

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2008年5月22日 (22.05.2008)

PCT

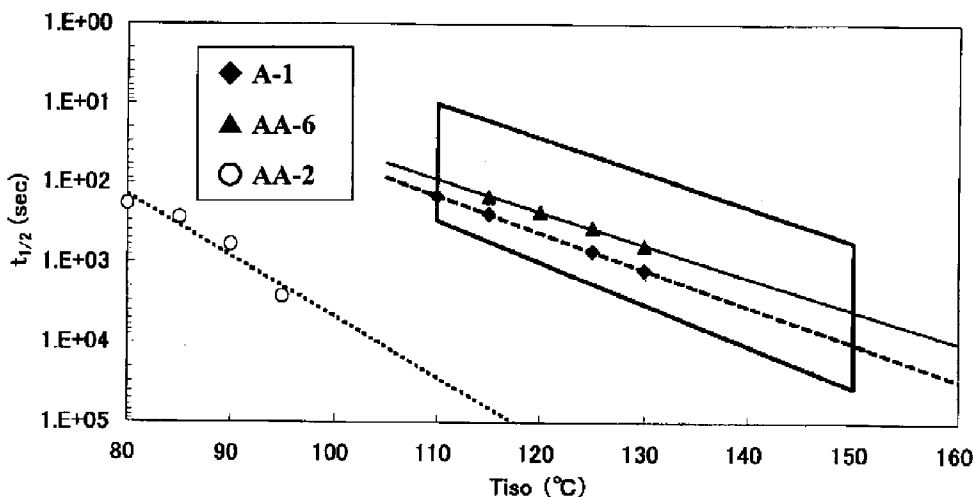
(10) 国際公開番号
WO 2008/059746 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 23/10 (2006.01) H01B 3/00 (2006.01)
C08K 3/00 (2006.01) H01B 3/44 (2006.01)
C08L 23/16 (2006.01) H01B 7/295 (2006.01)
C08L 53/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/071690
- (22) 国際出願日: 2007年11月8日 (08.11.2007)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2006-312232
2006年11月17日 (17.11.2006) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三井化学株式会社 (MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒1057117 東京都港区東新橋一丁目5番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 保谷 裕 (HOYA, Hiroshi) [JP/JP]; 〒2990108 千葉県市原市千種海岸3三井化学株式会社内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 鈴木 俊一郎 (SUZUKI, Shunichiro); 〒1410031 東京都品川区西五反田七丁目13番6号 五反田山崎ビル6階 鈴木国際特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,

[続葉有]

(54) Title: PROPYLENE RESIN COMPOSITION, METHOD FOR PRODUCING PROPYLENE RESIN COMPOSITION, PROPYLENE POLYMER COMPOSITION, MOLDED BODY MADE OF THE PROPYLENE RESIN COMPOSITION, AND ELECTRIC WIRE

(54) 発明の名称: プロピレン系樹脂組成物、プロピレン系樹脂組成物の製造方法、プロピレン系重合体組成物、該プロピレン系樹脂組成物からなる成形体および電線



(57) Abstract: Disclosed is a propylene resin composition characterized by containing 0-80% by weight of a propylene polymer (A) having a melting point not less than 100°C as measured by a differential scanning calorimeter, 5-85% by weight of a specific soft propylene copolymer (B), 0-40% by weight in total of one or more elastomers (C) selected from ethylene elastomers (C1) and styrene elastomers (C2), and 15-80% by weight of an inorganic filler (D). (In this connection, the total of the components (A), (B), (C) and (D) is 100% by weight.) This propylene resin composition contains an inorganic filler at a high ratio, and has excellent elongation at break, low temperature characteristics, whitening resistance, scratch resistance, wear resistance, stress absorption and flame retardance in addition to good flexibility.

(57) 要約: 本発明のプロピレン系樹脂組成物は、(A) 示差走査熱量計で観測される融点が100°C以上のプロピレン系重合体0~80重量%、(B) 特定の軟質プロピレン系共重合体を5~85

[続葉有]

WO 2008/059746 A1



GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD,

添付公開書類:
— 国際調査報告書

重量%、(C) エチレン系エラストマー (C1) およびスチレン系エラストマー (C2) から選ばれる1種以上のエラストマーを合計0~40重量%、および、(D) 無機系充填剤を15~80重量%含む(ここで、(A)、(B)、(C) および (D) 成分の合計量は100重量%である。) ことを特徴とする。本発明のプロピレン系樹脂組成物は、無機系充填剤を高い割合で含み、かつ、良好な柔軟性ととともに、優れた、破断点伸び、低温特性、耐白化性および耐傷付き性、耐摩耗性、応力吸収性、難燃性を有する。

明 細 書

プロピレン系樹脂組成物、プロピレン系樹脂組成物の製造方法、プロピレン系重合体組成物、該プロピレン系樹脂組成物からなる成形体および電線

技術分野

[0001] 本発明は、プロピレン系樹脂組成物、および該組成物からなる成形体に関する。

背景技術

[0002] ポリプロピレン系樹脂は、ポリエチレン系樹脂(ポリエチレン系エラストマー)よりも耐熱性、機械強度、耐傷付き性、耐磨耗性に優れた材料であり、その成形品は幅広い用途に用いられている。一般のポリプロピレンおよび無機系充填剤から得られる成形品も、耐熱性、機械強度に優れるが、その反面、柔軟性、耐衝撃性が劣っている。このため、柔軟性、耐衝撃性のような特性が必要とされる用途には、主にポリエチレン系樹脂が用いられていた。しかしながら、ポリエチレン系樹脂から得られる成形品は耐傷付き性に劣るという問題点があった。

[0003] 一方、ポリプロピレン系樹脂と無機系充填剤(難燃剤)とからなる成形体としては、耐傷付き性が要求される電線またはワイヤーハーネスが知られている。また、特許文献1には、特定のプロピレン重合体を用いた自動車用絶縁電線が開示されている。しかしながら、特許文献1に用いられる成形体は、柔軟性、耐衝撃性に優れているが、耐傷付き性が不十分であった。

[0004] また、一般にポリプロピレン系樹脂からなる成形体はこれらを折り曲げたときの弾性が高く、ポリ塩化ビニルからなる成形体のようなしなやかさ(応力吸収)が発現しない。これはポリプロピレン樹脂の特性に依存するものであり、従来の材料ではこのしなやかさ(応力吸収)を改善することは非常に困難であった。

特許文献1:特開2003-313377号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明の目的は、無機系充填剤を高い割合で含み、かつ、柔軟性、機械強度、破断点伸び、耐熱性、低温特性(低温脆化温度、低温耐衝撃)、耐傷付き性、耐磨耗

性、耐白化性、応力吸収性および難燃性に優れたプロピレン系樹脂組成物を提供することにある。また本発明の目的は、柔軟性、機械強度、破断点伸び、耐熱性、低温特性(低温脆化温度、低温耐衝撃)、耐白化性、難燃性に優れるとともに、より耐傷付き性、耐摩耗性、応力吸収性に優れたプロピレン系樹脂組成物を得ることができる製造方法、また前記プロピレン系樹脂組成物の製造に好適に用いられるプロピレン形重合体組成物を提供することにある。また、本発明の目的は、その組成物からなる成形体、ならびに、該組成物を用いてなる絶縁体および／またはシースを有する電線を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0006] そこで、本発明者らは、鋭意研究を重ねた結果、特定のプロピレン系重合体と特定の軟質プロピレン系重合体を用いることで、無機系充填剤の取り込み性に優れ、柔軟性を保持したまま、従来のエチレン系材料または従来のプロピレン系材料と無機系充填剤とからなる組成物よりも、破断点伸び、耐熱性および耐白化性、耐傷付き性、耐摩耗性、応力吸収性に優れたプロピレン系樹脂組成物が得られることを見出した。さらに、このような特定の軟質プロピレン系重合体を含むプロピレン系樹脂組成物を用いることで、柔軟性、機械強度、破断点伸び、耐熱性、低温特性、耐傷付き性、耐摩耗性、耐白化性、応力吸収性および難燃性に優れた成形体が得られることを見出した。

[0007] すなわち、本発明のプロピレン系樹脂組成物は、
(A) 下記要件(a)を充足するプロピレン系重合体を0～80重量%、
(B) 下記要件(b)を充足する軟質プロピレン系共重合体を5～85重量%、
(C) エチレン系エラストマー(C1)およびスチレン系エラストマー(C2)から選ばれる1種以上のエラストマーを0～40重量%、および、
(D) 無機系充填剤を15～80重量%(ここで、(A)、(B)、(C)および(D)の合計量は100重量%である。)を含むことを特徴としている;
(a): 示差走査熱量測定において観測される融点が100°C以上である、
(b): ASTM D-1238に準拠して230°C、2.16kg荷重にて測定したMFRが0.01

～100g/10分の範囲にあり、かつ下記要件(b-1)または(b-2)のいずれか一つ以上を満たす；

(b-1)：¹³C-NMR法により測定したシンジオタクティックトライアド分率(rr分率)が60%以上である、

(b-2)：プロピレンから導かれる構成単位を55～90モル%の量で含有し、炭素原子数2～20の α -オレフィン(プロピレンを除く)から選ばれる少なくとも1種のオレフィンから導かれる構成単位を10～45モル%(ただしプロピレンから導かれる構成単位と炭素数2～20の α -オレフィン(プロピレンを除く)から導かれる構成単位との合計は100モル%である)の量で含有し、135°Cデカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ (dL/g)と前記MFR(g/10分、230°C、2.16kg荷重)とが関係式：

$$1.50 \times \text{MFR}^{(-0.20)} \leq [\eta] \leq 2.65 \times \text{MFR}^{(-0.20)}$$

を満たす。

[0008] 前記プロピレン系重合体(A)としては、アイソタクティックプロピレン系重合体(A1)またはシンジオタクティックプロピレン系重合体(A2)を用いることが可能である。

[0009] 前記シンジオタクティックプロピレン系重合体(A2)の融点は、145°C以上であることが好ましい。

[0010] 前記無機系充填剤(D)は、金属水酸化物、金属炭酸塩および金属酸化物から選ばれる1種以上であることが好ましい。

[0011] 本発明のプロピレン系樹脂組成物は、前記プロピレン系重合体(A)、軟前記質プロピレン系共重合体(B)、前記エラストマー(C)および前記無機系充填剤(D)の合計100重量部に対して、オイル(E)を0.1～20重量部含むことが好ましく、極性基を有するビニル化合物のグラフト量が0.01～10重量%であるグラフト変性重合体(F)(グラフト変性重合体の重量を100重量%とする。)を0.1～30重量部含むことが好ましい。

[0012] 本発明のプロピレン系樹脂組成物の製造方法は、前記軟質プロピレン系共重合体(B)と、前記グラフト変性重合体(F)とを熔融混練してプロピレン系重合体組成物(G)を製造し、該プロピレン系重合体組成物(G)と前記無機系充填剤(D)と、必要に応じて用いられる前記プロピレン系重合体(A)と、必要に応じて用いられる前記エラスト

マー(C)とを溶融混練することを特徴とする。

[0013] 上記プロピレン系樹脂組成物は、上記の製造方法で得られることが好ましい。

[0014] また本発明のプロピレン系樹脂組成物は、

(A) 下記要件(a)を充足するプロピレン系重合体を0～80重量%、

(B) 下記要件(b)を充足する軟質プロピレン系共重合体を5～85重量%、

(C) エチレン系エラストマー(C1)およびスチレン系エラストマー(C2)から選ばれる1種以上のエラストマーを0～40重量%、および、

(D) 無機系充填剤を15～80重量%(ここで、(A)、(B)、(C)および(D)の合計量は100重量%である。)

を溶融混練して製造されることを特徴としている;

(a): 示差走査熱量測定において観測される融点が100°C以上である、

(b): ASTM D-1238に準拠して230°C、2.16kg荷重にて測定したMFRが0.01～100g/10分の範囲にあり、かつ下記要件(b-1)または(b-2)のいずれか一つ以上を満たす;

(b-1): ^{13}C -NMR法により測定したシンジオタクティックトライアド分率(rr分率)が60%以上である、

(b-2): プロピレンから導かれる構成単位を55～90モル%の量で含有し、炭素原子数2～20の α -オレフィン(プロピレンを除く)から選ばれる少なくとも1種のオレフィンから導かれる構成単位を10～45モル%(ただしプロピレンから導かれる構成単位と炭素数2～20の α -オレフィン(プロピレンを除く)から導かれる構成単位との合計は100モル%である)の量で含有し、135°Cデカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ (dL/g)と前記MFR(g/10分、230°C、2.16kg荷重)とが関係式:

$$1.50 \times \text{MFR}^{(-0.20)} \leq [\eta] \leq 2.65 \times \text{MFR}^{(-0.20)}$$

を満たす。

[0015] 本発明のプロピレン系重合体組成物(G')は、軟質プロピレン系共重合体(B)99～14重量部とグラフト変性重合体(F)1～86重量部とからなり、好ましくは上記軟質プロピレン系共重合体(B)99～50重量部と、グラフト変性重合体(F)1～50重量部とからなる。

[0016] 本発明の成形体は、上記のプロピレン系樹脂組成物からなることを特徴としている。

[0017] 上記成形体は、電線の絶縁体または電線シースであることが好ましい。

[0018] 本発明の電線は、上記のプロピレン系樹脂組成物からなる絶縁体、および／または、シースを備える電線であることを特徴としている。

[0019] 上記電線は、自動車用電線または機器用電線であることが好ましい。

発明の効果

[0020] 本発明のプロピレン系樹脂組成物は、無機系充填剤を高い割合で含み、かつ、良好な柔軟性ととも、優れた、破断点伸び、低温特性、耐白化性および耐傷付き性、耐摩耗性、応力吸収性、難燃性を有する。

[0021] 本発明のプロピレン系樹脂組成物中に、オイルが含まれている場合には、該プロピレン系樹脂組成物は、特に柔軟性、耐傷付き性、耐低温特性に優れる。また本発明のプロピレン系樹脂組成物中に、グラフト変性重合体が含まれている場合には、該プロピレン系樹脂組成物は、特に耐摩耗性、耐白化性、低温特性に優れる。

[0022] また本発明のプロピレン系樹脂組成物の製造方法によれば、柔軟性、破断点伸び、難燃性に優れるとともに、さらに低温特性、耐傷付き性、耐摩耗性、応力吸収性に優れたプロピレン系樹脂組成物を得ることができる。

[0023] 本発明のプロピレン系重合体組成物は前記プロピレン系樹脂組成物の製造に好適に用いられ、これにより特に耐傷付き性、低温特性に優れたプロピレン系樹脂組成物を得ることができる。さらに、本発明のプロピレン系樹脂組成物は、無機系充填剤を高い割合で含むことから、難燃性に優れた成形体、特に電線などに好適に利用できる。

図面の簡単な説明

[0024] [図1]図1は、本発明の実施例記載のシンジオタクティックプロピレン重合体(A-1)について、特定の等温結晶化温度(T_{iso})と該温度における半結晶化時間($t_{1/2}$)との関係をプロットした図である。なお、太線で囲まれた部分は、本発明の好ましいシンジオタクティックプロピレン重合体(A2)の好ましい性質である不等式(Eq-1)の領域を示す。また参考までに実施例では使用しないが、(A2)の好ましい性質である不等式(E

q-1)の範囲に入るポリマー(AA-6)についてもプロットが示されている。また、(A2)の範囲内であり、不等式(Eq-1)は満たさないポリマー(AA-2)についてもプロットしている。

[図2]図2は、本発明に用いられる(A2)成分または(B)成分に該当するポリマーと、アイソタクティックプロピレン系重合体について、MFRと $[\eta]$ との関係をプロットした図である。なお太線で囲まれた部分は、本発明に用いられる(B)成分の好ましい性質のうちの1つである要件(b-2)で規定される領域を示し、破線は(b-2)の好ましい範囲を示す。

発明を実施するための最良の形態

[0025] 以下、本発明について具体的に説明する。

[0026] (A)プロピレン系重合体

本発明で用いられるプロピレン系重合体(A)としては、プロピレン単独重合体またはプロピレンと少なくとも1種のプロピレン以外の炭素原子数が2~20の α -オレフィンとの共重合体を挙げることができる。ここで、プロピレン以外の炭素原子数が2~20の α -オレフィンとしては、エチレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどが挙げられるが、エチレンまたは炭素原子数が4~10の α -オレフィンが好ましい。

[0027] これらの α -オレフィン、プロピレンとランダム共重合体を形成してもよく、ブロック共重合体を形成してもよい。

[0028] これらの α -オレフィンから導かれる構成単位は、ポリプロピレン中に35モル%以下、好ましくは30モル%以下の割合で含んでいてもよい。プロピレン系重合体(A)は、ASTM D 1238 に準拠して230℃、荷重2.16kgで測定されるメルトフローレート(MFR)が0.01~1000g/10分、好ましくは0.05~100g/10分の範囲にあることが望ましい。

[0029] 前記プロピレン系重合体(A)の示差走査熱量計で観測される融点は100℃以上、好ましくは100~170℃、より好ましくは110~165℃である。

[0030] 前記プロピレン系重合体(A)はアイソタクティック構造、シンジオタクティック構造の

どちらも用いることができ、後述するように軟質プロピレン系共重合体(B)との相容性に合わせて選択することができる。

- [0031] 次に前記プロピレン系重合体(A)の形態の一つである(A1)アイソタクティックプロピレン系重合体について以下に詳細に記載する。
- [0032] 前記プロピレン系重合体(A)の形態の一つである(A1)アイソタクティックプロピレン系重合体としては、耐熱性に優れるホモポリプロピレン(通常プロピレン以外の共重合成分が3mol%以下である公知のもの)、耐熱性と柔軟性のバランスに優れるブロックポリプロピレン(通常3~30wt%のノルマルデカン溶出ゴム成分を有する公知のもの)、さらには柔軟性と透明性のバランスに優れるランダムポリプロピレン(通常示差走査熱量計DSCにより測定される融解ピークが100°C以上、好ましくは110°C~150°Cの範囲にある公知のもの)が目的の物性を得るために選択して、または融点や剛性の異なるの2種類以上の成分併用して用いることが可能である。
- [0033] このようなアイソタクティックプロピレン系重合体(A1)は、例えばマグネシウム、チタン、ハロゲンおよび電子供与体を必須成分として含有する固体触媒成分と有機アルミニウム化合物および電子供与体からなるチーグラール触媒系、またはメタロセン化合物を触媒の一成分として用いたメタロセン触媒系でプロピレンを重合あるいはプロピレンと他の α -オレフィンとを共重合することにより製造することができる。
- [0034] 次に前記プロピレン系重合体(A)の形態の一つであるシンジオタクティックプロピレン系重合体(A2)について以下に詳細に記載する。
- [0035] 前記シンジオタクティックプロピレン系重合体(A2)は、プロピレンから導かれる構成単位90mol%以上と、エチレンおよび炭素原子数4~20の α -オレフィンから選ばれる一種以上から導かれる構成単位を10mol%未満含む(但し、合計して100mol%)。
- [0036] ここで、炭素原子数4~20の α -オレフィンとしては、エチレン、1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどが挙げられる。なお、前記プロピレン系重合体においては通常、プロピレンから導かれる構成単位が90mol%以上とプロピレンと炭素原子数2~20

の α -オレフィンから導かれる構成単位を10mol%未満含むプロピレン重合体(但し、合計して100mol%)であり、好ましくはプロピレンから導かれる構成単位が91mol%以上とプロピレンと炭素原子数2~20の α -オレフィンから導かれる構成単位を9mol%未満含むプロピレン重合体(但し、合計して100mol%)である。

[0037] 本発明に係わるシンジオタクティックプロピレン系重合体(A2)は下記要件[1]~[2]のすべてを満たすことが好ましい。

[1] ^{13}C -NMRにより測定されるシンジオタクティックペンタッド分率(rrrr)が85%以上である。

[2] 示差走査熱量計(以下DSCとする)より求められる融点(T_m)が100°C以上である。

[0038] 以下に、要件[1]~[2]について具体的に説明する。

要件 [1]

シンジオタクティックプロピレン系重合体(A2)の ^{13}C -NMR法により測定されたシンジオタクティックペンタッド分率(rrrr分率、ペンタッドシンジオタクティシター)は、85%以上、好ましくは90%以上、より好ましくは93%以上、さらに好ましくは94%以上であり、rrrr分率がこの範囲にある重合体(A2)は、成形性、耐熱性、透明性および剛性に優れ、結晶性のポリプロピレンとしての特性が良好で好ましい。後述するような触媒系を用い、後述するような重合条件を設定することで、rrrr分率がこの範囲にある重合体(A2)を製造できる。なおrrrr分率の上限は特にはないが、100%以下であり、通常例えば99%以下である。

[0039] このシンジオタクティックペンタッド分率(rrrr分率)は、以下のようにして測定される。

[0040] rrrr分率は、 ^{13}C -NMRスペクトルにおけるPrrrr(プロピレン単位が5単位連続してシンジオタクティック結合した部位における第3単位目のメチル基に由来する吸収強度)およびPw(プロピレン単位の全メチル基に由来する吸収強度)の吸収強度から下記式(1)により求められる。

