

(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
2015年1月29日(29.01.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/012274 A1

- (51) 国際特許分類:
C09J 7/02 (2006.01) C09J 123/00 (2006.01)
B32B 27/00 (2006.01) C09J 123/20 (2006.01)
C09J 11/06 (2006.01) C09J 125/08 (2006.01)
C09J 11/08 (2006.01) C09J 201/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/069355
- (22) 国際出願日: 2014年7月22日(22.07.2014)
- (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 2013-155629 2013年7月26日(26.07.2013) JP
特願 2014-052239 2014年3月14日(14.03.2014) JP
- (71) 出願人: 三井化学株式会社(MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒1057117 東京都港区東新橋一丁目5番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 植草 貴行(UEKUSA, Takayuki); 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 岡本 勝彦(OKAMOTO, Masahiko); 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 田茂 克正(TAMO, Yoshisada); 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 S S I N P A T (SSINPAT PATENT FIRM); 〒1410031 東京都品川区西五反田七丁目13番6号 五反田山崎ビル6階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: SURFACE PROTECTIVE FILM

(54) 発明の名称: 表面保護フィルム

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a surface protective film in which, when affixed to various adherends that are flat or have concavities and convexities, self-releasing from an adherend is prevented and acceleration of adhesion in the adhesive layer can be prevented. The surface protective film of the present invention comprises a layered body having a substrate layer and at least one adhesive layer composed of a resin composition characterized in containing 2 to 50 parts by weight of a 4-methyl-1-pentene- α -olefin copolymer (A) that satisfies the conditions (a), (b), (c), and (d) below, and 50 to 98 parts by weight of a thermoplastic resin (B). The copolymer (A) satisfies the conditions of (a) comprising 65 to 90 mol% of a constituent element (i) derived from 4-methyl-1-pentene, and 35 to 10 mol% of a constituent element (ii) derived from α -olefin; (b) having an intrinsic viscosity $[\eta]$ in the range of 0.1 to 5.0 dL/g as measured at 135°C in decalin; (c) having a molecular weight distribution (Mw/Mn) in the range of 1.0 to 3.5; and (d) having a density in the range of 870 to 830 kg/m³.

(57) 要約: 本発明は、平面あるいは凹凸を有する各種被着体に貼り付けた際に、被着体からの自然剥離が防止され、粘着層における粘着昂進が抑制され得る表面保護フィルムを提供することを目的とする。本発明の表面保護フィルムは、下記要件 (a)、(b)、(c) および (d) を満たす 4-メチル-1-ペンテン- α -オレフィン共重合体 (A) を 2~50 重量部と、熱可塑性樹脂 (B) を 50~98 重量部とを含むことを特徴とする樹脂組成物を含む少なくとも 1 つの粘着剤層と、基材層と、を有する積層体からなる: (a) 4-メチル-1-ペンテンから導かれる構成単位 (i) を 65~90 モル%と、 α -オレフィンから導かれる構成単位 (ii) を 35~10 モル%とからなる; (b) デカリン中 135°C で測定した極限粘度 $[\eta]$ が 0.1~5.0 dL/g の範囲にある; (c) 分子量分布 (Mw/Mn) が 1.0~3.5 の範囲にある; (d) 密度が、870~830 kg/m³ の範囲にある。

WO 2015/012274 A1

明 細 書

発明の名称：表面保護フィルム

技術分野

[0001] 本発明は、特定の樹脂組成物を含む粘着剤層を有する積層体からなる表面保護フィルムに関する。

背景技術

[0002] アルミニウム板、鋼板、ステンレス板などの金属板、およびそれらの塗装板、ガラス、あるいは合成樹脂板及びこれらの部材からなる製品及び部品を保護するために粘着層と基材層を積層した表面保護フィルムが使用されている。この表面保護フィルムは、素材の成形加工時または成形加工後の所定の時期に剥離される。

[0003] この表面保護フィルムは、被着体に粘着して容易に接着させることができ、被着体の運搬時などでは容易に剥離せず、加工時または加工後に剥離するときには容易に剥離可能であることが要求される。そのため、保護フィルムには被着体の被保護面に対する適度な粘着性、フィルム自体が被保護面に傷をつけない程度の適度の柔軟性、さらに被着体の加工成形時に応じて、伸び特性などの機械特性が適度であること、耐熱性を有することなどの各種の特性が要求される。また、用途によっては良好な外観、透明性および色調を有することが必要とされ、ゲル、フィッシュアイ等のフィルム欠陥がないことが要求される。さらにこの種の表面フィルムは、大量に消費され、かつ速やかに廃棄されるものであるため、安価に製造できるものであることが要求される。

[0004] 従来、この種の粘着フィルムとして低密度ポリエチレン、ポリプロピレン等の重合体を主成分とする基材フィルムの片面にアクリル系、またはゴム系の粘着剤を塗布してなるものや、ポリオレフィンおよびスチレン系エラストマーなど粘着剤用ペレットとして基材層と押出成形してなるもの、などが挙げられる。

[0005] 例えば、特許文献 1 には、プロピレン、炭素数 4 ～ 12 の α -オレフィン及びエチレンを共重合体成分として含むプロピレン系重合体からなり、被着体への汚染性が低い粘着剤および粘着シートが記載されている。

[0006] また、電気電子材料、光学製品については、例えば偏光板、位相差板、導光板、反射板、プリズム板のような特性が要求される部材が多々あり、これらの部材に対しても適度な粘着力を保持させる保護フィルムが要望されている。このような表面に凹凸を有する被着体は接着剤層との接触面積が小さいので、粘着剤層には高い粘着力が求められている。ところが、高粘着力にすることで塗工など成形方法の限定、被着体への糊残り等が懸念される。

[0007] このことをより具体的な側面から見ると、電気電子材料、光学製品については、例えば偏光板、位相差板、導光板、反射板、プリズムシートや拡散フィルムなどのように表面が凹凸になっているものがある。この凹凸に損傷を与えないように使用に先立ちその凹凸表面を保護フィルムにより保護することが行われており、これらの部材に対しても適度な粘着力を保持させる表面保護フィルムが要望されている。このような表面保護フィルムでは、被着体表面に貼付後に、時間及び温度などの外因によっていわゆる粘着昂進の問題がある。粘着昂進は、特に表面凹凸形状を有する場合被着体と粘着剤層との間の接触面積が増加することなどによって発生し、中でも拡散フィルム、反射フィルムのように凹凸が比較的小さい被着体の場合、この接触面積の増加が顕著なので粘着昂進が特に起こりやすい。

その結果、被着体表面からの剥離作業が難航したり、あるいは被着体の上に粘着部が部分的に残留する糊残りが起こったりする。

[0008] 特許文献 2、3 には、イソブチレン系ブロック共重合体であるスチレン系エラストマーと粘着付与樹脂とを含む粘着層からなる表面保護フィルムが開示されている。しかしながら、同公報の手法では高凹凸の被着体に貼り合せた場合、粘着力が不十分であること、べたつきやブロッキングが悪く、押出成形不良による生産性に難があった。

[0009] また、特許文献 4、5 には粘着層にスチレン系エラストマーを使用し、粘

着昂進が起こりにくい樹脂組成物および表面保護フィルムが開示されているが、PET基板やアクリル基板等の平滑な基板での粘着力評価に留められており、かつ粘着力が低いことから、凹凸形状のある基板への展開は困難であった。

[0010] また、特許文献6には粘着層に強粘着性のスチレン系エラストマーと特定の脂肪酸アミドの組成物により粘着昂進を抑制した表面保護フィルムが開示されているが、低分子量化合物を使用しているため、被着体への汚染性等が懸念される。

先行技術文献

特許文献

[0011] 特許文献1：国際公報第WO2008/099865号パンフレット

特許文献2：特開2007-126512号公報

特許文献3：特開2012-255071号公報

特許文献4：特開2008-274213号公報

特許文献5：特開2011-126169号公報

特許文献6：特開2013-121989号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0012] 本発明が解決しようとする課題は、平面あるいは凹凸を有する各種被着体に貼り付けた際に被着体からの自然剥離が防止された、表面保護フィルムを提供することを目的とする。また、本発明が解決しようとするもう一つの課題は、各種被着体に貼り付けた際に粘着層における粘着昂進が抑制され得る表面保護フィルムを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0013] 本発明者等は、上記問題を解決すべく鋭意検討を行った結果、4-メチル-1-ペンテン共重合体に熱可塑性樹脂を配合してなる特定の樹脂組成物を含む粘着層を有する表面保護フィルムが、良好な凹凸追従性を示し、充分な

粘着強度と十分な粘着安定性とを併せ持つことを見出した。すなわち、従来のように高い粘着性を持つ材料を用いて接触面積の小さい被着体に貼り付けるより、十分な粘着力と良好な凹凸追従性を併せ持つ材料を用い、凹凸を有する各種被着体に貼り付けた際の接触面積を大きくすることが可能となる。この結果、良好な粘着安定性を有することを見出し、本発明の完成に至った。

[0014] また、本発明者等は、4-メチルー1-ペンテン共重合体に熱可塑性樹脂を配合してなる特定の樹脂組成物が、粘着剤として用いたときに十分な粘着強度と粘着昂進抑制効果とを併せ持つことを見出し、本発明の完成に至った。

[0015] 本発明の表面保護フィルムは、

下記要件 (a)、(b)、(c) および (d) を満たす4-メチルー1-ペンテン・ α -オレフィン共重合体 (A) を2~50重量部と、

当該4-メチルー1-ペンテン・ α -オレフィン共重合体 (A) 以外の熱可塑性樹脂 (B) を98~50重量部と含有する樹脂組成物（ただし、前記4-メチルー1-ペンテン・ α -オレフィン共重合体 (A) と前記熱可塑性樹脂 (B) との合計は100重量部である。）を含む少なくとも1つの粘着剤層と、基材層と、を有する積層体からなる：

(a) 4-メチルー1-ペンテンから導かれる構成単位 (i) を65~90モル%と、 α -オレフィン（ただし、4-メチルー1-ペンテンを除く。）から導かれる構成単位 (ii) を35~10モル%とからなる。

[0016] (b) デカリン中135℃で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.1~5.0 dL/g の範囲にある；

(c) 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) との割合 (分子量分布； M_w/M_n) が1.0~3.5の範囲にある；

(d) 密度が、870~830 kg/m³の範囲にある。

発明の効果

[0017] 本発明の表面保護フィルムは、平板な被着体のみならず、凹凸を有する各種被着体に貼り付けた際に、十分な粘着力を発揮することができるとともに、優れた凹凸追従性により被着体への接触面積を大きくすることで十分な粘着安定性を有する。また、本発明の表面保護フィルムは、平板な被着体のみならず、各種被着体に貼り付けた際に、十分な粘着力を発揮することができるとともに、優れた粘着昂進抑制効果を有する。

発明を実施するための形態

[0018] 以下、本発明の表面保護フィルムをさらに詳細に説明する。

[0019] 本発明の表面保護フィルムは、下記樹脂組成物を含む少なくとも1つの粘着剤層と、基材層と、を有する積層体からなる。

[0020] 〔樹脂組成物〕

本発明で用いられる樹脂組成物は、特定の物性を有する4-メチル-1-ペンテン・ α -オレフィン共重合体(A)と、当該4-メチル-1-ペンテン・ α -オレフィン共重合体(A)以外の熱可塑性樹脂(B)とを特定の割合で含有する。

[0021] なお、本明細書において、4-メチル-1-ペンテン・ α -オレフィン共重合体(A)を単に「共重合体(A)」と呼ぶ場合があり、かつ、4-メチル-1-ペンテン・ α -オレフィン共重合体(A)以外の熱可塑性樹脂(B)を単に「熱可塑性樹脂(B)」と呼ぶ場合がある。

[0022] ＜4-メチル-1-ペンテン・ α -オレフィン共重合体(A)＞

本発明で用いられる樹脂組成物を構成する4-メチル-1-ペンテン・ α -オレフィン共重合体(A)は、以下の要件(a)、(b)、(c)および(d)を満たす。

[0023] 要件(a)：

本発明で用いられる4-メチル-1-ペンテン・ α -オレフィン共重合体(A)は、4-メチル-1-ペンテンから導かれる構成単位(i)を65～90モル%と、 α -オレフィン(ただし、4-メチル-1-ペンテンを除く。

）から導かれる構成単位 (ii) を 35～10 モル%とからなる。ここで、「モル%」は、全構成モノマーから導かれる構成単位の合計を 100 モル%としたときの値であり、例えば、4-メチル-1-ペンテン・ α -オレフィン共重合体 (A) が、構成単位 (i) と構成単位 (ii) のみからなる場合には、構成単位 (i) と構成単位 (ii) との合計を 100 モル%としたときの値である。

[0024] すなわち、構成単位 (i) の割合の下限値は、65 モル%であるが、80 モル%であることが好ましく、81 モル%であることがより好ましい。一方、構成単位 (i) の割合の上限値は、90 モル%であるが、86 モル%であることがより好ましい。このように、本発明では 4-メチル-1-ペンテン・ α -オレフィン共重合体 (A) における前記構成単位 (i) の割合が前記下限値以上であることで、得られる表面保護フィルムの凹凸追従性が優れ、また、上限値以下にあることで適度な柔軟性を持つ。そしてさらに 80～90 モル%においては、得られる表面保護フィルムは平板あるいは凹凸面への優れた粘着強度、粘着安定性と、被着体を傷つけない適度な柔軟性とを維持しつつも、表面硬度が高まることにより、フィルムの成形性および接着前の表面保護フィルムの取り扱いが容易となり好ましく、81～86 モル%がより好ましい。

[0025] また、前記構成単位 (ii) の割合は 35～10 モル%であるが、20～10 モル%が好ましく、19～14 モル%がより好ましい。すなわち、構成単位 (ii) の割合の上限値は、35 モル%であるが、20 モル%であることが好ましく、19 モル%であることがより好ましい。一方、構成単位 (ii) の割合の下限値は、10 モル%であるが、14 モル%であることがより好ましい。

[0026] 前記構成単位 (ii) を導く α -オレフィンとしては、たとえばエチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセン等の炭素原子数 2～20、好ま

しくは炭素原子数 2 ～ 15、より好ましくは炭素原子数 2 ～ 10 の直鎖状の α -オレフィン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4, 4-ジメチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4, 4-ジメチル-1-ヘキセン、4-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセンなどの炭素原子数 5 ～ 20、好ましくは炭素原子数 5 ～ 15 の分岐状の α -オレフィンが挙げられる。これらの中でもエチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテンが好ましく、エチレン、プロピレンが特に好ましい。

[0027] このような前記構成単位 (ii) を導く α -オレフィン、1 種単独であってもよく、2 種以上の組み合わせであってもよい。

[0028] ここで、本発明の一態様において 4-メチル-1-ペンテン・ α -オレフィン共重合体 (A) は、構成単位 (i) と構成単位 (ii) のみからなるものである。この場合、構成単位 (i) と構成単位 (ii) との合計は 100 モル%である。

