(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第5782009号
(P5782009)

(45)発行日　平成27年9月24日(2015.9.24)　(24)登録日　平成27年7月24日(2015.7.24)

(51)Int.Cl.		F I		
B32B 27/32	(2006.01)	B32B	27/32	103
D01F 6/04	(2006.01)	D01F	6/04	Z
D01F 8/06	(2006.01)	D01F	8/06	
D04H 1/4291	(2012.01)	D04H	1/4291	

請求項の数 5　外国語出願　(全 76 頁)

(21)出願番号　特願2012-243164 (P2012-243164)
(22)出願日　平成24年11月2日 (2012.11.2)
(62)分割の表示　特願2008-538153 (P2008-538153)の分割
原出願日　平成18年10月25日 (2006.10.25)
(65)公開番号　特開2013-63660 (P2013-63660A)
(43)公開日　平成25年4月11日 (2013.4.11)
審査請求日　平成24年11月27日 (2012.11.27)
(31)優先権主張番号　60/730,705
(32)優先日　平成17年10月26日 (2005.10.26)
(33)優先権主張国　米国 (US)
(31)優先権主張番号　60/754,087
(32)優先日　平成17年12月27日 (2005.12.27)
(33)優先権主張国　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　２０４０
(74)代理人　100092783
弁理士　小林　浩
(74)代理人　100120134
弁理士　大森　規雄
(74)代理人　100128484
弁理士　井口　司
(74)代理人　100104282
弁理士　鈴木　康仁

最終頁に続く

(54)【発明の名称】多層弾性物品

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

少なくとも２つの層を有する物品であって、（ａ）１％～２５％の結晶化度を有するエチレン／C_4～C_{40}α－オレフィンマルチブロック共重合体からなる低結晶化度層および（ｂ）エチレンホモポリマー、エチレン／オクテンコポリマーおよびそれらの混合物からなる群から選択される一種のポリマーからなる高結晶化度層を含み、前記物品が伸長後塑性変形を受けることができ、前記高結晶化度層のポリマーの融点が前記低結晶化度層のポリマーの融点の２５℃以内であり、そして、前記エチレン／α－オレフィンマルチブロック共重合体が少なくとも６０モルパーセントのエチレンを含み、かつ、以下の特徴を有する、物品。

（ａ）１．７から３．５のＭｗ／Ｍｎ、１１５℃から１２５℃の範囲にある少なくとも１つの融点Ｔｍ、および０．８７ｇ／ｃｍ^{3}から０．９５ｇ／ｃｍ^{3}の範囲にある密度ｄを有し、ここで、このＴｍおよびｄの数値は以下の関係に相当する。

$$Tm > -2002.9 + 4538.5(d) - 2422.2(d)^2$$

【請求項２】

高結晶化度層が線状低密度ポリエチレンおよび低密度ポリエチレンの混合物を含み、低結晶化度層がエチレン／オクテンマルチブロック共重合体からなる、請求項１に記載の物品。

【請求項３】

第１のスキン層である第１の高結晶化度層、第２のスキン層である第２の高結晶化度層

、および、前記２つのスキン層の間に配置された非スキン層である低結晶化度層を有する、請求項１に記載の物品。

【請求項４】

前記高結晶化度層がスパンボンド繊維であり、前記低結晶化度層が前記スパンボンド繊維に被覆された、請求項１に記載の物品。

【請求項５】

前記低結晶化度層が繊維構造であり、前記高結晶化度層が前記繊維構造に結合したスパンボンド層を有する、請求項１に記載の物品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、低結晶化度層および高結晶化度層を含むラミネート、フィルム、布地および繊維などのポリマー物品に関する。

【背景技術】

【０００２】

公知の共押出処理は、少なくとも２つの別のポリマー組成物の溶融およびその同時の押出ならびに即時の結合を伴う。この押出物は、ポリマーが固化するまで、例えば、チルドロールを使用して冷却して、ロールに機械的に巻くことができる。押出物は、流れ方向および／または垂直方向に制御された度合いで配向させることができる。この延伸は、共押出物の融点未満の温度で行うことができる。このように、物品は、異なるポリマー組成物の所望の特性を組み合わせて製造することができる。

【０００３】

共押出フィルムは一般に、結晶相の形成によって冷却後かなりの機械的強度を出すポリマー組成物から製造される。このようなポリマー組成物は、組成物の配向および結晶領域のより良い配列後に増加した強度を出すこともできる。

【０００４】

フィルムおよびラミネートの弾性は、多くの用途で望ましい。このような用途の例は、オムツの裏シート、オムツのウエストバンド、およびオムスの耳などのパーソナルケア製品；ガウンおよびバッグなどの医療用途；および使い捨て着などの衣類用途がある。最終的な構造における使用において、弾性物品は、例えば、下にある形状に衣服を順応させるのに役立つなどの望ましい特性を付与することができる。例えば、オムツのウエストバンドにおいて、高弾性回復は、オムツの使用期間にわたって良好な快適性を保証する。

【０００５】

弾性単層フィルムの加工における困難性は、「ブロッキング」、すなわち、フィルムそれ自体への固着性を引き起こす、ロール上へのフィルムの粘着性から生じる。これは、製造後の物品の保管を制限する。弾性ポリマーはまた、例えば、不良な表面外観およびゴムのようなもしくは粘着性の感触もしくは手触りを含む不良な美的感覚を有することもある。

【０００６】

これらの問題を軽減するためにいくつかの手法が取られてきた。米国特許第６６４９５４８号には、不織布とフィルムのラミネートが良好な感触を与えることが開示されている。米国特許第４６２９６４３号、同５８１４４１３号および国際公開第９９／４７３３９号、国際公開第０１／０５５７４号には、表面積を増し、触感を改善するためにフィルム表面にエンボス加工またはテクスチャード加工を施すのに用いる様々な機械的および加工的技術が開示されている。米国特許第４７１４７３５号および同４８２０５９０号には、高温でフィルムを配向させ、フィルムをアニーリングして応力がかかった状態で冷凍することによって作製する、エラストマー、エチレン酢酸ビニル（ＥＶＡ）、およびプロセスオイルを含むフィルムが開示されている。その後、このフィルムを加熱すると、収縮し、弾性フィルムを形成する。

【０００７】

一実施形態では、これらの引用にはまた、粘着性を減少させるために弾性フィルムのいずれかの面にエチレンポリマーまたはコポリマーの層を有するフィルムが開示されている。フィルムを熱硬化させることによって、伸長状態で安定化させることができる。熱セット温度より高い熱を適用後、熱セットを除くと、フィルムは元の長さに戻り、弾性のままである。２つの加熱工程が含まれ、費用と複雑性を増加させる。米国特許第４８８０６８２号には、エラストマーコア層および熱可塑性スキン層（単数または複数）を含む多層フィルムが開示されている。これらのエラストマーは、スキン層としてＥＶＡを有するラミネート構造の、エチレン／プロピレン（ＥＰ）ゴム、エチレン／プロピレン／ジエンモノマーゴム（ＥＰＤＭ）、およびブチルゴムである。キャスティング後、これらのフィルムは配向させ、低い光沢フィルムを提供する微波状表面を有するフィルムを生じる。

【０００８】

少なくとも１層の接着層を有するミクロテクスチャード加工したエラストマーラミネートフィルムが、米国特許第５３５４５９７号および同５３７６４３０号に開示されている。米国特許第４４７６１８０号には、力学的特性を過剰に低下させることなく粘着性を減少させるためのスチレンブロックコポリマーベースのエラストマーとエチレン－酢酸ビニルコポリマーとのブレンドが記載されている。

【０００９】

ＷＯ２００４／０６３２７０号には、伸長後塑性変形(plastic deformation upon elongation)を受けることができる低結晶化度層および高結晶化度層を含む物品が記載されている。この低結晶化度層には、低結晶化度ポリマー、場合によって、さらなるポリマーが含まれる。この高結晶化度層には、低結晶化度ポリマーのものより少なくとも２５℃高い融点を有する高結晶化度ポリマーが含まれる。この低結晶化度ポリマーおよび高結晶化度ポリマーは、相溶性結晶化度(compatible crystallinity)を有し得る。

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【００１０】

一実施形態では、本発明は、少なくとも２層（低結晶化度ポリマーをしばしば含む第１のまたは低結晶化度層および高結晶化度ポリマーをしばしば含む第２のまたは高結晶化度層）を含む物品である。高結晶化度ポリマーは、示差走査熱量測定（ＤＳＣ）によって測定した場合、低結晶化度ポリマーの融点とほぼ同じ、より高い、もしくは未満、または約２５℃以内である融点を有し得る。この物品は、少なくとも１方向で最低の溶融成分の融点未満の温度で、元の長さまたは幅の少なくとも約５０％、好ましくは約１００％、より好ましくは少なくとも約１５０％の伸長まで伸長可能であり、事前伸張され、場合によってその後弛緩される物品を形成する。好ましくは、高結晶化度層は、伸長後塑性変形を受けることができる。

【００１１】

別の実施形態では、本発明は、

Ａ　（ｉ）対向する第１および第２の平面と（ｉｉ）低結晶性弾性ポリマーとを含む少なくとも１つのコアまたは非スキン層、ならびに

Ｂ　（ｉ）対向する第１および第２の平面と（ｉｉ）高結晶性ポリマーをそれぞれ含む、少なくとも１つの第１の、および場合によって第２の、外層もしくはスキン層（単数または複数）であって、コア層の第１もしくは上部平面と密着した第１の外層の第２もしくは底部平面およびコア層の底部または第２の平面と密着した第２の外層の第１のもしくは上部平面、

を含む事前伸張された、多層フィルムまたはラミネートである。１つのスキン層の高結晶性ポリマーは、他のスキン層の高結晶性ポリマーと同じであるかまたは異なることができる。好ましくは、少なくとも１つのコア層ポリマーは、２００５年３月１７日に出願され、ＷＯ／２００５／０９０４２７号として２００５年９月２９日に公開された同時係属のＰＣＴ出願番号ＰＣＴ／ＵＳ２００５／００８９１７でさらに定義および議論されるエチレン／α－オレフィンマルチブロック共重合体成分であり、少なくとも１つのスキン層ポ

リマーは、通常はポリオレフィンである。代表的には、第１および第２の外層のスキン層ポリマーは、しばしば同じである。

【００１２】

作製後、本発明の物品は、５００％から１５００％のおおよその最大値に対してその元の測定値（例えば、長さまたは幅）の、通常少なくとも約５０％、好ましくは少なくとも約１００％、より好ましくは少なくとも約１５０％、より好ましくは少なくとも３００％、より好ましくは少なくとも４００％の伸長で伸張するまたは活性化することができる。その後、この伸張された物品は、ロールに巻き取る前に場合によって非常に低い張力まで弛緩して、実質的な弾性回復をさせることを可能とする。

【００１３】

別の実施形態では、本発明は、少なくとも２層、低結晶化度ポリマーを含む第１のまたは低結晶化度層と高結晶化度ポリマーを含む第２のまたは高結晶化度層とを含む事前に伸張された、多層フィルムを製造するための方法である。この方法は以下の工程からなる：（１）フィルムを形成する工程、および（２）該フィルムを少なくとも１方向に、その元の長さまたは幅の少なくとも約１５０％、好ましくは約２００％伸長させる工程。好ましくは、高結晶化度ポリマーの融点未満の温度、より好ましくは低結晶化度ポリマーの融点未満の温度でフィルムを伸長させる。この伸長工程により、０％より大きい、典型的には少なくとも１０％、より典型的には少なくとも２５％、さらにより典型的には少なくとも５０％の曇り値を有するフィルムを生じる。

【００１４】

別の実施形態では、本発明は、繊維、好ましくは二成分繊維の形態である第１および第２の実施形態で記載される物品である。好ましくは、高結晶化度ポリマーは、繊維、特に鞘／芯、並列、三日月、三葉、海島、または平板の配置を有する繊維の表面の少なくとも一部を含むが、低結晶化度ポリマーは、繊維、例えば、バインダ繊維用途の表面の少なくとも一部を含み得る一部の用途がある。高結晶化度ポリマーが塑性的に変形された繊維が、特に好ましい。

【００１５】

本発明の他の実施形態としては、織布、不織布または織布／不織布混合の布地（fabric）の形態で前の実施形態で記載した物品、４つ以上の層を含むフィルム、該物品から作製される衣服および他の構造、例えば、オムツの裏シートおよび弾性タブ、病院着など、架橋物品、フィラー（充填剤）を含む物品および同様のものなどが挙げられる。別の好ましい実施形態は、不織布／フィルム／不織布ラミネート、不織布／不織布／不織布ラミネート、少なくとも２つの不織布を含むラミネート、および織布／不織布ラミネートを含むラミネートを含む前の実施形態で記載した物品である。

【００１６】

本発明の多くの実施形態では、好ましくは、高結晶化度層および低結晶化度層間の結晶化度の重量パーセント差は、少なくとも約３％、好ましくは少なくとも約５％、より好ましくは少なくとも約１０％であり、約９０％を超えない。

【００１７】

多くの実施形態では、物品は、低結晶化度層、高結晶化度層のいずれか、または両方において少なくとも１種のエチレン／α－オレフィン共重合体を含むことができ、このエチレン／α－オレフィン共重合体は、２００５年３月１７日に出願され、２００５年９月２９日にＷＯ／２００５／０９０４２７として公開された同時係属ＰＣＴ出願番号ＰＣＴ／ＵＳ２００５／００８９１７号に記載および議論されており、これは本明細書に参照により援用される。このエチレン／α－オレフィン共重合体は、以下の１つ以上によって特徴付けられる：

