せず、保存安定性に優れ、かつ、力学特性に優れたフィルム、該フィルムからなる熔融袋、該熔融袋を含む包装体に好適な樹脂組成物、および該樹脂組成物を用いて形成される熔融袋の提供を目的としている。

### 課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、上記問題点を解決すべく鋭意研究した結果、特定のプロピレン・炭素原子数2～20の $\alpha$ -オレフィン(ただしプロピレンを除く)共重合体と特定のエチレン・炭素原子数3～20の $\alpha$ -オレフィン共重合体からなる樹脂組成物から形成されるフィルム、および該フィルムから形成される熔融袋が、低温で均一に熔融し、最終製品中に未熔融物が残存せず、保存安定性に優れ、かつ、力学特性に優れたことを見出し、本発明を完成するに至った。

[0008] すなわち、本発明は、たとえば、以下の[1]～[14]に記載した事項により特定される。

[0009] [1]本発明の樹脂組成物は、(A) (1)示差走査熱量測定(DSC)にて、測定される融点( $T_m$ )が90°C以下であるか、またはDSCにて融点ピークが観測されないプロピレン・炭素原子数2～20の $\alpha$ -オレフィン(ただしプロピレンを除く)共重合体と、(B) (1)示差走査熱量測定(DSC)にて、測定される融点( $T_m$ )が90°C以下であるか、またはDSCにて融点ピークが観測されないエチレン・炭素原子数3～20の $\alpha$ -オレフィン共重合体とを、(A)/(B)の重量比で99/1～1/99の割合で含むことを特徴とする。

[0010] [2]本発明の樹脂組成物が、前記プロピレン・炭素原子数2～20の $\alpha$ -オレフィン(ただしプロピレンを除く)共重合体(A)が、(2)プロピレンから導かれる構成単位を51～95モル%の量で、炭素原子数2～20の $\alpha$ -オレフィン(ただしプロピレンを除く)から導かれる構成単位を5～49モル%の量で含有し、前記エチレン・炭素原子数3～20の $\alpha$ -オレフィン共重合体(B)が、(2)エチレンから導かれる構成単位を50～

95モル%の量で、炭素原子数3～20の $\alpha$ -オレフィンから導かれる構成単位を5～50モル%の量で含有することも好ましい。

- [0011] [3]前記プロピレン・炭素原子数2～20の $\alpha$ -オレフィン(ただしプロピレンを除く)共重合体(A)が、(3)ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により求められる分子量分布( $M_w/M_n$ )が3.0以下であることも好ましい。
- [0012] [4]前記プロピレン・炭素原子数2～20の $\alpha$ -オレフィン(ただしプロピレンを除く)共重合体(A)が、プロピレンと1-ブテンとの共重合体であることも好ましい。
- [0013] [5]前記エチレン・炭素原子数3～20の $\alpha$ -オレフィン共重合体(B)が、(3)ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により求められる分子量分布( $M_w/M_n$ )が3.0以下であることも好ましい。
- [0014] [6]前記エチレン・炭素原子数3～20の $\alpha$ -オレフィン共重合体(B)が、エチレンと1-ブテンとの共重合体であることも好ましい。
- [0015] [7]本発明のフィルムは、前記樹脂組成物からなることを特徴とする。
- [0016] [8]本発明の溶融袋は、(A)(1)示差走査熱量測定(DSC)にて、測定される融点( $T_m$ )が90°C以下であるか、またはDSCにて融点ピークが観測されないプロピレン・炭素原子数2～20の $\alpha$ -オレフィン(ただしプロピレンを除く)共重合体と、(B)(1)示差走査熱量測定(DSC)にて、測定される融点( $T_m$ )が90°C以下であるか、またはDSCにて融点ピークが観測されないエチレン・炭素原子数3～20の $\alpha$ -オレフィン共重合体とを、(A)/(B)の重量比で100/0～1/99の割合で含む樹脂組成物を用いて形成されることを特徴とする。
- [0017] [9]前記溶融袋は、前記プロピレン・炭素原子数2～20の $\alpha$ -オレフィン(ただしプロピレンを除く)共重合体(A)が、(2)プロピレンから導かれる構成単位を51～95モル%の量で、炭素原子数2～20の $\alpha$ -オレフィン(ただしプロピレンを除く)から導かれる構成単位を5～49モル%の量で含有し、前記エチレン・炭素原子数3～20の $\alpha$ -オレフィン共重合体(B)が、(2)エチレンから導かれる構成単位を50～95モル%の量で、炭素原子数3～20の $\alpha$ -オレフィンから導かれる構成単位を5～50モル%の量で含有することも好ましい。
- [0018] [10]本発明の溶融袋は、前記プロピレン・炭素原子数2～20の $\alpha$ -オレフィン(た

ただしプロピレンを除く)共重合体(A)が、(3)ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により求められる分子量分布( $M_w/M_n$ )が3.0以下であることも好ましい。

[0019] [11]本発明の溶融袋は、前記プロピレン・炭素原子数2~20の $\alpha$ -オレフィン(ただしプロピレンを除く)共重合体(A)が、プロピレンと1-ブテンとの共重合体であることも好ましい。

[0020] [12]本発明の溶融袋は、前記エチレン・炭素原子数3~20の $\alpha$ -オレフィン共重合体(B)が、(3)ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により求められる分子量分布( $M_w/M_n$ )が3.0以下であることも好ましい。

[0021] [13]本発明の溶融袋は、前記エチレン・炭素原子数3~20の $\alpha$ -オレフィン共重合体(B)が、エチレンと1-ブテンとの共重合体であることも好ましい。

[0022] [14]本発明の包装体は、前記溶融袋を含むことを特徴とする。

#### 発明の効果

[0023] 本発明によれば、製品製造時の溶融操作温度よりも低温で均一に溶融し、最終製品中に未溶融物が残存せず、保存安定性に優れ、かつ、力学特性に優れる、フィルム、溶融袋、包装体に好適に使用できる樹脂組成物を提供することができる。また、本発明の溶融袋は、内容物を良好に保存させることができ、かつ、最終製品中に未溶融物を残存させず、低温で均一に溶融することができる。

#### 発明を実施するための最良の形態

[0024] 以下、本発明について具体的に説明する。

[0025] 本発明の樹脂組成物は、特定の(A)プロピレン・炭素原子数2~20の $\alpha$ -オレフィン(ただしプロピレンを除く)共重合体と、特定の(B)エチレン・炭素原子数3~20の $\alpha$ -オレフィン共重合体とを含む。

[0026] また、本発明の溶融袋は、特定の(A)プロピレン・炭素原子数2~20の $\alpha$ -オレフィン(ただしプロピレンを除く)共重合体と、特定の(B)エチレン・炭素原子数3~20の $\alpha$ -オレフィン共重合体とを含む樹脂組成物を用いて形成される。

[0027] <(A)プロピレン・炭素原子数2~20の $\alpha$ -オレフィン(ただしプロピレンを除く)共重合体>

本発明に係るプロピレン・炭素原子数2~20の $\alpha$ -オレフィン(ただしプロピレンを

除く)共重合体(A)は、以下の(1)融点( $T_m$ )を満たすものであり、好ましくは、以下の要件(2)を満たす。より好ましくは、要件(1)に加えまたは要件(1)(2)に加え、以下の要件(3)を満たす。さらに好ましくは、要件(1)を満たすか、要件(1)および(2)を満たすか、要件(1)および(3)を満たすか、要件(1)(2)(3)を満たすかのいずれかの態様において、さらに以下の要件(4)~(5)の一つ以上を満たすものである。最も好ましくは、以下の要件(1)~(6)の全てを満たすものである。

[0028] (1)示差走査熱量測定(DSC)にて、測定される融点( $T_m$ )が $90^{\circ}\text{C}$ 以下であるか、またはDSCにて融点ピークが観測されない。好ましくは、融点( $T_m$ )が $40\sim 85^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $45\sim 85^{\circ}\text{C}$ 、さらに好ましくは $50\sim 80^{\circ}\text{C}$ である。融点が $40^{\circ}\text{C}$ より低いと、室温で粘着性を持つようになり、ブロッキング等の問題を生じる可能性が高くなり、融点が $90^{\circ}\text{C}$ を超えると、最終製品中に未溶融物が残存するため好ましくない。

[0029] (2)プロピレンから導かれる構成単位を $51\sim 95$ モル%、好ましくは $55\sim 90$ モル%、より好ましくは $60\sim 80$ モル%の量で含有し、炭素原子数 $2\sim 20$ の $\alpha$ -オレフィン(ただしプロピレンを除く)から導かれる構成単位を $5\sim 49$ モル%、好ましくは $10\sim 45$ モル%、より好ましくは $20\sim 40$ モル%の量で含有する。プロピレン含量がこの範囲であれば、溶融袋として用いた際、最終製品中で未溶融となることもなく、常温付近でベタツキが発生し、溶融袋として用いる際、ブロッキング等の問題が発生するということもない。

[0030] 本発明に係るプロピレン・炭素原子数 $2\sim 20$ の $\alpha$ -オレフィン(ただしプロピレンを除く)共重合体(A)は、プロピレンと、炭素原子数 $2\sim 20$ の $\alpha$ -オレフィン(ただしプロピレンを除く)から導かれる構成単位を複数組み合わせ含んでもよく、炭素原子数 $2\sim 20$ の $\alpha$ -オレフィン(ただしプロピレンを除く)としては、たとえば、エチレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-ヘキサデセン、4-メチル-1-ペンテンなどが挙げられる。炭素原子数 $2\sim 20$ の $\alpha$ -オレフィン(ただしプロピレンを除く)から導かれる構成単位としては、好ましくは1-ブテンである。

[0031] (3)ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により求められる分子量分布( $M_w/M_n$ )が $3.0$ 以下であり、好ましくは $1.5\sim 2.8$ であり、より好ましくは $1.7\sim 2.5$

