

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6542774号  
(P6542774)

(45) 発行日 令和1年7月10日(2019.7.10)

(24) 登録日 令和1年6月21日(2019.6.21)

(51) Int.Cl.

F I

C O 8 F 210/02

(2006.01)

C O 8 F 210/02

請求項の数 9 (全 50 頁)

(21) 出願番号	特願2016-537556 (P2016-537556)	(73) 特許権者	502141050
(86) (22) 出願日	平成26年12月23日 (2014.12.23)		ダウ グローバル テクノロジーズ エル
(65) 公表番号	特表2017-500399 (P2017-500399A)		エルシー
(43) 公表日	平成29年1月5日 (2017.1.5)		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/US2014/072138		, ミッドランド, ダウ センター 2 0 4
(87) 国際公開番号	W02015/100318		O
(87) 国際公開日	平成27年7月2日 (2015.7.2)	(74) 代理人	100092783
審査請求日	平成29年12月14日 (2017.12.14)		弁理士 小林 浩
(31) 優先権主張番号	61/920,899	(74) 代理人	100095360
(32) 優先日	平成25年12月26日 (2013.12.26)		弁理士 片山 英二
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100120134
前置審査			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】 非対称ポリエンを使用してエチレン系ポリマーを形成するための方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

エチレン系ポリマーを形成するための方法であって、前記方法は、エチレンと「アルファ、ベータ不飽和カルボニル末端」及び「C - C二重結合末端」を含む少なくとも1つの非対称ポリエンとを重合することを含み、前記エチレン及び前記非対称ポリエンが唯一のモノマー種であって、

前記重合は、少なくとも1つのフリーラジカル開始剤の存在下で起こり、

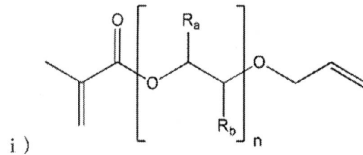
前記重合は、少なくとも2つの反応部、反応部1と反応部i (i = 2) とを備える反応器構成で起こり、反応部iは、反応部1の下流にあり、

前記エチレン及び少なくとも1つの非対称ポリエンは前記反応器構成にエチレン供給物として供給され、前記エチレン供給物中のポリエンの濃度は、前記反応器構成へのエチレン供給物の合計モルに基づいて、0.2モルパーセント未満であり、

(A) 反応部1に添加されるポリエンの量と比較して、より多くのポリエンが反応部iに添加されるか、または、(B) 反応部iに添加されるポリエンの量と比較して、より多くのポリエンが反応部1に添加され、

前記非対称ポリエンは以下である、前記方法。

## 【化 1】



(式中、 $n$ は、1～50であり、 $R_a$ は、Hまたはアルキルから選択され、 $R_b$ は、Hまたはアルキルから選択される。)

## 【請求項 2】

前記ポリエンは、反応部に供給される前に、二次圧縮器の圧縮段階を通じて供給される、請求項 1 に記載の前記方法。

10

## 【請求項 3】

「反応部 1 の局所的に形成されるポリマー内に組み込まれる前記ポリエンの濃度」対「反応部 2 ( $i = 2$ ) の局所的に形成されるポリマー内に組み込まれる前記ポリエンの濃度」の比率は、1 以下である、請求項 1 または 2 に記載の前記方法。

## 【請求項 4】

「反応部 1 の局所的に形成されるポリマー内に組み込まれる前記ポリエンの濃度」対「反応部  $i + 1$  の局所的に形成されるポリマー内に組み込まれる前記ポリエンの濃度」の比率は、1 未満であり、 $i$  は、 $2 \sim n - 1$  であり、 $n$  = 反応部の総数である、請求項 3 に記載の前記方法。

20

## 【請求項 5】

「反応部  $i + 1$  の局所的に形成されるポリマー内に組み込まれる前記ポリエンの濃度」対「反応部 2 の局所的に形成されるポリマー内に組み込まれる前記ポリエンの濃度」の比率は、1 以下であり、 $i$  は、 $2 \sim n - 1$  であり、 $n$  = 反応部の総数である、請求項 1～4 のいずれか一項に記載の前記方法。

## 【請求項 6】

前記第 1 の反応部に供給される前記エチレンは、前記重合に供給される総エチレンの 10～100 パーセントである、請求項 1～5 のいずれか一項に記載の前記方法。

## 【請求項 7】

前記第 1 の反応部の最高温度は、前記第 1 の反応部の下流の各逐次反応部の最高温度よりも高い、請求項 1～6 のいずれか一項に記載の前記方法。

30

## 【請求項 8】

少なくとも 1 つの CTA が、前記反応部に添加される、請求項 1～7 のいずれか一項に記載の前記方法。

## 【請求項 9】

CTA は、少なくとも反応部 1 及び反応部  $i$  に添加され、 $i \geq 1$  であり、反応部  $i$  は、反応部 1 の下流にあり、「反応部  $i$  への供給物内の前記 CTA の濃度」対「反応部 1 への供給物中の前記 CTA の濃度」の比率は、1.0 以上である、請求項 1～8 のいずれか一項に記載の前記方法。

## 【発明の詳細な説明】

40

## 【背景技術】

## 【0001】

関連出願への参照

本出願は、2013 年 12 月 26 日出願の米国仮出願第 61/920,899 号の利益を主張し、これは、参照により本明細書に組み込まれる。

## 【技術分野】

## 【0002】

従来の低密度ポリエチレン (LDPE) は、良好な加工性を有するが、膜及び/または押出コーティング用途に使用されるとき、より高い溶融強度が依然として所望される。

## 【0003】

50

米国公開第2008/0242809号は、重合が、290 ~ 350 のピーク温度で、管状反応器内で起こる、エチレンコポリマーを調製するための方法を開示する。コモノマーは、エチレンコポリマーの量に対して、0.008 ~ 0.200モルパーセントの量で使用される二官能性以上の(メタ)アクリレートである。

【0004】

国際公開第2007/110127号は、管状反応器内の300 ~ 350 のピーク温度での重合によって得られたエチレンコポリマーを含む押出コーティング組成物を開示する。コモノマーは、二官能性、 - アルカジエンである。

【0005】

国際公開第97/45465号は、不飽和エチレンコポリマー、それを生成する方法、及び架橋構造を生成するためのその使用を開示する。不飽和エチレンコポリマーは、高压プロセスを通じて、エチレンと、エチレンと共重合可能であり、かつ式(I):  $H_2C = CH - O - R - CH = CH_2$  のジ不飽和コモノマーを含む少なくとも1つのモノマーとのラジカル重合によって得られたポリマーを含み、式中、 $R = -(CH_2)_m - O -$ 、 $-(CH_2CH_2O)_n -$ 、または $-CH_2 - C_6H_{10} - CH_2 - O -$ であり、 $m = 2 \sim 10$ であり、 $n = 1 \sim 5$ である。好ましくは、式(I)のコモノマーは、1,4-ブタンジオールジビニルエーテルである。

【0006】

国際公開第2012/057975号は、モノマー連鎖移動剤(CTA)を含み、改善された溶融強度及び低可溶分を示す、ポリマーの必要性を記載している。国際公開第2012/084787号は、ポリマー中の長鎖分岐(LCB)レベルを増加させるために、二官能性及び/またはより高い官能性のコモノマーが使用される模擬管式反応を記載している。これらの二官能性及び/またはより高い官能性のコモノマーは、少なくとも1つのビニル基及び少なくとも1つのCTA基を有し、これにより、第1の官能基及び残りの官能基のさらなる反応によって、エチレン系ポリマー内への最初の組み込み後、LCBまたはT分岐が形成され得る。

【0007】

国際出願第PCT/US13/029881号(現在は、国際公開第2014/003837号)は、反応が、少なくとも1つのフリーラジカル開始剤の存在下で起こるエチレンと「アルファ、ベータ不飽和末端」及び「C-C二重結合末端」を含む少なくとも1つの非対称ポリエンとの反応から形成されるエチレン系ポリマーを開示する。

【0008】

結合及び/または分岐反応を通じた上述の多官能性構成成分の最終ポリマーへの影響は複雑であり、官能基の種類及び反応性に左右される。ビニル官能基は、コモノマーとして機能し、ポリマー鎖/分子内に組み込まれるであろう。伴う場合、CTA官能基は、新しいポリマー分子の形成を開始するか、またはモノマー基の組み込み後、LCBもしくはT分岐の形成を始めるかのいずれかであろう。ポリマーレオロジーに影響を与えるための多官能性及び/または二官能性構成成分に関して、(1)構成成分分子のうちの少なくとも2つの官能基が反応し、(2)有効な分岐がポリマー中に形成されることが重要である。

【0009】

H分岐は、分子間(2つの分子間)または分子内(分子の中)のいずれかであり、二官能性及び/または多官能性構成成分のうちの2つ以上のビニル基の反応によって形成される。官能基が反応して溶融強度上昇の一因となる確率は、官能基の全体的な反応性及び残りの転化レベル、ならびに構成成分がその第1の反応官能基によって、どのようにして組み込まれるかを示す、ポリマーの分子トポロジーに左右される。H分岐形成の溶融強度への影響は、(1)分子内H分岐形成では無視することができ、(2)2つの小さなポリマー分子間の分子間H分岐形成に関しては低く、(3)2つの大きな分子間の分子間H分岐形成に関しては重要になるであろう。しかしながら、後者(3)は、特に、架橋網状構造が、大きなポリマー分子間及びそれらの内部に形成されるとき、ゲルの形成をもたらし得る。

10

20

30

40

50

## 【0010】

Ehrlich及びMortimerによって、Adv. Polymer Sci., Vol 7, pp. 386 - 448 (1970)で報告される反応運動データ及び管状反応器における25~35%の典型的なエチレン転化レベルを考慮に入れ、次の概論を述べることができる：(i) 1反応器周期当たりの組み込みレベルが、炭化水素ジエンについて50%未満である一方で、H分岐を形成する確率は10%未満であり、(ii) アクリレートモノマー官能基を含有するモノマーのCTAは、1反応器周期当たり高い組み込みレベルを有するであろうが、T分岐を形成するのにさらなる反応が必要になり、(iii) CTA官能基が反応する確率は、連鎖移動活量及び残りの転化レベルに左右される。高圧LDPEプロセスのために一般的に使用されるCTAと類似したCTA官能基を有する化合物に関して、形成されるT分岐の量は、少なくなるであろう。二官能性以上の(メタ)アクリレート構成成分は、ポリマー中へのほぼ完全な組み込み及び非常に高レベルの二次反応をもたらすであろう。官能基の高反応性は、管状反応器内に形成されるポリマーにわたる均一な分布を困難にする。さらに、構成成分が第1の反応部に供給されるとき、結合またはH分岐形成が第1の反応部内で既に起こり、したがって、第1の反応部内に生成物ゲル及び付着物を引き起こすならびに/または形成する危険性を増加させ、存在する場合、残りの反応部/冷却部におけるさらなる暴露及び劣化を伴う。

10

## 【0011】

国際公開第2013/059042号は、全ての他のプロセス条件を一定にしたまま、分子量分布(MWD)を広げ、熔融強度を高めるための、新しいエチレン及び/またはCTA供給物の分布の使用を記載している。

20

## 【0012】

Liu, J., et al., Branched Polymer via Free Radical Polymerization of Chain Transfer Monomer: A Theoretical and Experimental Investigation, J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., (2007), 46, 1449 - 59は、重合可能なビニル基及びテロゲン基の両方を含有する連鎖移動モノマーのフリーラジカル重合の数学モデルを開示する。このポリマーの分子構造は、発展させたモデルに従って予知されるものとして開示され、これは4-ビニルベンジルチオール(VBT)の単独重合、及びスチレンとのその共重合による実験に基づいて確認された。

30

## 【0013】

Wu, P.-C. et al., Monte Carlo simulation of structure of Low-Density Polyethylene; Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop., Vol. 11, No 3, 352 - 357 (1972)は、モンテカルロ模擬実験を適用することによる、逐次分岐を通じたポリマー分子形成のモデル化を記載している。

## 【0014】

Iedema, P. D. et al., Rheological Characterization of Computationally Synthesized Reactor Populations of Hyperbranched Macromolecules; Bivariate Seniority-Priority Distribution of LDPE, Macromolecular Theory and Simulations, 13, 400 - 418 (2004)は、クシ型及びケイリー樹構造の点からレオロジー量を用いて、LDPEを特徴づけるために、計算に基づいて得た先任権及び優先度分布を示す。

40

## 【0015】

逐次攪拌タンク反応器(CSTR)、またはオートクレーブプロセスは、固有のさらに均一なLCBレベル及び鎖セグメントサイズ分布に起因して、典型的により多くのケイリー樹構造の分子ポリマーポロギーをもたらす一方で、滞留時間分布が非常に長い成長経

50

路及び非常に短い成長経路を作り出して、より広いMWDをもたらす。さらに、モノマーが、その反応性に関係なく、反応部内に均質に組み込まれるであろう。管状反応器プロセスが、典型的に、長鎖セグメントをもたらす低い開始LCBレベル及びより低温の条件に起因して、クシ型分子ポリマーポロジータをもたらす一方で、MWDは、さらに均一な滞留時間分布に起因して、狭められる。しかしながら、CSTR反応器に存在するときは逆混合、または軸方向混合の欠如は、モノマーの反応性により、及び管状反応器に沿って反応物質の組成を変更することにより強く影響されるモノマー組み込み分布をもたらす。管状反応器において、酢酸ビニル等のエチレンと類似した反応性を有するモノマーが、均質なコポリマーをもたらす一方で、アクリレート等の高反応性モノマーは、非常に不均質なコポリマーをもたらすであろう。より大きなポリマー分子内のポリマー分子球のより内部の位置への組み込み（ケイリー樹構造におけるより高い優先度及び先任権）は、反応性に影響を与え得、分子内反応の確率を高め得る。より小さな（より小さな回転半径）及び／もしくは線状ポリマー分子（クシ様構造）内の、ならびに／またはポリマー分子球のより外側の位置（ケイリー樹構造におけるより低い優先度及び先任権）への組み込みは、反応性により小さな影響を与え、分子間反応の確率を高め得る。

10

#### 【0016】

高反応性の多官能性構成成分の使用もまた、構成成分の安定性、圧縮部及び予熱部における未成熟重合及び付着物形成の可能性、反応器付着物、ポリマー中のゲル形成、ならびにエチレン分解をもたらす可能性があるプロセス安定性などの、他のプロセスの及び／またはポリマーの懸念の対象である。

20

#### 【0017】

国際公開第2013/149699号は、非共役二重結合の純度及び／または安定性を向上させ、いわゆる「ゼロ転化試験」において転化率を低減させることを記載している。「ゼロ転化試験」は、開始剤の注入／活性化を通じた反応を開始する前に、管状反応器の予熱部における、非共役ジエンの重合及び付着物の可能性を模擬実験する。

#### 【0018】

国際公開第2013/149698号は、非共役ジエンを適用するとき、予熱器の壁での望ましくない重合（すなわち、未成熟重合）を防ぐため、フリーラジカル開始剤の添加前に、抑制剤を用いることを記載している。国際公開第2013/132011号は、エチレンの予加熱後、及び開始剤の注入／開始剤での活性化を通じた反応を開始する前に、非共役ジエンを供給することによって、予熱付着物を予防することを記載している。

30

#### 【0019】

特に膜及び押出コーティング用途のための改善された熔融強度を有するLDPE等のエチレン系ポリマーを形成するための、差別化したモノマー反応性を有する結合構成成分及び／または分岐構成成分を組み合わせて使用することができるとするプロセスに対する必要性が残っている。結合構成成分及び／または分岐構成成分を最大限活用する一方で、予熱器の付着物及びゲル形成を避け、最小化するようなプロセスに対するさらなる必要性が存在する。これらの必要性及びその他のものが、以下の発明により満たされた。

#### 【発明の概要】

#### 【0020】

本発明は、エチレン系ポリマーを形成するための方法を提供し、本方法は、エチレンと「アルファ、ベータ不飽和カルボニル末端」（「 $\alpha,\beta$ 不飽和カルボニル末端」）及び「C-C二重結合末端」を含む少なくとも1つの非対称ポリエンとを重合することを含み、この重合は、少なくとも1つのフリーラジカル開始剤の存在下で起こり、この重合は、少なくとも2つの反応部、反応部1と反応部i（ $i \geq 2$ ）とを備える反応器構成で起こり、反応部iは、反応部1の下流にある。

40

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0021】

【図1】LDPEプロセスの流れ図を示す。

【図2】比較重合1～2及び本発明の重合1～3で使用する管状構成の温度分布を示す

50

。

【図 3】本発明の重合 4 ~ 6 で使用される管状構成の温度分布を示す。

【図 4】比較重合 3 及び本発明の重合 7 ~ 8 で使用される管状構成の温度分布を示す。

【図 5】比較重合 1 ~ 2 及び本発明の重合 1 ~ 2 の、局所的に形成されたポリマー内へのポリエー（二官能性構成成分）の組み込み頻度対反応器の長さを示す。

【図 6】本発明の重合 3 ~ 5 の、局所的に形成されたポリマー内へのポリエー（二官能性構成成分）の組み込み頻度対反応器の長さを示す。

【図 7】本発明の重合 6 ~ 7 の、局所的に形成されたポリマー内へのポリエー（二官能性構成成分）の組み込み頻度対反応器の長さを示す。

【図 8】比較重合 3 及び本発明の重合 8 の、局所的に形成されたポリマー内へのポリエー（二官能性構成成分）の組み込み頻度対反応器の長さを示す。

10

【図 9】比較重合 1 及び本発明の重合 5 ~ 6 の、局所的に形成されたポリマー中での LCB の頻度対反応器の長さを示す。

【図 10】本発明の実施例 A' ならびに本発明の実施例 1'、2'、及び 4' に使用した重合の流れ図を示す。

【図 11】本発明の実施例 3' に使用した重合の流れ図を示す。

【図 12】本発明の実施例 1'、3'、及び 4' の「局所的に形成されたポリマー内への PPG-AEMA の模擬組み込み頻度対反応器の長さ」を示す。

【発明を実施するための形態】

【0022】

20

上述の通り、本発明は、エチレン系ポリマーを形成するための方法であって、エチレンと「 $\alpha$ 、不飽和カルボニル末端」及び「C-C二重結合末端」を含む少なくとも 1 つの非対称ポリエーとを重合することを含み、この重合は、少なくとも 1 つのフリーラジカル開始剤の存在下で起こり、この重合は、少なくとも 2 つの反応部、反応部 1 と反応部 i (i = 2) とを備える反応器構成で起こり、反応部 i は、反応部 1 の下流にある、方法を提供する。

【0023】

さらなる実施形態において、反応部の総数 = n。さらなる実施形態において、n は、2 ~ 20、さらには 2 ~ 10、さらには 2 ~ 6 である。

【0024】

30

本発明の方法は、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。

【0025】

非対称ポリエー

一実施形態において、非対称ポリエーは、非対称ジエンである。ある実施形態において、非対称ジエンは、 $\alpha$ 、不飽和及びカルボイル基、ならびに炭素-炭素二重結合を含む「C-C二重結合末端」を含む、「 $\alpha$ 、不飽和カルボニル末端」を有する。

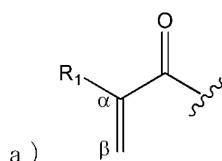
【0026】

一実施形態において、非対称ポリエーの「 $\alpha$ 、不飽和カルボニル末端」は、以下からなる群から選択される。

【0027】

40

【化 1】



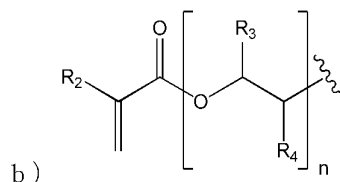
【0028】

(式中、R<sub>1</sub> は、H または C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub> アルキル (好ましくは C<sub>1</sub> - C<sub>3</sub> アルキル、より好ましくは CH<sub>3</sub>) から選択される)、

【0029】

50

## 【化 2】



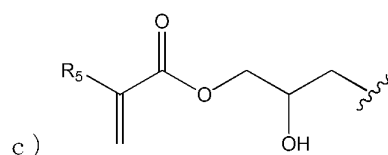
## 【 0 0 3 0 】

(式中、 $R_2$  は、H または  $C_1 - C_6$  アルキル (好ましくは  $C_1 - C_3$  アルキル、より好ましくは  $CH_3$ ) から選択され、 $R_3$  は、H、 $CH_3$ 、または  $CH_2CH_3$  から選択され、 $R_4$  は、H、 $CH_3$ 、または  $CH_2CH_3$  から選択され、 $n$  は、1 ~ 50 であるか、または 1 ~ 20 であるか、またはさらには 1 ~ 10 である)、

