

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7601786号
(P7601786)

(45)発行日 令和6年12月17日(2024.12.17)

(24)登録日 令和6年12月9日(2024.12.9)

(51)国際特許分類	F I	
C 0 8 L 23/06 (2006.01)	C 0 8 L 23/06	
C 0 8 K 5/098(2006.01)	C 0 8 K 5/098	
C 0 8 K 3/36 (2006.01)	C 0 8 K 3/36	
C 0 8 J 5/18 (2006.01)	C 0 8 J 5/18	C E S
B 6 5 D 65/02 (2006.01)	B 6 5 D 65/02	E
請求項の数 10 (全37頁)		

(21)出願番号	特願2021-561807(P2021-561807)	(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 4 8 6 7 4 , ミッドランド , エイチ エイチ ダウ ウェイ 2 2 1 1
(86)(22)出願日	令和2年5月1日(2020.5.1)	(74)代理人	100092783 弁理士 小林 浩
(65)公表番号	特表2022-531089(P2022-531089 A)	(74)代理人	100095360 弁理士 片山 英二
(43)公表日	令和4年7月6日(2022.7.6)	(74)代理人	100120134 弁理士 大森 規雄
(86)国際出願番号	PCT/US2020/031151	(72)発明者	ヘイシュ、アンドリュウ ティー . アメリカ合衆国 テキサス州 7 7 5 6 6 レーク ジャクソン , エイブナー ジャク 最終頁に続く
(87)国際公開番号	WO2020/223688		
(87)国際公開日	令和2年11月5日(2020.11.5)		
審査請求日	令和5年4月19日(2023.4.19)		
(31)優先権主張番号	62/842,253		
(32)優先日	令和1年5月2日(2019.5.2)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	米国(US)		

(54)【発明の名称】 ポリエチレン系組成物、ならびにそれらを含むフィルムおよび物品

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

包装用途に好適なポリエチレン系組成物であって、

(a) 前記ポリエチレン系組成物の総重量に基づいて、少なくとも97重量%のポリエチレン組成物であって、

(i) $0.935 \sim 0.947 \text{ g/cm}^3$ の範囲の密度および 0.1 g/10分 未満のメルトインデックス (I_2) を有する、25～37重量パーセントの第1のポリエチレン画分と、

(i i) 63～75重量パーセントの第2のポリエチレン画分と、を含む、ポリエチレン組成物と、

(b) 前記ポリエチレン系組成物の総重量に基づいて、90～540ppmの1,2-シクロヘキサジカルボン酸のカルシウム塩と、を含み、

前記ポリエチレン組成物が、 ^{13}C NMR を使用して測定した場合、1,000個の炭素原子あたり 0.10 未満の分岐を有し、前記ポリエチレン系組成物の密度が、少なくとも 0.965 g/cm^3 であり、前記ポリエチレン系組成物のメルトインデックス (I_2) が、 $0.5 \sim 1.0 \text{ g/10分}$ である、ポリエチレン系組成物。

【請求項2】

前記ポリエチレン組成物が、 $0.940 \sim 0.947 \text{ g/cm}^3$ の範囲の密度を有する、25～37重量パーセントの前記第1のポリエチレン画分と、 0.970 g/cm^3 以上の密度を有する、63～75重量パーセントの前記第2のポリエチレン画分と、を含

む、請求項 1 に記載のポリエチレン系組成物。

【請求項 3】

前記ポリエチレン系組成物の前記メルトインデックス (I₂) が、2.5 g / 10 分以下である、請求項 1 または請求項 2 に記載のポリエチレン系組成物。

【請求項 4】

前記第 2 のポリエチレン画分の前記メルトインデックス (I₂) 対前記第 1 のポリエチレン画分の前記メルトインデックス (I₂) の比が、少なくとも 1,000 である、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載のポリエチレン系組成物。

【請求項 5】

前記ポリエチレン系組成物が、2.0 未満のゼロ剪断粘度比を有する、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載のポリエチレン系組成物。

10

【請求項 6】

前記組成物の総重量に基づいて、45 ~ 360 ppm の量の脂肪酸金属塩をさらに含む、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載のポリエチレン系組成物。

【請求項 7】

前記組成物の総重量に基づいて、75 ~ 800 ppm の量のシリカをさらに含む、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載のポリエチレン系組成物。

【請求項 8】

前記ポリエチレン組成物が、100 万個の炭素あたり 2.5 未満の非ビニル不飽和を有する、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載のポリエチレン系組成物。

20

【請求項 9】

請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載のポリエチレン系組成物を含むフィルム。

【請求項 10】

請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載のポリエチレン系組成物を含む物品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリエチレン系組成物、そのようなポリエチレン系組成物を含むフィルム、およびそのようなポリエチレン系組成物を含む物品に関する。

【0002】

導入部

食品包装などのいくつかの包装は、外部環境から内容物を保護し、より長い有効期間を促進するように設計されている。かかる包装は、多くの場合、低い酸素透過率 (OTR) および水蒸気透過率 (WVTR) を有するバリアフィルムを使用して構築される。しかしながら、バリア特性のバランスを保つ上で、例えば、漏出を避けるための包装の統合性もまた考慮される。

30

【0003】

長年にわたり、フィルム産業は様々な技術によって水蒸気透過率を低下させるよう努めてきた。これらのうちのいくつかは、例えば、US 特許第 5,562,905 号、EP 0799274 B1、WO 01/70827、および WO 2005/090464 (A1) に記載されている。他のアプローチは、US 特許第 6,127,484 号および WO 2004/000933 (A1) に記載されている。

40

【0004】

文献における以前の研究は、樹脂の形態、分子特性、フィルム製造条件、および結果として生じる水蒸気バリア性能の間の複雑な関係を強調している。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

良好な加工性および他の特性を有することに加えて、改善された水蒸気バリア性能を提供することができる、新しいポリエチレン樹脂を有することが望ましいであろう。

50

【0006】

本発明は、包装用途、フィルム、および物品に好適なポリエチレン系組成物を提供する。ポリエチレン系組成物は、フィルムに組み込まれると、改善された水蒸気バリアを提供する。いくつかの実施形態において、ポリエチレン系組成物は、フィルムに組み込まれると、所望の物理的特性を維持しながら、改善された水蒸気バリア性能（フィルムを通過する水蒸気の量の減少）を提供する。ポリエチレン系であることにより、本発明のいくつかの実施形態による組成物は、より容易にリサイクル可能なフィルムおよび物品を提供するために、実質的または完全ではないにしても、主にポリオレフィンから構成される多層フィルムおよび物品に組み込むことができる。いくつかの実施形態において、本発明のポリエチレン系組成物は、フィルムの表面層に組み込むことができ、比較的低レベルのダスティングを示すことができる。

10

【0007】

一態様では、包装用途に好適なポリエチレン系組成物は、(a)

(i) $0.935 \sim 0.947 \text{ g/cm}^3$ の範囲の密度および 0.1 g/10分未満 のメルトインデックス (I_2) を有する、 $25 \sim 37$ 重量パーセントの第1のポリエチレン画分と、

(ii) $63 \sim 75$ 重量パーセントの第2のポリエチレン画分と、を含む、ポリエチレン系組成物の総重量に基づいて、少なくとも 97 重量%のポリエチレン組成物と、

(b) ポリエチレン系組成物の総重量に基づいて、 $90 \sim 540 \text{ ppm}$ の $1, 2$ -シクロヘキサジカルボン酸のカルシウム塩と、を含み、ポリエチレン組成物は、 $^{13}\text{C NMR}$ を使用して測定した場合、 $1, 000$ 個の炭素原子あたり 0.10 未満の分岐を有し、ポリエチレン系組成物の密度は、少なくとも 0.965 g/cm^3 であり、ポリエチレン系組成物のメルトインデックス (I_2) は、 $0.5 \sim 10 \text{ g/10分}$ である。いくつかの実施形態において、ポリエチレン組成物は、 $0.940 \sim 0.947 \text{ g/cm}^3$ の範囲の密度を有する、 $25 \sim 37$ 重量パーセントの第1のポリエチレン画分と、 0.970 g/cm^3 以上の密度を有する、 $63 \sim 75$ 重量パーセントの第2のポリエチレン画分と、を含む。

20

【0008】

別の態様では、本発明は、本明細書に開示されたポリエチレン系組成物のいずれかを含むフィルムに関する。

30

【0009】

別の態様では、本発明は、本明細書に開示されたポリエチレン系組成物またはフィルムのいずれかを含む、食品包装などの物品に関する。

【0010】

これらおよび他の実施形態は、発明を実施するための形態でより詳細に説明される。

【発明を実施するための形態】

【0011】

相反する記載がないか、文脈から暗示されていないか、または当該技術分野で慣例的でない限り、すべての部およびパーセントは重量に基づくものであり、全ての温度は $^\circ\text{C}$ であり、すべての試験方法は本開示の出願日の時点において最新のものである。

40

【0012】

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および分解生成物を指す。

【0013】

「ポリマー」は、同じタイプかまたは異なるタイプにかかわらず、モノマーを重合させることによって調製されたポリマー化合物を意味する。したがって、総称用語ポリマーは、以下に定義される用語ホモポリマー、および以下に定義される用語インターポリマーを包含する。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ていてもよい。ポリマーは、単一のポリマー、ポリマーブレンド、または重合中にその場で形成されるポリマーの混合物を含むポリマー混合物であり得る。

50

【 0 0 1 4 】

本明細書で使用される場合、「ホモポリマー」という用語は、微量の不純物がポリマー構造に取り込まれ得ると理解したうえで、1つの種類のモノマーのみから調製されたポリマーを指す。

【 0 0 1 5 】

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たポリマーを指す。したがって、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ために用いられる)、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。

10

【 0 0 1 6 】

本明細書で使用される場合、「オレフィン系ポリマー」または「ポリオレフィン」という用語は、重合形態で、(ポリマーの重量に基づいて)過半量のオレフィンモノマー、例えば、エチレンまたはプロピレンを含み、任意に1つ以上のコモノマーを含み得るポリマーを指す。

【 0 0 1 7 】

本明細書で使用される場合、「エチレン/ α -オレフィンインターポリマー」という用語は、重合形態で、過半量($> 50 \text{ mol} \%$)のエチレンモノマーに由来する単位と、残りの1つ以上の α -オレフィンに由来する単位とを含むインターポリマーを指す。エチレン/ α -オレフィンインターポリマーの形成に使用される典型的な α -オレフィン、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{10}$ アルケンである。

20

【 0 0 1 8 】

本明細書で使用される場合、「エチレン/ α -オレフィンコポリマー」という用語は、重合形態で、2種類のみモノマーとして、過半量($> 50 \text{ mol} \%$)の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。

【 0 0 1 9 】

本明細書で使用される場合、「 α -オレフィン」という用語は、一次またはアルファ(α)位置に二重結合を有するアルケンを指す。

【 0 0 2 0 】

「ポリエチレン」または「エチレン系ポリマー」は、過半量($> 50 \text{ mol} \%$)のエチレンモノマーに由来する単位を含むポリマーを意味するものとする。これは、ポリエチレンホモポリマーまたはコポリマー(2つ以上のコモノマーに由来する単位を意味する)を含む。当該技術分野において既知であるポリエチレンの一般的な形態には、低密度ポリエチレン(LDPE)、直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE)、超低密度ポリエチレン(ULDPE)、極低密度ポリエチレン(VLDPE)、直鎖状および実質的に直鎖状の低密度樹脂の両方を含むシングルサイト触媒直鎖状低密度ポリエチレン(m-LLDPE)、エチレンベースのプラストマー(POP)およびエチレンベースのエラストマー(POE)、中密度ポリエチレン(MDPE)、ならびに高密度ポリエチレン(HDPE)が含まれる。これらのポリエチレン材料は、当該技術分野において一般に既知であるが、以下の説明は、これらの異なるポリエチレン樹脂のうちのいくつかの差異を理解する上で役立つ可能性がある。

30

40

【 0 0 2 1 】

「LDPE」という用語はまた、「高圧エチレンポリマー」、または「高分岐ポリエチレン」とも称され得、ポリマーが、過酸化(例えば、参照により組み込まれる、US 4,599,392を参照されたい)などの、フリーラジカル開始剤を使用して、14,500 psi(100 MPa)を上回る圧力で、オートクレーブまたは管状反応器中で、部分的または完全に、ホモ重合または共重合されることを意味するように定義される。LDPE樹脂は、典型的には、 $0.916 \sim 0.935 \text{ g/cm}^3$ の範囲内の密度を有する。

【 0 0 2 2 】

「LLDPE」という用語は、伝統的なチーグラー・ナッタ触媒系およびクロム系触

50

媒、ならびにモノ - またはビス - シクロペンタジエニル触媒（典型的にはメタロセンと称される）および束縛構造触媒、ホスフィミン（phosphinimine）および多価アリールオキシエーテル触媒（典型的にはビスフェニルフェノキシと称される）を含むが、これらに限定されないシングルサイト触媒を使用して作製される両方の樹脂を含み、かつ直鎖状、実質的に直鎖状、または不均質なポリエチレンコポリマーまたはホモポリマーを含む。LLDPEは、LDPEほど長くない鎖分岐を含有し、米国特許第5,272,236号、米国特許第5,278,272号、米国特許第5,582,923号、および米国特許第5,733,155号でさらに定義される実質的に直鎖状エチレンポリマー、米国特許第3,645,992号にあるものなどの均一分岐した直鎖状エチレンポリマー組成物、米国特許第4,076,698号に開示されるプロセスに従って調製されたものなどの不均一分岐したエチレンポリマー、ならびに/または（US3,914,342またはUS5,854,045に開示されるものなどの）それらのブレンドを含む。LLDPEは、当該技術分野において既知である任意の種類の実験器または反応器構成を使用して、気相、液相、もしくはスラリー重合、またはそれらの任意の組み合わせによって作製することができる。

【0023】

「MDPE」という用語は、 $0.926 \sim 0.935 \text{ g/cm}^3$ の密度を有するポリエチレンを指す。「MDPE」は、典型的には、クロムまたはチーグラール・ナッタ触媒を使用して、または置換モノ - またはビス - シクロペンタジエニル触媒（典型的にはメタロセンと称される）、束縛構造触媒、ホスフィミン（phosphinimine）触媒、および多価アリールオキシエーテル触媒（典型的にはビスフェニルフェノキシと称される）を含むが、これらに限定されないシングルサイト触媒を使用して製造され、典型的には、2.5を超える分子量分布（「MWD」）を有する。

【0024】

「HDPE」という用語は、一般にチーグラール・ナッタ触媒、クロム触媒、または置換モノ - もしくはビス - シクロペンタジエニル触媒（典型的にはメタロセンと称される）、束縛構造触媒、ホスフィミン（phosphinimine）触媒、および多価アリールオキシエーテル触媒（典型的にはビスフェニルフェノキシと称される）を含むが、これらに限定されないシングルサイト触媒を用いて調製される、約 0.935 g/cm^3 超および最大約 0.980 g/cm^3 の密度を有するポリエチレンを指す。

【0025】

「ULDPE」という用語は、一般にチーグラール・ナッタ触媒、クロム触媒、または置換モノ - もしくはビス - シクロペンタジエニル触媒（典型的にはメタロセンと称される）、束縛構造触媒、ホスフィミン（phosphinimine）触媒、および多価アリールオキシエーテル触媒（典型的にはビスフェニルフェノキシと称される）を含むが、これらに限定されないシングルサイト触媒を用いて調製される、 $0.855 \sim 0.912 \text{ g/cm}^3$ の密度を有するポリエチレンを指す。ULDPEには、ポリエチレン（エチレンベース）プラスチックおよびポリエチレン（エチレンベース）エラストマーが含まれるが、これらに限定されない。ポリエチレン（エチレンベース）エラストマープラスチックは、一般に $0.855 \sim 0.912 \text{ g/cm}^3$ の密度を有する。

【0026】

「ブレンド」、「ポリマーブレンド」、および同様の用語は、2つ以上のポリマーの組成物を意味する。そのようなブレンドは、混和性であっても、そうでなくてもよい。そのようなブレンドは、相分離していても、していなくてもよい。そのようなブレンドは、透過電子分光法、光散乱、X線散乱、および当該技術分野で知られている任意の他の方法から決定される、1つ以上のドメイン構成を含有しても、そうでなくてもよい。ブレンドは、積層体ではないが、積層体の1つ以上の層がブレンドを含有してもよい。そのようなブレンドは、乾燥ブレンドとして、その場で（例えば、反応器内で）、熔融ブレンドとして、または当業者に既知の他の技術を使用して形成され得る。

【0027】

10

20

30

40

50

「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、ポリマー性が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、「から本質的になる」という用語は、操作性に必須ではないものを除き、任意の以降の記述の範囲から任意の他の構成要素、ステップ、または手順を除外する。「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任意の構成要素、工程、または手順を除外する。

