

(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 1	テーマコード (参考)
CO8L 23/20 (2006.01)	CO8L 23/20	4 J 002
CO8F 10/08 (2006.01)	CO8F 10/08	4 J 040
CO9J 123/20 (2006.01)	CO9J 123/20	4 J 100

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 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・リミテ タ イタリア 20121 ミラノ ヴィア・ ポンタッチョ 10
(86) (22) 出願日 平成30年8月3日 (2018.8.3)	
(85) 翻訳文提出日 令和2年2月3日 (2020.2.3)	
(86) 國際出願番号 PCT/EP2018/071112	
(87) 國際公開番号 WO2019/025585	
(87) 國際公開日 平成31年2月7日 (2019.2.7)	
(31) 優先権主張番号 17184885.6	(74) 代理人 100100354
(32) 優先日 平成29年8月4日 (2017.8.4)	弁理士 江藤 聰明
(33) 優先権主張国・地域又は機関 歐州特許庁 (EP)	(72) 発明者 ロベルタ・マーチニ イタリア共和国 フェラーラ 44122 ピアッツアーレ・グイード・ドネガニ 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でキシリ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DH TMII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、 M_z 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】

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、2.16kg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100g/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。

【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、フィルムおよび纖維の製造時に、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。

【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、フィルムおよび纖維の製造に、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。

【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、2.16kg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100～300g/10分、好ましくは、110～300g/10分、より好ましくは、150～250g/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でキシリ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

10

20

30

40

50

ン - 1 重合体組成物を提供する。

【0009】

本明細書において提供されるブテン - 1 重合体組成物は、MFR 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に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。

【0010】

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】

【0011】

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。

20

【0012】

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。

【0013】

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：

$$C_B) - C_A) \leq 5 ; \text{ または }$$

$$C_B) - C_A) \leq 6.$$

【0014】

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。

30

【0015】

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。

【0016】

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 $C_H2 = C_HR$ 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。

【0017】

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

【0018】

本発明のブテン - 1 重合体組成物は、示差走査熱量計 (DSC) 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。

【0019】

特に、本発明のブテン - 1 重合体は、第 2 の DSC 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 II (TmII) 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 (DH_TmII) 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 $T_{m\text{II}}$ 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 $DH_{Tm\text{II}}$ 値は、10 / 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 ~ 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 以下、または 98 以下、特に、30 ~ 100、または 30 ~ 98 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 ($T_{m\text{I}}$) の結晶形態 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 ($DH_{Tm\text{I}}$) 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 $T_{m\text{I}}$ 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 $DH_{Tm\text{II}}$ 値は、10 / 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 ~ 50 J / g または 30 ~ 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 III の検出可能な含量を有することができる。結晶形態 III 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 ~ 50 %、特に、15 ~ 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には、単一成分 A) および B) の MFR 値を十分に高く、特に、50 ~ 400 g / 10 分または 80 ~ 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 :

10

20

30

40

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0.70d1/g以下、0.65d1/g以下、特に、0.50d1/g~0.70d1/gまたは0.50d1/g~0.65d1/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90,000g/mol以上、または100,000g/mol以上、特に、90,000~200,000g/molまたは100,000~190,000g/molである；

- M_w が50,000g/mol以上、または70,000g/mol以上、特に、50,000~180,000g/mol、または70,000~150,000g/molである；

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

- 4,1挿入物は、150.91MHz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~-10または-1~-9または-1~-5である；

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

- ISO 527にしたがって測定された破断点引張応力が10MPa~45MPa、特に、10MPa~35MPa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%~900%；特に、450%~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0.880g/cm³以上、特に、0.885g/cm³以上であり；その上限が0.910g/cm³、または0.899g/cm³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、

