

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2008年2月14日 (14.02.2008)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2008/018409 A1

- (51) 国際特許分類:  
*C08L 23/10* (2006.01) *C08L 23/08* (2006.01)  
*C08F 297/08* (2006.01) *C08L 53/00* (2006.01)  
*C08J 5/18* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/065362
- (22) 国際出願日: 2007年8月6日 (06.08.2007)
- (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2006-220679 2006年8月11日 (11.08.2006) JP  
 特願2007-169207 2007年6月27日 (27.06.2007) 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). 株式会社プライムポリマー (PRIME POLYMER CO., LTD.) [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): 板倉 啓太 (ITAKURA, Keita) [JP/JP]; 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 株式会社プライムポリマー内 Chiba (JP). 木村 篤太郎 (KIMURA, Tokutaro) [JP/JP]; 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 株式会社プライムポリマー内 Chiba (JP). 河田 充生 (KAWATA, Mitsuo) [JP/JP]; 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 株式会社プライムポリマー内 Chiba (JP). 橋詰 聡 (HASHIZUME, Satoshi) [JP/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13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, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, 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

(54) Title: PROPYLENE RESIN COMPOSITION FOR PACKAGING MATERIAL

(54) 発明の名称: 包装材料用プロピレン系樹脂組成物

(57) Abstract: A propylene resin composition for packaging materials which has an excellent balance among high transparency, rigidity, low-temperature impact resistance, and blocking resistance; a retort film, protective film, film for medical containers/packages, and freshness-maintaining film which are obtained from the composition; and sheets of these. The propylene resin composition for packaging materials is characterized by comprising a propylene polymer (A) satisfying a specific requirement and a propylene/ethylene copolymer (B) satisfying a specific requirement or by having values of  $D_{insol}$  and  $D_{sol}$  which satisfy a specific requirement.

(57) 要約: 高透明性、剛性、低温耐衝撃性、耐ブロッキング性のバランスに優れた包装材料用プロピレン系樹脂組成物およびこれから得られるレトルト用フィルム、プロテクト用フィルム、医療容器包装用フィルムおよび鮮度保持フィルムならびにこれらのシートを提供すること。本発明の包装材料用プロピレン系樹脂組成物は、特定の要件を満たすプロピレン系重合体 (A) と、特定の要件を満たすプロピレン-エチレン共重合体 (B) とからなること、または  $D_{insol}$  および  $D_{sol}$  が特定の要件を満たすことを特徴とする。

WO 2008/018409 A1

## 明 細 書

## 包装材料用プロピレン系樹脂組成物

## 技術分野

[0001] 本発明は、特定の性質を有する包装材料用プロピレン系樹脂組成物に関する。より詳しくは、剛性、透明性、耐衝撃性、耐ブロッキング性に優れた包装材料用プロピレン系樹脂組成物に関する。

## 背景技術

[0002] プロピレン系樹脂組成物は、日用雑貨、台所用品、包装用フィルム、家電製品、機械部品、電気部品、自動車部品など、種々の分野で利用されている。特に、包装用フィルム分野では、それぞれ要求される機能に応じたプロピレン系樹脂組成物が提案されている。しかしながら、既存のプロピレン系樹脂組成物のみでは対応しきれない多くのフィルム分野が出現しつつある。具体的には、レトルト用フィルム、プロテクトフィルム、医療用包装材料または鮮度保持包装材料が挙げられる。

[0003] 近年、レトルト食品は、一般家庭から業務分野へと急速に普及し始めており、一般家庭で利用される量よりもさらに大量のレトルト食品を一度に包装できる包装材料が求められている。レトルト食品は、一般には長期間に亙って常温保存、あるいは低温保存されることから、包装体が破れたりあるいは包装体のヒートシール部から包装体が破損して、内容物が漏れないよう、高いヒートシール強度と耐低温衝撃強度を有する包装材料用フィルムが求められている。また、前記包装材料用フィルムをレトルト食品に用いる場合、内容物を充填して密封した後、100～140℃程度の高温下で高圧釜を用いてレトルト殺菌処理が行われる。そのため、前記包装材料用フィルムには、食品の品質管理上からもその処理に耐えられるようなヒートシール部の耐熱性とヒートシール強度を保持するフィルムであることが要求される。

[0004] かかるレトルト食品に用いられている包装材料用フィルムは、ポリプロピレンとエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体ゴムとのブレンドフィルム、ポリプロピレンブロック共重合体フィルム、あるいはそのポリプロピレンブロック共重合体とエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体ゴムとのブレンド樹脂組成物から得られたフィルムが広く用いられている。し

かしながら、これらのフィルムは、耐熱性、耐低温衝撃強度、耐ブロッキング性およびヒートシール性といった、包装材料用フィルムとしての主要性能のバランスに優れているとはいえず、特に耐低温衝撃強度とヒートシール性とのバランスには大きな問題点がある。例えば、レトルト処理後のヒートシール強度低下を少しでも防止するために、特許文献1では、ポリプロピレンブロック95～70重量%とエラストマーブロック5～30重量%とから構成されたプロピレン・ $\alpha$ -オレフィンブロック共重合体をヒートシール層に用いる提案がなされている。しかしながら、同公報に具体的に開示されているフィルムは、チーグラナーナツタ触媒系を用いることにより、プロピレン含有量30～70モル%の組成分布の広いエラストマーブロックを含むプロピレン・エチレンブロック共重合体を得て、これから成形されるフィルムであり、耐低温衝撃強度が十分ではない。

[0005] 一方、特許文献2では、メタロセン触媒系で製造されたプロピレン系ブロック共重合体によるポリプロピレンシートおよびフィルムが提案されている。これらのシートおよびフィルムは、エラストマーブロックの組成が均一であるプロピレン系ブロック共重合体から得られるため、耐衝撃性の向上が図られている。同公報には、実質的にエラストマーブロックであるn-デカン可溶部の $[\eta]$ が2.5dl/g以上であるプロピレン系重合体が開示されている。同公報に開示されているフィルムは、低温耐衝撃性は改良されるが、フィルムの透明性に劣る。また、近年環境問題が重要度を増すなか、包装材料用フィルムに対しても減量化が要求されるため、薄膜であっても耐衝撃性を保持するとともに、さらに高い剛性を有するフィルムが望まれている。

[0006] レトルト包装材料の開発動向として、被包装物を透視することができる程度の透明性を有することが要求される場合がある。高透明性化のメリットとしては、電子レンジ対応可能となること、内容物を視認できること、製造ラインでの金属探知が容易となることなどが挙げられる。透明性を改良するために、特許文献3には、メタロセン触媒を用いて製造されたプロピレン系単独重合体とメタロセン触媒存在下で製造されたエチレン・プロピレン・1-ブテン共重合体からなる樹脂組成物が提案されている。しかしながら、同公報に具体的に記載されているフィルムは、透明性については優れるものの、レトルト用フィルムとして要求される低温耐衝撃性、剛性については、改良の余地が残されている。

- [0007] また、特許文献4にはメタロセン触媒を用いて製造されたプロピレン-エチレンランダム共重合体とエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体からなる樹脂組成物が提案されている。しかしながら、同公報に具体的に例示されているフィルムは透明性、耐衝撃性については優れるものの、ハイレルト処理に対する耐熱性については充分ではない。
- [0008] 一方、プロピレン系樹脂組成物からなるプロテクトフィルムは、従来自動車の国内搬送や輸出するときに、表面の傷付き防止を目的として使用されている。プロテクトフィルムの要求特性として、金属表面に該フィルムを貼り付けるときの適度な接着性、剥離作業の容易性、引き裂き等の強度が必要とされる。例えば、特許文献5では、チーグラ-ナッタ触媒で製造されたプロピレン系ブロック共重合体からなるプロテクトフィルムが開示され、該フィルムは金属表面の保護に適していると記載されている。しかしながら、同公報に具体的に記載されているプロピレン系ブロック共重合体は、ゴム成分の分子量分布が広いために、低分子量ゴムがブリードして粘着力が経時変化することがある。また近年、液晶ディスプレイ市場の拡大を背景に、液晶用ディスプレイに使用される各種光学シートの表面プロテクトフィルムが伸長してきている。光学シート用プロテクトフィルムでは、粘着力の経時変化を抑制し、さらに外観検査を容易化するために、フィッシュアイの少なく、かつ高透明性を有することが要求される。
- [0009] また、輸液製剤容器等の医療容器用材料は、ガラス素材からプラスチック材料へと変遷しつつある。輸液製剤容器用材料としては、これまでポリエチレンが使用されるケースが多かったが、近年、柔軟性、防湿性、耐水性、耐薬品性等のバランスに優れたポリプロピレンが増加する傾向にある。特に、海外では121°C下での滅菌が求められるため、耐熱性の観点からすれば、ポリエチレンよりもポリプロピレンが有利である。しかし、ポリプロピレンはポリエチレンと比較して低温耐衝撃性に劣るため、寒冷地で輸液製剤容器を誤って落下させた場合等には容器が破袋してしまう可能性がある。ポリプロピレンの低温耐衝撃性を改良する方法として、プロピレン系ブロック共重合体を用いる方法が考えられるが、既存のプロピレン系ブロック共重合体では透明性と耐衝撃性、耐熱性のバランスに劣るという問題点がある。
- [0010] 他方、野菜や果実等青果物の鮮度保持用包装材料においては、酸素、二酸化炭

素、エチレン等に対し、高いガス透過度が要求される。例えば、特許文献6には、ガス透過性が改良されたプロピレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体を含んだプロピレン系樹脂組成物からなるフィルムが提案されている。しかしながら、該フィルムは良好なガス透過度を有するものの、フィルムの剛性が低く、実用性に問題がある。

- [0011] また、特許文献7にはポリプロピレンとエチレン-1-オクテンランダム共重合体を含んだ樹脂組成物からなるフィルムが提案されている。同公報によるとガス透過性、フィルムの剛性とも良好であるが、ポリプロピレンとエチレン-1-オクテンを混練する工程が必要であり、コストが高く、かつエネルギー消費量が大きいという問題点がある。

特許文献1:特開2000-255012号公報

特許文献2:特開2006-152068号公報

特許文献3:特開2001-172402号公報

特許文献4:特開2004-3597711号公報

特許文献5:特開2000-168006号公報

特許文献6:特開2001-106802号公報

特許文献7:特開2006-299229号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0012] 上記のような問題を解決すべく、本発明は、高透明性、剛性、低温耐衝撃性、耐ブロッキング性のバランスに優れたレトルト用フィルム、プロテクトフィルムを得るのに好適な包装材料用プロピレン系樹脂組成物を提供することを目的としている。さらにかかるとかかる組成物を用いることで、高透明性、剛性、低温耐衝撃性、耐ブロッキング性のバランスに優れたレトルト用フィルム、プロテクトフィルム医療容器包装用フィルムおよび鮮度保持包装用フィルムならびにこれらの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

- [0013] すなわち本発明は、下記要件(a1)~(a2)を満たすプロピレン系重合体(A)60~90重量%および、下記要件(b1)~(b4)を満たすプロピレン-エチレン共重合体(B)40~10重量%とからなる(ただし(A)+(B)=100重量%)ことを特徴とする包装材

料用プロピレン系樹脂組成物およびかかる組成物から得られるシートまたはフィルムである。

[0014] プロピレン系重合体(A);

(a1)メルトフローレート(MFR;ASTM D1238、230°C、荷重2.16kg)が0.1~40(g/10min)。

[0015] (a2)示差走査型熱量計(DSC)で測定される融点(T<sub>m</sub>)が145°C~170°C。

[0016] プロピレン-エチレン共重合体(B);

(b1)エチレンに由来する構成単位の含有量が15mol%以上45mol%未満。

[0017] (b2)デカリン溶媒、135°Cにおける極限粘度[η]が1.8dl/g~3.5dl/g。

[0018] (b3)分子量分布(M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>)が3.5以下。

[0019] (b4)23°Cにおけるn-デカン可溶部が95重量%以上。

[0020] 本発明はまた、下記要件(a1')~(a2')を満たす、23°Cにおけるn-デカン不溶部(D<sub>insol</sub>)が60~90重量%および下記要件(b1')~(b3')を満たす、23°Cにおけるn-デカン可溶部(D<sub>sol</sub>)が40~10重量%からなり、かつ、メルトフローレート(MFR; ASTM D1238、230°C、荷重2.16kg)が0.1~20(g/10min)の範囲にあることを特徴とする包装材料用プロピレン系樹脂組成物およびかかる組成物から得られるシートまたはフィルムである。

[0021] n-デカン不溶部(D<sub>insol</sub>);

(a1')エチレンに由来する構成単位の含有量が2重量%以下。

[0022] (a2')示差走査型熱量計(DSC)で測定される融点(T<sub>m</sub>)が145°C~170°C。

n-デカン可溶部(D<sub>sol</sub>);

(b1')エチレンに由来する構成単位の含有量が15mol%以上45mol%未満。

[0023] (b2')デカリン溶媒、135°Cにおける極限粘度[η]が1.8dl/g~3.5dl/g。

[0024] (b3')分子量分布(M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>)が3.5以下。

### 発明の効果

[0025] 本発明のプロピレン系樹脂組成物を成形して得られるシートまたはフィルムは、既存のチーグラ-ナッタ系触媒を用いて製造したプロピレン系ブロック共重合体から得られるシートまたはフィルムに比べて、透明性、低温耐衝撃性および剛性の balan

スに優れる。

発明を実施するための最良の形態

[0026] 本発明の包装材料用プロピレン系樹脂組成物は、プロピレン系重合体(A)と、プロピレン-エチレン共重合体(B)とからなる。

[0027] 以下、各成分について詳細に述べる。

[0028] (1)プロピレン系重合体(A)

本発明の包装材料用プロピレン系樹脂組成物を形成する成分の一つであるプロピレン系重合体(A)は、

(a1)メルトフローレート(MFR; ASTM D1238、230°C、荷重2.16kg)が0.1~40(g/10min)、好ましくは0.5~20(g/10min)、より好ましくは1.0~10(g/10min)の範囲にあり、

(a2)示差走査型熱量計(DSC)で測定される融点( $T_m$ )が145°C~170°C、好ましくは150°C~170°C、より好ましくは155°C~170°Cの範囲にある。

[0029] MFRが0.1(g/10min)未満のプロピレン系重合体は、プロピレン-エチレン共重合体(B)と混合して得られる包装材料用プロピレン系樹脂組成物の押出成形性が悪化するおそれがあり、40(g/10min)を超えると得られるシートまたはフィルムの低温衝撃性が悪化する傾向にある。

[0030] 融点が145°C未満のプロピレン系重合体は、得られるシートまたはフィルムが耐熱性に劣り、レトルト処理時にフィルムが軟化するおそれがあり、とくにハイレトルト用フィルムとしては適さない場合がある。また、得られるフィルムの腰が弱く、製品表面に貼り付ける際にしわがよる場合があり、プロテクトフィルムとしても適さないおそれがある。

[0031] 本発明に係るプロピレン系重合体(A)は、プロピレン単独重合体、あるいはプロピレンと少量、例えば2重量%以下の他の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体である。 $\alpha$ -オレフィンとしてはエチレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテンが好ましく用いられる。

[0032] 本発明に係るプロピレン系重合体(A)の分子量分布( $M_w/M_n$ )は、好ましくは3.5以下、より好ましくは3.0以下、さらに好ましくは2.5以下である。かかる分子量分布を有するプロピレン系重合体(A)からなる包装材料用プロピレン系樹脂組成物からは、さらに透明性、耐衝撃性、耐ブロッキング性等に優れるシートまたはフィルムが

得られる。

[0033] 本発明に関わるプロピレン系重合体(A)は、メタロセン触媒の存在下で製造されることが好ましい。プロピレン系重合体(A)の製造に使用するメタロセン触媒としては、後述するように、メタロセン化合物、ならびに有機金属化合物、有機アルミニウムオキシ化合物およびメタロセン化合物と反応してイオン対を形成することのできる化合物から選ばれる少なくとも1種以上の化合物、さらに必要に応じて粒子状担体とからなるメタロセン触媒で、本出願人による前記公報(WO01/27124)または特開平11-315109号公報中に既に開示されている架橋性メタロセン化合物が好適に用いられる。

[0034] (2)プロピレン-エチレン共重合体(B)

本発明の包装材料用プロピレン系樹脂組成物を形成する他の成分であるプロピレン-エチレン共重合体(B)は、

(b1)エチレンに由来する構成単位の含有量が15mol%以上45mol%未満の範囲にある。

(b2)デカリン溶媒、135°Cにおける極限粘度 $[\eta]$ が1.8dl/g~3.5dl/g、好ましくは1.9dl/g~3.0dl/g、より好ましくは2.0dl/g~2.5dl/gの範囲にある。

(b3)分子量分布(Mw/Mn)が3.5以下、好ましくは3.0以下、より好ましくは2.5以下の範囲にある。

(b4)23°Cにおけるn-デカン可溶部が95重量%以上、好ましくは98重量%以上、より好ましくは99重量%以上の範囲にある。

[0035] エチレンに由来する構成単位の含有量が15mol%未満の共重合体は、得られるシートまたはフィルムの耐衝撃性が悪化するおそれがあり、45mol%以上の共重合体は、得られるシートまたはフィルムの透明性が低下する傾向にあるので、透明レトルト用フィルムとして適さない場合がある。

[0036] 極限粘度 $[\eta]$ が1.8dl/g未満の共重合体は、得られるシートまたはフィルムの耐衝撃性が低下するおそれがあり、一方、極限粘度 $[\eta]$ が3.5dl/gを超える共重合体は、透明性が悪化するおそれがあるため、透明レトルトフィルムとしては適さない。また、極限粘度 $[\eta]$ が3.5dl/gを超えると、得られるシートまたはフィルムにフィッシュアイが発生しやすくなるため、レトルト用フィルムおよびプロテクトフィルムとして適さない場



合がある。

- [0037] 分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) が 3.5 を超える共重合体は、低分子量成分が増えるため、得られるシートまたはフィルムの耐衝撃性および引き裂き強度が低下することがあり、しかも低分子量重合体がブリードアウトする可能性があるため、レトルト用フィルムやプロテクトフィルムとして適さない場合がある。
- [0038] 23°Cにおけるn-デカン可溶部が95重量%未満の共重合体は、プロピレン-エチレン共重合体の組成分布が広く、得られるシートまたはフィルムの剛性、耐衝撃性が低下するために、レトルト用フィルムやプロテクトフィルムとして適さない場合がある。
- [0039] 本発明に関わるプロピレン-エチレン共重合体(B)は、メタロセン触媒の存在下で製造されることが好ましい。プロピレン-エチレン共重合体(B)の製造に使用するメタロセン触媒としては、後述するように、メタロセン化合物、ならびに有機金属化合物、有機アルミニウムオキシ化合物およびメタロセン化合物と反応してイオン対を形成することのできる化合物から選ばれる少なくとも1種以上の化合物、さらに必要に応じて粒子状担体とからなるメタロセン触媒で、本出願人による前記公報(WO01/27124)または特開平11-315109号公報中に既に開示されている架橋性メタロセン化合物が好適に用いられる。
- [0040] 本発明の包装材料用プロピレン系樹脂組成物には、さらに第1の態様および第2の態様があり、それぞれの態様における、前記プロピレン系重合体(A)の(a1)メルトフローレート、前記プロピレン-エチレン共重合体(B)の(b1)エチレンに由来する構成単位の含有量は、以下のとおりである。
- [0041] [第1の態様]
- 本発明の包装材料用プロピレン系樹脂組成物の第1の態様は、前記プロピレン-エチレン共重合体(B)の(b1)エチレンに由来する構成単位の含有量が15mol%~25mol%、好ましくは17mol%~25mol%、より好ましくは18~23mol%の範囲にあることを特徴とする。
- [0042] 前記プロピレン-エチレン共重合体(B)の(b1)エチレンに由来する構成単位の含有量が上記範囲内であると、得られるシートまたはフィルムの透明性および耐ブロッキング性のバランスに優れた効果を発揮する。

## [0043] [第2の態様]

本発明の包装材料用プロピレン系樹脂組成物の第2の態様は、前記プロピレンーエチレン共重合体(B)の(b1)エチレンに由来する構成単位の含有量が25mol%を超え45mol%未満、好ましくは27mol%~40mol%、より好ましくは30~35mol%の範囲であることを特徴とする。前記プロピレンーエチレン共重合体(B)の(b1)エチレンに由来する構成単位の含有量が上記範囲内であると、得られるシートまたはフィルムの耐衝撃性および透明性のバランスに優れた効果を発揮する。

[0044] (3)プロピレン系樹脂組成物

本発明の包装材料用プロピレン系樹脂組成物は、(A)と(B)との合計100重量%中、前記プロピレン系重合体(A)60~90重量%、好ましくは70~85重量%、より好ましくは80~85重量%および前記プロピレンーエチレン共重合体(B)40~10重量%、好ましくは30~15重量%、より好ましくは20~15重量%の範囲で含む包装材料用プロピレン系樹脂組成物(以下、「組成物C1」ともいう)である。

[0045] プロピレン系重合体(A)の量が60重量%未満の組成物は、得られるシートまたはフィルムの剛性が低くなる傾向にあるため、レトルト用フィルムとしては適さない場合がある。一方、90重量%を超える組成物は、得られるシートまたはフィルムの耐衝撃性が低下する傾向にあるため、レトルト用フィルムとして適さない場合がある。

[0046] 本発明の包装材料用プロピレン系樹脂組成物は、メルトフローレート(MFR;ASTM D1238、230°C、荷重2.16kg)が通常、0.1~40g/10minの範囲にあることが好ましい。

[0047] 本発明の包装材料用プロピレン系樹脂組成物は、また、下記要件(a1')~(a2')を満たす、23°Cにおけるn-デカン不溶部(D<sub>insol</sub>)が60~90重量%、好ましくは70~85重量%、より好ましくは77~83重量%および下記要件(b1')~(b3')を満たす、23°Cにおけるn-デカン可溶部(D<sub>sol</sub>)が40~10重量%、好ましくは30~15重量%、より好ましくは23~17重量%からなり、かつ、メルトフローレート(MFR;ASTM D1238、230°C、荷重2.16kg)が0.1~20(g/10min)の範囲にあることを特徴とする包装材料用プロピレン系樹脂組成物(以下、「組成物C2」ともいう)である。

