

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6824043号  
(P6824043)

(45) 発行日 令和3年2月3日 (2021. 2. 3)

(24) 登録日 令和3年1月14日 (2021. 1. 14)

|                                 |                    |
|---------------------------------|--------------------|
| (51) Int. Cl.                   | F I                |
| <b>C O 8 J</b> 5/18 (2006. 01)  | C O 8 J 5/18 C E S |
| <b>B 3 2 B</b> 27/32 (2006. 01) | B 3 2 B 27/32 E    |
| <b>C O 8 L</b> 23/04 (2006. 01) | C O 8 L 23/04      |

請求項の数 14 (全 40 頁)

|                    |                               |           |                         |
|--------------------|-------------------------------|-----------|-------------------------|
| (21) 出願番号          | 特願2016-573124 (P2016-573124)  | (73) 特許権者 | 502141050               |
| (86) (22) 出願日      | 平成27年6月26日 (2015. 6. 26)      |           | ダウ グローバル テクノロジーズ エル     |
| (65) 公表番号          | 特表2017-522409 (P2017-522409A) |           | エルシー                    |
| (43) 公表日           | 平成29年8月10日 (2017. 8. 10)      |           | アメリカ合衆国 ミシガン州 4 8 6 7 4 |
| (86) 国際出願番号        | PCT/US2015/037871             |           | , ミッドランド, エイチ エイチ ダウ    |
| (87) 国際公開番号        | W02015/200742                 |           | ウェイ 2 2 1 1             |
| (87) 国際公開日         | 平成27年12月30日 (2015. 12. 30)    | (74) 代理人  | 100092783               |
| 審査請求日              | 平成30年6月13日 (2018. 6. 13)      |           | 弁理士 小林 浩                |
| (31) 優先権主張番号       | 62/017, 525                   | (74) 代理人  | 100095360               |
| (32) 優先日           | 平成26年6月26日 (2014. 6. 26)      |           | 弁理士 片山 英二               |
| (33) 優先権主張国・地域又は機関 | 米国 (US)                       | (74) 代理人  | 100120134               |
| (31) 優先権主張番号       | 62/152, 414                   |           | 弁理士 大森 規雄               |
| (32) 優先日           | 平成27年4月24日 (2015. 4. 24)      | (74) 代理人  | 100104282               |
| (33) 優先権主張国・地域又は機関 | 米国 (US)                       |           | 弁理士 鈴木 康仁               |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 改善された靱性を有するキャストフィルム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

第 1 の組成物を含む組成物から形成される層を備えるキャストフィルムであって、前記第 1 の組成物が少なくとも 1 つのエチレン系ポリマーを含み、かつ前記第 1 の組成物が

0. 9 を上回る分子量モノマー分布インデックス (MWCDI 値)、

以下の等式： $I10 / I2 \geq 7.0 - 1.2 \times \log(I2)$  を満たし、9. 2 以下であるメルトインデックス比 ( $I10 / I2$ )、および

3. 0 ~ 4. 5 の分子量分布 (Mw/Mn)

を含む、キャストフィルム。

【請求項 2】

前記第 1 の組成物が、10. 0 以下の MWCDI 値を有する、請求項 1 に記載のキャストフィルム。

【請求項 3】

前記第 1 の組成物が、1. 2 ~ 3. 0 のゼロせん断粘度比 (ZSVR 値) を有する、請求項 1 ~ 2 のいずれか 1 項に記載のキャストフィルム。

【請求項 4】

前記第 1 の組成物が、1, 000, 000 個の総炭素当たり 10 個のビニルを上回る、ビニル不飽和度を有する、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のキャストフィルム。

【請求項 5】

前記層が第 2 のポリマーを更に含み、前記第 2 のポリマーが以下：LLDPE、VLD

10

20

PE、LDPE、MDPE、HDPE、HMWHDPE、プロピレン系ポリマー、ポリオレフィンプラストマー、ポリオレフィンエラストマー、オレフィンプロックコポリマー、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、エチレンアクリル酸メチル、エチレンアクリル酸エチル、エチレンアクリル酸ブチル、ポリイソブチレン、無水マレイン酸グラフト化ポリオレフィン、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、請求項1～4のいずれか1項に記載のキャストフィルム。

【請求項6】

前記フィルムが、少なくとも0.25ミルの厚さを有する、請求項1～5のいずれか1項に記載のキャストフィルム。

【請求項7】

前記キャストフィルムが、少なくとも20重量パーセントの前記第1の組成物を含む、請求項1～6のいずれか1項に記載のキャストフィルム。

【請求項8】

前記第1の組成物が、 $0.905 \sim 0.935 \text{ g/cm}^3$ の密度を有する、請求項1～7のいずれかに記載のキャストフィルム。

【請求項9】

前記第1の組成物が、 $0.9 \sim 1.5 \text{ g/10分}$ のメルトインデックス(I2)を有する、請求項1～8のいずれかに記載のキャストフィルム。

【請求項10】

前記第1の組成物を含む前記組成物から形成される前記層が、シーラント層、酷使層(abuse layer)、または剥離層のうちの少なくとも1つである、請求項1～9のいずれかに記載のキャストフィルム。

【請求項11】

前記第1の組成物を含む前記組成物から形成される前記層が、15～4,000枚の副層を備えるコア成分であり、各副層が10ナノメートル～10ミクロンの厚さを有する、請求項1～10のいずれか1項に記載のキャストフィルム。

【請求項12】

前記フィルムが、機械方向に最大350%の伸び率で延伸される、請求項1～11のいずれか1項に記載のキャストフィルム。

【請求項13】

請求項1～12のいずれか1項に記載のキャストフィルムを備えるストレッチラップ。

【請求項14】

請求項1～12のいずれか1項に記載のキャストフィルムを備える物品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は概してキャストフィルムに関し、一部の態様においては、改善された靱性を有するキャストフィルムに関する。

【0002】

序文

異なる触媒系を用いる様々な重合技法が、フィルム用に好適なエチレン系ポリマー組成物を生成するために採用されている。エチレン系ポリマー組成物については、以下の参考文献：米国特許第5,844,045号（米国特許第5,869,575号及び米国特許第6,448,341号も参照されたい）、米国特許第6,566,446号、米国特許第5,677,383号（米国特許第6,111,023号も参照されたい）米国特許第5,977,251号、米国特許出願第2015/0148490号、米国特許出願第2015/0148491号、ならびに国際公開第2014/058639号において説明されている。しかしながら、引裂強度、突刺、及び光学特性等の他のフィルムの物理的特性の良好なバランスを維持しながら、改善した靱性を有するフィルムを形成するために使用できる組成物に対する必要性が依然として存在する。

## 【発明の概要】

## 【0003】

本発明は、望ましい特性を有するキャストフィルムの形成に際して、ある特定の特色を提示するエチレン系ポリマーを活用する。例えば、一部の実施形態においては、本キャストフィルムは、他の特性（例えば、引裂強度、光学特性等）の良好なバランスを維持しながら、他のエチレン系ポリマーから形成されるキャストフィルムと比較して、（例えば、ダート衝撃強度によって測定される）改善した靱性を有する。

## 【0004】

一態様においては、本発明は、第1の組成物を含む組成物から形成される層を備えるキャストフィルムを提供し、第1の組成物は少なくとも1つのエチレン系ポリマーを含み、かつ第1の組成物は0.9を上回るMWC DI値と、以下の等式： $I_{10}/I_2 \geq 7.0 - 1.2 \times \log(I_2)$ を満たすメルトインデックス比（ $I_{10}/I_2$ ）とを含む。

10

## 【0005】

これら及び他の実施形態については、発明を実施するための形態においてより詳細に記載する。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0006】

【図1】10個のSCB標準についての、「SCB<sub>f</sub>対IR5領域比」のプロットを表す図である。

【図2】発明的第1の組成物2についてのIR5高さ比の判定のためのいくつかのGPCプロファイルを表す図である。

20

【図3】発明的第1の組成物2についての「SCB<sub>f</sub>対ポリエチレン等量分子Log<sub>M<sub>w</sub>i</sub>（GPC）」のプロットを表す図である。

【図4】発明的第1の組成物2についての「コモノマーモルパーセント対ポリエチレン等量Log<sub>M<sub>w</sub>i</sub>（GPC）」のプロットを表す図である。

【図5】いくつかの発明的及び比較組成物（密度、0.916～0.919 g/cc）についての一部のGPC MWDプロファイル及び対応するコモノマー分布の重ね合わせを表す図である。

【図6】いくつかの発明的及び比較組成物（密度、0.924～0.926 g/cc）についての一部のGPC MWDプロファイル及び対応するコモノマー分布の重ね合わせを表す図である。

30

【図7】いくつかの発明的及び比較組成物（キャストストレッチ）についての一部のGPC MWDプロファイル及び対応するコモノマー分布の重ね合わせを表す図である。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0007】

本発明的組成物は、改善された靱性を有する発明的フィルムを形成するために使用できることが発見された。そのような組成物は、優れたコモノマー分布を有するエチレン系ポリマーを含有し、このエチレン系ポリマーは、同一の全体的な密度における当分野の従来型のポリマーと比較して、高分子量ポリマー分子においてはコモノマー濃度が有意に高く、コモノマーの良好な分布であり、かつ低分子量ポリマー分子においてはコモノマー濃度が有意に低い。本エチレン系ポリマーは、従来型のポリマーと比較して、低ZSVRによって示される通り、低LCB（長鎖分岐）を有することもまた発見された。コモノマーのこの最適化された分布、ならびに内在する低LCB性質の結果として、本発明的組成物は、より多くのタイチェーン（tie chain）を有し、したがって改善されたフィルム靱性を有する。本発明的組成物は、本発明の発明的キャストフィルムを形成するのに有用であり得る。

40

## 【0008】

上に考察したように、本発明は、少なくとも1つのエチレン系ポリマーを含む第1の組成物を含む組成物を提供し、第1の組成物は0.9を上回るMWC DI値と、以下の等式： $I_{10}/I_2 \geq 7.0 - 1.2 \times \log(I_2)$ を満たすメルトインデックス比（ $I_{10}/I_2$ ）とを含む。

50

0/I 2) とを含む。

【0009】

本発明的組成物は、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んでもよい。

【0010】

第1の組成物は、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んでもよい。

【0011】

エチレン系ポリマーは、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んでもよい。

10

【0012】

一実施形態においては、第1の組成物は、10.0以下の、更には8.0以下の、更には6.0以下のMWCDI値を有する。

【0013】

一実施形態においては、第1の組成物は、5.0以下の、更には4.0以下の、更には3.0以下のMWCDI値を有する。

【0014】

一実施形態においては、第1の組成物は、1.0以上の、更には1.1以上の、更には1.2以上のMWCDI値を有する。

【0015】

一実施形態においては、第1の組成物は、1.3以上の、更には1.4上の、更には1.5以上のMWCDI値を有する。

20

【0016】

一実施形態においては、第1の組成物は、7.0以上の、更には7.1以上の、更には7.2以上の、更には7.3以上のメルトインデックス比I10/I2を有する。

【0017】

一実施形態においては、第1の組成物は、9.2以下の、更には9.0以下の、更には8.8以下の、更には8.5以下のメルトインデックス比I10/I2を有する。

【0018】

一実施形態においては、第1の組成物は、1.2~3.0の、更には1.2~2.5の、更には1.2~2.0のZSVR値を有する。

30

【0019】

一実施形態においては、第1の組成物は、1,000,000個の総炭素当たり10個のビニルを上回る、ビニル不飽和度を有する。例えば、1,000,000個の総炭素当たり20個超のビニル、または1,000,000個の総炭素当たり50個超のビニル、または1,000,000個の総炭素当たり70個超のビニル、または1,000,000個の総炭素当たり100個超のビニル。

【0020】

一実施形態においては、第1の組成物は、0.910~0.940 g/cm<sup>3</sup>、例えば0.910~0.930 g/cm<sup>3</sup>、または0.910~0.925 g/cm<sup>3</sup>の範囲の密度を有する。例えば、密度は、0.910、0.912、または0.914 g/cm<sup>3</sup>の下限から、0.925、0.927、または0.930 g/cm<sup>3</sup>の上限までであり得る(1 cm<sup>3</sup> = 1 cc)。

40

【0021】

一実施形態においては、第1の組成物は、0.1~50 g/10分、例えば0.1~30 g/10分、または0.1~20 g/10分、または0.1~10 g/10分のメルトインデックス(I<sub>2</sub>またはI<sub>2</sub>; 190°C/2.16 kgにおいて)を有する。例えば、メルトインデックス(I<sub>2</sub>またはI<sub>2</sub>; 190°C/2.16 kg)は、0.1、0.2、または0.5 g/10分の下限から、1.0、2.0、3.0、4.0、5.0、10、15、20、25、30、40、または50 g/10分の上限までであり得る。

50

## 【0022】

一実施形態においては、第1の組成物は、2.2～5.0の範囲の、重量平均分子量の数平均分子量に対する比 ( $M_w/M_n$ ；従来型GPCによって判定) として表される分子量分布を有する。例えば、分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) は、2.2、2.3、2.4、2.5、3.0、3.2、または3.4の下限から、3.9、4.0、4.1、4.2、4.5、5.0の上限までであり得る。

## 【0023】

一実施形態においては、第1の組成物は、10,000～50,000 g/molの範囲の数平均分子量 ( $M_n$ ；従来型GPCによって判定) を有する。例えば、数平均分子量は、10,000、20,000、または25,000 g/molの下限から、35,000、40,000、45,000、50,000 g/molの上限までであり得る。

10

## 【0024】

一実施形態においては、第1の組成物は、70,000～200,000 g/molの範囲の数平均分子量 ( $M_w$ ；従来型GPCによって判定) を有する。例えば、数平均分子量は、70,000、75,000、または78,000 g/molの下限から、120,000、140,000、160,000、180,000、または200,000 g/molの上限までであり得る。

## 【0025】

一実施形態においては、第1の組成物は、2.2～7.0の範囲の溶融粘度比、 $Et a \times 0.1 / Et a \times 100$  を有する。例えば、数平均分子量は、2.2、2.3、2.4、または2.5の下限から、6.0、6.2、6.5、または7.0の上限までであり得る。

20

## 【0026】

一実施形態においては、エチレン系ポリマーは、エチレン/ $\alpha$ -オレフィンインターポリマーであり、更にはエチレン/ $\alpha$ -オレフィンコポリマーである。

## 【0027】

一実施形態においては、第1のエチレン系ポリマーは、エチレン/ $\alpha$ -オレフィンインターポリマーであり、更にはエチレン/ $\alpha$ -オレフィンコポリマーである。

## 【0028】

一実施形態においては、 $\alpha$ -オレフィンは、20個以下の炭素原子を有する。例えば、 $\alpha$ -オレフィンコモノマーは、好ましくは3～10個の炭素原子を有してもよく、より好ましくは3～8個の炭素原子を有してもよい。例示的 $\alpha$ -オレフィンコモノマーとしては、限定されるものではないが、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、1-ノネン、1-デセン、及び4-メチル-1-ペンテンが挙げられる。1つ以上の $\alpha$ -オレフィンコモノマーは、例えば、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、及び1-オクテンからなる群から選択してもよく、または代替形態においては、1-ブテン、1-ヘキセン、及び1-オクテンからなる群から選択してもよく、更には1-ヘキセン及び1-オクテンから選択してもよい。

30

## 【0029】

一実施形態においては、エチレン系ポリマーまたは第1のエチレン系ポリマーは、1.5～4.0、例えば1.5～3.5、または2.0～3.0の範囲の分子量分布 ( $M_w/M_n$ ；従来型GPCによって判定) を有する。例えば、分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) は、1.5、1.7、2.0、2.1、または2.2の下限から、2.5、2.6、2.8、3.0、3.5、または4.0の上限までであり得る。

40

## 【0030】

一実施形態においては、第1の組成物は、第2のエチレン系ポリマーを更に含む。更なる実施形態においては、第2のエチレン系ポリマーは、エチレン/ $\alpha$ -オレフィンインターポリマーであり、更にはエチレン/ $\alpha$ -オレフィンコポリマー、またはLDPEである。

## 【0031】

50

一実施形態においては、 $\alpha$ -オレフィンは、20個以下の炭素原子を有する。例えば、 $\alpha$ -オレフィンモノマーは、好ましくは3~10個の炭素原子を有してもよく、より好ましくは3~8個の炭素原子を有してもよい。例示的 $\alpha$ -オレフィンモノマーとしては、限定されるものではないが、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、1-ノネン、1-デセン、及び4-メチル-1-ペンテンが挙げられる。1つ以上の $\alpha$ -オレフィンモノマーは、例えば、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、及び1-オクテンからなる群から選択してもよく、または代替形態においては、1-ブテン、1-ヘキセン、及び1-オクテンからなる群から選択してもよく、更には1-ヘキセン及び1-オクテンから選択してもよい。

**【0032】**

10

一実施形態においては、第2のエチレン系ポリマーは、不均質に分岐したエチレン/ $\alpha$ -オレフィンインターポリマーであり、更には不均質に分岐したエチレン/ $\alpha$ -オレフィンコポリマーである。不均質に分岐したエチレン/ $\alpha$ -オレフィンインターポリマー及びコポリマーは、典型的には、チーグラ-ナッタ型触媒系を用いて生成され、より多くのモノマーがポリマーの低分子量分子に分散している。

