

(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2011-528041

(P2011-528041A)

(43) 公表日 平成23年11月10日 (2011.11.10)

(51) Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)
CO8F 297/06	(2006.01)	CO8F 297/06	4 J O 2 6
CO8F 210/16	(2006.01)	CO8F 210/16	4 J 1 0 0

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 40 頁)

(21) 出願番号	特願2010-517097 (P2010-517097)	(71) 出願人	502141050
(86) (22) 出願日	平成20年8月18日 (2008.8.18)		ダウ グローバル テクノロジーズ エル
(85) 翻訳文提出日	平成22年3月10日 (2010.3.10)		エルシー
(86) 国際出願番号	PCT/US2008/069964		アメリカ合衆国 ミシガン州 4 8 6 7 4
(87) 国際公開番号	W02009/012215		, ミッドランド, ダウ センター 2 0 4
(87) 国際公開日	平成21年1月22日 (2009.1.22)		O
		(74) 代理人	100092783
			弁理士 小林 浩
		(74) 代理人	100095360
			弁理士 片山 英二
		(74) 代理人	100120134
			弁理士 大森 規雄
		(74) 代理人	100104282
			弁理士 鈴木 康仁

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 低結晶化度ハードブロックを含むエチレン/ α -オレフィンインターポリマー

(57) 【要約】

本発明は、少なくともハードセグメント及び少なくともソフトセグメントを有するエチレン/ α -オレフィンインターポリマーに関する。ソフトセグメントはハードセグメントよりも多い量のモノマーを含む。ハードセグメントは結晶化度が低い。コポリマーは本明細書に開示される多数の特有の特性を有する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

エチレン / α - オレフィンインターポリマーがハードセグメント及びソフトセグメントを有しており、前記エチレン / α - オレフィンインターポリマーが：

- (a) 約 1.7 ~ 約 3.5 の M_w / M_n を有し；
- (b) ハードセグメント中の全モノマー含有量に基づいて 60 重量% ~ 95 重量% の範囲のハードセグメント中のエチレン含有量を有し；
- (c) (i) 少なくとも 40 % のハードセグメント組成、少なくとも 1 つの融点 T_m ()、及び重量パーセントで表されるエチレン量 C_2 重量% を有し、前記 T_m 及び C_2 重量% の数値は次の関係に対応する：

90 T_m 4.1276 (C_2 重量%) - 244.76；又は

- (ii) 40 % 未満のハードセグメント組成、少なくとも 1 つの融点 T_m ()、及び重量パーセントで表されるエチレン量、 C_2 重量% を有し、前記 T_m 及び C_2 重量% の数値は次の関係に対応する：

80 T_m 4.1276 (C_2 重量%) - 264.95；又は

- (iii) 0 より大きく約 1.0 以下の平均ブロックインデックス及び約 1.3 より大きい分子量分布 M_w / M_n により特徴づけられる；又は

- (iv) 低温 TREF を用いて分画された場合に 0 ~ 130 の間で溶離する分子画分を有し、前記画分が、同じ温度範囲で溶離する比較用ランダムエチレンインターポリマー画分のコモノマーのモル含有量よりも少なくとも 5 パーセント高いコモノマーのモル含有量を有することを特徴とし、前記比較用ランダムエチレンインターポリマーは、同じコモノマーを有し、さらに溶融指数、密度を有し、さらにエチレン / α - オレフィンインターポリマーのその 10 パーセント以内にあるコモノマーのモル含有量 (ポリマー全体に基づく) を有する；又は

- (v) エチレン含有量を GPC - IR により測定される分子量の対数に対してプロットした線が、4 以下の傾き絶対値 m を有するように、エチレン含有量 (重量%) と分子量の対数の間の関係を有し；かつ、

- (d) 油中エチレン / α - オレフィンインターポリマーの 1.0 重量% 溶液又はドデカン中 1.5 重量% 溶液の濁度測定値が、比較用コポリマーの濁度測定値以下であり、前記比較用コポリマーは、55 超で ± 5 J / g 以内の同じ DSC エンタルピー (J / g)、及び 10 % 以内の同じ総エチレン含有量を有するエチレン / α - オレフィンインターポリマー。

【請求項 2】

約 55 重量% ~ 約 75 重量% の範囲の量のエチレンを含む、請求項 1 に記載のエチレン / α - オレフィンインターポリマー。

【請求項 3】

約 60 重量% ~ 約 73 重量% の範囲の量のエチレンを含む、請求項 1 に記載のエチレン / α - オレフィンインターポリマー。

【請求項 4】

ハードセグメントが、約 60 重量% ~ 約 95 重量% の範囲の量のエチレンを含む、請求項 1 又は 2 に記載のエチレン / α - オレフィンインターポリマー。

【請求項 5】

ハードセグメントが、約 70 重量% ~ 約 85 重量% の範囲の量のエチレンを含む、請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載のエチレン / α - オレフィンインターポリマー。

【請求項 6】

約 - 25 ~ 約 100 の範囲の T_m を有する、請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載のエチレン / α - オレフィンインターポリマー。

【請求項 7】

約 30 ~ 約 80 の範囲の T_m を有する、請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載のエチレン / α - オレフィンインターポリマー。

10

20

30

40

50

【請求項 8】

約 35 ~ 約 75 の範囲の T_m を有する、請求項 1 から 7 のいずれか一項に記載のエチレン / α - オレフィンインターポリマー。

【請求項 9】

コモノマー総重量パーセントがエチレン / α - オレフィンインターポリマーのその 10 重量 % 以内である比較用ランダムコポリマーの T_m よりも低い T_m を有する、請求項 1 から 8 のいずれか一項に記載のエチレン / α - オレフィンインターポリマー。

【請求項 10】

油中エチレン / α - オレフィンインターポリマーの 1.0 重量 % 溶液又はドデカン中 1.5 重量 % 溶液の濁度が、1.5 NTU 未満であり、DSC エンタルピーが 55 超で 2 J / g 未満である、請求項 1 から 9 のいずれか一項に記載のエチレン / α - オレフィンインターポリマー。

【発明の詳細な説明】

【関連出願への相互参照】

【0001】

本出願は、参照によりその全体が本明細書に組み込まれる、2007 年 7 月 13 日出願の米国特許仮出願第 60 / 949,670 号、代理人整理番号 65862 に対する優先権を主張する。本出願は、全て既に出願され、優先出願を伴い、代理人整理番号 66257、66258 及び 66259 を有する、以下の米国特許出願第 60 / 949,698 号；第 60 / 949,690 号及び第 60 / 949,702 号に関連し、それらは全て参照により本明細書に組み込まれる。

【技術分野】

【0002】

本発明は、低結晶化度ハードブロックを含むエチレン / α - オレフィンインターポリマーに関する。

【背景技術】

【0003】

ブロックコポリマーは、異なった種類の配列に共有結合した同じモノマー単位の配列（「ブロック」）を含む。ブロックは多様な方法で、例えば、ジブロック構造の A - B 及びトリブロック構造の A - B - A（ここで、A は 1 つのブロックを表し、B は異なるブロックを表す）などで接続され得る。マルチブロックコポリマーでは、A 及び B は多数の異なる方法で接続され、複数回反復され得る。異なる種類の追加のブロックをさらに含むこともできる。マルチブロックコポリマーは、線状マルチブロックポリマー又はマルチブロック星型ポリマー（全てのブロックが同じ原子もしくは化学部分に結合するもの）のいずれかであってもよい。

【0004】

ブロックコポリマーは、異なる化学組成の 2 又はそれ以上のポリマー分子が端と端で共有結合している場合に生成される。幅広い種類のブロックコポリマー構造 (architecture) が可能であるが、大部分のブロックコポリマーは、実質的に結晶性もしくはガラス質の硬質可塑性ブロックの弾性ブロックへの共有結合を含み、熱可塑性エラストマーが形成される。その他のブロックコポリマー、例えばゴム - ゴム（エラストマー - エラストマー）、ガラス - ガラス、及びガラス - 結晶性のブロックコポリマーなども可能であり、商業的な重要性を有し得る。

【0005】

ブロックコポリマーを作成する一方法は、「リビングポリマー」を製造することである。典型的なチーグラ・ナッタ重合法とは異なり、リビング重合法は開始段階及び成長段階のみを伴い、鎖連鎖停止副反応を基本的に含まない。これにより、ブロックコポリマー中に、望ましい、予め決定され、かつ十分に制御された構造を合成することが可能になる。「リビング」系で作出したポリマーは、狭分子量分布又は超狭分子量分布を有し、基本的に単分散である（すなわち分子量分布が基本的に 1 つである）。リビング触媒系は、成

10

20

30

40

50

長速度と同等か成長速度を超える開始速度、及び、停止反応又は移動反応の不在を特徴とする。その上、これらの触媒系は、単一の種類の活性部位の存在を特徴とする。重合プロセスにおいて高収率のブロックコポリマーを製造するために、触媒は十分な程度のリビング特性を示す必要がある。

【 0 0 0 6 】

ブタジエン - イソプレンブロックコポリマーは、逐次モノマー付加技法を用いるアニオン性重合を介して合成されている。逐次付加では、特定量の一種類のモノマーを触媒に接触させる。第 1 のこのようなモノマーが実質的に消滅するまで反応して第 1 のブロックを形成するとすぐに、特定量の第 2 のモノマーもしくはモノマー種を導入して反応させて第 2 のブロックを形成する。このプロセスは、同じ又は他のアニオン重合可能なモノマーを用いて繰り返すことができる。しかし、エチレン及び他の α - オレフィン、例えば、プロピレン、ブテン、1 - オクテンなどは、アニオン技法により直接ブロック重合されない。

エチレン及び α - オレフィンに基づき、低結晶化度ハードブロックを有するブロックコポリマーを製造することは有用であると思われる。

【 発明の概要 】

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 7 】

本発明は、ハードセグメント及びソフトセグメントを含むエチレン / α - オレフィンインターポリマーを提供し、上記エチレン / α - オレフィンインターポリマーは：

【 0 0 0 8 】

(a) 約 1 . 7 ~ 約 3 . 5 の M_w / M_n を有し；

【 0 0 0 9 】

(b) ハードセグメント中の全モノマー含有量に基づいて 6 0 重量 % ~ 9 5 重量 % の範囲のハードセグメント中のエチレン含有量を有し；

(c) (i) 少なくとも 4 0 % の量のハードセグメント、少なくとも 1 つの融点 T_m ()、及び重量パーセントで表されるエチレン量、 C_2 重量 % を有し、上記 T_m 及び C_2 重量 % の数値は次の関係に対応する：

9 0 T_m 4 . 1 2 7 6 (C_2 重量 %) - 2 4 4 . 7 6 ; 又は

(i i) 4 0 % 未満のハードセグメント組成、少なくとも 1 つの融点 T_m ()、及び重量パーセントで表されるエチレン量、 C_2 重量 % を有し、上記 T_m 及び C_2 重量 % の数値は次の関係に対応する：

8 0 T_m 4 . 1 2 7 6 (C_2 重量 %) - 2 6 4 . 9 5 ; 又は

(i i i) 0 より大きく約 1 . 0 以下の平均ブロックインデックス及び約 1 . 3 より大きい分子量分布 M_w / M_n により特徴づけられる；又は

(i v) 低温 T R E F を用いて分画された場合に 0 ~ 1 3 0 の間で溶離する分子画分を有し、上記画分が、同じ温度範囲で溶離する比較用ランダムエチレンインターポリマー画分のコモノマーのモル含有量よりも少なくとも 5 パーセント高いコモノマーのモル含有量を有することを特徴とし、上記比較用ランダムエチレンインターポリマーは、同じコモノマーを有し、さらに溶融指数、密度を有し、さらにエチレン / α - オレフィンインターポリマーのその 1 0 パーセント以内のコモノマーのモル含有量 (ポリマー全体に基づく) を有する；又は

(v) エチレン含有量を G P C - I R により測定される分子量の対数に対してプロットした線が、4 以下の傾き絶対値 m を有するように、エチレン含有量 (重量 %) と分子量の対数の間の関係を有し；かつ、

(d) 油中エチレン / α - オレフィンインターポリマーの 1 . 0 重量 % 溶液又はドデカン中 1 . 5 重量 % 溶液の濁度測定値が、比較用コポリマーの濁度測定値以下であり、上記比較用コポリマーは、5 5 超で $\pm 5 J / g$ 以内の同じ D S C エンタルピー (J / g)、及び 1 0 % 以内の同じ総エチレン含有量を有する。

エチレン / α - オレフィンインターポリマーは、上記の特徴の 1 つ又は任意の組合せを有し得る。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 0 】

一実施形態では、エチレン / α - オレフィンインターポリマーは、(a) T R E F を用いて分画した場合に、0 ~ 1 3 0 の間で溶離する少なくとも 1 つの分子画分を有し、上記画分は、少なくとも 0 . 5 かつ約 1 以下のブロックインデックス及び約 1 . 3 より大きい分子量分布 M_w / M_n を有することを特徴とするか、又は (b) 0 より大きく約 1 . 0 以下の平均ブロックインデックス及び約 1 . 3 より大きい分子量分布 M_w / M_n を有する。

【 0 0 1 1 】

一実施形態では、エチレン / α - オレフィンインターポリマーは、少なくともハードブロック (又はセグメント) 及び少なくともソフトブロック (又はセグメント) を含むランダムブロックコポリマーである。さらに、ランダムブロックコポリマーは、複数のハードブロック及び複数のソフトブロックを含むことができ、上記ハードブロック及びソフトブロックはポリマー鎖中にランダムに分布することができる。

10

【 0 0 1 2 】

一実施形態では、エチレン / α - オレフィンインターポリマー中で用いられる α - オレフィン、は、スチレン、プロピレン、1 - ブテン、1 - ヘキセン、1 - オクテン、4 - メチル - 1 - ペンテン、ノルボルネン、1 - デセン、1 , 5 - ヘキサジエン、又はそれらの組合せである。

【 0 0 1 3 】

もう一つの実施形態では、エチレン / α - オレフィンインターポリマーの溶融指数は、A S T M D - 1 2 3 8、条件 1 9 0 / 2 . 1 6 k g に従って測定して約 0 . 1 ~ 約 2 0 0 0 g / 1 0 分、約 2 ~ 約 1 5 0 0 g / 1 0 分、約 2 ~ 約 1 0 0 0 g / 1 0 分又は約 2 ~ 約 5 0 0 g / 1 0 分の範囲である。

20

【 0 0 1 4 】

本発明のさらなる態様ならびに本発明の様々な実施形態の特徴及び特性は、以下の説明とともに明らかとなる。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 1 5 】

【 図 1 】 本発明のハードセグメントが大半であるコポリマーならびに比較例に関する、 T_m の C_2 重量 % に対するプロットを示す図である。

30

【 0 0 1 6 】

【 図 2 】 本発明のソフトセグメントが大半であるコポリマーならびに比較例に関する、 T_m の C_2 重量 % に対するプロットを示す図である。

【 0 0 1 7 】

【 図 3 】 実施例 1 ならびに比較例 A 及び D についての G P C - I R データのプロットを示す図である。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 1 8 】

一般的定義

「ポリマー」とは、同じ種類であるか異なる種類であるかに関わらず、モノマーを重合することにより調製されるポリマー化合物を意味する。一般名の「ポリマー」は、用語「ホモポリマー」、「コポリマー」、「ターポリマー」、ならびに「インターポリマー」を包含する。

40

【 0 0 1 9 】

「インターポリマー」とは、少なくとも 2 つの異なる種類のモノマーの重合により調製されるポリマーを意味する。一般名の「インターポリマー」には、用語「コポリマー」(通常、2 種類の異なるモノマーから調製されるポリマーをさすために用いられる) ならびに用語「ターポリマー」(通常、3 種類の異なるモノマーから調製されるポリマーをさすために用いられる) が含まれる。4 又はそれ以上の種類のモノマーを重合することにより作成されるポリマーも包含される。

50

【 0 0 2 0 】

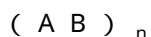
用語「エチレン / α - オレフィンインターポリマー」は、一般に、エチレン及び3個又はそれ以上の炭素原子を有する α - オレフィンを含むポリマーをさす。好ましくは、エチレンは、ポリマー全体の大半 (majority) のモル分率を含む、すなわち、エチレンは、ポリマー全体の少なくとも約50モルパーセントを含む。より好ましくは、エチレンは、少なくとも約60モルパーセント、少なくとも約70モルパーセント、又は少なくとも約80モルパーセントを含み、ポリマー全体の実質的な残部は好ましくは3個又はそれ以上の炭素原子を有する α - オレフィンである、少なくとも1種類のその他のモノマーを含む。多くのエチレン / プロピレンコポリマーに関して、好ましい組成は、ポリマーの重量に基づいて約55重量% ~ 約75重量%の範囲、好ましくは約60重量% ~ 約73重量%の範囲のエチレン含有量を含む。一部の実施形態では、エチレン / α - オレフィンインターポリマーは、低収量又は少量で、あるいは化学的プロセスの副生成物として生成されるものを含まない。エチレン / α - オレフィンインターポリマーは1つ又はそれ以上のポリマーとブレンドすることができるが、製造されたままのエチレン / α - オレフィンインターポリマーは実質的に純粋であり、多くの場合、重合プロセスの反応生成物の主成分を構成する。

10

【 0 0 2 1 】

エチレン / α - オレフィンインターポリマーは、エチレン及び1つ又はそれ以上の共重合可能な α - オレフィンモノマーを重合形態で含み、化学的特性又は物理的特性の異なる2種又はそれ以上の重合したモノマー単位の複数のブロック又はセグメントにより特徴づけられる。つまり、エチレン / α - オレフィンインターポリマーは、ブロックインターポリマー、好ましくはマルチブロックインターポリマーもしくはコポリマーである。用語「インターポリマー」及び「コポリマー」は本明細書において同義的に用いられる。一部の実施形態では、マルチブロックコポリマーは、次式で表され得る：