10

【0028】

本発明は、一般に、包装用途に好適なポリエチレン系組成物に関する。フィルムに組み込まれると、ポリエチレン系組成物は、水蒸気透過率の低下を提供することができる。理論に拘束されることを望まないが、ポリエチレン組成物の独特の設計と特定の量の核形成剤との組み合わせは、改善されたバリア性能を提供できると考えられている。本発明のポリエチレン系組成物は、改善されたバリア、特に水蒸気に対するバリアが増加したフィルムおよび物品に組み込むことができる。本発明の組成物は、ポリエチレンベースであるため、いくつかの実施形態において、フィルムおよび物品は、完全にまたは実質的に完全にポリオレフィンから形成することができ、フィルムおよび物品をより容易にリサイクル可能にする。

20

【0029】

一態様では、包装用途に好適なポリエチレン系組成物は、(a)

(i) $0.935 \sim 0.947 \text{ g/cm}^3$ の範囲の密度および 0.1 g/10分未満 のメルトインデックス (I_2) を有する、 $25 \sim 37$ 重量パーセントの第1のポリエチレン画分と、

(ii) $63 \sim 75$ 重量パーセントの第2のポリエチレン画分と、を含む、ポリエチレン系組成物の総重量に基づいて、少なくとも 97 重量%のポリエチレン組成物と、

(b) ポリエチレン系組成物の総重量に基づいて、 $90 \sim 540 \text{ ppm}$ の $1, 2$ -シクロヘキサジカルボン酸のカルシウム塩と、を含み、ポリエチレン組成物は、 ^{13}C NMR を使用して測定した場合、 $1, 000$ 個の炭素原子あたり 0.10 未満の分岐を有し、ポリエチレン系組成物の密度は、少なくとも 0.965 g/cm^3 であり、ポリエチレン系組成物のメルトインデックス (I_2) は、 $0.5 \sim 10 \text{ g/10分}$ である。いくつかの実施形態において、第1のポリエチレン画分は、 $0.940 \sim 0.947 \text{ g/cm}^3$ の密度を有する。いくつかの実施形態において、第2のポリエチレン画分は、 0.970 g/cm^3 の密度を有する。いくつかの実施形態において、ポリエチレン組成物は、 $0.940 \sim 0.947 \text{ g/cm}^3$ の範囲の密度を有する、 $25 \sim 37$ 重量パーセントの第1のポリエチレン画分と、 0.970 g/cm^3 以上の密度を有する、 $63 \sim 75$ 重量パーセントの第2のポリエチレン画分と、を含む。

30

【0030】

いくつかの実施形態において、ポリエチレン組成物は、 $30 \sim 37$ 重量パーセントの第1のポリエチレン画分を含む。

40

【0031】

いくつかの実施形態において、第2のポリエチレン画分は、少なくとも 100 g/10分 のメルトインデックス (I_2) を有する。いくつかの実施形態において、第2のポリエチレン画分は、少なくとも 100 g/10分 および最大 $10,000 \text{ g/10分以上}$ のメルトインデックス (I_2) を有する。第2のポリエチレン画分は、少なくとも 100 g/10分 および最大 $10,000 \text{ g/10分}$ のメルトインデックス (I_2) を有する。第2のポリエチレン画分は、少なくとも 100 g/10分 および最大 $1,000 \text{ g/10分}$ のメルトインデックス (I_2) を有する。いくつかの実施形態において、第2のポリエチレン画分のメルトインデックス (I_2) 対第1のポリエチレン画分のメルトインデックス

50

(I_2)の比は、少なくとも1,000である。

【0032】

いくつかの実施形態において、ポリエチレン系組成物は、2.5g/10分以下の全体的なメルトインデックス(I_2)を有する。

【0033】

いくつかの実施形態において、ポリエチレン系組成物は、2.0未満のゼロ切断粘度比を有する。

【0034】

いくつかの実施形態において、ポリエチレン組成物は、 ^{13}C NMRを使用して測定した場合、1,000個の炭素原子あたり0.05未満の分岐を有する。ポリエチレン組成物は、いくつかの実施形態において、 ^{13}C NMRを使用して測定した場合、1,000個の炭素原子あたり0.03未満の分岐を有する。ポリエチレン系組成物は、いくつかの実施形態において、100万個の炭素あたり25未満の非ビニル不飽和を有する。ポリエチレン系組成物は、いくつかの実施形態において、100万個の炭素あたり20未満の非ビニル不飽和を有する。いくつかの実施形態において、ポリエチレン組成物は、 ^{13}C NMRを使用して測定した場合、1,000個の炭素原子あたり0.05未満の分岐を有し、100万個の炭素あたり20個未満の非ビニル不飽和を有する。

10

【0035】

いくつかの実施形態において、ポリエチレン系組成物は、組成物の総重量に基づいて45~360ppmの量の脂肪酸金属塩をさらに含む。脂肪酸金属塩中の金属は、好ましくは亜鉛またはマグネシウムである。いくつかの実施形態において、脂肪酸金属塩は、ステアリン酸亜鉛およびパルミチン酸亜鉛のうちの少なくとも1つである。

20

【0036】

いくつかの実施形態において、ポリエチレン系組成物は、組成物の総重量に基づいて、75~800ppmの量のシリカをさらに含む。

【0037】

いくつかの実施形態において、ポリエチレン系組成物が単層フィルムに組み込まれる場合、フィルムは、38および100%の相対湿度でASTM F1249-06に従って測定した場合、0.1以下(g-ミル)/(100インチ²・日)のWVTRを示す。

【0038】

別の態様では、本発明は、本明細書に開示されたポリエチレン系組成物のいずれかを含むフィルムに関する。

30

【0039】

別の態様では、本発明は、本明細書に開示されたポリエチレン系組成物またはフィルムのうちのいずれかを含む、食品包装などの物品に関する。

【0040】

ポリエチレン組成物

上記のように、本発明のポリエチレン系組成物は、(i)0.935~0.947g/cm³の範囲の密度および0.1g/10分未満のメルトインデックス(I_2)を有する、25~37重量パーセントの第1のポリエチレン画分と、(ii)63~75重量パーセントの第2のポリエチレン画分と、を含むポリエチレン組成物を含み、ポリエチレン組成物は、 ^{13}C NMRを使用して測定した場合、1,000個の炭素原子あたり0.10未満の分岐を有し、ポリエチレン系組成物の密度は、少なくとも0.965g/cm³であり、ポリエチレン系組成物のメルトインデックス(I_2)は、0.5~1.0g/10分である。

40

【0041】

ポリエチレン組成物は、本明細書に記載される2つ以上の実施形態の組み合わせを含み得る。

【0042】

一実施形態では、ポリエチレン組成物は、少なくとも0.965g/cm³の密度を

50

有する。いくつかの実施形態において、ポリエチレン組成物は、少なくとも 0.968 g/cm^3 の密度を有する。ポリエチレン組成物は、いくつかの実施形態において、最大 0.976 g/cm^3 の密度を有する。いくつかの実施形態において、ポリエチレン組成物は、 $0.965 \sim 0.976 \text{ g/cm}^3$ 、例えば、 $0.965 \sim 0.970$ 、または $0.967 \sim 0.969$ 、または $0.965 \sim 0.970 \text{ g/cm}^3$ の範囲の密度を有する。例えば、密度は、 0.965 または 0.967 g/cm^3 の下限 ~ 0.970 、 0.972 、 0.975 、または 0.976 g/cm^3 の上限であり得る。

【0043】

ポリエチレン組成物は、 $0.5 \sim 10 \text{ g/10分}$ のメルトインデックス (I_2 または I_2 、 $190 / 2.16 \text{ kg}$ で) を有する。例えば、メルトインデックス (I_2 または I_2 、 $190 / 2.16 \text{ kg}$ で) は、 0.5 、 0.7 、 0.9 、 1.0 、 1.1 、 1.2 、 1.5 、 2 、 3 、 4 、または 5 g/10分 の下限 ~ 1.5 、 2 、 2.5 、 3 、 4 、 5 、 6 、 7 、 8 、 9 、または 10 g/10分 の上限であり得る。いくつかの実施形態において、ポリエチレン組成物は、 $0.5 \sim 5 \text{ g/10分}$ 、または $0.5 \sim 2.5 \text{ g/10分}$ 、または $0.7 \sim 3 \text{ g/10分}$ 、または $1.0 \sim 2.0 \text{ g/10分}$ 、または $1.0 \sim 1.5 \text{ g/10分}$ のメルトインデックス (I_2) を有する。

10

【0044】

いくつかの実施形態において、ポリエチレン組成物は、 10 以上のメルトインデックス比 (I_{10} / I_2) を有する。ポリエチレン組成物は、いくつかの実施形態において、最大 17 のメルトインデックス比 (I_{10} / I_2) を有する。いくつかの実施形態において、ポリエチレン組成物は、 $10 \sim 17$ のメルトインデックス比 (I_{10} / I_2) を有する。ポリエチレン組成物は、いくつかの実施形態において、 $12 \sim 17$ のメルトインデックス比 (I_{10} / I_2) を有する。

20

【0045】

ポリエチレン組成物は、低レベルの分岐を有する。ポリエチレン組成物は、いくつかの実施形態において、 ^{13}C NMR を使用して測定した場合、 $1,000$ 個の炭素原子あたり 0.10 未満の分岐を有する。ポリエチレン組成物は、いくつかの実施形態において、 ^{13}C NMR を使用して測定した場合、 $1,000$ 個の炭素原子あたり 0.07 未満の分岐を有する。ポリエチレン組成物は、いくつかの実施形態において、 ^{13}C NMR を使用して測定した場合、 $1,000$ 個の炭素原子あたり 0.05 未満の分岐を有する。いくつかの実施形態において、ポリエチレン組成物は、 ^{13}C NMR を使用して測定した場合、 $1,000$ 個の炭素原子あたり 0.03 未満の分岐を有する。

30

【0046】

いくつかの実施形態において、ポリエチレン組成物は、低レベルの非ビニル不飽和を有する。いくつかの実施形態において、ポリエチレン組成物は、 ^1H NMR を使用して測定した場合、 100 万個の炭素原子あたり 2.5 未満の非ビニル不飽和を有する。ポリエチレン組成物は、いくつかの実施形態において、 ^1H NMR を用いて測定した場合、 100 万個の炭素原子あたり 2.0 未満の非ビニル不飽和を有する。

【0047】

理論に拘束されることを望まないが、ポリエチレン組成物における低レベルの分岐と低レベルの非ビニル不飽和との組み合わせは、ポリエチレン組成物においてより多い量の結晶化度を提供し、それにより、フィルムに成形されたときのそのバリア特性を改善すると考えられる。

40

【0048】

一実施形態において、ポリエチレン組成物は、 2.0 未満、または $1.0 \sim 2.0$ 、または $1.2 \sim 1.8$ 、または $1.3 \sim 1.7$ の ZSVR 値を有する。

【0049】

一実施形態では、ポリエチレン組成物は、重量平均分子量対数平均分子量の比 (M_w / M_n 、従来の GPC によって測定される) として表すと、 $8.0 \sim 14.0$ の範囲内の分子量分布を有する。例えば、分子量分布 (M_w / M_n) は、下限の 8.0 、 8.5 、 9

50

. 0、または9.5～上限の10.0、11.0、11.5、12.0、12.5、13.0、13.5、または14.0であり得る。いくつかの実施形態において、 M_w / M_n は、10.0～12.0である。

【0050】

一実施形態において、ポリエチレン組成物は、8,000～20,000 g/molの範囲の数平均分子量 (M_n 、従来のGPCによって決定される) を有する。例えば、数平均分子量は、下限の8,000、9,000、10,000、または11,000 g/mol～上限の12,000、13,000、15,000、または20,000 g/molであり得る。

【0051】

一実施形態において、ポリエチレン組成物は、100,000～125,000 g/molの範囲の重量平均分子量 (M_w 、従来のGPCによって決定される) を有する。例えば、重量平均分子量は、100,000、105,000、または110,000 g/molの下限～115,000、120,000、または124,000 g/molの上限であり得る。

【0052】

一実施形態では、ポリエチレン組成物は、350,000～600,000 g/molの範囲など、少なくとも350,000 g/molのz平均分子量 (M_z 、従来のGPCによって決定される) を有する。例えば、z平均分子量は、350,000、375,000、400,000、405,000、または410,000 g/molの下限～420,000、425,000、450,000、475,000、500,000、550,000、または600,000 g/molの上限であり得る。

【0053】

一実施形態では、ポリエチレン組成物は、3.0を超える M_z / M_w 比(各々、従来のGPCによって決定される) を有する。ポリエチレン組成物は、いくつかの実施形態において、3.5を超える M_z / M_w 比(各々、従来のGPCによって決定される) を有する。 M_z / M_w は、いくつかの実施形態では3.0～4.0、またはいくつかの実施形態では3.5～4.5、またはいくつかの実施形態では3.5～4.0であり得る。

【0054】

一実施形態では、ポリエチレン組成物は、2.0未満のZSVRおよび3.0を超える M_z / M_w 比(各々、従来のGPCによって決定される) を有する。別の実施形態では、ポリエチレン組成物は、2.0未満のZSVRおよび3.5を超える M_z / M_w 比(各々、従来のGPCによって決定される) を有する。

【0055】

ポリエチレン組成物は、好ましくは、モノマーの非存在下で形成されたエチレンベースのポリマーを含む。いくつかの実施形態において、ポリエチレン組成物は、モノマーの非存在下で形成された少なくとも99重量%のエチレンベースのポリマーを含む。いくつかの実施形態において、ポリエチレン組成物は、エチレンモノマーから誘導されたユニットの大部分(>99モル%)を含む少なくとも99重量%のポリマーを含む。

【0056】

本発明のポリエチレン系組成物で使用されるポリエチレン組成物は、ポリエチレンの2つの画分を含む。

【0057】

第1のポリエチレン画分は、0.935～0.947 g/cm³の密度を有する。いくつかの実施形態において、第1のポリエチレン画分は、0.940～0.947 g/cm³の密度を有する。第1のポリエチレン画分は、0.1 g/10分未満のメルトインデックス (I_2) を有する。いくつかの実施形態において、第1のポリエチレン画分は、0.01 g/10分以上のメルトインデックス (I_2) を有する。いくつかの実施形態において、第1のポリエチレン画分は、0.05～0.1 g/10分のメルトインデックスを有する。いくつかの実施形態において、第1のポリエチレン画分は、¹³C NMRを使用

10

20

30

40

50

して測定した場合、1,000個の炭素原子あたり0.10未満の分岐を有する。

【0058】

いくつかの実施形態において、第2のポリエチレン分画は、 0.970 g/cm^3 以上の密度を有する。いくつかの実施形態において、第1のポリエチレン分画は、 $0.940 \sim 0.947\text{ g/cm}^3$ の密度を有し、第2のポリエチレン分画は、 0.970 g/cm^3 以上の密度を有する。いくつかの実施形態において、第2のポリエチレン分画は、少なくとも 100 g/10分 のメルトインデックス(I_2)を有する。いくつかの実施形態において、第2のポリエチレン分画は、少なくとも 100 g/10分 および最大 $10,000\text{ g/10分}$ 以上のメルトインデックス(I_2)を有する。第2のポリエチレン分画は、少なくとも 100 g/10分 および最大 $1,000\text{ g/10分}$ のメルトインデックス(I_2)を有する。

10

【0059】

いくつかの実施形態において、第2のポリエチレン分画のメルトインデックス(I_2)対第1のポリエチレン分画のメルトインデックス(I_2)の比は、少なくとも1,000である。

【0060】

ポリエチレン組成物は、ポリエチレン組成物の総重量に基づいて、25~37重量パーセントの第1のポリエチレン分画と、63~75重量パーセントの第2のポリエチレン分画と、を含む。いくつかの実施形態において、ポリエチレン組成物は、ポリエチレン組成物の総重量に基づいて、30~37重量パーセントの第1のポリエチレン分画と、63~70重量パーセントの第2のポリエチレン分画と、を含む。

20

【0061】

ポリエチレン系組成物は、ポリエチレン系組成物の総重量に基づいて、少なくとも97重量%のポリエチレン組成物を含む。いくつかの実施形態において、ポリエチレン系組成物は、ポリエチレン系組成物の総重量に基づいて、最大99重量%のポリエチレン組成物を含む。ポリエチレン系組成物は、いくつかの実施形態において、ポリエチレン系組成物の総重量に基づいて、97重量%~98重量%のポリエチレン組成物を含む。

