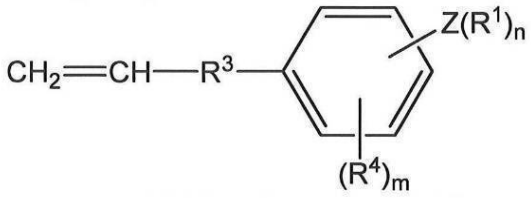
【公報種別】特許法第１７条の２の規定による補正の掲載
【部門区分】第３部門第３区分
【発行日】令和4年3月15日(2022.3.15)

【国際公開番号】WO2019/177110
【出願番号】特願2020-506652(P2020-506652)
【国際特許分類】
C08F 12/14(2006.01)
C08F 10/00(2006.01)
C08J 5/18(2006.01)
C09D123/08(2006.01)
C09D125/00(2006.01)
【FI】
C08F 12/14
C08F 10/00
C08J 5/18 CES
C09D123/08
C09D125/00

【手続補正書】
【提出日】令和4年3月7日(2022.3.7)
【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】
少なくとも１種の一般式（ＩＩ）で表される極性オレフィンモノマーの構造単位を含む重合体を含み、前記重合体中の全構造単位に対する極性オレフィンモノマーの構造単位の割合が２０ｍｏｌ％以上である、オレフィン系成形品。
【化１】



・・・（ＩＩ）

（式中、Ｚは窒素、酸素、リン、硫黄、及び、セレンからなる群から選ばれるヘテロ原子であり、Ｒ１は置換又は無置換の炭素数１～３０のヒドロカルビル基であり、ｎはＺの原子種に応じた１又は２の整数であり、Ｒ３は炭素数１～５のヒドロカルビレン基であり、Ｒ４はハロゲン原子、炭素数１～１０のヒドロカルビル基、炭素数１～１０のアルキルチオ基、炭素数１～１０のアルキルアミノ基、又は、炭素数１～１０のアルコキシ基であり、Ｒ４がヒドロカルビル基であるときは結合して縮合環を形成していてもよく、ｍは０～４の整数である。）
【請求項２】
前記重合体が、さらに少なくとも１種の非極性オレフィンモノマーの構造単位を含む共重合体である、請求項１に記載のオレフィン系成形品。
【請求項３】

前共重合体が、前記少なくとも１種の一般式（ＩＩ）で表される極性オレフィンモノマーの構造単位と前記少なくとも１種の非極性オレフィンモノマーの構造単位との交互配列と、前記少なくとも１種の非極性オレフィンモノマーの構造単位の重合配列とを含む、請求項２に記載のオレフィン系成形品。

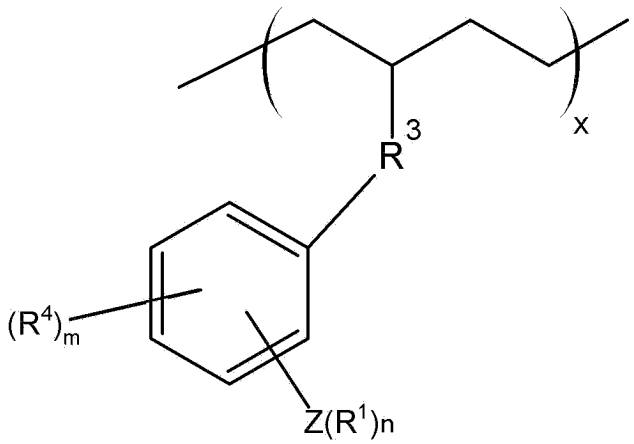
【請求項４】

前記重合体の数平均分子量が、２．０×１０^{3}以上である、請求項１～３のいずれか一項に記載のオレフィン系成形品。

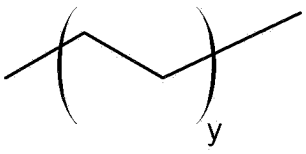
【請求項５】

前記重合体が、下記式（ＩＩＩ）及び（ＩＶ）でそれぞれ表される構造単位を少なくとも含む共重合体である、請求項２～４のいずれか一項に記載のオレフィン系成形品。

【化２】



・・・（ＩＩＩ）



・・・（ＩＶ）

（式中、Ｒ^{1}、Ｒ^{3}、Ｒ^{4}、Ｚ、ｍ及びｎは、前記式(ＩＩ)中のそれぞれと同義であり、ｘ及びｙは、共重合体の全配列中における各構造単位の割合（モル比率）を示し、ｘ＞０、ｙ＞０、ｘ＞ｙ、８０％≦ｘ＋ｙ≦１００％を満足する正の数である。）