である。分子量分布(Mw/Mn)がこの範囲であれば、低分子量成分によるブロッキングの発生や、高分子量成分による融け残りの発生が少ないので好ましい。

[0032] (4) 135°C、デカリン中で測定される極限粘度 $[\eta]$ が0.1~12dl/g、好ましくは0.2~10dl/g、より好ましくは0.3~5dl/gである。

[0033] (5) 示差走査型熱量計によって測定される融点 $T_m$ が90°C以下、好ましくは40~85°C、より好ましくは45~85°Cであり、かつ該融点 $T_m$ と、炭素原子数2~20の $\alpha$ -オレフィン(ただしプロピレンを除く)構成単位含量M(モル%)との関係が、

$$-2.6M + 130 \leq T_m \leq -2.3M + 155$$

を満たす。

[0034] (6) (i)頭-尾結合したプロピレン単位3連鎖、または(ii)頭-尾結合したプロピレン単位と炭素原子数2~20の $\alpha$ -オレフィン(ただしプロピレンを除く)とからなり、かつ第2単位目にプロピレン単位を含むプロピレン・炭素原子数2~20の $\alpha$ -オレフィン(ただしプロピレンを除く)3連鎖を、3連鎖中の第2単位目のプロピレン単位の側鎖メチル基について、 $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトル(ヘキサクロロブタジエン溶液、テトラメチルシランを基準)で測定したとき、19.5~21.9ppmに表れるピークの全面積を100%とした場合に、21.0~21.9ppmに表れるピークの面積(トリアドタクティシティ)が90%以上、好ましくは92%以上、より好ましくは94%以上である。トリアドタクティシティがこの範囲であればブロッキング等の問題が発生することもない。

[0035] 本発明に係るプロピレン・炭素原子数2~20の $\alpha$ -オレフィン(ただしプロピレンを除く)共重合体(A)の立体規則性は、トリアドタクティシティ(mm分率)によって評価することができる。

[0036] 例えば、プロピレン・ブテン-1ランダム共重合体において、このmm分率は、ポリマー鎖中に存在する3個の頭-尾結合したプロピレン単位連鎖を表面ジグザグ構造で表したとき、そのメチル基の分岐方向が同一である割合として定義され、下記のように $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトルから求められる。

[0037] このmm分率を $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトルから求める際には、具体的にポリマー鎖中に存在するプロピレン単位を含む3連鎖として、(i)頭-尾結合したプロピレン単位3連鎖、および(ii)頭-尾結合したプロピレン単位とブテン-1単位とからなりかつ第2単

位目がプロピレン単位であるプロピレン単位・ブテン-1単位3連鎖について、mm分率が測定される。

- [0038] これら3連鎖(i)および(ii)中の第2単位目(プロピレン単位)の側鎖メチル基のピーク強度からmm分率が求められる。
- [0039] また、本発明に係るプロピレン・炭素原子数2~20の $\alpha$ -オレフィン(ただしプロピレンを除く)共重合体(A)のメルトフローレートMFR(ASTM D1238; 230°C、2.16 kg荷重下)は、通常0.5~20g/10分、好ましくは1~10g/10分である。
- [0040] 以下、詳細に説明する。
- [0041] プロピレン・炭素原子数2~20の $\alpha$ -オレフィン(ただしプロピレンを除く)共重合体(A)の $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトルは、サンプル管中でプロピレン・炭素原子数2~20の $\alpha$ -オレフィン(ただしプロピレンを除く)共重合体をロック溶媒として少量の重水素化ベンゼンを含むヘキサクロボタジエンに完全に溶解させた後、120°Cにおいてプロトン完全デカップリング法により測定される。測定条件は、フリップアングルを45°とし、パルス間隔を $3.4T_1$ 以上( $T_1$ はメチル基のスピン格子緩和時間のうち最長の値)とする。メチレン基およびメチン基の $T_1$ は、メチル基より短いので、この条件では試料中のすべての炭素の磁化の回復は99%以上である。ケミカルシフトは、テトラメチルシランを基準として頭-尾結合したプロピレン単位5連鎖(mmmm)の第3単位目のメチル基炭素ピークを21.593ppmとして、他の炭素ピークはこれを基準とした。
- [0042] このように測定されたプロピレン・炭素原子数2~20の $\alpha$ -オレフィン(ただしプロピレンを除く)共重合体の $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトルのうち、プロピレン単位の側鎖メチル基が観測されるメチル炭素領域(約19.5~21.9ppm)は、第1ピーク領域(約21.0~21.9ppm)、第2ピーク領域(約20.2~21.0ppm)、第3ピーク領域(約19.5~20.2ppm)に分類される。
- [0043] そしてこれら各領域内には、表1に示すような頭-尾結合した3分子連鎖(i)および(ii)中の第2単位目(プロピレン単位)の側鎖メチル基ピークが観測される。
- [0044] [表1]



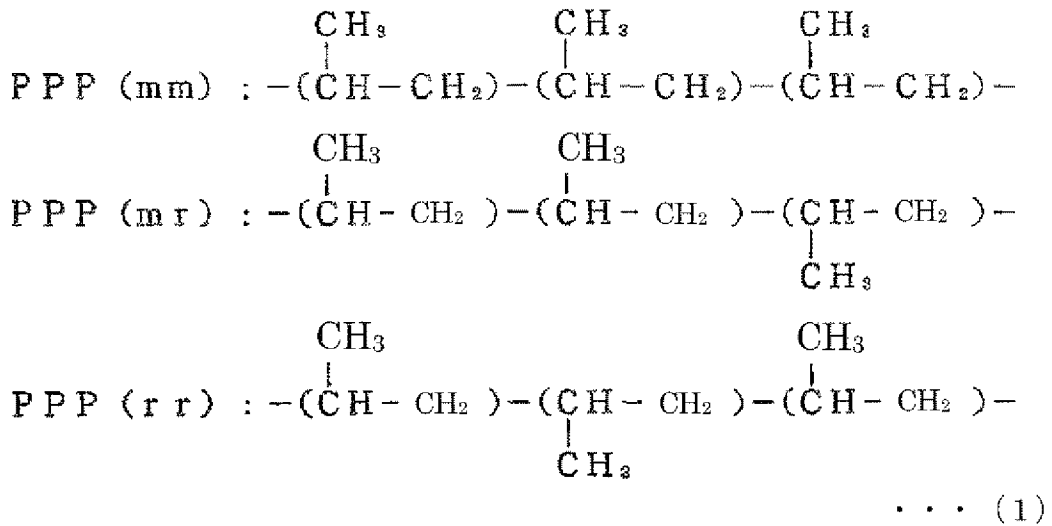
(表1)

シフト値		メチル炭素領域 (19.5~21.9ppm)		
		第1領域 21.0~21.9ppm	第2領域 20.2~21.0ppm	第3領域 19.5~20.2ppm
	連鎖 (i)	PPP (mm)	PPP (mr)	PPP (rr)
頭   尾 結 合	連鎖 (ii)	PPB (mm)	PPB (mr)	
		BPB (mm)	BPB (mr)	
			PPB (rr)	
			BPB (rr)	

[0045] 表1中、Pはプロピレンから導かれる単位、Bはブテンなどの炭素原子数2~20のα-オレフィン(ただしプロピレンを除く)から導かれる単位を示す。

[0046] 表1に示される頭-尾結合3連鎖(i)および(ii)のうち、(i)3連鎖がすべてプロピレン単位からなるPPP(mm)、PPP(mr)、PPP(rr)についてメチル基の方向を下記に表面ジグザグ構造で図示するが、(ii)炭素原子数2~20のα-オレフィン(ただしプロピレンを除く)単位を含む3連鎖(PPB、BPB)のmm、mr、rr結合は、このPPPに準ずる。

[0047] [化1]



[0048] 第1領域では、mm結合したPPP、PPB、BPB3連鎖中の第2単位(プロピレン単位

)目のメチル基が共鳴する。

[0049] 第2領域では、mr結合したPPP、PPB、BPB3連鎖中の第2単位(プロピレン単位)目のメチル基およびrr結合したPPB、BPB3連鎖中の第2単位(プロピレン単位)目のメチル基が共鳴する。

[0050] 第3領域では、rr結合したPPP3連鎖の第2単位(プロピレン単位)目のメチル基が共鳴する。

[0051] したがって、プロピレン系エラストマーのトリアドタクティシティ(mm分率)は、(i)頭-尾結合したプロピレン単位3連鎖、または(ii)頭-尾結合したプロピレン単位と炭素原子数2~20の $\alpha$ -オレフィン(ただしプロピレンを除く)単位とからなり、かつ第2単位目にプロピレン単位を含むプロピレン・炭素原子数2~20の $\alpha$ -オレフィン(ただしプロピレンを除く)3連鎖を、3連鎖中の第2単位目のプロピレン単位の側鎖メチル基について、 $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトル(ヘキサクロボタジエン溶液、テトラメチルシランを基準)で測定したとき、19.5~21.9ppm(メチル炭素領域)に表れるピークの全面積を100%とした場合に、21.0~21.9ppm(第1領域)に表れるピークの面積の割合(百分率)として、下記式から求められる。

[0052] [数1]

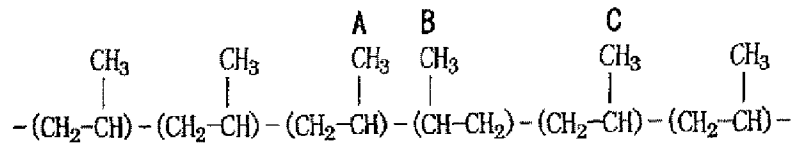
$$\text{mm分率 (\%)} = \frac{\text{メチル基強度 [PPP(mm) + PPB(mm) + BPB(mm)]}}{\text{メチル基強度 [PPP(mm) + PPB(mm) + BPB(mm) + PPP(mr) + PPB(mr) + BPB(mr) + PPP(rr) + PPB(rr) + BPB(rr)]}} \times 100 \quad \dots (1)$$

[0053] 本発明に係るプロピレン・炭素原子数2~20の $\alpha$ -オレフィン(ただしプロピレンを除く)共重合体(A)は、このようにして求められるmm分率が、90%以上好ましくは92%以上より好ましくは94%以上である。

