

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2021年12月9日(09.12.2021)



(10) 国際公開番号

WO 2021/246338 A1

- (51) 国際特許分類:  
*B32B 27/32* (2006.01) *C08L 23/10* (2006.01)  
*C08F 10/06* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2021/020521
- (22) 国際出願日: 2021年5月28日(28.05.2021)
- (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 2020-096269 2020年6月2日(02.06.2020) JP  
特願 2020-096271 2020年6月2日(02.06.2020) JP
- (71) 出願人: 日本ポリプロ株式会社 (JAPAN POLYPROPYLENE CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 内田 智樹 (UCHIDA, Tomoki); 〒5100848 三重県四日市市東邦町1番地 日本ポリプロ株式会社内 Mie (JP). 西部 貴久 (NISHIBU, Takahisa); 〒5100848 三重県四日市市東邦町1番地 日本ポリプロ株式会社内 Mie (JP). 伊藤 正顕 (ITO, Masaaki); 〒5100848 三重県四日市市東邦町1番地 日本ポリプロ株式会社内 Mie (JP). 滝沢 美織 (TAKIZAWA, Miori); 〒5100848 三重県四日市市東邦町1番地 日本ポリプロ株式会社内 Mie (JP).
- (74) 代理人: 岸本 達人, 外 (KISHIMOTO, Tatsuhito et al.); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目16番10号 オークビル京橋3階 東京セントラル特許事務所内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: POLYPROPYLENE-BASED RESIN COMPOSITION, LAMINATE, AND METHODS FOR PRODUCING THESE

(54) 発明の名称: ポリプロピレン系樹脂組成物及び積層体並びにそれらの製造方法

(57) Abstract: A polypropylene-based resin composition characterized by containing 2-30 mass% of a polypropylene resin (X1) having specific characteristics, 5-98 mass% of a polypropylene resin (X2) having specific characteristics, and 0-80 mass% of a polypropylene-based resin (Y) having specific characteristics (where the total amount of the polypropylene resin (X1), the polypropylene resin (X2), and the polypropylene-based resin (Y) is 100 mass%).

(57) 要約: 特定の特性を有するポリプロピレン樹脂 (X1) 2質量%~30質量%と、特定の特性を有するポリプロピレン樹脂 (X2) 5質量%~98質量%と、特定の特性を有するポリプロピレン系樹脂 (Y) 0質量%~80質量%と、を含む (ただし、ポリプロピレン樹脂 (X1) とポリプロピレン樹脂 (X2) とポリプロピレン系樹脂 (Y) との合計量は100質量%である。) ことを特徴とするポリプロピレン系樹脂組成物。



WO 2021/246338 A1

## 明 細 書

発明の名称：

ポリプロピレン系樹脂組成物及び積層体並びにそれらの製造方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、ポリプロピレン系樹脂組成物及び積層体並びにそれらの製造方法に関し、詳しくは、例えば290℃以上の高温押出成形でのネックインが小さく、延展性が高いので高速での押出ラミネート加工性に優れ、透明性に優れるため、例えば内容物の透視性に優れるポリプロピレン系樹脂組成物および当該ポリプロピレン系樹脂組成物を用いた積層体に関する。

### 背景技術

[0002] 従来から、食品包装用資材、工業用資材、建築用資材として、透明あるいは蒸着、印刷など、内容物の視認性有無にかかわらず、各種樹脂フィルムやシート、金属箔、板、紙等の基材に、ポリオレフィン系樹脂を、ラミネート加工法により積層し、水蒸気遮断性、防水性、防錆性、傷付き防止性を付与した積層体が用いられてきた。ラミネート加工法は、基材にアンカーコート剤を介してポリオレフィン系樹脂を接着するドライラミネート工法、基材にポリオレフィン系樹脂を溶融押出して積層する押出ラミネーション工法が挙げられ、加工の簡便さ、近年のVOCフリー要求の高まりから、押出ラミネーション工法が可能なポリオレフィン系樹脂開発の要求が高まっている。

ポリプロピレン系樹脂は、ポリエチレン系樹脂と比較して、透明性、剛性、表面光沢性、耐熱性に優れる。一方で、ポリプロピレン系樹脂は、分子構造が線状であり、重量平均分子量もポリエチレン系樹脂ほど大きくすることができないため、溶融張力が低い。比較的高温で成形される押出ラミネート工法においては、溶融張力が高い樹脂は、ネックイン（押出機ダイス幅と押出されたフィルム幅との差）が小さく、成形速度が高速でも、ドローレゾナンス（引取り方向に発生する厚みむら又はエッジ部の伸縮による不安定現象）が生じにくい傾向にあるが、溶融張力が低いポリプロピレン系樹脂は、押

出ラミネート成形に用いることが困難であった。

[0003] ポリプロピレンに、低密度ポリエチレンや無定形エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体を配合することにより、ネックインは解決されるものの、透明性や耐熱性に劣り、また、ドローレゾナンスが発生しない成形速度上限（以下、高速成形性という）の向上が十分ではないといった問題があった（特許文献1及び2参照。）。

高速成形性を改善する手法として、ポリプロピレンに、低密度ポリエチレンを配合した熱可塑性樹脂組成物に対して、オイル、ポリエチレンワックス等を配合する方法（特許文献3～5参照。）、メタロセン触媒を用いて製造されたポリプロピレンに、低密度ポリエチレンを配合した熱可塑性樹脂組成物を用いた押出ラミネートフィルムの製造法（特許文献6参照。）が開示されている。これらの方法では、高速成形性は改善されるが、ポリエチレンを用いているために、ポリプロピレンの長所である透明性と耐熱性を犠牲にするといった問題は解消されていない。

[0004] 一方、ポリプロピレン樹脂の分子構造自体に着目して溶融張力を付与する技術が開発されている。例えば、特許文献7には、高エネルギーイオン化放射線によりポリプロピレンに長鎖分岐を導入することで、溶融張力の向上を図る技術が開示されている。この方法は、大がかりな設備が必要なためコスト的に好ましくなく、また、黄変の問題、経時での溶融張力の低下が起こるといった問題があった。

また、特許文献8には、有機過酸化物を用いてポリプロピレン樹脂に長鎖分岐を導入する方法が開示されている。この方法は、有機過酸化物の分解物による汚染、臭気、黄変といった問題ばかりでなく、高い溶融張力を得るために変性量を多くすると、多量のゲルが生成され、外観が著しく劣るといった問題があった。

[0005] さらに、近年、特定の複数のメタロセン触媒成分を含有する触媒の存在下に、単段重合によりプロピレン重合を行うことにより、極めて高い溶融張力を示す長鎖分岐構造を含有するポリプロピレン樹脂を得る技術が開示されて

いる（特許文献9及び10参照。）。

しかしながら、このような高溶融張力を有するポリプロピレン樹脂はドローレゾナンス現象が生じやすいため、高速成形性は十分とはいえなかった。

この問題を解決するために、高溶融張力を有するポリプロピレン樹脂に、MFRが1～50g/10分のポリプロピレン樹脂を50～97質量%配合することで、ネックインと高速成形性を改善する技術が開示されている（特許文献11参照。）。この方法では、高溶融張力を有するポリプロピレン樹脂そのものを押出ラミネートする場合と比較して高速成形性は改善されるが、更なる改善が求められていた。

## 先行技術文献

### 特許文献

- [0006] 特許文献1：特開平8-259752号公報
- 特許文献2：特開2006-56914号公報
- 特許文献3：特公平5-80492号公報
- 特許文献4：特表2003-528948号公報
- 特許文献5：国際公開第2009/069595号
- 特許文献6：特開2001-323119号公報
- 特許文献7：特開昭62-121704号公報
- 特許文献8：特開平6-1577666号公報
- 特許文献9：特開2009-57542号公報
- 特許文献10：特開2009-275207号公報
- 特許文献11：特開2014-55252号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

- [0007] 本発明の目的は、上記従来技術の課題に鑑み、例えば290℃以上の高温押出成形でのネックインが小さく、また、高速での押出ラミネート加工性に

優れ、そして、透明性に優れるポリプロピレン系樹脂組成物および当該ポリプロピレン系樹脂組成物を用いた積層体を提供することにある。

### 課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、特定のポリプロピレン系樹脂を含むポリプロピレン系樹脂組成物が、高い溶融張力を維持するため、高温押出成形でのネックインが小さく、また、高速での押出ラミネート加工性に優れ、そして、透明性に優れることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0009] すなわち、前記課題を解決するための本発明の第1の実施形態は、下記<1>～<24>に関するものである。

<1> 下記の特性(X1-1)～(X1-6)を有するポリプロピレン樹脂(X1)と、下記の特性(X2-1)～(X2-6)を有するポリプロピレン樹脂(X2)と、

を含むポリプロピレン系樹脂組成物。

(X1-1) MFR(230℃、荷重2.16kgf)が0.5g/10分を超え80g/10分以下である。

(X1-2) GPCによって得られる重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比(Mw/Mn)が2.0以上、5.0以下であり、かつZ平均分子量(Mz)と重量平均分子量(Mw)との比(Mz/Mw)が2.0以上、5.0以下である。

(X1-3) GPCによって得られる積分分子量分布曲線において、分子量が100万以上の成分の割合(W<sub>1M</sub>)が0.5質量%以上である。

(X1-4) 170℃で測定する溶融張力(MT170℃)(単位:g)が下記(式1)の要件を満たす。

$$\log(MT170^\circ C) \geq -1.1 \times \log(MFR) + 2.0$$

(式1)

(X1-5) GPC測定による分岐指数g'(Mz<sub>abs</sub>)が0.70以上0.95以下である。

(X1-6)  $^{13}\text{C}$ -NMRによるプロピレン単位3連鎖のトリアッド分率 (mm) が95%以上である。

(X2-1) MFR (230°C、荷重2.16kgf) が0.5g/10分を超え80g/10分以下である。

(X2-2) GPCによって得られる重量平均分子量 ( $M_w$ ) と数平均分子量 ( $M_n$ ) との比 ( $M_w/M_n$ ) が2.0以上、5.0以下であり、かつZ平均分子量 ( $M_z$ ) と重量平均分子量 ( $M_w$ ) との比 ( $M_z/M_w$ ) が2.0以上、5.0以下である。

(X2-3) GPCによって得られる積分分子量分布曲線において、分子量が100万以上の成分の割合 ( $W_{1M}$ ) が0.5質量%以上である。

(X2-4) 170°Cで測定する溶融張力 (MT170°C) (単位:g) が下記(式1)の要件を満たす。

$$\log (\text{MT } 170^\circ\text{C}) \geq -1.1 \times \log (\text{MFR}) + 2.0$$

(式1)

(X2-5) GPC測定による分岐指数  $g'$  ( $M_{z_{abs}}$ ) が0.70以上0.95以下である。

(X2-6)  $^{13}\text{C}$ -NMRによるプロピレン単位3連鎖のトリアッド分率 (mm) が95%以上である。

ただしX1のMFR < X2のMFR、X1の $W_{1M} \geq$  X2の $W_{1M}$ である。

[0010] <2> さらに下記の特性(Y-1) ~ (Y-2) を有するポリプロピレン系樹脂(Y) を含む前記<1>に記載のポリプロピレン系樹脂組成物。

(Y-1) MFR (230°C、荷重2.16kgf) が10g/10分以上50g/10分以下である。

(Y-2) 170°Cで測定する溶融張力 (MT170°C) (単位:g) が下記(式A)の要件を満たす。

$$\log (\text{MT } 170^\circ\text{C}) < -1.1 \times \log (\text{MFR}) + 2.0$$

(式A)

[0011] <3> ポリプロピレン樹脂(X1) 5質量%~30質量%とポリプロピレ

ン樹脂（X2）5質量%～50質量%とポリプロピレン系樹脂（Y）20質量%～80質量%と、を含む（ただし、ポリプロピレン樹脂（X1）とポリプロピレン樹脂（X2）とポリプロピレン系樹脂（Y）との合計量は100質量%である。）、前記<2>に記載のポリプロピレン系樹脂組成物。

[0012] <4> 前記ポリプロピレン樹脂（X1）が下記（X1-1）及び（X1-3）の特性を有し、

前記ポリプロピレン樹脂（X2）が下記（X2-1）及び（X2-3）の特性を有する、前記<1>～<3>のいずれかに記載のポリプロピレン系樹脂組成物。

（X1-1）MFR（230℃、荷重2.16kgf）が0.5g/10分を超え30g/10分以下である。

（X1-3）GPCによって得られる積分分子量分布曲線において、分子量が100万以上の成分の割合（ $W_{1M}$ ）が2.5質量%以上である。

（X2-1）MFR（230℃、荷重2.16kgf）が30g/10分を超え80g/10分以下である。

（X2-3）GPCによって得られる積分分子量分布曲線において、分子量が100万以上の成分の割合（ $W_{1M}$ ）が0.5質量%以上、2.5質量%未満である。

[0013] <5> 前記ポリプロピレン樹脂（X1）が下記（X1-1）及び（X1-3）の特性を有し、

前記ポリプロピレン樹脂（X2）が下記（X2-1）及び（X2-3）の特性を有する、前記<1>又は<2>に記載のポリプロピレン系樹脂組成物。

（X1-1）MFR（230℃、荷重2.16kgf）が0.5g/10分を超え10g/10分以下である。

（X1-3）GPCによって得られる積分分子量分布曲線において、分子量が100万以上の成分の割合（ $W_{1M}$ ）が3.5質量%以上である。

（X2-1）MFR（230℃、荷重2.16kgf）が10g/10分を

超え80g/10分以下である。

(X2-3) GPCによって得られる積分分子量分布曲線において、分子量が100万以上の成分の割合( $W_{1M}$ )が0.5質量%以上、3.5質量%未満である。

[0014] <6> ポリプロピレン樹脂(X1) 2質量%~30質量%とポリプロピレン樹脂(X2) 5質量%~98質量%とポリプロピレン系樹脂(Y) 0質量%~80質量%と、を含む(ただし、ポリプロピレン樹脂(X1)とポリプロピレン樹脂(X2)とポリプロピレン系樹脂(Y)との合計量は100質量%である。)、前記<1>、<2>又は<5>に記載のポリプロピレン系樹脂組成物。

[0015] <7> 下記の特性(X1-1)~(X1-6)を有するポリプロピレン樹脂(X1)を得る工程、

下記の特性(X2-1)~(X2-6)を有するポリプロピレン樹脂(X2)を得る工程、及び

前記ポリプロピレン樹脂(X1)と前記ポリプロピレン樹脂(X2)とを混合または溶融混練する工程、

を有するポリプロピレン系樹脂組成物の製造方法。

(X1-1) MFR(230℃、荷重2.16kgf)が0.5g/10分を超え80g/10分以下である。

(X1-2) GPCによって得られる重量平均分子量( $M_w$ )と数平均分子量( $M_n$ )との比( $M_w/M_n$ )が2.0以上、5.0以下であり、かつZ平均分子量( $M_z$ )と重量平均分子量( $M_w$ )との比( $M_z/M_w$ )が2.0以上、5.0以下である。

(X1-3) GPCによって得られる積分分子量分布曲線において、分子量が100万以上の成分の割合( $W_{1M}$ )が0.5質量%以上である。

(X1-4) 170℃で測定する溶融張力(MT170℃)(単位:g)が下記(式1)の要件を満たす。

$$\log(MT170^\circ C) \geq -1.1 \times \log(MFR) + 2.0$$



(式1)

(X1-5) GPC測定による分岐指数  $g'$  ( $Mz_{abs}$ ) が0.70以上0.95以下である。

(X1-6)  $^{13}C$ -NMRによるプロピレン単位3連鎖のトリアッド分率 (mm) が95%以上である。

(X2-1) MFR (230°C、荷重2.16kgf) が0.5g/10分を超え80g/10分以下である。

(X2-2) GPCによって得られる重量平均分子量 ( $M_w$ ) と数平均分子量 ( $M_n$ ) との比 ( $M_w/M_n$ ) が2.0以上、5.0以下であり、かつZ平均分子量 ( $M_z$ ) と重量平均分子量 ( $M_w$ ) との比 ( $M_z/M_w$ ) が2.0以上、5.0以下である。

(X2-3) GPCによって得られる積分分子量分布曲線において、分子量が100万以上の成分の割合 ( $W_{1M}$ ) が0.5質量%以上である。

(X2-4) 170°Cで測定する溶融張力 (MT170°C) (単位:g) が下記(式1)の要件を満たす。

$$\log (MT170^\circ C) \geq -1.1 \times \log (MFR) + 2.0$$

(式1)

(X2-5) GPC測定による分岐指数  $g'$  ( $Mz_{abs}$ ) が0.70以上0.95以下である。

(X2-6)  $^{13}C$ -NMRによるプロピレン単位3連鎖のトリアッド分率 (mm) が95%以上である。

ただしX1のMFR < X2のMFR、X1の $W_{1M}$   $\geq$  X2の $W_{1M}$ である。

[0016] <8> さらに下記の特性(Y-1) ~ (Y-2) を有するポリプロピレン系樹脂(Y)を得る工程、を含み、

前記混合または溶融混練する工程は、前記ポリプロピレン樹脂(X1)と前記ポリプロピレン樹脂(X2)と前記ポリプロピレン系樹脂(Y)と、を混合または溶融混練する工程である、前記<7>に記載のポリプロピレン系樹脂組成物の製造方法。

(Y-1) MFR (230℃、荷重2.16kgf)が10g/10分以上50g/10分以下である。

(Y-2) 170℃で測定する溶融張力(MT170℃) (単位:g)が下記(式A)の要件を満たす。

$$\log(MT170^\circ\text{C}) < -1.1 \times \log(MFR) + 2.0$$

(式A)

[0017] <9> 前記混合または溶融混練する工程は、前記ポリプロピレン樹脂(X1) 5質量%~30質量%と前記ポリプロピレン樹脂(X2) 5質量%~50質量%と前記ポリプロピレン系樹脂(Y) 20質量%~80質量%とを混合または溶融混練する(ただし、ポリプロピレン樹脂(X1)とポリプロピレン樹脂(X2)とポリプロピレン系樹脂(Y)との合計量は100質量%である。)工程である、前記<8>に記載のポリプロピレン系樹脂組成物の製造方法。

[0018] <10> 前記ポリプロピレン樹脂(X1)が下記(X1-1)及び(X1-3)の特性を有し、

前記ポリプロピレン樹脂(X2)が下記(X2-1)及び(X2-3)の特性を有する、前記<7>~<9>のいずれかに記載のポリプロピレン系樹脂組成物の製造方法。

(X1-1) MFR (230℃、荷重2.16kgf)が0.5g/10分を超え30g/10分以下である。

(X1-3) GPCによって得られる積分分子量分布曲線において、分子量が100万以上の成分の割合( $W_{1M}$ )が2.5質量%以上である。

(X2-1) MFR (230℃、荷重2.16kgf)が30g/10分を超え80g/10分以下である。

(X2-3) GPCによって得られる積分分子量分布曲線において、分子量が100万以上の成分の割合( $W_{1M}$ )が0.5質量%以上、2.5質量%未満である。

[0019] <11> 前記ポリプロピレン樹脂(X1)が下記(X1-1)及び(X1

− 3) の特性を有し、

前記ポリプロピレン樹脂 (X 2) が下記 (X 2 − 1) 及び (X 2 − 3) の特性を有する、前記< 7 >又は< 8 >に記載のポリプロピレン系樹脂組成物の製造方法。

(X 1 − 1) MFR (230℃、荷重 2.16 kgf) が 0.5 g / 10 分を超え 10 g / 10 分以下である。

(X 1 − 3) GPC によって得られる積分分子量分布曲線において、分子量が 100 万以上の成分の割合 ( $W_{1M}$ ) が 3.5 質量%以上である。

(X 2 − 1) MFR (230℃、荷重 2.16 kgf) が 10 g / 10 分を超え 80 g / 10 分以下である。

(X 2 − 3) GPC によって得られる積分分子量分布曲線において、分子量が 100 万以上の成分の割合 ( $W_{1M}$ ) が 0.5 質量%以上、3.5 質量%未満である。

[0020] < 1 2 > 前記混合または溶融混練する工程は、前記ポリプロピレン樹脂 (X 1) 2 質量%〜30 質量%と前記ポリプロピレン樹脂 (X 2) 5 質量%〜98 質量%と前記ポリプロピレン系樹脂 (Y) 0 質量%〜80 質量%とを混合または溶融混練する (ただし、ポリプロピレン樹脂 (X 1) とポリプロピレン樹脂 (X 2) とポリプロピレン系樹脂 (Y) との合計量は 100 質量%である。) 工程である、前記< 7 >、< 8 >又は< 1 1 >に記載のポリプロピレン系樹脂組成物の製造方法。

[0021] < 1 3 > 基材層とポリプロピレン系樹脂組成物層とを含む積層体であって、

前記ポリプロピレン系樹脂組成物層は、下記の特性 (X 1 − 1) ~ (X 1 − 6) を有するポリプロピレン樹脂 (X 1) と、下記の特性 (X 2 − 1) ~ (X 2 − 6) を有するポリプロピレン樹脂 (X 2) と、を含むことを特徴とする積層体。

(X 1 − 1) MFR (230℃、荷重 2.16 kgf) が 0.5 g / 10 分を超え 80 g / 10 分以下である。

(X1-2) GPCによって得られる重量平均分子量 ( $M_w$ ) と数平均分子量 ( $M_n$ ) との比 ( $M_w/M_n$ ) が2.0以上、5.0以下であり、かつZ平均分子量 ( $M_z$ ) と重量平均分子量 ( $M_w$ ) との比 ( $M_z/M_w$ ) が2.0以上、5.0以下である。

(X1-3) GPCによって得られる積分分子量分布曲線において、分子量が100万以上の成分の割合 ( $W_{1M}$ ) が0.5質量%以上である。

(X1-4) 170°Cで測定する溶融張力 (MT170°C) (単位: g) が下記(式1)の要件を満たす。

$$\log(\text{MT}170^\circ\text{C}) \geq -1.1 \times \log(\text{MFR}) + 2.0$$

(式1)

(X1-5) GPC測定による分岐指数  $g'$  ( $M_{z_{abs}}$ ) が0.70以上0.95以下である。

(X1-6)  $^{13}\text{C}$ -NMRによるプロピレン単位3連鎖のトリアッド分率 (mm) が95%以上である。

(X2-1) MFR (230°C、荷重2.16kgf) が0.5g/10分を超え80g/10分以下である。

(X2-2) GPCによって得られる重量平均分子量 ( $M_w$ ) と数平均分子量 ( $M_n$ ) との比 ( $M_w/M_n$ ) が2.0以上、5.0以下であり、かつZ平均分子量 ( $M_z$ ) と重量平均分子量 ( $M_w$ ) との比 ( $M_z/M_w$ ) が2.0以上、5.0以下である。

(X2-3) GPCによって得られる積分分子量分布曲線において、分子量が100万以上の成分の割合 ( $W_{1M}$ ) が0.5質量%以上である。

(X2-4) 170°Cで測定する溶融張力 (MT170°C) (単位: g) が下記(式1)の要件を満たす。

$$\log(\text{MT}170^\circ\text{C}) \geq -1.1 \times \log(\text{MFR}) + 2.0$$

(式1)

(X2-5) GPC測定による分岐指数  $g'$  ( $M_{z_{abs}}$ ) が0.70以上0.95以下である。

(X2-6)  $^{13}\text{C}$ -NMRによるプロピレン単位3連鎖のトリアッド分率 (mm) が95%以上である。

ただしX1のMFR<X2のMFR、X1の $W_{1M} \geq X2$ の $W_{1M}$ である。

[0022] <14> 前記ポリプロピレン系樹脂組成物層は、さらに下記の特性 (Y-1) ~ (Y-2) を有するポリプロピレン系樹脂 (Y) を含む、前記<13>に記載の積層体。

(Y-1) MFR (230℃、荷重2.16kgf) が10g/10分以上50g/10分以下である。

(Y-2) 170℃で測定する溶融張力 (MT170℃) (単位:g) が下記 (式A) の要件を満たす。

$$\log (\text{MT} 170^{\circ}\text{C}) < -1.1 \times \log (\text{MFR}) + 2.0$$

(式A)

[0023] <15> 前記ポリプロピレン系樹脂組成物層は、前記ポリプロピレン樹脂 (X1) 5質量%~30質量%と前記ポリプロピレン樹脂 (X2) 5質量%~50質量%と前記ポリプロピレン系樹脂 (Y) 20質量%~80質量%と、を含む (ただし、ポリプロピレン樹脂 (X1) とポリプロピレン樹脂 (X2) とポリプロピレン系樹脂 (Y) との合計量は100質量%である。)、前記<14>に記載の積層体。

[0024] <16> 前記ポリプロピレン樹脂 (X1) が下記 (X1-1) 及び (X1-3) の特性を有し、

前記ポリプロピレン樹脂 (X2) が下記 (X2-1) 及び (X2-3) の特性を有する、前記<13>~<15>のいずれかに記載の積層体。

(X1-1) MFR (230℃、荷重2.16kgf) が0.5g/10分を超え30g/10分以下である。

(X1-3) GPCによって得られる積分分子量分布曲線において、分子量が100万以上の成分の割合 ( $W_{1M}$ ) が2.5質量%以上である。

(X2-1) MFR (230℃、荷重2.16kgf) が30g/10分を超え80g/10分以下である。

(X 2 - 3) G P Cによって得られる積分分子量分布曲線において、分子量が1 0 0万以上の成分の割合 ( $W_{1M}$ ) が0. 5質量%以上、2. 5質量%未満である。

[0025] < 1 7 > 前記ポリプロピレン樹脂 (X 1) が下記 (X 1 - 1) 及び (X 1 - 3) の特性を有し、

前記ポリプロピレン樹脂 (X 2) が下記 (X 2 - 1) 及び (X 2 - 3) の特性を有する、前記< 1 3 >又は< 1 4 >に記載の積層体。

(X 1 - 1) M F R (2 3 0℃、荷重2. 1 6 k g f) が0. 5 g / 1 0分を超え1 0 g / 1 0分以下である。

(X 1 - 3) G P Cによって得られる積分分子量分布曲線において、分子量が1 0 0万以上の成分の割合 ( $W_{1M}$ ) が3. 5質量%以上である。

(X 2 - 1) M F R (2 3 0℃、荷重2. 1 6 k g f) が1 0 g / 1 0分を超え8 0 g / 1 0分以下である。

(X 2 - 3) G P Cによって得られる積分分子量分布曲線において、分子量が1 0 0万以上の成分の割合 ( $W_{1M}$ ) が0. 5質量%以上、3. 5質量%未満である。

[0026] < 1 8 > 前記ポリプロピレン系樹脂組成物層は、前記ポリプロピレン樹脂 (X 1) 2質量%~3 0質量%と前記ポリプロピレン樹脂 (X 2) 5質量%~9 8質量%と前記ポリプロピレン系樹脂 (Y) 0質量%~8 0質量%と、を含む(ただし、ポリプロピレン樹脂 (X 1) とポリプロピレン樹脂 (X 2) とポリプロピレン系樹脂 (Y) との合計量は1 0 0質量%である。)、前記< 1 3 >、< 1 4 >又は< 1 7 >に記載の積層体。

[0027] < 1 9 > 基材層とポリプロピレン系樹脂組成物層とを含む積層体の製造方法であって、

基材層の少なくとも片面に、下記の特性 (X 1 - 1) ~ (X 1 - 6) を有するポリプロピレン樹脂 (X 1) と、下記の特性 (X 2 - 1) ~ (X 2 - 6) を有するポリプロピレン樹脂 (X 2) と、の混合物または熔融混練物を押出ラミネートすることにより前記ポリプロピレン系樹脂組成物層を形成する

工程を有することを特徴とする積層体の製造方法。

(X1-1) MFR (230℃、荷重2.16kgf)が0.5g/10分を超え80g/10分以下である。

(X1-2) GPCによって得られる重量平均分子量 ( $M_w$ ) と数平均分子量 ( $M_n$ ) との比 ( $M_w/M_n$ ) が2.0以上、5.0以下であり、かつZ平均分子量 ( $M_z$ ) と重量平均分子量 ( $M_w$ ) との比 ( $M_z/M_w$ ) が2.0以上、5.0以下である。

(X1-3) GPCによって得られる積分分子量分布曲線において、分子量が100万以上の成分の割合 ( $W_{1M}$ ) が0.5質量%以上である。

(X1-4) 170℃で測定する溶融張力 (MT170℃) (単位:g) が下記(式1)の要件を満たす。

$$\log (\text{MT } 170^{\circ}\text{C}) \geq -1.1 \times \log (\text{MFR}) + 2.0$$

(式1)

(X1-5) GPC測定による分岐指数  $g'$  ( $M_{z_{abs}}$ ) が0.70以上0.95以下である。

(X1-6)  $^{13}\text{C}$ -NMRによるプロピレン単位3連鎖のトリアッド分率 (mm) が95%以上である。

(X2-1) MFR (230℃、荷重2.16kgf)が0.5g/10分を超え80g/10分以下である。

(X2-2) GPCによって得られる重量平均分子量 ( $M_w$ ) と数平均分子量 ( $M_n$ ) との比 ( $M_w/M_n$ ) が2.0以上、5.0以下であり、かつZ平均分子量 ( $M_z$ ) と重量平均分子量 ( $M_w$ ) との比 ( $M_z/M_w$ ) が2.0以上、5.0以下である。

(X2-3) GPCによって得られる積分分子量分布曲線において、分子量が100万以上の成分の割合 ( $W_{1M}$ ) が0.5質量%以上である。

(X2-4) 170℃で測定する溶融張力 (MT170℃) (単位:g) が下記(式1)の要件を満たす。

$$\log (\text{MT } 170^{\circ}\text{C}) \geq -1.1 \times \log (\text{MFR}) + 2.0$$

(式1)

(X2-5) GPC測定による分岐指数  $g'$  ( $Mz_{abs}$ ) が0.70以上0.95以下である。

(X2-6)  $^{13}C$ -NMRによるプロピレン単位3連鎖のトリアッド分率 (mm) が95%以上である。

ただしX1のMFR < X2のMFR、X1の $W_{1M} \geq X2$ の $W_{1M}$ である。

[0028] <20> 前記ポリプロピレン系樹脂組成物層を形成する工程は、前記基材層の少なくとも片面に、前記ポリプロピレン樹脂(X1)と、前記ポリプロピレン樹脂(X2)と、さらに下記の特性(Y-1)~(Y-2)を有するポリプロピレン系樹脂(Y)と、の混合物または溶融混練物を押出ラミネートすることにより前記ポリプロピレン系樹脂組成物層を形成する工程である、前記<19>に記載の積層体の製造方法。

(Y-1) MFR (230℃、荷重2.16kgf) が10g/10分以上50g/10分以下である。

(Y-2) 170℃で測定する溶融張力(MT170℃) (単位:g) が下記(式A)の要件を満たす。

$$\log(MT170^\circ C) < -1.1 \times \log(MFR) + 2.0$$

(式A)

[0029] <21> 前記ポリプロピレン系樹脂組成物層を形成する工程は、前記ポリプロピレン樹脂(X1) 5質量%~30質量%と、前記ポリプロピレン樹脂(X2) 5質量%~50質量%と、前記ポリプロピレン系樹脂(Y) 20質量%~80質量%と、の混合物または溶融混練物(ただし、ポリプロピレン樹脂(X1)とポリプロピレン樹脂(X2)とポリプロピレン系樹脂(Y)との合計量は100質量%である。)を押出ラミネートすることにより前記ポリプロピレン系樹脂組成物層を形成する工程である、前記<20>に記載の積層体の製造方法。

[0030] <22> 前記ポリプロピレン樹脂(X1)が下記(X1-1)及び(X1-3)の特性を有し、



前記ポリプロピレン樹脂 (X2) が下記 (X2-1) 及び (X2-3) の特性を有する、前記<19>~<21>のいずれか一項に記載の積層体の製造方法。

(X1-1) MFR (230℃、荷重2.16kgf) が0.5g/10分を超え30g/10分以下である。

(X1-3) GPCによって得られる積分分子量分布曲線において、分子量が100万以上の成分の割合 ( $W_{1M}$ ) が2.5質量%以上である。

(X2-1) MFR (230℃、荷重2.16kgf) が30g/10分を超え80g/10分以下である。

(X2-3) GPCによって得られる積分分子量分布曲線において、分子量が100万以上の成分の割合 ( $W_{1M}$ ) が0.5質量%以上、2.5質量%未満である。

