

【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 08 F 210/16
 【FI】
 C 08 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) 弾性度 $0.935M + 12$

(式中、弾性度は%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弾性度の関係及び

(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弾性度の関係が、

弾性度 $0.935M + 6$

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 $0.935M$

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 $4.2e^{0.27M} + 30$

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 $4.2e^{0.27M} + 10$

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21のいずれか1請求項に記載のコポリマー。

【請求項23】

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22のいずれか1請求項に記載のコポリマー。

【請求項24】

弾性度が30%未満である、請求項1乃至23のいずれか1請求項に記載のコポリマー。

【請求項25】

500%引張弾性率が、0.5MPaよりも大きい、請求項1乃至24のいずれか1請求項に記載のコポリマー。

【請求項26】

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25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135におけるキシレン中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挿入に基づ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挿入に基づ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) 弾性度 $0.935M + 12$ 又は

弾性度 $0.935 + 6$ 又は

弾性度 0.935

[弾性度は%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弾性度の関係；

(i i i) 曲げ弾性率 $4.2e^{0.27M} + 50$ 又は

曲げ弾性率 $4.2e^{0.27M} + 30$ 又は

曲げ弾性率 $4.2e^{0.27M} + 10$ 又は

曲げ弾性率 $4.2e^{0.27M} + 2$

(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) グラム当たり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0.05%より大きい、又は0.06%より大きい、又は0.07%より大きい、又は0.08%より大きい、又は0.085%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 r_1 r_2 ；

(x i) 1.5又は1.8の下限から、40又は20又は10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) 15,000 - 5,000,000の分子量；

(x i i i) 18ミリ秒(ms)未満の、又は16ms未満の、又は14ms未満の、又は12ms未満の、又は10ms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) 30%未満の、又は20%未満の、又は10%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弾性度；及び

(x v) 0.5MPaより大きい、又は0.8MPaより大きい、又は1.0MPaより大きい、又は2.0MPa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】0046

【補正方法】変更

【補正の内容】

【 0 0 4 6 】

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 】 0 0 5 0

【 補 正 方 法 】 変 更

【 補 正 の 内 容 】

【 0 0 5 0 】

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(i i)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 】 0 0 5 3

【 補 正 方 法 】 変 更

【 補 正 の 内 容 】

【 0 0 5 3 】

本方法は、その定常状態操作において、単位時間当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、単位時間当り製造されるポリマーの量及び単位時間当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 】 0 0 5 8

【 補 正 方 法 】 変 更

【 補 正 の 内 容 】

【 0 0 5 8 】

T_1 : 固体状態 ^1H NMR T_1 緩和時間

固体状態プロトン NMR 緩和時間 (^1H NMR T_1) 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 T_1

緩和データが図 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、それらのデータを集めるための実験的操作を後に示す。そのデータを単一の指数関数に適合させるために、線形回帰を、 t データに対する $\ln(I)$ (

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。