

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6946331号  
(P6946331)

(45) 発行日 令和3年10月6日(2021.10.6)

(24) 登録日 令和3年9月17日(2021.9.17)

(51) Int.Cl.	F 1
CO8F 2/40	(2006.01)
CO8F 10/02	(2006.01)
CO8F 6/10	(2006.01)
CO8F 2/01	(2006.01)
	CO8F 2/40
	CO8F 10/02
	CO8F 6/10
	CO8F 2/01

請求項の数 10 (全 39 頁)

(21) 出願番号 特願2018-551234 (P2018-551234)  
 (86) (22) 出願日 平成29年4月21日 (2017.4.21)  
 (65) 公表番号 特表2019-515059 (P2019-515059A)  
 (43) 公表日 令和1年6月6日 (2019.6.6)  
 (86) 國際出願番号 PCT/US2017/028864  
 (87) 國際公開番号 WO2017/184990  
 (87) 國際公開日 平成29年10月26日 (2017.10.26)  
 審査請求日 令和2年4月9日 (2020.4.9)  
 (31) 優先権主張番号 62/326,511  
 (32) 優先日 平成28年4月22日 (2016.4.22)  
 (33) 優先権主張国・地域又は機関  
米国(US)

(73) 特許権者 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, エイチ エイチ ダウ  
ウェイ 2211  
(74) 代理人 100092783  
弁理士 小林 浩  
(74) 代理人 100095360  
弁理士 片山 英二  
(74) 代理人 100120134  
弁理士 大森 規雄  
(74) 代理人 100187964  
弁理士 新井 剛

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】清浄な押出コーティング処理のための低揮発性管状低密度エチレン系ポリマーを製造する方法

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

エチレン系ポリマーを製造するためのプロセスであって、  
エチレンと1つ以上の連鎖移動剤(CTA)を含む反応混合物を重合するステップ  
を備え、

前記反応混合物が、少なくとも1つのフリーラジカル開始剤の存在によって、高圧の管状重合プロセスを使用して重合されることで、前記エチレン系ポリマーが製造され、

前記フリーラジカル開始剤が、溶剤に溶解されて開始剤溶液を形成し、前記開始剤溶液が、開始剤注入ポンプへの開始剤供給ラインを使用して前記重合プロセスに添加され、前記溶剤が、飽和炭化水素を含み、

前記開始剤溶液において使用される溶剤の少なくとも50重量%が、以下の特性：i)  
160以下乾点、及びii)100以上初留点を有し、

前記重合プロセスが、7.25バール/以下の入口圧力対第1のピーク温度の比を有し、

少なくとも1つのCTAメイクアップ流が、前記重合プロセスに供給され、

前記少なくとも1つのCTAメイクアップ流の30重量%が、1分子あたり6個の最大炭素原子数を有する飽和炭化水素である1つ以上のCTAを含む、前記プロセス。

## 【請求項 2】

少なくとも1つのCTA成分が、永久双極子を有するCTAである、請求項1に記載のプロセス。

**【請求項 3】**

前記開始剤溶液において使用される前記溶剤が、100の沸点を有する少なくとも1つの飽和炭化水素を含み、前記エチレン系ポリマーが、ペレット化されてペレットを製造し、ペレット中の前記ポリマーが、出荷準備完了の形状で、[900重量ppm - (400重量ppm  $\times$  A / B)]の残留溶剤を含有し、式中、A = 前記開始剤溶液中に存在する、100 ~ 160の沸点をそれぞれ有する飽和炭化水素の量であり、B = 前記開始剤溶液中に存在する、100の沸点をそれぞれ有する飽和炭化水素の量である、請求項1または2に記載のプロセス。

**【請求項 4】**

前記溶剤が、前記溶剤の総重量に基づいて、300ppm未満の芳香族含有量および100重量%未満のナフテンレベルをさらに有する、請求項1~3のいずれか一項に記載のプロセス。

**【請求項 5】**

前記溶剤が、イソパラフィンおよびn-オクタンからなる群から選択される飽和炭化水素を含む、請求項1~4のいずれか一項に記載のプロセス。

**【請求項 6】**

前記開始剤溶液において使用される前記溶剤が、GC及び/または質量分析法(mass spec.)によって測定される際、前記溶剤の総重量に基づいて、70重量%のイソ-パラフィン含有量、及び30重量%のn-パラフィン含有量を有する、請求項1~5のいずれか一項に記載のプロセス。

10

20

**【請求項 7】**

前記重合プロセスは、少なくとも2つの反応区域を含む少なくとも1つの管状反応器で行われ、第1の反応区域のピーク温度が、最終反応区域のピーク温度よりも少なくとも10高い、請求項1~6のいずれか一項に記載のプロセス。

**【請求項 8】**

前記重合プロセスは、少なくとも3つの反応区域を含む少なくとも1つの管状反応器で行われ、2つの前記第1の反応区域のピーク温度が、前記最終反応区域のピーク温度よりもそれぞれ少なくとも10高い、請求項1~7のいずれか一項に記載のプロセス。

**【請求項 9】**

前記プロセスが、低圧分離器を使用して、少なくとも未反応のエチレン及び溶剤から前記エチレン系ポリマーを単離することをさらに含み、前記低圧分離器が、1.0バール~4.0バールの圧力範囲で操作される、請求項1~8のいずれか一項に記載のプロセス。

30

**【請求項 10】**

前記プロセスが、1つ以上の分離器を使用して前記エチレン系ポリマーから前記溶剤を分離することと、前記エチレン系ポリマーを押出してペレットを形成することと、をさらに含み、前記1つ以上の分離器のうちの少なくとも1つ、及び/または前記押出機が、1.0バール未満の圧力で動作する、請求項1~8のいずれか一項に記載のプロセス。

**【発明の詳細な説明】**

**【技術分野】**

**【0001】**

40

関連出願への参照

本出願は、2016年4月22日出願の米国特許仮出願第62/326,511号の利益を主張する。

**【背景技術】**

**【0002】**

例えば、有機過酸化物などの開始剤の希釈及び注入に使用される標準的な溶剤は、典型的には、C<sub>10</sub> ~ C<sub>14</sub>の範囲の、例えば、イソ-ドデカン、ISOPAR H (EXXON Mobilより入手可能なイソパラフィン流体)、及びSPIRDANE D-60 (Totalより入手可能)などである。その高い沸点のために、かかるC<sub>10</sub> ~ C<sub>14</sub>溶剤は、低密度ポリエチレン(LDPE)製造プロセスにおいて、圧縮区画での濃縮及

50

び製造された製品を介した除去により、低程度で蓄積する。したがって、かかる溶剤は、メルトインデックス（M I）制御を妨害しない。

#### 【0003】

低い蓄積にもかかわらず、これらのC<sub>10</sub> ~ C<sub>14</sub>溶剤の高い沸点は、製造され出荷される製品中で高い溶剤レベルをもたらす。さらに、かかる溶剤の高い沸点は、例えば、脱揮、真空脱揮、及び／またはペレットバージプロセスなどの追加の溶剤除去ステップの効果を下げる。したがって、高温押出コーティングなどの処理の間、これらの残留揮発性物質は、潜在的により高い揮発性物質の放出を引き起こす。

#### 【0004】

さらに複雑な要因は、管状押出コーティング製品が、広い分子量分布（MWD）を必要とすることである。広いMWDは、高温及び低圧条件で達成される。高温／低圧条件では、開始剤が多くなり、結果として、多くの溶剤が必要となる。さらに、製品のM I制御を維持するためには、低い連鎖移動剤（CTA）活性レベル、及び、したがって低い溶剤蓄積が必要である。例えば、n-ヘプタンまたはイソ-オクタンなどの低沸点溶剤の適用は、LDPEプロセスにおける過剰な蓄積（圧縮区画における濃縮の低下）をもたらし、M I制御を複雑にする。このような低沸点溶剤はまた、希釈を必要とする有機過酸化物の輸送のためには、それらの低い引火点（例えば、5未満）のため、適切ではない。

10

#### 【0005】

したがって、低～中程度の蓄積と、許容可能なM I制御と、より低い生成物の揮発性物質と、押出プロセス中の揮発性有機化合物（VOC）の低減された放出レベルと、広いMWDを有するLDPE系生成物を必要とする製品用途の押出された物品における低い残留溶剤レベルとをもたらす開始剤溶剤を使用する、LDPE樹脂などのエチレン系ポリマーの製造のための改善されたプロセスが依然として必要とされている。

20

#### 【0006】

有機過酸化物の輸送をさらに可能にするこのような開始剤溶剤が、さらに依然として必要とされている。低い芳香族含有量を有するこのような開始剤溶剤が、さらに依然として必要とされている。

#### 【発明の概要】

#### 【0007】

エチレン系ポリマーを製造するためのプロセスは、エチレンと、1つ以上のCTA成分を含む少なくとも1つのCTA系とを含む反応混合物を重合することを含み、この反応混合物が、少なくとも1つのフリーラジカル開始剤の存在によって、高圧の管状重合プロセスを使用して重合されて、エチレン系ポリマーを製造し、このフリーラジカル開始剤が、溶剤に溶解されて開始剤溶液を形成し、この開始剤溶液が、開始剤注入ポンプへの開始剤供給ラインを使用して重合に添加され、この溶剤が、飽和炭化水素を含み、開始剤溶液において使用される溶剤の少なくとも50重量%が、以下の特性：i) 160以下の中点、及びii) 100以上の初留点、を含み、この重合プロセスが、9バール／以下の入口圧力対第1のピーク温度の比を有し、少なくとも1つのCTAマイクアップ流が、重合プロセスに供給され、及び少なくとも1つのCTAマイクアップ流の30重量%が、1分子当たり6個の最大炭素原子数を有する1つ以上の飽和炭化水素CTA（複数可）を含む。

30

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0008】

【図1】比較例1に記載の重合のための略系統図である。

【図2】本発明の実施例1及び比較例2に記載の重合の略系統図である。

【図3】本発明の実施例1、比較例1及び3、Sabic NexoCoat 5(CE5)ならびにBorealis CT7200(CE6)の分析されたVOCのGC図を含む。

【図4】本発明の実施例1のコーティング重量に応じた、ポリマーコーティング中の残留溶剤／重量ppmの関係を示す。

40

50

**【発明を実施するための形態】**

**【0009】**

第1の態様では、本開示は、エチレン系ポリマーを製造するためのプロセスを提供し、このプロセスは、エチレンと、1つ以上のCTA成分を含む少なくとも1つのCTA系とを含む反応混合物を重合することを含み、この反応混合物が、少なくとも1つのフリーラジカル開始剤の存在によって、高圧の管状重合プロセスを使用して重合されて、エチレン系ポリマーを製造し、このフリーラジカル開始剤が、溶剤に溶解されて開始剤溶液を形成し、この開始剤溶液が、開始剤注入ポンプへの開始剤供給ラインを使用して重合に添加され、この溶剤が、飽和炭化水素を含み、開始剤溶液において使用される溶剤の少なくとも50重量%が、以下の特性：i) 160 以下の乾点、及びii) 100 以上の初留点、を含み、この重合プロセスが、9バール/以下の取入圧力対第1のピーク温度の比を有し、少なくとも1つのCTAマイクアップ流が、重合プロセスに供給され、及び少なくとも1つのCTAマイクアップ流の30重量%が、1分子当たり6個の最大炭素原子数を有する1つ以上の飽和炭化水素CTA（複数可）を含む。10

**【0010】**

プロセスは、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み得る。

**【0011】**

**エチレン及びコモノマー**

一実施形態では、プロセスは、エチレンを含む反応混合物を重合することを含む。一実施形態では、プロセスは、エチレン及び任意選択的に1つ以上のコモノマーを含む反応混合物を重合することを含む。20

**【0012】**

反応混合物に使用され得る任意選択的なコモノマーとしては、エチレン性不飽和モノマー、ならびに特にC<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>アルファ-オレフィン、好ましくはC<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-オレフィン、一酸化炭素、酢酸ビニル、及びC<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>アルキルアクリレートが挙げられるが、これらに限定されない。より好ましい-オレフィンとしては、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、及び1-オクテン、さらにプロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、及び1-オクテン、ならびにさらに1-ブテン、1-ヘキセン、及び1-オクテンが挙げられる。30

**【0013】**

一実施形態では、任意選択的なコモノマーは、酢酸ビニル、アルキルアクリレート、CO、アクリル酸、カルボン酸含有コモノマー、またはモノオレフィンから選択されるか、または酢酸ビニル、アルキルアクリレート、アクリル酸、及びモノオレフィンから選択される。

**【0014】**

一実施形態では、例えば、複数の不飽和物を含有するか、もしくはアセチレン官能基を含有するコモノマー、またはいわゆるモノマー-CTAのような複数の官能基を有するコモノマーは、ポリマー鎖の架橋が可能である。これらのタイプのコモノマーは、分岐剤とも呼ばれる。

**【0015】**

**連鎖移動剤(CTA)系**

一実施形態では、プロセスは、少なくとも1つのCTA系を含む反応混合物を重合することを含む。一実施形態では、プロセスは、1つ以上のCTA成分を含む少なくとも1つのCTA系を含む反応混合物を重合することを含む。一実施形態では、プロセスは、2つ以上のCTA成分の混合物を含む少なくとも1つのCTA系を含む反応混合物を重合することを含む。40

**【0016】**

CTAまたはテロゲンは、重合プロセスでメルトイインデックスを制御するために使用される。連鎖移動は、ポリマー鎖の成長の停止に関連し、したがって、ポリマー材料の最終的な分子量を制限する。CTAは、典型的には、成長中のポリマー鎖と反応し、鎖の重合50

反応を停止させる水素原子ドナーである。

**【0017】**

CTAは、多くの異なるタイプのものであることができ、典型的には、以下の基、アルカン；アルケン；ホルムアルデヒドまたはアセトアルデヒドなどのアルデヒド；アセトン、ジエチルケトンまたはジアミルケトンなどのケトン；メタノール、エタノール、プロパノールまたはブタノールなどの飽和脂肪族アルデヒドアルコール；エーテル；エステル；メルカプタンまたはホスフィン、のうちの少なくとも1つを含むことができる。選択された CTA / CTA 系の濃度を制御することにより、ポリマー鎖の長さ、したがって分子量、例えは数平均分子量  $M_n$  を制御することができる。 $M_n$  に関連するポリマーのメルトフローインデックス (MFI または  $I_2$ ) も同様に制御される。

10

**【0018】**

一実施形態では、CTA系は、少なくとも1つの極性系CTAを含む。極性CTAは、永久双極子を有するCTAである（すなわち、CTAが正の末端部及び負の末端部を有する）。極性分子中の電子は、分子の原子間で等しく共有されていない。O、N、S原子のようなヘテロ原子、例えはアルデヒド、ケトン、アミンまたはメルカプタンを通常含有する極性CTA。