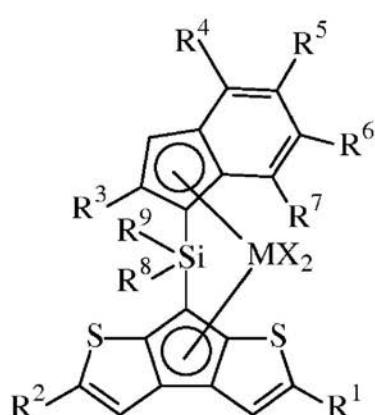
- 有機アルミニウム化合物。

【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】



40

50

【0034】

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、OSO₂CF₃、OCOR、SR、NR₂またはPR₂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C₁～C₂₀～アルキル、C₃～C₂₀～シクロアルキル、C₆～C₂₀～アリール、C₇～C₂₀～アルキルアリールまたはC₇～C₂₀～アリールアルキルラジカルであり、R'は、C₁～C₂₀～アルキリデン、C₆～C₂₀～アリーリデン、C₇～C₂₀～アルキルアリーリデン、またはC₇～C₂₀～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；

R¹、R²、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸およびR⁹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C₁～C₂₀～アルキル、C₃～C₂₀～シクロアルキル、C₆～C₂₀～アリール、C₇～C₂₀～アルキルアリールまたはC₇～C₂₀～アリールアルキルラジカルであるか；もしくはR⁵およびR⁶、および/またはR⁸およびR⁹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、C₁～C₂₀～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、R⁶またはR⁷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C₁～C₂₀～アルキルラジカルであり；好ましくは、C₁～C₁₀～アルキルラジカルであり；

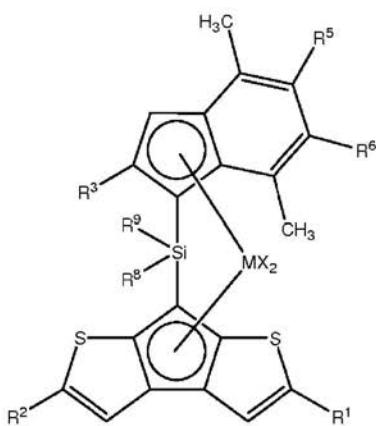
R³およびR⁴は、互いに同一であるか、異なり、元素周期律表の13～17族に属するヘテロ原子を任意選択的に含む、線状もしくは分枝状の、飽和もしくは不飽和のC₁～C₂₀～アルキルであり；好ましくは、R³およびR⁴は、互いに同一であるか、異なり、C₁～C₁₀～アルキルラジカルであり；より好ましくは、R³は、メチル、またはエチルラジカルであり；R⁴は、メチル、エチルまたはイソプロピルラジカルである。

【0035】

好ましくは、化学式(I)の化合物は、次の化学式(Ia)を有する：

【0036】

【化Ia】



【0037】

ここで：

M、X、R¹、R²、R⁵、R⁶、R⁸およびR⁹は、上記の通りであり；

R³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C₁～C₂₀～アルキルであり；好ましくは、R³は、C₁～C₁₀～アルキルラジカルであり；より好ましくは、R³は、メチル、また

10

20

20

30

40

50

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 - シクロペニタ [1, 2 - b : 4, 3 - b'] - ジチオフェン) } 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 - シクロペニタ [1, 2 - b : 4, 3 - b'] - ジチオフェン) } 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 - シクロペニタ [1, 2 - b : 4, 3 - b'] - ジチオフェン) } ジルコニウムジメチルである。

【0039】

アルモキサンの例は、メチルアルモキサン (M A O) 、テトラ - (イソブチル) アルモキサン (T I B A O) 、テトラ - (2, 4, 4 - トリメチル - ペンチル) アルモキサン (T I O A O) 、テトラ - (2, 3 - ジメチルブチル) アルモキサン (T D M B A O) およびテトラ - (2, 3, 3 - トリメチルブチル) アルモキサン (T T M B A O) である。

【0040】

アルキルメタロセンカチオンを形成することが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が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 (T M A) 、トリイソブチルアルミニウム (T I B A) 、トリス (2, 4, 4 - トリメチル - ペンチル) アルミニウム (T I O A) 、トリス (2, 3 - ジメチルブチル) アルミニウム (T D M B A) およびトリス (2, 3, 3 - トリメチルブチル) アルミニウム (T T M B 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、W O 2 0 0 4 / 0 9 9 2 6 9 およびW O 2 0 0 9 / 0 0 0 6 3 7 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炭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 H₂ / 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溶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_mII (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 において再度加熱した。この2度目の加熱操作で、測定したピーク温度を (T_mII) 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_mII として採用した。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 (DH-T_mII) 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（またはピークら）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 BEE と BEB (B : 1, ブテン単位、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 EEE (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

