

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2006 年 9 月 21 日 (21.09.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/098223 A1

- (51) 国際特許分類:
C08J 5/18 (2006.01) C08F 297/08 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2006/304647
- (22) 国際出願日: 2006 年 3 月 9 日 (09.03.2006)
- (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2005-077487 2005 年 3 月 17 日 (17.03.2005) JP
特願2005-088076 2005 年 3 月 25 日 (25.03.2005) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三井化学株式会社 (MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒1057117 東京都港区東新橋一丁目 5 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 大谷 理恵子 (OHTANI, Rieko) [JP/JP]; 〒5928501 大阪府高石市高砂 1-6 三井化学株式会社内 Osaka (JP). 三谷 誠 (MITANI, Makoto) [JP/JP]; 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0-3 2 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 藤田 照典 (FUJITA, Terunori) [JP/JP]; 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0-3 2 三井化学株式会社内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 鈴木 俊一郎 (SUZUKI, Shunichiro); 〒1410031 東京都品川区西五反田七丁目 1 3 番 6 号 五反田山崎ビル 6 階 鈴木国際特許事務所 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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: FILM OR SHEET MADE FROM OLEFIN BLOCK COPOLYMER

(54) 発明の名称: オレフィンブロック共重合体から得られるフィルムまたはシート

(57) Abstract: Disclosed is a film or sheet made from an olefin block copolymer which has various useful physical properties. Specifically disclosed is a film or sheet having a thickness of 50-200 μ m which is made from an olefin block copolymer. This film or sheet is characterized by having a breaking stress of not less than 20 MPa and an elongation at break of not less than 450% when measured at a temperature of 23°C, humidity of 50% and stress rate of 50 mm/min.

(57) 要約: 種々の有用な物性を示す、オレフィンブロック共重合体から得られるフィルムまたはシートを提供すること。オレフィンブロック共重合体から得られる、厚み 50 ~ 200 μ m のフィルムまたはシートであって、気温 23°C、湿度 50%、引っ張り速度 50 mm/分の条件下で測定した破断応力が 20 MPa 以上かつ破断時の伸び率が 450% 以上であることを特徴とするフィルムまたはシート。

WO 2006/098223 A1

明 細 書

オレフィンブロック共重合体から得られるフィルムまたはシート

技術分野

- [0001] 本発明は、オレフィンブロック共重合体から得られるフィルムまたはシートに関するものである。

背景技術

- [0002] 異なるセグメントが結合したブロック重合体は、種々の有用な物性を示すことから、学術的見地のみならず、工業的見地からも非常に重要である。

本出願人は、新しいオレフィン重合用触媒として、サリチルアルジミン配位子を有する遷移金属化合物を見出した。このサリチルアルジミン配位子を有する遷移金属化合物のうち、特定の構造を有するものを用いると、工業的に製造可能な高い温度で、従来知られているリビング重合と比較して非常に高い活性でリビング重合が進行し、エチレンおよびプロピレンの単独重合だけでなく嵩高い α -オレフィンをモノマーとして取り込むこと、つまり、嵩高い α -オレフィンを含むブロック共重合体の製造が可能であることを見出した。さらに、このようなブロック共重合体からなるフィルムまたはシートが同様の組成のランダム共重合体およびブロック共重合体の各セグメントの混合物よりも優れた物性を有することを見出し、本発明を完成するに至った。

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0003] すなわち本発明は、種々の有用な物性を示す、オレフィンブロック共重合体から得られるフィルムまたはシートを提供することを目的としている。

課題を解決するための手段

- [0004] 本発明に係るフィルムまたはシートは、オレフィンブロック共重合体から得られる、厚み50～200 μ mのフィルムまたはシートであって、気温23℃、湿度50%、引っ張り速度50mm/分の条件下で測定した破断応力が20MPa以上かつ破断時の伸び率が450%以上であることを特徴としている。

また、本発明のフィルムまたはシートの原料であるオレフィンブロック共重合体は、(

a) エチレンから得られる重合体ブロック、および(b) エチレンと、炭素原子数4～50の α -オレフィンから得られるランダム共重合体ブロックであることを特徴とするオレフィンブロック共重合体であることを特徴としている。

発明の効果

[0005] 強度および伸びの両方に優れたポリオレフィンフィルムまたはシートを提供することが可能となる。

発明を実施するための最良の形態

[0006] 以下、本発明におけるオレフィンブロック共重合体から得られるフィルムまたはシートについて具体的に説明する。

本発明に係るフィルムまたはシートは、オレフィンブロック共重合体から得られる、厚み50～200 μ mのフィルムまたはシートであって、気温23℃、湿度50%、引っ張り速度50mm/分の条件下で測定した降伏応力が20MPa以上かつ降伏時の伸び率が450%以上であることを特徴としている。

