

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6684281号  
(P6684281)

(45) 発行日 令和2年4月22日(2020.4.22)

(24) 登録日 令和2年3月31日(2020.3.31)

(51) Int.Cl.	F I	
CO8L 23/04 (2006.01)	CO8L 23/04	
CO8K 5/01 (2006.01)	CO8K 5/01	
CO8J 3/24 (2006.01)	CO8J 3/24	CESZ
CO8F 4/00 (2006.01)	CO8F 4/00	
CO8F 8/02 (2006.01)	CO8F 8/02	

請求項の数 8 (全 34 頁)

(21) 出願番号 特願2017-531813 (P2017-531813)  
 (86) (22) 出願日 平成27年12月18日(2015.12.18)  
 (65) 公表番号 特表2017-538826 (P2017-538826A)  
 (43) 公表日 平成29年12月28日(2017.12.28)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US2015/066592  
 (87) 国際公開番号 W02016/106117  
 (87) 国際公開日 平成28年6月30日(2016.6.30)  
 審査請求日 平成30年12月5日(2018.12.5)  
 (31) 優先権主張番号 62/095,846  
 (32) 優先日 平成26年12月23日(2014.12.23)  
 (33) 優先権主張国・地域又は機関 米国 (US)

(73) 特許権者 502141050  
 ダウ グローバル テクノロジーズ エル  
 エルシー  
 アメリカ合衆国 ミシガン州 48674  
 , ミッドランド, ダウ センター 204  
 O  
 (74) 代理人 100092783  
 弁理士 小林 浩  
 (74) 代理人 100095360  
 弁理士 片山 英二  
 (74) 代理人 100120134  
 弁理士 大森 規雄  
 (74) 代理人 100128484  
 弁理士 井口 司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 炭化水素開始剤を使用して変性エチレン系ポリマーを調製するための方法

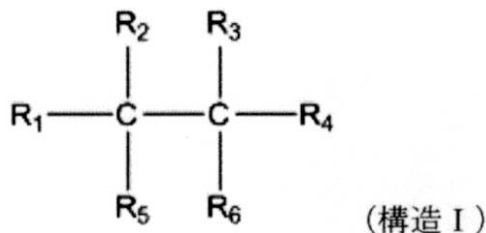
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

変性エチレン系ポリマーを含む第2の組成物を形成するための方法であって、第1のエチレン系ポリマーを含む第1の組成物を、少なくとも以下の、

(A) 構造Iの少なくとも1つの炭素-炭素(C-C)フリーラジカル開始剤であって、

【化1】



式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、及びR<sub>6</sub>が各々独立して、水素またはヒドロカルビル基であり、

任意に、2つ以上のR基(R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、及びR<sub>6</sub>)が、環構造を形成するが、

但し、(i) R<sub>2</sub>及びR<sub>5</sub>のうちの少なくとも1つが、少なくとも2つの炭素原子の

ヒドロカルビル基であり、(i i)  $R_3$  及び  $R_6$  のうちの少なくとも1つが、少なくとも2つの炭素原子のヒドロカルビル基であることを条件とする、少なくとも1つの炭素 - 炭素 (C - C) フリーラジカル開始剤と、

(B) 前記構造 I の炭素 - 炭素 (C - C) フリーラジカル開始剤以外の少なくとも1つのフリーラジカル開始剤 (非 C - C フリーラジカル開始剤) と、

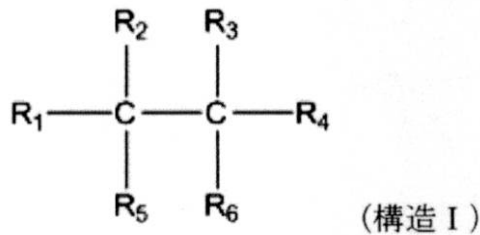
(C) 前記第 1 の組成物の重量に基づいて、10 ppm 未満の障害フェノール抗酸化剤と、280 より低い温度で反応させることを含む、方法。

【請求項 2】

変性エチレン系ポリマーを含む第 2 の組成物を形成するための方法であって、第 1 のエチレン系ポリマーを含む第 1 の組成物を、少なくとも以下の、

(A) 構造 I の少なくとも1つの炭素 - 炭素 (C - C) フリーラジカル開始剤であって、

【化 2】



式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、及び  $R_6$  が各々独立して、水素またはヒドロカルビル基であり、

任意に、2つ以上の R 基 ( $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、及び  $R_6$ ) が、環構造を形成するが、

但し、(i)  $R_2$  及び  $R_5$  のうちの少なくとも1つが、少なくとも2つの炭素原子のヒドロカルビル基であり、(i i)  $R_3$  及び  $R_6$  のうちの少なくとも1つが、少なくとも2つの炭素原子のヒドロカルビル基であることを条件とする、少なくとも1つの炭素 - 炭素 (C - C) フリーラジカル開始剤と、

(B) 前記構造 I の炭素 - 炭素 (C - C) フリーラジカル開始剤以外の少なくとも1つのフリーラジカル開始剤 (非 C - C フリーラジカル開始剤) と、280 より低い温度で反応させることを含む、方法。

【請求項 3】

前記第 2 の組成物の溶融強度が、前記第 1 の組成物の溶融強度よりも少なくとも 15% 以上高い、請求項 1 または請求項 2 に記載の方法。

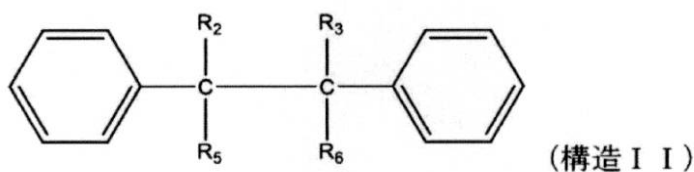
【請求項 4】

前記第 2 の組成物が、 $76 \pm 5$  マイクロメートルのフィルム厚で、GI 200 試験方法により判定される場合、40 以下のゲル含有量を有する、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 5】

前記 C - C フリーラジカル開始剤が、構造 I I のものであり、

【化 3】



式中、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_5$ 、及び  $R_6$  が各々独立して、水素またはヒドロカルビル基であり、

任意に、2つ以上の R 基 ( $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_5$ 、及び  $R_6$ ) が、環構造を形成するが、但

10

20

30

40

50

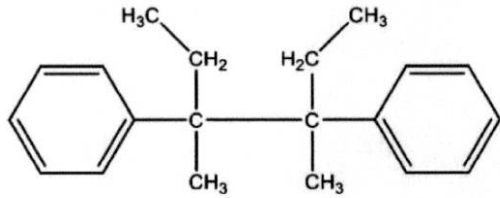
し、(i)  $R_2$  及び  $R_5$  のうちの少なくとも1つが、少なくとも2つの炭素原子のヒドロカルビル基であり、(ii)  $R_3$  及び  $R_6$  のうちの少なくとも1つが、少なくとも2つの炭素原子のヒドロカルビル基であることを条件とする、請求項1～4のいずれか一項に記載の方法。

【請求項6】

前記C-Cフリーラジカル開始剤が、構造III～VIII：

3,4-ジメチル-3,4-ジフェニルヘキサン(構造III)、

【化4】

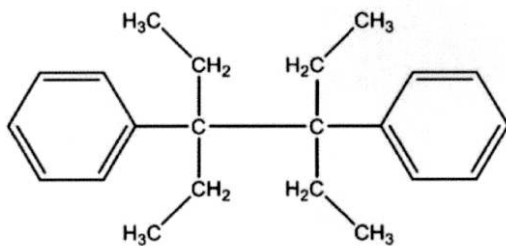


(構造III)

10

3,4-ジエチル-3,4-ジフェニルヘキサン(構造IV)、

【化5】

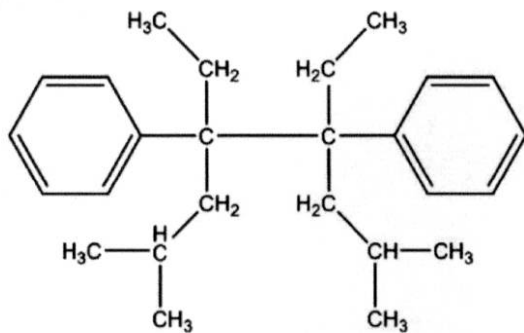


(構造IV)

20

2,7-ジメチル-4,5-ジエチル-4,5-ジフェニルオクタン(DBUDPH)(構造V)、

【化6】

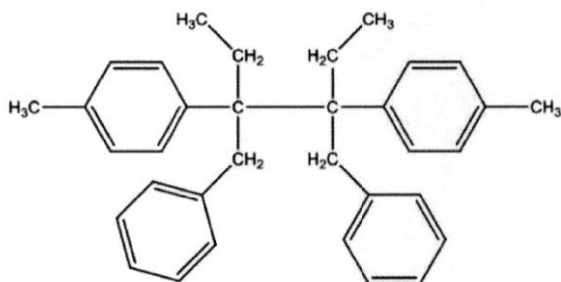


(構造V)

30

3,4-ジベンジル-3,4-ジトリルヘキサン(DBNDTH)(構造VI)、

【化7】



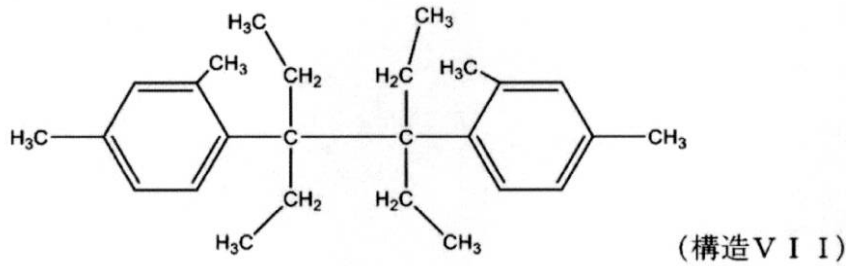
(構造VI)

40

3,4-ジエチル-3,4-ジ(ジメチルフェニル)ヘキサン(構造VII)、

50

## 【化 8】

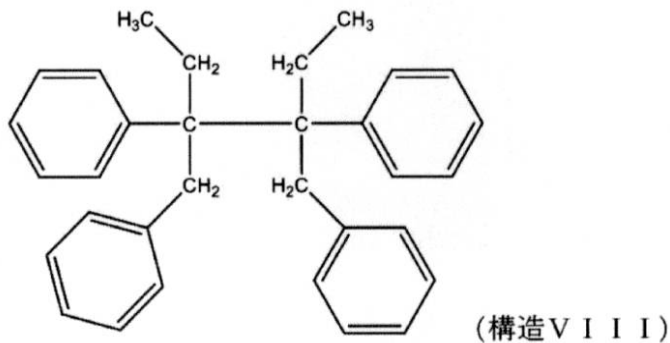


、及び

3, 4 - ジベンジル - 3, 4 - ジフェニルヘキサン (構造V I I I)

10

## 【化 9】



20

からなる群から選択される、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項 7】

前記 C - C フリーラジカル開始剤が、DSC 測定に基づいて、125 以上 ( 125 ) の分解温度を有する、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項 8】

前記 (A) の C - C フリーラジカル開始剤及び (B) の非 C - C フリーラジカル開始剤が、0.10 ~ 0.60 の C - C 開始剤対非 C - C 開始剤重量比で存在する、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の方法。

30

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

関連出願の参照

本出願は、2014年12月23日に出願された米国仮出願第62/095,846号の利益を主張し、参照することにより本明細書に組み込まれる。

## 【0002】

本発明は、エチレン系ポリマーに関する。一態様において、本発明は、反応性押出成形の間、エチレン系ポリマー、特に高溶融強度ポリエチレンの溶融強度を増加させることに関する。別の態様において、本発明は、ゲル形成を最小限に抑えながら、エチレン系ポリマーの溶融強度を増加させる方法に関する。

40

## 【背景技術】

## 【0003】

ポリエチレンは、最大体積ポリマーが製造されるのを補助する望ましい特性を有する。ポリエチレンは、異なる特性を得るために異なる方法で作製され得る。ポリエチレンの既知の群には、高密度ポリエチレン (HDPE)、線状低密度ポリエチレン (LLDPE)、及び高圧反応容器を使用して作製された低密度ポリエチレン (LDPE) が含まれる。これらの幅広い分類において、異なる種類の反応容器 (例えば、溶液、スラリー、気相、または高圧反応容器) または異なる触媒の使用 (例えば、チーグラ-ナッタ、拘束幾何

50

形状、メタロセン、及びビス - ビフェニルフェノキシの種類触媒) から生じる多くの変種が存在する。所望の適用は、別のものである 1 種類のポリエチレンの選択を当業者に促すであろう慎重なバランスが取れたレオロジー特性を必要とする。吹込成型及び吹込フィルム適用などの多くの適用において、ポリエチレンの熔融強度が重要なパラメータになる。

#### 【 0 0 0 4 】

熔融強度は、伸長変形を受ける時の材料の能力を予想し得る実践的測定である。熔融プロセスにおいて、コーティング、吹込フィルム製造、繊維紡糸、及び発泡部品などのプロセスの間、安定性を維持する上で良好な伸長粘度が重要となる。熔融強度は、熔融ポリマーの分子絡み合いの数及び各分子構造の緩和回数に関連し、それは、基本的に全体の分子量及び必要不可欠な分子量に対する長鎖分岐の数に応じる。

10

#### 【 0 0 0 5 】

熔融強度は、吹込フィルム製造中の泡安定性及びつまり厚みの多様性；吹込成型プロセス中のパリソン形成、プロファイル押出成形中のサギング、発泡プロセス中のセル形成、シート/フィルム熱形成中のより安定した厚み分布などの複数のプロセスパラメータに直接影響を与える。