【0062】

以下の議論は、本発明の実施形態で使用するための第1の組成物の調製に焦点を合わせている。

30

【0063】

重合

任意の従来の重合プロセスを用いてポリエチレン組成物を生成してもよい。そのような従来の重合プロセスとしては、1つ以上の従来の反応器、例えばループ反応器、等温反応器、攪拌槽反応器、同時式の、連続式のバッチ反応器、および/またはそれらの任意の組み合わせを使用する、スラリー重合プロセス、溶液重合プロセスが挙げられるが、これらに限定されない。ポリエチレン組成物は、例えば、1つ以上のループ反応器、断熱反応器、およびそれらの組み合わせを使用して、液相重合プロセスによって生成され得る。

【0064】

一般に、溶液相重合プロセスは、 $115 \sim 250$ 、例えば、 $115 \sim 200$ の範囲の温度、および $300 \sim 1,000\text{ psi}$ 、例えば $400 \sim 750\text{ psi}$ の範囲の圧力で、1つ以上の等温ループ反応器または1つ以上の断熱反応器などの1つ以上のよく攪拌される反応器中で行われる。いくつかの実施形態では、第1の反応器の温度は、 $115 \sim 190$ 、例えば、 $115 \sim 175$ の範囲であり、第2の反応器の温度は、 $150 \sim 250$ 、例えば、 $130 \sim 165$ の範囲である。他の実施形態において、単一反応器では、反応器の温度は、 $115 \sim 250$ 、例えば、 $115 \sim 225$ の範囲である。

40

【0065】

溶液相重合プロセスにおける滞留時間は、2~30分、例えば、10~20分の範囲である。エチレン、溶媒、水素、1つ以上の触媒系、任意で1つ以上の助触媒、および任

50

意で1つ以上のモノマーは、1つ以上の反応器に連続的に供給される。例示的な溶媒には、イソパラフィンが含まれるが、これに限定されない。例えば、そのような溶媒は、ExxonMobil Chemical Co. (Houston, Texas) から ISOPAR E の名称で市販されている。次いで、ポリエチレン組成物と溶媒との混合物は、反応器から取り出され、ポリエチレン組成物は、単離される。溶媒は、典型的には溶媒回収ユニット、すなわち熱交換器および気液分離器ドラムを介して回収され、次いで重合システムに再循環される。

【0066】

1つの実施形態では、ポリエチレン組成物は、二重反応器系、例えば、二重ループ反応器系において、溶液重合によって生成することができ、ここで、エチレンは、1つ以上の触媒系の存在下で重合される。いくつかの実施形態において、エチレンのみが重合される。さらに、1つ以上の助触媒が存在してもよい。別の実施形態において、ポリエチレン組成物は、単一の反応器系、例えば、単一ループ反応器系において、溶液重合によって生成することができ、ここで、エチレンは、2つの触媒系の存在下で重合される。いくつかの実施形態において、エチレンのみが重合される。

【0067】

触媒系

本明細書に記載されるポリエチレン組成物を生成するために使用することができる触媒系の特定の実施形態をここで説明する。本開示の触媒系は、異なる形態で実施されてもよく、本開示に記載される特定の実施形態に限定されると解釈されるべきではないことを理解されたい。むしろ、実施形態は、本開示が、徹底かつ完全となり、また主題の範囲を当業者に完全に伝えるように、提供される。

【0068】

「独立的に選択される」という用語は、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、および R^5 などのR基が、同一であっても異なってもよいこと（例えば、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、および R^5 は、すべてが置換アルキルであってもよく、または R^1 および R^2 は、置換アルキルであってもよく、 R^3 は、アリールであってもよい、など）を示すために本明細書で使用される。単数形の使用には、複数形の使用が含まれ、またその逆も同様である（例えば、ヘキサン溶媒は、ヘキサンを含む）。命名されたR基は、一般に、当該技術分野においてその名称を有するR基に対応すると認識されている構造を有するであろう。これらの定義は、当業者に既知の定義を補足し、例示することを意図したものであり、排除するものではない。

【0069】

「プロ触媒」という用語は、活性化剤と組み合わせたときに触媒活性を有する化合物を指す。「活性化剤」という用語は、プロ触媒を触媒的に活性な触媒に転換するようにプロ触媒と化学的に反応する化合物を指す。本明細書で使用されるとき、「助触媒」および「活性化剤」という用語は交換可能な用語である。

【0070】

ある特定の炭素原子含有化学基を記載するために使用される場合、「 $(C_x \sim C_y)$ 」の形態を有する括弧付きの表現は、化学基の非置換形態がxおよびyを含めてx個の炭素原子からy個の炭素原子までを有することを意味する。例えば、 $(C_1 \sim C_{40})$ アルキルは、その非置換形態において1~40個の炭素原子を有するアルキル基である。いくつかの実施形態および一般構造において、ある特定の化学基は、 R^S などの1つ以上の置換基によって置換してもよい。括弧付きの「 $(C_x \sim C_y)$ 」を使用して定義される、化学基の R^S 置換バージョンは、任意の基 R^S の同一性に応じてy個超の炭素原子を含有し得る。例えば、「 R^S がフェニル $(-C_6H_5)$ である厳密に1つの基 R^S で置換された $(C_1 \sim C_{40})$ アルキル」は、7~46個の炭素原子を含有し得る。したがって、一般に、括弧付きの「 $(C_x \sim C_y)$ 」を使用して定義される化学基が1つ以上の炭素原子含有置換基 R^S によって置換される場合、化学基の炭素原子の最小および最大合計数は、xとyとの両方に、すべての炭素原子含有置換基 R^S 由来の炭素原子の合計数を加えることによ

10

20

30

40

50

て決定される。

【0071】

「置換」という用語は、対応する非置換化合物または官能基の炭素原子またはヘテロ原子に結合した少なくとも1つの水素原子(-H)が置換基(例えば、R^S)によって置き換えられることを意味する。「過置換」という用語は、対応する非置換化合物または官能基の炭素原子またはヘテロ原子に結合したすべての水素原子(H)が置換基(例えばR^S)によって置き換えられることを意味する。「多置換」という用語は、対応する非置換化合物または官能基の炭素原子またはヘテロ原子に結合した、少なくとも2個の、ただし、すべてよりは少ない水素原子が置換基によって置き換えられることを意味する。

【0072】

「-H」という用語は、別の原子に共有結合している水素または水素ラジカルを意味する。「水素」および「-H」は、交換可能であり、明記されていない限り、同一のことを意味する。

【0073】

「(C₁~C₄₀)ヒドロカルビル」という用語は、1~40個の炭素原子の炭化水素ラジカルを意味し、「(C₁~C₄₀)ヒドロカルビレン」という用語は、1~40個の炭素原子の炭化水素ジラジカルを意味し、各炭化水素ラジカルおよび各炭化水素ジラジカルは、芳香族または非芳香族、飽和または不飽和、直鎖または分岐鎖、環式(3個以上の炭素原子からなる、単環式および多環式、縮合および非縮合の、二環式を含む多環式)または非環式であり、非置換であるか、または1つ以上のR^Sによって置換されている。

【0074】

本開示において、(C₁~C₄₀)ヒドロカルビルは、非置換もしくは置換の(C₁~C₄₀)アルキル、(C₃~C₄₀)シクロアルキル、(C₃~C₂₀)シクロアルキル-(C₁~C₂₀)アルキレン、(C₆~C₄₀)アリール、または(C₆~C₂₀)アリール-(C₁~C₂₀)アルキレンであり得る。いくつかの実施形態において、上記の(C₁~C₄₀)ヒドロカルビル基の各々は、最大20個の炭素原子(すなわち、(C₁~C₂₀)ヒドロカルビル)を有し、他の実施形態では、最大12個の炭素原子を有する。

【0075】

「(C₁~C₄₀)アルキル」および「(C₁~C₁₈)アルキル」という用語は、それぞれ、1~40個の炭素原子または1~18個の炭素原子の飽和直鎖または分岐炭化水素基を意味し、ラジカルは、非置換であるかまたは1つ以上のR^Sにより置換されている。非置換(C₁~C₄₀)アルキルの例は、非置換(C₁~C₂₀)アルキル、非置換(C₁~C₁₀)アルキル、非置換(C₁~C₅)アルキル、メチル、エチル、1-プロピル、2-プロピル、1-ブチル、2-ブチル、2-メチルプロピル、1,1-ジメチルエチル、1-ペンチル、1-ヘキシル、1-ヘプチル、1-ノニル、および1-デシルである。置換(C₁~C₄₀)アルキルの例は、置換(C₁~C₂₀)アルキル、置換(C₁~C₁₀)アルキル、トリフルオロメチル、および[C₄₅]アルキルである。「[C₄₅]アルキル」(角括弧付き)という用語は、置換基を含むラジカル中に最大45個の炭素原子が存在することを意味し、例えば、それぞれ、(C₁~C₅)アルキルである1つのR^Sによって置換された(C₂₇~C₄₀)アルキルである。各(C₁~C₅)アルキルは、メチル、トリフルオロメチル、エチル、1-プロピル、1-メチルエチル、または1,1-ジメチルエチルであり得る。

【0076】

「(C₆~C₄₀)アリール」という用語は、6~40個の炭素原子の非置換または置換の(1つ以上のR^Sによる)単環式、二環式、または三環式の芳香族炭化水素ラジカルを意味し、そのうちの少なくとも6~14個の炭素原子は芳香環炭素原子であり、単環式、二環式または三環式ラジカルは、それぞれ1つ、2つまたは3つの環を含み、1つの環は芳香族であり、2つまたは3つの環は、独立して縮合または非縮合であり、2つまたは3つの環の少なくとも1つは芳香族である。非置換(C₆~C₄₀)アリールの例は、非置換(C₆~C₂₀)アリール、非置換(C₆~C₁₈)アリール、2-(C₁~C₅)アル

10

20

30

40

50

キル - フェニル、2, 4 - ビス (C₁ ~ C₅) アルキル - フェニル、フェニル、フルオレニル、テトラヒドロフルオレニル、インダセニル、ヘキサヒドロインダセニル、インデニル、ジヒドロインデニル、ナフチル、テトラヒドロナフチル、およびフェナントレンである。置換 (C₆ ~ C₄₀) アリールの例は、置換 (C₁ ~ C₂₀) アリール、置換 (C₆ ~ C₁₈) アリール、2, 4 - ビス [(C₂₀) アルキル] - フェニル、ポリフルオロフェニル、ペンタフルオロフェニル、およびフルオレン - 9 - オン - 1 - イルである。

【0077】

「(C₃ ~ C₄₀) シクロアルキル」という用語は、非置換であるかまたは1つ以上のR^Sで置換されている、3 ~ 40個の炭素原子の飽和環式炭化水素ラジカルを意味する。他のシクロアルキル基 (例えば (C_x ~ C_y) シクロアルキル) は、x ~ y個の炭素原子を有し、非置換であるか、または1つ以上のR^Sで置換されているかのいずれかであると同等な様式で定義される。非置換 (C₃ ~ C₄₀) シクロアルキルの例は、非置換 (C₃ ~ C₂₀) シクロアルキル、非置換 (C₃ ~ C₁₀) シクロアルキル、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル、シクロノニル、およびシクロデシルである。置換 (C₃ ~ C₄₀) シクロアルキルの例は、置換 (C₃ ~ C₂₀) シクロアルキル、置換 (C₃ ~ C₁₀) シクロアルキル、シクロペンタノン - 2 - イル、および1 - フルオロシクロヘキシルである。

【0078】

(C₁ ~ C₄₀) ヒドロカルビレンの例としては、非置換または置換の (C₆ ~ C₄₀) アリーレン、(C₃ ~ C₄₀) シクロアルキレン、および (C₁ ~ C₄₀) アルキレン (例えば (C₁ ~ C₂₀) アルキレン) が挙げられる。いくつかの実施形態において、ジラジカルは、同じ炭素原子上にあるか (例えば、-CH₂-) であるか、または隣接する炭素原子上にあるか (すなわち、1, 2 - ジラジカル)、または1個、2個、または2個より多くの介在する炭素原子によって離間されている (例えば、それぞれ、1, 3 - ジラジカル、1, 4 - ジラジカル等)。一部のジラジカルには、-ジラジカルが含まれる。-ジラジカルは、ラジカル炭素間に最大の炭素骨格間隔を有するジラジカルである。(C₂ ~ C₂₀) アルキレン、-ジラジカルのいくつかの例としては、エタン - 1, 2 - ジイル (すなわち -CH₂CH₂-)、プロパン - 1, 3 - ジイル (すなわち -CH₂CH₂CH₂-)、2 - メチルプロパン - 1, 3 - ジイル (すなわち -CH₂CH(CH₃)CH₂-) が挙げられる。(C₆ ~ C₅₀) アリーレン、-ジラジカルのいくつかの例としては、フェニル - 1, 4 - ジイル、ナフタレン - 2, 6 - ジイル、またはナフタレン - 3, 7 - ジイルが挙げられる。

【0079】

「(C₁ ~ C₄₀) アルキレン」という用語は、非置換または1つ以上のR^Sで置換された炭素数1 ~ 40の飽和直鎖または分岐鎖のジラジカル (即ち、ラジカルが環原子ではない) を意味する。非置換 (C₁ ~ C₅₀) アルキレンの例は、非置換 (C₁ ~ C₂₀) アルキレンであり、非置換 -CH₂CH₂-、-(CH₂)₃-、-(CH₂)₄-、-(CH₂)₅-、-(CH₂)₆-、-(CH₂)₇-、-(CH₂)₈-、-CH₂C*HCH₃、および-(CH₂)₄C*(H)CH₃を含み、「C*」は、水素原子が、第二級もしくは第三級アルキルラジカルを形成するために除去される炭素原子を表す。置換 (C₁ ~ C₅₀) アルキレンの例は、置換 (C₁ ~ C₂₀) アルキレン、-CF₂-、-C(O)-、および-(CH₂)₁₄C(CH₃)₂(CH₂)₅- (すなわち、6, 6 - ジメチル置換ノルマル - 1, 20 - エイコシレン) である。前述のように、2つのR^Sは一緒になって、(C₁ ~ C₁₈) アルキレンを形成することができるので、置換 (C₁ ~ C₅₀) アルキレンの例としては、1, 2 - ビス (メチレン) シクロペンタン、1, 2 - ビス (メチレン) シクロヘキサン、2, 3 - ビス (メチレン) - 7, 7 - ジメチル - ビシクロ [2.2.1] ヘプタン、および2, 3 - ビス (メチレン) ビシクロ [2.2.2] オクタンも挙げられる。

【0080】

「(C₃ ~ C₄₀) シクロアルキレン」という用語は、非置換であるか、または1つ以

10

20

30

40

50

上の R^S で置換されている、3 ~ 40 個の炭素原子の環式ジラジカル（すなわち、ラジカルが環原子上にある）を意味する。

【0081】

「ヘテロ原子」という用語は、水素または炭素以外の原子を指す。ヘテロ原子の例としては、O、S、S(O)、S(O)₂、Si(R^C)₂、P(R^P)、N(R^N)、-N=C(R^C)₂、-Ge(R^C)₂-、または-Si(R^C)-が挙げられ、各R^C、各R^N、および各R^Pは、非置換(C₁~C₁₈)ヒドロカルビルまたは-Hである。「ヘテロ炭化水素」という用語は、1個以上の炭素原子がヘテロ原子で置換されている分子または分子骨格を指す。「(C₁~C₄₀)ヘテロヒドロカルビル」という用語は、1~40個の炭素原子のヘテロ炭化水素ラジカルを意味し、「(C₁~C₄₀)ヘテロヒドロカルビレン」という用語は、1~40個の炭素原子のヘテロ炭化水素ジラジカルを意味し、各ヘテロ炭化水素が1個以上のヘテロ原子を有する。ヘテロヒドロカルビルのラジカルは、炭素原子またはヘテロ原子上に存在し、ヘテロヒドロカルビルのジラジカルは、(1)1個または2個の炭素原子、(2)1個または2個のヘテロ原子、または(3)炭素原子とヘテロ原子上に存在し得る。各(C₁~C₅₀)ヘテロヒドロカルビルおよび(C₁~C₅₀)ヘテロヒドロカルビレンは、非置換または(1つ以上のR^Sによって)置換、芳香族または非芳香族、飽和または不飽和、直鎖または分岐鎖、環式(単環式および多環式、縮合多環式および非縮合多環式を含む)または非環式であってもよい。