[0029] ただ、4-メチル-1-ペンテン・ α -オレフィン共重合体 (A) は、本発明の目的を損なわない程度の少量、具体的には 10 モル%以下、好ましくは 5 モル%以下、より好ましくは 3 モル%以下であれば、構成単位 (i) および構成単位 (ii) のほかに、4-メチル-1-ペンテンおよび構成単位 (ii) を導く α -オレフィンのいずれでもない他の重合性モノマーから導かれる構成単位をさらに含んでいてもよい。

[0030] このような他の重合性モノマーの好ましい具体例としては、スチレン、ビニルシクロペンテン、ビニルシクロヘキサン、ビニルノルボルナン等の環状構造を有するビニル化合物；酢酸ビニル等のビニルエステル類；無水マレイン酸等の不飽和有機酸またはその誘導体；ブタジエン、イソプレン、ペンタジエン、2, 3-ジメチルブタジエン等の共役ジエン類；1, 4-ヘキサジエン、1, 6-オクタジエン、2-メチル-1, 5-ヘキサジエン、6-メチル-1, 5-ヘプタジエン、7-メチル-1, 6-オクタジエン、ジシクロペンタジエン、シクロヘキサジエン、ジシクロオクタジエン、メチレンノ

ルボルネン、5-ビニル-2-ノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-メチレン-2-ノルボルネン、5-イソプロピリデン-2-ノルボルネン、6-クロロメチル-5-イソプロペンル-2-ノルボルネン、2,3-ジイソプロピリデン-5-ノルボルネン、2-エチリデン-3-イソプロピリデン-5-ノルボルネン、2-プロペニル-2,2-ノルボルナジエン等の非共役ポリエン類などが挙げられる。

[0031] 言い換えると、本発明で用いられる4-メチル-1-ペンテン・ α -オレフィン共重合体(A)は、以下の構成単位からなる：

4-メチル-1-ペンテンから導かれる構成単位(i) 65～90モル%；
 α -オレフィン（ただし、4-メチル-1-ペンテンを除く。）から導かれる構成単位(ii) 35～10モル%；および

4-メチル-1-ペンテンおよび前記の構成単位(ii)を構成する α -オレフィンを除く他の重合性モノマーから導かれる構成単位0～10モル%。

[0032] ここで、他の重合性モノマーから導かれる構成単位が存在する場合、構成単位(ii)と他の重合性モノマーから導かれる構成単位の合計含量が、上記「構成単位(ii)の割合」を満たす。この場合、構成単位(i)と構成単位(ii)と他の重合性モノマーから導かれる構成単位との合計は100モル%である。

[0033] また、前記他の重合性モノマーは2種以上であっても良い。

[0034] なお、本明細書において、「Xから導かれる構成単位」（ここで、Xは、炭素-炭素二重結合を有する化合物）というときは、Xをモノマーとして得られる（共）重合体における、Xに対応する構成単位を意味し、例えば、「4-メチル-1-ペンテンから導かれる構成単位」というときは、4-メチル-1-ペンテンをモノマーとして得られる4-メチル-1-ペンテン（共）重合体における、4-メチル-1-ペンテンに対応する構成単位を意味する。

[0035] 要件(b)；

本発明で用いられる4-メチル-1-ペンテン・ α -オレフィン共重合体

(A) の、デカリン中 135℃ で測定した極限粘度 $[\eta]$ は、0.1～5.0 dL/g の範囲にある。なお、測定条件等の詳細は、後述する実施例の欄に記載のとおりである。

[0036] 前記極限粘度 $[\eta]$ は、好ましくは 0.5～4.0 dL/g、より好ましくは 0.5～3.5 dL/g である。

[0037] 後述するように重合中に水素を併用すると分子量を制御でき、極限粘度 $[\eta]$ を調整することが出来る。

[0038] 前記極限粘度 $[\eta]$ が 0.1 dL/g よりも過小、または 5.0 dL/g よりも過大であると、表面保護フィルムに加工する際の、特に表面保護フィルムを構成する粘着剤層を形成する際の成形加工性が損なわれる場合がある。

[0039] 要件 (c) ;

本発明で用いられる 4-メチルー 1-ペンテン・ α -オレフィン共重合体 (A) の、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) との割合 (分子量分布 ; M_w/M_n) は、1.0～3.5 の範囲にある。なお、測定条件等の詳細は、後述する実施例の欄に記載のとおりである。

[0040] 前記 M_w/M_n は、好ましくは 1.2～3.0、さらに好ましくは 1.5～2.8 である。前記 M_w/M_n が 3.5 よりも過大であると、組成分布に由来する低分子量、低立体規則性ポリマーの影響が懸念されて、得られる表面保護フィルムの粘着面、すなわち、表面保護フィルムを構成する粘着剤層の表面がべとつくためその触感が悪くなり、また被着体を汚染しやすくなる。

[0041] ここで、本発明においては、後述する触媒を用いれば、上記要件 (b) で示される極限粘度 $[\eta]$ の範囲内において、要件 (c) を満たす前記共重合体 (A) を得ることができる。なお、前記 M_w/M_n および以下の M_w の値は、後述する実施例において採用された方法で測定した場合の値である。

[0042] また、前記 4-メチルー 1-ペンテン・ α -オレフィン共重合体 (A) の

、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 ）は、ポリスチレン換算で、好ましくは500～10,000,000、より好ましくは1,000～5,000,000、さらに好ましくは1,000～2,500,000である。

[0043] 要件（d）；

本発明で用いられる4-メチル-1-ペンテン・ α -オレフィン共重合体（A）の密度（ASTM D 1505にて測定）は、870～830 kg/m³、好ましくは865～830 kg/m³、さらに好ましくは855～830 kg/m³である。なお、測定条件等の詳細は、後述する実施例の欄に記載のとおりである。

[0044] 密度は4-メチル-1-ペンテン・ α -オレフィン共重合体（A）のコモノマー組成比によって適宜変えることができ、密度が上記範囲内にある前記共重合体（A）は、軽量の粘着剤および粘着シートを製造する上で有利である。

[0045] 本発明で使用される4-メチル-1-ペンテン・ α -オレフィン共重合体（A）は、さらには、シートにした際に、押針接触開始から15秒後におけるショアーA硬度（JIS K6253に準拠、厚さ3mmのプレスシート状態で測定）の値が、5～90、好ましくは10～85、さらに好ましくは15～80の範囲にあることが望ましい。プレスシートの作成方法は、実施例に示すとおりである。

[0046] 本発明で使用される4-メチル-1-ペンテン・ α -オレフィン共重合体（A）は、さらには、シートにした際に、下式で定義されるショアーA硬度（JIS K6253に準拠、厚さ3mmのプレスシート状態で測定）の値の変化 ΔHS が、5～60、好ましくは10～50、さらに好ましくは10～45の範囲にあることが望ましい。

[0047] $\Delta HS = (\text{押針接触開始直後のショアーA硬度値} - \text{押針接触開始から15秒後のショアーA硬度値})$

ΔHS は、4-メチル-1-ペンテン・ α -オレフィン共重合体（A）を

構成するモノマー種およびモノマー組成によって任意に変えることができ、 ΔHS が上記範囲内であると、凹凸追従性に優れる。

[0048] なお、ショアーA硬度の測定が困難な場合には、代わりにショアーD硬度値を用いて同様に、

$\Delta HS' = (\text{押針接触開始直後のショアーD硬度値} - \text{押針接触開始から15秒後のショアーD硬度値})$

を求めることができる。この場合、この $\Delta HS'$ が、5～50、好ましくは5～25、さらに好ましくは6～20の範囲にあることが望ましい。この $\Delta HS'$ も、上記 ΔHS と同様、4-メチル-1-ペンテン・ α -オレフィン共重合体(A)を構成するモノマー種およびモノマー組成によって任意に変えることができ、 $\Delta HS'$ が上記範囲内であると、凹凸追従性に優れる。

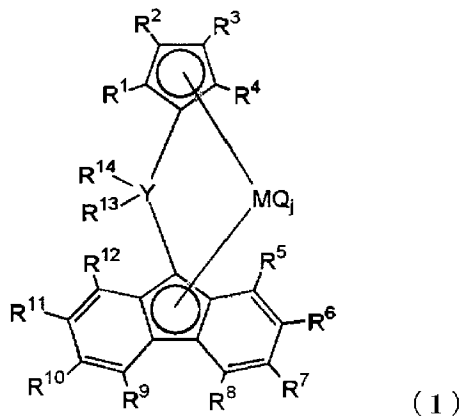
[0049] ＜4-メチル-1-ペンテン・ α -オレフィン共重合体(A)の製造方法＞

次に、4-メチル-1-ペンテン・ α -オレフィン共重合体(A)の製造方法について説明する。

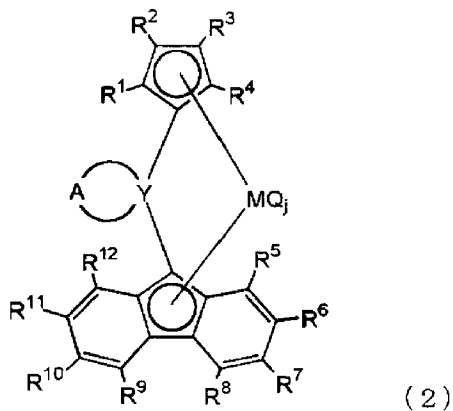
[0050] 本発明で用いられる4-メチル-1-ペンテン・ α -オレフィン共重合体(A)の製造方法は、上述した要件(a)、(b)、(c)および(d)を満たす4-メチル-1-ペンテン・ α -オレフィン共重合体(A)を得ることができるものである限り、特に限定されない。ただ、本発明の一般的な態様において、4-メチル-1-ペンテン・ α -オレフィン共重合体(A)は、4-メチル-1-ペンテンと上述した「構成単位(ii)を導く α -オレフィン」とを適当な重合触媒存在下で重合することにより得ることができる。ここで、本発明で用いることのできる重合触媒として、従来公知の触媒、例えばマグネシウム担持型チタン触媒、国際公開第01/53369号パンフレット、国際公開第01/27124号パンフレット、特開平3-193796号公報あるいは特開平02-41303号公報中に記載のメタロセン触媒などが好適に用いられ、さらに好ましくは、下記一般式(1)または(2)で表されるメタロセン化合物を含有するオレフィン重合触媒が好適に用いられ

る。

[0051] [化1]



[0052] [化2]



[0053] (上記式 (1)、(2) 中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} および R^{14} は、水素、炭化水素基およびケイ素含有炭化水素基から選ばれ、それぞれ同一でも異なってもよく、 R^1 から R^4 までの隣接した置換基は互いに結合して環を形成してもよく、 R^5 から R^{12} までの隣接した置換基は互いに結合して環を形成してもよく、 A は一部不飽和結合および／または芳香族環を含んでもよい炭素原子数 2 ～ 20 の 2 価の炭化水素基であり、 A は Y と共に形成する環を含めて 2 つ以上の環構造を含んでもよく、

M は周期表第 4 族から選ばれた金属であり、

Y は炭素またはケイ素であり、

Q はハロゲン、炭化水素基、およびアニオン配位子または孤立電子対で配

位可能な中性配位子から同一のまたは異なる組合せで選ばれ、

j は 1 ～ 4 の整数である。)

上記一般式 (1) または (2) の R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} および R^{14} は、水素、炭化水素基およびケイ素含有炭化水素基から選ばれ、それぞれ同一でも異なってもよい。

[0054] 炭化水素基は、好ましくは炭素原子数 1 ～ 20 のアルキル基、炭素原子数 7 ～ 20 のアリールアルキル基、炭素原子数 6 ～ 20 のアリール基、または炭素原子数 7 ～ 20 のアルキルアリール基であり、1 つ以上の環構造を含んでいてもよい。また、炭化水素基の水素の一部または全部が水酸基、アミノ基、ハロゲン基、フッ素含有炭化水素基などの官能基で置換されていても良い。炭化水素基の具体例としては、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、2-メチルプロピル、1, 1-ジメチルプロピル、2, 2-ジメチルプロピル、1, 1-ジエチルプロピル、1-エチル-1-メチルプロピル、1, 1, 2, 2-テトラメチルプロピル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、1, 1-ジメチルブチル、1, 1, 3-トリメチルブチル、ネオペンチル、シクロヘキシルメチル、シクロヘキシル、1-メチル-1-シクロヘキシル、1-アダマンチル、2-アダマンチル、2-メチル-2-アダマンチル、メンチル、ノルボルニル、ベンジル、2-フェニルエチル、1-テトラヒドロナフチル、1-メチル-1-テトラヒドロナフチル、フェニル、ビフェニル、ナフチル、トリル、クロロフェニル、クロロビフェニル、クロロナフチル等が挙げられる。

[0055] ケイ素含有炭化水素基は、好ましくはケイ素数 1 ～ 4 かつ炭素原子数 3 ～ 20 のアルキルシリル基またはアリールシリル基であり、その具体例としては、トリメチルシリル、*tert*-ブチルジメチルシリル、トリフェニルシリル等が挙げられる。

[0056] フルオレン環上の R^5 から R^{12} までの隣接した置換基は、互いに結合して環を形成してもよい。そのような置換フルオレニル基としては、ベンゾフルオレニル、ジベンゾフルオレニル、オクタヒドロジベンゾフルオレニル、オクタ

メチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル等を挙げることができる。

[0057] また、フルオレン環上の R^5 から R^{12} の置換基は、合成上の容易さから左右対称、すなわち $R^5=R^{12}$ 、 $R^6=R^{11}$ 、 $R^7=R^{10}$ 、かつ $R^8=R^9$ であることが好ましく、フルオレン環が無置換フルオレン、3, 6-二置換フルオレン、2, 7-二置換フルオレンまたは2, 3, 6, 7-四置換フルオレンであることがより好ましい。ここでフルオレン環上の3位、6位、2位、7位はそれぞれ R^7 、 R^{10} 、 R^6 、 R^{11} に対応する。

[0058] 上記一般式(1)の R^{13} および R^{14} は、水素および炭化水素基から選ばれ、それぞれ同一でも異なってもよい。好ましい炭化水素基の具体例としては、上記と同様のものを挙げることができる。