（ａ）約１．７から約３．５のＭｗ／Ｍｎ、少なくとも１つの融点Ｔｍ（℃）、および密度ｄ（ｇ／ｃｍ^3）を有し、ここで、このＴｍおよびｄの数値は以下の関係に相当する：

Ｔｍ≧－８５８．９１－１８２５．３（ｄ）＋１１１２．８（ｄ）^{2}；または

（ｂ）約１．７から約３．５のＭｗ／Ｍｎを有し、かつ融解熱ΔＨ（Ｊ／ｇ）、および最高のＤＳＣピークと最高のＣＲＹＳＴＡＦピークとの間の温度差として定義される、デルタ量ΔＴ（℃）によって特徴付けられ、ここで、このΔＴおよびΔＨの数値は以下の関係を有し、

ΔＨがゼロより大きくかつ最大１３０Ｊ／ｇまでの場合、

ΔＴ＞－０．１２９９（ΔＨ）＋６２．８１

ΔＨが１３０Ｊ／ｇより大きい場合、

ΔＴ≧４８℃

ここで、前記ＣＲＹＳＴＡＦピークは累積ポリマーの少なくとも５％を用いて決定され、かつ前記ポリマーの５パーセント未満が特定可能なＣＲＹＳＴＡＦピークを有するならば、前記ＣＲＹＳＴＡＦ温度は３０℃である；または

（ｃ）前記エチレン／α－オレフィン共重合体の圧縮成形フィルムで測定された、３００パーセントのひずみおよび１サイクルでの弾性回復率Ｒｅ（パーセント）によって特徴付けられ、かつ密度ｄ（ｇ／ｃｍ^3）を有し、ここで、前記エチレン／α－オレフィン共重合体が実質的に架橋相を有さない場合は、前記Ｒｅおよびｄの数値は以下の関係を満たす：

Ｒｅ＞１４８１－１６２９（ｄ）；または

（ｄ）ＴＲＥＦを用いて分画される場合、４０℃および１３０℃の間で溶離する分子画分であって、前記同じ温度の間で溶離する比較対象となるランダムエチレン共重合体画分のコモノマーモル含量よりも少なくとも５パーセント高いコモノマーモル含量を有することを特徴とする分子画分を有し、ここで、前記比較対象となるランダムエチレン共重合体は同じコモノマー（単数または複数）を有し、かつメルトインデックス、密度、およびコモノマーモル含量（ポリマー全体に基づく）を前記エチレン／α－オレフィン共重合体のものの１０パーセント内で有する；

（ｅ）２５℃の貯蔵弾性率Ｇ’（２５℃）および１００℃の貯蔵弾性率Ｇ’（１００℃）を有し、Ｇ’（２５℃）対Ｇ’（１００℃）の比が、約１：１から約９：１の範囲にある；

ここで、該エチレン／α－オレフィン共重合体は、約０．８５から約０．８９ｇ／ｃｃの密度および約０．５ｇ／１０分から約２０ｇ／１０分のメルトインデックス（I_2）を有する。

【発明を実施するための最良の形態】

【００１８】

「低結晶化度」、「高結晶化度」および同様の用語は、相対的意味で使用され、絶対的意味で使用されない。しかし、低結晶化度層は、約１から約２５、好ましくは約１から約２０、より好ましくは約１から約１５の重量パーセント結晶化度の結晶化度を有する。

【００１９】

典型的な高結晶性ポリマーには、しばしば、線状低密度ポリエチレン（ＬＬＤＰＥ）、低密度ポリエチレン（ＬＤＰＥ）、ＬＬＤＰＥ／ＬＤＰＥブレンド、高密度ポリエチレン（ＨＤＰＥ）、ホモポリプロピレン（ｈＰＰ）、実質的な線状エチレンポリマー（ＳＬＥＰ）、ランダムプロピレンベースのコポリマー、ポリプロピレン（ＰＰ）プラストマーおよびエラストマー、ランダムコポリマー（ＲＣＰ）、同様のもの、ならびにその様々なブレンドなどがある。特に目的の低結晶化度ポリマーには、好ましくは、２００５年３月１７日に出願され、ＷＯ／２００５／０９０４２７として２００５年９月２９日に公開された同時係属のＰＣＴ出願番号ＵＳ２００５／００８９１７号（これは言い換えると２００４年３月１７日に出願された米国仮出願番号第６０／５５３９０６号の優先権を主張する）に定義および議論されたエチレン／α－オレフィンマルチブロック共重合体などがあり、これら両方は参照により援用される。低結晶性ポリマーにはまた、プロピレン／エチレン、プロピレン／１－ブテン、プロピレン／１－ヘキセン、プロピレン／４－メチル－１－ペンテン、プロピレン／１－オクテン、プロピレン／エチレン／１－ブテン、プロピレン／エチレン／ＥＮＢ、プロピレン／エチレン／１－ヘキセン、プロピレン／エチレン／

１－オクテン、プロピレン／スチレン、およびプロピレン／エチレン／スチレンなどがある。これらのコポリマーの代表的なものは、Ｔｈｅ Ｄｏｗ Ｃｈｅｍｉｃａｌ Ｃｏｍｐａｎｙによって製造および市販されるＶＥＲＳＩＦＹ（登録商標）弾性プロピレンコポリマーならびにＥｘｘｏｎ－Ｍｏｂｉｌによって製造されるＶＩＳＴＡＭＡＸＸプロピレンコポリマーがある。

【００２０】

「ポリマー」という用語は一般に、限定はしないが、ホモポリマー、コポリマー、例えば、ブロック、グラフト、ランダムおよび交互コポリマー、ターポリマーなど、ならびにこれらのブレンドおよび修飾などがある。さらに、別に特に限定しない限り、「ポリマー」とう用語は、この材料の可能な幾何学的配置全てが含まれる。これらの配置には、限定はしないが、アイソタクチック、シンジオタクチックおよびランダム対称などがある。

【００２１】

本明細書において特定されるすべての割合（％）は、特記しない限り、重量割合（％）である。

【００２２】

「共重合体」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たポリマーを意味する。「共重合体」という総称は、用語「コポリマー」（これは通常は、２つの異なるモノマーから調製されたポリマーを指すために利用される）、ならびに用語「ターポリマー」（これは通常は、３つの異なるタイプのモノマーから調製されたポリマーを指すために利用される）を含む。この「共重合体」には、４つ以上のタイプのモノマーを重合させることによって作製したポリマーも包含される。

【００２３】

「エチレン／α－オレフィン共重合体」という用語は一般に、エチレンおよび３個以上の炭素原子を有するα－オレフィンを含むポリマーを指す。好ましくは、エチレンはポリマー全体の大部分のモル画分を含み、すなわちエチレンはポリマー全体の少なくとも約５０モルパーセントを構成する。より好ましくは、エチレンは少なくとも約６０モルパーセント、少なくとも約７０モルパーセント、または少なくとも約８０モルパーセントを構成し、ポリマー全体の実質的な残りは少なくとも１つの他のコモノマーを含み、このコモノマーは好ましくは３個以上の炭素原子を有するα－オレフィンである。多くのエチレン／オクテンコポリマーでは、好ましい組成物は、ポリマー全体の約８０モルパーセントを超えるエチレン含量およびポリマー全体の約１０から約１５モルパーセント、好ましくは約１５から約２０モルパーセントのオクテン含量を含む。ある実施形態では、エチレン／α－オレフィン共重合体は、低収量または微量で、あるいは化学工程の副産物として生じた共重合体を含まない。エチレン／α－オレフィン共重合体は、１つまたは複数のポリマーとブレンドできるが、このように製造されたエチレン／α－オレフィン共重合体は実質的に純粋であり、重合工程の反応生産物の主要な成分を構成することが多い。

【００２４】

エチレン／α－オレフィン共重合体は、エチレンおよび１つまたは複数の共重合性α－オレフィンコモノマーを重合化された形態で含み、化学的または物理的特性が異なる２つ以上の重合化されたモノマー単位の複数のブロックまたはセグメントによって特徴付けられる。すなわち、エチレン／α－オレフィン共重合体は、ブロック共重合体、好ましくはマルチブロック(multi-block)共重合体またはマルチブロックコポリマーである。「共重合体」および「コポリマー」とう用語は、本明細書において互換的に使用される。ある実施形態では、マルチブロックコポリマーは、以下の式によって表すことができる：

$(AB)_n$

ここで、ｎは少なくとも１、好ましくは１を超える整数、例えば、２、３、４、５、１０、１５、２０、３０、４０、５０、６０、７０、８０、９０、１００以上であり、「Ａ」は、ハードなブロックまたはセグメントを示し、「Ｂ」はソフトなブロックまたはセグメントを示す。好ましくはＡおよびＢは、実質的に直鎖の様式で連結され、実質的に分枝した様式または実質的に星型の様式とは対照的である。他の実施形態では、Ａブロックお

よびＢブロックはポリマー鎖に沿ってランダムに分布される。言い換えれば、ブロックコポリマーは通常、以下のような構造を持たない：

ＡＡＡ－ＡＡ－ＢＢＢ－ＢＢ

【００２５】

なお他の実施形態では、ブロックコポリマーは通常、異なるコモノマー（単数または複数）を含む第３のタイプのブロックを有さない。また他の実施形態では、ブロックＡおよびブロックＢのそれぞれが、ブロック内に実質的にランダムに分布されたモノマーまたはコモノマーを有する。言い換えれば、ブロックＡもブロックＢも、ブロックの残りとは実質的に異なる組成を有する、別個の組成の２つまたはそれ以上のサブセグメント（またはサブブロック）、例えば、チップセグメントを含まない。

【００２６】

一般に、マルチブロックポリマーは、様々な量の「ハード」セグメントおよび「ソフト」セグメントを含む。「ハード」セグメントは、そのポリマーの重量を基準にして約９５重量パーセントより多い量、好ましくは約９８重量パーセントより多い量でエチレンが存在する重合単位のブロックを指す。言い換えると、ハードセグメント中のコモノマー含量（エチレン以外のモノマーの含量）は、そのポリマーの重量を基準にして約５重量パーセント未満、好ましくは約２重量パーセント未満である。ある実施形態において、ハードセグメントは、すべてまたは実質的にすべてのエチレンを含む。一方、「ソフト」セグメントは、そのコモノマー含量（エチレン以外のモノマーの含量）が、そのポリマーの重量を基準にして約５重量パーセントより大きい、好ましくは約８重量パーセントより大きい、約１０重量パーセントより大きい、または約１５重量パーセントより大きい、重合体単位のブロックを指す。ある実施形態において、ソフトセグメント中のコモノマー含量は、約２０重量パーセントよりも大きくてもよく、約２５重量パーセントより大きくてもよく、約３０重量パーセントより大きくてもよく、約３５重量パーセントより大きくてもよく、約４０重量パーセントより大きくてもよく、約４５重量パーセントより大きくてもよく、約５０重量パーセントより大きくてもよく、または約６０重量％より大きくてもよい。

【００２７】

ソフトセグメントは多くの場合、ブロック共重合体の総重量の約１重量パーセントから約９９重量パーセント、好ましくはブロック共重合体の総重量の約５重量パーセントから約９５重量パーセント、約１０重量パーセントから約９０重量パーセント、約１５重量パーセントから約８５重量パーセント、約２０重量パーセントから約８０重量パーセント、約２５重量パーセントから約７５重量パーセント、約３０重量パーセントから約７０重量パーセント、約３５重量パーセントから約６５重量パーセント、約４０重量パーセントから約６０重量パーセント、または約４５重量パーセントから約５５重量パーセントでそのブロック共重合体中に存在できる。逆に、ハードセグメントは、同様の範囲で存在し得る。ソフトセグメント重量パーセンテージおよびハードセグメント重量パーセンテージは、ＤＳＣまたはＮＭＲから得られたデータに基づいて計算できる。そのような方法および計算は、Ｃｏｌｉｎ Ｌ．Ｐ．Ｓｈａｎ、Ｌｏｎｎｉｅ Ｈａｚｌｉｔｔらの名前で２００６年3月１５日に出願され、Ｄｏｗ Ｇｌｏｂａｌ Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｉｅｓ Ｉｎｃ．に譲渡された「Ｅｔｈｙｌｅｎｅ／α－Ｏｌｅｆｉｎ Ｂｌｏｃｋ Ｉｎｔｅｒｐｏｌｙｍｅｒｓ」という題名の、同時出願米国特許出願第１１／３７６８３５号、出願人整理番号３８５０６３－９９９５５８に開示されており、その開示はその全体が参照によって本明細書に援用される。

【００２８】

エチレン／α－オレフィン共重合体

本発明の実施形態において用いられるエチレン／α－オレフィン共重合体（「本発明の共重合体(inventive interpolymer)」または「本発明のポリマー(inventive polymer)」とも呼ばれる）は、エチレンおよび１つまたは複数の共重合可能なα－オレフィンコモノマーを重合化された形態で含み、化学的または物理的な特性が異なる２つ以上の重合化されたモノマー単位の複数のブロックまたはセグメント（ブロック共重合体）、好ましくは

マルチブロックコポリマーによって特徴付けられる。このエチレン／α－オレフィン共重合体は、以下に記載される１つまたは複数の態様によって特徴付けられる。

【００２９】

一態様では、本発明の実施形態で用いられるエチレン／α－オレフィン共重合体は、約１．７～約３．５のＭｗ／Ｍｎ、少なくとも１つの融点Ｔｍ（℃）、および密度ｄ（グラム／立方センチメートル）を有し、この変数の数値は：