20



式中、 n は、少なくとも1、好ましくは1よりも大きい整数、例えば2、3、4、5、10、15、20、30、40、50、60、70、80、90、100、又はそれより大きい整数であり、「A」は、ハードブロックもしくはセグメントを表し、「B」は、ソフトブロックもしくはセグメントを表す。好ましくは、AとBは、実質的に分枝した、又は実質的に星形の様式とは違って、実質的に線状の様式で連結される。その他の実施形態では、Aブロック及びBブロックは、ポリマー鎖に沿ってランダムに分布する。言い換えれば、ブロックコポリマーは通常以下のような構造を有さない。

30



さらにその他の実施形態では、ブロックコポリマーは、通常、異なるモノマーを含む第3のタイプのブロックを有さない。なおその他の実施形態では、ブロックA及びブロックBの各々は、ブロック内に実質的にランダムに分布したモノマー又はモノマーを有する。言い換えれば、ブロックAもブロックBも、2又はそれ以上の相異なる組成のサブセグメント (又はサブブロック)、例えば、ブロックの残りの部分とは実質的に異なる組成を有する先端セグメントなどを含まない。

40

【 0 0 2 2 】

マルチブロックポリマーは、一般に様々な量の「ハード」及び「ソフト」セグメントを含む。「ハード」セグメントとは、エチレンが、ポリマーの重量に基づいて約60重量% ~ 約95重量%の範囲、好ましくは約70重量% ~ 約85重量%の量で存在する重合単位のブロックをさす。一方、「ソフト」セグメントとは、モノマー含有量 (エチレン以外のモノマーの含有量) が、ポリマーの重量に基づいて約30重量% ~ 約80重量%の範囲、好ましくは約35重量% ~ 約80重量%の範囲の重合単位のブロックをさす。

40

【 0 0 2 3 】

ソフトセグメントは、多くの場合、ブロックインターポリマー中に、ブロックインターポリマーの総重量の約1重量パーセント ~ 約99重量パーセント、好ましくはブロックインターポリマーの総重量の約5重量パーセント ~ 約95重量パーセント、約10重量パー

50

セント～約 90 重量パーセント、約 15 重量パーセント～約 85 重量パーセント、約 20 重量パーセント～約 80 重量パーセント、約 25 重量パーセント～約 75 重量パーセント、約 30 重量パーセント～約 70 重量パーセント、約 35 重量パーセント～約 65 重量パーセント、約 40 重量パーセント～約 60 重量パーセント、又は約 45 重量パーセント～約 55 重量パーセントで存在し得る。逆に、ハードセグメントは、同様の範囲で存在し得る。ポリマーは、存在するハードセグメントの量が 40 % を超える場合に大半のハードセグメントを有すると言われ、ソフトセグメントの量が 60 % 未満である場合に大半のソフトセグメントを有すると言われる。ソフトセグメントの重量百分率及びハードセグメントの重量百分率は、DSC 又は NMR から得たデータをもとに計算することができる。このような方法及び計算は、コリン・L・P・シャーン、ロニー・Hazlitt の名前で Dow Global Technologies Inc. に帰属する 2006 年 3 月 15 日出願の、米国特許出願第 11/376,835 号、米国特許出願公開第 2006-0199930 号、標題「エチレン/ α -オレフィンブロックインターポリマー(Ethylene/ α -Olefin Block Interpolymers)」に開示されており、その開示は参照によりその全体が本明細書に組み込まれる。

10

【0024】

用語「結晶性」とは、用いられる場合、示差走査熱量測定(DSC)又は同等技法で測定される一次転移点又は結晶融点(T_m)を有するポリマーをさす。この用語は用語「半結晶性」と同義的に用いられ得る。用語「非結晶性」とは、示差走査熱量測定(DSC)又は同等技法で測定される結晶融点を欠くポリマーをさす。

20

【0025】

用語「マルチブロックコポリマー」又は「セグメント化コポリマー」とは、好ましくは線状様式で連結された、2又はそれ以上の化学的に別個の領域又はセグメント(「ブロック」と称される)を含むポリマー、つまり、垂れ下がったり接ぎ木されたりした形ではなく、重合したエチレン官能基に関して端と端を連結された、化学的に区別される単位を含むポリマーをさす。好ましい実施形態では、ブロックは、それに組み込まれているモノマーの量又は種類、密度、結晶化度の量、このような組成のポリマーに起因する微結晶サイズ、立体規則性の種類又は程度(アイソタクチック又はシンジオタクチック)、位置規則性又は位置不規則性、長鎖分枝又は超分枝を含む分枝の量、均質性、あるいはその他の任意の化学的もしくは物理的特性の点で異なる。マルチブロックコポリマーは、双方の多分散指数(PDI又はM_w/M_n)の特有の分布、ブロック長分布、及び/又はコポリマーを作成する特有の方法に起因するブロック数分布により特徴付けられる。より具体的には、連続法で製造される場合、ポリマーは、1.7～2.9、好ましくは1.8～2.5、より好ましくは1.8～2.2、最も好ましくは1.8～2.1のPDIを有することが望ましい。回分法又は半回分法で製造される場合、ポリマーは1.0～2.9、好ましくは1.3～2.5、より好ましくは1.4～2.0、最も好ましくは1.4～1.8のPDIを有する。

30

【0026】

以下の説明において、本明細書に開示される全ての数字は、「約」又は「約」という語がそれに関連して使われていようとなかろうと、近似値である。それらは1パーセント、2パーセント、5パーセント、又は、時には10～20パーセント異なり得る。下限値R^L及び上限値R^Uを有する数値範囲が開示される場合はいつでも、その範囲内の任意の数

40

が具体的に開示される。特に、次の範囲内の数が具体的に開示される：

$R = R^L + k \cdot (R^U - R^L)$ 、式中、kは1パーセントから100パーセントの範囲の増分1パーセントの変数である、すなわち、kは1パーセント、2パーセント、3パーセント、4パーセント、5パーセント、...、50パーセント、51パーセント、52パーセント、...、95パーセント、96パーセント、97パーセント、98パーセント、99パーセント、又は100パーセントである。さらに、上記で定義される2つのRの数により規定される任意の数値範囲も具体的に開示される。

【0027】

50

低結晶化度ハードブロックを含有するエチレン/ α -オレフィンインターポリマーは、100未満の融点を有するハードブロックを有するポリマーである。これらのポリマーは、高融点ブロックコポリマーとは、それらの主な用途がポリマーブレンド成分の相溶化(compatibilization)のため、かつ/又は溶媒及び油中のポリマーの溶解度を改良するためであるという点で異なる。適用には、油粘度調整剤、熱可塑性オレフィン耐衝撃性改良剤及び相溶化剤、エラストマー架橋及びヒートシールポリマーが含まれる。これらなどの適用には、熱硬化性及びヒートシール作業のために低温であるが広い範囲の温度を有するポリマーが必要とされる。

【0028】

本明細書には、ハードセグメント及びソフトセグメントを含むエチレン/ α -オレフィンインターポリマーが開示され、上記エチレン/ α -オレフィンインターポリマーは：

【0029】

(a) 約1.7～約3.5の M_w/M_n を有し；

【0030】

(b) ハードセグメント中の全モノマー含有量に基づいて60重量%～95重量%の範囲のハードセグメント中のエチレン含有量を有し；

(c) (i) 少なくとも40%のハードセグメント組成、少なくとも1つの融点 T_m ()、及び重量パーセントで表されるエチレン量、 C_2 重量%を有し、上記 T_m 及び C_2 重量%の数値は次の関係に対応する：

90 T_m 4.1276 (C_2 重量%) - 244.76；又は

(ii) 40%未満のハードセグメント組成、少なくとも1つの融点 T_m ()、及び重量パーセントで表されるエチレン量、 C_2 重量%を有し、上記 T_m 及び C_2 重量%の数値は次の関係に対応する：

80 T_m 4.1276 (C_2 重量%) - 264.95；又は

(iii) 0より大きく約1.0以下の平均ブロックインデックス及び約1.3より大きい分子量分布 M_w/M_n により特徴づけられる；又は

(iv) 低温TREFを用いて分画された場合に0～130の間で溶離する分子画分を有し、上記画分が、同じ温度範囲で溶離する比較用ランダムエチレンインターポリマー画分のコモノマーのモル含有量よりも少なくとも5パーセント高いコモノマーのモル含有量を有することを特徴とし、上記比較用ランダムエチレンインターポリマーは、同じコモノマーを有し、さらに溶融指数、密度を有し、さらにエチレン/ α -オレフィンインターポリマーのその10パーセント以内にあるコモノマーのモル含有量(ポリマー全体に基づく)を有する；又は

(v) エチレン含有量をGPC-IRにより測定される分子量の対数に対してプロットした線が、4以下の傾き絶対値 m を有するように、エチレン含有量(重量%)と分子量の対数の間の関係を有し；かつ、

(d) 油中エチレン/ α -オレフィンインターポリマーの1.0重量%溶液又はドデカン中1.5重量%溶液の濁度測定値が、比較用コポリマーの濁度測定値以下であり、上記比較用コポリマーは、55超で ± 5 J/g以内、好ましくは ± 2.5 J/g以内の同じDSCエンタルピー(J/g)を有する。

エチレン/ α -オレフィンインターポリマーは、上記の特徴の1つ又は任意の組合せを有し得る。

【0031】

エチレン/ α -オレフィンインターポリマー

本発明の実施形態で用いられるエチレン/ α -オレフィンインターポリマー(「本発明のインターポリマー」又は「本発明のポリマー」とも称される)は、エチレン及び1つ又はそれ以上の共重合可能な α -オレフィンコモノマーを重合形態で含み、化学的特性又は物理的特性の異なる2種又はそれ以上の重合したモノマー単位の複数のブロック又はセグメント(ブロックインターポリマー)、好ましくはマルチブロックコポリマーにより特徴づけられる。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 2 】

一部の実施形態では、マルチブロックコポリマーは、ポアソン分布よりもシュルツ・フローリー分布にあてはまるPDIを保有する。コポリマーは、多分散性ブロック分布と多分散性ブロックサイズ分布との両方を有し、かつブロック長の最確分布を保有するとさらに特徴付けられる。好ましいマルチブロックコポリマーは、末端ブロックを含む、4又はそれ以上のブロック又はセグメントを含むマルチブロックコポリマーである。より好ましくは、コポリマーには、末端ブロックを含む、少なくとも5、10又は20ブロック又はセグメントが含まれる。

【 0 0 3 3 】

一態様では、エチレン/ α -オレフィンインターポリマーは、昇温溶離分別(「TREF」)を用いて分画される場合に0 ~ 130 の間で溶離する分子画分を有し、上記画分は、同じ温度範囲で溶離する比較用ランダムエチレンインターポリマー画分のコモノマーのモル含有量よりも高い、好ましくは少なくとも5パーセント高い、より好ましくは少なくとも10パーセント高いコモノマーのモル含有量を有することを特徴とし、この際、比較用ランダムエチレンインターポリマーは同じコモノマーを含み、さらに溶融指数、密度を有し、さらにブロックインターポリマーのその10パーセント以内のコモノマーのモル含有量(ポリマー全体に基づく)を有する。好ましくは、比較用インターポリマーの M_w/M_n もブロックインターポリマーの M_w/M_n の10パーセント以内であり、かつ/又は、比較用インターポリマーは、ブロックインターポリマーの10重量パーセント以内の総コモノマー含有量を有する。

【 0 0 3 4 】

コモノマー含有量は、任意の適した技法を用いて測定されてもよく、核磁気共鳴(「NMR」)分光法に基づく技法が好ましい。さらに、比較的幅の広いTREF曲線を有するポリマー又はポリマーのブレンドに関して、ポリマーは最初にTREFを用いて、各々が10 又はそれ以下の溶離温度範囲を有する画分に分画されることが望ましい。つまり、各溶離画分は、10 又はそれ以下の収集温度窓を有する。この技法によって、上記ブロックインターポリマーは、少なくとも1種の、比較用インターポリマーの対応する画分よりも高いコモノマーのモル含有量を有する、このような画分を有する。

【 0 0 3 5 】

別の態様では、本発明のポリマーは、好ましくはエチレン及び1つ又はそれ以上の共重合可能なコモノマーを重合形態で含み、化学的特性又は物理的特性の異なる2種又はそれ以上の重合したモノマー単位の複数のブロック(すなわち、少なくとも2ブロック)又はセグメントにより特徴付けられるオレフィンインターポリマー(ブロック化インターポリマー)、最も好ましくはマルチブロックコポリマーであって、0 ~ 130 の間に溶離する(が、個々の画分を収集及び/又は単離しない)ピーク(だが単なる分子画分ではない)を有し、上記ピークを特徴とする上記ブロックインターポリマーは、半値全幅(FWHM)面積計算を用いて拡大すると、赤外分光法により推定されるコモノマー含有量を有し、同じ溶離温度の半値全幅(FWHM)面積計算を用いて拡大される比較用ランダムエチレンインターポリマーピークのコモノマーの平均モル含有量よりも、好ましくは少なくとも5パーセント高い、より好ましくは少なくとも10パーセント高いコモノマーの平均モル含有量を有し、上記比較用ランダムエチレンインターポリマーは、同じコモノマーを有し、さらに溶融指数、密度を有し、さらに上記ブロック化インターポリマーのその10パーセント以内のコモノマーのモル含有量(ポリマー全体に基づく)を有する。好ましくは、比較用インターポリマーの M_w/M_n も、上記ブロック化インターポリマーの M_w/M_n の10パーセント以内であり、かつ/又は、比較用インターポリマーは上記ブロック化インターポリマーの総コモノマー含有量の10重量パーセント以内の総コモノマー含有量を有する。半値全幅(FWHM)計算は、ATREF赤外線検出器からのメチルのメチレンに対する応答面積の比 $[CH_3/CH_2]$ に基づき、この際、最も高い(最大)ピークはベースラインから特定され、次に、FWHM面積が決定される。ATREFピークを用いて測定される分布に関して、FWHM面積は、 T_1 と T_2 との間の曲線下面積とし

10

20

30

40

50

て規定され、 T_1 及び T_2 は、A T R E F の左側及び右側に、ピーク高さを 2 で除算し、次に A T R E F 曲線の左部分及び右部分と交差するベースラインに水平な線を引くことにより決定される。コモノマー含有量に対する校正曲線は、ランダムエチレン/ α -オレフィンコポリマーを用いて、NMR から得たコモノマー含有量を T R E F ピークの F W H M 面積比に対してプロットして作成される。この赤外線法に関して、校正曲線は、同じ関心対象のコモノマー種について生成される。本発明のポリマーの T R E F ピークのコモノマー含有量は、この校正曲線を参照することによりその T R E F ピークの F W H M メチル：メチレン面積比 $[CH_3 / CH_2]$ を用いて決定することができる。

【0036】

本明細書に記載される上記態様及び特性に加えて、本発明のポリマーは、1 つ又はそれ以上のさらなる特徴により特徴づけることができる。一態様では、本発明のポリマーは、好ましくはエチレン及び 1 つ又はそれ以上の共重合可能なコモノマーを重合形態で含み、化学的特性又は物理的特性の異なる 2 種又はそれ以上の重合したモノマー単位の複数のブロック又はセグメント（ブロックインターポリマー）、最も好ましくはマルチブロックコポリマーにより特徴づけられる、オレフィンインターポリマーである。上記ブロックインターポリマーは、T R E F 増分を用いて分画した場合に 0 ~ 130 の間で溶離する分子画分を有し、上記画分は、同じ温度範囲で溶離する比較用ランダムエチレンインターポリマー画分のコモノマーのモル含有量よりも高い、好ましくは少なくとも 5 パーセント高い、より好ましくは少なくとも 10、15、20 又は 25 パーセント高いコモノマーのモル含有量を有することを特徴とする。この際、上記比較用ランダムエチレンインターポリマーは、同じコモノマーを含み（好ましくは、それは同じコモノマーである）、さらに溶融指数、密度を有し、さらにブロック化インターポリマーのその 10 パーセント以内のコモノマーのモル含有量（ポリマー全体に基づく）を含む。好ましくは、比較用インターポリマーの M_w / M_n もブロック化インターポリマーの M_w / M_n の 10 パーセント以内であり、かつ/又は、比較用インターポリマーは、ブロック化インターポリマーの 10 重量パーセント以内の総コモノマー含有量を有する。

【0037】

一部の実施形態では、エチレン/ α -オレフィンインターポリマーは、その上に -25 ~ 100、好ましくは 30 ~ 80、より好ましくは 35 ~ 75 の範囲の T_m を有する。一部の実施形態では、それらは、15 ~ 50、30 ~ 45 又は 35 ~ 40 の範囲の T_m も有し得る。一部の実施形態では、インターポリマーは、10% 以内の同じ重量パーセントコモノマーを含む比較用ランダムコポリマーの T_m よりも低い T_m を有する。その上、一部の実施形態では、融解の終了は 100 未満、好ましくは 85 ~ 95 の範囲で起こる。

【0038】

本発明の一態様では、エチレン/ α -オレフィンインターポリマーは、大半のハードセグメントを有し、対応するランダムコポリマーの融解温度よりも高い融解温度を有する。別の態様では、エチレン/ α -オレフィンインターポリマーは、大半のソフトセグメントを有し、対応するランダムコポリマーの融解温度よりも低い融解温度を有する。

