

(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
2023年5月25日(25.05.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/090308 A1

(51) 国際特許分類:

C08L 23/08 (2006.01) C08L 75/04 (2006.01)
C08F 4/6592 (2006.01) C09D 7/65 (2018.01)
C08G 18/08 (2006.01) C09D 123/08 (2006.01)
C08L 63/00 (2006.01) C09D 201/00 (2006.01)

HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/042338

(22) 国際出願日: 2022年11月15日(15.11.2022)

(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 2021-186432 2021年11月16日(16.11.2021) 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: 立松 涼(TATEMATSU Ryo); 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 阿部 昌太(ABE Shota); 〒1057122 東京都港区東新橋一丁目5番2号 三井化学株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人エスエス国際特許事務所(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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,

(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, CV, 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, ME, 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:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: RESIN COMPOSITION AND USE THEREOF

(54) 発明の名称: 樹脂組成物およびその用途

(57) Abstract: [Problem] To provide a resin composition that not only has excellent defoaming properties but also has excellent foam suppressing properties. [Solution] A resin composition containing a resin (X) (excluding a copolymer (Y) described later) and an ethylene- α -olefin copolymer (Y) that satisfies the following conditions (y-1) and (y-2). (y-1) The solubility parameter, calculated on the basis of the D. W. Van Krevelen estimation method, is 15.5-16.3 (MPa)^{1/2}. (y-2) The weight-average molecular weight (Mw), determined by gel permeation chromatography (GPC), is 1,500-30,000.

(57) 要約: [課題] 破泡性のみならず抑泡性にも優れた樹脂組成物を提供すること。[解決手段] 樹脂(X) (ただし、後述する共重合体(Y)を除く。)と、下記要件(y-1)~(y-2)を満たすエチレン・ α -オレフィン共重合体(Y)とを含有する樹脂組成物。(y-1) D.W. Van Krevelenの推算法に基づき計算される溶解度パラメータが15.5~16.3 (MPa)^{1/2}である。(y-2) ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により求められる重量平均分子量(Mw)が1,500~30,000である。



WO 2023/090308 A1

明 細 書

発明の名称：樹脂組成物およびその用途

技術分野

[0001] 本発明は樹脂組成物およびその用途に関する。

背景技術

[0002] 硬化性ウレタン樹脂は熱硬化性の成形、塗料、常温硬化性の成形、注入、塗料及び塗布材料に広く用いられている。また、エポキシ樹脂を硬化させて得られる硬化物は、耐熱性、電気特性、機械的特性等に優れていることから、電気電子絶縁材料、塗料、接着剤、注型用材料等として広く使用されている。これらの用途では、成形時や塗料の塗装時に、硬化表面に泡、ハジキ、クレーター等種々の欠陥が発生して硬化表面の仕上がり性を損なうことがあり、その対策として、消泡剤が用いられることが多い。これらの消泡剤は界面活性を向上させる効果と、相溶性を悪くする即ち不相溶性の効果のいずれかの特徴を有しており、消泡剤としては、従来ジメチルポリシロキサン等のシリコーン系消泡剤や、変性ブタジエンポリマーよりなる消泡剤が使用されていた。またビニル系重合物を成分とする消泡剤としては、例えば特許文献1にはアクリル／ビニルエーテル共重合体よりなる消泡剤、特許文献2にはビニルエーテル重合体よりなる消泡剤が開示されている（特許文献1、2）。

[0003] しかし、界面活性効果が高いシリコーン系消泡剤は少量の添加で良好な消泡効果を発揮するが、塗料業界で言われるハジキ、クレーター現象の主要因となり硬化表面の美観を大きく損ねてしまうことがあった。アクリル／ビニルエーテル共重合体系消泡剤、変性ブタジエン系ポリマーの消泡剤、あるいはビニルエーテル重合体の消泡剤は、系の粘度や溶媒の有無によって十分な消泡効果が得られない場合があった。

[0004] 一方、特許文献3～6には、消泡剤としてエチレン・ α -オレフィン共重合体を用いることで硬化時に成形体または塗膜の発泡がなく、表面の外観に

優れる硬化物を形成可能な樹脂組成物を提供できることが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開昭61－141772号公報

特許文献2：特開平2－232271号公報

特許文献3：特開2016－41793号公報

特許文献4：特開2016－183206号公報

特許文献5：特開2018－123187号公報

特許文献6：特開2019－143048号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 樹脂に配合される消泡剤の性能は、一般的に、発泡を抑制する抑泡性と発生した泡を消す破泡性とに区別される。抑泡性が不足すると泡の消えた跡が残り、樹脂成形体の表面の外観が損なわれる場合があり、破泡性が不足すると残った泡が消えず、樹脂成形体の表面の外観が損なわれる場合がある。

[0007] ローラー塗装やスプレー塗装のように巻き込み泡が多く発生する塗工方法に用いられる、消泡剤が配合された樹脂組成物としては、塗工後の早い段階で消泡できる抑泡性、および塗工後持続的に消泡できる破泡性をもつものが望ましい。

[0008] しかしながら、消泡剤としてエチレン・ α -オレフィン共重合体を用いた従来の樹脂組成物は、抑泡性の観点からさらなる改良の余地があった。

そこで本発明は、消泡剤としてエチレン・ α -オレフィン共重合体が配合された樹脂組成物であって、破泡性のみならず抑泡性にも優れた樹脂組成物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明は、たとえば以下の[1]～[18]に関する。

[1]

樹脂（X）（ただし、後述する共重合体（Y）を除く。）と、下記要件（y-1）および（y-2）を満たすエチレン・ α -オレフィン共重合体（Y）とを含有する樹脂組成物。

（y-1）D.W.Van Krevelenの推算法に基づき計算される溶解度パラメータが15.5～16.3（MPa）^{1/2}である。

（y-2）ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により求められる重量平均分子量（Mw）が1,500～30,000である。

[0010] [2]

前記エチレン・ α -オレフィン共重合体（Y）が下記要件（y-4）を満たす前記[1]の樹脂組成物。

（y-4）エチレン含量が1～40モル%である。

[3]

樹脂（X）（ただし、後述する共重合体（Y）を除く。）と、下記要件（y-2）および（y-4）を満たすエチレン・ α -オレフィン共重合体（Y）とを含有する樹脂組成物。

（y-2）ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により求められる重量平均分子量（Mw）が1,500～30,000である。

（y-4）エチレン含量が1～40モル%である。

[0011] [4]

前記樹脂（X）が硬化性樹脂（X1）である前記[1]または[3]の樹脂組成物。

[0012] [5]

前記硬化性樹脂（X1）が、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、不飽和ポリエステル、フェノール樹脂、メラミン樹脂およびシリコン樹脂からなる群から選択される1種以上の樹脂である、前記[4]の樹脂組成物。

[0013] [6]

前記硬化性樹脂（X1）がウレタン樹脂およびエポキシ樹脂からなる群から選択される1種以上の樹脂である、前記[5]の樹脂組成物。

[0014] [7]

前記エチレン・ α -オレフィン共重合体（Y）が下記要件（y-3）および（y-5）を満たす前記 [1] ～ [6] のいずれかの樹脂組成物。

（y-3）100℃における動粘度が10～5,000 mm²/sである。

（y-5）示差走査熱量分析（DSC）において-100℃～150℃の温度範囲に融点が観測されない。

[0015] [8]

前記エチレン・ α -オレフィン共重合体（Y）がエチレン・プロピレン共重合体である前記 [1] ～ [7] のいずれかの樹脂組成物。

[0016] [9]

前記エチレン・ α -オレフィン共重合体（Y）の含有量が、前記樹脂（X）100質量部当たり、0.001～20質量部である前記 [1] ～ [8] のいずれかの樹脂組成物。

[0017] [1 0]

前記エチレン・ α -オレフィン共重合体（Y）が消泡剤である前記 [1] ～ [9] のいずれかの樹脂組成物。

[0018] [1 1]

前記 [1] ～ [1 0] のいずれかの樹脂組成物から形成された成形体。

[0019] [1 2]

前記 [1] ～ [1 0] のいずれかの樹脂組成物を含む塗料。

[0020] [1 3]

前記 [1] ～ [1 0] のいずれかの樹脂組成物から形成された防水材。

[0021] [1 4]

前記 [1] ～ [1 0] のいずれかの樹脂組成物から形成された塗膜。

[0022] [1 5]

前記 [1] ～ [1 0] のいずれかの樹脂組成物から形成された接着剤。

[0023] [1 6]

樹脂（X）（ただし、後述する共重合体（Y'）を除く。）と、下記方法

(α) により製造され、かつ下記要件 (y-1) および (y-2)、または下記要件 (y-2) および (y-4) を満たすエチレン・ α -オレフィン共重合体 (Y') とを、混合する工程を含む樹脂組成物の製造方法。

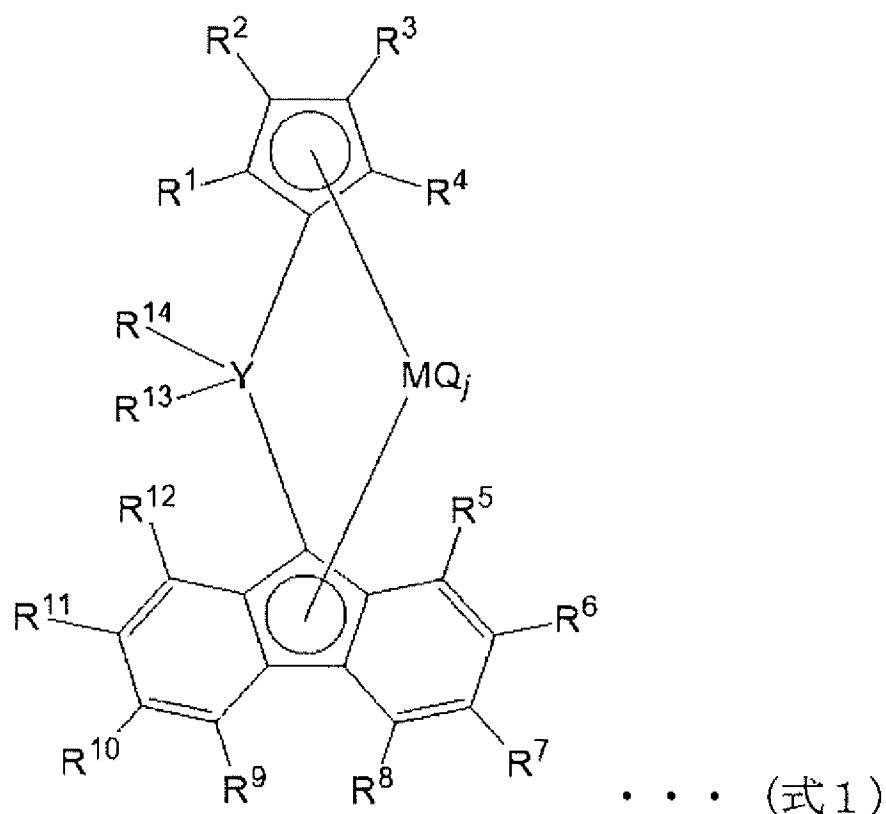
(y-1) D.W. Van Krevelen の推算法に基づき計算される溶解度パラメータが 15.5 ~ 16.3 (MPa)^{1/2} である。

(y-2) ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) により求められる重量平均分子量 (Mw) が 1,500 ~ 30,000 である。

(y-4) エチレン含量が 1 ~ 40 モル% である。

方法 (α) : 下記 (式 1) で表される架橋メタロセン化合物 (P)、ならびに、有機金属化合物 (Q-1)、有機アルミニウムオキシ化合物 (Q-2) および前記架橋メタロセン化合物 (P) と反応してイオン対を形成する化合物 (Q-3) からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の化合物 (Q) を含む触媒系の存在下で、エチレンと α -オレフィンとを溶液重合する工程を含む方法

[0024] [化1]



〔（式１）において、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^8 、 R^9 および R^{12} はそれぞれ独立して、水素原子、炭化水素基またはケイ素含有炭化水素基であり、隣接する複数の基は、互いに連結して環構造を形成していてもよく、

R^6 および R^{11} は、互いに同一の基であり、水素原子、炭化水素基またはケイ素含有炭化水素基であり、

R^7 および R^{10} は、互いに同一の基であり、水素原子、炭化水素基またはケイ素含有炭化水素基であり、

R^6 および R^7 は、炭素数２～３の炭化水素と結合して環構造を形成していてもよく、

R^{10} および R^{11} は、炭素数２～３の炭化水素と結合して環構造を形成していてもよく、 R^6 、 R^7 、 R^{10} および R^{11} は、同時に水素原子ではなく、

Ｙは、炭素原子またはケイ素原子であり、

R^{13} および R^{14} はそれぞれ独立して、水素原子、炭化水素基またはケイ素含有炭化水素基であり、互いに連結して環構造を形成していてもよく、

Ｍは、Ｔｉ、ＺｒまたはＨｆであり、

Ｑは独立して、ハロゲン原子、炭化水素基、アニオン性配位子または孤立電子対に配位可能な中性配位子であり、

ｊは、１～４の整数である。〕

[0025] [1 7]

前記（式１）で表される架橋メタロセン化合物（Ｐ）の置換基 R^{13} および R^{14} の、いずれか一方または両方がアリール基である、前記[1 6]の製造方法。

[0026] [1 8]

前記（式１）で表される架橋メタロセン化合物（Ｐ）の置換基 R^{13} および R^{14} がともにアリール基であり、かつ置換基 R^2 および R^3 のいずれか一方が、炭素数４の飽和炭化水素基である、前記[1 7]の製造方法。

発明の効果

[0027] 本発明の樹脂組成物は、破泡性のみならず抑泡性にも優れている。このた

め本発明の樹脂組成物は、特に塗料、弾性塗装材、防水材等の塗工の用途において好ましく用いることができる。

発明を実施するための形態

[0028] 以下、本発明をさらに詳細に説明する。

[樹脂組成物]

本発明に係る樹脂組成物は樹脂（X）およびエチレン・ α -オレフィン共重合体（Y）を含む。

[0029] （樹脂（X））

樹脂（X）は、後述する共重合体（Y）を除く樹脂である。

前記樹脂（X）の例としては、硬化性樹脂（X1）および熱可塑性樹脂（X2）が挙げられ、耐熱性、耐水性に優れるという観点から好ましくは硬化性樹脂（X1）が挙げられる。

[0030] 硬化性樹脂（X1）：

前記硬化性樹脂（X1）の例としては、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、不飽和ポリエステル、フェノール樹脂、メラミン樹脂およびシリコーン樹脂からなる群から選択される1種以上の樹脂が挙げられる。これらの中でも、硬化性樹脂（X1）としては、他物質への接着性に優れるという観点から好ましくはウレタン樹脂およびエポキシ樹脂からなる群から選択される1種以上の樹脂が挙げられる。

[0031] ウレタン樹脂：

硬化性樹脂（X1）として例示したウレタン樹脂は、従来公知のものを含め種々の硬化性ウレタン樹脂であってもよい。ウレタン樹脂は、一般的に、活性水素基含有化合物と過剰の有機ポリイソシアネートが大気中の水分存在下で反応して硬化する一液硬化型と、有機ポリイソシアネートを含むA液と活性水素基含有化合物を含むB液とからなり、このA液とB液を、使用の直前に所定の比率に計量、混合することにより硬化に供せられる二液硬化型とに大別される。本発明においては、ウレタン樹脂は一液硬化型と二液硬化型のいずれの形態でもよく、硬化速度の調整が容易であるという観点からは二

液硬化型が好ましい。

[0032] ここで、前記A液に含まれる有機ポリイソシアネートは、1分子中に平均2個以上のイソシアネート基を有する。このような有機ポリイソシアネートとしては、特に制限されないが、たとえば、

m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、2, 4'-または4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 4'-または2, 6-トリレンジイソシアネート、4, 4'-トルイジンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルエーテルジイソシアネートなどの芳香族ジイソシアネート；

1, 3'-または1, 4'-キシリレンジイソシアネートなどの芳香環含有脂肪族ジイソシアネート；

トリメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、1, 2-プロピレンジイソシアネート、1, 2-ブチレンジイソシアネート、2, 3-ブチレンジイソシアネート、1, 3-ブチレンジイソシアネート、2, 4, 4'-または2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ノルボルナンジイソシアネート、2, 6-ジイソシアネートメチルカプロエートなどの脂肪族ジイソシアネート；

1, 3-シクロペンテンジイソシアネート、1, 4-シクロヘキサレンジイソシアネート、1, 3-シクロヘキサレンジイソシアネート、3-イソシアネートメチルー3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート、4, 4'-メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）、メチルー2, 4-シクロヘキサレンジイソシアネート、メチルー2, 6-シクロヘキサレンジイソシアネート、1, 4-ビス（イソシアネートメチル）シクロヘキサンなどの脂環族ジイソシアネート；および

これらのジイソシアネートのカルボジイミド変性体、ビウレット変性体、アロファネート変性体、二量体または三量体

など、通常のポリウレタン樹脂の製造に使用される有機ポリイソシアネートを挙げることができる。また、これらの有機ポリイソシアネートは1種単独で用いても2種以上を混合して用いてもよい。

