

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7645259号
(P7645259)

(45)発行日 令和7年3月13日(2025.3.13)

(24)登録日 令和7年3月5日(2025.3.5)

(51)国際特許分類	F I
B 3 2 B 27/32 (2006.01)	B 3 2 B 27/32 E
C 0 8 L 23/04 (2006.01)	C 0 8 L 23/04
C 0 8 K 5/098(2006.01)	C 0 8 K 5/098
C 0 8 F 10/02 (2006.01)	C 0 8 F 10/02

請求項の数 10 (全44頁)

(21)出願番号	特願2022-531355(P2022-531355)	(73)特許権者	502141050
(86)(22)出願日	令和2年11月11日(2020.11.11)		ダウ グローバル テクノロジーズ エル
(65)公表番号	特表2023-505965(P2023-505965 A)		エルシー
(43)公表日	令和5年2月14日(2023.2.14)		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/US2020/059925		, ミッドランド, エイチ エイチ ダウ
(87)国際公開番号	WO2021/118739	(74)代理人	100092783
(87)国際公開日	令和3年6月17日(2021.6.17)		弁理士 小林 浩
審査請求日	令和5年11月1日(2023.11.1)	(74)代理人	100095360
(31)優先権主張番号	62/945,973		弁理士 片山 英二
(32)優先日	令和1年12月10日(2019.12.10)	(74)代理人	100120134
(33)優先権主張国・地域又は機関	米国(US)		弁理士 大森 規雄
		(72)発明者	ハウスマン、カールハインツ
			スイス連邦 ホルゲン 8 8 1 0 バッハ
			トーベルシュトラーセ 3

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 配向ポリエチレンフィルムおよびそれを含む物品

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

二軸配向多層ポリエチレンフィルムであって、

(1)

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

(i) 0.935 ~ 0.947 g / cm³の範囲の密度および0.1 g / 10分未満のメルトインデックス(I2)を有する、25 ~ 37重量パーセントの第1のポリエチレン画分と、

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

(b) 前記ポリエチレン系組成物の総重量に基づいて、20 ~ 5000 ppmの核剤と、を含む、ポリエチレン系組成物を含む、少なくとも1つの層を含み、前記核剤が、1, 2 - シクロヘキサジカルボン酸のカルシウム塩またはナトリウム 4 - [(4 - クロロベンゾイル)アミノ]ベンゾエートを含み、

前記ポリエチレン組成物が、¹³C NMRを使用して測定した場合、1,000個の炭素原子あたり0.10未満の分岐を有し、前記ポリエチレン系組成物の密度が、少なくとも0.965 g / cm³であり、前記ポリエチレン系組成物のメルトインデックス(I2)が、0.5 ~ 1.0 g / 10分である、二軸配向多層ポリエチレンフィルム。

【請求項2】

10

20

前記フィルムが、2 : 1 ~ 9 : 1の延伸比で機械方向に、および2 : 1 ~ 11 : 1の延伸比で横断方向に配向される、請求項1に記載のフィルム。

【請求項3】

第2のポリエチレン組成物をさらに含み、前記第2のポリエチレン組成物が、結晶化溶出分別によって測定されたモノマー分布において、可溶性画分を除いて少なくとも2つの局所ピークを示し、前記ピークのうちの1つが、40 ~ 95である、請求項1または請求項2に記載のフィルム。

【請求項4】

前記ポリエチレン系組成物を含む層が、前記第2のポリエチレン組成物をさらに含む、請求項3に記載のフィルム。

【請求項5】

全体の密度が、0.931 ~ 0.975 g / cm³である、請求項1 ~ 4のいずれか一項に記載のフィルム。

【請求項6】

一軸配向多層ポリエチレンフィルムであって、

(1)

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

(i) 0.935 ~ 0.947 g / cm³の範囲の密度および0.1 g / 10分未満のメルトインデックス(I2)を有する、25 ~ 37重量パーセントの第1のポリエチレン画分と、

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

(b) 前記ポリエチレン系組成物の総重量に基づいて、20 ~ 5000 ppmの核剤と、を含む、ポリエチレン系組成物を含む、少なくとも1つの層を含み、前記核剤が、1, 2 - シクロヘキサジカルボン酸のカルシウム塩またはナトリウム4 - [(4 - クロロベンゾイル) アミノ] ベンゾエートを含み、

前記ポリエチレン組成物が、¹³C NMRを使用して測定した場合、1,000個の炭素原子あたり0.10未満の分岐を有し、前記ポリエチレン系組成物の密度が、少なくとも0.965 g / cm³であり、前記ポリエチレン系組成物のメルトインデックス(I2)が、0.5 ~ 1.0 g / 10分である、一軸配向多層ポリエチレンフィルム。

【請求項7】

前記フィルムが、4 : 1 ~ 20 : 1の延伸比で機械方向に配向される、請求項6に記載のフィルム。

【請求項8】

第2のポリエチレン組成物をさらに含み、前記第2のポリエチレン組成物が、結晶化溶出分別によって測定されたモノマー分布において、可溶性画分を除いて少なくとも2つの局所ピークを示し、前記ピークのうちの1つが、40 ~ 95である、請求項6または請求項7に記載のフィルム。

【請求項9】

前記ポリエチレン系組成物を含む前記層が、前記第2のポリエチレン組成物をさらに含む、請求項8に記載のフィルム。

【請求項10】

請求項1 ~ 9のいずれか一項に記載のフィルムを含む、物品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、配向多層ポリエチレンフィルム、そのようなフィルムを含む積層体、ならびにかかるフィルムおよび積層体を含む物品に関する。

【背景技術】

10

20

30

40

50

【 0 0 0 2 】

包装廃棄物の削減およびフレキシブル包装の持続可能性向上に対する世界的な関心が高まるにつれて、フレキシブル包装の持続可能性を高め得る材料および技術を開発するための取り組みがますます増えている。フレキシブル包装フィルム構造は、多くの場合、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンビニルアルコール、ポリエチレンテレフタレート、ポリアミドなどを含む複数の種類のポリマー材料から形成されている。このような材料は、通常、単一の材料タイプでは到達できない特性のバランスを達成するために組み合わせられる。しかしながら、これらの材料は異種であるため、最終的な包装は、通常、リサイクルすることが容易ではない。したがって、リサイクル可能なプロファイルを改善するために、単一構成要素構造（例えば、すべてのポリエチレン構造）への動きもある。例えば、すべてのポリエチレン構造の場合、リサイクル可能性を向上させながら、異なるポリマー材料から形成されたときにこれらの構造に期待される性能レベルを維持するために、ある特定の性能測定基準（例えば、機械的特性）を強化する必要がある。したがって、他の材料タイプと比較したポリエチレンの性能の欠陥を埋めるために、新しい樹脂および加工技術が必要になる。

10

【 0 0 0 3 】

加工側のそのような比較的新しい材料技術のうちの1つは、二軸配向ポリエチレン（B O P E）フィルムである。かかるB O P Eフィルムは、鋳造押出によって形成され、次いで機械方向（M D）に配向され、続いてテンタフレームで横方向（T D）に配向される。あるいは、このプロセスはまた、同時に実行され得る。ポリエチレンの分子構造、微細構造、および結晶化速度論のために、従来のポリエチレンを二軸配向することは、しばしば困難である。

20

【 0 0 0 4 】

二軸配向ポリエチレンフィルムへの良好なプロセス可能性を有する新しいポリエチレン系組成物、ならびに所望のおよび/または改善された特性を有する新しい二軸配向ポリエチレンフィルムを有することが望ましいであろう。一軸配向（例えば、機械方向配向）ポリエチレンフィルムへの良好なプロセス可能性を有する新しいポリエチレン系組成物、ならびに所望のおよび/または改善された特性を有する新しい一軸配向ポリエチレンフィルムを有することも望ましいであろう。

【 発明の概要 】

30

【 0 0 0 5 】

本発明は、二軸配向多層ポリエチレンフィルム、ならびに所望のおよび/または改善された特性を有する二軸配向多層ポリエチレンフィルムに加工するのに適したポリエチレン系組成物を提供する。かかるポリエチレン系組成物は、いくつかの実施形態では、フィルムを延伸するための操作ウィンドウを有利に拡大して、二軸配向ポリエチレンフィルムを提供することができる。例えば、二軸配向の操作ウィンドウを拡大することにより、より高密度のポリエチレンを配向させることができ、改善されたフィルムの剛性をもたらすことができる。他の利点には、フィルムのより良い変換および印刷適性、改善された光学（例えば、より高い透明度およびより低いヘイズ）、金属化された二軸配向ポリエチレンフィルムの改善されたバリア性能、およびより大きく、より広いテンタフレームでの改善された処理可能性が含まれ得るが、これらに限定されない。本発明はまた、一軸配向（例えば、機械方向配向）の多層ポリエチレンフィルム、ならびに所望のおよび/または改善された特性を有する一軸配向多層ポリエチレンフィルムへの加工に適したポリエチレン系組成物も提供する。

40

【 0 0 0 6 】

一態様では、二軸配向多層ポリエチレンフィルムは、

(1)

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

(i) $0.935 \sim 0.947 \text{ g/cm}^3$ の範囲の密度および 0.1 g/10分

50

未満のメルトインデックス (I_2) を有する、25 ~ 37 重量パーセントの第1のポリエチレン画分と、

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

(b) ポリエチレン系組成物の総重量に基づいて、20 ~ 5000 ppm の核剤と、を含む、ポリエチレン系組成物を含む、少なくとも1つの層を含み、核剤は、1, 2 - シクロヘキサジカルボン酸のカルシウム塩またはナトリウム 4 - [(4 - クロロベンゾイル) アミノ] ベンゾエートを含み、

ポリエチレン組成物は、 ^{13}C NMR を使用して測定した場合、1, 000 個の炭素原子あたり 0 . 10 未満の分岐を有し、ポリエチレン系組成物の密度は、少なくとも 0 . 965 g / cm³ であり、ポリエチレン系組成物のメルトインデックス (I_2) は、0 . 5 ~ 10 g / 10 分である。

【0007】

別の態様では、本発明は、食品包装などの物品に関する。一態様では、物品は、本明細書に開示される二軸配向多層ポリエチレンフィルムの中のいずれかを含む。

【0008】

別の態様では、本発明は、積層体およびかかる積層体から形成された物品に関する。いくつかの実施形態では、積層体は、ポリエチレン系シーラントフィルム、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレン、またはポリアミドを含む第1のフィルムと、本明細書に開示される実施形態の中のいずれかによる配向多層ポリエチレンフィルムと、を含み、第1のフィルムは、多層ポリエチレンフィルムに積層されている。一態様では、物品は、本明細書に開示される積層体の中のいずれかを含む。

【0009】

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

【発明を実施するための形態】

【0010】

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

【0011】

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

【0012】

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

【0013】

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

【0014】

本明細書で使用される場合、「インターポリマー」という用語は、少なくとも2種類の異なるモノマーの重合によって調製されるポリマーを指す。したがって、インターポリマーという総称は、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用いられる）、および3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。

【0015】

本明細書で使用される場合、「オレフィン系ポリマー」または「ポリオレフィン」と

10

20

30

40

50

いう用語は、重合形態で（ポリマーの重量を基準とする）過半量のオレフィンモノマー、例えば、エチレンまたはプロピレンを含み、かつ任意で1つ以上のコモノマーを含み得るポリマーを指す。

【0016】

本明細書で使用される場合、「エチレン/ α -オレフィンインターポリマー」という用語は、重合形態で、過半量（ > 50 モル%）のエチレンモノマーに由来する単位と、残りの1つ以上の α -オレフィンに由来する単位とを含むインターポリマーを指す。エチレン/ α -オレフィンインターポリマーの形成に使用される典型的な α -オレフィン、 $C_3 \sim C_{10}$ アルケンである。

【0017】

本明細書で使用される場合、「エチレン/ α -オレフィンコポリマー」という用語は、重合形態で、2種類のみモノマーとして、過半量（ > 50 モル%）のエチレンモノマーと、 α -オレフィンとを含むコポリマーを指す。

【0018】

本明細書で使用される場合、「 α -オレフィン」という用語は、一位またはアルファ（ α ）位に二重結合を有するアルケンを指す。

【0019】

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

【0020】

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

【0021】

「LLDPE」という用語は、伝統的なチーグラ-ナッタ触媒系およびクロム系触媒、ならびにモノ-またはビス-シクロペンタジエニル触媒（典型的にはメタロセンと称される）および束縛構造触媒、ホスフィン（phosphinimine）および多価アリールオキシエーテル触媒（典型的にはビスフェニルフェノキシと称される）を含むが、これらに限定されないシングルサイト触媒を使用して作製される両方の樹脂を含み、かつ直鎖状、実質的に直鎖状、または不均質なポリエチレンコポリマーまたはホモポリマーを含む。LLDPEは、LDPEほど長くない鎖分岐を含有し、米国特許第5,272,236号、米国特許第5,278,272号、米国特許第5,582,923号、および米国特許第5,733,155号でさらに定義される実質的に直鎖状エチレンポリマー、米国特許第3,645,992号にあるものなどの均一に分岐した直鎖状エチレンポリマー組成物、米国特許第4,076,698号に開示されるプロセスに従って調製されたものなどの不均一に分岐したエチレンポリマー、ならびに/ α または（US 3,914,342またはUS 5,854,045に開示されるものなどの）それらのブレンドを含む。LLDPEは、当該技術分野において既知である任意の種類の実験室または反応器構成を

