

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成17年12月22日(2005.12.22)

【公表番号】特表2004-527617(P2004-527617A)

【公表日】平成16年9月9日(2004.9.9)

【年通号数】公開・登録公報2004-035

【出願番号】特願2002-582102(P2002-582102)

【国際特許分類第7版】

C 0 8 F 210/16

【F I】

C 0 8 F 210/16

【手続補正書】

【提出日】平成17年3月23日(2005.3.23)

【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】

5乃至25重量%の、エチレンから由来する単位及び95乃至75重量%の、プロピレンから由来する単位を含有するコポリマーであり、

(a) 90 未満の融点、

(b) 弹性度 0.935M + 12

(式中、弹性度は%においてであり、MはMPaにおける500%引張弾性率である)

の、500%引張弾性率に対する弹性度の関係及び

(c) 曲げ弾性率 4.2e^{0.27M} + 50

(式中、曲げ弾性率はMPaにおいてであり、MはMPaにおける500%引張弾性率である)

の、500%引張弾性率に対する曲げ弾性率の関係

を有するコポリマー。

【請求項2】

6乃至20重量%の、エチレンから由来する単位及び94乃至80重量%の、プロピレンから由来する単位を含有する、請求項1に記載のコポリマー。

【請求項3】

8乃至20重量%の、エチレンから由来する単位及び92乃至80重量%の、プロピレンから由来する単位を含有する、請求項2に記載のコポリマー。

【請求項4】

10乃至20重量%の、エチレンから由来する単位及び90乃至80重量%の、プロピレンから由来する単位を含有する、請求項3に記載のコポリマー。

【請求項5】

融点が25乃至90 である、請求項1乃至4のいずれか1請求項に記載のコポリマー。

【請求項6】

融点が35乃至80 である、請求項5に記載のコポリマー。

【請求項7】

融点が45乃至70 である、請求項6に記載のコポリマー。

【請求項8】

500%引張弾性率に対する弹性度の関係が、

弾性度 0 . 9 3 5 M + 6

である、請求項 1 乃至 7 のいずれか 1 請求項に記載のコポリマー。

【請求項 9】

500 % 引張弾性率に対する弾性度の関係が、

弾性度 0 . 9 3 5 M

である、請求項 8 に記載のコポリマー。

【請求項 10】

500 % 引張弾性率に対する曲げ弾性率の関係が、

曲げ弾性率 $4 . 2 e^{0 . 27M} + 30$

である、請求項 1 乃至 9 のいずれか 1 請求項に記載のコポリマー。

【請求項 11】

500 % 引張弾性率に対する曲げ弾性率の関係が、

曲げ弾性率 $4 . 2 e^{0 . 27M} + 10$

である、請求項 10 に記載のコポリマー。

【請求項 12】

コポリマーが、1 . 0 J / g 乃至 40 J / g の融解熱を有する、請求項 1 乃至 11 のいずれか 1 請求項に記載のコポリマー。

【請求項 13】

コポリマーが、1 . 5 J / g 乃至 30 J / g の融解熱を有する、請求項 12 に記載のコポリマー。

【請求項 14】

コポリマーが、 ^{13}C NMR により決定されるときに、75 % より大きい三つ組タクティシティーを有する、請求項 1 乃至 13 のいずれか 1 請求項に記載のコポリマー。

【請求項 15】

コポリマーが、 ^{13}C NMR により決定されるときに、85 % より大きい三つ組タクティシティーを有する、請求項 14 に記載のコポリマー。

【請求項 16】

コポリマーが、4 乃至 12 のタクティシティー指数 m/r を有する、請求項 1 乃至 15 のいずれか 1 請求項に記載のコポリマー。

【請求項 17】

コポリマーが、6 乃至 10 のタクティシティー指数 m/r を有する、請求項 16 に記載のコポリマー。

【請求項 18】

コポリマーが、 ^{13}C NMR により決定されるときに、すべてのプロピレン挿入におけるプロピレンモノマーの 2 , 1 挿入に基いて、0 . 5 % より大きい、逆に挿入されたプロピレン単位の割合を有する、請求項 1 乃至 17 のいずれか 1 請求項に記載のコポリマー。

【請求項 19】

コポリマーが、 ^{13}C NMR により決定されるときに、すべてのプロピレン挿入におけるプロピレンモノマーの 1 , 3 挿入に基いて、0 . 05 % より大きい、逆に挿入されたプロピレン単位の割合を有する、請求項 1 乃至 17 のいずれか 1 請求項に記載のコポリマー。

【請求項 20】

コポリマーが、コポリマーの少なくとも 75 重量 % が、8 のインクリメントにおける、ヘキサン中で行われる熱分別の 2 つの隣接する温度画分において可溶性であるような分子間タクティシティーを有する、請求項 1 乃至 19 のいずれか 1 請求項に記載のコポリマー。