[0031] <23> 前記ポリプロピレン樹脂 (X1) が下記 (X1-1) 及び (X1-3) の特性を有し、

前記ポリプロピレン樹脂 (X2) が下記 (X2-1) 及び (X2-3) の特性を有する、前記<19>又は<20>に記載の積層体の製造方法。

(X1-1) MFR (230℃、荷重2.16kgf) が0.5g/10分を超え10g/10分以下である。

(X1-3) GPCによって得られる積分分子量分布曲線において、分子量が100万以上の成分の割合 ( $W_{1M}$ ) が3.5質量%以上である。

(X2-1) MFR (230℃、荷重2.16kgf) が10g/10分を超え80g/10分以下である。

(X2-3) GPCによって得られる積分分子量分布曲線において、分子量が100万以上の成分の割合 ( $W_{1M}$ ) が0.5質量%以上、3.5質量%未満である。

[0032] <24> 前記ポリプロピレン系樹脂組成物層を形成する工程は、前記ポリプロピレン樹脂 (X1) 2質量%~30質量%と、前記ポリプロピレン樹脂 (X2) 5質量%~98質量%と、前記ポリプロピレン系樹脂 (Y) 0質量

%～80質量%と、の混合物または溶融混練物（ただし、ポリプロピレン樹脂（X1）とポリプロピレン樹脂（X2）とポリプロピレン系樹脂（Y）との合計量は100質量%である。）を押出ラミネートすることにより前記ポリプロピレン系樹脂組成物層を形成する工程である、請求項前記<19>、<20>又は<23>に記載の積層体の製造方法。

[0033] また、前記課題を解決するための本発明の第2の実施形態は、下記<25>～<28>に関するものである。

<25> 下記の特性（X-1）～（X-6）を有するポリプロピレン樹脂（X）20質量%～80質量%と、

下記の特性（Y-1）～（Y-2）を有するポリプロピレン系樹脂（Y）20質量%～80質量%と、を含む（ただし、ポリプロピレン樹脂（X）とポリプロピレン系樹脂（Y）との合計量は100質量%である。）、ポリプロピレン系樹脂組成物。

（X-1）MFR（230℃、荷重2.16kgf）が10g/10分を超え70g/10分以下である。

（X-2）GPCによって得られる重量平均分子量（Mw）と数平均分子量（Mn）との比（Mw/Mn）が2.0以上、5.0以下であり、かつZ平均分子量（Mz）と重量平均分子量（Mw）との比（Mz/Mw）が2.0以上、5.0以下である。

（X-3）GPCによって得られる積分分子量分布曲線において、分子量が100万以上の成分の割合（ $W_{1M}$ ）が0.5質量%以上、4.0質量%以下である。

（X-4）170℃で測定する溶融張力（MT170℃）（単位：g）が下記（式1）の要件を満たす。

$$\log(\text{MT}170^\circ\text{C}) \geq -1.1 \times \log(\text{MFR}) + 2.0$$

（式1）

（X-5）GPC測定による分岐指数 $g'$ （ $M_{z_{abs}}$ ）が0.70以上0.95以下である。

(X-6)  $^{13}\text{C}$ -NMRによるプロピレン単位3連鎖のトリアッド分率 (m) が95%以上である。

(Y-1) MFR (230°C、荷重2.16 kgf) が10g/10分以上50g/10分以下である。

(Y-2) 170°Cで測定する溶融張力 (MT 170°C) (単位: g) が下記(式A)の要件を満たす。

$$\log (\text{MT } 170^\circ\text{C}) < -1.1 \times \log (\text{MFR}) + 2.0$$

(式A)

[0034] <26> 下記の特性(X-1)~(X-6)を有するポリプロピレン樹脂

(X)を得る工程、

下記の特性(Y-1)~(Y-2)を有するポリプロピレン系樹脂(Y)を得る工程、及び

前記ポリプロピレン樹脂(X)20質量%~80質量%と前記ポリプロピレン系樹脂(Y)20質量%~80質量%とを混合または溶融混練する(ただし、ポリプロピレン樹脂(X)とポリプロピレン系樹脂(Y)との合計量は100質量%である。)工程、

を有するポリプロピレン系樹脂組成物の製造方法。

(X-1) MFR (230°C、荷重2.16 kgf) が10g/10分を超え70g/10分以下である。

(X-2) GPCによって得られる重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比(Mw/Mn)が2.0以上、5.0以下であり、かつZ平均分子量(Mz)と重量平均分子量(Mw)との比(Mz/Mw)が2.0以上、5.0以下である。

(X-3) GPCによって得られる積分分子量分布曲線において、分子量が100万以上の成分の割合( $W_{1M}$ )が0.5質量%以上、4.0質量%以下である。

(X-4) 170°Cで測定する溶融張力 (MT 170°C) (単位: g) が下記(式1)の要件を満たす。

$$\log (MT 170^{\circ}C) \geq -1.1 \times \log (MFR) + 2.0$$

(式1)

(X-5) GPC測定による分岐指数  $g'$  ( $Mz_{abs}$ ) が0.70以上0.95以下である。

(X-6)  $^{13}C$ -NMRによるプロピレン単位3連鎖のトリアッド分率 (m) が95%以上である。

(Y-1) MFR (230°C、荷重2.16 kgf) が10g/10分以上50g/10分以下である。

(Y-2) 170°Cで測定する溶融張力 (MT 170°C) (単位: g) が下記(式A)の要件を満たす。

$$\log (MT 170^{\circ}C) < -1.1 \times \log (MFR) + 2.0$$

(式A)

[0035] <27> 基材層とポリプロピレン系樹脂組成物層とを含む積層体であって

、  
前記ポリプロピレン系樹脂組成物層は、下記の特性(X-1)～(X-6)を有するポリプロピレン樹脂(X)20質量%～80質量%と、下記の特性(Y-1)～(Y-2)を有するポリプロピレン系樹脂(Y)20質量%～80質量%を含む(ただし、ポリプロピレン樹脂(X)とポリプロピレン系樹脂(Y)との合計量は100質量%である。)ことを特徴とする積層体。

(X-1) MFR (230°C、荷重2.16 kgf) が10g/10分を超え70g/10分以下である。

(X-2) GPCによって得られる重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比(Mw/Mn)が2.0以上、5.0以下であり、かつZ平均分子量(Mz)と重量平均分子量(Mw)との比(Mz/Mw)が2.0以上、5.0以下である。

(X-3) GPCによって得られる積分分子量分布曲線において、分子量が100万以上の成分の割合( $W_{1M}$ )が0.5質量%以上、4.0質量%以下

である。

(X-4) 170℃で測定する溶融張力 (MT 170℃) (単位: g) が下記 (式1) の要件を満たす。

$$\log (\text{MT } 170^{\circ}\text{C}) \geq -1.1 \times \log (\text{MFR}) + 2.0$$

(式1)

(X-5) GPC測定による分岐指数  $g'$  ( $M_{z_{abs}}$ ) が0.70以上0.95以下である。

(X-6)  $^{13}\text{C}$ -NMRによるプロピレン単位3連鎖のトリアッド分率 (m) が95%以上である。

(Y-1) MFR (230℃、荷重2.16 kgf) が10g/10分以上50g/10分以下である。

(Y-2) 170℃で測定する溶融張力 (MT 170℃) (単位: g) が下記 (式A) の要件を満たす。

$$\log (\text{MT } 170^{\circ}\text{C}) < -1.1 \times \log (\text{MFR}) + 2.0$$

(式A)

[0036] <28> 基材層とポリプロピレン系樹脂組成物層とを含む積層体の製造方法であって、

基材層の少なくとも片面に、下記の特性 (X-1) ~ (X-6) を有するポリプロピレン樹脂 (X) 20質量%~80質量%と、下記の特性 (Y-1) ~ (Y-2) を有するポリプロピレン系樹脂 (Y) 20質量%~80質量%との混合物または溶融混練物 (ただし、ポリプロピレン樹脂 (X) とポリプロピレン系樹脂 (Y) との合計量は100質量%である。) を押出ラミネートすることにより前記ポリプロピレン系樹脂組成物層を形成する工程を有することを特徴とする積層体の製造方法。

(X-1) MFR (230℃、荷重2.16 kgf) が10g/10分を超え70g/10分以下である。

(X-2) GPCによって得られる重量平均分子量 (Mw) と数平均分子量 (Mn) との比 (Mw/Mn) が2.0以上、5.0以下であり、かつZ平

均分子量 (Mz) と重量平均分子量 (Mw) との比 (Mz/Mw) が 2.0 以上、5.0 以下である。

(X-3) GPCによって得られる積分分子量分布曲線において、分子量が 100万以上の成分の割合 ( $W_{1M}$ ) が 0.5 質量%以上、4.0 質量%以下である。

(X-4) 170°Cで測定する溶融張力 (MT 170°C) (単位: g) が下記 (式1) の要件を満たす。

$$\log (\text{MT } 170^{\circ}\text{C}) \geq -1.1 \times \log (\text{MFR}) + 2.0$$

(式1)

(X-5) GPC測定による分岐指数  $g'$  ( $M_{z_{abs}}$ ) が 0.70 以上 0.95 以下である。

(X-6)  $^{13}\text{C}$ -NMRによるプロピレン単位3連鎖のトリアッド分率 (mm) が 95%以上である。

(Y-1) MFR (230°C、荷重 2.16 kgf) が 10g/10分以上 50g/10分以下である。

(Y-2) 170°Cで測定する溶融張力 (MT 170°C) (単位: g) が下記 (式A) の要件を満たす。

$$\log (\text{MT } 170^{\circ}\text{C}) < -1.1 \times \log (\text{MFR}) + 2.0$$

(式A)

## 発明の効果

[0037] 本発明のポリプロピレン系樹脂組成物は、例えば 290°C以上の高温押出成形でのネックインが小さく、また、高速での押出ラミネート加工性に優れている。そして、当該ポリプロピレン系樹脂組成物を用いて得られる積層体は、透明性に優れている。

## 発明を実施するための形態

[0038] 以下に、本発明の実施の形態について、項目毎に、詳細に説明する。なお、本明細書において数値範囲を示す「～」とは、その前後に記載された数値を下限値及び上限値として含む意味で使用される。以下に記載する構成要件

の説明は、本発明の実施態様の一例であり、これらの内容に本発明は、何ら限定されるものではない。

[0039] 1. 第1の実施形態

1-1. ポリプロピレン系樹脂組成物

本発明のポリプロピレン系樹脂組成物は、下記の特性 (X1-1) ~ (X1-6) を有するポリプロピレン樹脂 (X1) と、

下記の特性 (X2-1) ~ (X2-6) を有するポリプロピレン樹脂 (X2) と、

を含むことを特徴とする。

(X1-1) MFR (230℃、荷重2.16kgf) が0.5g/10分を超え80g/10分以下である。

(X1-2) GPCによって得られる重量平均分子量 (Mw) と数平均分子量 (Mn) との比 (Mw/Mn) が2.0以上、5.0以下であり、かつZ平均分子量 (Mz) と重量平均分子量 (Mw) との比 (Mz/Mw) が2.0以上、5.0以下である。

(X1-3) GPCによって得られる積分分子量分布曲線において、分子量が100万以上の成分の割合 (W<sub>1M</sub>) が0.5質量%以上である。

(X1-4) 170℃で測定する溶融張力 (MT170℃) (単位:g) が下記 (式1) の要件を満たす。

$$\log (MT170^\circ C) \geq -1.1 \times \log (MFR) + 2.0$$

(式1)

(X1-5) GPC測定による分岐指数 g' (Mz<sub>abs</sub>) が0.70以上0.95以下である。

(X1-6) <sup>13</sup>C-NMRによるプロピレン単位3連鎖のトリアッド分率 (mm) が95%以上である。

(X2-1) MFR (230℃、荷重2.16kgf) が0.5g/10分を超え80g/10分以下である。

(X2-2) GPCによって得られる重量平均分子量 (Mw) と数平均分子

量 ( $M_n$ ) との比 ( $M_w/M_n$ ) が 2.0 以上、5.0 以下であり、かつ Z 平均分子量 ( $M_z$ ) と重量平均分子量 ( $M_w$ ) との比 ( $M_z/M_w$ ) が 2.0 以上、5.0 以下である。

(X2-3) GPC によって得られる積分分子量分布曲線において、分子量が 100 万以上の成分の割合 ( $W_{1M}$ ) が 0.5 質量% 以上である。

(X2-4) 170°C で測定する溶融張力 (MT 170°C) (単位: g) が下記 (式 1) の要件を満たす。

$$\log (\text{MT } 170^\circ\text{C}) \geq -1.1 \times \log (\text{MFR}) + 2.0$$

(式 1)

(X2-5) GPC 測定による分岐指数  $g'$  ( $M_{z_{abs}}$ ) が 0.70 以上 0.95 以下である。

(X2-6)  $^{13}\text{C}$ -NMR によるプロピレン単位 3 連鎖のトリアッド分率 (mm) が 95% 以上である。

ただし X1 の MFR < X2 の MFR、X1 の  $W_{1M} \geq$  X2 の  $W_{1M}$  である。

X2 の MFR と X1 の MFR の差は、適宜調整されればよいが、本発明の効果を得やすい点から、9.5 g / 10 分以上であってよく、12 g / 10 分以上であってよく、20 g / 10 分以上であってよく、29.5 g / 10 分以上であってよく、一方で 60 g / 10 分以下であってよい。

[0040] 本発明のポリプロピレン系樹脂組成物は、さらに下記の特性 (Y-1) ~ (Y-2) を有するポリプロピレン系樹脂 (Y) を含んでもよい。

(Y-1) MFR (230°C、荷重 2.16 kgf) が 10 g / 10 分以上 50 g / 10 分以下である。

(Y-2) 170°C で測定する溶融張力 (MT 170°C) (単位: g) が下記 (式 A) の要件を満たす。

$$\log (\text{MT } 170^\circ\text{C}) < -1.1 \times \log (\text{MFR}) + 2.0$$

(式 A)

[0041] 前記特性を有するポリプロピレン樹脂 (X1) とポリプロピレン樹脂 (X2) はいずれも、立体規則性が高く、特定量の高分子量成分を含む長鎖分岐



ポリプロピレン樹脂であって、前記式（１）を満たすことから十分な溶融張力を有する。このような十分な溶融張力を有するポリプロピレン樹脂において、特定の範囲内で相対的に高分子量成分が多く流動性が低いポリプロピレン樹脂（X１）と相対的に高分子量成分が少なく流動性が高いポリプロピレン樹脂（X２）を混合することにより、本発明のポリプロピレン系樹脂組成物は、高い溶融張力を維持しながら流動性を付与可能なため、高温押出成形でのネックインが小さくなりやすく、また、高速での押出ラミネート加工性に優れやすく、そして、透明性に優れやすい。相対的に高分子量成分が少なく流動性が高いポリプロピレン樹脂（X２）が流動性付与成分となり得る。

流動性付与成分としては、特定量の高分子量成分を含む長鎖分岐ポリプロピレン樹脂でなくてもよい。流動性付与成分として、前記ポリプロピレン樹脂（Y）を更に組み合わせることで混合することにより、高速成形性が良好になりやすい。

[0042] 本発明の第１の実施形態のポリプロピレン系樹脂組成物は、例えば290℃以上の高温押出成形でのネックインが小さく、また、成形速度が例えば200m/min以上といった高速での押出ラミネート加工性に優れている。そして、当該ポリプロピレン系樹脂組成物を用いて得られる積層体は、透明性に優れている。

[0043] 1-1-1. ポリプロピレン樹脂（X１）

ポリプロピレン樹脂（X１）は、（X１-1）～（X１-6）の各特性を有する。

[0044] 1-1-1-1. 特性（X１-1）：MFR（230℃、荷重2.16kgf）が0.5g/10分を超え80g/10分以下である。ただしポリプロピレン樹脂（X１）のMFR<ポリプロピレン樹脂（X２）のMFRである。

特性（X１-1）は、好ましい態様として、MFR（230℃、荷重2.16kgf）が0.5g/10分より大きく、30g/10分以下であってもよく、さらに好ましい態様として、MFR（230℃、荷重2.16kg

f) が  $0.5 \text{ g} / 10 \text{ 分}$  を超え  $10 \text{ g} / 10 \text{ 分}$  以下であってもよい。

MFR は、溶融流動性を示す指標であり、重合体の分子量が大きくなると、この値が小さくなる。一方、分子量が小さくなると、この値は大きくなる。

溶融流動性が良好になり、押出成形に対して押出機の負荷が抑制されやすい点から、X1 の MFR は、 $0.5 \text{ g} / 10 \text{ 分}$  より大きく、好ましくは  $1 \text{ g} / 10 \text{ 分以上}$ 、 $2 \text{ g} / 10 \text{ 分以上}$ 、より好ましくは  $3 \text{ g} / 10 \text{ 分以上}$  である。X1 の MFR は、 $8 \text{ g} / 10$  より大きくてもよい。

一方、溶融張力が良好になり、押出ラミネート成形性等の成形性が良好になる点から、X1 の MFR は、 $30 \text{ g} / 10 \text{ 分}$  以下であってよく、好ましくは  $25 \text{ g} / 10 \text{ 分}$  以下、より好ましくは  $20 \text{ g} / 10 \text{ 分}$  以下、さらに好ましくは  $10 \text{ g} / 10 \text{ 分}$  以下、よりさらに好ましくは  $9.5 \text{ g} / 10 \text{ 分}$  以下、特に好ましくは  $9 \text{ g} / 10 \text{ 分}$  以下である。

本発明において、メルトフローレート (MFR) は、JIS K7210 の「プラスチック—熱可塑性プラスチックのメルトマスフローレート (MFR) およびメルトボリュームフローレート (MVR) の試験方法」に準拠して、試験条件： $230^\circ\text{C}$ 、荷重  $2.16 \text{ kgf}$  で測定した値である。

メルトフローレート (MFR) は、重合の温度や圧力を変えるか、または、一般的な手法としては、水素などの連鎖移動剤を重合時に添加する方法により、容易に調整することができる。

[0045] 1-1-1-2. 特性 (X1-2) : GPC によって得られる重量平均分子量 ( $M_w$ ) と数平均分子量 ( $M_n$ ) との比 ( $M_w / M_n$ ) が  $2.0$  以上、 $5.0$  以下であり、かつ Z 平均分子量 ( $M_z$ ) と重量平均分子量 ( $M_w$ ) との比 ( $M_z / M_w$ ) が  $2.0$  以上、 $5.0$  以下である。

[0046]  $M_w / M_n$  は、分子量分布の広がりを表す指標であり、この値が大きいほど分子量分布が広いことを意味する。 $M_w / M_n$  が小さすぎると、低分子量成分が減少し溶融流動性が悪くなるおそれがある。したがって、 $M_w / M_n$  は、 $2.0$  以上であり、好ましくは  $2.1$  以上、より好ましくは  $2.2$  以上

である。一方、 $M_w/M_n$ が大きすぎると、高分子量成分の量が相対的に増えて、溶融流動性が悪化するおそれがある。したがって、 $M_w/M_n$ は、5.0以下であり、好ましくは4.9以下である。 $M_w/M_n$ は、4.6以下であってもよく、4.2以下であってもよい。

同じく、 $M_z/M_w$ は、分子量分布の広がりを表す指標であり、 $M_w/M_n$ と比較して高分子量側の広がりを示す指標である。これらの値が大きいほど分子量分布が高分子量側へ広いことを意味する。 $M_z/M_w$ が小さすぎると、高分子量成分が減少し溶融張力が減少するおそれがある。したがって、 $M_z/M_w$ は、2.0以上であり、好ましくは2.1以上、より好ましくは2.2以上である。一方、 $M_z/M_w$ が大きすぎると、高分子量成分の量が相対的に増えて、溶融流動性が悪化するおそれがある。したがって、 $M_z/M_w$ は、5.0以下であり、好ましくは4.0以下、より好ましくは3.6以下である。 $M_z/M_w$ は、3.5以下であってもよい。

ポリプロピレン樹脂(X1)のGPCで測定する平均分子量および分子量分布( $M_z$ 、 $M_w$ 、 $M_n$ 、 $M_w/M_n$ 、 $M_z/M_w$ )は、プロピレン重合の温度や圧力条件を変えるか、または、もっとも一般的な方法としては、水素などの連鎖移動剤をプロピレン重合時に添加する方法により、容易に調整できる。さらに使用するメタロセン錯体の種類、錯体を2種類以上使用する場合は、その量比を変えることで制御することができる。

本発明のポリプロピレン樹脂(X1)は、溶融流動性および溶融張力とのバランスの点から、 $M_w$ が好ましくは20万以上、50万以下である。 $M_w$ は、溶融張力の点から、より好ましくは23万以上、さらに好ましくは25万以上であり、溶融流動性の点から、より好ましくは45万以下、さらに好ましくは40以下である。

[0047] 1-1-1-3. 特性(X1-3) : GPCによって得られる積分分子量分布曲線において、分子量が100万以上の成分の割合( $W_{1M}$ )が0.5質量%以上である。ただしポリプロピレン樹脂(X1)の $W_{1M} \geq$ ポリプロピレン樹脂(X2)の $W_{1M}$ である。特性(X1-3)は、好ましい態様として、G

PCによって得られる積分分子量分布曲線において、分子量が100万以上の成分の割合 ( $W_{1M}$ ) が2.5質量%以上であってもよく、さらに好ましい態様として、3.5質量%以上であってもよい。

[0048] 前述のように、高分子量成分の量が少なくなると、溶融張力が小さくなるおそれがある。したがって、X1の $W_{1M}$ は0.5質量%以上であり、2.5質量%以上であってもよく、好ましくは3.0質量%以上、より好ましくは3.5質量%以上であり、特に好ましくは4.0質量%以上である。X1の $W_{1M}$ の上限値は特に限定されるものではないが、溶融流動性の点から10.0質量%以下であってもよい。

本発明において、 $W_{1M}$ は、GPCによって得られる積分分子量分布曲線（全量を1に規格化）において、分子量 ( $M$ ) が100万 ( $\log(M) = 6.0$ ) までの積分値を、1から減じた値に、100を乗じた値として定義する。

$W_{1M}$ は、例えば、複数のメタロセン錯体を含む触媒を用いる方法において、使用する一方のメタロセン錯体として、高分子量のポリマーが製造可能なものを選択したうえで、低分子量側を製造する他方のメタロセン錯体に対する量比、重合時に添加する水素量や重合温度の制御により、容易に調整することができる。

[0049] 上記で定義される $M_z$ 、 $M_w$ 、 $M_n$ 、 $M_w/M_n$ 、 $M_z/M_w$ 、および $W_{1M}$ の値は、いずれも、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) によって得られるものであり、その測定法、測定機器の詳細は以下のとおりである。

装置：Waters社製GPC (ALC/GPC、150C)

検出器：FOXBORO社製MIRAN、1A、IR検出器（測定波長：3.42  $\mu\text{m}$ ）

カラム：昭和電工社製AD806M/S（3本）

移動相溶媒：o-ジクロロベンゼン (ODCB)

測定温度：140°C

流速：1.0 mL/分

注入量：0.2 mL

試料の調製は、試料とODCB（0.5 mg/mLのジブチルヒドロキシトルエン（BHT）を含む）を用いて、1 mg/mLの溶液を調製し、140°Cで約1時間要して溶解させて行う。

また、GPC測定で得られた保持容量から分子量への換算は、予め作成しておいた標準ポリスチレンによる検量線を用いて行う。使用する標準ポリスチレンは、いずれも東ソー社製の以下の銘柄である。

銘柄：F380、F288、F128、F80、F40、F20、F10、F4、F1、A5000、A2500、A1000

各々が0.5 mg/mLとなるように、ODCB（0.5 mg/mLのBHTを含む）に溶解した溶液を0.2 mL注入して、較正曲線を作成する。較正曲線は、最小二乗法で近似して得られる三次式を用いる。

分子量への換算に使用する粘度式： $[\eta] = K \times M^\alpha$ は、以下の数値を用いる。

PS： $K = 1.38 \times 10^{-4}$ 、 $\alpha = 0.7$

PP： $K = 1.03 \times 10^{-4}$ 、 $\alpha = 0.78$

[0050] 1-1-1-4. 特性（X1-4）：170°Cで測定する溶融張力（MT170°C）（単位：g）が下記（式1）の要件を満たす。

$$\log(\text{MT}170^\circ\text{C}) \geq -1.1 \times \log(\text{MFR}) + 2.0$$

（式1）

[0051] ここでMT170°Cは、（株）東洋精機製作所製キャピログラフ1Bを用いて、キャピラリー：直径2.0 mm、長さ40 mm、シリンダー径：9.55 mm、シリンダー押出速度：20 mm/分、引き取り速度：4.0 m/分、温度：170°Cの条件で、測定したときの溶融張力を表し、単位はグラムである。なお後述する実施例において示す、MT230°Cは、前述の測定条件において、温度：230°Cの条件で、測定したときの溶融張力を表す。ただし、試料のMTが極めて高い場合には、引き取り速度4.0 m/分では

、樹脂が破断してしまう場合があり、このような場合には、引き取り速度を下げ、引き取りのできる最高の速度における張力をMTとする。また、MFRの測定条件、単位は、前述の通りである。

この規定は、ポリプロピレン樹脂(X1)が十分な溶融張力を有するための指標であり、一般に、MTは、MFRと相関を有していることから、MFRとの関係式によって記述している。

ポリプロピレン樹脂(X1)は、上記(式1)を満たせば、ネックインの低減効果が得られるばかりでなく、溶融膜に均一に応力が伝搬するために、レゾナンス現象と称されるフィルム厚みの不均一現象やエッジ部の伸縮による不安定現象が抑制される。

また、以下の(式2)を満たすことがより好ましく、(式3)を満たすことが更に好ましい。

$$\log(MT_{170^\circ\text{C}}) \geq -1.1 \times \log(MFR) + 2.3 \quad (\text{式2})$$

$$\log(MT_{170^\circ\text{C}}) \geq -1.1 \times \log(MFR) + 2.5 \quad (\text{式3})$$

[0052] MTの上限値については、これを特に設ける必要は無いが、MTが50gを超えるような場合には、上記測定法では、引き取り速度が著しく遅くなり、測定が困難となる。このような場合は、樹脂の延展性も低下しているものと考えられるため、好ましくは45g以下、40g以下、より好ましくは35g以下、さらに好ましくは30g以下である。

上記の条件(式1)を満たすためには、例えばポリプロピレン樹脂(X1)の長鎖分岐量を増大させて、溶融張力を高くすればよく、後述する好ましいメタロセン触媒の選択やその組み合わせ、およびその量比、ならびに予備重合条件を制御して長鎖分岐を多く導入することにより可能となる。

[0053] 1-1-1-5. 特性(X1-5) : GPC測定による分岐指数 $g'$  ( $Mz_{ab_s}$ )が0.70以上0.95以下である。

[0054] ポリプロピレン樹脂(X1)が分岐を有することの直接的な指標として、

分岐指数  $g'$  を挙げることができる。 $g'$  は、長鎖分岐構造を有するポリマーの固有粘度  $[\eta]_{br}$  と同じ分子量を有する線状ポリマーの固有粘度  $[\eta]_{lin}$  の比、すなわち、 $[\eta]_{br} / [\eta]_{lin}$  によって与えられ、長鎖分岐構造が存在すると、1よりも小さな値をとる。すなわち  $g' < 1$  のポリプロピレンは「長鎖分岐ポリプロピレン」であることを意味する。

定義は、例えば「Developments in Polymer Characterization-4」(J. V. Dawkins ed., Applied Science Publishers, 1983) に、記載されており、当業者にとって公知の指標である。

[0055]  $g'$  は、例えば、下記に記すような光散乱計と粘度計を検出器に備えたGPCを使用することによって、絶対分子量  $M_{abs}$  の関数として得ることができる。

本発明で使用するポリプロピレン樹脂(X1)は、光散乱によって求めた絶対分子量  $M_{abs}$  のZ平均分子量  $M_{z_{abs}}$  での  $g'$  ( $M_{z_{abs}}$ ) が、好ましくは0.72以上、より好ましくは0.75以上、更に好ましくは0.80以上であり、好ましくは0.90以下、より好ましくは0.89以下、更に好ましくは0.88以下である。

[0056] また、290℃以上の高温で混練した際や、混練を繰り返した際の溶融張力の低下度合いが小さいため、押出ラミネート成形性の低下(ネックイン増大や低速引取りでのレゾナンス現象発生)が生じにくいという点で、櫛型鎖構造を有する分岐状ポリマーであることが好ましい。

具体的な  $g'$  の算出方法は、以下の通りである。

示差屈折計(RI)および粘度検出器(Viscometer)を装備したGPC装置として、Waters社製のAlliance GPCV2000を用いる。光散乱検出器として、多角度レーザー光散乱検出器(MALLS) Wyatt Technology社のDAWN-Eを用いる。検出器は、MALLS、RI、Viscometerの順で接続する。移動相溶媒は、1, 2, 4-トリクロロベンゼン(BASFジャパン社製酸化防止剤

Irganox 1076を0.5 mg/mLの濃度で添加)である。

流量は1 mL/分で、カラムは、東ソー社製GMHHR-H (S) HTを2本連結して用いる。カラム、試料注入部および各検出器の温度は、140°Cである。試料濃度は1 mg/mLとし、注入量(サンプルループ容量)は0.2175 mLである。

MALLSから得られる絶対分子量(M<sub>abs</sub>)、二乗平均慣性半径(R<sub>g</sub>)およびViscometerから得られる極限粘度([η])を求めらるにあたっては、MALLS付属のデータ処理ソフトASTRA (version 4.73.04)を利用し、以下の文献を参考にして計算を行う。

参考文献:

1. 「Developments in Polymer Characterization-4」(J. V. Dawkins ed. Applied Science Publishers, 1983. Chapter 1.)
2. Polymer, 45, 6495-6505 (2004)
3. Macromolecules, 33, 2424-2436 (2000)
4. Macromolecules, 33, 6945-6952 (2000)

[0057] [分岐指数(g')の算出]

分岐指数(g')は、サンプルを上記Viscometerで測定して得られる極限粘度([η]<sub>br</sub>)と、別途、線状ポリマーを測定して得られる極限粘度([η]<sub>lin</sub>)との比([η]<sub>br</sub>/[η]<sub>lin</sub>)として算出する。

ポリマー分子に長鎖分岐構造が導入されると、同じ分子量の線状のポリマー分子と比較して慣性半径が小さくなる。慣性半径が小さくなると、極限粘度が小さくなることから、長鎖分岐構造が導入されるに従い、同じ分子量の線状ポリマーの極限粘度([η]<sub>lin</sub>)に対する分岐状ポリマーの極限粘



度 ( $[\eta]_{br}$ ) の比 ( $[\eta]_{br} / [\eta]_{lin}$ ) は、小さくなっていく。

したがって、分岐指数 ( $g' = [\eta]_{br} / [\eta]_{lin}$ ) が1より小さい値になる場合には、長鎖分岐構造を有することを意味する。

ここで、 $[\eta]_{lin}$ を得るための線状ポリマーとしては、市販のホモポリプロピレン（日本ポリプロ社製ノバテックPP（登録商標）グレード名：FY6）を用いる。線状ポリマーの $[\eta]_{lin}$ の対数は分子量の対数と線形の関係があることは、Mark-Houwink-Sakurada式として公知であるから、 $[\eta]_{lin}$ は、低分子量側や高分子量側に適宜外挿して数値を得ることができる。

[0058] 分岐指数  $g'$  を0.70以上、0.95以下にするには、長鎖分岐を多く導入することにより達成され、例えば、好ましいメタロセン触媒の選択やその組み合わせ、およびその量比、ならびに予備重合条件を制御して重合することで可能となる。

[0059] 1-1-1-6. (X1-6) :  $^{13}\text{C}$ -NMRによるプロピレン単位3連鎖のトリアッド分率（以下、mm分率ということがある）が95%以上である。

[0060] 本発明に用いるポリプロピレン樹脂 (X1) は、立体規則性が高いことが好ましい。立体規則性の高さは、 $^{13}\text{C}$ -NMRによって評価することができ、 $^{13}\text{C}$ -NMRによって得られるプロピレン単位3連鎖のmm分率が95%以上の立体規則性を有するものがよい。

mm分率は、ポリマー鎖中、頭-尾結合からなる任意のプロピレン単位3連鎖中、各プロピレン単位中のメチル分岐の方向が同一であるプロピレン単位3連鎖の割合であるので、上限は100%である。このmm分率は、ポリプロピレン分子鎖中のメチル基の立体構造がアイソタクチックに制御されていることを示す値であり、高いほど高度に制御されていることを意味する。mm分率がこの値より小さいと、製品の弾性率が低下し、積層体のポリプロピレン系樹脂組成物層の表面耐傷付き性付与効果に劣る傾向にある。