10

## 【 0 0 3 1 】

## 【化 3】



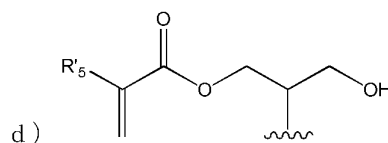
## 【 0 0 3 2 】

(式中、 $R_5$  は、H または  $C_1 - C_6$  アルキル (好ましくは  $C_1 - C_3$  アルキル、より好ましくは  $CH_3$ ) から選択される)、

20

## 【 0 0 3 3 】

## 【化 4】



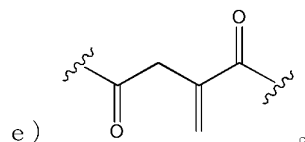
## 【 0 0 3 4 】

(式中、 $R'_5$  は、H または  $C_1 - C_6$  アルキル (好ましくは  $C_1 - C_3$  アルキル、より好ましくは  $CH_3$ ) から選択される)、及び

30

## 【 0 0 3 5 】

## 【化 5】



## 【 0 0 3 6 】

上記の構造 a) から e) において、


40

## 【 0 0 3 7 】

## 【化 6】



## 【 0 0 3 8 】

という表記は、非対称ポリエンの「、不飽和カルボニル末端」と非対称ポリエンの残りの化学構造との間の共有結合の中央での切断を表す。

## 【 0 0 3 9 】

一実施形態において、非対称ポリエンの「、不飽和カルボニル末端」は、上記の通

50

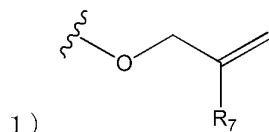
りの a ) から d ) からなる群から選択される。

【 0 0 4 0 】

一実施形態において、非対称ポリエンの「C - C 二重結合末端」は、以下からなる群から選択される。

【 0 0 4 1 】

【化 7】



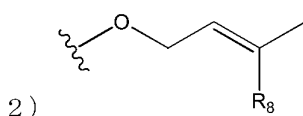
10

【 0 0 4 2 】

(式中、 $R_7$  は、H または  $C_1 - C_6$  アルキル (好ましくは  $C_1 - C_3$  アルキル、より好ましくは  $CH_3$ ) から選択される)、

【 0 0 4 3 】

【化 8】



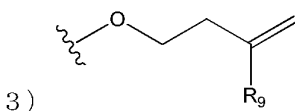
20

【 0 0 4 4 】

(式中、 $R_8$  は、H または  $C_1 - C_6$  アルキル (好ましくは  $C_1 - C_3$  アルキル、より好ましくは  $CH_3$ ) から選択される)、

【 0 0 4 5 】

【化 9】



30

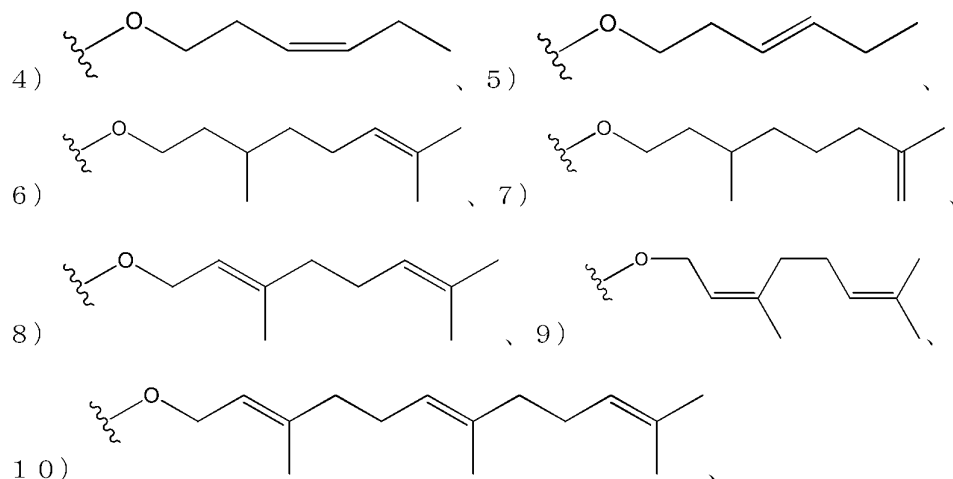
【 0 0 4 6 】

(式中、 $R_9$  は、H または  $C_1 - C_6$  アルキル (好ましくは  $C_1 - C_3$  アルキル、より好ましくは  $CH_3$ ) から選択される)、

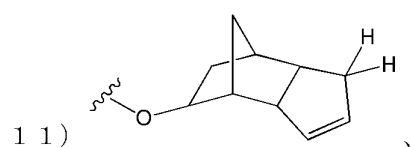
【 0 0 4 7 】



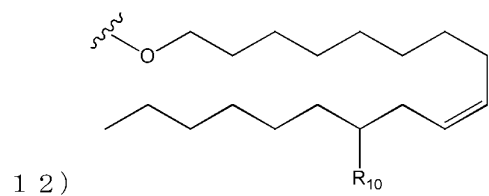
## 【化 1 0】



10



20

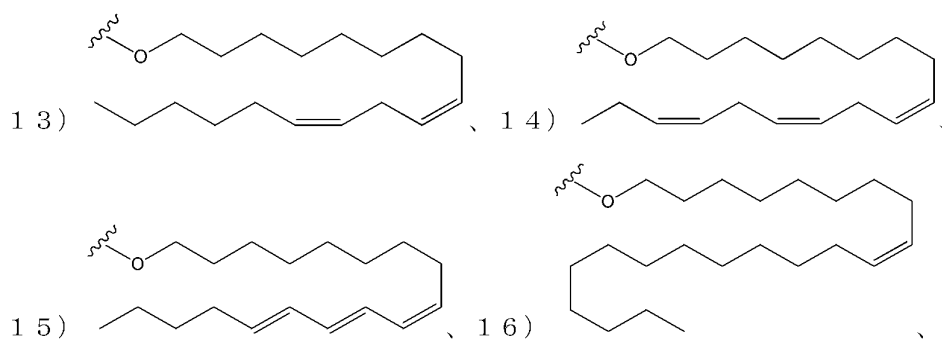


## 【 0 0 4 8】

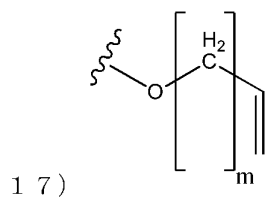
(式中、 $R_{10}$  は、H または OH から選択される)、

## 【 0 0 4 9】

## 【化 1 1】



30



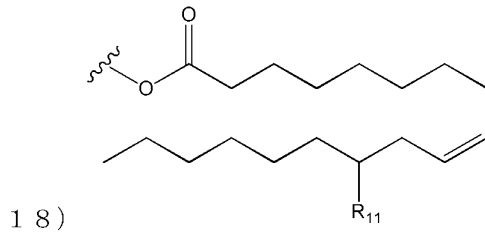
40

## 【 0 0 5 0】

(式中、 $m = 1 \sim 20$ )、

## 【 0 0 5 1】

## 【化 1 2】



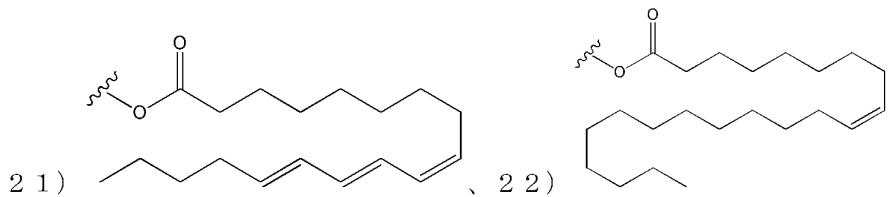
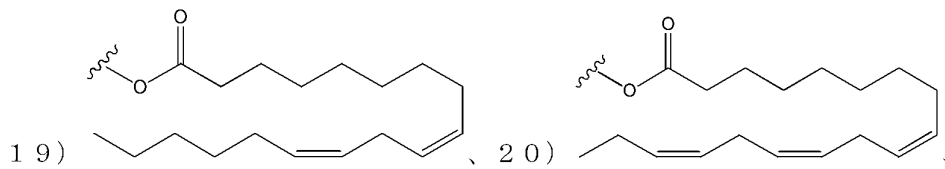
## 【 0 0 5 2】

(式中、 $R_{11}$  は、HまたはOHから選択される)、

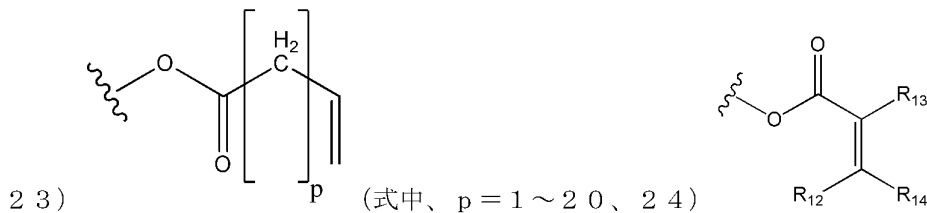
10

## 【 0 0 5 3】

## 【化 1 3】



20



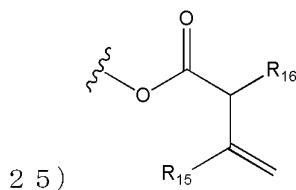
## 【 0 0 5 4】

30

(式中、 $R_{12}$  は、Hまたは $C_1 - C_6$ アルキル(好ましくは $C_1 - C_3$ アルキル、より好ましくは $CH_3$ )から選択され、 $R_{13}$  は、Hまたは $C_1 - C_6$ アルキル(好ましくは $C_1 - C_3$ アルキル、より好ましくは $CH_3$ )から選択され、 $R_{14}$  は、H、 $C_1 - C_6$ アルキル(好ましくは $C_1 - C_3$ アルキル、より好ましくは $CH_3$ )またはフェニル基(Ph)から選択される)、及び

## 【 0 0 5 5】

## 【化 1 4】



40

## 【 0 0 5 6】

(式中、 $R_{15}$  は、Hまたは $C_1 - C_6$ アルキル(好ましくは $C_1 - C_3$ アルキル、より好ましくは $CH_3$ )から選択され、 $R_{16}$  は、Hまたは $C_1 - C_6$ アルキル(好ましくは $C_1 - C_3$ アルキル、より好ましくは $CH_3$ )から選択される)。

## 【 0 0 5 7】

上記構造1)～25)において、

## 【 0 0 5 8】

50

## 【化 15】



## 【0059】

という表記は、非対称ポリエンの「C - C二重結合末端」と非対称ポリエンの残りの化学構造との間の共有結合の中央での切断を表す。

## 【0060】

一実施形態において、非対称ポリエンの「C - C二重結合末端」は、1)、2)、3)、4)、5)、6)、7)、8)、9)、10)、11)、12)、13)、14)、15)、16)、及び17)からなる群から選択され、これらはそれぞれ上に示される通りである。

10

## 【0061】

一実施形態において、非対称ポリエンの「C - C二重結合末端」は、1)、2)、3)、4)、5)、6)、7)、8)、9)、10)、11)、12)、及び17)からなる群から選択され、これらはそれぞれ上に示される通りである。

## 【0062】


一実施形態において、非対称ポリエンの「C - C二重結合末端」は、1)、2)、3)、12)、及び17)からなる群から選択され、これらはそれぞれ上に示される通りである。

## 【0063】



一実施形態において、非対称ポリエンの「C - C二重結合末端」は、13)、14)、15)、及び16)からなる群から選択され、これらはそれぞれ上に示される通りである。

20

## 【0064】


一実施形態において、非対称ポリエンの「、不飽和カルボニル末端」は、b)及びc)からなる群から選択され、これらはそれぞれ上に示される通りであり、さらなる実施形態において、b)は、式中、R<sub>3</sub>及びR<sub>4</sub>は共にHであるか、またはR<sub>3</sub>がCH<sub>3</sub>もしくはCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>のときは、R<sub>4</sub>はHであるか、またはR<sub>4</sub>がCH<sub>3</sub>もしくはCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>であるときは、R<sub>3</sub>はHである。

## 【0065】

一実施形態において、非対称ポリエンの「、不飽和カルボニル末端」は、上に示す通り、b)である。さらなる実施形態において、非対称ポリエンの「、不飽和カルボニル末端」は、上に示す通り、b)であり、さらなる実施形態においては、b)は、式中、R<sub>3</sub>及びR<sub>4</sub>は共にHであるか、またはR<sub>3</sub>がCH<sub>3</sub>もしくはCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>のとき、R<sub>4</sub>はHであるか、またはR<sub>4</sub>がCH<sub>3</sub>もしくはCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>のとき、R<sub>3</sub>はHである。

30

## 【0066】

一実施形態において、非対称ポリエンの「、不飽和カルボニル末端」は、上に示す通り、c)である。

## 【0067】

反応器構成は、少なくとも1つの反応器を備える。一実施形態において、非対称ポリエンは、反応器中のエチレンの重量による総量に基づいて、反応器中に100重量ppm以上の量で存在する。一実施形態において、非対称ポリエンは、反応器中のエチレンの重量による総量に基づいて、10000重量ppm以下、または5000重量ppm以下、または1000重量ppm以下の量で存在する。

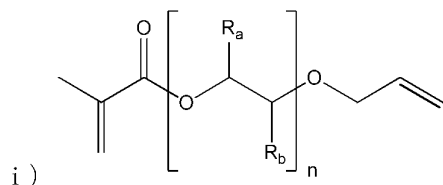
40

## 【0068】

一実施形態において、非対称ポリエンは、以下からなる群から選択される。

## 【0069】

## 【化 16】

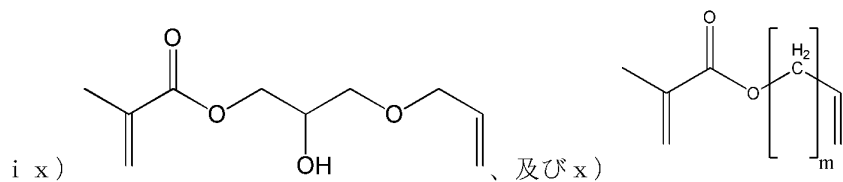
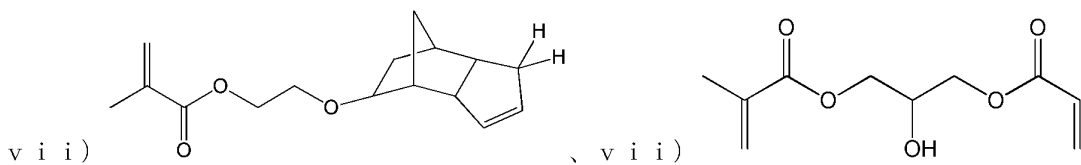
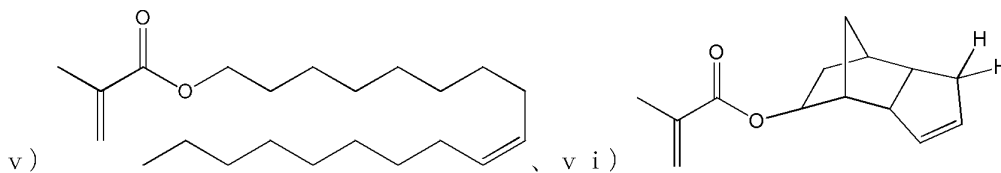
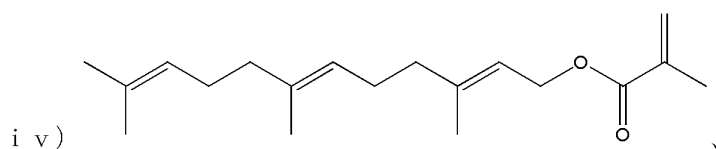
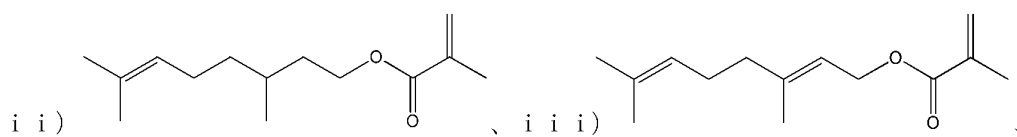


## 【0070】

(式中、 $n$ は、1～50、さらには1～20、さらには1～10であり、 $R_a$ は、Hまたはアルキル(好ましくはエチルまたはメチル、より好ましくはメチル)から選択され、 $R_b$ は、Hまたはアルキル(好ましくはエチルまたはメチル、より好ましくはメチル)から選択され、好ましくは式中、 $R_a$ 及び $R_b$ は、(i)  $R_a$ 及び $R_b$ が、共にHである、(ii)  $R_a$ がメチルであるときは、 $R_b$ はHである、(iii)  $R_a$ がHのときは、 $R_b$ はメチルである、及び(iv) (ii)と(iii)との組み合わせ、からなる群から選択される)、

## 【0071】

## 【化 17】



## 【0072】

(式中、 $m = 1 \sim 20$ )。

## 【0073】

一実施形態において、非対称ポリエンは、(i)～(x)からなる群から選択され、それぞれは、上に示す通りである。

## 【0074】

一実施形態において、非対称ポリエンは、(i)、(ii)、(iii)、(iv)、及び(v)からなる群から選択され、それぞれは、上に示す通りである。

## 【0075】

一実施形態において、非対称ポリエンは、(i)及び(v)からなる群から選択され、それ

10

20

30

40

50

それは、上に示す通りである。

【0076】

一実施形態において、非対称ポリエンは、 $v(i)$ 、 $v(ii)$ 、 $v(iii)$ 、 $ix$ )、及び $x$ )からなる群から選択され、それぞれは、上に示す通りである。

【0077】

一実施形態において、非対称ポリエンは、上に示す通り、 $i$ )からなる群から選択される。

【0078】

一実施形態において、非対称ポリエンは、ポリプロピレングリコールアリルエーテルメタクリレート (PPG-AEMA) である。(実験の部分を参照のこと)。

10

【0079】

一実施形態において、非対称ジエンは、 $3.0 \sim 6.5$  ppmの化学シフトの $^1\text{H}$  NMR信号を有する。

【0080】

一実施形態において、「 $\alpha$ 、不飽和カルボニル末端」は、 $k_{11}/k_{12}$ と等しい反応性比( $r_1$ )を有し、式中、 $k_{11}$ 、 $k_{12}$ 、及び $r_1$ は、Ehrlich and Mortimer, Adv. Polymer Sci., Vol. 7, pp. 386-448 (1970)に記載される通りである。一実施形態において、 $r_1$ は、0.8未満、または0.5以下、または0.3以下、または0.1以下である。

【0081】

20

一実施形態において、「C-C二重結合末端」は、 $k_{11}/k_{12}$ と等しい反応性比( $r_1$ )を有し、式中、 $k_{11}$ 、 $k_{12}$ 、及び $r_1$ は、Ehrlich and Mortimer, Adv. Polymer Sci., Vol. 7, pp. 386-448 (1970)に記載される通りである。一実施形態において、 $r_1$ は、0.8未満、または0.7以下、または0.6以下、または0.4以下である。

【0082】

一実施形態において、「C-C二重結合末端」の反応性比と「 $\alpha$ 、不飽和カルボニル末端」の反応性比との間の比率は、5未満、または3以下、または1以下、または0.4以下である。

【0083】

30

一実施形態において、本発明のポリマーは、本明細書に開示される通り、少なくとも2つの非対称ポリエンの存在下で重合する。さらなる実施形態において、少なくとも2つの非対称ポリエンは、本明細書に開示される通り、非対称ジエンである。

【0084】

非対称ポリエンは、本明細書に記載の通り、2つ以上の実施形態の組み合わせを含み得る。

【0085】

非対称ジエンは、本明細書に記載の通り、2つ以上の実施形態の組み合わせを含み得る。

【0086】

40

エチレン系ポリマー

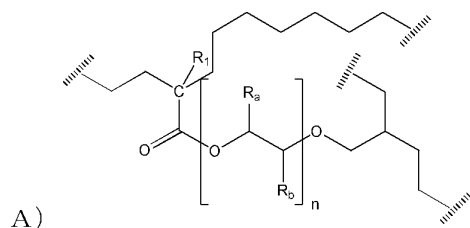
一実施形態において、エチレン系ポリマーは、重合形態において、エチレン及び非対称ポリエンから誘導された結合化学基を含む変性低密度ポリエチレンである。さらなる実施形態において、変性LDPEは、変性LDPEの重量に基づいて、2.0重量%未満、さらには1.0重量%未満の他のモノマー(複数可)を含む。