**【0033】**

一実施形態においては、第2のエチレン系ポリマーは、3.0~5.0、例えば3.2~4.6の範囲の分子量分布( $M_w/M_n$ )を有する。例えば、分子量分布( $M_w/M_n$ )は、3.2、3.3、3.5、3.7、または3.9の下限から、4.6、4.7、4.8、4.9、または5.0の上限までであり得る。

20

**【0034】**

一実施形態においては、本組成物は、本組成物の重量に基づいて、50~80重量%、または50~85重量%、または50~90重量%、または50~95重量%の第1の組成物を含む。

**【0035】**

一実施形態においては、本組成物は、本組成物の重量に基づいて、80重量%以上の、または85重量%以上の、または90重量%以上の、または95重量%以上の、または98重量%以上の第1の組成物を含む。

**【0036】**

一実施形態においては、本組成物は、別のポリマーを更に含む。更なる実施形態においては、このポリマーは、以下：LLDPE、VLDPE（超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、ポリオレフィンエラストマー、オレフィンブロックコポリマー、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、エチレンアクリル酸メチル、エチレンアクリル酸エチル、エチレンアクリル酸ブチル、ポリイソブチレン、無水マレイン酸グラフト化ポリオレフィン、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。

30

**【0037】**

一実施形態においては、本組成物は、LDPEを更に含む。更なる実施形態においては、LDPEは、本組成物の重量に基づいて、5~50重量%、更には10~40重量%、更には15~30重量%の量で存在する。更なる実施形態においては、LDPEは、0.915~0.930 g/ccの密度を有し、0.15~30 g/10分、更には0.25~20 g/10分のメルトインデックス(I2)を有する。

40

**【0038】**

一実施形態においては、本組成物は、1つ以上の添加剤を更に含む。

**【0039】**

本発明はまた、本明細書に記載される発明的組成物から形成される少なくとも1つの構成要素を備える物品を提供する。更なる実施形態においては、物品は、フィルムまたはコーティングである。

**【0040】**

50

一部の実施形態においては、本発明は、本明細書に記載される発明的組成物のいずれかから形成されるキャストフィルムに関する。一部の実施形態においては、本キャストフィルムは単層フィルムである。一部の実施形態においては、本キャストフィルムは多層フィルムである。一部の実施形態においては、本キャストフィルムは、最大35枚の層を備える。

**【0041】**

一部の実施形態においては、本発明のキャストフィルムは、最大30ミルの厚さを有する。例えば、本キャストフィルムは、0.2ミル、0.3ミル、0.5ミル、1.0ミル、1.75ミル、または2.0ミルの下限から、10ミル、15ミル、20ミル、25ミル、または30ミルの上限までの厚さを有し得る。

10

**【0042】**

本発明のキャストフィルムは、一部の実施形態においては、少なくとも20重量パーセントの本発明的組成物、好ましくは少なくとも30重量パーセントの本発明的組成物、より好ましくは少なくとも40重量パーセントの本発明的組成物を含む。

**【0043】**

一部の、本キャストフィルムが多層フィルムである実施形態においては、このフィルムは第2の層を更に備えてもよく、この第2の層は、以下：本発明的組成物、LLDPE、VLDPE（超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、ポリオレフィンエラストマー、オレフィンブロックコポリマー、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、エチレンアクリル酸メチル、エチレンアクリル酸エチル、エチレンアクリル酸ブチル、イソブチレン、無水マレイン酸グラフト化ポリオレフィン、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。一部の実施形態においては、本キャストフィルムは第3の層を備えてもよく、この第3の層は、以下：第1の組成物、LLDPE、VLDPE、LDPE、MDPE、HDPE、HMWHDPE、プロピレン系ポリマー、ポリオレフィンプラスチック、ポリオレフィンエラストマー、オレフィンブロックコポリマー、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、エチレンアクリル酸メチル、エチレンアクリル酸エチル、エチレンアクリル酸ブチル、イソブチレン、無水マレイン酸グラフト化ポリオレフィン、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。

20

30

**【0044】**

多層キャストフィルムは、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枚の層を備え得る。

**【0045】**

一部の実施形態においては、キャストフィルムの層において使用される本発明的組成物は、 $0.885 \sim 0.945 \text{ g/cm}^3$ 、例えば $0.895 \sim 0.940 \text{ g/cm}^3$ 、または $0.905 \sim 0.935 \text{ g/cm}^3$ 、または $0.910 \sim 0.928 \text{ g/cm}^3$ の範囲の密度を有する。例えば、密度は、 $0.885$ 、 $0.895$ 、 $0.905$ 、または $0.910 \text{ g/cm}^3$ の下限から、 $0.928$ 、 $0.935$ 、 $0.940$ 、または $0.945 \text{ g/cm}^3$ の上限までであり得る（ $1 \text{ cm}^3 = 1 \text{ cc}$ ）。

40

**【0046】**

一実施形態においては、キャストフィルムの層において使用される本発明的組成物は、 $0.5 \sim 30 \text{ g/10分}$ 、例えば $1 \sim 15 \text{ g/10分}$ 、または $2 \sim 10 \text{ g/10分}$ のメルトインデックス（ $I_2$ または $I_2$ ； $190^\circ\text{C}/2.16 \text{ kg}$ において）を有する。例えば、メルトインデックス（ $I_2$ または $I_2$ ； $190^\circ\text{C}/2.16 \text{ kg}$ ）は、 $0.5$ 、 $1$ 、または $2 \text{ g/10分}$ の下限から、 $10$ 、 $15$ 、または $30 \text{ g/10分}$ の上限までであり得る。

**【0047】**

一部の実施形態においては、本キャストフィルムは、機械方向に最大300%の伸び率

50

で延伸することができる。

【0048】

一部の実施形態においては、本発明的組成物から形成される層を備える本キャストフィルムは、別のフィルムまたは織物構造に積層されてもよい。

【0049】

一部の実施形態においては、本発明のキャストフィルムは、ナノ層構造であるコア成分を含む、共押出多層フィルムを備え得る。そのような実施形態においては、コア成分は、本明細書に開示される本発明的組成物のいずれかを含む層であり得る。一部の実施形態においては、コア成分は、15〜4,000枚の層（副層）を備える。各層（副層）は、一部の実施形態においては、10ナノメートル〜10ミクロンの厚さを有し得る。一部の実施形態においては、コア成分中の層（副層）は、2種類以上のフィルムを備える。

10

【0050】

本発明のキャストフィルムは、例えば、食品パッケージ、産業用及び消費者包装材料、発泡フィルム、及び他を含む、様々な物品に組み込むことができる。

【0051】

食品パッケージが、本発明によるキャストフィルムを備えてもよい。例えば固形食、液体、飲料、食材（例えば、砂糖、小麦粉等）を含む、当業者に公知の様々な食品を、そのような食品パッケージで提供することができる。例示的食品包装材料としては、焼成食品、飴玉の包装、チーズ、及び他を包装するためのフィルムが挙げられる。

【0052】

20

産業用及び消費者包装材料が、本発明によるキャストフィルムを備えてもよい。例示的産業用及び消費者包装材料としては、ストレッチラップ、サイレージラップ、保護フィルム、及び他が挙げられる。サイレージラップに関する実施形態においては、一部の実施形態において、サイレージラップは、ポリイソブチレンを更に含んでもよい。

【0053】

重合

重合プロセスとしては、限定されるものではないが、1つ以上の従来型の反応器、例えば、ループ反応器、等温反応器、断熱反応器、攪拌槽反応器、オートクレープ反応器を、並列で、直列で、ならびに／またはそれらの任意の組み合わせで用いる、溶液重合プロセスが挙げられる。エチレン系ポリマー組成物は、例えば、1つ以上のループ反応器、断熱反応器、及びそれらの組み合わせを用いる、溶液相重合プロセスを介して生成することができる。

30

【0054】

一般に、溶液相重合プロセスは、1つ以上のループ反応器及び／または1つ以上の断熱反応器といった、1つ以上の強混合型反応器において、115〜250℃、例えば135〜200℃の範囲の温度で、300〜1000psig、例えば450〜750psigの範囲の圧力で行われる。

【0055】

一実施形態においては、エチレン系ポリマー組成物（例えば、請求項1の第1の組成物）は、直列構成の2つのループ反応器において生成することができ、第1の反応器温度は115〜200℃、例えば135〜165℃の範囲であり、第2の反応器温度は150〜210℃、例えば185〜200℃の範囲である。別の実施形態においては、エチレン系ポリマー組成物は、単一の反応器において生成することができ、反応器温度は115〜200℃、例えば130〜190℃の範囲である。溶液相重合プロセスにおける滞留時間は、典型的には、2〜40分間、例えば5〜20分間の範囲内である。エチレン、溶媒、1つ以上の触媒系、任意選択で1つ以上の触媒、及び任意選択で1つ以上のモノマーが、1つ以上の反応器へと連続的に供給される。例示的溶媒としては、限定されるものではないが、イソパラフィンが挙げられる。例えば、そのような溶媒は、ExxonMobil ChemicalからISOPAR Eの名で市販されている。結果として生じる、エチレン系ポリマー組成物と溶媒との混合物はその後、反応器（複数可）から取り出され、

40

50

エチレン系ポリマー組成物が単離される。溶媒は典型的には溶媒回収装置、すなわち熱交換器及び分離容器（separator vessel）を介して回収され、その後溶媒は重合システム中にリサイクルされる。

#### 【0056】

一実施形態においては、エチレン系ポリマー組成物は、二重反応器システム、例えば二重ループ反応器システムにおける溶液重合プロセスを介して生成することができ、この場合、エチレン及び任意選択で1つ以上の $\alpha$ -オレフィンが、1つの反応器において、1つ以上の触媒系の存在下で重合して第1のエチレン系ポリマーを生成し、エチレン及び任意選択で1つ以上の $\alpha$ -オレフィンが、第2の反応器において、1つ以上の触媒系の存在下で重合して第2のエチレン系ポリマーを生成する。加えて、1つ以上の触媒が存在してもよい。

10

#### 【0057】

別の実施形態においては、エチレン系ポリマー組成物は、単一の反応器システム、例えば単一ループ反応器システムにおける溶液重合プロセスを介して生成することができ、この場合、エチレン及び任意選択で1つ以上の $\alpha$ -オレフィンが、1つ以上の触媒系の存在下で重合する。加えて、1つ以上の触媒が存在してもよい。

#### 【0058】

上に考察したように、本発明は、少なくとも2つのエチレン系ポリマーを含む組成物を形成するプロセスを提供し、該プロセスは以下：

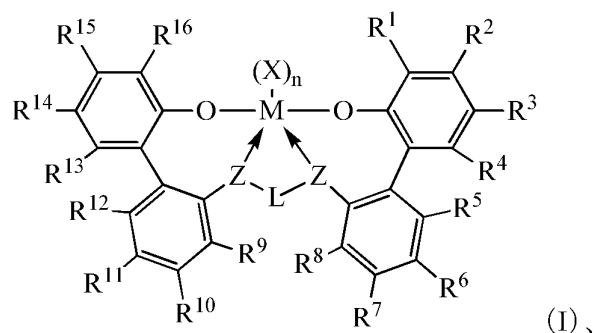
構造Iの金属-配位子錯体を含む触媒系の存在下で、エチレン、及び任意選択で少なくとも1つのモノマーを溶液中で重合させて、第1のエチレン系ポリマーを形成することと、

20

チーグラール/ナッタ触媒を含む触媒系の存在下で、エチレン、及び任意選択で少なくとも1つのモノマーを重合させて、第2のエチレン系ポリマーを形成することと、を含み、

#### 【0059】

#### 【化1】



30

#### 【0060】

式中、

Mはチタン、ジルコニウム、またはハフニウムであり、各々は独立して+2、+3、または+4の形式酸化状態であり、

40

nは0～3の整数であり、nが0の場合、Xは存在せず、

各Xは、独立して、中性、モノアニオン性、もしくはジアニオン性である単座配位子であるか、または2つのXが一緒になって、中性、モノアニオン性、もしくはジアニオン性である二座配位子を形成し、

X及びnは、式(I)の金属-配位子錯体が全体的に中性であるような方法で選択され、

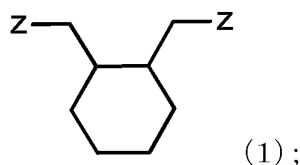
各Zは、独立して、O、S、N(C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>)ヒドロカルビル、またはP(C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>)ヒドロカルビルであり、

Z-L-Zフラグメントは式(1)で構成され、

50

【0061】

【化2】



【0062】

$R^1 \sim R^{16}$  は各々、独立して、以下：置換または非置換 ( $C_1 - C_{40}$ ) ヒドロカルビル、置換または非置換 ( $C_1 - C_{40}$ ) ヘテロヒドロカルビル、 $Si(R^C)_3$ 、 $Ge(R^C)_3$ 、 $P(R^P)_2$ 、 $N(R^N)_2$ 、 $OR^C$ 、 $SR^C$ 、 $NO_2$ 、 $CN$ 、 $CF_3$ 、 $R^C S(O)-$ 、 $R^C S(O)_2-$ 、 $(R^C)_2 C=N-$ 、 $R^C C(O)O-$ 、 $R^C OC(O)-$ 、 $R^C C(O)N(R)-$ 、 $(R^C)_2 NC(O)-$ 、ハロゲン原子、水素原子からなる群から選択され；各  $R^C$  は、独立して、( $C_1 - C_{30}$ ) ヒドロカルビルであり； $R^P$  は、( $C_1 - C_{30}$ ) ヒドロカルビルであり； $R^N$  は、( $C_1 - C_{30}$ ) ヒドロカルビルであり、

10

任意選択で、2つ以上のR基 ( $R^1 \sim R^{16}$ ) は、1つ以上の環構造へと一緒に組み合わさってもよく、そのような環構造が各々、独立して、環中にいかなる水素原子も除いて3～50個の原子を有する。

20

【0063】

発明的プロセスは、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んでもよい。

【0064】

一実施形態においては、該プロセスは、構造Iの金属-配位子錯体を含む触媒系の存在下で、エチレン、及び任意選択で少なくとも1つの $\alpha$ -オレフィン溶液で重合させて、第1のエチレン系ポリマーを形成することと、チーグラー/ナッタ触媒を含む触媒系の存在下で、エチレン、及び任意選択で少なくとも1つの $\alpha$ -オレフィンを重合させて、第2のエチレン系ポリマーを形成することを含む。更なる実施形態においては、各 $\alpha$ -オレフィンは、独立して $C_1 - C_8$   $\alpha$ -オレフィンである。

30

【0065】

一実施形態においては、任意選択で、 $R^9 \sim R^{13}$  または  $R^4 \sim R^8$  からの2つ以上のR基は、1つ以上の環構造へと一緒に組み合わさってもよく、そのような環構造が各々、独立して、環中にいかなる水素原子も除いて3～50個の原子を有する。

【0066】

一実施形態においては、Mはハフニウムである。

【0067】

一実施形態においては、 $R^3$  及び  $R^{14}$  は各々独立してアルキルであり、更には $C_1 - C_3$  アルキルであり、更にはメチルである。

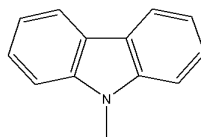
【0068】

一実施形態においては、 $R^1$  及び  $R^{16}$  は各々以下の通りである。

40

【0069】

【化3】



【0070】

一実施形態においては、アリール、ヘテロアリール、ヒドロカルビル、ヘテロヒドロカ

50

ルビル、 $\text{Si}(\text{R}^{\text{C}})_3$ 、 $\text{Ge}(\text{R}^{\text{C}})_3$ 、 $\text{P}(\text{R}^{\text{P}})_2$ 、 $\text{N}(\text{R}^{\text{N}})_2$ 、 $\text{OR}^{\text{C}}$ 、 $\text{SR}^{\text{C}}$ 、 $\text{R}^{\text{C}}\text{S}(\text{O})-$ 、 $\text{R}^{\text{C}}\text{S}(\text{O})_2-$ 、 $(\text{R}^{\text{C}})_2\text{C}=\text{N}-$ 、 $\text{R}^{\text{C}}\text{C}(\text{O})\text{O}-$ 、 $\text{R}^{\text{C}}\text{OC}(\text{O})-$ 、 $\text{R}^{\text{C}}\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{R})-$ 、 $(\text{R}^{\text{C}})_2\text{NC}(\text{O})-$ 、ヒドロカルビレン、及びヘテロヒドロカルビレン基の各々は、独立して、非置換または1つ以上の $\text{R}^{\text{S}}$ 置換基で置換され、各 $\text{R}^{\text{S}}$ は、独立して、ハロゲン原子、ポリフルオロ置換、ペルフルオロ置換、非置換( $\text{C}_1-\text{C}_{18}$ )アルキル、 $\text{F}_3\text{C}-$ 、 $\text{FCH}_2\text{O}-$ 、 $\text{F}_2\text{HCO}-$ 、 $\text{F}_3\text{CO}-$ 、 $\text{R}_3\text{Si}-$ 、 $\text{R}_3\text{Ge}-$ 、 $\text{RO}-$ 、 $\text{RS}-$ 、 $\text{RS}(\text{O})-$ 、 $\text{RS}(\text{O})_2-$ 、 $\text{R}_2\text{P}-$ 、 $\text{R}_2\text{N}-$ 、 $\text{R}_2\text{C}=\text{N}-$ 、 $\text{NC}-$ 、 $\text{RC}(\text{O})\text{O}-$ 、 $\text{ROC}(\text{O})-$ 、 $\text{RC}(\text{O})\text{N}(\text{R})-$ 、もしくは $\text{R}_2\text{NC}(\text{O})-$ であるか、または $\text{R}^{\text{S}}$ のうちの2つが一緒になって非置換( $\text{C}_1-\text{C}_{18}$ )アルキレンを形成し、各 $\text{R}$ は独立して非置換( $\text{C}_1-\text{C}_{18}$ )アルキルである。