従って、mm分率は、95%以上であり、より好ましくは96%以上であり、さらに好ましくは97%以上である。

[0061] なお、 $^{13}\text{C}$ -NMRによるプロピレン単位3連鎖のmm分率の測定法の詳細は、以下の通りである。

試料375mgをNMRサンプル管(10φ)中で重水素化1,1,2,2-テトラクロロエタン2.5mlに完全に溶解させた後、125℃においてプロトン完全デカップリング法で測定する。ケミカルシフトは、重水素化1,1,2,2-テトラクロロエタンの3本のピークの中央のピークを74.2ppmに設定する。他の炭素ピークのケミカルシフトはこれを基準とする。

- ・フリップ角：90度
- ・パルス間隔：10秒
- ・共鳴周波数：100MHz以上
- ・積算回数：10,000回以上
- ・観測域：-20ppmから179ppm
- ・データポイント数：32768

[0062] プロピレン単位3連鎖のmm分率は、 $^{13}\text{C}$ -NMR測定により測定された13Cシグナルの積分強度を、次式に代入することにより求められる。

$$\text{mm}(\%) = \text{Imm} \times 100 / (\text{Imm} + 3 \times \text{Imrrm})$$

ここで、 $\text{Imm} = I_{23.6 \sim 21.1}$ 、 $\text{Imrrm} = I_{19.8 \sim 19.7}$ で示される量である。

プロピレン単位3連鎖のmm分率を求めるための $^{13}\text{C}$ -NMR測定法は、上記測定と同じ方法で行うことができる。

スペクトルの帰属は、Polymer Journal, 16巻, 717頁(1984), 朝倉書店や、Macromolecules, 8巻, 687頁(1975年)や、Polymer, 30巻 1350頁(1989年)を参考に行うことができる。

[0063] mm分率を95%以上にするには、高結晶性の重合体を達成する重合触媒

により可能であり、後述する好ましいメタロセン触媒を使用して重合することで可能となる。

[0064] 1-1-1-7. ポリプロピレン樹脂 (X1) の製造方法

ポリプロピレン樹脂 (X1) は、上記した (X1-1) ~ (X1-6) の特性を満たす限り、特に製造方法を限定するものではないが、前述のように、高い立体規則性、比較的広い分子量分布、分岐指数  $g'$  ( $M_{z_{abs}}$ ) の範囲、高い熔融張力等の条件を満足するための好ましい製造方法は、メタロセン触媒の組み合わせを利用したマクロマー共重合法を用いる方法である。このような方法の例としては、例えば、特開2009-57542号公報に開示される方法が挙げられる。この手法は、マクロマー生成能力を有する特定の構造の触媒成分と、マクロマー共重合能力を有する特定の構造の触媒成分とを組み合わせた触媒を用いて、長鎖分岐構造を有するポリプロピレンを製造する方法であり、これによれば、バルク重合や気相重合といった工業的に有効な方法で、特に実用的な圧力温度条件下の単段重合で、しかも、分子量調整剤である水素を用いて、目的とする物性を有する長鎖分岐構造を有するポリプロピレン樹脂の製造が可能である。

[0065] 本発明に係るポリプロピレン樹脂 (X1) は、プロピレンモノマーを単独重合して得られる、プロピレン単独重合体であっても、プロピレンモノマーとプロピレンを除く炭素数2~20の $\alpha$ -オレフィンモノマー、例えば、エチレンおよび/又は1-ブテンとを共重合して得られるプロピレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体であってもよい。

ポリプロピレン樹脂 (X1) の形状は、特に限定されず、パウダー状、またはその造粒物である粒子状であってもよい。

[0066] 本発明に係るポリプロピレン樹脂 (X1) には、必要に応じて後述する他の付加的成分をヘンシェルミキサー、Vブレンダー、リボンブレンダー、タンブラーブレンダー等で混合して得られ、必要に応じて、単軸押出機、多軸押出機、ニーダー、バンバリミキサー等の混練機により混練して造粒物としてもよい。

[0067] 1-1-2. ポリプロピレン樹脂 (X2)

ポリプロピレン樹脂 (X2) は、特性 (X2-1) ~ (X2-6) を有する。

[0068] 1-1-2-1. 特性 (X2-1) : MFR (230℃、荷重2.16kgf) が0.5g/10分を超え80g/10分以下である。ただしポリプロピレン樹脂 (X1) のMFR < ポリプロピレン樹脂 (X2) のMFRである。特性 (X2-1) は、好ましい態様として、MFR (230℃、荷重2.16kgf) が10g/10分を超え80g/10分以下であってもよく、さらに好ましい態様として、MFR (230℃、荷重2.16kgf) が30g/10分を超え、80g/10分以下であってもよい。

MFRは、溶融流動性を示す指標であり、重合体の分子量が大きくなると、この値が小さくなる。一方、分子量が小さくなると、この値は大きくなる。

溶融流動性が良好になり、押出成形に対して押出機の負荷が抑制されやすい点から、X2のMFRは、0.5g/10分を超え、好ましくは10g/10分より大きく、より好ましくは15g/10分より大きく、さらに好ましくは30g/10分より大きく、特に好ましくは40g/10分より大きい。

一方、溶融張力が良好になり、押出ラミネート成形性等の成形性が良好になる点から、X2のMFRは、80g/10分以下、好ましくは70g/10分以下、より好ましくは65g/10分以下である。

本発明において、メルトフローレート (MFR) は、ポリプロピレン樹脂 (X1) で用いた測定方法と同様の方法で測定した。メルトフローレート (MFR) は、重合の温度や圧力を変えるか、または、一般的な手法としては、水素などの連鎖移動剤を重合時に添加する方法により、容易に調整することができる。

[0069] 1-1-2-2. 特性 (X2-2) : GPCによって得られる重量平均分子量 (Mw) と数平均分子量 (Mn) との比 (Mw/Mn) が2.0以上、5

、0以下であり、かつZ平均分子量 ( $M_z$ ) と重量平均分子量 ( $M_w$ ) との比 ( $M_z/M_w$ ) が2.0以上、5.0以下である。

[0070]  $M_w/M_n$  は、分子量分布の広がりを表す指標であり、この値が大きいほど分子量分布が広いことを意味する。 $M_w/M_n$  が小さすぎると、低分子量成分が減少し溶融流動性が悪くなる。したがって、 $M_w/M_n$  は、2.0以上であり、好ましくは2.1以上、より好ましくは2.2以上である。一方、 $M_w/M_n$  が大きすぎると、高分子量成分の量が相対的に増えて、溶融流動性が悪化する。したがって、 $M_w/M_n$  は、5.0以下であり、好ましくは4.6以下、より好ましくは4.2以下である。

同じく、 $M_z/M_w$  は、分子量分布の広がりを表す指標であり、 $M_w/M_n$  と比較して高分子量側の広がりを示す指標である。これらの値が大きいほど分子量分布が高分子量側へ広いことを意味する。 $M_z/M_w$  が小さすぎると、高分子量成分が減少し溶融張力が減少する。したがって、 $M_z/M_w$  は、2.0以上であり、好ましくは2.1以上、より好ましくは2.2以上である。一方、 $M_z/M_w$  が大きすぎると、高分子量成分の量が相対的に増えて、溶融流動性が悪化する。したがって、 $M_z/M_w$  は、5.0以下であり、好ましくは4.3以下、より好ましくは4.0以下である。 $M_z/M_w$  は、3.5以下であってもよい。

ポリプロピレン樹脂 (X2) のGPCで測定する平均分子量および分子量分布 ( $M_z$ 、 $M_w$ 、 $M_n$ 、 $M_w/M_n$ 、 $M_z/M_w$ ) は、プロピレン重合の温度や圧力条件を変えるか、または、もっとも一般的な方法としては、水素などの連鎖移動剤をプロピレン重合時に添加する方法により、容易に調整できる。さらに使用するメタロセン錯体の種類、錯体を2種類以上使用する場合は、その量比を変えることで制御することができる。

本発明のポリプロピレン樹脂 (X2) は、溶融流動性および溶融張力とのバランスの点から、 $M_w$  が好ましくは15万以上、20万以下である。 $M_w$  は、溶融張力の点から、より好ましくは16万以上であり、溶融流動性の点から、より好ましくは19万以下である。

[0071] 1-1-2-3. 特性 (X2-3) : GPCによって得られる積分分子量分布曲線において、分子量が100万以上の成分の割合 ( $W_{1M}$ ) が0.5質量%以上である。ただしポリプロピレン樹脂 (X1) の  $W_{1M} \geq$  ポリプロピレン樹脂 (X2) の  $W_{1M}$  である。特性 (X2-3) は、好ましい態様として、GPCによって得られる積分分子量分布曲線において、分子量が100万以上の成分の割合 ( $W_{1M}$ ) が0.5質量%以上、3.5質量%未満であってもよく、さらに好ましい態様として、GPCによって得られる積分分子量分布曲線において、分子量が100万以上の成分の割合 ( $W_{1M}$ ) が0.5質量%以上で2.5質量%未満であってもよい。

[0072] 前述のように、高分子量成分の量が少なくなると、溶融張力が小さくなるおそれがある。したがって、X2の  $W_{1M}$  は0.5質量%以上であり、好ましくは1.0質量%以上、より好ましくは1.5質量%以上である。一方、 $W_{1M}$  が大きくなると、溶融流動性が低くなるおそれがある。したがって、X2の  $W_{1M}$  は好ましくは3.5質量%未満であり、より好ましくは3.0質量%以下であり、さらに好ましくは2.5質量%未満であり、特に好ましくは2.0質量%以下である。

本発明において、 $W_{1M}$  は、GPCによって得られる積分分子量分布曲線 (全量を1に規格化) において、分子量 (M) が100万 ( $\log(M) = 6.0$ ) までの積分値を、1から減じた値に、100を乗じた値として定義する。

$W_{1M}$  は、例えば、複数のメタロセン錯体を含む触媒を用いる方法において、使用する一方のメタロセン錯体として、高分子量のポリマーが製造可能なものを選択したうえで、低分子量側を製造する他方のメタロセン錯体に対する量比、重合時に添加する水素量や重合温度の制御により、容易に調整することができる。

[0073] 上記で定義される  $M_z$ 、 $M_w$ 、 $M_n$ 、 $M_w/M_n$ 、 $M_z/M_w$ 、および  $W_{1M}$  の値は、いずれも、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) によって得られるものであり、その測定法、測定機器はポリプロピレン樹脂 (

X1) で用いたものと同様である。

[0074] 1-1-2-4. 特性 (X2-4) : 170°Cで測定する溶融張力 (MT 170°C) (単位: g) が下記 (式1) の要件を満たす。

$$\log (MT 170^{\circ}C) \geq -1.1 \times \log (MFR) + 2.0$$

(式1)

[0075] ここでMT 170°C及びMT 230°Cは、ポリプロピレン樹脂 (X1) で用いた測定手法と同様の方法で測定したときの溶融張力であり、測定条件、単位は、前述の通りである。

この規定は、ポリプロピレン樹脂 (X2) が十分な溶融張力を有するための指標であり、一般に、MTは、MFRと相関を有していることから、MFRとの関係式によって記述している。

ポリプロピレン樹脂 (X2) は、上記 (式1) を満たせば、ネックインの低減効果が得られるばかりでなく、溶融膜に均一に応力が伝搬するために、レゾナンス現象と称されるフィルム厚みの不均一現象やエッジ部の伸縮による不安定現象が抑制される。

また、以下の (式2) を満たすことがより好ましく、(式3) を満たすことが更に好ましい。

$$\log (MT 170^{\circ}C) \geq -1.1 \times \log (MFR) + 2.3 \quad ($$

式2)

$$\log (MT 170^{\circ}C) \geq -1.1 \times \log (MFR) + 2.5 \quad ($$

式3)

[0076] MTの上限値については、これを特に設ける必要は無いが、MTが50gを超えるような場合には、上記測定法では、引き取り速度が著しく遅くなり、測定が困難となる。このような場合は、樹脂の延展性も低下しているものと考えられるため、好ましくは45g以下、より好ましくは40g以下、さらに好ましくは35g以下、よりさらに好ましくは30g以下である。

上記の条件 (式1) を満たすためには、例えばポリプロピレン樹脂 (X2) の長鎖分岐量を増大させて、溶融張力を高くすればよく、後述する好まし

いメタロセン触媒の選択やその組み合わせ、およびその量比、ならびに予備重合条件を制御して長鎖分岐を多く導入することにより可能となる。

[0077] 1-1-2-5. 特性 (X2-5) : GPC測定による分岐指数  $g'$  ( $Mz_{a b s}$ ) が0.70以上0.95以下である。

[0078] ポリプロピレン樹脂 (X2) が分岐を有することの直接的な指標として、ポリプロピレン樹脂 (X1) と同様に分岐指数  $g'$  を挙げることができ、 $g'$  の算出方法についても同様である。

分岐指数  $g'$  を0.70以上、0.95以下にするには、長鎖分岐を多く導入することにより達成され、例えば、好ましいメタロセン触媒の選択やその組み合わせ、およびその量比、ならびに予備重合条件を制御して重合することで可能となる。

本発明で使用するポリプロピレン樹脂 (X2) は、光散乱によって求めた絶対分子量  $M_{a b s}$  のZ平均分子量  $Mz_{a b s}$  での  $g'$  ( $Mz_{a b s}$ ) が、好ましくは0.72以上、より好ましくは0.75以上、更に好ましくは0.80以上であり、好ましくは0.90以下、より好ましくは0.88以下、更に好ましくは0.85以下である。

[0079] 1-1-2-6. (X2-6) :  $^{13}C$ -NMRによるプロピレン単位3連鎖のmm分率が95%以上である。

[0080] 本発明に用いるポリプロピレン樹脂 (X2) は、立体規則性が高いことが好ましい。立体規則性の高さは、 $^{13}C$ -NMRによって評価することができ、 $^{13}C$ -NMRによって得られるプロピレン単位3連鎖のmm分率が95%以上の立体規則性を有するものがよく、その効果はポリプロピレン樹脂 (X1) と同様である。

[0081] 1-1-2-7. ポリプロピレン樹脂 (X2) の製造方法

ポリプロピレン樹脂 (X2) は、上記した (X2-1) ~ (X2-6) の特性を満たす限り、特に製造方法を限定するものではないが、前述のように、高い立体規則性、比較的広い分子量分布、分岐指数  $g'$  ( $Mz_{a b s}$ ) の範囲、高い熔融張力等の条件を満足するための好ましい製造方法は、メタロセン



触媒の組み合わせを利用したマクロマー共重合法を用いる方法である。このような方法の例としては、例えば、特開2009-57542号公報に開示される方法が挙げられる。この手法は、マクロマー生成能力を有する特定の構造の触媒成分と、マクロマー共重合能力を有する特定の構造の触媒成分とを組み合わせた触媒を用いて、長鎖分岐構造を有するポリプロピレンを製造する方法であり、これによれば、バルク重合や気相重合といった工業的に有効な方法で、特に実用的な圧力温度条件下の単段重合で、しかも、分子量調整剤である水素を用いて、目的とする物性を有する長鎖分岐構造を有するポリプロピレン樹脂の製造が可能である。

[0082] 本発明に係るポリプロピレン樹脂(X2)は、プロピレンモノマーを単重合して得られる、プロピレン単重合体であっても、プロピレンモノマーとプロピレンを除く炭素数2~20の $\alpha$ -オレフィンモノマー、例えば、エチレンおよび/又は1-ブテンとを共重合して得られるプロピレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体であってもよい。

ポリプロピレン樹脂(X2)の形状は、特に限定されず、パウダー状、またはその造粒物である粒子状であってもよい。

[0083] 本発明に係るポリプロピレン樹脂(X2)には、必要に応じて後述する他の付加的成分をヘンシェルミキサー、Vブレンダー、リボンブレンダー、タンブラーブレンダー等で混合して得られ、必要に応じて、単軸押出機、多軸押出機、ニーダー、バンバリミキサー等の混練機により混練して造粒物としてもよい。

[0084] 1-1-3. ポリプロピレン系樹脂(Y)

ポリプロピレン系樹脂(Y)は、特性(Y-1)~(Y-2)を有する。

[0085] 1-1-3-1. 特性(Y-1): MFR(230℃、荷重2.16kgf)が10g/10分以上50g/10分以下である。

ポリプロピレン系樹脂(Y)のMFRは、ポリプロピレン系樹脂組成物の流動性を良好にし、押出ラミネート成形時のレゾナンス現象を抑制する点から、10g/10分以上であり、好ましくは15g/10分以上である。一

方でポリプロピレン系樹脂（Y）のMFRは、溶融張力が良好になり、製品の製造効率が良好になる点から、50g/10分以下であり、好ましくは45g/10分以下である。

[0086] ポリプロピレン系樹脂（Y）のMFRは、プロピレン重合の温度や圧力条件を変えるか、または、水素等の連鎖移動剤を重合時に添加する方法により、容易に調整される。

[0087] また、ポリプロピレン系樹脂（Y）は、ポリプロピレン系樹脂を重合した後、有機過酸化物減成によりMFRの調整が行われたものであってもよい。

その際に使用する有機過酸化物は、ベンゾイルパーオキシド、ジ-tert-ブチルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、tert-ブチルクミルパーオキシド、1,1-ビス-(tert-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、1,1-ビス-(tert-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、2,2-ビス-(tert-ブチルパーオキシ)オクタン、n-ブチル-4,4-ビス-(tert-ブチルパーオキシ)バレレート、2,5-ジメチル-2,5-ジ-(tert-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)-3-ヘキシン、1,3-ビス(tert-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス(tert-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、tert-ブチル-ヒドロパーオキシド、キュメンヒドロパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ジ-tert-ブチル-ジパーオキシフタレート、tert-ブチルパーオキシマレイン酸、tert-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、イソプロピルパーカーボネート等が挙げられる。

これらは、1種に限らず2種以上を組み合わせることができる。これらの中でも、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)-3-ヘキシン、1,3-ビス(tert-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス(tert-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼンが特に好ましい。

[0088] MFR調整のための減成方法は、有機過酸化物を、好ましくは樹脂または樹脂組成物100質量部当たり、0.005質量部～0.1質量部用いて、両者を該樹脂の熔融温度以上の温度、例えば180℃～300℃で、加熱混練すればよく、その方法としては、どのような方法も採用できるが、特に押出機中で行うのが好適である。また、有機過酸化物がポリプロピレン系樹脂に均一に分散するように、両者を加熱混練する前に、予め両者をヘンシェルミキサー、リボンブレンダー等の混合機を用いて充分混合してもよい。更に、有機過酸化物の分散性を向上するために、有機過酸化物を適当な媒体に混合したのも、使用することができる。なお、有機過酸化物減成によるMFRの調整後に本発明におけるポリプロピレン系樹脂(Y)の特性物性の要件を満たすことで、本発明に用いることができる。

[0089] 1-1-3-2. 特性(Y-2) : 170℃で測定する溶融張力(MT170℃) (単位: g) が下記(式A)の要件を満たす。

$$\log(MT170^\circ\text{C}) < -1.1 \times \log(MFR) + 2.0$$

(式A)

[0090] ここでMT170℃は、ポリプロピレン樹脂(X1)で用いた測定手法と同様の方法で測定したときの溶融張力であり、測定条件、単位は、前述の通りである。

この規定は、ポリプロピレン系樹脂(Y)の溶融張力を示すための指標であり、一般に、MTは、MFRと相関を有していることから、MFRとの関係式によって記述している。

ポリプロピレン系樹脂(Y)は、上記(式A)を満たすことにより、ポリプロピレン樹脂(X1)および(X2)とのブレンド時に流動性を付与し、成形時のフィルム破膜など成形不良現象を低減することができる。

[0091] 1-1-3-3. ポリプロピレン系樹脂(Y)の製造方法

ポリプロピレン系樹脂(Y)は、その製造法に制限はなく、チーグラール・ナッタ系触媒で製造されたものでよく、メタロセン系触媒により製造されたものでもよい。

チーグラ－・ナッタ系触媒は、たとえば「ポリプロピレンハンドブック」エドワード・P・ムーアJr. 編著、保田哲男・佐久間暢翻訳監修、工業調査会（1998）の2. 3. 1節（20～57ページ）に概説されているような触媒系のことであり、例えば、三塩化チタンとハロゲン化有機アルミニウムからなる三塩化チタニウム系触媒や、塩化マグネシウム、ハロゲン化チタン、電子供与性化合物を含有する固体触媒成分と有機アルミニウムと有機珪素化合物からなるマグネシウム担持系触媒や、固体触媒成分を有機アルミニウム及び有機珪素化合物を接触させて形成した有機珪素処理固体触媒成分に、有機アルミニウム化合物成分を組み合わせた触媒のことを指す。

[0092] また、メタロセン触媒としては、（i）シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む周期表第4族の遷移金属化合物（いわゆるメタロセン化合物）と、（ii）メタロセン化合物と反応して安定なイオン状態に活性化しうる助触媒と、必要により、（iii）有機アルミニウム化合物とからなる触媒であり、公知の触媒は、いずれも使用できる。メタロセン化合物は、好ましくはプロピレンの立体規則性重合が可能な架橋型のメタロセン化合物であり、より好ましくはプロピレンのアイソ規則性重合が可能な架橋型のメタロセン化合物である。

[0093] 上記（i）メタロセン化合物としては、例えば、特開昭60-35007号、特開昭61-130314号、特開昭63-295607号、特開平1-275609号、特開平2-41303号、特開平2-131488号、特開平2-76887号、特開平3-163088号、特開平4-300887号、特開平4-211694号、特開平5-43616号、特開平5-209013号、特開平6-239914号、特表平7-504934号、特開平8-85708号の各公報に開示されているもの等が好ましく使用できる。

[0094] さらに、具体的には、  
メチレンビス（2-メチルインデニル）ジルコニウムジクロリド、エチレンビス（2-メチルインデニル）ジルコニウムジクロリド、

エチレン 1, 2 - (4 - フェニルインデニル) (2 - メチル - 4 - フェニル - 4 H - アズレニル) ジルコニウムジクロリド、  
イソプロピリデン (シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン (4 - メチルシクロペンタジエニル) (3 - t - ブチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、  
ジメチルシリレン (2 - メチル - 4 - t - ブチル - シクロペンタジエニル) (3' - t - ブチル - 5' - メチル - シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、  
ジメチルシリレンビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド、  
ジメチルシリレンビス (4, 5, 6, 7 - テトラヒドロインデニル) ジルコニウムジクロリド、  
ジメチルシリレンビス [1 - (2 - メチル - 4 - フェニルインデニル)] ジルコニウムジクロリド、  
ジメチルシリレンビス [1 - (2 - エチル - 4 - フェニルインデニル)] ジルコニウムジクロリド、  
ジメチルシリレンビス [4 - (1 - フェニル - 3 - メチルインデニル)] ジルコニウムジクロリド、  
ジメチルシリレン (フルオレニル) t - ブチルアミドジルコニウムジクロリド、  
メチルフェニルシリレンビス [1 - (2 - メチル - 4 - (1 - ナフチル) - インデニル)] ジルコニウムジクロリド、  
ジメチルシリレンビス [1 - (2 - メチル - 4, 5 - ベンゾインデニル)] ジルコニウムジクロリド、  
ジメチルシリレンビス [1 - (2 - メチル - 4 - フェニル - 4 H - アズレニル)] ジルコニウムジクロリド、  
ジメチルシリレンビス [1 - (2 - エチル - 4 - (4 - クロロフェニル) - 4 H - アズレニル)] ジルコニウムジクロリド、  
ジメチルシリレンビス [1 - (2 - エチル - 4 - ナフチル - 4 H - アズレニル)]

ル) ] ジルコニウムジクロリド、  
ジフェニルシリレンビス [ 1 - ( 2 - メチル - 4 - ( 4 - クロロフェニル )  
- 4 H - アズレニル ) ] ジルコニウムジクロリド、  
ジメチルシリレンビス [ 1 - ( 2 - エチル - 4 - ( 3 - フルオロビフェニル )  
- 4 H - アズレニル ) ] ジルコニウムジクロリド、  
ジメチルゲルミレンビス [ 1 - ( 2 - エチル - 4 - ( 4 - クロロフェニル )  
- 4 H - アズレニル ) ] ジルコニウムジクロリド、  
ジメチルゲルミレンビス [ 1 - ( 2 - エチル - 4 - フェニルインデニル ) ]  
ジルコニウムジクロリド  
などのジルコニウム化合物が例示できる。

[0095] 上記において、ジルコニウムをチタニウム、ハフニウムに置き換えた化合物も、同様に使用できる。また、ジルコニウム化合物とハフニウム化合物等の混合物を使用することも好ましい。また、クロリドは、他のハロゲン化合物、メチル、イソブチル、ベンジル等の炭化水素基、ジメチルアミド、ジエチルアミド等のアミド基、メトキシ基、フェノキシ基等のアルコキシド基、ヒドリド基等に置き換えることができる。

これらの内、インデニル基あるいはアズレニル基を珪素あるいはゲルミル基で架橋したメタロセン化合物が特に好ましい。

また、メタロセン化合物は、無機または有機化合物の担体に担持して使用してもよい。

該担体としては、無機または有機化合物の多孔質化合物が好ましく、具体的には、イオン交換性層状珪酸塩、ゼオライト、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、シリカアルミナ、 $\text{MgO}$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{ThO}_2$ 、等の無機化合物、多孔質のポリオレフィン、スチレン・ジビニルベンゼン共重合体、オレフィン・アクリル酸共重合体等からなる有機化合物、またはこれらの混合物が挙げられる。

[0096] また、上記 ( i i ) メタロセン化合物と反応して安定なイオン状態に活性化しうる助触媒としては、有機アルミニウムオキシ化合物 (たとえば、アル

ミノキサン化合物)、イオン交換性層状珪酸塩、ルイス酸、ホウ素含有化合物、イオン性化合物、フッ素含有有機化合物等が好ましく挙げられる。

[0097] さらに、上記(iii)有機アルミニウム化合物としては、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム、ジアルキルアルミニウムハライド、アルキルアルミニウムセスキハライド、アルキルアルミニウムジハライド、アルキルアルミニウムハイドライド、有機アルミニウムアルコキサイド等が好ましく挙げられる。

[0098] 上記のうち、ポリプロピレン単独重合体は、チーグラール・ナッタ系触媒で製造されたものが好ましく、また、プロピレンランダム共重合体は、メタロセン系触媒により製造されたものを使用することが好ましい。

[0099] ポリプロピレン系樹脂(Y)の製造方法については、特に制限はなく、従来公知のスラリー重合法、バルク重合法、気相重合法等のいずれでも製造可能であり、また、範囲内であれば、多段重合法を利用して、ポリプロピレン及びプロピレン系ランダム共重合体を製造することも可能である。

[0100] ポリプロピレン系樹脂(Y)は、プロピレンモノマーを単独重合して得られる、プロピレン単独重合体であってもよいし、プロピレンモノマーとエチレンモノマーとを共重合して得られるプロピレン・エチレン共重合体であってもよい。ポリプロピレン系樹脂(Y)は、好ましくはモノマーとしてエチレンを0質量%~6.0質量%含有する。より好ましくはエチレンを0質量%~5.0質量%含有し、さらに好ましくはエチレンを0質量%~4.0質量%含有する。エチレンの含有量が6.0質量%を超えると、結晶性が低下し、耐熱性が低下するおそれがある。

ポリプロピレン系樹脂(Y)の形状は、特に限定されず、パウダー状、またはその造粒物である粒子状であってもよい。

[0101] 本発明に係るポリプロピレン系樹脂(Y)は、必要に応じて後述する他の付加的成分をヘンシェルミキサー、Vブレンダー、リボンブレンダー、タンブラーブレンダー等で混合して得られ、必要に応じて、単軸押出機、多軸押

出機、ニーダー、バンバリミキサー等の混練機により混練する方法により得られる。

[0102] 1-1-4. ポリプロピレン系樹脂組成物

1-1-4-1. ポリプロピレン樹脂 (X1)、ポリプロピレン樹脂 (X2)、ポリプロピレン系樹脂 (Y) の割合

本発明のポリプロピレン系樹脂組成物における上記ポリプロピレン樹脂 (X1) と上記ポリプロピレン樹脂 (X2) と上記ポリプロピレン系樹脂 (Y) の割合は、(X1) と (X2) と (Y) の合計100質量%基準で、好ましくはポリプロピレン樹脂 (X1) 2質量%~30質量%とポリプロピレン樹脂 (X2) 5質量%~98質量%とポリプロピレン系樹脂 (Y) 0質量%~80質量%であり、より好ましくはポリプロピレン樹脂 (X1) 2質量%~30質量%とポリプロピレン樹脂 (X2) 5質量%~80質量%とポリプロピレン系樹脂 (Y) 10質量%~80質量%であり、さらに好ましくはポリプロピレン樹脂 (X1) 5質量%~30質量%とポリプロピレン樹脂 (X2) 5質量%~50質量%とポリプロピレン系樹脂 (Y) 20質量%~80質量%であり、よりさらに好ましくはポリプロピレン樹脂 (X1) 5質量%~25質量%とポリプロピレン樹脂 (X2) 15質量%~45質量%とポリプロピレン系樹脂 (Y) 30質量%~70質量%であり、特に好ましくはポリプロピレン樹脂 (X1) 5質量%~20質量%とポリプロピレン樹脂 (X2) 20質量%~40質量%とポリプロピレン系樹脂 (Y) 40質量%~65質量%である。

ポリプロピレン樹脂 (X1) は、(X1) と (X2) と (Y) の合計100質量%基準で、2質量%以上であってもよく、2.5質量%以上であってもよく、5質量%以上であってもよく、30質量%以下であってもよく、25質量%以下であってもよく、20質量%以下であってもよい。

ポリプロピレン樹脂 (X2) は、(X1) と (X2) と (Y) の合計100質量%基準で、5質量%以上であってもよく、15質量%以上であってもよく、20質量%以上であってもよく、98質量%以下であってもよく、8



0質量%以下であってもよく、50質量%以下であってもよく、45質量%以下であってもよく、40質量%以下であってもよい。

ポリプロピレン系樹脂(Y)は、(X1)と(X2)と(Y)の合計100質量%基準で、0質量%以上であってもよく、10質量%以上であってもよく、20質量%以上であってもよく、30質量%以上であってもよく、40質量%以上であってもよく、80質量%以下であってもよく、70質量%以下であってもよく、65質量%以下であってもよい。

上記の範囲とすることで、例えば290℃以上の高温押出成形でのネックインが小さく、且つ延展性が高いので、高速での押出ラミネート加工性に優れ、そして、透明性に優れた成形体を得ることができる樹脂組成物が得られる。

[0103] 本発明のポリプロピレン系樹脂組成物の好ましい第1-1の実施形態としては、

下記の特性(X1-1)～(X1-6)を有するポリプロピレン樹脂(X1)2質量%～30質量%と、

下記の特性(X2-1)～(X2-6)を有するポリプロピレン樹脂(X2)5質量%～98質量%と、

下記の特性(Y-1)～(Y-2)を有するポリプロピレン系樹脂(Y)0質量%～80質量%と、を含む(ただし、ポリプロピレン樹脂(X1)とポリプロピレン樹脂(X2)とポリプロピレン系樹脂(Y)との合計量は100質量%である。)ポリプロピレン系樹脂組成物が挙げられる。各割合や各特性の好ましい範囲は前記と同様であってよい。

(X1-1) MFR(230℃、荷重2.16kgf)が0.5g/10分を超え10g/10分以下である。

(X1-2) GPCによって得られる重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比(Mw/Mn)が2.0以上、5.0以下であり、かつZ平均分子量(Mz)と重量平均分子量(Mw)との比(Mz/Mw)が2.0以上、5.0以下である。

(X1-3) GPCによって得られる積分分子量分布曲線において、分子量が100万以上の成分の割合 ( $W_{1M}$ ) が3.5質量%以上である。

(X1-4) 170℃で測定する溶融張力 (MT170℃) (単位: g) が下記(式1)の要件を満たす。

$$\log (\text{MT} 170^{\circ}\text{C}) \geq -1.1 \times \log (\text{MFR}) + 2.0$$

(式1)

(X1-5) GPC測定による分岐指数  $g'$  ( $M_{z_{abs}}$ ) が0.70以上0.95以下である。

(X1-6)  $^{13}\text{C}$ -NMRによるプロピレン単位3連鎖のトリアッド分率 (mm) が95%以上である。

(X2-1) MFR (230℃、荷重2.16kgf) が10g/10分を超え80g/10分以下である。

(X2-2) GPCによって得られる重量平均分子量 ( $M_w$ ) と数平均分子量 ( $M_n$ ) との比 ( $M_w/M_n$ ) が2.0以上、5.0以下であり、かつZ平均分子量 ( $M_z$ ) と重量平均分子量 ( $M_w$ ) との比 ( $M_z/M_w$ ) が2.0以上、5.0以下である。