#### 【 0 0 0 6 】

この特性は、より高い分子量を有する樹脂を使用することにより高められ得るが、かかる樹脂は、押出成形プロセス中、より高い押出成形圧を発生させる傾向にあるため、概して、より強固な機器及びより多くのエネルギーの使用を必要とするであろう。よって、特性には、物理的特性及び加工適性の許容可能な組み合わせを提供するためのバランスが取れていることが求められる。

20

#### 【 0 0 0 7 】

熔融強度を増加するための LDPE などの高長鎖分岐状ポリマーまたは高レベルの長鎖分岐をポリエチレン中に組み込む特定の触媒系の使用は、押出成形中、材料の加工適性を高めるための他の選択肢である。しかし、いくつかの特性が改善される一方、高レベルの長鎖分岐は他の特性に損傷を与え得る。

#### 【 0 0 0 8 】

現在、増加した熔融強度が所望されるとき、最も一般的な手法は、ポリエチレンを架橋するための過酸化物を含めることである。例えば、USP 5, 486, 575 は、有機過酸化物を使用することにより、クロム触媒から調製されたポリエチレン樹脂の特性を改善する。USP 4, 390, 666 及び 4, 603, 173 は、高及び低分子量構成成分を含有するポリエチレンブレンドを架橋するために過酸化物を使用する。USP 6, 706, 822 は、熔融膨潤を低減するために幅広い分子量分布を有するポリエチレンと共に過酸化物を使用する。USP 5, 486, 575 は、クロム触媒で調製されたポリエチレンと共に過酸化物を使用する。過酸化物を用いて架橋することによりいくつかの特性は改善され得るが、この手法には問題がある。生成されたラジカルは、他の添加物と有害に相互作用し得る。レオロジー特性に対する架橋の影響を予想することは困難である。報告されている結果は、樹脂が類似の触媒技術を使用して生成されている場合でも、樹脂により著しく変化する。過酸化物は余分な構成成分を組成物に付加し、それらは、追加の出費を付加する慎重な取扱い及び保管を必要とする。

30

40

#### 【 0 0 0 9 】

さらに、プロセスにおいて架橋があまりに早く開始する場合、ゲルが形成されることになり、これらは最終生成物中まで持ち越される。ゲルは、機械的及び電気的特性に対する有害な影響、ならびに減少した審美性を含む様々な理由で概して不要であり、概して回避されるか、または可能な限り少なくとも最小限に抑えられる。反応性押出成形において、開始剤がポリマーと十分に混和され、ポリマーが押出成形され得るようになるまで、架橋の開始を延期または遅延することが所望される。

#### 【 発明の概要 】

#### 【 0 0 1 0 】

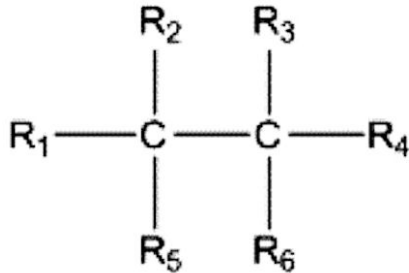
50

一実施形態において、本発明は、変性エチレン系ポリマーを含む第2の組成物を形成するための方法であり、第1のエチレン系ポリマーを含む第1の組成物を、少なくとも以下の、

(A) 構造Iの少なくとも1つの炭素-炭素(C-C)フリーラジカル開始剤であって

【0011】

【化1】



(構造I)

10

【0012】

式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、及び $R_6$ が各々独立して、水素またはヒドロカルビル基であり、

任意に、2つ以上のR基( $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、及び $R_6$ )が、環構造を形成するが、

20

但し、(i)  $R_2$ 及び $R_5$ のうちの少なくとも1つが、少なくとも2つの炭素原子のヒドロカルビル基であり、(ii)  $R_3$ 及び $R_6$ のうちの少なくとも1つが、少なくとも2つの炭素原子のヒドロカルビル基であることを条件とする、少なくとも1つの炭素-炭素(C-C)フリーラジカル開始剤と、

(B) 構造Iの炭素-炭素(C-C)フリーラジカル開始剤以外の少なくとも1つのフリーラジカル開始剤(非C-Cフリーラジカル開始剤)と、

(C) 第1の組成物の重量に基づいて、10ppm未満の障害フェノール抗酸化剤と、反応させることを含む。

【0013】

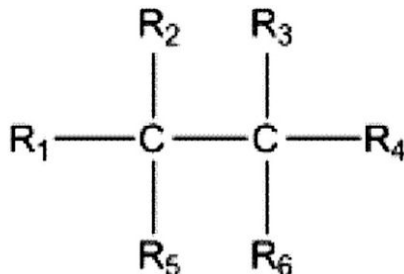
本発明は、変性エチレン系ポリマーを含む第2の組成物を形成するための方法も提供し、第1のエチレン系ポリマーを含む第1の組成物を、少なくとも以下の、

30

(A) 構造Iの少なくとも1つの炭素-炭素(C-C)フリーラジカル開始剤であって

【0014】

【化2】



(構造I)

40

【0015】

式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、及び $R_6$ が各々独立して、水素またはヒドロカルビル基であり、

任意に、2つ以上のR基( $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、及び $R_6$ )が、環構造を形成するが、

但し、(i)  $R_2$ 及び $R_5$ のうちの少なくとも1つが、少なくとも2つの炭素原子のヒドロカルビル基であり、(ii)  $R_3$ 及び $R_6$ のうちの少なくとも1つが、少なくとも

50

2つの炭素原子のヒドロカルビル基であることを条件とする、少なくとも1つの炭素 - 炭素 (C - C) フリーラジカル開始剤と、

(B) 構造 I の炭素 - 炭素 (C - C) フリーラジカル開始剤以外の少なくとも1つのフリーラジカル開始剤 (非 C - C フリーラジカル開始剤) と、反応させることを含む。

【0016】

一実施形態において、本発明は、本発明の方法により作製されたエチレン系ポリマーである。

【発明を実施するための形態】

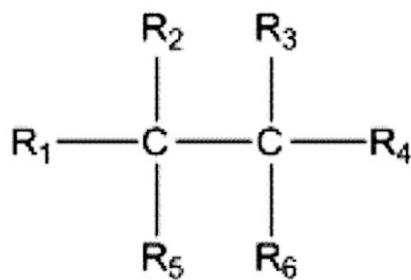
【0017】

一実施形態において、本発明は、熱処理条件下で、エチレン系ポリマーを、少なくとも以下の、

(A) 構造 I の少なくとも1つの炭素 - 炭素 (C - C) フリーラジカル開始剤であって、

【0018】

【化3】



(構造 I)

【0019】

式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、及び $R_6$ が各々独立して、水素またはヒドロカルビル基であり、任意に、2つ以上のR基 ( $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、及び $R_6$ ) が、環構造を形成するが、但し、(i)  $R_2$  及び $R_5$  のうちの少なくとも1つ、ならびに $R_3$  及び $R_6$  のうちの少なくとも1つが、少なくとも2つの炭素原子のヒドロカルビル基であることを条件とする、少なくとも1つの炭素 - 炭素 (C - C) フリーラジカル開始剤と、

(B) 少なくとも1つの非 C - C フリーラジカル開始剤と、接触させるステップを含む方法である。

【0020】

実施形態において、少なくとも1つの非 C - C フリーラジカル開始剤は、過酸化物である。

【0021】

実施形態において、少なくとも1つの非 C - C フリーラジカル開始剤は、BASFから入手可能なCGX CR 946などのヒドロキシルアミンエステルである。

【0022】

一実施形態において、C - C フリーラジカル開始剤は、エチレン系ポリマー1キログラム当たり0.001グラム以上 (g/kg)、さらに1キログラム当たり0.005グラム超、さらに1キログラム当たり0.008グラム超、さらに1キログラム当たり0.01グラム超の量で存在する。

【0023】

一実施形態において、非 C - C フリーラジカル開始剤は、エチレン系ポリマー1キログラム当たり0.001グラム以上 (g/kg)、さらに1キログラム当たり0.005グラム超、さらに1キログラム当たり0.008グラム超、さらに1キログラム当たり0.01グラム超の量で存在する。

【0024】

一実施形態において、C - C フリーラジカル開始剤及び非 C - C フリーラジカル開始剤

10

20

30

40

50

は典型的に、本発明の方法において、0.10～0.60、より典型的に0.20～0.50、及びさらにより典型的に0.30～0.40のC-C開始剤対非C-C開始剤重量比で存在する。

【0025】

一実施形態において、本発明の実践で使用されるフリーラジカル開始剤の総量、すなわち、全てのC-Cフリーラジカル開始剤及び全ての非C-Cフリーラジカル開始剤の組み合わせられた量は、熱処理にかけられ、上記の(A)及び(B)のフリーラジカル開始剤と接触するエチレン系ポリマー1キログラム当たり0.002グラム(g/kg)以上～2g/kg以下、または0.01g/kg超～0.2g/kg以下、または0.016g/kg超～0.1g/kg以下である。

10

【0026】

一実施形態において、C-Cフリーラジカル開始剤は、DSC測定に基づいて、125以上(125)、または130、または150、または180、または200、または250の分解温度を有する。

【0027】

一実施形態において、本方法は、エチレン系ポリマーを、少なくとも2つのC-Cフリーラジカル開始剤と接触させることを含む。

【0028】

一実施形態において、構造Iに関して、R<sub>1</sub>及びR<sub>4</sub>は、フェニルである。

【0029】

一実施形態において、構造Iに関して、少なくとも1つのC-Cフリーラジカル開始剤は、3,4-ジエチル-3,4-ジフェニルヘキサン及び3,4-ジプロピル-3,4-ジフェニルヘキサンからなる群から選択される。

20

【0030】

一実施形態において、エチレン系ポリマーは、低密度ポリエチレン(LDPE)である。

【0031】

一実施形態において、エチレン系ポリマーは、線状低密度ポリエチレン(LLDPE)である。

【0032】

一実施形態において、熱処理、ならびに上記の(A)及び(B)のフリーラジカル開始剤と接触する前のエチレン系ポリマーの溶融指数(I<sub>2</sub>、190/2.16kg)は、0.1～100g/10分、または0.5～50g/10分、または1～20g/10分である。

30

【0033】

一実施形態において、熱処理、ならびに上記の(A)及び(B)のフリーラジカル開始剤と接触する前のエチレン系ポリマーは、0.90～0.97g/cc、好ましくは0.91～0.95g/cc、より好ましくは0.914～0.935g/ccの密度を有する。

【0034】

一実施形態において、熱処理、ならびに上記の(A)及び(B)のフリーラジカル開始剤と接触する前のエチレン系ポリマーは、GPCにより判定される、1.5～20、または2.5～15、または3～10の分子量分布を有する。

40

【0035】

一実施形態において、熱処理、ならびに上記の(A)及び(B)のフリーラジカル開始剤と接触する前のエチレン系ポリマーは、重合プロセスに添加された酸素化構成成分の質量バランスにより判定される場合、100重量ppm未満(<100重量ppm)の酸素、好ましくは<50重量ppmの酸素、及びより好ましくは<1重量ppmの酸素を含む。

【0036】

50

一実施形態において、本発明は、前述の実施形態のうちの2つ以上を組み合わせた方法である。

【0037】

一実施形態において、本発明は、本発明の方法により作製された変性エチレン系ポリマーを含む組成物である。

【0038】

一実施形態において、本発明は、(i)本発明の方法により作製された変性エチレン系ポリマー、及び(ii)1つ以上の添加物を含む組成物である。

【0039】

発明の組成物は、本明細書に記載されるような2つ以上の実施形態の組み合わせを含み得る。

10

【0040】

一実施形態において、本発明は、本発明の変性エチレン系ポリマーを含む組成物である。

【0041】

一実施形態において、本発明の変性エチレン系ポリマーを含む組成物は、1つ以上のオレフィン系ポリマーも含む。

【0042】

本発明は、本明細書に記載されるような発明の組成物から形成された少なくとも1つの構成成分を含む物品も提供する。さらなる実施形態において、物品は、フィルムまたはコーティングである。

20

【0043】

発明の物品は、本明細書に記載されるような2つ以上の実施形態の組み合わせを含み得る。

【0044】

一実施形態において、第2の組成物の溶融強度は、第1の組成物の溶融強度よりも少なくとも15%、または少なくとも20%、または少なくとも25%高い(第1の組成物の溶融強度(MS1)を第2の組成物の溶融強度(MS2)から減じ、その差異を第1の組成物の溶融強度(MS1)により除算し、次いで、その商に100を乗算すること、すなわち((MS2 - MS1) / MS1) \* 100により計算される)。

30

【0045】

一実施形態において、第2の組成物は、76 ± 5マイクロメートルのフィルム厚で、GI200試験方法により判定される場合、40以下、または20以下、または10以下、または5以下のゲル含有量を有する。

【0046】

一実施形態において、本発明は、エチレン系ポリマーの溶融強度を少なくとも15%増加させるための方法であり、本方法は、熱処理条件下で、エチレン系ポリマーを、少なくとも以下の、

(A) 少なくとも1つの炭素-炭素(C-C)フリーラジカル開始剤と、

(B) (A)のC-Cフリーラジカル開始剤以外の少なくとも1つのフリーラジカル開始剤(今後、「非C-Cフリーラジカル開始剤」と称される)と、

40

(C) エチレン系ポリマーの重量に基づいて、10ppm未満の障害フェノール抗酸化剤と、接触させるステップを含む。

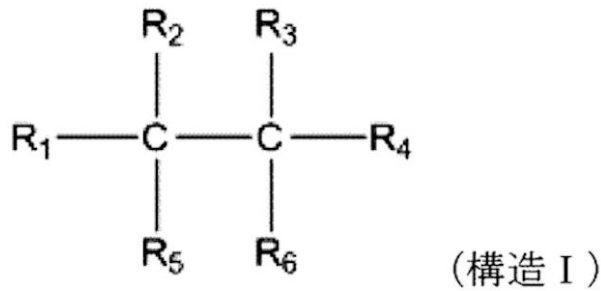
【0047】

C-Cフリーラジカル開始剤

本発明の実践で使用される炭素-炭素(「C-C」)開始剤は、炭素及び水素のみを含み、構造Iを有し、

【0048】

## 【化4】



## 【0049】

10

式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、及び $R_6$ が各々独立して、水素またはヒドロカルビル基であり、任意に、2つ以上のR基( $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、及び $R_6$ )が、環構造を形成するが、但し、 $R_2$ 及び $R_5$ のうちの少なくとも1つ、ならびに $R_3$ 及び $R_6$ のうちの少なくとも1つが、少なくとも2つの炭素原子のヒドロカルビル基であることを条件とする。