【請求項６】

極性オレフィンモノマーの構造単位を含む重合体を含有し、タフネス値が０．５ＭＪｍ$^{-3}$以上であるオレフィン系成形品。

【請求項７】

極性オレフィンモノマーの構造単位を含む重合体を含有し、引張強度が０．５ＭＰａ以上であるオレフィン系成形品。

【請求項８】

極性オレフィンモノマーの構造単位を含む重合体を含有し、破断伸びが１００％超であるオレフィン系成形品。

【請求項９】

前記重合体として、請求項５に記載の共重合体を含有する請求項６～８のいずれか一項に記載のオレフィン系成形品。

【請求項１０】

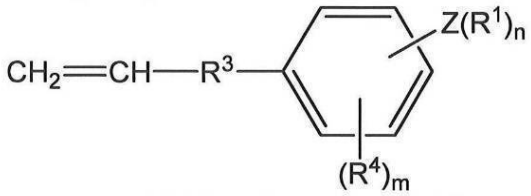
フィルムである、請求項１～９のいずれか一項に記載のオレフィン系成形品。

【請求項１１】

自己修復材料として用いられる、請求項１～１０のいずれか一項に記載のオレフィン系成形品。

【請求項１２】

形状記憶材料として用いられる、請求項１～１０のいずれか一項に記載のオレフィン系成形品。
【請求項１３】
少なくとも１種の一般式（ＩＩ）で表される極性オレフィンモノマーの構造単位を含む重合体を含む、塗布組成物。
【化３】



・・・（ＩＩ）

（式中、Ｚは窒素、酸素、リン、硫黄、及び、セレンからなる群から選ばれるヘテロ原子であり、Ｒ１は置換又は無置換の炭素数１～３０のヒドロカルビル基であり、ｎはＺの原子種に応じた１又は２の整数であり、Ｒ３は炭素数１～５のヒドロカルビレン基であり、Ｒ４はハロゲン原子、炭素数１～１０のヒドロカルビル基、炭素数１～１０のアルキルチオ基、炭素数１～１０のアルキルアミノ基、又は、炭素数１～１０のアルコキシ基であり、Ｒ４がヒドロカルビル基であるときは結合して縮合環を形成していてもよく、ｍは０～４の整数である。）
【請求項１４】
前記重合体が、請求項５に記載の共重合体である、請求項１３に記載の塗布組成物。
【手続補正２】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】０００９
【補正方法】変更
【補正の内容】
【０００９】
（式中、Ｚは窒素、酸素、リン、硫黄、及び、セレンからなる群から選ばれるヘテロ原子であり、Ｒ１は置換又は無置換の炭素数１～３０のヒドロカルビル基であり、ｎはＺの原子種に応じた１又は２の整数であり、Ｒ３は炭素数１～５のヒドロカルビレン基であり、Ｒ４はハロゲン原子、炭素数１～１０のヒドロカルビル基、炭素数１～１０のアルキルチオ基、炭素数１～１０のアルキルアミノ基、又は、炭素数１～１０のアルコキシ基であり、Ｒ４がヒドロカルビル基であるときは結合して縮合環を形成していてもよく、ｍは０～４の整数である。）
［５］　前記重合体中の全構造単位に対する極性オレフィンモノマーの構造単位の割合が２０ｍｏｌ％以上である、［１］～［４］のいずれかに記載のオレフィン系成形品。
［６］　前記重合体の数平均分子量が、２．０×１０^{3}以上である、［１］～［５］のいずれかに記載のオレフィン系成形品。
［７］前記重合体が、下記式（ＩＩＩ）及び（ＩＶ）でそれぞれ表される構造単位を少なくとも含む共重合体である、［２］～［６］のいずれかのオレフィン系成形品。
【手続補正３】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００１４
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００１４】
以下、本発明の実施の形態について、詳細に説明する。
本発明者等は、所定の式で表される極性オレフィンモノマー（例えば、アニシルプロピレン（誘導体））のスカンジウム錯体を用いた一工程（one-step）重合により得られる