[0048] n-デカン不溶部(D<sub>insol</sub>);

(a1')エチレンに由来する構成単位の含有量が2重量%以下である。

[0049] (a2')示差走査型熱量計(DSC)で測定される融点( $T_m$ )が $145^{\circ}\text{C}$ ~ $170^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $150^{\circ}\text{C}$ ~ $170^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $155^{\circ}\text{C}$ を超えて $170^{\circ}\text{C}$ 以下の範囲にある。

[0050] n-デカン可溶部( $D_{\text{sol}}$ );

(b1')エチレンに由来する構成単位の含有量が15mol%以上45mol%未満の範囲にある。

[0051] (b2')デカリン溶媒、 $135^{\circ}\text{C}$ における極限粘度 $[\eta]$ が1.8dl/g~3.5dl/g、好ましくは1.9dl/g~3.0dl/g、より好ましくは2.0dl/g~2.5dl/gの範囲にある。

(b3')分子量分布( $M_w/M_n$ )が3.5以下、好ましくは3.0以下、より好ましくは2.5以下の範囲にある。

[0052] 本発明の包装材料用プロピレン系樹脂組成物には、さらに第1の態様および第2の態様があり、それぞれの態様における、前記n-デカン可溶部( $D_{\text{sol}}$ )の(b1')エチレンに由来する構成単位の含有量は、以下のとおりである。

[0053] [第1の態様]

本発明の包装材料用プロピレン系樹脂組成物の第1の態様は、前記n-デカン可溶部( $D_{\text{sol}}$ )の(b1')エチレンに由来する構成単位の含有量が15mol%~25mol%、好ましくは17mol%~25mol%、より好ましくは18~23mol%の範囲にあることを特徴とする。前記n-デカン可溶部( $D_{\text{sol}}$ )の(b1')エチレンに由来する構成単位の含有量が上記範囲内であると、得られるシートまたはフィルムの透明性および耐ブロッキング性のバランスに優れた効果を発揮する。

[0054] [第2の態様]

本発明の包装材料用プロピレン系樹脂組成物の第2の態様は、前記n-デカン可溶部( $D_{\text{sol}}$ )の(b1')エチレンに由来する構成単位の含有量が25mol%を超え45mol%未満、好ましくは27mol%~40mol%、より好ましくは30~35mol%の範囲であることを特徴とする。前記n-デカン可溶部( $D_{\text{sol}}$ )の(b1')エチレンに由来する構成単位の含有量が上記範囲内であると、得られるシートまたはフィルムの耐衝撃性および透明性のバランスに優れた効果を発揮する。

[0055] (4)その他の成分

本発明の包装材料用プロピレン系樹脂組成物(前記組成物C1および組成物C2を含む)には、さらに、プロピレン系重合体(A)およびプロピレン-エチレン共重合体(B)等の他に、他の重合体等を含んでもよい。具体的には、さらにエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体(D)、エチレン-プロピレン共重合体(B')、プロピレン系重合体(I')等を含んでもよい。

[0056] 《エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体(D)》

本発明の包装材料用プロピレン系樹脂組成物には、得られるシートまたはフィルムの耐衝撃性等の機能をさらに改良する目的で、エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体(D)を添加してもよい。かかるエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体(D)における $\alpha$ -オレフィンとしては、炭素数4~20の $\alpha$ -オレフィン、好ましくは1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン等が挙げられる。また、エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体(D)の密度は、通常、0.850~0.910g/cm<sup>3</sup>、好ましくは0.860~0.890g/cm<sup>3</sup>である。

[0057] 密度が0.850g/cm<sup>3</sup>未満の共重合体は、得られるシートまたはフィルムの透明性あるいは耐ブロッキング性が悪化しやすく、レトルト用フィルムとしては適さない場合がある。一方、密度が0.910g/cm<sup>3</sup>よりも高い場合、得られるシートまたはフィルムの耐衝撃性が低下するおそれがあり、またフィッシュアイが発生しやすくなる傾向にあるため、レトルト用フィルムとしては適さない場合がある。エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体(D)の添加量は、包装材料用プロピレン系樹脂組成物(100重量%)中に、0~15重量%、好ましくは0~10重量%、より好ましくは0~5重量%の範囲である。

[0058] 《エチレン-プロピレン共重合体(B')》

本発明の包装材料用プロピレン系樹脂組成物には、得られるシートまたはフィルムの耐衝撃性等の機能をさらに改良する目的で、前記プロピレン-エチレン共重合体(B)とは異なるエチレンに由来する構成単位の含有量、あるいは組成物C2のn-デカン可溶部(D<sub>sol</sub>)に含まれるエチレンに由来する構成単位の含有量とは異なる量を有するエチレン-プロピレン共重合体(B')を添加してもよい。

[0059] かかるエチレン-プロピレン共重合体(B')のエチレンに由来する構成単位の含有量は、好ましくは25~85mol%、より好ましくは30~70mol%、さらに好ましくは30~55mol%の範囲にある。

[0060] エチレン-プロピレン共重合体(B')としては、包装材料用プロピレン系樹脂組成物から得られるシートまたはフィルムの耐衝撃性、耐ブロッキング性を改良する観点から、メタロセン触媒の存在下で製造されたものであることが望ましい。エチレン-プロピレン共重合体(B')の添加量は、包装材料用プロピレン系樹脂組成物(100重量%)中に、0~15重量%、好ましくは0~10重量%、より好ましくは0~5重量%である。

[0061] また、エチレン-プロピレン共重合体(B')はプロピレン系重合体(A)およびプロピレン-エチレン共重合体(B)とを同一系で重合する際に重合して添加しても良い。

[0062] 《プロピレン系重合体(I')》

本発明の包装材料用プロピレン系樹脂組成物に添加されるプロピレン系重合体(I')は、プロピレンの単独重合体、プロピレンとエチレンおよび炭素数4以上の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体、プロピレンとエチレンおよび炭素数4以上の $\alpha$ -オレフィンとのブロック共重合体である。前記 $\alpha$ -オレフィンの具体例としては、1-ブテン、2-メチル-1-プロペン、2-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、2-エチル-1-ブテン、2,3-ジメチル-1-ブテン、2-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、3,3-ジメチル-1-ブテン、1-ヘプテン、メチル-1-ヘキセン、ジメチル-1-ペンテン、エチル-1-ペンテン、トリメチル-1-ブテン、メチルエチル-1-ブテン、1-オクテン、メチル-1-ペンテン、エチル-1-ヘキセン、ジメチル-1-ヘキセン、プロピル-1-ヘプテン、メチルエチル-1-ヘプテン、トリメチル-1-ペンテン、プロピル-1-ペンテン、ジエチル-1-ブテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン等が挙げられる。なかでも、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテンの $\alpha$ -オレフィンが好ましい。プロピレンと共重合されるエチレンおよび炭素数4以上の $\alpha$ -オレフィンは2種以上用いてもよい。

[0063] プロピレン系重合体(I')の融点(Tm)は、通常、150~170°C、好ましくは155~170°Cである。また、プロピレン系重合体(I')のメルトフローレート(MFR:ASTM D1238、230°C、荷重2.16kg)は、通常、0.1~10g/10分、好ましくは0.5~8g/10分、より好ましくは1.0~5g/10分である。

- [0064] プロピレン系重合体(I')の添加量は、包装材料用プロピレン系樹脂組成物(100重量%)中に、0~50重量%、好ましくは0~25重量%、より好ましくは0~10重量%である。
- [0065] 本発明の包装材料用プロピレン系樹脂組成物には、さらに必要に応じて、通常、オレフィン系重合体に添加される酸化防止剤、造核剤、滑剤、難燃剤、アンチブロッキング剤、着色剤、無機質または有機質の充填剤、種々の合成樹脂等の各種添加剤を本発明の目的を損なわない範囲で添加してもよい。
- [0066] (5)包装材料用プロピレン系樹脂組成物の製造方法  
本発明の包装材料用プロピレン系樹脂組成物は、種々公知の製造方法により得られる。例えば、予め得られた前記プロピレン系重合体(A)と前記プロピレン-エチレン共重合体(B)とを前記記載の量で、必要に応じて前記重合体あるいは各種添加剤を配合して、例えば、ヘンシェルミキサー、リボンブレンダー、バンバリーミキサーなどの種々公知の装置を用いて混合する方法、あるいは混合した後、単軸押出機あるいは二軸押出機、ブラベンダー又はロール等の種々公知の混練機を使用して、170~300°C、好ましくは190~250°Cで熔融混練する方法等が挙げられる。
- [0067] また、本発明の包装材料用プロピレン系樹脂組成物は、以下の方法で、プロピレンおよびエチレン等を重合することによっても製造し得る。
- [0068] 本発明の包装材料用プロピレン系樹脂組成物を重合により製造する場合は、触媒としてメタロセン触媒の存在下で、次の二つの工程([工程1]および[工程2])を連続的に実施してプロピレン系ブロック共重合体を製造することが好ましい。
- [0069] [工程1]は、メタロセン触媒の存在下に、プロピレンおよび必要に応じてエチレンを単独重合または共重合して、前記プロピレン系重合体(A)または23°Cにおけるn-デカン可溶部(D<sub>sol</sub>)が0.5重量%以下である単独重合体または共重合体を前記範囲の量で製造する工程である。
- [0070] [工程2]は、メタロセン触媒の存在下に、プロピレンおよびエチレンを共重合して、前記プロピレン-エチレン共重合体(B)または23°Cにおけるn-デカン不溶部(D<sub>insol</sub>)が5.0重量%以下である共重合体を前記範囲の量で製造する工程である。
- [0071] 本発明における包装材料用プロピレン系樹脂組成物は、具体的には、二つ以上の

反応器を直列に連結した重合装置を用い、前記二つの工程([工程1]および[工程2])を連続的に実施することによって製造することが好ましい。

[0072] [工程1]は、重合温度0～100℃、重合圧力常圧～5MPaゲージ圧で、プロピレンを単独重合、またはプロピレンと少量のエチレンとを共重合させる工程である。[工程1]では、プロピレン単独重合、またはプロピレンと少量のエチレンとを共重合させることによって、[工程1]で製造されるプロピレン系(共)重合体が包装材料用プロピレン系樹脂組成物中の23℃におけるn-デカン不溶部(D<sub>insol</sub>)の主成分となるようにする。

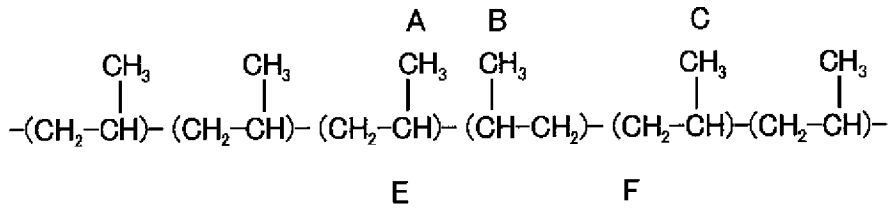
[0073] [工程2]は、重合温度0～100℃、重合圧力常圧～5MPaゲージ圧で、プロピレンとエチレンを共重合させる工程である。[工程2]では、プロピレンに対するエチレンのフィード量を[工程1]のときよりも多くすることによって、[工程2]で製造されるプロピレン-エチレン共重合体が包装材料用プロピレン系樹脂組成物中の23℃におけるn-デカン可溶部(D<sub>sol</sub>)の主成分となるようにする。

[0074] ここで、前記D<sub>insol</sub>は、実質的に包装材料用プロピレン系樹脂組成物に含まれるプロピレン系重合体(A)に相当する。また、前記D<sub>sol</sub>は、実質的に包装材料用プロピレン系樹脂組成物に含まれるプロピレン-エチレン共重合体(B)に相当する。

[0075] なお、包装材料用プロピレン系樹脂組成物で、実質的にプロピレン系重合体(A)に相当するD<sub>insol</sub>においてプロピレンの2,1-挿入結合量、1,3-挿入結合量が多い場合、実質的にプロピレン-エチレン共重合体(B)に相当するD<sub>sol</sub>の組成分布が広くなり、剛性、耐衝撃性が低下する場合がある。2,1-挿入および1,3-挿入とは、包装材料用プロピレン系樹脂組成物中におけるプロピレンの位置不規則単位であり、これらを含む部分構造は下記(i)および(ii)で表される。

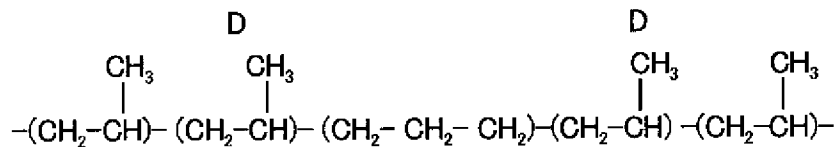
[0076] [化1]

構造(i)



および

構造(ii)



[0077] さらに[工程1]並びに[工程2]での重合終了後、必要に応じて公知の触媒失活処理工程、触媒残渣除去工程、乾燥工程等の後処理工程を行うことにより、包装材料用プロピレン系樹脂組成物がパウダーとして得られる。

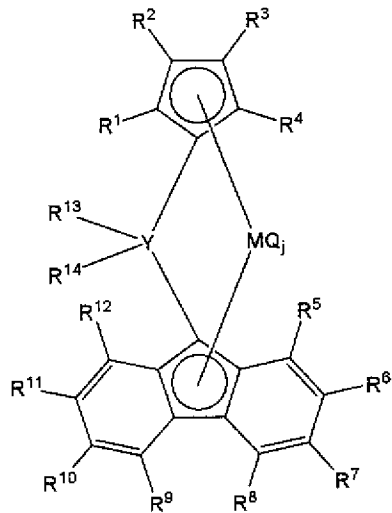
[0078] (6)メタロセン触媒

本発明において、プロピレン系重合体(A)、プロピレン-エチレン共重合体(B)またはプロピレン系樹脂組成物は、メタロセン触媒の存在下で製造されるのが好ましい。

[0079] 本発明で用いられるメタロセン触媒としては、メタロセン化合物、ならびに有機金属化合物、有機アルミニウムオキシ化合物およびメタロセン化合物と反応してイオン対を形成することのできる化合物から選ばれる少なくとも1種以上の化合物、さらに必要に応じて粒子状担体とからなるメタロセン触媒で、好ましくはアイソタクチックまたはシンジオタクチック構造等の立体規則性重合をすることのできるメタロセン触媒を挙げることができる。前記メタロセン化合物の中では、本願出願人による国際出願によって既に公開(WO01/27124)されている架橋性メタロセン化合物が好適に用いられる。

[0080] [化2]





• • • [I]

[0081] 上記一般式[I]において、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ は水素、炭化水素基、ケイ素含有基から選ばれ、それぞれ同一でも異なってもよい。このような炭化水素基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、アリル基、*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*-デカニル基などの直鎖状炭化水素基；イソプロピル基、*tert*-ブチル基、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-メチルプロピル基などの分岐状炭化水素基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、ノルボルニル基、アダマンチル基などの環状飽和炭化水素基；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、アントラセニル基などの環状不飽和炭化水素基；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などの環状不飽和炭化水素基の置換した飽和炭化水素基；メキシ基、エトキシ基、フェノキシ基、フリル基、*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、ピリル基、チエニル基などのヘテロ原子含有炭化水素基等を挙げることができる。ケイ素含有基としては、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などを挙げることができる。また、 $R^5$ から $R^{12}$ 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。こ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、オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル基、オクタメチルテトラヒドロジシクロペンタフルオレニル基などを挙げることができる。

[0082] 前記一般式[I]において、シクロペンタジエニル環に置換する $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ は水素、または炭素数1~20の炭化水素基であることが好ましい。炭素数1~20の炭化水素基としては、前述の炭化水素基を例示することができる。さらに好ましくは $R^3$ が炭素数1~20の炭化水素基である。

[0083] 前記一般式[I]において、フルオレン環に置換する $R^5$ から $R^{12}$ は炭素数1~20の炭化水素基であることが好ましい。炭素数1~20の炭化水素基としては、前述の炭化水素基を例示することができる。 $R^5$ から $R^{12}$ 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。

[0084] 前記一般式[I]において、シクロペンタジエニル環とフルオレニル環を架橋するYは第14族元素であることが好ましく、より好ましくは炭素、ケイ素、ゲルマニウムでありさらに好ましくは炭素原子である。このYに置換する $R^{13}$ 、 $R^{14}$ は炭素数1~20の炭化水素基が好ましい。これらは互いに同一でも異なってもよく、または互いに結合して環を形成してもよい。炭素数1~20の炭化水素基としては、前述の炭化水素基を例示することができる。さらに好ましくは $R^{14}$ は炭素数6~20のアリール(aryl)基である。アリール基としては、前述の環状不飽和炭化水素基、環状不飽和炭化水素基の置換した飽和炭化水素基、ヘテロ原子含有環状不飽和炭化水素基を挙げることができる。また、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ はそれぞれ同一でも異なってもよく、互いに結合して環を形成してもよい。このような置換基としては、フルオレニリデン基、10-ヒドロアントラセニリデン基、ジベンゾシクロヘプタジエニリデン基などが好ましい。

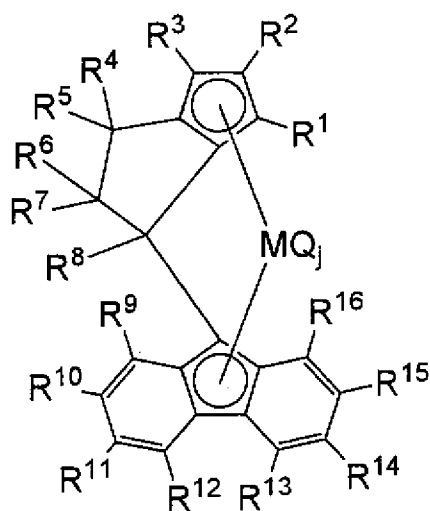
[0085] 前記一般式[I]において、Mは好ましくは第4族遷移金属であり、さらに好ましくはTi、Zr、Hf等が挙げられる。また、Qはハロゲン、炭化水素基、アニオン配位子または孤立電子対で配位可能な中性配位子から同一または異なる組合せで選ばれる。jは1~4の整数であり、jが2以上の時は、Qは互いに同一でも異なってもよい。ハロゲンの具体例としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素であり、炭化水素基の具体例として

は前述と同様のものなどが挙げられる。アニオン配位子の具体例としては、メキシ、tert-ブトキシ、フェノキシなどのアルコキシ基、アセテート、ベンゾエートなどのカルボキシレート基、メシレート、トシレートなどのスルホネート基等が挙げられる。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、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジオキサン、1,2-ジメトキシエタンなどのエーテル類等が挙げられる。Qは少なくとも1つがハロゲンまたはアルキル基であることが好ましい。

[0086] このような架橋メタロセン化合物としては、イソプロピリデン(3-tert-ブチル-5-メチル-シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン(3-tert-ブチル-5-メチル-シクロペンタジエニル)(3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン(3-tert-ブチル-5-メチル-シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン(3-tert-ブチル-5-メチル-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、ジフェニルメチレン(3-tert-ブチル-5-メチル-シクロペンタジエニル)(3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリドが好ましく用いられる。

[0087] また、下記一般式[II]で表されるメタロセン化合物も好適に使用することができる。

[0088] [化3]



... [II]

[0089] 一般式[I]中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ は水素原子、炭化水素原子基、ケイ素含有基から選ばれ、それぞれ同一でも異なってもよく、 $R^1$ から $R^{16}$ 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。ただし $R^2$ はアリール基ではない。なお、ここで言うアリール基とは芳香族炭化水素基において共役 $sp^2$ 炭素上に遊離原子価をもつ置換基、例えばフェニル基、トリル基、ナフチル基などを指し、ベンジル基やフェネチル基、フェニルジメチルシリル基などは含まない。炭化水素基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、アリル基、*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*-デカニル基などの直鎖状炭化水素基；イソプロピル基、*tert*-ブチル基、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-メチルプロピル基などの分岐状炭化水素基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、ノルボルニル基、アダマンチル基、メチルシクロヘキシル基、メチルアダマンチル基などの環状飽和炭化水素基；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、アントラセニル基などの環状不飽和炭化水素基；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などの環状不飽和炭化水素基の置換した飽和炭化水素基；メトキシ基、エトキシ基、フェノキシ基、フリル基、*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、ピリル基、チエニル基などのヘテロ原子含有炭化水素基等を挙げるができる。ケイ素含有基としては、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などを挙げるができる。また、フルオレニル環の $R^9$ から $R^{16}$ 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。こ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、オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル基、オクタメチルテトラヒドロジシクロペンタフルオレニル基などを挙げるができる。

[0090] 前記一般式[I]において、 $R^1$ および $R^3$ は水素原子であることが好ましい。さらに $R^6$ および $R^7$ から選ばれる少なくとも1つは水素原子であることが好ましく、 $R^6$ および $R^7$ は共