[0007] 本発明に係るフィルムまたはシートの製造方法としては、オレフィンブロック共重合体の融点以上に加熱したプレス機によりオレフィンブロック共重合体をプレスすることにより得ることができるが、製造方法はこの限りではない。

このようなフィルムまたはシートは、引っ張り強度、伸び、耐ブロッキング性、透明性、折り割れ性、ヒートシール性に優れているため、紙や布などへのラミネート材、包装材料、保護マット、書籍などの保護カバーなどの用途に好適に用いられる。

[0008] 本発明に係るオレフィンブロック共重合体は、(i) 炭素原子数2～50のオレフィンから選ばれる少なくとも1種のオレフィンから得られる重合体ブロックと、(ii) 炭素原子数2～50のオレフィンから選ばれる少なくとも1種のオレフィンから得られる前記重合体ブロック(i)とは異なる重合体ブロック、とを含み、かつ任意の隣接重合体ブロックが相互に異なるオレフィンブロック共重合体である。

[0009] また、本発明に係るオレフィンブロック共重合体は、ジブロック共重合体であることが好ましい。

また、前記重合体ブロック(b)としては、エチレンと、炭素原子数4～20の α -オレフィンから選ばれる1種の α -オレフィンから得られることが好ましい。

また、本発明に係るオレフィンプロック共重合体は、

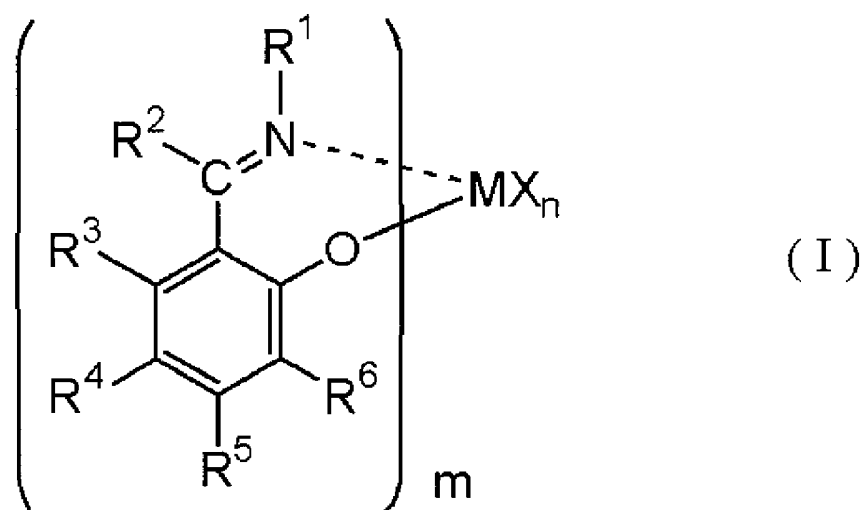
(A) 下記一般式(I)で表される遷移金属化合物と、

(B) (B-1) 有機金属化合物、

(B-2) 有機アルミニウムオキシ化合物、および

(B-3) 遷移金属化合物(A)と反応してイオン対を形成する化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物、とからなることを特徴とするオレフィン重合用触媒により重合されることを特徴としている。

[0010] [化1]