【0039】

本発明の別の態様では、エチレン/ α -オレフィンインターポリマーは、55 超で 5 J / g 以内の同じ積分した (integrated) D S C エンタルピー (J / g) を有するランダムポリマー又はポリマーのブレンドと比較される、油中エチレン/ α -オレフィンインターポリマーの 1.0 重量% 溶液又はドデカン中 1.5 重量% 溶液の濁度を有し、それは比較用ポリマー以下で $\pm 10\%$ 以内である。一部の態様では、本発明のインターポリマーは、1.5 N T U 未満の濁度及び 55 超で 2 J / g 未満の D S C エンタルピーを有する。

【0040】

エチレン/ α -オレフィンインターポリマーは、エチレン含有量を G P C - I R により測定される分子量の対数に対してプロットした線が 4 以下の傾き絶対値 m を有するような、エチレンと分子量の対数の間の関係を有する。また、本発明のインターポリマーは、同

ジエチレン総重量パーセントのポリマーブレンドの傾き絶対値よりも小さく、 $\pm 20\%$ 以内、好ましくは $\pm 10\%$ 以内、より好ましくは $\pm 5\%$ 以内の傾き絶対値 m を有する。

【0041】

本発明の一実施形態では、エチレン/ α -オレフィンインターポリマーは、 30 超で 7.5 J/g より大きい積分した (integrated) DSC エンタルピー (J/g) を有し、 1.7 よりも大きい MWD を有し、TREF 増分を用いて分画した場合に $10 \sim 130$ の間で溶離する分子画分を有し、上記画分は、同じ温度範囲で溶離する比較用ランダムエチレンインターポリマー画分のコモノマーのモル含有量よりも高い、好ましくは少なくとも 5 パーセント高い、より好ましくは少なくとも 10 、 15 、 20 又は 25 パーセント高いコモノマーのモル含有量を有することを特徴とする。この際、上記比較用ランダムエチレンインターポリマーは、同じコモノマー (好ましくはそれは同じコモノマーである) を含み、さらに溶融指数、密度を有し、さらに、ブロック化インターポリマーのその 10 パーセント以内のコモノマーのモル含有量 (ポリマー全体に基づく) を含む。さらに、本発明のポリマーの油中 (Exxon FN1365 100LP Base Oil) 1 重量% 溶液の室温濁度は、 10 NTU 未満、好ましくは 5 NTU 未満、最も好ましくは 3 NTU 未満である。

10

【0042】

赤外線検出器による ATREF ピークコモノマー組成測定

TREF ピークのコモノマー組成は、Polymer Char, Valencia, Spain より入手できる IR4 赤外線検出器を用いて測定することができる (<http://www.polymerchar.com/>)。

20

【0043】

検出器の「組成モード」は、測定センサー (CH_2) 及び組成センサー (CH_3) を装備しており、これは $2800 \sim 3000 \text{ cm}^{-1}$ の領域における狭帯域固定型赤外線フィルタである。測定センサーは、ポリマー上のメチレン (CH_2) カーボン (これは、溶液中のポリマー濃度に直接関係する) を検出し、一方、組成センサーは、ポリマーのメチル (CH_3) 基を検出する。組成シグナル (CH_3) を測定シグナル (CH_2) で除算した数学的比率は、溶液中の測定されるポリマーのコモノマー含有量に敏感であり、その応答は、公知のエチレン α -オレフィンコポリマー標準品で校正される。

【0044】

ATREF 装置とともに検出器を用いると、TREF プロセス中に溶離したポリマーの濃度 (CH_2) 及び組成 (CH_3) シグナル応答の両方が得られる。ポリマー特異的な校正は、既知のコモノマー含有量 (好ましくは NMR によって測定されたもの) を有するポリマーについて CH_3 対 CH_2 の面積比を測定することによって作成され得る。ポリマーの ATREF ピークのコモノマー含有量は、個々の CH_3 及び CH_2 応答に対する面積の比の基準校正を適用することにより推定することができる (すなわち、コモノマー含有量に対する面積比 $\text{CH}_3 / \text{CH}_2$)。

30

【0045】

ピーク面積は、適切なベースラインを適用して TREF クロマトグラムからの個々のシグナル応答を積分した後、半値全幅 (FWHM) 計算を用いて算出することができる。半値全幅 (FWHM) 計算は、ATREF 赤外線検出器からのメチルのメチレンに対する応答面積の比 [$\text{CH}_3 / \text{CH}_2$] に基づき、この際、最も高い (最大) ピークはベースラインから特定され、次に、FWHM 面積が決定される。ATREF ピークを用いて測定される分布に関して、FWHM 面積は、 T_1 と T_2 との間の曲線下面積として規定され、 T_1 及び T_2 は、ATREF の左側及び右側に、ピーク高さを 2 で除算し、次に ATREF 曲線の左部分及び右部分と交差するベースラインに水平な線を引くことにより決定される。

40

【0046】

この ATREF - 赤外法においてポリマーのコモノマー含有量を測定するための赤外分光法の適用は、原理上は、以下の参考文献: Markovich, Ronald P.; Hazlitt, Lonnie G.; Smith, Linley; 「Development of gel-permeation chromatography-Fourier transform

50

infrared spectroscopy for characterization of ethylene-based polyolefin copolymers」. Polymer Materials Science and Engineering(1991), 65, 98-100;及び Deslauriers, P. J.; Rohlfing, D. C.; Shieh, E. T.; 「Quantifying short chain branching microstructures in ethylene-1-olefin copolymers using size exclusion chromatography and Fourier transform infrared spectroscopy(SEC-FTIR)」, Polymer(2002), 43, 59-170、に記載されるような G P C / F T I R システムの適用と同様であり、両文献とも、参照によりその全体が本明細書に組み込まれる。

【 0 0 4 7 】

その他の実施形態では、本発明のエチレン / α - オレフィンインターポリマーは、0 より大きく約 1 . 0 以下の平均ブロックインデックス A B I、及び約 1 . 3 より大きい分子量分布 M_w / M_n により特徴づけられる。平均ブロックインデックス A B I は、5 の増分で、2 0 ~ 1 1 0 の分取 T R E F で得られる各々のポリマー画分に対するブロックインデックス (「 B I 」) の重量平均である：

$$A B I = \sum (w_i B I_i)$$

式中、 $B I_i$ は、分取 T R E F で得られる本発明のエチレン / α - オレフィンインターポリマーの i 番目の画分に対するブロックインデックスであり、 w_i は、 i 番目の画分の重量百分率である。

【 0 0 4 8 】

各ポリマー画分に関して、B I は、次の 2 つの方程式の 1 つにより規定される (両方程式には同じ B I 値を与える)：

【 化 1 】

$$B I = \frac{1/T_X - 1/T_{XO}}{1/T_A - 1/T_{AB}} \text{ or } B I = -\frac{\ln P_X - \ln P_{XO}}{\ln P_A - \ln P_{AB}}$$

式中、 T_X は、 i 番目の画分に対する分取 A T R E F 溶離温度であり (好ましくはケルビンで表される)、 P_X は、 i 番目の画分に対するエチレンモル分率であり、上記のように N M R 又は I R により測定することができる。 $P_{A B}$ は、(分画前の)エチレン / α - オレフィンインターポリマー全体のエチレンモル分率であり、これも N M R 又は I R により測定することができる。 T_A 及び P_A は、A T R E F 溶離温度及び純粋な「ハードセグメント」(インターポリマーの結晶性のセグメントをさす)のエチレンモル分率である。一次近似として、 T_A 値及び P_A 値は、「ハードセグメント」の実際の値が入手できない場合は、高密度ポリエチレンホモポリマーの値に設定される。本明細書において行われる計算に関して、 T_A は、3 7 2 ° K であり、 P_A は 1 である。

【 0 0 4 9 】

$T_{A B}$ は、同じ組成であり、 $P_{A B}$ のエチレンモル分率を有するランダムコポリマーに対する A T R E F 温度である。 $T_{A B}$ は、次の方程式から計算することができる：

$$\ln P_{A B} = \alpha / T_{A B} + \beta$$

式中、 α 及び β は、多数の既知のランダムエチレンコポリマーを用いる較正により決定され得る 2 つの定数である。 α 及び β が、機器によって異なる可能性があることに留意すべきである。さらに、関心対象のポリマー組成を用いて、かつ上記画分に類似の分子量範囲で、それら自身の較正曲線を作成する必要がある。分子量による効果は僅かである。較正曲線が類似の分子量範囲から得られるならば、このような効果は基本的に無視してもよ

10

20

30

40

50

い。一部の実施形態では、ランダムエチレンコポリマーは、次の関係を満たす：

$$\ln P = -237.83 / T_{ATREF} + 0.639$$

T_{XO} は、同じ組成でエチレンモル分率 P_X を有するランダムコポリマーに対する $ATREF$ 温度である。 T_{XO} は、 $\ln P_X = \alpha / T_{XO} + \beta$ から計算することができる。逆に、 P_{XO} は、同じ組成で $ATREF$ 温度 T_X を有するランダムコポリマーに対するエチレンモル分率であり、 $\ln P_{XO} = \alpha / T_X + \beta$ から計算することができる。

【0050】

ひとたび各分取 $TREF$ 画分に対するブロックインデックス (BI) が得られれば、ポリマー全体に対する重量平均ブロックインデックス、 ABI を計算することができる。一部の実施形態では、 ABI は、0 より大きく約 0.3 未満、又は約 0.1 ~ 約 0.3 である。その他の実施形態では、 ABI は、約 0.3 より大きく約 1.0 以下である。好ましくは、 ABI は、約 0.4 ~ 約 0.7、約 0.5 ~ 約 0.7、又は約 0.6 ~ 約 0.9 の範囲内であるべきである。一部の実施形態では、 ABI は、約 0.3 ~ 約 0.9、約 0.3 ~ 約 0.8、又は約 0.3 ~ 約 0.7、約 0.3 ~ 約 0.6、約 0.3 ~ 約 0.5、又は約 0.3 ~ 約 0.4 の範囲内である。その他の実施形態では、 ABI は、約 0.4 ~ 約 1.0、約 0.5 ~ 約 1.0、又は約 0.6 ~ 約 1.0、約 0.7 ~ 約 1.0、約 0.8 ~ 約 1.0、又は約 0.9 ~ 約 1.0 の範囲内である。

【0051】

本発明のエチレン / α - オレフィンインターポリマーのもう一つの特徴は、本発明のエチレン / α - オレフィンインターポリマーが、分取 $TREF$ により得ることのできる少なくとも 1 つのポリマー画分を含むことであり、この際、上記画分は、約 0.1 より大きく約 1.0 以下のブロックインデックス、約 1.3 より大きい分子量分布 M_w / M_n を有する。一部の実施形態では、上記ポリマー画分のブロックインデックスは、約 0.6 より大きく約 1.0 以下、約 0.7 より大きく約 1.0 以下、約 0.8 より大きく約 1.0 以下、又は約 0.9 より大きく約 1.0 以下である。その他の実施形態では、上記ポリマー画分のブロックインデックスは、約 0.1 より大きく約 1.0 以下、約 0.2 より大きく約 1.0 以下、約 0.3 より大きく約 1.0 以下、約 0.4 より大きく約 1.0 以下、又は約 0.4 より大きく約 1.0 以下である。さらにその他の実施形態では、上記ポリマー画分のブロックインデックスは、約 0.1 より大きく約 0.5 以下、約 0.2 より大きく約 0.5 以下、約 0.3 より大きく約 0.5 以下、又は約 0.4 より大きく約 0.5 以下である。なおその他の実施形態では、上記ポリマー画分のブロックインデックスは、約 0.2 より大きく約 0.9 以下、約 0.3 より大きく約 0.8 以下、約 0.4 より大きく約 0.7 以下、又は約 0.5 より大きく約 0.6 以下である。

【0052】

エチレン及び α - オレフィンのコポリマーに関して、本発明のポリマーは、好ましくは (1) 少なくとも 1.3、より好ましくは少なくとも 1.5、少なくとも 1.7、又は少なくとも 2.0、最も好ましくは少なくとも 2.6 であり、最大値 5.0 以下、より好ましくは最大 3.5 以下、特に最大 2.7 以下の PDI ；(2) $80 J/g$ 又はそれ以下の融解熱；(3) 少なくとも 50 重量パーセントのエチレン含有量；(4) - 25 未満、より好ましくは - 30 未満のガラス転移温度 T_g 、及び / 又は (5) 唯一の T_m を保有する。

【0053】

さらに、エチレン / α - オレフィンインターポリマーは、0.01 ~ 2000 g / 10 分、好ましくは 0.01 ~ 1000 g / 10 分、より好ましくは 0.01 ~ 500 g / 10 分、そして特に 0.01 ~ 100 g / 10 分の溶融指数 I_2 を有し得る。特定の実施形態では、エチレン / α - オレフィンインターポリマーは、0.01 ~ 10 g / 10 分、0.5 ~ 50 g / 10 分、1 ~ 30 g / 10 分、1 ~ 6 g / 10 分又は 0.3 ~ 10 g / 10 分の溶融指数 I_2 を有し得る。特定の実施形態では、エチレン / α - オレフィンポリマーに対する溶融指数は、1 g / 10 分、3 g / 10 分又は 5 g / 10 分である。

【0054】

10

20

30

40

50

ポリマーは、 $1,000\text{ g/mol} \sim 5,000,000\text{ g/mol}$ 、好ましくは $1,000\text{ g/mol} \sim 1,000,000\text{ g/mol}$ 、より好ましくは $10,000\text{ g/mol} \sim 500,000\text{ g/mol}$ 、そして特に $10,000\text{ g/mol} \sim 300,000\text{ g/mol}$ の分子量 M_w を有し得る。本発明のポリマーの密度は、 $0.80 \sim 0.99\text{ g/cm}^3$ 、好ましくは、エチレン含有ポリマーに対して $0.85\text{ g/cm}^3 \sim 0.97\text{ g/cm}^3$ であり得る。特定の実施形態では、エチレン/ α -オレフィンポリマーの密度は、 $0.860 \sim 0.925\text{ g/cm}^3$ 又は $0.867 \sim 0.910\text{ g/cm}^3$ の範囲である。

【0055】

ポリマーを作成するために有用な方法は、以下の特許出願に開示されている：2004年3月17日出願の米国特許仮出願第60/553,906号；2005年3月17日出願の米国特許仮出願第60/662,937号；2005年3月17日出願の米国特許仮出願第60/662,939号；2005年3月17日出願の米国特許仮出願第60/5662938号；2005年3月17日出願のPCT出願第PCT/US2005/008916号、2005年9月29日公開の公開番号WO2005/090425号；2005年3月17日出願のPCT出願第PCT/US2005/008915号、2005年9月29日公開の公開番号WO2005/090426号；及び2005年3月17日出願のPCT出願第PCT/US2005/008917号、2005年9月29日公開の公開番号WO2005/090427号、それらは全て、参照によりその全体が本明細書に組み込まれる。例えば、1つのこのような方法は、エチレン及び場合によっては、1つ又はそれ以上のエチレン以外の付加重合性モノマーを付加重合条件下で触媒組成物と接触させることを含み、上記触媒組成物は、

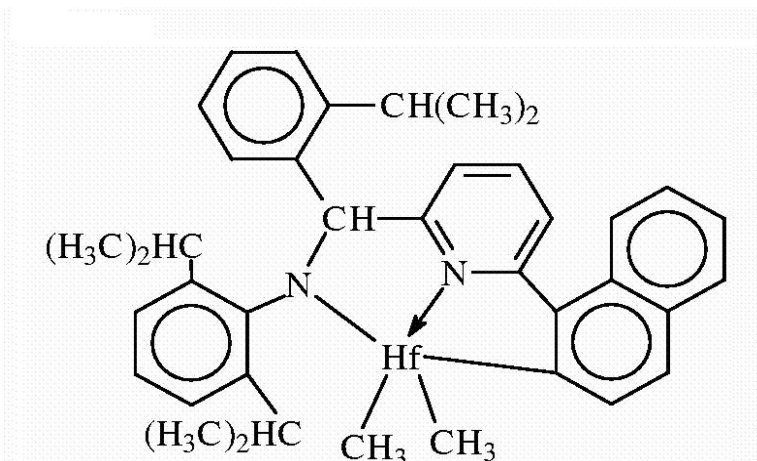
(A) 高いコモノマー組み込み指数 (incorporation index) を有する第1のオレフィン重合触媒、
 (B) 触媒(A)のコモノマー組み込み指数 (incorporation index) の90パーセント未満、好ましくは50パーセント未満、最も好ましくは5パーセント未満のコモノマー組み込みインデックスを有する第2のオレフィン重合触媒、及び
 (C) 可逆的連鎖移動剤(chain shuttling agent)
 を組み合わせることにより生じる混合物又は反応生成物を含む。

【0056】

代表的な触媒及び可逆的連鎖移動剤は、以下の通りである。
 化学構造の後に各々の説明が続く。

触媒(A1)は、[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)(α -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であり、WO03/40195号、2003US0204017号、2003年5月2日出願の米国特許出願第10/429,024号、及びWO04/24740の教示に従って調製される。それらは全て参照により本明細書に組み込まれる。

