

(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2020-521008

(P2020-521008A)

(43) 公表日 令和2年7月16日(2020.7.16)

(51) Int.Cl. F I テーマコード (参考)
CO8F 10/02 (2006.01) CO8F 10/02 4 J 1 0 0

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 54 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2019-543970 (P2019-543970)</p> <p>(86) (22) 出願日 平成30年2月27日 (2018.2.27)</p> <p>(85) 翻訳文提出日 令和1年8月15日 (2019.8.15)</p> <p>(86) 国際出願番号 PCT/US2018/019947</p> <p>(87) 国際公開番号 W02018/160558</p> <p>(87) 国際公開日 平成30年9月7日 (2018.9.7)</p> <p>(31) 優先権主張番号 62/464,458</p> <p>(32) 優先日 平成29年2月28日 (2017.2.28)</p> <p>(33) 優先権主張国・地域又は機関 米国 (US)</p>	<p>(71) 出願人 502141050 ダウ グローバル テクノロジーズ エル エルシー アメリカ合衆国 ミシガン州 48674 、ミッドランド、ダウ センター 204 0</p> <p>(74) 代理人 100092783 弁理士 小林 浩</p> <p>(74) 代理人 100095360 弁理士 片山 英二</p> <p>(74) 代理人 100120134 弁理士 大森 規雄</p> <p>(74) 代理人 100104282 弁理士 鈴木 康仁</p>
-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多層フィルムで使用するための良好な加工性を有するエチレン系ポリマー

(57) 【要約】

以下の特性： a) 3.0 ~ 7.0 の MWD (従来)、 b) 15,000 g/mol 以下の分子量に対して、 0.230 ~ 0.260 の ADF IR、 c) 10 分間当たり 4.0 ~ 6.5 g の I 2 を含むエチレン系ポリマーを含む、組成物。

【その他】 選択図 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

以下の特性：

- a) 3.0 ~ 7.0 の MWD (従来)、
- b) 15,000 g/mol 以下の分子量に対して、0.230 ~ 0.260 の ADFIR、および
- c) 10 分間当たり 4.0 ~ 6.5 g の I2 を含むエチレン系ポリマーを含む、組成物

。

【請求項 2】

前記エチレン系ポリマーが、

10

d) 500,000 g/mol 以上の分子量に対して、0.420 ~ 0.480 の ADFLS をさらに含む、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】

前記エチレン系ポリマーが、200,000 g/mol 以上の分子量に対して、0.200 ~ 0.260 の ADFDV をさらに含む、請求項 1 または 2 に記載の組成物。

【請求項 4】

前記エチレン系ポリマーが、145,000 g/mol ~ 180,000 g/mol の絶対 Mw (絶対値) をさらに含む、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 5】

前記エチレン系ポリマーが、0.910 ~ 0.925 g/cc の密度を有する、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の組成物

20

【請求項 6】

前記エチレン系ポリマーが、200,000 g/mol 超の分子量に対して、0.18 以上の ADFDV を含む、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 7】

前記エチレン系ポリマーが、100 ~ 120 のピーク融解温度 (Tm) を有する、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 8】

前記エチレン系ポリマーが LDPE である、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の組成物。

30

【請求項 9】

請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の組成物から形成された少なくとも 1 つの成分を含む、物品。

【請求項 10】

請求項 1 ~ 19 のいずれか一項に記載の組成物から形成された少なくとも 1 つの層を含む、多層フィルム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願の相互参照

40

本出願は、2017年2月28日に提出された米国仮特許出願第 62 / 464458 号の利益を主張する。

【背景技術】

【0002】

良好な加工性を有し、多層フィルムにおいて、そのままの形で、または別のポリマー、好ましくはオレフィン系ポリマーとのブレンドにおける層として使用することができる LDPE 樹脂が必要とされている。LDPE 樹脂は、以下の特許文献に記載されている：米国特許第 8415442 号、米国特許第 9243087 号、米国特許第 9228036 号 (米国特許出願公開第 2014 / 0316094 号、米国特許第 8822601 号、米国特許第 8871887 号、米国特許第 8916667 号 (米国特許第 9303107 号も

50

参照)、米国特許出願公開第2016/0137822号、米国特許出願公開第2016/0083568号、WO2017/146981、およびWO2017/201110も参照)。しかしながら、良好な加工性を有し、単層または多層のキャストフィルムおよびシートに使用することができるLDPE樹脂が依然として必要とされている。硫黄含有化合物を含まないこのような樹脂に対するさらなる必要性がある。このような必要性は、以下の発明によって満たされた。

【発明の概要】

【0003】

以下の特性：

- a) 3.0 ~ 7.0のMWD(従来)、
- b) 15,000g/mol以下の分子量に対して、0.230 ~ 0.260のADF IR、および
- c) 10分間当たり4.0 ~ 6.5gのI2を含むエチレン系ポリマーを含む、組成物

10

【図面の簡単な説明】

【0004】

【図1】15,000g/mol以下のポリマーのGPC分子量における(IR)分率(ADF)のCDF描出である。

【図2】200,000g/mol以上のポリマーのGPC分子量における粘度(DV)分率(ADF)のCDF描出である。

20

【図3】500,000g/mol以上のポリマーのGPC分子量における光散乱(LS)分率(ADF)のCDF描出である。

【図4】本発明のエチレン系ポリマーを製造するために使用されるプロセス反応システムのブロック図である。

【発明を実施するための形態】

【0005】

上述のように、以下の特性：

- a) 3.0 ~ 7.0のMWD(従来)、
- b) 15,000g/mol以下の分子量に対して、0.230 ~ 0.260のADF IR、および
- c) 10分間当たり4.0 ~ 6.5gのI2を含むエチレン系ポリマーを含む、組成物を提供する。

30

【0006】

組成物は、本明細書に記載の2つ以上の実施形態の組み合わせを含んでもよい。

【0007】

一実施形態では、エチレン系ポリマーは、500,000g/mol以上の分子量に対して、0.420 ~ 0.480のADF LSをさらに含む。

【0008】

一実施形態では、エチレン系ポリマーは、15,000g/mol以下の分子量に対して、0.230 ~ 0.255、または0.235 ~ 0.255、または0.240 ~ 0.255のADF IRを含む。

40

【0009】

一実施形態では、エチレン系ポリマーは、200,000g/mol以上の分子量に対して、0.200 ~ 0.260のADF DVをさらに含む。

【0010】

一実施形態では、エチレン系ポリマーは、0.80dl/g ~ 0.85dl/gの固有粘度を含む。

【0011】

一実施形態では、エチレン系ポリマーは、0.910 ~ 0.925g/cc、または0.912 ~ 0.924g/cc、または0.914 ~ 0.923g/cc、または0.9

50

16 ~ 0.922 g / cc、または0.918 ~ 0.922 g / cc、または0.918 ~ 0.921 g / ccの密度を有する。

【0012】

一実施形態では、エチレン系ポリマーは、200,000 g / mol以上の分子量に対して、0.180以上または0.190以上のADF DVを有する。

【0013】

一実施形態では、エチレン系ポリマーは、15.0以下、または14.0以下、または13.0以下、または12.0以下のタンデルタ(0.1ラジアン/秒、190)を有する。一実施形態では、エチレン系ポリマーは、4.0以上、または4.5以上、または5.0以上、または5.5以上のタンデルタ(0.1ラジアン/秒、190)を有する。

10

【0014】

一実施形態では、エチレン系ポリマーは、400 Pa · s以下、または380 Pa · s以下、または370 Pa · s以下、または360 Pa · s以下、または350 Pa · s以下の粘度(100ラジアン/秒、190)を有する。

【0015】

一実施形態では、エチレン系ポリマーは、200 Pa · s以上、または220 Pa · s以上、または240 Pa · s以上、または260 Pa · s以上、または280 Pa · s以上、または300 Pa · s以上の粘度(100ラジアン/秒、190)を有する。

【0016】

一実施形態では、エチレン系ポリマーは、3 ~ 20、または5 ~ 15、または6 ~ 10、または7 ~ 7.7の粘度比(V0.1 / V100、190)を有する。

20

【0017】

一実施形態では、エチレン系ポリマーは、DSCによって測定された場合、100 ~ 120、または102 ~ 115、または105 ~ 110のピーク溶解温度(Tm)を有する。本明細書で使用される場合、「ピーク融解温度」とは、DSCプロファイル中に2つ以上のピークが存在する場合、最も高いピーク強度に対する融解温度である。

【0018】

一実施形態では、エチレン系ポリマーは、40 ~ 60%、または45 ~ 55%の結晶化度%を有する。

30

【0019】

一実施形態では、エチレン系ポリマーは、200,000 g / mol以下、195,000 g / mol以下、190,000 g / mol以下、または185,000 g / mol以下、または180,000 g / mol以下のMw(絶対値)を有する。

【0020】

一実施形態では、エチレン系ポリマーは、130,000 g / mol以上、135,000 g / mol以上、140,000 g / mol以上、または145,000 g / mol以上、または150,000 g / mol以上のMw(絶対値)を有する。

【0021】

一実施形態では、エチレン系ポリマーは、5,000 ~ 30,000 g / mol、または8,000 ~ 25,000 g / mol、または10,000 ~ 20,000 g / molのMn(従来)を有する。

40

【0022】

一実施形態では、エチレン系ポリマーは、50,000 ~ 100,000 g / mol、または60,000 ~ 95,000 g / mol、または65,000 ~ 90,000 g / mol、または70,000 ~ 85,000 g / molのMw(従来)を有する。

【0023】

一実施形態では、エチレン系ポリマーは、2.10 ~ 2.30、または2.15 ~ 2.25のMw(絶対値) / Mw(従来)を有する。

【0024】

50

一実施形態では、エチレン系ポリマーは、LDPEである。

【0025】

本明細書に記載の実施形態のいずれかの組成物から形成された少なくとも1つの成分を含む物品も提供する。

【0026】

本明細書に記載の実施形態のいずれかの組成物から形成された少なくとも1つの層を含む多層フィルムも提供する。

【0027】

プロセス

本発明のエチレン系ポリマーを生成するためには、高圧のフリーラジカル開始重合プロセスが典型的に使用される。2つの異なる高圧フリーラジカル開始重合プロセスの種類が知られている。第1の種類では、1つ以上の反応ゾーンを有する攪拌オートクレーブ容器が使用される。オートクレーブ反応器は、通常、開始剤もしくはモノマー供給物、またはその両方のためのいくつかの注入点を有する。第2の種類では、ジャケット付き管が、1つ以上の反応ゾーンを有する反応器として使用される。限定されるものではないが、好適な反応器の長さは、100～3000メートル(m)、または1000～2000mであってもよい。どちらの種類の実験器についても、反応ゾーンの開始は、典型的には、反応の開始剤、エチレン、連鎖移動剤(またはテロマー)、コモノマー(複数可)、およびこれらの任意の組み合わせのいずれかのサイド注入によって定義される。高圧プロセスは、1つ以上の反応ゾーンを有するオートクレーブもしくは管型反応器において、またはそれぞれが1つ以上の反応ゾーンを含むオートクレーブと管型反応器との組み合わせにおいて実施され得る。

10

20

【0028】

連鎖移動剤(CTA)は、分子量を制御するために使用することができる。一実施形態では、1つ以上の連鎖移動剤(CTA)が本発明の重合プロセスに添加される。使用できる典型的なCTAは、プロピレン、イソブタン、n-ブタン、1-ブテン、メチルエチルケトン、アセトン、およびプロピオンアルデヒドを含むが、これらに限定されない。一実施形態では、このプロセスで使用されるCTAの量は、全反応混合物の0.03～10重量%である。

【0029】

エチレン系ポリマーの製造に使用されるエチレンは、ループ再循環ストリームから不純物を除去することにより、または本発明のポリマーを製造するために新鮮なエチレンのみが使用されるように、反応システム構成を用いることにより得られる、精製エチレンであってもよい。エチレン系ポリマーを作製するために精製エチレンのみが必要であることは典型的ではない。そのような場合、リサイクルループからのエチレンを使用することができる。

30

【0030】

添加剤

本発明の組成物は、1つ以上の添加剤を含み得る。添加剤としては、安定剤、可塑剤、帯電防止剤、顔料、染料、核形成剤、充填剤、滑剤、難燃剤、加工助剤、発煙防止剤、粘度制御剤、およびブロッキング防止剤が挙げられるが、これらに限定されない。ポリマー組成物は、例えば、本発明のポリマー組成物の重量に基づいて、(合計重量で)10%未満の1つ以上の添加剤を含むことができる。

40

【0031】

一実施形態では、本発明のポリマーは、例えば、IRGANOX 1010、IRGANOX 1076、およびIRGAFOS 168(Ciba Specialty Chemicals, Glattbrugg, Switzerland)のような、1つ以上の安定剤で処理される。一般に、ポリマーは、押出または他の溶融プロセスの前に1つ以上の安定剤で処理される。可塑剤等の加工助剤は、ジオクチルフタレートおよびジイソブチルフタレート等のフタレート、ラノリン等の天然油、ならびに石油精製から得られるパラフ

50

イン、ナフテン、および芳香油、ならびにロジンまたは石油原料由来の液体樹脂を含むが、これらに限定されない。加工助剤として有用な、例示的な等級の油は、KAYDOL油 (Chemtura Corp., Middlebury, Conn.) およびSHELLFLEX 371 ナフテン油 (Shell Lubricants, Houston, Tex.) 等の白色鉱油を含む。1つの他の好適な油は、TUFFLO油 (Lyondell Lubricants, Houston, Tex.) である。

【0032】

本発明のポリマーと他のポリマーとのブレンドおよび混合を実施することができる。本発明のポリマーとブレンドするのに好適なポリマーは、天然および合成ポリマーを含む。ブレンドのための例示的なポリマーとしては、プロピレン系ポリマー（例えば、耐衝撃性ポリプロピレン、アイソタクチックポリプロピレン、アタクチックポリプロピレン、およびランダムエチレン/プロピレンコポリマー）、種々の種類のエチレン系ポリマー（例えば、高圧フリーラジカルLDPE、チーグラール・ナッタ触媒を用いて調製したLDPE、シングルサイト触媒を用いて調製したPE（ポリエチレン）、多反応器PE（米国特許第6,545,088号（Kolthammer他）、同第6,538,070号（Cardwell他）、同第6,566,446号（Parikh他）、同第5,844,045号（Kolthammer他）、同第5,869,575号（Kolthammer他）、および同第6,448,341号（Kolthammer他））に開示されている生成物などの、チーグラール・ナッタPEとシングルサイト触媒PEとの「反応器内」ブレンド）、EVA、エチレン/ビニルアルコールコポリマー、ポリスチレン、耐衝撃性ポリスチレン、ABS、スチレン/ブタジエンブロックコポリマー、およびそれらの水素化誘導体（SBSおよびSEBS）、ならびに熱可塑性ポリウレタンが挙げられる。オレフィンプラストマーおよびエラストマー等の均質ポリマー、エチレンおよびプロピレン系コポリマー（例えば、VERSIFY Plastomers & Elastomers (The Dow Chemical Company) およびVISTAMAXX (Exxon Mobil Chemical Co.) の商品名で入手可能なポリマー）もまた、本発明のポリマーを含むブレンド中の構成成分として有用であり得る。

10

20

【0033】

用途

本発明のポリマーは、単層フィルムおよびシート、多層フィルムおよびシート、ブロー成形された、射出成形された、熱成形された、もしくは回転成形された物品などの成形品、コーティング、繊維、および織布もしくは不織布、インフレーションフィルムおよびキャストフィルムを含むが、これらに限定されない、有用な物品を製造するための様々な従来の熱可塑性製造プロセスに用いられ得る。

30

【0034】

本発明のポリマーは、押出コーティング、食品包装、消費者、工業、農業（散布剤またはフィルム）、積層フィルム、青果用フィルム、肉用フィルム、チーズ用フィルム、キャンディ用フィルム、透明収縮フィルム、照収縮フィルム、延伸フィルム、サイレージ用フィルム、温室用フィルム、燻蒸用フィルム、裏地フィルム、延伸フード、丈夫な輸送用袋、ペットフード、サンドウィッチバッグ、シーラント、およびおむつの裏シートを含むがこれらに限定されない様々なフィルムに使用され得る。

40

【0035】

本発明のポリマーは、他の直接的な最終用途にも有用である。本発明のポリマーは、真空成形操作のためのシート押出におけるワイヤおよびケーブルのコーティング操作、ならびに射出成形、ブロー成形、または回転成形プロセスの使用を含む成形物品の成形に使用することができる。

【0036】

本発明のポリマーの他の好適な用途は、弾性フィルムおよび繊維、器具のハンドル等の柔らかい手触りの商品、ガスカートおよびプロフィール、自動車内装部品およびプロフィール、発泡製品（連続気泡および独立気泡の両方）、高密度ポリエチレンまたは他のオレ

50

フィンポリマー等の他の熱可塑性ポリマーの耐衝撃性改良剤、キャップライナー、ならびにフローリングを含む。

【0037】

A) 上述したように、以下の特性：

a) 3.0 ~ 7.0 の MWD (従来)、

b) 15,000 g/mol 以下の分子量に対して、0.230 ~ 0.260 の ADF IR、および

c) 10 分間当たり 4.0 ~ 6.5 g の I2 を含むエチレン系ポリマーを含む組成物を提供する。

【0038】

B) エチレン系ポリマーが、

d) 500,000 g/mol 以上の分子量に対して、0.420 ~ 0.480 の ADF LS をさらに含む、上記 A) に記載の組成物。

【0039】

C) エチレン系ポリマーが、200,000 g/mol 以上の分子量に対して、0.200 ~ 0.260 の ADF DV をさらに含む、上記 A) または B) のいずれか 1 つに記載の組成物。

【0040】

D) エチレン系ポリマーが、0.80 dl/g ~ 0.85 dl/g の固有粘度をさらに含む、上記 A) ~ C) のいずれか 1 つに記載の組成物。

【0041】

E) エチレン系ポリマーが、145,000 g/mol ~ 180,000 g/mol の絶対 Mw (絶対値) をさらに含む、上記 A) ~ D) のいずれか 1 つに記載の組成物。

【0042】

F) エチレン系ポリマーが、0.910 ~ 0.925 g/cc の密度を有する、上記 A) ~ E) のいずれか 1 つに記載の組成物。

【0043】

G) エチレン系ポリマーが、200,000 g/mol 超の分子量に対して、0.18 以上の ADF DV を含む、A) ~ F) のいずれか 1 つに記載の組成物。

【0044】

H) エチレン系ポリマーが、15.0 以下のタンデルタ (0.1 ラジアン/秒、190) を有する、A) ~ G) のいずれか 1 つに記載の組成物。

【0045】

I) エチレン系ポリマーが、4.0 以上のタンデルタ (0.1 ラジアン/秒、190) を有する、A) ~ H) のいずれか 1 つに記載の組成物。

【0046】

J) エチレン系ポリマーが、400 Pa·s 以下の粘度 (100 ラジアン/秒、190) を有する、A) ~ I) のいずれか 1 つに記載の組成物。

【0047】

K) エチレン系ポリマーが、200 Pa·s 以上の粘度 (100 ラジアン/秒、190) を有する、A) ~ J) のいずれか 1 つに記載の組成物。

【0048】

L) エチレン系ポリマーが、3 ~ 20 の粘度比 (V0.1 / V100、190) を有する、A) ~ K) のいずれか 1 つに記載の組成物。

【0049】

M) エチレン系ポリマーが、100 ~ 120 のピーク融解温度 (Tm) を有する、A) ~ L) のいずれか 1 つに記載の組成物。

【0050】

N) エチレン系ポリマーが、40 ~ 60% の結晶化度% を有する、A) ~ M) のいずれか 1 つに記載の組成物。

10

20

30

40

50

【0051】

O) エチレン系ポリマーが、200,000 g/mol以下のMw(絶対値)を有する、A)~N)のいずれか1つに記載の組成物。

【0052】

P) エチレン系ポリマーが、5,000~30,000 g/molのMn(従来)を有する、A)~O)のいずれか1つに記載の組成物。

【0053】

Q) エチレン系ポリマーが、50,000~100,000 g/molのMw(従来)を有する、A)~P)のいずれか1つに記載の組成物。

【0054】

R) エチレン系ポリマーが、2.10~2.30のMw(絶対値)/Mw(従来)を有する、A)~Q)のいずれか1つに記載の組成物。

【0055】

S) エチレン系ポリマーが、LDPEである、A)~R)のいずれか1つに記載の組成物。

【0056】

T) 上記A)~S)のいずれか1つに記載の組成物から形成された少なくとも1つの成分を含む、物品。

【0057】

U) 上記A)~S)のいずれか1つに記載の組成物から形成された少なくとも1つの層を含む多層フィルム。

【0058】

定義

「高圧フリーラジカル重合プロセス」という語句は、本明細書で使用される場合、少なくとも1000バール(100MPa)の高圧で実行されるフリーラジカル開始重合を指す。