(X2-3) GPCによって得られる積分分子量分布曲線において、分子量が100万以上の成分の割合 ( $W_{1M}$ ) が0.5質量%以上、3.5質量%未満である。

(X2-4) 170℃で測定する溶融張力 (MT170℃) (単位: g) が下記(式1)の要件を満たす。

$$\log (\text{MT} 170^{\circ}\text{C}) \geq -1.1 \times \log (\text{MFR}) + 2.0$$

(式1)

(X2-5) GPC測定による分岐指数  $g'$  ( $M_{z_{abs}}$ ) が0.70以上0.95以下である。

(X2-6)  $^{13}\text{C}$ -NMRによるプロピレン単位3連鎖のトリアッド分率 (mm) が95%以上である。

(Y-1) MFR (230℃、荷重2.16kgf) が10g/10分以上

50 g / 10分以下である。

(Y-2) 170℃で測定する溶融張力 (MT 170℃) (単位: g) が下記 (式A) の要件を満たす。

$$\log (\text{MT } 170^{\circ}\text{C}) < -1.1 \times \log (\text{MFR}) + 2.0$$

(式A)

[0104] また、本発明のポリプロピレン系樹脂組成物の好ましい第1-2の実施形態としては、

下記の特性 (X1-1) ~ (X1-6) を有するポリプロピレン樹脂 (X1) 5質量%~30質量%と、

下記の特性 (X2-1) ~ (X2-6) を有するポリプロピレン樹脂 (X2) 5質量%~50質量%と、

下記の特性 (Y-1) ~ (Y-2) を有するポリプロピレン系樹脂 (Y) 20質量%~80質量%と、を含む (ただし、ポリプロピレン樹脂 (X1) とポリプロピレン樹脂 (X2) とポリプロピレン系樹脂 (Y) との合計量は100質量%である。) ポリプロピレン系樹脂組成物が挙げられる。各割合や各特性の好ましい範囲は前記と同様であってよい。

(X1-1) MFR (230℃、荷重2.16kgf) が0.5g/10分を超え30g/10分以下である。

(X1-2) GPCによって得られる重量平均分子量 (Mw) と数平均分子量 (Mn) との比 (Mw/Mn) が2.0以上、5.0以下であり、かつZ平均分子量 (Mz) と重量平均分子量 (Mw) との比 (Mz/Mw) が2.0以上、5.0以下である。

(X1-3) GPCによって得られる積分分子量分布曲線において、分子量が100万以上の成分の割合 (W<sub>1M</sub>) が2.5質量%以上である。

(X1-4) 170℃で測定する溶融張力 (MT 170℃) (単位: g) が下記 (式1) の要件を満たす。

$$\log (\text{MT } 170^{\circ}\text{C}) \geq -1.1 \times \log (\text{MFR}) + 2.0$$

(式1)

(X1-5) GPC測定による分岐指数  $g'$  ( $Mz_{abs}$ ) が0.70以上0.95以下である。

(X1-6)  $^{13}C$ -NMRによるプロピレン単位3連鎖のトリアッド分率 (mm) が95%以上である。

(X2-1) MFR (230°C、荷重2.16 kgf) が30 g/10分を超え80 g/10分以下である。

(X2-2) GPCによって得られる重量平均分子量 ( $M_w$ ) と数平均分子量 ( $M_n$ ) との比 ( $M_w/M_n$ ) が2.0以上、5.0以下であり、かつZ平均分子量 ( $M_z$ ) と重量平均分子量 ( $M_w$ ) との比 ( $M_z/M_w$ ) が2.0以上、5.0以下である。

(X2-3) GPCによって得られる積分分子量分布曲線において、分子量が100万以上の成分の割合 ( $W_{1M}$ ) が0.5質量%以上、2.5質量%未満である。

(X2-4) 170°Cで測定する溶融張力 ( $MT_{170^\circ C}$ ) (単位: g) が下記(式1)の要件を満たす。

$$\log(MT_{170^\circ C}) \geq -1.1 \times \log(MFR) + 2.0$$

(式1)

(X2-5) GPC測定による分岐指数  $g'$  ( $Mz_{abs}$ ) が0.70以上0.95以下である。

(X2-6)  $^{13}C$ -NMRによるプロピレン単位3連鎖のトリアッド分率 (mm) が95%以上である。

(Y-1) MFR (230°C、荷重2.16 kgf) が10 g/10分以上50 g/10分以下である。

(Y-2) 170°Cで測定する溶融張力 ( $MT_{170^\circ C}$ ) (単位: g) が下記(式A)の要件を満たす。

$$\log(MT_{170^\circ C}) < -1.1 \times \log(MFR) + 2.0$$

(式A)

[0105] 1-1-4-2. その他成分

本発明のポリプロピレン系樹脂組成物は、必要に応じて、上記ポリプロピレン樹脂（X1）とポリプロピレン樹脂（X2）、ポリプロピレン系樹脂（Y）以外の、下記各種成分を添加して用いることができる。

[0106] 1-1-4-2-1. 添加剤

本発明のポリプロピレン系樹脂組成物には、本発明の効果を著しく妨げるものではない限り、ポリプロピレン系樹脂に添加できる酸化防止剤などの添加剤を、適宜加えることができる。

具体的には、2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール（BHT）、テトラキス[メチレン-3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン（BASFジャパン社製、商品名「IRGANOX 1010」）やn-オクタデシル-3-(4'-ヒドロキシ-3, 5'-ジ-tert-ブチルフェニル)プロピオネート（BASFジャパン社製、商品名「IRGANOX 1076」）で代表されるフェノール系安定剤、ビス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイトやトリス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイトなどで代表されるホスファイト系安定剤、高級脂肪酸アミドや高級脂肪酸エステルで代表される滑剤、炭素原子数8~22の脂肪酸のグリセリンエステルやソルビタン酸エステル、ポリエチレングリコールエステルなどの帯電防止剤、シリカ、炭酸カルシウム、タルクなどで代表されるブロッキング防止剤などを添加してもよい。

[0107] また、本発明のポリプロピレン系樹脂組成物には、耐候性を付与するために、紫外線吸収剤と光安定剤を加えることができる。

紫外線吸収剤は、紫外線領域に吸収帯を持つ化合物であり、トリアゾール系、ベンゾフェノン系、サリシレート系、シアノアクリレート系、ニッケルキレート系、無機微粒子系、などが知られている。この中で最も汎用的に用いられているのは、トリアゾール系である。

以下、紫外線吸収剤として、代表的な化合物を例示する。

トリアゾール系の化合物では、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフ

エニル) ベンゾトリアゾール (商品名: スミソープ200、Tinuvin P)、2-(2'-ヒドロキシ-5'-t-オクチルフェニル) ベンゾトリアゾール (商品名: スミソープ340、Tinuvin399)、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-t-ブチルフェニル) ベンゾトリアゾール (商品名: スミソープ320、Tinuvin320)、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-t-アミルフェニル) ベンゾトリアゾール (商品名: スミソープ350、Tinuvin328)、2-(2'-ヒドロキシ-3'-t-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール (商品名: スミソープ300、Tinuvin326) を例示することができる。

ベンゾフェノン系の化合物では、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン (商品名: スミソープ110)、2-ヒドロキシ-4-n-オクトキシベンゾフェノン (商品名: スミソープ130) を例示することができる。

サリシレート系の化合物では、4-t-ブチルフェニルサリシレート (商品名: シーソープ202) を例示することができる。

シアノアクリレート系の化合物では、エチル (3, 3-ジフェニル) シアノアクリレート (商品名: シーソープ501) を例示することができる。

ニッケルキレート系の化合物では、ジブチルジチオカルバミン酸ニッケル (商品名: アンチゲンNBC) を例示することができる。

無機微粒子系の化合物では、 $TiO_2$ 、 $ZnO_2$ 、 $CeO_2$  を例示することができる。

[0108] 光安定剤としては、ヒンダードアミン系の化合物を用いることが一般的であり、HALSと呼ばれる。HALSは、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン骨格を持ち、紫外線を吸収することはできないが、多種多様な機能により光劣化を抑制する。主な機能は、ラジカルの捕捉、ヒドロキシパーオキシド化合物の分解、ヒドロキシパーオキシドの分解を加速する重金属の捕捉、の3つと言われている。

[0109] 以下、HALSとして代表的な化合物を例示する。

セバケート型の化合物では、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート(商品名: アデカスタブLA-77、サノールLS-770)、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバケート(商品名: サノールLS-765)を例示することができる。

ブタンテトラカルボキシレート型の化合物では、テトラキス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)-1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート(商品名: アデカスタブLA-57)、テトラキス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)-1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート(商品名: アデカスタブLA-52)、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸と2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジノール及びトリデシルアルコールとの縮合物(商品名: アデカスタブLA-67)、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸と1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジノール及びトリデシルアルコールとの縮合物(商品名: アデカスタブLA-62)を例示することができる。

コハク酸ポリエステル型の化合物では、コハク酸と1-(2-ヒドロキシエチル)-4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジンとの縮合重合体を例示することができる。 トリアジン型の化合物では、N, N'-ビス(3-アミノプロピル)エチレンジアミン・2, 4-ビス{N-ブチル-N-(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)アミノ}-6-クロロ-1, 3, 5-トリアジン縮合物(商品名: Chimasorb199)、ポリ{6-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)アミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジイル}{(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ}ヘキサメチレン{(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ}(商品名: Chimasorb944)、ポリ(6-モルホリノー-トリアジン-2, 4-ジイル){(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ}ヘキサメチレン{(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ}(商品名: Chimasorb3346)を例示することができる。

## [0110] 1-1-4-2-2. その他のポリマー

本発明のポリプロピレン系樹脂組成物には、ポリプロピレン系樹脂に添加できるエラストマー、ポリエチレン系樹脂などの改質剤を、適宜、加えることができる。

上記のうち、エラストマーとしては、エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体、プロピレンと炭素数4~12の $\alpha$ -オレフィンとの二元ランダム共重合体樹脂、プロピレンとエチレンと炭素数4~12の $\alpha$ -オレフィンとの三元ランダム共重合体樹脂を挙げることができる。

[0111] さらに、スチレン系エラストマーも加えることができ、スチレン系エラストマーとしては、市販されているものの中から、適宜選択して使用することもでき、例えば、スチレン-ブタジエンブロック共重合体の水素添加物としてクレイトンポリマー・ジャパン（株）より「クレイトンG」の商品名で、また、旭ケミカルズ（株）より「タフテック」の商品名で、スチレン-イソプレンブロック共重合体の水素添加物として（株）クラレより「セプトン」の商品名で、スチレン-ビニル化ポリイソプレンブロック共重合体の水素添加物として（株）クラレより「ハイブラー」の商品名で、スチレン-ブタジエンランダム共重合体の水素添加物としてJSR（株）より「ダイナロン」の商品名で、販売されており、これらの商品群より、適宜選択して用いてもよい。

[0112] また、ポリエチレン系樹脂としては、低密度ポリエチレンや直鎖状低密度ポリエチレンといったエチレン/ $\alpha$ -オレフィン共重合体が挙げられ、その密度は $0.860\text{ g/cm}^3\sim 0.910\text{ g/cm}^3$ の範囲であることが好ましく、 $0.870\text{ g/cm}^3\sim 0.905\text{ g/cm}^3$ であることがより好ましく、 $0.875\text{ g/cm}^3\sim 0.895\text{ g/cm}^3$ であることがさらに好ましい。上記の範囲を超えると、透明性が低下するおそれがある。

なお、密度は、JIS K7112に準拠し、 $23^\circ\text{C}$ で測定した値である。

エチレン/ $\alpha$ -オレフィン共重合体に用いられる $\alpha$ -オレフィンとしては



、好ましくは炭素数3～18の $\alpha$ -オレフィンである。具体的には、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-ヘプテン、4-メチルペンテン-1、4-メチルヘキセン-1、4,4-ジメチルペンテン-1等を挙げることができる。また、 $\alpha$ -オレフィンとしては、1種または2種以上の組み合わせでもよい。

かかるエチレン/ $\alpha$ -オレフィン共重合体としては、エチレン系エラストマー、エチレン-プロピレン系ゴム等を例示できる。特に、透明性低下の少ないメタロセン系触媒を用いて製造された、メタロセン系ポリエチレンと称されるエチレン/ $\alpha$ -オレフィン共重合体が好適である。

[0113] ポリエチレン系樹脂などを配合する場合の量は、前記(X1)、(X2)、(Y)の合計100質量部に対し、好ましくは5質量部～35質量部であり、より好ましくは6質量部～30質量部であり、更に好ましくは7質量部～25質量部である。

[0114] 本発明のポリプロピレン系樹脂組成物は、前記(X1)、(X2)、(Y)の合計100質量部、あるいは必要に応じて本発明の効果を損なわないその他の成分を配合する。これら成分の混合方法としてはヘンシェルミキサー、Vブレンダー、リボンブレンダー、タンブラーブレンダー等で混合する手法と、必要に応じて、単軸押出機、多軸押出機、ニーダー、バンバリミキサー等の混練機により熔融混練する方法の2種類が例として挙げられる。いずれにおいても本発明の効果を損なわなければ、特に混合方法においては限定されない。

[0115] 1-1-4-3. ポリプロピレン系樹脂組成物の用途

本発明のポリプロピレン系樹脂組成物は、加圧成形、フィルム成形、真空成形、押出成形、押出ラミネート成形、発泡成形、中空成形、射出成形等の手段により、適宜、所望の形状に成形して各種成形品を製造することに用いることができる。

[0116] 本発明のポリプロピレン系樹脂組成物は、中でも押出ラミネート用として好適に用いられる。

本発明のポリプロピレン系樹脂組成物は、基材の表面に、溶融押出ラミネート加工（押出ラミネート）され、ラミネート積層体を製造するために好適に使用される。

押出しラミネート加工は、予め製造した基材の表面上に、Tダイより押出した溶融樹脂膜を、基材上に連続的に被覆・圧着する方法で、被覆と接着を同時に行う成形加工法である。通常、基材の片側表面にラミネート加工するが、必要に応じて、両側にラミネートすることもできる。

[0117] 1-2. ポリプロピレン系樹脂組成物の製造方法

本発明のポリプロピレン系樹脂組成物の製造方法は、上記特性（X1-1）～（X1-6）を有するポリプロピレン樹脂（X1）を得る工程、

上記特性（X2-1）～（X2-6）を有するポリプロピレン樹脂（X2）を得る工程、及び

前記ポリプロピレン樹脂（X1）と前記ポリプロピレン樹脂（X2）とを混合または溶融混練する工程、を有することを特徴とする。

本発明のポリプロピレン系樹脂組成物の製造方法は、好ましい態様としてさらに上記の特性（Y-1）～（Y-2）を有するポリプロピレン系樹脂（Y）を得る工程、を含み、

前記混合または溶融混練する工程は、前記ポリプロピレン樹脂（X1）と前記ポリプロピレン樹脂（X2）と前記ポリプロピレン系樹脂（Y）と、を混合または溶融混練する工程であってもよい。

前記混合または溶融混練する工程は、より好ましい態様として前記ポリプロピレン樹脂（X1）2質量%～30質量%と前記ポリプロピレン樹脂（X2）5質量%～98質量%と前記ポリプロピレン系樹脂（Y）0質量%～80質量%とを混合または溶融混練する（ただし、ポリプロピレン樹脂（X1）とポリプロピレン樹脂（X2）とポリプロピレン系樹脂（Y）との合計量は100質量%である。）工程であってもよい。この場合のポリプロピレン樹脂（X1）とポリプロピレン樹脂（X2）としては、上記「ポリプロピレン系樹脂組成物の好ましい第1-1の実施形態」のポリプロピレン樹脂（X

1) とポリプロピレン樹脂 (X2) と同様であってもよい。

前記混合または溶融混練する工程は、さらに好ましい態様として前記ポリプロピレン樹脂 (X1) 5質量%~30質量%と前記ポリプロピレン樹脂 (X2) 5質量%~50質量%と前記ポリプロピレン系樹脂 (Y) 20質量%~80質量%とを混合または溶融混練する (ただし、ポリプロピレン樹脂 (X1) とポリプロピレン樹脂 (X2) とポリプロピレン系樹脂 (Y) との合計量は100質量%である。) 工程であってもよい。この場合のポリプロピレン樹脂 (X1) とポリプロピレン樹脂 (X2) としては、上記「ポリプロピレン系樹脂組成物の好ましい第1-2の実施形態」のポリプロピレン樹脂 (X1) とポリプロピレン樹脂 (X2) と同様であってもよい。

[0118] ポリプロピレン樹脂 (X1) を得る方法は特に限定されず、上記「ポリプロピレン樹脂 (X1) の製造方法」に記載の方法で製造することができる。

ポリプロピレン樹脂 (X2) を得る方法は特に限定されず、上記「ポリプロピレン樹脂 (X2) の製造方法」に記載の方法で製造することができる。

ポリプロピレン系樹脂 (Y) を得る方法は特に限定されず、上記「ポリプロピレン樹脂 (Y) の製造方法」に記載の方法で製造することができる。

ポリプロピレン樹脂 (X1) とポリプロピレン樹脂 (X2) と必要に応じてさらにポリプロピレン系樹脂 (Y) を混合する方法は特に限定されず、ヘンシェルミキサー、Vブレンダー、リボンブレンダー、タンブラーブレンダー等で混合する手法が挙げられる。

ポリプロピレン樹脂 (X1) とポリプロピレン樹脂 (X2) と必要に応じてさらにポリプロピレン系樹脂 (Y) を溶融混練する方法は特に限定されず、単軸押出機、多軸押出機、ニーダー、バンバリミキサー等の混練機により溶融混練する方法が挙げられる。

ポリプロピレン樹脂 (X1) とポリプロピレン樹脂 (X2) とポリプロピレン系樹脂 (Y) の割合は、上記「ポリプロピレン樹脂 (X1)、ポリプロピレン樹脂 (X2)、ポリプロピレン系樹脂 (Y) の割合」に記載の割合を挙げることができる。

このようにして製造されるポリプロピレン系樹脂組成物の用途としては、上記「ポリプロピレン系樹脂組成物の用途」と同様であってもよい。

[0119] 1-3. 積層体

本発明の積層体は、基材層とポリプロピレン系樹脂組成物層とを含む積層体であって、前記ポリプロピレン系樹脂組成物層は、上記特性(X1-1)～(X1-6)を有するポリプロピレン樹脂(X1)と、上記特性(X2-1)～(X2-6)を有するポリプロピレン樹脂(X2)と、を含むことを特徴とする。

本発明の積層体において、前記ポリプロピレン系樹脂組成物層は、好ましい態様としてさらに上記特性(Y-1)～(Y-2)を有するポリプロピレン系樹脂(Y)を含んでいてもよい。

前記ポリプロピレン系樹脂組成物層は、より好ましい態様として前記ポリプロピレン樹脂(X1)2質量%～30質量%と前記ポリプロピレン樹脂(X2)5質量%～98質量%と前記ポリプロピレン系樹脂(Y)0質量%～80質量%と、を含んでいてもよい。(ただし、ポリプロピレン樹脂(X1)とポリプロピレン樹脂(X2)とポリプロピレン系樹脂(Y)との合計量は100質量%である。)この場合のポリプロピレン樹脂(X1)とポリプロピレン樹脂(X2)としては、上記「ポリプロピレン系樹脂組成物の好ましい第1-1の実施形態」のポリプロピレン樹脂(X1)とポリプロピレン樹脂(X2)と同様であってもよい。

前記ポリプロピレン系樹脂組成物層は、さらに好ましい態様として前記ポリプロピレン樹脂(X1)5質量%～30質量%と前記ポリプロピレン樹脂(X2)5質量%～50質量%と前記ポリプロピレン系樹脂(Y)20質量%～80質量%と、を含んでいてもよい。(ただし、ポリプロピレン樹脂(X1)とポリプロピレン樹脂(X2)とポリプロピレン系樹脂(Y)との合計量は100質量%である。)この場合のポリプロピレン樹脂(X1)とポリプロピレン樹脂(X2)としては、上記「ポリプロピレン系樹脂組成物の好ましい第1-2の実施形態」のポリプロピレン樹脂(X1)とポリプロピ

レン樹脂（X2）と同様であってもよい。

[0120] ポリプロピレン樹脂（X1）とポリプロピレン樹脂（X2）とポリプロピレン系樹脂（Y）の割合は、上記「ポリプロピレン樹脂（X1）、ポリプロピレン樹脂（X2）、ポリプロピレン系樹脂（Y）の割合」に記載の割合を挙げることができる。

[0121] 基材層として用いる基材は、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等のポリエステル樹脂、エチレン・酢酸ビニル共重合体鹼化物、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ4-メチル-1-ペンテン、ポリカーボネート樹脂、ポリアミド6、ポリアミド66、ポリアミド6・66、ポリアミド12等ポリアミド樹脂等の熱可塑性樹脂のフィルムまたはシート等、紙、アルミや鉄などの金属箔も、挙げられる。

また、熱可塑性樹脂フィルム又はシートは、一軸もしくは二軸延伸が施されていてもよく、特に二軸延伸ポリプロピレンフィルムが好ましい。また、これを紙と積層したものも好ましい。

基材層の厚さは、通常、5 $\mu$ m～100 $\mu$ m程度である。

基材層とポリプロピレン系樹脂組成物層との積層方法としては、押出ラミネート法、共押フィルム法、ドライラミネート法、ウェットラミネート法、ホットメルトラミネート法、サーマルラミネート法等が挙げられる。

[0122] 基材の形態は、フィルムやシートに限定されず、織布、不織布のような形状であってもよい。また、基材は、単層構造であっても複層構造であってもよい。複層構造の基材の作成方法としては、特に限定されるものではなく、共押フィルム法、ドライラミネート法、ウェットラミネート法、ホットメルトラミネート法、押出ラミネート法、サーマルラミネート法等が挙げられる。

また、これら基材には、予めアンカーコート加工、金属蒸着加工、コロナ放電処理加工、印刷加工等の各種フィルム加工処理を施されていてもよい。

[0123] 本発明の積層体は、各種食品や飲料、医薬・医療品、化粧品、衣料、文具

、建材、電池包装、紙製品包装及びその他産業資材や工業資材等の包装用途に、好適に用いることができる。

[0124] 1-4. 積層体の製造方法

本発明の積層体の製造方法は、基材層とポリプロピレン系樹脂組成物層とを含む積層体の製造方法であって、

基材層の少なくとも片面に、上記特性(X1-1)～(X1-6)を有するポリプロピレン樹脂(X1)と、上記特性(X2-1)～(X2-6)を有するポリプロピレン樹脂(X2)と、の混合物または溶融混練物を押出ラミネートすることにより前記ポリプロピレン系樹脂組成物層を形成する工程を有することを特徴とする。

前記ポリプロピレン系樹脂組成物層を形成する工程は、好ましい態様として前記基材層の少なくとも片面に、前記ポリプロピレン樹脂(X1)と、前記ポリプロピレン樹脂(X2)と、さらに上記特性(Y-1)～(Y-2)を有するポリプロピレン系樹脂(Y)と、の混合物または溶融混練物を押出ラミネートすることにより前記ポリプロピレン系樹脂組成物層を形成する工程であってもよい。

前記ポリプロピレン系樹脂組成物層を形成する工程は、より好ましい態様として前記ポリプロピレン樹脂(X1) 2質量%～30質量%と、前記ポリプロピレン樹脂(X2) 5質量%～98質量%と、前記ポリプロピレン系樹脂(Y) 0質量%～80質量%と、の混合物または溶融混練物(ただし、ポリプロピレン樹脂(X1)とポリプロピレン樹脂(X2)とポリプロピレン系樹脂(Y)との合計量は100質量%である。)を押出ラミネートすることにより前記ポリプロピレン系樹脂組成物層を形成する工程であってもよい。この場合のポリプロピレン樹脂(X1)とポリプロピレン樹脂(X2)としては、上記「ポリプロピレン系樹脂組成物の好ましい第1-1の実施形態」のポリプロピレン樹脂(X1)とポリプロピレン樹脂(X2)と同様であってもよい。

前記ポリプロピレン系樹脂組成物層を形成する工程は、さらに好ましい態

様として前記ポリプロピレン樹脂（X1）5質量%～30質量%と、前記ポリプロピレン樹脂（X2）5質量%～50質量%と、前記ポリプロピレン系樹脂（Y）20質量%～80質量%と、の混合物または溶融混練物（ただし、ポリプロピレン樹脂（X1）とポリプロピレン樹脂（X2）とポリプロピレン系樹脂（Y）との合計量は100質量%である。）を押出ラミネートすることにより前記ポリプロピレン系樹脂組成物層を形成する工程であってもよい。この場合のポリプロピレン樹脂（X1）とポリプロピレン樹脂（X2）としては、上記「ポリプロピレン系樹脂組成物の好ましい第1-2の実施形態」のポリプロピレン樹脂（X1）とポリプロピレン樹脂（X2）と同様であってもよい。

[0125] 基材層は、上記「1-3. 積層体」に記載の基材層を例示することができる。

ポリプロピレン樹脂（X1）とポリプロピレン樹脂（X2）とポリプロピレン系樹脂（Y）の混合方法及び溶融混練方法は、上記「1-2. ポリプロピレン系樹脂組成物の製造方法」に記載の方法を例示することができる。

ポリプロピレン樹脂（X1）とポリプロピレン樹脂（X2）とポリプロピレン系樹脂（Y）の割合は、上記「ポリプロピレン樹脂（X1）、ポリプロピレン樹脂（X2）、ポリプロピレン系樹脂（Y）の割合」に記載の割合を挙げることができる。

[0126] 基材層上に、ポリプロピレン樹脂（X1）とポリプロピレン樹脂（X2）とポリプロピレン系樹脂（Y）を含む本発明のポリプロピレン系樹脂組成物を押出ラミネートする際、樹脂組成物の溶融押出温度は、通常180℃～320℃、好ましくは200℃～310℃である。320℃を超えると、成形性が低下する可能性がある。

押出ラミネート成形速度は、生産性に直接関わるため、好ましくは200 m/min以上で成形され、より好ましくは210 m/min以上で成形される。

また、本発明のポリプロピレン系樹脂組成物の溶融膜表面には、極性基を

導入することを目的に、オゾン処理を施すことができる。オゾン処理量は、溶融膜の表面積に対して $0.01\text{ g/m}^2\sim 1\text{ g/m}^2$ で行われることが好ましい。

[0127] 押出ラミネートは、通常、基材層の片側表面に対して行うが、必要に応じて、両側に押出ラミネートすることができる。

形成されたポリプロピレン系樹脂組成物層の厚みは、通常 $1\text{ }\mu\text{m}\sim 250\text{ }\mu\text{m}$ 、好ましくは $3\text{ }\mu\text{m}\sim 200\text{ }\mu\text{m}$ 、特に好ましくは $5\text{ }\mu\text{m}\sim 150\text{ }\mu\text{m}$ である。

押出ラミネート加工により得られた積層体には、さらに、金属蒸着加工、コロナ放電処理加工、印刷加工等の各種フィルム加工処理を施すことができる。

[0128] 11. 第2の実施形態

11-1. ポリプロピレン系樹脂組成物

本発明のポリプロピレン系樹脂組成物は、下記の特性(X-1)～(X-6)を有するポリプロピレン樹脂(X)20質量%～80質量%と、

下記の特性(Y-1)～(Y-2)を有するポリプロピレン系樹脂(Y)20質量%～80質量%と、を含む(ただし、ポリプロピレン樹脂(X)とポリプロピレン系樹脂(Y)との合計量は100質量%である。)

ことを特徴とする。

(X-1) MFR(230℃、荷重2.16kgf)が $10\text{ g}/10$ 分を超え $70\text{ g}/10$ 分以下である。

(X-2) GPCによって得られる重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比(Mw/Mn)が2.0以上、5.0以下であり、かつZ平均分子量(Mz)と重量平均分子量(Mw)との比(Mz/Mw)が2.0以上、5.0以下である。

(X-3) GPCによって得られる積分分子量分布曲線において、分子量が100万以上の成分の割合( $W_{1M}$ )が0.5質量%以上、4.0質量%以下である。



(X-4) 170℃で測定する溶融張力 (MT 170℃) (単位: g) が下記 (式1) の要件を満たす。

$$\log (\text{MT } 170^{\circ}\text{C}) \geq -1.1 \times \log (\text{MFR}) + 2.0$$

(式1)

(X-5) GPC測定による分岐指数  $g'$  ( $Mz_{abs}$ ) が0.70以上0.95以下である。

(X-6)  $^{13}\text{C}$ -NMRによるプロピレン単位3連鎖のトリアッド分率 (m) が95%以上である。

(Y-1) MFR (230℃、荷重2.16 kgf) が10g/10分以上50g/10分以下である。

(Y-2) 170℃で測定する溶融張力 (MT 170℃) (単位: g) が下記 (式A) の要件を満たす。

$$\log (\text{MT } 170^{\circ}\text{C}) < -1.1 \times \log (\text{MFR}) + 2.0$$

(式A)

[0129] 本発明の第2の実施形態のポリプロピレン系樹脂組成物は、例えば290℃以上の高温押出成形でのネックインが小さく、また、成形速度が例えば150m/min以上といった高速での押出ラミネート加工性に優れている。そして、当該ポリプロピレン系樹脂組成物を用いて得られる積層体は、透明性に優れている。

[0130] 11-1-1. ポリプロピレン樹脂 (X)

ポリプロピレン樹脂 (X) は、(X-1) ~ (X-6) の各特性を有する。

[0131] 11-1-1-1. 特性 (X-1) : MFR (230℃、荷重2.16 kgf) が10g/10分を超え70g/10分以下である。

MFRは、溶融流動性を示す指標であり、重合体の分子量が大きくなると、この値が小さくなる。一方、分子量が小さくなると、この値は大きくなる。

溶融流動性が良好になり、押出成形に対して押出機の負荷が抑制されやす

い点から、MFRは、10g/10分より大きく、好ましくは15g/10分以上、より好ましくは16g/10分以上である。MFRは、20g/10分以上であってよく、30g/10分より大きくてもよい。

一方、溶融張力が良好になり、押出ラミネート成形性等の成形性が良好になる点から、MFRは、70g/10分以下、好ましくは60g/10分以下、より好ましくは50g/10分以下である。

本発明において、メルトフローレート（MFR）は、JIS K7210の「プラスチック-熱可塑性プラスチックのメルトマスフローレート（MFR）およびメルトボリュームフローレート（MVR）の試験方法」に準拠して、試験条件：230℃、荷重2.16kgfで測定した値である。

メルトフローレート（MFR）は、重合の温度や圧力を変えるか、または、一般的な手法としては、水素などの連鎖移動剤を重合時に添加する方法により、容易に調整することができる。

[0132] 11-1-1-2. 特性（X-2）：GPCによって得られる重量平均分子量（ $M_w$ ）と数平均分子量（ $M_n$ ）との比（ $M_w/M_n$ ）が2.0以上、5.0以下であり、かつZ平均分子量（ $M_z$ ）と重量平均分子量（ $M_w$ ）との比（ $M_z/M_w$ ）が2.0以上、5.0以下である。

[0133]  $M_w/M_n$ は、分子量分布の広がりを表す指標であり、この値が大きいほど分子量分布が広いことを意味する。 $M_w/M_n$ が小さすぎると、低分子量成分が減少し溶融流動性が悪くなるおそれがある。したがって、 $M_w/M_n$ は、2.0以上であり、好ましくは2.1以上、より好ましくは2.2以上である。一方、 $M_w/M_n$ が大きすぎると、高分子量成分の量が相対的に増えて、溶融流動性が悪化するおそれがある。したがって、 $M_w/M_n$ は、5.0以下であり、好ましくは4.6以下、より好ましくは4.2以下である。

同じく、 $M_z/M_w$ は、分子量分布の広がりを表す指標であり、 $M_w/M_n$ と比較して高分子量側の広がりを示す指標である。これらの値が大きいほど分子量分布が高分子量側へ広いことを意味する。 $M_z/M_w$ が小さすぎる

と、高分子量成分が減少し溶融張力が減少するおそれがある。したがって、 $M_z/M_w$ は、2.0以上であり、好ましくは2.1以上、より好ましくは2.2以上である。一方、 $M_z/M_w$ が大きすぎると、高分子量成分の量が相対的に増えて、溶融流動性が悪化するおそれがある。したがって、 $M_z/M_w$ は、5.0以下であり、好ましくは4.5以下、より好ましくは4.3以下である。 $M_z/M_w$ は、4.0以下であってもよい。