10

【0082】

(C₁~C₄₀)ヘテロヒドロカルビルは、非置換もしくは置換(C₁~C₄₀)ヘテロアルキル、(C₁~C₄₀)ヒドロカルビル-O-、(C₁~C₄₀)ヒドロカルビル-S-、(C₁~C₄₀)ヒドロカルビル-S(O)-、(C₁~C₄₀)ヒドロカルビル-S(O)₂-、(C₁~C₄₀)ヒドロカルビル-Si(R^C)₂-、(C₁~C₄₀)ヒドロカルビル-N(R^N)-、(C₁~C₄₀)ヒドロカルビル-P(R^P)-、(C₂~C₄₀)ヘテロシクロアルキル、(C₂~C₁₉)ヘテロシクロアルキル-(C₁~C₂₀)アルキレン、(C₃~C₂₀)シクロアルキル-(C₁~C₁₉)ヘテロアルキレン、(C₂~C₁₉)ヘテロシクロアルキル-(C₁~C₂₀)ヘテロアルキレン、(C₁~C₄₀)ヘテロアリール、(C₁~C₁₉)ヘテロアリール-(C₁~C₂₀)アルキレン、(C₆~C₂₀)アリール-(C₁~C₁₉)ヘテロアルキレン、または(C₁~C₁₉)ヘテロアリール-(C₁~C₂₀)ヘテロアルキレンであってもよい。

20

30

【0083】

「(C₄~C₄₀)ヘテロアリール」という用語は、合計4~40個の炭素原子および1~10個のヘテロ原子の非置換または置換(1つ以上のR^Sによる)単環式、二環式、または三環式ヘテロ芳香族炭化水素ラジカルを意味し、単環式、二環式、または三環式ラジカルは、それぞれ1個、2個、または3個の環を含み、2個または3個の環は、独立して縮合または非縮合であり、2個または3個の環のうちの少なくとも1つは、ヘテロ芳香族である。他のヘテロアリール基(例えば、一般に(C_x~C_y)ヘテロアリール、(C₄~C₁₂)ヘテロアリールなど)は、x~y個の炭素原子(4~12個の炭素原子など)を有し、かつ非置換または1つもしくは2つ以上のR^Sによって置換されているものと同様な様式で定義される。単環式ヘテロ芳香族炭化水素ラジカルは、5員環または6員環である。5員環は、5マイナスh個の炭素原子を有し、ここで、hは、ヘテロ原子数であり、1、2、または3であり得、各ヘテロ原子は、O、S、N、またはPであり得る。5員環ヘテロ芳香族炭化水素ラジカルの例としては、ピロール-1-イル、ピロール-2-イル、フラン-3-イル、チオフェン-2-イル、ピラゾール-1-イル、イソキサゾール-2-イル、イソチアゾール-5-イル、イミダゾール-2-イル、オキサゾール-4-イル、チアゾール-2-イル、1,2,4-トリアゾール-1-イル、1,3,4-オキサジアゾール-2-イル、1,3,4-チアジアゾール-2-イル、テトラゾール-1-イル、テトラゾール-2-イル、およびテトラゾール-5-イルが挙げられる。6員環は、6マイナスh個の炭素原子を有し、ここで、hは、ヘテロ原子数であり、1または2であり得、ヘテロ原子は、NまたはPであり得る。6員環ヘテロ芳香族炭化水素ラジカルの

40

50

例は、ピリジン - 2 - イル、ピリミジン - 2 - イル、およびピラジン - 2 - イルである。二環式ヘテロ芳香族炭化水素ラジカルは、縮合 5, 6 - または 6, 6 - 環系であり得る。縮合 5, 6 - 環系二環式ヘテロ芳香族炭化水素ラジカルの例としては、インドール - 1 - イル、およびベンズイミダゾール - 1 - イルが挙げられる。縮合 6, 6 - 環系二環式ヘテロ芳香族炭化水素ラジカルの例としては、キノリン - 2 - イル、およびイソキノリン - 1 - イルが挙げられる。三環式ヘテロ芳香族炭化水素ラジカルは縮合 5, 6, 5 -、5, 6, 6 -、6, 5, 6 -、または 6, 6, 6 - 環系であり得る。縮合 5, 6, 5 - 環系の例としては、1, 7 - ジヒドロピロロ [3, 2 - f] インドール - 1 - イルが挙げられる。縮合 5, 6, 6 - 環系の例としては、1 H - ベンゾ [f] インドール - 1 - イルが挙げられる。縮合 6, 5, 6 - 環系の例は、9 H - カルバゾール - 9 - イルである。縮合 6, 5, 6 - 環系の例は、9 H - カルバゾール - 9 - イルである。縮合 6, 6, 6 - 環系の例は、アクリジン - 9 - イルである。

10

【0084】

前述のヘテロアルキルは、(C₁ ~ C₅₀) の炭素原子またはそれより少ない炭素原子および 1 個以上のヘテロ原子を含有する飽和直鎖または分岐鎖ラジカルであってもよい。同様に、ヘテロアルキレンは、1 ~ 50 個の炭素原子および 1 個もしくは 2 個以上のヘテロ原子を含む飽和直鎖または分岐鎖ジラジカルであってもよい。上に定義されるようなヘテロ原子は、Si(R^C)₃、Ge(R^C)₃、Si(R^C)₂、Ge(R^C)₂、P(R^P)₂、P(R^P)、N(R^N)₂、N(R^N)、N、O、OR^C、S、SR^C、S(O)、および S(O)₂ を含んでもよく、ヘテロアルキル基およびヘテロアルキレン基の各々は、非置換であるか、または 1 つ以上の R^S によって置換される。

20

【0085】

非置換 (C₂ ~ C₄₀) ヘテロシクロアルキルの例としては、非置換 (C₂ ~ C₂₀) ヘテロシクロアルキル、非置換 (C₂ ~ C₁₀) ヘテロシクロアルキル、アジリジン - 1 - イル、オキセタン - 2 - イル、テトラヒドロフラン - 3 - イル、ピロリジン - 1 - イル、テトラヒドロチオフェン - S, S - ジオキシド - 2 - イル、モルホリン - 4 - イル、1, 4 - ジオキサン - 2 - イル、ヘキサヒドロアゼピン - 4 - イル、3 - オキサ - シクロオクチル、5 - チオ - シクロノニル、および 2 - アザ - シクロデシルが挙げられる。

【0086】

「ハロゲン原子」または「ハロゲン」という用語は、フッ素原子 (F)、塩素原子 (Cl)、臭素原子 (Br)、またはヨウ素原子 (I) のラジカルを意味する。「ハロゲン化合物」という用語は、フッ化物 (F⁻)、塩化物 (Cl⁻)、臭化物 (Br⁻)、またはヨウ化物 (I⁻) のハロゲン原子のアニオン形態を意味する。

30

【0087】

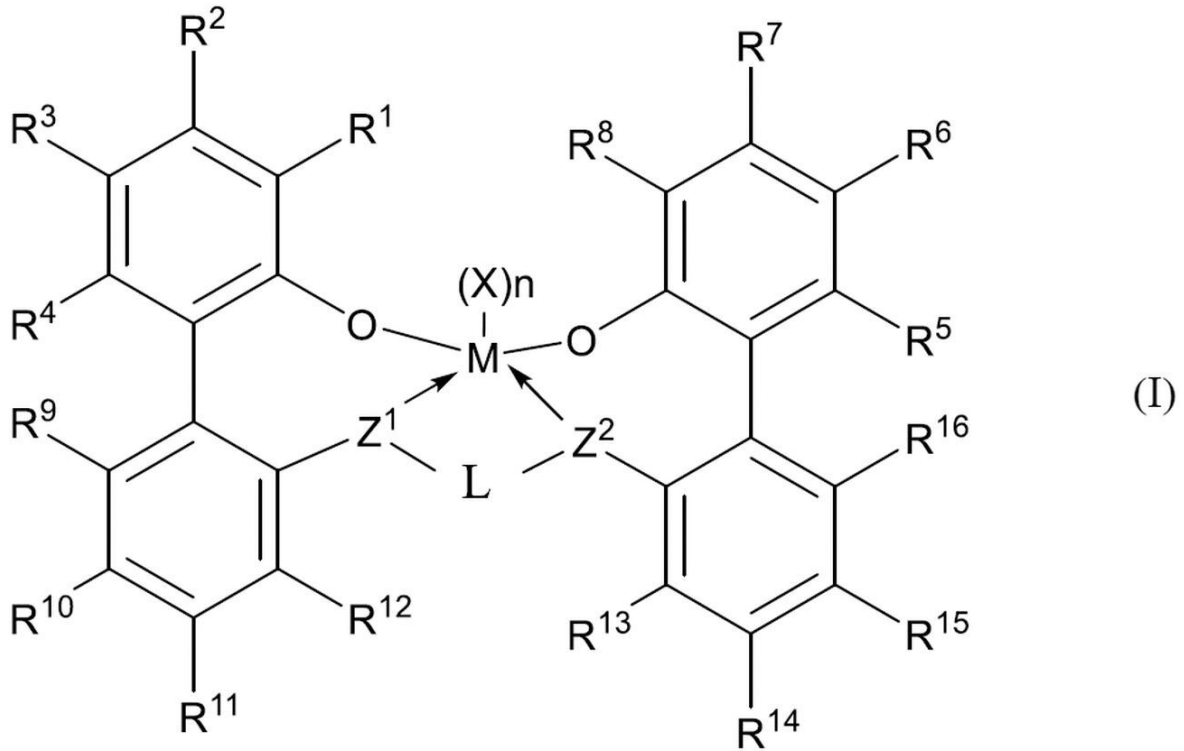
「飽和」という用語は、炭素 - 炭素二重結合、炭素 - 炭素三重結合、および (ヘテロ原子含有基において) 炭素 - 窒素二重結合、炭素 - リン二重結合、および炭素 - ケイ素二重結合を欠くことを意味する。飽和化学基が 1 つ以上の置換基 R^S で置換されている場合、1 つ以上の二重および / または三重結合は、任意で、置換基 R^S 中に存在してもしなくてもよい。「不飽和」という用語は、1 つ以上の炭素 - 炭素二重結合、炭素 - 炭素三重結合、ならびに (ヘテロ原子含有基において) 炭素 - 窒素、炭素 - リン、および炭素 - ケイ素二重結合を含有すること、存在する場合、置換基 R^S 中に存在し得るか、または存在する場合、(ヘテロ) 芳香族環中に存在し得る任意のそのような二重結合を含まないことを意味する。

40

【0088】

いくつかの実施形態によれば、ポリエチレン組成物を生成するための触媒系は、式 (I) に従う金属 - 配位子錯体を含む。

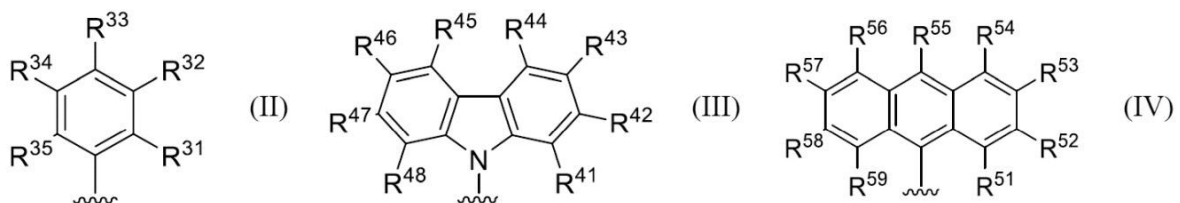
【化1】



【0089】

式(I)では、Mは、チタン、ジルコニウム、またはハフニウムから選択される金属であり、金属が、+2、+3、または+4の形式酸化状態にあり、nは、0、1、または2であり、nが1であるとき、Xは、単座配位子または二座配位子であり、nが2であるとき、各Xは、単座配位子であり、かつ同じかまたは異なり、金属-配位子錯体は、全体的に中性に帯電しており、各Zは、独立的して-O-、-S-、-N(R^N)-、または-P(R^P)-から選択され、Lは、(C₁~C₄₀)ヒドロカルビレンまたは(C₁~C₄₀)ヘテロヒドロカルビレンであり、(C₁~C₄₀)ヒドロカルビレンが、式(I)の2つのZ基を連結する1炭素原子~10炭素原子のリンカー骨格(これにLが結合している)を含む一部分を有するか、または(C₁~C₄₀)ヘテロヒドロカルビレンが、式(I)の2つのZ基を連結する1原子~10原子のリンカー骨格を含む一部分を有し、(C₁~C₄₀)ヘテロヒドロカルビレンの1原子~10原子のリンカー骨格の1原子~10原子の各々が、独立して炭素原子またはヘテロ原子であり、各ヘテロ原子が、独立してO、S、S(O)、S(O)₂、Si(R^C)₂、Ge(R^C)₂、P(R^C)、またはN(R^C)であり、各R^Cが、独立して(C₁~C₃₀)ヒドロカルビルまたは(C₁~C₃₀)ヘテロヒドロカルビルであり、R¹およびR⁸が、独立して-H、(C₁~C₄₀)ヒドロカルビル、(C₁~40)ヘテロヒドロカルビル、-Si(R^C)₃、-Ge(R^C)₃、-P(R^P)₂、-N(R^N)₂、-OR^C、-SR^C、-NO₂、-CN、-CF₃、R^CS(O)-、R^CS(O)₂-、(R^C)₂C=N-、R^CC(O)O-、R^COC(O)-、R^CC(O)N(R^N)-、(R^N)₂NC(O)-、ハロゲン、および式(II)、式(III)、または式(IV)を有するラジカルからなる群から選択される。

【化2】



10

20

30

40

50

式(II)、(III)、および(IV)において、 $R^{31\sim 35}$ 、 $R^{41\sim 48}$ 、または $R^{51\sim 59}$ の各々は、独立して($C_1\sim C_{40}$)ヒドロカルビル、($C_1\sim C_{40}$)ヘテロヒドロカルビル、 $-Si(R^C)_3$ 、 $-Ge(R^C)_3$ 、 $-P(R^P)_2$ 、 $-N(R^N)_2$ 、 $-N=CHR^C$ 、 $-OR^C$ 、 $-SR^C$ 、 $-NO_2$ 、 $-CN$ 、 $-CF_3$ 、 $R^C S(O)-$ 、 $R^C S(O)_2-$ 、 $(R^C)_2C=N-$ 、 $R^C C(O)O-$ 、 $R^C OC(O)-$ 、 $R^C C(O)N(R^N)-$ 、 $(R^N)_2NC(O)-$ 、ハロゲン、または $-H$ から選択され、ただし、 R^1 または R^8 のうちの少なくとも1つが式(II)、式(III)、または式(V)を有するラジカルであることを条件とする。

【0090】

式(I)において、 $R^2\sim 4$ 、 $R^5\sim 7$ 、および $R^9\sim 16$ の各々は、独立して($C_1\sim C_{40}$)ヒドロカルビル、($C_1\sim C_{40}$)ヘテロヒドロカルビル、 $-Si(R^C)_3$ 、 $-Ge(R^C)_3$ 、 $-P(R^P)_2$ 、 $-N(R^N)_2$ 、 $-N=CHR^C$ 、 $-OR^C$ 、 $-SR^C$ 、 $-NO_2$ 、 $-CN$ 、 $-CF_3$ 、 $R^C S(O)-$ 、 $R^C S(O)_2-$ 、 $(R^C)_2C=N-$ 、 $R^C C(O)O-$ 、 $R^C OC(O)-$ 、 $R^C C(O)N(R^N)-$ 、 $(R^C)_2NC(O)-$ 、ハロゲン、および $-H$ から選択される。

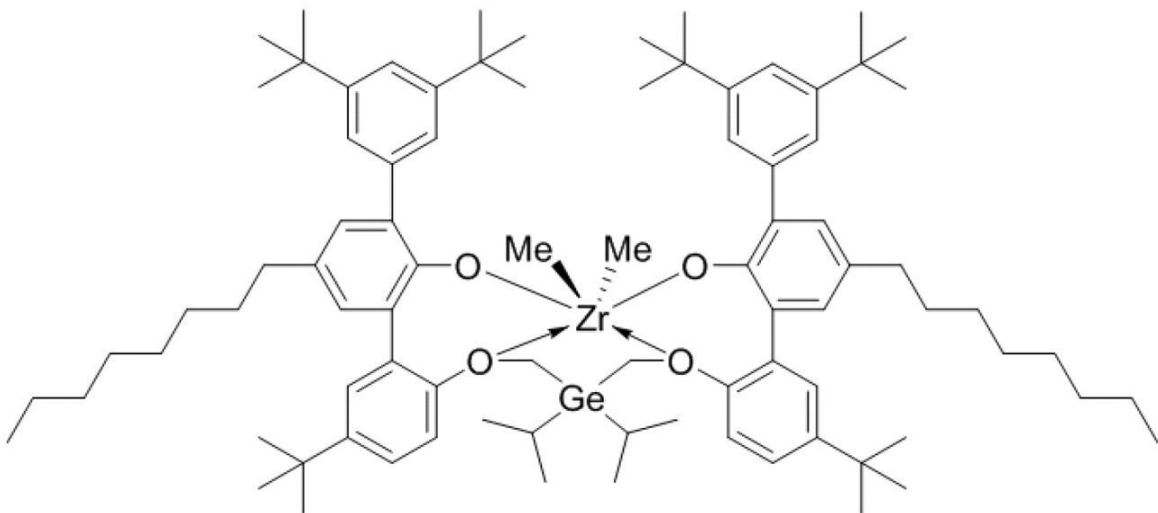
【0091】

いくつかの実施形態において、ポリエチレン組成物は、第1の反応器において式(I)による第1の触媒を使用して、そして第2の反応器において式(I)による異なる触媒を使用して形成される。