(BEB + BEE) シーケンスの較正

較正直線は、% (BEB + BEE) wt 対 $\text{FCR}_{\text{C}_2} / A_t$ 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】

EEE シーケンスの較正

% (EEE) wt 対 A_{C_2} , ブロック / A_t をプロットして較正直線が得られる。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厚
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 ~ 0.3 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 BEE + BEB 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 C 2， ブロック）を計算する。

【0078】

エチレン単位の E E E シーケンスの重量当たりの濃度を計算する。

10

【0079】

【数2】

$$\% (EEE)wt = G_H \cdot \frac{AC_{2, block}}{A_t} + I_H$$

【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 N M R 分析

^{13}C N M R スペクトルは、 1 2 0 でフーリエ変換モードで 1 5 0 . 9 1 M H z で作動する低温プローブを具備した B r u k e r A V - 6 0 0 分光器で獲得した。

【0083】

T 炭素 (C . J . C a r m a n , R . A . H a r r i n g t o n a n d C . E . W i l k e s , M a c r o m o l e c u l e s , 1 0 , 3 , 5 3 6 (1 9 7 7)) による命名法) のピークは、 3 7 . 2 4 p p m 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 - d 2 に 1 2 0 において 8 % (w t / 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 C P D 間に 1 5 秒の遅延、 9 0 ° パルスで獲得した。約 5 1 2 個のトランジエントが 9 0 0 0 H z のスペクトルウインドウを使用して 3 2 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 K a k u g o [M . K a k u g o , Y . N a i t o , K . M i z u n u m a a n d T . M i y a t a k e , M a c r o m o l e c u l e s , 1 6 , 4 , 1 1 6 0 (1 9 8 2)] および R a n d a l l [J . C . R a n d a l l , M a c r o m o l . C h e m P h y s . , C 3 0 , 2 1 1 (1 9 8 9)] にしたがって行った。

40

$$B B B = 1 0 0 (T) / S = I 5$$

$$B B E = 1 0 0 T / S = I 4$$

$$E B E = 1 0 0 P / S = I 1 4$$

$$B E B = 1 0 0 S / S = I 1 3$$

$$B E E = 1 0 0 S / S = I 7$$

$$E E E = 1 0 0 (0 . 2 5 S + 0 . 5 S) / S = 0 . 2 5 I 9 + 0 . 5 I$$

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	S $\alpha\alpha$	BBBB
2	39.64	T $\delta\delta$	EBE
	39.76-39.52	S $\alpha\alpha$	BBBE
3	39.09	S $\alpha\alpha$	EBBE
4	37.27	T $\beta\delta$	BBE
5	35.20-34.88	T $\beta\beta$	BBB
6	34.88-34.49	S $\gamma\gamma$	BBEB+BEBE
7	34.49-34.00	S $\alpha\delta$	EBEE+BBEE
8	30.91	S $\gamma\gamma$	BEEB
9	30.42	S $\gamma\delta$	BEEE
10	29.90	S $\delta\delta$	EEE
11	27.73-26.84	S $\beta\delta+2B_2$	BBB+BBE EBEE+BBEE
12	26.70	2B ₂	EBE
13	24.54-24.24	S $\beta\beta$	BEB
14	11.22	P $\delta\delta$	EBE
15	11.05	P $\beta\delta$	BBE
16	10.81	P $\beta\beta$	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(Polymer Char)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、 $300 \times 7.5 \text{ mm}$ であり、その粒径は、 $13 \mu\text{m}$ であった。移動相流量を $1.0 \text{ mL}/\text{分}$ で維持させた。すべての測定は、 150°C で実行した。溶液濃度は、 2.0 mg/mL (150°C において) であり、分解を防止するために 0.3 g/L の $2,6$ -ジタルブチル- p -クレゾールを添加した。GPC 計算のため、Polymer Char ($266 \sim 1220000$ 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較正曲線を得た。3 次多項式フィットを使用して実験データを補間し、関連する較正曲線を得た。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、 $K_{PE} (4.06 \times 10^{-4}, \text{ dL/g})$ および $K_{PB} (1.78 \times 10^{-4} \text{ dL/g})$ 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 cm^3 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気中に 100°C で $10 \sim 15$ 分間攪拌した後、60 分間 0 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 度で迅速濾過紙上で濾過する。濾過された液体 100 cm^3 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 度で 0 - キシレン中、不溶性画分 (0 度でキシレン不溶分 = $X_I \%$) は、以下の通りである：

