

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6527583号
(P6527583)

(45) 発行日 令和1年6月5日 (2019. 6. 5)

(24) 登録日 令和1年5月17日 (2019. 5. 17)

(51) Int. Cl. F I
C O 8 F 210/02 (2006. 01) C O 8 F 210/02
C O 8 L 23/08 (2006. 01) C O 8 L 23/08

請求項の数 33 (全 31 頁)

(21) 出願番号	特願2017-509627 (P2017-509627)	(73) 特許権者	513269848
(86) (22) 出願日	平成27年8月6日 (2015. 8. 6)		ノヴァ ケミカルズ (アンテルナショナル)
(65) 公表番号	特表2017-525812 (P2017-525812A)		) ソシエテ アノニム
(43) 公表日	平成29年9月7日 (2017. 9. 7)		スイス国、ツェーハー ー 1700 フ
(86) 国際出願番号	PCT/IB2015/055995		リブール、アブニュ デ ラ ガール 1
(87) 国際公開番号	W02016/027194		4
(87) 国際公開日	平成28年2月25日 (2016. 2. 25)	(74) 代理人	110000855
審査請求日	平成30年2月28日 (2018. 2. 28)		特許業務法人浅村特許事務所
(31) 優先権主張番号	62/038, 965	(72) 発明者	ゴヤール、シヴェンドラ
(32) 優先日	平成26年8月19日 (2014. 8. 19)		カナダ国、アルバータ、カルガリー、ハン
(33) 優先権主張国	米国 (US)		プトンズ テラス エヌダブリュ 128
		(72) 発明者	ギロン、ブロンウィン
			カナダ国、アルバータ、カルガリー、サー
			ティサード ストリート エヌダブリュ
			1918、ナンバー 1
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シングルサイト触媒で製造される超低密度ポリエチレン

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

以下を有するエチレンコポリマー：

- a) $0.890 \sim 0.915 \text{ g/cm}^3$ の密度、
- b) $2.2 \sim 4.5$ の分子量分布 M_w / M_n 、
- c) $2 \sim 3$ の分子量分布 M_z / M_w 、
- d) $55 \sim 98$ の C D B I $_{50}$ 、及び
- e) D S C 測定での単一のピーク。

【請求項 2】

メルトインデックス I_2 が $0.25 \sim 20 \text{ g/10分}$ である、請求項 1 のエチレンコポリマー。 10

【請求項 3】

メルトインデックス I_2 が $0.25 \sim 10 \text{ g/10分}$ である、請求項 1 のエチレンコポリマー。

【請求項 4】

メルトインデックス I_2 が $0.4 \sim 10 \text{ g/10分}$ である、請求項 1 のエチレンコポリマー。

【請求項 5】

メルトインデックス I_2 が $0.4 \sim 2 \text{ g/10分}$ である、請求項 1 のエチレンコポリマー。

【請求項 6】

M_w/M_n が 2.6 ~ 4.5 である、請求項 1 - 5 のいずれか 1 項のエチレンコポリマー。

【請求項 7】

M_w/M_n が 3.5 ~ 4.3 である、請求項 1 - 5 のいずれか 1 項のエチレンコポリマー。

【請求項 8】

M_w/M_n が 2.6 ~ 4.3 である、請求項 1 - 5 のいずれか 1 項のエチレンコポリマー。

【請求項 9】

M_z/M_w が 2.5 ~ 2.8 である、請求項 1 - 8 のいずれか 1 項のエチレンコポリマー。

10

【請求項 10】

M_z/M_w が 2.5 ~ 3 である、請求項 1 - 8 のいずれか 1 項のエチレンコポリマー。

【請求項 11】

M_z/M_w が 2.1 ~ 2.8 である、請求項 1 - 8 のいずれか 1 項のエチレンコポリマー。

【請求項 12】

コポリマーの DSC 測定が、ショルダーを持つ単一のピークを示す、請求項 1 - 11 のいずれか 1 項のエチレンコポリマー。

20

【請求項 13】

コポリマーの GPC トレースがバイモダルである、請求項 1 - 12 のいずれか 1 項のエチレンコポリマー。

【請求項 14】

コポリマーの GPC トレースがバイモダルであり、2 個のピークが谷によって分離している、請求項 1 - 12 のいずれか 1 項のエチレンコポリマー。

【請求項 15】

コポリマーの GPC トレースがバイモダルであるが、2 個のピークは、識別可能な一方で、容易にデコンボリューションされない、請求項 1 - 12 のいずれか 1 項のエチレンコポリマー。

30

【請求項 16】

CDBI₅₀ が 65 ~ 95 である、請求項 1 - 15 のいずれか 1 項のエチレンコポリマー。

【請求項 17】

CDBI₅₀ が 70 ~ 85 である、請求項 1 - 15 のいずれか 1 項のエチレンコポリマー。

【請求項 18】

CDBI₅₀ が 75 より大きく 98 までである、請求項 1 - 15 のいずれか 1 項のエチレンコポリマー。

【請求項 19】

CDBI₅₀ が 70 ~ 98 である、請求項 1 - 15 のいずれか 1 項のエチレンコポリマー。

40

【請求項 20】

190℃での $G' \text{ at } G''$ (500 Pa) が 40 Pa 未満である、請求項 1 - 19 のいずれか 1 項のエチレンコポリマー。

【請求項 21】

190℃での $G' \text{ at } G''$ (500 Pa) が 35 Pa 未満である、請求項 1 - 19 のいずれか 1 項のエチレンコポリマー。

【請求項 22】

190℃での $G' \text{ at } G''$ (500 Pa) が 30 Pa 未満である、請求項 1 - 19

50

のいずれか 1 項のエチレンコポリマー。

【請求項 23】

190℃での $G' \text{ at } G'' (500 \text{ Pa})$ が 20 Pa ~ 40 Pa である、請求項 1 - 19 のいずれか 1 項のエチレンコポリマー。

【請求項 24】

190℃での $G' \text{ at } G'' (500 \text{ Pa})$ が 20 Pa ~ 35 Pa である、請求項 1 - 19 のいずれか 1 項のエチレンコポリマー。

【請求項 25】

連続重合プロセスでエチレン及び 1 つ以上の C_{3-12} アルファオレフィンモノマーを添加すること、及び

以下の式の触媒から選択される少なくとも 1 つのシングルサイト触媒を添加すること、を含むエチレンコポリマーを製造する方法であって、

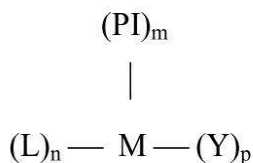
連続溶液重合プロセスが、

100℃ ~ 140℃未満の平均反応器温度を有する第 1 の攪拌槽重合反応器、及び、

第 1 の反応器の平均反応器温度より少なくとも 20℃大きい平均温度を有する第 2 の攪拌槽反応器、

を含む、前記の方法：

【化 1】



ここで、M は、第 4 族金属；

PI は、ホスフィンイミンリガンド；

L は、シクロペンタジエニル型リガンドから成る群から選択されるモノアニオン性リガンド；

Y は、活性化可能なリガンド；

m は、1 又は 2；

n は、0 又は 1；及び

p は整数であり、 $m + n + p$ の合計は、M の原子価状態に等しい。

【請求項 26】

第 1 の攪拌槽重合反応器が 120℃ ~ 138℃未満の平均反応器温度を有する、請求項 25 の方法。

【請求項 27】

第 1 の攪拌槽重合反応器が 130℃ ~ 137℃未満の平均反応器温度を有する、請求項 25 の方法。

【請求項 28】

シングルサイト触媒が第 1 の反応器中にある、請求項 25 - 27 のいずれか 1 項の方法。

【請求項 29】

請求項 1 - 24 のいずれか 1 項のエチレンコポリマーを含むポリマー組成物。

【請求項 30】

1 つ以上の LDPE、LLDPE、HDPE、VLDPE、又はULDPE とブレンドされた請求項 1 - 24 のいずれか 1 項のエチレンコポリマーを含むブレンドポリマー組成物。

【請求項 31】

請求項 29 - 30 のいずれか 1 項のポリマー組成物を含む、単層フィルム。

【請求項 32】

10

20

30

40

50

請求項 29-30 のいずれか 1 項のポリマー組成物を含む少なくとも 1 つの層を含有する、多層フィルム。

【請求項 33】

請求項 29-30 のいずれか 1 項のポリマー組成物を含む包装物品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

技術分野

本開示は、エチレンコポリマー、コポリマー組成物及びその製造方法及び使用方法に関する。

10

【背景技術】

【0002】

背景技術

気相プロセスで製造される今日の市販のメタロセン触媒による超低密度ポリエチレン (VLDPE) 樹脂は、高いフィルム靱性 (1 ミル単層フィルムで、落槍衝撃強さ $> 450 \text{ g/ミル}$) を提供するが、多くの欠点を有する傾向にある。それらの狭い分子量分布に起因して、これらの樹脂は、最終製品への転化に困難性を有し、これらの樹脂から製造されるフィルムが縦方向に裂ける傾向を有する。さらに、気相プロセスで製造されるメタロセン触媒による VLDPE 樹脂及びチーグラ-ナッタ (Z-N) 触媒による VLDPE 樹脂は、両方、VLDPE コポリマーの不均一な溶融を示す。すなわち、示差走査熱分析 (DSC) 測定での少なくとも 2 個のピークを示す。

20

【0003】

最終製品に転化又は加工するのに比較的容易な高いフィルム靱性特性を有するシングルサイト触媒による VLDPE 樹脂の必要性が存在する。しかも、均一な溶融挙動を有する、すなわち、DSC 測定での単一のピーク (シングルピーク) を示す、VLDPE コポリマーの必要性が存在する。

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0004】

発明の開示

30

以下を提供する：

以下を有するエチレンコポリマー：

約 $0.890 \sim 0.915 \text{ g/cm}^3$ の密度、

約 $2.2 \sim 4.5$ の分子量分布 M_w/M_n 、

2 より大きい分子量分布 M_z/M_w 、ただし、 M_z/M_w が 3 より大きい時は、当該コポリマーは、標準～フラットなコモノマー分布を更に有する、

約 $55 \sim 98$ の CDBI_{50} 、及び

DSC 測定での単一のピーク。

【0005】

また、以下を提供する：

40

以下を有するエチレンコポリマー：

約 $0.890 \sim 0.915 \text{ g/cm}^3$ の密度、

約 $2.2 \sim 4.5$ の分子量分布 M_w/M_n 、

約 $2 \sim 3$ の分子量分布 M_z/M_w 、

約 $55 \sim 98$ の CDBI_{50} 、及び

DSC 測定での単一のピーク。

【0006】

また、以下を提供する：

以下を有するエチレンコポリマー：

約 $0.890 \sim 0.915 \text{ g/cm}^3$ の密度、

50

約 2.2 ～ 約 4.5 の分子量分布 M_w / M_n 、
 2 より大きい分子量分布 M_z / M_w
 標準～フラットなモノマー分布、
 約 55 ～ 約 98 の $CDBI_{50}$ 、及び
 DSC 測定での単一のピーク。