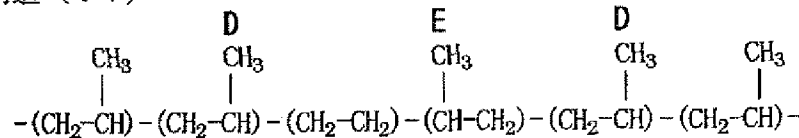
[0054] なお、プロピレン系エラストマーは、上記のような頭-尾結合した3連鎖(i)および(ii)以外にも、下記構造(iii)、(iv)および(v)で示されるような位置不規則単位を含む部分構造を少量有しており、このような他の結合によるプロピレン単位の側鎖メチル基に由来するピークも上記のメチル炭素領域(19.5~21.9ppm)内に観測される。

[0055] [化2]

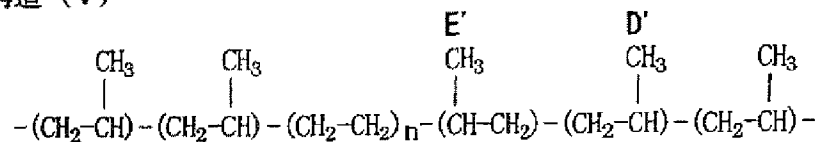
構造 (iii)



構造 (iv)



構造 (v)



(n ≥ 2)

... (2)

- [0056] 上記の構造(iii)、(iv)および(v)に由来するメチル基のうち、メチル基炭素Aおよびメチル基炭素Bは、それぞれ17.3ppm、17.0ppmで共鳴するので、炭素Aおよび炭素Bに基づくピークは、前記第1～3領域(19.5～21.9ppm)内には現れない。さらにこの炭素Aおよび炭素Bは、ともに頭-尾結合に基づくプロピレン3連鎖に関与しないので、上記のトリアドタクティシティ(mm分率)の計算では考慮する必要はない。
- [0057] またメチル基炭素Cに基づくピーク、メチル基炭素Dに基づくピークおよびメチル基炭素D'に基づくピークは、第2領域に現れ、メチル基炭素Eに基づくピークおよびメチル基炭素E'に基づくピークは第3領域に現れる。
- [0058] したがって第1～3メチル炭素領域には、PPE-メチル基(プロピレン-プロピレン-エチレン連鎖中の側鎖メチル基)(20.7ppm付近)、EPE-メチル基(エチレン-プロピレン-エチレン連鎖中の側鎖メチル基)(19.8ppm付近)、メチル基C、メチル基D、メチル基D'、メチル基Eおよびメチル基E'に基づくピークが現れる。
- [0059] このようにメチル炭素領域には、頭-尾結合3連鎖(i)および(ii)に基づかないメチル基のピークも観測されるが、上記式によりmm分率を求める際にはこれらは下記のように補正される。
- [0060] PPE-メチル基に基づくピーク面積は、PPE-メチン基(30.6ppm付近で共鳴)のピーク面積より求めることができ、EPE-メチル基に基づくピーク面積は、EPE-メチ

ン基(32. 9ppm付近で共鳴)のピーク面積より求めることができる。メチル基Cに基づくピーク面積は、隣接するメチン基(31. 3ppm付近で共鳴)のピーク面積より求めることができる。メチル基Dに基づくピーク面積は、前記構造(iv)の $\alpha$   $\beta$ メチレン炭素に基づくピーク(34. 3ppm付近および34. 5ppm付近で共鳴)のピーク面積の和の1/2より求めることができ、メチル基D'に基づくピーク面積は、前記構造(v)メチル基E'のメチル基の隣接メチン基に基づくピーク(33. 3ppm付近で共鳴)の面積より求めることができる。メチル基Eに基づくピーク面積は、隣接するメチン炭素(33. 7ppm付近で共鳴)のピーク面積より求めることができ、メチル基E'に基づくピーク面積は、隣接するメチン炭素(33. 3ppm付近で共鳴)のピーク面積より求めることができる。

[0061] したがって、これらのピーク面積を第2領域および第3領域の全ピーク面積より差し引くことにより、頭-尾結合したプロピレン単位3連鎖(i)および(ii)に基づくメチル基のピーク面積を求めることができる。

[0062] 以上により頭-尾結合したプロピレン単位3連鎖(i)および(ii)に基づくメチル基のピーク面積を評価することができるので、上記式に従ってmm分率を求めることができる。なおスペクトル中の各炭素ピークは、文献(Polymer, 30, 1350 (1989))を参考にし、て帰属することができる。

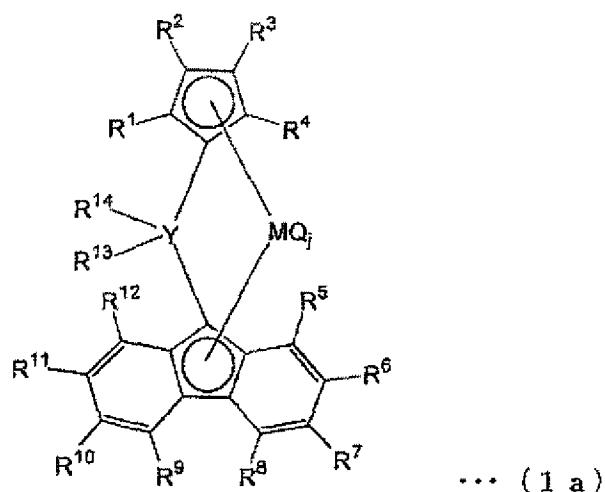
[0063] プロピレン・炭素原子数2~20の $\alpha$ -オレフィン(ただしプロピレンを除く)共重合体(A)は、プロピレンと、プロピレンを除く炭素原子数2~20の $\alpha$ -オレフィンと、必要に応じて少量のその他のオレフィンとを、チーグラ-ナッタ系触媒や、メタロセン化合物を含む触媒の存在下に共重合することにより好適に得ることができる。チーグラ-ナッタ系触媒としては、特開平2-43242号公報、特開平3-66737号公報、特開平6-263935号公報、またメタロセン化合物を含む触媒としては、WO2004/087775号公報、およびWO01/27124号公報に記載の方法で製造することができる。

[0064] より具体的には、プロピレン・炭素原子数2~20の $\alpha$ -オレフィン(ただしプロピレンを除く)共重合体(A)は、チーグラ-ナッタ系触媒として(a)少なくともマグネシウム、チタンおよびハロゲンを含有する複合体、(b)周期律表第1族~第3族の金属元素の有機金属化合物および(c)電子供与体から構成される触媒を用い、プロピレンと炭

素原子数2~20の $\alpha$ -オレフィン(ただしプロピレンを除く)とを共重合する、好ましくはプロピレンと $\alpha$ -オレフィンとして1-ブテンとを共重合することで得ることができる。上記電子供与体(c)の一部または全部は、複合体(a)の一部または全部に固定されていてもよく、あるいは、使用に先立って有機金属化合物(b)と予備接触されていてもよい。特に好ましいのは、電子供与体(c)の一部が複合体(a)に固定されており、残部をそのまま重合系に加えるか、あるいは有機金属化合物(b)と予備接触させて使用する形態の触媒である。この場合、複合体(a)に固定される電子供与体と、重合系にそのまま加えて使用するかまたは有機金属化合物(b)と予備接触させて使用する電子供与体とは同一のものでも異なるものであってもよい。

[0065] また、プロピレン・炭素原子数2~20の $\alpha$ -オレフィン(ただしプロピレンを除く)共重合体(A)は、メタロセン系触媒として、下記一般式(1a)で表される遷移金属化合物(1a)を含む触媒の存在下に、プロピレンと炭素原子数2~20の $\alpha$ -オレフィン(ただしプロピレンを除く)とを共重合して得られたものであることが望ましい。ここで、遷移金属化合物(1a)を含む触媒は、(2a)有機金属化合物と、(2b)有機アルミニウムオキシ化合物と、(2c)遷移金属化合物(1a)と反応してイオン対を形成する化合物と、から選ばれる少なくとも1種の化合物を、遷移金属化合物(1a)とともに含む触媒であることが望ましい。

[0066] [化3]



[0067] (式(1a)中、 $R^1$ 、 $R^3$ は水素であり、 $R^2$ 、 $R^4$ は炭化水素基、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い。 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ およ

び $R^{14}$ は水素、炭化水素基、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、 $R^5$ から $R^{12}$ までの隣接した置換基は互いに結合して環を形成してもよい。 $R^{13}$ と $R^{14}$ はそれぞれ同一でも異なってもよく、互いに結合して環を形成してもよい。 $M$ は第4族遷移金属であり、 $Y$ は炭素原子であり、 $Q$ はハロゲン、炭化水素基、アニオン配位子または孤立電子対で配位可能な中性配位子から同一または異なる組合せで選んでもよく、 $j$ は1~4の整数である。)

上述の炭化水素基としては、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、アリル基、 $n$ -ブチル基、 $n$ -ペンチル基、 $n$ -ヘキシル基、 $n$ -ヘプチル基、 $n$ -オクチル基、 $n$ -ノニル基、 $n$ -デカニル基などの直鎖状炭化水素基；イソプロピル基、tert-ブチル基、アミル基、3-メチルペンチル基、1, 1-ジエチルプロピル基、1, 1-ジメチルブチル基、1-メチル-1-プロピルブチル基、1, 1-プロピルブチル基、1, 1-ジメチル-2-メチルプロピル基、1-メチル-1-イソプロピル-2-メチルプロピル基などの分岐状炭化水素基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、ノルボルニル基、アダマンチル基などの環状飽和炭化水素基；フェニル基、トリル基、ナフチル基、ビフェニル基、フェナントリル基、アントラセニル基などの環状不飽和炭化水素基；ベンジル基、クミル基、1, 1-ジフェニルエチル基、トリフェニルメチル基などの環状不飽和炭化水素基の置換した飽和炭化水素基；メキシ基、エトキシ基、フェノキシ基、フリル基、 $N$ -メチルアミノ基、 $N$ ,  $N$ -ジメチルアミノ基、 $N$ -フェニルアミノ基、ピリル基、チエニル基などのヘテロ原子含有炭化水素基等を挙げることができる。