10

## 【0071】

一実施形態においては、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^{16}$ のうちの2つ以上が、組み合わさって1つ以上の環構造を形成することはない。

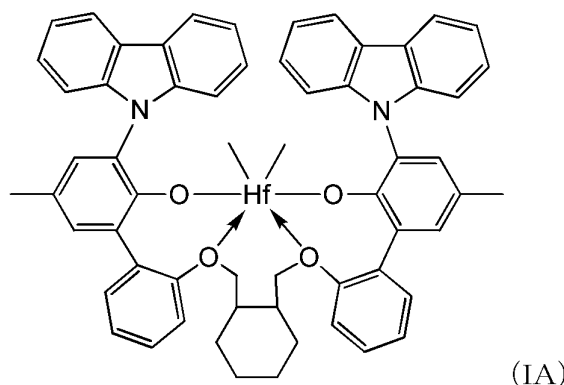
## 【0072】

一実施形態においては、第1のエチレン/ $\alpha$ -オレフィンインターポリマーの生成にとって好適な触媒系は、以下の構造：IAによって表される、ビス((2-オキソイル-3-(ジベンゾ-1H-ピロール-1-イル)-5-(メチル)フェニル)-2-フェノキシメチル)-メチレン-1,2-シクロヘキサンジイルハフニウム(IV)ジメチルを含む触媒系である。

20

## 【0073】

## 【化4】



(IA)

30

## 【0074】

本発明における使用にとって好適なチーグラ-ナッタ触媒は、典型的な担持型チーグラ系触媒であり、これは、溶液プロセスの高い重合温度において特に有用である。そのような組成物の例は、有機マグネシウム化合物から誘導されるもの、ハロゲン化アルキルまたはハロゲン化アルミニウムまたは塩化水素、及び遷移金属化合物である。そのような触媒の例は、米国特許第4,612,300号、同第4,314,912号、及び同第4,547,475号に記載されており、これらの教示は参照により本明細書に組み込まれる。

40

## 【0075】

特に好適な有機マグネシウム化合物としては、例えば、マグネシウムジアルキル及びマグネシウムジアリール等の、炭化水素溶性ジヒドロカルビルマグネシウムが挙げられる。好適な例示的マグネシウムジアルキルとしては、具体的には、 $n$ -ブチル-sec-ブチルマグネシウム、ジイソプロピルマグネシウム、ジ- $n$ -ヘキシルマグネシウム、イソプロピル- $n$ -ブチルマグネシウム、エチル- $n$ -ヘキシルマグネシウム、エチル- $n$ -ブチルマグネシウム、ジ- $n$ -オクチルマグネシウム、及び他が挙げられるが、ここで、アルキルは1~20個の炭素原子を有する。好適な例示的マグネシウムジアリールとしては、ジフェニルマグネシウム、ジベンジルマグネシウム、及びジトリルマグネシウムが

50

挙げられる。好適な有機マグネシウム化合物としては、アルキル及びアリールマグネシウムアルコキシド及びアリールオキシド、ならびにアリール及びアルキルマグネシウムハライドが挙げられるが、ハロゲンを含まない有機マグネシウム化合物がより望ましい。

#### 【0076】

ハライド源としては、活性非金属ハロゲン化物、金属ハロゲン化物、及び塩化水素が挙げられる。好適な非金属ハロゲン化物は式  $R'X$  によって表され、式中、 $R'$  は水素または活性の一価有機ラジカルであり、 $X$  はハロゲンである。特に好適な非金属ハロゲン化物としては、例えば、ハロゲン化水素、ならびに  $t$ -アルキルハライド、アリルハライド、ベンジルハライド、及び他の活性ヒドロカルビルハライド等の活性有機ハロゲン化物が挙げられる。活性有機ハロゲン化物とは、塩化  $sec$ -ブチルのハロゲンと少なくとも同程度に活性である、すなわち塩化  $sec$ -ブチルのハロゲンと同程度に容易に別の化合物に奪われる、好ましくは塩化  $t$ -ブチルと同程度に活性である不安定なハロゲンを含有する、ヒドロカルビルハライドを意味する。有機モノハライドに加えて、上文に定義されるように活性である有機ジハライド、トリハライド、及び他のポリハライドもまた好適に採用されることが理解される。好ましい活性非金属ハロゲン化物の例としては、塩化水素、臭化水素、塩化  $t$ -ブチル、臭化  $t$ -アミル、塩化アリル、塩化ベンジル、塩化クロチル、メチルビニルカルビニルクロリド、 $\alpha$ -フェニルエチルブロミド、ジフェニルメチルクロリド等が挙げられる。最も好ましいのは、塩化水素、塩化  $t$ -ブチル、塩化アリル、及び塩化ベンジルである。

#### 【0077】

好適な金属ハロゲン化物としては、式  $MR_y - aX_a$  で表されるものが挙げられ、式中、 $M$  は、メンデレーエフの元素周期表の第  $II B$  族、第  $III A$  族、または第  $IV A$  族の金属であり、 $R$  は一価の有機ラジカルであり、 $X$  はハロゲンであり、 $y$  は  $M$  の価数に対応する値を有し、「 $a$ 」は  $1 \sim y$  の値を有する。好ましい金属ハロゲン化物は、式  $AlR_3 - aX_a$  のハロゲン化アルミニウムであり、式中、各  $R$  は独立してアルキル等のヒドロカルビルであり、 $X$  はハロゲンであり、 $a$  は  $1 \sim 3$  の数字である。最も好ましいのは、エチルアルミニウムセスキクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、及びジエチルアルミニウムブロミド等のハロゲン化アルキルアルミニウムであり、エチルアルミニウムジクロリドが特に好ましい。あるいは、三塩化アルミニウム等の金属ハロゲン化物、または三塩化アルミニウムとハロゲン化アルキルアルミニウムとの組み合わせ、またはトリアルキルアルミニウム化合物を好適に採用してもよい。

#### 【0078】

従来型のチーグラ-ナッタ遷移金属化合物のいずれも、担持型触媒成分を調製する際の遷移金属成分として、有用に採用することができる。典型的には、遷移金属成分は、第  $IV B$  族、第  $V B$  族、または第  $VI B$  族金属の化合物である。遷移金属成分は、概して、式： $TrX'_{4-q}(OR^1)_q$ 、 $TrX'_{4-q}(R^2)_q$ 、 $VOX'_3$ 、及び  $VO(OR)_3$  で表される。

#### 【0079】

$Tr$  は第  $IV B$  族、第  $V B$  族、または第  $VI B$  族金属であり、好ましくは第  $IV B$  族または第  $V B$  族金属であり、好ましくはチタン、バナジウム、またはジルコニウムであり、 $q$  は  $0$  または  $4$  以下の数字であり、 $X'$  はハロゲンであり、 $R^1$  は  $1 \sim 20$  個の炭素原子を有するアルキル基、アリール基、またはシクロアルキル基であり、 $R^2$  はアルキル基、アリール基、アラルキル基、置換アラルキル等である。

#### 【0080】

アリール、アラルキル、及び置換アラルキルは、 $1 \sim 20$  個の炭素原子、好ましくは  $1 \sim 10$  個の炭素原子を含有する。遷移金属化合物が、アルキル、シクロアルキル、アリール、またはアラルキル基であるヒドロカルビル基、 $R^2$  を含有する場合、このヒドロカルビル基は、金属炭素結合に対して  $\beta$  位には  $H$  原子を含有しないことが好ましい。アラルキル基の例証的であるが非限定的である例は、メチル、ネオペンチル、 $2,2$ -ジメチルブチル、 $2,2$ -ジメチルヘキシル、ベンジル等のアリール基、 $1$ -ノルボルニル等のシク

10

20

30

40

50

ロアルキル基である。所望される場合、これらの遷移金属化合物の混合物を採用することができる。

#### 【0081】

遷移金属化合物の例証的例としては、 $\text{TiCl}_4$ 、 $\text{TiBr}_4$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3\text{Cl}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2\text{Cl}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_{13})_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_8\text{H}_{17})_2\text{Br}_2$ 、ならびに $\text{Ti}(\text{OC}_{12}\text{H}_{25})\text{Cl}_3$ 、 $\text{Ti}(\text{O}-i\text{C}_3\text{H}_7)_4$ 、及び $\text{Ti}(\text{O}-n\text{C}_4\text{H}_9)_4$ が挙げられる。バナジウム化合物の例証的例としては、 $\text{VCl}_4$ 、 $\text{VOCl}_3$ 、 $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、及び $\text{VO}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ が挙げられる。ジルコニウム化合物の例証的例としては、 $\text{ZrCl}_4$ 、 $\text{ZrCl}_3(\text{OC}_2\text{H}_5)$ 、 $\text{ZrCl}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 、 $\text{ZrCl}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{Zr}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{ZrCl}_3(\text{OC}_4\text{H}_9)$ 、 $\text{ZrCl}_2(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$ 、及び $\text{ZrCl}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ が挙げられる。

10

#### 【0082】

無機酸化物担体を触媒の調製において使用してもよく、この担体は、それが吸着水分を実質的に含まないように熱的または化学的に脱水されている、任意の粒子状酸化物または混合酸化物であってもよい。米国特許第4,612,300号、同第4,314,912号、及び同第4,547,475号を参照されたい。これらの教示は参照により本明細書に組み込まれる。

#### 【0083】

一実施形態においては、本組成物は、0.9を上回るMWCDI値を含む。

20

#### 【0084】

一実施形態においては、本組成物は、以下の等式： $I_{10}/I_2 \geq 7.0 - 1.2 \times \log(I_2)$ を満たすメルトインデックス比( $I_{10}/I_2$ )を含む。

#### 【0085】

本組成物は、「第1の組成物」について上に列挙された、1つの実施形態、または2つ以上の実施形態の組み合わせを含んでもよい。

#### 【0086】

発明的プロセスは、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んでもよい。

#### 【0087】

共触媒成分

上記の触媒系は、活性化共触媒とこの触媒系を接触させるか、もしくはそれとこの触媒系を組み合わせることによって、または金属ベースのオレフィン重合反応を伴う使用のために、当該技術分野において公知の技法等の活性化技法を使用することによって、触媒的に活性化することができる。本発明における使用にとって好適な活性化共触媒としては、アルキルアルミニウム；ポリマー性またはオリゴマー性アルモキサン（アルミノキサンとしても知られる）；中性ルイス酸；及び非ポリマー性、非配位性、イオン形成化合物（酸化条件下におけるそのような化合物の使用を含む）が挙げられる。好適な活性化技法は、バルク電解である。前述の活性化共触媒及び技法のうちの1つ以上の組み合わせもまた企図される。用語「アルキルアルミニウム」は、モノアルキルアルミニウムジハイドライ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ハイドライ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。アルミノキサン及びそれらの調製法については、例えば米国特許第6,103,657号において公知である。好ましいポリマー性またはオリゴマー性アルモキサンの例は、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、及びイソブチルアルモキサンである。

30

40

#### 【0088】

例示的ルイス酸活性化共触媒は、本明細書に記載される1～3個のヒドロカルビル置換基を含有する、第13族金属化合物である。一部の実施形態においては、例示的第13族金属化合物は、トリ（ヒドロカルビル）置換アルミニウムまたはトリ（ヒドロカルビル）

50

ホウ素化合物である。一部の他の実施形態においては、例示的第13族金属化合物は、トリ（ヒドロカルビル）置換アルミニウムまたはトリ（ヒドロカルビル）ホウ素化合物であり、トリ（ $(C_1 - C_{10})$  アルキル）アルミニウムまたはトリ（ $(C_6 - C_{18})$  アリール）ホウ素化合物、及びそれらのハロゲン化（ペルハロゲン化を含む）誘導体である。一部の他の実施形態においては、例示的第13族金属化合物は、トリス（フルオロ置換フェニル）ボランであり、他の実施形態においては、トリス（ペンタフルオロフェニル）ボランである。一部の実施形態においては、活性化共触媒は、トリス（ $(C_1 - C_{20})$  ヒドロカルビル）ボラート（例えば、トリチルテトラフルオロボラート）またはトリ（ $(C_1 - C_{20})$  ヒドロカルビル）アンモニウムテトラ（ $(C_1 - C_{20})$  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。本明細書で使用する場合、用語「アンモニウム」は、 $(C_1 - C_{20})$  ヒドロカルビル $_4 N^+$ 、 $(C_1 - C_{20})$  ヒドロカルビル $_3 N(H)^+$ 、 $(C_1 - C_{20})$  ヒドロカルビル $_2 N(H)_2^+$ 、 $(C_1 - C_{20})$  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、ここで各 $(C_1 - C_{20})$  ヒドロカルビルは同じであっても異なってもよい。

#### 【0089】

中性ルイス酸活性化共触媒の例示的組み合わせとしては、トリ（ $(C_1 - C_4)$  アルキル）アルミニウムとハロゲン化トリ（ $(C_6 - C_{18})$  アリール）ホウ素化合物、特にトリス（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。他の例示的实施形態は、そのような中性ルイス酸混合物とポリマー性またはオリゴマー性アルモキサンとの組み合わせ、及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）ボランとポリマー性またはオリゴマー性アルモキサンと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）] のモル数の例示的实施形態の比は、1：1：1～1：10：30であり、他の例示的实施形態は、1：1：1.5～1：5：10である。

#### 【0090】

多くの活性化共触媒及び活性化技法が、従来、異なる金属-配位子錯体に関して以下の米国特許において教示されている：米国特許第5,064,802号、米国特許第5,153,157号、米国特許第5,296,433号、米国特許第5,321,106号、米国特許第5,350,723号、米国特許第5,425,872号、米国特許第5,625,087号、米国特許第5,721,185号、米国特許第5,783,512号、米国特許第5,883,204号、米国特許第5,919,983号、米国特許第6,696,379号、及び米国特許第7,163,907号。好適なヒドロカルビルオキシドの例は、米国特許第5,296,433号に開示されている。付加重合触媒のための好適なブレンステッド酸塩の例は、米国特許第5,064,802号、米国特許第5,919,983号、米国特許第5,783,512号に開示されている。付加重合触媒のための活性化共触媒としての、カチオン性酸化剤と非配位性、適合性アニオンとの好適な塩の例は、米国特許第5,321,106号に開示されている。付加重合触媒のための活性化共触媒としての、好適なカルベニウム塩の例は、米国特許第5,350,723号に開示されている。付加重合触媒のための活性化共触媒としての、好適なシリリウム塩の例は、米国特許第5,625,087号に開示されている。トリス（ペンタフルオロフェニル）ボランを伴う、アルコール、メルカプタン、シラノール、及びオキシムの好適な錯体の例は、米国特許第5,296,433号に開示されている。これらの触媒のうちの一部は、第50段第39行目から第56段第55行目にまでわたる、米国特許第6,515,155（B1）号の一部にも開示されており、この特許のこの部分のみが、参照により本明細書に組み込まれる。

#### 【0091】

一部の実施形態においては、カチオン形成共触媒、強ルイス酸、またはそれらの組み合わせ等の1つ以上の共触媒と組み合わせることで、上記の触媒系を活性化して、活性触媒

10

20

30

40

50

組成物を形成することができる。使用にとって好適な共触媒としては、ポリマー性またはオリゴマー性アルミノキサン、特にメチルアルミノキサン、ならびに不活性、適合性、非配位性、イオン形成化合物が挙げられる。好適な例示的共触媒としては、限定されるものではないが、修飾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）ボラート（1-）アミン、トリエチルアルミニウム（TEA）、及びそれらの任意の組み合わせが挙げられる。

#### 【0092】

一の実施形態においては、前述の活性化共触媒のうちの1つ以上が、互いと組み合わせて使用される。一実施形態においては、トリ（ $(C_1-C_4)$ ヒドロカルビル）アルミニウム、トリ（ $(C_1-C_4)$ ヒドロカルビル）ボラン、またはアンモニウムボラートと、オリゴマー性またはポリマー性アルモキサン化合物との混合物の組み合わせが使用できる。