、新種のオレフィン系（olefin-based）材料を見出した。この新規材料は、成形品（例えばフィルム）の原料として有用である。特に、非極性オレフィンモノマー（例えばエチレン）との共重合体は、主として交互非極性オレフィンモノマー（例えばエチレン）－極性オレフィンモノマー（例えばアニシルプロピレン（誘導体））配列を有し、各モノマーの重合比率、分子量、モノマー種等のうち１以上を調整することで、幅広いガラス転移温度範囲を有し、多様な機械的特性（硬質プラスチック、軟質プラスチック、エラストマー及び応力軟化材料）を示す。前記材料の一実施形態は、エラストマーであり、自己修復材料である。具体的には、前記材料の内、エラストマーは、優れた伸縮性、弾性回復を示し、自律的自己修復エラストマーにおいては、高い引張強度及びタフネスを示した。自律的自己修復性エラスマーは、空気中のみでなく、水中、酸、アルカリ溶液中で、外的エネルギー又は刺激の必要なしに自己修復が可能である。さらに驚くべきことに、修復された材料は、優れた引張強度と伸びを示し、これまで報告された自己修復後の自己修復材料及び自己修復前の自己修復材料よりも高い値を示す。
また、前記材料の他の一実施形態は、硬質プラスチックであり、顕著な形状記憶性を示した。

【手続補正４】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００４３
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００４３】
重合反応に用いられる極性オレフィンモノマーは単独でもよく、２種類以上を用いてもよい。

【手続補正５】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００４４
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００４４】
（非極性オレフィンモノマー）
前記極性オレフィンモノマーを、他のモノマー（好ましくは非極性オレフィンモノマー）と共重合させてもよい。非極性オレフィンモノマーは、付加重合性があり、極性オレフィンモノマーと共重合可能なものであれば、特に制限されず、例えばエチレン、α－オレフィン、置換および無置換スチレン、ジエン、炭素数３～２０の環状オレフィン（２－ノルボルネンやジシクロペンタジエンなどのノルボルネン類やシクロヘキサジエンを含む）などが挙げられる。
α－オレフィンとして具体的には、プロピレン、１－ブテン、１－ペンテン、１－ヘキセン、１－オクテン、１－デセン、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－エイコセンのような炭素数３～２０の直鎖状α－オレフィンや、４－メチル－１－ペンテン、３－メチル－１－ペンテン、３－メチル－１－ブテンのような炭素数４～２０の分岐鎖状α－オレフィンなどが挙げられる。
オレフィン系モノマーであるジエンの例には、１，３－ブタジエン、１，３－ペンタジエン、１，４－ペンタジエン、１，３－ヘキサジエン、１，４－ヘキサジエン、１，５－ヘキサジエン、２，４－ヘキサジエンのような炭素数３～２０の直鎖状ジエン、２-メチル－１，３－ブタジエン、２，４－ジメチル－１，３－ペンタジエン、２－メチル－１，３－ヘキサジエンのような炭素数４～２０の分岐鎖状ジエン、シクロヘキサジエンのような炭素数４～２０の環状ジエンなどが含まれる。

