

(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
2010年3月4日(04.03.2010)



(10) 国際公開番号
WO 2010/023906 A1

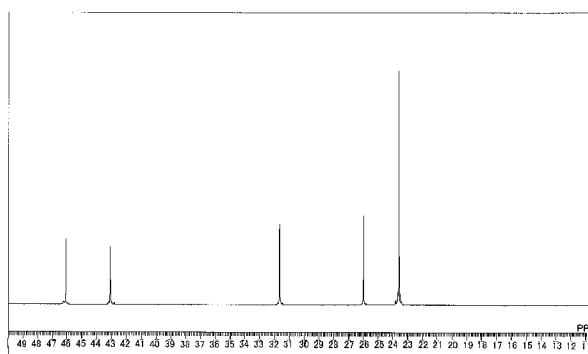
- (51) 国際特許分類:
C08F 10/14 (2006.01) *B32B 27/32* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/004142
- (22) 国際出願日: 2009年8月26日(26.08.2009)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2008-223258 2008年9月1日(01.09.2008) JP
特願 2008-229567 2008年9月8日(08.09.2008) JP
特願 2008-245084 2008年9月25日(25.09.2008) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 三井化学株式会社(Mitsui Chemicals, Inc.) [JP/JP]; 〒1057117 東京都港区東新橋1丁目5番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 吉田 育紀(YOSHIDA, Yasunori). 塩冶 昌弘(ENNA, Masahiro). 丸林 博雅(MARUBAYASHI, Hiromasa). 木津 巧一(KIZU, Kouichi).
- (74) 代理人: 鷲田 公一(WASHIDA, Kimihito); 〒2060034 東京都多摩市鶴牧1丁目24-1 新都市センタービル5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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: 4-METHYLPENTENE-1 POLYMER HAVING SYNDIOTACTIC STRUCTURE

(54) 発明の名称: シンジオタクティック構造を有する4-メチルペンテン-1系重合体

[図1]



(57) Abstract: Disclosed are: a 4-methylpentene-1 polymer having a syndiotactic structure, which comprises a constituent unit X derived from 4-methylpentene-1 and a constituent unit Y derived from at least one member selected from ethylene and an α -olefin having 3 to 20 carbon atoms (provided that 4-methylpentene-1 is excluded) and meets all of the requirements [1] to [3] shown below; and a laminate comprising a layer composed of the 4-methylpentene-1 polymer, an intermediate layer composed of an adhesive resin composition, and a layer composed of an olefin polymer: [1] $80 \leq x \leq 100$ and $20 \geq y \geq 0$ (wherein x represents the content (mol%) of the constituent unit X in the polymer, y represents the content (mol%) of the constituent unit Y in the polymer, and $x+y=100$); [2] the intrinsic viscosity $[\eta]$ is 0.65 to 10.0 dl/g inclusive as measured by using a decalin solution at 135°C; and [3] the syndiotactic diad fraction (r) is 90% or more as measured by ^{13}C -NMR.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2010/023906 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

4-メチルペンテン-1 から導かれる構成単位 X と、エチレン及び炭素原子数 3~20 の α -オレフィン (但し、4-メチルペンテン-1 を除く) から選ばれる 1 種以上から導かれる構成単位 Y からなる下記要件 [1]~[3] のすべてを満たすシンジオタクティック構造を有する 4-メチルペンテン-1 系重合体と、上記 4-メチルペンテン-1 系重合体からなる層、接着性樹脂組成物からなる中間層及びオレフィン系重合体からなる層とを含む積層体の提供。[1] 重合体に占める構成単位 X の含有量を x (mol%)、重合体に占める構成単位 Y の含有量を y (mol%)、 $x+y=100$ としたとき、 $80 \leq x \leq 100$ 、かつ $20 \geq y \geq 0$ である。[2] 135℃ のデカリン溶液で測定した極限粘度 ($[\eta]$) が、 0.65 dl/g 以上 10.0 dl/g 以下である。[3] ^{13}C -NMR により測定されるシンジオタクティックダイアッド分率 (r) が 90% 以上である。

明 細 書

発明の名称：

シンジオタクティック構造を有する 4-メチルペンテン-1 系重合体

技術分野

[0001] 本発明は、シンジオタクティック構造を有する 4-メチルペンテン-1 の重合体、およびその延伸成形体、ならびに該重合体からなる層を含む樹脂積層体などに関する。

背景技術

[0002] 4-メチルペンテン-1 をモノマーとする重合体には、アイソタクティック構造を有する重合体、シンジオタクティック構造を有する重合体などがある。このうち、アイソタクティック構造を有する 4-メチルペンテン-1 重合体は、透明性、離型性、耐熱性等に優れているため各種用途に広く使用されている。

[0003] 例えば、アイソタクティック構造を有する 4-メチルペンテン-1 系重合体のシートおよびフィルムは、高融点、良好な離型性、高い透明性などの特長を活かして離型フィルムなどに使用されている。しかし、融点が高いにもかかわらず高温下での弾性率、強度が低いという欠点があった。

[0004] 一般に、樹脂シートを延伸すると、室温及び高温下での機械的強度が向上することが知られている。ところがアイソタクティック構造を有する 4-メチルペンテン-1 系重合体から得られるシートは、延伸成形性が悪く、ネッキングなどの延伸ムラや延伸切れが多く発生しやすい。そのため、従来よりアイソタクティック 4-メチルペンテン-1 系重合体からなる延伸成形体の製造についての検討が活発にされてきた。例えば、特定の成形条件下で延伸を行う技術が知られているが（特許文献 1 や特許文献 2 を参照）、成形時における条件管理が繁雑である。しかも、これらの技術を応用しても高延伸成形体を得ることは難しい。また、固体状態にある 4-メチルペンテン-1 系重合体に、液体である炭化水素油を配合して延伸する技術が知られているが（特許文

献3を参照)、この方法は混合作業が難しく、かつ該ブレンド物を用いてシートを成形する際に押出機ホッパー内でブロッキングを起こしやすくなるという問題もある。さらに、炭化水素油を配合することによって4-メチルペンテン-1系重合体の有する特徴が損なわれるおそれもあった。

[0005] また、4-メチルペンテン-1系重合体のシートおよびフィルムは、ガス透過性も高い。アイソタクティック構造を有する4-メチルペンテン-1系重合体のシートおよびフィルムを含む積層体のガス透過度を、高い範囲から低い範囲まで調節することができると報告されている(特許文献4を参照)。しかし、包装する内容物によっては十分な鮮度保持性能が得られず、また積層体の剥離強度が十分でない場合があった。

[0006] 野菜や果実などの青果物の腐敗や劣化などを防ぎ鮮度を保持するためには、青果物を包装材で被包する。たとえば、野菜(レタス、ピーマン、ブロッコリー、アスパラガス、ほうれん草、椎茸など)や果実(桃など)などは、ポリプロピレン、低密度ポリエチレン、ポリブタジエンなどからなる包装材で被包して鮮度を保持する。しかしながら、ブロッコリーやアスパラガスなどの呼吸量の多い青果物は、特に鮮度保持が難しく、長期間鮮度を保持することができる包装材の開発が望まれていた。

[0007] 呼吸量の多い青果物の鮮度を保持するためには、一般にガス透過性に優れた包装材を使用することが望ましいといわれている。包装材のガス透過度を高める方法としては、包装材の厚みを薄くする方法が考えられるが、包装材としての適度な強度を維持することが困難であったり、製造技術上の問題から薄膜化には限界があったりする。また、樹脂にフィラーを練り込んで、包装材のガス透過度を高める方法も考えられるが、ピンホールが生じるなどの問題が発生する。包装材に微細な孔を開けてガス透過性を高める方法が開示されているが(特許文献5や特許文献6を参照)、孔から細菌が進入する可能性があり、衛生上好ましくない。

[0008] 一方で、呼吸量の少ない青果物の鮮度を保持するためには、ガス透過性の低い包装材で青果物を包装することが望ましいといわれている。このように

青果物の鮮度を保持するための包装材には、包装する青果物の呼吸量に応じたガス透過度を有する素材を使用する必要がある。しかしながら包装材のガス透過度を高い範囲から低い範囲まで調節することは従来の技術では困難であった。

[0009] さらに、シンジオタクティック構造を有する4-メチルペンテン-1重合体は、シンジオタクティック構造を有する4-メチル-1, 3-ペンタジエンの1, 2-重合体を水素添加して得ることができる、とA. Zambelliらによって報告されている（非特許文献1を参照）。

[0010] また、シンジオタクティック構造を有する4-メチルペンテン-1系重合体は、4-メチルペンテン-1と少量の α -オレフィンとを、特定のメタロセン触媒を用いて重合して得ることができると報告されている（特許文献7を参照）。さらには、C. De Rosaらが、メタロセン触媒を用いて得られたシンジオタクティック構造を有する4-メチルペンテン-1重合体の結晶構造を解析している（非特許文献2を参照）。

[0011] ところで、一般にポリマーの分子量が十分に高くないと、機械強度が弱くなったり、靱性が弱くなったりするなど、ポリマーの物性が低下することが知られている。上記した従来のシンジオタクティック構造を有する4-メチルペンテン-1系重合体の分子量は低く、その極限粘度（ $[\eta]$ ）がせいぜい0.29～0.62の範囲であった。そのため、十分な機械物性を発現できない。

[0012] 一方で、シンジオタクティック構造を有する4-メチルペンテン-1重合体は、アイソタクティック構造を有する4-メチルペンテン-1重合体と比較し、異なる立体構造、結晶構造を有することから、ユニークなポリオレフィン材料として期待される。

先行技術文献

特許文献

[0013] 特許文献1：特開昭55-11821号公報

特許文献2：特開昭58-217327号公報

特許文献3：特開昭58-191734号公報

特許文献4：特開平11-129418号公報

特許文献5：特開平5-168398号公報

特許文献6：特開平5-260892号公報

特許文献7：特許第2962770号公報

非特許文献

[0014] 非特許文献1：Macromolecules 1989, 22, 2126-2128

非特許文献2：Macromolecules 1992, 25, 6983-6942

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0015] 本発明が解決しようとする第1の課題は、シンジオタクティック構造を有する4-メチルペンテン-1系重合体を提供することである。具体的には高分子量のシンジオタクティック構造を有する4-メチルペンテン-1系重合体を提供する。

[0016] 本発明が解決しようとする第2の課題は、延伸成形時に延伸ムラや延伸切れを発生させることなく、4-メチルペンテン-1系重合体の延伸成形体を提供することである。

[0017] 本発明が解決しようとする第3の課題は、ガス透過度の調節が容易な樹脂積層体および該積層体からなる包装材を提供することである。

課題を解決するための手段

[0018] 本発明の第1は、以下に示されるシンジオタクティック構造を有する4-メチルペンテン-1系重合体に関する。

＜1＞4-メチルペンテン-1から導かれる構成単位Xと、エチレン及び炭素原子数3～20の α -オレフィン（但し、4-メチルペンテン-1を除く）から選ばれる1種以上から導かれる構成単位Yからなり、シンジオタクティック構造を有する4-メチルペンテン-1系重合体であって、

下記の要件〔1〕～〔3〕のすべてを満たす4-メチルペンテン-1系重合

体。

[1] 重合体に占める構成単位Xの含有量を x (mol%)、重合体に占める構成単位Yの含有量を y (mol%)、 $x + y = 100$ としたとき、 $80 \leq x \leq 100$ 、かつ $20 \geq y \geq 0$ である。

[2] 135℃のデカリン溶液で測定した極限粘度 ($[\eta]$) が、 0.65 dl/g 以上、 10.0 dl/g 以下である。

[3] ^{13}C -NMRにより測定されるシンジオタクティックダイアッド分率 (r) が90%以上である。

[0019] <2>さらに下記の要件 [1'] および [2'] の要件を満たす、<1>に記載の4-メチルペンテン-1系重合体。

[1'] $90 \leq x \leq 100$ 、かつ $10 \geq y \geq 0$ である。

[2'] 前記極限粘度 ($[\eta]$) が、 0.65 dl/g 以上、 2.0 dl/g 以下である。

<3>示差走査熱量計 (DSC) により求められる融点 (T_m) が、 160°C 以上 240°C 以下である、<1>または<2>に記載の4-メチルペンテン-1系重合体。

<4>ガラス転移点 (T_g) が、 15°C 以上 40°C 以下である、<1>~<3>のいずれかに記載の4-メチルペンテン-1系重合体。

<5>ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) により測定される重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) との比 (M_w/M_n) が、 $1.0 \sim 3.5$ の範囲にある、<1>~<4>のいずれかに記載の4-メチルペンテン-1系重合体。

[0020] 本発明の第2は、以下に示されるシートや延伸成形体などに関する。

<6> <1>~<5>のいずれかに記載の4-メチルペンテン-1系重合体からなるシート。

<7> <1>~<5>のいずれかに記載の4-メチルペンテン-1系重合体からなる延伸成形体。

<8> <1>~<5>のいずれかに記載の4-メチルペンテン-1系重合

体からなる延伸フィルム。

< 9 > < 8 >に記載の延伸フィルムを含む積層体。

[0021] 本発明の第3は、以下に示される積層体などに関する。

< 10 > < 1 > ~ < 5 >のいずれかに記載の4-メチルペンテン-1系重合体(A)からなる層(I)と、

接着性樹脂組成物(B)からなる中間層(II)と、

オレフィン系重合体(C)からなる層(III)と、を含む積層体。

< 11 > 前記接着性樹脂組成物(B)は、シンジオタクティック構造を有する4-メチルペンテン-1系重合体(b-1)と、1-ブテン系重合体(b-2)とを含む、< 10 >に記載の積層体。

< 12 > 前記接着性樹脂組成物(B)は、さらにプロピレン系重合体(b-3)を含む、< 11 >に記載の積層体。

< 13 > 前記接着性樹脂組成物(B)が、40~97.5重量部の前記シンジオタクティック構造を有する4-メチルペンテン-1系重合体(b-1)と、2.5~60重量部の前記1-ブテン系重合体(b-2)とを含有する((b-1)と(b-2)との合計量は100重量部である)、< 11 >または< 12 >に記載の積層体。

< 14 > 前記接着性樹脂組成物(B)が、前記シンジオタクティック構造を有する4-メチルペンテン-1系重合体(b-1)と前記1-ブテン系重合体(b-2)との合計量100重量部に対して、1~100重量部の前記プロピレン系重合体(b-3)を含有する、< 12 >に記載の積層体。

< 15 > 前記オレフィン系重合体(C)が、プロピレン系重合体を含む、< 10 > ~ < 14 >のいずれかに記載の積層体。

< 16 > 前記オレフィン系重合体(C)が、エチレン系重合体を含み、かつ

前記接着性樹脂組成物(B)が、20~60重量部のシンジオタクティック構造を有する4-メチルペンテン-1系重合体(b-1)と、5~40重量部の1-ブテン系重合体(b-2)と、30~60重量部のエチレン・ブテン

共重合体（b-4）と、0～30重量部のプロピレン・ブテン共重合体（b-5）とを含有する（（b-1）と（b-2）と（b-4）と（b-5）との合計量は100重量部である）、＜10＞～＜15＞のいずれかに記載の積層体。

＜17＞ ＜10＞～＜16＞のいずれかに記載の積層体からなる包装材料。

発明の効果

[0022] 本発明のシンジオタクティック構造を有する4-メチルペンテン-1系重合体は、従来のシンジオタクティック構造を有する4-メチルペンテン-1系重合体よりも機械強度が高く、靱性の改善が期待される。また、アイソタクティック構造を有する4-メチルペンテン-1系重合体とは異なる物性（例えば、延伸性や耐摩耗性など）が期待される。

[0023] 本発明のシンジオタクティック構造を有する4-メチルペンテン-1系重合体を含む樹脂組成物は、例えば原反シートとすれば、延伸ムラや延伸切れを発生させることなく延伸成形物（例えば延伸フィルムや延伸シート）とすることができる。つまり、従来のアイソタクティック構造を有する4-メチルペンテン-1系重合体と比較して、延伸成形時の条件管理が容易であり、延伸成形性が格段に向上している。また、得られる延伸成形物は、厚み均一性が高く、透明性が高く、（未延伸成形体と比較して）機械的強度にも優れている。