【0092】

二重ループ反応器が使用される1つの例示的な実施形態において、第1のループで使用されるプロ触媒は、ジルコニウム、[[2, 2'-'-'-[[ビス[1-メチルエチル)ゲルミレン]ビス(メチレンオキシ- O)]ビス[3'-'', 5, 5'-'-'-トリス(1, 1-ジメチルエチル)-5'-オクチル[1, 1':3', 1'-'-'-テルフェニル]-2'-オラト-O]](2-)]ジメチル-であり、化学式 $C_{86}H_{128}F_2GeO_4Zr$ および以下の構造を有する。

【化3】



そのような実施形態では、第2のループで使用されるプロ触媒は、ジルコニウム、[[2, 2'-'-'-[1, 3-プロパンジイルビス(オキシ-O) [ビス[3-[2, 7-ビス(1, 1-ジメチルエチル)-9H-カルバゾール-9-イル]]-5'-(ジメチルオクチルシリル)-3'-メチル-5-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)[1, 1]-ピフェニル]-2-オラト-O]](2-)]ジメチルであり、化学式 $C_{107}H_{154}N_2O_4Si_2Zr$ および以下の構造を有する。

10

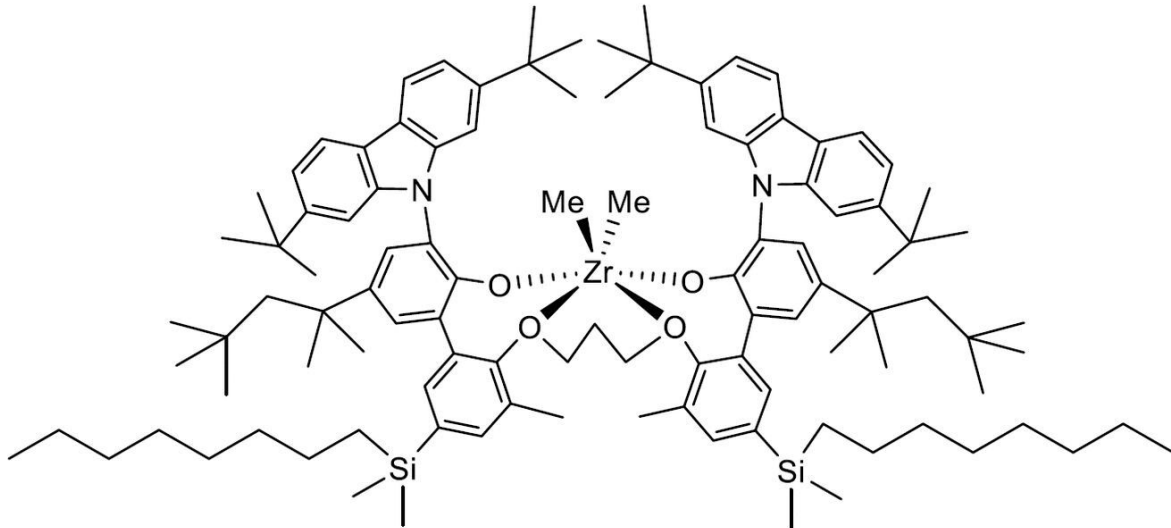
20

30

40

50

【化 4】



10

【0093】

助触媒成分

式 (I) の金属 - 配位子錯体を含む触媒系は、オレフィン重合反応の金属系触媒を活性化するための当該技術分野で既知の任意の技術によって触媒的に活性化され得る。例えば、式 (I) の金属 - 配位子錯体を含む系は、錯体を活性化助触媒と接触させるか、または錯体を活性化助触媒と組み合わせることによって、触媒的に活性化され得る。本明細書に使用するのに好適な活性化助触媒としては、アルキルアルミニウム、ポリマーまたはオリゴマーアルモキサン (アルミノキサンとしても知られる)、中性ルイス酸、および非ポリマー、非配位、イオン形成化合物 (酸化条件下でのそのような化合物の使用を含む) が挙げられる。好適な活性化技術は、バルク電気分解である。前述の活性化共触媒および技法のうちの一つ以上の組み合わせもまた企図される。「アルキルアルミニウム」という用語は、モノアルキルアルミニウムジヒドリドもしくはモノアルキルアルミニウムジハライド、ジアルキルアルミニウムヒドリドもしくはジアルキルアルミニウムハライド、またはトリアルキルアルミニウムを意味する。ポリマーまたはオリゴマーアルモキサンの例としては、メチルアルモキサン、トリイソブチルアルミニウム修飾メチルアルモキサン、およびイソブチルアルモキサンが挙げられる。

20

30

【0094】

ルイス酸活性化剤 (共触媒) は本明細書に記載されるように、1 ~ 3 個の (C₁ ~ C₂₀) ヒドロカルビル置換基を含有する第 13 族金属化合物を含む。一実施形態において、第 13 族金属化合物は、トリ ((C₁ ~ C₂₀) ヒドロカルビル) 置換アルミニウムまたはトリ ((C₁ ~ C₂₀) ヒドロカルビル) - ホウ素化合物である。他の実施形態では、第 13 族金属化合物は、トリ (ヒドロカルビル) - 置換アルミニウム、トリ ((C₁ ~ C₂₀) ヒドロカルビル) - ホウ素化合物、トリ ((C₁ ~ C₁₀) アルキル) アルミニウム、トリ ((C₆ ~ C₁₈) アリール) ホウ素化合物、およびそれらのハロゲン化 (過ハロゲン化を含む) 誘導体である。さらなる実施形態では、第 13 族金属化合物は、トリス (フルオロ置換フェニル) ボラン、トリス (ペンタフルオロフェニル) ボランである。いくつかの実施形態では、活性化助触媒は、トリス ((C₁ ~ C₂₀) ヒドロカルビルボレート (例えば、トリチルテトラフルオロボレート) またはトリ ((C₁ ~ C₂₀) ヒドロカルビル) アンモニウムテトラ ((C₁ ~ C₂₀) ヒドロカルビル) ボラン (例えば、ビス (オクタデシル) メチルアンモニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボラン) である。本明細書で使用される場合、「アンモニウム」という用語は、((C₁ ~ C₂₀) ヒドロカルビル)₄ N⁺、((C₁ ~ C₂₀) ヒドロカルビル)₃ N (H)⁺、((C₁ ~ C₂₀) ヒドロカルビル)₂ N (H)₂⁺、(C₁ ~ C₂₀) ヒドロカルビル N (H)₃⁺、または N (H)₄⁺ である窒素カチオンを意味し、各 (C₁ ~ C₂₀) ヒドロカルビルは、2 つ以上存在

40

50

する場合、同じであっても、異なってもよい。

【0095】

中性ルイス酸活性剤（助触媒）の組み合わせとしては、トリ（（ $C_1 \sim C_4$ ）アルキル）アルミニウムとハロゲン化トリ（（ $C_6 \sim C_{18}$ ）アリール）ホウ素化合物、とりわけ、トリス（ペンタフルオロフェニル）ボランとの組み合わせを含む混合物が挙げられる。他の実施形態は、そのような中性ルイス酸混合物とポリマーまたはオリゴマーアルモキサンとの組み合わせ、および単一の中性ルイス酸、特にトリス（ペンタフルオロフェニル）ボランとポリマーまたはオリゴマーアルモキサンの組み合わせである。（金属 - 配位子錯体）：（トリス（ペンタフルオロ - フェニルボラン））：（アルモキサン）[例えば（第4族金属 - 配位子錯体）：（トリス（ペンタフルオロ - フェニルボラン））：（アルモキサン）]のモルの数の比は、1：1：1～1：10：30であり、他の実施形態では1：1：1.5～1：5：10である。

10

【0096】

式（I）の金属 - 配位子錯体を含む触媒系を活性化して、1つ以上の助触媒、例えば、カチオン形成助触媒、強ルイス酸、またはそれらの組み合わせを組み合わせることによって、活性触媒組成物を形成することができる。好適な活性化助触媒としては、ポリマーまたはオリゴマーアルミノキサン、特にメチルアルミノキサン、ならびに不活性、相溶性、非配位性、イオン形成性化合物が挙げられる。例示的な好適な共触媒としては、変性メチルアルミノキサン（MMAO）、ビス（水素化タローアルキル）メチル、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート（ 1^- ）アミン、およびそれらの組み合わせが挙げられるが、これらに限定されない。

20

【0097】

いくつかの実施形態において、前述の活性化助触媒のうちの1つ以上は、互いに組み合わせて使用される。特に好ましい組み合わせは、トリ（（ $C_1 \sim C_4$ ）ヒドロカルビル）アルミニウム、トリ（（ $C_1 \sim C_4$ ）ヒドロカルビル）ボラン、またはホウ酸アンモニウムとオリゴマーもしくはポリマーアルモキサン化合物との混合物である。式（I）の1つ以上の金属 - 配位子錯体の総モル数と1つ以上の活性化助触媒の総モル数との比は、1：10，000～1000：1である。いくつかの実施形態では、この比は、少なくとも1：5000であり、他のいくつかの実施形態では少なくとも1：1000、および10：1以下であり、さらにいくつかの他の実施形態では、1：1以下である。アルモキサンを単独で活性化助触媒として使用する場合、用いられるアルモキサンのモル数は、式（I）の金属 - 配位子錯体のモル数の少なくとも100倍であることが好ましい。トリス（ペンタフルオロフェニル）ボランを単独で活性化助触媒として使用する場合、いくつかの他の実施形態では、式（I）の1つ以上の金属 - 配位子錯体の総モル数に対して用いられるトリス（ペンタフルオロフェニル）ボランのモル数は、0.5：1～10：1、1：1～6：1、または1：1～5：1である。残りの活性化共触媒は一般に、式（I）の1つ以上の金属 - 配位子錯体の総モル量におおよそ等しいモル量で用いられる。

30

【0098】

1，2 - シクロヘキサンジカルボン酸のカルシウム塩

本発明のポリエチレン系組成物は、1，2 - シクロヘキサンジカルボン酸のカルシウム塩をさらに含む。1，2 - シクロヘキサンジカルボン酸のカルシウム塩は、適切な量で、本明細書に記載されるポリエチレン組成物と組み合わせて使用すると、ポリエチレン系組成物から形成されたフィルムの水分バリアを大幅に改善する（すなわち、フィルムを透過する水分量の減少）ことが見出された一種の核形成剤である。

40

【0099】

ポリエチレン系組成物に使用される1，2 - シクロヘキサンジカルボン酸のカルシウム塩の量は、所望の水分バリア性能（すなわち、フィルムを透過する水分量の減少）を提供する上で重要である。ポリエチレン系組成物は、ポリエチレン系組成物の総重量に基づいて、90～540 ppmの1，2 - シクロヘキサンジカルボン酸のカルシウム塩を含む。いくつかの実施形態において、ポリエチレン系組成物は、ポリエチレン系組成物の総重

50

量に基づいて、150～525 ppmの1,2-シクロヘキサンジカルボン酸のカルシウム塩を含む。いくつかの実施形態において、ポリエチレン系組成物は、ポリエチレン系組成物の総重量に基づいて、165～495 ppmの1,2-シクロヘキサンジカルボン酸のカルシウム塩を含む。

【0100】

いくつかの実施形態において、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸のカルシウム塩は、ステアリン酸亜鉛、パルミチン酸亜鉛、およびそれらの混合物などの脂肪酸金属塩とともに提供され得る。ステアリン酸亜鉛が商業的にどのように調製されるかに基づいて、市販のステアリン酸は、しばしばかなりの量のパルミチン酸を含むため、いくらかのパルミチン酸亜鉛も存在する可能性がある。いくつかのそのような実施形態では、ポリエチレン系組成物は、ポリエチレン系組成物の総重量に基づいて、45～360 ppmのステアリン酸亜鉛およびパルミチン酸亜鉛のうち少なくとも1つを含む。いくつかの実施形態において、ポリエチレン系組成物は、ポリエチレン系組成物の総重量に基づいて、50～275 ppmのステアリン酸亜鉛および/またはパルミチン酸亜鉛を含む。いくつかの実施形態において、ポリエチレン系組成物は、ポリエチレン系組成物の総重量に基づいて、85～255 ppmのステアリン酸亜鉛および/またはパルミチン酸亜鉛を含む。

【0101】

本発明の実施形態で使用することができる1,2-シクロヘキサンジカルボン酸のカルシウム塩の1つの非限定的な例は、サウスカロライナ州スパルタンバーグのMilliken ChemicalからのHyperform HPN-20Eである。Hyperform HPN-20Eは、60～70重量パーセントの1,2-シクロヘキサンジカルボン酸のカルシウム塩および30～40重量パーセントのステアリン酸亜鉛/パルミチン酸亜鉛を含む。いくつかの実施形態において、ポリエチレン系組成物は、ポリエチレン系組成物の総重量に基づいて、150～800 ppmのHyperform HPN-20Eを含む。ポリエチレン系組成物は、いくつかの実施形態において、ポリエチレン系組成物の総重量に基づいて、250～750 ppmのHyperform HPN-20Eを含む。

【0102】

いくつかの実施形態において、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸のカルシウム塩（および脂肪酸金属塩（例えば、ステアリン酸亜鉛および/またはパルミチン酸亜鉛）も含まれる場合）は、本明細書に記載されるポリエチレン組成物と組み合わせる前にそれを担体樹脂とブレンドすることによってマスターバッチとして提供することができる。いくつかのそのような実施形態において、担体樹脂は、4～12 g/10分のメルトインデックス(I₂)を有するポリエチレンである。1,2-シクロヘキサンジカルボン酸のカルシウム塩およびステアリン酸亜鉛/パルミチン酸亜鉛がマスターバッチとして提供されるいくつかの実施形態において、マスターバッチは、マスターバッチの総重量に基づいて、2～4重量パーセントの1,2-シクロヘキサンジカルボン酸のカルシウム塩およびステアリン酸亜鉛/パルミチン酸亜鉛を含む。一実施形態では、担体樹脂は、0.965の密度および8～9 g/10分のメルトインデックス(I₂)を有する狭い分子量分布の高密度ポリエチレンホモポリマーである。いくつかの実施形態において、マスターバッチは、他の添加剤も含むことができる。含まれる添加剤の総量に応じて、マスターバッチは、マスターバッチの総重量に基づいて、85～98重量パーセントの担体樹脂を含むことができる。

【0103】

シリカ

いくつかの実施形態において、ポリエチレン組成物は、シリカをさらに含む。シリカは、適切な量で、本明細書に記載されるポリエチレン組成物と組み合わせて使用される場合、ポリエチレン系組成物から形成されたフィルムにおいてダスティングのレベルを低減することが見出された。

【0104】

10

20

30

40

50

ポリエチレン系組成物に使用されるシリカの量は、ポリエチレン系組成物がフィルムの表面層に組み込まれるとき、ダスティングのレベルを低減するのに重要である可能性がある。いくつかの実施形態において、ポリエチレン系組成物は、ポリエチレン系組成物の総重量に基づいて、75 ~ 800 ppmのシリカを含む。いくつかの実施形態において、ポリエチレン系組成物は、ポリエチレン系組成物の総重量に基づいて、100 ~ 500 ppmのシリカを含む。

【0105】

本発明の実施形態で使用することができるシリカの1つの非限定的な例は、Grace Davison Companyから市販されているSyloblac 45である。

【0106】

いくつかの実施形態において、タルクは、シリカに加えて、またはシリカの代替として使用することができる。

【0107】

いくつかの実施形態において、シリカは、本明細書に記載されるポリエチレン組成物と組み合わせる前に、それを担体樹脂、1,2-シクロヘキサジカルボン酸のカルシウム塩、およびステアリン酸亜鉛/パルミチン酸亜鉛とブレンドすることによってマスターバッチとして提供することができる。マスターバッチは、1,2-シクロヘキサジカルボン酸のカルシウム塩およびステアリン酸亜鉛/パルミチン酸亜鉛に関連して上記のようにすることができる。マスターバッチ中のシリカの量は、ポリエチレン系組成物全体の標的シリカに基づき得る。