## 【0050】

一実施形態において、 $R_1 \sim R_6$ 基のうち1つ以上は、脂肪族である。

## 【0051】

一実施形態において、 $R_1 \sim R_6$ 基のうち1つ以上は、アルキルである。

## 【0052】

20

一実施形態において、 $R_1 \sim R_6$ 基のうち1つ以上は、アリールである。

## 【0053】

一実施形態において、 $R_1 \sim R_6$ 基のうち2つ以上は、アリールである。

## 【0054】

一実施形態において、 $R_1$ 及び $R_4$ は、アリール、好ましくはフェニルである。

## 【0055】

一実施形態において、 $R_1$ 及び $R_4$ は、アリールであり、 $R_2$ 及び $R_5$ のうちの1つ、ならびに $R_3$ 及び $R_6$ のうちの1つは、水素である。

## 【0056】

一実施形態において、 $R_1$ 及び $R_4$ は、アリールであり、 $R_2$ 及び $R_5$ のうちの1つ、ならびに $R_3$ 及び $R_6$ のうちの1つは、 $C_2 - C_{10}$ アルキルであり、 $R_2$ 及び $R_5$ の他方、ならびに $R_3$ 及び $R_6$ の他方は、水素である。

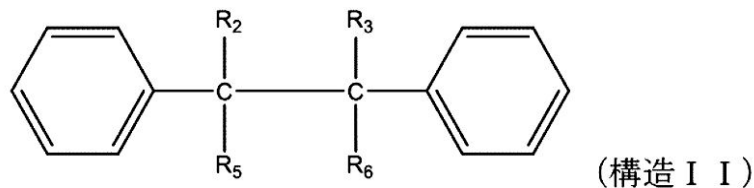
30

## 【0057】

一実施形態において、 $R_1$ 及び $R_4$ は、同じかまたは異なるアリールラジカルである。さらなる実施形態において、 $R_1$ 及び $R_4$ は各々、フェニル、例えば、構造IIであり、式中、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_5$ 、及び $R_6$ は各々、上述の通りである。

## 【0058】

## 【化5】



40

## 【0059】

一実施形態において、 $R_2 \sim R_3$ 及び $R_5 \sim R_6$ は、同じかまたは異なるアルキルラジカル、より好ましくは同じかまたは異なる $C_1 - 6$ アルキルラジカル、及びさらにより好ましくは同じ $C_1 - 4$ 直鎖アルキルラジカルである。

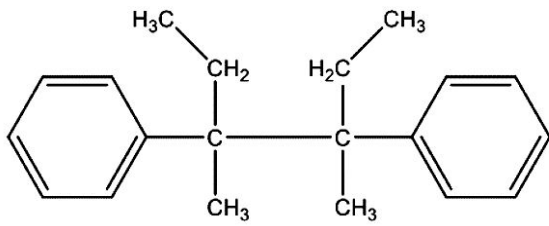
## 【0060】

代表的なC-C開始剤には、以下の構造III~VII、すなわち、3,4-ジメチル-3,4-ジフェニルヘキサン(構造III)、

50

【 0 0 6 1 】

【 化 6 】



(構造 III)

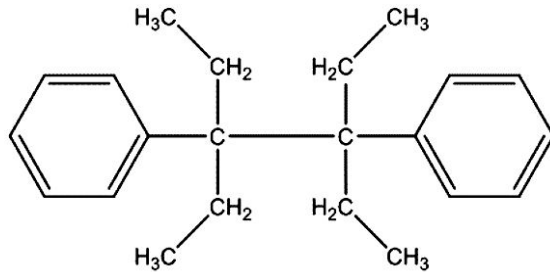
【 0 0 6 2 】

及び 3, 4 - ジエチル - 3, 4 - ジフェニルヘキサン (構造 IV)、

10

【 0 0 6 3 】

【 化 7 】



(構造 IV)

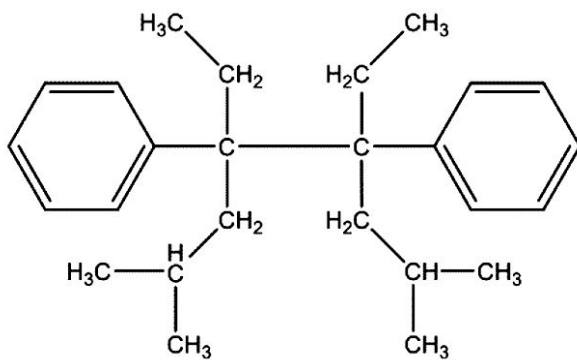
20

【 0 0 6 4 】

2, 7 - ジメチル - 4, 5 - ジエチル - 4, 5 - ジフェニルオクタン (DBUDPH) (構造 V)、

【 0 0 6 5 】

【 化 8 】



(構造 V)

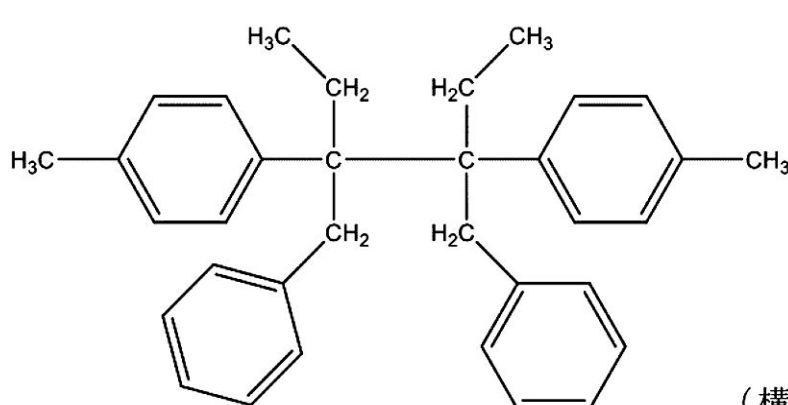
30

【 0 0 6 6 】

3, 4 - ジベンジル - 3, 4 - ジトリルヘキサン (DBNDTH) (構造 VI)、

【 0 0 6 7 】

【 化 9 】



(構造 VI) ;

40

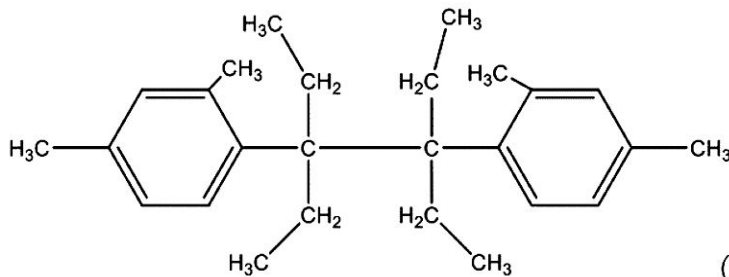
50

【 0 0 6 8 】

3, 4 - ジエチル - 3, 4 - ジ (ジメチルフェニル) ヘキサン (構造 V I I )、

【 0 0 6 9 】

【 化 1 0 】



(構造 V I I) ;

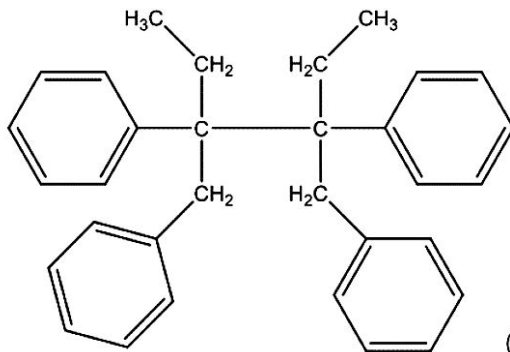
10

【 0 0 7 0 】

及び、3, 4 - ジベンジル - 3, 4 - ジフェニルヘキサン (構造 V I I I )

【 0 0 7 1 】

【 化 1 1 】



(構造 V I I I)

20

【 0 0 7 2 】

が含まれるが、これらに限定されない。

【 0 0 7 3 】

他の C - C 開始剤には、構造 1、ならびに WO 2 0 1 2 / 0 9 6 9 6 2、WO 2 0 1 2 / 0 7 4 8 1 2、US 2 0 1 0 / 0 1 0 8 3 5 7、EP 1 9 4 4 3 2 7、US P 5, 2 6 8, 4 4 0、US P 6, 9 6 7, 2 2 9、及び US 2 0 0 6 / 0 0 4 7 0 4 9 のような刊行物に記載されるものが含まれる。C - C 開始剤は、単独でまたは互いに組み合わせて使用され得る。

30

【 0 0 7 4 】

C - C フリーラジカル開始剤は、D S C 測定に基づいて、1 2 5 以上 ( 1 2 5 )、または 1 3 0、または 1 5 0、または 1 8 0、または 2 0 0、または 2 5 0 の分解温度を有する。

【 0 0 7 5 】

一実施形態において、C - C フリーラジカル開始剤は、熱処理にかけられ、上記の ( A ) 及び ( B ) のフリーラジカル開始剤と接触するエチレン系ポリマー 1 キログラム当たり 0 . 0 0 1 グラム ( g / k g ) 以上、さらに 0 . 0 0 5 g / k g 超、さらに 0 . 0 0 8 g / k g 超、さらに 0 . 0 1 g / k g 超の量で存在する。本発明の実践で使用される C - C 開始剤の最大量に対する制限は、プロセス経済性及び効率の関数のみであるが、典型的に、本発明の実践で使用される C - C 開始剤の最大量は、熱処理にかけられ、上記の ( A ) 及び ( B ) のフリーラジカル開始剤と接触するエチレン系ポリマーに対して、1 g / k g を超えず、より典型的に 0 . 1 g / k g を超えず、さらにより典型的に 0 . 0 5 g / k g を超えない。

40

【 0 0 7 6 】

実施形態において、2 つ以上の C - C フリーラジカル開始剤が、互いに組み合わせて使

50

用され得る。C - C開始剤が1つ以上の他のC - C開始剤と組み合わせて使用されるような実施形態において、C - C開始剤のうちのみが、少なくとも2つの炭素原子のヒドロカルビル基としてR<sub>2</sub>及びR<sub>5</sub>のうち少なくとも1つ、ならびにR<sub>3</sub>及びR<sub>6</sub>のうち少なくとも1つを有すべきである。かかる実施形態において、構造IのC - C開始剤は、本方法で使用されるC - C開始剤の総量の少なくとも25重量%、好ましくは少なくとも50重量%、より好ましくは50重量%超、及びさらにより好ましくは少なくとも75重量%を構成する。

【0077】

C - Cフリーラジカル開始剤以外のフリーラジカル開始剤（非C - Cフリーラジカル開始剤）

10

C - Cフリーラジカル開始剤以外のフリーラジカル開始剤（すなわち、非C - Cフリーラジカル開始剤）には、本発明のエチレン系ポリマーと反応するのに利用可能なフリーラジカルを生成する任意の化合物または化合物の混合物が含まれる。これらの化合物には、有機及び無機過酸化物、アゾ化合物、硫黄化合物、ハロゲン化合物、ならびに立体障害ヒドロキシルアミンエステルが含まれるが、これらに限定されない。代表的な有機過酸化物には、1, 1 - ジ - t - ブチル過酸化物 - 3, 3, 5 - トリメチルシクロヘキサン、ジクミル過酸化物、2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ジ ( t - ブチル過酸化物 ) ヘキサン、t - ブチル - クミル過酸化物、ジ - t - ブチル過酸化物、及び2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ジ - ( t - ブチル過酸化物 ) ヘキシンが含まれる。一実施形態において、非C - Cフリーラジカル開始剤は、BASFから入手可能なCGX CR 946などの立体障害ヒドロキシルアミンエステルである。有機過酸化物開始剤に関する追加の教示は、Handbook of Polymer Foams and Technology, pp. 198 - 204, edited by D. Klemperer and K. C. Frisch, Hanser Publishers, Munich (1991)で得ることができる。実施形態において、2つ以上の非C - Cフリーラジカル開始剤が、互いに組み合わせて使用され得る。

20

【0078】

一実施形態において、非C - Cフリーラジカル開始剤は、熱処理にかけられ、上記の(A)及び(B)のフリーラジカル開始剤と接触するエチレン系ポリマー1キログラム当たり0.001グラム(g/kg)以上、さらに0.005g/kg超、さらに0.008g/kg超、さらに0.01g/kg超の量で存在する。本発明の実践で使用される非C - C開始剤の最大量に対する制限は、プロセス経済性及び効率の関数のみであるが、典型的に、本発明の実践で使用されるC - C開始剤の最大量は、熱処理にかけられ、上記の(A)及び(B)のフリーラジカル開始剤と接触するエチレン系ポリマーに対して、1g/kgを超えず、より典型的に0.1g/kgを超えず、さらにより典型的に0.08g/kgを超えない。

30

【0079】

一実施形態において、第1の組成物は、160 ~ 250 の1時間半減期分解温度を有する、10ppm、または25ppm、または50ppm、または100ppm ~ 500ppm、または1,000ppm、または5,000ppm、または10,000ppmの少なくとも1つの過酸化物（非C - C開始剤）を含む。

