

【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23年9月15日(2011.9.15)

【公表番号】特表2007-529617(P2007-529617A)

【公表日】平成19年10月25日(2007.10.25)

【年通号数】公開・登録公報2007-041

【出願番号】特願2007-504111(P2007-504111)

【国際特許分類】

C 08 F 4/659 (2006.01)

C 08 F 297/08 (2006.01)

【F I】

C 08 F 4/659

C 08 F 297/08

【誤訳訂正書】

【提出日】平成23年7月28日(2011.7.28)

【誤訳訂正1】

【訂正対象書類名】特許請求の範囲

【訂正対象項目名】全文

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

マルチブロックコポリマーの調製に使用される組成物であって、

(A) 第1のオレフィン重合触媒と、

(B) 同等の重合条件下で触媒(A)によって調製されるポリマーとは化学的性質又は物理的性質が異なるポリマーを調製可能な第2のオレフィン重合触媒と、

(C) 重合条件下、触媒(A)及び(B)の活性触媒部位の間でポリマーフラグメントを移動させることができる鎖シャトリング剤と、

を組み合わせて得られる混合物を含む組成物。

【請求項2】

触媒(B)が、触媒(A)のコモノマー混入指数未満のコモノマー混入指数を有する、請求項1に記載の組成物。

【請求項3】

前記シャトリング剤が、1から12個の炭素を有する少なくとも1つのヒドロカルビル置換基を含有するアルミニウム化合物、亜鉛化合物、又はガリウム化合物である、請求項1に記載の組成物。

【請求項4】

前記シャトリング剤が、ジアルキル亜鉛化合物またはトリアルキルアルミニウム化合物である、請求項3に記載の触媒組成物。

【請求項5】

前記シャトリング剤が、トリエチルアルミニウム、トリ(i-プロピル)アルミニウム、トリ(i-ブチル)アルミニウム、トリ(n-ヘキシル)アルミニウム、トリ(n-オクチル)アルミニウム、トリエチルガリウム、又はジエチル亜鉛である、請求項3に記載の触媒組成物。

【請求項6】

前記シャトリング剤が、ジエチル亜鉛、ジ(i-ブチル)亜鉛、ジ(n-ヘキシル)亜鉛、トリエチルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリエチルガリウム、i-ブチルアルミニウムビス(ジメチル(t-ブチル)シロキサン)、i-ブチルアルミニウム

ビス(ジ(トリメチルシリル)アミド)、n-オクチルアルミニウムジ(ピリジン-2-メトキシド)、ビス(n-オクタデシル)i-ブチルアルミニウム、i-ブチルアルミニウムビス(ジ(n-ペンチル)アミド)、n-オクチルアルミニウムビス(2,6-ジ-t-ブチルフェノキシド)、n-オクチルアルミニウムジ(エチル(1-ナフチル)アミド)、エチルアルミニウムビス(t-ブチルジメチルシロキシド)、エチルアルミニウムジ(ビス(トリメチルシリル)アミド)、エチルアルミニウムビス(2,3,6,7-ジベンゾ-1-アザシクロヘプタンアミド)、n-オクチルアルミニウムビス(2,3,6,7-ジベンゾ-1-アザシクロヘプタンアミド)、n-オクチルアルミニウムビス(ジメチル(t-ブチル)シロキシド)、エチル亜鉛(2,6-ジフェニルフェノキシド)、又はエチル亜鉛(t-ブトキシド)である、請求項3に記載の触媒組成物。

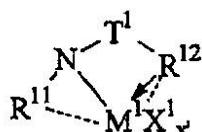
【請求項7】

触媒(A)が、元素周期表の4~8族から選択される遷移金属と、1又はそれ以上の非局在化結合したリガンド又は多価ルイス塩基リガンドとを含む錯体を含む、請求項1から6のいずれかに記載の組成物。

【請求項8】

触媒(A)が次式:

【化1】



(式中:

R^{1-1} は、水素以外に1から30個の原子を含有するアルキル、シクロアルキル、ヘテロアルキル、シクロヘテロアルキル、アリール、及び不活性に置換されたそれらの誘導体、あるいはそれらの二価の誘導体から選択され;

T^1 は、水素以外に1から41個の原子の二価の架橋基であり;

R^{1-2} は、ルイス塩基官能性を有する C_{5-20} ヘテロアリール基であり;

M^1 は4族金属であり;

X^1 はアニオン、中性、又はジアニオンのリガンド基であり;

x は、このような X^1 基の数を示す0から5の数であり;

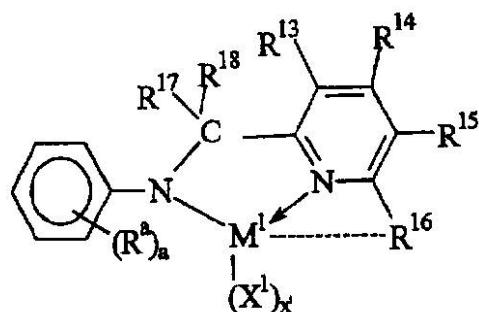
結合、場合による結合、及び電子供与性相互作用が、それぞれ線、点線、及び矢印で表されている)

に対応する、請求項7に記載の組成物。

【請求項9】

触媒(A)が次式:

【化2】



(式中:

M^1 、 X^1 及び x は前出の定義の通りであり;

R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 及び R^{16} は、水素、ハロ、あるいは水素以外に最大20個の原子のアルキル基、シクロアルキル基、ヘテロアルキル基、ヘテロシクロアルキル基、アリール基

、又はシリル基である、あるいは隣接する R¹³ 基、R¹⁴ 基、R¹⁵ 基又は R¹⁶ 基が互いに結合することによって、縮合環誘導体を形成することができ；

R^a は、各出現時に独立して、C₁ ~ ₄ アルキルであり、a は 1 ~ 5 であり；

R¹⁷ 及び R¹⁸ は、各出現時に独立して、水素、ハロゲン、あるいは C₁ ~ ₂₀ アルキル又はアリール基であり；

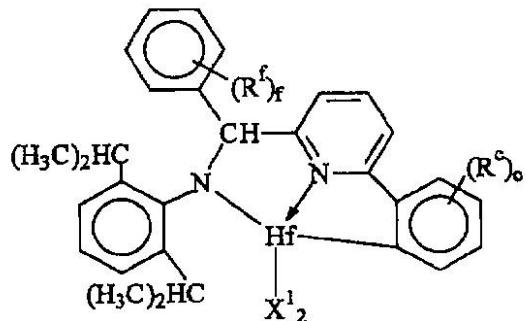
結合、場合による結合、及び電子対供与性相互作用のそれぞれが線、点線、及び矢印によって示されている）

に対応する、請求項 8 に記載の組成物。

【請求項 10】

触媒 (A) が次式：

【化 3】



（式中：

X¹ は、各出現時に、ハライド、N, N - ジメチルアミド、又は C₁ ~ ₄ アルキルであり；

R^f は、各出現時に独立して、水素、ハロゲン、C₁ ~ ₂₀ アルキル、又は C₆ ~ ₂₀ アリールである、あるいは 2 つの隣接する R^f が互いに結合して環を形成し、f は 1 ~ 5 であり；

R^c は、各出現時に独立して、水素、ハロゲン、C₁ ~ ₂₀ アルキル、又は C₆ ~ ₂₀ アリールである、あるいは 2 つの隣接する R^c が互いに結合して環を形成し、c は 1 ~ 5 である。）

に対応する、請求項 9 に記載の組成物。

【請求項 11】

触媒 (A) が、

[N - (2, 6 - ジ(1 - メチルエチル)フェニル)アミド) (o - トリル) (- - ナフタレン - 2 - ジイル (6 - ピリジン - 2 - ジイル)メタン)] ハフニウムジメチル；

[N - (2, 6 - ジ(1 - メチルエチル)フェニル)アミド) (o - トリル) (- - ナフタレン - 2 - ジイル (6 - ピリジン - 2 - ジイル)メタン)] ハフニウムジ(N, N - ジメチルアミド)；

