

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2020-529504

(P2020-529504A)

(43) 公表日 令和2年10月8日 (2020.10.8)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 0 8 L 23/20 (2006.01)	C 0 8 L 23/20	4 J 0 0 2
C 0 8 F 10/08 (2006.01)	C 0 8 F 10/08	4 J 0 4 0
C 0 9 J 123/20 (2006.01)	C 0 9 J 123/20	4 J 1 0 0

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願2020-505915 (P2020-505915)	(71) 出願人	513076604
(86) (22) 出願日	平成30年8月3日 (2018.8.3)		バーゼル・ポリオレフィン・イタリア・ソチエタ・ア・レスポンサビリタ・リミタータ
(85) 翻訳文提出日	令和2年2月3日 (2020.2.3)		イタリア 20121 ミラノ ヴィア・ポンタッチョ 10
(86) 国際出願番号	PCT/EP2018/071112	(74) 代理人	100100354
(87) 国際公開番号	W02019/025585		弁理士 江藤 聡明
(87) 国際公開日	平成31年2月7日 (2019.2.7)	(72) 発明者	ロベルタ・マーチニ
(31) 優先権主張番号	17184885.6		イタリア共和国 フェラーラ 44122
(32) 優先日	平成29年8月4日 (2017.8.4)		ピアッツァーレ・グイード・ドネガニ
(33) 優先権主張国・地域又は機関	欧州特許庁 (EP)		12 バーゼル・ポリオレフィン・イタリア・ソチエタ・ア・レスポンサビリタ・リミタータ内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 高い溶融流量を有するブテン-1重合体組成物

(57) 【要約】

2.16 kg の荷重で190 でISO 1133にしたがって測定したMFR値が100~300 g/10分であるブテン-1重合体組成物であって:

A) ブテン-1単独重合体、または共重合共単量体含量が5モル%以下である、エチレンおよび高級アルファ-オレフィンから選択される1つ以上の共単量体とブテン-1の共重合体; B) 共重合共単量体含量が6~20モル%である、エチレンおよび高級アルファ-オレフィンから選択される1つ以上の共単量体とブテン-1の共重合体を含み; 上記組成物は、総共重合共単量体含量がA)とB)の合計に対し、4~15モル%であり、またA)とB)の総重量に対して決定される0 でキシレン中の可溶性画分の含量が75重量%以下である、ブテン-1重合体組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

2.16 kg の荷重で、190 において ISO 1133 に従って測定した MFR 値が 100 ~ 300 g / 10 分、好ましくは、110 ~ 300 g / 10 分、より好ましくは、150 ~ 250 g / 10 分であるブテン - 1 重合体組成物であって：

A) ブテン - 1 単独重合体、または共重合共単量体含量 (C_A) が 5 モル % 以下、好ましくは、4 モル % 以下であるエチレンおよび高級アルファ - オレフィンから選択される 1 つ以上の共単量体とブテン - 1 の共重合体；

B) 共重合共単量体の含量 (C_B) が 6 ~ 20 モル %、好ましくは、8 ~ 18 モル % である、エチレンおよび高級アルファ - オレフィンから選択される 1 つ以上の共単量体とブテン - 1 の共重合体を含み；

前記組成物は、総共重合共単量体含量が A) と B の合計に対し、4 ~ 15 モル %、好ましくは、5 ~ 15 モル % であり、また A) と B) の総重量に対し、決定される 0 でキシレン中の可溶性画分の含量が 75 重量 % 以下、好ましくは、70 重量 % 以下である、ブテン - 1 重合体組成物。

【請求項 2】

A) と B) の総重量を基準として、A) が 30 ~ 70 重量 %、好ましくは、35 ~ 65 重量 % であり、B) が 30 ~ 70 重量 %、好ましくは、35 ~ 75 重量 % である、請求項 1 に記載のブテン - 1 重合体組成物。

【請求項 3】

10 / 分に相応する走査速度で測定した DHTMI 値が 4 ~ 15 J / g である、請求項 1 に記載のブテン - 1 重合体組成物。

【請求項 4】

Mw が重量平均モル質量であり、Mn が数平均分子量である Mw / Mn 値が、両方とも GPC によって測定するとき、3.5 以下である、請求項 1 に記載のブテン - 1 重合体組成物。

【請求項 5】

GPC によって測定するとき、Mz 値が 90,000 g / mol 以上である、請求項 1 に記載のブテン - 1 重合体組成物。

【請求項 6】

Mw 値が 50,000 以上である、請求項 1 に記載のブテン - 1 重合体組成物。

【請求項 7】

直列に連結された 2 つ以上の反応器で実行される少なくとも 2 つの連続段階を含み、ここで成分 A) および B) は、第 1 段階を除いては、形成された重合体および以前の段階で使用された触媒の存在下に各々の段階で作動する別個の後続段階で製造される、請求項 1 に記載のブテン - 1 重合体組成物を製造するプロセス。

【請求項 8】

以下を接触させることによって得られるメタロセン触媒の存在下に行われる、請求項 9 に記載のプロセス：

- 立体剛性メタロセン化合物；
- アルモキサンまたはアルキルメタロセンカチオンを形成し得る化合物；および任意選択的に、
- 有機アルミニウム化合物。

【請求項 9】

請求項 1 または 2 に記載のブテン - 1 重合体組成物からなるかまたはそれを含む、製造物品。

【請求項 10】

フィルムまたは繊維の形態である、請求項 9 に記載の製造物品。

【請求項 11】

請求項 1 または 2 に記載のブテン - 1 重合体組成物からなるかまたはそれを含む、ホッ

10

20

30

40

50

トメルト接着剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、ブテン - 1 重合体組成物に関するものであり、本発明のブテン - 1 重合体は、2.16 kg の荷重で 190 において標準 ISO 1133 に従って測定した溶融流量値が 100 g / 分以上であり、よって溶融状態で高い流動性を有する。

【0002】

ブテン - 1 重合体組成物は、測定可能な結晶性を依然として維持しながら、高い引張特性、低い硬度、低い曲げ弾性率および低いガラス転移温度を提供する。

10

【0003】

本発明のブテン - 1 重合体組成物は、適用分野が多様である。特に、本発明のブテン - 1 重合体組成物は、フィルムおよび繊維の製造時に、ホットメルト接着剤の成分として、重合体組成物の流動学的、機械的および光学的特性を向上させるための重合体添加剤として、または潤滑剤用流動化剤として使用することができる。

【背景技術】

【0004】

高い溶融流量を有するブテン - 1 重合体は、特に US 4,677,025、US 4,960,820、WO 2006/045687、WO 2015/074830 および EP 0314495 に開示されている。これら重合体は、これらの極めて価値のある特性（例えば、化学的慣性、機械的特性および無毒性など）によって多くの適用分野で使用されてきた。

20

【0005】

特に、溶融状態でこれらの高い流動性および物性によって、高い溶融流量を有するブテン - 1 重合体は、フィルムおよび繊維の製造に、任意選択的に他のポリオレフィンとブレンドして使用することができ、様々な種類のホットメルト剤型に使用することができる。