**【0019】**

一実施形態では、CTA系は、2つ以上の極性系CTAの混合物を含む。一実施形態では、CTA系は、極性系CTA系である。一実施形態では、極性系CTA系は、1つ以上の極性系CTAを含む。一実施形態では、極性系CTA系は、混合物または2つ以上の極性系CTAを含む。

20

**【0020】**

一実施形態では、本発明のプロセスにおいて使用される極性系CTAとしては、アルデヒド-、ケトン-、アセテート-、エステル-及びアルコール-含有化合物が挙げられるが、これらに限定されない。一実施形態では、少なくとも1つの極性系CTAは、アルデヒド、ケトン、アセテート、エステル、及びアルコールからなる群から選択される。一実施形態では、極性系CTA系は、2つ以上の極性系CTA混合物を含み、2つ以上の極性系CTAのそれぞれが、アルデヒド、ケトン、アセテート、エステル、及びアルコールからなる群から独立して選択される。

**【0021】**

30

一実施形態では、少なくとも1つの極性系CTAは、プロピオンアルデヒド、アセトアルデヒド、メチルエチルケトン、アセトン、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ビニル及びエチルアクリレートからなる群から選択される。

**【0022】**

一実施形態では、極性系CTA系は、2つ以上の極性系CTAの混合物を含み、2つ以上の極性系CTAのそれぞれが、プロピオンアルデヒド、アセトアルデヒド、メチルエチルケトン、アセトン、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ビニル、メチルアクリレート、エチルアクリレート及びブチルアクリレートからなる群から独立して選択される。

40

**【0023】**

一実施形態では、CTA系は、少なくとも1つの非極性CTAを含む。非極性CTAは、永久双極子を有しないCTAである（すなわち、CTAは正の末端部及び負の末端部を有しない）。非極性分子中の電子は、本質的に分子の原子間で等しく共有されている。非極性CTAとしては、例えは、飽和炭化水素CTAが挙げられる。

**【0024】**

一実施形態では、CTA系は、少なくとも1つのアルファ-オレフィンCTAを含む。CTAに関連して使用される際、「アルファ-オレフィン」及び同様の用語は、炭化水素分子または置換炭化水素分子（すなわち、水素及び炭素以外の例えはハロゲン、酸素、窒素などの1つ以上の原子を含む炭化水素分子）を指し、炭化水素分子は、(i) 唯一の工

50

チレン系不飽和物を含み、この不飽和物は第1の炭素原子と第2の炭素原子の間に位置し、かつ(i i)少なくとも3個の炭素原子、好ましくは3~20個の炭素原子、場合によつては、好ましくは3~10個の炭素原子、他の場合には好ましくは3~8個の炭素原子を含む。エラストマーが調製される -オレフィンの非限定的な例としては、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、及びこれらのモノマーの2つ以上の混合物が挙げられる。別の実施形態では、CTA系は、いかなるアルファ-オレフィン CTAも含まない。一実施形態では、CTA系は、プロピレン及びブテン-1を含むアルファ-オレフィン CTAを含まない。

#### 【0025】

プロピレン及びブテン-1のようなアルファ-オレフィン系 CTAは、安定化アリルラジカルを形成する傾向が知られている。安定化アリルラジカルの形成は、開始剤効率を低下させ、したがって、開始剤希釈溶剤の消費を増加させ、結果として生成物中の残留溶剤含有量を増加させる。アルファ-オレフィン濃度が増加するにつれて全体の伝播速度が減少するという観察は、L. Boghettiら、J. of Polymer Science, vol 61, pages 3~8 (1962)に記載されている。CTA系は、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み得る。10

#### 【0026】

##### 反応混合物

一実施形態では、プロセスは、エチレン及び少なくとも1つのCTA系を含む反応混合物を重合することを含む。20

#### 【0027】

一実施形態では、反応混合物は、例えば、分岐剤が挙げられるが、これに限定されない、追加の成分を含み得る。

#### 【0028】

一実施形態では、反応混合物は、いかなる分岐剤も含まない。

#### 【0029】

一実施形態では、反応は、メタン、エタンのような非エチレン成分、CTA、溶剤など、及び/または、例えばtert-ブタノール、アセトン及びCO<sub>2</sub>などの過酸化物の解離生成物のような形成された成分を含む。ページ率が低く、転化率が低いため、これらの成分は蓄積し、エチレン含有量を97重量%未満にすることができる。リサイクルされたエチレン流(複数可)に見られるこれらの不純物の蓄積は、エチレン濃度を低下させ、連鎖移動活性を示す成分を導入することによって、重合プロセスに影響を与える。30

#### 【0030】

##### フリーラジカル開始剤

本発明のプロセスは、フリーラジカル重合プロセスである。一実施形態では、プロセスは、少なくとも1つのフリーラジカル開始剤の存在によって反応混合物を重合することを含む。一実施形態では、プロセスは、エチレン、及び少なくとも1つのCTA系を含む反応混合物を、少なくとも1つのフリーラジカル開始剤の存在下で重合することを含む。

#### 【0031】

本明細書で使用される場合、フリーラジカル開始剤とは、化学的手段及び/または放射線手段によって発生したフリーラジカルを指す。一実施形態では、開始剤は、カルボン酸ペルオキシエステル、ペルオキシケタール、ジアルキルペルオキシド、及びジアシルペルオキシドから選択される。ペルエステル、ペルケタール、ペルオキシケトン、ペルカーボネート及び環式多官能性ペルオキシドなどの有機過酸化物開始剤が好ましい。これらの有機過酸化物開始剤は、重合性モノマーの重量に基づいて、典型的には0.005~0.3重量%、または0.01~0.2重量%、または0.02~0.15重量%の従来の量で使用される。有機過酸化物開始剤の例としては、例えば、ジクミルペルオキシド、ジ-tert-ブチルペルオキシド、t-ブチルペルベンゾエート、ベンゾイルペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、t-ブチルペルオクトエート、メチルエチルケトンペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルペルオキシ)ヘキサン、ラウリ40

ルペルオキシド、及びtert-ブチルペルアセテート、t-ブチル-アルファ-クミルペルオキシド、ジ-t-ブチルペルオキシド、ジ-t-アミルペルオキシド、t-アミルペルオキシベンゾエート、1,1-ビス(t-ブチルペル-オキシ)-3,3,5-トリム(trim)-エチルシクロヘキサン、アルファ,アルファ'-ビス(t-ブチルペルキシ)-1,3-ジイソプロピル-ベンゼン、アルファ,アルファ'-ビス(t-ブチルペルキシ)-1,4-ジイソプロピルベンゼン、2,5-ビス(t-ブチルペルオキシ)-2,5-ジメチル-ヘキサン、及び2,5-ビス(t-ブチルペルオキシ)-2,5-ジメチル-3-ヘキシンなどが挙げられる。好適なアゾ化合物はアゾビスイソブチルニトライドである。

## 【0032】

10

他の好適な開始剤としては、アゾジカルボン酸エステル、アゾジカルボン酸ジニトリル及び1,1,2,2-テトラメチルエタン誘導体、ならびに所望の操作温度範囲でフリーラジカルを形成可能な他の成分が挙げられる。

## 【0033】

別の実施形態では、開始剤は、環状構造中に組み込まれた少なくとも1つのペルオキシド基を含む。例としては、両方ともAkzo NobelからのTRIGONOX 301(3,6,9-トリエチル-3,6,9-トリメチル-1,4,7-トリペルオキソナアン(triperoxonaan))及びTRIGONOX 311(3,3,5,7,7-ペンタメチル-1,2,4-トリオキセパン)、ならびにUnited Initiators.からのHMCH-4-AL(3,3,6,6,9,9-ヘキサメチル-1,2,4,5-テトロキソナン)が挙げられる。国際特許出願公開第WO 02/14379号及び同WO 01/68723号も参照されたい。

20

## 【0034】

一実施形態では、開始剤は、重合の少なくとも1つの反応区域に添加される。一実施形態では、少なくとも1つの開始剤は、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み得る。

## 【0035】

## 溶剤及び開始剤溶液

一実施形態では、プロセスは、少なくとも1つのフリーラジカル開始剤の存在によって反応混合物を重合することを含み、フリーラジカル開始剤が、溶剤に溶解されて開始剤溶液を形成し、開始剤溶液は重合に添加される。

30

## 【0036】

一実施形態では、プロセスは、少なくとも1つのフリーラジカル開始剤の存在によって反応混合物を重合することを含み、フリーラジカル開始剤が、溶剤に溶解されて開始剤溶液を形成し、開始剤溶液が、開始剤注入ポンプへの開始剤供給ラインを使用して重合に添加される。

## 【0037】

典型的には、開始剤は、溶剤中の希釈溶液として重合プロセスに添加される。溶剤は、単一の化合物を含んでもよく、または化合物の混合物であってもよい。溶剤は、過酸化物製造プロセス、及び/または過酸化物の輸送に必要な追加の供給源、及び/または重合プロセスへ過酸化物を注入する前またはその間にさらなる希釈が必要な追加の供給源から生じ得る。以下に記載の実施形態では、フリーラジカル開始剤を重合に添加(例えば、注入)するために使用される場合、フリーラジカル開始剤のための担体として使用される溶剤について記載する。

40

## 【0038】

一実施形態では、溶剤は、少なくとも1つの飽和炭化水素を含む。飽和炭化水素は、炭素原子間に単結合を有し、ラジカル基の原子間に二重結合及び/または三重結合を有しない、炭素及び水素で構成された化合物である。飽和炭化水素は、開鎖または環状であり得る。一実施形態では、溶剤は、2つ以上の飽和炭化水素の混合物を含む。

## 【0039】

50

一実施形態では、少なくとも 1 つ以上の飽和炭化水素は、100 の沸点を有する。

**【0040】**

一実施形態では、少なくとも 50 重量%、または少なくとも 55 重量%、または少なくとも 60 重量%、または少なくとも 65 重量%の、開始剤溶液において使用される溶剤は、ASTM D86 に従って測定された、100、または 105、または 110、または 115、または 120 の初留点を含む。

**【0041】**

一実施形態では、少なくとも 50 重量%、または少なくとも 55 重量%、または少なくとも 60 重量%、または少なくとも 65 重量%の、開始剤溶液において使用される溶剤は、ASTM D86 を用いて測定された、160、または 155、または 150、または 145、または 140、または 135、または 130 の乾点を含む。

**【0042】**

一実施形態では、少なくとも 50 重量%、または少なくとも 55 重量%、または少なくとも 60 重量%、または少なくとも 65 重量%の、開始剤溶液において使用される溶剤は、ASTM D86 を用いて測定された、100、または 105、または 110、または 115、または 120 の初留点、及び 160、または 155、または 150、または 145、または 140、または 135、または 130 の乾点を含む。

**【0043】**

一実施形態では、開始剤溶液において使用される溶剤は、100 ~ 160、または 100 ~ 155、または 105 ~ 155、または 100 ~ 150 °、または 105 ~ 150 °、または 100 ~ 145、または 105 ~ 145、または 110 ~ 140 の沸点範囲を有する。本明細書で使用される場合、沸点範囲とは、溶剤の初留点及び乾点の両方がある温度の範囲を指す。

**【0044】**

一実施形態では、少なくとも 50 重量%、または少なくとも 55 重量%、または少なくとも 60 重量%、または少なくとも 65 重量%の、開始剤溶液において使用される溶剤は、100 ~ 160、または 100 ~ 155、または 105 ~ 155、または 100 ~ 150 °、または 105 ~ 150 °、または 100 ~ 145、または 105 ~ 145、または 100 ~ 140 の沸点範囲を有する。

**【0045】**

一実施形態では、少なくとも 50 重量%、または少なくとも 55 重量%、または少なくとも 60 重量%、または少なくとも 65 重量%の、開始剤溶液において使用される溶剤は、100、または 105、または 110、または 115、または 120 の初留点、160、または 155、または 150、または 145、または 140、または 135、または 130 の乾点、及び 100 ~ 160、または 100 ~ 155、または 105 ~ 155、または 100 ~ 150 °、または 105 ~ 150 °、または 100 ~ 145、または 105 ~ 145、または 100 ~ 140、または 105 ~ 140、または 110 ~ 140 の沸点範囲を有し、初留点及び乾点は、ASTM D86 に従って測定されたものである。

**【0046】**

一実施形態では、少なくとも 50 重量%、または少なくとも 55 重量%、または少なくとも 60 重量%、または少なくとも 65 重量%の、開始剤溶液において使用される溶剤は、5 (ASTM D56) の引火点を含む。

**【0047】**

溶剤(系)中に存在する低沸点の溶剤または溶剤成分は、マイナスの影響を与え、引火点を低下させる。有機過酸化物の輸送に好適な溶剤または溶剤系を作るには、5 の最低

10

20

30

40

50

引火点が必要とされる。さらに、低沸点の溶剤、または溶剤(系)中に存在する溶剤成分は、高圧フリーラジカル重合プロセスにおいて溶剤レベルを増加させる。典型的には、L D P E 管状反応器プロセスにおける反応器転化レベルは、20%~40%の間で変動する。未転化エチレンは、C T A (複数可)、プロセス不純物、溶剤などのような他の成分と一緒に、高圧及び低圧のリサイクルを通してハイパー・コンプレッサに戻されてリサイクルされ、そこで圧縮されて反応器へ供給される。低圧リサイクルは、まずブースタコンプレッサによって圧縮される。ブースタコンプレッサでは、成分の濃縮は、それらの沸点及び濃度レベルに応じて行われる。ブースタ出口は圧縮され、一次コンプレッサの補助を得てエチレンメイクアップ流と一緒にハイパー・コンプレッサの吸気口へ供給される。Aspen Technology, Inc., Burlington, Massachusetts, USA の ASPEN PLUS の補助を得て物質収支計算は、反応器入口における溶剤の蓄積レベルが、溶剤の沸点によって強く影響される、例えば以下の正規化された溶剤レベルが、比較溶剤及び本発明の溶剤に対して計算されていることを示す。

## 【0048】

【表1】

表1:

沸点 (°C)	正規化された*溶剤レベル	沸点 (°C)	正規化された*溶剤レベル
75	380%	150	70%
100	170%	175	50%
125	100%	200	40%

\* 125°Cで100%の正規化された蓄積溶剤レベルを有する溶剤に対する

## 【0049】

一実施形態では、開始剤溶液において使用される溶剤は、溶剤の総重量に基づいて、大部分の重量パーセントの飽和炭化水素または飽和炭化水素の混合物を含む。一実施形態では、開始剤溶液において使用される溶剤は、溶剤の総重量に基づいて、50重量%、または80重量%、または90重量%、または95重量%、または98重量%、または99重量%の飽和炭化水素を含む。