[0068] ケイ素含有基としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、ジメチルフェニルシリル基、ジフェニルメチルシリル基、トリフェニルシリル基などを挙げるができる。また、 $R^5$ から $R^{12}$ の隣接した置換基は互いに結合して環を形成してもよい。このような置換フルオレニル基としては、ベンゾフルオレニル基、ジベンゾフルオレニル基、オクタヒドロジベンゾフルオレニル基、オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル基、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基などを挙げるができる。

[0069] 前記一般式(1a)において、シクロペンタジエニル環に置換する $R^2$ 、 $R^4$ は炭素原子数1~20の炭化水素基であることが好ましい。炭素原子数1~20の炭化水素基とし

ては、前述の炭化水素基を例示することができる。中でも、 $R^2$ はtert-ブチル基、アダマンチル基、トリフェニルメチル基のような嵩高い置換基であることがより好ましく、 $R^4$ はメチル基、エチル基、n-プロピル基のように $R^2$ より立体的に小さい置換基であることがより好ましい。ここでいう立体的に小さいとは、その置換基が占有する体積を指す。

[0070] 前記一般式(1a)において、フルオレン環に置換する $R^5$ から $R^{12}$ のうち、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ の任意の二つ以上は炭素原子数1~20の炭化水素基であることが好ましい。炭素原子数1~20の炭化水素基としては、前述の炭化水素基を例示することができる。特に配位子の合成上の容易さから、左右対称、すなわち $R^6$ と $R^{11}$ および $R^7$ と $R^{10}$ が同一の基であることが好ましい。このような好ましい様態の中には、 $R^6$ と $R^7$ が脂肪族環(AR-1)を形成し、かつ、 $R^{10}$ と $R^{11}$ が脂肪族環(AR-1)と同一な脂肪族環(AR-2)を形成している場合も含まれる。

[0071] 前記一般式(1a)において、シクロペンタジエニル環とフルオレニル環を架橋するYは炭素原子である。このYに置換する $R^{13}$ と $R^{14}$ は同時に炭素原子数6~20のアリール基であることが好ましい。これらは相互に同一でも異なってもよく、互いに結合して環を形成してもよい。炭素原子数6~20のアリール基としては、前述の環状不飽和炭化水素基、環状不飽和炭化水素基の置換した飽和炭化水素基、ヘテロ原子含有環状不飽和炭化水素基を挙げることができる。また、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ はそれぞれ同一でも異なってもよく、互いに結合して環を形成してもよい。このような置換基としては、フルオレニリデン基、10-ヒドロアントラセニリデン基、ジベンゾシクロヘプタジエニリデン基などが好ましい。

[0072] 前記一般式(1a)において、Mは第4族遷移金属であり、具体的にはTi、Zr、Hf等が挙げられる。また、Qはハロゲン、炭化水素基、アニオン配位子または孤立電子対で配位可能な中性配位子から同一または異なる組合せで選ばれる。jは1~4の整数であり、jが2以上の時は、Qは互いに同一でも異なってもよい。ハロゲンの具体例としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素であり、炭化水素基の具体例としては前述と同様のものなどが挙げられる。アニオン配位子の具体例としては、メトキシ、tert-ブトキシ、フェノキシなどのアルコキシ基、アセテート、ベンゾエートなどのカルボキシレ

ート基、メシレート、トシレートなどのスルホネート基等が挙げられる。孤立電子対で配位可能な中性配位子の具体例としては、トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、ジフェニルメチルホスフィンなどの有機リン化合物、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジオキサン、1, 2-ジメトキシエタンなどのエーテル類等が挙げられる。Qは少なくとも1つがハロゲンまたはアルキル基であることが好ましい。

[0073] このような遷移金属化合物(1a)としては、たとえばイソプロピリデン(3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン(3-tert-ブチル-5-メチル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、イソプロピリデン(3-tert-ブチル-5-メチル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、イソプロピリデン(3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドリドジベンズフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン(3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン(3-tert-ブチル-5-メチル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、ジフェニルメチレン(3-tert-ブチル-5-メチル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、ジフェニルメチレン(3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドリドジベンズフルオレニル)ジルコニウムジクロリドなどが挙げられるがこれらに限定されるものではない。

[0074] 本発明に係るプロピレン・炭素原子数2~20の $\alpha$ -オレフィン(ただしプロピレンを除く)共重合体(A)を製造する際に好適に用いられる触媒は、上述の遷移金属化合物(1a)とともに、(2a)有機金属化合物、(2b)有機アルミニウムオキシ化合物、(2c)遷移金属化合物(1a)と反応してイオン対を形成する化合物、から選ばれる少なくとも1種の化合物を含む。これらの(2a)、(2b)、(2c)の化合物には特に制限はないが、好ましくは、WO2004/087775号またはWO01/27124号公報に記載の化合物が挙げられ、例えば以下のものが挙げられる。

[0075] (2a)有機金属化合物としては、下記のような第1, 2族および第12, 13族の有機金属化合物が用いられる。



[0076] (2a-1)一般式： $R^a \text{Al}(\text{OR}^b)_m \text{H}_n \text{X}_p \text{X}_q$

(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)で表される有機アルミニウム化合物。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、トリイソブチルアルミニウム、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどを例示することができる。

[0077] (2a-2)一般式： $M^2 \text{AlR}^a_4$

(式中、 $M^2$ はLi、NaまたはKを示し、 $R^a$ は炭素原子数が1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示す)で表される第1族金属とアルミニウムとの錯アルキル化物。このような化合物としては、 $\text{LiAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{LiAl}(\text{C}_7\text{H}_{15})_4$ などを例示することができる。

[0078] (2a-3)一般式： $R^a R^b M^3$

(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、 $M^3$ はMg、ZnまたはCdである)で表される第2族または第12族金属のジアルキル化合物。

[0079] これらの有機金属化合物(2a)のなかでは、有機アルミニウム化合物が好ましい。また、このような有機金属化合物(2a)は、1種単独で用いてもよいし2種以上組み合わせ用いてもよい。

[0080] (2b)有機アルミニウムオキシ化合物は、従来公知のアルミノキサンのように、また特開平2-78687号公報に例示されているようなベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物であってもよい。

[0081] 従来公知のアルミノキサンは、たとえば下記のような方法によって製造することができる。通常、炭化水素溶媒の溶液として得られる。

[0082] 1)吸着水を含有する化合物または結晶水を含有する塩類、たとえば塩化マグネシウム水和物、硫酸銅水和物、硫酸アルミニウム水和物、硫酸ニッケル水和物、塩化第1セリウム水和物などの炭化水素媒体懸濁液に、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物を添加して、吸着水または結晶水と有機アルミニウム化合物とを反応させる方法。

- [0083] 2) ベンゼン、トルエン、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどの媒体中で、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に直接水、氷または水蒸気を作用させる方法。
- [0084] 3) デカン、ベンゼン、トルエンなどの媒体中でトリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に、ジメチルスズオキシド、ジブチルスズオキシドなどの有機スズ酸化物を反応させる方法。
- [0085] なお、上記アルミノキサンは、少量の有機金属成分を含有してもよい。また、回収された上記のアルミノキサンの溶液から溶媒または未反応有機アルミニウム化合物を蒸留して除去した後、溶媒に再溶解またはアルミノキサンの貧溶媒に懸濁させてもよい。アルミノキサンを調製する際に用いられる有機アルミニウム化合物として具体的には、前記(2a-1)に属する有機アルミニウム化合物として例示したものと同一の有機アルミニウム化合物を挙げることができる。これらのうち、トリアルキルアルミニウム、トリクロアルキルアルミニウムが好ましく、トリメチルアルミニウムが特に好ましい。上記のような有機アルミニウム化合物は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。
- [0086] また、ベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物としては、60°Cのベンゼンに溶解するAl成分がAl原子換算で通常10%以下、好ましくは5%以下、特に好ましくは2%以下であるもの、すなわち、ベンゼンに対して不溶性または難溶性であるものが好ましい。これらの有機アルミニウムオキシ化合物(2b)は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。
- [0087] (2c)遷移金属化合物(1a)と反応してイオン対を形成する化合物としては、特開平1-501950号公報、特開平1-502036号公報、特開平3-179005号公報、特開平3-179006号公報、特開平3-207703号公報、特開平3-207704号公報、USP-5321106号明細書などに記載されたLewis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。このような(2c)の化合物は、1種単独または2種以上組み合わせて用いられる。
- [0088] 本発明に係るプロピレン・炭素原子数2~20の $\alpha$ -オレフィン(ただしプロピレンを

除く)共重合体(A)の製造においては、遷移金属化合物(1a)とともに、メチルアルミノキサンなどの有機アルミニウムオキシ化合物(2b)を併用した触媒を用いると、特に高い重合活性を示すため好ましい。

[0089] また、本発明に係るプロピレン・炭素原子数2~20の $\alpha$ -オレフィン(ただしプロピレンを除く)共重合体(A)の製造に用いる重合用触媒は、必要に応じて担体を用いたものであってもよく、その他の助触媒成分を含むものであってもよい。

[0090] このような触媒は、あらかじめ各成分を混合するか、または担体に担持させて調製してもよく、重合系に各成分を同時にまたは逐次に添加して用いてもよい。

[0091] 本発明に係るプロピレン・炭素原子数2~20の $\alpha$ -オレフィン(ただしプロピレンを除く)共重合体(A)は、好適には、上述の触媒の存在下に、プロピレンと、炭素原子数2~20の $\alpha$ -オレフィン(ただしプロピレンを除く)、特に好ましくはブテンと、必要に応じて少量のその他のオレフィンとを共重合して得られる。共重合に際し、各モノマーは、製造するプロピレン・炭素原子数2~20の $\alpha$ -オレフィン(ただしプロピレンを除く)共重合体(A)中の各構成単位量が所望の比率となる量で用いられればよく、具体的には、プロピレン/炭素原子数2~20の $\alpha$ -オレフィン(ただしプロピレンを除く)のモル比で50/50~95/5、好ましくは60/40~93/7、より好ましくは70/30~90/10の割合で用いるのが望ましい。