【請求項 21】

1 . 5 未満の反応性比生成物 $r_1 r_2$ を有する、請求項 1 乃至 20 のいずれか 1 請求項に記載のコポリマー。

【請求項 22】

1 . 5 乃至 5 の分子量分布 M_w / M_n を有する、請求項 1 乃至 2 1 のいずれか 1 請求項に記載のコポリマー。

【請求項 2 3】

18 ミリ秒未満の固体状態 ^1H NMR 緩和時間を有する、請求項 1 乃至 2 2 のいずれか 1 請求項に記載のコポリマー。

【請求項 2 4】

弾性度が 30 % 未満である、請求項 1 乃至 2 3 のいずれか 1 請求項に記載のコポリマー。

【請求項 2 5】

500 % 引張弾性率が、0.5 MPa よりも大きい、請求項 1 乃至 2 4 のいずれか 1 請求項に記載のコポリマー。

【請求項 2 6】

メタロセンで触媒作用を受けて製造された、請求項 1 乃至 2 5 のいずれか 1 請求項に記載のコポリマー。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0004

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0004】

米国特許第 5,747,621 号は、30 乃至 90 重量 % の 1,3-ジエチルエーテルで可溶性の沸騰する n -ヘプタン画分を有する、プロピレンの重合反応から直接得られる分別できる反応器ブレンドポリプロピレンを提示している。この文献の表 2 において、各々の溶媒がその沸点において存在するようである唯一の分別が開示されている。さらに、この表では、ジエチル-エーテル画分は融点を有しないことを示している(非晶質)。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0006

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0006】

米国特許第 5,504,172 号では、プロピレンエラストマーであり、

(a) 前記エラストマーが 50 乃至 95 モル % の量のプロピレン単位及び 5 乃至 50 モル % の量のエチレン単位を含有し、

(b) ^{13}C NMR により測定したときに、頭 - 尾結合から成る 3 つのプロピレン単位鎖の三つ組(triad)タクティシティーが 90.0 % 以上であり、及び

(c) ^{13}C NMR により決定されるときに、すべてのプロピレン挿入において、プロピレンモノマーの 2,1 挿入に基く逆に挿入されたプロピレン単位の割合が 0.5 % 以上であり、 ^{13}C NMR により決定されるときに、プロピレンモノマーの 1,3 挿入に基く逆に挿入されたプロピレン単位の割合が 0.05 % 以下であるプロピレンエラストマーが提示されている。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0012

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0012】

種々の態様において、本コポリマーの特徴は、いずれかの記載された上限からいずれかの記載された下限の範囲が意図される、下記の特徴のいくつか又は全てを含む：

(i) 110 未満又は 90 未満又は 80 未満又は 70 未満の上限から 25 より高い又は 35 より高い又は 40 より高い又は 45 より高い下限までの範囲の融点；

(i i) 弹性度 0 . 9 3 5 M + 1 2 又は

弹性度 0 . 9 3 5 + 6 又は

弹性度 0 . 9 3 5

[弹性度は%においてであり、Mはメガパスカル(MPa)における500%引張弾性率である]

のような、500%引張弾性率に対する弹性度の関係；

(i i i) 曲げ弾性率 $4 \cdot 2 e^{0.27M} + 50$ 又は

曲げ弾性率 $4 \cdot 2 e^{0.27M} + 30$ 又は

曲げ弾性率 $4 \cdot 2 e^{0.27M} + 10$ 又は

曲げ弾性率 $4 \cdot 2 e^{0.27M} + 2$

(式中、曲げ弾性率はMPaにおいてであり、MはMPaにおける500%引張弾性率である)

のような、500%の引張弾性率に対する曲げ弾性率の関係；

(i v) グラム当り 1 . 0 ジュール(J/g)より大きい、又は 1 . 5 J / g より大きい、又は 4 . 0 J / g より大きい、又は 6 . 0 J / g より大きい、又は 7 . 0 J / g より大きい下限から、125 J / g 未満の、又は 100 J / g 未満の、又は 75 J / g 未満の、又は 60 J / g 未満の、又は 50 J / g 未満の、又は 40 J / g 未満の、又は 30 J / g 未満の、上限までの範囲の融解熱；

(v) 炭素 - 13 核磁気共鳴(^{13}C NMR)により決定されるときに、75%より大きい、又は 80%より大きい、又は 85%より大きい、又は 90%より大きい三つ組タクティシティー；

(v i) 4 又は 6 の下限から 8 又は 10 又は 12 の上限までの範囲であるタクティシティー指数 m / r ；

(v i i) ^{13}C NMR により決定されるときに、すべてのプロピレン挿入におけるプロピレンモノマーの 2 , 1 挿入に基いて 0 . 5 % より大きい、又は 0 . 6 % より大きい、逆に挿入されたプロピレン単位の割合；

(v i i i) ^{13}C NMR により決定されるときに、すべてのプロピレン挿入におけるプロピレンモノマーの 1 , 3 挿入に基いて 0 . 0 5 % より大きい、又は 0 . 0 6 % より大きい、又は 0 . 0 7 % より大きい、又は 0 . 0 8 % より大きい、又は 0 . 0 8 5 % より大きい、逆に挿入されたプロピレン単位の割合；