## 【0050】

一実施形態では、開始剤溶液において使用される溶剤は、1つ以上の飽和炭化水素から本質的になる。一実施形態では、開始剤溶液において使用される溶剤は、2つ以上の飽和炭化水素の混合物から本質的になる。

## 【0051】

一実施形態では、開始剤溶液において使用される溶剤は、UVによって測定される際、溶剤の総重量に基づいて、<300 ppm、または<200 ppm、または<150 ppm、または<100 ppmの芳香族含有量を有する。

## 【0052】

一実施形態では、開始剤溶液において使用される溶剤は、ガスクロマトグラフィー(GC)及び/または質量分析法によって測定される際、溶剤の総重量に基づいて、<10重量%、または<8重量%、または<6重量%、または<4重量%、または<2重量%、または<1重量%のナフテンレベルを有する。

## 【0053】

本明細書で使用される場合、ナフテンは、シクロヘキサン、デカリン及びこれらの化合物のアルキル誘導体を含む環状アルカンであるが、これらに限定されない。ナフテンは、典型的にはガソリンのような、ケロシンのような、または芳香族のようなと記載される、特有の臭いを有する。ナフテンの臭いのために、溶剤及び/または得られる生成物中のナフテン化合物の量を低減及び/または排除することが望ましい。

## 【0054】

一実施形態では、開始剤溶液において使用される溶剤は、n-パラフィン及び/または

10

20

30

40

50

イソ - パラフィンを含む。本明細書で使用される場合、「パラフィン」という用語は、アルカンと同義である。

#### 【 0 0 5 5 】

一実施形態では、開始剤溶液において使用される溶剤は、ガスクロマトグラフィー ( G C ) 及び / または質量分析法によって測定される際、溶剤の総重量に基づいて、 70 重量 %、または 80 重量 %、または 90 重量 %、または 95 重量 %、または 99 重量 % の n - パラフィン含有量を有する。一実施形態では、n - パラフィンは、飽和直鎖炭化水素 ( アルカン ) である。

#### 【 0 0 5 6 】

一実施形態では、n - パラフィンは、典型的には、ガソリンのような匂いを有すると記載される。いくつかの実施形態では、開始剤溶液において使用される溶剤中に存在する n - パラフィン ( n - アルカン ) の量を低減することが望ましい場合がある。10

#### 【 0 0 5 7 】

一実施形態では、開始剤溶液において使用される溶剤は、G C 及び / または質量分析法によって測定される際、溶剤の総重量に基づいて、 8 重量 %、または 6 重量 %、または 4 重量 %、または 2 重量 %、または 1 重量 % の n - パラフィン含有量を有する。

#### 【 0 0 5 8 】

一実施形態では、開始剤溶液において使用される溶剤は、ガスクロマトグラフィー ( G C ) 及び / または質量分析法によって測定される際、溶剤の総重量に基づいて、 70 重量 %、または 80 重量 %、または 90 重量 %、または 95 重量 %、または 99 重量 % のイソ - パラフィン含有量を有する。イソパラフィンは、典型的には無臭であると記載される。20

#### 【 0 0 5 9 】

別の実施形態では、開始剤溶液において使用される溶剤は、G C 及び / または質量分析法によって測定される際、溶剤の総重量に基づいて、 30 重量 %、または 25 重量 %、 20 重量 %、または 10 重量 %、または 5 重量 %、または 2 重量 %、または 1 重量 % のイソ - パラフィン含有量を有する。

#### 【 0 0 6 0 】

別の実施形態では、開始剤溶液において使用される溶剤は、G C 及び / または質量分析法 ( mass spec . ) によって測定される際、溶剤の総重量に基づいて、 70 重量 %、または 80 重量 %、または 90 重量 %、または 95 重量 %、または 99 重量 % の n - パラフィン含有量、及び 30 重量 %、 25 重量 %、または 20 重量 %、または 10 重量 %、または 5 重量 %、または 2 重量 %、または 1 重量 % のイソ - パラフィン含有量を有する。30

#### 【 0 0 6 1 】

一実施形態では、開始剤溶液において使用される溶剤は、G C 及び / または質量分析法 ( mass spec . ) によって測定される際、溶剤の総重量に基づいて、 70 重量 %、または 80 重量 %、または 90 重量 %、または 95 重量 %、または 99 重量 % のイソ - パラフィン含有量、及び 30 重量 %、または 20 重量 %、または 10 重量 %、または 5 重量 %、または 1 重量 % の n - パラフィン含有量を有する。40

#### 【 0 0 6 2 】

一実施形態では、開始剤溶液において使用される溶剤は、溶剤の総重量に基づいて、 300 重量 ppm 未満の芳香族含有量を有する、2つ以上の飽和炭化水素の混合物を含む。より好ましくは、開始剤溶液において使用される溶剤のナフテン含有量は、溶剤の総重量に基づいて、 8 重量 % 未満である。さらにより好ましくは、開始剤溶液において使用される溶剤のナフテン及び n - アルカン含有量は、溶剤の総重量に基づいて、それぞれ 8 重量 % 未満である。

#### 【 0 0 6 3 】

一実施形態では、開始剤溶液において使用される溶剤は、 100 ~ 160 °C 、または 100 ~ 155 °C 、または 105 ~ 155 °C 、または 100 ~ 150 °C 、または 1

05 ~ 150、または100 ~ 145、または105 ~ 145、または100 ~ 140、または105 ~ 140、または110 ~ 140の沸点範囲を有する。好ましくは、開始剤溶液において使用される溶剤は、溶剤の総重量に基づいて、< 300重量ppm、または< 250重量ppm、または< 200重量ppm、または< 150重量ppm、または< 100重量ppmの芳香族含有量を有する、2つ以上の飽和炭化水素の混合物を含む。より好ましくは、開始剤溶液において使用される溶剤のナフテン含有量は、溶剤の総重量に基づいて、< 6重量%、または< 4重量%、または< 2重量%、または< 1重量%である。より好ましくは、開始剤溶液において使用される溶剤のナフテン酸及びn-アルカン含有量は、溶剤の総重量に基づいて、それぞれ、< 6重量%、または< 4重量%、または< 2重量%、または< 1重量%である。

10

#### 【0064】

一実施形態では、開始剤溶液において使用される溶剤は、100 ~ 160、または100 ~ 155、または105 ~ 155、または100 ~ 150°、または105 ~ 150、または100 ~ 145、または105 ~ 145、または100 ~ 140、または105 ~ 140、または110 ~ 140の沸点範囲を有する。好ましくは、開始剤溶液において使用される溶剤は、溶剤の総重量に基づいて、< 300重量ppm、または< 250重量ppm、または< 200重量ppm、または< 150重量ppm、または< 100重量ppmの芳香族含有量を有する、2つ以上の飽和炭化水素の混合物を含む。より好ましくは、開始剤溶液において使用される溶剤のナフテン含有量は、溶剤の総重量に基づいて、< 8重量%、または< 6重量%、または< 4重量%、または< 2重量%、または< 1重量%であり、イソパラフィン含有量は、溶剤の総重量に基づいて、30重量%、または25重量%、または20重量%、または10重量%、または5重量%、または1重量%である。

20

#### 【0065】

一実施形態では、開始剤溶液において使用される溶剤は、ISOPAR E及びn-オクタンからなる群から選択される。本明細書に記載の開始剤溶液において使用される溶剤の特性は、以下の表2及び3に提供される。

#### 【0066】

一実施形態では、溶剤は、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む。

#### 【0067】

30

一実施形態では、開始剤溶液は、少なくとも1つのフリーラジカル開始剤及び溶剤を含む。一実施形態では、開始剤溶液の平均開始剤濃度は、開始剤溶液の重量に基づいて、10重量% ~ 50重量%、または15重量% ~ 45重量%、または20重量% ~ 40重量%である。

#### 【0068】

【表2】

表2:

溶剤	供給元	初留点(℃) A S T M D 8 6	乾点(℃) A S T M D 8 6	引火点(℃) A S T M D 5 6	20℃での 蒸気圧(k P A)
n-ヘキサン	Halt er m ann Car less	68*	70*	<-20*	12.5
n-ヘプタン	Halt er m ann Car less	97*	100*	<-4*	3.9
I S O P A R C	E x x o n Mo b i l l	98	104	<0	5
2, 2, 4 -トリメチ ルペンタン	Halt er m ann Car less	98*	101*	-10*	3.7
I S O P A R E	E x x o n Mo b i l l	114	139	7	2
n-オクタ ン	Halt er m ann Car less	124*	127*	12*	1.3
n-デカン	Halt er m ann Car less	172*	177*	45*	0.16
イソドデカ ン	I n e o s	176**	192**	45**	-
I s o p a r H	E x x o n Mo b i l l	180	188	54	0.07
S p i r d ane D 60	合計	187	219	67*	0.04
n-ウンデ カン	Halt er m ann Car less	193*	198*	67*	0.04
n-ドデカ ン	Halt er m ann Car less	214*	219*	79*	0.02
n-トリデ カン	Halt er m ann Car less	233*	238*	95*	0.01

\*同等の方法 \*\*見積もり値 \*\*\*ベンダーによって測定される

【0069】

10

20

30

【表3-1】

表3:

溶剤	供給元	芳香族含有量* (重量-ppm***)	イソパラフ イン含有量 *(重量%* ***)	n-パラフ イン含有量 *(重量%* ***)	ナフテン 含有量* (重量%* ***)	合計脂肪族含有量* (重量%***)
n-ヘキサン	Halt erma nn C arle ss	<100	<5	>95	<5	>99
n-ヘプタン	Halt erma nn C arle ss	<200	<5	>95	<5	>99
Isopar C	Exxon Mobil	10	>99	<1	<1	>99
2, 2, 4-ト リメチルペンタ ン	Halt erma nn C arle ss	<100	<5	>95	<5	>99
Isopar E	Exxon Mobil	10	>99	<1	<1	>99
n-オクタン	Halt erma nn C arle ss	<100	<5	>95	<5	>99
n-デカン	Halt erma nn C arle ss	<100	<5	>95	<5	>99
イソドデカン	Ineos	<1	>99	<1	<1	>99
Isopar H	Exxon Mobil	10	>99	<1	<1	>99
Spirдан е D60	合計	<20	<70	<70	>10	>99
n-ウンデカン	Halt erma nn C	<1000	<5	>95	<5	>99

【0070】

【表3-2】

	a r l e s s					
n-ドデカン	H a l t e r m a n n C a r l e s s	< 1 0 0 0	< 5	> 9 5	< 5	> 9 9
n-トリデカン	H a l t e r m a n n C a r l e s s	< 5 0 0	< 5	> 9 5	< 5	> 9 9

\*ベンダーによって測定される。\*\*UVによって、及び溶剤の総重量に基づいて測定される重量—ppm。

\*\*\*ガスクロマトグラフィー及び／または質量分析法によって、それぞれ溶剤の総重量に基づいて測定される重量パーセント。

## 【0071】

分離器及び／または押出ステップでは、1バール未満の圧力条件を適用することにより、除去される溶剤の量を最適化することができる。真空脱揮 (d e v o l a t i z a t i o n) ステップでは、分離器に、またはポリマーを押し出す間に、1バール未満の圧力が印加される。以下の条件は、除去効率に影響を及ぼす：真空条件、揮発性物質の沸点及び分子量。n-アルカンの場合、一定の真空条件での除去効率は、博士論文、W e r n e r S c h u l e r の D e p a r t m e n t o f C h e m i c a l E n g i n e e r i n g a t t h e U n i v e r s i t y o f W a l e s S w a n s e a 1996 に記載されるように、炭素数の上昇とともに減少している。一実施形態では、開始剤溶液は、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む。

## 【0072】

## 重合

一実施形態では、プロセスは、エチレン系ポリマーを製造するために高圧管状重合プロセスを使用して反応混合物を重合することを含む。

## 【0073】

一実施形態では、重合プロセスは、1つ以上の反応区域を有するジャケット付き管状反応器を使用する。一実施形態では、プロセスは、2012年10月10日出願の国際特許出願第P C T / U S 1 2 / 0 5 9 4 6 9号に記載の管状反応器で行われる。

## 【0074】

一実施形態では、重合は、2つの反応器で行われ、反応器のうちの少なくとも1つでは、管状反応器である。一実施形態では、重合は、複数のまたは少なくとも2つの反応区域を有する1つの管状反応器で行われる。

## 【0075】

一実施形態では、重合は、少なくとも2つの反応区域、すなわち反応区域1及び反応区域i (i = 2) を含む反応器の構成で行われ、反応区域iは、反応区域1の下流にある。一実施形態では、iは2~5、または2~4である。一実施形態では、i = 2である。

## 【0076】

一実施形態では、反応区域の合計数 = iであり、iは2である。さらなる実施形態では、iは2~20であり、さらに2~10であり、さらに2~6である。

## 【0077】

プロセスの各管状反応器区域での重合温度は、典型的には100 ~ 400、より典型的には130 ~ 360、及びさらにより典型的には140 ~ 330である。

## 【0078】

一実施形態では、第1の反応区域での重合温度は、100 ~ 400、より典型的には1

10

20

30

40

50

30 ~ 360、及びさらにより典型的には140 ~ 330である。

**【0079】**

一実施形態では、本明細書に記載の重合プロセスの場合、各反応区域の最高（またはピーク）温度は、150 ~ 360、または170 ~ 350、または200 ~ 340である。

**【0080】**

一実施形態では、本明細書に記載の重合プロセスの場合、第1の反応区域の最大（またはピーク）温度は、150 ~ 360、または170 ~ 350、または200 ~ 340である。一実施形態では、第1の反応区域のピーク温度は、少なくとも>300、または少なくとも>310、または少なくとも>320である。一実施形態では、第1の反応区域のピーク温度は、連続する各反応区域のピーク温度よりも、少なくとも10、または少なくとも20、または少なくとも30高い。10

**【0081】**

一実施形態では、第1の反応区域のピーク温度は、最終反応区域のピーク温度よりも、少なくとも10、または少なくとも20、または少なくとも30高い。

**【0082】**

一実施形態では、最初の2つの反応区域のピーク温度は、最終反応区域のピーク温度よりも、少なくとも10、または少なくとも20、または少なくとも30高い。

**【0083】**

一実施形態では、重合は少なくとも3つの反応区域を有する少なくとも1つの管状反応器で行われ、最初の2つの反応区域のピーク温度が、それぞれ、最終反応区域のピーク温度よりも、少なくとも10高い。20