【0007】

また、以下を提供する：

以下を有するエチレンコポリマー：

約 0.890 ～ 約 0.915 g/cm^3 の密度、

約 2.2 ～ 約 4.5 の分子量分布 M_w / M_n 、

3 より大きい分子量分布 M_z / M_w

標準～フラットなモノマー分布、

約 55 ～ 約 98 の $CDBI_{50}$ 、及び

DSC 測定での単一のピーク。

【0008】

また、以下を提供する：

連続重合プロセスでエチレン及び 1 つ以上の C_{3-12} アルファオレフィンモノマーから製造される、ここに記載されるようなエチレンコポリマー。

【0009】

また、ここに記載のエチレンコポリマーを含むポリマー組成物を提供する。いくつかの形態では、エチレンコポリマー及びポリマー組成物は、低密度ポリエチレン (LDPE)、高密度ポリエチレン (HDPE)、直鎖状低密度ポリエチレン (LLDPE)、超低密度ポリエチレン (VLDPE) 又は超低密度ポリエチレン (ULDPE) とブレンドされてもよい。

【0010】

また、エチレンコポリマー及び／又はそれらから製造されるポリマー組成物を含む、フィルム、単層フィルム及び多層フィルムを提供する。

【0011】

また、エチレンコポリマー及び／又はそれらから製造されるポリマー組成物を含む包装物品を提供する。

【図面の簡単な説明】

【0012】

図面の簡単な記述

【図1】図1：ExceedTM 1015HAのDSCプロファイル測定。

【図2】図2：SCLAIR（登録商標）FP112-AのDSCプロファイル測定。

【図3】図3：EvoTM SP 2020のDSCプロファイル測定。

【図4】図4：MXSTEN（登録商標）CV77516のDSCプロファイル測定。

【図5】図5：ELITETM 5500GのDSCプロファイル測定。

【図6】図6：実施例1 (EX1) のDSCプロファイル測定。

【図7】図7：実施例2 (EX2) のDSCプロファイル測定。

【図8】図8：実施例3 (EX3) のDSCプロファイル測定。

【発明を実施するための形態】

【0013】

発明を実施するための最良の形態

実施例以外で、又は、特に示さない限り、明細書及び特許請求の範囲で使用される成分量、反応条件などに関する全ての数又は表示は、すべての場合に、用語「約」によって修正されていると理解すべきである。したがって、特に示さない限り、本明細書及び添付の特許請求の範囲で述べる数値パラメーターは、本発明で得られることが望まれる所望の特性に依存して変化し得る近似値である。最低限でも、及び、特許請求の範囲に均等論の適用を限定する意図としてではなく、各々の数値パラメーターは、報告された有意な数字の

10

20

30

40

50

数を考慮して及び通常の四捨五入技術を適用することによって、少なくとも解釈されるべきである。

【0014】

本発明の広い範囲を記述する数値範囲及びパラメーターは近似値であるにもかかわらず、特定の例で記述される数値は、できるだけ正確に報告される。しかし、いかなる数値も、それらのそれぞれの試験測定で見つかる標準偏差から必然的に得られるある誤差を本質的に含有する。

【0015】

また、ここに記載のいかなる数値範囲も、ここに包含される全てのサブレンジ（副範囲）を含むと意図されることが、理解されるべきである。例えば、範囲「1～10」は、記載の最小値1及び記載の極大値10を含み及びそれらの間の全てのサブレンジ、すなわち、最小値1又はそれより大きく極大値10又はそれ未満を有するサブレンジ、を含むことが意図される。開示の数値範囲は連続しているので、それらは、当該最小値と当該極大値の間のあらゆる値を含む。特に示さない限り、本願で特定される様々な数値範囲は、近似値である。

【0016】

ここで表現される全ての組成範囲は、実際、合計で100パーセント（容量パーセント又は重量パーセント）に限定され、それを超えない。複数の成分が組成物中に存在し得る場合、各々の成分の最大量の合計は、100パーセントを超えることができ、ただし、当業者が容易に理解するように、実際に使用される成分の量は最大100パーセントに一致することが理解される。

【0017】

エチレン及びヘキセンモノマーを使用して気相反応器中でメタロセン触媒で製造される他のVLDPEコポリマーは公知であり、そして、例えば、ExxonMobil Chemical CompanyによってExceedTM 1015、ExceedTM 1012などとして市販のものである。気相プロセス中で製造されるいくつかのメタロセン触媒によるVLDPE樹脂は高いフィルム韌性（1ミル単層フィルムで落槍衝撃強さ>450g/ミル）を提供するかもしれないが、それらの狭い分子量分布（ $M_z/M_w < 2$ ）に起因して、縦方向に割れる（裂ける）傾向にもあることがある。気相プロセス中で製造されるいくつかのメタロセン触媒によるVLDPE樹脂の分析は、VLDPEコポリマーの不均一な溶融も示す。すなわち、DSC測定で少なくとも2個のピークを示す。

【0018】

それ故、高いフィルム韌性特性を有し、最終製品に転化又は加工するのに比較的容易な、シングルサイト触媒によるVLDPE樹脂を製造するのが望ましい。しかも、均一な溶融挙動を有する、すなわち、DSC測定での単一のピークを示す、VLDPEコポリマーを製造するのも望ましい。当該VLDPE樹脂の均一な溶融挙動は、縦製袋包装（VFFS）及び横製袋包装（HFFS）などの包装用途で特に、その熱間粘着性及び密封性特徴を改善するのに有用であると考えられる。VFFS及びHFFS用途で優れた密封特徴を提供するポリマーの一例は、DSC測定で単一の溶融ピークを持つ均一な溶融挙動を示す（DuPontから市販の）Surllyn（登録商標）である。しかし、Surllyn（登録商標）は高価なアイオノマー樹脂であり、より低いコストのVLDPEコポリマーから良好な密封性特徴を実現するのが望ましい。

【0019】

良好な加工性及び韌性特徴を持つ新しいVLDPEポリマー組成物が、ある反応器条件下でシングルサイト触媒で製造され得ることが、見出された。

【0020】

一形態では、

以下を提供する：

以下を有するエチレンコポリマー：

約0.890～約0.915 g/cm³の密度、

10

20

30

40

50

約 2.2 ～ 約 4.5 の分子量分布 M_w / M_n 、
 2 より大きい分子量分布 M_z / M_w 、ただし、 M_z / M_w が 3 より大きい時は、当該コ
 ポリマーは、標準～フラットなコモノマー分布を更に有する、
 約 55 ～ 約 98 の C D B I₅₀、及び
 D S C 測定での単一のピーク。

【0021】

他の形態では、以下を提供する：
 以下を有するエチレンコポリマー：
 約 0.890 ～ 約 0.915 g / c m³ の密度、
 約 2.2 ～ 約 4.5 の分子量分布 M_w / M_n 、
 約 2 ～ 約 3 の分子量分布 M_z / M_w 、
 約 55 ～ 約 98 の C D B I₅₀、及び
 D S C 測定での単一のピーク。

10

【0022】

他の形態では、以下を提供する：
 以下を有するエチレンコポリマー：
 約 0.890 ～ 約 0.915 g / c m³ の密度、
 約 2.2 ～ 約 4.5 の分子量分布 M_w / M_n 、
 3 より大きい分子量分布 M_z / M_w 、
 約 55 ～ 約 98 の C D B I₅₀、及び
 標準～フラットなコモノマー分布、及び
 D S C 測定での単一のピーク。

20

【0023】

いくつかの形態では、エチレンコポリマー又はそれらから製造されるポリマー組成物の
 メルトインデックス I₂ が、約 0.25 ～ 約 20 g / 10 分、又は約 0.25 ～ 約 10 g
 / 10 分、又は約 10 ～ 約 20 g / 10 分、又は約 0.4 ～ 約 10 g / 10 分、又は約 0
 .4 ～ 約 5 g / 10 分、又は約 0.4 ～ 約 2 g / 10 分である。

【0024】

いくつかの形態では、エチレンコポリマー又はそれらから製造されるポリマー組成物の
 M_w / M_n が、約 2.2 ～ 約 4.5、又は約 2.6 ～ 約 4.5、又は約 3.5 ～ 約 4.3
 、又は約 2.6 ～ 約 4.3、又は約 2.2 ～ 約 4.0 である。

30

【0025】

いくつかの形態では、エチレンコポリマー又はそれらから製造されるポリマー組成物の
 M_z / M_w が、約 2.0 ～ 約 2.5、又は約 2.5 ～ 約 2.8、又は約 2.5 ～ 約 3、又
 は約 2.1 ～ 約 2.8 である。いくつかの形態では、エチレンコポリマー又はそれらから
 製造されるポリマー組成物の M_z / M_w が約 2 ～ 約 3 の時、エチレンコポリマー又は組成
 物は、逆のコモノマー分布を示す、又はそれは標準のコモノマー分布を示す、又はそれは
 フラットなコモノマー分布を示す。

【0026】

他の形態では、エチレンコポリマー又はそれらから製造されるポリマー組成物の $M_z /$
 M_w が、3 ～ 約 6、又は 3 ～ 約 5、又は 3 ～ 約 4、又は 3 ～ 約 3.5 であり、そして、エ
 チレンコポリマー又はそれらから製造されるポリマー組成物のコモノマー分布が標準～フ
 ラットなコモノマー分布を有する。

40

【0027】

いくつかの形態では、ここに記載のエチレンコポリマーは、190℃での G' a t
 G" (500 P a) が 40 P a 未満；又は例えば 35 P a 未満；又は例えば 30 P a 未満
 である。いくつかの形態では、ここに記載のエチレンコポリマーは、190℃での G'
 a t G" (500 P a) が約 20 P a ～ 約 40 P a 又は約 20 P a ～ 約 35 P a である
 。

【0028】

50

エチレンコポリマーは、ASTM D 6474-99の方法に従って発生したゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）曲線において、ユニモダル、広いユニモダル、バイモダル、又はマルチモダルプロファイルを有することができる。

【0029】

ここで使用する「ユニモダル」とは、ASTM D 6474-99の方法に従って測定したGPC曲線での区別できるピークの存在が1つよりも多くないことを意味する。ユニモダルは、1つのピークが存在するGPC曲線でのピークを含む。ユニモダルはまた、明確な固有のピークにデコンボリューション（deconvolute）又は容易に分離されることができない埋没ピーク又はショルダーを含有するGPCトレースも含む。バイモダルGPCトレースは、ピーク間に局所的な極値が存在する時の曲線を含み、当該ピーク（複数）は分離又はデコンボリューションされ得る。あるいは、用語「バイモダル」は、ASTM D 6474-99の方法に従って発生した分子量分布曲線での（同等でも良く、又は、1つの局所的及び1つの全体的な極大を有してもよい）2つの極大の存在を意味する。用語「マルチモダル」は、ASTM D 6474-99の方法に従って発生した分子量分布曲線での2つ以上の極大の存在を意味する（同様に、これらの極大は単一の全体的な極大を有し得るが、1つよりも多い同等のピークが存在し得る）。

10

【0030】

本発明の一形態では、エチレンコポリマーは、ASTM D 6474-99の方法に従って発生したゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）曲線でユニモダルプロファイルを有するであろう。

20

【0031】

本発明の一形態では、エチレンコポリマーは、ASTM D 6474-99の方法に従って発生したゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）曲線で埋没ピーク又はショルダーを持つユニモダルプロファイルを有するであろう。