【0006】

US 4,677,025 の説明のように、ブテン - 1 重合体の分子量および分子量分布が最終重合体特性に影響を与えた。

【0007】

共単量体含量が異なりかつ特定の少なくとも 2 つのブテン - 1 重合体を組み合わせることにより、そして溶融流量の適切な選択、任意選択的には分子量および分子量分布の適切な選択により、有利な特性のプロファイルが達成されるといことが明らかになった。これは、メタロセン触媒を用いることにより、可能になる。

30

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0008】

したがって、本発明は、2.16 kg の荷重で、190 において ISO 1133 に従って測定した溶融流量値（以下、「MFR」と称する）が 100 ~ 300 g / 10 分、好ましくは、110 ~ 300 g / 10 分、より好ましくは、150 ~ 250 g / 10 分であるブテン - 1 重合体組成物であって：

40

A) ブテン - 1 単独重合体、または共重合共単量体含量 (C_A) が 5 モル % 以下、好ましくは、4 モル % 以下であるエチレンおよび高級アルファ - オレフィンから選択される 1 つ以上の共単量体とブテン - 1 の共重合体；

B) 共重合共単量体の含量 (C_B) が 6 ~ 20 モル %、好ましくは、8 ~ 18 モル % である、エチレンおよび高級アルファ - オレフィンから選択される 1 つ以上の共単量体とブテン - 1 の共重合体を含み；

前記組成物は、総共重合共単量体含量が A) と B の合計に対し、4 ~ 15 モル %、好ましくは、5 ~ 15 モル % であり、また A) と B) の総重量に対し、決定される 0 でキシレン中の可溶性画分の含量が 75 重量 % 以下、好ましくは、70 重量 % 以下である、ブテ

50

ン - 1 重合体組成物を提供する。

【 0 0 0 9 】

本明細書において提供されるブテン - 1 重合体組成物は、M F R 値を増加させるために過酸化物のような遊離ラジカル発生剤の使用を必要とせず重合において直接得ることができ、したがって、遊離ラジカル発生剤の導入から生じる化学的汚染および不快な臭いを回避する。

【 0 0 1 0 】

かかるブテン - 1 重合体組成物は、低い硬度、低い曲げ弾性率、高い破断点伸び率値、および低いガラス転移温度を有し、これはフィルムおよび繊維において有用な特性であり、ここで本発明のブテン - 1 重合体組成物が他のポリオレフィンと、具体的には上記の物品を生産するにおいて通常的に使用されるプロピレン重合体とブレンドして使用することができ、ホットメルト組成物にも使用することができる。

10

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 1 】

A) および B) の総重量に対し抽出によって測定される画分の重量含量として表される、本明細書において提供されているようなブテン - 1 重合体組成物に対し、0 でキシレン中の可溶性画分の具体的な量は、35 ~ 75 重量%、または35 ~ 70 重量%、特に、40 ~ 70 重量%、または40 ~ 65 の重量%である。

【 0 0 1 2 】

A) が共重合体である場合、共単量体含量の具体的な下限は、1 モル%である。

20

【 0 0 1 3 】

好ましくは、A) および B) の両方が共重合体である場合、B) および A) の共重合共単量体含量の百分率値間の差は、次の関係式を満足させる：

$C_{B)} - C_{A)} \leq 5$; または

$C_{B)} - C_{A)} \leq 6$ 。

【 0 0 1 4 】

成分 A) および B) の相対的な量は、総共重合共単量体含量、単一成分の共単量体含量および0 でキシレン中の可溶性画分含量の所望の値に応じて容易に決定することができる。

【 0 0 1 5 】

好ましい量は、30 ~ 70 重量%、好ましくは、35 ~ 65 重量%の A) 、および30 ~ 70 重量%、好ましくは、35 ~ 75 重量%の B) であり、すべて A) および B) の総重量を基準とする。

30

【 0 0 1 6 】

成分 A) および B) において、エチレンに加えて、またはその代替として、共単量体として存在し得る高級アルファ - オレフィンの具体例は、R が炭素原子を3 ~ 8 個または3 ~ 6 個含有するメチルまたはアルキルラジカルである式 $CH_2 = CHR$ のアルファ - オレフィン、例えば、プロピレン、ヘキセン - 1、オクテン - 1 である。

【 0 0 1 7 】

しかしながら、エチレンは、特に、成分 B) に対する好ましい共単量体である。

40

【 0 0 1 8 】

本発明のブテン - 1 重合体組成物は、示差走査熱量計 (D S C) パターンにおいて結晶性ブテン - 1 重合体の溶融温度ピークの存在によって立証されるように、測定可能な結晶性を有する。

【 0 0 1 9 】

特に、本発明のブテン - 1 重合体は、第2の D S C 加熱走査において1つ以上の溶融ピークを示す。このような温度ピークまたはピークらは、一般的に90 以下、または85 以下、特に、40 ~ 90 、または45 ~ 85 の温度で発生し、ブテン - 1 重合体の結晶形態 I I (T m I I) の融点に起因し、ピーク (またはピークら) 下の面積は、全体溶融エンタルピー (D H T m I I) として見なされる。しかし、1つ以上のピーク

50

が存在すれば、最も高い（最も強い）ピークを $T_m I I$ として見なされる。

【0020】

本発明のブテン - 1 重合体に対する特定の全体 $DH \quad T_m I I$ 値は、 $10 \quad /$ 分に相応する走査速度で測定するとき、 $15 J / g$ 以下、特に、 $4 \sim 15 J / g$ である。

【0021】

さらに、本発明のブテン - 1 重合体は、エージング後に実行されるDSC加熱走査において一般的に $100 \quad$ 以下、または $98 \quad$ 以下、特に、 $30 \quad \sim 100 \quad$ 、または $30 \quad \sim 98 \quad$ の温度で発生する1つ以上の溶融ピークを示す。このような温度ピークまたはピークらは、ブテン - 1 重合体 ($T_m I$) の結晶形態Iの融点に起因し、ピーク（または、ピーくら）下の面積は、全体溶融エンタルピー ($DH \quad T_m I$) として見なされる。しかし、1つ以上のピークが存在すれば、最も高い（最も強い）ピークは $T_m I$ として見なされる。

10

【0022】

本発明のブテン - 1 重合体に対する特定の全体 $DH \quad T_m I$ 値は、 $10 \quad /$ 分に相応する走査速度で測定するとき、 $50 J / g$ 以下、特に、 $25 \sim 50 J / g$ または $30 \sim 50 J / g$ である。

【0023】

本発明のブテン - 1 重合体はまた、結晶形態 $I I I$ の検出可能な含量を有することができる。結晶形態 $I I I$ は、文献[Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters Volume 1, Issue 11, pages 587 - 591, November 1963]、または文献[Macromolecules, Vol. 35, No. 7, 2002]に記載されるX - 線回折法を介して検出可能である。