**【0084】**

一実施形態では、反応器の第1の入口で測定される重合圧力は、1000バール~3600バール、または1200バール~3500バール、または1500~3400バール、または2000~3200バールである。

**【0085】**

一実施形態では、入口圧力対第1のピーク温度の比は、9バール/、または8.75バール/、または8.5バール/、または8.25バール/、または8.0バール/、または7.75バール/、または7.5バール/、または7.25バール/である。30

**【0086】**

一実施形態では、プロセスは、重合プロセスへと少なくとも1つのCTAメイクアップ流を供給することを含む。一実施形態では、プロセスは、重合プロセスへと少なくとも1つのCTAメイクアップ流を供給することを含み、30重量%以下、または25重量%以下、または20重量%以下、または15重量%以下の少なくとも1つのCTAメイクアップ流は、1分子当たり6個の最大炭素数を有する1つ以上の飽和炭化水素CTA（複数可）を含む。

**【0087】**

一実施形態では、プロセスの反応器転化レベルは、少なくとも28%、または少なくとも29%、または少なくとも30%である。40

**【0088】**

一実施形態では、プロセスは、エチレン系ポリマーをペレット化してペレットを製造することを含む。一実施形態では、ペレット数は、5~200/グラム、または10~100/グラム、または15~50/グラム、または25~40/グラム、または25~37/グラム、または27~35/グラム、または29~33/グラムである。一実施形態では、ペレットは、「出荷準備完了(ready to ship)」または「出荷準備完了(ready for shipment)」状態である。

**【0089】**

一実施形態では、プロセスは、少なくとも1つのフリーラジカル開始剤の存在によって50

反応混合物を重合して、エチレン系ポリマーを形成することであって、フリーラジカル開始剤が、少なくとも1つの飽和炭化水素を含む溶剤に溶解されて、開始剤溶液を形成し、少なくとも1つの飽和炭化水素が、100の沸点を有する、形成することと、エチレン系ポリマーをペレット化してペレットを形成することと、を含む。

## 【0090】

一実施形態では、プロセスは、エチレン系ポリマーを単離することを含む。

## 【0091】

一実施形態では、プロセスは、エチレン系ポリマーの単離中に、溶剤の少なくとも一部を含む溶剤系流を濃縮し、収集することを含み、溶剤系流に収集された溶剤は、再使用のために重合プロセスヘリサイクルされない。

10

## 【0092】

ブースタコンプレッサ区画からの濃縮された溶剤は、潤滑剤及び過酸化物の解離物及び他の副生成物に由来する他の成分を含有し、これらの解離物及び他の副生成物から形成されたケトン化合物、アルデヒド化合物及び／または酢酸化合物は、濃縮された溶剤を汚染し、次にポリマー製品を汚染し、結果としてポリマー製品に臭気の問題をもたらす。

## 【0093】

一実施形態では、プロセスは、エチレン系ポリマーから溶剤を分離することを含む。

## 【0094】

一実施形態では、プロセスは、高圧分離器及び低圧分離器を使用して、エチレン系ポリマーから溶剤を分離することを含む。

20

## 【0095】

一実施形態では、高圧分離器は、230～280、または230～270、または230～260の温度範囲で操作される。

## 【0096】

一実施形態では、低圧分離器は、1.0バール～4.0バール、または1.0バール～3.0バール、または1.0バール～2.5バール、または1.0バール～2.0バール、または1.0バール～1.7バール、または1.0バール～1.5バールの圧力範囲で操作される。

## 【0097】

一実施形態では、プロセスは、高圧分離器及び低圧分離器を使用してエチレン系ポリマーから溶剤を分離することを含み、高圧分離器が、220～280、または220～270、または220～260または230～260の温度範囲で操作され、低圧分離器が、1.0バール～4.0バール、または1.0バール～3.0バール、または1.0バール～2.5バール、または1.0バール～2.0バール、または1.0バール～1.7バール、または1.0バール～1.5バールの圧力範囲で操作される。さらなる実施形態では、プロセスは、高圧分離器及び低圧分離器を使用してエチレン系ポリマーから溶剤を分離することと、エチレン系ポリマーを押出してペレットを形成することと、を含む。

30

## 【0098】

一実施形態では、プロセスは、低圧分離器を使用して、エチレン系ポリマーから溶剤を分離することか、またはそれ以外の場合、少なくとも溶剤及び任意の未反応エチレンからエチレン系ポリマーを単離することを含む。低圧分離器は、1.0バール～4.0バール、または1.0バール～3.0バール、または1.0バール～2.5バール、または1.0バール～2.0バール、または1.0バール～1.7バール、または1.0バール～1.5バールの圧力範囲で操作される。

40

## 【0099】

一実施形態では、プロセスは、高圧分離器及び低圧分離器を使用してエチレン系ポリマーから溶剤を分離することと、エチレン系ポリマーを押出してペレットを形成することと、を含む。

## 【0100】

50

一実施形態では、プロセスは、1つ以上の分離器を使用してエチレン系ポリマーから溶剤を分離することを含む。

**【0101】**

一実施形態では、プロセスは、1つ以上の分離器を使用してエチレン系ポリマーから溶剤を分離することと、エチレン系ポリマーを押出してペレットを形成することと、を含み、1つ以上の分離器のうちの少なくとも1つ及び押出機が、1.0バール未満の圧力を印加する。

**【0102】**

一実施形態では、プロセスは、単離されたエチレン系ポリマーを押出して、単離されたエチレン系ポリマーのペレットを形成することを含む。

10

**【0103】**

一実施形態では、プロセスは、少なくとも1つの分離器を使用して、エチレン系ポリマーから溶剤の少なくとも一部を分離して、エチレン系ポリマー生成物を形成することを含み、少なくとも1つの分離器が、1.0バール未満の圧力範囲で操作される。

**【0104】**

一実施形態では、プロセスは、エチレン系ポリマー生成物を押出して、ペレットを形成することを含む。一実施形態では、プロセスは、少なくとも1つの分離器を使用して、エチレン系ポリマーから溶剤の少なくとも一部を分離して、エチレン系ポリマー生成物を形成することと、エチレン系ポリマー生成物を押出してペレットを形成することと、を含み、分離及び押出ステップのうちの1つ以上が、<1.0バールの圧力を印加する。一実施形態では、分離器は低圧分離器である。

20

**【0105】**

一実施形態では、プロセスは、脱揮ステップを含む。一実施形態では、脱揮 (devolatilization) は真空脱揮である。

**【0106】**

一実施形態では、プロセスは、分岐剤を使用しない。

**【0107】**

重合プロセスは、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み得る。

**【0108】**

**エチレン系ポリマー**

30

一実施形態では、エチレン系ポリマーは、本明細書に記載のプロセスによって形成されたエチレン系ポリマー、または本明細書に記載のプロセスの2つ以上の実施形態の任意の組み合わせである。一実施形態では、エチレン系ポリマーは、重合した形態で、大部分の量のエチレンモノマー、及び任意選択的に少なくとも1つのコモノマーを含む。

**【0109】**

一実施形態では、エチレン系ポリマーは、ポリエチレンホモポリマー及びエチレン系インターポリマーから選択される。本明細書及び特許請求の範囲で使用される場合、用語エチレンインターポリマーとは、エチレン及び1つ以上のコモノマーのポリマーを指す。本発明のエチレンポリマーにおいて使用される好適なコモノマーとしては、エチレン性不飽和モノマー、ならびに特に $C_{3-20}$ アルファ-オレフィン、好ましくは $C_3-C_{10}$ -オレフィン、一酸化炭素、酢酸ビニル、及び $C_{2-6}$ アルキルアクリレートが挙げられるが、これらに限定されない。より好ましい - オレフィンとしては、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテンが挙げられ、さらにプロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテンが挙げられる。

40

**【0110】**

一実施形態では、エチレン系ポリマーは、ポリエチレンホモポリマー、例えば、LDPEである。

**【0111】**

一実施形態では、エチレン系ポリマーは、エチレン系インターポリマー、またはエチレン系コポリマーである。

50

**【0112】**

一実施形態では、エチレン系ポリマーは、ポリマー鎖を架橋することが可能なコモノマー、例えば複数の不飽和物を含有するか、またはアセチレン官能基を含有するコモノマーを含有しない。

**【0113】**

一実施形態では、エチレン系ポリマー中は、ポリエチレンホモポリマー及びエチレン系コポリマーから選択され、エチレン系コポリマーのコモノマーは、酢酸ビニル、アルキルアクリレート、CO、アクリル酸、カルボン酸含有コモノマー、もしくはモノオレフィンから選択されるか、または酢酸ビニル、アルキルアクリレート、アクリル酸、もしくはモノオレフィンから選択される。

10

**【0114】**

一実施形態では、エチレン系インターポリマーは、インターポリマーの重量に基づいて、60重量%、さらに70重量%、さらに80重量%、さらに85重量%の重合されたエチレンを含む。さらなる実施形態では、コモノマーは、コポリマーの重量に基づいて0.5～10重量%の量で存在する。

**【0115】**

一実施形態では、エチレン系ポリマーは、0.914～0.940、より典型的には0.916～0.930、さらにより典型的には0.918～0.926の密度、すなわち立方センチメートル当たりのグラム数(g/ccまたはg/cm<sup>3</sup>)を有する。

20

**【0116】**

一実施形態では、エチレン系ポリマーは、0.5～15g/10分、または0.7～12g/10分、または1.0～10g/10分、または1.5～8g/10分のM<sub>I</sub>(I<sub>2</sub>)を有する。

**【0117】**

一実施形態では、エチレン系ポリマーは、G'(500Pa、170のG''での)>A+B×M<sub>I</sub>を有し、式中、A=127Pa及びB=-1.25Pa/(dg/分)である。

**【0118】**

一実施形態では、エチレン系ポリマーは、0.5～15g/10分、または0.7～12g/10分、または1.0～10g/10分、または1.5～8g/10分のM<sub>I</sub>(I<sub>2</sub>)、及びG'(500Pa、170のG''での)>A+B×M<sub>I</sub>を有し、式中、A=127Pa及びB=-1.25Pa/(dg/分)である。

30

**【0119】**

エチレン系ポリマーとしては、LDPEホモポリマー、ならびにエチレン/酢酸ビニル(EVA)、エチレンエチルアクリレート(EEA)、エチレンブチルアクリレート(EBIA)、エチレンアクリル酸(EAA)、及び一酸化炭素エチレン(ethylene carbon monoxide)(ECO)を含む高圧コポリマーが挙げられる。他の好適なコモノマーは、Ehrlich, P.; Mortimer, G.A.; Adv. Polymer Science; Fundamentals of Free-radical Polymerization of Ethylene; Vol. 7, pp. 386-448 (1970)に記載されている。一実施形態では、コモノマーは、ポリマー鎖を架橋する事が可能、例えば、複数の不飽和物またはアセチレン官能基を含有するコモノマーを除外する。

40

**【0120】**

微量の不純物がポリマー構造に組み込まれ得ること、例えば、極微量のアセチレン成分(ポリマー中20モルppm未満)は、エチレンの典型的な基準値(例えば、エチレン供給物における最大5モルppmのアセチレン)に従って、エチレン供給物中に存在し得ることが理解される。

**【0121】**

一実施形態では、ペレット形状の出荷準備完了のエチレン系ポリマーは、[900重

50

量 ppm - (400重量 ppm × A / B) ] の残留溶剤、または [800重量 ppm - (400重量 ppm × A / B) ] の残留溶剤、[700重量 ppm - (400重量 ppm × A / B) ] の残留溶剤を含有し、式中、A = 開始剤溶液中に存在する、100 ~ 150 の沸点を有する飽和炭化水素の量であり、B = 開始剤溶液中に存在する、100 以上の沸点を有する飽和炭化水素の量である。さらなる実施形態では、ペレット形状の出荷準備完了のエチレン系ポリマーは、0.5 ~ 15 g / 10分、または0.7 ~ 12 g / 10分、または1.0 ~ 10 g / 10分、または1.5 ~ 8 g / 10分のMI(I<sub>2</sub>)、及びG'(500Pa、170 のG'での) > A + B × MI を有し、式中、A = 127 Pa 及び B = -1.25 Pa / (dg / 分) である。

10

## 【0122】

一実施形態では、ペレット形状の出荷準備完了のエチレン系ポリマーは、[500重量 ppm - (300重量 ppm × A / B) ] 未満の残留溶剤、または [450重量 ppm - (300重量 ppm × A / B) ] の残留溶剤、[400重量 ppm - (300重量 ppm × A / B) ] の残留溶剤を含有し、式中、A = 開始剤溶液中に存在する、100 ~ 150 の沸点を有する飽和炭化水素の量であり、B = 開始剤溶液中に存在する、100 の沸点を有する飽和炭化水素の量である。

## 【0123】

一実施形態では、ペレット形状の出荷準備完了のエチレン系ポリマーは、0.5 ~ 15 g / 10分、または0.7 ~ 12 g / 10分、または1.0 ~ 10 g / 10分、または1.5 ~ 8 g / 10分のMI(I<sub>2</sub>)、及びG'(500Pa、170 のG'での) > A + B × MI を有し、式中、A = 127 Pa 及び B = -1.25 Pa / (dg / 分) であり、[500重量 ppm - (300重量 ppm × A / B) ] の残留溶剤、または [450重量 ppm - (300重量 ppm × A / B) ] の残留溶剤、[400重量 ppm - (300重量 ppm × A / B) ] の残留溶剤を含有し、式中、A = 開始剤溶液中に存在する、100 ~ 150 の沸点を有する飽和炭化水素の量であり、B = 開始剤溶液中に存在する、100 の沸点を有する飽和炭化水素の量である。

20

## 【0124】

一実施形態では、開始剤溶液において使用される溶剤は、100 の沸点を有する少なくとも1つの飽和炭化水素を含み、エチレン系ポリマーは、ペレットへとペレット化され、出荷準備完了のペレット形状のエチレン系ポリマーが、[900重量 ppm - (400重量 ppm × A / B) ] の残留溶剤、または [800重量 ppm - (400重量 ppm × A / B) ] の残留溶剤、[700重量 ppm - (400重量 ppm × A / B) ] の残留溶剤、[600重量 ppm - (400重量 ppm × A / B) ] の残留溶剤を含有し、式中、A = 開始剤溶液中に存在する、100 ~ 150 の沸点を有する飽和炭化水素の量であり、B = 開始剤溶液中に存在する、100 の沸点を有する飽和炭化水素の量である。さらなる実施形態では、エチレン系ポリマーは、ペレットへとペレット化され、ペレット形状の出荷準備完了のエチレン系ポリマーが、0.5 ~ 15 g / 10分、または0.7 ~ 12 g / 10分、または1.0 ~ 10 g / 10分、または1.5 ~ 8 g / 10分のMI(I<sub>2</sub>)、及びG'(500Pa、170 のG'での) > A + B × MI を有し、式中、A = 127 Pa 及び B = -1.25 Pa / (dg / 分) である。