(i x) コポリマーの少なくとも X 重量%(X は 75 又は 80 又は 85 又は 90 又は 95 又は 97 又は 99)が、8 のインクリメントにおける、ヘキサン中で行われる熱分別の 2 つの隣接する温度画分において可溶性であるような分子間タクティシティー；

(x) 1 . 5 未満の、又は 1 . 3 未満の、又は 1 . 0 未満の、又は 0 . 8 未満の、反応性比生成物 r₁ r₂ ；

(x i) 1 . 5 又は 1 . 8 の下限から、4 0 又は 2 0 又は 1 0 又は 5 又は 3 の上限までの範囲の分子量分布 M_w / M_n ；

(x i i) 15 , 0 0 0 - 5 , 0 0 0 , 0 0 0 の分子量；

(x i i i) 18 ミリ秒(ms)未満の、又は 16 ms 未満の、又は 14 ms 未満の、又は 12 ms 未満の、又は 10 ms 未満の、固体状態プロトン核磁気共鳴(^1H NMR)緩和時間；

(x i v) 3 0 % 未満の、又は 2 0 % 未満の、又は 1 0 % 未満の、又は 8 % 未満の、又は 5 % 未満の、本明細書で定義された弹性度；及び

(x v) 0 . 5 MPa より大きい、又は 0 . 8 MPa より大きい、又は 1 . 0 MPa より大きい、又は 2 . 0 MPa より大きい、500%引張弾性率。

【手続補正 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 4 6

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0046】

本発明の態様において、少なくとも75重量%、又は少なくとも80重量%、又は少なくとも85重量%、又は少なくとも90重量%、又は少なくとも95重量%、又は少なくとも97重量%、又は少なくとも99重量%のコポリマーが、単一の温度画分において、又は2つの隣接する温度画分において可溶性であり、残りのコポリマーは、すぐ前の又はすぐ後の温度画分において可溶性である。それらのパーセンテージは、例えば、ヘキサン中、23で開始される画分であり、次の画分は、23より約8高いインクリメントである。そのような分別要件に合致するとは、ポリマーが、重合されたプロピレンのタクティシティーのわずかな統計的な分子間の差しか有しないことを意味する。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0050

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0050】

均一性

均一性とは、コポリマーの組成及び重合されたプロピレンのタクティシティーの両方の統計的にほとんどない分子内差であると定義される。コポリマーが均一であるためには、2つの独立した試験：(i)タクティシティーの分子内分布及び(ii)組成の分子内分布(それらは後に記載される)、の要件に合致しなくてはならない。それらの試験は、重合されたプロピレンのタクティシティー及びコポリマーの組成の各々の統計的にほとんどない分子内の差の尺度である。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0053

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0053】

本方法は、その定常状態操作において、単位時間当たり反応容器から取り出されるポリマーの量に実質的に等しい単位時間当たりに製造されるポリマーの量の除去により例示される、連続式であり、回分式でない方法として記載され得る。「実質的に等しい」ことにより、単位時間当たり製造されるポリマーの量及び単位時間当たり取り出されるポリマーの量が、0.9:1、又は0.95:1、又は0.97:1、又は1:1の一方対他方の比であることを意図する。そのような反応器において、実質的に均質なモノマー分布が存在する。同時に、複数段階又は複数の反応器(2つ以上)とは異なり、重合は、実質的に単一の工程又は段階において、又は単一の反応器において行われる。それらの条件は、コポリマーが製造される実質的にすべての時間の間、存在する。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0058

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0058】

T₁ : 固体状態¹H NMR T₁ 緩和時間

固体状態プロトンNMR緩和時間(¹H NMR T₁)の原理及びそのポリマー形態学との関係は、Macromolecules 32(1999年)、1611頁に記載されている。本発明の態様及びポリプロピレン(PP)ホモポリマー(対照試料)の実験のT₁緩和データーが図1に示されており、図1では、時間に対する結晶質強さの自然対数をプロットしており、それらのデーターを集めるための実験的操作を後に示す。そのデーターを単一の指數関数に適合させるために、線形回帰を、tデーターに対するIn(I)(

Iは結晶質シグナルの強さである)において行った。適合の質、 R^2 、を計算する。完全な線状相互関係についての R^2 は1.0である。ポリプロピレン(対照)及び本発明のコポリマー(図1に示された)についての R^2 は、それぞれ0.9945及び0.9967である。従って、ポリプロピレンホモポリマー及び本発明のコポリマーの両方についての T_1 緩和は、単一指数関数により良好に適合され得る。その適合から、ポリプロピレンホモポリマー及び本発明のコポリマーについての T_1 は、それぞれ25ミリ秒(ms)及び8.7msと計算される。 T_1 における大きな差は、形態学におけるそれらの差を反映する。