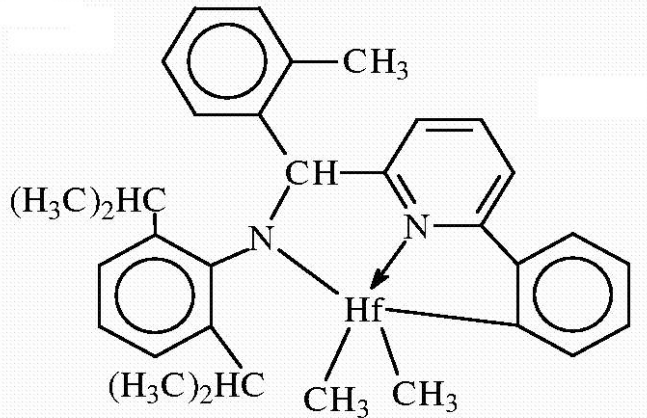
【化2】



【 0 0 5 7 】

触媒 (A 2) は、[N - (2 , 6 - ジ (1 - メチルエチル) フェニル) アミド) (2 - メチルフェニル) (1 , 2 - フェニレン - (6 - ピリジン - 2 - ジイル) メタン)] ハフニウムジメチルであり、W O 0 3 / 4 0 1 9 5 号、2 0 0 3 U S 0 2 0 4 0 1 7 号、2 0 0 3 年 5 月 2 日出願の米国特許出願第 1 0 / 4 2 9 , 0 2 4 号、及び W O 0 4 / 2 4 7 4 0 の教示に従って調製される。それらは全て参照により本明細書に組み込まれる。

【 化 3 】



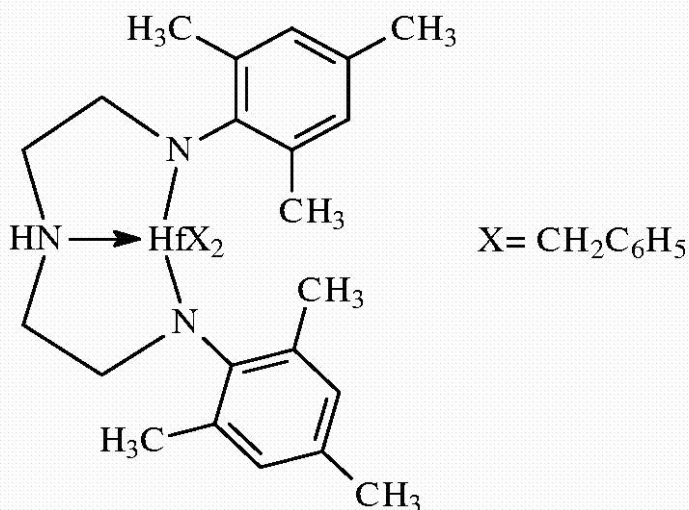
10

20

【 0 0 5 8 】

触媒 (A 3) は、ビス [N , N ' ' ' - (2 , 4 , 6 トリ (メチルフェニル) アミド) エチレンジアミン] ハフニウムジベンジルである。

【 化 4 】



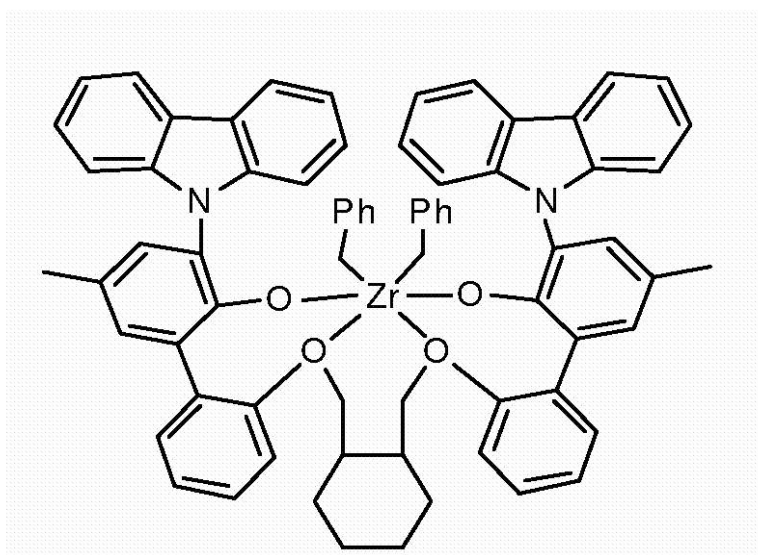
30

40

【 0 0 5 9 】

触媒 (A 4) は、ビス ((2 - オキソイル - 3 - (ジベンゾ - 1 H - ピロール - 1 - イル) - 5 - (メチル) フェニル) - 2 - フェノキシメチル) シクロヘキサン - 1 , 2 - ジイルジルコニウム (I V) ジベンジルであり、参照により本明細書に組み込まれる U S - A - 2 0 0 4 / 0 0 1 0 1 0 3 号の教示に実質的に従って調製される。

【化 5】



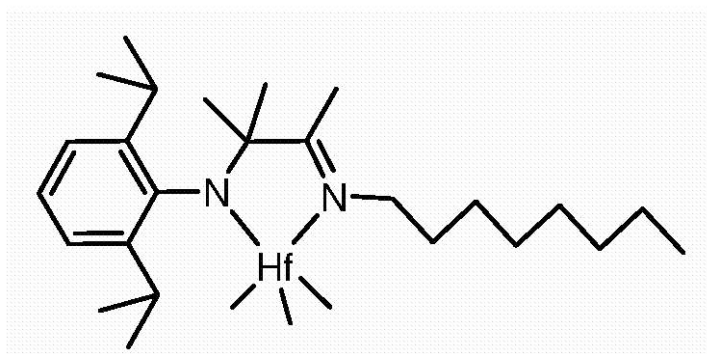
10

【 0 0 6 0 】

触媒 (A 5) は、 $[\eta^2 - 2, 6 - \text{ジイソプロピル} - \text{N} - (2 - \text{メチル} - 3 - (\text{オクチルイミノ}) \text{ブタン} - 2 - \text{イル}) \text{ベンゼンアミド}] \text{トリメチルハフニウム}$ であり、参照により本明細書に組み込まれる WO 2 0 0 3 / 0 5 1 9 3 5 号の教示に実質的に従って調製される。

20

【化 6】



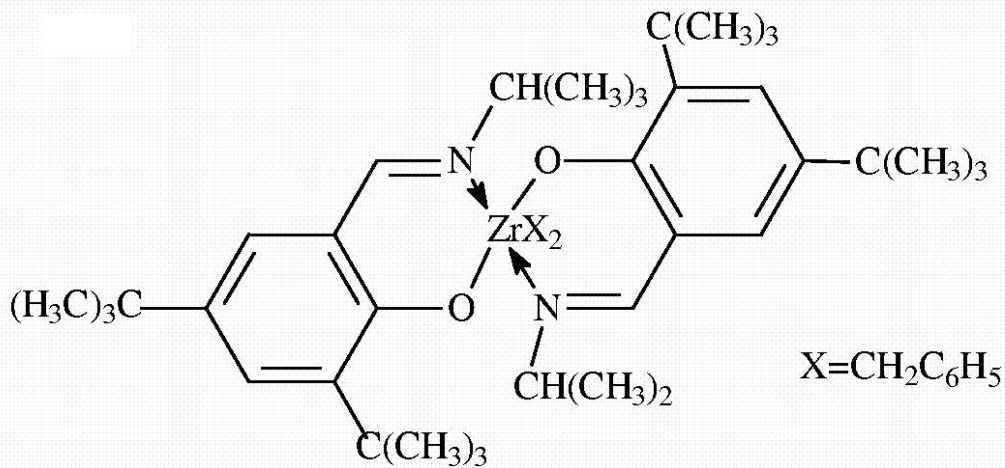
30

【 0 0 6 1 】

触媒 (B 1) は、 $1, 2 - \text{ビス} - (3, 5 - \text{ジ} - t - \text{ブチルフェニレン}) (1 - (N - (1 - \text{メチルエチル}) \text{イミノ} (\text{imino})) \text{メチル}) (2 - \text{オキシイル}) \text{ジルコニウムジベンジル}$ である。

40

【化 7】

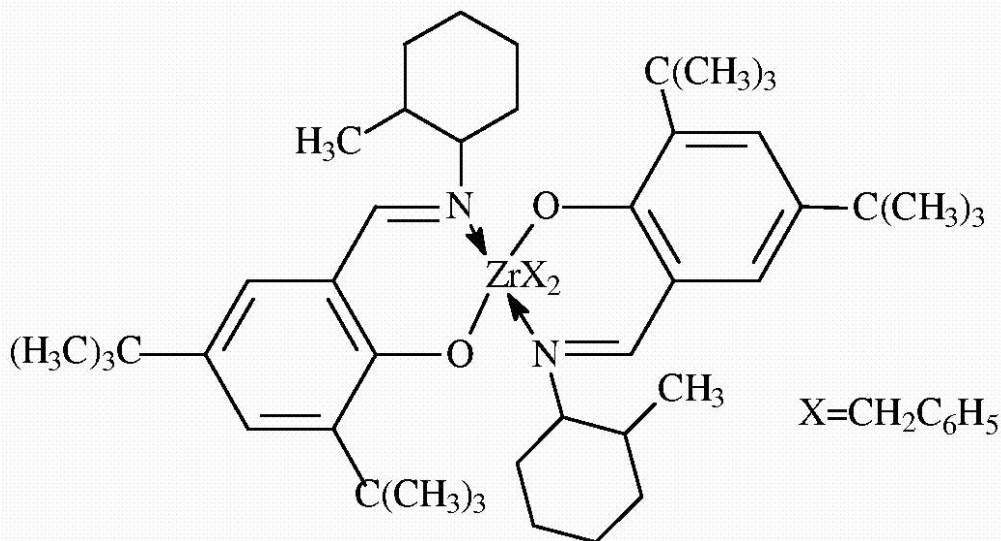


10

【 0 0 6 2 】

触媒 (B 2) は、 1 , 2 - ビス - (3 , 5 - ジ - *t* - ブチルフェニレン) (1 - (*N* - (2 - メチルシクロヘキシル) - イミノ (imino)) メチル) (2 - オキソイル) ジルコニウムジベンジルである。

【化 8】



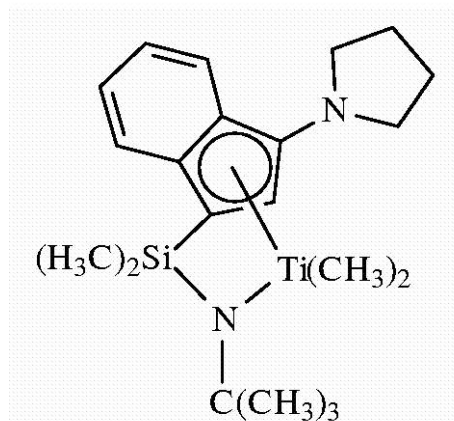
30

【 0 0 6 3 】

触媒 (C 1) は、 (*t* - ブチルアミド) ジメチル (3 - *N* - ピロリル - 1 , 2 , 3 , 3 *a* , 7 *a* - η - インデン - 1 - イル) シランチタニウムジメチルであり、参照により本明細書に組み込まれる米国特許第 6 , 2 6 8 , 4 4 4 号の技法に実質的に従って調製される。

40

【化 9】



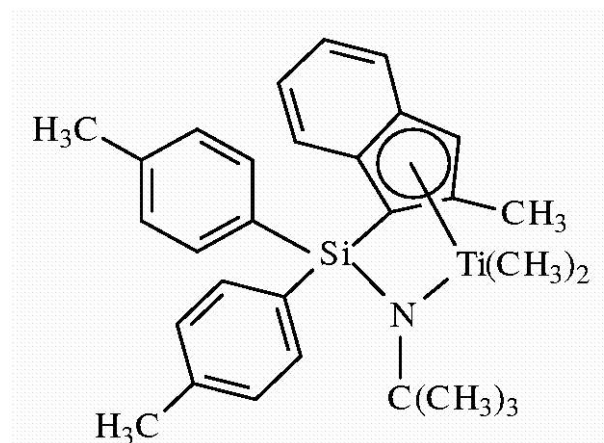
10

【 0 0 6 4】

触媒 (C 2) は、(t - ブチルアミド)ジ(4 - メチルフェニル)(2 - メチル - 1, 2, 3, 3a, 7a - η - インデン 1 - イル)シランチタニウムジメチルであり、参照により本明細書に組み込まれる U S - A - 2 0 0 3 / 0 0 4 2 8 6 号の教示に実質的に従って調製される。

20

【化 1 0】



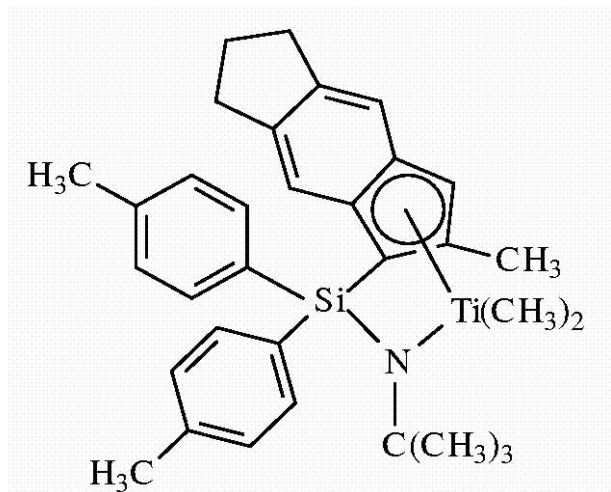
30

【 0 0 6 5】

触媒 (C 3) は、(t - ブチルアミド)ジ(4 - メチルフェニル)(2 - メチル - 1, 2, 3, 3a, 8a - η - s - インダセン - 1 - イル)シランチタニウムジメチルであり、参照により本明細書に組み込まれる U S - A - 2 0 0 3 / 0 0 4 2 8 6 号の教示に実質的に従って調製される。

40

【化 1 1】



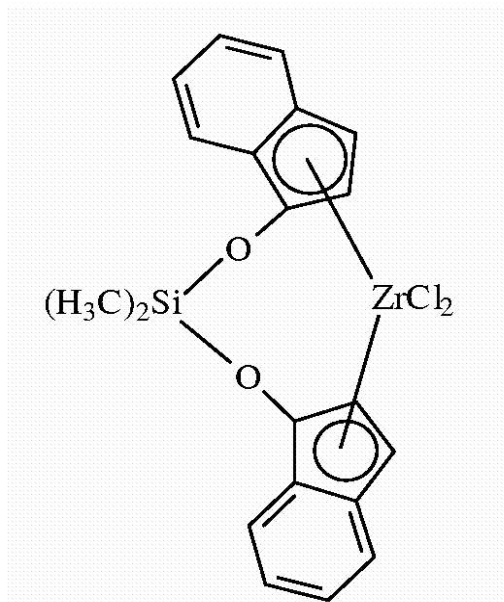
10

【0066】

触媒 (D1) は、ビス (ジメチルジシロキサン) (インデン - 1 - イル) ジルコニウムジクロライドであり、Sigma - Aldrichより入手できる。

【化 1 2】

20



30

【0067】

可逆的移動剤

用いられる可逆的移動剤としては、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

40

50

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)、及びエチル亜鉛(t-ブトキシド)が挙げられる。

【0068】

好ましくは、前述のプロセスは、相互変換のできない複数の触媒を用いる、ブロックコポリマー、特にマルチブロックコポリマー、好ましくは2又はそれ以上のモノマーの線状マルチブロックコポリマー、より特にエチレン及び C_{3-20} オレフィンもしくはシクロオレフィン、最も特にエチレン及び C_{4-20} α-オレフィンを形成するための連続溶液プロセスの形をとる。つまり、これらの触媒は化学的に相異なる。連続溶液重合条件下では、上記プロセスは、高いモノマー転化率でのモノマー混合物の重合に理想的に適している。これらの重合条件下、可逆的連鎖移動剤から触媒への可逆的移動(shuttling)は鎖の成長と比較して有利となり、マルチブロックコポリマー、特に線状マルチブロックコポリマーが高い効率で形成される。水素などの連鎖反応停止剤(Chain terminating agents)を、反応器の粘度又はポリマー分子量を制御するために所望であれば用いてもよい。

10

【0069】

本発明のインターポリマーは、異なるコモノマー含有量の(ホモポリマーブロックを含む)交互ブロックを含んでもよい。本発明のインターポリマーはまた、異なる密度又はコモノマー含有量のポリマーブロックの数及び/又はブロックサイズの分布(これはシュルツ・フローリー型の分布である)を含んでもよい。

【0070】

さらに、本発明のマルチブロックインターポリマーは、ブロックネスの程度又はレベルに影響を及ぼす技法を用いて調製されてもよい。つまり、コモノマーの量及び各々のポリマーブロック又はセグメントの長さは、触媒及び可逆的移動剤の割合及び種類、ならびに重合の温度及びその他の重合変数を制御することにより変更することができる。この現象の予期せぬ利益は、ブロックネスの程度が増大するほど、溶媒及び油中のポリマーの光学特性、溶解度、及び、似ていないポリマー間の相溶性が改善されるという発見である。特に、ポリマー中の平均ブロック数が増加するにつれて、曇りは低下するが、透明度は増大する。所望の連鎖移送能力(低レベルの連鎖停止を伴う高速の可逆的移動)を有する可逆的移動剤と触媒の組合せを選択することにより、その他の形態のポリマー停止が効果的に抑制される。したがって、β-水素化物脱離は、本発明の実施形態に従うエチレン/α-オレフィンコモノマー混合物の重合において、存在したとしてもわずかであって、結果として得られる結晶性のブロックは高度に又は実質的に完全に線状であり、長鎖分枝をほとんど又は全く保有しない。