[0024] 本発明の4-メチルペンテン-1系共重合体からなる層を含む積層体は、ガス透過度（例えば酸素透過度）を、高い範囲から低い範囲まで調節することが可能であるので、例えば青果物の鮮度保持用包装材として使用することができる。

図面の簡単な説明

[0025] [図1]実施例1記載のシンジオタクティック4-メチルペンテン-1重合体の¹³C-NMRスペクトルを示す。

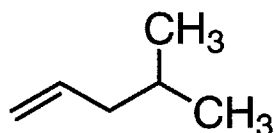
[図2]図1のスペクトルの40.5～44.5ppm付近の拡大図である。

発明を実施するための形態

[0026] 1. シンジオタクティック構造を有する4-メチルペンテン-1系重合体

本発明の4-メチルペンテン-1系重合体は、下記式で示される4-メチルペンテン-1から導かれる構成単位Xを含み、さらにエチレン及び炭素原子数2～24（好ましくは3～20）の α -オレフィン（4-メチルペンテン-1を除く）から選ばれる1種以上から導かれる構成単位Yを含んでいてもよい。つまり、本発明の4-メチルペンテン-1系重合体は、4-メチルペンテン-1の単独重合体であってもよく、他のオレフィンとの共重合体であってもよい。

[化1]



[0027] 炭素原子数2～24（好ましくは3～20）の α -オレフィンは、 $H_2C=CH-R$ （式におけるRは、炭素原子数1～18の炭化水素基を表す。Rは直鎖状でも、分岐していてもよい）で表される。 α -オレフィンの具体例には、プロピレン、1-ブテン、3-メチル-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-テトラデセン、1-ヘプタデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセン、3-メチルブテン-1、4,4-ジメチルペンテン-1などが挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上を併用することもできる。

[0028] 前記の通り、本発明の4-メチルペンテン-1系重合体に占める構成単位Xの含有量を x (mol%)とし、重合体に占める構成単位Yの含有量を y (mol%)とすると ($x+y=100$)、 $80 \leq x \leq 100$ かつ $20 \geq y \geq 0$ を満たすことが好ましく； $90 \leq x \leq 100$ かつ $10 \geq y \geq 0$ を満たすことがより好ましく； $95 \leq x \leq 100$ かつ $5 \geq y \geq 0$ を満たすことがさらに好ましく； $98 \leq x \leq 100$ かつ $2 \geq y \geq 0$ を満たすことが特に好ましく； $99 \leq x \leq 100$ かつ $1 \geq y \geq 0$ であってもよい。ここで、 $x=100$ かつ $y=0$ の場

合は、4-メチルペンテン-1からなる単独重合体を意味する。

[0029] 構成単位Xの含有量xが80mol%（好ましくは90mol%）以上であると、ポリマーの耐熱性が高まり、機械的強度（例えば剛性）も向上する。さらには、ガス透過性も向上する。

[0030] 本発明の4-メチルペンテン-1系重合体は、一定以上の分子量を有することを特徴とする。一定以上の分子量を有するとは、本発明の4-メチルペンテン-1系重合体のデカリン溶液の、135℃で測定される極限粘度（ $[\eta]$ ）が、0.01dl/g以上10.0dl/g以下であればよく、通常は0.5dl/g以上10.0dl/g以下であり、好ましくは0.65dl/g以上10.0dl/g以下であり、より好ましくは0.65dl/g以上2.0dl/g以下であり、さらに好ましくは0.8dl/g以上2.0dl/g以下であり、特に好ましくは0.90dl/g以上2.0dl/g以下であり、もっとも好ましくは1.0dl/g以上2.0dl/g以下であることをいう。0.65dl/g未満では、十分な機械物性発現が困難なことがある。

[0031] 本発明の4-メチルペンテン-1系重合体の、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により求められる重量平均分子量（ M_w ）は、ポリスチレン換算で、 $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^7$ であると好ましく、 $1.5 \times 10^2 \sim 5 \times 10^6$ であるとより好ましい。

[0032] 本発明の4-メチルペンテン-1系重合体の、重量平均分子量（ M_w ）と数平均分子量（ M_n ）との比（ M_w/M_n ）は、通常は1.0～3.5の範囲にあり、好ましくは1.0～3.0の範囲にあり、より好ましくは1.0～2.8の範囲にあり、さらに好ましくは1.5～2.8の範囲にある。重量平均分子量（ M_w ）と数平均分子量（ M_n ）は、それぞれゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定すればよい。比（ M_w/M_n ）の値が、1.0～3.5の範囲にあれば、靱性等の機械物性を発現するのに有利であり、工業的価値が高まる。

[0033] 本発明の4-メチルペンテン-1系重合体は、シンジオタクティシティーが

高いことを特徴とする。シンジオタクティシティーが高いとは、 ^{13}C -NMR法により測定されるシンジオタクティックダイアッド分率（r分率、ダイアッドシンジオタクティシティー）が、70%以上であること、通常は80%以上であること、好ましくは90%以上であること、より好ましくは93%以上であること、さらに好ましくは95%以上であること、特に好ましくは97%以上であることをいう。シンジオタクティシティーが高いと、立体規則性が十分であるため、耐熱性が高まり、かつ結晶性が高まり剛性も向上する。

[0034] シンジオタクティックダイアッド分率（r分率）は、 ^{13}C -NMRスペクトラムにおける、主鎖の $\alpha\alpha$ （4MP1-4MP1）メチレンピークの、r由来のピーク（43.1 ppm）と、m由来のピーク（42.8 ppm）の強度比から算出される。

[0035] 本発明の4-メチルペンテン-1系重合体の ^{13}C -NMR測定は、例えば次の条件にて行えばよい。

測定装置：日本電子（株）製ECP500型核磁気共鳴装置

測定溶媒：オルソジクロロベンゼン／重水素化ベンゼン

（容量比：80／20）混合溶媒

試料濃度：60 mg／0.6 mL

測定温度：120℃

観測核： ^{13}C （125 MHz）

シーケンス：シングルパルスプロトンデカップリング

パルス幅：4.7 μ 秒（45°パルス）

繰り返し時間：5.5秒

積算回数：1万回以上

ケミカルシフト基準値：128.00 ppm（ C_6D_6 シグナル）

[0036] 本発明の4-メチルペンテン-1系重合体の融点（ T_m ）は、示差走査熱量計（DSC）により測定され、160℃以上240℃以下であり、好ましくは170℃以上240℃以下であり、より好ましくは180℃以上240℃

以下であり、さらに好ましくは 190°C 以上 240°C 以下であり、特に好ましくは 200°C 以上 240°C 以下である。融点 (T_m) が 160°C より低いと耐熱性が損なわれることがある。

[0037] 本発明の4-メチルペンテン-1系重合体のガラス転移点 (T_g) は、示差走査熱量計 (DSC) により測定され、 15°C 以上 40°C 以下である。 15°C より低いと樹脂の剛性が損なわれることがある。

[0038] 示差走査熱量の測定は、たとえば次の条件にて行えばよい。

測定装置：パーキンエルマー社製DSC Diamondオートサンプリングシステム

窒素雰囲気下 (20 ml/min)、約 5 mg の試料を 300°C まで昇温して、5分間保持した後に、 $70^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で -50°C まで冷却する。さらに、 -50°C で5分間保持した後、 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で 300°C まで昇温させた時の結晶熔融ピークのピーク頂点から融点 (T_m) を算出する。また、過冷却液体-ガラス状態移行のピークの変曲点からガラス転移点 (T_g) を算出する。DSC測定時に、複数のピークが検出される場合は、最も高温側で検出されるピークを、融点 (T_m) と定義する。

[0039] 2. シンジオタクティック構造を有する4-メチルペンテン-1系重合体の製造方法

本発明の4-メチルペンテン-1系重合体は、4-メチルペンテン-1を、後述するような触媒系を用いて、後述するような重合条件にて、重合反応させることで製造することができる。

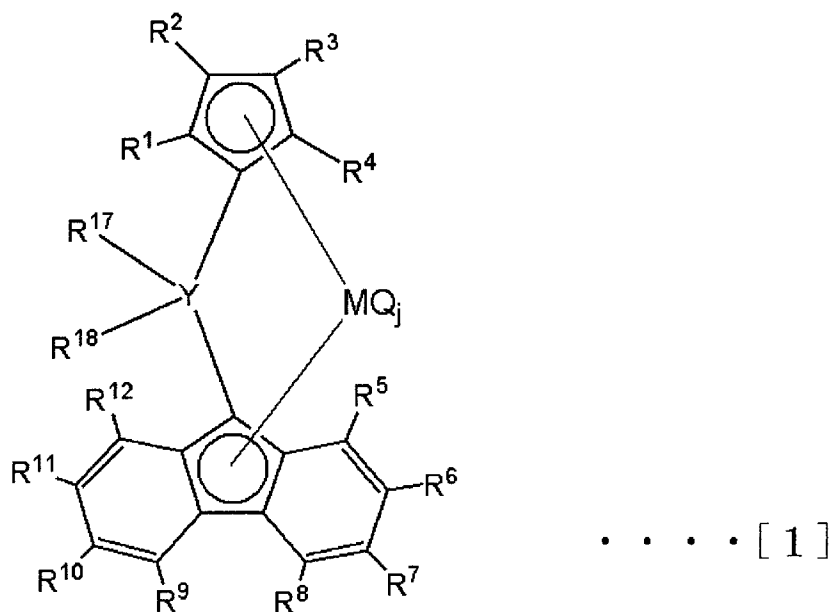
[0040] 前記重合反応における触媒系は、特に限定されないが、架橋メタロセン化合物からなる成分 (K) を含み、成分 (L) をさらに含むことが好ましい。成分 (L) とは、(L-1) 有機アルミニウムオキシ化合物、(L-2) 前記架橋メタロセン化合物と反応してイオン対を形成する化合物、および (L-3) 有機アルミニウム化合物から選ばれる少なくとも1種以上の化合物である。

[0041] さらに前記重合反応における触媒系には、成分 (K) と成分 (L) とを担

持する担体（成分（N））を含んでいてもよい。

[0042] 触媒系に含まれる架橋メタロセン化合物（成分（K））は、下記一般式 [1] で表されることが好ましい。

[化2]



[0043] 一般式 [1] において、中心金属MはTi、ZrまたはHfであり；Qはハロゲン、炭化水素基、アニオン配位子、または孤立電子対で配位結合する中性配位子であり、複数のQは、同一でも異なる組み合わせでもよく；jは1～4の整数である。

[0044] 一般式 [1] において、R¹からR⁴は水素原子であり；R⁵、R⁶、R⁸、R⁹、R¹¹およびR¹²は、それぞれ独立して水素、炭化水素基、ケイ素含有基から選られ；R⁷、R¹⁰の2つの基は水素原子ではなく、炭化水素基またはケイ素含有基から選られそれぞれ同一でも異なってもよく；互いに隣接するR⁵とR⁶、R⁷とR⁸、R⁹とR¹⁰、およびR¹¹とR¹²から選ばれる組み合わせ隣接基の一つ以上は、相互に結合して環を形成していてもよい。

[0045] 一般式 [1] において、Yは炭素原子であり；R¹⁷およびR¹⁸は、水素原子、炭素数1～20の炭化水素基およびケイ素原子含有基であり、相互に同一でも異なってもよく、互いに結合して環を形成していてもよい。

[0046] 一般式 [1] で表される架橋メタロセン化合物の第1の具体例には、シク

ロプロピリデン(シクロペンタジエニル)(3, 6-ジtert-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、シクロブチリデン(シクロペンタジエニル)(3, 6-ジtert-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、シクロペンチリデン(シクロペンタジエニル)(3, 6-ジtert-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、シクロヘキシリデン(シクロペンタジエニル)(3, 6-ジtert-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、シクロヘプチリデン(シクロペンタジエニル)(3, 6-ジtert-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジベンジルメチレン(シクロペンタジエニル)(3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリドなどが含まれる。

[0047] 一般式 [1] で表される架橋メタロセン化合物の第2の具体例には、ジベンジルメチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ n -ブチルメチレン(シクロペンタジエニル)(2, 7-ジメチル-3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ n -ブチルメチレン(シクロペンタジエニル)(2, 7-ジ(2, 4, 6-トリメチルフェニル)-3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ n -ブチルメチレン(シクロペンタジエニル)(2, 7-ジフェニル-3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ n -ブチルメチレン(シクロペンタジエニル)(2, 7-ジ(3, 5-ジメチルフェニル)-3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ n -ブチルメチレン(シクロペンタジエニル)(2, 3, 6, 7-テトラtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ n -ブチルメチレン(シクロペンタジエニル)(2, 7-ジ(4-メチルフェニル)-3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ n -ブチルメチレン(シクロペンタジエニル)(2, 7-ジナフチル-3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ n -ブチルメチレン(シクロペンタジエニル)(2, 7-ジ(4-tert-ブチルフェニル)-3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジイソブチルメチレン(シクロペンタジエニル)(2, 7-ジメチル-3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジイソブチルメチレン(シクロペ

ンタジエニル (2, 7-ジ (2, 4, 6-トリメチルフェニル) -3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジイソブチルメチレン(シクロペンタジエニル) (2, 7-ジフェニル-3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジイソブチルメチレン(シクロペンタジエニル) (2, 7-ジ (3, 5-ジメチルフェニル) -3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジイソブチルメチレン(シクロペンタジエニル) (2, 3, 6, 7-テトラtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジイソブチルメチレン(シクロペンタジエニル) (2, 7-ジ (4-メチルフェニル) -3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジイソブチルメチレン(シクロペンタジエニル) (2, 7-ジナフチル-3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジイソブチルメチレン(シクロペンタジエニル) (2, 7-ジ (4-tert-ブチルフェニル) -3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリドなどが含まれる。

- [0048] 一般式 [1] で表される架橋メタロセン化合物の第3の具体例には、ジベンジルメチレン(シクロペンタジエニル) (2, 7-ジメチル-3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド [1, 3-ジフェニルイソプロピリデン(シクロペンタジエニル) (2, 7-ジメチル-3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリドとも称される。以下については別名省略]、ジベンジルメチレン(シクロペンタジエニル (2, 7-ジ (2, 4, 6-トリメチルフェニル) -3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジベンジルメチレン(シクロペンタジエニル) (2, 7-ジフェニル-3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジベンジルメチレン(シクロペンタジエニル) (2, 7-ジ (3, 5-ジメチルフェニル) -3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジベンジルメチレン(シクロペンタジエニル) (2, 3, 6, 7-テトラtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジベンジルメチレン(シクロペンタジエニル) (2, 7-ジ (4-メチルフェニル) -3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジベンジルメチレン(シクロペンタジエニル) (2, 7-ジナフチル-3, 6-ジter

t-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジベンジルメチレン(シクロペンタジエニル)(2, 7-ジ(4-tert-ブチルフェニル)-3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェネチルメチレン(シクロペンタジエニル)(2, 7-ジメチル-3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェネチルメチレン(シクロペンタジエニル)(2, 7-ジフェニル-3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリドなどが含まれる。

[0049] 一般式 [1] で表される架橋メタロセン化合物の第4の具体例には、ジ(ベンズヒドリル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2, 7-ジメチル-3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ(ベンズヒドリル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2, 7-ジフェニル-3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ(クミル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2, 7-ジメチル-3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ(クミル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2, 7-ジフェニル-3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ(1-フェニル-エチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2, 7-ジメチル-3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ(1-フェニル-エチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2, 7-ジフェニル-3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ(シクロヘキシルメチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2, 7-ジメチル-3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ(シクロヘキシルメチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2, 7-ジフェニル-3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ(シクロペンチルメチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2, 7-ジメチル-3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ(シクロペンチルメチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2, 7-ジフェニル-3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリドなどが含まれる。