Ｔｍ＞－２００２．９＋４５３８．５（ｄ）－２４２２．２（ｄ）^{2}、好ましくは、

Ｔｍ≧－６２８８．１＋１３１４１（ｄ）－６７２０．３（ｄ）^{2}、より好ましくは、

Ｔｍ≧８５８．９１－１８２５．３（ｄ）＋１１１２．８（ｄ）^{2}

の関係に相当する。

【００３０】

このような融点／密度の関係は、図１に図示される。融点が低下する密度とともに低下するエチレン／α－オレフィンの従来のランダムコポリマーとは異なり、特に密度が約０．８７ｇ／ｃｃから約０．９５ｇ／ｃｃである場合、本発明の共重合体（ひし形でしめす）は、密度と実質的に独立した融点を示す。例えば、このようなポリマーの融点は、密度が０．８７５ｇ／ｃｃから約０．９４５ｇ／ｃｃにわたる場合、約１１０℃から約１３０℃の範囲である。ある実施形態では、このようなポリマーの融点は、密度が０．８７５ｇ／ｃｃ～約０．９４５ｇ／ｃｃにわたる場合、約１１５℃から約１２５℃の範囲である。

【００３１】

別の態様では、エチレン／α－オレフィン共重合体は、重合化された形態で、エチレンおよび１つまたは複数のα－オレフィンを含み、最高の示差走査熱量測定（「ＤＳＣ」）ピーク温度から最高の結晶分析分別法(Crystallization Analysis Fractionation)（「ＣＲＹＳＴＡＦ」）ピーク温度を減算した温度として規定されるΔＴ（℃）および融解熱ΔＨ（Ｊ／ｇ）によって特徴付けられ、ΔＴおよびΔＨが、ΔＨが１３０Ｊ／ｇ以下の場合、以下の関係：

ΔＴ＞－０．１２９９（ΔＨ）＋６２．８１、好ましくは、

ΔＴ≧－０．１２９９（ΔＨ）＋６４．３８、より好ましくは、

ΔＴ≧－０．１２９９（ΔＨ）＋６５．９５

を満たす。さらに、ΔＴは、ΔＨが１３０Ｊ／ｇより大きい場合、４８℃以上である。ＣＲＹＳＴＡＦピークは、累積ポリマーのうちの少なくとも５％を用いて決定され（すなわち、このピークは、累積ポリマーの少なくとも５％に相当するはずである）、このポリマーの５％未満が同定可能なＣＲＹＳＴＡＦピークを有するならば、ＣＲＹＳＴＡＦ温度は３０℃であり、ΔＨはＪ／ｇである熱融解の数値である。より好ましくは、最高のＣＲＹＳＴＡＦピークは、累積ポリマーの少なくとも１０パーセントを含む。図２は、本発明のポリマーのプロットされたデータならびに比較例を示す。積分されたピーク面積およびピーク温度は、機器製造業者によって供給されるコンピュータ図形作成プログラムによって算出される。ランダムエチレン・オクテン比較ポリマーについて示される対角線は、方程式ΔＴ＝－０．１２９９（ΔＨ）＋６２．８１に相当する。

【００３２】

さらに別の態様では、エチレン／α－オレフィン共重合体は、昇温溶離分別法(Temperature Rising Elution Fractionation)（「ＴＲＥＦ」）を用いて分画される場合、４０℃と１３０℃との間で溶離する分子画分を有し、前記画分は、この同じ温度の間で溶離する比較対象となるランダムエチレン共重合体画分のコモノマーモル含量よりも好ましくは少なくとも５パーセント高い、より好ましくは少なくとも１０パーセント高いコモノマーモル含量を有するという点で特徴付けられ、ここで、この比較対象となるランダムエチレン共重合体は、同じコモノマー（単数または複数）を有し、かつメルトインデックス、密度、およびコモノマーモル含量（ポリマー全体に基づく）をそのブロック共重合体のものから１０％以内に有する。好ましくは、この比較対象となる共重合体のＭｗ／Ｍｎはまた、そのブロック共重合体のＭｗ／Ｍｎから１０パーセント以内にあり、かつ／またはこの比較対象となる共重合体は、そのブロック共重合体の総コモノマー含量から１０重量パーセ

ント以内に総コモノマー含量を有する。

【００３３】

さらに別の態様では、このエチレン／α－オレフィン共重合体は、エチレン／α－オレフィン共重合体の圧縮成形フィルムで測定された、３００パーセントのひずみおよび１サイクルでの弾性回復率Ｒｅ（パーセント）によって特徴付けられ、かつ密度ｄ（グラム／立方センチメートル）を有し、このＲｅおよびｄの数値は、エチレン／α－オレフィン共重合体が実質的に架橋相を有さない場合、以下の関係、

Ｒｅ＞１４８１－１６２９（ｄ）；好ましくは、

Ｒｅ≧１４９１－１６２９（ｄ）；より好ましくは、

Ｒｅ≧１５０１－１６２９（ｄ）；さらにより好ましくは、

Ｒｅ≧１５１１－１６２９（ｄ）

を満たす。

【００３４】

図３は、特定の本発明の共重合体および従来のランダムコポリマーから作製された未配向フィルムについての弾性回復率に対する密度の効果を示す。同じ密度について、本発明の共重合体は、実質的により高い弾性回復率を有する。

【００３５】

ある実施形態では、エチレン／α－オレフィン共重合体は、１０ＭＰａを超える引張強度、好ましくは１１ＭＰａ以上の引張強度、より好ましくは１３ＭＰａ以上の引張強度、および／または１１ｃｍ／分のクロスヘッド分離速度で、少なくとも６００パーセント、より好ましくは少なくとも７００パーセント、特に好ましくは少なくとも８００パーセント、最も高度に好ましくは少なくとも９００パーセントの破断点伸度を有する。

【００３６】

他の実施形態では、エチレン／α－オレフィン共重合体は、（１）１～５０、好ましくは１～２０、より好ましくは１～１０という貯蔵弾性率比Ｇ’（２５℃）／Ｇ’（１００℃）；および／または（２）８０パーセント未満、好ましくは７０パーセント未満、特に６０パーセント未満、５０パーセント未満、または４０パーセント未満という７０℃圧縮永久ひずみを、０パーセントの圧縮永久ひずみまで下がって、有する。

【００３７】

さらに他の実施形態では、エチレン／α－オレフィン共重合体は、８０パーセント未満、７０パーセント未満、６０パーセント未満、または５０パーセント未満の７０℃圧縮永久ひずみを有する。好ましくは、共重合体の７０℃圧縮永久ひずみは、４０パーセント未満、３０パーセント未満、２０パーセント未満であり、約０パーセントまで下がってよい。

【００３８】

ある実施形態では、エチレン／α－オレフィン共重合体は、８５Ｊ／ｇ未満の融解熱および／または１００ポンド／フィート^2（４８００Ｐａ）以下、好ましくは５０ポンド／フィート^2（２４００Ｐａ）以下、特に、５ポンド／フィート^2（２４０Ｐａ）以下、０ポンド／フィート^2（０Ｐａ）程度のペレットブロッキング強度を有する。

【００３９】

ある実施形態では、エチレン／α－オレフィン共重合体は、重合型で、少なくとも５０モルパーセントのエチレンを含み、８０パーセント未満、好ましくは７０パーセント未満、または６０パーセント未満、最も好ましくは４０～５０パーセント未満、ゼロパーセント近くまで下がるという７０℃圧縮永久ひずみを有する。

【００４０】

ある実施形態では、マルチブロックコポリマーは、ポアソン分布よりもシュルツ－フローリー分布にあてはまるＰＤＩを保有する。このコポリマーはさらに、多分散性ブロック分布と多分散性ブロックサイズ分布との両方を有し、かつブロック長の最確分布を保有すると特徴付けられる。好ましいマルチブロックコポリマーは、末端ブロックを含めて４以上のブロックまたはセグメントを含むものである。より好ましくは、このコポリマーは、

末端ブロックを含めて少なくとも５、１０もしくは２０のブロックまたはセグメントを含む。

【００４１】

コモノマー含量は、任意の適切な技術を用いて測定され得、好ましくは核磁気共鳴（「ＮＭＲ」）分光法に基づく技術による。さらに、比較的広範なＴＲＥＦ曲線を有するポリマーまたはポリマーの混合物については、ポリマーは望ましくは、ＴＲＥＦを用いて、各々が１０℃以下の溶離温度範囲を有する画分に最初に分画される。すなわち、各々の溶離画分は、１０℃以下という収集温度領域（ウィンドウ）を有する。この技術を用いて、このようなブロック共重合体は、比較対象となる共重合体の対応する画分よりも高モルのコポリマー含量を有する画分を、少なくとも１つ有する。

【００４２】

別の態様では、本発明のポリマーはオレフィン共重合体であって、好ましくは、重合化された形態でエチレンおよび１つまたは複数の共重合性コモノマーを含み、化学的または物理的な特性が異なる２以上の重合化されたモノマー単位の複数のブロック（すなわち、少なくとも２つのブロック）またはセグメント（ブロック化された共重合体）によって特徴付けられ、最も好ましくはマルチブロックポリマーであり、このブロック共重合体は、４０℃から１３０℃間に溶離するピーク（ただし単なる分子画分ではない）を有し（しかし、個々の画分を収集および／または単離しない）、このピークは、半値全幅（full width/half maximum)（ＦＷＨＭ）面積計算を用いて展開される場合に赤外線分光法によって評価されるコモノマー含量を有し、同じ溶離温度において半値全幅（ＦＷＨＭ）面積計算を用いて展開された比較対象となるランダムエチレン共重合体ピークのコモノマー含量よりも高いコモノマー平均モル含量、好ましくは少なくとも５％高い、より好ましくは少なくとも１０パーセント高いコモノマー平均モル含量を有する点で特徴付けられる。ここで、この比較対象となるランダムエチレン共重合体は、同じコモノマー（単数または複数）を有し、メルトインデックス、密度、およびコモノマーのモル含量（ポリマー全体に基づく）をそのブロック共重合体のものから１０％以内に有する。好ましくは、この比較対象となる共重合体のＭｗ／Ｍｎはまた、ブロック化共重合体のＭｗ／Ｍｎから１０パーセント以内にあるか、かつ／またはこの比較対象となる共重合体は、ブロック化共重合体の総コモノマー含量から１０重量パーセント以内に総コモノマー含量を有する。半値全幅（ＦＷＨＭ）計算は、ＡＴＲＥＦ赤外検出器由来のメチレンに対するメチルの応答面積の比［CH_3／CH_2］に基づき、ここで、最も高（最高）のピークがベースラインから特定され、次いで、このＦＷＨＭ面積が決定される。ＡＴＲＥＦピークを用いて測定された分布については、ＦＷＨＭ面積はT_1とT_2との間の曲線下面積として規定され、このT_1とT_2は、ピーク高さを２で割ること、次いでＡＴＲＥＦ曲線の左部分および右部分を横切る、ベースラインに対して水平な線を引くことによって、ＡＴＲＥＦピークの左右に対してポイント決定される。コモノマー含量についての検量線は、ランダムエチレン／α－オレフィンコポリマーを用い、ＴＲＥＦのピークのＮＭＲ対ＦＷＨＭ面積比からコモノマー含量をプロットして作成される。この赤外方法については、検量線は、目的の同じコモノマータイプについて作成される。本発明のポリマーのＴＲＥＦピークのコモノマー含量は、ＴＲＥＦピークのＦＷＨＭメチル：メチレン面積比［CH_3／CH_2］を用いてこの検量線を参照することによって決定され得る。

【００４３】

コモノマー含量は、任意の適切な技術を用いて測定され得、好ましくは核磁気共鳴（ＮＭＲ）分光法に基づく技術による。この技術を用いて、このブロック共重合体は、対応する比較対象となる共重合体よりも高いモルのコモノマー含量を有する。

【００４４】

好ましくは、エチレンおよび１－オクテン共重合体について、このブロック共重合体は、４０℃と１３０℃との間で溶離するＴＲＥＦ画分のコモノマー含量を量（－０．２０１３）Ｔ＋２０．０７以上、より好ましくは量（－０．２０１３）Ｔ＋２１．０７以上有し、このＴとは、℃で測定した、比較されているＴＲＥＦ画分のピーク溶離温度の数値であ

る。

【００４５】

図４は、エチレンおよび１－オクテンのブロック共重合体の実施形態をグラフ表示しており、ここでは、いくつかの比較対象となるエチレン／１－オクテン共重合体（ランダムコポリマー）についてのコモノマー含量対ＴＲＥＦ溶離温度のプロットが、（－０．２０１３）Ｔ＋２０．０７（実線）に相当する線に適合する。この式（－０．２０１３）Ｔ＋２１．０７についての線は、破線で示される。本発明のいくつかのブロックエチレン／１－オクテン共重合体（マルチブロックコポリマー）の画分のコモノマー含量も示される。ブロック共重合体画分の全てが、同等の溶離温度でいずれの線より有意に高い１－オクテン含量を有する。この結果は、本発明の共重合体の特徴であって、結晶性および非晶質の両方の性質を有する、ポリマー鎖内の分化型のブロックの存在に起因すると考えられる。

【００４６】

図５は、以下で考察される実施例５および比較例Ｆについてのポリマー画分のＴＲＥＦ曲線およびコモノマー含量をグラフ表示する。両方のポリマーについて４０～１３０℃、好ましくは６０℃～９５℃で溶離するピークを、各々の部分が１０℃未満の温度範囲にわたって溶離する３つの部分に分画する。実施例５についての実際のデータは三角で示す。異なるコモノマーを含有する共重合体について適切な検量線を作成することができ、それが、同じモノマーの比較の共重合体、好ましくはメタロセンまたは他の均一系触媒組成物を用いて製造されるランダムコポリマーから得られたＴＲＥＦ値とフィッティングさせる比較として用いられる線であり得ることは、当業者には理解され得る。本発明の共重合体は、同じＴＲＥＦ溶離温度で検量線から決定された値より大きい、好ましくは少なくとも５％大きい、より好ましくは少なくとも１０パーセント大きい、コモノマーモル含量で特徴付けられる。

