【公報種別】特許法第１７条の２の規定による補正の掲載
【部門区分】第３部門第３区分
【発行日】平成18年1月5日(2006.1.5)

【公表番号】特表2005-509701(P2005-509701A)
【公表日】平成17年4月14日(2005.4.14)
【年通号数】公開・登録公報2005-015
【出願番号】特願2003-545700(P2003-545700)
【国際特許分類】
***Ｃ０８Ｆ 210/00 (2006.01)***
***Ｃ０８Ｆ 4/70 (2006.01)***
***Ｃ０８Ｆ 230/08 (2006.01)***
【ＦＩ】
Ｃ０８Ｆ 210/00
Ｃ０８Ｆ 4/70
Ｃ０８Ｆ 230/08

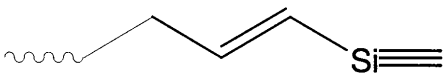
【手続補正書】
【提出日】平成17年11月10日(2005.11.10)
【手続補正１】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】特許請求の範囲
【補正方法】変更
【補正の内容】
【特許請求の範囲】
【請求項１】 一種以上の炭化水素オレフィンと、アリルシランとビニルシランの一方または両方とを共重合する方法であって、エチレンまたは式$H_2C=CH(CH_2)_tCH_3$（式中、ｔは０または１～２０の整数である）のα－オレフィンおよびアリルシランとビニルシランの一方または両方ならびに任意に一種以上の他の共重合性オレフィンモノマーを含むモノマー混合物と、
第８、９、１０または１１族遷移金属を含む二座配位子または三座配位子の遷移金属錯体を含む活性重合触媒とを配位重合条件下で接触させる工程を含むことを特徴とする方法。
【請求項２】 前記配位子は二座配位子であることを特徴とする請求項１に記載の方法。
【請求項３】 前記遷移金属はＮｉであることを特徴とする請求項１または２に記載の方法。
【請求項４】 前記配位子はα－ジイミンであることを特徴とする請求項１～３のいずれか１項に記載の方法。
【請求項５】 前記エチレンおよび前記ビニルシランのみが共重合性モノマーとして存在することを特徴とする請求項１～４のいずれか１項に記載の方法。
【請求項６】 エチレンおよびアリルシランとビニルシランの一方または両方から誘導された反復単位を含み、密度０．９２ｇ／ｃｃ以上を有することを特徴とするコポリマー。
【請求項７】 エチレンおよびアリルシランとビニルシランの一方または両方から誘導された反復単位を含むコポリマーであって、１０００メチレン基当たり少なくとも１０個の、少なくとも１０％がメチル分岐であるアルキル分岐を有することを特徴とするコポリマー。
【請求項８】 エチレンおよびアリルシランとビニルシランの一方または両方から誘導された反復単位を含むコポリマーであって、１０００メチレン基当たり少なくとも２個

のメチル分岐を有することを特徴とするコポリマー。

【請求項９】　エチレンおよびアリルシランとビニルシランの一方または両方から誘導された反復単位を含む１５℃以上の融点を有することを特徴とするコポリマー。

【請求項１０】　エチレンとビニルシランから誘導された反復単位を含むコポリマーであって、以下の基

【化６】



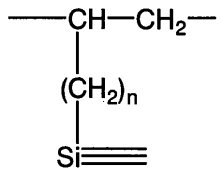

(XIII)

（式中、～～～～はポリマー鎖の残りを表し、Ｓｉ≡はシリル基である）を含むことを特徴とするコポリマー。

【請求項１１】　エチレン、アリルシランとビニルシランの一方または両方および任意に他の共重合性モノマーのコポリマーであって、合計で少なくとも３．０モル％以上の組み込まれたアリルシランおよびビニルシランを含むことを特徴とするコポリマー。

【請求項１２】　以下の反復単位（ＸＶＩ）

【化８】

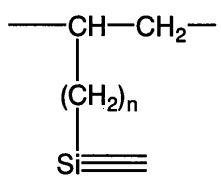



(XVI)

（式中、ｎは０または正の整数である）を含む共重合されたオレフィン系シランを含むコポリマーであって、オレフィン系珪素含有末端基中の珪素原子を除く前記ポリマー中のすべての珪素原子を基準として前記ポリマー中の珪素原子の少なくとも５モル％は反復単位（ＸＶＩ）（式中、ｎは１である）中にあり、前記ポリマー中の珪素原子の少なくとも５モル％は反復単位（ＸＶＩ）（式中、ｎは３である）中にあることを特徴とするコポリマー。