【0059】

本明細書で使用される場合、「ポリマー」という用語は、同じまたは異なる種類に限らずモノマーを重合することによって調製されたポリマー化合物を指す。したがって、ポリマーという一般的な用語は、ホモポリマーという用語(微量の不純物がポリマー構造に組み込まれ得るという理解の下に、唯一の種類モノマーから調製されるポリマーを指すために用いられる)、および本明細書において以下に定義されるようなインターポリマーという用語を包含する。微量の不純物(例えば、触媒残渣)が、ポリマー中および/またはポリマー内に組み込まれ得る。

【0060】

本明細書で使用される場合、「インターポリマー」という用語は、少なくとも2つの異なる種類のモノマーの重合によって調製されるポリマーを指す。インターポリマーという一般的な用語は、コポリマー(2つの異なる種類のモノマーから調製されたポリマーを指すのに使用される)、および3つ以上の異なる種類のモノマーから調製されたポリマーを含む。

【0061】

「エチレン系ポリマー」という用語は、本明細書で使用される場合、(ポリマーの重量に基づいて)過半量の重合エチレンモノマーを含むポリマーを指し、任意選択的に、少なくとも1つのコモノマーを包含し得る。

【0062】

「エチレン/ -オレフィンインターポリマー」という用語は、本明細書で使用される場合、(インターポリマーの重量に基づいて)過半量の重合エチレンモノマーと、少なくとも1つの -オレフィンとを含むインターポリマーを指す。

【0063】

「エチレン/ -オレフィンコポリマー」という用語は、本明細書で使用される場合、

10

20

30

40

50

2つのみのモノマー種として、(コポリマーの重量に基づいて)過半量の重合エチレンモノマーと、 α -オレフィンとを含むコポリマーを指す。

【0064】

本明細書で使用される場合、「プロピレン系ポリマー」という用語は、(ポリマーの重量に基づいて)過半量の重合プロピレンモノマーを含み、任意で、少なくとも1つのコモノマーを含み得る、ポリマーを指す。

【0065】

本明細書において使用する場合、「組成物」という用語は、組成物、ならびに組成物の材料から形成される反応生成物、および分解生成物を含む材料の混合物を含む。

【0066】

「ブレンド」または「ポリマーブレンド」という用語は、使用される場合、2つ以上のポリマーの混合物を指す。ブレンドは、混和性であってもなくてもよい(分子レベルで相分離していない)。ブレンドは、相分離していてもいなくてもよい。ブレンドは、透過電子分光法、光散乱、X線散乱、および当該技術分野で既知の他の方法から判定されたときに、1つ以上のドメイン構成を含有してもよく、または含有しなくてもよい。ブレンドは、マクロレベル(例えば、溶融ブレンド樹脂もしくは配合)またはミクロレベル(例えば、同じ反応器内での同時成形)で2つ以上のポリマーを物理的に混合することによって達成され得る。

【0067】

「含む(comprising)」、「含む(including)」、「有する(having)」という用語、およびそれらの派生語は、任意の追加の構成要素、工程、または手順の存在を、それらが具体的に開示されているか否かにかかわらず、除外することを意図するものではない。いかなる疑念も避けるために、「含む(comprising)」という用語の使用を通して特許請求されるすべての組成物は、別段矛盾する記述がない限り、ポリマー性かまたは別のものであるかにかかわらず、いかなる追加の添加剤、アジュバント、または化合物を含んでもよい。対照的に、「本質的に~からなる」という用語は、操作性に必須ではないものを除いて、あらゆる後続の引用範囲から、いかなる他の構成要素、ステップ、または手順も除外する。「からなる」という用語は、具体的に規定または列挙されていないいかなる構成要素、ステップ、または手順も除外する。

【0068】

試験方法

密度

密度測定のための試料を、ASTM D4703-10 Annex A1の手順Cに従って調製した。約7gの試料を「2インチ×2インチ×135ミルの厚さ」のモールド内に配置し、これを374°F(190°C)で6分間、3,000 lbf(0.0133 MN)で加圧した。次いで、4分間、30,000 lbf(0.133 MN)まで圧力を上昇させた。これに続いて、毎分15°C、30,000 lbf(0.133 MN)で、約40°Cの温度まで冷却した。次いで、「2インチ×2インチ×135ミル」ポリマー試料(ブランク)をモールドから取り出し、1/2インチ×1インチのダイカッターで3つの試料をブランクから切断した。密度測定は、ASTM D792-08の方法Bを使用して、試料押圧の1時間以内に行われた。密度は、3回の測定の平均として報告された。

【0069】

メルトインデックス

メルトインデックス(MI)またはI2は、ASTM D1238-1、条件190/2.16 kg、手順Bに従って測定し、10分間あたりに溶出されるグラム(g/10分)で報告した。

【0070】

ヘキサン抽出物

ポリマーペレット(さらなる修飾なしに重合ペレット化プロセスからの、「1インチ×1インチ」正方形フィルム当たり約2.2グラム)を、Carver Pressで3.

10

20

30

40

50

0 ~ 4 . 0 ミルの厚さに圧縮した。ペレットを 190 で3分間、40,000 lbf (0.178 MN) で加圧した。作業者の手からの残留油でのフィルムの汚染を防止するために、非残留手袋 (PIP* Clean Team* CottonLisle Inspection Gloves、部品番号: 97-501) を着用した。各フィルムを「1インチ×1インチ」の正方形に切りそろえ、重量を測定した (2.5 ± 0.05 g)。フィルムを、加熱した水浴中、49.5 ± 0.5 で、約1000 mlのヘキサンを含有する、ヘキサン容器中で、2時間抽出した。ヘキサンは、異性体「ヘキサン」混合物 (例えば、ヘキサン (Optima)、Fisher Chemical、HPLC用の高純度移動相および/またはGC用抽出溶媒) であった。2時間後、フィルムを取り出し、清浄なヘキサン中ですすぎ、完全な真空で真空オープン (ISOTEMP Vacuum Oven、Model 281A、約30インチHgで) (80 ± 5) 内で2時間乾燥させた。次いで、フィルムをデシケーターに入れ、室温まで最低1時間冷却させた。次いで、フィルムを再秤量し、ヘキサンでの抽出による質量損失の量を計算した。この方法は、21CRF 177.1520 (d) (3) (H) に基づいているが、n-ヘキサンの代わりにヘキサンを使用することによりFDAプロトコルから1点逸脱している。3回の測定の平均が報告された。

10

【0071】

核磁気共鳴 (13C NMR)

各試料は、10 mm NMR管で、約「3 gの0.025 MのCr (AcAc) 3を含有するテトラクロロエタン-d2 / オルトジクロロベンゼンの50 / 50混合物」を「0.25 ~ 0.40 gのポリマー試料」に添加することによって調製された。次いで、加熱ブロックおよびヒートガンを使用して、管、およびその内容物を150 まで加熱することによって、試料を溶解し、均質化した。各溶解試料を目視検査して均質性を確保した。すべてのデータは、Bruker Dual DUL高温CryoProbeを備えた、Bruker 400 MHz分光計を用いて収集した。データは、120 の試料温度で、6秒のパルス繰り返し遅延、90度のフリップ角、および逆ゲートデカップリングを用いて取得した。すべての測定を、固定様式の非回転試料に対して行った。13C NMR化学シフトは、30.0 ppmでEEEトライアドを内部的に参照した。C6+値は、LDP E中のC6+分枝の直接的尺度であり、長い分枝は鎖末端とは区別されなかった。6つ以上の炭素のすべての鎖または分枝の末端から3番目の炭素を表す、32.2 ppmピークを用いてC6+値を決定した。対象の他のピークを表Aに示す。

20

30

【表1】

表A: 試料ポリマーの¹³C NMRピーク

分岐タイプ	積分されたピーク	積分炭素ピークの同一性
1, 3ジエチル	約10.5~11.5ppm	1, 3ジエチル分岐メチル
C1	約19.75~20.50ppm	C1、メチル
第四級炭素上のC2	約7.7~8.6ppm	第四級炭素上の2つのエチル基
C4	約23.3~23.5ppm	メチルを第1のCとして、4炭素分岐中の第2のCH ₂
C5	約32.60~32.80ppm	メチルを第1のCとして、5炭素分岐中の第3のCH ₂

40

【0072】

核磁気共鳴 (1H NMR)

各試料は、NORELL 1001-7、10 mm NMR管中で、約130 mgの試料を、0.001 MのCr (AcAc) 3を有する「3.25 gの50 / 50重量比のテトラクロロエタン-d2 / ペルククロエチレン」に添加することによって調製された。酸化を防止するために、管に挿入したピペットを介して、約5分間溶媒を通してN2を通気することにより試料をパージした。管に蓋をし、TEFLONテープで密閉し、次いで室温で一晩浸漬して試料の溶解を促進した。試料を115 で加熱し、ボルテックスして、均質性を確保した。

【0073】

50

¹H NMRは、Bruker Dual DUL高温CryoProbeを備えた、Bruker AVANCE 400 MHz分光計で、120 °Cの試料温度で行われた。全ポリマープロトンを実量化するための対照スペクトルと、強いポリマー骨格ピークを抑制して末端基の定量化のための高感度スペクトルを可能にした二重飽和前実験との2つの実験を行い、スペクトルを得た。対照は、ZGパルス、16スキャン、AQ 1.64秒、D 1 1.4秒で行われた。二重飽和前実験は、修正パルスシーケンス、100スキャン、AQ 1.64秒、飽和前遅延1秒、緩和遅延1.3秒で行われた。

【0074】

TCE-d₂ (6.0 ppm)中の残留¹Hからのシグナルを積分し、100の値に設定し、3.0~5.5 ppmの積分を、対照実験におけるポリマー全体からのシグナルとして使用した。飽和前実験について、TCEシグナルはまた100に設定し、不飽和の対応する積分(約5.40~5.60 ppmのビニレン(シスおよびトランス)、約5.16~5.35 ppmの三置換体、約4.95~5.15 ppmのビニル、約4.70~4.90 ppmのビニリデン)を得た。

【0075】

溶融強度

溶融強度測定は、Gottfert Rheotester 2000細管レオメーターに取り付けた、Gottfert Rheotens 71.97 (Goettfert Inc.; Rock Hill, SC)で実行した。溶融試料(約25~30グラム)を、長さ30mm、直径2.0mm、およびアスペクト比(長さ/直径)15の平坦な入口角度(180度)を備えたGoettfert Rheotester 2000細管レオメーターで供給した。試料を190 °Cで10分間平衡化した後、ピストンを0.265 mm/秒の一定のピストン速度で稼働した。標準試験温度は、190 °Cであった。試料を、ダイの100mm下に位置する一組の加速ニップに対して、2.4 mm/秒²の加速度で、一軸延伸した。引張力を、ニップロールの巻き取り速度の関数として記録した。溶融強度測定には、以下の条件、プランジャ速度 = 0.265 mm/秒、車輪加速度 = 2.4 mm/秒²、細管直径 = 2.0 mm、細管長さ = 30 mm、およびバレル直径 = 12 mmを使用した。溶融強度を、ストランドが破断する前のプラトー力(cN)として報告する。

【0076】

動的機械分光法(DMS)

樹脂を、空気中、350 °Fで6.5分間、20,000 lbf (0.0890 MN)下で「3mm厚×1インチ」の円形ブランクに圧縮成形した。その後、試料を圧縮機から取り出し、カウンターに配置して、冷却した。

【0077】

窒素パージ下、25mm(直径)の平行プレートを備えたTA Instrumentsの「Advanced Rheometric Expansion System (ARES)」を使用して、一定温度周波数掃引を実行した。試料をプレート上に配置し、190 °Cで5分間溶融させた。その後、プレートを2mmの間隔まで閉じ、試料をトリミングし(「直径25mm」のプレートの円周を越えて延在する余分な試料を除去し)、その後、試験を開始した。この方法は、温度平衡を可能にするために、さらに5分間の遅延を組み込んでいた。実験は、0.1~100ラジアン/秒の周波数範囲にわたって、190 °Cで実行した。歪み振幅は10%で一定であった。複素粘度*、tan()またはタンデルタ、0.1ラジアン/秒での粘度(V0.1)、100ラジアン/秒での粘度(V100)、および粘度比(V0.1/V100)を測定した。

【0078】

トリプル検出器ゲル透過クロマトグラフィー(TDGPC)

クロマトグラフィーシステムは、Precision Detectors (Now Agilent Technologies) 2角度レーザ光散乱(LS)検出器モデル2040に結合された内部IR5赤外検出器(IR5)を備えた、Polymer Char GPC-IR (Valencia, Spain)高温GPCクロマトグラフ、および

10

20

30

40

50

続いて Polymer Char 4 - キャピラリー粘度検出器（直列した3つの検出器）からなる。すべての光散乱測定について、15度角を測定目的で使用した。オートサンプラーオープンコンパートメントを160 に設定し、カラムコンパートメントを150 に設定した。使用したカラムは、各々30cmで、各々20ミクロンの線状混合床粒子が充填された、4つの Agilent 「Mixed A」カラムであった。使用したクロマトグラフィー溶媒は、200ppmのブチル化ヒドロキシトルエン（BHT）を含んだ、1, 2, 4 - トリクロロベンゼンであった。溶媒源は、窒素注入された。注入量は200マイクロリットルであり、流量は1.0ミリリットル/分であった。

【0079】

GPCカラムセットの較正は、少なくとも20の狭い分子量分布、580～8,400, 000 g/molの範囲の分子量を有するポリスチレン標準物で行った。これらの標準物は、個々の分子量の間におよそ10の隔たりのある6つの「カクテル」混合物に配置された。標準は、Agilent Technologiesから購入した。ポリスチレン標準物は、1,000,000 g/mol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」、および1,000,000 g/mol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」で調製された。ポリスチレン標準物を、30分間、静かに攪拌しながら80 で溶解した。方程式1を用いて、ポリスチレン標準物のピーク分子量（IR5検出器）をポリエチレン分子量に換算した（Williams and Ward, J. Sci., Polym. Let., 6, 621 (1968)）

10

20

Mポリエチレン = A × (Mポリスチレン)^B (方程式1)、式中、Mは分子量であり、Aは0.4315の値を有し、Bは1.0に等しい。

【0080】

五次多項式を使用して、それぞれのポリエチレン同等較正点に当てはめた。NIST標準物NBS1475が52,000 g/mol (Mw)で得られるように、カラムの精度およびバンド広がり効果を補正するために、Aに対してわずかな調整（およそ0.415～0.44）を行った。

【0081】

GPCカラムセットの合計プレートの計数を、（50ミリリットルのTCB（1, 2, 4 - トリクロロベンゼン）安定化溶媒中0.04 gで調製し、穏やかに攪拌しながら20分間溶解した）イコサンを用いて行った。プレート計数值（方程式2）および対称性（方程式3）を、以下の方程式に従って200マイクロリットル注入で測定した。

30

【数1】

$$\text{プレート計数} = 5.54 * \left(\frac{(\text{RV}_{\text{ピーク最大値}})}{1/2 \text{の高さのピーク幅}} \right)^2 \quad (\text{方程式2})$$

、式中、RVはミリリットルでの保持体積であり、ピーク幅はミリリットルであり、ピーク最大値はピークの最大高さであり、1/2高さはピーク最大値の1/2高さである

40

【数2】

$$\text{対称性} = \frac{(\text{後方ピークRV}_{10 \text{分の1高さ}} - \text{RV}_{\text{ピーク最大値}})}{(\text{RV}_{\text{ピーク最大値}} - \text{前方ピークRV}_{10 \text{分の1高さ}})} \quad (\text{方程式3})$$

、式中、RVはミリリットルでの保持体積であり、ピーク幅はミリリットルであり、「ピーク最大値」はクロマトグラム上の「RV位置」に対応する最大IRシグナル高さであり、「10分の1高さ」は、ピーク最大値の1/10高さであり、「後方ピーク」はピーク最大値よりも遅い、（ピーク最大値の1/10高さでの）シグナル保持体積でのピークテールを指し、「前方ピーク」はピーク最大値よりも早い、（ピーク最大値の1/10高さでの）シグナル保持体積でのピークフロントを指す。クロマトグラフィーシステムの

50

プレート計数値は、24,000を超え、対称性は0.98~1.22であるはずである。

【0082】

試料は Polymer Char 「Instrument Control」ソフトウェアを用いて半自動で調製された：2mg/mlを試料の標的重量とし、Polymer Char 高温オートサンプラーを介して、予め窒素をスパージしたセプタキャップ付バイアルに溶媒（200ppmのBHTを含有）を添加した。デカン（流量マーカー）を各試料（約5マイクロリットル）に添加した。試料を、「低速」振盪下、160 で2時間溶解した。

【0083】

IR5クロマトグラム

Mn（従来）、Mw（従来）、およびMz（従来）の計算は、

Polymer Char GPC-IRクロマトグラフの内部IR5検出器（測定チャンネル）を使用し、方程式4~6に従って、Polymer Char GPCOne（商標）ソフトウェア（バージョン2013G）、等間隔のデータ収集点（i）でベースラインを差し引いたIRクロマトグラム、および方程式1からの点（i）の狭い標準校正曲線から得られるポリエチレン同等分子量を使用した、GPC結果に基づいたものであった。表4は、従来のGPCについての下記の方程式4~6を用いて、実施例および比較例の従来のGPC結果を列挙する。

【数3】

$$Mn_{(conv)} = \frac{\sum_i IR_i}{\sum_i \left(\frac{IR_i}{M_{\text{ポリエチレン}_i}} \right)} \quad (\text{方程式4}), \quad Mw_{(conv)} = \frac{\sum_i (IR_i * M_{\text{ポリエチレン}_i})}{\sum_i IR_i} \quad (\text{方程式5})$$

5)、

$$Mz_{(conv)} = \frac{\sum_i (IR_i * M_{\text{ポリエチレン}_i}^2)}{\sum_i (IR_i * M_{\text{ポリエチレン}_i})} \quad (\text{方程式6})$$

【0084】

経時的な偏差を監視するために、Polymer Char GPC-IRシステムで制御されたマイクロポンプを介して各試料に流量マーカー（デカン）を導入した。この流量マーカー（FM、ここではデカン）は、試料（RV（FM試料））内のそれぞれのデカンピークのRV値を狭い標準校正（RV（校正済みFM））内のデカンピークのRV値と一致させることによって各試料のポンプ流量（流量（公称値））を直線的に補正するために使用された。次に、デカンマーカーピークのいかなる時間変化も、ラン全体の流量（流量（実効））の線形シフトに関連すると仮定した。最高精度でのフローマーカーピークのRV測定を容易にするために、最小二乗フィッティングルーチンを使用して、フローマーカー濃度クロマトグラムのピークを二次方程式に適合させた。次に、二次方程式の一次導関数を用いて真のピーク位置を求めた。フローマーカーピークに基づいてシステムを校正した後、（狭い標準校正に対する）実効流量を、方程式7を用いて計算した。フローマーカーピークの処理は、Polymer Char GPCOne（商標）ソフトウェアを介して行われた。許容可能な流量補正は、実効流量が公称流量の+/-2%以内となるべきものであった。

流量（実効）= 流量（公称）*（RV（FM校正）/ RV（FM試料））（方程式7）

【0085】

多重検出器オフセット決定のための系統的手法は、Balke、Moureyらによって公開されたもの（Chpt12, (1992)）（Balke, Thitiratsa

10

20

30

40

50

kul, Lew, Cheung, Mourey, Chromatography Polym. Chpt 13, (1992))と合致する様式で行われた。(広いホモポリマーポリエチレン標準物(Mw/Mn=3)から生成される)三重検出器ログ(MWおよびIV)結果の、(狭い標準校正曲線から生成される)狭い標準カラム校正結果とのアラインメントは、Polymer Char GPC One (商標)ソフトウェアを使用して行われた。