20

30

【0071】

高結晶性の鎖末端を有するポリマーは、本発明の実施形態に従って選択的に調製することができる。エラストマー用途では、非結晶性ブロックで終わるポリマーの相対量を減少させると、結晶領域への分子間希薄化効果が低下する。この結果は、可逆的連鎖移動剤と、水素又はその他の連鎖反応停止剤に対して適切に応答する触媒を選択することにより得ることができる。具体的には、高結晶性ポリマーを生成する触媒が、(例えばより高いコモノマー組み込み、位置エラー、又はアタクチックポリマー形成により)結晶性の低いポリマーセグメントを生成する原因となる触媒よりも、連鎖停止(水素の使用によるなど)の影響を受けやすい場合、上記高結晶性ポリマーセグメントが上記ポリマーの末端部分を優先的に占める。得られる終端となる基が結晶性であるだけでなく、停止と同時に、高結晶性ポリマーを形成する触媒部位は、ポリマー形成の再開に再度利用できる。そのため、最初に形成されたポリマーは、別の高結晶性ポリマーセグメントである。したがって、得られるマルチブロックコポリマーの両方の末端は優先的に高結晶性である。

40

【0072】

本発明の実施形態で用いられるエチレン/α-オレフィンインターポリマーは、好ましくはエチレンと少なくとも1つの $C_{3-C_{20}}$ α-オレフィンのインターポリマーである。エチレンと $C_{3-C_{20}}$ α-オレフィンのコポリマーが特に好ましい。上記インターポリマーは、 $C_{4-C_{18}}$ ジオレフィン及び/又はアルケニルベンゼンをさらに含んでもよ

50

い。エチレンとの重合に有用な、適した不飽和モノマーとしては、例えば、エチレン性不飽和モノマー、共役もしくは非共役ジエン、ポリエン、アルケニルベンゼンなどが挙げられる。このようなモノマーの例としては、 $C_3 - C_{20}$ α -オレフィン類、例えばプロピレン、イソブチレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセンなどが挙げられる。プロピレン及び非共役ジエンが好ましい。その他の適したモノマーとしては、スチレン、ハロゲンもしくはアルキル-置換スチレン、ビニルベンゾシクロブタン、1,4-ヘキサジエン、1,7-オクタジエン、及びナフテン類（例えば、シクロペンテン、シクロヘキセン及びシクロオクテン）が挙げられる。

【0073】

エチレン/ α -オレフィンインターポリマーが好ましいポリマーではあるが、その他のエチレン/オレフィンポリマーも用いてもよい。オレフィンとは、本明細書において、少なくとも1つの炭素-炭素二重結合を有する不飽和炭化水素系化合物のファミリーをさす。触媒の選択によって、どのオレフィンも本発明の実施形態で使用することができる。好ましくは、適したオレフィンは、ビニル不飽和を含有する $C_3 - C_{20}$ 脂肪族及び芳香族化合物、ならびに環状化合物、例えばシクロブテン、シクロペンテン、ジシクロペンタジエン、及びノルボルネンなどが挙げられ、それには、限定されるものではないが、5位及び6位を $C_1 - C_{20}$ ヒドロカルビルもしくはシクロヒドロカルビル基で置換されたノルボルネンが含まれる。また、このようなオレフィンの混合物ならびにこのようなオレフィンと $C_4 - C_{40}$ ジオレフィン化合物の混合物も挙げられる。

【0074】

オレフィンモノマーの例としては、限定されるものではないが、プロピレン、イソブチレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、及び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、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4,6-ジメチル-1-ヘプテン、4-ビニルシクロヘキセン、ビニルシクロヘキサン、ノルボルナジエン、エチリデンノルボルネン、シクロペンテン、シクロヘキセン、ジシクロペンタジエン、シクロオクテン、 $C_4 - C_{40}$ ジエンが挙げられ、それには、限定されるものではないが、1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、1,4-ヘキサジエン、1,5-ヘキサジエン、1,7-オクタジエン、1,9-デカジエン、その他の $C_4 - C_{40}$ α -オレフィン類などが含まれる。特定の実施形態では、 α -オレフィンは、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン又はそれらの組合せである。ビニル基を含有するいずれの炭化水素も、場合によっては本発明の実施形態で使用されてもよいが、モノマーの分子量が大きくなりすぎると、モノマーの利用可能性、コスト、及び、得られるポリマーから未反応モノマーを便宜に除去する能力などの実際的な問題が、より解決し難い問題となる可能性がある。

【0075】

本明細書に記載される重合プロセスは、スチレン、*o*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*t*-ブチルスチレンなどのモノビニリデン芳香族モノマーを含むオレフィンポリマーの製造によく適している。特に、エチレン及びスチレンを含むインターポリマーは、本明細書の教示に従って調製することができる。場合によっては、エチレン、スチレン及び $C_3 - C_{20}$ α -オレフィンを含む、場合によっては、 $C_4 - C_{20}$ ジエンを含む、改良された特性を有するコポリマーを調製することができる。

【0076】

適した非共役ジエンモノマーは、6~15個の炭素原子を有する、直鎖、分枝鎖もしくは環状炭化水素ジエンであり得る。適した非共役ジエンの例としては、限定されるものではないが、直鎖非環式ジエン、例えば1,4-ヘキサジエン、1,6-オクタジエン、1,7-オクタジエン、1,9-デカジエンなど、分枝鎖非環式ジエン、例えば5-メチル-1,4-ヘキサジエン；3,7-ジメチル-1,6-オクタジエン；3,7-ジメチル-1,7-オクタジエン及びジヒドロミリセンとジヒドロオシネンの混合異性体など、単

10

20

30

40

50

環脂環式ジエン、例えば 1, 3 - シクロペンタジエン; 1, 4 - シクロヘキサジエン; 1, 5 - シクロオクタジエン及び 1, 5 - シクロドデカジエンなど、ならびに多環脂環式縮合及び架橋環状ジエン、例えばテトラヒドロインデン、メチルテトラヒドロインデン、ジシクロペンタジエン、ビシクロ - (2, 2, 1) - ヘプタ - 2, 5 - ジエンなど; アルケニル、アルキリデン、シクロアルケニル及びシクロアルキリデンノルボルネン、例えば 5 - メチレン - 2 - ノルボルネン (MNB); 5 - プロペニル - 2 - ノルボルネン、5 - イソプロピリデン - 2 - ノルボルネン、5 - (4 - シクロペンテニル) - 2 - ノルボルネン、5 - シクロヘキシリデン - 2 - ノルボルネン、5 - ビニル - 2 - ノルボルネン、及びノルボルナジエンなどが挙げられる。一般に EPDM を調製するために使用されるジエンの中で、特に好ましいジエンは、1, 4 - ヘキサジエン (HD)、5 - エチリデン - 2 - ノルボルネン (ENB)、5 - ビニリデン - 2 - ノルボルネン (VNB)、5 - メチレン - 2 - ノルボルネン (MNB)、及びジシクロペンタジエン (DCPD) である。特に好ましいジエンは、5 - エチリデン - 2 - ノルボルネン (ENB) 及び 1, 4 - ヘキサジエン (HD) である。

10

20

30

40

50

【0077】

本発明の実施形態に従って作成することのできる望ましいポリマーの 1 つのクラスは、エチレン、 $C_3 - C_{20}$ α - オレフィン、特にプロピレン、及び場合によっては、1 つ又はそれ以上のジエンモノマーからなる弾性インターポリマーである。本発明のこの実施形態で用いる好ましい α - オレフィンは、式 $CH_2 = CHR^*$ で表され、式中の R^* は 1 ~ 12 個の炭素原子からなる直鎖状もしくは分枝状アルキル基である。適した α - オレフィンの例としては、限定されるものではないが、プロピレン、イソブチレン、1 - ブテン、1 - ペンテン、1 - ヘキセン、4 - メチル - 1 - ペンテン、及び 1 - オクテンが挙げられる。特に好ましい α - オレフィンはプロピレンである。プロピレン系ポリマーは、一般に当分野で EP 又は EPDM ポリマーと呼ばれる。このようなポリマー、特にマルチブロック EPDM 型ポリマーを調製する際に用いるために適したジエンとしては、4 ~ 20 個の炭素を含む、共役もしくは非共役、直鎖又は分枝鎖、環状もしくは多環式ジエンが挙げられる。好ましいジエンとしては、1, 4 - ペンタジエン、1, 4 - ヘキサジエン、5 - エチリデン - 2 - ノルボルネン、ジシクロペンタジエン、シクロヘキサジエン、及び 5 - ブチリデン - 2 - ノルボルネンが挙げられる。特に好ましいジエンは、5 - エチリデン - 2 - ノルボルネンである。

【0078】

ジエン含有ポリマーは、より大量もしくは少量のジエン (なしも含む) 及び α - オレフィン (なしも含む) を含む交互セグメントもしくはブロックを含むので、ジエン及び α - オレフィンの合計量を、その結果生じるポリマー特性を失うことなく減少させることができる。つまり、ジエン及び α - オレフィンモノマーは、ポリマー全体にわたって均一に又はランダムに組み込まれるよりも、1 つの型のポリマーのブロックに選択的に組み込まれるので、それらはより効率的に利用され、それ以降、ポリマーの架橋密度をさらに良好に制御することができる。このような架橋可能なエラストマー及び硬化した生成物は、高い引張強さ及びより良好な弾性回復を含む、有利な特性を有する。

【0079】

一部の実施形態では、異なる量のモノマーを組み込んでいる 2 種類の触媒を用いて作成される本発明のインターポリマーの、それにより形成されるブロックの重量比は、95 : 5 ~ 5 : 95 である。弾性ポリマーは、望ましくは、ポリマーの総重量に基づいて、20 ~ 90 パーセントのエチレン含有量、0.1 ~ 10 パーセントのジエン含有量、及び 10 ~ 80 パーセント α - オレフィン含有量を有する。さらに好ましくは、マルチブロック弾性ポリマーは、ポリマーの総重量に基づいて、60 ~ 90 パーセントのエチレン含有量、0.1 ~ 10 パーセントのジエン含有量、及び 10 ~ 40 パーセントの α - オレフィン含有量を有する。好ましいポリマーは高分子量ポリマーであり、10,000 ~ 約 2,500,000、好ましくは 20,000 ~ 500,000、より好ましくは 20,000 ~ 350,000 の重量平均分子量 (Mw)、及び 3.5 未満、より好ましくは 3.0 未

満の多分散性、及び 1 ~ 250 のムーニー粘度 (ML (1 + 4) 125) を有する。より好ましくは、このようなポリマーは、65 ~ 75 パーセントのエチレン含有量、0 ~ 6 パーセントのジエン含有量、及び 20 ~ 35 パーセントの α - オレフィン含有量を有する。

【0080】

エチレン / α - オレフィンインターポリマーは、少なくとも 1 つの官能基をそのポリマー構造に組み込むことにより官能化させることができる。例示的な官能基には、例えば、エチレン性不飽和単官能性及び二官能性カルボン酸、エチレン性不飽和単官能性及び二官能性カルボン酸無水物、その塩及びそのエステルが挙げられ得る。このような官能基は、エチレン / α - オレフィンインターポリマーにグラフトさせてもよいし、エチレン及び任意のさらなるモノマーと共重合させてエチレンのインターポリマー、官能性モノマー及び場合によっては、その他のモノマーを形成してもよい。官能基をポリエチレンにグラフトする手段は、例えば、米国特許第 4,762,890 号、同第 4,927,888 号、及び同第 4,950,541 号に記載され、これらの特許の開示は参照によりその全体が本明細書に組み込まれる。特に有用な 1 つの官能基は、リンゴ酸無水物である。

10

20

30

40

50

【0081】

官能性インターポリマー中に存在する官能基の量は様々であり得る。官能基は、一般に、コポリマー型官能化インターポリマー中に少なくとも約 1.0 重量パーセント、好ましくは少なくとも約 5 重量パーセント、より好ましくは少なくとも約 7 重量パーセントの量で存在し得る。官能基は、一般に、コポリマー型官能化インターポリマー中に約 40 重量パーセント未満、好ましくは約 30 重量パーセント未満、より好ましくは約 25 重量パーセント未満の量で存在する。

【0082】

本発明のエチレン / α - オレフィンインターポリマーは、多数の用途で用いてもよく、その限定されない例を以下に記載する。上記インターポリマーは、ポリプロピレンのための耐衝撃性改良剤；ランダムエチレン / α オレフィンコポリマー又はターモノマー及びポリプロピレンのための相溶化剤として用いてもよく；かつ、インターポリマーは、エチレン / α オレフィンコポリマー又はエチレン / α オレフィン / 非共役ジエンターモノマーのいずれかを含む過酸化物架橋エラストマーとして用いてもよい。その上、融点が高いことにより、標準的な熱硬化性用途での製造が可能となる。このような用途としては、限定されるものではないが：コンベヤベルト；Vベルト；架橋発泡体が挙げられ、それには、限定されるものではないが、履物の間底発泡体、発泡マット、ウエットスーツ、押出スポンジ型材(extruded sponge profiles)、二重硬度のスポンジ / 固形物共押出型材(dual hardness sponge/solid coextruded profiles)、単層の屋根(single ply roofing)、及びワイパーが含まれる。

【0083】

エチレン / α オレフィン / 非共役ジエンターモノマー組成物に関して、エラストマー組成物を硫黄又はフェノール硬化形が製造され得る。過酸化物架橋エラストマーについて記載されるものと同様の用途を用いてもよい。

【0084】

本発明の組成物はまた、熱可塑性又は熱硬化性用途において、油展した(oil extended)ゲル化合物中に用いられ得る。その上、本発明のエチレン / α - オレフィンインターポリマーは、騒音、振動及びハーシュネス(NVH)制御関連用途に用いられ得る。

【0085】

エチレン / α - オレフィンインターポリマーはまた、添加剤及びアジュバントを含んでもよい。適した添加剤としては、限定されるものではないが、充填剤、例えば有機もしくは無機粒子など(クレー、タルク、二酸化チタン、ゼオライト、粉末金属、有機もしくは無機繊維、ナノサイズの粒子、クレーなどを含む)；粘着付与剤、エキステンダー油(パラフィン系オイル又はナフテン系オイル(naphthalenic oil)を含む)；及びその他の天然及び合成ポリマー(本発明の実施形態に従うその他のポリマーを含む)が挙げられる。そ

の上に、少量の異なるポリマーを添加剤のいずれかの担体として用いてもよい。そのようなポリマーの例は、ポリエチレン、例えばAFFINITY（登録商標）樹脂（The Dow Chemical Company）又はEXACT（登録商標）樹脂（Exxon Mobil Chemical Company）であろう。

【0086】

以下の実施例は、本発明の実施形態を例証するために提示されるが、示される具体的な実施形態に本発明を限定することを意図するものではない。他にそうでないことが示されていない限り、全ての部及び百分率は重量による。全ての数値は近似値である。数値範囲が示される場合、提示された範囲外の実施形態もなお本発明の範囲内であり得ることは当然理解されるはずである。各実施例に記載される具体的な詳細は、本発明に必要な特徴であると解釈されるべきではない。

10

実施例

試験方法

以下の実施例において、次の分析技法が用いられる：

GPC - IR法

【0087】

ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）

ゲル浸透クロマトグラフィーシステムは、Polymer Laboratories Model PL-210又はPolymer Laboratories Model PL-220機器のいずれかである。カラム及びカールセル区画は150で操作される。4本のPolymer Laboratories 20ミクロンMixed-Aカラムを使用する。溶媒は、1, 2, 4トリクロロベンゼンである。200ppmのブチル化ヒドロキシトルエン（BHT）を含有する溶媒50ミリリットル中のポリマー0.1グラムの濃度でサンプルを調製する。160にて2時間軽くかき回すことによりサンプルを調製する。用いた注入量は、200マイクロリットルであり、流速は1.0ml/分である。

20

【0088】

GPCカラムセットの較正は、580～8,400,000の範囲の分子量の、21種類の狭い分子量分布のポリスチレン標準品を、個々の分子量間に少なくとも10の分離を有する6種類の「カクテル」混合物に配置されたものを用いて行った。標準品はPolymer Laboratories（Shropshire, UK）より購入した。ポリスチレン標準品を、1,000,000に等しいか又はそれ以上の分子量に対して50ミリリットルの溶媒中0.025グラムで調製し、さらに1,000,000未満の分子量に対して50ミリリットルの溶媒中0.05グラムで調製した。ポリスチレン標準品を80にて30分間ゆっくりかき混ぜて溶解させた。狭い標準品混合物を最初に流し、最大分子量成分を減らしてゆく順序で流して分解を最小限にした。ポリスチレン標準品ピーク分子量を、次の方程式を用いてポリエチレン分子量に変換した（Williams and Ward, J. Polym. Sci., Polym. Let., 6, 621 (1968)に記載される通り： $M_{\text{ポリエチレン}} = 0.431 (M_{\text{ポリスチレン}})$ ）。

30

【0089】

ポリエチレン等量分子量の計算は、Viscotek TriSECソフトウェアのバージョン3.0を用いて行った。

40

【0090】

赤外線検出器による分子量 - コモノマー組成測定

GPC曲線全体にわたるコモノマー組成は、Polymer Char, Valencia, Spain (<http://www.polymerchar.com/>)より入手できるIR4赤外検出器を用いて測定することができる。

【0091】

検出器の「組成モード」は、測定センサー（CH₂）及び組成センサー（CH₃）を装備しており、これは2800～3000cm⁻¹の領域における狭帯域固定型赤外線フィ

50

ルタである。測定センサーは、ポリマー上のメチレン(CH_2)カーボン(これは、溶液中のポリマー濃度に直接関係する)を検出し、一方、組成センサーは、ポリマーのメチル(CH_3)基を検出する。組成シグナル(CH_3)を測定シグナル(CH_2)で除算した数学的比率は、溶液中の測定されるポリマーのコモノマー含有量に敏感であり、その応答は、公知のエチレン α -オレフィンコポリマー標準品で較正される。