【手続補正６】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００４７

【補正方法】変更
【補正の内容】
【００４７】
＜極性オレフィン系重合体＞
本発明のオレフィン系成形品は、少なくとも1種の一般式（Ｉ）で表される極性オレフィンモノマーの構造単位を含む重合体である極性オレフィン系重合体を含む。
本発明のオレフィン系成形品の原料として用いられる極性オレフィン重合体は、極性オレフィンモノマーの構造単位の割合が、モル比率で、２０ｍｏｌ％以上であるのが好ましく、より好ましくは３０ｍｏｌ％以上、４０ｍｏｌ％以上、５０ｍｏｌ％以上、６０ｍｏｌ％以上、７０ｍｏｌ％以上、又は８０ｍｏｌ％以上含む。
また、重合体の分子量分布は任意であるが、重合体の分子量分布が比較的狭い重合体も好ましく用いることができる。ここで分子量分布は、ＧＰＣ法（ポリスチレンを標準物質、１，２－ジクロロベンゼンを溶出液として、１４５℃で測定）などにより測定される値（Ｍｗ／Ｍｎ）であってよく、例えばＧＰＣ測定装置（ＴＯＳＯＨ　ＨＬＣ　８３２１　ＧＰＣ／ＨＴ）を用いて測定することができる。
重合体の分子量分布は、通常は、その指標であるＭｗ／Ｍｎが５．０以下、好ましくは４．０以下、３．０以下である。
【手続補正７】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００５７
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００５７】
共重合体に含まれる、式（Ａ）の構造単位及び式（Ｂ）の構造単位の含有率は任意である。例えば、全構造単位のうち、式（Ａ）の構造単位の割合をモル比率で、１～９９ｍｏｌ％にすることができる。なお、上記製造方法によれば、共重合体における極性オレフィンモノマーの構造単位の割合が比較的高い共重合体とすることもできる。
ここで、本発明のオレフィン系成形品においては、オレフィン系成形品に含まれる共重合体が、十分に高い式（Ａ）の構造単位の割合を有することで、十分に高い交互（Ａ）－（Ｂ）配列の割合を有することができ、このことで自律的な自己修復作用や優れた機械特性、形状記憶性といった特性を有すると考えられる。共重合体のこの様な特性により、本発明のオレフィン系成形品は、自律的な自己修復作用とより高度なタフネスを有すると考えられる。また、この高度なタフネスといった機械特性は、十分に高度な引張強度と十分に高度な破断伸びの値とをよりバランスよく有するものであるとも言える。上記の様な高度な機械特性、自律的な自己修復作用、形状記憶性等の特性を達成するといった観点から、共重合体における極性オレフィンモノマーの構造単位の割合は、式（Ａ）の構造単位をモル比率で、通常２０ｍｏｌ％以上、好ましくは３０ｍｏｌ％以上、４０ｍｏｌ％以上、５０ｍｏｌ％以上、６０ｍｏｌ％以上、７０ｍｏｌ％以上、８０ｍｏｌ％以上含む。
該構造単位の割合は、例えば^{1}Ｈ－ＮＭＲ、^{13}Ｃ－ＮＭＲなどにより測定することができる。具体的には、^{1}Ｈ－ＮＭＲにより、ヘテロ原子に隣接したメチレンまたはメチル水素と１－１．８ｐｐｍにある炭化水素との積分比を比較することにより求めることができる。該構造単位の割合は、共重合体の製造において、原料である各モノマーの比を調整することで制御される。
また、式（Ａ）の構造単位の含有率が高くなると、極性オレフィンモノマーの極性基による特長である、極性材料との接着性、相溶性などが有効に発揮され得る。また、共重合体は高分子量化が可能であるため、絡み合い点が増加し、相溶性や接着性の向上が期待できる点で有利である。
【手続補正８】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００７１