[0050] 一般式 [1] で表される架橋メタロセン化合物の第5の具体例には、ジ(

ナフチルメチル) メチレン(シクロペンタジエニル) (2, 7-ジメチル-3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (ナフチルメチル) メチレン(シクロペンタジエニル) (2, 7-ジフェニル-3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (ビフェニルメチル) メチレン(シクロペンタジエニル) (2, 7-ジメチル-3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (ビフェニルメチル) メチレン(シクロペンタジエニル) (2, 7-ジフェニル-3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、(ベンジル) (n-ブチル) メチレン(シクロペンタジエニル) (2, 7-ジメチル-3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、(ベンジル) (n-ブチル) メチレン(シクロペンタジエニル) (2, 7-ジフェニル-3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、(ベンジル) (クミル) メチレン(シクロペンタジエニル) (2, 7-ジメチル-3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、(ベンジル) (クミル) メチレン(シクロペンタジエニル) (2, 7-ジフェニル-3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリドなどが含まれる。

- [0051] 一般式 [1] で表される架橋メタロセン化合物の第6の具体例には、シクロプロピリデン(シクロペンタジエニル) (2, 7-ジメチル-3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、シクロプロピリデン(シクロペンタジエニル) (2, 7-ジフェニル-3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、シクロブチリデン(シクロペンタジエニル) (2, 7-ジメチル-3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、シクロブチリデン(シクロペンタジエニル) (2, 7-ジフェニル-3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、シクロペンチリデン(シクロペンタジエニル) (2, 7-ジメチル-3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、シクロペンチリデン(シクロペンタジエニル) (2, 7-ジフェニル-3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、シクロヘキシリデン(シクロペンタジエニル) (2, 7-ジメチル-3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、シクロヘキシリデン(シクロペンタジエニル) (2,

7-ジフェニル-3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、シクロヘプチリデン(シクロペンタジエニル) (2, 7-ジメチル-3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、シクロヘプチリデン(シクロペンタジエニル) (2, 7-ジフェニル-3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリドなどが含まれる。

[0052] 一般式 [1] で表される架橋メタロセン化合物の第7の具体例には、ジベンジルメチレン(シクロペンタジエニル) (2, 7-ジメチル-3, 6-ジメチル-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ n -ブチルメチレン(シクロペンタジエニル) (2, 7-ジメチル-3, 6-ジメチル-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジベンジルメチレン(シクロペンタジエニル) (2, 7-ジメチル-3, 6-ジクミル-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ n -ブチルメチレン(シクロペンタジエニル) (2, 7-ジメチル-3, 6-ジクミル-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジベンジルメチレン(シクロペンタジエニル) (2, 7-ジメチル-3, 6-ジ(トリメチルシリル)-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ n -ブチルメチレン(シクロペンタジエニル) (2, 7-ジメチル-3, 6-ジ(トリメチルシリル)-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジベンジルメチレン(シクロペンタジエニル) (2, 7-ジメチル-3, 6-ジフェニル-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ n -ブチルメチレン(シクロペンタジエニル) (2, 7-ジメチル-3, 6-ジフェニル-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジベンジルメチレン(シクロペンタジエニル) (2, 7-ジメチル-3, 6-ジベンジル-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ n -ブチルメチレン(シクロペンタジエニル) (2, 7-ジメチル-3, 6-ジベンジル-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジベンジルメチレン(シクロペンタジエニル) (2, 7-ジメチル-3, 6-ジメチル-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ n -ブチルメチレン(シクロペンタジエニル) (2, 7-ジメチル-3, 6-ジメチル-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリドなどが含まれる。

[0053] 一般式 [1] で表される架橋メタロセン化合物の第8の具体例には、ジフ

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

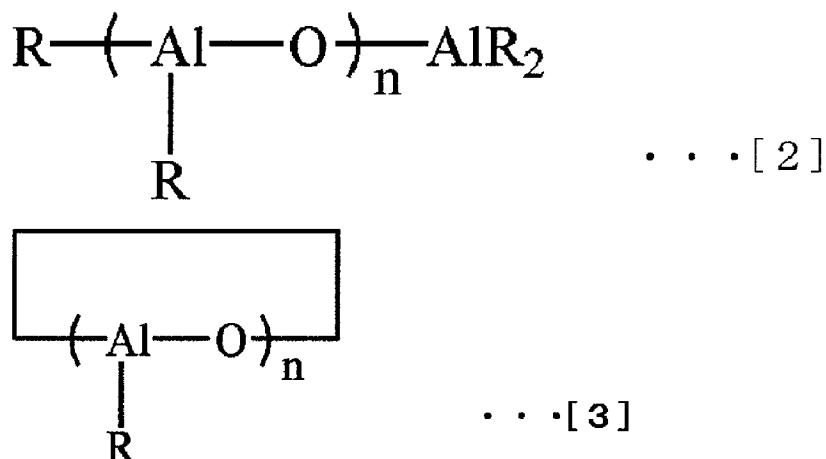
, 7-ジフェニル-3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ(p-n-ブチル-フェニル) メチレン(シクロペンタジエニル) (2, 7-ジメチル-3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ(p-n-ブチル-フェニル) メチレン(シクロペンタジエニル) (2, 7-ジフェニル-3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ(p-ビフェニル) メチレン(シクロペンタジエニル) (2, 7-ジメチル-3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ(p-ビフェニル) メチレン(シクロペンタジエニル) (2, 7-ジフェニル-3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ(1-ナフチル) メチレン(シクロペンタジエニル) (2, 7-ジメチル-3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ(1-ナフチル) メチレン(シクロペンタジエニル) (2, 7-ジフェニル-3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ(2-ナフチル) メチレン(シクロペンタジエニル) (2, 7-ジメチル-3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ(2-ナフチル) メチレン(シクロペンタジエニル) (2, 7-ジフェニル-3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリドなどが含まれる。

- [0054] 一般式 [1] で表される架橋メタロセン化合物の第9の具体例には、ジ(ナフチルメチル) メチレン(シクロペンタジエニル) (2, 7-ジメチル-3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ(ナフチルメチル) メチレン(シクロペンタジエニル) (2, 7-ジフェニル-3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ(p-イソプロピルフェニル) メチレン(シクロペンタジエニル) (2, 7-ジメチル-3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ(p-イソプロピルフェニル) メチレン(シクロペンタジエニル) (2, 7-ジフェニル-3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ(ビフェニルメチル) メチレン(シクロペンタジエニル) (2, 7-ジメチル-3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ(ビフェニルメチル) メチレン(シクロペンタジエニル) (2, 7-ジフェニル-3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリドなどが含まれる。

- [0055] 一般式 [1] で表される架橋メタロセン化合物の第10の具体例には、ジフェニルシリレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジフェニルシリレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジフェニル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリドなどが含まれる。
- [0056] 第1～第10の具体例として記載した架橋メタロセン化合物の、1) 中心金属Mを、「ジルコニウム」から「ハフニウム」や「チタニウム」に代えた化合物や、2) 「ジクロリド」を「ジフロライド」、「ジブロミド」、「ジアイオダイド」とした化合物、3) 「ジクロリド」を「ジメチル」や「メチルエチル」とした化合物も、架橋メタロセン化合物の具体例として例示できる。
- [0057] 一般式 [1] で表される架橋メタロセン化合物は、 R^7 や R^{10} が、tert-ブチル基などのアルキル基であると、高分子量のシンジオタクティック4-メチルペンテン-1系重合体を与えるので、好ましく用いられる。
- [0058] また、前記重合反応における触媒系に含まれる成分(K)には、このような架橋メタロセン化合物を単独で、または2種以上組み合わせて含まれていてもよい。
- [0059] 一般式 [1] で表される架橋メタロセン化合物は、公知の方法によって製造可能であり、特に製造法が限定されるわけではない。公知の製造方法として例えば、本出願人による特許出願であるWO2001/27124号およびWO2004/087775号に記載の方法を挙げることができる。
- [0060] 前記の通り、前記重合反応における触媒系に含まれる成分(L)は、(L-1) 有機アルミニウムオキシ化合物、(L-2) 前記架橋メタロセン化合物と反応してイオン対を形成する化合物、および(L-3) 有機アルミニウム化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物から構成される。
- [0061] (L-1) 有機アルミニウムオキシ化合物
- (L-1) 有機アルミニウムオキシ化合物は、従来公知のアルミノキサンでありうる。従来公知のアルミノキサンは、例えば、下記一般式 [2] や、一

般式〔３〕で表される。

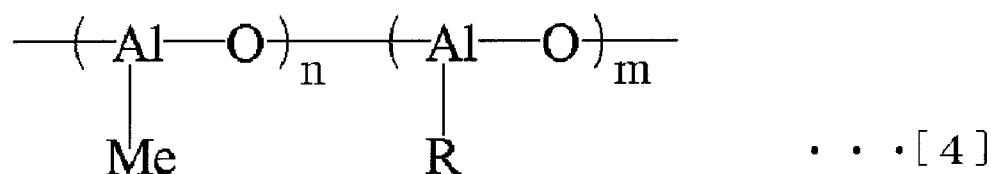
〔化３〕



[0062] 上記一般式〔２〕および〔３〕において、Rは炭素数１～１０の炭化水素基、nは２以上の整数を示す。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以上のアルミノキサンが好ましい。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。

[0063] また、（Ｌ－１）有機アルミニウムオキシ化合物は、下記一般式〔４〕で表される修飾メチルアルミノキサンなどであってもよい。

〔化４〕



[0064] 一般式〔４〕において、Rは炭素数１～１０の炭化水素基、mおよびnはそれぞれ２以上の整数を示す。この修飾メチルアルミノキサンは、トリメチルアルミニウムとトリメチルアルミニウム以外のアルキルアルミニウムを用いて調製され、一般的に「MMAO」と称されることもある。MMAOは、市販されているものもあるし、例えばUS4960878などに記載の方法でも調製されうる。

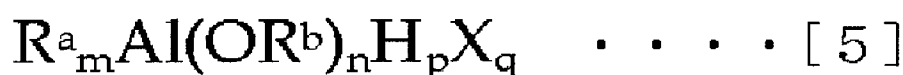
[0065] （Ｌ－２）架橋メタロセン化合物と反応してイオン対を形成する化合物

架橋メタロセン化合物（K）と反応してイオン対を形成する化合物（L-2）の例には、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。これらは、特表平 1-501950 号公報や US 5321106 号などに記載されている。さらに、化合物（L-2）の例には、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。以下において、化合物（L-2）を「イオン性化合物」と略称する場合がある。

[0066] （L-3）有機アルミニウム化合物

（L-3）有機アルミニウム化合物としては、例えば下記一般式〔5〕で表される有機アルミニウム化合物などを挙げることができる。

[化5]



[0067] 一般式〔5〕において、 R^a および R^b は、炭素原子数が1～15、好ましくは1～4の炭化水素基を示し、互いに同一であっても異なってもよい。 X はハロゲン原子を示す。 m は $0 < m \leq 3$ 、 n は $0 \leq n < 3$ 、 p は $0 \leq p < 3$ 、 q は $0 \leq q < 3$ の数であり、かつ $m + n + p + q = 3$ である。

[0068] 一般式〔5〕で表される有機アルミニウム化合物の具体例には、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリ n -ブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウムなどのトリ n -アルキルアルミニウム；トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ sec -ブチルアルミニウム、トリ $tert$ -ブチルアルミニウム、トリ2-メチルブチルアルミニウム、トリ3-メチルヘキシルアルミニウム、トリ2-エチルヘキシルアルミニウムなどのトリ分岐鎖アルキルアルミニウム；トリシクロヘキシルアルミニウム、トリシクロオクチルアルミニウムなどのトリシクロアルキルアルミニウム；トリフェニルアルミニウム、トリトリルアルミニウムなどのトリアリールアルミニウム；ジイソプロピルアルミニウムハイドライド、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、 $z \leq 2x$ である）などで表されるイソプレニルアルミニウムなどのアルケニルアルミニウム；イソブチルアルミニウムメトキシド、イソブチルアルミニウムエトキシドなどのアルキルアルミニウムアルコキシド；ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジブチルアルミニウムブトキシドなどのジアルキルアルミニウムアルコキシド；エチルアルミニウムセスキエトキシド、ブチルアルミニウムセスキブトキシドなどのアルキルアルミニウムセスキアルコキシド；一般式 $R^{a_{2.5}} A I (OR^b)_{0.5}$ 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など、その他の部分的に水素化されたアルキルアルミニウム；エチルアルミニウムエトキシクロリド、ブチルアルミニウムブトキシクロリド、エチルアルミニウムエトキシブロミドなどの部分的にアルコキシ化およびハロゲン化されたアルキルアルミニウムなどを挙げることができる。

[0069] 入手容易性の点から、(L-3) 有機アルミニウム化合物は、トリメチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムなどであることが好ましい。

[0070] (N) 担体

前記重合反応における触媒系には、成分(K)と成分(L)の一方または

両方とを担持する成分（N）担体を含んでいてもよい。成分（N）担体は、無機化合物または有機化合物であって、顆粒状ないしは微粒子状の固体であることが好ましい。

[0071] 成分（N）担体を構成する無機化合物の好ましい例には、多孔質酸化物、無機ハロゲン化物、粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物などが含まれる。

[0072] 多孔質酸化物の具体例には、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 ZrO 、 TiO_2 、 B_2O_3 、 CaO 、 ZnO 、 BaO 、 ThO_2 や、これらを含む複合物または混合物が含まれる。複合物または混合物の例には、天然または合成ゼオライト、 $\text{SiO}_2\text{-MgO}$ 、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-MgO}$ などが含まれる。これらの多孔質酸化物のうち、 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。

[0073] 無機ハロゲン化物の具体例には、 MgCl_2 、 MgBr_2 、 MnCl_2 、 MnBr_2 などが含まれる。無機ハロゲン化物は、ボールミル、振動ミルによる粉碎物であってもよい。また、アルコールなどの溶媒に溶解された無機ハロゲン化物を、析出剤により析出させた微粒子状の析出物であってもよい。

[0074] 粘土は通常、粘土鉱物を主成分として構成される。イオン交換性層状化合物とは、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る。イオン交換性層状化合物に含まれるイオンは、交換されることができる。多くの粘土鉱物は、イオン交換性層状化合物である。

[0075] これらの粘土、粘土鉱物、イオン交換性層状化合物は、天然産物に限られず、人工合成物であってもよい。イオン交換性層状化合物は、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でありうる。

[0076] イオン交換性層状化合物は、各層の間にあるイオンを他の大きな嵩高いイオンと交換することができる。嵩高いイオンにより、層間が拡大した状態の

層化合物を担体（N）として用いてもよい。好ましいイオン交換性層状化合物は、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。

[0077] 成分（N）担体を構成する有機化合物としては、粒径が $10 \sim 300 \mu\text{m}$ の範囲にある顆粒状ないしは微粒子状固体を挙げることができる。具体的には、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテンなどの炭素原子数が $2 \sim 14$ 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。

[0078] 前記重合反応の触媒系には、さらに必要に応じて、アルコール類、フェノール性化合物、カルボン酸、リン化合物およびスルホン酸塩等の有機化合物成分（P）が含まれていてもよい。

[0079] 重合反応において触媒系を構成するときに、各成分の使用法、添加順序は適宜に設定されるが、例えば以下のいずれかの手順で行えばよい。

（1）成分（K）を単独で重合器に添加する。

（2）成分（K）および成分（L）を、任意の順序で重合器に添加する。

（3）成分（K）を担持した担体（N）、および成分（L）を、任意の順序で重合器に添加する。

（4）成分（L）を担持した担体（N）、および成分（K）を、任意の順序で重合器に添加する。

（5）成分（K）と成分（L）とを担持した担体（N）を重合器に添加する。

[0080] 上記（2）～（5）の手順においては、各触媒成分の少なくとも2つ以上を混合した後に、重合器に添加してもよい。上記（4）および（5）の手順において、成分（L）は担体（N）に担持されているが、必要に応じて担持されていない成分（L）を、任意の順序でさらに添加してもよい。この場合の、担持されている成分（L）と担持されていない成分（L）とは、同一成分でも異なる成分でもよい。