【0087】

一実施形態において、エチレン系ポリマーは、以下のAからDからなる群から選択される少なくとも1つの構造を含む。

【0088】

【化 1 8】

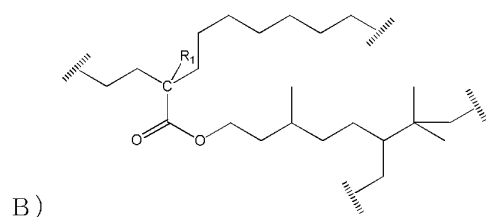


【 0 0 8 9 】

(式中、nは、1～50であり、R<sub>1</sub>は、HまたはC<sub>1</sub> - C<sub>6</sub>アルキルから選択され、R<sub>a</sub>は、Hまたはメチルから選択され、R<sub>b</sub>は、Hまたはメチルから選択され、好ましくは式中、R<sub>a</sub>及びR<sub>b</sub>は、(i) R<sub>a</sub>及びR<sub>b</sub>が、共にHである、(ii) R<sub>a</sub>がメチルのときは、R<sub>b</sub>はHである、(iii) R<sub>a</sub>がHのときは、R<sub>b</sub>はメチルである、ならびに(iv) (ii)と(iii)との組み合わせ、からなる群から選択される)、

【 0 0 9 0 】

## 【化 1 9】

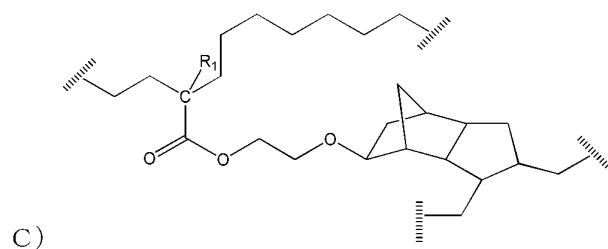


【 0 0 9 1 】

( 式中、 $R_1$  は、Hまたは $C_1 - C_6$  アルキルから選択される )、

【 0 0 9 2 】

【化 2 0】

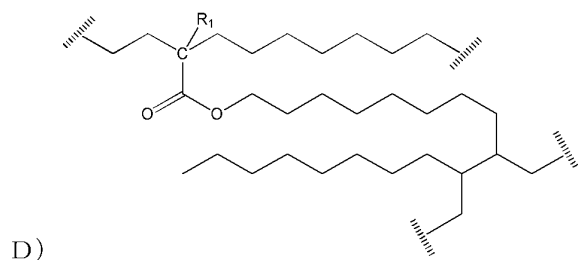


【 0 0 9 3 】

(式中、R<sub>1</sub>は、HまたはC<sub>1</sub> - C<sub>6</sub>アルキルから選択される)、及び

【 0 0 9 4 】

## 【化 2 1】



【 0 0 9 5 】

(式中、R<sub>1</sub>は、HまたはC<sub>1</sub> - C<sub>6</sub>アルキルから選択される)。

【 0 0 9 6 】

－実施形態において、エチレン系ポリマーは、上に示す通り、構造 A ) から C ) から選択される少なくとも 1 つの構造を含む。

【 0 0 9 7 】

－実施形態において、エチレン系ポリマーは、上に示す通り、構造 A ) 及び B ) から選択される少なくとも 1 つの構造を含む。

【 0 0 9 8 】

－実施形態において、エチレン系ポリマーは、上に示す通り、構造 A ) から選択される少なくとも 1 つの構造を含む。

【 0 0 9 9 】

－実施形態において、エチレン系ポリマーは、上に示す通り、構造 B ) から選択される少なくとも 1 つの構造を含む。

10

【 0 1 0 0 】

－実施形態において、エチレン系ポリマーは、上に示す通り、構造 C ) から選択される少なくとも 1 つの構造を含む。

【 0 1 0 1 】

－実施形態において、エチレン系ポリマーは、上に示す通り、構造 D ) から選択される少なくとも 1 つの構造を含む。

【 0 1 0 2 】

上記の構造 A ) から D ) において、

【 0 1 0 3 】

20

【 化 2 2 】

"  "

【 0 1 0 4 】

という表記は、エチレン系ポリマーの炭化水素主鎖中の共有炭素 - 炭素結合の中央での切断を表す。

【 0 1 0 5 】

－実施形態において、エチレン系ポリマーは、反応した形態において、ポリマー内に組み込まれた 1 0 0 0 モルの炭素原子当たり、または換言すると、ポリマー内に組み込まれた 5 0 0 モルのエチレン単位当たり、0 . 0 1 5 モル以上の非対称ポリエンを含む。さらなる実施形態において、非対称ポリエンは、非対称ジエンである。

30

【 0 1 0 6 】

－実施形態において、エチレン系ポリマーは、反応した形態において、ポリマー内に組み込まれた 1 0 0 0 モルの炭素原子当たり、または換言すると、ポリマー内に組み込まれた 5 0 0 モルのエチレン単位当たり、1 0 モル以下、または 5 モル以下、または 2 モル以下、または 1 モル以下の非対称ポリエンを含む。さらなる実施形態において、非対称ポリエンは、非対称ジエンである。

【 0 1 0 7 】

－実施形態において、エチレン系ポリマーは、反応した形態において、ポリマーの重量に基づいて、少なくとも 0 . 0 3 重量パーセントの非対称ポリエンを含む。さらなる実施形態において、非対称ポリエンは、本明細書に記載の通り、非対称ジエンである。

40

【 0 1 0 8 】

－実施形態において、エチレン系ポリマーは、0 . 1 ~ 1 0 0 g / 1 0 分、または 0 . 1 ~ 5 0 g / 1 0 分、または 0 . 1 ~ 3 0 g / 1 0 分のメルトインデックス (  $I_2$  ) を有する。－実施形態において、エチレン系ポリマーは、0 . 3 ~ 1 0 0 g / 1 0 分、または 0 . 3 ~ 5 0 g / 1 0 分、または 0 . 1 ~ 3 0 g / 1 0 分、または 0 . 3 ~ 3 0 g / 1 0 分、または 0 . 5 ~ 3 0 g / 1 0 分、または 1 . 0 ~ 1 0 g / 1 0 分の  $I_2$  を有する。－実施形態において、エチレン系ポリマーは、0 . 3 ~ 1 0 0 g / 1 0 分、または 1 ~ 5 0 g / 1 0 分、または 2 ~ 2 0 g / 1 0 分、または 2 ~ 1 0 g / 1 0 分の  $I_2$  を有する。

【 0 1 0 9 】

50

－実施形態においてエチレン系ポリマーは、1立方センチメートル当たり、0.910以上、または0.914以上、または0.916グラム以上 ( $\text{g/cc}$  または  $\text{g/cm}^3$ ) の密度を有する。

【0110】

－実施形態においてエチレン系ポリマーは、0.940以下、または0.935以下、または0.932  $\text{g/cc}$  以下の密度を有する。

【0111】

－実施形態において、エチレン系ポリマーは、0.910～0.940の密度を有する。  
－実施形態において、エチレン系ポリマーは、0.910～0.940、または0.915～0.935、または0.916～0.932  $\text{g/cc}$  の密度を有する。

10

【0112】

－実施形態においてエチレン系ポリマーは、0.912～0.940、または0.915～0.935、または0.920～0.930、または0.918～0.926  $\text{g/cc}$  の密度を有する。

【0113】

－実施形態において、エチレン系ポリマーは、0.916～0.940、または0.916～0.921、または0.920～0.924、または0.923～0.940  $\text{g/cc}$  の密度を有する。

【0114】

－実施形態において、エチレン系ポリマーは、0.920～0.940  $\text{g/cc}$  の密度を有する。

20

【0115】

－実施形態において、エチレン系ポリマーは、0.921  $\text{g/cc}$  以上、さらには0.922  $\text{g/cc}$  以上、さらには0.923  $\text{g/cc}$  以上の密度を有する。

【0116】

本発明は、本明細書に記載の通り、本発明のエチレン系ポリマーを含む組成物も提供する。

【0117】

－実施形態において、組成物は、0.954  $\text{g/cc}$  以下の密度を有するエチレン/オレフィンインターポリマーをさらに含む。

30

【0118】

－実施形態において、組成物は、1つ以上の特性、例えば、密度、メルトインデックス ( $I_2$ )、重量平均分子量 ( $M_w(\text{abs})$ )、数平均分子量 ( $M_n(\text{conv})$ )、及び/または多分散性インデックス ( $M_w(\text{abs})/M_n(\text{conv})$ ) において、本発明のエチレン系ポリマーと異なる他のエチレン系ポリマーをさらに含む。

【0119】

本発明は、本発明の組成物から形成される少なくとも1つの構成成分を含む物品も提供する。

【0120】

－実施形態において、物品は、膜またはコーティング、例えば、押出コーティングである。

40

【0121】

－実施形態において、物品は、膜である。別の実施形態において、物品は、コーティングである。

【0122】

－実施形態において、物品は、ケーブルまたはワイヤのためのコーティングである。－実施形態において、ケーブルまたはワイヤは、電線もしくは電気ケーブルまたは通信ワイヤもしくは通信ケーブルである。

【0123】

－実施形態において、物品は、コーティングされたシートであり、さらなる実施形態に

50



において、シートは、金属、紙、もしくは別のポリマー基材、またはこれらの組み合わせから選択される。さらなる実施形態において、コーティングされたシートは、ワイヤまたはケーブル構成で使用される。

【0124】

別の実施形態において、コーティングされたシートは、包装用途で使用される。

【0125】

本発明のエチレン系ポリマーは、本明細書に記載の通り、2つ以上の実施形態の組み合わせを含み得る。

【0126】

本発明の組成物は、本明細書に記載の通り、2つ以上の実施形態の組み合わせを含み得る。

10

【0127】

本発明の物品は、本明細書に記載の通り、2つ以上の実施形態の組み合わせを含み得る。

【0128】

プロセス

高度分岐エチレン系ポリマーを生成するために、高圧フリーラジカルで開始する重合プロセスが、一般的に使用される。2つの異なる高圧フリーラジカルで開始する重合反応器の種類が、知られている。第1の種類において、1つ以上の反応部を有する撹拌オートクレープ槽が使用される。オートクレープ反応器は、通常、開始剤及び/またはモノマー供給のための複数の注入位置を有する。第2の種類において、1つ以上の反応部を有するジャケット付き管が、反応器として使用される。好適な、反応器の長さは、100~3600メートル(m)、または1000~2800mであり得るが、これらに限定されない。反応部の開始は、いずれの種類の反応器についても、一般的に、反応開始剤、エチレン、CTA(もしくはテロマー)、またはコモノマー(複数可)、及びこれらの任意の組み合わせの側部注入によって画定される。高圧プロセスは、1つ以上の反応部を有するオートクレープもしくは管状反応器、またはオートクレープと管状反応器との組み合わせ(それぞれが1つ以上の反応部を備える)内で実施することができる。

20

【0129】

ある実施形態において、本発明のプロセスは、少なくとも1つのオートクレープ及び/または管状反応器を備える反応器構成で行われる。

30

【0130】

一実施形態において、本発明のプロセスは、管状反応器を備える反応器構成で行われる。

【0131】

一実施形態において、本発明のプロセスは、管状反応器及びオートクレープ反応器を備える反応器構成で行われる。一実施形態において、管状反応器は、オートクレープ反応器の下流にある。

【0132】

多くの場合、CTAが、分子量を制御するのに使用される。一実施形態において、1つ以上のCTAが、本発明の重合プロセスに添加される。CTAは、一般的には、次の群のうちの少なくとも1つを含む: アルカン、アルデヒド、ケトン、アルコール、エーテル、エステル、メルカプタン、またはホスフィン。さらなる実施形態において、CTAは、少なくとも、アルカン、不飽和炭化水素、ケトン、アルデヒド、アルコール、またはエーテルの基を含む。好ましくは、CTAは、飽和炭化水素、不飽和炭化水素、ケトン、アルデヒド、アルコール、エーテル、エステル、メルカプタン、及びホスフィンからなる群から選択される。より好ましくは、CTAは、飽和炭化水素、不飽和炭化水素、ケトン、アルデヒド、アルコール、及びエーテルからなる群から選択される。ある実施形態において、CTAは、飽和炭化水素、ケトン、アルコール、エーテル、エステル、メルカプタン、及びホスフィンからなる群から選択される。例となるCTAには、プロピレン、イソブタン

40

50

、*n*-ブタン、1-ブテン、メチルエチルケトン、アセトン、エチルアセテート、プロピオンアルデヒド、ISOPAR-C、-E、及び-H (ExxonMobil Chemical Co.)、ならびにイソプロパノール、及び、さらに、プロピレン、プロピオンアルデヒド、ブタン、及びイソブタンが挙げられるが、これらに限定されない。一実施形態において、使用されるCTAの量は、反応混合物の総重量に基づいて、0.03~10重量パーセントである。

【0133】

CTAが重合に添加される一実施形態において、反応部*i* (*i* ≥ 2かつ反応部*i*が反応部1の下流にある)への供給物中のCTAの濃度対反応部1への供給物中のCTAの濃度の比率は、1.0以上、または1.5超、または2超である。

10

【0134】

CTAが重合に添加される一実施形態において、反応部*i* (*i* ≥ 2かつ反応部*i*が反応部1の下流にある)への供給物中のCTAの濃度対反応部1への供給物中のCTAの濃度の比率は、1.0未満、または0.8未満、または0.6未満、または0.4未満である。

。

【0135】

一実施形態において、CTAは、少なくとも反応部1及び反応部*i*で重合に添加され、*i* ≥ 1であり、反応部*i*は、反応部1の下流にあり、「反応部*i*への供給物内のCTAの濃度」対「反応部1への供給物中のCTAの濃度」の比率は、1.0以上である。例えば、反応部への供給物の総重量に基づく、CTA重量%のCTAの濃度単位。

20

【0136】

一実施形態において、プロセスには、エチレンが、1反応器周期当たり部分的にだけ転化または消費されるため、エチレン効率を向上させるために、高圧及び低圧再循環ループが含まれる。一般的に、1反応器周期当たりの転化レベルは、12%~40%であり、管状反応器の転化レベルは、この範囲のより高い方の端にあり、オートクレーブ反応器の転化レベルは、この範囲のより低い方の端にある。

【0137】

一実施形態において、重合は、2012年10月10日出願の国際特許出願第PCT/US12/059469号に記載される通り、管状反応器内で起こり得る。この特許出願は、多区域反応器を使用し、エチレン対CTAの比率、つまりポリマー特性を制御するための、新しいエチレンを供給する別の位置を記載している。新しいエチレンは、所望のエチレン対CTAの比率を達成するために、複数の位置で同時に添加され得る。同様の方法で、2012年11月9日出願の国際特許出願第PCT/US12/064284号に記載される通り、ポリマー特性を制御するために、新しいCTAの添加位置の追加が、慎重に選択され得る。新しいCTAは、所望のCTA対エチレンの比率を達成するために、複数の位置で同時に添加され得る。

30

【0138】

同様に、本出願に記載される通り、新しいポリエン(分岐剤)の添加位置及び量は、ゲル形成を制御すると同時に、より高い溶融強度及び標的の用途における性能の向上の所望の特性を最大化するために、制御され得る。一実施形態において、新しいポリエンは、所望のポリエン対エチレンの比率(例えば、モル比)を達成するために、複数の位置で同時に添加され得る。MWDを広げ、ポリマーの溶融強度を高めるためのポリエン(または分岐剤及び/もしくはカップリング剤)の使用は、ゲル形成、反応器付着物、プロセス不安定性、ポリエンの低効率などの負の影響の可能性がないか、またはこれらを最小化する生成物特性における所望の変更を達成するために、反応器システムに沿ったCTA及びポリエンの分布に、さらなる必要条件を課すであろう。

40

【0139】

一実施形態において、重合は、少なくとも1つの管状反応器内で起こる。多反応器システムにおいて、オートクレーブ反応器は、通常、管状反応器の前に来る。新しいエチレン、新しいCTA、及び新しいポリエンの添加位置及び量は、反応部への及び/または反応

50

部内の供給物中の、所望の C T A 対エチレン及びポリエン対エチレンの比率を達成するために、適切に制御され得る。

【 0 1 4 0 】

一実施形態において、ポリエン（分岐剤）は、本明細書に記載の通り、非対称ジエンであり、重合に添加されるエチレンと非対称ジエンとの合計モルに基づいて、0.002 ~ 0.300 モルパーセント、または 0.005 ~ 0.300 モルパーセントの量で重合に添加される。

【 0 1 4 1 】

一実施形態において、重合は、2つの反応器内で起こる。一実施形態において、重合は、複数または少なくとも2つの反応部を備える1つの反応器内で起こる。

10

【 0 1 4 2 】

一実施形態において、重合は、少なくとも2つの反応部、反応部1及び反応部 i ( i 2 ) を備え、反応部 i が反応部1の下流にある反応器構成で起こる。ある実施形態において、i は、2 ~ 5、または2 ~ 4である。ある実施形態において、i = 2。

【 0 1 4 3 】

一実施形態において、反応部の総数 = n。さらなる実施形態において、n は、1 ~ 20、さらには1 ~ 10、さらには1 ~ 6である。

【 0 1 4 4 】

さらなる実施形態において、n は、2 ~ 20、さらには2 ~ 10、さらには2 ~ 6である。

20

【 0 1 4 5 】

一実施形態において、反応部1に添加される質量によるポリエンの量と比較して、質量によるより多くのポリエンが反応部 i に添加される。上で使用される場合、ポリエンの量は、反応部の新しい供給物中（すなわち、持ち越しのポリエンではない）に添加されるポリエンに基づいて決定される。

【 0 1 4 6 】

一実施形態において、反応部 i に添加される質量によるポリエンの量と比較して、質量によるより多くのポリエンが反応部1に添加される。上で使用される場合、ポリエンの量は、反応部の新しい供給物中（すなわち、持ち越しのポリエンではない）に添加されるポリエンに基づいて決定される。

30

【 0 1 4 7 】

一実施形態において、反応部1に添加されるポリエンの濃度と比較して、より高いポリエンの濃度が、反応部 i に添加される。例えば、表9の「k g / 時間の量」、または表4の「ポリエン重量%分布」を参照のこと。

【 0 1 4 8 】

一実施形態において、反応部 i に添加されるポリエンの濃度と比較して、より高いポリエンの濃度が、反応部1に添加される。例えば、表9の「k g / 時間の量」、または表4の「ポリエン重量%分布」を参照のこと。

【 0 1 4 9 】

一実施形態において、ポリエンは、反応部1及び反応部 i の両方に添加される。

40

【 0 1 5 0 】

一実施形態において、ポリエンは、反応部1に添加されない。

【 0 1 5 1 】

ポリエンの反応性比と反応部間のポリエンの分布によって、各反応部でエチレン系ポリマー内に組み込まれるポリエンの量、及びエチレン系ポリマー内に組み込まれるポリエンの末端（すなわち、「 $\text{CH}_2$ 」不飽和カルボニル末端」または「C - C 二重結合末端」）は、異なり得る。

【 0 1 5 2 】

一実施形態において、反応部1の局所的に形成されるポリマー内に組み込まれるポリエンの濃度対反応部 i ( i 2、または2 ~ 6、または2 ~ 5、または2 ~ 4、または2に

50

等しい)の局所的に形成されるポリマー内に組み込まれるポリエンの濃度の比率は、1以下、または1未満、または0.75以下、または0.5以下である。例えば、表6及び表12の濃度比を参照のこと。

#### 【0153】

一実施形態において、反応部1の局所的に形成されるポリマー内に組み込まれるポリエンの濃度対反応部2 ( $i = 2$ )の局所的に形成されるポリマー内に組み込まれるポリエンの濃度の比率は、1以下、または1未満、または0.75以下、または0.5以下である。さらなる実施形態において、エチレン系ポリマー内に組み込まれる過半量のポリエンは、「 $\text{CH}_2=\text{CH}-$ 」不飽和カルボニル末端」を通じて組み込まれる。例えば、表6及び表12の濃度比を参照のこと。

10

#### 【0154】

一実施形態において、反応部1の局所的に形成されるポリマー内に組み込まれるポリエンの濃度対反応部  $i + 1$  (式中、 $i$ は2 ~  $n - 1$ 、及び  $n$  = 反応部の総数)の局所的に形成されるポリマー内に組み込まれるポリエンの濃度の比率は、1未満、または0.75以下、または0.5以下である。

#### 【0155】

一実施形態において、反応部1の局所的に形成されるポリマー内に組み込まれるポリエンの濃度対反応部  $i$  ( $i = 2 \sim n - 1$ 、式中、 $n$ は、反応部の総数である)の局所的に形成されるポリマー内に組み込まれるポリエンの濃度の比率は、1以下、または1未満、または0.75以下、または0.5以下であり、反応部1の局所的に形成されるポリマー内に組み込まれるポリエンの濃度対反応部  $i + 1$ の局所的に形成されるポリマー内に組み込まれるポリエンの濃度の比率は、1未満、または0.75以下、または0.5以下である。さらなる実施形態において、エチレン系ポリマー内に組み込まれる過半量のポリエンは、「 $\text{CH}_2=\text{CH}-$ 」不飽和カルボニル末端」を通じて組み込まれる。