に水素原子であることがより好ましい。

- [0091] 前記一般式[II]において、シクロペンタジエニル環に置換する $R^2$ はアリール基ではなく、水素原子または炭素数1~20の炭化水素基であることが好ましい。炭素数1~20の炭化水素基としては、前述の炭化水素基を例示することができる。 $R^2$ としては炭化水素基が好ましく、メチル基、エチル基、イソプロピル基、tert-ブチル基が好ましく、特に好ましくはtert-ブチル基である。
- [0092]  $R^4$ および $R^5$ は水素原子、炭素数1~20のアルキル基およびアリール基から選ばれ、好ましくは炭素数1~20の炭化水素基である。 $R^4$ および $R^5$ は、メチル基およびフェニル基から選ばれることがさらに好ましく、 $R^4$ と $R^5$ が同一であることが特に好ましい。
- [0093] 前記一般式[II]において、フルオレン環上の $R^9$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ および $R^{16}$ は水素原子であることが好ましい。
- [0094] 前記一般式[II]において、Mは第4族遷移金属であり、具体的にはTi、Zr、Hf等が挙げられる。また、Qはハロゲン原子、炭化水素原子基、アニオン配位子、及び孤立電子対で配位可能な中性配位子からなる群より選ばれる。jは1~4の整数であり、jが2以上の時は、Qは互いに同一でも異なってもよい。ハロゲン原子の具体例としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素であり、炭化水素基の具体例としては前述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、メキシ、tert-ブトキシ、フェノキシなどのアルコキシ基、アセテート、ベンゾエートなどのカルボキシレート基、メシレート、トシレートなどのスルホネート基、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、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジオキサン、1,2-ジメトキシエタンなどのエーテル類等が挙げられる。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。
- [0095] 本発明に係わる、前記一般式[III]で表されるメタロセン化合物としては、[3-(フルオレニル)(1,2,3,3a-テトラヒドロペンタレン)]ジルコニウムジクロライド、[3-(2',7'-ジ-tert-ブチルフルオレニル)(1,2,3,3a-テトラヒドロペンタレン)]ジルコニウムジクロライド、[3-(3',6'-ジ-tert-ブチルフルオレニル)(1,2,3,3a-テトラヒドロペンタレン)]ジルコニウムジク

ロライド、[3-(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]フルオレニル)(1,2,3,3a-テトラヒドロペンタレン)]ジルコニウムジクロライド、[3-(フルオレニル)(1,1,3,5-テトラメチル-1,2,3,3a-テトラヒドロペンタレン)]ジルコニウムジクロライド、[3-(2',7'-ジ-tert-ブチルフルオレニル)(1,1,3,5-テトラメチル-1,2,3,3a-テトラヒドロペンタレン)]ジルコニウムジクロライド、[3-(3',6'-ジ-tert-ブチルフルオレニル)(1,1,3,5-テトラメチル-1,2,3,3a-テトラヒドロペンタレン)]ジルコニウムジクロライド、[3-(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]フルオレニル)(1,1,3,5-テトラメチル-1,2,3,3a-テトラヒドロペンタレン)]ジルコニウムジクロライド、

[3-(フルオレニル)(1,1-ジメチル-5-tert-ブチル-1,2,3,3a-テトラヒドロペンタレン)]ジルコニウムジクロライド、[3-(2',7'-ジ-tert-ブチルフルオレニル)(1,1-ジメチル-5-tert-ブチル-1,2,3,3a-テトラヒドロペンタレン)]ジルコニウムジクロライド、[3-(3',6'-ジ-tert-ブチルフルオレニル)(1,1-ジメチル-5-tert-ブチル-1,2,3,3a-テトラヒドロペンタレン)]ジルコニウムジクロライド、[3-(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]フルオレニル)(1,1-ジメチル-5-tert-ブチル-1,2,3,3a-テトラヒドロペンタレン)]ジルコニウムジクロライド、[3-(フルオレニル)(1,1,3-トリエチル-2-メチル5-tert-ブチル-1,2,3,3a-テトラヒドロペンタレン)]ジルコニウムジクロライド、[3-(2',7'-ジ-tert-ブチルフルオレニル)(1,1,3-トリエチル-2-メチル5-tert-ブチル-1,2,3,3a-テトラヒドロペンタレン)]ジルコニウムジクロライド、

[3-(3',6'-ジ-tert-ブチルフルオレニル)(1,1,3-トリエチル-2-メチル5-tert-ブチル-1,2,3,3a-テトラヒドロペンタレン)]ジルコニウムジクロライド、[3-(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]フルオレニル)(1,1,3-トリエチル-2-メチル5-tert-ブチル-1,2,3,3a-テトラヒドロペンタレン)]ジルコニウムジクロライド、[3-(フルオレニル)(1,3-ジメチル-5-tert-ブチル-1,2,3,3a-テトラヒドロペンタレン)]ジルコニウムジクロライド、[3-(2',7'-ジ-tert-ブチルフルオレニル)(1,3-ジメチル-5-tert-ブチル-1,2,3,3a-テトラヒドロペンタレン)]ジルコニウムジクロライド、[3-(3',6'-ジ-tert-ブチルフルオレニル)(1,3-ジメチル-5-tert-ブチル-1,2,3,3a-テトラヒドロペンタレン)]ジルコニウムジクロライド、[3-(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]フルオレニル)(1,3-ジメチル-5-tert-ブチル-1,2,3,3a-テトラヒドロペンタレン)]ジルコニウムジクロライド、

ロライド、

[3-(フルオレニル)(1,1,3-トリメチル-5-エチル-1,2,3,3a-テトラヒドロペンタレン)]ジルコニウムジクロライド、[3-(2',7'-ジ-tert-ブチルフルオレニル)(1,1,3-トリメチル-5-エチル-1,2,3,3a-テトラヒドロペンタレン)]ジルコニウムジクロライド、[3-(3',6'-ジ-tert-ブチルフルオレニル)(1,1,3-トリメチル-5-エチル-1,2,3,3a-テトラヒドロペンタレン)]ジルコニウムジクロライド、[3-(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]フルオレニル)(1,1,3-トリメチル-5-エチル-1,2,3,3a-テトラヒドロペンタレン)]ジルコニウムジクロライド、[3-(フルオレニル)(1,1,3-トリメチル-5-トリメチルシリル-1,2,3,3a-テトラヒドロペンタレン)]ジルコニウムジクロライド、[3-(2',7'-ジ-tert-ブチルフルオレニル)(1,1,3-トリメチル-5-トリメチルシリル-1,2,3,3a-テトラヒドロペンタレン)]ジルコニウムジクロライド、[3-(3',6'-ジ-tert-ブチルフルオレニル)(1,1,3-トリメチル-5-トリメチルシリル-1,2,3,3a-テトラヒドロペンタレン)]ジルコニウムジクロライド、

[3-(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]フルオレニル)(1,1,3-トリメチル-5-トリメチルシリル-1,2,3,3a-テトラヒドロペンタレン)]ジルコニウムジクロライド、[3-(フルオレニル)(3-メチル-5-tert-ブチル-1,2,3,3a-テトラヒドロペンタレン)]ジルコニウムジクロライド、[3-(2',7'-ジ-tert-ブチルフルオレニル)(3-メチル-5-tert-ブチル-1,2,3,3a-テトラヒドロペンタレン)]ジルコニウムジクロライド、[3-(3',6'-ジ-tert-ブチルフルオレニル)(3-メチル-5-tert-ブチル-1,2,3,3a-テトラヒドロペンタレン)]ジルコニウムジクロライド、

[3-(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]フルオレニル)(3-メチル-5-tert-ブチル-1,2,3,3a-テトラヒドロペンタレン)]ジルコニウムジクロライド、[3-(フルオレニル)(1-フェニル-3-メチル-5-tert-ブチル-1,2,3,3a-テトラヒドロペンタレン)]ジルコニウムジクロライド、[3-(2',7'-ジ-tert-ブチルフルオレニル)(1-フェニル-3-メチル-5-tert-ブチル-1,2,3,3a-テトラヒドロペンタレン)]ジルコニウムジクロライド、[3-(3',6'-ジ-tert-ブチルフルオレニル)(1-フェニル-3-メチル-5-tert-ブチル-1,2,3,3a-テトラヒドロペンタレン)]ジルコニウムジクロライド、

[3-(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]フルオレニル)(1-フェニル-3-メチル-5-tert-ブチル-1,2,3,3a-テトラヒドロペンタレン)]ジルコニウムジク

ロライド、[3-(フルオレニル)(1-p-トリル-3-メチル-5-tert-ブチル-1,2,3,3a-テトラヒドロペンタレン)]ジルコニウムジクロライド、[3-(2',7'-ジ-tert-ブチルフルオレニル)(1-p-トリル-3-メチル-5-tert-ブチル-1,2,3,3a-テトラヒドロペンタレン)]ジルコニウムジクロライド、[3-(3',6'-ジ-tert-ブチルフルオレニル)(1-p-トリル-3-メチル-5-tert-ブチル-1,2,3,3a-テトラヒドロペンタレン)]ジルコニウムジクロライド、[3-(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]フルオレニル)(1-p-トリル-3-メチル-5-tert-ブチル-1,2,3,3a-テトラヒドロペンタレン)]ジルコニウムジクロライド、

[3-(フルオレニル)(1,3-ジフェニル-5-tert-ブチル-1,2,3,3a-テトラヒドロペンタレン)]ジルコニウムジクロライド、[3-(2',7'-ジ-tert-ブチルフルオレニル)(1,3-ジフェニル-5-tert-ブチル-1,2,3,3a-テトラヒドロペンタレン)]ジルコニウムジクロライド、[3-(3',6'-ジ-tert-ブチルフルオレニル)(1,3-ジフェニル-5-tert-ブチル-1,2,3,3a-テトラヒドロペンタレン)]ジルコニウムジクロライド、[3-(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]フルオレニル)(1,3-ジフェニル-5-tert-ブチル-1,2,3,3a-テトラヒドロペンタレン)]ジルコニウムジクロライド、

[3-(フルオレニル)(1,3-ジフェニル-1-メチル-5-tert-ブチル-1,2,3,3a-テトラヒドロペンタレン)]ジルコニウムジクロライド、[3-(2',7'-ジ-tert-ブチルフルオレニル)(1,3-ジフェニル-1-メチル-5-tert-ブチル-1,2,3,3a-テトラヒドロペンタレン)]ジルコニウムジクロライド、[3-(3',6'-ジ-tert-ブチルフルオレニル)(1,3-ジフェニル-1-メチル-5-tert-ブチル-1,2,3,3a-テトラヒドロペンタレン)]ジルコニウムジクロライド、

[3-(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]フルオレニル)(1,3-ジフェニル-1-メチル-5-tert-ブチル-1,2,3,3a-テトラヒドロペンタレン)]ジルコニウムジクロライド、[3-(フルオレニル)(1,3-ジ(p-トリル)-1-メチル-5-tert-ブチル-1,2,3,3a-テトラヒドロペンタレン)]ジルコニウムジクロライド、[3-(2',7'-ジ-tert-ブチルフルオレニル)(1,3-ジ(p-トリル)-1-メチル-5-tert-ブチル-1,2,3,3a-テトラヒドロペンタレン)]ジルコニウムジクロライド、[3-(3',6'-ジ-tert-ブチルフルオレニル)(1,3-ジ(p-トリル)-1-メチル-5-tert-ブチル-1,2,3,3a-テトラヒドロペンタレン)]ジルコニウムジクロライド、

[3-(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]フルオレニル)(1,3-ジ(p-トリル)-1-メチル-5-tert-ブチル-1,2,3,3a-テトラヒドロペンタレン)]ジルコニウ



ムジクロライド、[3-(フルオレニル)(3-フェニル-5-tert-ブチル-1,2,3,3a-テトラヒドロペンタレン)]ジルコニウムジクロライド、[3-(2',7'-ジ-tert-ブチルフルオレニル)(3-フェニル-5-tert-ブチル-1,2,3,3a-テトラヒドロペンタレン)]ジルコニウムジクロライド、[3-(3',6'-ジ-tert-ブチルフルオレニル)(3-フェニル-5-tert-ブチル-1,2,3,3a-テトラヒドロペンタレン)]ジルコニウムジクロライド、

[3-(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]フルオレニル)(3-フェニル-5-tert-ブチル-1,2,3,3a-テトラヒドロペンタレン)]ジルコニウムジクロライド、[3-(フルオレニル)(1-メチル-3-フェニル-5-tert-ブチル-1,2,3,3a-テトラヒドロペンタレン)]ジルコニウムジクロライド、[3-(2',7'-ジ-tert-ブチルフルオレニル)(1-メチル-3-フェニル-5-tert-ブチル-1,2,3,3a-テトラヒドロペンタレン)]ジルコニウムジクロライド、

[3-(3',6'-ジ-tert-ブチルフルオレニル)(1-メチル-3-フェニル-5-tert-ブチル-1,2,3,3a-テトラヒドロペンタレン)]ジルコニウムジクロライド、[3-(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]フルオレニル)(1-メチル-3-フェニル-5-tert-ブチル-1,2,3,3a-テトラヒドロペンタレン)]ジルコニウムジクロライド、[3-(フルオレニル)(1,1-ジメチル-3-フェニル-5-tert-ブチル-1,2,3,3a-テトラヒドロペンタレン)]ジルコニウムジクロライド、[3-(2',7'-ジ-tert-ブチルフルオレニル)(1,1-ジメチル-3-フェニル-5-tert-ブチル-1,2,3,3a-テトラヒドロペンタレン)]ジルコニウムジクロライド、

[3-(3',6'-ジ-tert-ブチルフルオレニル)(1,1-ジメチル-3-フェニル-5-tert-ブチル-1,2,3,3a-テトラヒドロペンタレン)]ジルコニウムジクロライド、[3-(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]フルオレニル)(1,1-ジメチル-3-フェニル-5-tert-ブチル-1,2,3,3a-テトラヒドロペンタレン)]ジルコニウムジクロライド、[3-(フルオレニル)(1,1,3-トリメチル-5-tert-ブチル-1,2,3,3a-テトラヒドロペンタレン)]ハフニウムジクロライド、[3-(2',7'-ジ-tert-ブチルフルオレニル)(1,1,3-トリメチル-5-tert-ブチル-1,2,3,3a-テトラヒドロペンタレン)]ハフニウムジクロライド、

[3-(3',6'-ジ-tert-ブチルフルオレニル)(1,1,3-トリメチル-5-tert-ブチル-1,2,3,3a-テトラヒドロペンタレン)]ハフニウムジクロライド、[3-(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]フルオレニル)(1,1,3-トリメチル-5-tert-ブチル-1,2,3,3a-テトラヒドロペンタレン)]ハフニウムジクロライド、[3-(フルオレニル)(1,1,3-トリメチル-5-

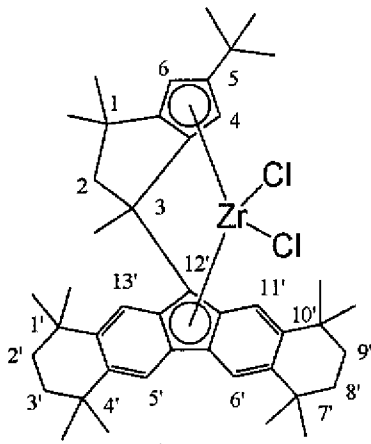
tert-ブチル-1,2,3,3a-テトラヒドロペンタレン)]チタニウムジクロライド、[3-(2',7'-ジ-tert-ブチルフルオレニル)(1,1,3-トリメチル-5-tert-ブチル-1,2,3,3a-テトラヒドロペンタレン)]チタニウムジクロライド、

[3-(3',6'-ジ-tert-ブチルフルオレニル)(1,1,3-トリメチル-5-tert-ブチル-1,2,3,3a-テトラヒドロペンタレン)]チタニウムジクロライド、[3-(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]フルオレニル)(1,1,3-トリメチル-5-tert-ブチル-1,2,3,3a-テトラヒドロペンタレン)]チタニウムジクロライド、特に好ましい化合物としては、[3-(フルオレニル)(1,1,3-トリメチル-5-tert-ブチル-1,2,3,3a-テトラヒドロペンタレン)]ジルコニウムジクロライド、

[3-(2',7'-ジ-tert-ブチルフルオレニル)(1,1,3-トリメチル-5-tert-ブチル-1,2,3,3a-テトラヒドロペンタレン)]ジルコニウムジクロライド、[3-(3',6'-ジ-tert-ブチルフルオレニル)(1,1,3-トリメチル-5-tert-ブチル-1,2,3,3a-テトラヒドロペンタレン)]ジルコニウムジクロライド、[3-(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]フルオレニル)(1,1,3-トリメチル-5-tert-ブチル-1,2,3,3a-テトラヒドロペンタレン)]ジルコニウムジクロライドを例示することができる。

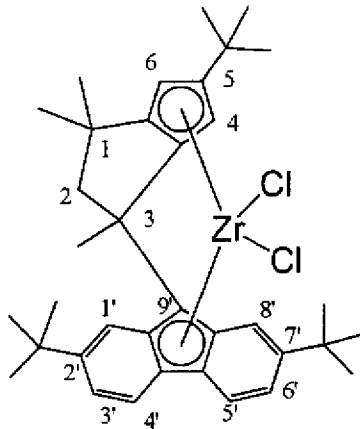
[0096] ただし、本発明のメタロセン化合物[m]は、上記例示化合物に何ら限定されるものではなく、本願請求の範囲で定義された要件を満たす全ての化合物を包含するものである。なお、上記化合物の命名に用いた位置番号を[3-(1',1',4',4',7',7',10',10'-オクタメチルオクタヒドロジベンゾ[b,h]フルオレニル)(1,1,3-トリメチル-5-tert-ブチル-1,2,3,3a-テトラヒドロペンタレン)]ジルコニウムジクロライド、および[3-(2',7'-ジ-tert-ブチルフルオレニル)(1,1,3-トリメチル-5-tert-ブチル-1,2,3,3a-テトラヒドロペンタレン)]ジルコニウムジクロライドを例にとりそれぞれ下式[II']及び式[II'']に示す。

[0097] [化4]



…[II' ]

[0098] [化5]



…[II' ' ]

[0099] なお、本発明に係わるメタロセン触媒において、前記一般式[I]、[II]で表わされる第4族遷移金属化合物とともに用いられる、有機金属化合物、有機アルミニウムオキシ化合物、および遷移金属化合物と反応してイオン対を形成する化合物から選ばれた少なくとも1種の化合物、さらには必要に応じて用いられる粒子状担体については、本出願人による前記公報(WO01/27124)または特開平11-315109号公報中に開示された化合物を制限無く使用することができる。

[0100] (7)シートまたはフィルム

本発明のシートまたはフィルムは、本発明の前記包装材料用プロピレン系樹脂組成物から得られるシートまたはフィルムである。

[0101] かかるシートまたはフィルムは、包装材料用プロピレン系樹脂組成物を用い、種々公知の成形方法、例えば、押出し機の先端にT-ダイあるいはサーキュラーダイを備

えたフィルム成形機で製造し得る。

- [0102] 本発明のシートまたはフィルムの厚さは、用途に応じて種々決め得るが、通常、10  $\mu$  m $\sim$ 2mm、好ましくは10 $\sim$ 200  $\mu$  mの範囲にある。本発明のフィルムは、比較的薄いフィルムとしても低温での耐衝撃性に優れている。
- [0103] 本発明のシートまたはフィルムは、未延伸フィルムでも延伸フィルムでもよいが、未延伸フィルムが好ましい。
- [0104] 本発明のシートまたはフィルムは単層でもレトルト用フィルム等の包装材料として使用し得るが、延伸または未延伸ポリアミドフィルム、一軸または二軸延伸ポリエステルフィルム、アルミニウム箔または紙等とラミネートすることにより、複層のレトルト用フィルムとして用いることができる。また、単層および多層のプロテクトフィルムとすることにより、光学シートや金属の表面保護材料として使用することができる。さらに、医療用包装材料または鮮度保持包装用材料として使用することもできる。特に鮮度保持包装用材料としては、第2の態様の包装材料用プロピレン系樹脂組成物が好適である。

## 実施例

- [0105] 次に本発明を実施例に基づき詳細に説明するが、本発明はかかる実施例に限定されるものではない。本発明において採用した分析方法は以下の通りである。
- [0106] [m1] MFR(メルトフローレート)  
MFRは、ASTM D1238(230 $^{\circ}$ C、荷重2.16kg)に従って測定した。
- [0107] [m2] 融点(T<sub>m</sub>)  
示差走査熱量計(DSC、パーキンエルマー社製)を用いて測定を行った。ここで、第3stepにおける吸熱ピークを融点(T<sub>m</sub>)と定義した。
- [0108] (測定条件)  
第1step : 10 $^{\circ}$ C/minで240 $^{\circ}$ Cまで昇温し、10min間保持する。
- [0109] 第2step : 10 $^{\circ}$ C/minで60 $^{\circ}$ Cまで降温する。
- [0110] 第3step : 10 $^{\circ}$ C/minで240 $^{\circ}$ Cまで昇温する。
- [0111] [m3] 極限粘度[ $\eta$ ]  
デカリン溶媒を用いて、135 $^{\circ}$ Cで測定した。サンプル約20mgをデカリン15mlに溶解

し、135°Cのオイルバス中で比粘度  $\eta_{sp}$  を測定した。このデカリン溶液にデカリン溶媒を5ml追加して希釈後、同様にして比粘度  $\eta_{sp}$  を測定した。この希釈操作をさらに2回繰り返し、濃度(C)を0に外挿した時の  $\eta_{sp}/C$  の値を極限粘度として求めた。

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

[m4] Mw/Mn測定[重量平均分子量(Mw)、数平均分子量(Mn)]

ウォーターズ社製GPC-150C Plusを用い以下の様にして測定した。分離カラムは、TSKgel GMH6-HT及びTSK gel GMH6-HTLであり、カラムサイズはそれぞれ内径7.5mm、長さ600mmであり、カラム温度は140°Cとし、移動相にはo-ジクロロベンゼン(和光純薬工業)および酸化防止剤としてBHT(和光純薬工業)0.025重量%を用い、1.0 ml/分で移動させ、試料濃度は0.1重量%とし、試料注入量は500マイクロリットルとし、検出器として示差屈折計を用いた。標準ポリスチレンは、分子量が  $M_w < 1000$  および  $M_w > 4 \times 10^6$  については東ソー社製を用い、 $1000 \leq M_w \leq 4 \times 10^6$  についてはプレッシャーケミカル社製を用い、汎用較正法を用いてPPに換算した。なお、PS、PPのMark-Houwink係数はそれぞれ、文献(J. Polym. Sci., Part A-2, 8, 1803 (1970)、Makromol. Chem., 177, 213 (1976))に記載の値を用いた。

[m5] 23°Cにおけるn-デカン可溶部量(D<sub>sol</sub>)