- [0081] また、担体（N）に成分（K）が担持された固体触媒成分、担体（N）に成分（K）および成分（L）が担持された固体触媒成分を用いて重合する際にも、予備重合したオレフィンを重合してもよい。
- [0082] 重合反応は、溶液重合、懸濁重合などの液相重合法、または気相重合法のいずれによっても実施できる。液相重合法において用いられる不活性炭化水素媒体として具体的には、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；エチレンクロリド、クロルベンゼン、ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素またはこれらの混合溶媒などを挙げることができ、オレフィン自身を溶媒として用いることもできる。
- [0083] 重合触媒系を用いてオレフィン重合する反応系において、成分（K）の量は、反応容積１リットル当たり、通常 $10^{-9} \sim 10^{-1}$ モル、好ましくは $10^{-8} \sim 10^{-2}$ モルとすることが好ましい。
- [0084] 重合反応系における成分（L-1）の含量は、成分（K）に含まれる全遷移金属原子（M）に対するモル比 $[(L-1)/M]$ を、通常 $0.01 \sim 5000$ とし、好ましくは $0.05 \sim 2000$ とする。
- 重合反応系における成分（L-2）の含量は、成分（K）に含まれる全遷移金属原子（M）に対するモル比 $[(L-2)/M]$ を、通常 $1 \sim 10$ とし、好ましくは $1 \sim 5$ とする。
- 重合反応系における成分（L-3）の含量は、成分（K）中の全遷移金属（M）に対する成分（L-3）中のアルミニウム原子のモル比 $[(L-3)/M]$ を、通常 $10 \sim 5000$ とし、好ましくは $20 \sim 2000$ とする。
- [0085] 重合反応系における成分（P）の含量は、成分（L）が成分（L-1）の場合には、モル比 $[(P)/(L-1)]$ を、通常 $0.01 \sim 10$ とし、好ましくは $0.1 \sim 5$ とする；成分（L）が成分（L-2）の場合は、モル比 $[(P)/(L-2)]$ を、通常 $0.01 \sim 10$ とし、好ましくは $0.1 \sim 5$ とす

る；成分（L）が成分（L-3）の場合には、モル比〔（P）／（L-3）〕を、通常0.01～2とし、好ましくは0.005～1とする。

[0086] 重合反応の反応温度は、通常－50～200℃であり、好ましくは－50～100℃、より好ましくは－50～50℃、さらに好ましくは－40～20℃、最も好ましくは－35℃～10℃の範囲である。－50℃よりも低い重合温度では、触媒の重合活性が十分に発現できないことがある。また、重合反応温度が200℃を超えると、得られるポリマーの分子量が十分に高まらないことがある。

[0087] 重合反応の反応圧力は、通常常圧～10MPaゲージ圧、好ましくは常圧～5MPaゲージ圧である。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。さらに重合反応を、反応条件の異なる2ステップ以上に分けて行うことも可能である。

[0088] 得られるオレフィン重合体の分子量は、重合系に水素を存在させるか、または重合温度を変化させることによっても調節することができる。さらに、使用する成分（B）の量により分子量を調節することもできる。水素を添加する場合、その量はオレフィン1kgあたり0.001～100NL程度が適当である。

[0089] 3. グラフト変性されたシンジオタクティック構造を有する4-メチルペンテン-1系重合体

本発明の4-メチルペンテン-1系重合体は、変性単量体でグラフト変性されていてもよい。特に、樹脂の接着性やシート性を高めたい場合に、4-メチルペンテン-1系重合体をグラフト変性すると好ましい場合がある。

[0090] グラフト変性するための変性単量体の具体例には、（メタ）アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、テトラヒドロフマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、エンドーシスービスクロ〔2.2.1〕ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸（ナジック酸TM）などの不飽和カルボン酸、またはこれらの酸ハライド、酸アミド、酸イミド、酸無水物、エステルなどの誘導体などが挙げられる。これらの誘導体の具体例としては、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、マレイン酸ジメチル、グリシジルマレエート、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチルなどの(メタ)アクリル酸アルキルエステルなどが挙げられる。

[0091] これらの変性単量体のなかで、不飽和ジカルボン酸またはその酸無水物が好ましく、特にマレイン酸、ナジック酸TMまたはこれらの酸無水物が好ましい。また、変性単量体は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いることができる。グラフト変性されたシンジオタクティック4-メチルペンテン-1系重合体中の、変性単量体の含有量(グラフト量)は、通常0.1~20重量%、好ましくは0.5~5重量%である。

[0092] シンジオタクティック構造を有する4-メチルペンテン-1系重合体をグラフト変性する方法としては、たとえば、1) 4-メチルペンテン-1系重合体と変性単量体とを、重合開始剤の存在下に溶媒中で、100~300℃(好ましくは125~250℃)の温度にて加熱混合する方法; 2) 4-メチルペンテン-1系重合体と変性単量体とを、押出機を用いて、重合開始剤の存在下で溶媒を使用せずに、250~300℃の温度で混練する方法などがある。

[0093] グラフト変性するために用いられる重合開始剤の例には、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ-*t*-ブチルパーオキシ-ヘキシン-3、ジイソプロピルパーオキシドなどのアルキルパーオキシド類; ジクミルパーオキシドなどのアリールパーオキシド類; ラウロイルパーオキシドなどのアシルパーオキシド類; ジベンゾイルパーオキシドなどのアロイルパーオキシド類; メチルエチルケトンヒドロパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシドなどのケトンパーオキシド類; *t*-ブチルパーオキシド、クメンヒドロパーオキシドなどのヒドロパーオキシド類; パーオキシカーボン類、パーオキシカルボキシレート類などの有機過酸化物が挙げられる。これらは1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いることができる。重合開始剤の使用量は、4-メチル-1-ペンテン系重合体100重量部に対し、通常0.01~1重量部程度である。

[0094] グラフト変性するために用いられる溶媒の例には、ヘキサン、ヘプタン、

オクタン、デカン、ドデカン、テトラデカンなどの脂肪族炭化水素；メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、シクロオクタン、シクロデカンなどの脂環式炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クメン、エチルトルエン、トリメチルベンゼン、シメン、ジイソプロピルベンゼンなどの芳香族炭化水素；クロロベンゼン、ブロモベンゼン、*o*-ジクロロベンゼン、四塩化炭素、トリクロロエタン、トリクロロエチレン、テトラクロロエタン、テトラクロロエチレンなどのハロゲン化炭化水素；脂肪族炭化水素の混合物である灯油などが挙げられる。これらは1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いることができる。溶媒の使用量は、4-メチルペンテン-1系重合体100重量部に対し、通常100～5000重量部程度である。

[0095] 4. シンジオタクティック構造を有する4-メチルペンテン-1系重合体を含有する樹脂組成物

本発明のシンジオタクティック構造を有する4-メチルペンテン-1系重合体は、任意の用途で用いられ、用途に応じて、種々の添加剤を配合されて樹脂組成物とされてもよい。添加剤の種類および量は、発明の目的を損なわない限り、特に限定されない。添加剤の例には、結晶核剤、耐候安定剤、耐熱安定剤、帯電防止剤、スリップ防止剤、アンチブロッキング剤、発泡剤、結晶化助剤、防曇剤、透明核剤、滑剤、顔料、染料、可塑剤、老化防止剤、塩酸吸収剤、酸化防止剤、離型剤、衝撃改良剤、抗UV剤などが含まれる。

[0096] 本発明の樹脂組成物は、4-メチルペンテン-1系重合体と他の成分（添加剤など）とを混合して得ることができる。混合は、例えば、ヘンシェルミキサー、V-ブレンダー、リボブレンダー、タンブラーブレンダーなどを用いて行えばよい。混合後、さらに一軸押出機、二軸押出機、ニーダー、バンバリーミキサーなどで熔融混練し、造粒あるいは粉碎することが好ましい。4-メチルペンテン-1系重合体に、各成分をより均一に分散させるため、多軸押出機、ニーダー、バンバリーミキサーなどの混練性能に優れた装置を使用すると好ましい。

[0097] 本発明の樹脂組成物の成型体は、アイソタクティック構造を有する4-メチルペンテン-1系重合体を含有する樹脂組成物の成型体よりも、耐摩擦磨耗特性が高い。一般的に4-メチルペンテン-1系重合体は耐磨耗特性が低いことが知られているが、本発明によりそれが改善されうる。

[0098] 5. 4-メチルペンテン-1系重合体の延伸成型体

(1) 延伸性形用の樹脂組成物

本発明の4-メチルペンテン-1系重合体を延伸成型体に加工したい場合には、無機充填剤などの各種配合剤が配合された樹脂組成物（延伸成型用の樹脂組成物）とされていることが好ましい場合がある。たとえば、無機充填剤を配合された樹脂組成物を原反シートとして、延伸することができる。

[0099] 無機充填材の具体例には、微粉末タルク、カオリナイト、焼成クレー、パイロフィライト、セリサイト、ウォラスナイトなどの天然珪酸または珪酸塩；沈降性炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムなどの炭酸塩；水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウムなどの水酸化物；酸化亜鉛、亜鉛華、酸化マグネシウムなどの酸化物；含水珪酸カルシウム、含水珪酸アルミニウム、含水珪酸、無水珪酸などの合成珪酸または珪酸塩などの粉末状充填材；マイカなどのフレーク状充填材；塩基性硫酸マグネシウムウィスカー、チタン酸カルシウムウィスカー、ホウ酸アルミニウムウィスカー、セピオライト、PMF（Processed Mineral Fiber）、ゾノトライト、チタン酸カリ、エस्ताダイトなどの繊維状充填材；ガラスバルン、フライアッシュバルンなどのバルン状充填材などが含まれる。

[0100] 上記無機充填材のうち、特に微粉末タルクが好ましく、その平均粒径は0.2～3 μ m、特に0.2～2.5 μ mであることが好ましい。また微粉末タルクのうち、その粒径が5 μ m以上の粒子の含有割合が10重量%以下、好ましくは8重量%以下であることが望ましい。微粉末タルクの粒径は、液相沈降法によって測定することができる。また、このような微粉末タルクのうちでも、アスペクト比（縦または横のいずれかの長さと、厚みとの比を示す）の平均値が3以上、特に4以上であるタルクが好ましく用いられる。

- [0101] 上記無機充填材（好ましくは、微粉末タルク）は、無処理であっても、予め表面処理がされていてもよい。表面処理の例には、シランカップリング剤、高級脂肪酸、脂肪酸金属塩、不飽和有機酸、有機チタネート、樹脂酸、ポリエチレングリコールなどの処理剤を用いる化学的または物理的処理が挙げられる。
- [0102] 延伸成形用の4-メチルペンテン-1系重合体を含む樹脂組成物には、無機充填材とともに、ハイスチレン類、リグニン類、再ゴムなどの有機充填材が配合されていてもよい。
- [0103] 延伸成形用の4-メチルペンテン-1系重合体を含む樹脂組成物には、本発明の目的を損なわない範囲で、フェノール系酸化防止剤、硫黄系酸化防止剤、リン系酸化防止剤などの酸化防止剤；芳香族カルボン酸アルミニウム塩、芳香族リン酸エステル塩、ジベンジリデンソルビトールなどの核剤；耐熱安定剤、紫外線吸収剤、滑剤、アンチブロッキング剤、帯電防止剤、難燃剤、顔料、染料、分散剤、銅害防止剤、中和剤、発泡剤、可塑剤、気泡防止剤、架橋剤、過酸化物などの流れ性改良剤、光安定剤、ウエルド強度改良剤などの添加剤、防曇剤などの各種配合剤を含有していてもよい。
- [0104] フェノール系酸化防止剤の例には、2, 6-ジ-*tert*-ブチル-*p*-クレゾール、ステアリル（3, 3-ジメチル-4-ヒドロキシベンジル）チオグリコレートなどのフェノール類；および4, 4'-ブチリデンビス（2-*tert*-ブチル-5-メチルフェノール）の炭酸オリゴエステル（たとえば重合度2、3、4、5、6、7、8、9、10など）などの多価フェノール炭酸オリゴエステル類が含まれる。
- [0105] 硫黄系酸化防止剤の例には、ジアルキルチオジプロピオネートなどが含まれる；リン系酸化防止剤の例には、トリフェニルホスファイトなどが含まれる。
- [0106] また一般式 $M_x A_l Y(OH)_{2x+3Y-2Z}(A)_Z \cdot aH_2O$ （式中、MはMg、CaまたはZnを示し；Aは水酸基以外のアニオンを示し；x、yおよびzは正数であり、aは0または正数である）で示される複化合物を、たと

例えば塩酸吸収剤として添加することができる。

[0107] 光安定剤の例には、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノンなどが含まれる。滑剤の例には、パラフィンワックス、ポリエチレンワックス、ステアリン酸カルシウムなどが含まれる。

[0108] このような添加剤は、4-メチルペンテン-1系重合体100重量部に対して、0.0001～10重量部の量で配合されることが好ましい。4-メチルペンテン-1系重合体に上記のような添加剤などを含有されると、物性バランス、耐久性、塗装性、印刷性、耐傷付き性および成形加工性などが一層向上された成形体となる。

[0109] 延伸成形用の樹脂組成物には、さらに本発明の目的を損なわない限り、樹脂組成物100重量部に対して、0.1～30重量部の他の樹脂（例えばポリオレフィン類、ポリアミド類、ポリエステル類など）を含有してもよい。

[0110] (2) 延伸成形体

本発明の4-メチルペンテン-1系重合体の延伸成形体は、例えば、4-メチルペンテン-1系重合体を含む樹脂組成物からなる原反シートを製造し、それを延伸すればよい。

[0111] 原反シートの製造方法に特に制限はなく、たとえばプレス成形、押出成形、インフレーション成形などの方法、または溶液流延法などの公知の方法で成形することができる。生産効率性の向上という観点では、押出成形法、インフレーション成形法や、溶液流延法等を用いてもよい。さらに延伸成形体の生産の効率と安定化という観点では、溶融押出し成形法によって形成された原反シートを延伸配向させることによって、延伸成形体を得ることが好ましい。

[0112] 溶融押出し成形を行う場合、具体的には、一軸押出機にて、所定のシリンダ温度および所定のキャストロール温度で成形を行って原反シートを形成する。溶融押出し成形により原反シートを得る場合に、押出機のロール間で加圧圧縮すると、得られるシートの透明性をより高くすることができる。予め溶融押出し成形により製造しておいた原反シートを、延伸成形装置に供給し

てもよいし、溶融押出し成形と、延伸成形とを連続的に行ってもよい。

[0113] 形成した原反シートを、延伸機にて所定の延伸速度にて該原反シートの延伸成形を行う。延伸は、一軸延伸、二軸延伸、逐次延伸などのいずれで行ってもよい。

[0114] 延伸温度は、通常、樹脂のガラス転移点 (T_g) $\sim 200^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $T_g \sim 180^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $T_g \sim 150^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で行われる。また延伸性を改善するために、延伸前に、原反シートを予熱しておくことが好ましい。延伸前の予熱は、 $T_g \sim 180^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $T_g \sim 150^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で、通常5分間程度行えば十分である。

[0115] 延伸速度は、通常 $1\text{ mm/sec} \sim 500\text{ mm/sec}$ 、好ましくは $2\text{ mm/sec} \sim 100\text{ mm/sec}$ 、より好ましくは $5\text{ mm/sec} \sim 100\text{ mm/sec}$ とする。延伸倍率は、通常2～6倍、好ましくは3～5倍とする。結晶化度・結晶サイズを増加させないためには、延伸倍率を小さくし、延伸速度を大きくすると好ましい場合がある。延伸の方向は、原反シートの押し出し方向に行うことが好ましい。このような条件のもとで延伸すると、延伸ムラや延伸切れを発生させることなく、効率的に延伸成形体を製造することができる。

[0116] フィルムを延伸することにより、機械的強度を有するフィルムを得ることが可能となる。また、光学フィルムとして使用する場合は、複屈折、その角度依存性、その温度依存性等の物性を所望の値にさらに精密に調整することができる。また、延伸倍率は、所望の光学的性質等により適宜選択すればよいが、通常1.2～10倍、好ましくは1.5～5倍である。

[0117] 延伸成形体の厚みは、原反シートの厚み、延伸倍率等を変えることによって調節することができる。延伸成形体の厚さに特に上限は無く、従来本技術分野において「シート」と呼ばれていたものも含む。また、延伸成形体を光学フィルムとして用いる場合には、光学用途に使用可能な程度の厚さとする。延伸成形体の厚みは、通常は $10 \sim 200\text{ }\mu\text{m}$ であり、好ましくは $20 \sim 200\text{ }\mu\text{m}$ である。このような範囲であれば、フィルムの生産性がより向上