[0041]
$$\text{rrrr分率} = \text{Prrrr} / \text{Pw} \cdots (1)$$

NMR測定は、たとえば次のようにして行われる。すなわち、試料0.35gをヘキサクロブタジエン2.0mlに加熱溶解させる。この溶液をガラスフィルター(G2)で濾過し

た後、重水素化ベンゼン0.5mlを加え、内径10mmのNMRチューブに装入する。そして日本電子製GX-500型NMR測定装置を用い、120°Cで¹³C-NMR測定を行う。積算回数は、10,000回以上とする。

要件 [2]

シンジオタクティックプロピレン系重合体(A2)の示差走査熱量測定(DSC)により得られる融点(T_m)は高いほど好ましく、具体的には156°C以上、155°C以上、150°C以上、147°C以上、145°C以上、115°C以上、100°C以上の順に好ましい。なお、融点(T_m)の上限は、特にはないが、通常はたとえば170°Cである。

[0042] さらに、この融点(T_m)と同時に測定される、シンジオタクティックプロピレン系重合体(A2)の融解熱量(ΔH)は大きいほど好ましく、具体的には55mJ/mg以上、52mJ/mg以上、40mJ/mg以上、20mJ/mg以上、10mJ/mg以上の順に好ましい。なお融解熱量(ΔH)の上限は、特にはないが、通常は、たとえば120mJ/mgである。

[0043] 示差走査熱量測定はたとえば次のようにして行われる。試料5mg程度を専用アルミパンに詰め、(株)パーキンエルマー社製DSCPyris1またはDSC7を用い、30°Cから200°Cまでを320°C/minで昇温し、200°Cで5分間保持したのち、200°Cから30°Cまでを10°C/minで降温し、30°Cでさらに5分間保持し、次いで10°C/minで昇温する際の吸熱曲線より融点を求める。なお、DSC測定時に、複数のピークが検出される場合は、最も高温側で検出されるピーク温度を融点(T_m)と定義する。融点(T_m)がこの範囲にある重合体(A2)は、成形性、耐熱性および機械特性に優れ、結晶性のポリプロピレンとしての特性が良好で好ましい。後述するような触媒系を用い、後述するような重合条件を設定することで、融点(T_m)がこの範囲にある重合体(A2)を製造できる。

[0044] 前記シンジオタクティックプロピレン系重合体(A2)は、前記要件[1]および[2]に加えて、さらに下記要件[3]を満たすことが好ましい。

[3]: ノルマルデカン可溶部量が1重量%以下である。

[0045] 以下、要件[3]について具体的に説明する。

[0046] 要件 [3]

シンジオタクティックプロピレン系重合体(A2)のノルマルデカン可溶部量は、1wt

%以下、好ましくは0.8wt%以下、さらに好ましくは0.6wt%以下である。このノルマルデカン可溶部量はシンジオタクティックプロピレン重合体ないし該重合体から得られる成形体のブロッキング特性に密接した指標であり、通常ノルマルデカン可溶部量が少ないということは低結晶性成分量が少ないことを意味する。すなわち、要件[3]をも満たすシンジオタクティックプロピレン系重合体(A2)は極めて良好な耐ブロッキング特性を備える。

[0047] 前記シンジオタクティックプロピレン系重合体(A2)は下記要件[a]~[d]をも満たすことが好ましい。

[a] 引張り弾性率が150~2000MPaの範囲にある。

[b] 引張破断強度が15MPa以上である。

[c] 厚さ1mmのプレスシートの内部ヘイズ値が50%以下である。

[d] 針侵入温度が100°C以上である。

以下、要件[a]~[d]について詳説する。

[0048] 要件 [a]

シンジオタクティックプロピレン系重合体(A2)の引張り弾性率は、150MPa~2000MPa、好ましくは300MPa~1800MPa、より好ましくは500MPa~1500MPaの範囲にある。

[0049] 具体的には、この引張り弾性率は以下の手順によって測定される値である。まず、1mm厚プレスシートを、JIS K6301に準拠して、JIS3号ダンベル用オーダーンベルにより打ち抜き、評価試料に供する。測定にはたとえば、インストロンコーポレーション社製引張試験機Inston1123を用いて、スパン間:30mm、引張り速度30mm/minで23°Cにて引張り弾性率を測定し、3回の測定の平均値を採用する。

[0050] 引張り弾性率がこの範囲シンジオタクティックプロピレン系重合体(A2)は、機械特性と強度に優れ、結晶性のポリプロピレンとしての特性が良好で好ましい。後述するような触媒系を用い、後述するような重合条件を設定することで、引張り弾性率がこの範囲にある重合体(A2)を製造できる。

[0051] 要件 [b]

前記シンジオタクティックプロピレン系重合体(A2)の引張り破断強度は、15MPa

以上、好ましくは18MPa以上、より好ましくは20MPa以上、さらに好ましくは30MPa以上の範囲にある。

[0052] 具体的には、この引張り破断強度は以下の手順によって測定される値である。まず、1mm厚プレスシートを、JIS K6301に準拠して、JIS3号ダンベル用オーダーンベルにより打ち抜き、評価試料に供する。測定にはたとえば、インストロンコーポレーション社製引張試験機Inston1123を用いて、スパン間:30mm、引張り速度30mm/minで23°Cにて引張り破断強度を測定し、3回の測定の平均値を採用する。

[0053] 引張り破断強度がこの範囲にあるシンジオタクティックプロピレン系重合体(A2)は、結晶性のポリプロピレンとしての特性が良好であり好ましい。後述するような触媒系を用い、後述するような重合条件を設定することで、引張り破断強度がこの範囲にある重合体(A2)を製造できる。

[0054] 要件 [c]

シンジオタクティックプロピレン系重合体(A2)の内部ヘイズは50%以下、好ましくは45%以下である。

[0055] この内部ヘイズの値は、厚さ1mmのプレスシート試験片を用いて、日本電色工業(株)製のデジタル濁度計「NDH-20D」にて内部ヘイズを測定した場合の、2回の測定の平均値である。

[0056] 内部ヘイズがこの範囲にあるシンジオタクティックプロピレン系重合体(A2)は、透明性に優れ、結晶性のポリプロピレンとしての特性が良好で好ましい。後述するような触媒系を用い、後述するような重合条件を設定することで、内部ヘイズがこの範囲にある重合体(A2)を製造できる。

[0057] 要件 [d]

シンジオタクティックプロピレン系重合体(A2)の針侵入温度は、100°C以上、より好ましくは115°C以上の範囲である。針侵入温度(TMA測定により求められる軟化点ということがある)は、以下のように測定することができる。

[0058] セイコー(株)社製SS-120または、TA Instrument社製Q-400を用いて、厚さ1mmのプレスシート試験片を用いて、昇温速度5°C/minで1.8mmφの平面圧子に2kgf/cm²の圧力をかけ、TMA曲線より、針侵入温度(°C)を求める。

[0059] 針侵入温度がこの範囲にあるシンジオタクティックプロピレン系重合体(A2)は、耐熱性に優れ、結晶性のポリプロピレンとしての特性が良好で好ましい。後述するような触媒系を用い、後述するような重合条件を設定することで、針侵入温度がこの範囲にある重合体(A2)を製造できる。

[0060] シンジオタクティックプロピレン重合体(A2)は、示差走査熱量計(DSC)測定で求めた等温結晶化温度を T_{iso} 、等温結晶化温度 T_{iso} における半結晶化時間を $t_{1/2}$ とした場合、 $110 \leq T_{iso} \leq 150$ (°C)の範囲において下記式(Eq-1)を満たし、

[0061] [数1]

$$1.67 \times 10^{-4} \exp(0.10 \times T_{iso}) \leq t_{1/2} \leq 5.56 \times 10^{-4} \exp(0.12 \times T_{iso}) \quad \text{---- (Eq-1)}$$

[0062] 好ましくは、下記式(Eq-2)を満たし、

[0063] [数2]

$$1.67 \times 10^{-4} \exp(0.10 \times T_{iso}) \leq t_{1/2} \leq 3.71 \times 10^{-4} \exp(0.12 \times T_{iso}) \quad \text{---- (Eq-2)}$$

[0064] さらに好ましくは下記式(Eq-3)を満たす。

[0065] [数3]

$$1.67 \times 10^{-4} \exp(0.10 \times T_{iso}) \leq t_{1/2} \leq 2.23 \times 10^{-4} \exp(0.12 \times T_{iso}) \quad \text{---- (Eq-3)}$$

[0066] 等温結晶化測定により求められる半結晶化時間($t_{1/2}$)は等温結晶化過程でのDSC熱量曲線とベースラインとの間の面積を全熱量とした場合、50%熱量に到達した時間である。〔新高分子実験講座8 高分子の物性(共立出版株式会社)参照〕

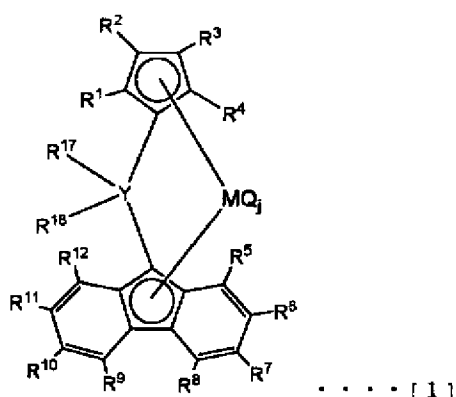
半結晶化時間($t_{1/2}$)測定は次のようにして行われる。試料5mg程度を専用アルミパンに詰め、(株)パーキンエルマー社製DSCPyris1またはDSC7を用い、30°Cから200°Cまでを320°C/minで昇温し、200°Cで5分間保持したのち、該温度(200°C)から各等温結晶化温度までを320°C/minで降温し、その等温結晶化温度に保持して得られたDSC曲線から半結晶化時間($t_{1/2}$)を求める。ここで半結晶化時間($t_{1/2}$)は等温結晶化過程開始時間(200°Cから等温結晶化温度に到達した時刻) $t=0$ として求める。本発明で用いられるシンジオタクティックプロピレン重合体(A2)については上記のようにして $t_{1/2}$ を求めることができるが、ある等温結晶化温度、例えば110°Cで

結晶化しない場合は、便宜的に110°C以下の等温結晶化温度で測定を数点実施し、その外挿値より半結晶化時間($t_{1/2}$)を求める。

[0067] 上記(Eq-1)を満たすシンジオタクティックプロピレン重合体(A2)は、既存のものに比べて成形性が格段に優れる。ここで成形性が優れるとは、射出、インフレーション、ブロー、押出またはプレス等の成形を行う場合、熔融状態から固化するまでの時間が短いことを示す。また、このようなシンジオタクティックプロピレン重合体(A2)は成形サイクル性、形状安定性、長期生産性などが優れる。

[0068] シンジオタクティックプロピレン系重合体(A2)の製造の際の触媒としては、下記一般式[1]で表される架橋メタロセン化合物(K)と、有機アルミニウムオキシ化合物(L1)、前記架橋メタロセン化合物(K)と反応してイオン対を形成する化合物(L2)、および有機アルミニウム化合物(L3)から選ばれる少なくとも1種以上の化合物(L)とからなる重合用触媒(cat-1)、または該触媒(cat-1)が粒子状担体(P)に担持された重合用触媒(cat-2)が好適に利用されるが、生成する重合体がプロピレン重合体(A)成分の要件を満たす限りは該触媒に何ら限定されない。

[0069] [化1]



[0070] 前記一般式[1]において、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は水素原子、炭化水素基およびケイ素含有基から選ばれ、 R^2 と R^3 とは互いに結合して環を形成していても良く、 R^5 、 R^6 、 R^8 、 R^9 、 R^{11} および R^{12} は水素、炭化水素基およびケイ素含有基から選ばれ、 R^7 および R^{10} の2つの基は水素原子ではなく、炭化水素基およびケイ素含有基から選ばれそれ

ぞれ同一でも異なってもよく、 R^5 と R^6 、 R^7 と R^8 、 R^8 と R^9 、 R^9 と R^{10} 、および R^{11} と R^{12} から選ばれる一つ以上の隣接基組み合わせにおいて該隣接基は相互に結合して環を形成していてもよい。

[0071] R^{17} および R^{18} は、水素原子、炭素数1～20の炭化水素基またはケイ素原子含有基であり、相互に同一でも異なってもよく、置換基は互いに結合して環を形成してもよい。

[0072] MはTi、ZrまたはHfであり、Yは炭素であり、Qはハロゲン、炭化水素基、アニオン配位子、および孤立電子対で配位可能な中性配位子から同一のまたは異なる組み合わせで選ばれ、jは1～4の整数である。

[0073] 以下に、この定義を満たす化合物(K)の具体例を示す：

シクロプロピリデン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジtert-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、シクロブチリデン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジtert-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、シクロペンチリデン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジtert-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、シクロヘキシリデン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジtert-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、シクロヘプチリデン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジtert-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジベンジルメチレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジベンジルメチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ n -ブチルメチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ n -ブチルメチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジ(2,4,6-トリメチルフェニル)-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ n -ブチルメチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジフェニル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ n -ブチルメチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジ(3,5-ジメチルフェニル)-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ n -ブチルメチレン(シクロペンタジエニル)(2,3,6,7-テトラtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ n -ブチルメチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジ(4-メチルフェニル)-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ n -ブチルメチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジナフチル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジル

コニウムジクロリド、ジ n -ブチルメチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジ(4-tert-ブチルフェニル)-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、

ジイソブチルメチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジイソブチルメチレン(シクロペンタジエニル(2,7-ジ(2,4,6-トリメチルフェニル)-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジイソブチルメチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジフェニル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジイソブチルメチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジ(3,5-ジメチルフェニル)-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジイソブチルメチレン(シクロペンタジエニル)(2,3,6,7-テトラtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジイソブチルメチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジ(4-メチルフェニル)-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジイソブチルメチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジナフチル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジイソブチルメチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジ(4-tert-ブチルフェニル)-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジベンジルメチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド[他には1,3-ジフェニルイソプロピリデン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリドとも言われる。以下については別名省略]、ジベンジルメチレン(シクロペンタジエニル(2,7-ジ(2,4,6-トリメチルフェニル)-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジベンジルメチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジフェニル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジベンジルメチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジ(3,5-ジメチルフェニル)-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジベンジルメチレン(シクロペンタジエニル)(2,3,6,7-テトラtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジベンジルメチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジ(4-メチルフェニル)-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジベンジルメチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジナフチル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジベンジルメチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジ(4-tert-ブチルフェニル)-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、

ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジフェニル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(ベンズヒドリル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(ベンズヒドリル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジフェニル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(クミル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(クミル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジフェニル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(1-フェニル-エチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(1-フェニル-エチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジフェニル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(シクロヘキシルメチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(シクロヘキシルメチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジフェニル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(シクロペンチルメチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(シクロペンチルメチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジフェニル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(ナフチルメチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(ナフチルメチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジフェニル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(ビフェニルメチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(ビフェニルメチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジフェニル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、

(ベンジル) (n-ブチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(ベンジル) (n-ブチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジフェニル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(ベンジル) (クミル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジtert-ブ

チルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(ベンジル)(クミル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジフェニル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、シクロプロピリデン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、シクロプロピリデン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジフェニル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、シクロブチリデン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、シクロブチリデン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジフェニル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、シクロペンチリデン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、シクロペンチリデン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジフェニル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、シクロヘキシリデン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、シクロヘキシリデン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジフェニル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、シクロヘプチリデン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、シクロヘプチリデン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジフェニル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジベンジルメチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジメチル-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ_n-ブチルメチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジメチル-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジベンジルメチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジクミル-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ_n-ブチルメチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジクミル-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジベンジルメチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジ(トリメチルシリル)-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ_n-ブチルメチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジ(トリメチルシリル)-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジベンジルメチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジフェニル-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ_n-ブチルメチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジフェニル-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジベンジルメチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジベンジル-ブチルフルオレ

ニル)ジルコニウムジクロリド、ジ_n-ブチルメチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジベンジル-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジベンジルメチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジメチル-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ_n-ブチルメチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジメチル-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、

ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジフェニル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジフェニル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジフェニル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(m-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(m-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジフェニル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-ブロモフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-ブロモフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジフェニル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(m-トリフルオロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(m-トリフルオロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジフェニル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリフルオロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-tert-ブチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-tert-ブチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、

ニル)(2,7-ジフェニル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-n-ブチルフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-n-ブチルフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジフェニル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-ビフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-ビフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジフェニル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(1-ナフチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(1-ナフチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジフェニル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(2-ナフチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(2-ナフチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジフェニル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(ナフチルメチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(ナフチルメチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジフェニル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-イソプロピルフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-イソプロピルフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジフェニル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(ビフェニルメチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(ビフェニルメチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジフェニル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジフェニルシリレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジフェニルシリレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジフェニル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、等を例示することができる。

[0074] 上記例示化合物の中では、式[1]におけるR⁶、R¹¹がフェニル基、トリル基、t-ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基、トリメチルフェニル基、ビフェニル基などのアリール基または置換アリール基であるものが、高い融点を示すシンジオタクティックプロピ

レン系重合体(A2)を与えるので好ましく用いられる。

[0075] さらには上記例示化合物の「ジルコニウム」を「ハフニウム」や「チタニウム」に変えた化合物や、「ジクロリド」が「ジフロライド」、「ジブロミド」、「ジアイオダイド」や、「ジクロリド」が「ジメチル」や「メチルエチル」となった架橋メタロセン化合物も同様に例示できる。

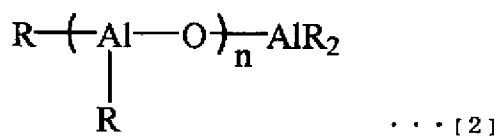
[0076] 前記した架橋メタロセン化合物(K)は公知の方法によって製造可能であり、特に製造法が限定されるわけではない。公知の製造方法としてたとえば、本出願人によるWO2001/27124号およびWO2004/087775号に記載された製造方法を挙げることができる。また、このようなメタロセン化合物は、単独でまたは2種以上組み合わせて用いることができる。

[0077] 前記重合用触媒は、有機アルミニウムオキシ化合物(L1)、前記架橋メタロセン化合物(K)と反応してイオン対を形成する化合物(L2)、および有機アルミニウム化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物(L3)から選ばれる。重合体(A2)の製造の際の触媒は、さらに必要に応じて、粒子状担体(P)から構成される。以下、各成分について具体的に説明する。

[0078] 有機アルミニウムオキシ化合物(L1)：

有機アルミニウムオキシ化合物(L1)としては、従来公知のアルミノキサンをそのまま使用できる。具体的には、下記一般式[2]

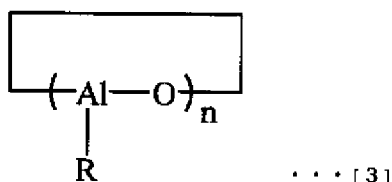
[0079] [化2]



[0080] (上記式[2]において、Rは、それぞれ独立に炭素数1～10の炭化水素基、nは2以上の整数を示す。)

および／または一般式[3]

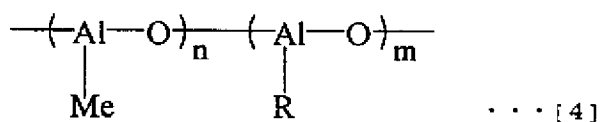
[0081] [化3]



[0082] (上記式[3]において、Rは炭素数1～10の炭化水素基、nは2以上の整数を示す。)で代表される化合物を挙げることができ、特にRがメチル基であり、nが3以上、好ましくは10以上のメチルアルミノキサンが利用される。これらのアルミノキサン類に若干の有機アルミニウム化合物が混入していても差し支えない。

[0083] また、有機アルミニウムオキシ化合物(L1)としては下記[4]のような修飾メチルアルミノキサン等も挙げられる。

[0084] [化4]



[0085] (上記一般式[4]において、Rは炭素数1～10の炭化水素基、それぞれ独立にm、nは2以上の整数を示す。)

[0086] この修飾メチルアルミノキサンはトリメチルアルミニウムとトリメチルアルミニウム以外のアルキルアルミニウムを用いて調製されるものである。このような化合物[4]は一般にMMAOと呼ばれている。このようなMMAOはたとえば、US4960878等で挙げられている方法で調製してもよいし、市販品をそのまま使用することもできる。

[0087] 架橋メタロセン化合物(K)と反応してイオン対を形成する化合物(L2);

架橋メタロセン化合物(K)と反応してイオン対を形成する化合物(L2) (以下、「イオン性化合物」と略称する場合がある。)としては、特開平1-501950号公報やUS5321106号などに記載されたルイス酸、イオン性化合物、ボラン化合物およびカルボラン化合物などを挙げることができる。さらに、ヘテロポリ化合物およびイソポリ化合物も挙げることができる。