40

【0080】

一実施形態において、第1の組成物は、100 ~ 159 の1時間半減期分解温度を有する、10ppm、または25ppm、または50ppm、または100ppm ~ 500ppm、または1,000ppm、または5,000ppm、または10,000ppmの少なくとも1つの過酸化物（非C - C開始剤）を含む。

【0081】

C - Cフリーラジカル開始剤及び非C - Cフリーラジカル開始剤の組み合わせ

C - Cフリーラジカル開始剤及び非C - Cフリーラジカル開始剤は典型的に、本発明の方法において、0.10 ~ 0.60、より典型的に0.20 ~ 0.50、及びさらにより

50

典型的に0.30~0.40のC-C開始剤対非C-C開始剤重量比で存在する。一実施形態において、本発明の実践で使用されるフリーラジカル開始剤の総量、すなわち、全てのC-Cフリーラジカル開始剤及び全ての非C-Cフリーラジカル開始剤の組み合わせられた量は、熱処理にかけられ、上記の(A)及び(B)のフリーラジカル開始剤と接触するエチレン系ポリマー1キログラム当たり0.002グラム(g/kg)以上、さらに0.01g/kg超、さらに0.016g/kg超、さらに0.02g/kg超である。本発明の実践で使用される全てのC-Cフリーラジカル開始剤及び全ての非C-Cフリーラジカル開始剤を組み合わせた最大量に対する制限は、プロセス経済性及び効率の関数のみであるが、典型的に、本発明の実践で使用されるC-C及び非C-C開始剤を組み合わせた最大量は、熱処理にかけられ、上記の(A)及び(B)のフリーラジカル開始剤と接触するエチレン系ポリマーに対して、2g/kgを超えず、より典型的に0.2g/kgを超えず、さらにより典型的に0.1g/kgを超えない。

10

#### 【0082】

##### 方法

本発明は、方法を提供する。一実施形態において、本発明は、エチレン系ポリマー、特に線状低密度ポリエチレン(LLDPE)の溶融強度を増加させるための方法を提供し、本方法は、熱処理条件下で、典型的に押出機内で、エチレン系ポリマー、例えばLLDPEを、(i)1つ以上のC-Cフリーラジカル開始剤と(ii)1つ以上の非C-Cフリーラジカル開始剤との組み合わせと接触させることを含む。「熱処理条件下」及び類似の用語は、C-Cフリーラジカル開始剤と非C-Cフリーラジカル開始剤との組み合わせと反応していない、同じかまたは実質的に類似した樹脂と比較して、エチレン系ポリマーの溶融強度を少なくとも15%、好ましくは15~50%の範囲で増加させるための温度及び圧力、ならびに十分な時間の間を意味する。

20

#### 【0083】

一実施形態において、第2の組成物は、190 での溶融強度の増加を示し、それは、第1の組成物の溶融強度より少なくとも15%高い。全ての個別の値及び部分範囲は、本明細書に含まれ、本明細書で開示され、例えば、溶融強度の増加は、C-Cフリーラジカル開始剤と非C-Cフリーラジカル開始剤との組み合わせの不在下で、ポリエチレン樹脂の溶融強度よりも、下限値15、30、35、40、または45%高い場合がある。

#### 【0084】

第1の組成物のエチレン系ポリマーは、所望の溶融強度の増加が起こるのに十分な時間の間、高温にかけられる必要がある。その温度は概して、ポリマーの軟化点を上回る。本発明の方法の好ましい実施形態において、280 未満、特に約160 ~280 の範囲の温度が用いられる。特に好ましい方法の変形において、約200 ~270 の範囲の温度が用いられる。典型的に、陽圧、すなわち、気圧を上回る、例えば、典型的にエチレン系ポリマーを加工する押出機の動作に関連付けされる圧力が用いられる。溶融強度を増加させるのに必要な時間は、温度の関数、退化する開始剤の量、及び例えば、使用される押出機の種類と共に変化し得る。典型的な条件下で、ポリマーの軟化点を上回る温度が維持される時間は、10秒~30分であり得る。全ての個別の値及び部分範囲は、本明細書に含まれ、本明細書で開示され、例えば、時間は、下限値10秒、30秒、1分、5分、15分、または25分から上限値45秒、3分、8分、18分、23分、または30分であり得る。例えば、時間は10秒~30分の範囲であり得るか、または代替的に、時間は20秒~20分の範囲であり得るか、または代替的に、時間は10秒~15分の範囲であり得るか、または代替的に、時間は15分~30分の範囲であり得る。

30

40

#### 【0085】

本発明の方法は、全ての通常の混合機械で行われ得、ここで、第1の組成物のエチレン系ポリマーが溶融し、開始剤と混合される。好適な機械は、当業者に既知である。それらは、主に混合機、混練機、及び押出機である。C-Cフリーラジカル開始剤及び非C-Cフリーラジカル開始剤は、任意の順番または同時にエチレン系ポリマーに添加され得る。一実施形態において、C-Cフリーラジカル開始剤及び非C-Cフリーラジカル開始剤は

50

、まず、任意の好適な担体樹脂、典型的に、溶融強度の増加の対象となるであろう同じエチレン系ポリマーを使用してマスターバッチ中に配合される。

【0086】

本方法は好ましくは、加工中、開始剤を導入することにより押出機で行われる。特に好ましい加工機械は、一軸押出機、逆回転及び共回転二軸押出機、遊星歯車押出機、環押出機、または共混練機である。真空が適用され得る少なくとも1つの気体除去コンパートメントが提供された加工機械を使用することも可能である。好適な押出機及び混練機は、例えば、Handbuch der Kunststoffextrusion, Vol 1 Grundlagen, Editors F. Hensen, W. Knappe, H. Potente, 1989, pp. 3 - 7, ISBN. 3 - 446 - 14339 - 4 ( 10  
Vol 2 Extrusionsanlagen 1986, ISBN 3 - 446 - 14329 - 7 )に記載される。例えば、軸長さは、軸直径の1~60倍、好ましくは軸直径の35~48倍であり得る。軸の回転速度は、好ましくは毎分10~600回転(rpm)、より好ましくは25~300rpmである。まず、好ましくは1000~10000ppmで、担体ポリエチレン樹脂中で開始剤の濃縮混合物を調製し、次いで、この濃縮物、または「マスターバッチ」を、押出機を介して溶融ポリエチレン樹脂中に導入して、好ましくは溶融樹脂中1~20重量%の濃縮で、静的混合機を使用して2つの材料をブレンドすることも可能である。濃縮物は、押出機中で、好ましくは180~240の温度で加工され得る。静的混合機中の温度は200~280の範囲であり得、混合機中の滞留時間は1~10分の範囲であり得る。 20

【0087】

最大処理量は、軸直径、回転速度、及び駆動力に応じる。本発明の方法は、記述されたパラメータを変化させることまたは用量を送達する秤量機を用いることにより、最大処理量未満レベルでも行われ得る。添加物は予備混合され得るか、または個別に添加され得、それらは、マスターバッチ中に含まれ得る。

【0088】

本発明の方法は、C-Cフリーラジカル開始剤の存在を除く、全ての態様において同様の条件下で操作される方法と比較して、ゲルの形成を低減する。例えば、C-Cフリーラジカル開始剤と非C-Cフリーラジカル開始剤との組み合わせがポリマーの架橋を開始するために使用される場合において、エチレン系ポリマー、例えば、LLDPEの反応性押出成形中に形成されるゲルの数はより少なく、典型的に、40以下、もしくは20以下、もしくは10以下、もしくは5以下のゲル含有量またはGI200である。理論に束縛されるわけではないが、明らかにC-Cフリーラジカル開始剤は、反応の初期段階の間、非C-Cフリーラジカル開始剤に対する抑制剤としての役割を果たし、これは、一方の開始剤が架橋反応を開始する前に、ポリマー中で両方の開始剤のより完全な分布を可能にする。 30

【0089】

エチレン系ポリマー

ASTM D792に従って判定される場合、 $0.865 \text{ g/cm}^3 \sim 0.97 \text{ g/cm}^3$ の範囲である密度、及びASTM D1238(2.16kg, 190)に従って判定される場合、 $0.01 \text{ g/10分} \sim 100 \text{ g/10分}$ の範囲である溶融指数、 $I_2$ を有する任意のエチレン系ポリマーは、本発明の第1の組成物の第1のエチレン系ポリマーとして使用され得る。 40

【0090】

第1の組成物のエチレン系ポリマーは、エチレンのホモポリマー、またはエチレン、ならびに3~20個の炭素原子、好ましくは3~12個の炭素原子、及びより好ましくは3~8個の炭素原子の少量(50重量%未満、または40重量%未満、または30重量%未満、または20重量%未満、または10重量%未満、または5重量%未満)の1つ以上のアルファ-オレフィン、任意にジエンのコポリマー、またはかかるホモポリマー及びコポリマーの混合物もしくはブレンドであり得る。混合物は、反応器内ブレンドまたは反応容 50

器後（または機械的）ブレンドであり得る。典型的なアルファ - オレフィンには、プロピレン、1 - ブテン、1 - ヘキセン、4 - メチル - 1 - ペンテン、及び1 - オクテンが含まれる。

【0091】

第1の組成物の第1のエチレン系ポリマーは、均一性または不均一性であり得る。均一エチレン系ポリマーは典型的に、熱処理及びフリーラジカル開始剤と接触する前に約1.5 ~ 約3.5の多分散性 ( $M_w / M_n$ )、本質的に均等なモノマー分布、及び示差走査熱量測定 (DSC) により測定された場合、単一で比較的低い溶融点を有する。不均一エチレン系ポリマーは典型的に、3.5超の多分散性を有し、均等なモノマー分布が欠如している。 $M_w$ は重量平均分子量であり、 $M_n$ は数平均分子量である。

10

【0092】

一実施形態において、第1の組成物の第1のエチレン系ポリマーは、0.870 ~ 0.965 g / ccの密度及び0.1 ~ 25 g / 10分の $I_2$ を有する。0.870 ~ 0.965 g / ccの全ての個別の値及び部分範囲は、本明細書に含まれ、本明細書で開示され、例えば、第1のエチレン系ポリマーの密度は、下限値0.87、0.89、0.91、0.93、または0.95 g / ccから上限値0.88、0.9、0.92、0.94、または0.965 g / ccであり得る。例えば、第1のエチレン系ポリマーの密度は、0.870 ~ 0.965 g / ccの範囲であり得るか、または代替的に、第1のエチレン系ポリマーの密度は、0.9 ~ 0.965 g / ccの範囲であり得るか、または代替的に、第1のエチレン系ポリマーの密度は、0.870 ~ 0.9 g / ccの範囲であり得るか、または代替的に、第1のエチレン系ポリマーの密度は、0.885 ~ 0.945 g / ccの範囲であり得る。0.1 ~ 25 g / 10分の $I_2$ の全ての個別の値及び部分範囲は、本明細書に含まれ、本明細書で開示され、例えば、第1のエチレン系ポリマーの $I_2$ は、下限値0.1、1、5、10、15、または20 g / 10分から上限値0.5、3、8、13、18、21、または25 g / 10分であり得る。例えば、第1のエチレン系ポリマーの $I_2$ は、0.1 ~ 25 g / 10分の範囲であり得るか、または代替的に、第1のエチレン系ポリマーの $I_2$ は、7 ~ 25 g / 10分の範囲であり得るか、または代替的に、第1のエチレン系ポリマーの $I_2$ は、0.1 ~ 10 g / 10分の範囲であり得るか、または代替的に、第1のエチレン系ポリマーの $I_2$ は、5 ~ 15 g / 10分の範囲であり得る。特定の実施形態において、第1のエチレン系ポリマーは、0.915 ~ 0.934 g / ccの密度及び0.1 ~ 20 g / 10分の $I_2$ を有する。

20

30

【0093】

別の特定の実施形態において、第1の組成物の第1のエチレン系ポリマーは、1 ~ 100 g / 10分の $I_{2,1}$ 及び0.945 ~ 0.967 g / ccの密度を有する。1 ~ 100 g / 10分の $I_{2,1}$ の全ての個別の値及び部分範囲は、本明細書に含まれ、本明細書で開示され、例えば、 $I_{2,1}$ は、下限値1、10、20、30、40、50、60、70、80、または90 g / 10分から上限値5、15、25、35、45、55、65、75、95、または100 g / 10分であり得る。例えば、第1のエチレン系ポリマーの $I_{2,1}$ は、1 ~ 100 g / 10分の範囲であり得るか、または代替的に、第1のエチレン系ポリマーの $I_{2,1}$ は、1 ~ 50 g / 10分の範囲であり得るか、または代替的に、第1のエチレン系ポリマーの $I_{2,1}$ は、50 ~ 100 g / 10分の範囲であり得るか、または代替的に、第1のエチレン系ポリマーの $I_{2,1}$ は、25 ~ 80 g / 10分の範囲であり得るか、または代替的に、第1のエチレン系ポリマーの $I_{2,1}$ は、15 ~ 75 g / 10分の範囲であり得る。0.945 ~ 0.967 g / ccの密度の全ての個別の値及び部分範囲は、本明細書に含まれ、本明細書で開示され、例えば、第1のエチレン系ポリマーの密度は、下限値0.945、0.955、または0.965 g / ccから上限値0.95、0.96、または0.967 g / ccであり得る。