10

20

30

40

50

使用して、気相、液相、もしくはスラリー重合、またはそれらの任意の組み合わせにより作製され得る。

【0022】

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

10

【0023】

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

【0024】

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

20

【0025】

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

30

【0026】

「含む（comprising）」、「含む（including）」、「有する（having）」という用語、およびそれらの派生語は、任意の追加の構成要素、工程、または手順の存在を、それらが具体的に開示されているか否かにかかわらず、除外することを意図するものではない。いかなる疑念も避けるために、「含む（comprising）」という用語の使用を通して特許請求されるすべての組成物は、別段矛盾する記述がない限り、ポリマー性かまたは別のものであるかにかかわらず、いかなる追加の添加剤、アジュバント、または化合物も含み得る。対照的に、「から本質的になる」という用語は、操作性に必須ではないものを除き、任意の以降の記述の範囲から任意の他の構成要素、工程、または手順を除外する。「からなる」という用語は、具体的に規定または列挙されていない任意の構成要素、工程、または手順を除外する。

40

【0027】

本発明は、一般に、配向多層ポリエチレンフィルムに関する。いくつかの実施形態では、かかるフィルムは、二軸配向される。そのようなフィルムは、いくつかの実施形態で

50

は、テンタフレームを使用して二軸配向されている。いくつかの実施形態では、かかるフィルムは、機械方向に一軸配向される。配向多層ポリエチレンフィルムは、フィルムを延伸するための操作ウィンドウを有利に拡大することができるポリエチレン系組成物を少なくとも1つの層で利用する。例えば、二軸配向の操作ウィンドウを拡大することにより、より高密度のポリエチレンを配向させることができ、改善されたフィルムの剛性をもたらすことができる。配向多層ポリエチレンフィルムは、いくつかの実施形態では、包装用途で使用することができる。

【0028】

一態様では、二軸配向多層ポリエチレンフィルムは、

(1)

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

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

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

(b) ポリエチレン系組成物の総重量に基づいて、20~5000ppmの核剤と、を含む、ポリエチレン系組成物を含む、少なくとも1つの層を含み、核剤は、1,2-シクロヘキサジカルボン酸のカルシウム塩またはナトリウム4-[(4-クロロベンゾイル) アミノ] ベンゾエートを含み、

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

【0029】

別の態様では、二軸配向多層ポリエチレンフィルムは、

(1)

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

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

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

(b) ポリエチレン系組成物の総重量に基づいて、20~5000ppmの核剤と、を含む、ポリエチレン系組成物を含む、少なくとも1つの層を含み、核剤は、ナトリウム4-[(4-クロロベンゾイル) アミノ] ベンゾエートを含み、

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

【0030】

別の態様では、二軸配向多層ポリエチレンフィルムは、

(1)

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

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

10

20

30

40

50

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

(b) ポリエチレン系組成物の総重量に基づいて、20 ~ 5000 ppmの核剤と、を含む、ポリエチレン系組成物を含む、少なくとも1つの層を含み、核剤は、1, 2-シクロヘキサジカルボン酸のカルシウム塩を含み、

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

【0031】

いくつかの実施形態では、ポリエチレン系組成物は、ポリエチレン系組成物の総重量に基づいて、20 ~ 2000 ppmの核剤を含む。

【0032】

いくつかの実施形態では、二軸配向フィルムは、2 : 1 ~ 9 : 1の延伸比で機械方向に、および2 : 1 ~ 11 : 1の延伸比で横断方向に配向される。いくつかの実施形態では、二軸配向フィルムは、2 : 1 ~ 6 : 1の延伸比で機械方向に、および2 : 1 ~ 9 : 1の延伸比で横断方向に配向される。いくつかの実施形態では、二軸配向フィルムは、4 : 1 ~ 6 : 1の延伸比で機械方向に、および6 : 1 ~ 9 : 1の延伸比で横断方向に配向される。

【0033】

いくつかの実施形態では、二軸配向多層ポリエチレンフィルムは、第2のポリエチレン組成物をさらに含み、第2のポリエチレン組成物は、結晶化溶出分別によって測定されたモノマー分布において、可溶性画分を除いて少なくとも2つの局所ピークを示し、ピークのうちの1つは、40 ~ 95 である。いくつかの実施形態では、第2のポリエチレン組成物は、結晶化溶出分別によって測定されたモノマー分布において、可溶性画分を除いて少なくとも2つの局所ピークを示し、ピークのうちの1つは、40 ~ 90 である。いくつかの実施形態では、第2のポリエチレン組成物は、結晶化溶出分別によって測定されたモノマー分布において、可溶性画分を除いて少なくとも2つの局所ピークを示し、ピークのうちの1つは、40 ~ 87 である。いくつかの実施形態では、第2のポリエチレン組成物は、 $0.928 \sim 0.940\text{ g/cm}^3$ の密度を有する。いくつかの実施形態では、ポリエチレン系組成物を含む層は、第2のポリエチレン組成物をさらに含む。

【0034】

いくつかの実施形態では、二軸配向多層フィルムの全体の密度は、 $0.931 \sim 0.975\text{ g/cm}^3$ である。

【0035】

いくつかの実施形態では、二軸配向多層フィルムは、5 ~ 50ミクロンの厚さを有する。

【0036】

二軸配向多層フィルム、いくつかの実施形態は、ポリアミドまたはエチレンビニルアルコールを含む層をさらに含む。

【0037】

いくつかの実施形態では、二軸配向多層フィルムは、シーラント層である外層をさらに含む。

【0038】

いくつかの実施形態では、二軸配向多層フィルムは、フィルムの外層上に堆積した金属を含む層をさらに含み、金属は、Al、Zn、Au、Ag、Cu、Ni、Cr、Ge、Se、Ti、Sn、Si、Mg、またはそれらの酸化物を含む。

【0039】

別の態様では、本発明は、食品包装などの物品に関する。一態様では、物品は、本明細書に開示される本発明の二軸配向多層ポリエチレンフィルムのうちのいずれかを含む。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 0 】

別の態様では、本発明は、積層体およびそのような積層体から形成された物品に関する。いくつかの実施形態では、積層体は、ポリエチレン系シーラントフィルム、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレン、またはポリアミドを含む第1のフィルムと、本明細書に開示される実施形態のうちのいずれかによる二軸配向多層ポリエチレンフィルムと、を含み、第1のフィルムは、多層ポリエチレンフィルムに積層されている。一態様では、物品は、本明細書に開示される積層体のうちのいずれかを含む。

【 0 0 4 1 】

別の態様では、本発明は、一軸配向多層ポリエチレンフィルムに関し、

(1)

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

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

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

(b) ポリエチレン系組成物の総重量に基づいて、20~5000ppmの核剤と、を含む、ポリエチレン系組成物を含む、少なくとも1つの層を含み、核剤は、1,2-シクロヘキサジカルボン酸のカルシウム塩またはナトリウム4-[(4-クロロベンゾイル) アミノ] ベンゾエートを含み、

ポリエチレン組成物は、 ^{13}C NMRを使用して測定した場合、1,000個の炭素原子あたり0.10未満の分岐を有し、ポリエチレン系組成物の密度は、少なくとも 0.965 g/cm^3 であり、ポリエチレン系組成物のメルトインデックス (I_2) は、 $0.5 \sim 1.0 \text{ g/10分}$ である。いくつかの実施形態では、フィルムは、機械方向に配向される。

【 0 0 4 2 】

別の態様では、本発明は、一軸配向多層ポリエチレンフィルムに関し、

(1)

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

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

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

(b) ポリエチレン系組成物の総重量に基づいて、20~5000ppmの核剤と、を含む、ポリエチレン系組成物を含む、少なくとも1つの層を含み、核剤は、1,2-シクロヘキサジカルボン酸のカルシウム塩を含み、

ポリエチレン組成物は、 ^{13}C NMRを使用して測定した場合、1,000個の炭素原子あたり0.10未満の分岐を有し、ポリエチレン系組成物の密度は、少なくとも 0.965 g/cm^3 であり、ポリエチレン系組成物のメルトインデックス (I_2) は、 $0.5 \sim 1.0 \text{ g/10分}$ である。いくつかの実施形態では、フィルムは、機械方向に配向される。

【 0 0 4 3 】

別の態様では、本発明は、一軸配向多層ポリエチレンフィルムに関し、

(1)

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

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

10

20

30

40

50

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

(b) ポリエチレン系組成物の総重量に基づいて、20 ~ 5000 ppmの核剤と、を含む、ポリエチレン系組成物を含む、少なくとも1つの層を含み、核剤は、ナトリウム4 - [(4 - クロロベンゾイル) アミノ] ベンゾエートを含み、

ポリエチレン組成物は、 ^{13}C NMRを使用して測定した場合、1,000個の炭素原子あたり0.10未満の分岐を有し、ポリエチレン系組成物の密度は、少なくとも 0.965 g/cm^3 であり、ポリエチレン系組成物のメルトインデックス (I_2) は、 $0.5 \sim 10\text{ g/10分}$ である。いくつかの実施形態では、フィルムは、機械方向に配向される。

【0044】

いくつかの実施形態では、一軸配向フィルムは、4 : 1 ~ 20 : 1の延伸比で機械方向に配向される。いくつかの実施形態では、一軸配向フィルムは、4 : 1 ~ 16 : 1の延伸比で機械方向に配向される。いくつかの実施形態では、一軸配向フィルムは、4 : 1 ~ 12 : 1の延伸比で機械方向に配向される。いくつかの実施形態では、一軸配向フィルムは、4 : 1 ~ 10 : 1の延伸比で機械方向に配向される。いくつかの実施形態では、一軸配向フィルムは、4 : 1 ~ 9 : 1の延伸比で機械方向に配向される。

【0045】

いくつかの実施形態では、一軸配向多層ポリエチレンフィルムは、第2のポリエチレン組成物をさらに含み、第2のポリエチレン組成物は、結晶化溶出分別によって測定されたモノマー分布において、可溶性画分を除いて少なくとも2つの局所ピークを示し、ピークのうちの1つは、 $40 \sim 95$ である。いくつかの実施形態では、 $40 \sim 95$ でピークを形成する画分は、結晶化溶出分別によって測定された場合、最大50重量パーセントの組成物である。いくつかの実施形態では、第2のポリエチレン組成物は、結晶化溶出分別によって測定されたモノマー分布において、可溶性画分を除いて少なくとも2つの局所ピークを示し、ピークのうちの1つは、 $40 \sim 90$ である。いくつかの実施形態では、第2のポリエチレン組成物は、結晶化溶出分別によって測定されたモノマー分布において、可溶性画分を除いて少なくとも2つの局所ピークを示し、ピークのうちの1つは、 $40 \sim 87$ である。いくつかの実施形態では、第2のポリエチレン組成物は、 $0.928 \sim 0.940\text{ g/cm}^3$ の密度を有する。いくつかの実施形態では、ポリエチレン系組成物を含む層は、第2のポリエチレン組成物をさらに含む。

【0046】

いくつかの実施形態では、一軸配向多層フィルムの全体の密度は、 $0.931 \sim 0.975\text{ g/cm}^3$ である。

【0047】

いくつかの実施形態では、一軸配向多層フィルムは、5 ~ 50ミクロンの厚さを有する。

【0048】

一軸配向多層フィルム、いくつかの実施形態は、ポリアミドまたはエチレンビニルアルコールを含む層をさらに含む。

【0049】

いくつかの実施形態では、一軸配向多層フィルムは、シーラント層である外層をさらに含む。

【0050】

いくつかの実施形態では、一軸配向多層フィルムは、フィルムの外層上に堆積した金属を含む層をさらに含み、金属は、Al、Zn、Au、Ag、Cu、Ni、Cr、Ge、Se、Ti、Sn、Si、Mg、またはそれらの酸化物を含む。

【0051】

別の態様では、本発明は、食品包装などの物品に関する。一態様では、物品は、本明細書に開示される本発明の一軸配向多層ポリエチレンフィルムのうちのいずれかを含む。

【0052】

10

20

30

40

50

別の態様では、本発明は、積層体およびそのような積層体から形成された物品に関する。いくつかの実施形態では、積層体は、ポリエチレン系シーラントフィルム、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレン、またはポリアミドを含む第1のフィルムと、本明細書に開示される実施形態のうちのいずれかによる一軸配向多層ポリエチレンフィルムと、を含み、第1のフィルムは、多層ポリエチレンフィルムに積層されている。一態様では、物品は、本明細書に開示される積層体のうちのいずれかを含む。

【0053】

ポリエチレン組成物

上記のように、本発明の二軸配向（または一軸配向）多層フィルムは、特定の特性を有するポリエチレン系組成物を含む少なくとも1つの層を含む。本発明の実施形態において使用されたポリエチレン系組成物は、(i) $0.935 \sim 0.947 \text{ g/cm}^3$ の範囲の密度および 0.1 g/10分 未満のメルトインデックス (I_2) を有する、25~37重量パーセントの第1のポリエチレン画分と、(ii) 63~75重量パーセントの第2のポリエチレン画分と、を含む、ポリエチレン組成物を含み、ポリエチレン組成物は、¹³C NMR を使用して測定した場合、1,000個の炭素原子あたり 0.10 未満の分岐を有し、ポリエチレン系組成物の密度は、少なくとも 0.965 g/cm^3 であり、ポリエチレン系組成物のメルトインデックス (I_2) は、 $0.5 \sim 1.0 \text{ g/10分}$ である。

【0054】

いくつかの実施形態では、ポリエチレン系組成物は、 2.5 g/10分 以下のメルトインデックス (I_2) を有する。

【0055】

いくつかの実施形態では、ポリエチレン組成物は、 $0.940 \sim 0.947 \text{ g/cm}^3$ の範囲の密度を有する、25~37重量パーセントの第1のポリエチレン画分と、 0.970 g/cm^3 以上の密度を有する、63~75重量パーセントの第2のポリエチレン画分と、を含む。