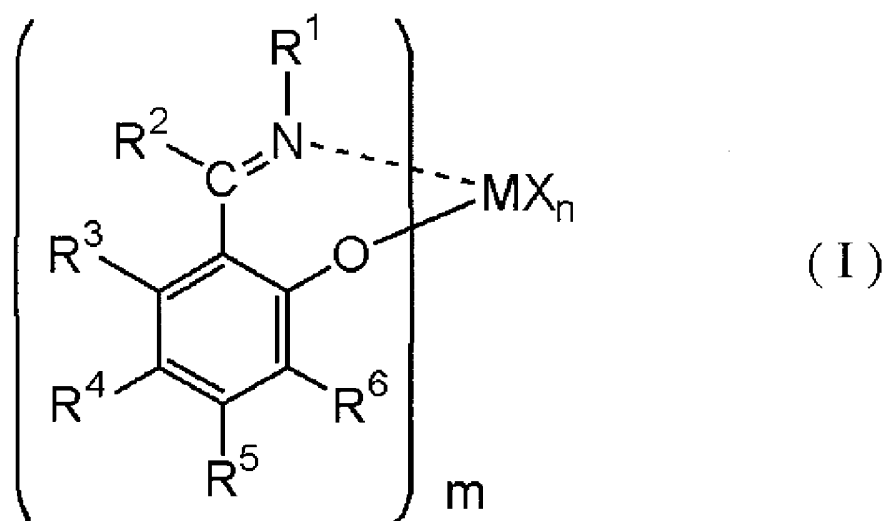


[0011] (式中、Mはチタン原子を示し、mは、1～2の整数を示し、R¹は、炭素数1～30のフッ素含有炭化水素基を示し、R²～R⁵は、互いに同一でも異なってもよく、炭化水素基、水素原子または炭化水素置換シリル基を示し、これらのうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよく、R⁶は、水素、脂肪族炭化水素基、単環性の脂環族炭化水素基および芳香族炭化水素基の4種の基から選ばれる基を示し、また、mが2の場合にはR²～R⁶で示される基のうち2個の基が連結されていてもよく、nは、Mの価数を満たす数であり、Xは、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示し、nが2以上の場合、Xで示される複数の基は互いに同一でも異なってもよく、またXで示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。)

〔(A) 遷移金属化合物 〕

本発明で用いられる(A)遷移金属化合物は、下記一般式(I)で表される化合物であり、具体的には、特開2004-002640号公報記載の化合物が挙げられる。

[0012] [化2]



[0013] (なお、N……Mは、一般的には配位していることを示すが、本発明においては配位していてもしていなくてもよい。)

一般式(I)中、Mはチタン原子である。

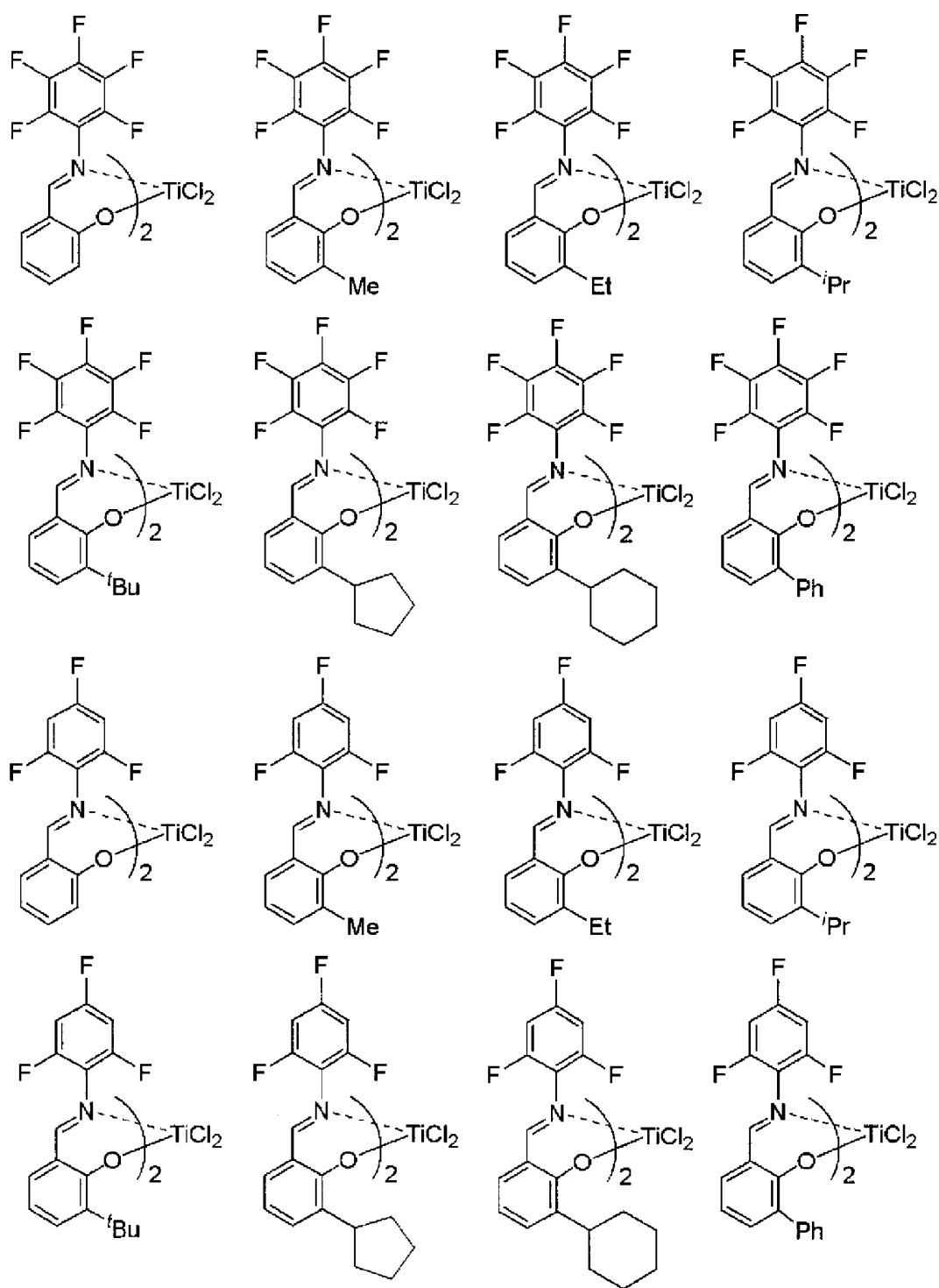
mは、1～2の整数を示し、好ましくは2である。R¹は、炭素数1～30のフッ素含有炭化水素基を示し、R²～R⁵は、互いに同一でも異なってもよく、炭化水素基、水素原子または炭化水素置換シリル基を示し、R⁶は、水素、脂肪族炭化水素基、単環性の脂環族炭化水素基および芳香族炭化水素基の4種の基から選ばれる基を示し、これらのうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよい。nは、Mの価数を満たす数であり、Xは、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示し、nが2以上の場合、Xで示される複数の基は互いに同一でも異なってもよく、またXで示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。