最終生成物(すなわち、本発明に用いられるプロピレン系樹脂組成物)のサンプル5gにn-デカン200mlを加え、145°Cで30分間加熱溶解した。約3時間かけて、23°Cまで冷却させ、30分間放置した。その後、析出物(以下、23°Cにおけるn-デカン不溶部:D<sub>insol</sub>)をろ別した。ろ液を約3倍量のアセトン中入れ、n-デカン中に溶解していた成分を析出させた。析出物(A)とアセトンをろ別し、析出物を乾燥した。なお、ろ液側を濃縮乾固しても残渣は認められなかった。23°Cにおけるn-デカン可溶部量は、以下の式によって求めた。

$$[0113] \quad 23^\circ\text{Cにおけるn-デカン可溶部量(重量\%)} = [\text{析出物(A)重量} / \text{サンプル重量}] \times 100$$

[m6] エチレンに由来する構成単位の含量

プロピレン-エチレン共重合体(B)およびD<sub>insol</sub>、D<sub>sol</sub>中のエチレンに由来する構成単位の濃度を測定するために、サンプル20~30mgを1,2,4-トリクロロベンゼン/重ベンゼン(2:1)溶液0.6mlに溶解後、炭素核磁気共鳴分析(<sup>13</sup>C-NMR)を行った。プロピ

レン、エチレン、 $\alpha$ -オレフィンの定量はダイアッド連鎖分布より求めた。例えば、プロピレン-エチレン共重合体の場合、 $PP=S_{\alpha\alpha}$ 、 $EP=S_{\alpha\gamma}+S_{\alpha\beta}$ 、 $EE=1/2(S_{\beta\delta}+S_{\delta\delta})+1/4S_{\gamma\delta}$ を用い、以下の計算式(Eq-1)および(Eq-2)により求めた。

$$[0114] \quad \text{プロピレン(mol\%)} = (PP+1/2EP) \times 100 / [(PP+1/2EP)+(1/2EP+EE)] \quad \dots(Eq-1)$$

$$\text{エチレン(mol\%)} = (1/2EP+EE) \times 100 / [(PP+1/2EP)+(1/2EP+EE)] \quad \dots(Eq-2)$$

なお、本実施例における $D_{insol}$ のエチレン量および $\alpha$ -オレフィン量の単位は、重量%に換算して表記した。

[0115] [m7] 2,1-挿入結合量、1,3-挿入結合量

サンプル20~30mgを1,2,4-トリクロロベンゼン/重ベンゼン(2:1)溶液0.6mlに溶解後、炭素核磁気共鳴分析( $^{13}C$ -NMR)を行った。2,1-挿入で形成されたモノマーは、ポリマー鎖中において前記の部分構造(i)で表される位置不規則単位を形成する。全プロピレン挿入に対する2,1-プロピレンモノマー挿入量は、下記の式で計算した。

[0116] [数1]

$$\text{2,1-挿入に基づく位置不規則単位の割合 (\%)} = \frac{0.5 \times [\text{メチル基(16.5-17.5ppm)の面積}]}{\Sigma ICH_3 + (I\alpha\delta + I\beta\gamma) / 4} \times 100$$

[0117] この式において、 $\Sigma ICH_3$ は全メチル基の面積を示す。また、 $I\alpha\delta$ および $I\beta\gamma$ はそれぞれ $\alpha\beta$ ピーク(37.1ppm付近で共鳴)の面積、 $\beta\gamma$ ピーク(27.3ppm付近で共鳴)の面積を示す。なお、これらメチレンピークの命名は、Carmanらの方法(Rubber Chem. Technol., 44(1971), 781)に従った。

[0118] 同様に、全プロピレン挿入に対する前記の部分構造(ii)で表される1,3-プロピレンモノマー挿入量は、下記の式で計算した。

[0119] [数2]

$$\text{1,3-挿入に基づく位置不規則単位の割合 (\%)} = \frac{(I\alpha\delta + I\beta\gamma) / 4}{\Sigma ICH_3 + (I\alpha\delta + I\beta\gamma) / 4} \times 100$$

[0120] [m8] 密度

エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体の密度の測定は測定サンプルを120°Cで1時間熱処理し、1時間かけて直線的に室温まで徐冷したのち、密度勾配管で測定した

[0121] [m9] フィルムの剛性

JIS K 6781に準じてフィルムのヤング率を測定し、剛性を評価した。

## [0122] &lt;試験条件&gt;

温度: 23°C

引張速度: 200mm/min

チャック間距離: 80mm

[m10] フィルムの耐衝撃性

フィルムを5cm×5cmにサンプリングし、所定温度下でインパクトテスター(下から上へハンマーを突きあげる方式)で面衝撃強度を測定し、耐衝撃性を評価した。

## [0123] &lt;試験条件&gt;

温度: -10°C

ハンマー: 先端 1インチ、荷重 3.0J

[m11] フィルムのヘイズ(HAZE)

ASTM D-1003に準拠して測定した。

[0124] [m12] フィルムの耐ブロッキング性

MD方向10cm×TD方向10cmのフィルムのチルロール面どうしを重ね合わせ、50°Cの恒温槽に200g/cm<sup>2</sup>の荷重下で3日間保持する。その後、23°C、湿度50%の室内にて24時間以上状態調節した後、引張速度200mm/minで剥離させたときの剥離強度を測定し、剥離強度を試験片幅で割った値をブロッキング係数とし、耐ブロッキング性を評価した。ここで、ブロッキング係数が小さいほど、耐ブロッキング性に優れる。

[0125] [m13] フィルムのヒートシール強度

フィルムを5mm幅にサンプリングし、ヒートシール時間1秒、ヒートシール圧力0.2MPaでシールした。シールしたフィルムの両端を300mm/minで引張り、剥離する最大強度を測定した。なお、シールバーの上部を200°Cの指定温度に設定し、下部の温度を70°Cとした。

[0126] [m14] フィルムのガス透過性

(株)東洋精機製作所製 ガス透過率測定装置 MT-C3型を用い、JIS K7126のA法に準拠して、23°C、0%RHの条件にて測定した。

[0127] [m15] 弾性率の温度依存性

耐熱性の指標として、以下の条件に従って、弾性率の温度依存性を測定した。具体的には、ペレットをプレス成形で成形品を作成し、固体粘弾性測定装置で温度分散測定を行った。

- [0128] 測定装置 : RSA-II (TA製)  
 測定モード : 引張モード (Autotension, Autostrain制御)  
 測定温度 : -80~150°C (測定可能な温度まで)  
 昇温速度 : 3°C/min  
 試料サイズ : 幅5mm×厚さ0.4mm  
 初期Gap(L<sub>0</sub>) : 21.5mm  
 雰囲気 : N<sub>2</sub>

[製造例1a] プロピレン系ブロック共重合体(C2-1a)の製造

(1) 固体触媒担体の製造

1L枝付フラスコにSiO<sub>2</sub> 300gをサンプリングし、トルエン800mLを入れ、スラリー化した後、5L4つ口フラスコへ移液をし、トルエン260mLを加えた。メチルアルミノキサンの(以下、MAO)のトルエン溶液(10重量%溶液)を2830mL加え、室温下で30分間攪拌した。1時間かけて110°Cまで昇温し、4時間反応させた。反応終了後、室温まで降温した。冷却後、上澄みトルエン液を除去し、再びトルエンを加え、置換率が95%になるまで、置換を行った。

[0129] (2) 固体触媒の製造(担体への金属触媒成分の担持)

グローブボックス内にて、5Lの4つ口フラスコに[3-(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]フルオレニル)(1,1,3-トリメチル-5-tert-ブチル-1,2,3,3a-テトラヒドロペンタレン)]ジルコニウムジクロライドを2.0g秤取った。フラスコを外へ出し、トルエン0.46リットルと(1)で調製したMAO/SiO<sub>2</sub>/トルエンスラリー1.4リットルを窒素下に加え、30分間攪拌し担持を行った。得られた[3-(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]フルオレニル)(1,1,3-トリメチル-5-te



rt-ブチル-1,2,3,3a-テトラヒドロペンタレン)]ジルコニウムジクロライド/MAO/SiO<sub>2</sub> /トルエンスラリーはn-ヘプタンにて99%置換を行い、最終的なスラリー量を4.5リットルとした。この操作は、室温で行った。

[0130] (3)前重合触媒の製造

前記(2)で調製した固体触媒成分404g、トリエチルアルミニウム218mL、ヘプタン100Lを内容量200Lの攪拌機付きオートクレーブに挿入し、内温15~20°Cに保ちエチレンを1212g挿入し、180分間攪拌しながら反応させた。重合終了後、固体成分を沈降させ、上澄み液を除去し、ヘプタンで2回洗浄した。得られた前重合触媒を精製ヘプタンに再懸濁して、固体触媒成分濃度で4g/Lとなるよう、ヘプタンにより調整を行った。この前重合触媒は固体触媒成分1g当りポリエチレンを3g含んでいた。

[0131] (4)本重合

内容量58Lの管状重合器にプロピレンを30kg/時間、水素を2NL/時間、前記(3)で製造した触媒スラリーを固体触媒成分として3.5g/時間、トリエチルアルミニウム2.3ml/時間を連続的に供給し、気相の存在しない満液の状態にて重合を行なった。管状反応器の温度は30°Cであり、圧力は3.1MPa/Gであった。

[0132] 得られたスラリーを内容量100Lの攪拌機付きベッセル重合器へ送り、さらに重合を行った。プロピレンを15kg/時間、水素を気相部の水素濃度が0.2mol%になるように重合器へ供給した。重合温度70°C、圧力3.0MPa/Gで重合を行った。

[0133] 得られたスラリーを内容量2.4Lの挟み込み管に移送し、ガス化させ、気固分離を行った後、480Lの気相重合器にポリプロピレンホモポリマーパウダーを送り、エチレン/プロピレンブロック共重合を行った。気相重合器内のガス組成が、エチレン/(エチレン+プロピレン)=0.52(モル比)、水素/エチレン=0(モル比)になるように、プロピレン、エチレン、水素を連続的に供給した。重合温度70°C、圧力1.1MPa/Gで重合を行った。

[0134] 得られたプロピレン系ブロック共重合体を、80°Cで真空乾燥した。

[0135] [製造例2a]プロピレン系ブロック共重合体(C2-2a)の製造

重合方法を以下の様に変えた以外は、製造例1aと同様の方法で包装材料用プロピレン系樹脂組成物を製造した。

## [0136] (1)本重合

内容量58Lの管状重合器にプロピレンを30kg/時間、水素を1NL/時間、製造例1a(3)で製造した触媒スラリーを固体触媒成分として6.2g/時間、トリエチルアルミニウム2.3ml/時間を連続的に供給し、気相の存在しない満液の状態にて重合した。管状反応器の温度は30°Cであり、圧力は3.1MPa/Gであった。

[0137] 得られたスラリーは内容量100Lの攪拌機付きベッセル重合器へ送り、更に重合を行った。重合器へは、プロピレンを15kg/時間、水素を気相部の水素濃度が0.09mol%になるように供給した。重合温度70°C、圧力3.0MPa/Gで重合を行った。

[0138] 得られたスラリーを内容量2.4Lの挟み込み管に移送し、ガス化させ、気固分離を行った後、480Lの気相重合器にポリプロピレンホモポリマーパウダーを送り、エチレン/プロピレンブロック共重合を行った。気相重合器内のガス組成が、エチレン/(エチレン+プロピレン)=0.10(モル比)、水素/エチレン=0(モル比)になるようにプロピレン、エチレン、水素を連続的に供給した。重合温度70°C、圧力1.1MPa/Gで重合を行った。

[0139] 得られたプロピレン系ブロック共重合体を、80°Cで真空乾燥した。

## [0140] [製造例3a]プロピレン系ブロック共重合体(C2-3a)の製造

重合方法を以下の様に変えた以外は、製造例1aと同様の方法でプロピレン系ブロック共重合体を製造した。

## [0141] (1)本重合

内容量58Lの管状重合器にプロピレンを30kg/時間、水素を1NL/時間、製造例1a(3)で製造した触媒スラリーを固体触媒成分として6.2g/時間、トリエチルアルミニウム2.3ml/時間を連続的に供給し、気相の存在しない満液の状態にて重合した。管状反応器の温度は30°Cであり、圧力は3.1MPa/Gであった。

[0142] 得られたスラリーは内容量100Lの攪拌機付きベッセル重合器へ送り、更に重合を行った。プロピレンを15kg/時間、水素を気相部の水素濃度が0.09mol%になるように重合器へ供給した。重合温度70°C、圧力3.0MPa/Gで重合を行った。

[0143] 得られたスラリーを内容量2.4Lの挟み込み管に移送し、ガス化させ、気固分離を行った後、480Lの気相重合器にポリプロピレンホモポリマーパウダーを送り、エチレ

ン/プロピレンブロック共重合を行った。気相重合器内のガス組成が、エチレン/(エチレン+プロピレン)=0.10(モル比)、水素/エチレン=0(モル比)になるようにプロピレン、エチレン、水素を連続的に供給した。重合温度70°C、圧力0.9MPa/Gで重合を行った。

[0144] 得られたプロピレン系ブロック共重合体を、80°Cで真空乾燥した。

[0145] [製造例4a]プロピレン系ブロック共重合体(C2-4a)の製造

重合方法を以下の様に変えた以外は、製造例1aと同様の方法でプロピレン系ブロック共重合体を製造した。

[0146] (1)本重合

内容量58Lの管状重合器にプロピレンを30kg/時間、水素を1NL/時間、製造例1a(3)で製造した触媒スラリーを固体触媒成分として6.2g/時間、トリエチルアルミニウム2.3ml/時間を連続的に供給し、気相の存在しない満液の状態にて重合した。管状反応器の温度は30°Cであり、圧力は3.1MPa/Gであった。

[0147] 得られたスラリーは内容量100Lの攪拌機付きベッセル重合器へ送り、更に重合を行った。重合器へは、プロピレンを15kg/時間、水素を気相部の水素濃度が0.09mol%になるように供給した。重合温度70°C、圧力3.0MPa/Gで重合を行った。

[0148] 得られたスラリーを内容量2.4Lの挟み込み管に移送し、ガス化させ、気固分離を行った後、480Lの気相重合器にポリプロピレンホモポリマーパウダーを送り、エチレン/プロピレンブロック共重合を行った。気相重合器内のガス組成が、エチレン/(エチレン+プロピレン)=0.20(モル比)、水素/エチレン=0(モル比)になるようにプロピレン、エチレン、水素を連続的に供給した。重合温度70°C、圧力1.0MPa/Gで重合を行った。

[0149] 得られたプロピレン系ブロック共重合体を、80°Cで真空乾燥した。

[0150] [製造例5a]プロピレン系ブロック共重合体(C2-5a)の製造

製造例1a(1)で製造した固体触媒担体を用い、以下の方法によりプロピレン系ブロック共重合体を製造した。

[0151] (1)固体触媒の製造(担体への金属触媒成分の担持)

グローブボックス内にて、5Lの4つ口フラスコにジフェニルメチレン(3-tert-ブチル

−5−メチルシクロペンタジエニル) (2,7−*t*−ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリドを2.0g秤取った。フラスコを外へ出し、トルエン0.46リットルと(1)で調製したMAO/SiO<sub>2</sub>/トルエンスラリー1.4リットルを窒素下に加え、30分間攪拌し担持を行った。得られたジフェニルメチレン(3−*t*−ブチル−5−メチルシクロペンタジエニル) (2,7−*t*−ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド/MAO/SiO<sub>2</sub>/トルエンスラリーは*n*-ヘプタンにて99%置換を行い、最終的なスラリー量を4.5リットルとした。この操作は、室温で行った。

[0152] (2)前重合触媒の製造

前記(1)で調製した固体触媒成分404g、トリエチルアルミニウム218mL、ヘプタン100Lを内容量200Lの攪拌機付きオートクレーブに挿入し、内温15~20°Cに保ちエチレンを606g挿入し、180分間攪拌しながら反応させた。重合終了後、固体成分を沈降させ、上澄み液を除去し、ヘプタンで2回洗浄した。得られた前重合触媒を精製ヘプタンに再懸濁して、固体触媒成分濃度で4g/Lとなるよう、ヘプタンにより調整を行った。この前重合触媒は固体触媒成分1g当りポリエチレンを3g含んでいた。

[0153] (3)本重合

内容量58Lの管状重合器にプロピレンを30kg/時間、水素を1NL/時間、前記(2)で製造した触媒スラリーを固体触媒成分として10.0g/時間、トリエチルアルミニウム2.3ml/時間を連続的に供給し、気相の存在しない満液の状態にて重合を行なった。管状反応器の温度は30°Cであり、圧力は3.1MPa/Gであった。

[0154] 得られたスラリーを内容量100Lの攪拌機付きベッセル重合器へ送り、さらに重合を行った。プロピレンを15kg/時間、水素を気相部の水素濃度が0.05mol%になるように重合器へ供給した。重合温度70°C、圧力3.0MPa/Gで重合を行った。

[0155] 得られたスラリーを内容量2.4Lの挟み込み管に移送し、ガス化させ、気固分離を行った後、480Lの気相重合器にポリプロピレンホモポリマーパウダーを送り、エチレン/プロピレンブロック共重合を行った。気相重合器内のガス組成が、エチレン/(エチレン+プロピレン)=0.10(モル比)、水素/エチレン=0(モル比)になるようにプロピレン、エチレン、水素を連続的に供給した。重合温度70°C、圧力1.1MPa/Gで重合を行った。

[0156] 得られたプロピレン系ブロック共重合体を、80°Cで真空乾燥した。

[0157] [製造例6a]プロピレン系ブロック共重合体(C2-6a)の製造

製造例1a(1)で製造した固体触媒担体を用い、以下の方法によりプロピレン系ブロック共重合体を製造した。

[0158] (1)固体触媒の製造(担体への金属触媒成分の担持)

グローブボックス内にて、5Lの4つ口フラスコに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を2.0g秤取った。フラスコを外へ出し、トルエン0.46リットルと(1)で調製したMAO/SiO<sub>2</sub>/トルエンスラリー1.4リットルを窒素下に加え、30分間攪拌し担持を行った。得られた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/MAO/SiO<sub>2</sub>/トルエンスラリーはn-ヘプタンにて99%置換を行い、最終的なスラリー量を4.5リットルとした。この操作は、室温で行った。

[0159] (2)前重合触媒の製造

前記(1)で調製した固体触媒成分202g、トリエチルアルミニウム109mL、ヘプタン100Lを内容量200Lの攪拌機付きオートクレーブに挿入し、内温15~20°Cに保ちエチレンを606g挿入し、180分間攪拌しながら反応させた。重合終了後、固体成分を沈降させ、上澄み液を除去し、ヘプタンで2回洗浄した。得られた前重合触媒を精製ヘプタンに再懸濁して、固体触媒成分濃度で2g/Lとなるよう、ヘプタンにより調整を行った。この前重合触媒は固体触媒成分1g当りポリエチレンを3g含んでいた。

[0160] (3)本重合

内容量58Lの管状重合器にプロピレンを30kg/時間、水素を2NL/時間、前記(2)で製造した触媒スラリーを固体触媒成分として1.2g/時間、トリエチルアルミニウム2.3ml/時間を連続的に供給し、気相の存在しない満液の状態にて重合した。管状反応器の温度は30°Cであり、圧力は3.1MPa/Gであった。

[0161] 得られたスラリーは内容量100Lの攪拌機付きベッセル重合器へ送り、さらに重合を行った。プロピレンを15kg/時間、水素を気相部の水素濃度が0.14mol%になるように重合器へ供給した。重合温度70°C、圧力3.0MPa/Gで重合を行った。

[0162] 得られたスラリーを内容量2.4Lの挟み込み管に移送し、ガス化させ、気固分離を

行った後、480Lの気相重合器にポリプロピレンホモポリマーパウダーを送り、エチレン／プロピレンブロック共重合を行った。気相重合器内のガス組成が、エチレン／(エチレン+プロピレン)=0.45(モル比)、水素／エチレン=0(モル比)になるようにプロピレン、エチレン、水素を連続的に供給した。重合温度70°C、圧力0.7MPa／Gで重合を行った。

[0163] 得られたプロピレン系ブロック共重合体を、80°Cで真空乾燥した。

[製造例7a]プロピレン系重合体(A-1a)の製造

製造例1a(1)で製造した固体触媒担体を用い、以下の方法によりプロピレン系重合体を製造した。

[0164] (1)固体触媒の製造(担体への金属触媒成分の担持)

グローブボックス内にて、5Lの4つ口フラスコにジメチルメチレン(3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)(3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロライドを2.0g秤取った。フラスコを外へ出し、トルエン0.46リットルと(1)で調製したMAO/SiO<sub>2</sub>/トルエンスラリー1.4リットルを窒素下に加え、30分間攪拌し担持を行った。得られたジメチルメチレン(3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)(3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロライド/MAO/SiO<sub>2</sub>/トルエンスラリーはn-ヘプタンにて99%置換を行い、最終的なスラリー量を4.5リットルとした。この操作は、室温で行った。

[0165] (2)前重合触媒の製造

前記(1)で調製した固体触媒成分202g、トリエチルアルミニウム109mL、ヘプタン100Lを内容量200Lの攪拌機付きオートクレーブに挿入し、内温15~20°Cに保ちエチレンを606g挿入し、180分間攪拌しながら反応させた。重合終了後、固体成分を沈降させ、上澄み液を除去し、ヘプタンで2回洗浄した。得られた前重合触媒を精製ヘプタンに再懸濁して、固体触媒成分濃度で2g/Lとなるよう、ヘプタンにより調整を行った。この前重合触媒は固体触媒成分1g当りポリエチレンを3g含んでいた。

[0166] (3)本重合

内容量58Lの管状重合器にプロピレンを30kg/時間、水素を3NL/時間、前記(2)で製造した触媒スラリーを固体触媒成分として8.0g/時間、トリエチルアルミニウ

ム5. 5ml/時間を連続的に供給し、気相の存在しない満液の状態にて重合を行なった。管状反応器の温度は30°Cであり、圧力は3.1MPa/Gであった。

[0167] 得られたスラリーを内容量1000Lの攪拌機付きベッセル重合器へ送り、更に重合を行った。プロピレンを160kg/時間、水素を気相部の水素濃度が0.07mol%になるように重合器へ供給した。重合温度70°C、圧力3.0MPa/Gで重合を行った。