【0056】

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

【0057】

一実施形態では、ポリエチレン組成物は、少なくとも 0.965 g/cm^3 の密度を有する。いくつかの実施形態では、ポリエチレン組成物は、少なくとも 0.968 g/cm^3 の密度を有する。ポリエチレン組成物は、いくつかの実施形態では、最大 0.976 g/cm^3 の密度を有する。いくつかの実施形態では、ポリエチレン組成物は、 $0.965 \sim 0.976 \text{ g/cm}^3$ 、例えば、 $0.965 \sim 0.970$ 、または $0.967 \sim 0.969$ 、または $0.965 \sim 0.970 \text{ g/cm}^3$ の範囲の密度を有する。例えば、密度は、 0.965 または 0.967 g/cm^3 の下限 ~ 0.970 、 0.972 、 0.975 、または 0.976 g/cm^3 の上限であり得る。

【0058】

ポリエチレン組成物は、 $0.5 \sim 1.0 \text{ g/10分}$ のメルトインデックス (I_2 または I_2 、 $1.90 / 2.16 \text{ kg}$ で) を有する。例えば、メルトインデックス (I_2 または I_2 、 $1.90 / 2.16 \text{ kg}$ で) は、 0.5 、 0.7 、 0.9 、 1.0 、 1.1 、 1.2 、 1.5 、 2 、 3 、 4 、または 5 g/10分 の下限 ~ 1.5 、 2 、 2.5 、 3 、 4 、 5 、 6 、 7 、 8 、 9 、または 1.0 g/10分 の上限であり得る。いくつかの実施形態では、ポリエチレン組成物は、 $0.5 \sim 5 \text{ g/10分}$ 、または $0.5 \sim 2.5 \text{ g/10分}$ 、または $0.7 \sim 3 \text{ g/10分}$ 、または $1.0 \sim 2.0 \text{ g/10分}$ 、または $1.0 \sim 1.5 \text{ g/10分}$ のメルトインデックス (I_2) を有する。

【0059】

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

10

20

30

40

50

組成物は、10～17のメルトインデックス比(I_{10}/I_2)を有する。ポリエチレン組成物は、いくつかの実施形態では、12～17のメルトインデックス比(I_{10}/I_2)を有する。

【0060】

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

10

【0061】

いくつかの実施形態では、ポリエチレン組成物は、低レベルの非ビニル不飽和を有する。いくつかの実施形態では、ポリエチレン組成物は、 ^1H NMRを使用して測定した場合、100万個の炭素原子あたり25未満の非ビニル不飽和を有する。ポリエチレン組成物は、いくつかの実施形態では、 ^1H NMRを用いて測定した場合、100万個の炭素原子あたり20未満の非ビニル不飽和を有する。

【0062】

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

20

【0063】

一実施形態では、ポリエチレン組成物は、2.0未満、または1.0～2.0、または1.2～1.8、または1.3～1.7のZSVR値を有する。

【0064】

一実施形態では、ポリエチレン組成物は、重量平均分子量対数平均分子量の比(M_w/M_n 、従来のGPCによって測定される)として表すと、8.0～14.0の範囲内の分子量分布を有する。例えば、分子量分布(M_w/M_n)は、下限の8.0、8.5、9.0、または9.5～上限の10.0、11.0、11.5、12.0、12.5、13.0、13.5、または14.0であり得る。いくつかの実施形態では、 M_w/M_n は、10.0～12.0である。

30

【0065】

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

【0066】

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

40

【0067】

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

50

000、425、000、450、000、475、000、500、000、550、000、または600、000 g / モルの上限であり得る。

【0068】

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

【0069】

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

10

【0070】

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

【0071】

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

20

【0072】

第1のポリエチレン画分は、0.935~0.947 g / cm³の密度を有する。いくつかの実施形態では、第1のポリエチレン画分は、0.940~0.947 g / cm³の密度を有する。第1のポリエチレン画分は、0.1 g / 10分未満のメルトインデックス(I₂)を有する。いくつかの実施形態では、第1のポリエチレン画分は、0.01 g / 10分以上のメルトインデックス(I₂)を有する。いくつかの実施形態では、第1のポリエチレン画分は、0.05~0.1 g / 10分のメルトインデックスを有する。いくつかの実施形態では、第1のポリエチレン画分は、¹³C NMRを使用して測定した場合、1,000個の炭素原子あたり0.10未満の分岐を有する。

30

【0073】

いくつかの実施形態では、第2のポリエチレン画分は、0.970 g / cm³の密度を有する。いくつかの実施形態では、第1のポリエチレン画分は、0.940~0.947 g / cm³の密度を有し、第2のポリエチレン画分は、0.970 g / cm³以上の密度を有する。いくつかの実施形態では、第2のポリエチレン画分は、少なくとも100 g / 10分のメルトインデックス(I₂)を有する。いくつかの実施形態では、第2のポリエチレン画分は、少なくとも100 g / 10分および最大10,000 g / 10分以上のメルトインデックス(I₂)を有する。第2のポリエチレン画分は、少なくとも100 g / 10分および最大10,000 g / 10分のメルトインデックス(I₂)を有する。第2のポリエチレン画分は、少なくとも100 g / 10分および最大1,000 g / 10分のメルトインデックス(I₂)を有する。

40

【0074】

いくつかの実施形態では、第2のポリエチレン画分のメルトインデックス(I₂)対第1のポリエチレン画分のメルトインデックス(I₂)の比は、少なくとも1,000である。

【0075】

ポリエチレン組成物は、ポリエチレン組成物の総重量に基づいて、25~37重量パーセントの第1のポリエチレン画分と、63~75重量パーセントの第2のポリエチレン画分と、を含む。いくつかの実施形態では、ポリエチレン組成物は、ポリエチレン組成物

50

の総重量に基づいて、30～37重量パーセントの第1のポリエチレン画分と、63～70重量パーセントの第2のポリエチレン画分と、を含む。

【0076】

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

【0077】

以下の議論は、本発明の実施形態で使用するためのポリエチレン組成物の調製に焦点を合わせている。

【0078】

重合

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

【0079】

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

【0080】

溶液相重合プロセスにおける滞留時間は、2～30分、例えば、10～20分の範囲である。エチレン、溶媒、水素、1つ以上の触媒系、任意で1つ以上の助触媒、および任意で1つ以上のモノマーは、1つ以上の反応器に連続的に供給される。例示的な溶媒には、イソパラフィンが含まれるが、これに限定されない。例えば、そのような溶媒は、ExxonMobil Chemical Co.、Houston, TexasからISOPAR Eの名称で市販されている。次いで、ポリエチレン組成物と溶媒との混合物は、反応器から取り出され、ポリエチレン組成物は、単離される。溶媒は、典型的には溶媒回収ユニット、すなわち熱交換器および気液分離器ドラムを介して回収され、次いで重合システムに再循環される。

【0081】

1つの実施形態では、ポリエチレン組成物は、二重反応器系、例えば、二重ループ反応器系において、溶液重合によって生成することができ、ここで、エチレンは、1つ以上の触媒系の存在下で重合される。いくつかの実施形態では、エチレンのみが、重合される。さらに、1つ以上の共触媒が存在してもよい。別の実施形態では、ポリエチレン組成物は、単一反応器系、例えば、単一ループ反応器系において、エチレンが2つの触媒系の存在下で重合される溶液重合によって生成され得る。いくつかの実施形態では、エチレンのみが、重合される。

【0082】

触媒系

本明細書に記載されるポリエチレン組成物を生成するために使用することができる触媒系の特定の実施形態をここで説明する。本開示の触媒系は、異なる形態で実施されてもよく、本開示に記載される特定の実施形態に限定されると解釈されるべきではないことを

10

20

30

40

50

理解されたい。むしろ、実施形態は、本開示が、徹底的かつ完全となり、また本主題の範囲を当業者に完全に伝えるように提供される。

【0083】

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

10

【0084】

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

【0085】

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

20

30

【0086】

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

【0087】

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

40

【0088】

「 $(C_1 \sim C_{40})$ ヒドロカルビル」という用語は、1～40個の炭素原子の炭化水素ラジカルを意味し、「 $(C_1 \sim C_{40})$ ヒドロカルビレン」という用語は、1～40個の炭素原子の炭化水素ジラジカルを意味し、各炭化水素ラジカルおよび各炭化水素ジラジカルは、芳香族または非芳香族、飽和または不飽和、直鎖または分岐鎖、環式（単環式および多環式、二環式を含む縮合および非縮合多環式、3個以上の炭素原子を含む）または非環式であり、非置換であるか、もしくは1つ以上の R^S によって置換されている。

【0089】

50

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

【0090】

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

【0091】

「(C₆~C₄₀)アリール」という用語は、6~40個の炭素原子の非置換であるか、または置換されている(1つ以上のR^Sによって)単環式、二環式、または三環式の芳香族炭化水素ラジカルを意味し、そのうちの少なくとも6~14個の炭素原子は芳香環炭素原子であり、単環式、二環式または三環式ラジカルは、それぞれ、1個、2個または3個の環を含み、1個の環は芳香族であり、2個または3個の環は、独立して縮合または非縮合であり、2個または3個の環のうちの少なくとも1つは芳香族である。非置換(C₆~C₄₀)アリールの例は、非置換(C₆~C₂₀)アリール、非置換(C₆~C₁₈)アリール、2-(C₁~C₅)アルキル-フェニル、2,4-ビス(C₁~C₅)アルキル-フェニル、フェニル、フルオレニル、テトラヒドロフルオレニル、インダセニル、ヘキサヒドロインダセニル、インデニル、ジヒドロインデニル、ナフチル、テトラヒドロナフチル、およびフェナントレンである。置換(C₆~C₄₀)アリールの例は、置換(C₁~C₂₀)アリール、置換(C₆~C₁₈)アリール、2,4-ビス[(C₂₀)アルキル]-フェニル、ポリフルオロフェニル、ペンタフルオロフェニル、およびフルオレン-9-オン-1-イルである。

【0092】

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

【0093】

(C₁~C₄₀)ヒドロカルビレンの例としては、非置換または置換の(C₆~C₄₀)アリーレン、(C₃~C₄₀)シクロアルキレン、および(C₁~C₄₀)アルキレン(

10

20

30

40

50

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

【0094】

「(C₁ ~ C₄₀) アルキレン」という用語は、非置換であるか、または 1 つ以上の R^S によって置換されている、1 ~ 40 個の炭素原子の、飽和直鎖または分岐鎖のジラジカル (すなわち、ラジカルは、環原子上にはない) を意味する。非置換 (C₁ ~ C₅₀) アルキレンの例は、非置換 (C₁ ~ C₂₀) アルキレンであり、非置換 -CH₂CH₂-、-(CH₂)₃-、-(CH₂)₄-、-(CH₂)₅-、-(CH₂)₆-、-(CH₂)₇-、-(CH₂)₈-、-CH₂C*HCH₃、および -(CH₂)₄C*(H)(CH₃) を含み、「C*」は、二級もしくは三級アルキルラジカルを形成するために水素原子が除去された炭素原子を表す。置換 (C₁ ~ C₅₀) アルキレンの例は、置換 (C₁ ~ C₂₀) アルキレン、-CF₂-、-C(O)-、および -(CH₂)₁₄C(CH₃)₂(CH₂)₅- (すなわち、6, 6 - ジメチル置換ノルマル - 1, 20 - エイコシレン) である。前述のように、2 つの R^S は一緒にして (C₁ ~ C₁₈) アルキレンを形成し得るため、置換 (C₁ ~ C₅₀) アルキレンの例には、1, 2 - ビス(メチレン)シクロペンタン、1, 2 - ビス(メチレン)シクロヘキサン、2, 3 - ビス(メチレン) - 7, 7 - ジメチル - ビシクロ[2.2.1]ヘプタン、および 2, 3 - ビス(メチレン)ビシクロ[2.2.2]オクタンも含まれる。

【0095】

「(C₃ ~ C₄₀) シクロアルキレン」という用語は、非置換であるか、または 1 つ以上の R^S で置換されている、3 ~ 40 個の炭素原子の環式ジラジカル (すなわち、ラジカルが環原子上にある) を意味する。