40

【0094】

第1の組成物の第1のエチレン系ポリマーは、例えば、気相、スラリー、または溶液重合プロセスを含む任意の許容可能な方法により作製され得る。

50

## 【 0 0 9 5 】

本ポリマー組成物は、本明細書に開示される2つ以上の実施形態を含み得る。

## 【 0 0 9 6 】

## 抗酸化剤

本発明の第1の組成物は、一次及び二次抗酸化剤を含み得る。一次抗酸化剤は、最終生成物を保護するために使用される抗酸化剤である。これらの抗酸化剤は典型的に、フェノール系（例えば、障害フェノール）である。二次抗酸化剤は、加工中ポリマーを保護するために使用される抗酸化剤である。これらの抗酸化剤は典型的に、垂リン酸エステル及びチオエステルである。本発明の文脈において、一次抗酸化剤の例には、IRGANOX（商標）1010（ペンタエリトリールテトラキス（3-（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオナート）、及びIRGANOX（商標）1076（オクタデシル3,5-ジ-（tert）-ブチル-4-ヒドロキシヒドロ桂皮酸）が含まれるが、これらに限定されず、両方ともBASFから入手可能である。本発明の文脈において、二次抗酸化剤の例には、IRGAFOS（商標）168（トリス（2,4-ジ-tert-ブチルフェニル）垂リン酸エステル）及びIRGAFOS（商標）126（垂リン酸エステル抗酸化剤）が含まれるが、これらに限定されず、両方ともBASFから入手可能であり、かつSONGNOX（商標）DLTDP及びDSTD（チオエステル抗酸化剤）が含まれるが、これらに限定されず、両方ともVanderbilt Chemicalsから入手可能である。一実施形態及び好ましい実施形態において、第1の組成物は、一次抗酸化剤を含まない。一実施形態において、本発明の第1の組成物は、ゼロ超であるが、50未満、または40未満、または30未満、または20未満、または10未満、または5未満、または3未満、または2未満、または1百万分率（ppm）未満の一次抗酸化剤を含む。一実施形態において、本発明の第1の組成物は、二次抗酸化剤を含む。一実施形態において、本発明の第1の組成物は、垂リン酸エステル抗酸化剤またはチオエステル抗酸化剤のうち少なくとも1つを含む。一実施形態において、本発明の第1の組成物は、一次及び二次抗酸化剤の両方を含む。

## 【 0 0 9 7 】

本発明の第1の組成物は任意に、ポリマー組成物の総重量に基づいて、500~2,000ppmの二次抗酸化剤を含む。二次抗酸化剤は、フリーラジカルの熱分解及び生成に効率的な選択肢により、過酸化物を、熱安定性の非ラジカルで非反応性生成物に分解することにより追加のフリーラジカルの形成を防ぐ。500~2,000ppmの全ての個別の値及び部分範囲は、本明細書に含まれ、本明細書で開示され、例えば、二次抗酸化剤の量は、下限値500、700、900、1100、1300、1500、1700、または1900ppmから上限値600、800、1000、1200、1400、1600、1800、または2000ppmであり得る。例えば、二次抗酸化剤は存在するとき、500~2,000ppmの量で存在し得るか、または代替的に、二次抗酸化剤は、1,250~2,000ppmの量で存在し得るか、または代替的に、二次抗酸化剤は、500~1,250ppmの量で存在し得るか、または代替的に、二次抗酸化剤は、750~1,500ppmの量で存在し得る。

## 【 0 0 9 8 】

一実施形態において、第1の組成物は、第1の組成物の重量に基づいて、0超~10ppmの障害フェノール抗酸化剤を含む。さらなる実施形態において、障害フェノールは、IRGANOX（商標）1010（ペンタエリトリールテトラキス（3-（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオナート）、及びIRGANOX（商標）1076（オクタデシル3,5-ジ-（tert）-ブチル-4-ヒドロキシヒドロ桂皮酸）から選択され、両方ともBASFから入手可能である。

## 【 0 0 9 9 】

一実施形態において、第2の組成物は、障害フェノール抗酸化剤を含有しない。

## 【 0 1 0 0 】

## 製造物品

10

20

30

40

50

変性エチレン系ポリマーを含む第2の組成物は、とりわけ物、様々な押出物品、及び成型物品を製造するために使用され得る。かかる物品の例には、フィルム、コーティング、ワイヤー及びケーブル被覆材、シート、管、自動車及び消耗製品産業のための吹込成型及び注入成型部品などが含まれる。

【0101】

定義

それに反すると述べられていないか、文脈から黙示的でないか、または当技術分野の習慣でない限り、全ての部及びパーセントは、重量に基づき、全ての試験方法は、本開示の出願日時点のものである。米国特許の実践の目的に関して、いかなる参考特許、特許出願、または刊行物の内容も、それらの全体が、特に、定義の開示（本開示で具体的に提供されるいかなる定義とも矛盾しない程度）及び当技術分野における一般的な知識に関して、参照することにより組み込まれる（また、その同等の米国版も同様に参照することにより組み込まれる）。

10

【0102】

「を含む (comprising)」、「を含む (including)」、「を有する」、及びそれらの派生語は、組成物、方法などが、開示される構成成分、ステップなどに限定されないが、むしろ他の未開示の他の構成成分、ステップなどを含み得ることを意味する。対照的に、用語、「から本質的になる (consisting essentially of)」は、一切の組成物、方法などの範囲から、能力、実施性、または同様の組成物、方法に必要な不可欠でないものを除いて一切の他の構成成分、ステップなどを排除する。用語「からなる (consisting of)」は、組成物、方法などから、具体的に開示されていない一切の構成成分、ステップなどを排除する。用語「または (or)」は、述べられない限り、開示されるメンバーを個別に、ならびに任意の組み合わせで指す。

20

【0103】

用語「ポリマー」は、本明細書で使用される場合、同じかまたは異なる種類に関わらず、モノマーを重合することにより調製されたポリマー系化合物を指す。よって、総称ポリマーは、用語ホモポリマー（1種類のみモノマーから調製されたポリマーを指すために用いられ、微量の不純物がポリマー構造中に組み込まれ得ることが理解される）及び後に定義されるような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）は、ポリマー中及び/または内に組み込まれ得る。

30

【0104】

用語「インターポリマー」は、本明細書で使用される場合、少なくとも2つの異なる種類のモノマーの重合により調製されたポリマーを指す。総称インターポリマーには、コポリマー（2つの異なる種類のモノマーから調製されたポリマーを指すために用いられる）及び2つ以上の異なる種類のモノマーから調製されたポリマーが含まれる。

【0105】

用語、「エチレン系ポリマー」は、本明細書で使用される場合、重合された形態で、（ポリマーの重量に基づいて）過半量のエチレンモノマーを含み、かつ任意に1つ以上のコモノマーを含み得るポリマーを指す。

40

【0106】

用語、「エチレン/ $\alpha$ -オレフィンインターポリマー」は、本明細書で使用される場合、重合された形態で、（インターポリマーの重量に基づいて）過半量のエチレンモノマーと、少なくとも1つの $\alpha$ -オレフィンとを含むインターポリマーを指す。

【0107】

「変性エチレン系ポリマー」及び類似の用語は、炭素-炭素 (C-C) フリーラジカル開始剤及び非炭素-炭素 (非C-C) フリーラジカル開始剤と反応しているエチレン系ポリマーを意味する。

【0108】

用語、「エチレン/ $\alpha$ -オレフィンコポリマー」は、本明細書で使用される場合、重合

50

された形態で、2種類のみモノマーとして、(コポリマーの重量に基づいて)過半量のエチレンモノマーと、 $\alpha$ -オレフィンとを含むコポリマーを指す。

【0109】

「ヒドロカルビル」及び類似の用語は、炭素及び水素原子からなるラジカルを指す。ヒドロカルビルラジカルの非限定的な例には、アルキル(直鎖、分岐状、または環状)、アリール(例えば、フェニル、ナフチル、アントラセニル、ビフェニル)、アラルキル(例えば、ベンジル)などが含まれる。

【0110】

「脂肪族炭化水素」及び類似の用語は、分岐状もしくは非分岐状、または環状、飽和もしくは不飽和の炭化水素ラジカルを意味する。好適な脂肪族ラジカルの非限定的な例には、メチル、エチル、*n*-プロピル、*i*-プロピル、2-プロペニル(またはアリル)、ビニル、*n*-ブチル、*t*-ブチル、*i*-ブチル(または2-メチルプロピル)、シクロペンチル、シクロヘキシルなどが含まれる。一実施形態において、脂肪族ラジカルは、1~24個の炭素原子のアルキルラジカルである。

【0111】

「アリール」及び類似の用語は、一重芳香環、あるいは一つに融合されるか、共有連結されるか、またはメチレンもしくはエチレン部分などの共通基に連結される多重芳香環であり得る芳香族ラジカルを意味する。芳香環(複数可)の非限定的な例には、フェニル、ナフチル、アントラセニル、ビフェニルなどが含まれる。一実施形態において、アリールラジカルは典型的に、6~20個の炭素原子を含む。

【0112】

試験方法

樹脂の密度をASTM D792に従って測定する。

【0113】

溶融指数、 $I_2$ をASTM D1238(2.16kg、190)に従って測定する。溶融指数、 $I_{10}$ をASTM D1238(10kg、190)に従って測定する。

【0114】

Goettfert Rheotester 2000細管レオメーターに取り付けられたGoettfert Rheotens 71.97(Goettfert Inc.; Rock Hill, SC)で溶融強度測定を行う。溶融試料(約25~30グラム)を、長さ30ミリメートル(mm)、直径2.0mm、及び15のアスペクト比(長さ/直径)の平らな入口角(180度)を備え付けたGoettfert Rheotester 2000細管レオメーターを用いて供給する。試料を190±10分間平衡させた後、0.265mm/秒の一定のピストン速度でピストンを実行する。標準試験温度は、190である。試料を2.4ミリメートル毎秒毎秒(mm/s<sup>2</sup>)の加速度で、ダイの100mm下に位置付けられる一連の加速ニップに一軸方向に引く。引張力をニップロールの上方速度の関数として記録する。溶融強度をストランドが切断する前の定常力としてセンチニュートン(cN)で報告する。以下の条件を溶融強度測定において使用する:プランジャー速度=0.265mm/秒、車輪加速度=2.4mm/s<sup>2</sup>、細管直径=2.0mm、細管長さ=30mm、及び筒直径=12mm。

【0115】

分子量分布

エチレンポリマーの分子量分布をゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)により判定する。クロマトグラフィーシステムは、屈折率検出を備えるPolymer Laboratories(現在、Agilent Technologies, CA, USの一部である)PL220シリーズ高温ゲル浸透クロマトグラフィーからなる。Polymer Character(Valencia, Spain)のGPCOneソフトウェアを使用して、データ収集を行う。このシステムは、Agilent Technologiesのオンライン溶媒脱気デバイスを備え付けている。

【0116】

10

20

30

40

50

カルーセルコンパートメント及びカラムコンパートメントの両方を150 で動作する。使用されるカラムは、Agilent Technologiesの3つの「Polymer Laboratories Mixed B」の30cmで10マイクロメートルのカラム及び10umの予備カラムである。使用されるクロマトグラフィー溶媒は、1, 2, 4トリクロロベンゼンであり、200ppmのブチル化ヒドロキシルエン(BHT)を含有する。溶媒源を窒素スパーキングする。使用される注入体積は200マイクロリットルであり、流速は1.0ミリリットル/分である。

## 【0117】

50ミリリットル(ml)の溶媒中で0.1グラム(g)のポリマーの濃度で試料を調製する。クロマトグラフィー溶媒及び試料から調製された溶媒は、1グラム当たり200マイクログラム( $\mu\text{g/g}$ )のブチル化ヒドロキシルエン(BHT)を含有する。両方の溶媒源を窒素スパーキングする。ポリエチレン試料を160 で4時間、穏やかに攪拌する。使用される注入体積は200マイクロリットル( $\mu\text{l}$ )であり、流速は毎分1ミリリットル(ml/分)である。

10

## 【0118】

GPCカラム設定の較正を、分子量が1モル当たり580~8,400,000グラム( $\text{g/mol}$ )の範囲であり、個別の分子量間に少なくとも10の分離を有する6つの「カクテル」混合物中に配置される21の「狭い分子量分布ポリスチレン標準品」で実行する。Polymer Laboratoriesから標準品を購入する。ポリスチレン標準品を、1,000,000 $\text{g/mol}$ 以上の分子量に対して50mlの溶媒中に0.025g、及び1,000,000 $\text{g/mol}$ 未満の分子量に対して50mlの溶媒中に0.05gで調製する。ポリスチレン標準品を80 で30分間、穏やかにかき混ぜて溶解する。狭い標準品混合物をまず、かつ最大分子量の構成成分を減少させる順番に流して分解を最小限にした。ポリスチレン標準品のピーク分子量を以下の等式を使用して、ポリエチレン分子量に変換し(Williams and Ward, J. Polym. Sci., Polym. Let., 6, 621(1968)に記載されるように)、

20

## 【0119】

## 【数1】

$$M_{\text{ポリエチレン}} = A \times (M_{\text{ポリスチレン}})^B$$

30

## 【0120】

式中、Mは分子量であり、Aは0.4316の値を有し、Bは1.0に等しい。

## 【0121】

## 動的機械分光法(DMS)

350°F(177 )で5分間、大気中1500psi(10.3MPa)の圧力下で、樹脂を「3mm厚×1インチ」の円形ブランクに圧縮成型する。次いで、試料をプレス機から取り出し、カウンターに置いて冷却する。25mm(直径)の平行プレートを備え付けたTA Instruments「Advanced Rheometric Expansion System(ARES)」を使用して、窒素パージ下で一定の温度周波数掃引を行う。試料をプレート上に置き、190 で5分間溶融させる。次いで、プレートを「2mm」の空隙に閉じ、試料を切り落として(「直径25mm」のプレートの周囲からはみ出す余分な試料を除去して)から試験を開始する。本方法は、さらに5分の遅延を組み込み、温度平衡を可能にする。実験を190 で、毎秒0.1~100ラジアン( $\text{rad/s}$ )の範囲である周波数にわたって行う。歪み振幅は、10%で一定である。複素粘度\*、タン( )、またはタンデルタ、0.1ラジアン/秒(V0.1)での粘度、100ラジアン/秒(V100)での粘度、及び粘度比(V0.1/V100)をこれらのデータから計算する。