し、またフィルム成形時にピンホールなどを生じることなく、また十分な機械強度も得られる。

[0118] 延伸成形体（好ましくは延伸フィルム）は、厚み均一性、透明性、また特に未延伸成形物に比較して機械的強度に優れる。強度が要求されるプリント基板用離型フィルム、熱硬化性樹脂用離型フィルム、半導体製造用封止フィルム、合成皮革用工程紙、ベーキングカートンや青果物用包装材、各種の医療用あるいは食器用フィルム、血小板保存用袋、細胞保存用袋、微生物検出培地用のシート、瞬時の耐熱性が要求される殺菌工程に利用するバッグ、農薬や化粧品用のボトル等に好適に使用することができる。

[0119] 本発明の延伸成形体、好適には延伸フィルムは、透明性にも優れ光学用途に十分な複屈折性を示すことから、光学用途にも好適に用いることができる。本発明の延伸フィルムは、さらに具体的には、透明光学フィルム、とりわけ位相差板、偏光板保護フィルム（偏光保護膜）、剥離フィルム、保護フィルム、光学補償フィルムなどの用途に好適に使用することができ、本実施形態はこれら透明光学フィルムを提供する。なお、光学補償フィルムは、本実施形態のフィルムを用いた単層構造のものであってもよいし、複数のフィルムなどを組み合わせた多層構造のものであってもよい。このようなフィルムは、液晶ディスプレイ、ELディスプレイ、タッチパネル、フィールドエミッションディスプレイ、LED等の各種表示素子に好ましく用いることができる。

[0120] 6. 4-メチルペンテン-1系重合体樹脂積層体

本発明の樹脂積層体（「4-メチルペンテン-1系重合体樹脂積層体」ともいう）は、シンジオタクティック構造を有する4-メチルペンテン-1系重合体（A）からなる層（I）と；接着性樹脂組成物（B）からなる中間層（II）と；オレフィン系重合体（C）からなる層（III）とを有する。

[0121] （1）4-メチルペンテン-1系重合体（A）

本発明の樹脂積層体における層（I）は、4-メチルペンテン-1系重合体（A）で構成される。4-メチルペンテン-1系重合体（A）は、前述のシン

ジオタクティック構造を有する 4-メチルペンテン-1 系重合体であればよい。

[0122] (2) 接着性樹脂組成物 (B)

本発明の樹脂積層体における層 (I) と層 (III) とを接着させる中間層 (II) は、接着性樹脂組成物 (B) で構成される。接着性樹脂組成物 (B) は、前述のシンジオタクティック構造を有する 4-メチルペンテン-1 系重合体 (b-1) と、他の種類の重合体とを含むことが好ましい。それにより、層 (I) と層 (III) とを強固に接着させることができる。

[0123] 接着性樹脂組成物 (B) に含まれる 4-メチルペンテン-1 系重合体 (b-1) は、前述のシンジオタクティック構造を有する 4-メチルペンテン-1 系重合体であればよい。4-メチルペンテン-1 系重合体 (b-1) は、層 (I) を構成する 4-メチルペンテン-1 系重合体 (A) と全く同一性状であってもよいし、異なる性状を有していてもよい。通常は、同一性状の重合体であることが多い。

[0124] 接着性樹脂組成物 (B) に含まれる他の種類の重合体の好ましい例には、1-ブテン系重合体、1-ブテン系重合体とプロピレン系重合体との組合せ、1-ブテン系重合体とエチレン・ブテン共重合体と必要に応じてプロピレン・ブテン共重合体との組合せが含まれる。

[0125] 接着性樹脂組成物 (B1) は、4-メチルペンテン-1 系重合体 (b-1) と 1-ブテン系重合体 (b-2) とを含み；より具体的には、40～97.5 重量部の 4-メチルペンテン-1 系重合体 (b-1) と、2.5～60 重量部の 1-ブテン系重合体 (b-2) とを含有することが好ましい ((b-1) と (b-2) の合計量を 100 重量部とする)。

[0126] 接着性樹脂組成物 (B2) は、4-メチルペンテン-1 系重合体 (b-1) と、1-ブテン系重合体 (b-2) と、プロピレン系重合体 (b-3) とを含み；より具体的には、40～97.5 重量部の 4-メチルペンテン-1 系重合体 (b-1) と、2.5～60 重量部の 1-ブテン系重合体 (b-2) とを含有し ((b-1) と (b-2) との合計量を 100 重量部とする)、さらに

(b-1) と (b-2) との合計量 100 重量部に対して、1~100 重量部のプロピレン系重合体 (b-3) を含有することが好ましい。

[0127] 接着性樹脂組成物 (B1) または (B2) は特に、4-メチルペンテン-1 系重合体 (A) からなる層 (I) と、プロピレン系重合体 (c-1) からなる層 (III) とを接着する中間層 (II) に好ましく用いられる。

[0128] 接着性樹脂組成物 (B3) は、4-メチルペンテン-1 系重合体 (b-1) と、1-ブテン系重合体 (b-2) と、エチレン・ブテン共重合体 (b-4) と、必要に応じてプロピレン・ブテン共重合体 (b-5) とを含み；より具体的には、20~60 重量部の 4-メチルペンテン-1 系重合体 (b-1) と、5~40 重量部の 1-ブテン系重合体 (b-2) と、30~60 重量部のエチレン・ブテン共重合体 (b-4) と、0~30 重量部のプロピレン・ブテン共重合体 (b-5) とを含有することが好ましい ((b-1) と (b-2) と (b-4) と (b-5) との合計量を 100 重量部とする)。

[0129] 接着性樹脂組成物 (B3) は特に、4-メチルペンテン-1 系重合体 (A) からなる層 (I) と、エチレン系重合体 (c-2) からなる層 (III) とを接着する中間層 (II) に好ましく用いられる。

[0130] 本発明の接着性樹脂組成物 (B) に含まれる 1-ブテン系重合体 (b-2) は、1-ブテンの単独重合体であるか、または 1-ブテンと 1-ブテン以外の α -オレフィンとの共重合体であって、1-ブテンから導かれる構成単位を 60 モル%以上含有する共重合体である。特に、1-ブテンから導かれる構成単位を 80 モル%以上含有する 1-ブテン系重合体 (b-2) は、4-メチルペンテン-1 系重合体 (b-1) との相溶性に優れる。

[0131] ここで、1-ブテン以外の α -オレフィンの例には、エチレン、プロピレン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-テトラデセン、1-オクタデセンなどのブテン以外の炭素原子数が 2~20 の α -オレフィンが挙げられる。これらの α -オレフィンは、1 種単独でまたは 2 種以上組み合わせて用いることができる。これらのなかでは、エチレン、プロピレンが好ましい。

[0132] 1-ブテン系重合体 (b-2) は、ASTM D1238 に準じ、荷重 2.

16 kg、温度190℃の条件で測定したMFRが、0.01～100 g／10分、好ましくは0.1～50 g／10分の範囲にあることが好ましい。1-ブテン系重合体（b-2）のMFRが上記範囲内にあると、シンジオタクティック構造を有する4-メチルペンテン-1系重合体（b-1）との混合性がよくなり、接着性樹脂組成物（B）に高い接着性能を付与する。

[0133] 接着性樹脂組成物（B）に含まれるプロピレン系重合体（b-3）は、プロピレンの単独重合体であるか、プロピレンから導かれる構成単位の割合が90モル%以上、好ましくは95モル%以上であるプロピレン・エチレンランダム共重合体、プロピレン・エチレン・1-ブテンランダム共重合体、プロピレン・1-ブテンランダム共重合体などのプロピレン・ α -オレフィンランダム共重合体であるか、またはエチレンから導かれる構成単位の割合が5～30モル%のプロピレン・エチレンブロック共重合体などである。

[0134] プロピレン系重合体（b-3）は、ASTM D1238に準じ、荷重2.16 kg、温度230℃の条件で測定したMFRが、0.01～100 g／10分、好ましくは0.1～50 g／10分の範囲にあることが好ましい。プロピレン系重合体（b-3）のMFRが上記範囲内にあると、樹脂組成物を構成する他の樹脂との混合性がよくなる。

[0135] 本発明の接着性樹脂組成物（B）に含まれるエチレン・ブテン共重合体（b-4）は、エチレンから導かれる構成単位を60モル%以上、好ましくは80モル%以上含有する共重合体である。エチレン・ブテン共重合体（b-4）は、ASTM D1238に準じ、荷重2.16 kg、温度190℃の条件で測定したMFRが、0.01～100 g／10分、好ましくは0.1～50 g／10分の範囲にあることが好ましい。エチレン・ブテン系重合体（b-4）のMFRが上記範囲内にあると、樹脂組成物を構成する他の樹脂との混合性がよくなり、接着性樹脂組成物（B）は高い接着性能を発揮する。

[0136] 本発明の接着性樹脂組成物（B）に含まれるプロピレン・ブテン共重合体（b-5）は、プロピレンから導かれる構成単位を60モル%以上、好まし

くは80モル%以上含有する共重合体である。プロピレン・ブテン共重合体（b-5）は、ASTM D1238に準じ、荷重2.16kg、温度190°Cの条件で測定したMFRが、0.01~100g/10分、好ましくは0.1~50g/10分の範囲にあること好ましい。プロピレン・ブテン系重合体（b-5）のMFRが上記範囲内にあると、樹脂組成物を構成する他の樹脂との混合性がよくなり、接着性樹脂組成物（B）は高い接着性能を発揮する。

[0137] 本発明の接着性樹脂組成物（B）は、例えば、本発明の4-メチルペンテン-1系重合体と、他の樹脂とを、公知の方法により溶融混練することにより製造することができる。たとえば、シンジオタクティック4-メチルペンテン-1系重合体と、所定量の他の樹脂とを、Vブレンダー、リボンブレンダー、ヘンシェルミキサー、タンブラーブレンダーなどで混合した後、単軸押出機、複軸押出機などで溶融混練し、造粒するか、またはニーダー、バンバリーミキサーなどで溶融混練し、粉碎することにより製造することができる。

[0138] （3）オレフィン系重合体（C）

本発明の樹脂積層体における層（III）を構成するオレフィン系重合体（C）は、ポリプロピレン、プロピレン・ α -オレフィン共重合体、ブロックポリプロピレン、ランダムポリプロピレンなどのプロピレン系重合体（c-1）、ポリエチレン、エチレン・ α -オレフィン共重合体、エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体などのエチレン系重合体（c-2）、ポリ-1-ブテン、1-ブテン系共重合体などのブテン系重合体、などが挙げられる。好ましくは、プロピレン系重合体（c-1）やエチレン系重合体（c-2）である。

[0139] プロピレン系重合体（c-1）は、特にポリプロピレン、またはプロピレンと30モル%以下のエチレンとの共重合体、もしくはプロピレンと30モル%以下の炭素原子数が4~12の α -オレフィンとの共重合体であることが好ましい。プロピレン系重合体（c-1）は、ブロック共重合体でも、ランダム共重合体でもよい。また、X線回折法により測定した結晶化度が30%

以上であることが好ましい。

[0140] エチレン系重合体（c-2）は、特にポリエチレン、またはエチレンと30モル%以下の炭素原子数が3以上の α -オレフィンとの共重合体であることが好ましい。エチレン系重合体（c-2）には、直鎖状低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、高圧法低密度ポリエチレンが含まれる。また、X線回折法により測定した結晶化度が30%以上であることが好ましい。

[0141] 本発明の4-メチルペンテン-1系重合体樹脂積層体の各層を構成する樹脂には、無機充填剤などの各種配合剤が含まれていてもよい。配合剤は、前述の延伸性形用の樹脂組成物に含まれる配合剤と同様の配合剤でありうる。

[0142] （4）樹脂積層体

本発明の4-メチルペンテン-1系重合体樹脂積層体の好ましい層構成は、例えば以下の[α] [β] [γ] に大別されうる。

[0143] [α] 中間層（II）が、4-メチルペンテン-1系重合体（b-1）と1-ブテン系重合体（b-2）とからなる接着性樹脂組成物（B1）である積層体。

[α'] 前記[α]の好ましい態様として、中間層（II）が、40～97.5重量部の4-メチルペンテン-1系重合体（b-1）と、2.5～60重量部の1-ブテン系重合体（b-2）とを含有する（（b-1）と（b-2）との合計量を100重量部とする）接着性樹脂組成物（B1）である積層体。

[α''] 前記[α]の好ましい態様として、層（III）が、プロピレン系重合体（c-1）であり；中間層（II）が、40～97.5重量部の4-メチル-1-ペンテン系重合体（b-1）と、2.5～60重量部の1-ブテン系重合体（b-2）とを含有する（（b-1）と（b-2）との合計量を100重量部とする）接着性樹脂組成物（B1）である積層体。

[0144] [β] 中間層（II）が、4-メチルペンテン-1系重合体（b-1）と1-ブテン系重合体（b-2）とプロピレン系重合体（b-3）とからなる前記接着性樹脂組成物（B2）である積層体。

〔 β' 〕 前記〔 β 〕の好ましい態様として、中間層（II）が、40～97.5重量部の4-メチルペンテン-1系重合体（b-1）と、2.5～60重量部の1-ブテン系重合体（b-2）とを含有し（（b-1）と（b-2）との合計量を100重量部とする）、4-メチルペンテン-1系重合体（b-1）と1-ブテン系重合体（b-2）との合計量100重量部に対して、1～100重量部のプロピレン系重合体（b-3）を含有する接着性樹脂組成物（B2）である積層体。

〔 β'' 〕 前記〔 β 〕の好ましい態様として、層（III）が、プロピレン系重合体（c-1）であり；中間層（II）が、40～97.5重量部の4-メチルペンテン-1系重合体（b-1）と、2.5～60重量部の1-ブテン系重合体（b-2）とを含有し（（b-1）と（b-2）との合計量を100重量部とする）、4-メチルペンテン-1系重合体（b-1）と1-ブテン系重合体（b-2）との合計量100重量部に対して、1～100重量部のプロピレン系重合体（b-3）を含有する前記接着性樹脂組成物（B2）である積層体。

[0145] 〔 γ 〕 層（III）が、エチレン系重合体（c-2）であり；中間層（II）が、20～60重量部の4-メチルペンテン-1系重合体（b-1）と、5～40重量部の1-ブテン系重合体（b-2）と、30～60重量部のエチレン・ブテン共重合体（b-4）と、0～30重量部のプロピレン・ブテン共重合体（b-5）とを含有する（（b-1）と（b-2）と（b-4）と（b-5）との合計量を100重量部とする）前記接着性樹脂組成物（B3）である積層体。

[0146] 本発明の4-メチルペンテン-1系重合体樹脂積層体を構成する各層の厚みは特に限定されず、所望の酸素透過度、二酸化炭素透過度、水蒸気透過度により適宜設定される。本発明の積層体を構成する各層の厚み比は、例えばシンジオタクティック構造を有する4-メチルペンテン-1系重合体（A）からなる層（I）と、接着性樹脂組成物（B）からなる中間層（II）と、オレフィン系重合体（C）からなる層（III）との厚み比が、通常1～100：1～

100 : 1 ~ 100、好ましくは50 ~ 100 : 1 ~ 50 : 1 ~ 50である。

[0147] 樹脂積層体の厚みも特に限定されず、その形状、大きさ、用途に応じて適宜選択することができ、通常0.01 ~ 3mm程度、好ましくは0.02 ~ 0.5mm程度である。

[0148] 本発明の4-メチルペンテン-1系重合体樹脂積層体は、各層の厚さを適宜調製することにより、ガス透過度を高い範囲から低い範囲まで調節することができる。

[0149] 本発明の4-メチルペンテン-1系重合体樹脂積層体を製造する方法としては、たとえばシンジオタクティック4-メチルペンテン-1系重合体（A）と、接着性樹脂組成物（B）と、オレフィン系重合体（C）とを、多層ダイスを用いるT-ダイキャスト法によって製造するか、水冷インフレ法などの共押出加工法で共押出成形してもよい。また、あらかじめプレス成形や押出成形などによって各樹脂のシートやフィルムを作製し、それらをプレスによって積層して樹脂積層体を製造してもよい。