【0096】

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

【0097】

(C₁ ~ C₄₀) ヘテロヒドロカルビルは、非置換もしくは置換 (C₁ ~ C₄₀) ヘテ

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

10

【0098】

「(C₄~C₄₀)ヘテロアリアル」という用語は、合計4~40個の炭素原子および1~10個のヘテロ原子の非置換または置換(1つ以上のR^Sによる)単環式、二環式、または三環式ヘテロ芳香族炭化水素ラジカルを意味し、単環式、二環式、または三環式ラジカルは、それぞれ、1個、2個、または3個の環を含み、2個または3個の環は、独立して縮合または非縮合であり、2個または3個の環のうちの少なくとも1つは、ヘテロ芳香族である。他のヘテロアリアル基(例えば、(C₄~C₁₂)ヘテロアリアルなど、(C_x~C_y)ヘテロアリアル全般)は、x~y個の炭素原子(4~12個の炭素原子など)を有し、かつ非置換であるか、または1つもしくは2つ以上のR^Sによって置換されているものとして、同様の様式で定義される。単環式ヘテロ芳香族炭化水素ラジカルは、5員環または6員環である。5員環は、5マイナスh個の炭素原子を有し、hは、ヘテロ原子数であり、1、2、または3であり得、各ヘテロ原子は、O、S、N、またはPであり得る。5員環ヘテロ芳香族炭化水素ラジカルの例としては、ピロール-1-イル、ピロール-2-イル、フラン-3-イル、チオフェン-2-イル、ピラゾール-1-イル、イソキサゾール-2-イル、イソチアゾール-5-イル、イミダゾール-2-イル、オキサゾール-4-イル、チアゾール-2-イル、1,2,4-トリアゾール-1-イル、1,3,4-オキサジアゾール-2-イル、1,3,4-チアジアゾール-2-イル、テトラゾール-1-イル、テトラゾール-2-イル、およびテトラゾール-5-イルが挙げられる。6員環は、6マイナスh個の炭素原子を有し、hは、ヘテロ原子数であり、1または2であり得、ヘテロ原子は、NまたはPであり得る。6員環ヘテロ芳香族炭化水素ラジカルの例は、ピリジン-2-イル、ピリミジン-2-イル、およびピラジン-2-イルである。二環式ヘテロ芳香族炭化水素ラジカルは、縮合5,6-または6,6-環系であり得る。縮合5,6-環系二環式ヘテロ芳香族炭化水素ラジカルの例としては、インドール-1-イル、およびベンズイミダゾール-1-イルが挙げられる。縮合6,6-環系二環式ヘテロ芳香族炭化水素ラジカルの例としては、キノリン-2-イル、およびイソキノリン-1-イルが挙げられる。三環式ヘテロ芳香族炭化水素ラジカルは縮合5,6,5-、5,6,6-、6,5,6-、または6,6,6-環系であり得る。縮合5,6,5-環系の例は、1,7-ジヒドロピロロ[3,2-f]インドール-1-イルである。縮合5,6,6-環系の例は、1H-ベンゾ[f]インドール-1-イルである。縮合6,5,6-環系の例は、9H-カルバゾール-9-イルである。縮合6,5,6-環系の例は、9H-カルバゾール-9-イルである。縮合6,6,6-環系の例としては、アクリジン-9-イルである。

20

30

40

【0099】

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

50

、非置換であるか、または1つ以上のR^Sによって置換される。

【0100】

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

【0101】

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

10

【0102】

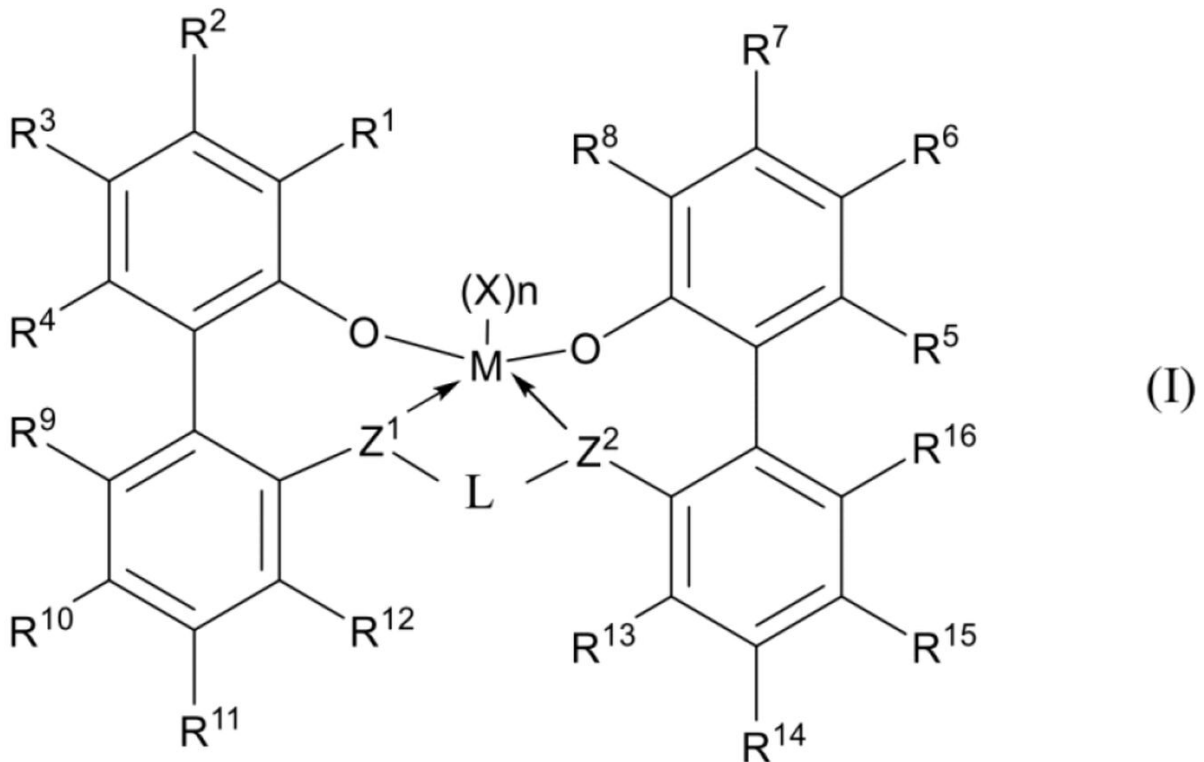
「飽和」という用語は、炭素-炭素二重結合、炭素-炭素三重結合、ならびに(ヘテロ原子含有基における)炭素-窒素、炭素-リン、および炭素-ケイ素二重結合を欠くことを意味する。飽和化学基が1つ以上の置換基R^Sで置換されている場合、1つ以上の二重および/または三重結合は、任意選択で、置換基R^S中に存在してもしなくてもよい。「不飽和」という用語は、1つ以上の炭素-炭素二重結合、炭素-炭素三重結合、ならびに(ヘテロ原子含有基における)炭素-窒素、炭素-リン、および炭素-ケイ素二重結合を含有すること、ただし、存在するとしたら置換基R^S中に存在し得るか、または存在するとしたら(ヘテロ)芳香族環中に存在し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

20

【0103】

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

【化1】



30

40

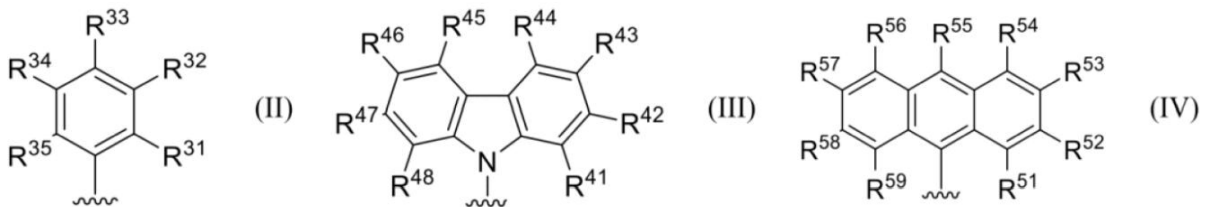
【0104】

式(I)では、Mは、チタン、ジルコニウム、またはハフニウムから選択される金属

50

であり、金属が、+2、+3、または+4の形式酸化状態にあり、nは、0、1、または2であり、nが1であるとき、Xは、単座配位子または二座配位子であり、nが2であるとき、各Xは、単座配位子であり、かつ同一であるかまたは異なり、金属-配位子錯体は、全体として電荷的に中性であり、各Zは、独立して-O-、-S-、-N(R^N)-、または-P(R^P)-から選択され、Lは、(C₁~C₄₀)ヒドロカルビレンまたは(C₁~C₄₀)ヘテロヒドロカルビレンであり、(C₁~C₄₀)ヒドロカルビレンが、式(I)の2つのZ基を連結する1炭素原子~10炭素原子のリンカー骨格(これにLが結合している)を含む部分を有するか、または(C₁~C₄₀)ヘテロヒドロカルビレンが、式(I)の2つのZ基を連結する1原子~10原子のリンカー骨格を含む部分を有し、(C₁~C₄₀)ヘテロヒドロカルビレンの1原子~10原子のリンカー骨格の1~10個の原子の各々が、独立して炭素原子またはヘテロ原子であり、各ヘテロ原子が、独立してO、S、S(O)、S(O)₂、Si(R^C)₂、Ge(R^C)₂、P(R^C)、またはN(R^C)であり、各R^Cが、独立して(C₁~C₃₀)ヒドロカルビルまたは(C₁~C₃₀)ヘテロヒドロカルビルであり、R¹およびR⁸が、独立して-H、(C₁~C₄₀)ヒドロカルビル、(C₁~C₄₀)ヘテロヒドロカルビル、-Si(R^C)₃、-Ge(R^C)₃、-P(R^P)₂、-N(R^N)₂、-OR^C、-SR^C、-NO₂、-CN、-CF₃、R^CS(O)-、R^CS(O)₂-、(R^C)₂C=N-、R^CC(O)O-、R^COC(O)-、R^CC(O)N(R^N)-、(R^N)₂NC(O)-、ハロゲン、および以下の式(II)、式(III)、または式(IV)を有するラジカルからなる群から選択される。

【化2】



式(II)、(III)、および(IV)において、R³¹~³⁵、R⁴¹~⁴⁸、またはR⁵¹~⁵⁹の各々は、独立して(C₁~C₄₀)ヒドロカルビル、(C₁~C₄₀)ヘテロヒドロカルビル、-Si(R^C)₃、-Ge(R^C)₃、-P(R^P)₂、-N(R^N)₂、-N=CHR^C、-OR^C、-SR^C、-NO₂、-CN、-CF₃、R^CS(O)-、R^CS(O)₂-、(R^C)₂C=N-、R^CC(O)O-、R^COC(O)-、R^CC(O)N(R^N)-、(R^N)₂NC(O)-、ハロゲン、または-Hから選択され、ただし、R¹またはR⁸のうちの少なくとも一方が式(II)、式(III)、または式(IV)を有するラジカルであることを条件とする。

【0105】

式(I)において、R²~⁴、R⁵~⁷、およびR⁹~¹⁶の各々は、独立して(C₁~C₄₀)ヒドロカルビル、(C₁~C₄₀)ヘテロヒドロカルビル、-Si(R^C)₃、-Ge(R^C)₃、-P(R^P)₂、-N(R^N)₂、-N=CHR^C、-OR^C、-SR^C、-NO₂、-CN、-CF₃、R^CS(O)-、R^CS(O)₂-、(R^C)₂C=N-、R^CC(O)O-、R^COC(O)-、R^CC(O)N(R^N)-、(R^C)₂NC(O)-、ハロゲン、および-Hから選択される。

【0106】

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

【0107】

二重ループ反応器が使用される1つの例示的な実施形態では、第1のループで使用されるプロ触媒は、ジルコニウム、[[2, 2'-'-[ビス[1-メチルエチル]ゲルミレン]ビス(メチレンオキシ- O)]ビス[3'', 5, 5'-'-トリス(1, 1-ジメチルエ

10

20

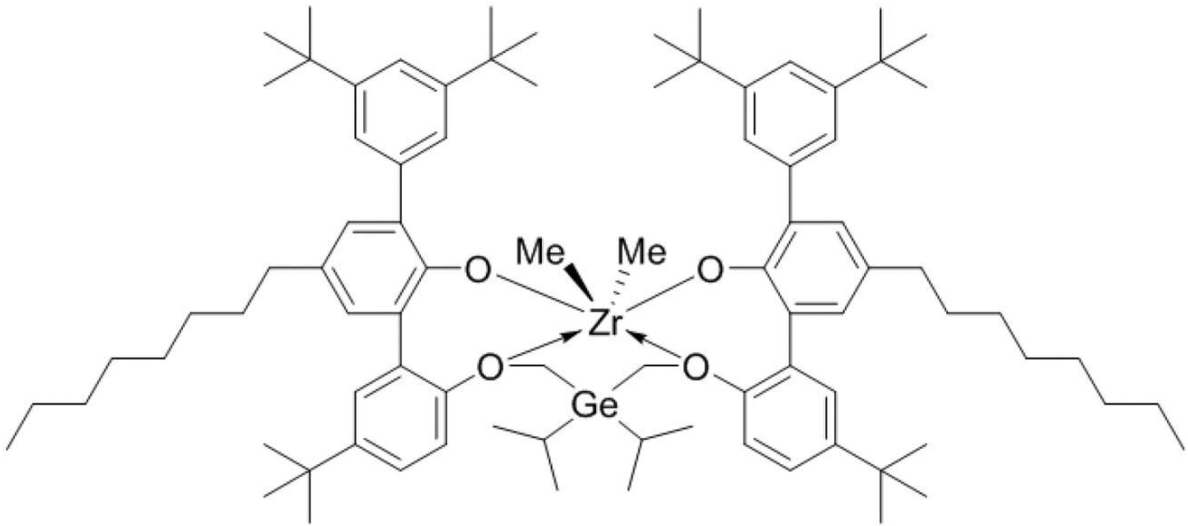
30

40

50

チル) - 5' - オクチル [1, 1' : 3', 1'' - テルフェニル] - 2' - オラト - O]] (2 -)] ジメチル - であり、化学式 $C_{86}H_{128}F_2GeO_4Zr$ および以下の構造を有する。