【0086】

光散乱クロマトグラム

絶対分子量データ(MW_{abs})は、Polymer Char GPC One (商標)ソフトウェアを使用して、Zimm (Zimm, B.H., J. Chem. Phys., 16, 1099 (1948))およびKratochvil (Kratochvil, P., Classical Light Scattering from Polymer Solutions, Elsevier, Oxford, NY (1987))によって公開されたものと合致する様式で得た。分子量の決定に使用される全体的な注入濃度は、適切な直鎖状ポリエチレンホモポリマー、または(NBS 1475ホモポリマーポリエチレン基準試料に起因する)既知の重量平均分子量のポリエチレン標準物のうちの1つから誘導される、質量検出器面積および質量検出器定数から得た。(GPC One (商標)を使用して)計算される分子量は、以下に述べるポリエチレン標準物のうちの1つ以上から誘導される、光散乱定数、および0.104の屈折率濃度係数、dn/dcを用いて得た。一般に、(GPC One (商標)を用いて決定される)質量検出器応答(IR5)および光散乱定数は、約50,000 g/molを超える分子量を有する直鎖状標準物から決定されるべきである。

10

20

【0087】

Mw(絶対値)の方程式は、GPC One (商標)ソフトウェアから決定されるように、ベースラインを差し引いた15度光散乱シグナルおよびベースラインを差し引いたIR5測定センサーシグナルを使用する(質量および光散乱定数を適用する)、面積に基づく結果である:

【数4】

$$Mw_{(abs)} = \frac{\sum_i LS_i}{\sum_i IR_i} \times \text{質量定数} / \text{LS定数} \quad (\text{方程式8A})$$

30

【0088】

Mz(絶対値)の方程式は、GPC One (商標)ソフトウェアを使用して、ベースラインを差し引いた15度光散乱シグナルおよびベースラインを差し引いたIR5測定センサーシグナルの比から誘導され、質量定数および光散乱定数が適用される、絶対分子量の点ごとの決定に依存した。いずれかの検出器(IR5またはLS)が約4%未満の相対ピークシグナル高さ(最大ピーク高さ)である、絶対分子量を外挿するために、直線当てはめを使用した。

40

【数5】

$$Mz_{(abs)} = \frac{\sum_i (IR_i * M_{Abs_i}^2)}{\sum_i (IR_i * M_{Abs_i})} \quad (\text{方程式8B})$$

【0089】

粘度クロマトグラム

絶対固有粘度データ(IV(絶対値))は、NBS 1475の既知の固有粘度に対して

50

較正された場合に Polymer Char 粘度計検出器から得られる比粘度クロマトグラムの面積を用いて得た。固有粘度の決定に使用される全体的な注入濃度は、適切な直鎖状ポリエチレンホモポリマー、または (NBS 1475 ホモポリマーポリエチレン基準試料に起因する) 既知の固有粘度のポリエチレン標準のうちの1つから誘導される、質量検出器面積および質量検出器定数から得た。

【0090】

IV (絶対値) の方程式は、GPC One (商標) ソフトウェアから決定される、ベースラインを差し引いた比粘度信号 (DV) およびベースラインを差し引いた IR5 測定センサーシグナル (質量および粘度定数を適用する) を用いた面積に基づく結果である。

【数6】

$$IV_{(Abs)} = \frac{\sum_i DV_i}{\sum_i IR_i} \times (\text{質量定数} / \text{粘度定数}) \quad (\text{方程式8C})$$

10

【0091】

三重検出器 GPC (TDGPC) による gpcBR 分岐指数

gpcBR 分岐指数は、前述したように、光散乱、粘度、および濃度検出器をまず較正することによって決定した。次いで、光散乱、粘度計、および濃度クロマトグラムからベースラインを差し引いた。次いで、赤外線クロマトグラム (IR5) からの検出可能なポリマーの存在を示す光散乱および粘度計クロマトグラムにおける低分子量保持体積範囲のすべての積分を確保するために、積分ウィンドウを設定した。ポリエチレンおよびポリスチレン Mark-Houwink 定数を確立するために直鎖状ポリエチレン標準物を使用した。定数を得ると、2つの値を使用して、方程式 (9) および (10) に示すように、溶出体積の関数としてのポリエチレン分子量およびポリエチレン固有粘度についての2つの線形基準従来較正を構築した。

20

【数7】

$$M_{PE} = \left(\frac{K_{PS}}{K_{PE}} \right)^{1/\alpha_{PE}+1} \cdot M_{PS}^{\alpha_{PS}+1/\alpha_{PE}+1} \quad (\text{方程式9})$$

30

$$[\eta]_{PE} = K_{PS} \cdot M_{PS}^{\alpha+1} / M_{PE} \quad (\text{方程式10})$$

【0092】

gpcBR 分岐指数は、Yau, Wallace W., 「Example of Using 3D-GPC-TREF for Polyolefin Characterization」, Macromol. Symp., 2007, 257, 29-45 に記載されているように、長鎖分岐の特徴分析のためのロバストな方法である。この指標は、全体的なポリマー検出器面積に有利な、g' 値の決定および分岐頻度計算において従来使用されている「スライスごとの」TDGPC 計算を回避する。TDGPC データから、ピーク面積法を使用して、光散乱 (LS) 検出器によって試料バルク絶対重量平均分子量 (Mw、絶対値) を得ることができる。この方法は、伝統的な g' 決定で必要とされる光散乱検出器シグナルの濃度検出器シグナルに対する「スライスごとの」比を回避する。

40

【0093】

TDGPC では、方程式 (11) を用いて独立して試料固有粘度も得た。この場合の面

50

積計算は、全体的な試料面積として、検出器ノイズおよびTDGPC設定によってベースラインおよび積分限界に対して引き起こされる変動にあまり敏感でないため、より高い精度を提供する。さらに重要なことに、ピーク面積の計算は、検出器の体積オフセットによる影響を受けなかった。同様に、高精度試料固有粘度（IV）は、方程式（11）に示す面積法によって得た。

【数8】

$$IV = [\eta] = \sum_i w_i IV_i = \sum_i \left(\frac{C_i}{\sum_i C_i} \right) IV_i = \frac{\sum_i C_i IV_i}{\sum_i C_i} = \frac{\sum_i DP_i}{\sum_i C_i} = \frac{\text{DP面積}}{\text{Conc. 面積}} \quad (\text{方程式11})$$

10

、式中、DP_iはオンライン粘度計から直接監視される差圧シグナルを表す。

【0094】

gpcBR分岐指数を決定するために、試料ポリマーの光散乱溶出面積を用いて試料の分子量を決定した。試料ポリマーの粘度検出器溶出面積を用いて、試料の固有粘度（IVまたは[]）を決定した。

【0095】

まず、溶出体積の関数として分子量および固有粘度の両方について従来の較正（「cc」）を用いて、SRM1475aまたは同等物などの直鎖状ポリエチレン標準試料の分子量および固有粘度を決定した。

20

【数9】

$$[\eta]_{cc} = \sum_i \left(\frac{C_i}{\sum_i C_i} \right) IV_i = \sum_i w_i IV_{cc,i} \quad (\text{方程式12})$$

方程式（13）を用いてgpcBR分岐指数を決定した。

【数10】

$$gpcBR = \left[\left(\frac{[\eta]_{cc}}{[\eta]} \right) \cdot \left(\frac{M_w}{M_{w,cc}} \right)^{\alpha_{PE}} - 1 \right] \quad (\text{方程式13})$$

30

、式中、[]は測定した固有粘度であり、

[]_{cc}は、従来の較正（またはconv GPC）からの固有粘度であり、M_wは、測定された重量平均分子量であり、M_{w,cc}は、従来の較正の重量平均分子量である。光散乱（LS）による重量平均分子量は、通常、「絶対重量平均分子量」または「M_w（絶対値）」と呼ばれる。従来のGPC分子量較正曲線（「従来の較正」）を使用することによるM_{w,cc}は、「ポリマー鎖骨格分子量」、「従来の重量平均分子量」、および「M_w（従来）」と呼ばれることが多い。

40

【0096】

「ccまたは従来」の下付き文字を持つすべての統計値は、それらのそれぞれの溶出体積、前述のような対応する従来の較正、および濃度（C_i）を用いて決定される。下付き文字を持たない値は、質量検出器、LALLS、および粘度計領域に基づく測定値である。KPEの値は、線形基準試料が0のgpcBR測定値を有するまで反復して調整される。例えば、この特定の場合においてgpcBRを決定するためのおよびLog Kの最終値は、ポリエチレンではそれぞれ0.725および-3.355、ポリスチレンではそれぞれ0.722および-3.993である。

50

【0097】

前述の手順を用いてKおよび の値を決定した後、分岐試料を用いて手順を繰り返した。最良の「cc」較正值として最終的なMark-Houwink定数を用いて分岐試料を分析した。

【0098】

gpcBRの解釈は単純である。直鎖状ポリマーの場合、LSおよび粘度計によって測定される値が従来の較正標準に近い場合、gpcBRはゼロに近くなる。分岐ポリマーの場合、測定されるポリマー分子量が計算される M_w 、ccよりも高く、また計算されるIVccが測定されるポリマーIVよりも高いため、特に高レベルの長鎖分枝では、gpcBRがゼロよりも大きくなる。実際に、gpcBR値は、ポリマー分岐の結果としての分子サイズ収縮効果によるIV変化率を表す。0.5または2.0のgpcBR値は、同等重量の直鎖状ポリマー分子に対して、それぞれ50%および200%のレベルでのIVの分子サイズ収縮効果を意味する。

10

【0099】

これらの特定の例について、伝統的な「g'指数」および分岐頻度計算と比較して、gpcBRを使用する利点は、gpcBRのより高い精度によるものである。gpcBR指数決定に使用されるすべてのパラメータは、良好な精度で得られ、濃度検出器からの高分子量での低TDGPC検出器応答による悪影響を受けない。検出器体積アラインメントの誤差も、gpcBR指数決定の精度に影響しない。

20

【0100】

LCB頻度の計算

LCBfは、各ポリマー試料について、以下の手順によって計算した。

1) 光散乱、粘度、および濃度検出器をNBS1475ホモポリマーポリエチレン(または同等の基準物質)を用いて較正した。

【0101】

2) 光散乱および粘度計検出器のオフセットを、較正の項において上述したような濃度検出器に対して補正した(MouréyおよびBalkeを参照のこと)。

【0102】

3) 光散乱、粘度計、および濃度クロマトグラムからベースラインを差し引いて、積分ウィンドウを設定し、屈折計クロマトグラムから観察可能な光散乱クロマトグラムの低分子量保持体積範囲のすべてを確実に積分した。

30

【0103】

4) 少なくとも3.0の多分散性を有する標準物質を注入することによって直鎖状ホモポリマーポリエチレンのMark-Houwink基準線を確認し、(上記較正法からの)データファイルを計算し、各クロマトグラフィースライスについての質量定数補正データからの固有粘度および分子量を記録する。

【0104】

5) 対象のLDPE試料を分析し、データファイルを(上記の較正方法から)計算し、各クロマトグラフィースライスの質量定数補正データからの固有粘度および分子量を記録した。より低分子量では、測定された分子量および固有粘度が直鎖状ホモポリマーGPC較正曲線に漸近的に近づくように、固有粘度および分子量データを外挿する必要がある。

40

【0105】

6) ホモポリマーの直鎖状基準物質の固有粘度を以下の因子により各点(i)でシフトさせた： $IV_i = IV_i * 0.964$ (式中、IVは固有粘度である)。

【0106】

7) ホモポリマーの直鎖状基準物質の分子量を以下の因子によりシフトさせた： $M = M * 1.037$ (式中、Mは分子量である)。

【0107】

8) 各クロマトグラフィースライスのg'を以下の方程式に従って計算した。

50

同じMで、 $g' = (IV(LDPE) / IV(\text{直鎖状基準}))$ 。

【0108】

IV(直鎖状基準物質)は、基準Mark-Houwinkプロットの五次多項式の当てはめから計算され、式中、IV(直鎖状基準物質)は、直鎖状ホモポリマーポリエチレン基準物質の固有粘度である(同じ分子量(M)で6)および7)を通したバックバイティングを考慮してある量のSCB(短鎖分岐)を付加する)。IV比は、光散乱データにおける自然散乱を説明するために、3,500g/mol未満の分子量で1であると仮定する。

【0109】

9)各データスライスにおける分岐の数を以下の方程式に従って計算した：

10

【数11】

$$\left[\frac{IV_{LDPE}}{IV_{\text{直鎖状基準物質}}} \right]_M^{1.33} = \left[\left(1 + \frac{B_n}{7} \right)^{1/2} + \frac{4}{9} \frac{B_n}{\pi} \right]^{-1/2}$$

【0110】

10)以下の方程式に従って、すべてのスライス(i)にわたって平均LCB量を計算した(ここでは $LCB_{1000C} = LCB_f$)：

【数12】

20

$$LCB_{1000C} = \frac{\sum_{M=3500}^i \left(\frac{B_{ni}}{14000} c_i \right)}{\sum c_i}$$

【0111】

分子構造の決定

様々なポリマー組成物の分子構造を決定するために、以下の手順を用いた。

【0112】

クロマトグラフィーシステムは、4-キャピラリー粘度計およびAgilent Technologies社の2角度レーザ光散乱検出器モデル2040を備えたPolymer Character GPC-IR高温クロマトグラフから構成されていた。15度の角度の光散乱検出器を計算の目的で使用し、IR5「測定チャンネル」を濃度の尺度として使用した。データを収集し、Polymer Character GPC One(登録商標)ソフトウェアを用いて処理した。このシステムは、オンライン溶媒脱ガスデバイスを備えていた。

30

【0113】

カラム区画は160で運転された。使用したカラムは、4つのAgilent「Mixed A」の30cm 20ミクロンカラムであった。使用した溶媒は1,2,4-トリクロロベンゼンであった。50ミリリットルの溶媒中の0.1グラムのポリマーの濃度で試料を調製した。クロマトグラフィー溶媒および試料調製溶媒は、「200ppmのブチル化ヒドロキシトルエン(BHT)」を含有していた。両溶媒源を窒素スパージした。ポリエチレン試料を摂氏160度で3時間穏やかに振盪した(速度1)。使用した注入量は200マイクロリットルであり、流量は1.0ミリリットル/分であった。

40

【0114】

個々の分子量の間におよそ10の隔たりのある6つの「カクテル」混合物中に配置された、580~8,400,000の範囲の分子量を有する少なくとも20の狭い分子量分布のポリスチレン標準物を用いて、GPCカラムセットの較正を行った。標準は、Agilent Technologiesから購入した。1,000,000以上の分子量については50ミリリットルの溶媒中0.025グラムで、また1,000,000未満の分子量については50ミリリットルの溶媒中0.05グラムでポリスチレン標準を調製し

50

た。ポリスチレン標準物を穏やかに攪拌しながら摂氏80°で30分間事前に溶解させた。以下の方程式を使用して、ポリスチレン標準物ピーク分子量をポリエチレン分子量に換算した(Williams and Ward, J. Polym. Sci., Polym. Lett., 6, 621 (1968)に記載されるように)。

【0115】

ポリエチレン = $A \times (M_{\text{polystyrene}})^B$ 、式中、Mは分子量であり、Aは0.41の値を有し、Bは1.0に等しい。五次多項式を使用して、それぞれのポリエチレン等量GPC Log(分子量)校正点に適合させた。

【0116】

(50ミリリットルのTCB中0.04gで調製し、穏やかに攪拌しながら20分間溶解した)デカンを用いて、GPCカラムセットの合計プレートの計数を行った。プレート計数値および対称性を、以下の方程式に従って200マイクロリットル注入で測定した。

【数13】

$$\text{プレート計数} = 5.545 \left(\frac{RV_{\text{ピーク最大値}}}{\text{前方}RV_{1/2\text{ピーク最大値}} - \text{後方}RV_{1/2\text{ピーク最大値}}} \right)^2$$

、RVはミリリットルでの保持体積である。

【数14】

$$\text{対称性} = \frac{\text{後方ピーク}RV_{1/10\text{ピーク最大値}} - RV_{\text{ピーク最大値}}}{RV_{\text{ピーク最大値}} - \text{前方}RV_{1/10\text{ピーク最大値}}}$$

、式中、RVはミリリットルでの保持体積である。クロマトグラフィーシステムのプレート計数値は24,000を超え、対称性は1.25未満でなければならない。

【0117】

多重検出器オフセット決定のための系統的手法は、Balke、Moureyらによって公開されたものChpt 12, (1992) (Balke, Thitiratsakul, Lew, Cheung, Mourey, Chromatography Polym. Chpt 13, (1992))と合致する様式で行われ、それは、ダウ・ブロード・ポリスチレン1683から狭い標準カラム校正まで、デュアル検出器log結果を最適化して、自社ソフトウェアを使用した狭い標準カラム校正曲線から得られる。オフセット決定のための分子量データは、Zimm (Zimm, B. H., J. Chem. Phys., 16, 1099 (1948))およびKratochvil (Kratochvil, P., Classical Light Scattering from Polymer Solutions, Elsevier, Oxford, NY (1987))によって公開されたものと合致する様式で得た。分子量の決定に使用された全体の注入濃度は、試料の屈折率面積と、分子量120,000g/molの直鎖状ポリエチレンホモポリマーからの赤外線検出器の校正とから得られた。クロマトグラフィー濃度は、第2のピリアル係数効果(分子量に対する濃度効果)への対処を排除するのに十分に低いと仮定された。直鎖状ホモポリマー標準物質の光散乱によって得られるLog(分子量)溶出は、上述のように従来のGPCと一致するはずである。デカンは、各校正および試料の流れに含まれており(GPC-IRマイクロポンプを介して)、元の校正曲線に戻る各試料の流れに対する流量参照を提供するために使用した。

【0118】

赤外線測定チャンネル(「CDF IR」)、粘度計検出器(「CDF DV」)、および低角度レーザ光散乱検出器(「CDF LS」)の累積検出器分率(CDF)の計算は、以下のステップによって実施する。

【0119】

10

20

30

40

50

1) 試料と一定 MW の狭い標準カクテル混合物との間のデカンピークの相対保持体積比に基づいて、クロマトグラムを直線的に流量補正する。

【0120】

2) 較正セクションで説明されているように、屈折計に対する光散乱検出器と粘度計検出器のオフセットを補正する。

【0121】

3) 光散乱、粘度計、および屈折計クロマトグラムからベースラインを差し引いて、積分ウィンドウを設定し、屈折計クロマトグラムから観察可能な光散乱および粘度計クロマトグラムの低分子量保持体積範囲のすべてを確実に積分した。

【0122】

10

4) 較正セクションに説明されているように、ポリスチレンからポリエチレンへの変換係数 (0.41) によって修正されたポリスチレン較正曲線に基づいて各データスライスにおける分子量を計算する。

【0123】

5) 各クロマトグラム (ADFI R、ADFD V、および ADF L S) の面積検出分率 (ADF) を、以下の通り、それらの保持体積によって記載されるように 2 つの所望の GPC 分子量点間のクロマトグラフ面積として計算する。

【数 15】

$$ADF = \frac{\sum_{j=\text{所望のMの最大値のLog(Mgpc)でのRV}}^{i=\text{所望のMの最小値のLog(Mgpc)でのRV}} H_j}{\sum_{j=\text{積分されたMの最大値のLog(Mgpc)でのRV}}^{i=\text{積分されたMの最小値のLog(Mgpc)でのRV}} H_j}$$

20

【0124】

したがって、ADF は、応答における積分クロマトグラムの面積 × 所望の範囲の GPC 分子量内の保持体積を積分クロマトグラムの全面積で割ったものとして定義される。所望の分子量がクロマトグラムの積分面積の外側にある場合、その点を越えた所望の分子量の任意の面積スライスはゼロに等しい。よって、ADF 分率の分子は、所望の範囲とクロマトグラフの積分面積の全範囲との交点を表す。

【0125】

6) 同様に、累積検出器分率 CDF の分子量に対するプロットは、最小分子量限界に達するまでの最大積分分子量限界 (最小積分保持体積) から各積分保持体積までの各積分保持体積 (i) での ADF を計算することによって得ることができる。このようにして、CDF を 0 から 1 までプロットすることができ、所望のクロマトグラム (ADF) の面積分率を 2 つの CDF 値間の差として読み取ることができる。