ポリプロピレン樹脂(X)のGPCで測定する平均分子量および分子量分布( $M_z$ 、 $M_w$ 、 $M_n$ 、 $M_w/M_n$ 、 $M_z/M_w$ )は、プロピレン重合の温度や圧力条件を変えるか、または、もっとも一般的な方法としては、水素などの連鎖移動剤をプロピレン重合時に添加する方法により、容易に調整できる。さらに使用するメタロセン錯体の種類、錯体を2種類以上使用する場合は、その量比を変えることで制御することができる。

本発明のポリプロピレン樹脂(X)は、溶融流動性および溶融張力とのバランスの点から、 $M_w$ が好ましくは16.0万以上、28.0万以下である。 $M_w$ は、溶融張力の点から、より好ましくは17.0万以上、さらに好ましくは18.0万以上であり、溶融流動性の点から、より好ましくは26.0万以下、さらに好ましくは24.0万以下である。

[0134] 11-1-1-3. 特性(X-3) : GPCによって得られる積分分子量分布曲線において、分子量が100万以上の成分の割合( $W_{1M}$ )が0.5質量%以上、4.0質量%以下である。

[0135] 前述のように、高分子量成分の量が少なくなると、溶融張力が小さくなるおそれがある。したがって、 $W_{1M}$ は0.5質量%以上であり、好ましくは1.0質量%以上、より好ましくは1.5質量%以上である。

一方、 $W_{1M}$ が大きくなると、溶融流動性が低くなるおそれがある。さらに、フィッシュアイが多くなり、成形品の外観を損ねるという問題が生じることがある。したがって、 $W_{1M}$ は4.0質量%未満であり、好ましくは3.5質量%以下、より好ましくは3.2質量%以下である。 $W_{1M}$ は3.0質量%以下であってもよい。

本発明において、 $W_{1M}$ は、GPCによって得られる積分分子量分布曲線（全量を1に規格化）において、分子量（ $M$ ）が100万（ $\log(M) = 6.0$ ）までの積分値を、1から減じた値に、100を乗じた値として定義する。

$W_{1M}$ は、例えば、複数のメタロセン錯体を含む触媒を用いる方法において、使用する一方のメタロセン錯体として、高分子量のポリマーが製造可能なものを選択したうえで、低分子量側を製造する他方のメタロセン錯体に対する量比、重合時に添加する水素量や重合温度の制御により、容易に調整することができる。

[0136] 上記で定義される $M_z$ 、 $M_w$ 、 $M_n$ 、 $M_w/M_n$ 、 $M_z/M_w$ 、および $W_{1M}$ の値は、いずれも、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によって得られるものであり、その測定法、測定機器の詳細は以下のとおりである。

装置：Waters社製GPC（ALC/GPC、150C）

検出器：FOXBORO社製MIRAN、1A、IR検出器（測定波長：3.42 $\mu$ m）

カラム：昭和電工社製AD806M/S（3本）

移動相溶媒：o-ジクロロベンゼン（ODCB）

測定温度：140 $^{\circ}$ C

流速：1.0 mL/分

注入量：0.2 mL

試料の調製は、試料とODCB（0.5 mg/mLのジブチルヒドロキシルエン（BHT）を含む）を用いて、1 mg/mLの溶液を調製し、140 $^{\circ}$ Cで約1時間要して溶解させて行う。

また、GPC測定で得られた保持容量から分子量への換算は、予め作成しておいた標準ポリスチレンによる検量線を用いて行う。使用する標準ポリスチレンは、いずれも東ソー社製の以下の銘柄である。

銘柄：F380、F288、F128、F80、F40、F20、F10

、F4、F1、A5000、A2500、A1000

各々が0.5mg/mLとなるように、ODCB（0.5mg/mLのBHTを含む）に溶解した溶液を0.2mL注入して、校正曲線を作成する。校正曲線は、最小二乗法で近似して得られる三次式を用いる。

分子量への換算に使用する粘度式： $[\eta] = K \times M^\alpha$ は、以下の数値を用いる。

PS： $K = 1.38 \times 10^{-4}$ 、 $\alpha = 0.7$

PP： $K = 1.03 \times 10^{-4}$ 、 $\alpha = 0.78$

[0137] 11-1-1-4. 特性(X-4)：170°Cで測定する溶融張力(MT 170°C)（単位：g）が下記(式1)の要件を満たす。

$$\log(MT 170^\circ C) \geq -1.1 \times \log(MFR) + 2.0$$

(式1)

[0138] ここでMT 170°Cは、(株)東洋精機製作所製キャピログラフ1Bを用いて、キャピラリー：直径2.0mm、長さ40mm、シリンダー径：9.55mm、シリンダー押出速度：20mm/分、引き取り速度：4.0m/分、温度：170°Cの条件で、測定したときの溶融張力を表し、単位はグラムである。なお後述する実施例において示す、MT 230°Cは、前述の測定条件において、温度：230°Cの条件で、測定したときの溶融張力を表す。ただし、試料のMTが極めて高い場合には、引き取り速度4.0m/分では、樹脂が破断してしまう場合があり、このような場合には、引き取り速度を下げ、引き取りのできる最高の速度における張力をMTとする。また、MFRの測定条件、単位は、前述の通りである。

この規定は、ポリプロピレン樹脂(X)が十分な溶融張力を有するための指標であり、一般に、MTは、MFRと相関を有していることから、MFRとの関係式によって記述している。

ポリプロピレン樹脂(X)は、上記(式1)を満たせば、ネックインの低減効果が得られるばかりでなく、溶融膜に均一に応力が伝搬するために、レゾナンス現象と称されるフィルム厚みの不均一現象やエッジ部の伸縮による

不安定現象が抑制される。

また、以下の（式2）を満たすことがより好ましく、（式3）を満たすことが更に好ましい。

$$\log (MT 170^{\circ}C) \geq -1.1 \times \log (MFR) + 2.3 \quad (\text{式2})$$

$$\log (MT 170^{\circ}C) \geq -1.1 \times \log (MFR) + 2.5 \quad (\text{式3})$$

[0139] MTの上限値については、これを特に設ける必要は無いが、MTが50gを超えるような場合には、上記測定法では、引き取り速度が著しく遅くなり、測定が困難となる。このような場合は、樹脂の延展性も低下しているものと考えられるため、好ましくは45g以下、より好ましくは40g以下、さらに好ましくは35g以下、よりさらに好ましくは30g以下である。

上記の条件（式1）を満たすためには、例えばポリプロピレン樹脂（X）の長鎖分岐量を増大させて、溶融張力を高くすればよく、後述する好ましいメタロセン触媒の選択やその組み合わせ、およびその量比、ならびに予備重合条件を制御して長鎖分岐を多く導入することにより可能となる。

[0140] 11-1-1-5. 特性（X-5）：GPC測定による分岐指数 $g'$ （ $Mz_{a,b,s}$ ）が0.70以上0.95以下である。

[0141] ポリプロピレン樹脂（X）が分岐を有することの直接的な指標として、分岐指数 $g'$ を挙げることができる。 $g'$ は、長鎖分岐構造を有するポリマーの固有粘度 $[\eta]_{br}$ と同じ分子量を有する線状ポリマーの固有粘度 $[\eta]_{lin}$ の比、すなわち、 $[\eta]_{br} / [\eta]_{lin}$ によって与えられ、長鎖分岐構造が存在すると、1よりも小さな値をとる。すなわち、 $g' < 1$ のポリプロピレンは「長鎖分岐ポリプロピレン」であることを意味する。

定義は、例えば「Developments in Polymer Characterization-4」（J. V. Dawkins ed. Applied Science Publishers, 1983）に、記載されており、当業者にとって公知の指標である。

[0142]  $g'$  は、例えば、下記に記すような光散乱計と粘度計を検出器に備えたGPCを使用することによって、絶対分子量  $M_{abs}$  の関数として得ることができる。

本発明で使用するポリプロピレン樹脂 (X) は、光散乱によって求めた絶対分子量  $M_{abs}$  の Z 平均分子量  $M_{z_{abs}}$  での  $g'$  ( $M_{z_{abs}}$ ) が好ましくは 0.72 以上、より好ましくは 0.73 以上、更に好ましくは 0.75 以上、より更に好ましくは 0.80 以上であり、好ましくは 0.90 以下、より好ましくは 0.88 以下、更に好ましくは 0.85 以下である。

[0143] また 290°C 以上の高温で混練した際や、混練を繰り返した際の溶融張力の低下度合いが小さいため、押出ラミネート成形性の低下 (ネックイン増大や低速引取りでのレゾナンス現象発生) が生じにくいという点で、櫛型鎖構造を有する分岐状ポリマーであることが好ましい。

具体的な  $g'$  の算出方法は、以下の通りである。

示差屈折計 (RI) および粘度検出器 (Viscometer) を装備したGPC装置として、Waters社製のAlliance GPCV2000を用いる。光散乱検出器として、多角度レーザー光散乱検出器 (MALLS) Wyatt Technology社のDAWN-Eを用いる。検出器は、MALLS、RI、Viscometerの順で接続する。移動相溶媒は、1, 2, 4-トリクロロベンゼン (BASFジャパン社製酸化防止剤Irganox 1076を0.5 mg/mLの濃度で添加) である。

流量は1 mL/分で、カラムは、東ソー社製GMHHR-H (S) HTを2本連結して用いる。カラム、試料注入部および各検出器の温度は、140°Cである。試料濃度は1 mg/mLとし、注入量 (サンプルループ容量) は0.2175 mLである。

MALLSから得られる絶対分子量 ( $M_{abs}$ )、二乗平均慣性半径 (Rg) およびViscometerから得られる極限粘度 ( $[\eta]$ ) を求めるにあたっては、MALLS付属のデータ処理ソフトASTRA (version 4.73.04) を利用し、以下の文献を参考にして計算を行う。

参考文献：

1. 「Developments in Polymer Characterization-4」(J. V. Dawkins ed. Applied Science Publishers, 1983. Chapter 1.)
2. Polymer, 45, 6495-6505 (2004)
3. Macromolecules, 33, 2424-2436 (2000)
4. Macromolecules, 33, 6945-6952 (2000)

[0144] [分岐指数 ( $g'$ ) の算出]

分岐指数 ( $g'$ ) は、サンプルを上記 *Viscometer* で測定して得られる極限粘度 ( $[\eta]_{br}$ ) と、別途、線状ポリマーを測定して得られる極限粘度 ( $[\eta]_{lin}$ ) との比 ( $[\eta]_{br} / [\eta]_{lin}$ ) として算出する。

ポリマー分子に長鎖分岐構造が導入されると、同じ分子量の線状のポリマー分子と比較して慣性半径が小さくなる。慣性半径が小さくなると、極限粘度が小さくなることから、長鎖分岐構造が導入されるに従い、同じ分子量の線状ポリマーの極限粘度 ( $[\eta]_{lin}$ ) に対する分岐状ポリマーの極限粘度 ( $[\eta]_{br}$ ) の比 ( $[\eta]_{br} / [\eta]_{lin}$ ) は、小さくなっていく。

したがって、分岐指数 ( $g' = [\eta]_{br} / [\eta]_{lin}$ ) が1より小さい値になる場合には、長鎖分岐構造を有することを意味する。

ここで、 $[\eta]_{lin}$ を得るための線状ポリマーとしては、市販のホモポリプロピレン (日本ポリプロ社製ノバテックPP (登録商標) グレード名: FY6) を用いる。線状ポリマーの  $[\eta]_{lin}$  の対数は分子量の対数と線形の関係があることは、Mark-Houwink-Sakurada式として公知であるから、 $[\eta]_{lin}$  は、低分子量側や高分子量側に適宜外挿



して数値を得ることができる。

[0145] 分岐指数  $g'$  を 0.70 以上、0.95 以下にするには、長鎖分岐を多く導入することにより達成され、例えば、好ましいメタロセン触媒の選択やその組み合わせ、およびその量比、ならびに予備重合条件を制御して重合することで可能となる。

[0146] 11-1-1-6. 特性 (X-6) :  $^{13}\text{C}$ -NMR によるプロピレン単位 3 連鎖のトリアッド分率 (以下、mm 分率ということがある) が 95% 以上である。

[0147] 本発明のポリプロピレン樹脂 (X) は、立体規則性が高いことが好ましい。立体規則性の高さは、 $^{13}\text{C}$ -NMR によって評価することができ、 $^{13}\text{C}$ -NMR によって得られるプロピレン単位 3 連鎖の mm 分率が 95% 以上の立体規則性を有するものがよい。

mm 分率は、ポリマー鎖中、頭-尾結合からなる任意のプロピレン単位 3 連鎖中、各プロピレン単位中のメチル分岐の方向が同一であるプロピレン単位 3 連鎖の割合であるので、上限は 100% である。この mm 分率は、ポリプロピレン分子鎖中のメチル基の立体構造がアイソタクチックに制御されていることを示す値であり、高いほど高度に制御されていることを意味する。mm 分率がこの値より小さいと、製品の弾性率が低下し、積層体のポリプロピレン系樹脂組成物層の表面耐傷付き性付与効果に劣る傾向にある。

従って、mm 分率は、95% 以上であり、より好ましくは 96% 以上であり、さらに好ましくは 97% 以上である。

[0148] なお、 $^{13}\text{C}$ -NMR によるプロピレン単位 3 連鎖の mm 分率の測定法の詳細は、以下の通りである。

試料 375 mg を NMR サンプル管 (10  $\phi$ ) 中で重水素化 1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン 2.5 ml に完全に溶解させた後、125  $^{\circ}\text{C}$  においてプロトン完全デカップリング法で測定する。ケミカルシフトは、重水素化 1, 1, 2, 2-テトラクロロエタンの 3 本のピークの中央のピークを 74.2 ppm に設定する。他の炭素ピークのケミカルシフトはこれを基準とす

る。

- ・フリップ角：90度
- ・パルス間隔：10秒
- ・共鳴周波数：100MHz以上
- ・積算回数：10,000回以上
- ・観測域：-20ppmから179ppm
- ・データポイント数：32768

[0149] プロピレン単位3連鎖のmm分率は、 $^{13}\text{C}$ -NMR測定により測定された $^{13}\text{C}$ シグナルの積分強度を、次式に代入することにより求められる。

$$\text{mm}(\%) = \text{Imm} \times 100 / (\text{Imm} + 3 \times \text{Imrrm})$$

ここで、 $\text{Imm} = I_{23.6 \sim 21.1}$ 、 $\text{Imrrm} = I_{19.8 \sim 19.7}$ で示される量である。

プロピレン単位3連鎖のmm分率を求めるための $^{13}\text{C}$ -NMR測定法は、上記測定と同じ方法で行うことができる。

スペクトルの帰属は、Polymer Journal, 16巻, 717頁(1984), 朝倉書店や、Macromolecules, 8巻, 687頁(1975年)や、Polymer, 30巻 1350頁(1989年)を参考に行うことができる。

[0150] mm分率を95%以上にするには、高結晶性の重合体を達成する重合触媒により可能であり、後述する好ましいメタロセン触媒を使用して重合することで可能となる。

[0151] 11-1-1-7. ポリプロピレン樹脂(X)の製造方法

ポリプロピレン樹脂(X)は、上記した(X-1)~(X-6)の特性を満たす限り、特に製造方法を限定するものではないが、前述のように、高い立体規則性、比較的広い分子量分布、分岐指数 $g'$ ( $M_{z_{abs}}$ )の範囲、高い溶融張力等の条件を満足するための好ましい製造方法は、メタロセン触媒の組み合わせを利用したマクロマー共重合法を用いる方法である。このような方法の例としては、例えば、特開2009-57542号公報に開示される

方法が挙げられる。この手法は、マクロマー生成能力を有する特定の構造の触媒成分と、マクロマー共重合能力を有する特定の構造の触媒成分とを組み合わせた触媒を用いて、長鎖分岐構造を有するポリプロピレンを製造する方法であり、これによれば、バルク重合や気相重合といった工業的に有効な方法で、特に実用的な圧力温度条件下の単段重合で、しかも、分子量調整剤である水素を用いて、目的とする物性を有する長鎖分岐構造を有するポリプロピレン樹脂の製造が可能である。

[0152] 本発明に係るポリプロピレン樹脂(X)は、プロピレンモノマーを単独重合して得られる、プロピレン単独重合体であっても、プロピレンモノマーとプロピレンを除く炭素数2~20の $\alpha$ -オレフィンモノマー、例えば、エチレンおよび/又は1-ブテンとを共重合して得られるプロピレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体であってもよい。

ポリプロピレン樹脂(X)の形状は、特に限定されず、パウダー状、またはその造粒物である粒子状であってもよい。

[0153] 本発明に係るポリプロピレン樹脂(X)には、必要に応じて後述する他の付加的成分をヘンシェルミキサー、Vブレンダー、リボンブレンダー、タンブラーブレンダー等で混合して得られ、必要に応じて、単軸押出機、多軸押出機、ニーダー、バンバリミキサー等の混練機により混練して造粒物としてもよい

[0154] 11-1-2. ポリプロピレン系樹脂(Y)

ポリプロピレン系樹脂(Y)は、特性(Y-1)~(Y-2)を有する。

[0155] 11-1-2-1. 特性(Y-1): MFR(230℃、荷重2.16kgf)が10g/10分以上50g/10分以下である。

ポリプロピレン系樹脂(Y)のMFRは、ポリプロピレン系樹脂組成物の流動性を良好にし、押出ラミネート成形時のレゾナンス現象を抑制する点から、10g/10分以上であり、好ましくは20g/10分以上である。一方でポリプロピレン系樹脂(Y)のMFRは、溶融張力が良好になり、製品の製造効率が良好になる点から、50g/10分以下であり、好ましくは4

5 g / 10分以下である。

[0156] ポリプロピレン系樹脂 (Y) のMFRは、プロピレン重合の温度や圧力条件を変えるか、または、水素等の連鎖移動剤を重合時に添加する方法により、容易に調整される。

[0157] また、ポリプロピレン系樹脂 (Y) は、ポリプロピレン系樹脂を重合した後、有機過酸化物減成によりMFRの調整が行われたものであってもよい。

その際に使用する有機過酸化物は、ベンゾイルパーオキシド、ジ-tert-ブチルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、tert-ブチルクミルパーオキシド、1,1-ビス-(tert-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、1,1-ビス-(tert-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、2,2-ビス-(tert-ブチルパーオキシ)オクタン、n-ブチル-4,4-ビス-(tert-ブチルパーオキシ)バレレート、2,5-ジメチル-2,5-ジ-(tert-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)-3-ヘキシン、1,3-ビス(tert-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス(tert-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、tert-ブチル-ヒドロパーオキシド、キュメンヒドロパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ジ-tert-ブチル-ジパーオキシフタレート、tert-ブチルパーオキシマレイン酸、tert-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、イソプロピルパーカーボネート等が挙げられる。

これらは、1種に限らず2種以上を組み合わせ使用することができる。これらの中でも、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)-3-ヘキシン、1,3-ビス(tert-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス(tert-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼンが特に好ましい。

[0158] MFR調整のための減成方法は、有機過酸化物を、好ましくは樹脂または樹脂組成物100質量部当たり、0.005質量部~0.1質量部用いて、

両者を該樹脂の溶融温度以上の温度、例えば180℃～300℃で、加熱混練すればよく、その方法としては、どのような方法も採用できるが、特に押出機中で行うのが好適である。また、有機過酸化物がポリプロピレン系樹脂に均一に分散するように、両者を加熱混練する前に、予め両者をヘンシェルミキサー、リボンブレンダー等の混合機を用いて充分混合してもよい。更に、有機過酸化物の分散性を向上するために、有機過酸化物を適当な媒体に混合したのも、使用することができる。なお、有機過酸化物減成によるMFRの調整後に本発明におけるポリプロピレン系樹脂(Y)の特性物性の要件を満たすことで、本発明に用いることができる。

[0159] 11-1-2-2. 特性(Y-2) : 170℃で測定する溶融張力(MT 170℃) (単位: g) が下記(式A)の要件を満たす。

$$\log (MT 170^{\circ}C) < -1.1 \times \log (MFR) + 2.0$$

(式A)

[0160] ここでMT 170℃は、ポリプロピレン樹脂(X)で用いた測定手法と同様の方法で測定したときの溶融張力であり、測定条件、単位は、前述の通りである。

この規定は、ポリプロピレン系樹脂(Y)の溶融張力を示すための指標であり、一般に、MTは、MFRと相関を有していることから、MFRとの関係式によって記述している。

ポリプロピレン系樹脂(Y)は、上記(式A)を満たせば、ポリプロピレン樹脂(X)とのブレンド時に流動性を付与し、成形時のフィルム破膜など成形不良現象が抑制される。

[0161] 11-1-2-3. ポリプロピレン系樹脂(Y)の製造方法

ポリプロピレン系樹脂(Y)は、その製造方法に制限はなく、チーグラール・ナッタ系触媒で製造されたものでよく、メタロセン系触媒により製造されたものでもよい。

チーグラール・ナッタ系触媒は、たとえば「ポリプロピレンハンドブック」エドワード・P・ムーアJr. 編著、保田哲男・佐久間暢翻訳監修、工業調

査会（1998）の2.3.1節（20～57ページ）に概説されているような触媒系のことであり、例えば、三塩化チタンとハロゲン化有機アルミニウムからなる三塩化チタニウム系触媒や、塩化マグネシウム、ハロゲン化チタン、電子供与性化合物を含有する固体触媒成分と有機アルミニウムと有機珪素化合物からなるマグネシウム担持系触媒や、固体触媒成分を有機アルミニウム及び有機珪素化合物を接触させて形成した有機珪素処理固体触媒成分に、有機アルミニウム化合物成分を組み合わせた触媒のことを指す。

[0162] また、メタロセン触媒としては、（i）シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む周期表第4族の遷移金属化合物（いわゆるメタロセン化合物）と、（ii）メタロセン化合物と反応して安定なイオン状態に活性化しうる助触媒と、必要により、（iii）有機アルミニウム化合物とからなる触媒であり、公知の触媒は、いずれも使用できる。メタロセン化合物は、好ましくはプロピレンの立体規則性重合が可能な架橋型のメタロセン化合物であり、より好ましくはプロピレンのアイソ規則性重合が可能な架橋型のメタロセン化合物である。

[0163] 上記（i）メタロセン化合物としては、例えば、特開昭60-35007号、特開昭61-130314号、特開昭63-295607号、特開平1-275609号、特開平2-41303号、特開平2-131488号、特開平2-76887号、特開平3-163088号、特開平4-300887号、特開平4-211694号、特開平5-43616号、特開平5-209013号、特開平6-239914号、特表平7-504934号、特開平8-85708号の各公報に開示されているもの等が好ましく使用できる。

[0164] さらに、具体的には、  
メチレンビス（2-メチルインデニル）ジルコニウムジクロリド、エチレンビス（2-メチルインデニル）ジルコニウムジクロリド、  
エチレン1,2-（4-フェニルインデニル）（2-メチル-4-フェニル-4H-アズレニル）ジルコニウムジクロリド、

イソプロピリデン（シクロペンタジエニル）（フルオレニル）ジルコニウムジクロリド、

イソプロピリデン（4-メチルシクロペンタジエニル）（3-t-ブチルインデニル）ジルコニウムジクロリド、

ジメチルシリレン（2-メチル-4-t-ブチル-シクロペンタジエニル）（3'-t-ブチル-5'-メチル-シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、

ジメチルシリレンビス（インデニル）ジルコニウムジクロリド、

ジメチルシリレンビス（4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル）ジルコニウムジクロリド、

ジメチルシリレンビス [1-（2-メチル-4-フェニルインデニル）] ジルコニウムジクロリド、

ジメチルシリレンビス [1-（2-エチル-4-フェニルインデニル）] ジルコニウムジクロリド、

ジメチルシリレンビス [4-（1-フェニル-3-メチルインデニル）] ジルコニウムジクロリド、

ジメチルシリレン（フルオレニル）t-ブチルアミドジルコニウムジクロリド、

メチルフェニルシリレンビス [1-（2-メチル-4-（1-ナフチル）-インデニル）] ジルコニウムジクロリド、

ジメチルシリレンビス [1-（2-メチル-4, 5-ベンゾインデニル）] ジルコニウムジクロリド、

ジメチルシリレンビス [1-（2-メチル-4-フェニル-4H-アズレニル）] ジルコニウムジクロリド、

ジメチルシリレンビス [1-（2-エチル-4-（4-クロロフェニル）-4H-アズレニル）] ジルコニウムジクロリド、

ジメチルシリレンビス [1-（2-エチル-4-ナフチル-4H-アズレニル）] ジルコニウムジクロリド、

ジフェニルシリレンビス [1 - (2 - メチル - 4 - (4 - クロロフェニル) - 4 H - アズレニル) ] ジルコニウムジクロリド、  
ジメチルシリレンビス [1 - (2 - エチル - 4 - (3 - フルオロビフェニル) - 4 H - アズレニル) ] ジルコニウムジクロリド、  
ジメチルゲルミレンビス [1 - (2 - エチル - 4 - (4 - クロロフェニル) - 4 H - アズレニル) ] ジルコニウムジクロリド、  
ジメチルゲルミレンビス [1 - (2 - エチル - 4 - フェニルインデニル) ]  
ジルコニウムジクロリド  
などのジルコニウム化合物が例示できる。

[0165] 上記において、ジルコニウムをチタニウム、又はハフニウムに置き換えた化合物も、同様に使用できる。また、ジルコニウム化合物とハフニウム化合物等の混合物を使用することも好ましい。また、クロリドは、他のハロゲン化合物、メチル、イソブチル、ベンジル等の炭化水素基、ジメチルアミド、ジエチルアミド等のアミド基、メトキシ基、フェノキシ基等のアルコキシド基、ヒドリド基等に置き換えることができる。

これらの内、インデニル基あるいはアズレニル基を珪素あるいはゲルミル基で架橋したメタロセン化合物が特に好ましい。

また、メタロセン化合物は、無機または有機化合物の担体に担持して使用してもよい。該担体としては、無機または有機化合物の多孔質化合物が好ましく、具体的には、イオン交換性層状珪酸塩、ゼオライト、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、シリカアルミナ、 $\text{MgO}$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{ThO}_2$ 、等の無機化合物、多孔質のポリオレフィン、スチレン・ジビニルベンゼン共重合体、オレフィン・アクリル酸共重合体等からなる有機化合物、またはこれらの混合物が挙げられる。

[0166] また、上記 (i i) メタロセン化合物と反応して安定なイオン状態に活性化しうる助触媒としては、有機アルミニウムオキシ化合物（たとえば、アルミノキサン化合物）、イオン交換性層状珪酸塩、ルイス酸、ホウ素含有化合物、イオン性化合物、フッ素含有有機化合物等が好ましく挙げられる。



- [0167] さらに、上記（i i i）有機アルミニウム化合物としては、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム、ジアルキルアルミニウムハライド、アルキルアルミニウムセスキハライド、アルキルアルミニウムジハライド、アルキルアルミニウムハイドライド、有機アルミニウムアルコキサイド等が好ましく挙げられる。
- [0168] 上記のうち、ポリプロピレン単独重合体は、チーグラール・ナッタ系触媒で製造されたものが好ましく、また、プロピレンランダム共重合体は、メタロセン系触媒により製造されたものを使用することが好ましい。
- [0169] ポリプロピレン系樹脂（Y）の製造方法については、特に制限はなく、従来公知のスラリー重合法、バルク重合法、気相重合法等のいずれでも製造可能であり、また、範囲内であれば、多段重合法を利用して、ポリプロピレン及びプロピレン系ランダム共重合体を製造することも可能である。
- [0170] 本発明に係るポリプロピレン系樹脂（Y）は、必要に応じて後述する他の付加的成分をヘンシェルミキサー、Vブレンダー、リボンブレンダー、タンブラーブレンダー等で混合して得られ、必要に応じて、単軸押出機、多軸押出機、ニーダー、バンバリミキサー等の混練機により混練する方法により得られる。
- [0171] ポリプロピレン系樹脂（Y）は、プロピレンモノマーを単独重合して得られる、プロピレン単独重合体であってもよいし、プロピレンモノマーとエチレンモノマーとを共重合して得られるプロピレン・エチレン共重合体であってもよい。ポリプロピレン系樹脂（Y）は、好ましくはモノマーとしてエチレンを0質量%～6.0質量%含有する。より好ましくはエチレンを0質量%～5.0質量%含有し、さらに好ましくはエチレンを0質量%～4.0質量%含有する。エチレンの含有量が6.0質量%を超えると、結晶性が低下し、耐熱性が低下するおそれがある。
- ポリプロピレン系樹脂（Y）の形状は、特に限定されず、パウダー状、またはその造粒物である粒子状であってもよい。

## [0172] 11-1-3. ポリプロピレン系樹脂組成物

11-1-3-1. ポリプロピレン樹脂 (X) とポリプロピレン系樹脂 (Y) の割合

本発明のポリプロピレン系樹脂組成物における上記ポリプロピレン樹脂 (X) と上記ポリプロピレン系樹脂 (Y) の割合は、(X) と (Y) の合計 100 質量%基準で、ポリプロピレン樹脂 (X) 20 質量%~80 質量%、ポリプロピレン系樹脂 (Y) 20 質量%~80 質量%であり、好ましくはポリプロピレン樹脂 (X) 25 質量%~75 質量%、ポリプロピレン系樹脂 (Y) 25 質量%~75 質量%、より好ましくはポリプロピレン樹脂 (X) 30 質量%~70 質量%、ポリプロピレン系樹脂 (Y) 30 質量%~70 質量%、更に好ましくはポリプロピレン樹脂 (X) 30 質量%~60 質量%、ポリプロピレン系樹脂 (Y) 40 質量%~70 質量%である。

上記の範囲とすることで、例えば 290℃以上の高温押出成形でのネックインが小さく、且つ延展性が高いので、高速での押出ラミネート加工性に優れ、そして、透明性に優れた成形体を得ることができる樹脂組成物が得られる。

## [0173] 11-1-3-2. その他成分

本発明のポリプロピレン系樹脂組成物は、必要に応じて、上記ポリプロピレン樹脂 (X) とポリプロピレン系樹脂 (Y) 以外の、下記各種成分を添加して用いることができる。

## [0174] 11-1-3-2-1. 添加剤

本発明のポリプロピレン系樹脂組成物には、本発明の効果を著しく妨げるものではない限り、ポリプロピレン系樹脂に添加できる酸化防止剤などの添加剤を、適宜加えることができる。

具体的には、2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール (BHT)、テトラキス [メチレン-3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] メタン (BASF ジャパン社製、商品名「IRGANOX 1010」) やn-オクタデシル-3-(4'-ヒドロキシ-3, 5

’-ジ-tert-ブチルフェニル)プロピオネート (BASFジャパン社製、商品名「IRGANOX 1076」)で代表されるフェノール系安定剤、ビス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイトやトリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイトなどで代表されるホスファイト系安定剤、高級脂肪酸アミドや高級脂肪酸エステルで代表される滑剤、炭素原子数8~22の脂肪酸のグリセリンエステルやソルビタン酸エステル、ポリエチレングリコールエステルなどの帯電防止剤、シリカ、炭酸カルシウム、タルクなどで代表されるブロッキング防止剤などを添加してもよい。

[0175] また、本発明のポリプロピレン系樹脂組成物には、耐候性を付与するために、紫外線吸収剤と光安定剤を加えることができる。

紫外線吸収剤は、紫外線領域に吸収帯を持つ化合物であり、トリアゾール系、ベンゾフェノン系、サリシレート系、シアノアクリレート系、ニッケルキレート系、無機微粒子系、などが知られている。この中で最も汎用的に用いられているのは、トリアゾール系である。

以下、紫外線吸収剤として、代表的な化合物を例示する。

トリアゾール系の化合物では、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール(商品名:スミソープ200、Tinuvin P)、2-(2'-ヒドロキシ-5'-tert-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール(商品名:スミソープ340、Tinuvin 399)、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール(商品名:スミソープ320、Tinuvin 320)、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-アミルフェニル)ベンゾトリアゾール(商品名:スミソープ350、Tinuvin 328)、2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール(商品名:スミソープ300、Tinuvin 326)を例示することができる。