20

【0024】

本発明のブテン - 1 重合体に対する特定のX - 線結晶性値は、 $10 \sim 50 \%$ 、特に、 $15 \sim 45 \%$ である。

【0025】

成分A)およびB)に対する特定のMFR値は、全体組成物の上記MFR値が得られる限り、幅広く選択することができる。

【0026】

これと関連し、ポリオレフィンブレンドのMFR値、一般的にブテン - 1 重合体のブレンドのMFR値の対数は、単一成分の重量画分およびMFR値の対数の積の和に与えられることは良く知られている。

30

【0027】

したがって、上記成分A)およびB)のブレンドから製造される組成物のMFR値は、下記関係式によって決定される：

$$\log MFR (A + B) = w_A \log MFR (A) + w_B \log MFR (B)$$

【0028】

ここで、 $MFR (A + B)$ は、A)およびB)のブレンドに対するMFR値であり、 $MFR (A)$ および $MFR (B)$ は、各々成分A)およびB)のMFR値であり、 w_A および w_B は、各々の重量分画である。例えば、ブレンドが50重量%の成分A)および50重量%の成分B)からなる場合、 w_A および w_B は、両方とも0.5である。

40

【0029】

しかし、溶融状態で良好な流動性を得るためには、単一成分A)およびB)のMFR値を十分に高く、特に、 $50 \sim 400 g / 10$ 分または $80 \sim 350 g / 10$ 分の範囲に維持させることが好ましい。

【0030】

さらに、本発明のブテン - 1 重合体組成物は、好ましくは、以下のさらなる特徴中、少なくとも1つを有する：

50

- 135 においてテトラヒドロナフタレン (THN) 中において測定した固有粘度 (IV) が 0.70 dl/g 以下、 0.65 dl/g 以下、特に、 $0.50 \text{ dl/g} \sim 0.70 \text{ dl/g}$ または $0.50 \text{ dl/g} \sim 0.65 \text{ dl/g}$ である；

- M_w が重量平均モル質量であり、 M_n が数平均分子量である M_w/M_n 値が、両方とも GPC (ゲル浸透クロマトグラフィー) によって測定するとき、3.5 以下、または 2.5 以下であり、下限は、すべての場合に 1.5 である；

- M_z 値が $90,000 \text{ g/mol}$ 以上、または $100,000 \text{ g/mol}$ 以上、特に、 $90,000 \sim 200,000 \text{ g/mol}$ または $100,000 \sim 190,000 \text{ g/mol}$ である；

- M_w が $50,000 \text{ g/mol}$ 以上、または $70,000 \text{ g/mol}$ 以上、特に、 $50,000 \sim 180,000 \text{ g/mol}$ 、または $70,000 \sim 150,000 \text{ g/mol}$ である；

- 150.91 MHz で作動する ^{13}C -NMR で測定したアイソタクチックペンタッド (mmmm) が 90% 以上；特に、93% 超過または 95% 超過である；

- 4,1 挿入物は、 150.91 MHz で作動する ^{13}C -NMR を使用して検出することができない；

- 黄色指数が 0 未満；特に、 $0 \sim -10$ または $-1 \sim -9$ または $-1 \sim -5$ である；

- ショア D 値が 50 以下、または 45 以下、特に、 $15 \sim 50$ または $15 \sim 45$ である；

- ISO 527 にしたがって測定された破断点引張応力が $10 \text{ MPa} \sim 45 \text{ MPa}$ 、特に、 $10 \text{ MPa} \sim 35 \text{ MPa}$ である；

- ISO 527 にしたがって測定された破断点引張伸び率が $400\% \sim 900\%$ ；特に、 $450\% \sim 700\%$ である；

- ガラス転移温度が -19 以下、特に、 -20 以下であり、その下限が -23 である；

- 密度が 0.880 g/cm^3 以上、特に、 0.885 g/cm^3 以上であり；その上限が 0.910 g/cm^3 、または 0.899 g/cm^3 である。

【0031】

ブテン-1 重合体成分 A) および B) は、以下を接触させることによって得られるメタロセン触媒システムの存在下に単量体 (等) を重合させることによって得ることができる；

- 立体剛性メタロセン化合物；

- アルモキサンまたはアルキルメタロセンカチオンを形成し得る化合物；および任意選択的に、

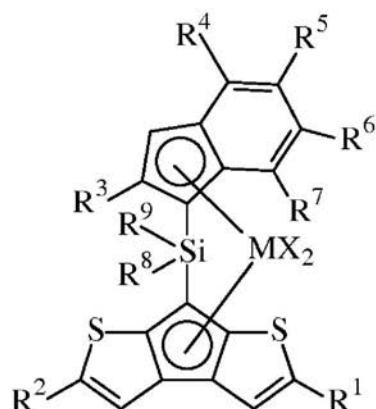
- 有機アルミニウム化合物。

【0032】

好ましくは、立体剛性メタロセン化合物は、下記化学式 (I) に属する；

【0033】

【化 I】



【 0 0 3 4 】

ここで：

Mは、4族に属するものから選択される遷移金属の原子であり；好ましくは、Mは、ジルコニウムであり；

Xは、互いに同一であるか、異なり、水素原子、ハロゲン原子、R、OR、OR' O、 OSO_2CF_3 、 OCOR 、SR、 NR_2 または PR_2 基であり、ここでRは、元素周期律表の13～17族に属するヘテロ原子を任意選択的に含む、線状もしくは分枝状の、飽和もしくは不飽和の $\text{C}_1 - \text{C}_{20}$ -アルキル、 $\text{C}_3 - \text{C}_{20}$ -シクロアルキル、 $\text{C}_6 - \text{C}_{20}$ -アリール、 $\text{C}_7 - \text{C}_{20}$ -アルキルアリールまたは $\text{C}_7 - \text{C}_{20}$ -アリールアルキルラジカルであり、R'は、 $\text{C}_1 - \text{C}_{20}$ -アルキリデン、 $\text{C}_6 - \text{C}_{20}$ -アリーリデン、 $\text{C}_7 - \text{C}_{20}$ -アルキルアリーリデン、または $\text{C}_7 - \text{C}_{20}$ -アリールアルキリデンラジカルであり；好ましくは、Xは、水素原子、ハロゲン原子、OR' OまたはR基であり；より好ましくは、Xは、塩素またはメチルラジカルであり；