[0092] 共重合条件は、特に限定されるものではなく、たとえば、重合温度は、通常-50~+200°C、好ましくは0~170°Cの範囲、重合圧力は、通常常圧~10MPaゲージ圧、好ましくは常圧~5MPaゲージ圧の条件下で行うことができる。また、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二段以上に分けて行うことも可能である。プロピレン・炭素原子数2~20の $\alpha$ -オレフィン(ただしプロピレンを除く)共重合体(A)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、触媒中の(2a)、(2b)または(2c)の量により調節することもできる。水素を添加する場合、その量はモノマー1kgあたり0.001~100NL程度が適当である。

[0093] <(B)エチレン・炭素原子数3~20の $\alpha$ -オレフィン共重合体>

本発明に係るエチレン・炭素原子数3~20の $\alpha$ -オレフィン共重合体(B)は、以下

の要件(1)融点( $T_m$ )を満たすものであれば、従来公知の共重合体を広く利用できるが、好ましくは、以下の要件(2)を、さらに好ましくは、要件(1)または要件(1)(2)に加え、以下の要件(3)を満たすものである。最も好ましくは、以下の要件(1)～(4)の全てを満たすものである。

- [0094] (1)示差走査熱量測定(DSC)にて、測定される融点( $T_m$ )が $90^{\circ}\text{C}$ 以下であるか、またはDSCにて融点ピークが観測されない。好ましくは、融点( $T_m$ )が $40\sim 85^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $45\sim 85^{\circ}\text{C}$ 、さらに好ましくは $50\sim 80^{\circ}\text{C}$ である。
- [0095] (2)エチレンから導かれる構成単位を $50\sim 95$ モル%、好ましくは $60\sim 90$ モル%の量で含有し、炭素原子数 $3\sim 20$ の $\alpha$ -オレフィンから導かれる構成単位を $5\sim 50$ モル%、好ましくは $10\sim 40$ モル%の量で含有する。この範囲であれば溶融袋として用いた際、最終製品中で未溶融となることが少なく、また、常温付近でベタツキが発生して、溶融袋として用いる際ブロッキング等の問題が発生する、ということも少ない。
- [0096] 本発明に係るエチレン・炭素原子数 $3\sim 20$ の $\alpha$ -オレフィン共重合体(B)は、エチレンと、炭素原子数 $3\sim 20$ の $\alpha$ -オレフィンから導かれる構成単位を複数組み合わせ含んでもよく、炭素原子数 $3\sim 20$ の $\alpha$ -オレフィンとしては、たとえば、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-ヘキサデセン、4-メチル-1-ペンテンなどが挙げられる。炭素原子数 $3\sim 20$ の $\alpha$ -オレフィンから導かれる構成単位としては、好ましくはプロピレンおよび1-ブテンであり、特に好ましくは1-ブテンである。
- [0097] (3)ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により求められる分子量分布( $M_w/M_n$ )が $3.0$ 以下であり、好ましくは $1.5\sim 2.8$ であり、より好ましくは $1.7\sim 2.5$ である。分子量分布( $M_w/M_n$ )がこの範囲であれば、低分子量成分によるブロッキングの発生や、高分子量成分による融け残りの発生が少ないため好ましい。
- [0098] (4) $135^{\circ}\text{C}$ 、デカリン中で測定される極限粘度 $[\eta]$ が $0.1\sim 12\text{dl/g}$ 、好ましくは $0.2\sim 10\text{dl/g}$ 、より好ましくは $0.3\sim 5\text{dl/g}$ である。
- [0099] また、本発明に係るエチレン・炭素原子数 $3\sim 20$ の $\alpha$ -オレフィン共重合体(B)のメルトフローレートMFR(ASTM D1238;  $190^{\circ}\text{C}$ 、 $2.16\text{kg}$ 荷重下)は、通常 $0.1\sim 70\text{g}/10$ 分、好ましくは $0.2\sim 35\text{g}/10$ 分である。

- [0100] 本発明に係るエチレン・炭素原子数3～20の $\alpha$ -オレフィン共重合体(B)としては、ランダム共重合体であってもよく、ブロック共重合体であってもよい。本発明では、エチレン・炭素原子数3～20の $\alpha$ -オレフィン共重合体(B)として、ランダム共重合体が好ましく用いられる。
- [0101] 本発明に係るエチレン・炭素原子数3～20の $\alpha$ -オレフィン共重合体(B)は、従来公知の固体状チタン触媒(チーグラール触媒)成分またはメタロセン化合物触媒成分を用いて、公知の方法により製造できる。
- [0102] [樹脂組成物]
- 本発明の樹脂組成物は、上述した、(A)プロピレン・炭素原子数2～20の $\alpha$ -オレフィン(ただしプロピレンを除く)共重合体と、(B)エチレン・炭素原子数3～20の $\alpha$ -オレフィン共重合体とを、(A)/(B)の重量比で99/1～1/99の割合で、好ましくは90/10～10/90の割合で含む。このような樹脂組成物は、後述するフィルム、および該フィルムから形成される溶融袋に好適に使用できる。
- [0103] また、特に溶融袋に適したフィルムを形成する場合、樹脂組成物は、(A)プロピレン・炭素原子数2～20の $\alpha$ -オレフィン(ただしプロピレンを除く)共重合体と、(B)エチレン・炭素原子数3～20の $\alpha$ -オレフィン共重合体とを、(A)/(B)の重量比で100/0～1/99の割合で、好ましくは90/10～10/90の割合で含む。
- [0104] さらに、本発明の樹脂組成物が、(A)プロピレン・炭素原子数2～20の $\alpha$ -オレフィン(ただしプロピレンを除く)共重合体と、(B)エチレン・炭素原子数3～20の $\alpha$ -オレフィン共重合体とを、(A)/(B)の重量比で90/10～51/49の割合で含むとき、該組成物から形成される溶融袋は、剛性に優れ、袋として、より使いやすくなるため好ましい。
- [0105] また、本発明の樹脂組成物が、(A)プロピレン・炭素原子数2～20の $\alpha$ -オレフィン(ただしプロピレンを除く)共重合体と、(B)エチレン・炭素原子数3～20の $\alpha$ -オレフィン共重合体とを、(A)/(B)の重量比で50/50～10/90の割合で含むとき、該樹脂組成物から形成される溶融袋は、低温での溶融性(溶融状態)に優れるため好ましい。
- [0106] 本発明の樹脂組成物において、(A)プロピレン・炭素原子数2～20の $\alpha$ -オレフィ

ン(ただしプロピレンを除く)共重合体の含有量が1重量%以上あると、該樹脂組成物より得られるフィルムに剛性を付与することができる。

[0107] 本発明の樹脂組成物に、(B)エチレン・炭素原子数3~20の $\alpha$ -オレフィン共重合体を配合すると、低融点( $T_m$ )になること、および柔軟性を付与することができるので好ましい。

[0108] 本発明の樹脂組成物には、必要に応じて、酸化防止剤、滑剤、耐熱安定剤、紫外線吸収剤、抗ブロッキング剤、スリップ剤、帯電防止剤などの添加剤を配合することができる。このような添加剤は、上記共重合体(A)と共重合体(B)との合計100重量部に対して、0.001重量部~10重量部、好ましくは0.005重量部~5重量部の量で配合することができる。

[0109] 本発明において、(A)プロピレン・炭素原子数2~20の $\alpha$ -オレフィン(ただしプロピレンを除く)共重合体と、(B)エチレン・炭素原子数3~20の $\alpha$ -オレフィン共重合体とを含む樹脂組成物を調製するには、従来公知の任意の方法を採用することができ、たとえば、V型ブレンダー、リボンブレンダー、ヘンシェルミキサー等の混合機により混合する方法、および/または押出機、ミキシングロール、バンバリーミキサー、ニーダー等の混練機により混練する方法を組み合わせ、あるいは単独で採用し、各成分を混合すればよい。混合して得られた樹脂組成物は、押出機等を用いてペレット状ないし顆粒状などに調製してもよく、そのまま樹脂組成物からなる層となるフィルム状またはシート状に成形してもよい。

[0110] [フィルム]

本発明のフィルムは、本発明の樹脂組成物から形成され、製品製造時の溶融操作温度よりも低温で均一に溶融し、保存安定性に優れ、かつ、力学特性に優れるため、特に溶融袋を形成するのに好適である。

[0111] また、本発明のフィルムは、力学特性にも優れているので、衝撃強度を要求される用途に好適に対応することができる。

[0112] また、本発明のフィルムは低温でシールすることができるので、フィルムの特性を損なうことなく溶融袋の成形が可能であるという特性を有する。

[0113] 本発明のフィルムの厚さは特に制限がなく、用途に応じて適宜決定することができる

るが、通常5～500  $\mu$  m、好ましくは10～300  $\mu$  m、さらに好ましくは15～200  $\mu$  m程度である。

[0114] また、本発明において、本発明の樹脂組成物は、特にその形状を限定するものではないが、フィルムまたは溶融袋を形成するためにフィルム状またはシート状(以下、これらを総称してフィルムともいう)であることが望ましい。

[0115] 樹脂組成物が、フィルムである場合、上記樹脂組成物を原料として通常のTダイ法またはインフレーション法で得られる未延伸フィルムばかりでなく、上記未延伸フィルムを片側または両側の表層とする二層以上の積層フィルムをも包含する。

[0116] [溶融袋]

本発明の溶融袋は、本発明のフィルムから従来公知の方法により製袋することによって得られ、製法に特に制限はないが、例えばインフレーション成形により作製した筒状のフィルムを所望の長さに裁断し、開口部のうち片方をヒートシールすることにより得られる。