ベンゾフェノン系の化合物では、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフ

エノン（商品名：スミソープ110）、2-ヒドロキシ-4-n-オクトキシベンゾフェノン（商品名：スミソープ130）を例示することができる。

サリシレート系の化合物では、4-t-ブチルフェニルサリシレート（商品名：シーソープ202）を例示することができる。

シアノアクリレート系の化合物では、エチル（3,3-ジフェニル）シアノアクリレート（商品名：シーソープ501）を例示することができる。

ニッケルキレート系の化合物では、ジブチルジチオカルバミン酸ニッケル（商品名：アンチゲンNBC）を例示することができる。

無機微粒子系の化合物では、 $TiO_2$ 、 $ZnO_2$ 、 $CeO_2$ を例示することができる。

[0176] 光安定剤としては、ヒンダードアミン系の化合物を用いることが一般的であり、HALSと呼ばれる。HALSは、2,2,6,6-テトラメチルピペリジン骨格を持ち、紫外線を吸収することはできないが、多種多様な機能により光劣化を抑制する。主な機能は、ラジカルの捕捉、ヒドロキシパーオキシド化合物の分解、ヒドロキシパーオキシドの分解を加速する重金属の捕捉、の3つと言われている。

[0177] 以下、HALSとして代表的な化合物を例示する。

セバケート型の化合物では、ビス（2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル）セバケート（商品名：アデカスタブLA-77、サノールLS-770）、ビス（1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル）セバケート（商品名：サノールLS-765）を例示することができる。

ブタンテトラカルボキシレート型の化合物では、テトラキス（2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル）-1,2,3,4-ブタンテトラカルボキシレート（商品名：アデカスタブLA-57）、テトラキス（1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル）-1,2,3,4-ブタンテトラカルボキシレート（商品名：アデカスタブLA-52）、1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸と2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジノール及びトリデシルアルコールとの縮合物（商品名：アデカスタブL

A-67)、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸と1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジノール及びトリデシルアルコールとの縮合物(商品名: アデカスタブL A-62)を例示することができる。

コハク酸ポリエステル型の化合物では、コハク酸と1-(2-ヒドロキシエチル)-4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジンとの縮合重合体を例示することができる。 トリアジン型の化合物では、N, N'-ビス(3-アミノプロピル)エチレンジアミン・2, 4-ビス{N-ブチル-N-(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)アミノ}-6-クロロ-1, 3, 5-トリアジン縮合物(商品名: Chimasorb199)、ポリ{6-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)アミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジイル}{(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ}ヘキサメチレン{(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ}(商品名: Chimasorb944)、ポリ(6-モルホリノ-s-トリアジン-2, 4-ジイル){(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ}ヘキサメチレン{(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ}(商品名: Chimasorb3346)を例示することができる。

[0178] 11-1-3-2-2. その他のポリマー

本発明のポリプロピレン系樹脂組成物には、ポリプロピレン系樹脂に添加できるエラストマー、ポリエチレン系樹脂などの改質剤を、適宜、加えることができる。

上記のうち、エラストマーとしては、エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体、プロピレンと炭素数4~12の $\alpha$ -オレフィンとの二元ランダム共重合体樹脂、プロピレンとエチレンと炭素数4~12の $\alpha$ -オレフィンとの三元ランダム共重合体樹脂を挙げることができる。

[0179] さらに、スチレン系エラストマーも加えることができ、スチレン系エラストマーとしては、市販されているものの中から、適宜選択して使用することもでき、例えば、スチレン-ブタジエンブロック共重合体の水素添加物とし

てクレイトンポリマージャパン（株）より「クレイトンG」の商品名で、また、旭ケミカルズ（株）より「タフテック」の商品名で、スチレン-イソプレンブロック共重合体の水素添加物として（株）クラレより「セプトン」の商品名で、スチレン-ビニル化ポリイソプレンブロック共重合体の水素添加物として（株）クラレより「ハイブラー」の商品名で、スチレン-ブタジエンランダム共重合体の水素添加物としてJ S R（株）より「ダイナロン」の商品名で、販売されており、これらの商品群より、適宜選択して用いてもよい。

[0180] また、ポリエチレン系樹脂としては、低密度ポリエチレンや直鎖状低密度ポリエチレンといったエチレン/ $\alpha$ -オレフィン共重合体が挙げられ、その密度は $0.860\text{ g/cm}^3\sim 0.910\text{ g/cm}^3$ の範囲であることが好ましく、 $0.870\text{ g/cm}^3\sim 0.905\text{ g/cm}^3$ であることがより好ましく、 $0.875\text{ g/cm}^3\sim 0.895\text{ g/cm}^3$ であることがさらに好ましい。上記の範囲を超えると、透明性が低下するおそれがある。

なお、密度は、J I S K 7 1 1 2 に準拠し、 $23^\circ\text{C}$ で測定した値である。

エチレン/ $\alpha$ -オレフィン共重合体に用いられる $\alpha$ -オレフィンとしては、好ましくは炭素数3~18の $\alpha$ -オレフィンである。具体的には、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-ヘプテン、4-メチル-ペンテン-1、4-メチル-ヘキセン-1、4,4-ジメチルペンテン-1等を挙げることができる。また、 $\alpha$ -オレフィンとしては、1種または2種以上の組み合わせでもよい。

かかるエチレン/ $\alpha$ -オレフィン共重合体としては、エチレン系エラストマー、エチレン-プロピレン系ゴム等を例示できる。特に、透明性低下の少ないメタロセン系触媒を用いて製造された、メタロセン系ポリエチレンと称されるエチレン/ $\alpha$ -オレフィン共重合体が好適である。

[0181] ポリエチレン系樹脂などを配合する場合の量は、前記(X)、(Y)の合計100質量部に対し、好ましくは5質量部~35質量部であり、より好ま

しくは6質量部～30質量部であり、更に好ましくは7質量部～25質量部である。

[0182] 本発明のポリプロピレン系樹脂組成物は、前記(X)、(Y)の合計100質量部、あるいは必要に応じて本発明の効果を損なわないその他の成分を配合する。これら成分の混合方法としてはヘンシェルミキサー、Vブレンダー、リボンブレンダー、タンブラーブレンダー等で混合する手法と、必要に応じて、単軸押出機、多軸押出機、ニーダー、バンバリミキサー等の混練機により熔融混練する方法の2種類が例として挙げられる。いずれにおいても本発明の効果を損なわなければ、特に混合方法においては限定されない。

[0183] 11-1-3-3. ポリプロピレン系樹脂組成物の用途

本発明のポリプロピレン系樹脂組成物は、加圧成形、フィルム成形、真空成形、押出成形、押出ラミネート成形、発泡成形、中空成形、射出成形等の手段により、適宜、所望の形状に成形して各種成形品を製造することに用いることができる。

[0184] 本発明のポリプロピレン系樹脂組成物は、中でも押出ラミネート用として好適に用いられる。

本発明のポリプロピレン系樹脂組成物は、基材の表面に、熔融押出ラミネート加工(押出ラミネート)され、ラミネート積層体を製造するために好適に使用される。

押出しラミネート加工は、予め製造した基材の表面上に、Tダイより押出した熔融樹脂膜を、基材上に連続的に被覆・圧着する方法で、被覆と接着を同時に行う成形加工法である。通常、基材の片側表面にラミネート加工するが、必要に応じて、両側にラミネートすることもできる。

[0185] 11-2. ポリプロピレン系樹脂組成物の製造方法

本発明のポリプロピレン系樹脂組成物の製造方法は、上記特性(X-1)～(X-6)を有するポリプロピレン樹脂(X)を得る工程、

上記特性(Y-1)～(Y-2)を有するポリプロピレン系樹脂(Y)を得る工程、及び、

前記ポリプロピレン樹脂（X）20質量%～80質量%と前記ポリプロピレン系樹脂（Y）20質量%～80質量%とを混合または熔融混練する（ただし、ポリプロピレン樹脂（X）とポリプロピレン系樹脂（Y）との合計量は100質量%である。）工程、を有することを特徴とする。

[0186] ポリプロピレン樹脂（X）を得る方法は特に限定されず、上記「ポリプロピレン樹脂（X）の製造方法」に記載の方法で製造することができる。

ポリプロピレン系樹脂（Y）を得る方法は特に限定されず、上記「ポリプロピレン樹脂（Y）の製造方法」に記載の方法で製造することができる。

ポリプロピレン樹脂（X）とポリプロピレン系樹脂（Y）を混合する方法は特に限定されず、ヘンシェルミキサー、Vブレンダー、リボンブレンダー、タンブラーブレンダー等で混合する手法が挙げられる。

ポリプロピレン樹脂（X）とポリプロピレン系樹脂（Y）を熔融混練する方法は特に限定されず、単軸押出機、多軸押出機、ニーダー、バンバリミキサー等の混練機により熔融混練する方法が挙げられる。

ポリプロピレン樹脂（X）とポリプロピレン系樹脂（Y）の割合は、上記「ポリプロピレン樹脂（X）とポリプロピレン系樹脂（Y）の割合」に記載の割合を挙げることができる。

このようにして製造されるポリプロピレン系樹脂組成物の用途としては、上記「ポリプロピレン系樹脂組成物の用途」と同様であってもよい。

[0187] 11-3. 積層体

本発明の積層体は、基材層とポリプロピレン系樹脂組成物層とを含む積層体であって、

前記ポリプロピレン系樹脂組成物層は、上記特性（X-1）～（X-6）を有するポリプロピレン樹脂（X）20質量%～80質量%と、上記特性（Y-1）～（Y-2）を有するポリプロピレン系樹脂（Y）20質量%～80質量%を含む（ただし、ポリプロピレン樹脂（X）とポリプロピレン系樹脂（Y）との合計量は100質量%である。）ことを特徴とする。

[0188] ポリプロピレン樹脂（X）とポリプロピレン系樹脂（Y）の割合は、上記



「ポリプロピレン樹脂（X）とポリプロピレン系樹脂（Y）の割合」に記載の割合を挙げることができる。

[0189] 基材層として用いる基材は、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等のポリエステル樹脂、エチレン・酢酸ビニル共重合体鹼化物、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ4-メチル-1-ペンテン、ポリカーボネート樹脂、ポリアミド6、ポリアミド66、ポリアミド6・66、ポリアミド12等ポリアミド樹脂等の熱可塑性樹脂のフィルムまたはシート等、紙、アルミや鉄などの金属箔も、挙げられる。

また、熱可塑性樹脂フィルム又はシートは、一軸もしくは二軸延伸が施されていてもよく、特に二軸延伸ポリプロピレンフィルムが好ましい。また、これを紙と積層したものも好ましい。

基材層の厚さは、通常、5  $\mu\text{m}$ ～100  $\mu\text{m}$ 程度である。

基材層とポリプロピレン系樹脂組成物層との積層方法としては、押出ラミネート法、共押フィルム法、ドライラミネート法、ウェットラミネート法、ホットメルトラミネート法、サーマルラミネート法等が挙げられる。

[0190] 基材の形態は、フィルムやシートに限定されず、織布、不織布のような形状であってもよい。また、基材は、単層構造であっても複層構造であってもよい。複層構造の基材の作成方法としては、特に限定されるものではなく、共押フィルム法、ドライラミネート法、ウェットラミネート法、ホットメルトラミネート法、押出ラミネート法、サーマルラミネート法等が挙げられる。

また、これら基材には、予めアンカーコート加工、金属蒸着加工、コロナ放電処理加工、印刷加工等の各種フィルム加工処理を施されていてもよい。

[0191] 本発明の積層体は、各種食品や飲料、医薬・医療品、化粧品、衣料、文具、建材、電池包装、紙製品包装及びその他産業資材や工業資材等の包装用途に、好適に用いることができる。

[0192] 11-4. 積層体の製造方法

本発明の積層体の製造方法は、基材層とポリプロピレン系樹脂組成物層とを含む積層体の製造方法であって、基材層の少なくとも片面に、上記特性（X-1）～（X-6）を有するポリプロピレン樹脂（X）20質量%～80質量%と、上記特性（Y-1）～（Y-2）を有するポリプロピレン系樹脂（Y）20質量%～80質量%との混合物または溶融混練物（ただし、ポリプロピレン樹脂（X）とポリプロピレン系樹脂（Y）との合計量は100質量%である。）を押出ラミネートすることによりポリプロピレン系樹脂組成物層を形成する工程を有することを特徴とする。

[0193] 基材層は、上記「11-3. 積層体」に記載の基材層を例示することができる。

ポリプロピレン樹脂（X）とポリプロピレン系樹脂（Y）の混合方法及び溶融混練方法は、上記「11-2. ポリプロピレン系樹脂組成物の製造方法」に記載の方法を例示することができる。

ポリプロピレン樹脂（X）とポリプロピレン系樹脂（Y）の割合は、上記「ポリプロピレン樹脂（X）とポリプロピレン系樹脂（Y）の割合」に記載の割合を挙げることができる。

[0194] 基材層上に、ポリプロピレン樹脂（X）とポリプロピレン系樹脂（Y）を含む本発明のポリプロピレン系樹脂組成物を押出ラミネートする際、当該樹脂組成物の溶融押出温度は、通常180℃～320℃、好ましくは200℃～310℃である。320℃を超えると、成形性が低下する可能性がある。

押出ラミネート成形速度は、生産性に直接関わるため、好ましくは140 m/min以上で成形され、より好ましくは150 m/min以上で成形される。

また、ポリプロピレン系樹脂組成物の溶融膜表面に、極性基を導入することを目的に、オゾン処理を施すことができる。オゾン処理量は、溶融膜の表面積に対して0.01 g/m<sup>2</sup>～1 g/m<sup>2</sup>で行われることが好ましい。

[0195] 押出ラミネートは、通常、基材層の片側表面に対して行うが、必要に応じて、両側に押出ラミネートすることができる。

形成されたポリプロピレン系樹脂組成物層の厚みは、通常  $1\ \mu\text{m}\sim 250\ \mu\text{m}$ 、好ましくは  $3\ \mu\text{m}\sim 200\ \mu\text{m}$ 、特に好ましくは  $5\ \mu\text{m}\sim 150\ \mu\text{m}$  である。

押出ラミネート加工により得られた積層体には、さらに、金属蒸着加工、コロナ放電処理加工、印刷加工等の各種フィルム加工処理を施すことができる。

## 実施例

[0196] 以下、本発明を実施例によって具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例によって限定されるものではない。

なお、実施例、比較例で用いた評価方法及び使用樹脂は、以下の通りである。

[0197] < I . 第 1 の実施形態 >

I - 1 . 評価方法

( 1 ) メルトフローレート ( M F R ) :

ISO 1133 : 1997 Conditions M に準拠して測定した。単位は  $\text{g} / 10\text{分}$  である。

( 2 ) 分子量分布 (  $M_w / M_n$  および  $M_z / M_n$  ) :

前述した方法に従って、GPC 測定により求めた。

( 3 ) 溶融張力 ( M T ) :

前述した方法に従って、東洋精機製作所製キャピログラフ 1 B を用いて、以下の条件で測定した。

- ・キャピラリー : 直径  $2.0\ \text{mm}$ 、長さ  $40\ \text{mm}$
- ・シリンダー径 :  $9.55\ \text{mm}$
- ・シリンダー押出速度 :  $20\ \text{mm} / \text{分}$
- ・引き取り速度 :  $4.0\ \text{m} / \text{分}$
- ・温度 :  $170^\circ\text{C} \sim 230^\circ\text{C}$

MT が極めて高い場合には、引き取り速度  $4.0\ \text{m} / \text{分}$  では、樹脂が破断してしまう場合があり、このような場合には、引取り速度を下げ、引き取り

のできる最高の速度における張力をMTとする。単位はグラム（g）である。

(4) 分岐指数 ( $g'$  ( $Mz_{abs}$ )) :

前述した方法に従って、示差屈折計 (RI)、粘度検出器 (Viscometer)、光散乱検出器 (MALLS) を検出器として備えたGPCによって求めた。

(5) mm分率 :

前述した方法に従って求めた。単位は%である。

(6) エチレン含有量 :

日本電子 (株) 製GSX-400又は同等の装置 (炭素核共鳴周波数100MHz以上) を用い、特開2013-199642号公報の段落 [0120] ~ [0125] に記載の方法に従って、 $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトルを解析することにより求める値である。単位は質量%である。

(7) 融点 :

示差操作熱量計 (DSC) を用い、一旦200°Cまで温度を上げて5分間置き、10°C/分の降温速度で40°Cまで温度を降下させ、再び昇温速度10°C/分にて測定

した際の、吸熱ピークトップの温度を融点とした。単位は°Cである。

[0198] 1-2. 押出ラミネート成形性

(1) 延展性 :

ポリプロピレン系樹脂組成物を、口径90mmφの押出機に装着したTダイスから押出される樹脂の温度が290°Cになるように設定した押出ラミネート装置を用い、エアギャップ100mm、冷却ロール表面温度25°C、ダイス幅560mm、ダイリップ開度0.7mmで、引き取り加工速度が80m/minの場合に被覆厚みが20μmになるように、押出量を調整して押出し、幅505mm、坪量50g/m<sup>2</sup>のクラフト紙上に、引き取り速度を80m/minから上昇させながら押出ラミネート加工を行い、ドローレゾナンスが発生しない最高加工速度 (単位:m/min) を延展性とした。

延展性が200m/min以上となるものは、押出ラミネーション成形性が優れると評価した。

(2) ネックイン：

上記した押出ラミネート装置を用い、加工速度が80m/minで、坪量50g/m<sup>2</sup>のクラフト紙上に、押出ラミネート被覆厚みが20μmの積層体を作成し、ダイス幅と得られた積層体中の樹脂組成物層の幅の差（単位：mm）をネックインとした。ネックインが小さいほど、有効製品幅が広くなり、押出ラミネート加工性が優れる。

[0199] 1-3. フィルム物性

(1) 物性評価用フィルムの作成：

上述した押出ラミネート装置を用い、加工速度が40m/minで、厚み12μmの二軸延伸PETフィルム上に、押出ラミネート被覆厚みが40μmの積層体を作成した。

得られた積層体から、二軸延伸PETフィルムを剥離することで、物性評価用フィルムを得た。

(2) HAZE（ヘイズ）：

上記(1)により得られた物性評価用フィルムのHAZEを、JIS K 7105に準拠して測定した。ヘイズの値（単位：%）が小さいほど透明性がよい。

[0200] 1-4. 使用材料

(1) ポリプロピレン樹脂（X1）

下記の製造例1-1で製造した重合体（1-X1-1）を用いた。

[0201] [製造例1-1（1-PP-1の製造）]

<触媒合成例1>

(1) 錯体の合成

(1-a) rac-ジクロロ[1, 1'-ジメチルシリレンビス{2-(5-メチル-2-フリル)-4-(4-*i*-プロピルフェニル)インデニル}

]ハフニウムの合成：

rac-ジクロロ [1, 1'-ジメチルシリレンビス {2-(5-メチル-2-フリル)-4-(4-イソプロピルフェニル)インデニル}] ハフニウムを、特開2012-149160号公報の合成例1の方法に準じて合成した。

[0202] (1-b) rac-ジクロロ [1, 1'-ジメチルシリレンビス {2-メチル-4-(4-クロロフェニル)-4-ヒドロアズレニル}] ハフニウムの合成：

rac-ジクロロ [1, 1'-ジメチルシリレンビス {2-メチル-4-(4-クロロフェニル)-4-ヒドロアズレニル}] ハフニウムを、特開平11-240909号公報の実施例7の方法に準じて合成した。

[0203] (2) 触媒の調製

(2-a) イオン交換性層状ケイ酸塩の化学処理

攪拌翼と還流装置を取り付けた1Lの3つ口フラスコに、蒸留水645.1gと98%硫酸82.6gを加え、95℃まで昇温した。

そこへ市販のモンモリロナイト（水澤化学工業社製ベンクレイKK、Al=9.78質量%、Si=31.79質量%、Mg=3.18質量%、Al/Si（モル比）=0.320、平均粒径14μm）100gを添加し、95℃で320分反応させた。320分後、蒸留水0.5Lを加えて反応を停止し、濾過することでケーキ状固体物255gを得た。

このケーキ1gには、0.31gの化学処理モンモリロナイト（中間物）が含まれていた。化学処理モンモリロナイト（中間物）の化学組成は、Al=7.68質量%、Si=36.05質量%、Mg=2.13質量%、Al/Si（モル比）=0.222であった。

上記ケーキに蒸留水1545gを加えスラリー化し、40℃まで昇温した。水酸化リチウム・水和物5.734gを固体のまま加え、40℃で1時間反応させた。1時間後、反応スラリーを濾過し、1Lの蒸留水で3回洗浄し、再びケーキ状固体物を得た。

回収したケーキを乾燥したところ、化学処理モンモリロナイト80gを得

た。この化学処理モンモリロナイトの化学組成は、Al = 7.68質量%、Si = 36.05質量%、Mg = 2.13質量%、Al/Si (モル比) = 0.222、Li = 0.53質量%であった。

[0204] (2-b) 予備重合

内容積1 m<sup>3</sup>の反応器に、上記のようにして得られた化学処理モンモリロナイト150 kgを入れ、ヘキサン2832 Lを加えてスラリーとし、これにトリイソブチルアルミニウム74.4 kg (375 mol)を85分かけて投入し60分間攪拌した。その後ヘキサンで1/32まで洗浄し、全容量を900 Lとした。

この化学処理モンモリロナイトが入ったスラリー溶液を50℃に保ち、そこへトリイソブチルアルミニウム0.65 kg (濃度15.3質量%のヘキサン溶液を4.257 kg 3.28 mol)を加えた。

5分間攪拌した後に、rac-ジクロロ[1, 1'-ジメチルシリレンビス{2-メチル-4-(4-クロロフェニル)-4-ヒドロアズレニル}]ハフニウム0.657 kg (0.81 mol)とトルエン96 Lを加え、60分間攪拌を続けた。

その後、トリノルマルオクチルアルミニウム9.758 kg (26.61 mol)を加えて6分間攪拌した後、別の攪拌装置付き容器に、トルエン240 Lにトリイソブチルアルミニウム0.064 kg (濃度0.648質量%のトルエン溶液を9.88 kg、0.32 mol)を加えたところへrac-ジクロロ[1, 1'-ジメチルシリレンビス{2-(5-メチル-2-フリル)-4-(4-イソプロピルフェニル)インデニル}]ハフニウム1.768 kg (1.89 mol)を加えて調製しておいた溶液を投入し、トルエン100 Lを加え、さらに20分間攪拌を続けた。

その後ヘキサン2387 Lを追加し、反応器の内部温度を40℃にしたのち、プロピレン328.1 kgを240分間かけてフィードし40℃を保ちながら予備重合を行った。

その後、プロピレンフィードを止めて、40℃のまま80分間残重合を行っ

た。

残重合終了後、攪拌を停止し内容物を沈降させて静定した。その上澄みを溶液量が1500Lになるように除去し、トリイソブチルアルミニウム12.7kgを加えて再びヘキサンを3974L加え攪拌した後に沈降静定し、上澄みを溶液量が1500Lになるまで除去した。

ここにトリイソブチルアルミニウム8.9kg（濃度20.8質量%のヘキサン溶液を42.9kg）とヘキサン205Lを加えた。

その後、反応液を乾燥機へ移送し、40℃で9時間乾燥させた。

そうしたところ、乾燥予備重合触媒465kgを得た。予備重合倍率（予備重合ポリマー量を固体触媒量で除した値）は2.10であった。この予備重合触媒を触媒1とした。

#### [0205] <重合>

20Lオートクレーブを加熱下、窒素を流通させることにより予めよく乾燥させた後、プロピレンで槽内を置換して室温まで冷却した。トリイソブチルアルミニウムのヘプタン溶液（140mg/mL）18.7mL、H<sub>2</sub>を0.85N（normal）L導入した後に液体プロピレン5000gを導入した後、63℃まで昇温した。その後、上記触媒1を、予備重合ポリマーを除いた質量として230mgを高圧アルゴンで重合槽に圧送して重合を開始し、速やかに70℃まで昇温した。そのまま70℃で保持し、重合開始から1時間後、未反応のプロピレンをすばやくパージし重合を停止した。そうしたところ約1730gの重合体パウダー（I-PP-1）が得られた。

触媒活性は7520g-PP/g-触媒であった。MFRは8.5g/10分であった。

#### [0206] [製造例1-2（I-PP-2の製造）]

##### <重合>

20Lオートクレーブを加熱下、窒素を流通させることにより予めよく乾燥させた後、プロピレンで槽内を置換して室温まで冷却した。トリイソブチルアルミニウムのヘプタン溶液（140mg/mL）18.7mL、H<sub>2</sub>を0



.68N (normal) L 導入した後に液体プロピレン5000gを導入した後、63℃まで昇温した。その後、上記触媒1を、予備重合ポリマーを除いた質量として310mgを高圧アルゴンで重合槽に圧送して重合を開始し、速やかに70℃まで昇温した。そのまま70℃で保持し、重合開始から1時間後、未反応のプロピレンをすばやくパージし重合を停止した。そうしたところ約22170gの重合体パウダー(1-PP-2)が得られた。

触媒活性は7000g-PP/g-触媒であった。MFRは3.1g/10分であった。

[0207] <ペレットの製造>

[ (1-X1-1) の製造 ]

重合体パウダー(1-PP-1) 100質量部に対し、フェノール系酸化防止剤であるテトラキス[メチレン-3-(3', 5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン(商品名: IRGANOX 1010、BASFジャパン株式会社製) 0.125質量部、ホスファイト系酸化防止剤であるトリス(2, 4'-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト(商品名: IRGAFOS 168、BASFジャパン株式会社製) 0.125質量部を配合し、高速攪拌式混合機(ヘンシェルミキサー、商品名)を用い室温下で3分間混合した後、二軸押出機にて熔融混練して、ポリプロピレン樹脂(X1)のペレット(1-X1-1)を得た。

なお、二軸押出機には、テクノベル社製KZW-25を用い、スクリー回転数は400RPM、混練温度は、ホッパー下から80℃、160℃、210℃、230℃(以降、ダイス出口まで同温度)の設定とした。

[0208] [ (1-X1-2) の製造 ]

重合体パウダー(1-PP-2)を用いる以外は全て(1-X1-1)と同様の製造方法により、ペレット(1-X1-2)を得た。

[0209] ペレット(1-X1-1)、(1-X1-2)について、MFR、<sup>13</sup>C-NMR、GPC、分岐指数g'、熔融張力(MT)の評価を行った。評価結果を表1に示した。

## [0210] [表1]

表 1

		I-X1-1	I-X1-2
MFR	g/10分	8.5	3.1
Mw/Mn	-	3.8	4.9
Mz/Mw	-	3.4	3.6
$W_{1M}$	質量%	4.3	7.0
MT230°C	g	6.0	12.9
MT170°C	g	23.4	45.0
log(MT170°C)		1.4	1.7
式(1)右辺		1.0	1.5
$g'(Mz_{abs})$	-	0.87	0.87
mm	%	98.5	98.5

## [0211] (2) ポリプロピレン樹脂 (I-X2)

下記の製造例 I-3 ~ I-5 で製造した重合体 (I-X2-1) ~ (I-X2-3) のいずれかを用いた。

## [0212] [製造例 I-3 (I-PP-3の製造)]

製造例 I-1 において、 $H_2$  を 1.28 N (normal) L、触媒 1 を、予備重合ポリマーを除いた質量 220 mg にする以外は同様の重合を行った。そうしたところ約 2508 g の重合体パウダー (I-PP-3) が得られた。

触媒活性は 11400 g-PP/g-触媒であった。MFR は 60 g/10 分であった。

## [0213] [製造例 I-4 (I-PP-4の製造)]

製造例 I-4 においては、製造例 1 における重合の代わりに以下の重合を行った。内容積 100 m<sup>3</sup> の攪拌式高圧反応容器 (L/D=1.2) に、液化プロピレンを 2×10<sup>4</sup> kg/hr、トリイソブチルアルミニウムを 80 kg/hr、 $H_2$  を 0.13 kg/hr、予備重合触媒 1 を、予備重合ポリマーを除いた質量として 1.00 kg/hr の流量を連動的に投入し、温度を 70 ± 0.1°C に保ち、重合反応器内のポリマースラリー濃度が 40 質量% に保

たれるように連続重合を行った。そうしたところ重合体パウダー（I-PP-4）が得られた。重合体パウダー（I-PP-4）の生産量は $8.0 \times 10^3 \text{ kg/hr}$ であった。

[0214] [製造例 I-5 (I-PP-5の製造)]

製造例 I-3 において、 $\text{H}_2$  を 1.105 N (normal) L、触媒 1 を、予備重合ポリマーを除いた質量として 190 mg にする以外は同様の重合を行った。そうしたところ約 1997 g の重合体パウダー（I-PP-5）が得られた。

触媒活性は  $10510 \text{ g-PP/g-触媒}$  であった。MFR は  $32 \text{ g/10分}$  であった。

[0215] <ペレットの製造>

[ (I-X2-1) の製造 ]

重合体パウダー（I-PP-3）100質量部に対し、フェノール系酸化防止剤であるテトラキス [メチレン-3-(3', 5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] メタン（商品名：IRGANOX 1010、BASF ジャパン株式会社製）0.125質量部、ホスファイト系酸化防止剤であるトリス (2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル) ホスファイト（商品名：IRGAFOS 168、BASF ジャパン株式会社製）0.125質量部を配合し、高速攪拌式混合機（ヘンシェルミキサー、商品名）を用い室温下で3分間混合した後、二軸押出機にて熔融混練して、ポリプロピレン樹脂（X2）のペレット（I-X2-1）を得た。

なお、二軸押出機には、テクノベル社製 KZW-25 を用い、スクリー回転数は 400 RPM、混練温度は、ホッパー下から 80°C、160°C、210°C、230°C（以降、ダイス出口まで同温度）の設定とした。

[0216] [ (I-X2-2) の製造 ]

重合体パウダー（I-PP-4）を用いる以外は全て（I-X2-1）と同様の製造方法により、ペレット（I-X2-2）を得た。

[ (I-X2-3) の製造 ]

重合体パウダー（I-PP-5）を用いる以外は全て（I-X2-1）と同様の製造方法により、ペレット（I-X2-3）を得た。

[0217] ペレット（I-X2-1）～（I-X2-3）について、MFR、 $^{13}\text{C}$ -NMR、GPC、分岐指数 $g'$ 、溶融張力（MT）の評価を行った。評価結果を表2に示した。

[0218] [表2]

表2

		I-X2-1	I-X2-2	I-X2-3
MFR	g/10分	60	16	32
Mw/Mn	-	3.7	4.1	3.2
Mz/Mw	-	3.4	4.3	3.6
$W_{1M}$	質量%	1.7	3.2	1.9
MT230°C	g	0.5	2.3	0.8
MT170°C	g	2.7	11.0	4.2
log(MT170°C)		0.4	1.0	0.6
式(1)右辺		0.04	0.68	0.34
$g'(Mz_{abs})$	-	0.83	0.73	0.76
mm	%	98.4	98.3	98.3

[0219] (3) ポリプロピレン系樹脂（I-Y）

ポリプロピレン系樹脂（I-Y）として、以下のポリプロピレン（I-Y-1）～（I-Y-4）のいずれかを用いた。これら（I-Y-1）～（I-Y-4）について、MFR、溶融張力（MT170°C）の評価を行った。評価結果及び用いた触媒を表3に示した。なお、表3において、（I-Y-1）～（I-Y-4）のMT170°Cは検出限界を下回ったため、0.1未満とした。

[0220] (I-Y-1) [製造例I-3 (I-Y-1の製造)] : 日本ポリプロ(株)製、商品名「ウィンテック(登録商標)WSX03」、メタロセン触媒によるプロピレン-エチレンランダム共重合体(エチレン含有量=3.2質量%、MFR=25g/10分、 $T_m=125^\circ\text{C}$ )100質量部に対し、有機過酸化物(2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサ

ン) 0.05質量部を加えて、ヘンシェルミキサーで混合した後、スクリー  
ー口径25mmのテクノベル社製「KZW-25」二軸押出機を用い、スク  
リュー回転数300rpm、混練温度は、ホッパー下からC1/C2/C3  
~C7/ヘッド/ダイス=150°C/180°C/230°C/230°C/18  
0°Cにて、熔融押出して、 $T_m=125^\circ\text{C}$ 、 $\text{MFR}=45\text{g}/10\text{分}$ のペレ  
ットを得た。

[0221] (I-Y-2) : 日本ポリプロ(株)製、商品名「ノバテック(登録商標)  
SA08」、チーグラ-ナッタ触媒によるプロピレン単独重合体、 $\text{MFR}$   
 $=80\text{g}/10\text{分}$ 、 $T_m=161^\circ\text{C}$

(I-Y-3) : 日本ポリプロ(株)製、商品名「ウインテック(登録商標)  
WSX03」、メタロセン触媒によるプロピレン単独重合体、 $\text{MFR}=2$   
 $5\text{g}/10\text{分}$ 、 $T_m=125^\circ\text{C}$