【請求項１３】　以下の反復単位（ＸＶＩ）

【化９】

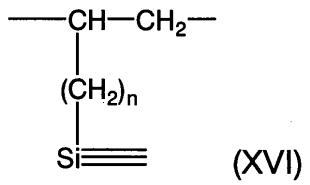



(XVI)

（式中、ｎは０または正の整数である）を含む共重合されたオレフィン系シランを含むコポリマーであって、オレフィン系珪素含有末端基中の珪素原子を除く前記ポリマー中のすべての珪素原子を基準として前記ポリマー中の珪素原子の少なくとも５モル％は反復単位（ＸＶＩ）（式中、ｎは１である）中にあり、前記ポリマー中の珪素原子の少なくとも５モル％は反復単位（ＸＶＩ）（式中、ｎは０である）中にあることを特徴とするコポリマー。

【請求項１４】　以下の反復単位（ＸＶＩ）

【化１０】



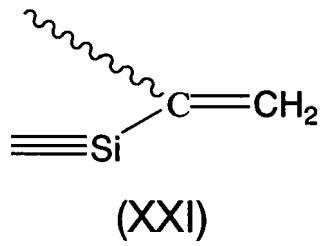
(XVI)

（式中、ｎは０または正の整数である）を含む共重合されたオレフィン系シランを含むコポリマーであって、オレフィン系珪素含有末端基中の珪素原子を除く前記ポリマー中のすべての珪素原子を基準として前記ポリマー中の珪素原子の少なくとも７０モル％は反復単位（ＸＶＩ）（式中、ｎは０である）中にあることを特徴とするコポリマー。

【請求項１５】　一種以上の炭化水素オレフィンとビニルシランから誘導された反復単位を含むコポリマーであって、１０００メチレン基当たり少なくとも３０個のアルキル分岐を有し、１０００メチレン基当たり少なくとも１０個のメチル分岐も存在することを特徴とするコポリマー。

【請求項１６】　エチレンとビニルシランから誘導された反復単位を含むコポリマーであって、以下の基

【化１２】



(XXI)

（式中、～～～～はポリマー鎖の残りを表し、Ｓｉ≡はシリル基である）を含むことを特徴とするコポリマー。

【請求項１７】　架橋されることを特徴とする請求項６～１５のいずれか１項に記載のコポリマー。

【手続補正２】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】０４１８
【補正方法】変更
【補正の内容】
【０４１８】

【表９５】

表 79

E/1-オクテン/VTMoS の共重合

| 実施例 | 化合物 | VTMoS mL (1-オクテン mL) | 圧力 psi | 収量 g | VTMoS 組み込み モル%[ap] | M.W. | Sol.[b] | 全 Me[a] |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | | | |
| 366 | LL | 0.5 (0.5) | 500 | 1.72 | 0.9 | $M_w$=92,415; $M_n$=18,113 | S | 107.8 |
| 367 | MM | 0.5 (0.5) | 500 | 1.72 | 2.1 | $M_w$=47,279; $M_n$=11,064 | S | 97.9 |
| 368 | KK | 0.5 (0.5) | 500 | 1.32 | 0.6 | $M_w$=239,786; $M_n$=55,675 | P | 111.0 |
| 369 | KK | 1 (1) | 500 | 1.01 | 1.1 | $M_w$=176,166; $M_n$=12,969 | P | 103.1 |
| 370 | LL | 0.5 (0.5) | 700 | 2.28 | 0.8 | $M_w$=131,187; $M_n$=16,932 | P | 100.3 |
| 371 | MM | 0.5 (0.5) | 700 | 2.44 | 1.2 | $M_w$=150,862; $M_n$=9,771 | S | 87.4 |
| 372 | KK | 0.5 (0.5) | 700 | 1.56 | 0.6 | $M_w$=291,890; $M_n$=65,006 | P | 94.5 |
| 373 | KK | 1 (1) | 700 | 1.57 | 1.7 | $M_w$=320,028; $M_n$=61,588 | P | 113.3 |

[a] 特に明記しない限り $^1$H NMR から得られたデータ。[b] Sol:135℃での TCB へのコポリマーの溶解度。S=全く可溶性または若干量のみの不溶性材料。P=部分的に可溶性、例えば、多少の不溶性材料が存在する。