本発明で用いられる遷移金属化合物(A)の好ましい構造としては、前記一般式(I) Mがチタン原子であり、mが2であり、R¹が少なくとも2つ以上のフッ素置換基を有す

る炭素数6～30の芳香族炭化水素基であることが好ましい。また、 R^1 がジフルオロフェニル基またはトリフルオロフェニル基またはテトラフルオロフェニル基またはペンタフルオロフェニル基であり、 R^6 が1～3の直鎖状または分岐状のアルキル基または3～8の単環性の炭化水素基または炭素原子数が6～30の芳香族炭化水素基であることが特に好ましい。

[0014] 以下に、上記一般式(I)で表される遷移金属化合物の具体的な例を示すが、これらに限定されるものではない。

[0015] [化3]



[0016] なお、上記例示中、Meはメチル基を、Etはエチル基を、ⁱPrはi-プロピル基を、^tBuはt-ブチル基を、Phはフェニル基を示す。

このような遷移金属化合物(A)の製造方法は、特に限定されることなく、具体的には特開2004-002640号公報記載のようにして製造することができる。

以上のような遷移金属化合物(A)は、1種単独または2種以上組み合わせて用いられる。

[0017] [(B-1) 有機金属化合物]

本発明で用いられる(B-1)有機金属化合物として、具体的には特開2004-002640号公報記載の周期表第1、2族および第12、13族の有機金属化合物が用いられる。

[(B-2) 有機アルミニウムオキシ化合物]

本発明で用いられる(B-2)有機アルミニウムオキシ化合物として、従来公知のアルミノキサンであってもよく、また特開平2-78687号公報に例示されているようなベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物であってもよい。

[0018] [(B-3) 遷移金属化合物(A)と反応してイオン対を形成する化合物]

本発明で用いられる遷移金属化合物(A)と反応してイオン対を形成する化合物(B-3)(以下、「イオン化イオン性化合物」という。)としては、特開平1-501950号公報、特開平1-502036号公報、特開平3-179005号公報、特開平3-179006号公報、特開平3-207703号公報、特開平3-207704号公報、USP-5321106号公報などに記載されたルイス酸、イオン性化合物、ボラン化合物およびカルボラン化合物などを挙げることができる。さらに、ヘテロポリ化合物およびイソポリ化合物も挙げることができる。

[0019] 具体的には、特開2004-002640号公報記載のイオン化イオン性化合物が挙げられる。

本発明に係る遷移金属化合物を触媒とする場合、助触媒成分としてのメチルアルミノキサンなどの有機アルミニウムオキシ化合物(B-2)とを併用すると、オレフィン化合物に対して非常に高い重合活性を示す。また助触媒成分としてトリフェニルカルボニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートなどのイオン化イオン性化合物(B-3)を用いると良好な活性で非常に分子量の高いオレフィン重合体を得られる。

[0020] 本発明に係るオレフィnbロック共重合体の重合に用いるオレフィン重合触媒は(A)前記(I)で表される遷移金属化合物を単独で用いても良いし、(A)前記(I)で表される遷移金属化合物と、