(I-Y-4) : 日本ポリプロ(株)製、商品名「ウインテック(登録商標)  
WFX4」、メタロセン触媒によるプロピレン単独重合体、 $\text{MFR}=7\text{g}$   
 $/10\text{分}$ 、 $T_m=125^\circ\text{C}$

[0222] [表3]

表3

		I-Y-1	I-Y-2	I-Y-3	I-Y-4
MFR	g/10分	45	80	25	7
MT170°C	g	0.1未満	0.1未満	0.1未満	0.1未満
log(MT170°C)		-1.0>	-1.0>	-1.0>	-1.0>
式(A)右辺		0.18	-0.09	0.46	1.07
触媒		メタロセン	チーグラ-	メタロセン	メタロセン

[0223] [実施例 I-1]

#### 1. 配合

ポリプロピレン樹脂(X1)として(I-X1-1)を10質量%、ポリ  
プロピレン樹脂(X2)として(I-X2-1)を40質量%、ポリプロピ  
レン系樹脂(Y)として(I-Y-1)50質量%となるように計量し、ヘ  
ンシェルミキサーに投入し、3分間攪拌混合した。

## 2. 造粒

スクリー口径25mmのテクノベル社製「KZW-25」二軸押出機を用い、スクリー回転数300rpm、混練温度は、ホッパー下からC1/C2/C3~C7/ヘッド/ダイス=150°C/180°C/230°C/230°C/180°Cにて、熔融混練し、ストランドダイから押し出された熔融樹脂を冷却水槽で冷却固化させながら引き取り、ストランドカッターを用いてストランドを直径3mm、長さ2mmに切断することで、ポリプロピレン系樹脂組成物のペレットを得た。得られたペレットのMFRを評価した。

## 3. フィルムの製造

得られたポリプロピレン系樹脂組成物のペレットを、口径90mmφの押出機に装着された幅560mmのTダイスから、樹脂温度290°Cで押し出し、フィルムを得た。ポリプロピレン系樹脂組成物の押出ラミネート成形性とフィルムの物性を評価した。

### [0224] [実施例1-2]

実施例1-1において、ポリプロピレン樹脂(X1)として(1-X1-1)を10質量%、ポリプロピレン樹脂(X2)として(1-X2-1)を20質量%、ポリプロピレン系樹脂(Y)として(1-Y-1)を70質量%とする以外は、実施例1-1と同様の方法でフィルムの製造をおこなった。

### [0225] [実施例1-3]

実施例1-1において、ポリプロピレン樹脂(X1)として(1-X1-1)を10質量%、ポリプロピレン樹脂(X2)として(1-X2-1)を80質量%、ポリプロピレン系樹脂(Y)として(1-Y-1)を10質量%とする以外は、実施例1-1と同様の方法でフィルムの製造をおこなった。

### [0226] [実施例1-4]

実施例1-1において、ポリプロピレン樹脂(X1)として(1-X1-1)を10質量%、ポリプロピレン樹脂(X2)として(1-X2-1)を

40質量%、ポリプロピレン系樹脂(Y)として(1-Y-3)を50質量%とする以外は、実施例1-1と同様の方法でフィルムの製造をおこなった。

[0227] [実施例1-5]

実施例1-1において、ポリプロピレン樹脂(X1)として(1-X1-1)を20質量%、ポリプロピレン樹脂(X2)として(1-X2-1)を30質量%、ポリプロピレン系樹脂(Y)として(1-Y-1)を50質量%とする以外は、実施例1-1と同様の方法でフィルムの製造をおこなった。

[0228] [実施例1-6]

実施例1-1において、ポリプロピレン樹脂(X1)として(1-X1-2)を5質量%、ポリプロピレン樹脂(X2)として(1-X2-1)を45質量%、ポリプロピレン系樹脂(Y)として(1-Y-1)を50質量%とする以外は、実施例1-1と同様の方法でフィルムの製造をおこなった。

[0229] [実施例1-7]

実施例1-1において、ポリプロピレン樹脂(X1)として(1-X1-2)を2.5質量%、ポリプロピレン樹脂(X2)として(1-X2-2)を27.5質量%、ポリプロピレン系樹脂(Y)として(1-Y-1)を70質量%とする以外は、実施例1-1と同様の方法でフィルムの製造をおこなった。

[0230] [実施例1-8]

実施例1-1において、ポリプロピレン樹脂(X1)として(1-X1-2)を5質量%、ポリプロピレン樹脂(X2)として(1-X2-3)を25質量%、ポリプロピレン系樹脂(Y)として(1-Y-1)を70質量%とする以外は、実施例1-1と同様の方法でフィルムの製造をおこなった。

[0231] [比較例1-1]

実施例1-1において、ポリプロピレン樹脂(X1)として(1-X1-1)を30質量%、ポリプロピレン系樹脂(Y)として(1-Y-2)70

質量%とする以外は、実施例 1-1 と同様の方法でフィルムの製造をおこなった。

[0232] [比較例 1-2]

実施例 1-1 において、ポリプロピレン樹脂 (X2) として (1-X2-1) を 50 質量%、ポリプロピレン系樹脂 (Y) として (1-Y-4) を 50 質量%とする以外は、実施例 1-1 と同様の方法でフィルムの製造をおこなった。

[0233] 実施例、比較例の各樹脂の割合、ポリプロピレン系樹脂組成物のペレットの MFR、押出ラミネート成形性、及び、フィルムの物性の評価結果を表 4 に示す。

[0234]



[表4]

表 4

		実施例I-1	実施例I-2	実施例I-3	実施例I-4	実施例I-5	実施例I-6	実施例I-7	実施例I-8	比較例I-1	比較例I-2	
成分(X-1)	I-X1-1	質量%	10	10	10	20				30		
	I-X1-2	質量%					5	2.5	5			
	I-X2-1	質量%	40	20	80	40	30	45			50	
	I-X2-2	質量%							27.5			
成分(X-2)	I-X2-3	質量%							25			
	I-Y-1	質量%	50	70	10		50	70	70			
	I-Y-2	質量%								70		
	I-Y-3	質量%										
成分(Y)	I-Y-4	質量%				50					50	
	ペレット物性	MFR	43	36	47	39	33	32	34	41	20	
	押出ラミネート 成形性	延展性	210	200	230	170	200	210	180	180	160	100
		ネックイン	98	115	74	98	82	98	96	108	140	96
フィルム物性	透明性	6.1	6.7	6.9	6.1	6.3	6.4	6.3	6.2	6.8	6.7	

[0235] 実施例 1-1～実施例 1-8 の押出ラミネート成形性は、ポリプロピレン系樹脂組成物に含まれるポリプロピレン樹脂 (X1) とポリプロピレン樹脂 (X2) とポリプロピレン系樹脂 (Y) が本発明の特定物性を全て満足しているため、延展性が良好な結果であった。また、ネックイン、透明性共に優れるものであった。

比較例 1-1 はポリプロピレン樹脂 (X2) が含まれておらず、流動性の高い分岐構造を持つポリプロピレン成分が無い場合、流動性の高いポリプロピレン樹脂 (1-Y-2) と混合しても、溶融張力が不足し、ネックインが大きい結果となった。比較例 1-2 はポリプロピレン樹脂 (X1) が含まれておらず、かつポリプロピレン樹脂 (1-Y-4) の流動性が低いため、ネックインは良好な結果となったが、延展性が著しく低い結果となった。

[0236] < 11. 第 2 の実施形態 >

11-1. 評価方法

(1) メルトフローレート (MFR) :

ISO 1133:1997 Conditions M に準拠して測定した。単位は g/10 分である。

(2) 分子量分布 ( $M_w/M_n$  および  $M_z/M_n$ ) :

前述した方法に従って、GPC 測定により求めた。

(3) 溶融張力 (MT) :

前述した方法に従って、東洋精機製作所製キャピログラフ 1B を用いて、以下の条件で測定した。

- ・キャピラリー：直径 2.0 mm、長さ 40 mm
- ・シリンダー径：9.55 mm
- ・シリンダー押出速度：20 mm/分
- ・引き取り速度：4.0 m/分
- ・温度：170℃ 230℃

MT が極めて高い場合には、引き取り速度 4.0 m/分では、樹脂が破断してしまう場合があり、このような場合には、引き取り速度を下げ、引き取り

のできる最高の速度における張力をMTとする。単位はグラム（g）である。

(4) 分岐指数 ( $g'$  ( $Mz_{abs}$ )) :

前述した方法に従って、示差屈折計 (RI)、粘度検出器 (Viscometer)、光散乱検出器 (MALLS) を検出器として備えたGPCによって求めた。

(5) mm分率 :

前述した方法に従って求めた。単位は%である。

(6) エチレン含有量 :

日本電子 (株) 製GSX-400又は同等の装置 (炭素核共鳴周波数100MHz以上) を用い、特開2013-199642号公報の段落 [0120] ~ [0125] に記載の方法に従って、 $^{13}C$ -NMRスペクトルを解析することにより求める値である。単位は質量%である。

(7) 融点 :

示差走査熱量計 (DSC) を用い、一旦200℃まで温度を上げて5分間置き、10℃/分の降温速度で40℃まで温度を降下させ、再び昇温速度10℃/分にて測定した際の、吸熱ピークトップの温度を融点とした。単位は℃である。

#### [0237] 11-2. 押出ラミネート成形性

(1) 延展性 :

ポリプロピレン系樹脂組成物を、口径90mmφの押出機に装着したTダイスから押出される樹脂の温度が290℃になるように設定した押出ラミネート装置を用い、エアギャップ100mm、冷却ロール表面温度25℃、ダイス幅560mm、ダイリップ開度0.7mmで、引き取り加工速度が80m/minの場合に被覆厚みが20μmになるように、押出量を調整して押出し、幅505mm、坪量50g/m<sup>2</sup>のクラフト紙上に、引き取り速度を80m/minから上昇させながら押出ラミネート加工を行い、ドローレゾナンスが発生しない最高加工速度 (単位:m/min) を延展性とした。

延展性が150m/min以上となるものは、押出ラミネーション成形性が優れると評価した。

(2) ネックイン：

上記した押出ラミネート装置を用い、加工速度が80m/minで、坪量50g/m<sup>2</sup>のクラフト紙上に、押出ラミネート被覆厚みが20μmの積層体を作成し、ダイス幅と得られた積層体中の樹脂組成物層の幅の差(単位：mm)をネックインとした。ネックインが小さいほど、有効製品幅が広くなり、押出ラミネート加工性が優れる。

[0238] 11-3. フィルム物性

(1) 物性評価用フィルムの作成：

上述した押出ラミネート装置を用い、加工速度が40m/minで、厚み12μmの二軸延伸PETフィルム上に、押出ラミネート被覆厚みが40μmの積層体を作成した。

得られた積層体から、二軸延伸PETフィルムを剥離することで、物性評価用フィルムを得た。

(2) HAZE (ヘイズ)：

上記(1)により得られた物性評価用フィルムのHAZEを、JIS K 7105に準拠して測定した。ヘイズの値(単位：%)が小さいほど透明性がよい。

[0239] 11-4. 使用材料

(1) ポリプロピレン樹脂(X)

下記の製造例1~5で製造した重合体(X-1)、(X-2)、(X-3)、(X-4)又は(X-5)を用いた。

[0240] [製造例11-1(11-PP-1の製造)]

<触媒合成例1>

(1) 錯体の合成

(1-a) rac-ジクロロ[1, 1'-ジメチルシリレンビス{2-(5-メチル-2-フリル)-4-(4-*i*-プロピルフェニル)インデニル}

] ハフニウムの合成：

rac-ジクロロ [1, 1'-ジメチルシリレンビス {2-(5-メチル-2-フリル)-4-(4-イソプロピルフェニル)インデニル}] ハフニウムを、特開2012-149160号公報の合成例1の方法に準じて合成した。

[0241] (1-b) rac-ジクロロ [1, 1'-ジメチルシリレンビス {2-メチル-4-(4-クロロフェニル)-4-ヒドロアズレニル}] ハフニウムの合成：

rac-ジクロロ [1, 1'-ジメチルシリレンビス {2-メチル-4-(4-クロロフェニル)-4-ヒドロアズレニル}] ハフニウムを、特開平11-240909号公報の実施例7の方法に準じて合成した。

[0242] (2) 触媒の調製

(2-a) イオン交換性層状ケイ酸塩の化学処理

攪拌翼と還流装置を取り付けた1Lの3つ口フラスコに、蒸留水645.1gと98%硫酸82.6gを加え、95℃まで昇温した。

そこへ市販のモンモリロナイト（水澤化学工業社製ベンクレイKK、Al=9.78質量%、Si=31.79質量%、Mg=3.18質量%、Al/Si（モル比）=0.320、平均粒径14μm）100gを添加し、95℃で320分反応させた。320分後、蒸留水0.5Lを加えて反応を停止し、濾過することでケーキ状固体物255gを得た。

このケーキ1gには、0.31gの化学処理モンモリロナイト（中間物）が含まれていた。化学処理モンモリロナイト（中間物）の化学組成は、Al=7.68質量%、Si=36.05質量% Mg=2.13質量%、Al/Si（モル比）=0.222であった。

上記ケーキに蒸留水1545gを加えスラリー化し、40℃まで昇温した。水酸化リチウム・水和物5.734gを固体のまま加え、40℃で1時間反応させた。1時間後、反応スラリーを濾過し、1Lの蒸留水で3回洗浄し、再びケーキ状固体物を得た。

回収したケーキを乾燥したところ、化学処理モンモリロナイト80gを得た。この化学処理モンモリロナイトの化学組成は、Al=7.68質量%、Si=36.05質量%、Mg=2.13質量%、Al/Si(モル比)=0.222、Li=0.53質量%であった。

[0243] (2-b) 予備重合

内容積1m<sup>3</sup>の反応器に、上記のようにして得られた化学処理モンモリロナイト150kgを入れ、ヘキサン2832Lを加えてスラリーとし、これにトリイソブチルアルミニウム74.4kg(375mol)を85分かけて投入し60分間攪拌した。その後ヘキサンで1/32まで洗浄し、全容量を900Lとした。

この化学処理モンモリロナイトが入ったスラリー溶液を50℃に保ち、そこへトリイソブチルアルミニウム0.65kg(濃度15.3質量%のヘキサン溶液を4.257kg 3.28mol)を加えた。

5分間攪拌した後に、rac-ジクロロ[1,1'-ジメチルシリレンビス{2-メチル-4-(4-クロロフェニル)-4-ヒドロアズレニル}]ハフニウム0.657kg(0.81mol)とトルエン96Lを加え、60分間攪拌を続けた。

その後、トリノルマルオクチルアルミニウム9.758kg(26.61mol)を加えて6分間攪拌した後、別の攪拌装置付き容器に、トルエン240Lにトリイソブチルアルミニウム0.064kg(濃度0.648質量%のトルエン溶液を9.88kg、0.32mol)を加えたところへrac-ジクロロ[1,1'-ジメチルシリレンビス{2-(5-メチル-2-フリル)-4-(4-イソプロピルフェニル)インデニル}]ハフニウム1.768kg(1.89mol)を加えて調製しておいた溶液を投入し、トルエン100Lを加え、さらに20分間攪拌を続けた。

その後ヘキサン2387Lを追加し、反応器の内部温度を40℃にしたのち、プロピレン328.1kgを240分間かけてフィードし40℃を保ちながら予備重合を行った。

その後、プロピレンフィードを止めて、40℃のまま80分間残重合を行った。

残重合終了後、攪拌を停止し内容物を沈降させて静定した。その上澄みを溶液量が1500Lになるように除去し、トリイソブチルアルミニウム12.7kgを加えて再びヘキサンを3974L加え攪拌した後に沈降静定し、上澄みを溶液量が1500Lになるまで除去した。

ここにトリイソブチルアルミニウム8.9kg（濃度20.8質量%のヘキサン溶液を42.9kg）とヘキサン205Lを加えた。

その後、反応液を乾燥機へ移送し、40℃で9時間乾燥させた。

そうしたところ、乾燥予備重合触媒465kgを得た。予備重合倍率（予備重合ポリマー量を固体触媒量で除した値）は2.10であった。この予備重合触媒を触媒1とした。

#### [0244] <重合>

20Lオートクレーブを加熱下、窒素を流通させることにより予めよく乾燥させた後、プロピレンで槽内を置換して室温まで冷却した。トリイソブチルアルミニウムのヘプタン溶液（140mg/mL）18.7mL、H<sub>2</sub>を1.02N（normal）L導入した後に液体プロピレン5000gを導入した後、63℃まで昇温した。その後、上記触媒1を、予備重合ポリマーを除いた質量として300mgを高圧アルゴンで重合槽に圧送して重合を開始し、速やかに70℃まで昇温した。そのまま70℃で保持し、重合開始から1時間後、未反応のプロピレンをすばやくパージし重合を停止した。そうしたところ約2922gの重合体パウダー（II-PP-1）が得られた。

触媒活性は9740g-PP/g-触媒であった。MFRは32g/10分であった。

#### [0245] [製造例II-2（II-PP-2の製造）]

製造例II-1において、H<sub>2</sub>を1.105N（normal）L、触媒1を、予備重合ポリマーを除いた質量として190mgにする以外は同様の重合を行った。そうしたところ約1997gの重合体パウダー（II-PP-

2) が得られた。

触媒活性は  $10510 \text{ g-PP/g-触媒}$  であった。MFRは  $41 \text{ g/10分}$  であった。

[0246] [製造例 11-3 (11-PP-3の製造)]

製造例 11-1 において、 $\text{H}_2$  を  $0.85 \text{ N (normal) L}$ 、触媒 1 を、予備重合ポリマーを除いた質量として  $230 \text{ mg}$  にする以外は同様の重合を行った。そうしたところ約  $1730 \text{ g}$  の重合体パウダー (11-PP-3) が得られた。

触媒活性は  $7520 \text{ g-PP/g-触媒}$  であった。MFRは  $8.5 \text{ g/10分}$  であった。

[0247] [製造例 11-4 (11-PP-4の製造)]

製造例 11-1 において、 $\text{H}_2$  を  $0.51 \text{ N (normal) L}$ 、触媒 1 を、予備重合ポリマーを除いた質量として  $360 \text{ mg}$  にする以外は同様の重合を行った。そうしたところ約  $2296 \text{ g}$  の重合体パウダー (11-PP-4) が得られた。

触媒活性は  $6380 \text{ g-PP/g-触媒}$  であった。MFRは  $1.3 \text{ g/10分}$  であった。

[0248] [製造例 11-5 (11-PP-5の製造)]

製造例 11-5 においては、製造例 11-1 における重合の代わりに以下の重合を行った。内容積  $100 \text{ m}^3$  の攪拌式高圧反応容器 ( $L/D=1.2$ ) に、液化プロピレンを  $2 \times 10^4 \text{ kg/hr}$ 、トリイソブチルアルミニウムを  $80 \text{ kg/hr}$ 、 $\text{H}_2$  を  $0.13 \text{ kg/hr}$ 、触媒 1 を、予備重合ポリマーを除いた質量として  $1.00 \text{ kg/hr}$  の流量を連動的に投入し、温度を  $70 \pm 0.1^\circ \text{C}$  に保ち、重合反応器内のポリマースラリー濃度が  $40$  質量%に保たれるように連続重合を行った。これにより重合体パウダー (11-PP-5) が得られた。重合体パウダー (11-PP-5) の生産量は  $8.0 \times 10^3 \text{ kg/hr}$  であった。

[0249] <ペレットの製造>



[(11-X-1)、(11-X-2)、(11-X-3)、(11-X-5)の製造]

重合体パウダー(11-PP-1)、(11-PP-2)、(11-PP-3)、(11-PP-5)それぞれ100質量部に対し、フェノール系酸化防止剤であるテトラキス[メチレン-3-(3',5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン(商品名:IRGANOX 1010、BASFジャパン株式会社製)0.125質量部、ホスファイト系酸化防止剤であるトリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト(商品名:IRGAFOS 168、BASFジャパン株式会社製)0.125質量部を配合し、高速攪拌式混合機(ヘンシェルミキサー、商品名)を用い室温下で3分間混合した後、二軸押出機にて熔融混練して、ポリプロピレン樹脂(X)のペレット(11-X-1)、(11-X-2)、(11-X-3)、(11-X-5)を得た。

なお、二軸押出機には、テクノベル社製KZW-25を用い、スクリー回転数は400RPM、混練温度は、ホッパー下から80℃、160℃、210℃、230℃(以降、ダイス出口まで同温度)の設定とした。

[0250] [(11-X-4)の製造]

ポリプロピレン系樹脂(11-PP-4)100質量部に対し、有機過酸化化物(2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)ヘキサン)0.05質量部を加えて、ヘンシェルミキサーで混合した後、スクリー口径25mmのテクノベル社製「KZW-25」二軸押出機を用い、スクリー回転数300rpm、混練温度は、ホッパー下からC1/C2/C3~C7/ヘッド/ダイス=150℃/180℃/230℃/230℃/180℃にて、熔融押出してMFRペレット=40g/10分のペレットを得た。

これらペレット(11-X-1)、(11-X-2)、(11-X-3)、(11-X-4)、(11-X-5)について、MFR、<sup>13</sup>C-NMR、GPC、分岐指数g'、熔融張力(MT)の評価を行った。評価結果を表5に示した。

## [0251] [表5]

表 5

		II-X-1	II-X-2	II-X-3	II-X-4	II-X-5
MFR	g/10分	32	41	8.5	40	16
Mw/Mn	-	4.0	3.7	3.8	2.4	4.1
Mz/Mw	-	3.7	3.7	3.4	1.9	4.3
W <sub>1M</sub>	質量%	3.0	2.4	4.3	0.0	3.2
MT230°C		1.1	0.8	6.0	0.1	2.3
MT170°C	g	5.4	4.1	23.4	0.5	11.0
log(MT170°C)		0.7	0.6	1.4	-0.3	1.0
式(1)右辺	g	0.34	0.23	0.98	0.24	0.68
g'(Mz <sub>abs</sub> )	-	0.83	0.83	0.87	0.88	0.73
mm	%	98.4	98.4	98.5	98.0	98.3

## [0252] (2) ポリプロピレン系樹脂 (Y)

ポリプロピレン系樹脂 (Y) として、以下のポリプロピレン (II-Y-1)、(II-Y-2)、又は (II-Y-3) を用いた。これら (II-Y-1)、(II-Y-2)、(II-Y-3) について、MFR、溶融張力 (MT170°C) の評価を行った。評価結果及び用いた触媒を表6に示した。なお、表6において、(II-Y-2)、(II-Y-3) のMT170°Cは検出限界を下回ったため、0.1未満とした。

[0253] (II-Y-1) : 日本ポリプロ (株) 製、商品名「ウィンテック (登録商標) WSX03」、メタロセン触媒によるプロピレン-エチレンランダム共重合体、エチレン含有量=3.2質量%、MFR=25g/10分、Tm=125°C

## [0254] (II-Y-2) [製造例5 (II-Y-2の製造)]

ポリプロピレン系樹脂 (II-Y-1) 100質量部に対し、有機過酸化物 (2,5-ジメチル-2,5-ジ (t-ブチルパーオキシ) ヘキサン) 0.05質量部を加えて、ヘンシェルミキサーで混合した後、スクリュウ口径25mmのテクノベル社製「KZW-25」二軸押出機を用い、スクリュウ回転数300rpm、混練温度は、ホッパー下からC1/C2/C3~C7/ヘッド/ダイス=150°C/180°C/230°C/230°C/180°Cに

て、溶融押出して、 $T_m = 125^\circ\text{C}$ 、 $MFR = 45\text{ g}/10\text{分}$ のペレットを得た。

[0255] (II-Y-3) : 日本ポリプロ(株)製、商品名「ノバテック(登録商標) SA08」、チーグラ-・ナッタ触媒によるプロピレン単独重合体、 $MFR = 80\text{ g}/10\text{分}$ 、 $T_m = 161^\circ\text{C}$

[0256] [表6]

表6

		II-Y-1	II-Y-2	II-Y-3
MFR	g/10分	25	45	80
MT170°C		0.1	0.1未満	0.1未満
log(MT170°C)		-1.0	-0.1未満	-0.1未満
式(A)右辺	g	0.46	0.18	-0.09
触媒		メタロセン	メタロセン	チーグラ-

[0257] [実施例 II-1]

### 1. 配合

ポリプロピレン樹脂(X)として(II-X-1)、ポリプロピレン系樹脂(Y)として(II-Y-2)を、各々30質量%、70質量%となるように計量し、ヘンシェルミキサーに投入し、3分間攪拌混合した。

### 2. 造粒

スクリー口径25mmのテクノベル社製「KZW-25」二軸押出機を用い、スクリー回転数300rpm、混練温度は、ホッパー下からC1/C2/C3~C7/ヘッド/ダイス=150°C/180°C/230°C/230°C/180°Cにて、溶融混練し、ストランドダイから押し出された溶融樹脂を冷却水槽で冷却固化させながら引き取り、ストランドカッターを用いてストランドを直径3mm、長さ2mmに切断することで、ポリプロピレン系樹脂組成物のペレットを得た。得られたペレットのMFRを評価した。

### 3. フィルムの製造

得られたポリプロピレン系樹脂組成物のペレットを、口径90mmφの押

出機に装着された幅560mmのTダイスから、樹脂温度290℃で押し出し、フィルムを得た。ポリプロピレン系樹脂組成物の押出ラミネート成形性と、フィルムの物性を評価した。

[0258] [実施例11-2]

実施例11-1において、ポリプロピレン樹脂(X)として(11-X-1)、ポリプロピレン系樹脂(Y)として(11-Y-2)を、各々50質量%、50質量%とする以外は、実施例11-1と同様の方法でフィルムの製造をおこなった。

[0259] [実施例11-3]

実施例11-1において、ポリプロピレン樹脂(X)として(11-X-2)、ポリプロピレン系樹脂(Y)として(11-Y-2)を、各々30質量%、70質量%とする以外は、実施例11-1と同様の方法でフィルムの製造をおこなった。

[0260] [実施例11-4]

実施例11-1において、ポリプロピレン樹脂(X)として(11-X-2)、ポリプロピレン系樹脂(Y)として(11-Y-2)を、各々50質量%、50質量%とする以外は、実施例11-1と同様の方法でフィルムの製造をおこなった。

[0261] [実施例11-5]

実施例11-1において、ポリプロピレン樹脂(X)として(11-X-2)、ポリプロピレン系樹脂(Y)として(11-Y-1)を、各々30質量%、70質量%として混合し、造粒は行わずドライブレンドしたペレットを成形機に投入したこと以外は実施例11-1と同様の方法で、フィルムの製造をおこなった。実施例11-1の上記「2. 造粒」に従って別途造粒したペレットのMFRは29g/10分であった。

[0262] [実施例11-6]

実施例11-1において、ポリプロピレン樹脂(X)として(11-X-5)、ポリプロピレン系樹脂(Y)として(11-Y-2)を、各々30質

量%、70質量%とする以外は、実施例11-1と同様の方法でフィルムの製造をおこなった。

[0263] [実施例11-7]

実施例11-1において、ポリプロピレン樹脂(X)として(11-X-5)、ポリプロピレン系樹脂(Y)として(11-Y-1)を、各々30質量%、70質量%として混合し、造粒は行わずドライブレンドしたペレットを成形機に投入したこと以外は実施例11-1と同様の方法で、フィルムの製造をおこなった。実施例11-1の上記「2. 造粒」に従って別途造粒したペレットのMFRは22g/10分であった。

[0264] [比較例11-1]

実施例11-1において、ポリプロピレン樹脂(X)として(11-X-3)、ポリプロピレン系樹脂(Y)として(11-Y-3)を、各々30質量%、70質量%とする以外は、実施例11-1と同様の方法でフィルムの製造をおこなった。

[0265] [比較例11-2]

実施例11-1において、ポリプロピレン樹脂(X)として(11-X-4)、ポリプロピレン系樹脂(Y)として(11-Y-1)を、各々30質量%、70質量%とする以外は、実施例11-1と同様の方法でフィルムの製造をおこなった。

[0266] [比較例11-3]

実施例11-1において、ポリプロピレン樹脂(X)として(11-X-4)、ポリプロピレン系樹脂(Y)として(11-Y-2)を、各々30質量%、70質量%とする以外は、実施例11-1と同様の方法でフィルムの製造をおこなった。

[0267] 実施例、比較例の各樹脂の割合、ポリプロピレン系樹脂組成物のペレットのMFR、押出ラミネート成形性、及び、フィルムの物性の評価結果を表7に示す。

[0268]



樹脂組成物に含まれるポリプロピレン樹脂（X）とポリプロピレン系樹脂（Y）が本発明の特定物性を全て満足しているため、延展性が150m/min以上となる良好な結果であった。また、実施例11-1～11-7は、ネックイン、透明性共に優れる結果であった。

比較例11-1はポリプロピレン系樹脂（11-X-3）及びポリプロピレン系樹脂（11-Y-3）が本発明の特定物性であるMFRの値を満足していないため、溶融張力が不足し、ネックインが大きい結果となった。比較例11-2、11-3はポリプロピレン樹脂（11-X-4）が本発明の特定物性である（式1）を満たしていない為、十分な溶融張力を有しておらず延展性が低い結果となった。

## 請求の範囲

[請求項1] 下記の特性 (X1-1) ~ (X1-6) を有するポリプロピレン樹脂 (X1) と、

下記の特性 (X2-1) ~ (X2-6) を有するポリプロピレン樹脂 (X2) と、

を含むポリプロピレン系樹脂組成物。

(X1-1) MFR (230°C、荷重2.16kgf) が0.5g/10分を超え80g/10分以下である。

(X1-2) GPCによって得られる重量平均分子量 (Mw) と数平均分子量 (Mn) との比 (Mw/Mn) が2.0以上、5.0以下であり、かつZ平均分子量 (Mz) と重量平均分子量 (Mw) との比 (Mz/Mw) が2.0以上、5.0以下である。

(X1-3) GPCによって得られる積分分子量分布曲線において、分子量が100万以上の成分の割合 (W<sub>1M</sub>) が0.5質量%以上である。

(X1-4) 170°Cで測定する溶融張力 (MT170°C) (単位: g) が下記 (式1) の要件を満たす。

$$\log (\text{MT} 170^{\circ}\text{C}) \geq -1.1 \times \log (\text{MFR}) + 2.0$$

(式1)

(X1-5) GPC測定による分岐指数 g' (Mz<sub>abs</sub>) が0.70以上0.95以下である。

(X1-6) <sup>13</sup>C-NMRによるプロピレン単位3連鎖のトリアッド分率 (mm) が95%以上である。

(X2-1) MFR (230°C、荷重2.16kgf) が0.5g/10分を超え80g/10分以下である。

(X2-2) GPCによって得られる重量平均分子量 (Mw) と数平均分子量 (Mn) との比 (Mw/Mn) が2.0以上、5.0以下であり、かつZ平均分子量 (Mz) と重量平均分子量 (Mw) との比 (



$M_z/M_w$  が 2.0 以上、5.0 以下である。

(X2-3) GPC によって得られる積分分子量分布曲線において、分子量が 100 万以上の成分の割合 ( $W_{1M}$ ) が 0.5 質量%以上である。

(X2-4) 170°C で測定する溶融張力 ( $MT_{170^\circ C}$ ) (単位: g) が下記 (式 1) の要件を満たす。

$$\log(MT_{170^\circ C}) \geq -1.1 \times \log(MFR) + 2.0$$

(式 1)

(X2-5) GPC 測定による分岐指数  $g'$  ( $M_{z_{abs}}$ ) が 0.70 以上 0.95 以下である。

(X2-6)  $^{13}C$ -NMR によるプロピレン単位 3 連鎖のトリアッド分率 (mm) が 95% 以上である。

ただし X1 の  $MFR < X2$  の  $MFR$ 、X1 の  $W_{1M} \geq X2$  の  $W_{1M}$  である。

[請求項 2]

さらに下記の特性 (Y-1) ~ (Y-2) を有するポリプロピレン系樹脂 (Y) を含む請求項 1 に記載のポリプロピレン系樹脂組成物。

(Y-1)  $MFR$  (230°C、荷重 2.16 kgf) が 10 g / 10 分以上 50 g / 10 分以下である。

(Y-2) 170°C で測定する溶融張力 ( $MT_{170^\circ C}$ ) (単位: g) が下記 (式 A) の要件を満たす。

$$\log(MT_{170^\circ C}) < -1.1 \times \log(MFR) + 2.0$$

(式 A)

[請求項 3]