[0033] 前記有機ポリイソシアネートのうち、芳香族ジイソシアネートが好ましく、さらに2, 4-トリレンジイソシアネートまたは2, 6-トリレンジイソシアネートまたはそれらの混合物、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、カルボジイミド変性4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネートが好ましい。

[0034] 前記B液に含まれる活性水素基含有化合物としては、特に限定されないが、たとえば、ポリアミン、ポリオールが挙げられる。ここで、一般的に、ウレタン樹脂のうち、活性水素基含有化合物としてポリアミンを主に使用し、ウレア結合を主体として活性水素基含有化合物と有機ポリイソシアネートとの結合がなされた硬化性樹脂をウレア樹脂、活性水素基含有化合物としてポリオールを主に使用し、ウレタン結合を主体として活性水素基含有化合物と有機ポリイソシアネートとの結合がなされた硬化性樹脂をウレタン樹脂として呼び分ける場合があるが、本発明では両者を区別せずウレタン樹脂と総称する。

[0035] 前記ポリアミンとしては、たとえば、

エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、ヘキサメチレンジアミン、ポリオキシアルキレンポリアミンなどの脂肪族ポリアミン；

イソホロンジアミン、ノルボルネンジアミン、水添キシリレンジアミンなどの脂環式ポリアミン；

キシリレンジアミンなどの芳香環含有脂肪族ポリアミン；

3, 5-ジエチル-2, 4-ジアミノトルエン、3, 5-ジエチル-2, 6-ジアミノトルエン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、2, 4-トリレンジアミン、2, 6-トリレンジアミン、1, 1'-ジクロロ-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジクロロ-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、

ニルメタン、1, 1', 2, 2'-テトラクロロ-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、1, 3, 5-トリエチル-2, 6-ジアミノベンゼン、3, 3', 5, 5'-テトラエチル-4, 4'-ジアミノジフェニル-メタン、N, N'-ビス(t-ブチル)-4, 4'-ジアミノジフェニル-メタン、ジ(メチルチオ)トルエンジアミンなどのアミン価180~700の芳香族ポリアミンが挙げられる。

[0036] 前記ポリオールとしては、たとえば、

エチレングリコール、プロパンジオール、1, 4-ブチレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、1, 2-ブチレングリコール、1, 6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、アルカンジオール(炭素数: 7~22)、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、シクロヘキサンジメタノール、アルカン-1, 2-ジオール(炭素数: 17~20)、水素化ビスフェノールA、1, 4-ジヒドロキシ-2-ブテン、2, 6-ジメチル-1-オクテン-3, 8-ジオール、ビスヒドロキシエトキシベンゼン、キシレングリコール、ビスヒドロキシエチレンテレフタレート、ビスフェノールA、ビスフェノールFなどの低分子ジオール；

グリセリン、2-メチル-2-ヒドロキシメチル-1, 3-プロパンジオール、2, 4-ジヒドロキシ-3-ヒドロキシメチルペンタン、1, 2, 6-ヘキサントリオール、1, 1, 1-トリス(ヒドロキシメチル)プロパン、2, 2-ビス(ヒドロキシメチル)-3-ブタノール、および炭素数8~24の脂肪族トリオールなどの低分子トリオール；

ペンタエリスリトールなどの、1分子中に4つ以上の水酸基を有する低分子ポリオール；

ジエチレングリコール、ジペンタエリスリトール、ジトリメチロールプロパンなど、上記低分子ジオール、上記低分子トリオール、および上記1分子中に4つ以上の水酸基を有する低分子ポリオールをそれぞれ分子間で脱水縮合して得られる対応多価アルコールエーテル；

テトラヒドロフランの開環重合によって得られるポリテトラメチレングリコール；

ひまし油などの天然油脂ポリオール；
ポリブタジエンポリオール、ポリイソプレンポリオールなどのポリオレフィンポリオール、およびこれらの水素添加物が挙げられる。

[0037] 前記活性水素基含有化合物となり得るその他のポリオールとして、前記の低分子ジオール、低分子トリオール、ジアミンまたは3官能以上の多官能性ポリアミンと、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイドなどのアルキレンオキサイドとの付加反応によって得られるポリオキシアルキレンポリオール；

前記低分子ジオール、低分子トリオールを出発物質として ϵ -カプロラクトン、 γ -バレロラクトンなどのラクトンを開環重合して得られるポリエステルポリオール；

前記低分子ジオール、低分子トリオールを出発物質としてエチレンカーボネートを開環重合して得られるポリカーボネートポリオール；

前記低分子ジオールおよび低分子トリオールからなる群から選択される少なくとも1種のポリオールと、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、メチルコハク酸、グルタル酸、アジピン酸、1,1-ジメチル-1,3-ジカルボキシプロパン、3-メチル-3-エチルグルタル酸、アゼライン酸、セバチン酸、その他の脂肪族ジカルボン酸（炭素数：11～13）、ヘット酸およびその誘導体からなる群から選択される少なくとも1種の化合物との反応によって得られるポリエステルポリオールが挙げられる。ここで、前記カルボン酸の誘導体としては、無水シュウ酸、無水コハク酸、無水2-アルキル（炭素数：12～18）コハク酸などの酸無水物、シュウ酸ジクロリド、アジピン酸クロライド、セバチン酸クロライドなどの酸ハライドが挙げられる。

[0038] これらの活性水素基含有化合物は、1種単独で用いてもよく、また2種以

上を併用してもよい。この活性水素基含有化合物としては、好ましくは、1分子中の活性水素基が2～4個、平均分子量が200～6000のポリオキシエチレンポリオール、ポリオキシエチレンプロピレンポリオール、ポリオキシプロピレンポリオール、ビスフェノール系ポリオール、ひまし油ポリオールが挙げられる。

[0039] これらの活性水素基含有化合物のうち、柔軟性に優れる硬化物を得る観点からは、ポリオールが好ましい。これらのうち、好ましくは1分子中の活性水素基が2～4個のポリオールから選択される2種以上の化合物を併用したものが挙げられる。

[0040] 一方、特に低温での硬化反応速度、および硬化物の化学的安定性が優れるという観点からは、ポリアミンが好ましい。ここで、ポリアミンの好適な例として、1分子中のアミノ基が1個以上の平均分子量が200～6000のポリオキシアルキレンジアミン、ポリオキシアルキレントリアミンが挙げられ、より具体的にはポリプロピレングリコール鎖の末端水酸基がアミノ基に置換された構造を有するジアミン、および、グリセリン等の3価アルコールにポリプロピレングリコールを脱水縮合して得られる、ポリオールの末端水酸基がアミノ基に置換された構造を有するトリアミンが挙げられる。また、このようなポリオキシアルキレンジアミンやポリオキシアルキレントリアミンと前述したポリアミンとを併用することができる。

[0041] また、前記のポリオールとポリアミンを併用すると、両者の特長を合わせ持った硬化物が得られ、好ましい。

本発明では、上述したように、前記硬化性樹脂(X1)としてのウレタン樹脂として、二液硬化型ウレタン樹脂を好適に採用することができる。

[0042] 前記A液としては、過剰の前記有機ポリイソシアネートを制限なく用いることができるが、前記活性水素基含有化合物との反応によって得られる1分子中に少なくとも1個の遊離イソシアネート基を有するプレポリマーを用いることが好ましい。具体的には、窒素ガス雰囲気下、有機ポリイソシアネートと活性水素基含有化合物とを、有機ポリイソシアネートのイソシアネート

基 1 個に対して活性水素基含有化合物中の活性水素基の個数が 0.1 ~ 2.0 の割合で、攪拌下、温度 40 ~ 120℃で 4 ~ 8 時間反応させることで調製される。このようにして得られるウレタンプレポリマーは、イソシアネート基含有量が 1 ~ 20 重量%、好ましくは 2 ~ 10 重量%であることが望ましい。

[0043] 前記 B 液に用いられる活性水素基含有化合物としては、前述した活性水素基含有化合物類、例えばポリアミン、ポリオール等を特に制限なく用いることができる。前記有機ポリイソシアネートと過剰の前記活性水素基含有化合物との反応によって得られる 1 分子中に少なくとも 1 個の活性水素基含有化合物を有するプレポリマーを用いることが好ましい。

[0044] 前記 A 液と前記 B 液とは、有機ポリイソシアネート中のイソシアネート基 1 個に対し、活性水素基含有化合物中の活性水素基（水酸基及び／またはアミノ基）が好ましくは 0.1 ~ 2 個、より好ましくは 0.5 ~ 1.5 個、さらに好ましくは 0.8 ~ 1.2 個の範囲になる割合で混合される。

[0045] エポキシ樹脂：

硬化性樹脂（X1）として例示したエポキシ樹脂としては、常温（たとえば 25℃）で液状のエポキシ樹脂であれば特に制限なく公知のものを使用することができる。具体的には、グリシジルエーテル型エポキシ樹脂、例えば、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、ビスフェノール F 型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、水添ビスフェノール A 型液状エポキシ樹脂；グリシジルエステル型エポキシ樹脂、例えば、ヘキサヒドロフタル酸グリシジルエステル、ダイマー酸グリシジルエステル；グリシジルアミン型エポキシ樹脂、例えば、トリグリシジルイソシアヌレート、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン；線状脂肪族エポキシサイド、例えば、エポキシ化ポリブタジエン、エポキシ化大豆油；脂環族エポキシサイド、例えば、3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチルカルボキシレート、3,4-エポキシシクロヘキシルメチルカルボキシレートなどが挙げられ、1 種単独でも、2 種以上の混合物として使用しても良い。これらの中でも、得ら

れる硬化物の機械的物性や耐熱性に優れ、工業的入手が容易である点から、ビスフェノール型エポキシ樹脂を含有することが好ましい。

[0046] 前記エポキシ樹脂は、本発明の効果を損なわない範囲で、液状のエポキシ樹脂に種々の固形のエポキシ樹脂等を併用し、加熱混合して液状化したものであっても良い。

前記エポキシ樹脂は、液状エポキシ樹脂の粘度を低減させるために、低粘度脂肪族エポキシ化合物を添加し、所望の粘度となるように調整してもよい。このような低粘度脂肪族エポキシ化合物としては、具体的には、多価アルコールのグリシジルエーテルまたは多価アルコールに1種以上のアルキレンオキサイドを付加することによって得られるポリエーテルポリオールグリシジルエーテルであり、例えば、

エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ブタンジオールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1, 6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル及びペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル、水素化ビスフェノールAジグリシジルエーテルなど、脂肪族多価アルコールのグリシジルエーテル；

ジエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコールジグリシジルエーテルなど、脂肪族ポリエーテルポリオールグリシジルエーテルが挙げられる。好ましくは、常温で100 mPa・s以下の粘度を有する、多価アルコールのグリシジルエーテルまたは多価アルコールに1種以上のアルキレンオキサイドを付加することによって得られるポリエーテルポリオールグリシジルエーテルである。

[0047] また、本発明においてエポキシ樹脂の粘度を低減させる目的で用いられるエポキシ化合物は、前記低粘度脂肪族エポキシ化合物に限られず、例えば、

レゾルシノールジグリシジルエーテルなど、芳香族グリシジルエーテルのうち比較的粘度の低いものや、ジグリシジルアニリンなど、芳香族グリシジルアミンのうち比較的粘度の低いものであってもよい。これらのエポキシ化合物は、1種単独で使用しても、2種以上を混合して使用しても良い。

[0048] 熱可塑性樹脂（X2）：

前記熱可塑性樹脂（X2）の例としては、

低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、直鎖線状低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、環状オレフィン重合体、エチレンープロピレン共重合体、環状オレフィン共重合体などのポリオレフィン；

ポリスチレン、アクリロニトリルスチレン共重合体、アクリロニトリルーブタジエンスチレン共重合体、スチレンーブタジエン共重合体、スチレンーイソプレン共重合体などのスチレン系重合体およびその水素添加物；

ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン；

ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリル酸メチル、ポリメタクリル酸メチル、ポリメタクリル酸エチルなどのビニルカルボン酸重合体およびビニルカルボン酸エステル重合体；

エチレンーメタクリル酸共重合体、エチレンーメタクリル酸エステル共重合体、エチレンー酢酸ビニル共重合体、エチレンービニルアルコール共重合体；

ポリカーボネート、ポリメタクリレート；

ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどのポリエステル；

ナイロン6、ナイロン11、ナイロン12、ナイロン46、ナイロン66、ナイロンMXD6、全芳香族ポリアミド、半芳香族ポリアミドなどのポリアミド；

ポリアセタール、および

これら樹脂のブレンド物

が挙げられる。

[0049] (エチレン・ α -オレフィン共重合体 (Y))

本発明の一実施形態においては前記エチレン・ α -オレフィン共重合体 (Y) は、後述する要件 (y-1) および (y-2) を満たすエチレン・ α -オレフィン共重合体である。

前記エチレン・ α -オレフィン共重合体 (Y) は、好ましくは後述する要件 (y-4) を満たし、また、好ましくは後述する要件 (y-3) および (y-5) を満たす。

本発明の他の一実施形態においては、前記エチレン・ α -オレフィン共重合体 (Y) は、要件 (y-2) および後述する (y-4) を満たすエチレン・ α -オレフィン共重合体である。

前記エチレン・ α -オレフィン共重合体 (Y) は、下記要件 (y-1) ~ (y-5) を満たし得る。

[0050] 要件 (y-1) :

D.W. Van Krevelenの推算法に基づき計算される溶解度パラメータが15.5~16.3 (MPa)^{1/2}である。前記推算法では凝集エネルギーとモル分子容とを基に計算が行われる (D.W. Van Krevelen, Klaas te Nijenhuis, "Properties of Polymers, Fourth Edition" Elsevier Science, 2009)。

前記溶解度パラメータは、好ましくは15.8~16.3 (MPa)^{1/2}、より好ましくは16.0~16.3 (MPa)^{1/2}の範囲にある。

[0051] 溶解度パラメータが上記下限値、特に15.5 (MPa)^{1/2}よりも小さいと、エチレン・ α -オレフィン共重合体は、界面張力が低く、また相容性が低くなるため、破泡性が損なわれる場合があり、かつ前記樹脂 (X) およびエチレン・ α -オレフィン共重合体を含む組成物ならびにその硬化物においてブリードアウトし易い。一方、溶解度パラメータが上記上限値、特に16.3 (MPa)^{1/2}よりも大きくなると、エチレン・ α -オレフィン共重合体は、界面張力が高く、また相溶性が高くなるため、抑泡性が損なわれる場合があ

り、硬化性樹脂（X1）との相容性が低下し、ブリードアウトの原因となる場合があり、前記樹脂（X）およびエチレン・ α -オレフィン共重合体を含む組成物ならびにその硬化物の表面にブリードアウトして外観を損なう場合がある。

[0052] 前記溶解度パラメータの値は、たとえば製造時のエチレン供給量、水素供給量、触媒供給量等を変更することにより調整できる。

[0053] 要件（y-2）：

後述する実施例で採用された条件下で測定されるゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により求められる重量平均分子量（Mw）が1,500～30,000である。

前記重量平均分子量（Mw）は、好ましくは1,500～13,500、より好ましくは1,500～11,000、さらに好ましくは1,500～8,500の範囲にある。

[0054] 前記重量平均分子量（Mw）が上記下限値、特に1,500よりも小さいと、エチレン・ α -オレフィン共重合体は、相容性が高すぎて消泡性を発現しない場合があり、かつ低分子量成分を含むために、前記樹脂（X）およびエチレン・ α -オレフィン共重合体を含む組成物ならびにその硬化物の表面にブリードアウトし易い。一方、重量平均分子量が上記上限値、特に30,000よりも大きくなると、エチレン・ α -オレフィン共重合体は、前記樹脂（X）との相容性が低下し、前記樹脂（X）およびエチレン・ α -オレフィン共重合体を含む組成物ならびにその硬化物においてブリードアウトの原因となる場合がある。

[0055] 要件（y-3）：

ASTM D445に準拠して測定される100℃における動粘度が、10～5,000 mm²/sである。

前記動粘度は、好ましくは15～3,500 mm²/s、より好ましくは20～2,500 mm²/s、さらに好ましくは20～1,000 mm²/s、よりさらに好ましくは20～650 mm²/sである。

[0056] 前記動粘度が上記下限値以上であると、本発明の組成物およびその硬化物の表面への前記エチレン・ α -オレフィン共重合体（Y）のブリードアウトが抑制される。一方、前記動粘度が上記上限値以下であると、前記エチレン・ α -オレフィン共重合体（Y）は、前記樹脂（X）への分散性が良好であり泡膜内に取り込まれ易いため、良好な消泡性を発揮する。

[0057] 要件（y-4）：

エチレンから誘導される構成単位の割合（以下「エチレン含量」とも記載する。）が1～40モル%である（ただし、前記エチレン・ α -オレフィン共重合体（Y）中の構成単位の全量を100モル%とする。）。