[0059] Yは炭素またはケイ素である。一般式(1)の場合は、 R^{13} および R^{14} はYと結合し、架橋部として置換メチレン基または置換シリレン基を構成する。好ましい具体例としては、メチレン、ジメチルメチレン、ジイソプロピルメチレン、メチルtert-ブチルメチレン、ジシクロヘキシルメチレン、メチルシクロヘキシルメチレン、メチルフェニルメチレン、フルオロメチルフェニルメチレン、クロロメチルフェニルメチレン、ジフェニルメチレン、ジクロロフェニルメチレン、ジフルオロフェニルメチレン、メチルナフチルメチレン、ジビフェニルメチレン、ジp-メチルフェニルメチレン、メチルーp-メチルフェニルメチレン、エチルーp-メチルフェニルメチレン、ジナフチルメチレンまたはジメチルシリレン、ジイソプロピルシリレン、メチルーtert-ブチルシリレン、ジシクロヘキシルシリレン、メチルシクロヘキシルシリレン、メチルフェニルシリレン、フルオロメチルフェニルシリレン、クロロメチルフェニルシリレン、ジフェニルシリレン、ジp-メチルフェニルシリレン、メチルーp-メチルフェニルシリレン、エチルーp-メチルフェニルシリレン、メチルナフチルシリレン、ジナフチルシリレン等を挙げることができる。

[0060] 一般式(2)の場合は、Yは一部不飽和結合および／または芳香族環を含んでいてもよい炭素原子数2～20の2価の炭化水素基Aと結合し、シクロ

アルキリデン基またはシクロメチレンシリレン基等を構成する。好ましい具体例としては、シクロプロピリデン、シクロブチリデン、シクロペンチリデン、シクロヘキシリデン、シクロヘプチリデン、ビスクロ[3.3.1]ノニリデン、ノルボルニリデン、アダマンチリデン、テトラヒドロナフチリデン、ジヒドロインダニリデン、シクロジメチレンシリレン、シクロトリメチレンシリレン、シクロテトラメチレンシリレン、シクロペンタメチレンシリレン、シクロヘキサメチレンシリレン、シクロヘプタメチレンシリレン等を挙げることができる。

[0061] 一般式(1)および(2)のMは、周期表第4族から選ばれる金属であり、Mとしてはチタニウム、ジルコニウム、ハフニウムが挙げられる。

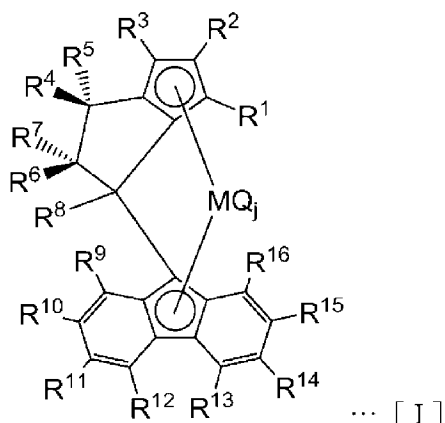
[0062] Qはハロゲン、炭素原子数1～20の炭化水素基、およびアニオン配位子または孤立電子対で配位可能な中性配位子から同一のまたは異なる組み合わせで選ばれる。ハロゲンの具体例としては、フッ素、塩素、臭素およびヨウ素が挙げられ、炭化水素基の具体例としては、上記と同様のものを挙げることができる。アニオン配位子の具体例としては、メトキシ、tert-ブトキシ、フェノキシ等のアルコキシ基、アセテート、ベンゾエート等のカルボキシレート基、およびメシレート、トシレート等のスルホネート基等が挙げられる。孤立電子対で配位可能な中性配位子の具体例としては、トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、ジフェニルメチルホスフィンなどの有機リン化合物、およびテトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン等のエーテル類が挙げられる。これらのうち、Qは同一でも異なった組み合わせでもよいが、少なくとも一つはハロゲンまたはアルキル基であることが好ましい。

[0063] また、上記一般式(1)および(2)において、jは、好ましくは2である。

本発明で用いるオレフィン重合触媒を構成するメタロセン化合物として、上記一般式(1)または(2)で表されるメタロセン化合物が特に好適に挙げられるが、これに限られるものではない。例えば、本発明で用いるメ

タロセン化合物のほかの好適な例として、下記一般式〔I〕で表されるメタロセン化合物も挙げることができる。

[0064] [化3]



[0065] (式〔I〕中、 R^1 、 R^3 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} および R^{16} はそれぞれ独立に水素原子、炭化水素基、ヘテロ原子含有炭化水素基またはケイ素含有基であり、 R^2 は炭化水素基、ヘテロ原子含有炭化水素基またはケイ素含有基であり、 R^4 は水素原子であり、 R^4 を除く R^1 から R^{16} までの置換基のうち、任意の2つの置換基は互いに結合して環を形成していてもよく、 M は第4族遷移金属であり、 Q はハロゲン原子、炭化水素基、アニオン配位子または孤立電子対で配位可能な中性配位子であり、 j は1～4の整数であり、 j が2以上の整数であるとき、 Q は同一または異なる組合せで選んでもよい。)

一般式〔I〕において、 R^1 および R^3 が水素原子であることが好ましく； R^2 が炭素数1～20の炭化水素基であることが好ましく、シクロペンタジエニル環に結合する炭素が3級炭素である置換基であることが好ましく； R^5 および R^7 が互いに結合して環を形成していることが好ましく； R^9 、 R^{12} 、 R^{13} および R^{16} が水素原子であることが好ましく； R^{10} 、 R^{11} 、 R^{14} および R^{15} が炭化水素基であるか、または R^{10} と R^{11} が互いに結合して環を形成し、かつ R^{14} と R^{15} が互いに結合して環を形成していることが好ましい。

〈 R^1 から R^{16} 〉

上記一般式〔I〕において、 R^1 から R^{16} （ただし、 R^4 を除く。）となりう

る炭化水素基としては、例えば、直鎖状炭化水素基、分岐状炭化水素基、環状飽和炭化水素基、環状不飽和炭化水素基、飽和炭化水素基が有する1または2以上の水素原子を環状不飽和炭化水素基に置換してなる基が挙げられる。炭化水素基の炭素数は、通常1~20、好ましくは1~15、より好ましくは1~10である。

[0066] 直鎖状炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、*n*-ノニル基、*n*-デカニル基等の直鎖状アルキル基；アリル基等の直鎖状アルケニル基が挙げられる。

[0067] 分岐状炭化水素基としては、例えば、イソプロピル基、*tert*-ブチル基、*tert*-アミル基、3-メチルペンチル基、1, 1-ジエチルプロピル基、1, 1-ジメチルブチル基、1-メチル-1-プロピルブチル基、1, 1-プロピルブチル基、1, 1-ジメチル-2-メチルプロピル基、1-メチル-1-イソプロピル-2-メチルプロピル基等の分岐状アルキル基が挙げられる。

[0068] 環状飽和炭化水素基としては、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、メチルシクロヘキシル基等のシクロアルキル基；ノルボルニル基、アダマンチル基、メチルアダマンチル基等の多環式基が挙げられる。

[0069] 環状不飽和炭化水素基としては、例えば、フェニル基、トリル基、ナフチル基、ビフェニル基、フェナントリル基、アントラセニル基等のアリール基；シクロヘキセニル基等のシクロアルケニル基；5-ビシクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エニル基等の多環の不飽和脂環式基が挙げられる。

[0070] 飽和炭化水素基が有する1または2以上の水素原子を環状不飽和炭化水素基に置換してなる基としては、例えば、ベンジル基、クミル基、1, 1-ジフェニルエチル基、トリフェニルメチル基等のアルキル基が有する1または2以上の水素原子をアリール基に置換してなる基が挙げられる。

[0071] R^1 から R^{16} （ただし、 R^4 を除く。）におけるヘテロ原子含有炭化水素基と

しては、例えば、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基、フェノキシ基等のアリールオキシ基、フリル基などの酸素原子含有炭化水素基；N-メチルアミノ基、N，N-ジメチルアミノ基、N-フェニルアミノ基等のアミノ基、ピリル基などの窒素原子含有炭化水素基；チエニル基などの硫黄原子含有炭化水素基が挙げられる。ヘテロ原子含有炭化水素基の炭素数は、通常1～20、好ましくは2～18、より好ましくは2～15である。ただし、ヘテロ原子含有炭化水素基からはケイ素含有基を除く。

[0072] R^1 から R^{16} （ただし、 R^4 を除く。）におけるケイ素含有基としては、例えば、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、ジメチルフェニルシリル基、ジフェニルメチルシリル基、トリフェニルシリル基等の式-SiR₃（式中、複数あるRはそれぞれ独立に炭素数1～15のアルキル基またはフェニル基である。）で表される基が挙げられる。

[0073] R^4 を除く R^1 から R^{16} までの置換基のうち、隣接した2つの置換基（例： R^1 と R^2 、 R^2 と R^3 、 R^5 と R^7 、 R^6 と R^8 、 R^7 と R^8 、 R^9 と R^{10} 、 R^{10} と R^{11} 、 R^{11} と R^{12} 、 R^{13} と R^{14} 、 R^{14} と R^{15} 、 R^{15} と R^{16} ）が互いに結合して環を形成していてもよく、 R^6 および R^7 が互いに結合して環を形成していてもよく、 R^1 および R^8 が互いに結合して環を形成していてもよく、 R^3 および R^5 が互いに結合して環を形成していてもよい。前記環形成は、分子中に2箇所以上存在してもよい。

[0074] 本明細書において、2つの置換基が互いに結合して形成された環（付加的な環）としては、例えば、脂環、芳香環、ヘテロ環が挙げられる。具体的には、シクロヘキサン環；ベンゼン環；水素化ベンゼン環；シクロペンテン環；フラン環、チオフェン環等のヘテロ環およびこれに対応する水素化ヘテロ環が挙げられ、好ましくはシクロヘキサン環；ベンゼン環および水素化ベンゼン環である。また、このような環構造は、環上にアルキル基等の置換基をさらに有していてもよい。

[0075] R^1 および R^3 は、立体規則性の観点から、水素原子であることが好ましい。

[0076] R^5 、 R^6 および R^7 から選ばれる少なくとも1つは、炭化水素基、ヘテロ原子

含有炭化水素基またはケイ素含有基であることが好ましく、 R^5 が炭化水素基であることがより好ましく、 R^5 が直鎖状アルキル基、分岐状アルキル基等の炭素数2以上のアルキル基、シクロアルキル基またはシクロアルケニル基であることがさらに好ましく、 R^5 が炭素数2以上のアルキル基であることがとりわけ好ましい。また、合成上の観点からは、 R^6 および R^7 は水素原子であることも好ましい。また、 R^5 および R^7 が互いに結合して環を形成していることがより好ましく、当該環がシクロヘキサン環等の6員環であることが特に好ましい。

[0077] R^8 は、炭化水素基であることが好ましく、アルキル基であることが特に好ましい。

[0078] R^2 は、立体規則性の観点から、炭化水素基であることが好ましく、炭素数1～20の炭化水素基であることがより好ましく、アリール基ではないことがさらに好ましく、直鎖状炭化水素基、分岐状炭化水素基または環状飽和炭化水素基であることがとりわけ好ましく、遊離原子価を有する炭素（シクロペンタジエニル環に結合する炭素）が3級炭素である置換基であることが特に好ましい。

[0079] R^2 としては、具体的には、メチル基、エチル基、イソプロピル基、tert-ブチル基、tert-ペンチル基、tert-アミル基、1-メチルシクロヘキシル基、1-アダマンチル基が例示でき、より好ましくはtert-ブチル基、tert-ペンチル基、1-メチルシクロヘキシル基、1-アダマンチル基等の遊離原子価を有する炭素が3級炭素である置換基であり、特に好ましくはtert-ブチル基、1-アダマンチル基である。

[0080] 一般式[1]において、フルオレン環部分は公知のフルオレン誘導体から得られる構造であれば特に制限されないが、 R^9 、 R^{12} 、 R^{13} および R^{16} は、立体規則性、分子量の観点から、好ましくは水素原子である。

[0081] R^{10} 、 R^{11} 、 R^{14} および R^{15} は、好ましくは水素原子、炭化水素基、酸素原子含有炭化水素基または窒素原子含有炭化水素基であり、より好ましくは炭化水素基であり、さらに好ましくは炭素数1～20の炭化水素基である。

[0082] R^{10} と R^{11} が互いに結合して環を形成し、かつ R^{14} と R^{15} が互いに結合して環を形成していてもよい。このような置換フルオレニル基としては、例えば、ベンゾフルオレニル基、ジベンゾフルオレニル基、オクタヒドロジベンゾフルオレニル基、1,1,4,4,7,7,10,10-オクタメチル-2,3,4,7,8,9,10,12-オクタヒドロ-1H-ジベンゾ[b,h]フルオレニル基、1,1,3,3,6,6,8,8-オクタメチル-2,3,6,7,8,10-ヘキサヒドロ-1H-ジシクロペンタ[b,h]フルオレニル基、1',1',3',6',8',8'-ヘキサメチル-1'H,8'H-ジシクロペンタ[b,h]フルオレニル基が挙げられ、特に好ましくは1,1,4,4,7,7,10,10-オクタメチル-2,3,4,7,8,9,10,12-オクタヒドロ-1H-ジベンゾ[b,h]フルオレニル基である。

[0083] 〈M、Q、j〉

一般式 [I] において、Mは、第4族遷移金属であり、好ましくはTi、ZrまたはHfであり、より好ましくはZrまたはHfであり、特に好ましくはZrである。

[0084] 一般式 [I] において、Qとなりうるハロゲン原子としては、例えば、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。

[0085] Qとなりうる炭化水素基としては、 R^1 から R^{16} （ただし、 R^4 を除く。）における炭化水素基と同様の基が挙げられ、好ましくは直鎖状アルキル基、分岐状アルキル基等のアルキル基である。

[0086] Qにおけるアニオン配位子としては、例えば、メトキシ、tert-ブトキシ等のアルコキシ基；フェノキシ等のアリールオキシ基；アセテート、ベンゾエート等のカルボキシレート基；メシレート、トシレート等のスルホネート基；ジメチルアミド、ジイソプロピルアミド、メチルアニリド、ジフェニルアミド等のアミド基が挙げられる。

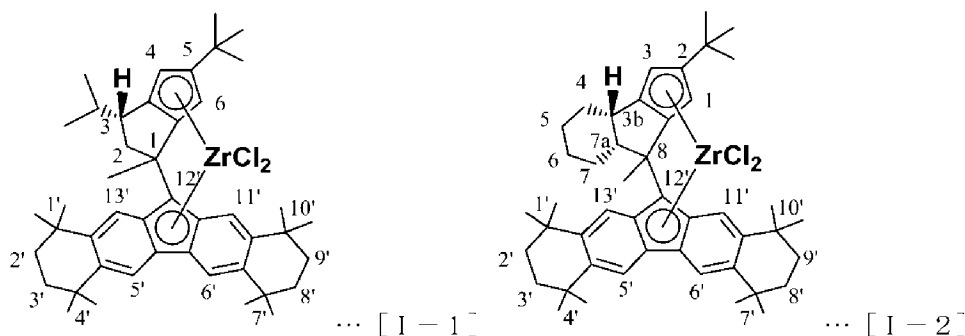
[0087] Qにおける孤立電子対で配位可能な中性配位子としては、例えば、トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、ジフェニルメチルホスフィン等の有機リン化合物；テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン等のエーテルが挙げられる。