【0032】

本発明の一形態では、エチレンコポリマーは、ASTM D 6474-99の方法に従って発生したゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）曲線でバイモダルプロファイルを有するであろう。

【0033】

本発明の一形態では、エチレンコポリマーは、ASTM D 6474-99の方法に従って発生したゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）曲線でマルチモダルプロファイルを有するであろう。

30

【0034】

1000炭素原子当りの短鎖枝分れの数、異なる分子量のコポリマーフラクションに対して測定される。片対数目盛グラフでプロットした時、傾斜したライン（対数の水平のx軸上の低分子量フラクション～高分子量フラクション及び垂直のy軸上の短鎖枝分れの数）が、異なる分子量フラクションのフーリエ変換赤外（FTIR）分光測定によって決定した短鎖枝分れ分布である。上向きに傾斜したラインでは、分子量の増加とともに短鎖枝分れの数が増加し、及びそれ故に、モノマー取込みは、「逆」と言われる。下向きに傾斜したラインでは、分子量の増加とともに短鎖枝分れの数が増加し、及びそれ故に、モノマー取込みは、「標準」と言われる。フラットなラインでは、分子量の増加とともに短鎖枝分れの数はいずれも一定のままであり、及びそれ故に、モノマー取込みは、「フラットな」と言われる。溶液中のポリマー鎖の低濃度に起因して M_n よりも低い分子及び M_w よりも高い分子量では、短鎖枝分れ分布をFTIRによって正確に決定することは困難であることがある。この開示では、フラットなモノマー分布とは、 M_n で及び M_w で決定した1000炭素原子当りの短鎖枝分れの数がお互いの5%以内であることを意味する。

40

【0035】

「逆のモノマー取込み」というフレーズはまた、10,000Da以上の分子量分布セグメントを使用する昇温溶出分別（TREF）データプロファイル又はGPC-FTIR

50

Rのデコンボリューションで、1つ以上の低分子量セグメント中のモノマー取込みよりも高いモノマー取込みを有する1つ以上の高分子量成分が存在することを意味する。

【0036】

いくつかの形態では、エチレンコポリマー及び／又はそれらから製造されるポリマー組成物は、 $CDBI_{50}$ が約55～約98、約75～約98、又は約65～約95、又は約70～約85である。他の形態では、 $CDBI_{50}$ が約55～約70、又は約70～約98である。他の形態では、 $CDBI_{50}$ が75より大きい。

【0037】

いくつかの形態では、ここに開示のポリマーは、ASTM D3418-12を使用して測定した時、DSC測定で単一のピークを有する。当該方法は、加熱、アニーリング、冷却及び再加熱して、サンプル中の残留応力を除去することを含む。ここで使用する「単一のピーク」とは、(10℃/分のランプ速度でのDSC測定を使用して決定して)DSCプロファイル中に多くて1つの区別できるピークが存在することを意味する。単一のピークは、1つのピークが存在するDSC曲線中のピーク(単数)を含む。当該単一のピークは、明確なピークにデコンボリューション又は容易に分離できないショルダーを含有するDSC溶融曲線をも含む。図1、2、3及び5は、DSCプロファイル中に1つよりも多いピークを示す。これらの図では、当該ピーク間に1つ以上の局所的な極値が存在し、当該ピーク(複数)は、分離又はデコンボリューション可能である。しばしば、1つよりも多いピークを持つDSCプロファイルは、識別可能な低溶融成分及び識別可能な高溶融成分を有するものとして特徴付けられる。対照的に、図6、7及び8及び図4は、DSCプロファイル中に単一のピークを示す。これらの例は、明確な局所的な極値を介してピークにデコンボリューション又は容易に分離できない1つ以上のショルダーを持つ単一のピークも含む。

【0038】

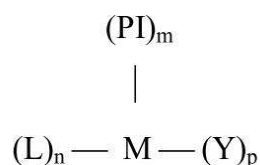
一形態では、少なくとも1つのシングルサイト触媒を使用する重合プロセスでエチレン及び1つ以上の C_{3-12} アルファオレフィンモノマー、又は1つ以上の C_{4-10} アルファオレフィンモノマーから製造されるエチレンコポリマーを提供する。

【0039】

一形態では、シングルサイト触媒が以下の式の触媒から選択される：

【0040】

【化1】



【0041】

ここで、Mは、第4族金属；

PIは、ホスフィンイミンリガンド；

Lは、シクロペンタジエニル型リガンドから成る群から選択されるモノアニオン性リガンド；

Yは、活性化可能なリガンド；

mは、1又は2；

nは、0又は1；及び

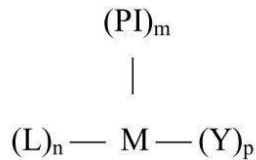
pは整数であり、 $m + n + p$ の合計は、Mの原子価状態に等しい。

【0042】

いくつかの形態では、エチレンコポリマーは、以下の式のホスフィンイミン触媒の存在下に調製される：

【0043】

【化 2】



【0044】

ここで、Mは、第4族金属、例えばTi、Zr、及びHfの群から選択される金属（一形態では、MはTi）；

PIは、ホスフィンイミンリガンド；

Lは、シクロペンタジエニル型リガンドから成る群から選択されるモノアニオン性リガンド；

Yは、活性化可能なリガンド；

mは、1又は2；

nは、0又は1；及び

pは整数であり、m+n+pの合計は、Mの原子価状態に等しい。

【0045】

ホスフィンイミンリガンドは、式 $(\text{R}^{2-1})_3 \text{P}=\text{N}$ を有し、ここで、各々の R^{2-1} は独立して C_{3-6} アルキル基から選択される。例えば、 R^{2-1} はt-ブチル基である。

【0046】

Lは、 η^5 結合を通して金属原子と結合してリング内に非局在化した結合を有する5員環カーボンリングであり、そして、前記リガンドは、非置換であるか又は C_{1-10} ヒドロカルビル基から選択される1つ以上の置換基で十分に置換されており、当該ヒドロカルビル置換基は、非置換であるか又は以下から選択される1つ以上の置換基で更に置換されている：ハロゲン原子及び C_{1-8} アルキル基；ハロゲン原子； C_{1-8} アルコキシ基； C_{6-10} アリール又はアリールオキシ基；非置換又は2つまでの C_{1-8} アルキル基で置換されているアミド基；非置換又は2つまでの C_{1-8} アルキル基で置換されているホスフィド基；式 $-\text{Si}-(\text{R})_3$ のシリル基、ここで、各々のRは独立して水素、 C_{1-8} アルキル又はアルコキシ基、及び C_{6-10} アリール又はアリールオキシ基から選択される；及び式 $\text{Ge}-(\text{R})_3$ のゲルマニル基、ここで、Rは上記で定義したものである。例えば、シクロペンタジエニル型リガンドは、シクロペンタジエニル基、インデニル基及びフルオレニル基から選択される。

【0047】

Yは、以下から選択される：水素原子；ハロゲン原子、 C_{1-10} ヒドロカルビル基； C_{1-10} アルコキシ基； C_{5-10} アリールオキシド基；前記ヒドロカルビル、アルコキシ、及びアリールオキシド基の各々は、非置換又はハロゲン原子から選択される1つ以上の置換基によって更に置換されていてもよい； C_{1-8} アルキル基； C_{1-8} アルコキシ基； C_{6-10} アリール又はアリールオキシ基；非置換又は2つまでの C_{1-8} アルキル基で置換されているアミド基；非置換又は2つまでの C_{1-8} アルキル基で置換されているホスフィド基。例えば、Yは、水素原子、塩素原子及び C_{1-4} アルキル基から選択される。

【0048】

いくつかの形態では、ポリマーを製造するために使用される触媒は、以下から選択される助触媒で活性化してもよい：

式 $\text{R}^{1-2}_2 \text{AlO}(\text{R}^{1-2} \text{AlO})_m \text{AlR}^{1-2}_2$ のアルミノキサン化合物、ここで、各々の R^{1-2} は独立して C_{1-20} ヒドロカルビル基から選択され、mは3～50であり、及び場合により、もしヒンダードフェノールが存在する場合には、2：1～5：1のAl：ヒンダードフェノールのモル比を提供するヒンダードフェノール；

以下から選択してもよいイオン活性化剤：

10

20

30

40

50

式 $[R^{13}]^+ [B(R^{14})_4]^-$ の化合物、ここで、Bはホウ素原子、 R^{13} は環状の C_{5-7} 芳香族カチオン又はトリフェニルメチルカチオン、及び各々の R^{14} は独立して以下から選択される：非置換又はフッ素原子から選択される3～5個の置換基で置換されているフェニル基；非置換又はフッ素原子で置換されている C_{1-4} アルキル基；非置換又はフッ素原子で置換されている C_{1-4} アルコキシ基；及び式 $-Si-(R^{15})_3$ のシリル基；ここで各々の R^{15} は独立して水素原子及び C_{1-4} アルキル基から選択される；及び

式 $[(R^{18})_t ZH]^+ [B(R^{14})_4]^-$ の化合物、ここで、Bはホウ素原子、Hは水素原子、Zは窒素原子又はリン原子、tは2又は3、 R^{18} は3個までの C_{1-4} アルキル基によって置換されているか又は非置換のフェニル基、 C_{1-8} アルキル基から選択され；又は窒素原子と一緒にいる1つの R^{18} はアニリニウム基を形成していてもよく、 R^{14} は上記で定義したとおりである；及び

式 $B(R^{14})_3$ の化合物、ここで、 R^{14} は上記で定義したとおりである；及びそれらの混合物。

【0049】

アルミノキサン（助触媒）及びイオン活性化剤（助触媒）は、別々でも（例えば、第1の又は第2の反応器ではMAO及び第2の又は第1の反応器ではイオン活性化剤、又は両方の反応器でMAO又は両方の反応器イオンで活性化剤）又は一緒でも（例えば、同じ反応器で（すなわち、第1の及び第2の反応器で）混合した助触媒：MAO及びイオン活性化剤）使用できる。一形態では第1の反応器（例えば、冷反応器）では、助触媒は、主に（例えば、助触媒の>50重量%の）アルミノキサン助触媒を含むことができる。冷反応器中の助触媒は、より少ない量（例えば、助触媒の<50重量%）の上記記載のイオン活性化剤も含んでもよい。この形態では第2の反応器（例えば、高温反応器）では、活性化剤は、支配的な（例えば、助触媒の>50重量%）量のイオン活性化剤を含んでもよい。高温反応器中の助触媒は、より少ない量（例えば、助触媒の<50重量%）の上記アルミニウム系助触媒（活性化剤）も含んでもよい。第2の形態では、助触媒は上記とは逆でもよい（例えば、第1の反応器では主にイオン活性化剤で、第2の反応器では主にアルミニウム系助触媒）。他の形態では、助触媒は、両方の反応器（例えば、第1の及び第2の反応器）にアルミノキサン助触媒を主に含んでもよい。両方の反応器中の助触媒は、より少ない量（例えば、助触媒の<50重量%）の上記記載のイオン活性化剤を含んでもよい。