R^1 、 R^2 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 および R^9 は、互いに同一であるか、異なり、水素原子、または元素周期律表の13～17族に属するヘテロ原子を任意選択的に含む、線状もしくは分枝状の、飽和もしくは不飽和の $\text{C}_1 - \text{C}_{20}$ -アルキル、 $\text{C}_3 - \text{C}_{20}$ -シクロアルキル、 $\text{C}_6 - \text{C}_{20}$ -アリール、 $\text{C}_7 - \text{C}_{20}$ -アルキルアリールまたは $\text{C}_7 - \text{C}_{20}$ -アリールアルキルラジカルであるか；もしくは R^5 および R^6 、および/または R^8 および R^9 は、飽和または不飽和の5員または6員環を選択的に形成することができ、前記環は、 $\text{C}_1 - \text{C}_{20}$ -アルキルラジカルを置換基として有することができ；ただし、 R^6 または R^7 のうち、少なくとも1つは、元素周期律表の13～17族に属するヘテロ原子を選択的に含む、線状もしくは分枝状の、飽和または不飽和の $\text{C}_1 - \text{C}_{20}$ -アルキルラジカルであり；好ましくは、 $\text{C}_1 - \text{C}_{10}$ -アルキルラジカルであり；

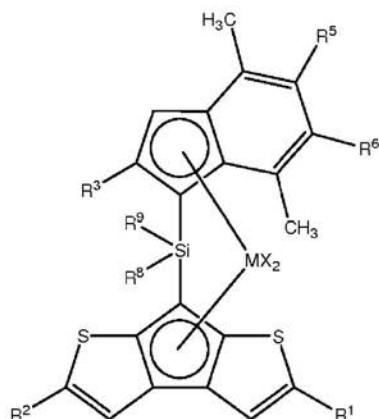
R^3 および R^4 は、互いに同一であるか、異なり、元素周期律表の13～17族に属するヘテロ原子を任意選択的に含む、線状もしくは分枝状の、飽和もしくは不飽和の $\text{C}_1 - \text{C}_{20}$ -アルキルであり；好ましくは、 R^3 および R^4 は、互いに同一であるか、異なり、 $\text{C}_1 - \text{C}_{10}$ -アルキルラジカルであり；より好ましくは、 R^3 は、メチル、またはエチルラジカルであり； R^4 は、メチル、エチルまたはイソプロピルラジカルである。

【 0 0 3 5 】

好ましくは、化学式(I)の化合物は、次の化学式(Ia)を有する；

【 0 0 3 6 】

【化Ia】



【 0 0 3 7 】

ここで：

M、X、 R^1 、 R^2 、 R^5 、 R^6 、 R^8 および R^9 は、上記の通りであり；

R^3 は、元素周期律表の13～17族に属するヘテロ原子を任意選択的に含む、線状もしくは分枝状の、飽和もしくは不飽和の $\text{C}_1 - \text{C}_{20}$ -アルキルであり；好ましくは、 R^3 は、 $\text{C}_1 - \text{C}_{10}$ -アルキルラジカルであり；より好ましくは、 R^3 は、メチル、また

はエチルラジカルである。

【0038】

メタロセン化合物の具体例は、ジメチルシリル{(2, 4, 7-トリメチル-1-インデニル)-7-(2, 5-ジメチル-シクロペンタ[1, 2-b:4, 3-b']-ジチオフエン)}ジルコニウムジクロライド;ジメチルシランジイル{(1-(2, 4, 7-トリメチルインデニル)-7-(2, 5-ジメチル-シクロペンタ[1, 2-b:4, 3-b']-ジチオフエン)}ジルコニウムジクロライドおよびジメチルシランジイル{(1-(2, 4, 7-トリメチルインデニル)-7-(2, 5-ジメチル-シクロペンタ[1, 2-b:4, 3-b']-ジチオフエン)}ジルコニウムジメチルである。

【0039】

アルモキサン(例は、メチルアルモキサン(MAO)、テトラ-(イソブチル)アルモキサン(TIBAO)、テトラ-(2, 4, 4-トリメチル-ペンチル)アルモキサン(TIOAO)、テトラ-(2, 3-ジメチルブチル)アルモキサン(TDMBAO)およびテトラ-(2, 3, 3-トリメチルブチル)アルモキサン(TTMBAO)である。

【0040】

アルキルメタロセンカチオンを形成することのできる化合物の例は、式 D^+E^- の化合物であり、 D^+ は、プロトンを提供することができ、化学式(I)のメタロセンの置換基Xと非可逆的に反応することのできるブレンステッド酸であり、 E^- は、両立可能なアニオンであり、これは、2つの化合物の反応に起因する活性触媒種を安定化がすることができ、オレフィン系単量体によって除去され得る程度に十分に不安定である。好ましくは、アニオン E^- は、1つ以上のホウ素原子を含む。

【0041】

有機アルミニウム化合物の例は、トリメチルアルミニウム(TMA)、トリイソブチルアルミニウム(TIBA)、トリス(2, 4, 4-トリメチル-ペンチル)アルミニウム(TIOA)、トリス(2, 3-ジメチルブチル)アルミニウム(TDMBA)およびトリス(2, 3, 3-トリメチルブチル)アルミニウム(TTMB A)である。

【0042】

上記の触媒システムおよびかかる触媒システムを使用する重合プロセスの例は、WO 2004/099269およびWO 2009/000637に見出すことができる。

【0043】

上記触媒の存在下に公知の重合条件下で操作することによって、本発明のブテン-1重合体組成物の2つの成分A)およびB)は、別々に製造した後、公知の重合体処理装置、例えば、1軸または2軸押出機を使用し、溶融状態でともにブレンドすることができる。

【0044】

しかし、上述したように、本発明のブテン-1重合体組成物は、重合反応において直接製造することができる。

【0045】

したがって、組成物を製造するための重合プロセスは、直列に連結された2つ以上の反応器において実行される少なくとも2つの連続段階を含み、ここで成分A)およびB)は、第1段階を除いては、形成された重合体および以前の段階で使用された触媒の存在下に各々の段階で作動する別個の後続段階で製造される。

【0046】

上記重合プロセスは、任意選択的に不活性化水素溶媒の存在下に液相で、または気相で、流動床または機械攪拌式気相反応器を使用して実行される。

【0047】

触媒は、第1反応器にのみ、または1つ以上の反応器に添加することができる。

【0048】

炭化水素溶媒は、芳香族(例えば、トルエン)または脂肪族(例えば、プロパン、ヘキサン、ヘプタン、イソブタン、シクロヘキサン、2, 2, 4-トリメチルペンタンおよびイソドデカン)のいずれかであり得る。

10

20

30

40

50

【0049】

好ましくは、重合プロセスは、液状ブテン - 1 を重合媒体として使用することによって実行される。重合温度は、20 ~ 150、特に、50 ~ 90、例えば、65 ~ 82 であり得る。

【0050】

重合反応時に、液相中の水素濃度（モル ppm H_2 / ブテン - 1 単量体）は、一般的に 1000 ppm ~ 1900 ppm、特に、1100 ppm ~ 1800 ppm である。

【0051】

液相中の共単量体、特に、エチレンの量は、共重合体を製造するとき、重合反応器に存在する共単量体およびブテン - 1 単量体の総重量に対し、0.1 ~ 8 重量%、特に 0.2 ~ 6 重量% であり得る。

10

【0052】

特に、成分 A) の製造の場合、共単量体の量は、0.1 ~ 0.9 重量% または 0.2 ~ 0.8 重量% であり得るが、成分 B) の製造の場合、1 ~ 8 重量% または 1.5 ~ 6 重量% であり得る。

