(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
2022年11月24日(24.11.2022)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2022/244879 A1

(51) 国際特許分類:

C08F 8/46 (2006.01)	***C09D 123/02*** (2006.01)
C08F 10/00 (2006.01)	***C09D 123/26*** (2006.01)
C09D 5/00 (2006.01)	***C09J 123/00*** (2006.01)
C09D 5/02 (2006.01)	***C09J 123/02*** (2006.01)
C08F 4/6592 (2006.01)	***C09J 123/26*** (2006.01)
C08L 23/00 (2006.01)	***D06M 15/227*** (2006.01)
C09D 123/00 (2006.01)	***D06M 15/263*** (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2022/021003

(22) 国際出願日： 2022年5月20日(20.05.2022)

(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 2021-085074 2021年5月20日(20.05.2021) JP
特願 2021-085075 2021年5月20日(20.05.2021) 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 千葉県袖ケ浦市長浦５８０－３２ 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 鈴木 照文(**SUZUKI Terufumi**); 〒2990265 千葉県袖ケ浦市長浦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). 吉田 悠人(**YOSHIDA Yuto**); 〒2990265 千葉県袖ケ浦市長浦５８０－３２ 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 川辺 邦昭(**KAWABE Kuniaki**); 〒2990265 千葉県袖ケ浦市長浦５８０－３２ 三井化学株式会社内 Chiba (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, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,

(54) **Title:** RESIN COMPOSITION, USE THEREOF, AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称： 樹脂組成物及びその用途ならびに製造方法

(57) **Abstract:** The present invention addresses the problems of: providing a resin composition having excellent low-temperature heat-sealing properties and excellent adhesion to polyolefin resin substrates, as well as a coating agent obtained therefrom; and providing a water dispersion composition, which is a resin composition capable of providing a UD sheet having excellent mechanical properties and excelling in suppression of fluffs, a reinforcing fiber sizing agent comprising the same, a reinforcing fiber bundle, and a UD sheet comprising this reinforcing fiber bundle. This resin composition contains at least one resin (S) selected from the group consisting of ethylene/α-olefin copolymers (A) that satisfy conditions (a-1) to (a-3) and contain structural units derived from a C3 or higher α-olefin, and acid-modified bodies (B) of the ethylene/α-olefin copolymers (A). (a-1) The kinematic viscosity at 100°C is 10 to 5,000 mm^2/s. (a-2) The content of the structural unit derived from a C3 or higher α-olefin is 60 to 85 mol%. (a-3) The molecular weight distribution (Mw/Mn) is 2.5 or less.

(57) 要約：本発明は、低温ヒートシール性に優れ、ポリオレフィン系樹脂基材に対して優れた密着性を有する樹脂組成物及びこれから得られるコーティング剤を提供すること、および、機械物性に優れ、毛羽立ちの抑制の点で優れたＵＤシートを提供し得る樹脂組成物である水分散体組成物、それを含む強化繊維用集束剤、強化繊維束、及び、この強化繊維束を含むＵＤシートを提供することを課題としている。 本発明の樹脂組成物は、下記の要件（ａ－１）～（ａ－３）を満たし炭素数３以上のα－オレフィンから導かれる構造単位を含むエチレン・α－オレフィン共重合体（Ａ）、および前記エチレン・α－オレフィン共重合体（Ａ）の酸変性体（Ｂ）よりなる群から選択される少なくとも１種の樹脂（Ｓ）を含有する。（ａ－１）１００℃における動粘度が１０～５，０００mm^2／ｓである。（ａ－２）炭素数３以上のα－オレフィンから導かれる構造単位の含有率が６０～８５ｍｏｌ％である。（ａ－３）分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）が２．５以下である。

WO 2022/244879 A1

［続葉有］

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, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類:

一　国際調査報告（条約第21条(3)）

明　細　書

発明の名称 ： 樹脂組成物及びその用途ならびに製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、樹脂組成物及びその用途ならびに製造方法に関する。

詳しくは、本発明は、ポリオレフィン系樹脂基材に対して優れた密着性を有する樹脂組成物及びこれから得られるコーティング剤、ならびに、水分散体組成物およびそれを含む強化繊維用集束剤とその用途に関する。

背景技術

[0002] ポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィン系樹脂は、安価で成形性、耐薬品性、耐水性、電気特性、安全性など多くの優れた性質を有するため、広く用いられている。しかしながら、ポリオレフィン系樹脂は、極性の低い疎水的な材料であるため、ＥＤ鋼板、Ｍｇ合金、ＳＵＳ、アルミニウム等の金属材料や、アクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ＡＢＳ樹脂等の極性樹脂を密着させることは困難である。したがって、ポリオレフィン系樹脂の表面に上記金属材料や極性樹脂を積層させたり、またインキ、塗料等で加飾を施したりすることは困難なのが現状である。

[0003] こうしたポリオレフィン系樹脂に対して密着性を有する樹脂として、不飽和カルボン酸変性をはじめとする酸変性ポリオレフィン樹脂（特許文献１）や、塩素化ポリオレフィン樹脂、アクリル系粘接着剤、スチレン－エチレン－プロピレン－スチレンブロック共重合ゴム（特許文献２）、スチレン－ブタジエン－スチレンブロック共重合ゴム（特許文献３）、あるいはスチレン・共役ジエン・スチレン系ブロック共重合体の水添物に無水マレイン酸をグラフト重合させた変性ブロック共重合体（特許文献４）が知られている。

[0004] しかしながら、これら材料を用いても、極性の低いポリオレフィン樹脂から金属材料や極性樹脂に対して十分な密着性を発現させることは、特に１００℃程度の低温ヒートシールにおいて、困難なのが現状であった。

[0005] 特許文献５には、低温ヒートシールにおいてポリオレフィン系樹脂への密

着性が向上するコーティング剤として、低結晶性オレフィン重合体に炭化水素系合成油を配合してなる組成物が提案されている。しかしながら、高い強度を必要とする用途に対してヒートシール性・強度が必ずしも充分とは言えなかった。

[0006] また、強化繊維を熱可塑性樹脂と複合させた繊維強化熱可塑性樹脂成形品は、力学特性や寸法安定性に優れているので、幅広い分野で使用されている。そして、強化繊維の一種である炭素繊維は、軽量、高強度、高剛性であることから最近注目されている。

[0007] 一方、炭化水素系の樹脂であるポリオレフィン系樹脂は、一般的に安価であり、加工性や耐薬品性に優れ、焼却しても有害ガスを発生させ難い、リサイクル性に優れる等の優れた特性を持つ。したがって、ポリオレフィン系樹脂は繊維強化樹脂のマトリックス樹脂として注目されている。中でも、安価で、比重が小さく、耐熱性が比較的高く、成形性、耐薬品性などの特性にも優れるポリプロピレン樹脂が注目されている。

[0008] 例えば特許文献６には、レーザー融着法を用いたテープワインディング成形法に適した繊維強化樹脂組成物が開示されている。この成形材料は、特定のプロピレン系樹脂を含む繊維処理剤により処理された強化繊維束を含む繊維強化樹脂組成物であり、機械物性及び取扱い性に優れている。

[0009] また特許文献７には、特定の要件を満たすエチレン－α－オレフィン共重合体を含むマスターバッチ用樹脂組成物が記載されている。ただし、この樹脂組成物はマスターバッチの用途に使用されるものであり、特許文献７には繊維強化樹脂組成物に関する記載は無い。

先行技術文献

特許文献

[0010] 特許文献1：特許第３９３９４６４号公報

特許文献2：特開平３－１６００８３号公報

特許文献3：特開平８－６０１２１号公報

特許文献4：国際公開第０１／０６８７８５号

特許文献5：特許第５８４４８９１号公報

特許文献6：国際公開第２０１７／１８３６７２号

特許文献7：国際公開第２０１９／１７２３５５号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0011] 本発明は、新規な樹脂組成物及びその用途ならびに製造方法を提供することを課題としている。

詳しくは、本発明は、低温ヒートシール性に優れ、ポリオレフィン系樹脂基材に対して優れた密着性を有する樹脂組成物及びこれから得られるコーティング剤を提供することを第１の課題としている。

[0012] また従来の繊維強化樹脂組成物からなるテープは、切断加工した際又は引き裂かれた際にその切断端面から強化繊維が飛び出して毛羽が発生する場合がある。そして、先に説明した特許文献６に記載の繊維強化樹脂組成物は、他の従来の繊維強化樹脂組成物と比較して毛羽立ちの抑制の点で優れているが、本発明者らは機械物性に優れ、毛羽立ちをさらに抑制する必要性に着目した。

[0013] なお、特許文献７には繊維強化樹脂組成物や強化繊維用集束剤に関する記載は無く、繊維強化樹脂組成物の特有の問題である毛羽立ちに関しては何ら検討されていない。

そこで本発明者らは、繊維強化樹脂組成物から得られる成形品のうち、特に、強化繊維が一方向に配向された薄膜物品（以下、「ＵＤシート」ともいう）において、機械物性に優れ、毛羽立ちをさらに抑制しようと考えた。すなわち本発明は、機械物性に優れ、毛羽立ちの抑制の点で優れたＵＤシートを提供し得る水分散体組成物、それを含む強化繊維用集束剤、強化繊維束、及び、この強化繊維束を含むＵＤシートを提供することを第２の課題としている。

課題を解決するための手段

[0014] すなわち、本発明は、たとえば以下の〔１〕～〔３７〕に関する。

〔１〕下記の要件（ａ－１）～（ａ－３）を満たし炭素数３以上のα－オレフィンから導かれる構造単位を含むエチレン・α－オレフィン共重合体（Ａ）、および前記エチレン・α－オレフィン共重合体（Ａ）の酸変性体（Ｂ）よりなる群から選択される少なくとも１種を含有する樹脂組成物。

（ａ－１）１００℃における動粘度が１０～５，０００ｍｍ^2／ｓである。

（ａ－２）炭素数３以上のα－オレフィンから導かれる構造単位の含有率が６０～８５ｍｏｌ％である。

（ａ－３）ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）により測定し、ポリスチレン換算により得られた分子量において、分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）が２．５以下である。

〔２〕前記エチレン・α－オレフィン共重合体（Ａ）及び前記酸変性体（Ｂ）よりなる群から選択される少なくとも１種の樹脂（Ｓ）０．０１～８０質量％と、

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）で測定したポリスチレン換算の重量平均分子量（Ｍｗ）が１×１０^{4}以上である熱可塑性樹脂（Ｃ）２０～９９．９９質量％とを含み、

前記エチレン・α－オレフィン共重合体（Ａ）が下記（ａ－４）をさらに満たす、請求項１に記載の樹脂組成物。

（ａ－４）ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）で測定したポリスチレン換算の重量平均分子量（Ｍｗ）が１，０００～３０，０００である。

〔３〕前記熱可塑性樹脂（Ｃ）は、ＪＩＳ　Ｋ　７１２２に従って測定した融解熱量が０～５０Ｊ／ｇの範囲である、〔１〕または〔２〕に記載の樹脂組成物。

〔４〕前記熱可塑性樹脂（Ｃ）が下記（ｃ－１）および（ｃ－２）よりなる群から選ばれる１種以上である、〔１〕～〔３〕のいずれかに記載の樹脂組成物。

（ｃ－１）炭素数２～２０のα－オレフィン由来の構成単位を含む非変性の

重合体。

（ｃ－２）炭素数２～２０のα－オレフィン由来の構成単位を含む重合体であって、その一部または全部が極性基含有単量体でグラフト変性されてなる変性重合体。

〔５〕前記（ｃ－２）が下記（ｃ－２’）である、〔４〕に記載の樹脂組成物。

（ｃ－２’）炭素数２～２０のα－オレフィン由来の構成単位を含む重合体であって、その一部または全部が極性基含有単量体でグラフト変性されてなる変性重合体であり、当該変性重合体１００質量部に対して、極性基含有単量体由来の構成単位を０．１～１５質量部含む変性重合体。

〔６〕前記（ｃ－１）が下記（ｃ－１’）であり、前記（ｃ－２）が下記（ｃ－２’’）であることを特徴とする〔４〕または〔５〕に記載の樹脂組成物。

（ｃ－１’）プロピレン由来の構成単位を５０～１００モル％、炭素数２～２０のα－オレフィン（ただしプロピレンを除く）由来の構成単位を０～５０モル％（ここでプロピレンと炭素数２～２０のα－オレフィン由来の構成単位との合計を１００モル％とする）含有するプロピレン系重合体。

（ｃ－２’’）プロピレン由来の構成単位を５０～１００モル％、炭素数２～２０のα－オレフィン（ただしプロピレンを除く）由来の構成単位を０～５０モル％（ここでプロピレンと炭素数２～２０のα－オレフィン由来の構成単位との合計を１００モル％とする）含有するプロピレン系重合体の、一部または全部が極性基含有単量体でグラフト変性されてなる変性重合体であり、当該変性重合体１００質量部に対して、極性基含有単量体由来の構成単位を０．１～１５質量部含む変性重合体。

〔７〕前記極性基含有単量体が不飽和カルボン酸及び不飽和カルボン酸無水物から選ばれる１種以上である〔４〕～〔６〕のいずれかに記載の樹脂組成物。

〔８〕前記エチレン・α－オレフィン共重合体（Ａ）の１００℃における動

粘度が１０ｍｍ^2／ｓ以上、６００ｍｍ^2／ｓ未満である〔１〕～〔７〕のいずれかに記載の樹脂組成物。

〔９〕前記エチレン・α－オレフィン共重合体（Ａ）の１００℃における動粘度が６００～３，５００ｍｍ^2／ｓである〔１〕～〔７〕のいずれかに記載の樹脂組成物。

〔１０〕〔１〕～〔９〕のいずれかに記載の樹脂組成物からなるコーティング剤。

〔１１〕プライマーである〔１０〕に記載のコーティング剤。

〔１２〕塗料である〔１０〕に記載のコーティング剤。

〔１３〕〔１〕～〔９〕のいずれかに記載の樹脂組成物からなるホットメルト接着剤。

〔１４〕前記エチレン・α－オレフィン共重合体（Ａ）及び前記酸変性体（Ｂ）よりなる群から選択される少なくとも１種の樹脂（Ｓ）を０．０１～５０質量％含有する水分散体組成物である、〔１〕に記載の樹脂組成物。

〔１５〕前記エチレン・α－オレフィン共重合体（Ａ）が、さらに下記要件（ａ－５）～（ａ－８）のうちの１つ以上の要件を満たす〔１４〕に記載の樹脂組成物。

（ａ－５）ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）により測定し、ポリスチレン換算により得られた重量平均分子量（Ｍｗ）が１，０００～５０，０００である。

（ａ－６）下記式［１］で表されるＢ値が１．１以上である。

[0015] [数1]

$$B = \frac{P_{OE}}{2P_O \cdot P_E} \quad \cdots [1]$$

［式［１］中、P_Eはエチレン単位の含有モル分率を示し、P_Oはα－オレフィン単位の含有モル分率を示し、P_{OE}は全ｄｙａｄ連鎖のエチレン・α－オレフィン連鎖のモル分率を示す。］

（ａ－７）^{1}Ｈ－ＮＭＲにより測定した不飽和結合量が炭素原子１０００個あたり０．５個未満である。

（ａ－８）融点が観測されない。

〔１６〕前記酸変性体（Ｂ）が、以下の要件（ｂ－１）～（ｂ－４）のうちの１つ以上の要件を満たす〔１４〕または〔１５〕に記載の樹脂組成物。

（ｂ－１）酸価が１～３００ｍｇＫＯＨ／ｇである。

（ｂ－２）１５０℃における見かけ粘度が１～１，０００ｃＰｓである。

（ｂ－３）ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）により測定し、ポリスチレン換算により得られた重量平均分子量（Ｍｗ）が、１，０００～５０，０００である。

（ｂ－４）ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）により測定し、ポリスチレン換算により得られた分子量において、分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）が２．５以下である。

〔１７〕前記酸変性体（Ｂ）が、前記エチレン・α－オレフィン共重合体（Ａ）を、マレイン酸及び無水マレイン酸よりなる群から選択される少なくとも１種の化合物により変性してなる共重合体である〔１４〕～〔１６〕のいずれかに記載の樹脂組成物。

〔１８〕さらに、プロピレン系樹脂（Ｄ）と、重合体鎖に結合したカルボン酸塩を少なくとも含むプロピレン系樹脂（Ｅ）とを含み、

前記プロピレン系樹脂（Ｄ）は、重量平均分子量（Ｍｗ）が１５万以上の成分（Ｄ－１）７０～１００質量％と、重量平均分子量（Ｍｗ）が１５万未満の成分（Ｄ－２）０～３０質量％と（但し、成分（Ｄ－１）及び（Ｄ－２）の合計は１００質量％である。）を含み、

前記プロピレン系樹脂（Ｄ）の重量平均分子量（Ｍｗ）が前記プロピレン系樹脂（Ｅ）の重量平均分子量（Ｍｗ）よりも高く、

前記プロピレン系樹脂（Ｄ）の含有量１００質量部に対して、前記プロピレン系樹脂（Ｅ）の含有量は３～５０質量部であり、

前記エチレン・α－オレフィン共重合体（Ａ）、前記酸変性体（Ｂ）、前

記プロピレン系樹脂（Ｄ）及び前記プロピレン系樹脂（Ｅ）の含有量の合計に対する前記エチレン・α－オレフィン共重合体（Ａ）と前記酸変性体（Ｂ）との含有量の合計の割合が、５０質量％以上１００質量％未満である

〔１４〕～〔１７〕のいずれかに記載の樹脂組成物。

〔１９〕前記エチレン・α－オレフィン共重合体（Ａ）のα－オレフィンがプロピレンである〔１４〕～〔１８〕のいずれかに記載の樹脂組成物。

〔２０〕〔１４〕～〔１９〕のいずれかに記載の樹脂組成物を含む、膜物品に用いられる強化繊維用集束剤。

〔２１〕〔１４〕～〔１９〕のいずれかに記載の樹脂組成物を含む、強化繊維が一方向に配向された薄膜物品に用いられる強化繊維用集束剤。

〔２２〕前記強化繊維が炭素繊維である〔２０〕または〔２１〕に記載の強化繊維用集束剤。

〔２３〕〔１４〕～〔１９〕のいずれかに記載の樹脂組成物を含む塗料。

〔２４〕〔１４〕～〔１９〕のいずれかに記載の樹脂組成物を含むプライマー。

〔２５〕〔１４〕～〔１９〕のいずれかに記載の樹脂組成物を含む粘接着剤。

〔２６〕〔1〕に記載の樹脂組成物中の樹脂（Ｓ）と、

前記樹脂組成物中の樹脂（Ｓ）が付着して、集束した強化繊維とを含む強化繊維束であって、

前記強化繊維が一方向に配向された薄膜物品に用いられる強化繊維束。

〔２７〕前記酸変性体（Ｂ）が、前記エチレン・α－オレフィン共重合体（Ａ）を、マレイン酸及び無水マレイン酸よりなる群から選択される少なくとも１種の化合物により変性してなる共重合体である〔２６〕に記載の強化繊維束。

〔２８〕前記樹脂組成物が、さらに、プロピレン系樹脂（Ｄ）と、重合体鎖に結合したカルボン酸塩を少なくとも含むプロピレン系樹脂（Ｅ）とを含み、

前記プロピレン系樹脂（Ｄ）は、重量平均分子量（Ｍｗ）が１５万以上の成分（Ｄ－１）７０～１００質量％と、重量平均分子量（Ｍｗ）が１５万未満の成分（Ｄ－２）０～３０質量％と（但し、成分（Ｄ－１）及び（Ｄ－２）の合計は１００質量％である。）を含み、

前記プロピレン系樹脂（Ｄ）の重量平均分子量（Ｍｗ）が前記プロピレン系樹脂（Ｅ）の重量平均分子量（Ｍｗ）よりも高く、

前記プロピレン系樹脂（Ｄ）１００質量部に対して、前記プロピレン系樹脂（Ｅ）の量は３～５０質量部であり、

前記エチレン・α－オレフィン共重合体（Ａ）、前記酸変性体（Ｂ）、前記プロピレン系樹脂（Ｄ）及び前記プロピレン系樹脂（Ｅ）の含有量の合計に対する前記エチレン・α－オレフィン共重合体（Ａ）と前記酸変性体（Ｂ）との含有量の合計の割合が、５０質量％以上１００質量％未満である、

〔２６〕または〔２７〕に記載の強化繊維束。

〔２９〕前記強化繊維束１００質量％中の、前記エチレン・α－オレフィン共重合体（Ａ）および前記酸変性体（Ｂ）よりなる群から選ばれる１種以上の樹脂の付着量が、０．３～５．０質量％である、〔２６〕～〔２８〕のいずれかに記載の強化繊維束。

〔３０〕前記エチレン・α－オレフィン（Ａ）のα－オレフィンがプロピレンである〔２６〕～〔２９〕のいずれかに記載の強化繊維束。

〔３１〕前記強化繊維が炭素繊維である〔２６〕～〔３０〕のいずれかに記載の強化繊維束。

〔３２〕〔２６〕～〔３１〕のいずれかに記載の強化繊維束１～８０質量部、及び、熱可塑性であるマトリックス樹脂（Ｍ）２０～９９質量部（但し、前記強化繊維束及びマトリックス樹脂（Ｍ）の合計は１００質量部である。）を含み、前記強化繊維が一方向に配向された薄膜物品。

〔３３〕前記マトリックス樹脂（Ｍ）がプロピレン系樹脂（Ｇ）である〔３２〕に記載の薄膜物品。

〔３４〕前記強化繊維が炭素繊維である〔３２〕または〔３３〕に記載の薄

膜物品。

〔３５〕〔1〕～〔9〕および〔１４〕～〔１９〕のいずれかに記載の樹脂組成物を製造する方法であって、

下記方法（α）により、下記要件（ａ－１）～（ａ－３）を満たし炭素数３以上のα－オレフィンから導かれる構造単位を含むエチレン・α－オレフィン共重合体（Ａ）を製造する工程を含む、樹脂組成物の製造方法。

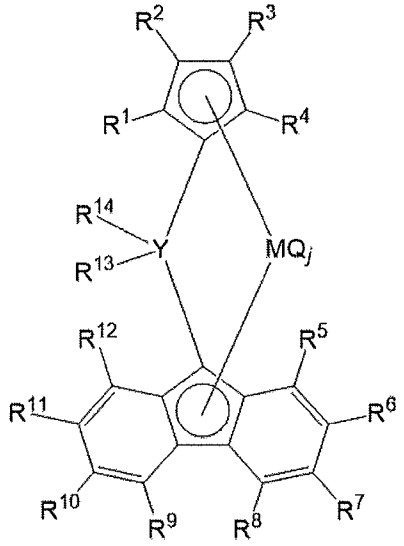
（ａ－１）１００℃における動粘度が１０～５，０００ｍｍ^2／ｓである。

（ａ－２）炭素数３以上のα－オレフィンから導かれる構造単位の含有率が６０～８５ｍｏｌ％である。

（ａ－３）ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）により測定し、ポリスチレン換算により得られた分子量において、分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）が２．５以下である。

方法（α）：下記式［ＩＩ］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）よりなる群から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、α－オレフィンを液相重合する工程を含む方法。

[0016] [化1]



・・・［ＩＩ］

［式［ＩＩ］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。］

〔３６〕前記式［ＩＩ］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、〔３５〕に記載の樹脂組成物の製造方法。

〔３７〕前記式［ＩＩ］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、〔３５〕に記載の樹脂組成物の製造方法。

発明の効果

[0017] 本発明によれば、コーティング剤、接着剤、強化繊維用収束剤等に有用な新規な樹脂組成物を提供することができる。

本発明によれば、低温ヒートシール性に優れ、ポリオレフィン系樹脂基材に対して優れた密着性を有する樹脂組成物及びこれから得られるコーティング剤を提供することができる。

[0018] また本発明によれば、機械物性に優れ、毛羽立ちの抑制の点で優れたＵＤシートを提供し得る水分散体組成物、強化繊維用集束剤、強化繊維束、及び

、この強化繊維束とマトリックス樹脂を含むＵＤシートが提供される。より具体的には、機械物性に優れ、繊維束自体の毛羽立ちが著しく抑制されるので、例えばＵＤシートを成形材料として切断加工した場合、成形後の製品をさらに所望に応じて切断した場合、あるいは成形後の製品が裂傷した場合においても、毛羽立ちが生じにくく、その外観を良好に保つことができる。

発明を実施するための形態

[0019] 以下、本発明について具体的に説明する。

本発明に係る樹脂組成物は、下記の要件（ａ－１）～（ａ－３）を満たし炭素数３以上のα－オレフィンから導かれる構造単位を含むエチレン・α－オレフィン共重合体（Ａ）（以下、単に「共重合体（Ａ）」ともいう）、および前記エチレン・α－オレフィン共重合体（Ａ）の酸変性体（Ｂ）（以下、単に「酸変性体（Ｂ）」ともいう）よりなる群から選択される少なくとも１種の樹脂（Ｓ）を含有する。

（ａ－１）１００℃における動粘度が１０～５，０００ｍｍ^2／ｓである。

（ａ－２）炭素数３以上のα－オレフィンから導かれる構造単位の含有率が６０～８５ｍｏｌ％である。

（ａ－３）ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）により測定し、ポリスチレン換算により得られた分子量において、分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）が２．５以下である。

[0020] 本発明の第１の好ましい態様において、本発明に係る樹脂組成物は、前記樹脂（Ｓ）と、後述する熱可塑性樹脂（Ｃ）とを含有する組成物（樹脂組成物１）である。

また本発明の第２の好ましい態様において、本発明に係る樹脂組成物は、前記樹脂（Ｓ）を含有する水分散体組成物（樹脂組成物２）である。

[0021] なお、本発明において、樹脂組成物とは、樹脂を含有する組成物全般を意味し、樹脂成分からなる組成物、樹脂成分に加えて、添加剤、溶媒、分散媒等を含有する組成物等を包含する。

《態様１》

本発明の好ましい第１の態様の樹脂組成物（以下、「樹脂組成物１」ともいう）は、以下に示す共重合体（Ａ）および酸変性体（Ｂ）よりなる群から選択される少なくとも１種の樹脂（Ｓ）と、以下に示す熱可塑性樹脂（Ｃ）とを含有する。このような第１の態様の樹脂組成物は、コーティング剤等の用途に特に好適である。

［樹脂（Ｓ）］

本発明に係る樹脂（Ｓ）は、以下に示す共重合体（Ａ）および酸変性体（Ｂ）の１種以上からなる樹脂である。

［共重合体（Ａ）］

共重合体（Ａ）は、炭素数３以上のα－オレフィンから導かれる構造単位を含むエチレン・α－オレフィン共重合体である。共重合体（Ａ）は後述する要件（ａ－１）～（ａ－３）を満たし、樹脂組成物１では、共重合体（Ａ）は後述する要件（ａ－１）～（ａ－４）を満たす。

[0022] 前記炭素数３以上のα－オレフィンの例として、プロピレン，１－ブテン、１－ペンテン、１－ヘキセン、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、１－エイコセンなどの直鎖状α－オレフィンや、３－メチル－１－ペンテン、４－メチル－１－ペンテン、８－メチル－１－ノネン、７－メチル－１－デセン、６－メチル－１－ウンデセン、６，８－ジメチル－１－デセンなどの分岐を有するα－オレフィンを挙げることができる。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て用いることができる。

[0023] 前記炭素数３以上のα－オレフィンは、好ましくは炭素数３～２０のα－オレフィンであり、より好ましくは炭素数３～８のα－オレフィンであり、特に好ましくはプロピレンである。

要件（ａ－１）

共重合体（Ａ）は、１００℃における動粘度が１０～５，０００ｍｍ^2／ｓ

である。

[0024] 前記動粘度は、好ましくは１０～３，５００ｍｍ^2／ｓであり、より好ましくは２０～２，５００ｍｍ^2／ｓである。

本発明において、１００℃における動粘度は、ＡＳＴＭ　Ｄ　４４５に基づいて測定される。

[0025] 共重合体（Ａ）の１００℃における動粘度が１０ｍｍ^2／ｓ未満では、一般的に用いられるプロセスオイル等の軟化剤と同様に流動性や揮発性の高い低分子量成分の含有量が多くなり、樹脂組成物からのブリードアウト量や揮発量が多くなる場合があるため好ましくない。共重合体（Ａ）の１００℃における動粘度が５，０００ｍｍ^2／ｓより高いと、流動性が悪化するため、共重合体（Ａ）を熱可塑性樹脂（Ｃ）と混合した際に加工性が低下する場合があるため好ましくない。言い換えると、共重合体（Ａ）の１００℃における動粘度が前記範囲内であると、耐ブリードアウト性や加工性に優れた樹脂組成物が得られるため好ましい。また、共重合体（Ａ）の１００℃における動粘度が前記範囲内にある樹脂組成物から得られるコーティング剤は、施工時の密着性に優れ、接着強度が長期間安定であるため好ましい。