【００４７】

上記の態様および本明細書に記載される特性に加えて、本発明のポリマーは、１つまたは複数のさらなる特徴によって特徴付けられ得る。一態様では、本発明のポリマーは、オレフィン共重合体であり、好ましくはエチレンおよび１つまたは複数の共重合性コモノマーを重合化された形態で含み、化学的または物理的特性において異なる２つ以上の重合モノマー単位の複数のブロックまたはセグメント（ブロック化された共重合体）によって特徴付けられ、最も好ましくはマルチブロックコポリマーである。このブロック共重合体は、ＴＲＥＦ増分を用いて分画した場合に、４０℃～１３０℃で溶離する分子画分を有し、この画分が、同じ温度の間に溶離する比較対象となるランダムエチレン共重合体画分のコモノマーモル含量よりも高いコモノマーモル含量、好ましくは少なくとも５パーセント高い、より好ましくは少なくとも１０、１５、２０または２５パーセント高いコモノマーモル含量を有するという点で特徴付けられる。ここで、この比較対象となるランダムエチレン共重合体は、同じコモノマー（単数または複数）（好ましくは、これは同じコモノマー（単数または複数）である）、およびメルトインデックス、密度、およびコモノマーモル含量（ポリマー全体に基づく）をそのブロック化された共重合体のものから１０パーセント以内に含む。好ましくは、この比較対象となる共重合体のＭｗ／Ｍｎはまた、ブロック化された共重合体のＭｗ／Ｍｎから１０パーセント以内であるか、かつ／またはこの比較対象となる共重合体は、ブロック化された共重合体の総コモノマー含量から１０パーセント以内の総コモノマー含量を有する。

【００４８】

好ましくは、上記の共重合体は、エチレンおよび少なくとも１つのα－オレフィンの共重合体であり、特に、それらの共重合体は、約０．８５５～約０．９３５ｇ／ｃｍ^{3}というポリマー全体密度を有し、より詳細には、約１モルパーセントを超えるコモノマーを有するポリマーについて、このブロック化された共重合体は、４０℃～１３０℃間に溶離するＴＲＥＦ画分のコモノマー含量を、量（－０．１３５６）Ｔ＋１３．８９以上、より好ましくは量（－０．１３５６）Ｔ＋１４．９３以上、最も好ましくは量（－０．２０１３）Ｔ＋２１．０７以上有し、ここでＴは、℃で測定した、比較されているＴＲＥＦ画分の

ピークＡＴＲＥＦ溶離温度の数値である。

【００４９】

好ましくは、エチレンおよび少なくとも１つのα－オレフィンの上記共重合体、特に、約０．８５５～約０．９３５ｇ／ｃｍ^{3}のポリマー全体密度を有する共重合体について、さらに詳細には、約１モルパーセントを超えるコモノマーを有するポリマーについて、ブロック化された共重合体は、４０℃～１３０℃間に溶離するＴＲＥＦ画分のコモノマー含量を、量（－０．２０１３）Ｔ＋２０．０７以上、より好ましくは量（－０．２０１３）Ｔ＋２１．０７以上有し、ここでＴは、℃で測定した、比較されているＴＲＥＦ画分のピーク溶離温度の数値である。

【００５０】

さらに別の態様では、本発明のポリマーは、オレフィン共重合体であり、好ましくは重合化された形態でエチレンおよび１つまたは複数の共重合性コモノマーを含み、化学的または物理的な特性が異なる２以上の重合化モノマー単位の複数のブロックまたはセグメント（ブロック化された共重合体）によって特徴付けられ、最も好ましくはマルチブロックコポリマーである。このブロック共重合体は、ＴＲＥＦ増分を用いて分画した場合に４０℃～１３０℃で溶離する分子画分を有し、少なくとも６モルパーセントのコモノマー含量を有するあらゆる画分が約１００℃より大きい融点を有するという点で特徴付けられる。約３モルパーセント～約６モルパーセントのコモノマー含量を有する画分については、あらゆる画分が約１１０℃以上というＤＳＣ融点を有する。より好ましくは、このポリマー画分は、少なくとも１モルパーセントのコモノマーを有し、式：

Ｔｍ≧（－５．５９２６）（画分中のコモノマーのモルパーセント）＋１３５．９０

に相当するＤＳＣ融点を有する。

【００５１】

さらに別の態様では、本発明のポリマーは、オレフィン共重合体であり、好ましくは、重合化された形態でエチレンおよび１つまたは複数の共重合性コモノマーを含み、化学的または物理的な特性の異なる２つ以上の重合化されたモノマー単位のマルチブロックまたはセグメント（ブロック化された共重合体）によって特徴付けられ、最も好ましくはマルチブロックコポリマーである。このブロック共重合体は、ＴＲＥＦ増分を用いて分画した場合に、４０℃～１３０℃間に溶離する分子画分を有し、約７６℃以上のＡＴＲＥＦ溶離温度を有するあらゆる画分が、式：

融解熱（Ｊ／ｇｍ）≦（３．１７１８）（ＡＴＲＥＦ溶離温度（℃））－１３６．５８

に相当する、ＤＳＣによって測定された融解エンタルピー（融解熱）を有するという点で特徴付けられる。

【００５２】

本発明のブロック共重合体は、ＴＲＥＦ増分を用いて分画した場合に４０℃～１３０℃間で溶離する分子画分を有し、４０℃と約７６℃未満との間のＡＴＲＥＦ溶離温度を有するあらゆる画分が、式：

融解熱（Ｊ／ｇｍ）≦（１．１３１２）（ＡＴＲＥＦ溶離温度（℃））＋２２．９７

に相当する、ＤＳＣによって測定された融解エンタルピー（融解熱）を有するという点で特徴付けられる。

【００５３】

赤外線検出器によるＡＴＲＥＦピークコモノマー組成測定

ＴＲＥＦピークのコモノマー組成は、Ｐｏｌｙｍｅｒ　Ｃｈａｒ、Ｖａｌｅｎｃｉａ、Ｓｐａｉｎ（http://www.polymerchar.com/）から入手可能なＩＲ４赤外検出器を用いて測定され得る。

【００５４】

検出器の「組成モード」は、測定センサー（CH_2）および組成センサー（CH_3）を装備しており、これは２８００～３０００ｃｍ$^{-1}$の領域における狭帯域固定型赤外線フィルターである。この測定センサーは、ポリマー上のメチレン（CH_2）カーボン（これは、溶液中のポリマー濃度に直接関係する）を検出するが、組成センサーは、ポリマーのメチ

ル（CH_3）基を検出する。組成シグナル（CH_3）を測定シグナル（CH_2）によって除算した算術比は、溶液中の測定されるポリマーのコモノマー含量の影響を受けやすく、その応答は、公知のエチレンα－オレフィンコポリマー標準を用いて較正される。

【００５５】

ＡＴＲＥＦ装置を用いる場合、検出器によって、ＴＲＥＦプロセスの間に溶離されたポリマーの濃度（CH_2）および組成（CH_3）シグナル応答の両方が得られる。ポリマー特異的な較正は、コモノマー含量が分かっている（好ましくはＮＭＲによって測定される）を有するポリマーについてCH_3対CH_2の面積比を測定することによって作成され得る。ポリマーのＡＴＲＥＦピークのコモノマー含量は、個々のCH_3およびCH_2応答に対して面積比の比較較正を適用すること（すなわち、面積比CH_3／CH_2対コモノマー含量）によって推定され得る。

【００５６】

ピークの面積は、適切なベースラインを適用してＴＲＥＦクロマトグラム(chromatogram)からの個々のシグナル応答を積分した後、半値全幅（ＦＷＨＭ）計算を用いて算出することができる。この半値全幅算出は、ＡＴＲＥＦ赤外検出器からのメチル対メチレン応答面積［CH_3／CH_2］の比に基づき、この最も高い（最高の）ピークはベースラインから特定され、次いでＦＷＨＭ面積が決定される。ＡＴＲＥＦピークを用いて測定される分布については、ＦＷＨＭ面積は、Ｔ１とＴ２との間の曲線下面積として規定され、ここでＴ１およびＴ２は、ピーク高さを２で割ること、次いでＡＴＲＥＦ曲線の左部分および右部分を横切る、ベースラインに対し水平な線を引くことによって、ＡＴＲＥＦピークの左右に対してポイント測定される。

【００５７】

このＡＴＲＥＦ赤外方法においてポリマーのコモノマー含量を測定するための赤外線分光法の適用は、原理的には、以下の引用文献：Ｍａｒｋｏｖｉｃｈ，Ｒｏｎａｌｄ Ｐ.；Ｈａｚｌｉｔｔ，Ｌｏｎｎｉｅ Ｇ.；Ｓｍｉｔｈ，Ｌｉｎｌｅｙ；「Ｄｅｖｅｌｏｐｍｅｎｔ ｏｆ ｇｅｌ－ｐｅｒｍｅａｔｉｏｎ ｃｈｒｏｍａｔｏｇｒａｐｈｙ－Ｆｏｕｒｉｅｒ ｔｒａｎｓｆｏｒｍ ｉｎｆｒａｒｅｄ ｓｐｅｃｔｒｏｓｃｏｐｙ ｆｏｒ ｃｈａｒａｃｔｅｒｉｚａｔｉｏｎ ｏｆ ｅｔｈｙｌｅｎｅ－ｂａｓｅｄ ｐｏｌｙｏｌｅｆｉｎ ｃｏｐｏｌｙｍｅｒｓ」．Ｐｏｌｙｍｅｒｉｃ Ｍａｔｅｒｉａｌｓ Ｓｃｉｅｎｃｅ ａｎｄ Ｅｎｇｉｎｅｅｒｉｎｇ（１９９１）、６５、９８～１００頁；およびＤｅｓｌａｕｒｉｅｒｓ，Ｐ．Ｊ．；Ｒｏｈｌｆｉｎｇ，Ｄ．Ｃ．；Ｓｈｉｅｈ，Ｅ．Ｔ．；「Ｑｕａｎｔｉｆｙｉｎｇ ｓｈｏｒｔ ｃｈａｉｎ ｂｒａｎｃｈｉｎｇ ｍｉｃｒｏｓｔｒｕｃｔｕｒｅｓ ｉｎ ｅｔｈｙｌｅｎｅ－１－ｏｌｅｆｉｎ ｃｏｐｏｌｙｍｅｒｓ ｕｓｉｎｇ ｓｉｚｅ ｅｘｃｌｕｓｉｏｎ ｃｈｒｏｍａｔｏｇｒａｐｈｙ ａｎｄ Ｆｏｕｒｉｅｒ ｔｒａｎｆｏｒｍ ｉｎｆｒａｒｅｄ ｓｐｅｃｔｒｏｓｃｏｐｙ（ＳＥＣ－ＦＴＩＲ）」、Ｐｏｌｙｍｅｒ（２００２）、４３、５９～１７０頁、に記載されるようなＧＰＣ／ＦＴＩＲシステムのものと同様であり、その両方の引用文献とも、その全体が本明細書において参照によって援用される。

【００５８】

他の実施形態では、本発明のエチレン／α－オレフィン共重合体は、ゼロより大きくかつ約１．０までである平均ブロックインデックス、および約１．３より大きい分子量分布Ｍｗ／Ｍｎによって特徴付けられる。この平均ブロックインデックスＡＢＩは、５℃の増分で、２０℃から１１０℃の分取ＴＲＥＦで得られたポリマー画分の各々についてブロックインデックス（「ＢＩ」）の重量平均であり：

$ABI = \Sigma (w_i BI_i)$

ここで、BI_iは、分取ＴＲＥＦで得られた本発明のエチレン／α－オレフィン共重合体のｉ番目の画分についてのブロックインデックスであり、w_iは、ｉ番目の画分の重量パーセンテージである。

【００５９】

各々のポリマー画分について、ＢＩは、以下の２つの式（その両方とも同じＢＩ値を与

える）の１つによって規定され：

$BI=(1/T_X-1/T_{XO})/(1/T_A-1/T_{AB})$または、

$BI=-(\ln P_X-\ln P_{XO})/(\ln P_A-\ln P_{AB})$

ここで、T_xは、ｉ番目の画分についての分取ＡＴＲＥＦ溶離温度（好ましくはケルビン温度で表される）であり、P_xは、ｉ番目の画分のエチレンモル分率(mole fraction)であって、上記のようにＮＭＲまたはＩＲによって測定され得る。P_{AB}は、エチレン／α－オレフィン共重合体全体のエチレンモル分率（分画前）であり、これもＮＭＲまたはＩＲによって測定され得る。T_AおよびP_Aは、純粋な「ハードセグメント（hard segments)」（これは共重合体の結晶セグメントをいう）についてのＡＴＲＥＦ溶離温度およびエチレンモル分率である。一次の近似として、このT_AおよびP_Aの値は、この「ハードセグメント」についての実測値を得ることができない場合、高密度ポリエチレンホモポリマーについての値に設定される。本明細書において行われる計算については、T_Aは、３７２°Ｋであって、P_Aは１である。