【化3】

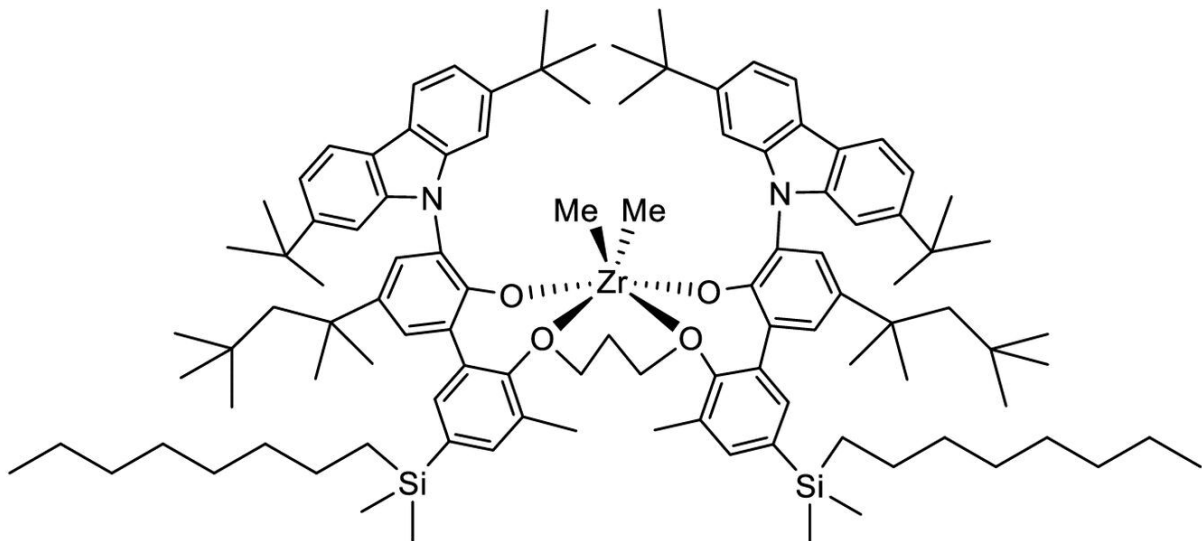


10

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

20

【化4】



30

40

【0108】

共触媒成分

式(I)の金属-配位子錯体を含む触媒系は、オレフィン重合反応の金属系触媒を活性化するための当該技術分野で既知の任意の技法によって触媒的に活性化され得る。例えば、式(I)の金属-配位子錯体を含む系は、錯体を活性化共触媒と接触させるか、または錯体を活性化共触媒と組み合わせることによって、触媒的に活性化され得る。本発明に使用するのに好適な活性化共触媒としては、アルキルアルミニウム、ポリマーまたはオリゴマーアルモキサン(アルミノキサンとしても知られる)、中性ルイス酸、および非ポリマー性、非配位性、イオン形成性化合物(酸化条件下でのそのような化合物の使用を含む

50

）が挙げられる。好適な活性化技法は、バルク電気分解である。前述の活性化助触媒および技法のうちの一つ以上の組み合わせもまた企図される。「アルキルアルミニウム」という用語は、モノアルキルアルミニウムジヒドリドもしくはモノアルキルアルミニウムジハライド、ジアルキルアルミニウムヒドリドもしくはジアルキルアルミニウムハライド、またはトリアルキルアルミニウムを意味する。ポリマーアルモキサンまたはオリゴマーアルモキサンの例としては、メチルアルモキサン、トリイソブチルアルミニウム修飾メチルアルモキサン、およびイソブチルアルモキサンが挙げられる。

【0109】

ルイス酸活性化剤（共触媒）は本明細書に記載されるように、1～3個の（ $C_1 \sim C_{20}$ ）ヒドロカルビル置換基を含有する第13族金属化合物を含む。一実施形態では、第13族金属化合物は、トリ（（ $C_1 \sim C_{20}$ ）ヒドロカルビル）置換アルミニウムまたはトリ（（ $C_1 \sim C_{20}$ ）ヒドロカルビル）-ホウ素化合物である。他の実施形態では、第13族金属化合物は、トリ（ヒドロカルビル）-置換アルミニウム、トリ（（ $C_1 \sim C_{20}$ ）ヒドロカルビル）-ホウ素化合物、トリ（（ $C_1 \sim C_{10}$ ）アルキル）アルミニウム、トリ（（ $C_6 \sim C_{18}$ ）アリール）ホウ素化合物、およびそれらのハロゲン化（過ハロゲン化を含む）誘導体である。さらなる実施形態では、第13族金属化合物は、トリス（フルオロ置換フェニル）ボラン、トリス（ペンタフルオロフェニル）ボランである。いくつかの実施形態では、活性化共触媒は、トリス（（ $C_1 \sim C_{20}$ ）ヒドロカルビルボレート（例えば、トリチルテトラフルオロボレート）またはトリ（（ $C_1 \sim C_{20}$ ）ヒドロカルビル）アンモニウムテトラ（（ $C_1 \sim C_{20}$ ）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。本明細書で使用される場合、「アンモニウム」という用語は、（（ $C_1 \sim C_{20}$ ）ヒドロカルビル） $4N^+$ 、（（ $C_1 \sim C_{20}$ ）ヒドロカルビル） $3N(H)^+$ 、（（ $C_1 \sim C_{20}$ ）ヒドロカルビル） $2N(H)_2^+$ 、（ $C_1 \sim C_{20}$ ）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、各（ $C_1 \sim C_{20}$ ）ヒドロカルビルは、2つ以上存在する場合、同一であっても、異なってもよい。

【0110】

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

【0111】

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

【0112】

いくつかの実施形態では、前述の活性化共触媒のうちの一つ以上は、互いに組み合わせて使用される。特に好ましい組み合わせは、トリ（（ $C_1 \sim C_4$ ）ヒドロカルビル）アルミニウム、トリ（（ $C_1 \sim C_4$ ）ヒドロカルビル）ボラン、またはホウ酸アンモニウム

とオリゴマーもしくはポリマーアルモキサン化合物との混合物である。式(I)の1つ以上の金属 - 配位子錯体の総モル数対1つ以上の活性化共触媒の総モル数の比は、 $1 : 10,000 \sim 100 : 1$ である。いくつかの実施形態では、この比は、少なくとも $1 : 5000$ であり、他のいくつかの実施形態では少なくとも $1 : 1000$ 、および $10 : 1$ 以下であり、さらにいくつかの他の実施形態では、 $1 : 1$ 以下である。アルモキサンを単独で活性化助触媒として使用する場合、好ましくは、用いられるアルモキサンのモル数は、式(I)の金属 - 配位子錯体のモル数の少なくとも100倍である。トリス(ペンタフルオロフェニル)ボランを単独で活性化助触媒として使用する場合、いくつかの他の実施形態では、式(I)の1つ以上の金属 - 配位子錯体の総モル数に対して用いられるトリス(ペンタフルオロフェニル)ボランのモル数は、 $0.5 : 1 \sim 10 : 1$ 、 $1 : 1 \sim 6 : 1$ 、または $1 : 1 \sim 5 : 1$ である。残りの活性化助触媒は一般に、式(I)の1つ以上の金属 - 配位子錯体の総モル量におおよそ等しいモル量で用いられる。

10

【0113】

核剤

本発明の配向多層フィルムで使用されるポリエチレン系組成物は、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸のカルシウム塩またはナトリウム4-[(4-クロロベンゾイル)アミノ]ベンゾエートである核剤をさらに含む。これらの核剤は、適切な量で、本明細書に記載のポリエチレン組成物と組み合わせて使用される場合、ポリエチレンフィルムにおける結晶および結晶サイズのより均一な分布、得られるポリエチレン系組成物およびポリエチレン系組成物から形成されたフィルムのより均一な溶融挙動、ならびにポリエチレン系組成物から形成されたフィルムの配向中のより大きな操作ウィンドウを提供すると考えられているが、得られたフィルムにおける1つ以上の他の改善(例えば、剛性、バリア、および/または光学系)も提供する。

20

【0114】

いくつかの実施形態では、核剤は、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸のカルシウム塩である。いくつかの実施形態では、核剤は、ナトリウム4-[(4-クロロベンゾイル)アミノ]ベンゾエートである。いくつかの実施形態では、ポリエチレン系組成物は、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸のカルシウム塩およびナトリウム4-[(4-クロロベンゾイル)アミノ]ベンゾエートの両方を含む。

【0115】

1,2-シクロヘキサンジカルボン酸のカルシウム塩またはナトリウム4-[(4-クロロベンゾイル)アミノ]ベンゾエートなどの核剤は、不均一な核剤である。不均一な核剤の量および種類は、所望の性能を提供するうえで重要である。いくつかの実施形態では、ポリエチレン系組成物は、ポリエチレン系組成物の総重量に基づいて、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸のカルシウム塩またはナトリウム4-[(4-クロロベンゾイル)アミノ]ベンゾエートの形態で $20 \sim 5000$ ppmの不均一な核剤を含む。いくつかの実施形態では、ポリエチレン系組成物は、ポリエチレン系組成物の総重量に基づいて、 $20 \sim 2000$ ppmの、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸のカルシウム塩またはナトリウム4-[(4-クロロベンゾイル)アミノ]ベンゾエートを含む。いくつかの実施形態では、ポリエチレン系組成物は、ポリエチレン系組成物の総重量に基づいて、 $500 \sim 2000$ ppmの、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸のカルシウム塩またはナトリウム4-[(4-クロロベンゾイル)アミノ]ベンゾエートを含む。

30

40

【0116】

いくつかの実施形態では、不均一な核剤は、ステアリン酸亜鉛、パルミチン酸亜鉛、およびそれらの混合物などの脂肪酸金属塩とともに提供され得る。ステアリン酸亜鉛が商業的にどのように調製されるかに基づいて、市販のステアリン酸は、しばしばかなりの量のパルミチン酸を含むため、いくらかのパルミチン酸亜鉛も存在する可能性がある。いくつかのそのような実施形態では、ポリエチレン系組成物は、ポリエチレン系組成物の総重量に基づいて、 $45 \sim 1000$ ppmのステアリン酸亜鉛およびパルミチン酸亜鉛のうちの少なくとも1つを含む。いくつかの実施形態では、ポリエチレン系組成物は、ポリエチ

50

レン系組成物の総重量に基づいて、50～700ppmのステアリン酸亜鉛および/またはパルミチン酸亜鉛を含む。いくつかの実施形態では、ポリエチレン系組成物は、ポリエチレン系組成物の総重量に基づいて、85～600ppmのステアリン酸亜鉛および/またはパルミチン酸亜鉛を含む。

【0117】

本発明の実施形態で使用することができる1,2-シクロヘキサンジカルボン酸のカルシウム塩の1つの非限定的な例は、サウスカロライナ州スパルタンバーグのMilliken ChemicalからのHyperform HPN-20Eである。Hyperform HPN-20Eは、60～70重量パーセントの1,2-シクロヘキサンジカルボン酸のカルシウム塩および30～40重量パーセントのステアリン酸亜鉛/パルミチン酸亜鉛を含む。いくつかの実施形態では、ポリエチレン系組成物は、ポリエチレン系組成物の総重量に基づいて、20～5000ppmのHyperform HPN-20Eを含む。ポリエチレン系組成物は、いくつかの実施形態では、ポリエチレン系組成物の総重量に基づいて、20～2000ppmのHyperform HPN-20Eを含む。

10

【0118】

本発明の実施形態で使用することができるナトリウム4-[(4-クロロベンゾイル)アミノ]ベンゾエートの1つの非限定的な例は、Milliken Chemical, Spartanburg, South CarolinaからのHyperform HPN 210Mである。

【0119】

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

20

30

【0120】

本発明のいくつかの実施形態で使用することができる他の核剤には、米国特許公開第2015/0087758号、同第2015/0087759号、および同第2015/0086736号(これらは、参照により本明細書に組み込まれる)に開示されているものが含まれる。いくつかの実施形態では、ポリエチレン系組成物は、ポリエチレン系組成物の総重量に基づいて、20～5000ppmのそのような核剤を含む。ポリエチレン系組成物は、いくつかの実施形態では、ポリエチレン系組成物の総重量に基づいて、20～2000ppmのそのような核剤を含む。

40

【0121】

シリカ

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

【0122】

50

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

【0123】

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

【0124】

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

【0125】

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

【0126】

配向多層フィルム

本発明の配向（一軸または二軸）ポリエチレンフィルムは、多層フィルムである。前述したように、そのようなフィルムは、本明細書に記載のポリエチレン系組成物を含む少なくとも1つの層を含む。

【0127】

本発明の多層フィルムのいくつかの実施形態では、多層フィルムは、1つを超える層に記載されるようなポリエチレン系組成物を含むことができ、他の実施形態では、そのようなポリエチレン系組成物は、単層で提供される。本発明のフィルムに使用するポリエチレン系組成物の量は、例えば、フィルムにおける他の層、フィルムの所望の特性、フィルムの最終用途などを含むいくつかの要因に依存し得る。

【0128】

フィルムの層の数は、例えば、フィルムの所望の特性、フィルムの所望の厚さ、フィルムの他の層の含量、フィルムの最終用途、フィルムの製造に利用できる機器などを含むいくつかの要因に依存し得る。例えば、多層フィルムは、例えば、シーラント層、バリア層、タイ層、構造層などを含む、用途に応じて多層フィルムに通常含まれる他の層をさらに含むことができる。多層インフレーションフィルムは、様々な実施形態では、最大2、3、4、5、6、7、8、9、10、または11層を含むことができる。

【0129】

本発明の多層フィルム内の他の層は、様々な実施形態では、本明細書に記載のポリエチレン系組成物、LLDPE、MDPE、LDPE、HDPE、HMWHDPE（高分子量HDPE）、プロピレン系ポリマー、ポリオレフィンプラスチック（POP）、ポリオレフィンエラストマー（POE）、オレフィンブロックポリマー（OBC）、エチレン酢酸ビニル、エチレンアクリル酸、エチレンメタクリル酸、エチレンメチルアクリレート、エチレンエチルアクリレート、エチレンブチルアクリレート、イソブチレン、無水マレイン酸グラフトポリオレフィン、前述のうちのいずれかのイオノマー、またはそれらの組み合わせから選択されるポリマーを含むことができる。