[0150] シンジオタクティック4-メチルペンテン-1系重合体は、ガス透過度の極めて高い樹脂である。そのため、ガス透過度が低いオレフィン系重合体と積層し、各層の厚みを調整することにより、従来にない広い範囲で、酸素透過度、二酸化炭素透過度、水蒸気透過度ガス透過度などの調節が可能である。また低融点のオレフィン系重合体（C）を表層として使用することによりヒートシール性を付与することもできる。

[0151] （5）包装材料

本発明の樹脂積層体は、包装材料として用いることができる。包装材料は、フィルム、シート、袋、ボトル、缶、箱、チューブ状容器などである。また包装材の厚さは、フィルム、袋などである場合には、通常20 ~ 100 μ m、好ましくは30 ~ 50 μ mの範囲であり、ボトル、缶、箱、チューブ状容器などである場合には、通常0.2 ~ 3mm、好ましくは0.5 ~ 2mmの範囲である。なお、ガス透過度を調節するために、包装材の厚さを部分的

に変えることもできる。

[0152] また、容器の一部のみを、本発明の樹脂積層体からなるフィルムとしてもよい。本発明の包装材の製造は、常法にしたがって行うことができ特に限定されない。

[0153] 本発明の包装材料で、例えば青果物を包装することができる。青果物の例には、アンズ、アボカド、いちじく、いちご、ブラックベリー、ブルーベリー、クランベリー、デュベリー、グウズベリー、ローガンブラックベリー、ラズベリー（黒）、ラズベリー（赤）、かき、くり、ココナッツ、さくらんぼ、すいか、なし、パイナップル（緑色）、パイナップル（完熟）、バナナ、パパイア、プラム、マルメロ、マンゴー、メロン（カンターループ）、メロン（ハネデュー）、桃、リンゴなどの果実類；アスパラガス、いんげん、ライマビーン、おくら、かぶ、西洋かぼちゃ、カリフラワー、キャベツ、芽キャベツ、きゅうり、グリーンピース、ケール、さつまいも、じゃがいも、スイートコーン、ポップコーン、セロリ、大根、たまねぎ、とうがらし（シシ系）、とうがらし（タカノツメ系、乾燥）、トマト、なす、にんにく、にんじん（葉付）、にんじん（根部）、ほうれん草、ブロッコリー、マッシュルーム、ルバーブ、レタス、野菜種子などの野菜類などが含まれる。本発明のポリ４－メチルー１－ペンテン系樹脂積層体からなる包装材料を用いると、青果物の鮮度を長期間にわたって保持することができる。

[0154] 本発明の包装材料で、カット野菜の鮮度を保持することもできる。カット野菜としては、にんじん（ダイス、乱切り、いちょう切り、スティック、コインカット、つま）、じゃがいも（ダイス、乱切り、千切り、スティック）、キャベツ（角切り、千切り）、大根（いちょう切り、スティック、つま）、たまねぎ（ダイス、乱切り、輪切り、スライス）、きゅうり（スティック、スライス）、セロリ（スティック）、ピーマン（ハーフ、１／４カット、輪切り、千切り）、レタス（角切り、１／４カット、スライス）、ほうれん草（ボイル、生）、アスパラガス（ボイル、生）、そらまめ（むき）、グリーンピース（むき）、えだまめ（ボイル）、長ねぎ（スライス薬味用、斜切り

、千切り）、万能ねぎ（薬味用）、サニーレタス（葉のみ）、パセリ（葉のみ）、なす（1／2カット、1／4カット）、さつまいも（スライス）、かぼちゃ（スライス、乱切り）、レッドニンジン（輪切り）、レッドキャベツ（千切り）、ししとう、いんげん、はす、ごぼう（輪切り、千切り）など、およびこれらの2種以上を混合したものが挙げられる。

[0155] さらに本発明の包装材料は、青果物を保存するためのみでなく、その他の用途にも好適に使用することができる。例えばガス透過性が高いことが要求される各種の医療用、微生物検出培地用シートあるいは食器用フィルムに好適である。また、ヒートシール性、柔軟性及び機械的特性を必要とする血小板保存用袋、細胞保存用袋に好適に使用することができる。また、耐熱性が高いことより、瞬時の耐熱性が要求される殺菌工程に利用するバッグ等に好適に使用することができる。更には液切れ性の良い特徴を活かして農薬や化粧品用のボトル等に好適に使用することができる。

実施例

[0156] 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、本発明の範囲はこれら実施例によって限定されない。実施例において各物性は以下のよう測定した。

[0157] 極限粘度 $[\eta]$

ウベローデ粘度計を用いて、デカリン溶媒で135℃で測定した値である。すなわち、約20mgの重合パウダー、ペレットまたは樹脂塊を、デカリン25mlに溶解し、135℃のオイルバス中で比粘度 η_{sp} を測定する。このデカリン溶液に、デカリン溶媒を5ml追加して希釈後、同様にして比粘度 η_{sp} を測定する。この希釈操作をさらに2回繰り返し、濃度（C）を0に外挿した時の η_{sp}/C の値を極限粘度として求める（下式参照）。

$$[\eta] = \lim (\eta_{sp}/C) \quad (C \rightarrow 0)$$

[0158] ポリマーのシンジオタクティックダイアッド分率（r分率、ダイアッドシンジオタクティシティー）、及びポリマー中の α -オレフィン含量

ポリマーのシンジオタクティックダイアッド分率は ^{13}C -NMRで定量化

した。詳細は下記の通りである。

装置：日本電子（株）製 ECP500 型核磁気共鳴装置

観測核： ^{13}C （125 MHz）

シーケンス：シングルパルスプロトンデカップリング

パルス幅：4.7 μ 秒（45° パルス）

繰り返し時間：5.5 秒

積算回数：1 万回以上

溶媒：オルソジクロロベンゼン／重水素化ベンゼン（容量比：80／20

）混合溶媒

試料濃度：60 mg／0.6 mL

測定温度：120℃

ケミカルシフト基準値：128.00 ppm（ C_6D_6 シグナル）

〔r〕 ダイアッドは、主鎖の $\alpha\alpha$ （4MP1－4MP1）メチレンピークの r 由来のピーク（43.1 ppm）と、m 由来のピーク（42.8 ppm）の強度比から算出した。

[0159] ポリマー中の 1-オクタデセン含量（OD%）は、主鎖の $\alpha\alpha$ （4MP1－4MP1）（42.75～43.50 ppm）、 $\alpha\alpha$ （4MP1－OD）（42.35～42.75 ppm）、 $\alpha\alpha$ （OD－OD）（41.80～42.35 ppm）の強度比を、以下の式 1 にあてはめて算出した（実施例 9～13）。ここで 4MP1 は 4-メチルペンテン-1 を、OD は 1-オクタデセンをあらわす。

[0160] 〔式 1〕
$$\text{OD\%} = \{ \alpha\alpha(\text{OD}-\text{OD}) + \alpha\alpha(4\text{MP}1-\text{OD}) / 2 \} \div \{ \alpha\alpha(4\text{MP}1-4\text{MP}1) + \alpha\alpha(4\text{MP}1-\text{OD}) + \alpha\alpha(\text{OD}-\text{OD}) \} \times 100$$

[0161] 融点（ T_m ）、ガラス転移点（ T_g ）

パーキンエルマー社製 DSC Diamond オートサンプラーシステムを用いた。窒素雰囲気下（20 ml/min）、約 5 mg の試料を 300℃ まで昇温、5 分間保持した後、70℃/分で -50℃ まで冷却した。 -50

℃で5分間保持した後、10℃/分で300℃まで昇温させた時の結晶熔融ピークのピーク頂点から、融点を算出した。また、過冷却液体ーガラス状態移行のピークの変曲点からガラス転移点を算出した。

[0162] 各種測定用プレスシートの作製

神藤金属工業所社製油圧式熱プレス機を用いた。プレス温度を240℃に設定し、10MPaの圧力でシート成形した。0.5～3mm厚のシート（スペーサー形状；240×240×0.2mm厚の板に80×80×0.5～3mm、4個取り）の場合、予熱を4分程度行い、10MPaで1～2分間加圧した後、20℃に設定した別の神藤金属工業所社製油圧式熱プレス機を用い、10MPaで圧縮し、3分程度冷却（チラー冷却温度20℃設定）して測定用試料を作成した。熱板は6mm厚の真鍮板を用いた。上記方法により作製したサンプルを用いて各種物性評価試料に供した。

[0163] 引張試験

JIS K6301に準拠して、0.1mm厚プレスシートから、50×10×0.1mmのダンベル片を打ち抜いて、評価試料とした。40℃にて、評価試料を、スパン間：30mm、引張り速度50mm/minで、破断強度と伸び率を測定した。

[0164] テーバー磨耗試験

JIS K7204に準拠して、80×80×2mmのプレスシートを試料とし、磨耗軸CS-17、荷重1kg、試験回数1000回行い、試験後の損失量を測定した。

[0165] [重合触媒の合成例1]

ジベンジルメチレン（シクロペンタジエニル）（3,6-ジtert-ブチルフルオレニル）ジルコニウムジクロリド（錯体1）を、WO2004/029062号の実施例10に記載された方法で製造した。

[0166] [重合触媒の合成例2]

ジフェニルメチレン（シクロペンタジエニル）（フルオレニル）ジルコニウムジクロリド（錯体2）を、特開平2-274703公報に記載された方

法で製造した。

[0167] 〔実施例 1〕

（4-メチルペンテン-1の重合）

十分に窒素置換した内容量 500 mL のガラス製オートクレーブ（ガラス製吹き込み管付き）に、4-メチルペンテン-1 を 200 mL 装入した。オートクレーブは、ドライアイス／アセトントラップで温度を -30°C に維持した。ガラス製吹き込み管から、窒素 50 L/h、水素 0.5 L/h の混合ガスで 10 分間流通させた。一方、十分に窒素置換した内容量 30 mL の枝付きフラスコにマグネチックスターラーを入れた。これに、メチルアルミノキサンのヘキサン溶液（東ソーファインケム製、MMAO-3A、Al 濃度：1.83 mol/L）を 1.09 mL（Al = 2 mmol）、次いでジベンジルメチレン（シクロペンタジエニル）（3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル）ジルコニウムジクロリド（錯体 1）2.79 mg（0.004 mmol）と、脱水トルエン 2 mL とを加え、10 分間攪拌した。この溶液をオートクレーブに加え、重合を開始した。

[0168] 窒素／水素混合ガスは重合中も引き続き連続的に供給し、常圧下、 0°C で 30 分間重合を行った後、少量のイソブチルアルコールを添加し重合を停止した。ポリマー溶液を 5 mL の塩酸を含んだ 1.5 L のメタノールに加え、ポリマーを析出させた。得られたポリマーは 130°C で 10 時間、減圧乾燥を行った結果、ポリマー 17.9 g が得られた。重合活性は $8.9 \text{ kg/mol-Zr} \cdot \text{h}$ であり、得られたポリマーの $[\eta]$ は 0.94 dl/g であった。また、 $r = 98.4$ 、 $T_m : 211^{\circ}\text{C}$ 、 $T_g : 28^{\circ}\text{C}$ であった。

[0169] 得られたポリマーから上記の方法でダンベル片を作製し、引張試験（ 40°C 、チャック間距離 30 mm、引張速度 50 mm/min ）を行ったところ、破断強度は 18 MPa 、伸びは 450% であった。

[0170] 〔実施例 2～8〕

錯体種、重合温度、重合時間を変更した以外は実施例 1 と同様に重合を行った。重合条件は、得られた分析結果も合わせて表 1 および表 2 にまとめた

。

[0171] 〔実施例 9 ～ 13〕

モノマーとして、1-オクタデセンを追加した以外は、実施例 1 と同様に重合反応を行った。得られた分析結果と合わせて、表 1 および表 2 にまとめた

。

[0172] 〔実施例 14 ～ 15〕

助触媒を、MMAO-3A から PMAO（ポリメチルアルミノキサン、東ソーファインケム製、商品名 PMAO-S）に変更し、反応条件を表 1 に示す通りに変更して、実施例 1 と同様に重合反応を行った。得られた分析結果と合わせて、表 1 および表 2 にまとめた。

[0173] 〔比較例 1〕

水素の流量を 5 L/h にした以外は実施例 1 と同様に重合を行った。得られた分析結果と合わせて表 1 および表 2 にまとめた。分子量は $[\eta]$ 0.47 と低かった。

[0174] 実施例 1 で得られたホモ 4-メチルペンテン-1 重合体を用いて、プレス成形機により厚さ 2 mm のシートを成形した。JISK 7204 に準拠して磨耗量を測定したところ、49.2 mg であった。

[0175] アイソタクティックホモ 4-メチルペンテン-1 重合体（MFR = 25 g/10 分、 $T_m = 240^\circ\text{C}$ ）をプレス温度 260°C に設定した以外はシンジオタクチックホモ 4-メチルペンテン-1 重合体と同様の方法で厚さ 2 mm のシートを成形した。JISK 7204 に準拠して磨耗量を測定したところ、70.7 mg であった。

[0176]

[表1]

	触媒	触媒量	助触媒		4-メチルペンテン-1	1-オクタデセン	N2 流量	H2 流量	温度	時間	収量	活性
		mmol-M		mmol-Al								
実施例1	錯体1	0.004	MMAO-3A	2	200	0	50	0.5	0	30	17.9	8,940
実施例2	錯体1	0.004	MMAO-3A	2	200	0	50	0.5	0	45	43.8	14,587
実施例3	錯体1	0.004	MMAO-3A	2	200	0	50	0.5	-10	30	5.5	2,767
実施例4	錯体1	0.004	MMAO-3A	2	200	0	50	0.5	-20	30	1.3	668
実施例5	錯体1	0.016	MMAO-3A	8	200	0	50	0.5	-30	60	2.1	131
実施例6	錯体1	0.016	MMAO-3A	8	200	0	50	0.5	-30	120	3.8	120
実施例7	錯体1	0.004	MMAO-3A	2	200	0	50	0.5	30	30	22.8	11,414
実施例8	錯体2	0.004	MMAO-3A	2	200	0	50	0.5	0	30	15.0	7,500
実施例9	錯体1	0.004	MMAO-3A	2	200	10	50	0.5	0	30	22.8	11,395
実施例10	錯体1	0.004	MMAO-3A	2	200	10	50	0.5	30	30	34.4	17,200
実施例11	錯体1	0.004	MMAO-3A	2	200	20	50	0.5	0	30	23.4	11,675
実施例12	錯体1	0.004	MMAO-3A	2	200	5	50	0.5	0	30	20.1	10,040
実施例13	錯体1	0.004	MMAO-3A	2	200	5	50	0.5	30	30	35.1	17,550
実施例14	錯体1	0.007	PMAO	3.5	250	0	50	0.5	20	240	36.6	1,307
実施例15	錯体1	0.02	PMAO	3.5	250	0	50	0.5	20	100	69.5	2,085
比較例1	錯体1	0.004	MMAO-3A	2	200	0	50	5	30	30	10.6	5,305

[0177] [表2]

	[η] dl/g	Mw PS換算	Mn PS換算	Tg °C	Tm °C	NMR		引張試験	
						r (%)	コモノマー(mol%)	破断強度(MPa)	伸び(%)
実施例1	0.94	142000	75600	28	211	98.4	—	18	450
実施例2	0.93	135000	72800	27	211	98.3	—		
実施例3	1.06	174000	84400	27	213	98.3	—		
実施例4	1.22	213000	110000	25	214	98.4	—	17	357
実施例5	1.59	254000	128000	27	214	98.4	—		
実施例6	1.61	234000	120000	23	215	98.3	—		
実施例7	0.65	76100	30900	21	205	98.2	—	6	200
実施例8	0.90	136000	68500	6	211	98.2	—		
実施例9	0.82	123000	61600	23	189	98.1	2.4		
実施例10	0.65	94300	46900	12	155	97.3	4.4		
実施例11	0.80	119000	59900	9	164	97.8	4.8		
実施例12	0.92	140000	70300	16	199	98.0	1.4		
実施例13	0.66	96000	47800	21	188	97.7	1.8		
実施例14	0.77	129000	68000	23	209	92.5	—		
実施例15	0.68	103000	47000	21	207	91.5	—		
比較例1	0.47	63700	31400	25	201	98.0	—		