20

#### 【0156】

一実施形態において、反応部  $i + 1$  ( $i$ は、2 ~  $n - 1$ であり、 $n$ は、反応部の総数)の局所的に形成されるポリマー内に組み込まれるポリエンの濃度対反応部2の局所的に形成されるポリマー内に組み込まれるポリエンの濃度の比率は、1以下、または1未満、または0.7以下、または0.5以下である。さらなる実施形態において、エチレン系ポリマー内に組み込まれる過半量のポリエンは、「 $\text{CH}_2=\text{CH}-$ 」不飽和カルボニル末端」を通じて組み込まれる。

30

#### 【0157】

一実施形態において、ポリエンは、反応部内に供給される前に、二次圧縮器の圧縮段階を通じて供給される。ある実施形態において、ポリエンは、ポリエンを受容する各反応部内に供給される前に、二次圧縮器の圧縮段階を通じて供給される。別の実施形態において、ポリエンは、圧縮段階を通じて直接反応部内か、または直接反応部の供給物内へ供給される。反応及び/または反応部内への供給位置の選択は、これらに限定されないが、加圧エチレン及び/もしくは溶媒中へのポリエンの可溶性、加圧エチレン中におけるポリエンの濃縮、ならびに/またはポリエンの未成熟重合による予熱器付着物が含まれる複数の要因に左右される。

40

#### 【0158】

ある実施形態において、反応器への総エチレン供給物中のポリエンの濃度は、反応器に供給されるエチレンの合計モルに基づいて、0.2モルパーセント未満、または0.1モルパーセント未満、または0.05モルパーセント未満、または0.025モルパーセント未満である。

#### 【0159】

一実施形態において、第1の反応部に供給されるエチレンは、重合に供給される総エチレンの少なくとも10パーセントである。一実施形態において、第1の反応部に供給されるエチレンは、重合に供給される総エチレンの10 ~ 100パーセント、または20 ~ 80パーセント、または25 ~ 75パーセント、または30 ~ 70パーセント、または40

50

～ 60 パーセントである。

#### 【0160】

一実施形態において、エチレン系ポリマーは、エチレン及び1つ以上のコモノマー、好ましくは1つのコモノマーを含む。コモノマーには、  
- オレフィン、アクリレート、メタクリレート、及び無水物（それぞれが、典型的に20個以下の炭素原子を有する）が挙げられるが、これらに限定されない。合わせたモノマーとCTA官能基を有する  
- オレフィンコモノマーは、3～10個の炭素原子を有し得るか、または代替例において、  
- オレフィンコモノマーは、3～8個の炭素原子を有し得る。例となる  
- オレフィンコモノマーには、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、及び4メチル-1-ペンテン、ならびにこ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。好ましくは、  
- オレフィンコモノマーは、プロピレン、1-ブテン、及びこれらの組み合わせから選択される。

10

#### 【0161】

一実施形態において、エチレン系ポリマーは、エチレン及び唯一のモノマー単位として、少なくとも1つの非対称ポリエンを含む。

#### 【0162】

一実施形態において、ポリエンは、反応部の注入口で、フリーラジカル開始剤の添加の前にか、またはフリーラジカル開始剤と共に同時に添加される。好ましくは、ポリエンは、ポリエンをよく分散させるために、開始剤の添加の前に添加される。

#### 【0163】

フリーラジカル開始剤は、概して、本発明のエチレン系ポリマーを生成するのに使用される。フリーラジカル開始剤は、ここで使用される場合、化学的及び/または放射の手段によって発生したフリーラジカルを指す。例となるフリーラジカル開始剤には、これらに限定されないが、環状ペルオキシド、ジアシルペルオキシド、ジアルキルペルオキシド、ヒドロペルオキシド、ペルオキシカーボネート、ペルオキシジカーボネート、ペルオキシエステル、及びペルオキシケタールを含む有機ペルオキシドが含まれる。好適な開始剤は、  
t-ブチルペルオキシピバレート、ジ-t-ブチルペルオキシド、t-ブチルペルオキシアセテート、及びt-ブチルペルオキシ-2-ヘキサノエート、またはこれらの混合物である。一実施形態において、これらの有機ペルオキシド開始剤は、重合可能なモノマーの重量に基づいて、0.001～0.2重量%の量で使用される。

20

30

#### 【0164】

一実施形態において、開始剤は、少なくとも1つの反応部に添加され、開始剤は、255超、好ましくは260超の1秒での半減期温度を有する。さらなる実施形態において、そのような開始剤は、320～350のピーク重合温度で使用される。さらなる実施形態において、開始剤は、環構造中に組み込まれた少なくとも1つのペルオキシド基を含む。そのような開始剤の例には、TRIGONOX 301(3,6,9-トリエチル-3,6,9-トリメチル-1,4,7-トリペルオキシソナン)及びTRIGONOX 311(3,3,5,7,7-ペンタメチル-1,2,4-トリオキセパン)(共に、Akzo Nobelから入手可能)、ならびにHMCH-4-AL(3,3,6,6,9,9-ヘキサメチル-1,2,4,5-テトロキシソナン)(United Initiatorsから入手可能)が挙げられるが、これらに限定されない。国際公開第02/14379号及び同第01/68723号も参照のこと。

40

#### 【0165】

一実施形態において、本明細書に記載される重合プロセスについて、各反応部の最高(またはピーク)温度は、150～360、または170～350、または200～340である。さらなる実施形態において、新しいポリエン(すなわち、持ち越しポリエンを含まない、新しい及び/または再循環ポリエン)を受容する各反応部の最高温度は、260～330、または270～320、または280～310である。

#### 【0166】

50

一実施形態において、第1の反応部における最高温度は、後続または逐次反応部それぞれの最高温度よりも高い。

【0167】

一実施形態において、第1の反応部における最高温度は、少なくとも300 超、または少なくとも310 超、または少なくとも320 超である。

【0168】

一実施形態において、第1の反応部における最高温度は、各逐次反応部の最高温度よりも、少なくとも10 、または少なくとも20 、または少なくとも30 高い。

【0169】

一実施形態において、最終反応部の最高温度は、それより前の反応部それぞれの最高温度よりも低い。

10

【0170】

一実施形態において、反応器の第1の注入口で測定される重合圧力は、1000～3600 パール、または1200～3500 パール、または1500～3400 パール、または2000～3200 パールである。

【0171】

一実施形態において、ポリエンは、反応部に供給される前に「酸素除去ステップ」に供給される。

【0172】

一実施形態において、ポリエンは、供給槽で保管され、供給槽は、5.0 体積パーセント未満の酸素を含む「ヘッドスペースガス」を有する。

20

【0173】

エチレン系ポリマーを形成するための方法は、本明細書に記載の通り、2つ以上の実施形態の組み合わせを含み得る。

【0174】

添加剤

本発明の組成物は、1つ以上の添加剤を含み得る。添加剤には、安定剤、可塑剤、帯電防止剤、顔料、染料、核形成剤、充填剤、スリップ剤、難燃剤、加工助剤、煙抑制剤、粘度調整剤、及び粘着防止剤が挙げられるが、これらに限定されない。ポリマー組成物は、例えば、本発明のポリマーの重量に基づいて10%未満の合わせた重量の1つ以上の添加剤を含み得る。

30

【0175】

一実施形態において、本発明のポリマーは、1つ以上の安定剤、例えば、IRGANOX 1010、IRGANOX 1076、及びIRGAFOS 168等の酸化防止剤で処理される。一般に、ポリマーは、押出または他の溶融プロセスの前に、1つ以上の安定剤で処理される。

【0176】

本発明の組成物は、本発明のエチレン系ポリマーに加えて、少なくとも1つの他のポリマーをさらに含み得る。本発明のポリマーと他のポリマーとのブレンド及び混合物が、調製され得る。本発明のポリマーとブレンドするのに好適なポリマーには、天然及び合成ポリマーが挙げられる。ブレンドのための例となるポリマーには、プロピレン系ポリマー（共に、衝撃変性ポリプロピレン、イソタクチックポリプロピレン、アタクチックポリプロピレン、及びランダムプロピレン/エチレンコポリマー）、複数の反応器のPE（米国特許第6,545,088号（Kolthammer等）、同第6,538,070号（Cardwell等）、同第6,566,446号（Parikh等）、同第5,844,045号（Kolthammer等）、同第5,869,575号（Kolthammer等）、及び同第6,448,341号（Kolthammer等））に開示される生成物等の、不均質に分岐したPE及び均質に分岐したPEの「反応器中」組成物を含む、高圧フリーラジカルLDPE、不均質に分岐したLLDPE（典型的にチーグラ・ナツタ触媒作用を介する）、均質に分岐した線状または実質的に線状のPE（典型的にメタロセ

40

50

ン触媒作用を含むシングルサイトを介する)を含む様々な種類のエチレン系ポリマー、エチレン-酢酸ビニル(EVA)、エチレン/ビニルアルコールコポリマー、ポリスチレン、衝撃変性ポリスチレン、ABS、スチレン/ブタジエンブロックコポリマー及びそれらの水素化誘導体(SBS及びSEBS)、ならびに熱可塑性ポリウレタンが挙げられる。他のエチレン系ポリマーには、オレフィンプラストマーと、エラストマー(例えば、AFFINITYプラストマー及びENGAGEエラストマー(The Dow Chemical Company)、ならびにEXACT(ExxonMobil Chemical Co.)の商標名称の下で入手可能なポリマー)等の、均質のポリマーが挙げられる。プロピレン系コポリマー(例えば、VERSIFYプラストマー及びエラストマー(The Dow Chemical Company)、ならびにVISTAMAXX(ExxonMobil Chemical Co.)の商標名称の下で入手可能なポリマー)もまた、本発明のポリマーを含むブレンド中の構成成分として有用であり得る。

10

#### 【0177】

##### 用途

本発明のポリマー、ポリマーブレンド、及び組成物は、様々な基材(例えば、紙、ボール紙、金属)上への押出コーティング;単層膜及び多層膜;中空成形、射出成形、またはロト成形物品等の成形物品;コーティング;繊維;ならびに織物または不織布を含む有用な物品を生成するための、種々の従来の熱可塑性成形加工プロセスで使用され得る。

#### 【0178】

本発明のポリマーは、限定されないが、透明収縮性膜、照合収縮膜、流延伸縮性膜、サイレージ膜、伸縮性覆い、密閉剤、及びおむつの裏面シートを含む種々の膜に使用され得る。

20

#### 【0179】

他の好適な用途には、ワイヤ及びケーブル、ガasket及び歯形、接着剤、履物の構成要素、ならびに自動車内装部品が挙げられるが、これらに限定されない。

#### 【0180】

##### 定義

それに反して述べられないか、文脈から含意されるか、または当分野において慣例ではない限り、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、本出願の出願日付けで最新である。

30

#### 【0181】

「組成物」という用語は、本明細書において使用する場合、組成物ならびに組成物の材料から形成される反応生成物及び分解生成物を含む材料の混合物を含む。

#### 【0182】

「ブレンド」または「ポリマーブレンド」という用語は、使用される場合、2つ以上のポリマーの混合物を指す。ブレンドは、混和され得るか、またはされ得ない(分子レベルで相分離していない)。ブレンドは、相分離であり得るか、またはあり得ない。ブレンドは、透過電子分光法、光散乱、X線散乱、及び当分野で既知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得るか、または含有し得ない。ブレンドは、マクロレベルで(例えば、樹脂または化合物を溶融ブレンドする)か、またはミクロのレベル(例えば、同じ反応器内で同時に起こる形成)で、2つ以上のポリマーを物理的に混合することにより、実行され得る。

40

#### 【0183】

「ポリマー」という用語は、同じまたは異なる種類のモノマーかに関わらず、モノマーを重合することによって調製される化合物を指す。ポリマーという一般名称は、したがって、以下に定義される通り、(微量の不純物が、ポリマー構造内に組み込まれ得るという理解のもとで、1種類のモノマーから調製されるポリマーを指す)ホモポリマーという用語、及び「インターポリマー」という用語を、包含する。微量の不純物が、ポリマー内に、及び/またはポリマー内部に組み込まれてもよい。

#### 【0184】

50

「インターポリマー」という用語は、少なくとも2つの異なる種類のモノマーの重合によって調製されるポリマーを指す。「インターポリマー」という一般名称には、(2つの異なるモノマーから調製されるポリマーを指す)コポリマー、及び2つを超える異なる種類のモノマーから調製されるポリマーが含まれる。

【0185】

「エチレン系ポリマー」という用語は、ポリマーの重量に基づいて過半量の重合エチレン、及び任意選択的に、少なくとも1つのコモノマーを含むポリマーを指す。

【0186】

「エチレン系インターポリマー」という用語は、インターポリマーの重量に基づいて、過半量の重合エチレンを含み、少なくとも1つのコモノマーを含むインターポリマーを指す。

10

【0187】

「エチレン系コポリマー」という用語は、インターポリマーの重量に基づいて過半量の重合エチレン、及び唯一のモノマーの種類としてコモノマーを含むコポリマーを指す。

【0188】

「プロピレン系ポリマー」という用語は、ポリマーの重量に基づいて過半量の重合プロピレン、及び任意選択的に、少なくとも1つのコモノマーを含むポリマーを指す。

【0189】

「ポリエン」という用語は、本明細書において使用する場合、2つ以上の炭素-炭素二重結合を有するポリ不飽和化合物を指す。

20

【0190】

「レオロジー改質剤(modifier)」または「レオロジー改質剤(modifying agent)」という用語は、本明細書において使用する場合、本明細書に記載される通り、ポリマー内に組み込まれたとき、ポリマーのレオロジーを変化させる、例えば、G'及び溶融強度を増加させることができるポリエンを指す。

【0191】

「アルキル」という用語は、本明細書において使用する場合、飽和の直鎖、環状、または分岐炭化水素基を指す。好適なアルキル基の非限定的な例には、例えば、メチル、エチル、n-プロピル、i-プロピル、n-ブチル、t-ブチル、i-ブチル(または2-メチルプロピル)などが挙げられる。一実施形態において、アルキルは、1~20個の炭素原子を有する。

30

【0192】

「高圧重合プロセス」という用語は、本明細書において使用する場合、少なくとも1000バール(100MPa)の高圧で実施されるフリーラジカル重合プロセスを指す。

【0193】

「質量分率」という用語は、本明細書において使用する場合、混合物中の1つの構成成分対混合物の総質量の質量比を指す。質量分率は、質量間または質量フロー間の比率を計算することにより、決定することができる。

【0194】

「供給物」または「供給流」という用語は、本明細書において使用する場合、注入口で反応部に添加される、新しい及び/または再循環された反応物質を指す。供給物は、ポリエンまたはエチレンからなり得るか、ポリエンまたはエチレンを含み得るか、またはポリエン及びエチレンを含み得る。

40

【0195】

「支流」または「供給支流」という用語は、本明細書において使用する場合、逐次反応部へのエチレンを豊富に含む供給流を指す。

【0196】

「補給」という用語は、反応物質(すなわち、「補給エチレン」「補給CTA」「補給ポリエン」など)を参照して本明細書で使用するときに、高重合プロセスで転化した及び/または失った反応物質を補うのに必要な反応物質の供給流を指す。

50



## 【 0 1 9 7 】

「新しい」という用語は、反応物質（すなわち、「新しいエチレン」「新しいポリエン」）を参照して本明細書で使用する時、外部の供給源（複数可）から供給され、再循環源（複数可）から内部で供給されない反応物質を指す。例えば、ある実施形態において、新しいエチレンは、プロセス及びポリマー中の残留エチレンから重合によって消費された、及び／または例えば、パージを通じて失ったエチレンを補うのに必要な「補給エチレン」として使用される。

## 【 0 1 9 8 】

「反応部」という用語は、本明細書において使用する場合、フリーラジカルまたはフリーラジカルに解離する及び／もしくはフリーラジカルを発生させる構成成分の添加によって、重合反応が開始されるか、または再開始される反応器部を指す。一般的に、反応媒体は、反応器の周囲のジャケットを流れる熱媒体によって、加熱される、及び／または冷却される。反応部は、新しいエチレン、ならびに／またはフリーラジカル、またはフリーラジカルに解離する及び／もしくはフリーラジカルを発生させる構成成分の添加でも開始され得る。

10

## 【 0 1 9 9 】

「第1の反応部」という用語は、本明細書において使用する場合、重合が、ラジカル、またはラジカルに解離する及び／もしくはラジカルを発生させる構成成分の添加によって開始される第1の反応器部を指す。第1の反応部は、新しい及び／もしくは再循環エチレン、ラジカル、ならびに／またはラジカルに解離する及び／もしくはラジカルを発生させる構成成分の新しい供給物が存在する場所で終了する。

20

## 【 0 2 0 0 】

「後続の反応部」または「逐次反応部」という用語は、本明細書において使用する場合、前の反応器部からエチレン及びポリマーを受容する反応部、ならびにラジカルまたはラジカルに解離する及び／もしくはラジカルを発生させる構成成分が、後続の（または逐次）反応器部の注入口で添加される場所を指す。後続の（または逐次）反応部は、新しい及び／もしくは再循環エチレン、ラジカル、ならびに／またはラジカルに解離する及び／もしくはラジカルを発生させる構成成分の新しい供給物が存在する場所で終了するが、 $n$ 番目の反応部は、反応器システムの圧力制御装置の位置で終了する。後続の（または逐次）反応部の数は、 $(n - 1)$ であり、式中、 $n$ は、反応部の合計数である。

30

## 【 0 2 0 1 】

「CTA活量」及び「連鎖移動活量係数（ $C_s$ 値）」という用語は、本明細書において使用する場合、「連鎖移動の比率」対「エチレン伝搬の比率」の間の比率を指す。34頁に提供されるMortimerの参照文献を参照のこと。

## 【 0 2 0 2 】

ブースタ圧縮器（ブースタ）は、a) LPS（低圧分離器）から流入する低圧再循環物と、b) 任意選択的に、再循環圧縮器のパッキン漏れとを、それぞれ一次圧縮器の注入口側で必要な圧力レベルにまで圧縮する装置である。この圧縮は、1つまたは複数の圧縮段階で行うことができ、中間冷却と組み合わせることができる。ブースタは、単一のまたは複数の圧縮器フレームで構成され得、一次圧縮器フレーム（複数可）と組み合わせることができる可能性がある。

40

## 【 0 2 0 3 】

一次圧縮器（一次）は、a) 新しい流入するエチレン、及び／またはb) ブースタから流入する低圧再循環物、及び／またはc) 再循環圧縮器のパッキン漏れを、それぞれハイパー圧縮器の注入口側で必要な圧力レベルにまで圧縮する装置である。この圧縮は、1つまたは複数の圧縮段階で行うことができ、中間冷却と組み合わせることができる。一次は、単一のまたは複数の圧縮器フレームで構成され得、ブースタ圧縮器フレーム（複数可）と組み合わせることができる可能性がある。

## 【 0 2 0 4 】

ハイパー圧縮器（ハイパー）、または二次圧縮器は、a) HPR（高圧再循環）から流

50

入するエチレン、及び/またはb)一次を、それぞれ注入口圧の設定点で、反応器に供給するのに必要な圧力レベルにまで圧縮する装置である。この圧縮は、1つまたは複数の圧縮段階で行うことができ、中間冷却と組み合わせることができる。ハイパーは、プランジャー往復圧縮器を備え、単一のまたは複数の圧縮器フレーム(複数可)で構成され得る。

【0205】

「局所的に形成されるポリマー」という用語は、本明細書において使用する場合、所定の反応場所、例えば、所定の反応部で生成されたポリマー生成物を指す。局所的に形成されるポリマーは、長鎖分岐として、既に形成されたポリマー分子に添加される、新しいポリマー分子または新しいポリマーからなり得る。

【0206】

「含む(comprising)」、「含む(including)」、「有する」、及びこれらの誘導体という用語は、任意の追加の構成成分、ステップ、または手順の存在が特に開示されているか否かに関わらず、それを除外することを意図しない。誤解を避けるために、「含む(comprising)」という用語の使用を通して特許請求される全ての組成物は、それに反して述べられない限り、ポリマーのものに関わらず、任意の追加の添加剤、アジュバント、または化合物を含み得る。対照的に、「から本質的になる」という用語は、あらゆる後続の列挙の点から、操作性に必要不可欠ではないものを除き、あらゆる他の構成成分、ステップ、または手順を除外する。「からなる」という用語は、特に描写または列挙されていないあらゆる構成成分、ステップ、または手順を除外する。