【0130】

いくつかの実施形態では、ポリエチレン系組成物に加えて、配向多層ポリエチレンフィルムは、第2のポリエチレン組成物をさらに含み、第2のポリエチレン組成物は、結晶

10

20

30

40

50

化溶出分別によって測定されたモノマー分布において、可溶性画分を除いて少なくとも2つの局所ピークを示し、ピークのうちの1つは、40 ~ 95 である。いくつかの実施形態では、40 ~ 95 でピークを形成する画分は、結晶化溶出分別によって測定された場合、最大50重量パーセントの組成物である。いくつかの実施形態では、第2のポリエチレン組成物は、結晶化溶出分別によって測定されたモノマー分布において、可溶性画分を除いて少なくとも2つの局所ピークを示し、ピークのうちの1つは、40 ~ 87 である。いくつかの実施形態では、40 ~ 87 でピークを形成する画分は、結晶化溶出分別によって測定された場合、最大50重量パーセントの組成物である。いくつかの実施形態では、第2のポリエチレン組成物の密度は、0.928 ~ 0.940 g/cm³である。第2のポリエチレン組成物として使用することができるポリエチレン組成物の例には、米国特許第10,363,700号(参照により本明細書に組み込まれる)に記載されている線状低密度ポリエチレン樹脂、ならびにThe Dow Chemical Companyからの市販の樹脂：DOWLEX(商標)2750ST、ELITE(商標)5940G、およびELITE(商標)5960Gが含まれる。フィルムがそのような第2の組成物を含む実施形態では、使用する第2の組成物の量および位置(すなわち、層)は、例えば、フィルムの他の層、フィルムの所望の特性、フィルムの最終用途などを含むいくつかの要因に依存し得る。いくつかの実施形態では、第2の組成物は、本明細書に記載のポリエチレン系組成物を含むフィルムの層で提供される。

10

【0131】

いくつかの実施形態では、フィルム内の層のうちのいずれも、例えば、酸化防止剤、紫外線安定剤、熱安定剤、スリップ剤、粘着防止剤、顔料または着色剤、加工助剤、架橋触媒、難燃剤、充填剤、および発泡剤などの当業者に既知である1つ以上の添加剤(ポリエチレン系組成物のための上述のものに加えて)をさらに含み得ることを理解されたい。

20

【0132】

ポリエチレン系であることにより、本発明の配向多層ポリエチレンフィルムは、本発明のいくつかの実施形態によれば、より容易にリサイクル可能なフィルムおよび物品を提供するために、実質的または完全ではないにしても、主にポリエチレンから構成される多層フィルムおよび物品に組み込むことができる。例えば、主にポリエチレンを含むフィルムは、そのようなポリマーの使用が提供し得る他の利点に加えて、改善されたりリサイクル可能性プロファイルを有する。例えば、いくつかの実施形態では、多層フィルムは、添加剤以外、完全にエチレン系ポリマーから構成される。多層フィルムの総重量に基づいて、多層フィルムは、いくつかの実施形態では、90重量%のエチレン系ポリマー、またはいくつかの実施形態では、95重量%のエチレン系ポリマー、またはいくつかの実施形態では、99重量%のエチレン系ポリマー、またはいくつかの実施形態では99.9重量%のエチレン系ポリマー、またはいくつかの実施形態では、100重量%のエチレン系ポリマーを含み得る。

30

【0133】

多層フィルムは、配向前に、例えば、層の数、フィルムの意図される用途、および他の要因に応じて、様々な厚さを有し得る。いくつかの実施形態では、かかるポリエチレンフィルムは、配向前に、320 ~ 3200ミクロン(典型的には、640 ~ 1920ミクロン)の厚さを有する。

40

【0134】

配向前に、ポリエチレンフィルムは、本明細書の教示に基づいて、当業者に既知である技法を使用して形成することができる。例えば、フィルムは、インフレーションフィルム(例えば、水急冷インフレーションフィルム)または鑄造フィルムとして調製することができる。例えば、多層ポリエチレンフィルムの場合、共押出され得る層について、かかる層は、本明細書の教示に基づいて、当業者に既知である技法を使用してインフレーションフィルムまたはキャストフィルムとして共押出することができる。

【0135】

様々な実施形態では、ポリエチレンフィルムは、当業者に既知である技法を使用して

50

一軸配向または二軸配向され得る。

【0136】

フィルムが二軸配向されるいくつかの実施形態では、ポリエチレンフィルムは、テンタフレーム逐次二軸配向プロセスを使用して二軸配向される。そのような技法は、一般に、当業者に既知である。他の実施形態では、ポリエチレンフィルムは、二重気泡配向プロセスなどの、本明細書の教示に基づいて、当業者に既知である他の技法を使用して二軸配向され得る。一般に、テンタフレーム逐次二軸配向プロセスでは、テンタフレームは、多層共押出ラインの一部として組み込まれる。フラットダイから押し出された後、フィルムを冷却ロール上で冷却し、室温の水で充填した水浴に浸漬させる。次いで、鋳造フィルムを異なる回転速度を有する一連のローラに通して、機械方向における延伸を達成する。製作ラインのMD延伸セグメントには数対のローラがあり、それらはすべて油加熱されている。対のローラは、予熱ローラ、延伸ローラ、ならびに弛緩およびアニーリング用ローラとして逐次作動する。各ローラ対の温度は、別々に制御される。機械方向における延伸後、加熱ゾーンを有するテンタフレーム熱風炉にフィルムウェブを通して、横断方向における延伸を実行する。最初のいくつかのゾーンは予熱用であり、その後延伸用のゾーン、次いでアニーリング用の最終ゾーンが続く。

10

【0137】

いくつかの実施形態では、ポリエチレンフィルムは、2 : 1 ~ 9 : 1の延伸比で、または別の方法では2 : 1 ~ 6 : 1の延伸比で、または別の方法では4 : 1 ~ 6 : 1の延伸比で機械方向に配向され得る。ポリエチレンフィルムは、いくつかの実施形態では、2 : 1 ~ 11 : 1の延伸比で、または別の方法では2 : 1 ~ 9 : 1の延伸比で、または別の方法では6 : 1 ~ 9 : 1の延伸比で横断方向に配向され得る。いくつかの実施形態では、ポリエチレンフィルムは、2 : 1 ~ 9 : 1の延伸比で機械方向に、かつ2 : 1 ~ 11 : 1の延伸比で横断方向に配向される。ポリエチレンフィルムは、いくつかの実施形態では、2 : 1 ~ 6 : 1の延伸比で機械方向に、かつ2 : 1 ~ 9 : 1の延伸比で横断方向に配向される。いくつかの実施形態では、ポリエチレンフィルムは、4 : 1 ~ 6 : 1の延伸比で機械方向に、かつ6 : 1 ~ 9 : 1の延伸比で横断方向に配向される。

20

【0138】

いくつかの実施形態では、配向後、二軸配向フィルムは、5 ~ 50ミクロンの厚さを有する。いくつかの実施形態では、二軸配向フィルムは、15 ~ 40ミクロンの厚さを有する。

30

【0139】

いくつかの実施形態では、多層フィルムが一軸配向される場合、フィルムは、機械方向のみに配向される。本明細書の教示に基づいて当業者に既知であるように、様々な加工パラメータが、機械方向に延伸するのに適していると考えられる。例えば、一軸配向多層フィルムは、1 : 1超かつ8 : 1未満の延伸比で、または4 : 1 ~ 8 : 1の延伸比で機械方向に配向され得る。

【0140】

いくつかの実施形態では、配向後、機械方向配向フィルムは、5 ~ 50ミクロンの厚さを有する。いくつかの実施形態では、機械方向配向フィルムは、15 ~ 40ミクロンの厚さを有する。

40

【0141】

いくつかの実施形態では、例えば、最終用途に応じて、配向ポリエチレンフィルムは、当業者に既知である技法を使用して、コロナ処理、プラズマ処理、または印刷することができる。いくつかの実施形態では、配向多層フィルムは、アルミニウム、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、または本明細書の教示に基づいて当業者に既知である他の金属で表面コーティングすることができる。

【0142】

積層体

本発明の実施形態はまた、配向多層ポリエチレンフィルムを組み込んだ積層体も含む

50

。いくつかの実施形態では、本発明の実施形態による二軸配向多層ポリエチレンフィルムを、別のフィルムに積層することができる。いくつかの実施形態では、本発明の実施形態による一軸配向（例えば、機械方向配向）の多層ポリエチレンフィルムを、別のフィルムに積層することができる。

【0143】

そのような実施形態における他のフィルムは、ポリエチレンシーラントフィルム、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレン、またはポリアミドを含む。ポリエチレンシーラントフィルムは、積層体構造の一部として加熱する場合、積層体を別のフィルム、別の積層体、またはそれ自体に密閉することができる、実質的にポリエチレンから形成された単層または多層フィルムであり得る（例えば、90重量パーセントを超えるエチレン系ポリマー、または95重量パーセントを超えるエチレン系ポリマー、または99重量パーセントを超えるエチレン系特性を含む）。本明細書の教示に基づいて当業者に既知である任意のポリエチレンシーラントフィルムを使用してもよい。他のフィルムが、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレン、もしくはポリアミドを含む場合、フィルム全体が、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレン、もしくはポリアミドから形成され得るか、またはフィルムは、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレン、もしくはポリアミドを含む少なくとも1つの層を含む。当業者は、本明細書の教示に基づいて、そのような実施形態で使用するためのポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレン、またはポリアミドを含むフィルムを選択することができる。

【0144】

本発明の実施形態による積層体は、本明細書の教示に基づいて、当業者に既知である技法を使用して形成することができる。例えば、配向多層ポリエチレンフィルムは、接着剤を使用して他のフィルムに積層することができる。積層体に使用される接着剤には、様々な接着剤組成物が好適であると考えられる。これらには、ポリウレタン、エポキシ、アクリルなどが含まれ得る。一実施形態では、積層体は、ポリウレタン接着剤を含む接着剤層を含み得る。ポリウレタン接着剤は、無溶剤、水性、または溶媒系であり得る。さらに、ポリウレタン接着剤は、二液型配合物であり得る。接着剤層の重量または厚さは、例えば、多層構造体の所望の厚さ、使用される接着剤の種類、および他の要因を含む多くの要因に依存し得る。いくつかの実施形態では、接着剤層は、最大 5.0 g/m^2 、または $1.0 \sim 4.0 \text{ g/m}^2$ 、または $2.0 \sim 3.0 \text{ g/m}^2$ で塗布される。

【0145】

本発明のいくつかの実施形態による積層体もまた、押出積層によって形成することができる。

【0146】

物品

本発明の実施形態はまた、本発明の配向多層ポリエチレンフィルムから（またはそのようなフィルムを組み込んだ積層体から）形成された、またはそれを組み込んだ包装などの物品に関する。かかる包装は、本明細書に記載のフィルムおよび積層体のうちのいずれかから形成することができる。

【0147】

そのような物品の例としては、フレキシブル包装、パウチ、自立型パウチ、および既成包装またはパウチが挙げられる。いくつかの実施形態では、本発明の配向多層ポリエチレンフィルムまたは積層体は、食品包装に使用することができる。かかる包装の中に含まれ得る食品の例としては、肉、チーズ、シリアル、ナッツ、ジュース、ソース、などが挙げられる。かかる包装は、本明細書の教示に基づいて、かつ包装の特定の用途（例えば、食品の種類、食品の量など）に基づいて、当業者に既知の技法を使用して形成され得る。

【0148】

試験方法

本明細書に別段示されない限り、本発明の態様の記載において以下の分析方法を使用する。

10

20

30

40

50

【0149】

メルトインデックス

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

【0150】

密度

密度測定用の試料は、ASTM D4703 に従って調製した。測定は、試料加圧の 1 時間以内に、ASTM D792、方法 B に従って行った。

【0151】

従来のゲル浸透クロマトグラフィー (従来の GPC)

Polymer Char (Valencia, Spain) の GPC-IR 高温クロマトグラフィーシステムには、Precision Detectors (Amherst, MA) の 2 角度レーザー光散乱検出器モデル 2040、ともに Polymer Char の IR5 赤外線検出器および 4 毛細管粘度計が備わっている。データ収集は、Polymer Char Instrument Control ソフトウェアおよびデータ収集インターフェースを使用して実施した。このシステムには、Agilent Technologies (Santa Clara, CA) のオンラインの溶媒脱ガスデバイスおよびポンプシステムが備わっている。

【0152】

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

【0153】

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

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

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

【0154】

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

【数 1】

10

20

30

40

50

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

【数 2】

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

10

【数 3】

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

【0155】

等式 2 ~ 4 において、RV は、「1 秒あたり 1 点」で収集されたカラム保持容積（直線的に離間される）であり、IR は、GPC 計器の IR 5 測定チャンネルからの、ボルト単位でのベースライン減算 IR 検出器信号であり、MPE は、等式 1 から決定されたポリエチレン当量 MW である。データ計算は、Polymer Char の「GPC One ソフトウェア（バージョン 2.013H）」を使用して実施する。

20

【0156】

クリープゼロ剪断粘度測定法

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

30

【0157】

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

40

【0158】

クリープ試験中に試料が劣化しているかどうかを決定するために、0.1 ~ 100 ラジアン / 秒の同じ試料についてクリープ試験の前後に小振幅振動剪断試験を実施する。2

50

つの試験の複素粘度値を比較する。0.1ラジアン/秒における粘度値の差が5%より大きい場合、クリープ試験中に試料は劣化したとみなされ、結果は、廃棄される。

【0159】

ゼロ剪断粘度比 (ZSVR)