30

## 【0125】

一実施形態では、開始剤溶液において使用される溶剤は、100 の沸点を有する少なくとも1つの飽和炭化水素を含み、エチレン系ポリマーは、ペレットへとペレット化され、出荷準備完了のペレット形状のエチレン系ポリマーが、[500重量 ppm - (300重量 ppm × A / B) ] の残留溶剤、または [450重量 ppm - (300重量 ppm × A / B) ] の残留溶剤、[400重量 ppm - (300重量 ppm × A / B) ] の残留溶剤を含有し、式中、A = 開始剤溶液中に存在する、100 ~ 150 の沸点を有する飽和炭化水素の量であり、B = 開始剤溶液中に存在する、100 の沸点を有する飽和炭化水素の量である。さらなる実施形態では、ペレット形状の出荷準

40

50

備完了のエチレン系ポリマーは、0.5～15g/10分、または0.7～12g/10分、または1.0～10g/10分、または1.5～8g/10分のMI(I<sub>2</sub>)、及びG'(500Pa、170のG'での)>A+B×MIを有し、式中、A=127Pa及びB=-1.25Pa/(dg/分)である。

#### 【0126】

一実施形態では、ペレット形状の出荷準備完了のエチレン系ポリマーは、ペレット化されたポリマーを形成するために使用される造粒機の出口でのエチレン系ポリマーの残留溶剤レベルよりも少なくとも30%低い残留溶剤レベルを有する。一実施形態では、ペレット形状の出荷準備完了のエチレン系ポリマーは、ペレット化されたポリマーを形成するために使用される造粒機の出口でのエチレン系ポリマーの残留溶剤レベルよりも少なくとも、30%低い、または32%低い、または35%低い、または38%低い、または40%低い残留溶剤レベルを有する。

#### 【0127】

本発明のエチレン系ポリマーは、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み得る。

#### 【0128】

##### 用途

本発明はまた、本発明のプロセスを使用して形成されたエチレン系ポリマーを含む組成物を提供する。

#### 【0129】

一実施形態では、本発明のプロセスを使用して形成されたエチレン系ポリマーを含む組成物はまた、少なくとも1つの他のエチレン系ポリマーを含む。一実施形態では、少なくとも1つの他のエチレン系ポリマーは、ポリエチレンホモポリマー及びエチレン系インターポリマーから選択される。本明細書及び特許請求の範囲で使用される場合、用語エチレンインターポリマーとは、エチレン及び1つ以上のコモノマーのポリマーを指す。本発明のエチレンポリマーにおいて使用される好適なコモノマーとしては、エチレン性不飽和モノマー、ならびに特にC<sub>3</sub>～C<sub>20</sub>アルファ-オレフィン、好ましくはC<sub>3</sub>～C<sub>10</sub>-オレフィン、一酸化炭素、酢酸ビニル、及びC<sub>2</sub>～C<sub>6</sub>アルキルアクリレートが挙げられるが、これらに限定されない。より好ましい-オレフィンとしては、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、及び1-オクテンが挙げられ、さらにプロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、及び1-オクテン、ならびにさらに1-ブテン、1-ヘキセン、及び1-オクテンが挙げられる。一実施形態では、少なくとも1つの他のエチレン系ポリマーは、(i)0.950g/cc以上の密度を有するポリエチレンホモポリマー、(ii)アルファ-オレフィンがC<sub>3</sub>～C<sub>10</sub>アルファ-オレフィンである、0.950g/cc以下の密度を有するエチレン/アルファ-オレフィンコポリマー、(iii)1つ以上の特性(M<sub>w</sub>、M<sub>n</sub>、MWD、MI(I<sub>2</sub>)、密度)がエチレン系ポリマーとは異なる高圧エチレン系ポリマー、及びそれらの組み合わせから選択される。

#### 【0130】

本発明はまた、本発明のプロセスを使用して形成された少なくとも1つの成分を含む物品を提供する。一実施形態では、物品は、コーティングされた物品、射出成型物品、回転成型品、ブロー成型物品、発泡体及びそれらの組み合わせから選択される。一実施形態では、コーティングされた物品は、押出コーティング物品である。一実施形態では、物品は、コーティングされた構造体である。一実施形態では、コーティングされた構造体は、本発明のプロセスを使用して作製されたエチレン系ポリマーを含むコーティングを含む。一実施形態では、コーティングされた構造体は、コーティングの重量に基づいて、200ppmの残留溶剤含有量を含む。一実施形態では、物品は、基材と、本発明のプロセスによって形成されたエチレン系ポリマーを含む組成物から形成された押出コーティングと、を含む押出コーティング物品である。一実施形態では、押出コーティングされた物品の押出コーティングは、3g/m<sup>2</sup>、または4g/m<sup>2</sup>、または5g/m<sup>2</sup>、または6g/m<sup>2</sup>の重量を有する。

10

20

30

40

50

## 【0131】

一実施形態では、押出コーティングは、[400重量ppm - (200重量ppm × A / B)]の残留溶剤、または[350重量ppm - (200重量ppm × A / B)]の残留溶剤、[300重量ppm - (200重量ppm × A / B)]の残留溶剤を含み、式中、A = 開始剤溶液中に存在する、100 ~ 150 の沸点を有する飽和炭化水素の量であり、B = 開始剤溶液中に存在する、100 の沸点を有する飽和炭化水素の量である。一実施形態では、押出コーティングされた物品の押出コーティングは、3 g / m<sup>2</sup>、または4 g / m<sup>2</sup>、または5 g / m<sup>2</sup>、または6 g / m<sup>2</sup>の重量を有し、押出コーティングは、[400重量ppm - (200重量ppm × A / B)]未満の残留溶剤、または[350重量ppm - (200重量ppm × A / B)]の残留溶剤、[300重量ppm - (200重量ppm × A / B)]の残留溶剤を含み、式中、A = 開始剤溶液中に存在する、100 ~ 150 の沸点を有する飽和炭化水素の量であり、B = 開始剤溶液中に存在する、100 の沸点を有する飽和炭化水素の量である。一実施形態では、押出コーティングは、[300重量ppm - (200重量ppm × A / B)]の残留溶剤、または[280重量ppm - (200重量ppm × A / B)]の残留溶剤、[260重量ppm - (200重量ppm × A / B)]の残留溶剤を含み、式中、A = 開始剤溶液中に存在する、100 ~ 150 の沸点を有する飽和炭化水素の量であり、B = 開始剤溶液中に存在する、100 の沸点を有する飽和炭化水素の量である。

## 【0132】

一実施形態では、押出コーティングされた物品の押出コーティングは、3 g / m<sup>2</sup>、または4 g / m<sup>2</sup>、または5 g / m<sup>2</sup>、または6 g / m<sup>2</sup>の重量を有し、押出コーティングは、[300重量ppm - (200重量ppm × A / B)]の残留溶剤、または[280重量ppm - (200重量ppm × A / B)]の残留溶剤、[260重量ppm - (200重量ppm × A / B)]の残留溶剤を含有し、式中、A = 開始剤溶液中に存在する、100 ~ 150 の沸点を有する飽和炭化水素の量であり、B = 開始剤溶液中に存在する、100 の沸点を有する飽和炭化水素の量である。

## 【0133】

一実施形態では、開始剤溶液において使用される溶剤は、100 の沸点を有する少なくとも1つの飽和炭化水素を含み、押出コーティングは、[400重量ppm - (200重量ppm × A / B)]の残留溶剤、または[350重量ppm - (200重量ppm × A / B)]の残留溶剤、[300重量ppm - (200重量ppm × A / B)]の残留溶剤を含み、式中、A = 開始剤溶液中に存在する、100 ~ 150 の沸点を有する飽和炭化水素の量であり、B = 開始剤溶液中に存在する、100 の沸点を有する飽和炭化水素の量である。

## 【0134】

一実施形態では、開始剤溶液において使用される溶剤は、100 の沸点を有する少なくとも1つの飽和炭化水素を含み、押出コーティングされた物品の押出コーティングは、3 g / m<sup>2</sup>、または4 g / m<sup>2</sup>、または5 g / m<sup>2</sup>、または6 g / m<sup>2</sup>の重量を有し、押出コーティングは、[400重量ppm - (200重量ppm × A / B)]の残留溶剤、または[350重量ppm - (200重量ppm × A / B)]の残留溶剤、[300重量ppm - (200重量ppm × A / B)]の残留溶剤を含み、式中、A = 開始剤溶液中に存在する、100 ~ 150 の沸点を有する飽和炭化水素の量であり、B = 開始剤溶液中に存在する、100 の沸点を有する飽和炭化水素の量である。

## 【0135】

一実施形態では、開始剤溶液において使用される溶剤は、100 の沸点を有する少なくとも1つの飽和炭化水素を含み、押出コーティングは、[300重量ppm - (200重量ppm × A / B)]の残留溶剤、または[280重量ppm - (200重量ppm × A / B)]の残留溶剤、[260重量ppm - (200重量ppm × A / B)]の残留溶剤を含み、式中、A = 開始剤溶液中に存在する、100 ~ 150 の沸点を有する飽和炭化水素の量であり、B = 開始剤溶液中に存在する、100 の沸点を有する飽和炭化水素の量である。

る飽和炭化水素の量である。

**【0136】**

一実施形態では、開始剤溶液において使用される溶剤は、100の沸点を有する少なくとも1つの飽和炭化水素を含み、押出コーティングされた物品の押出コーティングは、3g/m<sup>2</sup>、または4g/m<sup>2</sup>、または5g/m<sup>2</sup>、または6g/m<sup>2</sup>の重量を有し、押出コーティングは、[300重量ppm - (200重量ppm × A/B)]の残留溶剤、または[280重量ppm - (200重量ppm × A/B)]の残留溶剤、[260重量ppm - (200重量ppm × A/B)]の残留溶剤を含み、式中、A=開始剤溶液中に存在する、100～150の沸点を有する飽和炭化水素の量であり、B=開始剤溶液中に存在する、100の沸点を有する飽和炭化水素の量である。 10

**【0137】**

本発明の物品は、本明細書に記載の2つ以上の実施形態の組合せを含み得る。

**【0138】**

定義

反対のことが言及されない限り、文脈から默示的に、または当技術分野で慣習的でない限り、全ての部及びパーセントは重量に基づくものであり、全ての試験方法は本開示の出願日現在のものである。

**【0139】**

本明細書で使用される場合、「組成物」という用語は、組成物を含む材料の混合物、ならびに組成物の材料から形成された反応生成物及び分解生成物を指す。 20

**【0140】**

「溶液」という用語は、溶剤に溶解された物質が本質的に均一に分散された混合物を指す。

**【0141】**

「反応混合物」という用語は、1つ以上のモノマーと、重合プロセスに存在するかまたは重合プロセスで形成された、開始剤、連鎖移動剤及び/またはポリマーなどの任意選択的な他の成分との混合物を指す。

**【0142】**

「ポリマー」という用語は、同じかまたは異なるタイプのモノマーを重合することによって調製された化合物を指す。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（微量の不純物をポリマー構造に組み込む場合があるという理解をもって、唯一のタイプのモノマーから調製されたポリマーを指す）、及び以下に定義される「インターポリマー」という用語を包含する。微量の不純物は、ポリマーに及び/またはポリマー内に組み込まれる場合がある。「インターポリマー」という用語は、少なくとも2つの異なるタイプのモノマーの重合によって調製されたポリマーを指す。一般的な用語インターポリマーとしては、コポリマー（2つの異なるモノマーから調製されたポリマーを指す）、及び2つ以上の異なるタイプのモノマーから調製されたポリマーが挙げられる。 30

**【0143】**

「エチレン系ポリマー」または「エチレンポリマー」という用語は、ポリマーの重量に基づいて、重合されたエチレンの大部分の量を含むポリマーを指し、任意選択的に少なくとも1つのコモノマーを含み得る。 40

**【0144】**

「ポリエチレンホモポリマー」という用語は、エチレンから誘導された単位と、0.5重量%未満の他のコモノマーから誘導された単位とを含むポリマーを指し、分岐剤の存在を除外する。

**【0145】**

「エチレン系インターポリマー」または「エチレンインターポリマー」という用語は、インターポリマーの重量に基づいて、大部分の量の重合されたエチレンを含み、少なくとも1つのコモノマーを含む、インターポリマーを指す。「エチレン系コポリマー」または「エチレンコポリマー」という用語は、コポリマー及び唯一のコモノマー（したがって、 50

2つのみのモノマーイブ)の重量に基づいて、大部分の量の重合されたエチレンを含むインターポリマーを指す。

**【0146】**

本明細書で使用される場合、「CTA系」という用語は、重合プロセスにおいて使用される1つ以上のCTA(複数可)のタイプ及び量を指す。

**【0147】**

「CTA」または「連鎖移動剤」という用語は、典型的には、成長するポリマー鎖と反応し、鎖の重合反応を停止し、ポリマー分子の新たな成長を開始する水素原子ドナーを、指す。

**【0148】**

「CTA成分」という用語は、典型的には、CTA及びCTA系中の他の成分を指す。

10

**【0149】**

本明細書で使用される場合、「高圧管状重合プロセス」という用語は、少なくとも1000バール(100MPa)の高圧で少なくとも1つの管状反応器において実行されるフリーラジカル重合プロセスを指す。

**【0150】**

「溶剤」という用語は、別の物質(すなわち溶質)を溶解して、本質的に均一に分散された混合物(すなわち、溶液)を形成することが可能である、物質または物質の混合物を指す。例えば、過酸化物などを含む開始剤系に関して、溶剤は、過酸化物製造プロセス、及び/または過酸化物の輸送に必要な追加の供給源、及び/または重合プロセスへの過酸化物の注入に必要な追加の供給源から生じ得る。

20

**【0151】**

「飽和炭化水素」という用語は、炭素原子間に単結合を有し、炭素原子間に二重結合及び/または三重結合を有しない、炭素及び水素で構成された化合物を指す。

**【0152】**

物質の「沸点」という用語は、液体の蒸気圧が大気圧に等しい温度である。

**【0153】**

本明細書で使用される場合、「入口圧力」または「反応器入口圧力」という用語は、反応器の構成の第1の入口における圧力レベルを指す。

**【0154】**

30

本明細書で使用される場合、「反応器の構成」という用語は、1つ以上の反応器、及び任意選択的に、ポリマーの重合に使用される1つ以上の反応器予熱器を指す。かかる反応器としては、オートクレーブ反応器(複数可)、管状反応器(複数可)、及びオートクレーブと管状反応器との組み合わせが挙げられるが、これらに限定されない。