【0108】

フィルム

いくつかの実施形態において、本発明は、本明細書に記載されるような本発明のポリエチレン系組成物のいずれかから形成されたフィルムに関する。

【0109】

ポリエチレン系組成物は、フィルムに組み込まれると、改善された水蒸気バリアを提供する。いくつかの実施形態において、ポリエチレン系組成物が単層フィルムに組み込まれる場合、フィルムは、38 および100%の相対湿度でASTM F1249-06に従って測定した場合、0.15以下(g-ミル)/(100インチ²・日)のWVTRを示す。いくつかの実施形態において、ポリエチレン系組成物が単層フィルムに組み込まれる場合、フィルムは、38 および100%の相対湿度でASTM F1249-06に従って測定した場合、0.10以下(g-ミル)/(100インチ²・日)のWVTRを示す。

【0110】

いくつかの実施形態において、単層フィルムまたは多層フィルムの表面層に組み込まれる場合、フィルムは、望ましい(すなわち、低い)レベルのダスティングを示すことができる。低レベルのダスティングは、フィルムの製造中、およびフィルムを他の物品に変換する際に有利である。表面層に印刷がある場合、低いダスティングは、物品上のより良い印刷保持においても役立つ。

【0111】

本発明の多層フィルムのいくつかの実施形態において、多層フィルムは、表面層およびまた内層に本発明のポリエチレン系組成物を含むことができる。いくつかのそのような実施形態では、表面層および内層に同じポリエチレン系組成物を使用することにより、多層フィルムは、多層フィルムに組み込まれる異なるポリマーの数に関して著しく単純化され得る。

【0112】

いくつかの実施形態において、フィルムは、インフレーションフィルムである。いくつかの実施形態において、フィルムは、単層フィルムである。いくつかの実施形態において、フィルムは、多層フィルムである。フィルムは、当業者に既知の方法および機器を使用して、本発明のポリエチレン系組成物から形成することができる。

10

20

30

40

50

【0113】

本発明のフィルムに使用するポリエチレン系組成物の量は、例えば、フィルムが単層または多層フィルムであるかどうか、それが多層フィルムである場合はフィルムの他の層、フィルムの所望のバリア特性、フィルムの最終用途、その他含むいくつかの要因に依存し得る。フィルムが多層フィルムであるいくつかの実施形態において、本発明のポリエチレン系組成物は、バリア特性を提供するために単層で提供され得る。

【0114】

本発明のフィルムは、様々な厚さを有することができる。インフレーションフィルムの厚さは、例えば、フィルムが単層または多層フィルムであるかどうか、多層フィルムである場合はフィルムの他の層、フィルムの所望の特性、フィルムの最終用途、その他含むいくつかの要因に依存し得る。いくつかの実施形態において、本発明のフィルムは、最大10ミルの厚さを有する。例えば、インフレーションフィルムは、0.25ミル、0.5ミル、0.7ミル、1.0ミル、1.75ミル、または2.0ミルの下限~4.0ミル、6.0ミル、8.0ミル、または10ミルの上限の厚さを有することができる。

10

【0115】

フィルムが多層フィルムを含む実施形態では、フィルムの層の数は、例えば、フィルムの所望の特性、フィルムの所望の厚さ、フィルムの他の層の含量、フィルムの最終用途、フィルムの製造に利用できる機器、その他を含むいくつかの要因に依存することができる。多層インフレーションフィルムは、様々な実施形態において、最大2、3、4、5、6、7、8、9、10、または11層を含むことができる。

20

【0116】

本発明のポリエチレン系組成物は、いくつかの実施形態において、フィルムの2つ以上の層で使用することができる。本発明の多層フィルム内の他の層は、様々な実施形態において、本発明の組成物、LLDPE、VLDPE（極低密度ポリエチレン）、MDPE、LDPE、HDPE、HMWHDPE（高分子量HDPE）、プロピレン系ポリマー、ポリオレフィンプラスチック（POP）、ポリオレフィンエラストマー（POE）、オレフィンブロックコポリマー（OBC）、エチレン酢酸ビニル、エチレンアクリル酸、エチレンメタクリル酸、エチレンメチルアクリレート、エチレンエチルアクリレート、エチレンブチルアクリレート、イソブチレン、無水マレイン酸グラフトポリオレフィン、前述のいずれかのイオノマー、またはそれらの組み合わせから選択されるポリマーを含むことができる。いくつかの実施形態において、本発明の多層フィルムは、当業者に知られている1つ以上のタイ層を含むことができる。

30

【0117】

前述の層のいずれも、例えば、酸化防止剤、紫外線安定剤、熱安定剤、スリップ剤、ブロッキング防止剤、顔料または着色剤、加工助剤、架橋触媒、難燃剤、充填剤、および発泡剤などの当業者に既知の1つ以上の添加剤をさらに含むことを理解されたい。いくつかの実施形態において、ポリエチレン系組成物は、最大3重量パーセントのそのような追加の添加剤を含む。0~3重量%のすべての個々の値および部分範囲が本明細書に含まれ開示され、例えば、ポリマーブレンド中の添加剤の総量は、0.5、1、1.5、2、2.5、3、3.5、4、または4.5重量%の下限から1、2、3、4、または5重量%の上限までであり得る。

40

【0118】

ポリエチレン系であることにより、本発明のポリエチレン系組成物は、本発明のいくつかの実施形態によれば、より容易にリサイクル可能なフィルムおよび物品を提供するために、実質的または完全ではないにしても、主にポリオレフィンから構成される多層フィルムおよび物品に組み込むことができる。本発明のポリエチレン系組成物は、フィルムが主にポリエチレンおよび/またはポリプロピレンなどのポリオレフィンから形成されるフィルムを提供するのに特に有利である。例えば、フィルムが主にポリエチレンまたはポリプロピレンを含むコーティングされたフィルムは、そのようなポリマーの使用が提供し得る他の利点に加えて、改善された再生利用性プロファイルを有する。いくつかの実施形態

50

において、フィルムは、フィルムの総重量に基づいて、95重量パーセント以上のポリエチレンを含む。他の実施形態において、フィルムは、フィルムの総重量に基づいて、96重量パーセント以上、97重量パーセント以上、98重量パーセント以上、または99重量パーセント以上のポリエチレンを含む。

【0119】

いくつかの実施形態において、本発明のポリエチレン系組成物から形成された層を含むフィルムは、別のフィルムに積層することができる。

【0120】

本発明のフィルムは、いくつかの実施形態において、当技術分野の当業者に知られている技術を使用して、コロナ処理および/または印刷（例えば、裏面印刷または表面印刷）することができる。

10

【0121】

いくつかの実施形態において、本発明のフィルムは、当業者に知られている技術を使用して、一軸方向（例えば、縦方向）または二軸方向に配向させることができる。

【0122】

物品

本発明の実施形態はまた、本発明のポリエチレン系組成物（または本発明のポリエチレン系組成物を組み込んだフィルム）から形成された、またはそれを組み込んだ包装などの物品に関する。そのような包装は、本発明のポリエチレン系組成物（または本発明のポリエチレン系組成物を組み込んだフィルム）のいずれかから形成することができる。本発明のポリエチレン系組成物は、高い水蒸気バリアが望まれる物品において特に有用である。

20

【0123】

そのような物品の例としては、可撓性包装、パウチ、立式パウチ、および既成包装またはパウチが挙げられる。いくつかの実施形態において、本発明の多層フィルムまたはラミネートは、食品包装に使用することができる。かかる包装に含まれ得る食品の例には、肉、チーズ、シリアル、ナッツ、ジュース、ソース、などが挙げられる。かかる包装は、本明細書の教示に基づいて、かつ包装の特定の用途（例えば、食品の種類、食品の量など）に基づいて、当業者に既知である技術を使用して形成することができる。

【0124】

試験方法

本明細書に他に指示がない限り、本発明の態様を記載する上で以下の分析方法が使用される。

30

メルトインデックス

メルトインデックス I_2 （または I_2 ）および I_{10} （または I_{10} ）は、それぞれ 190 ならびに 2.16 kg および 10 kg の荷重で ASTM D - 1238（方法 B）に従って測定した。それらの値は、g / 10 分で報告される。

【0125】

密度

密度測定用の試料は、ASTM D 4703 に従って調製した。試料加圧の 1 時間以内に、ASTM D 792、方法 B に従って測定した。

40

【0126】

水蒸気透過率

フィルムの WVTR は、38%、相対湿度 100%、厚さ約 50 ミクロンで ASTM F 1249 - 06 従って M o c o n W 3 / 33 を使用して測定する。

【0127】

従来のゲル浸透クロマトグラフィー（従来の GPC）

Polymer Char (Valencia, Spain) の GPC - IR 高温クロマトグラフィーシステムには、Precision Detectors (Amherst, MA) の 2 角度レーザー光散乱検出器モデル 2040、ともに Polymer Char の IR 5 赤外線検出器および 4 毛細管粘度計が備わっている。データ収集は、Poly

50

merChar Instrument Controlソフトウェアおよびデータ収集インターフェースを使用して実施した。このシステムには、Agilent Technologies (Santa Clara, CA) のオンラインの溶媒脱ガスデバイスおよびポンプシステムが備わっている。

【0128】

注入温度は、摂氏150度に制御する。使用するカラムは、Polymer Laboratories (Shropshire, UK) の3つの10ミクロン「Mixed-B」カラムである。使用する溶媒は、1, 2, 4-トリクロロベンゼンである。試料は、「50ミリリットルの溶媒中0.1グラムのポリマー」の濃度で調製する。クロマトグラフィー溶媒および試料調製溶媒は各々、「200ppmのブチル化ヒドロキシルエン(BHT)」を含有した。両溶媒源を窒素スパージする。エチレン系ポリマー試料を摂氏160度で3時間穏やかに攪拌する。注入容量は、「200マイクロリットル」であり、流速は、「1ミリリットル/分」である。GPCカラムセットは、21の「狭い分子量分布」ポリスチレン標準物を実行することによって校正する。標準物の分子量(「MW」)は、580~8,400,000g/モルの範囲であり、標準物は、6つの「カクテル」混合物に含有されている。各標準物混合物は、個々の分子量間で少なくとも10離れている。標準混合物は、Polymer Laboratoriesから購入する。ポリスチレン標準は、1,000,000g/モル以上の分子量とするには「50mLの溶媒中0.025g」で調製し、1,000,000g/モル未満の分子量とするには「50mLの溶媒中0.050g」で調製する。

【0129】

80 で穏やかに30分間攪拌しながら、ポリスチレン標準物質を溶解する。狭い標準物質混合物を最初に、最高分子量成分を減少させる順序で実行して、分解を最小限に抑える。ポリスチレン標準物ピーク分子量を、(Williams and Ward, J. Polym. Sci., Polym. Letters, 6, 621 (1968)) に説明されているとおり) 等式1を使用してポリエチレン分子量に変換した。

$M_{polyethylene} = A \times (M_{polystyrene})^B$ (等式1) を使用してポリエチレン分子量に変換し、

式中、Mは、分子量であり、Aは、0.4316に等しく、Bは、1.0に等しい。

【0130】

数平均分子量(M_n (従来のgpc))、重量平均分子量(M_w - 従来のgpc)、およびz平均分子量(M_z (従来のgpc))を以下の等式2~4に従って計算する。

【0131】

【数1】

$$M_n(\text{従来のgpc}) = \frac{\sum_{i=RV}^{i=RV} \text{積分終了} (IR \text{測定チャンネル}_i)}{\sum_{i=RV}^{i=RV} \text{積分開始} (IR \text{測定チャンネル}_i / M_{PEi})} \quad (\text{等式2})$$

$$M_w(\text{従来のgpc}) = \frac{\sum_{i=RV}^{i=RV} \text{積分終了} (M_{PEi} IR \text{測定チャンネル}_i)}{\sum_{i=RV}^{i=RV} \text{積分開始} (IR \text{測定チャンネル}_i)} \quad (\text{等式3})$$

$$M_z(\text{従来のgpc}) = \frac{\sum_{i=RV}^{i=RV} \text{積分終了} (M_{PEi}^2 IR \text{測定チャンネル}_i)}{\sum_{i=RV}^{i=RV} \text{積分開始} (M_{PEi} IR \text{測定チャンネル}_i)} \quad (\text{等式4})$$

10

20

30

40

50

【0132】

等式2～4において、RVは、「1秒あたり1点」で収集されたカラム保持容積（直線的に離間される）であり、IRは、GPC計器のIR5測定チャネルからの、ボルト単位でのベースライン減算IR検出器信号であり、MPEは、等式1から決定されたポリエチレン当量MWである。データ計算は、PolymerCharの「GPC Oneソフトウェア（バージョン2.013H）」を使用して実施する。

【0133】

クリープゼロ剪断粘度測定法

ゼロ剪断粘度は、190で、「直径25mm」の平行プレートを使用して、ARG2応力制御レオメーター（TA Instruments、New Castle, Del）上で行う、クリープ試験により得る。取付け器具をゼロにする前に、レオメーターオープンを少なくとも30分間試験温度に設定する。その試験温度で、圧縮成形された試料ディスクをプレート間に挿入し、5分間平衡させる。次いで、上側プレートを所望の試験間隙（1.5mm）上で50μm（機器設定）まで下げる。余分な材料をトリミングして除去し、上側プレートを所望の間隙まで下げる。測定は、5L/分の流速での窒素パージ下で行う。デフォルトのクリープ時間は2時間に設定される。各試料は、空気中で、10MPaの圧力下にて5分間、177で「厚さ2mm×直径25mm」の円形ブランクに圧縮成形する。次いで、試料を圧縮機から取り出し、カウンター上に配いて、冷却する。

【0134】

定常状態の剪断速度がニュートン領域になる十分な低さを確実にするために、試料のすべてに20Paの一定の低剪断応力を加える。得られた定常状態の剪断速度は、この試験における試料については $10^{-3} \sim 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ の範囲である。定常状態は、 $\log(J(t))$ 対 $\log(t)$ （式中、 $J(t)$ はクリープコンプライアンスであり、 t はクリープ時間である）のプロットの最後の10%の時間ウィンドウ内のすべてのデータについて線形回帰を取ることによって決定した。線形回帰の傾きが0.97より大きい場合、定常状態に達したと見なし、次いでクリープ試験を停止する。この試験におけるすべての場合において、傾きは、1時間以内に基準を満たす。定常状態の剪断速度は、「対 t 」（は歪みである）のプロットの最後の10%の時間ウィンドウにおけるデータポイントのすべての線形回帰の傾きから決定される。クリープゼロ剪断粘度を、加えられた応力対定常状態の剪断速度の比から決定する。

【0135】

クリープ試験中に試料が劣化しているかどうかを決定するために、0.1～100ラジアン/秒の同じ試料についてクリープ試験の前後に小振幅振動剪断試験を実施する。2つの試験の複素粘度値を比較する。0.1ラジアン/秒における粘度値の差が5%より大きい場合、クリープ試験中に試料は劣化したとみなされ、結果は、廃棄される。

【0136】

ゼロ剪断粘度比（ZSVR）

ゼロ剪断粘度比（ZSVR）は、以下の等式に従って当量平均分子量における分岐ポリエチレン材料のゼロ剪断粘度（ZSV）対直鎖状ポリエチレン材料のZSVの比として定義される。

$$ZSVR = \frac{0B}{0L} = \frac{0B}{(2.29 \cdot 10^{-15} \times Mw t^{3.65})}$$

ZSV値は、上述した方法により190でのクリープ試験から得る。Mwtは、上述したように、ゲル浸透クロマトグラフィーを使用して決定する。線状ポリエチレンのZSVとその分子量との間の相関は、一連の線状ポリエチレン参照試料に基づいて確立された。より低いZSVRは、より低いレベルの長鎖分岐を示す。

【0137】

 ^{13}C NMRを使用した分岐測定

試料調製

試料は、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混合物のおよそ2.7gを、Norell 100

1 - 7 10 mmのNMR管中の0.20 ~ 0.30 gの試料に添加することによって調製する。管をN₂で1分間パージすることにより、酸素を除去する。加熱ブロックおよびボルテックスミキサーを使用して、管およびその内容物を120 ~ 140 に加熱することによって、試料を溶解し、均質化する。各試料を目視検査して、均質性を確認する。完全に混合された試料は、加熱されたNMR試料チェンジャーおよび/またはNMRプローブに挿入する前に冷却することはできない。