[0088] Qは、少なくとも1つがハロゲン原子またはアルキル基であることが好ましい。

[0089] また、上記一般式〔1〕において、jは、好ましくは2である。

[0090] なお、上記化合物〔1〕の命名に用いた位置番号を、[1-(1',1',4',4',7',7',10',10'-オクタメチルオクタヒドロジベンゾ [b,h] フルオレン-12'-イル)(5-tert-ブチル-1-メチル-3-iso-プロピル-1,2,3,4-テトラヒドロペンタレン)]ジルコニウムジクロライド、および[8-(1',1',4',4',7',7',10',10'-オクタメチルオクタヒドロジベンゾ [b,h] フルオレン-12'-イル)(2-tert-ブチル-8-メチル-3,3b,4,5,6,7,7a,8-オクタヒドロシクロペンタ[a]インデン)]ジルコニウムジクロライドを例にとり、鏡像異性体の一つについてそれぞれ式〔1-1〕、式〔1-2〕に示す。

[0091] [化4]



[0092] 本発明における上記メタロセン化合物の具体例として、国際公開第01/27124号パンフレット、国際公開第2006/025540号パンフレットまたは国際公開第2014/050817号中に例示される化合物が好適に挙げられるが、特にこれによって本発明の範囲が限定されるものではない。

[0093] 前記4-メチル-1-ペンテン・ α -オレフィン共重合体(A)の製造にメタロセン化合物を用いる場合、触媒成分は、

(a) メタロセン化合物(たとえば、上記一般式(1)、(2)または〔1〕で表されるメタロセン化合物)と、

(b) (b-1) 有機アルミニウムオキシ化合物、

(b-2) メタロセン化合物 (A) と反応してイオン対を形成する化合物、および

(b-3) 有機アルミニウム化合物から選ばれる少なくとも 1 種の化合物と、

さらに必要に応じて、

(c) 微粒子状担体とから構成される。製造方法としては、たとえば国際公開第 01/27124 号パンフレットに記載の方法を採用することが出来る。

[0094] また、有機アルミニウムオキシ化合物 (b-1) (以下「成分 (b-1)」ともいう。)、メタロセン化合物 (a) (以下「成分 (a)」ともいう。) と反応してイオン対を形成する化合物 (以下「成分 (b-2)」ともいう。)、有機アルミニウム化合物 (b-3) (以下「成分 (b-3)」ともいう。)、および微粒子状担体 (c) の具体例としては、これらの化合物または担体としてオレフィン重合の分野において従来公知のもの、たとえば国際公開第 01/27124 号パンフレットに記載された具体例が挙げられる。

[0095] ここで、本発明の好適な態様において、4-メチルー1-ペンテン・ α -オレフィン共重合体 (A) は、4-メチルー1-ペンテンと上述した「構成単位 (ii) を導く α -オレフィン」とを上記重合触媒存在下で重合することにより得ることができるところ、4-メチルー1-ペンテン・ α -オレフィン共重合体 (A) の製造において、重合は溶解重合、懸濁重合などの液相重合法または気相重合法いずれによっても実施できる。

[0096] 液相重合法においては、液相を構成する溶媒として不活性炭化水素溶媒を用いることができる。このような不活性炭化水素の具体例としては、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、メチルシクロヘキサ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；およびエチレンクロリド、クロロベンゼン、ジクロロメタン、トリクロロメタン、テトラクロロメタンなどの

ハロゲン化炭化水素、ならびにこれらの混合物などを挙げることができる。

[0097] また、4-メチル-1-ペンテンおよび上記「構成単位 (ii) を導く α -オレフィン」自身を溶媒とする塊状重合を実施することもできる。

[0098] また、4-メチル-1-ペンテンの単独重合と4-メチル-1-ペンテンと上記「構成単位 (ii) を導く α -オレフィン」との共重合を段階的に行うことにより、組成分布が制御された4-メチル-1-ペンテン・ α -オレフィン共重合体 (A) を得ることも可能である。

[0099] 重合を行うに際して、成分 (a) は、反応容積1リットル当り、周期律表第4族金属原子換算で通常 $10^{-8} \sim 10^{-2}$ モル、好ましくは $10^{-7} \sim 10^{-3}$ モルとなるような量で用いられる。成分 (b-1) は、成分 (b-1) と、成分 (a) 中の遷移金属原子 (M) とのモル比 $[(b-1)/M]$ が、通常0.01~5000、好ましくは0.05~2000となるような量で用いられる。成分 (b-2) は、成分 (b-2) と成分 (a) 中の遷移金属原子 (M) とのモル比 $[(b-2)/M]$ が、通常1~10、好ましくは1~5となるような量で用いられる。成分 (b-3) は、成分 (b-3) と成分 (a) 中の遷移金属原子 (M) とのモル比 $[(b-2)/M]$ が、通常10~5000、好ましくは20~2000となるような量で用いられる。

[0100] 重合温度は、通常-50~200℃、好ましくは0~100℃、より好ましくは20~100℃の範囲である。

[0101] 重合圧力は、通常常圧~10 MPa ゲージ圧、好ましくは常圧~5 MPa ゲージ圧であり、重合反応は、回分式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行うことができる。さらに重合を反応条件の異なる2段以上に分けて行うことも可能である。

[0102] 重合に際して生成ポリマーの分子量や重合活性を制御する目的で水素を添加してもよく、その量は4-メチル-1-ペンテンおよび上記「構成単位 (i) を導く α -オレフィン」の合計1 kg あたり0.001~100 NL 程度が適当である。

[0103] <熱可塑性樹脂 (B)>

本発明の樹脂組成物を構成する熱可塑性樹脂（Ｂ）は、４－メチルー１－ペンテン・ α －オレフィン共重合体（Ａ）以外の熱可塑性樹脂である限り特に制限はないものの、好適な熱可塑性樹脂（Ｂ）として、例えば、前記共重合体（Ａ）を除くオレフィン系樹脂（Ｂ１）、ポリアミド系樹脂、ポリエステル樹脂、およびビニル芳香族系樹脂が挙げられる。本発明において、熱可塑性樹脂（Ｂ）は、本発明の樹脂組成物に良好な粘着性、成形性、タック性等を付与するために用いられるものである。

[0104] ここで、オレフィン系樹脂（Ｂ１）の具体例として、エチレンと炭素数３～２０の α －オレフィンとの共重合体、エチレンと炭素数３～２０の α －オレフィンと環状オレフィンとの共重合体、スチレン、酢酸ビニル、（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸エステル等の各種ビニル化合物をモノマーとするエチレン系共重合体、プロピレンと炭素数４～２０の α －オレフィンとの共重合体、プロピレンと炭素数４～２０の α －オレフィンと環状オレフィンとの共重合体、スチレン、酢酸ビニル、（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸エステル等の各種ビニル化合物をモノマーとするエチレン系共重合体等が挙げられる。より具体的には、低密度、中密度、高密度ポリエチレン、高圧法低密度ポリエチレン、アイソタクティックポリプロピレン、シンジオタクティックポリプロピレン、ポリ１－ブテン、ポリ４－メチルー１－ペンテン、ポリ３－メチルー１－ブテン、環状オレフィン共重合体、塩素化ポリオレフィン、および、オレフィン系エラストマー等が挙げられる。

[0105] オレフィン系エラストマーの例として、オレフィン系ブロック共重合体からなるエラストマーも使用することができる。例えば硬質部となるポリプロピレン等の結晶性の高いポリマーを形成するポリオレフィンブロックと、軟質部となる非晶性を示すモノマー共重合体とのブロック共重合体が挙げられ、具体的には、オレフィン（結晶性）・エチレン・ブチレン・オレフィンブロック共重合体、ポリプロピレン・ポリオレフィン（非晶性）・ポリプロピレンブロック共重合体等を例示することができる。具体例としては、ＪＳＲ株式会社から商品名ＤＹＮＡＲＯＮ（ダイナロン）（登録商標）、三井化学

株式会社から商品名タフマー（登録商標）、ノティオ（登録商標）、ダウケミカル株式会社から商品名ENGAGE™、VERSIFY™、エクソンモービルケミカル株式会社から商品名Vistamaxx™として市販されているものが挙げられる。

[0106] また、前記ポリアミド系樹脂の例として、具体的には、脂肪族ポリアミド（ナイロン6、ナイロン11、ナイロン12、ナイロン66、ナイロン610、ナイロン612）等が挙げられる。

[0107] 前記ポリエステル樹脂の例として、具体的には、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエステル系エラストマー等が挙げられる。

[0108] 前記ビニル芳香族系樹脂の例として、具体的には、ポリスチレン、ABS樹脂、AS樹脂、および、スチレン系エラストマー（B2）等が挙げられる。

[0109] スチレン系エラストマー（B2）としては、硬質部（結晶部）となるポリスチレンブロックと、軟質部となるジエン系モノマーブロックとのブロック共重合体（SBS）、水添スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体（HSBR）、スチレン・エチレン・プロピレン・スチレンブロック共重合体（SEPS）、スチレン・エチレン・ブテン・スチレンブロック共重合体（SEBS）、スチレン・イソプレン・スチレンブロック共重合体（SIS）、スチレン・イソブチレン・スチレン共重合体（SIBS）、スチレン・イソブチレン共重合体（SIB）などを例示することができる。スチレン系エラストマーは、1種単独で、または2種類以上を組み合わせ用いられる。

[0110] 水添スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体の具体例としては、JSR株式会社から商品名：ダイナロン（登録商標）として市販されているものなどが挙げられる。

[0111] スチレン・エチレン・プロピレン・スチレンブロック共重合体は、スチレン・イソプレン・スチレンブロック共重合体（SIS）を水素添加してなる

ものである。S I Sの具体例としては、J S R株式会社から商品名：J S R S I S（登録商標）として、株式会社クラレから商品名：ハイブラー（登録商標）、またはシェル株式会社から商品名：クレイトンD（登録商標）として市販されているものなどが挙げられる。

[0112] また、S E P Sの具体例としては、株式会社クラレから商品名：セプトン（登録商標）、またはシェル株式会社から商品名：クレイトン（登録商標）として市販されているものなどが挙げられる。

[0113] また、S E B Sの具体例としては、旭化成株式会社から商品名：タフテック（登録商標）、またはシェル株式会社から商品名：クレイトン（登録商標）として市販されているものなどが挙げられる。

[0114] また、S I B、S I B Sの具体例としては、株式会社カネカから商品名：シブスター（登録商標）として市販されているものなどが挙げられる。

[0115] また特殊スチレン系エラストマーとして旭化成株式会社から商品名：S. O. Eなども挙げられる。

[0116] さらに、その他の熱可塑性樹脂（B）として、熱可塑性ポリウレタン；塩化ビニル樹脂；塩化ビニリデン樹脂；アクリル樹脂；エチレン・酢酸ビニル共重合体；エチレン・メタクリル酸アクリレート共重合体；アイオノマー；エチレン・ビニルアルコール共重合体；ポリビニルアルコール；フッ素系樹脂ポリカーボネート；ポリアセタール；ポリフェニレンオキシド；ポリフェニレンサルファイドポリイミド；ポリアリレート；ポリスルホン；ポリエーテルスルホン等も挙げられる。

[0117] 本発明では、これらの熱可塑性樹脂（B）のうち、オレフィン系樹脂（B 1）およびスチレン系エラストマー（B 2）が好適に用いられる。また、被着体が凹凸面である場合は、スチレン系エラストマー（B 2）が、得られる表面保護フィルムの粘着力が高いため特に好ましい。ここで、熱可塑性樹脂（B）としてスチレン系エラストマー（B 2）が用いられる場合、例えば、熱可塑性樹脂（B）が、スチレン系エラストマー（B 2）のみからなることがより好ましい。

[0118] これらの熱可塑性樹脂は、1種単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせて使用してもよい。

[0119] 本発明に係る樹脂組成物は、上記共重合体（A）に加えて、このような熱可塑性樹脂（B）を含有する。ここで、本発明において、共重合体（A）と熱可塑性樹脂（B）との合計量を100重量部とすると、粘着力、被着体への凹凸追従性の観点から、前記組成物中の共重合体（A）含量の上限値は、50重量部、好ましくは45重量部、特に好ましくは40重量部で、下限値は、2重量部、好ましくは5重量部、特に好ましくは10重量部である。

[0120] 言い換えると、熱可塑性樹脂（B）含量の下限値は、50重量部、さらに好ましくは55重量部、特に好ましくは60重量部であり、上限値は、98重量部、さらに好ましくは95重量部、特に好ましくは90重量部である。

[0121] <その他の成分>

本発明に係る樹脂組成物は、上記共重合体（A）と上記熱可塑性樹脂（B）のみからなるものであっても良いが、上記共重合体（A）および上記熱可塑性樹脂（B）のほかに、必要に応じて、その他の成分として粘着付与剤など適当な添加剤をさらに含んでも良い。

[0122] ここで、本発明の樹脂組成物は、主として粘着剤として用いることができるが、被着体に対する粘着力を調整するために、添加剤として、必要に応じて粘着付与剤をさらに含んでも良い。

[0123] ここで、本発明で用いることのできる粘着付与剤の例としては、一般に粘着付与剤として製造・販売されている樹脂状物質が挙げられ、具体的には、クロマン・インデン樹脂等のクロマン樹脂；フェノール・ホルムアルデヒド樹脂及びキシレン・ホルムアルデヒド樹脂等のフェノール系樹脂；テルペン・フェノール樹脂、テルペン樹脂（ α ， β -ピネン樹脂）、芳香族変性テルペン樹脂、水素化テルペン樹脂等のテルペン樹脂；合成ポリテルペン樹脂、芳香族炭化水素樹脂、脂肪族系炭化水素樹脂、脂肪族系環状炭化水素樹脂、水素添加炭化水素樹脂及び炭化水素系粘着化樹脂等の石油系炭化水素樹脂；ロジンのペンタエリスリトール・エステル、ロジンのグリセリン・エステル

、水素添加ロジン、水素添加ロジン・エステル、特殊ロジン・エステル及びロジン系粘着付与剤等のロジン誘導体；等を例示できる。

[0124] これら成分の中では、軟化点70℃以上、好ましくは70～130℃の範囲にある水素添加炭化水素樹脂、水素添加脂肪族系環状炭化水素樹脂、水素添加脂肪族・脂環族系石油樹脂、水素添加テルペン樹脂、水素添加合成ポリテルペン樹脂等の水素添加樹脂；ロジンのペンタエリスリトール・エステル、ロジンのグリセリン・エステル、水素添加ロジン、水素添加ロジン・エステル、特殊ロジン・エステル及びロジン系粘着付与剤等のロジン誘導体；等を例示できる。