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

$$ZSVR = \eta_B / \eta_L = \eta_B / (2.29 \cdot 10^{-15} \times Mwt^{3.65})$$

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

10

【0160】

¹³C NMRを使用した分岐測定

試料調製

試料は、0.025MのCr(AcAc)₃を含有するテトラクロロエタン-d₂/オルトジクロロベンゼンの50/50混合物のおよそ2.7gを、Norell 1001-7 10mmのNMR管中の0.20~0.30gの試料に添加することによって調製する。管をN₂で1分間パージすることにより、酸素を除去する。加熱ブロックおよびボルテックスミキサーを使用して、管およびその内容を120~140に加熱することによって、試料を溶解し、均質化する。各試料を目視検査して、均質性を確認する。完全に混合された試料は、加熱されたNMR試料チェンジャーおよび/またはNMRプローブに挿入する前に冷却することはできない。

20

【0161】

データ獲得パラメータ

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

30

【0162】

¹H NMRを使用した不飽和度測定

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

40

【0163】

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

50

$NC = I_{\text{合計}} / 2$ (等式 1 A)。

【0164】

二重前飽和実験では、データを 0.7 Hz の線拡大を有する指数窓関数で処理し、ベースラインを約 7 ~ 4 ppm に補正する。TCE の残留 ^1H からの信号を 100 に設定し、不飽和についての対応する積分 (I_{ビニレン}、I_{三置換}、I_{ビニル}、および I_{ビニリデン}) を積分した。ポリエチレン不飽和を決定するために NMR 分光法を使用することは既知であり、例えば、Busico, V., et al., *Macromolecules*, 2005, 38, 6988 を参照されたい。ビニレン、三置換、ビニル、およびビニリデンの不飽和単位の数を、以下のように計算する。

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

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

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

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

10

【0165】

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

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

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

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

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

20

【0166】

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

【0167】

結晶化溶出分別

結晶化溶出分別 (CEF) は、Monrabal et al., *Macromol. Symp.* 257, 71-79 (2007) に記載されている。この機器は、IR-4 検出器 (Polymer Char, Spain から市販されているものなど) および 2 角度光散乱検出器モデル 2040 (Precision Detectors から市販されているものなど) を備えている。IR-4 検出器は、C006 および B057 の 2 つのフィルターを有する組成モードで動作する。50 x 4.6 mm の 10 ミクロンガードカラム (Polymer Labs から市販されているものなど) を、検出器炉内の IR-4 検出器の前に取り付ける。オルトジクロロベンゼン (ODCB、99% の無水等級) および 2,5-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール (BHT) (Sigma-Aldrich から市販されているものなど) を入手する。シリカゲル 40 (粒子サイズ 0.2 ~ 0.5 mm) (EMD Chemicals から市販されているものなど) もまた、得られる。使用前に、シリカゲルを 160 の真空オープンで約 2 時間乾燥させる。800 ミリグラムの BHT および 5 グラムのシリカゲルを、2 リットルの ODCB に添加する。ここで、BHT およびシリカゲルを含有する ODCB を、「ODCB」と称する。ODCB は、使用前に乾燥窒素 (N₂) で 1 時間スパージする。乾燥窒素は、CaCO₃ および 5 分子篩に 90 psi 未満の窒素を通過させることによって得られる。サンプル調製は、160 で 2 時間振盪させながら、オートサンプを 4 mg/ml で用いて行う。注入体積は、300 μL である。CEF の温度プロファイルは、3 / 分で 110 ~ 30 の結晶化、30 で 5 分間の熱平衡 (2 分に設定した可溶性画分溶出時間を含む)、および 3 / 分で 30 ~ 140 の溶出である。結晶化中の流量は、0.052 ml / 分である。溶出中の流量は、0.50 ml / 分である。データは、1 つのデータ点 / 秒で収集する。

30

40

50

【0168】

US 2011/0015346 (A1) に従う 1/8 インチのステンレス管を用いて、 $125\ \mu\text{m} \pm 6\%$ でガラスビーズ (MO-SCI Specialty Products から市販されているものなど) を CEF カラムに充填する。CEF カラムの内部液体体積は、 $2.1 \sim 2.3\ \text{mL}$ である。温度較正は、ODCB 中の NIST 標準参照材料、線状ポリエチレン 1475a ($1.0\ \text{mg/mL}$) およびエイコサン ($2\ \text{mg/mL}$) の混合物を使用することによって行う。較正は、4つのステップ、⁽¹⁾ エイコサンの測定されたピーク溶出温度 - 30.00 間の温度オフセットと定義される遅延体積を算出することと、⁽²⁾ 溶出温度の温度オフセットを CEF 生温度データから減じることと、からなる。⁽³⁾ NIST 線状ポリエチレン 1475a が 101.00 のピーク温度を有し、エイコサンが 30.00 のピーク温度を有するように、 $30.00 \sim 140.00$ の範囲にわたって溶出温度を変換する、較正直線を作製することと、⁽⁴⁾ 30 の等温で測定された可溶性画分について、 3 / 分の溶出加熱速度を使用することによって溶出温度を直線的に外挿することとの 4つのステップからなる。報告される溶出ピーク温度は、観察されるモノマー含有量較正曲線が、US 8,372,931 に以前に報告されたものと一致するように得る。

10

【0169】

1つはポリマーが溶出する前 (通常、 26 の温度)、もう1つはポリマーが溶出した後 (通常、 118) である、2つのデータ点を選択することによって、直線的なベースラインを計算する。各データ点について、検出器シグナルを、積分前にベースラインから差し引く。

20

【0170】

ここで、本発明のいくつかの実施形態を、以下の実施例に詳細に説明する。

【実施例】

【0171】

ポリエチレン組成物 1

以下は、本発明の二軸配向多層ポリエチレンフィルムの実施形態、ならびに本発明の一軸配向多層ポリエチレンフィルムの実施形態で使用することができるポリエチレン系組成物の例である。以下の実施例に記載されるポリエチレン系組成物の実施形態は、ポリエチレン組成物 1 およびポリエチレン組成物 2 を利用する。ポリエチレン組成物 1 を、以下のプロセスに従って、表 1 に報告されている反応条件に基づいて調製した。

30

【0172】

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

40

【0173】

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

50

ン質量流量全体の半分を維持するように制御され、第1の反応器からの未反応エチレンは、低圧の未使用の供給物に隣接する第2の反応器に入るため、この注入器は通常、第2の反応器への未使用の供給質量流量全体の半分未満を有する。

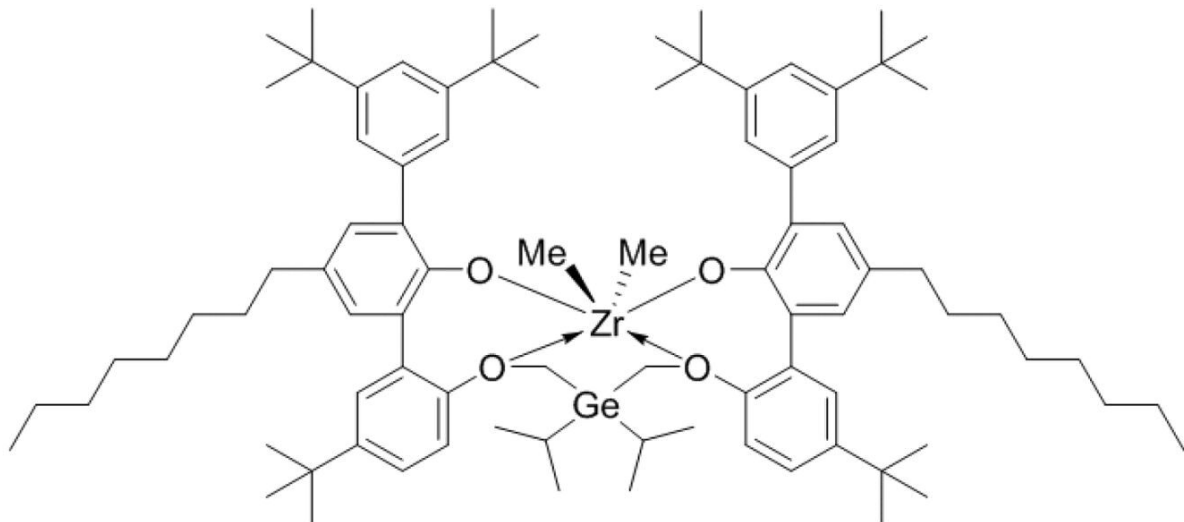
【0174】

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

【0175】

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

【化5】



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

10

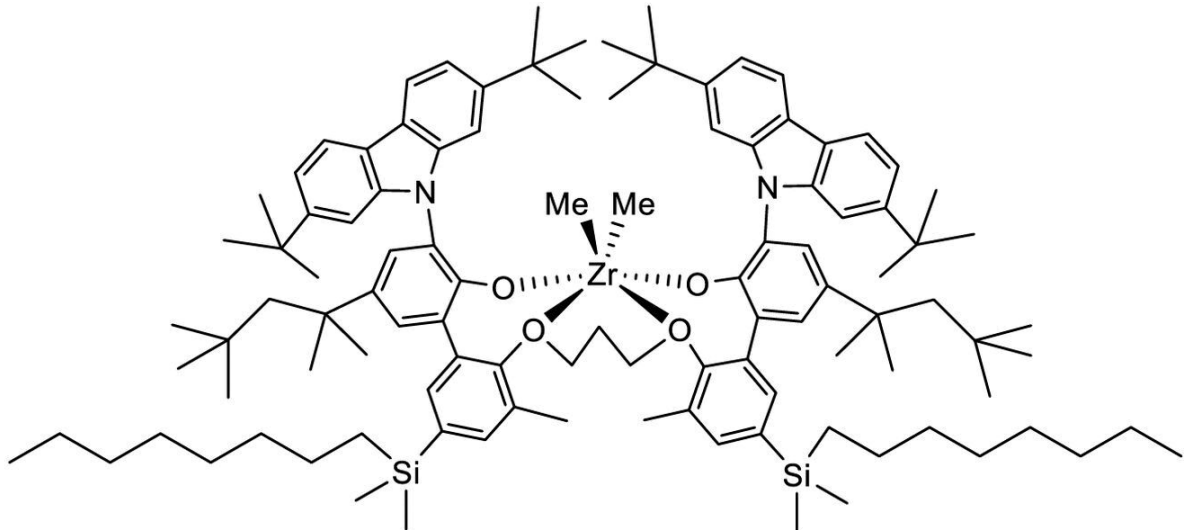
20

30

40

50

【化6】



10

【0176】

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

20

【0177】

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

【0178】

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

30

【0179】

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

40

【0180】

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

【0181】

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

50

【表 1】

表 1

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

10

20

30

40

50

【表 2 - 1】

表 2

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

【表 2 - 2】

密度	g/cm ³	0.979	0.979
I ₂	(g/10 分)	~700	~700

* この測定の検出限界は、< 3 であった。

** 目標

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

【数 4】

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

10

【0183】

ポリエチレン組成物 1 およびポリエチレン組成物 2 の追加の特性が、評価され、表 3 に報告されている。

【表 3】

表 3

	M_n (従来の の GPC)	M_w (従来の GPC)	M_z (従来の GPC)	M_w/M_n (従来の GPC)	M_z/M_w (従来の GPC)	ZSVR
ポリエチレン組成物 1	11,516	112,551	423,716	9.77	3.76	1.46
ポリエチレン組成物 2	10,308	113,495	441,612	11.01	3.89	1.39

20

【0184】

ポリエチレン組成物 1 は、マスターバッチで提供される Hyperform HPN - 20E 核剤 (Milliken Chemical) と乾式ブレンドして、HPN - 20E 核剤 (「HPN - 20E」) の異なる最終負荷を標的とすることができる。HPN - 20E のマスターバッチの一例には、3 重量パーセントの HPN - 20E、1.5 重量パーセントのシリカ、0.5 重量パーセントのヒドロタルサイト、5 重量パーセントの酸化防止剤、および 90 重量パーセントの担体樹脂が含まれる。担体樹脂は、 0.965 g/cm^3 の密度および 8.0 g/10 分 のメルトインデックス (I_2) を有する狭い分子量分布の高密度ポリエチレンホモポリマーであり得る。Hyperform HPN - 20E は、約 66 重量パーセントの 1,2 - シクロヘキサジカルボン酸のカルシウム塩および約 34 重量パーセントのステアリン酸亜鉛 / パルミチン酸亜鉛を含む。以降の実施例では、Hyperform HPN - 20E 核剤で形成されたこのマスターバッチは、「核剤マスターバッチ 1」と称される。

30

【0185】

同様のマスターバッチは、Hyperform HPN 210M 核剤 (Milliken Chemical) で形成して、HPN 210M 核剤 (「HPN 210M」) の異なる最終負荷を標的とすることができる。HPN 210 のマスターバッチの一例には、3 重量パーセントの HPN 210M、1.5 重量パーセントのシリカ、0.5 重量パーセントのヒドロタルサイト、5 重量パーセントの酸化防止剤、および 90 重量パーセントの担体樹脂が含まれる。担体樹脂は、 0.965 g/cm^3 の密度および 8.0 g/10 分 のメルトインデックス (I_2) を有する狭い分子量分布の高密度ポリエチレンホモポリマーであり得る。以降の実施例では、Hyperform HPN 210M 核剤で形成されたこのマスターバッチは、「核剤マスターバッチ 2」と称される。

40

【0186】

50

実施例 1

以下は、本発明の実施形態に従って製造することができる本発明の配向多層ポリエチレンフィルムの例である。

これらの実施例では、3層の配向ポリエチレンフィルムは、3層の2.1メートル幅のBiaxパイロットラインを使用して製造することができる。これらのフィルムは、エアナイフピンナーを使用して冷却ドラムに鋳造された、3.1mmのダイギャップを有する3層ダイを使用して製造することができる。これらのフィルムは、一連の加熱された速度が異なるロールを介して、機械方向に6:1の延伸比で延伸され、その後、8:1の延伸比で横方向に延伸される。これらのフィルムの製造に関する追加情報を、以下に示す。