**【0155】**

「第1のピーク温度」という用語は、第1の反応区域の最高温度を指す。

**【0156】**

本明細書で使用される場合、フリーラジカル開始剤とは、化学的手段及び/または放射線手段によって発生したフリーラジカルを指す。

**【0157】**

40

本明細書で使用される場合、「溶剤中の芳香族含有量」及び類似の句は、典型的には、UVによって測定される、溶剤中の芳香族基の総量を指す。

**【0158】**

本明細書で使用される場合、「溶剤中のナフテン・レベル」という句及び類似の句は、典型的には、ガスクロマトグラフィー及び/または質量分析法によって測定される際の、溶剤中のナフテンの総量を指す。本明細書で使用される場合、「ナフテン」とは、シクロヘキサン、デカリン、及びこれらの化合物のアルキル誘導体を含むが、これらに限定されない、環状アルカンである。

**【0159】**

「引火点」という用語は、化合物が十分な蒸気を放出して空気中で発火する温度を指す

50

。

## 【0160】

「イソ - パラフィン含有量」という用語は、ガスクロマトグラフィー及び / または質量分析法によって測定される際の、ポリマーまたはポリマー生成物中のイソ - パラフィン系アルカンの量を指す。

## 【0161】

「n - パラフィン含有量」という用語は、ガスクロマトグラフィー及び / または質量分析法によって測定される際の、ポリマーまたはポリマー生成物中の n - パラフィン系アルカンの量を指す。

## 【0162】

成分（すなわち、「マイクアップ C T A」など）に関して使用される場合の「マイクアップ」（または「新規（f r e s h）」）という用語は、重合プロセスで転化された及び / または失われた反応物を補うために必要とされる成分を含む、供給流を指す。「非極性 C T A」という用語は、永久双極子を有しない C T A を指す（すなわち、C T A は正の末端部及び負の末端部を有しない）。非極性分子中の電子は、本質的に分子の原子間で等しく共有されている。

## 【0163】

「注入された開始剤（i n j e c t e d i n i t i a t o r）」、「注入された開始剤（i n i t i a t o r i n j e c t e d）」、「注入された開始剤組成物」という用語、及び同様の用語は、典型的には、開始剤溶液の形態で、注入によって重合プロセスへ添加され、開始剤溶液中に存在し得る不純物を含む、フリーラジカル開始剤を指す。

## 【0164】

「高圧分離器」という用語は、反応器を出る混合物をエチレンに富む相とポリマーに富む相とに分離するために使用される分離器（または1つ以上の分離器）を指し、これは20バール～600バールの圧力で動作する。

## 【0165】

「低圧分離器」という用語は、高圧分離器を出るポリマーに富む相をエチレンに富む相とポリマーに富む相とに分離するために使用される、20バール未満の圧力で動作する分離器（または1つ以上の分離器）を指す。

## 【0166】

本明細書で使用される場合、反応物（すなわち、「リサイクルされたエチレン」、「リサイクルされた C T A」）に関する、「リサイクルされた」という用語は、高圧分離器（複数可）及び / または低圧分離器（複数可）でポリマーから分離され、反応器に戻される / 圧縮される未反応の反応物を指す。

## 【0167】

「反応器転化レベル」という用語は、反応器供給流の総重量に対する製造されたポリマーの重量の比を指す。

## 【0168】

「イソ - 脂肪族炭化水素」という用語は、炭素原子間に単結合を有し、ラジカル基の原子間に二重結合及び / または三重結合を有しない、炭素及び水素で構成された非芳香族、分岐状化合物を指す。

## 【0169】

「残留溶剤含有量」という用語は、ペレット化されたポリマー中に残存する溶剤を指す。本明細書で使用される場合、「反応器の構成」という用語は、ポリマーを重合及び単離するために使用される構成要素（デバイス）を指す。かかる構成要素 / デバイスとしては、1つ以上の反応器、二次コンプレッサ、一次コンプレッサ、及びブースタコンプレッサが挙げられるが、これらに限定されない。

## 【0170】

本明細書で使用される場合、「反応区域」という用語は、フリーラジカル、ならびに / またはフリーラジカルへと解離する及び / もしくはフリーラジカルを生成する成分の添加

10

20

30

40

50

によって、重合反応が開始されるか、または再開される、反応区域を指す。典型的には、反応媒体は、反応器の周りのジャケットを通って流れる熱伝達媒体によって加熱及び／または冷却される。反応区域はまた、新規のエチレン、ならびに／またはフリーラジカル、もしくはフリーラジカルへと解離する及び／もしくはフリーラジカルを生成する成分の添加によって開始され得る。

#### 【0171】

本明細書で使用される場合、「第1の反応区域」という用語は、ラジカル、またはラジカルへと解離する及び／もしくはラジカルを生成する成分の添加によって重合が開始される、第1の反応区域を指す。第1の反応区域は、新規の、ならびに／またはリサイクルされたエチレン、ラジカル、及び／もしくはラジカルへと解離する及び／もしくはラジカルを生成する成分の新しい供給物が存在する地点で終了する。10

#### 【0172】

本明細書で使用される場合、「注入点」という用語は、供給流がデバイスに追加される（重合プロセスにおいて使用される）装置の入口の位置を指す。

#### 【0173】

本明細書で使用される場合、「供給物」または「供給流」という用語は、入口で反応区域に添加される新規の及び／またはリサイクルされた成分を指す。供給物は、C T A もしくはエチレンからなり得るか、またはC T A 及び／もしくはエチレンを含み得る。

#### 【0174】

生成物（例えば、「新規のエチレン系ポリマーペレット」、「新規の単離されたエチレン系ポリマーペレット」、「新規のエチレン系ポリマー製品ペレット」）に関して、本明細書で使用される場合、「新規の」という用語は、出荷準備完了の製品とは対照的に、押出機から得られたままの製品を指す。新規の製品（例えば、新規のペレット）は、それらの形成後、周囲条件で24時間未満の古さである。20

#### 【0175】

「出荷準備完了」という用語及び同様の句は、ペレットの形態で、典型的にはヘッドスペースG Cによって測定される際、ポリマーの重量に基づいて、50 ppm以下のエチレンレベルを有するように処理または貯蔵されているポリマーを指す。

#### 【0176】

「基材」という用語は、コーティング、例えば、押出コーティングが適用された表面を指す。基材は、紙、金属、木材、または厚紙を含む、任意の材料であり得るが、これらに限定されない。30

#### 【0177】

「含む（comprising）」、「含む（including）」、「有する（having）」という用語、及びそれらの派生語は、それらが具体的に開示されているか否かにかかわらず、任意の追加の成分、ステップまたは手順の存在を除外することを意図するものではない。いかなる疑いも避けるために、「含む（comprising）」という用語を使用して請求される組成物は全て、それとは反対のことが言及されない限り、ポリマー性か、またはポリマー性ではないかに関わらず、あらゆる追加の添加剤、補助剤、または化合物を含み得る。対照的に、「本質的にからなる（consisting essentially of）」という用語は、操作性に必須ではないものを除いて、あらゆる後続の記載の範囲から、任意の他の成分、ステップ、または手順を除外する。「からなる（consisting of）」という用語は、具体的に列挙されていない任意の成分、ステップ、または手順を除外する。40

#### 【0178】

##### 試験方法

密度：密度測定のための試料を、ASTM D1928に従って調製する。ポリマー試料を190 及び30,000 psiで3分間、次いで21 及び207 MPaで1分間プレスする。測定は、ASTM D792、方法Bを使用して、試料に1時間以内のプレスを行う。50

**【0179】**

メルトイソインデックス：メルトイソインデックス、または $I_2$ 、（グラム／10分またはdg／分）は、ASTM D1238、条件190／2.16kgに従って測定する。 $I_1$ は、ASTM D1238、条件190／10kgで測定する。

**【0180】**

初留点：初留点は、ASTM D86に従って測定する。乾点：乾点は、ASTM D86に従って測定する。

**【0181】**

芳香族含有量：ppm単位の芳香族含有量は、UVによって、及び溶剤の全重量に基づいて測定する。ナフテンレベル：ナフテンレベルは重量%は、ゲルクロマトグラフィー及び／または質量分析法によって測定される。

10

**【0182】**

引火点：引火点は、ASTM D56に従って、または表1、ASTM D93を参照して記述された特定の条件で測定する。

**【0183】**

イソ・パラフィン含有量：イソ・パラフィン含有量は重量%は、ゲルクロマトグラフィー及び／または質量分析法によって測定される。n-パラフィン含有量：n-パラフィン含有量は重量%は、ゲルクロマトグラフィー及び／または質量分析法によって測定される。

**【0184】**

20

ペレット数：秤量皿（VWR Internat.社製または同等のもの）を化学天秤（Mettler Toledo Inc.社製または同等のもの）上で風袋として差し引く。薬さじ（VWR Internat.社製または同等のもの）を使用して、2.00±0.10グラムのペレットを皿に入れて計量する。重量Wは、グラムで測定される。次いで、同じペレットを平らな表面上に広げ、ペレットの数Nを数える。ペレット数CPG（1グラム当たりの数）を、 $CPG = N / W$ として計算する。

**【0185】**

G' - 方法（500Pa、170のG'での）：G'測定において使用される試料を、圧縮成型ブラークから調製する。アルミニウム箔片をバックプレート上に置き、鋳型または型をバックプレートの上部に置く。およそ12グラムの樹脂を型に入れ、第2のアルミニウム箔片を樹脂及び型の上に置く。次いで、第2のバックプレートをアルミニウム箔の上部に置く。1セット全体を圧縮成型プレスに入れ、以下の条件：150、10バールの圧力で3分、続いて150、150バールで1分間、続いて150バールで「1.5分」急冷して室温まで冷却する。25mmのディスクを圧縮成型されたブラークから打ち抜く。このディスクの厚さは、およそ2.0mmである。

30

**【0186】**

G'を測定するレオロジー測定は、170の窒素環境下で、10%のひずみで行う。打ち抜いたディスクを、少なくとも30分間、170で予熱されたARES-1（Rhometrics SC）レオメータオープン内に位置する2つの「25mm」平行プレートの間に置き、「25mm」の平行プレートの間隙を、1.65mmまでゆっくりと低減する。次いでこれらの条件で、試料を正確に5分間維持する。次いで、オープンを開き、余分な試料をプレートの縁の周りで注意深く切り取って、オープンを閉じる。試料の貯蔵弾性率及び損失弾性率を、100~0.1rad/s（0.1rad/sで500Pa未満のG'値を得ることができる場合）、または100~0.01rad/sの減少する周波数掃引に従って、小振幅の振動剪断によって測定する。各周波数掃引に対して、周波数ディケード当たり10ポイント（対数的に間隔を置いた）を使用する。

40

**【0187】**

データを、対数-対数スケールでプロットする（G'（Y軸）対G''（X軸））。Y軸スケールは、10~1000Paの範囲を網羅し、一方でX軸スケールは、100~1000Paの範囲を網羅する。Orchestratorソフトウェアを使用して、（ま

50

たは少なくとも4つのデータポイントを使用して) G' ' が 200 ~ 800 Pa である領域のデータを選択する。データを、近似経験式 (fit equation)  $Y = C_1 + C_2 \ln(x)$  を使用して、対数多項式モデルに近似させる。Orchestrator ソフトウェアを使用して、500 Pa に等しい G' ' での G' を補間によって測定する。

### 【0188】

連鎖移動活性：連鎖移動活性及びコモノマー反応性スキームのデータは、以下に記載されている：P Ehrlich, G. A. Mortimer, Fundamentals of the free radical polymerization of ethylene, Adv. Polymer Sci., Vol 7, 386 - 448 (1970); G. Mortimer, Journal of Polymer Science: Part A-1; Chain transfer in ethylene polymerization; Vol. 4, p 881 - 900 (1966); G. Mortimer, Journal of Polymer Science: Part A-1, Chain transfer in ethylene polymerization. Part IV. Additional study at 1360 atm and 130 °C; vol 8, p 1513 - 1523 (1970); G. Mortimer, Journal of Polymer Science: Part A-1, Chain transfer in ethylene polymerization. Part V. The effect of temperature; vol 8, p 1535 - 1542 (1970); G. Mortimer, Journal of Polymer Science: Part A-1 Chain transfer in ethylene polymerization Part V. The effect of pressure, vol 8, p 1543 - 1548 (1970); and G. Mortimer, Journal of Polymer Science: Part A-1, Chain transfer in ethylene polymerization VII. Very reactive and depletable transfer agents, vol 10, pp. 163 - 168 (1972).