本発明の好適な実施の態様は次のとおりである。

１．　一種以上の炭化水素オレフィンと、アリルシランとビニルシランの一方または両方とを共重合する方法であって、エチレンまたは式$H_2C=CH(CH_2)_tCH_3$（式中、ｔは０または１～２０の整数である）のα－オレフィンおよびアリルシランとビニルシランの一方または両方ならびに任意に一種以上の他の共重合性オレフィンモノマーを含むモノマー混合物と、

第８、９、１０または１１族遷移金属を含む二座配位子または三座配位子の遷移金属錯体を含む活性重合触媒とを配位重合条件下で接触させる工程を含むことを特徴とする方法。

２．　前記ビニルシランおよび前記エチレンが両方とも存在することを特徴とする１に記載の方法。

３．　前記ビニルシランは式$H_2C=CHSiR^{63}R^{64}R^{65}$（式中、$R^{63}$、$R^{64}$および$R^{65}$のいずれか二個が一緒になって環を形成してもよいか、または$R^{63}$、$R^{64}$および$R^{65}$のすべてが一緒になって環構造を形成してもよいことを条件として、$R^{63}$は加水分解性基であり、$R^{64}$および$R^{65}$はそれぞれ独立して、加水分解性基、シロキシ、ヒドロカルビルまたは置換ヒドロカルビルである）を有することを特徴とする２に記載の方法。

４．　前記加水分解性基はヒドロカルビルオキシであることを特徴とする３に記載の方法。

５．　前記加水分解性基はアルコキシであることを特徴とする４に記載の方法。

６．　前記加水分解性基はメトキシまたはエトキシであることを特徴とする５に記載の方法。

７．　$R^{63}$、$R^{64}$および$R^{65}$はすべて独立して前記加水分解性基であることを特徴とする３に記載の方法。

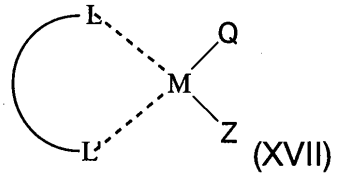
８．　前記加水分解性基はアルコキシ基であることを特徴とする７に記載の方法。

９．　前記配位子は二座配位子であることを特徴とする１に記載の方法。

１０．　前記遷移金属はＮｉ、Ｃｕ、ＦｅまたはＰｄであることを特徴とする９に記載の方法。

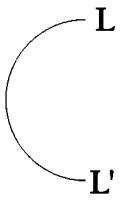
１１．　前記遷移金属はＮｉであることを特徴とする１０に記載の方法。

１２．　前記配位子はα－ジイミンであることを特徴とする１０に記載の方法。
１３．　前記配位子は三座配位子であることを特徴とする１に記載の方法。
１４．　前記遷移金属はＦｅであり、前記三座配位子は２，６－ジアシルピリジンのビスイミンまたは２，６－ピリジンジカルボキサルデヒドのビスイミンであることを特徴とする１３に記載の方法。
１５．　約５０℃～約１８０℃の温度で行われることを特徴とする１に記載の方法。
１６．　連続法であることを特徴とする１に記載の方法。
１７．　気相法であることを特徴とする１６に記載の方法。
１８．　液相が存在することを特徴とする１６に記載の方法。
１９．　スラリー法であることを特徴とする１８に記載の方法。
２０．　溶液法であることを特徴とする１８に記載の方法。
２１．　前記液相の体積の大部分は飽和炭化水素であることを特徴とする１８に記載の方法。
２２．　前記エチレンおよび前記ビニルシランのみが共重合性モノマーとして存在することを特徴とする１に記載の方法。
２３．　前記遷移金属錯体は不均一担体上に担持されることを特徴とする１に記載の方法。
２４．　一種以上の共触媒および／または活性化剤が存在することを特徴とする１に記載の方法。
２５．　前記共触媒および活性化剤は、ルイス酸、およびそのアニオンが比較的非配位性のアニオンであるプロトン性酸からなる群から選択されることを特徴とする２３または２４に記載の方法。
２６．　前記共触媒および／または活性化剤は、ルイス酸および比較的非配位性のアニオンのアルカリ金属塩を含むことを特徴とする２４に記載の方法。
２７．　前記遷移金属錯体は以下の式
【化１】



(XVII)

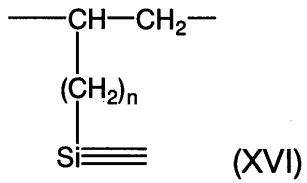
（式中、
【化２】



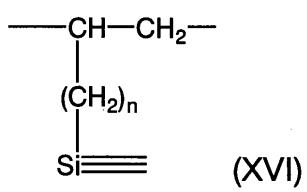
(XVIII)