[0088] 有機アルミニウム化合物(L3);

オレフィン重合触媒を形成する有機アルミニウム化合物(L3)としては、たとえば下

記一般式[5]で表される有機アルミニウム化合物などを挙げるができる。



(式中、 R^a および R^b は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示し、 X はハロゲン原子を示し、 m は $0 < m \leq 3$ 、 n は $0 \leq n < 3$ 、 p は $0 \leq p < 3$ 、 q は $0 \leq q < 3$ の数であり、かつ $m+n+p+q=3$ である。)

[0090] このような化合物の具体例として、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリ n -ブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウムなどのトリ n -アルキルアルミニウム；

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、トリ sec -ブチルアルミニウム、トリ $tert$ -ブチルアルミニウム、トリ2-メチルブチルアルミニウム、トリ3-メチルヘキシルアルミニウム、トリ2-エチルヘキシルアルミニウムなどのトリ分岐鎖アルキルアルミニウム；

トリシクロヘキシルアルミニウム、トリシクロオクチルアルミニウムなどのトリシクロアルキルアルミニウム；

トリフェニルアルミニウム、トリトリルアルミニウムなどのトリアリールアルミニウム；

ジイソプロピルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのジアルキルアルミニウムハイドライド；

一般式 $(i-C_4H_9)_x Al(C_5H_{10})_y$ (式中、 x 、 y 、 z は正の数であり、 $z \leq 2x$ である。)などで表されるイソプレニルアルミニウムなどのアルケニルアルミニウム；

イソブチルアルミニウムメトキシド、イソブチルアルミニウムエトキシドなどのアルキルアルミニウムアルコキシド；

ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジブチルアルミニウムブトキシドなどのジアルキルアルミニウムアルコキシド；

エチルアルミニウムセスキエトキシド、ブチルアルミニウムセスキブトキシドなどのアルキルアルミニウムセスキアルコキシド；

一般式 $R^a_{2.5} Al(OR^b)_{0.5}$ などで表される平均組成を有する部分的にアルコキシ化されたアルキルアルミニウム；

ジエチルアルミニウムフェノキシド、ジエチルアルミニウム(2,6- $tert$ -ブチル-4-メチ

ルフェノキシド)などのアルキルアルミニウムアリーロキシド;

ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジブチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミド、ジイソブチルアルミニウムクロリドなどのジアルキルアルミニウムハライド;

エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキブロミドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド;

エチルアルミニウムジクロリドなどのアルキルアルミニウムジハライドなどの部分的にハロゲン化されたアルキルアルミニウム;

ジエチルアルミニウムヒドリド、ジブチルアルミニウムヒドリドなどのジアルキルアルミニウムヒドリド;

エチルアルミニウムジヒドリド、プロピルアルミニウムジヒドリドなどのアルキルアルミニウムジヒドリドなどその他の部分的に水素化されたアルキルアルミニウム;

エチルアルミニウムエトキシクロリド、ブチルアルミニウムブトキシクロリド、エチルアルミニウムエトキシブロミドなどの部分的にアルコキシ化およびハロゲン化されたアルキルアルミニウムなどを挙げることができる。

[0091] 入手容易性の点から、有機アルミニウム化合物(L3)としては、トリメチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムが好んで用いられる。

[0092] また、重合体(A2)の製造の際の触媒は、前記一般式[1]で表される架橋メタロセン化合物(K)、並びに有機アルミニウムオキシ化合物(L1)、前記架橋メタロセン化合物(K)と反応してイオン対を形成する化合物(L2)、および有機アルミニウム化合物(L3)から選ばれる少なくとも1種の化合物(L)とともに、必要に応じて粒子状担体(P)を用いることもできる。

粒子状担体(P)

前記粒子状担体(P)は、無機または有機の化合物であって、顆粒状ないしは微粒子状の固体である。このうち無機化合物としては、多孔質酸化物、無機塩化物、粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物が好ましい。

[0093] 多孔質酸化物として、具体的には SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 B_2O_3 、 CaO 、 ZnO 、 BaO 、 ThO_2 など、またはこれらを含む複合物または混合物、たとえば天然ま

たは合成ゼオライト、 $\text{SiO}_2\text{-MgO}$ 、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-MgO}$ などを使用することができる。これらのうち、 SiO_2 および／または Al_2O_3 を主成分とするものが好ましい。

- [0094] なお、上記無機酸化物は、少量の Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 CaCO_3 、 MgCO_3 、 Na_2SO_4 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 BaSO_4 、 KNO_3 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、 Na_2O 、 K_2O 、 Li_2O などの炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、酸化物成分を含有していても差し支えない。
- [0095] 無機ハロゲン化物としては、 MgCl_2 、 MgBr_2 、 MnCl_2 、 MnBr_2 等が用いられる。無機ハロゲン化物は、そのまま用いてもよいし、ボールミル、振動ミルにより粉砕した後、に用いてもよい。また、アルコールなどの溶媒に無機ハロゲン化物を溶解させた後、析出剤によって微粒子状に析出させたものを用いることもできる。
- [0096] 前記粘土は、通常粘土鉱物を主成分として構成される。また、前記イオン交換性層状化合物は、イオン結合などによって構成される面が互いに弱い結合力で平行に積み重なった結晶構造を有する化合物であり、含有するイオンが交換可能なものである。大部分の粘土鉱物はイオン交換性層状化合物である。また、これらの粘土、粘土鉱物、イオン交換性層状化合物としては、天然産のものに限らず、人工合成物を使用することもできる。また、粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物として、粘土、粘土鉱物、また、六方細密パッキング型、アンチモン型、 CdCl_2 型、 CdI_2 型などの層状の結晶構造を有するイオン結晶性化合物などを例示することができる。
- [0097] 前記イオン交換性層状化合物は、イオン交換性を利用し、層間の交換性イオンを別の大きな嵩高いイオンと交換することにより、層間が拡大した状態の層状化合物であってもよい。好ましいものは粘土または粘土鉱物であり、特に好ましいものはモンモリロナイト、バーミキュライト、ペクトライト、テニオライトおよび合成雲母である。
- [0098] また、有機化合物としては、粒径が $3\sim 300\ \mu\text{m}$ 、粒径が $10\sim 300\ \mu\text{m}$ の範囲にある顆粒状ないしは微粒子状固体を挙げることができる。具体的には、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテンなどの炭素原子数が $2\sim 14$ の α -オレフィン、を主成分として生成される(共)重合体またはビニルシクロヘキサン、スチレンを主成分として生成される(共)重合体、およびそれらの変成体を例示することができる。
- [0099] また、前記重合用触媒の触媒成分として、必要に応じてアルコール類、フェノール

性化合物、カルボン酸、リン化合物およびスルホン酸塩等の有機化合物成分(E)を含むこともできる。

[0100] 重合の際には、各化合物の使用法、添加順序は任意に選ばれるが、以下のような方法が例示される。

- (1) 化合物(K)を単独で重合器に添加する方法。
- (2) 化合物(K)および化合物(L)を任意の順序で重合器に添加する方法。
- (3) 化合物(K)を粒子状担体(P)に担持した触媒、および化合物(L)を任意の順序で重合器に添加する方法。
- (4) 化合物(L)を粒子状担体(P)に担持した触媒、および化合物(K)を任意の順序で重合器に添加する方法。
- (5) 化合物(K)と化合物(L)とを粒子状担体(P)に担持した触媒を重合器に添加する方法。

[0101] 上記(2)~(5)の方法においては、各触媒の少なくとも2つ以上は予め接触されていてもよい。

[0102] 化合物(L)が担持されている上記(4)、(5)の各方法においては、必要に応じて担持されていない化合物(L)を、任意の順序で添加してもよい。この場合化合物(L)は、同一でも異なってもよい。

[0103] また、上記の粒子状担体(P)に化合物(K)が担持された固体触媒成分、粒子状担体(P)に化合物(K)および化合物(L)が担持された固体触媒成分は、オレフィンが予備重合されていてもよく、予備重合された固体触媒成分上に、さらに、触媒成分が担持されていてもよい。

[0104] 本発明では、重合は溶液重合、懸濁重合などの液相重合法または気相重合法のいずれにおいても実施できる。液相重合法において用いられる不活性炭化水素媒体として具体的には、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；エチレンクロリド、クロルベンゼン、ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素またはこれらの混合物などを挙げることができ、オレフィン自身を溶媒として用いること

もできる。

- [0105] 上記のようなオレフィン重合用触媒を用いて、オレフィンの重合を行うに際して、化合物(K)は、反応容積1リットル当たり、通常 10^{-9} ~ 10^{-1} モル、好ましくは 10^{-8} ~ 10^{-2} モルになるような量で用いられる。
- [0106] 化合物(L1)は、化合物(L1)と、化合物(K)中の全遷移金属原子(M)とのモル比 $[(L1)/M]$ が通常0.01~5000、好ましくは0.05~2000となるような量で用いられる。化合物(L2)は、化合物(L2)と、化合物(K)中の全遷移金属原子(M)とのモル比 $[(L2)/M]$ が、通常1~10、好ましくは1~5となるような量で用いられる。化合物(L3)は、化合物(L3)中のアルミニウム原子と、化合物(K)中の全遷移金属原子(M)とのモル比 $[(L3)/M]$ が、通常10~5000、好ましくは20~2000となるような量で用いられる。
- [0107] 成分(E)は、化合物(L)が化合物(L1)の場合には、モル比 $[(E)/(L1)]$ が通常0.01~10、好ましくは0.1~5となるような量で、化合物(L)が化合物(L2)の場合には、モル比 $[(E)/(L2)]$ が通常0.01~10、好ましくは0.1~5となるような量で、化合物(L)が化合物(L3)の場合には、モル比 $[(E)/(L3)]$ が通常0.01~2、好ましくは0.005~1となるような量で用いられる。
- [0108] また、このようなオレフィン重合触媒を用いたオレフィンの重合温度は、通常-50~+200°C、好ましくは0~170°Cの範囲である。重合圧力は、通常常圧~10MPaゲージ圧、好ましくは常圧~5MPaゲージ圧の条件下であり、重合反応は、回分式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行うことができる。さらに重合を反応条件の異なる2段以上に分けて行うことも可能である。得られるオレフィン重合体の分子量は、重合系に水素を存在させるか、または重合温度を変化させることによっても調節することができる。さらに、使用する化合物(L)の量により調節することもできる。水素を添加する場合、その量はオレフィン1kgあたり0.001~100NL程度が適当である。

(B)軟質プロピレン系共重合体

本発明で用いられる軟質プロピレン系共重合体(B)は、下記要件(b)を充足する。
(b):ASTM D-1238に準拠して230°C、2.16kg荷重にて測定したMFRが0.0

1～100g/10分の範囲にあり、かつ下記要件(b-1)または(b-2)のいずれか一つ以上を満たす；

(b-1)： ^{13}C -NMR法により測定したシンジオタクティックトライアド分率(rr分率)が60%以上である、

(b-2)：プロピレンから導かれる構成単位を55～90モル% (ただしプロピレンから導かれる構成単位と炭素数2～20の α -オレフィン(プロピレンを除く)から導かれる構成単位との合計は100モル%である)の量で含有し、炭素原子数2～20の α -オレフィン(プロピレンを除く)から選ばれる少なくとも1種のオレフィンから導かれる構成単位を10～45モル%の量で含有し、135°Cデカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ (dL/g)と前記MFR(g/10分、230°C、2.16kg荷重)とが関係式：

$$1.50 \times \text{MFR}^{(-0.20)} \leq [\eta] \leq 2.65 \times \text{MFR}^{(-0.20)}$$

を満たす。

[0109] 以下、要件(b)等を詳説する。

[0110] 要件(b)：

軟質プロピレン系共重合体(B)のメルトフローレート(MFR;ASTM D-1238、230°C、2.16kg荷重下)は、0.01～50g/10minであり、好ましくは0.01～30dl/gである。

[0111] また軟質プロピレン系共重合体(B)は、要件(b-1)または(b-2)のいずれか一つ以上を満たす。

[0112] 要件(b-1)：

まず要件(b-1)について説明する。

[0113] 軟質プロピレン系共重合体(B)の ^{13}C -NMR法により測定したシンジオタクティックトライアド分率(rr分率、トライアドシンジオタクティシター)は60%以上、好ましくは70%以上、より好ましくは75%以上である。rr分率がこの範囲にあると、樹脂組成物の応力吸収性能が発現するため好ましい。

[0114] rr分率は、 ^{13}C -NMRスペクトルにおけるPrr(プロピレン単位が3単位連続してシンジオタクティック結合した部位における第2単位目のメチル基に由来する吸収強度)およびPw(プロピレン単位の全メチル基に由来する吸収強度)の吸収強度から下記

式(2)により求められる。

[0115]
$$\text{rr分率} = \text{Prr} / \text{Pw} \cdots (2)$$

ここで、mr由来の吸収(プロピレン単位が3単位の内、少なくともシンジオタクティック結合とアイソタクティック結合の両方から由来する吸収、Pmr(吸収強度)の決定に用いる)、rr由来の吸収(プロピレン単位が3単位連続してシンジオタクティック結合した部位における第2単位目のメチル基に由来する吸収、Prr(吸収強度)の決定に用いる)、またはmm由来の吸収(プロピレン単位が3単位連続してアイソタクティック結合した部位における第2単位目のメチル基に由来する吸収、Pmm(吸収強度)の決定に用いる)と、コモノマーに由来する吸収とが重なる場合には、コモノマー成分の寄与を差し引かずそのまま算出する。

[0116] 具体的には、特開2002-097325号公報の[0018]~[0031]までに記載された「シンジオタクティシティパラメータ(SP値)」の求め方の記載のうち、[0018]~[0023]までを行い、第1領域、第2領域、第3領域のシグナルの積算強度から上記式(2)により計算することにより求める。

[0117] また本発明では、特に rr_1 値、具体的には特開2002-097325号公報の[0018]~[0031]までに記載された「シンジオタクティシティパラメータ(SP値)」の求め方に従って求めた値が、60%以上、好ましくは65%以上、より好ましくは70%以上であることが望ましい。 rr_1 値は、言い換えると前記rr値の計算において、mr由来の吸収(プロピレン単位が3単位の内、少なくともシンジオタクティック結合とアイソタクティック結合の両方から由来する吸収、Pmr(吸収強度)の決定に用いる)、rr由来の吸収(プロピレン単位が3単位連続してシンジオタクティック結合した部位における第2単位目のメチル基に由来する吸収、Prr(吸収強度)の決定に用いる)、またはmm由来の吸収(プロピレン単位が3単位連続してアイソタクティック結合した部位における第2単位目のメチル基に由来する吸収、Pmm(吸収強度)の決定に用いる強度)と、コモノマーに由来する吸収とが重なる場合には、コモノマー成分の寄与を差し引いたものである。

[0118] rr 値および rr_1 値の測定において、NMR測定は、たとえば次のようにして行われる。すなわち、試料0.35gをヘキサクロボタジエン2.0mlに加熱溶解させる。この溶液をグラスフィルター(G2)で濾過した後、重水素化ベンゼン0.5mlを加え、内径10m

mのNMRチューブに装入する。そして日本電子製GX-400型NMR測定装置を用い、120°Cで¹³C-NMR測定を行う。積算回数は、8,000回以上とする。

[0119] 要件(b-2):

次に要件(b-2)について説明する。

[0120] 軟質プロピレン系共重合体(B)は、プロピレンから導かれる構成単位を55~90モル%の量で、炭素原子数2~20の α -オレフィン(プロピレンを除く)から導かれる構成単位を10~45モル%の量で含有する。ここでプロピレンから導かれる構成単位、炭素原子数2~20の α -オレフィン(プロピレンを除く)から導かれる構成単位の合計は100モル%である。

[0121] また、炭素原子数2~20の α -オレフィン(プロピレンを除く)としては、エチレン、3-メチル-1-ブテン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどが挙げられる。特にエチレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテンが好ましい。

[0122] 軟質プロピレン系共重合体(B)においては、135°Cデカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ (dL/g)とASTM D-1238に準拠して230°C、2.16kg荷重にて測定したMFR(g/10分)とが下記の関係式を満たす。

$$[0123] \quad 1.50 \times \text{MFR}^{(-0.20)} \leq [\eta] \leq 2.65 \times \text{MFR}^{(-0.20)}$$

より好ましくは

$$1.80 \times \text{MFR}^{(-0.20)} \leq [\eta] \leq 2.50 \times \text{MFR}^{(-0.19)}$$

他の要件:

軟質プロピレン系共重合体(B)は、示差走査熱量測定(DSC)において、観測される融点が100°C未満であるか融点が観測されないことが好ましい。ここで、融点が観測されないとは、-150~200°Cの範囲において、結晶融解熱量が1J/g以上の結晶融解ピークが観測されないことをいう。融点測定条件の詳細は、後述の実施例の項に記載したとおりである。

[0124] 軟質プロピレン系共重合体(B)の135°Cデカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ は、0.1~10dL/g、好ましくは0.5~10dL/gであることが望ましい。

- [0125] この軟質プロピレン系共重合体(B)のX線回折で測定した結晶化度は、好ましくは20%以下、より好ましくは0~15%である。
- [0126] この軟質プロピレン系共重合体(B)は、単一のガラス転移温度を有し、示差走査熱量測定(DSC)により得られるガラス転移温度(Tg)は、通常は-50°C~10°C、好ましくは-40°C~0°C、より好ましくは-35°C~0°Cの範囲にある。軟質プロピレン系共重合体(B)は、ガラス転移温度(Tg)が前記範囲内にあると、耐寒性、低温特性に優れるとともに応力吸収性能を発現するため好ましい。
- [0127] 示差走査熱量測定は、たとえば次のようにして行われる。試料10.00mg程度を専用アルミパンに詰め、セイコーインスツルメント(株)社製DSCRDC220を用い、30°Cから200°Cまでを200°C/minで昇温し、200°Cで5分間保持したのち、200°Cから-100°Cまでを10°C/minで降温し、-100°Cでさらに5分間保持し、次いで10°C/minで昇温する際の吸熱曲線より前記ガラス転移温度(Tg)を求める。
- [0128] また軟質プロピレン系共重合体(B)のGPCにより測定した分子量分布(Mw/Mn、ポリスチレン換算、Mw:重量平均分子量、Mn:数平均分子量)は、好ましくは3.5以下、より好ましくは3.0以下、さらに好ましくは2.5以下である。また、下限値は、たとえば、1.5以上である。
- [0129] 上記のような軟質プロピレン系共重合体(B)は、その一部が極性モノマーによりグラフト変性されていてもよい。この極性モノマーとしては、水酸基含有エチレン性不飽和化合物、アミノ基含有エチレン性不飽和化合物、エポキシ基含有エチレン性不飽和化合物、芳香族ビニル化合物、不飽和カルボン酸あるいはその誘導体、ビニルエステル化合物、塩化ビニルなどが挙げられる。変性した軟質プロピレン系共重合体(B)は、上記のような軟質プロピレン系共重合体(B)に、極性モノマーをグラフト重合させることにより得られる。軟質プロピレン系共重合体(B)に、上記のような極性モノマーをグラフト重合させる際には、極性モノマーは、軟質プロピレン系共重合体(B)100重量部に対して、通常1~100重量部、好ましくは5~80重量部の量で使用される。このグラフト重合は、通常ラジカル開始剤の存在下に行なわれる。ラジカル開始剤としては、有機過酸化物あるいはアゾ化合物などを用いることができる。ラジカル開始剤は、軟質プロピレン系共重合体(B)および極性モノマーとそのまま混合して使用する

することもできるが、少量の有機溶媒に溶解してから使用することもできる。この有機溶媒としては、ラジカル開始剤を溶解し得る有機溶媒であれば特に限定することなく用いることができる。また軟質プロピレン系共重合体(B)に極性モノマーをグラフト重合させる際には、還元性物質を用いてもよい。還元性物質を用いると、極性モノマーのグラフト量を向上させることができる。

[0130] 軟質プロピレン系共重合体(B)の極性モノマーによるグラフト変性は、従来公知の方法で行うことができ、たとえば軟質プロピレン系共重合体(B)を有機溶媒に溶解し、次いで極性モノマーおよびラジカル開始剤などを溶液に加え、70～200℃、好ましくは80～190℃の温度で、0.5～15時間、好ましくは1～10時間反応させることにより行うことができる。また押出機などを用いて、無溶媒で、軟質プロピレン系共重合体(B)と極性モノマーとを反応させて、変性した軟質プロピレン系共重合体(B)を製造することもできる。この反応は、通常、軟質プロピレン系共重合体(B)の融点以上、具体的には120～250℃の温度で、通常0.5～10分間行なわれることが望ましい。

[0131] このようにして得られる変性軟質プロピレン系共重合体の変性量(極性モノマーのグラフト量)は、通常0.1～50重量%、好ましくは0.2～30重量%、さらに好ましくは0.2～10重量%であることが望ましい。

[0132] 本発明のプロピレン系重合体組成物に上記の変性軟質プロピレン系共重合体が含まれると、他の樹脂との接着性、相溶性に優れ、成形体表面の濡れ性が改良される場合がある。