10

#### 【0093】

添加剤、追加的ポリマー、及び用途

発明的組成物は、1つ以上の添加剤を含んでもよい。添加剤としては、限定されるものではないが、帯電防止剤、増色剤、染料、潤滑剤、充填剤（ $TiO_2$ または $CaCO_3$ ）、乳白剤、核剤、加工助剤、顔料、一次酸化防止剤、二次酸化防止剤、UV安定剤、粘着防止剤、スリップ剤、粘着付与剤、難燃剤、抗微生物剤、臭気低減剤、抗真菌剤、及びそれらの組み合わせが挙げられる。発明的組成物は、そのような添加剤を含む本組成物の重量に基づいて、合計重量が約0.001～約10重量パーセントである、そのような添加剤を含んでもよい。耐火性が重要である用途等の、一の実施形態においては、そのような添加剤の合計重量は、最大40重量パーセントであり得る。

20

#### 【0094】

発明的組成物は、1つ以上の他のポリマーを更に含んでもよい。例えば、1つ以上の他のエチレン系ポリマー（そのようなポリマーは、1つ以上の特性、すなわち密度、メルトインデックス、モノマー、 $M_n$ 、 $M_w$ 、及び／もしくはMWDにおいて、第1の組成物のエチレン系ポリマー及び第2のエチレン系ポリマーとは異なる）、または1つ以上のプロピレン系ポリマー、またはそれらの組み合わせ。そのような組成物は、限定されるものではないが、乾式混合、及び任意の好適な設備、例えばエクストルーダーを介した溶融混合を含む、当業者に公知の任意の方法を介して混合され得る。

30

#### 【0095】

本発明は、発明的組成物から形成される少なくとも1つの構成要素を備える物品を提供する。物品としては、限定されるものではないが、フィルム、シート、コーティング、及び多層構造が挙げられる。多層構造は、典型的には、発明的組成物を含む1つ以上のフィルム層またはシートを備える。多層構造は更に、1つ以上のポリアミド、1つ以上のポリエステル、1つ以上のオレフィン系ポリマー、及びそれらの組み合わせを含む1つ以上の層を備えてもよい。

#### 【0096】

一実施形態においては、本発明による本発明的組成物は、以下のうちの1つ以上によって特徴付けられる：（a）該組成物が、1ミルの厚さを有する単層ブローフィルムに形成される場合、ASTM D1709（方法A）に従って測定した、少なくとも400gのダート衝撃Aを有すること；及び／または（b）該ポリオレフィン組成物が、1ミルの厚さを有する単層ブローフィルムに形成される場合、ASTM D1922に従って測定した、250g／ミルの、正規化された縦方向のエルメンドルフ引裂を有すること。

40

#### 【0097】

一実施形態においては、発明的組成物は、5～20重量パーセントの低密度ポリエチレン（LDPE）を更に含む。更なる実施形態においては、本組成物は、該組成物が1ミルの厚さを有する単層ブローフィルムに形成される場合、ASTM D1709に従って測定した、275g超、好ましくは300g超のダート衝撃Aを有する。

#### 【0098】

50

一部の実施形態においては、本発明は、本明細書に記載される発明的組成物のいずれかから形成されるキャストフィルムに関する。一部の実施形態においては、本キャストフィルムは単層フィルムである。一部の実施形態においては、本キャストフィルムは多層フィルムである。キャストフィルムは、当業者に周知の方法及び設備を用いて、発明的組成物から形成することができる。

**【0099】**

本発明のキャストフィルムにおいて使用される本発明的組成物の量は、例えば、そのフィルムが単層フィルムであるか多層フィルムであるか、それが多層フィルムである場合にはフィルム中の他の層、フィルムの所望される特性、フィルムの最終使用用途、フィルムの所望される特性、フィルムを製造するために利用可能な設備、及び他を含む、いくつかの因子に依存し得る。本発明のキャストフィルムは、一部の実施形態においては、少なくとも20重量パーセントの本発明的組成物、好ましくは少なくとも30重量パーセントの本発明的組成物、より好ましくは少なくとも40重量パーセントの本発明的組成物を含む。

10

**【0100】**

本発明のキャストフィルムは、様々な厚さを有し得る。本キャストフィルムの厚さは、例えば、そのフィルムが単層フィルムであるか多層フィルムであるか、それが多層フィルムである場合にはフィルム中の他の層、フィルムの所望される特性、フィルムの最終使用用途、フィルムの所望される特性、フィルムを製造するために利用可能な設備、及び他を含む、いくつかの因子に依存し得る。一部の実施形態においては、本発明のキャストフィルムは、最大30ミルの厚さを有する。例えば、本キャストフィルムは、0.2ミル、0.3ミル、0.5ミル、1.0ミル、1.75ミル、または2.0ミルの下限から、10ミル、15ミル、20ミル、25ミル、または30ミルの上限までの厚さを有し得る。

20

**【0101】**

本キャストフィルムが多層フィルムを備える実施形態においては、フィルム中の層の数は、例えば、フィルムの所望される特性、フィルムの所望される厚さ、フィルムの他の層の含有量、フィルム中の層のいずれかが発泡するかどうか、フィルムの最終使用用途、フィルムを製造するために利用可能な設備、及び他を含む、いくつかの因子に依存し得る。多層キャストフィルムは、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枚の層を備え得る。

30

**【0102】**

本発明的組成物は、一部の実施形態においては、フィルムの2枚以上の層において使用できる。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は、以下：本発明的組成物、LLDPE、VLDPE（超低密度ポリエチレン）、MDPE、LDPE、HDDPE、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トマー、ポリオレフィンエラストマー、オレフィンブロックコポリマー、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、エチレンアクリル酸メチル、エチレンアクリル酸エチル、エチレンアクリル酸ブチル、イソブチレン、無水マレイン酸グラフト化ポリオレフィン、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み得る。一部の実施形態においては、本発明の多層フィルムは、当業者に公知の1つ以上のタイ層（tie layer）を備え得る。

40

**【0103】**

一部の実施形態においては、本発明的組成物を含む組成物から形成される層を備えるキャストフィルムにおいて、この層はシーラント層及び／または酷使層（abuse layer）であり得る。

**【0104】**

一部の実施形態においては、本発明的組成物から形成される層を備える本キャストフィルムは、別のフィルムまたは織物構造に積層されてもよい。

**【0105】**

本発明のキャストフィルムは、一部の実施形態においては、当業者に公知の技法を用い

50

て、コロナ処理及び／または印刷（例えば、反転印刷または表面印刷）することができる。

#### 【0106】

本発明のキャストフィルムは、フィルム中で使用される任意のポリエチレンの融点よりも低い温度においてフィルムが延伸される場合、反応停止後の配向ステップに供され得る。延伸の度合いは、機械方向もしくは交差（横断）方向、または両方の方向において、1.1：1～5：1であり得る。延伸の度合いは、元のフィルムの厚さの、フィルムの延伸された部分のフィルムの厚さのものに対する比である。したがって、元来100ミクロンであったフィルムの部分は、1つの方向（例えば、機械方向）において延伸比3：1で延伸された後、33ミクロンになる。一部の実施形態においては、反応停止後の延伸は、機械方向、交差方向、または両方の方向において、4.5：1、4：1、または3.5：1未満である。一部の好ましい実施形態においては、延伸は、1つの方向においてのみ行われる（すなわち、一軸配向）。そのような場合、機械方向においてのみ配向がなされることが好ましくあり得る。キャストフィルムが配向される一部の実施形態においては、配向は、インラインで（すなわち、押出後すぐに）実行されてもよく、または別個のプロセスの一部として、もしくは異なる場所においてオフラインで実行されてもよい。

10

#### 【0107】

例えば、延伸は、1組のロールを用いて機械方向に、また幅出し機を用いて交差方向に、またはフィルムを均一に延伸する他の方法を用いて実行することができる。あるいは、フィルムは、フィルムの局地的領域が未延伸のままとなるように、非均一な様式でフィルムを延伸する技法で延伸してもよい。そのような技法としては、局地的延伸、櫛歯ローラー（interdigitized roller）、またはエンボス加工技法が挙げられる。そのような局地的延伸の場合、一部の実施形態について上で言及した延伸の度合い（1.1～3.5対1）は、延伸に供された領域における延伸を指し、フィルム全体についてではないことを理解されたい。

20

#### 【0108】

本発明のキャストフィルムは、例えば、食品パッケージ、産業用及び消費者包装材料、発泡フィルム、及び他を含む、様々な物品に組み込むことができる。本発明のキャストフィルムは、高いダート耐性、耐突刺性、及び／または引裂抵抗特性を有するフィルムが必要とされる用途において特に有用であり得る。

30

#### 【0109】

一部の実施形態においては、本発明のキャストフィルムは、基材（例えば、板紙、金属皮膜、及びキャストフィルムを積層させることができる他の基材）にフィルムを積層することによって、積層品を形成するために使用することができる。

#### 【0110】

食品パッケージが、本発明によるキャストフィルムを備えてもよい。例えば固形食、液体、飲料、食材（例えば、砂糖、小麦粉等）を含む、当業者に公知の様々な食品を、そのような食品パッケージで提供することができる。例示的食品包装材料としては、焼成食品、飴玉の包装、チーズ、及び他を包装するためのフィルムが挙げられる。

#### 【0111】

産業用及び消費者包装材料が、本発明によるキャストフィルムを備えてもよい。例示的産業用及び消費者包装材料としては、ストレッチラップ、サイレージラップ、保護フィルム、及び他が挙げられる。サイレージラップに関する実施形態においては、一部の実施形態において、サイレージラップは、ポリイソブチレンを更に含んでもよい。

40

#### 【0112】

##### 定義

否定されない限り、文脈から暗示されない限り、または当該技術分野において通例でない限り、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、本開示の出願日時点で最新のものである。

#### 【0113】

50

用語「組成物」は、本明細書で使用する場合、本組成物を含む材料（複数可）、ならびに本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含む。

【0114】

用語「含む」及びその派生語は、本明細書において開示されているか否かに関わらず、任意の追加的な構成要素、ステップ、または手順の存在を除外することを意図しない。いかなる疑義も回避するために、用語「含む」の使用を通じて本発明において特許請求される全ての組成物は、否定されない限り、ポリマー性であるか別様であるかに関わらず、任意の追加的添加剤、補助剤、または化合物を含み得る。対照的に、用語「から本質的になる」は、運用性にとって本質的ではないものを除き、先行する任意の列挙されるものから、任意の他の構成要素、ステップ、または手順を除外する。用語「からなる」は、具体的に叙述または列挙されていない、いかなる構成要素、ステップ、または手順も除外する。

10

【0115】

用語「ポリマー」は、本明細書で使用する場合、同じ種類であるか異なる種類であるかに関わらず、モノマーを重合させることによって調製される高分子化合物である。したがって、総称としてのポリマーは、用語ホモポリマー（1種類のモノマーからのみ調製されるポリマーを指すために採用されるが、痕跡量の不純物がポリマー構造中に組み込まれてもよい）、及び下文に定義される用語インターポリマーを包括する。痕跡量の不純物が、ポリマー中及び／またはポリマー内に組み込まれてもよい。

【0116】

用語「インターポリマー」は、本明細書で使用する場合、少なくとも2種類の異なるモノマーを重合することで調製されるポリマーを指す。したがって、総称としてのインターポリマーは、コポリマー（2種類の異なるモノマーから調製されるポリマーを指すために採用される）、及び2種類以上の異なるモノマーから調製されるポリマーを含む。

20

【0117】

用語「オレフィン系ポリマー」は、本明細書で使用する場合、重合形態において、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過半量含むポリマーを指し（ポリマーの重量に基づく）、任意選択で、少なくとも1つの重合されたコモノマーを含んでもよい。

【0118】

用語「エチレン系ポリマー」は、本明細書で使用する場合、重合されたエチレンモノマーを過半量含むポリマーを指し（ポリマーの総重量に基づく）、任意選択で、少なくとも1つの重合されたコモノマーを含んでもよい。

30

【0119】

用語「エチレン／ $\alpha$ -オレフィンインターポリマー」は、本明細書で使用する場合、重合形態において、過半量のエチレンモノマー（インターポリマーの重量に基づく）と、少なくとも1つの $\alpha$ -オレフィンとを含むインターポリマーを指す。

【0120】

用語「エチレン／ $\alpha$ -オレフィンコポリマー」は、本明細書で使用する場合、重合形態において、過半量のエチレンモノマー（コポリマーの重量に基づく）と、 $\alpha$ -オレフィンとを、ただ2つのモノマーの種類として含むコポリマーを指す。

40

【0121】

用語「プロピレン系ポリマー」は、本明細書で使用する場合、重合形態において、プロピレンモノマーを過半量含むポリマーを指し（ポリマーの総重量に基づく）、任意選択で、少なくとも1つの重合されたコモノマーを含んでもよい。

【0122】

試験方法

メルトインデックス

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

50

## 【0123】

## 密度

密度測定のための試料は、ASTM D4703に従って調製した。測定は、試料を押圧して1時間以内に、ASTM D792、方法Bに従って行った。

## 【0124】

## 動的せん断レオロジー

各試料は、空气中、10MPaの圧力下において、177℃で5分間、「厚さ3mm×直径25mm」の円板状プラークへと圧縮成型した。次いで、試料を圧搾機から取り出し、冷却するために台上に置いた。

## 【0125】

一定温度における周波数掃引測定を、25mm平行プレートを備えたARESひずみ制御レオメーター (TA Instruments) で、窒素パージ下にて行った。各測定において、レオメーターは、ギャップの零点規正前の少なくとも30分間、熱平衡化した。試料ディスクをプレート上に置き、190℃で5分間融解させた。次いで、このプレートを2mmに閉じて、試料をトリミングし、その後試験を開始した。この方法は、温度平衡を可能とするため、更なる5分間の遅延を内蔵する。実験は、190℃で、10回間隔当たり5箇所、0.1~100rad/秒の周波数範囲にわたって行った。ひずみ振幅は、10%で一定であった。ストレス応答を振幅及び位相に関して分析し、ここから、貯蔵弾性率 ( $G'$ )、損失弾性率 ( $G''$ )、複素弾性率 ( $G^*$ )、動粘度 ( $\eta^*$  または  $E^*$ )、及び  $\tan \delta$  (または  $\tan \Delta$ ) を算出した。

## 【0126】

## 従来型ゲル浸透クロマトグラフィー (従来型GPC)

Polymer Char (Valencia, Spain) からの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角レーザー光散乱検出器モデル2040、Polymer CharからのIR5赤外線検出器及び4キャピラリー粘度計を装備した。データ収集は、Polymer Char Instrument Controlソフトウェア及びデータ収集インターフェイスを用いて行った。システムには、Agilent Technologies (Santa Clara, CA) からのオンライン溶媒脱気デバイス及びポンプシステムを装備した。

## 【0127】

注入温度は、摂氏150度に制御した。使用したカラムは、Polymer Laboratories (Shropshire, UK) からの3本の10ミクロン「Mixed-B」カラムであった。使用した溶媒は、1, 2, 4-トリクロロベンゼンであった。試料は、「50ミリリットルの溶媒中0.1グラムのポリマー」という濃度で調製した。クロマトグラフィー溶媒及び試料調製溶媒は各々、「200ppmのブチルヒドロキシトルエン (BHT)」を含有した。溶媒源の両方を窒素でスパーキングした。エチレン系ポリマー試料を、摂氏160度で3時間、穏やかに攪拌した。注入体積は「200マイクロリットル」であり、流量は「1ミリリットル/分」であった。GPCカラムセットは21の「狭い分子量分布」のポリスチレン標準を流すことで校正した。これらの標準の分子量 (MW) は580~8,400,000g/モルの範囲であり、これらの標準は、6つの「カクテル」混合物に含有された。各標準混合物は、個々の分子量の間に少なくとも1桁の間隔を有した。標準混合物は、Polymer Laboratoriesから購入した。ポリスチレン標準は、分子量が1,000,000g/モル以上の場合、「50mLの溶媒中0.025g」で調製し、分子量が1,000,000g/モル未満の場合、「50mLの溶媒中0.050g」で調製した。

## 【0128】

ポリスチレン標準を、30分間穏やかに攪拌しながら80℃で溶解させた。分解を最小限に抑えるために、狭い標準混合物を最初に、「最高分子量成分」が減少する順に流した。ポリスチレン標準のピーク分子量は、等式1を用いてポリエチレン分子量に変換した (

10

20

30

40

50

Williams and Ward, J. Polym. Sci., Polym. Letters, 6, 621 (1968)に記載の通り)：

Mポリエチレン = A × (Mポリスチレン)<sup>B</sup> (等式1)、

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。

【0129】

数平均分子量 (M<sub>n</sub> (従来型 gpc))、重量平均分子量 (M<sub>w</sub> (従来型 gpc))、及び z 平均分子量 (M<sub>z</sub> (従来型 gpc)) を、下の等式 2～4 に従って計算した。

【0130】

【数1】

$$M_n(\text{従来型 gpc}) = \frac{\sum_{i=RV}^{i=RV} \text{積分終了} (IR \text{ 測定チャネル } i)}{\sum_{i=RV}^{i=RV} \text{積分終了} \left( IR \text{ 測定チャネル } i / M_{PEi} \right)} \quad (\text{等式2})$$