ポリプロピレン樹脂 (X1) 5 質量% ~ 30 質量% とポリプロピレン樹脂 (X2) 5 質量% ~ 50 質量% とポリプロピレン系樹脂 (Y) 20 質量% ~ 80 質量% と、を含む (ただし、ポリプロピレン樹脂 (X1) とポリプロピレン樹脂 (X2) とポリプロピレン系樹脂 (Y) との合計量は 100 質量% である。)、請求項 2 に記載のポリプロピレン系樹脂組成物。

[請求項4] 前記ポリプロピレン樹脂 (X1) が下記 (X1-1) 及び (X1-3) の特性を有し、

前記ポリプロピレン樹脂 (X2) が下記 (X2-1) 及び (X2-3) の特性を有する、請求項1～3のいずれか一項に記載のポリプロピレン系樹脂組成物。

(X1-1) MFR (230℃、荷重2.16kgf) が0.5g/10分を超え30g/10分以下である。

(X1-3) GPCによって得られる積分分子量分布曲線において、分子量が100万以上の成分の割合 ( $W_{1M}$ ) が2.5質量%以上である。

(X2-1) MFR (230℃、荷重2.16kgf) が30g/10分を超え80g/10分以下である。

(X2-3) GPCによって得られる積分分子量分布曲線において、分子量が100万以上の成分の割合 ( $W_{1M}$ ) が0.5質量%以上、2.5質量%未満である。

[請求項5] 前記ポリプロピレン樹脂 (X1) が下記 (X1-1) 及び (X1-3) の特性を有し、

前記ポリプロピレン樹脂 (X2) が下記 (X2-1) 及び (X2-3) の特性を有する、請求項1又は2に記載のポリプロピレン系樹脂組成物。

(X1-1) MFR (230℃、荷重2.16kgf) が0.5g/10分を超え10g/10分以下である。

(X1-3) GPCによって得られる積分分子量分布曲線において、分子量が100万以上の成分の割合 ( $W_{1M}$ ) が3.5質量%以上である。

(X2-1) MFR (230℃、荷重2.16kgf) が10g/10分を超え80g/10分以下である。

(X2-3) GPCによって得られる積分分子量分布曲線において、

分子量が100万以上の成分の割合 ( $W_{1M}$ ) が0.5質量%以上、3.5質量%未満である。

[請求項6] ポリプロピレン樹脂 (X1) 2質量%~30質量%とポリプロピレン樹脂 (X2) 5質量%~98質量%とポリプロピレン系樹脂 (Y) 0質量%~80質量%と、を含む(ただし、ポリプロピレン樹脂 (X1) とポリプロピレン樹脂 (X2) とポリプロピレン系樹脂 (Y) との合計量は100質量%である。)、請求項1、2又は5に記載のポリプロピレン系樹脂組成物。

[請求項7] 下記の特性 (X1-1) ~ (X1-6) を有するポリプロピレン樹脂 (X1) を得る工程、

下記の特性 (X2-1) ~ (X2-6) を有するポリプロピレン樹脂 (X2) を得る工程、及び

前記ポリプロピレン樹脂 (X1) と前記ポリプロピレン樹脂 (X2) とを混合または溶融混練する工程、  
を有するポリプロピレン系樹脂組成物の製造方法。

(X1-1) MFR (230℃、荷重2.16kgf) が0.5g/10分を超え80g/10分以下である。

(X1-2) GPCによって得られる重量平均分子量 ( $M_w$ ) と数平均分子量 ( $M_n$ ) との比 ( $M_w/M_n$ ) が2.0以上、5.0以下であり、かつZ平均分子量 ( $M_z$ ) と重量平均分子量 ( $M_w$ ) との比 ( $M_z/M_w$ ) が2.0以上、5.0以下である。

(X1-3) GPCによって得られる積分分子量分布曲線において、分子量が100万以上の成分の割合 ( $W_{1M}$ ) が0.5質量%以上である。

(X1-4) 170℃で測定する溶融張力 ( $MT_{170℃}$ ) (単位: g) が下記(式1)の要件を満たす。

$$\log(MT_{170℃}) \geq -1.1 \times \log(MFR) + 2.0$$

(式1)

(X1-5) GPC測定による分岐指数 $g'$  ( $M_{z_{abs}}$ )が0.70以上0.95以下である。

(X1-6)  $^{13}\text{C}$ -NMRによるプロピレン単位3連鎖のトリアッド分率(mm)が95%以上である。

(X2-1) MFR (230°C、荷重2.16kgf)が0.5g/10分を超え80g/10分以下である。

(X2-2) GPCによって得られる重量平均分子量( $M_w$ )と数平均分子量( $M_n$ )との比( $M_w/M_n$ )が2.0以上、5.0以下であり、かつZ平均分子量( $M_z$ )と重量平均分子量( $M_w$ )との比( $M_z/M_w$ )が2.0以上、5.0以下である。

(X2-3) GPCによって得られる積分分子量分布曲線において、分子量が100万以上の成分の割合( $W_{1M}$ )が0.5質量%以上である。

(X2-4) 170°Cで測定する溶融張力( $MT_{170^\circ\text{C}}$ ) (単位: g)が下記(式1)の要件を満たす。

$$\log(MT_{170^\circ\text{C}}) \geq -1.1 \times \log(MFR) + 2.0$$

(式1)

(X2-5) GPC測定による分岐指数 $g'$  ( $M_{z_{abs}}$ )が0.70以上0.95以下である。

(X2-6)  $^{13}\text{C}$ -NMRによるプロピレン単位3連鎖のトリアッド分率(mm)が95%以上である。

ただしX1のMFR < X2のMFR、X1の $W_{1M} \geq$  X2の $W_{1M}$ である。

[請求項8]

さらに下記の特性(Y-1) ~ (Y-2)を有するポリプロピレン系樹脂(Y)を得る工程、を含み、

前記混合または溶融混練する工程は、前記ポリプロピレン樹脂(X1)と前記ポリプロピレン樹脂(X2)と前記ポリプロピレン系樹脂(Y)と、を混合または溶融混練する工程である、請求項7に記載の

ポリプロピレン系樹脂組成物の製造方法。

(Y-1) MFR (230℃、荷重2.16kgf) が10g/10分以上50g/10分以下である。

(Y-2) 170℃で測定する溶融張力 (MT170℃) (単位:g) が下記(式A)の要件を満たす。

$$\log(MT170^\circ\text{C}) < -1.1 \times \log(MFR) + 2.0$$

(式A)

[請求項9] 前記混合または溶融混練する工程は、前記ポリプロピレン樹脂(X1) 5質量%~30質量%と前記ポリプロピレン樹脂(X2) 5質量%~50質量%と前記ポリプロピレン系樹脂(Y) 20質量%~80質量%とを混合または溶融混練する(ただし、ポリプロピレン樹脂(X1)とポリプロピレン樹脂(X2)とポリプロピレン系樹脂(Y)との合計量は100質量%である。)工程である、請求項8に記載のポリプロピレン系樹脂組成物の製造方法。

[請求項10] 前記ポリプロピレン樹脂(X1)が下記(X1-1)及び(X1-3)の特性を有し、

前記ポリプロピレン樹脂(X2)が下記(X2-1)及び(X2-3)の特性を有する、請求項7~9のいずれか一項に記載のポリプロピレン系樹脂組成物の製造方法。

(X1-1) MFR (230℃、荷重2.16kgf) が0.5g/10分を超え30g/10分以下である。

(X1-3) GPCによって得られる積分分子量分布曲線において、分子量が100万以上の成分の割合( $W_{1M}$ )が2.5質量%以上である。

(X2-1) MFR (230℃、荷重2.16kgf) が30g/10分を超え80g/10分以下である。

(X2-3) GPCによって得られる積分分子量分布曲線において、分子量が100万以上の成分の割合( $W_{1M}$ )が0.5質量%以上、

2. 5質量%未満である。

[請求項11]

前記ポリプロピレン樹脂(X1)が下記(X1-1)及び(X1-3)の特性を有し、

前記ポリプロピレン樹脂(X2)が下記(X2-1)及び(X2-3)の特性を有する、請求項7又は8に記載のポリプロピレン系樹脂組成物の製造方法。

(X1-1) MFR(230℃、荷重2.16kgf)が0.5g/10分を超え10g/10分以下である。

(X1-3) GPCによって得られる積分分子量分布曲線において、分子量が100万以上の成分の割合( $W_{1M}$ )が3.5質量%以上である。

(X2-1) MFR(230℃、荷重2.16kgf)が10g/10分を超え80g/10分以下である。

(X2-3) GPCによって得られる積分分子量分布曲線において、分子量が100万以上の成分の割合( $W_{1M}$ )が0.5質量%以上、3.5質量%未満である。

[請求項12]

前記混合または溶融混練する工程は、前記ポリプロピレン樹脂(X1)2質量%~30質量%と前記ポリプロピレン樹脂(X2)5質量%~98質量%と前記ポリプロピレン系樹脂(Y)0質量%~80質量%とを混合または溶融混練する(ただし、ポリプロピレン樹脂(X1)とポリプロピレン樹脂(X2)とポリプロピレン系樹脂(Y)との合計量は100質量%である。)工程である、請求項7、8又は11に記載のポリプロピレン系樹脂組成物の製造方法。

[請求項13]

基材層とポリプロピレン系樹脂組成物層とを含む積層体であって、前記ポリプロピレン系樹脂組成物層は、下記の特性(X1-1)~(X1-6)を有するポリプロピレン樹脂(X1)と、下記の特性(X2-1)~(X2-6)を有するポリプロピレン樹脂(X2)と、を含むことを特徴とする積層体。

(X1-1) MFR (230°C、荷重2.16kgf) が0.5g/10分を超え80g/10分以下である。

(X1-2) GPCによって得られる重量平均分子量 ( $M_w$ ) と数平均分子量 ( $M_n$ ) との比 ( $M_w/M_n$ ) が2.0以上、5.0以下であり、かつZ平均分子量 ( $M_z$ ) と重量平均分子量 ( $M_w$ ) との比 ( $M_z/M_w$ ) が2.0以上、5.0以下である。

(X1-3) GPCによって得られる積分分子量分布曲線において、分子量が100万以上の成分の割合 ( $W_{1M}$ ) が0.5質量%以上である。

(X1-4) 170°Cで測定する溶融張力 ( $MT_{170^\circ C}$ ) (単位: g) が下記(式1)の要件を満たす。

$$\log(MT_{170^\circ C}) \geq -1.1 \times \log(MFR) + 2.0$$

(式1)

(X1-5) GPC測定による分岐指数  $g'$  ( $M_{z_{abs}}$ ) が0.70以上0.95以下である。

(X1-6)  $^{13}C$ -NMRによるプロピレン単位3連鎖のトリアッド分率 (mm) が95%以上である。

(X2-1) MFR (230°C、荷重2.16kgf) が0.5g/10分を超え80g/10分以下である。

(X2-2) GPCによって得られる重量平均分子量 ( $M_w$ ) と数平均分子量 ( $M_n$ ) との比 ( $M_w/M_n$ ) が2.0以上、5.0以下であり、かつZ平均分子量 ( $M_z$ ) と重量平均分子量 ( $M_w$ ) との比 ( $M_z/M_w$ ) が2.0以上、5.0以下である。

(X2-3) GPCによって得られる積分分子量分布曲線において、分子量が100万以上の成分の割合 ( $W_{1M}$ ) が0.5質量%以上である。

(X2-4) 170°Cで測定する溶融張力 ( $MT_{170^\circ C}$ ) (単位: g) が下記(式1)の要件を満たす。

$$\log(MT170^{\circ}C) \geq -1.1 \times \log(MFR) + 2.0$$

(式1)

(X2-5) GPC測定による分岐指数 $g'$  ( $Mz_{abs}$ )が0.70以上0.95以下である。

(X2-6)  $^{13}C$ -NMRによるプロピレン単位3連鎖のトリアッド分率(mm)が95%以上である。

ただしX1のMFR < X2のMFR、X1の $W_{1M} \geq X2$ の $W_{1M}$ である。

[請求項14] 前記ポリプロピレン系樹脂組成物層は、さらに下記の特性(Y-1)～(Y-2)を有するポリプロピレン系樹脂(Y)を含む、請求項13に記載の積層体。

(Y-1) MFR(230°C、荷重2.16kgf)が10g/10分以上50g/10分以下である。

(Y-2) 170°Cで測定する溶融張力(MT170°C)(単位:g)が下記(式A)の要件を満たす。

$$\log(MT170^{\circ}C) < -1.1 \times \log(MFR) + 2.0$$

(式A)

[請求項15] 前記ポリプロピレン系樹脂組成物層は、前記ポリプロピレン樹脂(X1)5質量%～30質量%と前記ポリプロピレン樹脂(X2)5質量%～50質量%と前記ポリプロピレン系樹脂(Y)20質量%～80質量%と、を含む(ただし、ポリプロピレン樹脂(X1)とポリプロピレン樹脂(X2)とポリプロピレン系樹脂(Y)との合計量は100質量%である。)、請求項14に記載の積層体。

[請求項16] 前記ポリプロピレン樹脂(X1)が下記(X1-1)及び(X1-3)の特性を有し、

前記ポリプロピレン樹脂(X2)が下記(X2-1)及び(X2-3)の特性を有する、請求項13～15のいずれか一項に記載の積層体。



(X1-1) MFR (230°C、荷重2.16kgf) が0.5g/10分を超え30g/10分以下である。

(X1-3) GPCによって得られる積分分子量分布曲線において、分子量が100万以上の成分の割合 ( $W_{1M}$ ) が2.5質量%以上である。

(X2-1) MFR (230°C、荷重2.16kgf) が30g/10分を超え80g/10分以下である。

(X2-3) GPCによって得られる積分分子量分布曲線において、分子量が100万以上の成分の割合 ( $W_{1M}$ ) が0.5質量%以上、2.5質量%未満である。

[請求項17]

前記ポリプロピレン樹脂 (X1) が下記 (X1-1) 及び (X1-3) の特性を有し、

前記ポリプロピレン樹脂 (X2) が下記 (X2-1) 及び (X2-3) の特性を有する、請求項13又は14に記載の積層体。

(X1-1) MFR (230°C、荷重2.16kgf) が0.5g/10分を超え10g/10分以下である。

(X1-3) GPCによって得られる積分分子量分布曲線において、分子量が100万以上の成分の割合 ( $W_{1M}$ ) が3.5質量%以上である。

(X2-1) MFR (230°C、荷重2.16kgf) が10g/10分を超え80g/10分以下である。

(X2-3) GPCによって得られる積分分子量分布曲線において、分子量が100万以上の成分の割合 ( $W_{1M}$ ) が0.5質量%以上、3.5質量%未満である。

[請求項18]

前記ポリプロピレン系樹脂組成物層は、前記ポリプロピレン樹脂 (X1) 2質量%~30質量%と前記ポリプロピレン樹脂 (X2) 5質量%~98質量%と前記ポリプロピレン系樹脂 (Y) 0質量%~80質量%と、を含む (ただし、ポリプロピレン樹脂 (X1) とポリプロ

ピレン樹脂（X2）とポリプロピレン系樹脂（Y）との合計量は100質量%である。）、請求項13、14又は17に記載の積層体。

[請求項19]

基材層とポリプロピレン系樹脂組成物層とを含む積層体の製造方法であって、

基材層の少なくとも片面に、下記の特性（X1-1）～（X1-6）を有するポリプロピレン樹脂（X1）と、下記の特性（X2-1）～（X2-6）を有するポリプロピレン樹脂（X2）と、の混合物または溶融混練物を押出ラミネートすることにより前記ポリプロピレン系樹脂組成物層を形成する工程を有することを特徴とする積層体の製造方法。

（X1-1）MFR（230℃、荷重2.16kgf）が0.5g/10分を超え80g/10分以下である。

（X1-2）GPCによって得られる重量平均分子量（Mw）と数平均分子量（Mn）との比（Mw/Mn）が2.0以上、5.0以下であり、かつZ平均分子量（Mz）と重量平均分子量（Mw）との比（Mz/Mw）が2.0以上、5.0以下である。

（X1-3）GPCによって得られる積分分子量分布曲線において、分子量が100万以上の成分の割合（W<sub>1M</sub>）が0.5質量%以上である。

（X1-4）170℃で測定する溶融張力（MT170℃）（単位：g）が下記（式1）の要件を満たす。

$$\log(MT170^\circ C) \geq -1.1 \times \log(MFR) + 2.0$$

（式1）

（X1-5）GPC測定による分岐指数g'（Mz<sub>abs</sub>）が0.70以上0.95以下である。

（X1-6）<sup>13</sup>C-NMRによるプロピレン単位3連鎖のトリアッド分率（mm）が95%以上である。

（X2-1）MFR（230℃、荷重2.16kgf）が0.5g/

10分を超え80g/10分以下である。

(X2-2) GPCによって得られる重量平均分子量 ( $M_w$ ) と数平均分子量 ( $M_n$ ) との比 ( $M_w/M_n$ ) が2.0以上、5.0以下であり、かつZ平均分子量 ( $M_z$ ) と重量平均分子量 ( $M_w$ ) との比 ( $M_z/M_w$ ) が2.0以上、5.0以下である。

(X2-3) GPCによって得られる積分分子量分布曲線において、分子量が100万以上の成分の割合 ( $W_{1M}$ ) が0.5質量%以上である。

(X2-4) 170°Cで測定する溶融張力 ( $MT_{170^\circ C}$ ) (単位: g) が下記(式1)の要件を満たす。

$$\log(MT_{170^\circ C}) \geq -1.1 \times \log(MFR) + 2.0$$

(式1)

(X2-5) GPC測定による分岐指数  $g'$  ( $M_{z_{abs}}$ ) が0.70以上0.95以下である。

(X2-6)  $^{13}C$ -NMRによるプロピレン単位3連鎖のトリアッド分率 (mm) が95%以上である。

ただしX1のMFR < X2のMFR、X1の $W_{1M} \geq$  X2の $W_{1M}$ である。

[請求項20]

前記ポリプロピレン系樹脂組成物層を形成する工程は、前記基材層の少なくとも片面に、前記ポリプロピレン樹脂(X1)と、前記ポリプロピレン樹脂(X2)と、さらに下記特性(Y-1)~(Y-2)を有するポリプロピレン系樹脂(Y)と、の混合物または溶融混練物を押出ラミネートすることにより前記ポリプロピレン系樹脂組成物層を形成する工程である、請求項19に記載の積層体の製造方法。

(Y-1) MFR (230°C、荷重2.16kgf) が10g/10分以上50g/10分以下である。

(Y-2) 170°Cで測定する溶融張力 ( $MT_{170^\circ C}$ ) (単位: g) が下記(式A)の要件を満たす。

$$\log (M T 170^{\circ} C) < -1.1 \times \log (M F R) + 2.0$$

(式A)

[請求項21] 前記ポリプロピレン系樹脂組成物層を形成する工程は、前記ポリプロピレン樹脂(X1) 5質量%~30質量%と、前記ポリプロピレン樹脂(X2) 5質量%~50質量%と、前記ポリプロピレン系樹脂(Y) 20質量%~80質量%と、の混合物または熔融混練物(ただし、ポリプロピレン樹脂(X1)とポリプロピレン樹脂(X2)とポリプロピレン系樹脂(Y)との合計量は100質量%である。)を押し出ラミネートすることにより前記ポリプロピレン系樹脂組成物層を形成する工程である、請求項20に記載の積層体の製造方法。

[請求項22] 前記ポリプロピレン樹脂(X1)が下記(X1-1)及び(X1-3)の特性を有し、

前記ポリプロピレン樹脂(X2)が下記(X2-1)及び(X2-3)の特性を有する、請求項19~21のいずれか一項に記載の積層体の製造方法。

(X1-1) MFR (230℃、荷重2.16kgf)が0.5g/10分を超え30g/10分以下である。

(X1-3) GPCによって得られる積分分子量分布曲線において、分子量が100万以上の成分の割合( $W_{1M}$ )が2.5質量%以上である。

(X2-1) MFR (230℃、荷重2.16kgf)が30g/10分を超え80g/10分以下である。

(X2-3) GPCによって得られる積分分子量分布曲線において、分子量が100万以上の成分の割合( $W_{1M}$ )が0.5質量%以上、2.5質量%未満である。

[請求項23] 前記ポリプロピレン樹脂(X1)が下記(X1-1)及び(X1-3)の特性を有し、

前記ポリプロピレン樹脂(X2)が下記(X2-1)及び(X2-

3) の特性を有する、請求項19又は20に記載の積層体の製造方法。

(X1-1) MFR (230℃、荷重2.16kgf) が0.5g/10分を超え10g/10分以下である。

(X1-3) GPCによって得られる積分分子量分布曲線において、分子量が100万以上の成分の割合 ( $W_{1M}$ ) が3.5質量%以上である。

(X2-1) MFR (230℃、荷重2.16kgf) が10g/10分を超え80g/10分以下である。

(X2-3) GPCによって得られる積分分子量分布曲線において、分子量が100万以上の成分の割合 ( $W_{1M}$ ) が0.5質量%以上、3.5質量%未満である。

[請求項24]

前記ポリプロピレン系樹脂組成物層を形成する工程は、前記ポリプロピレン樹脂 (X1) 2質量%~30質量%と、前記ポリプロピレン樹脂 (X2) 5質量%~98質量%と、前記ポリプロピレン系樹脂 (Y) 0質量%~80質量%と、の混合物または溶融混練物 (ただし、ポリプロピレン樹脂 (X1) とポリプロピレン樹脂 (X2) とポリプロピレン系樹脂 (Y) との合計量は100質量%である。) を押出ラミネートすることにより前記ポリプロピレン系樹脂組成物層を形成する工程である、請求項19、20又は23に記載の積層体の製造方法。

[請求項25]

下記の特性 (X-1) ~ (X-6) を有するポリプロピレン樹脂 (X) 20質量%~80質量%と、

下記の特性 (Y-1) ~ (Y-2) を有するポリプロピレン系樹脂 (Y) 20質量%~80質量%と、を含む (ただし、ポリプロピレン樹脂 (X) とポリプロピレン系樹脂 (Y) との合計量は100質量%である。) 、ポリプロピレン系樹脂組成物。

(X-1) MFR (230℃、荷重2.16kgf) が10g/10

分を超え70g/10分以下である。

(X-2) GPCによって得られる重量平均分子量 ( $M_w$ ) と数平均分子量 ( $M_n$ ) との比 ( $M_w/M_n$ ) が2.0以上、5.0以下であり、かつZ平均分子量 ( $M_z$ ) と重量平均分子量 ( $M_w$ ) との比 ( $M_z/M_w$ ) が2.0以上、5.0以下である。

(X-3) GPCによって得られる積分分子量分布曲線において、分子量が100万以上の成分の割合 ( $W_{1M}$ ) が0.5質量%以上、4.0質量%以下である。

(X-4) 170°Cで測定する溶融張力 ( $MT_{170^\circ C}$ ) (単位: g) が下記(式1)の要件を満たす。

$$\log(MT_{170^\circ C}) \geq -1.1 \times \log(MFR) + 2.0$$

(式1)

(X-5) GPC測定による分岐指数  $g'$  ( $M_{z_{abs}}$ ) が0.70以上0.95以下である。

(X-6)  $^{13}C$ -NMRによるプロピレン単位3連鎖のトリアッド分率 (mm) が95%以上である。

(Y-1) MFR (230°C、荷重2.16kgf) が10g/10分以上50g/10分以下である。

(Y-2) 170°Cで測定する溶融張力 ( $MT_{170^\circ C}$ ) (単位: g) が下記(式A)の要件を満たす。

$$\log(MT_{170^\circ C}) < -1.1 \times \log(MFR) + 2.0$$

(式A)

[請求項26]

下記の特性(X-1)～(X-6)を有するポリプロピレン樹脂(X)を得る工程、

下記の特性(Y-1)～(Y-2)を有するポリプロピレン系樹脂(Y)を得る工程、及び

前記ポリプロピレン樹脂(X)20質量%～80質量%と前記ポリプロピレン系樹脂(Y)20質量%～80質量%とを混合または溶融

混練する（ただし、ポリプロピレン樹脂（X）とポリプロピレン系樹脂（Y）との合計量は100質量%である。）工程、を有するポリプロピレン系樹脂組成物の製造方法。

(X-1) MFR (230°C、荷重2.16kgf) が10g/10分を超え70g/10分以下である。

(X-2) GPCによって得られる重量平均分子量 (M<sub>w</sub>) と数平均分子量 (M<sub>n</sub>) との比 (M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>) が2.0以上、5.0以下であり、かつZ平均分子量 (M<sub>z</sub>) と重量平均分子量 (M<sub>w</sub>) との比 (M<sub>z</sub>/M<sub>w</sub>) が2.0以上、5.0以下である。

(X-3) GPCによって得られる積分分子量分布曲線において、分子量が100万以上の成分の割合 (W<sub>1M</sub>) が0.5質量%以上、4.0質量%以下である。

(X-4) 170°Cで測定する溶融張力 (MT170°C) (単位:g) が下記(式1)の要件を満たす。

$$\log (MT170^\circ C) \geq -1.1 \times \log (MFR) + 2.0$$

(式1)

(X-5) GPC測定による分岐指数 g' (M<sub>z<sub>abs</sub></sub>) が0.70以上0.95以下である。

(X-6) <sup>13</sup>C-NMRによるプロピレン単位3連鎖のトリアッド分率 (mm) が95%以上である。

(Y-1) MFR (230°C、荷重2.16kgf) が10g/10分以上50g/10分以下である。

(Y-2) 170°Cで測定する溶融張力 (MT170°C) (単位:g) が下記(式A)の要件を満たす。

$$\log (MT170^\circ C) < -1.1 \times \log (MFR) + 2.0$$

(式A)

[請求項27]

基材層とポリプロピレン系樹脂組成物層とを含む積層体であって、前記ポリプロピレン系樹脂組成物層は、下記の特性 (X-1) ~ (

X-6) を有するポリプロピレン樹脂 (X) 20質量%~80質量%と、下記の特性 (Y-1) ~ (Y-2) を有するポリプロピレン系樹脂 (Y) 20質量%~80質量%を含む (ただし、ポリプロピレン樹脂 (X) とポリプロピレン系樹脂 (Y) との合計量は100質量%である。) ことを特徴とする積層体。

(X-1) MFR (230°C、荷重2.16kgf) が10g/10分を超え70g/10分以下である。

(X-2) GPCによって得られる重量平均分子量 (Mw) と数平均分子量 (Mn) との比 (Mw/Mn) が2.0以上、5.0以下であり、かつZ平均分子量 (Mz) と重量平均分子量 (Mw) との比 (Mz/Mw) が2.0以上、5.0以下である。

(X-3) GPCによって得られる積分分子量分布曲線において、分子量が100万以上の成分の割合 (W<sub>1M</sub>) が0.5質量%以上、4.0質量%以下である。

(X-4) 170°Cで測定する溶融張力 (MT170°C) (単位: g) が下記 (式1) の要件を満たす。

$$\log (MT170^\circ C) \geq -1.1 \times \log (MFR) + 2.0$$

(式1)

(X-5) GPC測定による分岐指数 g' (Mz<sub>abs</sub>) が0.70以上0.95以下である。

(X-6) <sup>13</sup>C-NMRによるプロピレン単位3連鎖のトリアッド分率 (mm) が95%以上である。

(Y-1) MFR (230°C、荷重2.16kgf) が10g/10分以上50g/10分以下である。

(Y-2) 170°Cで測定する溶融張力 (MT170°C) (単位: g) が下記 (式A) の要件を満たす。

$$\log (MT170^\circ C) < -1.1 \times \log (MFR) + 2.0$$

(式A)



## [請求項28]

基材層とポリプロピレン系樹脂組成物層とを含む積層体の製造方法であって、

基材層の少なくとも片面に、下記の特性(X-1)～(X-6)を有するポリプロピレン樹脂(X)20質量%～80質量%と、下記の特性(Y-1)～(Y-2)を有するポリプロピレン系樹脂(Y)20質量%～80質量%との混合物または熔融混練物(ただし、ポリプロピレン樹脂(X)とポリプロピレン系樹脂(Y)との合計量は100質量%である。)を押出ラミネートすることにより前記ポリプロピレン系樹脂組成物層を形成する工程を有することを特徴とする積層体の製造方法。

(X-1) MFR(230℃、荷重2.16kgf)が10g/10分を超え70g/10分以下である。

(X-2) GPCによって得られる重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比(Mw/Mn)が2.0以上、5.0以下であり、かつZ平均分子量(Mz)と重量平均分子量(Mw)との比(Mz/Mw)が2.0以上、5.0以下である。

(X-3) GPCによって得られる積分分子量分布曲線において、分子量が100万以上の成分の割合(W<sub>1M</sub>)が0.5質量%以上、4.0質量%以下である。

(X-4) 170℃で測定する熔融張力(MT170℃)(単位:g)が下記(式1)の要件を満たす。

$$\log(MT170^\circ\text{C}) \geq -1.1 \times \log(MFR) + 2.0$$

(式1)

(X-5) GPC測定による分岐指数g'(Mz<sub>abs</sub>)が0.70以上0.95以下である。

(X-6) <sup>13</sup>C-NMRによるプロピレン単位3連鎖のトリアッド分率(mm)が95%以上である。

(Y-1) MFR(230℃、荷重2.16kgf)が10g/10

分以上50g／10分以下である。

(Y-2) 170℃で測定する溶融張力 (MT 170℃) (単位: g) が下記 (式A) の要件を満たす。

$$\log (MT 170^{\circ}C) < -1.1 \times \log (MFR) + 2.0$$

(式A)

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2021/020521

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 B32B 27/32(2006.01)i; C08F 10/06(2006.01)i; C08L 23/10(2006.01)i  
 FI: C08L23/10; C08F10/06; B32B27/32 Z  
 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)  
 C08K3/00-13/08; C08L1/00-101/14; C08F6/00-246/00; B32B1/00-43/00

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2021
Registered utility model specifications of Japan	1996-2021
Published registered utility model applications of Japan	1994-2021

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.
A	JP 2014-055252 A (JAPAN POLYPROPYLENE CORPORATION) 27 March 2014 (2014-03-27) claims 1-7, paragraph [0010], examples	1-28
A	JP 2016-199651 A (JAPAN POLYPROPYLENE CORPORATION) 01 December 2016 (2016-12-01) claims 1-4, paragraph [0007], examples	1-28
A	JP 2015-193827 A (JAPAN POLYPROPYLENE CORPORATION) 05 November 2015 (2015-11-05) claims 1-5, paragraph [0009], examples	1-28
A	JP 2014-181317 A (PRIME POLYMER CO., LTD.) 29 September 2014 (2014-09-29) claims 1-4, examples	1-28

Further documents are listed in the continuation of Box C.       See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"I" 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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 27 July 2021 (27.07.2021)	Date of mailing of the international search report 03 August 2021 (03.08.2021)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer  Telephone No.
--	---

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application no.  
PCT/JP2021/020521

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2014-055252 A	27 Mar. 2014	(Family: none)	
JP 2016-199651 A	01 Dec. 2016	(Family: none)	
JP 2015-193827 A	05 Nov. 2015	(Family: none)	
JP 2014-181317 A	29 Sep. 2014	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B32B 27/32(2006.01)i; C08F 10/06(2006.01)i; C08L 23/10(2006.01)i FI: C08L23/10; C08F10/06; B32B27/32 Z		
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）） C08K3/00-13/08; C08L1/00-101/14; C08F6/00-246/00; B32B1/00-43/00 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 1971-2021年 日本国実用新案登録公報 1996-2021年 日本国登録実用新案公報 1994-2021年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2014-055252 A（日本ポリプロ株式会社） 27.03.2014（2014-03-27） 請求項1-7, [0010], 実施例	1-28
A	JP 2016-199651 A（日本ポリプロ株式会社） 01.12.2016（2016-12-01） 請求項1-4, [0007], 実施例	1-28
A	JP 2015-193827 A（日本ポリプロ株式会社） 05.11.2015（2015-11-05） 請求項1-5, [0009], 実施例	1-28
A	JP 2014-181317 A（株式会社プライムポリマー） 29.09.2014（2014-09-29） 請求項1-4, 実施例	1-28
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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	“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な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 “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 “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） “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 “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “&” 同一パテントファミリー文献 “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	
国際調査を完了した日	27.07.2021	国際調査報告の発送日 03.08.2021
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官）  中川 裕文 4J 5580  電話番号 03-3581-1101 内線 3457	

国際調査報告  
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2021/020521

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2014-055252 A	27.03.2014	(ファミリーなし)	
JP 2016-199651 A	01.12.2016	(ファミリーなし)	
JP 2015-193827 A	05.11.2015	(ファミリーなし)	
JP 2014-181317 A	29.09.2014	(ファミリーなし)	