【0207】

試験方法

密度 - 密度を測定した試料を、ASTM D4703: Annex A: 方法Cに従って調製した。試料を190及び3,000psiで5分間、15トンで2分間プレスし、次いで圧力下、15 /分で冷却した。試験の前に、ASTM D792方法Bを用いて、40時間、23及び50%相対湿度に調整した後、密度測定を行った。

【0208】

メルトインデックス - メルトインデックス、または $I_2$ を、ASTM D1238(190 / 2.16kgの条件)に従って測定し、10分間当たりのグラムでの溶出量を報告した。 $I_{10}$ をASTM D1238(190 / 10kgの条件)に従って測定し、10分間当たりのグラムでの溶出量を報告した。

【0209】

GPC法: 2 - 角度レーザー光散乱(LS)検出器モデル2040(Precision Detectors、現在Agilent)、Polymer Char(Valencia, Spain)製のIR-4赤外線検出器、及び4細管溶液粘度計(DP)(Visotek、現在Malvern)を備えたPolymer Laboratories(現在Agilent)の高温クロマトグラフモデル220からなる、トリプル検出器ゲル浸透クロマトグラフィー(TDGPC)(従来のGPCデータ)トリプル検出器ゲル浸透クロマトグラフィー(3D-GPCまたはTDGPC)システムが使用される。データ収集を、Polymer Char DM 100データ収集ボックス及び関連ソフトウェア(Valencia, Spain)を用いて実施する。本システムは、Polymer Laboratories(現在Agilent)製の直結溶媒脱ガス装置も備える。

【0210】

Polymer Laboratories(現在Agilent)製の4つの30cm、20um混合A LSカラムからなる高温GPCカラムを使用する。試料回転区画を140で稼働させ、カラム区画を150で稼働させる。試料を、50ミリリットルの溶媒中に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及び試料調製溶媒は、1, 2, 4 - トリクロロベンゼン(TCB)を含有する、200ppmの2, 6 - ジ - tert - ブチル - 4メチルフェノール(BHT)である。溶媒を、窒素でスバ

10

20

30

40

50

ージする。ポリマー試料を、160 で4時間、ゆっくりと攪拌する。注入体積は、200マイクロリットルである。GPCを通る流量は、1.0ml/分に設定する。

【0211】

カラム校正及び試料分子量の計算を、Polymer Char「GPC One」ソフトウェアを用いて実施する。GPCカラムの校正を、21個の挟分子量分布ポリスチレン標準物で実施する。ポリスチレン標準物の分子量は、580～8,400,000g/molの範囲にわたり、個々の分子量間に少なくとも1ディケードの隔たりを有する6つの「カクテル」混合物にまとめられる。

【0212】

ポリスチレン標準物のピーク分子量を、(Williams and Ward, J. Polym. Sci., Polym. Lett., 6, 621 (1968)に記載される通り、)以下の等式を用いてポリエチレン分子量に変換する： $M_{\text{ポリエチレン}} = A (M_{\text{ポリスチレン}})^B$ 。ここで、Bは、1.0の値を有し、実験に基づいて決定したAの値は、約0.38～0.44である。

【0213】

一次多項式を、観察した溶出体積に対して上記の等式から得たそれぞれのポリエチレン当量校正点に適合させることにより、カラム校正曲線を得る。

【0214】

従来の数平均及び重量平均分子量(それぞれ $M_n(\text{conv})$ 及び $M_w(\text{conv})$ )は、以下の等式に従って算出され、

【0215】

【数1】

$$\overline{M_n} = \frac{\sum w f_i}{\sum (w f_i / M_i)} \quad \overline{M_w} = \frac{\sum (w f_i * M_i)}{\sum w f_i}$$

【0216】

式中、 $w f_i$ は、i番目の構成成分の重量分率であり、 $M_i$ は、i番目の構成成分の分子量である。分子量分布(MWD)は、重量平均分子量( $M_w$ )対数平均分子量( $M_n$ )の比率として表される。

【0217】

A値を、上記の等式及び対応する保持体積多項式を用いて算出した $M_w$ (重量平均分子量)が、標準ホモポリマーポリエチレンNBS 1475に追跡可能な様式で、LALLSで測定される115,000g/molの既知の絶対重量平均分子量を用いて、線状ポリエチレンホモポリマー参考文献に従って得られた $M_w$ の独立して決定された値と一致するまで、Williams及びWardの等式のA値を調整することにより決定する。

【0218】

絶対重量平均分子量( $M_w(\text{abs})$ )を、以下の等式を用いてLS検出器及びIR-4濃度検出器により、特性を明らかにし、

【0219】

【数2】

$$M_w(\text{abs}) = K_{LS} * \frac{\sum(LS_i)}{\sum(IR_i)}$$

【0220】

式中、 $(LS_i)$ は、LS検出器の応答野であり、 $(IR_i)$ は、IR-4検出器の応答野であり、 $K_{LS}$ は、既知の濃度及び52,000g/molの重量平均分子量の認可された値で標準NIST 1475を用いて決定された計器定数である。

【0221】

各溶出体積での絶対分子量を、次の等式を用いて算出する：

10

20

30

40

50

【 0 2 2 2 】

【 数 3 】

$$M_{LS,i} = K_{LS} * \frac{LS_i}{IR_i}$$

【 0 2 2 3 】

式中、 $K_{LS}$  は、決定した計器定数であり、 $LS_i$  及び  $IR_i$  は、同じ  $i$  番目の溶出構成成分の  $LS$  及び  $IR$  検出器の応答である。

【 0 2 2 4 】

絶対数平均及びゼータ平均分子量を、以下の等式で算出する。

10

【 0 2 2 5 】

【 数 4 】

$$Mn(abs) = K_{LS} \frac{\sum(IR_i)}{\sum(IR_i) \left( \frac{LS_i}{IR_i} \right)}$$

$$Mz(abs) = K_{LS} \frac{\sum IR_i \left( \frac{LS_i}{IR_i} \right)^2}{\sum IR_i \left( \frac{LS_i}{IR_i} \right)}$$

【 0 2 2 6 】

低  $LS$  または  $IR$  検出器応答が原因で  $\log M_{LS,i}$  データが散布したとき、直線外挿法を、 $\log M_{LS,i}$  溶出体積プロットで実施する。

【 0 2 2 7 】

ヘキサン抽出の標準的な方法 - ポリマーペレット (さらなる改良を行わない重合ペレット化プロセスから ; 1 プレス当たり約 2.2 グラム) を、3.0 ~ 4.0 ミルの厚さで、Carver Press でプレスする。ペレットを、190 で 3 分間、40,000 lbf でプレスする。作業員の手からの残油での膜汚染を防ぐために、残留物のない手袋 (PIP \* Clean Team \* 木綿レース検査手袋、品番 : 97 - 501) を装着する。膜を、「1 インチ x 1 インチ」平方に切断し、計量する (2.5 ± 0.05 g)。膜を、加熱した水浴の中の約 1000 ml のヘキサンを含有するヘキサン槽内で、2 時間、49.5 ± 0.5 で抽出する。使用するヘキサンは、異性体「ヘキサン」混合物 (例えば、ヘキサン (Optima)、Fisher Chemical、HPLC のための高純度移動相及び / または GC の用途のための抽出溶液)。2 時間後、膜を取り出し、きれいなヘキサン中ですすぎ、真空オープン (80 ± 5) で、完全真空で (ISOTEMP 真空オープン、約 30 インチの Hg での 281 A モデル) 2 時間乾燥させる。次いで、膜をデシケーターに配置し、最低 1 時間、室温に冷ます。次いで、膜を再計量して、ヘキサン中での抽出に起因して失われた質量を算出する。この方法は、n - ヘキサンの代わりにヘキサンを用いることにより FDA の手順に 1 点従わない、21 CFR 177.1520 (d) (3) (ii) に基づく。

20

30

【 0 2 2 8 】

GPC 及び核磁気共鳴 (NMR) のためにヘキサン抽出物の可溶性画分を採取する方法 - 標準ヘキサン抽出のための上記の方法を使用する。GPC 試験のための分析計算及び可溶性画分調製のために、2.5 g の膜を、上述の通り使用する。NMR の可溶性画分調製のために、7.5 g の膜を使用する。

40

【 0 2 2 9 】

すすぎで使用したヘキサンを含む残りのヘキサンを、還元し、可溶性画分を採取する。溶媒を除去するための蒸留、回転蒸発、または他の同等の技法が使用され得る。ヘキサンを、100 ~ 150 ミリリットルの溶液が残るまで還元する。残りのヘキサンを、計量済みの蒸発皿に移す。蒸発皿を、少しの窒素下で乾燥するまで加熱する。乾燥するまで蒸発したら、皿を室温の真空オープンに少なくとも 12 時間移す。残渣の重量を算出して、ヘキサン抽出分量の重量パーセントを決定する。残りの残渣を、GPC 及び NMR によって分析する。

【 0 2 3 0 】

レオロジー G' - G' 測定で使用する試料を、圧縮成形ブランクから調製する。1 片の

50

アルミニウム箔を、裏板上に配置し、鋳型または型を裏板の上部に配置する。約 12 グラムの樹脂を型内に配置し、アルミニウム箔の第 2 の片を樹脂及び型の上に配置する。次いで、第 2 の裏板を、アルミニウム箔の上部に配置する。全体の母集団を、150 及び 10 バールで 3 分、続いて 150 及び 150 バールで 1 分、続いて 150 バールで室温に「1.5 分」急冷の条件で稼働する圧縮成形プレス内に入れる。25 mm ディスクを、圧縮成形プラークから打ち抜く。ディスクの厚さは、約 2.0 mm である。

#### 【0231】

G' を決定するためのレオロジー測定を、窒素環境中 170 及び 10 % の歪みで行う。打ち抜いたディスクを、170 で少なくとも 30 分間余熱した ARES - 1 (Rheometrics SC) レオメーターオープン中に配置した 2 つの「25 mm」の平行の板間に配置し、「25 mm」の平行の板の隙間を、緩徐に 1.65 mm にまで狭める。次いで、試料を、これらの条件で正確に 5 分間そのままにする。次いで、オープンを開け、過剰の試料を、板の端の周りを慎重に切り取り、オープンを閉じる。試料の貯蔵弾性率 (G') 及び損失弾性率 (G'') を、100 ~ 0.1 rad/s (0.1 rad/s で 500 Pa よりも低い G'' 値を得ることが可能な場合)、または 100 ~ 0.01 rad/s の減少している周波数掃引に従って、小さい振幅、振動剪断を介して測定する。各周波数掃引について、1 周波数ディケード当たり 1 点 (対数的に離間される) を使用する。

#### 【0232】

データを、対数 - 対数の目盛で (G' (Y 軸) 対 G'' (X 軸) の) 座標で描く。Y 軸の目盛が、10 ~ 1000 Pa の範囲を含める一方で、X 軸の目盛は、100 ~ 1000 Pa の範囲を含める。Orchestrator ソフトウェアを、G'' が 200 と 800 Pa との間にある (または少なくとも 4 データ点を使用する) 領域内のデータを選択するのに使用する。データを、適合方程式  $Y = C_1 + C_2 \ln(x)$  を用いて、対数多項式モデルに適合させる。Orchestrator ソフトウェアを用いて、G'' の G' = 500 Pa を、内挿によって決定する。

#### 【0233】

溶融強度 - 溶融強度測定を、Gottfert Rheotester 2000 細管レオメーターに接続された Gottfert Rheotens 71.97 (Gottfert Inc.; Rock Hill, SC) で行う。ポリマー溶融を、2.0 mm の細管直径及び 15 の縦横比 (細管長さ / 細管直径) を有し、平坦な入口角 (180 度) を有する細管ダイを通して押し出す。

#### 【0234】

試料を 190 で 10 分間平衡化した後、ピストンを 0.265 mm / 秒の一定のピストン速度で稼働させる。標準試験温度は、190 である。試料を、2.4 mm / 秒<sup>2</sup> の加速で、ダイの 100 mm 下に配置した一組の加速ニップに一軸に延伸する。引張力を、ニップロールの巻き取り速度の関数として、報告する。溶融強度を、ストランドが破断する前の、プラトー力 (cN) として報告する。次の条件を溶融強度測定に使用する: プランジャー速度 = 0.265 mm / 秒、車輪加速 = 2.4 mm / 秒<sup>2</sup>、細管直径 = 2.0 mm、細管の長さ = 30 mm、及びバレル直径 = 12 mm。

#### 【0235】

ゲル含有量測定 -

1. 装置: 装置は、「150 mm のリボンダイ (流延膜ダイ)」、CR - 8 巻き取り装置、空気ナイフ、及び FS - 3 ラインスキャンカメラ (50 マイクロメートル解像度 (OCS Optical Control Systems GmbH Hüllener Feld 36, 58454 Witten, Germany から入手可能) またはこの同等物) を備える 4 区域実験室用押出機、モデル OCS ME 20 からなる。

#### 【0236】

2. 膜製造のための材料別設定: シリンダー及びダイの加熱帯の温度設定を、エチレン系ポリマーについて、MFR の範囲に従って以下の通り 2 つの群に決定する。

#### 【0237】

1 群：1.5 ~ 3 g / 10 分の MFR の範囲 ( 190 / 2.16 kg )、温度：160 ( 第 1 の区域 ) / 180 / 180 / 180 / 180 ( ダイ )。

【0238】

2 群：3 ~ 6 g / 10 分の MFR の範囲 ( 190 / 2.16 kg )、温度：150 / 150 / 150 / 150 。

【0239】

事前に設定されるパラメータ：回転速度 ( 軸 )：70 rpm；引取速度：4 m / 分；流延膜厚は、76  $\mu\text{m} \pm 5 \mu\text{m}$  である。

【0240】

3. 測定：一回の分析は、50 区画を検査し、1 区画は、「24.6  $\text{cm}^3$ 」体積の膜として画定され、これは、76  $\mu\text{m}$  の膜厚に対して「0.324  $\text{m}^2$ 」の表面積と対応する。

【0241】

4. 分析：GI200 = 50 区画分の「各区画内の 200  $\mu\text{m}$  を超える直径の全てのゲルの面積」の平均合計。ゲルの直径は、相当面積を有する円の直径として決定される。

【0242】

実験

重合模擬実験

適用する反応スキーム及び運動での重合模擬実験モデルは、上で論じられたように、Goto 等によって記載されている。他の反応器及び生成物モデル化フレームワークは、Aspen Technology, Inc., Burlington, Massachusetts, USA の Aspen Plus、及び Dr. Wulkow Computing in Technology GmbH (CiT), Rastede, Germany の PREDICI を通じて入手可能である。これらのモデルフレームワークによって予測されたプロセス及び生成物の反応は、反応器のパラメータ及び適用する反応スキーム及び運動パラメータによって決定される。適用する反応スキーム及び運動パラメータは、以下に記載される。

【0243】

重合模擬実験を、S. Goto et al; Journal of Applied Polymer Science: Applied Polymer Symposium, 36, 21 - 40, 1981 (表題: Computer model for commercial high pressure polyethylene reactor based on elementary reaction rates obtained experimentally) に記載される通りに、Goto LDPE 模擬実験モデルで達成した。

【0244】

Goto 等によって使用された運動データは、K. Yamamoto, M. Sugimoto; Rate constant for long chain-chain branch formation in free-radical polymerization of ethylene; J. Macromol. Science - Chem., A13 (8), pp. 1067 - 1080 (1979) に記載される通りの、異なる温度、圧力、及びポリマー濃度で実施した高圧フリーラジカルポリエチレン重合実験から得た。次の素反応ステップは、Goto 等によって記載されている：i) エチレンの伝搬、ii) ラジカルの停止、iii) バックバイティングまたは SCB 形成、iv) ポリマーへの転位または LCB 形成、v) ビニル形成をもたらす第二級ラジカルのベータ脱離、及び vi) ビニリデン形成をもたらす第三級ラジカルのベータ脱離。

【0245】

主反応の運動データについては、表 1 を参照のこと (表中、k<sub>0</sub> は、頻度 (pre-exponential) 因子または頻度 (frequency) 因子であり、E<sub>a</sub> は、温度依存を反映した活性化エネルギーであり、V は、圧力依存を反映した活性化体積であ

10

20

30

40

50

る)。全ての運動定数は、 $k_o$ 、 $E_a$ 、及び  $V$  の値がバックバイティングの値であり、これらは、圧力及び温度条件の関数として、高圧ポリエチレン中の、( $C^{13}$  NMR 手技によって分析される)メチル分岐度をより反映するために最適化されていることを除いて、Gotto 等からである。

【0246】

【表1】

表1：主反応の運動定数

反応	$k_o$	$E_a$	$\Delta V$
単位	$m^3/時間/kmol$	$cal/mol$	$cc/mol$
伝搬	$5.63E+11$	10520	-19.7
停止	$3E+11$	3000	13
バックバイティング	$2.6E+12$	12130	-14
ポリマーへの転位	$1.75E+12$	14080	4.4
第二級ラジカルのパーク脱離	$5.82E+11$	15760	-22.6
第三級ラジカルのパーク脱離	$8.51E+10$	14530	-19.7

10

【0247】

選択CTAの運動データは、表2に示される。運動定数は、Mortimerにより決定された $C_s$ -値( $k_s/k_p$ )の運動定数(34頁の参照を参照のこと)、及びGotto 等によって示されている通りのエチレン伝搬運動(表1を参照のこと)の助けにより、算出した。

20

【0248】

ポリエンは、運動 $r_1$ 及び $r_2$ 反応性比の代入を通じて、記載及びモデル化されている(下記の表2及び表3を参照のこと)。運動 $r_1$ 及び $r_2$ 反応性比は、その名の通り、エチレン伝搬運動の温度( $E_a$ )及び圧力( $V$ )依存に関して、エチレン伝搬運動と関連している。模擬実験において、ポリエンは、さらなる連鎖移動活量を呈しないと仮定した。さらに、全消費量、組み込み、及びH分岐(分子間及び分子内)形成について、1つの官能基の組み込み後、他の官能基の反応性は、影響を受けないと考えられている。実際には、第2の官能基の反応性は、ポリマー分子中へのポリエンの一次官能基を通じたポリエンの組み込み後、減少するであろう。しかしながら、この仮定は、表4～6に記載される通り、本研究の第一部に影響を与えないであろう。本研究は、最終生成物におけるレオロジー特性の向上と、反応器及び予熱器付着物ならびにゲル形成の予防または低減に関して、ポリエンの使用及び適用を最適化するために、第1の官能基の反応を通じたポリエンの最適な組み込み及び配置に着目する。実際の重合結果及びこれらの模擬実験を含む本研究の第二部は、形成されるポリマーの溶融強度及び $G'$ 値を増加させるために、ポリマー内へのレオロジー改質剤の組み込み及びH分岐への転化に着目する。形成されたH分岐の最終的な影響は、その「組入順序」及び分子トポロジー内の場所に左右されるであろう。H分岐形成の溶融強度への影響は、次の通りになるであろう：(1)分子内H分岐形成で無視することができる、(2)2つの小さなポリマー分子間の分子間H分岐形成に関して小さい、及び(3)2つのより大きな分子間の分子間H分岐形成に関して大きい。分子間及び分子内H分岐の比率が、1種類のポリエンに関しては一定である一方で、(2)は、さらに奥の反応部(複数可)にポリエンを供給することにより促進され、(3)は、前方の反応部(複数可)により多くポリエンを供給することにより、促進されると推測される。

30

40

【0249】

【表 2】

表 2：選択 CTA 及びポリエン（二官能性構成成分）の運動定数

構成成分	改質剤への連鎖移動			反応性比	
	kao m <sup>3</sup> /時間/kgmol	Ea cal/mol	$\Delta V$ cc/mol	$r_1 (k_{11}/k_{12})$	$r_2 (k_{22}/k_{21})$
プロピレン(CTA)	2.20E+11	13220	-16.7	3.10	0.77
プロピオンアルデヒド (CTA)	1.07E+11	9720	-8.4	0.00	0.00
イソブタン(CTA)	3.51E+11	14020	-16.7	0.00	0.00
ジエン結合 A(ポリエン)	0	NA	NA	0.08	12.50
ジエン結合 B(ポリエン)	0	NA	NA	0.40	2.50

NA＝該当なし

【 0 2 5 0 】

【表 3】

表 3：ポリエン（二官能性モデル構成成分）の反応性比

		反応性比		
		$r_{1B} / r_{1A}$	$r_1$ ( $k_{11} / k_{12}$ )	$r_2$ ( $k_{22} / k_{21}$ )
S y m ビーアクリレート	結合 A	1	0.08	12.50
	結合 B		0.08	12.50
A s y mーアクリレート	結合 A	5	0.08	12.50
	結合 B		0.40	2.50
S y m HC ジエン	結合 A	1	1	1
	結合 B		1	1