【0187】

幅250mmの多層フィルムを、3層ダイを通して約225 ~ 260の加工温度で共押し出し、表面温度を25 ~ 50に制御した冷却ドラム上に鋳造して無配向フィルムを、毎分約4~6メートルの鋳造速度で固化させてもよい。無配向フィルムは、約75 ~ 125で延伸する際に機械方向に予熱し、約100 ~ 145で元の長さの約6倍の延伸比で機械方向に延伸することができる。得られた延伸シートは、熱収縮を低減し、一軸配向フィルムを得るために、約20 ~ 110でアニーリングすることができる。一軸配向フィルムは、毎分約25~30メートルの線速度でテンターに導入し、約115 ~ 145で予め加熱し、約110 ~ 145で横方向に元の幅の約8倍の延伸比で延伸してもよく、配向による内部応力を低減し、最終フィルムの熱収縮を最小限に抑え、比較的熱的に安定した二軸配向フィルムを得るために、約105 ~ 135で熱セットまたはアニーリングすることができる。二軸配向後の共押し出しフィルム全体の厚さは、公称18ミクロンであり、外層は、各々、3.5マイクロメートルである。二軸配向多層フィルムは、ロール状に巻かれていてもよい。機械方向の配向緩和率は、3~5%、横方向の配向緩和率は、3~6%である。

【0188】

フィルムは、3.5ミクロン/11ミクロン/3.5ミクロンのそれぞれの厚さを有する以下の構造A/B/Cを有する。層Bは、コア層であり、A層およびC層は、5層フィルムの延伸ラインのスキン層およびサブスキン層の両方を含む。最終幅1.1mを有する。

【0189】

本発明のフィルム1~9を、表3に示す。

10

20

30

40

50

【表 4 - 1】

表 3

	外層 (層 A)	内層 (層 B)	外層 (層 C)
本発明の フィルム 1	INNATE(商標) XUS59910.08	70%ポリエチレン 組成物 1 30%INNATE(商 標)XUS59910.08	96%INNATE(商 標)XUS59910.08 2%粘着防止剤 2%スリップ剤
本発明の フィルム 2	INNATE(商標) XUS59910.08	70%ポリエチレン 組成物 2 30%INNATE(商標) XUS 59910.08	96%INNATE(商 標)XUS59910.08 2%粘着防止剤 2%スリップ剤
本発明の フィルム 3	INNATE(商標) XUS59910.08	70%ポリエチレン組成 物 1 30%INNATE(商標) XUS 59910.08 1000ppm の Hyperform HPN-20E	96%INNATE(商 標)XUS59910.08 2%粘着防止剤 2%スリップ剤
本発明の フィルム 4	INNATE(商標) XUS59910.08	70%ポリエチレン組成 物 1 30%INNATE(商標)XUS 59910.08 1000ppm の Hyperform HPN 210M	96%INNATE(商 標)XUS59910.08 2%粘着防止剤 2%スリップ剤
本発明の フィルム 5	ポリエチレン組成物 1	ポリエチレン 組成物 1 1000ppm の Hyperform HPN 210M	96%INNATE(商 標)XUS59910.08 2%粘着防止剤 2%スリップ剤
本発明の フィルム 6	ポリエチレン組成物 1	ポリエチレン 組成物 1 1000ppm の Hyperform HPN 210M	96%AFFINITY(商 標)1880 2%粘着防止剤 2%スリップ剤
本発明の フィルム 7	INNATE(商標)XUS59910.08	ポリエチレン 組成物 1 1000ppm の Hyperform HPN 210M	96%AFFINITY(商 標)1880 2%粘着防止剤 2%スリップ剤

10

20

30

40

50

【表 4 - 2】

本発明の フィルム 8	INNATE(商標) XUS59910.08	ポリエチレン 組成物 1 500ppm の Hyperform HPN 210M	96%AFFINITY(商 標)1880 2%粘着防止剤 2%スリップ剤
本発明の フィルム 9	INNATE(商標) XUS59910.08	ポリエチレン 組成物 1 2000ppm の Hyperform HPN 210M	96%AFFINITY(商 標)1880 2%粘着防止剤 2%スリップ剤

10

【0190】

INNATE(商標)XUS59910.08は、The Dow Chemical Companyから市販されている、 0.926 g/cm^3 の密度および 1.7 g/10 分のメルトインデックス(I_2)を有するポリエチレンである。AFFINITY(商標)1880は、The Dow Chemical Companyから市販されている、 0.902 g/cm^3 の密度および 1 g/10 分のメルトインデックス(I_2)を有するポリオレフィンプラスチックである。一般に、当業者は、本明細書の教示に基づいて、層Cで使用することができる様々な粘着防止剤およびスリップ剤を特定することができる。使用することができる粘着防止剤の一例は、Kafrit Groupから市販されているCON-X AB 601 PEである。使用することができるスリップ剤の一例は、Kafrit Groupから市販されているCON-X SL 504 PEである。

20

【0191】

いくつかの実施形態では、押し出し後、二軸配向ではなく、これらのフィルムは、機械方向にのみ配向されて、一軸配向フィルムを提供することができる。例えば、Windmoller & Hoelscher MDOフィルムストレッチユニットを使用して、 $75 \sim 115$ での予熱(予熱1の場合は 75 、予熱2の場合は 115)、 $125 \sim 145$ での延伸、 105 でのアニーリング、 $45 \sim 75$ (例えば、 70)での冷却、の温度でフィルムを機械方向に配向され得る。機械方向の延伸比は、 $4:1 \sim 20:1$ (例えば、 $4:1 \sim 16:1$ 、または $4:1 \sim 12:1$ 、または $4:1 \sim 10:1$ 、または $4:1 \sim 9:1$)の延伸比であり得る。

30

以下に、本願の当初の特許請求の範囲に記載された発明を付記する。

[1] 二軸配向多層ポリエチレンフィルムであって、

(1)

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

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

40

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

(b) 前記ポリエチレン系組成物の総重量に基づいて、 $20 \sim 5000 \text{ ppm}$ の核剤と、を含む、ポリエチレン系組成物を含む、少なくとも1つの層を含み、前記核剤が、1,2-シクロヘキサジカルボン酸のカルシウム塩またはナトリウム4-[(4-クロロベンゾイル)アミノ]ベンゾエートを含み、

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

50

が、 $0.5 \sim 1.0 \text{ g} / 10 \text{ 分}$ である、二軸配向多層ポリエチレンフィルム。

[2] 前記フィルムが、 $2 : 1 \sim 9 : 1$ の延伸比で機械方向に、および $2 : 1 \sim 11 : 1$ の延伸比で横断方向に配向される、[1]に記載のフィルム。

[3] 第2のポリエチレン組成物をさらに含み、前記第2のポリエチレン組成物が、結晶化溶出分別によって測定されたモノマー分布において、可溶性画分を除いて少なくとも2つの局所ピークを示し、前記ピークのうちの1つが、 $40 \sim 95$ である、[1]または[2]に記載のフィルム。

[4] 前記ポリエチレン系組成物を含む層が、前記第2のポリエチレン組成物をさらに含む、[3]に記載のフィルム。

[5] 全体の密度が、 $0.931 \sim 0.975 \text{ g} / \text{cm}^3$ である、[1] ~ [4]のいずれかに記載のフィルム。

10

[6] 前記フィルムが、 $5 \sim 50$ ミクロンの厚さを有する、[1] ~ [5]のいずれかに記載のフィルム。

[7] ポリアミドまたはエチレンビニルアルコールを含む層をさらに含む、[1] ~ [6]のいずれかに記載のフィルム。

[8] 外層が、シーラント層である、[1] ~ [7]のいずれかに記載のフィルム。

[9] 前記フィルムの外層上に堆積した金属を含む層をさらに含み、前記金属が、Al、Zn、Au、Ag、Cu、Ni、Cr、Ge、Se、Ti、Sn、Si、Mg、またはそれらの酸化物を含む、[1] ~ [8]のいずれかに記載のフィルム。

[10] 一軸配向多層ポリエチレンフィルムであって、

20

(1)

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

(i) $0.935 \sim 0.947 \text{ g} / \text{cm}^3$ の範囲の密度および $0.1 \text{ g} / 10 \text{ 分}$ 未満のメルトインデックス (I 2) を有する、25 ~ 37重量パーセントの第1のポリエチレン画分と、

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

(b) 前記ポリエチレン系組成物の総重量に基づいて、 $20 \sim 5000 \text{ ppm}$ の核剤と、を含む、ポリエチレン系組成物を含む、少なくとも1つの層を含み、前記核剤が、1, 2 - シクロヘキサジカルボン酸のカルシウム塩またはナトリウム 4 - [(4 - クロロベンゾイル) アミノ] ベンゾエートを含む、

30

前記ポリエチレン組成物が、 ^{13}C NMRを使用して測定した場合、 $1,000$ 個の炭素原子あたり 0.10 未満の分岐を有し、前記ポリエチレン系組成物の密度が、少なくとも $0.965 \text{ g} / \text{cm}^3$ であり、前記ポリエチレン系組成物のメルトインデックス (I 2) が、 $0.5 \sim 1.0 \text{ g} / 10 \text{ 分}$ である、一軸配向多層ポリエチレンフィルム。

[11] 前記フィルムが、 $4 : 1 \sim 20 : 1$ の延伸比で機械方向に配向される、[10]に記載のフィルム。

[12] 第2のポリエチレン組成物をさらに含み、前記第2のポリエチレン組成物が、結晶化溶出分別によって測定されたモノマー分布において、可溶性画分を除いて少なくとも2つの局所ピークを示し、前記ピークのうちの1つが、 $40 \sim 95$ である、[10]または[11]に記載のフィルム。

40

[13] 前記ポリエチレン系組成物を含む前記層が、前記第2のポリエチレン組成物をさらに含む、[12]に記載のフィルム。

[14] 全体の密度が、 $0.931 \sim 0.975 \text{ g} / \text{cm}^3$ である、[10] ~ [13]のいずれかに記載のフィルム。

[15] 前記フィルムが、 $5 \sim 50$ ミクロンの厚さを有する、[10] ~ [14]のいずれかに記載のフィルム。

[16] ポリアミドまたはエチレンビニルアルコールを含む層をさらに含む、[10] ~ [15]のいずれかに記載のフィルム。

50

[1 7] 外層が、シーラント層である、[1 0] ~ [1 6] のいずれかに記載のフィルム。

[1 8] 前記フィルムの外層上に堆積した金属を含む層をさらに含み、前記金属が、Al、Zn、Au、Ag、Cu、Ni、Cr、Ge、Se、Ti、Sn、Si、Mg、またはそれらの酸化物を含む、[1 0] ~ [1 7] のいずれかに記載のフィルム。

[1 9] [1] ~ [1 8] のいずれかに記載のフィルムを含む、物品。

[2 0] 積層体であって、

ポリエチレンシーラントフィルム、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレン、またはポリアミドを含む第 1 のフィルムと、

[1] ~ [1 8] のいずれかに記載の配向多層ポリエチレンフィルムと、を含み、前記第 1 のフィルムが、前記多層ポリエチレンフィルムに積層されている、積層体。

[2 1] [2 0] に記載の積層体を含む、物品。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

- (72)発明者 アラボソン、ジャスティス
アメリカ合衆国 テキサス州 77541 フリーポート, ノース ブラゾスポート ブールバード
2301
- (72)発明者 ワン、チエン
アメリカ合衆国 テキサス州 77541 フリーポート, ノース ブラゾスポート ブールバード
2301
- (72)発明者 グラッド、ブライデン イー.
アメリカ合衆国 テキサス州 77566 レーク ジャクソン, エイブナー ジャクソン パークウ
エイ 230
- (72)発明者 ウィバース、ロナルド
オランダ王国 テルネーゼン 4530NM フーク, ハーバート エイチ. ダウウェグ 5
- (72)発明者 ビスワス、サンジブ
アメリカ合衆国 テキサス州 77566 レーク ジャクソン, エイブナー ジャクソン パークウ
エイ 230
- (72)発明者 ヘイシュ、アンドリュウ ティー.
アメリカ合衆国 テキサス州 77566 レーク ジャクソン, エイブナー ジャクソン パークウ
エイ 230
- (72)発明者 カブール、ムリドゥラ バブリ
アメリカ合衆国 テキサス州 77566 レーク ジャクソン, エイブナー ジャクソン パークウ
エイ 230
- (72)発明者 オニール - デリオールマンリ、ディディム
アメリカ合衆国 テキサス州 77541 フリーポート, ノース ブラゾスポート ブールバード
2301
- (72)発明者 ゴーベール、ジョシュア ビー.
アメリカ合衆国 テキサス州 77566 レーク ジャクソン, エイブナー ジャクソン パークウ
エイ 230
- (72)発明者 ウィリアムソン、アレクサンダー
アメリカ合衆国 テキサス州 77566 レーク ジャクソン, エイブナー ジャクソン パークウ
エイ 230
- (72)発明者 デミロルズ、メフメト
アメリカ合衆国 テキサス州 77584 パーランド, ベンディング スプリング ドライブ 2319
- 審査官 須藤 英輝
- (56)参考文献 特表2019-529649(JP, A)
特開2005-089693(JP, A)
特表2016-509616(JP, A)
特開平09-040817(JP, A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
B32B 1/00 - 43/00
C08J 5/18
C08K 3/00 - 13/08
C08L 1/00 - 101/14
C08C 19/00 - 19/44
C08F 6/00 - 246/00
C08F 301/00