40

## 【0122】

## ポリマーの示差走査熱量測定(DSC)

DSCは、広範囲の温度にわたって、ポリマーの溶融及び結晶化作用を測定するために

50

使用され得る。例えば、RCS（冷蔵冷却システム）及びオートサンプラーを備え付けた TA Instruments Q1000 DSCが、この分析を行うために使用される。試験中、50ml/分の窒素パージ気体流を使用する。各試料を約175℃で熔融押圧して薄いフィルムにし、次いで、熔融された試料を室温（約25℃）まで空気冷却する。3～10ミリグラム（mg）で直径6mmの検体を冷却ポリマーから切り取り、秤量し、軽アルミニウムパン（約50mg）内に置いて、圧着閉鎖する。次いで、その熱特性を判定するために分析を行う。

【0123】

試料温度を上下に勾配して、熱流対温度プロファイルを形成することにより、試料の熱作用を判定する。まず、試料を180℃に急激に加熱し、その熱履歴を除去するために等温を3分間保つ。次に、試料を10℃/分の冷却速度で-40℃に冷却し、等温を-40℃で3分間保つ。次いで、試料を10℃/分の加熱速度で150℃（これは、「第2の加熱」勾配である）に加熱する。冷却及び第2の加熱曲線を記録する。結晶化の開始から-20℃まで基準線端点を設定することにより、冷却曲線を分析する。-20℃から熔融の終わりまで基準線端点を設定することにより、加熱曲線を分析する。判定値は、ピーク熔融温度（ $T_m$ ）、ピーク結晶化温度（ $T_c$ ）、融解熱（ $H_f$ ）（1グラム当たりのジュール（J/g））、及び%結晶度 =  $(H_f) / (292 \text{ J/g}) \times 100$  を使用して計算したポリエチレン試料の結晶度パーセント（%）である。

10

【0124】

第2の加熱曲線から融解熱（ $H_f$ ）及びピーク熔融温度を報告する。冷却曲線からピーク結晶化温度を判定する。

20

【0125】

ゲル含有量測定

押出機：OCS Optical Control Systems GmbH Wullener Feld 36, 58454 Witten, Germanyから入手可能なModel OCS ME19、または同等物。パラメータ混合軸のL/D 25/1。コーティングクロム圧縮比3/1。供給区域10D。移行区域3D。計量区域9D。混合区域3D。

【0126】

流延フィルムダイ：OCS Optical Control Systems GmbHから入手可能なリボンダイ、150×0.5mm、または同等物。

30

【0127】

空気ナイフ：OCS Optical Control Systems GmbHから入手可能な、フィルムを冷却ロール上に留めるためのOCSの空気ナイフ、または同等物。

【0128】

流延フィルムの冷却ロール及び巻取ユニット：OCS Optical Control Systems GmbHに関して入手可能なOCS Model CR-8、または同等物。表Aを参照されたい。

【0129】

40

【表 A】

表A  
押出機の動作条件

喉部の設定温度	°C	25 ± 3	
区域1設定温度	°C	195 ± 5	
区域2温度	°C	215 ± 5	
区域3設定温度	°C	235 ± 5	10
締付環設定温度	°C	235 ± 5	
アダプター設定温度	°C	235 ± 5	
ダイ設定温度	°C	235 ± 5	
軸の種類		混合	
軸速度	RPM	70 ± 2	
冷却速度	m/分	3 ± 1	
冷却温度	°C	40 ± 2	20
伸張速度	m/分	8 ± 2	
巻取トルク	N	4 ± 1	
研究室温度	°C	23 ± 2	
研究室湿度	%	< 70	
幅	mm	125 ± 18	
厚み	μm	76 ± 5	30

【0130】

ゲルカウンター：OCS Optical Control Systems GmbHから入手可能な、照明ユニット、CCD検出器、及びゲルカウンターソフトウェアバージョン3.65e 1991-1999を有する画像処理装置からなるOCS FS-3ラインゲルカウンター、または同等物。

【0131】

GI200：分析が50パーセルを調べ、ここで、パーセルは、 $24.6 \text{ cm}^3$ のフィルム、または $76 \mu\text{m}$ のフィルム厚に対する $0.324 \text{ m}^2$ として定義される。

【0132】

GI200は、平均50パーセルを超える、直径 $> 200 \mu\text{m}$ を有する全てのゲルの領域の合計として定義される。ゲルの直径を同等の領域を有する円の直径として判定する。

【0133】

開始剤の1時間半減期の判定

開始剤の1時間半減期の分解温度を、モノクロロベンゼン中の開始剤の希釈溶液の示差走査熱量測定-熱活性監視(DSC-TAM)により判定する。モノクロロベンゼン中のヒドロ過酸化物の分解の動力学的データを滴定的に判定する。半減期は、Arrheniusの等式により計算され得、

【0134】

10

20

30

40

【数2】

$$k_d = A \cdot e^{-E_a/RT}$$

【0135】

及び

【0136】

【数3】

$$t_{1/2} = \ln 2 / k_d$$

【0137】

式中、 $k_d$  は、 $s^{-1}$  における開始剤の解離に対して一定である速度であり、 $A$  は、 $s^{-1}$  における Arrhenius の頻度係数であり、 $E_a$  は、 $J / \text{モル}$  における開始剤の解離に対する活性化エネルギーであり、 $R$  は、 $8.3142 J / \text{モル} K$  であり、 $T$  は、 $K$  (ケルビン) における温度であり、 $t_{1/2}$  は、秒における半減期である。

【0138】

抗酸化剤濃度の判定

ポリエチレン中の IRGAFOS (商標) 168 及び酸化 IRGAFOS (商標) 168 の判定を、全溶解方法論 (TDM) を使用して行う。この方法論は、25 ml の *o*-キシレン中の 1 g の固体を 130 で 30 分間溶解し、その後、冷却することにより沈殿させ、50 ml のメタノールを添加することを伴う。沈殿後、抽出物を、以下に要約される条件を使用する逆相液体クロマトグラフィーによる分析のために、注射ろ過装置を使用して、オートサンプラーバイアル中にろ過する。

カラム：Agilent の防護カラムキットを使用して、Zorbax Eclipse XDB-C8、 $3.5 \mu m$  の粒子の  $4.6 \times 50 \text{ mm}$  のカラムと連結する Zorbax Eclipse XDB-C8、 $5 \mu m$  の粒子の  $4.6 \times 12.5 \text{ mm}$  の防護物。

カラムオープン：50、

検出：210 ナノメートル (nm) での UV 吸光度、

勾配：溶媒 A：50 / 50 の水 / アセトニトリル、ならびに

【0139】

【表B】

表B

溶媒B：アセトニトリル

時間 (分)	流量 (mL/分)	A%	B%
0.0	1.9	50	50
2.00	1.9	0	100
6.00	1.9	0	100

【0140】

データ取得時間：8分、

実行後時間：50 / 50 の A / B で 2分、

総実行時間：平衡時間を含み 10分

注入：10  $\mu L$ 、及び

データシステム：Agilent EZChrom Elite

【0141】

外標準校正手順を使用して構成成分の濃度を計算する。

【0142】

10

20

30

40

50

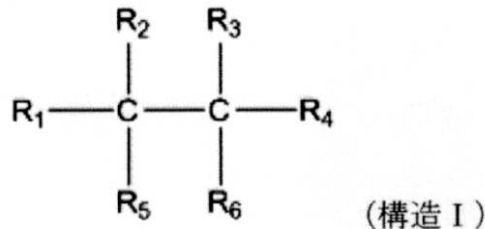
以下の実施例は本発明を例示するが、本発明の範囲を限定することを意図しない。  
本願発明には以下の態様が含まれる。

項 1 .

変性エチレン系ポリマーを含む第 2 の組成物を形成するための方法であって、第 1 のエチレン系ポリマーを含む第 1 の組成物を、少なくとも以下の、

( A ) 構造 I の少なくとも 1 つの炭素 - 炭素 ( C - C ) フリーラジカル開始剤であって、

【化 1】



10

式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、及び $R_6$ が各々独立して、水素またはヒドロカルビル基であり、

任意に、2つ以上のR基 ( $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、及び $R_6$ ) が、環構造を形成するが、

20

但し、( i )  $R_2$  及び $R_5$  のうちの少なくとも1つが、少なくとも2つの炭素原子のヒドロカルビル基であり、( i i )  $R_3$  及び $R_6$  のうちの少なくとも1つが、少なくとも2つの炭素原子のヒドロカルビル基であることを条件とする、少なくとも1つの炭素 - 炭素 ( C - C ) フリーラジカル開始剤と、

( B ) 前記構造 I の炭素 - 炭素 ( C - C ) フリーラジカル開始剤以外の少なくとも1つのフリーラジカル開始剤 ( 非 C - C フリーラジカル開始剤 ) と、

( C ) 前記第 1 の組成物の重量に基づいて、10 ppm 未満の障害フェノール抗酸化剤と、反応させることを含む、方法。

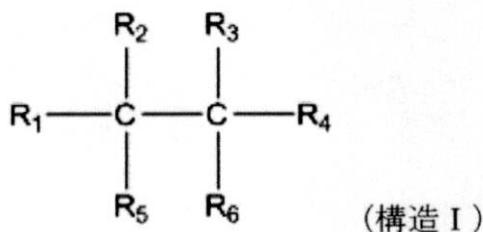
項 2 .

変性エチレン系ポリマーを含む第 2 の組成物を形成するための方法であって、第 1 のエチレン系ポリマーを含む第 1 の組成物を、少なくとも以下の、

30

( A ) 構造 I の少なくとも 1 つの炭素 - 炭素 ( C - C ) フリーラジカル開始剤であって、

【化 2】



40

式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、及び $R_6$ が各々独立して、水素またはヒドロカルビル基であり、

任意に、2つ以上のR基 ( $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、及び $R_6$ ) が、環構造を形成するが、

但し、( i )  $R_2$  及び $R_5$  のうちの少なくとも1つが、少なくとも2つの炭素原子のヒドロカルビル基であり、( i i )  $R_3$  及び $R_6$  のうちの少なくとも1つが、少なくとも2つの炭素原子のヒドロカルビル基であることを条件とする、少なくとも1つの炭素 - 炭素 ( C - C ) フリーラジカル開始剤と、

50

(B) 前記構造 I の炭素 - 炭素 (C - C) フリーラジカル開始剤以外の少なくとも 1 つのフリーラジカル開始剤 (非 C - C フリーラジカル開始剤) と、反応させることを含む、方法。

項 3 .

前記第 2 の組成物の熔融強度が、前記第 1 の組成物の熔融強度よりも少なくとも 15 % 以上高い、項 1 または項 2 に記載の方法。

項 4 .

前記第 2 の組成物が、 $76 \pm 5$  マイクロメートルのフィルム厚で、G I 2 0 0 試験方法により判定される場合、40 以下のゲル含有量を有する、項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の方法。

項 5 .

前記第 1 のエチレン系ポリマーが、以下の、(i)  $0.900 \sim 0.940 \text{ g/cc}$  の密度、または (ii) 少なくとも  $3.0 \text{ cN}$  の熔融強度のうちの少なくとも 1 つを有する、項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の方法。

項 6 .

前記第 1 のエチレン系ポリマーが、エチレン / - オレフィンコポリマーである、項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の方法。

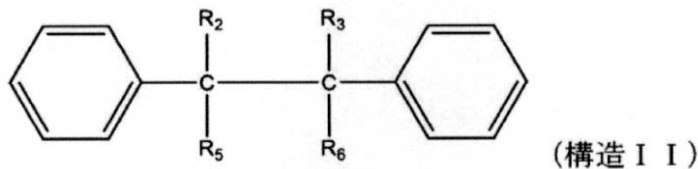
項 7 .

前記エチレン / - オレフィンコポリマーが、 $0.900 \sim 0.940 \text{ g/cc}$  の密度を有する、項 6 に記載の方法。

項 8 .

前記 C - C フリーラジカル開始剤が、構造 I I のものであり、

【化 3】



式中、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_5$ 、及び  $R_6$  が各々独立して、水素またはヒドロカルビル基であり、

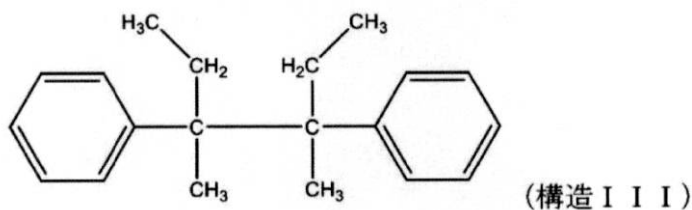
任意に、2 つ以上の R 基 ( $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_5$ 、及び  $R_6$ ) が、環構造を形成するが、但し、(i)  $R_2$  及び  $R_5$  のうちの少なくとも 1 つが、少なくとも 2 つの炭素原子のヒドロカルビル基であり、(ii)  $R_3$  及び  $R_6$  のうちの少なくとも 1 つが、少なくとも 2 つの炭素原子のヒドロカルビル基であることを条件とする、項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の方法。

項 9 .