【0053】

ホットメルト接着剤の用途において、本発明のブテン - 1 重合体組成物は、関連技術分野で通常的に使用される他の材料と任意選択的にブレンドすることができる。

【0054】

特に、ホットメルト接着剤ポリオレフィン組成物は、成分 A) および B) を含む本発明のブテン - 1 重合体組成物に加えて、下記任意選択の成分のうち、1 つ以上を含むことができる：

20

I) 特に、非結晶性ポリ - アルファ - オレフィン、熱可塑性ポリウレタン、エチレン / (メタ) アクリレート共重合体、エチレン / ビニルアセテート共重合体およびこれらの混合物からなる群より選択される少なくとも 1 つの追加重合体；

II) (I) と異なり、脂肪族炭化水素樹脂、テルペン / フェノール樹脂、ポリテルペン、ロジン、ロジンエステルおよびこれらの誘導体、ならびにこれらの混合物から選択される少なくとも 1 つの樹脂材料；

III) 特に、鉱物、パラフィン系またはナフテン系ワックス、あるいはオイルから選択される少なくとも 1 つのワックスまたはオイル；および

30

IV) 核剤。

【0055】

核剤の例は、アイソタックチックポリプロピレン、ポリエチレン、ステアリンアミドのようなアミド、またはタルクである。

【0056】

ホットメルト接着剤ポリオレフィン組成物の総重量に対して、前記任意選択の成分の重量当たりの好ましい量は、存在する場合、互いに独立的に：

- 0.1 ~ 25 重量%、特に、1 ~ 25 重量% の I) ；
- 10 ~ 75 重量%、特に、10 ~ 40 重量% の II) ；
- 0.1 ~ 50 重量%、特に、1 ~ 30 重量% の III) ；
- 0.01 ~ 1 重量%、特に 0.1 ~ 1 重量% の IV) である。

40

【0057】

上記成分は、1 軸および 2 軸押出機のような公知の重合体処理装置を使用し、本発明のブテン - 1 重合体組成物とともに熔融状態で添加してブレンドすることができる。

【0058】

前記ホットメルト接着剤組成物は、複数の分野、例えば、紙および包装産業、例えば、エッジバンド、特に、スクエアバンド、および柔軟加工用途のための、高湿環境におけるパネルのための家具製造、および使い捨てオムツなどの不織布製品の製造に使用することができる。

【実施例】

50

【0059】

本明細書において提供されるような様々な実施形態、組成物および方法は、以下の実施例で説明する。これら実施例は、単に例示的なものに過ぎず、本発明の範囲を限定することを意図しない。

【0060】

以下の分析方法は、重合体組成物を特性化するのに使用される。

【0061】

熱特性（溶融温度およびエンタルピー）

以下に記述するように、Perkin Elmer DSC - 7 装置を使用する示差走査熱量計（D . S . C . ）によって決定した。

- T_{mI I}（第2加熱操作で測定した溶融温度）の決定のために、重合から得られる秤量した試料（5 ~ 10 mg）をアルミニウムパン中に密封し、10 / 分に相応する走査速度で200 において加熱した。試料を200 で5分間維持し、すべての結晶体を完全に溶融させ、試料の熱履歴を消去した。次いで、10 / 分に相応する走査速度で-20 まで冷却させた後、ピーク温度を結晶温度（T_c）として採用した。-20 で5分間放置した後、試料を10 / 分に相応する走査速度で200 において再度加熱をした。この2度目の加熱操作で、測定したピーク温度を（T_{mI I}）として採用した。1つ以上のピークが存在すれば、最も高い（最も強い）ピークをT_{mI I}として採用した。ピーク（またはピークラ）下の面積は、全体溶融エンタルピー（DH T_{mI I}）として採用した。

- 溶融エンタルピーおよび溶融温度は、Perkin Elmer DSC - 7 装置を使用する示差走査熱量計（D . S . C . ）によって次のようにエージングなしで（熱履歴を消去せず）測定した。重合から得られる秤量した試料（5 ~ 10 mg）をアルミニウムパン中に密封し、10 / 分に相応する走査速度で200 において加熱した。試料を200 で5分間維持し、すべての結晶体を完全に溶融させた。次いで、試料を室温で10日間保存した。10日後、試料をDSCに供して-20 まで冷却した後、10 / 分に相応する走査速度で200 において加熱した。この加熱操作において、ピーク温度を溶融温度（T_{mI}）として採用した。1つ以上のピークが存在すれば、最も高い（最も強い）ピークをT_{mI}として採用した。ピーク（またはピークラ）下の面積は、10日後、全体溶融エンタルピー（DH T_{mI}）として採用した。

【0062】

MFR

190 で2 . 16 kg の荷重（標準ダイ）で、標準ISO 1133にしたがって決定した。

【0063】

固有粘度

135 でテトラヒドロナフタレン中で標準ASTM D 2857にしたがって決定した。

【0064】

密度

試料の密度は、ISO 1183 - 1（ISO 1183 - 1方法A「非 - 細胞性プラスチックの密度を測定する方法 - パート1：浸漬法、液体比重計法および滴定法」；方法A：ボイドのない形態の固体プラスチック（粉末を除く）の浸漬法）にしたがって測定した。試験片を密度測定を実行する前に10日間コンディショニングされた圧縮成形ブランクから採取した。

【0065】

共単量体含量

共単量体の含量は、FT - IRを介して決定した。

【0066】

重合体の圧縮フィルムのスペクトルを吸光度対波数（cm⁻¹）で記録した。以下の測

10

20

30

40

50

定を使用し、エチレン含量を計算した：

a) フィルム厚さの分光標準化に使用される、 $4482 \sim 3950 \text{ cm}^{-1}$ の組み合わせ吸収バンドの面積 (A_t)。

b) メチレン基のシーケンス B E E と B E B (B : 1, プテン単位、E : エチレン単位) (CH_2 ロッキング振動) による吸収バンドと重合体試料のスペクトル間のデジタル減算の減算係数 (FCR_{c_2})。

c) C_2PB スペクトルを減算した後、残余バンドの面積 (A_{c_2} , ブロック)。これは、メチレン基のシーケンス E E E (CH_2 ロッキング振動) に由来する。

【0067】

装置

上記報告された分光測定値を提供することのできるフーリエ変換赤外分光計 (FTIR) を使用した。

【0068】

200 まで加熱可能なプラテンを有する油圧プレス (Carver または同等品) を使用した。

【0069】

方法

(B E B + B E E) シーケンスの校正

校正直線は、% (B E B + B E E) wt 対 FCR_{c_2} / A_t をプロットして得られる。傾斜度 G_r および切片 I_r は、線形回帰から計算される。

【0070】

E E E シーケンスの校正

% (E E E) wt 対 A_{c_2} , ブロック / A_t をプロットして校正直線が得られる。傾斜 G_H および切片 I_H は、線形回帰から計算される。