[0026] 共重合体（Ａ）の１００℃における動粘度が前記範囲内であり、特に１０ｍｍ^2／ｓ以上、６００ｍｍ^2／ｓ未満の範囲内の場合は、共重合体（Ａ）の流動性が高く、常温においてもハンドリング性が良好である。このため、後述する樹脂組成物の製造において、熱可塑性樹脂（Ｃ）に対して共重合体（Ａ）の添加が容易となり、設備費の削減および工程時間の短縮が可能となる。一方、共重合体（Ａ）の１００℃における動粘度が６００～３，５００ｍｍ^2／ｓの範囲内の場合は、前記樹脂組成物から得られるコーティング剤の塗膜強度が特に優れ、施工時の密着性に優れている。

要件（ａ－２）

共重合体（Ａ）は、炭素数３以上のα－オレフィンから導かれる構造単位の含有率が６０～８５ｍｏｌ％の範囲にある。

[0027] 前記含有率は、共重合体（Ａ）に含まれる全構成単位に占める、炭素数３

以上のα－オレフィンから導かれる構造単位のモル比を意味する。

共重合体（Ａ）の炭素数３以上のα－オレフィンから導かれる構造単位の含有率は、好ましくは６３～８３ｍｏｌ％、より好ましくは６５～８０ｍｏｌ％である。

[0028] 本発明の樹脂組成物は、共重合体（Ａ）の炭素数３以上のα－オレフィンから導かれる構造単位の含有率が６０ｍｏｌ％という高含有率であることにより、ポリオレフィン等の熱可塑性樹脂（Ｃ）と共重合体（Ａ）との相容性に優れ、ブリード等の問題点が生じない。また、上記樹脂組成物から得られるコーティング剤は、共重合体（Ａ）の炭素数３以上のα－オレフィンから導かれる構造単位の含有率が６０ｍｏｌ％という高含有率であることにより、ポリオレフィン系樹脂基材に対して相容性に優れ、接着界面における相互作用が強く働き、優れた密着性を有する。また、共重合体（Ａ）の炭素数３以上のα－オレフィンから導かれる構造単位の含有率が８５ｍｏｌ％以下であることにより、結晶性が低くなるためポリオレフィン等の熱可塑性樹脂（Ｃ）と良好に相容する。

[0029] 共重合体（Ａ）に含まれる、炭素数３以上のα－オレフィンから導かれる構造単位以外の構造単位の含有率は１５～４０ｍｏｌ％の範囲であり、好ましくは１７～３７ｍｏｌ％、より好ましくは２０～３５ｍｏｌ％である。

[0030] 共重合体（Ａ）の一態様としては、エチレンと炭素数３以上のα－オレフィンとの共重合体を挙げることができる。

要件（ａ－３）

共重合体（Ａ）は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）により測定し、ポリスチレン換算により得られた分子量において、分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）が２．５以下である。

[0031] 共重合体（Ａ）は、前記分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）が、好ましくは２．３以下であり、より好ましくは２．１以下である。

共重合体（Ａ）の分子量分布が広く（Ｍｗ／Ｍｎが大きく）なると、ブリードアウトや機械物性の低下の原因となり得る低分子量または高分子量の成

分を多く含むことになり、好ましくない。

要件（ａ－４）

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）で測定したポリスチレン換算の重量平均分子量（Ｍｗ）が１，０００～３０，０００である。

[0032] 共重合体（Ａ）は、前記重量平均分子量（Ｍｗ）が、好ましくは１，５００～２５，０００であり、より好ましくは１，７００～２０，０００である。

重量平均分子量が前記下限値より小さいと、共重合体（Ａ）の樹脂組成物中での運動性が高くなるためブリードアウトが起こり易い。共重合体（Ａ）の重量平均分子量が前記上限値より大きいと、十分な流動性改良効果を得られず、加工性が向上しない場合や、熱可塑性樹脂（Ｃ）との相容性が悪くなり、機械物性の低下やブリードアウトの原因となる場合がある。言い換えると、共重合体（Ａ）の重量平均分子量が前記範囲内であると、耐ブリードアウト性や加工性に優れた樹脂組成物が得られるため好ましい。また、共重合体（Ａ）の重量平均分子量が前記範囲内にある樹脂組成物から得られるコーティング剤は、施工時の密着性に優れ、接着強度が長期間安定であるため好ましい。

[0033] 共重合体（Ａ）の重量平均分子量および分子量分布は、分子量既知の標準物質（単分散ポリスチレン）を用いて較正されたゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）によって測定することができる。

・共重合体（Ａ）の製造方法

共重合体（Ａ）の製造方法は特に限定されないが、特公平２－１１６３号公報、特公平２－７９９８号公報に記載されているようなバナジウム化合物と有機アルミニウム化合物とからなるバナジウム系触媒を用いる方法が挙げられる。また、高い重合活性で共重合体を製造する方法として特開昭６１－２２１２０７号、特公平７－１２１９６９号公報、特許第２７９６３７６号公報に記載されているようなジルコノセンなどのメタロセン化合物と有機アルミニウムオキシ化合物（アルミノキサン）からなる触媒系を用いる方法等

を用いてもよく、この方法は、得られる共重合体の塩素含量、およびα－オレフィンの２，１－挿入が低減できるため、より好ましい。

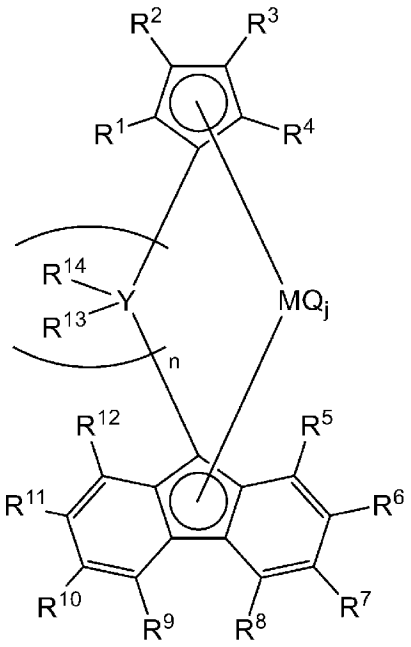
[0034] バナジウム系触媒を用いる方法では、メタロセン系触媒を用いる方法に比較し、助触媒に塩素化合物をより多く使用するため、得られる共重合体（Ａ）中に微量の塩素が残存する可能性が高い。一方、メタロセン系触媒を用いる方法では、実質的に塩素を残存させないため、塩素による樹脂組成物の劣化を防止できる点で好ましい。塩素含量は１００ｐｐｍ以下であることが好ましく、５０ｐｐｍ以下であることがより好ましく、２０ｐｐｍ以下であることがさらに好ましく、５ｐｐｍ以下であることが特に好ましい。塩素含量は種々の公知の方法で定量することができる。例えば、サーモフィッシャーサイエンティフィック社ＩＣＳ－１６００を用い、共重合体を、試料ボートに入れてＡｒ／O_2気流中、燃焼炉設定温度９００℃にて燃焼分解し、このときの発生ガスを吸収液に吸収させ、イオンクロマトグラフ法にて定量する方法などがある。

[0035] 特に以下のような方法を用いることにより、分子量制御、分子量分布、非晶性などの点において良好な性能バランスを有する共重合体（Ａ）が得られる。

本発明の共重合体（Ａ）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）よりなる群から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。

[0036]

[化2]



・・・［Ｉ］

〔架橋メタロセン化合物（Ｐ）〕

架橋メタロセン化合物（Ｐ）は、上記式［Ｉ］で表される。式［Ｉ］中のＹ、Ｍ、Ｒ[1]～Ｒ[14]、Ｑ、ｎおよびｊを以下に説明する。

[0037] （Ｙ、Ｍ、Ｒ[1]～Ｒ[14]、Ｑ、ｎおよびｊ）

Ｙは、第１４族原子であり、例えば、炭素原子、ケイ素原子、ゲルマニウム原子およびスズ原子が挙げられ、好ましくは炭素原子またはケイ素原子であり、より好ましくは炭素原子である。

[0038] 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。

Ｒ[1]～Ｒ[12]は、水素原子、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よりなる群から選ばれる原子または置換基であり、それぞれ同一でも異なっていてもよい。また、Ｒ[1]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いてもよく、互いに結合していなくてもよい。

[0039] ここで、炭素数１～２０の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６～２０のアリーレン基等が例示される。

[0040] 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。

[0041] 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。

[0042] 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。

[0043] 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、ビフェニリル基、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。

[0044] 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。

[0045] 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。

[0046] ケイ素含有基としては、炭素数１～２０の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。

[0047] 窒素含有基としては、アミノ基や、上述した炭素数１～２０の炭化水素基またはケイ素含有基において、＝ＣＨ－構造単位が窒素原子で置き換えられた基、－CH_2－構造単位が炭素数１～２０の炭化水素基が結合した窒素原子で置き換えられた基、または－CH_3構造単位が炭素数１～２０の炭化水素基

が結合した窒素原子またはニトリル基で置き換えられた基であるジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、Ｎ－モルフォリニル基、ジメチルアミノメチル基、シアノ基、ピロリジニル基、ピペリジニル基、ピリジニル基など、Ｎ－モルフォリニル基およびニトロ基などが例示される。窒素含有基としては、ジメチルアミノ基、Ｎ－モルフォリニル基が好ましい。

[0048] 酸素含有基としては、水酸基や、上述した炭素数１～２０の炭化水素基、ケイ素含有基または窒素含有基において、－CH_2－構造単位が酸素原子またはカルボニル基で置き換えられた基、または－CH_3構造単位が炭素数１～２０の炭化水素基が結合した酸素原子で置き換えられた基であるメトキシ基、エトキシ基、ｔ－ブトキシ基、フェノキシ基、トリメチルシロキシ基、メトキシエトキシ基、ヒドロキシメチル基、メトキシメチル基、エトキシメチル基、ｔ－ブトキシメチル基、１－ヒドロキシエチル基、１－メトキシエチル基、１－エトキシエチル基、２－ヒドロキシエチル基、２－メトキシエチル基、２－エトキシエチル基、ｎ－２－オキサブチレン基、ｎ－２－オキサペンチレン基、ｎ－３－オキサペンチレン基、アルデヒド基、アセチル基、プロピオニル基、ベンゾイル基、トリメチルシリルカルボニル基、カルバモイル基、メチルアミノカルボニル基、カルボキシ基、メトキシカルボニル基、カルボキシメチル基、エトカルボキシメチル基、カルバモイルメチル基、フラニル基、ピラニル基などが例示される。酸素含有基としては、メトキシ基が好ましい。

[0049] ハロゲン原子としては、第１７族元素であるフッ素、塩素、臭素、ヨウ素などが例示さ
れる。

ハロゲン含有基としては、上述した炭素数１～２０の炭化水素基、ケイ素含有基、窒素含有基または酸素含有基において、水素原子がハロゲン原子によって置換された基であるトリフルオロメチル基、トリブロモメチル基、ペンタフルオロエチル基、ペンタフルオロフェニル基などが例示される。

[0050] 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。

ハロゲン原子および炭素数１～２０の炭化水素基の詳細は、上述のとおりである。Ｑがハロゲン原子である場合は、塩素原子が好ましい。Ｑが炭素数１～２０の炭化水素基である場合は、該炭化水素基の炭素数は１～７であることが好ましい。

[0051] 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。

[0052] 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。

[0053] ｊは１～４の整数であり、好ましくは２である。

ｎは１～４の整数であり、好ましくは１または２であり、さらに好ましくは１である。

R^{13}およびR^{14}は水素原子、炭素数１～２０の炭化水素基、アリール基、置換アリール基、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よりなる群から選ばれる原子または置換基であり、それぞれ同一でも異なっていてもよい。また、R^{13}およびR^{14}は互いに結合して環を形成していてもよく、互いに結合していなくてもよい。

[0054] 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の詳細については、上述の通りである。

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。

[0055] 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。

[0056] 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よりなる群から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、ビフェニリル基、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。

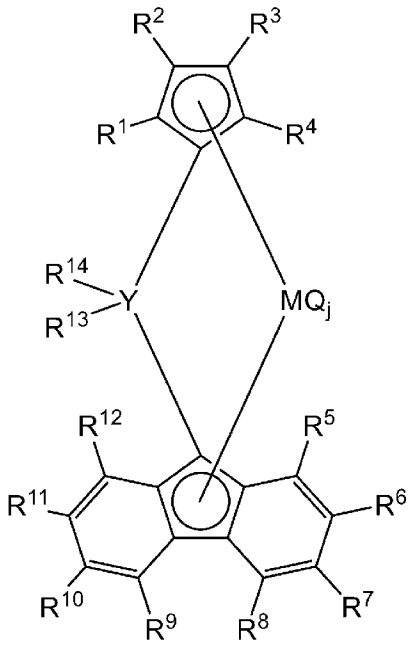
[0057] 中でも、R^{13}およびR^{14}のいずれか一方または両方が独立してアリール基である架橋メタロセン化合物（Ｐ）が好ましく、両方が独立してアリール基である架橋メタロセン化合物（Ｐ）がより好ましい。

[0058] 特に、R^{13}およびR^{14}の両方が独立してアリール基である架橋メタロセン化

合物（Ｐ）は、エチレンとα－オレフィンとの共重合に対する重合活性が高く、この架橋メタロセン化合物（Ｐ）を用いることで分子末端への水素導入により重合が選択的に停止するため、得られる共重合体（Ａ）の不飽和結合が少なくなる。このため、より簡便な水素添加操作を行うだけで、または水素添加操作を行わなくても、飽和度が高く耐熱性に優れた共重合体（Ａ）を得ることができ、コストの面でも優れる。また、該化合物（Ｐ）から得られる共重合体（Ａ）は、ランダム共重合性が高いため、制御された分子量分布を有する。このため、共重合体（Ａ）を含む本発明の樹脂組成物は、加工性と耐ブリードアウト性が高い水準でバランス良く優れると考えられる。

[0059] 上記式［Ｉ］で表される架橋メタロセン化合物（Ｐ）において、ｎは１であることが好ましい。このような架橋メタロセン化合物（以下「架橋メタロセン化合物（Ｐ－１）」ともいう。）は、下記一般式［ＩＩ］で表わされる。

[0060] [化3]



・・・［ＩＩ］

式［ＩＩ］において、Ｙ、Ｍ、Ｒ[1]～Ｒ[14]、Ｑおよびｊの定義などは、上述の通りである。

[0061] 架橋メタロセン化合物（Ｐ－１）は、上記式［Ｉ］におけるｎが２～４の

整数である化合物に比べ、製造工程が簡素化され、製造コストが低減され、ひいてはこの架橋メタロセン化合物（Ｐ－１）を用いることで共重合体（Ａ）の製造コストが低減されるという利点が得られる。

[0062] 上記一般式［Ｉ］で表される架橋メタロセン化合物（Ｐ）、上記式［ＩＩ］で表される架橋メタロセン化合物（Ｐ－１）において、Ｍはジルコニウム原子であることがさらに好ましい。Ｍがジルコニウム原子である上記架橋メタロセン化合物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３～２０のα－オレフィンから選ばれる１種以上のモノマーとを共重合する場合、Ｍがチタン原子またはハフニウム原子である場合に比べ重合活性が高く、共重合体（Ａ）の製造コストが低減されるという利点が得られる。

[0063] このような架橋メタロセン化合物（Ｐ）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（η5－シクロペンタジエニル）（η5－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（η5－シクロペンタジエニル）（η5－２，７－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（η5－２－メチル－４－ｔ－ブチルシクロペンタジエニル）（η5－２，７－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（η5－シクロペンタジエニル）（η5－３，６－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（η5－シクロペンタジエニル）（η5－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｛η5－（２－メチル－４－ｉ－プロピルシクロペンタジエニル）｝（η5－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（η5－シクロペンタジエニル）（η5－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（η5－シクロペンタジエニル）（η5－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（η5－シクロペンタジエニル）（η5－２，７－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（η5－シクロペンタジエニル）（η5－３，６－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（η5－シクロペンタジエニル）（η5－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（η5－シクロペンタジエニル）（η5－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（η5－シクロペンタジエニル）（η5－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（η5－シクロペンタジエニル）（η5－２，７－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（η5－シクロペンタジエニル）（η5－３，６－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（η5－シクロペンタジエニル）（η5－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（η5－シクロペンタジエニル）（η5－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（η5－シクロペンタジエニル）（η5－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（η5－シクロペンタジエニル）（η5－２，７－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（η5－シクロペンタジエニル）（η5－３，６－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（η5－シクロペンタジエニル）（η5－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（η5－シクロペンタジエニル）（η5－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（η5－シクロペンタジエニル）（η5－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（η5－シクロペンタジエニル）（η5－２，７－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（η5－シクロペンタジエニル）（η5－３，６－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（η5－シクロペンタジエニル）（η5－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（η5－シクロペンタジエニル）（η5－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（η5－シクロペンタジエニル）（η5－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（η5－シクロペンタジエニル）（η5－２，７－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（η5－シクロペンタジエニル）（η5－３，６－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（η5－シクロペンタジエニル）（η5－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（η5－シクロペンタジエニル）（η5－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（η5－シクロペンタジエニル）（η5－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（η5－シクロペンタジエニル）（η5－２，７－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（η5－シクロペンタジエニル）（η5－３，６－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（η5－シクロペンタジエニル）（η5－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（η5－シクロペンタジエニル）（η5－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（η5－シクロペンタジエニル）（η5－フルオレニル）］ジルコニウムジクロリド、［エチレン（η5－シクロペンタジエニル）（η5－２，７－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（η5－シクロペンタジエニル）（η5－３，６－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（η5－シクロペンタジエニル）（η5－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（η5－シクロペンタジエニル）（η5－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［η5－（３－ｔｅｒｔ－ブチル－５－メチルシクロペンタジエニル）］（η5－フルオレニル）ジルコニウムジクロリド、エチレン［η5－（３－ｔｅｒｔ－ブチル－５－メチルシクロペンタジエニル）］［η5－（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［η5－（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、エチレン［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、エチレン［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、エチレン［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、エチレン［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、エチレン［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、エチレン［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、

エチレン［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、エチレン［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、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－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）］（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－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［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、エチレン［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、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［η5－（３－ｔｅｒｔ－ブチルシクロペンタジエニル）］［η5－（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［η5－（３－ｎ－ブチルシクロペンタジエニル）］（η5－フルオレニル）ジルコニウムジクロリド、エチレン［η5－（３－ｎ－ブチルシクロペンタジエニル）］［η5－（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［η5－（３－ｎ－ブチルシクロペンタジエニル）］［η5－（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［η5－（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［η5－（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［η5－（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［η5－（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［η5－（３－ｎ－ブチルシクロペンタジエニル）］［η5－（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［η5－（３－ｎ－ブチルシクロペンタジエニル）］［η5－（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［η5－（３－ｔｅｒｔ－ブチル－５－メチルシクロペンタジエニル）］（η5－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［η5－（３－ｔｅｒｔ－ブチル－５－メチルシクロペンタジエニル）］［η5－（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［η5－（３－ｔｅｒｔ－ブチル－５－メチルシクロペンタジエニル）］［η5－（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［η5－（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）］（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－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）］（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－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－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－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）］（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－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、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［η5－（３－ｔｅｒｔ－ブチルシクロペンタジエニル）］［η5－（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［η5－（３－ｎ－ブチルシクロペンタジエニル）］（η5－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［η5－（３－ｎ－ブチルシクロペンタジエニル）］［η5－（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［η5－（３－ｎ－ブチルシクロペンタジエニル）］［η5－（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［η5－（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［η5－（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［η5－（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［η5－（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［η5－（３－ｎ－ブチルシクロペンタジエニル）］［η5－（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［η5－（３－ｎ－ブチルシクロペンタジエニル）］［η5－（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［η5－（３－ｔｅｒｔ－ブチル－５－メチルシクロペンタジエニル）］（η5－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［η5－（３－ｔｅｒｔ－ブチル－５－メチルシクロペンタジエニル）］［η5－（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［η5－（３－ｔｅｒｔ－ブチル－５－メチルシクロペンタジエニル）］［η5－（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、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。

[0064] 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－（５ａ，５ｂ，１１ａ，１２，１２ａ－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－（５ａ，５ｂ，１１ａ，１２，１２ａ－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わす。

[0065] 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種以上を使用してもよい。

〔化合物（Ｑ）〕

本発明にかかる化合物（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）よりなる群から選ばれる少なくとも１種の化合物である

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族および第１２、１３族の有機金属化合物（Ｑ－１ａ）、（Ｑ－１ｂ）、（Ｑ－１ｃ）が用いられる。

[0066] （Ｑ－１ａ）一般式 $R^a_mAl(OR^b)_nH_pX_q$ 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いてもよく、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≦３、ｎは０≦ｎ＜３、ｐは０≦ｐ＜３、ｑは０≦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－ｎ－ブチルアルミニウム、トリ－ｎ－ヘキシルアルミニウム、トリ－ｎ－オクチルアルミニウムなどのトリ－ｎ－アルキルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリｓｅｃ－ブチルアルミニウム、トリ－ｔ－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$_y$（C_5H_{10}）$_z$（式中、ｘ、ｙ、ｚは正の数であり、ｚ≦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$R^a_{2.5}$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－ｔ－ブチル－４－メチルフェノキシド）などのアルキルアルミニウムアリーロキシド、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジブチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミド、ジイソブチルアルミニウムクロリドなどのジアルキルアルミニウムハライド、エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキブロミドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド、エチルアルミニウムジクロリドなどのアルキルアルミニウムジハライドなどの部分的にハロゲン化されたアルキルアルミニウム、ジエチルアルミニウムヒドリド、ジブチルアルミニウムヒドリドなどのジアルキルアルミニウムヒドリド、エチルアルミニウムジヒドリド、プロピルアルミニウムジヒドリドなどのアルキルアルミニウムジヒドリド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$R^a_mAl(OR^b)_nH_pX_q$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、$(C_2H_5)_2AlN(C_2H_5)Al(C_2H_5)_2$などを挙げることができる。

[0067] （Ｑ－１ｂ）一般式 $M^2AlR^a_4$ 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。）

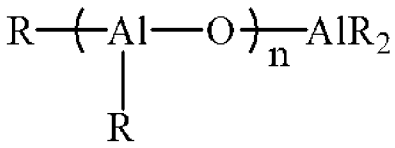
このような化合物として、$LiAl(C_2H_5)_4$、$LiAl(C_7H_{15})_4$などを例示することができる。

[0068] （Ｑ－１ｃ）一般式 $R^aR^bM^3$ 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いてもよく、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。）

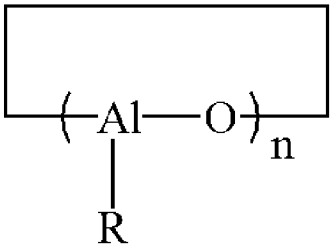
有機アルミニウムオキシ化合物（Ｑ－２）としては、従来公知のアルミノキサンをそのまま使用することができる。具体的には、下記一般式［ＩＩＩ］で表わされる化合物および下記一般式［ＩＶ］で表わされる化合物を挙げることができる。

[0069]

[化4]



・・・[ＩＩＩ]



・・・[ＩＶ]

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。

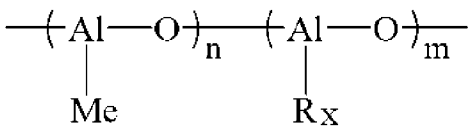
[0070] 特にＲがメチル基であるメチルアルミノキサンであってｎが３以上、好ましくは１０以上のものが利用される。これらアルミノキサン類に若干の有機アルミニウム化合物が混入していても差し支えない。

[0071] 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。

[0072] 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。

[0073]

[化5]



・・・[V]

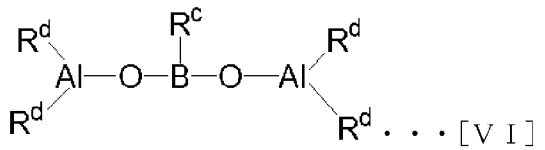
式［Ｖ］中、Ｒは炭素数１～１０の炭化水素基、ｍおよびｎはそれぞれ独立に２以上の整数を示す。

[0074] 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４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。Ｒｘ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（２００３）を参照）。

[0075] 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［ＶＩ］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。

[0076]

[化6]



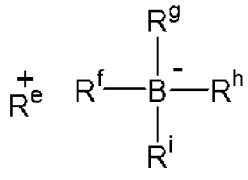
・・・[ＶＩ]

式［ＶＩ］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いてもよく、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。

[0077] 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、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。

[0078] 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［ＶＩＩ］で表されるホウ素化合物である。

[0079] [化7]



・・・[ＶＩＩ]

式［ＶＩＩ］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～R^iは、互いに同一でも異なっていてもよく、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。

[0080] 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。

[0081] 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。

[0082] 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。

[0083] R^{et}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。

[0084] 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。

[0085] 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。

[0086] 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。

[0087] 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。

[0088] 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でもよい。

[0089] 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。

[0090] 〔担体（Ｒ）〕

本発明では、オレフィン重合触媒の構成成分として、必要に応じて担体（Ｒ）を用いてもよい。

[0091] 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。

[0092] 多孔質酸化物として、具体的にはSiO_2、Al_2O_3、ＭｇＯ、ＺｒＯ、TiO_2、B_2O_3、ＣａＯ、ＺｎＯ、ＢａＯ、ThO_2など、またはこれらを含む複合物または混合物、例えば天然または合成ゼオライト、SiO_2－ＭｇＯ、SiO_2－Al_2O_3、SiO_2－TiO_2、SiO_2－V_2O_5、SiO_2－Cr_2O_3、SiO_2－TiO_2－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０．５～３００μｍ、好ましくは１．０～２００μｍであって、比表面積が５０～１０００m^2／ｇ、好ましくは１００～７００m^2／ｇの範囲にあり、細孔容積が０．３～３．０cm^3／ｇの範囲にある。このような担体は、必要に応じて１００～１０００℃、好ましくは１５０～７００℃で焼成してから使用される。

[0093] 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、振動ミルにより粉砕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。

[0094] 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、ヒシンゲル石、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、α－$Zr(HAsO_4)_2\cdot H_2O$、α－$Zr(HPO_4)_2$、α－$Zr(KPO_4)_2\cdot 3H_2O$、α－$Ti(HPO_4)_2$、α－$Ti(HAsO_4)_2\cdot H_2O$、α－$Sn(HPO_4)_2\cdot H_2O$、γ－$Zr(HPO_4)_2$、γ－$Ti(HPO_4)_2$、γ－$Ti(NH_4PO_4)_2\cdot H_2O$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。

[0095] 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、$Ti(OR)_4$、$Zr(OR)_4$、$PO(OR)_3$、$B(OR)_3$などの金属アルコキシド（Rは炭化水素基など）、$[Al_{13}O_4(OH)_{24}]^{7+}$、$[Zr_4(OH)_{14}]^{2+}$、$[Fe_3O(OCOCH_3)_6]^{+}$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、Ｓｉ（ＯＲ）$_4$、Ａｌ（ＯＲ）$_3$、Ｇｅ（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物、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。

[0096] 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０．５～３００μｍ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。

[0097] 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10^{-9}～10^{-1}ｍｏｌ、好ましくは10^{-8}～10^{-2}ｍｏｌになるような量で用いられる。

[0098] 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。

[0099] 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。

[0100] 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。

[0101] 重合温度は、通常－５０℃～３００℃であり、好ましくは３０～２５０℃、より好ましくは１００℃～２５０℃、さらに好ましくは１３０℃～２００℃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。

[0102] 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、使用する成分（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１ｋｇあたり０．００１～５，０００ＮＬ程度が適当である。

[0103] 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５０℃～２００℃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視点からは、これら