前記エチレン含量は、好ましくは2～39モル%、より好ましくは3～38モル%、さらに好ましくは4～37モル%の範囲にある。

[0058] 前記エチレン含量が上記範囲にあると、前記エチレン・ α -オレフィン共重合体（Y）の結晶成分により本発明の組成物から形成される成形体の表面の外観を損なわず、また本発明の組成物から形成される塗膜の機械物性が良好である。また前記エチレン含量が上記上限値以下にあると、抑泡性に優れる。

破泡性と抑泡性のバランスの観点から前記エチレン含量は、好ましくは5～29モル%、より好ましくは6～28モル%、さらに好ましくは10～27モル%の範囲にある。

[0059] 要件（y-5）：

後述する実施例で採用された条件下での示差走査熱量分析（DSC）において、 -100°C ～ 150°C の温度範囲に融点が観測されない。

[0060] 融点（ T_m ）が観測されないとは、示差走査型熱量測定（DSC）で測定される融解熱量（ ΔH ）（単位： J/g ）が実質的に計測されないことをいう。融解熱量（ ΔH ）が実質的に計測されないとは、示差走査熱量計（DSC）測定においてピークが観測されないか、あるいは観測された融解熱量が 1 J/g 以下であることである。

[0061] 前記エチレン・ α -オレフィン共重合体（Y）の融点（ T_m ）および融解

熱量 (ΔH) は、後述する実施例で採用された条件下で示差走査熱量計 (DSC) 測定を行い、測定試料を -100°C から昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で 150°C まで昇温したときの DSC 曲線から、JIS K7121 を参考に解析し求められる。

[0062] 要件 (y-5) を満たす前記エチレン・ α -オレフィン共重合体 (Y) は、たとえばエチレン供給量、水素供給量、触媒供給量等を調整することにより製造できる。

前記エチレン・ α -オレフィン共重合体 (Y) の融点が観測されないと、前記エチレン・ α -オレフィン共重合体 (Y) は、前記樹脂 (X) への分散性が良好であり泡膜内に取り込まれ易いため、良好な消泡性を発揮する。

[0063] 本発明の一実施形態における、前記要件 (y-1) および (y-2) を満たすエチレン・ α -オレフィン共重合体 (Y) は、好ましくは、

前記要件 (y-3)、

前記要件 (y-4)、

前記要件 (y-5)、

前記要件 (y-3) および前記要件 (y-4)、

前記要件 (y-3) および前記要件 (y-5)、

前記要件 (y-4) および前記要件 (y-5)、または

前記要件 (y-3)、前記要件 (y-4) および前記要件 (y-5)

のいずれかを満たす。

[0064] また、本発明の他の一実施形態における、前記前記要件 (y-2) および (y-4) を満たすエチレン・ α -オレフィン共重合体 (Y) は、好ましくは、

前記要件 (y-1)、

前記要件 (y-3)、

前記要件 (y-5)、または

前記要件 (y-1) および前記要件 (y-3)

前記要件 (y-1) および前記要件 (y-5)

前記要件（ $y-3$ ）および前記要件（ $y-5$ ）
のいずれかを満たす。

[0065] 前記エチレン・ α -オレフィン共重合体（Y）を構成する前記 α -オレフィンの例としては、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-トリセン、1-トリデセン、1-テトラデセン、1-ペンタデセン、1-ヘキサデセン、1-ヘプタデセン、1-オクタデセン、1-ノナデセン、および1-エイコセンなどの炭素数3～20の α -オレフィンが挙げられる。これらの α -オレフィンは1種単独でまたは2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0066] 前記 α -オレフィンは、効果的にエチレン・ α -オレフィン共重合体（Y）の結晶性を落とし、前記樹脂（X）への分散性を改善するという観点から、好ましくは炭素数3～10の α -オレフィンであり、より好ましくはプロピレン、1-ブテン、1-ペンテンであり、さらに好ましくはプロピレンである。

[0067] 前記エチレン・ α -オレフィン共重合体（Y）は、公知の方法を制限なく用いて製造することができる。例えば、バナジウム、ジルコニウム、チタニウム、ハフニウムなどの遷移金属化合物と、有機アルミニウム化合物（有機アルミニウムオキシ化合物）および／またはイオン化イオン性化合物とからなる触媒の存在下にエチレンと α -オレフィンとを共重合させる方法が挙げられる。ジルコニウム、チタニウム、ハフニウムなどの遷移金属化合物を使用したメタロセン触媒は、連続した二つ以上のプロピレンモノマーの2，1-結合量（インバージョン）が少なくなり、硬化性樹脂組成物の低温特性が向上するため好ましい。このような方法は、例えば国際公開2000/34420号、特開昭62-121710号公報、国際公開2004/29062号、特開2004-175707号公報、国際公開2001/27124号等に記載されている。

[0068] エチレン・ α -オレフィン共重合体（Y）を構成するモノマーである前記エチレンおよび α -オレフィンは、例えば、化石燃料由来のモノマーもしくはバイオマス由来のモノマーであってもよく、これらのモノマーを1種単独で用いても、2種以上併用してもよい。言い換えると、エチレン・ α -オレフィン共重合体（Y）は化石燃料由来のモノマーのみから構成されてもよいし、バイオマス由来のモノマーのみから構成されてもよいし、化石燃料由来のモノマーおよびバイオマス由来のモノマーを併用してもよい。

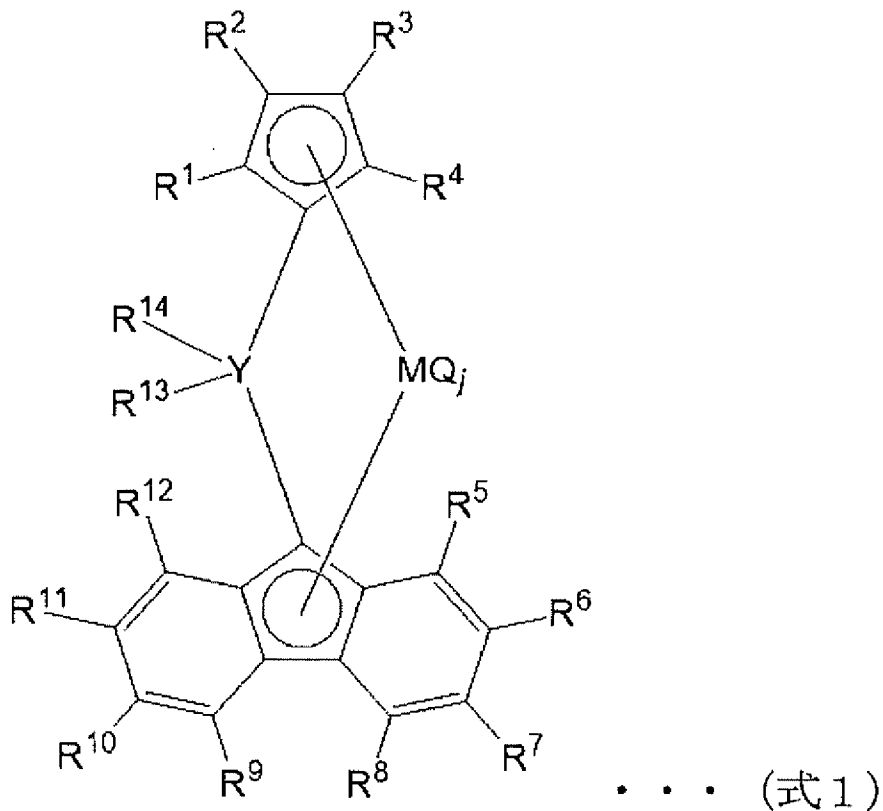
化石燃料とは、石油、石炭、天然ガス、シェールガス又はそれらの組合せである。バイオマスとは、菌類、酵母、藻類および細菌類を含む、植物由来または動物由来などの、あらゆる再生可能な天然原料およびその残渣である。

[0069] 前記エチレン・ α -オレフィン共重合体（Y）は、下記一般式〔I〕で表される架橋メタロセン化合物（P）、ならびに、有機金属化合物（Q-1）、有機アルミニウムオキシ化合物（Q-2）および前記架橋メタロセン化合物（P）と反応してイオン対を形成する化合物（Q-3）からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物（Q）を含むオレフィン重合触媒の存在下で、エチレンと炭素数が3～20の α -オレフィンとを共重合することにより製造することができる。

[0070] 〔架橋メタロセン化合物（P）〕

[0071]

[化2]



[0072] (式1) 中のY、M、 $R^1 \sim R^{14}$ 、Q、nおよびjを以下に説明する。

[0073] 《Y》

Yは、炭素原子またはケイ素原子であり、好ましくは炭素原子である。

[0074] 《M》

Mは、チタン原子、ジルコニウム原子またはハフニウム原子であり、好ましくはジルコニウム原子である。

[0075] 《 $R^1 \sim R^{14}$ 》

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^8 、 R^9 および R^{12} は、それぞれ独立に水素原子、炭化水素基およびケイ素含有炭化水素基からなる群から選ばれる原子または置換基であり、隣接する複数の基は、互いに連結して環構造を形成していてもよい。

[0076] 炭化水素基としては、炭素数1～20のアルキル基、炭素数3～20の環状飽和炭化水素基、炭素数2～20の鎖状不飽和炭化水素基、炭素数3～20の環状不飽和炭化水素基、炭素数1～20のアルキレン基、炭素数6～2

Oのアリーレン基等が例示される。

[0077] 炭素数1～20のアルキル基としては、直鎖状飽和炭化水素基であるメチル基、エチル基、n-プロピル基、アリル（allyl）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、分岐状飽和炭化水素基であるイソプロピル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、t-アミル基、ネオペンチル基、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、シクロプロピルメチル基などが例示される。アルキル基の炭素数は好ましくは1～6である。

[0078] 炭素数3～20の環状飽和炭化水素基としては、環状飽和炭化水素基であるシクロプロピル基、シクロブチル基、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、ノルボルネニル基、1-アダマンチル基、2-アダマンチル基など、環状飽和炭化水素基の水素原子が炭素数1～17の炭化水素基で置き換えられた基である3-メチルシクロペンチル基、3-メチルシクロヘキシル基、4-メチルシクロヘキシル基、4-シクロヘキシルシクロヘキシル基、4-フェニルシクロヘキシル基などが例示される。環状飽和炭化水素基の炭素数は好ましくは5～11である。

[0079] 炭素数2～20の鎖状不飽和炭化水素基としては、アルケニル基であるエテニル基（ビニル基）、1-プロペニル基、2-プロペニル基（アリル基）、1-メチルエテニル基（イソプロペニル基）など、アルキニル基であるエチニル基、1-プロピニル基、2-プロピニル基（プロパルギル基）などが例示される。鎖状不飽和炭化水素基の炭素数は好ましくは2～4である。

[0080] 炭素数3～20の環状不飽和炭化水素基としては、環状不飽和炭化水素基であるシクロペンタジエニル基、ノルボルニル基、フェニル基、ナフチル基、インデニル基、アズレニル基、フェナントリル基、アントラセニル基など、環状不飽和炭化水素基の水素原子が炭素数1～15の炭化水素基で置き換

えられた基である3-メチルフェニル基（m-トリル基）、4-メチルフェニル基（p-トリル基）、4-エチルフェニル基、4-*t*-ブチルフェニル基、4-シクロヘキシルフェニル基、ビフェニル基、3,4-ジメチルフェニル基、3,5-ジメチルフェニル基、2,4,6-トリメチルフェニル基（メシチル基）など、直鎖状炭化水素基または分岐状飽和炭化水素基の水素原子が炭素数3～19の環状飽和炭化水素基または環状不飽和炭化水素基で置き換えられた基であるベンジル基、クミル基などが例示される。環状不飽和炭化水素基の炭素数は好ましくは6～10である。

[0081] 炭素数1～20のアルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、ジメチルメチレン基（イソプロピリデン基）、エチルメチレン基、メチルエチレン基、*n*-プロピレン基などが例示される。アルキレン基の炭素数は好ましくは1～6である。

[0082] 炭素数6～20のアリーレン基としては、*o*-フェニレン基、*m*-フェニレン基、*p*-フェニレン基、4,4'-ビフェニリレン基などが例示される。アリーレン基の炭素数は好ましくは6～12である。

[0083] ケイ素含有炭化水素基としては、上述した炭化水素基において、炭素原子がケイ素原子で置き換えられた基であるトリメチルシリル基、トリエチルシリル基、*t*-ブチルジメチルシリル基、トリイソプロピルシリル基等のアルキルシリル基、ジメチルフェニルシリル基、メチルジフェニルシリル基、*t*-ブチルジフェニルシリル基等のアリールシリル基、ペンタメチルジシラニル基、トリメチルシリルメチル基などが例示される。アルキルシリル基の炭素数は1～10が好ましく、アリールシリル基の炭素数は6～18が好ましい。

[0084] R^6 および R^{11} は、互いに同一の基であり、水素原子、炭化水素基またはケイ素含有炭化水素基であり、炭化水素基およびケイ素含有炭化水素基の詳細は上述のとおりである。

R^7 および R^{10} は、互いに同一の基であり、水素原子、炭化水素基またはケイ素含有炭化水素基であり、炭化水素基およびケイ素含有炭化水素基の詳細は

上述のとおりである。

- [0085] R^6 および R^7 は、炭素数2～3の炭化水素と結合して環構造を形成していてもよく、 R^{10} および R^{11} は、炭素数2～3の炭化水素と結合して環構造を形成していてもよい。

R^6 、 R^7 、 R^{10} および R^{11} は、同時に水素原子ではない。

- [0086] R^{13} および R^{14} は、それぞれ独立に、水素原子、炭化水素基またはケイ素含有炭化水素基であり、互いに連結して環構造を形成していてもよい。

炭化水素基およびケイ素含有炭化水素基の詳細は上述のとおりであり、炭化水素基としては、さらにアリール基および置換アリール基が挙げられる。

- [0087] アリール基としては、前述した炭素数3～20の環状不飽和炭化水素基の例と一部重複するが、芳香族化合物から誘導された置換基であるフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、アントラセニル基、フェナントレニル基、テトラセニル基、クリセニル基、ピレニル基、インデニル基、アズレニル基、ピロリル基、ピリジル基、フラニル基、チオフェニル基などが例示される。アリール基としては、フェニル基または2-ナフチル基が好ましい。

- [0088] 前記芳香族化合物としては、芳香族炭化水素および複素環式芳香族化合物であるベンゼン、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、テトラセン、クリセン、ピレン、インデン、アズレン、ピロール、ピリジン、フラン、チオフェンなどが例示される。

- [0089] 置換アリール基としては、前述した炭素数3～20の環状不飽和炭化水素基の例と一部重複するが、前記アリール基が有する1以上の水素原子が炭素数1～20の炭化水素基、アリール基、ケイ素含有基、窒素含有基、酸素含有基、ハロゲン原子およびハロゲン含有基からなる群より選ばれる少なくとも1種の置換基により置換されてなる基が挙げられ、具体的には3-メチルフェニル基（m-トリル基）、4-メチルフェニル基（p-トリル基）、3-エチルフェニル基、4-エチルフェニル基、3,4-ジメチルフェニル基、3,5-ジメチルフェニル基、ビフェニル基、4-（トリメチルシリル）フェニル基、4-アミノフェニル基、4-（ジメチルアミノ）フェニル基

、4-（ジエチルアミノ）フェニル基、4-モルフォリニルフェニル基、4-メトキシフェニル基、4-エトキシフェニル基、4-フェノキシフェニル基、3,4-ジメトキシフェニル基、3,5-ジメトキシフェニル基、3-メチル-4-メトキシフェニル基、3,5-ジメチル-4-メトキシフェニル基、3-（トリフルオロメチル）フェニル基、4-（トリフルオロメチル）フェニル基、3-クロロフェニル基、4-クロロフェニル基、3-フルオロフェニル基、4-フルオロフェニル基、5-メチルナフチル基、2-（6-メチル）ピリジル基などが例示される。

[0090] 《Q》

Qは、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、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合せで選ばれる。

ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が例示され、塩素原子が好ましい。

炭化水素基の詳細は上述のとおりであり、炭化水素基の炭素数は好ましくは1～7である。

[0091] アニオン配位子としては、メトキシ基、*t*-ブトキシ基、フェノキシ基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などを例示することができる。

[0092] 孤立電子対で配位可能な中性配位子としては、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化合物などを例示することができる。

[0093] 《j》

jは1～4の整数であり、好ましくは2である。

[0094] （架橋メタロセン化合物（P）の例示）

前記架橋メタロセン化合物（P）としては、前記（式1）において、 R^{13} および R^{14} のいずれか一方または両方がアリール基である架橋メタロセン化合物（P1）が挙げられる。

[0095] 前記架橋メタロセン化合物（P1）としては、前記（式1）において、 R^{13} および R^{14} の両方がアリール基であり、かつ R^2 および R^3 のいずれか一方が炭素数4の飽和炭化水素基である架橋メタロセン化合物（P2）が挙げられる。前記架橋メタロセン化合物（P2）の例としては、 $R^1 \sim R^4$ のうち前記炭素数4の飽和炭化水素基以外のすべてが水素原子である架橋メタロセン化合物、および $R^1 \sim R^4$ のうち前記炭素数4の飽和炭化水素基と隣接する2つの基が水素原子であり、隣接しない基がメチル基である架橋メタロセン化合物が挙げられる。