【0071】

試料準備

油圧プレスを使用し、2つのアルミニウムホイル間に約 $g 1.5$ の試料をプレスして薄いシートを得る。均質性が問題であれば、少なくとも2回のプレス操作が推奨される。このシートから小さい部分を切断してフィルムを成形する。推奨されるフィルム厚さは、 $0.1 \sim 0.3 \text{ mm}$ の範囲である。

【0072】

プレス温度は 140 ± 10 である。

【0073】

結晶相の変形は、時間の経過とともに起こるため、試料フィルムを成形する直後に、試料フィルムの IR スペクトルを収集することが推奨される。

【0074】

手順

機器データ収集パラメータは、次の通りである：

ページ時間： 最小 30 秒。

収集時間： 最小 3 分。

アポダイゼーション： Happ - Genzel。

分解能： 2 cm^{-1} 。

試料対空気背景の IR スペクトルを収集する。

【0075】

計算

エチレン単位の B E E + B E B シーケンスの重量当たりの濃度を計算する。

【0076】

10

20

30

40

【数 1】

$$\%(BEE + BEB)wt = G_r \cdot \frac{FCR_{C2}}{A_t} + I_r$$

【0077】

残余バンドのショルダー間の基準線を使用して上述の減算後に残余面積（ A_{C2} ，ブロック）を計算する。

【0078】

エチレン単位の EEE シーケンスの重量当たりの濃度を計算する。

10

【0079】

【数 2】

$$\%(EEE)wt = G_H \cdot \frac{A_{C2, block}}{A_t} + I_H$$

【0080】

エチレン重量 % の総量を計算する。

【0081】

【数 3】

20

$$\%C2wt = [\%(BEE + BEB)wt + \%(EEE)wt]$$

【0082】

鎖構造の NMR 分析

^{13}C NMR スペクトルは、120 でフーリエ変換モードで 150.91 MHz で作動する低温プローブを具備した Bruker AV-600 分光器で獲得した。

【0083】

T 炭素 (C. J. Carman, R. A. Harrington and C. E. Wilkes, *Macromolecules*, 10, 3, 536 (1977) による命名法) のピークは、37.24 ppm で内部基準として使用された。試料を 1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン-d₂ に 120 において 8% (wt/v) 濃度で溶解させた。各スペクトルは、 1H - ^{13}C 結合を除去するためにパルスと CPD 間に 15 秒の遅延、90°パルスで獲得した。約 512 個のランジェントが 9000 Hz のスペクトルウィンドウを使用して 32 K データポイントに貯蔵された。

30

【0084】

スペクトルの割り当て、トライアッド分布の評価および組成は、以下を使用して Kakugo [M. Kakugo, Y. Naito, K. Mizunuma and T. Miyatake, *Macromolecules*, 16, 4, 1160 (1982)] および Randall [J. C. Randall, *Macromol. Chem Phys.*, C30, 211 (1989)] にしたがって行った。

40

$$BBB = 100(T) / S = I5$$

$$BBE = 100T / S = I4$$

$$EBE = 100P / S = I14$$

$$BEB = 100S / S = I13$$

$$BEE = 100S / S = I7$$

$$EEE = 100(0.25S + 0.5S) / S = 0.25 I9 + 0.5 I$$

10

【0085】

50

【表 A】

面積	化学的シフト	割り当て	シーケンス
1	40.40-40.14	Sαα	BBBB
2	39.64	Tδδ	EBE
	39.76-39.52	Sαα	BBBE
3	39.09	Sαα	EBBE
4	37.27	Tβδ	BBE
5	35.20-34.88	Tββ	BBB
6	34.88-34.49	Sαγ	BBEB+BEBE
7	34.49-34.00	Sαδ	EBEE+BBEE
8	30.91	Sγγ	BEEB
9	30.42	Sγδ	BEEE
10	29.90	Sδδ	EEE
11	27.73-26.84	Sβδ+2B ₂	BBB+BBE EBEE+BBEE
12	26.70	2B ₂	EBE
13	24.54-24.24	Sββ	BEB
14	11.22	Pδδ	EBE
15	11.05	Pβδ	BBE
16	10.81	Pββ	BBB

10

20

30

【0086】

最初の近似値に対して、mmmmは、次のように2B2炭素を使用して計算された。

【0087】

【表 B】

面積	化学的シフト	割り当て
B1	28.2 -27.45	mmmm
B2	27.45 / 26.30	

40

$$mmmm = B_1 * 100 / (B_1 + B_2 - 2 * A_4 - A_7 - A_{14})$$

【0088】

GPCによるMw/MnおよびMz決定

1, 2, 4-トリクロロベンゼン(TCB)中にゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)で測定した。すべての試料に対する分子量パラメータ(Mn、Mw、Mz)および分子量分布Mw/Mnは、4つのPLgel Olexis混合床(Polymer Laboratories)およびIR5赤外線検出器(PolymerChar)のカラムセ

50

ットを具備した Polymer Char によって GPC - IR 装置を使用して測定した。カラムの寸法は、300 × 7.5 mm であり、その粒径は、13 μm であった。移動相流量を 1.0 mL / 分で維持させた。すべての測定は、150 で実行した。溶液濃度は、2.0 mg / mL (150 において) であり、分解を防止するために 0.3 g / L の 2, 6 - ジタールブチル - p - クレゾールを添加した。GPC 計算のため、Polymer Char (266 ~ 1220000 範囲のピーク分子量) によって提供される 12 個のポリスチレン (PS) 標準試料を使用して汎用校正曲線を得た。3 次多項式フィットを使用して実験データを補間し、関連する校正曲線を得た。データ収集および処理は、Empower 3 (Waters) を使用して実行した。Mark - Houwink 関係を使用して分子量分布および関連平均分子量を決定した: PS およびポリブテン (PB) の K 値は、各々 $K_{PS} = 1.21 \times 10^{-4} \text{ dL / g}$ および $K_{PB} = 1.78 \times 10^{-4} \text{ dL / g}$ であり、反面、Mark - Houwink 指数は、PS の場合 = 0.706 であり、PB の場合 = 0.725 であった。

【0089】

ブテン / エチレン共重合体の場合、データ評価に関する限り、各試料に対し、組成が分子量の全体範囲において一定であり、Mark - Houwink 関係式の K 値は、以下に報告される線形組み合わせを使用して計算されるものと仮定した。

【0090】

【数 4】

$$K_{EB} = x_E K_{PE} + x_B K_{PB}$$

【0091】

ここで K_{EB} は、共重合体の定数であり、 K_{PE} (4.06×10^{-4} , dL / g) および K_{PB} (1.78×10^{-4} dL / g) は、ポリエチレン (PE) および PB の定数であり、 x_E および x_B はエチレンおよびブテン重量相対量 $x_E + x_B = 1$ である。Mark - Houwink 指数 = 0.725 は、すべてのブテン / エチレン共重合体に、これらの組成に関して独立的に使用された。最終処理データの管理は、すべての試料に対して分子量換算で 1000 の画分を含むように固定した。1000 未満の画分を GC を介して調査した。