前記 C - C フリーラジカル開始剤が、構造 I I I ~ V I I I :

3, 4 - ジメチル - 3, 4 - ジフェニルヘキサン (構造 I I I)、

【化 4】



3, 4 - ジエチル - 3, 4 - ジフェニルヘキサン (構造 I V)、

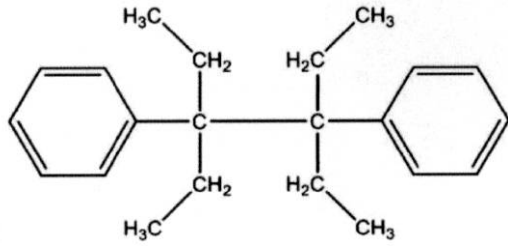
10

20

30

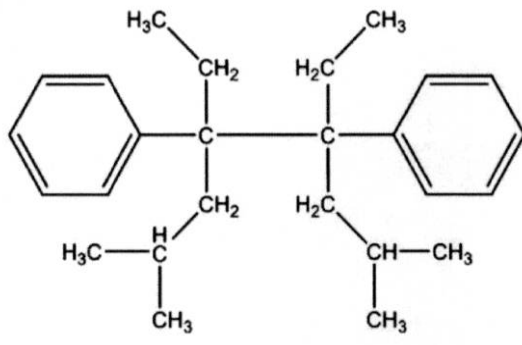
40

【化 5】



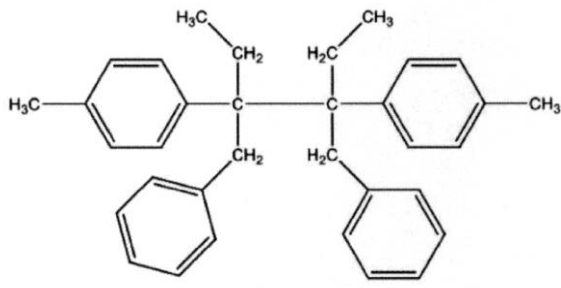
2, 7 - ジメチル - 4, 5 ジエチル - 4, 5 - ジフェニルオクタン ( D B u D P H ) ( 10  
構造 V )、

【化 6】



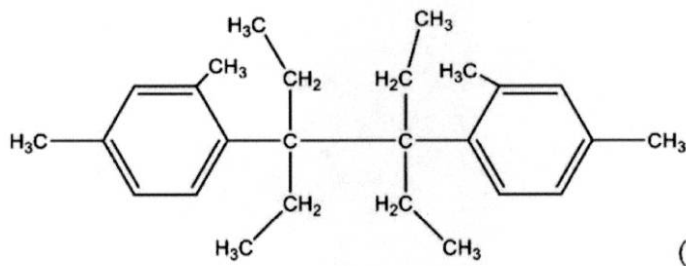
20

3, 4 - ジベンジル - 3, 4 - ジトリルヘキサン ( D B n D T H ) ( 構造 V I )、  
【化 7】



30

3, 4 - ジエチル - 3, 4 - ジ ( ジメチルフェニル ) ヘキサン ( 構造 V I I )、  
【化 8】

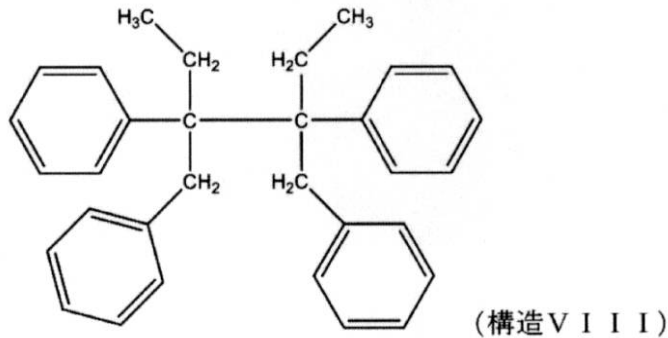


40

、及び

3, 4 - ジベンジル - 3, 4 - ジフェニルヘキサン ( 構造 V I I I )

## 【化9】



10

からなる群から選択される、項1～8のいずれか一項に記載の方法。

項10．

前記C-Cフリーラジカル開始剤が、DSC測定に基づいて、125以上(125)の分解温度を有する、項1～9のいずれか一項に記載の方法。

項11．

前記(B)の非C-Cフリーラジカル開始剤のうち少なくとも1つが、以下の、無機もしくは有機過酸化物、アゾ化合物、硫黄化合物、またはハロゲン化合物のうちの一つである、項1～10のいずれか一項に記載の方法。

項12．

20

(B)の少なくとも1つの非C-Cフリーラジカル開始剤が、立体障害ヒドロキシルアミンエステルである、項1～11のいずれか一項に記載の方法。

項13．

前記(A)のC-Cフリーラジカル開始剤及び(B)の非C-Cフリーラジカル開始剤が、0.10～0.60のC-C開始剤対非C-C開始剤重量比で存在する、項1～12のいずれか一項に記載の方法。

項14．

項1～13のいずれかに記載の方法により作製される、エチレン系ポリマー。

項15．

前記エチレン系ポリマーを含む組成物を形成した少なくとも1つの構成成分を含む、物

30

## 【実施例】

## 【0143】

樹脂及び試薬

樹脂A(The Dow Chemical Companyから市販されるDOWLEX(商標)NG 2045Bは、1.0g/10分の溶融指数(190、2.16kg ASTM D-1238で)及び0.920g/cm<sup>3</sup>の密度(ASTM D792)を有するエチレン/オクテンコポリマーである。樹脂Aは、二次抗酸化剤(1,000ppmの量)を含有する。

## 【0144】

40

樹脂B(The Dow Chemical Companyから市販されるLDPE 219M)は、2.0g/10分の溶融指数(190、2.16kg ASTM D-1238で)及び0.922g/cm<sup>3</sup>の密度(ASTM D792)を有するホモポリマーエチレン樹脂である。

## 【0145】

C-Cフリーラジカル開始剤の合成(DiBuDPH)

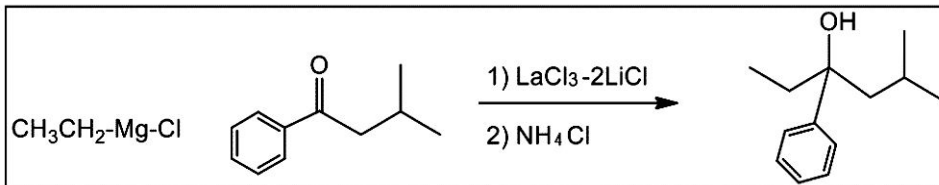
第三級アルコールの代表的な調製：窒素で充填されたグローブボックスの中で、塩化エチルマグネシウム溶液(エーテル中の3.0M、32.05ml、96.2ミリモル(mmol))を瓶の中に置く。次いで、百(100)mlのスパージング&乾燥したTHFを瓶に添加し、その後、THF(12.3ml、7.40mmol)中の0.6MのLa

50

$\text{C}_1\text{Cl}_3 - 2(\text{LiCl})$  を、マグネシウム溶液（沈殿物がマグネシウム試薬の選択に応じて形成し得る）に液滴添加する。添加が完了すると、室温（約 23）で 30 分間攪拌する。反応槽を送風機で冷却すると同時に、攪拌しながらイソバレロフェノン（12.0 g、74.0 mmol）を液滴添加する。1 時間後、混合物を窒素大気から取り出し、氷浴で冷却し、冷  $\text{NH}_4\text{Cl}$  水溶液を徐々に添加することにより反応を停止する。生成物をエーテルで抽出し、有機層を重炭酸ナトリウム水溶液、塩水で洗浄し、 $\text{MgSO}_4$  で乾燥させる。揮発性物質の除去後、NMR を  $\text{C}_6\text{D}_6$  で記録する。

【0146】

【化12】



10

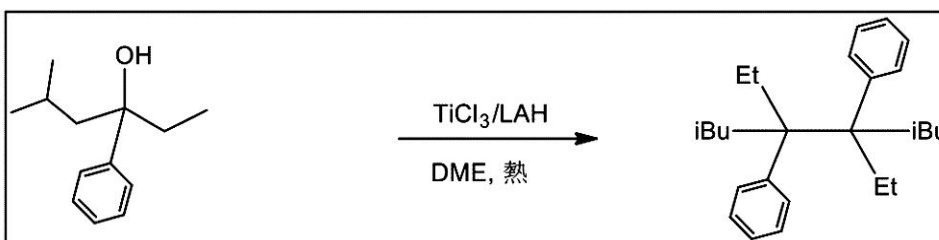
【0147】

ジフェニルエタン構造の代表的な調製：窒素で充填されたグローブボックスの中で、 $\text{TiCl}_3$ （5.75 g、37.3 mmol）を瓶に添加する。これに、70 ml の無水 1, 2 - ジメトキシエタンを添加する。反応槽を送風機で冷却しながら、THF 中の 2.0 M の溶液として、水素化アルミニウムリチウム（6.2 ml、12.4 mmol）を 20 分にわたって徐々に添加する。熱及び気体放散を記録する。室温（約 23）で 20 分間攪拌した後、2 - メチル - 4 - フェニル - 4 - ヘキサノール（2.39 g、12.4 mmol）を液滴添加する。添加後、混合物を 65 に加熱する。3 時間後、混合物を窒素大気から取り出し、氷浴で冷却し、冷  $\text{NH}_4\text{Cl}$  水溶液を徐々に添加することにより反応を停止する。生成物をエーテルで抽出し、有機層を重炭酸ナトリウム水溶液、塩水で洗浄し、 $\text{MgSO}_4$  で乾燥させる。揮発性物質の除去後、NMR を  $\text{C}_6\text{D}_6$  で記録する。生成物は、139 の分解温度を有する。

20

【0148】

【化13】



30

【0149】

C - Cフリーラジカル開始剤の合成：DEDPH

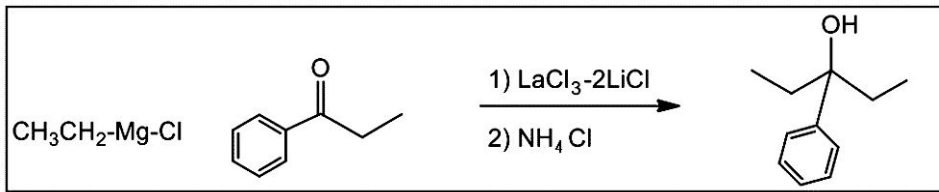
第三級アルコールの代表的な調製：窒素で充填されたグローブボックスの中で、塩化エチルマグネシウム溶液（エーテル中の 3.0 M、32.05 ml、96.2 ミリモル（mmol））を瓶の中に置く。次いで、百（100）ml のスパーキング&乾燥した THF を瓶に添加し、その後、THF（12.3 ml、7.40 mmol）中の 0.6 M の  $\text{LaCl}_3 - 2(\text{LiCl})$  を、マグネシウム溶液（沈殿物がマグネシウム試薬の選択に応じて形成し得る）に液滴添加する。添加が完了すると、室温（約 23）で 30 分間攪拌する。反応槽を送風機で冷却すると同時に、攪拌しながらプロピオフェノン（9.9 g、74.0 mmol）を液滴添加する。1 時間後、混合物を窒素大気から取り出し、氷浴で冷却し、冷  $\text{NH}_4\text{Cl}$  水溶液を徐々に添加することにより反応を停止する。生成物をエーテルで抽出し、有機層を重炭酸ナトリウム水溶液、塩水で洗浄し、 $\text{MgSO}_4$  で乾燥させる。揮発性物質の除去後、NMR を  $\text{C}_6\text{D}_6$  で記録する。

40

【0150】

50

## 【化14】

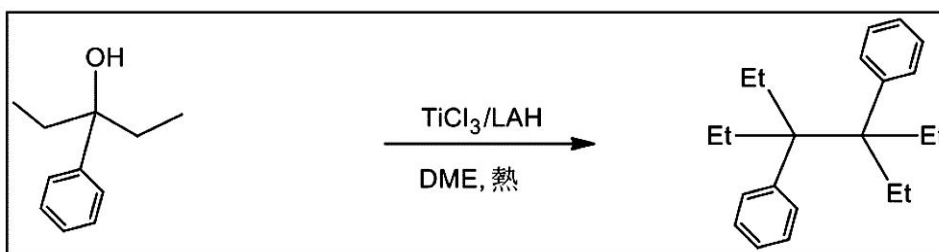


## 【0151】

ジフェニルエタン構造の代表的な調製：窒素で充填されたグローブボックスの中で、 $TiCl_3$  (5.75 g、37.3 mmol) を瓶に添加する。これに、70 ml の無水 1, 2 - ジメトキシエタンを添加する。反応槽を送風機で冷却しながら、THF 中の 2.0 M の溶液として、水素化アルミニウムリチウム (6.2 ml、12.4 mmol) を 20 分にわたって徐々に添加する。熱及び気体放散を記録する。室温 (約 23 ) で 20 分間攪拌した後、3 [[4]] - フェニル - 3 [[4]] - ペンタノール (2.03 g、12.4 mmol) を液滴添加する。添加後、混合物を 65 に加熱する。3 時間後、混合物を窒素大気から取り出し、氷浴で冷却し、冷  $NH_4Cl$  水溶液を徐々に添加することにより反応を停止する。生成物をエーテルで抽出し、有機層を重炭酸ナトリウム水溶液、塩水で洗浄し、 $MgSO_4$  で乾燥させる。揮発性物質の除去後、NMR を  $C_6D_6$  で記録する。生成物 (DEDPH) は、202 の分解温度を有する。

## 【0152】

## 【化15】



## 【0153】

手順：マスターバッチの生成

2 つのマスターバッチを、担体樹脂として樹脂 B、及び (a) 2, 500 ppm の CGX CR 946 (比較例及び発明の実施例に関して)、または (b) 1200 ppm の DEDPH (発明の実施例に関して) で調製する。樹脂 B、及び CGX CR 946 または DEDPH を、30 mm の共回転の嚙合 COOPERION WERNER - PFLIEDERER ZSK - 30 (ZSK - 30) 二軸押出機の中で調合して、マスターバッチを形成する。ZSK - 30 は、960 mm の全体の長さ及び 32 の長さ対直径比 (L/D) を有する 10 の筒区分を有する。プレーカプレートまたはスクリーンパックなしに二孔式ストランドダイを使用する。押出機は、V - ベルトによりギアボックスに接続する DC 電動機からなる。15 Hp の電動機は、制御キャビネット内に位置付けられる GE 調節可能速度ドライブにより電力供給される。軸シャフト速度の制御範囲は、1 : 10 である。最大軸シャフト速度は、毎分 500 回転 (rpm) である。圧力変換器は、ダイの前に配置されてダイの圧力を測定する。