[0168] 得られたスラリーは内容量500Lの攪拌機付きベッセル重合器へ送り、更に重合を行った。重合器へは、プロピレンを16kg/時間、水素を気相部の水素濃度が0.07mol%になるように供給した。重合温度69°C、圧力2.9MPa/Gで重合を行った。

[0169] 得られたスラリーは内容量500Lの攪拌機付きベッセル重合器へ送り、さらに重合を行った。プロピレンを12kg/時間、水素を気相部の水素濃度が0.07mol%になるように重合器へ供給した。重合温度68°C、圧力2.9MPa/Gで重合を行った。

[0170] 得られたスラリーは内容量500Lの攪拌機付きベッセル重合器へ送り、重合を行った。重合器へは、プロピレンを17kg/時間、水素を気相部の水素濃度が0.07mol%になるように供給した。重合温度67°C、圧力2.8MPa/Gで重合を行った。

[0171] 得られたスラリーを気化後、気固分離を行い、プロピレン系重合体を得た。得られたプロピレン系重合体を、80°Cで真空乾燥した。

[0172] [製造例8a]プロピレン系重合体(A-2a)の製造

重合方法を以下の様に変えた以外は、製造例5aと同様の方法でプロピレン系重合体を製造した。

[0173] (1)本重合

内容量58Lの管状重合器にプロピレンを57kg/時間、水素を4NL/時間、前重合で製造した触媒スラリーを固体触媒成分として7.1g/時間、トリエチルアルミニウム4.0mL/時間を連続的に供給し、気相の存在しない満液の状態にて重合した。管状反応器の温度は30°Cであり、圧力は2.6MPa/Gであった。

[0174] 得られたスラリーを内容量1000Lの攪拌機付きベッセル重合器へ送り、さらに重合を行った。重合器へは、プロピレンを50kg/時間、エチレンを1.7kg/時間、水素を気相部の水素濃度が0.16mol%になるように供給した。重合温度60°C、圧力2.5MPa/Gで重合を行った。

- [0175] 得られたスラリーは内容量500Lの攪拌機付きベッセル重合器へ送り、さらに重合を行った。プロピレンを11kg/時間、エチレンを1.2kg/時間、水素を気相部の水素濃度が0.16mol%になるように重合器へ供給した。重合温度59°C、圧力2.4MPa/Gで重合を行った。
- [0176] 得られたスラリーを気化後、気固分離を行い、プロピレン系重合体を得た。得られたプロピレン系重合体を、80°Cで真空乾燥した。
- [0177] [製造例9a]プロピレン-エチレン共重合体(B-1a)の製造  
重合方法を以下の様に変えた以外は、製造例5aと同様の方法でプロピレン-エチレン共重合体を製造した。
- [0178] (1)本重合  
十分に窒素置換し、10°Cにした内容量30LのSUS製オートクレーブに液体プロピレン9kgを装入し、エチレンを分圧として0.5MPa装入した。十分に攪拌しながら45°Cまで加温し、触媒挿入用ポットから、固体触媒成分として0.6g/ヘプタン300mlとトリエチルアルミニウム0.5mlの混合溶液を窒素でオートクレーブに加圧挿入した。60°Cで、20分間重合を行った後、メタノールを添加し重合を停止した。重合終了後、プロピレンをパージし、充分窒素置換をし、ポリマーを分別した。得られたプロピレン-エチレン共重合体を、80°Cで真空乾燥した。
- [0179] [製造例10a]プロピレン-エチレン共重合体(B-2a)の製造  
(1)固体状チタン触媒成分の調製  
無水塩化マグネシウム952g、デカン4420mlおよび2-エチルヘキシルアルコール3906gを、130°Cで2時間加熱して均一溶液とした。この溶液中に無水フタル酸213gを添加し、130°Cにてさらに1時間攪拌混合を行って無水フタル酸を溶解させた。
- [0180] このようにして得られた均一溶液を23°Cまで冷却した後、その溶液の750mlを、-20°Cに保持された四塩化チタン2000ml中に1時間かけて滴下した。滴下後、得られた混合液の温度を4時間かけて110°Cまで昇温し、110°Cに達したところでフタル酸ジイソブチル(DIBP)52.2gを添加し、さらに2時間攪拌しながら同温度に保持した。次いで熱時濾過にて固体部を採取し、この固体部を2750mlの四塩化チタンに



再懸濁させた後、再び110°Cで2時間加熱した。

[0181] 加熱終了後、再び熱濾過にて固体部を採取し、110°Cのデカンおよびヘキサンを用いて、洗浄液中にチタン化合物が検出されなくなるまで洗浄した。

[0182] 上記の調製された固体状チタン触媒成分はヘキサンスラリーとして保存されるが、このうち一部を乾燥して触媒組成を調べた。固体状チタン触媒成分は、チタンを2重量%、塩素を57重量%、マグネシウムを21重量%およびDIBPを20重量%の量で含有していた。

[0183] (2)前重合触媒の製造

遷移金属触媒成分56g、トリエチルアルミニウム9.8mL、ヘプタン80Lを内容量200Lの攪拌機付きオートクレーブに挿入し、内温5°Cに保ちプロピレンを560g挿入し、60分間攪拌しながら反応させた。重合終了後、固体成分を沈降させ、上澄み液の除去し、ヘプタンで2回洗浄した。得られた前重合触媒を精製ヘプタンに再懸濁して、遷移金属触媒成分濃度で1.0g/Lとなるよう、ヘプタンにより調整を行った。この前重合触媒は遷移金属触媒成分1g当りポリプロピレンを10g含んでいた。

[0184] (3)本重合

十分に窒素置換した内容量30LのSUS製オートクレーブに液体プロピレン9kgを装入し、十分に攪拌しながら45°Cまで加温した。エチレンを分圧として0.15MPa、水素20NLを装入した。触媒挿入用ポットから、固体触媒成分として0.2g/ヘプタン200mlとトリエチルアルミニウム2.0mlとジシクロペンチルジメトキシシラン0.4mlの混合溶液を窒素でオートクレーブに加圧挿入した。50°Cで、15分間重合を行った後、メタノールを添加し重合を停止した。重合終了後、プロピレンをパージし、充分窒素置換をし、ポリマーを分別した。80°Cで真空乾燥した。得られたプロピレン-エチレン共重合体(B-2a)のエチレン量は20mol%、極限粘度 $[\eta]$ は2.1dl/gであった。

[0185] [実施例1a]

製造例1aで製造されたプロピレン系ブロック共重合体(C2-1a)100重量部に対して、熱安定剤IRGANOX1010(チハ<sup>®</sup>・スヘ<sup>®</sup>・シャリティ<sup>®</sup>・ケイカルス<sup>®</sup>株式会社製)0.1重量部、熱安定剤IRGAFOS168(チハ<sup>®</sup>・スヘ<sup>®</sup>・シャリティ<sup>®</sup>・ケイカルス<sup>®</sup>株式会社製)0.1

重量部、ステアリン酸カルシウム0.1重量部、アンチブロッキング剤サイロホービック505(富士シリシア化学株式会社製)0.5重量部をタンブラーにて混合後、二軸押出機にて熔融混練してペレット状の包装材料用プロピレン系樹脂組成物を調整し、Tダイ押出機[品番GT-25A、(株)プラスチック工学研究所製]にてキャストフィルムを製膜した。フィルムの物性を表2に示す。

[0186] <熔融混練条件>

同方向二軸混練機 : 品番 NR2-36、ナカタニ機械(株)製

混練温度 : 240°C

スクリー回転数 : 200rpm

フィーダー回転数 : 400rpm

<フィルム成形>

25mmΦ Tダイ押出機 : 品番GT-25A、(株)プラスチック工学研究所製

押出温度 : 230°C

チルロール温度 : 30°C

引取速度 : 4.5m/min程度

フィルム厚さ : 70 μm

[実施例2a]

実施例1aにおいて、プロピレン系ブロック共重合体(C2-1a)100重量部を製造例2aで製造されたプロピレン系ブロック共重合体(C2-2a)100重量部に代えた以外は同様にしてキャストフィルムを製膜した。得られたフィルムの物性を表2に示す。

[0187] [実施例3a]

製造例3aで製造されたプロピレン系ブロック共重合体(C2-3a)95重量部とエチレン-オクテン共重合体(D-1a)(エンゲージ8003(登録商標):デュポンドウエラストマー株式会社製、密度=0.885(g/cm<sup>3</sup>))5重量部とを合わせて100重量部に対して、熱安定剤IRGANOX1010(チバ・スヘ°シャリティ・ケイカルス°株式会社製)0.1重量部、熱安定剤IRGAFOS168(チバ・スヘ°シャリティ・ケイカルス°株式会社製)0.1重量部、ステアリン酸カルシウム0.1重量部、アンチブロッキング剤サイロホービック505(富士シリシア化学株式会社製)0.5重量部をタンブラーにて混合後、二軸押出機にて熔融混

練してペレット状のプロピレン系樹脂組成物を調整し、Tダイ押出機[品番GT-25A、(株)プラスチック工学研究所製]にてキャストフィルムを製膜した。フィルムの物性を表2に示す。

[0188] <溶融混練条件>

同方向二軸混練機 : 品番 NR2-36、ナカタニ機械(株)製

混練温度 : 240°C

スクリー回転数 : 200rpm

フィーダー回転数 : 400rpm

<フィルム成形>

25mmΦ Tダイ押出機 : 品番GT-25A、(株)プラスチック工学研究所製

押出温度 : 230°C

チルロール温度 : 30°C

引取速度 : 4.5m/min程度

フィルム厚さ : 70 μ m

[実施例4a]

実施例3aにおいて、エチレン-オクテン共重合体(D-1a)(エンゲージ8003(登録商標):デュポンドウエラストマー株式会社製、密度=0.885(g/cm<sup>3</sup>))5重量部を、エチレン-オクテン共重合体(D-2a)(エンゲージ8480(登録商標):デュポンドウエラストマー株式会社製、密度=0.902(g/cm<sup>3</sup>))5重量部に代えた以外は同様にしてキャストフィルムを製膜した。得られたフィルムの物性を表2に示す。

[0189] [実施例5a]

実施例3aにおいて、エチレン-オクテン共重合体(D-1a)(エンゲージ8003(登録商標):デュポンドウエラストマー株式会社製、密度=0.885(g/cm<sup>3</sup>))5重量部を、エチレン-オクテン共重合体(D-3a)(エンゲージ8100(登録商標):デュポンドウエラストマー株式会社製、密度=0.870(g/cm<sup>3</sup>))5重量部に代えた以外は同様にしてキャストフィルムを製膜した。得られたフィルムの物性を表2に示す。

[0190] [実施例6a]

実施例1aにおいて、プロピレン系ブロック共重合体(C2-1a)100重量部を製造例5a

で製造されたプロピレン系ブロック共重合体(C2-5a)100重量部に代えた以外は同様にしてキャストフィルムを製膜した。得られたフィルムの物性を表2に示す。

[0191] [実施例7a]

製造例7aで製造されたプロピレン系重合体(A-1a)80重量部と製造例9aで製造されたプロピレン-エチレン共重合体(B-1a)20重量部とを合わせて100重量部に対して、熱安定剤IRGANOX1010(チハ<sup>®</sup>・スヘ<sup>®</sup>・シャリティ<sup>®</sup>・ケイミカルズ<sup>®</sup>株式会社製)0.1重量部、熱安定剤IRGAFOS168(チハ<sup>®</sup>・スヘ<sup>®</sup>・シャリティ<sup>®</sup>・ケイミカルズ<sup>®</sup>株式会社製)0.1重量部、ステアリン酸カルシウム0.1重量部、アンチブロッキング剤サイロホービック505(富士シリシア化学株式会社製)0.5重量部をタンブラーにて混合後、二軸押出機にて熔融混練してペレット状のプロピレン系樹脂組成物を調整し、Tダイ押出機[品番GT-25A、(株)プラスチック工学研究所製]にてキャストフィルムを製膜した。フィルムの物性を表2に示す。

[0192] <熔融混練条件>

同方向二軸混練機 : 品番 NR2-36、ナカタニ機械(株)製

混練温度 : 240°C

スクリュウ回転数 : 200rpm

フィーダー回転数 : 400rpm

<フィルム成形>

25mmΦ Tダイ押出機 : 品番GT-25A、(株)プラスチック工学研究所製

押出温度 : 230°C

チルロール温度 : 30°C

引取速度 : 4.5m/min程度

フィルム厚さ : 70 μm

[実施例8a]

実施例7aにおいて、プロピレン系重合体(A-1a)80重量部を、チーグラナーナッタ触媒系で製造されたプロピレン単独重合体(A-3a)(F102W:プライムポリマー株式会社製)80重量部に代えた以外は同様にしてキャストフィルムを製膜した。得られたフィルムの物性を表2に示す。

## [0193] [比較例1a]

実施例7aにおいて、プロピレン-エチレン共重合体(B-1a)20重量部を、製造例8aで製造されたプロピレン系重合体(A-2a)20重量部に代えた以外は同様にしてキャストフィルムを製膜した。得られたフィルムの物性を表2に示す。

## [0194] [比較例2a]

実施例1aにおいて、プロピレン系ブロック共重合体(C2-1a)100重量部を、製造例4aで製造されたプロピレン系ブロック共重合体(C2-4a)100重量部に代えた以外は同様にしてキャストフィルムを製膜した。得られたフィルムの物性を表2に示す。

## [0195] [比較例3a]

実施例1aにおいて、プロピレン系ブロック共重合体(C2-1a)100重量部を、製造例6aで製造されたプロピレン系ブロック共重合体(C2-6a)100重量部に代えた以外は同様にしてキャストフィルムを製膜した。得られたフィルムの物性を表2に示す。

## [0196] [比較例4a]

プロピレン系重合体(A-3a)(F102W:プライムポリマー株式会社製)80重量部と製造例10aで製造されたプロピレン-エチレン共重合体(B-2a)20重量部とを合わせて100重量部に対して、熱安定剤IRGANOX1010(チバ・スヘルマティ・ケイミカルズ株式会社製)0.1重量部、熱安定剤IRGAFOS168(チバ・スヘルマティ・ケイミカルズ株式会社製)0.1重量部、ステアリン酸カルシウム0.1重量部、アンチブロッキング剤サイロホービック505(富士シリシア化学株式会社製)0.5重量部をタンブラーにて混合後、二軸押出機にて熔融混練してペレット状のプロピレン系樹脂組成物を調整し、Tダイ押出機[品番GT-25A、(株)プラスチック工学研究所製]にてキャストフィルムを製膜した。フィルムの物性を表2に示す。

## [0197] &lt;熔融混練条件&gt;

同方向二軸混練機 : 品番 NR2-36、ナカタニ機械(株)製

混練温度 : 240°C

スクルー回転数 : 200rpm

フィーダー回転数 : 400rpm

<フィルム成形>

25mm $\Phi$ Tダイ押出機 : 品番GT-25A、(株)プラスチック工学研究所製

押出温度 : 230°C

チルロール温度 : 30°C

引取速度 : 4.5m/min程度

フィルム厚さ : 70 $\mu$ m

[0198] [表1]

		製造例1a	製造例2a	製造例3a	製造例4a	製造例5a	製造例6a	製造例7a	製造例8a	製造例9a	製造例10a
ポリマー	Tm	C2-1a 156	C2-2a 156	C2-3a 156	C2-4a 156	C2-5a 145	C2-6a 148	A-1a 158	A-2a 115	A-3a 160	B-2a —
	MFR	8	1.5	1.5	1.5	1.4	1.4	1.7	1.5	2	—
	1,3-結合量+2,1-結合量	0	0	0	0	0	0.9	0	0.1	0	—
Dinsol	量	80	80	84	80	80	79	<0.5	<0.5	<0.5	55
	量	20	20	16	20	20	21	—	—	—	45
Dsol	C2量	20	20	20	30	20	18	—	—	—	18
	[η]	2.1	2.0	2.1	2.2	2.1	1.0	—	—	—	2.0
	Mw/Mn	2.2	2.1	2.2	2.2	2.1	2.2	—	—	—	5.5
製品	MFR	6	2.0	1.9	1.9	2.0	4.0	—	—	—	—

[0199] [表2]

	実施例1a	実施例2a	実施例3a	実施例4a	実施例5a	実施例6a	実施例7a	実施例8a	比較例1a	比較例2a	比較例3a	比較例4a
アビレン系ブロック共重合体C2-1a	100											
アビレン系ブロック共重合体C2-2a		100										
アビレン系ブロック共重合体C2-3a			95	95	95							
アビレン系ブロック共重合体C2-4a										100		
アビレン系ブロック共重合体C2-5a						100						
アビレン系ブロック共重合体C2-6a											100	
アビレン系重合体A-1a							80		80			
アビレン系重合体A-2a									20			
アビレン系重合体A-3a								80				80
アビレン-エチレン共重合体B-1a							20	20				
アビレン-エチレン共重合体B-2a												20
エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体D-1a			5									
エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体D-2a				5								
エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体D-3a					5							
MFR	g/10min	6	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
ヤング率	MPa	790	800	850	860	740	810	840	1000	850	730	690
インハート (0°C)	J/m	32	36	40	35	37	35	35	7	36	18	30
インハート (-10°C)	J/m	11	12	19	14	12	11	11	2	18	5	8
シール強度	N/15mm	20	23	26	26	20	22	23	25	22	18	19
HAZE	%	7	7	7	7	7	7	7	2	9	7	7
耐ブロッキング性	mN/cm	8	6	6	6	6	6	5	3	95	7	10

[0200] 実施例1a、実施例2aと比較例2aより、Dsol中のC2量がフィルム物性に及ぼす効



果を次に示す。実施例1aと実施例2aはDsolのC2量が20mol%のプロピレン系ブロック共重合体からなる包装材料用プロピレン系樹脂組成物である。DsolのC2量が30mol%であるプロピレン系ブロック共重合体からなる包装材料用プロピレン系樹脂組成物である比較例2aと比べると、実施例1aおよび実施例2aは耐ブロッキング性と透明性に優れていることがわかる。

[0201] 実施例6aと比較例3aより、Dsol中の $[\eta]$ がフィルム物性に及ぼす効果を以下に示す。実施例6aはDsolの $[\eta]$ が2.1dl/gであるプロピレン系ブロック共重合体からなる包装材料用プロピレン系樹脂組成物である。Dsolの $[\eta]$ が1.0dl/gであるプロピレン系ブロック共重合体からなる包装材料用プロピレン系樹脂組成物である比較例3aと比べると、実施例6aはDsolの $[\eta]$ が高く、インパクト強度に優れていることがわかる。

[0202] 実施例7aはプロピレン系重合体A1-aとプロピレン-エチレン共重合体B1-aとからなる包装材料用プロピレン系樹脂組成物であり、実施例2aに記載したプロピレン系ブロック共重合体C2-2aに近い樹脂組成物である。ここで、実施例7aと実施例2aは、ほぼ同等の良好なフィルム物性を有している。従って、本発明の包装材料用プロピレン系樹脂組成物により、プロピレン重合体とプロピレン-エチレン共重合体の溶融混練法、プロピレン系ブロック共重合体の重合の製造法によらず、透明性、インパクト強度、耐ブロッキング性に優れたフィルム、シートを得ることができる。

[0203] 実施例3a、実施例4a、実施例5aは、プロピレン系ブロック共重合体C2-2aにエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体を少量添加することにより、実施例C2-2aと同等の透明性、耐ブロッキング性を保持しながら、インパクト強度が著しく向上できている。本発明の包装材料用プロピレン系樹脂組成物にエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体を添加することにより、製品要求性能に応じてフィルム物性を制御できることが分かる。

[0204] プロピレン-エチレン共重合体(B)がフィルム物性に及ぼす事例として、実施例8aと比較例4aの比較を以下に示す。実施例8aでは、メタロセン触媒系で製造されたプロピレン-エチレン共重合体B-1aを使用しており、得られた包装材料用プロピレン系樹脂組成物のフィルム物性は、透明性、インパクト強度、耐衝撃性に優れている。

一方、比較例4aではチーグラナーナッタ触媒系で製造されたプロピレン-エチレン共重合体B-2aを使用しており、該プロピレン-エチレン共重合体B-2aは分子量分布(Mw/Mn)が広く、Dsol量も少なく、組成分布が広い。その為、比較例4aで得られた包装材料用プロピレン系樹脂組成物のフィルムは、フィルムの剛性が低くなっており、ハイレトルト等のフィルム用途には適さない。

[0205] [製造例1b]プロピレン系ブロック共重合体(C2-1b)の製造

(1)固体触媒担体の製造

1L枝付フラスコにSiO<sub>2</sub> 300gをサンプリングし、トルエン800mLを入れ、スラリー化した後、5L4つ口フラスコへ移液をし、トルエン260mLを加えた。メチルアルミノキサン(以下、MAO)のトルエン溶液(10wt%溶液)を2830mL加え、室温下で30分間攪拌した。1時間かけて110°Cまで昇温し、4時間反応させた。反応終了後、室温まで降温した。冷却後、上澄みトルエン液を除去し、再びトルエンを加え、置換率が95%になるまで、置換を行った。

[0206] (2)固体触媒の製造(担体への金属触媒成分の担持)

グローブボックス内にて、5L4つ口フラスコに[3-(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]フルオレニル)(1,1,3-トリメチル-5-tert-ブチル-1,2,3,3a-テトラヒドロペンタレン)]ジルコニウムジクロライドを2.0g秤取った。フラスコを外へ出し、トルエン0.46リットルと(1)で調製したMAO/SiO<sub>2</sub>/トルエンスラリー1.4リットルを窒素下で加え、30分間攪拌し担持を行った。得られた[3-(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]フルオレニル)(1,1,3-トリメチル-5-tert-ブチル-1,2,3,3a-テトラヒドロペンタレン)]ジルコニウムジクロライド/MAO/SiO<sub>2</sub>/トルエンスラリーはn-ヘプタンにて99%置換を行い、最終的なスラリー量を4.5リットルとした。この操作は、室温で行った。