30

【数 16】

$$CDF_i = \frac{\sum_{j=\text{積分されたMの最大値のLog(Mgpc)でのRV}}^{i=\text{所望のMのLog(Mgpc)でのRV}} H_j}{\sum_{j=\text{積分されたMの最大値のLog(Mgpc)でのRV}}^{i=\text{積分されたMの最小値のLog(Mgpc)でのRV}} H_j}$$

【0126】

40

したがって、CDF_i は、GPC 分子量として表される所望の値よりも大きい GPC 分子量を有する全積分クロマトグラフ面積の分率である。

【0127】

所望の組成物は、15,000 g/mol の GPC 分子量以下、0.23 以上 0.26 以下の ADF I R を有する。図 1 は、比較例 1 に対する実施例 1 ~ 3 の例を示す。本発明の組成物のすべては、濃度分布の少なくとも 23% が 15,000 以下の GPC 分子量であり、樹脂の優れた加工性を可能にすることを示す。

【0128】

樹脂の溶融強度を高めるためにいくつかの長鎖を維持することが必要であり、粘度計はそのような材料が十分に存在するかどうかを決定するのに有用である。したがって、20

50

0,000 g/mol以上のGPC分子量でCDF DVを調べる。これは、絡み合いのために十分に長い、一般に光学的性質にとって有害であり得る程度に架橋されていない鎖を示す。我々は、少なくとも0.20の(200,000 g/mol以上の分子量における)ADF分率を有するポリマー分子がこの基準に対して十分であることを見出した(粘度計クロマトグラムの少なくとも20%は200,000 g/mol以上のGPC分子量にある)(図2)。長鎖の量が過剰になると、樹脂の粘度が上昇し、したがって加工に影響を与える可能性がある。我々は、0.26以下のADFを有する樹脂が最適であることを見出した(特に請求されたメルトインデックス範囲に対して)。さらに、固有粘度は、最適な加工のためにインラインGPC粘度計によって測定した場合の0.77~0.84 dL/gの範囲内において比較的低いままであるはずである。

10

【0129】

高分子量材料はさらに、光散乱検出器によって十分に検出される十分な分岐腕を有していなければならない。したがって、我々は、十分に大きい非常に高分子量の分率(少なくとも0.42の(500,000 g/mol以上のGPC分子量における)ADF LSを望む。したがって、42%の光散乱クロマトグラム(500,000 g/mol以上のGPC分子量)が特に有利である。注目すべきことに、非常に高度に分岐した材料の量には限界があり、この特定の溶融物において、この材料は、ゲルによる合併を避けるためのメルトインデックスの範囲内において、500,000 g/mol以上のGPC分子量のADFに対して48%以下に保つべきであると考えられる。最適なADF LS(500,000 g/mol以上のGPC分子量)は、0.42~0.48である(図3)。さらに、総骨格および分岐分子量に比例する、光散乱による絶対分子量の目標範囲は、145,000~170,000 g/molである。この値は、校正済み15度光散乱チャネルの濃度正規化面積によって直接得ることができる。

20

【0130】

示差走査熱量測定(DSC)

示差走査熱量測定(DSC)を使用して、広範囲の温度にわたるポリマーの溶融および結晶化挙動を測定することができる。例えば、冷蔵冷却システム(RCS)およびオートサンプラーを備えたTA Instruments Q2000 DSCを使用してこの分析を行う。試験中、50 ml/分の窒素パージガスフローを使用する。各試料を約190 で薄フィルムに溶融圧縮し、その後、溶融試料を室温(約25)まで空冷する。「0.5~0.9グラム」の試料を、190 で、20,000 lbf(0.0890 MN)および10秒で加圧することによりフィルム試料を形成し、「0.1~0.2ミルの厚さ」のフィルムを形成した。3~10 mg、直径6 mmの試験片を冷却したポリマーから抽出し、重量を測定し、アルミニウムパン(約50 mg)に入れ、圧着密封した。次に、その熱的特性を測定するために分析を行った。

30

【0131】

試料の熱挙動は、試料温度に上下の勾配を付けて熱流量対温度プロファイルを作成することによって測定した。その熱履歴を除去するために、まず、試料を180 まで急速に加熱し、5分間等温保持した。次に、試料を10 /分の冷却速度-40 まで冷却し、-40 で5分間等温保持した。次に、試料を10 /分の加熱速度で150 まで加熱した(これは「第2の加熱」勾配である)。冷却および第2の加熱曲線を記録する。冷却曲線は、結晶化の開始から-20 までのベースライン終点を設定することにより分析した。加熱曲線は、-20 から溶融の終了までのベースライン終点を設定することにより分析した。決定された値は、ピーク溶融温度(T_m)、ピーク結晶化温度(T_c)、融解熱(H_f)(ジュール/グラム)、および以下の方程式を用いて計算されるエチレン系ポリマー試料の結晶化度%であった:結晶化度%($(H_f)/(292 J/g)$) $\times 100$ (方程式14)。融解熱およびピーク溶融温度は、第2の熱曲線から報告される。ピーク結晶化温度は、冷却曲線から決定される。

40

【0132】

実験

50

本発明のエチレン系ポリマーの調製

図4は、本発明のエチレン系ポリマー(LDPE)を製造するために使用されるプロセス反応システムのブロック図である。図4のプロセス反応システムは、部分閉鎖ループ、二重循環、高圧、低密度ポリエチレン製造システムである。プロセス反応システムは、新鮮なエチレンの供給ライン[1]、ブスターおよびプライマリー圧縮機(「プライマリー」)、ハイパー圧縮機(「ハイパー」)、および4ゾーン管型反応器(「4ゾーン反応器」)を備える。ストリーム[3]は、「予熱器」によって十分に高い温度まで加熱され、反応器の前部に供給される。ストリーム[11]は、側流として反応器に供給される。反応器では、重合は、各反応ゾーン(図示せず)の入口で注入される、1つ以上のフリーラジカル開始システム(表1参照)をそれぞれ含む、4つの混合物の助けによって開始される。

10

【0133】

各反応ゾーンの最高温度は、各反応ゾーンの始まりでの開始剤の混合物の供給量を調節することによって、設定点で制御される。各反応ゾーンは、1つの入口および1つの出口を有する。各入口ストリームは、前のゾーンからの出口ストリームおよび/または添加されたエチレン富化供給物ストリームからなる。重合が完了すると、反応混合物は減圧され、ストリーム[4]で冷却される。このプロセスは、さらに高圧セパレーター「HPS」からなり、これは反応混合物を、冷却されてハイパーの吸引口まで再循環されるエチレン富化ストリーム[8]と、さらなる分離のために低圧セパレーター「LPS」に送られるポリマー富化ストリーム[5]とに分離する。LPSでは、エチレン富化ストリームは冷却され、ストリーム[6]でブスター(「ブスター」)に再循環される。ブスターから、エチレンは、プライマリー圧縮機によってさらに圧縮される。供給物[2]は、次いで、ハイパー圧縮機の吸引に再循環される。LPSを出るポリマー[7]は、さらにペレット化され、パージされる。連鎖移動剤「CTA」供給物[10]は、プライマリー圧縮機の吐出時にエチレンストリームに注入される。ストリーム[9]は、不純物および/または不活性物を除去するために使用されるパージストリームである。冷却ジャケット(高圧水を使用する)は、管型反応器および予熱器の外部ケーシングの周りに取り付けられる。

20

【0134】

本発明の実施例1~3について、*t*-ブチルペルオキシ-2エチルヘキサノエート(TBPO)、*tert*-ブチルペルオキシアセテート(TBPA)、およびイソパラフィン系炭化水素溶媒(沸点範囲171~191、例えば、ISOPAR H)を、第1の反応ゾーンのための開始剤混合物として使用した。第2の反応ゾーンには、ジ-*tert*-ブチルペルオキシド(DTBP)、TBPO、TBPA、およびイソパラフィン系炭化水素溶媒を含有する混合物を使用した。第3および第4の反応ゾーンには、TBPA、DTBP、およびイソパラフィン系炭化水素溶媒の混合物を使用した。このデータを表1にまとめる。CTAとしてプロピレンを使用した。プロセスに供給されるCTAの濃度は、生成物のメルトインデックスを制御するために調整された。表2は、本発明の試料に使用された重合条件を示す。

30

【表 2】

表 1：各注入点における 1 時間当たりのポンドで示す過酸化物（PO）開始剤の流れ

注入点	開始剤	実施例. 1	実施例. 2	実施例. 3
		ニート PO lb/時間	ニート PO lb/時間	ニート POlb/時間
#1	TBPO	0. 95	1. 12	1. 01
#1	TBPA	0. 41	0. 48	0. 43
#2	TBPO	4. 76	5. 46	5. 6
#2	TBPA	1. 02	1. 17	1. 2
#2	DTBP	1. 02	1. 17	1. 2
#3	TBPA	0. 54	0. 54	0. 54
#3	DTBP	1. 26	1. 26	1. 26
#4	TBPA	0. 43	0. 43	0. 43
#4	DTBP	1. 01	1. 01	1. 01

10

【表 3】

表 2：実施例の重合に用いたプロセス条件

プロセス変数	実施例 1	実施例. 2	実施例. 3
反応器圧力 (Psig)	38, 524	38, 550	38, 500
ゾーン 1 開始 T (°C)	152	151	151
ゾーン 1 ピーク T (°C)	250	252	252
ゾーン 2 開始 T (°C)	156	161	161
ゾーン 2 ピーク T (°C)	290	291	291
ゾーン 3 開始 T (°C)	240	239	239
ゾーン 3 ピーク T (°C)	290	291	291
ゾーン 4 開始 T (°C)	221	220	220
ゾーン 4 ピーク T (°C)	283	283	283
新鮮エチレン流 (lb/時間)	26, 483	29, 330	28, 993
反応器へのエチレンスループット (lb/時間)	100, 350	100, 180	100, 350
エチレン転化率 (%)	27. 7	27. 8	27. 7
プロピレン流 (lb/時間)	581	579	580
エチレンパーズ流 (lb/時間)	295	302	296
再循環プロピレン濃度 (体積%)	2. 1	2. 1	2. 1
予熱器 T (°C)	201	201	201
反応器冷却システム 1 (°C)	167	167	167
反応器冷却システム 2 (°C)	164	164	164

20

30

【0135】

実施例 1 ~ 実施例 3 および比較例 LDPE 751A および 586A の特性を表 3 ~ 10 に列挙する。表 3 は、メルトインデックス (I2)、密度、溶融強度、およびヘキサン抽出物の重量 % を含む。表 4 ~ 6 は、トリプル検出器ゲル浸透クロマトグラフィー (TDPGC) からの結果を含む。本発明の実施例は、LDPE 751A および LDPE 586A のものと同様に、良好な MS およびヘキサン抽出可能レベルを示す。

40

【0136】

表 7 は、以下によって要約されるような DMS 粘度データ：0.1、1、10、および 100 ラジアン / 秒で測定される粘度、粘度比または測定される 100 ラジアン / 秒で測定される粘度に対する 0.1 ラジアン / 秒で測定される粘度（それぞれが 190 で）の比、ならびに 0.1 ラジアン / 秒および 190 で測定されるタンデルタ、を含む。本発明の実施例 1 ~ 3 は、より高いメルトインデックスの比較例 LDPE 751A と同様の粘度比 (V0.1 / V100) を有し、これは、より低い I2 値であっても、本発明の実施例の加工性の改善を示す。

【0137】

表 8 は、13C NMR によって測定された場合の 1000C 当たりの分岐を含む。こ

50

これらのポリマーは、実質的に直鎖状のポリエチレン、例えば、AFFINITY Polyolefin Plastomers、またはLLDPE、例えば、DOWLEX Polyethylene Resins（どちらもDow Chemical Companyによって製造される）に含有されていないアミルまたはC5分枝を含有する。実施例1～実施例3は、表2に示すようにプロピレンが連鎖移動剤（CTA）として使用されたので、C1分枝を含む。実施例1～実施例3も違いを示し、特に実施例1～実施例3は、比較例、LDPE751AおよびLDPE586Aよりも低レベルのC4分枝、低レベルのC5分枝、および低レベルのC6+分枝を示す。

【0138】

表9は、¹H NMRによる不飽和度の結果を含む。やはり、実施例1～実施例3と比較例との間に違いが見られる。実施例1～実施例3は、より高いレベルのビニル/1000C、より低いレベルの三置換/1000C、ならびにより高いレベルの全不飽和を含む。表10は、融点（Tm）、融解熱、結晶化度パーセント、および結晶化点を含むDSCの結果を含む。

【0139】

本発明の組成物は、ADF IR値、分子量分布およびメルトインデックス（I₂）の適切なバランスを提供し、有用なキャストフィルムおよびより厚いキャストシートにうまく加工する。エチレン系ポリマーのADF IR値が0.230未満である場合、ポリマー試料中の低分子量ポリマー鎖の量が少なすぎて良好なポリマー流動を促進するので、キャストフィルムまたはシートに押し出すことが典型的により困難になる。エチレン系ポリマーのADF IR値が0.260を超えると、ポリマー試料中に存在する低分子量物質が多すぎて、低分子量抽出物のレベルが増加する可能性がある。ポリマーのMWD（従来）（Mw/Mn（従来））値が3.0未満である場合、典型的にはポリマーはキャストフィルムまたはシートに押し出すことがより困難である。ポリマーのMWD（従来）が7.0より大きい場合、これは典型的には、靱性（引裂強度、破壊抵抗およびダート衝撃強度）などのキャストフィルムまたはシートの機械的性質の低下をもたらす。ポリマーのI₂値が4.0未満である場合、典型的には、ポリマーをキャストフィルムまたはシートに押し出すことはより困難である。ポリマーのI₂値が6.5より大きい場合、これは典型的には、靱性（引裂強度、破壊抵抗およびダート衝撃強度）などのキャストフィルムまたはシートの機械的性質の低下をもたらす。

【表4】

表3：メルトインデックス（I₂）、密度、熔融強度（MS）、およびヘキサン抽出物重量%

試料	I ₂ (メルトインデックス)	密度 (g/cc)	熔融強度 (cN)	ヘキサン抽出物%
実施例. 1	5.3	0.9201	2.8	2.1
実施例. 2	5.6	0.9203	2.8	2.2
実施例. 3	5.5	0.9202	2.7	2.2
LDPE751A*	6.4	0.9250	2.5	2.2
LDPE586A*	3.0	0.9210	5.2	2.1

*The Dow Chemical Companyから入手可能

【表5】

表4：TDGPC関連特性

試料	Mn (従来) (g/mol)	Mw (従来) (g/mol)	Mz (従来) (g/mol)	Mw/Mn (conv)
実施例. 1	14, 200	74, 200	314, 300	5.24
実施例. 2	15, 200	74, 100	310, 400	4.88
実施例. 3	15, 000	74, 600	317, 300	4.98
LDPE751A	14, 000	80, 300	299, 300	5.73
LDPE586A	16, 300	82, 000	330, 900	5.03

【表 6】

表 5 : TDGPC 関連特性

試料	Mw (絶対値) (g/mol)	Mz (絶対値) (g/mol)	Mz (絶対値) / Mw (絶対値)	Mw (絶対値) /Mw (従来)	LCB _r	gpcBR
実施例. 1	160, 900	3, 464, 000	21. 53	2. 17	1. 23	1. 77
実施例. 2	161, 700	3, 720, 000	23. 01	2. 18	1. 32	1. 74
実施例. 3	165, 500	3, 636, 000	21. 97	2. 22	1. 97	1. 75
LDPE751A	170, 300	3, 228, 000	18. 95	2. 12	2. 71	1. 73
LDPE586A	172, 500	3, 886, 000	22. 53	2. 10	1. 24	1. 73

【表 7】

表 6 : TDGPC 関連特性

試料	ADF IR (MW ≤ 15000g/mol)	ADF LS (MW ≥ 500, 000g/mol)	ADF DV (MW ≥ 200, 000g/mol)	固有粘度 dl/g
実施例. 1	0. 251	0. 435	0. 216	0. 811
実施例. 2	0. 249	0. 440	0. 210	0. 816
実施例. 3	0. 246	0. 435	0. 212	0. 815
LDPE751A	0. 263	0. 410	0. 280	0. 829
LDPE586A	0. 230	0. 436	0. 251	0. 858

【表 8】

表 7 : 粘度 (Pa · s)、粘度比、およびタンデルタ (すべて 190°C で測定)

	I2	粘度				粘度比 V0. 1/V100	タンデルタ 0. 1 ラジアン/秒
		粘度 0. 1 ラジアン/秒	粘度 1 ラジアン/秒	粘度 10 ラジアン/秒	粘度 100 ラジアン/秒		
実施例. 1	5. 3	2, 572	1, 970	971	339	7. 6	10. 5
実施例. 2	5. 6	2, 505	1, 937	964	339	7. 4	11. 1
実施例. 3	5. 5	2, 470	1, 901	944	332	7. 4	10. 6
LDPE751A	6. 4	2, 298	1, 728	845	294	7. 8	10. 2
LDPE586A	3. 0	4, 956	3, 221	1, 366	427	11. 6	5. 7

【表 9】

表 8 : 1000C 当たりの ¹³C NMR による分岐の結果

試料	C1	1, 3 ジエチル分岐	第四級炭素上の C2	C4	C5	C6+
実施例. 1	4. 77	3. 19	0. 89	5. 61	1. 88	2. 9
実施例. 2	4. 76	3. 01	1. 06	5. 64	1. 94	3. 1
実施例. 3	4. 85	2. 96	1. 13	5. 51	1. 72	3. 1
LDPE751A	ND	2. 99	1. 02	6. 24	2. 10	3. 6
LDPE586A	3. 6	3. 31	1. 18	6. 23	2. 00	3. 5

ND=未検出

【表 10】

表 9 : ¹H NMR による不飽和度の結果

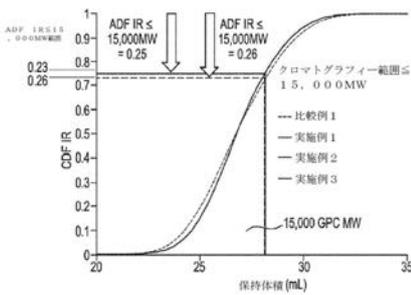
試料	ビニル/1000C	シスおよびトランス/1000C	三置換体/1000C	ビニリデン/1000C	合計不飽和/100°C
実施例. 1	0. 323	0. 056	0. 062	0. 126	0. 57
実施例. 2	0. 314	0. 053	0. 048	0. 121	0. 53
実施例. 3	0. 318	0. 057	0. 059	0. 126	0. 56
LDPE751A	0. 097	0. 133	0. 094	0. 133	0. 46
LDPE586A	0. 254	0. 058	0. 066	0. 128	0. 31

【表 1 1】

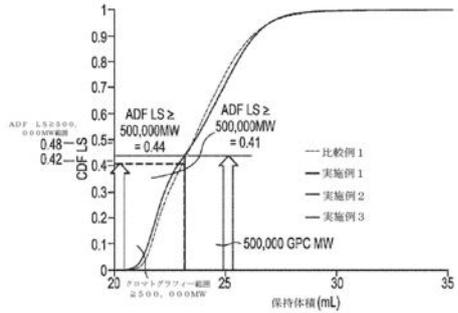
表 1 0 : D S C 結果

試料	T _{m1} (°C)	融解熱 (J/g)	%結晶化度	T _{cl} (°C)
実施例. 1	107. 8	147. 6	50. 5	96. 1
実施例. 2	107. 7	144. 7	49. 6	96. 3
実施例. 3	107. 7	146. 5	50. 2	96. 2
LDPE751A	112. 9	151. 6	51. 9	95. 8
LDPE586A	108. 2	145. 3	49. 8	95. 8

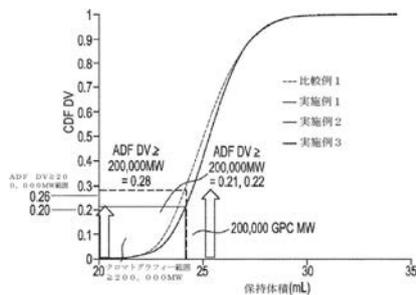
【 図 1 】



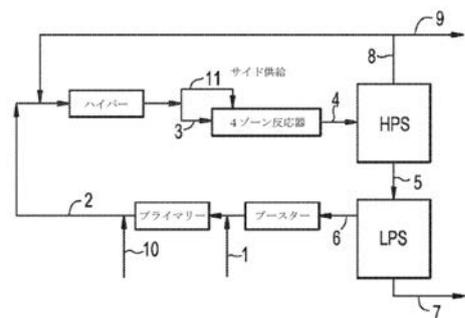
【 図 3 】



【 図 2 】



【 図 4 】



【手続補正書】

【提出日】令和1年8月29日(2019.8.29)