は中性二座配位子であり、ＭはＮｉまたはＰｄであり、ＱおよびＺはそれぞれ独立して（トリメチルシリル）メチルまたはメチルである）を有することを特徴とする１に記載の方法。
２８．　水素も存在することを特徴とする１に記載の方法。
２９．　前記α－オレフィンが存在することを特徴とする１に記載の方法。
３０．　ｔは０であることを特徴とする２９に記載の方法。

３１．　前記ビニルシランが存在することを特徴とする２９に記載の方法。
３２．　前記共重合性オレフィンモノマーは一酸化炭素を含むことを特徴とする１に記載の方法。
３３．　前記アリルシランまたは前記ビニルシランは弗素化アルキル基を含むことを特徴とする１に記載の方法。
３４．　前記アリルシランまたは前記ビニルシランは式［$R^{43}$（$CH_2$）$_m$］$_x$$R^{44}$$_y$Ｓｉ（ＯＲ）$_z$［（$CH_2$）$_k$ＣＨ＝$CH_2$］（式中、各$R^{43}$は独立して、一個以上のエーテル基を任意に含むパーフルオロアルキルであり、$R^{44}$＝は置換ヒドロカルビルまたはヒドロカルビルであり、ｍは２～６の整数であり、ｋは０または１であり、ｘ＋ｙ＋ｚ＝３であることを条件として、ｘは１、２または３であり、ｙは０、１または２であり、ｚは０、１または２である）を有することを特徴とする３３に記載の方法。
３５．　エチレンおよびアリルシランとビニルシランの一方または両方から誘導された反復単位を含み、密度０．９２ｇ／ｃｃ以上を有することを特徴とするコポリマー。
３６．　約０．９４０ｇ／ｃｃ以上の密度を有することを特徴とする３５に記載のコポリマー。
３７．　エチレンおよびアリルシランとビニルシランの一方または両方から誘導された反復単位を含むコポリマーであって、１０００メチレン基当たり少なくとも約１０個の、少なくとも約１０％がメチル分岐であるアルキル分岐を有することを特徴とするコポリマー。
３８．　以下の反復単位（ＸＶＩ）
【化３】




（式中、ｎは０または正の整数である）を含む３７に記載のコポリマーであって、オレフィン系珪素含有末端基中の珪素原子を除く前記ポリマー中のすべての珪素原子を基準として前記ポリマー中の珪素原子の少なくとも約５モル％は反復単位（ＸＶＩ）（式中、ｎは１である）中にあり、前記ポリマー中の珪素原子の少なくとも約５モル％は反復単位（ＸＶＩ）（式中、ｎは３である）中にあることを特徴とするコポリマー。
３９．　エチレンおよびアリルシランとビニルシランの一方または両方から誘導された反復単位を含むコポリマーであって、１０００メチレン基当たり少なくとも２個のメチル分岐を有することを特徴とするコポリマー。
４０．　以下の反復単位（ＸＶＩ）
【化４】

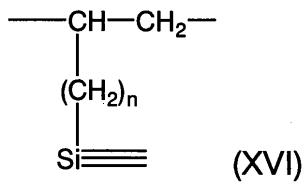



（式中、ｎは０または正の整数である）を含む３９に記載のコポリマーであって、オレフィン系珪素含有末端基中の珪素原子を除く前記ポリマー中のすべての珪素原子を基準として前記ポリマー中の珪素原子の少なくとも約５モル％は反復単位（ＸＶＩ）（式中、ｎは１である）中にあり、前記ポリマー中の珪素原子の少なくとも約５モル％は反復単位（ＸＶＩ）（式中、ｎは０である）中にあることを特徴とするコポリマー。

４１．　エチレンおよびアリルシランとビニルシランの一方または両方から誘導された反復単位を含む約１１５℃以上の融点を有することを特徴とするコポリマー。

４２．　以下の反復単位（ＸＶＩ）

【化５】

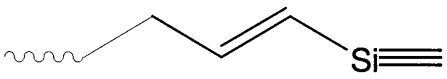


(XVI)

（式中、ｎは０または正の整数である）を含む４１に記載のコポリマーであって、オレフィン系珪素含有末端基中の珪素原子を除く前記ポリマー中のすべての珪素原子を基準として前記ポリマー中の珪素原子の少なくとも約５モル％は反復単位（ＸＶＩ）（式中、ｎは１である）中にあり、前記ポリマー中の珪素原子の少なくとも約５モル％は反復単位（ＸＶＩ）（式中、ｎは０である）中にあることを特徴とするコポリマー。