の使用は好ましくない。

[0104] オレフィン重合体の１００℃における動粘度は重合体の分子量に依存する。すなわち高分子量であれば高粘度となり、低分子量であれば低粘度となるため、上述の分子量調整により１００℃における動粘度を調整する。また、減圧蒸留のような従来公知の方法により得られた重合体の低分子量成分を除去することで、得られる重合体の分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）を調整することができる。さらに得られた重合体について、従来公知の方法により水素添加（以下水添ともいう。）を行ってもよい。水添により得られた重合体の２重結合が低減されれば、酸化安定性および耐熱性が向上する。

[0105] 得られた共重合体（Ａ）は、１種単独で用いてもよく、また、異なる分子量のものや異なるモノマー組成のものを２種類以上組み合わせてもよい。

［変性体］

本発明に係る樹脂（Ｓ）は、上述の共重合体（Ａ）が変性されていない非変性体であってもよいし、あるいは、グラフト変性によって何らかの極性基を付与された変性体であってもよい。変性に利用される極性基を有するビニル化合物には、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などを使用することができる。また、前記変性体は、特開２０２０－９７７４３号公報に記載のような方法を用いて、一部を塩素化した変性体であってもよい。

[0106] この中でも、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好ましい。

前記不飽和エポキシ単量体としては、不飽和グリシジルエーテル、不飽和グリシジルエステル（例えば、グリシジルメタクリレート）などがある。前記不飽和カルボン酸としては、アクリル酸、マレイン酸、フマール酸、テトラヒドロフタル酸、イタコン酸、シトラコン酸、クロトン酸、イソクロトン

酸、ナジック酸TM（エンドシス－ビシクロ［２，２，１］ヘプト－５－エン－２，３－ジカルボン酸）などがある。

[0107] また、前記不飽和カルボン酸の誘導体としては、前記不飽和カルボン酸の酸ハライド化合物、アミド化合物、イミド化合物、酸無水物、及びエステル化合物などを挙げることができる。具体的には、塩化マレニル、マレイミド、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、マレイン酸モノメチル、マレイン酸ジメチル、グリシジルマレエートなどがある。

[0108] これらの中では、不飽和ジカルボン酸及びその酸無水物がより好ましく、特にマレイン酸、ナジック酸™及びこれらの酸無水物が特に好ましく用いられる。なお、前記の極性基を有するビニル化合物又はその誘導体が、共重合体（Ａ）にグラフトする位置は特に制限されず、この共重合体（Ａ）の任意の炭素原子に不飽和カルボン酸又はその誘導体が結合していればよい。

[0109] 変性体は、好ましくは、上述の共重合体（Ａ）の酸変性体（Ｂ）である。

本発明の樹脂組成物１において、後述する熱可塑性樹脂（Ｃ）が極性基を有する場合、前記極性基が付与された変性体、好ましくは酸変性体（Ｂ）を用いることで、樹脂（Ｓ）と熱可塑性樹脂（Ｃ）との良好な相容性が得られ、樹脂組成物の機械物性の低下やブリードアウトを抑制できる。

[0110] 前記のような変性体は、従来公知の種々の方法、例えば、次のような方法を用いて調製できる。

（１）非変性の共重合体（Ａ）を押出機、バッチ式反応機などで混合させて、極性基を有するビニル化合物又はその誘導体などを添加してグラフト共重合させる方法。

[0111] （２）非変性の共重合体（Ａ）を溶媒に溶解させて、極性基を有するビニル化合物又はその誘導体などを添加してグラフト共重合させる方法。

前記いずれの方法も、前記極性基を有するビニル化合物又はその誘導体のグラフトモノマーを効率よくグラフト共重合させるために、ラジカル開始剤の存在下でグラフト反応を行うことが好ましい。

[0112] 前記ラジカル開始剤として、例えば、有機ペルオキシド、アゾ化合物など

が使用される。前記有機ペルオキシドとしては、ベンゾイルペルオキシド、ジクロルベンゾイルペルオキシド、ジクミルペルオキシドなどが挙げられ、前記アゾ化合物としては、アゾビスイソブチルニトリル、ジメチルアゾイソブチレートなどがある。

[0113] このようなラジカル開始剤としては、具体的には、ジクミルペルオキシド、ジ－ｔｅｒｔ－ブチルペルオキシド、２，５－ジメチル－２，５－ジ（ｔｅｒｔ－ブチルペルオキシ）ヘキシン－３、２，５－ジメチル－２，５－ジ（ｔｅｒｔ－ブチルペルオキシ）ヘキサン、１，４－ビス（ｔｅｒｔ－ブチルペルオキシイソプロピル）ベンゼンなどのジアルキルペルオキシドが好ましく用いられる。

[0114] これらのラジカル開始剤は、共重合体（Ａ）１００質量部に対して、通常は０．００１～１質量部、好ましくは０．００３～０．５質量部、さらに好ましくは０．０５～０．３質量部の量で用いられる。

[0115] 前記のようなラジカル開始剤を用いたグラフト反応、あるいは、ラジカル開始剤を使用しないで行うグラフト反応における反応温度は、通常６０～３５０℃、好ましくは１２０～３００℃の範囲に設定される。

[0116] このようにして得られる変性共重合体中の極性基を有するビニル化合物のグラフト量は、変性共重合体の質量を１００質量％とした場合に、通常０．０１～１５質量％、好ましくは０．０５～１０質量％である。

樹脂（Ｓ）の含有量

本発明の樹脂組成物１において、前記共重合体（Ａ）及び前記酸変性体（Ｂ）よりなる群から選択される少なくとも１種の樹脂（Ｓ）の、樹脂組成物全体における含有量は、０．０１～８０質量％であり、好ましくは１～６０質量％、さらに好ましくは３～４０質量％である。

[0117] 樹脂組成物１全体における樹脂（Ｓ）の含有量が、前記下限値未満であると、加工性が悪くなるなどの問題が発生する場合がある。一方、前記樹脂組成物全体における樹脂（Ｓ）の含有量が、前記上限値を超えると、後述する熱可塑性樹脂（Ｃ）の特性が損なわれ、機械物性、耐ブリードアウト性、耐

薬品性などに優れた樹脂組成物が得られない場合がある。言い換えると、樹脂（Ｓ）の含有量が前記範囲内であると、耐ブリードアウト性や加工性に優れた樹脂組成物１が得られるため好ましい。

[0118] 樹脂（Ｓ）の含有量が上記範囲内である樹脂組成物から得られるコーティング剤は、塗膜強度が特に良好で密着性も特に良く、接着強度が長期間安定で好ましい。

［熱可塑性樹脂（Ｃ）］

本発明の樹脂組成物１において用いられる熱可塑性樹脂（Ｃ）には特に制限はなく、例えば、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－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－ブタジエン－スチレン共重合体、スチレン－ブタジエン共重合体、スチレン－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－メタクリル酸共重合体、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、エチレン－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Ｍ ＸＤ６、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などが挙げられる。

[0119] これら熱可塑性樹脂の中でも、ポリオレフィンが好ましく、例えば、α－オレフィンの重合体または２以上のα－オレフィンの共重合体が挙げられる。α－オレフィンとして、炭素数２～２０のα－オレフィンが例示され、例えばエチレン、プロピレン、１－ブテン、オクテン、４－メチル－１－ペン

テン等が挙げられる。すなわち、熱可塑性樹脂（Ｃ）として、炭素数２～２０のα－オレフィン由来の構成単位を含む重合体が挙げられる。

[0120] さらに、熱可塑性樹脂（Ｃ）は、前記α－オレフィン由来の構成単位を１００モル％とした場合に、さらに１０モル％以下の範囲で、α－オレフィン以外の不飽和単量体（以下、「他の不飽和単量体」）由来の構成単位を有していても良い。ここで、他の不飽和単量体としては例えばブタジエン、イソプレンなどの共役ポリエン類や、１，４－ヘキサジエン、１，７－オクタジエン、ジシクロペンタジエン、５－エチリデン－２－ノルボルネン、５－ビニル－２－ノルボルネン、５－メチレン－２－ノルボルネン、２，５－ノルボナジエンなどの非共役ポリエン類が挙げられる。熱可塑性樹脂（Ｃ）が２種以上のα－オレフィン由来の構成単位を含む共重合体である場合、ランダム共重合体でもブロック共重合体でも良い。

[0121] さらに上記熱可塑性樹脂（Ｃ）は、例えば上記α－オレフィン由来の構成単位を含む重合体または共重合体に、水酸基、無水カルボン酸、－ＣＯＯＸ（Ｘ：Ｈ、Ｍ）（Ｈは水素、Ｍはアルカリ金属、アルカリ土類金属、アミン類由来の陽イオン）、等を含有する不飽和単量体をグラフト反応させて得られる変性オレフィン重合体であってもよく、あるいは、上記α－オレフィン由来の構成単位を含む重合体または共重合体をさらにハロゲン化して得られるハロゲン化オレフィン重合体であっても良い。

[0122] このような熱可塑性樹脂（Ｃ）のうち、本発明で好適に用いられるものとして、以下の（ｃ－１）および（ｃ－２）よりなる群から選ばれる１種以上が挙げられる：

（ｃ－１）炭素数２～２０のα－オレフィン由来の構成単位を含む非変性の重合体（以下、「重合体（ｃ－１）」と称する。）

（ｃ－２）炭素数２～２０のα－オレフィン由来の構成単位を含む重合体であって、その一部または全部が極性基含有単量体でグラフト変性されてなる変性重合体（以下、「変性重合体（ｃ－２）」と称する。）

本発明に用いられる熱可塑性樹脂（Ｃ）のＧＰＣ法により測定した重量平

均分子量は、ポリスチレン換算で１×１０^{4}以上、好ましくは１×１０^{4}以上１０００×１０^{4}以下、より好ましくは２×１０^{4}以上１００×１０^{4}以下、更に好ましくは３×１０^{4}以上５０×１０^{4}以下である。重量平均分子量が１×１０^{4}以上であると、共重合体（Ａ）との相容性に優れた樹脂組成物を得ることができる。また、重量平均分子量が１×１０^{4}以上であると、塗膜の強度を十分高くすることができ、密着強度が良好であるため好ましい。一方、重量平均分子量が１０００×１０^{4}以下であればワニス状態での安定性が良好であり、固化、析出が起こりにくいため好ましい。とりわけ、熱可塑性樹脂（Ｃ）の重量平均分子量が小さい値であると（例えば５０×１０^{4}以下の場合には）、特に、接着性能が優れる傾向にある。

[0123] 本発明において、熱可塑性樹脂（Ｃ）の融解熱量は特に制限されないが、本発明の樹脂組成物から得られるコーティング剤では、熱可塑性樹脂（Ｃ）として、ある程度結晶性の低いものが好ましい。例えば、ＪＩＳ　Ｋ　７１２２に従って測定した融解熱量が０Ｊ／ｇ以上５０Ｊ/ｇ以下であり、下限は好ましくは３Ｊ／ｇ、より好ましくは５Ｊ／ｇであり、上限は好ましくは４０Ｊ／ｇ以下、より好ましくは３０Ｊ／ｇ以下である。融解熱量が５０Ｊ／ｇ以下であれば、本発明のコーティング剤を溶媒に溶解させた状態、すなわちワニス状態での安定性が良好であり、固化、析出が起こりにくいため好ましい。一方、塗膜の強度、耐タック性の点からは、融解熱量の下限がより高い方が好ましい。

[0124] ここで、融解熱量はＪＩＳ　Ｋ　７１２２に従って、示差走査熱量測定（ＤＳＣ測定）によって求めることができ、具体的には、１０℃／分の昇温過程で得られるサーモグラムのピーク面積から算出される。その測定に際して、本発明においては、測定前の熱履歴をキャンセルする目的で、測定前に１０℃／分で融点＋２０℃に昇温し、その温度で３分保持し、次いで１０℃／分で室温まで降温後に融解熱量の測定を行う。

・重合体（ｃ－１）

重合体（ｃ－１）としては、前記した炭素数２～２０のα－オレフィン由

来の構成単位を含む重合体が挙げられる。すなわち、本発明においては、炭素数２～２０のα－オレフィン由来の構成単位を含む重合体を、グラフト変性等の変性処理を行うことなく、そのまま重合体（ｃ－１）として熱可塑性樹脂（Ｃ）に用いてもよい。その意味で、重合体（ｃ－１）は、未変性重合体（ｃ－１）と呼ぶこともでき、後述する「変性オレフィン系重合体（ｃ－２）」およびと区別される。

[0125] ここで、本発明の好適な態様において、重合体（ｃ－１）は、炭素数２～２０のα－オレフィン由来の構成単位の合計を１００モル％としたときに、プロピレン由来の構成単位を５０～１００モル％と、プロピレンを除く炭素数２～２０のα－オレフィン由来の構成単位を５０～０モル％とを含有するプロピレン系重合体である。ここで、「プロピレンを除く炭素数２～２０のα－オレフィン」の好適な例として、１－ブテン、オクテンなどが挙げられる。ここで炭素数２～２０のα－オレフィン由来の構成単位の合計を１００モル％としたときに、プロピレン由来の構成単位は好ましくは５５～９０モル％、より好ましくは６０～８５モル％、さらに好ましくは６０～８０モル％であり、プロピレンを除く炭素数２～２０のα－オレフィン由来の構成単位は好ましくは４５～１０モル％、より好ましくは４０～１５モル％、さらに好ましくは４０～２０モル％とを含有するプロピレン系重合体がより好ましい。

[0126] 本発明では、このような重合体（ｃ－１）を、１種単独で用いてもよく、あるいは、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

また、本発明で用いられるこのような重合体（ｃ－１）は、熱可塑性樹脂（Ｃ）全体として製造方法に限定はなく、従来公知の方法によって得ることができ、例えば、特許文献１および国際公開２００４／８７７７５号パンフレットに記載の方法に従って製造することができる。ここで、本発明において重合体（ｃ－１）として好適に用いられるプロピレン・１－ブテン共重合体を例にとると、このようなプロピレン・１－ブテン共重合体は、例えば、ｒａｃ－ジメチルシリレン－ビス｛１－（２－メチル－４－フェニルインデ

ニル）｝ジルコニウムジクロライドなどの適当なメタロセン化合物と、アルミノキサンなどの有機アルミニウムオキシ化合物と、必要に応じて用いられるトリブチルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物とからなるメタロセン系触媒存在下で、プロピレンと１－ブテンを共重合させることにより得ることができる。

・変性系重合体（ｃ－２）

変性系重合体（ｃ－２）としては、前記した炭素数２～２０のα－オレフィン由来の構成単位を含む重合体であって、その一部または全部が極性基含有単量体でグラフト変性されてなる変性重合体が挙げられる。そして好ましくは当該変性重合体１００質量部に対して、極性基含有単量体由来の構成単位を０．１～１５質量部、より好ましくは０．５～１０質量部含む重合体である。たとえば、本発明においては、炭素数２～２０のα－オレフィン由来の構成単位を含む重合体（ｃ－１ａ）を、一旦極性基含有単量体でグラフト変性し、これによって得られるグラフト変性重合体（ｃ－２ｍ）そのものを変性重合体（ｃ－２）として熱可塑性樹脂（Ｃ）に用いることができる。ここで、重合体（ｃ－１ａ）としては、上記重合体（ｃ－１）と同様のものが挙げられる。

[0127] また、変性重合体（ｃ－２）は、上記のような（ｃ－１ａ）のグラフト変性物、すなわちグラフト変性重合体（ｃ－２ｍ）と、未変性の（ｃ－１ａ）とを混合して、変性重合体組成物の形で用いられるものであっても良い。このような場合、グラフト変性に用いる（ｃ－１ａ）と未変性のまま用いる（ｃ－１ａ）とは同一でも異なっていても良い。そしてこの場合が、炭素数２～２０のα－オレフィン由来の構成単位を含む重合体であって、その一部が極性基含有単量体でグラフト変性されてなるものの一例である。

[0128] 上記で用いることのできる重合体（ｃ－１ａ）の重量平均分子量は、ポリスチレン換算で１×10^4以上であり、好ましくは１×10^4以上１０００×10^4以下、より好ましくは２×10^4以上１００×10^4以下、更に好ましくは３×10^4以上５０×10^4以下である。またＪＩＳＫ７１２２に従って測定され

る融解熱量は特に制限はないが、０Ｊ／ｇ以上５０Ｊ／ｇ以下であり、下限は好ましくは３Ｊ／ｇ、より好ましくは５Ｊ／ｇであり、上限は好ましくは４０Ｊ／ｇ以下、より好ましくは３０Ｊ／ｇ以下である。また、本発明で用いられる変性重合体（ｃ－２）において、グラフト変性重合体（ｃ－２ｍ）と、任意で用いられる未変性の（ｃ－１ａ）との合計１００質量部に対し、極性基含有単量体由来の構成単位を０．１～１５質量部含むことが好ましい。

[0129] 本発明において、変性重合体（ｃ－２）を構成するグラフト変性重合体（ｃ－２ｍ）を得るために、重合体（ｃ－１ａ）に極性基含有単量体をグラフト共重合する。極性基含有単量体としては、水酸基含有エチレン性不飽和化合物、アミノ基含有エチレン性不飽和化合物、エポキシ基含有エチレン性不飽和化合物、不飽和カルボン酸とその無水物およびその誘導体、ビニルエステル化合物、塩化ビニル等を挙げることができるが、不飽和カルボン酸およびその無水物が好ましい。

[0130] 水酸基含有エチレン性不飽和化合物としては、たとえば、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、３－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシ－３－フェノキシープロピル（メタ）アクリレート、３－クロロー２－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、グリセリンモノ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールモノ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンモノ（メタ）アクリレート、テトラメチロールエタンモノ（メタ）アクリレート、ブタンジオールモノ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、２－（６－ヒドロヘキサノイルオキシ）エチルアクリレート等の水酸基含有（メタ）アクリル酸エステルおよび１０－ウンデセン－１－オール、１－オクテン－３－オール、２－メタノールノルボルネン、ヒドロキシスチレン、Ｎ－メチロールアクリルアミド、２－（メタ）アクロイルオキシエチルアシッドフォスフェート、グリセリンモノアリルエーテル、アリルアルコール、アリロキシエタノール、２－ブテン１，４－ジオール、グリセリンモノアルコール等を挙げることができる。

[0131] アミノ基含有エチレン性不飽和化合物としては、下式で表されるようなアミノ基または置換アミノ基を少なくとも１種類有するビニル系単量体を挙げることができる。

－ＮＲ$_1$Ｒ$_2$－

（式中、Ｒ$_1$は水素原子、メチル基またはエチル基であり、Ｒ$_2$は、水素原子、炭素数１～１２，好ましくは炭素数１～８のアルキル基、炭素数８～１２、好ましくは６～９のシクロアルキル基である。なお、上記のアルキル基、シクロアルキル基は、さらに置換基を有しても良い。）

このようなアミノ基含有エチレン性不飽和化合物としては、例えば、（メタ）アクリル酸アミノメチル、（メタ）アクリル酸プロピルアミノエチル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、（メタ）アクリル酸アミノプロピル、メタクリル酸フェニルアミノメチル、メタクリル酸シクロヘキシルアミノエチル等のアクリル酸またはメタクリル酸のアルキルエステル系誘導体類、Ｎ－ビニルジエチルアミン、Ｎ－アセチルビニルアミン等のビニルアミン系誘導体類、アクリルアミド、メタクリルアミド、Ｎ－メチルアクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノプロピルアクリルアミド等のアクリルアミド系誘導体、ｐ－アミノヘキシルコハク酸イミド、２－アミノエチルコハク酸イミド等のイミド類を挙げることができる。

[0132] エポキシ基含有エチレン性不飽和化合物としては、１分子中に重合可能な不飽和結合基及びエポキシ基を少なくとも１個以上有するモノマーが用いられる。

このようなエポキシ基含有エチレン性不飽和化合物としては、たとえば、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート等の不飽和カルボン酸のグリシジルエステル、あるいはマレイン酸、フマル酸、クロトン酸、テトラヒドロフタル酸、イタコン酸、シトラコン酸、エンド－シス－ビシクロ［２，２，１］ヘプト－５－エン－２、３－ジカルボン酸（ナジック酸™）、エンド－シス－ビシクロ［２，２，１］ヘプト－５－エン－２－メチル－２，３－ジカルボン酸（メチルナジック酸™）等の不飽和ジカルボン酸のモノグリ

シジルエステル（モノグリシジルエステルの場合のアルキル基の炭素数１～１２）、ｐ－スチレンカルボン酸のアルキルグリシジルエステル、アリルグリシジルエーテル、２－メチルアリルグリシジルエーテル、スチレン－ｐ－グリシジルエーテル、３，４－エポキシ－１－ブテン、３，４－エポキシ－３－メチル－１－ブテン、３，４－エポキシ－１－ペンテン、３，４－エポキシ－３－メチル－１－ペンテン、５，６－エポキシ－１－ヘキセン、ビニルシクロヘキセンモノオキシド等を挙げることができる。

[0133] 不飽和カルボン酸類としては、たとえば、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、テトラヒドロフタル酸、イタコン酸、シトラコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、ノルボルネンジカルボン酸、ビシクロ［２，２，１］ヘプト－２－エン－５，６－ジカルボン酸等の不飽和カルボン酸またはこれらの誘導体（例えば酸無水物、酸ハライド、アミド、イミド、エステル等）を挙げることができる。

[0134] 不飽和カルボン酸の誘導体としては、例えば、塩化マレニル、マレニルイミド、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ビシクロ［２，２，１］ヘプト－２－エン－５，６－ジカルボン酸無水物、マレイン酸ジメチル、マレイン酸モノメチル、マレイン酸ジエチル、フマル酸ジエチル、イタコン酸ジメチル、シトラコン酸ジエチル、テトラヒドロフタル酸ジメチル、ビシクロ［２，２，１］ヘプト－２－エン－５，６－ジカルボン酸ジメチル、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート、メタクリル酸アミノエチルおよびメタクリル酸アミノプロピル等を挙げることができる。

[0135] ビニルエステル化合物としては、たとえば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ｎ－酪酸ビニル、イソ酪酸ビニル、ピバリン酸ビニル、カプロン酸ビニル、パーサティック酸ビニル、ラウリル酸ビニル、ステアリン酸ビニル、安息香酸ビニル、サリチル酸ビニル、シクロヘキサンカルボン酸ビニル等を挙げることができる。

[0136] これらの極性基含有単量体は単独あるいは複数で使用することができる。

また、グラフト変性重合体（ｃ－２ｍ）をそのまま変性重合体（ｃ－２）として用いる場合、上記極性基含有単量体はグラフト変性重合体（ｃ－２ｍ）１００質量部に対し、０．１～１５質量部、好ましくは０．５～１０質量部となるようにグラフト共重合されるのが好ましい。

[0137] これらの極性基含有単量体の含有率は、重合体と極性基含有単量体とをラジカル開始剤などの存在下に反応させる際の仕込み比や、^{1}Ｈ ＮＭＲ測定などの公知の手段により決定することが出来る。具体的なＮＭＲ測定条件としては、以下の様な条件を例示できる。

[0138] ^{1}Ｈ ＮＭＲ測定の場合、日本電子（株）製ＥＣＸ４００型核磁気共鳴装置を用い、溶媒は重水素化オルトジクロロベンゼンとし、試料濃度２０ｍｇ／０．６ｍＬ、測定温度は１２０℃、観測核は^{1}Ｈ（４００ＭＨｚ）、シーケンスはシングルパルス、パルス幅は５．１２μ秒（４５°パルス）、繰り返し時間は７．０秒、積算回数は５００回以上とする条件である。基準のケミカルシフトは、テトラメチルシランの水素を０ｐｐｍとするが、例えば、重水素化オルトジクロロベンゼンの残存水素由来のピークを７．１０ｐｐｍとしてケミカルシフトの基準値とすることでも同様の結果を得ることが出来る。官能基含有化合物由来の^{1}Ｈなどのピークは、常法によりアサインできる。

[0139] また、上記極性基含有単量体として、上記不飽和カルボン酸およびその無水物など酸性官能基を有する単量体を用いた場合、変性重合体（ｃ－２）に導入された官能基の量の目安となる量として、例えば酸価を用いることも可能である。ここで、酸価の測定方法としては、以下のものが挙げられる。

＜酸価の測定方法＞

基本操作はＪＩＳ Ｋ－２５０１－２００３に準ずる。

[0140] 変性重合体 約１０ｇを正確に測り取り、２００ｍＬトールビーカーに投入する。そこに滴定溶剤として、キシレンとジメチルホルムアミドとを１：１（体積比）で混合してなる混合溶媒を１５０ｍＬ添加する。指示薬として１ｗ／ｖ％のフェノールフタレインエタノール溶液（和光純薬工業社製）を数

滴加え、液温を８０℃に加熱して、試料を溶解させる。液温が８０℃で一定になった後、０．１ｍｏｌ／Ｌの水酸化カリウムの2-プロパノール溶液（和光純薬工業社製）を用いて滴定を行い、滴定量から酸価を求める。

[0141] 計算式は

酸価（ｍｇＫＯＨ／ｇ）＝（ＥＰ１－ＢＬ１）×ＦＡ１×Ｃ１／ＳＩＺＥである。

[0142] ここで、上記計算式において、ＥＰ１は滴定量（ｍＬ）、ＢＬ１はブランク値（ｍＬ）、ＦＡ１は滴定液のファクター（１．００）、Ｃ１は濃度換算値（５．６１１ｍｇ／ｍＬ：０．１ｍｏ１／Ｌ　ＫＯＨ　１ｍＬの水酸化カリウム相当量）、ＳＩＺＥは試料採取量（ｇ）をそれぞれ表す。この測定を３回繰り返して平均値を酸価とする。

[0143] 変性重合体（ｃ－２）の酸価は、０．１～１００ｍｇＫＯＨ／ｇであることが望ましく、０．５～６０ｍｇＫＯＨ／ｇであることがより好ましく、０．５～３０ｍｇＫＯＨ／ｇであることがさらに好ましい。ここで、グラフト変性重合体（ｃ－２ｍ）と未変性の（ｃ－１ａ）とを混合してなる変性重合体組成物が変性重合体（ｃ－２）として用いられる場合、当該変性重合体組成物全体として上記のような酸価を有することが好ましい。

[0144] また、上記極性基含有単量体として無水マレイン酸を用いる場合には、赤外分光光度計を用いて１７９０ｃｍ$^{-1}$付近に検出される無水マレイン酸のカルボニル基の吸収に基づいてグラフト量を求めることもできる。

[0145] 上記重合体（ｃ－１ａ）に、上記極性基含有単量体から選ばれる少なくとも１種の極性基含有単量体をグラフト共重合させる方法として、種々の方法を挙げることができる。たとえば、重合体（ｃ－１ａ）を有機溶媒に溶解し、上記極性基含有単量体およびラジカル重合開始剤を添加して加熱、攪拌してグラフト共重合反応させる方法、重合体（ｃ－１ａ）を加熱溶融して、得られる溶融物に上記極性基含有単量体およびラジカル重合開始剤を添加し、攪拌してグラフト共重合させる方法、上記重合体（ｃ－１ａ）、上記極性基含有単量体およびラジカル重合開始剤を予め混合し、得られる混合物を押出

機に供給して加熱混練しながらグラフト共重合反応させる方法、重合体（ｃ－１ａ）に、上記極性基含有単量体およびラジカル重合開始剤を有機溶媒に溶解してなる溶液を含浸させた後、ランダム共重合体が溶解しない最高の温度まで加熱し、グラフト共重合反応させる方法などを挙げることができる。

[0146] 反応温度は、５０℃以上、特に８０～２００℃の範囲が好適であり、反応時間は１分～１０時間程度である。

反応方式は、回分式、連続式のいずれでも良いが、グラフト共重合を均一に行うためには回分式が好ましい。

[0147] 使用するラジカル重合開始剤は、上記重合体（ｃ－１ａ）と上記極性基含有単量体との反応を促進するものであれば何でも良いが、特に有機ペルオキシド、有機ペルエステルが好ましい。