【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】

以下の特性：

- a) 従来 of ギル透過クロマトグラフィー (GPC) に従って測定された場合、3.0 ~ 7.0 の分子量分布 (MWD (従来))、
- b) 赤外線検出器を用いた GPC に従って測定された場合、15,000 g/mol 以下の分子量に対して、0.230 ~ 0.260 の赤外線面積検出器分率 (ADF IR)、および
- c) ASTM D 1238 - 10、条件 190 / 2.16 kg、手順 B に従って測定された場合、4.0 ~ 6.5 g/10 分のメルトインデックス (I2) を含むエチレン系ポリマーを含む、組成物。

【請求項2】

前記エチレン系ポリマーが、

- d) 光散乱検出器を用いた GPC に従って測定された場合、500,000 g/mol 以上の分子量に対して、0.420 ~ 0.480 の光散乱 ADF LS をさらに含む、請求項1に記載の組成物。

【請求項3】

前記エチレン系ポリマーが、粘度検出器を用いた GPC に従って測定された場合、200,000 g/mol 以上の分子量に対して、0.200 ~ 0.260 の粘度 ADF DV をさらに含む、請求項1または2に記載の組成物。

【請求項4】

前記エチレン系ポリマーが、145,000 g/mol ~ 180,000 g/mol の絶対重量平均分子量 Mw (絶対) をさらに含む、請求項1 ~ 3 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項5】

前記エチレン系ポリマーが、0.910 ~ 0.925 g/cc の密度を有する、請求項1 ~ 4 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項6】

前記エチレン系ポリマーが、200,000 g/mol 超の分子量に対して、0.18 以上の ADF DV を含む、請求項1 ~ 5 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項7】

前記エチレン系ポリマーが、100 ~ 120 のピーク融解温度 (Tm) を有する、請求項1 ~ 6 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項8】

前記エチレン系ポリマーが、LDPE である、請求項1 ~ 7 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項9】

請求項1 ~ 8 のいずれか一項に記載の組成物から形成された少なくとも1つの成分を含む、物品。

【請求項10】

請求項1 ~ 9 のいずれか一項に記載の組成物から形成された少なくとも1つの層を含む、多層フィルム。

【手続補正書】

【提出日】令和1年10月8日(2019.10.8)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願の相互参照

本出願は、2017年2月28日に提出された米国仮特許出願第62/464458号の利益を主張する。

【背景技術】

【0002】

良好な加工性を有し、多層フィルムにおいて、そのままの形で、または別のポリマー、好ましくはオレフィン系ポリマーとのブレンドにおける層として使用することができるLDPE樹脂が必要とされている。LDPE樹脂は、以下の特許文献に記載されている：米国特許第8415442号、米国特許第9243087号、米国特許第9228036号（米国特許出願公開第2014/0316094号、米国特許第8822601号、米国特許第8871887号、米国特許第8916667号（米国特許第9303107号も参照）、米国特許出願公開第2016/0137822号、米国特許出願公開第2016/0083568号、WO2017/146981、およびWO2017/201110も参照）。しかしながら、良好な加工性を有し、単層または多層のキャストフィルムおよびシートに使用することができるLDPE樹脂が依然として必要とされている。硫黄含有化合物を含まないこのような樹脂に対するさらなる必要性がある。このような必要性は、以下の発明によって満たされた。

【発明の概要】

【0003】

以下の特性：

- a) 3.0 ~ 7.0のMWD（従来）、
- b) 15,000 g/mol以下の分子量に対して、0.230 ~ 0.260のADF IR、および
- c) 10分間当たり4.0 ~ 6.5 gのI2を含むエチレン系ポリマーを含む、組成物。

【図面の簡単な説明】

【0004】

【図1】15,000 g/mol以下のポリマーのGPC分子量における（IR）分率（ADF）のCDF描出である。

【図2】200,000 g/mol以上のポリマーのGPC分子量における粘度（DV）分率（ADF）のCDF描出である。

【図3】500,000 g/mol以上のポリマーのGPC分子量における光散乱（LS）分率（ADF）のCDF描出である。

【図4】本発明のエチレン系ポリマーを製造するために使用されるプロセス反応システムのブロック図である。

【発明を実施するための形態】

【0005】

上述のように、以下の特性：

- a) 3.0 ~ 7.0のMWD（従来）、
- b) 15,000 g/mol以下の分子量に対して、0.230 ~ 0.260のADF IR、および

c) 10分間当たり4.0~6.5gのI2を含むエチレン系ポリマーを含む、組成物を提供する。

【0006】

組成物は、本明細書に記載の2つ以上の実施形態の組み合わせを含んでもよい。

【0007】

一実施形態では、エチレン系ポリマーは、500,000g/mol以上の分子量に対して、0.420~0.480のADF LSをさらに含む。

【0008】

一実施形態では、エチレン系ポリマーは、15,000g/mol以下の分子量に対して、0.230~0.255、または0.235~0.255、または0.240~0.255のADF IRを含む。

【0009】

一実施形態では、エチレン系ポリマーは、200,000g/mol以上の分子量に対して、0.200~0.260のADF DVをさらに含む。

【0010】

一実施形態では、エチレン系ポリマーは、0.80dl/g~0.85dl/gの固有粘度を含む。

【0011】

一実施形態では、エチレン系ポリマーは、0.910~0.925g/cc、または0.912~0.924g/cc、または0.914~0.923g/cc、または0.916~0.922g/cc、または0.918~0.922g/cc、または0.918~0.921g/ccの密度を有する。

【0012】

一実施形態では、エチレン系ポリマーは、200,000g/mol以上の分子量に対して、0.180以上または0.190以上のADF DVを有する。

【0013】

一実施形態では、エチレン系ポリマーは、15.0以下、または14.0以下、または13.0以下、または12.0以下のタンデルタ(0.1ラジアン/秒、190)を有する。一実施形態では、エチレン系ポリマーは、4.0以上、または4.5以上、または5.0以上、または5.5以上のタンデルタ(0.1ラジアン/秒、190)を有する。

【0014】

一実施形態では、エチレン系ポリマーは、400Pa·s以下、または380Pa·s以下、または370Pa·s以下、または360Pa·s以下、または350Pa·s以下の粘度(100ラジアン/秒、190)を有する。

【0015】

一実施形態では、エチレン系ポリマーは、200Pa·s以上、または220Pa·s以上、または240Pa·s以上、または260Pa·s以上、または280Pa·s以上、または300Pa·s以上の粘度(100ラジアン/秒、190)を有する。

【0016】

一実施形態では、エチレン系ポリマーは、3~20、または5~15、または6~10、または7~7.7の粘度比(V0.1/V100、190)を有する。

【0017】

一実施形態では、エチレン系ポリマーは、DSCによって測定された場合、100~120、または102~115、または105~110のピーク溶解温度(Tm)を有する。本明細書で使用される場合、「ピーク融解温度」とは、DSCプロファイル中に2つ以上のピークが存在する場合、最も高いピーク強度に対する融解温度である。

【0018】

一実施形態では、エチレン系ポリマーは、40~60%、または45~55%の結晶

化度%を有する。

【0019】

一実施形態では、エチレン系ポリマーは、200,000g/mol以下、195,000g/mol以下、190,000g/mol以下、または185,000g/mol以下、または180,000g/mol以下のMw(絶対値)を有する。

【0020】

一実施形態では、エチレン系ポリマーは、130,000g/mol以上、135,000g/mol以上、140,000g/mol以上、または145,000g/mol以上、または150,000g/mol以上のMw(絶対値)を有する。

【0021】

一実施形態では、エチレン系ポリマーは、5,000~30,000g/mol、または8,000~25,000g/mol、または10,000~20,000g/molのMn(従来)を有する。

【0022】

一実施形態では、エチレン系ポリマーは、50,000~100,000g/mol、または60,000~95,000g/mol、または65,000~90,000g/mol、または70,000~85,000g/molのMw(従来)を有する。

【0023】

一実施形態では、エチレン系ポリマーは、2.10~2.30、または2.15~2.25のMw(絶対値)/Mw(従来)を有する。

【0024】

一実施形態では、エチレン系ポリマーは、LDPEである。

【0025】

本明細書に記載の実施形態のいずれかの組成物から形成された少なくとも1つの成分を含む物品も提供する。

【0026】

本明細書に記載の実施形態のいずれかの組成物から形成された少なくとも1つの層を含む多層フィルムも提供する。

【0027】

プロセス

本発明のエチレン系ポリマーを生成するためには、高圧のフリーラジカル開始重合プロセスが典型的に使用される。2つの異なる高圧フリーラジカル開始重合プロセスの種類が知られている。第1の種類では、1つ以上の反応ゾーンを有する攪拌オートクレーブ容器が使用される。オートクレーブ反応器は、通常、開始剤もしくはモノマー供給物、またはその両方のためのいくつかの注入点を有する。第2の種類では、ジャケット付き管が、1つ以上の反応ゾーンを有する反応器として使用される。限定されるものではないが、好適な反応器の長さは、100~3000メートル(m)、または1000~2000mであってもよい。どちらの種類の実施形態についても、反応ゾーンの開始は、典型的には、反応の開始剤、エチレン、連鎖移動剤(またはテロマー)、モノマー(複数可)、およびこれらの任意の組み合わせのいずれかのサイド注入によって定義される。高圧プロセスは、1つ以上の反応ゾーンを有するオートクレーブもしくは管型反応器において、またはそれぞれが1つ以上の反応ゾーンを含むオートクレーブと管型反応器との組み合わせにおいて実施され得る。

【0028】

連鎖移動剤(CTA)は、分子量を制御するために使用することができる。一実施形態では、1つ以上の連鎖移動剤(CTA)が本発明の重合プロセスに添加される。使用できる典型的なCTAは、プロピレン、イソブタン、n-ブタン、1-ブテン、メチルエチルケトン、アセトン、およびプロピオンアルデヒドを含むが、これらに限定されない。一実施形態では、このプロセスで使用されるCTAの量は、全反応混合物の0.03~10重量%である。

【0029】

エチレン系ポリマーの製造に使用されるエチレンは、ループ再循環ストリームから不純物を除去することにより、または本発明のポリマーを製造するために新鮮なエチレンのみが使用されるように、反応システム構成を用いることにより得られる、精製エチレンであってもよい。エチレン系ポリマーを作製するために精製エチレンのみが必要であることは典型的ではない。そのような場合、リサイクルループからのエチレンを使用することができる。

【0030】

添加剤

本発明の組成物は、1つ以上の添加剤を含み得る。添加剤としては、安定剤、可塑剤、帯電防止剤、顔料、染料、核形成剤、充填剤、滑剤、難燃剤、加工助剤、発煙防止剤、粘度制御剤、およびブロッキング防止剤が挙げられるが、これらに限定されない。ポリマー組成物は、例えば、本発明のポリマー組成物の重量に基づいて、(合計重量で)10%未満の1つ以上の添加剤を含むことができる。

【0031】

一実施形態では、本発明のポリマーは、例えば、IRGANOX 1010、IRGANOX 1076、およびIRGAFOS 168 (Ciba Specialty Chemicals, Glattbrugg, Switzerland) のような、1つ以上の安定剤で処理される。一般に、ポリマーは、押出または他の溶融プロセスの前に1つ以上の安定剤で処理される。可塑剤等の加工助剤は、ジオクチルフタレートおよびジイソブチルフタレート等のフタレート、ラノリン等の天然油、ならびに石油精製から得られるパラフィン、ナフテン、および芳香油、ならびにロジンまたは石油原料由来の液体樹脂を含むが、これらに限定されない。加工助剤として有用な、例示的な等級の油は、KAYDOL 油 (Chemtura Corp., Middlebury, Conn.) およびSHELLFLEX 371 ナフテン油 (Shell Lubricants, Houston, Tex.) 等の白色鉱油を含む。1つの他の好適な油は、TUFFLO 油 (Lyondell Lubricants, Houston, Tex.) である。

【0032】

本発明のポリマーと他のポリマーとのブレンドおよび混合を実施することができる。本発明のポリマーとブレンドするのに好適なポリマーは、天然および合成ポリマーを含む。ブレンドのための例示的なポリマーとしては、プロピレン系ポリマー(例えば、耐衝撃性ポリプロピレン、アイソタクチックポリプロピレン、アタクチックポリプロピレン、およびランダムエチレン/プロピレンコポリマー)、種々の種類のエチレン系ポリマー(例えば、高圧フリーラジカルLDPE、チーグラール・ナッタ触媒を用いて調製したLLDPE、シングルサイト触媒を用いて調製したPE(ポリエチレン)、多反応器PE(米国特許第6,545,088号(Kolthammer他)、同第6,538,070号(Cardwell他)、同第6,566,446号(Parikh他)、同第5,844,045号(Kolthammer他)、同第5,869,575号(Kolthammer他)、および同第6,448,341号(Kolthammer他)に開示されている生成物などの、チーグラール・ナッタPEとシングルサイト触媒PEとの「反応器内」ブレンド)、EVA、エチレン/ビニルアルコールコポリマー、ポリスチレン、耐衝撃性ポリスチレン、ABS、スチレン/ブタジエンブロックコポリマー、およびそれらの水素化誘導体(SBSおよびSEBS)、ならびに熱可塑性ポリウレタンが挙げられる。オレフィンプラスチックおよびエラストマー等の均質ポリマー、エチレンおよびプロピレン系コポリマー(例えば、VERSIFY Plastomers & Elastomers (The Dow Chemical Company) およびVISTAMAXX (Exxon Mobil Chemical Co.) の商品名で入手可能なポリマー)もまた、本発明のポリマーを含むブレンド中の構成成分として有用であり得る。

【0033】

用途

本発明のポリマーは、単層フィルムおよびシート、多層フィルムおよびシート、ブロー成形された、射出成形された、熱成形された、もしくは回転成形された物品などの成形品、コーティング、繊維、および織布もしくは不織布、インフレーションフィルムおよびキャストフィルムを含むが、これらに限定されない、有用な物品を製造するための様々な従来の熱可塑性製造プロセスに用いられ得る。

【0034】

本発明のポリマーは、押出コーティング、食品包装、消費者、工業、農業（散布剤またはフィルム）、積層フィルム、青果用フィルム、肉用フィルム、チーズ用フィルム、キャンディ用フィルム、透明収縮フィルム、照収縮フィルム、延伸フィルム、サイレージ用フィルム、温室用フィルム、燻蒸用フィルム、裏地フィルム、延伸フード、丈夫な輸送用袋、ペットフード、サンドウィッチバッグ、シーラント、およびおむつの裏シートを含むがこれらに限定されない様々なフィルムに使用され得る。

【0035】

本発明のポリマーは、他の直接的な最終用途にも有用である。本発明のポリマーは、真空成形操作のためのシート押出におけるワイヤおよびケーブルのコーティング操作、ならびに射出成形、ブロー成形、または回転成形プロセスの使用を含む成形物品の成形に使用することができる。

【0036】

本発明のポリマーの他の好適な用途は、弾性フィルムおよび繊維、器具のハンドル等の柔らかい手触りの商品、ガスカートおよびプロファイル、自動車内装部品およびプロファイル、発泡製品（連続気泡および独立気泡の両方）、高密度ポリエチレンまたは他のオレフィンポリマー等の他の熱可塑性ポリマーの耐衝撃性改良剤、キャップライナー、ならびにフローリングを含む。

【0037】

A) 上述したように、以下の特性：

a) 3.0 ~ 7.0 の MWD (従来)、

b) 15,000 g/mol 以下の分子量に対して、0.230 ~ 0.260 の ADFIR、および

c) 10 分間当たり 4.0 ~ 6.5 g の I2 を含むエチレン系ポリマーを含む組成物を提供する。

【0038】

B) エチレン系ポリマーが、

d) 500,000 g/mol 以上の分子量に対して、0.420 ~ 0.480 の ADFLS をさらに含む、上記 A) に記載の組成物。

【0039】

C) エチレン系ポリマーが、200,000 g/mol 以上の分子量に対して、0.200 ~ 0.260 の ADFDV をさらに含む、上記 A) または B) のいずれか 1 つに記載の組成物。

【0040】

D) エチレン系ポリマーが、0.80 dl/g ~ 0.85 dl/g の固有粘度をさらに含む、上記 A) ~ C) のいずれか 1 つに記載の組成物。

【0041】

E) エチレン系ポリマーが、145,000 g/mol ~ 180,000 g/mol の絶対 Mw (絶対値) をさらに含む、上記 A) ~ D) のいずれか 1 つに記載の組成物。

【0042】

F) エチレン系ポリマーが、0.910 ~ 0.925 g/cc の密度を有する、上記 A) ~ E) のいずれか 1 つに記載の組成物。

【0043】

G) エチレン系ポリマーが、200,000 g/mol 超の分子量に対して、0.18 以上の ADFDV を含む、A) ~ F) のいずれか 1 つに記載の組成物。

【0044】

H) エチレン系ポリマーが、15.0以下のタンデルタ(0.1ラジアン/秒、190)を有する、A)~G)のいずれか1つに記載の組成物。

【0045】

I) エチレン系ポリマーが、4.0以上のタンデルタ(0.1ラジアン/秒、190)を有する、A)~H)のいずれか1つに記載の組成物。

【0046】

J) エチレン系ポリマーが、400Pa・s以下の粘度(100ラジアン/秒、190)を有する、A)~I)のいずれか1つに記載の組成物。

【0047】

K) エチレン系ポリマーが、200Pa・s以上の粘度(100ラジアン/秒、190)を有する、A)~J)のいずれか1つに記載の組成物。

【0048】

L) エチレン系ポリマーが、3~20の粘度比(V0.1/V100、190)を有する、A)~K)のいずれか1つに記載の組成物。

【0049】

M) エチレン系ポリマーが、100~120のピーク融解温度(Tm)を有する、A)~L)のいずれか1つに記載の組成物。

【0050】

N) エチレン系ポリマーが、40~60%の結晶化度%を有する、A)~M)のいずれか1つに記載の組成物。

【0051】

O) エチレン系ポリマーが、200,000g/mol以下のMw(絶対値)を有する、A)~N)のいずれか1つに記載の組成物。

【0052】

P) エチレン系ポリマーが、5,000~30,000g/molのMn(従来)を有する、A)~O)のいずれか1つに記載の組成物。

【0053】

Q) エチレン系ポリマーが、50,000~100,000g/molのMw(従来)を有する、A)~P)のいずれか1つに記載の組成物。

【0054】

R) エチレン系ポリマーが、2.10~2.30のMw(絶対値)/Mw(従来)を有する、A)~Q)のいずれか1つに記載の組成物。

【0055】

S) エチレン系ポリマーが、LDPEである、A)~R)のいずれか1つに記載の組成物。

【0056】

T) 上記A)~S)のいずれか1つに記載の組成物から形成された少なくとも1つの成分を含む、物品。

【0057】

U) 上記A)~S)のいずれか1つに記載の組成物から形成された少なくとも1つの層を含む多層フィルム。

【0058】

定義

「高圧フリーラジカル重合プロセス」という語句は、本明細書で使用される場合、少なくとも1000バール(100MPa)の高圧で実行されるフリーラジカル開始重合を指す。

【0059】

本明細書で使用される場合、「ポリマー」という用語は、同じまたは異なる種類に限らずモノマーを重合することによって調製されたポリマー化合物を指す。したがって、ポ

リマーという一般的な用語は、ホモポリマーという用語（微量の不純物がポリマー構造に組み込まれ得るという理解の下に、唯一の種類モノマーから調製されるポリマーを指すために用いられる）、および本明細書において以下に定義されるようなインターポリマーという用語を包含する。微量の不純物（例えば、触媒残渣）が、ポリマー中および/またはポリマー内に組み込まれ得る。

【0060】

本明細書で使用される場合、「インターポリマー」という用語は、少なくとも2つの異なる種類モノマーの重合によって調製されるポリマーを指す。インターポリマーという一般的な用語は、コポリマー（2つの異なる種類モノマーから調製されたポリマーを指すのに使用される）、および3つ以上の異なる種類モノマーから調製されたポリマーを含む。

