



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

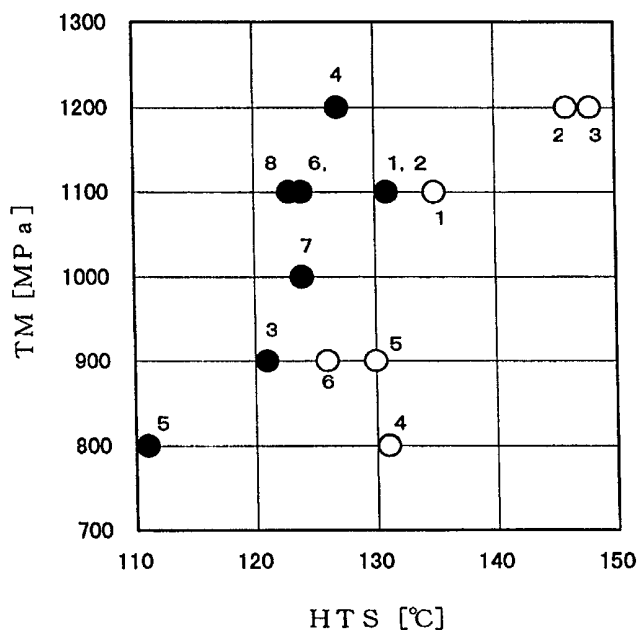
<p>(51) 国際特許分類6 C08L 23/10, C08K 3/00, 5/00, C08J 5/18, B32B 27/32</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO99/09098</p> <p>(43) 国際公開日 1999年2月25日(25.02.99)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP98/03645</p> <p>(22) 国際出願日 1998年8月17日(17.08.98)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平9/222634 1997年8月19日(19.08.97) 特願平9/230611 1997年8月27日(27.08.97) 特願平10/39960 1998年2月23日(23.02.98) 特願平10/54957 1998年3月6日(06.03.98) 特願平10/54958 1998年3月6日(06.03.98) 特願平10/95931 1998年4月8日(08.04.98)</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 出光石油化学株式会社 (IDEMITSU PETROCHEMICAL CO., LTD.)[JP/JP] 〒108-0014 東京都港区芝五丁目6番1号 Tokyo, (JP)</p>	<p>(72) 発明者；および (75) 発明者／出願人 (米国についてのみ) 南 裕(MINAMI, Yutaka)[JP/JP] 茂木靖浩(MOGI, Yasuhiro)[JP/JP] 岡本卓治(OKAMOTO, Takuji)[JP/JP] 太田 剛(OTA, Tsuyoshi)[JP/JP] 船橋英雄(FUNABASHI, Hideo)[JP/JP] 瀬田 寧(SETA, Yasushi)[JP/JP] 〒299-0107 千葉県市原市姉崎海岸1番地1 Chiba, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 東平正道(TOHEI, Masamichi) 〒299-0107 千葉県市原市姉崎海岸24番地4 出光興産株式会社内 Chiba, (JP)</p> <p>(81) 指定国 CN, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書 請求の範囲の補正の期限前の公開；補正書受領の際には再公開される。</p>	

(54)Title: PROPYLENE POLYMER COMPOSITION AND FILMS MADE THEREFROM

(54)発明の名称 プロピレン系重合体組成物及びそれからなるフィルム

(57) Abstract

A propylene polymer composition comprising a propylene homopolymer or a copolymer of propylene with an α -olefin having four or more carbon atoms, which homopolymer or copolymer has a high isotactic pentad fraction and an a narrow molecular weight distribution, polymerized in the presence of a metallocene catalyst, and, if necessary, further containing a nucleating agent. The composition has well-balanced rigidity and heat sealability which could not be attained in the prior art and is nonsticky and excellent in antiblocking properties. Films for packing foods or the like, obtained by molding the composition, keep high rigidity, antiblocking properties, film impact, and moldability.



(57)要約

メタロセン系触媒を用いて重合されたアイソタクチックペンタッド率が高く、分子量分布が狭いプロピレン単独重合体またはプロピレンと炭素数4以上の α -オレフィンとの共重合体、あるいはそれに造核剤を添加したプロピレン系重合体組成物は、従来にない剛性とヒートシール特性が高度にバランス、かつべとつきがなく、アンチブロッキング性にも優れ、またそれを成形した食品包装用等のフィルムは、剛性、アンチブロッキング性、フィルムインパクト特性、成形性等が高度に維持されている。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AL	アルバニア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	SI	スロヴェニア
AM	アルメニア	FR	フランス	LR	リベリア	SK	スロヴァキア
AT	オーストリア	GA	ガボン	LS	レソト	SL	シエラ・レオネ
AU	オーストラリア	GB	英国	LT	リトアニア	SN	セネガル
AZ	アゼルバイジャン	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	TD	チャード
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MC	モナコ	TG	トーゴ
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BG	ブルガリア	GW	ギニア・ビサオ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TR	トルコ
BJ	ベナン	GR	ギリシャ			TT	トリニダード・トバゴ
BR	ブラジル	HR	クロアチア	ML	マリ	UA	ウクライナ
BY	ベラルーシ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	UG	ウガンダ
CA	カナダ	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	US	米国
CF	中央アフリカ	IE	アイルランド	MW	マラウイ	UZ	ウズベキスタン
CG	コンゴ	IL	イスラエル	MX	メキシコ	VN	ヴェトナム
CH	スイス	IN	インド	NE	ニジェール	YU	ユーゴスラビア
CI	コートジボアール	IS	アイスランド	NL	オランダ	ZW	ジンバブエ
CM	カメルーン	IT	イタリア	NO	ノールウェー		
CN	中国	JP	日本	NZ	ニュージーランド		
CU	キューバ	KE	ケニア	PL	ポーランド		
CY	キプロス	KG	キルギスタン	PT	ポルトガル		
CZ	チェッコ	KP	北朝鮮	RO	ルーマニア		
DE	ドイツ	KR	韓国	RU	ロシア		
DK	デンマーク	KZ	カザフスタン	SD	スーダン		
EE	エストニア	LC	セントルシア	SE	スウェーデン		
ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SG	シンガポール		

明 細 書

プロピレン系重合体組成物及びそれからなるフィルム

技術分野

本発明は、プロピレン系樹脂及びプロピレン系重合体組成物並びにそれらからなるフィルムおよび積層体に関するものである。

さらに詳しくは、低温ヒートシール性に優れ、従来にない剛性とヒートシール特性が高度にバランスし、かつアンチブロッキング性、スリップ性、成形性も改善されたプロピレン系重合体及びプロピレン系重合体組成物並びにそれらからなるフィルム若しくは食品包装用フィルム、積層体、繊維、シート及び成形体に関するものである。

背景技術

ポリプロピレンは、強靱で耐熱性に優れた物性を有し、安価であることから、汎用樹脂として、多種多様な用途に使用されてきた。

例えば、極めて透明で、腰が強く、耐熱性があり、吸湿が少ない等の特徴を有することから、二軸延伸フィルムやラミネートフィルム等のキャストフィルムとして用いられている。また結晶性プロピレン系重合体のフィルムは、その優れた剛性、透明性及び防湿性等を生かして広く包装用フィルムとして使用されている。

通常、これらのフィルムはヒートシールにより製袋され、内容物を充填した後に袋口は再びヒートシールにより閉じられる。

近年、これら一連の製袋包装工程は生産性向上のため高速化が計られており、フィルムを高性能化してこの要請に応じるべく、性質の異なる樹脂を積層した多層フィルムが広く用いられている。この多層フィルムの最外層に用いられる樹脂フィルムとしては、上記一連の製袋包装工程を高速化するのに必要な低温ヒートシール性、フィルムの巻き返し工程を支障なく行うために必要なスリップ性、及びアンチブロッキング性において優れた性能を発揮することが特に求められてい

る。

また、これ以外のシート、不織布分野においてもラミネート温度の低下が同様に望まれている。

プロピレン系重合体はエチレン系重合体と比較して、結晶化が始まるのに必要な過冷却度が大きく、融点 (T_m) が同等でも結晶化温度 (T_c) が低い。共重合体、立体規則性の低い重合体など結晶性が低いものでは特に顕著となる。そのため成形が困難となったり、樹脂特性、特に透明性、ヒートシール温度 (HST)、弾性率、耐衝撃性などが低下したりする。特にフィルム用途では、直鎖状低密度ポリエチレンにも匹敵するような低温ヒートシール性を追求した場合、成形不良、特にチルロールリリース不良が起こり易くなったり、フィルムのみみ不安定になったり、スリーパーロール跡がつきやすくなるなどの問題がある。従って、低温ヒートシール性に優れたフィルム、繊維、シート、成形体を得るためにはこの問題を解決する必要がある。

従来、プロピレン単独重合体のフィルムの低温ヒートシール性を改善するために、エチレン、1-ブテン等を少量、共重合させる方法が提案されている。しかしながら、十分な低温ヒートシール性改良効果を得るためには多量のエチレンや1-ブテンを共重合させる必要があり、その結果としてべとつき成分を多量に副成してしまい、例えばアンチブロッキング性が大きく低下したり、ブリード白化による外観不良が起き、実用に耐えるものではなかった。また、結晶化度が低下し、それによりフィルム剛性が低下し、さらには成形性、ブロッキング性が低下する傾向があった。

また、この問題の解決方法として、べとつき成分を不活性溶媒中に溶解させて除去するという方法も試みられているが、この際に低温ヒートシール性に寄与する低温融解性結晶成分も除去されてしまうことは避けがたく、結局、低温ヒートシール性の改良効果は不十分なものとなっているというのが現状である。

また、エチレンや1-ブテン以外の α -オレフィン、例えば1-ヘキセン、1-オクテン、4-メチル-1-ペンテンなどとの共重合も試みられてきた。しかし、従来技術では、組成分布の極めて広い樹脂しか得ることができず、実用に耐

える程度にアンチブロッキング性や剛性並びに成形性を確保することが困難であった。

従来のいわゆるチーグラ触媒系で得られるプロピレン系重合体は、分子量分布・組成分布が広く、不均一であるため、それに含まれている高結晶成分が、速やかな結晶核を生成し、結晶化が始まるのに必要な過冷却度が比較的大きくならず、成形性はそれ程低下することはなかった。しかし、その組成の不均一さゆえに、物性が低下し、べとつき成分、高結晶性成分をも含むため、本来の樹脂物性を発揮するまでには至っていなかった。

近年開発されたメタロセン系触媒を用いて重合したポリプロピレンは、シングルサイト触媒であるため、組成が均一で、べとつき成分、高結晶性成分などの物性低下原因の成分が少なく、従来触媒に比べて優れた物性を発揮している。しかし、その組成の均一性ゆえに過冷却度が大きくなり、成形性が著しく悪化した。

また、従来のチーグラ触媒で重合したプロピレン系重合体にメタロセン系触媒を用いて重合したプロピレン系重合体をヒートシール改良剤として用いる方法が提案されている。(特開平2-173016号公報、特開平5-112682号公報、特開平5-112683号公報)。しかしながら、ヒートシール性とフィルム剛性のバランスに若干の改善が見られるものの、成形性と物性のバランスは、依然問題があった。

本発明は、このような状況下において、ポリプロピレンのフィルムが本来有する好ましい特性を損なうことなく、直鎖状低密度ポリエチレンにも匹敵する程度にヒートシール性の更なる向上を達成しつつ、かつアンチロッキング性、フィルム剛性およびフィルムインパクト特性が高度に維持され、バランスしたプロピレン系重合体及びプロピレン系重合体組成物並びにそれらからなるフィルム若しくは食品包装用フィルム、繊維、シート、不織布など各種の成形体の提供を目的とするものである。

また、シーラント用途に好適なプロピレン系樹脂並びにそれを用いたフィルム及び該樹脂からなる層を少なくともその一層とする積層体の提供を目的とするものである。

発明の開示

本発明者らは上記課題につき鋭意検討した結果、メタロセン系触媒により得られる組成の均一なプロピレン系重合体に、プロピレン系重合体の物性を低下させることなく、熔融プロピレン系重合体内ですみやかに結晶核を誘発し、結晶化するのに必要な過冷却度を小さくさせる物質、例えば造核剤、高分子核剤、高結晶化度のプロピレン系重合体、低分子量のプロピレン系重合体等を添加することにより、物性、成形性のバランスに優れたプロピレン系重合体組成物が提供できることを見出して、本発明を完成するに至った。

すなわち、本出願における各発明は以下を要旨とするものである。

まず、第一の発明は、以下の通りである。

(1) (1-A) プロピレン単独重合体であって、アイソタクチックペンタッド分率 (mmmm分率) が80～99モル%であり、かつ分子量分布 (M_w / M_n) が3.5以下であり、極限粘度 $[\eta]$ が0.5～5.0デシリットル/gであるメタロセン系触媒を用いて重合したプロピレン系重合体に、(1-B) 造核剤を10ppm以上添加したプロピレン系重合体組成物。

(2) (1-A) プロピレン、およびエチレン及び/又は炭素数4～20の α -オレフィンからなるプロピレン系ランダム共重合体であって、プロピレンから得られる構造単位が80～100モル%、エチレン及び/又は炭素数4～20の α -オレフィンから得られる構造単位が0～20モル%であって、かつ分子量分布 (M_w / M_n) が3.5以下であり、極限粘度 $[\eta]$ が0.5～5.0デシリットル/gであるメタロセン系触媒を用いて重合したプロピレン系重合体に、(1-B) 有機リン酸金属塩、タルク、ジベンジリデンソルビトール又はその誘導体、アミド化合物等の造核剤を10ppm以上添加したプロピレン系重合体組成物。

(3) MD方向の引張弾性率 (TM (MPa)) とヒートシール温度 (HST (°C)) が、以下の式 (1-II) を満足することを特徴とするプロピレン系重合体組成物。

$$TM \geq 22 \times HST - 1850 \quad \dots \quad (1-II)$$

(4) 上記 (1) から (3) のいずれかに記載のプロピレン系重合体組成物をキ

キャスト成形法により製膜してなるフィルム。

(5) 造核剤として有機リン酸金属塩、タルクを用いた上記(2)に記載のプロピレン系重合体組成物をキャスト成形法により製膜してなる食品包装用フィルム。

また、第二の発明は以下の通りである。

(6) (2-A) プロピレン単独重合体であって、アイソタクチックペンタッド分率(mmmm分率)が80~99モル%であり、かつ極限粘度 $[\eta]$ が1.0~2.0デシリットル/gであり、分子量分布(Mw/Mn比)が3.5以下であるメタロセン系触媒を用いて重合したプロピレン系重合体99~50重量部に、

(2-B) プロピレン単独重合体であって、極限粘度 $[\eta]$ が0.01~1.0デシリットル/gであり、分子量分布(Mw/Mn比)が3.5以下であるメタロセン系触媒を用いて重合したプロピレン系重合体1~50重量部を配合してなるポリプロピレン系樹脂組成物および当該ポリプロピレン系樹脂組成物を用いて成形したフィルム。

また、第三の発明は以下の通りである。

(7) (3-A) プロピレンと炭素数が5以上の α -オレフィンとの共重合体と、(3-B) (3-A)よりも示差走査型熱量計で測定した結晶化温度が高いプロピレン系重合体からなるプロピレン系樹脂であって、(3-A)が55~99重量部、(3-B)が45~1重量部からなるプロピレン系樹脂。

(8) 示差走査型熱量計で測定した(3-A)共重合体の結晶化温度(T_{ca} ($^{\circ}C$))とプロピレン系重合体(3-B)の結晶化温度(T_{cb} ($^{\circ}C$))が下記の式を満たす(7)に記載ののプロピレン系樹脂。

$$T_{cb} - T_{ca} \geq 20 \cdots (3-I)$$

(9) プロピレン系樹脂が昇温分別クロマトグラフ(TREF)において、下記の(i)、(ii)及び(iii)の関係を満たす(7)または(8)に記載のプロピレン系樹脂。

(i) 主溶出ピーク温度を T_p とした場合に($T_p - 5$) $^{\circ}C$ ~($T_p + 5$) $^{\circ}C$ の温度範囲において溶出する量が65重量%以上である

(ii) 0 $^{\circ}C$ 以下の温度範囲において溶出する量が3重量%以下である

(iii) $T_p + 10^\circ\text{C}$ 以上の温度範囲において溶出する量が全体の1～45重量%の範囲である

(10) プロピレン系樹脂について示差走査型熱量計で測定した結晶化曲線における最高温度側のピークトップ温度が 85°C 以上である(7)～(9)のいずれかに記載のプロピレン系樹脂。

(11) プロピレン系樹脂について示差走査型熱量計で測定した融解曲線における最低温度側のピークトップ温度が 150°C 以下である(7)～(19)のいずれかに記載のプロピレン系樹脂。

(12) 共重合体(A)が昇温分別クロマトグラフにおいて、下記の(A-i)及び(A-ii)を満たす(7)～(11)のいずれかに記載のプロピレン系樹脂。

(A-i) 主溶出ピーク温度を T_p とした場合に $(T_p - 5)^\circ\text{C} \sim (T_p + 5)^\circ\text{C}$ の温度範囲において溶出する量が70重量%以上である

(A-ii) 0°C 以下の温度範囲において溶出する量が3重量%以下である

(13) (3-A) 共重合体が下記の(A-iii)、(A-iv)及び(A-v)の少なくともいずれか1つを満たす(7)～(12)のいずれかに記載のプロピレン系樹脂。

(A-iii) (3-A) 共重合体中の炭素数が5以上の α -オレフィン単位の含有量(α モル%)が0.1モル%以上、12モル%以下である

(A-iv) (3-A) 共重合体の立体規則性指標(P)が85モル%以上である

(A-v) (3-A) 共重合体についてデカリン中、 135°C にて測定した極限粘度 $([\eta])$ が0.5～3.0 g/デシリットルである

(14) (3-A) 共重合体の構成単位である炭素数が5以上の α -オレフィン単位が1-オクテン、1-ドデセン、1-デセンの少なくともいずれか1つである(7)～(12)のいずれかに記載のプロピレン系樹脂。

(15) (7)～(14)のいずれかに記載のプロピレン系樹脂を用いて製膜したフィルムまたは当該プロピレン系樹脂を少なくともその一層成分とする積層体。

また、第四の発明は以下の通りである。

(16) プロピレンと炭素数5以上の α -オレフィンとの共重合体であって、示

差走査型熱量計により測定した共重合体の融点 (T_m (°C)) と共重合体中の炭素数 5 以上の α -オレフィン単位の含有量 (α (モル%)) とが以下の式 (4-I)

$$T_m \leq 140 \text{ かつ } T_m \leq 160 - 7\alpha \quad (4-I)$$

を満たし、示差走査型熱量計により測定した共重合体の結晶化温度 (T_c (°C)) と融点 (T_m (°C)) とが以下の式 (4-II)

$$T_c \geq 0.75 T_m - 15 \quad (4-II)$$

を満たすことを特徴とするプロピレン系ランダム共重合体

(17) (4-A) プロピレンと炭素数 5 以上の α -オレフィンとからなるプロピレン系ランダム共重合体に、(4-B) 造核効果を有する物質を添加してなる組成物であって、示差走査型熱量計により測定した組成物の融点 (T_m (°C)) と組成物中の炭素数 5 以上の α -オレフィン含有量 (α (モル%)) が以下の式 (4-I)

$$T_m \leq 140 \text{ かつ } T_m \leq 160 - 7\alpha \quad (4-I)$$

を満たし、示差走査型熱量計により測定した組成物の結晶化温度 (T_c (°C)) と融点 (T_m (°C)) とが以下の式 (4-II)

$$T_c \geq 0.75 T_m - 15 \quad (4-II)$$

を満たすプロピレン系ランダム共重合体組成物

(18) 炭素数 5 以上の α -オレフィン単位の含有量が 0.1 ~ 1.2 モル%である上記 (16) に記載のプロピレン系ランダム共重合体、または (17) に記載のプロピレン系ランダム共重合体組成物。

(19) 共重合体の立体規則性指標 (P) が 85 モル%以上である上記 (16) もしくは (18) に記載のプロピレン系ランダム共重合体、または (17) もしくは (18) に記載のプロピレン系ランダム共重合体組成物。

(20) デカリン中、温度 135°C において測定した極限粘度 $[\eta]$ が 0.5 ~ 3 デシリットル/g の範囲にある上記 (16)、(18) もしくは (19) に記載のプロピレン系ランダム共重合体、または (17) ~ (19) に記載のプロピレン系ランダム共重合体組成物。

(21) 炭素数5以上の α -オレフィン単位が、1-オクテン、1-デセン及び1-ドデセンのうちの少なくとも一つを含むものである上記(16)もしくは(18)～(20)に記載のプロピレン系ランダム共重合体、または(17)～(20)に記載のプロピレン系ランダム共重合体組成物。

(22) 上記(16)～(21)のいずれかに記載の共重合体又は共重合体組成物を製膜してなるフィルム、当該共重合体又は共重合体組成物を少なくともその一層成分とする積層体、並びに当該共重合体又は共重合体組成物を含む繊維、シート若しくは成形体。

また、第五の発明は以下の通りである。

(23) プロピレンと1-ブテンとの共重合体であって、示差走査型熱量計により測定した共重合体の融点(T_m (°C))と共重合体中の1-ブテン単位の含有量(α (モル%))とが以下の式(5-I)

$$T_m \leq 160 - 3\alpha \quad (5-I)$$

を満たし、示差走査型熱量計により測定した共重合体の結晶化温度(T_c (°C))と融点(T_m (°C))とが以下の式(5-II)

$$T_c \geq 0.75T_m - 10 \quad (5-II)$$

を満たすことを特徴とするプロピレン系ランダム共重合体

(24) (5-A) プロピレンと1-ブテンとからなるプロピレン系ランダム共重合体に、(5-B) 造核効果を有する物質を添加してなる組成物であって、示差走査型熱量計により測定した組成物の融点(T_m (°C))と組成物中の1-ブテン含有量(α (モル%))が以下の式(5-I)

$$T_m \leq 160 - 3\alpha \quad (5-I)$$

を満たし、示差走査型熱量計により測定した組成物の結晶化温度(T_c (°C))と融点(T_m (°C))とが以下の式(5-II)

$$T_c \geq 0.75T_m - 10 \quad (5-II)$$

を満たすことを特徴とするプロピレン系ランダム共重合体組成物

(25) 1-ブテン含有量が0.1～30モル%である上記(23)に記載のプロピレン系ランダム共重合体または(24)に記載のプロピレン系ランダム共重

合体組成物。

(26) 共重合体が、その立体規則性指標 (P) が 85 モル%以上である上記 (23) もしくは (25) に記載のプロピレン系ランダム共重合体、または (24) もしくは (25) に記載のプロピレン系ランダム共重合体組成物。