[0178] [実施例16]

延伸成形性の評価

実施例 1 で得られたホモ 4-メチルペンテン-1 重合体を用いて、フィルム成形機により厚さ $200\ \mu\text{m}$ の原反シートを成形した。押し出し温度を 250°C に設定し、ダイスのクリアランスを $0.5\ \text{mm}$ に設定した。得られた原反シートを延伸温度 40°C 、延伸速度 $5\ \text{mm}/\text{sec}$ の条件でシートの成形の押し出し方向に 4 倍の延伸倍率まで一軸延伸した。延伸倍率とは、(延伸後のフィルム長さ) / (延伸前のフィルム長さ) をいう。延伸ムラ、ネッキング、透明性などを目視により観察して、延伸成形性を評価した。その評価結果を表 3 に示す。

[0179] 〔比較例 2 ～ 5〕

比較例 2 および比較例 3 では、アイソタクティックホモ 4-メチルペンテン-1 重合体 ($\text{MFR}=25\ \text{g}/10\ \text{分}$ 、 $T_m=240^{\circ}\text{C}$) を；比較例 4 および比較例 5 では、アイソタクティック 4-メチルペンテン-1・ヘキサデセン共重合体 (ヘキサデセン含量 = $6.5\ \text{wt}\%$ 、 $\text{MFR}=25\ \text{g}/10\ \text{分}$ 、 $T_m=224^{\circ}\text{C}$) を用いて、厚さ $200\ \mu\text{m}$ の原反シートを成形した。得られた原反シートを、延伸温度を表 3 に示す温度に設定すること以外は実施例 1 と同様に一軸延伸して、延伸成形性を評価した。その評価結果を表 3 に示す。

[0180]

[表3]

	4-メチル-1ペンテン(4MP1)系重合体		延伸温度 (°C)	フィルムの性状
	立体的規則性	ポリマーの種類		
実施例16	シンジオタクティック	ホモ4MP1	40	均一延伸
比較例2	アイソタクティック	ホモ4MP1	40	途中で破断
比較例3	アイソタクティック	ホモ4MP1	120	延伸ムラあり 白濁部分あり
比較例4	アイソタクティック	4MP1・ヘキサデセン共重合体	40	延伸ムラあり 白濁部分あり
比較例5	アイソタクティック	4MP1・ヘキサデセン共重合体	70	延伸ムラあり 不透明部分あり

[0181] [実施例17]

実施例1のポリマーを用いた。

[0182] [実施例18]

4-メチルペンテン-1・オクタデセン共重合体の合成（オクタデセン含量 1.2モル%）

実施例1においてモノマーとして、4-メチルペンテン-1を195ml、1-オクタデセン5mlとした以外は、実施例1と同様に重合反応を行った。ポリマー19.3gが得られ、重合活性は9.6kg/mmol-Zr・hrであり、得られたポリマーの1-オクタデセン含量は1.2mol%、 $[\eta]$ は0.88dl/gであった。また、 $r=98.0$ 、 $T_m:197^{\circ}\text{C}$ 、 $T_g:25^{\circ}\text{C}$ であった。

[0183] 〔実施例19〕

4-メチルペンテン-1・オクタデセン共重合体の合成（オクタデセン含量 2.8モル%）

実施例1においてモノマーとして、4-メチルペンテン-1を190ml、1-オクタデセン10mlとした以外は、実施例1と同様に重合反応を行った。ポリマー18.4gが得られ、重合活性は9.0kg/mmol-Zr・hrであり、得られたポリマーの1-オクタデセン含量は2.8mol%、 $[\eta]$ は0.88dl/gであった。また、 $r=97.9$ 、 $T_m:184^{\circ}\text{C}$ 、 $T_g:24^{\circ}\text{C}$ であった。

[0184] 一軸延伸フィルムおよび二軸延伸フィルムの評価

実施例17～19の各ポリマーから、 $90\times90\times0.1\text{mm}$ の原反シートを得た。一軸延伸フィルムは、延伸温度 50°C 、延伸速度 2mm/s にて、一軸延伸を行って得た（延伸倍率1.5倍および2.5倍）。二軸延伸フィルムは、延伸温度 50°C 、延伸速度 2mm/s にて、二軸延伸を行って得た（延伸倍率 1.5×1.5 倍、 2.0×2.0 倍、 2.5×2.5 倍）。

[0185] 得られた延伸フィルムの全ヘイズや全光線透過率をASTM D-1003に準拠して測定した。また、延伸フィルムから $50\times10\times(0.02\sim0.1)\text{mm}$ の試験片を作製し、JIS K6301に準拠して引張試験を行って（スパン間30mm、引張速度 3mm/min 、 23°C ）、引張破断点強度、引張破断伸び、引張弾性率を求めた。それらの結果を表4および表5に

示す。

[0186]

[表4]

		延伸前				一軸延伸フィルム			
		単独重合体 (実施例17)	共重合体① (実施例18)	共重合体② (実施例19)	単独重合体 (実施例17)	共重合体① (実施例18)	共重合体② (実施例19)	1.5 倍	2.5 倍
オクタデセン含量	mol%	0	1.2	2.8	0	1.2	2.8	1.2	2.8
[η]	dl/g	0.94	0.88	0.88	0.94	0.88	0.88	0.88	0.88
全ヘイズ	%	1.8	0.4	0.7	11.8	1.5	0.7	2.5	0.6
全光線透過率	%	93.1	93.0	92.9	92.6	91.6	93.0	90.2	93.0
DSC Tm	°C	211.0	197.2	183.7	211.2	197.9	184.0	197.8	185.0
Tg	°C	28.1	25.0	23.7	35.1	29.0	24.0	31.6	24.7
引張破断点強度	MPa	17.7	15.7	13.6	23.6	20.3	17.9	43.6	43.0
引張破断伸び	%	195	223	225	60	54	112	60	49
引張弾性率	GPa	0.5	0.3	0.2	1.0	0.7	0.5	1.0	0.8

[0187]

[表5]

	延伸前(原反)				二軸延伸フィルム			
			1.5×1.5 倍		2.0×2.0 倍		2.5×2.5 倍	
	単独重合体 (実施例17)	共重合体① (実施例18)	共重合体② (実施例19)	単独重合体 (実施例17)	共重合体② (実施例19)	共重合体① (実施例18)	共重合体② (実施例19)	共重合体① (実施例18)
オクタデセン含量	mol%	0	1.2	2.8	0	1.2	2.8	1.2
[η]	dl/g	0.94	0.88	0.88	0.86	0.88	0.88	0.88
全ヘイズ	%	1.8	0.4	0.7	6.1	8.0	1.1	4.7
全光線透過率	%	93.1	93.0	92.9	93.3	92.5	93.0	93.0
引張破断点強度	MPa	17.7	15.7	13.6	23.0	28.3	25.7	25.4
引張破断伸び	%	195	223	225	117	128	132	104
引張弾性率	GPa	0.5	0.3	0.2	0.8	0.7	0.6	0.8

[0188] 樹脂積層体の製造

4-メチルペンテン-1 重合体 (A)、接着性樹脂組成物 (B)、およびオレフィン系重合体 (C) として表 6 に記載した樹脂を用いた。

[0189] 〔実施例 20〕

4-メチルペンテン-1 重合体 (A) を、実施例 1 で得た重合体 (A-1) とした。

接着性樹脂組成物 (B) を、以下のようにして調整した。シンジオタクティックホモ 4-メチルペンテン-1 重合体を 90 重量部、PB (1-ブテン系重合体、三井化学 (株) 製、商品名 BL3080、密度 = 0.89 g/cm^3 、MFR = 0.2 g/10 分 、酸素透過係数 = $500 \text{ cc} \cdot \text{mm/m}^2 \cdot 24 \text{ hr} \cdot \text{atm}$) を 10 重量部、安定剤として 3,9-ビス [2- {3- (3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) プロピオニルオキシ} -1,1-ジメチルエチル] 2,4,8,10-テトラキスピロ [5,5] ウンデカン (住友化学工業 (株) 製、商品名 : スミライザー GA80) を 0.10 重量部、ペンタ (エリスリチル-テトラ-β-メルカプトニル) プロピオネート (シプロ化成 (株) 製、商品名 : シーノックス 412S) を 0.20 重量部、ステアリン酸カルシウム (三共有機合成 (株) 製) を 0.03 重量部の比率で配合し、ヘンシェルミキサーにて 3 分間低速回転にて混合し、この混合物を二軸押出機にて 280°C の温度で押出して調製した。

オレフィン系重合体 (C) を、r-PP (プロピレン系重合体、プライムポリマー (株) 製、商品名 F327、密度 = 0.91 g/cm^3 、MFR = 7 g/10 分 、酸素透過係数 = $100 \text{ cc} \cdot \text{mm/m}^2 \cdot 24 \text{ hr} \cdot \text{atm}$) とした。

[0190] フィルム成形機により厚さ $30 \mu\text{m}$ の 3 層の樹脂積層体 (シンジオタクティックホモ 4-メチル-1-ペンテン重合体からなる層 (I) / 接着性樹脂組成物 (B) からなる層 (II) / オレフィン系重合体 (C) からなる層 (III)) = $10 \mu\text{m} / 10 \mu\text{m} / 10 \mu\text{m}$) を成形した。ダイス温度は 280°C であり、ダイスのクリアランスは 0.5 mm に設定した。

実施例 1 で得られたホモ 4-メチル-1-ペンテン重合体 (A-1) の押出し温度は 280℃とし、接着性樹脂組成物 (B) の押出し温度は 250℃とし、オレフィン系重合体 (C) の押出し温度は 220℃とした。

[0191] 得られた樹脂積層体について、以下の手順で酸素透過量を測定して該積層体の酸素透過係数を求めた。また、以下の手順で積層体の剥離強度を測定した。

[0192] 酸素透過度

酸素透過度は、OX-TRAN (Modern Control 社製) の測定器を用いて、温度 23℃、湿度 0% の条件で測定した。(3 層) フィルムの酸素透過量 V ($\text{cc}/\text{m}^2 \cdot 24 \text{ hr} \cdot \text{atm}$) を求め、これから (3 層) フィルム厚さ 1 mm 当りに換算したときの酸素透過量である酸素透過係数 k ($\text{cc} \cdot \text{mm}/\text{m}^2 \cdot 24 \text{ hr} \cdot \text{atm}$) を算出した。なお V と k との間には、フィルムの厚さを d (μm) とすると $k = d \cdot V / 1000$ の関係がある。結果を表 6 に示す。

[0193] 接着強度の測定

試験速度 300 mm/分、剥離幅 15 mm、温度 23℃ の条件で 3 層フィルムの T-ピール剥離試験を行った。結果を表 6 に示す。

[0194] 実施例 20 で得られた積層体を、サイドシール機を用いて約 $12 \times 12 \text{ cm}$ の袋を 2 枚成形した。この袋にアスパラガス 1 本を半分にカットして入れ密封し、鮮度保持試験を実施した。

[0195] 鮮度保持試験

青果物の鮮度については、1 日毎に、25℃ の条件で外観および色の変化を目視で観察し以下の基準により評価した。評価結果を表 7 に示す。

○：鮮度良好、△：やや不良、×：不良

[0196] [比較例 6]

4-メチルペンテン-1 系重合体 (A) を、TPX (アイソダイアッドタクトニック 4-メチルペンテン-1 系重合体、三井化学 (株) 製、商品名 MX021、密度 = $0.83 \text{ g}/\text{cm}^3$ 、MFR = $4 \text{ g}/10 \text{ 分}$ 、酸素透過係数 =

1500 cc・mm/m²・24 hr・atm) とした。

[0197] 接着性樹脂組成物 (B) を、以下のようにして調整した。TPX (アイソダイアッドタクティック 4-メチルペンテン-1 系重合体、三井化学 (株) 製、商品名 MX021、密度=0.83 g/cm³、MFR=4 g/10 分、酸素透過係数=1500 cc・mm/m²・24 hr・atm) を 90 重量部、PB (1-ブテン系重合体、三井化学 (株) 製、商品名 BL3080、密度=0.89 g/cm³、MFR=0.2 g/10 分、酸素透過係数=500 cc・mm/m²・24 hr・atm) を 10 重量部、安定剤として 3,9-ビス [2- {3- (3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) プロピオニルオキシ} -1,1-ジメチルエチル] 2,4,8,10-テトラキスピロ [5,5] ウンデカン (住友化学工業 (株) 製、商品名: スミライザー GA80) を 0.10 重量部、ペンタ (エリスリチル-テトラ-β-メルカプトニル) プロピオネート (シプロ化成 (株) 製、商品名: シーノックス 412S) を 0.20 重量部、ステアリン酸カルシウム (三共有機合成 (株) 製) を 0.03 重量部の比率で配合し、ヘンシェルミキサーにて 3 分間低速回転にて混合し、この混合物を二軸押出機にて 280℃ の温度で押出して調製した。

[0198] オレフィン系重合体 (C) を、r-PP (プロピレン系重合体、プライムポリマー (株) 製、商品名 F327、密度=0.91 g/cm³、MFR=7 g/10 分、酸素透過係数=100 cc・mm/m²・24 hr・atm) とした。

[0199] 接着性樹脂組成物およびオレフィン系重合体として表 1 に示す樹脂を使用したこと以外は実施例 20 と同様にして樹脂積層体を作製し、酸素透過量を測定して該積層体の酸素透過係数を求めた。また、接着強度を測定した。これらの結果を表 6 に示す。

[0200] [比較例 7]

接着性樹脂組成物 (B) を、PB (1-ブテン系重合体、三井化学 (株) 製、商品名 BL3080、密度=0.89 g/cm³、MFR=0.2 g/10 分、酸素透過係数=500 cc・mm/m²・24 hr・atm) としたこ

と以外は、実施例 20 と同様にして、樹脂積層体を作製した。酸素透過量を測定して該積層体の酸素透過係数を求めた。また、接着強度を測定した。これらの結果を表 6 に示す。

[0201] 比較例 6 および 7 で得られた積層体を、実施例 20 と同様にして袋に成形し、この袋にアスパラガス 1 本を半分にカットして入れ密封し、鮮度保持試験を実施した。評価結果を表 7 に示す。

[0202] 〔比較例 8〕

酸素透過量が $54 \text{ cc} \cdot \text{mm} / \text{m}^2 \cdot 24 \text{ hr} \cdot \text{atm}$ であるポリエチレン袋（厚さ $30 \mu\text{m}$ ）に、アスパラガス 1 本を半分にカットして入れ密封し、鮮度保持試験を実施した。評価結果を表 7 に示す。

[0203]

[表6]

	4-メチル-1- ペンテン系重合体	接着性樹脂組成物		オレフィン 系重合体	酸素透過係数 (cc・mm/m ² ・24h・atm)		接着強度 (N/15mm)
		組成	重量比		接着性樹脂層	樹脂積層体	
実施例20	A-1	A-1/PB	90/10	r-PP	1500	360	4.1
比較例6	TPX	TPX/PB	90/10	r-PP	1260	260	3.0
比較例7	A-1	PB	—	r-PP	400	150	0.8

[0204] [表7]

	鮮度保持試験				
	1日後	2日後	3日後	4日後	5日後
実施例20	○	○	○	○	○
比較例6	○	○	○	△	△
比較例7	○	○	△	△	×
比較例8	○	△	△	×	×

[0205] 本出願は、2008年9月1日出願の出願番号JP2008/223258、2008年9月8日出願の出願番号JP2008/229567、および2008年9月25日出願の出願番号JP2008/245084、に基づく優先権を主張する。当該出願明細書および図面に記載された内容は、す

べて本願明細書に援用される。

産業上の利用可能性

- [0206] 本発明のシンジオタクティック構造を有する4-メチルペンテン-1系重合体は、既存の重合体に比べて、分子量が向上し、機械強度、靱性などが改良されている。そのため、これまでの低分子量体では適用できなかった様々な新用途への展開が期待される。