[0207] (3)前重合触媒の製造

前記(2)で調製した固体触媒成分404g、トリエチルアルミニウム218mL、ヘプタン100Lを内容量200Lの攪拌機付きオートクレーブに挿入し、内温15~20°Cに保ちエチレンを1212g挿入した後、180分間攪拌しながら反応させた。重合終了後、固体成分を沈降させ、上澄み液を除去し、ヘプタンで2回洗浄した。得られた前重合触媒

を精製ヘプタンに再懸濁して、固体触媒成分濃度で6g/Lとなるよう、ヘプタンにより調整を行った。この前重合触媒は固体触媒成分1g当りポリエチレンを3g含んでいた。

[0208] (4)本重合

内容量58Lのジャケット付循環式管状重合器にプロピレンを30kg/時間、水素を2NL/時間、前記(3)で製造した触媒スラリーを固体触媒成分として5.8g/時間、トリエチルアルミニウム2.5ml/時間を連続的に供給し、気相の存在しない満液の状態にて重合を行った。管状反応器の温度は30°Cであり、圧力は3.1MPa/Gであった。

[0209] 得られたスラリーを内容量100Lの攪拌機付きベッセル重合器へ送り、さらに重合を行った。プロピレンを15kg/時間、水素を気相部の水素濃度が0.07mol%になるように重合器へ供給した。重合温度70°C、圧力3.0MPa/Gで重合を行った。

[0210] 得られたスラリーを内容量2.4Lの移液管に移送し、当該スラリーをガス化させ、気固分離を行った後、内容量480Lの気相重合器にポリプロピレンホモポリマーパウダーを送り、エチレン/プロピレンブロック共重合を行った。気相重合器内のガス組成が、エチレン/(エチレン+プロピレン)=0.18(モル比)、水素/エチレン≒0(モル比)になるようにプロピレン、エチレン、水素を連続的に供給した。重合温度70°C、圧力0.8MPa/Gで重合を行った。

[0211] 得られたプロピレン系ブロック共重合体(C2-1b)を、80°Cで真空乾燥した。

[0212] [製造例2b]プロピレン系ブロック共重合体(C2-2b)の製造

製造例1b(1)で製造した固体触媒担体を用い、以下の方法により行った。

[0213] (1)固体触媒の製造(担体への金属触媒成分の担持)

グローブボックス内にて、5L4つ口フラスコにジフェニルメチレン(3-*t*-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)(2,7-*t*-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリドを2.0g秤取った。フラスコを外へ出し、トルエン0.46リットルと(1)で調製したMAO/SiO<sub>2</sub>/トルエンスラリー1.4リットルを窒素下に加え、30分間攪拌し担持を行った。得られたジフェニルメチレン(3-*t*-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)(2,7-*t*-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド/MAO/SiO<sub>2</sub>/トルエンスラリーはn

-へプタンにて99%置換を行い、最終的なスラリー量を4.5リットルとした。この操作は、室温で行った。

[0214] (2)前重合触媒の製造

前記(1)で調製した固体触媒成分404g、トリエチルアルミニウム218mL、へプタン100Lを内容量200Lの攪拌機付きオートクレーブに挿入し、内温15~20°Cに保ちエチレンを606g挿入した後、180分間攪拌しながら反応させた。重合終了後、固体成分を沈降させ、上澄み液の除去し、へプタンで2回洗浄した。得られた前重合触媒を精製へプタンに再懸濁して、固体触媒成分濃度で6g/Lとなるよう、へプタンにより調整を行った。この前重合触媒は固体触媒成分1g当りポリエチレンを3g含んでいた。

[0215] (3)本重合

内容量58Lのジャケット付循環式管状重合器にプロピレンを30kg/時間、水素を2NL/時間、前記(2)で製造した触媒スラリーを固体触媒成分として10.9g/時間、トリエチルアルミニウム2.5ml/時間を連続的に供給し、気相の存在しない満液の状態にて重合した。管状反応器の温度は30°Cであり、圧力は3.1MPa/Gであった。

[0216] 得られたスラリーは内容量100Lの攪拌機付きベッセル重合器へ送り、さらに重合を行った。プロピレンを15kg/時間、水素を気相部の水素濃度が0.02mol%になるように重合器へ供給した。重合温度70°C、圧力3.0MPa/Gで重合を行った。

[0217] 得られたスラリーを内容量2.4Lの移液管に移送し、当該スラリーをガス化させ、気固分離を行った後、内容量480Lの気相重合器にポリプロピレンホモポリマーパウダーを送り、エチレン/プロピレンブロック共重合を行った。気相重合器内のガス組成が、エチレン/(エチレン+プロピレン)=0.19(モル比)、水素/エチレン=0(モル比)になるようにプロピレン、エチレン、水素を連続的に供給した。重合温度70°C、圧力0.9MPa/Gで重合を行った。

[0218] 得られたプロピレン系ブロック共重合体(C2-2b)を、80°Cで真空乾燥した。

[0219] [製造例3b]プロピレン系ブロック共重合体(C2-3b)の製造

重合方法を以下の様に変えた以外は、製造例3bと同様の方法でプロピレン系プロ

ック共重合体(C2-3b)を製造した。

[0220] (1)本重合

内容量58Lのジャケット付循環式管状重合器にプロピレンを30kg/時間、水素を2NL/時間、(2)で製造した触媒スラリーを固体触媒成分として10.9g/時間、トリエチルアルミニウム2.5ml/時間を連続的に供給し、気相の存在しない満液の状態にて重合した。管状反応器の温度は30°Cであり、圧力は3.1MPa/Gであった。

[0221] 得られたスラリーは内容量100Lの攪拌機付きベッセル重合器へ送り、さらに重合を行った。プロピレンを15kg/時間、水素を気相部の水素濃度が0.02mol%になるように重合器へ供給した。重合温度70°C、圧力3.0MPa/Gで重合を行った。

[0222] 得られたスラリーを内容量2.4Lの移液管に移送し、当該スラリーをガス化させ、気固分離を行った後、内容量480Lの気相重合器にポリプロピレンホモポリマーパウダーを送り、エチレン/プロピレンブロック共重合を行った。気相重合器内のガス組成が、エチレン/(エチレン+プロピレン)=0.19(モル比)、水素/エチレン≒0(モル比)になるようにプロピレン、エチレン、水素を連続的に供給した。重合温度70°C、圧力1.1MPa/Gで重合を行った。

[0223] 得られたプロピレン系ブロック共重合体(C2-3b)を、80°Cで真空乾燥した。

[0224] [製造例4b]プロピレン系ブロック共重合体(C2-4b)の製造

重合方法を以下の様に変えた以外は、製造例2bと同様の方法でプロピレン系ブロック共重合体(C2-4b)を製造した。

[0225] (1)本重合

内容量58Lのジャケット付循環式管状重合器にプロピレンを30kg/時間、水素を2NL/時間、(2)で製造した触媒スラリーを固体触媒成分として10.9g/時間、トリエチルアルミニウム2.5ml/時間を連続的に供給し、気相の存在しない満液の状態にて重合した。管状反応器の温度は30°Cであり、圧力は3.1MPa/Gであった。

[0226] 得られたスラリーは内容量100Lの攪拌機付きベッセル重合器へ送り、さらに重合を行った。プロピレンを15kg/時間、水素を気相部の水素濃度が0.02mol%になるように重合器へ供給した。重合温度70°C、圧力3.0MPa/Gで重合を行った。

[0227] 得られたスラリーを内容量2.4Lの移液管に移送し、当該スラリーをガス化させ、気

固分離を行った後、内容量480Lの気相重合器にポリプロピレンホモポリマーパウダーを送り、エチレン/プロピレンブロック共重合を行った。気相重合器内のガス組成が、エチレン/(エチレン+プロピレン)=0.19(モル比)、水素/エチレン≒0(モル比)になるようにプロピレン、エチレン、水素を連続的に供給した。重合温度70°C、圧力0.6MPa/Gで重合を行った。

[0228] 得られたプロピレン系ブロック共重合体(C2-4b)を、80°Cで真空乾燥した。

[0229] [製造例5b]プロピレン系ブロック共重合体(C2-5b)の製造

重合方法を以下の様に変えた以外は、製造例2bと同様の方法でプロピレン系ブロック共重合体(C2-5b)を製造した。

[0230] (1)本重合

内容量58Lのジャケット付循環式管状重合器にプロピレンを30kg/時間、水素を2NL/時間、(2)で製造した触媒スラリーを固体触媒成分として7.0g/時間、トリエチルアルミニウム2.5ml/時間を連続的に供給し、気相の存在しない満液の状態にて重合した。管状反応器の温度は30°Cであり、圧力は3.1MPa/Gであった。

[0231] 得られたスラリーは内容量100Lの攪拌機付きベッセル重合器へ送り、さらに重合を行った。プロピレンを15kg/時間、水素を気相部の水素濃度が0.08mol%になるように重合器へ供給した。重合温度70°C、圧力3.0MPa/Gで重合を行った。

[0232] 得られたスラリーを内容量2.4Lの移液管に移送し、当該スラリーをガス化させ、気固分離を行った後、内容量480Lの気相重合器にポリプロピレンホモポリマーパウダーを送り、エチレン/プロピレンブロック共重合を行った。気相重合器内のガス組成が、エチレン/(エチレン+プロピレン)=0.19(モル比)、水素/エチレン≒0(モル比)になるようにプロピレン、エチレン、水素を連続的に供給した。重合温度70°C、圧力0.8MPa/Gで重合を行った。

[0233] 得られたプロピレン系ブロック共重合体(C2-5b)を、80°Cで真空乾燥した。

[0234] [製造例6b]プロピレン系ブロック共重合体(C2-6b)の製造

重合方法を以下の様に変えた以外は、製造例2bと同様の方法でプロピレン系ブロック共重合体(C2-6b)を製造した。

[0235] (1)本重合

内容量58Lのジャケット付循環式管状重合器にプロピレンを30kg/時間、水素を2NL/時間、(2)で製造した触媒スラリーを固体触媒成分として10.9g/時間、トリエチルアルミニウム2.5ml/時間を連続的に供給し、気相の存在しない満液の状態にて重合した。管状反応器の温度は30°Cであり、圧力は3.1MPa/Gであった。

[0236] 得られたスラリーは内容量100Lの攪拌機付きベッセル重合器へ送り、さらに重合を行った。プロピレンを15kg/時間、水素を気相部の水素濃度が0.02mol%になるように重合器へ供給した。重合温度70°C、圧力3.0MPa/Gで重合を行った。

[0237] 得られたスラリーを内容量2.4Lの移液管に移送し、当該スラリーをガス化させ、気固分離を行った後、内容量480Lの気相重合器にポリプロピレンホモポリマーパウダーを送り、エチレン/プロピレンブロック共重合を行った。気相重合器内のガス組成が、エチレン/(エチレン+プロピレン)=0.09(モル比)、水素/エチレン≒0(モル比)になるようにプロピレン、エチレン、水素を連続的に供給した。重合温度70°C、圧力1.0MPa/Gで重合を行った。

[0238] 得られたプロピレン系ブロック共重合体(C2-6b)を、80°Cで真空乾燥した。

[0239] [製造例7b]プロピレン系ブロック共重合体(C2-7b)の製造

重合方法を以下の様に変えた以外は、製造例2bと同様の方法でプロピレン系ブロック共重合体(C2-7b)を製造した。

[0240] (1)本重合

内容量58Lのジャケット付循環式管状重合器にプロピレンを30kg/時間、水素を2NL/時間、(2)で製造した触媒スラリーを固体触媒成分として11.0g/時間、トリエチルアルミニウム2.5ml/時間を連続的に供給し、気相の存在しない満液の状態にて重合した。管状反応器の温度は30°Cであり、圧力は3.1MPa/Gであった。

[0241] 得られたスラリーは内容量100Lの攪拌機付きベッセル重合器へ送り、さらに重合を行った。プロピレンを15kg/時間、水素を気相部の水素濃度が0.02mol%になるように重合器へ供給した。重合温度70°C、圧力3.0MPa/Gで重合を行った。

[0242] 得られたスラリーを内容量2.4Lの移液管に移送し、当該スラリーをガス化させ、気固分離を行った後、内容量480Lの気相重合器にポリプロピレンホモポリマーパウダーを送り、エチレン/プロピレンブロック共重合を行った。気相重合器内のガス組成

が、エチレン/(エチレン+プロピレン)=0.50(モル比)、水素/エチレン=0(モル比)になるようにプロピレン、エチレン、水素を連続的に供給した。重合温度70°C、圧力0.7MPa/Gで重合を行った。

[0243] 得られたプロピレン系ブロック共重合体(C2-7b)を、80°Cで真空乾燥した。

[0244] [製造例8b]プロピレン系ブロック共重合体(C2-8b)の製造

重合方法を以下の様に変えた以外は、製造例2bと同様の方法でプロピレン系ブロック共重合体(C2-8b)を製造した。

[0245] (1)本重合

内容量58Lのジャケット付循環式管状重合器にプロピレンを30kg/時間、水素を2NL/時間、(2)で製造した触媒スラリーを固体触媒成分として11.0g/時間、トリエチルアルミニウム2.5ml/時間を連続的に供給し、気相の存在しない満液の状態にて重合した。管状反応器の温度は30°Cであり、圧力は3.1MPa/Gであった。

[0246] 得られたスラリーは内容量100Lの攪拌機付きベッセル重合器へ送り、さらに重合を行った。プロピレンを15kg/時間、水素を気相部の水素濃度が0.02mol%になるように重合器へ供給した。重合温度70°C、圧力3.0MPa/Gで重合を行った。

[0247] 得られたスラリーを内容量2.4Lの移液管に移送し、当該スラリーをガス化させ、気固分離を行った後、内容量480Lの気相重合器にポリプロピレンホモポリマーパウダーを送り、エチレン/プロピレンブロック共重合を行った。気相重合器内のガス組成が、エチレン/(エチレン+プロピレン)=0.19(モル比)、水素/エチレン=0.001(モル比)になるようにプロピレン、エチレン、水素を連続的に供給した。重合温度70°C、圧力0.7MPa/Gで重合を行った。

[0248] 得られたプロピレン系ブロック共重合体(C2-8b)を、80°Cで真空乾燥した。

[0249] [製造例9b]プロピレン系重合体(A-1b)の製造

重合方法を以下の様に変えた以外は、製造例1bと同様の方法でプロピレン系重合体(A-1b)を製造した。

[0250] (1)本重合

内容量58Lのジャケット付循環式管状重合器にプロピレンを30kg/時間、水素を2NL/時間、(3)で製造した触媒スラリーを固体触媒成分として5.8g/時間、トリエ



チルアルミニウム2.5ml/時間を連続的に供給し、気相の存在しない満液の状態にて重合した。管状反応器の温度は30°Cであり、圧力は3.1MPa/Gであった。

[0251] 得られたスラリーは内容量100Lの攪拌機付きベッセル重合器へ送り、さらに重合を行った。プロピレンを15kg/時間、水素を気相部の水素濃度が0.07mol%になるように重合器へ供給した。重合温度70°C、圧力3.0MPa/Gで重合を行った。

[0252] 得られたスラリーを気化後、気固分離を行い、プロピレン重合体を得た。得られたプロピレン系重合体(A-1b)を、80°Cで真空乾燥した。

[0253] [製造例10b]プロピレン系重合体(I'-1b)の製造

(1)固体状チタン触媒成分の調製

無水塩化マグネシウム952g、デカン4420mlおよび2-エチルヘキシルアルコール3906gを、130°Cで2時間加熱して均一溶液とした。この溶液中に無水フタル酸213gを添加し、130°Cにてさらに1時間攪拌混合を行って無水フタル酸を溶解させた。

[0254] このようにして得られた均一溶液を23°Cまで冷却した後、この均一溶液の750mlを、-20°Cに保持された四塩化チタン2000ml中に1時間かけて滴下した。滴下後、得られた混合液の温度を4時間かけて110°Cまで昇温し、110°Cに達したところでフタル酸ジイソブチル(DIBP)52.2gを添加し、これより2時間攪拌しながら同温度に保持した。次いで熱時濾過にて固体部を採取し、この固体部を2750mlの四塩化チタンに再懸濁させた後、再び110°Cで2時間加熱した。

[0255] 加熱終了後、再び熱濾過にて固体部を採取し、110°Cのデカンおよびヘキサンを用いて、洗浄液中にチタン化合物が検出されなくなるまで洗浄した。

[0256] 上記のように調製された固体状チタン触媒成分はヘキサンスラリーとして保存されるが、このうち一部を乾燥して触媒組成を調べた。固体状チタン触媒成分は、チタンを2重量%、塩素を57重量%、マグネシウムを21重量%およびDIBPを20重量%の量で含有していた。

[0257] (2)前重合触媒の製造

遷移金属触媒成分56g、トリエチルアルミニウム20.7mL、2-イソブチルー2-イソプロピル-1,3-ジメトキシプロパン7.0mL、ヘプタン80Lを内容量200Lの攪拌機

付きオートクレーブに挿入し、内温5°Cに保ちプロピレンを560g挿入した後、60分間攪拌しながら反応させた。重合終了後、固体成分を沈降させ、上澄み液を除去し、ヘプタンで2回洗浄した。得られた前重合触媒を精製ヘプタンに再懸濁して、遷移金属触媒成分濃度で0.7g/Lとなるよう、ヘプタンにより調整を行った。この前重合触媒は遷移金属触媒成分1g当りポリプロピレンを10g含んでいた。

[0258] (3)本重合

内容量58Lのジャケット付循環式管状重合器にプロピレンを30kg/時間、水素を9NL/時間、触媒スラリーを固体触媒成分として0.33g/時間、トリエチルアルミニウム3.8ml/時間、ジシクロペンチルジメトキシシラン1.3ml/時間を連続的に供給し、気相の存在しない満液の状態にて重合した。管状反応器の温度は70°Cであり、圧力は3.1MPa/Gであった。

[0259] 得られたスラリーは内容量100Lの攪拌器付きベッセル重合器へ送り、さらに重合を行った。プロピレンを15kg/時間、水素を気相部の水素濃度が0.4mol%になるように重合器へ供給した。重合温度70°C、圧力3.0MPa/Gで重合を行った。

[0260] 得られたスラリーを気化後、気固分離を行い、プロピレン系重合体(I'-1b)を得た。得られたプロピレン系重合体(I'-1b)を、80°Cで真空乾燥した。

[0261] [製造例11b]プロピレン系重合体(I'-2b)の製造

重合方法を以下の様に変えた以外は、製造例1bと同様の方法でプロピレン系重合体(I'-2b)を製造した。

[0262] (1)本重合

内容量58Lのジャケット付循環式管状重合器にプロピレンを30kg/時間、水素を2NL/時間、(3)で製造した触媒スラリーを固体触媒成分として4.8g/時間、トリエチルアルミニウム2.5ml/時間を連続的に供給し、気相の存在しない満液の状態にて重合した。管状反応器の温度は30°Cであり、圧力は3.2MPa/Gであった。

[0263] 得られたスラリーは内容量100Lの攪拌機付きベッセル重合器へ送り、さらに重合を行った。プロピレンを15kg/時間、水素を気相部の水素濃度が0.07mol%、エチレンを気相部のエチレン濃度が1.8mol%になるように重合器へ供給した。重合温度70°C、圧力3.1MPa/Gで重合を行った。

- [0264] 得られたスラリーを気化後、気固分離を行い、プロピレン系重合体(I'-2b)を得た。得られたプロピレン系重合体(I'-2b)を、80°Cで真空乾燥した。
- [0265] [製造例12b]プロピレン-エチレン共重合体(B-1b)の製造  
重合方法を以下の様に変えた以外は、製造例2bと同様の方法でプロピレン-エチレン共重合体(B-1b)を製造した。
- [0266] (1)本重合  
十分に窒素置換し、10°Cにした内容量30LのSUS製オートクレーブに液体プロピレン9kgを装入し、エチレンを分圧として0.7MPa装入した。十分に攪拌しながら45°Cまで加温し、触媒挿入用ポットから、固体触媒成分として0.6g/ヘプタン300mlとトリエチルアルミニウム0.5mlの混合溶液を窒素でオートクレーブに加圧挿入した。60°Cで、20分間重合を行った後、メタノールを添加し重合を停止した。重合終了後、プロピレンをパージし、充分窒素置換をし、プロピレン-エチレン共重合体(B-1b)を分別した。得られたプロピレン-エチレン共重合体(B-1b)を80°Cで真空乾燥した。
- [0267] [製造例13b]プロピレン-エチレン共重合体(B-2b)の製造  
重合方法を以下の様に変えた以外は、製造例10bと同様の方法でプロピレン-エチレン共重合体(B-2b)を製造した。
- [0268] (1)本重合  
十分に窒素置換した内容量30LのSUS製オートクレーブに液体プロピレン9kgを装入し、十分に攪拌しながら45°Cまで加温した。エチレンを分圧として0.25MPa、水素42NLを装入した。触媒挿入用ポットから、固体触媒成分として0.05g/ヘプタン200mlとトリエチルアルミニウム0.5mlとジシクロペンチルジメチキシラン0.05mlの混合溶液を窒素でオートクレーブに加圧挿入した。50°Cで、15分間重合を行った後、メタノールを添加し重合を停止した。重合終了後、プロピレンをパージし、充分窒素置換をし、プロピレン-エチレン共重合体(B-2b)を分別した。得られたプロピレン-エチレン共重合体(B-2b)を80°Cで真空乾燥した。
- [0269] これらの結果を表3および表4に示す。
- [0270] [表3]