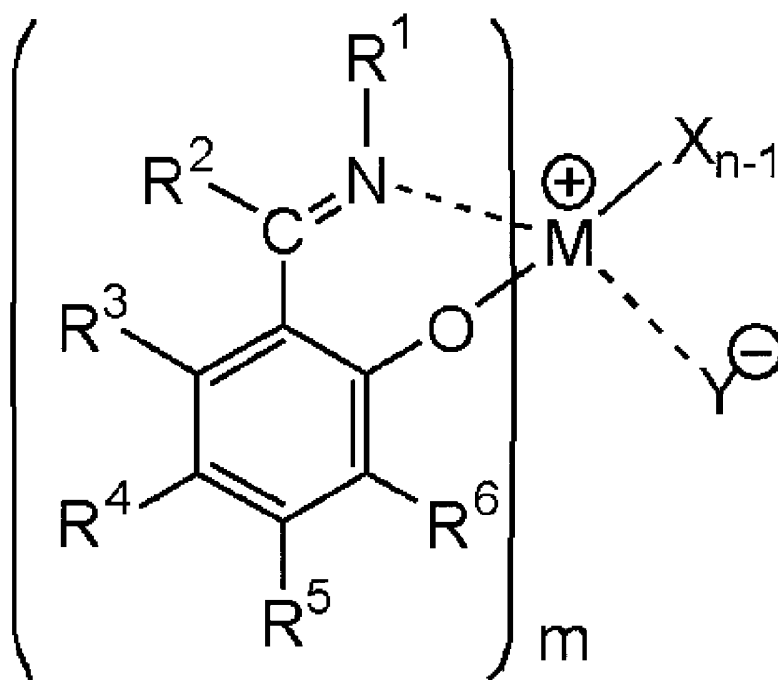
(B) (B-1) 有機金属化合物、

(B-2) 有機アルミニウムオキシ化合物、及び

(B-3) イオン化イオン性化合物

から選ばれる少なくとも一種の化合物とから形成されてもよく、この場合、これらの化合物は重合系内において

[0021] [化4]



[0022] のような化合物が形成される。

(式中の $R^1 \sim R^6$ 、 M 、 m 、 n 、 X は(I)と同じであり、 Y はいわゆる弱配位性のアニオンを示す。)

この式で金属 M と Y の結合は共有結合していても良いし、イオン結合していても良い。式中の $R^1 \sim R^6$ 、 M 、 m 、 n 、 X の具体例は(I)と同じであり、 Y の例としては、Chemical Review誌88巻1405ページ(1988年)、Chemical Review誌93巻927ページ(1993年)、WO98/30612号公報 6ページに記載の弱配位性アニオンが挙げられる。

[0023] また、本発明に係るオレフィン重合用触媒は、上記遷移金属化合物(A)と、(B-1)

有機金属化合物、(B-2)有機アルミニウムオキシ化合物、および(B-3)イオン化イオン性化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物(B)とともに、必要に応じて後述するような担体(C)を用いることもできる。

〔(C) 担体 〕

本発明で用いられる(C)担体は、無機または有機の化合物であって、顆粒状ないしは微粒子状の固体である。

[0024] 具体的には、特開2004-002640号公報記載の無機または有機の化合物が挙げられる。

本発明に係るオレフィnbロック共重合体の重合に用いるオレフィン重合用触媒は、上記遷移金属化合物(A)と、(B-1)有機金属化合物、(B-2)有機アルミニウムオキシ化合物、および(B-3)イオン化イオン性化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物(B)、必要に応じて担体(C)と共に、必要に応じて後述するような特定の有機化合物成分(D)を含むこともできる。

[0025] 〔(D) 有機化合物成分 〕

本発明において、(D)有機化合物成分は、必要に応じて、重合性能および生成ポリマーの物性を向上させる目的で使用される。このような有機化合物としては、アルコール類、フェノール性化合物、カルボン酸、リン化合物およびスルホン酸塩等が挙げられるが、この限りではない。

[0026] 具体的には、特開2004-002640号公報記載の有機化合物が挙げられる。

重合の際には、各成分の使用法、添加順序は任意に選ばれるが、以下のような方法が例示される。

- (1) 成分(A)および成分(B)を任意の順序で重合器に添加する方法。
- (2) 成分(A)を担体(C)に担持した触媒成分、成分(B)を任意の順序で重合器に添加する方法。
- (3) 成分(B)を担体(C)に担持した触媒成分、成分(A)を任意の順序で重合器に添加する方法。
- (4) 成分(A)と成分(B)とを担体(C)に担持した触媒成分を重合器に添加する方法。

[0027] 上記の各方法においては、各触媒成分の少なくとも2つ以上は予め接触されていてもよい。

成分(B)が担持されている上記(3)(4)の各方法においては、必要に応じて担持されていない成分(B)を、任意の順序で添加してもよい。この場合成分(B)は、同一でも異なってもよい。