【補正方法】変更
【補正の内容】
【００７１】
オレフィン系成形品のタフネス値は、用いる重合体の種類（より具体的には、上記式（ＩＩＩ）及び（ＩＶ）でそれぞれ表される構造単位を有する共重合体を含む態様では、式(ＩＩＩ)中のベンゼン環の置換基の種類、及びｘ及びｙの範囲、及び分子量）等により変化し、限定されない。用途に応じて、適切な範囲に調整することができる。原料として、分子量（Ｍｎ）の大きい極性オレフィン系重合体を用いると、得られる成形品のタフネス値が高くなる傾向がある。例えば、本発明の成形品は、重合体がゴム状態を示すガラス転移温度以上の温度（一例として、室温（例えば２５℃））における測定において、通常０．２５ＭＪ／ｍ^{3}を超え、０．５ＭＪ／ｍ^{3}以上を達成可能である。自己修復性の成形品とするためには、好ましくは、１ＭＪ／ｍ^{3}以上、５ＭＪ／ｍ^{3}以上、１０ＭＪ／ｍ^{3}以上、２０ＭＪ／ｍ^{3}以上、又は３０ＭＪ／ｍ^{3}以上である。室温に限らず、その成形品が用いられる使用温度において、前記範囲のタフネスを示す態様であってもよい。
オレフィン系成形品の引張強度は、用いる重合体の種類（より具体的には、上記式（ＩＩＩ）及び（ＩＶ）でそれぞれ表される構造単位を有する共重合体を含む態様では、式(ＩＩＩ)中のベンゼン環の置換基の種類、及びｘ及びｙの範囲、及び分子量）等により変化し、限定されない。用途に応じて、適切な範囲に調整することができる。原料として、ガラス転移点の高い重合体を用いると、成形品の引張強度が高くなる傾向がある。例えば、本発明の成形品は、重合体がゴム状態を示すガラス転移温度以上の温度（一例として、室温（例えば２５℃））における測定において、０．１ＭＰａ程度以上を達成可能である。好ましくは、０．４ＭＰａ超え、０．５ＭＰａ以上、１ＭＰａ以上、１０．０ＭＰａ以上、２０ＭＰａ以上、３０ＭＰａ以上、４０Ｍｐａ以上、又は５０ＭＰａ以上である。室温に限らず、その成形品が用いられる使用温度において、前記範囲の引張強度を示す態様であってもよい。
オレフィン系成形品の破断伸びは、用いる重合体の種類（より具体的には、上記式（ＩＩＩ）及び（ＩＶ）でそれぞれ表される構造単位を有する共重合体を含む態様では、式（ＩＩＩ)中のベンゼン環の置換基の種類、及びｘ及びｙの範囲、及び分子量）等により変化し、限定されない。用途に応じて、適切な範囲に調整することができる。原料として、ガラス転移点が高い重合体を用いると、成形品の破断伸びが小さくなる傾向がある。例えば、本発明の成形品は、重合体がゴム状態を示すガラス転移温度以上の温度（一例として、室温（例えば２５℃））における測定において、１０％程度以上を達成可能である。自己修復性の成形品とするためには、１００％超、５００％以上、１０００％以上、１２００％以上、１５００％以上、又は２０００％以上が好ましい。自己修復性を安定的に得るためには、上限値は、１００００％程度である。なお、室温に限らず、その成形品が用いられる使用温度において、前記範囲の破断伸びを示す態様であってもよい。
【手続補正９】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００７２
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００７２】
極性オレフィン系重合体の機械的特性は、常法の引張試験により測定することができる。具体的には、例えば、後記実施例に記載の方法（JIS K-6251-7に基づいたダンベル形状試験片(幅: 2 mm; 長さ: 12 mm; 厚さ: 1 mm)を用い、ASTM 882-09の試験方法)により行う。破断応力－破断ひずみ試験は、ひずみ率200 mm/minで一軸引張試験を用いた破壊により決定する。タフネス値は、応力－ひずみ曲線の面積を計算することにより算出することができる。
【手続補正１０】
【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】００７８
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００７８】
未延伸フィルムを機械的流れ方向に縦一軸延伸、機械的流れ方向に直交する方向に横一軸延伸することができ、またロール延伸とテンター延伸の逐次２軸延伸法、テンター延伸による同時二軸延伸法、チューブラー延伸による二軸延伸法等によって延伸すること等により二軸延伸フィルムを製造することができる。さらに該フィルムは、熱収縮性等の抑制のため延伸後、通常熱固定処理を行うことができる。得られたフィルムには、所望により公知の方法で、表面活性化処理等を行ってもよい。また、長尺状フィルムとして成形された後、ロール状に巻かれた状態で、保管・搬送されてもよい。
【手続補正１１】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００８７
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００８７】
＜モノマー＞
すべてのモノマーは、使用前に、Al(octyl)$_3$(25 wt.% ヘキサン中)及びNaからの蒸留により又はヘキサンからの再結晶により精製した。実施例に使用した極性オレフィンモノマーの構造を、図２に示す。
【手続補正１２】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００９０
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００９０】
（示差走査熱量測定(DSC)）
DSC測定は、DSC 6220 (SII Corporation)にて、速度10℃/minにて行った（特記しない
限り）。ポリマーにおける熱履歴誤差は、試料を、初回150℃に加熱、10℃/minで-100℃
まで冷却、2回目のDSCスキャンを記録することで除去された（特記しない限り）。
【手続補正１３】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００９２
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００９２】
＜引張試験＞
機械的引張応力試験は、Instron 3342装置（Instron）を用いて行った。各重合体組成物に対し、３つのサンプルを試験した。引張試験は室温(25±1℃)で、JIS K-6251-7に基
づいたダンベル形状試験片(幅: 2 mm; 長さ: 12 mm; 厚さ: 1 mm)を用いたASTM 882-09の試験方法により行った（伸縮性を評価する場合には、異なるサンプルサイズ及びひずみ率で行った）。破断応力－破断ひずみ試験は、ひずみ率200 mm/minで一軸引張試験を用いた破壊により決定した。ヤング率は、公称応力－公称ひずみ曲線における直線領域(0 〈 ε 〈
0.05)における初期傾斜とし、３つの単調曲線の平均より算出した。タフネス値は、応力－ひずみ曲線の面積を計算することにより算出した。応力－ひずみサイクル試験は、ひず