[0096] 架橋メタロセン化合物（P）の具体例としては、

[ジメチルメチレン（ η^5 -シクロペンタジエニル）（ η^5 -フルオレニル）]
 ジルコニウムジクロリド、[ジメチルメチレン（ η^5 -シクロペンタジエニル）（ η^5 -2,7-ジ-*t*-ブチルフルオレニル）]
 ジルコニウムジクロリド、[ジメチルメチレン（ η^5 -シクロペンタジエニル）（ η^5 -3,6-ジ-*t*-ブチルフルオレニル）]
 ジルコニウムジクロリド、[ジメチルメチレン（ η^5 -シクロペンタジエニル）（ η^5 -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、[ジメチルメチレン（ η^5 -シクロペンタジエニル）（ η^5 -テトラ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、

[シクロヘキシリデン（ η^5 -シクロペンタジエニル）（ η^5 -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（ η^5 -シクロペンタジエニル）（ η^5 -2,7-ジ-*t*-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（ η^5 -シクロペンタジエニル）（ η^5 -3,6-ジ-*t*-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（ η^5 -シクロペンタジエニル）（ η^5 -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、[シクロヘキシリデン（

η^5 -シクロペンタジエニル) (η^5 -テトラ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、

[ジフェニルメチレン (η^5 -シクロペンタジエニル) (η^5 -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 (η^5 -シクロペンタジエニル) (η^5 -2, 7-ジ-*t*-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 (η^5 -2-メチル-4-*t*-ブチルシクロペンタジエニル) (η^5 -2, 7-ジ-*t*-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 (η^5 -シクロペンタジエニル) (η^5 -3, 6-ジ-*t*-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 (η^5 -シクロペンタジエニル) (η^5 -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、 [ジフェニルメチレン { η^5 -(2-メチル-4-*i*-プロピルシクロペンタジエニル)} (η^5 -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、 [ジフェニルメチレン (η^5 -シクロペンタジエニル) (η^5 -テトラ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、

[メチルフェニルメチレン (η^5 -シクロペンタジエニル) (η^5 -フルオレニル)] ジルコニウムジクロリド、 [メチルフェニルメチレン (η^5 -シクロペンタジエニル) (η^5 -2, 7-ジ-*t*-ブチルフルオレニル)] ジルコニウムジクロリド、 [メチルフェニルメチレン (η^5 -シクロペンタジエニル) (η^5 -3, 6-ジ-*t*-ブチルフルオレニル)] ジルコニウムジクロリド、 [メチルフェニルメチレン (η^5 -シクロペンタジエニル) (η^5 -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、 [メチルフェニルメチレン (η^5 -シクロペンタジエニル) (η^5 -テトラ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、

[メチル (3-メチルフェニル) メチレン (η^5 -シクロペンタジエニル) (η^5 -フルオレニル)] ジルコニウムジクロリド、 [メチル (3-メチルフェニル) メチレン (η^5 -シクロペンタジエニル) (η^5 -2, 7-ジ-*t*-ブチルフルオレニル)] ジルコニウムジクロリド、 [メチル (3-メチルフェ

ニル) メチレン (η^5 -シクロペンタジエニル) (η^5 -3, 6-ジ-*t*-ブチルフルオレニル)] ジルコニウムジクロリド、 [メチル (3-メチルフェニル) メチレン (η^5 -シクロペンタジエニル) (η^5 -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、 [メチル (3-メチルフェニル) メチレン (η^5 -シクロペンタジエニル) (η^5 -テトラ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、

[メチル (4-メチルフェニル) メチレン (η^5 -シクロペンタジエニル) (η^5 -フルオレニル)] ジルコニウムジクロリド、 [メチル (4-メチルフェニル) メチレン (η^5 -シクロペンタジエニル) (η^5 -2, 7-ジ-*t*-ブチルフルオレニル)] ジルコニウムジクロリド、 [メチル (4-メチルフェニル) メチレン (η^5 -シクロペンタジエニル) (η^5 -3, 6-ジ-*t*-ブチルフルオレニル)] ジルコニウムジクロリド、 [メチル (4-メチルフェニル) メチレン (η^5 -シクロペンタジエニル) (η^5 -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、 [メチル (4-メチルフェニル) メチレン (η^5 -シクロペンタジエニル) (η^5 -テトラ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、

[ジフェニルシリレン (η^5 -シクロペンタジエニル) (η^5 -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 (η^5 -シクロペンタジエニル) (η^5 -2, 7-ジ-*t*-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 (η^5 -シクロペンタジエニル) (η^5 -3, 6-ジ-*t*-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 (η^5 -シクロペンタジエニル) (η^5 -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、 [ジフェニルシリレン (η^5 -シクロペンタジエニル) (η^5 -テトラ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、

[ビス (3-メチルフェニル) シリレン (η^5 -シクロペンタジエニル) (η^5 -フルオレニル)] ジルコニウムジクロリド、 [ビス (3-メチルフェニル) シリレン (η^5 -シクロペンタジエニル) (η^5 -2, 7-ジ-*t*-ブチル

フルオレニル)] ジルコニウムジクロリド、 [ビス (3-メチルフェニル) シリレン (η^5 -シクロペンタジエニル) (η^5 -3, 6-ジ-*t*-ブチルフルオレニル)] ジルコニウムジクロリド、 [ビス (3-メチルフェニル) シリレン (η^5 -シクロペンタジエニル) (η^5 -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、 [ビス (3-メチルフェニル) シリレン (η^5 -シクロペンタジエニル) (η^5 -テトラ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、

[ジシクロヘキシルシリレン (η^5 -シクロペンタジエニル) (η^5 -フルオレニル)] ジルコニウムジクロリド、 [ジシクロヘキシルシリレン (η^5 -シクロペンタジエニル) (η^5 -2, 7-ジ-*t*-ブチルフルオレニル)] ジルコニウムジクロリド、 [ジシクロヘキシルシリレン (η^5 -シクロペンタジエニル) (η^5 -3, 6-ジ-*t*-ブチルフルオレニル)] ジルコニウムジクロリド、 [ジシクロヘキシルシリレン (η^5 -シクロペンタジエニル) (η^5 -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、 [ジシクロヘキシルシリレン (η^5 -シクロペンタジエニル) (η^5 -テトラ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、

[エチレン (η^5 -シクロペンタジエニル) (η^5 -フルオレニル)] ジルコニウムジクロリド、 [エチレン (η^5 -シクロペンタジエニル) (η^5 -2, 7-ジ-*t*-ブチルフルオレニル)] ジルコニウムジクロリド、 [エチレン (η^5 -シクロペンタジエニル) (η^5 -3, 6-ジ-*t*-ブチルフルオレニル)] ジルコニウムジクロリド、 [エチレン (η^5 -シクロペンタジエニル) (η^5 -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、 [エチレン (η^5 -シクロペンタジエニル) (η^5 -テトラ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、

エチレン [η^5 - (3-*t e r t*-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)] (η^5 -フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、 エチレン [η^5 - (3-*t e r t*-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)] [η^5 - (3, 6-ジ-*t e r t*-ブチルフルオレニル)] ジルコニウムジクロリド、 エチレ

ン $[\eta^5-(3\text{-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル})]$ $[\eta^5-(2, 7\text{-ジ-tert-ブチルフルオレニル})]$ ジルコニウムジクロリド、エチレン $[\eta^5-(3\text{-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル})]$ (オクタメチルオクタヒドロジベンズフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、エチレン $[\eta^5-(3\text{-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル})]$ (ベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、エチレン $[\eta^5-(3\text{-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル})]$ (ジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、エチレン $[\eta^5-(3\text{-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル})]$ (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、エチレン $[\eta^5-(3\text{-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル})]$ $[\eta^5-(2, 7\text{-ジフェニル-3, 6-ジ-tert-ブチルフルオレニル})]$ ジルコニウムジクロリド、エチレン $[\eta^5-(3\text{-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル})]$ $[\eta^5-(2, 7\text{-ジメチル-3, 6-ジ-tert-ブチルフルオレニル})]$ ジルコニウムジクロリド、

エチレン $[\eta^5-(3\text{-tert-ブチルシクロペンタジエニル})]$ (η^5 -フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、エチレン $[\eta^5-(3\text{-tert-ブチルシクロペンタジエニル})]$ $[\eta^5-(3, 6\text{-ジ-tert-ブチルフルオレニル})]$ ジルコニウムジクロリド、エチレン $[\eta^5-(3\text{-tert-ブチルシクロペンタジエニル})]$ $[\eta^5-(2, 7\text{-ジ-tert-ブチルフルオレニル})]$ ジルコニウムジクロリド、エチレン $[\eta^5-(3\text{-tert-ブチルシクロペンタジエニル})]$ (オクタメチルオクタヒドロジベンズフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、エチレン $[\eta^5-(3\text{-tert-ブチルシクロペンタジエニル})]$ (ベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、エチレン $[\eta^5-(3\text{-tert-ブチルシクロペンタジエニル})]$ (ジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、エチレン $[\eta^5-(3\text{-tert-ブチルシクロペンタジエニル})]$ (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、エチレン $[\eta^5-(3\text{-tert-ブチルシク$

ロペンタジエニル)] [η^5 -(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、エチレン [η^5 -(3-tert-ブチルシクロペンタジエニル)] [η^5 -(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、

エチレン [η^5 -(3-n-ブチルシクロペンタジエニル)] (η^5 -フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、エチレン [η^5 -(3-n-ブチルシクロペンタジエニル)] [η^5 -(3, 6-ジ-tert-ブチルフルオレニル)] ジルコニウムジクロリド、エチレン [η^5 -(3-n-ブチルシクロペンタジエニル)] [η^5 -(2, 7-ジ-tert-ブチルフルオレニル)] ジルコニウムジクロリド、エチレン [η^5 -(3-n-ブチル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ズフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、エチレン [η^5 -(3-n-ブチルシクロペンタジエニル)] (ベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、エチレン [η^5 -(3-n-ブチル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、エチレン [η^5 -(3-n-ブチルシクロペンタジエニル)] (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、エチレン [η^5 -(3-n-ブチルシクロペンタジエニル)] [η^5 -(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、エチレン [η^5 -(3-n-ブチルシクロペンタジエニル)] [η^5 -(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 [η^5 -(3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)] (η^5 -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 [η^5 -(3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)] [η^5 -(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 [η^5 -(3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)] [η^5 -(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 [η^5 -(3-tert-

e r t - 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ロ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 [η^5 - (3 - t e r t - ブチル - 5 - メチルシクロペンタジエニル)] (ベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン [η^5 - (3 - t e r t - ブチル - 5 - メチル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、ジフェニルメチレン [η^5 - (3 - t e r t - ブチル - 5 - メチルシクロペンタジエニル)] (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、ジフェニルメチレン [η^5 - (3 - t e r t - ブチル - 5 - メチルシクロペンタジエニル)] [η^5 - (2, 7 - ジフェニル - 3, 6 - ジ - t e r t - 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 [η^5 - (3 - t e r t - ブチル - 5 - メチルシクロペンタジエニル)] [η^5 - (2, 7 - ジメチル - 3, 6 - ジ - t e r t - 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 [η^5 - (3 - t e r t - ブチルシクロペンタジエニル)] (η^5 - 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 [η^5 - (3 - t e r t - ブチルシクロペンタジエニル)] [η^5 - (3, 6 - ジ - t e r t - 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 [η^5 - (3 - t e r t - ブチルシクロペンタジエニル)] [η^5 - (2, 7 - ジ - t e r t - 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 [η^5 - (3 - t e r t - ブチル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 [η^5 - (3 - t e r t - ブチルシクロペンタジエニル)] (ベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン [η^5 - (3 - t e r t - ブチル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、ジフェニルメチレン [η^5 - (3 - t e r t - ブチルシクロペンタジエニル)] (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、ジフェニルメチレン [η^5 - (3 - t e r t - ブチルシクロペンタジエニル)] [η^5 - (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、ジフェニルメチレン [η^5 -(3-tert-ブチルシクロペンタジエニル)] [η^5 -(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 [η^5 -(3-n-ブチルシクロペンタジエニル)] (η^5 -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 [η^5 -(3-n-ブチルシクロペンタジエニル)] [η^5 -(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 [η^5 -(3-n-ブチルシクロペンタジエニル)] [η^5 -(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 [η^5 -(3-n-ブチル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 [η^5 -(3-n-ブチルシクロペンタジエニル)] (ベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン [η^5 -(3-n-ブチル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、ジフェニルメチレン [η^5 -(3-n-ブチルシクロペンタジエニル)] (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、ジフェニルメチレン [η^5 -(3-n-ブチルシクロペンタジエニル)] [η^5 -(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、ジフェニルメチレン [η^5 -(3-n-ブチルシクロペンタジエニル)] [η^5 -(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 [η^5 -(3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)] (η^5 -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 [η^5 -(3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)] [η^5 -(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 [η^5 -(3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)] [η^5 -(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-トリル

) メチレン [η^5 -(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ロジベンズフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリル)メチレン [η^5 -(3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)] (ベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリル)メチレン [η^5 -(3-tert-ブチル-5-メチル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-トリル)メチレン [η^5 -(3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)] (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-トリル)メチレン [η^5 -(3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)] [η^5 -(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 [η^5 -(3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)] [η^5 -(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 [η^5 -(3-tert-ブチルシクロペンタジエニル)] (η^5 -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 [η^5 -(3-tert-ブチルシクロペンタジエニル)] [η^5 -(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 [η^5 -(3-tert-ブチルシクロペンタジエニル)] [η^5 -(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-トリル)メチレン [η^5 -(3-tert-ブチル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ズフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリル)メチレン [η^5 -(3-tert-ブチルシクロペンタジエニル)] (ベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリル)メチレン [η^5 -(3-tert-ブチル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-トリル)メチレン [η^5 -(3-tert-ブチルシクロペンタジエニル)] (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、

ド、ジ（p-トリル）メチレン [η^5 -(3-tert-ブチルシクロペンタジエニル)] [η^5 -(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 [η^5 -(3-tert-ブチルシクロペンタジエニル)] [η^5 -(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 [η^5 -(3-n-ブチルシクロペンタジエニル)] (η^5 -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 [η^5 -(3-n-ブチルシクロペンタジエニル)] [η^5 -(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 [η^5 -(3-n-ブチルシクロペンタジエニル)] [η^5 -(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-トリル）メチレン [η^5 -(3-n-ブチル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ズフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ（p-トリル）メチレン [η^5 -(3-n-ブチルシクロペンタジエニル)] (ベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ（p-トリル）メチレン [η^5 -(3-n-ブチル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-トリル）メチレン [η^5 -(3-n-ブチルシクロペンタジエニル)] (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-トリル）メチレン [η^5 -(3-n-ブチル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 [η^5 -(3-n-ブチルシクロペンタジエニル)] [η^5 -(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

が挙げられる。

[0097] 架橋メタロセン化合物（P）としては、さらに、前記化合物のジルコニウム原子をハフニウム原子やチタン原子に置き換えた化合物、クロロ配位子を

メチル基に置き換えた化合物などが例示される。尚、例示した架橋メタロセン化合物（P）の構成部分である η^5 -テトラメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニルは4, 4, 7, 7-テトラメチルー（5 a, 5 b, 11 a, 12, 12 a- η^5 ）-1, 2, 3, 4, 7, 8, 9, 10-オクタヒドロジベンゾ[b, H]フルオレニル基、 η^5 -オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニルは1, 1, 4, 4, 7, 7, 10, 10-オクタメチルー（5 a, 5 b, 11 a, 12, 12 a- η^5 ）-1, 2, 3, 4, 7, 8, 9, 10-オクタヒドロジベンゾ[b, H]フルオレニル基をそれぞれ表す。

前記架橋メタロセン化合物（P）は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

[0098] 〔化合物（Q）〕

前記化合物（Q）は、有機金属化合物（Q-1）、有機アルミニウムオキシ化合物（Q-2）および前記架橋メタロセン化合物（P）と反応してイオン対を形成する化合物（Q-3）からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物である。

[0099] 有機金属化合物（Q-1）として、具体的には下記のような周期律表第1、2、12または13族の有機金属化合物（Q-1 a）、（Q-1 b）、（Q-1 c）が挙げられる。

（Q-1 a）一般式 $R^a_m A \mid (OR^b)_n H_p X_q$ で表される有機アルミニウム化合物。

（式中、 R^a および R^b は、互いに同一でも異なってもよく、炭素数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。）

このような化合物として、

トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリー-n-ブチルアルミニウム、トリー-n-ヘキシルアルミニウム、トリー-n-オクチルアルミニウムなどのトリー-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状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(4-メチルフェニル)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ハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのジアルキルアルミニウムハイドライド、

一般式 $(i-C_4H_9)_x Al (C_5H_{10})_z$ (式中、 x 、 y 、 z は正の数であり、 $z \leq 2x$ である。)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 $R_{2.5} Al (OR^b)_{0.5}$ 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-*tert*-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および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

などを例示することができる。また、上記一般式 $R^a_m A I (O R^b)_n H_p X_q$ で表される化合物に類似する化合物も使用することができ、例えば窒素原子を介して2以上のアルミニウム化合物が結合した有機アルミニウム化合物を挙げることができる。このような化合物として具体的には、 $(C_2H_5)_2 A I N (C_2H_5)_2 A I (C_2H_5)_2$ などを挙げることができる。

[0100] (Q-1 b) 一般式 $M^2 A I R^a_4$ で表される周期律表第1族金属とアルミニウムとの錯アルキル化物。(式中、 M^2 はLi、NaまたはKを示し、 R^a は炭素数1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示す。)

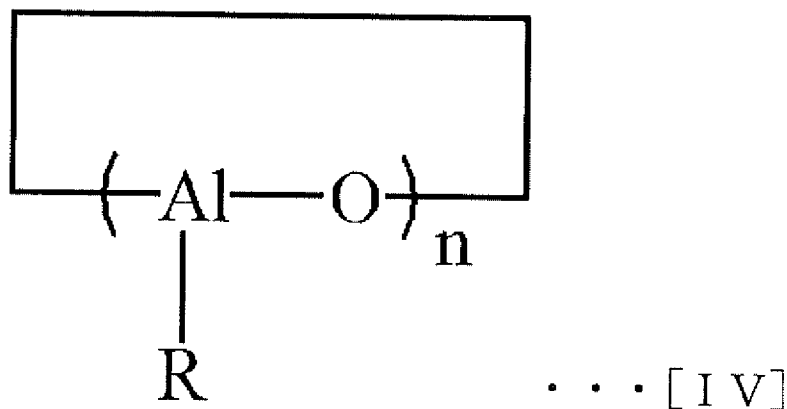
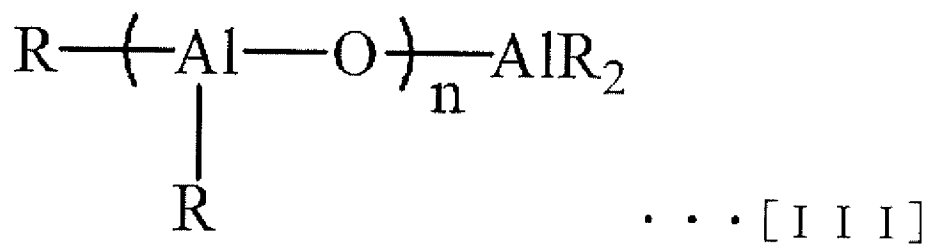
このような化合物として、 $Li A I (C_2H_5)_4$ 、 $Li A I (C_7H_{15})_4$ などを例示することができる。

[0101] (Q-1 c) 一般式 $R^a R^b M^3$ で表される周期律表第2族または第12族金属のジアルキル化合物。(式中、 R^a および R^b は、互いに同一でも異なってもよく、炭素数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。)

有機アルミニウムオキシ化合物(Q-2)としては、従来公知のアルミノキサンをそのまま使用することができる。具体的には、下記一般式 [111]

〕で表わされる化合物および下記一般式〔ⅠⅤ〕で表わされる化合物を挙げることができる。

[0102] [化3]



[0103] 式〔ⅠⅠⅠ〕および〔ⅠⅤ〕中、Rは炭素数1～10の炭化水素基、nは2以上の整数を示す。

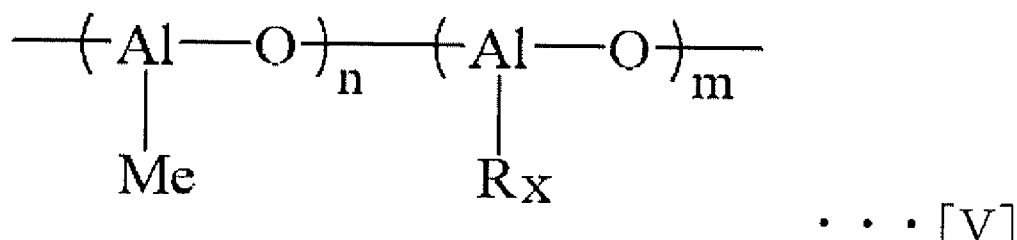
特にRがメチル基であるメチルアルミノキサンであってnが3以上、好ましくは10以上のものが利用される。これらアルミノキサン類に若干の有機アルミニウム化合物が混入していても差し支えない。

[0104] 本発明においてエチレンと炭素数が3以上の α -オレフィンとの共重合を高温で行う場合には、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も適用することができる。また、特開平2-167305号公報に記載されている有機アルミニウムオキシ化合物、特開平2-24701号公報、特開平3-103407号公報に記載されている二種類以上のアルキル基を有するアルミノキサンなども好適に利用できる。なお、本発明で用いられることのある「ベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物」とは、60℃のベンゼンに溶解するAⅠ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%以下であり、ベンゼンに対して不溶性または難溶性である化合物である。

[0105] また、有機アルミニウムオキシ化合物（Q-2）としては、下記一般式[V]で表されるような修飾メチルアルミノキサン等も挙げることができる。

[0106] [化4]



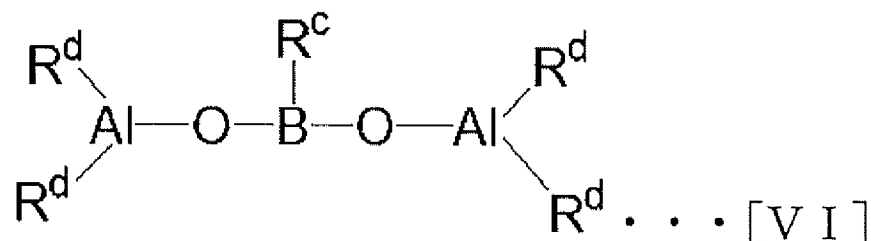
[0107] 式[V]中、Rは炭素数1～10の炭化水素基、mおよびnはそれぞれ独立に2以上の整数を示す。

[0108] 有機アルミニウムオキシ化合物（Q-2）の一例であるメチルアルミノキサンは、容易に入手可能であり、かつ高い重合活性を有するので、ポリオレフィン重合における活性剤として一般的に使用されている。しかしながら、メチルアルミノキサンは、飽和炭化水素に溶解させ難いため、環境的に望ましくないトルエンまたはベンゼンのような芳香族炭化水素の溶液として使用されてきた。このため、近年、飽和炭化水素に溶解させたアルミノキサンとして、式[V]で表されるメチルアルミノキサンの可撓性体（flexible body）が開発され、使用されている。式[V]で表されるこの修飾メチルアルミノキサンは、例えば、米国特許第4960878号明細書、米国特許第5041584号明細書に示されるように、トリメチルアルミニウムおよび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、例えば、トリメチルアルミニウムおよびトリイソブチルアルミニウムを用いて調製される。R_xがイソブチル基であるアルミノキサンは、飽和炭化水素溶液の形でMMAO、TMAOの商品名で市販されている（Tosoh Finechem Corporation、Tosoh Research & Technology Review、Vol 47、55（20

03)を参照)。

[0109] さらに、有機アルミニウムオキシ化合物 (Q-2) として、下記一般式 [V I] で表されるボロンを含んだ有機アルミニウムオキシ化合物も挙げることができる。

[0110] [化5]



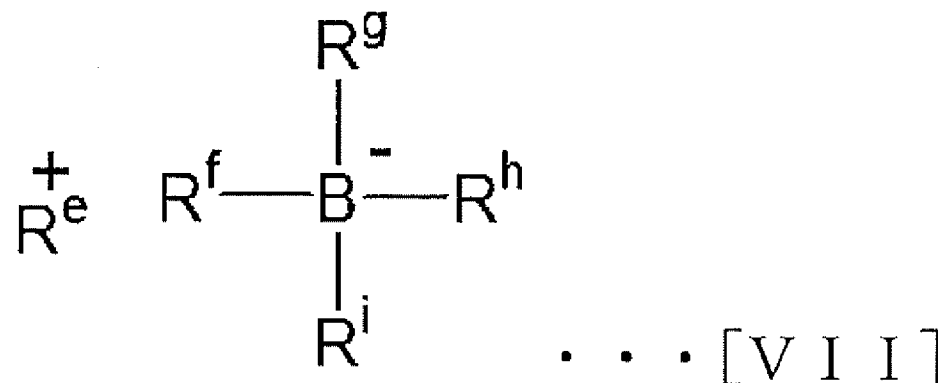
[0111] 式 [V I] 中、 R^c は炭素数1～10の炭化水素基を示す。 R^d は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子または炭素数1～10の炭化水素基を示す。

[0112] 架橋メタロセン化合物 (P) と反応してイオン対を形成する化合物 (Q-3) (以下、「イオン化イオン性化合物」または単に「イオン性化合物」と略称する場合がある。) としては、特表平1-501950号公報、特表平1-502036号公報、特開平3-179005号公報、特開平3-179006号公報、特開平3-207703号公報、特開平3-207704号公報、米国特許5321106号公報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。

[0113] 本発明において好ましく使用されるイオン化イオン性化合物は、下記一般式 [V I I] で表されるホウ素化合物である。

[0114]

[化6]



[0115] 式 [V I I] 中、 R^{e+} としては、 H^+ 、カルベニウムカチオン、オキソニウムカチオン、アンモニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、シクロヘプチルトリエニルカチオン、遷移金属を有するフェロセニウムカチオンなどが挙げられる。 $R^f \sim R^i$ は、互いに同一でも異なってもよく、炭素数1～20の炭化水素基、ケイ素含有基、窒素含有基、酸素含有基、ハロゲン原子およびハロゲン含有基から選ばれる置換基であり、好ましくは置換アリール基である。

[0116] 上記カルベニウムカチオンとして具体的には、トリフェニルカルベニウムカチオン、トリス（4-メチルフェニル）カルベニウムカチオン、トリス（3, 5-ジメチルフェニル）カルベニウムカチオンなどの三置換カルベニウムカチオンなどが挙げられる。

[0117] 上記アンモニウムカチオンとして具体的には、トリメチルアンモニウムカチオン、トリエチルアンモニウムカチオン、トリ（ n -プロピル）アンモニウムカチオン、トリイソプロピルアンモニウムカチオン、トリ（ n -ブチル）アンモニウムカチオン、トリイソブチルアンモニウムカチオンなどのトリアルキル置換アンモニウムカチオン、 N , N -ジメチルアニリニウムカチオン、 N , N -ジエチルアニリニウムカチオン、 N , N -2, 4, 6-ペンタメチルアニリニウムカチオンなどの N , N -ジアルキルアニリニウムカチオン、ジイソプロピルアンモニウムカチオン、ジシクロヘキシルアンモニウムカチオンなどのジアルキルアンモニウムカチオンなどが挙げられる。

- [0118] 上記ホスホニウムカチオンとして具体的には、トリフェニルホスホニウムカチオン、トリス（４－メチルフェニル）ホスホニウムカチオン、トリス（３，５－ジメチルフェニル）ホスホニウムカチオンなどのトリアリールホスホニウムカチオンなどが挙げられる。
- [0119] R^{+} としては、上記具体例のうち、カルベニウムカチオン、アンモニウムカチオンなどが好ましく、特にトリフェニルカルベニウムカチオン、 N ， N －ジメチルアニリニウムカチオン、 N ， N －ジエチルアニリニウムカチオンが好ましい。
- [0120] 本発明において好ましく使用されるイオン化イオン性化合物のうち、カルベニウムカチオンを含む化合物として、トリフェニルカルベニウムテトラフェニルボレート、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、トリフェニルカルベニウムテトラキス {３，５－ジ（トリフルオロメチル）フェニル} ボレート、トリス（４－メチルフェニル）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、トリス（３，５－ジメチルフェニル）カルベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートなどを例示することができる。
- [0121] 本発明において好ましく使用されるイオン化イオン性化合物のうち、トリアルキル置換アンモニウムカチオンを含む化合物として、トリエチルアンモニウムテトラフェニルボレート、トリプロピルアンモニウムテトラフェニルボレート、トリ（ n －ブチル）アンモニウムテトラフェニルボレート、トリメチルアンモニウムテトラキス（４－メチルフェニル）ボレート、トリメチルアンモニウムテトラキス（２－メチルフェニル）ボレート、トリ（ n －ブチル）アンモニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリエチルアンモニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリプロピルアンモニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリプロピルアンモニウムテトラキス（２，４－ジメチルフェニル）ボレート、トリ（ n －ブチル）アンモニウムテトラキス（３，５－ジメチルフェニル）ボレート、トリ（ n －ブチル）アンモニウムテトラキス {４－（トリフル

オロメチル) フェニル} ボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウムテトラキス {3, 5-ジ (トリフルオロメチル) フェニル} ボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウムテトラキス (2-メチルフェニル) ボレート、ジオクタデシルメチルアンモニウムテトラフェニルボレート、ジオクタデシルメチルアンモニウムテトラキス (4-メチルフェニル) ボレート、ジオクタデシルメチルアンモニウムテトラキス (4-メチルフェニル) ボレート、ジオクタデシルメチルアンモニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、ジオクタデシルメチルアンモニウムテトラキス (2, 4-ジメチルフェニル) ボレート、ジオクタデシルメチルアンモニウムテトラキス (3, 5-ジメチルフェニル) ボレート、ジオクタデシルメチルアンモニウムテトラキス {4- (トリフルオロメチル) フェニル} ボレート、ジオクタデシルメチルアンモニウムテトラキス {3, 5-ジ (トリフルオロメチル) フェニル} ボレート、ジオクタデシルメチルアンモニウムなどを例示することができる。

[0122] 本発明において好ましく使用されるイオン化イオン性化合物のうち、N, N-ジアルキルアニリニウムカチオンを含む化合物として、N, N-ジメチルアニリニウムテトラフェニルボレート、N, N-ジメチルアニリニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、N, N-ジメチルアニリニウムテトラキス {3, 5-ジ (トリフルオロメチル) フェニル} ボレート、N, N-ジエチルアニリニウムテトラフェニルボレート、N, N-ジエチルアニリニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、N, N-ジエチルアニリニウムテトラキス {3, 5-ジ (トリフルオロメチル) フェニル} ボレート、N, N-2, 4, 6-ペンタメチルアニリニウムテトラフェニルボレート、N, N-2, 4, 6-ペンタメチルアニリニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレートなどを例示することができる。

[0123] 本発明において好ましく使用されるイオン化イオン性化合物のうち、ジアルキルアンモニウムカチオンを含む化合物として、ジ-n-プロピルアンモニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、ジシクロヘキシル

アンモニウムテトラフェニルボレートなどを例示することができる。

[0124] その他、特開2004-51676号公報によって例示されているイオン性化合物も制限無く使用が可能である。

上記のイオン性化合物(Q-3)は、1種単独で用いてもよく2種以上を混合して用いてもよい。

[0125] 前記触媒系の構成例としては、例えば、以下の[1]～[4]が挙げられる。

[1] 架橋メタロセン化合物(P)および化合物(Q-2)を含む

[2] 架橋メタロセン化合物(P)、化合物(Q-1)および化合物(Q-2)を含む

[3] 架橋メタロセン化合物(P)、化合物(Q-1)および化合物(Q-3)を含む

[4] 架橋メタロセン化合物(P)、化合物(Q-2)および化合物(Q-3)を含む

架橋メタロセン化合物(P)、化合物(Q-1)～(Q-3)は、任意の順序で反応系に導入すればよい。

[0126] [担体(R)]

前記架橋メタロセン化合物(P)および前記化合物(Q)を含む前記オレフィン重合触媒は、さらに担体(R)を含んでもよい。

本発明で用いてもよい担体(R)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。

[0127] 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、例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。このような多孔質酸化物は、種類および製法によりその性状は異なるが、本発明に好ましく用いられる担体は、粒径が $0.5 \sim 300 \mu\text{m}$ 、好ましくは $1.0 \sim 200 \mu\text{m}$ であって、比表面積が $50 \sim 1000 \text{m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $100 \sim 700 \text{m}^2/\text{g}$ の範囲にあり、細孔容積が $0.3 \sim 3.0 \text{cm}^3/\text{g}$ の範囲にある。このような担体は、必要に応じて $100 \sim 1000^\circ\text{C}$ 、好ましくは $150 \sim 700^\circ\text{C}$ で焼成してから使用される。

[0128] 無機塩化物としては、 MgCl_2 、 MgBr_2 、 MnCl_2 、 MnBr_2 等が用いられる。無機塩化物は、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塩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てもよい。