(27) デカリン中、温度 135°C において測定した極限粘度 $[\eta]$ が 0.5 ~ 3 デシリットル/g の範囲にある上記 (23)、(25) もしくは (26) に記載のプロピレン系ランダム共重合体、または (24) ~ (26) に記載のプロピレン系ランダム共重合体組成物。

(28) 上記 (23) または (27) に記載の共重合体又は共重合体組成物を製膜してなるフィルム、当該共重合体又は共重合体組成物を少なくともその一層成分とする積層体、及び当該共重合体又は共重合体組成物を含む繊維、シート若しくは成形体。

また、第六の発明は以下の通りである。

(29) (A) プロピレンと炭素数 4 以上の α -オレフィンとの共重合体であって、プロピレンから得られる構造単位が 80 ~ 99.9 モル%、 α -オレフィンから得られる構造単位が 0.1 ~ 20 モル%であって、極限粘度 $[\eta]$ が 0.5 ~ 5.0 デシリットル/g である、メタロセン系触媒を用いて重合したプロピレン系ランダム共重合体に、(B) 造核剤を 10 ppm 以上添加してなるプロピレン系重合体組成物

(30) α -オレフィンの炭素数が 5 以上である上記 (29) に記載のプロピレン系重合体組成物。

(31) α -オレフィンが 1-ブテンであり、MD 方向の引張弾性率 (TM (MPa)) とヒートシール温度 (HST (°C)) が、以下の式 (6-I)

$$TM \geq 22 \times HST - 1850 \quad (6-I)$$

を満足する上記 (29) に記載のプロピレン系重合体組成物。

(32) MD 方向の引張弾性率 (TM (MPa)) とヒートシール温度 (HST (°C)) が、以下の式 (6-II)

$$TM \geq 22 \times HST - 1700 \quad (6-II)$$

を満足する上記（29）に記載のプロピレン系重合体組成物。

（33）沸騰ジエチルエーテル可溶成分量（E（重量%））と α -オレフィン含有量（ α （モル%））が以下の式（6-III）

$$E \leq 0.2 \times \alpha + 1.0 \quad (6-III)$$

を満足する上記（29）に記載のプロピレン系重合体組成物。

（34）上記（29）～（33）のプロピレン系重合体組成物をキャスト成形法により製膜してなるフィルム。

図面の簡単な説明

【図1】本出願の第一発明における式（II）の関係を示す。

図中、黒丸は実施例、白丸は比較例を示し、数字はそれぞれ実施例、比較例の番号に対応している。

発明を実施するための最良の形態

以下本出願の各発明について、詳細に説明する。

本出願の第一の発明は、二種類の樹脂組成物に関する。

第一の樹脂組成物は、（1-A）プロピレン単独重合体であって、アイソタクチックペンタッド分率（mmmm分率）が80～99モル%であり、かつ分子量分布（ M_w/M_n ）が3.5以下であり、極限粘度 $[\eta]$ が0.5～5.0デシリットル/gであるメタロセン系触媒を用いて重合したプロピレン系重合体に、（1-B）造核剤を10ppm以上添加したプロピレン系重合体組成物である。

まず、第一の樹脂組成物における（1-A）プロピレン単独重合体は、立体規則性の指標であるアイソタクチックペンタッド分率（mmmm分率）が、80～99モル%、好ましくは、85～97モル%である。アイソタクチックペンタッド分率が、80モル%未満ではフィルム剛性が不十分となる場合があり、99モル%を超えるとフィルムの耐衝撃性が劣る場合があり好ましくない。ここで本発明におけるアイソタクチックペンタッド分率（mmmm分率）とは、Cheng H. N., Ewen J.A., Makromol. Chem., (1989), 190, 1350 に記載された ^{13}C -NMRスペ

クトルのピークの帰属に基づいてプロピレン構造単位5個の中、メソ構造（メチル基5個の配列が同一方向に配列するmmmm構造）を有するものの含まれる割合（モル%）をいう。

また、プロピレン単独重合体の分子量分布（ M_w/M_n ）は、3.5以下であり、好ましくは3.0以下、より好ましくは、1.5～2.5である。分子量分布（ M_w/M_n ）が3.5を超える場合は、ヒートシール性が低下したり、耐ブロッキング性が低下したりする場合がある。

また、プロピレン単独重合体の極限粘度 $[\eta]$ は、0.5～5.0デシリットル/gであり、0.5～3デシリットル/gが好ましく、1～2.5デシリットル/gがより好ましい。

本発明のプロピレン単独重合体は、種々の方法で製造できるが、好ましくはメタロセン系触媒を用いてプロピレンを重合することにより製造される。具体的には、シクロペンタジエニル環を有する周期律表第4族の遷移金属化合物及びメチルアルミノキサンあるいは周期律表第4族の遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成する化合物と有機アルミニウム化合物からなるメタロセン系触媒の存在下で重合させることにより製造することができる。

主触媒であるシクロペンタジエニル環を有する周期律表第4族の遷移金属化合物とは、シクロアルカジエニル基又はその置換体、具体的には、インデニル基、置換インデニル基及びその部分水素化物からなる群から選ばれた少なくとも2個の基が低級アルキレン基あるいはシリレン基を介して結合した多座配位化合物を配位子とするジルコニウム、チタン、及びハフニウム化合物である。例えば、H. H. Brintzinger et al, *J. Organometal. Chem.*, 288, 63 (1985) 記載のエチレンービスー（インデニル）ジルコニウムジクロリドや *J. Am. Chem. Soc.*, 109,6544 (1987) 記載のエチレンービスー（インデニル）ハフニウムジクロリド、H. Yamazaki et al, *Chemistry Letters*, 1853 (1989) 記載のジメチルシリレンビス（2, 4-ジメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス（2, 4, 5-トリメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリドあるいはこれらの錯体のハフニウムジクロリド等のジルコニウム及びハ

フニウム化合物の立体硬質 (stereorigid) キラル (chiral) 化合物である。

具体的に例示すれば、エチレンビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド、エチレンビス (4, 5, 6, 7-テトラヒドロ-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、エチレンビス (4-メチル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、エチレンビス (5-メチル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、エチレンビス (6-メチル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、エチレンビス (7-メチル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、エチレンビス (2, 3-ジメチル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、エチレンビス (4, 7-ジメチル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、エチレンビス (インデニル) ハフニウムジクロリド、エチレンビス (4, 5, 6, 7-テトラヒドロ-1-インデニル) ハフニウムジクロリド、エチレンビス (4-メチル-1-インデニル) ハフニウムジクロリド、エチレンビス (5-メチル-1-インデニル) ハフニウムジクロリド、エチレンビス (6-メチル-1-インデニル) ハフニウムジクロリド、エチレンビス (7-メチル-1-インデニル) ハフニウムジクロリド、エチレンビス (2, 3-ジメチル-1-インデニル) ハフニウムジクロリド、エチレンビス (4, 7-ジメチル-1-インデニル) ハフニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス (インデニル) ハフニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス (4-メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス (インデニル) ハフニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス (2, 4, 5-トリメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス (2, 4, 5-トリメチルシクロペンタジエニル) ハフニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス (2, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス (2, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) ハフニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス (3-メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス (3-メチルシクロペンタジエニル) ハフニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス (2-メチル-4-フェニルインデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス (ベンゾインデニル) ジ

ルコニウムジクロリド等を挙げることができる。

また、(ジメチルシリル) (ジメチルシリル) -ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド、(エチレン) (エチレン) -ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド、(エチレン) (エチレン) -ビス (3-メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(エチレン) (エチレン) -ビス (4, 7-ジメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド等及びこれらの化合物におけるジルコニウムをハフニウム、又はチタンに置換したものを挙げることができる。

また、助触媒である周期律表第4族の遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成する化合物としては、トリフェニルカルビニウムテトラキス (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 (ペンタフルオロフェニル) ボレート、リチウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレートのようなテトラ (ペンタフルオロフェニル) ボレートアニオン含有化合物や、トリフェニルカルビニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) アルミネート、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) アルミネート、リチウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) アルミネートのようなテトラ (ペンタフルオロフェニル) アルミネートアニオン含有化合物が好適に使用される。

また、有機アルミニウム化合物としては、少なくとも分子内に1個のAl-C結合を有するものが好ましい。かかる有機アルミニウム化合物の具体例としては、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム、ジエチルアルミニウムハライド、ジイソブチルアルミニウムハライド等のジアルキルアルミニウムハライド、トリアルキルアルミニウムとジアルキルアルミニウムハライドの混合物、テトラエチルジアルミノキサン、テトラブチルアルミノキサン等のアルキルアルミノキサンが例示できる。

これらの有機アルミニウム化合物の内、トリアルキルアルミニウム、トリアルキルアルミニウムとジアルキルアルミニウムハライドの混合物、アルキルアルミノキサンが好ましく、特にトリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウ

ム、トリエチルアルミニウムとジエチルアルミニウムクロリドの混合物及びテトラエチルジアルミノキサンが好ましい。有機アルミニウムとしては、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム等が好適に使用される。

これらのメタロセン系触媒及び／又は助触媒は担体に担持させて使用してもよく、担体としては、ポリスチレン等の有機化合物、シリカ、アルミナ等の無機酸化物が挙げられる。

重合方法としては、塊状重合法、溶液重合法、気相重合法、懸濁重合法等のいずれの方法でもよいし、バッチ式、連続式のいずれでもよい。

また、予め少量の α -オレフィン、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン等で予備重合を行ってもよい。すなわち、(1-A)成分であるプロピレン単独重合体には、予め少量（最終的な樹脂に対して0.5モル%以下）のエチレン、プロピレン等の α -オレフィンで予備重合した後、プロピレンを重合して得られるプロピレン系重合体も含まれる。

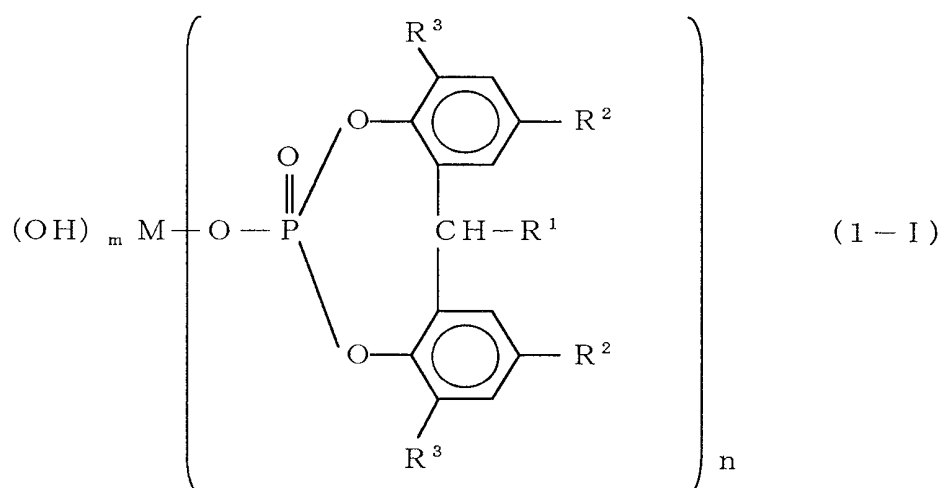
重合温度は、通常、 $-50\sim 250^{\circ}\text{C}$ で、 $0\sim 150^{\circ}\text{C}$ が好ましい。また、重合時間は、通常、1～10時間、圧力は、通常、常圧～ $300\text{ kg/cm}^2\text{G}$ の範囲である。

本樹脂組成物の(1-B)成分である造核剤は、プロピレン系重合体の物性を低下させることなく、すみやかに結晶核を誘発し、結晶化が始まるのに必要な過冷却度を小さくするものであればよい。

本発明に用いる造核剤の具体例としては、高融点ポリマー、有機カルボン酸若しくはその金属塩、芳香族スルホン酸塩若しくはその金属塩、有機リン酸化合物若しくはその金属塩、シベンジリデンソルビトール若しくはその誘導体、ロジン酸部分金属塩、無機微粒子、イミド類、アミド類、キナクリドン類、キノン類又はこれらの混合物が挙げられる。

高融点ポリマーとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、ポリビニルシクロヘキサン、ポリビニルシクロペンタン等のポリビニルシクロアルカン、ポリ3-メチルペンテン-1、ポリ3-メチルブテン-1、ポリアルケニルシラン等が挙げられる。金属塩としては、安息香酸アルミニウム塩、p-t

ーブチル安息香酸アルミニウム塩、アジピン酸ナトリウム、チオフェネカルボン酸ナトリウム、ピロールカルボン酸ナトリウム等が挙げられる。無機微粒子としては、タルク、クレー、マイカ、アスベスト、ガラス繊維、ガラスフレーク、ガラスビーズ、ケイ酸カルシウム、モンモリロナイト、ベントナイト、グラファイト、アルミニウム粉末、アルミナ、シリカ、ケイ藻土、酸化チタン、酸化マグネシウム、軽石粉末、軽石バルーン、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、硫酸カルシウム、チタン酸カリウム、硫酸バリウム、亜硫酸カルシウム、硫化モリブデン等が挙げられる。中でも下記式(1-I)で示される有機リン酸金属塩及びタルク等の無機微粒子は臭いの発生が少なく、本発明のプロピレン系重合体組成物を食品向けの用途に用いる場合に好適である。



(式中、 R^1 は水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を示し、 R^2 及び R^3 はそれぞれ水素原子、炭素数1～12のアルキル基、シクロアルキル基、アリアル基又はアラルキル基を示す。Mはアルカリ金属、アルカリ土類金属、アルミニウム及び亜鉛のうちのいずれかを示し、Mがアルカリ金属のときmは0を、nは1を示し、Mが二価金属のときnは1又は2を示し、nが1のときmは1を、nが2のときmは0を示し、Mがアルミニウムのときmは1を、nは2を示す。)

更に、タルク等の無機微粒子を含むプロピレン系重合体組成物を成形してなるフィルムは、スリップ性にも優れるため、製袋、印刷等の二次加工性が向上し、

各種自動充填包装ラミネート等の高速製造装置でのあらゆる汎用包装フィルムに好適である。

造核剤としてジベンジリデンソルビトール又はその誘導体を含むプロピレン系重合体組成物を成形してなるフィルムは、特に透明性に優れディスプレイ効果が大きいため、玩具、文具等の包装に好適である。

ジベンジリデンソルビトールの誘導体の具体例としては、1, 3 : 2, 4-ビス (o-3, 4-ジメチルベンジリデン) ソルビトール、1, 3 : 2, 4-ビス (o-2, 4-ジメチルベンジリデン) ソルビトール、1, 3 : 2, 4-ビス (o-4-エチルベンジリデン) ソルビトール、1, 3 : 2, 4-ビス (o-4-クロロベンジリデン) ソルビトール、1, 3 : 2, 4-ジベンジリデンソルビトール等が挙げられる。

造核剤としてアミド化合物を含むプロピレン系重合体組成物を成形してなるフィルムは、特に剛性に優れ、高速製袋における巻き皺等の問題が起こりにくいいため、高速製袋機でのあらゆる汎用包装フィルムとして好適である。

アミド化合物の具体例としては、アジピン酸ジアニリド、スペリン酸ジアニリド等が挙げられる。

これらの造核剤は、通常プロピレン系重合体に対して10 ppm以上添加し、50~3000 ppm添加するのが好ましい。添加量が10 ppm未満では低温ヒートシール性の改善がみられない場合がある。一方、造核剤の添加量を多くしてもそれに見合う効果が得られないことがある。

また、造核剤の種類にもよるが、一般にプロピレン系樹脂組成物の透明性、耐衝撃性の観点から、造核剤の添加量は、1000 ppm以下、更には500 ppm以下とするのが特に好ましい。より具体的な添加量として、ソルビトール系造核剤としては、ジベンジリデンソルビトールでは、3000 ppm以下、更には1500 ppm以下、特には500 ppm以下とするのが好ましい。ビス (pメチルベンジリデン) ソルビトール、ビス (ジメチルベンジリデン) ソルビトールでは、1200 ppm以下、更には600 ppm以下、特には300 ppm以下とするのが好ましい。有機リン酸金属塩である有機リン酸Na塩では、500 p

ppm以下、更には250ppm以下、特には125ppm以下とするのが好ましい。有機リン酸A1塩では、1900ppm以下、更には1500ppm以下、特には500ppm以下とするのが好ましい。タルクとしては、浅田製粉社製、タルクMMRでは、4000ppm以下、更には2000ppm以下、特には1000ppm以下とするのが好ましい。アミド系化合物としては、新日本理化社製、エヌジェスターNU-100では、3000ppm以下、更には1500ppm以下、特には500ppm以下とするのが好ましい。

次に第一の発明における第二の樹脂組成物は、(1-A')プロピレン、およびエチレン及び/又は炭素数4~20の α -オレフィンからなるプロピレン系ランダム共重合体であって、プロピレンから得られる構造単位が80~100モル%、エチレン及び/又は炭素数4~20の α -オレフィンから得られる構造単位が0~20モル%であって、かつ分子量分布(Mw/Mn)が3.5以下であり、極限粘度 $[\eta]$ が0.5~5.0デシリットル/gであるメタロセン系触媒を用いて重合したプロピレン系重合体に、(1-B)造核剤を10ppm以上添加したプロピレン系重合体組成物である。

本樹脂組成物に用いる上記(1-A')成分は、プロピレン系ランダム共重合体であって、その共重合体中のエチレン及び/又は α -オレフィン、特に炭素数4~20の α -オレフィンから得られる構造単位が、好ましくは40重量%以下、より好ましくは0~20モル%、特に好ましくは0~10モル%含まれることを要する。そのプロピレン系ランダム共重合体中のエチレン及び/又は炭素数4~20の α -オレフィンから得られる構造単位が20モル%より多いとフィルム剛性が低下して不十分となる場合が生ずる。

また、プロピレン系ランダム共重合体は、分子量分布(Mw/Mn)が3.5以下であることが好ましく、3.0以下がより好ましく、2.5以下が更に好ましい。分子量分布(Mw/Mn)が3.5を超えるとヒートシール性の低下、耐ブロッキング性の低下が見られる場合がある。

また、プロピレン系ランダム共重合体の極限粘度 $[\eta]$ は、通常0.5~5.0デシリットル/gであり、0.5~3.0デシリットル/gが好ましく、1~

3 d l / g がより好ましくは、1. 0 ~ 2. 5 デシリットル / g が更に好ましい。

また、沸騰ジエチルエーテル抽出量は、2. 6 重量%以下であることが好ましく、2. 3 重量%以下であることがさらに好ましい。

本樹脂組成物のプロピレン系ランダム共重合体は、プロピレンとエチレンおよび/又は炭素数4~20の α -オレフィンとを混合接触させて製造される。反応系中の各モノマーの量比は経時的に一定である必要はなく、各モノマーを一定の混合比で供給しても、供給するモノマーの混合比を経時的に変化させてもよい。また、共重合反応比を考慮してモノマーの何れかを分割添加することもできる。さらに、モノマーの量比が一定のガスを連続的に反応系中に導入し、余剰ガスを排圧弁にて連続的に排出することで、反応系中の各モノマーの量比を経時的に一定に保つことも可能である。分子量調節剤として水素を用いてもよい。

なお、本樹脂組成物に用いる(1-A')成分のプロピレン系ランダム共重合体は、本発明における第一の樹脂組成物のプロピレン単独重合体と同様にシクロペンタジエニル環を有する周期律表第4族の遷移金属化合物及びメチルアルミノキサンあるいは周期律表第4族の遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成する化合物と有機アルミニウム化合物からなるメタロセン系触媒の存在下でプロピレンと前記 α -オレフィンを重合させることにより製造することができる。上記メタロセン系触媒および助触媒の具体例は、前述した本発明の第一の樹脂組成物におけるプロピレン単独重合体の場合と同様であるのでここでの詳細な説明は省略する。

上記のプロピレン系重合体は、後述する式(I)を満足する範囲において、他の重合体とブレンドして用いてもよい。他の重合体としては、高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、従来のプロピレン、ランダム共重合体、ブロック共重合体等が挙げられる。

なお、重合法、予備重合、重合条件については、前述した本発明の第一の樹脂組成物におけるプロピレン単独重合体の場合と同様である。

本樹脂組成物に用いる(1-B)造核剤は、本発明の第一の樹脂組成物における造核剤と同様であるので、ここでの詳細な説明は省略する。

本樹脂組成物では、造核剤は、プロピレン系ランダム共重合体に対して10 ppm以上添加する。添加量の好ましい範囲の詳細は本発明の第一の樹脂組成物における造核剤と同様であるので、ここでの詳細な説明は省略する。

本発明の第一および第二の樹脂組成物は、MD方向の引張弾性率 (TM (MPa)) とヒートシール温度 (HST (°C)) が、次の式 (1-II)

$$TM \geq 22 \times HST - 1850 \quad \dots (1-II)$$

を満足することが好ましく、

$$TM \geq 22 \times HST - 1800 \quad \dots (1-II)'$$

を満足することが、より好ましく、

$$TM \geq 22 \times HST - 1750 \quad \dots (1-II)''$$

を満足することが更に好ましい。

なお、上記のMD方向の引張弾性率 (TM) は、JIS K-7127に準拠して引張試験により測定するものであり、クロスヘッド速度は500 mm/分、測定方向はMD方向 (引取り方向) とする。フィルム厚みは25 μmを代表値とする。