S y m ビーアクリレート＝対称ビーアクリレート

A s y mーアクリレート＝非対称アクリレート

S y m HC ジエン＝対称炭化水素ジエン

【 0 2 5 1 】

連鎖移動活量及びモノマー反応性スキームデータは、P. Ehrlich, G. A. Mortimer, Fundamentals of the free radical polymerization of ethylene, Adv. Polymer Sci., Vol 7, 386 - 448 (1970)、G. Mortimer, Journal of Polymer Science: Part A-1; Chain transfer in ethylene polymerization; Vol. 4, p881 - 900 (1966)、G. Mortimer, Journal of Polymer Science: Part A-1, Chain transfer in ethylene polymerization. Part IV. Additional study at 1360 atm and 130 ; vol 8, p1513 - 1523 (1970)、G. Mortimer, Journal of Polymer Science: Part A-1, Chain transfer in ethylene polymerization. Part V. The effect of temperature; vol 8, p1535 - 1542 (1970)、G. Mortimer, Journal of Polymer Science: Part A-1, Chain transfer in ethylene polymerization. Part V. The effect of pressure, vol 8, p1543 - 1548 (1970)、及び G. Mortimer, Journal of Polymer Science: Part A-1, Chain transfer in ethylene polymerization VII. Very r



reactive and depletable transfer agents, vol 10, pp. 163 - 168 (1972) に記載されている。

【0252】

流れ図の説明

図1は、管状反応器を含有する模擬高圧重合プラント構成の一般化したフロースキームを示す。流れ(1)は、新しいエチレン補給であり、これは一次圧縮器によって、ブースタの出口と一緒に流れ(2)へと圧縮される。流れ(2)は、高圧再循環流れ(18)と合わせられ、ハイパーの吸引注入口に分配される。ハイパーは、エチレン供給流を、高圧管状反応器(反応器)に供給するのに十分なレベルにまで加圧する。描写されていないが、フロースキームは、ハイパーの注入口の上部に、流れ(2)と流れ(18)との部分的組み合わせ及び/または分布を含み得る。

10

【0253】

流れ(4)及び/または(5)は、CTAシステム補給供給を描写する。CTA補給は、原則として、支流(8)及び前方流れ(9)に供給及び/または分配される主要圧縮流れに自由に分配され得る。CTA補給流れ(4)及び/または(5)は、反応部のハイパー及び/または注入口(複数可)の注入口(複数可)、段間(複数可)、出口(複数可)に供給され得る。CTAシステムは、単一の及び/または複数の構成成分からなり得、異なる組成物を含み得る。

【0254】

流れ(6)及び/または流れ(7)は、ポリエン供給を描写する。ポリエン供給は、原則として、支流(8)及び/または前方流れ(9)に供給及び/または分配される主要圧縮流れに自由に分配され得る。ポリエン流れ(6)及び/または(7)は、ハイパーの注入口(複数可)、段間(複数可)、出口(複数可)、反応器への個々のエチレン供給流、及び/または直接反応部内に供給され得る。ハイパーの吐出し温度は、一般的に60~100の範囲である。第1の反応部へのエチレン供給物が、一般的に130~180の温度まで事前に加熱される一方で、側部供給のエチレンは、ハイパーの吐出し温度で反応器に供給されるか、または反応器に供給される前に冷却される。

20

【0255】

反応器の寸法及び構成は、表4に示される。反応器内で、各反応部の注入口で注入及び/または活性化されるフリーラジカル開始系の助けを借りて、重合を開始する。各反応部内の最高温度を、各反応部の開始時に、濃度及び/または開始系の供給量を調整することによって、設定位置で制御する。反応の終了及び複数の冷却ステップを適用させた後、反応混合物を(10)で減圧及び/または冷却し、高圧分離器(HPS)内で分離する。HPSは、反応混合物を、少量のワックス及び/または同伴ポリマーを含有するエチレンを豊富に含む流れ(15)と、さらなる分離のためにLPSに送られるポリマーを豊富に含む流れ(11)とに分離する。エチレン流(15)を冷却し、流れ(17)中で洗浄する。流れ(16)は、不純物及び/または不活性成分を除去するための、パージ流である。

30

【0256】

LPS中で分離したポリマーを、さらに(12)で処理する。LPS中で除去したエチレン(13)を、ブースタに供給し、ここでは、圧縮中に、溶媒、潤滑油、及びその他のもの等の凝縮物質を、流れ(14)を通じて回収し、除去する。ブースタの出口を、補給エチレン流(1)と合わせ、一次圧縮器によってさらに圧縮する。

40

【0257】

比較及び本発明の重合で使用した一般的重合条件

全ての比較及び本発明の重合を、全体的なエチレン供給物中、100モルppmの分岐剤(ポリエン)の全体的濃度で模擬実験した一方で、模擬実験における最終生成物のメルトインデックス(I<sub>2</sub>)を、CTAの濃度を調整することにより、4dg/分を維持した。

【0258】

比較及び本発明の重合で使用した反応器及び供給構成

50

表 4 は、模擬比較及び本発明の重合に使用した反応器構成（すなわち、寸法、レイアウト、適用したエチレン供給物、ポリエン供給物の分布）を示す。供給物の分布は、各反応部に供給される総エチレンまたはポリエン供給流の割合を示す。

【 0 2 5 9 】

「 1 0 0 / 0 / 0 / 0 」という表記は、全ての総エチレンまたはポリエン供給物が、第 1 の反応部に供給される一方で、新しい供給流が第 2 の反応部、第 3 の反応部、及び第 4 の反応部に供給されないことを意味する。第 2 の反応部、第 3 の反応部、及び第 4 の反応部で受容されたエチレンまたはポリエンは、前の反応部からの持ち越しである。同様に、「 6 5 / 3 5 / 0 / 0 」及び「 3 5 / 6 5 / 0 / 0 」という表記は、総エチレンまたはポリエン供給物の 6 5 % が、第 1 の反応部（または第 2 の反応部）に供給され、総エチレンまたはポリエン供給物の 3 5 % が、第 2 の反応部（または第 1 の反応部）に供給される一方で、新しい供給流は、第 3 の及び第 4 の反応部に供給されないことを意味する。第 3 の反応部及び第 4 の反応部で受容したエチレンまたはポリエンは、前の反応部からの持ち越しである。

10

【 0 2 6 0 】

「 2 5 / 2 5 / 5 0 / 0 / 0 」という表記は、総エチレンまたはポリエン供給物の 2 5 % が、第 1 の反応部及び第 2 の反応部に供給され、総エチレンまたはポリエン供給物の 5 0 % が、第 3 の反応部に供給される一方で、新しい供給流は、第 4 の反応部及び第 5 の反応部に供給されないという意味である。第 4 の反応部及び第 5 の反応部で受容されたエチレンまたはポリエンは、前の反応部からの持ち越しである。

20

【 0 2 6 1 】

さらなる列は、第 1 の反応部注入口の圧力レベル及び開始温度、エチレン供給支流が適用されるときエチレン供給物の温度、ならびに各反応部（ R x ）内の最高またはピーク温度に関する情報を示す。表 4 の最終列は、模擬ポリエンの種類及び反応性比を示す。

【 0 2 6 2 】

反応器温度分布は、図 2 ~ 4 に示される。これらの図表の中で、全ての反応部が、1 つの冷却部を有するが、差別化した注入口温度で稼働するカウンターまたは並流伝熱媒体を備える複数の冷却部が、使用され得る。

【 0 2 6 3 】

異なる冷却及び／または熱媒体が、反応器冷却及び／または予熱部に適用され得る。冷却／熱媒体は、水、加圧水（温度レベルは異なり得る）、凝縮物、沸騰凝縮物などを含む。冷却媒体の温度が、一般的には 0 ~ 2 2 0 の範囲である一方で、予熱運転の温度は、一般的に、1 0 0 ~ 2 5 0 の範囲である。冷却／加熱は、並流または逆流によって、高圧管周りのジャケットを通じて適用される。単一のまたは複数の冷却及び／または加熱帯が、反応器または反応部に適用され得る。模擬実験において、冷却／予熱は、逆流によって、及び 1 つの反応部当たり 1 つの冷却部を用いて適用された。

30

【 0 2 6 4 】

結果の考察：

表 5 は、エチレン及びポリエン（分岐剤）転化の模擬レベル、ポリマー中の S C B 及び L C B 頻度、及びポリエンがどのようにしてポリマー内に組み込まれるかを示す。B 官能基を通じた組み込みが、内部の（利用可能な）二重結合 A（ I D B A ）をもたらす一方で、A 官能基を通じた組み込みは、内部の（利用可能な）二重結合 B（ I D B B ）をもたらす。

40

【 0 2 6 5 】

【表 4】

表 4 : 比較及び本発明の重合で使用した、反応器構成、供給様式、プロセス条件、及びポリエン

	反応区域の数	反応部にわたるエチレン供給物の分布 (重量%)	反応部にわたるポリエン供給物の分布 (重量%)	反応器注入口圧 (バー)	反応部 1 内の開始温度 (°C)	エチレン側部供給物の温度 (°C)	反応部内の最高温度	ポリエン官能基	$r_{IB}/r_{IA}$
比較重合 (CP) 1~2 及び本発明の重合 (IP) 1~2: 内部の管の直径 (60mm) 及び反応区域の長さ (分布): 1600m (400-400-400-400m)									
CP1	4	100/0/0/0	100/0/0/0	2500	150	--	全て 290	Sym ビー アクリレート	1
CP2	4	100/0/0/0	100/0/0/0	2500	150	--	全て 290	Sym HC ジエン	1
IP1	4	100/0/0/0	100/0/0/0	2500	150	--	全て 290	Asym- アクリレート	5
IP2	4	100/0/0/0	50/50/0/0	2500	150	--	全て 290	Asym- アクリレート	5
本発明の重合 (IP) 3: 内部の管の直径 50-60-60-60mm 及び反応区域長さ (分布): 1600m (300-500-400-400m)									
IP3	4	65/35/0/0	0/100/0/0	2500	150	80	全て 290	Asym- アクリレート	5
本発明の重合 (IP) 4-6: 内部の管の直径 40-60-60-60mm 及び反応区域長さ (分布): 1600m (200-500-500-400m)									
IP4	4	35/65/0/0	0/50/50/0	2500	150	80	全て 290	Asym- アクリレート	5
IP5	4	35/65/0/0	0/100/0/0	2500	150	80	全て 290	Asym- アクリレート	5
IP6	4	35/65/0/0	0/100/0/0	2500	150	80	330/290/ 290/290	Asym- アクリレート	5
比較重合 (CP) 3 及び本発明の重合 (IP) 7~8: 内部の管の直径 35-50-60-60-60mm 及び反応区域長さ (分布): 1700m (150-150-500-500-400m)									
CP3	5	25/25/50/0/0	25/25/50/0/0	2500	150	80	全て 290	Sym ビー アクリレート	1
IP7	5	25/25/50/0/0	25/25/50/0/0	2500	150	80	全て 290	Asym- アクリレート	5
IP8	5	25/25/50/0/0	0/100/0/0/0	2500	150	80	全て 290	Asym- アクリレート	5

【 0 2 6 6 】

【表 5】

表 5：予測転化、分岐、及びポリエン組み込みレベル

	ポリエン官能基	$r_{1B}/r_{1A}$	反応器 転化率 (重量%)	ポリエン 転化率 (重量%)	LCB (/1000C)	SCB* (/1000C)	ポリエンの組み込み	
							IDBA と して (mol%)	IDBB と して (mol%)
CP1	Sym ビーアクリレート	1	32.6	99.95	3.54	24.4	50	50
CP2	Sym HC ジエン	1	32.7	45.3	3.56	24.4	50	50
CP3	Sym ビーアクリレート	1	34.8	99.99	4	24.5	50	50
IP1	Asym-アクリレート	5	32.6	99.74	3.55	24.4	16.7	83.3
IP2	Asym-アクリレート	5	32.6	97.27	3.55	24.4	16.7	83.3
IP3	Asym-アクリレート	5	32.9	98.95	3.62	24.3	16.7	83.3
IP4	Asym-アクリレート	5	32.7	96.6	3.52	23.7	16.7	83.3
IP5	Asym-アクリレート	5	32.7	99.43	3.51	23.7	16.7	83.3
IP6	Asym-アクリレート	5	33.7	99.4	3.81	24.3	16.7	83.3
IP7	Asym-アクリレート	5	34.8	98.34	4	24.5	16.7	83.3
IP8	Asym-アクリレート	5	34.85	99.92	4.01	24.4	16.7	83.3

\*バックバイティングによるエチル／ブチル分岐；プロピレンまたは他のオレフィン C T A が非存在下で調製したポリマー

## 【 0 2 6 7 】

比較重合 1 ～ 2 及び本発明の重合 1 ～ 2

C P 1、C P 2、及び I P 1 は、ポリエンが全て第 1 の反応部に添加されたときの、ポリエンの種類及び反応性（分布）の影響を示す。非対称アクリレートの供給物の分布変更の影響は、（I P 1 と比較して）I P 2 で模擬実験する。非対称アクリレートの反応部 1 及び 2 にわたる分布は、ポリエンの組み込みレベルを僅かに下げた。

## 【 0 2 6 8 】

図 5 は、C P 1、C P 2、I P 1、及び I P 2 の反応器に沿って形成されたポリマー内へのポリエンの組み込み頻度を示す。組み込み頻度は、局所的に形成されたポリマー中の、1 0 0 0 個の炭素原子当たりのポリエンの組み込み頻度として表される。要約すれば、以下の批評をすることができる。

## 【 0 2 6 9 】

C P 1：対称ビ - アクリレート（s y m ビ - アクリレート）が形成され、さらに反応しているポリマー中に、I D B A 及び I D B B の均等の形成、ならびに形成された I D B A 及び I D B B 基の二次反応の均等の確率で、高いかつ不均一な組み込みレベルを有する。二次反応（H 分岐形成）の確率は、非常に高く、かつ局所的である。二次反応は、主に第 1 の反応部から出ているポリマー分子中で起こり、最終ポリマー中に、非常に高い分子量画分の一部を作製するであろう。第 1 の反応部から出ているポリマー中の二次反応の高い確率は、悪影響反応器付着物に悪影響を与え、生成物ゲルが形成される確率を増加させるであろう。さらに、高い反応性及び濃度は、反応器予熱器内での、未成熟重合及び付着物を容易にもたらし得る。

## 【 0 2 7 0 】

C P 2：対称炭化水素ジエン（s y m H C ジエン）が、形成され、さらに反応しているポリマー中に、全体的には低いが非常に均質の組み込みレベル、I D B A 及び I D B B の均等の形成、ならびに形成された I D B A 及び I D B B 基の二次反応の均等だが低い確率を有する。二次反応（H 分岐形成）の確率は、形成される I D B A 及び I D B B の低い反応性ならびに非常に低いレベルに起因して、非常に低い。

## 【 0 2 7 1 】

I P 1：差別化した反応性を有する非対称二官能性アクリレート（a s y m - アクリレート）が、形成され、さらに反応しているポリマー中に、I D B A 及び I D B B の差別化

した形成、ならびに形成された I D B A 及び I D B B 基の二次反応の差別化した確率での、不均質かつ高い組み込みレベルを有する。非対称アクリレートの組み込みレベルは、s y m 比 - アクリレートのものよりも低い。二次反応（H 分岐形成）が第 1 の反応部で起こる確率が、B - 官能基の低反応性に起因して、C P 1 と比較して、大きく低減され、したがって第 1 の反応部から生じる悪影響、例えば、反応器付着物及び生成物ゲルが、予想外に低減される。

【0272】

I P 2：非対称アクリレートの分布はより均質の組み込みレベルをもたらすが、組み込みレベルは、僅かに下がる。二次反応（H 分岐形成）が第 1 の反応部で起こる確率は、大きく低減された濃度レベル及び / または B - 官能基のより低い反応性に起因して、C P 1 及び I P 1 と比較して、大きく低減される。従って、予熱器及び反応部の付着物、ならびに生成物ゲル等の悪影響が、予想外に大幅に低減される。

10

【0273】

本発明の重合 3 ~ 6

I P 3 及び I P 5 は、ポリエン（a s y m - アクリレート）が全て第 2 の反応部に供給されるとき、エチレン分布の影響を示す。I P 5 において、（ポリエンを含有しない）より少ないポリマーが第 1 の反応部で作製される一方で、I P 3 の利点、つまり、反応器予熱器及び第 1 の反応部をポリエンに暴露しないことが維持される。

【0274】

a s y m - アクリレートの供給物の分布変更の影響は、I P 4 で模擬実験する。a s y m - アクリレートポリエンの第 2 の反応器及び第 3 の反応部にわたる分布は、さらに均質の組み込みをもたらすが、組み込みレベルの低減及び二次反応の低減の代償を伴う。

20

【0275】

図 6 は、I P 3 ~ 5 の反応器に沿って形成されたポリマー中の、ポリエンの組み込み頻度を示す。組み込み頻度は、局所的に形成されたポリマー中の、1000 個の炭素原子当たりの組み込まれたポリエンの頻度として表される。

【0276】

I P 3 及び I P 5 は、第 1 の反応部及び第 2 の反応部へのエチレン供給物の分布において異なる。同じポリエン分布で、第 1 の反応部のホモポリマーの量を低減し、後続の反応部のポリエンの組み込みレベルを増加させ、I P 3 の利点、具体的には、反応器予熱器及び第 1 の反応部をポリエンに暴露しないことを維持することによって、第 1 の反応部へのエチレン供給を低減させることが、重合条件を改善するであろうことが、驚きを持って見出された。

30

【0277】

第 1 の反応部の温度を変更する影響は、I P 6 に示される。I P 6 のポリエンの組み込み頻度は、図 7 に示される。I P 6 は、I P 5 と第 1 の反応部最高温度（330 に対して 290 ）において異なる。第 1 の反応部における最高温度の上昇は、第 1 の反応部のより多くの L C B 形成、及びポリマー全体での L C B レベルの上昇をもたらす。第 1 の反応部における最高温度は、第 1 の反応部にポリエンが存在しないことにより、安全に上昇させることができる。あるいは、より高いレベルの L C B は、ポリエンの供給レベルを下げる一方で、溶融強度を高レベルで維持するのに使用することができる。

40

【0278】

図 9 は、本発明の 6 に対する本発明の 5 及び比較 1 の、L C B 頻度の上昇を示す。I P 6 によって示されるように、反応器予熱器及び第 1 の反応部をポリエンに暴露しないことは、第 1 の反応部における最高温度及び反応器転化レベルを上昇させる一方で、全体的な L C B レベル、つまり生成物の溶融弾性の範囲が促進されると同時に、反応器付着物及び生成物ゲルの問題が低減されるか、または防がれる。

【0279】

比較重合 3 ならびに本発明の重合 7 及び 8

C P 3 及び I P 7 は、ポリエンが適用したエチレン供給物の分布にわたって均一に分配

50

されるとき、( s y m ビ - アクリレート対 a s y m - アクリレート ) の反応性を示す。

【 0 2 8 0 】

I P 8 は、全ての a s y m - アクリレートを第 2 の反応部に供給することの影響を示す。C P 3、I P 7、及び I P 8 で反応器に沿って形成されたポリマーにおけるポリエンの組み込み頻度を、図 7 及び 8 に示す。a s y m - アクリレートの適用が、s y m ビ - アクリレートをを用いるのと比較して、より多くの均質の組み込み頻度を生じさせる一方で、a s y m - アクリレートを第 2 の区域に供給することは、予想外に a s y m - アクリレートの第 1 の 3 つの反応部へのエチレン供給流にわたる均一な分布よりも高い組み込みレベルを生じさせる。さらに、ポリエンを第 1 の反応部に添加すること（すなわち、反応器予熱器及び第 1 の反応部におけるポリエンの接触）の有害な影響が、I P 8 で回避されている。表 6 は、比較及び本発明の重合についての、ポリエンまたは二官能性構成成分 ( B F C ) の組み込みレベル比の要約を示す。