[0129] 粘土は、通常粘土鉱物を主成分として構成される。また、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、含まれ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、 CdCl_2 型、 CdI_2 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。このような粘土、粘土鉱物としては、カオリン、ベントナイト、木節粘土、ガイロメ粘土、アロフェン、ヒシングル石、パイロフィライト、ウンモ群、モンモリロナイト群、バーミキュライト、リョクデイ石群、パリゴルスカイト、カオリナイト、ナクライト、ディッカイト、ハロイサイトなどが挙げられ、イオン交換性層状化合物としては、 $\alpha\text{-Zr}(\text{HAsO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\alpha\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\alpha\text{-Zr}(\text{KPO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\alpha\text{-Ti}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\alpha\text{-Ti}(\text{HAsO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\alpha\text{-Sn}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\gamma\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\gamma\text{-T}$

γ - $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2$ 、 γ - $\text{Ti}(\text{NH}_4\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ などの多価金属の結晶性酸性塩などが挙げられる。本発明で用いられる粘土、粘土鉱物には、化学処理を施すことも好ましい。化学処理としては、表面に付着している不純物を除去する表面処理、粘土の結晶構造に影響を与える処理など、何れも使用できる。化学処理として、具体的には、酸処理、アルカリ処理、塩類処理、有機物処理などが挙げられる。

[0130] 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。このような嵩高いイオンは、層状構造を支える支柱的な役割を担っており、通常、ピラーと呼ばれる。また、このように層状化合物の層間に別の物質（ゲスト化合物）を導入することをインターカレーションという。ゲスト化合物としては、 TiCl_4 、 ZrCl_4 などの陽イオン性無機化合物、 $\text{Ti}(\text{OR})_4$ 、 $\text{Zr}(\text{OR})_4$ 、 $\text{PO}(\text{OR})_3$ 、 $\text{B}(\text{OR})_3$ などの金属アルコキシド（Rは炭化水素基など）、 $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}]^{7+}$ 、 $[\text{Zr}_4(\text{OH})_{14}]^{2+}$ 、 $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{OCOCH}_3)_6]^+$ などの金属水酸化物イオンなどが挙げられる。これらの化合物は1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。また、これらの化合物をインターカレーションする際に、 $\text{Si}(\text{OR})_4$ 、 $\text{Al}(\text{OR})_3$ 、 $\text{Ge}(\text{OR})_4$ などの金属アルコキシド（Rは炭化水素基など）などを加水分解重縮合して得た重合体、 SiO_2 などのコロイド状無機化合物などを共存させることもできる。また、ピラーとしては、上記金属水酸化物イオンを層間にインターカレーションした後に加熱脱水することにより生成する酸化物などが挙げられる。

[0131] これらのうち、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。

担体（R）としての有機化合物としては、粒径が $0.5 \sim 300 \mu\text{m}$ 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。

[0132] 重合触媒の各成分の使用法、添加順序は任意に選ばれる。また、触媒中の各成分の少なくとも2つ以上は予め接触されていてもよい。

架橋メタロセン化合物（P）（以下「成分（P）」ともいう。）は、反応容積1リットル当り、通常 $1 \times 10^{-9} \sim 1 \times 10^{-1} \text{mol}$ 、好ましくは $1 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-2} \text{mol}$ になるような量で用いられる。

[0133] 有機金属化合物（Q-1）（以下「成分（Q-1）」ともいう。）は、成分（Q-1）と、成分（P）中の遷移金属原子（M）とのモル比 $[(Q-1)/M]$ が、通常0.01～50,000、好ましくは0.05～10,000となるような量で用いられる。

[0134] 有機アルミニウムオキシ化合物（Q-2）（以下「成分（Q-2）」ともいう。）は、成分（Q-2）中のアルミニウム原子と、成分（P）中の遷移金属原子（M）とのモル比 $[(Q-2)/M]$ が、通常10～5,000、好ましくは20～2,000となるような量で用いられる。

[0135] イオン性化合物（Q-3）（以下「成分（Q-3）」ともいう。）は、成分（Q-3）と、成分（P）中の遷移金属原子（M）とのモル比 $[(Q-3)/M]$ 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。

[0136] 重合温度は、通常 $-50^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$ であり、好ましくは $30 \sim 250^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $100^{\circ}\text{C} \sim 250^{\circ}\text{C}$ 、さらに好ましくは $130^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ である。前記範囲の重合温度領域では温度が高くなるに従い、重合時の溶液粘度が低下し、重合熱の除熱も容易となる。重合圧力は、通常、常圧～10MPaゲージ圧（MPa-G）、好ましくは常圧～8MPa-Gである。

[0137] 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つ以上の重合器で連続的に行うことも可能である。

得られる共重合体の分子量は、重合系中の水素濃度や重合温度を変化させることによって調節することができる。さらに、使用する化合物（Q）の量により調節することもできる。水素を添加する場合、その量は生成する共重合体 1 k g あたり 0. 0 0 1 ~ 5, 0 0 0 N L 程度が適当である。

[0138] 液相重合法において用いられる重合溶媒は、通常、不活性炭化水素溶媒であり、好ましくは常圧下における沸点が 5 0 °C ~ 2 0 0 °C の飽和炭化水素である。重合溶媒としては、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が挙げられ、特に好ましくは、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、シクロヘキサンが挙げられる。重合対象である α -オレフィン自身を重合溶媒として用いることもできる。尚、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類やエチレンクロリド、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も重合溶媒として使用することができるが、環境への負荷軽減の視点および人体健康への影響の最少化の観点からは、これらの使用は好ましくない。

[0139] (グラフト変性)

前記エチレン・ α -オレフィン共重合体（Y）は、グラフト変性によって何らかの極性基を付与されたものであってもよいが、好ましくはグラフト変性されていない。

グラフト変性に利用される極性基を有するビニル化合物の例としては、酸、酸無水物、エステル、アルコール、エポキシ、エーテル等の酸素含有基を有するビニル化合物、イソシアネート、アミド等の窒素含有基を有するビニル化合物、ビニルシラン等のケイ素含有基を有するビニル化合物が挙げられる。

[0140] これらの中でも、酸素含有基を有するビニル化合物が好ましく、具体的には、不飽和エポキシ単量体、不飽和カルボン酸及びその誘導体などがより好ましく、不飽和ジカルボン酸及びその酸無水物がさらに好ましく、マレイン

酸、ナジック酸TM及びこれらの酸無水物が特に好ましい。

グラフト変性は、従来公知の方法で行うことができる。

[0141] <エチレン・ α -オレフィン共重合体（Y）の含有量>

本発明の樹脂組成物における前記エチレン・ α -オレフィン共重合体（Y）の含有量は、前記樹脂（X）100質量部に対して、好ましくは0.001～20質量部、より好ましくは0.002～15質量部、さらに好ましくは0.005～10質量部、よりさらに好ましくは0.01～5質量部、特に好ましくは0.1～3質量部である。

[0142] 前記エチレン・ α -オレフィン共重合体（Y）の含有量が前記下限値以上であると、前記エチレン・ α -オレフィン共重合体（Y）による消泡性（抑泡性および破泡性）が十分に発揮される。前記含有量が前記上限値以下であると、本発明の樹脂組成物およびその硬化物からのエチレン・ α -オレフィン共重合体（Y）のブリードアウトが生じにくい。

[0143] （追加の構成成分）

本発明の樹脂組成物は、前記樹脂（X）および前記エチレン・ α -オレフィン共重合体（Y）に加えて、必要に応じて触媒（硬化剤）、溶剤、可塑剤、充填剤（フィラー）、着色剤、添加剤などの追加の構成成分を含んでいてもよい。

[0144] 前記樹脂（X）が、前記硬化性樹脂（X1）である二液硬化型ウレタン樹脂の場合には、前記「追加の構成成分」は前記B液に含ませることが好ましい。

[0145] （触媒）

前記樹脂（X）が前記硬化性樹脂（X1）である場合には、前記硬化性樹脂（X1）の硬化を促進させることを目的として、本発明の樹脂組成物には触媒、すなわち硬化触媒が含有されうる。

触媒としては、特に限定されないが、常温で液状の触媒及び固体の触媒が挙げられる。好ましくは常温で液状である触媒であって、さらに好ましくは常温硬化型の触媒である。本発明の効果を阻害しない範囲で、液状の触媒に

固体の触媒を併用しても良い。

[0146] 触媒としては、例えば、脂肪族ポリアミン、脂環式ポリアミン、ポリアミドポリアミン又はポリメルカプタン等のアミン系化合物、及びその変性化合物、錫、ビスマス、鉛、ニッケル、コバルト等の化合物が挙げられ、これらは1種単独で使用しても、2種以上を混合して使用しても良い。

[0147] 触媒の具体例としては、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、N-メチルモルホリン、トリエタノールアミン、トリエチレンジアミン、1, 1'-ジクロロ-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、1, 1', 2, 2'-テトラクロロ-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、ジ(メチルチオ)トルエンジアミン、ジモルホリノジエチレングリコール、酢酸錫、オクチル酸錫、オレイン酸錫、ラウリン酸錫、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジラウレート、オクチル酸ビスマス、ネオデカン酸ビスマス、オクチル酸鉛、ナフテン酸鉛、ナフテン酸ニッケル、オクチル酸コバルト等が挙げられる。

[0148] 前記触媒の添加によって、硬化性樹脂組成物の反応性を制御することができる。硬化性樹脂組成物の反応性は、J I S K 5 4 0 0に規定されている指触乾燥時間は好ましくは2~3 6 0 0秒、より好ましくは2~1 8 0 0秒である。

[0149] (溶剤)

前記溶剤としては、特に限定されないが、たとえば、キシレン、トルエン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン等の脂肪族炭化水素、シクロヘキサン、シクロヘキセン、メチルシクロヘキサン等の脂環式炭化水素、酢酸エチル、n-酢酸ブチル、セロソルブアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、3-メトキシブチルアセテート、酢酸エチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノメチルエーテル、等のエステル系、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒、アセトン、テトラヒド

ロフラン等が挙げられる。これらの中でも、芳香族炭化水素を好適に用いることができる。

[0150] (可塑剤)

前記可塑剤としては、特に限定されないが、たとえば、フタル酸ジブチル（略称：DBP）、フタル酸ジオクチル（別称：フタル酸ビス2-エチルヘキシル、略称：DEHP、DOP、DEHA）、フタル酸ジイソノニル（略称：DINP）、等の無水フタル酸とアルコールのエステル、アジピン酸ジオクチル（別称：アジピン酸ビス2-エチルヘキシル、略称：DEHA、DOA）等のアジピン酸とアルコールのエステル、燐酸トリクレジル、燐酸トリオクチル、エポキシ化大豆油、変性ひまし油が挙げられる。これらの中で、フタル酸系可塑剤がブリードアウトを生じにくく、好適に用いることができる。本発明の樹脂組成物における可塑剤の含有量は、樹脂（X）100質量部に対して100質量部以下、好ましくは1～80質量部、さらに好ましくは5～50質量部程度であることが望ましい。一方、樹脂組成物全体における含量は、50質量%以下、好ましくは1～40質量%、1～30質量%が好ましい。

[0151] (充填剤)

前記充填剤としては、無機充填剤が好ましく、マイカ、カーボンブラック、シリカ、炭酸カルシウム、タルク、グラファイト、ステンレス、アルミニウム、水酸化アルミニウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、亜鉛華などの粉末充填剤；ガラス繊維や金属繊維などの繊維状充填剤などを挙げることができる。本発明の樹脂組成物における充填剤の含有量は、樹脂（X）100質量部に対して150質量部以下、好ましくは10～120質量部、さらに好ましくは30～100質量部程度であることが望ましい。一方、樹脂組成物全体における含量は、60質量%以下、好ましくは10～55質量%、20～50質量%が好ましい。

[0152] (着色剤)

前記着色剤としては、特に限定されないが、たとえば、二酸化チタン、カ

ーボンブラック、弁柄、酸化クロム、ウルトラマリン、フタロシアニングリーン、フタロシアニンブルーが挙げられる。

[0153] (添加剤)

前記添加剤としては、エチレン・ α -オレフィン共重合体(Y)に該当しない従来公知の消泡剤、レベリング剤、色別れ防止剤、安定剤、シランカップリング剤、有機化合物系及び無機化合物系の滑剤、耐光安定剤、酸化防止剤、リン系加工熱安定剤、帯電防止剤などが挙げられる。特に、酸化防止剤、耐光安定剤は、その後の組成物の用途に応じて、適宜、添加することが好ましい。本発明の目的を損なわない範囲で、他の樹脂、エラストマー等を添加しても良い。

[0154] 前記酸化防止剤としては、例えば、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製の商品名：イルガノックス1010、同1076、同1135、同245、同3114、同3790等、旭電化工業社の商品名：アデカスタブAO-60、同AO-70、同AO-80等を挙げることができる。酸化防止剤を添加する場合には、樹脂(X)100質量部に対して、0.05質量部以上1質量部以下の範囲で添加することが好ましい。

[0155] 前記リン系加工熱安定剤としては、例えば、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製の商品名：イルガフォス38、同126、同PEPQ等、旭電化工業社製の商品名：アデカスタブPEP-4C、同11C、同24、同36等を挙げることができる。リン系加工熱安定剤を添加する場合には、樹脂(X)100質量部に対して、0.05質量部以上1質量部以下の範囲で添加することが好ましい。

[0156] 前記耐光安定剤としては、例えば、チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製の商品名：チヌビンP、同234、同326、同327、同328、同329、同213、同571、同1577、同622LD、同144、同765、同770、同B75、同B88等、三共社製の商品名：サノールLS-770、同765、同2626、同944等、また、旭電化工業社の商品名：LA-32、同36、同1413、同52、同62、同77、同601、

同 T-940 等の紫外線吸収剤又はヒンダードアミン系光安定剤を挙げることができる。本発明において耐光安定剤を添加する場合には、紫外線吸収剤とヒンダードアミン系光安定剤との併用が好ましく、それぞれ、樹脂 (X) 100 質量部に対して、0.05 質量部以上 3 質量部以下の範囲で添加することが好ましい。

[0157] 前記有機化合物系の滑剤としては、例えば、脂肪酸アミドを挙げることができる。市販品としては、日本化成社製の商品名：ニッカアミド、商品名：ビスアミド、商品名：スリパックス等、あるいは、クラリアント社製の商品名：リコワックス、商品名：リコルブ等を挙げることができる。

[0158] 前記無機化合物系の滑剤としては、例えば、タルクやシリカ等を挙げることができる。

本発明において有機化合物系の滑剤を添加する場合には、樹脂 (X) 100 質量部に対して、0.05 質量部以上 2 質量部以下の範囲で添加することが好ましい。

[0159] エチレン・ α -オレフィン共重合体 (Y) に該当しない従来公知の消泡剤として、エチレン・ α -オレフィン共重合体、シリコーン系、アクリル系、ブタジエン系等が挙げられる。

[0160] 〔樹脂組成物の製造方法〕

本発明の樹脂組成物は、前記樹脂 (X)、前記エチレン・ α -オレフィン共重合体 (Y)、および任意に前記追加の構成成分を、公知の手法により混合することにより得ることができる。

[0161] また、本発明の樹脂組成物は、樹脂 (X) (ただし、後述する共重合体 (Y') を除く。) と、下記方法 (α) により製造され、かつ前記要件 ($y-1$) および ($y-2$)、または前記要件 ($y-2$) および ($y-4$) を満たすエチレン・ α -オレフィン共重合体 (Y') と、任意に前記追加の構成成分とを混合する工程を含む方法により製造することができる。

[0162] 方法 (α) : 前記 (式 1) で表される架橋メタロセン化合物 (P)、および前記化合物 (Q) を含む触媒系の存在下で α -オレフィンを溶液重合する

工程を含む方法

樹脂（X）が硬化性樹脂（X1）である場合には、樹脂（X）は、本発明の樹脂組成物を硬化させようとする直前に、樹脂（X）以外の全ての構成成分を含む組成物に加えられてもよく、さらに前の段階で他の成分と混合されてもよい。

[0163] また、本発明では、上述したように、上記硬化性樹脂（X1）として、硬化速度の調整が容易であることから、上記硬化性樹脂（X1）として、二液硬化型ウレタン樹脂が好適に採用される。したがって、硬化性樹脂（X1）は、有機ポリイソシアネートを含むA液と活性水素基含有化合物を含むB液とを混合する等により本発明の樹脂組成物を調製する過程で形成されてもよい。

[0164] 樹脂（X）が硬化性樹脂（X1）である場合には、前記エチレン・ α -オレフィン共重合体（Y）は、本発明の樹脂組成物を硬化させようとする直前に、前記エチレン・ α -オレフィン共重合体（Y）以外の全ての構成成分を含む組成物に加えられてもよく、さらに前の段階で他の成分と混合されてもよい。ここで、例えば、硬化性樹脂（X1）として二液硬化型ウレタン樹脂を用いる場合、前記エチレン・ α -オレフィン共重合体（Y）は、A液とB液とを混合する前にB液に混合しておくことが好ましい。