また、上記のヒートシール温度 (HST) は、JIS Z-1707に準拠して測定するものである。これらの測定条件等の詳細は、実施例に記載した通りである。

本発明の第一および第二の樹脂組成物は、前述したようなメタロセン系触媒を用いて製造されるプロピレン系重合体に、造核剤を通常10 ppm以上添加したもので、この樹脂組成物を製膜することで、剛性とヒートシール性が高いレベルでバランスしたフィルムが得られる。

次に本願の第二の発明について詳細に説明する。

本発明の樹脂組成物は、(2-A) プロピレン単独重合体であって、アイソタクチックペンタッド分率 (mmmm分率) が80~99%であり、かつ極限粘度 $[\eta]$ が1.0~2.0デシリットル/gであり、分子量分布 (Mw/Mn 比) が3.5以下であるメタロセン系触媒を用いて重合したプロピレン系重合体99~50重量部に、(2-B) プロピレン単独重合体であって、極限粘度 $[\eta]$ が

0.01～1.0であり、分子量分布 (M_w/M_n) が3.5以下であるメタロセン系触媒を用いて重合したプロピレン系重合体1～50重量部を配合してなるポリプロピレン系樹脂組成物である。

本発明は、(2-B)成分であるプロピレン単独重合体が第一の発明における造核剤と同様に機能するとの知見に基づきなされたものである。

本発明の(2-A)成分は、メタロセン系触媒を用いて重合したプロピレン単独重合体であって、予め少量(0.5モル%以下)のエチレン又は炭素数4～20の α -オレフィンで予備重合したプロピレン系重合体であってもよく、ポリプロピレンの立体規則性を示すアイソタクチックペンタッド分率(mmmm分率)が80～99モル%、より好ましくは85～97モル%であり、かつ極限粘度 $[\eta]$ が1.0～2.0デシリットル/g、より好ましくは1.5～1.8デシリットル/gであり、分子量分布(M_w/M_n 比)が3.5以下、より好ましくは3.0以下である。

アイソタクチックペンタッド分率が、80モル%未満ではフィルム剛性が不充分となる場合があり、99モル%を超えるとフィルムの耐衝撃性が劣る場合がある。

また、極限粘度 $[\eta]$ が、1.0デシリットル/gより小さいと、フィルム成形性が悪化する場合があり、2.0デシリットル/gを超えると、流動性が低く成形が困難になる場合がある。

更に、分子量分布(M_w/M_n 比)が、3.5を超えると、ヒートシール性が低下したり、耐ブロッキング性が低下したりすることがある。

なお、本発明に用いる(2-A)成分のプロピレン系重合体は、本願の第一発明の第一樹脂組成物におけるプロピレン単独重合体と同様の触媒を用いて製造することができるので、ここでの詳細な説明は省略する。

重合温度は通常、 $-50\sim 250^\circ\text{C}$ 、好ましくは、 $0\sim 150^\circ\text{C}$ の範囲であり、重合時間は通常、1～10時間の範囲であり、圧力は通常、常圧～ $300\text{ kg/cm}^2\text{G}$ の範囲である。

本発明に用いる(2-A)成分のプロピレン系重合体は、本願の第一発明の第

一樹脂組成物におけるプロピレン単重合体と同様の重合条件で製造できるが、極限粘度は反応時の重合温度、水素分圧で調整できる。具体的には、(2-A)成分のプロピレン系重合体は、重合温度を0~100℃に、好ましくは30~90℃に、水素分圧を0~5 kg/cm²G、好ましくは0~2.5 kg/cm²Gの条件下で製造できる。

本発明の(2-B)成分は、メタロセン系触媒を用いて重合したプロピレン単重合体であって、予め少量(0.5モル%以下)のエチレン又は炭素数4~20の α -オレフィンで予備重合したプロピレン系重合体であってもよく、その極限粘度 $[\eta]$ は0.01~1.0デシリットル/g、好ましくは0.1~0.8デシリットル/gであり、分子量分布(Mw/Mn比)は3.5以下、好ましくは3.0以下である。

極限粘度 $[\eta]$ が0.01デシリットル/gより小さいと、フィルムにベタツキが生じる原因となり、1.0デシリットル/gを超えるとヒートシール性が悪化する場合がある。

また、分子量分布(Mw/Mn比)が3.5を超えると、ヒートシール性が低下したり、耐ブロッキング性が低下したりする場合がある。

(2-B)成分としては、そのアイソタクチックペンダント分率(mmmm分率)が、80~99モル%であることがフィルム剛性等の観点から好ましい。

(2-B)成分の重合には、基本的には、前記した(2-A)成分のプロピレン系重合体に用いたメタロセン系触媒及び助触媒と同じものを用い、同様の重合方法で製造することができる。具体的には、(2-B)成分のプロピレン系重合体は、重合温度を50~150℃に、好ましくは50~100℃に、水素分圧を0.1~10 kg/cm²G、好ましくは0.5~5 kg/cm²Gの条件下で製造できる。

本発明のプロピレン系重合体組成物における、(2-A)成分と(2-B)成分の配合比(重量部比)は99~50:1~50であり、より好ましくは99~75:1~25、更に好ましくは99~90:1~10である。(2-B)成分の配合が1%より小さいとヒートシール性が悪化する場合があり、50%を超え

ると引張弾性率、耐衝撃性が低下する場合がある。

次に本願の第三の本発明について詳細に説明する。

本発明のプロピレン系樹脂は、(3-A) プロピレンと炭素数が5以上の α -オレフィンとの共重合体55~99重量部と、(3-B) (3-A) よりも示差走査型熱量計で測定した結晶化温度が高いプロピレン系重合体45~1重量部からなる。

本発明の(3-A) 共重合体は、プロピレンと炭素数が5以上の α -オレフィンとの共重合体である。プロピレン単独重合体を用いると低温ヒートシール性が不充分となることがある。炭素数が5以上の α -オレフィンとしては、特に限定されないが、具体的には、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ドデセン、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-オクタデセン等を挙げることができる。これらの中でも、1-オクテン、1-ドデセン、1-デセンが好ましい。また、 α -オレフィンとしてエチレン単位又は1-ブテン単位ではポリプロピレンの融点を低くする効率が炭素数5以上の α -オレフィン単位よりも低く、低温ヒートシール特性の改良効果が充分ではなく好ましくない。また、本発明の(3-A) 共重合体としては、下記の(A-i) または(A-ii) を満たすものが好ましい。

(A-i) 昇温分別クロマトグラフの主溶出ピーク温度を T_p とした場合に($T_p - 5$) $^{\circ}\text{C}$ ~ ($T_p + 5$) $^{\circ}\text{C}$ の温度範囲において溶出する量(W(A)p)が70重量%以上であること

(A-ii) 昇温分別クロマトグラフの0 $^{\circ}\text{C}$ 以下の温度範囲において溶出する量(W(A)0)が3重量%以下であること

ここで、W(A)pとしては、75重量%以上であることがより好ましく、80重量%以上であることがさらに好ましい。W(A)pが70重量%未満であると、組成分布が広くなり、TREF曲線としては、主溶出ピーク以外のピークが現れたり、主溶出ピークの裾が高温側、もしくは低温側に大きく延びているものとなる。主溶出ピークの裾が高温側に延びている場合もしくは主溶出ピークの高温側

に副ピークが現れる場合は、ヒートシール特性が不十分になり易い。一方、主溶出ピークの裾が低温側に延びている場合もしくは主溶出ピークの低温側に副ピークが現れる場合は、フィルム、繊維、シート、成形体がべとつくことがある。また、 $W(A)0$ としては、2重量% 以下であることが好ましく、さらに好ましくは1.5重量% 以下である。 $W(A)0$ が3重量% を越えるとフィルム、繊維、シート、成形体がべとつき、好ましくない。

また、本発明においては、(3-A) 共重合体が下記の (A-iii)、(A-iv) および (A-v) の少なくともいずれか1つを満たすことがさらに好ましい。

(A-iii) (3-A) 共重合体中の炭素数が5以上の α -オレフィン単位の含有量 (α モル%) が0.1モル% 以上、12モル%以下であること

(A-iv) (3-A) 共重合体の立体規則性指標 (P) が85モル% 以上であること

(A-v) (3-A) 共重合体についてデカリン中、135℃にて測定した極限粘度 ($[\eta]$) が0.5~3.0 g/デシリットルであること

ここで、(3-A) 共重合体中の炭素数が5以上の α -オレフィン単位の含有量 (α モル%) としては、0.2モル%以上でありかつ11モル%以下であることがより好ましく、0.3モル%以上でありかつ10モル%以下であることがさらに好ましい。0.1モル% 未満では、ヒートシール特性の改良効果が不十分となる。一方、12モル%を越えると共重合体の結晶性が低下したり、剛性が劣ることがあり好ましくない。また、(P) としては、90モル%以上であることがより好ましく、95モル% 以上であることが特に好ましい。(P) が85モル%未満の場合は、共重合体の結晶性が低下し、剛性が劣ることがある。なお、(P) は、 ^{13}C -NMRで測定したトライアッド単位のアイソタクチック分率であり、その求め方については実施例の項において詳細に説明した。また、 $[\eta]$ としては、0.5~3.0 g/デシリットルであることが好ましく、 $[\eta]$ がこの範囲を外れると成形不良現象が起きやすい。

さらに、(3-A) 共重合体としては、示差走査型熱量計で測定した融点 (T_{ma} (°C)) が、次の式

$T_{ma} \leq 140^{\circ}\text{C}$ かつ $T_{ma} \leq 160 - 7\alpha \cdots (3-ii)$
を満たすものが好ましく、

$T_{ma} \leq 130^{\circ}\text{C}$ かつ $T_{ma} \leq 155 - 7\alpha \cdots (3-iii)$
を満たすものがより好ましく、

$T_{ma} \leq 120^{\circ}\text{C}$ かつ $T_{ma} \leq 150 - 7\alpha \cdots (3-iv)$
を満たすものがさらに好ましく、

$T_{ma} \leq 115^{\circ}\text{C}$ かつ $T_{ma} \leq 145 - 7\alpha \cdots (3-v)$
を満たすものが特に好ましい。 T_{ma} がこれらの範囲を外れると低温ヒートシー
ル性が不十分となることがある。

本発明の(3-B)プロピレン系重合体は、(3-A)共重合体よりも示差走
査型熱量計で測定した結晶化温度が高いものである。(3-A)共重合体よりも
示差走査型熱量計で測定した結晶化温度が低いプロピレン系重合体では、成形性
の改良効果が得られない。

(3-B)プロピレン系重合体の組成や構造に特に制限はなく、ポリプロピ
レン単独重合体やプロピレンと他の α -オレフィンとの共重合体等の中から適宜
(3-A)共重合体よりも結晶化度の高いものを用いればよい。例えばポリプロ
ピレン単独重合体としては、立体規則性の高いアイソタクチックポリプロピレン、
具体的には、立体規則性の指標であるアイソタクチックペンタッド分率が85モ
ル%以上のもの、好ましくは90モル%以上、より好ましく95モル%以上であ
るものを挙げるができる。

また、プロピレンと他の α -オレフィンとの共重合体としては、エチレン/プ
ロピレン共重合体、エチレン/1-ブテン/プロピレン共重合体や1-ブテン/
プロピレン共重合体等が好ましい。エチレン/プロピレン共重合体としては、特
願平8-288052号や特願平8-313210号に記載してあるものが好ま
しい。

また、エチレン/1-ブテン/プロピレン共重合体としては、特願平9-20
9210号や特願平9-222356号に記載してあるものが好まし。

これらのプロピレンと他の α -オレフィンとの共重合体は、プロピレン連鎖の

立体規則性が高く、融点の低い割りに結晶性が高いことが特徴である。

また、(3-B) プロピレン系重合体としては、メルトインデックスが 0.1 ~ 100 g/min であるものが好ましい。

また、本発明のプロピレン系樹脂は、(3-A) 共重合体 55 ~ 99 重量部と (3-B) プロピレン系重合体 45 ~ 1 重量部とからなるが、(3-A) 共重合体 65 ~ 98 重量部と (3-B) プロピレン系重合体 35 ~ 2 重量部とからなることが好ましく、(3-A) 共重合体 75 ~ 95 重量部と (3-B) プロピレン系重合体 25 ~ 5 重量部とからなることがさらに好ましい。(3-A) 共重合体が 55 重量部未満では、低温ヒートシール特性の改良効果が不十分となる。また、(3-B) プロピレン系重合体が 1 重量部未満では、成形性の改良効果が得られない。

また、本発明のプロピレン系樹脂は、示差走査型熱量計で測定した (3-A) 共重合体の結晶化温度 (T_{ca} (°C)) と (3-B) プロピレン系重合体の結晶化温度 (T_{cb} (°C)) が下記の式を満たすことが好ましい。

$$T_{cb} - T_{ca} \geq 20 \dots (3-i)$$

次式を満たすものがより好ましく、

$$T_{cb} - T_{ca} \geq 30 \dots (3-vi)$$

次式を満たすものが特に好ましい。

$$T_{cb} - T_{ca} \geq 40 \dots (3-vii)$$

$T_{cb} - T_{ca}$ が小さいと成形性の改良効果が小さくなる。

また、(3-B) プロピレン系重合体は、その示差走査型熱量計で測定した融点 (T_{mb} (°C)) と結晶化温度 (T_{cb} (°C)) が次の式

$$T_{mb} - T_{cb} \leq 50 \dots (3-viii)$$

を満たすものが好ましく、

$$T_{mb} - T_{cb} \leq 45 \dots (3-ix)$$

を満たすものがより好ましく、

$$T_{mb} - T_{cb} \leq 40 \dots (3-x)$$

を満たすものが特に好ましい。

$T_{mb} - T_{cb}$ が小さい方が低温ヒートシール性への悪影響を小さくできる。

また、本発明のプロピレン系樹脂は、昇温分別クロマトグラフにおいて、下記の (i)、(ii) 及び (iii) の関係を満たすものが好ましい。

(i) 主溶出ピーク温度を T_p とした場合に、 $(T_p - 5)^\circ\text{C} \sim (T_p + 5)^\circ\text{C}$ の温度範囲において溶出する量 ($W(H)_p$) が 65 重量% 以上であること

(ii) 0°C 以下の温度範囲において溶出する量 ($W(H)_0$) が 3 重量% 以下であること

(iii) $T_p + 10^\circ\text{C}$ 以上温度範囲において溶出する量 ($W(H)_{10}$) が全体の 1 ~ 45 重量% の範囲であること

ここで、 $W(H)_p$ としては、70 重量%以上がより好ましく、75 重量%以上が更に好ましく、80 重量%以上が特に好ましい。 $W(H)_p$ が 65 重量%未満では、低温ヒートシール性が不十分となることがある。

また、 $W(H)_0$ としては、2 重量%以下がより好ましく、1.5 重量%以下がより好ましい。 $W(H)_0$ が 3 重量% を超えるとアンチブロッキング性が低下することがある。

また、 $W(H)_{10}$ としては、2 ~ 35 重量%がより好ましく、3 ~ 25 重量%が更に好ましく、4 ~ 20 重量%が特に好ましい。 $W(H)_{10}$ が 1 重量%未満では、成形不良減少が起こりやすく、また 45 重量%を超えると低温ヒートシール性が不十分となることがある。

また、本発明のプロピレン系樹脂は、示差走査型熱量計で測定した結晶化曲線における最高温度側のピークトップ温度が 85°C 以上であることが好ましく、 90°C 以上がより好ましくは、 95°C 以上が更に好ましく、 100°C 以上が特に好ましい。最高温度側のピークトップ温度が 85°C 未満では、成形性の改良効果が小さくなる。

また、本発明のプロピレン系樹脂は、示差走査型熱量計で測定した融解曲線における最低温度側のピークトップ温度が 150°C 以下であることが好ましく、 140°C 以下がより好ましく、 130°C 以下がさらに好ましく、 120°C 以下が特に好ましい。最低温度側のピークトップ温度 150°C を越えると、低温ヒートシール性が不十分となる。

また、本発明のプロピレン系樹脂において、(3-A) 共重合体は、実施例に示すような製造方法で重合して得られるが、これに限定されるものではなく、上記の共重合体が得られる製造方法であれば特に制限はない。

製造に使用する触媒は、メタロセン系遷移金属化合物に有機アルミニウム化合物あるいはホウ素化合物等を組み合わせたいわゆるメタロセン触媒が好適である。ここで、メタロセン系遷移金属化合物としては、例えば周期律表第4族から選ばれる遷移金属化合物、即ちチタニウム、ジルコニウム、ハフニウムに、シクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、テトラヒドロインデニル基、置換テトラヒドロインデニル基、フルオニル基、または置換フルオニル基が1ないし2個結合しているか、あるいはこれらのうちの二つの基が共有結合で架橋したものが結合しており、他に水素原子、酸素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アセチルアセトナート基、カルボニル基、窒素、酸素、硫黄、燐、珪素を含む配位子を有するものが挙げられる。

また、有機アルミニウム化合物としては各種アルミノキサン化合物が用いられる。特にメチルアルミノキサンが好適である。その他にトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムジクロリド等の有機アルミニウム化合物と組み合わせて使用してもよい。

また、イオン化剤としてホウ素化合物が好適に用いることができる。ホウ素化合物としては、トリエチルアンモニウムテトラフェニルボレートのようなトリアルキル置換アンモニウム塩、あるいはN, N-ジメチルテトラフェニルボレートのようなN, N-ジアルキルアニリニウム塩、トリスペンタフルオロフェニルホウ素のようなフェニルホウ素化合物が挙げられる。

これらのメタロセン触媒及び/又は有機アルミニウム化合物は何らかの担体に担持させて使用することもできる。この場合、担体としてはスチレン等の有機化合物やシリカ、アルミナ等の無機化合物が挙げられる。

また、予め少量の α -オレフィン、例えばエチレン、プロピレン、1-ブテン、さらには炭素数5以上の α -オレフィン等で予備重合を行ってから使用すること

もできる。

プロピレンと炭素数が5以上の α -オレフィンとの共重合は、特に制限されることはなく、塊状重合、溶液重合、気相重合、懸濁重合等いずれの方法でもよいし、バッチ式、連続式のいずれでもよい。

反応系への各モノマーの供給方法は特に制限されることはなく、様々な方法で行うことができる。反応系中の各モノマー量比は必ずしも経時的に一定である必要はなく、例えば、各モノマーを一定の混合比で供給する方法で行うこともできるし、供給するモノマーの混合比を経時的に変化させる方法で行うこともできる。また、共重合反応性比を考慮してモノマーのいずれかを分割添加する方法で行うこともできる。また、モノマーの量比が一定の混合ガスを連続的に反応系内に導入し、余剰のガスを排出弁にて連続的に排出することで反応系中の各モノマーの量比を一定に保つ方法で行うこともできる。さらに、分子量調節剤として水素を用いて行うこともできる。

重合条件は、特に制限されることはなく、公知の方法と同様の条件を用いることができる。例えば、重合温度は通常、 $-50 \sim 250^{\circ}\text{C}$ の温度であり、好ましくは $0 \sim 150^{\circ}\text{C}$ である。重合圧力は常圧から $300 \text{ kg/cm}^2\text{G}$ の範囲である。また、重合時間は1分から10時間程度である。

また、本発明のプロピレン系樹脂において、(3-B)プロピレン系重合体は、実施例に示すような製造方法で重合して得られるが、これに限定されるものではなく、上記のプロピレン系重合体得られる製造方法であれば特に制限はない。

(3-B)プロピレン系重合体の製造では、例えば、マグネシウム、チタン、及びハロゲンを必須成分とする固体触媒成分、有機アルミニウム化合物などの有機金属化合物触媒成分、及びシラン化合物などの電子供与体化合物触媒成分から形成される触媒が好適に使用できる。また、前記のメタロセン系遷移金属化合物に有機アルミニウム化合物あるいはホウ素化合物等を組み合わせたいわゆるメタロセン触媒も好適に使用できる。

重合条件は、特に制限されることはなく、公知の方法と同様の条件を用いることができる。例えば、重合温度は $20 \sim 150^{\circ}\text{C}$ 、重合圧力は大気圧 $\sim 40 \text{ kg}$

／ cm^2G の範囲である。また、重合時間は1分から10時間程度である。さらに、分子量調節剤として水素を用いて行うこともできる。また、エチレン、1-ブテン、炭素数が5以上の α -オレフィン等のコモノマーを必要に応じて共重合させてもよい。

また、本発明のプロピレン系樹脂は、(3-A) 共重合体とプロピレン系重合体(3-B)を配合することによって得られるが、配合については特に制限はされず、任意の方法で行うことができる。以下の実施例においては、(3-A) 共重合体とプロピレン系重合体(3-B)を別々に製造し、その後配合する方法により得ているが、製造方法はこれに限るものではない。例えば、一段目の反応槽においてプロピレン系重合体(3-B)を重合し、これを二段目の反応槽に移送し、さらにプロピレンと炭素数が5以上の α -オレフィンとを重合させる方法で得ることもできる。この場合、一段目と二段目で触媒を同一のものにする必要はなく、それぞれに相応しい触媒を任意に使用することができる。

次に本願の第四の発明について説明する。

本発明の第一の態様は、プロピレンと炭素数5以上の α -オレフィンであつて、示差走査型熱量計により測定した共重合体の融点(T_m (°C))と共重合体中の炭素数5以上の α -オレフィン単位の含有量(α (モル%))が次に式(4-I)

$$T_m \leq 140 \quad \text{かつ} \quad T_m \leq 160 - 7\alpha \quad (4-I)$$

を満たし、示差走査型熱量計により測定した共重合体の結晶化温度(T_c (°C))と融点(T_m (°C))とが次の式(II)

$$T_c \geq 0.75T_m - 15 \quad (4-II)$$

を満たすプロピレン系ランダム共重合体である。

本態様のプロピレン系ランダム共重合体に用いる炭素数5以上の α -オレフィンとしては、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどが挙げられる。本態様において、これらの一種又は二種以上を用いることができ、1-オクテン、1-デセン及び1-ドデセンのうちの少なくとも一つを含むことが好ましい。