【0138】

データ獲得パラメータ

データは、Bruker 10 mmの多核高温CryoProbeを備えるBruker 600 MHz分光計を使用して収集する。データを、1データファイルあたり1280回の過渡電圧、7.8秒のパルス反復遅延、90度のフリップ角、および逆ゲート付きデカップリングを使用して、120 の試料温度で取得する。すべての測定をロックモードの非回転試料で行う。試料を、データ取得前に熱平衡化させる。¹³C NMR化学シフトは30.0 ppmでのEEEトライアドを内部参照とする。データはスペクトルに処理し、適切なピークを統合し(ブランチを定量化する)、次いで1つ以上のピーク積分値を使用するか、総ブランチ/1000Cに対して平均化する。分岐が検出されない場合は、チェーンエンドに起因するものなどのピークの積分値および信号対雑音比を使用して、スペクトルの検出限界を計算する。

10

【0139】

¹H NMRを使用した不飽和度測定

20

原液(3.26 g)を10 mmのNMR管中の0.10 ~ 0.13 gのポリマー試料に添加する。原液は、0.001 MのCr³⁺を有するテトラクロロエタン-d₂(TCE)とペルククロエチレン(50:50, w:w)との混合物、または0.001 MのCr³⁺を有する100%TCEのいずれかである。管内の溶液を5分間N₂でパージして、酸素量を減少させる。試料を120 ~ 140 で周期的にボルテックスを混合しながら溶解する。各¹H NMR分析を、Bruker AVANCE 600 MHz分光計で、120 の10 mmの凍結プローブを用いて実行する。

【0140】

不飽和を測定するために2つの実験を行い、1つは対照実験であり、1つは二重プリサチュレーション実験である。対照実験では、データは、0.7 Hzの線幅拡大を伴う指数ウィンドウ関数で処理する。TCEの残留¹Hからの信号を100に設定し、約-0.5 ~ 3 ppmの積分値(I_{合計})を対照実験における全ポリマーからの信号として使用する。ポリマー中の総炭素数NCを、等式1Aで以下のように計算する。

30

$$NC = I_{\text{合計}} / 2 \text{ (等式 1 A)}.$$

【0141】

二重前飽和実験では、データを0.7 Hzの線拡大を有する指数窓関数で処理し、ベースラインを約7 ~ 4 ppmに補正する。TCEの残留¹Hからの信号を100に設定し、不飽和についての対応する積分(I_{ビニレン}、I_{トリ置換}、I_{ビニル}、およびI_{ビニリデン})を積分した。ポリエチレン不飽和を決定するためにNMR分光法を使用することは既知であり、例えば、Busico, V., et al., Macromolecules, 2005, 38, 6988を参照されたい。ビニレン、トリ置換、ビニル、およびビニリデンの不飽和単位の数を、以下のように計算する。

40

$$N_{\text{ビニレン}} = I_{\text{ビニレン}} / 2 \text{ (等式 2 A)},$$

$$N_{\text{トリ置換}} = I_{\text{トリ置換}} \text{ (等式 3 A)},$$

$$N_{\text{ビニル}} = I_{\text{ビニル}} / 2 \text{ (等式 4 A)},$$

$$N_{\text{ビニリデン}} = I_{\text{ビニリデン}} / 2 \text{ (等式 5 A)}$$

【0142】

総炭素1,000当たりの不飽和単位、すなわち、主鎖と分岐を含むすべてのポリマー炭素は、次のように計算される。

$$N_{\text{ビニレン}} / 1,000C = (N_{\text{ビニレン}} / NC) * 1,000 \text{ (等式 6 A)},$$

50

$N_{\text{三置換}} / 1,000 C = (N_{\text{三置換}} / N_C) * 1,000$ (等式 7 A)、
 $N_{\text{ビニル}} / 1,000 C = (N_{\text{ビニル}} / N_{\text{CH}_2}) * 1,000$ (等式 8 A)、
 $N_{\text{ビニリデン}} / 1,000 C = (N_{\text{ビニリデン}} / N_C) * 1,000$ (等式 9 A)。

【0143】

TCE-d2からの残留プロトンからの¹H信号について化学シフト基準を6.0 ppmに設定する。制御は、ZGパルス、NS=16、DS=2、AQ=1.82s、D1=14s(D1は緩和遅延)で実行する。二重前飽和実験は、O1P=1.354ppm、O2P=0.960ppm、NS=50、AQ=1.82s、D1=1s(D1は前飽和時間)、D13=13s(D13は緩和遅延)で、修正されたパルス列で実行する。

【0144】

ここで、本発明のいくつかの実施形態を、以下の実施例に詳細に説明する。

【実施例】

【0145】

ポリエチレン組成物1

以下の実施例に記載される本発明のポリエチレン系組成物の実施形態は、ポリエチレン組成物1およびポリエチレン組成物2を利用する。ポリエチレン組成物1を、以下のプロセスに従って、表1に報告されている反応条件に基づいて調製した。

【0146】

反応環境に導入する前に、すべての原材料(エチレンモノマー)およびプロセス溶媒(狭い沸点範囲の高純度イソパラフィン溶媒、Isopar-E)をモレキュラーシーブで精製する。水素は、高純度グレードとして加圧されて供給され、それ以上精製されない。反応器モノマー供給流は、機械的圧縮機を介して反応圧力以上に加圧される。溶媒供給物を、ポンプで反応圧力より高い圧力まで加圧する。個々の触媒成分を、精製された溶媒で手動で特定の成分濃度までバッチ希釈し、反応圧力より高い圧力まで加圧する。すべての反応供給流は、質量流量計を用いて測定し、コンピュータにより自動化された弁制御システムによって独立して制御される。

【0147】

連続溶液重合反応器は、熱除去を伴う連続撹拌槽反応器(CSTR)と同様の2つの液体充填非断熱式等温循環ループ反応器からなる。各反応器へのすべての未使用の溶媒、モノマー、水素、および触媒成分供給物の独立した制御が可能である。各反応器への未使用の供給流全体(溶媒、モノマー、および水素)は、供給流を熱交換器に通すことにより温度制御される。各重合反応器への未使用の供給物全体を、各注入位置間でほぼ等しい反応器体積で、1つの反応器につき2つの位置で反応器に注入する。第1の反応器への新鮮供給物は、典型的には制御され、各注入器が、未使用の供給物の質量流量全体の半分を受ける。直列の第2の反応器への未使用の供給物は、典型的には、各注入器の近くのエチレン質量流量全体の半분을維持するように制御され、第1の反応器からの未反応エチレンは、低圧の未使用の供給物に隣接する第2の反応器に入るため、この注入器は通常、第2の反応器への未使用の供給質量流量全体の半分未満を有する。

【0148】

各注入器のための触媒/助触媒成分は、特別に設計された注入スティングアを通して重合反応器に注入される。各触媒/助触媒成分は、反応器の前の接触時間なしに、反応器内の同じ相対位置に別々に注入される。主触媒成分は、コンピュータ制御され、個々の反応モノマー転化を特定の目標値に維持される。助触媒成分は、主触媒成分に対する、計算された指定されたモル比に基づいて供給される。

【0149】

第1の反応器で使用される触媒は、ジルコニウム、[[2,2'''-[[ビス[1-メチルエチル)ゲルミレン]ビス(メチレンオキシ- O)]ビス[3'',5,5''-トリス(1,1-ジメチルエチル)-5'-オクチル[1,1':3',1''-テルフェニル]-2'-オラト-O]](2-)]ジメチル-であり、化学式 $C_{86}H_{128}F_2GeO_4Zr$ および以下の構造(「触媒1」)を有する。

10

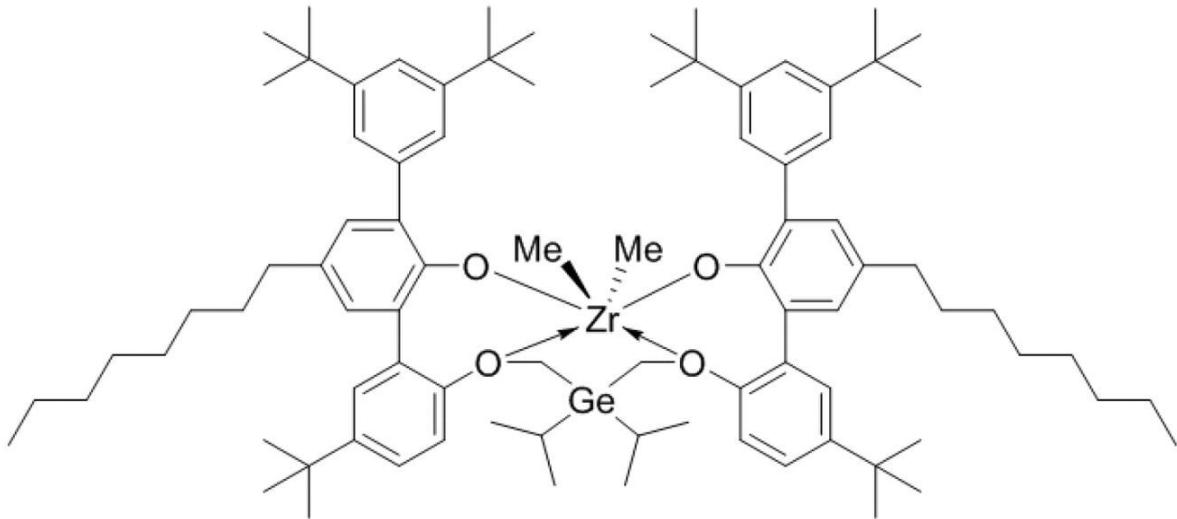
20

30

40

50

【化5】

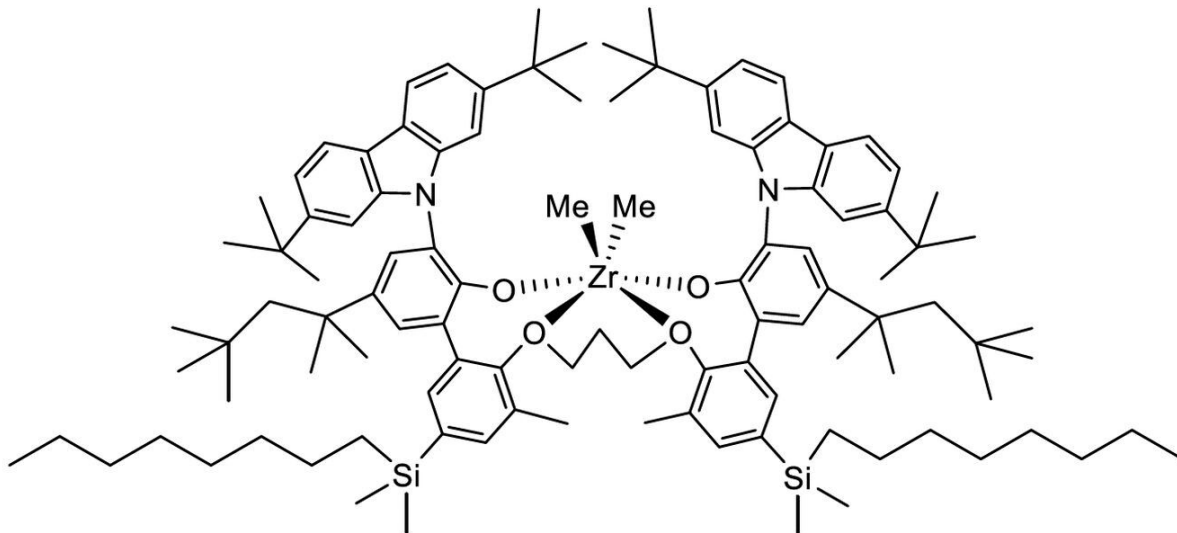


10

第2の反応器で使用される触媒は、ジルコニウム、[[2, 2'-[1, 3-プロパンジイルビス(オキシ- O)]ビス[3-[2, 7-ビス(1, 1-ジメチルエチル)-9H-カルバゾール-9-イル]]-5'-(ジメチルオクチルシリル)-3'-メチル-5-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)[1, 1]-ビフェニル]-2-オラト-O]](2-)]ジメチルであり、化学式 $C_{107}H_{154}N_2O_4Si_2Zr$ および以下の構造(「触媒2」)を有する。

20

【化6】



30

【0150】

各々の反応器供給注入場所の直後に、供給流を循環重合反応器の内容物と静的混合要素を用いて混合する。各反応器の内容物を、反応熱の大部分を除去する役割を果たす熱交換器に通し、かつ特定の反応温度で等温反応環境を維持する役割を果たす冷却剤側の温度で連続的に循環させる。各反応器ループの周りの循環は、ポンプによって提供される。

40

【0151】

第1の重合反応器からの流出物(溶媒、モノマー、水素、触媒成分、および溶融ポリマーを含有する)は、第1の反応器ループから出て、制御バルブ(第1の反応器の圧力を特定の目標に維持する役割)を通過し、同様の設計の第2の重合反応器に注入される。第2の重合反応器からの最終的な流出物は、好適な試薬(水)の添加およびそれとの反応により流出物が失活するゾーンに入る。この同じ反応器出口位置に、ポリマーの安定化のために他の添加剤が添加される。この最終的な流出物の流れは、触媒の失活および添加剤の

50

分散を促進するために、静的混合要素の別のセットを通過する。

【0152】

触媒の不活性化および添加剤の添加に続いて、反応器流出液は、ポリマーが非ポリマー流から除去される脱揮発システムに入る。単離されたポリマー溶融物を、ペレット化して収集する。非ポリマー流は、システムから除去されるエチレンの大部分を分離する様々な機器を通過する。溶媒の大部分は、精製システムを通過した後、反応器に再循環される。少量の溶媒をプロセスからパーズする。ポリエチレン組成物1を少量(ppm)の安定剤で安定化させた。

【0153】

ポリエチレン組成物1の重合条件を表1に報告する。表1に見られるように、助触媒1(ビス(水素化タローアルキル)メチル、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート(1-)アミン)および助触媒2(変性メチルアルミノキサン(MMAO))を各々、触媒1および触媒2のための助触媒として使用する。

10

【0154】

ポリエチレン組成物2は、ポリエチレン組成物1と同じ触媒システムを使用し、同等の反応条件で同じプロセスを使用して調製する。

【0155】

ポリエチレン組成物1およびポリエチレン組成物2の追加の特性は、上記の試験方法を使用して測定し、表2に報告する。第1のポリエチレン画分は、第1の反応器からのポリエチレン成分を指し、第2のポリエチレン画分は、第2の反応器からのポリエチレン画分を指す。

20

30

40

50

【表 1】

表 1

		ポリエチレン 組成物 1
第 1 の反応器供給溶媒/エチレン質量流量比	g/g	6.3
第 1 の反応器の供給水素/エチレン質量流量比	g/g	1.5E-04
第 1 の反応器の温度	°C	155
第 1 の反応器圧力	barg	50
第 1 の反応器エチレン変換	%	69.4
第 1 の反応器の触媒の種類	種類	触媒 1
第 1 の反応器の共触媒 1 の種類	種類	Cocat.1
第 1 の反応器の共触媒 2 の種類	種類	Cocat.2
第 1 の反応器の触媒に対する共触媒 1 のモル比(Zr に対する B の比)	比率	1.5
第 1 の反応器の触媒に対する共触媒 2 のモル比(Zr に対する Al の比)	比率	12.5
第 2 の反応器の供給溶媒/エチレン質量流量比	g/g	2.6
第 2 の反応器の供給水素/エチレン質量流量比	g/g	9.2E-04
第 2 の反応器の温度	°C	205
第 2 の反応器圧力	barg	50
第 2 の反応器エチレン変換	%	91.1
第 2 の反応器の触媒の種類	種類	触媒 2
第 2 の反応器の共触媒 1 の種類	種類	Cocat.1
第 2 の反応器の共触媒 2 の種類	種類	Cocat.2
触媒に対する第 2 の反応器の共触媒 1 のモル比(Zr に対する B の比)	モル/モル	1.8
触媒に対する第 2 の反応器の共触媒 2 のモル比(Zr に対する Al の比)	モル/モル	22.9

10

20

30

40

50

【表 2】

表 2

	単位	ポリエチレン 組成 1	ポリエチレン 組成 2
密度	g/cm ³	0.9668	0.9691
I ₂	g/10 分	1.10	1.10
I ₁₀ /I ₂		13.54	15.6
I ₂₁ /I ₂		89.8	130
Mn(従来の gpc)	g/モル	11,516	10,308
Mw(従来の gpc)		112,551	113,495
Mz(従来の gpc)		423,716	441,612
Mw/Mn (従来の gpc)		9.77	11.01
Mz/Mw (従来の gpc)		3.76	3.89
Eta*(0.1 ラジアン/秒)	Pa・s	7,921	7,934
Eta*(1.0 ラジアン/秒)	Pa・s	6,356	6,554
Eta*(10 ラジアン/秒)	Pa・s	3,444	3,518
Eta*(100 ラジアン/秒)	Pa・s	1,016	1,002
Eta*0.1/Eta*100		7.79	7.91
Eta ゼロ	Pa・s	9,148	8,959
分岐 (¹³ C NMR を使用)	総炭素数 1000 個あたり	<0.03	<0.03
非ビニル不飽和(¹ H NMR を使用)	1,000,000 個の 総炭素あたり	検出されない *	検出されない *
ZSVR		1.46	1.39
第 1 のポリエチレン画分			
重量ポリエチレン組成物 1 の%	%	35%	35%
密度	g/cm ³	0.945	<0.947 **
I ₂	(g/10 分)	~0.06	~0.06 **
第 2 のポリエチレン画分			
重量ポリエチレン組成物 1 の%	%	65%	65%
密度	g/cm ³	0.979	0.979
I ₂	(g/10 分)	~700	~700