[0165] 樹脂（X）が硬化性樹脂（X1）である場合には、上記触媒（硬化剤）、溶剤、可塑剤、フィラー、着色剤、添加剤などの上記「追加の構成成分」は、本発明の樹脂組成物を硬化させようとする直前に、樹脂組成物に加えられてもよく、さらに前の段階で他の成分と混合されてもよい。また、樹脂組成物を製造する過程で「追加の構成成分」のうちの一部の成分を他の成分と混合するとともに、次いで樹脂組成物を硬化させようとする直前に「追加の構成成分」のうちの残りの成分を樹脂組成物に加えてもよい。ただし、硬化性樹脂（X1）として二液硬化型硬化性ウレタン樹脂を用いる場合、「追加の構成成分」は、A液とB液とを混合する前にB液に混合しておくことが好ましい。

[0166] すなわち、本発明の特に好適な態様の1つにおいて、樹脂(X)が硬化性樹脂(X1)である場合に本発明の樹脂組成物は、上記活性水素基含有化合物および任意で用いられる上記「追加の構成成分」を含むB液と、上記有機ポリイソシアネートを含むA液と、前記エチレン・ α -オレフィン共重合体(Y)を混合することにより得ることができる。この場合、この混合によるA液とB液との反応を通じて、硬化性樹脂(X)および前記エチレン・ α -オレフィン共重合体(Y)を含む硬化性樹脂組成物が形成されることになる。

[0167] また、別の態様において、本発明の樹脂組成物は、上記活性水素基含有化合物、上前記エチレン・ α -オレフィン共重合体(Y)および任意で用いられる上記「その他の構成成分」を含むB液と、上記有機ポリイソシアネートを含むA液を混合することにより得ることもできる。この場合にも、この混合によるA液とB液との反応を通じて、硬化性樹脂(X1)および前記エチレン・ α -オレフィン共重合体(Y)を含む樹脂組成物が同様に形成されることになる。

[0168] 本発明の樹脂組成物を硬化させる条件としては常温、熱硬化のいずれでも良い。

また、硬化物の作製手段(成形手段)は問われず、公知の手法を用いることができる。例えば、本発明の樹脂組成物を塗布または注型し、そのまま硬化させることによって所望の形状を有する硬化物を得ることができる。すなわち、本発明では、本発明の樹脂組成物から形成された成形体も提供される。

[0169] 本発明の樹脂組成物は、組成物の消泡性、とりわけ抑泡性が格段に良好である。このため、樹脂(X)が硬化性樹脂(X1)の場合には、本発明の樹脂組成物を注型品の形成に供すると、硬化物に変化するまでの過程で、硬化性樹脂組成物あるいは硬化性樹脂組成物から生じる硬化反応中間体の内部の泡、ガスが脱気して、表面の光沢も損なうことなく平滑性に富み、機械物性に優れる成形体を得られる。また塗装剤として用いた時は塗膜内部に気泡が

残らないだけでなく、表面の光沢も損なうことなく平滑性に富み、機械物性に優れる仕上がり性の優れた塗膜表面が得られる。すなわち、本発明では、本発明の樹脂組成物を含む塗料も提供されるのであり、樹脂組成物から形成された塗膜も提供される。

[0170] 本発明の樹脂組成物から形成される成形体は熱硬化型の成形体として工業用品、あるいは塗装剤としての塗料、常温硬化型の成形体として工業用品、注入品、あるいは塗装剤としての塗料、塗膜防水材、床材等の塗材として用いることができる。すなわち、本発明では、本発明の樹脂組成物から形成された防水材も提供される。

さらに、本発明では、本発明の樹脂組成物から形成された接着剤も提供される。

実施例

[0171] 以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0172] [測定ないし評価方法]

実施例等において、物性の測定ないし評価は以下のように行った。

[0173] [溶解度パラメータ]

溶解度パラメータは、D.W. Van Krevelenの推算法に基づき計算でき、具体的には凝集エネルギーとモル分子容とを基に溶解度パラメータ ($(MPa)^{1/2}$) を求めた。

[0174] [重量平均分子量 (Mw)]

重量平均分子量 (Mw) は、下記的高速GPC測定装置および測定条件により決定した。

高速GPC測定装置：東ソー社製HLC8320GPC

移動相：THF（和光純薬工業社製、安定剤不含有、液体クロマトグラフィ用グレード）

カラム：東ソー社製TSKgel Super MultiporeHZ-M 2本を直列連結した。

サンプル濃度：5 mg/mL

移動相流速：0.35 mL/分

測定温度：40℃

検量線用標準サンプル：東ソー社製PSt Quick MP-M

[0175] [100℃動粘度]

100℃における動粘度は、ASTM D445に基づき、キャノン社製全自動粘度計CAV-4を用いて測定した。

[0176] [エチレン含量]

エチレン含量は、日本電子（株）製ECP500型核磁気共鳴装置を用い、溶媒としてオルトジクロロベンゼン／重ベンゼン（80／20容量％）混合溶媒、試料濃度として55 mg／0.6 mL、測定温度として120℃、観測核として¹³C（125 MHz）、シーケンスとしてシングルパルスプロトンデカップリング、パルス幅として4.7 μ秒（45°パルス）、繰り返し時間として5.5秒、積算回数としては1万回以上、ケミカルシフトの基準値として27.50 ppmを用いて測定した。エチレン含量は、¹³C-NMRスペクトルから、「高分子分析ハンドブック」（朝倉書店 発行 P163～170）、G. J. Ray (Macromolecules, 10, 773 (1977))、J. C. Randall (Macromolecules, 15, 353 (1982))、K. Kimura (Polymer, 25, 4418 (1984))らの報告に基づいて求めた。

[0177] [融点]

セイコーインスツルメント社製X-DSC-7000を用いて測定した。簡易密閉できるアルミサンプルパンに約8 mgの測定試料を入れてDSCセルに配置し、DSCセルを窒素雰囲気下にて室温から150℃まで10℃／分の速度で昇温し、次いで、150℃で5分間保持した後、10℃／分の速度で降温して-100℃まで冷却した（降温過程）。次いで、DSCセルを-100℃で5分間保持した後、10℃／分の速度で150℃まで昇温し、昇温過程で得られるエンタルピー曲線が極大値を示す温度を融点（T_m）と

し、融解に伴う吸熱量の総和を融解熱量 (ΔH) とした。ピークが観測されないか、融解熱量 (ΔH) の値が 1 J/g 以下の場合、融点 (T_m) は観測されないとみなした。融点 (T_m) および融解熱量 (ΔH) は、JIS K 7121に基づいて求めた。

[0178] 〔抑泡評価〕

実施例等で得られた硬化性樹脂組成物を、寸法が $300 \text{ mm} \times 300 \text{ mm}$ のブリキ板に中毛ローラーで塗工し、30秒後の塗膜外観を目視にて観察し、表面に残った気泡の数の多少により抑泡性の評価を行った。表中の記号の意味は以下のとおりである。

○：わずかに気泡が観察される。

×：一面に気泡が観察される。

[0179] 〔破泡評価〕

上記抑泡評価で得られた塗膜を、1晩室温で静置し硬化させた。目視により硬化後の塗膜の表面に残った気泡の数の多少により破泡性の評価を行った。表中の記号の意味は以下のとおりである。

○：塗工30秒後の気泡の数と比較し、気泡が90%以上の割合で消失している。

△：塗工30秒後の気泡の数と比較し、気泡が50以上90%未満の割合で消失している。

×：塗工30秒後の気泡の数と比較し、気泡が50%未満の割合で消失している。

[0180] 〔製造例1-1〕（エチレン・ α -オレフィン共重合体（Y-1））

十分に窒素置換した内容積1Lのガラス製重合器にデカン250mLを装入し、系内の温度を130℃に昇温した後、エチレンを15L/h、プロピレンを85L/h、水素を360L/hの流量で連続的に重合器内に供給し、攪拌回転数600rpmで攪拌した。次にトリイソブチルアルミニウム0.2mmolを重合器に装入し、次いで修飾メチルアルミノキサン（東ソーファインケム（株）製 MMAO-3A、以下「MMAO」と記載す

る。)をアルミニウム原子換算で1.147 mmolと[メチルフェニルメチレン(η^5 -シクロペンタジエニル)(η^5 -2,7-ジ-*t*-ブチルフルオレニル)]ジルコニウムジクロリド0.0038 mmolとトルエンとを15分以上予め混合して得られた混合液を重合器に装入することにより重合を開始した。その後、エチレン、プロピレン、水素の連続的供給を継続し、130℃で15分間重合を行った。少量のイソブチルアルコールを系内に添加することにより重合を停止した後、未反応のモノマーをパージした。得られたポリマー溶液を、0.2 mol/Lの塩酸100 mLで3回、次いで蒸留水100 mLで3回洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧留去した。得られたポリマーを80℃の減圧下で一晩乾燥し、エチレン・ α -オレフィン共重合体(Y-1)を得た。

[0181] [製造例1-2] (エチレン・ α -オレフィン共重合体(Y-2))

十分に窒素置換した内容積1 Lのガラス製重合器にデカン250 mLを装入し、系内の温度を130℃に昇温した後、エチレンを7 L/hr、プロピレンを93 L/hr、水素を20 L/hrの流量で連続的に重合器内に供給し、攪拌回転数600 rpmで攪拌した。次にトリイソブチルアルミニウム0.2 mmolを重合器に装入し、次いでMMAOをアルミニウム原子換算で0.192 mmolと[メチルフェニルメチレン(η^5 -シクロペンタジエニル)(η^5 -2,7-ジ-*t*-ブチルフルオレニル)]ジルコニウムジクロリド0.0006 mmolとトルエンとを15分以上予め混合して得られた混合液を重合器に装入することにより重合を開始した。その後、エチレン、プロピレン、水素の連続的供給を継続し、130℃で15分間重合を行った。少量のイソブチルアルコールを系内に添加することにより重合を停止した後、未反応のモノマーをパージした。得られたポリマー溶液を、0.2 mol/Lの塩酸100 mLで3回、次いで蒸留水100 mLで3回洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧留去した。得られたポリマーを80℃の減圧下で一晩乾燥し、エチレン・ α -オレフィン共重合体(Y-2)を得た。

[0182] 〔製造例 1-3〕（エチレン・ α -オレフィン共重合体（Y-3））

十分に窒素置換した内容積 1 L のガラス製重合器にデカン 250 mL を装入し、系内の温度を 130°C に昇温した後、エチレンを 15 L/h r、プロピレンを 85 L/h r、水素を 360 L/h r の流量で連続的に重合器内に供給し、撹拌回転数 600 r p m で撹拌した。次にトリイソブチルアルミニウム 0.2 mmol を重合器に装入し、次いで MMAO をアルミニウム原子換算で 1.147 mmol と [ジフェニルメチレン (η^5 -3-n-ブチルシクロペンタジエニル) (η^5 -2, 7-ジ-tert-ブチルフルオレニル)] ジルコニウムジクロリド 0.0038 mmol とトルエンとを 15 分以上予め混合して得られた混合液を重合器に装入することにより重合を開始した。その後、エチレン、プロピレン、水素の連続的供給を継続し、130°C で 15 分間重合を行った。少量のイソブチルアルコールを系内に添加することにより重合を停止した後、未反応のモノマーをパージした。得られたポリマー溶液を、0.2 mol/L の塩酸 100 mL で 3 回、次いで蒸留水 100 mL で 3 回洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧留去した。得られたポリマーを 80°C の減圧下で一晩乾燥し、エチレン・ α -オレフィン共重合体（Y-3）を得た。

[0183] 〔製造例 2-1〕（エチレン・ α -オレフィン共重合体（Y-4））

十分に窒素置換した内容積 1 L のガラス製重合器にデカン 250 mL を装入し、系内の温度を 130°C に昇温した後、エチレンを 25 L/h r、プロピレンを 75 L/h r、水素を 360 L/h r の流量で連続的に重合器内に供給し、撹拌回転数 600 r p m で撹拌した。次にトリイソブチルアルミニウム 0.2 mmol を重合器に装入し、次いで MMAO をアルミニウム原子換算で 0.688 mmol と [メチルフェニルメチレン (η^5 -シクロペンタジエニル) (η^5 -2, 7-ジ-tert-ブチルフルオレニル)] ジルコニウムジクロリド 0.0023 mmol とトルエンとを 15 分以上予め混合して得られた混合液を重合器に装入することにより重合を開始した。その後、エチレン、プロピレン、水素の連続的供給を継続し、130°C で 15 分間重合を行

った。少量のイソブチルアルコールを系内に添加することにより重合を停止した後、未反応のモノマーをパージした。得られたポリマー溶液を、0.2 mmol/Lの塩酸100 mLで3回、次いで蒸留水100 mLで3回洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧留去した。得られたポリマーを80℃の減圧下で一晩乾燥し、エチレン・ α -オレフィン共重合体（Y-4）を得た。

[0184] 〔製造例2-2〕（エチレン・ α -オレフィン共重合体（Y-5））

十分に窒素置換した内容積1 Lのガラス製重合器にデカン250 mLを装入し、系内の温度を130℃に昇温した後、エチレンを25 L/h r、プロピレンを75 L/h r、水素を20 L/h rの流量で連続的に重合器内に供給し、攪拌回転数600 rpmで攪拌した。次にトリイソブチルアルミニウム0.2 mmolを重合器に装入し、次いでMMAOをアルミニウム原子換算で0.115 mmolと〔メチルフェニルメチレン（ η^5 -シクロペンタジエニル）（ η^5 -2,7-ジ-*t*-ブチルフルオレニル）〕ジルコニウムジクロリド0.0004 mmolとトルエンとを15分以上予め混合して得られた混合液を重合器に装入することにより重合を開始した。その後、エチレン、プロピレン、水素の連続的供給を継続し、130℃で15分間重合を行った。少量のイソブチルアルコールを系内に添加することにより重合を停止した後、未反応のモノマーをパージした。得られたポリマー溶液を、0.2 mmol/Lの塩酸100 mLで3回、次いで蒸留水100 mLで3回洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧留去した。得られたポリマーを80℃の減圧下で一晩乾燥し、エチレン・ α -オレフィン共重合体（Y-5）を得た。

[0185] 〔その他の重合体〕

（Z-1）：パラフィン系プロセスオイル（出光興産（株）製、ダイアナプロセスオイルPW-380）

（Z-2）：ジメチルシリコンオイル（信越化学工業（株）製、KF-96-50cs）

各重合体の物性を表 1 に示す。

[0186] [表1]

表1

	溶解度パラメータ	重量平均分子量	100℃動粘度	エチレン含量	融点
	MPa ^{1/2}	—	mm ² /s	モル%	℃
エチレン・ α -オレフィン 共重合体(Y-1)	16.3	2,400	40	34	観測されない
エチレン・ α -オレフィン 共重合体(Y-2)	16.1	7,400	350	15	観測されない
エチレン・ α -オレフィン 共重合体(Y-3)	16.3	2,500	40	35	観測されない
エチレン・ α -オレフィン 共重合体(Y-4)	16.4	2,700	40	48	観測されない
エチレン・ α -オレフィン 共重合体(Y-5)	16.4	8,700	620	52	観測されない
パラフィン系 プロセスオイル(Z-1)	16.8	1,300	30	—	観測されない
ジメチルシリコン オイル(Z-2)	15.3	7,500	16	—	観測されない

[0187] [実施例 1]

(A液)

A液として、イソシアネート含有プレポリマー（三井化学（株）製、ハイ
プレンプ-306A；粘度6,000cps／25℃）を用いた。ここで、
このイソシアネート含有プレポリマーにおけるNCO基含有量は0.69ミ
リ当量（2.9重量％）である。

[0188] (B液)

丸缶にポリエーテルポリオール（三井化学（株）製、MC-506；粘度
1,400cps／25℃、ポリアミン含有）：105g、軟化剤としてD
INP（ジェイ・プラス社製）：124g、触媒としてオクチル酸ビスマス
（日東化成（株）製、ネオスタンU-600）：4.3gを丸缶に挿入し、
タービン羽根攪拌機で攪拌しながら徐々に炭酸カルシウム（日東粉化工業（
株）製、NS-200）：345gを投入し、600rpmで20分攪拌し
て、B液となる硬化剤を調製した。

[0189] なお、ポリエーテルポリオールとして使用した上記MC-506は、具体
的には、3,3'-ジクロロ-4,4'-ジアミノジフェニルメタン：24
重量％と、鉍酸の存在下でアニリンと2-クロロアニリンとをホルムアルデ
ヒドと縮合させることにより得られる芳香族ポリアミン：24重量％と、ポ

リエーテルポリオール：52重量%とからなる液状アミンであり、その活性水素含量は、3.7ミリ当量である。

[0190] (硬化性樹脂組成物の調製)

上記のように調製したB液：24.2gに、消泡剤としてエチレン・ α -オレフィン共重合体(Y-1)：0.129gを加え、600rpmで1分間攪拌した。このようにして得られた混合物に上記A液：25.8gを加え、600rpmで3分間攪拌し、硬化性樹脂組成物を得た。

[0191] この硬化性樹脂組成物における、上記イソシアネート含有プレポリマーのイソシアネート基1個に対する活性水素基含有化合物中の活性水素基の個数の比率は、重量比より計算した結果、0.9 ($\div (3.7 \times 8.8) / (0.69 \times 51.5)$) であった。

[0192] [実施例2]