[0028] また、上記の成分(C)に成分(A)が担持された固体触媒成分、成分(C)に成分(A)および成分(B)が担持された固体触媒成分は、オレフィンが予備重合されていてもよく、予備重合された固体触媒成分上に、さらに、触媒成分が担持されていてもよい。

本発明に係るオレフィンブロック共重合体は、上記のようなオレフィン重合用触媒の存在下に、(a)エチレンから得られる重合体ブロックの重合、次いで、(b)エチレンと、炭素原子数4～50の α -オレフィンから得られるランダム共重合体ブロックの共重合をすることにより得られる。

[0029] また、本発明に係るオレフィンブロック共重合体の重合は、(b)エチレンと、炭素原子数4～50の α -オレフィンから得られるランダム共重合体ブロック、次いで、(a)エチレンから得られる重合体ブロックの重合、次いで、(b)エチレンと、炭素原子数4～50の α -オレフィンから得られるランダム共重合体ブロックの共重合の順番で実施してもよい。

[0030] 本発明では、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のいずれにおいても実施できる。

液相重合法において用いられる不活性化水素媒体として具体的には、特開2004-002640号公報記載の溶媒を挙げることができ、オレフィン自身を溶媒として用いることもできる。

[0031] 上記のようなオレフィン重合用触媒を用いて、オレフィンの重合を行うに際し、各成分の比率、重合温度、重合圧力は特開2004-002640号公報記載の範囲にすることが可能である。

また、このようなオレフィン重合用触媒を用いたオレフィンの重合反応は、特開2004-002640号公報記載の方法においても行うことができる。

[0032] 以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

なお、本実施例において、得られた(共)重合体のMn(数平均分子量)およびMw/Mn(分子量分布)は、GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)を用い、オルトジクロロベンゼン溶媒で、140℃で測定した。得られた(共)重合体の分子量は、ポリスチレン換算の分子量をユニバーサル法によりポリエチレン換算値に変換した。

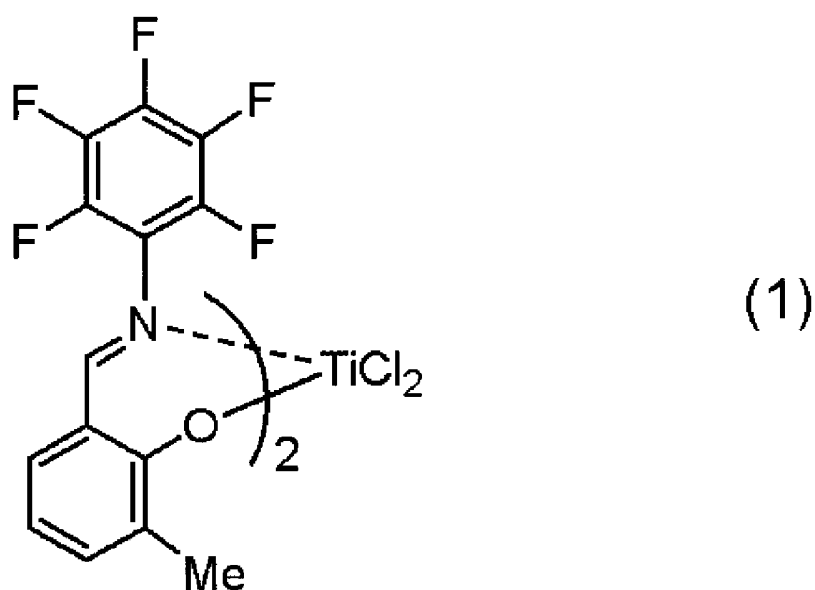
[0033] 得られた共重合体の1-ヘキセン含量は¹H-NMR(1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン-d₂溶媒、120℃にて測定)により観測されたメチルシグナル(δ 0. 93ppm)メチレンおよびメチンシグナル(δ 1. 30ppm)との面積比より算出した。

また、得られた共重合体などの引っ張り試験は、ASTM D882-97に準拠し、23℃、50RH%の条件下、引っ張り速度50mm/minにて行った。

[0034] [製造例1]