## 【0154】

押出機は、30 mm のスペーサーと共に 8 つの加熱 / 冷却される筒区分を有し、それらは、5 つの温度制御区域を構成する。それは、冷却のみされる供給区分及び加熱のみされるダイ区分を有し、固定棒により一つにされ、機枠上で支持される。各区分は、角度のある半シェル型加熱装置で電気加熱され、冷却チャンネルの特殊システムにより冷却され得る。

## 【0155】

10

20

30

40

50

軸は、螺子留めされた構成要素及び特殊な混練要素が導入される連続シャフトからなる。要素は、鍵及び鍵の溝により迅速に、かつ螺合された螺子山により軸方向に一つにされる。螺旋軸は、連結部によりギアシャフトに接続し、取り外しに関しては、軸筒から容易に引き抜かれ得る。

【0156】

220ボルトの可変速度のソリッドカッターユニットであるConairのペレット製造機を使用して、ブレンドをペレット状にする。可変速度電動機は、ソリッド加工切断車輪を駆動し、次に固定金属ローラーを駆動する。固定ローラーに対して押圧される可動ゴムローラーは、摩擦によりストランドの切断車輪への引き込みを支援する。可動ローラーの伸張は、必要に応じて調節され得る。

10

【0157】

供給区域内、押出機内の4つの区域、及びダイの温度を、以下のように設定する。

【0158】

[表]

供給区域：	80℃
区域1：	160℃
区域2：	180℃
区域3：	185℃
区域4：	190℃
ダイ：	210℃

20

【0159】

軸シャフト速度を275rpmに設定し、これは、521b/時間の出力速度をもたらす。

【0160】

実施例の樹脂

対照例1は、樹脂Aである。

【0161】

対照例2を、樹脂A(1201b/時間で)及び樹脂B(4.21b/時間で)から作製する。対照例2は、96.6重量%の樹脂A及び3.4重量%の樹脂Bからなる。樹脂Bは、手順：マスターバッチの生成に記載されるようなマスターバッチのための担体である。

30

【0162】

比較例1は、毎時120パウンド(1b/時間)で配合された樹脂A及び4.21b/時間で配合された樹脂Bであり、ここで、樹脂Bは、まず、2,500百万分率(ppm)のCGX(CGX CR946(非C-Cフリーラジカル開始剤)、BASFから市販されるアルコキシアミン誘導体)と配合され、51ppmのCGX、96.6重量%の樹脂A、及び3.4重量%の樹脂Bを有する樹脂をもたらす。

【0163】

発明の実施例1は、樹脂A(1201b/時間で)と60重量%の樹脂Bから作製される乾燥ブレンドされた樹脂(4.21b/時間で)とのブレンドであり、ここで、樹脂Bは、まず、2,500ppmのCGX、及び樹脂Bが1,200ppmのDEDPHと配合される40重量%の樹脂Bと配合され、51ppmのCGX、16ppmのDEDPH、96.6重量%の樹脂A、及び3.4重量%の樹脂Bを有する樹脂をもたらす。

40

【0164】

発明の実施例2は、樹脂A(1201b/時間で)と80重量%の樹脂Bから作製される乾燥ブレンドされた樹脂(4.21b/時間で)とのブレンドであり、ここで、樹脂Bは、まず、2,500ppmのCGX、及び樹脂Bが1,200ppmのDEDPHと配合される20%の樹脂Bと配合され、68ppmのCGX、22ppmのDEDPH、96.6重量%の樹脂A、及び3.4重量%の樹脂Bを有する樹脂をもたらす。

50

## 【0165】

対照例、比較例、及び発明の実施例の各々は、表1～2にそれぞれ示されるIRGAFOS 168（二次抗酸化剤）の測定量をさらに含有する。BASFから市販されるIRGAFOS 168は、トリス（2,4-ditert-ブチルフェニル）亜リン酸エステルである。

## 【0166】

変性エチレン系ポリマーを含有する組成物の調製

適切なマスターバッチ材料を、以下の仕組みを使用して樹脂Aとブレンドする：マスターバッチを、ホッパーを通して、3200 psig（22 MPa）の破裂板を有する側腕コンベヤーとして使用されるSterlingの2 1/2インチの単軸押出機中に供給する。単軸押出機内の4つの加熱区域を220 に設定する。

10

## 【0167】

樹脂Aを、別のホッパーを通してCentury-ZSK-40押出機（長さ対直径比が37.13である押出機であり、150馬力（hp）の駆動、244 amps（最大）の電機子、及び1200 rpm（最大）の軸を有する、共回転で噛合式の40mmの二軸押出機）中に供給する。押出機内の9つの加熱区域を以下の通りに設定する：第1を25、第2を100、及び残りを200。

## 【0168】

ポリマー溶融ポンプは、溶融ポリマーを押出機から、下流の機器を通して運搬したMAGの毎回転100立方センチメートル（cc/rev）のポンプである。20.55/1減速ギアを有する15 hpの電動機により電力供給される。ポンプは、入口及び出口移行部分に圧力送信器及び5200 psi（35.8 MPa）の破裂板を備え付ける。溶融ポンプ、ならびに220 に設定される入口及び出口移行部品上に加熱装置区域がある。

20

## 【0169】

溶融ポンプは押出機に取り付けられ、単軸押出機の流れは単軸側腕押出機から注入装置を通してポリマー流に入る。注入装置は、3.1インチ（7.9 cm）の内径を有する溶融ポンプに取り付けられた管の中心線中に突き出る3/4インチ（1.9センチメートル（cm））の配管である。

## 【0170】

押出機から出るポリマーを、それが、18個のKENICS（商標）混合要素を3.1インチ（7.9 cm）の内径の管内に有する静的混合機を通過して流れる際、単軸押出機の樹脂とブレンドする。混合要素は、1.3の長さ対直径比を有する。静的混合機には7つの加熱区域があり、全て220 に設定する。

30

## 【0171】

次いで、組み合わされた流れは、GALAペレット製造機システムを通過して流れる。GALAは、12個の孔（直径2.36 mmの孔）のうち4個の孔が塞がれているGALAダイを備え付ける。切断部は、4つのブレードハブを有し、およそ800 ppmで動作する。ペレット製造機内の水温を30 に保つ。

## 【0172】

サイドアーム押出機内のマスターバッチの滞留時間はおよそ20分であり、静的混合機内のポリマーの滞留時間はおよそ3分である。

40

## 【0173】

表1～2は、対照例1及び2、比較例1、ならびに発明の実施例1及び2の結果を報告する。

## 【0174】

比較例1と比較して発明の実施例1は、16 ppmのDEDPH、特にゲル含有量を8.8から5.4に減少することによる影響を示す。発明の実施例2は、概してゲル含有量の増加を引き起こすさらにより高いレベルのCGXでもDEDPHが効果的であることを示す。68 ppmのCGX及び22 ppmのDEDPHである発明の実施例2に関して、0.69の溶融指数、5.7 cNの溶融強度、及び8.8のゲル含有量を有する比較例1

50

と比較して、0.55MIのより低いMI、7.8cNのより高い溶融強度、及び6.1のより低いゲル含有量が達成される。つまり、DEDPHは、DEDPHを使用しないものと比較してゲルの低減を可能にする、CGX反応の効果的な減速体と示される。

【0175】

【表1】

表1：対照例1～2、及び比較例1

	対照実施例1 (参照ポリマー)	対照実施例2	比較例1 (非C-C)
樹脂A%	100	96.6	96.6
樹脂B%	0	3.4	3.4
CGX (ppm)	0	0	51
DEDPH (ppm)	0	0	該当なし
I <sub>2</sub>	0.96	0.90	0.69
I <sub>10</sub> /I <sub>2</sub>	7.85	8.43	9.32
密度 (g/cm <sup>3</sup> )	0.9212	0.9208	0.9206
溶融強度 (cN)	3.3	4.3	5.7
活性IRGAFOS168 (ppm)	946	786	689
酸化IRGAFOS168 (ppm)	47	208	262
総IRGAFOS168 (ppm)	992	993	951
ゲル含有量またはGI200	6.14	7.32	8.81
0.1ラジアン/秒での粘度 (Pa-s)	8,360	9,007	12,811
1ラジアン/秒での粘度 (Pa-s)	6,726	7,287	8,803
10ラジアン/秒での粘度 (Pa-s)	4,128	4,372	4,624
100ラジアン/秒での粘度 (Pa-s)	1,682	1,761	1,746
0.1/100ラジアン/秒での粘度	4.97	5.11	7.34
0.1ラジアン/秒でのタンデルタ	10.88	7.63	4.39
0.1ラジアン/秒でのG* (Pa)	836	901	1,249
1ラジアン/秒でのG* (Pa)	6,726	7,287	8,234
10ラジアン/秒でのG* (Pa)	41,283	43,716	39,412
100ラジアン/秒でのG* (Pa)	168,200	176,100	122,270
0.1ラジアン/秒での位相角 (度)	84.75	82.53	77.18
1ラジアン/秒での位相角 (度)	76.59	75.51	69.28
10ラジアン/秒での位相角 (度)	63.03	62.36	58.46
100ラジアン/秒での位相角 (度)	46.51	46.25	44.46
Mw (g/mol)	119,509	121,586	122,123
Mn (g/mol)	31,571	30,106	30,545
Mz (g/mol)	331,796	359,068	363,820
Mw/Mn	3.79	4.04	4.00
Mz/Mw	2.78	2.95	2.98
溶融温度Tm (°C)	123.8	123.0	122.5
溶融温度Tm2 (°C)	該当なし	該当なし	該当なし
溶融温度Tm3 (°C)	該当なし	該当なし	該当なし
融解熱 (J/g)	155.4	141.3	145.8
結晶度%	53.2	48.4	49.9
結晶化温度Tc (°C)	107.8	109.5	110.3

【0176】

【表 2】

表 2 : 発明の実施例 1 ~ 2

	発明の実施例 1	発明の実施例 2
樹脂 A %	96.6	96.6
樹脂 B %	3.4	3.4
CGX (ppm)	51	68
DEDPH (ppm)	16	22
I <sub>2</sub>	0.67	0.55
I <sub>10</sub> /I <sub>2</sub>	9.35	10.98
密度 (g/cm <sup>3</sup> )	0.9212	0.9211
溶融強度 (cN)	5.8	7.8
比較例 1 に対する溶融強度増加%	76	136
活性 IRGAFOS 168 (ppm)	699	652
酸化 IRGAFOS 168 (ppm)	261	289
総 IRGAFOS 168 (ppm)	960	941
ゲル含有量または GI200	5.35	6.12
0.1 ラジアン/秒での粘度 (Pa-s)	13,313	18,595
1 ラジアン/秒での粘度 (Pa-s)	9,031	10,786
10 ラジアン/秒での粘度 (Pa-s)	4,696	5,056
100 ラジアン/秒での粘度 (Pa-s)	1,761	1,792
0.1/100 ラジアン/秒での粘度	7.56	10.38
0.1 ラジアン/秒でのタンデルタ	4.27	3.00
0.1 ラジアン/秒での G* (Pa)	1,296	589
1 ラジアン/秒での G* (Pa)	8,420	4,718
10 ラジアン/秒での G* (Pa)	39,876	28,990
100 ラジアン/秒での G* (Pa)	122,960	131,430
0.1 ラジアン/秒での位相角 (度)	76.81	71.54
1 ラジアン/秒での位相角 (度)	68.81	64.06
10 ラジアン/秒での位相角 (度)	58.12	55.01
100 ラジアン/秒での位相角 (度)	44.28	42.83
Mw (g/mol)	119,113	121,265
Mn (g/mol)	30,075	29,783
Mz (g/mol)	340,007	359,005
Mw/Mn	3.96	4.07
Mz/Mw	2.85	2.96
溶融温度 T <sub>m</sub> (°C)	123.0	123.1
溶融温度 T <sub>m2</sub> (°C)	該当なし	該当なし
溶融温度 T <sub>m3</sub> (°C)	該当なし	該当なし
融解熱 (J/g)	148.6	146.2
結晶度%	50.9	50.1
結晶化温度 T <sub>c</sub> (°C)	110.0	110.2

10

20

30

40

## フロントページの続き

- (74)代理人 100104282  
弁理士 鈴木 康仁
- (72)発明者 テレサ・カージャラ  
アメリカ合衆国 テキサス州 77566 レイク・ジャクソン マンデヴィラ・コート 56
- (72)発明者 ショーン・エワート  
アメリカ合衆国 テキサス州 77584 パーランド チャンス・コート 3015
- (72)発明者 メフメット・デミローズ  
アメリカ合衆国 テキサス州 77584 パーランド ベンディング・スプリング・ドライブ  
2319
- (72)発明者 ニコラス・シー・マツォーラ  
ブラジル連邦共和国 サン・パウロ ジュンディアイ 13209-460 ルア・アウロラ・ジ  
ェルマノ・デ・レモス 333 エイビー94

審査官 中川 裕文

- (56)参考文献 独国特許出願公開第03642266 (DE, A1)  
特表2013-516546 (JP, A)  
米国特許出願公開第2013/0287985 (US, A1)  
米国特許出願公開第2010/0108357 (US, A1)  
特開平06-275129 (JP, A)  
特開昭52-047845 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C08K3/00-13/08  
C08L1/00-101/14  
C08J3/24  
C08F4/00  
C08F8/02  
CAplus/REGISTRY (STN)