【0050】

一形態では、連続重合プロセスでエチレン及び1つ以上の C_{3-12} アルファオレフィンモノマーから製造されるエチレンコポリマーを提供する。他の形態では、エチレンコポリマーは、連続重合プロセスでエチレン及び1つ以上の C_{4-10} アルファオレフィンモノマーから製造される。いくつかの形態では、連続溶液重合プロセスは、少なくとも2つの重合反応器を含む。

【0051】

いくつかの形態では、連続溶液重合プロセスが、約100℃～約140℃の平均反応器温度を有する第1の攪拌槽重合反応器、及び、第1の反応器の平均反応器温度より少なくとも約20℃大きい平均温度を有する第2の攪拌槽反応器、を含む。

【0052】

いくつかの形態では、第1の攪拌槽重合反応器が約120℃～約138℃の平均反応器温度を有するか、又は、第1の攪拌槽重合反応器が約130℃～約137℃の平均反応器温度を有する。

【0053】

いくつかの形態では、反応器の少なくとも1つは、シングルサイト触媒を含有する。

【0054】

いくつかの形態では、シングルサイト触媒が第1の攪拌槽中に存在する。

【0055】

エチレンの（共）重合用の溶液法は業界で周知である。これらの方法は、不活性な炭化

10

20

30

40

50

水素溶媒の存在下に実施され、それは、例えば、ペンタン、メチルペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン及び水素化ナフサ及びそれらの混合物などの、 C_{1-4} アルキル基で置換されていても非置換でもよい C_{5-12} 炭化水素である。市販の適切な溶媒の例は、“Isopar E” (C_{5-12} 脂肪族溶媒、ExxonMobil Chemical Company) である。

【0056】

当該溶液重合法は、2つ以上の重合反応器を使用してもよい。第1の重合反応器は、上記記載の「ホスフィンイミン触媒」を使用して低い温度（「冷反応器」）で操作してもよい。1つの形態では、第1の反応器での重合温度は、約 80°C ～約 140°C であり、及び、高温反応器は例えばより高い温度（約 220°C まで）で操作する。他の形態では、反応方法は「中圧法」であり、それは、各々の反応器中の圧力が約 6,000 psi（約 42,000 キロパスカル又は kPa）まで、又は約 2,000 psi ～約 3,000 psi（約 14,000 ～約 22,000 kPa）でもよいことを意味する。他の形態では、圧力は、約 725 psi ～約 3,000 psi（約 5,000 kPa ～ 22,000 kPa）でもよい。

10

【0057】

エチレンとの共重合用の適切なモノマーは、 C_{3-20} モノ及びジオレフィンを含む。コモノマーの例は、以下を含む：非置換又は2つまでの C_{1-6} アルキル基で置換されている C_{3-12} アルファオレフィン、非置換又は C_{1-4} アルキル基から選択される2つまでの置換基で置換されている C_{5-12} ビニル芳香族モノマー、非置換又は C_{1-4} アルキル基で置換されている C_{4-12} 直鎖又は環状のジオレフィン。そのようなアルファオレフィンの例示の非限定的な例は、1つ以上のプロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン及び1-デセン、スチレン、アルファメチルスチレン、及び制約されたリング環状のオレフィン、シクロブテン、シクロペンテン、ジシクロペンタジエンノルボルネン、アルキル置換ノルボルネン、アルケニル置換ノルボルネンなど（例えば、5-メチレン-2-ノルボルネン及び5-エチリデン-2-ノルボルネン、ビシクロ-（2, 2, 1）-ヘプター-2, 5-ジエン）である。

20

【0058】

一形態では、ポリエチレンポリマーは、約 60 重量%以上又は約 75 重量%以上のエチレンと残りが1つ以上の C_{4-10} アルファオレフィンを含んでもよい VLDP E である。いくつかの形態では、 C_{4-10} アルファオレフィンは、1-ブテン、1-ヘキセン及び1-オクテンから選択される。他の形態では、 C_{4-10} アルファオレフィンは、約 8 ～約 30 重量%、又は約 10 ～約 25 重量%の量で存在してもよい。

30

【0059】

いくつかの形態では、ここに記載のコポリマー又はポリマー組成物は、エチレン、 C_{3-10} アルファオレフィン、及び場合により1つ以上のジエンモノマーのコポリマー及びターポリマーでもよい。一般に、そのようなポリマーは、約 50 ～約 85 重量%エチレン又は約 50 ～約 75 重量%エチレン、及びそれに対応して 50 ～15 重量%又は 50 ～25 重量%の C_{3-10} アルファオレフィン又はジエンからのコモノマーの混合物を含有するであろう。そのようなジエンの例示の非限定的な例は、1つ以上の、ジシクロペンタジエン、5-メチレン-2-ノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-ビニル-2-ノルボルネン、及び 1, 4-ヘキサジエンである。

40

【0060】

当該モノマーは、第1の反応器へ供給する前に溶媒中に溶解／分散してもよく、（または、ガスのモノマーなら、当該モノマーは、反応混合物中に溶解するように反応器に供給してもよい）。混合前に、溶媒及びモノマーは、一般に精製して、水、酸素、含酸素化合物又は金属不純物などの潜在的な触媒毒を除去する。供給原料精製は、業界での標準的技法で実施し、例えば、モレキュラーシーブス、アルミナ床及び酸素除去触媒が、モノマーの精製用に使用される。溶媒それ自身（例えば、メチルペンタン、シクロヘキサン、ヘキサン又はトルエン）は同様に同じように処理してもよい。

50

【0061】

供給原料は、第1の反応器への供給の前に加熱又は冷却してもよい。場合により加熱又は冷却してもよい追加のモノマー及び溶媒を、第2の反応器に添加してもよい。

【0062】

触媒成分は、反应用溶媒中に使用前に混合してもよく、又は、各々の反応器への別個の流れとして供給してもよい。ある場合には、反応に入る前に触媒成分の反応時間を提供するために、使用前の混合が望ましくてもよい。そのような「インライン混合」技術は業界で公知である。

【0063】

各々の反応器中の滞留時間は、反応器の容量及び設計に依存するであろう。反応器は、反応物質の完全な混合を実現するための条件下で操作してもよい。いくつかの形態では、反応は、2つの反応器を直列に又は並列に使用して実施できる。最終のポリマーの約20～約60重量%が第1の反応器で重合され、残りは、第2の反応器で重合される。反応器システムを出ると、非反応性の成分を除去してもよく、得られるポリマーを従来のやり方で仕上げてよい。

【0064】

いくつかの形態では、第1の重合反応器は、第2の重合反応器よりも小さい容量を有する。いくつかの形態では、これらの条件下で製造されるVLDPEポリマーは、望ましい特性の組合せを有する。例えば、以下の例で例証されるエチレン-オクテン型VLDPEポリマーは、優れた落槍衝撃強さ及び耐破壊性を有し（それらは、典型的に、メタロセン触媒を使用して調製されるVLDPEに関連する）及び、良好な加工性を示す（しばしば、従来のチーグラ-ナッタ触媒を使用して製造されるVLDPEに関連する）。さらに、以下の例で例証されるVLDPEポリマーは、DSCプロファイルで単一の溶融ピークを示す均一の溶融挙動を有する。最終のVLDPEポリマーで望ましい特性のこの組合せを示すいくつかの形態では、溶液法での第1の反応器は、140℃未満で操作した。表1は、本発明の3つのコポリマー例での反応器1の平均温度を含む反応条件を提供する。

【0065】

上記でここに記載のコポリマーを含むポリマー組成物も、提供する。ポリマー組成物は、一般に業界で公知の添加物、着色剤、老化防止剤、酸化防止剤、ポリマー加工助剤などを更に含んでもよい。いくつかの形態では、熱可塑性添加物もまた使用してもよい。これらの添加物は、ポリマー樹脂を形成するために使用される押出しプロセスの間に又は重合プロセスの間に添加できる。他の形態では、添加物は、一般に業界で公知のホットブレンド又は溶融押出しプロセスの間に又は乾燥ブレンドを使用して導入できる。

【0066】

他の低密度ポリエチレン（LDPE）、高密度ポリエチレン（HDPE）、直鎖状低密度ポリエチレン（LLDPE）又は超低密度ポリエチレン（VLDPE）又は超低密度ポリエチレン（ULDPE）とブレンドしたここに記載のコポリマーの混合物を含むポリマー組成物も提供する。当業者なら、必要とされるブレンドのタイプは、使用されるであろうブレンドの特定の用途又は生成物に依存することを、認識するであろう。そのようなブレンド組成物に使用する時、ここに記載のコポリマーは、ポリマー組成物の約0.1%～約99重量%、又は約1%～約99%、又は約1%～約50%、又は約1%～約25%、又は約10%～約90%、又は約15%～約95%、又は約50%～約99%又は約75%～約95%を含んでもよい。これらの組成物の残りは、1つ以上の追加のポリマー、例えば、ポリエチレン又はポリプロピレンなどのポリ α -オレフィン及び場合により上記のここに記載されたような添加物を含む。

【0067】

ここに記載のコポリマー又はポリマー組成物を含むフィルム（膜）も提供する。一形態では、当該フィルムは単層フィルムである。他の形態では、当該フィルムは多層フィルムである。

【0068】

押出しブロンフィルムプロセスは、プラスチックフィルムの調製用の周知の方法である。当該方法は、押出機を使用し、それは、加熱し、溶融し、そして、溶融プラスチックを運び、そして、それを環状ダイに通す。押出し温度は、約 330 ° F (165 ° C) ~ 約 500 ° F (260 ° C)、又は約 350 ° F (175 ° C) ~ 約 460 ° F (240 ° C) の範囲でもよい。

【0069】

ポリエチレンコポリマーを含むフィルムは、ダイから引っ張られ、そして、チューブ形状に形成され、そして、一对のドロロー又はニップローラーを最終的に通過する。その後、内部の圧縮空気をマンドレルから導入して管の直径を増加させ、所望のサイズの「気泡」を形成させる。こうして、ブロンフィルム（インフレーションフィルム）が2つの方向に延伸される。すなわち、気泡の径を「ブローアウト」する強制空気を用いて横方向に、及び、機構を通して気泡を引っ張るウィンディング要素の作用によって気泡の縦方向（又は流れ方向）に、延伸される。外気もまた気泡周辺の周囲に導入され、それがダイを出ていく時に溶融物を冷却する。多かれ少なかれ室内の空気を気泡中に導入してこうして気泡サイズが増加又は減少することによって、フィルム幅は変化する。フィルム厚みは、ドロローロール又はニップロールの速度を増加又は減少させてドロダウンド速度を制御することによって、主に制御される。

【0070】

その後、ドロローロール又はニップロールを通過した後に直ちに気泡は崩壊する。冷却されたフィルムは、その後、種々の消費財を製造するためにカット又は密封することによって更に加工できる。理論によって縛られることを望まないが、仕上がった膜（完成フィルム）の物理特性は、エチレンコポリマーの分子構造及びプロセス条件の両方によって影響されることが、ブロンフィルムを製造する当業者によって一般に考えられている。例えば、プロセス条件は、縦方向及び横又は幅方向の両方で分子配向の程度に影響すると考えられている。

【0071】

縦方向（「MD」）及び横方向（「TD」—MDに対して垂直）分子配向のバランスは、本発明のいくつかの形態に関連するフィルムにとって望ましいと一般に考えられている。例えば、落槍衝撃強さ、縦方向及び横方向の引裂特性に影響し得る。