10

$$M_w(\text{従来型 gpc}) = \frac{\sum_{i=RV}^{i=RV} \text{積分終了} (M_{PEi} IR \text{ 測定チャネル } i)}{\sum_{i=RV}^{i=RV} \text{積分終了} (IR \text{ 測定チャネル } i)} \quad (\text{等式3})$$

$$M_z(\text{従来型 gpc}) = \frac{\sum_{i=RV}^{i=RV} \text{積分終了} (M_{PEi}^2 IR \text{ 測定チャネル } i)}{\sum_{i=RV}^{i=RV} \text{積分終了} (M_{PEi} IR \text{ 測定チャネル } i)} \quad (\text{等式4})$$

20

【0131】

等式 2～4 においては、RV は「1 秒当たり 1 ポイント」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 IR 5 測定チャネルからの、ボルト単位の、ベースラインを差し引いた IR 検出器信号であり、M<sub>PE</sub> は等式 1 で決定されたポリエチレン等量 MW である。データの計算は、Polymer Char からの「GPC One ソフトウェア (バージョン 2.013H)」を用いて行った。

【0132】

クリープゼロせん断粘度測定方法

190℃において「25mm径」平行板を用いて AR-G2 応力制御レオメーター (TA Instruments; New Castle, Del) で行われたクリープ試験を介して、ゼロせん断粘度を得た。備品を零点規正する前に、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した。試験温度において、圧縮成型試料ディスクを板の間に挿入し、5 分間平衡化させた。次いで、上板を、所望の試験ギャップ (1.5mm) の 50 μm (機器設定) 上まで下げた。任意の余分な材料を切り取り、上板を所望のギャップまで下げた。測定は、5 L/分の流量において、窒素パージ下で行った。初期設定のクリープ時間は、2 時間に設定した。各試料は、空气中、10 MPa の圧力下において、177℃で 5 分間、「厚さ 2 mm × 直径 25 mm」の円板状プラークへと圧縮成型した。次いで、試料を圧搾機から取り出し、冷却するために台上に置いた。

30

【0133】

定常状態のせん断速度がニュートン領域内にあるよう十分に低いことを確実にするよう、20 Pa の一定の低せん断応力を全ての試料に対して印加した。

40

【0134】

結果として生じる定常状態のせん断速度は、本研究における試料では、10<sup>-3</sup>～10<sup>-4</sup> 秒<sup>-1</sup> の範囲内であった。定常状態は、「log (J (t)) 対 log (t)」のプロットの最後の 10% の時間窓中の全データについて線形回帰を得ることにより決定した。ここで、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った。線形回帰の勾配が 0.97 を上回る場合、定常状態に達したとみなし、クリープ試験を停止した。本研究における全ての場合において、勾配は 1 時間以内に基準に達した。定常状態せん断速度は、「ε 対 t」のプロットの最後の 10% の時間窓中の全データ点の線形回

50

帰の勾配から決定した。ここで、 $\varepsilon$  はひずみであった。ゼロせん断粘度は、定常状態せん断速度への負荷応力の比から決定した。

【0135】

試料がクリープ試験中に分解されたかどうかを決定するため、 $0.1 \sim 100 \text{ rad/sec}$  で、小振幅振動せん断試験を同じ標本に対してクリープ試験の前後に行った。

【0136】

2つの試験の複素粘度値を比較した。 $0.1 \text{ rad/sec}$  での粘度値の差異が5%を上回る場合、試料はクリープ試験中に分解されたとみなし、結果を破棄した。

【0137】

ゼロせん断粘度比 (ZSVR) は、以下の等式5に従う、当量重量平均分子量 ( $M_w$  (従来型 gpc)) における分岐ポリエチレン材料のゼロせん断粘度 (ZSV) の直鎖ポリエチレン材料のZSVとの比 (下のANTEC会報を参照) と定義される。

【0138】

【数2】

$$ZSVR = \frac{\eta_{0B}}{\eta_{0L}} = \frac{\eta_{0B}}{2.29^{-15} M_{w(\text{conv-gpc})}^{3.65}} \quad (\text{等式5})$$

【0139】

ZSV値は、上記の方法を介して、 $190^\circ\text{C}$ でのクリープ試験から得た。 $M_w$  (従来型 gpc) 値は、上に考察したように、従来型のGPC法 (等式3) で決定した。直鎖ポリエチレンのZSVとその $M_w$  (従来型 gpc) との間の相関関係は、一連の直鎖ポリエチレン基準材料に基づいて確定した。ZSV- $M_w$ の関係性についての説明は、ANTEC会報: Karjala et al., Detection of Low Levels of Long-chain Branching in Polyolefins, Annual Technical Conference-Society of Plastics Engineers (2008), 66th 887-891において確認できる。

【0140】

$^1\text{H}$  NMR方法

保存溶液 (3.26 g) を、10 mmのNMRチューブ中の「0.133 gのポリマー試料」に添加した。保存溶液は、 $0.001 \text{ M}$ の $\text{Cr}^{3+}$ を有する、テトラクロロエタン- $d_2$  (TCE) とペルククロロエチレンとの混合物 (50:50、w:w) であった。チューブ中の溶液を $\text{N}_2$ で5分間バージして、酸素量を減少させた。蓋をした試料チューブを室温で一晩放置して、ポリマー試料を膨潤させた。試料を $110^\circ\text{C}$ で定期的に渦流混合しながら溶解させた。試料は、不飽和に寄与し得る添加剤、例えばエルカミド等のスリップ剤を含まなかった。各 $^1\text{H}$  NMR分析を、Bruker AVANCE 400 MHz分光計で、 $120^\circ\text{C}$ において10 mmクライオプローブを用いて行った。

【0141】

対照実験及びダブル予備飽和 (double presaturation) 実験の2種類の実験を行って、不飽和を得る。対照実験については、 $\text{LB} = 1 \text{ Hz}$ を用いる指数窓関数でデータを処理し、ベースラインを7から $-2 \text{ ppm}$ に補正した。TCEの残留 $^1\text{H}$ からの信号を100に設定し、 $-0.5 \sim 3 \text{ ppm}$ の積分、 $I_{\text{合計}}$ を対照実験における全ポリマーからの信号として使用した。ポリマー中の「 $\text{CH}_2$ 基の数、 $\text{NCH}_2$ 」を、以下の等式1Aの通りに計算した。

$$\text{NCH}_2 = I_{\text{合計}} / 2 \quad (\text{等式1A})$$

【0142】

ダブル予備飽和実験については、 $\text{LB} = 1 \text{ Hz}$ を用いる指数窓関数でデータを処理し、ベースラインを6.6から $4.5 \text{ ppm}$ に補正した。TCEの残留 $^1\text{H}$ からの信号を100に設定し、不飽和について対応する積分を ( $I_{\text{ビニレン}}$ 、 $I_{\text{三置換}}$ 、 $I_{\text{ビニル}}$ 、及び $I_{\text{ビニリデン}}$ ) を統合した。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

ることは周知である。例えば、Busico, V., et al., *Macromolecules*, 2005, 38, 6988を参照されたい。ビニレン、三置換、ビニル、及びビニリデンの不飽和単位の数、以下の通りに計算した：

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

$$N_{\text{三置換}} = I_{\text{三置換}} \text{ (等式 3 A)、}$$

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

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

#### 【0143】

炭素1000個（主鎖炭素及び分岐鎖炭素を含む全てのポリマーの炭素）当たりの不飽和単位を、以下の通りに計算した：

$$N_{\text{ビニレン}} / 1,000 \text{ C} = (N_{\text{ビニレン}} / N_{\text{CH}_2}) * 1,000 \text{ (等式 6 A)、}$$

$$N_{\text{三置換}} / 1,000 \text{ C} = (N_{\text{三置換}} / N_{\text{CH}_2}) * 1,000 \text{ (等式 7 A)、}$$

$$N_{\text{ビニル}} / 1,000 \text{ C} = (N_{\text{ビニル}} / N_{\text{CH}_2}) * 1,000 \text{ (等式 8 A)、}$$

$$N_{\text{ビニリデン}} / 1,000 \text{ C} = (N_{\text{ビニリデン}} / N_{\text{CH}_2}) * 1,000 \text{ (等式 9 A)}、$$

#### 【0144】

化学シフト基準は、TCE-d<sub>2</sub>からの残留プロトンからの<sup>1</sup>H信号に対しては6.0 ppmに設定した。対照は、ZGパルス、NS=4、DS=12、SWH=10,000 Hz、AQ=1.64秒、D1=14秒で実行した。ダブル予備飽和実験は、修正パルス配列、O1P=1.354 ppm、O2P=0.960 ppm、PL9=57 db、PL21=70 db、NS=100、DS=4、SWH=10,000 Hz、AQ=1.64秒、D1=1秒（D1は予備飽和時間である）、D13=13秒で実行した。ビニルレベルのみを下の表2で報告した。

#### 【0145】

##### <sup>13</sup>C NMR方法

0.025MのCr(AcAc)<sub>3</sub>を含有する、テトラクロロエタン-d<sub>2</sub>/オルトジクロロベンゼンのおよそ3gの50/50混合物を、10mmのNMRチューブ中の「0.25gの試料」に添加することで、試料を調製する。窒素でチューブのヘッドスペースをパージすることにより、試料から酸素を取り除く。次いで、加熱ブロック及びヒートガンを用いてチューブ及びその内容物を150℃に加熱することで、試料を溶解させ、均質化する。均質化を確保するため、各溶解試料を目視検査する。

#### 【0146】

全てのデータは、Bruker 400MHz分光計を用いて収集する。データは、試料温度120℃で、6秒のパルス繰り返し遅延、90度のフリップ角、及び逆ゲート付きデカップリングを用いて獲得する。全ての測定は、ロックモードにある無回転試料で行う。試料は、データ獲得前に7分間熱的に平衡化させる。<sup>13</sup>C NMR化学シフトは、30.0 ppmでのEEEトライアドを内部参照とした。

#### 【0147】

C13 NMRモノマー含有量：ポリマーの組成を決定するために、NMR分光法を使用することは周知である。ASTM D 5017-96、J. C. Randall et al., "NMR and Macromolecules" ACS Symposium series 247、J. C. Randall, Ed., Am. Chem. Soc., Washington, D. C., 1984, Ch. 9、及びJ. C. Randall, "Polymer Sequence Determination", Academic Press, New York (1977)は、NMR分光法によるポリマー分析の一般的方法を提供している。

#### 【0148】

##### 分子量モノマー分布インデックス(MWCDI)

PolymerChar (Valencia, Spain)からのGPC-IR高温クロマトグラフィーシステムには、Precision Detectors (Amher

10

20

30

40

50

st, MA) の 2 角レーザー光散乱検出器モデル 2040、ならびに Polymer Char からの IR5 赤外線検出器 (GPC-IR) 及び 4 キャピラリー粘度計を装備した。光散乱検出器の「角 15 度」は、計算目的のために使用した。データ収集は、Polymer Char Instrument Control ソフトウェア及びデータ収集インターフェイスを用いて行った。システムには、Agilent Technologies (Santa Clara, CA) からのオンライン溶媒脱気デバイス及びポンプシステムを装備した。

#### 【0149】

注入温度は、摂氏 150 度に制御した。使用したカラムは、Polymer Laboratories (Shropshire, UK) からの 4 本の 20 ミクロン「Mixed-A」光散乱カラムであった。溶媒は、1, 2, 4-トリクロロベンゼンであった。試料は、「50 ミリリットルの溶媒中 0.1 グラムのポリマー」という濃度で調製した。クロマトグラフィー溶媒及び試料調製溶媒は各々、「200 ppm のブチルヒドロキシトルエン (BHT)」を含有した。溶媒源の両方を窒素でスパージングした。エチレン系ポリマー試料を、摂氏 160 度で 3 時間、穏やかに攪拌した。注入体積は「200 マイクロリットル」であり、流量は「1 ミリリットル/分」であった。

#### 【0150】

GPC カラムセットの較正は、分子量が 580 ~ 8,400,000 g/mol の範囲である、21 の「狭い分子量分布」のポリスチレン標準で行った。これらの標準は、個々の分子量の間に少なくとも 1 桁の間隔を有する、6 つの「カクテル」混合物として準備した。標準は、Polymer Laboratories (Shropshire UK) から購入した。ポリスチレン標準は、分子量が 1,000,000 g/mol 以上の場合、「50 ミリリットルの溶媒中 0.025 グラム」で調製し、分子量が 1,000,000 g/mol 未満の場合、「50 ミリリットルの溶媒中 0.050 グラム」で調製した。ポリスチレン標準を、30 分間穏やかに攪拌しながら摂氏 80 度で溶解させた。分解を最小限に抑えるために、狭い標準混合物を最初に、「最高分子量成分」が減少する順に流した。ポリスチレン標準のピーク分子量は、等式 1B を用いてポリエチレン分子量に変換した (Williams and Ward, J. Polym. Sci., Polym. Lett., 6, 621 (1968) に記載の通り) :

$$M \text{ ポリエチレン} = A \times (M \text{ ポリスチレン})^B \quad (\text{等式 1B})$$

式中、M は分子量であり、A はおよそ 0.40 の値を有し、B は 1.0 に等しい。A の値は、下の等式 3B で計算される通り、NBS 1475A (NIST) 直鎖ポリエチレンの重量平均分子量が 52,000 g/mol に対応するように、0.385 ~ 0.425 に調節した (特定の カラムセットの効率性に依じて)。

#### 【0151】

##### 【数 3】

$$Mn(\text{LALS gpc}) = \frac{\sum_{i=RV}^{i=RV} \text{積分終了} \quad (IR \text{ 測定チャネル } i)}{\sum_{i=RV}^{i=RV} \text{積分終了} \quad \left( IR \text{ 測定チャネル } i / M_{PEi} \right)} \quad (\text{等式 2B})$$

$$Mw(\text{LALS gpc}) = \frac{\sum_{i=RV}^{i=RV} \text{積分終了} \quad (M_{PEi} \text{ IR 測定チャネル } i)}{\sum_{i=RV}^{i=RV} \text{積分終了} \quad (IR \text{ 測定チャネル } i)} \quad (\text{等式 3B})$$

#### 【0152】

等式 2B 及び 3B においては、RV は「1 秒当たり 1 ポイント」で収集されたカラム保持容積 (直線的に離間される) である。IR は GPC 計器の測定チャネルからの、ボルト単位の、ベースラインを差し引いた IR 検出器信号であり、M<sub>PEi</sub> は等式 1B で決定されたポリエチレン等量 MW である。データの計算は、Polymer Char からの「GP

C O n eソフトウェア（バージョン2. 0 1 3 H）」を用いて行った。

#### 【0 1 5 3】

I R 5 検出器の比の較正は、公知の短鎖分岐（S C B）頻度（上に考察したように、<sup>1</sup>  
<sup>3</sup> C N M R法で測定）を有する、少なくとも1 0のエチレン系ポリマー標準（ポリエチレン  
ホモポリマー及びエチレン／オクテンコポリマー；狭い分子量分布及び均質なコモノ  
マー分布）を用いて行った。これらの標準のS C B頻度は、ホモポリマー（総C 1 0 0 0  
個当たり0 S C B）から、およそ総C 1 0 0 0個当たり5 0 S C Bの範囲であり、総Cと  
は、主鎖中の炭素＋分岐鎖中の炭素である。各標準は、上記のG P C－L A L S処理方法  
で判定したとき、3 6, 0 0 0 g／モル～1 2 6, 0 0 0 g／モルの重量平均分子量を有  
した。各標準は、上記のG P C－L A L S処理方法で判定したとき、2. 0～2. 5の分子  
量分布（Mw／Mn）を有した。S C B標準についてのポリマー特性を表Aに示す。

#### 【0 1 5 4】

#### 【表A】

表A:「SCB」標準

| コモノマー重量% | IR5領域比  | SCB／総C1000個 | Mw       | Mw／Mn |
|----------|---------|-------------|----------|-------|
| 23. 1    | 0. 2411 | 28. 9       | 37, 300  | 2. 22 |
| 14. 0    | 0. 2152 | 17. 5       | 36, 000  | 2. 19 |
| 0. 0     | 0. 1809 | 0. 0        | 38, 400  | 2. 20 |
| 35. 9    | 0. 2708 | 44. 9       | 42, 200  | 2. 18 |
| 5. 4     | 0. 1959 | 6. 8        | 37, 400  | 2. 16 |
| 8. 6     | 0. 2043 | 10. 8       | 36, 800  | 2. 20 |
| 39. 2    | 0. 2770 | 49. 0       | 125, 600 | 2. 22 |
| 1. 1     | 0. 1810 | 1. 4        | 107, 000 | 2. 09 |
| 14. 3    | 0. 2161 | 17. 9       | 103, 600 | 2. 20 |
| 9. 4     | 0. 2031 | 11. 8       | 103, 200 | 2. 26 |

#### 【0 1 5 5】

「S C B」標準の各々について、「I R 5メチルチャンネルセンサーの、ベースラインを  
差し引いた領域応答」の、「I R 5測定チャンネルセンサーの、ベースラインを差し引いた  
領域応答」に対する「I R 5領域比（または、「I R 5メチルチャンネル領域／I R 5測定  
チャンネル領域」）」（P o l y m e r C h a rから供給される標準フィルター及びフィル  
ターホイール：P a r t N u m b e r I R 5 \_ F W M 0 1が、G P C－I R計器の一  
部として含まれる）を計算した。S C B頻度対「I R 5領域比」の直線近似を、以下の等  
式4 Bの形態で構築した：