十分に窒素置換した内容積500mlのガラス製オートクレーブにトルエン250mlを入れ、一旦液相および気相をエチレンで飽和し、次いで気相のみを窒素置換した。メチルアルミノキサンをアルミニウム原子換算で2. 5mmol、引き続き、チタン化合物(1)(合成例は特開2004-002640号公報に記載)を0. 02mmolを加え重合を開始した。25℃で5分間反応させ完全に消費した後に、1-ヘキセン10mlを加え、エチレンガス(50リットル/h)を吹き込みながら5分間反応させた。少量のメタノールを加えて反応を停止し、少量の塩酸を含むメタノール1リットルに反応物を加えて共重合体を析出させた。共重合体を濾過しメタノールで洗浄後、130℃にて10時間減圧乾燥してブロック共重合体(2)2. 193gを得た。得られた共重合体のMn(数平均分子量)は80, 000であり、Mw/Mn(分子量分布)は1. 26であり、¹H-NMRで測定した1-ヘキセン含量は4. 3モル%であった。分子量および全共重合体中の1-ヘキセン含量から計算した第二ブロック成分(エチレン・1-ヘキセン共重合体部分)の1-ヘキセン含量は8. 3モル%であった。

[0035] [化5]



[0036] [製造例2]

十分に窒素置換した内容積500mlのガラス製オートクレーブにトルエン250mlを装入し、液相および気相をエチレンで飽和させた。その後、メチルアルミノキサンをアルミニウム原子換算で1.25mmol、引き続き、チタン化合物(1)を0.005mmol加え重合を開始した。常圧のエチレンガス雰囲気下、25℃で1分間反応させた後、少量のメタノールを添加することにより重合を停止した。重合終了後、反応物を大量のメタノールに投入してポリマーを全量析出後、塩酸を加えてグラスフィルターで濾過した。ポリマーを80℃、10時間で減圧乾燥した後、ポリエチレン(3)を0.471g得た。チタン1mmol当たりの重合活性は5.7kg/hrであった。得られたポリエチレン(3)の重量平均分子量(Mw)は75,000であり、Mw/Mn(分子量分布)は1.16であった。

[0037] 十分に窒素置換した内容積500mlのガラス製オートクレーブにトルエン250mlおよび1-ヘキセン10mlを入れた。メチルアルミノキサンをアルミニウム原子換算で2.5mmol、引き続き、チタン化合物(1)を0.02mmolを加えた後にエチレンガス(50リットル/h)を吹き込みながら5分間反応させた。少量のメタノールを加えて反応を停止し、少量の塩酸を含むメタノール1リットルに反応物を加えて共重合体を析出させた。共重合体を濾過しメタノールで洗浄後、80℃にて10時間減圧乾燥してランダム共重合体(4)2.353gを得た。得られたランダム共重合体(4)のMn(数平均分子量)は78,

000であり、 M_w/M_n (分子量分布)は1.10であり、 $^1\text{H-NMR}$ で測定した1-ヘキセン含量は7.2モル%であった。

[0038] 十分に窒素置換した内容積200mlのガラス製フラスコにトルエン50ml、ポリエチレン(3)およびランダム共重合体(4)各0.1gを入れ、各重合体を溶解させるために2時間環流した。25℃のメタノール1リットルに溶液を加えて急冷し、ポリエチレン(3)およびランダム共重合体(4)の混合物(5)を析出させた。混合物(5)を濾過しメタノールで洗浄後、80℃にて10時間減圧乾燥して混合物(5)を定量的に得た。

[0039] [製造例3]

十分に窒素置換した内容積500mlのガラス製オートクレーブにトルエン250mlおよび1-ヘキセン5mlを入れた。メチルアルミノキサンをアルミニウム原子換算で2.5mmol、引き続き、チタン化合物(1)を0.02mmolを加えた後にエチレングス(50リットル/h)を吹き込みながら5分間反応させた。少量のメタノールを加えて反応を停止し、少量の塩酸を含むメタノール1リットルに反応物を加えて共重合体を析出させた。共重合体を濾過しメタノールで洗浄後、80℃にて10時間減圧乾燥してランダム共重合体(6)2.157gを得た。得られたランダム共重合体(6)の M_n (数平均分子量)は81,000であり、 M_w/M_n (分子量分布)は1.11であり、 $^1\text{H-NMR}$ で測定した1-ヘキセン含量は5.4モル%であった。

[0040] [実施例1]

製造例1で得られたブロック共重合体(2)を加熱プレス機(180℃、11MPa、1分)により膜厚0.1mmのフィルムとし、23℃、50%RHの条件下に1日養生後、長さ30mm、幅5mmのダンベル型に打ち抜いたものを試験片として引っ張り試験を行った。弾性率は119MPa、降伏応力は7.6MPa、降伏時の伸び率は14%、破断応力は26MPa、破断時の伸び率は488%であった。引っ張り試験結果を(表1)に示す。

[0041] [比較例1～2]

試験片の重合体を(表1)に記載のように変えたこと以外は、同様にして引っ張り試験を行った。引っ張り試験結果を(表1)に示す。

[0042] [表1]