[0117] 本発明の溶融袋は、製品製造時の溶融操作温度よりも低温で均一に溶融し、保存安定性に優れ、かつ、力学特性に優れる。したがって、溶融袋として広い用途に使用できる。

[0118] 特に、本発明の溶融袋は、製品製造時の溶融操作温度よりも低温で均一に溶融するため、最終製品中に未溶融物が残存しない。

[0119] 本発明の溶融袋は、保存安定性および力学特性に優れるため、内容物を充填したときの保存状態を良好に保つことができる。

[0120] 本発明の溶融袋の厚みは、溶融袋の大きさや袋に充填する製品の量によっても異なるが、たとえば、通常5～500  $\mu$  m、好ましくは10～300  $\mu$  m、さらに好ましくは15～200  $\mu$  m程度である。

[0121] [包装体]

本発明の包装体は、本発明の溶融袋に充填されており、内容物として、各種重合体、重合体同志の組成物、これらに各種充填剤を配合した組成物など、使用に際し加熱溶融して使用するもので、たとえば、道路標示材料やエラストマー類を例示することができる。

[0122] 道路標示材料は、一般に粘着付与樹脂として知られているロジン、脂肪族炭化水素樹脂、脂環族炭化水素樹脂、芳香族炭化水素樹脂、低分子量ビニル芳香族化合物共重合体、テルペン樹脂、これらの変性体などをバインダー成分として使用し、これに顔料、無機充填剤、ガラスビーズなどを配合したものが代表的なものである。本発明の溶融袋は、前述したエラストマー類や、これら道路標示材料とも極めて良好な相溶性を有する。

[0123] [実施例]

以下、本発明を実施例により説明するが、本発明は、この実施例により何ら限定されるものではない。

[0124] 各種性状の測定あるいは評価は、次の方法で行った。

[0125] [評価項目]

[1-ブテンおよびエチレン含量]

<sup>13</sup>C-NMRを利用して求めた。

[0126] [分子量分布]

分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) は、GPC (ゲルパーミエーションクロマトグラフィー) により測定して求めた。測定には、Waters社製ゲル浸透クロマトグラフAlliance GPC-2000型を用いた。分離カラムとしては、TSKgel GNH6-HTを2本、およびTSK gel GNH6-HTLを2本用い、これらのカラムサイズはいずれも直径7.5mm、長さ300mmであり、カラム温度は140°Cとし、移動相にはo-ジクロロベンゼン (和光純薬工業) および酸化防止剤としてBHT (武田薬品) 0.025重量%を用いて、1.0ml/分で移動させ、試料濃度は15mg/10mlとし、試料注入量は500マイクロリットルとし、検出器として示差屈折計を用いた。標準ポリスチレンとしては、分子量が $M_w < 1000$ 、および $M_w > 4 \times 10^6$ については東ソー社製を用いて、 $1000 \leq M_w \leq 4 \times 10^6$ についてはプレッシャーケミカル社製を用いた。なお、 $M_w$ は重量平均分子量、 $M_n$ は数平均分子量を表す。

[0127] [融点]

重合体の融点 ( $T_m$ ) は、示差走査熱量測定 (DSC) によって、240°Cで10分間保持した重合体サンプルを、30°Cまで冷却して5分間保持した後に、10°C/分で昇温



させたときの結晶溶融ピークから算出した。

[0128] [極限粘度 $[\eta]$ ]

135°Cデカリン中で測定を行い、dl/gで示した。

[0129] [メルトフローレート(MFR)]

共重合体(A)のメルトフローレート(MFR)[g/10分]は、ASTM D1238に準拠し、温度230°C、2.16kg荷重にて測定した。

[0130] 共重合体(B)のメルトフローレート(MFR)[g/10分]は、ASTM D1238に準拠

し、温度190°C、2.16kg荷重にて測定した。

[0131] [フィルムの弾性率[縦/横]]

フィルムの弾性率[縦(MPa)/横(MPa)]は、ASTM D638に準拠して測定した。

[0132] [フィルムインパクト強度]

東洋精機製フィルムインパクトテスターを使用し、フィルムサイズ100mm×100mm、衝撃頭球面形状 1インチφ、測定温度-10°Cにて行い、J/mで示した。

[0133] [溶融袋の充填性]

厚み50μmのフィルムを用いて、縦:50cm×横:30cmの袋を作製し、袋に2kgのカーボンブラックを投入する際、下記基準にて、充填性を評価した。

[0134] ◎:袋が自立し開口する。

[0135] ○:片手で支えれば立ち開口する。

[0136] ×:袋が折れ曲がり開口しない。

[0137] [溶融袋の溶融状態]

100gのゴムコンパウンド(三井化学(株)製 三井EPT X-4010)中にフィルム2gを投入し、85°Cのロールで5分間、混練した後の、融け残り状態を目視にて観察し、下記基準にて、溶融状態を評価した。

[0138] ◎:融け残りが無い。

[0139] ○:融け残りがほとんどない。

[0140] ×:融け残りがある。

[0141] [溶融袋の保存安定性]

40°Cにて、6ヶ月間、保存した後のフィルムの状態を観察し、下記基準にて、保存安定性を評価した。

[0142] ◎:変化なし。

[0143] ○:ほとんど変化なし。

[0144] ×:脆くなり形が崩れる。

[0145] 次に、触媒の調製例、共重合体の製造例、共重合体の物性などを示した。

[0146] [触媒調製例1]

[ジメチルメチレン(3-tert-ブチル-5-メチル-シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリドの合成]

1) 1-tert-ブチル-3-メチルシクロペンタジエンの合成

窒素雰囲気下で濃度2.0mol/リットルのtert-ブチルマグネシウムクロライド/ジエチルエーテル溶液450ml(0.90mol)に脱水ジエチルエーテル(350ml)を加えた溶液に、氷冷下で0°Cを保ちながら3-メチルシクロペンテノン43.7g(0.45mmol)の脱水ジエチルエーテル(150ml)溶液を滴下し、さらに室温で15時間攪拌した。反応溶液に塩化アンモニウム80.0g(1.50mol)の水(350ml)溶液を、氷冷下で0°Cを保ちながら滴下した。この溶液に水2500mlを加え攪拌した後、有機層を分離して水で洗浄した。この有機層に、氷冷下で0°Cを保ちながら10%塩酸水溶液82mlを加えた後、室温で6時間攪拌した。この反応液の有機層を分離し、水、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、水、飽和食塩水で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。乾燥剤を濾過し、濾液から溶媒を留去して液体を得た。この液体を減圧蒸留(45-47°C/10mmHg)することにより14.6gの淡黄色の液体を得た。分析値を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$  (270MHz,  $\text{CDCl}_3$  中、TMS基準)  $\delta$  6.31+6.13+5.94+5.87(s+s+t+d, 2H)、3.04+2.95(s+s, 2H)、2.17+2.09(s+s, 3H)、1.27(d, 9H)

2) 3-tert-ブチル-1,6,6-トリメチルフルベンの合成

窒素雰囲気下で1-tert-ブチル-3-メチルシクロペンタジエン13.0g(95.6mmol)の脱水メタノール(130ml)溶液に、氷冷下で0°Cを保ちながら脱水アセトン55

. 2g (950. 4mmol)を滴下し、さらにピロリジン68. 0g (956. 1mmol)を滴下した後、室温で4日間攪拌した。反応液をジエチルエーテル400mlで希釈後、水400mlを加えた。有機層を分離し、0. 5Nの塩酸水溶液(150ml×4)、水(200ml×3)、飽和食塩水(150ml)で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。乾燥剤を濾過し、濾液から溶媒を留去して液体を得た。この液体を減圧蒸留(70–80°C/0. 1mmHg)することにより10. 5gの黄色の液体を得た。分析値を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$  (270MHz,  $\text{CDCl}_3$  中、TMS基準)  $\delta$  6. 23(s, 1H)、6. 05(d, 1H)、2. 23(s, 3H)、2. 17(d, 6H)、1. 17(s, 9H)

3) 2-(3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)-2-フルオレニルプロパンの合成

フルオレン10. 1g (60. 8mmol)のTHF (300ml)溶液に、氷冷下でn-ブチルリチウムのヘキサン溶液40ml (61. 6mmol)を窒素雰囲気下で滴下し、さらに室温で5時間攪拌した(濃褐色溶液)。この溶液を再度氷冷し、3-tert-ブチル-1, 6, 6-トリメチルフルベン11. 7g (66. 5mmol)のTHF (300ml)溶液を窒素雰囲気下で滴下した。室温で14時間攪拌した後得られた褐色溶液を氷冷し、水200mlを加えた。ジエチルエーテルで抽出、分離した有機相を硫酸マグネシウムで乾燥した後、濾過し、濾液から溶媒を減圧下で除去して橙褐色オイルを得た。このオイルをシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒:ヘキサン)で精製して3. 8gの黄色オイルを得た。分析値を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$  (270MHz,  $\text{CDCl}_3$  中、TMS基準)  $\delta$  7. 70(d, 4H)、7. 34–7. 26(m, 6H)、7. 18–7. 11(m, 6H)、6. 17(s, 1H)、6. 01(s, 1H)、4. 42(s, 1H)、4. 27(s, 1H)、3. 01(s, 2H)、2. 87(s, 2H)、2. 17(s, 3H)、1. 99(s, 3H)、2. 10(s, 9H)、1. 99(s, 9H)、1. 10(s, 6H)、1. 07(s, 6H)

4) ジメチルメチレン(3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)フルオレニルジルコニウムジクロライドの合成

氷冷下で2-(3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)-2-フルオレニルプロパン1. 14g (3. 3mmol)のジエチルエーテル(25ml)溶液にn-ブチルリチウムのヘキサン溶液5. 0ml (7. 7mmol)を窒素雰囲気下で滴下し、さらに室温で