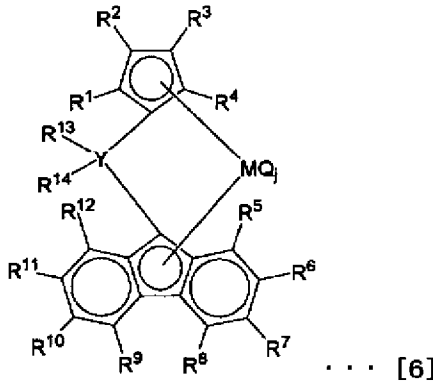
[0133] 本発明で用いられる軟質プロピレン系共重合体(B)は、
下記一般式[6]で表される架橋メタロセン化合物(I')と、
有機アルミニウムオキシ化合物(II-1)、
前記架橋メタロセン化合物(I')と反応してイオン対を形成する化合物(II-2)、および
有機アルミニウム化合物(II-3)

から選ばれる少なくとも1種以上の化合物(II)と

からなるオレフィン重合用触媒の存在下に、プロピレンと、炭素原子数2～20の α -オレフィン(プロピレンを除く)から選ばれる少なくとも1種オレフィンとを重合することにより製造することができるが、生成する重合体が軟質プロピレン系共重合体(B)の要

件を満たす限りは該触媒に限定されない。

[0134] [化5]



[0135] (式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^8 、 R^9 および R^{12} は、水素原子、炭化水素基およびケイ素含有基から選ばれる原子または基であり各々が同一でも異なってもよく、

R^6 と R^{11} は、水素原子、炭化水素基およびケイ素含有基から選ばれる同一の原子または同一の基であり、

R^7 と R^{10} は、水素原子、炭化水素基およびケイ素含有基から選ばれる同一の原子または同一の基であり、

R^6 、 R^7 、 R^{10} および R^{11} のすべてが同時に水素原子であることはなく、

R^2 と R^3 とは互いに結合して環を形成してもよく、

$R^5 \sim R^{12}$ のうちの隣接する基同士が互いに結合して環を形成してもよい。

[0136] R^{13} と R^{14} は炭素数6～18のアリール基、炭素数1～40のアルキル基、炭素数6～40のアルキルアリール基、炭素数6～20のフルオロアリール基、炭素数7～40のフルオロアルキルアリール基、炭素数6～20のクロロアリール基、炭素数7～40のクロロアルキルアリール基、炭素数6～20のプロモアリール基、炭素数7～40のプロモアルキルアリール基、炭素数6～20のヨードアリール基および炭素数7～40のヨードアルキルアリール基から選ばれ、それぞれ同一でも異なってもよく、

R^{13} と R^{14} の少なくとも一方は、炭素数7～18のアリール基、炭素数6～20のクロロアリール基、炭素数7～40のクロロアルキルアリール基、炭素数6～20のプロモアリール基、炭素数7～40のプロモアルキルアリール基、炭素数6～20のヨードアリール基、炭素数7～40のヨードアルキルアリール基および炭素数7～40のフルオロアルキル

ルアリール基から選ばれ、

MはTi、ZrまたはHfであり、

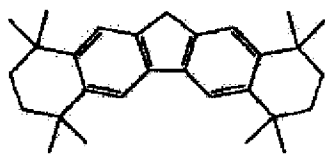
Yは炭素またはケイ素であり、

Qはハロゲン、炭化水素基、炭素数が10以下の中性、共役または非共役ジエン、アニオン配位子、および孤立電子対で配位可能な中性配位子から同一のまたは異なる組み合わせで選ばれ、

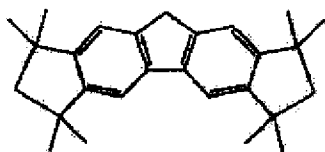
jは1～4の整数である。)

[0137] 以下に、上記一般式[6]で表される架橋メタロセン化合物の具体例を示すが、特にこれによって本発明の範囲が限定されるものではない。なお、ここでオクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレンとは式[7]で示される構造を指し、オクタメチルテトラヒドロジシクロペンタフルオレンとは式[8]で示される構造を指し、ジベンゾフルオレンとは式[9]で示される構造を指す。

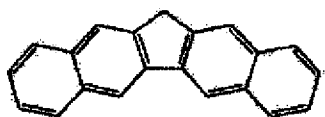
[0138] [化6]



... [7]



... [8]



... [9]

[0139] ジ(p-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルテトラヒドロジシクロペンタフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-クロロフェニル)メチレン(シクロ

ペンタジエニル)(ジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジフェニル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-(トリメチルフェニル)-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-(ジメチルフェニル)-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,3,6,7-テトラtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(m-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(m-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(m-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(m-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルテトラヒドロシクロペンタフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(m-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(ジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(m-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジフェニル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(m-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(m-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-(トリメチルフェニル)-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(m-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-(ジメチルフェニル)-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(m-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,3,6,7-テトラtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-ブロモフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-ブロモフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-ブロモフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、

ジ(p-ブロモフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルテトラヒドロシク

ロペンタフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-ブロモフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(ジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-ブロモフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジフェニル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-ブロモフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-ブロモフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-(トリメチルフェニル)-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-ブロモフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-(ジメチルフェニル)-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-ブロモフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,3,6,7-テトラtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(m-ブロモフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(m-ブロモフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(m-ブロモフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(m-ブロモフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルテトラヒドロジシクロペンタフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(m-ブロモフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(ジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(m-ブロモフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジフェニル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(m-ブロモフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(m-ブロモフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-(トリメチルフェニル)-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(m-ブロモフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-(ジメチルフェニル)-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(m-ブロモフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,3,6,7-テトラtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-ヨードフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-ヨードフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-ヨードフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-ヨードフェニル)メチレン(シクロ

ペンタジエニル)(オクタメチルテトラヒドロジシクロペンタフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-ヨードフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(ジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-ヨードフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジフェニル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、

ジ(p-ヨードフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-ヨードフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-(トリメチルフェニル)-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-ヨードフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-(ジメチルフェニル)-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-ヨードフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,3,6,7-テトラtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(m-トリフルオロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(m-トリフルオロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(m-トリフルオロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(m-トリフルオロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルテトラヒドロジシクロペンタフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(m-トリフルオロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(ジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(m-トリフルオロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジフェニル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(m-トリフルオロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(m-トリフルオロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-(トリメチルフェニル)-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(m-トリフルオロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-(ジメチルフェニル)-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(m-トリフルオロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,3,6,7-テトラtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリフルオロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリフルオロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエ

ニル)(3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリフルオロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリフルオロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルテトラヒドロジシクロペンタフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリフルオロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(ジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリフルオロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジフェニル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリフルオロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、

ジ(p-トリフルオロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-(トリメチルフェニル)-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリフルオロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-(ジメチルフェニル)-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリフルオロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,3,6,7-テトラtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリクロロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリクロロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリクロロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリクロロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルテトラヒドロジシクロペンタフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリクロロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(ジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリクロロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジフェニル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリクロロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリクロロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-(トリメチルフェニル)-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリクロロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-(ジメチルフェニル)-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド

、ジ(p-トリクロロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,3,6,7-テトラtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(m-トリクロロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(m-トリクロロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(m-トリクロロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(m-トリクロロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルテトラヒドロジシクロペンタフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(m-トリクロロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(ジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(m-トリクロロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジフェニル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(m-トリクロロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(m-トリクロロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-(トリメチルフェニル)-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、

ジ(m-トリクロロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-(ジメチルフェニル)-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(m-トリクロロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,3,6,7-テトラtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-ビフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-ビフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-ビフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-ビフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルテトラヒドロジシクロペンタフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-ビフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(ジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-ビフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジフェニル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-ビフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-ビフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-(トリメチルフェニル)-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウム

ジクロリド、ジ(p-ビフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-(ジメチルフェニル)-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-ビフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,3,6,7-テトラtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(3,5-ジトリフルオロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(3,5-ジトリフルオロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(3,5-ジトリフルオロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(3,5-ジトリフルオロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルテトラヒドロジシクロペンタフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(3,5-ジトリフルオロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(ジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(3,5-ジトリフルオロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジフェニル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(3,5-ジトリフルオロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(3,5-ジトリフルオロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-(トリメチルフェニル)-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(3,5-ジトリフルオロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-(ジメチルフェニル)-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、

ジ(3,5-ジトリフルオロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,3,6,7-テトラtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(3,5-ジクロロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(3,5-ジクロロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(3,5-ジクロロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(3,5-ジクロロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルテトラヒドロジシクロペンタフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(3,5-ジクロロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(ジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(3,5-ジクロロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジフェニル-3,6-

-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(3,5-ジクロロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(3,5-ジクロロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-(トリメチルフェニル)-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(3,5-ジクロロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-(ジメチルフェニル)-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(3,5-ジクロロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,3,6,7-テトラtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(4-クロロナフチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(4-クロロナフチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(4-クロロナフチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(4-クロロナフチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルテトラヒドロジシクロペンタフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(4-クロロナフチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(ジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(4-クロロナフチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジフェニル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(4-クロロナフチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(4-クロロナフチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-(トリメチルフェニル)-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(4-クロロナフチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-(ジメチルフェニル)-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(4-クロロナフチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,3,6,7-テトラtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(3-クロロナフチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、

ジ(3-クロロナフチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(3-クロロナフチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(3-クロロナフチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルテトラヒドロジシクロペンタフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(3-クロロナフチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(ジベ

ンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(3-クロロナフチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジフェニル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(3-クロロナフチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(3-クロロナフチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-(トリメチルフェニル)-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(3-クロロナフチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-(ジメチルフェニル)-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(3-クロロナフチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,3,6,7-テトラtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(5-クロロナフチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(5-クロロナフチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(5-クロロナフチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(5-クロロナフチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルテトラヒドロジシクロペンタフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(5-クロロナフチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(ジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(5-クロロナフチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジフェニル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(5-クロロナフチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(5-クロロナフチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-(トリメチルフェニル)-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(5-クロロナフチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-(ジメチルフェニル)-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(5-クロロナフチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,3,6,7-テトラtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、フェニル(p-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、フェニル(p-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、フェニル(p-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、フェニル(p-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルテトラヒドロジシクロペンタフルオレニル)ジルコニウムジ

クロリド、

フェニル(p-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(ジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、フェニル(p-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジフェニル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、フェニル(p-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、フェニル(p-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-(トリメチルフェニル)-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、フェニル(p-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-(ジメチルフェニル)-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、フェニル(p-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,3,6,7-テトラtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、フェニル(m-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、フェニル(m-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、フェニル(m-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、フェニル(m-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルテトラヒドロシクロペンタフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、フェニル(m-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(ジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、フェニル(m-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジフェニル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、フェニル(m-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、フェニル(m-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-(トリメチルフェニル)-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、フェニル(m-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-(ジメチルフェニル)-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、フェニル(m-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,3,6,7-テトラtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、フェニル(m-トリフルオロメチルフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、フェニル(m-トリフルオロメチルフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウ

ムジクロリド、フェニル(m-トリフルオロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、フェニル(m-トリフルオロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルテトラヒドロジシクロペンタフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、フェニル(m-トリフルオロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(ジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、フェニル(m-トリフルオロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジフェニル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、

フェニル(m-トリフルオロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、フェニル(m-トリフルオロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-(トリメチルフェニル)-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、フェニル(m-トリフルオロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-(ジメチルフェニル)-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、フェニル(m-トリフルオロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,3,6,7-テトラtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ナフチル(p-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ナフチル(p-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ナフチル(p-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ナフチル(p-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルテトラヒドロジシクロペンタフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ナフチル(p-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(ジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ナフチル(p-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジフェニル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ナフチル(p-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ナフチル(p-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-(トリメチルフェニル)-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ナフチル(p-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-(ジメチルフェニル)-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ナフチル(p-クロロフェニル)メチレン(シク

ロペンタジエニル)(2,3,6,7-テトラtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ナフチル(m-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ナフチル(m-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ナフチル(m-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ナフチル(m-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルテトラヒドロジシクロペンタフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ナフチル(m-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(ジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ナフチル(m-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジフェニル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ナフチル(m-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ナフチル(m-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-(トリメチルフェニル)-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、

ナフチル(m-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-(ジメチルフェニル)-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ナフチル(m-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,3,6,7-テトラtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ナフチル(m-トリフルオロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ナフチル(m-トリフルオロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ナフチル(m-トリフルオロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ナフチル(m-トリフルオロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルテトラヒドロジシクロペンタフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ナフチル(m-トリフルオロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(ジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ナフチル(m-トリフルオロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジフェニル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ナフチル(m-トリフルオロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ナフチル(m-トリフルオロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-(トリメチルフェニル)-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、

ル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-(トリメチルフェニル)-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ナフチル(m-トリフルオロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-(ジメチルフェニル)-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ナフチル(m-トリフルオロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,3,6,7-テトラtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(p-トリル)(p-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(p-トリル)(p-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(p-トリル)(p-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(p-トリル)(p-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルテトラヒドロジシクロペンタフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(p-トリル)(p-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(ジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(p-トリル)(p-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジフェニル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(p-トリル)(p-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(p-トリル)(p-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-(トリメチルフェニル)-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、

(p-トリル)(p-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-(ジメチルフェニル)-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(p-トリル)(p-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,3,6,7-テトラtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(p-トリル)(m-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(p-トリル)(m-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(p-トリル)(m-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(p-トリル)(m-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルテトラヒドロジシクロペンタフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(p-トリル)(m-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(ジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(p-トリル)(m-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7

-ジフェニル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(p-トリル)(m-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(p-トリル)(m-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-(トリメチルフェニル)-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(p-トリル)(m-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-(ジメチルフェニル)-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(p-トリル)(m-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,3,6,7-テトラtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(p-トリル)(m-トリフルオロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(p-トリル)(m-トリフルオロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(p-トリル)(m-トリフルオロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(p-トリル)(m-トリフルオロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルテトラヒドロジシクロペンタフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(p-トリル)(m-トリフルオロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(ジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(p-トリル)(m-トリフルオロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジフェニル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(p-トリル)(m-トリフルオロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(p-トリル)(m-トリフルオロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-(トリメチルフェニル)-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(p-トリル)(m-トリフルオロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-(ジメチルフェニル)-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(p-トリル)(m-トリフルオロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,3,6,7-テトラtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、等。

[0140] さらに上記載化合物の「ジルコニウム」を「ハフニウム」や「チタニウム」に変えた化合物や、「ジクロリド」が「ジフロライド」、「ジブロミド」、「ジアイオダイド」や、「ジクロリド」が「ジメチル」や「メチルエチル」となったメタロセン化合物なども同様に一般式[6]で表されるメタロセン化合物である。

- [0141] また架橋メタロセン化合物(I')としては、国際公開2004-087775号公報に記載のメタロセン化合物を使用することも出来る。
- [0142] 上記架橋メタロセン化合物(I')は公知の方法を参考にすることによって製造可能である。公知の製造方法としてたとえば、本出願人によるWO04/029062号パンフレットを挙げることができる。
- [0143] 上記のようなメタロセン化合物は、単独でまたは2種以上組み合わせて用いることができる。
- [0144] 軟質プロピレン系共重合体(B)の製造方法;
重合の際には、各化合物の使用法、添加順序は任意に選ばれるが、以下のような方法が例示される。
- [0145] 化合物(I')および化合物(II)を任意の順序で重合器に添加する方法。
- [0146] 上記の方法においては、各触媒の少なくとも2つ以上は予め接触されていてもよい。
- [0147] 上記のようなオレフィン重合用触媒を用いて、オレフィンの重合を行うに際して、化合物(I')は、反応容積1リットル当たり、通常 10^{-9} ~ 10^{-1} モル、好ましくは 10^{-8} ~ 10^{-2} モルになるような量で用いられる。
- [0148] 化合物(II-1)は、化合物(II-1)と、化合物(I')中の全遷移金属原子(M)とのモル比[(II-1)/M]が通常0.01~5,000、好ましくは0.05~2,000となるような量で用いられる。化合物(II-2)は、化合物(II-2)中のアルミニウム原子と、化合物(I')中の全遷移金属原子(M)とのモル比[(II-2)/M]が、通常1~1,000、好ましくは1~500となるような量で用いられる。化合物(II-3)は、化合物(II-3)と、化合物(I')中の全遷移金属原子(M)とのモル比[(II-3)/M]が、通常1~10,000、好ましくは1~5,000となるような量で用いられる。
- [0149] 軟質プロピレン系共重合体(B)は、上記のようなオレフィン重合用触媒の存在下に、プロピレンと、炭素原子数2~20の α -オレフィン(プロピレンを除く)から選ばれる少なくとも1種のオレフィンとを、通常液相で共重合させて得られる。この際、一般に炭化水素溶媒が用いられるが、 α -オレフィンを溶媒として用いてもよい。炭化水素媒体として具体的には、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、

デカン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素；

シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素；

ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素が挙げられるがこれらに限定されない。共重合はバッチ法または連続法のいずれの方法でも行うことができる。

- [0150] 重合に用いることのできる、すなわち重合させることのできる α -オレフィンとしては、たとえばエチレン、1-ブテン、1-ペンテン、3-メチル-1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどが挙げられる。 α -オレフィンは、1種単独で、あるいは2種以上組み合わせ用いることができる。
- [0151] オレフィン重合用触媒を用い、共重合をバッチ法で実施する場合には、重合系内のメタロセン化合物の濃度は、重合容積1リットル当り、通常0.00005~1ミリモル、好ましくは0.0001~0.50ミリモルの量で用いられる。
- [0152] また反応時間(共重合が連続法で実施される場合には平均滞留時間)は、触媒濃度、重合温度などの条件によっても異なるが、通常5分間~3時間、好ましくは10分間~1.5時間である。
- [0153] 上記プロピレンと、炭素原子数2~20の α -オレフィン(プロピレンを除く)から選ばれる少なくとも1種のオレフィンとは、上述のような特定組成の軟質プロピレン系共重合体(B)が得られるような量でそれぞれ重合系に供給される。なお、共重合に際しては、水素などの分子量調節剤を用いることもできる。
- [0154] 上記のようにしてプロピレンと、炭素原子数2~20の α -オレフィン(プロピレンを除く)から選ばれる少なくとも1種のオレフィンを共重合させると、軟質プロピレン系オレフィン共重合体は、通常これを含む重合溶液として得られる。この重合溶液は常法により処理され、軟質プロピレン系共重合体(B)が得られる。
- [0155] 共重合反応は、通常、温度は40~200°C、好ましくは40°C~180°C、さらに好ましくは50°C~150°Cの範囲の、圧力は0を超えて~10MPa、好ましくは0.5~10MPa、より好ましくは0.5~7MPaの範囲の条件下に行われる。
- [0156] 軟質プロピレン系共重合体(B)の好ましい形態

前記軟質プロピレン系共重合体(B)の好ましい形態として、以下のプロピレン・ブテン・エチレン共重合体(B1)とプロピレン・エチレン共重合体(B2)を上げることができる。

[0157] プロピレン・ブテン・エチレン共重合体(B1)

前記プロピレン・ブテン・エチレン共重合体(B1)は、上述した軟質プロピレン系共重合体(B)において、プロピレンから導かれる構成単位を55~90モル%の量、好ましくは55~87モル%の量、1-ブテンから導かれる構成単位を3~43モル%、好ましくは10~30モル%、エチレンから導かれる構成単位を2~42モル%、好ましくは3~35モル%の量を含有するものである。

[0158] このような組成を有するプロピレン・ブテン・エチレン共重合体(B1)は、前記アイソタクティックプロピレン系重合体(A1)との良好な相容性を有する。

[0159] プロピレン・エチレン共重合体(B2)

一方、前記プロピレン・エチレン共重合体(B2)は、上述した軟質プロピレン系共重合体(B)において、プロピレンから導かれる構成単位を55~90モル%の量、好ましくは60~85モル%の量、エチレンから導かれる構成単位を10~45モル%、好ましくは15~40モル%の量を含有するものである。

[0160] このような組成を有するプロピレン・エチレン共重合体(B2)は、前記シンジオタクティックプロピレン系重合体(A2)との良好な相容性を有する。

[0161] (C)エラストマー

本発明に用いられるエラストマー(C)は、エチレン由来の構成単位を、全構成単位に対して61モル%以上有するエチレン系エラストマー(C1)、およびスチレン由来の構成単位を、全構成単位に対して5~70重量%有するスチレン系エラストマー(C2)から選ばれる1種以上のエラストマーである。