### 【0189】

#### 【表A】

表A: 130°C 及び 1360 気圧でモルティマー (Mortimer) によって測定された Cs 値

CTA	Cs	CTA	Cs	CTA	Cs	CTA	Cs
メタン	0.0000	シクロヘキサン	0.0095	n-ブタン	0.005	アセトン	0.0168
tert-ブタノール	0.0001	メチルシクロロヘキサン	0.011	2, 2, 4-トリメチルペンタン	0.0064	ブテン-1	0.047
エタン	0.0006	プロピレン	0.0122	n-ヘキサン	0.0067	MEK	0.06
メタノール	0.0021	n-デカン	0.0124	イソブタン	0.0072	プロピオニアルデヒド	0.33
プロパン	0.00302	n-トリデカン	0.0135	n-ヘプタン	0.008		
酢酸エチル	0.0045	イソプロパノール	0.0144				

### 【0190】

排気及び体積流の測定：排気速度の測定は、プラントロール (Prandtl ohr) 及び微圧計 (BAFU Emission Measurement Recommendation, 2013 Chapter 3.1.3) を用いて行う。排気温度は、NiCr/Ni - 熱電対を用いて実行する。体積流の測定は、測定点 350 mm 及び面積 1.159 m<sup>2</sup> の直径を有するパイプで行う。空気中の水分量は、電子湿度センサーを有

20

30

40

50

する Firma Rotronic, Typ HygroPal m - HP 22 - A を使用して測定する。全ての濃度データは、通常の条件下(0、1013ミリバール)での乾燥気体に関連する。排気及び体積蒸気測定の結果を以下の表4に提供する。

#### 【0191】

【表4】

表4:

T (°C)	b (ミリ バール)	Δ p (ミ リバ ール)	f * (kg /m <sup>3</sup> <sub>n.t</sub> )	v (m /秒)	V <sub>b</sub> (m <sup>3</sup> /h <sub>b</sub> )	V <sub>n.t</sub> (m <sup>3</sup> /h <sub>n.t</sub> )	V <sub>n.tr</sub> (m <sup>3</sup> /h <sub>n.tr</sub> )
35	972	-2.6	0.008	2.5	1500	1200	1200 ±300

T = 排気流中の気体温度。b = 外部環境圧力。Δ p = 排気管の圧力差。f = (0°C、1013ミリバール) 乾燥状態に正規化された含水量。v = 気体速度。V<sub>b</sub> = 標準的試験条件下での気体体積流。V<sub>n.t</sub> = 通常の(0°C、1013ミリバール) 湿った状態に正規化された気体体積流。V<sub>n.tr</sub> = 通常の(0°C、1013ミリバール) 乾燥に正規化された気体体積流。

#### 【0192】

G C / M S フィンガーブリント用のサンプリング：直列に接続されたシリカゲル及び活性炭吸収試験管を通して、0.5 l / 分で10分間排気を吸引する。管をG C / M S 分析試験法で分析するまで、管を気密にし、アルミニウム箔に包み、冷凍庫に-20で貯蔵する。

#### 【0193】

全有機炭素の連続測定用の気体サンプリング：前述のように排気管に開けられたサンプリング孔を通して排気管に入れたテフロン(登録商標)プローブを使用する。全長を180に加熱されたテフロン(登録商標)パイプは、排気をフレームイオン化検出器へ誘導している。排気は、有機炭素の定量測定のために、フレームイオン化検出器(FID)に直接注入される。

#### 【0194】

全有機炭素の測定方法：排気中の有機炭素の測定は、スイス連邦環境局(Swiss Federal Office for the Environment)の定置式プラントでの空気汚染測定(BAFU emission measurement recommendation, 2013 Chapter 7.2)に従って行われる。Fa. Kull社製タイプJUM VE-7のFID検出器を、プロパン(C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>)を用いて較正した。結果は、mg C / m<sup>3</sup>で表される全炭素濃度(有機C)として報告する。測定率は、0~100 ppmである(制御ガスのプロパン(C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>)は、合成空气中で8.9 ppmを示す)。純窒素を用いて、ゼロ有機炭素に対して較正を行った。

#### 【0195】

全有機物排出量：全有機物排出量は、フレームイオン化検出器(FID)を用いて測定する。FIDは、mg / m<sup>3</sup>で表される、有機結合された炭素の連続的な全濃度を測定する。ガス試料は、水素含有燃料ガス及び空気からの炎で燃焼される。炎の導電率は、電圧下の2つの電極を通る電流の流れとして測定される。信号は、炎で燃焼された炭素原子の量に比例する。

#### 【0196】

##### 実験的

##### MHE - GC

マルチヘッドスペース抽出ガスクロマトグラフィー(MHE - GC)を適用して、LDPE試料の揮発性レベルを調査する。MHEは、ここでは、試料中の揮発性物質を分離し、定量化するためにGC装置に取り付けられる。MHE条件：MHEは、Perkin Elmer Instruments, Zaventem, Belgiumより入手したPerkin Elmer Turbomatrix 16 instrumentを用いて行う。MHEでは、抽出温度は205であり、針及び移送ラインを210に保持

10

20

30

40

50

した。抽出時間は45分であった一方で、注入、加圧及び回収時間は、それぞれ0.06分、0.5分、及び0.2分であった。MHE実験を、試料ごとに3回の抽出を行う、一回の穿刺モードで行った。加圧ガスとしてヘリウムガスを19.6psiで使用した。

#### 【0197】

GC条件：GC分離は、Perkin Elmer Instruments, Zaventem, Belgiumより入手したPerkin Elmer Auto System XL GC instrumentで行った。分離を、30m CP-Sil 8 CBカラム(0.25mmの内径及び1ミクロンの固定相粒子サイズを有するAgilent technologiesより入手した部品番号CP8771)で実現した。注入口を、220の温度に保持した。14psiのヘリウムをキャリアガスとして使用し、スプリット及び出口をそれぞれ2mL/分、及び35~40mL/分に設定した。オーブンの温度は、最初は60で5分間一定に保持し、その後20/分の速度で250まで上昇させ、6分間一定に保持した。フレームイオン化検出器(FID)を分析に使用し、250の温度に設定した。水素流速及び空気流速を、それぞれ35mL/分及び350mL/分に設定した。得られたクロマトグラムを、ThermoFischer Scientific, Netherlandsより入手したATLASソフトウェアパッケージを用いて再評価した。

#### 【0198】

試料の貯蔵と調製：試料を、部品番号B010426の22mLのバイアルに調製し、Perkin Elmer, Groningen, Netherlandsより入手した部品番号4000022のPTFE/シリコーンライナースプリング及びキャップを用いて蓋をした。サンプリング重量は、バイアル当たり240~260mgであった。BHT(Sigma Aldrich社製)またはIRGANOX 1330(BASF社製)を、バイアル毎に10~15mgを添加する添加剤として使用した。添加剤は、試料中の溶剤のタイプによって選択した。

#### 【0199】

試料中の残留溶剤の計算：MHE法は、動的な気体抽出法であり、段階的に実行され、各抽出ステップで均衡状態を確立する。数学的な推定により、元の試料における対象の化合物の量に比例する合計ピーク面積を得ることができる。最低3回の注入が必要であり、これらの注入の減少するピーク面積を使用して、「合計ピーク面積」(TPA)を計算する。TPAは、以下の式によって計算することができ、

#### 【0200】

#### 【数1】

$$TPA = \frac{A_1}{1 - e^{-k}}$$

#### 【0201】

式中、A1=ピークは最初の注入のものであり、K=MHE曲線の勾配である。

#### 【0202】

上記の式を使用して、注入回数及び領域の1nとの間の線形相関を構成する。このTPAは、マトリックスに依存しない。上記TPAを用いて器具を較正するために、およそ1gの対象の溶剤を含有する溶液を、25mLの塩化メチレン中に調製する。信頼性の高い較正ラインを得るために、少なくとも3つの異なるレベルの溶剤を分析し、2~10マイクロリットル(μL)の3つの体積量をヘッドスペースのバイアルに注入し、分析する。これらのデータに基づいて、TPAと溶剤の量との間に較正ラインを引く。次いで、この較正曲線の勾配(S)は、次式により試料中の残留溶剤レベル「TPAU」を示す：試料中の残留溶剤濃度

#### 【0203】

## 【数2】

$$(p p m) = \frac{TPAu}{S} * 1/w,$$

## 【0204】

式中、TPAu = 未知の試料の合計ピーク面積；S = 較正曲線の勾配(μgr/数)；及びW = 採取重量(グラム)。較正のために使用される対象の溶剤は、プロセスにおいて使用される溶剤と同じである。

## 【0205】

下記の表5に、実施例及び比較例で使用した溶剤を列挙する。表6及び7は、実施例及び比較例の反応器及び反応器条件について記載する。表8は、製造されたエチレン系ポリマーの特性について記載する。

## 【0206】

## 【表5】

表5:

溶剤	初留点(℃) (A S T M D 8 6)	乾点(℃) (A S T M D 8 6)	引火点(℃)	20℃での蒸気圧(k P A)	芳香族含有量 (重量 - p p m)	イソパラ フィン含有量(重 量%)	n-パラ フィン含有量(重 量%)	ナフテ ン含有量(重 量%)	合計脂 肪族含 有量(重 量%)
E x x s o 1 n-ヘキ サン	6 6	6 9	< 0	-	1 0	< 1	> 9 9	< 1	> 9 9
E x x s o 1 n-ヘプ タン	9 4	9 8	< 0	5	1 0	< 1	> 9 9	< 1	> 9 9
I s o p a r C	9 8	1 0 4	< 0	5	1 0	> 9 9	< 1	< 1	> 9 9
2, 2, 4-トリ メチルペ ンタン	9 9	9 9	< 0	5	-	> 9 9	< 1	< 1	> 9 9
I s o p a r E	1 1 4	1 3 9	7	2	1 0	> 9 9	< 1	< 1	> 9 9
n-オク タン	1 2 5	1 2 6	1 3	1. 5	-	< 1	> 9 9	< 1	> 9 9
n-デカ ン	1 7 4	1 7 4	4 6	0. 2	-	< 1	> 9 9	< 1	> 9 9
イソドデ カン	1 7 6	1 9 2	4 5	-	< 1	> 9 9	< 1	< 1	> 9 9
I s o p a r H	1 8 0	1 8 8	5 4	0. 0 7	1 0	> 9 9	< 1	< 1	> 9 9
S p i r d a n e D 6 0	1 8 7	2 1 9	6 7	0. 0 4	< 2 0	< 7 0	< 7 0	> 1 0	> 9 9

## 【0207】

10

20

30

40

【表6】

表6：反応器条件

E x	M I (d g /分)	スループ ット (t /時)	反応器 転化率 (重 量%)	入口圧 力 (バ ール)	R x 区 域 (#)	エチレン供 給分布 (重 量%)	T P 1 (°C)	入口圧力/ T P 1 (バ ール/°C)	平均T P (°C)
C E 1	4.1	56	31.9	2100	3	50/39/11	337	6.23	324
I E 1	3.9	45	30.1	2250	4	54/46/0/0	320	7.03	314
C E 2	2.03	45	27.7	2600	4	50/50/0/0	240	10.83	280
C E 3 *	4.9	不明	不明	2500	不明	不明	310	8.06	310
C E 4 * *	5.3	27	34.5	2500	3	100/0/0	316	7.91	296

\*実施例IとしてWO 2006/094723に記載のように調製 \*\*実施例BとしてWO 2013/178242に記載のように調製

【0208】

【表7】

10

表7：他の反応器及びプロセス条件

実施例	CTA系	P Aメイ クアップ (k g/ 時)	t P E当た りPA のk g	溶剤タ イプ	溶剤使 用量 (k g /時)	t P E当 たり溶剤の k g	L P S 圧力 (バー ル)	H P S 圧力 (バー ル)	H P S温度 ポリマー (°C)
C E 1	PAのみ	11.9	0.67	S p i r d a n e D 6 0	35.5	1.99	1.53	225	248
I E 1	PAのみ	10.7	0.79	I s o p a r E	38.4	2.83	1.5	206	242
C E 2	PAのみ	45.4	3.64	I s o p a r E	22.2	1.78	1.5	213	240

【0209】

20

30

【表 8】

表 8 : 製品の特性

実施例	M I (d g /分)	G' (P a)	G' 要 求され る限界 (c l a i m b o u n d a r y) (P a)	ペレッ ト数 (#/ グラ ム)	試料表における ポリマー中の残 留溶剤 (重量— p p m*)	出荷準備完了のポ リマー中の残留溶 剤 (重量—p p m *)
C E 1	4.1	137	121.9	31		1000±100
I E 1	3.9	140	122.1	31	400±40	≤3 10 <sup>2</sup>
C E 2	2.03	89	124.5	31	275±25	≤2 10 <sup>2</sup>
C E 5 - S a b i c N e x C o a t 5	4.9	149	120.9	該当な し	該当なし	該当なし
C E 6 - B o r e a l i s C T 7 2 0 0	5.3	128	120.4	該当な し	該当なし	該当なし

\* ポリマー試料 (ペレット) 重量に基づいた重量—p p m、1 グラム当たりのペレット数 N A = 該当なし

## 【0210】

## 比較例 C E 1 に使用されるフロー図の説明

図 1 は、比較 C E 1 を製造するために使用される管状反応器を有する高圧重合プロセスの略系統図を示す。新規のエチレンメイクアップの流れ(1)は、一次コンプレッサシステムによってブースタの出口と一緒に圧縮され、流れ(3)を生じる。流れ(3)は、高圧リサイクル流(19)と合流し、ライン(5)を通じて反応器の前部(9)に供給するハイパー・コンプレッサ部に供給される。側流(8)に供給するハイパー・コンプレッサ部は、ライン(4)を通じてエチレン供給を受ける。ライン(8)によって供給されたエチレンは、ライン(20)及び(21)を通って反応器の側面に分配される。ライン(4)は、ライン(18)からエチレン供給を受ける。C T A は、ライン(22)を通じて供給される。流れ(2)は、流れ(3)と合流する。ハイパーは、高圧管状反応器(反応器)に供給するのに十分なレベルまでエチレン供給流を加圧する。流れ(6)及び/または流れ(7)は、C T A 供給を表す。反応器システムに関する情報は、後の本文に見出すことができる。反応器では、フリーラジカル開始系の補助を得て重合が開始され、各反応区域の入口で注入及び/または活性化される。各反応区域の最高温度は、各反応区域の開始時の開始系の濃度及び/または供給量を調節することによって設定点で制御される。反応を終了し、複数の冷却ステップを適用した後、反応混合物を、(10)で減圧及び/または冷却し、H P S で分離し、流れ(11)で L P S に移送し、さらに(12)で処理する。L P S 中の除去されたエチレン(13)は、ブースタに供給され、そこで圧縮中に、溶剤、潤滑油、及び他のものなどの凝縮物が収集され、流れ(14)を通して除去される。ブースタの出口は、メイクアップエチレン流(1)と合流して、一次コンプレッサによってさらに圧縮される。このプロセス略系統は、C E 1 の重合に使用されている。プロセス条件は、表 6 及び 7 に見出されることがある。各開始剤注入点で使用される開始剤としては、T R I G O N O X 3 0 1 、ジ-t-ブチルペルオキシド、及び/またはt-ブチルペルオキシ-2-ヘキサノエートを含む。

## 【0211】

## 本発明の実施例 1 及び比較例 2 に使用したフロー図の説明

図 2 は、本発明の実施例 1 及び比較例 2 を製造するために使用される管状反応器を有する高圧重合プロセスの略系統図を示す。新規のエチレンメイクアップの流れ(1)は、一次コンプレッサシステムによってブースタの出口と一緒に圧縮され、流れ(2)を生じる

10

20

30

40

50

。流れ(2)は、高圧リサイクル流(18)と合流し、ライン(19)及び(5)を通じて反応器の前部(9)に供給するハイパー・コンプレッサ部に供給される。側流(8)に供給するハイパー・コンプレッサ部は、ライン(4)を通じてエチレン供給を受ける。ライン(8)によって供給されたエチレンは、ライン(20)を通じて反応器の側面に分配される。ライン(4)は、ライン(18)からエチレン供給を受ける。ハイパーは、高圧管状反応器(反応器)に供給するのに十分なレベルまでエチレン供給流を加圧する。流れ(6)及び/または流れ(7)は、C T A供給を表す。反応器システムに関する情報は、後の本文に見出されることがある。反応器では、フリーラジカル開始系の補助を得て重合が開始され、各反応区域の入口で注入及び/または活性化される。各反応区域の最高温度は、各反応区域の開始時の開始系の濃度及び/または供給量を調節することによって設定点で制御される。反応を終了し、複数の冷却ステップを適用した後、反応混合物を、(10)で減圧及び/または冷却し、図1に上述したように分離する。このプロセス略系統は、IE 1の重合に使用されている。プロセス条件は、表6及び7に見出されることができる。