４３．　エチレンとビニルシランから誘導された反復単位を含むコポリマーであって、以下の基

【化６】

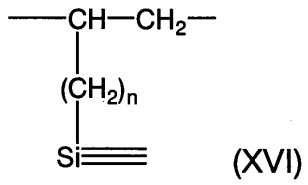


(XIII)

（式中、‾‾‾‾はポリマー鎖の残りを表し、Ｓｉ≡はシリル基である）を含むことを特徴とするコポリマー。

４４．　以下の反復単位（ＸＶＩ）

【化７】



(XVI)

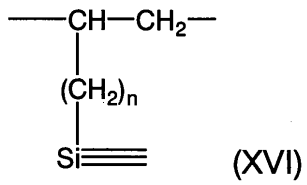
（式中、ｎは０または正の整数である）を含む４３に記載のコポリマーであって、オレフィン系珪素含有末端基中の珪素原子を除く前記ポリマー中のすべての珪素原子を基準として前記ポリマー中の珪素原子の少なくとも約５モル％は反復単位（ＸＶＩ）（式中、ｎは１である）中にあり、前記ポリマー中の珪素原子の少なくとも約５モル％は反復単位（ＸＶＩ）（式中、ｎは０である）中にあることを特徴とするコポリマー。

４５．　エチレン、アリルシランとビニルシランの一方または両方および任意に他の共重合性モノマーのコポリマーであって、合計で少なくとも１モル％以上の組み込まれたアリルシランおよびビニルシランを含むことを特徴とするコポリマー。

４６．　合計で少なくとも約３．０モル％以上の組み込まれたアリルシランおよびビニルシランを含むことを特徴とする４５に記載のコポリマー。

４７．　以下の反復単位（ＸＶＩ）

【化８】



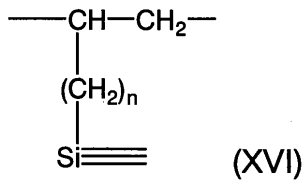
(XVI)

（式中、ｎは０または正の整数である）を含む共重合されたオレフィン系シランを含むコポリマーであって、オレフィン系珪素含有末端基中の珪素原子を除く前記ポリマー中のすべての珪素原子を基準として前記ポリマー中の珪素原子の少なくとも約５モル％は反復単位（ＸＶＩ）（式中、ｎは１である）中にあり、前記ポリマー中の珪素原子の少なくとも約５モル％は反復単位（ＸＶＩ）（式中、ｎは３である）中にあることを特徴とするコポリマー。

４８．　１０００メチレン基当たり少なくとも１０個のメチル分岐を有することを特徴とする４７に記載のコポリマー。

４９．　以下の反復単位（ＸＶＩ）

【化９】

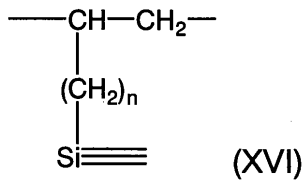


(XVI)

（式中、ｎは０または正の整数である）を含む共重合されたオレフィン系シランを含むコポリマーであって、オレフィン系珪素含有末端基中の珪素原子を除く前記ポリマー中のすべての珪素原子を基準として前記ポリマー中の珪素原子の少なくとも約５モル％は反復単位（ＸＶＩ）（式中、ｎは１である）中にあり、前記ポリマー中の珪素原子の少なくとも約５モル％は反復単位（ＸＶＩ）（式中、ｎは０である）中にあることを特徴とするコポリマー。

５０．　以下の反復単位（ＸＶＩ）

【化１０】



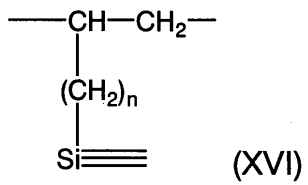
(XVI)

（式中、ｎは０または正の整数である）を含む共重合されたオレフィン系シランを含むコポリマーであって、オレフィン系珪素含有末端基中の珪素原子を除く前記ポリマー中のすべての珪素原子を基準として前記ポリマー中の珪素原子の少なくとも約７０モル％は反復単位（ＸＶＩ）（式中、ｎは０である）中にあることを特徴とするコポリマー。

５１．　１０００メチレン基当たり少なくとも２個のメチル分岐を有することを特徴とする５０に記載のコポリマー。

５２．　一種以上の炭化水素オレフィンとビニルシランから誘導された反復単位を含むコポリマーであって、１０００メチレン基当たり少なくとも約３０個のアルキル分岐を有し、１０００メチレン基当たり少なくとも約１０個のメチル分岐も存在することを特徴とするコポリマー。