【００６０】

T_{AB}は、同じ組成であって、P_{AB}のエチレンモル分率を有するランダムコポリマーについてのＡＴＲＥＦ温度である。T_{AB}は、以下の式：

$\ln P_{AB}=\alpha/T_{AB}+\beta$

から計算されてもよく、ここで、αおよびβは、多数の公知のランダムエチレンコポリマーを用いる検量によって決定され得る２つの定数である。αおよびβは、装置間で変化し得ることに注意すべきである。さらに、目的のポリマー組成を用いて、それらの画分と同様の分子量範囲においても、それら自体の検量線を作成する必要がある。わずかな分子量効果がある。この検量線が、類似の分子量範囲から得られる場合、このような効果は本質的に無視できる。ある実施形態では、ランダムエチレンコポリマーは、以下の関係：

$\ln P=-237.83/T_{ATREF}+0.639$

を満たす。

【００６１】

T_{XO}は、同じ組成であって、P_Xというエチレンモル分率を有するランダムコポリマーについてのＡＴＲＥＦ温度である。T_{XO}は、$\ln P_X=\alpha/T_{XO}+\beta$から算出されてもよい。逆に、$P_{XO}$は、同じ組成であって、$\ln P_{XO}=\alpha/T_X+\beta$から算出され得る、$T_X$というＡＴＲＥＦ温度を有するランダムコポリマーについてのエチレンモル分率である。

【００６２】

一旦、各々の分取ＴＲＥＦ画分についてのブロックインデックス（ＢＩ）が得られれば、ポリマー全体についての重量平均ブロックインデックスＡＢＩが算出され得る。ある実施形態では、ＡＢＩは、ゼロより大きいが、約０．３未満、または約０．１～約０．３である。他の実施形態では、ＡＢＩは、約０．３より大きく約１．０までである。好ましくは、ＡＢＩは、約０．４～約０．７、約０．５～約０．７、または約０．６～約０．９の範囲であるべきである。ある実施形態では、ＡＢＩは、約０．３～約０．９、約０．３～約０．８、または約０．３～約０．７、約０．３～約０．６、約０．３～約０．５、または約０．３～約０．４の範囲である。他の実施形態では、ＡＢＩは、約０．４～約１．０、約０．５～約１．０、または約０．６～約１．０、約０．７～約１．０、約０．８～約１．０、または約０．９～約１．０の範囲である。

【００６３】

本発明のエチレン／α－オレフィン共重合体の別の特徴は、この本発明のエチレン／α－オレフィン共重合体が、分取ＴＲＥＦによって得られる少なくとも１つのポリマー画分を含み、この画分は約０．１より大きくかつ約１．０までのブロックインデックス、約１．３より大きい分子量分布Ｍｗ／Ｍｎを有する。ある実施形態では、このポリマー画分は、約０．６より大きくかつ約１．０まで、約０．７より大きくかつ約１．０まで、約０．８より大きくかつ約１．０まで、または約０．９より大きくかつ約１．０までのブロックインデックスを有する。他の実施形態では、このポリマー画分は、約０．１より大きくかつ約１．０まで、約０．２より大きくかつ約１．０まで、約０．３より大きくかつ約１．

０まで、約０．４より大きくかつ１．０まで、または約０．４より大きくかつ約１．０までのブロックインデックスを有する。さらに他の実施形態では、このポリマー画分は、約０．１より大きくかつ約０．５まで、約０．２より大きくかつ約０．５まで、約０．３より大きくかつ約０．５まで、または約０．４より大きくかつ約０．５までのブロックインデックスを有する。さらに他の実施形態では、このポリマー画分は、約０．２より大きくかつ約０．９まで、約０．３より大きくかつ約０．８まで、約０．４より大きくかつ約０．７まで、または約０．５より大きくかつ約０．６までのブロックインデックスを有する。

【００６４】

エチレンおよびα－オレフィンのコポリマーについては、本発明のポリマーは好ましくは、

（１）少なくとも１．３、より好ましくは少なくとも１．５、少なくとも１．７、または少なくとも２．０、最も好ましくは少なくとも２．６、５．０という最大値まで、より好ましくは３．５の最大値まで、特に２．７という最大値までのＰＤＩ；

（２）８０Ｊ／ｇ以下の融解熱；

（３）少なくとも５０重量パーセントのエチレン含量；

（４）－２５℃未満、より好ましくは－３０℃未満のガラス転移温度T_g、および／または、

（５）唯一のT_m

を保有する。

【００６５】

さらに、本発明のポリマーは、ｌｏｇ（Ｇ’）が１００℃の温度で４００ｋＰａ以上、好ましくは１．０ＭＰａ以上であるような貯蔵弾性率Ｇ’を単独で、または本明細書に開示される任意の他の特性と組み合わせて有することができる。さらに、本発明のポリマーは、０～１００℃の範囲で温度の関数として比較的平坦な貯蔵弾性率を保有し（図６に図示される）、これは、ブロックポリマーの特徴であるが、オレフィンコポリマー、特に、エチレンおよび１つまたは複数の$C_{3\sim8}$脂肪族α－オレフィンのコポリマーについては今まで知られていない。（この文脈での「比較的平坦な」という用語は、５０と１００℃との間、好ましくは０と１００℃との間でのｌｏｇＧ’（パスカル）の減少が、１ケタ未満であることを意味する）。

【００６６】

本発明の共重合体は、少なくとも９０℃の温度で１ｍｍという熱機械分析針入深度、および３ｋｐｓｉ（２０ＭＰａ）～１３ｋｐｓｉ（９０ＭＰａ）の曲げ弾性率(flexural modulus)によってさらに特徴付けられ得る。あるいは、本発明の共重合体は、少なくとも１０４℃の温度で１ｍｍという熱機械分析針入深度、および少なくとも３ｋｐｓｉ（２０ＭＰａ）という曲げ弾性率を有し得る。それらは、９０mm^3未満の耐磨耗性（または容積減少）を有することで特徴づけられ得る。図７は、他の公知のポリマーと比較した場合の、本発明のポリマーについてのＴＭＡ（１ｍｍ）対屈曲弾性率(flex modulus)を示す。本発明のポリマーは有意に、他のポリマーよりもずっとよい可撓性－耐熱性のバランスを有する。

【００６７】

さらに、エチレン／α－オレフィン共重合体は、０．０１～２０００ｇ／１０分、好ましくは０．０１～１０００ｇ／１０分、より好ましくは０．０１～５００ｇ／１０分、特に０．０１～１００ｇ／１０分のメルトインデックスI_2を有し得る。特定の実施形態では、エチレン／α－オレフィン共重合体は、０．０１～１０ｇ／１０分、０．５～５０ｇ／１０分、１～３０ｇ／１０分、１～６ｇ／１０分または０．３～１０ｇ／１０分というメルトインデックスI_2を有する。特定の実施形態では、このエチレン／α－オレフィンポリマーのメルトインデックスは、１ｇ／１０分、３ｇ／１０分または５ｇ／１０分である。

【００６８】

このポリマーは、１，０００ｇ／モル～５，０００，０００ｇ／モル、好ましくは１，０００ｇ／モル～１，０００，０００ｇ／モル、より好ましくは１０，０００ｇ／モル～５００，０００ｇ／モル、特に、１０，０００ｇ／モル～３００，０００ｇ／モルの分子量M_wを有し得る。本発明のポリマーの密度は、０．８０～０．９９ｇ／ｃｍ^{3}であり得、好ましくは、エチレン含有ポリマーについては０．８５ｇ／ｃｍ^3～０．９７ｇ／ｃｍ^{3}であり得る。特定の実施形態では、このエチレン／α－オレフィンポリマーの密度は、０．８６０～０．９２５ｇ／ｃｍ^{3}または０．８６７～０．９１０ｇ／ｃｍ^{3}におよぶ。

【００６９】

このポリマーを作製するプロセスは、以下の特許出願に開示されている：２００４年３月１７日出願の米国仮出願第６０／５５３９０６号；２００５年３月１７日出願の米国仮出願第６０／６６２９３７号；２００５年３月１７日出願の米国仮出願第６０／６６２９３９号；２００５年３月１７日出願の米国仮出願第６０／５６６２９３８号；２００５年３月１７日出願のＰＣＴ出願第ＰＣＴ／ＵＳ２００５／００８９１６号；２００５年３月１７日出願のＰＣＴ出願第ＰＣＴ／ＵＳ２００５／００８９１５号；および２００５年３月１７日出願のＰＣＴ出願第ＰＣＴ／ＵＳ２００５／００８９１７号；これらの全ては、その全体が本明細書において参照によって援用される。例えば、１つのこうした方法はエチレンおよび場合によって１つまたは複数のエチレン以外の付加重合可能なモノマーを付加重合条件下で触媒組成物と接触させることを含み、

この触媒組成物は、

（Ａ）高いコモノマー組み込みインデックスを有する第１のオレフィン重合触媒、

（Ｂ）触媒（Ａ）のコモノマー組み込みインデックスの９０パーセント未満、好ましくは５０パーセント未満、最も好ましくは５パーセント未満のコモノマー組み込みインデックスを有する第２のオレフィン重合触媒、および

（Ｃ）可逆的連鎖移動剤（chain shuttling agent）

を併せることによって得られる混合物または反応生成物を含有する。

【００７０】

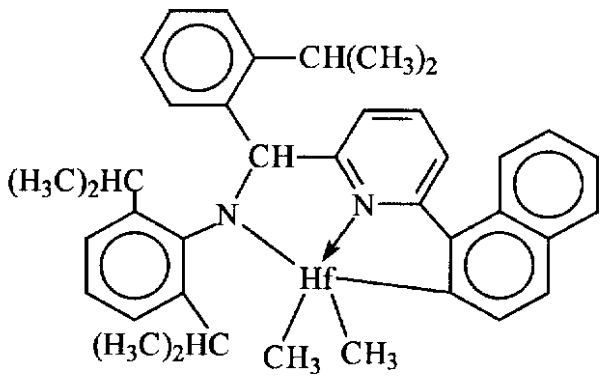
代表的な触媒および可逆的連鎖移動剤は以下のとおりである。

【００７１】

触媒（Ａ１）は、ＷＯ０３／４０１９５、２００３ＵＳ０２０４０１７、ＵＳＳＮ１０／４２９０２４（２００３年５月２日出願）、およびＷＯ０４／２４７４０の教示に従って調製した、［Ｎ－（２，６－ジ（１－メチルエチル）フェニル）アミド）（２－イソプロピルフェニル）（α－ナフタレン－２－ジイル（６－ピリジン－２－ジイル）メタン）］ハフニウムジメチルである。

【００７２】

【化１】



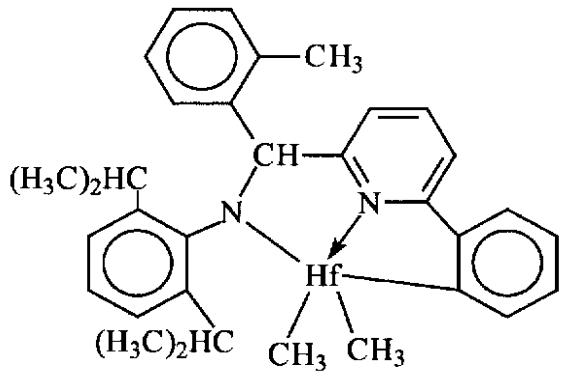
【００７３】

触媒（Ａ２）は、ＷＯ０３／４０１９５、２００３ＵＳ０２０４０１７、ＵＳＳＮ１０／４２９０２４（２００３年５月２日出願）、およびＷＯ０４／２４７４０の教示に従って調製した、［Ｎ－２，６－ジ（１－メチルエチル）フェニル）アミド）（２－メチルフ

ェニル）（１，２－フェニレン－（６－ピリジン－２－ジイル）メタン）ハフニウムジメチルである。

【００７４】

【化２】

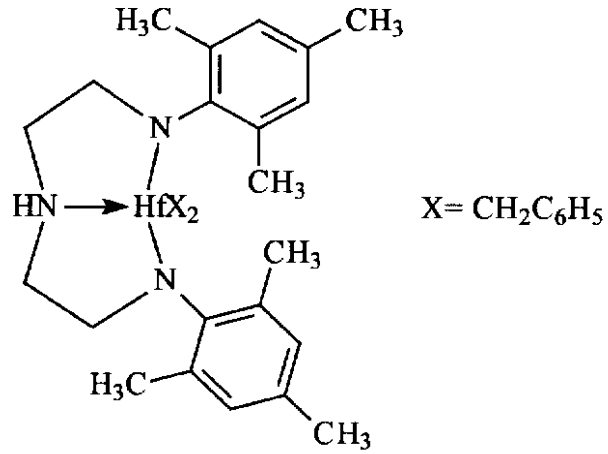


【００７５】

触媒（Ａ３）は、ビス［Ｎ，Ｎ’’’－（２，４，６－トリ（メチルフェニル）アミド）エチレンジアミン］ハフニウムジベンジルである。

【００７６】

【化３】

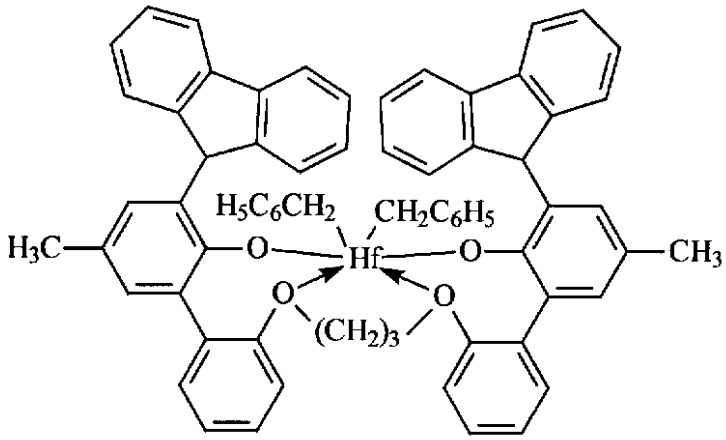


【００７７】

触媒（Ａ４）は、ＵＳ－Ａ－２００４／００１０１０３の教示に実質的に従って調製された、ビス（（２－オキソイル－３－（ジベンゾ－１Ｈ－ピロール－１－イル）－５－（メチル）フェニル）－２－フェノキシメチル）シクロヘキサン－１，２－ジイルジルコニウム（ＩＶ）ジベンジルである。