		製造例1b	製造例2b	製造例3b	製造例4b	製造例5b	製造例6b	製造例7b	製造例8b
ポリマー		C2-1b	C2-2b	C2-3b	C2-4b	C2-5b	C2-6b	C2-7b	C2-8b
触媒系		M1	M2	M2	M2	M2	M2	M2	M2
ホモ部	Tm	156	145	145	145	145	145	145	145
	MFR	1.5	1.5	1.5	1.5	8	1.5	1.4	1.4
	1,3-結合量+2,1-結合量	0	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Dinsol	量	80	80	75	87	80	80	80	80
	Mw/Mn	2.2	2.1	2.2	2.1	2.2	2.1	2.2	2.1
	量	20	20	25	13	20	20	20	20
Dsol	C2量	29	30	29	30	29	13	54	30
	[η]	2.0	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.0	1.4
	Mw/Mn	2.2	2.1	2.2	2.2	2.2	2.2	2.1	2.0
製品	MFR	1.7	1.6	1.7	1.6	7	1.9	2.0	3.1
	g/10min								

[0271] [表4]

		製造例9b	製造例10b	製造例11b	製造例12b	製造例13b
ポリマー		A-1b	I'-1b	I'-2b	B-1b	B-2b
触媒系		M1	ZN	M1	M2	ZN
ホモ部	Tm	158	160	138	-	-
	MFR	1.7	1.8	1.5	-	-
	1,3-結含量+2,1-結含量	0	0	0.1	-	-
Dinsol	量	99.5 <	99.5 <	99.5 <	0	22
	Mw/Mn	2.1	5.3	5.2	-	-
Dsol	量	< 0.5	< 0.5	< 0.5	100	78
	C2量	-	-	-	30	30
	[ $\eta$ ]	-	-	-	2.1	2.1
製品	Mw/Mn	-	-	-	2.2	5.5
	MFR	1.7	1.8	2.0	-	-

[0272] [実施例1b]

製造例1bで製造されたプロピレン系ブロック共重合体(C2-1b)100重量部に対して、熱安定剤IRGANOX1010(チバ・スベ°シャリティ・ケミカルズ株式会社)0.1重量部、熱安定剤IRGAFOS168(チバ・スベ°シャリティ・ケミカルズ株式会社)0.1重量部、ステアリン酸カルシウム0.1重量部、アンチブロッキング剤サイロホービック505(AB剤1、粒径3.9 $\mu$ m)(富士シリシア化学株式会社)0.5重量部をタンブラーにて混合後、二軸押出機にて熔融混練してペレット状のポリプロピレン系樹脂組成物を調整し、Tダイ押出機[品番GT-25A、(株)プラスチック工学研究所製]にてキャストフィルムを製膜した。フィルムの物性を表5に示す。

## [0273] &lt;溶融混練条件&gt;

同方向二軸混練機 : 品番 NR2-36、ナカタニ機械(株)製

混練温度 : 240°C

スクリー回転数 : 200rpm

フィーダー回転数 : 400rpm

## &lt;フィルム成形&gt;

25mmΦTダイ押出機 : 品番GT-25A、(株)プラスチック工学研究所製

押出温度 : 230°C

チルロール温度 : 30°C

引取速度 : 4.5m/min程度

フィルム厚さ : 70 μm

## [実施例2b]

実施例1bにおいて、プロピレン系ブロック共重合体(C2-1b)100重量部を製造例2bで製造されたプロピレン系ブロック共重合体(C2-2b)100重量部に代えた以外は同様に行った。得られたフィルムの物性を表5に示す。

## [0274] [実施例3b]

実施例1bにおいて、プロピレン系ブロック共重合体(C2-1b)100重量部を製造例2bで製造されたプロピレン系ブロック共重合体(C2-2b)100重量部に代え、かつアンチブロッキング剤サイロホービック505(AB剤1)の添加量を0.5重量部から0.3重量部に変更した以外は同様に行った。得られたフィルムの物性を表5に示す。

## [0275] [実施例4b]

実施例1bにおいて、プロピレン系ブロック共重合体(C2-1b)100重量部を製造例2bで製造されたプロピレン系ブロック共重合体(C2-2b)100重量部に代え、かつアンチブロッキング剤をサイロホービック505(AB剤1)0.5重量部からサイロホービック704(AB剤2、粒径6.2 μm)(富士シリシア化学株式会社)0.5重量部に変更した以外は同様に行った。得られたフィルムの物性を表5に示す。

## [0276] [実施例5b]

実施例1bにおいて、プロピレン系ブロック共重合体(C2-1b)100重量部を製造例2b

で製造されたプロピレン系ブロック共重合体(C2-2b)100重量部に代え、かつアンチブロッキング剤サイロホービック505(AB剤1)の添加量を0.5重量部から0重量部(未添加)に変更した以外は同様に行った。得られたフィルムの物性を表5に示す。

[0277] [実施例6b]

製造例3bで製造されたプロピレン系ブロック共重合体(C2-3b)80重量部と製造例9bで製造されたプロピレン系重合体(A-1b)20重量部とを合わせて100重量部に対して、熱安定剤IRGANOX1010(チハ<sup>®</sup>・スヘ<sup>°</sup>シャリティ<sup>・</sup>ケミカルズ<sup>®</sup>株式会社)0.1重量部、熱安定剤IRGAFOS168(チハ<sup>®</sup>・スヘ<sup>°</sup>シャリティ<sup>・</sup>ケミカルズ<sup>®</sup>株式会社)0.1重量部、ステアリン酸カルシウム0.1重量部、アンチブロッキング剤サイロホービック505(富士シリシア化学株式会社)(AB剤1)0.5重量部をタンブラーにて混合後、二軸押出機にて熔融混練してペレット状のポリプロピレン系樹脂組成物を調整し、Tダイ押出機[品番GT-25A、(株)プラスチック工学研究所製]にてキャストフィルムを製膜した。フィルムの物性を表5に示す。

[0278] <熔融混練条件>

同方向二軸混練機 : 品番 NR2-36、ナカタニ機械(株)製

混練温度 : 240°C

スクリー回転数 : 200rpm

フィーダー回転数 : 400rpm

<フィルム成形>

25mmΦ Tダイ押出機 : 品番GT-25A、(株)プラスチック工学研究所製

押出温度 : 230°C

チルロール温度 : 30°C

引取速度 : 4.5m/min程度

フィルム厚さ : 70 μm

[実施例7b]

実施例6bにおいて、プロピレン系重合体(A-1b)の代わりに製造例10bで製造されたプロピレン系重合体(I'-1b)を使用した以外は同様に行った。得られたフィルムの物性を表5に示す。

## [0279] [実施例8b]

製造例4bで製造されたプロピレン系ブロック共重合体(C2-4b)90重量部と直鎖状低密度ポリエチレン(エボリュースP1510(密度=0.915g/cm<sup>3</sup>、(株)プライムポリマー商標)(エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体(D-1))10重量部とを合わせた100重量部に対して、熱安定剤IRGANOX1010(チハ・スヘ°シャリティ・ケミカルズ株式会社)0.1重量部、熱安定剤IRGAFOS168(チハ・スヘ°シャリティ・ケミカルズ株式会社)0.1重量部、ステアリン酸カルシウム0.1重量部、アンチブロッキング剤サイロホービック505(富士シリシア化学株式会社)0.5重量部をタンブラーにて混合後、二軸押出機にて熔融混練してペレット状のプロピレン系樹脂組成物を調整し、Tダイ押出機[品番GT-25A、(株)プラスチック工学研究所製]にてキャストフィルムを製膜した。フィルムの物性を表5に示す。

## [0280] &lt;熔融混練条件&gt;

同方向二軸混練機 : 品番 NR2-36、ナカタニ機械(株)製

混練温度 : 240°C

スクルー回転数 : 200rpm

フィーダー回転数 : 400rpm

## &lt;フィルム成形&gt;

25mm $\Phi$ Tダイ押出機 : 品番GT-25A、(株)プラスチック工学研究所製

押出温度 : 230°C

チルロール温度 : 30°C

引取速度 : 4.5m/min程度

フィルム厚さ : 70 $\mu$ m

## [実施例9b]

実施例1bにおいて、プロピレン系ブロック共重合体(C2-1b)100重量部を製造例5bで製造されたプロピレン系ブロック共重合体(C2-5b)100重量部に代えた以外は同様に行った。得られたフィルムの物性を表5に示す。

## [0281] [実施例10b]

製造例9bで製造されたプロピレン系共重合体(A-1b)80重量部と製造例12bで製



造されたプロピレン-エチレン共重合体(B-1b)20重量部とを合わせた100重量部に対して、熱安定剤IRGANOX1010(チハ<sup>®</sup>・スヘ<sup>°</sup>シャリティ<sup>・</sup>ケミカルズ<sup>®</sup>株式会社)0.1重量部、熱安定剤IRGAFOS168(チハ<sup>®</sup>・スヘ<sup>°</sup>シャリティ<sup>・</sup>ケミカルズ<sup>®</sup>株式会社)0.1重量部、ステアリン酸カルシウム0.1重量部、アンチブロッキング剤サイロホービック505(富士シリシア化学株式会社)(AB剤1)0.5重量部をタンブラーにて混合後、二軸押出機にて熔融混練してペレット状のポリプロピレン系樹脂組成物を調整し、Tダイ押出機[品番GT-25A、(株)プラスチック工学研究所製]にてキャストフィルムを製膜した。フィルムの物性を表5に示す。

[0282] <熔融混練条件>

同方向二軸混練機 : 品番 NR2-36、ナカタニ機械(株)製

混練温度 : 240°C

スクリー回転数 : 200rpm

フィーダー回転数 : 400rpm

<フィルム成形>

25mmΦ Tダイ押出機 : 品番GT-25A、(株)プラスチック工学研究所製

押出温度 : 230°C

チルロール温度 : 30°C

引取速度 : 4.5m/min程度

フィルム厚さ : 70 μ m

[0283] [表5]

	実施例1b	実施例2b	実施例3b	実施例4b	実施例5b	実施例6b	実施例7b	実施例8b	実施例9b	実施例10b
プロピレン系ブロック共重合体C2-1b	100									
プロピレン系ブロック共重合体C2-2b		100	100	100	100					
プロピレン系ブロック共重合体C2-3b						80	80			
プロピレン系ブロック共重合体C2-4b								90		
プロピレン系ブロック共重合体C2-5b									100	
プロピレン系重合体A-1b						20				80
プロピレン系重合体 I'-1b							20			
プロピレン-エチレン共重合体B-1b										20
エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体D-1b								10		
AB剤1	0.5	0.5	0.3			0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
AB剤2				0.3						
MFR	g/10min	1.7	1.6	1.6	1.6	1.7	1.8	1.7	7	1.8
ヤング率	MPa	1000	740	730	730	810	800	830	800	1010
インパクト (0°C)	KJ/m	25	39	39	38	39	32	39	30	23
インパクト (-10°C)	KJ/m	8	34	33	34	34	32	20	17	8
シール強度	N/15mm	26	24	25	25	26	26	27	19	25
HAZE	%	10	9	7	7	8	10	7	9	10
耐ブロック性	mN/cm	10	14	28	14	14	14	4	95	10

製品  
(70  $\mu$ m  
キャストフィルム)

## [0284] [比較例1b]

実施例1bにおいて、プロピレン系ブロック共重合体(C2-1b)100重量部を製造例6bで製造されたプロピレン系ブロック共重合体(C2-6b)100重量部に代えた以外は同様に行った。得られたフィルムの物性を表6に示す。

## [0285] [比較例2b]

実施例1bにおいて、プロピレン系ブロック共重合体(C2-1b)100重量部を製造例7bで製造されたプロピレン系ブロック共重合体(C2-7b)100重量部に代えた以外は同様に行った。得られたフィルムの物性を表6に示す。

## [0286] [比較例3b]

実施例1bにおいて、プロピレン系ブロック共重合体(C2-1b)100重量部を製造例8bで製造されたプロピレン系ブロック共重合体(C2-8b)100重量部に代えた以外は同様に行った。得られたフィルムの物性を表6に示す。

## [0287] [比較例4b]

製造例10bで製造されたプロピレン系重合体(I'-1b)80重量部と製造例13bで製造されたプロピレン-エチレン共重合体(B-2b)20重量部とを合わせた100重量部に対して、熱安定剤IRGANOX1010(チハ<sup>®</sup>・スヘ<sup>®</sup>・シャリティ<sup>®</sup>・ケミカルズ<sup>®</sup>株式会社)0.1重量部、熱安定剤IRGAFOS168(チハ<sup>®</sup>・スヘ<sup>®</sup>・シャリティ<sup>®</sup>・ケミカルズ<sup>®</sup>株式会社)0.1重量部、ステアリン酸カルシウム0.1重量部、アンチブロッキング剤サイロホービック505(富士シリシア化学株式会社)(AB剤1)0.5重量部をタンブラーにて混合後、二軸押出機にて熔融混練してペレット状のポリプロピレン系樹脂組成物を調整し、Tダイ押出機[品番GT-25A、(株)プラスチック工学研究所製]にてキャストフィルムを製膜した。フィルムの物性を表6に示す。

## [0288] &lt;熔融混練条件&gt;

同方向二軸混練機 : 品番 NR2-36、ナカタニ機械(株)製

混練温度 : 240°C

スクルー回転数 : 200rpm

フィーダー回転数 : 400rpm

<フィルム成形>

25mm $\Phi$ Tダイ押出機 : 品番GT-25A、(株)プラスチック工学研究所製

押出温度 : 230°C

チルロール温度 : 30°C

引取速度 : 4.5m/min程度

フィルム厚さ : 70 $\mu$ m

[比較例5b]

製造例11bで製造されたプロピレン系重合体(I'-2b)80重量部と製造例12bで製造されたプロピレン-エチレン共重合体(B-1b)20重量部とを合わせた100重量部に対して、熱安定剤IRGANOX1010(チバ・スぺシヤリティ・ケミカルズ株式会社)0.1重量部、熱安定剤IRGAFOS168(チバ・スぺシヤリティ・ケミカルズ株式会社)0.1重量部、ステアリン酸カルシウム0.1重量部、アンチブロッキング剤サイロホービック505(富士シリシア化学株式会社)0.5重量部をタンブラーにて混合後、二軸押出機にて熔融混練してペレット状のポリプロピレン系樹脂組成物を調整し、Tダイ押出機[品番GT-25A、(株)プラスチック工学研究所製]にてキャストフィルムを製膜した。フィルムの物性を表6に示す。

[0289] <熔融混練条件>

同方向二軸混練機 : 品番 NR2-36、ナカタニ機械(株)製

混練温度 : 240°C

スクリュウ回転数 : 200rpm

フィーダー回転数 : 400rpm

<フィルム成形>

25mm $\Phi$ Tダイ押出機 : 品番GT-25A、(株)プラスチック工学研究所製

押出温度 : 230°C

チルロール温度 : 30°C

引取速度 : 4.5m/min程度

フィルム厚さ : 70 $\mu$ m

表7にDsol組成がフィルム物性に及ぼす影響をまとめた。実施例2bでは剛性、耐衝撃性、透明性のバランスに優れており、透明レトルトフィルム、プロテクトフィルム用

途に対して好適であることが分かる。一方、比較例1bでは透明性に優れるものの、耐衝撃性に劣ることからレトルトフィルムとしては適さない。また、比較例2bでは剛性、耐衝撃性は良好であるが、透明性に劣るので、透明レトルトフィルムやプロテクトフィルムには適さない。また、比較例3bは、Dsolの $[\eta]$ が低いため、耐衝撃性が低くなっており、レトルトフィルムとしては適さない。これらの結果より、本発明のプロピレン系樹脂組成物が透明レトルトフィルムやプロテクトフィルムに好適であることが分かる。

[0290] [表6]

	比較例1b	比較例2b	比較例3b	比較例4b	比較例5b
プロピレン系ブロック共重合体C2-6b	100				
プロピレン系ブロック共重合体C2-7b		100			
プロピレン系ブロック共重合体C2-8b			100		
プロピレン系重合体I'-1b				80	
プロピレン系重合体I'-2b					80
プロピレン-エチレン共重合体B-1b					20
プロピレン-エチレン共重合体B-2b				20	
AB剤1	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
MFR	g/10min	1.9	2	3.1	1.6
ヤング率	MPa	740	760	730	790
インパクト(0°C)	KJ/m	31	39	20	19
インパクト(-10°C)	KJ/m	10	37	7	4
シール強度	N/15mm	25	18	22	24
HAZE	%	7	34	10	9
耐ブロッキング性	mN/cm	2	1	20	20
製品 (70 $\mu$ m キャストフィルム)					

[0291] [表7]

プロピレン系ブロック共重合体		実施例2b	比較例1b	比較例2b	比較例3b
ホモ部	Tm	C2-2b	C2-6b	C2-7b	C2-8b
	°C	145	145	145	145
Dsol	量	20	20	20	20
	mol%	30	13	54	30
	[η]	2.1	2.1	2.0	1.4
製品 (70μm キャストフィルム)	MFR	1.6	1.9	2.0	3.1
	ヤング率	740	740	760	730
	インパクト(0°C)	39	31	39	20
	インパクト(-10°C)	34	10	37	7
	シール強度	24	25	18	22
	HAZE	9	7	34	10
	耐ブロッキング性	14	2	1	20

[0292] 表8にフィルム物性データと高温(135°C)での弾性率をまとめた。比較例5bではP部の融点が138°Cと低いため、135°C付近での弾性率は著しく低く、ハイトルト処理(温度135°C)に耐えることはできない。一方、実施例1b、実施例2b、実施例6b、実施例7bでは、135°Cでの弾性率が2倍以上に高くなっている。特に、実施例1bでは融点が156°Cと高く、135°Cでの弾性率が最も高くなっている。また、実施例6b、実施例7bは、本発明のプロピレン系ブロック共重合体の耐熱性を改良させる目的で、高融点のプロピレン系重合体をブレンドしている。実施例6b、実施例7bでは135°Cの弾性率が比較例5bに対して4倍近く向上しており、ハイトルト処理に十分耐えられる。

[0293] [表8]

		実施例1b	実施例2b	実施例6b	実施例7b	比較例5b
プロピレン系(ブロック)共重合体						
ホモ部	Tm	C2-1b	C2-2b	C2-3b	C2-3b	A-3b
	°C	156	145	145	145	138
Dsol	量	20	20	25	25	< 0.5
	C2量	29	30	29	29	-
	[η]	2.0	2.1	2.1	2.1	-
改質材	プロピレン系重合体A-1(Tm=158°C、M1触媒)	-	-	20	-	-
	プロピレン系重合体A-2(Tm=160°C、ZN触媒)	-	-	-	20	-
	プロピレン-エチレン共重合体B-1 (M2触媒)	-	-	-	-	20
製品 (70μm キャストフィルム)	MFR	1.7	1.6	1.7	1.8	1.6
	ヤング率	1000	740	810	800	600
	インパクト(0°C)	25	39	39	32	>40
	インパクト(-10°C)	8	34	34	32	>40
	シール強度	26	24	26	26	18
	HAZE	10	9	8	10	5
	耐アロッキング性	10	14	14	14	59
	貯蔵弾性率 @ 135°C	151	36	60	59	19

[0294] 表9に製造方法の違いによるフィルム物性比較をまとめた。実施例1bはメタロセン触媒(M1)存在下、2段重合でプロピレン系ブロック共重合体(C2-1b)を製造している。実施例10bは、メタロセン触媒(M1)存在下で製造されたプロピレン系重合体(A-1b)とメタロセン触媒(M2)存在下で製造されたプロピレン-エチレン共重合体(B-1b)を

熔融混練してプロピレン系ブロック共重合体(C2-1b)と同様の組成物を製造している。両者のフィルム物性は、剛性、耐衝撃性、HAZE等同様の物性値を有している。これらより、本発明のプロピレン系樹脂組成物は2段重合、熔融混練の製造方法によらず、本発明の組成範囲に入れば透明レトルト、プロテクトフィルム等の包装材料に好適に使用できることが分かる。

[0295] また、比較例4bはZN触媒系存在下でプロピレン系重合体およびプロピレン-エチレン共重合体をそれぞれ製造して、熔融混練させたプロピレン系樹脂組成物である。比較例4bは、剛性、耐衝撃性とも実施例に対して低く、レトルトには好適に使用することができない。

[0296] [表9]

	実施例1b	実施例10b	比較例4b
プロピレン系ブロック共重合体C2-1b (M1触媒)	100		
プロピレン系重合体A-1b(M1触媒)		80	
プロピレン系重合体I'-1b(ZN触媒)			80
プロピレン-エチレン共重合体B-1b(M2触媒)		20	
プロピレン-エチレン共重合体B-2b(ZN触媒)			20
AB剤1	0.5	0.5	0.5
	MFR	g/10min	1.7
	ヤング率	MPa	1000
	インパクト (0°C)	KJ/m	25
	インパクト (-10°C)	KJ/m	8
	シール強度	N/15mm	26
	HAZE	%	10
	耐ブロッキング性	mN/cm	10
製品 (70μm キャストフィルム)			
			790
			23
			8
			25
			10
			20

[0297] 表10に本発明のプロピレン系樹脂組成物に添加したアンチブロッキング剤の検討結果を示す。実施例2b、実施例3bはアンチブロッキング剤AB-1(粒径3.9μm)をそ



れぞれ0.5PHR、0.3PHR添加、実施例4bはアンチブロッキング剤AB-2(粒径6.2 $\mu$ m)を0.3PHR添加している。また、実施例5bはアンチブロッキング剤を全く添加していない系である。

[0298] [表10]

	実施例2b	実施例3b	実施例4b	実施例5b
プロピレン系ブロック共重合体C2-2b	100	100	100	100
プロピレン系ブロック共重合体C2-3b				
プロピレン系ブロック共重合体C2-4b				
プロピレン系ブロック共重合体C2-2b	100	100	100	100
AB剤1	0.5	0.3		
AB剤2			0.3	
製品 (70 $\mu$ m キャストフィルム)	MFR	g/10min	1.6	1.6
	ヤング率	MPa	740	730
	インパクト(0°C)	KJ/m	39	38
	インパクト(-10°C)	KJ/m	34	34
	シール強度	N/15mm	24	25
	HAZE	%	9	7
	耐ブロッキング性	mN/cm	14	14

[0299] 実施例2b、3b、5bよりアンチブロッキング剤添加量を増やすと耐ブロッキング性が改良できることが分かる。また、実施例3bと実施例4bとの比較より、アンチブロッキング剤の粒径が大きい方が、同等の高透明性を有しながら、耐ブロッキング性改良効果が大きい。一方、実施例5bはアンチブロッキング剤を添加していない為、耐ブロッキング性が悪く、ハイレトルト用途には適さない。しかし、実施例5bのフィルムは粘着性が高いことから、自己粘着型プロテクトフィルムへの応用が可能である。