【0092】

GPC装置とともに検出器を用いると、GPCプロセス中に溶離したポリマーの濃度(CH_2)及び組成(CH_3)シグナル応答の両方が得られる。ポリマー特異的な較正は、既知のコモノマー含有量(好ましくはNMRによって測定されたもの)を有するポリマーについて CH_3 対 CH_2 の面積比を測定することによって作成され得る。ポリマーのコモノマー含有量は、個々の CH_3 及び CH_2 応答に対する面積の比の基準較正を適用することにより推定することができる(すなわち、コモノマー含有量に対する面積比 CH_3/CH_2)。

10

【0093】

各々の溶離体積(elution volume)で CH_3/CH_2 応答の比を取ることで、ポリマーの組成に対する応答が測定される。適切な基準較正を適用した後、組成応答を用いて各溶離体積でのコモノマー量を推定することができる。全GPCプロファイルを組み込むことにより、ポリマーの平均コモノマー含有量を得られ、一方、コモノマー対分子量からの線の傾斜によりコモノマー分布の均一性の兆候が得られる。組成決定のためにGPCクロマトグラフを積分すると、組み込み領域はクロマトグラムの方の端でもポリマーの5重量パーセントより多くなっているはずである。

20

【0094】

このシステムでポリマーのコモノマー含有量を測定するための赤外分光法の適用は、原理上は以下の参考文献に記載されるGPC/FTIRシステムに類似する。

【0095】

Markovich, Ronald P.; Hazlitt, Lonnie G.; Smith, Linley; 「Development of gel-permeation chromatography-Fourier transform infrared spectroscopy for characterization of ethylene-based polyolefin copolymers」, Polymeric Materials Science and Engineering (1991), 65, 98-100。

【0096】

Deslauriers, P.J. ; Rohlfing, D. C.; Shieh, E.T.; 「Quantifying short chain branching microstructures in ethylene-1-olefin copolymers using size exclusion chromatography and Fourier transform infrared spectroscopy (SEC-FTIR)」, Polymer (2002), 43, 59-170。

30

【0097】

DSC標準法

示差走査熱量測定(Differential Scanning Calorimetry)の結果は、RCS冷却アクセサリ及びオートサンプラーを備えたTAIモデルQ1000DSCを用いて決定される。50ml/分の窒素パージガス流を用いる。サンプルをプレス成形して薄膜とし、プレス内で約175℃にて融解させた後、室温(25℃)まで空冷する。次に、3~10mgの物質を切断して直径6mmのディスクとし、正確に秤量して軽量アルミニウムパン(約50mg)に入れ、次にそれを圧着して閉める。サンプルの熱挙動を以下の温度プロフィールで調査する。あらゆる以前の熱履歴を除去するために、サンプルを180℃に急速加熱し、等温で3分間保持する。次に、サンプルを10℃/分の冷却速度で-40℃に冷却し、-90℃で3分間保持する。その後、サンプルを10℃/分の加熱速度で180℃に加熱する。冷却曲線及び第2加熱曲線を記録する。

40

【0098】

DSC融解ピークは、-30℃と融解の終わりとの間に引かれた直線のベースラインに関して、熱流速(W/g)の最大値として測定される。融解熱は、直線のベースラインを用いて、-30℃と融解の終わりとの間の融解曲線下面積として測定される。

50

【 0 0 9 9 】

密度

密度測定用のサンプルは、ASTM D 1928に従って調製する。測定は、ASTM D 792、方法Bを用いる、1時間以内のサンプルのプレス成形で行う。

【 0 1 0 0 】

溶融指数

溶融指数、すなわち I_2 は、ASTM D 1238、条件190 / 2.16 kgに従って測定する。溶融指数、すなわち I_{10} も、ASTM D 1238、条件190 / 10 kgに従って測定する。

ムーニー粘度

ムーニー粘度は、125 のASTM D 1646 - 06、ML1 + 4 (MU))に従って測定する。

10

【 0 1 0 1 】

ATREF

分析的昇温溶離分別 (ATREF) 分析は、参照によりその全体が本明細書に組み込まれる、米国特許第4,798,081号及びワイルド・L.; ライル・T. R.; ノベロッチ・D. C.; ピート・I. R.; Determination of Branching Distributions in Polyethylene and Ethylene Copolymers, J. Polym. Sci, 20, 441-455 (1982)に記載される方法に従って行う。分析する組成物をオルト-ジクロロベンゼンに溶解し、0.1 / 分の冷却速度で-10 までゆっくり温度を下げることににより不活性支持体 (ステンレス鋼ショット) を含有するカラム内で結晶化させる。カラムは赤外線検出器を装備する。次に、1.5 / 分の速度で、溶媒 (オルト-ジクロロベンゼン) の溶離温度を-10 から130 まで徐々に上昇させることによって結晶化したポリマーサンプルをカラムから溶離させることににより、ATREFクロマトグラム曲線を生成する。

20

【 0 1 0 2 】

 ^{13}C NMR 分析

10 mmのNMRチューブ中で、約3 gの、テトラクロロエタン- d_2 / オルトジクロロベンゼンの50 / 50混合物を0.4 gのサンプルに加えることにより、サンプルを調製する。チューブ及びその内容物を150 に加熱することにより、サンプルを溶解し、均質化する。100.5 MHzの ^{13}C 共鳴周波数に相当するJEOL Eclipse (商標) 400 MHzスペクトロメーター又はVarian Unity Plus (商標) 400 MHzスペクトロメーターを用いて、データを収集する。6秒のパルス繰り返し遅延で、1データファイルあたり4000の減衰シグナルを用いてデータを取得する。定量分析のための最小のシグナル対ノイズ比を達成するため、複数のデータファイルを一緒に加える。スペクトル幅は25,000 Hz、最小ファイルサイズは32 Kデータポイントである。このサンプルを、10 mm広帯域プローブ中、130 で分析する。参照によりその全体が本明細書に組み込まれる、Randallのトライアド法 (Randall, J. C.; JMS-Rev. Macromol. Chem. Phys., C29, 201-317 (1989)) を用いて、モノマーの組み込みを決定する。

30

【 0 1 0 3 】

TREFによるポリマー分画

大規模TREF分画は、15 ~ 20 gのポリマーを2リットルのオルト-ジクロロベンゼンに160 にて4時間攪拌することにより溶解させることにより行う。ポリマー溶液を、15 psig (100 kPa) 窒素により、30 ~ 40メッシュ (600 ~ 425 μm) の工業品質の球形ガラスビーズ (Potters Industries, HC 30 Box 20, Brownwood, TX, 76801より入手可能) と、ステンレス鋼の0.028" (0.7 mm) 径切断ワイヤショット (Pellets, Inc. 63 Industrial Drive, North Tonawanda, NY, 14120から入手可能) の60 : 40 (v : v) 混合物を充填した3インチ×4フィート (7.6 cm×12 cm) 鋼カラムに強制的に注入する。カラムを、最初に160 に設定

40

50

された熱制御オイルジャケット中に浸漬する。カラムは最初に弾道的に125℃まで冷却し、次いで0.04℃/分で-10℃まで徐冷して1時間保持する。温度を0.167℃/分で増加させながら、約65ml/分で新鮮なオルト-ジクロロベンゼンを導入する。

【0104】

分取TREFカラムからの約2000ml部分の溶離液は、16のステーションの加熱されたフラクションコレクターにおいて収集される。ポリマーを、各画分において、ロータリーエバポレーターを用いて、約50~100mlのポリマー溶液が残るまで濃縮する。この濃縮溶液を一晩放置してから、過剰のメタノールを添加し、濾過し、すすぐ(最終すすぎを含めて約300~500mlのメタノール)。濾過工程は、3位置の真空を利用した(3 position vacuum assisted)濾過ステーションで5.0μmポリテトラフルオロエチレンコーティング濾紙(Osmonics Inc. から入手可能、カタログ番号Z50WP04750)を用いて行う。濾液された画分を、60℃の真空炉で一晩乾燥させ、さらなる試験の前に化学天秤で秤量する。

【0105】

濁度

油剤又は溶媒溶液の濁度は、HACH RATIO濁度計モデル18900を用いて0~20NTU解像度スケール(±0.1NTU)を用いて測定した。

【0106】

本発明の実施例における組成を標的とする(targeting)ための方法

本発明のコポリマーのブロック構造は、反応器条件で各々のセグメントに所望のコモノマー含有量を生成する適切な触媒の選択により制御され得る。各セグメント種に取り込まれるコモノマーの量は、単一触媒を用いる重合試験を独立に行うことにより予測され得る。従って、エチレン/プロピレンコポリマーの例を用いると、反応器中のプロピレンのエチレンに対する濃度の比($[C_3]/[C_2]$)が、各触媒に取り込まれる(エチレンに相対的な)プロピレンの量を決定する。可逆的連鎖移動剤を導入すると、各触媒種により生成されるポリマーセグメントの統計的結合により「ブロック状の」構造が生成される。次に、ポリマーに取り込まれた全コモノマーを、触媒A₁対触媒A₂の比により制御する。この製造概念及び方法論は、Arriolarら、「Catalytic Production of Olefin Block Copolymers via Chain Shuttling Polymerization」, Science, 312(2006)において説明されている。

【0107】

上記の方法論から、触媒A₁によりポリマーに取り込まれたエチレン又はプロピレンの重量%、触媒A₂によりポリマーに取り込まれたエチレン又はプロピレンの重量%、及び各々の触媒により生成されたポリマーの量を、反応器条件及びポリマーの総合コモノマー含有量から推定することができる。

【0108】

ポリマーに取り込まれた全/総合モノマー又はコモノマーは、次のように推定することができる。

$$\text{取り込まれた総合コモノマー} = M_{\text{overall}} = X_A M_A + X_B M_B$$

式中、 M_{overall} は、ポリマー全体に取り込まれたC₂の総合重量%であり、

M_A は、触媒A₁によりセグメントに取り込まれたC₂の重量%であり、

M_B は、触媒A₂によりセグメントに取り込まれたC₂の重量%であり、

X_A は、触媒A₁により生成されたセグメントの重量分率であり、

X_B は、触媒A₂により生成されたセグメントの重量分率である。

注： $X_A + X_B = 1$

FTIR又はNMRで測定したポリマーに組み込まれた全モノマー又はコモノマーを用い、製造時の反応器中の各セグメント種のコモノマー濃度を知ることにより、各触媒により生成されたポリマーの重量分率を決定することができる：

触媒A₁により生成されたセグメントの重量分率

【化 1 3】

$$X_A = \frac{M_{Overall} - M_B}{M_A - M_B}$$

10

触媒 A₂ により生成されたセグメントの重量分率

$$X_B = 1 - X_A$$

セグメントの組成を確認するためのその他の統計学的方法としては、必ずしもそれに限定されないが、DSC、NMR、及びポリマー分別（温度分別、溶媒分別、分子量分別）により得たポリマー画分のその後の分析が挙げられる。その上、アルブレヒトラ「Separation and Characterization of Ethylene-Propylene Copolymers by High-Temperature Gradient HPLC Coupled to FTIR Spectroscopy」, Macromol. Symp., 257, 46-55(2007) に記載される高温液体クロマトグラフィーなどの技法を使用することもあり得る。これらの方法のいずれかに関して、例示的なブロックコポリマーの組成は、同様の触媒系により、かつ同じ分子量及び全体的な組成の範囲内で生成されるランダムコポリマーに基づく適切な較正によって推定され得る。

20

【0109】

触媒

用語「一晚」とは、使用される場合、約16～18時間の時間をさし、用語「室温」とは、20～25の温度をさし、用語「混合アルカン」とは、商業的に得られるC₆～₉脂肪族炭化水素の混合物であり、Exxon Mobil Chemical CompanyよりIsopar E（登録商標）の商標名で入手可能である。本明細書中の化合物の名称がその構造表現に一致しない場合、その構造表現が支配するものとする。全ての金属錯体の合成及び全てのスクリーニング実験の準備は、ドライボックス技術を用いて、乾燥窒素雰囲気中で行った。使用する全ての溶媒はHPLC等級であり、使用前に乾燥させた。

30

【0110】

MMAOとは、Akzo-Nobel Corporationより市販されている修飾メチルアルモキサン、トリイソブチルアルミニウム修飾メチルアルモキサンをさす。触媒(A5)の調製は、次の通り行う。ビス-イミン、3-(2,6-ジイソプロピルフェニルイミノ)ブタン-2-イリデン-2,6-ジイソプロピルベンゼンアミンを、WO2003/051935号に公開されている手順に従って合成する。

a) N-(3-(2,6-ジイソプロピルフェニルアミノ)-3-メチルブタン-2-イリデン)-2,6-ジイソプロピルベンゼンアミンの合成

窒素を充填したグローブボックス中で、上に参照されるビス-イミン(6.48g、16.0mmol)をトルエン(50mL)に溶解し、トリメチルアルミニウム(9.61mL、19.2mmol)を滴下した。室温にて1時間攪拌した後、反応混合物をグローブボックスから取り出し、水(10mL)を窒素バージ下で非常にゆっくり添加する。混合物は激しく泡立ち、色は、沈殿が現れるにつれて徐々に黄色から無色に変わる。この混合物を濾過して不溶性のアルミニウム塩を除去する。濾液からの有機層を分離し、水層をエーテル(100mL)で洗浄する。合した有機画分をMgSO₄で乾燥させて濾過し、次に揮発性物質を真空で除去して6.55g(73.6%)の無色固体を得る。

40

b) 3-(2,6-ジイソプロピルフェニルアミノ)-3-メチルブタン-2-オンの合成

前の反応の生成物(17.45g、41.5mmol)をエタノール(200mL)に

50

溶解する。水 (6 5 m L) を添加すると、白色固体が沈殿する。6 0 分間にわたり、硫酸 (1 . 0 M 、 1 5 0 m L 、 1 5 0 m m o l) を、反応混合物を攪拌しながら滴下漏斗を介して添加する。反応の間、固体は溶解して淡黄色の溶液を生じる、それを還流温度で1時間加熱し、次いで室温まで放冷する。水酸化カリウムペレット (約 (~) 2 0 g) を、p H をモニターしながらゆっくり添加する。エンドポイント (p H 約 (~) 1 1) の直後、生成物をエーテルで抽出し (2 × 1 5 0 m L) 、ブラインで洗浄し、M g S O ₄ で乾燥させ、濾過する。溶媒が蒸発により除去される時に、白色の沈殿が生じる。これを回収し、冷ペンタンで洗浄する。収量 = 1 . 7 5 g 。残っている溶液をペンタン (1 0 0 m L) に溶解し、ブラインで洗浄して残留水を除去し、M g S O ₄ で乾燥させ、濾過し、蒸発させて約 3 0 m L とする。冷却によりさらに白色固体が沈殿する。収量 = 1 . 4 1 g 。全収量 = 3 . 1 6 g (2 9 . 1 %) 。

10

c) 2 , 6 - ジイソプロピル - N - (2 - メチル - 3 - (オクチルイミノ) ブタン - 2 - イル) ベンゼンアミンの合成

前の反応の生成物 (1 . 5 0 0 g 、 5 . 7 4 m m o l) を、2 5 m L 丸底フラスコ中のトルエン (1 5 m L) に溶解し、オクチルアミン (1 . 0 0 m L 、 6 . 0 3 m m o l) を添加する。ごく少量 (約 1 m g) の p - トルエンスルホン酸を添加し、混合物を付属の D e a n - S t a r k コンデンサーで還流温度にて加熱する。一晩加熱した後、さらなる n - オクチルアミン (2 . 0 0 m L 、 1 2 . 1 m m o l) を添加し、反応混合物をさらに加熱して完全な転換をもたらす。水 (5 m L) を添加する。有機層を分離し、M g S O ₄ で乾燥させ、濾過し、次に揮発性物質を蒸発させる。1 . 6 2 g (7 5 . 8 %) の無色の粘稠な液体を回収する。

20

【 0 1 1 1 】

窒素を充填したグローブボックス中で、イミノ - アミン配位子 (l i g a n d) (5 . 5 4 8 g 、 1 4 . 8 9 m m o l) をトルエン (8 0 m L) に溶解し、n - B u L i (ヘキサン中 1 . 6 M 、 1 0 . 2 m L 、 1 6 . 4 m m o l) を添加する。透明な黄色の溶液を室温にて1時間攪拌し、次いで H f C l ₄ (4 . 7 6 9 g 、 1 4 . 8 9 m m o l) を添加する。室温にて6時間攪拌した後、M e M g B r (エーテル中 3 . 0 M 、 1 6 . 4 m L 、 4 9 . 1 m m o l) を添加する。色が淡黄色から暗褐色に進む時に、攪拌を一晩継続する。揮発性物質を反応から真空で除去し、ヘキサン (1 0 0 m L) を添加する。混合物を30分間攪拌し、濾過し、固体をさらなるヘキサン (1 0 0 m L) で洗浄する。溶媒を合した濾液から真空で除去して淡褐色の固体を得る。収量 = 6 . 4 7 2 g (7 3 . 0 %) 。

30

【 0 1 1 2 】

共触媒 1 長鎖トリアルキルアミン (A k z o - N o b e l , I n c . より入手可能な A r m e e n (商標) M 2 H T) 、H C l 及び L i [B (C ₆ F ₅) ₄] (実質的に、米国特許第 5 , 9 1 9 , 9 8 8 3 号、実施例 2 に開示される通り) の反応により調製した、テトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート (以下、ホウ酸アンモニウム) のメチルジ (C ₁₄ - ₁₈ アルキル) アンモニウム塩の混合物。

【 0 1 1 3 】

共触媒 2 米国特許第 6 , 3 9 5 , 6 7 1 号、実施例 1 6 に従って調製した、ビス (トリス (ペンタフルオロフェニル) - アルマン (a l u m a n e)) - 2 - ウンデシルイミダゾリドの混合 C ₁₄ - ₁₈ アルキルジメチルアンモニウム塩。