【００７８】

【化４】

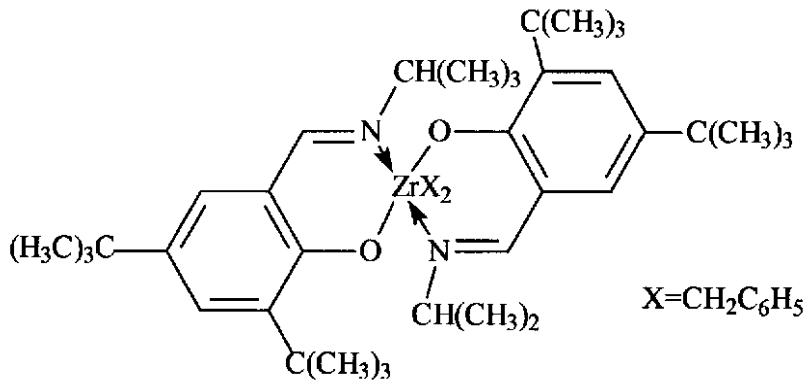


【００７９】

触媒（Ｂ１）は、１，２－ビス－（３，５－ジ－ｔ－ブチルフェニレン）（１－（Ｎ－（１－メチルエチル）イミノ）メチル（２－オキソイル）ジルコニウムジベンジルである。

【００８０】

【化５】

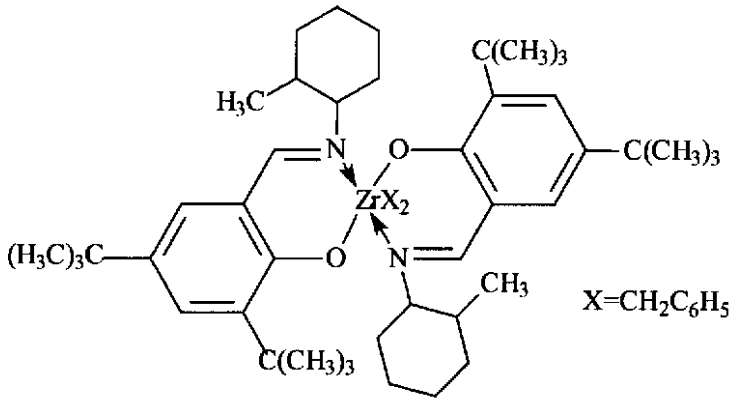


【００８１】

触媒（Ｂ２）は、１，２－ビス－（３，５－ジ－ｔ－ブチルフェニレン）（１－（Ｎ－（２－メチルシクロヘキシル）－イミノ）メチル（２－オキソイル）ジルコニウムジベンジルである。

【００８２】

【化６】

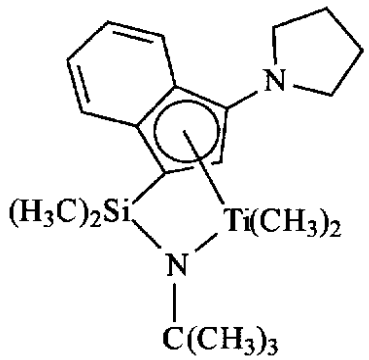


【００８３】

触媒（Ｃ１）は、米国特許第６２６８４４４号の教示に実質的に従って調製された、（ｔ－ブチルアミド）ジメチル（３－Ｎ－ピロリル－１，２，３，３ａ，７ａ－η－インデン－１－イル）シランチタニウムジメチルである。

【００８４】

【化７】

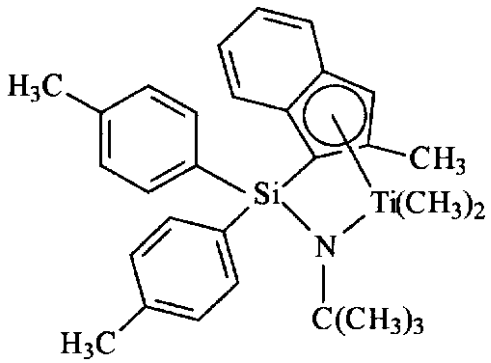


【００８５】

触媒（Ｃ２）は、ＵＳ－Ａ－２００３／００４２８６の教示に実質的に従って調製された、（ｔ－ブチルアミド）ジ（４－メチルフェニル）（２－メチル－１，２，３，３ａ，７ａ－η－インデン－１－イル）シランチタニウムジメチルである。

【００８６】

【化８】

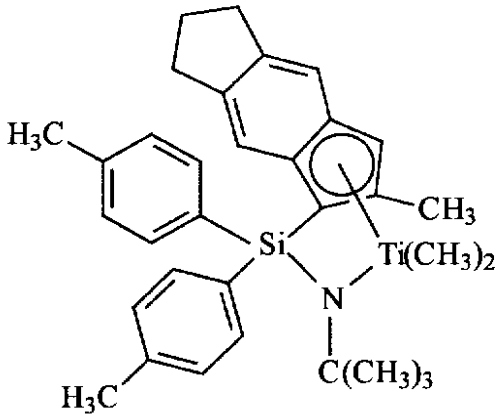


【００８７】

触媒（Ｃ３）は、ＵＳ－Ａ－２００３／００４２８６の教示に実質的に従って調製された、（ｔ－ブチルアミド）ジ（４－メチルフェニル）（２－メチル－１，２，３，３ａ，８ａ－η－ｓ－インダセン－１－イル）シランチタニウムジメチルである。

【００８８】

【化９】

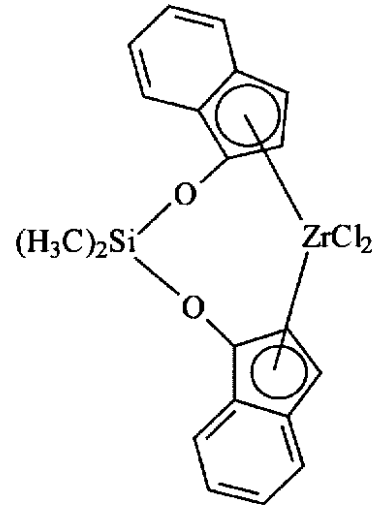


【００８９】

触媒（Ｄ１）は、Ｓｉｇｍａ－Ａｌｄｒｉｃｈから入手可能なビス（ジメチルジシロキサン）（インデン－１－イル）二塩化ジルコニウムである。

【００９０】

【化１０】



【００９１】

可逆的連鎖移動剤(Shuttling Agents)

使用される可逆的連鎖移動剤としては、ジエチル亜鉛、ジ（ｉ－ブチル）亜鉛、ジ（ｎ－ヘキシル）亜鉛、トリエチルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリエチルガリウム、ｉ－ブチルアルミニウムビス（ジメチル（ｔ－ブチル）シロキサン）、ｉ－ブチルアルミニウムビス（ジ（トリメチルシリル）アミド）、ｎ－オクチルアルミニウムジ（ピリジン－２－メトキシド）、ビス（ｎ－オクタデシル）ｉ－ブチルアルミニウム、ｉ－ブチルアルミニウムビス（ジ（ｎ－ペンチル）アミド）、ｎ－オクチルアルミニウムビス（２，６－ジ－ｔ－ブチルフェノキシド）、ｎ－オクチルアルミニウムジ（エチル（１－ナフチル）アミド）、エチルアルミニウムビス（ｔ－ブチルジメチルシロキシド）、エチルアルミニウムジ（ビス（トリメチルシリル）アミド）、エチルアルミニウムビス（２，３，６，７－ジベンゾ－１－アザシクロヘプタンアミド）、ｎ－オクチルアルミニウムビス（２，３，６，７－ジベンゾ－１－アザシクロヘプタンアミド）、ｎ－オクチルアルミニウムビス（ジメチル（ｔ－ブチル）シロキシド、エチル亜鉛（２，６－ジフェニルフェノキシド）およびエチル亜鉛（ｔ－ブトキシド）が挙げられる。

【００９２】

好ましくは、前述のプロセスは、相互に交換できない複数の触媒を用いる、ブロックコ

ポリマー、特にマルチブロックコポリマー、好ましくは２種以上のモノマーの線状マルチブロックコポリマー、さらに詳細には、エチレンおよびＣ$_{3}$～$_{20}$オレフィンまたはシクロオレフィンの線状マルチブロックポリマー、最も詳細にはエチレンおよびＣ$_{4}$～$_{20}$α－オレフィンの線状マルチブロックコポリマーを形成するための連続溶液プロセスの形態をとる。すなわち、これらの触媒は、化学的に別個である。連続的な溶液重合条件のもとで、このプロセスは理想的には、高いモノマー変換でのモノマーの混合物の重合に適している。これらの重合条件のもとで、可逆的連鎖移動剤から触媒への可逆的移動は、鎖成長に比較して有利になり、マルチブロックコポリマー、詳細には線状マルチブロックコポリマーが高い効率で形成される。

【００９３】

本発明の共重合体は、逐次的モノマー付加、流動触媒、アニオンリビング重合技術またはカチオンリビング重合技術によって調製された、従来のランダムコポリマー、ポリマーの物理的混合物、およびブロックコポリマーとは区別することができる。詳細には、同等の結晶性または弾性率で同じモノマーおよびモノマー含量のランダムコポリマーと比較して、本発明の共重合体は、融点で測定した場合にはより優れた（より高い）耐熱性、動的機械分析によって判定した場合にはより高いＴＭＡ針入温度(penetration temperature)、より高い高温引張強度、および／またはより高い高温ねじり貯蔵弾性率を有する。同じモノマーおよびモノマー含量を含むランダムコポリマーと比較して、本発明の共重合体は、特に、体温以上などの高温でより低い圧縮永久ひずみ、より低い応力緩和、特に体温以上でのより低い応力緩和、より高い耐クリープ性、より高い引裂強度、より高い耐ブロッキング性、より高い結晶化（固化）温度に起因するより迅速な硬化、より高い回復（特に高温で）、より良好な耐磨耗性、より高い収縮力、ならびにより良好なオイル許容性およびフィラー（充填剤）許容性を有する。

【００９４】

本発明の共重合体はまた、固有の結晶化および分枝分布関係を示す。すなわち、本発明の共重合体は、特に、同じモノマーおよびモノマーレベルを含むランダムコポリマーまたは等価の総合密度でのポリマーの物理的ブレンド、例えば、高密度ポリマーと低密度ポリマーとのブレンドに比較して、ＣＲＹＳＴＡＦおよびＤＳＣを用いて測定した融解熱の関数として最高のピーク温度の間に比較的大きな差を有する。本発明の共重合体のこの固有の特徴は、ポリマーの主鎖内のブロックにおけるコモノマーの独特の分布に起因すると考えられる。詳細には、本発明の共重合体は、異なるコモノマー含量（ホモポリマーブロックを含む）の交互のブロックを含んでもよい。本発明の共重合体はまた、異なる密度またはコモノマー含量のポリマーブロックの数および／またはブロックサイズの分布を含んでもよく、これはシュルツ－フローリー型の分布である。さらに、本発明の共重合体はまた、固有のピーク融点および結晶化温度プロフィールを有し、これは実質的には、ポリマーの密度、弾性率、および形態とは独立している。好ましい実施形態では、ポリマーの微結晶性秩序は、特徴的な球晶およびラメラを示し、これは１．７未満、またはさらに１．５未満、１．３未満までのＰＤＩ値においてでさえ、ランダムコポリマーまたはブロックコポリマーとは区別できる。

【００９５】

さらに、本発明の共重合体は、ブロッキネス(blockiness)の程度またはレベルに影響する技術を用いて調製され得る。すなわち、コモノマーの量および各々のポリマーブロックまたはセグメントの長さは、触媒および可逆的移動剤の比およびタイプ、ならびに重合の温度および他の重合の変数を制御することによって変更され得る。この現象の驚くべき利点は、ブロッキネスの程度が増大されるほど、得られたポリマーの光学的特性、引裂強度、および高温回復の特性が改善されるという発見である。詳細には、ポリマーにおけるブロックの平均数の増大につれて、曇りは減少するが、透明度、引裂強度、および高温回復特性が増大する。所望の連鎖移送能力（高い可逆的移動(shuttling)速度、低レベルの連鎖停止を伴う）を有する可逆的移動剤および触媒の組み合わせを選択することによって、他の形態のポリマー停止は効率的に抑制される。したがって、β水素化物脱離が、本発明

の実施形態によるエチレン／α－オレフィンコモノマー混合物の重合では殆ど観察されず、得られた結晶性ブロックは高度に、または実質的に完全に、線状であり、長鎖分枝は殆どまたはまったく保有しない。

【００９６】

高結晶性連鎖末端を有するポリマーは、本発明の実施形態によって選択的に調製され得る。弾性用途では、非結晶性のブロックで終わるポリマーの相対量を減少させることによって結晶性領域に対する分子間希釈化効果が減少される。この結果は、水素または他の連鎖停止剤に対する適切な応答を有する可逆的連鎖移動剤および触媒を選択することによって得ることができる。詳細には、高結晶性ポリマーを生成する触媒が、（例えば、より高いコモノマー組み込み、レジオ－エラー(regio-error)、またはアタクチックポリマー形成によって）より少ない結晶性ポリマーセグメントを生成する原因となる触媒よりも、（例えば、水素の使用により）連鎖停止を受けやすい場合には、高結晶性ポリマーセグメントは、そのポリマーの末端部分を優先的に占める。得られる末端基が結晶性であるだけでなく、高結晶性ポリマー形成触媒部位は、停止の際にポリマー形成の再開始にもう一度利用可能である。したがって、最初に形成されたポリマーは、別の高結晶性のポリマーセグメントである。したがって、得られたマルチブロックコポリマーの両方の末端は、優先的に高度に結晶性である。