[0162] エラストマー(C)のショアーA硬度は、30~90の範囲にある。エラストマー(C)としては、例えば、スチレン・ブタジエンゴムおよびその水素化物、エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・アクリル酸共重合体、エチレン・メタクリル酸メチル共重合体などが挙げられる。

[0163] エチレン系エラストマー(C1)としては、エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体が

好ましく用いられる。このエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体とは、通常エチレンと炭素数3~20の α -オレフィンとの共重合体、好ましくはエチレンと炭素数3~10の α -オレフィンとの共重合体を意味するが、下記(x)および(y)を満たすことが好ましい。

- [0164] (x)密度 (ASTM 1505、23°C)が0.850~0.910g/cm³、好ましくは0.860~0.905g/cm³、より好ましくは0.865~0.895g/cm³であり、
(y)メルトフローレート(MFR、190°C、2.16kg荷重下)が0.1~150g/10分、好ましくは0.3~100g/10分である。
- [0165] 上記エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体は、X線回折法により測定される結晶化度が通常40%以下、好ましくは0~39%、さらに好ましくは0~35%である。
- [0166] コモノマーとして使用される炭素数3から20の α -オレフィンとしては、例えば、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチルペンテン-1、1-オクテン、1-ドデセンが挙げられる。これらは、単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。中でも、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテンが好ましい。
- [0167] 上記共重合体中の α -オレフィン含量としては、通常3~39モル%、好ましくは5~30モル%、より好ましくは5~25モル%である。
- [0168] また、必要に応じて、他のコモノマー、例えば、1,6-ヘキサジエン、1,8-オクタジエン等のジエン類、シクロペンテン等の環状オレフィン類などを少量含有してもよい。
- [0169] 上記共重合体の分子構造は、直鎖状であってもよく、長鎖または短鎖の側鎖を有する分岐状であってもよい。
- [0170] また、複数の異なるエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体を混合して使用することも可能である。
- [0171] このようなエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体を得る方法については特に制限はないが、バナジウム系触媒、チタン系触媒またはメタロセン系触媒などを用いる従来公知の方法により製造する方法が挙げられる。特に、メタロセン系触媒を用いて製造された共重合体は通常分子量分布(Mw/Mn)が3以下であり、本発明に好ましく利用できる。

[0172] スチレン系エラストマー(C2)は、スチレン系化合物(スチレンを含む。以下において同じ。)・ブタジエン共重合体ブロックセグメントからなる水添ジエン系重合体、ポリイソプレンブロックセグメントとスチレン系化合物・イソプレン共重合体ブロックセグメントとからなる水添ジエン系重合体、スチレン系化合物を主体とする重合体ブロックと共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックとからなるブロック共重合体、スチレン系化合物を主体とする重合体ブロックと共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックとからなるブロック共重合体の水素添加物、およびスチレン系化合物と共役ジエン化合物とのランダム共重合体の水素添加物などが挙げられるが、これら公知のものが制限なく使用できる。このようなスチレン系エラストマーは、単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0173] また、本発明においては、エチレン系エラストマー(C1)とスチレン系エラストマー(C2)とを併用して用いてもよい。

(D)無機系充填剤

本発明に用いる無機系充填剤(D)としては、特に制限はなく、例えば、金属化合物；ガラス、セラミック、タルク、マイカ等の無機化合物などが幅広く用いられる。これらのうちで、難燃性の観点から、金属水酸化物、金属炭酸塩(炭酸化物)、金属酸化物が好ましく用いられる。本発明において、無機系充填剤(D)は、単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0174] 無機系充填剤(D)の平均粒径は、通常0.1~20 μ m、好ましくは0.5~15 μ mである。ここで、平均粒子径はレーザー法により求めた値である。

[0175] また、無機系充填剤(D)は、ステアリン酸、オレイン酸等の脂肪酸、有機シランなどにより表面処理されたものであってもよく、上記平均粒子径を有する微粒子の凝集体であつてもよい。

(E)オイル

本発明で用いられるオイル(E)としては、パラフィンオイル、ナフテン系オイル、芳香族系オイル、シリコンオイルなどの種々のオイルが挙げられる。これらのうちで、パラフィンオイル、ナフテン系オイル、シリコンオイルが好適に用いられる。

[0176] オイル(E)の40°Cでの動粘度は、通常20~800cst(センチストークス)であり、好

ましくは40～600cstであることが望ましい。さらに、オイル(E)の流動度は、通常0～-40℃、好ましくは0～-30℃であり、引火点(COC法)は、通常200～400℃、好ましくは250～350℃であることが望ましい。オイル(E)を用いることで、本発明のプロピレン系樹脂組成物は、特に優れた低温脆化性などの低温特性、耐傷つき性を発現できる。

[0177] 本発明に好適に用いられるナフテン系オイルは、一般にゴム加工において、軟化効果、配合剤分散効果、潤滑効果、低温特性の改善などを得るために混入される石油系軟化剤であって、ナフテン系炭化水素を30～45重量%含有する。このようなオイルを配合すると、樹脂組成物の成形時の熔融流動性、成形品の柔軟性、低温特性を一層改善することができ、さらに、成形品の表面にブリードによるべたつきを抑える効果が得られる。本発明においては、ナフテン系オイルの中でも、芳香族系炭化水素の含有量が10重量%以下であるものが好適に用いられる。理由は明らかでないが、このようなオイルを用いると、成形品の表面にブリードが生じにくい。

[0178] また前記シリコンオイルは、ジメチルポリシロキサンを主成分とするものであり、粘度が0.40～300000mm²/Sの範囲にあるものが好適に使用できる。

(F) グラフト変性重合体

グラフト変性重合体(F)の原料に用いられる重合体としては、例えば、1種以上の α -オレフィンの重合体、スチレン系ブロック共重合体などが挙げられ、特にエチレン系重合体、プロピレン系重合体、スチレン系ブロック共重合体などが好ましく挙げられる。上記 α -オレフィンとしては、炭素数2～20の α -オレフィンを例示することができる。

[0179] 上記エチレン系重合体としては、ポリエチレン、エチレン・ α -オレフィン共重合体が好ましい。上記エチレン・ α -オレフィン共重合体の中でも、エチレンと炭素数3～10の α -オレフィンとの共重合体が好ましい。この炭素数3～10の α -オレフィンとしては、具体的に、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、4-エチル-1-ヘキセン、1-オクテン、3-エチル-1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセンなどが挙げられる。これらは単独で用いても、2種以上

を組み合わせ用いてもよい。これらのうちで、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセンおよび1-オクテンの少なくとも1種を用いることが特に好ましい。

[0180] 上記エチレン系重合体中の各構成単位の含量は、エチレンから誘導される構成単位の含量が75～95モル%であり、炭素数3～10の α -オレフィンから選ばれる少なくとも1種の化合物から誘導される構成単位の含量が5～20モル%であることが好ましい。

[0181] 上記エチレン・ α -オレフィン共重合体は、

- (i) 密度が0.855～0.910g/cm³、好ましくは0.857～0.890g/cm³であり、
- (ii) メルトフローレート(MFR、190℃、2.16kg荷重下)が0.1～100g/10分、好ましくは、0.1～20g/10分の範囲にあり、
- (iii) GPC法により評価される分子量分布の指数(M_w/M_n)が1.5～3.5、好ましくは1.5～3.0、より好ましくは1.8～2.5の範囲にあり、
- (iv) ¹³C-NMRスペクトルおよび下記式から求められるB値が0.9～1.5、好ましくは1.0～1.2であることが望ましい。

[0182] $B\text{値} = [\text{POE}] / (2 \cdot [\text{PE}][\text{PO}])$

(式中、[PE]は、共重合体中のエチレンから誘導される構成単位の含有モル分率であり、[PO]は、共重合体中の α -オレフィンから誘導される構成単位の含有モル分率であり、[POE]は、共重合体中の全ダイアド(dyad)連鎖に対するエチレン・ α -オレフィン連鎖数の割合である。)

その他、上記エチレン・ α -オレフィン共重合体は、重合体(A)に用いられるエチレン・ α -オレフィン共重合体と同様の特徴を有することが好ましい。共重合体のモノマー種、密度、分子量などは重合体(A)のそれらと同じであっても異なってもよい。

[0183] 前記グラフト変性重合体(F)は、例えば、 α -オレフィン重合体、スチレン系ブロック共重合体などを、極性基を有するビニル化合物でグラフト変性して得られる。上記ビニル化合物としては、酸、酸無水物、エステル、アルコール、エポキシ、エーテル等の酸素含有基を有するビニル化合物、イソシアネート、アミド等の窒素含有基を有するビニル化合物、ビニルシラン等のケイ素含有基を有するビニル化合物などが挙げら

れる。

- [0184] この中でも、酸素含有基を有するビニル化合物が好ましく、具体的には、不飽和エポキシ単量体、不飽和カルボン酸およびその誘導体などが好ましい。
- [0185] 上記不飽和エポキシ単量体としては、不飽和グリシジルエーテル、不飽和グリシジルエステル(例えば、グリシジルメタクリレート)などが挙げられる。
- [0186] 上記不飽和カルボン酸としては、アクリル酸、マレイン酸、フマール酸、テトラヒドロフタル酸、イタコン酸、シトラコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、ナジック酸TM(エンドシス-ビスクロ[2,2,1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸)などが挙げられる。
- [0187] また、上記不飽和カルボン酸の誘導体としては、上記不飽和カルボン酸の酸ハライド化合物、アミド化合物、イミド化合物、酸無水物、およびエステル化合物などを挙げる事ができる。具体的には、塩化マレニル、マレイミド、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、マレイン酸モノメチル、マレイン酸ジメチル、グリシジルマレエートなどが挙げられる。
- [0188] これらの中では、不飽和ジカルボン酸およびその酸無水物がより好ましく、特にマレイン酸、ナジック酸TMおよびこれらの酸無水物が特に好ましく用いられる。
- [0189] なお、上記未変性のエチレン系共重合体にグラフトされる不飽和カルボン酸またはその誘導体のグラフト位置は特に制限されず、このエチレン系重合体の任意の炭素原子に不飽和カルボン酸またはその誘導体が結合していればよい。
- [0190] 上記のようなグラフト変性重合体(F)は、従来公知の種々の方法、例えば、次のような方法を用いて調製できる。
- [0191] (1) 上記未変性重合体を押出機などで熔融させて、不飽和カルボン酸などを添加してグラフト共重合させる方法。
- [0192] (2) 上記未変性重合体を溶媒に溶解させて、不飽和カルボン酸などを添加してグラフト共重合させる方法。
- [0193] いずれの方法も、上記不飽和カルボン酸などのグラフトモノマーを効率よくグラフト共重合させるために、ラジカル開始剤の存在下でグラフト反応を行うことが好ましい。
- [0194] 上記ラジカル開始剤として、例えば、有機ペルオキシド、アゾ化合物などが使用される。

- [0195] 上記有機ペルオキシドとしては、ベンゾイルペルオキシド、ジクロルベンゾイルペルオキシド、ジクミルペルオキシドなどが挙げられ、上記アゾ化合物としては、アゾビスイソブチルニトリル、ジメチルアゾイソブチレートなどが挙げられる。
- [0196] このようなラジカル開始剤としては、具体的には、ジクミルペルオキシド、ジ-tert-ブチルペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルペルオキシ)ヘキシン-3、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルペルオキシ)ヘキサン、1,4-ビス(tert-ブチルペルオキシイソプロピル)ベンゼンなどのジアルキルペルオキシドが好ましく用いられる。
- [0197] これらのラジカル開始剤は、未変性重合体100重量部に対して、通常は0.001～1重量部、好ましくは0.003～0.5重量部、さらに好ましくは0.05～0.3重量部の量で用いられる。
- [0198] 上記のようなラジカル開始剤を用いたグラフト反応、あるいは、ラジカル開始剤を使用しないで行うグラフト反応における反応温度は、通常60～350°C、好ましくは150～300°Cの範囲に設定される。
- [0199] このようにして得られるグラフト変性重合体(F)中の極性基を有するビニル化合物のグラフト量は、グラフト変性重合体の重量を100重量%とした場合に、通常0.01～10重量%、好ましくは0.05～5重量%である。本発明においては、上記のようなグラフト変性重合体(F)を用いることで、特に、無機系充填剤と、プロピレン系重合体、プロピレン・ α -オレフィンランダム共重合体およびエラストマーとの相互作用が強化され、引張強度と耐傷付き性とのバランスに優れた成形体が得られる。

プロピレン系樹脂組成物および成形体

本発明のプロピレン系樹脂組成物は、プロピレン系重合体(A)を0～80重量%、軟質プロピレン系共重合体(B)を5～85重量%、エラストマー(C)を0～40重量%、および無機系充填剤(D)を15～80重量%含む(ここで、(A)、(B)、(C)および(D)成分の合計量は100重量%である。)

- [0200] 前記プロピレン系重合体(A)および軟質プロピレン系共重合体(B)からなるプロピレン系樹脂組成物の具体的例として、アイソタクティックプロピレン系重合体(A1)およびプロピレン・ブテン・エチレン共重合体(B1)および無機充填剤(D)を含有するプロピレン系樹脂組成物1とシンジオタクティックプロピレン系重合体(A2)およびプロピ

レン・エチレン共重合体(B2)および無機充填剤(D)を含有するプロピレン系樹脂組成物2をあげることができる。

[0201] 上記プロピレン系樹脂組成物1は、アイソタクティックプロピレン系重合体(A1)を0～80重量%、好ましくは0～70重量%、より好ましくは5～60重量%、さらに好ましくは10～50重量%、特に好ましくは10～40重量%、プロピレン・ブテン・エチレン共重合体(B1)を5～85重量%、好ましくは10～80重量%、より好ましくは10～70重量%、さらに好ましくは15～55重量%、特に好ましくは20～50重量%、エラストマー(C)を0～40重量%、好ましくは0～30重量%、より好ましくは0～25重量%、さらに好ましくは5～20重量%、特に好ましくは5～15重量%、および、無機系充填剤(D)を15～80重量%、好ましくは20～70重量%、より好ましくは25～70重量%、さらに好ましくは30～60重量%、特に好ましくは35～60重量%含むことが望ましい(ここで、(A)、(B)、(C)および(D)成分の合計量は100重量%である。)。アイソタクティックプロピレン系重合体(A1)を上記量で用いると、耐熱性および機械物性がさらに向上し好ましい。

[0202] また、上記プロピレン系樹脂組成物2は、シンジオタクティックプロピレン系重合体(A2)を0～80重量%、好ましくは0～70重量%、より好ましくは5～60重量%、さらに好ましくは10～50重量%、特に好ましくは10～40重量%、プロピレン・エチレン共重合体(B2)を5～85重量%、好ましくは10～80重量%、より好ましくは10～70重量%、さらに好ましくは15～55重量%、特に好ましくは20～50重量%、エラストマー(C)を0～40重量%、好ましくは0～30重量%、より好ましくは0～25重量%、さらに好ましくは5～20重量%、特に好ましくは5～15重量%、および、無機系充填剤(D)を15～80重量%、好ましくは20～70重量%、より好ましくは25～70重量%、さらに好ましくは30～60重量%、特に好ましくは35～60重量%含むことが望ましい(ここで、(A)、(B)、(C)および(D)成分の合計量は100重量%である。)。シンジオタクティックプロピレン系重合体(A2)を上記量で用いると、耐熱性および機械物性がさらに向上し好ましい。

[0203] 本発明に用いられるオイル(E)の配合量は、(A)、(B)、(C)および(D)成分の合計量100重量部に対して、0.1～20重量部、好ましくは0.1～10重量部、さらに好

ましくは0.1～8重量部である。オイル(E)の配合量がこの範囲にあると、低温特性改善効果が顕著であり、成形品の表面にオイルが滲み出る可能性も少ないため好ましい。

[0204] さらに、グラフト変性重合体(F)を用いる場合には、上記プロピレン系樹脂組成物1は、アイソタクティックプロピレン系重合体(A1)を0～80重量%、好ましくは0～70重量%、より好ましくは5～60重量%、さらに好ましくは10～50重量%、特に好ましくは10～40重量%、プロピレン・ブテン・エチレン共重合体(B1)を5～85重量%、好ましくは5～80重量%、より好ましくは5～65重量%、さらに好ましくは5～55重量%、特に好ましくは5～45重量%、エラストマー(C)を0～40重量%、好ましくは0～30重量%、より好ましくは0～25重量%、さらに好ましくは0～20重量%、特に好ましくは0～15重量%、および、無機系充填剤(D)を15～80重量%、好ましくは20～70重量%、より好ましくは25～70重量%、さらに好ましくは30～60重量%、特に好ましくは35～60重量%含むことが望ましい(ここで、(A)、(B)、(C)および(D)成分の合計量は100重量%である。)。また、この場合に、グラフト変性重合体(F)の配合量は、(A)、(B)、(C)および(D)成分の合計量100重量部に対して、0.1～10重量部、好ましくは0.1～8重量部である。グラフト変性重合体(F)の配合量がこの範囲にあると、耐傷付き性改善効果が顕著であり、組成物の流動性に優れるため好ましい。

[0205] また、グラフト変性重合体(F)を用いる場合には、上記プロピレン系樹脂組成物2は、シンジオタクティックプロピレン系重合体(A2)を0～80重量%、好ましくは0～70重量%、より好ましくは5～60重量%、さらに好ましくは10～50重量%、特に好ましくは10～40重量%、プロピレン・エチレン共重合体(B2)を5～85重量%、好ましくは5～80重量%、より好ましくは5～65重量%、さらに好ましくは5～50重量%、特に好ましくは5～40重量%、エラストマー(C)を0～40重量%、好ましくは0～30重量%、より好ましくは0～25重量%、さらに好ましくは0～20重量%、特に好ましくは0～15重量%、および、無機系充填剤(D)を15～80重量%、好ましくは20～70重量%、より好ましくは25～70重量%、さらに好ましくは30～60重量%、特に好ましくは35～60重量%含むことが望ましい(ここで、(A)、(B)、(C)および(D)成分の合計量は100重量%である。)。また、この場合に、グラフト変性重合体(F)の配合量は、(A)、

(B)、(C)および(D)成分の合計量100重量部に対して、通常0.1～30重量部、好ましくは0.1～10重量部、より好ましくは0.1～8重量部である。グラフト変性重合体(F)の配合量がこの範囲にあると、耐傷付き性改善効果が顕著であり、組成物の流動性に優れるため好ましい。

[0206] また、本発明のプロピレン系樹脂組成物には、本発明の目的を損なわない範囲で、必要に応じて、他の合成樹脂、他のゴム、酸化防止剤、耐熱安定剤、耐候安定剤、スリップ剤、アンチブロッキング剤、結晶核剤、顔料、塩酸吸収剤、銅害防止剤等の添加物などを含んでもよい。このような他の合成樹脂、他のゴム、添加物などの添加量は、本発明の目的を損なわない範囲であれば特に限定されないが、例えば、プロピレン系組成物全体において、(A)、(B)、(C)および(D)成分の合計が60～100重量%、好ましくは80重量%～100重量%となるように含まれている態様が好ましい。残部は、上記の他の合成樹脂、他のゴム、添加物、オイル(E)、グラフト変性重合体(F)などである。

[0207] プロピレン系樹脂組成物の製造方法

本発明のプロピレン系樹脂組成物は従来公知の方法を用いて、製造することができる。例えば上記したような各成分を溶融混練することで製造することができる。

[0208] また、前記プロピレン系樹脂組成物にグラフト変性重合体(F)が含まれる場合、軟質プロピレン系共重合体(B)と、グラフト変性重合体(F)とを溶融混練してプロピレン系重合体組成物(G)を製造し、該プロピレン系重合体組成物(G)と無機系充填剤(D)と、必要に応じて用いられるプロピレン系重合体(A)と、必要に応じて用いられる、エチレン系エラストマー(C1)およびスチレン系エラストマー(C2)から選ばれる1種以上のエラストマー(C)とを含む成分を溶融混練することが、他の物性を維持したまま、さらに樹脂組成物の耐傷つき性を向上させることができるため好ましい。

[0209] なお、(B)または(F)の一部は、予め溶融混練されることなく、(A)成分などと同様にプロピレン系重合体組成物(G) (溶融混練物)とは別に供給されても良いが、(B)および(F)のすべてが、予めプロピレン系重合体組成物(G) (溶融混練物)となる工程を経た後、供給されることが最も効果が高い。

[0210] プロピレン系重合体組成物(G')

本発明のプロピレン系重合体組成物(G')は、前記プロピレン系重合体(B)と前記グラフト変性重合体(F)とからなる。(B)は99~14重量部、(F)は1~86重量部((B)と(F)との合計を100重量部とする)であり、(B)が99~50重量部、(F)が1~50重量部であることが特に好ましい。プロピレン系重合体組成物(G')を、プロピレン系樹脂組成物の製造に用いる場合は(B)と(F)の量比は、該プロピレン系樹脂組成物における(B)と(F)の存在比に応じて変えることができる。本発明のプロピレン系樹脂組成物(G')は、例えば(B)と(F)を溶融混練することにより製造することができる。