【0072】

こうして、気泡のこれらの延伸力は、仕上がったフィルムの物理特性に影響し得ることが認識される。特に、ブローアップ比（すなわち、環状ダイの直径に対するブローン気泡の直径の比）が仕上がったフィルムの引裂強度及び落槍衝撃強さにかなりの影響を及ぼし得ることが知られている。

【0073】

上記の記述は、単層フィルムの調製に関する。多層フィルムは、1) 溶融ポリマーの1つよりも多い流れを環状ダイに導入して多層のフィルム膜を得る共押出しプロセス、又は、2) フィilm層を共に積層する積層プロセス、によって、調製できる。

【0074】

本発明のいくつかの形態では、上述のブロンフィルム方法を使用してフィルムを調製する。

【0075】

別の方法は、いわゆるキャストフィルム法であって、そこでは、エチレンコポリマー又はそれから製造されるポリマー組成物が押出機中で溶融され、その後、リニアースリットダイを通し、それによって薄いフラットなフィルムを「キャスト」する。キャストフィルムの押出し温度は、ブロンフィルム方法で使用されるものよりも多少熱くてもよく、約 400 ° F (205 ° C) ~ 約 550 ° F (290 ° C) の範囲の操作温度を持つ。キャストフィルムは、ブロンフィルムよりも急速に冷却（又はクエンチ）してもよい。

【0076】

上記の記述は、単層キャストフィルムの調製に関する。多層フィルムは、1) 溶融ポリ

10

20

30

40

50

マーの1つよりも多い流れをリニアースリットダイに導入して多層のフィルム膜を得る共押出しプロセス、又は、2) フィルム層を共に積層する積層プロセス、によって、調製できる。

【0077】

いくつかの形態では、キャストフィルム法を使用してフィルムを調製する。他の形態では、ブロンフィルム法を使用してフィルムを調製する。いくつかの形態では、二重気泡フィルムブローイング法を使用してフィルムを調製する。いくつかの形態では、二軸延伸フィルム法を使用してフィルムを調製する。いくつかの形態では、シュリンク膜法を使用してフィルムを調製する。いくつかの形態では、多層フィルムを調製し、そこでは、フィルム構造は、上述の1つ以上のVLDPE組成物を含む1つ以上の層を含有する。

10

【0078】

ここに記載のコポリマー又はポリマー組成物を含む、バッグ、ポーチ、カートン、ビン、コンテナなどの包装物品も提供する。いくつかの形態では、当該包装物品は、シーラント層及び／又は韌性向上層としてここに記載のコポリマーを含む多層フィルムを含む。いくつかの形態では、当該コポリマーがスキン層で使用される時、それらは、改善されたフィルム韌性と同様に良好な熱間粘着性及び密封性特徴を提供する。いくつかの形態では、当該コポリマーが多層フィルムのコア層で使用される時、それらは、改善されたフィルム韌性及び耐破壊性を提供する。

【0079】

いくつかの形態では、包装物品は、タイ層濃縮物の成分としてここに記載のコポリマー又はポリマー組成物を含む多層フィルムである。

20

【0080】

いくつかの形態では、包装物品は、食品包装用途などの異なる包装用途に使用するための熱成形包装に使用するためのここに記載のコポリマー又はポリマー組成物を含む多層フィルム又はシートを含む。

【0081】

いくつかの形態では、包装物品は、照合シュリンクを含む異なる包装用途に使用するための二軸シュリンク包装に使用するためのここに記載のコポリマー又はポリマー組成物を含む多層フィルム又はシートを含む。

【0082】

いくつかの形態では、LDPE、HDPE、LLDPEなどの他のエチレンポリマー及びコポリマーとブレンドされたここに記載のコポリマー又はポリマー組成物は、多層フィルム又はシートの1つ以上の層で使用できる。

30

【0083】

本発明を、以下の例を参照して更に記載する。以下の例は、本発明の単なる例示であり、それらに限定する意図ではない。特に指定のない限り、全てのパーセンテージは重量基準である。

【0084】

本発明の超低密度ポリエチレン(VLDPE)コポリマーの新規な特徴を、以下の非限定的な例を通してここに示す。

40

【0085】

実施例

モノマーとしてオクテン及びエチレンモノマーを使用する二元反応器溶液法でシングルサイト触媒で、VLDPEコポリマー組成物が、製造された。ポリマー及びフィルム特性が、以下に記載の試験方法を使用して測定された。

【0086】

ポリマー密度が、ASTM D792に従って立方センチメートル当りグラム(g/cm^3)で決定された。

【0087】

単位 $\text{g}/10$ 分のメルトインデックス(MI) (I_2) が、2.16キログラム重量で

50

190℃でASTM D1238 Procedure A (Manual Operation)に従ってTinius Olsen Plastomer (Model MP 993)で決定された。単位g/10分のメルトインデックス(I_{10})が、10キログラム重量で190℃でASTM D1238 Procedure Aに従って決定された。単位g/10分のメルトインデックス(I_6)が、6.48キログラム重量で190℃でASTM D1238 Procedure Aに従って決定された。高負荷の単位g/10分のメルトインデックス(I_{21})が、21.6キログラム重量で190℃でASTM D1238 Procedure Aに従って決定された。メルトフロー比(MFR、時々、メルトインデックス比とも呼ばれる)は、 I_{21}/I_2 である。応力指数(S. Ex.)は、 $\log(I_6/I_2)/\log(6480/2160)$ である。

10

【0088】

コポリマーの結晶化度パーセント、ピークの数、及びピーク融点(T_m)を含む溶融挙動は、ASTM D3418-12に準拠している10℃/分の割合でTA Instrument DSC Q1000 Thermal Analyzerを使用することにより決定される。DSC測定では、室温~200℃の加熱-冷却-加熱サイクルがポリマーに適用されて、それらに関連する熱加工履歴を最小限にする。結晶化度パーセント及び融点は、第2の加熱データからそれぞれDSC曲線下の総面積及び主要ピーク温度によって決定される。2個のピークがバイモダルDSCプロファイル中に存在する時(典型的には、最大ピーク高さをも有する)、ピーク溶融温度 T_m は、より高い温度ピークである。

【0089】

20

平均分子量及び分子量分布は、示差屈折率検出器を具備するWaters Model 150 ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)装置を使用して決定された。樹脂のコモノマー分布は、GPC-FTIRを通して決定された。

【0090】

M_n は数平均分子量、 M_w は重量平均分子量、及び M_z はz-平均分子量である。比 M_w/M_n は、ポリマーの分子量分布の幅の指標であり、この比は、多分散指数と呼ばれる。比 M_z/M_w は、ポリマー分子量分布の高分子量フラクションの幅の指標である。 M_n 、 M_w 、及び M_z を計算するための式は、ASTM 6474-99で提供される。

【0091】

分子量の関数としての枝分れ頻度(そしてそれ故にコモノマー分布)の決定は、溶出液の高温ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)及びFTIRを使用して実施された。公知の分子量を持つ炭化水素及びポリスチレン、公知の枝分れ含量を持つポリエチレン標準がキャリブレーション用に使用された。

30

【0092】

組成分布幅指数(CDBI₅₀)を決定するために、溶解度分布曲線が、ポリエチレン組成物用にまず生成される。これは、昇温溶出分別(TREF)技術から取得されるデータを使用して達成される。この溶解度分布曲線は、温度の関数として可溶性コポリマーの重量フラクションのプロットである。これは、コモノマー含量対重量フラクションの累積分布曲線に変換され、それから、CDBI₅₀が、メジアン各側でのメジアンコモノマー含量の50%以内のコモノマー含量を有するコポリマーサンプルの重量パーセンテージ

40

【0093】

ここで使用の特定のTREF法は、以下の通りであった。ポリマーサンプル(50~150mg)が、結晶化-TREF装置の反応容器(Polymer Chamber)中に導入された。反応容器は、20~40mlの1, 2, 4-トリクロロベンゼン(TCB)で満たされ、そして、所望の溶解温度(例えば、150℃)に1~3時間加熱された。溶液(0.5~1.5ml)は、その後、ステンレス鋼ビーズで満たされたTREFカラム中に装填された。所定の安定化温度(例えば、110℃)で30~45分間の平衡後、ポリマー溶液は、安定化温度~30℃(0.1又は0.2℃/分の割合で)の温度低下で結晶化させた。30℃で30分間の平衡後、結晶化したサンプルが、30℃~安定化温度(

50

0.25又は1.0℃/分)の温度ランプでTCB(0.5又は0.75mL/分)で溶出された。TREFカラムは、溶解温度で30分間の運転の最後で、きれいにされた。データは、社内で開発されたPolymer Character software, Excel spreadsheet and TREF softwareを使用して加工された。
【0094】

動的機械分析(DMA)流動学的測定(例えば、小歪み(10%)振動せん断測定)が、完全な窒素ブランケット下に周波数掃引モードで25mm径平行板でdynamic Rheometrics SR5 応力回転レオメータで実施された。ポリマーサンプルは、酸化防止剤添加物で適切に安定化され、そしてその後、少なくとも1分間の予熱のために試験装置中に挿入して標準力をゼロに戻して減少することを確認する。全てのDMA実験は、10%歪み、0.05~100rad/s及び190℃で実施される。貯蔵弾性率(G')、損失弾性率(G'')、位相角(δ)、複素弾性率(G^*)及び複素粘度(η^*)を含む粘弾性パラメーターを決定するために、Orchestrator Softwareが使用される。貯蔵弾性率 G' の値は、190℃での500Paでの損失弾性率 G'' の一定値で見積られる($G' \text{ at } G''(500 \text{ Pa})$)。これは、比較のコポリマー及び本発明のコポリマーの粘弾性特性の差異を見分けて特徴付けることである。この試験技術は、ポリマー溶融物の様々な特徴を検討する機会を提供するのであり、そこでは、分子構造との相関で流動学的挙動に関する情報を提供するために、動的振動(振動数)の関数として弾性率及び粘性率(G' 及び G'')、粘度(η^*)及び $\tan \delta$ が生成する。
20

【0095】

種々の試験が、フィルム品質を測定するために使用できる。いくつかの例は以下の通りである。

【0096】

ASTM標準#F1921-98が、Lako Tool's SL-10 Hot Tack Testerでの熱間粘着性測定用に使用された。熱間粘着性強度を決定するために、フィルムの1インチ(25.4mm)幅ストリップが、シール時間0.5s、冷却時間0.5s、ピールスピード33.0mm/s及びシール圧力0.687N/mm²で、Lako Tool's SL-10 Hot Tack Testerに取り付けられた。5つの試験品を各々の温度で試験し、平均結果を報告する。熱間粘着性強度は、ニュートン(N)/インチ幅で記録される。
30