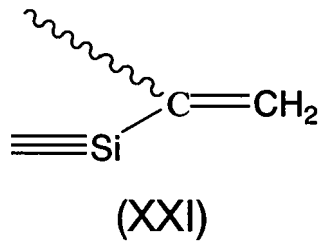
５３．　以下の反復単位（ＸＶＩ）
【化１１】



(XVI)

（式中、ｎは０または正の整数である）を含む５２に記載のコポリマーであって、オレフィン系珪素含有末端基中の珪素原子を除く前記ポリマー中のすべての珪素原子を基準として前記コポリマー中の珪素原子の約１０モル％未満は反復単位（ＸＶＩ）（式中、ｎは１である）中にあり、前記コポリマー中の珪素原子の少なくとも約１０モル％は反復単位（ＸＶＩ）（式中、ｎは３である）中にあり、前記コポリマー中の少なくとも４０モル％は反復単位（ＸＶＩ）（式中、ｎは４以上である）中にあることを特徴とするコポリマー。

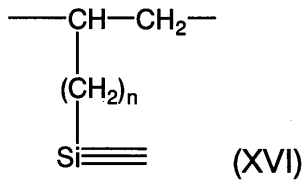
５４．　エチレンとビニルシランから誘導された反復単位を含むコポリマーであって、以下の基
【化１２】



(XXI)

（式中、----はポリマー鎖の残りを表し、Ｓｉ≡はシリル基である）を含むことを特徴とするコポリマー。

５５．　以下の反復単位（ＸＶＩ）
【化１３】



(XVI)

（式中、ｎは０または正の整数である）を含む５４に記載のコポリマーであって、オレフィン系珪素含有末端基中の珪素原子を除く前記ポリマー中のすべての珪素原子を基準として前記ポリマー中の珪素原子の少なくとも約１０モル％は反復単位（ＸＶＩ）（式中、ｎは４以上である）中にあり、前記ポリマー中の珪素原子の少なくとも約５モル％は反復単位（ＸＶＩ）（式中、ｎは０である）中にあることを特徴とするコポリマー。

５６．　式$H_2C=CHSiR^{63}R^{64}R^{65}$（式中、$R^{63}$、$R^{64}$および$R^{65}$のいずれか二個が一緒になって環を形成してもよいか、または$R^{63}$、$R^{64}$および$R^{65}$のすべてが一緒になって環構造を形成してもよいことを条件として、$R^{63}$は加水分解性基であり、$R^{64}$および$R^{65}$はそれぞれ独立して、加水分解性基、シロキシ、ヒドロカルビルまたは置換ヒドロカルビルである）を有する前記ビニルシランから誘導されることを特徴とする３５、３７、３９、４１、４３、４５、４７、４９、５０、５２または５４のいずれか１項に記載

のコポリマー。
５７．　Ｒ$^{64}$とＲ$^{65}$の一方または両方は弗素化アルキル基であることを特徴とする５０に記載のコポリマー。
５８．　前記加水分解性基はアルコキシであることを特徴とする５７に記載のコポリマー。
５９．　架橋されることを特徴とする３５、３７、３９、４１、４３、４５、５２、５４または５６のいずれか１項に記載のコポリマー。
６０．　電線のための電線被覆、絶縁材または外被、
ハウスサイジング、
液体または気体用のパイプ、
発泡体、
塗料、
安全ガラス用中間膜、
地震ベアリング、
包装フィルム、
他のポリマーのためのポリマー改質剤、ポリマー添加剤または高分子強化剤、
ガスケット、
ゴム弾性シール、
シート、
繊維、
回転成形用粉末、
医療器具または他の装置、
フィルムまたはテープ、
輻射加熱システムのための部品、
接着剤、
剥離フィルム、
耐汚染性不織布、
制音器、
ガラス瓶、金属ワイヤまたはロッドのためのクラッディング、
熱収縮性テープ、
ケーブル外被、
他の基板上に被覆したり、および／または貼合わせたりするためのシート、
コーキング材、
分散剤、
無機ポリマー用の改質剤、
またはワックスの形態をとった物品または組成物を含むことを特徴とする３５、３７、３９、４１、４３、４５、４７、４９、５０、５２、５４、５６または５７のいずれか１項に記載のコポリマー。
６１．　オレフィン基は前記二座配位子に結合されることを特徴とする２３に記載の方法。