【0092】

- 0 (XS - 0) でキシレン中の可溶性および不溶性画分

2.5 g の重合体組成物および 250 cm³ のキシレンを冷蔵庫および磁性攪拌機が具備されたガラスフラスコに導入した。温度は、溶媒の沸騰点まで 30 分以内に上昇させる。次いで、このように得られた透明な溶液を還流下に維持し、さらに 30 分間攪拌する。次いで、密閉されたフラスコを空气中に 100 で 10 ~ 15 分間攪拌した後、60 分間の恒温水槽で 30 分間維持する。このように形成された固体を 0 で迅速濾過紙上で濾過する。濾過された液体 100 cm³ を予め秤量したアルミニウム容器に注ぎ、窒素流下で加熱板上で加熱して蒸発させ、溶媒を除去した。したがって、残渣の平均重量から重合体可溶性 (キシレン可溶分 0 = XS 0) の重量 % を計算する。0 で o - キシレン中、不溶性画分 (0 でキシレン不溶分 = XI % 0) は、以下の通りである:

$$XI \% 0 = 100 - XS \% 0$$

【0093】

X 線結晶性の決定

スリットを固定した Cu - K_α 1 放射線を使用する X 線回折粉末測定器 (XDPD) で X 線結晶性を測定した。毎 6 秒に 0.1 ° 段階で回折角 $2\theta = 5^\circ$ および $2\theta = 35^\circ$ 間のスペクトルを収集することができた。

【0094】

試料は、圧縮成形によって製造した約 1.5 ~ 2.5 mm 厚さおよび 2.5 ~ 4.0 cm 直径のディスクである。ディスクを室温 (23) で 96 時間の間エージング

した。

【0095】

このような準備後に、試料をDPD試料ホルダーに挿入する。回折角 $2\theta = 5^\circ$ から $2\theta = 35^\circ$ まで 0.1° 段階で6秒の計数時間を使用して試料のXRPDスペクトルを収集し、最後には、最終スペクトルが収集されるようにXRPD装置を設定した。

【0096】

Taをカウント/秒・2 で表されるスペクトルプロファイルと基準線間の総面積として定義し、総非結晶領域としてAaをカウント/秒・2 で表す。Caは、カウント/秒・2 で表される総結晶領域である。

【0097】

スペクトルまたは回折パターンは、次の段階で分析される：

1) 全体スペクトルに適した線形基準線を定義し、スペクトルプロファイルと基準線間の総面積(Ta)を計算する；

2) 2つの位相モデルによって非結晶領域と結晶領域を分離する全体スペクトルにしたがって適した非結晶プロファイルを定義する；

3) 非結晶プロファイルと基準線間の領域として非結晶領域(Aa)を計算する；

4) スペクトルプロファイルと非結晶プロファイル間の領域として結晶領域(Ca)を $Ca = Ta - Aa$ として計算する；

5) 下記式を使用して試料の結晶性(%Cr)を計算する；

$$\%Cr = 100 \times Ca / Ta$$

【0098】

曲げ弾性率

標準ISO 178にしたがって、成形後10日間測定する。

【0099】

ショアド

標準ISO 868にしたがって、成形後10日間測定する。

【0100】

引張応力および破断点伸び率

成形後10日目に圧縮成形ブランクに対し、標準ISO 527にしたがって測定した。

【0101】

DMTA (動的機械的熱分析) を介するガラス転移温度ガラス転移温度

76 mm × 13 mm × 1 mmの成形試料を引張応力のためにDMTA機械に固定する。試料の引張周波数と依存度は、1 Hzで固定される。DMTAは、-100 から始まって130 まで試料の弾性応答を解釈する。このようにして、弾性応答対温度をプロットすることが可能である。粘弾性材料に対する弾性係数は、 $E = E' + iE''$ で定義される。DMTAは、2つの成分E'とE''をこれらの共鳴によって分割し、E'対温度、および $E'/E'' = \tan(\delta)$ 対温度にプロットする。

【0102】

ガラス転移温度Tgは、曲線 $E'/E'' = \tan(\delta)$ 対温度の最大値における温度とする。

【0103】

黄色指数

ASTM D1925にしたがって決定した。

【0104】

実施例1および比較例1

メタロセン触媒(A-1)の製造

ジメチルシリル{(2, 4, 7-トリメチル-1-インデニル)-7-(2, 5-ジメチル-シクロペンタ[1, 2-b:4, 3-b']-ジチオフエン)}ジルコニウムジクロライド(A-1)は、WO0147939の実施例32にしたがって製造した。

【 0 1 0 5 】

触媒溶液の製造

窒素雰囲気下に、イソドデカン中の、4.5 % w t / v の T I B A (1.84 モルの T I B A) の溶液 8.1 L およびトルエン中、30 % w t / w t の M A O (3.65 モルの M A O) の溶液 760 m L をアンカー攪拌機が装着された 20 L ジャケットガラス反応器に充填し、攪拌下に室温で約 1 時間反応させた。

【 0 1 0 6 】

この時間後、メタロセン A - 1 (1.6 g , 2.75 m m o l) を添加して攪拌しながら、約 30 分間溶解させた。

【 0 1 0 7 】

最終溶液は、固形残渣 (存在する場合) を除去するためにフィルタを通して反応器からシリンダーに排出された。

【 0 1 0 8 】

溶液の組成は、以下の通りである：

【表 C】

Al g/L	Zr %w	Al/Zr モル比	メタロセン 濃度 mg/L
16.7	0.028	1996	181

【 0 1 0 9 】

重合

重合は、液体ブテン - 1 が液体媒体を構成する直列に連結された 2 つの攪拌反応器を含むパイロットプラントで連続的に実行された。

【 0 1 1 0 】

触媒溶液は、2 つの反応器両方に供給した。

【 0 1 1 1 】

重合条件は、表 1 に報告されている。

【 0 1 1 2 】

10

20

30

【表 1】

	実施例 1
操作条件 (第 1 反応器)	
温度 (°C)	75
液相中の H_2 (ppm mol)	1540
液相中の C_2H_4 (重量%)	0.36
マイリッジ (kg / g Me)	2777
スプリット (重量%)	42
A) の C_2H_4 含量 (重量%)	0.9
A) の C_2H_4 含量 (モル%)	1.8
操作条件 (第 2 反応器)	
温度 (°C)	75
液相中の H_2 (ppm mol)	1560
液相中の C_2H_4 (重量%)	4.1
スプリット (重量%)	58
B) の C_2H_4 含量 (重量%)	6.4
B) の C_2H_4 含量 (モル%)	12
総マイリッジ	2747
総 C_2H_4 含量 (重量%)	7.7