[0211] 成形体

本発明の成形体は、上記のようなプロピレン系樹脂組成物からなる。上記プロピレン系樹脂組成物を用いて、従来公知の溶融成形法によって、種々の形状の成形体を得られる。従来公知の溶融成形法としては、例えば、押出成形、回転成形、カレンダー成形、射出成形、圧縮成形、トランスファー成形、粉末成形、ブロー成形、真空成形などが挙げられる。上記成形体は、他の材料からなる成形体との複合体、例えば、積層体などであってもよい。

[0212] 上記成形体は、例えば、電線の絶縁体、電線シースなどの電線被覆の用途に好適に使用できる。また、この電線の絶縁体、電線シースなどの被覆層は、従来公知の方法、例えば、押出成形などの方法により電線の周囲に形成される。

[0213] 本発明の電線は、上記のようなプロピレン系樹脂組成物を用いてなる絶縁体、および/または、上記のようなプロピレン系樹脂組成物を用いてなるシースを有する。特に、上記電線は、自動車用電線および機器用電線であることが好ましい。

[0214] また、上記のようなプロピレン系樹脂組成物は、建材などにも好適に用いられる。

[0215] [実施例]

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

[0216] [組成物の成分]

(a-1)アイソタクティックポリプロピレン(iPP)

使用したアイソタクティックポリプロピレン(a-1)の物性は以下のとおりである；

エチレン含量=3.0モル%、1-ブテン含量=1.0モル%、MFR(230°C)=7g/

10min、融点=140°C、mmmm分率=98%、Mw/Mn=4.8。

[0217] (a-2)シンジオタクティックポリプロピレン(sPP)

使用したシンジオタクティックポリプロピレン(a-2)の物性は以下のとおりである；
プロピレン含量=99.9モル%以上、MFR(230°C)=2.0g/10min、融点(低温側/高温側)=152°C/158°C、Mw/Mn=2.0、rrrr分率=94%。

[0218] [sPP(a-2)の製造方法]

十分に窒素置換した内容量3m³の反応槽にn-ヘプタン1000Lを装入し、常温にてメチルアルミノキサンのトルエン溶液(AI=1.53mol/l)610mL(0.93mol)を滴下した。一方、十分に窒素置換した内容量5Lの枝付きフラスコにマグネチックスターラーを入れ、メチルアルミノキサンのトルエン溶液(AI=1.53mol/l)を610mL(0.93mol)、次いでジベンジルメチレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド1.30g(1.86mmol)のトルエン溶液を加え、20分間攪拌した。前記反応槽に、この溶液を加え、その後水素3200NLを19Nm³/hで10分間かけて供給した。その後プロピレンを65kg/h、水素を反応槽内の気相濃度が57mol%(気相におけるプロピレンと水素との合計を100mol%とする)になるように供給しながら重合を開始した。水素の、反応槽内の気相濃度57mol%を保ちながら、プロピレンを65kg/hの量で連続的に供給し、25°Cで4時間重合を行った後、少量のジエチレングリコールモノイソプロピルエーテルを添加し重合を停止した。得られたポリマーをヘプタン1.8m³で洗浄し、80°Cで15時間減圧乾燥を行った結果、ポリマー100kgが得られた。

[0219] (b-1)プロピレン・ブテン・エチレン共重合体(PBER)

使用したプロピレン・ブテン・エチレン共重合体(b-1)の物性は以下のとおりである；

エチレン含量=10モル%、1-ブテン含量=28モル%、Tm=観測されず、MFR(230°C)=1.2g/10min、Mw/Mn=2.0。

[0220] [PBER(b-1)の製造方法]

十分に窒素置換した2000mlの重合装置に、833mlの乾燥ヘキサン、1-ブテン120gとトリイソブチルアルミニウム(1.0mmol)を常温で仕込んだ後、重合装置内温を6

5°Cに昇温し、プロピレンで系内の圧力を0.33MPaになるように加圧した後に、エチレンで、系内圧力を0.62MPaに調整した。次いで、ジ(p-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリドと、メチルアルミノキサンのトルエン溶液(東ソー・ファインケム(株)社製)とを混合して、アルミニウム原子およびジルコニウム原子が、アルミニウム原子/ジルコニウム原子=300/1(モル比)の割合で含まれるトルエン溶液を調製し、次いで、当該トルエン溶液の内の、ジルコニウム原子が0.002mmol含まれる量(従ってアルミニウム原子が0.6mmol含まれる量)を採取して重合器内に添加し、内温65°C、系内圧力を0.62MPaにエチレンで保ちながら20分間重合し、20mlのメタノールを添加し重合を停止した。脱圧後、2Lのメタノール中で重合溶液からポリマーを析出し、真空下130°C、12時間乾燥した。得られたポリマーの重量は、73gであった。

[0221] (b-2)プロピレン・エチレン共重合体(PER)

使用したプロピレン・エチレン共重合体(b-2)の物性は以下のとおりである；

エチレン含量=18モル%、 T_m =観測されず、MFR(230°C)=0.9g/10min、 r 分率=84%、 $M_w/M_n=2.0$ 。

[0222] [PER(b-2)の製造方法]

十分に窒素置換した4000mlの重合装置に、1834mlの乾燥ヘキサンとトリイソブチルアルミニウム(1.0mmol)を常温で仕込んだ後、重合装置内温を85°Cに昇温し、プロピレンで系内の圧力を0.67MPaになるように加圧した後に、エチレンで、系内圧力を1.37MPaに調整した。次いで、ジ(p-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリドと、メチルアルミノキサンのトルエン溶液(東ソー・ファインケム(株)社製)とを混合して、アルミニウム原子およびジルコニウム原子が、アルミニウム原子/ジルコニウム原子=300/1(モル比)の割合で含まれるトルエン溶液を調製し、次いで、当該トルエン溶液の内の、ジルコニウム原子が0.001mmol含まれる量(従ってアルミニウム原子が0.3mmol含まれる量)を採取して重合器内に添加し、内温85°C、系内圧力を1.37MPaにエチレンで保ちながら10分間重合し、20mlのメタノールを添加し重合を停止した。脱圧後、4Lのメタノール中で重合溶液からポリマーを析出し、真空下130°C、12時

間乾燥した。得られたポリマーは90gであった。

[0223] [表1]

表1

組成	プロピレン系重合体(A)		プロピレン系共重合体(B)	
	(a-1)	(a-2)	(b-1)	(b-2)
(a) プロピレン含量 (mol%)	96	100	62	82
(b) エチレン含量 (mol%)	3	0	10	18
(c) α -オレフィン含量 (mol%)	1	0	28	0
融点(T _m) (°C)	140	152/158	観測されず	観測されず
mmm (%)	98	-	-	-
rr (%)	-	-	-	84
rrrr (%)	-	84	-	-
[η]	1.9	1.8	2.1	2.3
MFR (g/10分)	7.0	2.0	1.2	0.9
Mw/Mn	4.8	2.0	2.0	2.0

[0224] (B') 軟質プロピレン重合体 (iPBER)

プロピレン・エチレン・1-ブテンランダム共重合体 (MFR=7.2g/10min、 T_m =観測されず、エチレン含量=14モル%、1-ブテン含量=19モル%、 $M_w/M_n=2.0$ 、ショアーA硬度=45、mm分率=92%)を使用した。(アイソタクティックトリアッド分率(mm分率)は、国際公開第2004-087775号パンフレットの21頁7行目~26頁6行目に記載された方法を用いて測定できる。)

[iPBER(B')の製造方法]

十分に窒素置換した2000mLの重合装置に、917mLの乾燥ヘキサン、1-ブテン85gとトリイソブチルアルミニウム(1.0mmol)を常温で仕込んだ後、重合装置内温を65°Cに昇温し、プロピレンで系内の圧力を0.77MPaになるように加圧した後に、エチレンで、系内圧力を0.78MPaに調整した。次いで、ジメチルメチレン(3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)フルオレニルジルコニウムジクロライドと、メチルアルミノキサンのトルエン溶液(東ソー・ファインケム(株)社製)とを混合して、アルミニウム原子およびジルコニウム原子が、アルミニウム原子/ジルコニウム原子=300/1(モル比)の割合で含まれるトルエン溶液を調製し、次いで、当該トルエン溶液の内、ジルコニウム原子が0.002mmol含まれる量(従ってアルミニウム原子が0.6mmol含まれる量)を採取して重合器内に添加し、内温65°C、系内圧力を0.78MPaにエチレンで保ちながら20分間重合し、20mLのメタノールを添加し重合を停止した。脱圧後、2Lのメタノール中で重合溶液からポリマーを析出し、真空下130°C、12時間乾燥した。得られたポリマーは、60.4gであった。

[0225] (C) エラストマー

(C-I) スチレン系エラストマー (SEBS)

クレイトンポリマー(株)社製G1650を使用した。

[0226] (C-II) エチレン・1-ブテン共重合体 (EBR)

密度=870kg/m³、 $T_m=53^\circ\text{C}$ 、MFR(230°C)=7.0g/10min、 $M_w/M_n=2.1$ のEBRを使用した。

[0227] (D) 無機系充填剤

協和化学工業(株)社製キスマ5Pの水酸化マグネシウム($\text{Mg}(\text{OH})_2$)を使用した。

[0228] (E)オイル

(E-I)パラフィンオイル

出光興産(株)社製PW-90(40°Cでの動粘度=90cst)を使用した。

[0229] (E-II)シリコンオイル

東レダウコーニング(株)社製SH-200(500CS)を使用した。

[0230] (F)グラフト変性重合体(m-EBR) エチレン・1-ブテン共重合体(F-I)を用いて、無水マレイン酸グラフト変性エチレン・1-ブテン共重合体(m-EBR)(F-II)を製造した。なお、エチレン・1-ブテン共重合体(F-I)としては、密度=885kg/m³、MFR(230°C)=1.0g/10min、Mw/Mn=2.1のものを使用した。

[m-EBR(F-II)の製造方法]

メタロセン触媒を用いて製造した表1に記載の性状を有するエチレン・1-ブテン共重合体(F-I)10kgと、無水マレイン酸50gおよびジ-tert-ブチルペルオキシド3gをアセトン50gに溶解した溶液とをヘンシェルミキサー中でブレンドした。

[0231] 次いで、得られたブレンド物を、スクリー径40mm、L/D=26の1軸押出機のホッパーより投入し、樹脂温度260°C、押出量6kg/時間でストランド状に押し出した。次いで、水冷した後、ペレタイズして、無水マレイン酸グラフト変性エチレン・1-ブテン共重合体(m-EBR)(F-II)を得た。

[0232] 得られたグラフト変性エチレン・1-ブテン共重合体(m-EBR)(F-II)から、未反応の無水マレイン酸をアセトンで抽出後、この共重合体中における無水マレイン酸グラフト量を測定した。その結果、グラフト量は0.43重量%であった。

[0233] プロピレン系重合体組成物(G)(プロピレン系重合体組成物(G'))に該当する)

上記プロピレン系重合体(A)のアイソタクティックポリプロピレン(iPP)(A-I)16wt%および軟質プロピレン系共重合体(B)のプロピレン・ブテン・エチレン共重合体(sPBER)(B-I)64wt%と上記無水マレイン酸グラフト変性エチレン・1-ブテン共重合体(m-EBR)(F-II)20wt%からなるプロピレン系重合体組成物(G-I)を、(株)東洋精機製作所社製ラボプラストミルを用いて190°Cで混練して製造した(表2)。

[0234] [表2]

【表 2】

A-I	iPP	16wt%
B-I	sPBER	64wt%
F-I	m-EBR	20wt%

[0235] 同様に、上記プロピレン系重合体(A)であるシンジオタクティックポリプロピレン(sPP) (A-II) 16wt%および軟質プロピレン系共重合体(B)であるプロピレン・エチレン共重合体(sPER) (B-II) 64wt%と上記無水マレイン酸グラフト変性エチレン・1-ブテン共重合体(m-EBR) (F-II) 20wt%からなるプロピレン系重合体組成物(G-II)を、(株)東洋精機製作所社製ラボプラストミルを用いて190°Cで混練して製造した(表3)。

[0236] [表3]

【表 3】

A-II	sPP	16wt%
B-II	sPER	64wt%
F-II	m-EBR	20wt%

[0237] 上記原料の物性測定および算出方法:

(1) コモノマー(エチレン、1-ブテン)含量、立体規則性(mm、rr、rrrr分率)

コモノマー(エチレン、1-ブテン)含量および立体規則性(mm、rr、rrrr分率)は、¹³C-NMRスペクトル測定を行い、スペクトルの解析により求めた。

(2) MFR

MFRは、ASTM D-1238に準拠し、190°Cまたは230°C、2.16kg荷重における測定を行い、求めた。

(3) 融点(Tm)

融点(Tm)は、DSCの発熱・吸熱曲線を求め、昇温時の最大融解ピーク位置の温度より求めた。なお、DSC測定は、試料をアルミパンに詰め、(i) 100°C/分で200°Cまで昇温して200°Cで5分間保持したのち、(ii) 10°C/分で-150°Cまで降温し、次いで(iii) 10°C/分で昇温を行った。また、この際の(iii)で得られた曲線を発熱・吸熱曲線とした。

(4) 分子量分布(Mw/Mn)

分子量分布 (M_w/M_n) は、オルトジクロロベンゼン溶媒 (移動相)、カラム温度 140°C で GPC (ゲルパーミエーションクロマトグラフィ) 測定を行い、ポリスチレン換算にて求めた。

(5) 密度

密度は、ASTM D1505 記載の方法に準拠し測定を行い、求めた。

[0238] 本実施例において、評価した項目の測定および算出方法は以下のとおりである。

(1) 機械物性 (破断点強度 (TS)、破断点伸び (EL))

JIS K7113-2 に準拠し、2mmt プレスシートにて、破断点強度 (TS)、破断点伸び (EL)、引張弾性率 (YM) を測定し、それぞれ求めた。

(2) 硬度 (ショアー D)

硬度 (ショアー D) は、ASTM D-2240 に準拠して、2mm 厚みのシートサンプルを用いて、測定後室温で 48 時間経過させた後、D 型測定器を用い、押針接触後、直ちに目盛りを読み取り、求めた。

(3) 耐熱性 (TMA)

JIS K7196 に準拠し、昇温速度 5°C/min で 1.8mm ϕ の平面圧子に 2Kgf/cm² の圧力を 2mm 厚みのシートサンプルにかけ、その時の TMA 曲線より針進入温度 (°C) を求め、耐熱性 (TMA) とした。

(4) 低温脆化温度 (BTc)

低温脆化温度 (BTc) は、ASTM D746 に準拠して測定し、求めた。

(5) 耐傷付き性 (グロス保持率)

耐傷付き性 (グロス保持率) は、(株) 東洋精機製作所社製学振摩耗試験機、および先端を綿帆布 #10 で覆った 45R、SUS 製の摩耗圧子 470g を用いて、23°C で、この摩耗圧子の往復回数 100 回、往復速度 33 回/min、ストローク 100mm の条件下で、厚さ 2mm の試験片を摩耗させ、摩耗前後のグロスから以下のようにして求めた。なお、この値が大きいほど耐傷付き性に優れる。

[0239] $\text{グロス保持率} = 100 \times \text{摩耗後グロス} / \text{摩耗前グロス}$

(6) 耐摩耗性 (摩耗損失量)

耐摩耗性 (摩耗損失量、mg) は、JIS K7204 に準拠するテーバー摩耗試験機を

用いて、摩耗輪(CS-17)、回転速度60rpm、試験回数1000回、荷重1000gにて測定を行い、試験前後のサンプルの重量変化から求めた。

(7) 応力吸収性(反発弾性)

応力吸収性(反発弾性)は、2mm厚みのプレスシートを4枚重ね、この上に50cm(=L₀)の高さより16gの鉄球を落下させた時の鉄球の跳ね上がり高さ(=L)を23°Cで測定し、この時の反発弾性を以下の式を用いて求めた。

[0240]
$$\text{反発弾性}(\%) = L / L_0 \times 100$$

[実施例1]

表4の配合からなる組成物を(株)東洋精機製作所社製ラボプラストミルを用いて混練し、これをプレス成形機によって、厚さ2mmのシートに成形した(加熱:190°C×7min、冷却:15°C×4min、冷却速度約:-40°C/min)。このシートについて上記機械物性、硬度、耐熱性、耐傷付き性、応力吸収性を評価した。その結果を表4に示す。

[0241] [実施例2~10、参考例1、比較例1]

表3の配合からなる組成物に変更したほかは、実施例1と同様にして成形し、評価を行った。その結果を表4に示す。

[0242] [表4]

表4

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	比較例1
A-I	iPP	15	13.5	13.5			15	15		15	
A-II	sPP	15			13.5	13.5			15	15	
B-I	sPBER	60	54	54		60	60	60			
B-II	sPER	60			54	54			60	60	
B'	iPBER										65
C-I	SEBS		7.5	7.5	7.5						
C-II	EBR			7.5	7.5	7.5					75
D	Mg(OH) ₂	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
E-I	パラフィンオイル						2		2		
E-II	シリコンオイル							2		2	
機械物性	TS	MPa	3	4	4	3	3	3	8	8	14
	EL	%	800<	800<	800<	800<	800<	800<	800<	800<	800<
硬度	ショア-D		21	24	21	22	18	19	20	20	22
耐熱性	TMA	℃	106	136	105	105	133	104	131	132	109
耐傷付き性	グロス保持率	%	78	86	74	71	81	72	86	78	58
応力吸収性	反発率	%	10	9	10	10	11	10	9	10	22

※1: A~C成分の合計量100重量部に対する配合量

[0243] 本発明のプロピレン系樹脂組成物(実施例1~10)は、比較例に用いたエチレン系樹脂組成物と比較して良好な耐熱性を有するとともに、優れた耐傷付き性と応力吸収性を有した。

[0244] [実施例11~14、比較例11]

表5の配合からなる組成物を(株)東洋精機製作所社製ラボプラストミルを用いて混練し、これをプレス成形機によって、厚さ2mmのシートに成形した(加熱:190℃×7

min、冷却:15°C×4min、冷却速度約:-40°C/min)。このシートについて上記機械物性、硬度、低温特性、耐摩耗性を評価した。その結果を表5に示す。

[0245] [表5]

		実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	比較例11
A-I	iPP	30		30		30
A-II	sPP		30		30	
C-I	SEBS					
C-II	EBR					20
D	Mg(OH) ₂	50	50	50	50	50
G-I	プロピレン系重合体組成物	20		20		
G-II	プロピレン系重合体組成物		20		20	
E-II	シリコンオイル			2	2	
		重量部(※1)				
機械物性		MPa				
	TS	14	20	13	18	11
	EL	220	280	240	300	80
硬度		%				
	ショア-D	53	54	50	51	56
低温特性		°C				
	BTC	-8	-21	-23	-32	-51
耐摩耗性		mg				
	摩耗損失量	43	39	22	17	117

※1:A~C成分の合計量100重量部に対する配合量

[0246] 本発明のプロピレン系樹脂組成物(実施例11~14)は、比較例11と比較して、特

に優れた破断点伸び(EL)および耐磨耗性を有した。

[0247] また、図2に、上述したiPP(a-1)、sPP(a-2)、PBER(b-1)およびPER(b-2)、ならびに下記の重合体(AA-1)~(AA-5)、(BB-1)~(BB-8)およびアイソタクティックポリマー(DD-1)~(DD-8)のMFRと $[\eta]$ との関係を示す。アイソタクティックポリマーと本発明で使用される(A2)成分、(B)成分とは、要件(b-2)で区別されることがわかる。

[0248] [触媒合成例1]

ジフェニルメチレン(3-tert-ブチル-5-エチルシクロペンタジエニル)(2,7-ジ-tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリドの合成

(i) 1-エチル-3-tert-ブチルシクロペンタジエンの合成

窒素雰囲気下、磁気攪拌子及び三方コックを備えた300ml三口フラスコに脱水ジエチルエーテル200ml、3.0Mエチルマグネシウムブロミドのジエチルエーテル溶液52ml(154mmol)を装入した。氷水浴下、3-tert-ブチルシクロペンテンン17.8g(129mmol)を1時間かけて滴下した。室温で20時間攪拌した後、反応溶液を2N塩酸100mlに注いだ。有機層を分離し、水層をエーテル50mlで2回抽出した。得られた有機層をあわせて飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で2回、水で2回、飽和食塩水で2回洗浄した。硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を留去した。その後カラムクロマトグラフィーで精製し、淡黄色透明液体を20.2g(GC純度75%)を得た。収率は78%であった。同定は、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルで行った。以下にその測定結果を示す。

[0249] $^1\text{H-NMR}$ スペクトル (270MHz, CDCl_3 , TMS):

δ /ppm 6.19+6.05+5.81+5.77(m+m+m+m,2H), 2.91+2.85(m+m,2H), 2.48-2.27(m,2H), 1.15-1.08(s+s+m,12H).