【 0 2 8 1 】

【表 6】

表 6：1 つの反応区域当たりの組み込まれたポリエンの濃度の比率対ポリエン構造、分布、及び組み込み

	反応部内で組み込まれたポリエンの濃度比					Asym- アクリレート	反応部 i により 多くのポリ エン ( $i \geq 2$ )	組み込ま れたポリ エンの 濃度比 $R_{x1}/R_{x2}$ ( $i=2$ ) $\leq 1$	組み込ま れたポリ エンの 濃度比 $R_{x1}/R_{xi+1}$ $1 \leq i$ は、 $2 \sim n-1$ )	組み込ま れたポリ エンの 濃度比 $R_{xi+1}/R_{x2}$ $2 \leq i$ は、 $2 \sim n-1$ )
	$R_{x1}/R_{x2}$	$R_{x2}/R_{x2}$	$R_{x3}/R_{x2}$	$R_{x4}/R_{x2}$	$R_{x5}/R_{x2}$					
CP1	22.1	1	0.14	0.0015	該当なし	×	×	×	×	×
CP2	1.12	1	0.92	0.85	該当なし	×	×	×	×	×
CP3	1.73	1	1.06	0.047	0.0048	×	×	×	×	×
IP1	5.7	1	0.32	0.1	該当なし	○	×	×	×	×
IP2	0.54	1	0.32	0.1	該当なし	○	○	○	○	○
IP3	0	1	0.2	0.057	該当なし	○	○	○	○	○
IP4	0	1	1.85	0.52	該当なし	○	○	○	○	×
IP5	0	1	0.146	0.041	該当なし	○	○	○	○	○
IP6	0	1	0.14	0.04	該当なし	○	○	○	○	○
IP7	1.62	1	1.03	0.17	0.048	○	○	○	○	○
IP8	0	1	0.057	0.0096	0.0026	○	○	○	○	○

【 0 2 8 2 】

表 6 で、「 $R \times$ 」は、「反応部」を意味し、続く数字は、どの反応部かを示す。したがって、「 $R \times 1$ 」は、反応部 1 を意味し、以下同様である。反応部内に組み込まれたポリエンの濃度は、その反応部内で消費されたポリエンの（質量またはモルでの）量を、その反応部内で形成されたポリマーの（質量またはモルでの）量で除することにより算出される。例えば、 $R \times 1$  内に組み込まれたポリエンの濃度は、したがって、以下の通りである。

【 0 2 8 3 】

【数 5】

$$\left( \frac{\text{Rx1内で消費されたポリエンの量}}{\text{Rx1内で形成されたポリマーの量}} \right)$$

【0284】

第1の反応部内に組み込まれたポリエンの濃度対第2の反応部内に組み込まれたポリエンの濃度の比率は、それぞれの濃度を除することによって算出され、無次元比をもたらす。例えば、R x 1内に組み込まれたポリエンの濃度対R x 2内に組み込まれたポリエンの濃度の比率を決定するために、以下の等式が使用される。

【0285】

10

【数 6】

$$\left( \frac{\text{Rx1内で消費されたポリエンの量}}{\text{Rx1内で形成されたポリマーの量}} \right) / \left( \frac{\text{Rx2内で消費されたポリエンの量}}{\text{Rx2内で形成されたポリマーの量}} \right)$$

【0286】

本発明は、上記の実施例において、かなり詳細に記載されているが、この詳細は解説の目的のためであり、特許請求に記載される通り、本発明への制限として解釈されない。さらに本発明は、さらなるプロセスの最適化（転化レベル、熱伝導、原料費、プロセス安定性など）ならびに生成物特性、例えば、ゲル含有量、MWD、及び密度などのさらなる向上に関して、他のプロセス要因、例えばエチレン及びCTA補給供給物の分布、CTA選

20

【0287】

比較実施例A'ならびに本発明の実施例1'、2'、及び4"について使用される流れ図の説明

図10は、比較実施例A'ならびに本発明の実施例1'、2'、及び4を生成するのに使用される管状反応器での、高圧重合プロセスのフロースキームを示す。新しいエチレン補給である流れ(1)は、2つの平行する一次圧縮器、A+B（これらは共に同様の限度容積を有し、流れ(2)及び流れ(3)を生じる）によって、ブースタの出口と一緒に圧縮される。CTAは、(22)を通して、一次圧縮器Aへの供給物に添加される。流れ(2)は、高圧再循環流れ(18)と合わされ、流れ(4)及び流れ(19)に分配される。反応器の前方(9)に供給するハイパー圧縮器部分は、エチレン供給物をライン(18)から、ライン(19)及びライン(5)を通じて受容する。支流(8)を供給するハイパー圧縮器部分は、ライン(4)を通じてエチレン供給物を受容する。ライン(4)は、エチレン供給物をライン(3)から、及び追加のエチレンをライン(18)から受容する。ハイパーは、エチレン供給流を、高圧管状反応器（反応器）に供給するのに十分なレベルにまで加圧する。

30

【0288】

流れ(6)及び/または流れ(7)は、ポリエン供給を描写する。反応器システムについての情報は、以下に見出すことができる。反応器内で、各反応部の注入口で注入及び/または活性化されるフリーラジカル開始系の助けを借りて、重合を開始する。各反応部内の最高温度を、各反応部の開始時に、濃度及び/または開始系の供給量を調整することによって、設定点で制御する。反応の終了及び複数の冷却ステップを適用させた後、反応混合物を(10)で減圧及び/または冷却し、高圧分離器(HPS)内で分離する。HPSは、反応混合物を、少量のワックス及び/または同伴ポリマーを含有するエチレンを豊富に含む流れ(15)と、さらなる分離のためにLPSに送られるポリマーを豊富に含む流れ(11)とに分離する。エチレン流(15)を冷却し、流れ(17)中で洗浄する。流れ(16)は、不純物及び/または不活性成分を除去するためのパージ流である。

40

【0289】

LPS中で分離したポリマーを、さらに(12)で処理する。LPS中で除去したエチレン(13)を、ブースタに供給し、ここでは、圧縮中に、溶媒、潤滑油、及びその他の

50

もの等の凝縮物質を、流れ（１４）を通じて回収し、除去する。ブースタの出口を、補給エチレン流（１）と合わせ、一次圧縮器によってさらに圧縮する。

【０２９０】

本発明の実施例３'に使用される流れ図の説明

図１１は、本発明の実施例３'を生成するのに使用される管状反応器での高圧重合プロセスのフロースキームを示す。新しいエチレン補給である流れ（１）は、一次圧縮器システムによって、ブースタの出口と一緒に圧縮され、流れ（２）を生じさせる。流れ（２）は、高圧再循環流れ（１９）と合わされ、ライン（５）を通じて反応器の前方（９）に供給するハイパー圧縮器部分に供給される。支流（８）を供給するハイパー圧縮器部分は、ライン（４）を通じてエチレン供給物を受容する。ライン（４）は、ライン（１８）からエチレン供給物を受容する。ＣＴＡは、ライン（２３）を通じて供給される。ライン（２２）は、ＣＴＡ構成成分を供給するための任意選択のラインであるが、実施例３'では使用しなかった。ハイパーは、エチレン供給流を、高圧管状反応器（反応器）に供給するのに十分なレベルにまで加圧する。

【０２９１】

流れ（６）及び／または流れ（７）は、ポリエン供給を描写する。反応器システムについての情報は、以下に見出すことができる。反応器内で、各反応部の注入口で注入及び／または活性化されるフリーラジカル開始系の助けを借りて、重合を開始する。各反応部内の最高温度を、各反応部の開始時に、濃度及び／または開始系の供給量を調整することによって、設定点で制御する。図１０に関して上述の通り、反応の終了及び複数の冷却ステップを適用させた後、反応混合物を（１０）で減圧及び／または冷却し、分離する。

【０２９２】

追加の重合 - 実施例Ａ'（比較ＬＤＰＥ）

重合を管状反応器内の、３つの反応部で実施する。各反応部において、加圧水を、反応器のジャケットを通じて循環させることにより反応媒体を冷却及び／または加熱するために、加圧水を使用する。注入口圧は、２２２０バールであり、管状反応器システム全体における圧力減少は、約３００バールであった。各反応部は、１つの注入口及び１つの出口を有した。各注入口流れは、前の反応部の出口流及び／または添加したエチレンを豊富に含む供給流からなった。反応器出口中の未転化エチレン及び他のガスの構成成分を、図１０に示す流量スキームに従って、高圧再循環及び低圧再循環を通じて再循環させ、ブースタ、一次圧縮器及びハイパー（二次）圧縮器システムを通じて圧縮し、分配した。有機ペルオキシド（表７を参照のこと）を、各反応部内へと供給した。イソ・ブタンを、連鎖移動剤（ＣＴＡ）として使用し、それは、低圧及び高圧再循環流量（１３番及び１５番）、ならびに新しく注入するＣＴＡ補給流２番から出ている各反応部注入口に存在した。補給エチレンは、流れ１番を通じて供給される。

【０２９３】

反応部１において、第１のピーク温度（最高温度）に達した後、反応媒体を、加圧水を用いて冷却した。反応部１の出口で、反応媒体を新しく冷たいエチレンを豊富に含む供給流（２０番）を注入することにより、さらに冷却し、有機ペルオキシド系を供給することにより、反応を再開させた。このプロセスを、第３の反応部でのさらなる重合を可能にするために、第２の反応部の最後に反復した。ポリマーを、約２３０～２５０の溶融温度で一軸押出機を用いて押出し、ペレット化した（１グラム当たり約３０個のペレット）。エチレンを豊富に含む供給流対３つの反応部の重量比は、１．００：０．８０：０．２０だった。内部処理速度は、第１の反応部、第２の反応部、及び第３の反応部それぞれについて、約１２．５、９、及び１１ｍ／秒であった。さらなる情報は、表８及び表９に見出すことができる。

【０２９４】

実施例１'（本発明のエチレン系ポリマー）

重合を、比較Ａ'に関して上述の通り、管状反応器内の３つの反応部で実施する。全てのプロセス条件は、レオロジー改質剤（ＰＰＧ－ＡＥＭＡ＝ポリプロピレングリコールア

10

20

30

40

50



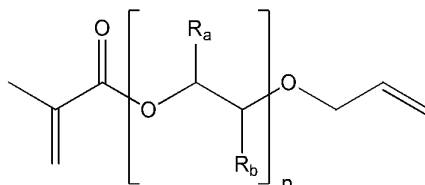
リルエーテルメタクリレート)を、流れ7番及び6番を介して添加したことを除いて、比較実施例A'のものと同じである。量は、表9に見出すことができる。追加の情報は、表7～9に見出すことができる。

#### 【0295】

PPG-AEMAは、 $r_{1b}/r_{1a} = 5$ の反応性比を有する非対称アクリレートとして表3に記載されるポリエンと似ている。このポリエンについての模擬実験の結果は、表5に見出すことができる。PPG-AEMAに関する構造及び追加の特性は、以下に見出すことができる。

#### 【0296】

#### 【化23】



#### 【0297】

約280g/モルのMn；約1～約10のn；各nについて、Ra = H及びRb = CH<sub>3</sub>、ならびにRa = CH<sub>3</sub>及びRb = Hの異性体のオリゴマーの混合物)。

#### 【0298】

非対称ジエンポリ(プロピレングリコール)アリルエーテルメタクリレート(PPG-AEMA)の合成。本明細書の全てのメタクリレートモノマーを、米国特許第4,916,255号の実施例1の方法に従って調製した。この事例において、The Dow Chemical Companyから市販されているポリグリコールであるXUS-13402.00を、ポリ(プロピレングリコール)アリルエーテルメタクリレートを作製するのに使用した。

#### 【0299】

実施例2' (本発明のエチレン系ポリマー)

重合を、本発明の実施例1'に関して上述の通り、管状反応器内の3つの反応部で実施する。全てのプロセス条件は、プロピレンをCTAとして使用し、CTAを流れ22番(図10を参照のこと)を介して添加し、反応部1の注入口圧力を下げたことを除いて、実施例1'のものと同じである。追加の情報は、表7～9に見出すことができる。

#### 【0300】

実施例3' (本発明のエチレン系ポリマー)

重合を管状反応器内の、3つの反応部で実施する。図11を参照のこと。反応器出口内の転化していないエチレン、及び他のガス状構成成分を、高圧再循環及び低圧再循環を通じて再循環し、図11に示される通りフロースキームに従って、ブースタ、一次圧縮器及びハイパー(二次)圧縮器システムを通じて、圧縮及び分配した。この構成は、前方エチレン系供給物中のCTAの濃度対逐次エチレン系供給流中のCTAの濃度の最も低い比率をもたらす。実施例A'、1'、2'、及び4'の間中、前方エチレン系供給物中のCTAの濃度対逐次エチレン系供給流中のCTAの濃度の比率は、より高く、1超だった。

#### 【0301】

各反応部内で、比較実施例A'に記載される通り、重合を有機ペルオキシドで開始した。反応部1において第1のピーク温度を達成した後、反応媒体を、加圧水で冷却した。第1の反応部の出口で、新しく冷たいエチレンを豊富に含む供給流(20番)を注入することにより、反応媒体をさらに冷却し、無機ペルオキシド系を反応部内に供給することにより、反応を再度開始した。このプロセスを、第3の反応部でのさらなる重合を可能にするために、第2の反応部の最後に反復した。

#### 【0302】

エチレンを豊富に含む供給流対3つの反応部の重量比は、1.00:0.60:0.4

10

20

30

40

50

0 だった。連鎖移動剤に関して、プロピオンアルデヒド（P A）を使用し、それは、低圧及び高圧再循環流量（13 番及び15 番）、ならびに新しく注入する C T A 補給流 23 番から出ている各反応器の注入口に存在した。補給エチレンは、流れ 1 番を通じて供給される。実施例 1' と同様に、レオロジー改質剤（P P G - A E M A）を流れ 7 番及び 6 番を介して添加した。追加の情報は、表 7 ~ 9 に見出すことができる。

# 【0303】

実施例 4'（本発明のエチレン系ポリマー）

重合を、本発明の実施例 1' に関して上述の通り、管状反応器内の 3 つの反応部で実施する。全てのプロセス条件は、レオロジー改質剤の量及び供給位置を除いて、実施例 1' のものと同じである。追加の情報は、表 7 ~ 9 に見出すことができる。

# 【0304】

## 【表 7】

表 7：開始剤

開始剤	省略形	反応区域 1 / 2 / 3 での使用
t e r t -ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート	T B P O	有 / 有 / 無
ジ-t e r t -ブチルペルオキシド	D T B P	有 / 有 / 有

# 【0305】

## 【表 8 A】

表 8 A：比較及び本発明の実施例の圧力及び温度条件

実施例	種類	注入口- 圧力 / バール	開始温度 / °C	再開温度 第 2 反応部 / °C	再開温度 第 3 反応部 / °C	第 1 の ピーク 温度 / °C	第 2 の ピーク 温度 / °C	第 3 の ピーク 温度 / °C
A'	比較	2 2 2 0	1 4 0	1 5 0	2 0 7	2 9 4	2 9 2	2 9 4
1'	本発明	2 2 2 0	1 4 4	1 4 8	2 1 1	2 9 3	2 9 3	2 9 3
2'	本発明	2 1 5 5	1 4 5	1 4 8	2 1 7	2 9 3	2 9 3	2 9 4
3'	本発明	2 1 4 0	1 4 5	1 6 0	1 9 9	2 9 3	2 9 3	2 9 3
4'	本発明	2 2 2 0	1 4 0	1 4 8	2 1 3	2 9 4	2 9 3	2 9 4

# 【0306】

## 【表 8 B】

表 8 B：C T A 分布

実施例	反応部のエチレン供給物中の新しいエチレンの質量分率*			エチレン反応器供給物中の C T A の濃度の重量比**	
	R x - Z 1	R x - Z 2	R x - Z 3	R x - Z 1 / R x - Z 2	R x - Z 1 / R x - Z 3
A'	0. 1 7	0. 3 9	0. 3 9	1. 3 6	1. 3 6
1'	0. 1 6	0. 3 9	0. 3 9	1. 3 6	1. 3 6
2'	0. 1 6	0. 3 9	0. 3 9	1. 3 8	1. 3 8
3'	0. 5 7	0. 0 0	0. 0 0	0. 4 3	0. 4 3
4'	0. 1 6	0. 3 9	0. 3 9	1. 3 6	1. 3 6

\*新しいエチレンの質量分率は、供給流中の新しいエチレンの量対エチレン系供給流の総量の比率である。

\*\*C T A の重量比は、反応器における転化率と、新しいエチレン流の場所及び／または分布、ならびに新しい C T A 流の場所及び／または分布を考慮に入れて、プロセス流に関する質量均衡計算によって決定される。

# 【0307】

【表 9】

表 9：比較及び本発明の実施例の追加の情報

実施例	PPG-AEMA の 流れ 1 時間当 たりの kg での ジエン (第 1/第 2/ 第 3 反応部)	PPG-AEMA (各反応部内の エチレン系供 給流物中の モル ppm の ジエン***) (第 1/第 2/第 3 反応部)	CTA	前方供給流 対逐次供給 流中の CTA の濃度の 比率*	総ハイパ ー処理量 1 時間当 たりのトン	ポリマー 生成量 1 時間当 たりの トン**	溶融 強度 cN
A'	0/0/0	0/0/0	イソーブタン	>1	54.2	15.0	4.3
1'	38/18/5	142/86/86	イソーブタン	>1	54.2	14.9	8.9
2' <sup>a</sup>	48/21/5	172/94/94	プロピレン	>1	56.4	15.5	7.4
3' <sup>a</sup>	10/37/25	34/219/219	PA	<1	56.2	15.9	8.0
4'	0/50/13	0/233/233	イソーブタン	>1	54.2	14.9	6.3

注意\*：前方エチレン系供給物中の C T A の濃度対逐次エチレン系供給流中の C T A の濃度の比率（複数可）。

注意\*\*：ポリマー生成量は、プロセスパージ流（16 番）に対して補正した新しいエチレン（1 番）、CTA（22 番及びまたは 23 番）、ならびに PPG-AEMA（6 番及びまたは 7 番）の取り込み量から算出した。

\*\*\*各反応部内のエチレン系供給流は、ハイパー圧縮器によって圧縮及び供給され、過半量のエチレン（例えば、80 重量%超のエチレン）を含有する供給流を指す。モノマー、CTA、ペルオキシド解離生成物、溶媒等の他の構成成分もまた、存在してもよい。

a) PPG-AEMA を、各反応器部内への注入前に、酸素を除去した。

## 【0308】

模擬実験の結果を、表 10 及び 12 に示す。ポリマー特性を、表 11 に示す。

## 【0309】

## 【表 10】

表 10：比較及び本発明の実施例の分岐レベル及び転化に関する模擬実験の結果

実施例	SCB	メチル*	LCB	PPG-A EMA 転化	H 分岐への 転化**	模擬 H 分岐 レベル***
	回数/ 1000C	回数/ 1000C	回数/ 1000C	%	%	回数/ 1000C
A'	26.5	0	3.74	0	0	0.0
1'	25.7	0	3.62	98.2	57.6	0.205
2'	25.5	2.2	3.67	98.1	57	0.239
3'	25.1	0	3.64	94.7	42.9	0.226
4'	25.8	0	3.66	95.4	42.7	0.198

注意\*：モノマーとしてプロピレン組入に由来するメチル分岐

注意\*\*：H 分岐への転化は、反応器に供給される PPG-AEMA からの転化である。

注意\*\*\*：完全模擬 H 分岐（分子間及び分子内 H 分岐のレベル）。

## 【0310】

## 【表 1 1】

表 1 1：実施例のポリマー特性

実施例	MI ( $I_2$ ) dg/分 <sup>-1</sup>	Mw (abs) g/mol	GI-200 単位=mm <sup>2</sup> 24.6cm <sup>3</sup> の膜 当たりのゲル	G' (170℃ で; G'' = 500Pa) 単位=Pa	密度 g/cm <sup>3</sup>	n-ヘキサン 抽出分量%
A'	4.0	118,100	0.7	89	0.9243	1.4
1'	3.9	159,200	22.7	137	0.9248	1.7
2'	4.1	161,700		124	0.9204	2.1
3'	3.8	153,000		122	0.9258	1.3
4'	3.7	136,400	56*	112	0.9243	1.5

\*2つの流延膜泳動の平均。

## 【0311】

## 【表 1 2】

表 1 2：実際の重合A'、1'、2'、3'、及び4'に関して、1反応区域当たりの組み込まれたポリエンの濃度（PPG-AEMA）の模擬比率。

	反応部内で組み込まれたポリエンの濃度比			Asym- アクリ レート	反応部 i に より多くの ポリエン(i ≥2)	最終ポリマー 内へ組み込ま れたポリエン の濃度比 Rx1/Rx2(i=2) ≤1	最終ポリマー 内へ組み込ま れたポリエン の濃度比 Rx1/Rxi+1≤ 1(iは、2~n- 1である)	最終ポリマー 内へ組み込ま れたポリエン の濃度比 Rx i+1/Rx2≤1(i は、2~n-1で ある)
	Rx1/ Rx2	Rx1/ Rx3	Rx3/ Rx2					
A'	該当 なし	該当 なし	該当 なし	該当 なし	該当なし	該当なし	該当なし	該当なし
1'	2.9	7.8	0.37	○	×	×	×	○
2'	3.1	8.5	0.37	○	×	×	×	○
3'	0.57	0.5	0.72	○	○	○	○	○
4'	0	0	0.42	○	○	○	○	○