10

20

注: C_2H_4 =エチレン; kg / g Me =メタロセン触媒 (A-1) のグラム

当たり重合体のキログラム; スプリット=関連反応器で生成される重合体の量。

30

【0113】

表 2 において最終生成物の性質が明示される。

【0114】

表 2 において、比較 (比較例 1) として採用したブテン - 1 重合体の特性を示しており、このブテン - 1 重合体は、6 . 8 モル%のエチレンを含有する市販の共重合体であり、MFR 値を増加させるために、チーグラ - ナッタ触媒で製造したあと、過酸化処理を行う。

【0115】

【表 2】

		実施例 1	比較例 1
MFR 190° 2.16Kg	g/10 分	210	200
固有粘度	dl/g	0.61	0.69
C ₂ H ₄ IR	モル%	7.7	6.8
TmII	°C	83.4	81.4
DH TmII	J/g	11.7	16.5
TmI	°C	93	92.5
DH TmI	J/g	40.2	40.4
X-線結晶性	%	34	38
0°Cでキシレン可溶分	%	55.7	63.4
Mw	g/mol	87903	88370
Mn	g/mol	40726	28182
Mw/Mn		2.2	3.1
Mz	g/mol	149487	148561
密度	g/cm ³	0.898	0.899
曲げ弾性率	MPa	130	140
破断強度	MPa	17.9	21.1
破断点伸び率	%	580	470
硬度ショア D	D	37.8	40.3
ガラス転移温度	°C	-21.6	-18

10

20

【手続補正書】

【提出日】令和2年2月3日(2020.2.3)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

2.16 kg の荷重で、190 °において ISO 1133 に従って測定した MFR 値が 100 ~ 300 g / 10 分、好ましくは、110 ~ 300 g / 10 分、より好ましくは、150 ~ 250 g / 10 分であるブテン - 1 重合体組成物であって：

A) ブテン - 1 単独重合体、または共重合共単量体含量 (C_A) が 5 モル % 以下、好ましくは、4 モル % 以下であるエチレンおよび高級アルファ - オレフィンから選択される 1 つ以上の共単量体とブテン - 1 の共重合体；

B) 共重合共単量体の含量 (C_B) が 6 ~ 20 モル %、好ましくは、8 ~ 18 モル % である、エチレンおよび高級アルファ - オレフィンから選択される 1 つ以上の共単量体とブテン - 1 の共重合体を含み；

前記組成物は、総共重合共単量体含量が A) と B の合計に対し、4 ~ 15 モル %、好ましくは、5 ~ 15 モル % であり、また A) と B) の総重量に対し、決定される 0 °でキシレン中の可溶性画分の含量が 75 重量 % 以下、好ましくは、70 重量 % 以下である、ブテン - 1 重合体組成物。

【請求項 2】

A) と B) の総重量を基準として、A) が 30 ~ 70 重量%、好ましくは、35 ~ 65 重量%であり、B) が 30 ~ 70 重量%、好ましくは、35 ~ 75 重量%である、請求項 1 に記載のブテン - 1 重合体組成物。

【請求項 3】

10 / 分に相応する走査速度で測定した D H T m I I 値が 4 ~ 15 J / g である、請求項 1 に記載のブテン - 1 重合体組成物。

【請求項 4】

M w が重量平均モル質量であり、M n が数平均分子量である M w / M n 値が、両方とも G P C によって測定するとき、3 . 5 以下である、請求項 1 に記載のブテン - 1 重合体組成物。

【請求項 5】

G P C によって測定するとき、M z 値が 90 , 000 g / m o l 以上である、請求項 1 に記載のブテン - 1 重合体組成物。

【請求項 6】

M w 値が 50 , 000 以上である、請求項 1 に記載のブテン - 1 重合体組成物。

【請求項 7】

直列に連結された 2 つ以上の反応器で実行される少なくとも 2 つの連続段階を含み、ここで成分 A) および B) は、第 1 段階を除いては、形成された重合体および以前の段階で使用された触媒の存在下に各々の段階で作動する別個の後続段階で製造される、請求項 1 に記載のブテン - 1 重合体組成物を製造するプロセス。

【請求項 8】

以下を接触させることによって得られるメタロセン触媒の存在下に実行される、請求項 7 に記載のプロセス：

- 立体剛性メタロセン化合物；
- アルモキサンまたはアルキルメタロセンカチオンを形成し得る化合物；および任意選択的に、
- 有機アルミニウム化合物。

【請求項 9】

請求項 1 または 2 に記載のブテン - 1 重合体組成物からなるかまたはそれを含む、製造物品。

【請求項 10】

フィルムまたは繊維の形態である、請求項 9 に記載の製造物品。

【請求項 11】

請求項 1 または 2 に記載のブテン - 1 重合体組成物からなるかまたはそれを含む、ホットメルト接着剤組成物。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2018/071112

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C08F2/00 C08F10/08 C08L23/20 C09J123/20
 ADD. C08F4/6592

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)

C08F C08L C09J

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

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

EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X,P	EP 3 266 825 A1 (BASELL POLIOLEFINE ITALIA SRL [IT]) 10 January 2018 (2018-01-10) paragraph [0056]; example 1; tables 1,2 paragraph [0051]	1,7-11
A	----- EP 0 314 495 A2 (SHELL OIL CO [US]; MITSUI PETROCHEMICAL IND [JP]) 3 May 1989 (1989-05-03) cited in the application table 1, fourth blend table 2, third and fourth blend page 1, line 49 - line 51 -----	1,7-11
A	----- EP 0 163 783 A1 (DU PONT CANADA [CA]) 11 December 1985 (1985-12-11) claim 1; example 1 -----	1

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

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 October 2018

Date of mailing of the international search report

07/11/2018

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Gamb, Véronique

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2018/071112

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 3266825	A1	10-01-2018	EP 3266825 A1	10-01-2018
			WO 2018007279 A1	11-01-2018

EP 0314495	A2	03-05-1989	AU 614784 B2	12-09-1991
			EP 0314495 A2	03-05-1989
			NZ 226763 A	28-05-1990

EP 0163783	A1	11-12-1985	DE 3475408 D1	05-01-1989
			EP 0163783 A1	11-12-1985

フロントページの続き

(81)指定国・地域 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT

(72)発明者 ステファノ・スパタロ

イタリア共和国 フェラーラ 4 4 1 2 2 ピアッツァーレ・グイード・ドネガニ 1 2 パーゼ
ル・ポリオレフィン・イタリア・ソチエタ・ア・レスポンサビリタ・リミタータ内

(72)発明者 ロベルタ・ピカ

イタリア共和国 フェラーラ 4 4 1 2 2 ピアッツァーレ・グイード・ドネガニ 1 2 パーゼ
ル・ポリオレフィン・イタリア・ソチエタ・ア・レスポンサビリタ・リミタータ内

Fターム(参考) 4J002 BB17W BB17X GJ01

4J040 DA131 JB01 NA06 NA10

4J100 AA02Q AA04P CA01 CA04 DA01 DA04 DA13 DA24 DA25 DA41

DA42 DA49 DA51 FA10 FA19 JA03