(ii) 3-tert-ブチル-1-エチル-6,6-ジフェニルフルベンの合成

窒素雰囲気下、磁気攪拌子及び三方コックを備えた300ml三口フラスコに1-エチル-3-tert-ブチルシクロペンタジエン5.11g(23.9mmol)(GC純度75%)、THF150mlを装入した。ドライアイス/メタノール浴下で、1.56Mn-ブチルリチウムヘキサン溶液16ml(25.2mmol)をゆつくりと滴下し、その後20時間室温で攪

拌した。得られた反応液に1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン 3.1ml (28.8mmol)を添加し、続いてベンゾフェノン 5.3g (28.8mmol)を装入し、還流下で48時間攪拌した。反応溶液を2N塩酸 100ml に注いだ。有機層を分離し、水層をヘキサン 50ml で2回抽出した。先の有機層と合わせて、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、水、飽和塩化ナトリウム水溶液で洗浄した。硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を留去した。その後、カラムクロマトグラフィーで精製し、橙色固体 4.2g を得た。収率は56%であった。同定は $^1\text{H-NMR}$ スペクトルで行った。以下にその測定結果を示す。

[0250] $^1\text{H-NMR}$ スペクトル (270MHz , CDCl_3 , TMS):

δ /ppm 7.2–7.4(m,10H), 6.3(m,1H), 5.7(m,1H), 1.70+1.85(q,2H), 1.15(s,9H), 0.85(t,3H).

(iii) ジフェニルメチレン(3-tert-ブチル-5-エチルシクロペンタジエニル)(2,7-ジ-tert-ブチルフルオレニル)の合成

磁気攪拌子及び三方コックを備えた 200ml の三口フラスコを十分に窒素置換し、窒素雰囲気下で 3.8g の2,7-ジ-tert-ブチルフルオレン(13.7mmol)を 80ml の脱水ジエチルエーテルに溶解した。氷水浴下、この溶液に 9.2ml のn-ブチルリチウム/ヘキサン溶液(1.56M : 14.3mmol)を徐々に滴下した後、室温で100時間攪拌した。この反応溶液に 4.5g の3-tert-ブチル-1-エチル-6,6-ジフェニルフルベン(14.3mmol)を加え、還流下で30時間攪拌した。反応溶液を2N塩酸水溶液 100ml に氷浴中で注いだ後、ジエチルエーテルを加え有機層を分離し、水層をジエチルエーテル 50ml で2回抽出した。先の有機層と合わせて、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、水、飽和塩化ナトリウム水溶液で洗浄した。硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を留去した。その後、カラムクロマトグラフィーで精製し、白色固体 4.2g を得た。収率は53%であった。同定は、電解脱離-質量分析装置(FD-MS)にて行った。以下にその測定結果を示す。

[0251] FD-MS: $m/z=592(\text{M}^+)$.

(iv) ジフェニルメチレン(3-tert-ブチル-5-エチルシクロペンタジエニル)(2,7-ジ-tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリドの合成

マグネチックスターラーチップおよび三方コックを備えた 100ml のシュレンクフラスコ

を十分に窒素置換し、窒素雰囲気下で1.0gのジフェニルメチレン(3-tert-ブチルー5-エチルシクロペンタジエニル)(2,7-ジ-tert-ブチルフルオレニル)(1.68mmol)を、40mlの脱水ジエチルエーテルに溶解した。この溶液に1.56Mのn-ブチルリチウムヘキサン溶液2.2ml(3.4mmol)を氷浴中で徐々に滴下した後、室温で28時間攪拌した。この反応溶液をドライアイス/メタノール浴で十分に冷却した後、0.39gの四塩化ジルコニウム(1.68mmol)を添加した。徐々に室温に戻しながら48時間攪拌した後、溶媒を減圧留去した。ヘキサンでリンスラリし、珪藻土を充填したガラスフィルターでろ過した。フィルター上の茶色固体を少量のジクロロメタンで抽出しろ別した。得られたヘキサン溶液及びジクロロメタン溶液について各々溶媒を減圧留去した。暗橙色固体をそれぞれ少量のペンタン及びジエチルエーテルで洗浄し、減圧乾燥することにより、橙色固体として140mg(0.186mmol)の目的化合物を得た。同定は、¹H-NMRスペクトルおよびFD-MSにて行った。以下にその測定結果を示す。

[0252] ¹H-NMR スペクトル (270MHz, CDCl₃, TMS):

δ /ppm 7.90-8.07(m, 5H), 7.75(m, 1H), 7.15-7.60(m, 8H), 6.93(m, 1H),
6.15-6.25(m, 2H), 5.6(d, 1H), 2.05+2.25(q, 2H),
0.95-1.15(s+t+s, 30H).

FD-MS: m/z=752(M⁺).

(シンジオタクティクプロピレン重合体(AA-1))

[重合例AA-1]

シンジオタクティクプロピレン重合体(AA-1)の合成

十分に窒素置換した内容量500mlのガラス製オートクレーブにトルエン250mlを装入し、プロピレンを150リットル/時間の量で流通させ、25°Cで20分間保持させておいた。一方、十分に窒素置換した内容量30mlの枝付きフラスコにマグネチックスターラーを入れ、これにメチルアルミノキサンのトルエン溶液(AI=1.53mol/l)を5.00mmol、次いでジベンジルメチレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリドのトルエン溶液5.0 μmolを加え、20分間攪拌した。この溶液を、プロピレンを流通させておいたガラス製オートクレーブのトルエンに

加え、重合を開始した。プロピレンガスを150リットル/時間の量で連続的に供給し、常圧下、25°Cで45分間重合を行った後、少量のメタノールを添加し重合を停止した。ポリマー溶液を大過剰のメタノールに加え、ポリマーを析出させ、80°Cで12時間、減圧乾燥を行った結果、ポリマー2.38gが得られた。重合活性は0.63kg-PP/mol-Zr·hrであり、得られたポリマーの $[\eta]$ は1.9dl/g、 $T_{m1}=152^{\circ}\text{C}$ 、 $T_{m2}=158^{\circ}\text{C}$ であり、 $rrrr=93.5\%$ であった。物性を表6に示す。

[0253] (シンジオタクティクプロピレン重合体(AA-2))

Total社製Finaplas1471(シンジオタクティックポリプロピレン、MFR=5.0g/10分)を用いた。物性を表6に示す。

[0254] (シンジオタクティクプロピレン重合体(AA-3))

[重合例AA-3]

(シンジオタクティクプロピレン重合体(AA-3)の合成)

重合系にさらに水素を供給した以外は、重合例AA-1の製造方法に準じて、前記重合体(AA-1)と同じTMA軟化温度、 $rrrr$ 分率、 M_w/M_n を有し、 $[\eta]=1.4\text{dl/g}$ であるシンジオタクティクプロピレン重合体(AA-3)(プロピレンホモポリマー)が得られた。物性を表7に示す。

[0255] (シンジオタクティクプロピレン重合体(AA-4))

[重合例AA-4]

(シンジオタクティクプロピレン重合体(AA-4)の合成)

重合系にさらに水素を供給した以外は重合例AA-1の製造方法に準じて、前記重合体(AA-1)と同じTMA軟化温度、 $rrrr$ 分率、 M_w/M_n を有し、 $[\eta]=1.2\text{dl/g}$ であるプロピレンホモポリマーが得られた。物性を表7に示す。

[0256] (シンジオタクティクプロピレン重合体(AA-5))

Total社製Finaplas1571(シンジオタクティックポリプロピレン、MFR=9.1g/10分)を用いた。物性を表7に示す。

[0257] (シンジオタクティクプロピレン重合体(AA-6)の合成)

十分に窒素置換した内容量500mlのガラス製オートクレーブにトルエン250mlを装入し、プロピレンを150リットル/時間の量で流通させ、25°Cで20分間保持させて

おいた。一方、十分に窒素置換した内容量30mlの枝付きフラスコにマグネチックスターラーを入れ、これにメチルアルミノキサンのトルエン溶液 ($Al=1.53\text{mol/l}$) を5.00mmol、次いでジベンジルメチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジフェニル-3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリドのトルエン溶液 $5.0\mu\text{mol}$ を加え、20分間攪拌した。この溶液を、プロピレンを流通させておいたガラス製オートクレーブのトルエンに加え、重合を開始した。プロピレンガスを150リットル/時間の量で連続的に供給し、常圧下、 25°C で10分間重合を行った後、少量のメタノールを添加し重合を停止した。ポリマー溶液を大過剰のメタノールに加え、ポリマーを析出させ、 80°C で12時間、減圧乾燥を行った結果、ポリマー6.95gが得られた。重合活性は $7.58\text{kg-PP/mmol-Zr}\cdot\text{hr}$ であり、得られたポリマーの $[\eta]$ は 2.9dl/g 、 $T_m=162.0^{\circ}\text{C}$ であり、 $rrrr$ 分率 = 95.3% であった。この操作を繰り返して、必要量のポリマーを得て実施例に使用した。

[0258] (プロピレン・ α -オレフィン共重合体(BB-1))

[重合例(BB-1)]

(プロピレン・ α -オレフィン共重合体(BB-1)の合成)

十分に窒素置換した4000mlの重合装置に、1834mlの乾燥ヘキサンとトリイソブチルアルミニウム(1.0mmol)を常温で仕込んだ後、重合装置内温を 70°C に昇温し、プロピレンで系内の圧力を0.66MPaになるように加圧した後に、エチレンで、系内圧力を1.36MPaに調整した。ジ(p-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリドと、メチルアルミノキサンのトルエン溶液(東ソー・ファインケム(株)社製)とを混合して、アルミニウム原子およびジルコニウム原子が、アルミニウム原子/ジルコニウム原子 = 300/1(モル比)の割合で含まれるトルエン溶液を調製し、次いで、当該トルエン溶液の内の、ジルコニウム原子が0.001mmol含まれる量(従ってアルミニウム原子が0.3mmol含まれる量)を採取して重合器内に添加し、内温 70°C 、系内圧力を1.36MPaにエチレンで保ちながら15分間重合し、20mlのメタノールを添加し重合を停止した。脱圧後、4Lのメタノール中で重合溶液からポリマーを析出し、真空下 130°C 、12時間乾燥した。得られたポリマーは、105gであり、MFRが0.7(g/10min)であり、 135°C

デカリン中で測定した $[\eta]=2.5$ (dL/g)であった。得られたポリマーについて測定した物性を表8に示す。また rr_1 値は、78%であった。

[0259] (プロピレン・ α -オレフィン共重合体(BB-2))

[重合例(BB-2)]

(プロピレン・ α -オレフィン共重合体(BB-2)の合成)

十分に窒素置換した4000mlの重合装置に、1834mlの乾燥ヘキサンとトリイソブチルアルミニウム(1.0mmol)を常温で仕込んだ後、重合装置内温を70°Cに昇温し、プロピレンで系内の圧力を0.64MPaになるように加圧した後に、エチレンで、系内圧力を1.34MPaに調整した。次いで、ジ(p-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリドと、メチルアルミノキサンのトルエン溶液(東ソー・ファインケム(株)社製)とを混合して、アルミニウム原子およびジルコニウム原子が、アルミニウム原子/ジルコニウム原子=300/1(モル比)の割合で含まれるトルエン溶液を調製し、次いで、当該トルエン溶液の内の、ジルコニウム原子が0.001mmol含まれる量(従ってアルミニウム原子が0.3mmol含まれる量)を採取して重合器内に添加し、内温70°C、系内圧力を1.34MPaにエチレンで保ちながら15分間重合し、20mlのメタノールを添加し重合を停止した。脱圧後、4Lのメタノール中で重合溶液からポリマーを析出し、真空下130°C、12時間乾燥した。得られたポリマーは、109gであり、MFRが0.6(g/10min)であり、135°Cデカリン中で測定した $[\eta]=2.6$ (dL/g)であった。得られたポリマーについて測定した物性を表8に示す。また rr_1 値は、76%であった。

[0260] (プロピレン・ α -オレフィン共重合体(BB-3))

[重合例(BB-3)]

(プロピレン・ α -オレフィン共重合体(BB-3)の合成)

十分に窒素置換した4000mlの重合装置に、1834mlの乾燥ヘキサンとトリイソブチルアルミニウム(1.0mmol)を常温で仕込んだ後、重合装置内温を70°Cに昇温し、プロピレンで系内の圧力を0.67MPaになるように加圧した後に、エチレンで、系内圧力を1.37MPaに調整した。次いで、ジ(p-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリドと、メチ

ルアルミノキサンのトルエン溶液(東ソー・ファインケム(株)社製)とを混合して、アルミニウム原子およびジルコニウム原子が、アルミニウム原子/ジルコニウム原子=300/1(モル比)の割合で含まれるトルエン溶液を調製し、次いで、当該トルエン溶液の内の、ジルコニウム原子が0.001mmol含まれる量(従ってアルミニウム原子が0.3mmol含まれる量)を採取して重合器内に添加し、内温70°C、系内圧力を1.37MPaにエチレンで保ちながら10分間重合し、20mlのメタノールを添加し重合を停止した。脱圧後、4Lのメタノール中で重合溶液からポリマーを析出し、真空下130°C、12時間乾燥した。得られたポリマーは、90gであり、MFRが1.0(g/10min)であり、135°Cデカリン中で測定した $[\eta]=2.3$ (dL/g)であった。得られたポリマーについて測定した物性を表8に示す。また rr_1 値は、75%であった。

[0261] (プロピレン・ α -オレフィン共重合体(BB-4))

[重合例(BB-4)]

(プロピレン・ α -オレフィン共重合体(BB-4)の合成)

十分に窒素置換した4000mlの重合装置に、1834mlの乾燥ヘキサンと1-ブテン20gとトリイソブチルアルミニウム(1.0mmol)を常温で仕込んだ後、重合装置内温を70°Cに昇温し、プロピレンで系内の圧力を0.63MPaになるように加圧した後に、エチレンで、系内圧力を1.33MPaに調整した。次いで、ジ(p-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリドと、メチルアルミノキサンのトルエン溶液(東ソー・ファインケム(株)社製)とを混合して、アルミニウム原子およびジルコニウム原子が、アルミニウム原子/ジルコニウム原子=300/1(モル比)の割合で含まれるトルエン溶液を調製し、次いで、当該トルエン溶液の内の、ジルコニウム原子が0.001mmol含まれる量(従ってアルミニウム原子が0.3mmol含まれる量)を採取して重合器内に添加し、内温70°C、系内圧力を1.33MPaにエチレンで保ちながら10分間重合し、20mlのメタノールを添加し重合を停止した。脱圧後、4Lのメタノール中で重合溶液からポリマーを析出し、真空下130°C、12時間乾燥した。得られたポリマーは、102gであり、MFRが1.0(g/10min)であり、135°Cデカリン中で測定した $[\eta]=2.3$ (dL/g)であった。得られたポリマーについて測定した物性を表8に示す。また rr_1 値は、75%であった。

[0262] (プロピレン・ α -オレフィン共重合体(BB-5))

[重合例BB-5]

(プロピレン・ α -オレフィン共重合体(BB-5)の合成)

十分に窒素置換した2000mlの重合装置に、833mlの乾燥ヘキサン、1-ブテン120gとトリイソブチルアルミニウム(1.0mmol)を常温で仕込んだ後、重合装置内温を60°Cに昇温し、プロピレンで系内の圧力を0.33MPaになるように加圧した後に、エチレンで、系内圧力を0.62MPaに調整した。次いで、ジ(p-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリドと、メチルアルミノキサンのトルエン溶液(東ソー・ファインケム(株)社製)とを混合して、アルミニウム原子およびジルコニウム原子が、アルミニウム原子/ジルコニウム原子=300/1(モル比)の割合で含まれるトルエン溶液を調製し、次いで、当該トルエン溶液の内の、ジルコニウム原子が0.002mmol含まれる量(従ってアルミニウム原子が0.6mmol含まれる量)を採取して重合器内に添加し、内温60°C、系内圧力を0.62MPaにエチレンで保ちながら20分間重合し、20mlのメタノールを添加し重合を停止した。脱圧後、2Lのメタノール中で重合溶液からポリマーを析出し、真空下130°C、12時間乾燥した。得られたポリマーは、73gであり、135°Cデカリン中で測定した $[\eta]=2.1$ (dL/g)であった。得られたポリマーについて測定した物性を表6に示す。

[0263] (プロピレン・ α -オレフィン共重合体(BB-6))

[重合例BB-6]

(プロピレン・ α -オレフィン共重合体(BB-6)の合成)

十分に窒素置換した2000mlの重合装置に、833mlの乾燥ヘキサン、1-ブテン120gとトリイソブチルアルミニウム(1.0mmol)を常温で仕込んだ後、重合装置内温を60°Cに昇温し、プロピレンで系内の圧力を0.33MPaになるように加圧した後に、エチレンで、系内圧力を0.63MPaに調整した。次いで、ジ(p-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリドと、メチルアルミノキサンのトルエン溶液(東ソー・ファインケム(株)社製)とを混合して、アルミニウム原子およびジルコニウム原子が、アルミニウム原子/ジルコニウ

ム原子=300/1(モル比)の割合で含まれるトルエン溶液を調製し、次いで、当該トルエン溶液の内の、ジルコニウム原子が0.002mmol含まれる量(従ってアルミニウム原子が0.6mmol含まれる量)を採取して重合器内に添加し、内温60°C、系内圧力を0.63MPaにエチレンで保ちながら20分間重合し、20mlのメタノールを添加し重合を停止した。脱圧後、2Lのメタノール中で重合溶液からポリマーを析出し、真空下130°C、12時間乾燥した。得られたポリマーは、97gであり、135°Cデカリン中で測定した $[\eta]=2.3$ (dL/g)であった。得られたポリマーについて測定した物性を表6に示す。

[0264] (プロピレン・ α -オレフィン共重合体(BB-7))

[重合例BB-7]

(プロピレン・ α -オレフィン共重合体(BB-7)の合成)

十分に窒素置換した4000mlの重合装置に、1834mlの乾燥ヘキサンとトリイソブチルアルミニウム(1.0mmol)を常温で仕込んだ後、重合装置内温を70°Cに昇温し、プロピレンで系内の圧力を0.67MPaになるように加圧した後に、エチレンで、系内圧力を1.37MPaに調整した。次いで、ジ(p-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリドと、メチルアルミノキサンのトルエン溶液(東ソー・ファインケム(株)社製)とを混合して、アルミニウム原子およびジルコニウム原子が、アルミニウム原子/ジルコニウム原子=300/1(モル比)の割合で含まれるトルエン溶液を調製し、次いで、当該トルエン溶液の内の、ジルコニウム原子が0.001mmol含まれる量(従ってアルミニウム原子が0.3mmol含まれる量)を採取して重合器内に添加し、内温70°C、系内圧力を1.37MPaにエチレンで保ちながら10分間重合し、20mlのメタノールを添加し重合を停止した。脱圧後、4Lのメタノール中で重合溶液からポリマーを析出し、真空下130°C、12時間乾燥した。得られたポリマーは、90gであり、135°Cデカリン中で測定した $[\eta]=2.2$ (dL/g)であった。得られたポリマーについて測定した物性を表6に示す。

[0265] (プロピレン・ α -オレフィン共重合体(BB-8))

[重合例BB-8]

(プロピレン・ α -オレフィン共重合体(BB-8)の合成)

十分に窒素置換した4000mlの重合装置に、1834mlの乾燥ヘキサンとトリイソブチルアルミニウム(1.0mmol)を常温で仕込んだ後、重合装置内温を50°Cに昇温し、プロピレンで系内の圧力を0.67MPaになるように加圧した後に、エチレンで、系内圧力を1.37MPaに調整した。次いで、ジ(p-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリドと、メチルアルミノキサンのトルエン溶液(東ソー・ファインケム(株)社製)とを混合して、アルミニウム原子およびジルコニウム原子が、アルミニウム原子/ジルコニウム原子=300/1(モル比)の割合で含まれるトルエン溶液を調製し、次いで、当該トルエン溶液の内の、ジルコニウム原子が0.001mmol含まれる量(従ってアルミニウム原子が0.3mmol含まれる量)を採取して重合器内に添加し、内温50°C、系内圧力を1.37MPaにエチレンで保ちながら10分間重合し、20mlのメタノールを添加し重合を停止した。脱圧後、4Lのメタノール中で重合溶液からポリマーを析出し、真空下130°C、12時間乾燥した。得られたポリマーは、78gであり、135°Cデカリン中で測定した $[\eta]=3.5$ (dL/g)であり、 ^{13}C -NMRにて測定したエチレン含量は18mol%であった。得られたポリマーについて測定した物性を表7に示す。

- [0266] (プロピレン重合体(DD-1))
(株)プライムポリマー社製F102W(PP、MFR=2.1g/10分)を用いた。
- [0267] (プロピレン重合体(DD-2))
(株)プライムポリマー社製J104W(PP、MFR=5.2g/10分)を用いた。
- [0268] (プロピレン重合体(DD-3))
(株)プライムポリマー社製B101(PP、MFR=0.7g/10分)を用いた。
- [0269] (プロピレン重合体(DD-4))
(株)プライムポリマー社製J106G(PP、MFR=15.0g/10分)を用いた。
- [0270] (プロピレン重合体(DD-5))
(株)プライムポリマー社製J107G(PP、MFR=30.0g/10分)を用いた。
- [0271] (プロピレン重合体(DD-6))
(株)プライムポリマー社製J108M(PP、MFR=45.0g/10分)を用いた。
- [0272] (プロピレン重合体(DD-7))

(プロピレン・エチレン・ブテン共重合体の合成)