[0125] 粘着付与剤が添加されることにより、本発明の粘着剤の被着体に対する粘着力を調整することが可能となる。

[0126] ここで、本発明の樹脂組成物が前記粘着付与剤を含む場合において、当該粘着付与剤の使用量は、上記共重合体（A）と上記熱可塑性樹脂（B）との合計を100重量部として、5～100重量部である。

[0127] また、本発明の樹脂組成物には、上記粘着付与剤以外の添加剤として、本発明の目的を損なわない範囲で、耐候性安定剤、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、防曇剤、滑剤、顔料、染料、可塑剤、老化防止剤、塩酸吸収剤、酸化防止剤、結晶核剤、防黴剤、抗菌剤、難燃剤、充填剤（無機充填剤、有機充填剤）、軟化剤等の添加剤が目的に応じて含まれていても良い。

[0128] 前記軟化剤としては、従来公知の軟化剤を用いることができる。その例としては、具体的には、プロセスオイル、潤滑油、パラフィン、流動パラフィン、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス、石油アスファルトおよびワセリンなどの石油系物質；コールタールおよびコールタールピッチなどのコールタール類；ヒマシ油、アマニ油、ナタネ油、大豆油および椰子油などの脂肪油；トール油、蜜ロウ、カルナウバロウおよびラノリンなどのロウ類；リシノール酸、パルミチン酸、ステアリン酸、12-水酸化ステアリン酸、モンタン酸、オレイン酸およびエルカ酸などの脂肪酸またはその金属

塩；石油樹脂、クマロンインデン樹脂およびアタクチックポリプロピレンなどの合成高分子；ジオクチルフタレート、ジオクチルアジペートおよびジオクチルセバケートなどのエステル系可塑剤；その他マイクロクリスタリンワックス、および液状ポリブタジエンまたはその変性物もしくは水添物；液状チョコレートなどが挙げられる。

[0129] 前記充填剤の例としては、マイカ、カーボンブラック、シリカ、炭酸カルシウム、タルク、グラファイト、ステンレス、アルミニウムなどの粉末充填剤；ガラス繊維や金属繊維などの繊維状充填剤などを挙げることができる。また、親水性の層状粘土鉱物、および／または、特定形状（層状を除く）の親水性無機化合物も挙げられる。

[0130] 親水性の層状粘土鉱物としては、例えば、2次元に広がる層が複数積層されたフィロ珪酸塩鉱物が挙げられ、例えば、スメクタイトが挙げられる。スメクタイトは、モンモリロン石群鉱物であって、例えば、モンモリロン石（モンモリロナイト）、マグネシアンモンモリロン石、テツモンモリロン石、テツマグネシアンモンモリロン石、バイデライト、アルミニアンバイデライト、ノントロン石、アルミニアンノントロナイト、サポー石（サポナイト）、アルミニアンサポー石、ヘクトライト、ソーコナイト、スチーブンスナイト、ベントナイトなどが挙げられる。

[0131] また、親水性の層状粘土鉱物としては、例えば、バーミキュル石（バーミキュライト）、ハロイサイト、膨潤性マイカ、黒鉛なども挙げられる。

[0132] これら親水性の層状粘土鉱物は、1種単独で使用または2種以上を併用することができる。このような親水性の層状粘土鉱物は、一般の市販品を用いることができ、例えば、より具体的には、天然品として、例えば、クニピアシリーズ（モンモリロナイト、クニミネ工業社製）、ベンゲルシリーズ（ベントナイト、ホージュン社製）、ソマシフMEシリーズ（膨潤性マイカ、コープケミカル社製）などが挙げられ、合成品として、例えば、スメクトン（サポナイト、クニミネ工業社製）、ルーセントライトSWNシリーズ（ヘクトライト、コープケミカル社製）、ラポナイト（ヘクトライト、ロックウッド

ホールディングス社製)が挙げられる。一般に、合成品は天然品よりも最大長さが小さいため小さい油滴を得ることができる観点から、合成品が好ましい。

[0133] 前記難燃剤の例としては、アンチモン系難燃剤、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、ほう酸亜鉛、ガニジン系難燃剤、ジルコニウム系難燃剤等の無機化合物、ポリリン酸アンモニウム、エチレンビストリス(2-シアノエチル)ホスフォニウムクロリド、トリス(トリブロモフェニル)ホスフェート、トリス(トリブロモフェニル)ホスフェート、トリス(3-ヒドロキシプロピル)ホスフィンオキシド等のリン酸エステル及びその他のリン化合物、塩素化パラフィン、塩素化ポリオレフィン、パークロロシクロペンタデカン等の塩素系難燃剤、ヘキサブロモベンゼン、エチレンビスジブロモノルボルナンジカルボキシイミド、エチレンビステトラブロモフタルイミド、テトラブロモビスフェノールA誘導体、テトラブロモビスフェノールS、テトラブロモジペンタエリスリトール等の臭素系難燃剤及びそれらの混合物を例示することができる。

[0134] これら軟化剤、充填剤、難燃化剤等、粘着付与剤以外の添加剤の使用量の合計は、上記共重合体(A)と上記熱可塑性樹脂(B)との合計を100重量部として、0.001~50重量部である。

[0135] <本発明に係る樹脂組成物の製造方法>

本発明に係る樹脂組成物は、上記共重合体(A)、上記熱可塑性樹脂(B)、および、必要により、上記「その他の成分」の項で挙げられた各種添加物を、上記のような範囲で配合し、種々公知の方法、たとえば、多段重合法、プラストミル、ヘンシェルミキサー、V-ブレンダー、リボンブレンダー、タンブラブレンダー、ニーダールーダー等で混合する方法、あるいは混合後、一軸押出機、二軸押出機、ニーダー、バンバリーミキサー等で熔融混練後、造粒あるいは粉碎する方法を採用して製造することができる。

[0136] <グラフト変性>

本発明においては、上記4-メチルー1-ペンテン・ α -オレフィン共重

合体（A）および上記熱可塑性樹脂（B）を変性させることなくそのまま本発明の樹脂組成物の製造に用いてもよいが、本発明の目的を損なわない範囲で、前記4-メチル-1-ペンテン・ α -オレフィン共重合体（A）の一部または全部はグラフト変性されていてもよく、前記熱可塑性樹脂（B）の一部または全部はグラフト変性されていてもよい。グラフト変性に使用される極性化合物、グラフト変性の方法としては、従来公知の化合物、方法が挙げられ、たとえば特開2008-127440号公報に記載された化合物、方法を採用することができる。

[0137] グラフト変性体のグラフト量は、通常0.1～40重量%、好ましくは0.2～30重量%、更に好ましくは0.2～20重量%である。

[0138] 前記4-メチル-1-ペンテン・ α -オレフィン共重合体（A）または前記熱可塑性樹脂（B）がグラフト変性されていると、組成物中での各成分の相溶性または積層フィルムとした際にフィルム間で層間剥離しにくい点で優位である。

[0139] 〔積層体、特に表面保護フィルム〕

本発明では、上記樹脂組成物を用いてなる積層体、すなわち、上記樹脂組成物からなる少なくとも1つの粘着剤層（L1）を含む積層体をも提供する。

[0140] 本発明の積層体では、上記樹脂組成物を粘着剤層に用いることで、凹凸を有する各種被着体に貼り付けた際に粘着剤層が凹凸形状に追従し、これにより、粘着面積が増加し、十分な粘着力が発揮できるとともに、粘着面積の増加による粘着力が安定して保持することも可能となる。

[0141] ここで、本発明の積層体として、基材層（L2）と、上述した本発明の樹脂組成物からなる少なくとも1つの粘着剤層（L1）とを含む積層体、具体的には、上述した本発明の樹脂組成物からなる粘着剤層（L1）が、単層または多層構成の基材層（L2）の片面または両面へ積層されてなる多層フィルムが挙げられる。言い換えると、本発明に係る積層体の基本的な態様として、基材層（L2）／粘着剤層（L1）の順番で積層されてなる2層フィル

ム、または、粘着剤層（L 1）／基材層（L 2）／粘着剤層（L 1）の順番で積層されてなる3層フィルムが挙げられる。

[0142] ここで、本発明の積層体を構成する基材層（L 2）の材料は、特に制限はないが、好ましくはポリオレフィン系樹脂などの熱可塑性樹脂であり、その具体例としては、ポリプロピレン系樹脂（プロピレンの単独重合体および、プロピレンと少量の α -オレフィンとのランダムまたはブロック共重合体）、ポリエチレン系樹脂（低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレンおよび線状低密度ポリエチレン）、公知のエチレン系重合体（エチレン- α -オレフィン共重合体、エチレン-エチルアクリレート共重合体；エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-メチルメタクリレート共重合体、エチレン-n-ブチルアクリレート共重合体）、公知のプロピレン系共重合体（プロピレン- α -オレフィン共重合体）、ポリ-4-メチル-1-ペンテン、ならびにこれらの組合せを例示することができる。

[0143] また、本発明の積層体において、例えば基材層（L 2）の粘着剤層（L 1）側とは反対側の面に、表面層（L 3）をさらに設けても良い。すなわち、本発明の積層体は、表面層（L 3）／基材層（L 2）／粘着剤層（L 1）の順番で積層されてなる少なくとも3層からなる構造を有していてもよい。ここで、表面層（L 3）は、例えば積層体をロールにした場合において積層体を繰り出し易くするために、設けられることがある。この場合、基材層（L 2）および表面層（L 3）の材料として、互いに同じ種類の樹脂を使用しても良く、あるいは、互いに異なる種類の樹脂を使用しても良い。

[0144] 基材層（L 2）の表面は、コロナ放電処理、プラズマ処理、フレイム処理、電子線照射処理および紫外線照射処置のような表面処理法で処理されていても良く、基材層（L 2）は無色透明の層であっても良いし、着色された又は印刷された層であっても良い。

[0145] 基材層（L 2）としては、一軸または二軸方向に延伸されたものを用いることもできる。

[0146] 本発明の積層体の製造方法としては、例えば公知の多層フィルムの成形方

法が挙げられ、好ましい方法としては、Ｔダイフィルム成形法やインフレーションフィルム成形法を用いて本発明の樹脂組成物からなる粘着剤層（Ｌ１）と基材層（Ｌ２）を共押出する方法や、予め成形された基材層（Ｌ２）上に本発明の樹脂組成物からなる粘着剤層（Ｌ１）を押出コーティングして得る方法などが例示できる。また、本発明の樹脂組成物を溶媒に溶かして基材層（Ｌ２）上に塗布し、当該基材層（Ｌ２）上に粘着剤層（Ｌ１）を形成する方法も挙げられる。これらの中でも、共押出成形法によるフィルム化が好ましい。

[0147] 本発明の多層フィルムは一軸方向または二軸方向に延伸されていても良い。一軸延伸の好ましい方法として、通常用いられているロール延伸法を例示することができる。二軸延伸の方法として、一軸延伸の後に二軸延伸を行う逐次延伸法や、チューブラ延伸法のような同時二軸延伸法を例示することができる。

[0148] 以上のような製造方法を用いることにより、本発明の積層体は多層フィルムとして得ることができるが、この多層フィルムの好適な用途として表面保護フィルムが挙げられる。本発明の樹脂組成物を使用した表面保護フィルム（多層フィルム）の厚さは、特に限定されないが、好ましくは５～５０００μm程度、より好ましくは１０～１０００μm程度である。表面層（粘着層）の厚さは、特に制限がなく、被着体の種類や要求される物性（たとえば粘着強度）に応じて選択できるが、通常１～５００μm、好ましくは３～３００μmである。また、積層体は少なくとも粘着剤層と基材層の２層を有していればよく、例えば、粘着剤層（Ｌ１）と基材層（Ｌ２）の間に中間層（Ｌ４）を設けてもよい。ここで、中間層（Ｌ４）に用いられる材質として、従来公知のものを用いることができる。

[0149] 本発明の樹脂組成物を使用した多層フィルムを表面保護フィルムとして使用する場合、多層フィルム同士のブロッキング（くっつき）を防ぐために、多層フィルム間に剥離紙や剥離フィルムを挟んだり、基材層（Ｌ２）の露出面に剥離剤を塗布したりしても良い。

[0150] また、本発明において、基材層（Ｌ２）には、必要に応じて表面に滑り性のような機能を付与するために、離型剤などの添加剤が含まれていてもよい。

[0151] ＜表面保護フィルムの製造方法＞

基材層（Ｌ２）と粘着剤層（Ｌ１）と、必要に応じて設けられる表面層（Ｌ３）とを積層する方法については特に制限は無いが、あらかじめＴダイ成形またはインフレーション成形にて得られた表面層（Ｌ３）フィルム上に、押出ラミネーション、押出コーティング等の公知の積層法により基材層（Ｌ２）および粘着剤層（Ｌ１）を積層する方法や、基材層（Ｌ２）および粘着剤層（Ｌ１）を独立してフィルムとした後、各々のフィルムをドライラミネーションにより積層する方法等が挙げられるが、生産性の点から、表面層（Ｌ３）、基材層（Ｌ２）、粘着剤層（Ｌ１）の各成分を多層の押出機に供して成形する共押出成形が好ましい。このことは、基材層（Ｌ２）、粘着剤層（Ｌ１）および必要に応じて設けられる表面層（Ｌ３）のほかに、上記中間層（Ｌ４）を有する積層体からなる表面保護フィルムを製造する場合にも同様に当てはまる。これらのことを踏まえると、本発明における好適な態様では、表面保護フィルムを構成する積層体は、例えば、Ｔダイフィルム成形法によって得られる多層フィルムである。

[0152] 上記好ましい形態の基材層（Ｌ２）、粘着剤層（Ｌ１）および必要に応じて設けられる表面層（Ｌ３）を使用することで、離型性に優れたポリオレフィン系多層フィルムが特には表面保護フィルム、離型フィルムとして好適に利用できる。

[0153] ＜用途＞

本発明の樹脂組成物および樹脂組成物を含んでなる積層体の用途としては、粘着剤シート、表面保護フィルム等が挙げられる。本発明の樹脂組成物を多層フィルムの粘着剤層として用いた場合には、この多層フィルムは、アルミニウム板、鋼板、ステンレス板等の金属板、およびそれらの塗装板、あるいはガラス板、合成樹脂板等の加工用部材、さらにはこれらの部材を用いた

家電製品や自動車部品、電子部品を保護するための表面保護フィルムとして好適に利用できる。したがって、本発明の樹脂組成物は、例えば、粘着フィルム、プロテクトフィルム粘着層などの粘着剤、半導体用工程保護フィルム、レンズ保護フィルム、半導体ウエハー用バックグラインドテープ、ダイシングテープ、プリント基板用保護テープのようなエレクトロニクス分野のフィルムまたはテープ、窓ガラス保護用フィルム、焼付塗装用フィルム、などに好適に用いることができる。特に、本発明の樹脂組成物は凹凸追従性を有するため、表面に凹凸構造の多いプリズムシートや反射シート、シボ付けされた表面を保護するためのシート等に好適に用いられる。ここで、プリント基板用保護テープへの応用の例としては、フレキシブル・プリント基板のメッキ処理の際に用いられるメッキマスク用保護フィルムが挙げられる。