[N - (2, 6 - ジ(1 - メチルエチル)フェニル)アミド) (o - トリル) (- - ナフタレン - 2 - ジイル (6 - ピリジン - 2 - ジイル)メタン)] ハフニウムジクロライド；

[N - (2, 6 - ジ(1 - メチルエチル)フェニル)アミド) (2 - イソプロピルフェニル) (- - ナフタレン - 2 - ジイル (6 - ピリジン - 2 - ジイル)メタン)] ハフニウムジメチル；

[N - (2, 6 - ジ(1 - メチルエチル)フェニル)アミド) (2 - イソプロピルフェニル) (- - ナフタレン - 2 - ジイル (6 - ピリジン - 2 - ジイル)メタン)] ハフニウムジ(N, N - ジメチルアミド)；

[N - (2, 6 - ジ(1 - メチルエチル)フェニル)アミド) (2 - イソプロピルフェニル) (- - ナフタレン - 2 - ジイル (6 - ピリジン - 2 - ジイル)メタン)] ハフニウムジクロライド；

[N - (2 , 6 - ジ (1 - メチルエチル) フェニル) アミド) (フェナントレン - 5 - イル) (- ナフタレン - 2 - ジイル (6 - ピリジン - 2 - ジイル) メタン)] ハフニウムジメチル ;

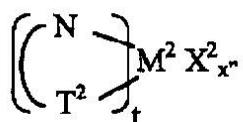
[N - (2 , 6 - ジ (1 - メチルエチル) フェニル) アミド) (フェナントレン - 5 - イル) (- ナフタレン - 2 - ジイル (6 - ピリジン - 2 - ジイル) メタン)] ハフニウムジ (N , N - ジメチルアミド) ; 及び

[N - (2 , 6 - ジ (1 - メチルエチル) フェニル) アミド) (フェナントレン - 5 - イル) (- ナフタレン - 2 - ジイル (6 - ピリジン - 2 - ジイル) メタン)] ハフニウムジクロライドからなる群より選択される、請求項 7 に記載の組成物。

【請求項 1 2】

触媒 (B) が次式 :

【化 4】



(式中、

M^2 は、元素周期表の 4 ~ 10 族の金属であり；

T^2 は、窒素、酸素、又はリンを含有する基であり；

X^2 は、ハロ、ヒドロカルビル、又はヒドロカルビルオキシであり；

t は 1 又は 2 であり；

x は、電荷バランスが得られるように選択される数であり；

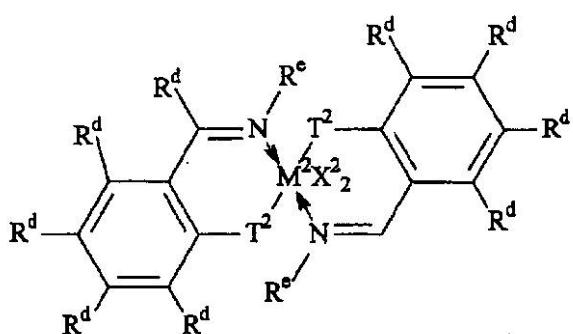
T^2 及び N は架橋性リガンドによって結合している)

に対応する、請求項 1 から 11 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 1 3】

触媒 (B) が次式 :

【化 5】



(式中、

M^2 、 X^2 、及び T^2 は前出の定義の通りであり；

R^d は、各出現時に独立して、水素、ハロゲン、又は R^e であり；

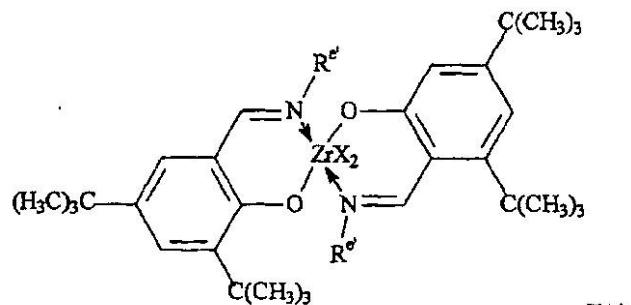
R^e は、各出現時に独立して、C₁ ~ C₂₀ ヒドロカルビル、又はそれらヘテロの原子置換誘導体である)