消泡剤をエチレン・ α -オレフィン共重合体(Y-2)に替えた以外は実施例1と同様にして、硬化性樹脂組成物を得た。

[0193] [実施例3]

消泡剤をエチレン・ α -オレフィン共重合体(Y-3)に替えた以外は実施例1と同様にして、硬化性樹脂組成物を得た。

[0194] [比較例1]

消泡剤をエチレン・ α -オレフィン共重合体(Y-4)に替えた以外は実施例1と同様にして、硬化性樹脂組成物を得た。

[0195] [比較例2]

消泡剤をエチレン・ α -オレフィン共重合体(Y-5)に替えた以外は実施例1と同様にして、硬化性樹脂組成物を得た。

[0196] [比較例3]

消泡剤をパラフィン系プロセスオイル(Z-1)に替えた以外は実施例1と同様にして、硬化性樹脂組成物を得た。

[0197] [比較例4]

消泡剤をジメチルシリコンオイル(Z-2)に替えた以外は実施例1と

同様にして、硬化性樹脂組成物を得た。

[0198] 実施例および比較例における各構成成分の量を表2に示す。

[0199] [表2]

表2

構成成分		硬化性樹脂組成物 調製時の配合量	B液 調製時の配合量	硬化性樹脂組成物中の 含有量	
		(g)	(g)	(質量%)	(質量部)
A液	イソシアネート含有ポリホリマー	25.8	—	51.5	100
B液	ポリエーテルポリオール(ポリアミン含有)	4.4	105	8.8	
	軟化剤	5.2	124	10.4	
	触媒	0.2	4.3	0.4	
	炭酸カルシウム	14.4	345	28.8	
消泡剤	エチレン・ α -オレフィン共重合体(Y-1~Y-5)	0.129	—	0.257	0.427
	パラフィン系プロセスオイル(Z-1)				
	ジメチルシリコンオイル(Z-2)				
合計		50.1	—	100	—

[0200] 実施例および比較例で得られた硬化性樹脂組成物の評価結果を表3に示す。

。

[0201] [表3]

表3

	消泡剤	抑泡評価	破泡評価
実施例1	エチレン・ α -オレフィン共重合体(Y-1)	○	○
実施例2	エチレン・ α -オレフィン共重合体(Y-2)	○	○
実施例3	エチレン・ α -オレフィン共重合体(Y-3)	○	○
比較例1	エチレン・ α -オレフィン共重合体(Y-4)	×	○
比較例2	エチレン・ α -オレフィン共重合体(Y-5)	×	○
比較例3	パラフィン系プロセスオイル(Z-1)	×	×
比較例4	ジメチルシリコンオイル(Z-2)	○	△

請求の範囲

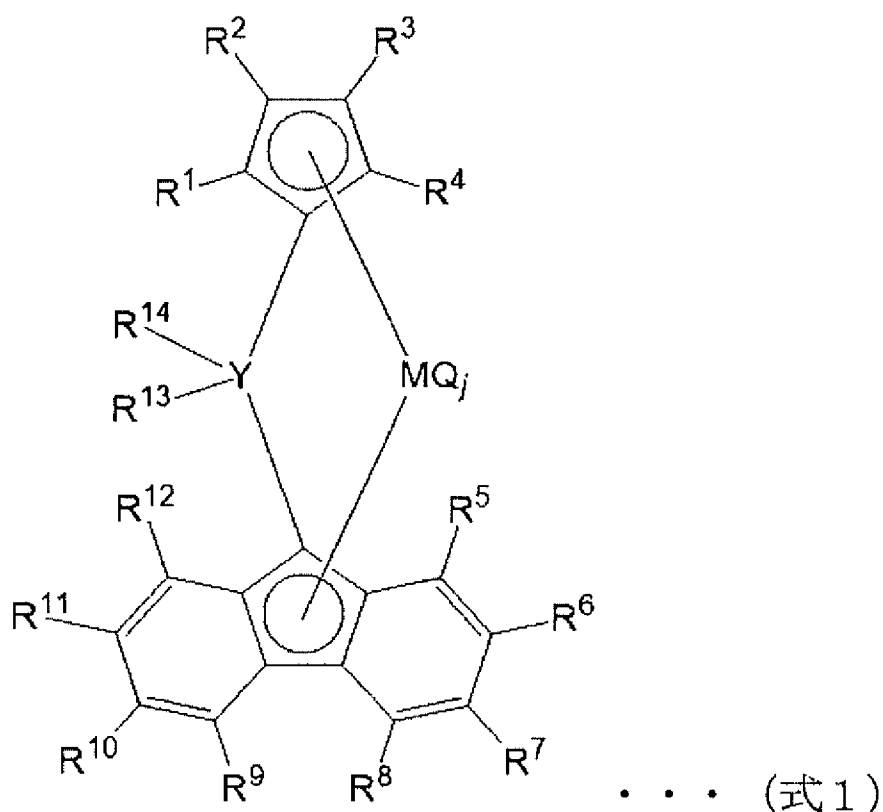
- [請求項1] 樹脂（X）（ただし、後述する共重合体（Y）を除く。）と、下記要件（y-1）および（y-2）を満たすエチレン・ α -オレフィン共重合体（Y）とを含有する樹脂組成物；
- （y-1）D.W.Van Krevelenの推算法に基づき計算される溶解度パラメータが15.5～16.3（MPa）^{1/2}である；
- （y-2）ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により求められる重量平均分子量（Mw）が1,500～30,000である。
- [請求項2] 前記エチレン・ α -オレフィン共重合体（Y）が下記要件（y-4）を満たす請求項1に記載の樹脂組成物；
- （y-4）エチレン含量が1～40モル％である。
- [請求項3] 樹脂（X）（ただし、後述する共重合体（Y）を除く。）と、下記要件（y-2）および（y-4）を満たすエチレン・ α -オレフィン共重合体（Y）とを含有する樹脂組成物；
- （y-2）ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により求められる重量平均分子量（Mw）が1,500～30,000である；
- （y-4）エチレン含量が1～40モル％である。
- [請求項4] 前記樹脂（X）が硬化性樹脂（X1）である請求項1または3に記載の樹脂組成物。
- [請求項5] 前記硬化性樹脂（X1）が、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、不飽和ポリエステル、フェノール樹脂、メラミン樹脂およびシリコーン樹脂からなる群から選択される1種以上の樹脂である、請求項4に記載の樹脂組成物。
- [請求項6] 前記硬化性樹脂（X1）がウレタン樹脂およびエポキシ樹脂からなる群から選択される1種以上の樹脂である、請求項5に記載の樹脂組成物。

- [請求項7] 前記エチレン・ α -オレフィン共重合体（Y）が下記要件（y-3）および（y-5）を満たす請求項1または3に記載の樹脂組成物；
（y-3）100℃における動粘度が10～5,000 mm²/sである；
（y-5）示差走査熱量分析（DSC）において-100℃～150℃の温度範囲に融点が観測されない。
- [請求項8] 前記エチレン・ α -オレフィン共重合体（Y）がエチレン・プロピレン共重合体である請求項1または3に記載の樹脂組成物。
- [請求項9] 前記エチレン・ α -オレフィン共重合体（Y）の含有量が、前記樹脂（X）100質量部当たり、0.001～20質量部である請求項1または3に記載の樹脂組成物。
- [請求項10] 前記エチレン・ α -オレフィン共重合体（Y）が消泡剤である請求項1または3に記載の樹脂組成物。
- [請求項11] 請求項1または3に記載の樹脂組成物から形成された成形体。
- [請求項12] 請求項1または3に記載の樹脂組成物を含む塗料。
- [請求項13] 請求項1または3に記載の樹脂組成物から形成された防水材。
- [請求項14] 請求項1または3に記載の樹脂組成物から形成された塗膜。
- [請求項15] 請求項1または3に記載の樹脂組成物から形成された接着剤。
- [請求項16] 樹脂（X）（ただし、後述する共重合体（Y'）を除く。）と、下記方法（ α ）により製造され、かつ下記要件（y-1）および（y-2）、または下記要件（y-2）および（y-4）を満たすエチレン・ α -オレフィン共重合体（Y'）とを、混合する工程を含む樹脂組成物の製造方法。
（y-1）D.W. Van Krevelenの推算法に基づき計算される溶解度パラメータが15.5～16.3（MPa）^{1/2}である。
（y-2）ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により求められる重量平均分子量（Mw）が1,500～30,000である。

($y-4$) エチレン含量が1～40モル％である。

方法(α)：下記(式1)で表される架橋メタロセン化合物(P)、ならびに、有機金属化合物(Q-1)、有機アルミニウムオキシ化合物(Q-2)および前記架橋メタロセン化合物(P)と反応してイオン対を形成する化合物(Q-3)からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物(Q)を含む触媒系の存在下で、エチレンと α -オレフィンとを溶液重合する工程を含む方法

[化1]



[(式1)において、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^8 、 R^9 および R^{12} はそれぞれ独立して、水素原子、炭化水素基またはケイ素含有炭化水素基であり、隣接する複数の基は、互いに連結して環構造を形成していてもよく、

R^6 および R^{11} は、互いに同一の基であり、水素原子、炭化水素基またはケイ素含有炭化水素基であり、

R^7 および R^{10} は、互いに同一の基であり、水素原子、炭化水素基ま

たはケイ素含有炭化水素基であり、

R^6 および R^7 は、炭素数2～3の炭化水素と結合して環構造を形成していてもよく、

R^{10} および R^{11} は、炭素数2～3の炭化水素と結合して環構造を形成していてもよく、 R^6 、 R^7 、 R^{10} および R^{11} は、同時に水素原子ではなく、

Yは、炭素原子またはケイ素原子であり、

R^{13} および R^{14} はそれぞれ独立して、水素原子、炭化水素基またはケイ素含有炭化水素基であり、互いに連結して環構造を形成していてもよく、

Mは、Ti、ZrまたはHfであり、

Qは独立して、ハロゲン原子、炭化水素基、アニオン性配位子または孤立電子対に配位可能な中性配位子であり、

jは、1～4の整数である。]

[請求項17] 前記(式1)で表される架橋メタロセン化合物(P)の置換基 R^{13} および R^{14} の、いずれか一方または両方がアリール基である、請求項16に記載の製造方法。

[請求項18] 前記(式1)で表される架橋メタロセン化合物(P)の置換基 R^{13} および R^{14} がともにアリール基であり、かつ置換基 R^2 および R^3 のいずれか一方が、炭素数4の飽和炭化水素基である、請求項17に記載の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/042338

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L 23/08(2006.01)i; *C08F 4/6592*(2006.01)i; *C08G 18/08*(2006.01)i; *C08L 63/00*(2006.01)i; *C08L 75/04*(2006.01)i;
C09D 7/65(2018.01)i; *C09D 123/08*(2006.01)i; *C09D 201/00*(2006.01)i
 FI: C08L23/08; C08L75/04; C08L63/00 A; C08G18/08 038; C08F4/6592; C09D201/00; C09D7/65; C09D123/08

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)

C08L23/08; C08F4/6592; C08G18/08; C08L63/00; C08L75/04; C09D7/65; C09D123/08; C09D201/00

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

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.
X	JP 2016-41793 A (MITSUI CHEMICALS INC.) 31 March 2016 (2016-03-31) claims, paragraph [0054], examples	1-18
X	JP 10-83097 A (MITSUI CHEMICALS INC.) 31 March 1998 (1998-03-31) examples	3, 8-9, 12, 14
A	WO 2006/126610 A1 (MITSUI CHEMICALS INC.) 30 November 2006 (2006-11-30) entire text	1-18

☐ 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
 “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
 “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)
 “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

“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
 “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
 “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
 “&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 January 2023

Date of mailing of the international search report

31 January 2023

Name and mailing address of the ISA/JP

**Japan Patent Office (ISA/JP)
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
 Japan**

Authorized officer

Telephone No.

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

(Invention 1) Claims 1-2 and 4-18

Claims 1-2 and 4-18 have the special technical feature of a "resin composition comprising a resin (X) and an ethylene/ α -olefin copolymer (Y) satisfying requirements (y-1) and (y-2)", and thus are classified as invention 1.

(Invention 2) Claims 3-15

Claim 3 and claims 4-15 referring to claim 3 and claim 1 classified as invention 1 share the technical feature of a "resin composition comprising a resin (X) and an ethylene/ α -olefin copolymer (Y) satisfying requirement (y-2)". However, said technical feature does not make a contribution over the prior art in light of the disclosures in JP 2016-41793 A, and thus is not considered to be a special technical feature. In addition, there are no other same or corresponding special technical features among claims 3-15 and claim 1.

Further, claims 3-15 are not dependent on claim 1. Moreover, claims 3-15 are not substantially identical to or similarly closely related to any of the claims classified as invention 1.

Accordingly, claims 3-15 cannot be classified as invention 1 and are thus classified as invention 2.

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/042338

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2016-41793	A	31 March 2016	(Family: none)	
JP	10-83097	A	31 March 1998	US 6063536 A	
				examples	
				EP 811888 A2	
				CA 2206973 A1	
WO	2006/126610	A1	30 November 2006	US 2009/0043057 A1	
				whole document	
				EP 1900744 A1	
				KR 10-2008-0022116 A	
				CN 101180305 A	
				TW 200712076 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08L 23/08(2006.01)i; C08F 4/6592(2006.01)i; C08G 18/08(2006.01)i; C08L 63/00(2006.01)i; C08L 75/04(2006.01)i; C09D 7/65(2018.01)i; C09D 123/08(2006.01)i; C09D 201/00(2006.01)i FI: C08L23/08; C08L75/04; C08L63/00 A; C08G18/08 038; C08F4/6592; C09D201/00; C09D7/65; C09D123/08														
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）） C08L23/08; C08F4/6592; C08G18/08; C08L63/00; C08L75/04; C09D7/65; C09D123/08; C09D201/00 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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2023年</td> </tr> </table> 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）			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年				
日本国実用新案公報	1922 - 1996年													
日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年													
日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年													
日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年													
C. 関連すると認められる文献 <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 2016-41793 A（三井化学株式会社）31.03.2016（2016 - 03 - 31） 特許請求の範囲，[0054]，実施例</td> <td>1-18</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 10-83097 A（三井化学株式会社）31.03.1998（1998 - 03 - 31） 実施例</td> <td>3, 8-9, 12, 14</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2006/126610 A1（三井化学株式会社）30.11.2006（2006 - 11 - 30） 全文</td> <td>1-18</td> </tr> </tbody> </table>			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	X	JP 2016-41793 A（三井化学株式会社）31.03.2016（2016 - 03 - 31） 特許請求の範囲，[0054]，実施例	1-18	X	JP 10-83097 A（三井化学株式会社）31.03.1998（1998 - 03 - 31） 実施例	3, 8-9, 12, 14	A	WO 2006/126610 A1（三井化学株式会社）30.11.2006（2006 - 11 - 30） 全文	1-18
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												
X	JP 2016-41793 A（三井化学株式会社）31.03.2016（2016 - 03 - 31） 特許請求の範囲，[0054]，実施例	1-18												
X	JP 10-83097 A（三井化学株式会社）31.03.1998（1998 - 03 - 31） 実施例	3, 8-9, 12, 14												
A	WO 2006/126610 A1（三井化学株式会社）30.11.2006（2006 - 11 - 30） 全文	1-18												
☐ 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、一般的技术水準を示すもの “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抵触するものではなく、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 23.01.2023		国際調査報告の発送日 31.01.2023												
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 堀内 建吾 4J 7885 電話番号 03-3581-1101 内線 3457												

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第１ページの３の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

（発明１）請求項１－２，４－１８

請求項１－２，４－１８は、「樹脂（X）と、要件（y-1）及び（y-2）を満たすエチレン・ α -オレフィン共重合体（Y）とを含有する樹脂組成物」という特別な技術的特徴を有しているので、発明１に区分する。

（発明２）請求項３－１５

請求項３及び請求項３を引用する請求項４－１５は、発明１に区分された請求項１と、「樹脂（X）と、要件（y-2）を満たすエチレン・ α -オレフィン共重合体（Y）とを含有する樹脂組成物」という共通の技術的特徴を有している。しかしながら、当該技術的特徴は、JP 2016-41793 Aの開示内容に照らして、先行技術に対する貢献をもたらすものではないから、特別な技術的特徴であるとはいえない。また、請求項３－１５と請求項１との間に、他の同一の又は対応する特別な技術的特徴は存在しない。

さらに、請求項３－１５は請求項１の従属請求項ではない。また、請求項３－１５は、発明１に区分されたいずれの請求項に対しても実質同一又はそれに準ずる関係にはない。

したがって、請求項３－１５は発明１に区分できないので、発明２に区分する。

1. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の
申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☒ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/042338

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2016-41793	A	31.03.2016	(ファミリーなし)	
JP	10-83097	A	31.03.1998	US 6063536	A
				Examples	
				EP 811888	A2
				CA 2206973	A1
WO	2006/126610	A1	30.11.2006	US 2009/0043057	A1
				Whole document	
				EP 1900744	A1
				KR 10-2008-0022116	A
				CN 101180305	A
				TW 200712076	A