40

【 0 1 1 4 】

可逆的移動剤 (s h u t t l i n g a g e n t)

用いた可逆的移動剤としては、ジエチル亜鉛 (D E Z 、 S A 1) 、ジ (i - ブチル) 亜鉛 (S A 2) 、ジ (n - ヘキシル) 亜鉛 (S A 3) 、トリエチルアルミニウム (T E A 、 S A 4) 、トリオクチルアルミニウム (S A 5) 、トリエチルガリウム (S A 6) 、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) (S A 7) 、i - ブチルアルミニウムビス (ジ (トリメチルシリル) アミド) (S A 8) 、n - オクチルアルミニウムジ (ピリジン - 2 - メトキシド) (S A 9) 、ビス (n - オクタデシル) i - ブチルアルミニウム (S A 1 0) 、i - ブチルアルミニウムビス (ジ (n - ペンチル) アミド)

50

(S A 1 1)、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)(S A 1 2)、n - オクチルアルミニウムジ(エチル(1 - ナフチル)アミド)(S A 1 3)、エチルアルミニウムビス(t - ブチルジメチルシロキシド)(S A 1 4)、エチルアルミニウムジ(ビス(トリメチルシリル)アミド)(S A 1 5)、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)(S A 1 6)、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)(S A 1 7)、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)(S A 1 8)、エチル亜鉛(2, 6 - ジフェニルフェノキシド)(S A 1 9)、及びエチル亜鉛(t - ブトキシド)(S A 2 0)が挙げられる。

【0115】

実施例1～16、比較例A、B、E及びF

連続溶液重合は、内部スターラを装備したコンピュータ制御されたオートクレーブ反応器中で行う。精製された混合アルカン溶媒(Exxon Mobil Chemical Companyより入手可能なIsopar(商標)E)、2.70ポンド/時(1.22kg/時)でエチレン、プロピレン、及び水素(使用する場合)を、温度制御用ジャケット及び内部熱電対を装備した3.8L反応器に供給する。反応器への溶媒供給量は、マスフローコントローラーにより測定する。可変速ダイヤフラムポンプにより、反応器への溶媒流量及び圧力が制御される。ポンプの排出時に、側流をとって、触媒及び共触媒及びS A 1注入ラインならびに反応器攪拌機のためのフラッシュフローを設ける。これらのフローはMicro-Motionマスフローメーターにより測定され、制御バルブによって、又はニードルバルブの手動調節により制御される。残留溶媒をエチレン、プロピレン、及び水素(使用する場合)と合し、反応器に供給する。マスフローコントローラーを用いて、必要に応じて水素を反応装置に送達する。溶媒/モノマー溶液の温度は、反応器に入る前に熱交換器を用いて制御される。この流れは反応装置の底部に入る。触媒成分溶液を、ポンプ及びマスフローメーターを用いて計量し、触媒フラッシュ溶媒と合し、反応装置の底部に導入する。この反応装置を、液体を満たした状態で500psig(3.45MPa)にて激しく攪拌しながら運転する。生成物は反応器の上部の出口ラインを通じて取り出される。反応装置からの全ての出口ラインは蒸気トレースされており、絶縁されている。出口ラインに少量の水を任意の安定剤又はその他の添加剤とともに添加すること、及び混合物をスタティックミキサーに通すことにより重合を停止させる。次に、生成物流を、脱揮の前に熱交換器を通過させることにより加熱する。ポリマー生成物は、脱揮押出機及び水冷ペレタイザーを用いる押出により回収される。プロセスの詳細及び結果は表1に含まれる。比較例A、B、E及びFに関して、可逆的移動剤は反応器に導入しなかった。

【0116】

選択されたポリマー特性を表2に示す。比較例Cは、Paratone 8941(Exxon Mobil Chemical Co.)であり、比較例Dは、Nordel IP 225(The Dow Chemical Company)である。

【表 1】

例示的ポリマーの調製に関するプロセスの詳細

例	C ₂ H ₄ kg/時	C ₃ H ₆ kg/時	溶媒 kg/時	H ₂ sccm ¹	T ℃	触媒A1 ² ppm	触媒A1 流量 kg/時	触媒A5 ³ ppm	A5 流量 kg/時	DEZ 濃度 ppm Zn	DEZ 流量 kg/時	共触媒濃度 ppm	共触媒 流量 kg/時	[C ₂ H ₄]/ [DEZ] ⁴	ポリマー 速度 ⁵ kg/時	転化率 %	固形分 %	効率 ⁷
A*	1.48	1.5	10.5	109.9	120.0	64.2	0.090	19.8	0.198	—	—	573.7	0.065	—	1.2	85.1	9.2	0.17
B*	1.04	1.4	10.0	99.9	100.0	19.8	0.055	61.1	0.019	—	—	427.3	0.040	—	1.2	92.0	9.2	0.51
E*	1.04	1.5	22.0	2.1	100.0	19.8	0.168	18.9	0.038	—	—	427.3	0.069	—	1.2	89.4	9.2	0.33
1	1.48	1.5	10	0.0	119.9	64.2	0.090	19.8	0.197	4001	0.105	573.7	0.058	1027.3	1.2	83.7	9.2	0.17
2	1.04	1.3	10.0	1.0	99.8	19.8	0.067	61.1	0.023	3017	0.102	427.3	0.051	767.6	1.2	90.2	9.1	0.42
3	1.04	1.3	10.0	1.0	100.0	19.8	0.066	61.1	0.023	3017	0.073	427.3	0.051	1158.5	1.1	89.5	9.1	0.42
4	1.28	1.3	12.0	89.9	100.0	19.2	0.023	51.9	0.112	2431	0.045	946.4	0.052	1523.8	1.5	93.1	13.2	0.24
5	1.05	1.7	9.9	0.0	120.0	53.1	0.013	59.2	0.253	3030	0.104	*	*	536.9	3.7	92.9	—	0.30
6	1.05	1.8	10.0	0.0	120.0	53.1	0.017	59.2	0.230	3030	0.100	*	*	907.3	3.2	88.8	—	0.25
7	1.09	1.8	10.0	43.3	120.0	53.1	0.018	59.2	0.229	3030	0.052	*	*	1478.8	3.5	90.5	—	0.26
8	1.00	1.6	10.1	0.0	120.0	53.1	0.018	59.2	0.229	3030	0.102	*	*	873.9	3.2	89.4	—	0.29
9	1.08	1.8	9.7	0.0	120.0	53.1	0.018	59.2	0.230	3030	0.097	*	*	633.6	3.6	92.0	—	0.23
10	1.02	1.7	10.0	0.0	119.9	53.1	0.025	59.2	0.209	3030	0.098	*	*	893.1	3.3	89.5	—	0.21
11	1.04	1.5	22.0	2.5	100.1	19.8	0.161	18.9	0.041	3017	0.096	427.3	0.067	863.7	1.2	89.7	9.4	0.34
12	1.04	1.5	22.0	2.1	99.9	19.8	0.175	18.9	0.040	3017	0.150	427.3	0.070	598.9	1.2	88.9	9.5	0.30
13	1.04	2.1	22.0	2.4	100.0	19.8	0.139	18.9	0.063	3017	0.096	427.3	0.062	962.2	1.1	88.5	8.5	0.34
F*	0.87	1.4	15.2	110.9	100.0	13.4	0.103	13.0	0.184	—	—	427.3	0.079	—	1.05	88.9	5.9	0.284
14	0.87	1.4	15.2	73.9	100.0	13.4	0.114	13.0	0.218	990.8	0.046	382.4	0.091	4615	1.09	89.6	6.1	0.258
15	0.87	1.4	15.2	58.6	100.0	13.4	0.111	30.4	0.091	990.8	0.084	382.4	0.088	2531	1.09	89.5	6.1	0.257
16	0.87	1.4	15.2	3.0	100.0	13.4	0.108	30.4	0.089	1987	0.077	382.4	0.086	1371	1.09	89.7	6.1	0.262

*比較例、本発明の実施例ではない

1 標準 cm³/分

2 [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) (α-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

3 [η²-2, 6-ジイソプロピル-N-(2-メチル-3-(オクチルイミノ)ブタン-2-イル)ベンゼンアミド] トリメチルハフニウム

4 反応器中のモル比

5 ポリマー生成速度

6 反応器中のエチレン転化パーセント

7 効率、ポリマー k g/Mm g (式中、Mm g=H f (A 1) m g+H f (A 5) m g)

8 共触媒/(触媒A 1+触媒A 5)モル比を1. 2に維持した。

【表 2】

例示的ポリマーの調製に関するプロセスの詳細

例	C ₂ H ₄ kg/時	C ₃ H ₆ kg/時	溶媒 kg/時	H ₂ sccm ¹	T ℃	触媒 A1 ² ppm	触媒 A1流 kg/時	触媒A5 ³ ppm	A5 流量 kg/時	DEZ濃度 ppm	DEZ 流量 kg/時	共触媒濃度 ppm	共触媒 流量 kg/時	[C ₂ H ₄]/ [DEZ] ⁴	ポリマー 速度 ⁵ kg/時	転化率 %	固形分 %	効率 ⁷
A*	1.48	1.5	10.5	109.9	120.0	64.2	0.090	19.8	0.198	—	—	573.7	0.065	—	1.2	85.1	9.2	0.17
B*	1.04	1.4	10.0	99.9	100.0	19.8	0.055	61.1	0.019	—	—	427.3	0.040	—	1.2	92.0	9.2	0.51
E*	1.04	1.5	22.0	2.1	100.0	19.8	0.168	18.9	0.038	—	—	427.3	0.069	—	1.2	89.4	9.2	0.33
1	1.48	1.5	10	0.0	119.9	64.2	0.090	19.8	0.197	4001	0.105	573.7	0.058	1027.3	1.2	83.7	9.2	0.17
2	1.04	1.3	10.0	1.0	99.8	19.8	0.067	61.1	0.023	3017	0.102	427.3	0.051	767.6	1.2	90.2	9.1	0.42
3	1.04	1.3	10.0	1.0	100.0	19.8	0.066	61.1	0.023	3017	0.073	427.3	0.051	1158.5	1.1	89.5	9.1	0.42
4	1.28	1.3	12.0	89.9	100.0	19.2	0.023	51.9	0.112	2431	0.045	946.4	0.052	1523.8	1.5	93.1	13.2	0.24
5	1.05	1.8	10.0	0.0	120.0	53.1	0.017	59.2	0.230	3030	0.100	*	*	907.3	3.2	88.8	11.4	0.25
6	1.05	1.8	10.0	43.3	120.0	53.1	0.018	59.2	0.229	3030	0.052	*	*	1478.8	3.5	90.5	12.3	0.26
7	1.09	1.6	10.1	0.0	120.0	53.1	0.018	59.2	0.229	3030	0.102	*	*	873.9	3.2	89.4	11.3	0.29
8	1.00	1.8	9.7	0.0	120.0	53.1	0.018	59.2	0.230	3030	0.097	*	*	633.6	3.6	92.0	13.1	0.23
9	1.02	1.7	10.0	0.0	119.9	53.1	0.025	59.2	0.209	3030	0.098	*	*	893.1	3.3	89.5	11.7	0.21
10	1.04	1.5	22.0	2.5	100.1	19.8	0.161	18.9	0.041	3017	0.096	427.3	0.067	863.7	1.2	89.7	9.4	0.34
11	1.04	1.5	22.0	2.1	99.9	19.8	0.175	18.9	0.040	3017	0.150	427.3	0.070	598.9	1.2	88.9	9.5	0.30
12	1.04	2.1	22.0	2.4	100.0	19.8	0.139	18.9	0.063	3017	0.096	427.3	0.062	962.2	1.1	88.5	8.5	0.34
F*	0.87	1.4	15.2	110.9	100.0	13.4	0.103	13	0.184	—	—	427.3	0.079	—	1.05	88.9	5.9	0.284
14	0.87	1.4	15.2	73.9	100.0	13.4	0.114	13	0.218	990.8	0.046	382.4	0.091	4615	1.09	89.6	6.1	0.258
15	0.87	1.4	15.2	58.6	100.0	13.4	0.111	30.4	0.091	990.8	0.084	382.4	0.088	2531	1.09	89.5	6.1	0.257
16	0.87	1.4	15.2	3.0	100.0	13.4	0.108	30.4	0.089	1987	0.077	382.4	0.086	1371	1.09	89.7	6.1	0.262

*比較例、本発明の実施例ではない

1 標準 cm³/分

2 [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) (α-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

3 [η²-2, 6-ジイソプロピル-N-(2-メチル-3-(オクチルイミノ)ブタン-2-イル)ベンゼンアミド] トリメチルハフニウム

4 反応器中のモル比

5 ポリマー生成速度

6 反応器中のエチレン転化パーセント

7 効率、ポリマー k g/Mm g (式中、Mm g=H f (A 1) m g+H f (A 5) m g)

8 共触媒/(触媒A 1+触媒A 5)モル比を1. 2に維持した。

10

20

30

40

50

【 0 1 1 7 】

F T I R 測定を A S T M D - 3 9 0 0 - 0 5 に従って用いて行って、存在するエチレンの総重量パーセントを推定した。あるいは、測定は N M R により行ってもよい。

T_m 対 C_2 重量 %

本発明のポリマーが大半のハードセグメントを含む場合、それらの融解温度は、ポリマーの重量に基づいて所定の重量パーセントのエチレンに関して比較用ランダムコポリマーの融解温度よりも高い。いかなる所定のコモノマーについての校正線を得ることができる。コモノマーとしてのプロピレンのこの関係を図 1 に示す。図 1 において、所定の重量パーセントのエチレンの融解温度の数値が次の関係を有することを見ることができる：

$T_m = 4.1276 (C_2 \text{ 重量 \%}) - 244.76$ 。

表 3 は、図 1 に対応するデータを示す。

【表 3】

例示的ポリマーの特性

例	密度 (g/cm ³)	I_{CH_2}	I_{CH_3}	M_w (g/mol)	M_n (g/mol)	M_w/M_n	ムーニー 粘度 (単位)	エチレン (重量%) FTIR	エチレン (重量%) NMR	融解熱 (J/g)	T_g (°C)	T_c (°C)	T_m (°C)
A*	0.92305	0.42	7.75	178490	58690	3.0	42.4	71.7	-	62.3	74.3	NM	
B*	2006C14B10	0.6	6.4	140500	52930	2.7	29.7	70.9	-	49.2	38.6	23.7	-51.2
C*	Paratone 8941	NM	NM	215000	153571	1.4	49.4	62.4	-	24.0	50.0	26.9	
D*	Norde1 225	1.8		87089	39574	2.2	13.2	70.5	-	NM	NM	NM	
E*	2006C14B12	0.5	6.5	144000	47349	3.0	34.4	67.1	-	30.1	58.2	43.1	-58.0
1	06C2B04	0.58	6.71	157600	70800	2.2	35.9	71.4	-	70.3	73.7	NM	
2	06C14B8	2.2	5.7	92530	48040	1.9	10.3	71.5	-	55.9	38.8	41.3	-53.0
3	06C14B9	0.6	5.7	133700	66140	2.0	31.7	71.2	-	62.5	37.0	35.8	-55.0
4	07C02B0a	0.29	6.1			2	50	69.0	-	36.0	65.0	42.17	-54.4
5	05C24B13	0.6	6.6	165700	74300	2.2	33.4	62.8	-	42	-16.4	-23.6	
6	05C24B08	0.5	6.6	160900	69900	2.3	35	64.9	-	5.7	-9.9	-16.9	
7	05C24B9	0.6	6.2	154900	69900	2.2	32.1	64.6	-	26.8	-15.8	-23	
8	05C24B10	0.5	6.5	157400	63900	2.5	34.5	67.7	-	7.2	1.5	-5.3	
9	05C24B11	0.6	6.5	159700	73000	2.2	35.4	61.8	-	2.3	-20.8	-28.9	
10	05C24B12	0.5	6.7	163900	74900	2.2	36.9	66.9	-	13.6	-6.5	-14.2	
11	06C14B11	0.6	5.8	137300	65710	2.1	33.9	66.5	-	27.5	38	26.0	-58.0
12	06C14B13	1.8	5.9	100800	44530	2.3	12.9	66.8	-	25.1	48	26.6	-56.6
13	06C14B14	0.6	6.1	137200	62080	2.2	32.4	62.3	-	20.0	20.4	6.3	-59.4
F*	07C08B5	0.16	10.4	162900	55030	3.0	51.1	69.7	71.1	42.8	46.7	43.9	
14	07C08B6	0.25	6.8	151200	52230	2.9	52.2	68.8	68.7	34.8	41.8	38.4	-56.0
15	07C08B7	0.19	7.8	152600	65770	2.3	51.9	69.0	69.0	35.5	42.0	36.7	-54.9
16	07C08B8	0.22	6.8	145800	63940	2.3	51.3	69.6	70.0	40.0	41.4	36.7	-54.2

*比較例、本発明の実施例ではない

本発明のポリマーが大半のソフトセグメントを含む場合、それらの融点は、ポリマーの重量に基づいて所定の重量パーセントのエチレンに関して比較用ランダムコポリマーの融点よりも低い。コモノマーとしてのプロピレンのこの関係を図 2 に示す。図 2 において、所定の重量パーセントのエチレンの融解温度の数値が次の関係を有することを見ることができる：