[0154] 本発明の表面保護フィルムは、保護の対象物である被着体に、貼り付けて用いることができる。被着体の貼り付け面の物性、例えば表面の凹凸（表面粗さ）などに応じて成分を調整する。一般的に、被着体の貼り付け面の表面粗さが粗い場合には強粘着タイプの材質とする。

[0155] 表面凹凸の大きい被着面に対しては、熱可塑性樹脂（B）としてスチレン系エラストマー（B2）を用いることが好ましい。その場合、被着面の表面凹凸高さは好ましくは0.1～300 μ m、より好ましくは0.1～100 μ m、さらに好ましくは1～50 μ m、特に好ましくは1～30 μ mの範囲にある。

[0156] 言い換えると、本発明では、本発明の保護フィルムを用いて、保護の対象物である被着体を保護する方法も提供されるといえ、このような方法は、保護の対象物である被着体における保護すべき面に、本発明の表面保護フィルムを貼り付けることによってなされる。特に、熱可塑性樹脂（B）としてスチレン系エラストマー（B2）を用いた場合には、保護の対象物である被着体の好適な例として、表面凹凸高さが0.1～300 μ m、より好ましくは0.1～100 μ m、さらに好ましくは1～50 μ m、特に好ましくは1～30 μ mである面が挙げられ、より具体的な例として、プリズムシートが挙

げられる。

実施例

[0157] 以下、本発明を実施例により説明するが、本発明は、これら実施例により何ら限定されるものではない。

[0158] [測定条件等]

実施例における物性の測定条件等は、以下のとおりである。

[0159] [組成]

ポリマー中の4-メチル-1-ペンテンおよび α -オレフィン含量は、 ^{13}C -NMRにより以下の装置および条件により測定した。日本電子（株）製ECP500型核磁気共鳴装置を用い、溶媒としてオルトジクロロベンゼン／重ベンゼン（80／20容量％）混合溶媒、試料濃度55mg／0.6mL、測定温度120℃、観測核は ^{13}C （125MHz）、シーケンスはシングルパルスプロトンデカップリング、パルス幅は4.7 μ s（45°パルス）、繰り返し時間は5.5秒、積算回数は1万回以上、27.50ppmをケミカルシフトの基準値として測定した。

[0160] [密度]

ポリマーの密度は、ASTM D 1505（水中置換法）に従って、ALLFAMIRAGE社電子比重計MD-300Sを用い、水中と空気中で測定された各試料の重量から算出した。

[0161] [融点（T_m）]

ポリマーの融点（T_m）は、セイコーインスツルメンツ社製DSC220C装置で示差走査熱量計（DSC）により測定した。重合から得られた試料7～12mgをアルミニウムパン中に密封し、室温から10℃／分で200℃まで加熱した。その試料を、完全融解させるために200℃で5分間保持し、次いで10℃／分で-50℃まで冷却した。-50℃で5分間置いた後、その試料を10℃／分で200℃まで再度加熱した。この再度の（2度目の）加熱でのピーク温度を、融点（T_m）として採用した。

[0162] [極限粘度]

極限粘度 $[\eta]$ (dL/g) は、デカリン溶媒を用いて 135℃ で測定した。

[0163] すなわち、サンプル約 20 mg をデカリン 15 ml に溶解し、135℃ のオイルバス中で比粘度 η_{sp} を測定した。このデカリン溶液にデカリン溶媒を 5 ml 追加して希釈後、同様にして比粘度 η_{sp} を測定した。この希釈操作をさらに 2 回繰り返し、下記式に示すように濃度 (C) を 0 に外挿した時の η_{sp}/C 値を極限粘度 $[\eta]$ (単位: dL/g) とした。

[0164] $[\eta] = \lim (\eta_{sp}/C) \quad (C \rightarrow 0)$

[分子量 (Mw、Mn) ・分子量分布 (Mw/Mn)]

共重合体 (A) の分子量は、液体クロマトグラフ: Waters 製 AL C /GPC 150-C plus 型 (示唆屈折計検出器一体型) を用い、カラムとして東ソー株式会社製 GMH6-HT × 2 本および GMH6-HTL × 2 本を直列接続し、移動相媒体として o-ジクロロベンゼンを用い、流速 1.0 ml/分、140℃ で測定した。

[0165] 得られたクロマトグラムを、公知の方法によって、標準ポリスチレンサンプルを使用した検量線を用いて解析することで、Mw/Mn 値および Mz/Mw 値を算出した。1 サンプル当たりの測定時間は 60 分であった。

[0166] [各種測定用プレスシートの作製法]

実施例および比較例の各粘着剤 (すなわち、粘着剤層 (L1) に用いた粘着剤樹脂組成物) を、190℃ に設定した神藤金属工業社製油圧式熱プレス機を用い、10 MPa の圧力でシート成形した。1~3 mm 厚のシート (スパーサー形状; 240 × 240 × 2 mm 厚の板に 80 × 80 × 0.5~3 mm、4 個取り) の場合、余熱を 5~7 分程度し、10 MPa で 1~2 分間加圧した後、20℃ に設定した別の神藤金属工業社製油圧式熱プレス機を用い、10 MPa で圧縮し、5 分程度冷却して測定用試料を作成した。熱板として 5 mm 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各種物性評価試料に供した。

[0167] [ショアー硬度測定]

ショアー硬度（JIS K6253に準拠）の測定では、厚さ3mmのプレスシートを測定試料として用い、ショアーA硬度計またはショアーD硬度計の押針接触開始直後と押針接触開始から15秒後の目盛りを読み取った。

[0168] さらに下式で定義されるショアー硬度の値の変化 ΔHS を求めた。

[0169] $\Delta HS = (\text{押針接触開始直後のショアー硬度値} - \text{押針接触開始から15秒後のショアー硬度値})$

ここで、ショアー硬度の測定は、原則としてショアーA硬度計を用いて行ったが、ショアーA硬度の測定が困難な測定試料に対しては、代わりにショアーD硬度計を用いて行った。

[0170] ここで、同じ種類の硬度計を用いたときには、 ΔHS が大きいほど凹凸追従性が高いといえる。

[0171] [積層体成形]

30mmφ単軸押出機を兼ね備えた、ダイ幅300mmの3種3層Tーダイ成形機を用い、表面層（L3）、基材層（L2）、粘着剤層（L1）にそれぞれ連結する樹脂供給ホッパーより樹脂ペレットを投入し、単軸押出機内のシリンダーを通して樹脂ペレットを融解させた後にTーダイより押出成形を行い、粘着シートとなる積層体を得た。この際、表面層（L3）および基材層（L2）には（株）プライムポリマー社製ポリプロピレンF107を用い、粘着剤層（L1）には各実施例および比較例に示した粘着剤樹脂組成物を利用した。

[0172] ここで、各実施例および比較例についての、表面層（L3）厚み、基材層（L2）厚み、粘着剤層（L1）厚み、およびトータル厚みを、それぞれ、表2～5に示す。

[0173] [粘着力評価(アクリル板)]

JIS Z0237-2000に準拠して、各実施例および比較例で得られた積層体の粘着力を測定した。ここで、粘着シートサンプルである各積層体の、粘着力を測定する対象でない面には100μmのポリエチレンテレフタレート（PET）のシートを貼り付け、粘着フィルムとした。一方、試験板として50

mm幅×100mm長さ×2mm厚の黒色アクリル板（三菱レイヨン株式会社製、商品名 アクリライトREX、形状50×100mm角板）を用いた。この試験板とこの粘着フィルムを温度23℃、相対湿度50%の環境下に1時間放置した後、粘着フィルムを、試験板の上に配置してから、約2kgのゴムロールで圧力を加えながら2往復通過させて試験板に貼り付けた。貼り付け後、温度23℃、相対湿度50%の一定環境下に1日間置いた後、温度23℃相対湿度50%の環境で、180°方向に、速度300mm/分で、試験板である黒色アクリル板から引き剥がしたときの粘着力を測定し23℃での粘着力と定めた。

[0174] 各実施例および比較例についての粘着力を、表2～5の「粘着強度（アクリル板）@23℃」の欄に示した。

[0175] [粘着昂進率]

上記「粘着力評価（アクリル板）」に記載の方法および条件に従って粘着フィルム（すなわち、各実施例および比較例で得られた積層体から得られる粘着フィルム）を貼り付けた試験板を、温度23℃、相対湿度50%の一定環境下に1日間置く代わりに、オープンにて60℃の環境下に1日間置いた後、温度23℃相対湿度50%の環境で、180°方向に、速度300mm/分で黒色アクリル板から引き剥がしたときの、粘着昂進後の粘着力を測定した。このときの粘着力を、60℃での粘着力と定めた。各実施例および比較例についての、60℃での粘着力を、表2～5の「粘着強度（アクリル板）@60℃」の欄に示した。

[0176] 各実施例および比較例について、表2～5の「粘着強度（アクリル板）@23℃」の欄に示した23℃での粘着力および「粘着強度（アクリル板）@60℃」の欄に示した60℃での粘着力を基に、粘着昂進率を算出した。ここで、「粘着昂進率」は、具体的には、

$$\{ (60^{\circ}\text{Cでの粘着力}) - (23^{\circ}\text{Cでの粘着力}) \} / (23^{\circ}\text{Cでの粘着力}) \times 100$$

として算出した。

[0177] 各実施例および比較例についての粘着昂進率を、表2～5の「粘着昂進率」の欄に示した。

[0178] 〔粘着力評価(SUS凹凸板)〕

各実施例および比較例で得られた積層体のSUS凹凸板に対する粘着力を、W02011/002083号公報に準拠して以下のように測定した。ここで、各実施例および比較例で得られた積層体を保護フィルムとして用いた。

[0179] 50mm幅のステンレス板(SUS304、180番仕上げ)に保護フィルムを貼り付け、温度23℃、相対湿度50%の一定環境下に1日間置いた後、温度23℃相対湿度50%の環境で、180°方向に、速度300mm/分で引き剥がし粘着力を測定した。すなわち、上記黒色アクリル板に代えて上記ステンレス板を用い、「粘着フィルム」を「保護フィルム」に読み替えたことを除いては、上記「粘着力評価(アクリル板)」と同様に、保護フィルムの貼り付け及び測定を行った。

[0180] 各実施例および比較例についての粘着力を、表2～5の「粘着強度(SUS凹凸板)」の欄に示した。

[0181] 〔粘着安定性(SUS凹凸板)〕

各実施例および比較例で得られた積層体のSUS凹凸板に対する粘着安定性を、以下のように評価した。ここで、各実施例および比較例で得られた積層体を保護フィルムとして用いた。

[0182] ステンレス板(SUS304、180番仕上げ)に保護フィルムを貼り付け、温度23℃、相対湿度50%の一定環境下に貼り付けた面を下にして1日間保管した。保管後の保護フィルムの剥離枚数を確認し、下記のように評価した。

[0183] ×：全て剥離した、または基材に粘着しなかった

△：一部のフィルムが剥離した

○：全て粘着したままだった

各実施例および比較例についての評価を、表2～5の「粘着安定性(SUS凹凸板)」の欄に示した。

[0184] 〔粘着力評価(プリズム板)〕

各実施例および比較例で得られた積層体の、プリズム板に対する粘着力を、以下のように測定した。

[0185] 厚さ $110\mu\text{m}$ 、プリズムのピッチが $50\mu\text{m}$ 、高さが $35\mu\text{m}$ である、アクリル樹脂からなるプリズムシートをプリズム板とし、各実施例および比較例で得られた積層体を保護フィルムとして用いた。ここで、この保護フィルムの幅を、 50mm とした。このプリズム板に、前記保護フィルムを、 2kg ゴムローラーを用いて $20\text{mm}/\text{分}$ で圧着し、温度 23°C 、相対湿度 50% の一定環境下に 30 分間放置後、 180° 方向に、速度 $300\text{mm}/\text{分}$ で引き剥がし粘着力を測定した。

[0186] 各実施例および比較例についての粘着力を、表 2～5 の「粘着強度（プリズム板）」の欄に示した。

[0187] [粘着安定性(プリズム板)]

各実施例および比較例で得られた積層体の、プリズム板に対する粘着安定性を、以下のように測定した。

[0188] 各実施例および比較例で得られた積層体を保護フィルムとして用いた。そして、上記ステンレス板に代えて、上記「粘着力評価(プリズム板)」で用いたものと同じプリズムシートに保護フィルムの貼り付けを行ったことを除き、上記「粘着安定性(SUS凹凸板)」と同様に評価した。

[0189] 各実施例および比較例についての評価を、表 2～5 の「粘着安定性（プリズム板）」の欄に示した。

[合成例 1]

充分窒素置換した容量 1.5 リットルの攪拌翼付 SUS 製オートクレーブに、 23°C で 4-メチル-1-ペンテンを 750ml 装入した。このオートクレーブに、トリイソブチルアルミニウム (TIBAL) の $1.0\text{mmol}/\text{ml}$ トルエン溶液を 0.75ml 装入し攪拌機を回した。

[0190] 次に、オートクレーブを内温 60°C まで加熱し、全圧が 0.13MPa (ゲージ圧) となるようにプロピレンで加圧した。続いて、予め調製しておいたメチルアルミノキサンを A 換算で 1mmol 、ジフェニルメチレン (1

ーエチルー３－ｔ－ブチルーシクロペンタジエニル）（２，７－ジ－ｔ－ブチルーフルオレニル）ジルコニウムジクロリドを０．０１ｍｍｏｌを含むトルエン溶液０．３４ｍｌを窒素でオートクレーブに圧入し、重合を開始した。重合反応中、オートクレーブ内温が６０℃になるように温度調整した。重合開始６０分後、オートクレーブにメタノール５ｍｌを窒素で圧入し重合を停止し、オートクレーブを大気圧まで脱圧した。反応溶液にアセトンを撹拌しながら注いだ。

[0191] 得られた溶媒を含むパウダー状の重合体を１００℃、減圧下で１２時間乾燥した。得られたポリマーは３６．９ｇで、ポリマー中の４－メチルー１－ペンテン含量は７２．５ｍｏｌ％、プロピレン含量は２７．５ｍｏｌ％であった。

[0192] 〔合成例２〕

充分窒素置換した容量１．５リットルの撹拌翼付ＳＵＳ製オートクレーブに、２３℃でノルマルヘキサン３００ｍｌ（乾燥窒素雰囲気、活性アルミナ上で乾燥したもの）、４－メチルー１－ペンテンを４５０ｍｌ装入した。このオートクレーブに、トリイソブチルアルミニウム（ＴＩＢＡＬ）の１．０ｍｍｏｌ／ｍｌトルエン溶液を０．７５ｍｌ装入し撹拌機を回した。