【0097】

ヒートシール強度を測定するためにASTM F88-09Aが使用された。シールのオンセットからメルトスルーまでの範囲で各々の温度で40psiシールバー締め付け圧で、0.5秒間Lako Toolによって製造されたSL-5 Sealer上で加熱された上側および下側シールバーの間に2つの2ミル厚のフィルムストリップを留めることによって、シールが調製された。シール強度又は密封性パラメーターが、Instrument 5-Head Universal Tester (Model TTC-102)でシール温度の関数として測定された。この試験では、2つのフィルムが、温度の範囲にわたってシールされた。シールは、その後、73°F(23℃)で少なくとも24時間熟成させ、その後、引張試験にかけた。以下のパラメーターが、ヒートシール強度試験で使用された：フィルム試験品の幅、1インチ(25.4mm)；フィルム密封時間、0.5秒；フィルム密封圧力、0.27N/mm²；温度範囲、176°F~302°F(80℃~150℃)及び温度区切り、9°F(5℃)。エージング後、シール強度が、以下の引張パラメーターを使用して決定された：引張(クロスヘッド)スピード、12インチ/分(30.5cm/分)；引張方向、シールに対して90°；フルスケール荷重、11lb(5kg)。そして、5サンプルのフィルムが各々の温度区切りで試験された。シール開始温度(SIT)は、ヒートシール強度(12.7mmのフィルムサンプル当りの力)が4.4Nを超える最低温度である。
40

【0098】

10

20

30

40

50

ASTM D-1709-04 (Method A) に従って Kayeness Inc. 製の落槍衝撃試験機 (Model D2085AB/P) で、落槍衝撃強さが測定された。

【0099】

ASTM D-1922 に従って Thwing-Albert Instrument Co. 製の ProTearTM Tear Tester で、縦 (MD) 及び横 (TD) 方向エルメンドルフ引裂強度が測定された。

【0100】

ASTM D-5748 に従って MTS Systems Universal Tester (Model SMT (HIGH) - 500N-192) で耐破壊性が測定された。

10

【0101】

比較のコポリマー及び本発明のコポリマー

ExceedTM 1015HA、ExceedTM 1012HA、及び ExactTM 3132 は、ExxonMobil Chemical Company から市販されている。ELITETM 5500G、AFFINITYTM PL1840G、AFFINITYTM PL1880G、ENGAGETM 8450、ATTANETM 4201G 及び ATTANETM 4203 は、The Dow Chemical Company から市販されている；MarFlex (登録商標) D163 は、Chevron Phillips Chemical Company から市販されている；Evolue (登録商標) SP2020 は、PRIME Polymer CO., LTD. から市販されている；MXSTEN (登録商標) CV77516 は、Westlake Chemical Corporation から市販されている。比較例の SCLAIR (登録商標) FP112-A は、NOVA Chemicals Corporation から市販されている。

20

【0102】

実施例のポリマーは、二元反応器溶液法でシングルサイト触媒を使用して調製され、そして、条件及び試薬は、表 1 に要約される。

【0103】

【表 1】

表1
パイロットプラントプロセス条件

パイロットプラントプロセス条件の表			
サンプル ID	EX1	EX2	EX3
合計溶液速度(kg/h)	577.2	553.0	553.0
溶液速度反応器 1(kg/h)	385.7	335.3	326.9
溶液速度反応器 2(kg/h)	191.5	214.6	223.1
反応器 1 でのエチレン濃度(%)	9.4	8.6	9.0
エチレン濃度全体(%)	12.6	10.5	10.7
エチレンフローパーセント分割: (反応器 1/(反応器 1+反応器 2)) * 100% (%)	50.0	50.0	50.0
モノマーフロー分割比: (反応器 1/(反応器 1+反応器 2))	1.0	1.0	1.0
モノマー/エチレン比 (wt./wt.)	0.94	1.24	1.20
反応器 1 入口 温度 (°C)	35.0	30.0	30.0
反応器 2 入口 温度 (°C)	35.0	30.0	30.0
反応器 1 平均 温度 (°C)	134.9	126.5	130.6
反応器 2 平均 温度 (°C)	187.8	166.0	170.4
エチレン 転化 反応器 1 (%)	78.5	80.0	80.0
エチレン 転化 反応器 2 (%)	89.2	83.0	85.0
反応器 1 中の水素 (ppm)	0.61	0.21	0.73
反応器 2 中の水素 (ppm)	0.80	0.50	0.50
反応器 1 CAT A (ppm)	0.09	0.10	0.11
反応器 1 CAT B : CAT A 比 (mol/mol)	100	100	100
反応器 1 CAT C : CAT B 比 (mol/mol)	0.3	0.3	0.3
反応器 1 CAT D : CAT A 比 (mol/mol)	1.2	1.2	1.2
反応器 2 CAT A (ppm)	0.20	0.18	0.26
反応器 2 CAT B : CAT A 比 (mol/mol)	40.0	25.0	25.0
反応器 2 CAT C : CAT B 比 (mol/mol)	0.3	0.3	0.3
反応器 2 CAT D : CAT A 比 (mol/mol)	1.3	1.3	1.3
ポリマー製造割合 (kg/h)	91.6	67.8	70.6
反応器 1 攪拌機 スピード (rpm)	325	690	690
反応器 2 攪拌機 スピード (rpm)	408	690	690
酸化防止剤 1 (ppm)	1022.7	586	539
酸化防止剤 2 (ppm)	1020.1	539	546

CAT A : 触媒成分 A = シクロペンタジエニルチタニウム (トリ-tert-ブチルホスフィンイミン) ジクロライド

CAT B : 触媒成分 B = メチルアルモキサン (又は “MAO”)、Akzo-Nobel からの “MMAO-7”

CAT C : 触媒成分 C = 2, 6-ジ-tert-ブチル-4-エチルフェノール

CAT D : 触媒成分 D = テトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート

酸化防止剤 1 = BASF Corporation から市販の Irganox 1076

酸化防止剤 2 = BASF Corporation から市販の Irgaphos 168

【0104】

比較及び本発明のコポリマーのポリマー特性が、上述のように測定され、表2及び表3にそれぞれ報告される。表2中の樹脂のメルトインデックス (I_2) 及び密度の値は、製造業者から発行されたそれぞれの樹脂グレードの生成物データシートからのものである。

【0105】

【表2】

表2
比較例の樹脂及び分子の特徴

樹脂グレード名	AFFINITY PL1880G	ENGAGE 8450	AFFINITY PL1840G	Exceed 1015HA	Exceed 1012HA	MarFlex D163
密度 (g/cc)	0.902	0.902	0.909	0.915	0.912	0.914
MI, I_2 (g/10 分)	1.0	3.0	1.0	1.0	1.0	0.9
MFR	29.6	24.2	34.7	16.2	16.7	16.7
S.Ex.	1.41	1.3	1.48	1.12	1.13	1.14
M_w/M_n	1.81	1.77	1.91	1.96	2.1	1.59
M_z/M_w	1.70	1.55	1.68	1.68	1.65	1.52
G' at $G''_{(500Pa)}$ (Pa)	60	35	73	8	9	19
CDBI ₅₀	88.8	89.4	83.9	67.1	71.6	73
DSC でのピークの数	1	1	1	2	2	2

10

表2(続き)
比較例の樹脂及び分子の特徴

樹脂グレード名	Exact 3132	ELITE 5500G	ATTANE 4201G	Evolve SP2020	ATTANE 4203	SCLAIR FP112-A	MXSTEN CV77516
密度 (g/cc)	0.900	0.914	0.912	0.915	0.905	0.912	0.91
MI, I_2 (g/10 分)	1.2	1.5	1.0	2.1	0.8	0.9	1.0
MFR	15.7	25.6	30.3	24.4	32.8	30.7	30.8
S.Ex.	1.1	1.29	1.33	1.23	1.35	1.35	1.34
M_w/M_n	2.25	2.62	3.58	3.01	3.6	3.64	3.42
M_z/M_w	1.73	2.40	3.02	2.39	3.21	3.06	2.89
G' at $G''_{(500Pa)}$ (Pa)	7	38	39	35	54	49	51
CDBI ₅₀		26.1	51	64.7	50.8	55.7	33.9
DSC でのピークの数	1	2	3	3	3	3	1

20

30

【0106】

【表3】

表3

本発明の実施例の樹脂及び分子の特徴

樹脂グレード名	EX 1	EX 2	EX 3
密度 (g/cc)	0.914	0.904	0.906
MI, I_2 (g/10 分)	0.82	0.44	1.0
MFR	33.6	41.9	42.3
S.Ex.	1.31	1.34	1.34
M_w/M_n	3.66	3.71	4.19
M_z/M_w	2.72	2.58	2.65
G' at $G''_{(500Pa)}$ (Pa)	26	31	23
CDBI ₅₀	77.1	83.4	80.6
DSC でのピークの数	1	1	1

40

【0107】

A F F I N I T Y ^{T M} P L 1 8 8 0 G、E N G A G E ^{T M} 8 4 5 0、A F F I N I 50

TYTM PL1840G、ExceedTM 1015HA、ExceedTM 1012HA、及びMarFlex（登録商標）D163は、2.2未満の M_w/M_n 及び2未満の M_z/M_w を有することが確認できる。ExactTM 3132も、2未満の M_z/M_w を有する。それに対して、本発明の例は、2.2より大きい M_w/M_n 及び2より大きい M_z/M_w を有しており、これは、比較のコポリマーとは対照的に異なる分子構造を示している。

【0108】

図1、2、3、及び5のDSCプロファイルから、比較のVLDPE組成物（ExceedTM 1015HA、SCLAIR（登録商標）FP112-A、EvoIue（登録商標）SP2020及びELITETM 5500G）は、DSC測定で1つよりも多いピークを有することが確認でき、それに対して、本発明のVLDPEコポリマーは、DSC測定で単一のピークを有する（図6、7及び8）。AFFINITYTM、ENGAGETM及びExactTMの比較の樹脂が単一のDSCピークを有する一方で、それらの M_z/M_w は2未満である。比較例のMXSTEN（登録商標）CV77516も、DSCで単一のピークを有する（図4）。しかし、それは、55未満のCDBI₅₀も有するが、本発明の実施例は、55を超えるCDBI₅₀を有する。

【0109】

表4では、メタロセンで製造されたVLDPE樹脂、ExceedTM 1015HAと比べて、VLDPEコポリマー組成物EX1を含む単層フィルムは、非常に良好なフィルム靱性（落槍衝撃、引裂き抵抗及び耐破壊性）及びより良好な押出し加工性（より低い電流要求及びより低い押出し圧力）を有することが確認される。

【0110】

最新の実施例のフィルムは、ダイ直径4インチ（101.6mm）、及びダイ間隙35ミル（0.889mm）を使用してBattenfeld Gloucester Engineering Company of Gloucester, Mass.製のブロンフィルムラインで製造された。フィルム製造の目的で、マスターバッチを介してフルオロエラストマー型PPA（DuPontから市販のViton（登録商標）FreeFlowTM Z110を264ppm）がEX1に添加された。ポリマー加工助剤を含有するExceedTM 1015が使用された。このブロンフィルムラインは、約100ポンド/時間（45.4kg/h）の標準生産を有する。スクリュースピードは、30～50RPMの範囲にある。押出機スクリュ（バリヤースクリュー）は、直径2.5インチ（63.5mm）及び24/1の長さ/直径（L/D）比を有する。溶融温度及びフロストライン高さ（FLH）は、それぞれ、420～440°F（215～227℃）及び15～18インチ（0.381～0.457m）の範囲にある。ブロンフィルム気泡は、空気冷却される。このラインで調製されたブロンフィルムの典型的なブローアップ比（BUR）は、2/1～4/1である。35ミル（0.889mm）の間隙を有する環状ダイが、これらの実験で使用された。この例のフィルムは、BUR照準点2.5：1及びフィルム厚み照準点1.0ミル（25.4ミクロン）を使用して調製された。フィルム特性が上述のように測定され、表4に報告される。