【0061】

「エチレン系ポリマー」という用語は、本明細書で使用される場合、（ポリマーの重量に基づいて）過半量の重合エチレンモノマーを含むポリマーを指し、任意選択的に、少なくとも1つのコモノマーを包含し得る。

【0062】

「エチレン/ -オレフィンインターポリマー」という用語は、本明細書で使用される場合、（インターポリマーの重量に基づいて）過半量の重合エチレンモノマーと、少なくとも1つの -オレフィンとを含むインターポリマーを指す。

【0063】

「エチレン/ -オレフィンコポリマー」という用語は、本明細書で使用される場合、2つのみのモノマー種として、（コポリマーの重量に基づいて）過半量の重合エチレンモノマーと、 -オレフィンとを含むコポリマーを指す。

【0064】

本明細書で使用される場合、「プロピレン系ポリマー」という用語は、（ポリマーの重量に基づいて）過半量の重合プロピレンモノマーを含み、任意で、少なくとも1つのコモノマーを含み得る、ポリマーを指す。

【0065】

本明細書において使用する場合、「組成物」という用語は、組成物、ならびに組成物の材料から形成される反応生成物、および分解生成物を含む材料の混合物を含む。

【0066】

「ブレンド」または「ポリマーブレンド」という用語は、使用される場合、2つ以上のポリマーの混合物を指す。ブレンドは、混和性であってもなくてもよい（分子レベルで相分離していない）。ブレンドは、相分離していてもいなくてもよい。ブレンドは、透過電子分光法、光散乱、X線散乱、および当該技術分野で既知の他の方法から判定されたときに、1つ以上のドメイン構成を含有してもよく、または含有しなくてもよい。ブレンドは、マクロレベル（例えば、溶融ブレンド樹脂もしくは配合）またはミクロレベル（例えば、同じ反応器内での同時成形）で2つ以上のポリマーを物理的に混合することによって達成され得る。

【0067】

「含む (comprising)」、「含む (including)」、「有する (having)」という用語、およびそれらの派生語は、任意の追加の構成要素、工程、または手順の存在を、それらが具体的に開示されているか否かにかかわらず、除外することを意図するものではない。いかなる疑念も避けるために、「含む (comprising)」という用語の使用を通して特許請求されるすべての組成物は、別段矛盾する記述がない限り、ポリマー性かまたは別のものであるかにかかわらず、いかなる追加の添加剤、アジュバント、または化合物を含んでもよい。対照的に、「本質的に～からなる」という用語は、操作性に必須ではないものを除いて、あらゆる後続の引用範囲から、いかなる他の構成要素、ステップ、または手順も除外する。「からなる」という用語は、具体的に規定または列挙されていないいかなる構成要素、ステップ、または手順も除外する。

【0068】

試験方法

密度

密度測定のための試料を、ASTM D4703-10 Annex A1の手順Cに従って調製した。約7gの試料を「2インチ×2インチ×135ミルの厚さ」のモールド内に配置し、これを374°F(190)で6分間、3,000 lbf(0.0133 MN)で加圧した。次いで、4分間、30,000 lbf(0.133 MN)まで圧力を上昇させた。これに続いて、毎分15 、30,000 lbf(0.133 MN)で、約40 の温度まで冷却した。次いで、「2インチ×2インチ×135ミル」ポリマー試料(ブランク)をモールドから取り出し、1/2インチ×1インチのダイカッターで3つの試料をブランクから切断した。密度測定は、ASTM D792-08の方法Bを使用して、試料押圧の1時間以内に行われた。密度は、3回の測定の平均として報告された。

【0069】

メルトインデックス

メルトインデックス(MI)またはI2は、ASTM D1238-1、条件190 / 2.16 kg、手順Bに従って測定し、10分間当たりに溶出されるグラム(g/10分)で報告した。

【0070】

ヘキサン抽出物

ポリマーペレット(さらなる修飾なしに重合ペレット化プロセスからの、「1インチ×1インチ」正方形フィルム当たり約2.2グラム)を、Carver Pressで3.0~4.0ミルの厚さに圧縮した。ペレットを190 で3分間、40,000 lbf(0.178 MN)で加圧した。作業者の手からの残留油でのフィルムの汚染を防止するために、非残留手袋(PIP* Clean Team* Cotton Lisle Inspection Gloves、部品番号:97-501)を着用した。各フィルムを「1インチ×1インチ」の正方形に切りそろえ、重量を測定した(2.5±0.05 g)。フィルムを、加熱した水浴中、49.5±0.5 で、約1000mlのヘキサンを含有する、ヘキサン容器中で、2時間抽出した。ヘキサンは、異性体「ヘキサン」混合物(例えば、ヘキサン(Optima)、Fisher Chemical、HPLC用の高純度移動相および/またはGC用抽出溶媒)であった。2時間後、フィルムを取り出し、清浄なヘキサン中ですすぎ、完全な真空で真空オーブン(ISOTEMP Vacuum Oven、Model 281A、約30インチHgで)(80±5)内で2時間乾燥させた。次いで、フィルムをデシケーターに入れ、室温まで最低1時間冷却させた。次いで、フィルムを再秤量し、ヘキサンでの抽出による質量損失の量を計算した。この方法は、21CRF177.1520(d)(3)(H)に基づいているが、n-ヘキサンの代わりにヘキサンを使用することによりFDAプロトコルから1点逸脱している。3回の測定の平均が報告された。

【0071】

核磁気共鳴(¹³C NMR)

各試料は、10mm NMR管で、約「3gの0.025MのCr(AcAc)₃を含有するテトラクロロエタン-d₂/オルトジクロロベンゼンの50/50混合物」を「0.25~0.40gのポリマー試料」に添加することによって調製された。次いで、加熱ブロックおよびヒートガンを使用して、管、およびその内容物を150 まで加熱することによって、試料を溶解し、均質化した。各溶解試料を目視検査して均質性を確保した。すべてのデータは、Bruker Dual DUL高温CryoProbeを備えた、Bruker 400MHz分光計を用いて収集した。データは、120 の試料温度で、6秒のパルス繰り返し遅延、90度のフリップ角、および逆ゲートデカップリングを用いて取得した。すべての測定を、固定様式の子非回転試料に対して行った。¹³C NMR化学シフトは、30.0 ppmでEEEトライアドを内部的に参照した。C6+値は、LDPE中のC6+分枝の直接的尺度であり、長い分枝は鎖末端とは区別されなかった。6つ

以上の炭素のすべての鎖または分岐の末端から3番目の炭素を表す、 32.2 ppm ピークを用いてC6+値を決定した。対象の他のピークを表Aに示す。

【表1】

表A：試料ポリマーの ^{13}C NMRピーク

分岐タイプ	積分されたピーク	積分炭素ピークの同一性
1, 3ジエチル	約10.5~11.5ppm	1, 3ジエチル分岐メチル
C1	約19.75~20.50ppm	C1、メチル
第四級炭素上のC2	約7.7~8.6ppm	第四級炭素上の2つのエチル基
C4	約23.3~23.5ppm	メチルを第1のCとして、4炭素分岐中の第2の CH_2
C5	約32.60~32.80ppm	メチルを第1のCとして、5炭素分岐中の第3の CH_2

【0072】

核磁気共鳴 (^1H NMR)

各試料は、NORELL1001-7、10mmNMR管中で、約130mgの試料を、0.001Mの $\text{Cr}(\text{AcAc})_3$ を有する「3.25gの50/50重量比のテトラクロロエタン-d₂/ペルククロエチレン」に添加することによって調製された。酸化を防止するために、管に挿入したピペットを介して、約5分間溶媒を通して N_2 を通気することにより試料をパージした。管に蓋をし、TEFLONテープで密閉し、次いで室温で一晩浸漬して試料の溶解を促進した。試料を115℃で加熱し、ボルテックスして、均質性を確保した。

【0073】

^1H NMRは、Bruker Dual DUL高温CryoProbeを備えた、Bruker AVANCE400MHz分光計で、120℃の試料温度で行われた。全ポリマープロトンを定量化するための対照スペクトルと、強いポリマー骨格ピークを抑制して末端基の定量化のための高感度スペクトルを可能にした二重飽和前実験との2つの実験を行い、スペクトルを得た。対照は、ZGパルス、16スキャン、AQ1.64秒、D1 1.4秒で行われた。二重飽和前実験は、修正パルスシーケンス、100スキャン、AQ1.64秒、飽和前遅延1秒、緩和遅延1.3秒で行われた。

【0074】

TCE-d₂ (6.0ppm)中の残留 ^1H からのシグナルを積分し、100の値に設定し、3.0~5.0ppmの積分を、対照実験におけるポリマー全体からのシグナルとして使用した。飽和前実験について、TCEシグナルはまた100に設定し、不飽和の対応する積分(約5.40~5.60ppmのビニレン(シスおよびトランス)、約5.16~5.35ppmの三置換体、約4.95~5.15ppmのビニル、約4.70~4.90ppmのビニリデン)を得た。

【0075】

溶融強度

溶融強度測定は、Gottfert Rheotester 2000細管レオメーターに取り付けた、Gottfert Rheotens 71.97 (Goettfert Inc.; Rock Hill, SC)で実行した。溶融試料(約25~30グラム)を、長さ30mm、直径2.0mm、およびアスペクト比(長さ/直径)15の平坦な入口角度(180度)を備えたGoettfert Rheotester 2000細管レオメーターで供給した。試料を190℃で10分間平衡化した後、ピストンを0.265mm/秒の一定のピストン速度で稼働した。標準試験温度は、190℃であった。試料を、ダイの100mm下に位置する一組の加速ニップに対して、2.4mm/秒²の加速度で、一軸延伸した。引張力を、ニップロールの巻き取り速度の関数として記録した。溶融強度測定には、以下の条件、プランジャ速度=0.265mm/秒、車輪加速度=2.4mm/秒²、細管直径=2.0mm、細管長さ=30mm、およびバレル直径=12mmを使用した。溶融強度を、ストランドが破断する前のプラトー力(cN)として報告する。

【0076】

動的機械分光法 (DMS)

樹脂を、空气中、350 °Fで6.5分間、20,000 lbf (0.0890 MN) 下で「3mm厚×1インチ」の円形ブランクに圧縮成形した。その後、試料を圧縮機から取り出し、カウンターに配置して、冷却した。

【0077】

窒素パージ下、25mm (直径) の平行プレートを備えたTA Instrumentsの「Advanced Rheometric Expansion System (ARES)」を使用して、一定温度周波数掃引を実行した。試料をプレート上に配置し、190 で5分間溶融させた。その後、プレートを2mmの間隔まで閉じ、試料をトリミングし(「直径25mm」のプレートの円周を越えて延在する余分な試料を除去し)、その後、試験を開始した。この方法は、温度平衡を可能にするために、さらに5分間の遅延を組み込んでいた。実験は、0.1~100ラジアン/秒の周波数範囲にわたって、190 で実行した。歪み振幅は10%で一定であった。複素粘度 *、 $\tan(\)$ またはタンデルタ、0.1ラジアン/秒での粘度 (V0.1)、100ラジアン/秒での粘度 (V100)、および粘度比 (V0.1/V100) を測定した。

【0078】

トリプル検出器ゲル透過クロマトグラフィー (TDGPC)

クロマトグラフィーシステムは、Precision Detectors (Now Agilent Technologies) 2角度レーザ光散乱 (LS) 検出器モデル2040に結合された内部IR5赤外検出器 (IR5) を備えた、Polymer Char GPC-IR (Valencia, Spain) 高温GPCクロマトグラフ、および続いてPolymer Char 4-キャピラリー粘度検出器 (直列した3つの検出器) からなる。すべての光散乱測定について、15度角を測定目的で使用した。オートサンプラーオープンコンパートメントを160 に設定し、カラムコンパートメントを150 に設定した。使用したカラムは、各々30cmで、各々20ミクロンの線状混合床粒子が充填された、4つのAgilent「Mixed A」カラムであった。使用したクロマトグラフィー溶媒は、200ppmのブチル化ヒドロキシトルエン (BHT) を含んだ、1,2,4-トリクロロベンゼンであった。溶媒源は、窒素注入された。注入量は200マイクロリットルであり、流量は1.0ミリリットル/分であった。

【0079】

GPCカラムセットの較正は、少なくとも20の狭い分子量分布、580~8,400,000 g/molの範囲の分子量を有するポリスチレン標準物で行った。これらの標準物は、個々の分子量の間におよそ10の隔たりのある6つの「カクテル」混合物に配置された。標準は、Agilent Technologiesから購入した。ポリスチレン標準物は、1,000,000 g/mol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」、および1,000,000 g/mol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」で調製された。ポリスチレン標準物を、30分間、静かに攪拌しながら80 で溶解した。方程式1を用いて、ポリスチレン標準物のピーク分子量 (IR5検出器) をポリエチレン分子量に換算した (Williams and Ward, J. Sci., Polym. Let., 6, 621 (1968)) :

$M_{\text{ポリエチレン}} = A \times (M_{\text{ポリスチレン}})^B$ (方程式1)、式中、Mは分子量であり、Aは0.4315の値を有し、Bは1.0に等しい。

【0080】

五次多項式を使用して、それぞれのポリエチレン同等較正点に当てはめた。NIST標準物NBS1475が52,000 g/mol (Mw) で得られるように、カラムの精度およびバンド広がり効果を補正するために、Aに対してわずかな調整 (およそ0.415~0.44) を行った。

【0081】

GPCカラムセットの合計プレートの計数を、(50ミリリットルのTCB(1, 2, 4-トリクロロベンゼン)安定化溶媒中0.04gで調製し、穏やかに攪拌しながら20分間溶解した)イコサンを用いて行った。プレート計数値(方程式2)および対称性(方程式3)を、以下の方程式に従って200マイクロリットル注入で測定した。

【数1】

$$\text{プレート計数} = 5.54 * \left(\frac{(\text{RV}_{\text{ピーク最大値}})}{1/2 \text{の高さのピーク幅}} \right)^2 \quad (\text{方程式2})$$

、式中、RVはミリリットルでの保持体積であり、ピーク幅はミリリットルであり、ピーク最大値はピークの最大高さであり、1/2高さはピーク最大値の1/2高さである：

【数2】

$$\text{対称性} = \frac{(\text{後方ピークRV}_{10 \text{分の1高さ}} - \text{RV}_{\text{ピーク最大値}})}{(\text{RV}_{\text{ピーク最大値}} - \text{前方ピークRV}_{10 \text{分の1高さ}})} \quad (\text{方程式3})$$

、式中、RVはミリリットルでの保持体積であり、ピーク幅はミリリットルであり、「ピーク最大値」はクロマトグラム上の「RV位置」に対応する最大IRシグナル高さであり、「10分の1高さ」は、ピーク最大値の1/10高さであり、「後方ピーク」はピーク最大値よりも遅い、(ピーク最大値の1/10高さでの)シグナル保持体積でのピークテールを指し、「前方ピーク」はピーク最大値よりも早い、(ピーク最大値の1/10高さでの)シグナル保持体積でのピークフロントを指す。クロマトグラフィシステムのプレート計数値は、24,000を超え、対称性は0.98~1.22であるはずである。

【0082】

試料はPolymer Char「Instrument Control」ソフトウェアを用いて半自動で調製された：2mg/mlを試料の標的重量とし、Polymer Char高温オートサンプラーを介して、予め窒素をスパージしたセプタキャップ付バイアルに溶媒(200ppmのBHTを含有)を添加した。デカン(流量マーカー)を各試料(約5マイクロリットル)に添加した。試料を、「低速」振盪下、160で2時間溶解した。

【0083】

IR5クロマトグラム

Mn(従来)、Mw(従来)、およびMz(従来)の計算は、

Polymer Char GPC-IRクロマトグラフの内部IR5検出器(測定チャンネル)を使用し、方程式4~6に従って、Polymer Char GPC One(商標)ソフトウェア(バージョン2013G)、等間隔のデータ収集点(i)でベースラインを差し引いたIRクロマトグラム、および方程式1からの点(i)の狭い標準校正曲線から得られるポリエチレン同等分子量を使用した、GPC結果に基づいたものであった。表4は、従来GPCについての下記の方程式4~6を用いて、実施例および比較例の従来GPC結果を列挙する。

【数 3】

$$Mn_{(conv)} = \frac{\sum_i IR_i}{\sum_i \left(\frac{IR_i}{M_{\text{ポリエチレン}_i}} \right)} \quad (\text{方程式 4}), \quad Mw_{(conv)} = \frac{\sum_i (IR_i * M_{\text{ポリエチレン}_i})}{\sum_i IR_i} \quad (\text{方程式 5}),$$

$$Mz_{(conv)} = \frac{\sum_i (IR_i * M_{\text{ポリエチレン}_i}^2)}{\sum_i (IR_i * M_{\text{ポリエチレン}_i})} \quad (\text{方程式 6})$$

【0084】

経時的な偏差を監視するために、Polymer Char GPC-IRシステムで制御されたマイクロポンプを介して各試料に流量マーカー（デカン）を導入した。この流量マーカー（FM、ここではデカン）は、試料（RV（FM試料））内のそれぞれのデカンピークのRV値を狭い標準較正（RV（較正済みFM））内のデカンピークのRV値と一致させることによって各試料のポンプ流量（流量（公称値））を直線的に補正するために使用された。次に、デカンマーカーピークのいかなる時間変化も、ラン全体の流量（流量（実効））の線形シフトに関連すると仮定した。最高精度でのフローマーカーピークのRV測定を容易にするために、最小二乗フィッティングルーチンを使用して、フローマーカー濃度クロマトグラムを二次方程式に適合させた。次に、二次方程式の一次導関数を用いて真のピーク位置を求めた。フローマーカーピークに基づいてシステムを較正した後、（狭い標準較正に対する）実効流量を、方程式7を用いて計算した。フローマーカーピークの処理は、Polymer Char GPC One（商標）ソフトウェアを介して行われた。許容可能な流量補正は、実効流量が公称流量の+/-2%以内となるべきものであった。

$$\text{流量（実効）} = \text{流量（公称）} * (\text{RV（FM較正）} / \text{RV（FM試料）}) \quad (\text{方程式 7})$$

【0085】

多重検出器オフセット決定のための系統的手法は、Balke、Moureyらによって公開されたもの（Chpt 12, (1992)）（Balke, Thitiratsakul, Lew, Cheung, Mourey, Chromatography Polym. Chpt 13, (1992)）と合致する様式で行われた。（広いホモポリマーポリエチレン標準物（Mw/Mn=3）から生成される）三重検出器ログ（MWおよびIV）結果の、（狭い標準較正曲線から生成される）狭い標準カラム較正結果とのアラインメントは、Polymer Char GPC One（商標）ソフトウェアを使用して行われた。

【0086】

光散乱クロマトグラム

絶対分子量データ（Mw abs）は、Polymer Char GPC One（商標）ソフトウェアを使用して、Zimm（Zimm, B.H., J. Chem. Phys., 16, 1099 (1948)）およびKratochvil（Kratochvil, P., Classical Light Scattering from Polymer Solutions, Elsevier, Oxford, NY (1987)）によって公開されたものと合致する様式で得た。分子量の決定に使用される全体的な注入濃度は、適切な直鎖状ポリエチレンホモポリマー、または（NBS 1475ホモポリマーポリエチレン基準試料に起因する）既知の重量平均分子量のポリエチレン標準物のうちの1つから誘導される、質量検出器面積および質量検出器定数から得た。（GPC One（商標）を使用して）計算される分子量は、以下に述べるポリエチレン標準物のうちの1つ以上から誘導される、光散乱定数、および0.104の屈折率濃度係数、dn/dcを用いて

得た。一般に、(GPCOne (商標)を用いて決定される)質量検出器応答(IR5)および光散乱定数は、約50,000 g/molを超える分子量を有する直鎖状標準物から決定されるべきである。

【0087】

Mw(絶対値)の方程式は、GPCOne(商標)ソフトウェアから決定されるように、ベースラインを差し引いた15度光散乱シグナルおよびベースラインを差し引いたIR5測定センサーシグナルを使用する(質量および光散乱定数を適用する)、面積に基づく結果である:

【数4】

$$Mw_{(abs)} = \frac{\sum_i LS_i}{\sum_i IR_i} \times \text{質量定数} / \text{LS定数} \quad (\text{方程式8A})$$