[0193] 次に、オートクレーブを内温６０℃まで加熱し、全圧が０．１９ＭＰａ（ゲージ圧）となるようにプロピレンで加圧した。続いて、予め調製しておいたメチルアルミノキサンをＡｌ換算で１ｍｍｏｌ、ジフェニルメチレン（１－エチルー３－ｔ－ブチルーシクロペンタジエニル）（２，７－ジ－ｔ－ブチルーフルオレニル）ジルコニウムジクロリドを０．０１ｍｍｏｌを含むトルエン溶液０．３４ｍｌを窒素でオートクレーブに圧入し、重合を開始した。重合反応中、オートクレーブ内温が６０℃になるように温度調整した。重合開始６０分後、オートクレーブにメタノール５ｍｌを窒素で圧入し重合を停止し、オートクレーブを大気圧まで脱圧した。反応溶液にアセトンを撹拌しながら注いだ。

[0194] 得られた溶媒を含むパウダー状の重合体を１００℃、減圧下で１２時間乾

燥した。得られたポリマーは44.0gで、ポリマー中の4-メチル-1-ペンテン含量は84.1mol%、プロピレン含量は15.9mol%であった。

[0195] 〔合成例3〕

充分窒素置換した容量1.5リットルの攪拌翼付SUS製オートクレーブに、23℃で4-メチル-1-ペンテンを50ml装入した。このオートクレーブに、トリイソブチルアルミニウム(TIBA)の1.0ミリモル/mlトルエン溶液を0.75ml装入し攪拌機を回した。次に、オートクレーブを内温30℃まで加熱し、全圧が0.74MPaGとなるようにプロピレンで加圧し、水素を12Nm³添加した。続いて、予め調製しておいた、メチルアルミノキサンをAl換算で1ミリモル、ジフェニルメチレン(1-メチル-3-tert-ブチル-シクロペンタジエニル)(2,7-ジ-tert-ブチル-フルオレニル)ジルコニウムジクロリドを0.005ミリモルの量で含むトルエン溶液0.34mlのトルエン溶液を窒素でオートクレーブに圧入し、重合を開始した。その後60分間、オートクレーブを内温60℃になるように温度調整した。重合開始60分後、オートクレーブにメタノール5mlを窒素で圧入し重合を停止し、オートクレーブを大気圧まで脱圧した。反応溶液にアセトンで攪拌しながら注いだ。得られた溶媒を含むゴム状の重合体を130℃、減圧下で12時間乾燥した。得られたポリマーは78.1gで、ポリマー中の4-メチル-1-ペンテン含量は8.9mol%、プロピレン含量は、91.1mol%であった。

[0196] 〔合成例4〕

充分窒素置換した容量1.5リットルの攪拌翼付SUS製オートクレーブに、23℃で4-メチル-1-ペンテンを750ml装入した。このオートクレーブに、トリイソブチルアルミニウム(TIBA)の1.0ミリモル/mlトルエン溶液を0.75ml装入し攪拌機を回した。次に、オートクレーブを内温30℃まで加熱し、全圧が0.74MPaGとなるようにプロピレンで加圧し、水素を12Nm³添加した。続いて、予め調製しておいた、

メチルアルミノキサンをA I換算で1ミリモル、ジフェニルメチレン（1－メチルー3－*t*－ブチルーシクロペンタジエニル）（2，7－ジ－*t*－ブチルーフルオレニル）ジルコニウムジクロリドを0.005ミリモルの量で含むトルエン溶液0.34m lのトルエン溶液を窒素でオートクレーブに圧入し、重合を開始した。その後60分間、オートクレーブを内温60℃になるように温度調整した。重合開始60分後、オートクレーブにメタノール5m lを窒素で圧入し重合を停止し、オートクレーブを大気圧まで脱圧した。反応溶液にアセトンを攪拌しながら注いだ。得られた溶媒を含むゴム状の重合体を130℃、減圧下で12時間乾燥した。得られたポリマーは56.3gで、ポリマー中の4－メチルー1－ペンテン含量は24.7mol %、プロピレン含量は、75.3mol %であった。

[0197] 〔合成例5〕

充分窒素置換した容量1.5リットルの攪拌翼付SUS製オートクレーブに、23℃で4－メチルー1－ペンテンを750m l装入した。このオートクレーブに、トリイソブチルアルミニウム（TIBAL）の1.0mmol / m lトルエン溶液を0.75m l装入し攪拌を開始した。

[0198] 次に、オートクレーブを内温60℃まで加熱し、全圧が0.17MPa（ゲージ圧）となるようにプロピレンで加圧した。続いて、予め調製しておいた、メチルアルミノキサンをA I換算で1mmol、ジフェニルメチレン（1－エチルー3－*t*－ブチルーシクロペンタジエニル）（2，7－ジ－*t*－ブチルーフルオレニル）ジルコニウムジクロリドを0.005mmolを含むトルエン溶液0.34m lを窒素でオートクレーブに圧入し、重合を開始した。重合反応中、オートクレーブ内温が60℃になるように温度調整した。重合開始60分後、オートクレーブにメタノール5m lを窒素で圧入し重合を停止し、オートクレーブを大気圧まで脱圧した。反応溶液にアセトンを攪拌しながら注いだ。

[0199] 得られた溶媒を含むパウダー状の重合体を130℃、減圧下で12時間乾燥した。得られた共重合体の重量は32.0gで、共重合体中の4－メチル

ー 1 ーペンテン含量は、92.3 mol %、プロピレン含量は、7.7 mol %であった。

[0200] 上記合成例で得られた共重合体の物性を、それぞれ表 1 に示す。

[0201]

[表1]

表1： 4-メチル-1-ペンテン・ α -オレフィン共重合体

	合成例1	合成例2	合成例3	合成例4	合成例5
組成	4-メチル-1-ペンテン (4MP1)	mol%	84.1	8.9	24.7
	プロピレン	mol%	15.9	91.1	75.3
	密度	kg/m ³	838	850	847
分子量	[η]	dL/g	1.5	1.5	1.5
	Mw/Mn	-	2.1	2.1	2.0
	Mw	-	337000	290000	287000
耐熱性	融点	°C	観察されず	70	観察されず
凹凸追従性	ショアー硬度(直後)	-	93	93	42
	ショアー硬度(15秒後)	-	70	80	26
	硬度計タイプ	-	A	A	A
	Δ HS	-	23	13	16
					4

[0202] [実施例 1]

合成例 1 で得られた 4-メチル-1-ペンテン・ α -オレフィン共重合体 20 重量部と、J S R 株式会社製ダイナロン（登録商標）1320P（水添スチレン・ブタジエン・スチレン共重合体（HSBR））80 重量部、耐熱安定剤としての *n*-オクタデシル-3-（4'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-*t*-ブチルフェニル）プロピネートを 0.2 重量部配合した。得られる混合物を粘着剤樹脂組成物として三種三層フィルム成形機にて成形して、多層フィルムの形態で積層体（表面保護フィルム）を得、当該積層体の物性を測定した。ここで、積層体を得る際に採用した具体的な成形条件は、上記「積層体成形」の項に記載したとおりである。各種物性を表 2 に示す。

[0203] [実施例 2]

合成例 1 で得られた 4-メチル-1-ペンテン・ α -オレフィン共重合体 30 重量部と、J S R 株式会社製ダイナロン（登録商標）1320P（水添スチレン・ブタジエン・スチレン共重合体（HSBR））70 重量部、耐熱安定剤としての *n*-オクタデシル-3-（4'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-*t*-ブチルフェニル）プロピネートを 0.2 重量部配合した。得られる混合物を粘着剤樹脂組成物として、その後、三種三層フィルム成形機にて成形して積層体（表面保護フィルム）を得、当該積層体の物性を測定した。ここで、積層体を得る際に採用した具体的な成形条件は、上記「積層体成形」の項に記載したとおりである。各種物性を表 2 に示す。

[0204] [実施例 3]

粘着剤層において、合成例 1 で得られた 4-メチル-1-ペンテン・ α -オレフィン共重合体 30 重量部および J S R 株式会社製ダイナロン（登録商標）1320P（水添スチレン・ブタジエン・スチレン共重合体（HSBR））70 重量部を用いる代わりに、合成例 1 で得られた 4-メチル-1-ペンテン・ α -オレフィン共重合体 50 重量部と、J S R 株式会社製ダイナロン（登録商標）1320P（水添スチレン・ブタジエン・スチレン共重合体（HSBR））50 重量部に変更したこと以外は実施例 2 と同様の操

作を行って、粘着剤樹脂組成物試料の調製および成形を行い、得られた積層体の物性を測定した。各種物性を表2に示す。

[0205] [比較例1]

粘着剤層において、合成例1で得られた4-メチル-1-ペンテン・ α -オレフィン共重合体 20重量部およびJSR株式会社製ダイナロン（登録商標）1320P（水添スチレン・ブタジエン・スチレン共重合体（HSBR）） 80重量部を用いる代わりに、JSR株式会社製ダイナロン（登録商標）1320P（水添スチレン・ブタジエン・スチレン共重合体（HSBR）） 100重量部を用いたこと以外は実施例1と同様の操作を行って、粘着剤樹脂組成物試料の調製および成形を行い、得られた積層体の物性を測定した。各種物性を表3に示す。

[0206] [比較例2]

粘着剤層において、合成例1で得られた4-メチル-1-ペンテン・ α -オレフィン共重合体 30重量部およびJSR株式会社製ダイナロン（登録商標）1320P（水添スチレン・ブタジエン・スチレン共重合体（HSBR）） 70重量部を用いる代わりに、JSR株式会社製ダイナロン（登録商標）1320P（水添スチレン・ブタジエン・スチレン共重合体（HSBR）） 100重量部を用いたこと以外は実施例2と同様の操作を行って、粘着剤樹脂組成物試料の調製および成形を行い、得られた積層体の物性を測定した。各種物性を表3に示す。

[0207] [比較例3]

粘着剤層において、合成例1で得られた4-メチル-1-ペンテン・ α -オレフィン共重合体 30重量部およびJSR株式会社製ダイナロン（登録商標）1320P（水添スチレン・ブタジエン・スチレン共重合体（HSBR）） 70重量部を用いる代わりに、合成例1で得られた4-メチル-1-ペンテン・ α -オレフィン共重合体 100重量部を用いたこと以外は、実施例2と同様の操作を行って、粘着剤樹脂組成物試料の調製および成形を行い、得られた積層体の物性を測定した。各種物性を表3に示す。

[0208] [比較例 4]

粘着剤層において、合成例 1 で得られた 4-メチル-1-ペンテン・ α -オレフィン共重合体 30 重量部および J S R 株式会社製ダイナロン（登録商標）1320P（水添スチレン・ブタジエン・スチレン共重合体（H S B R））70 重量部を用いる代わりに、合成例 2 で得られた 4-メチル-1-ペンテン・ α -オレフィン共重合体 100 重量部を用いたこと以外は、実施例 2 と同様の操作を行って、粘着剤樹脂組成物試料の調製および成形を行い、得られた積層体の物性を測定した。各種物性を表 3 に示す。

[0209] [実施例 4]

粘着剤層において、合成例 1 で得られた 4-メチル-1-ペンテン・ α -オレフィン共重合体 20 重量部および J S R 株式会社製ダイナロン（登録商標）1320P（水添スチレン・ブタジエン・スチレン共重合体（H S B R））80 重量部を用いる代わりに、合成例 2 で得られた 4-メチル-1-ペンテン・ α -オレフィン共重合体 5 重量部および J S R 株式会社製ダイナロン（登録商標）1320P（水添スチレン・ブタジエン・スチレン共重合体（H S B R））95 重量部を用いたこと以外は実施例 1 と同様の操作を行って、粘着剤樹脂組成物試料の調製および成形を行い、得られた積層体の物性を測定した。各種物性を表 2 に示す。

[0210] [実施例 5]

合成例 1 で得られた 4-メチル-1-ペンテン・ α -オレフィン共重合体 20 重量部を、合成例 2 で得られた 4-メチル-1-ペンテン・ α -オレフィン共重合体 20 重量部に変更したこと以外は、実施例 1 と同様の操作を行って、粘着剤樹脂組成物試料の調製および成形を行い、得られた積層体の物性を測定した。各種物性を表 2 に示す。

[0211] [実施例 6]

粘着剤層において、合成例 1 で得られた 4-メチル-1-ペンテン・ α -オレフィン共重合体 30 重量部および J S R 株式会社製ダイナロン（登録商標）1320P（水添スチレン・ブタジエン・スチレン共重合体（H S B

R)) 70重量部を用いる代わりに、合成例1で得られた4-メチル-1-ペンテン・ α -オレフィン共重合体 30重量部と、(株)カネカ社製シブスター(登録商標)062M(スチレン・イソブチレン・スチレン共重合体(SIBS))70重量部とを用いたこと以外は実施例2と同様の操作を行って、粘着剤樹脂組成物試料の調製および成形を行い、得られた積層体の物性を測定した。各種物性を表2に示す。

[0212]

[表2]

表 2

表 2	粘着剤層組成	4-メチル-1-ペンテン・ α-オレフィン共重合体 (A)	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6
			合成例 1	合成例 1	合成例 1	合成例 2	合成例 2	合成例 1
粘着剤層組成	α-オレフィン共重合体 (A)	-	20	30	50	5	20	30
		wt%						
	オレフィン系ポリマー (B1)	-	-	-	-	-	-	-
		wt%						
凹凸追従性	スチレン系エラストマー (B2)	-	HSBR	HSBR	HSBR	HSBR	HSBR	SIBS
		wt%	80	70	50	95	80	70
	ショアー硬度 (直後)	-	55	67	75	46	93	62
		ショアー硬度 (15秒後)	40	45	58	40	70	43
積層体物性	硬度計タイプ	-	A	A	A	A	A	A
		ΔHS	15	22	17	6	23	19
	粘着剤層 (L1) 厚み	μm	20	10	10	20	20	10
		基材層 (L2) 厚み	60	30	30	60	60	30
積層体物性	表面層 (L3) 厚み	μm	20	10	10	20	20	10
		トータル厚み	100	50	50	100	100	50
	粘着強度 (アクリル板) @ 23°C	N/50mm	26.20	18.8	14.6	14.1	26.45	27.7
		粘着強度 (アクリル板) @ 60°C	27.80	-	-	22.9	31.99	-
積層体物性	粘着剤層	%	6	-	-	62	21	-
		N/50mm	0.32	0.40	0.21	0.10	0.28	0.25
	粘着強度 (SUS凹凸板)	-	○	○	○	○	○	○
		N/50mm	0.03	-	-	0.02	0.02	-
積層体物性	粘着強度 (プリズム板)	-	○	-	-	○	○	-
		N/50mm	0.03	-	-	0.02	0.02	-

[0213] [表3]