本発明のプロピレン系ランダム共重合体は、 T_m (°C) と α (モル%) とが以下の式 (4-I)

$$T_m \leq 140 \text{ かつ } T_m \leq 160 - 7\alpha \quad (4-I)$$

を満たす必要がある。

T_m が 140 かつ “ $160 - 7\alpha$ ” の値を超えると、低温ヒートシール性と剛性とのバランスが低くなる。この物性バランスの観点から、 T_m は、

$$T_m \leq 130 \text{ かつ } T_m \leq 155 - 7\alpha$$

を満たすことが好ましく、

$$T_m \leq 120 \text{ かつ } T_m \leq 150 - 7\alpha$$

を満たすことがより好ましく、

$$T_m \leq 115 \text{ かつ } T_m \leq 145 - 7\alpha$$

を満たすことが特に好ましい。

また、この共重合体は、 T_c (°C) と T_m (°C) とが以下の式 (4-II)

$$T_c \geq 0.75 T_m - 15 \quad (4-II)$$

を満たす必要がある。

T_c が “ $0.75 T_m - 15$ ” より小さい場合には、成形不良現象が起こり易くなる。成形不良現象を起こりにくくする観点から、

$$T_c \geq 0.75 T_m - 10$$

を満たすことが好ましく、

$$T_c \geq 0.75 T_m - 5$$

を満たすことがより好ましい。

本発明のプロピレン系ランダム共重合体は、炭素数 5 以上の α -オレフィンの含有量が 0.1~12モル%であるものが好ましく、0.2~11モル%がより好ましく、0.3~10モル%が特に好ましい。この含有量が 0.1モル%未満では低温ヒートシール性の改良効果が不十分なものとなり、また 12モル%を超えると共重合体の結晶性が低下し、剛性に劣るものとなることがある。

また、本発明のプロピレン系ランダム共重合体は、立体規則性の指標である¹³C-NMRで測定したトライアッド単位のアイソタクチック分率 (P) が 85モ

ル%以上であることが好ましく、90モル%以上がより好ましく、95モル%以上が特に好ましい。アイソタクチック分率（P）が85モル%未満では、共重合体の結晶性が低下し、剛性が劣るものとなる場合がある。なお、アイソタクチック分率（P）を求める方法については、後述する実施例において説明する。

さらに本発明のプロピレン系ランダム共重合体は、デカリン中135℃において測定した極限粘度 $[\eta]$ が、0.5～3デシリットル/gの範囲にあることが好ましく、0.6～2.9デシリットル/gであることが特に好ましい。極限粘度 $[\eta]$ がこれらの範囲を外れると、製膜等の際に成形不良現象が発生し易くなる。

本発明のプロピレン系ランダム共重合体の製造に用いるメタロセン系触媒は各種のものを使用できるが、好ましくはメタロセン系遷移金属化合物に有機アルミニウム化合物又はイオン化剤（例えばホウ素化合物）等を組み合わせたものである。ここで、メタロセン系触媒、重合条件等は、本願の第三の発明で説明したものと同様であるので、ここでの詳細な説明は省略する。

本発明の第二の態様は、(4-A) プロピレンと炭素数5以上の α -オレフィンとからなるプロピレン系ランダム共重合体に、(4-B) 造核効果を有する物質を添加してなるプロピレンランダム共重合体組成物である。

ここで、(4-B) 成分の造核効果を有する物質（以下、「造核剤」ということがある）としては、プロピレン系重合体の物性を低下させることなく、すみやかに結晶核を誘発し、結晶化が始まるのに必要な過冷却度を小さくするものであればよい。

本発明で用いる造核剤は、プロピレン系重合体の物性を低下させることなく、すみやかに結晶核を誘発し、結晶化が始まるのに必要な過冷却度を小さくするものであればよく、その具体例、添加量も同様であるので、ここでの詳細な説明は省略する。

本態様における(4-A)成分と(4-B)成分とからなるプロピレン系ランダム共重合体組成物は、本発明の第一の態様と同様の理由で、第一の態様と同様に、示差走査型熱量計により測定した組成物の融点（ T_m （℃））と組成物中の炭素数5以上の α -オレフィン単位の含有量（ α （モル%））とが式（4-I）

を、また示差走査型熱量計により測定した組成物の結晶化温度 (T_c (°C)) と融点 (T_m (°C)) とが式 (4-II) 満たす必要があり、その式における好ましい態様は、第一の態様と同様であるので、ここでの繰り返しの説明は省略する。

本態様の (4-A) 成分であるプロピレン系ランダム共重合体としては、本発明における第一の態様のプロピレン系ランダム共重合体で説明したものと同じ理由で、同じ範囲の、炭素数 5 以上の α -オレフィン含有量、アイソタクチック分率 (P) 及び極限粘度 $[\eta]$ を有するもの好ましく、ここでの詳細な説明は省略する。

次に本願の第五の発明について詳細に説明する。

本発明の第一の態様であるプロピレン系ランダム共重合体は、プロピレンと 1-ブテンとの共重合体であり、この共重合体は、示差走査型熱量計により測定した共重合体の融点 (T_m (°C)) と共重合体中の 1-ブテン単位の含有量 (α (モル%)) とが以下の式 (5-I)

$$T_m \leq 160 - 3\alpha \quad (5-I)$$

を満たすものである。

T_m が “ $160 - 3\alpha$ ” の値を超えると、低温ヒートシール性と剛性とのバランスが低くなる。この物性バランスの観点から、

$$T_m \leq 155 - 3\alpha$$

を満たすことが好ましい。

また、この共重合体は、示差走査型熱量計により測定した共重合体の結晶化温度 (T_c (°C)) と融点 (T_m (°C)) とが以下の式 (5-II)

$$T_c \geq 0.75 T_m - 10 \quad (5-II)$$

を満たすものである。

T_c が “ $0.75 T_m - 10$ ” より小さい場合には、成形不良現象が起こり易くなる。成形不良現象を起こりにくくする観点から、

$$T_c \geq 0.75 T_m - 5$$

を満たすことが好ましく、

$$T_c \geq 0.75 T_m$$

を満たすことがより好ましい。

本発明のプロピレン系ランダム共重合体の1-ブテン含有量としては、0.1～30モル%が好ましく、0.2～29モル%がより好ましく、0.3～28モル%が特に好ましい。この含有量が0.1モル%未満では低温ヒートシール性の改良効果が不十分なものとなり、また30モル%を超えると共重合体の結晶性が低下し、剛性に劣るものとなる場合がある。

また、本発明のプロピレン系ランダム共重合体は、本願の第四の発明における第一の態様のプロピレン系ランダム共重合体について説明したと同じ理由で同じ範囲のアイソタクチック分率(P)、極限粘度 $[\eta]$ を有するものが好ましく、ここでの詳細な説明は省略する。

本発明のプロピレン系ランダム共重合体の製造に用いるメタロセン系触媒は各種のものを使用できるが、好ましくはメタロセン系遷移金属化合物に有機アルミニウム化合物又はイオン化剤(例えばホウ素化合物)等を組み合わせたものである。ここで、メタロセン系触媒、重合条件等は、本願の第三の発明で説明したものと同様であるので、ここでの詳細な説明は省略する。

本発明の第二の態様であるプロピレンランダム共重合体組成物は、(5-A)プロピレンと1-ブテンとからなるプロピレン系ランダム共重合体に、(5-B)造核効果を有する物質を添加してなる組成物である。

本態様で用いる(5-B)成分の造核剤は、本願の第一の発明における第一の態様で用いたと同様に、プロピレン系重合体の物性を低下させることなく、すみやかに結晶核を誘発し、結晶化が始まるのに必要な過冷却度を小さくするものであればよく、その具体例、添加量も同様であるので、ここでの詳細な説明は省略する。

また、本態様における上記(5-A)成分と(5-B)成分とからなるプロピレン系ランダム共重合体組成物は、本発明の第一の態様と同様の理由で、第一の態様と同様に、示差走査型熱量計により測定した組成物の融点(T_m ($^{\circ}\text{C}$))と組成物中の1-ブテン単位の含有量(α (モル%))とが式(5-I)を、また示差走査型熱量計により測定した組成物の結晶化温度(T_c ($^{\circ}\text{C}$))と融点(T

m (°C)) とが式 (4-Ⅱ) 満たす必要があり、その式における好ましい態様は、第一の態様と同様であるので、ここでの繰り返しの説明は省略する。

本態様におけるプロピレン系ランダム共重合体組成物の 1-ブテン含有量、アイソタクチック分率 (P)、極限粘度 $[\eta]$ は、第一の態様で説明したと同じ理由で同じ範囲を有するものが好ましく、ここでの詳細な説明は省略する。

次に本願の第六の発明について詳細に説明する。

本発明は、(6-A) プロピレン系ランダム共重合体は、プロピレンと炭素数 4 以上の α -オレフィンとの共重合体であって、プロピレンから得られる構造単位が 80~99.9 モル%、 α -オレフィンから得られる構造単位が 0.1~20 モル%であって、極限粘度 $[\eta]$ が 0.5~5.0 デシリットル/g である、メタロセン系触媒を用いて重合したプロピレン系ランダム共重合体に、(B) 造核剤を 10 ppm 以上添加してなるプロピレン系重合体組成物である。

ここで、本発明の (6-A) 成分であるプロピレン系ランダム共重合体の構成単位としては炭素数が 4 以上の α -オレフィンを含有することが必要であるが、十分なヒートシール特性の改良効果を得る点から、炭素数 5 以上の α -オレフィンが好ましく、特に炭素数 6 以上の α -オレフィンが好ましい。また、プロピレン系ランダム共重合体において、プロピレンに基因する構造単位は 80~99.9 モル%、 α -オレフィンに基因する構造単位は 0.1~20 モル%であるが、 α -オレフィンに基因する構造単位としては 0.2~15 モル%が好ましく、0.3~10 モル%が特に好ましい。

また、(6-A) 成分のプロピレン系ランダム共重合体は、デカリン中、135°C において測定した極限粘度 $[\eta]$ が 0.5~5.0 デシリットル/g の範囲を外れると、製膜等の際に成形不良現象が発生しやすくなる。特に、この極限粘度 $[\eta]$ は 1.0~3.0 デシリットル/g が好ましい。

(6-A) 成分のプロピレン系ランダム共重合体に用いる炭素数 4 以上の α -オレフィンとしては、1-ブテン、1-ペンテン、3-メチル-1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセ

ンなどが挙げられる。

(6-A) 成分のプロピレン系ランダム共重合体の製造に用いるメタロセン系触媒は各種のものを使用できるが、好ましくはメタロセン系遷移金属化合物に有機アルミニウム化合物又はイオン化剤（例えばホウ素化合物）等を組み合わせたものである。ここで、メタロセン系触媒、重合条件等は、本願の第三の発明で説明したものと同様であるので、ここでの詳細な説明は省略する。

本発明で用いる(B)成分の造核剤は、本願の第一の発明における第一の態様で用いたと同様に、プロピレン系重合体の物性を低下させることなく、すみやかに結晶核を誘発し、結晶化が始まるのに必要な過冷却度を小さくするものであればよく、その具体例、添加量も同様であるので、ここでの詳細な説明は省略する。

本発明のプロピレン系重合体組成物としては、 α -オレフィンとして1-ブテンを用いる場合、MD方向の引張弾性率(TM(MPa))とヒートシール温度(HST(°C))が、以下の式(6-I)

$$TM \geq 2.2 \times HST - 1850 \quad (6-I)$$

を満足するものが好ましい。

$$TM \geq 2.2 \times HST - 1800$$

を満たすものがより好ましく、

$$TM \geq 2.2 \times HST - 1750$$

を満たすものが更に好ましい。

また α -オレフィンとして、炭素数が5以上の α -オレフィンを用いる場合は、TM(MPa)とHST(°C)が、以下の式(6-II)

$$TM \geq 2.2 \times HST - 1700 \quad (6-II)$$

を満足するものが好ましい。

$$TM \geq 2.2 \times HST - 1650$$

を満たすものがより好ましく、

$$TM \geq 2.2 \times HST - 1600$$

を満たすものが更に好ましい。

本発明のプロピレン系重合体組成物において、沸騰エーテル可溶成分量(E(重

量%)と1-ブテン含有量 (α (モル%))が以下の式(6-III)

$$E \leq 0.2 \times \alpha + 1.0 \quad (6-III)$$

を満足するものが好ましい。

$$E \leq 0.2 \times \alpha + 0.5$$

を満たすものがより好ましい。

Eが $0.2 \times \alpha + 1.0$ よりも多い場合、フィルムがべたついたり、引張弾性率が低下することがある。

以上の本願の各発明におけるプロピレン系ランダム共重合体、プロピレン系ランダム共重合体組成物、フィルム、積層体、繊維、シート又は成形体には、必要に応じて、各種添加剤、例えば造核剤、熱安定剤、酸化防止剤、耐侯剤、中和剤、スリップ剤、アンチブロッキング剤、滑剤、染料、顔料、充填剤、防曇剤、帯電防止剤等を配合することができる。

酸化防止剤としては、ペンタエリスリチルーテトラキス[3-(3,5-ジターシャリーブチルー4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート](商品名:イルガノックス1010)、トリス(2,4-ジターシャリーブチルフェニル)フォスファイト(商品名:イルガノックス168)、オクタデシル-3-(3,5-ジターシャリーブチルー4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート(商品名:イルガノックス1076)、1,3,5-トリメチルー2,4,6-トリス(3,5-ジターシャリーブチルー4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン(商品名:イルガノックス1330)、トリス(3,5-ジターシャリーブチルー4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート(商品名:イルガノックス3114)、テトラキス(2,4-ジターシャリーブチルフェニル)4,4'-ビフェニレンジフォスファイト(商品名:P-E P Q)等のリン系酸化防止剤、フェノール系酸化防止剤が挙げられる。酸化防止剤は、用いるプロピレン系樹脂またはプロピレン系樹脂組成物に対して1~10000ppm添加するのが好ましい。

また、中和剤としては、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウム等の脂肪族金属塩、組成式 $Mg_{4.5}Al_2(OH)_{13}CO_3 \cdot 3.5H_2O$ (商品名:DHT-4A)で表されるハイドロタルサイト等のハイ

ドロタルサイト類が挙げられる。中和剤は、用いるプロピレン系樹脂またはプロピレン系樹脂組成物に対して1～10000ppm添加するのが好ましい。

また、アンチブロッキング剤としては、富士シリシア社製の合成シリカ（商品名：サイシリア）、水澤化学工業株式会社製の合成シリカ（商品名：ミズカシル）などの合成シリカが挙げられる。アンチブロッキング剤は、用いるプロピレン系樹脂またはプロピレン系樹脂組成物に対して1～10000ppm添加するのが好ましい。

また、スリップ剤としては、エルカ酸アミド、オレイン酸アミド、ステアリン酸アミド、ベヘニン酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスオレイン酸アミド、ステアリルエルカアミド、オレイルパルミトアミド等の脂肪酸アミドが挙げられる。スリップ剤は、用いるプロピレン系樹脂またはプロピレン系樹脂組成物に対して1～10000ppm添加するのが好ましい。

本発明のプロピレン系ランダム共重合体又はプロピレン系ランダム共重合体組成物は、溶融押出成形法によりフィルムに製膜できる。

例えば、本発明を構成する樹脂または造核剤等の各種成分と、所望に応じて用いられる各種添加剤をヘンシェルミキサー、Vブレンダー、リボンブレンダー、タンブラーブレンダー等でドライブレンドしたものを混合後、単軸押出機、多軸押出機、ニーダー、バンバリミキサー等の混練機により混練し、ペレット化されたものをキャスト成形、インフレーション成形等の溶融押出成形法により製膜して得ることができる。

あるいは、本発明を構成する樹脂または造核剤等の各種成分と、所望に応じて用いられる各種添加剤とをヘンシェルミキサー等でドライブレンドしたものをキャスト成形により製膜して得ることができる。

製膜法としては、大型製膜機により高速製膜が実施できるTダイキャスト製膜法が、剛性、ヒートシール性及び透明性が良好なフィルムを得る点から好ましいが、これに限られるものではなく、溶融押出成形法によりフィルムを製造する方法であれば、射出成形、ブロー成形、押出成形等、特にキャスト成形、インフレーション成形等のような製膜法であつてもよい。

例えば、Tダイキャスト製膜法において、引取速度が50 m/分又はこれ以上の高速製膜条件においても、厚みが10～500 μ mのフィルムの製膜に好適である。また、本願の各種樹脂、樹脂組成物は、前述した好ましい特性を有することから、共押出製膜法による積層フィルムの少なくとも一層として好適に使用でき延伸して延伸フィルムとしても好適に使用できる。また、繊維、シート、成形体、不織布のラミネート用途として好適に使用できる。

以下に、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。

まず、プロピレン系重合体の評価方法、及びフィルムの評価方法について、説明する。

1. 樹脂特性

(1) 極限粘度 $[\eta]$ の測定方法

(株) 離合社のVMR-053型自動粘度計を用い、デカリン溶媒中135℃において測定した。

(2) M_w/M_n の測定方法

実施例1～9および比較例1～6では、次の装置及び条件で M_w/M_n を測定した。

GPC測定装置—その1

カラム : 昭和電工社製 Shodex UT806L

赤外検出器 : 液体クロマトグラム用IR検出器

赤外検出フローセル : KBrセル (光路長1mm)

測定条件—その1

溶媒 : σ -ジクロロベンゼン

測定温度 : 135℃

流速 : 1.0ミリリットル/分

試料濃度 : 2ミリグラム/ミリリットル

注入量 : 200 μ リットル

赤外吸収波長 : 3.42 μ m

また、実施例 26～29 および比較例 20～19 では、次の装置及び条件で M_w/M_n を測定した。

GPC測定装置

カラム : TOSO GMHHR-H (S) HT
検出器 : 液体クロマトグラム用 RI 検出器 WATERS 150C

測定条件

溶媒 : 1, 2, 4-トリクロロベンゼン
測定温度 : 145℃
流速 : 1.0 ミリリットル/分
試料濃度 : 2.2 mg/ミリリットル
注入量 : 160 マイクロリットル
検量線 : Universal Calibration
解析プログラム : HT-GPC (Ver. 1.0)

(3) 融点 (T_m) 及び結晶化温度 (T_c) の測定

示差走査型熱量計 (パーキン・エルマー社製, DSC-7) を用い、あらかじめ試料 10 mg を窒素雰囲気下、230℃で3分間溶融した後、10℃/分で0℃まで降温する。このときに得られた結晶化発熱カーブの最大ピークのピークトップを結晶化温度とした。また、さらに0℃で3分間保持した後、10℃/分で昇温させることにより得られた融解吸熱カーブの最大ピークのピークトップを融点とした。

(4) アイソタクチックペンタッド分率

アイソタクチックペンタッド分率 (mmmm分率) は、Cheng H.N., Ewen J.A., *Macromol. Chem.*, 1989, 190, 1350 に記載された¹³C-NMRスペクトルのピークの帰属に基づいてプロピレン構造単位5個の中、メソ構造 (メチル基5個の配列が同一方向に配列するmmmm構造) を有するものの含まれる割合 (モル%) をいい、以下の装置及び条件で求めた。

装置 : 日本電子社製の JNM-EX400型NMR装置
試料濃度 : 220mg/NMR溶媒 3 ml
NMR溶媒 : 1,2,4-トリクロロベンゼン/重ベンゼン (90/10vol%)
測定温度 : 130℃

パルス幅 : 45°

パルス繰返し時間 : 10 秒

積算回数 : 4000 回

(5) 沸騰ジエチルエーテル可溶成分量 (E) の測定

1 mm φ メッシュを通過する大きさに粉砕したプロピレン系ランダム共重合体等のペレットを円筒濾紙に 3 g 採り、抽出溶剤のジエチルエーテルを平底フラスコに 160 ミリリットル入れ、リフラックス頻度を 1 回 / 5 分程度にしてソックスレー抽出器にて 10 時間抽出する。抽出後、ジエチルエーテルをエバポレーターで回収し、更に真空乾燥器で、恒量になるまで乾燥し、その重量から沸騰ジエチルエーテル抽出量を求めた。

(6) 昇温分別クロマトグラフ (TREF) の主溶出ピーク温度 (T_p)、主溶出ピーク温度の半値幅 (T_h)、0 °C における溶出量 (W_0) 及び ($T_p - 5$) °C ~ ($T_p + 5$) °C の温度範囲において溶出する量 (W_P)

下記の装置、操作法及び測定条件により測定して得た昇温分別クロマトグラフ (TREF) から求めた。

T_p : 溶出曲線における主溶出ピークのピークトップ温度

W_0 : カラム温度が 0 °C において充填剤に吸着されないで溶出する成分の全体に対する重量分率 (%)

W_P : ($T_p - 5$) °C ~ ($T_p + 5$) °C の温度範囲において溶出する成分の全体に対する重量分率 (%)

$W(TP+10)$: ($T_p + 10$) °C 以上の温度範囲において溶出する成分の全体に対する重量分率 (%)

(6-1) 操作法

試料溶液を温度 135 °C に調節した TREF カラムに導入し、ついで速度 5 °C / h r にて徐々に 0 °C まで降温し、試料を充填剤に吸着させる。その後カラムを速度 40 °C / h r にて 135 °C まで昇温し、溶出曲線を得た。

(6-2) 装置

TREF カラム : GLサイエンス社製

積算回数 : 4000回

なお、 ^{13}C -NMRのスペクトルの解析は、Kazuo Soga, Takeshi Shiono, Walter Kaminsky, Makromol. Chem., Rapid Commun., 8, 305(1987)、Alfonso Grassi, Adolfo Zambelli, Luigi Resconi, Enrico Albizzati, Romano Mazzocchi, Macromolecules, 21, 617 (1988) らの報告等に基づいて行った。