[0148] 具体的には、ベンゾイルペルオキシド、ジクロルベンゾイルペルオキシド、ジクミルペルオキシド、ジ－tert－ブチルペルオキシド、２，５－ジメチル－２，５－ジ（ペルオキシベンゾエート）ヘキシン－３、１，４－ビス（tert－ブチルペルオキシイソプロピル）ベンゼン、ラウロイルペルオキシド、tert－ブチルペルアセテート、２，５－ジメチル－２，５－ジ（tert－ブチルペルオキシ）ヘキシン－３、２，５－ジメチル－２，５－ジ（tert－ブチルペルオキシド）ヘキサン、tert－ブチルベンゾエート、tert－ブチルペルフェニルアセテート、tert－ブチルペルイソブチレート、tert－ブチルペル－sec－オクトエート、tert－ブチルペルピバレート、クミルペルピバレートおよびtert－ブチルペルジエチルアセテートがあり、その他アゾ化合物、たとえば、アゾビス－イソブチルニトリル、ジメチルアゾイソブチルニトリルがある。

[0149] これらのうちでは、ジクミルペルオキシド、ジ－tert－ブチルペルオキシド、２，５－ジメチル－２，５－ジ（tert－ブチルペルオキシ）ヘキシン－３，２，５－ジメチル－２，５－ジ（tert－ブチルペルオキシ）ヘキサン、１，４－ビス（tert－ブチルペルオキシイソプロピル）ベンゼン等のジアルキルペルオキシドが好ましい。

[0150] ラジカル重合開始剤は、上記重合体（ｃ－１ａ）１００質量部に対して、０．００１～１０質量部程度の量で使用されることが好ましい。

また、上記グラフト変性重合体（ｃ－２ｍ）と、未変性の（ｃ－１ａ）とを混合してなる変性重合体組成物を変性重合体（ｃ－２）として用いる場合には、グラフト変性オレフィン系重合体（ｃ－２ｍ）と未変性の（ｃ－１ａ）との合計１００質量部に対し、グラフトされた極性基含有単量体が、０．１～１５質量部、好ましくは０．５～１０質量部となるように調製するのが好ましい。

[0151] グラフト反応は前記の通り、有機溶剤中、または無溶媒で行うことができるが、本発明においては変性重合体（ｃ－２）としてグラフト変性重合体（ｃ－２ｍ）そのものを熱可塑性樹脂（Ｃ）として用いる場合、通常、当該変性重合体（ｃ－２）を有機溶剤に溶解した組成物を接着剤等として使用するので、有機溶剤中で反応した場合はそのまま、またはさらに同種または他種の有機溶剤を加えてコーティング剤等を調製することも可能である。有機溶剤を用いずにグラフト反応を行った場合には、あらためて有機溶剤を添加してグラフト生成物を溶解し、コーティング剤等とすることもできる。

[0152] また、（ｃ－１ａ）のグラフト変性物であるグラフト変性重合体（ｃ－２ｍ）と、未変性の（ｃ－１ａ）とを混合して変性重合体（ｃ－２）として用いる場合には、あらかじめ混合しておいてからコーティング剤の調製に用いても良いし、コーティング剤の調製時に溶媒中で混合しても良い。

[0153] このように反応時、または反応後に加えて、本発明のコーティング剤を調製するための有機溶媒としては、特に限定されないが、たとえば、ベンゼン、トルエン、キシレ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、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、プロパンジオール、フェノール等のアルコール、アセトン、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン、ペンタノン、ヘキサノン、イソホロン、アセトフェノン等の

ケトン系溶媒、メチルセルソルブ、エチルセルソルブ等のセルソルブ類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、ギ酸ブチル等のエステル類、トリクロルエチレン、ジクロルエチレン、クロルベンゼン等のハロゲン化炭化水素等を挙げることができる。この中では、芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、ケトン類が好ましい。これらは１種単独でも２種以上組み合わせても良い。

[0154] 以上の方法により、変性重合体（ｃ－２）を構成するグラフト変性重合体（ｃ－２ｍ）が得られるが、本発明では、このようなグラフト変性重合体（ｃ－２ｍ）を、１種単独で用いてもよく、あるいは、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0155] 変性重合体（ｃ－２）が、２種以上のグラフト変性重合体（ｃ－２ｍ）から構成される場合、好ましくは当該２種以上のグラフト変性重合体（ｃ－２ｍ）の合計と、任意で用いられる未変性の（ｃ－１ａ）との合計１００質量部に対し、グラフトされた極性基含有単量体が、０．１～１５質量部、好ましくは０．５～１０質量部となるように調製するのが好ましい。

[0156] また、本発明の好適な態様において、変性重合体（ｃ－２）は、炭素数２～２０のα－オレフィン由来の構成単位の合計を１００モル％としたときに、プロピレン由来の構成単位を５０～１００モル％と、プロピレンを除く炭素数２～２０のα－オレフィン由来の構成単位を５０～０モル％とを含有する重合体である。ここで、「プロピレンを除く炭素数２～２０のα－オレフィン」の好適な例として、１－ブテン、オクテンなどが挙げられる。ここでより好適な態様としては、炭素数２～２０のα－オレフィン由来の構成単位の合計を１００モル％としたときに、プロピレン由来の構成単位は好ましくは５５～９０モル％、より好ましくは６０～８５モル％、さらに好ましくは６０～８０モル％であり、プロピレンを除く炭素数２～２０のα－オレフィン由来の構成単位は好ましくは４５～１０モル％、より好ましくは４０～１５モル％、さらに好ましくは４０～２０モル％である。

[0157] 従って、本発明の（ｃ－２）炭素数２～２０のα－オレフィン由来の構成

単位を含む重合体であって、その一部または全部が極性基含有単量体でグラフト変性されてなる変性重合体には、当該変性重合体１００質量部に対して、極性基含有単量体由来の構成単位を０．１～１５質量部含む変性重合体（ｃ－２’）；当該変性重合体が、炭素数２～２０のα－オレフィン由来の構成単位の合計を１００モル％としたときに、プロピレン由来の構成単位を５０～１００モル％と、プロピレンを除く炭素数２～２０のα－オレフィン由来の構成単位を５０～０モル％とを含有する重合体である変性重合体、及び前記グラフト量の要件と構成単位の種類・量の要件との両方を満たす変性重合体（ｃ－２’’）のいずれも含まれる。

[0158] また、本発明の重合体（ｃ－１）および変性重合体（ｃ－２）の他に、熱可塑性樹脂（Ｃ）として、炭素数２～２０のα－オレフィン由来の構成単位を含む重合体であって、その一部または全部がハロゲン化変性されてなるハロゲン化重合体（以下、「ハロゲン化重合体（ｃ－３）」と称する。）も、好適に用いることができる。

[0159] ハロゲン化重合体（ｃ－３）としては、前記した炭素数２～２０のα－オレフィン由来の構成単位を含む重合体の一部または全部がハロゲン化変性されてなるハロゲン化重合体が挙げられる。たとえば、本発明においては、炭素数２～２０のα－オレフィン由来の構成単位を含む重合体（ｃ－１ｂ）を、一旦ハロゲン化変性し、これによって得られるハロゲン化変性重合体（ｃ－３ｍ）を、ハロゲン化重合体（ｃ－３）として熱可塑性樹脂（Ｃ）に用いることができる。ここで、重合体（ｃ－１ｂ）としては、上記重合体（ｃ－１）と同様のものが挙げられる。

[0160] 重合体（ｃ－３）は、好ましくは炭素数２～２０のα－オレフィン由来の構成単位を含む重合体であって、その一部または全部がハロゲン化変性されてなるハロゲン化変性重合体であり、当該ハロゲン化変性重合体１００質量部に対してハロゲン含有量が２～４０質量部であるハロゲン化変性重合体である。

[0161] また重合体（ｃ－３）は、炭素数２～２０のα－オレフィン由来の構成単

位の合計を１００モル％としたときに、プロピレン由来の構成単位を５０～１００モル％と、プロピレンを除く炭素数２～２０のα－オレフィン由来の構成単位を５０～０モル％とを含有するプロピレン系重合体であることが好ましい。ここで、「プロピレンを除く炭素数２～２０のα－オレフィン」の好適な例として、１－ブテン、オクテンなどが挙げられる。

[0162] 従って、重合体（ｃ－３）は炭素数２～２０のα－オレフィン由来の構成単位を含む重合体であって、その一部または全部がハロゲン化変性されてなるハロゲン化変性重合体には、当該ハロゲン化変性重合体１００質量部に対して、ハロゲン含有量が２～４０質量部であるハロゲン化変性重合体（ｃ－３’）；当該ハロゲン化変性オレフィン系重合体が、炭素数２～２０のα－オレフィン由来の構成単位の合計を１００モル％としたときに、プロピレン由来の構成単位を５０～１００モル％と、プロピレンを除く炭素数２～２０のα－オレフィン由来の構成単位を５０～０モル％とを含有する重合体である変性重合体、及び前記ハロゲン化変性量の要件と構成単位の種類・量の要件との両方を満たすハロゲン化変性重合体（ｃ－３’’）のいずれも含まれる。

[0163] また、ハロゲン化オレフィン系重合体（ｃ－３）は、上記のような（ｃ－１ｂ）のハロゲン化変性物、すなわちハロゲン化変性重合体（ｃ－３ｍ）と、未変性の（ｃ－１ｂ）とを混合して、ハロゲン化変性重合体組成物の形で用いられるものであっても良い。このような場合、ハロゲン化変性に用いる（ｃ－１ｂ）と未変性のまま用いる（ｃ－１ｂ）とは同一でも異なっていても良い。そしてこの場合が、炭素数２～２０のα－オレフィン由来の構成単位を含む重合体の一部が極性基含有単量体でハロゲン化変性されてなるものの一例である。

[0164] 上記で用いることのできる重合体（ｃ－１ｂ）の重量平均分子量は、ポリスチレン換算で１×10^4以上であり、好ましくは１×10^4以上１０００×10^4以下、より好ましくは２×10^4以上１００×10^4以下、更に好ましくは３×10^4以上５０×10^4以下である。またＪＩＳＫ７１２２に従って測定される融解熱量は特に制限はない。ハロゲン化により融解熱量は下がる傾向にあ

るので、それに応じて用いる（ｃ－１ｂ）を選択しうる。

[0165] また、ハロゲン化重合体（ｃ－３）は、ハロゲン化変性重合体（ｃ－３ｍ）と、任意で用いられる未変性の重合体（ｃ－１ｂ）との合計１００質量部に対して、ハロゲンを２～４０質量部含むことが好ましい。

[0166] ハロゲン化重合体（ｃ－３）を構成するハロゲン化変性重合体（ｃ－３ｍ）として、塩素化ポリオレフィンを好適に用いることができる。

ハロゲン化変性オレフィン系重合体（ｃ－３ｍ）として用いられる塩素化ポリオレフィンは、公知の方法でポリオレフィンを塩素化することによって得られる。ここで、ハロゲン化変性オレフィン系重合体（ｃ－３ｍ）として用いられる塩素化ポリオレフィンは、不飽和カルボン酸およびその無水物（例えば、無水マレイン酸）などの極性基含有単量体によって、さらに変性されたものであってもよい。例えば、ハードレンＣＹ－９１２２Ｐ、ハードレンＣＹ－９１２４Ｐ、ハードレンＨＭ－２１Ｐ、ハードレンＭ－２８Ｐ、ハードレンＦ－２Ｐ及びハードレンＦ－６Ｐ（いずれも東洋紡績（株）製、商品名）等の市販品が好適に用いられる。

[0167] 塩素化ポリオレフィンの塩素含有率は、ハロゲン化変性重合体（ｃ－３ｍ）として用いられる塩素化変性オレフィン系重合体と、任意で用いられる未変性の重合体（ｃ－１ｂ）との合計を基準として、１０質量％以上４０質量％以下が好ましく、更に好ましくは２０質量％以上３０質量％以下である。上限値以下であると、熱や太陽光、紫外線、雨等の暴露による劣化を抑えることができ、下限値以上であると、十分な密着性が得られるので好ましい。

[0168] このようなハロゲン化変性重合体（ｃ－３ｍ）を、１種単独で用いてもよく、あるいは、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

このようなハロゲン化変性重合体（ｃ－３ｍ）は、例えば、塩素系溶媒中にポリオレフィンを溶解し、ラジカル触媒の存在下または不存在下で、塩素含有率が１６～３５質量％になるまでは塩素ガスを吹き込むことで得ることができる。

[0169] ここで、塩素化反応の溶媒として用いられる塩素系溶媒としては、例えば

、テトラクロロエチレン、テトラクロロエタン、四塩化炭素、クロロホルム等が挙げられる。

上記溶解および塩素化反応を行う温度としては、塩素系溶媒中でポリオレフィンが溶解する温度以上が望ましい。

[0170] なお、熱可塑性樹脂（Ｃ）としてハロゲン化重合体（ｃ－３）を用いてコーティング剤を調製する場合にあっても、ハロゲン化変性を有機溶媒中で行った場合には、そのまま用いることができ、あるいは、同種又は他種の有機溶媒をさらに加えて用いることができ、その際用いうる有機溶媒として、変性重合体（ｃ－２）について用いられるものと同様の溶媒が挙げられる。

[0171] さらに、熱可塑性樹脂（Ｃ）として、上記重合体（ｃ－１）、上記変性重合体（ｃ－２）、および上記ハロゲン化重合体（ｃ－３）のうちの２種以上をさらに組み合わせて用いてもよい。

[0172] 本発明で用いられる熱可塑性樹脂（Ｃ）は、上記重合体（ｃ－１）と上記変性重合体（ｃ－２）と上記ハロゲン化重合体（ｃ－３）とのうち、上記変性重合体（ｃ－２）から選ばれることが好ましい。このとき、上記変性オレフィン系重合体（ｃ－２）には必要に応じ、グラフト変性されなかった未反応の上記重合体（ｃ－１ａ）が含まれていてもいい。

[0173] なお、本発明で用いられる熱可塑性樹脂（Ｃ）は、１００℃で測定した動粘度が５０００ｍｍ^2／ｓを超えることが好ましい。ここで、動粘度が５０００ｍｍ^2／ｓを超える、とは流動性が低く動粘度が測定できないような場合を含む概念である。

<u>熱可塑性樹脂（Ｃ）の含有量</u>

本発明の樹脂組成物１において、熱可塑性樹脂（Ｃ）の樹脂組成物全体における含有量は、２０～９９．９９質量％であり、好ましくは４０～９９質量％、さらに好ましくは６０～９７質量％である。

[0174] 前記樹脂組成物全体における熱可塑性樹脂（Ｃ）の含有量が、前記下限値未満であると、熱可塑性樹脂（Ｃ）の特性が損なわれ、機械物性、耐ブリードアウト性、耐薬品性などに優れた樹脂組成物が得られない場合がある。一

方、前記樹脂組成物全体における熱可塑性樹脂（Ｃ）の含有量が、前記上限値を超えると、加工性が悪くなるなどの問題が発生する場合がある。言い換えると、熱可塑性樹脂（Ｃ）の含有量が前記範囲内であると、耐ブリードアウト性や加工性に優れた樹脂組成物が得られるため好ましい。

[0175] 熱可塑性樹脂（Ｃ）の含有量が上記範囲内である樹脂組成物から得られるコーティング剤は、塗膜強度が特に良好で密着性も特に良く、接着強度が長期間安定で好ましい。

溶媒

本発明の樹脂組成物１から得られるコーティング剤は、上記樹脂共重合体（Ａ）などの上記樹脂（Ｓ）および上記熱可塑性樹脂（Ｃ）に加えて、必要に応じて溶媒を含んでいても良い。

[0176] 該溶媒としては、特に限定されないが、たとえば、ベンゼン、トルエン、キシレ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、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、プロパンジオール、フェノール等のアルコール、アセトン、メチルイソブチルケトン（ＭＩＢＫ）、メチルエチルケトン（ＭＥＫ）、ペンタノン、ヘキサノン、イソホロン、アセトフェノン等のケトン系溶媒、メチルセルソルブ、エチルセルソルブ等のセルソルブ類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、ギ酸ブチル等のエステル類、トリクロルエチレン、ジクロルエチレン、クロルベンゼン等のハロゲン化炭化水素、エクソール、アイソパー等の石油系溶剤等を挙げることができる。これらは単独でも複数の組み合わせとしても利用することが出来る。その中でも、トルエン、メチルシクロヘキサン/ＭＩＢＫ混合溶剤、メチルシクロヘキサン/ＭＥＫ混合溶剤、シクロヘキサン／ＭＥＫ混合溶剤、エクソール/シクロヘキサノン混合溶剤が好適に使用される。また、水などに分散せしめたものを使用してもよい。

[0177] 本発明の樹脂組成物から得られるコーティング剤が溶媒を含む場合におい

て、樹脂（Ｓ）と熱可塑性樹脂（Ｃ）と溶媒との合計を１００重量％とした場合における樹脂（Ｓ）と熱可塑性樹脂（Ｃ）との合計量は、通常、５～５０重量％程度、好ましくは８～４０重量％の割合である。

[0178] その他の構成成分

本発明樹脂組成物１は、上記樹脂（Ｓ）と熱可塑性樹脂（Ｃ）の他に、他の熱可塑性樹脂を含んでも良い。この「他の熱可塑性樹脂」としては、上記樹脂（Ｓ）および熱可塑性樹脂（Ｃ）の何れにも該当しない限り特に制限はないものの、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ１－ブテン、ポリ４－メチル－１－ペンテンの単独重合体、エチレン、プロピレン、４－メチル－１－ペンテン等のα－オレフィン同士のランダムあるいはブロック共重合体、エチレン・プロピレン共重合体、エチレン・オクテン共重合体、プロピレン・オクテン共重合体、エチレン・プロピレン・１－ブテン共重合体、エチレン・プロピレン・ターポリマー、環状ポリオレフィン、エチレン・酢酸ビニル、エチレン・不飽和カルボン酸の共重合体、エチレン・ビニルアルコール、アイオノマー樹脂等が挙げられる。

[0179] 例えば、他の熱可塑性樹脂を添加する場合、上記熱可塑性樹脂（Ｃ）１００質量部に対し、好ましくは０を超えて５０質量部以下、より好ましくは１～３０質量部、さらに好ましくは１～１０質量部である。また、他の熱可塑性樹脂を含まないことも一つの好ましい実施態様である。

[0180] 本発明の樹脂組成物１は、必要に応じて、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤等の安定剤、金属石鹸、充填剤、難燃剤、抗菌剤、防カビ剤、顔料等の添加剤を含有してもよい。

[0181] 前記安定剤としては、フィンダードフェノール系化合物、フォスファイト系化合物、チオエーテル系化合物などの酸化防止剤；ベンゾトリアゾール系化合物、ベンゾフェノン系化合物などの紫外線吸収剤；ヒンダードアミン系化合物などの光安定剤が挙げられる。

[0182] 前記金属石鹸としては、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸亜鉛などのステアリン酸塩等が

挙げられる。

前記充填剤としては、ガラス繊維、シリカ繊維、金属繊維（ステンレス、アルミニウム、チタン、銅等）、天然繊維（木粉、木質繊維、竹、竹繊維、綿花、セルロース、ナノセルロース、羊毛、麦わら、麻、亜麻、ケナフ、カポック、ジュート、ラミー、サイザル麻、ヘネッケン、トウモロコシ、木の実の殻、木材パルプ、レーヨン、コットン等）、カーボンブラック、グラファイト、活性炭、黒鉛、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー、カーボンナノホーン、グラフェンナノプレートレット、ナノポーラスカーボン、カーボン繊維、シリカ、ガラスビーズ、珪酸塩（珪酸カルシウム、タルク、クレー等）、金属酸化物（酸化鉄、酸化チタン、酸化マグネシウム、アルミナ等）、金属の炭酸塩（炭酸カルシウム、炭酸バリウム等）、硫酸塩（硫酸カルシウム、硫酸バリウム等）及び各種金属（マグネシウム、珪素、アルミニウム、チタン、銅等）粉末、マイカ、ガラスフレーク、軽石粉、軽石バルン、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、塩基性炭酸マグネシウム、ドロマイト、チタン酸カルシウム、亜硫酸カルシウム、アスベスト、モンモリロナイト、ベントナイト、硫化モリブデン、有機充填剤（リグニン、スターチなど）、及びその含有製品等が挙げられる。特にガラス繊維、シリカ繊維、金属繊維、天然繊維、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー、カーボンナノホーン、カーボン繊維などの構造に異方性を有する充填剤は、混練時の剪断により充填剤が破断することで、異方性が低下し、その特徴が損なわれ易いが、樹脂（Ｓ）は、流動性改良効果にて混錬時の剪断を低減し、異方性を維持し易くするため有用である。

[0183] 前記難燃剤としては、デガブロムジフェニルエーテル、オクタブロムジフェニルエーテル等のハロゲン化ジフェニルエーテル、ハロゲン化ポリカーボネートなどのハロゲン化合物；三酸化アンチモン、四酸化アンチモン、五酸化アンチモン、ピロアンチモン酸ソーダ、水酸化アルミニウムなどの無機化合物；リン系化合物などが挙げられる。また、ドリップ防止のため難燃助剤としてはテトラフルオロエチレン等の化合物を添加することができる。

[0184] 前記抗菌剤、防カビ剤としては、イミダゾール系化合物、チアゾール系化合物、ニトリル系化合物、ハロアルキル系化合物、ピリジン系化合物などの有機化合物；銀、銀系化合物、亜鉛系化合物、銅系化合物、チタン系化合物などの無機物質、無機化合物などが挙げられる。

[0185] 前記顔料としては、合成樹脂の着色に従来から用いられている顔料を使用できる。具体的には、アルミニウム、銀、金などの金属類；炭酸カルシウム、炭酸バリウムなどの炭酸塩；ＺｎＯ、TiO_2などの酸化物；$Al_2O_3 \cdot nH_2O$、$Fe_2O_3 \cdot nH_2O$などの水酸化物；$CaSO_4$、$BaSO_4$などの硫酸塩；$Bi(OH)_2NO_3$などの硝酸塩；ＰｂＣｌ$_2$などの塩化物；$CaCrO_4$、$BaCrO_4$などのクロム酸塩；$CoCrO_4$などの亜クロム酸塩、マンガン酸塩および過マンガン酸塩；$Cu(BO)_2$などの硼酸塩；$Na_2U_2O_7 \cdot 6H_2O$などのウラン酸塩；$K_3Co(NO_2)_6 \cdot 3H_2O$などの亜硝酸塩；$SiO_2$などの珪酸塩；$CuAsO_3 \cdot Cu(OH)_2$などのひ酸塩および亜ひ酸塩；$Cu(C_2H_3O_2)_2 \cdot Cu(OH)_2$などの酢酸塩；$(NH_4)_2MnO_2(P_2O_7)_2$などの燐酸塩；アルミ酸塩、モリブデン酸塩、亜鉛酸塩、アンチモン酸塩、タングステン酸塩セレン化物、チタン酸塩、シアン化鉄塩、フタル酸塩、ＣａＳ、ＺｎＳ、ＣｄＳ、黒鉛、カーボンブラックなどの無機顔料、コチニール・レーキ、マダー・レーキなどの天然有機顔料、ナフトール・グリーンＹ、ナフトール・グリーンＢなどのニトロソ顔料；ナフトールエローＳ、ピグメント・クロリン２Ｇなどのニトロ顔料；パーマネント・レッド４Ｒ；ハンザエロー、ブリリアント・カーミン６８、スカーレット２Ｒなどのアゾ顔料；マラカイン・グリーン、ローダミンＢなどの塩基性染料レーキ、アシツド、グリーンレーキ、エオシン・レーキなどの酸性染料レーキ、アリザリン・レーキ、プルプリン・レーキ、などの媒染染料レーキ、チオ・インジゴ・レッドＢ、インタンスレン・オレンジなどの建染染料顔料、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーンなどのフタロシアニン顔料などの有機顔料などが挙げられる。

[0186] 前記添加剤は、本発明の効果を損ない範囲で任意の割合および任意の添加

方法にて使用できる。

樹脂組成物１

本発明に係る樹脂組成物１（本発明の好ましい第１の態様の樹脂組成物）は、上記樹脂（Ｓ）および上記熱可塑性樹脂（Ｃ）を必須成分とすることを特徴とする。また、発明の効果を損なわない範囲にて、上述のその他成分を含有することができる。

[0187] 本発明に係る樹脂組成物１の組成や分子量については、本発明を損なわない範囲であれば特に限定されるものではないが、良好な加工性と機械物性を得る観点から、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）により観測される分子量が５，０００未満の成分の割合が樹脂組成物１の成分全体に対して０．７～４．５％であることが好ましく、１．０～４．５％であることがより好ましく、１．２～４．５％であることが更に好ましく、１．３～３．０％であることが特に好ましい。分子量５，０００未満の成分は、樹脂組成物１の加工性を改善する反面、機械物性の低下やブリードアウト等の問題を引き起こす原因となり得る。言い換えると、樹脂組成物１中の分子量５，０００未満の成分の割合が前記範囲内にあると、機械物性の低下やブリードアウト等の問題を抑制したまま、加工性を改善する効果が得られ易いため好ましい。

[0188] また、樹脂組成物１中の分子量５，０００未満の成分の割合が前記範囲内にあると、樹脂組成物１から得られるコーティング剤は、塗膜強度が特に良好で密着性も特に良く、接着強度が長期間安定で好ましい。

[0189] 本発明に係る樹脂組成物１は、樹脂（Ｓ）、熱可塑性樹脂（Ｃ）及び必要に応じた添加剤を溶融混練することによって製造される。溶融混練する方法としては、１軸押出機や２軸押出機などを使用することができる。

[0190] 熱可塑性樹脂（Ｃ）に樹脂（Ｓ）を添加する方法については、発明の効果を損なわない範囲で種々の方法を使用することができる。例えば、樹脂（Ｓ）と熱可塑性樹脂（Ｃ）とをヘンシェルミキサーなどの高速ミキサーやタンブラーなどを用いてドライブレンドした後に溶融混練する方法や、熱可塑性

樹脂（Ｃ）を溶融混練している際に、樹脂（Ｓ）を開放部から直接添加したり、サイドフィーダーや液体フィードポンプにより挿入したりすることで溶融混練する方法が挙げられる。また、本発明に係る樹脂組成物１をコーティング剤として使用する場合には、樹脂（Ｓ）、熱可塑性樹脂（Ｃ）が溶解する前記溶剤等により混練を実施することもできる。

[0191] 溶融混練時の温度としては、熱可塑性樹脂（Ｃ）等が溶融する温度であれば特に制限はなく、例えば、熱可塑性樹脂（Ｃ）がプロピレン／１－ブテン共重合体である場合には、通常、８０～２００℃の範囲、好ましくは１００～１５０℃の範囲である。

[0192] 本発明に係る樹脂組成物１の製造方法としては、樹脂（Ｓ）を、熱可塑性樹脂（Ｃ）と溶融混練して樹脂（Ｓ）含有マスターバッチを製造し、該樹脂（Ｓ）含有マスターバッチにさらに熱可塑性樹脂（Ｃ）を加えて、両者を溶融混練して、樹脂組成物１を製造しても良い。

[0193] 樹脂（Ｓ）含有マスターバッチの製造に使用される熱可塑性樹脂（Ｃ）と、該マスターバッチを製造した後にさらに該マスターバッチに加えられる熱可塑性樹脂（Ｃ）とは、同じ樹脂であっても、異なる樹脂であっても構わない。

[0194] 樹脂（Ｓ）含有マスターバッチの製造方法は特に制限はないが、例えば樹脂（Ｓ）および熱可塑性樹脂（Ｃ）および必要に応じて添加剤を、１軸押出機、２軸押出機、プラストミル、ブラベンダー、ニーダー、ロールミキサー、バンバリーミキサーなどで溶融混練して製造する方法が挙げられる。この中でも、大量生産が容易である点、ペレット状のマスターバッチを得やすい点から１軸押出機または２軸押出機を使用する方法が好ましく、樹脂（Ｓ）の相容性を高め、ブリードアウトを抑制する観点から２軸押出機を使用する方法が特に好ましい。

[0195] マスターバッチ製造における溶融混練時の温度としては、熱可塑性樹脂（Ｃ）等が溶融する温度であれば特に制限はなく、例えば、熱可塑性樹脂（Ｃ）がプロピレン／１－ブテン共重合体である場合には、通常、８０～２００