$$X_I \% = 100 - XS \%$$

【0093】

X 線結晶性の決定

スリットを固定した Cu - K α 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 $1.5 \sim 2.5 \text{ mm}$ 厚さおよび $2.5 \sim 4.0 \text{ cm}$ 直径のディスクットである。ディスクットを室温 (23) で 96 時間の間エージング

10

20

30

40

50

した。

【0095】

このような準備後に、試料を D P D 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 X R P D 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 X R P D 装置を設定した。

【0096】

T_a をカウント / 秒 $\cdot 2$ 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 A_a をカウント / 秒 $\cdot 2$ で表す。 C_a は、カウント / 秒 $\cdot 2$ 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 (T_a) 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 (A_a) 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 (C_a) を $C_a = T_a - A_a$ 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；

$$\% Cr = 100 \times C_a / T_a$$

10

20

30

30

【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 D

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ークに対し、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 \times 13 mm \times 1 mm の成形試料を引張応力のために D M T A 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。 D M T A 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、 $E = E' + i E''$ で定義される。 D M T A 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 $E'/E'' = \tan(\phi)$ 対温度にプロットする。

【0102】

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

【0103】

黄色指数

ASTM D 1925 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'] -ジチオフェン) } ジルコニウムジクロライド (A-1) は、WO 0147939 の実施例 32 にしたがって製造した。

40

50

【0105】

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TIBA (1.84モルのTIBA) の溶液8.1L およびトルエン中、30% w t / w t のMAO (3.65モルのMAO) の溶液760mL をアンカー攪拌機が装着された20L 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。

【0106】

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

【0107】

最終溶液は、固体残渣(存在する場合)を除去するためにフィルタを通って反応器からシリンドラーに排出された。

【0108】

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

10

20

30

【0109】

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。

【0110】

触媒溶液は、2つの反応器両方に供給した。

【0111】

重合条件は、表1に報告されている。

【0112】

【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 ₂ H 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 ₂ H ₄ 含量 (重量%)	0.9
A) のC ₂ H 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 ₂ H ₄ (重量%)	4.1
スプリット (重量%)	58
B) のC ₂ H ₄ 含量 (重量%)	6.4
B) のC ₂ H ₄ 含量 (モル%)	12
総マイリッジ	2747
総C ₂ H ₄ 含量 (重量%)	7.7

注: C₂H₄=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、チーグラー-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
T _{mII}	°C	83.4	81.4
DH T _{mII}	J/g	11.7	16.5
T _{mI}	°C	93	92.5
DH T _{mI}	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
M _w	g/mol	87903	88370
M _n	g/mol	40726	28182
M _w /M _n		2.2	3.1
M _z	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

【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】

2.16kgの荷重で、190においてISO 1133に従って測定したMFR値が100~300g/10分、好ましくは、110~300g/10分、より好ましくは、150~250g/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 / 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】

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 <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Category*</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="padding: 2px;">X, P</td> <td style="padding: 2px;">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] -----</td> <td style="padding: 2px;">1,7-11</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;">A</td> <td style="padding: 2px;">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 -----</td> <td style="padding: 2px;">1,7-11</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;">A</td> <td style="padding: 2px;">EP 0 163 783 A1 (DU PONT CANADA [CA]) 11 December 1985 (1985-12-11) claim 1; example 1 -----</td> <td style="padding: 2px;">1</td> </tr> </tbody> </table>			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
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												
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		<input checked="" type="checkbox"/> 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.O. 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,R0,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 44122 ピアッツァーレ・グイード・ドネガニ 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

(72)発明者 ロベルタ・ピカ

イタリア共和国 フェラーラ 44122 ピアッツァーレ・グイード・ドネガニ 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

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