(7-1) エチレン単位

プロピレンとエチレンのランダム共重合体について ^{13}C -NMRにより測定したスペクトルの各シグナルの化学シフトと帰属を第1表に示す。

共重合体中のエチレン単位の含有量 (α (モル%)) は、 ^{13}C -NMRで測定したスペクトルにより下記の式により求めた。

$$\alpha = E / S \times 100$$

ここで、S及びEはそれぞれ、

$$S = I_{\text{EPE}} + I_{\text{PPE}} + I_{\text{EEE}} + I_{\text{PPP}} + I_{\text{PEE}} + I_{\text{PEP}}$$

$$E = I_{\text{EEE}} + 2/3(I_{\text{PEE}} + I_{\text{EPE}}) + 1/3(I_{\text{PPE}} + I_{\text{PEP}})$$

であり、また

$$I_{\text{EPE}} = I(12)$$

$$I_{\text{PPE}} = I(15) + I(11) + (I(14) - I(11))/2 + I(10)$$

$$I_{\text{EEE}} = I(18)/2 + I(17)/4$$

$$I_{\text{PPP}} = I(19) + (I(6) + I(7))/2 + I(3) + I(13) + I(11) + (I(14) - I(11))/2$$

$$I_{\text{PEE}} = I(20)$$

$$I_{\text{PEP}} = (I(8) + I(9) - 2 \times I(11))/4 + I(21)$$

である。

また、下記の式により共重合体の立体規則性指標 (P(モル%)) として、PP連鎖のアイソタクチックトライアド分率を求めた。

$$P = I_m / I \times 100$$

ここで、 I_m 及びIはそれぞれ、

$$I_m = I(22)$$

$$I = I(22) + I(23) + I(24) - \{ (I(8) + I(9))/2 + I(10) + 3/2 \\ \times I(11) + I(12) + I(13) + I(15) \}$$

である。

ここで、(1)、(2)・・・等は、プロピレンとエチレンのランダム共重合体について¹³C-NMRにより測定したスペクトルのシグナルである。また、I(1)、I(2)・・・等は各シグナルの強度である。

(7-2) 1-ブテン単位

プロピレンと1-ブテンのランダム共重合体について¹³C-NMRにより測定したスペクトルの各シグナルの化学シフトと帰属を第2表に示す。

共重合体中の1-ブテン単位の含有量(α(モル%))は、¹³C-NMRで測定したスペクトルにおいて、主鎖メチレン炭素に注目し、下記の式により求めた。

$$\text{1-ブテン単位の含有量} = \frac{(I(2) / 2 + I(4)) \times 100}{(I(1) + I(2) + I(3) + I(4) + 2 \times I(9))}$$

なお、PPP連鎖Sαβ炭素のシグナル強度は、⑨のシグナル強度(PPP連鎖Sαβ炭素のシグナル強度)で代用した。

また、下記の式により共重合体の立体規則性指標(P(モル%))を求めた。

$$P = \frac{(I(12) \times 100)}{(I(12) + I(13) + I(14))}$$

ここで、①、②・・・等は、プロピレンと1-ブテンのランダム共重合体について¹³C-NMRにより測定したスペクトルのシグナルである。また、I①、I②・・・等は各シグナルの強度である。

(7-3) 1-オクテン単位

プロピレンと1-オクテンのランダム共重合体について¹³C-NMRにより測定したスペクトルの各シグナルの化学シフトと帰属を第3表に示す。

共重合体中の1-オクテン単位の含有量(α(モル%))は、¹³C-NMRで測定したスペクトルにおいて、主鎖メチレン炭素に注目し、下記の式により求め

た。

$$\text{1-オクテン単位の含有量} = \frac{(I \textcircled{2} / 2 + I \textcircled{4}) \times 100}{(I \textcircled{1} + I \textcircled{2} + I \textcircled{3} + I \textcircled{4} + 2 \times I \textcircled{11})}$$

なお、PPP連鎖S α β 炭素のシグナルはPPP連鎖T α β 炭素のシグナルと重なって分離が困難なため、PPP連鎖S α β 炭素のシグナル強度は、PPP連鎖S α β 炭素のシグナル強度で代用した。

また、下記の式により共重合体の立体規則性指標 (P(モル%)) を求めた。

$$P = \frac{(I \textcircled{16} \times 100)}{(I \textcircled{16} + I \textcircled{17} + I \textcircled{18})}$$

ここで、①、②・・・等は、プロピレンと1-オクテンのランダム共重合体について¹³C-NMRにより測定したスペクトルのシグナルである。また、I①、I②・・・等は各シグナルの強度である。

(7-4) 1-ドデセン単位

プロピレンと1-ドデセンのランダム共重合体について¹³C-NMRにより測定したスペクトルの各シグナルの化学シフトと帰属を第4表に示す。

共重合体中の1-ドデセン単位の含有量 (α (モル%)) は、¹³C-NMRで測定したスペクトルにおいて、主鎖メチレン炭素に注目し、下記の式により求めた。

$$\text{1-ドデセン単位の含有量} = \frac{(I \textcircled{2} / 2 + I \textcircled{4}) \times 100}{(I \textcircled{1} + I \textcircled{2} + 3 \times I \textcircled{3} + I \textcircled{4})}$$

なお、PPP連鎖S α β 炭素のシグナルはPPP連鎖T α β 炭素のシグナルと、またPPP連鎖S α β 炭素のシグナルは1-ドデセン単位の側鎖メチレン炭素のシグナルと重なって分離が困難なため、PPP連鎖S α β 炭素のシグナル強度及びPPP連鎖S α β 炭素のシグナル強度は、PPP連鎖S α α 炭素のシグナル強度で代用した。

また、下記の式により共重合体の立体規則性指標（P(モル%)）を求めた。

$$P = \frac{(I \textcircled{5}) \times 100}{(I \textcircled{6}) + I \textcircled{7} + I \textcircled{8}}$$

ここで、①、②・・・等は、プロピレンと1-ドデセンのランダム共重合体について¹³C-NMRにより測定したスペクトルのシグナルである。また、I①、I②・・・等は各シグナルの強度である。

(7-5) 1-ドデセン単位

共重合体中の1-ドデセン単位の含有量(モル%)及び立体規則性指標(P(モル%))は、表4の代わりにプロピレンと1-ドデセンのランダム共重合体について¹³C-NMRで測定したスペクトルのシグナルを示した表5を用いたこと以外は(7-4)と同じにして求めた。

なお、PPP連鎖Sαβ炭素のシグナルは、PPP連鎖Tαβ炭素のシグナルまたPPP連鎖Sαβ炭素のシグナルは1-ドデセン単位の側鎖メチレン炭素のシグナルと重なって分離が困難なためPPP連鎖Sαα炭素のシグナル強度で代用した。

表1：エチレン/プロピレン共重合体のNMRスペクトルの帰属

番号	化学シフト	帰属	番号	化学シフト	帰属
1	45.1-47.3	PPP S $\alpha\alpha$	14	31.4	E <u>PP</u> T $\beta\gamma$
2	42.3	P <u>PP</u> S $\alpha\alpha$	15	31.0	PPE T $\beta\delta$
3	38.6	<u>P</u> PP T $\alpha\gamma$	16	30.7	<u>P</u> PP S $\alpha\beta$
4	38.0	S $\alpha\gamma$	17	30.5	PEEE S $\gamma\delta$
5	37.5	S $\alpha\delta$	18	30.0	EEE S $\delta\delta$
6	36.0	<u>P</u> PP S $\alpha\beta$	19	29.0	PPP T $\beta\beta$
7	36.0	P <u>P</u> P T $\alpha\beta$	20	27.3	PEE S $\beta\delta$
8	34.9	E <u>P</u> P、PE <u>P</u> S $\alpha\beta$	21	24.6	PEP S $\alpha\beta$
9	34.6	E <u>P</u> P、PE <u>P</u> S $\alpha\beta$	22	21.3-22.7	P $\beta\beta$
10	34.1	E <u>P</u> P T $\gamma\gamma$	23	20.6-21.3	P $\beta\beta$
11	33.7	EE <u>P</u> P T $\gamma\delta$	24	19.8-20.6	P $\beta\beta$
12	33.3	EPE T $\delta\delta$	25	17.6	P $\alpha\beta$
13	31.6	P <u>P</u> P T $\beta\gamma$	26	17.2	P $\alpha\gamma$

注：Eは、エチレン単位を、Pはプロピレン単位を、下線部は反転単位を示す。

化学シフトの単位は、PPM

表 2 : 1-ブテン/プロピレン共重合体のNMRスペクトルの帰属

番号	化学シフト	帰属
1	45.7-47.4	PP S $\alpha\alpha$
2	43.0-44.9	PB S $\alpha\alpha$
3	42.3	<u>PPP</u> S $\alpha\alpha$
4	40.3	BB S $\alpha\alpha$
5	38.6	<u>PPP</u> T $\alpha\gamma$
6	36.0	<u>PPP</u> S $\alpha\beta$ 及び <u>PPP</u> T $\alpha\beta$
7	35.5	B単位 T $\beta\beta$
8	31.6	<u>PPP</u> T $\beta\gamma$
9	30.6	<u>PPP</u> S $\alpha\beta$
10	28.6-29.8	P単位 T $\beta\beta$
11	27.8-28.4	B単位 T $\beta\beta$
12	21.2-22.7	B単位 側鎖メチレン炭素
13	20.6-21.2	P $\beta\beta$ PPP(mm)、PPB(mm)、BPB(mm) PPB(rr)、BPB(rr)
14	19.8-20.6	P $\beta\beta$ PPP(rr)
15	17.6	P $\alpha\beta$
16	17.2	P $\alpha\gamma$
17	11.1	B単位 側鎖メチル炭素

注：Bは1-ブテン単位を、Pはプロピレン単位を、下線部は反転単位を示す。

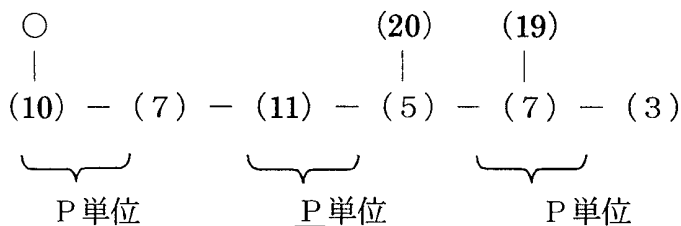
化学シフトの単位はPPM。

表3：1-オクテン/プロピレン共重合体のNMRスペクトルの帰属

番号	化学シフト	帰属
1	46.0-47.6	PP S $\alpha\alpha$
2	43.8-44.4	PO S $\alpha\alpha$
3	42.3	PPP S $\alpha\alpha$
4	41.5	OO S $\alpha\alpha$
5	38.6	PPP T α T
6	36.2	C ₆
7	36.0	PPP S $\alpha\beta$ 及び PPP T $\alpha\beta$
8	34.0	O単位 T $\beta\beta$
9	32.2	C ₃
10	31.6	PPP T $\beta\gamma$
11	30.6	PPP S $\alpha\beta$
12	30.2	C ₄
13	28.2-29.8	P単位 T $\beta\beta$
14	27.1	C ₅
15	22.9	C ₂
16	21.2-22.7	P $\beta\beta$
17	20.6-21.2	P $\beta\beta$
18	19.8-20.6	P $\beta\beta$
19	17.6	P $\alpha\beta$
20	17.2	P $\alpha\gamma$
21	14.1	O $\beta\beta$

注：Pはプロピレン単位を、Oは1-オクテン単位を、下線部は反転単位を示す。
 化学シフトの単位はPPM。

P \underline{P} P連鎖（プロピレン単位の2-1挿入）を例に¹³C-NMRスペクトルと各炭素原子の関係を下図に示す。図中の数字は、表3中の各スペクトルの番号に対応する炭素原子を示す。なお、○はメチル基を示す。



また、表3中のC₂からC₆は、それぞれ1-オクテン単位の側鎖中の下記メチレン炭素を示す。

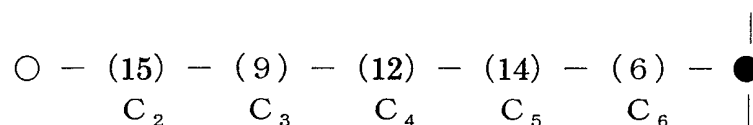


表4：1-ドデセン/プロピレン共重合体のNMRスペクトルの帰属

番号	化学シフト	帰属	番号	化学シフト	帰属
1	46.0-47.6	PP S $\alpha\alpha$	5	21.1-22.7	P $\beta\beta$
2	43.8-44.4	PD S $\alpha\alpha$	6	20.6-21.2	P $\beta\beta$
3	42.3	PP <u>P</u> S $\alpha\alpha$	7	19.8-20.6	P $\beta\beta$
4	41.5	DD S $\alpha\alpha$			

注：Pはプロピレン単位を、Dは1-ドデセン単位を、下線部は反転単位を示す。
化学シフトの単位はPPM。

表5：1-デセン/プロピレン共重合体のNMRスペクトルの帰属

番号	化学シフト	帰属	番号	化学シフト	帰属
1	46.0-47.6	PP S $\alpha\alpha$	5	21.1-22.7	P $\beta\beta$
2	43.8-44.4	PD S $\alpha\alpha$	6	20.6-21.2	P $\beta\beta$
3	42.3	PP <u>P</u> S $\alpha\alpha$	7	19.8-20.6	P $\beta\beta$
4	41.5	DD S $\alpha\alpha$			

注：Pはプロピレン単位を、Dは1-デセン単位を、下線部は反転単位を示す。
化学シフトの単位はPPM。

2. フィルム成形

プロピレン系樹脂等を、塚田樹機製作所製の20 mmφ Tダイキャスト成形機を用い以下の成形条件で、膜厚25 μmまたは30 μmのフィルムに製膜した。なおエアナイフを使用し、エアギャップは5.5 cmとした。

[成形条件]

Tダイ出口樹脂温度：25 μmフィルム；191℃、

30 μmフィルム；192℃

チルロール温度：30℃

引取速度：6.0 m/分

チルロール：鏡面

3. フィルム特性

フィルムの特性は上述の方法で製膜後、40℃で24時間のエージング処理、温度23±2℃、湿度50±10%の条件下16時間以上状態調節した後、同じ温度、同じ湿度条件下にて測定を行った。

(1) 引張弾性率 (TM) の測定

JIS K-7127に準拠した引張試験により以下の条件で測定した。

クロスヘッド速度：500 mm/分

ロードセル：10 kg

測定方向：マシン方向 (MD)

(2) フィルムインパクト (F. I)

フィルムインパクトは、衝撃破壊強度を示し、東洋精機製フィルムインパクトテスターにおいて、1インチ衝撃ヘッドを用いて測定したものである。

(3) ヒートシール温度 (HST) の測定

ヒートシール温度 (HST) は、JIS Z-1707に準拠して測定した。以下の融着条件でシールした後、室温で一昼夜放置し、その後室温で剥離速度を200 mm/分にしてT型剥離法で剥離強度を測定した。ヒートシール温度は剥離強度が300 g/15 mmになる温度をシール温度-剥離強度曲線から計算し

て求めた。なお、ヒートシールバーの温度は表面温度計により較正されている。

シール時間：1秒

シール面積：15mm×10mm

シール圧力：2.0kg/cm²

シール温度：異なる数点の温度で測定し、内挿でヒートシール温度を特定した。

(4) アンチブロッキング性の評価

長方形(30cm×10cm)のフィルムを接着面積が10cm×10cmの治具にそれぞれ固定し、以下の密着条件で密着させた後の引剥強度により評価した。

密着条件1 温度：60℃、時間：3時間、荷重：36g/cm²、

面積：10cm×10cm

密着条件2 温度：50℃、時間：1週間、荷重：15g/cm²、

面積：10cm×10cm

なお、引剥試験は以下の条件で行った。

テストスピード：20mm/分

ロードセル：2kg

(5) スリップ性の評価

フィルムを張ったスレットを、フィルムを張ったガラス板の上に静置した後、ガラス板を傾けていきスレットが滑り出したときの傾き角 θ の \tan で評価した。東洋精機製作所製の摩擦角測定機を用い、以下の条件にて測定した。

測定面：金属ロール面/金属ロール面

傾斜速度：2.7°/秒

スレッド重量：1kg

スレッド断面積：65cm²

面間圧力：15g/cm²

(6) 透明性(ヘイズ)の測定

JIS K7105に従い測定した。

以下の実施例 1～9 および比較例 1～6 は、本出願の第一の発明に関わるものである。

〔実施例 1〕

(1) プロピレン重合

内容積 10 リットルのステンレス製オートクレーブにトルエン 4 リットル、トリイソブチルアルミニウム 8 mmol、テトラキスペンタフルオロフェニルボレートジメチルアニリニウム塩 20 μ mol を仕込み、40℃に昇温し、水素 10 mmol を加え、全圧で 7.0 kg/cm²G までプロピレンを導入した。ここで、(1, 2'-エチレン)(2, 1'-エチレン)-ビス(インデニル)ハフニウムジクロリドを 5 μ mol 加え、重合を開始した。圧力が一定になるように調圧器によりプロピレンを供給した。2 時間後、内容物を取り出し、減圧下で乾燥することによりプロピレン重合体 820 g を得た。このプロピレン重合体のアイソタクチックペンタッド分率 (mmmm 分率) 88 モル%、 $[\eta] = 1.5$ デシリットル/g、 $M_w/M_n = 1.9$ であった。

(2) 配合及び混練

上記で得られたプロピレン重合体に酸化防止剤としてイルガノックス 1010 (チバスペシャルティケミカルズ社製) 750 ppm、イルガノックス 168 (チバスペシャルティケミカルズ社製) 750 ppm、中和剤としてステアリン酸カルシウム 500 ppm、造核剤としてジメチルベンジリデンソルビトール (新日本理化製: ゲルオール MD) 100 ppm、スリップ剤としてエルカ酸アミド 1000 ppm、アンチブロッキング剤としてシリカ系アンチブロッキング剤 1800 ppm を添加し、単軸押出機 (塚田樹機製作所製: TLC 35-20 型) にて熔融混練し、ペレットを得た。

〔実施例 2〕

造核剤としてゲルオール MD (新日本理化 (株) 製) を 500 ppm とした以外は、実施例 1 と同様にした。

〔比較例 1〕

造核剤を添加しない以外は、実施例 1 と同様にした。

〔比較例2〕

非メタロセン系触媒により得られたプロピレン重合体（出光石油化学製：IDEMITSU PP F704NP）にて、造核剤を添加しない以外は、実施例1と同様にしてフィルム成形し、評価を行った。なお、このプロピレン重合体のアイソタクチックペンタッド分率（mmmm分率）90モル%、 $[\eta] = 1.7$ デシリットル/g、 $M_w/M_n = 4.2$ であった。

〔比較例3〕

非メタロセン系触媒により得られたプロピレン重合体（出光石油化学製：IDEMITSU PP F704NP）にて、造核剤としてゲルオールMD（新日本理化（株）製）を500ppm添加した以外は、実施例1と同様にしてフィルム成形し、評価を行った。なお、このプロピレン重合体のアイソタクチックペンタッド分率（mmmm分率）90モル%、 $[\eta] = 1.7$ デシリットル/g、 $M_w/M_n = 4.2$ であった。

この非メタロセン系触媒により得られたプロピレン重合体では、造核剤を添加した方が、ヒートシール温度が高くなった。

〔実施例3〕

(1) プロピレン重合

内容積10リットルのステンレス製オートクレーブにトルエン4リットル、トリイソブチルアルミニウム8mmol、テトラキスペンタフルオロフェニルボレートジメチルアニリニウム塩20 μ molを仕込み、50℃に昇温し、全圧で7.0kg/cm²Gまでエチレン/プロピレン混合ガス（ガス組成比：エチレン/プロピレン=2/100）を導入した。ここで、(1, 2'-エチレン) (2, 1'-エチレン) -ビス（インデニル）ハフニウムジクロリドを5 μ mol加え、重合を開始した。圧力が一定になるように調圧器によりプロピレンを供給した。2時間後、内容物を取り出し、減圧下で乾燥することによりプロピレン重合体700gを得た。このもののエチレン含有量=1.8重量%、 $[\eta] = 1.8$ デシリットル/g、 $M_w/M_n = 2.2$ であった。

(2) 配合及び混練

上記で得られたプロピレン重合体に酸化防止剤としてイルガノックス1010 (チバスペシャルティケミカルズ社製) 750 ppm、イルガノックス168 (チバスペシャルティケミカルズ社製) 750 ppm、中和剤としてステアリン酸カルシウム500 ppm、造核剤としてゲルオールMD (新日本理化製) 500 ppm、スリップ剤としてエルカ酸アミド500 ppm、アンチブロッキング剤としてシリカ系アンチブロッキング剤2300 ppmを添加し、単軸押出機 (塚田樹機製作所製: TLC35-20型) にて熔融混練し、ペレットを得た。

〔実施例4〕

エチレン/プロピレン混合ガス組成物を1/100にした以外は実施例3と同様にしてプロピレン系重合体組成物を得た。このもののエチレン含有量=0.48重量%、 $[\eta] = 1.9$ デシリットル/g、 $M_w/M_n = 2.1$ であった。

〔実施例5〕

エチレン/プロピレン混合ガス組成物を3/100にした以外は実施例3と同様にしてプロピレン系重合体組成物を得た。このもののエチレン含有量=2.5重量%、 $[\eta] = 1.6$ デシリットル/g、 $M_w/M_n = 2.2$ であった。

〔実施例6〕

造核剤としてタルクMMR (浅田製粉社製) 2000 ppmを用いる以外は実施例3と同様に配合および混練、フィルム成形、フィルム評価をした。

〔実施例7〕

造核剤として有機リン酸ナトリウム塩、NA-11 (旭電化社製) 250 ppmを用いる以外は実施例3と同様に配合および混練、フィルム成形、フィルム評価をした。

〔実施例8〕

造核剤として有機リン酸アルミニウム塩、NA-21 (旭電化社製) 1500 ppmを用いる以外は実施例3と同様に配合および混練、フィルム成形、フィルム評価をした。