【0111】

【表 4】

表4
単層フィルムの特徴

比較及び本発明の組成物の物理特性:		
	Exceed 1015	EX1
ダイ 間隙 (ミル)	35	35
膜 ゲージ (ミル)	1	1
落槍衝撃強さ (g/ミル)	913	995
引裂強度 MD (g/ミル)	220	231
引裂強度 TD (g/ミル)	333	395
耐破壊性 (J/mm)	75	103
比較及び本発明の組成物の加工性:		
電流 (A)	46	38
押出機 圧力 (psi)	4583	3883
生産 (lbs/hr)	100	100

【0112】

NOVA Chemicals Corporationから市販のHDPE樹脂SC LAIR（登録商標）19Cを同様に使用するHDPE層を保持しながら、比較のZNVLDPE（SC LAIR（登録商標）FP112-A）及び本発明のシングルサイト触媒による（SSC）VLDPE EX2、及び本発明のSSCVLDPE EX3で、3層共押出しフィルム（HDPE/HDPE/VLDPE）を製造した。比較及び本発明の

【0113】

3層フィルム膜構造は、層A-B-Cとして記載でき、そこでは、内層B（「コア」層）が、2つの外側の「スキン」層AとCとの間にはさまれている。多くの多層フィルムでは、良好なシール強度を提供してここではシーラント層と呼ばれる樹脂から、スキン層の1つ（又は両方）が製造される。

【0114】

当該フィルムは、Brampton Engineering of Brampton, Ontario, Canada製の3層共押出しフィルムラインで製造された。押出しブロンフィルム法は、多層プラスチックフィルムの調製用で周知の方法である。当該方法は、加熱し溶融しそして溶融プラスチックを運ぶ複数の押出機を用い、それらを環状ダイ中の複数チャンネルを通す。典型的な押出し温度は、330～500°F、特に350～460°Fである。この多層ブロンフィルムラインは、約100ポンド/時間（45.4kg/h）の標準生産を有する。スクリュースピードは、30～50RPMの範囲にある。ストレートフィード押出機スクリュースは、直径1.5インチ（38.1mm）及び24/1の長さ/直径（L/D）比を有する。フロストライン高さ（FLH）は約19インチ（0.483m）である。ブロンフィルム気泡が空気冷却される。このラインで調製されたブロンフィルムの典型的なブローアップ比（BUR）は、1.5/1～4/1である。間隙100ミル（2.54mm）を有する環状ダイが、これらの実験で使用された。これらの例の3層フィルムが、BUR照準点2.5：1及び合計フィルム厚み照準点2.1

ミル（53．3ミクロン）を使用して調製された。各々の層は、合計構造の3分の1を含む。

【0115】

層A及び層Bは、約0．95g／10分のメルトインデックス（ I_2 ）及び約0．958g／ccの密度を有する従来の高密度ポリエチレンホモポリマーであり（NOVA Chemicals CorporationによってSCLAIR（登録商標）19Cで販売）、これらの例ではHDPEと呼ばれる。層C（表5）は、表5に示すポリマー／ポリマーブレンドから製造された。

【0116】

【表5】

10

表5
3層構造の密封特性の評価

		層A	層B	層C
	層の比(wt %)	33.3	33.4	33.3
比較例フィルム1	材料	HDPE	HDPE	SCLAIR(登録商標) FP112-A
比較例フィルム2	材料	HDPE	HDPE	EX 2
比較例フィルム3	材料	HDPE	HDPE	EX 3

20

【0117】

【表6】

表6
3層構造のヒートシールデータ

	比較例フィルム1	比較例フィルム2	比較例フィルム3
シール温度(°C)	力(N)	力(N)	力(N)
80	0.3	0.2	3.3
85	1.2	5.2	6.62
90	9.6	9.00	9.8
95	12.3	12.4	12.20
100	13.40	13.90	14.72
110	14.14	14.30	15.10

30

40

【0118】

【表 7】

表7
3層構造のSIT

	比較例フィルム1	比較例フィルム2	比較例フィルム3
SIT (°C)	87	84	82

【0119】

【表 8】

表8
3層構造の熱間粘着性データ

	比較例フィルム1	比較例フィルム2	比較例フィルム3
シール温度(°C)	平均の力 (N)	平均の力 (N)	平均の力 (N)
75	0.43	0.38	0.42
80	0.51	0.43	0.57
90	1.81	2.37	1.82
95	3.37	4.89	3.39
100	4.65	9.29	5.71
105	5.62	11.35	8.92
110	5.21	11.27	8.85

【0120】

本発明の例2及び例3のシール開始温度は、市販のSCLAIR（登録商標）FP112-Aよりも約3-5℃低く、一方で、110℃で14-15Nという同様の全体シール強度を実現している。

【0121】

熱間粘着性強度は、ホットな二層フィルムシールを分離するのに要求される、ニュートンで測定した力である。約110℃の温度で、本発明のエチレンコポリマーの実施例2及び実施例3は、SCLAIR（登録商標）FP112-Aとして市販の従来のZ-N樹脂と比べて約70%超～約120%高いピーク熱間粘着性強度を示す。高い熱間粘着性強度は、例えば、製袋包装及びシール用途で望ましく、そこでは、包装内容物がバック中に落下し、一方で、シールは依然としてホットである。当該内容物は重いことがありハイスピードで包装されるために、シールは依然としてホットであるが高い荷重速度でのある負荷に耐え得るように、高い熱間粘着性強度が望ましい。

【0122】

本発明は、それらの特定の形態のある詳細を参照して記載された。そのような詳細は、それらが添付の特許請求の範囲に含まれる範囲で及びそれらの限りにおいてを除いて、本発明の範囲を限定するとみなされることを意図しない。

【0123】

産業上の利用可能性

本開示は、エチレンコポリマー、コポリマー組成物及びその製造方法及び使用方法に関する。

本発明に関連して、以下の内容を更に開示する。

[1]

以下を有するエチレンコポリマー：

- a) 約 0.890 ～ 約 0.915 g / cm³ の密度、
- b) 約 2.2 ～ 約 4.5 の分子量分布 M_w / M_n 、
- c) 2 より大きい分子量分布 M_z / M_w 、ただし、 M_z / M_w が 3 より大きい時は、当該コポリマーは、標準～フラットなコモノマー分布を更に有する、
- d) 約 55 ～ 約 98 の C D B I₅₀、及び
- e) D S C 測定での単一のピーク。

[2]

以下を有するエチレンコポリマー：

- a) 約 0.890 ～ 約 0.915 g / cm³ の密度、
- b) 約 2.2 ～ 約 4.5 の分子量分布 M_w / M_n 、
- c) 約 2 ～ 約 3 の分子量分布 M_z / M_w 、
- d) 約 55 ～ 約 98 の C D B I₅₀、及び
- e) D S C 測定での単一のピーク。

10

[3]

以下を有するエチレンコポリマー：

- a) 約 0.890 ～ 約 0.915 g / cm³ の密度、
- b) 約 2.2 ～ 約 4.5 の分子量分布 M_w / M_n 、
- c) 3 より大きい分子量分布 M_z / M_w
- d) 標準～フラットなコモノマー分布、
- e) 約 55 ～ 約 98 の C D B I₅₀、及び
- f) D S C 測定での単一のピーク。

20

[4]

逆のコモノマー分布を更に示す、[1] - [2] のいずれか 1 項のエチレンコポリマー。

[5]

メルトインデックス I_2 が約 0.25 ～ 約 20 g / 10 分である、[1] - [4] のいずれか 1 項のエチレンコポリマー。

[6]

メルトインデックス I_2 が約 0.25 ～ 約 10 g / 10 分である、[1] - [4] のいずれか 1 項のエチレンコポリマー。

30

[7]

メルトインデックス I_2 が約 10 ～ 約 20 g / 10 分である、[1] - [4] のいずれか 1 項のエチレンコポリマー。

[8]

メルトインデックス I_2 が約 0.4 ～ 約 10 g / 10 分である、[1] - [4] のいずれか 1 項のエチレンコポリマー。

[9]

メルトインデックス I_2 が約 0.4 ～ 約 2 g / 10 分である、[1] - [4] のいずれか 1 項のエチレンコポリマー。

40

[10]

M_w / M_n が約 2.6 ～ 約 4.5 である、[1] - [9] のいずれか 1 項のエチレンコポリマー。

[11]

M_w / M_n が約 3.5 ～ 約 4.3 である、[1] - [9] のいずれか 1 項のエチレンコポリマー。

[12]

M_w / M_n が約 2.6 ～ 約 4.3 である、[1] - [9] のいずれか 1 項のエチレンコポリマー。

50

- [1 3]
 M_z/M_w が約 2.0 ～ 約 2.5 である、[1] - [2] 又は [4] - [1 2] のいずれか 1 項のエチレンコポリマー。
- [1 4]
 M_z/M_w が約 2.5 ～ 約 2.8 である、[1] - [2] 又は [4] - [1 2] のいずれか 1 項のエチレンコポリマー。
- [1 5]
 M_z/M_w が約 2.5 ～ 約 3 である、[1] - [2] 又は [4] - [1 2] のいずれか 1 項のエチレンコポリマー。
- [1 6]
 M_z/M_w が約 2.1 ～ 約 2.8 である、[1] - [2] 又は [4] - [1 2] のいずれか 1 項のエチレンコポリマー。
- [1 7]
 M_z/M_w が 3 ～ 約 6 である、[1]、[3] 又は [5] - [1 2] のいずれか 1 項のエチレンコポリマー。
- [1 8]
 M_z/M_w が 3 ～ 約 5 である、[1]、[3] 又は [5] - [1 2] のいずれか 1 項のエチレンコポリマー。
- [1 9]
 M_z/M_w が 3 ～ 約 4 である、[1]、[3] 又は [5] - [1 2] のいずれか 1 項のエチレンコポリマー。
- [2 0]
 M_z/M_w が 3 ～ 約 3.5 である、[1]、[3] 又は [5] - [1 2] のいずれか 1 項のエチレンコポリマー。
- [2 1]
 コポリマーの D S C 測定が、ショルダーを持つ単一のピークを示す、[1] - [2 0] のいずれか 1 項のエチレンコポリマー。
- [2 2]
 コポリマーの G P C トレースがバイモダルである、[1] - [2 1] のいずれか 1 項のエチレンコポリマー。
- [2 3]
 コポリマーの G P C トレースがバイモダルであり、2 個のピークが谷によって分離している、[1] - [2 1] のいずれか 1 項のエチレンコポリマー。
- [2 4]
 コポリマーの G P C トレースがバイモダルであるが、2 個のピークは、識別可能な一方で、容易にデコンボリューションされない、[1] - [2 1] のいずれか 1 項のエチレンコポリマー。
- [2 5]
 $CDBI_{50}$ が約 65 ～ 約 95 である、[1] - [2 4] のいずれか 1 項のエチレンコポリマー。
- [2 6]
 $CDBI_{50}$ が 70 ～ 約 85 である、[1] - [2 4] のいずれか 1 項のエチレンコポリマー。
- [2 7]
 $CDBI_{50}$ が 75 より大きく約 98 までである、[1] - [2 4] のいずれか 1 項のエチレンコポリマー。
- [2 8]
 $CDBI_{50}$ が 55 ～ 約 70 である、[1] - [2 4] のいずれか 1 項のエチレンコポリマー。
- [2 9]