#### 【0 1 5 6】

S C B／総C 1 0 0 0個＝A<sub>0</sub>＋[A<sub>1</sub>×（I R 5メチルチャンネル領域／I R 5測定チ  
ャネル領域）]（等式4 B）、式中、A<sub>0</sub>は「I R 5領域比」ゼロにおける「S C B／総  
C 1 0 0 0個」の切片であり、A<sub>1</sub>は、「S C B／総C 1 0 0 0個」対「I R 5領域比」  
の勾配であり、「I R 5領域比」の関数としての「S C B／総C 1 0 0 0個」における増  
加を表す。

#### 【0 1 5 7】

「I R 5メチルチャンネルセンサー」によって生成されたクロマトグラムについての一連  
の「直線的なベースラインを差し引いたクロマトグラフィー高さ」を、カラム溶出体積の  
関数として確立して、ベースライン補正クロマトグラム（メチルチャンネル）を生成した。  
「I R 5測定チャンネル」によって生成されたクロマトグラムについての一連の「直線的な  
ベースラインを差し引いたクロマトグラフィー高さ」を、カラム溶出体積の関数として確  
立して、ベースライン補正クロマトグラム（測定チャンネル）を生成した。

## 【0158】

「ベースライン補正クロマトグラム（メチルチャンネル）」の「ベースライン補正クロマトグラム（測定チャンネル）」に対する「IR5高さ比」を、試料積分境界にまたがって、各カラム溶出体積インデックス（各々等間隔で離間されたインデックス、1 ml／分の溶出における1秒当たり1データポイントを表す）において計算した。「IR5高さ比」に係数 $A_1$ を掛け、係数 $A_0$ をこの結果に足し合わせて、試料の予測SCB頻度を生成した。この結果を、以下の等式5Bの通りにモノマーのモルパーセントに変換した：

モノマーモルパーセント =  $\{SCB_f / [SCB_f + ((1000 - SCB_f) \times \text{モノマーの長さ}) / 2]\} \times 100$ （等式5B）、

式中、「 $SCB_f$ 」は、「総C1000個当たりのSCB」であり、「モノマーの長さ」は、オクテンの場合8であり、ヘキサンの場合6であり、以下同様である。

10

## 【0159】

各溶出体積インデックスを、Williams and Wardの方法（上記；等式1B）を用いて分子量値（ $Mw_i$ ）に変換した。「モノマーモルパーセント（y軸）」を $\log(Mw_i)$ の関数としてプロットし、15,000の $Mw_i$ と150,000 g／モルの $Mw_i$ との間で勾配を計算した（鎖端における末端基補正は、この計算に関しては省略した）。EXCEL線形回帰を、15,000～150,000 g／モルの間及びそれらを含む、 $Mw_i$ における勾配を計算するために使用した。この勾配は、分子量モノマー分布インデックス（MWCDI＝分子量モノマー分布インデックス）として定義される。

20

## 【0160】

MWCDIの代表的判定（発明的第1の組成物2）

測定した「総C1000個当たりのSCB（＝ $SCB_f$ ）」対SCB標準の観察した「IR5領域比」のプロットを生成し（図1を参照）、切片（ $A_0$ ）及び勾配（ $A_1$ ）を決定した。ここでは、 $A_0 = -90.246 SCB / \text{総C1000個}$ であり、 $A_1 = 499.32 SCB / \text{総C1000個}$ である。

## 【0161】

「IR5高さ比」を発明的実施例2について決定した（図2に示される積分を参照）。上記のように、この高さ比（発明的実施例2のIR5高さ比）に係数 $A_1$ を掛け、係数 $A_0$ をこの結果に足し合わせて、各溶出体積インデックスにおいて、この実施例の試料の予測SCB頻度を生成した（ $A_0 = -90.246 SCB / \text{総C1000個}$ であり、 $A_1 = 499.32 SCB / \text{総C1000個}$ ）。 $SCB_f$ を、上に考察したように、等式1Bを用いて決定されたポリエチレン等量分子量の関数としてプロットした。図3を参照されたい（ $\log Mw_i$ がx軸として使用される）。

30

## 【0162】

$SCB_f$ を、等式5Bを介して「モノマーモルパーセント」に変換した。「モノマーモルパーセント」を、上に考察したように、等式1Bを用いて決定されたポリエチレン等量分子量の関数としてプロットした。図4を参照されたい（ $\log Mw_i$ がx軸として使用される）。直線近似は15,000 g／モルの $Mw_i \sim 150,000$  g／モルの $Mw_i$ のものであり、「2.27モノマーモルパーセント×モル／g」の勾配が得られた。したがって、MWCDI＝2.27である。EXCEL線形回帰を、15,000～150,000 g／モルの間及びそれらを含む、 $Mw_i$ における勾配を計算するために使用した。

40

## 【0163】

フィルム試験条件

生成したフィルムについて、以下の物理的特性を測定した（実験的セクションを参照）。

● 光沢度（45°）：ASTM D-2457。

● 透明度：ASTM：D-1746。

## 【0164】

50

## ASTM D1003 トータルヘイズ

内部ヘイズ及び全体的（トータル）ヘイズについて測定する試料は、ASTM D1003に従ってサンプリング及び調製した。内部ヘイズは、フィルムの両面において鉱物油を用いて屈折率整合することで得た。HazeGuard Plus（BYK-Gardner USA; Columbia, MD）を試験のために使用した。表面ヘイズは、トータルヘイズと内部ヘイズとの間の差異として決定した。トータルヘイズは、5つの測定値の平均として報告した。

## 【0165】

ASTM D1922 MD（縦方向）及びCD（交差方向）のエルメンドルフ引裂タイプB

エルメンドルフ引裂試験は、エルメンドルフ型引裂き試験機を用いて、引裂きが開始された後、プラスチックフィルムまたは非剛性シートの特定の長さを開裂して伝播する平均力を決定する。

## 【0166】

試験される試料からフィルムを生成した後、このフィルムを、少なくとも40時間、23℃（+/-2℃）、及びASTM標準により50%RH（+/-5）の条件に馴化させた。標準試験条件は、23℃（+/-2℃）及びASTM標準により50%RH（+/-5）であった。

## 【0167】

フィルムまたはシート標本にわたり開裂して伝播するのに必要な力を、グラム単位で、正確に校正した振り子デバイスを用いて測定した。この試験においては、重力に従って、振り子は弧を描いて揺れ、予備切断スリットから標本を引裂いた。標本を、片面を振り子で留め、他方の面を固定部材に留めた。振り子によるエネルギー損失は、指針によって、または電子スケールによって示された。スケールが示すのは、標本を引裂くために必要な力の関数であった。

## 【0168】

エルメンドルフ引裂試験において使用される試料標本の幾何学形状は、ASTM D1922において特定されるように、「一定半径の幾何学形状」であった。試験は、典型的には、フィルムのMD及びCD方向の双方から切断された標本において実行される。試験前、フィルム標本の厚さを試料の中央で測定した。フィルム方向毎に合計15個の標本を試験し、平均引裂強度及び平均厚さを報告した。平均引裂強度を、平均厚さに対して正規化した。

## 【0169】

ASTM D882 MD及びCD、1%及び2%セカント係数及び引張強度

フィルムのMD（機械方向）及びCD（交差方向）のセカント係数及び引張破断強度（または引張強度）を、ASTM D882-10に従って、Instron万能試験機を用いて測定した。報告されるセカント係数の値は、5つの測定値の平均であった。引張破断強度は、各方向において5枚のフィルム試料を用いることで判定し、各試料のサイズは「1インチ×6インチ」であった。

## 【0170】

## 突刺強度

突刺試験は、標準低速、単一試験速度における、プローブの貫通に対するフィルムの耐性を判定する。突刺試験方法は、ASTM D5748に基づく。フィルムを生成した後、このフィルムを、少なくとも40時間、23℃（+/-2℃）、及びASTM標準により50%RH（+/-5）の条件に馴化させた。標準試験条件は、23℃（+/-2℃）及びASTM標準により50%RH（+/-5）である。突刺は、引張試験機で測定した。シートから、「6インチ×6インチ」のサイズに四角い標本を切り出した。この標本を、「直径4インチ」の円形の標本ホルダーに固定し、突刺プローブをこの固定されたフィルムの中心に、10インチ/分のクロスヘッド速度で押し当てた。内部試験方法はASTM D5748に従うが、1つの修正を伴う。この方法は、ASTM D5748の

10

20

30

40

50

方法とは、使用されたプローブが（D 5 7 4 8において規定されている直径0.75インチの洋ナシ型プローブではなく）、「0.25インチ」の支持具上の「直径0.5インチ」の磨製鋼球であったという点において異なった。

#### 【0171】

試験備品への損傷を防止するために、「7.7インチ」の最大行程長が存在した。ゲージ長は存在せず、試験前、プローブは、標本に対して可能な限り近付けられるが接触はしなかった。標本の中央において、単回の厚さ測定を行った。各標本について、最大力、破壊時の力、貫通距離、及び破壊するエネルギーを決定した。合計5個の標本を試験して、平均突刺値を決定した。突刺プローブは、各標本に対して使用した後、「キムワイプ」を使用して清掃した。

10

#### 【0172】

A S T M D 1 7 0 9 ダート落下

フィルムダート落下試験は、自由落下するダートによる衝撃の規定条件下において、プラスチックフィルムの破損を引き起こすエネルギーを決定する。試験結果は、試験される標本の50%の破損をもたらす得る、規定の高さから落ちる飛翔体の重量として表されるエネルギーである。

#### 【0173】

フィルムを生成した後、このフィルムを、少なくとも40時間、23℃（+/-2℃）、及びA S T M標準により50% R. H（+/-5）の条件に馴化させた。標準試験条件は、23℃（+/-2℃）及びA S T M標準により50% R. H（+/-5）である。

20

#### 【0174】

試験結果は、直径1.5"のダートヘッド及び26"の落下高を使用する方法A、または直径2"のダートヘッド及び60"の落下高を使用する方法Bのいずれかによって報告した。試料の厚さは試料の中央で測定し、次いで、試料を5インチの内径を有する環状標本ホルダーで固定した。ダートを、試料中央の上方に装填し、空気圧の機構または電磁氣的機構のいずれかによって放った。

#### 【0175】

「階段」法に従って試験を実施した。試料が破損した場合、新たな試料を、既知かつ固定量だけ重量を減らしたダートを用いて試験した。試料が破損しなかった場合、新たな試料を、既知量だけ重量を増やしたダートを用いて試験した。20個の標本を試験した後、破損の数を決定した。この数字が10であった場合、試験は完了する。この数字が10未満であった場合、10個の破損が記録されるまで試験を継続した。この数字が10を上回る場合、破損しなかった標本の合計が10になるまで試験を継続した。ダート落下強度は、A S T M D 1 7 0 9によりこれらのデータから決定され、タイプAまたはタイプBのどちらかのダート落下衝撃としてグラムで表した。一部の場において、試料ダート落下衝撃強度はAとBとの間に存在する場合がある。これらの場においては、量的なダート値を得ることは不可能である。

30

#### 【0176】

限界延伸

限界延伸を、H i g h l i g h t I n d u s t r i e sからのH i g h l i g h t F i l m T e s t S y s t e mで試験する。フィルムのロールをこの機械の巻き戻しセクションに配置し、フィルムを、1組のローラーに通す。次いで、フィルムがその限界延伸点に至るまで、力を強めながらフィルムを巻き戻す。ロードセルが、適用された力の量を測定し、計算を行って、フィルムに存在する、パーセントで測定される延伸量を決定する。200%のときの延伸力もまた判定する。

40

#### 【0177】

L a n t e c h 突刺 (L a n t e c h P u n c t u r e)

この試験は、ブルーストン階段法を使用して、フィルムを破損することなく試験プローブに3回巻き付けることができる最大荷重力を判定する。試験プローブを、所望の突出距離で試験スタンドに挿入する。試験プローブがフィルムの中央と整合するように、フィル

50

ムを位置付ける。フィルムを試験スタンドに取り付け、包装機を始動させる。包装機が延伸前の指定された標的に到達したら、フィルムをプローブに最大3回巻き付ける。巻き付けている間のフィルムの任意の破損は、その荷重力設定における破損とみなされる。その荷重設定におけるフィルムの成果（すなわち、合格または不合格）に基づいて、荷重力を上または下に調節し、新しい荷重設定で試験を繰り返す。これを、破損が発生しない最大の力が見つかるまで継続する。この方法において使用された設備及び設定は以下の通りである：

【0178】

[表]

| 設備：      | Lantech SHCフィルム試験<br>包装機 | Lantech SHCフィルム試験<br>包装機 |
|----------|--------------------------|--------------------------|
|          | 0.8ミルのフィルム               | 0.5ミルのフィルム               |
| 延伸前：     | 250%                     | 200%                     |
| 回転台速度    | 9rpm                     | 9rpm                     |
| 荷重力(F2)  | 可変                       | 可変                       |
| プローブの型式  | 4"×4"の先の丸いロッド            | 4"×4"の先の丸いロッド            |
| プローブ突出距離 | 12インチ                    | 3インチ                     |

【実施例】

【0179】

以下の実施例は、本発明を例証するものであるが、本発明の範囲を限定することを意図するものではない。

【0180】

実施例1：

発明的第1の組成物1、2、及び3

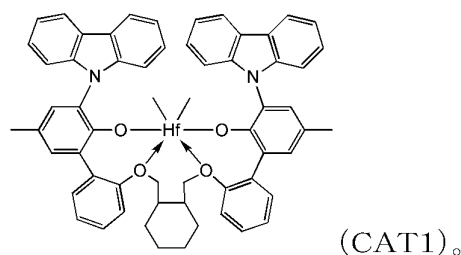
発明的第1の組成物1、2、及び3は、各々、2つのエチレン-オクテンコポリマーを含有する。各組成物は、米国特許第5,977,251号に記載の二連ループ反応器システム(dual series loop reactor system)（この特許の図2を参照）において、第1の反応器内における下に記載の第1の触媒系、ならびに第2の反応器内における下に記載の第2の触媒系の存在下で、溶液重合を介して調製した。

【0181】

第1の触媒系は、以下の式(CAT1)によって表される、ビス((2-オキソイル-3-(ジベンゾ-1H-ピロール-1-イル)-5-(メチル)フェニル)-2-フェノキシメチル)-メチレン-1,2-シクロヘキサジイルハフニウム(IV)ジメチルを含む：

【0182】

【化5】



【0183】

重合反応器にインサイチュで添加されたCAT1の金属の、Cocat1（修飾メチル

アルミノキサン)、またはCocat2(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)ボラート(1-)アミン)のものに対するモル比を、表1に示す。

#### 【0184】

第2の触媒系は、チーグラー・ナッタ型触媒(CAT2)を含んだ。米国特許第4,612,300号に実質的に従って、ある体積のISOPAREに、ISOPARE中の無水塩化マグネシウムのスラリー、EtAlCl<sub>2</sub>のヘプタン溶液、及びTi(O-iPr)<sub>4</sub>のヘプタン溶液を順次添加することで、均質なチーグラー・ナッタ型触媒予混合物を調製して、0.20Mの濃度のマグネシウムを含有し、Mg/Al/Tiの比が40/12.5/3である組成物を得た。この組成物のアリコートをし、スラリー中のTi最終濃度が500ppmになるように、ISOPAREで更に希釈した。重合反応器に供給されている間、かつ重合反応器に入る前に、この触媒予混合物を、表1に規定されるAl対Tiのモル比でEt<sub>3</sub>Alの希釈溶液と接触させて、活性触媒を得た。

10

#### 【0185】

本発明的第1の組成物1、2、及び3用の重合条件を、表1において報告する。表1において見られるように、Cocat1(修飾メチルアルミノキサン(MMAO))及びCocat2(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)ボラート(1-)アミン)を、各々、CAT1用の共触媒として使用した。本発明的組成物1、2、及び3の追加的な特性を測定し、表2において報告する。GPC MWDプロファイル及び対応するモノマー分布の重ね合わせを、図5〜7において示す。各ポリマー組成物は、微量(ppm)の安定化剤で安定化させた。

20

#### 【0186】

比較第1の組成物A及びB

比較組成物A及びBは、2つのエチレン-オクテンコポリマーを各々含有し、二重ループ反応器システムにおいて、第1の反応器内における下に記載の第1の触媒系、ならびに第2の反応器内における下に記載の第2の触媒系の存在下で、溶液重合を介して各々調製した。第1の触媒系は、チタン、[N-(1,1-ジメチルエチル)-1,1-ジメチル-1-[(1,2,3,3a,8a-η)-1,5,6,7-テトラヒドロ-2-メチル-s-インダセン-1-イル]シランアミナト(2-)-κN][(1,2,3,4-η)-1,3-ペンタジエン]-CAT3、幾何拘束触媒)を含んだ。第2の触媒系は、上に考察したチーグラー・ナッタ予混合物(CAT2)を含んだ。