【0088】

Mz(絶対値)の方程式は、GPCOne(商標)ソフトウェアを使用して、ベースラインを差し引いた15度光散乱シグナルおよびベースラインを差し引いたIR5測定センサーシグナルの比から誘導され、質量定数および光散乱定数が適用される、絶対分子量の点ごとの決定に依存した。いずれかの検出器(IR5またはLS)が約4%未満の相対ピークシグナル高さ(最大ピーク高さ)である、絶対分子量を外挿するために、直線当てはめを使用した。

【数5】

$$Mz_{(abs)} = \frac{\sum_i (IR_i * M_{Absi}^2)}{\sum_i (IR_i * M_{Absi})} \quad (\text{方程式8B})$$

【0089】

粘度クロマトグラム

絶対固有粘度データ(IV(絶対値))は、NBS1475の既知の固有粘度に対して較正された場合にPolymerChar粘度計検出器から得られる比粘度クロマトグラムの面積を用いて得た。固有粘度の決定に使用される全体的な注入濃度は、適切な直鎖状ポリエチレンホモポリマー、または(NBS1475ホモポリマーポリエチレン基準試料に起因する)既知の固有粘度のポリエチレン標準のうちの1つから誘導される、質量検出器面積および質量検出器定数から得た。

【0090】

IV(絶対値)の方程式は、GPCOne(商標)ソフトウェアから決定される、ベースラインを差し引いた比粘度信号(DV)およびベースラインを差し引いたIR5測定センサーシグナル(質量および粘度定数を適用する)を用いた面積に基づく結果である。

【数6】

$$IV_{(Abs)} = \frac{\sum_i DV_i}{\sum_i IR_i} \times (\text{質量定数} / \text{粘度定数}) \quad (\text{方程式8C})$$

【0091】

三重検出器GPC(TDGPC)によるgpcBR分岐指数

gpcBR分岐指数は、前述したように、光散乱、粘度、および濃度検出器をまず較

正することによって決定した。次いで、光散乱、粘度計、および濃度クロマトグラムからベースラインを差し引いた。次いで、赤外線クロマトグラム（IR5）からの検出可能なポリマーの存在を示す光散乱および粘度計クロマトグラムにおける低分子量保持体積範囲のすべての積分を確保するために、積分ウィンドウを設定した。ポリエチレンおよびポリスチレン Mark-Houwink 定数を確立するために直鎖状ポリエチレン標準物を使用した。定数を得ると、2つの値を使用して、方程式（9）および（10）に示すように、溶出体積の関数としてのポリエチレン分子量およびポリエチレン固有粘度についての2つの線形基準従来較正を構築した。

【数7】

$$M_{PE} = \left(\frac{K_{PS}}{K_{PE}} \right)^{1/\alpha_{PE}+1} \cdot M_{PS}^{\alpha_{PS}+1/\alpha_{PE}+1} \quad (\text{方程式9})$$

$$[\eta]_{PE} = \frac{K_{PS} \cdot M_{PS}^{\alpha+1}}{M_{PE}} \quad (\text{方程式10})$$

【0092】

gpcBR分岐指数は、Yau, Wallace W., 「Example of Using 3D-GPC-TREF for Polyolefin Characterization」, Macromol. Symp., 2007, 257, 29-45 に記載されているように、長鎖分岐の特徴分析のためのロバストな方法である。この指標は、全体的なポリマー検出器面積に有利な、g'値の決定および分岐頻度計算において従来使用されている「スライスごとの」TDGPC計算を回避する。TDGPCデータから、ピーク面積法を使用して、光散乱（LS）検出器によって試料バルク絶対重量平均分子量（Mw、絶対値）を得ることができる。この方法は、伝統的なg'決定で必要とされる光散乱検出器シグナルの濃度検出器シグナルに対する「スライスごとの」比を回避する。

【0093】

TDGPCでは、方程式（11）を用いて独立して試料固有粘度も得た。この場合の面積計算は、全体的な試料面積として、検出器ノイズおよびTDGPC設定によってベースラインおよび積分限界に対して引き起こされる変動にあまり敏感でないため、より高い精度を提供する。さらに重要なことに、ピーク面積の計算は、検出器の体積オフセットによる影響を受けなかった。同様に、高精度試料固有粘度（IV）は、方程式（11）に示す面積法によって得た。

【数8】

$$IV = [\eta] = \sum_i w_i IV_i = \sum_i \left(\frac{C_i}{\sum_i C_i} \right) IV_i = \frac{\sum_i C_i IV_i}{\sum_i C_i} = \frac{\sum_i DP_i}{\sum_i C_i} = \frac{\text{DP面積}}{\text{Conc. 面積}} \quad (\text{方程式11})$$

、式中、DP_iはオンライン粘度計から直接監視される差圧シグナルを表す。

【0094】

gpcBR分岐指数を決定するために、試料ポリマーの光散乱溶出面積を用いて試料の分子量を決定した。試料ポリマーの粘度検出器溶出面積を用いて、試料の固有粘度（IVまたは[]）を決定した。

【0095】

まず、溶出体積の関数として分子量および固有粘度の両方について従来較正（「c

c」)を用いて、SRM1475aまたは同等物などの直鎖状ポリエチレン標準試料の分子量および固有粘度を決定した。

【数9】

$$[\eta]_{cc} = \sum_i \left(\frac{C_i}{\sum_i C_i} \right) IV_i = \sum_i w_i IV_{cc,i} \quad (\text{方程式12})$$

方程式(13)を用いてgpcBR分岐指数を決定した。

【数10】

$$gpcBR = \left[\left(\frac{[\eta]_{cc}}{[\eta]} \right) \cdot \left(\frac{M_w}{M_{w,cc}} \right)^{\alpha_{PE}} - 1 \right] \quad (\text{方程式13})$$

、式中、[]は測定した固有粘度であり、

[]_{cc}は、従来の較正(またはconv GPC)からの固有粘度であり、M_wは、測定された重量平均分子量であり、M_{w,cc}は、従来の較正の重量平均分子量である。光散乱(LS)による重量平均分子量は、通常、「絶対重量平均分子量」または「M_w(絶対値)」と呼ばれる。従来のGPC分子量較正曲線(「従来の較正」)を使用することによるM_{w,cc}は、「ポリマー鎖骨格分子量」、「従来の重量平均分子量」、および「M_w(従来)」と呼ばれることが多い。

【0096】

「ccまたは従来」の下付き文字を持つすべての統計値は、それらのそれぞれの溶出体積、前述のような対応する従来の較正、および濃度(C_i)を用いて決定される。下付き文字を持たない値は、質量検出器、LALLS、および粘度計領域に基づく測定値である。K_{PE}の値は、線形基準試料が0のgpcBR測定値を有するまで反復して調整される。例えば、この特定の場合においてgpcBRを決定するためのおよびLog Kの最終値は、ポリエチレンではそれぞれ0.725および-3.355、ポリスチレンではそれぞれ0.722および-3.993である。

【0097】

前述の手順を用いてKおよびの値を決定した後、分岐試料を用いて手順を繰り返した。最良の「cc」較正值として最終的なMark-Houwink定数を用いて分岐試料を分析した。

【0098】

gpcBRの解釈は単純である。直鎖状ポリマーの場合、LSおよび粘度計によって測定される値が従来の較正標準に近い場合、gpcBRはゼロに近くなる。分岐ポリマーの場合、測定されるポリマー分子量が計算されるM_{w,cc}よりも高く、また計算されるIV_{cc}が測定されるポリマーIVよりも高い場合、特に高レベルの長鎖分枝では、gpcBRがゼロよりも大きくなる。実際に、gpcBR値は、ポリマー分岐の結果としての分子サイズ収縮効果によるIV変化率を表す。0.5または2.0のgpcBR値は、同等重量の直鎖状ポリマー分子に対して、それぞれ50%および200%のレベルでのIVの分子サイズ収縮効果を意味する。

【0099】

これらの特定の例について、伝統的な「g'指数」および分岐頻度計算と比較して、gpcBRを使用する利点は、gpcBRのより高い精度によるものである。gpcBR指数決定に使用されるすべてのパラメータは、良好な精度で得られ、濃度検出器からの高分子量での低TDGPC検出器応答による悪影響を受けない。検出器体積アラインメントの誤差も、gpcBR指数決定の精度に影響しない。

【0100】

LCB頻度の計算

LCB_fは、各ポリマー試料について、以下の手順によって計算した。

1) 光散乱、粘度、および濃度検出器をNBS 1475ホモポリマーポリエチレン(または同等の基準物質)を用いて校正した。

【0101】

2) 光散乱および粘度計検出器のオフセットを、校正の項において上述したような濃度検出器に対して補正した(MouréyおよびBalkeを参照のこと)。

【0102】

3) 光散乱、粘度計、および濃度クロマトグラムからベースラインを差し引いて、積分ウィンドウを設定し、屈折計クロマトグラムから観察可能な光散乱クロマトグラムの低分子量保持体積範囲のすべてを確実に積分した。

【0103】

4) 少なくとも3.0の多分散性を有する標準物質を注入することによって直鎖状ホモポリマーポリエチレンのMark-Houwink基準線を確認し、(上記校正法からの)データファイルを計算し、各クロマトグラフスライスについての質量定数補正データからの固有粘度および分子量を記録する。

【0104】

5) 対象のLDPE試料を分析し、データファイルを(上記の校正方法から)計算し、各クロマトグラフィースライスの質量定数補正データからの固有粘度および分子量を記録した。より低分子量では、測定された分子量および固有粘度が直鎖状ホモポリマーGPC校正曲線に漸近的に近づくように、固有粘度および分子量データを外挿する必要がある。

【0105】

6) ホモポリマーの直鎖状基準物質の固有粘度を以下の因子により各点(i)でシフトさせた： $IV_i = IV_i * 0.964$ (式中、IVは固有粘度である)。

【0106】

7) ホモポリマーの直鎖状基準物質の分子量を以下の因子によりシフトさせた： $M = M * 1.037$ (式中、Mは分子量である)。

【0107】

8) 各クロマトグラフィースライスのg'を以下の方程式に従って計算した。

同じMで、 $g' = (IV(LDPE) / IV(直鎖状基準))$ 。

【0108】

IV(直鎖状基準物質)は、基準Mark-Houwinkプロットの五次多項式の当てはめから計算され、式中、IV(直鎖状基準物質)は、直鎖状ホモポリマーポリエチレン基準物質の固有粘度である(同じ分子量(M)で6)および7)を通したバックバイティングを考慮してある量のSCB(短鎖分岐)を付加する)。IV比は、光散乱データにおける自然散乱を説明するために、3,500 g/mol未満の分子量で1であると仮定する。

【0109】

9) 各データスライスにおける分岐の数を以下の方程式に従って計算した：

【数11】

$$\left[\frac{IV_{LDPE}}{IV_{直鎖状基準物質}} \right]_M^{1.33} = \left[\left(1 + \frac{B_n}{7} \right)^{1/2} + \frac{4}{9} \frac{B_n}{\pi} \right]^{-1/2}$$

【0110】

10) 以下の方程式に従って、すべてのスライス(i)にわたって平均LCB量を計算した(ここでは $LCB_{1000c} = LCB_f$)：

【数 1 2】

$$LCB_{1000C} = \frac{\sum_{M=3500}^i \left(\frac{B_{ni}}{14000} c_i \right)}{\sum c_i}$$

【0 1 1 1】

分子構造の決定

様々なポリマー組成物の分子構造を決定するために、以下の手順を用いた。

【0 1 1 2】

クロマトグラフィーシステムは、4 - キャピラリー粘度計および Agilent Technologies 社の 2 角度レーザ光散乱検出器モデル 2040 を備えた Polymer Char GPC - IR 高温クロマトグラフから構成されていた。15 度の角度の光散乱検出器を計算の目的で使用し、IR 5 「測定チャンネル」を濃度の尺度として使用した。データを収集し、Polymer Char GPC One (登録商標) ソフトウェアを用いて処理した。このシステムは、オンライン溶媒脱ガスデバイスを備えていた。

【0 1 1 3】

カラム区画は 160 で運転された。使用したカラムは、4 つの Agilent 「Mixed A」の 30 cm 20 ミクロンカラムであった。使用した溶媒は 1, 2, 4 - トリクロロベンゼンであった。50 ミリリットルの溶媒中の 0.1 グラムのポリマーの濃度で試料を調製した。クロマトグラフィー溶媒および試料調製溶媒は、「200 ppm のブチル化ヒドロキシトルエン (BHT)」を含有していた。両溶媒源を窒素スパージした。ポリエチレン試料を摂氏 160 度で 3 時間穏やかに振盪した (速度 1)。使用した注入量は 200 マイクロリットルであり、流量は 1.0 ミリリットル / 分であった。

【0 1 1 4】

個々の分子量の間におよそ 10 の隔たりのある 6 つの「カクテル」混合物中に配置された、580 ~ 8,400, 000 の範囲の分子量を有する少なくとも 20 の狭い分子量分布のポリスチレン標準物を用いて、GPC カラムセットの較正を行った。標準は、Agilent Technologies から購入した。1,000,000 以上の分子量については 50 ミリリットルの溶媒中 0.025 グラムで、また 1,000,000 未満の分子量については 50 ミリリットルの溶媒中 0.05 グラムでポリスチレン標準を調製した。ポリスチレン標準物を穏やかに攪拌しながら摂氏 80 ° で 30 分間事前に溶解させた。以下の方程式を使用して、ポリスチレン標準物ピーク分子量をポリエチレン分子量に換算した (Williams and Ward, J. Polym. Sci., Polym. Lett., 6, 621 (1968) に記載されるように)。

【0 1 1 5】

ポリエチレン = $A \times (M_{\text{polystyrene}})^B$ 、式中、M は分子量であり、A は 0.41 の値を有し、B は 1.0 に等しい。五次多項式を使用して、それぞれのポリエチレン等量 GPC Log (分子量) 較正点に適合させた。

【0 1 1 6】

(50 ミリリットルの TCB 中 0.04 g で調製し、穏やかに攪拌しながら 20 分間溶解した) デカンを用いて、GPC カラムセットの合計プレートの計数を行った。プレート計数值および対称性を、以下の方程式に従って 200 マイクロリットル注入で測定した。

【数 1 3】

$$\text{プレート計数} = 5.545 \left(\frac{RV_{\text{ピーク最大値}}}{\text{前方 } RV_{1/2 \text{ ピーク最大値}} - \text{後方 } RV_{1/2 \text{ ピーク最大値}}} \right)^2$$

、RV はミリリットルでの保持体積である。

【数 1 4】

$$\text{対称性} = \frac{\text{後方ピーク } RV_{1/10} \text{ピーク最大値} - RV \text{ピーク最大値}}{RV \text{ピーク最大値} - \text{前方 } RV_{1/10} \text{ピーク最大値}}$$

、式中、RVはミリリットルでの保持体積である。クロマトグラフィーシステムのプレート計数値は24,000を超え、対称性は1.25未満でなければならない。

【0117】

多重検出器オフセット決定のための系統的手法は、Balke、Moureyらによって公開されたものChpt 12, (1992) (Balke, Thitiratsakul, Lew, Cheung, Mourey, Chromatography Polym. Chpt 13, (1992))と合致する様式で行われ、それは、ダウ・ブロード・ポリスチレン1683から狭い標準カラム較正まで、デュアル検出器log結果を最適化して、自社ソフトウェアを使用した狭い標準カラム較正曲線から得られる。オフセット決定のための分子量データは、Zimm (Zimm, B. H., J. Chem. Phys., 16, 1099 (1948))およびKratochvil (Kratochvil, P., Classical Light Scattering from Polymer Solutions, Elsevier, Oxford, NY (1987))によって公開されたものと合致する様式で得た。分子量の決定に使用された全体の注入濃度は、試料の屈折率面積と、分子量120,000 g/molの直鎖状ポリエチレンホモポリマーからの赤外線検出器の較正とから得られた。クロマトグラフィー濃度は、第2のピリアル係数効果(分子量に対する濃度効果)への対処を排除するのに十分に低いと仮定された。直鎖状ホモポリマー標準物質の光散乱によって得られるLog(分子量)溶出は、上述のように従来のGPCと一致するはずである。デカンには、各較正および試料の流れに含まれており(GPC-IRマイクロポンプを介して)、元の較正曲線に戻る各試料の流れに対する流量参照を提供するために使用した。

【0118】

赤外線測定チャンネル(「CDF IR」)、粘度計検出器(「CDF DV」)、および低角度レーザ光散乱検出器(「CDF LS」)の累積検出器分率(CDF)の計算は、以下のステップによって実施する。

【0119】

1) 試料と一定MWの狭い標準カクテル混合物との間のデカンピークの相対保持体積比に基づいて、クロマトグラムを直線的に流量補正する。

【0120】

2) 較正セクションで説明されているように、屈折計に対する光散乱検出器と粘度計検出器のオフセットを補正する。

【0121】

3) 光散乱、粘度計、および屈折計クロマトグラムからベースラインを差し引いて、積分ウィンドウを設定し、屈折計クロマトグラムから観察可能な光散乱および粘度計クロマトグラムの低分子量保持体積範囲のすべてを確実に積分した。

【0122】

4) 較正セクションに説明されているように、ポリスチレンからポリエチレンへの変換係数(0.41)によって修正されたポリスチレン較正曲線に基づいて各データスライスにおける分子量を計算する。

【0123】

5) 各クロマトグラム(A DF_{IR}、A DF_{DV}、およびA DF_{LS})の面積検出分率(A DF)を、以下の通り、それらの保持体積によって記載されるように2つの所望のGPC分子量点間のクロマトグラフ面積として計算する。

【数 15】

$$ADF = \frac{\sum_{j=\text{所望のMの最大値のLog (Mgpc) でのRV}}^{i=\text{所望のMの最小値のLog (Mgpc) でのRV}} H_j}{\sum_{j=\text{積分されたMの最大値のLog (Mgpc) でのRV}}^{i=\text{積分されたMの最小値のLog (Mgpc) でのRV}} H_j}$$

【0124】

したがって、ADFは、応答における積分クロマトグラムの面積×所望の範囲のGPC分子量内の保持体積を積分クロマトグラムの全面積で割ったものとして定義される。所望の分子量がクロマトグラムの積分面積の外側にある場合、その点を超えた所望の分子量の任意の面積スライスにはゼロに等しい。よって、ADF分率の分子は、所望の範囲とクロマトグラフの積分面積の全範囲との交点を表す。

【0125】

6) 同様に、累積検出器分率CDFの分子量に対するプロットは、最小分子量限界に達するまでの最大積分分子量限界(最小積分保持体積)から各積分保持体積までの各積分保持体積(i)でのADFを計算することによって得ることができる。このようにして、CDFを0から1までプロットすることができ、所望のクロマトグラム(ADF)の面積分率を2つのCDF値間の差として読み取ることができる。

【数 16】

$$CDF_i = \frac{\sum_{j=\text{積分されたMの最大値のLog (Mgpc) でのRV}}^{i=\text{所望のMのLog (Mgpc) でのRV}} H_j}{\sum_{j=\text{積分されたMの最大値のLog (Mgpc) でのRV}}^{i=\text{積分されたMの最小値のLog (Mgpc) でのRV}} H_j}$$

【0126】

したがって、CDF_iは、GPC分子量として表される所望の値よりも大きいGPC分子量を有する全積分クロマトグラフ面積の分率である。

【0127】

所望の組成物は、15,000 g/molのGPC分子量以下、0.23以上0.26以下のADF IRを有する。図1は、比較例1に対する実施例1~3の例を示す。本発明の組成物のすべては、濃度分布の少なくとも23%が15,000以下のGPC分子量であり、樹脂の優れた加工性を可能にすることを示す。

【0128】

樹脂の溶融強度を高めるためにいくつかの長鎖を維持することが必要であり、粘度計はそのような材料が十分に存在するかどうかを決定するのに有用である。したがって、200,000 g/mol以上のGPC分子量でCDF DVを調べる。これは、絡み合いのために十分に長い、一般に光学的性質にとって有害であり得る程度に架橋されていない鎖を示す。我々は、少なくとも0.20の(200,000 g/mol以上の分子量における)ADF分率を有するポリマー分子がこの基準に対して十分であることを見出した(粘度計クロマトグラムの少なくとも20%は200,000 g/mol以上のGPC分子量にある)(図2)。長鎖の量が過剰になると、樹脂の粘度が上昇し、したがって加工に影響を与える可能性がある。我々は、0.26以下のADFを有する樹脂が最適であることを見出した(特に請求されたメルトインデックス範囲に対して)。さらに、固有粘度は、最適な加工のためにインラインGPC粘度計によって測定した場合の0.77~0.84 dL/gの範囲内において比較的低いままであるはずである。