℃の範囲、好ましくは１００～１５０℃の範囲である。

[0196] 本発明で用いられる樹脂（Ｓ）含有マスターバッチ中の樹脂（Ｓ）の配合量は、特に制限はないが、樹脂（Ｓ）含有マスターバッチに含有される熱可塑性樹脂（Ｃ）１００質量部に対して、通常０．１～１００質量部の範囲、好ましくは１～８０質量部の範囲、より好ましくは５～６０質量部の範囲である。

[0197] 前記範囲の下限値以上の質量で樹脂（Ｓ）を配合すると、樹脂（Ｓ）により、熱可塑性樹脂（Ｃ）の成分が軟化および溶融し易くなり、樹脂（Ｓ）含有マスターバッチと、さらに加えられる熱可塑性樹脂（Ｃ）とを押出機にて溶融混練する際に、良好な流動性改良効果が得られるため好ましい。また、前記範囲の上限値以下の質量で樹脂（Ｓ）を配合すると、樹脂（Ｓ）のブリードアウトを抑制できる樹脂（Ｓ）含有マスターバッチを得ることができるため好ましい。

[0198] 樹脂（Ｓ）含有マスターバッチと、該マスターバッチに加えられる熱可塑性樹脂（Ｃ）との溶融混練方法は、特に制限はなく、例えば上述した、樹脂（Ｓ）含有マスターバッチの製造方法における溶融混練方法等と同様の方法を採用することができる。

[0199] 樹脂（Ｓ）含有マスターバッチと、該マスターバッチに加えられる熱可塑性樹脂（Ｃ）との量比としては、該マスターバッチに加えられる熱可塑性樹脂（Ｃ）１００質量部に対して、樹脂（Ｓ）含有マスターバッチ１質量部～１１０質量部が好ましく、１５質量部～１１０質量部がより好ましく、１５質量部～５０質量部が特に好ましい。樹脂（Ｓ）含有マスターバッチと、該マスターバッチに加えられる熱可塑性樹脂（Ｃ）との量比が前記範囲の下限値よりも小さいと、樹脂組成物中の樹脂（Ｓ）の含有量が少なくなり、加工性の改善効果が発現し難い場合がある。一方、樹脂（Ｓ）含有マスターバッチと、該マスターバッチに加えられる熱可塑性樹脂（Ｃ）との量比が前記範囲の上限値よりも大きいと、樹脂（Ｓ）の含有量が多くなり、機械物性や耐ブリードアウト性の低下を引き起こしやすくなる。

[0200] また、本発明に係る樹脂組成物１をコーティング剤として使用する場合には、樹脂（Ｓ）、熱可塑性樹脂（Ｃ）が溶解する前記溶剤等により混練を実施することもできる。

樹脂組成物１の用途

本発明の樹脂組成物１から得られるコーティング剤は、プライマーや塗料、ホットメルト接着剤、光学透明両面テープとして用いるのに好適である。

[0201] 本発明のコーティング剤の塗膜を形成する方法としては特に制限がなく、公知の方法で行うことが出来る。例えば、ダイコート法、フローコート法、スプレーコート法、バーコート法、グラビアコート法、グラビアリバースコート法、キスリバースコート法、マイクログラビアコート法、ロールコート法、ブレードコート法、ロッドコート法、ロールドクターコート法、エアナイフコート法、コンマロールコート法、リバースロールコート法、トランスファーロールコート法、キスロールコート法、カーテンコート法及びディッピングコート法等の方法で塗布した後、自然乾燥あるいは加熱強制乾燥等、適宜の方法によって乾燥させることで塗膜を得ることが出来る。

[0202] 本発明のコーティング剤は、加飾フィルムとして用いることもできる。本発明のコーティング剤から得られる層を有する以外に特に制限は無く、公知の意匠性を有するフィルムと組み合わせて用いる事ができる。例えば、予め印刷・塗装・蒸着等で加飾されたフィルム、もしくはこれらの組み合わせによって加飾されたフィルムを意匠層とし、これと、本発明のコーティング剤から得られる層とを積層させて用いることが出来る。

[0203] 言い換えると、上記加飾フィルムは、上述の本発明のコーティング剤から得られる層、を少なくとも１層有している。そして、その典型的な態様において、上記加飾フィルムは、予め印刷・塗装・蒸着等で加飾されたフィルムなどの意匠性を有するフィルムからなる意匠層と、本発明のコーティング剤から得られる層とを有している。なお、本明細書における以下の記載では、この層を、その形状に着目して「塗膜」と呼ぶ場合がある。またその機能に着目して「接着層」と呼ぶ場合がある。

[0204] ここで、該意匠層を有するフィルムの材質としては、アクリルフィルム、ＰＥＴフィルム、ポリカーボネートフィルム、ＣＯＣフィルム、塩化ビニルフィルム等の熱可塑性フィルムが挙げられる。

[0205] 上記加飾フィルムの製造方法としては、加飾フィルムに本発明のコーティング剤から得られる層（塗膜）が具備されていればよく、特に制限は無い。具体的には、意匠層を有する加飾フィルムの被着体と相対峙する面に、本発明の塗膜をドライラミネートする方法、本発明の塗膜に印刷等で直接意匠層を設ける方法、上記フィルムにクリア層、塗料層、本発明の塗膜からなる層（すなわち、本発明のコーティング剤から得られる層）を順次印刷等で形成していく方法等が挙げられる。

[0206] 本発明の塗膜を有する加飾フィルムは、例えば、真空成形法、圧空真空成形法等の既存の真空成形方法、インサート成形法及びインモールド成形法、また、特許第３７３３５６４に記載の「真空成形装置」によるＴＯＭ工法等を利用することで、複雑な三次元構造を有する成形体に加飾を施すことができる。

[0207] 上記加飾フィルムの被着体としては、例えば、ＰＰ等のポリオレフィン材料、ＡＢＳ、ＰＣ、ＰＥＴ、アクリル樹脂や、ＥＤ鋼板、Ｍｇ合金、ＳＵＳ、アルミニウム合金などの金属材料が好適に挙げられる。また、上記樹脂と上記金属材料が複合化された被着体であっても構わない。

[0208] 該加飾方法によって得られる成形体としては、例えば、自動車内外装用部材；ＡＶ機器等の各種フロントパネル；ボタン、エンブレム等の表面化粧材；携帯電話等の筐体、ハウジング、表示窓、ボタン等の各種部品；家具用外装材；浴室、壁面、天井、床等の建築用内装材；サイディング等の外壁、塀、屋根、門扉、破風板等の建築用外装材；窓枠、扉、手すり、敷居、鴨居等の家具類の表面化粧材；各種ディスプレイ、レンズ、ミラー、ゴーグル、窓ガラス等の光学部材；電車、航空機、船舶等の自動車以外の各種乗り物の内外装用部材；及び瓶、化粧品容器、小物入れ等の各種包装容器、包装材料、景品、小物等の雑貨等のその他各種用途に好適に使用することができる。

《態様２》

本発明の好ましい第２の態様の樹脂組成物（以下、「樹脂組成物２」ともいう）は、上述した共重合体（Ａ）および酸変性体（Ｂ）よりなる群から選択される少なくとも１種の樹脂（Ｓ）を含有する水分散体組成物である。このような樹脂組成物２は、本発明の第２の態様の樹脂組成物は、たとえば強化繊維用集束剤等の用途に特に好適である、

［樹脂（Ｓ）］

本発明の樹脂組成物２に含まれる樹脂（Ｓ）は、エチレン・α－オレフィン共重合体（Ａ）および前記共重合体（Ａ）の酸変性体（Ｂ）の１種以上からなる樹脂である。

［共重合体（Ａ）］

樹脂組成物２において、共重合体（Ａ）は、の要件（ａ－１）～（ａ－３）を満たし炭素数３以上のα－オレフィンから導かれる構造単位を含むエチレン・α－オレフィン共重合体である。

[0209] 樹脂組成物２において、共重合体（Ａ）を構成する炭素数３以上のα－オレフィン、共重合体（Ａ）が満たす下記要件（ａ－１）～（ａ－３）は、態様１において説明した共重合体（Ａ）と同様である。

[0210] また、樹脂組成物２に用いる共重合体（Ａ）の製造方法は、態様１において詳述した樹脂組成物１に用いる共重合体（Ａ）の製造方法と同様である。

要件（ａ－１）

１００℃における動粘度が１０～５，０００ｍｍ^2／ｓである。

[0211] 共重合体（Ａ）の動粘度は、ＪＩＳ　Ｋ２２８３に記載の方法により測定される値である。この動粘度は１０～５，０００ｍｍ^2／ｓであり、好ましくは１０～３，５００ｍｍ^2／ｓ、より好ましくは２０～３，５００ｍｍ^2／ｓ、特に好ましくは２０～３，０００ｍｍ^2／ｓである。この動粘度が上記各範囲の下限値以上である場合は、易揮発成分が少なくなり、引火しにくくなり、保存性が向上する傾向にあり、さらに水分散体において蒸発による減量が少なくなる傾向にある。この動粘度が上記各範囲の上限値以下である場合は、共重合

体（Ａ）が水中で均一に分散する傾向にある。

要件（ａ－２）

α－オレフィンから導かれる構造単位の含有率が６０～８５ｍｏｌ％である。

[0212] 共重合体（Ａ）中のα－オレフィンから導かれる構造単位の含有率（全モノマー単位の含有率の合計１００ｍｏｌ％基準）は「高分子分析ハンドブック」（朝倉書店　２００８年発行　初版　Ｐ１８４～２１１）に記載の方法に従って、^{13}Ｃ－ＮＭＲで測定される。また、この方法により求めた試料を既知試料として、フーリエ変換赤外分光（ＦＴ－ＩＲ）を用いて測定することも可能である。このα－オレフィンから導かれる構造単位の含有率は６０～８５ｍｏｌ％であり、好ましくは６５～８５ｍｏｌ％、より好ましくは６５～８０ｍｏｌ％である。この含有率が上記各範囲の上限値以下である場合は、共重合体（Ａ）に結晶が生じにくい傾向にあり、その結果として共重合体の粘度が上昇しにくく、固体状になりにくく、水中で均一に分散する傾向にある。また、この含有率が上記各範囲である場合、後述するマトリックス樹脂（Ｍ）と組み合わせた組成物の強度を高める上で有利な傾向がある。これはエチレン・α－オレフィン共重合体（Ａ）とマトリックス樹脂（Ｍ）とが良好な分子鎖の絡み合い構造を取るためと推測され、マトリックス樹脂（Ｍ）がポリオレフィン系樹脂であるとより効果的である。これはα－オレフィンから導かれる構造単位が高含有率であることにより、ポリオレフィン系樹脂に対して相容性に優れるためである。

要件（ａ－３）

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）により測定し、ポリスチレン換算により得られた分子量において、分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）が２．５以下である。

[0213] 共重合体（Ａ）の分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）は、より具体的には、上記のとおりＧＰＣにより測定された重量平均分子量（Ｍｗ）と数平均分子量（Ｍｎ）との比として算出される。この分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）は２．５以下で

あり、好ましくは２．３以下、より好ましくは２．０以下である。一般に、重合体の分布分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）が大きいということは、重合体が多くの低分子量成分及び多くの高分子量成分を含むことを意味する。したがって、エチレン・α－オレフィン共重合体（Ａ）の分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）が上記各範囲の範囲内である場合は、低分子量成分が少なくなるので、易揮発成分が少なくなり、引火しにくくなり、保存性が向上する傾向にあり、さらに水分散体において蒸発による減量が少なくなる傾向にある。また同時に、高分子量成分が少なくなるので、水中で均一に分散する傾向にある。

[0214] 樹脂組成物２に係る共重合体（Ａ）は、さらに下記要件（ａ－５）～（ａ－８）のうちの１つ以上の要件を満たすことが好ましい。

要件（ａ－５）

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）により測定し、ポリスチレン換算により得られた重量平均分子量（Ｍｗ）が１，０００～５０，０００である。

[0215] エチレン・α－オレフィン共重合体（Ａ）の重量平均分子量（Ｍｗ）は、上記のとおりＧＰＣにより測定された重量平均分子量（Ｍｗ）である。エチレン・α－オレフィン共重合体（Ａ）の重量平均分子量（Ｍｗ）は、好ましくは１，０００～５０，０００、より好ましくは１，５００～３０，０００、特に好ましくは１，５００～２０，０００、最も好ましくは１，５００～１５，０００である。この重量平均分子量（Ｍｗ）が上記各範囲の下限値以上である場合は、易揮発成分が少なくなり、引火しにくくなり、保存性が向上する傾向にあり、さらに水分散体において蒸発による減量が少なくなる傾向にある。この重量平均分子量（Ｍｗ）が上記各範囲の上限値以下である場合は、エチレン・α－オレフィン共重合体（Ａ）が水中で均一に分散する傾向にある。

要件（ａ－６）

下記式［１］で表されるＢ値が１．１以上である。

[0216]

[数2]

$$B=\frac{P_{OE}}{2P_O\cdot P_E} \quad \cdots[1]$$

［式［１］中、P_Eはエチレン単位の含有モル分率を示し、P_Oはα－オレフィン単位の含有モル分率を示し、P_{OE}は全ｄｙａｄ連鎖のエチレン・α－オレフィン連鎖のモル分率を示す。］

このＢ値は、エチレン・α－オレフィン共重合体（Ａ）の中における共重合モノマー連鎖分布のランダム性を示す指標である。式［１］中のP_E、P_O及びP_{OE}は、^{13}Ｃ－ＮＭＲスペクトルを測定し、Ｊ.Ｃ.Ｒａｎｄａｌｌ［Ｍａｃｒｏｍｏｌｅｃｕｌｅｓ,１５,３５３（１９８２）］、Ｊ.Ｒａｙ［Ｍａｃｒｏｍｏｌｅｃｕｌｅｓ,１０,７７３（１９７７）］らの報告、「高分子分析ハンドブック」（朝倉書店　２００８年発行　初版　Ｐ１８４～２１１）等の公知文献に基づいて求めることができる。

[0217] 共重合体（Ａ）の式［１］で表されるＢ値は、好ましくは１.１以上、より好ましくは１.２以上である。Ｂ値の上限値は特に限定されないが、通常は２.０以下である。このＢ値が大きいということは、エチレン単位及びα－オレフィン単位の連鎖構造が少なく、エチレン単位及びα－オレフィン単位の分布が一様であり、組成分布の狭い共重合体であることを示している。したがって、このＢ値が上記各範囲の範囲内である場合は、エチレン・α－オレフィン共重合体（Ａ）に結晶が生じにくい傾向にあり、その結果として共重合体の粘度が上昇しにくく、固体状になりにくく、水中で均一に分散する傾向にある。

要件（ａ－７）

^{1}Ｈ－ＮＭＲにより測定した不飽和結合量が炭素原子１０００個あたり０.５個未満である。

[0218] 共重合体（Ａ）の不飽和結合量は、上記のとおり^{1}Ｈ－ＮＭＲにより測定される値であり、炭素原子１０００個あたりの不飽和結合の個数である。不飽

和結合とは、例えばビニル、ビニリデン、二置換オレフィン、三置換オレフィン等に由来する二重結合である。具体的な測定条件は、実施例の欄に記載のとおりである。この不飽和結合量は、好ましくは０．５個未満、より好ましくは０．３個未満、特に好ましくは０．２個未満、最も好ましくは０．１個未満である。不飽和結合量が上記各範囲の範囲内である場合は、共重合体（Ａ）の耐熱性が向上する傾向にある。

要件（ａ－８）

融点が観測されない。

[0219] 共重合体（Ａ）は、融点（Ｔｍ）が観測されない重合体であることが好ましい。ここで、融点が観測されないとは、具体的には、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意味する。さらに、融解熱量（ΔＨ）が実質的に計測されないとは、示差走査型熱量測定（ＤＳＣ）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１Ｊ／ｇ以下であることを意味する。融点（Ｔｍ）及び融解熱量（ΔＨ）は、具体的には、示差走査型熱量測定（ＤＳＣ）を行い、－１００℃まで冷却してから昇温速度１０℃／分で１５０℃まで昇温したときにＤＳＣ曲線をＪＩＳ　Ｋ７１２１を参考に解析し求められる。共重合体（Ａ）が融点（Ｔｍ）が観測されない重合体である場合は、共重合体（Ａ）に結晶が生じにくい傾向にあり、その結果として共重合体の粘度が上昇しにくく、固体状になりにくく、水中で均一に分散する傾向にある。

[0220] 以上説明した各要件のうち、共重合体（Ａ）の１００℃における動粘度は、例えば分子量に依存する。すなわち高分子量であれば高粘度となり、低分子量であれば低粘度となる。したがって、分子量の調整によって動粘度を調整することができる。また、減圧蒸留等の公知の方法によって低分子量成分を除去することで、分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）を調整することもできる。さらに、公知の方法によって水素添加（以下「水添」ともいう）を行うことで、不飽和結合量を低減することもできる。不飽和結合量を低減すると、酸化安定性及び耐熱性が向上する傾向にある。

[0221] 樹脂組成物２に係る共重合体（Ａ）を形成するα－オレフィンの具体例としては、プロピレン、１－ブテン、１－ペンテン、３－メチル－１－ブテン、１－ヘキセン、４－メチル－１－ペンテン、３－メチル－１－ペンテン、１－オクテン、１－デセン、１－ドデセン、１－テトラデセン、１－ヘキサデセン、１－オクタデセン、１－エイコセン等の炭素原子数３以上の直鎖状又は分岐状のα－オレフィンが挙げられる。中でも、炭素原子数３～２０の直鎖状又は分岐状のα－オレフィンが好ましく、プロピレン、１－ブテン、１－ヘキセン及び１－オクテンから選択される少なくとも１種のα－オレフィンがより好ましい。さらに水分散体の流動性の点から、プロピレンが最も好ましい。また、α－オレフィンがプロピレンであり、後述するマトリックス樹脂（Ｍ）がプロピレン系樹脂（Ｇ）である場合、互いを組み合わせた組成物の強度を高める上で有利な傾向がある。これは共重合体（Ａ）とマトリックス樹脂（Ｍ）とが良好な分子鎖の絡み合い構造を採るためと推測される。

[0222] α－オレフィンは１種単独で、又は２種以上を組み合わせて用いることができる。また、α－オレフィンと共に、極性基含有モノマー、芳香族ビニル化合物、脂環族ビニル化合物及び環状オレフィンから選択される少なくとも１種の他のモノマーを反応系に共存させて重合を進め、共重合体（Ａ）を得ることもできる。この場合、エチレン及びα－オレフィンの合計１００質量部に対して、他のモノマーの量は、好ましくは２０質量部以下、より好ましくは１０質量部以下である。

[0223] 樹脂組成物２において、以上説明した共重合体（Ａ）は１種単独で、又は２種以上を組み合わせて用いることができる。例えば、分子量が異なる、及び／又は、モノマー組成が異なる、２種以上のエチレン・α－オレフィン共重合体（Ａ）を組み合わせて用いてもよい。

［酸変性体（Ｂ）］

本発明に用いる酸変性体（Ｂ）は、以上説明した共重合体（Ａ）の酸変性体である。

[0224] 酸変性体（Ｂ）は、例えば、前記共重合体（Ａ）がグラフト成分でグラフト変性された重合体である。共重合体（Ａ）の不飽和結合量が少ない場合（例えば先に説明した要件（ａ－７）を満たす場合）は、グラフト成分は共重合体（Ａ）の主鎖骨格にランダムにグラフト結合する傾向にあると推察される。

[0225] 酸変性体（Ｂ）に用いるグラフト成分としては、好ましくは炭素原子数３～１０（より好ましくは３～８）の不飽和カルボン酸や、この不飽和カルボン酸の誘導体が挙げられる。不飽和カルボン酸の誘導体としては、例えば、不飽和カルボン酸の酸無水物、エステル、アミド、イミドが挙げられる。不飽和カルボン酸の具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸等の一塩基酸；マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、５－ノルボルネン－２，３－ジカルボン酸等の二塩基酸が挙げられる。不飽和カルボン酸の酸無水物の具体例としては、マレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸、５－ノルボルネン－２，３－ジカルボン酸等の二塩基酸の酸無水物が挙げられる。不飽和カルボン酸のエステルの具体例としては、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸グリシジル、マレイン酸モノエチルエステル、マレイン酸ジエチルエステル、フマル酸モノメチルエステル、フマル酸ジメチルエステル、イタコン酸モノメチルエステル、イタコン酸ジエチルエステル等のエステル及びハーフエステルが挙げられる。不飽和カルボン酸のアミドの具体例としては、アクリルアミド、メタクリルアミド、マレイン酸モノアミド、マレイン酸ジアミド、マレイン酸－Ｎ－モノエチルアミド、マレイン酸－Ｎ，Ｎ－ジエチルアミド、マレイン酸－Ｎ－モノブチルアミド、マレイン酸－Ｎ，Ｎ－ジブチルアミド、フマル酸モノアミド、フマル酸ジアミド、フマル酸－Ｎ－モノブチルアミド、フマル酸－Ｎ，Ｎ－ジブチルアミドが挙げられる。不飽和カルボン酸のイミドの具体例としては、マレイミド、Ｎ－ブチルマレイミド、Ｎ－フェニルマレイミドが挙げられる。中でも、一つのモノマーとしての極性が高く、かつパーオキサイドを用いる変性反応においてホモポリマー等の副生物が生成しにくい点か

ら、マレイン酸及び無水マレイン酸からなる群より選択される少なくとも１種の化合物が好ましい。グラフト成分は１種単独で、又は２種以上を組み合わせて用いることができる。

[0226] 本発明に係る酸変性体（Ｂ）は、以下の要件（ｂ－１）～（ｂ－４）のうちの１つ以上の要件を満たすことが好ましい。

要件（ｂ－１）

酸価が１～３００ｍｇＫＯＨ／ｇである。

[0227] 酸変性体（Ｂ）の酸価は、重合体１ｇ中に含まれる酸を中和するのに要する水酸化カリウムのミリグラム数を示す値であり、グラフト成分のグラフト量の指標となる。この酸価は、ＪＩＳ　Ｋ００７０に準拠した方法で測定できる。具体的な測定条件は、実施例の欄に記載のとおりである。この酸価は、好ましくは１～３００ｍｇＫＯＨ／ｇ、より好ましくは５～２００ｍｇＫＯＨ／ｇ、特に好ましくは１０～１５０ｍｇＫＯＨ／ｇである。この酸化が上記各範囲の下限値以上である場合は、酸変性体（Ｂ）の極性が高くなり水分散体の安定性が向上する傾向にある。この酸化が上記各範囲の上限値以下である場合は、グラフト成分同士の水素結合が抑制され、その結果、酸変性体（Ｂ）の粘度増加が抑制されて水中で均一に分散する傾向にある。酸変性体（Ｂ）の酸価は、エチレン・α－オレフィン共重合体（Ａ）に対するグラフト成分のグラフト量によって調整できる。例えば、酸変性体（Ｂ）の酸価を高める為には、グラフト量を多くすれば良い。

要件（ｂ－２）

１５０℃における見かけ粘度が１～１，０００ｃＰｓである。

[0228] 酸変性体（Ｂ）の１５０℃における見かけ粘度（ブルックフィールド粘度）は、ＪＩＳ　Ｋ７１１７－１に記載の方法により測定できる。この見かけ粘度は、好ましくは１～１，０００ｃＰｓ、より好ましくは１～８００ｃＰｓ、特に好ましくは５～８００ｃＰｓである。この見かけ粘度が上記各範囲の範囲内である場合は、低揮発性とハンドリング性や水中への分散性とのバランスが優れる傾向にある。

要件（ｂ－３）

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）により測定し、ポリスチレン換算により得られた重量平均分子量（Ｍｗ）が、１，０００～５０，０００である。

[0229] 酸変性体（Ｂ）の重量平均分子量（Ｍｗ）は、上記のとおりＧＰＣにより測定された重量平均分子量（Ｍｗ）である。酸変性体（Ｂ）の重量平均分子量（Ｍｗ）は、好ましくは１，０００～５０，０００、より好ましくは１，０００～３０，０００、特に好ましくは１，５００～３０，０００、最も好ましくは１，５００～２０，０００である。この重量平均分子量（Ｍｗ）が上記各範囲の下限値以上である場合は、易揮発成分が少なくなり、引火しにくくなり、保存性が向上する傾向にあり、さらに水分散体において蒸発による減量が少なくなる傾向にある。この重量平均分子量（Ｍｗ）が上記各範囲の上限値以下である場合は、酸変性体（Ｂ）が水中で均一に分散する傾向にある。

要件（ｂ－４）

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）により測定し、ポリスチレン換算により得られた分子量において、分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）が２．５以下である。

[0230] 酸変性体（Ｂ）の分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）は、より具体的には、上記のとおりＧＰＣにより測定された重量平均分子量（Ｍｗ）と数平均分子量（Ｍｎ）との比として算出される。この分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）は、好ましくは２．５以下、より好ましくは２．３以下、特に好ましくは２．０以下である。一般に、重合体の分布分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）が大きいということは、重合体が多くの低分子量成分及び多くの高分子量成分を含むことを意味する。したがって、酸変性体（Ｂ）の分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）が上記各範囲の範囲内である場合は、低分子量成分が少なくなるので、易揮発成分が少なくなり、引火しにくくなり、保存性が向上する傾向にあり、さらに水分散体において蒸発による減量が少なくなる傾向にある。また同時に、高分子量成分が少なくなるので、水中で均一に分散する傾向にある。

[0231] 酸変性体（Ｂ）は、さらに下記要件（ｂ－５）を満たすことが好ましい。

要件（ｂ－５）

融点が観測されない。

[0232] 酸変性体（Ｂ）は、融点（Ｔｍ）が観測されない重合体であることが好ましい。この融点（Ｔｍ）の測定方法や、融点（Ｔｍ）が観測されないこと定義や意義は、先に述べた要件（ａ－８）で説明した各事項と同じである。

[0233] 以上説明した酸変性体（Ｂ）は１種単独で、又は２種以上を組み合わせて用いることができる。例えば、グラフト成分が異なる、及び／又は、分子量が異なる、及び／又は、モノマー組成が異なる、２種以上の酸変性体（Ｂ）を組み合わせて用いてもよい。

[0234] 樹脂組成物２（水分散体組成物）

本発明に係る樹脂組成物２は、以上説明した共重合体（Ａ）及び酸変性体（Ｂ）からなる群より選択される少なくとも１種の樹脂（Ｓ）を０．０１～５０質量％含有する水分散体である、水分散体組成物である。以下、樹脂組成物２を、「水分散体組成物」または単に「水分散体」ともいう。

[0235] 水分散体中における共重合体（Ａ）及び酸変性体（Ｂ）からなる群より選択される少なくとも１種の樹脂（Ｓ）の含有量は、０．０１～５０質量％であり、好ましくは０．０５～３０質量％、より好ましくは０．１～２０質量％である。なお、この含有量は、水分散体全体１００質量％を基準とした値である。また、この含有量は、共重合体（Ａ）及び酸変性体（Ｂ）の両方が含まれる場合は、その合計含有量を意味する。

[0236] 水分散体中における水の含有量は、好ましくは５０～９９．９９質量％、より好ましくは７０～９９．９５質量％、特に好ましくは８０～９９．９質量％である。

水分散体の製造方法としては、例えば、有機溶剤（Ｈ）の存在下又は非存在下で、共重合体（Ａ）及び酸変性体（Ｂ）からなる群より選択される少なくとも１種の樹脂（Ｓ）に、親水性溶剤（Ｉ）を添加又は添加しないで、水と界面活性剤（Ｊ）存在下、ホモミキサー、コロイドミル、ラインミキサー

、ホモジナイザー等の乳化機を用いて強制乳化したのち、有機溶剤（Ｈ）を除去する方法、有機溶剤（Ｈ）の存在下又は非存在下で、共重合体（Ａ）及び酸変性体（Ｂ）からなる群より選択される少なくとも１種の樹脂（Ｓ）に、親水性溶剤（Ｉ）を添加又は添加しないで、塩基性物質（Ｋ）を混合してその一部あるいは全部を中和し、水を添加したのち、有機溶剤（Ｈ）を除去する方法、並びに、前記の中和と強制乳化を両方実施して水系化する方法が挙げられる。

[0237] 以上の方法に用いられる有機溶剤（Ｈ）の具体例としては、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等のエステル系溶媒、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が挙げられる。これらは１種単独で又は２種以上を混合して使用することができる。これらの中でも、芳香族炭化水素が好ましい。