30

#### 【0187】

比較組成物A及びB用の重合条件を、表1において報告する。表1において見られるように、Cocat1(修飾メチルアルミノキサン(MMAO))及びCocat2(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)ボラート(1-)アミン)を、各々、CAT3用の共触媒として使用した。比較組成物A及びBの追加的な特性を測定し、表2において報告する。GPC MWDプロファイル及び対応するモノマー分布の重ね合わせを、図5及び6において示す。各ポリマー組成物は、微量(ppm)の安定化剤で安定化させた。

40

#### 【0188】

比較C(第1の組成物)

比較Cはエチレン-ヘキセンコポリマー組成物であり、これはEXXONMOBIL Chemical CompanyからEXCEED 1018CAという取引上の表示の下に市販されており、およそ0.918g/cm<sup>3</sup>の密度、190℃及び2.16kgにおいて測定された、およそ1.0g/10分のメルトインデックス(I<sub>2</sub>またはI<sub>2</sub>)を有する。比較例Cの追加的な特性を測定し、表2において報告する。GPC MWDプロファイル及び対応するモノマー分布の重ね合わせを、図5において示す。

#### 【0189】

比較D(第1の組成物)

比較Dはエチレン-オクテンコポリマー組成物であり、これはThe Dow Che

50

m i c a l C o m p a n yからE L I T E 5 2 3 0 Gという取引上の表示の下に提供されており、およそ $0.916 \text{ g/cm}^3$ の密度、 $190^\circ\text{C}$ 及び $2.16 \text{ kg}$ において測定された、およそ $4.0 \text{ g/10分}$ のメルトインデックス ( $I_2$ または $I_2$ )を有する。比較例Dの追加的な特性を測定し、表2において報告する。GPC MWDプロファイル及び対応するコモノマー分布の重ね合わせを、図7において示す。

【0190】

【表1】

表1:重合条件(Rx1=反応器1、Rx2=反応器2)

| 試料#                            | 単位               | 発明的第1<br>の1 | 発明的第1<br>の2 | 発明的<br>第1の3 | 比較第1の<br>A | 比較第1の<br>B |
|--------------------------------|------------------|-------------|-------------|-------------|------------|------------|
| 反応器構成                          |                  | 二連          | 二連          | 二連          | 二連         | 二連         |
| コモノマー                          |                  | 1-オクテン      | 1-オクテン      | 1-オクテン      | 1-オクテン     | 1-オクテン     |
| 反応器供給                          |                  |             |             |             |            |            |
| 第1の反応器の総溶媒流                    | lb/時間            | 1122        | 1057        | 1177        | 958        | 1061       |
| 第1の反応器の総エチレン流                  | lb/時間            | 190         | 175         | 269         | 184        | 187        |
| 第1の反応器の総コモノマー流                 | lb/時間            | 74          | 48          | 118         | 97         | 58         |
| 第1の反応器の水素供給流                   | SCCM             | 6827        | 5017        | 22848       | 525        | 857        |
| 第2の反応器の総溶媒流                    | lb/時間            | 384         | 451         | 421         | 494        | 561        |
| 第2の反応器の総エチレン流                  | lb/時間            | 173         | 204         | 155         | 182        | 216        |
| 第2の反応器の総コモノマー流                 | lb/時間            | 12          | 8           | 22          | 50         | 17         |
| 第2の反応器の水素供給流                   | SCCM             | 298         | 99          | 100         | 2446       | 3829       |
| 反応                             |                  |             |             |             |            |            |
| 第1の反応器の制御温度                    | $^\circ\text{C}$ | 140         | 150         | 143         | 145        | 135        |
| 第1の反応器のエチレン変換率                 | %                | 86.7        | 90.5        | 72.7        | 69.4       | 77.7       |
| 第1の反応器の粘度                      | cP               | 2400        | 2315        | 824         | 891        | 1318       |
| 第2の反応器の制御温度                    | $^\circ\text{C}$ | 195         | 195         | 190         | 190        | 195        |
| 第2の反応器のエチレン変換率                 | %                | 87.1        | 86          | 87.8        | 89.2       | 88.8       |
| 第2の反応器の粘度                      | cP               | 869         | 876         | 264         | 892        | 848        |
| 触媒                             |                  |             |             |             |            |            |
| 第1の反応器の触媒                      | 種類               | CAT1        | CAT1        | CAT1        | CAT3       | CAT3       |
| 第1の反応器の触媒効率                    | ポリマー-g/<br>触媒金属g | 3,681,068   | 2,333,579   | 481,051     | 2,984,071  | 2,653,724  |
| 第1の反応器の共触媒<br>(Cocat2)対触媒金属モル比 | 比                | 1.3         | 1.8         | 1.2         | 1.2        | 1.5        |
| 第1の反応器の共触媒<br>(Cocat1)対触媒金属モル比 | 比                | 20          | 100         | 5           | 15         | 25         |
| 第2の反応器の触媒効率                    | ポリマー-g/<br>触媒金属g | 404,385     | 469,511     | 176,500     | 561,063    | 390,994    |
| 第2の反応器のAl対Tiモル比                | 比                | 4.0         | 4.0         | 1.2         | 4.0        | 4.0        |

\*溶媒=ISOPAR E

【0191】

【表 2】

表2:発明的組成物及び比較組成物の特性

|                                 | 単位                       | 発明的<br>第1の1 | 発明的<br>第1の2 | 発明的<br>第1の3 | 比較第<br>1のA | 比較第<br>1のB | 比較第<br>1のC | 比較第<br>1のD |
|---------------------------------|--------------------------|-------------|-------------|-------------|------------|------------|------------|------------|
| 密度                              | g/cc                     | 0.9174      | 0.9245      | 0.9148      | 0.9162     | 0.9253     | 0.9191     | 0.9158     |
| I <sub>2</sub>                  | g/10分                    | 0.83        | 0.87        | 3.91        | 0.93       | 0.80       | 0.95       | 4.05       |
| I <sub>10</sub> /I <sub>2</sub> |                          | 7.7         | 8.0         | 7.3         | 8.2        | 8.4        | 6.0        | 7.0        |
| 7.0-1.2×log(I <sub>2</sub> )    |                          | 7.1         | 7.1         | 6.3         | 7.0        | 7.1        | 7.0        | 6.3        |
| Mn(従来型gpc)                      | g/モル                     | 32,973      | 33,580      | 20,244      | 33,950     | 34,626     | 45,645     | 26,355     |
| Mw(従来型gpc)                      |                          | 117,553     | 117,172     | 78,820      | 111,621    | 112,688    | 109,931    | 76,118     |
| Mz(従来型gpc)                      |                          | 270,191     | 277,755     | 186,520     | 258,547    | 254,301    | 197,425    | 155,254    |
| Mw/Mn<br>(従来型gpc)               |                          | 3.57        | 3.49        | 3.89        | 3.29       | 3.25       | 2.41       | 2.89       |
| Mz/Mw<br>(従来型gpc)               |                          | 2.30        | 2.37        | 2.37        | 2.32       | 2.26       | 1.80       | 2.04       |
| Eta*(0.1rad/秒)                  | Pa・s                     | 9,496       | 11,231      | 1,997       | 10,342     | 11,929     | 6,975      | 2,057      |
| Eta*(1.0rad/秒)                  | Pa・s                     | 7,693       | 8,455       | 1,920       | 7,313      | 7,942      | 6,472      | 1,908      |
| Eta*(10rad/秒)                   | Pa・s                     | 4,706       | 4,977       | 1,527       | 4,337      | 4,586      | 5,071      | 1,473      |
| Eta*(100rad/秒)                  | Pa・s                     | 1,778       | 1,893       | 792         | 1,769      | 1,873      | 2,415      | 834        |
| Eta*0.1/Eta*100                 |                          | 5.34        | 5.93        | 2.52        | 5.85       | 6.37       | 2.89       | 2.47       |
| Etaセロ                           | Pa・s                     | 11,210      | 13,947      | 2,142       | 12,994     | 15,661     | 7,748      | 2,176      |
| MWCDI                           |                          | 2.64        | 2.27        | 1.56        | 0.65       | 0.79       | -0.06      | -0.54      |
| ビニル                             | 総<br>C1000<br>個当た<br>りの数 | 134         | 179         | 115         | 157        | 148        | 69         | 56         |
| ZSVR                            |                          | 1.53        | 1.92        | 1.25        | 2.13       | 2.49       | 1.35       | 1.45       |

10

20

30

## 【0192】

単層キャストフィルム

発明的組成物3及び比較組成物Dの単層キャストフィルムを、5層のEgan Davis Standard共押出キャストフィルムラインで製作した。フィルム厚は、0.8ミル(0.0008インチまたは0.02mm)に維持した。キャストラインは、空冷式の、3台の2-1/2"及び2台の2"の、「30:1L/D Egan Davis Standard MACエクストルーダー」からなった。全てのエクストルーダーは、中性能(moderate work)のDSB(Davis Standard Barrier)型スクリュウを有した。CMR 2000マイクロプロセッサが、オペレーションを監視及び制御した。押出プロセスは、ブレイカープレートの前後に位置する圧力変換器によって、ならびに各バレル上の4つのヒーターゾーン、アダプター及びブロックにおいて1つずつ、ならびにダイ上の2つのゾーンによって監視した。マイクロプロセッサもまた、エクストルーダーのRPM、%FLA、HP、流量、ライン速度、%ドロウ(% draw)、一次及び二次チルロールの温度、ゲージ偏差、層の比、流量/RPM、ならびに各エクストルーダーの溶融体温度を追跡した。

40

## 【0193】

設備の仕様は、Cloerenの5層二重平面型フィードブロック(dual pla

50

ne feed block)、及びCloerenの36" Epich II自動ゲージ5.1ダイを含んだ。一次チルロールはマット仕上げになっており、40"のO.D.×40"の長さであり、放出特性が向上するよう、30～40のRMSの表面仕上げを伴った。二次チルロールは20"のO.D.×40"の長さであり、ウェブトラッキングが向上するよう、2～4のRMSの表面を伴う。一次チルロール及び二次チルロールの両方が、反応を停止させるように、それらを通して循環する冷水を有した。必要である場合、ゲージ厚及び自動ゲージ制御のための、NDC Betaゲージセンサーが存在した。流量は、各ホッパー上に重量測定による制御用のロードセルを伴う、5台のBarron秤量ホッパーで測定した。試料は、センターウィンド自動ロール切り替え(center wind automatic roll change over)及びスリッターステーション(splitter station)を伴う、3"のI.D.コア上の、二位式の単一タレットHorizon巻き取り装置(two position single turret Horizon winder)で仕上げた。このラインについての最大スループットは、「1時間当たり600ポンド」であり、最大ライン速度は「1分当たり900フィート」であった。フィルム特性を表3において示す。

#### 【0194】

発明的組成物3及び比較組成物Dの単層キャストフィルムを、以下の条件に基づいて製作した：

溶融体温度＝530°F

温度プロファイル(B1 300°F：B2 475°F、B3～5 525°F、スクリュー 525°F、アダプター 525°F、ダイの全てのゾーン 525°F)

ライン速度＝470ft/分

スループット速度＝370～400lb/時間

チルロール温度＝70°F

キャストロール温度＝70°F

エアーナイフ＝7.4"H<sub>2</sub>O

真空ボックス＝OFF

ダイギャップ＝20～25ミル

#### 【0195】

フィルム特性を表3に示す。

#### 【0196】

#### 【表3】

表3:キャストフィルム特性

|                  | 単位                    | 発明的3   | 比較D    |
|------------------|-----------------------|--------|--------|
| ダート落下衝撃(方法A)     | g                     | 463    | 211    |
| 正規化引裂(MD)        | g/ミル                  | 375    | 351    |
| 正規化引裂(CD)        | g/ミル                  | 557    | 600    |
| 透明度              | %                     | 99.5   | 99.6   |
| 突刺強度             | ft*lb/in <sup>3</sup> | 225    | 352    |
| セカント係数－1%ひずみでのMD | psi                   | 14,676 | 14,803 |
| セカント係数－2%ひずみでのMD | psi                   | 13,232 | 13,732 |
| セカント係数－1%ひずみでのCD | psi                   | 14,479 | 15,084 |
| セカント係数－2%ひずみでのCD | psi                   | 13,654 | 13,829 |

#### 【0197】

キャストフィルムの場合、発明的実施例3が、比較組成物Dよりも著しく高い靱性を示す(ダート落下衝撃値により示される通り)ことが発見された。本発明的組成物の改善されたフィルム靱性は、それらの高いMWCDI値の結果であると考えられる。分子構造の

観点からは、高いMWC DI値は、モノマーがより好ましいことに、（低分子量ポリマー分子よりも）高分子量ポリマー分子内に組み込まれている（モノマーのより高い組み込み、及びモノマーのより良好な分布）ことを示す。本発明的組成物はまた、従来型のポリマーと比較して、低ZSVRによって示される通り、低LCBを有する。結果として、本ポリマーはより多くのタイチェーンを含有し、それ故により良好なフィルム靱性を提供する。本発明的組成物はまた、著しく高い $I_{10}/I_2$ の値を有し、これらの組成物の良好な加工性を示す。

**【0198】**

実施例2：

発明的組成物4及び5

10

この実施例において、発明的組成物4は、発明的組成物3（上記）と同一であり、発明的組成物3と同じ方法で調製した。結果を考察する際の明瞭性のために、この組成物を本実施例では発明的組成物4と呼ぶ。これは、異なるキャストフィルムがそれから形成されるためである。発明的組成物5は、エチレン-オクテンコポリマーを含有する。発明的組成物5は、重合条件を除いて、発明的組成物1～3と同じ様式で、また同じ触媒系を用いて調製した。この重合条件を、表4において報告する。

**【0199】**

比較組成物E

比較組成物Eはエチレン-オクテンコポリマー組成物であり、これはThe Dow Chemical CompanyからELITE 5230Gという取引上の表示の下に市販されており、およそ $0.916 \text{ g/cm}^3$ の密度、ならびに $190^\circ\text{C}$ 及び $2.16 \text{ kg}$ において測定された、およそ $4.0 \text{ g/10分}$ のメルトインデックス（ $I_2$ または $I_2$ ）を有する。比較組成物Eの追加的な特性を測定し、表5において報告する。

20

**【0200】**

【表 4】

表4: 重合条件 (Rx1=反応器1、Rx2=反応器2)

| 試料 #                             | 単位              | 発明的組成物4  | 発明的組成物5     |
|----------------------------------|-----------------|----------|-------------|
| 反応器構成                            |                 | 二連       | 二連          |
| モノマー                             |                 | 1-オクテン   | 1-オクテン      |
| 反応器供給                            |                 |          |             |
| 第1の反応器の総溶媒流                      | lb/時間           | 1177     | 1049        |
| 第1の反応器の総エチレン流                    | lb/時間           | 269      | 215         |
| 第1の反応器の総モノマー流                    | lb/時間           | 118      | 105         |
| 第1の反応器の水素供給流                     | SCCM            | 22848    | 9601        |
| 第2の反応器の総溶媒流                      | lb/時間           | 421      | 550         |
| 第2の反応器の総エチレン流                    | lb/時間           | 155      | 210         |
| 第2の反応器の総モノマー流                    | lb/時間           | 22       | 24          |
| 第2の反応器の水素供給流                     | SCCM            | 100      | 1066        |
| 反応                               |                 |          |             |
| 第1の反応器の制御温度                      | ℃               | 143      | 155         |
| 第1の反応器のエチレン変換率                   | %               | 72. 7    | 84. 1       |
| 第1の反応器の粘度                        | cP              | 824      | 524         |
| 第2の反応器の制御温度                      | ℃               | 190      | 190         |
| 第2の反応器のエチレン変換率                   | %               | 87. 8    | 87. 3       |
| 第2の反応器の粘度                        | cP              | 264      | 307         |
| 触媒                               |                 |          |             |
| 第1の反応器の触媒                        | 種類              | CAT1     | CAT1        |
| 第1の反応器の触媒効率                      | ポリマーg/<br>触媒金属g | 481, 051 | 1, 243, 000 |
| 第1の反応器の共触媒 (Cocat 2)<br>対触媒金属モル比 | 比               | 1. 2     | 1. 2        |
| 第1の反応器の共触媒 (Cocat 1)<br>対触媒金属モル比 | 比               | 5        | 50. 0       |
| 第2の反応器の触媒効率                      | ポリマーg/<br>触媒金属g | 176, 500 | 524, 499    |
| 第2の反応器のAl対Tiモル比                  | 比               | 1. 2     | 4. 0        |