請求の範囲

[請求項1] 4-メチルペンテン-1 から導かれる構成単位 X と、エチレン及び炭素原子数 3 ～ 20 の α -オレフィン（但し、4-メチルペンテン-1 を除く）から選ばれる 1 種以上から導かれる構成単位 Y からなり、シンジオタクティック構造を有する 4-メチルペンテン-1 系重合体であって、

下記の要件 [1] ～ [3] のすべてを満たす 4-メチルペンテン-1 系重合体。

[1] 重合体に占める構成単位 X の含有量を x (mol%)、重合体に占める構成単位 Y の含有量を y (mol%)、 $x + y = 100$ としたとき、 $80 \leq x \leq 100$ 、かつ $20 \geq y \geq 0$ である。

[2] 135℃のデカリン溶液で測定した極限粘度 ($[\eta]$) が、 0.65 dl/g 以上、 10.0 dl/g 以下である。

[3] ^{13}C -NMRにより測定されるシンジオタクティックダイアド分率 (r) が90%以上である。

[請求項2] さらに下記の要件 [1'] および [2'] の要件を満たす、請求項1に記載の4-メチルペンテン-1系重合体。

[1'] $90 \leq x \leq 100$ 、かつ $10 \geq y \geq 0$ である。

[2'] 前記極限粘度 ($[\eta]$) が、 0.65 dl/g 以上、 2.0 dl/g 以下である。

[請求項3] 示差走査熱量計 (DSC) により求められる融点 (T_m) が、160℃以上240℃以下である、請求項1に記載の4-メチルペンテン-1系重合体。

[請求項4] ガラス転移点 (T_g) が、15℃以上40℃以下である、請求項1に記載の4-メチルペンテン-1系重合体。

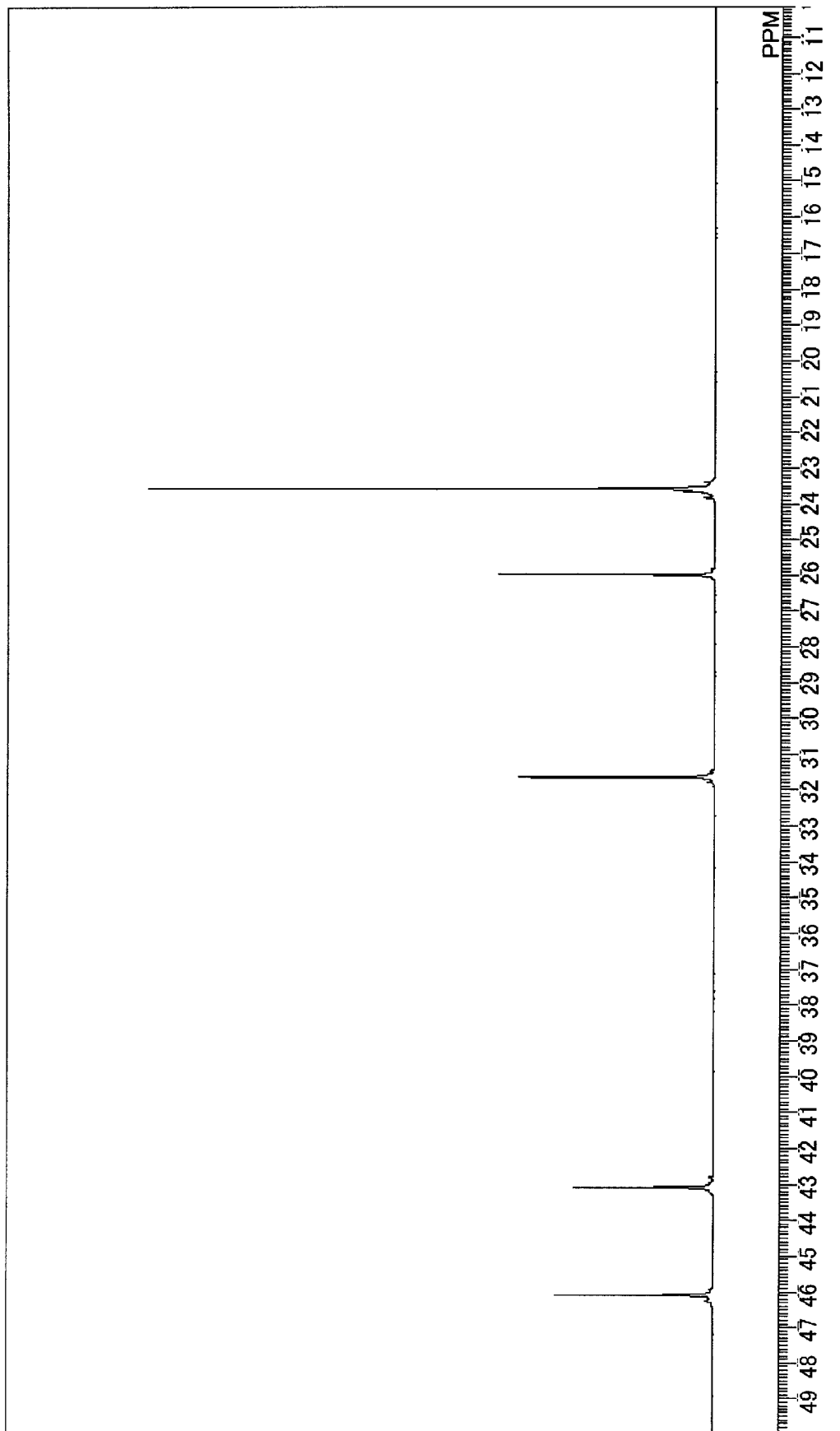
[請求項5] ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) により測定される重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) との比 (M_w/M_n) が、1.0～3.5の範囲にある、請求項1に記載の4-メチ

ルペンテン-1系重合体。

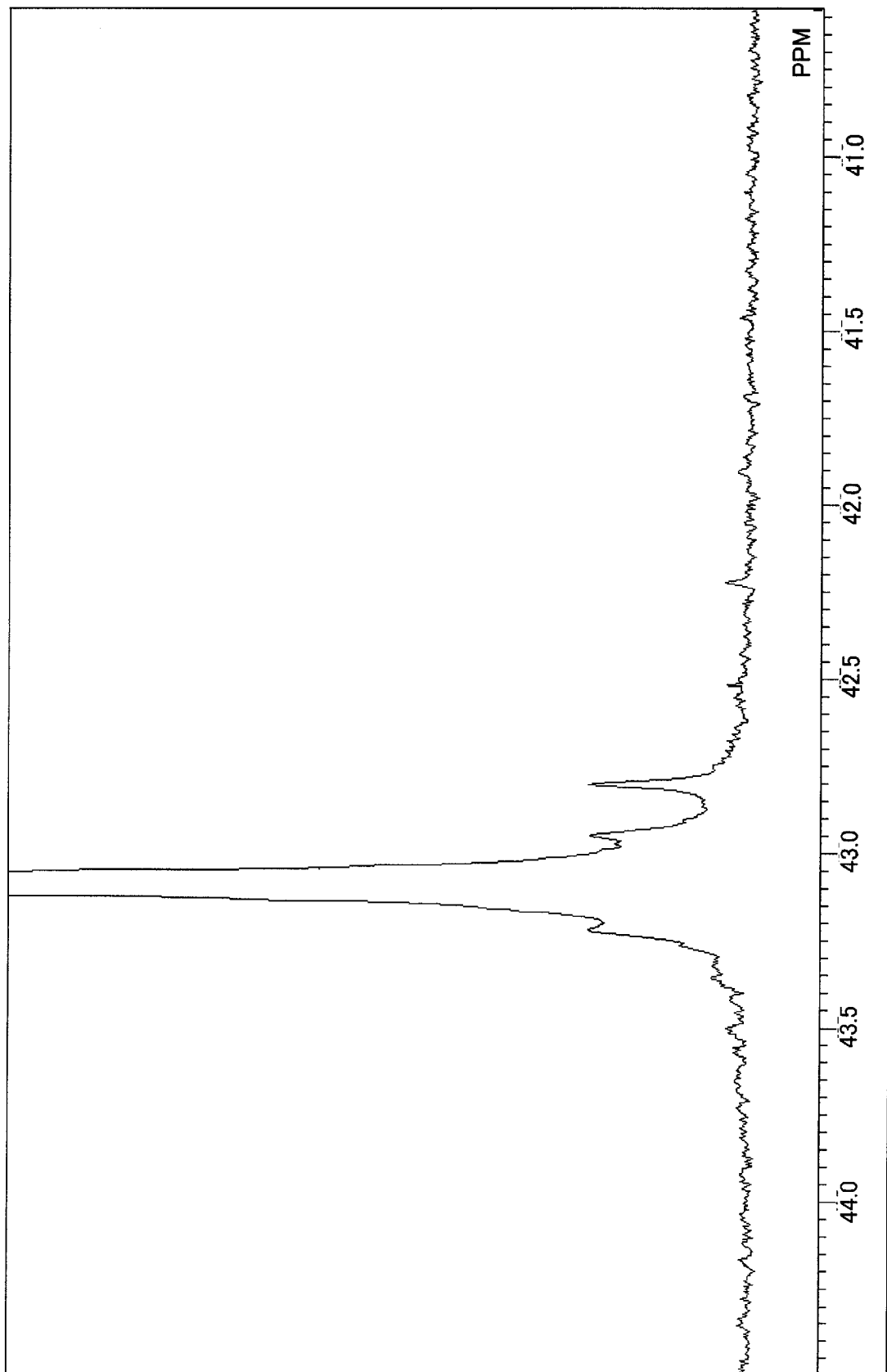
- [請求項6] 請求項1に記載の4-メチルペンテン-1系重合体からなるシート。
- [請求項7] 請求項1に記載の4-メチルペンテン-1系重合体からなる延伸成形体。
- [請求項8] 請求項1に記載の4-メチルペンテン-1系重合体からなる延伸フィルム。
- [請求項9] 請求項8に記載の延伸フィルムを含む積層体。
- [請求項10] 請求項1に記載の4-メチルペンテン-1系重合体からなる層（I）と、
 接着性樹脂組成物（B）からなる中間層（II）と、
 オレフィン系重合体（C）からなる層（III）と、を含む積層体。
- [請求項11] 前記接着性樹脂組成物（B）は、シンジオタクティック構造を有する4-メチルペンテン-1系重合体（b-1）と、1-ブテン系重合体（b-2）とを含む、請求項10に記載の積層体。
- [請求項12] 前記接着性樹脂組成物（B）は、さらにプロピレン系重合体（b-3）を含む、請求項11に記載の積層体。
- [請求項13] 前記接着性樹脂組成物（B）が、40～97.5重量部の前記シンジオタクティック構造を有する4-メチルペンテン-1系重合体（b-1）と、2.5～60重量部の前記1-ブテン系重合体（b-2）とを含有する（（b-1）と（b-2）との合計量は100重量部である）、請求項11に記載の積層体。
- [請求項14] 前記接着性樹脂組成物（B）が、前記シンジオタクティック構造を有する4-メチルペンテン-1系重合体（b-1）と前記1-ブテン系重合体（b-2）との合計量100重量部に対して、1～100重量部の前記プロピレン系重合体（b-3）を含有する、請求項12に記載の積層体。
- [請求項15] 前記オレフィン系重合体（C）が、プロピレン系重合体を含む、請求項10に記載の積層体。

- [請求項16] 前記オレフィン系重合体（C）が、エチレン系重合体を含み、かつ前記接着性樹脂組成物（B）が、20～60重量部のシンジオタクティック構造を有する4-メチルペンテン-1系重合体（b-1）と、5～40重量部の1-ブテン系重合体（b-2）と、30～60重量部のエチレン・ブテン共重合体（b-4）と、0～30重量部のプロピレン・ブテン共重合体（b-5）とを含有する（（b-1）と（b-2）と（b-4）と（b-5）との合計量は100重量部である）、請求項10に記載の積層体。
- [請求項17] 請求項10に記載の積層体からなる包装材料。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/004142

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F10/14 (2006.01) i, B32B27/32 (2006.01) i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08C19/00-19/44, C08F6/00-246/00, C08F301/00

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

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2009

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

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

CA/REGISTRY (STN), JSTPlus (JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 3-200810 A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), 02 September 1991 (02.09.1991), claims 1 to 5; page 2, lower left column, line 17 to lower right column, line 4 & US 5157092 A & EP 405236 A1	1-5 6-17
Y	JP 11-129418 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 18 May 1999 (18.05.1999), claims 1 to 10; paragraphs [0011] to [0014], [0021] to [0024], [0038] & US 6265083 B1 & EP 943427 A1 & WO 1999/010171 A1	6-17
Y	Yoshiharu TSUJITA, "Poly4-methyl-1-pentene Kesshomakuchu ni Okeru Ijo na Kitai Shuchaku· Kakusan·Tokasei", Kobunshi Kako, 25 April 2004 (25.04.2004), vol.53, no.4, pages 167 to 172	6-17

☒ 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
19 November, 2009 (19.11.09)Date of mailing of the international search report
01 December, 2009 (01.12.09)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/004142

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Irwin, Levi J.; Miller, Stephen A., Unprecedented Syndioselectivity and Syndiotactic Polyolefin Melting Temperature: Polypropylene and Poly(4-methyl-1-pentene) from a Highly Active, Sterically Expanded η^1 -Fluorenyl- η^1 -Amido Zirconium Complex, Journal of the American Chemical Society, 2005, vol.127, no.28, pages 9972 to 9973	1-17
A	Ivanchev, S. S.; Badaev, V. K.; Ivancheva, N. I.; Budtov, V. P.; Khaikin, S. Ya.; Lemenovskii, D. A., Homopolymerization of 4-methyl-1-pentene and its copolymerization with ethylene in the presence of zirconocene catalysts, Vysokomolekulyarnye Soedineniya, Seriya A i Seriya B, 2000, vol.42, no.2, pages 200 to 206	1-17
A	JP 4024868 B2 (Cryovac Inc.), 12 October 2007 (12.10.2007), column 10, lines 38 to 48 & US 5919547 A & WO 1998/025760 A1	1-17

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08F10/14(2006.01)i, B32B27/32(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08C19/00-19/44, C08F6/00-246/00, C08F301/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 9 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 9 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 9 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)

CA/REGISTRY (STN), JSTPlus (JDreamII)

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 Y	JP 3-200810 A (三井東圧化学株式会社) 1991.09.02, 請求項 1-5, 第 2 頁左下欄第 17 行-右下欄第 4 行 & US 5157092 A & EP 405236 A1	1-5 6-17
Y	JP 11-129418 A (三井化学株式会社) 1999.05.18, 請求項 1-10, 【0011】 - 【0014】, 【0021】 - 【0024】, 【0038】 & US 6265083 B1 & EP 943427 A1 & WO 1999/010171 A1	6-17

☒ 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矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 9 . 1 1 . 2 0 0 9

国際調査報告の発送日

0 1 . 1 2 . 2 0 0 9

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

鈴木 亨

4 J

3 5 5 6

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	辻田義治, ポリ 4-メチル-1-ペンテン結晶膜中における異常な気体収着・拡散・透過性, 高分子加工, 2004. 04. 25, 第 53 巻, 第 4 号, 第 167 頁-第 172 頁	6-17
A	Irwin, Levi J.; Miller, Stephen A., Unprecedented Syndioselectivity and Syndiotactic Polyolefin Melting Temperature: Polypropylene and Poly(4-methyl-1-pentene) from a Highly Active, Sterically Expanded η^1 -Fluorenyl- η^1 -Amido Zirconium Complex, Journal of the American Chemical Society, 2005, 第 127 巻, 第 28 号, 第 9972 頁-第 9973 頁	1-17
A	Ivanchev, S. S.; Badaev, V. K.; Ivancheva, N. I.; Budtov, V. P.; Khaikin, S. Ya.; Lemenovskii, D. A., Homopolymerization of 4-methyl-1-pentene and its copolymerization with ethylene in the presence of zirconocene catalysts, Vysokomolekulyarnye Soedineniya, Seriya A i Seriya B, 2000, 第 42 巻, 第 2 号, 第 200 頁-第 206 頁	1-17
A	JP 4024868 B2 (クライオバツク・インコーポレイテッド) 2007. 10. 12, 第 10 欄第 38 行-第 48 行 & US 5919547 A & WO 1998/025760 A1	1-17