[0238] 以上の方法に用いられる親水性溶剤（Ｉ）の具体例としては、エタノール、イソプロパノール、ブタノール等のアルコール、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル等のグリコール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、セロソルブアセテート等のセロソルブが挙げられる。これらは１種単独で又は２種以上を混合して使用することができる。

[0239] 以上の方法に用いられる界面活性剤（Ｊ）の具体例としては、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アルキル硫酸ナトリウム、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸ナトリウム、アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム、ナフタレンスルホン酸ナトリウム、オレ

イン酸カリウム、アルキルジフェニルエーテルジスルフォン酸ナトリウム、ポリオキシエチレンプロペニルアルキルフェニル硫酸アンモニウム、メラニン樹脂スルホン酸ナトリウム、特殊ポリアクリル酸塩、オレフィン・マレイン酸コポリマー、カルボキシメチルセルロースナトリウム塩、ステアリン酸カリウム、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸トリエタノールアミン等のアニオン系界面活性剤、脂肪酸モノグリセライド、ソルビタン脂肪酸エステル、シュガー脂肪酸部分エステル、ポリグリセリン脂肪酸部分エステル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸部分エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸部分エステル、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸部分エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸アミン、ポリオキシエチレン（硬化）ヒマシ油、ポリオキシエチレングリコール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン・ブロックコポリマー、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、及びメチルセルロース等のノニオン系界面活性剤、アルキルアンモニウムクロライド、トリメチルアルキルアンモニウムブロマイド、及びアルキルピリジニウムクロライド、カゼイン等の両性界面活性剤、並びに水溶性多価金属塩類が挙げられる。これらは１種単独で又は２種以上を混合して使用することができる。

[0240] 以上の方法に用いられる塩基性物質（Ｋ）の具体例としては、ナトリウム、カリウム、カルシウム等のアルカリ金属、ヒドロキシルアミン、水酸化アンモニウム、ヒドラジン等の無機アミン、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、エタノールアミン、モルフォリン等の有機アミン、酸化ナトリウム、過酸化ナトリウム、酸化カリウム、酸化カルシウム、酸化ストロンチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム等の、アルカリ金属及びアルカリ土類金属の酸化物、水酸化物、水素化物、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素カルシウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸カルシウム等のアルカリ金属及

びアルカリ土類金属の弱酸塩が挙げられる。これらは１種単独で又は２種以上を混合して使用することができる。

[0241] 酸変性体（Ｂ）を含む水分散体を製造する場合は、モルフォリンを使用することが好ましい。モルフォリンを使用すると、モルフォリンが酸変性体（Ｂ）の極性基と反応して水分散体を安定化する効果が得られる。モルフォリンは水分散体を製造する際に加えてもよいし、酸変性体（Ｂ）に予め混合して反応させてもよい。モルフォリンの添加量は、酸変性体（Ｂ）１００質量部に対して、好ましくは１～５０質量部、より好ましくは１～３０質量部、特に好ましくは２～２０質量部である。

[0242] 水分散体は、先に説明した界面活性剤（Ｊ）等の他、腐食防止剤、酸化防止剤、動植物油又はその脂肪酸エステル、合成潤滑油、ワックス、無機粉体等の添加剤を含んでいてもよい。添加剤は１種単独で、又は２種以上を組み合わせて用いることができる。

[0243] ［プロピレン系樹脂（Ｄ）及び（Ｅ）］

本発明の水分散体組成物は、さらにプロピレン系樹脂（Ｄ）と、重合体鎖に結合したカルボン酸塩を少なくとも含むプロピレン系樹脂（Ｅ）とを含んでもよい。

[0244] プロピレン系樹脂（Ｄ）は、重量平均分子量（Ｍｗ）が１５万以上の成分（Ｄ－１）７０～１００質量％と、重量平均分子量（Ｍｗ）が１５万未満の成分（Ｄ－２）０～３０質量％と（但し、成分（Ｄ－１）及び（Ｄ－２）の合計は１００質量％である。）を含むことが好ましい。成分（Ｄ－１）の量はより好ましくは７３～１００質量％であり、成分（Ｄ－２）の量はより好ましくは０～２７質量％である。

[0245] プロピレン系樹脂（Ｄ）中の成分（Ｄ－１）（以下「プロピレン系樹脂成分（Ｄ－１）」ともいう）の重量平均分子量（Ｍｗ）は１５万以上であり、好ましくは１５万を超え、より好ましくは２０万以上、特に好ましくは２５万以上、最も好ましくは２８万以上である。プロピレン系樹脂成分（Ｄ－１）の重量平均分子量（Ｍｗ）の上限値は特に制限されないが、成形時の溶融

流動性や成形体の外観の点から、好ましくは７０万以下、より好ましくは５０万以下、特に好ましくは４５万以下、最も好ましくは４０万以下である。プロピレン系樹脂（Ｄ）がこのような特定の重量平均分子量（Ｍｗ）のプロピレン系樹脂成分（Ｄ－１）を特定量含む場合は、強化繊維束に用いるプロピレン系樹脂（Ｄ）の量が比較的少なくても、毛羽立ちの問題や、衝撃等の要因による崩壊、剥がれ、折れ等の形状変化の問題や、それらに起因する微粉の発生の問題が生じにくい傾向にある。

[0246] プロピレン系樹脂（Ｄ）中に必要に応じて含まれる成分（Ｄ－２）（以下「プロピレン系樹脂成分（Ｄ－２）」ともいう）の重量平均分子量（Ｍｗ）は１５万未満であり、好ましくは１２万以下、より好ましくは１０万以下である。プロピレン系樹脂成分（Ｄ－２）の重量平均分子量（Ｍｗ）の下限値は特に制限されないが、強化繊維束の強度や取扱い性（ベタ付きなど）の点から、好ましくは２万以上、より好ましくは３万以上、特に好ましくは４万以上、最も好ましくは５万以上である。

[0247] プロピレン系樹脂成分（Ｄ－１）の重量平均分子量（Ｍｗ）と、プロピレン系樹脂成分（Ｄ－２）との重量平均分子量（Ｍｗ）との差は、好ましくは１０万～３０万、より好ましくは１０万～２０万、特に好ましくは１３万～２０万である。

[0248] プロピレン系樹脂（Ｄ）の重量平均分子量（Ｍｗ）は、プロピレン系樹脂（Ｅ）の重量平均分子量（Ｍｗ）よりも高いことが好ましい。この場合、プロピレン系樹脂（Ｅ）が成形時に移動し易く、強化繊維とプロピレン系樹脂（Ｅ）との相互作用が強くなることが期待される。プロピレン系樹脂（Ｄ）の重量平均分子量（Ｍｗ）と、プロピレン系樹脂（Ｅ）との重量平均分子量（Ｍｗ）との差は、好ましくは１万～３８万、より好ましくは１２万～３８万、特に好ましくは１３万～３８万である。

[0249] プロピレン系樹脂（Ｄ）はプロピレン由来の構造単位を有する樹脂であり、プロピレン由来の構造単位の量は好ましくは５０ｍｏｌ％以上である。特に、プロピレン由来の構造単位と共に、α－オレフィン、共役ジエン及び非

共役ジエンからなる群より選ばれる少なくとも一種のオレフィン（プロピレンを除く）やポリエン由来の構造単位が含まれるランダム又はブロック共重合体が好ましい。

[0250] プロピレン系樹脂（Ｄ）において、α－オレフィンの具体例としては、エチレン、１－ブテン、３－メチル－１－ブテン、４－メチル－１－ペンテン、３－メチル－１－ペンテン、４－メチル－１－ヘキセン、４，４－ジメチル－１－ヘキセン、１－ノネン、１－オクテン、１－ヘプテン、１－ヘキセン、１－デセン、１－ウンデセン、１－ドデセン、１－テトラデセン、１－ヘキサデセン、１－オクタデセン、１－エイコセン等のプロピレンを除く炭素原子数２～２０のα－オレフィンが挙げられる。中でも、１－ブテン、エチレン、４－メチル－１－ペンテン、１－ヘキセンが好ましく、１－ブテン、４－メチル－１－ペンテンがより好ましい。共役ジエン及び非共役ジエンの具体例としては、ブタジエン、エチリデンノルボルネン、ジシクロペンタジエン、１，５－ヘキサジエンが挙げられる。以上のα－オレフィン、共役ジエン及び非共役ジエンは、２種以上を併用しても良い。

[0251] プロピレン系樹脂（Ｄ）のプロピレン由来の構造単位の割合は、好ましくは５０～１００ｍｏｌ％、より好ましくは５０～９９ｍｏｌ％、特に好ましくは５５～９８ｍｏｌ％、最も好ましくは６０～９７ｍｏｌ％である。

[0252] プロピレン系樹脂（Ｄ）は、そのショアＡ硬度が６０～９０であるか、又はショアＤ硬度が４５～６５であることが好ましい。ショアＡ硬度のより好ましい範囲は６５～８８であり、特に好ましく範囲は７０～８５である。ショアＤ硬度のより好ましい範囲は４８～６３であり、特に好ましい範囲は５０～６０である。プロピレン系樹脂（Ｄ）のショアＡ硬度又はショアＤ硬度がこれらの範囲内であると、強化繊維への追従性が良く、部分的な割れが発生し難く、安定した形状の強化繊維束を形成し易い。また後述するマトリックス樹脂（Ｍ）と組み合わせた組成物の強度を高める上で有利な傾向がある。これはプロピレン系樹脂（Ｄ）とマトリックス樹脂（Ｍ）とが良好な分子鎖の絡み合い構造を取るためと推測される。

[0253] プロピレン系樹脂（Ｅ）は、重合体鎖に結合したカルボン酸塩を少なくとも含むプロピレン系樹脂である。このカルボン酸塩は、強化繊維との相互作用を高める点で効果的である。このプロピレン系樹脂（Ｅ）は、公知の方法で得ることができる。具体的には、プロピレン系重合体とカルボン酸構造を有する単量体とをラジカルグラフト重合する方法が代表的な方法である。

[0254] プロピレン系樹脂（Ｅ）の原料のうち、プロピレン系重合体としては、例えば、プロピレン単独重合体；エチレン・プロピレン共重合体、プロピレン・１－ブテン共重合体、エチレン・プロピレン・１－ブテン共重合体で代表される、プロピレンとα－オレフィンの単独又は２種類以上との共重合体が挙げられる。このプロピレン系重合体の態様やオレフィンの具体例は、先に説明したプロピレン系樹脂（Ｄ）の態様やオレフィンの具体例と同様である。

[0255] プロピレン系樹脂（Ｅ）の原料のうち、カルボン酸構造を有する単量体としては、例えば、中和されている又は中和されていないカルボン酸基を有する単量体、ケン化されている又はケン化されていないカルボン酸エステルを有する単量体が挙げられる。例えば、エチレン系不飽和カルボン酸、その無水物、そのエステル；オレフィン以外の不飽和ビニル基を有する化合物を使用できる。エチレン系不飽和カルボン酸の具体例としては、（メタ）アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、テトラヒドロフタル酸、イタコン酸、シトラコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸が挙げられる。酸無水物の具体例としては、ナジック酸™（エンドシス－ビシクロ［２．２．１］ヘプト－５－エン－２，３－ジカルボン酸）、無水マレイン酸、無水シトラコン酸が挙げられる。オレフィン以外の不飽和ビニル基を有する化合物の具体例としては、（メタ）アクリル酸エステル類、水酸基含有ビニル類、エポキシ基含有ビニル類、イソシアナート基含有ビニル類、芳香族ビニル類、不飽和ビニル基を有するアミド類、ビニルエステル類、不飽和スルホン酸類、不飽和リン酸類が挙げられる。これら単量体は２種類以上を併用しても良い。中でも、酸無水物が好ましく、無水マレイン酸がより好ましい。

[0256] プロピレン系樹脂（Ｅ）のカルボン酸基の含有率は、例えば酸価で特定することができる。プロピレン系樹脂（Ｅ）の酸価は、好ましくは１０～１００ｍｇＫＯＨ／ｇ、より好ましくは２０～８０ｍｇＫＯＨ／ｇ、特に好ましくは２５～７０ｍｇＫＯＨ／ｇ、最も好ましくは２５～６５ｍｇＫＯＨ／ｇである。

[0257] 中和度又はケン化度、すなわちプロピレン系樹脂（Ｅ）の原料が有するカルボン酸基の金属塩又はアンモニウム塩等のカルボン酸塩への転化率は、通常５０～１００％、好ましくは７０～１００％、より好ましくは８５～１００％である。プロピレン系樹脂（Ｅ）におけるカルボン酸基は、塩基物質により全て中和又はケン化されていることが好ましいが、カルボン酸基の一部が中和又はケン化されず残存していても良い。

[0258] プロピレン系樹脂（Ｅ）の重量平均分子量（Ｍｗ）は、好ましくは１,０００～１０万、より好ましくは２,０００～８万、特に好ましくは５,０００～５万、最も好ましくは５,０００～３万である。

[0259] 以上説明したプロピレン系樹脂（Ｄ）及び（Ｅ）の重量平均分子量（Ｍｗ）は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）により測定される。

プロピレン系樹脂（Ｄ）１００質量部に対して、プロピレン系樹脂（Ｅ）の量は、望ましくは３～５０質量部、好ましくは３～４５質量部、より好ましくは５～４５質量部、特に好ましくは７～４０質量部、最も好ましくは１０～４０質量部である。

[0260] 本発明の水分散体組成物が以上説明したプロピレン系樹脂（Ｄ）及びプロピレン系樹脂（Ｅ）を含む場合は、共重合体（Ａ）、酸変性体（Ｂ）、プロピレン系樹脂（Ｄ）及びプロピレン系樹脂（Ｅ）の含有量の合計（１００質量％）に対する共重合体（Ａ）と酸変性体（Ｂ）との含有量の合計の割合は、好ましくは５０質量％以上１００質量％未満、より好ましくは５０質量％以上９０質量％以下、特に好ましくは５５質量％以上８５質量％以下、最も好ましくは６０質量％以上８０質量％以下である。この共重合体（Ａ）と酸

変性体（Ｂ）の合計の含有量の割合が上記各範囲の下限値以上である場合は、毛羽立ちの抑制効果がより向上する傾向にある。

[0261] 本発明の水分散体組成物は、強化繊維用集束剤の他に、塗料、プライマー、粘接着剤、印刷インキ・ペースト、製紙・紡糸・織物の仕上げ剤、金属加工油、離型剤等に使用することができる。本発明の水分散体組成物は、α－オレフィンから導かれる構造単位が高含有率であることにより、ポリオレフィン系樹脂に対して相容性に優れ、良好な分子鎖の絡み合い構造を取ることから、このうち、特に塗料、プライマー、粘接着剤に好適に用いることができる。

＜強化繊維束＞

本発明の強化繊維束は、以上説明した共重合体（Ａ）及び酸変性体（Ｂ）からなる群より選択される少なくとも１種の樹脂（Ｓ）が強化繊維に付着して、強化繊維が集束して形成される強化繊維束であり、強化繊維が一方向に配向された薄膜物品に用いられる。より具体的には、この強化繊維束は、強化繊維を本発明の強化繊維用集束剤で処理することにより得られる強化繊維束であり、強化繊維が一方向に配向された薄膜物品に用いられる。

[0262] 本発明の強化繊維束は、上述した本発明の樹脂組成物２（水分散体組成物）を、強化繊維用集束剤として用いて好適に得ることができる。

強化繊維束を構成する強化繊維の種類は特に制限されないが、高強度で且つ高弾性率の繊維が好ましい。強化繊維の具体例としては、炭素繊維、ガラス繊維、アラミド繊維、アルミナ繊維、炭化珪素繊維、ボロン繊維、金属繊維などの繊維が挙げられる。これらは２種以上を併用してもよい。中でも炭素繊維が好ましく、力学特性の向上、成形品の軽量化効果の点から、ＰＡＮ系、ピッチ系又はレーヨン系の炭素繊維がより好ましい。さらに、得られる成形品の強度と弾性率とのバランスの点から、ＰＡＮ系炭素繊維が特に好ましい。導電性を付与した強化繊維、例えば、ニッケル、銅、イッテルビウムなどの金属を含む強化繊維も使用できる。金属は、強化繊維を被覆する形態で含まれることが好ましい。

[0263] 強化繊維の平均繊維径は特に制限されないが、得られる成形品の力学特性と表面外観の点から、好ましくは１～２０μｍ、より好ましく３～１５μｍである。強化繊維束の単糸数は特に制限されないが、通常は１００～３５０，０００本、好ましくは１，０００～２５０，０００本、より好ましくは５，０００～２２０，０００本である。さらに、本発明では、繊維数４０，０００以上の繊維束（ラージトウ）にも優れた効果を示すことも期待される。

[0264] 強化繊維束１００質量％中の樹脂成分の付着量は、好ましくは０．３～５．０質量％、より好ましくは０．５～２．０質量％、である。ここで樹脂成分の付着量とは、以上説明した共重合体（Ａ）、酸変性体（Ｂ）、プロピレン系樹脂（Ｄ）及びプロピレン系樹脂（Ｅ）の合計の付着量を意味する。

[0265] 強化繊維束を製造する方法は、特に限定されない。樹脂成分を均一に単繊維間に付着させ易い点から、本発明の強化繊維用集束剤（本発明の樹脂組成物２（水分散体組成物）である樹脂成分のエマルション）を強化繊維に付与し、乾燥させる方法が好ましい。強化繊維にエマルションを付与する方法としては、ローラー浸漬法、ローラー転写法、スプレー法などの公知の方法を用いることが出来る。

[0266] ＜薄膜物品＞

本発明の薄膜物品は、以上説明した本発明の強化繊維束１～８０質量部、及び、熱可塑性であるマトリックス樹脂（Ｍ）２０～９９質量部（但し、強化繊維束及びマトリックス樹脂（Ｍ）の合計は１００質量部である。）を含む強化繊維が一方向に配向された薄膜物品（ＵＤシート）である。

[0267] マトリックス樹脂（Ｍ）の種類は特に限定されず、熱可塑性樹脂であれば良い。その具体例としては、ポリカーボネート樹脂、スチレン系樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂（ＰＰＳ樹脂）、変性ポリフェニレンエーテル樹脂（変性ＰＰＥ樹脂）、ポリアセタール樹脂（ＰＯＭ樹脂）、液晶ポリエステル、ポリアリーレート、ポリメチルメタクリレート樹脂（ＰＭＭＡ）などのアクリル樹脂、塩化ビニル、ポリイミド（ＰＩ）、ポリアミドイミド（ＰＡＩ）、ポリエーテルイミド（ＰＥＩ

）、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリケトン、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン（ＰＥＥＫ）、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン、変性ポリオレフィン、フェノール樹脂、フェノキシ樹脂が挙げられる。これらは２種以上を併用しても良い。極性を有する樹脂として、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂が好ましく、極性の低い樹脂として、ポリオレフィン系樹脂が好ましい。特に、コストや成形品の軽量化の点から、後述するポリアミド樹脂（Ｆ）及びプロピレン系樹脂（Ｇ）がより好ましい。即ち、強化繊維束含有ポリアミド樹脂組成物や強化繊維束含有プロピレン系樹脂組成物が、ＵＤシートに好ましく用いられる。

[0268] マトリックス樹脂（Ｍ）がプロピレン系樹脂（Ｇ）である場合、エチレン・α－オレフィン共重合体（Ａ）のα－オレフィンをプロピレンとすることで、互いを組み合わせた組成物の強度を高める上で有利な傾向がある。これはエチレン・α－オレフィン共重合体（Ａ）とマトリックス樹脂（Ｍ）とが良好な分子鎖の絡み合い構造を取るためと推測される。

[0269] プロピレン系樹脂（Ｇ）は、未変性のプロピレン系樹脂であっても、変性などの方法でカルボン酸構造やカルボン酸塩構造を含むプロピレン系樹脂であっても良い。特に、未変性のプロピレン系樹脂とカルボン酸やカルボン酸塩構造を含むプロピレン系樹脂の両方を含むことが好ましい。その場合の好ましい質量比は、未変性体／変性体比で、９９／１～８０／２０であり、より好ましくは９８／２～８５／１５であり、特に好ましくは９７／３～９０／１０である。プロピレン系樹脂（Ｇ）の具体的な態様としては、先に説明したプロピレン系樹脂（Ｄ）やプロピレン系樹脂（Ｅ）の態様と同様である。

[0270] プロピレン系樹脂（Ｇ）の重量平均分子量（Ｍｗ）は、好ましくは５万～３５万、より好ましくは１０万～３３万、特に好ましくは１５万～３２万である。

ポリアミド樹脂（Ｆ）は、ポリオレフィン系樹脂と比較して金属に対する接着性に優れる傾向にある。したがって、金属に対する接着性が要求される

用途においては、マトリックス樹脂（Ｍ）としてポリアミド樹脂（Ｆ）を用いることが好ましい。ポリアミド樹脂（Ｆ）の種類は特に限定されない。その具体例としては、ポリアミド６、ポリアミド１２、ポリアミド６６、ポリアミド１１、芳香族系ポリアミドが挙げられる。中でも、ポリアミド６、ポリアミド１２が好ましい。

[0271] 本発明のＵＤシート中の強化繊維束の量は１～８０質量部であり、好ましくは１～７０質量部、より好ましくは３～６８質量部、特に好ましくは５～６５質量部である。マトリックス樹脂（Ｍ）の量は２０～９９質量部であり、好ましくは３０～９９質量部、より好ましくは３２～９７質量部、特に好ましくは３５～９５質量部である。これらは強化繊維束とマトリックス樹脂（Ｍ）の合計を１００質量部とした場合の量である。

[0272] 本発明のＵＤシートの厚さは通常は１～５００μｍである。ＵＤシートの製造方法は特に限定されず、公知の方法を用いれば良い。例えば、開繊された繊維束を引き揃え、溶融したマトリックス樹脂（Ｍ）と接触させることによりＵＤシートを得る方法がある。このＵＤシートはそのまま使用することもできるし、複数積層して一体化することにより積層体を作製してそれを使用することもできる。また、適宜切断して、テープ形状にすることも出来る。ＵＤシートの厚さは、好ましくは１～５００μｍ、より好ましくは５～４００μｍ、特に好ましくは１０～３００μｍ、最も好ましくは１０～２５０μｍである。例えば、シート状又はやテープ状のＵＤシートをプレス成形法、スタンプ成形法、テープワインディング成形法などの方法で積層することも出来る。

[0273] 本発明のＵＤシートは、例えば、テープワインディング成形用ＵＤシートとして有用である。テープワインディング成形としては、例えば、ＵＤシートをテープ形状に加工し、これをレーザー融着法を併用したテープワインディング法でテープ表面を溶融させながらマンドレルに接触させつつ融着する方法がある。またレーザー融着法ではなく、加熱により融着する方法であっても良い。テープワインディング成形用ＵＤシートにおけるマトリックス樹

脂（Ｍ）の種類は特に制限されないが、先に説明したプロピレン系樹脂（Ｇ）及びポリアミド樹脂（Ｆ）からなる群より選ばれる一種以上の樹脂を含むことが好ましい。この場合の強化繊維束の量は、好ましくは２５～７５質量部であり、マトリックス樹脂（Ｍ）の量は、好ましくは２５～７５質量部である。これらは強化繊維束とマトリックス樹脂（Ｍ）の合計を１００質量部とした場合の量である。また、レーザー融着法を用いる場合は、テープワインディング成形用ＵＤシートに、波長が３００～３０００μｍの光を吸収する色素（カーボンブラック等）を添加することも好ましい。

[0274] 本発明の強化繊維束を用いたＵＤシートは、機械物性および毛羽立ちの抑制の点で優れているので、種々の用途に利用可能であり、特に自動車部品、電気・電子部品、家庭・事務電気製品部品の用途に好適である。また、テープ形状のＵＤシートは、例えば、パイプや圧力容器などの各種容器の外部補強部にも好適に用いることができる。

実施例

[0275] 以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

以下の実施例および比較例において、各物性は、以下の方法により測定あるいは評価した。

（１）粘度特性

動粘度は、ＡＳＴＭ　Ｄ　４４５に基づき、１００℃にて、キャノン社製全自動粘度計ＣＡＶ－４を用いて測定を行った（ＪＩＳ　Ｋ２２８３に準じた測定と同様）。

[0276] １５０℃における見かけ粘度（ブルックフィールド粘度）は、ＪＩＳ Ｋ７１１７－１に準じて測定、算出した。

（２）α－オレフィン単位の含有率（ｍｏｌ％）

α－オレフィン共重合体について、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５５ｍｇ／０．６ｍＬ、測定温度１２０

℃、観測核は^{13}Ｃ（１２５ＭＨｚ）、シーケンスはシングルパルスプロトンデカップリング、パルス幅は４．７μ秒（４５°パルス）、繰り返し時間は５．５秒、積算回数は１万回以上、２７．５０ｐｐｍをケミカルシフトの基準値として測定を行い、α－オレフィン単位の含有率を求めた。

（３）重量平均分子量（Ｍｗ）および分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）

共重合体（Ａ）およびその酸変性体（Ｂ）の重量平均分子量（Ｍｗ）および数平均分子量（Ｍｎ）は、下記の高速ＧＰＣ測定装置を用いて測定を行った。標準物質として分子量既知の単分散ポリスチレンを用い校正を行った。得られた各分子量から分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）を算出した。

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ー用グレード）

カラム：東ソー社製ＴＳＫｇｅｌ　Ｓｕｐｅｒ　ＭｕｌｔｉｐｏｒｅＨＺ－Ｍ２本を直列連結した。

サンプル濃度：５ｍｇ／ｍＬ

移動相流速：０．３５ｍＬ／分

測定温度：４０℃

検量線用標準サンプル：東ソー社製ＰＳｔＱｕｉｃｋ　ＭＰ－Ｍ

（４）融点および融解熱量

セイコーインスツルメント社Ｘ－ＤＳＣ－７０００を用い、簡易密閉できるアルミサンプルパンに約８ｍｇの共重合体の試料を入れて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℃／分で昇温し、次いで、１５０℃で５分間保持した後、１０℃／分で降温し、ＤＳＣセルを－１００℃まで冷却した（降温過程）。次いで、－１００℃で５分間保持した後、１０℃／分で昇温し、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（Ｔｍ）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１Ｊ／ｇ以下の場合、融点（Ｔｍ）は観測されない（ｎ．ｄ．）とみなした。融点

（Ｔｍ）及び融解熱量（ΔＨ）の求め方は、ＪＩＳ Ｋ７１２１に準じて行った。

（５）極性基含有単量体のグラフト量

熱可塑性樹脂（Ｃ－２）の、極性基含有単量体のグラフト量は、^{1}Ｈ－ＮＭＲによる測定から求めた。

（６）Ｂ値

ｏ－ジクロロベンゼン／ベンゼン－d_6（４／１［ｖｏｌ／ｖｏｌ％］）を測定溶媒とし、測定温度１２０℃、スペクトル幅２５０ｐｐｍ、パルス繰り返し時間５．５秒、かつパルス幅４．７・sec（４５°パルス）の測定条件下（１００ＭＨｚ、日本電子ＥＣＸ４００Ｐ）、又は測定温度１２０℃、スペクトル幅２５０ｐｐｍ、パルス繰り返し時間５．５秒、かつパルス幅５．０・sec（４５°パルス）の測定条件下（１２５ＭＨｚ、ブルカー・バイオスピンＡＶＡＮＣＥＩＩＩｃｒｙｏ－５００）にて^{13}Ｃ－ＮＭＲスペクトルを測定し、下記式［１］に基づきＢ値を算出した。ピークの帰属は前述の公知文献を参考にして行った。

[0277] [数3]

$$B=\frac{P_{OE}}{2P_O\cdot P_E} \quad \cdots[1]$$

式［１］中、P_Eはエチレン単位の含有モル分率を示し、P_0はα－オレフィン単位の含有モル分率を示し、P_{0E}は全ｄｙａｄ連鎖のエチレン・α－オレフィン連鎖のモル分率を示す。

（７）不飽和結合量

ｏ－ジクロロベンゼン－d_4を測定溶媒とし、測定温度１２０℃、スペクトル幅２０ｐｐｍ、パルス繰り返し時間７．０秒、かつパルス幅６．１５μｓｅｃ（４５°パルス）の測定条件下にて、^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトル（４００ＭＨｚ、日本電子ＥＣＸ４００Ｐ）を測定した。ケミカルシフト基準には、溶媒ピーク（オルトジクロロベンゼン７．１ｐｐｍ）を用い、０～３ｐｐｍに観測