【００９７】

本発明の実施形態で用いられるエチレンα－オレフィン共重合体は好ましくは、少なくともＣ$_3$～Ｃ$_{20}$α－オレフィンを有するエチレンの共重合体である。エチレンおよびＣ$_3$～Ｃ$_{20}$のα－オレフィンのコポリマーが、特に好ましい。この共重合体はさらに、Ｃ$_4$～Ｃ$_{18}$ジオレフィンおよび／またはアルケニルベンゼンを含んでもよい。エチレンとの重合のために有用な適切な不飽和コモノマーとしては、例えば、エチレン性不飽和モノマー、共役または非共役ジエン、ポリエン、アルケニルベンゼンなどが挙げられる。このようなコモノマーの例としては、Ｃ$_3$～Ｃ$_{20}$α－オレフィン、例えば、プロピレン、イソブチレン、１－ブテン、１－ヘキセン、１－ペンテン、４－メチル－１－ペンテン、１－ヘプテン、１－オクテン、１－ノネン、１－デセンなどが挙げられる。１－ブテンおよび１－オクテンが特に好ましい。他の適切なモノマーとしては、スチレン、ハロ－またはアルキル－置換スチレン、ビニルベンゾシクロブタン、１，４－ヘキサジエン、１，７－オクタジエン、およびナフテン酸(naphthenics)（例えば、シクロペンテン、シクロヘキセンおよびシクロオクテン）が挙げられる。

【００９８】

エチレン／α－オレフィン共重合体は好ましいポリマーであるが、他のエチレン／オレフィンポリマーも用いられ得る。本明細書において用いられるオレフィンとは、少なくとも１つの炭素間二重結合を有する不飽和炭化水素系化合物のファミリーをいう。触媒の選択に依存して、任意のオレフィンが本発明の実施形態で用いられ得る。好ましくは、適切なオレフィンは、ビニル不飽和を含むＣ$_3$～Ｃ$_{20}$脂肪族および芳香族化合物、ならびに、環状化合物、例えば、シクロブテン、シクロペンテン、ジシクロペンタジエン、およびノルボルネンであって、これには、限定はしないが、Ｃ$_1$～Ｃ$_{20}$ヒドロカルビル基またはシクロヒドロカルビル基で５位および６位で置換されたノルボルネンが挙げられる。このようなオレフィンの混合物、およびこのようなオレフィンとＣ$_4$～Ｃ$_{40}$ジオレフィン化合物との混合物も挙げられる。

【００９９】

オレフィンモノマーの例としては、限定はしないが、プロピレン、イソブチレン、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、および１－ドデセン、１－テトラデセン、１－ヘキサデセン、１－オクタデセン、１－エイコセン、３－メチル－１－ブテン、３－メチル－１－ペンテン、４－メチル－１－ペンテン、４，６－ジメチル－１－ヘプテン、４－ビニルシクロヘキセン、ビニルシクロヘキサン、ノルボルナジエン、エチリデンノルボルネン、シクロペンテン、シクロヘキセン、ジシクロペンタジエン、シクロオクテン、Ｃ$_4$～Ｃ$_{40}$ジエンが挙げられ、これに

は、限定はしないが、１，３－ブタジエン、１，３－ペンタジエン、１，４－ヘキサジエン、１，５－ヘキサジエン、１，７－オクタジエン、１，９－デカジエン、他のC_4～C_{40}α－オレフィンなどが挙げられる。特定の実施形態では、α－オレフィンは、プロピレン、１－ブテン、１－ペンテン、１－ヘキセン、１－オクテンまたはそれらの組み合わせである。ビニル基を含む任意の炭化水素が、本発明の実施形態で用いられてもよいが、実際的な問題、例えば、モノマーの入手可能性、コスト、および得られたポリマーから未反応のモノマーを都合よく除去する能力は、このモノマーの分子量が大きくなり過ぎると、さらに問題となり得る。

【０１００】

本明細書に記載される重合プロセスは、スチレン、ｏ－メチルスチレン、ｐ－メチルスチレン、ｔ－ブチルスチレンなどを含むモノビニリデン芳香族モノマーを含むオレフィンポリマーの生成に十分適している。詳細には、エチレンおよびスチレンを含む共重合体は、本明細書の教示に従うことによって調製され得る。場合によって、エチレン、スチレンおよびC_3～C_{20}アルファオレフィン、場合によってC_4～C_{20}ジエンを含む、改善された特性を有するコポリマーが調製され得る。

【０１０１】

好適な非共役ジエンモノマーは、６～１５個の炭素原子を有する直鎖、分枝鎖または環状炭化水素ジエンであり得る。適切な非共役ジエンの例としては、限定はしないが、直鎖非環式ジエン、例えば、１，４－ヘキサジエン、１，６－オクタジエン、１，７－オクタジエン、１，９－デカジエン、分枝鎖非環式ジエン（例えば、５－メチル－１，４－ヘキサジエン；３，７－ジメチル－１，６－オクタジエン；３，７－ジメチル－１，７－オクタジエンならびにジヒドロミリセンおよびジヒドロオシネンの混合異性体）、単環脂環式ジエン（例えば、１，３－シクロペンタジエン；１，４－シクロヘキサジエン；１，５－シクロオクタジエンおよび１，５－シクロドデカジエン）、ならびに多環脂環式縮合および架橋環ジエン、例えば、テトラヒドロインデン、メチルテトラヒドロインデン、ジシクロペンタジエン、ビシクロ－（２，２，１）－ヘプター２，５－ジエン；アルケニルノルボルネン、アルキリデンノルボルネン、シクロアルケニルノルボルネンおよびシクロアルキリデンノルボルネン（例えば、５－メチレン－２－ノルボルネン（ＭＮＢ）；５－プロペニル－２－ノルボルネン、５－イソプロピリデン－２－ノルボルネン、５－（４－シクロペンテニル）－２－ノルボルネン、５－シクロヘキシリデン－２－ノルボルネン、５－ビニル－２－ノルボルネン、およびノルボルナジエン）が挙げられる。ＥＰＤＭを調製するために代表的に用いられるジエンのうち、特に好ましいジエンは、１，４－ヘキサジエン（ＨＤ）、５－エチリデン－２－ノルボルネン（ＥＮＢ）、５－ビニリデン－２－ノルボルネン（ＶＮＢ）、５－メチレン－２－ノルボルネン（ＭＮＢ）、およびジシクロペンタジエン（ＤＣＰＤ）である。特に好ましいジエンは、５－エチリデン－２－ノルボルネン（ＥＮＢ）および１，４－ヘキサジエン（ＨＤ）である。

【０１０２】

本発明の実施形態に従って作製され得る望ましいポリマーの１クラスは、エチレン、C_3～C_{20}α－オレフィン（特にプロピレン）、および場合によって１つまたは複数のジエンモノマーのエラストマー系共重合体である。本発明の実施形態で用いるための好ましいα－オレフィンは、式$CH_2=CHR^*$で示され、R^*は１～１２個の炭素原子の直鎖状または分枝したアルキル基である。適切なα－オレフィンの例としては、限定はしないが、プロピレン、イソブチレン、１－ブテン、１－ペンテン、１－ヘキセン、４－メチル－１－ペンテン、および１－オクテンが挙げられる。特に好ましいα－オレフィンは、プロピレンである。プロピレン系ポリマーは一般に、当該技術分野では、ＥＰポリマーまたはＥＰＤＭポリマーと呼ばれる。このようなポリマーを調製する際に使用する適切なジエン、特にマルチブロックタイプＥＰＤＭ型ポリマーとしては、４～２０個の炭素を含む、共役または非共役の、直鎖または分枝鎖の、環状または多環式のジエンが挙げられる。好ましいジエンとしては、１，４－ペンタジエン、１，４－ヘキサジエン、５－エチリデン－２－ノルボルネン、ジシクロペンタジエン、シクロヘキサジエン、および５－ブチリデン－

２－ノルボルネンが挙げられる。特に好ましいジエンは、５－エチリデン－２－ノルボルネンである。

【０１０３】

ジエン含有ポリマーは交互セグメントまたはブロックであって、より大量もしくは少量のジエン（なしも含む）およびα－オレフィン（なしも含む）を含むセグメントまたはブロックを含むので、ジエンおよびα－オレフィンの総量は、その後にポリマーの特性を失うことなく軽減され得る。すわなち、ジエンおよびα－オレフィンのモノマーは、ポリマー全体にわたって均一にまたはランダムに組み込まれるよりもむしろ、ポリマーのブロックの１タイプに優先的に組み込まれるので、それらは、より効率的に利用され、引き続きこのポリマーの架橋密度は、より良好に制御され得る。このような架橋可能なエラストマーおよび硬化した生成物は、より高い引張強度およびより良好な弾性回復を含む有利な特性を有する。

【０１０４】

ある実施形態では、種々の量のコモノマーを組み込んでいる２つの触媒で作製された本発明の共重合体は、それによって形成されたブロックの重量比９５：５～５：９５を有する。この弾性ポリマーは望ましくは、ポリマーの総重量に基づいて、２０～９０パーセントのエチレン含量、０．１～１０パーセントのジエン含量、および１０～８０パーセントのα－オレフィン含量を有する。さらに好ましくは、マルチブロック弾性ポリマーは、ポリマーの総重量に基づいて、６０～９０パーセントのエチレン含量、０．１～１０パーセントのジエン含量、および１０～４０パーセントのα－オレフィン含量を有する。好ましいポリマーは、高分子量ポリマーであって、１０，０００～約２，５００，０００、好ましくは２０，０００～５００，０００、より好ましくは２０，０００～３５０，０００という重量平均分子量（Ｍｗ）、および３．５未満、より好ましくは３．０未満の多分散性、１～２５０のムーニー粘度（ＭＬ（１＋４）１２５℃）を有する。さらに好ましくは、このようなポリマーは、６５～７５パーセントのエチレン含量、０～６パーセントのジエン含量、および２０～３５パーセントのα－オレフィン含量を有する。

【０１０５】

エチレン／α－オレフィン共重合体は、そのポリマー構造中に少なくとも１つの官能基を組み込むことによって官能化され得る。例示的な官能基としては、例えば、エチレン性不飽和単官能性および二官能性のカルボン酸、エチレン性不飽和単官能性および二官能性のカルボン酸無水物、その塩およびそのエステルが挙げられ得る。このような官能基は、エチレン／α－オレフィン共重合体にグラフトされてもよいし、またはこれはエチレンおよび任意のさらなるコモノマーと共重合されてエチレン、官能性コモノマーおよび場合によって他のコモノマー（単数または複数）の共重合体を形成してもよい。ポリエチレンに官能基をグラフトさせる手段は、例えば、それらの特許の開示がその全体が参照によって本明細書に援用される、米国特許第４７６２８９０号、同第４９２７８８８号、および同第４９５０５４１号に記載される。特に有用な官能基の１つは、リンゴ酸無水物である。

【０１０６】

官能性共重合体に存在する官能基の量は、変化し得る。官能基は代表的には、少なくとも約１．０重量パーセント、好ましくは少なくとも約５重量パーセント、さらに好ましくは少なくとも約７重量パーセントの量でコポリマー型官能化共重合体に存在し得る。この官能基は代表的には、コポリマー型官能化共重合体中に、約４０重量パーセント未満、好ましくは約３０重量パーセント未満、より好ましくは約２５重量パーセント未満の量で存在する。

【０１０７】

試験方法

以下の実施例では、以下の分析技術が使用される：

【０１０８】

サンプル１～４およびＡ～ＣについてＧＰＣ法

１６０℃に設定された加熱針を装備した自動液体処理ロボットを用いて、各々の乾燥ポ

リマーサンプルに対して３００ｐｐｍのＩｏｎｏｌで安定化した十分な１，２，４－トリクロロベンゼンを添加して、３０ｍｇ／ｍＬという最終濃度を得る。小さいガラス撹拌ロッドを各々のチューブに入れて、そのサンプルを、２５０ｒｐｍで回転する加熱式旋回シェーカーを用いて２時間で１６０℃まで加熱する。次いで、濃縮されたポリマー溶液を、自動化液体処理ロボットおよび１６０℃に設定された加熱針を用いて１ｍｇ／ｍｌに希釈する。

【０１０９】

Ｓｙｍｙｘ　Ｒａｐｉｄ　ＧＰＣシステムを用いて各々のサンプルについての分子量データを決定する。２．０ｍｌ／分の流量に設定したＧｉｌｓｏｎ３５０ポンプを用いて、直列に配置され、１６０℃に加熱された3つのＰｌｇｅｌ　１０マイクロメーター（μｍ）Ｍｉｘｅｄ　Ｂ　３００ｍｍ×７．５ｍｍカラムを通して３００ｐｐｍのＩｏｎｏｌで安定化させたヘリウムでパージした１，２－ジクロロベンゼンを移動相としてポンプで送る。エバポレータを２５０℃に設定し、ネブライザーを１６５℃に設定し、および窒素流量を６０～８０ｐｓｉ（４００～６００ｋＰａ）N_2の圧で１．８ＳＬＭに設定したＰｏｌｙｍｅｒ　Ｌａｂｓ　ＥＬＳ　１０００　Ｄｅｔｅｃｔｏｒを用いる。ポリマーサンプルを１６０℃に加熱して、各々のサンプルを液体処理ロボットおよび加熱針を用いて２５０μｌのループに注入した。２つの切り替えループおよび重複注入を用いるポリマーサンプルの連続的分析を用いる。このサンプルデータを収集して、Ｓｙｍｙｘ　Ｅｐｏｃｈ（商標）ソフトウェアを用いて分析する。ピークを手技的に積分するが、報告された分子量情報は、ポリスチレン標準検量線に対して未補正である。