*この測定の検出限界は、< 3であった。

**目標

*この測定の検出限界は、< 3であった。

**目標

【 0 1 5 6 】

ポリエチレン組成物 1 の第 1 のポリエチレン画分、全体のポリエチレン組成物 1、および全体のポリエチレン組成物 2 の密度は、試験方法のセクションで上述されるように測定する。ポリエチレン組成物 2 の第 1 のポリエチレン画分の密度が目標値である。第 2 のポリエチレン画分の密度は、以下のブレンドルールを使用して計算する。

【数 2】

10

20

30

40

50

$$\text{密度} = \frac{1}{\left(\frac{\text{第1のPE画分の量}}{\text{第1のPE画分の密度}} \right) + \left(\frac{\text{第2のPE画分の量}}{\text{第2のPE画分の密度}} \right)}$$

【0157】

ポリエチレン組成物1およびポリエチレン組成物2は、2つの比較樹脂と比較して評価する。比較組成物Aは、Hyperform HPN-20Eを含まない、The Dow Chemical Companyから市販されている高密度強化ポリエチレン樹脂であるELITE（商標）5960Gである。比較組成物Aは、 0.962 g/cm^3 の密度および 0.85 g/10分 のメルトインデックス（ I_2 ）を有する比較組成物Bは、 0.967 g/cm^3 の密度および 1.2 g/10分 のメルトインデックス（ I_2 ）を有し、約 1200 ppm のHyperform HPN-20Eを含有する市販の高密度ポリエチレン樹脂である。表3は、これらの樹脂のポリマー設計における違いのうちのいくつかを示している。

【表3】

表3

	M_n (従来の GPC)	M_w (従来の GPC)	M_z (従来の GPC)	M_w/M_n (従来の GPC)	M_z/M_w (従来の GPC)	ZSVR
ポリエチレン 組成物1	11,516	112,551	423,716	9.77	3.76	1.46
ポリエチレン 組成物2	10,308	113,495	441,612	11.01	3.89	1.39
比較組成物A	15,211	102,497	304,605	6.7	2.97	8.66
比較組成物B	8,794	100,870	332,753	11.5	3.30	2.39

【0158】

実施例1

ポリエチレン組成物1ならびに比較組成物AおよびBは、インフレーションフィルムラインで評価する。樹脂は、マスターバッチで提供されるHyperform HPN-20E核剤（Milliken Chemical）と乾式ブレンドして、HPN-20E核剤（「HPN-20E」）の異なる最終負荷を標的にし（標的： 0 、 250 、 750 、 1250 、 2500 、および 5000 ppm のHPN-20E負荷）、さらに水蒸気バリア特性（MVTTRまたはWVTR）を評価する。HPN-20Eのマスターバッチには、3重量パーセントのHPN-20E、1.5重量パーセントのシリカ、0.5重量パーセントのハイドロタルサイト、5重量パーセントの酸化防止剤、および90重量パーセントの担体樹脂が含まれる。担体樹脂は、 0.965 g/cm^3 の密度および 8.0 g/10分 のメルトインデックス（ I_2 ）を有する狭い分子量分布の高密度ポリエチレンホモポリマーである。Hyperform HPN-20Eは、約66重量パーセントの1,2-シクロヘキサジカルボン酸のカルシウム塩および約34重量パーセントのステアリン酸亜鉛/パルミチン酸亜鉛を含む。

【0159】

インフレーションフィルムラインは、特定の樹脂と核剤とが乾式ブレンドされてから、公称速度15ポンド/時で直径2インチの押出リングに送られる二軸押出機を利用する。押出機のダイ温度は、 $215 \sim 235$ に設定する。インフレーションフィルム構造は、目標厚さが2ミルの単層フィルムである。ブローアップ比は、2.5を目標とし、フロストラインの高さは、約9~11インチの範囲であり、レイフラットは、約7.9インチ

であった。約100フィートのバブルフィルムを製造し、2つのフィルムに分割する。

【0160】

フィルムの水蒸気透過率(WVTR)を測定し、 $0.10 \text{ (g-ミル) / (100インチ}^2 \cdot \text{日)}$ のWVTRが特に望ましい。結果を $(\text{g-ミル}) / (\text{100インチ}^2 \cdot \text{日})$ の単位で表4に示す。

【表4】

表4

HPN-20Eの量(ppm)	ポリエチレン組成物1のWVTR [(g-ミル)/(100インチ ² ・日)]	比較組成物AのWVTR [(g-ミル)/(100インチ ² ・日)]	比較組成物BのWVTR [(g-ミル)/(100インチ ² ・日)]
0	0.23	0.38	--
250	0.09	0.22	--
750	0.14	0.20	--
1250	0.11	0.15	0.10
2500	0.16	0.18	0.14
5000	0.21	0.21	0.20

10

【0161】

特に250~1250ppmのポリエチレン組成物1とHPN-20Eとのブレンドである組成物は、本発明のいくつかの実施形態によるポリエチレン系組成物を表す。比較組成物Aまたは比較組成物Bとのブレンドである組成物は、比較例である。比較組成物Bのデータは、HPN-20Eが約1200ppmで市販されているため、0~750ppmでは得られないことに注意されたい。250ppmでのHPN-20Eを使用した本発明のポリエチレン系組成物は、最高のWVTR性能を提供する。

20

【0162】

実施例2

追加のフィルム試料は、Dr. Collin 3層共押しインフレーションフィルムラインを使用して作製する。実施例1で使用された二軸スクリュウ押し機の代わりに、このインフレーションフィルムラインは、直径2.36インチの押しリングに供給する一軸スクリュウ押し機を有する。公称実行速度は、30ポンド/時であり、押し機のダイ温度は、約215に設定する。インフレーションフィルム構造は、目標厚さが2ミルの単層フィルムである。ブローアップ比は、2.5を目標とし、フロストラインの高さは、約5.5インチであり、レイフラットは、約10インチであった。約100フィートのバブルフィルムを製造し、2つのフィルムに分割する。

30

【0163】

3つのポリエチレン系組成物は、ポリエチレン組成物1を用いて、(1)ポリエチレン組成物1とHPN-20Eマスターバッチ(実施例1に記載)をインフレーションフィルムラインで、一軸スクリュウ押し機で乾式ブレンドすること(「乾式ブレンド」)、(2)ポリエチレン組成物1とHPN-20EをZSK-26押し機で熔融ブレンドしてから、ブレンド組成物をインフレーションフィルムラインに供給すること(「熔融ブレンド」)、(3)ポリエチレン組成物1とHPN-20Eマスターバッチ(実施例1に記載)をZSK-26押し機で熔融ブレンドし、続いて、そのブレンド組成物をZSL-26押し機で再度再処理してから、ブレンドをインフレーションフィルムラインに供給する(「熔融ブレンド×2」)ことによって作製する。結果を、表5に示す。

40

50

【表 5】

表 5

HPN-20E の量(ppm)	ポリエチレン組成物 1 の WVTR (乾式ブレンド) [(g-ミル)/(100 インチ ² ・日)]	ポリエチレン組成物 1 の WVTR (熔融ブレンド) [(g-ミル)/(100 インチ ² ・日)]	ポリエチレン組成 物 1 の WVTR (熔融ブレンド×2) [(g-ミル)/(100 イン チ ² ・日)]
0	0.23	-	-
250	0.14	0.08	0.08
750	0.10	-	-
1250	0.11	0.11	0.12

10

【 0 1 6 4 】

250～750 ppmのHPN-20Eを利用する上記の組成物の各々は、本発明のいくつかの実施形態によるポリエチレン系組成物を表す。特に、ポリエチレン組成物1と250HPN-20Eとの熔融ブレンドは、比較組成物Bよりもほぼ20%低い、特に望ましいWVTR値を提供した。

【 0 1 6 5 】

実施例 3

この実施例では、7層のアルパインインフレーションフィルムラインを使用して、いくつかの多層フィルムを作製する。多層フィルムは、2.2ミルの総公称厚さを有し、2.5のブローアップ比で形成されている、5つの異なる層で製造する。フィルム構造は、層A(15%) / 層B(20%) / 層C(30%) / 層D(20%) / 層E(15%)である。層Aは、ELITE(商標)5960G1(The Dow Chemical Company)から形成されている。層BおよびDは各々、INNATE(商標)TH60(The Dow Chemical Company)で形成されている。層Eは、シーラント層であり、SEALUTION(商標)220(The Dow Chemical Company)で形成されている。層Cは、バリア層であり、以下の表6で詳しく説明される。ポリエチレン組成物1とマスターバッチHPN-20Eとのブレンド(実施例1で説明)は、アルパインインフレーションフィルムラインに供給する押出機で乾式ブレンド(「乾式ブレンド」)するか、ZSK40二軸スクルー押出機で熔融ブレンドしてから、アルパインインフレーションフィルムラインに供給する押出機に提供する(「熔融ブレンド」)。比較組成物Bは、市販されているものとして層Cで評価する。試料のWVTRを測定し、結果を表6に示す。

20

30

【表 6】

表 6

層 C の組成	WVTR[(g-ミル)/(100 インチ ² ・日)]、総膜厚(2.2 ミル)に正規化
比較組成物 B(2回の試行の平均)	0.31
ポリエチレン組成物 1+250ppm(乾式ブレンド)	0.38
ポリエチレン組成物 1+750ppm(乾式ブレンド)	0.31
ポリエチレン組成物 1+750ppm(熔融ブレンド)	0.26
ポリエチレン組成物 1+1500ppm(乾式ブレンド)	0.31

40

【 0 1 6 6 】

ポリエチレン組成物1と250～750 ppmのHPN-20Eとのブレンドは、本発明のいくつかの実施形態によるポリエチレン系組成物を表す。750 ppmのHPN-20Eを含むポリエチレン系組成物を提供すると、特に望ましいWVTR結果が得られる。特に、ポリエチレン組成物1と750 ppmのHPN-20Eとの熔融ブレンドは、比

50

較組成物 B と比較して約 15% の W V T R の改善を提供する。

【0167】

実施例 4

この実施例では、ポリエチレン組成物 2 および比較樹脂 B から形成されたフィルムのダスティングが比較される。

【0168】

ポリエチレン組成物 2 は、マシリカ、ハイドロタルサイト、酸化防止剤、および HDPE 担体樹脂とともに、スターバッチで提供される Hyperform HPN-20E 核剤 (Milliken Chemical) (「HPN-20E」) と熔融ブレンドする。マスターバッチは、3 重量パーセントの HPN-20E、1.5 重量パーセントのシリカ、0.5 重量パーセントのハイドロタルサイト、5 重量パーセントの酸化防止剤、および 90 重量パーセントの担体樹脂を含む。担体樹脂は、 0.965 g/cm^3 の密度および $8.0 \text{ g/10 分のメルトインデックス (I}_2)$ を有する狭い分子量分布の高密度ポリエチレンホモポリマーである。Hyperform HPN-20E は、約 66 重量パーセントの 1,2-シクロヘキサジカルボン酸のカルシウム塩および約 34 重量パーセントのステアリン酸亜鉛 / パルミチン酸亜鉛を含む。ポリエチレン組成物 2 およびマスターバッチから形成された本発明のポリエチレン系組成物 (「ポリエチレン系組成物 2」) は、ポリエチレン系組成物の総重量に基づいて、750 ppm の HPN-20E、375 ppm のシリカ、125 ppm のヒドロタルサイト、および 1,250 ppm の抗酸化剤を含む。

10

20

【0169】

比較組成物 B は、約 1200 ppm の HPN-20E を含有し、シリカは含まれていないと考えられる。

【0170】

2 ミルの目標厚さを有する単層フィルムは、インフレーションフィルムラインで、ポリエチレン系組成物 2 および比較組成物 B から製造する。インフレーションフィルムラインには、600 ポンド / 時近いポリエチレンの出力速度が可能である、8 インチ D S B I I スクリュー設計を使用したスクリーン単軸スクリーン押出機が装備されている。押出時の目標温度プロファイルは、バレル 1 ~ 5、スクリーンブロック、および下部上部ダイを介して、それぞれ 177、218、193、163、163、221、および 227 である。フィルムを製造するために、組成物は、70 ミルのダイギャップおよび 10.4 ポンド / 時 / インチのダイ円周の出力速度を有する 8 インチのインフレーションフィルムダイに送る。目標熔融温度は、227 であり、ブローアップ比は、2.5 対 1 に保たれる。エアリングおよび空冷ユニットの気温は、7.2 である。フロストラインの高さは、平均 34 インチである。ニップローラーの速度を調整することにより、膜厚を 2 ミルで $\pm 10\%$ 以内に制御する。パブルのレイフラットは、31 インチ幅である。フィルムは、スリットを入れる前にロールに巻く。

30

【0171】

フィルムのダスティングを評価する。フィルムからのダストは、スリッター / 巻き取り機の固定ローラーに接着された 8.5 インチ x 11 インチの黒いフェルトシートに収集する。フィルムは、機械に巻かれるにつれて固定フェルトシートの上を滑った。ダストは、200 フィート / 分の実行速度で各試料の 800 フィートから収集する。次に、黒いフェルトの試料を注意深く取り除き、視覚的に検査する。ポリエチレン系組成物 2 から形成されたフィルム試料は、比較組成物 B から形成されたフィルム試料よりも少ないダスティングを示した。

40

フロントページの続き

- ソン パークウェイ 230
 (72)発明者 ビスワス、サンジブ
 アメリカ合衆国 テキサス州 77566 レーク ジャクソン, エイブナー ジャクソン パークウ
 ェイ 230
- (72)発明者 カプール、ムリドゥラ バブリ
 アメリカ合衆国 テキサス州 77566 レーク ジャクソン, エイブナー ジャクソン パークウ
 ェイ 230
- (72)発明者 ウィリアムソン、アレクサンダー
 アメリカ合衆国 テキサス州 77566 レーク ジャクソン, エイブナー ジャクソン パークウ
 ェイ 230
- (72)発明者 フォンテーヌ、フィリップ ピー.
 アメリカ合衆国 テキサス州 77566 レーク ジャクソン, エイブナー ジャクソン パークウ
 ェイ 230
- (72)発明者 ゴベール、ジョシュア ピー.
 アメリカ合衆国 テキサス州 77566 レーク ジャクソン, エイブナー ジャクソン パークウ
 ェイ 230
- (72)発明者 ボウ サード、ダニエル ダブリュー.
 アメリカ合衆国 テキサス州 77566 レーク ジャクソン, エイブナー ジャクソン パークウ
 ェイ 230
- (72)発明者 ワン、チン
 アメリカ合衆国 ミシガン州 48667 ミッドランド, ワシントンストリート 633, ビルデ
 イング 433
- (72)発明者 ワナー - デリオルマンリ、ディディム
 アメリカ合衆国 テキサス州 77541 フリーポート, ノース ブラズスポーツ ブールバード
 2301
- (72)発明者 シン、ヒテンドラ ケイ.
 アメリカ合衆国 テキサス州 77566 レーク ジャクソン, エイブナー ジャクソン パークウ
 ェイ 230
- (72)発明者 アスカル、シャディド
 アメリカ合衆国 テキサス州 77541 フリーポート, ノース ブラズスポーツ ブールバード
 2301
- (72)発明者 ロレンツォ、アルナルド ティー.
 スペイン王国 タラゴーナ 43006 アウトビア タラゴーナ - サロウ
- (72)発明者 デミラズ、メフメット
 アメリカ合衆国 テキサス州 77584 パーランド, ベンディング スプリング ドライブ 2319
- (72)発明者 カリハリ、ヴィヴェーク
 アメリカ合衆国 テキサス州 77541 フリーポート, ノース ブラズスポーツ ブールバード
 2301
- 審査官 仁科 努
- (56)参考文献 米国特許出願公開第2018/0079898 (US, A1)
 特表2019-501251 (JP, A)
 特表2019-529649 (JP, A)
 特表2010-510333 (JP, A)
 特表2012-532231 (JP, A)
 特表2016-503103 (JP, A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
 C08L 23/06
 C08K 5/098
 C08K 3/36

C 0 8 J 5 / 1 8
B 6 5 D 6 5 / 0 2