[0300] [製造例14b]プロピレン系ブロック共重合体(C2-9b)の製造

重合方法を以下の様に変えた以外は、製造例1bと同様の方法でプロピレン系ブロック共重合体(C2-9b)を製造した。

[0301] (1)本重合

内容量58Lのジャケット付循環式管状重合器にプロピレンを30kg/時間、水素を2NL/時間、(2)で製造した触媒スラリーを固体触媒成分として2.3g/時間、トリエチルアルミニウム2.5ml/時間を連続的に供給し、気相の存在しない満液の状態にて重合した。管状反応器の温度は30°Cであり、圧力は3.1MPa/Gであった。

[0302] 得られたスラリーは内容量100Lの攪拌機付きベッセル重合器へ送り、さらに重合を行った。プロピレンを15kg/時間、水素を気相部の水素濃度が0.17mol%になるように重合器へ供給した。重合温度70°C、圧力3.0MPa/Gで重合を行った。

[0303] 得られたスラリーを内容量2.4Lの移液管に移送し、当該スラリーをガス化させ、気固分離を行った後、内容量480Lの気相重合器にポリプロピレンホモポリマーパウダーを送り、エチレン/プロピレンブロック共重合を行った。気相重合器内のガス組成が、エチレン/(エチレン+プロピレン)=0.26(モル比)、水素/エチレン=0(モル比)になるようにプロピレン、エチレン、水素を連続的に供給した。重合温度70°C、圧力0.9MPa/Gで重合を行った。

[0304] 得られたプロピレン系ブロック共重合体(C2-9b)を、80°Cで真空乾燥した。

[0305] [製造例15b]プロピレン系ブロック共重合体(C2-10b)の製造

重合方法を以下の様に変えた以外は、製造例1bと同様の方法でプロピレン系ブロック共重合体(C2-10b)を製造した。

[0306] (1)本重合

内容量58Lのジャケット付循環式管状重合器にプロピレンを30kg/時間、水素を2NL/時間、(2)で製造した触媒スラリーを固体触媒成分として2.3g/時間、トリエチルアルミニウム2.5ml/時間を連続的に供給し、気相の存在しない満液の状態にて重合した。管状反応器の温度は30°Cであり、圧力は3.1MPa/Gであった。

[0307] 得られたスラリーは内容量100Lの攪拌機付きベッセル重合器へ送り、さらに重合を行った。プロピレンを15kg/時間、水素を気相部の水素濃度が0.17mol%になるように重合器へ供給した。重合温度70°C、圧力3.0MPa/Gで重合を行った。

- [0308] 得られたスラリーを内容量2.4Lの移液管に移送し、当該スラリーをガス化させ、気固分離を行った後、内容量480Lの気相重合器にポリプロピレンホモポリマーパウダーを送り、エチレン/プロピレンブロック共重合を行った。気相重合器内のガス組成が、エチレン/(エチレン+プロピレン)=0.09(モル比)、水素/エチレン=0(モル比)になるようにプロピレン、エチレン、水素を連続的に供給した。重合温度70°C、圧力1.1MPa/Gで重合を行った。
- [0309] 得られたプロピレン系ブロック共重合体(C2-10b)を、80°Cで真空乾燥した。
- [0310] [製造例16b]プロピレン系ブロック共重合体(C2-11b)の製造  
重合方法を以下の様に変えた以外は、製造例10bと同様の方法でプロピレン系ブロック共重合体(C2-11b)を製造した。
- [0311] (1)本重合  
内容量58Lのジャケット付循環式管状重合器にプロピレンを30kg/時間、水素を51NL/時間、触媒スラリーを固体触媒成分として0.27g/時間、トリエチルアルミニウム3.1ml/時間、ジシクロペンチルジメトキシシラン1.0ml/時間を連続的に供給し、気相の存在しない満液の状態にて重合した。管状反応器の温度は70°Cであり、圧力は3.2MPa/Gであった。
- [0312] 得られたスラリーは内容量100Lの攪拌器付きベッセル重合器へ送り、さらに重合を行った。プロピレンを15kg/時間、水素を気相部の水素濃度が3.1mol%になるように重合器へ供給した。重合温度70°C、圧力3.1MPa/Gで重合を行った。
- [0313] 得られたスラリーを内容量2.4Lの移液管に移送し、当該スラリーをガス化させ、気固分離を行った後、内容量480Lの気相重合器にポリプロピレンホモポリマーパウダーを送り、エチレン/プロピレンブロック共重合を行った。気相重合器内のガス組成が、エチレン/(エチレン+プロピレン)=0.32(モル比)、水素/エチレン=0.3(モル比)になるようにプロピレン、エチレン、水素を連続的に供給した。重合温度70°C、圧力0.5MPa/Gで重合を行った。
- [0314] 得られたプロピレン系ブロック共重合体(C2-11b)を、80°Cで真空乾燥した。
- [0315] [製造例17b]プロピレン系重合体(I'-3b)の製造  
重合方法を以下の様に変えた以外は、製造例10bと同様の方法でプロピレン系重

合体(I'-3b)を製造した。

[0316] (1)本重合

内容量58Lのジャケット付循環式管状重合器にプロピレンを30kg/時間、水素を51NL/時間、触媒スラリーを固体触媒成分として0.27g/時間、トリエチルアルミニウム3.1ml/時間、ジシクロペンチルジメチキシラン1.0ml/時間を連続的に供給し、気相の存在しない満液の状態にて重合した。管状反応器の温度は70°Cであり、圧力は3.2MPa/Gであった。

[0317] 得られたスラリーは内容量100Lの攪拌器付きベッセル重合器へ送り、さらに重合を行った。プロピレンを15kg/時間、水素を気相部の水素濃度が3.1mol%になるように重合器へ供給した。重合温度70°C、圧力3.1MPa/Gで重合を行った。

[0318] 得られたスラリーを気化後、気固分離を行い、プロピレン重合体を得た。得られたプロピレン系重合体(I'-3b)を、80°Cで真空乾燥した。

[0319] これらの結果を表11に示す。

[0320] [表11]

		製造例14b	製造例15b	製造例16b	製造例17b
ポリマー		C2-9b	C2-10b	C2-11b	I'-3b
触媒系		M1	M1	ZN	ZN
ホモ部	Tm	157	157	160	160
	MFR	22	22	23	22
Dinsol	1,3-結合量+2,1-結合量	0	0	0	0
	量	wt%	75	75	99.5 <
Desol	Mw/Mn	2.2	2.2	5.5	5.4
	量	wt%	25	25	< 0.5
製品	C2量	35	13	40	-
	[η]	dl/g	2.1	2.1	2.2
製品	Mw/Mn	2.2	2.2	5.7	-
	MFR	g/10min	13	11	22

[0321] [実施例11b]

製造例14bで製造されたプロピレン系ブロック共重合体(C2-9b)100重量部に対して、熱安定剤IRGANOX1010(チバ・スぺシヤリティ・ケミカルズ株式会社)0.1重量部、熱安定剤IRGAFOS168(チバ・スぺシヤリティ・ケミカルズ株式会社)0.1重量部、ステアリン酸カルシウム0.1重量部、アンチブロッキング剤サイロホービック505(AB剤1、粒径3.9 μm)(富士シリシア化学株式会社)0.5重量部をタンブラーにて混合後、二軸押出機にて熔融混練してペレット状のポリプロピレン系樹脂組成物を調整し、Tダイ押出機[品番GT-25A、(株)プラスチック工学研究所製]にてキャストフィルムを製膜した。フィルムの物性を表12に示す。

[0322] < 熔融混練条件 >

同方向二軸混練機 : 品番 NR2-36、ナカタニ機械(株)製

混練温度 : 240°C

スクリー回転数 : 200rpm

フィーダー回転数 : 400rpm

<フィルム成形>

25mmΦTダイ押出機 : 品番GT-25A、(株)プラスチック工学研究所製

押出温度 : 230°C

チルロール温度 : 30°C

引取速度 : 7.5 m/min程度

フィルム厚さ : 30 μm

[比較例6b]

実施例11bにおいて、プロピレン系ブロック共重合体(C2-9b)100重量部を製造例15bで製造されたプロピレン系ブロック共重合体(C2-10b)100重量部に代えた以外は同様に行った。得られたフィルムの物性を表12に示す。

[0323] [比較例7b]

実施例11bにおいて、プロピレン系ブロック共重合体(C2-9b)100重量部を製造例16bで製造されたプロピレン系ブロック共重合体(C2-11b)100重量部に代えた以外は同様に行った。得られたフィルムの物性を表12に示す。

[0324] [比較例8b]

製造例11bで製造されたプロピレン系重合体(I'-3b)75重量部とエチレン-オクテン共重合体(D-2b)(エンゲージ8842(商標登録):デュポンドウエラストマー株式会社製、密度=0.858(g/cm<sup>3</sup>))25重量部とを合わせて100重量部に対して、熱安定剤IRG ANOX1010(チハ・スヘ°シャリティ・ケミカルズ株式会社)0.1重量部、熱安定剤IRG AFOS168(チハ・スヘ°シャリティ・ケミカルズ株式会社)0.1重量部、ステアリン酸カルシウム0.1重量部、アンチブロッキング剤サイロホービック505(富士シリシア化学株式会社)0.5重量部をタンブラーにて混合後、二軸押出機にて熔融混練してペレット状のポリプロピレン系樹脂組成物を調整し、Tダイ押出機[品番GT-25A、(株)プラスチック工学研究所製]にてキャストフィルムを製膜した。フィルムの物性を表12に示す

。

## [0325] &lt;溶融混練条件&gt;

同方向二軸混練機 : 品番 NR2-36、ナカタニ機械(株)製

混練温度 : 240°C

スクリー回転数 : 200rpm

フィーダー回転数 : 400rpm

## &lt;フィルム成形&gt;

25mmΦTダイ押出機 : 品番GT-25A、(株)プラスチック工学研究所製

押出温度 : 230°C

チルロール温度 : 30°C

引取速度 : 7.5m/min程度

フィルム厚さ : 30 μm

## [0326] [表12]

		実施例11b	比較例6b	比較例7b	比較例8b
プロピレン系(ブロック)共重合体					
触媒系					
ホモ部	Tm	157	157	160	160
Dsol	量	25	25	25	<0.5
	C2量	35	13	40	-
	[η]	2.1	2.1	2.2	-
改質材	エチレン-α-オレフィン共重合体D-2	-	-	-	20
製品 (30μm キャストフィルム)	MFR	13	11	12	13
	ヤング率	820	790	740	840
	インパクト (0°C)	23	20	24	23
	酸素透過係数	4300	3500	4400	4200
	炭酸ガス透過係数	13800	12600	13700	13800

[0327] 表12にフィルムのガス透過性および機械特性をまとめた。実施例11bのフィルムは高ガス透過性かつ高剛性であり、鮮度保持フィルムとして適していることが分かる。一方、比較例6bでは、Dsol中のエチレン組成を本発明の範囲内よりも低く、ガス透過性が低下した。また比較例7bはZN触媒系ブロック共重合体からなるフィルムであるが、実施例11bと比較してフィルムの剛性が低い。また比較例8bは、実施例11bと同様のガス透過性と剛性を有しているが、プロピレン系重合体とエチレン-オクテン共重合体を配合、熔融混練させる工程を含むため、製造コストが高いあるいはエネルギー消費が大きい等の問題点がある。

産業上の利用可能性

[0328] 本発明の、特定の性質を満たすプロピレン系樹脂組成物またはプロピレン系共重



合体からなるフィルムおよびシートは、高透明性、剛性、低温耐衝撃性、耐ブロッキング性および粘着性制御に優れていることから、レトルト用フィルム、プロテクトフィルム、医療容器、鮮度保持フィルムならびにこれらのシートに好適に使用することができる

。

## 請求の範囲

- [1] 下記要件(a1)～(a2)を満たすプロピレン系重合体(A)60～90重量%および、下記要件(b1)～(b4)を満たすプロピレンーエチレン共重合体(B)40～10重量%からなる(ただし(A)+(B)=100重量%)ことを特徴とする包装材料用プロピレン系樹脂組成物；
- プロピレン系重合体(A)；
- (a1)メルトフローレート(MFR;ASTM D1238、230°C、荷重2.16kg)が0.1～40(g/10min)。
- (a2)示差走査型熱量計(DSC)で測定される融点(T<sub>m</sub>)が145°C～170°C。
- プロピレンーエチレン共重合体(B)；
- (b1)エチレンに由来する構成単位の含有量が15mol%以上45mol%未満。
- (b2)デカリン溶媒、135°Cにおける極限粘度[ $\eta$ ]が1.8dl/g～3.5dl/g。
- (b3)分子量分布(M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>)が3.5以下。
- (b4)23°Cにおけるn-デカン可溶部が95重量%以上。
- [2] 前記プロピレン系重合体(A)の分子量分布(M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>)が3.5以下であることを特徴とする請求項1に記載の包装材料用プロピレン系樹脂組成物。
- [3] 前記プロピレンーエチレン共重合体(B)が、メタロセン触媒の存在下で重合されることを特徴とする請求項1または2に記載の包装材料用プロピレン系樹脂組成物。
- [4] 前記プロピレン系重合体(A)の(a1)メルトフローレートが0.1～10g/10minであり、かつ前記プロピレンーエチレン共重合体(B)の(b1)エチレンに由来する構成単位の含有量が15mol%～25mol%であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の包装材料用プロピレン系樹脂組成物。
- [5] 前記プロピレンーエチレン共重合体(B)の(b1)エチレンに由来する構成単位の含有量が25mol%を超え45mol%未満であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の包装材料用プロピレン系樹脂組成物。
- [6] 下記要件(a1')～(a2')を満たす、23°Cにおけるn-デカン不溶部(D<sub>insol</sub>)が60～90重量%および下記要件(b1')～(b3')を満たす、23°Cにおけるn-デカン可溶

部(D<sub>sol</sub>)が40～10重量%からなり、かつ、メルトフローレート(MFR; ASTM D1238、230°C、荷重2.16kg)が0.1～20g/10minの範囲にあることを特徴とする包装材料用プロピレン系樹脂組成物;

n-デカン不溶部(D<sub>insol</sub>);

(a1')エチレンに由来する構成単位の含有量が2重量%以下。

(a2')示差走査型熱量計(DSC)で測定される融点(Tm)が145°C～170°C。

n-デカン可溶部(D<sub>sol</sub>);

(b1')エチレンに由来する構成単位の含有量が15mol%以上45mol%未満。

(b2')デカリン溶媒、135°Cにおける極限粘度[η]が1.8dl/g～3.5dl/g。

(b3')分子量分布(Mw/Mn)が3.5以下。

[7] 前記プロピレン系樹脂組成物が、メタロセン触媒の存在下で、

[工程1]プロピレンおよび必要に応じてエチレンを重合して、23°Cにおけるn-デカン可溶部(D<sub>sol</sub>)が0.5重量%以下である重合体を製造する工程と、

[工程2]プロピレンおよびエチレンを共重合して、23°Cにおけるn-デカン不溶部(D<sub>insol</sub>)が5.0重量%以下である共重合体を製造する工程とを連続的に実施して得られるプロピレン系ブロック共重合体であることを特徴とする請求項6に記載の包装材料用プロピレン系樹脂組成物。

[8] 前記n-デカン可溶部(D<sub>sol</sub>)の(b1')エチレンに由来する構成単位の含有量が15mol%～25mol%であることを特徴とする請求項6または7に記載の包装材料用プロピレン系樹脂組成物。

[9] さらにエチレンに由来する構成単位の含有量が25～85mol%のエチレン-プロピレン共重合体(B')を含むことを特徴とする請求項8に記載の包装材料用プロピレン系樹脂組成物。

[10] 前記n-デカン可溶部(D<sub>sol</sub>)の(b1')エチレンに由来する構成単位の含有量が25mol%を超え45mol%未満であることを特徴とする請求項6または7に記載の包装材料用プロピレン系樹脂組成物。

[11] さらに密度0.850～0.920g/cm<sup>3</sup>のエチレン-α-オレフィン共重合体(D)を含むことを特徴とする請求項1～10のいずれかに記載の包装材料用プロピレン系樹脂

組成物。

- [12] 請求項1～11のいずれかに記載の包装材料用プロピレン系樹脂組成物を成形して得られるレトルト用フィルムまたはシート。
- [13] 請求項1～11のいずれかに記載の包装材料用プロピレン系樹脂組成物を成形して得られるプロテクト用フィルムまたはシート。
- [14] 請求項1～11のいずれかに記載の包装材料用プロピレン系樹脂組成物を成形して得られる医療容器包装用フィルムまたはシート。
- [15] 請求項1～11のいずれかに記載の包装材料用プロピレン系樹脂組成物を成形して得られる鮮度保持包装用シートまたはフィルム。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/065362

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L23/10(2006.01)i, C08F297/08(2006.01)i, C08J5/18(2006.01)i, C08L23/08(2006.01)i, C08L53/00(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)

C08L23/10, C08F297/08, C08J5/18, C08L23/08, C08L53/00

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	1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2007	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2007

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 Y	JP 2004-107490 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 08 April, 2004 (08.04.04), Claims; Par. Nos. [0019] to [0099] (Family: none)	1-15 11
X Y	JP 2004-051801 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 19 February, 2004 (19.02.04), Claims; Par. Nos. [0010] to [0091] (Family: none)	1-10, 12-15 11
A	WO 2006/057361 A1 (Mitsui Chemicals, Inc.), 01 June, 2006 (01.06.06), Claims; Par. Nos. [0105] to [0189] (Family: none)	1-15

 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

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
30 October, 2007 (30.10.07)Date of mailing of the international search report  
13 November, 2007 (13.11.07)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/065362

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 2006-176600 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 06 July, 2006 (06.07.06), Claims; Par. Nos. [0014] to [0086]	1-15
A	WO 2002/074855 A1 (Mitsui Chemicals, Inc.), 26 September, 2002 (26.09.02), Claims & EP 1302508 A1 & US 2003/187121 A1	1-15
A	JP 2003-049031 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 21 February, 2003 (21.02.03), Claims (Family: none)	1-15
A	JP 2001-081255 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 27 March, 2001 (27.03.01), Claims (Family: none)	1-15

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2007/065362

**Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1.  Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2.  Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
  
3.  Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

**Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

Claims 1-5 relate to a resin composition which contains specific additive ingredients, while claims 6-10 relate to a resin composition which itself has specific properties, etc. Namely, the subject matter of claims 6-10 is not specified with respect to the kind of any additive ingredient. Because of this, claims 6-10 are not considered to have the technical feature of claims 1-5. The resin compositions defined respectively in the two groups of claims are different and are not a group of inventions which form a general inventive concept.

On the other hand, claims 11-15, in which claims 1-10 are cited, have both (continued to extra sheet)

1.  As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2.  As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3.  As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
4.  No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

**Remark on Protest**  
the

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2007/065362

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet (2)

of the technical feature of claims 1-5 and the technical feature of claims 6-10. Consequently, claims 11-15 are considered to have two inventions in each claims.

Therefore, it is obvious that claims 1-15 do not comply with the requirement of unity of invention as provided for in Rule 13.1 of the Regulations under the PCT.



A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
 Int.Cl. C08L23/10(2006.01)i, C08F297/08(2006.01)i, C08J5/18(2006.01)i, C08L23/08(2006.01)i, C08L53/00(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 (IPC))  
 Int.Cl. C08L23/10, C08F297/08, C08J5/18, C08L23/08, C08L53/00

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 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2007年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2007年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2007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 Y	J P 2 0 0 4 - 1 0 7 4 9 0 A (三井化学株式会社) 2 0 0 4 . 0 4 . 0 8 , 特許請求の範囲、【0019】～【0099】(ファミリーなし)	1-15 11
X Y	J P 2 0 0 4 - 0 5 1 8 0 1 A (三井化学株式会社) 2 0 0 4 . 0 2 . 1 9 , 特許請求の範囲、【0010】～【0091】(ファミリーなし)	1-10, 12-15 11

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 30. 10. 2007  
 国際調査報告の発送日 13. 11. 2007

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) 芦原 ゆりか 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	4 J	3 9 7 2
---	---	-----	---------

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	WO 2006/057361 A1 (三井化学株式会社) 2006.06.01, 特許請求の範囲、[0105]~[0189] (ファミリーなし)	1-15
A	JP 2006-176600 A (三井化学株式会社) 2006.07.06, 特許請求の範囲、【0014】~【0086】	1-15
A	WO 2002/074855 A1 (三井化学株式会社) 2002.09.26, 特許請求の範囲 & EP 1302508 A1 & US 2003/187121 A1	1-15
A	JP 2003-049031 A (三井化学株式会社) 2003.02.21, 特許請求の範囲、(ファミリーなし)	1-15
A	JP 2001-081255 A (出光興産株式会社) 2001.03.27, 特許請求の範囲、(ファミリーなし)	1-15

## 第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT17条(2)(a))の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1.  請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
  
2.  請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
  
3.  請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

## 第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

請求の範囲1-5に係る発明は、樹脂組成物の添加成分を規定したものであり、一方、請求の範囲6-10に係る発明は、樹脂組成物自体の物性等を規定したものであるから、請求の範囲6-10に係る発明は、添加成分の種類が規定されていない以上、請求の範囲1-5に係る技術的特徴を有するものとは認められず、両方で規定される樹脂組成物は異なるものであり、一般的発明概念を形成する一群のものではない。

また、請求の範囲1-10を引用する請求の範囲11-15に係る発明は、請求の範囲、1-5に係る技術的特徴と請求の範囲6-10に係る技術的特徴の両方を有するものであるから、請求の範囲11-15は、一の請求の範囲に二の発明を有するものである。

よって、請求の範囲1-15に係る発明は、PCT規則13.1に規定の発明の単一性の要件を満たしていないことは明らかである。

1.  出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2.  追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3.  出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4.  出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

## 追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。