〔実施例9〕

造核剤としてアミド系化合物、エヌジェスターNU-100 (新日本理化製)

1500 ppmを用いる以外は実施例3と同様に配合および混練、フィルム成形、フィルム評価をした。

〔比較例4〕

造核剤を添加しない以外は、実施例3と同様にした。

〔比較例5〕

非メタロセン系触媒により得られた下記プロピレン重合体を用い、造核剤の添加量を1000 ppmとした以外は実施例3と同様にした。

(プロピレン重合)

(1) 固体触媒成分の調整

攪拌機付き反応槽(内容積500リットル)を窒素ガスで充分置換し、エタノール97.7kg、ヨウ素640g及び金属マグネシウム6.4kgを投入し、攪拌しながら還流条件下で系内から水素ガスの発生が無くなるまで反応させ、固体状反応生成物を得た。この固体状反応生成物を含む反応液を減圧乾燥させることにより、目的のマグネシウム化合物(固体生成物)を得た。

窒素ガスで充分に置換した攪拌機付き反応槽(内容積500リットル)に、前記マグネシウム化合物(粉砕していないもの)30kg、精製ヘプタン150リットル、四塩化珪素4.5リットル及びフタル酸ジ-n-ブチル5.4リットルを加えた。系内を90℃に保ち、攪拌しながら四塩化チタン144リットルを投入して、110℃で2時間反応させたのち、固体成分を分離して80℃の精製ヘプタンで洗浄した。更に、四塩化チタン228リットルを加え、110℃で2時間反応させた後、精製ヘプタンで充分に洗浄し、固体触媒成分を得た。

(2) 重合

本重合に入る前に、以下の前処理を実施する。

内容積500リットルの攪拌機付き反応槽に精製ヘプタン230リットルを投入し、前記の固体触媒成分を25kg、トリエチルアルミニウムを固体触媒成分中のTiに対して、1.0モル/モル、ジシクロペンチルメチルジメトキシシランを1.8モル/モルの割合で供給した。その後、プロピレンをプロピレン分圧で0.3kg/cm²Gになるまで導入し、25℃で4時間反応させた。反応終

了後、固体触媒成分を精製ヘプタンで数回洗浄し、更に二酸化炭素を供給し、24時間攪拌した。

前記の前処理後、本重合に入る。

内容積200リットルの攪拌機付き重合装置に、前記処理済みの固体触媒成分を成分中のTi換算で3mmol/h、トリエチルアルミニウムを4mmol/kg-PP、シクロヘキシルメチルジメトキシシランを1mmol/kg-PPでそれぞれ供給し、重合温度80℃、全圧28kg/cm²Gで反応させた。この時、所定のエチレン含量になるようにエチレン供給量を、また所定の分子量になるように水素供給量をそれぞれ調整した。このプロピレン重合体はエチレン構造単位が5.9モル%、分子量分布(M_w/M_n)=4.0、[η]=1.7デシリットル/gであった。

〔比較例6〕

非メタロセン系触媒により得られた比較例5に示すプロピレン重合体を用い、造核剤を添加しない以外は実施例3と同様にした。

表 6

	結晶核生成 誘発物添加量 p p m	引張弾性率 MP a	フィルム インパクト強度 (1インチ) J/m	ヒートシール 温度 ℃
実施例 1	1 0 0	1.1×10^3	3.2×10^4	1 3 1
実施例 2	5 0 0	1.1×10^3	3.2×10^4	1 3 1
実施例 3	5 0 0	0.9×10^3	2.8×10^4	1 2 1
実施例 4	5 0 0	1.2×10^3	2.8×10^4	1 2 7
実施例 5	5 0 0	0.8×10^3	3.2×10^4	1 1 1
実施例 6	2 0 0 0	1.1×10^3	2.8×10^4	1 2 4
実施例 7	2 5 0	1.0×10^3	2.8×10^4	1 2 4
実施例 8	1 5 0 0	1.1×10^3	2.6×10^4	1 2 3
実施例 9	1 5 0 0	1.1×10^3	2.7×10^4	1 2 4
比較例 1	0	1.1×10^3	2.9×10^4	1 3 5
比較例 2	0	1.2×10^3	2.9×10^4	1 4 6
比較例 3	5 0 0	1.2×10^3	3.0×10^4	1 4 8
比較例 4	0	0.8×10^3	2.9×10^4	1 3 1
比較例 5	1 0 0 0	0.9×10^3	2.8×10^4	1 3 0
比較例 6	0	0.9×10^3	2.8×10^4	1 2 6

以下の実施例10および比較例7は、本出願の第二の発明に関わるものである。

〔実施例10〕

(1) A成分の製造

内容積10リットルのステンレス製オートクレーブにトルエン4.0リットル、トリイソブチルアルミニウム8ミリモル、テトラキスペンタフルオロフェニルボレートジメチルアニリニウム塩20マイクロモルを仕込み、40℃に昇温し、水素10ミリモルを加え、全圧で7.0kg/cm²-Gまでプロピレンを導入した。ここで、(1, 2'-エチレン)(2, 1'-エチレン)-ビス(インデニル)ハフニウムジクロリド5マイクロモルを加え、重合を開始した。圧力が一定になるように、調圧器によりプロピレンを供給した。2時間後、内容物を取り出し、減圧下で乾燥することにより、ポリプロピレン820gを得た。

ここで得られたポリプロピレンは、メソペンタッド分率(mmmm)が91モル%、極限粘度[η]が1.5デシリットル/g、分子量分布(Mw/Mn比)が1.9であった。

(2) B成分の製造

内容積1リットルのステンレス製オートクレーブにトルエン400ミリリットル、トリイソブチルアルミニウム1ミリモル、テトラキスペンタフルオロフェニルボレートジメチルアニリニウム塩4マイクロモルを仕込み、55℃に昇温し、水素4ミリモルを加え、全圧で7.0kg/cm²Gまでプロピレンを導入した。ここで、(1, 2'-エチレン)(2, 1'-エチレン)-ビス(インデニル)ハフニウムジクロリド1マイクロモルを加え、重合を開始した。圧力が一定になるように、調圧器によりプロピレンを供給した。1時間後、内容物を取り出し、大量のメタノールに投入し、濾過、乾燥することにより、ポリプロピレン75gを得た。

ここで得られたポリプロピレンは、メソペンタッド分率(mmmm)が90モル%、極限粘度[η]が0.5デシリットル/g、分子量分布(Mw/Mn比)が2.0であった。

(3) 配合及び混練

上記A成分を91重量%、B成分を9重量%で、そして更に、酸化防止剤として「イルガノックス1010」（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製、商品名）750重量ppm、「イルガノックス168」（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製、商品名）750重量ppm、中和剤としてステアリン酸カルシウム500重量ppm、スリッパ剤としてエルカ酸アミド1000重量ppm、アンチブロッキング剤としてシリカ系アンチブロッキング剤を1800重量ppmを添加して、単軸押出機（塚田樹機製作所製 TLC35-20型）にて熔融混練して、樹脂組成物を得た。

（4）フィルム成形

Tダイ・キャスト成形法により、塚田樹機製作所製の20mmφTダイ・キャスト成形機を用い、膜厚25μmのフィルムを上記2.の条件で製膜し、上記3.に基づいて評価した。その結果を表2に示す。

〔比較例7〕

成分Aのみで、成分Bを配合しない以外は実施例10と同様に、樹脂を調整し、フィルムを製膜して評価した。その結果を表2に示す。なお、フィルムの成形時には、ネック・イン現象がみられた。

表7

	引張り弾性率 MPa	フィルムインパクト (1インチ) J/m	ヒートシール温度 ℃	成形性
実施例10	1.1×10 ³	2.9×10 ⁴	130	ネックイン解消
比較例7	1.1×10 ³	2.9×10 ⁴	135	ネックイン解消

以下の実施例 11～16、比較例 8～12 および参考例は、本出願の第三の発明に関わるものである。

〔実施例 11〕

< (3-A) 共重合体の製造 >

内容積 10 リットルのステンレス製オートクレーブにトルエン 5.0 リットル、トリイソブチルアルミニウム 6 mmol、1-オクテン 500 ミリリットルを投入し、テトラキスペンタフルオロフェニルボレートジメチルアニリニウム塩 40 μ mol、及び 2-エチル-5-6 ジベンゾインデニルジルコニウムジクロリド 20 μ mol を仕込み、50°C に昇温し、全圧で 8.0 kg/cm²G までプロピレンガスを導入し、重合を始した。重合中に圧力が一定になるように調圧器によりプロピレンを供給した。3 時間後、内容物を取り出し、減圧下、乾燥することにより共重合体を得た。

上記のようにして得た共重合体パウダーに以下の添加剤を処方し、混練機にて押出造粒した。

(1) 酸化防止剤

チバスペシャルティケミカルズ社製のイルガノックス 1010 : 1,000 ppm
及びチバスペシャルティケミカルズ社製のイルガフォス 168 : 1,000 ppm

(2) 中和剤 ステアリン酸カルシウム : 1,000 ppm

(3) アンチブロッキング剤 シリカ系 : 1,800 ppm

(4) スリッパ剤 エルカ酸アミド : 500 ppm

こうして得た共重合体ペレットの樹脂特性を上記の 1. の方法で評価した。

< (3-B) プロピレン系重合体の製造 >

(1) マグネシウム化合物の調製

攪拌機付き反応槽 (内容積 500 リットル) を窒素ガスで十分に置換し、エタノール 97.2 kg、ヨウ素 640 g、及び金属マグネシウム 6.4 kg を投入し、攪拌しながら還流条件下で系内から水素ガスの発生無くなるまで反応させ、固体状反応生成物を得た。この固体状反応生成物を含む反応液を減圧乾燥することにより目的のマグネシウム化合物 (固体生成物) を得た。

(2) 固体触媒成分の調製

窒素ガスで十分に置換した攪拌機付き反応槽（内容積500リットル）に、前記マグネシウム化合物（粉碎していないもの）30kg、精製ヘプタン（*n*-ヘプタン）150リットル、四塩化ケイ素4.5リットル、及びフタル酸ジ-*n*-ブチル5.4リットルを加えた。系内を90℃に保ち、攪拌しながら四塩化チタン144リットルを投入して110℃で2時間反応させた後、固体成分を分離して、80℃の精製ヘプタンで洗浄した。さらに、四塩化チタン288リットルを加え、110℃で2時間反応させた後、80℃の精製ヘプタンで十分に洗浄し、固体触媒成分を得た。

(3) 前処理

内容積500リットルの攪拌機付き反応槽に精製ヘプタン（*n*-ヘプタン）230リットルを投入し、前記の固体触媒成分を25kg、トリエチルアルミニウムを固体触媒成分中のチタン原子に対して1.0mol/mol、ジシクロペンチルジメトキシシランを1.8mol/molの割合で供給した。その後、プロピレンをプロピレン分圧0.3kg/cm²Gになるまで導入し、25℃4時間反応させた。反応終了後、固体触媒成分を精製ヘプタンで数回洗浄し、さらに二酸化炭素を供給し、24時間攪拌した。

(4) 本重合

内容積200リットルの攪拌機付き重合装置に、プロピレンを導入し、前記処理済の固体触媒成分を成分中のチタン原子換算で3mmol/kg-PP、トリエチルアルミニウムを4mmol/kg-PP、ジシクロペンチルジメトキシシランを1mmol/kg-PPを、それぞれ供給し、重合温度80℃、重合圧力（全圧）28kg/cm²Gで反応させた。本実施例においては、所定の分子量になるように水素供給量を調節した。得られた（3-B）重合体のアイソタクチックペンタッド分率は、97.6モル%で、メルトインデックスは5.9g/10minであった。重合中における重合装置内ガス部の組成分析（ガスクロマトグラフィ）の結果、水素濃度は4.2モル%であった。

上記のようにして得たプロピレン系重合体パウダーに以下の添加剤を処方し、

混練機にて押出造粒した。

(1) 酸化防止剤

チバスペシャルティケミカルズ社製のイルガノックス1010：1,000ppm

及びチバスペシャルティケミカルズ社製のイルガフォス168：1,000ppm

(2) 中和剤・・・・・・・・ステアリン酸カルシウム：1,000ppm

(3) アンチブロッキング剤・・・・・・・・ シリカ系：1,000ppm

(4) スリッパ剤・・・・・・・・ エルカ酸アミド：1,000ppm

こうして得たプロピレン系重合体ペレットの樹脂特性を上記の1.の方法で評価した。

以上のようにして得た(3-A)共重合体を80重量部と(3-B)プロピレン系重合体を20重量部とをドライブレンダーにて充分混合した。

このようにして得たプロピレン系樹脂について、上記の2.の方法で製膜し、そのフィルム品質は3.の方法で評価した。その結果は表8に示した。

〔実施例12〕

(3-B)プロピレン系重合体に関し、本重合において所定のエチレン含量、及び分子量となるようにエチレン、及び水素供給量を調節した以外は実施例11に記載した方法と同様にして(3-B)プロピレン系重合体を製造した。得られた(3-B)重合体のエチレン含有量は3.0モル%で、アイソタクチックペンタッド分率は、99.2モル%で、メルトインデックスは8.5g/10minであった。本実施例では、重合中における重合装置内ガス部の組成分析(ガスクロマトグラフィー)によれば、エチレン濃度は1.2モル%、水素濃度は4.3モル%であった。さらに、(3-A)共重合体を90重量部と(3-B)プロピレン系重合体を10重量部に配合比を変更した以外は全て実施例11と同じにして行った。結果を表8に示した。

〔実施例13〕

フィルム成形時のチルロール温度を60℃にて行った以外は全て実施例12と同じにして行った。結果を表8に示した。

〔実施例14〕

(3-A) 共重合体に関し、1-オクテンの仕込み量を500ミリリットルから300ミリリットルに変更し、重合温度を50℃から40℃に変更し、さらにトルエンの代わりにn-ヘプタンを使用した以外は実施例1と同じにして(3-A) 共重合体を製造し、その他は全て、実施例11と同様に行った。結果を表8に示した。

〔実施例15〕

(3-A) 共重合体に関し、1-オクテンの代わりに1-ドデセンを500ミリリットル仕込み、重合温度を50℃から40℃に変更し、さらにトルエンの代わりにn-ヘプタンを使用した以外は実施例11と同じにして(3-A) 共重合体を製造し、その他は全て、実施例11と同様に行った。結果を表8に示した。

〔実施例16〕

(3-A) 共重合体に関し、1-オクテンの代わりに1-デセン500ミリリットルを仕込み、重合温度を50℃から40℃に変更し、さらにトルエンの代わりにn-ヘプタンを使用した以外は実施例11と同じにして(3-A) 共重合体を製造し、その他は全て、実施例11と同様に行った。結果を表8に示した。

〔比較例8〕

実施例11で製造した(3-A) 共重合体を45重量部と実施例11で製造した(3-B) プロピレン系重合体を55重量部に配合比を変更した以外は全て実施例11と同じにして行った。結果を表8に示した。

〔比較例9〕

(3-B) プロピレン系重合体を配合せず、実施例11で製造した(3-A) 共重合体単独で用い、フィルム成形時のチルロール温度を60℃にて行った。その結果、チルロールリリースが悪くなり、綺麗なフィルムが得られなかった。

〔比較例10〕

フィルム成形時のチルロール温度を実施例11と同じ30℃にした以外は全て比較例9と同様に行った。

〔比較例11〕

(3-A) 共重合体に関し、1-オクテンの代わりに1-ブテンを500ミリ

リットル仕込み、さらにトルエンの代わりにn-ヘプタンを使用した以外は実施例11と同じにして(3-A)共重合体を製造し、その他は全て、実施例11と同様に行った。結果を表8に示した。

[比較例12]

(3-A)共重合体に関し、下記のように製造方法を変更した以外は実施例11と同様にして行った。

内容積10リットルのステンレス製オートクレーブにトルエン6.0リットル、トリイソブチルアルミニウム6 mmol、テトラキスペンタフルオロフェニルボレートジメチルアニリニウム塩20 μ mol を仕込み、50°Cに昇温し、容量比でエチレン/プロピレン=10/100の混合ガスを全圧で7.0 kg/cm²Gまで導入した。

ここで(1,2'-エチレン)(2,1'-エチレン)-ビス(インデニル)ハフニウムジクロリド5 μ mol を加え、重合を開始した。重合中に圧力が一定になるように調圧器によりプロピレンを供給した。3時間後、内容物を取り出し、減圧下、乾燥することにより共重合体を得た。結果を表8に示した。

[参考例]

市販されている直鎖状低密度ポリエチレン(出光モアテックV0398CN)に実施例11と全く同じ添加剤処方を行い、実施例11と同じに評価した。結果を表8に示した。

表 8

		実施例 1 1	実施例 1 2	実施例 1 3	実施例 1 4	実施例 1 5	実施例 1 6	
共 重 合 体 3 A の 樹 脂 特 性	モノマーの種類	1-オクテン	←	←	1-オクテン	1-オクテン	1-オクテン	
	α mol%	4.0	←	←	3.2	3.8	4.4	
	$[\eta]$ g/dl	1.5	←	←	1.7	1.9	1.9	
	T_m °C	108.0	←	←	114.0	108.7	103.9	
	T_c °C	67.8	←	←	74.6	67.0	63.2	
	P mol%	96.4	←	←	97.5	97.0	97.4	
	T_p °C	64.7	←	←	70.6	64.3	61.4	
	W _O wt%	0.69	←	←	0.59	1.08	1.06	
	W _p wt%	90.8	←	←	91.7	88.2	89.1	
	B	T_m °C	165.9	150.6	←	165.9	←	←
	T_c °C	117.0	106.9	←	117.0	←	←	
配合費 A/B		80/20	90/10	90/10	80/20	80/20	80/20	
チルロール温度 °C		30	30	60	30	30	30	
フ イ ル ム 品 質	ヒートシール温度 °C		102	100	103	108	101	100
	アンチブロッキング 性 N/m^2	条件1	45	46	41	38	39	43
		条件2	24	26	21	19	20	24
	スリップ性 $\tan \theta$		0.26	0.21	0.19	0.38	0.29	0.31
	ヘイズ %		1.0	1.1	1.6	1.5	1.2	1.0
引張弾性率 Mpa		540	510	560	670	530	480	

アンチブロッキング性

条件 1 : 密着条件 ; 温度 60 °C、3 時間、荷重 3.6 kg/cm²

条件 2 : 密着条件 ; 温度 50 °C、1 時間、荷重 1.5 kg/cm²

表 8 - 続き

		比較例 8	比較例 9	比較例 10	比較例 11	比較例 12	参考例	
共 重 合 体 3 — A の 樹 脂 特 性	モノマーの種類	1-オクテン	←	←	1-ブテン	エチレン	市販LL	
	α mol%	4.0	←	←	9.0	8.7	4.1	
	$[\eta]$ g/dl	1.5	←	←	2.2	1.7	1.9	
	T_m °C	108.0	←	←	121.9	110.9	102.7	
	T_c °C	67.8	←	←	84.3	75.8	88.5	
	P mol%	96.4	←	←	97.6	97.8	—	
	T_p °C	64.7	←	←	79.1	71.6	69.3	
	W _O wt%	0.69	←	←	0.34	0.64	2.64	
	W _p wt%	90.8	←	←	86.8	68.7	57.4	
	B	T_m °C	165.9	—	—	165.9	←	—
T_c °C		117.0	—	—	117.0	←	—	
配合費 A/B		45/55	100/-	100/-	80/20	80/20	100/-	
チルロール温度 °C		30	60	30	30	30	30	
フ イ ル ム 品 質	ヒートシール温度 °C		135	—	100	118	108	99
	アンチブロッキング性 N/m ²	条件1	25	—	42	40	87	129
		条件2	5	—	20	19	49	53
	スリップ性 tan θ		0.29	—	0.29	0.24	0.41	0.87
	ヘイズ %		3.8	—	1.0	3.6	1.3	1.4
	引張弾性率 Mpa		900	—	490	600	310	110

アンチブロッキング性

条件 1 : 密着条件 ; 温度 60 °C、3 時間、荷重 36 kg/cm²条件 2 : 密着条件 ; 温度 50 °C、1 時間、荷重 15 kg/cm²

以下の実施例17～21および比較例13～16は、本出願の第四の発明に関わるものである。

[実施例17]

(1) シリカ担持メチルアルミノキサンのn-ヘプタン懸濁液の調製

SiO₂ (フジシリシア社製, 商品名:P-10) 27.1gを200℃で2時間減圧乾燥処理し、乾燥シリカ25.9gを得た。

この乾燥シリカをドライアイス/メタノール浴で-78℃に冷却したトルエン400ミリリットル中に投入し、攪拌しながら、これに1.5モル/リットルのメチルアルミノキサントルエン溶液145.5ミリリットルを1.0時間かけて滴下ロートにより滴下した。この状態で4時間放置したのち、-78℃から20℃まで6時間で昇温し、さらにこの状態で4時間放置した。その後、20℃から80℃まで1時間で昇温し、80℃で4時間放置することにより、シリカとメチルアルミノキサンとの反応を完了させた。

この懸濁液を60℃でろ過し、得られた固形物を60℃にて、400ミリリットルのトルエンで2回、さらに60℃にて、400ミリリットルのn-ヘキサンで2回洗浄を実施した。

洗浄後の固形物を60℃で4時間減圧乾燥処理することにより、シリカ担持メチルアルミノキサン33.69gを得た。メチルアルミノキサンの担持量は23.12重量%であった。

このようにして得られたシリカ担持メチルアルミノキサン全量に、n-ヘプタンを加えて全容量を500ミリリットルとし、メチルアルミノキサン濃度0.27モル/リットルの懸濁液を調製した。

(2) シリカ担持メタロセン触媒の調製

窒素雰囲気下、300ミリリットルのシュレンクに、上記で得られたシリカ担持メチルアルミノキサン懸濁液74ミリリットル(20ミリモル)、ラセミージメチルシリレンビス-2-エチル-4,5-ベンゾインデニルジルコニウムジクロリドのヘプタン溶液40マイクロモルを加え、室温において10分間攪拌し、シリカ担持メタロセン触媒を調製した。