に対応する、請求項 1 2 に記載の組成物。

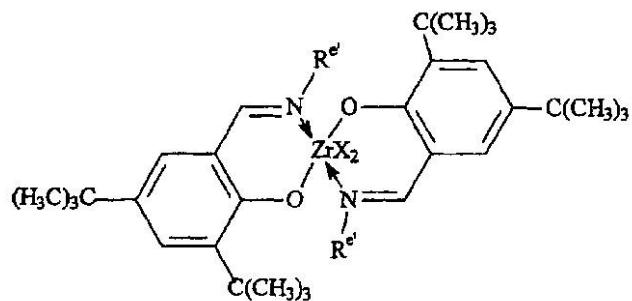
【請求項 1 4】

触媒 (B) が次式 :

【化 6】



又は



(式中、

X^2 は前出の定義の通りであり；

R^e は、メチル、イソプロピル、 t -ブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、2-メチルシクロヘキシル、2,4-ジメチルシクロヘキシル、2-ピロリル、N-メチル-2-ピロリル、2-ピペリデニル、N-メチル-2-ピペリデニル、ベンジル、o-トリル、2,6-ジメチルフェニル、パフルオロフェニル、2,6-ジ(イソプロピル)フェニル、又は2,4,6-トリメチルフェニルである)

に対応する、請求項 1 3 に記載の組成物。

【請求項 15】

1 又はそれ以上の付加重合性モノマーを、付加重合条件下で、請求項1から14のいずれかに記載の組成物と接触させるステップを含む、マルチブロックコポリマーの調製方法。

【請求項 16】

重合した形態のエチレンと1又はそれ以上の共重合性コモノマーとを含む、請求項15に記載の方法によって調製可能なマルチブロックコポリマーであって、前記コポリマーがコモノマー含有率、結晶性、密度、融点、又はガラス転移温度の異なる2つ以上のセグメント又はブロックを含有し、かつ、少なくとも1つの融点 T_m (単位、摂氏温度) 及び密度 d^* (単位、グラム / 立方センチメートル) を有し、変数の数値が下記の関係：

$$T_m > -2002.9 + 4538.5 (d^*) - 2422.2 (d^*)^2$$

に対応する、マルチブロックコポリマー。

【請求項 17】

少なくとも 1 つの融点 T_m (単位、摂氏温度) 、及び密度 d^* (単位、グラム / 立方センチメートル) を有し、変数の数値が下記の関係に対応し :

$$T_m > -2002.9 + 4538.5 (d^*) - 2422.2 (d^*)^2,$$

前記インターポリマーの M_w / M_n が 1.7 から 3.5 である、請求項 15 に記載の方法によって調製可能なマルチブロックコポリマー。

【請求項 18】

クロスヘッド分離速度 11 cm / 分において、引張強度が 10 MPa を超え、破断時伸びが少なくとも 600 % である、請求項 15 に記載の方法によって調製可能なマルチプロックコポリマー。

【請求項 19】

デルタ量（最高 D S C ピーク（ベースラインから測定）から最高クリスタッフピークを引いた値）が 48 を超え、融解熱が 130 J / g 以上であり、前記クリスタッフピークは、累積ポリマーの少なくとも 5 % を使用して決定され、5 % 未満のポリマーが特定可能なクリスタッフピークを有する場合は、前記クリスタッフ温度は 30 である、請求項 15 に記載の方法によって調製可能なマルチブロックコポリマー。

【請求項 20】

貯蔵弾性率比 $G' (25) / G' (100)$ 1 ~ 50 であり、70 圧縮永久ひずみが 80 % 未満である、請求項 15 に記載の方法によって調製可能なマルチブロックコポリマー。