十分に窒素置換した4000mlの重合装置に、1834mlの乾燥ヘキサン、1-ブテン1 10gとトリイソブチルアルミニウム(1.0mmol)を常温で仕込んだ後、重合装置内温を55°Cに昇温し、プロピレンで系内の圧力を0.58MPaになるように加圧した後に、エチレンで、系内圧力を0.75MPaに調整した。次いで、触媒合成例1にて合成したジフェニルメチレン(3-tert-ブチル-5-エチルシクロペンタジエニル)(2,7-ジ-tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリドと、メチルアルミノキサンのトルエン溶液(東ソー・ファインケム(株)社製)とを混合して、アルミニウム原子およびジルコニウム原子が、アルミニウム原子/ジルコニウム原子=300/1(モル比)の割合で含まれるトルエン溶液を調製し、次いで、当該トルエン溶液の内の、ジルコニウム原子が0.001mmol含まれる量(従ってアルミニウム原子が0.3mmol含まれる量)を採取して重合器内に添加し、内温55°C、系内圧力を0.75MPaにエチレンで保ちながら25分間重合し、20mlのメタノールを添加し重合を停止した。脱圧後、4Lのメタノール中で重合溶液からポリマーを析出し、真空下130°C、12時間乾燥した。得られたポリマーは、120.2gであり、MFRが0.7(g/10min)であった。

[0273] (プロピレン重合体(DD-8))

重合温度を40°Cとした以外は、前記プロピレン重合体(DD-7)の製造条件に準じて製造した、前記(DD-7)と同じエチレン含量、ブテン含量を有し、 $[\eta]=4.0$ 、 $M_w/M_n=2.1$ を有するポリマーを用いた。

[0274] 上記プロピレン重合体(DD-1)～(DD-8)の物性を表9に示す。

[0275] [表6]

表6

組成	ジジオクテリルアクリル重合体(AA)		70ビリン・ α -オレフィン共重合体(BB)	
	(AA-1)	(AA-2)	(BB-5)	(BB-6)
(a) プロピレン含量	100	100	66	62
(b) エチレン含量	0	0	5	10
(c) α -オレフィン含量	0	0	29	28
融点(Tm)	152/158	113/125	-	-
rrrr	94	69	-	-
[η]	1.9	1.6	2.1	2.3
MFR	2.4	5.0	1.2	0.9
ΔH	62	33	-	-
Tg	-5.7	-6.5	-15.2	-23.7
Mw/Mn	2.0	2.0	2.0	2.0
t _{1/2} (110°C)	138	22730		
デカン可溶部量	<0.5	25		
				(BB-7)
				82
				18
				0
				-
				-
				2.2
				1.1
				-
				-26.8
				2.0

[0276] [表7]

表7

	ジシオキリイカアポロレン重合体(A)			プロレン・ α -オロフィン共重合体(B)
	(AA-3)	(AA-4)	(AA-5)	
P. I.	-	-	-	75
MFR	16.8	20.3	9.1	0.1
$[\eta]$	1.4	1.2	1.3	3.5

[0277] [表8]

表8

		アロピレン・ α -オレフィン共重合体			
		(BB-1)	(BB-2)	(BB-3)	(BB-4)
組成	(a)プロピレン含量 (mol%)	77	72	82	68
	(b)エチレン含量 (mol%)	23	28	18	27
	(c) α -オレフィン含量 (mol%)	0	0	0	5
融点(T _m) (°C)		-	-	-	-
r.r.r.r. (%)		-	-	-	-
r.r. (%)		82.9	84.6	83.5	82.1
MFR (g/10min)		0.7	0.6	1.0	1.0
[η] (dl/g)		2.5	2.6	2.3	2.3
ΔH (mJ/mg)		-	-	-	-
T _g (°C)		-30.1	-34.9	-26.8	-35.4
M _w /M _n		2.0	2.0	2.0	2.0

[0278] [表9]

表 9

		プロピレン重合体(D)							
		(DD-1)	(DD-2)	(DD-3)	(DD-4)	(DD-5)	(DD-6)	(DD-7)	(DD-8)
MFR	(g/10min)	2.1	5.2	0.7	15.0	30.0	45.0	0.7	0.2
[η]	(dL/g)	2.7	2.4	3.2	1.9	1.7	1.4	2.9	4.0
mmmm	(%)	-	-	-	96	-	96	-	-

産業上の利用可能性

[0279] 本発明のプロピレン系樹脂組成物は、無機系充填剤を高い割合で含み、かつ、良好な柔軟性ととも、優れた機械強度、破断点伸びおよび耐傷付き性を有する。さらに、本発明のプロピレン系樹脂組成物は、無機系充填剤を高い割合で含むことから、難燃性を有した成形体、例えば、電線、建材などに幅広く利用できる。

請求の範囲

- [1] (A) 下記要件(a)を充足するプロピレン系重合体を0～80重量%、
 (B) 下記要件(b)を充足する軟質プロピレン系共重合体を5～85重量%、
 (C) エチレン系エラストマー(C1)およびスチレン系エラストマー(C2)から選ばれる1種以上のエラストマーを0～40重量%、および、
 (D) 無機系充填剤を15～80重量%(ここで、(A)、(B)、(C)および(D)の合計量は100重量%である。)
 含むことを特徴とするプロピレン系樹脂組成物；
 (a) : 示差走査熱量測定において観測される融点が100℃以上である、
 (b) : ASTM D-1238に準拠して230℃、2.16kg荷重にて測定したMFRが0.01～100g/10分の範囲にあり、かつ下記要件(b-1)または(b-2)のいずれか一つ以上を満たす；
 (b-1) : ¹³C-NMR法により測定したシンジオタクティックトライアド分率(rr分率)が60%以上である、
 (b-2) : プロピレンから導かれる構成単位を55～90モル%の量で含有し、炭素原子数2～20のα-オレフィン(プロピレンを除く)から選ばれる少なくとも1種のオレフィンから導かれる構成単位を10～45モル%(ただしプロピレンから導かれる構成単位と炭素数2～20のα-オレフィン(プロピレンを除く)から導かれる構成単位との合計は100モル%である)の量で含有し、135℃デカリン中で測定した極限粘度[η](dL/g)と前記MFR(g/10分、230℃、2.16kg荷重)とが関係式：

$$1.50 \times \text{MFR}^{(-0.20)} \leq [\eta] \leq 2.65 \times \text{MFR}^{(-0.20)}$$
 を満たす。
- [2] 前記プロピレン系重合体(A)がアイソタクティックプロピレン系重合体(A1)であることを特徴とする請求項1に記載のプロピレン系樹脂組成物。
- [3] 前記プロピレン系重合体(A)がシンジオタクティックプロピレン系重合体(A2)であることを特徴とする請求項1に記載のプロピレン系樹脂組成物。
- [4] 前記シンジオタクティックプロピレン系重合体(A2)の融点が145℃以上であることを特徴とする請求項3に記載のプロピレン系樹脂組成物。

- [5] 前記無機系充填剤(D)が、金属水酸化物、金属炭酸塩および金属酸化物から選ばれる1種以上であることを特徴とする請求項1~4のいずれかに記載のプロピレン系樹脂組成物。
- [6] オイル(E)を、前記プロピレン系重合体(A)、前記軟質プロピレン系共重合体(B)、前記エラストマー(C)および前記無機系充填剤(D)の合計100重量部に対して0.1~20重量部含むことを特徴とする請求項1~5のいずれかに記載のプロピレン系樹脂組成物。
- [7] 極性基を有するビニル化合物のグラフト量が0.01~10重量%であるグラフト変性重合体(F) (グラフト変性重合体(F)の重量を100重量%とする)を、前記プロピレン系重合体(A)、前記軟質プロピレン系共重合体(B)、前記エラストマー(C)および前記無機系充填剤(D)の合計100重量部に対して0.1~30重量部含むことを特徴とする請求項1~6のいずれかに記載のプロピレン系樹脂組成物。
- [8] 前記軟質プロピレン系共重合体(B)と、前記グラフト変性重合体(F)とを熔融混練してプロピレン系重合体組成物(G)を製造し、該プロピレン系重合体組成物(G)と前記無機系充填剤(D)と、必要に応じて用いられる前記プロピレン系重合体(A)と、必要に応じて用いられる、前記エラストマー(C)とを熔融混練することを特徴とするプロピレン系樹脂組成物の製造方法。
- [9] 請求項8に記載の製造方法で得られることを特徴とするプロピレン系樹脂組成物。
- [10] (B) 下記要件(b)を充足する軟質プロピレン系共重合体 99~14重量部と、(F) 極性基を有するビニル化合物のグラフト量が0.01~10重量%であるグラフト変性重合体(グラフト変性重合体(F)の重量を100重量%とする) 1~86重量部とからなるプロピレン系重合体組成物(G') ;
(b) : ASTM D-1238に準拠して230°C、2.16kg荷重にて測定したMFRが0.01~100g/10分の範囲にあり、かつ下記要件(b-1)または(b-2)のいずれか一つ以上を満たす ;
(b-1) : ^{13}C -NMR法により測定したシンジオタクティックトライアド分率(rr分率)が60%以上である、
(b-2) : プロピレンから導かれる構成単位を55~90モル%の量で含有し、炭素原子

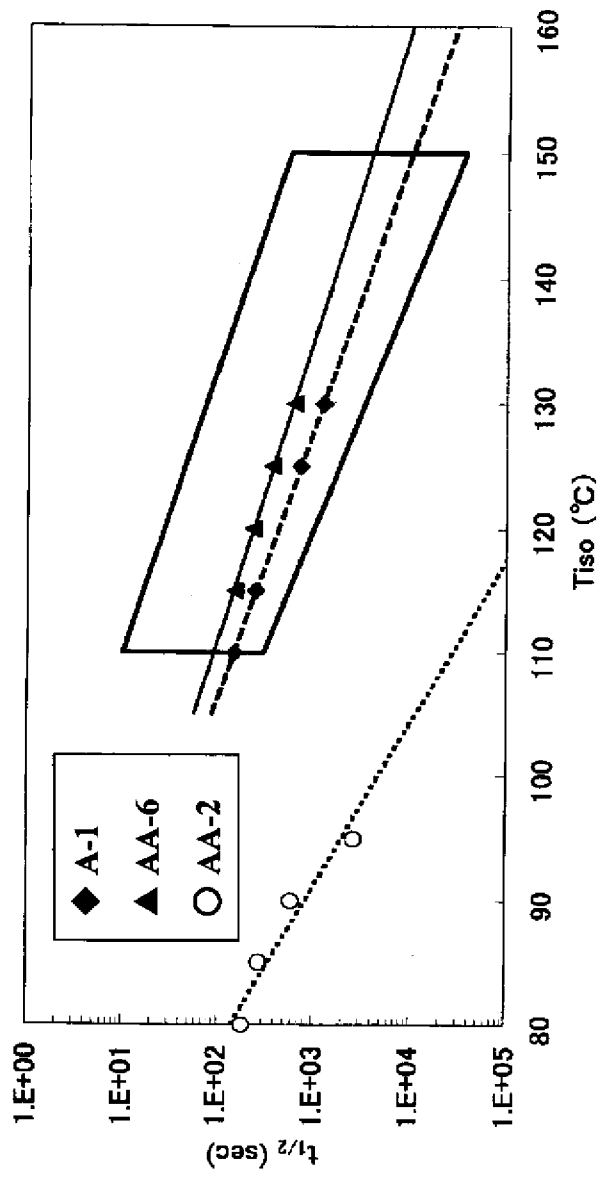
数2～20の α -オレフィン(プロピレンを除く)から選ばれる少なくとも1種のオレフィンから導かれる構成単位を10～45モル%(ただしプロピレンから導かれる構成単位と炭素数2～20の α -オレフィン(プロピレンを除く)から導かれる構成単位との合計は100モル%である)の量で含有し、135°Cデカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ (dL/g)と前記MFR(g/10分、230°C、2.16kg荷重)とが関係式:

$$1.50 \times \text{MFR}^{(-0.20)} \leq [\eta] \leq 2.65 \times \text{MFR}^{(-0.20)}$$

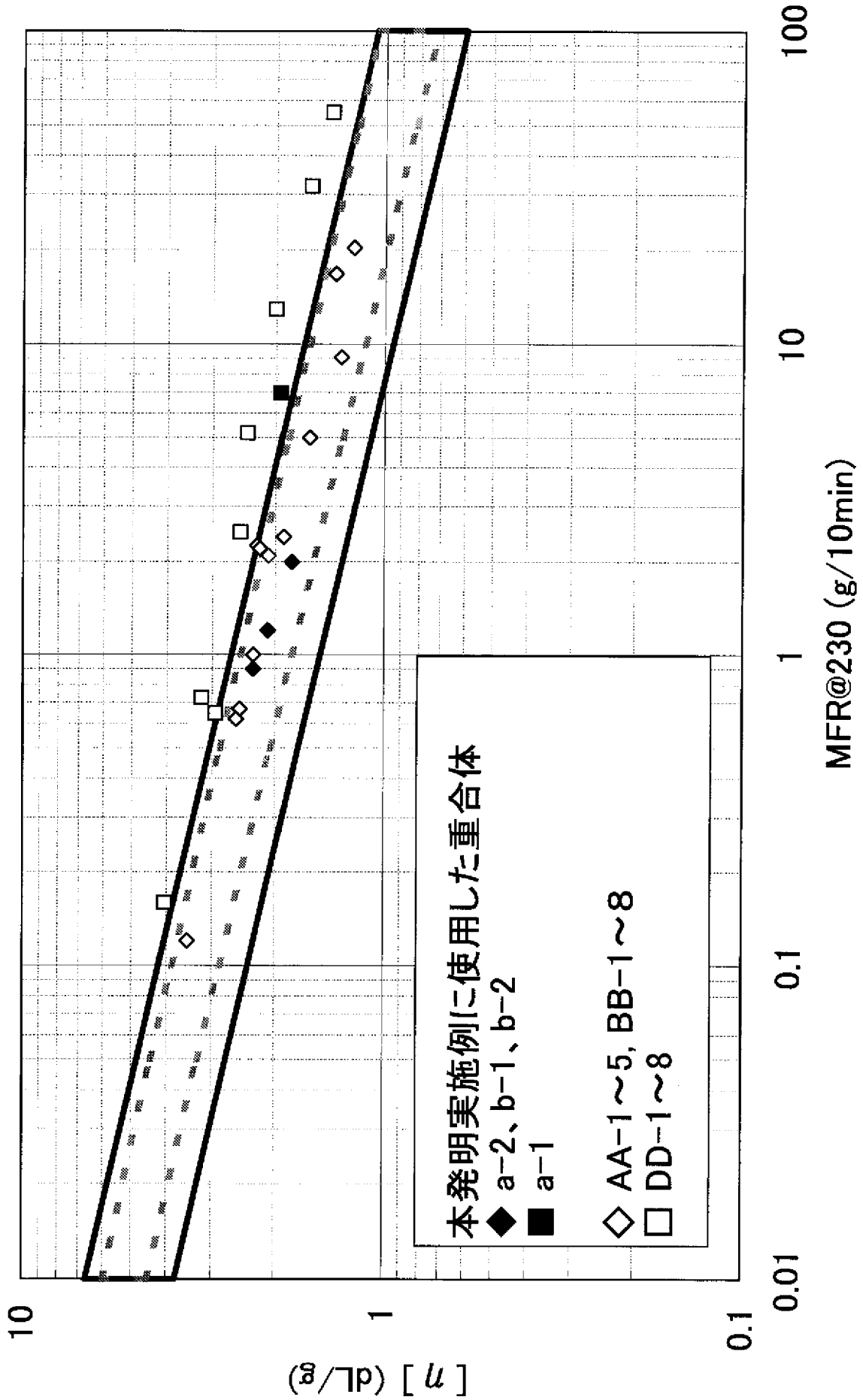
を満たす。

- [11] 前記軟質プロピレン系共重合体(B)を99～50重量部、および前記グラフト変性重合体(F)を1～50重量部からなることを特徴とする、請求項10に記載のプロピレン系重合体組成物(G')。
- [12] 請求項1～7および9のいずれかに記載のプロピレン系樹脂組成物からなることを特徴とする成形体。
- [13] 電線の絶縁体または電線シースであることを特徴とする請求項12に記載の成形体。
- [14] 請求項1～7および9のいずれかに記載のプロピレン系樹脂組成物からなる絶縁体、および/または、シースを備える電線。
- [15] 前記電線が、自動車用電線または機器用電線であることを特徴とする請求項14に記載の電線。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/071690

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L23/10(2006.01)i, C08K3/00(2006.01)i, C08L23/16(2006.01)i, C08L53/02(2006.01)i, H01B3/00(2006.01)i, H01B3/44(2006.01)i, H01B7/295(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08L23/10, C08K3/00, C08L23/16, C08L53/02, H01B3/00, H01B3/44, H01B7/295

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2008
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2008	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2008

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	WO 2005/103141 A1 (Mitsui Chemicals, Inc.), 03 November, 2005 (03.11.05), Claims; Par. Nos. [0043] to [0242]; examples & EP 1741747 A1	1-6, 12-14 15 7-11
X Y A	JP 2002-97323 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 02 April, 2002 (02.04.02), Claims; Par. Nos. [0018] to [0143]; examples (Family: none)	1, 3-7, 9-14 8, 15 2
X Y A	JP 2002-097325 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 02 April, 2002 (02.04.02), Claims; Par. Nos. [0016] to [0155]; examples (Family: none)	1, 3-7, 9-14 8, 15 2

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"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
07 January, 2008 (07.01.08)

Date of mailing of the international search report
22 January, 2008 (22.01.08)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/071690

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2002-097228 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 02 April, 2002 (02.04.02), Claims; Par. Nos. [0134] to [0140] (Family: none)	8 1-7,9-15
Y A	JP 2006-241225 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 14 September, 2006 (14.09.06), Claims; examples (Family: none)	15 1-14
E,A	JP 2007-321098 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 13 December, 2007 (13.12.07), Claims; examples (Family: none)	1-15
P,A	WO 2006-123759 A1 (Mitsui Chemicals, Inc.), 23 November, 2006 (23.11.06), Claims; examples (Family: none)	1-15
A	JP 2004-107490 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 08 April, 2004 (08.04.04), Claims; examples (Family: none)	1-15
A	JP 2000-344975 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 12 December, 2000 (12.12.00), Claims; examples (Family: none)	1-15
A	WO 2004/020517 A1 (Mitsui Chemicals, Inc.), 11 March, 2004 (11.03.04), Claims; examples & EP 1550693 A1 & US 2005/256273 A1	1-15
A	WO 2004/106430 A1 (Mitsui Chemicals, Inc.), 09 December, 2004 (09.12.04), Claims; examples & EP 1630197 A1 & US 2006/247381 A1	1-15

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C08L23/10(2006.01)i, C08K3/00(2006.01)i, C08L23/16(2006.01)i, C08L53/02(2006.01)i, H01B3/00(2006.01)i, H01B3/44(2006.01)i, H01B7/295(2006.01)i			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C08L23/10, C08K3/00, C08L23/16, C08L53/02, H01B3/00, H01B3/44, H01B7/295			
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 1971-2008年 日本国実用新案登録公報 1996-2008年 日本国登録実用新案公報 1994-2008年			
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
X Y A	WO 2005/103141 A1 (三井化学株式会社) 2005.11.03, 特許請求の範囲、[0043]~[0242]、実施例 & EP 1741747 A1	1-6, 12-14 15 7-11	
X Y A	JP 2002-97323 A (三井化学株式会社) 2002.04.02, 特許請求の範囲、【0018】~【0143】、実施例 (ファミリーなし)	1, 3-7, 9-14 8, 15 2	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。		<input 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 「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 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了した日 07.01.2008		国際調査報告の発送日 22.01.2008	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 芦原 ゆりか	4 J 3 9 7 2
		電話番号 03-3581-1101 内線 3457	

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y A	JP 2002-097325 A (三井化学株式会社) 2002. 04. 02, 特許請求の範囲、【0016】～【0155】、実施例 (ファミリーなし)	1, 3-7, 9 -14 8, 15 2
Y A	JP 2002-097228 A (三井化学株式会社) 2002. 04. 02, 特許請求の範囲、【0134】～【0140】(ファミ リーなし)	8 1-7, 9-1 5
Y A	JP 2006-241225 A (三井化学株式会社) 2006. 09. 14, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	15 1-14
E, A	JP 2007-321098 A (三井化学株式会社) 2007. 12. 13, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-15
P, A	WO 2006-123759 A1 (三井化学株式会社) 2006. 11. 23, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-15
A	JP 2004-107490 A (三井化学株式会社) 2004. 04. 08, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-15
A	JP 2000-344975 A (三井化学株式会社) 2000. 12. 12, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-15
A	WO 2004/020517 A1 (三井化学株式会社) 200 4. 03. 11, 特許請求の範囲、実施例 & EP 1550693 A1 & US 2005/256273 A1	1-15
A	WO 2004/106430 A1 (三井化学株式会社) 200 4. 12. 09, 特許請求の範囲、実施例 & EP 1630197 A1 & US 2006/247381 A1	1-15