#### 【0212】

各開始剤注入点で使用される開始剤は、t - ブチルペルオキシドピバレート、ジ - t - ブチルペルオキシド、t - ブチルペルオキシアセテート、及び/またはt - ブチルペルオキシ - 2 - ヘキサンオエートを含む。

#### 【0213】

##### 押出コーティングラインの説明

押出コーティングされた物品を形成するための押出は、最大350 kg / 時のポリマー出力を有する押出機を備えた平らで幅広のスリットダイ(幅0.8 m)を有する1990年構造の、E R - W E - P A , Maschinenfabrik Erkrath N r . 7 2 3 7 押出コーティングラインで行われた。溶融ポリマーは、260 ~ 340 の温度、エアギャップが250 mmであり、切断が10 mmに設定されたダイを退出する。溶融ポリマーは、クラフト紙基材上にコーティングされて押出コーティングを形成し、温度15 の冷却ロールによって冷却される。排気蒸気は、フラットダイの両側で収集され、中央排気管内へと誘導される。

#### 【0214】

##### サンプリング / 測定ポイントの位置

ベンチレータの手前に位置する水平の主排気管(直径45 mm)に、(2 × 直径6.5 mm、1 × 直径15 mm、1 × 直径10 mm、及び1 × 直径5 mm)の6個の穴を開ける。直径6.5 mmを有する2つの穴は、シリカゲルを含む試料を取り込むために使用され、直列に接続された活性炭試験管は、0.5 l / 分の抽出速度を有する。全ての試行用の押出材料の温度は、320 である。コーティングされたクラフト紙基材は、60 g / m<sup>2</sup> である。各材料について、4回の試行が行われる。押出コーティングラインのライン速度及びコーティング重量は、以下の表9に従って4つの試行のそれぞれで変動する。

#### 【0215】

10

20

30

## 【表9】

表9:

材料	ライン速度 (m/分)	コーティング 重量 (g/m <sup>2</sup> )	O r g. C *** (mg C/m <sup>3</sup> )	O r g. C *** (g/時)	温度 (°C)
C E 1	3 0 0	2 5	7 8	9 6	
I E 1	3 0 0	2 5	3 4	4 7	3 3
I E 1	1 0 0	7 5	2 7	3 7	3 2
C E 6 - B o r e a l i s C T 7 2 0 0 *	3 0 0	2 5	7 4	1 0 3	3 2
C E 5 - S a b i c N e x C o a t 5 **	3 0 0	2 5	4 3	6 1	3 2

\*GCプロファイルによって測定される際、過酸化物希釈溶剤の溶剤として使用されるイソデカン。  
\*\*GCプロファイルによって測定される際、過酸化物希釈溶剤の溶剤として使用される通常のアルカン混合物（例えば、NORPAR）。 \*\*\* VOC測定の標準偏差は±20である。

## 【0216】

表10は、押出コーティングプロセスの異なる段階において押出コーティングに使用されるポリマーの特性をまとめたものである。

## 【表10】

表10：押出コーティングポリマーの溶剤レベル

実施例	溶剤タイプ	試料表からのポリマーの溶剤レベル (重量-ppm)	出荷準備完了のポリマーの溶剤レベル (重量-ppm)	コーティングラインでのポリマーの推定溶剤レベル (重量-ppm)	VOC 測定値 (g/ 時)	煙の寄与 (g/ 時)	溶剤放 出量 (g/ 時)
C E 1	S p i r d a n e D 6 0	≥ 1 1 0 0	≥ 1 0 0 0	1 0 0 0 ± 1 0 0	9 6	2 3	7 3
C E 7	I S O P A R E	1 0 0	7 5	5 0 ± 2 5	2 9	2 3	6 . 0
I E 1	I S O P A R E	4 0 0	3 0 0	2 0 0 ± 1 0 0	4 7	2 3	2 4

## 【0217】

C E 7 は、オートクレーブ反応システムで作製された押出コーティング製品である。製品は、分離及び／または押出ステップにおいて、1.0バール未満の圧力条件に曝されている。この製品がこの押出コーティング研究に加えられた目的は、高温押出コーティングプロセス中に形成された煙粒子のVOC測定値への寄与のベースラインを構築することであった。VOC測定値は、出発ポリマー中の残留溶剤からの寄与と押出コーティングプロセスで形成された煙粒子との合計である。適用される圧力条件及び材料の長いページ／貯蔵寿命により、C E 3 は、極端に低い残留溶剤レベルを有し、測定されたVOCの大部分は押出コーティングプロセス中に形成された煙に由来する。300m/分、320 及び 325kg/時のポリマー出力で実施される全ての押出コーティングは、同じ煙レベルを生成し、したがって、測定されたVOCレベルに対して1時間当たりのグラム数で同じ寄与を有すると思われる。C E 7 及び I E 1 の表10におけるデータは、煙レベルのVOCレベルに対する寄与を計算するために、及びさらに、押し出されるポリマー中の残留溶剤レベルと全体的なVOCレベルの寄与との間の式を導出するために使用されている。23g/時のVOCレベルへの煙の寄与は、除去された溶剤のg/時に対する、C E 1 、Sabic NexCoat 5 (C E 5 ) 及び Borealis CT 7 2 0 0 (C E 6 ) のVOCデータを分析するために使用されている(表11及び12参照)。Borealis CT 7 2 0 0 (C E 6 ) の場合、2行が表11に示されている。第1列では、除

10

20

30

40

50

去された溶剤の%は、CE1と類似すると思われる。他の列では、除去された溶剤の%は、使用される溶剤のより高い揮発性を評価するために、22.5%～27%に増加される。

【0218】

図3は、比較例、Sabic NEXCoat 5(CE5)及びBorealis CT7200(CE6)の分析されたVOC含有量のGC図を示す。CE1は、残留開始剤の希釈溶剤としてSpirdane D60を含有する。Spirdane D60は多成分溶剤であり、その成分は12～15分の保持時間範囲で寄与する。

【0219】

Sabic NEXCoat 5(CE5)は、<sup>10</sup> 残留開始剤の希釈溶剤としてn-C<sub>10</sub>～n-C<sub>14</sub>の混合物を含有する(11～14分の保持時間の3つの別個のピークを参照)。

【0220】

Borealis CT7200(CE6)は、残留開始剤の希釈溶剤としてイソドデカンを含有し、これは大部分が単一成分の溶剤である(10～11分の保持時間の大きなピークを参照)。

【0221】

【表 1-1】

表 1-1

実施例	ポリマー出力(kg/時)	ライン速度(m/分)	コーティング前の残留揮発性物質(重量-pm)	ポリマーラインに存在する溶剤(g/時)	VOC測定値(g/時)	コーティング重量(g/m <sup>2</sup> )	煙(g/時)	除去された溶剤(g/時)	除去された溶剤(%)	ポリマーコーティング中に存在する溶剤(g/時)	ポリマーコーティング中に存在する溶剤(重量-pm)
CE 1	325	300	1000	325	96	25	23	73	22.5	252	775
	325	300	200	65	47	25	23	24	36.9	41	126
IE 1	325	150	200	65	39	50	23	16	24.6	49	151
	325	100	200	65	37	75	23	14	21.5	51	157
CE 6-B oreal is CT 7200	325	300	1096	356	103	25	23	80	22.5	276	850
CE 6-B oreal is CT 7200	325	300	913	297	103	25	23	80	27.0	217	667
CE 5-Sabica Nexto at 5	325	300	521	169	61	25	23	38	22.5*	131	404

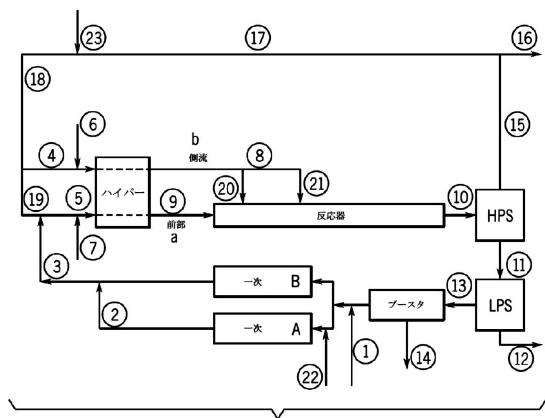
\*: 使用済み溶剤の類似性のため、除去された溶剤の%は、CE 1に類似するとと思われる。

【0222】

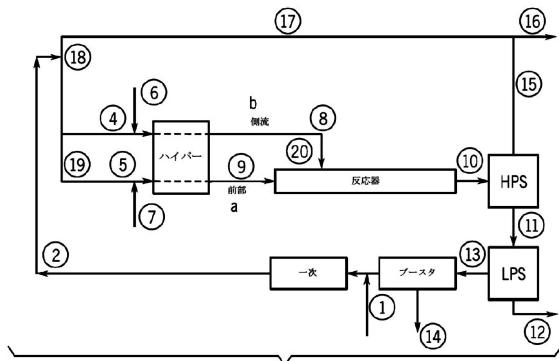
【表 1 2】

実施例	ポリマ ー出力 (kg /時)	ライン速 度(m/ 分)	コートイ ング前 の残留揮 発性物質 (重量 - ppm)	ポリマー 中に存 在する溶 剤(g/ 時)	VO C測 定値 (g/ 時)	ウェブの 厚さ(g/ m <sup>2</sup> )	煙 (g/ 時)	除去さ れた溶 剤(g/ 時)	除去さ れた溶 剤(%)	ポリマーコ ートイ ング中 に存 在す る溶 剤(g /時)	ポリマーコ ートイ ング中 に存 在す る溶 剤(重 量 - ppm)
CE 1	325	300	1000	325	96	25	23	73.0	22.5	252	775
50%C E 1 + 5 0% I E 1	325	300	600	195	71.5	25	23	48.5	24.9	147	451
25%C E 1 + 7 5% I E 1	325	300	400	130	59.25	25	23	36.25	27.9	94	288
I E 1	325	300	200	65	47	25	23	24.0	36.9	41	126

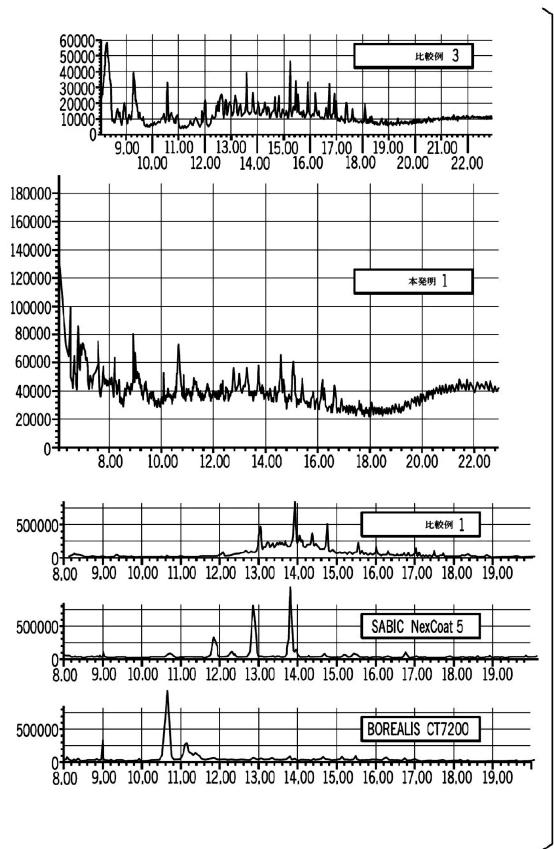
【図1】



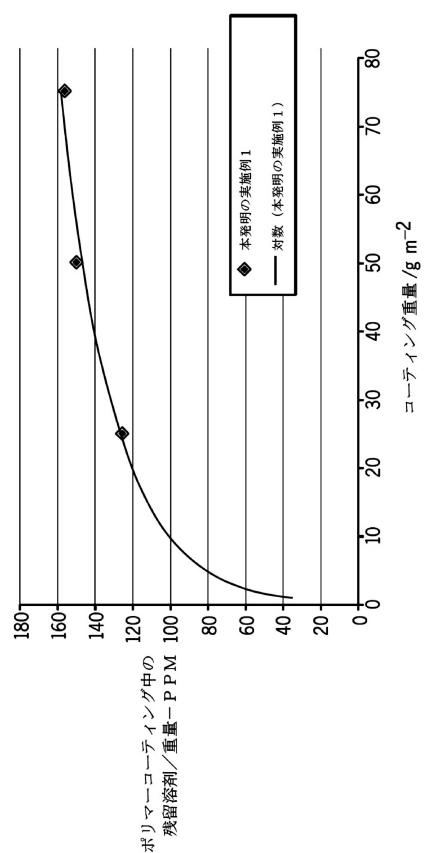
【図2】



【図3】



【図4】



---

フロントページの続き

(74)代理人 100104282  
弁理士 鈴木 康仁

(72)発明者 コーネリス・エフジェイ・デン・ドエルダー  
オランダ王国 テルネーゼン 4530 エイエイ ヘルベルト・エイチ・ドウウェフ 5 ピー  
.オー.ボックス 48

(72)発明者 ステファン・ヒンリッチ  
オランダ王国 テルネーゼン 4530 エイエイ ヘルベルト・エイチ・ドウウェフ 5 ピー  
.オー.ボックス 48

(72)発明者 エヴァ - マリア・クプシュ  
スイス連邦 ホルゲン 8810 バッハトーベルストラッセ 3

(72)発明者 オットー・ジェイ・バービー  
オランダ王国 テルネーゼン 4530 エイエイ ヘルベルト・エイチ・ドウウェフ 5 ピー.  
.オー.ボックス 48

(72)発明者 ラジエシ・ピー・パラドカー  
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 ハーバート・エイチ・ダウ・ビルディング 3エイ154

(72)発明者 パーナード・エイ・フェール  
スイス連邦 ホルゲン 8810 バッハトーベルストラッセ 3

(72)発明者 カメーロ・デクレット・ペレス  
アメリカ合衆国 テキサス州 77541 フリーポート ノース・プラゾスポーツ・ブルバ  
ド 2301

審査官 久保 道弘

(56)参考文献 特表2017-500406(JP, A)  
国際公開第2015/100351(WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F 2/38 - 2/42  
C08F 10/00 - 10/14  
C08F 110/00 - 110/14  
C08F 210/00 - 210/18  
C08F 6/00 - 6/28  
C08F 2/01