【0129】

高分子量材料はさらに、光散乱検出器によって十分に検出される十分な分岐腕を有していなければならない。したがって、我々は、十分に大きい非常に高分子量の分率(少なくとも0.42の(500,000 g/mol以上のGPC分子量における)ADF LSを望む。したがって、42%の光散乱クロマトグラム(500,000 g/mol以上のGPC分子量)が特に有利である。注目すべきことに、非常に高度に分岐した材料の量には限界があり、この特定の溶融物において、この材料は、ゲルによる合併を避けるため

のメルトインデックスの範囲内において、500,000 g/mol以上のGPC分子量のADFに対して48%以下に保つべきであると考えられる。最適なADF LS (500,000 g/mol以上のGPC分子量)は、0.42~0.48である(図3)。さらに、総骨格および分岐分子量に比例する、光散乱による絶対分子量の目標範囲は、145,000~170,000 g/molである。この値は、校正済み15度光散乱チャンネルの濃度正規化面積によって直接得ることができる。

【0130】

示差走査熱量測定(DSC)

示差走査熱量測定(DSC)を使用して、広範囲の温度にわたるポリマーの溶融および結晶化挙動を測定することができる。例えば、冷蔵冷却システム(RCS)およびオートサンプラーを備えたTA Instruments Q2000 DSCを使用してこの分析を行う。試験中、50 ml/分の窒素パージガスフローを使用する。各試料を約190 で薄フィルムに溶融圧縮し、その後、溶融試料を室温(約25)まで空冷する。「0.5~0.9グラム」の試料を、190 で、20,000 lbf (0.0890 MN)および10秒で加圧することによりフィルム試料を形成し、「0.1~0.2ミルの厚さ」のフィルムを形成した。3~10 mg、直径6 mmの試験片を冷却したポリマーから抽出し、重量を測定し、アルミニウムパン(約50 mg)に入れ、圧着密封した。次に、その熱的特性を測定するために分析を行った。

【0131】

試料の熱挙動は、試料温度に上下の勾配を付けて熱流量対温度プロファイルを作成することによって測定した。その熱履歴を除去するために、まず、試料を180 まで急速に加熱し、5分間等温保持した。次に、試料を10 /分の冷却速度-40 まで冷却し、-40 で5分間等温保持した。次に、試料を10 /分の加熱速度で150 まで加熱した(これは「第2の加熱」勾配である)。冷却および第2の加熱曲線を記録する。冷却曲線は、結晶化の開始から-20 までのベースライン終点を設定することにより分析した。加熱曲線は、-20 から溶融の終了までのベースライン終点を設定することにより分析した。決定された値は、ピーク溶融温度(T_m)、ピーク結晶化温度(T_c)、融解熱(H_f) (ジュール/グラム)、および以下の方程式を用いて計算されるエチレン系ポリマー試料の結晶化度%であった: $\text{結晶化度} \% = \left(\frac{H_f}{292 \text{ J/g}} \right) \times 100$ (方程式14)。融解熱およびピーク溶融温度は、第2の熱曲線から報告される。ピーク結晶化温度は、冷却曲線から決定される。

【0132】

実験

本発明のエチレン系ポリマーの調製

図4は、本発明のエチレン系ポリマー(LDPE)を製造するために使用されるプロセス反応システムのブロック図である。図4のプロセス反応システムは、部分閉鎖ループ、二重循環、高圧、低密度ポリエチレン製造システムである。プロセス反応システムは、新鮮なエチレンの供給ライン[1]、プースターおよびプライマリー圧縮機(「プライマリー」)、ハイパー圧縮機(「ハイパー」)、および4ゾーン管型反応器(「4ゾーン反応器」)を備える。ストリーム[3]は、「予熱器」によって十分に高い温度まで加熱され、反応器の前部に供給される。ストリーム[11]は、側流として反応器に供給される。反応器では、重合は、各反応ゾーン(図示せず)の入口で注入される、1つ以上のフリーラジカル開始システム(表1参照)をそれぞれ含む、4つの混合物の助けによって開始される。

【0133】

各反応ゾーンの最高温度は、各反応ゾーンの始まりでの開始剤の混合物の供給量を調節することによって、設定点で制御される。各反応ゾーンは、1つの入口および1つの出口を有する。各入口ストリームは、前のゾーンからの出口ストリームおよび/または添加されたエチレン富化供給物ストリームからなる。重合が完了すると、反応混合物は減圧され、ストリーム[4]で冷却される。このプロセスは、さらに高圧セパレーター「HPS

」からなり、これは反応混合物を、冷却されてハイパーの吸引口まで再循環されるエチレン富化ストリーム [8] と、さらなる分離のために低圧セパレーター「 L P S 」に送られるポリマー富化ストリーム [5] とに分離する。 L P S では、エチレン富化ストリームは冷却され、ストリーム [6] でブースター (「ブースター」) に再循環される。ブースターから、エチレンは、プライマリー圧縮機によってさらに圧縮される。供給物 [2] は、次いで、ハイパー圧縮機の吸引に再循環される。 L P S を出るポリマー [7] は、さらにペレット化され、パージされる。連鎖移動剤「 C T A 」供給物 [1 0] は、プライマリー圧縮機の吐出時にエチレンストリームに注入される。ストリーム [9] は、不純物および / または不活性物を除去するために使用されるパージストリームである。冷却ジャケット (高圧水を使用する) は、管型反応器および予熱器の外部ケーシングの周りに取り付けられる。

【 0 1 3 4 】

本発明の実施例 1 ~ 3 について、 t - ブチルペルオキシ - 2 エチルヘキサノエート (T B P O) 、 t e r t - ブチルペルオキシアセテート (T B P A) 、 およびイソパラフィン系炭化水素溶媒 (沸点範囲 1 7 1 ~ 1 9 1 、 例えば、 I S O P A R H) を、第 1 の反応ゾーンのための開始剤混合物として使用した。第 2 の反応ゾーンには、ジ - t e r t - ブチルペルオキシド (D T B P) 、 T B P O 、 T B P A 、 およびイソパラフィン系炭化水素溶媒を含有する混合物を使用した。第 3 および第 4 の反応ゾーンには、 T B P A 、 D T B P 、 およびイソパラフィン系炭化水素溶媒の混合物を使用した。このデータを表 1 にまとめる。 C T A としてプロピレンを使用した。プロセスに供給される C T A の濃度は、生成物のメルトインデックスを制御するために調整された。表 2 は、本発明の試料に使用された重合条件を示す。

【表 2】

表 1 : 各注入点における 1 時間当たりのポンドで示す過酸化物 (P O) 開始剤の流れ

注入点	開始剤	実施例. 1	実施例. 2	実施例. 3
		ニート PO lb/時間	ニート PO lb/時間	ニート PO lb/時間
#1	TBPO	0. 95	1. 12	1. 01
#1	TBPA	0. 41	0. 48	0. 43
#2	TBPO	4. 76	5. 46	5. 6
#2	TBPA	1. 02	1. 17	1. 2
#2	DTBP	1. 02	1. 17	1. 2
#3	TBPA	0. 54	0. 54	0. 54
#3	DTBP	1. 26	1. 26	1. 26
#4	TBPA	0. 43	0. 43	0. 43
#4	DTBP	1. 01	1. 01	1. 01

【表 3】

表 2：実施例の重合に用いたプロセス条件

プロセス変数	実施例 1	実施例. 2	実施例. 3
反応器圧力 (Psig)	38, 524	38, 550	38, 500
ゾーン 1 開始 T (°C)	152	151	151
ゾーン 1 ピーク T (°C)	250	252	252
ゾーン 2 開始 T (°C)	156	161	161
ゾーン 2 ピーク T (°C)	290	291	291
ゾーン 3 開始 T (°C)	240	239	239
ゾーン 3 ピーク T (°C)	290	291	291
ゾーン 4 開始 T (°C)	221	220	220
ゾーン 4 ピーク T (°C)	283	283	283
新鮮エチレン流 (lb/時間)	26, 483	29, 330	28, 993
反応器へのエチレンスループット (lb/時間)	100, 350	100, 180	100, 350
エチレン転化率 (%)	27. 7	27. 8	27. 7
プロピレン流 (lb/時間)	581	579	580
エチレンパージ流 (lb/時間)	295	302	296
再循環プロピレン濃度 (体積%)	2. 1	2. 1	2. 1
予熱器 T (°C)	201	201	201
反応器冷却システム 1 (°C)	167	167	167
反応器冷却システム 2 (°C)	164	164	164

【0135】

実施例 1 ~ 実施例 3 および比較例 LDPE 751A および 586A の特性を表 3 ~ 10 に列挙する。表 3 は、メルトインデックス (I2)、密度、熔融強度、およびヘキサン抽出物の重量%を含む。表 4 ~ 6 は、トリプル検出器ゲル浸透クロマトグラフィー (TDPGC) からの結果を含む。本発明の実施例は、LDPE 751A および LDPE 586A のものと同様に、良好な MS およびヘキサン抽出可能レベルを示す。

【0136】

表 7 は、以下によって要約されるような DMS 粘度データ：0.1、1、10、および 100 ラジアン/秒で測定される粘度、粘度比または測定される 100 ラジアン/秒で測定される粘度に対する 0.1 ラジアン/秒で測定される粘度（それぞれが 190 で）の比、ならびに 0.1 ラジアン/秒および 190 で測定されるタンデルタ、を含む。本発明の実施例 1 ~ 3 は、より高いメルトインデックスの比較例 LDPE 751A と同様の粘度比 (V0.1/V100) を有し、これは、より低い I2 値であっても、本発明の実施例の加工性の改善を示す。

【0137】

表 8 は、¹³C NMR によって測定された場合の 1000 C 当たりの分岐を含む。これらのポリマーは、実質的に直鎖状のポリエチレン、例えば、AFFINITY Polyolefin Plastomers、または LDPE、例えば、DOWLEX Polyethylene Resins (どちらも Dow Chemical Company によって製造される) に含有されていないアミルまたは C5 分岐を含有する。実施例 1 ~ 実施例 3 は、表 2 に示すようにプロピレンが連鎖移動剤 (CTA) として使用されたので、C1 分岐を含む。実施例 1 ~ 実施例 3 も違いを示し、特に実施例 1 ~ 実施例 3 は、比較例、LDPE 751A および LDPE 586A よりも低レベルの C4 分岐、低レベルの C5 分岐、および低レベルの C6+ 分岐を示す。

【0138】

表 9 は、¹H NMR による不飽和度の結果を含む。やはり、実施例 1 ~ 実施例 3 と比較例との間に違いが見られる。実施例 1 ~ 実施例 3 は、より高いレベルのビニル/1000 C、より低いレベルの三置換/1000 C、ならびにより高いレベルの全不飽和を含む。表 10 は、融点 (Tm)、融解熱、結晶化度パーセント、および結晶化点を含む DS

Cの結果を含む。

【0139】

本発明の組成物は、ADF IR値、分子量分布およびメルトインデックス(I₂)の適切なバランスを提供し、有用なキャストフィルムおよびより厚いキャストシートにうまく加工する。エチレン系ポリマーのADF IR値が0.230未満である場合、ポリマー試料中の低分子量ポリマー鎖の量が少なすぎて良好なポリマー流動を促進するので、キャストフィルムまたはシートに押し出すことが典型的により困難になる。エチレン系ポリマーのADF IR値が0.260を超えると、ポリマー試料中に存在する低分子量物質が多すぎて、低分子量抽出物のレベルが増加する可能性がある。ポリマーのMWD(従来)(Mw/Mn(従来))値が3.0未満である場合、典型的にはポリマーはキャストフィルムまたはシートに押し出すことがより困難である。ポリマーのMWD(従来)が7.0より大きい場合、これは典型的には、靱性(引裂強度、破壊抵抗およびダート衝撃強度)などのキャストフィルムまたはシートの機械的性質の低下をもたらす。ポリマーのI₂値が4.0未満である場合、典型的には、ポリマーをキャストフィルムまたはシートに押し出すことはより困難である。ポリマーのI₂値が6.5より大きい場合、これは典型的には、靱性(引裂強度、破壊抵抗およびダート衝撃強度)などのキャストフィルムまたはシートの機械的性質の低下をもたらす。

【表4】

表3:メルトインデックス(I₂)、密度、熔融強度(MS)、およびヘキサン抽出物重量%

試料	I ₂ (メルトインデックス)	密度 (g/cc)	熔融強度 (cN)	ヘキサン抽出物%
実施例. 1	5.3	0.9201	2.8	2.1
実施例. 2	5.6	0.9203	2.8	2.2
実施例. 3	5.5	0.9202	2.7	2.2
LDPE751A*	6.4	0.9250	2.5	2.2
LDPE586A*	3.0	0.9210	5.2	2.1

*The Dow Chemical Companyから入手可能

【表5】

表4:TDGPC関連特性

試料	Mn (従来) (g/mol)	Mw (従来) (g/mol)	Mz (従来) (g/mol)	Mw/Mn (conv)
実施例. 1	14,200	74,200	314,300	5.24
実施例. 2	15,200	74,100	310,400	4.88
実施例. 3	15,000	74,600	317,300	4.98
LDPE751A	14,000	80,300	299,300	5.73
LDPE586A	16,300	82,000	330,900	5.03

【表6】

表5:TDGPC関連特性

試料	Mw (絶対値) (g/mol)	Mz (絶対値) (g/mol)	Mz (絶対値) / Mw (絶対値)	Mw (絶対値) / Mw (従来)	LCB _f	gpcBR
実施例. 1	160,900	3,464,000	21.53	2.17	1.23	1.77
実施例. 2	161,700	3,720,000	23.01	2.18	1.32	1.74
実施例. 3	165,500	3,636,000	21.97	2.22	1.97	1.75
LDPE751A	170,300	3,228,000	18.95	2.12	2.71	1.73
LDPE586A	172,500	3,886,000	22.53	2.10	1.24	1.73

【表 7】

表 6 : TDGPC 関連特性

試料	ADF IR (MW \leq 15000g/mol)	ADF LS (MW \geq 500, 000g/mol)	ADF DV (MW \geq 200, 000g/mol)	固有粘度 dl/g
実施例. 1	0. 251	0. 435	0. 216	0. 811
実施例. 2	0. 249	0. 440	0. 210	0. 816
実施例. 3	0. 246	0. 435	0. 212	0. 815
LDPE751A	0. 263	0. 410	0. 280	0. 829
LDPE586A	0. 230	0. 436	0. 251	0. 858

【表 8】

表 7 : 粘度 (Pa \cdot s)、粘度比、およびタンデルタ (すべて 190 $^{\circ}$ C で測定)

	I2	粘度 0. 1 ラジアン/秒	粘度 1 ラジアン/秒	粘度 10 ラジアン/秒	粘度 100 ラジアン/秒	粘度比 V0. 1/V100	タンデルタ 0. 1 ラジアン/秒
実施例. 1	5. 3	2, 572	1, 970	971	339	7. 6	10. 5
実施例. 2	5. 6	2, 505	1, 937	964	339	7. 4	11. 1
実施例. 3	5. 5	2, 470	1, 901	944	332	7. 4	10. 6
LDPE751A	6. 4	2, 298	1, 728	845	294	7. 8	10. 2
LDPE586A	3. 0	4, 956	3, 221	1, 366	427	11. 6	5. 7

【表 9】

表 8 : 1000C 当たりの ^{13}C NMR による分岐の結果

試料	C1	1, 3 ジエチル分岐	第四級炭素上の C2	C4	C5	C6+
実施例. 1	4. 77	3. 19	0. 89	5. 61	1. 88	2. 9
実施例. 2	4. 76	3. 01	1. 06	5. 64	1. 94	3. 1
実施例. 3	4. 85	2. 96	1. 13	5. 51	1. 72	3. 1
LDPE751A	ND	2. 99	1. 02	6. 24	2. 10	3. 6
LDPE586A	3. 6	3. 31	1. 18	6. 23	2. 00	3. 5

ND=未検出

【表 10】

表 9 : ^1H NMR による不飽和度の結果

試料	ビニル/1000C	シスおよびトランス/1000C	三置換体/1000C	ビニリデン/1000C	合計不飽和/100 $^{\circ}$ C
実施例. 1	0. 323	0. 056	0. 062	0. 126	0. 57
実施例. 2	0. 314	0. 053	0. 048	0. 121	0. 53
実施例. 3	0. 318	0. 057	0. 059	0. 126	0. 56
LDPE751A	0. 097	0. 133	0. 094	0. 133	0. 46
LDPE586A	0. 254	0. 058	0. 066	0. 128	0. 31

【表 11】

表 10 : DSC 結果

試料	T _{m1} ($^{\circ}$ C)	融解熱 (J/g)	%結晶化度	T _{c1} ($^{\circ}$ C)
実施例. 1	107. 8	147. 6	50. 5	96. 1
実施例. 2	107. 7	144. 7	49. 6	96. 3
実施例. 3	107. 7	146. 5	50. 2	96. 2
LDPE751A	112. 9	151. 6	51. 9	95. 8
LDPE586A	108. 2	145. 3	49. 8	95. 8

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/US2018/019947

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. B32B27/32 ADD.		
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) B32B		
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, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2013/151687 A1 (EXXONMOBIL CHEM PATENTS INC [US]) 10 October 2013 (2013-10-10) claim 1 table 2 paragraphs [0002], [0008], [0014], [0017], [0035], [0037] -----	1-10
A	WO 2006/049783 A1 (DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC [US]; CONRAD CHRISTOPHER W [US]; GILLESPIE) 11 May 2006 (2006-05-11) claims 8,9,19 examples 1-4, comparative examples 1-2 page 1, paragraph 1 page 4, paragraph 5 page 22, last paragraph -----	1-10
<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		Date of mailing of the international search report
24 April 2018		11/05/2018
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer
		van Bergen, Marc

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2018/019947

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2013151687 A1	10-10-2013	CN 104220512 A	17-12-2014
		EP 2834298 A1	11-02-2015
		RU 2014144332 A	27-05-2016
		US 2013266786 A1	10-10-2013
		WO 2013151687 A1	10-10-2013

WO 2006049783 A1	11-05-2006	AT 534676 T	15-12-2011
		BR PI0516921 A	23-09-2008
		CA 2585856 A1	11-05-2006
		CN 101072800 A	14-11-2007
		EP 1809676 A1	25-07-2007
		JP 5507048 B2	28-05-2014
		JP 2008519094 A	05-06-2008
		KR 20070085653 A	27-08-2007
		RU 2007120631 A	10-12-2008
		SG 156696 A1	26-11-2009
		TW 200619244 A	16-06-2006
		US 2008125553 A1	29-05-2008
		WO 2006049783 A1	11-05-2006
		ZA 200704478 B	25-09-2008

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, RO, 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

(特許庁注：以下のものは登録商標)

1. T E F L O N

- (72) 発明者 カルヤラ、テラサ ピー
 アメリカ合衆国 テキサス州 77566 レイク ジャクソン, アブナー ジャクソン パーク
 ウェイ 230
- (72) 発明者 オルテガ、ホセ
 アメリカ合衆国 テキサス州 77566 レイク ジャクソン, アブナー ジャクソン パーク
 ウェイ 230
- (72) 発明者 カルドス、ローリ エル
 アメリカ合衆国 テキサス州 77541 フリーポート, ブラゾスポート ブールバール, エヌ
 2301
- (72) 発明者 ギレスビー、デイビット ティー
 アメリカ合衆国 テキサス州 77566 レイク ジャクソン, アブナー ジャクソン パーク
 ウェイ 230
- (72) 発明者 ノモビッツ、ジョン エー
 アメリカ合衆国 ミシガン州 48674 ミッドランド, 200ラーキンセンター, ラーキンセ
 ンタードライブ 1501
- (72) 発明者 ライ、チョアン イェア
 アメリカ合衆国 テキサス州 77566 レイク ジャクソン, アブナー ジャクソン パーク
 ウェイ 230
- (72) 発明者 ポーク、ザカリー エル
 アメリカ合衆国 テキサス州 77566 レイク ジャクソン, アブナー ジャクソン パーク
 ウェイ 230

Fターム(参考) 4J100 AA02P CA01 DA01 DA04 DA14 DA41 DA42 FA04 JA57