14時間攪拌して桃色スラリーを得た。このスラリーに $-78^{\circ}\text{C}$ でジルコニウムテトラクロライド0.77g(3.3mmol)を加え、 $-78^{\circ}\text{C}$ で数時間攪拌し、室温で65時間攪拌した。得られた黒褐色スラリーを濾過し、濾物をジエチルエーテル10mlで洗浄した後、ジクロロメタンで抽出して赤色溶液を得た。この溶液の溶媒を減圧留去して0.53gの赤橙色の固体を得た。分析値を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (270MHz、 $\text{CDCl}_3$ 中、TMS基準)  $\delta$  8.11–8.02(m, 3H)、7.82(d, 1H)、7.56–7.45(m, 2H)、7.23–7.17(m, 2H)、6.08(d, 1H)、5.72(d, 1H)、2.59(s, 3H)、2.41(s, 3H)、2.30(s, 3H)、1.08(s, 9H)

FD-MS:  $m/z = 500, 502, 504 (\text{M}^+)$

[製造例1]

[PBR-1(メタロセン触媒によるプロピレン・1-ブテン共重合体(A)の調製)]

十分に窒素置換した2000mlの重合装置に、866mlの乾燥ヘキサン、1-ブテン90g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 $65^{\circ}\text{C}$ に昇温し、プロピレンで0.7MPaに加圧した。次いで、ジメチルメチレン(3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)フルオレニルジルコニウムジクロライド0.002mmolとアルミニウム換算で0.6mmolのメチルアルミノキサン(東ソー・ファインケム社製)を接触させたトルエン溶液を重合器内に添加し、内温 $65^{\circ}\text{C}$ 、プロピレン圧0.7MPaを保ちながら30分間重合し、20mlのメタノールを添加し重合を停止した。脱圧後、2L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 $130^{\circ}\text{C}$ 、12時間乾燥した。得られたポリマーは、12.5gであり、極限粘度 $[\eta]$ が $1.63\text{dl/g}$ 、mm分率が90%であった。また、得られたポリマーのブテン含量が27.9mol%であり、融点( $T_m$ )が $74.7^{\circ}\text{C}$ であり、MFR( $230^{\circ}\text{C}$ 、2.16kg荷重)が $7.0\text{g}/10\text{分}$ であり、 $M_w/M_n$ が2.1であった。

[0147] また、上記要件(5)の式: $-2.6M+130 \leq T_m \leq -2.3M+155$ については、 $M$ が27.9であるから、上記式は、 $57.46 \leq T_m \leq 90.83$ となり、 $T_m: 74.7^{\circ}\text{C}$ を満たす。

[0148] 上記、サンプル調製をスケールアップして行うことにより、10kgのポリマーを得た。得られたポリマーのブテン含量が27.8mol%であり、極限粘度 $[\eta]$ が $1.63\text{dl/g}$ 、

mm分率が90%であった。融点(T<sub>m</sub>)が75°Cであり、MFR(230°C、2.16kg荷重)が7.0g/10分であり、M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>が2.1であった。

[0149] [製造例2]

[PBR-2(メタロセン触媒によるプロピレン・1-ブテン共重合体(A)の調製)]

ヘキサンの仕込みを850ml、1-ブテンを90g、重合装置内温を60°Cにした以外は製造例1と同様の方法で重合を行った。得られたポリマーは19.5gであった。また、得られたポリマーのブテン含量が16.9mol%であり、融点(T<sub>m</sub>)が86.3°Cであり、MFR(230°C、2.16kg荷重)が6.05g/10分であり、M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>が2.11であり、極限粘度[η]が1.58dl/gであり、mm分率が91%であった。

[0150] また、上記要件(5)の式： $-2.6M+130 \leq T_m \leq -2.3M+155$ については、Mが18.9であるから、上記式は、 $80.86 \leq T_m \leq 111.53$ となり、T<sub>m</sub>:86.3°Cを満たす。

[0151] 上記、サンプル調製をスケールアップして行うことにより、10kgのポリマーを得た。得られたポリマーのブテン含量が16.8mol%であり、極限粘度[η]が1.58dl/g、mm分率が91%であった。融点(T<sub>m</sub>)が86°Cであり、MFR(230°C、2.16kg荷重)が6.1g/10分であり、M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>が2.1であった。

[0152] [製造例3]

[エチレン・1-ブテン共重合体(EBR-1)(B)]

十分に窒素置換した2000mlの重合装置に、890mlの乾燥ヘキサン、1-ブテン65gとトリイソブチルアルミニウム(0.2mmol)を常温で仕込んだ後、重合装置内温を90°Cに昇温し、水素150Nmlを添加し、エチレンで0.8MPaGに加圧した。次いで、[ジメチル(t-ブチルアミド)(テトラメチルーη<sup>5</sup>-シクロペンタジエニル)シラン]チタンジクロライドを0.0005mmolとトリフェニルカルベニウム(テトラキスペンタフルオロフェニル)ボレート0.0025mmol、内温90°C、エチレン圧0.8MPaGを保ちながら15分間重合し、20mlのメタノールを添加し重合を停止した。脱圧後、2L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°C、12時間乾燥した。得られたポリマーは、69.5gであり、極限粘度[η]が1.50dl/gであった。また、得られたポリマーのブテン含量は11.2mol%であり、融点(T<sub>m</sub>)が67°Cであり、MFR(190°C、

2. 16kg)が3. 6g/10分であり、Mw/Mnが2. 1であった。

[0153] 上記、サンプル調製をスケールアップして行うことにより、10kgのポリマーを得た。得られたポリマーのブテン含量が11. 2mol%であり、極限粘度 $[\eta]$ が1. 50dl/gであった。融点(Tm)が67°Cであり、MFR(190°C、2. 16kg荷重)が3. 6g/10分であり、Mw/Mnが2. 1であった。

[0154] [製造例4]

[エチレン・1-ブテン共重合体(EBR-2)]

十分に窒素置換した2000mlの重合装置に、950mlの乾燥ヘキサン、1-ブテン3gとトリイソブチルアルミニウム(0. 2mmol)を常温で仕込んだ後、重合装置内温を90°Cに昇温し、水素150Nmlを添加し、エチレンで0. 8MPaGに加圧した。次いで、[ジメチル(t-ブチルアミド)(テトラメチル- $\eta$ 5-シクロペンタジエニル)シラン]チタンジクロライドを0. 0005mmolとトリフェニルカルベニウム(テトラキスペンタフルオロフェニル)ボレート0. 0025mmol、内温90°C、エチレン圧0. 8MPaGを保ちながら15分間重合し、20mlのメタノールを添加し重合を停止した。脱圧後、2L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°C、12時間乾燥した。得られたポリマーは、75. 3gであった。また、得られたポリマーのブテン含量が5. 2mol%であり、融点が96°C、極限粘度 $[\eta]$ が1. 6dl/gであり、Mw/Mnが2. 0であった。

[0155] [直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE)]

直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE)は、エボリュースP2520((株)プライムポリマー製、MFR=1. 5g/10分(190°C、2. 16kg)、Tm=121°C)を用いた。

[0156] [エチレン酢酸ビニル共重合体(EVA)]

エチレン酢酸ビニル共重合体(EVA)は、エバフレックスEV460(三井・デュポンポリケミカル(株)製、MFR=2. 5g/10分(190°C、2. 16kg)、Tm=84°C)を用いた。

[0157] [ポリブタジエン]

ポリブタジエンは、RB830(JSR(株)製、MFR=3g/10分(150°C、2. 16kg)、Tm=105°C)を用いた。

[0158] [エチレン・オクテン共重合体(EOR)]

エチレン・オクテン共重合体は、タフマーH-430(三井化学(株)社製、融点:66°C、Mw/Mn:2.1、MFR(190°C、2.16kg):4g/10分)を用いた。

[0159] [プロピレン・1-ブテン共重合体(PBR-3)]

プロピレン・1-ブテン共重合体(PBR-3)として、タフマーXR110T(三井化学(株)製、融点:110°C、Mw/Mn:4.2、MFR(230°C、2.16kg):6g/10分))を用いた。

[0160] [実施例1]

製造例1で得られたエチレン・1-ブテン共重合体(PBR-1)30重量部と、エチレン・1-ブテン共重合体(EBR-1)(B)70重量部とからなるブレンド物を用い、下記の成形条件および押し出し条件にて、インフレーション成形法にて厚み150 $\mu$ mの単層フィルムを成形した。得られたフィルム、および溶融袋(作製方法は前述参照)を用いて、各物性の評価を行った。結果を表2に示す。

[0161] [インフレーション成形条件]

インフレーションフィルム成形機:モダンマシナリー(株)製の100mm $\phi$ 押し出し機

スクリーン:L/D=28

圧縮比:2.0

ダイス径:200mm $\phi$

リップ幅:1.5mm

押し出し機設定温度:シリンダー 150°C、ダイス 135°C

膨比:1.5

引取速度:10m/分

[押し出し条件]

樹脂圧力P:150kg/cm<sup>3</sup>

樹脂押し出し量:100kg/hr

樹脂温度T:140°C

[実施例2~5]

表2に示す組成の原料をドライブレンドし、実施例1と同様の条件で樹脂組成物を作製後、厚み150 $\mu$ mの単層フィルムを得た。得られたフィルム、および溶融袋(作

製方法は前述参照)を用いて、実施例1と同様に各物性の評価を行い、それらの結果を表2に示した。

[0162] [比較例1～7]

表3に示す組成の原料をドライブレンドし、実施例1と同様の条件で樹脂組成物を作製後、厚み150 $\mu$ mの単層フィルムを得た。得られたフィルム、および溶融袋(作製方法は前述参照)を用いて、実施例1と同様に各物性の評価を行い、それらの結果を表3に示した。

[0163] [表2]

(表2)

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	
樹脂組成物	PBR-1	wt%	30	50	70	—	50
	PBR-2	wt%	—	—	—	50	—
	EBR-1	wt%	70	50	30	50	—
	EOR	wt%	—	—	—	—	50
フィルム物性	フィルム厚さ	$\mu$ m	150	150	150	150	150
	融点	°C	72	73	75	68 86	73
	弾性率 (97/30)	MPa/MPa	90/70	140/120	200/180	160/140	130/120
	フィルムインパクト	J/m	10	13	N.B.	20	15
溶融袋物性	充填性		○	○	◎	◎	○
	溶融状態		◎	◎	◎	○	◎
	保存安定性		◎	◎	◎	◎	◎