表 3

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
粘着剤層組成	4-メチル-1-ペンテン・ α-オレフィン共重合体(A)	-	-	合成例1	合成例2
	wt%	-	-	100	100
	オレフィン系ポリマー(B1)	-	-	-	-
	wt%	-	-	-	-
凹凸追従性	スチレン系エラストマー(B2)	HSBR	HSBR	-	-
	wt%	100	100	-	-
	ショアー硬度(直後)	43	43	93	66
	ショアー硬度(15秒後)	36	36	70	60
積層体物性	硬度計タイプ	A	A	A	D
	ΔHS	7	7	23	6
	粘着剤層(L1)厚み	μm	10	10	10
	基材層(L2)厚み	μm	30	30	30
積層体物性	表面層(L3)厚み	μm	10	10	10
	トータル厚み	μm	50	50	50
	粘着強度(アクリル板)@23℃	N/50mm	19.0	5.2	接着せず
	粘着強度(アクリル板)@60℃	N/50mm	-	-	-
	粘着剤層	%	-	-	-
	粘着剤層	%	-	-	-
	粘着強度(SUS凹凸板)	N/50mm	0.9	<0.01	接着せず
	粘着安定性(SUS凹凸板)	-	Δ	Δ	-
	粘着強度(プリズム板)	N/50mm	-	-	接着せず
	粘着安定性(プリズム板)	-	-	-	-

[0214] [実施例 7]

J S R株式会社製ダイナロン（登録商標）1320P（水添スチレン・ブタジエン・スチレン共重合体（HSBR））80重量部を、プライムポリマー株式会社製エボリュウ（登録商標）SP0540（エチレン・オクテン共重合体（LLDPE））80重量部に変更したこと以外は、実施例1と同様の操作を行って、粘着剤樹脂組成物試料の調製および成形を行い、得られた積層体の物性を測定した。各種物性を表4に示す。

[0215] [実施例 8]

J S R 株式会社製ダイナロン（登録商標）1320P（水添スチレン・ブタジエン・スチレン共重合体（HSBR））80重量部を、三井化学株式会社製タフマー（登録商標）PN-2060（プロピレン系エラストマー（TPO））80重量部に変更したこと以外は、実施例1と同様の操作を行って、粘着剤樹脂組成物試料の調製および成形を行い、得られた積層体の物性を測定した。各種物性を表4に示す。

[0216] [実施例 9]

J S R 株式会社製ダイナロン（登録商標）1320P（水添スチレン・ブタジエン・スチレン共重合体（HSBR））80重量部を、プライムポリマー株式会社製プライムポリプロ（登録商標）MF257（PP））80重量部に変更したこと以外は、実施例1と同様の操作を行って、粘着剤樹脂組成物試料の調製および成形を行い、得られた積層体の物性を測定した。各種物性を表4に示す。

[実施例 10]

合成例1で得られた4-メチルー1-ペンテン・ α -オレフィン共重合体20重量部に代えて、合成例2で得られた4-メチルー1-ペンテン・ α -オレフィン共重合体20重量部を用いたこと以外は、実施例8と同様の操作を行って、粘着剤樹脂組成物試料の調製および成形を行い、得られた積層体の物性を測定した。各種物性を表4に示す。

[0217] [比較例 5]

粘着剤層において、合成例1で得られた4-メチルー1-ペンテン・ α -オレフィン共重合体20重量部およびJ S R 株式会社製ダイナロン（登録商標）1320P（水添スチレン・ブタジエン・スチレン共重合体（HSBR））80重量部を用いる代わりに、J S R 株式会社製ダイナロン（登録商標）1320P（水添スチレン・ブタジエン・スチレン共重合体（HSBR））80重量部および三井化学株式会社性タフマー（登録商標）PN-206020重量部を用いたこと以外は実施例1と同様の操作を行って、粘

着剤樹脂組成物試料の調製および成形を行い、得られた積層体の物性を測定した。各種物性を表5に示す。

[0218] [比較例6]

粘着剤層において、合成例1で得られた4-メチル-1-ペンテン・ α -オレフィン共重合体 20重量部およびJSR株式会社製ダイナロン（登録商標）1320P（水添スチレン・ブタジエン・スチレン共重合体（HSBR）） 80重量部を用いる代わりに、プライムポリマー株式会社性エボリユ-（登録商標）SP0540 80重量部および三井化学株式会社性タフマー（登録商標）PN-2060 20重量部を用いたこと以外は実施例1と同様の操作を行って、粘着剤樹脂組成物試料の調製および成形を行い、得られた積層体の物性を測定した。各種物性を表5に示す。

[0219] [比較例7]

粘着剤層において、合成例1で得られた4-メチル-1-ペンテン・ α -オレフィン共重合体 20重量部およびJSR株式会社製ダイナロン（登録商標）1320P（水添スチレン・ブタジエン・スチレン共重合体（HSBR）） 80重量部を用いる代わりに、三井化学株式会社性タフマー（登録商標）PN-2060 100重量部を用いたこと以外は実施例1と同様の操作を行って、粘着剤樹脂組成物試料の調製および成形を行い、得られた積層体の物性を測定した。各種物性を表5に示す。

[0220] [比較例8]

粘着剤層において、合成例1で得られた4-メチル-1-ペンテン・ α -オレフィン共重合体 20重量部およびJSR株式会社製ダイナロン（登録商標）1320P（水添スチレン・ブタジエン・スチレン共重合体（HSBR）） 80重量部を用いる代わりに、三井化学株式会社性タフマー（登録商標）PN-2060 80重量部と、JSR株式会社製ダイナロン（登録商標）1320P（水添スチレン・ブタジエン・スチレン共重合体（HSBR）） 20重量部を用いたこと以外は実施例1と同様の操作を行って、粘着剤樹脂組成物試料の調製および成形を行い、得られた積層体の物性を測定し

た。各種物性を表5に示す。

[0221] [表4]

表 4

		実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
粘着剤層組成	4-メチル-1-ペンテン・ α -オレフィン共重合体(A)	- wt%	合成例1 20	合成例1 20	合成例2 20
	オレフィン系ポリマー(B1)	- wt%	LLDPE 80	TPO 80	TPO 80
	スチレン系エラストマー(B2)	- wt%	-	-	-
		- wt%	-	-	-
凹凸追従性	ショアー硬度(直後)	-	50	85	95
	ショアー硬度(15秒後)	-	45	72	90
	硬度計タイプ	-	D	A	A
	Δ HS	-	5	13	3
積層体物性	粘着剤層(L1)厚み	μm	20	20	20
	基材層(L2)厚み	μm	60	60	60
	表面層(L3)厚み	μm	20	20	20
	トータル厚み	μm	100	100	100
	粘着強度(アクリル板)@23°C	N/50mm	0.25	1.08	0.14
	粘着強度(アクリル板)@60°C		0.27	2.41	0.18
	粘着剤進率	%	6	123	29
	粘着強度(SUS凹凸板)	N/50mm	-	<0.01	-
	粘着安定性(SUS凹凸板)	-	-	x	-
	粘着強度(プリズム板)	N/50mm	接着せず	接着せず	接着せず
	粘着安定性(プリズム板)	-	-	-	-

[0222]

請求の範囲

- [請求項1] 下記要件（a）、（b）、（c）および（d）を満たす4－メチルー1－ペンテン・ α －オレフィン共重合体（A）を2～50重量部と、
、
 当該4－メチルー1－ペンテン・ α －オレフィン共重合体（A）以外の熱可塑性樹脂（B）を98～50重量部と
 を含有する樹脂組成物を含む少なくとも1つの粘着剤層と、
 基材層と、
 を有する積層体からなる表面保護フィルム
 （ただし、前記4－メチルー1－ペンテン・ α －オレフィン共重合体（A）と前記熱可塑性樹脂（B）との合計は100重量部である。）
 ：
 （a）4－メチルー1－ペンテンから導かれる構成単位（i）を65～90モル%と、 α －オレフィン（ただし、4－メチルー1－ペンテンを除く。）から導かれる構成単位（ii）を35～10モル%とからなる；
 （b）デカリン中135℃で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.1～5.0 dL/gの範囲にある；
 （c）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（Mw）と数平均分子量（Mn）との割合（分子量分布；Mw/Mn）が1.0～3.5の範囲にある；
 （d）密度が、870～830 kg/m³の範囲にある。
- [請求項2] 前記要件（a）において、前記構成単位（i）の割合が80～90モル%であり、前記構成単位（ii）の割合が20～10モル%である請求項1に記載の表面保護フィルム。
- [請求項3] 前記熱可塑性樹脂（B）がスチレン系エラストマー（B2）である請求項1または2に記載の表面保護フィルム。
- [請求項4] 前記の積層体が、Tダイフィルム成形法によって得られる多層フィ

ルムである、請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載の表面保護フィルム
。

[請求項5] 請求項 3 に記載の表面保護フィルムを用いて、表面凹凸高さが 0.1 ～ 300 μm である面を保護する方法。

[請求項6] 請求項 3 に記載の表面保護フィルムを用いて、プリズムシートを保護する方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/069355

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09J7/02(2006.01)i, B32B27/00(2006.01)i, C09J11/06(2006.01)i, C09J11/08(2006.01)i, C09J123/00(2006.01)i, C09J123/20(2006.01)i, C09J125/08(2006.01)i, C09J201/00(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)

C09J7/02, B32B27/00, C09J11/06, C09J11/08, C09J123/00, C09J123/20, C09J125/08, C09J201/00

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 7-233354 A (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), 05 September 1995 (05.09.1995), claims 1, 5, 6, 9; paragraphs [0010], [0024], [0034] to [0039], [0048] to [0070]; examples 6, 7 & US 5567515 A & EP 661364 A2 & DE 69428261 D & KR 10-0142042 B & CA 2139189 A1	1-6
Y	JP 2002-212523 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 31 July 2002 (31.07.2002), claims 1, 8; paragraphs [0007], [0046], [0069], [0079] to [0088]; examples 2, 5 (Family: none)	1-6

☒ 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
22 October, 2014 (22.10.14)

Date of mailing of the international search report
04 November, 2014 (04.11.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/069355

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2004-115591 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 15 April 2004 (15.04.2004), claims 1, 3; paragraphs [0001], [0015], [0037] to [0038], [0093] to [0126]; example 8 (Family: none)	1-6
Y	JP 2007-091903 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 12 April 2007 (12.04.2007), claims 1 to 2; paragraphs [0001], [0004], [0007] to [0010], [0021] to [0024] (Family: none)	1-6
Y	JP 2013-117019 A (Toyobo Co., Ltd.), 13 June 2013 (13.06.2013), claim 1; paragraphs [0002] to [0003], [0007], [0049] to [0064] & WO 2013/065578 A1 & TW 201321458 A	6
A	JP 2012-036374 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 23 February 2012 (23.02.2012), claims 1, 5; paragraphs [0068] to [0070], [0077], [0105], [0121] to [0152] (Family: none)	1-6
A	JP 2012-177095 A (Nitto Denko Corp.), 13 September 2012 (13.09.2012), claims 1, 6; paragraphs [0005], [0012], [0017], [0031], [0062] to [0075] & US 2012/0202053 A1 & EP 2484736 A1 & CN 102627919 A & KR 10-2012-0090825 A	1-6
A	JP 2008-231264 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 02 October 2008 (02.10.2008), claim 1; paragraphs [0007], [0016], [0021] to [0024], [0082] to [0083], [0097] to [0105] (Family: none)	1-6
A	JP 2012-087164 A (DIC Corp.), 10 May 2012 (10.05.2012), claim 1; paragraphs [0012], [0054] to [0083] (Family: none)	1-6
A	JP 2013-124293 A (DIC Corp.), 24 June 2013 (24.06.2013), claim 1; paragraphs [0008], [0015] to [0019], [0047] to [0071] (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C09J7/02(2006.01)i, B32B27/00(2006.01)i, C09J11/06(2006.01)i, C09J11/08(2006.01)i,
C09J123/00(2006.01)i, C09J123/20(2006.01)i, C09J125/08(2006.01)i, C09J201/00(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. C09J7/02, B32B27/00, C09J11/06, C09J11/08, C09J123/00, C09J123/20, C09J125/08, C09J201/00

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

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 7-233354 A（三井石油化学工業株式会社）1995. 09. 05, 【請求項 1】，【請求項 5】，【請求項 6】，【請求項 9】，段落【0010】， 【0024】，【0034】 - 【0039】，【0048】 - 【0070】 実施例 6, 7 等 & US 5567515 A & EP 661364 A2 & DE 69428261 D & KR 10-0142042 B & CA 2139189 A1	1-6
Y	JP 2002-212523 A（三井化学株式会社）2002. 07. 31, 【請求項 1】，【請求項 8】，段落【0007】，【0046】，【0069】，【0079】 - 【0088】 実施例 2, 5 等（ファミリーなし）	1-6

☒ 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

2 2 . 1 0 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

0 4 . 1 1 . 2 0 1 4

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）

仁科 努

4 Z

4 0 7 9

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

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	JP 2004-115591 A (三井化学株式会社) 2004. 04. 15, 【請求項 1】, 【請求項 3】, 段落 【0001】, 【0015】, 【0037】 - 【0038】, 【0093】 - 【0126】 実施例 8 等 (ファミリーなし)	1-6
Y	JP 2007-091903 A (住友化学株式会社) 2007. 04. 12, 【請求項 1】 - 【請求項 2】, 段落 【0001】, 【0004】, 【0007】 - 【0010】, 【0021】 - 【0024】 (ファミリーなし)	1-6
Y	JP 2013-117019 A (東洋紡株式会社) 2013. 06. 13, 【請求項 1】, 段落 【0002】 - 【0003】, 【0007】, 【0049】 - 【0064】 & WO 2013/065578 A1 & TW 201321458 A	6
A	JP 2012-036374 A (三井化学株式会社) 2012. 02. 23, 【請求項 1】, 【請求項 5】, 段落 【0068】 - 【0070】, 【0077】, 【0105】, 【0121】 - 【0152】 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2012-177095 A (日東電工株式会社) 2012. 09. 13, 【請求項 1】, 【請求項 6】, 段落 【0005】, 【0012】, 【0017】, 【0031】, 【0062】 - 【0075】 & US 2012/0202053 A1 & EP 2484736 A1 & CN 102627919 A & KR 10-2012-0090825 A	1-6
A	JP 2008-231264 A (三井化学株式会社) 2008. 10. 02, 【請求項 1】, 段落 【0007】, 【0016】, 【0021】 - 【0024】, 【0082】 - 【0083】, 【0097】 - 【0105】 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2012-087164 A (D I C株式会社) 2012. 05. 10, 【請求項 1】, 段落 【0012】, 【0054】 - 【0083】 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2013-124293 A (D I C株式会社) 2013. 06. 24, 【請求項 1】, 段落 【0008】, 【0015】 - 【0019】, 【0047】 - 【0071】 (ファミリーなし)	1-6