されるメインピークと、４～６ｐｐｍに観測される不飽和結合由来のピークとの積分値の比率より、炭素原子１０００個当たりの不飽和結合量（個／１０００Ｃ）を算出した。

（８）酸変性体（Ｂ）の酸価

混合キシレン：ｎ－ブタノール＝１：１質量比の混合溶媒に、精秤した共重合体の試料を溶解させて試料溶液を得た。次いで、この試料溶液を、予め標定されたＮ／１０水酸化カリウムのアルコール溶液（特級水酸化カリウム７ｇにイオン交換水５ｇを添加し、１級エチルアルコールで１Ｌ（リットル）とし、Ｎ／１０塩酸と１％フェノールフタレイン溶液にて力価＝Ｆを標定したもの）で滴定し、その中和量から次式に従って酸価を算出した。

[0278] 酸価（ｍｇＫＯＨ／ｇ）

＝（Ｎ／１０ ＫＯＨ滴定量（ｍｌ）×Ｆ×５．６１）／（試料（ｇ）×０．０１）

（９）プロピレン系樹脂（Ｄ）及び（Ｅ）の重量平均分子量（Ｍｗ）測定

分子量は、以下の条件でのＧＰＣ法で求めた。

[0279] 液体クロマトグラフ：Ｐｏｌｙｍｅｒ Ｌａｂｏｒａｔｏｒｉｅｓ社製、ＰＬ－ＧＰＣ２２０型高温ゲル浸透クロマトグラフ（示差屈折率計装置内蔵）

カラム：東ソー株式会社製、ＴＳＫｇｅｌ ＧＭH_{HR}－Ｈ（Ｓ）－ＨＴ×２本及び同ＧＭH_{HR}－Ｈ（Ｓ）×１本を直列接続した。

[0280] 移動相媒体：１，２，４－トリクロロベンゼン（安定剤０．０２５％含有）

流速：１．０ｍｌ／分

測定温度：１５０℃

検量線の作成方法：標準ポリスチレンサンプルを使用した。

[0281] サンプル濃度：０．１５％（ｗ／ｖ）

サンプル溶液量：５００μｌ

検量線作成用標準サンプル：東ソー社製単分散ポリスチレン

分子量較正方法：標準較正法（ポリスチレン換算）

（１０）プロピレン系樹脂（Ｄ）及び（Ｅ）の構造解析

各プロピレン系樹脂について、有機化合物元素分析、誘導結合プラズマ（ＩＣＰ）発光分析、ＩＲ（赤外吸収）スペクトル分析、^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定及び^{13}Ｃ－ＮＭＲ測定を実施し、プロピレン系樹脂の含有元素量、官能基構造の同定、各帰属プロトン、カーボンのピーク強度より単量体構造の含有割合について評価を実施した。有機化合物元素分析は、有機元素分析装置２４００ＩＩ（ＰｅｒｋｉｎＥｌｍｅｒ社製）を用いて実施した。ＩＣＰ発光分析はＩＣＰＳ－７５１０（島津製作所社製）を用いて実施した。ＩＲスペクトル分析はＩＲ－Ｐｒｅｓｔｉｇｅ－２１（島津製作所製）を用いて実施した。^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定及び^{13}Ｃ－ＮＭＲ測定はＪＥＯＬ ＪＮＭ－ＧＸ４００スペクトロメーター（日本電子製）を用いて実施した。

（１１）プロピレン系樹脂（Ｄ）及び（Ｅ）のカルボン酸塩含有量の測定

各プロピレン系樹脂に対して、以下の操作をおこなうことでカルボン酸塩含有量及び中和されていないカルボン酸含有量を測定した。プロピレン系樹脂０．５ｇをトルエン２００ｍｌ中で加熱還流し、溶解させた。この溶液を０．１規定の水酸化カリウム－エタノール標準溶液で滴定し、下式により酸価を算出した。指示薬にはフェノールフタレインを用いた。

[0282] 酸価＝（５．６１１×Ａ×Ｆ）／Ｂ（ｍｇ-ＫＯＨ／ｇ）

Ａ：０．１規定水酸化カリウム－エタノール標準液使用量（ｍｌ）

Ｆ：０．１規定水酸化カリウム－エタノール標準液のファクター（１．０２）

Ｂ：試料採取量（０．５０ｇ）。

[0283] 次に、以上の方法で算出した酸価を下式により中和されていないカルボン酸基のモル数に換算した。

中和されていないカルボン酸基のモル数＝酸価×１０００／５６（モル／ｇ）

そして、別途ＩＲ、ＮＭＲ、元素分析等の方法によりカルボン酸基のカルボニル炭素の定量を行って算出したカルボン酸基の総モル数（モル／ｇ）を用いて、下式よりカルボン酸基の中和塩への転化率を算出する。

[0284] 転化率％＝（１－ｒ）×１００（％）

ｒ：中和されていないカルボン酸基のモル数／カルボン酸基の総モル数

共重合体（Ａ）の製造

［製造例１－１：エチレン／プロピレン共重合体（ａ－１）の合成］

充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２５Ｌ／ｈｒ、プロピレンを７５Ｌ／ｈｒ、水素を３６０Ｌ／ｈｒの流量で連続的に重合器内に供給し、撹拌回転数６００ｒｐｍで撹拌した。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ＭＭＡ００．６８８ｍｍｏｌ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０．００２３ｍｍｏｌをトルエン中で１５分以上予備混合したもの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、０．２ｍｏｌ／ｌの塩酸１００ｍＬで３回、次いで蒸留水１００ｍＬ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、プロピレン－エチレン共重合体（共重合体（ａ－１））を得た。

［製造例１－２：エチレン／プロピレン共重合体（Ａ－１）の合成］

充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／ｈｒ、プロピレンを８５Ｌ／ｈｒ、水素を３６０Ｌ／ｈｒの流量で連続的に重合器内に供給し、撹拌回転数６００ｒｐｍで撹拌した。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ＭＭＡ０１．１４７ｍｍｏｌ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０．００３８ｍｍｏｌをトルエン中で１５分以上予備混合したもの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、０．２ｍｏｌ／ｌの塩酸１００ｍＬで３回、次いで蒸留水１００ｍＬ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、プロピレン－エチレン共重合体（共重合体（Ａ－１））を得た。

［製造例１－３：エチレン／プロピレン共重合体（Ａ－２）の合成］

充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１２Ｌ／ｈｒ、プロピレンを８８Ｌ／ｈｒ、水素を３６０Ｌ／ｈｒの流量で連続的に重合器内に供給し、撹拌回転数６００ｒｐｍで撹拌した。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ＭＭＡＯ１．７９４ｍｍｏｌ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０．００６０ｍｍｏｌをトルエン中で１５分以上予備混合したもの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、０．２ｍｏｌ／ｌの塩酸１００ｍＬで３回、次いで蒸留水１００ｍＬ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、プロピレン－エチレン共重合体（共重合体（Ａ－２））を得た。

［製造例１－４：エチレン／プロピレン共重合体（ａ－２）の合成］

充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５０℃に昇温した後、エチレンを２５Ｌ／ｈｒ、プロピレンを７５Ｌ／ｈｒ、水素を１００Ｌ／ｈｒの流量で連続的に重合器内に供給し、撹拌回転数６００ｒｐｍで撹拌した。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ＭＭＡ００．６８８ｍｍｏｌと［メチルフェニルメチレン（η5－シクロペンタジエニル）（η5－２，７－ジ－ｔ－ブチルフルオレニル）］ジルコニウムジクロリド０．００２３ｍｍｏｌをトルエン中で１５分以上予備混合したもの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、０．２ｍｏｌ／ｌの塩酸１００ｍＬで３回、次いで蒸留水１００ｍＬ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、プロピレン－エチレン共重合体（共重合体（ａ－２））を得た。

［製造例１－５：エチレン／プロピレン共重合体（Ａ－３）の合成］

充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５０℃に昇温した後、エチレンを１５Ｌ／ｈｒ、プロピレンを８５Ｌ／ｈｒ、水素を１００Ｌ／ｈｒの流量で連続的に重合器内に供給し、撹拌回転数６００ｒｐｍで撹拌した。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ＭＭＡ０１．１４７ｍｍｏｌと［メチルフェニルメチレン（η5－シクロペンタジエニル）（η5－２，７－ジ－ｔ－ブチルフルオレニル）］ジルコニウムジクロリド０．００３８ｍｍｏｌをトルエン中で１５分以上予備混合したもの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、０．２ｍｏｌ／ｌの塩酸１００ｍＬで３回、次いで蒸留水１００ｍＬ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、プロピレン－エチレン共重合体（共重合体（Ａ－３））を得た。

［製造例１－６：エチレン／プロピレン共重合体（Ａ－４）の合成］

充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５０℃に昇温した後、エチレンを１２Ｌ／ｈｒ、プロピレンを８８Ｌ／ｈｒ、水素を１００Ｌ／ｈｒの流量で連続的に重合器内に供給し、撹拌回転数６００ｒｐｍで撹拌した。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ＭＭＡＯ１．７９４ｍｍｏｌ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０．００６０ｍｍｏｌをトルエン中で１５分以上予備混合したもの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、０．２ｍｏｌ／ｌの塩酸１００ｍＬで３回、次いで蒸留水１００ｍＬ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、プロピレン－エチレン共重合体（共重合体（Ａ－４））を得た。

［製造例１－７：エチレン／プロピレン共重合体（Ａ－５）の合成］

充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５０℃に昇温した後、エチレンを１０Ｌ／ｈｒ、プロピレンを９０Ｌ／ｈｒ、水素を１００Ｌ／ｈｒの流量で連続的に重合器内に供給し、撹拌回転数６００ｒｐｍで撹拌した。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ＭＭＡＯ２．０５５ｍｍｏｌ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０．００６９ｍｍｏｌをトルエン中で１５分以上予備混合したもの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、０．２ｍｏｌ／ｌの塩酸１００ｍＬで３回、次

いで蒸留水１００ｍＬ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、プロピレン－エチレン共重合体（共重合体（Ａ－５））を得た。

［製造例１－８：エチレン／プロピレン共重合体（Ａ－６）の合成］

充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５０℃に昇温した後、エチレンを１０Ｌ／ｈｒ、プロピレンを９０Ｌ／ｈｒ、水素を１００Ｌ／ｈｒの流量で連続的に重合器内に供給し、撹拌回転数６００ｒｐｍで撹拌した。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ＭＭＡＯ２．０５５ｍｍｏｌと［ジフェニルメチレン（η５－３－ｎ－ブチルシクロペンタジエニル）（η５－２，７－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルフルオレニル）］ジルコニウムジクロリド０．００６９ｍｍｏｌをトルエン中で１５分以上予備混合したもの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、０．２ｍｏｌ／ｌの塩酸１００ｍＬで３回、次いで蒸留水１００ｍＬ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、プロピレン－エチレン共重合体（共重合体（Ａ－６））を得た。

[0285] 得られた共重合体（Ａ－１）～（Ａ－６）および（ａ－１）、（ａ－２）の物性値を表１に示す。表１において、プロピレンから導かれる構造単位の含有率を「プロピレン含量」と表記している。

[0286]

[表1]

表１

製造例	1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6	1-7	1-8
共重合体	(a-1)	(A-1)	(A-2)	(a-2)	(A-3)	(A-4)	(A-5)	(A-6)
100℃動粘度 (mm^2/s)	40	40	40	2,000	2,000	2,000	2,500	2,500
α－オレフィン含量 (mol%)	48	68	76	52	70	76	79	80
重量平均分子量 (Mw)	2,700	2,400	2,500	12,500	13,000	13,100	14,200	14,300
分子量分布 (Mw/Mn)	1.5	1.5	1.5	1.9	2.1	2.1	2.0	2.0
B値	1.2	1.1	1.1	1.2			1.1	1.1
不飽和結合量	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1			<0.1	<0.1
融点	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.			n.d.	n.d.

酸変性体（Ｂ）の製造

以下のとおり、前記製造例１－１～１－４、１－７、１－８で得られたエチレン・プロピレン共重合体（Ａ－１）、（Ａ－２）、（Ａ－５）、（Ａ－６）、およびエチレン・プロピレン共重合体（ａ－１）、（ａ－２）を用いて、グラフト成分によるグラフト変性を行い、酸変性エチレン・プロピレン共重合体（Ｂ－１）～（Ｂ－４）および酸変性エチレン・プロピレン共重合体（ｂ－１）、（ｂ－２）を得た。

[0287] ［製造例２－１；酸変性エチレン・プロピレン共重合体（ｂ－１）の合成］

窒素吹込管、水冷コンデンサー、温度計及び滴下ロート２個を装着した攪拌機付ガラス製２００ｍＬ反応器に、製造例１－１で得られた共重合体（ａ－１）１００ｇを仕込み、昇温後１２０℃にて窒素バブリングを開始して系内を１６０℃に保温した。その後、２個の滴下ロートに各々予め仕込んでおいた無水マレイン酸１３ｇ（７０℃前後に加温して液状にしておく）及びジ－ｔ－ブチルパーオキサイド２．６ｇを８時間かけて供給し、供給完了後１時間かけて反応させた。次に、更に１７５℃に昇温し、系内脱圧後、真空ポンプにて徐々に窒素を通気しながら１時間減圧して不純物（未反応の無水マレ

イン酸及びジ－ｔ－ブチルパーオキサイドの分解物）を除去した。この操作により酸変性エチレン・プロピレン共重合体（ｂ－１）を得た。

[0288] ［製造例２－２；酸変性エチレン・プロピレン共重合体（Ｂ－１）の合成］

共重合体（ａ－１）を製造例１－２で得られた共重合体（Ａ－１）に変更したこと以外は、製造例２－１と同様に反応を行い、同様に不純物の除去を行った。この操作により酸変性エチレン・プロピレン共重合体（Ｂ－１）を得た。

[0289] ［製造例２－３；酸変性エチレン・プロピレン共重合体（Ｂ－２）の合成］

共重合体（ａ－１）を製造例１－３で得られた共重合体（Ａ－２）に変更したこと以外は、製造例２－１と同様に反応を行い、同様に不純物の除去を行った。この操作により酸変性エチレン・プロピレン共重合体（Ｂ－２）を得た。

[0290] ［製造例２－４；酸変性エチレン・プロピレン共重合体（ｂ－２）の合成］

共重合体（ａ－１）を製造例１－４で得られた共重合体（ａ－２）に変更し、無水マレイン酸及びジ－ｔ－ブチルパーオキサイドの量をそれぞれ３．８ｇ及び０．８ｇへと変更し、３時間かけて添加したこと以外は、製造例２－１と同様に反応を行い、同様に不純物の除去を行った。この操作により酸変性エチレン・プロピレン共重合体（ｂ－２）を得た。

[0291] ［製造例２－５；酸変性エチレン・プロピレン共重合体（Ｂ－３）の合成］

共重合体（ａ－２）を製造例１－７で得られた共重合体（Ａ－５）に変更したこと以外は、製造例２－４と同様に反応を行い、同様に不純物の除去を行った。この操作により酸変性エチレン・プロピレン共重合体（Ｂ－３）を得た。

[0292] ［製造例２－６；酸変性エチレン・プロピレン共重合体（Ｂ－４）の合成

]

共重合体（ａ－２）を製造例１－８で得られた共重合体（Ａ－６）に変更したこと以外は、製造例２－４と同様に反応を行い、同様に不純物の除去を行った。この操作により酸変性エチレン・プロピレン共重合体（Ｂ－４）を得た。

[0293] 得られた共重合体（Ｂ－１）～（Ｂ－４）および共重合体（ｂ－１）、（ｂ－２）の物性値を表２に示す。

[0294] [表2]

表２

製造例	2-1	2-2	2-3	2-4	2-5	2-6
酸変性体	酸変性エチレン・プロピレン共重合体(b-1)	酸変性エチレン・プロピレン共重合体(B-1)	酸変性エチレン・プロピレン共重合体(B-2)	酸変性エチレン・プロピレン共重合体(b-2)	酸変性エチレン・プロピレン共重合体(B-3)	酸変性エチレン・プロピレン共重合体(B-4)
変性に使用した（A）成分	(a-1)	(A-1)	(A-2)	(a-2)	(A-5)	(A-6)
酸価	120	120	120	35	35	35
150℃見かけ粘度 (mPa・s)	50	40	40	680	710	720
重量平均分子量 (Mw)	3500	3000	2900	17200	17500	17500
分子量分布 (Mw/Mn)	1.8	1.7	1.7	2.0	2.0	2.0

<u>熱可塑性樹脂（Ｃ）の製造</u>

［製造例３－１：プロピレン／１-ブテン共重合体（熱可塑性樹脂（Ｃ－１））の合成］

充分に窒素置換した２リットルのオートクレーブに、ヘキサンを９００ｍｌ、１-ブテンを９０ｇ仕込み、トリイソブチルアルミニウムを１ミリモル加え、７０℃に昇温した後、プロピレンを供給して全圧７ｋｇ／ｃｍ^{2}Ｇにし、メチルアルミノキサン０．３０ミリモル、ｒａｃ－ジメチルシリレン－ビス｛１-（２-メチル-４- フェニルインデニル）｝ジルコニウムジクロライドをＺｒ原子に換算して０．００１ミリモル加え、プロピレンを連続的に供給し

て全圧を７ｋｇ／ｃｍ^{2}Ｇに保ちながら３０分間重合を行った。重合後、脱気して大量のメタノール中でポリマーを回収し、１１０℃で１２時間減圧乾燥した。得られたプロピレン／１-ブテン共重合体（熱可塑性樹脂Ｃ－１）の融点は７８．３℃、融解熱量は２９．２Ｊ／ｇ、Ｍｗは３３０，０００、プロピレン含有量は６７．２モル％であった。

［製造例３－２：無水マレイン酸変性プロピレン／１-ブテン共重合体（熱可塑性樹脂（Ｃ－２））の合成］

上記プロピレン／１-ブテン共重合体（熱可塑性樹脂Ａ－１）３ｋｇを１０Ｌのトルエンに加え、窒素雰囲気下で１４５℃に昇温し、該共重合体をトルエンに溶解させた。さらに、撹拌下で無水マレイン酸３８２ｇ、ジ－ｔ－ブチルパーオキシド１７５ｇを４時間かけて系に供給し、続けて１４５℃で２時間撹拌を行った。冷却後、多量のアセトンを投入し変性された共重合体を沈殿させ、ろ過し、アセトンで洗浄した後、真空乾燥した。得られた無水マレイン酸変性プロピレン／１-ブテン共重合体（熱可塑性樹脂（Ｃ－２））の融点は７５．８℃、融解熱量は２８．６Ｊ／ｇ、Ｍｗは１１０，０００、無水マレイン酸のグラフト量は変性共重合体１００質量部に対し、１質量部であった。

［実施例１］

９０ｇの熱可塑性樹脂（Ｃ－２）と１０ｇの共重合体（Ａ－１）を４００ｇのトルエンに溶解させ接着剤ワニスを調製した。調製した接着剤ワニスを硬質アルミ（３０μｍ厚）上に塗工し、２００℃で１分間乾燥を行い、乾燥膜厚２０μｍの塗膜を得た。得られた塗膜（接着層）付き硬質アルミをポリプロピレン（PP）被着体（株式会社テストピース社製；２５×５０×２ｍｍ）にヒートシーラー（テスター産業社製 ＴＰ－７０１－Ｂ）を用いて、１１０℃、０．３ＭＰａ、２０秒の条件で圧着させた。試験片は一晩室温で静置した後、幅１ｃｍの短冊状にカッターで切り目を入れ、オートグラフ（島津製作所社製 ＡＧＳ－５００Ｂ）を用いて、１８０°、１００ｍｍ／ｍｉｎの条件でアルミを剥離し、剥離強度を測定した。

［実施例２］

共重合体（Ａ－１）を共重合体（Ａ－２）に変更した以外は実施例１と同様に行い、剥離強度を測定した。

［比較例１］

９０ｇの熱可塑性樹脂（Ｃ－２）と１０ｇの共重合体（Ａ－１）を１００ｇの熱可塑性樹脂（Ｃ－２）に変更した以外は実施例１と同様に行い、剥離強度を測定した。

［比較例２］

共重合体（Ａ－１）を共重合体（ａ－１）に変更した以外は実施例１と同様に行い、剥離強度を測定した。

[0295] 表３に実施例１、２および比較例１、２の評価結果を示す。

[0296] [表3]

表３

		実施例１	実施例２	比較例１	比較例２
組成	熱可塑性樹脂（C）	C-2	C-2	C-2	C-2
	含有量（質量%）	80	80	100	80
	共重合体（A）	A-1	A-2	-	a-1
	含有量（質量%）	20	20	0	20
密着性	被着体	PP	PP	PP	PP
	圧着温度（℃）	110	110	110	110
	180° 剥離強度（N/cm）	15.4	13.6	4.9	10.2

炭素数３以上のα－オレフィンから導かれる構造単位の含有率が６０～８５モル％の範囲にある共重合体（Ａ－１）および（Ａ－２）を用いた実施例１、２は、該共重合体の代わりに共重合体（ａ－１）を使用した比較例２に対して、剥離強度に優れる結果となった。

［実施例３］

共重合体（Ａ－１）を共重合体（Ａ－３）に変更した以外は実施例１と同様に行い、剥離強度を測定した。

［実施例４］

共重合体（Ａ－１）を共重合体（Ａ－４）に変更した以外は実施例１と同様に行い、剥離強度を測定した。

［実施例５］

共重合体（Ａ－１）を共重合体（Ａ－５）に変更した以外は実施例１と同様に行い、剥離強度を測定した。

［実施例６］

共重合体（Ａ－１）を共重合体（Ａ－６）に変更した以外は実施例１と同様に行い、剥離強度を測定した。

［比較例３］

共重合体（Ａ－１）を共重合体（ａ－２）に変更した以外は実施例１と同様に行い、剥離強度を測定した。

[0297] 表４に実施例３～６および比較例１、３の評価結果を示す。

[0298] [表4]

表４

		実施例３	実施例４	実施例５	実施例６	比較例１	比較例３
組成	熱可塑性樹脂（C）	C-2	C-2	C-2	C-2	C-2	C-2
	含有量（質量%）	80	80	80	80	100	80
	共重合体（A）	A-3	A-4	A-5	A-6	-	a-2
	含有量（質量%）	20	20	20	20	0	20
密着性	被着体	PP	PP	PP	PP	PP	PP
	圧着温度（℃）	110	110	110	110	110	110
	180° 剥離強度 (N/cm)	16.8	17.8	19.5	19.3	4.9	16.1

炭素数３以上のα－オレフィンから導かれる構造単位の含有率が６０～８５モル％の範囲にある共重合体（Ａ－３）～（Ａ－６）を用いた実施例３～６は、該共重合体の代わりに（ａ－２）を使用した比較例３に対して、剥離強度に優れる結果となった。

［比較例４：強化繊維用集束剤（エマルションＸ１）の製造］

製造例２－１で得られた酸変性エチレン・プロピレン共重合体（ｂ－１）１００質量部に対して界面活性剤(ポリオキシエチレンアルキルエーテル　H

ＬＢ＝１３．５)を２５質量部添加し８０℃で混練した。次いで、この混合物にモルフォリン１０質量部、蒸留水を１４０質量部加え、ホモミキサーで８０℃、１２０００ｒｐｍで攪拌してエマルションＸ１を得た。得られたエマルションＸ１の固形分濃度は４５％であった。

[0299] エマルションＸ１を用いたこと以外は、国際公開第２０１７/１８３６７２号の実施例１－１と同様にして、強化繊維束を得た。

［実施例７：強化繊維用集束剤（エマルションＸ２）の製造］

製造例２－２で得られた酸変性エチレン・プロピレン共重合体（Ｂ－１）を使用したこと以外は、比較例４と同様にしてエマルションＸ２を得た。得られたエマルションＸ２の固形分濃度は４５％であった。

[0300] エマルションＸ２を用いたこと以外は、国際公開第２０１７/１８３６７２号の実施例１－１と同様にして、強化繊維束を得た。

［実施例８：強化繊維用集束剤（エマルションＸ３）の製造］

製造例２－３で得られた酸変性エチレン・プロピレン共重合体（Ｂ－２）を使用したこと以外は、比較例４と同様にしてエマルションＸ３を得た。得られたエマルションＸ３の固形分濃度は４５％であった。

[0301] エマルションＸ３を用いたこと以外は、国際公開第２０１７/１８３６７２号の実施例１－１と同様にして、強化繊維束を得た。

［比較例５：強化繊維用集束剤（エマルションＸ４）の製造］

製造例２－４で得られた酸変性エチレン・プロピレン共重合体（ｂ－２）を使用したこと以外は、比較例４と同様にしてエマルションＸ４を得た。得られたエマルションＸ４の固形分濃度は４５％であった。

[0302] エマルションＸ４を用いたこと以外は、国際公開第２０１７/１８３６７２号の実施例１－１と同様にして、強化繊維束を得た。

［実施例９；強化繊維用集束剤（エマルションＸ５）の製造］

製造例２－５で得られた酸変性エチレン・プロピレン共重合体（Ｂ－３）を使用したこと以外は、比較例４と同様にしてエマルションＸ５を得た。得られたエマルションＸ５の固形分濃度は４５％であった。

[0303] エマルションＸ５を用いたこと以外は、国際公開第２０１７/１８３６７２号の実施例１－１と同様にして、強化繊維束を得た。

［実施例１０：強化繊維用集束剤（エマルションＸ６）の製造］

製造例２－６で得られた酸変性エチレン・プロピレン共重合体（Ｂ－４）を使用したこと以外は、比較例４と同様にしてエマルションＸ６を得た。得られたエマルションＸ６の固形分濃度は４５％であった。

[0304] エマルションＸ６を用いたこと以外は、国際公開第２０１７/１８３６７２号の実施例１－１と同様にして、強化繊維束を得た。

［比較例６：強化繊維用集束剤（エマルションＸ７）の製造］

プロピレン系樹脂（Ｄ）として、ショアＤ硬度が５２であり、ＧＰＣで測定した重量平均分子量（Ｍｗ）が３５万であるプロピレン・ブテン共重合体を１００質量部、プロピレン系樹脂（Ｅ）として、無水マレイン酸変性プロピレン系重合体（重量平均分子量（Ｍｗ）２０,０００、酸価４５ｍｇ－ＫＯＨ／ｇ、無水マレイン酸含有率４質量%、融点１４０℃）１０質量部、界面活性剤としてオレイン酸カリウム３質量部を混合した。この混合物を２軸スクリュー押出機（池貝鉄工株式会社製、ＰＣＭ－３０、Ｌ／Ｄ＝４０）のホッパーより３０００ｇ／時間の速度で供給し、押出機のベント部に設けた供給口より２０％の水酸化カリウム水溶液を９０ｇ／時間の割合で連続的に供給し、加熱温度２１０℃で連続的に押出した。押出した樹脂混合物を、押出機口に設置したジャケット付きスタティックミキサーで１１０℃まで冷却し、さらに８０℃の温水中に投入してエマルションＸ７を得た。得られたエマルションＸ７の固形分濃度は４５％であった。

[0305] なお、前記の無水マレイン酸変性プロピレン系重合体は、プロピレン・ブテン共重合体９６質量部、無水マレイン酸４質量部、及び重合開始剤（日本油脂（株）製、商品名パーヘキシ２５Ｂ）０.４質量部を混合し、加熱温度１６０℃、２時間で変性を行って得られた変性樹脂である。