【 0 2 0 1 】

【表 5】

表5:発明的組成物及び比較組成物の特性

|                              | 単位               | 発明的<br>組成物4 | 発明的<br>組成物5 | 比較組成物E  |
|------------------------------|------------------|-------------|-------------|---------|
| 密度                           | g/cc             | 0.9148      | 0.9169      | 0.9158  |
| $I_2$                        | g/10分            | 3.91        | 4.27        | 4.05    |
| $I_{10}/I_2$                 |                  | 7.3         | 7.3         | 7.0     |
| $7.0 - 1.2 \times \log(I_2)$ |                  | 6.3         | 6.2         | 6.3     |
| Mn(従来型gpc)                   | g/モル             | 20,244      | 22,234      | 26,355  |
| Mw(従来型gpc)                   |                  | 78,820      | 75,179      | 76,118  |
| Mz(従来型gpc)                   |                  | 186,520     | 167,985     | 155,254 |
| Mw/Mn<br>(従来型gpc)            |                  | 3.89        | 3.38        | 2.89    |
| Mz/Mw<br>(従来型gpc)            |                  | 2.37        | 2.23        | 2.04    |
| Eta*(0.1rad/秒)               | Pa・s             | 1,997       | 1,830       | 2,057   |
| Eta*(1.0rad/秒)               | Pa・s             | 1,920       | 1,745       | 1,908   |
| Eta*(10rad/秒)                | Pa・s             | 1,527       | 1,397       | 1,473   |
| Eta*(100rad/秒)               | Pa・s             | 792         | 757         | 834     |
| Eta*0.1/Eta*100              |                  | 2.52        | 2.42        | 2.47    |
| Etaゼロ                        | Pa・s             | 2,142       | 1998        | 2176    |
| MWCDI                        |                  | 1.56        | 2.29        | -0.54   |
| ビニル                          | 総C1000個<br>当たりの数 | 115         | NM          | 56      |
| ZSVR                         |                  | 1.25        | 1.39        | 1.45    |

NM=未測定

## 【0202】

単層キャストフィルム

発明的組成物4及び5、ならびに比較組成物Eの単層キャストフィルムを、5層のEgan Davis Standard共押出キャストフィルムラインで製作した。キャストラインは、空冷式の、3台の2-1/2"及び2台の2"の、30:1 L/D Egan Davis Standard MACエクストルーダーからなった。全てのエクストルーダーは、中性能のDSB(Davis Standard Barrier)型スクリーを有した。CMR 2000マイクロプロセッサが、オペレーションを監視及び制御した。押出プロセスは、ブレーカープレートの前後に位置する圧力変換器によって、ならびに各バレル上の4つのヒーターゾーン、アダプター及びブロックにおいて1つずつ、ならびにダイ上の2つのゾーンによって監視した。マイクロプロセッサもまた、エクストルーダーのRPM、%FLA、HP、流量、ライン速度、%ドロー(% draw)、一次及び二次チルロールの温度、ゲージ偏差、層の比、流量/RPM、ならびに各エクストルーダーの溶融体温度を追跡した。

## 【0203】

設備の仕様は、Cloerenの5層二重平面型フィードブロック、及びCloerenの36" Epich II自動ゲージ5.1ダイを含んだ。一次チルロールはマット仕上げになっており、40"のO.D.×40"の長さであり、放出特性が向上するよう、

30～40のRMSの表面仕上げを伴った。二次チルロールは20”のO.D.×40”の長さであり、ウェブトラッキングが向上するよう、2～4のRMSの表面を伴う。一次チルロール及び二次チルロールの両方が、反応を停止させるように、それらを通して循環する冷水を有した。必要である場合、ゲージ厚及び自動ゲージ制御のための、NDC Be t aゲージセンサーが存在した。流量は、各ホッパー上に重量測定による制御用のロードセルを伴う、5台のBar r o n秤量ホッパーで測定した。試料は、センターウィンド自動ロール切り替え及びスリッターステーションを伴う、3”のI.D.コア上の、二位式の単一タレットH o r i z o n巻き取り装置で仕上げた。このラインについての最大スループットは、「1時間当たり600ポンド」であり、最大ライン速度は「1分当り900フィート」であった。

10

## 【0204】

発明的組成物4及び5、ならびに比較組成物Eの単層キャストフィルムを、以下の条件に基づいて製作し、0.8ミル(0.0008インチ)の呼び厚さを有するフィルムを提供した：

溶融体温度=500～540°F

温度プロファイル(B1 300°F：B2 450°F、B3～5 525°F、スクリーン 525°F、アダプター 525°F、ダイの全てのゾーン 525°F)

ライン速度=600ft/分

スループット速度=415～430lb/時間

チルロール温度=70°F

20

キャストロール温度=70°F

エアーナイフ=7.4”H<sub>2</sub>O

真空ボックス=OFF

ダイギャップ=20～25ミル

## 【0205】

発明的組成物4及び5、ならびに比較組成物Eの単層キャストフィルムをまた、以下の条件でも製作し、0.5ミル(0.0005インチ)の呼び厚さを有するフィルムを提供した：

溶融体温度=510～540°F

温度プロファイル(B1 300°F：B2 450°F、B3～5 525°F、スクリーン 525°F、アダプター 525°F、ダイの全てのゾーン 525°F)

30

ライン速度=950ft/分

スループット速度=420～430lb/時間

チルロール温度=70°F

キャストロール温度=70°F

エアーナイフ=7.4”H<sub>2</sub>O

真空ボックス=OFF

ダイギャップ=20～25ミル

## 【0206】

フィルム特性を表6A及び6Bに示す。

40

## 【0207】

【表 6 A】

表6A:キャストフィルム特性

|                          | 単位                         | 発明的<br>組成物4 | 発明的<br>組成物5 | 比較組成物E |
|--------------------------|----------------------------|-------------|-------------|--------|
| フィルム呼び厚さ                 | ミル                         | 0.8         | 0.8         | 0.8    |
| ダート落下衝撃(方法A)             | g                          | 700         | 559         | 472    |
| 引裂(MD)                   | g                          | 297         | 297         | 276    |
| 引裂(CD)                   | g                          | 460         | 387         | 507    |
| 突刺強度                     | ft * lbf / in <sup>3</sup> | 294         | 243         | 264    |
| 限界延伸                     | %                          | 369         | 387         | 349    |
| 突刺前250%における<br>Lantech突刺 | lbs                        | 8           | 10          | 9      |
| 200%における延伸力              | lbs                        | 53          | 53          | 56     |
| 引張強度—MD                  | psi                        | 4483        | 3790        | 5032   |
| 引張強度—CD                  | psi                        | 3649        | 3708        | 3760   |

10

20

【0208】

【表 6 B】

表6B:キャストフィルム特性

|                          | 単位                         | 発明的<br>組成物4 | 発明的<br>組成物5 | 比較組成物E |
|--------------------------|----------------------------|-------------|-------------|--------|
| フィルム呼び厚さ                 | ミル                         | 0.5         | 0.5         | 0.5    |
| ダート落下衝撃(方法A)             | g                          | 727         | 763         | 409    |
| 引裂(MD)                   | g                          | 255         | 228         | 177    |
| 引裂(CD)                   | g                          | 426         | 403         | 391    |
| 突刺強度                     | ft * lbf / in <sup>3</sup> | 330         | 260         | —      |
| 限界延伸                     | %                          | 316         | 340         | 268    |
| 突刺前200%における<br>Lantech突刺 | lbs                        | 9           | 9           | 11     |
| 200%における延伸力              | lbs                        | 34          | 35          | 40     |
| 引張強度—MD                  | psi                        | 4605        | 4187        | 5704   |
| 引張強度—CD                  | psi                        | 3701        | 3445        | 3594   |

30

40

【0209】

キャストフィルムの場合、発明的実施例4及び5が、比較組成物Eよりも著しく高い靱性を示す（ダート落下衝撃値により示される通り）ことが発見された。本発明的組成物の改善されたフィルム靱性は、それらの高いMWCDI値の結果であると考えられる。分子構造の観点からは、高いMWCDI値は、モノマーがより好ましいことに、（低分子量ポリマー分子よりも）高分子量ポリマー分子内に組み込まれている（モノマーのより高い組み込み、及びモノマーのより良好な分布）ことを示す。本発明的組成物はまた、従来型のポリマーと比較して、低ZSVRによって示される通り、低LCBを有する。結果として、本ポリマーはより多くのタイチェーンを含有し、それ故により良好なフィルム靱性を提供する。本発明的組成物はまた、著しく高い $I_{10}/I_2$ の値を有し、これらの組

50

成物の良好な加工性を示す。

本出願の発明の例として以下のものが挙げられる。

[1] 第1の組成物を含む組成物から形成される層を備えるキャストフィルムであって、前記第1の組成物が少なくとも1つのエチレン系ポリマーを含み、かつ前記第1の組成物が0.9を上回るMWCDI値と、以下の等式： $I10/I2 \geq 7.0 - 1.2 \times \log(I2)$ を満たすメルトインデックス比( $I10/I2$ )とを含む、キャストフィルム。

[2] 前記第1の組成物が、10.0以下のMWCDI値を有する、[1]に記載のキャストフィルム。

[3] 前記第1の組成物が、1.2～3.0のZSVR値を有する、[1]～[2]のいずれか1項に記載のキャストフィルム。

[4] 前記第1の組成物が、9.2以下のメルトインデックス比 $I10/I2$ を有する、[1]～[3]のいずれか1項に記載のキャストフィルム。

[5] 前記第1の組成物が、1,000,000個の総炭素当たり10個のビニルを上回る、ビニル不飽和度を有する、[1]～[4]のいずれか1項に記載のキャストフィルム。

[6] 前記層が第2のポリマーを更に含み、前記第2のポリマーが以下：LLDPE、VLDPE、LDPE、MDPE、HDPE、HMWHDPE、プロピレン系ポリマー、ポリオレフィンプラスチック、ポリオレフィンエラストマー、オレフィンブロックコポリマー、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、エチレンアクリル酸メチル、エチレンアクリル酸エチル、エチレンアクリル酸ブチル、ポリイソブチレン、無水マレイン酸グラフト化ポリオレフィン、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、[1]～[5]のいずれか1項に記載のキャストフィルム。

[7] 前記フィルムが、少なくとも0.25ミルの厚さを有する、[1]～[6]のいずれか1項に記載のキャストフィルム。

[8] 前記キャストフィルムが、少なくとも20重量パーセントの前記第1の組成物を含む、[1]～[7]のいずれか1項に記載のキャストフィルム。

[9] 前記第1の組成物が、0.905～0.935 g/cm<sup>3</sup>の密度を有する、[1]～[8]のいずれかに記載のキャストフィルム。

[10] 前記第1の組成物が、0.9～1.5 g/10分のメルトインデックス( $I2$ )を有する、[1]～[9]のいずれかに記載のキャストフィルム。

[11] 前記第1の組成物を含む前記組成物から形成される前記層が、シーラント層、酷使層(abuse layer)、または剥離層のうちの少なくとも1つである、[1]～[10]のいずれかに記載のキャストフィルム。

[12] 前記第1の組成物を含む前記組成物から形成される前記層が、15～4,000枚の副層を備えるコア成分であり、各副層が10ナノメートル～10ミクロンの厚さを有する、[1]～[11]のいずれか1項に記載のキャストフィルム。

[13] 前記フィルムが、機械方向に最大350%の伸び率で延伸される、[1]～[12]のいずれか1項に記載のキャストフィルム。

[14] [1]～[13]のいずれか1項に記載のキャストフィルムを備えるストレッチラップ。

[15] [1]～[13]のいずれか1項に記載のキャストフィルムを備える物品。

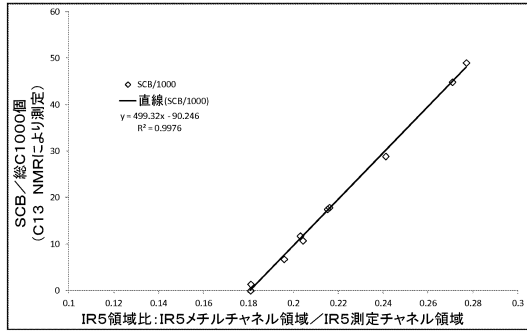
10

20

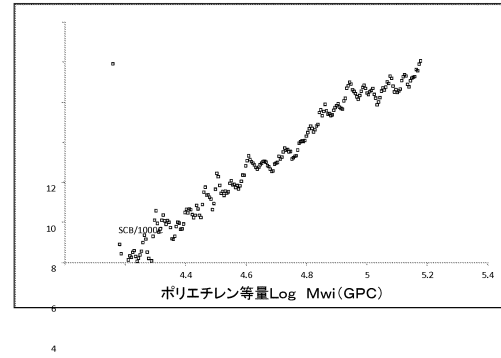
30

40

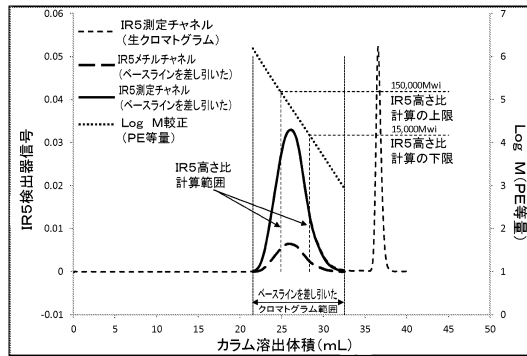
【図 1】



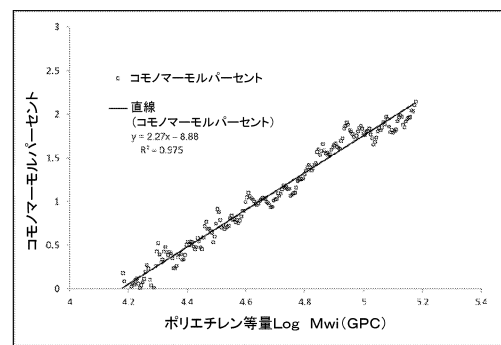
【図 3】



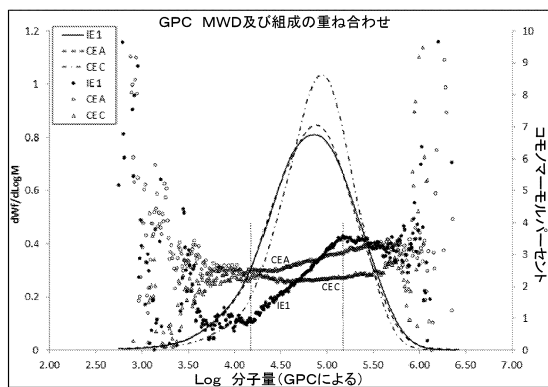
【図 2】



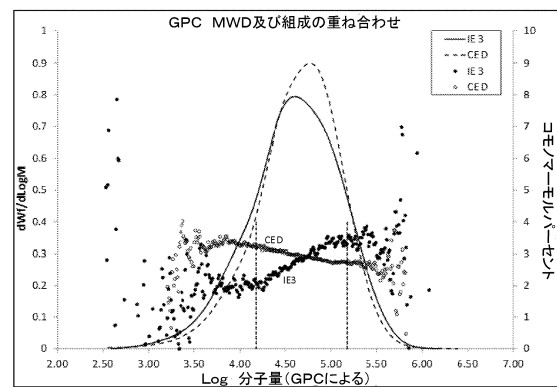
【図 4】



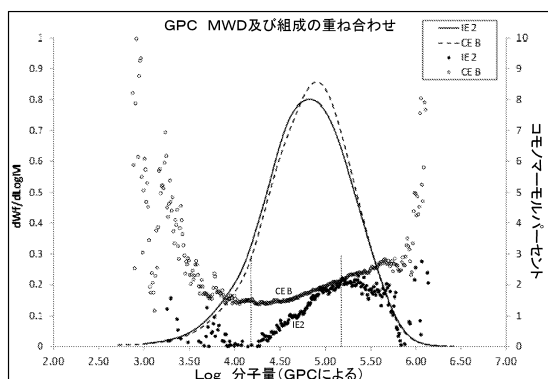
【図 5】



【図 7】



【図 6】



フロントページの続き

前置審査

- (72)発明者 ジアン・ワン  
アメリカ合衆国 テキサス州 77541 フリーポート ノース・ブラゾスポーツ・ブルバード 2301 ビー1470
- (72)発明者 プラディープ・ジェイン  
アメリカ合衆国 テキサス州 77541 フリーポート ノース・ブラゾスポーツ・ブルバード 2301
- (72)発明者 メフメット・デミロズ  
アメリカ合衆国 テキサス州 77541 フリーポート ノース・ブラゾスポーツ・ブルバード 2301 ビー1470
- (72)発明者 ラジェン・エム・パテル  
アメリカ合衆国 テキサス州 77541 フリーポート ノース・ブラゾスポーツ・ブルバード 2301 ビルディング 1607
- (72)発明者 スザンヌ・エム・ゲーラ  
アメリカ合衆国 テキサス州 77541 フリーポート ノース・ブラゾスポーツ・ブルバード 2301
- (72)発明者 マウリシオ・イー・リアーノ  
アメリカ合衆国 テキサス州 77541 フリーポート ノース・ブラゾスポーツ・ブルバード 2301 ビー1607

審査官 芦原 ゆりか

- (56)参考文献 国際公開第2014/089671 (WO, A1)  
特表2016-504442 (JP, A)  
特表2013-521382 (JP, A)  
特表2011-500390 (JP, A)  
特表2016-510349 (JP, A)  
特表2001-512497 (JP, A)  
特表2015-537067 (JP, A)  
国際公開第2014/058639 (WO, A1)  
特表2014-500894 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C08J 5/18  
B32B  
C08F  
C08L  
B29C 48/00-48/96