※N.B. : Not Break (本評価にて、フィルムが破れなかったことを示す)

[0164] [表3]



(表 3)

			比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例
			1	2	3	4	5	6	7
樹脂組成物	PBR-1	w t %	—	—	—	—	30	50	—
	PBR-2	w t %	—	—	—	—	—	—	—
	PBR-3	w t %	—	—	—	—	—	—	50
	EBR-1	w t %	100	—	—	—	—	—	50
	EBR-2	w t %	—	—	—	—	—	50	—
	LLDPE	w t %	—	100	—	45	70	—	—
	EVA	w t %	—	—	—	55	—	—	—
	ポリブタジエン	w t %	—	—	100	—	—	—	—
フィルム物性	フィルム厚さ	$\mu\text{m}$	150	150	150	150	150	150	150
	融点	$^{\circ}\text{C}$	67	121	105	87 113	75 113	75 96	67 110
	弾性率 (好/ヨコ)	MPa/MPa	30/30	180/180	130/150	150/150	190/170	130/120	170/150
	フィルムインパクト	J/m	6	18	16	18	10	15	13
溶融袋物性	充填性		×	◎	○	○	○	○	◎
	溶融状態		◎	×	◎	×	×	×	×
	保存安定性		◎	◎	×	◎	◎	◎	◎

## 請求の範囲

- [1] (A) (1) 示差走査熱量測定 (DSC) にて、測定される融点 ( $T_m$ ) が  $90^{\circ}\text{C}$  以下であるか、または DSC にて融点ピークが観測されないプロピレン・炭素原子数 2~20 の  $\alpha$  - オレフィン (ただしプロピレンを除く) 共重合体 (A) と
- (B) (1) 示差走査熱量測定 (DSC) にて、測定される融点 ( $T_m$ ) が  $90^{\circ}\text{C}$  以下であるか、または DSC にて融点ピークが観測されないエチレン・炭素原子数 3~20 の  $\alpha$  - オレフィン共重合体 (B) とを、
- (A) / (B) の重量比で 99 / 1 ~ 1 / 99 の割合で含むことを特徴とする樹脂組成物。
- [2] 前記プロピレン・炭素原子数 2~20 の  $\alpha$  - オレフィン (ただしプロピレンを除く) 共重合体 (A) が、
- (2) プロピレンから導かれる構成単位を 51~95 モル% の量で、炭素原子数 2~20 の  $\alpha$  - オレフィン (ただしプロピレンを除く) から導かれる構成単位を 5~49 モル% の量で含有し、
- 前記エチレン・炭素原子数 3~20 の  $\alpha$  - オレフィン共重合体 (B) が、
- (2) エチレンから導かれる構成単位を 50~95 モル% の量で、炭素原子数 3~20 の  $\alpha$  - オレフィンから導かれる構成単位を 5~50 モル% の量で含有することを特徴とする請求項 1 に記載の樹脂組成物。
- [3] 前記プロピレン・炭素原子数 2~20 の  $\alpha$  - オレフィン (ただしプロピレンを除く) 共重合体 (A) が、
- (3) ゲルパーミアクションクロマトグラフィー (GPC) により求められる分子量分布 ( $M_w / M_n$ ) が 3.0 以下であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の樹脂組成物。
- [4] 前記プロピレン・炭素原子数 2~20 の  $\alpha$  - オレフィン (ただしプロピレンを除く) 共重合体 (A) が、
- プロピレンと 1-ブテンとの共重合体であることを特徴とする請求項 1~3 のいずれか一項に記載の樹脂組成物。
- [5] 前記エチレン・炭素原子数 3~20 の  $\alpha$  - オレフィン共重合体 (B) が、

(3)ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により求められる分子量分布( $M_w/M_n$ )が3.0以下である

ことを特徴とする請求項1~4のいずれか一項に記載の樹脂組成物。

- [6] 前記エチレン・炭素原子数3~20の $\alpha$ -オレフィン共重合体(B)が、  
エチレンと1-ブテンとの共重合体である

ことを特徴とする請求項1~5のいずれか一項に記載の樹脂組成物。

- [7] 請求項1~6のいずれか一項に記載の樹脂組成物からなるフィルム。

- [8] (A)(1)示差走査熱量測定(DSC)にて、測定される融点( $T_m$ )が90°C以下であるか、またはDSCにて融点ピークが観測されないプロピレン・炭素原子数2~20の $\alpha$ -オレフィン(ただしプロピレンを除く)共重合体(A)と

(B)(1)示差走査熱量測定(DSC)にて、測定される融点( $T_m$ )が90°C以下であるか、またはDSCにて融点ピークが観測されないエチレン・炭素原子数3~20の $\alpha$ -オレフィン共重合体(B)とを、

(A)/(B)の重量比で100/0~1/99の割合で含む樹脂組成物を用いて形成される溶融袋。

- [9] 前記プロピレン・炭素原子数2~20の $\alpha$ -オレフィン(ただしプロピレンを除く)共重合体(A)が、

(2)プロピレンから導かれる構成単位を51~95モル%の量で、炭素原子数2~20の $\alpha$ -オレフィン(ただしプロピレンを除く)から導かれる構成単位を5~49モル%の量で含有し、

前記エチレン・炭素原子数3~20の $\alpha$ -オレフィン共重合体(B)が、

(2)エチレンから導かれる構成単位を50~95モル%の量で、炭素原子数3~20の $\alpha$ -オレフィンから導かれる構成単位を5~50モル%の量で含有することを特徴とする請求項8に記載の溶融袋。

- [10] 前記プロピレン・炭素原子数2~20の $\alpha$ -オレフィン(ただしプロピレンを除く)共重合体(A)が、

(3)ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により求められる分子量分布( $M_w/M_n$ )が3.0以下である

ことを特徴とする請求項8または9に記載の溶融袋。

- [11] 前記プロピレン・炭素原子数2～20の $\alpha$ -オレフィン(ただしプロピレンを除く)共重合体(A)が、

プロピレンと1-ブテンとの共重合体である

ことを特徴とする請求項8～10のいずれか一項に記載の溶融袋。

- [12] 前記エチレン・炭素原子数3～20の $\alpha$ -オレフィン共重合体(B)が、

(3)ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により求められる分子量分布( $M_w/M_n$ )が3.0以下である

ことを特徴とする請求項8～11のいずれか一項に記載の溶融袋。

- [13] 前記エチレン・炭素原子数3～20の $\alpha$ -オレフィン共重合体(B)が、

エチレンと1-ブテンとの共重合体である

ことを特徴とする請求項8～12のいずれか一項に記載の溶融袋。

- [14] 請求項8～13のいずれか一項に記載の溶融袋を含む

ことを特徴とする包装体。

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/JP2009/055808

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
C08L23/14(2006.01)i, B65D30/02(2006.01)i, B65D65/40(2006.01)i, C08J5/18(2006.01)i, C08L23/08(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)  
C08L23/14, B65D30/02, B65D65/40, C08J5/18, C08L23/08

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	1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2009	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2009

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.
Y	JP 2006-89729 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 06 April, 2006 (06.04.06), Claims; Par. Nos. [0001], [0006], [0018], [0019], [0023], [0024], [0033]; examples & EP 1630196 A1 & US 2006/0047073 A1	1-14
Y	WO 2008/007575 A1 (Mitsui Chemicals, Inc.), 17 January, 2008 (17.01.08), Claims; Par. Nos. [0001], [0004], [0024], [0026], [0031], [0043], [0044], [0050], [0055]; examples & EP 2042553 A1	1-14

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

\* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“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
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“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
“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)	“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
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	“&” document member of the same patent family
“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 19 June, 2009 (19.06.09)	Date of mailing of the international search report 30 June, 2009 (30.06.09)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/055808

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 9-221571 A (Du Pont-Mitsui Polychemicals Co., Ltd.), 26 August, 1997 (26.08.97), Claims; examples (Family: none)	1-14
Y	JP 10-147615 A (Ube Industries, Ltd.), 02 June, 1998 (02.06.98), Claims; Par. No. [0004]; examples (Family: none)	1-14

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08L23/14(2006.01)i, B65D30/02(2006.01)i, B65D65/40(2006.01)i, C08J5/18(2006.01)i, C08L23/08(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. C08L23/14, B65D30/02, B65D65/40, C08J5/18, C08L23/08

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	1971-2009年
日本国実用新案登録公報	1996-2009年
日本国登録実用新案公報	1994-2009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
Y	J P 2 0 0 6 - 8 9 7 2 9 A (三井化学株式会社) 2006.04.06、特許請求の範囲、段落【0001】、【0006】、【0018】、【0019】、【0023】、【0024】、【0033】、実施例 & E P 1 6 3 0 1 9 6 A 1 & U S 2 0 0 6 / 0 0 4 7 0 7 3 A 1	1-14
Y	W O 2 0 0 8 / 0 0 7 5 7 5 A 1 (三井化学株式会社) 2008.01.17、特許請求の範囲、段落【0001】、【0004】、【0024】、【0026】、【0031】、【0043】、【0044】、	1-14

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

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの  
 「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  
 「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)  
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
 「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  
 「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  
 「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  
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

19.06.2009

国際調査報告の発送日

30.06.2009

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)	4 J	6 9 5 8
船岡 嘉彦		
電話番号 03-3581-1101 内線 3457		

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
	<b>【0050】、【0055】、実施例 &amp; EP 2042553 A 1</b>	
Y	JP 9-221571 A (三井・デュポンポリケミカル株式会社) 1997. 08. 26、特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-14
Y	JP 10-147615 A (宇部興産株式会社) 1998. 06. 02、特許請求の範囲、段落【0004】、実施例 (ファミリーなし)	1-14