## 【0312】

重合A'、及び1'～4'についての結果の要約

表 1 1 に示される通り、本発明のエチレン系ポリマーは、比較ポリマーと比較して、著しく高い G' 値を有し、これらの高い G' 値は、本発明のポリマーのより高い溶融強度を示す。表 9 もまた参照のこと。より高い溶融強度は、改善した押出コーティングの特性、例えばネックイン（ダイの幅と比較して腹板の収縮、例えば米国特許第 2 0 1 2 / 0 2 5 2 9 9 0 号（11 頁）を参照のこと）の低減、及び押出コーティングプロセス中の腹板のより高い安定性をもたらす。CTA（実施例 1'、3'、及び 4'）としてイソブタンまたはプロピオンアルデヒドを用いた本発明の実施例は、より高い、すなわち 0.920 g / cc 超、より具体的には 0.922 g / cc 超の生成物密度をもたらした。CTA として

## 【0313】

実際の重合結果の考察

比較実施例 A' と、本発明の実施例 1'～4' との比較は、PPG-AEMA（レオロジー改質剤、非対称ジエン）が、主に分子間分岐を形成することによって、G' 及び溶融強度を高めるのに効果的であることを示す。CTA としてイソブタンを用いた結果は、高 G' 値と低ゲルレベルとの間の良好な均衡を達成するための、レオロジー改質剤の反応部にわたる分布の重要性を示す。「GI-200ゲルカウント」は、流延膜上で測定され、最終押出コーティング用途におけるゲルレベルの指標を提供するが、押出コーティングプロセスでの大幅に高い温度及び剪断条件に起因して、コーティング中のゲルレベルが、

大幅に低減され、したがって、本明細書に記載される変性エチレン系ポリマーから形成されるコーティングは、より小さい密度を有する従来の非変性エチレン系ポリマー（例えば、オートクレーブプロセスで作製されたLDPE）から作製されたコーティングと、外観において類似するであろう。

#### 【0314】

反応器の注入口で、及び／または第1の反応部内で減少したCTA活量を有するCTAとしてのイソ-ブタン対CTAとしてプロピレンを用いることの結果は、後続の反応部におけるCTA活量よりも、反応器の注入口及び／または第1の反応部内におけるCTA活量を低減することの重要性を示す。イソ-ブタンのプロピレンへの置換は、レオロジー改質剤のより高い消費率によって示される通り、レオロジー改質剤のより低い密度、より高い抽出分量レベル、及びより低い効果的な使用をもたらした。

10

#### 【0315】

驚くべきことに、PA（プロピオンアルデヒド）を、CTAとして用い、その濃度及び活量を後続の反応部に分配することは、レオロジー改質剤の効果的な使用（高G'レベル、低ゲルレベル、及び／または、一般に、改質剤の低消費）、ならびに高いG'値をもたらした。ゲルレベルは、後続の反応部に適用したプロピオンアルデヒドの分布に起因して、反応器前方のより高い最初の分子量にもかかわらず、視覚的により低かった。

#### 【0316】

表4、5、及び6の実際の重合と模擬重合との比較の結果。

表4、5、及び6に記載される通り、模擬重合は、反応部にわたるエチレン供給物（重量%）の分布、具体的には、100/0/0/0、65/35/0/0、35/65/0/0、及び25/25/50/0/0と、変化させた。実際の重合を、50/40/10及び50/30/20のエチレン供給物（重量%）の分布で、3つの区域反応器内で実施した。エチレン供給物の分布は、実際の重合と模擬重合との間で異なるが、それぞれの結果を、依然として比較して、実際の重合から形成されるエチレン系ポリマーの改質剤（asym-アクリレートまたはPPG-AEMA）の分布の影響を推定することができる。模擬実験の結果は、全てのレオロジー改質剤を前方に供給することは、ポリマー生成物のG'を増加させるのに適しているが、局所的な分子間及び分子内H分岐形成を通じての、ゲル形成の危険性を増加させる。さらに、模擬の結果に示される通り、レオロジー改質剤を後方の反応部に供給することが、この改質剤のより良好な分布をもたらしたが、ポリマーのより低いG'をもたらすはずであることが見出された。レオロジー改質剤を前方及び逐次反応部にわたって分配することは、好適である（IP6を参照のこと）。実際の重合のPPG-AEMAのポリマー内への組み込みを、模擬実験を通じて推定した。これらの模擬実験を、実際の反応器及び供給条件を用いたことを除いて、CP1～CP3及びIP1～IP8で用いた同様の手順で実施した。模擬実験からのこれらの研究結果は、高いG'値及び十分に低いゲルレベルに関して、本発明の実施例1'及び3'の最良の結果を示す表10、11、及び12に示される実験に基づく重合及び模擬重合と一致している。高いG'値及び低いゲルレベルは、最終ポリマー中のレオロジー改質剤のより良好な分布を示す。ポリマー中の模擬分岐レベルに関する情報は、表10に見出すことができる。この表は、さらに、ポリマー内へのPPG-AEMAの組み込みレベル、ならびにポリマー中のH分岐レベル（分子間及び分子内H分岐）までの反応器に供給されるPPG-AEMAの転化レベルに関する情報を含む。

20

30

40

#### 【0317】

全ての実際の本発明の重合について要約すれば、PPG-AEMA（レオロジー改質剤）が、効果的なレオロジー改質剤であることが見出された。その有効性は、CTAの種類及び／または分布に影響を受け、レオロジー改質剤の分布は、高G'値と低ゲルレベルとの間の最適な均衡を達成するために、慎重に設計される必要がある。実施例はまた、PPG-AEMA（レオロジー改質剤）が、高い生成物密度、具体的には0.920g/cc超、より具体的には0.922g/cc超で、高い溶融強度及びG'値を有する生成物を生成するのに効果的なレオロジー改質剤であることも示す。CTAとしてのプロピレンの

50

使用は、 $0.921 \text{ g/cc}$ 以下の生成物密度をもたらす。さらに、模擬実験の結果が、実際の重合の研究結果との一致において良好であることが見出された。表10及び表12を参照のこと。

本願発明には以下の態様が含まれる。

項1.

エチレン系ポリマーを形成するための方法であって、前記方法は、エチレンと「アルファ、ベータ不飽和カルボニル末端」及び「C-C二重結合末端」を含む少なくとも1つの非対称ポリエンとを重合することを含み、

前記重合は、少なくとも1つのフリーラジカル開始剤の存在下で起こり、

前記重合は、少なくとも2つの反応部、反応部1と反応部 $i$  ( $i \geq 2$ )とを備える反応器構成で起こり、反応部 $i$ は、反応部1の下流にある、前記方法。

10

項2.

反応部1に添加されるポリエンの量と比較して、より多くのポリエンが反応部 $i$ に添加される、項1に記載の前記方法。

項3.

反応部 $i$ に添加されるポリエンの量と比較して、より多くのポリエンが反応部1に添加される、項1に記載の前記方法。

項4.

前記ポリエンは、反応部に供給される前に、二次圧縮器の圧縮段階を通じて供給される、項1～3のいずれか一項に記載の前記方法。

20

項5.

「反応部1の局所的に形成されるポリマー内に組み込まれる前記ポリエンの濃度」対「反応部2 ( $i = 2$ )の局所的に形成されるポリマー内に組み込まれる前記ポリエンの濃度」の比率は、1以下である、項1、2、または4のいずれか一項に記載の前記方法。

項6.

「反応部1の局所的に形成されるポリマー内に組み込まれる前記ポリエンの濃度」対「反応部 $i + 1$ の局所的に形成されるポリマー内に組み込まれる前記ポリエンの濃度」の比率は、1未満であり、 $i$ は、 $2 \sim n - 1$ であり、 $n$  = 反応部の総数である、項5に記載の前記方法。

項7.

「反応部 $i + 1$ の局所的に形成されるポリマー内に組み込まれる前記ポリエンの濃度」対「反応部2の局所的に形成されるポリマー内に組み込まれる前記ポリエンの濃度」の比率は、1以下であり、 $i$ は、 $2 \sim n - 1$ であり、 $n$  = 反応部の総数である、項1～6のいずれか一項に記載の前記方法。

30

項8.

前記第1の反応部に供給される前記エチレンは、前記重合に供給される総エチレンの10～100パーセントである、項1～7のいずれか一項に記載の前記方法。

項9.

前記第1の反応部の最高温度は、前記第1の反応部の下流の各逐次反応部の最高温度よりも高い、項1～8のいずれか一項に記載の前記方法。

40

項10.

少なくとも1つのCTAが、前記重合に添加される、項1～9のいずれか一項に記載の前記方法。

項11.

前記CTAは、アルカン、アルデヒド、ケトン、アルコール、エーテル、エステル、メルカプタン、またはホスフィンの群のうちの少なくとも1つを含む、項10に記載の前記方法。

項12.

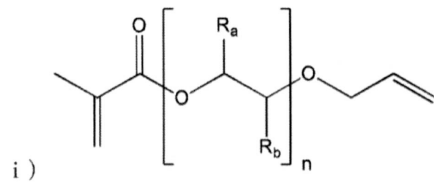
前記方法は、少なくとも1つの管状反応器を備える反応器構成で起こる、項1～11のいずれか一項に記載の前記方法。

50

## 項 1 3 .

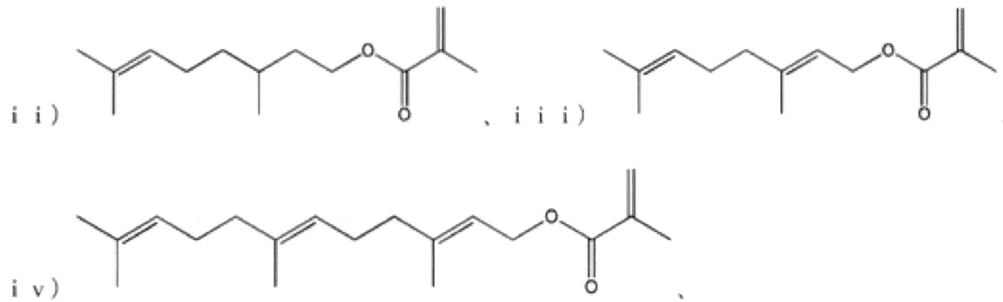
前記非対称ポリエンは、

## 【化 1】

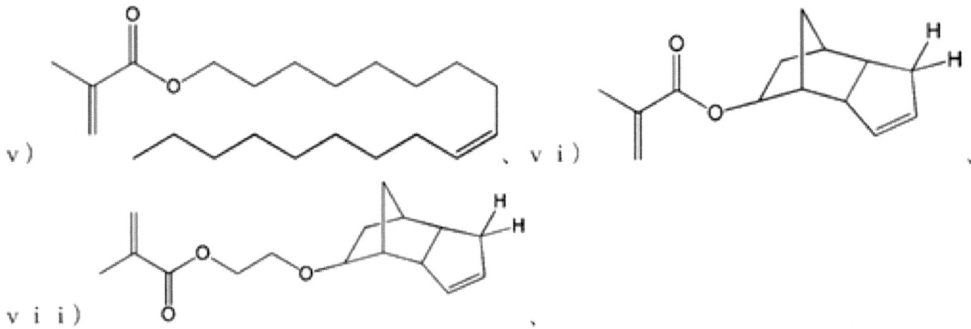


(式中、 $n$ は、1 ~ 50であり、 $R_a$ は、Hまたはアルキルから選択され、 $R_b$ は、H またはアルキルから選択される)、

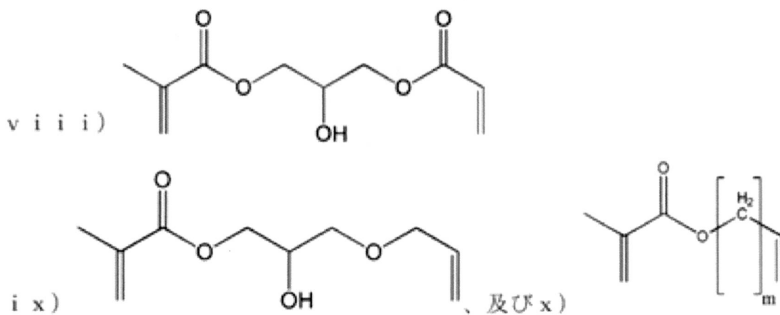
## 【化 2】



## 【化 3】



## 【化 4】



(式中、 $m = 1 \sim 20$ ) からなる群から選択される、項 1 ~ 12 のいずれか一項に記載の前記方法。

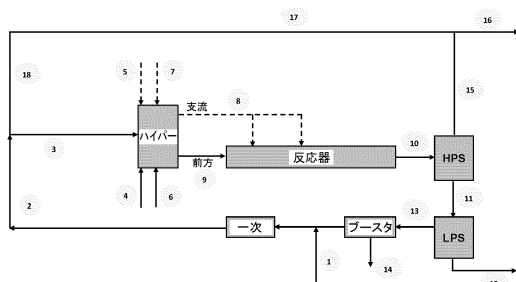
## 項 1 4 .

C T A は、少なくとも反応部 1 及び反応部 i で前記重合に添加され、 $i \geq 1$  であり、反応部 i は、反応部 1 の下流にあり、「反応部 i への供給物内の前記 C T A の濃度」対「反応部 1 への供給物中の前記 C T A の濃度」の比率は、1.0 以上である、項 1 ~ 13 のいずれか一項に記載の前記方法。

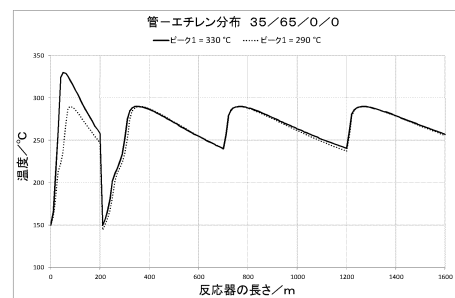
項 1 5 .

項 1 ~ 1 4 のいずれか一項に記載の前記方法から形成されるエチレン系ポリマー。

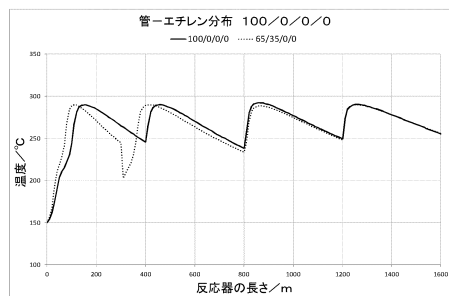
【図 1】



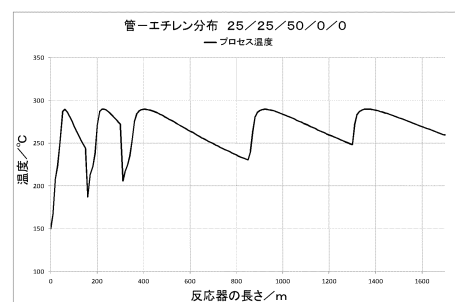
【図 3】



【図 2】

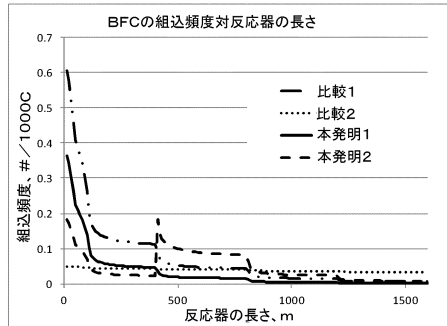


【図 4】

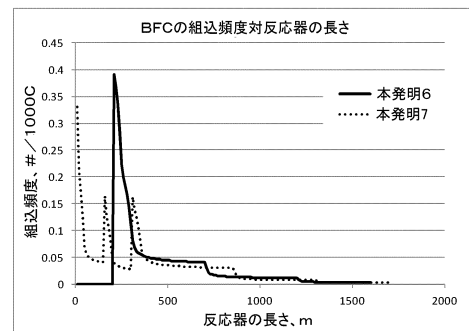




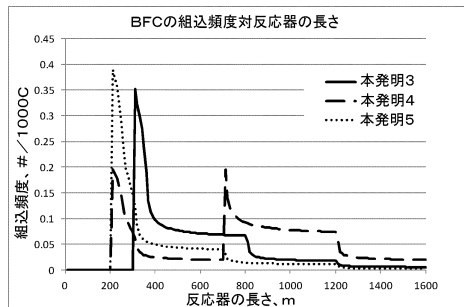
【図 5】



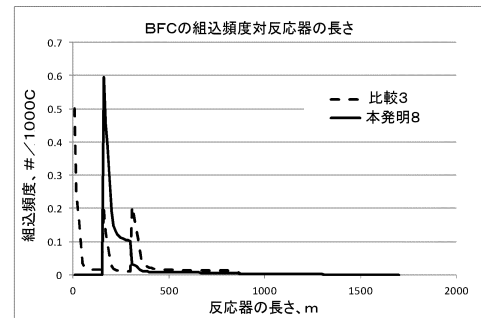
【図 7】



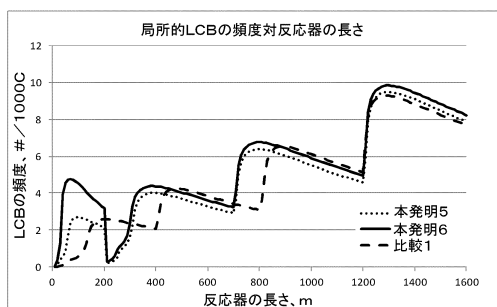
【図 6】



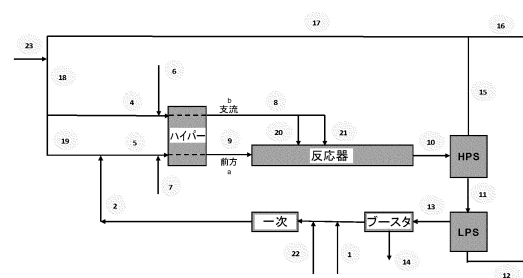
【図 8】



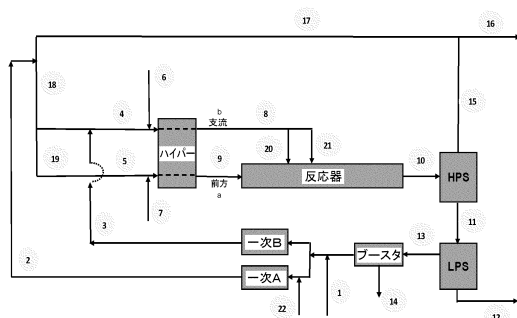
【図 9】



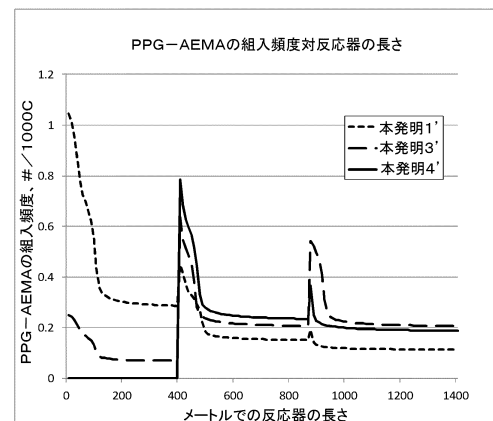
【図 11】



【図 10】



【図 12】



## 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 オットー・ジェイ・バービー

オランダ王国 ホルスト エヌエル - 4 5 6 1 エックスイー カメルウェグ 1 7

(72)発明者 ステファン・ヒンリッチ

ベルギー王国 ウォンデルヘム ベー - 9 0 3 2 リーフビルクストラート 1 6

(72)発明者 クリストファー・アール・エディ

アメリカ合衆国 テキサス州 7 7 5 6 6 レイク・ジャクソン ウォルナット 6 0 7

(72)発明者 サラ・ムンジャル

アメリカ合衆国 テキサス州 7 7 5 6 6 レイク・ジャクソン タイム・トレイル 1 0 6

(72)発明者 ジョン・オー・オズビー

アメリカ合衆国 テキサス州 7 7 5 6 6 レイク・ジャクソン カタルパ・ストリート 1 0 9

(72)発明者 ショーン・ダブリュ・エワート

アメリカ合衆国 テキサス州 7 7 5 8 4 パーランド チャンス・コート 3 0 1 5

審査官 三原 健治

(56)参考文献 特表 2 0 1 5 - 5 0 3 6 3 6 ( J P , A )

特表 2 0 1 3 - 5 1 4 4 4 0 ( J P , A )

特公昭 4 8 - 0 2 7 7 4 8 ( J P , B 1 )

特開昭 6 2 - 1 9 9 6 0 3 ( J P , A )

英国特許出願公告第 0 1 3 3 9 5 1 1 ( G B , A )

特表 2 0 1 7 - 5 0 0 4 0 6 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 0 8 F