	共重合体など	数平均分子量 ($\times 10^3$)	分子量分布	1-ヘキセン含量 (mol%)	弾性率 (MPa)	降伏		破断	
						応力(MPa)	伸び率(%)	応力(MPa)	伸び率(%)
実施例 1	(2)	80	1.26	4.3	119	7.59	13.9	26	488
比較例 1	(5)	ポリイソレン 75 共重合体 78	ポリイソレン 1.16 共重合体 1.10	— 共重合体 7.2	170	10.2	19.7	12.3	208
比較例 2	(6)	81	1.11	5.4	53.8	5.53	32.4	17.9	402

産業上の利用可能性

[0043] 本発明のフィルム、または、シートは、引っ張り強度、伸び、耐ブロッキング性、透明性、折り割れ性、およびヒートシール性等に優れるという特徴を持つ。従って、本発明のフィルム、または、シートは、紙や布などへのラミネート材、包装材、保護マット、書籍などの保護カバーを製造する分野において、多大な産業上の貢献を行うことが期待される。

請求の範囲

- [1] オレフィンブロック共重合体から得られる、厚み50～200 μ mのフィルムまたはシートであって、気温23℃、湿度50%、引っ張り速度50mm/分の条件下で測定した破断応力が20MPa以上かつ破断時の伸び率が450%以上であることを特徴とするフィルムまたはシート。
- [2] オレフィンブロック共重合体の重合体ブロックが、(a)エチレンから得られる重合体ブロック、および(b)エチレンと、炭素原子数4～50の α -オレフィンから得られるランダム共重合体ブロックであることを特徴とする、請求項1に記載のオレフィンブロック共重合体から得られるフィルムまたはシート。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/304647

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08J5/18(2006.01), C08F297/08(2006.01)

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)

C08F297/00-297/08, C08J5/18

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	1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2006	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2006

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	Reiko FURUYAMA, Makoto MITANI, Jun-ichi MOHRI, Ryoji MORI, Hidetsugu TANAKA, and Terunori FUJITA, Ethylene/Higher α -Olefin Copolymerization Behavior of Fluorinated Bis(phenoxy-imine) titanium Complexes with Methylalumoxane: Synthesis of New Polyethylene-Based Block Copolymers, Macromolecules, 38(5), 08 March, 2005 (08.03.05), page 1550	1-2
P, X	JP 2005-089497 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 07 April, 2005 (07.04.05), Claims (Family: none)	1-2

☒ 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
27 April, 2006 (27.04.06)Date of mailing of the international search report
16 May, 2006 (16.05.06)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/304647

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2004-002640 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 08 January, 2004 (08.01.04), Claims & JP 2004-002639 A & JP 2004-002641 A	1-2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/304647

Although claims 1-2 include a wide variety of films, only a few films among the claimed ones are supported by the description within the meaning of PCT Article 6 and disclosed within the meaning of PCT Article 5.

This international search report therefore covers a film which is disclosed and supported by the description, namely a film made from an ethylene-1-hexene random copolymer block polymerized by using a specific catalyst which is used in the production example 1.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））
Int.Cl. C08J5/18 (2006.01), C08F297/08 (2006.01)

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. C08F 297/00-297/08, C08J 5/18

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2006年
日本国実用新案登録公報	1996-2006年
日本国登録実用新案公報	1994-2006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 請求の範囲の番号
X	Reiko Furuyama, Makoto Mitani, Jun-ichi Mohri, Ryoji Mori, Hidetsugu Tanaka, and Terunori Fujita, Ethylene/Higher α -Olefin Copolymerization Behavior of Fluorinated Bis(phenoxy-imine)titanium Complexes with Methylalumoxane: Synthesis of New Polyethylene-Based Block Copolymers, Macromolecules, 38(5), 2005.03.08, p1550	1-2
P, X	JP 2005-089497 A（三井化学株式会社）2005.04.07, 特許請求の範囲（ファミリーなし）	1-2

☒ 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

27.04.2006

国際調査報告の発送日

16.05.2006

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）

中川 淳子

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4 J

2940

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
A	JP 2004-002640 A (三井化学株式会社) 2004.01.08, 特許請求の範囲 & JP 2004-002639 A & JP 2004-002641 A	1-2

請求の範囲1～2は、非常に広範な種類のフィルムを包含している。しかしながら、PCT 6条の意味において明細書に裏付けられ、また、PCT 5条の意味において開示されているのは、クレームされたフィルムのごくわずかな部分に過ぎない。

よって、調査は、明細書に裏付けられ開示されている部分、すなわち、製造例1において用いられた特定の触媒によって重合された、エチレン-1-ヘキセンランダム共重合体ブロックにより製造されたフィルムについてのみ行った。