(3) 重合

内容積10リットルのステンレン鋼製オートクレーブにn-ヘプタン5.0リットル、トリイソブチルアルミニウム5ミリモル、1-オクテン400ミリリットル及び上記で得られたシリカ担持メタロセン触媒40マイクロモルを仕込み、50℃に昇温し、全圧で8.0kg/cm²Gまでプロピレンガスを導入し、重合を開始した。重合中に圧力が一定になるように調圧器によりプロピレンを供給した。4時間後、内容物を取り出し、減圧下、乾燥することにより、プロピレン-オクテンランダム共重合体パウダーを得た。

(4) 添加剤処方

上記のようにして得た共重合体パウダーに以下の添加剤を処方し、混練機にて押出し造粒し、ペレットを得た。このペレットの樹脂特性を上記1.の方法で評価した。結果を第9表に示す。

酸化防止剤

チバスペシャルティケミカルズ社製のイルガノックス1010：1,000ppm

及びチバスペシャルティケミカルズ社製のイルガフォス168：1,000ppm

中和剤・・・・・・・・・・ステアリン酸カルシウム：1,000ppm

アンチブロッキング剤・・・・・・・・・・シリカ系：1,800ppm

スリップ剤・・・・・・・・・・エルカ酸アミド：500ppm

(5) フィルム成形及びフィルム評価

上記ペレットについて、上記2.の方法で製膜し、そのフィルム品質を上記3.の方法で評価した。結果を第9表に示す。

〔実施例18〕

重合時に仕込む1-オクテン量を300ミリリットルから500ミリリットルに、重合温度を50℃から40℃に変更した以外は全て実施例17と同様に行った。得られた共重合体の樹脂特性及びフィルム品質の評価結果を第9表に示す。

〔実施例19〕

(1) 触媒の調製及び共重合体の製造

内容積10リットルのステンレン鋼製オートクレーブにn-ヘプタン5.0リ

ットル、トリイソブチルアルミニウム6ミリモル、1-オクテン300ミリリットルを投入し、テトラキスペンタフルオロフェニルボレートジメチルアニリニウム塩40マイクロモル、及びラセミージメチルシリレンビス-2-エチル-4,5-ベンゾインデニルジルコニウムジクロリド20マイクロモルを仕込み、50℃に昇温し、全圧で8.0 kg/cm²Gまでプロピレンガスを導入し、重合を開始した。重合中に圧力が一定になるように調圧器によりプロピレンを供給した。3時間後、内容物を取り出し、減圧下、乾燥することにより、プロピレン-ブテンランダム共重合体パウダーを得た。

(2) 添加剤処方

上記のようにして得た共重合体パウダーに以下の添加剤を処方し、混練機にて押出し造粒し、ペレットを得た。このペレットの樹脂特性を上記1.の方法で評価した。結果を第9表に示す。

酸化防止剤

チバスペシャルティケミカルズ社製のイルガノックス1010 : 1,000 ppm

及びチバスペシャルティケミカルズ社製のイルガフォス168 : 1,000 ppm

中和剤 ステアリン酸カルシウム : 1,000 ppm

アンチブロッキング剤 シリカ系 : 1,800 ppm

スリップ剤 エルカ酸アミド : 500 ppm

造核剤 浅田製粉社製のタルクMMR : 1000 ppm

(3) フィルム成形及びフィルム評価

実施例17と同様に行った。

[実施例20]

重合時に仕込む1-オクテン量を300ミリリットルから500ミリリットルに、重合温度を50℃から40℃に変更し、さらに造核剤のタルクMMR : 1000 ppmを新日本理化社製のゲルオールMD (ジメチルベンジリデンソルビトール) : 1000 ppmに変更した以外は全て実施例19と同様に行った。得られた共重合体の樹脂特性及びフィルム品質の評価結果を第9表に示す。

[実施例21]

1-オクテンの代わりに1-ドデセンを700ミリリットル仕込み、重合温度を50℃から40℃にした以外は全て実施例17と同様に行った。得られた共重合体の樹脂特性及びフィルム品質を第9表に示す。

表 9

		実施例					
		17	18	19	20	21	
樹脂特性	モノマーの種類	1-オクテン	1-オクテン	1-オクテン	1-オクテン	1-トデセン	
	モノマー含有量 mol%	3.3	3.8	4.1	4.9	3.8	
	融点 (T _m) °C	112.0	107.5	108.0	99.9	108.7	
	結晶化温度 (T _c) °C	76.3	73.0	80.2	71.0	73.6	
	立体規則性指標 (P) mol%	96.2	96.3	96.7	97.7	97.0	
	極限粘度 dl/g	1.2	1.5	1.8	2.0	1.2	
フィルム品質	ヒートシール温度 °C	106	99	95	92	100	
	アンチブロッキング性 N/m ²	密着条件 1	38	39	41	41	38
		密着条件 2	19	20	25	18	17
	スリップ性 tan θ	0.38	0.29	0.32	0.28	0.31	
	ヘイズ %	1.5	1.4	1.8	2.0	1.5	
	引張弾性率 Mpa	670	560	560	500	580	

アンチブロッキング性

条件 1 : 密着条件 ; 温度 60 °C、3 時間、荷重 3.6 kg/cm²

条件 2 : 密着条件 ; 温度 50 °C、1 時間、荷重 1.5 kg/cm²

〔比較例 13〕

添加剤処方を以下のように変更した以外は全て実施例 20 と同様に行った。しかし、フィルム成形時に成形不良現象が発生し、きれいなフィルムを得ることができなかった。得られた共重合体の樹脂特性を第 10 表に示す。

酸化防止剤

チバスペシャルティケミカルズ社製のイルガノックス 1010 : 1,000 ppm

及びチバスペシャルティケミカルズ社製のイルガフォス 168 : 1,000 ppm

中和剤 ステアリン酸カルシウム : 1,000 ppm

アンチブロッキング剤 シリカ系 : 1,800 ppm

スリップ剤 エルカ酸アミド : 500 ppm

〔比較例 14〕

プロピレン系ランダム共重合体の製造方法を下記のように変更した以外は、全て実施例 17と同様に行った。しかし、フィルム成形時に成形不良現象が発生し、きれいなフィルムを得ることができなかった。樹脂特性を第 10 表に示す。

内容積 10 リットルのステンレン鋼製オートクレーブにトルエン 6 リットル、メチルアルミノキサラン 6 ミリモルを仕込み、30℃に昇温し、全圧で 7.0 kg/cm²G までエチレンとプロピレンとの混合ガス（ガス組成比（体積比）：エチレン／プロピレン＝30／70）を導入した。そこへラセミージメチルシリレンビス-2-エチル-4,5-ベンゾインデニルジルコニウムジクロリド 0.6 マイクロモルを加え、重合を開始した。重合中に圧力が一定になるように調圧器によりプロピレンを供給した。1 時間後、内容物を取り出し、減圧下、乾燥することにより、プロピレン-ブテンランダム共重合体パウダーを得た。

〔比較例 15〕

プロピレン系ランダム共重合体の製造方法を下記のように変更した以外は、全て実施例 17と同様に行った。樹脂特性及びフィルム品質を第 10 表に示す。

内容積 10 リットルのステンレン鋼製オートクレーブにトルエン 6 リットル、トリイソブチルアルミニウム 6 ミリモル及びテトラキスペンタフルオロフェニルボレートジメチルアニリニウム塩 20 マイクロモルを仕込み、50℃に昇温し、全圧で 7.0 kg/cm²G までエチレンとプロピレンとの混合ガス（ガス組成比（体積比）：エチレン／プロピレン＝10／100）を導入した。そこへ（1,2'-エチレン）（2,1'-エチレン）-ビス（インデニル）ハフニウムジクロリド 5 マイクロモルを加え、重合を開始した。重合中に圧力が一定になるように調圧器によりプロピレンを供給した。3 時間後、内容物を取り出し、減圧下、乾燥することにより、プロピレン-エチレンランダム共重合体パウダーを得た。

〔比較例 16〕

1-オクテンの代わりに 1-ブテンを 500 ミリリットル仕込み、重合温度を 40℃から 50℃にした以外は全て比較例 13と同様に行った。得られた共重合体の樹脂特性及びフィルム品質を第 10 表に示す。

表 10

		比較例				
		13	14	15	16	
樹脂特性	モノマーの種類	1-オクテン	エチレン	エチレン	1-ブテン	
	モノマー含有量 mol%	4.9	24.4	8.7	9.0	
	融点 (T _m) °C	99.9	88.2	110.9	121.9	
	結晶化温度 (T _c) °C	56.1	48.5	75.8	84.3	
	立体規則性指標 (P) mol%	97.7	97.6	97.8	97.6	
	極限粘度 dl/g	2.0	1.7	1.7	2.2	
フィルム品質	ヒートシール温度 °C	—	—	109	116	
	アンチブロッキング性 N/m ²	密着条件1	—	—	85	41
		密着条件2	—	—	51	21
	スリップ性 tan θ	—	—	0.44	0.25	
	ヘイズ %	—	—	1.4	3.5	
	引張弾性率 Mpa	—	—	320	540	

アンチブロッキング性

密着条件1 : 温度60°C、3時間、荷重36kg/cm²密着条件2 : 温度50°C、1時間、荷重15kg/cm²

以下の実施例 22～25 および比較例 17～19 は、本出願の第五の発明に関わるものである。

[実施例 22]

(1) 触媒の調製及び共重合体の製造

内容積 10 リットルのステンレン鋼製オートクレーブに n-ヘプタン 5.0 リットル、トリイソブチルアルミニウム 6 ミリモル、1-ブテン 500 ミリリットルを投入し、テトラキスペンタフルオロフェニルボレートジメチルアニリニウム塩 40 マイクロモル、及びラセミージメチルシリレンビス-2-エチル-4,5-ベンゾインデニルジルコニウムジクロリド 20 マイクロモルを仕込み、50℃に昇温し、全圧で 8.0 kg/cm²G までプロピレンガスを導入し、重合を開始した。重合中に圧力が一定になるように調圧器によりプロピレンを供給した。3 時間後、内容物を取り出し、減圧下、乾燥することにより、プロピレン-ブテンランダム共重合体パウダーを得た。

(2) 添加剤処方

上記のようにして得た共重合体パウダーに以下の添加剤を処方し、混練機にて押し出し造粒し、ペレットを得た。このペレットの樹脂特性を上記 1. の方法で評価した。結果を第 11 表に示す。

酸化防止剤

チバスペシャルティケミカルズ社製のイルガノックス 1010 : 1,000 ppm
及びチバスペシャルティケミカルズ社製のイルガフォス 168 : 1,000 ppm

中和剤 ステアリン酸カルシウム : 1,000 ppm

アンチブロッキング剤 シリカ系 : 1,800 ppm

スリップ剤 エルカ酸アミド : 500 ppm

(3) フィルム成形及びフィルム評価

上記ペレットについて、20 mm φ Tダイキャスト成形機（塚田樹機製作所製）を用いて、膜厚 30 μm のフィルムを以下の成形条件で製膜し、フィルム品質を上記 3. の方法で評価した。結果を第 11 表に示す。

[実施例 23]

添加剤処方を以下のように変更した以外は全て実施例 2 2 と同様に行い、共重合体組成物を得、同様に樹脂特性及びフィルム品質を評価した。結果を第 1 1 表に示す。

酸化防止剤

チバスペシャルティケミカルズ社製のイルガノックス 1 0 1 0 : 1,0 0 0 p p m

及びチバスペシャルティケミカルズ社製のイルガフォス 1 6 8 : 1,0 0 0 p p m

中和剤 ステアリン酸カルシウム : 1,0 0 0 p p m

アンチブロッキング剤 シリカ系 : 1,8 0 0 p p m

スリップ剤 エルカ酸アミド : 5 0 0 p p m

造核剤 浅田製粉社製のタルク MMR : 1 0 0 0 p p m

[実施例 2 4]

1 -ブテンの使用量を 1 0 0 ミリリットル、重合温度を 6 0 °C とした以外は、全て実施例 2 3 と同様に行った。樹脂特性及びフィルム品質を第 1 1 表に示す。

[実施例 2 5]

添加剤処方を以下のように変更した以外は全て実施例 2 4 (2 2 ?) と同様に行い、共重合体組成物を得、同様に樹脂特性及びフィルム品質を評価した。結果を第 1 1 表に示す。

酸化防止剤

チバスペシャルティケミカルズ社製のイルガノックス 1 0 1 0 : 1,0 0 0 p p m

及びチバスペシャルティケミカルズ社製のイルガフォス 1 6 8 : 1,0 0 0 p p m

中和剤 ステアリン酸カルシウム : 1,0 0 0 p p m

アンチブロッキング剤 シリカ系 : 1,8 0 0 p p m

スリップ剤 エルカ酸アミド : 5 0 0 p p m

造核剤

新日本理化社製のゲルオール MD (ジメチルベンジリデンソルビトール)

: 1,0 0 0 p p m

表 1 1

		実施例 1 3	実施例 1 4	実施例 1 5	実施例 1 6	
樹脂特性	1-ブテン含有量 mol%	9.0	9.0	3.8	3.8	
	融点 (T _m) °C	121.9	122.4	141.7	142.2	
	結晶化温度 (T _c) °C	84.3	95.0	99.8	109.5	
	立体規則性指標 (P) mol%	97.6	97.6	98.3	98.3	
	極限粘度 dl/g	2.0	2.0	2.2	2.2	
	造核剤の種類	—	タルク MMR	—	ゲルオール MD	
フィルム品質	ヒートシール温度 °C	116	111	136	129	
	アンチブロッキング性 N/m ²	密着条件 1	42	39	26	26
		密着条件 2	22	23	15	18
	スリップ性 tan θ	0.26	0.28	0.19	0.22	
	ヘイズ %	3.2	2.1	1.5	1.8	
	引張弾性率 Mpa	490	660	1100	1200	

アンチブロッキング性

密着条件 1 : 温度 60°C、3 時間、荷重 3.6 kg/cm²

密着条件 2 : 温度 50°C、1 時間、荷重 1.5 kg/cm²

〔比較例 1 7〕

プロピレン系ランダム共重合体の製造方法を下記のように変更した以外は、全て実施例 2 2 と同様に行った。樹脂特性及びフィルム品質を第 1 2 表に示す。

(1) マグネシウム化合物の調製

攪拌機付き反応槽 (内容積 500 リットル) 中の空気を窒素ガスで十分に置換し、エタノール 97.2 kg、ヨウ素 640 g 及び金属マグネシウム 6.4 kg を投入し、攪拌しながら、還流条件下で系内から水素ガスの発生がなくなるまで反応させ、固体状反応生成物を得た。この固体反応生成物を含む反応液を減圧下で乾燥させることによりマグネシウム化合物を (固体生成物) を得た。

(2) 固体触媒成分の調製

窒素ガスで十分に置換した攪拌機付き反応槽（内容積500リットル）に、上記マグネシウム化合物（粉砕していないもの）30kg、精製ヘプタン（n-ヘプタン）150リットル、四塩化ケイ素4.5リットル及びフタル酸ジ-n-ブチル5.4リットルを加えた。系内を90℃に保ち、攪拌しながら四塩化チタン144リットルを投入して110℃で2時間反応させた後、反応液から固体成分を分離して80℃の精製ヘプタンで洗浄した。この固体成分に四塩化チタン228リットルを加え、110℃で2時間反応させた後、固体成分を精製ヘプタンで十分に洗浄し、固体触媒成分を得た。

(3) 前処理

内容積500リットルの攪拌機付き反応槽に精製ヘプタン230リットルを投入し、上記固体触媒成分25kg、トリエチルアルミニウムを固体触媒成分中のチタン原子に対して1.0モル/モル、ジシクロペンチルジメトキシシランを固体触媒成分中のチタン原子に対して1.8モル/モルの割合で供給した。その後、プロピレンをプロピレン分圧で0.3kg/cm²Gになるまで導入し、25℃で4時間反応させた。反応終了後、固体触媒成分を精製ヘプタンで数回洗浄し、さらに二酸化炭素を供給し、24時間攪拌した。

(4) 重合

窒素置換した内容積2リットルのステンレス鋼製オートクレーブにn-ヘプタン1.2リットル、1-ブテン90gを投入し、続いて70℃に昇温し、プロピレンと水素との混合ガス（体積比16/1）を導入して全圧を4.0kg/cm²Gに保持した。そこへ上記処理済の固体触媒成分を該成分中のチタン原子換算で2.5マイクロモル、トリエチルアルミニウム1,000マイクロモル、ジシクロペンチルジメトキシシラン25マイクロモル投入し、1時間重合を行った。重合中、圧力及びガス組成が一定になるように調圧器を用いてプロピレンと水素との混合ガス（体積比16/1）を供給した。重合終了後、生成したポリマーを濾過し、減圧下で乾燥させることにより、プロピレン-ブテンランダム共重合体パウダーを得た。

〔比較例 18〕

1-ブテンの仕込量を60gに変更した以外は全て比較例17と同様に行った。
樹脂特性及びフィルム品質を第12表に示す。

〔比較例 19〕

1-ブテンの仕込量を30gに変更した以外は全て比較例17と同様に行った。
樹脂特性及びフィルム品質を第12表に示す。

表 1 2

		比較例 1 7	比較例 1 8	比較例 1 9	
樹脂特性	1-ブテン含有量 mol%	8.2	5.9	3.7	
	融点 (T _m) °C	145.2	148.2	155.0	
	結晶化温度 (T _c) °C	100.0	102.8	109.5	
	立体規則性指標 (P) mol%	99.0	99.0	98.7	
	極限粘度 dl/g	1.7	1.8	1.7	
	造核剤の種類	—	—	—	
フィルム品質	ヒートシール温度 °C	138	141	149	
	アンチブロッキング性 N/m ²	密着条件 1	24	24	21
		密着条件 2	14	12	15
	スリップ性 tan θ	0.39	0.46	0.48	
	ヘイズ %	3.6	3.7	3.9	
	引張弾性率 Mpa	720	830	930	

アンチブロッキング性

密着条件 1 : 温度 60 °C、3 時間、荷重 3.6 kg/cm²

密着条件 2 : 温度 50 °C、1 時間、荷重 1.5 kg/cm²

以下の実施例 26～29 および比較例 20～23 は、本出願の第六の発明に関わるものである。

[実施例 26]

(1) 重合

内容積 10 リットルのステンレン鋼製オートクレーブに n-ヘプタン 5.0 リットル、トリイソブチルアルミニウム 6 ミリモル、1-オクテン 500 ミリリットルを投入し、テトラキスペンタフルオロフェニルボレートジメチルアニリニウム塩 40 マイクロモル、及びラセミージメチルシリレンビス-2-エチル-5-6-ベンゾインデニルジルコニウムジクロリド 20 マイクロモルを仕込み、40°C に昇温し、全圧で 8.0 kg/cm²G までプロピレンガスを導入し、重合を開始した。重合中に圧力が一定になるように調圧器によりプロピレンを供給した。1 時間後、内容物を取り出し、減圧下、乾燥することにより、プロピレン-オクテンランダム共重合体を得た。

(2) 配合及び混練

上記のようにして得た共重合体に以下の添加剤を処方し、単軸押出機（塚田樹機製作所製：TLC35-20 型）にて押出し造粒した。

酸化防止剤

チバスペシャルティケミカルズ社製のイルガノックス 1010 : 1,000 ppm

及びチバスペシャルティケミカルズ社製のイルガフォス 168 : 1,000 ppm

中和剤 ステアリン酸カルシウム : 1,000 ppm

アンチブロッキング剤 シリカ系 : 1,800 ppm

スリップ剤 エルカ酸アミド : 500 ppm

造核剤

新日本理化社製のゲルオール MD（ジメチルベンジリデンソルビトール）

: 1,000 ppm

[実施例 27]

実施例 26 において、1-オクテンの使用量を 300 ミリリットル、重合温度を 50°C とし、造核剤としてタルク MMR（浅田製粉社製）1,000 ppm 用い

た以外は、実施例 26 と同様に重合、配合及び混練、フィルム成形フィルム、フィルム評価を行った。結果を第 13 表に示す。

[比較例 20]

造核剤を処方しない以外は、実施例 26 と同様に行った。

[比較例 21]

造核剤を処方しない以外は、実施例 27 と同様に行った。

表 13

		実施例 26	比較例 20	実施例 27	比較例 21
樹脂特性	1-オクテン含有量 mol%	4.9	4.9	4.1	4.1
	極限粘度 $[\eta]$ dl/g	2.0	2.0	1.8	1.8
	融点 (Tm) °C	99.9	99.9	108	108
	立体規則性指標 (P) mol%	97.7	97.7	96.7	96.7
フィルム品質	ヒートシール温度 °C	90	95	93	100
	アンチブロッキング性 N/m^2	28	23	26	20
	スリップ性 $\tan \theta$	0.31	0.25	0.35	0.29
	ヘイズ %	1.8	1.1	1.5	1.0
	引張弾性率 Mpa	457	360	510	490
	22×HTS-1700	280	390	346	500

[実施例 28]

(1) 重合

内容積 10 リットルのステンレン鋼製オートクレーブに n-ヘプタン 5.0 リットル、トリイソブチルアルミニウム 6 ミリモル、1-ブテン 500 ミリリットルを投入し、テトラキスペンタフルオロフェニルボレートジメチルアニリニウム塩 20 マイクロモル、及びラセミージメチルシリレンビス-2-エチル-5-6-ベンゾインデニルジルコニウムジクロリド 10 マイクロモルを仕込み、50°C

に昇温し、全圧で $8.0 \text{ kg/cm}^2 \text{G}$ までプロピレンガスを導入し、重合を開始した。重合中に圧力が一定になるように調圧器によりプロピレンを供給した。4時間後、内容物を取り出し、減圧下、乾燥することにより、プロピレン-ブテンランダム共重合体を得た。