[0306] エマルションＸ７を用いたこと以外は、国際公開第２０１７/１８３６７２号の実施例１－１と同様にして、強化繊維束を得た。

［実施例１１：強化繊維用集束剤（エマルションＸ８）の製造］

エマルションＸ３を５０質量部と、エマルションＸ７を５０質量部とを混合してエマルションＸ８を得た。

[0307] エマルションＸ８を用いたこと以外は、国際公開第２０１７／１８３６７２号の実施例１－１と同様にして、強化繊維束を得た。

前記実施例７～１１および比較例４～６で得た各強化繊維束について、以下の方法により集束剤の付着量を測定し、界面せん断強度（IFSS）、毛羽を評価した。

[0308] 強化繊維用集束剤（エマルション）の組成、強化繊維束の評価結果を表５に示す。

なお、表５に示した含有量は、酸変性体、プロピレン系樹脂（Ｄ）およびプロピレン系樹脂（Ｅ）の含有量の合計に対する各成分の含有比率（質量％）を示す。

[0309] ＜集束剤の強化繊維束への付着量測定＞

集束剤の付着した強化繊維束を約５ｇ取り、１２０℃で３時間乾燥し、その重量W_1（ｇ）を測定した。次いで強化繊維束を窒素雰囲気中で、４５０℃で１５分間加熱し、その後室温まで冷却し、その重量W_2（ｇ）を測定した。W_1（ｇ）及びW_2（ｇ）を用いて次式にて付着量を算出した。

[0310] 付着量＝［（W_1-W_2）／W_2］×１００（質量％）

＜毛羽の評価試験＞

強化繊維束に刃物を用いて繊維方向に沿って１０ｍｍの切り込みを入れ、強化繊維束を繊維方向に沿って手で引き裂いた。そして、引き裂く際の切り込みの先端部からその先１５ｃｍの箇所までの目視で確認できる毛羽の数を数えた。この操作を３回繰り返し、その数の平均値を毛羽発生数とした。そして比較例３の毛羽発生数を基準とし、以下の基準で各実施例の毛羽発生数を評価した。

[0311] 「AA」：比較例３の毛羽発生数に対して１／５未満であった。

「BB」：比較例３の毛羽発生数に対して１／５以上１／２未満であった。

「CC」：比較例３の毛羽発生数に対して１／２以上であった。

[0312] ＜界面せん断強度（ＩＦＳＳ）＞

強化繊維束とマトリックス樹脂との界面剪断せん断強度（フラグメンテーション法）の評価は、以下の方法で測定した。マトリックス樹脂（Ｍ）からなる１００μｍ厚の樹脂フィルム（２０ｃｍ×２０ｃｍ角）を２枚作製した。そして一方の樹脂フィルム上に、強化繊維束から取り出した２０ｃｍ長の単繊維１本を直線状に配置し、他方の樹脂フィルムを、単繊維を挟むように重ねて配置した。これを２００℃で３分間、４ＭＰａの圧力で加圧プレスし、単繊維が樹脂に埋め込まれたサンプルを作製した。このサンプルをさらに切出して、単繊維が中央に埋没した厚さ０．２ｍｍ、幅５ｍｍ、長さ３０ｍｍの試験片を得た。さらに同じ方法で合計５個の試験片を作製した。

[0313] これら５個の試験片に対して、通常の引張試験治具を用いて試験長１４ｍｍ、歪速度０．３ｍｍ／ｍｉｎの条件で引張試験を行い、繊維の破断が起こらなくなった時の平均破断繊維長（ｌ）を、透過型光学顕微鏡を用いて測定した。フラグメンテーション法による界面せん断強度（τ）（ＭＰａ）は下式より求めた。

[0314] τ＝（σｆ・ｄ）／２Ｌｃ、　　Ｌｃ＝（４／３）・Ｌ

ここで、Ｌｃは臨界繊維長、Ｌは最終的な繊維の破断長さ（μｍ）の平均値、σｆは繊維の引張り強さ（ＭＰａ）、ｄは繊維の直径（μｍ）である。（参考文献：大沢ら、繊維学会誌Ｖｏｌ．３３，Ｎｏ．１（１９７７））

σｆは繊維の引張強度分布がワイブル分布に従うとして次の方法で求めた。即ち、単繊維を用い、試料長が５ｍｍ、２５ｍｍ、５０ｍｍで得られた平均引張強度から最小２乗法により、試料長と平均引張強度との関係式を求め、試料長Ｌｃの時の平均引張強度を算出した。

[0315] 以上の試験方法に従って界面せん断強度（ＩＦＳＳ）を測定し、以下の基準で評価した。

「AA」：２２ＭＰａ以上

「BB」：２０ＭＰａ以上、２２ＭＰａ未満

「CC」：１７ＭＰａ以上、２０ＭＰａ未満

「DD」：１７ＭＰａ未満

[0316] [表5]

表５

		実施例					比較例		
		7	8	9	１０	１１	4	5	6
エマルション		X2	X3	X5	X6	X8	X1	X4	X7
酸変性体	含有量（質量%）	100	100	100	100	50	100	100	0
プロピレン系樹脂（D）	含有量（質量%）	0	0	0	0	45	0	0	90
プロピレン系樹脂（E）	含有量（質量%）	0	0	0	0	5	0	0	10
付着量（質量%）		0.78	0.78	0.86	0.88	0.85	0.76	0.82	0.87
毛羽		AA	AA	BB	BB	BB	AA	BB	－
IFSS		BB	BB	BB	BB	AA	CC	CC	CC

産業上の利用の可能性

[0317] 本発明の樹脂組成物１は、コーティング剤用途、ホットメルト接着剤用途に好適に用いることができる。

本発明の樹脂組成物２は、強化繊維用集束剤用途に好適に用いることができる。

[0318] 本発明の強化繊維束を用いたＵＤシートは、機械物性および毛羽立ちの抑制の点で優れているので、種々の用途に利用可能であり、特に自動車部品、電気・電子部品、家庭・事務電気製品部品の用途に好適である。また、テープ形状のＵＤシートは、例えば、パイプや圧力容器などの各種容器の外部補強部にも好適に用いることができる。

請求の範囲

[請求項1] 下記の要件（ａ－１）～（ａ－３）を満たし炭素数３以上のα－オレフィンから導かれる構造単位を含むエチレン・α－オレフィン共重合体（Ａ）、および前記エチレン・α－オレフィン共重合体（Ａ）の酸変性体（Ｂ）よりなる群から選択される少なくとも１種の樹脂（Ｓ）を含有する樹脂組成物。

（ａ－１）１００℃における動粘度が１０～５，０００ｍｍ^2／ｓである。

（ａ－２）炭素数３以上のα－オレフィンから導かれる構造単位の含有率が６０～８５ｍｏｌ％である。

（ａ－３）ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）により測定し、ポリスチレン換算により得られた分子量において、分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）が２．５以下である。

[請求項2] 前記エチレン・α－オレフィン共重合体（Ａ）及び前記酸変性体（Ｂ）よりなる群から選択される少なくとも１種の樹脂（Ｓ）０．０１～８０質量％と、

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）で測定したポリスチレン換算の重量平均分子量（Ｍｗ）が１×１０^{4}以上である熱可塑性樹脂（Ｃ）２０～９９．９９質量％とを含み、

前記エチレン・α－オレフィン共重合体（Ａ）が下記（ａ－４）をさらに満たす、請求項１に記載の樹脂組成物。

（ａ－４）ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）で測定したポリスチレン換算の重量平均分子量（Ｍｗ）が１，０００～３０，０００である。

[請求項3] 前記熱可塑性樹脂（Ｃ）は、ＪＩＳ　Ｋ　７１２２に従って測定した融解熱量が０～５０Ｊ／ｇの範囲である、請求項２に記載の樹脂組成物。

[請求項4] 前記熱可塑性樹脂（Ｃ）が下記（ｃ－１）および（ｃ－２）よりな

る群から選ばれる１種以上である、請求項２に記載の樹脂組成物。

（ｃ－１）炭素数２～２０のα－オレフィン由来の構成単位を含む非変性の重合体。

（ｃ－２）炭素数２～２０のα－オレフィン由来の構成単位を含む重合体であって、その一部または全部が極性基含有単量体でグラフト変性されてなる変性重合体。

[請求項5] 前記（ｃ－２）が下記（ｃ－２’）である、請求項４に記載の樹脂組成物。

（ｃ－２’）炭素数２～２０のα－オレフィン由来の構成単位を含む重合体であって、その一部または全部が極性基含有単量体でグラフト変性されてなる変性重合体であり、当該変性重合体１００質量部に対して、極性基含有単量体由来の構成単位を０．１～１５質量部含む変性重合体。

[請求項6] 前記（ｃ－１）が下記（ｃ－１’）であり、前記（ｃ－２）が下記（ｃ－２’’）であることを特徴とする請求項４に記載の樹脂組成物。

（ｃ－１’）プロピレン由来の構成単位を５０～１００モル％、炭素数２～２０のα－オレフィン（ただしプロピレンを除く）由来の構成単位を０～５０モル％（ここでプロピレンと炭素数２～２０のα－オレフィン由来の構成単位との合計を１００モル％とする）含有するプロピレン系重合体。

（ｃ－２’’）プロピレン由来の構成単位を５０～１００モル％、炭素数２～２０のα－オレフィン（ただしプロピレンを除く）由来の構成単位を０～５０モル％（ここでプロピレンと炭素数２～２０のα－オレフィン由来の構成単位との合計を１００モル％とする）含有するプロピレン系重合体の、一部または全部が極性基含有単量体でグラフト変性されてなる変性重合体であり、当該変性重合体１００質量部に対して、極性基含有単量体由来の構成単位を０．１～１５質量部含む

変性重合体。

[請求項7] 前記極性基含有単量体が不飽和カルボン酸及び不飽和カルボン酸無水物から選ばれる１種以上である請求項４に記載の樹脂組成物。

[請求項8] 前記樹脂（Ｓ）が、１００℃における動粘度が１０ｍｍ^2／ｓ以上、６００ｍｍ^2／ｓ未満であるエチレン・α－オレフィン共重合体（Ａ）を含む、請求項２に記載の樹脂組成物。

[請求項9] 前記樹脂（Ｓ）が、エチレン・α－オレフィン共重合体（Ａ）の１００℃における動粘度が６００～３，５００ｍｍ^2／ｓであるエチレン・α－オレフィン共重合体（Ａ）を含む、請求項２に記載の樹脂組成物。

[請求項10] 請求項２～９のいずれか１項に記載の樹脂組成物からなるコーティング剤。

[請求項11] プライマーである請求項１０に記載のコーティング剤。

[請求項12] 塗料である請求項１０に記載のコーティング剤。

[請求項13] 請求項２～９のいずれか１項に記載の樹脂組成物からなるホットメルト接着剤。

[請求項14] 前記エチレン・α－オレフィン共重合体（Ａ）及び前記酸変性体（Ｂ）よりなる群から選択される少なくとも１種の樹脂（Ｓ）を０．０１～５０質量％含有する水分散体組成物である、請求項１に記載の樹脂組成物。

[請求項15] 前記エチレン・α－オレフィン共重合体（Ａ）が、さらに下記要件（ａ－５）～（ａ－８）のうちの１つ以上の要件を満たす請求項１４に記載の樹脂組成物。

（ａ－５）ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）により測定し、ポリスチレン換算により得られた重量平均分子量（Ｍｗ）が１，０００～５０，０００である。

（ａ－６）下記式［１］で表されるＢ値が１．１以上である。

[数1]

$$B=\frac{P_{OE}}{2P_O \cdot P_E} \quad \cdots[1]$$

［式［１］中、P_Eはエチレン単位の含有モル分率を示し、P_Oはα－オレフィン単位の含有モル分率を示し、P_{OE}は全ｄｙａｄ連鎖のエチレン・α－オレフィン連鎖のモル分率を示す。］

（ａ－７）^{1}Ｈ－ＮＭＲにより測定した不飽和結合量が炭素原子１０００個あたり０．５個未満である。

（ａ－８）融点が観測されない。

[請求項16] 前記酸変性体（Ｂ）が、以下の要件（ｂ－１）～（ｂ－４）のうちの１つ以上の要件を満たす請求項１４に記載の樹脂組成物。

（ｂ－１）酸価が１～３００ｍｇＫＯＨ／ｇである。

（ｂ－２）１５０℃における見かけ粘度が１～１，０００ｃＰｓである。

（ｂ－３）ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）により測定し、ポリスチレン換算により得られた重量平均分子量（Ｍｗ）が、１，０００～５０，０００である。

（ｂ－４）ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）により測定し、ポリスチレン換算により得られた分子量において、分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）が２．５以下である。

[請求項17] 前記酸変性体（Ｂ）が、前記エチレン・α－オレフィン共重合体（Ａ）を、マレイン酸及び無水マレイン酸よりなる群から選択される少なくとも１種の化合物により変性してなる共重合体である請求項１４に記載の樹脂組成物。

[請求項18] さらに、プロピレン系樹脂（Ｄ）と、重合体鎖に結合したカルボン酸塩を少なくとも含むプロピレン系樹脂（Ｅ）とを含み、

前記プロピレン系樹脂（Ｄ）は、重量平均分子量（Ｍｗ）が１５万

以上の成分（Ｄ－１）７０～１００質量％と、重量平均分子量（Ｍｗ）が１５万未満の成分（Ｄ－２）０～３０質量％と（但し、成分（Ｄ－１）及び（Ｄ－２）の合計は１００質量％である。）を含み、

前記プロピレン系樹脂（Ｄ）の重量平均分子量（Ｍｗ）が前記プロピレン系樹脂（Ｅ）の重量平均分子量（Ｍｗ）よりも高く、

前記プロピレン系樹脂（Ｄ）の含有量１００質量部に対して、前記プロピレン系樹脂（Ｅ）の含有量は３～５０質量部であり、

前記エチレン・α－オレフィン共重合体（Ａ）、前記酸変性体（Ｂ）、前記プロピレン系樹脂（Ｄ）及び前記プロピレン系樹脂（Ｅ）の含有量の合計に対する前記エチレン・α－オレフィン共重合体（Ａ）と前記酸変性体（Ｂ）との含有量の合計の割合が、５０質量％以上１００質量％未満である

請求項１４に記載の樹脂組成物。

[請求項19] 前記エチレン・α－オレフィン共重合体（Ａ）のα－オレフィンがプロピレンである請求項１４記載の樹脂組成物。

[請求項20] 請求項１４～１９のいずれかに記載の樹脂組成物を含む、膜物品に用いられる強化繊維用集束剤。

[請求項21] 請求項１４～１９のいずれかに記載の樹脂組成物を含む、強化繊維が一方向に配向された薄膜物品に用いられる強化繊維用集束剤。

[請求項22] 前記強化繊維が炭素繊維である請求項２０に記載の強化繊維用集束剤。

[請求項23] 請求項１４～１９のいずれかに記載の樹脂組成物を含む塗料。

[請求項24] 請求項１４～１９のいずれかに記載の樹脂組成物を含むプライマー。

[請求項25] 請求項１４～１９のいずれかに記載の樹脂組成物を含む粘接着剤。

[請求項26] 請求項１に記載の樹脂組成物中の樹脂（Ｓ）と、

前記樹脂組成物中の樹脂（Ｓ）が付着して、集束した強化繊維とを含む強化繊維束であって、

前記強化繊維が一方向に配向された薄膜物品に用いられる強化繊維束。

[請求項27] 前記酸変性体（Ｂ）が、前記エチレン・α－オレフィン共重合体（Ａ）を、マレイン酸及び無水マレイン酸よりなる群から選択される少なくとも１種の化合物により変性してなる共重合体である請求項２６に記載の強化繊維束。

[請求項28] 前記樹脂組成物が、さらに、プロピレン系樹脂（Ｄ）と、重合体鎖に結合したカルボン酸塩を少なくとも含むプロピレン系樹脂（Ｅ）とを含み、

前記プロピレン系樹脂（Ｄ）は、重量平均分子量（Ｍｗ）が１５万以上の成分（Ｄ－１）７０～１００質量％と、重量平均分子量（Ｍｗ）が１５万未満の成分（Ｄ－２）０～３０質量％と（但し、成分（Ｄ－１）及び（Ｄ－２）の合計は１００質量％である。）を含み、

前記プロピレン系樹脂（Ｄ）の重量平均分子量（Ｍｗ）が前記プロピレン系樹脂（Ｅ）の重量平均分子量（Ｍｗ）よりも高く、

前記プロピレン系樹脂（Ｄ）１００質量部に対して、前記プロピレン系樹脂（Ｅ）の量は３～５０質量部であり、

前記エチレン・α－オレフィン共重合体（Ａ）、前記酸変性体（Ｂ）、前記プロピレン系樹脂（Ｄ）及び前記プロピレン系樹脂（Ｅ）の含有量の合計に対する前記エチレン・α－オレフィン共重合体（Ａ）と前記酸変性体（Ｂ）との含有量の合計の割合が、５０質量％以上１００質量％未満である、

請求項２６に記載の強化繊維束。

[請求項29] 前記強化繊維束１００質量％中の、前記エチレン・α－オレフィン共重合体（Ａ）および前記酸変性体（Ｂ）よりなる群から選ばれる１種以上の樹脂の付着量が、０．３～５．０質量％である請求項２６に記載の強化繊維束。

[請求項30] 前記エチレン・α－オレフィン（Ａ）のα－オレフィンがプロピレ

ンである請求項２６に記載の強化繊維束。

[請求項31] 前記強化繊維が炭素繊維である請求項２６に記載の強化繊維束。

[請求項32] 請求項２６～３１のいずれかに記載の強化繊維束１～８０質量部、及び、熱可塑性であるマトリックス樹脂（Ｍ）２０～９９質量部（但し、前記強化繊維束及びマトリックス樹脂（Ｍ）の合計は１００質量部である。）を含み、前記強化繊維が一方向に配向された薄膜物品。

[請求項33] 前記マトリックス樹脂（Ｍ）がプロピレン系樹脂（Ｇ）である請求項３２に記載の薄膜物品。

[請求項34] 前記強化繊維が炭素繊維である請求項３２に記載の薄膜物品。

[請求項35] 請求項１～９および請求項１４～１９のいずれかに記載の樹脂組成物を製造する方法であって、

下記方法（α）により、下記要件（ａ－１）～（ａ－３）を満たし炭素数３以上のα－オレフィンから導かれる構造単位を含むエチレン・α－オレフィン共重合体（Ａ）を製造する工程を含む、樹脂組成物の製造方法。

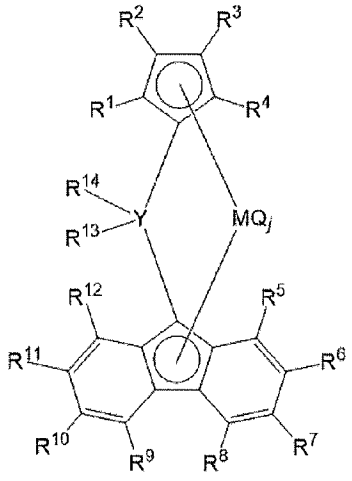
（ａ－１）１００℃における動粘度が１０～５，０００ｍｍ^2／ｓである。

（ａ－２）炭素数３以上のα－オレフィンから導かれる構造単位の含有率が６０～８５ｍｏｌ％である。

（ａ－３）ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）により測定し、ポリスチレン換算により得られた分子量において、分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）が２．５以下である。

方法（α）：下記式［ＩＩ］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）よりなる群から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、α－オレフィンを液相重合する工程を含む方法。

[化1]



・・・[ＩＩ]

[式[ＩＩ]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36] 前記式[ＩＩ]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３５に記載の樹脂組成物の製造方法。

[請求項37] 前記式[ＩＩ]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[14]がともにアリール基であり、かつ置換基[2]および[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３５に記載の樹脂組成物の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2022/021003

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F 8/46(2006.01)i; ***C08F 10/00***(2006.01)i; ***C09D 5/00***(2006.01)i; ***C09D 5/02***(2006.01)i; ***C08F 4/6592***(2006.01)i; ***C08L 23/00***(2006.01)i; ***C09D 123/00***(2006.01)i; ***C09D 123/02***(2006.01)i; ***C09D 123/26***(2006.01)i; ***C09J 123/00***(2006.01)i; ***C09J 123/02***(2006.01)i; ***C09J 123/26***(2006.01)i; ***D06M 15/227***(2006.01)i; ***D06M 15/263***(2006.01)i

FI: C08L23/00; C08F4/6592; C08F8/46; C08F10/00; C09D5/00 D; C09D5/02; C09D123/00; C09D123/02; C09D123/26; C09J123/00; C09J123/02; C09J123/26; D06M15/227; D06M15/263

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)

C08F8/46; C08F10/00; C09D5/00; C09D5/02; C08F4/6592; C08L23/00; C09D123/00; C09D123/02; C09D123/26; C09J123/00; C09J123/02; C09J123/26; D06M15/227; D06M15/263

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 1971-2022
Registered utility model specifications of Japan 1996-2022
Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

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 62-65738 A (MITSUI PETROCHEM IND LTD) 25 March 1987 (1987-03-25) claims, p. 3, lower right column, example 3	1, 8, 14-17
A		2-7, 9-13, 18-37
X	WO 2004/101679 A1 (MITSUI CHEMICALS, INC.) 25 November 2004 (2004-11-25) claims, pp. 33-35, examples	1-19, 23-25
Y		35-37
A		20-22, 26-34
Y	WO 2010/074118 A1 (MITSUI CHEMICALS, INC.) 01 July 2010 (2010-07-01) claims, examples	1-12, 14-23, 26-37
Y	WO 2019/044626 A1 (MITSUI CHEMICALS, INC.) 07 March 2019 (2019-03-07) claims, paragraph [0032]	1-12, 14-23, 26-37

☑ 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	Date of mailing of the international search report
06 July 2022	**19 July 2022**
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.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2006/098452 A1 (MITSUI CHEMICALS, INC.) 21 September 2006 (2006-09-21) claims, pp. 20-60	35-37
A	JP 1-188550 A (MITSUI PETROCHEM IND LTD) 27 July 1989 (1989-07-27) entire text	1-37
A	JP 2021-24912 A (MITSUI CHEMICALS, INC.) 22 February 2021 (2021-02-22) entire text	1-37
A	JP 2010-106178 A (UMG ABS LTD) 13 May 2010 (2010-05-13) entire text	1-37
A	JP 2016-41793 A (MITSUI CHEMICALS, INC.) 31 March 2016 (2016-03-31) entire text	1-37
A	WO 2017/195828 A1 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) 16 November 2017 (2017-11-16) entire text	1-37
A	JP 2021-25033 A (SANYO CHEMICAL IND LTD) 22 February 2021 (2021-02-22) entire text	1-37
A	JP 2011-12261 A (EVONIK DEGUSSA GMBH) 20 January 2011 (2011-01-20) entire text	1-37
P, X	WO 2022/075350 A1 (MITSUI CHEMICALS, INC.) 14 April 2022 (2022-04-14) claims, examples	1-37

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2022/021003

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 62-65738 A	25 March 1987	US 4749504 A claims, column 3, example 3 EP 216615 A2	
WO 2004/101679 A1	25 November 2004	US 2007/0245929 A1 claims, pp. 11-12, examples EP 1632532 A1 KR 10-2006-0015594 A CN 1788049 A	
WO 2010/074118 A1	01 July 2010	US 2011/0257325 A1 claims, examples EP 2372018 A1 CN 102257209 A KR 10-2011-0104977 A	
WO 2019/044626 A1	07 March 2019	US 2021/0078901 A1 claims, paragraph [0055] EP 3677639 A1 KR 10-2020-0037827 A CN 111051602 A	
WO 2006/098452 A1	21 September 2006	US 2008/0085977 A1 claims, pp. 8-23 EP 1860149 A1 CN 101142272 A KR 10-2007-0112153 A	
JP 1-188550 A	27 July 1989	(Family: none)	
JP 2021-24912 A	22 February 2021	(Family: none)	
JP 2010-106178 A	13 May 2010	(Family: none)	
JP 2016-41793 A	31 March 2016	(Family: none)	
WO 2017/195828 A1	16 November 2017	US 2019/0177568 A1 whole document EP 3456780 A1 CN 109071913 A KR 10-2019-0006971 A	
JP 2021-25033 A	22 February 2021	(Family: none)	
JP 2011-12261 A	20 January 2011	US 2011/0003916 A1 whole document EP 2277931 A1	
WO 2022/075350 A1	14 April 2022	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2022/021003

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C08F 8/46(2006.01)i; C08F 10/00(2006.01)i; C09D 5/00(2006.01)i; C09D 5/02(2006.01)i;
C08F 4/6592(2006.01)i; C08L 23/00(2006.01)i; C09D 123/00(2006.01)i; C09D 123/02(2006.01)i;
C09D 123/26(2006.01)i; C09J 123/00(2006.01)i; C09J 123/02(2006.01)i; C09J 123/26(2006.01)i;
D06M 15/227(2006.01)i; D06M 15/263(2006.01)i
FI: C08L23/00; C08F4/6592; C08F8/46; C08F10/00; C09D5/00 D; C09D5/02; C09D123/00; C09D123/02;
C09D123/26; C09J123/00; C09J123/02; C09J123/26; D06M15/227; D06M15/263

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））

C08F8/46; C08F10/00; C09D5/00; C09D5/02; C08F4/6592; C08L23/00; C09D123/00; C09D123/02; C09D123/26;
C09J123/00; C09J123/02; C09J123/26; D06M15/227; D06M15/263

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	１９７１－２０２２年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２２年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２２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
X	JP 62-65738 A（三井石油化学工業株式会社）25.03.1987（1987-03-25） 特許請求の範囲，3頁右下欄,実施例３	1，8，14-17
A		2-7，9-13，18-37
X	WO 2004/101679 A1（三井化学株式会社）25.11.2004（2004-11-25） 請求の範囲，33-35頁，実施例	1-19，23-25
Y		35-37
A		20-22，26-34
Y	WO 2010/074118 A1（三井化学株式会社）01.07.2010（2010-07-01） 請求の範囲，実施例	1-12，14-23，26-37
Y	WO 2019/044626 A1（三井化学株式会社）07.03.2019（2019-03-07） 請求の範囲，[0032]	1-12，14-23，26-37

☑ 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	国際調査報告の発送日
06.07.2022	19.07.2022

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

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	WO 2006/098452 A1（三井化学株式会社）21.09.2006（2006－09－21） 特許請求の範囲，20-60頁	35-37
A	JP 1-188550 A（三井石油化学工業株式会社）27.07.1989（1989－07－27） 全文	1-37
A	JP 2021-24912 A（三井化学株式会社）22.02.2021（2021－02－22） 全文	1-37
A	JP 2010-106178 A（ユーエムジー・エービーエス株式会社）13.05.2010（2010－05－13） 全文	1-37
A	JP 2016-41793 A（三井化学株式会社）31.03.2016（2016－03－31） 全文	1-37
A	WO 2017/195828 A1（住友化学株式会社）16.11.2017（2017－11－16） 全文	1-37
A	JP 2021-25033 A（三洋化成工業株式会社）22.02.2021（2021－02－22） 全文	1-37
A	JP 2011-12261 A（エボニック デグサ ゲーエムベーハー）20.01.2011（2011－01－20） 全文	1-37
P，X	WO 2022/075350 A1（三井化学株式会社）14.04.2022（2022－04－14） 請求の範囲，実施例	1-37

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/JP2022/021003

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 62-65738 A	25.03.1987	US 4749504 A Claims, Column 3, EXAMPLE 3 EP 216615 A2	
WO 2004/101679 A1	25.11.2004	US 2007/0245929 A1 Claims, P11-12, Examples EP 1632532 A1 KR 10-2006-0015594 A CN 1788049 A	
WO 2010/074118 A1	01.07.2010	US 2011/0257325 A1 Claims, Examples EP 2372018 A1 CN 102257209 A KR 10-2011-0104977 A	
WO 2019/044626 A1	07.03.2019	US 2021/0078901 A1 Claims, [0055] EP 3677639 A1 KR 10-2020-0037827 A CN 111051602 A	
WO 2006/098452 A1	21.09.2006	US 2008/0085977 A1 Claims, P8-23 EP 1860149 A1 CN 101142272 A KR 10-2007-0112153 A	
JP 1-188550 A	27.07.1989	（ファミリーなし）	
JP 2021-24912 A	22.02.2021	（ファミリーなし）	
JP 2010-106178 A	13.05.2010	（ファミリーなし）	
JP 2016-41793 A	31.03.2016	（ファミリーなし）	
WO 2017/195828 A1	16.11.2017	US 2019/0177568 A1 Whole document EP 3456780 A1 CN 109071913 A KR 10-2019-0006971 A	
JP 2021-25033 A	22.02.2021	（ファミリーなし）	
JP 2011-12261 A	20.01.2011	US 2011/0003916 A1 Whole document EP 2277931 A1	
WO 2022/075350 A1	14.04.2022	（ファミリーなし）	