10

20

30

40

50

C D B I₅₀ が 70 ～ 約 98 である、[1] — [24] のいずれか 1 項のエチレンコポリマー。

[30]

190℃での G' at G'' (500 Pa) が 40 Pa 未満である、[1] — [29] のいずれか 1 項のエチレンコポリマー。

[31]

190℃での G' at G'' (500 Pa) が 35 Pa 未満である、[1] — [29] のいずれか 1 項のエチレンコポリマー。

[32]

190℃での G' at G'' (500 Pa) が 30 Pa 未満である、[1] — [29] のいずれか 1 項のエチレンコポリマー。

10

[33]

190℃での G' at G'' (500 Pa) が約 20 Pa ～ 約 40 Pa である、[1] — [29] のいずれか 1 項のエチレンコポリマー。

[34]

190℃での G' at G'' (500 Pa) が約 20 Pa ～ 約 35 Pa である、[1] — [29] のいずれか 1 項のエチレンコポリマー。

[35]

連続重合プロセスでエチレン及び 1 つ以上の C₃₋₁₂ アルファオレフィンモノマーから製造される、[1] — [34] のいずれか 1 項のエチレンコポリマー。

20

[36]

連続溶液重合プロセスが少なくとも 2 つの重合反応器を含む、[35] のエチレンコポリマー。

[37]

少なくとも 1 つのシングルサイト触媒を使用する重合プロセスでエチレン及び 1 つ以上の C₃₋₁₂ アルファオレフィンモノマーから製造される、[35] 又は [36] のエチレンコポリマー。

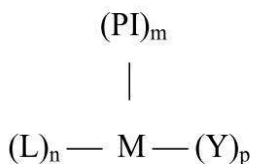
[38]

シングルサイト触媒が以下の式の触媒から選択される、[37] のエチレンコポリマー

30

：

【化 3】



ここで、M は、第 4 族金属；

PI は、ホスフィンイミンリガンド；

L は、シクロペンタジエニル型リガンドから成る群から選択されるモノアニオン性リガンド；

40

Y は、活性化可能なリガンド；

m は、1 又は 2；

n は、0 又は 1；及び

p は整数であり、m + n + p の合計は、M の原子価状態に等しい。

[39]

連続溶液重合プロセスが、

約 100℃～約 140℃未満の平均反応器温度を有する第 1 の攪拌槽重合反応器、及び

第 1 の反応器の平均反応器温度より少なくとも約 20℃大きい平均温度を有する第 2 の

50

攪拌槽反応器、

を含む、[35]－[38]のいずれか1項のエチレンコポリマー。

[40]

第1の攪拌槽重合反応器が約120℃～約138℃未満の平均反応器温度を有する、[39]のエチレンコポリマー。

[41]

第1の攪拌槽重合反応器が約130℃～約137℃未満の平均反応器温度を有する、[39]のエチレンコポリマー。

[42]

シングルサイト触媒が第1の反応器中にある、[37]－[41]のいずれか1項のエチレンコポリマー。

[43]

[1]－[42]のいずれか1項のエチレンコポリマーを含むポリマー組成物。

[44]

1つ以上のLDPE、LLDPE、HDPE、VLDPE、又はULDPEとブレンドされた[1]－[43]のいずれか1項のエチレンコポリマーを含むブレンドポリマー組成物。

[45]

[43]－[44]のいずれか1項のポリマー組成物を含む、単層フィルム。

[46]

[43]－[44]のいずれか1項のポリマー組成物を含む少なくとも1つの層を含有する、多層フィルム。

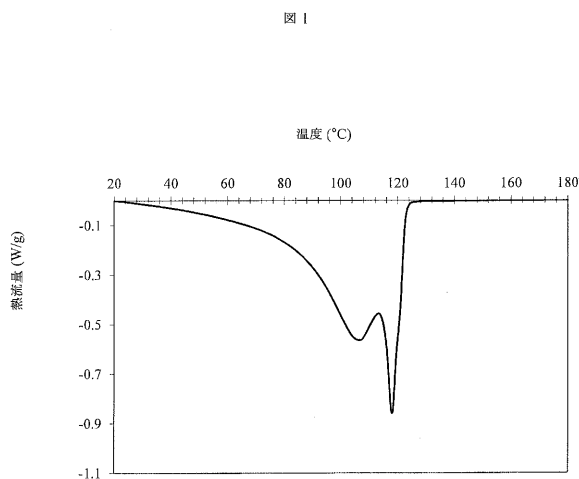
[47]

[43]－[46]のいずれか1項のポリマー組成物を含む包装物品。

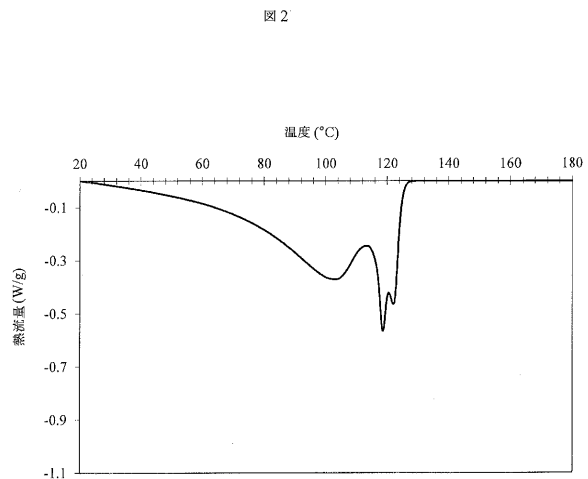
10

20

【図1】

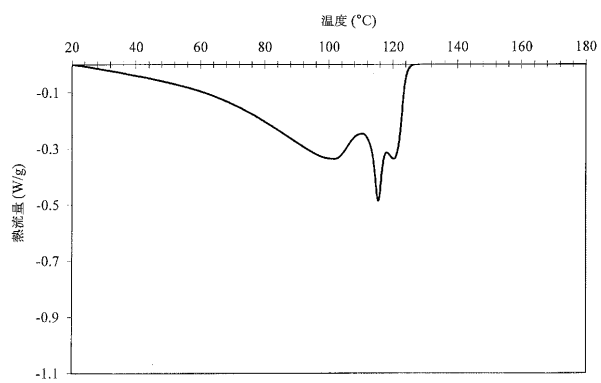


【図2】



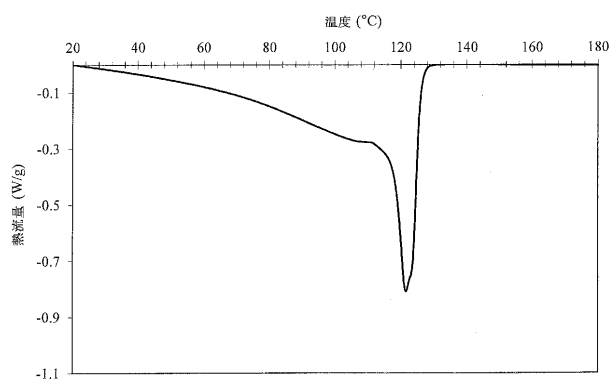
【図 3】

図 3



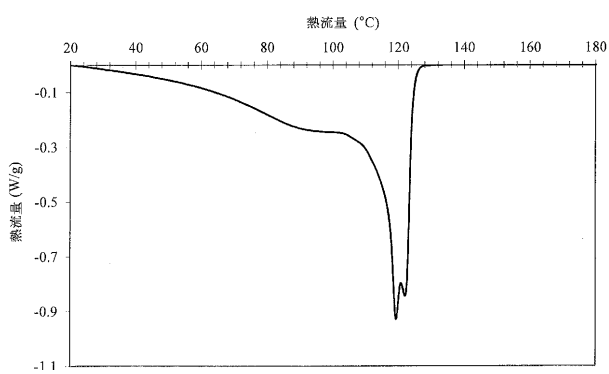
【図 4】

図 4



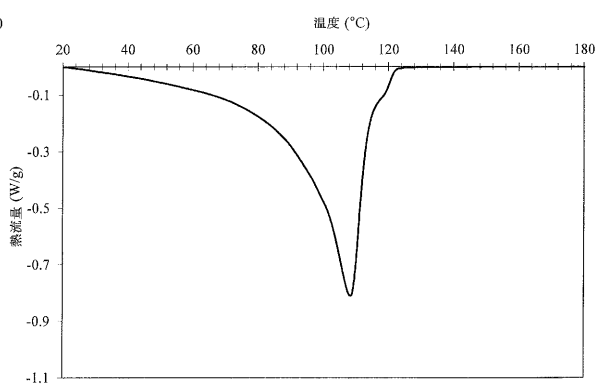
【図 5】

図 5



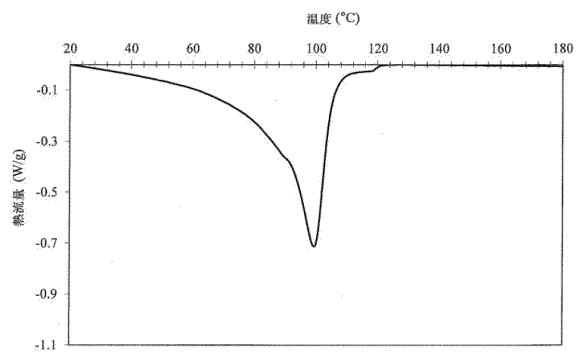
【図 6】

図 6



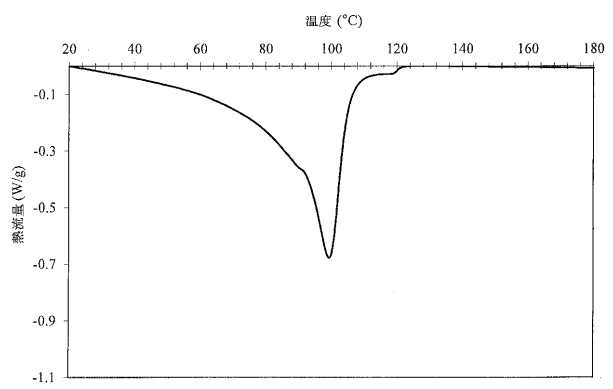
【図 7】

図 7



【図 8】

図 8



フロントページの続き

(72)発明者 ドビン、クリストファー

カナダ国、アルバータ、カルガリー、ロッキー リッジ ランディング エヌダブリュ 187

(72)発明者 サロモンズ、スティーブン

カナダ国、アルバータ、カルガリー、クランリッジ クレセント エスイー 43

審査官 三原 健治

(56)参考文献 特表2002-523531 (JP, A)

特表2014-505155 (JP, A)

特表平07-502220 (JP, A)

特表2007-502881 (JP, A)

特開平11-198311 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F