(2) 配合及び混練

上記のようにして得た共重合体に実施例26と同様の添加剤を処方し、単軸押出機（塚田樹機製作所製：TLC35-20型）にて押出し造粒した。

(3) フィルム成形

20mmφTダイキャスト成形機（塚田樹機製作所製）を用いて、膜厚 $30 \mu\text{m}$ のフィルムを実施例26と同様の成形条件で製膜した。

(4) フィルム評価

製膜後、 40°C で24時間エージングを行った後、フィルム品質を上記3.の方法で評価した。結果を第14表に示す。

[実施例29]

実施例28において、1-ブテンの使用量を100ミリリットル、重合温度を 60°C とした以外は、実施例28と同様に重合、配合及び混練、フィルム成形、フィルム評価を行った。結果を第14表に示す。

[比較例22]

造核剤を処方しない以外は、実施例28と同様に行った。

[比較例23]

造核剤を処方しない以外は、実施例29と同様に行った。

表 1 4

		実施例 2 8	比較例 2 2	実施例 2 9	比較例 2 3
樹脂特性	1-ブテン含有量 mol%	9.0	9.0	3.8	3.8
	極限粘度 $[\eta]$ dl/g	2.0	2.0	2.2	2.2
	融点 (Tm) °C	122	122	142	142
	立体規則性指標 (P) mol%	97.6	97.6	97.9	97.9
	沸騰エーテル抽出量 wt%	1.2	1.2	0.5	0.5
フィルム品質	ヒートシール温度 °C	111	116	129	136
	アンチブロッキング性 N/m^2	23	22	18	15
	スリップ性 $\tan \theta$	0.28	0.26	0.22	0.19
	ヘイズ %	2.1	3.2	1.8	1.5
	引張弾性率 Mpa	661	490	1200	1100
	22×HTS-1700	592	702	988	1142

産業上の利用分野

本発明により、剛性とヒートシール特性及びそれからなるフィルムを得ることができる。

本発明のプロピレン系重合体およびプロピレン系重合体組成物は、ポリプロピレン樹脂が本来有する特性を損なうことなく、直鎖状低密度ポリエチレンに匹敵する優れた低温ヒートシール性を有するもので、剛性とヒートシール性のバランスに優れている。またそれを用いて製造されるフィルムは、ポリプロピレン樹脂フィルムが本来有する剛性、透明性及び防湿性などの優れた特性を保持しつつ、べとつきがなく、アンチブロッキング性、スリップ性にも優れ、成形性も大幅に改良される。

また、本発明のプロピレン系樹脂はラミネートや共押出した積層フィルムのシーラント層として好適に使用できる。さらに、優れた低温ヒートシール性、アンチブロッキング性、スリップ性、剛性を生かし、通常の繊維、シート及び成形体や該樹脂からなる層を少なくともその一層とする積層体に好適に使用できる。

請求の範囲

- 1 (1-A) プロピレン単独重合体であって、アイソタクチックペンタッド分率 (mmmm分率) が80~99モル%であり、かつ分子量分布 (M_w / M_n) が3.5以下であり、極限粘度 $[\eta]$ が0.5~5.0デシリットル/gであるメタロセン系触媒を用いて重合したプロピレン系重合体に、(1-B) 造核剤を10ppm以上添加したプロピレン系重合体組成物。
- 2 (1-A') プロピレン、およびエチレン及び/又は炭素数4~20の α -オレフィンからなるプロピレン系ランダム共重合体であって、プロピレンから得られる構造単位が80~100モル%、エチレン及び/又は炭素数4~20の α -オレフィンから得られる構造単位が0~20モル%であって、かつ分子量分布 (M_w / M_n) が3.5以下であり、極限粘度 $[\eta]$ が0.5~5.0デシリットル/gであるメタロセン系触媒を用いて重合したプロピレン系重合体に、(1-B) 造核剤を10ppm以上添加したプロピレン系重合体組成物。
- 3 造核剤が、有機リン酸金属塩である請求項1又は2に記載のプロピレン系重合体樹脂組成物。
- 4 造核剤が、タルクである請求項1又は2に記載のプロピレン系重合体樹脂組成物。
- 5 造核剤が、ジベンジリデンソルビトール又はその誘導体である請求項1又は2に記載のプロピレン系重合体樹脂組成物。
- 6 造核剤が、アミド化合物である請求項1又は2に記載のプロピレン系重合体樹脂組成物。
- 7 MD方向の引張弾性率 (TM (MPa)) とヒートシール温度 (HST (°C)) が、以下の式 (II) を満足することを特徴とするプロピレン系重合体組成物。
$$TM \geq 22 \times HST - 1850 \quad \dots \quad (1-II)$$
- 8 請求項1から7のいずれかに記載のプロピレン系重合体組成物をキャスト成形法により製膜してなるフィルム。
- 9 請求項3又は4に記載のプロピレン系重合体組成物をキャスト成形法により製膜してなる食品包装用フィルム。

10 (2-A) プロピレン単独重合体であって、アイソタクチックペンタッド分率 (mmmm分率) が80~99モル%であり、かつ極限粘度 $[\eta]$ が1.0~2.0デシリットル/gであり、分子量分布 (Mw /Mn 比) が3.5以下であるメタロセン系触媒を用いて重合したプロピレン系重合体99~50重量部に、(2-B) プロピレン単独重合体であって、極限粘度 $[\eta]$ が0.01~1.0デシリットル/gであり、分子量分布 (Mw /Mn 比) が3.5以下であるメタロセン系触媒を用いて重合したプロピレン系重合体1~50重量部を配合してなるポリプロピレン系樹脂組成物。

11 請求項10記載のポリプロピレン系樹脂組成物を用いて成形したフィルム。

12 (3-A) プロピレンと炭素数が5以上の α -オレフィンとの共重合体と、(3-B) (3-A) よりも示差走査型熱量計で測定した結晶化温度が高いプロピレン系重合体からなるプロピレン系樹脂であって、(3-A) が55~99重量部、(3-B) が45~1重量部からなるプロピレン系樹脂。

13 示差走査型熱量計で測定した(3-A) 共重合体の結晶化温度 (T_{ca} (°C)) と(3-B) プロピレン系重合体の結晶化温度 (T_{cb} (°C)) が下記の式を満たす請求項12に記載のプロピレン系樹脂。

$$T_{cb} - T_{ca} \geq 20 \dots (3-1)$$

14 プロピレン系樹脂が、昇温分別クロマトグラフにおいて、下記の(i)、(ii) 及び(iii) の関係を満たす請求項12または13に記載のプロピレン系樹脂。

(i) 主溶出ピーク温度を T_p (°C) とした場合、($T_p - 5$) °C ~ ($T_p + 5$) °C の温度範囲において溶出する量が65重量% 以上である

(ii) 0°C以下の温度範囲において溶出する量が3重量% 以下である

(iii) $T_p + 10$ °C以上の温度範囲において溶出する量が全体の1~45重量% の範囲である

15 プロピレン系樹脂について示差走査型熱量計で測定した結晶化曲線における最高温度側のピークトップ温度が85°C以上である請求項12ないし14のいずれかに記載のプロピレン系樹脂。

16 プロピレン系樹脂について示差走査型熱量計で測定した融解曲線における最低温度側のピークトップ温度が150℃以下である請求項12ないし15のいずれかに記載のプロピレン系樹脂。

17 (3-A) 共重合体が、昇温分別クロマトグラフにおいて下記の(A-i)及び(A-ii)を満たす請求項12ないし16のいずれかに記載のプロピレン系樹脂。

(A-i) 主溶出ピーク温度を T_p とした場合に、 $(T_p - 5)^\circ\text{C} \sim (T_p + 5)^\circ\text{C}$ の温度範囲において溶出する量が70重量%以上である

(A-ii) 0℃以下の温度範囲において溶出する量が3重量%以下である

18 (3-A) 共重合体が下記の(A-iii)、(A-iv)及び(A-v)の少なくともいずれか1つを満たす請求項12ないし17のいずれかに記載のプロピレン系樹脂。

(A-iii) (3-A) 共重合体中の炭素数が5以上の α -オレフィン単位の含有量が0.1モル%以上、12モル%以下である

(A-iv) (3-A) 共重合体の立体規則性指標(P)が85モル%以上である

(A-v) (3-A) 共重合体についてデカリン中、135℃にて測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.5~3.0g/デシリットルである

19 (3-A) 共重合体の構成単位である炭素数が5以上の α -オレフィン単位が1-オクテン、1-ドデセン、1-デセンの少なくともいずれか1つである請求項1~請求項7のいずれかに記載のプロピレン系樹脂。

20 請求項12ないし19のいずれかに記載のプロピレン系樹脂を用いて製膜したフィルム

21 請求項12ないし19のいずれかに記載のプロピレン系樹脂を少なくともその一層成分とする積層体。

22 プロピレンと炭素数5以上の α -オレフィンとの共重合体であって、示差走査型熱量計により測定した共重合体の融点(T_m (℃))と共重合体中の炭素数5以上の α -オレフィン単位の含有量(α (モル%))とが以下の式(4-I)

$$T_m \leq 140 \text{ かつ } T_m \leq 160 - 7\alpha \quad (4-I)$$

を満たし、示差走査型熱量計により測定した共重合体の結晶化温度 (T_c (°C)) と融点 (T_m (°C)) とが以下の式 (4-II)

$$T_c \geq 0.75 T_m - 15 \quad (4-II)$$

を満たすことを特徴とするプロピレン系ランダム共重合体。

23 炭素数5以上の α -オレフィン単位の含有量が0.1~12モル%である請求項22に記載のプロピレン系ランダム共重合体。

24 共重合体が、その立体規則性指標 (P) が85モル%以上である請求項22又は23に記載のプロピレン系ランダム共重合体。

25 デカリン中、温度135°Cにおいて測定した極限粘度 [η] が0.5~3デシリットル/gの範囲にある請求項22ないし24のいずれかに記載のプロピレン系ランダム共重合体。

26 炭素数5以上の α -オレフィン単位が、1-オクテン、1-デセン及び1-ドデセンのうち少なくとも一つを含むものである請求項22ないし25のいずれかに記載のプロピレン系ランダム共重合体。

27 (4-A) プロピレンと炭素数5以上の α -オレフィンとからなるプロピレン系ランダム共重合体に、(4-B) 造核効果を有する物質を添加してなる樹脂組成物であって、示差走査型熱量計により測定した組成物の融点 (T_m (°C)) と組成物中の炭素数5以上の α -オレフィン単位の含有量 (α (モル%)) が以下の式 (4-I)

$$T_m \leq 140 \quad \text{かつ} \quad T_m \leq 160 - 7\alpha \quad (4-II)$$

を満たし、示差走査型熱量計により測定した組成物の結晶化温度 (T_c (°C)) と融点 (T_m (°C)) とが以下の式 (4-II)

$$T_c \geq 0.75 T_m - 15 \quad (4-II)$$

を満たすことを特徴とするプロピレン系ランダム共重合体組成物。

28 炭素数5以上の α -オレフィン単位の含有量が0.1~12モル%である請求項27記載のプロピレン系ランダム共重合体組成物。

29 共重合体組成物が、その立体規則性指標 (P) が85モル%以上である請求項27又は28に記載のプロピレン系ランダム共重合体組成物。

30 デカリン中、温度135℃において測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.5～3デシリットル/gの範囲にある請求項27ないし29のいずれかに記載のプロピレン系ランダム共重合体組成物。

31 炭素数5以上の α -オレフィン単位が、1-オクテン、1-デセン及び1-ドデセンのうちの少なくとも一つを含むものである請求項27ないし30のいずれかに記載のプロピレン系ランダム共重合体組成物。

32 請求項22ないし31のいずれかに記載のプロピレン系ランダム共重合体又はプロピレン系ランダム共重合体組成物を製膜してなるフィルム。

33 請求項22ないし31のいずれかに記載のプロピレン系ランダム共重合体又はプロピレン系ランダム共重合体組成物を少なくともその一層成分とする積層体。

34 請求項22ないし31のいずれかに記載のプロピレン系ランダム共重合体又はプロピレン系ランダム共重合体組成物を含む繊維、シート又は成形体。

35 プロピレンと1-ブテンとの共重合体であって、示差走査型熱量計により測定した共重合体の融点(T_m (°C))と共重合体中の1-ブテン単位の含有量(α (モル%))とが以下の式(5-I)

$$T_m \leq 160 - 3\alpha \quad (5-I)$$

を満たし、示差走査型熱量計により測定した共重合体の結晶化温度(T_c (°C))と融点(T_m (°C))とが以下の式(5-II)

$$T_c \geq 0.75T_m - 10 \quad (5-II)$$

を満たすことを特徴とするプロピレン系ランダム共重合体。

36 1-ブテン含有量が0.1～30モル%である請求項35に記載のプロピレン系ランダム共重合体。

37 共重合体が、その立体規則性指標(P)が85モル%以上である請求項35又は36に記載のプロピレン系ランダム共重合体。

38 デカリン中、温度135℃において測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.5～3デシリットル/gの範囲にある請求項35ないし37のいずれかに記載のプロピレン系ランダム共重合体。

39 (5-A) プロピレンと1-ブテンとからなるプロピレン系ランダム共重合体に、(5-B) 造核効果を有する物質を添加してなる樹脂組成物であって、示差走査型熱量計により測定した組成物の融点 (T_m (°C)) と組成物中の1-ブテン含有量 (α (モル%)) が以下の式 (5-I)

$$T_m \leq 160 - 3\alpha \quad (5-I)$$

を満たし、示差走査型熱量計により測定した組成物の結晶化温度 (T_c (°C)) と融点 (T_m (°C)) とが以下の式 (5-II)

$$T_c \geq 0.75T_m - 10 \quad (5-II)$$

を満たすことを特徴とするプロピレン系ランダム共重合体組成物。

40 1-ブテン含有量が0.1~30モル%である請求項39に記載のプロピレン系ランダム共重合体組成物。

41 共重合体組成物が、その立体規則性指標 (P) が85モル%以上である請求項39又は40に記載のプロピレン系ランダム共重合体組成物。

42 デカリン中、温度135°Cにおいて測定した極限粘度 [η] が0.5~3デシリットル/gの範囲にある請求項39ないし41のいずれかに記載のプロピレン系ランダム共重合体組成物。

43 請求項35ないし42のいずれかに記載のプロピレン系ランダム共重合体又はプロピレン系ランダム共重合体組成物を製膜してなるフィルム。

44 請求項35ないし42のいずれかに記載のプロピレン系ランダム共重合体又はプロピレン系ランダム共重合体組成物を少なくともその一層成分とする積層体。

45 請求項35ないし42のいずれかに記載のプロピレン系ランダム共重合体又はプロピレン系ランダム共重合体組成物を含む繊維、シート又は成形体。

46 (6-A) プロピレンと炭素数4以上の α -オレフィンとの共重合体であって、プロピレンから得られる構造単位が80~99.9モル%、 α -オレフィンから得られる構造単位が0.1~20モル%であって、極限粘度 [η] が0.5~5.0デシリットル/gである、メタロセン系触媒を用いて重合したプロピレン系ランダム共重合体に、(6-B) 造核剤を10ppm以上添加してなるプ

ロピレン系重合体組成物。

47 α -オレフィンの炭素数が5以上である請求項46記載のプロピレン系重合体組成物。

48 α -オレフィンが1-ブテンであり、MD方向の引張弾性率 (TM (MP a)) とヒートシール温度 (HST (°C)) が、以下の式 (6-I)

$$TM \geq 22 \times HST - 1850 \quad (6-I)$$

を満足することを特徴とする請求項46に記載のプロピレン系重合体組成物。

49 MD方向の引張弾性率 (TM (MP a)) とヒートシール温度 (HST (°C)) が、以下の式 (6-II)

$$TM \geq 22 \times HST - 1700 \quad (6-II)$$

を満足することを特徴とする請求項46に記載のプロピレン系重合体組成物。

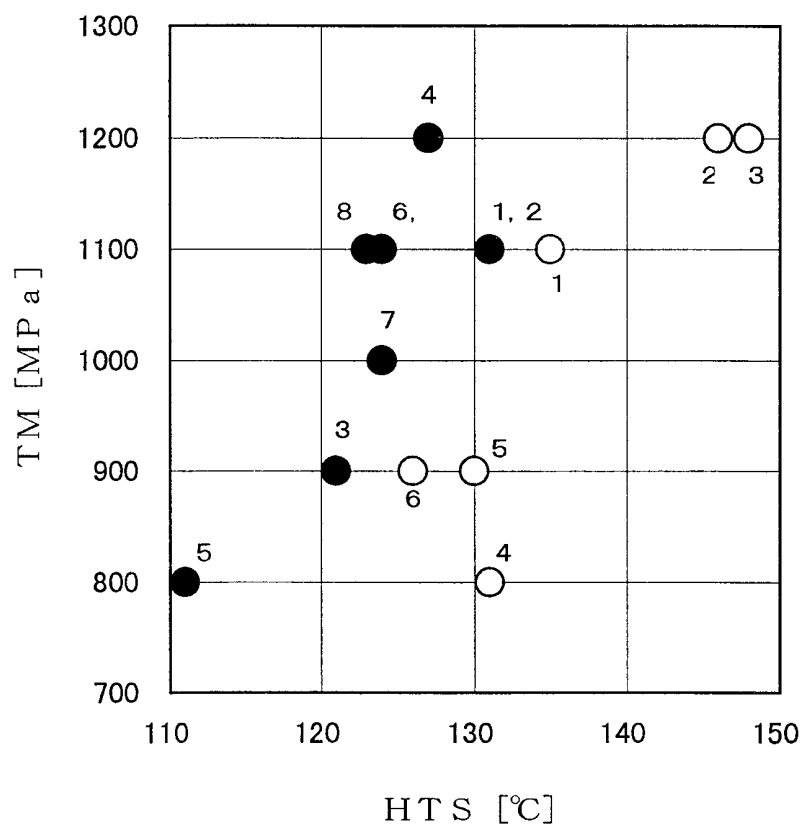
50 沸騰ジエチルエーテル可溶成分量 (E (重量%)) と α -オレフィン含有量 (α (モル%)) が以下の式 (6-III)

$$E \leq 0.2 \times \alpha + 1.0 \quad (6-III)$$

を満足することを特徴とする請求項46に記載のプロピレン系重合体組成物。

51 請求項46ないし50のいずれかに記載のプロピレン系重合体組成物をキャスト成形法により製膜してなるフィルム。

図 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/03645

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁶ C08L23/10, C08K3/00, 5/00, C08J5/18, B32B27/32												
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) Int.Cl ⁶ C08L23/00-23/36, C08J5/18, B32B27/32, C08F10/06, 110/06, 210/06												
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched												
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.										
PX	JP, 08-208909, A (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), 13 August, 1996 (13. 08. 96), Claims ; Par. Nos. [0146], [0208] to [0238] & EP, 716121, A1 & CA, 2164461, A	1-51										
X	JP, 05-112682, A (Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd.), 7 May, 1993 (07. 05. 93), Claims ; Par. Nos. [0048], [0050] to [0066] & EP, 538749, A1 & US, 5331054, A	1-51										
PX	JP, 09-296084, A (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), 18 November, 1997 (18. 11. 97), Claims ; Par. Nos. [0046] to [0084], [0140] to [0148] (Family: none)	1-9, 22-51										
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.												
<p>* Special categories of cited documents:</p> <table border="0"> <tr> <td>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"E" earlier document but published on or after the international filing date</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"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)</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</td> <td>"&" document member of the same patent family</td> </tr> <tr> <td>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</td> <td></td> </tr> </table>			"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention	"E" earlier document but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone	"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art	"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family	"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention											
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone											
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art											
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family											
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed												
Date of the actual completion of the international search 7 December, 1998 (07. 12. 98)		Date of mailing of the international search report 15 December, 1998 (15. 12. 98)										
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer										
Facsimile No.		Telephone No.										

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/03645

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	JP, 10-158330, A (Mitsui Chemicals, Inc.), 16 June, 1998 (16. 06. 98), Claims ; Par. Nos. [0058] to [0063], [0067] to [0077] (Family: none)	1-9
X	JP, 62-119212, A (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), 30 May, 1987 (30. 05. 87), Claims ; page 11, upper right column, lines 7 to 12 ; page 12, lower left column, line 8 to page 16 (Family: none)	1-9, 22-51

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int. C1⁶ C08L23/10, C08K3/00, 5/00, C08J5/18, B32B27/32

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
 Int. C1⁶ C08L23/00-23/36, C08J5/18, B32B27/32
 C08F10/06, 110/06, 210/06

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

国際調査で使用了電子データベース (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 請求の範囲の番号
PX	J P, 08-208909, A (三井石油化学工業株式会社), 13. 8月. 1996 (13. 08. 96), 特許請求の範囲、第 [0146] 段落、第 [0208] - [0238] 段落 & EP, 716121, A1 & CA, 2164461, A	1-51
X	J P, 05-112682, A (三菱油化株式会社), 7. 5月. 1993 (07. 05. 93), 特許請求の範囲、第 [0048] 段落、第 [0050] - [0066] 段落 & EP, 538749, A1 & US, 5331054, A	1-51

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 07. 12. 98
 国際調査報告の発送日 15.12.98

国際調査機関の名称及びあて先
 日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号 100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
 杉原 進

4 J 9552

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
PX	J P, 09-296084, A (三井石油化学工業株式会社), 18. 11月. 1997 (18. 11. 97), 特許請求の範囲、第 [0046] - [0084] 段落、第 [0140] - [0148] 段落 (ファミリーなし)	1-9, 22-51
PX	J P, 10-158330, A (三井化学株式会社), 16. 6月. 1998 (16. 06. 98), 特許請求の範囲、第 [0058] - [0063] 段落、第 [0067] - [0077] 段落 (ファミリーなし)	1-9
X	J P, 62-119212, A (三井石油化学工業株式会社), 30. 5月. 1987 (30. 05. 87), 特許請求の範囲、第 11 頁右上欄第 7 - 12 行、第 12 頁左下欄第 8 行 - 第 16 頁 (ファミリーなし)	1-9, 22-51