み率200 mm/min及び解放率20 mm/minで行った。ひずみ回復は、式：100(εa - εr)/εa
、ここでεa = 適用したひずみ、εr = １０サイクル後の負荷無しのひずみとして、1000%ひずみサイクル試験により決定した。
【手続補正１４】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】０１０４
【補正方法】変更
【補正の内容】
【０１０４】
［実施例４］E-APR共重合体(P6-P11)の物性
共重合体P6-P11を用いて、フィルムを作製した。得られたフィルムの物性の測定結果を表４及び図３３～３５に示す。
共重合体P6～P11のフィルムは、共重合体P6～P10のTgの幅が広いことから、様々な機械特性を示した（図３３のＡ）。n-ヘキシル共重合体P6は、応力軟化材料であり、破断なく10000%まで伸長することができた。フルオロ共重合体、メチル共重合体P7、P8は、典型
的なエラストマーである。P7とP8は、P1～P5と比べて、有意に高い初期弾性率と引張強度を示した（表２，４，図３３のＡ）。P7、P8の破断伸びはP5より短い（表４）が、これら２つのエラストマーはP5よりタフネスが高く、P7、P8が剛性、タフネスの両方を備えていることを示した。これに対して、t-ブチル共重合体P9は軟質プラスチックであり、室温にて引張速度200mm min-1で引っ張ると、延性とひずみ硬化を示した（表４）。ナフチル共
重合体P10は、室温において硬質プラスチックである。P10は、破断点ひずみの著しい低下（7～9%）、高い引張応力（50MPa以上）、並外れて高い初期弾性率（1000MPa以上）を示した。これは、室温でガラス化するからである（Tg=49～53℃）。クロロ置換共重合体P11（Tg＝１８℃）は、軟質プラスチックであり、高い初期弾性率（218MPa以上）、中間的な破断伸び（954%）、高い引張強度（22.7MPa）、及びタフネス（117MJm-3）を示した。
【手続補正１５】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】０１１４
【補正方法】変更
【補正の内容】
【０１１４】
４００メッシュの炭素被覆銅グリッド上で、P5のＣＨ２Ｃｌ２溶液（０．５ｍｇ／ｍＬ）を溶媒揮発させることによって、超薄フィルムを形成し、これをＴＥＭ測定の試料とした。TEMは、２００ｋＶの加速電圧で操作されたＪＥＯＬモデルＪＥＭ-２１００Ｆ／ＳＰを用いて測定した。連続的なマトリックス中に分散したナノスケールの結晶性ドメインが存在する相分離構造が観察された（図３６のＡ）。