$T_m = 4.1276 (C_2 \text{ 重量 \%}) - 264.95$ 。

10

20

30

40

【表 4】

例示的ポリマーの標的とされるブロックコポリマー組成

例	密度 (g/cm^3)	エチレン (重量%) FTIR	エチレン (重量%) NMR	触媒 A 1 ¹ に関する C ₂ 組み込み重量%	触媒 A 2 ² に関する C ₂ 組み込み重量%	触媒 A 1 ¹ にから生成され たポリマーのハード重 量%
A*	06C02R05	71.7	-	-	-	40
B*	2006C14R10	70.9	-	75	58	70
C*	Paratone 8941	62.4	-	NA	NA	NA
D*	Nordel 225	70.5	-	NA	NA	NA
E*	2006C14R12	67.1	-	75	58	50
1	06C02R04	71.4	-	-	-	40
2	06C14R8	71.5	-	75	58	70
3	06C14R9	71.2	-	75	58	70
4	07C02R6a	69	-	75	58	65
5	05C24R13	62.8	-	-	-	15
6	05C24R08	64.9	-	-	-	22
7	05C24R9	64.6	-	-	-	22
8	05C24R10	67.7	-	-	-	22
9	05C24R11	61.8	-	-	-	22
10	05C24R12	66.9	-	-	-	30
11	06C14R11	66.5	-	75	58	50
12	06C14R13	66.8	-	75	58	50
13	06C14R14	62.3	-	75	58	50
F*	07C08R5	69.7	71.1	75	58	65
14	07C08R6	68.8	68.7	75	58	65
15	07C08R7	69	69	75	58	65
16	07C08R8	69.6	70	75	58	65

1. [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) (α -ナフタレン-2-ジイル (6-ビリジーン-2-ジイル) メタン)] ハフニウム2. [η^2 -2, 6-ジイソプロピル-N-(2-メチル-3-(オクチルイミノ)ブタン-2-イル)ベンゼンアミド] トリメチルハフニウム

10

20

表 4 は、図 2 に示される実施例データを示す。

G P C - I R 及び濁度測定

G P C 曲線全体にわたるエチレン含有量を、G P C - I R を介してモニターした。ポリマーの重量に基づくエチレン重量%で表されるエチレン含有量の数値を分子量画分に対比させてプロットし、線 $m \times + b$ に適合させた。傾き絶対値 $|m|$ 、及び油中及びドデカン中の濁度を下の表 4 に示す。見てわかるように、本発明のポリマーに関して、 $|m|$ は 4 未満であり、濁度は、55 超で $\pm 5 \text{ J/g}$ 以内の同程度の D S C エンタルピー J/g 、 $\Delta H > 55$ を有するポリマーの濁度に等しいか又はそれ以下である。傾斜 m を与える、対応する線及び方程式を含む G P C - I R プロットの例を図 3 に示す。油中の濁度は、油の重量に基づいて 1 重量%のポリマー溶液について測定し、ドデカン中の濁度は、ドデカンの重量に基づいて 1.5 重量%のポリマー溶液について測定する。

30

【表 5】

例	$\Delta H_{>55^{\circ}\text{C}}$	$[\eta]$	濁度 (油)	濁度 (ドデカ)
A*	18	10.1	10.5	20
B*	5.3	5.1	2.1	6.5
C*	2.4	6.3	3.1	2.4
D*	NM	1.3	NM	NM
1	18.5	2.9	2.9	11.8
2	9.9	2.4	1.8	2
3	5.2	NM	2.9	NM
4	10.4	0.54	2.5	6.7
6	0.4	NM	0.8	NM
5	0.8	NM	0.7	NM
7	NM	NM	NM	NM
8	0.5	NM	NM	NM
9	0	NM	NM	NM
11	1.3	0.94	1.5	NM
E*	4.2	7.2	2.7	NM
12	1.1	NM	1.1	NM
13	0	NM	1	NM

*比較例、本発明の実施例ではない

【0118】

本発明は、限定された数の実施形態に関して記載されてきたが、一実施形態の具体的な特徴は、本発明のその他の実施形態に帰するものではない。いかなる単一の実施形態も本発明の全ての態様を表さない。一部の実施形態では、組成又は方法には、本明細書で言及されない多数の化合物又は工程を含み得る。その他の実施形態では、組成又は方法には、本明細書において列挙されるいずれの化合物又は工程も含まないか、又は実質的に含まない。記載される実施形態からの変形形態及び変更形態が存在する。最終的に、本明細書に開示される任意の数は、その数を表す際に「約」又は「およそ」という語が用いられているかに関わらず、近似値を意味するものと解釈されるべきである。添付される特許請求の範囲は、本発明の範囲内にある全てのその変更形態及び変形形態を網羅することを意図する。

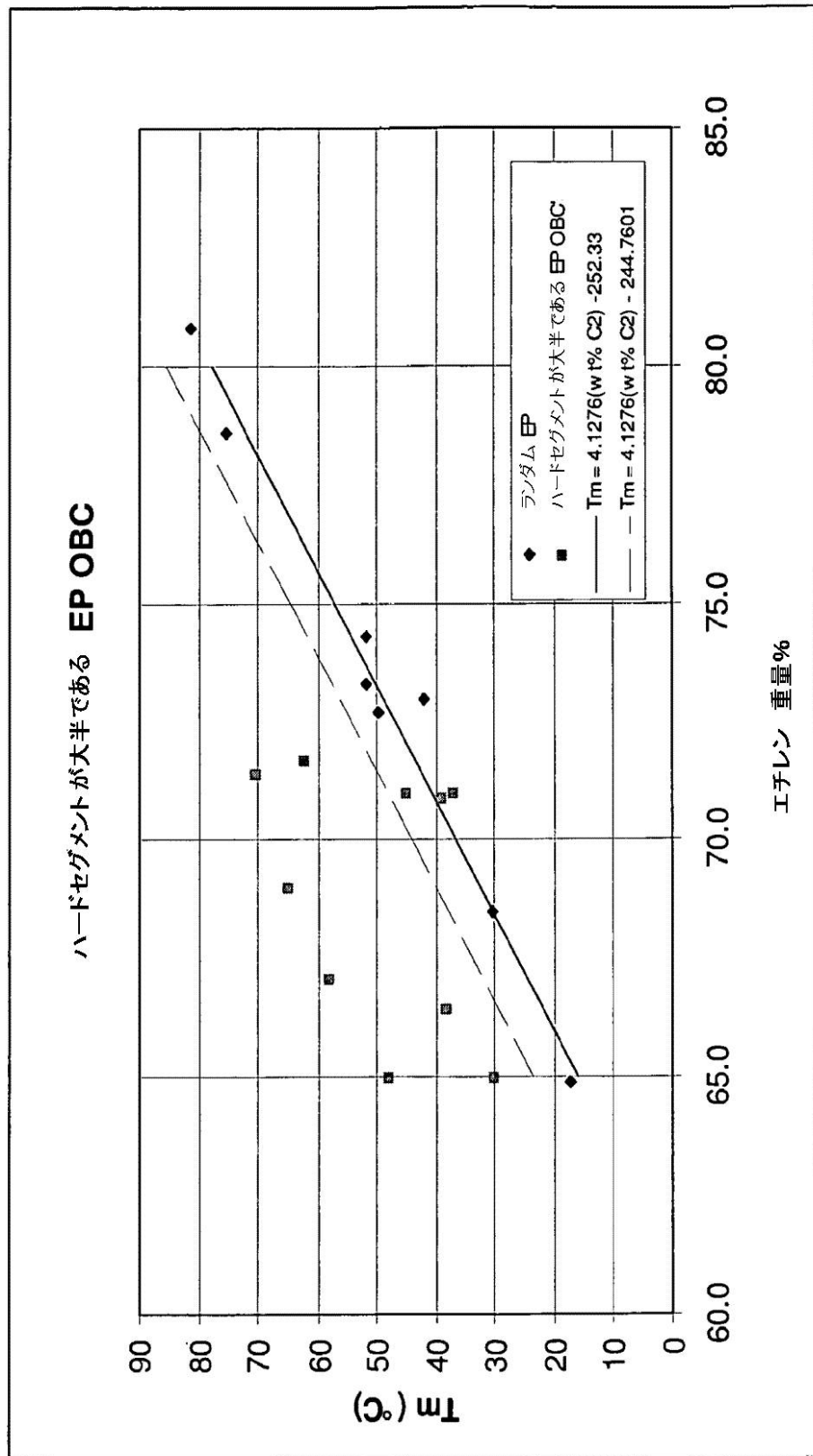
10

20

30

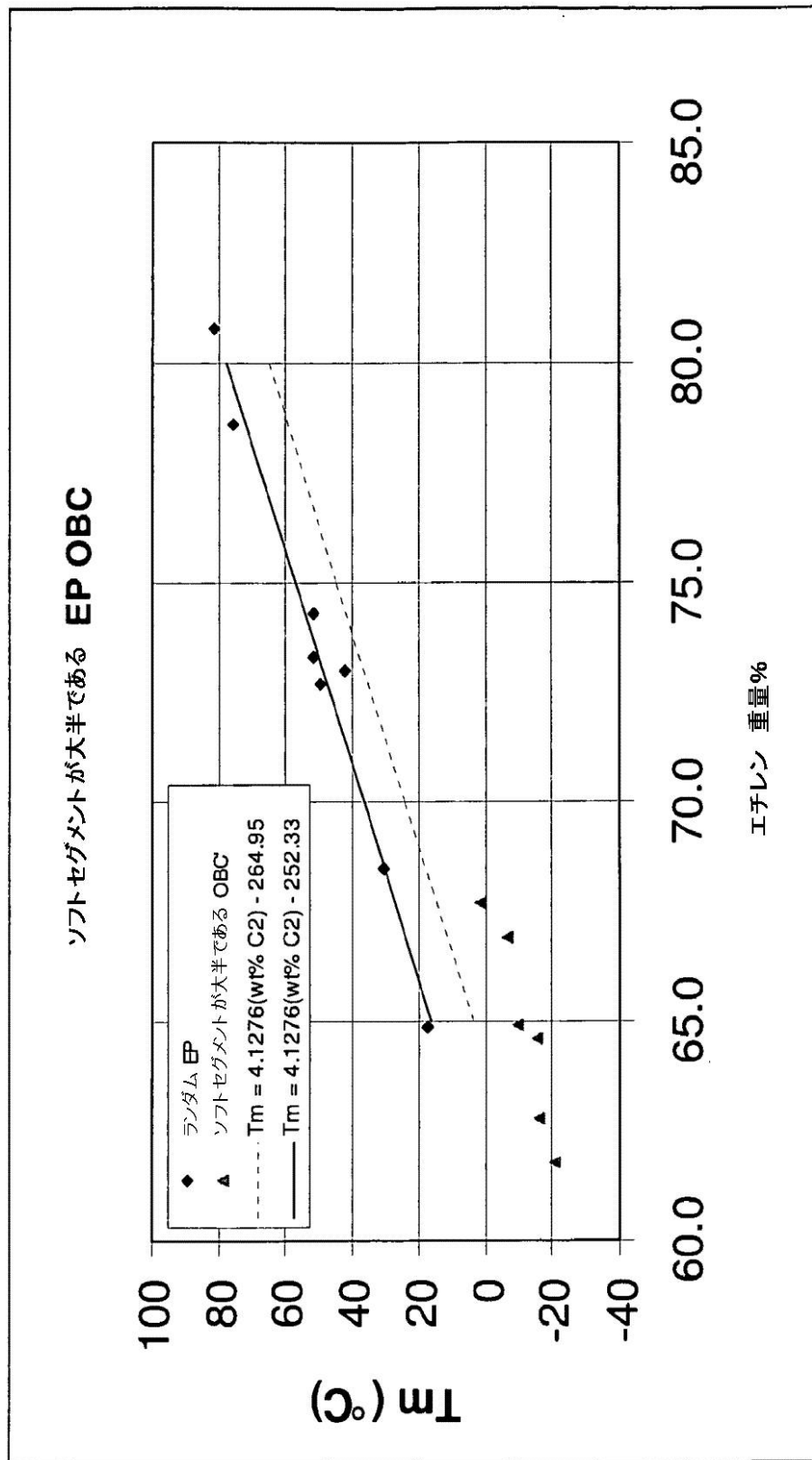
【図 1】

Figure 1



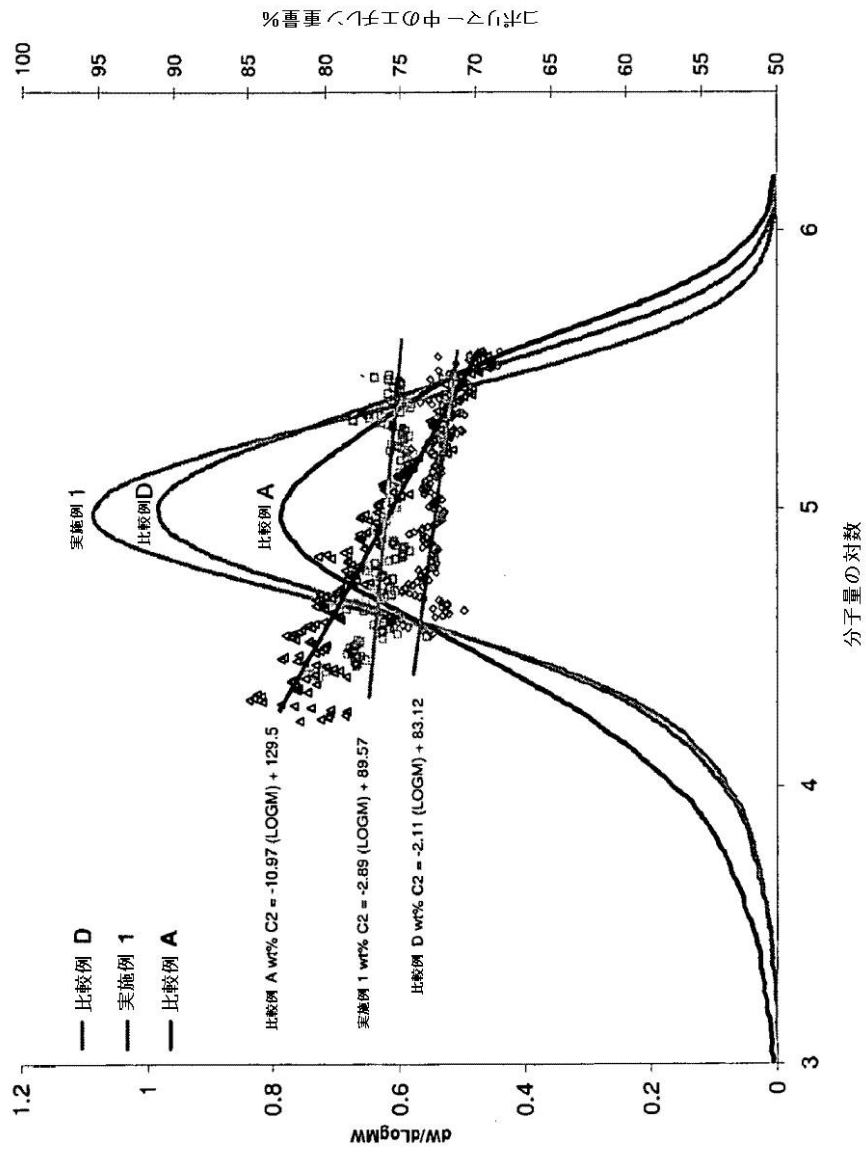
【 図 2 】

Figure 2



【図 3】

Figure 3



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US 08/69964

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC(8) - B32B 27/08 (2008.04)

USPC - 428/516

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)

IPC(8) - B32B 27/08 (2008.04)

USPC - 428/516

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
IPC(8) - B32B 27/08 (2008.04) (text search only - see search history printout)
USPC - 428/516 (text search only - see search history printout)Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
(USPT, PGPB, EPAB, JPAB); Google Patent, Google Scholar, Dialog Web
ethylene/alpha-olefin, ethylene/alpha-olefin, catalytic, mw/mn, molecular weight distribution, hard, soft, turbidity, Tm, melting point, TREF, Temperature Rising Elution Fractionation

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2006/0211819 A1 (Hoening et al.) 21 Sep 2006 (21.09.2006) (para [0034], [0035], [0041], [0042], [0045]).	1-4

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

* 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

"I" 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

26 Sep 2008 (26.09.2008)

Date of mailing of the international search report

01 OCT 2008

Name and mailing address of the ISA/US

Mail Stop PCT, Attn: ISA/US, Commissioner for Patents
P.O. Box 1450, Alexandria, Virginia 22313-1450
Facsimile No. 571-273-3201

Authorized officer:

Lee W. Young

PCT Helpdesk: 571-272-4300
PCT OSP: 571-272-7774

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US 08/69964

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☒ Claims Nos.: 4-16
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, 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, 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, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 リ ピ シャン, コリン

アメリカ合衆国 テキサス州 77584, ペアランド, アパートメント 2173, ブロードウェイ ストリート 9900

(72)発明者 クールマン, ロジャー

アメリカ合衆国 テキサス州 77566, レイク ジャクソン, デューベリー 117

(72)発明者 ラス, ガリー

アメリカ合衆国 テキサス州 77584, ペアランド, オールド オークス ブールバード 6505

(72)発明者 ケニー, マメラ

アメリカ合衆国 テキサス州 77566, レイク ジャクソン, モス ローズ 206

(72)発明者 ヒューズ, モーガン

アメリカ合衆国 テキサス州 77515, アングルトン, ミルトン ストリート 708

(72)発明者 コング, ロンジャン

アメリカ合衆国 テキサス州 77566, レイク ジャクソン, インディアン ワリアー 144

F ターム(参考) 4J026 HA02 HA03 HA04 HA06 HA20 HA27 HA32 HA39 HB02 HB03

HB04 HB06 HB20 HB27 HB32 HB39 HB44 HB48 HE06

4J100 AA02P AA03Q AA04Q AA16Q AA17Q AA19Q AA21Q AB02Q AR11Q AS11Q

CA03 CA25 DA04 DA05 DA24 DA39 FA08 FA19