【請求項 21】

融解熱が 85 J / g 未満であり、ペレットブロッキング強度が 100 ポンド / 平方フィート (4800 Pa) 以下である、請求項 15 に記載の方法によって調製可能なマルチブロックコポリマー。

【請求項 22】

重合した形態の少なくとも 50 モル % のエチレンを含み、70 圧縮永久ひずみが 80 % 未満である、請求項 15 に記載の方法によって調製可能な未架橋のエラストマー性マルチブロックコポリマー。

【請求項 23】

D S C によって測定される 1 つの結晶融点 (T_m) を有する、請求項 15 に記載の方法によって調製可能なマルチブロックコポリマーであって、

少なくとも 1 つの融点 T_m (単位、摂氏温度) 及び密度 d^* (単位、グラム / 立方センチメートル) を有し、変数の数値が下記の関係 :

$$T_m > -2002.9 + 4538.5 (d^*) - 2422.2 (d^*)^2$$

に対応する、マルチブロックコポリマー。

【請求項 24】

少なくとも 90 の温度において 1 mm の熱機械分析貫入深さを有し、曲げ弾性率が 3 kpsi (20 MPa) から 13 kpsi (90 MPa) である、請求項 15 に記載の方法によって調製可能なマルチブロックコポリマー。

【請求項 25】

少なくとも 90 の温度において 1 mm の熱機械分析貫入深さを有し、曲げ弾性率が 3 kpsi (20 MPa) から 13 kpsi (90 MPa) である、請求項 24 に記載のマルチブロックオレフィンコポリマー。

【請求項 26】

ISO 4649 に準拠した耐摩耗性体積減少が 90 mm³ 未満である、請求項 15 に記載の方法によって調製可能なマルチブロックコポリマー。

【請求項 27】

ISO 4649 に準拠した耐摩耗性体積減少が 90 mm³ 未満である、請求項 24 に記載のマルチブロックコポリマー。

【請求項 28】

ISO 4649 に準拠した耐摩耗性体積減少が 90 mm³ 未満であり、100 の温度において 10 g (G') が 0.4 MPa 以上となる貯蔵弾性率 G' を有する、請求項 15 に記載の方法によって調製可能なマルチブロックコポリマー。

【請求項 29】

ISO 4649 に準拠した耐摩耗性体積減少が 90 mm³ 未満であり、100 の温度において 10 g (G') が 0.4 MPa 以上となる貯蔵弾性率 G' を有する、請求項 24 に記載のマルチブロックコポリマー。

【請求項 30】

100 の温度において 10 g (G') が 1.0 MPa 以上となる貯蔵弾性率 G' を有する、請求項 26 に記載のマルチブロックコポリマー。

【請求項 31】

100 の温度において $100 \text{ g} (G')$ が 1.0 MPa 以上となる貯蔵弾性率 G' を有する、請求項 27 に記載のマルチブロックコポリマー。

【請求項 32】

請求項 16 から 31 のいずれか一項に記載のマルチブロックコポリマーの、又は請求項 15 に記載の方法によって調製可能なマルチブロックコポリマーの架橋誘導体。

【請求項 33】

フィルム、多層フィルムの少なくとも 1 層、積層物品の少なくとも 1 層、発泡物品、繊維、不織布、射出成形物品、吹き込み成形物品、回転成形物品、又は接着剤の形態の、請求項 16 から 31 のいずれか一項に記載のマルチブロックコポリマー、又は請求項 15 に記載の方法によって調製可能なマルチブロックコポリマー。

【誤訳訂正 2】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0199

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0199】

エチレンと、コモノマー、例えば 1-オクテン とから形成された本発明のマルチブロックコポリマーの高溶融温度特性を維持する能力が図 34 に示されており、この図は、密度（コモノマー含有率）の関数としての結晶融点のグラフである。より低密度では、本発明によるより高密度のマルチブロックコポリマー（線）と比較して、結晶溶融温度が顕著に低下しないが、従来のランダムコポリマーは、典型的には密度が低下するとピーク結晶溶融温度の低下を反映する周知の曲線に従う。