【０１１０】

標準的なＣＲＹＳＴＡＦ方法

分枝分布は、ＰｏｌｙｍｅｒＣｈａｒ、Ｖａｌｅｎｃｉａ、Ｓｐａｉｎから市販されているＣＲＹＳＴＡＦ２００ユニットを用いて結晶分析分画(crystallization analysis fractionation:CRYSTAF)によって決定する。このサンプルは、１６０℃で１，２，４トリクロロベンゼン（０．６６ｍｇ／ｍＬ）に1時間溶解させ、９５℃で４５分間安定化させる。サンプリング温度は、０．２℃／分の冷却速度で９５～３０℃におよぶ。赤外検出器を用いて、ポリマー溶液の濃度を測定する。累積溶解濃度は、温度が低下する間にポリマーが結晶化するときに測定する。累積されたプロフィールの分析導関数(analytical derivative)は、ポリマーの短鎖分枝分布を反映する。

【０１１１】

ＣＲＹＳＴＡＦピーク温度および面積は、ＣＲＹＳＴＡＦソフトウェア（Ｖｅｒｓｉｏｎ　２００１．ｂ、ＰｏｌｙｍｅｒＣｈａｒ、Ｖａｌｅｎｃｉａ、Ｓｐａｉｎ）に含まれるピーク分析モジュールによって特定される。ＣＲＹＳＴＡＦピーク検出ルーチン(finding routine)は、ピーク温度をｄＷ／ｄＴ曲線の最大値として特定し、この微分曲線におけるその特定したピークの片側の正の最大変曲間の面積を特定する。ＣＲＹＳＴＡＦ曲線を算出するために、好ましい処理パラメータは、７０℃の温度限界を有し、ならびにその温度限界より上では０．１、および温度限界より下では０．３の平滑化パラメータを有するものである。

【０１１２】

ＤＳＣ標準方法（サンプル１～４およびＡ～Ｃを除く）

示差走査熱量測定法(Differential Scanning Calorimetry)の結果は、ＲＣＳ冷却アクセサリおよびオートサンプラーを装備したＴＡＩモデルＱ１０００　ＤＳＣを用いて決定する。５０ｍｌ／分という窒素パージガス流を用いる。このサンプルを、薄膜にプレスして、約１７５℃でプレス内で溶融し、次いで室温（２５℃）まで空冷する。次いで、３～１０ｍｇの物質を６ｍｍの直径のディスクに切断し、正確に秤量し、軽量アルミニウムのパンに入れ（約５０ｍｇ）、次いで圧着する(crimped shut)。サンプルの熱挙動は、以下の温度プロフィールで検討する。このサンプルを１８０℃まで急速に加熱して、３分間恒温に保持して、以前の熱履歴を全て除去する。次いで、このサンプルを１０℃／分の冷却速度で－４０℃まで冷却し、－４０℃で３分間保持する。次いで、このサンプルを１０℃

／分の加熱速度で１５０℃まで加熱する。その冷却および第２の加熱曲線を記録する。
【０１１３】
ＤＳＣ融解ピークは、－３０℃と融解終点との間に引いた直線のベースラインに関する熱流量（Ｗ／ｇ）における最大として測定される。融解熱は、直線のベースラインを用いて－３０℃と融解終点との間の融解曲線の下の面積として測定される。
【０１１４】
ＧＰＣ法（サンプル１～４およびＡ～Ｃは除く）
このゲル浸透クロマトグラフィーシステムは、Ｐｏｌｙｍｅｒ Ｌａｂｏｒａｔｏｒｉｅｓ Ｍｏｄｅｌ ＰＬ－２１０またはＰｏｌｙｍｅｒ Ｌａｂｏｒａｔｏｒｉｅｓ Ｍｏｄｅｌ ＰＬ－２２０のいずれかの装置から構成される。このカラムおよびカルーセルの区画は、１４０℃で操作される。３つのＰｏｌｙｍｅｒ Ｌａｂｏｒａｔｏｒｉｅｓ １０ミクロンＭｉｘｅｄ－Ｂカラムを用いる。この溶媒は、１，２，４トリクロロベンゼンである。サンプルは、２００ｐｐｍのブチル化ヒドロキシトルエン（ＢＨＴ）を含有する５０ミリリットルの溶媒中に０．１グラムというポリマー濃度で調製する。サンプルは、１６０℃で２時間、軽く撹拌することによって調製する。用いられる注入容積は、１００μｌであり、その流量は、１．０ｍｌ／分である。
【０１１５】
ＧＰＣカラムセットの較正は、個々の分子量間の少なくとも１０の隔たりがある６つの「カクテル（cocktail)」混合物で準備した、５８０～８，４００，０００におよぶ分子量を有する、２１個の狭い分子量分布のポリスチレン標準で行われる。この標準物質は、Ｐｏｌｙｍｅｒ Ｌａｂｏｒａｔｏｒｉｅｓ（Ｓｈｒｏｐｓｈｉｒｅ、ＵＫ）から購入する。ポリスチレン標準物質は、分子量１，０００，０００以上については、５０ミリリットルの溶媒中に０．０２５グラムで、分子量１，０００，０００未満については５０ミリリットルの溶媒中に０．０５グラムで調製する。このポリスチレン標準物質は、穏やかに撹拌しながら８０℃で３０分間溶解する。狭い標準物質混合物を最初にランし、分解を最小にするために最も高い分子量の成分から低いものへと順番にランする。ポリスチレン標準物質ピーク分子量を、以下の式を用いてポリスチレン分子量に変換する（Ｗｉｌｌｉａｍｓ ａｎｄ Ｗａｒｄ、Ｊ．Ｐｏｌｙｍ．Ｓｃｉ．、Ｐｏｌｙｍ．Ｌｅｔ．、６、６２１頁（１９６８）に記載のとおり）：
Ｍホ°リエチレン＝０．４３１（Ｍホ°リスチレン）
【０１１６】
ポリエチレン等量分子量の計算は、Ｖｉｓｃｏｔｅｋ ＴｒｉＳＥＣソフトウェアのＶｅｒｓｉｏｎ３．０を用いて行う。
【０１１７】
圧縮永久ひずみ(Compression Set)
圧縮永久ひずみは、ＡＳＴＭ Ｄ３９５に従って測定する。このサンプルは、総厚みが１２．７ｍｍに達するまで、３．２ｍｍ、２．０ｍｍ、および０．２５ｍｍという厚みの２５．４ｍｍの直径の丸いディスクを重ねることによって調製する。このディスクは、以下の条件下においてホットプレスで成形した１２．７ｃｍ×１２．７ｃｍ圧縮成形プラーク(plaques)から切り出す：１９０℃で３分間ゼロ圧、続いて１９０℃で２分間８６ＭＰａ、続いてプレス内部で冷水を流しながら８６ＭＰａで冷却。
【０１１８】
密度
密度測定のためのサンプルは、ＡＳＴＭ Ｄ１９２８に従って調製する。測定は、ＡＳＴＭ Ｄ７９２、方法Ｂを用いて１時間以内のサンプルプレスで行う。
【０１１９】
屈曲／割線弾性率／貯蔵弾性率
サンプルは、ＡＳＴＭ Ｄ１９２８を用いて圧縮成形する。屈曲および２パーセント割線弾性率は、ＡＳＴＭ Ｄ－７９０に従って測定する。貯蔵弾性率は、ＡＳＴＭ Ｄ５０２６－０１または等価な技術に従って測定する。

【０１２０】
光学的特性
０．４mm厚みのフィルムをホットプレス（Ｃａｒｖｅｒ　Ｍｏｄｅｌ　＃４０９５－４ＰＲ１００１Ｒ）を用いて圧縮成形する。このペレットは、ポリテトラフルオロエチレンシートの間に置いて、１９０℃で５５ｐｓｉ（３８０ＫＰａ）で３分間、続けて１．３ＭＰａで３分間、次いで２．６ＭＰａで３分間加熱する。次いで、このフィルムを、１．３ＭＰａで１分間、冷水を流しながらプレス中で冷却する。この圧縮成形フィルムを光学測定、引張挙動、回復、および応力緩和のために使用する。
【０１２１】
透明度は、ＡＳＴＭ　Ｄ１７４６で特定されたようなＢＹＫ　Ｇａｒｄｎｅｒ　Ｈａｚｅ－ｇａｒｄを用いて測定する。
【０１２２】
４５℃光沢(gloss)は、ＡＳＴＭ　Ｄ－２４５７に特定されたようなＢＹＫ　Ｇａｒｄｎｅｒ　Ｇｌｏｓｓｍｅｔｅｒ　Ｍｉｃｒｏｇｌｏｓｓ４５°を用いて測定する。
【０１２３】
内部の曇り(internal haze)は、ＡＳＴＭ　Ｄ１００３手順Ａに基づいて、ＢＹＫ　Ｇａｒｄｎｅｒ　Ｈａｚｅ－ｇａｒｄを用いて測定する。鉱油をこのフィルムの表面に塗布して、表面のスクラッチを除去する。
【０１２４】
機械的特性－引張、ヒステリシス、および引裂
一軸引張における応力－ひずみ挙動は、ＡＳＴＭ　Ｄ１７０８微小引張試験片(microtensile specimens)を用いて測定する。サンプルは、２１℃で１分当たり５００％でＩｎｓｔｒｏｎを用いて伸張する。引張強度および破断点伸度を５つの試験片の平均から報告する。
【０１２５】
１００％および３００％のヒステリシスは、Ｉｎｓｔｒｏｎ（商標）装置を用いてＡＳＴＭ　Ｄ１７０８微小引張試験片を用いて１００％および３００％ひずみまでの循環荷重(cyclic loading)から決定する。サンプルに、２１℃で３サイクル、１分当たり２６７％で荷重を負荷し、除荷する。３００％および８０％でのサイクル実験を、環境チャンバを用いて行う。８０℃実験では、サンプルは試験の前に試験温度で４５分間、平衡化させる。２１℃、３００％ひずみのサイクル実験では、第１の除荷のサイクルからの１５０％ひずみでの収縮応力を記録する。全ての実験についての回復パーセントは、荷重がベースラインに戻るひずみを用いて第１の除荷サイクルから算出する。回復パーセントは、以下に規定される：

$$回復\% = \{(\varepsilon_f - \varepsilon_s) / \varepsilon_f\} \times 100$$

ここで、ε_fは、サイクル荷重に対してとったひずみであり、ε_sは、１回目の除荷サイクルの間に荷重がベースラインに戻る場合のひずみである。
【０１２６】
応力緩和は、環境チャンバを装備したＩｎｓｔｒｏｎ（商標）装置を用いて、５０パーセントひずみおよび３７℃で１２時間、測定する。ゲージの形状は、７６mm×２５mm×０．４mmであった。環境チャンバ中で３７℃で４５分間、平衡化した後、サンプルを１分当たり３３３％で５０％ひずみまで伸張した。応力を時間の関数として１２時間記録した。１２時間後の応力緩和パーセントは、式：

$$応力緩和\% = \{(L_0 - L_{12}) / L_0\} \times 100$$

を用いて算出した。
ここで、L_0は、０時点での５０％ひずみの荷重であり、L_{12}は、１２時間後時点の５０％ひずみの荷重である。
【０１２７】
引張ノッチ付引裂実験(Tensile notched tear experiments)は、Ｉｎｓｔｒｏｎ（商標）装置を用いて０．８８ｇ／ｃｃ以下の密度を有するサンプルで行う。この形状は、７６

ｍｍ×１３ｍｍ×０．４ｍｍのゲージ部分からなり、このサンプルにはその試験片の長さの半分の位置に２ｍｍの切込みが入っている。このサンプルが壊れるまで、２１℃で１分当たり５０８ｍｍで伸張する。この引裂エネルギーは、最大荷重でのひずみまでの応力－伸長曲線下面積として算出する。少なくとも３つの試験片の平均を報告する。

【０１２８】

ＴＭＡ

熱機械的分析（Thermal Mechanical Analysis)（針入温度）は、１８０℃および１０ＭＰａ成形圧で５分間形成され、次いで急速に空冷した、３０ｍｍ直径×３．３ｍｍ厚みの圧縮成形ディスクで行う。用いた装置は、Ｐｅｒｋｉｎ－Ｅｌｍｅｒから入手可能なブランド、ＴＭＡ７である。この試験では、１．５ｍｍの半径の先端を有するプローブ（Ｐ／Ｎ　Ｎ５１９－０４１６）を、１Ｎの力でサンプルディスクの表面に適用する。その温度を２５℃から５℃／分で昇温する。プローブの針入距離は、温度の関数として測定される。プローブがサンプル中に１ｍｍ針入した時、実験が終わる。

【０１２９】

ＤＭＡ

動的機械分析(Dynamic Mechanical Analysis)（ＤＭＡ）は、１８０℃で１０ＭＰａの圧力で５分間、ホットプレス中において成形され、次いで１分当たり９０℃でこのプレス中で水冷された圧縮成形ディスクで測定する。試験は、ねじり試験のための二重カンチレバー固定具を備えたＡＲＥＳ制御ひずみレオメーター（ＴＡ装置）を用いて行う。

【０１３０】

１．５ｍｍのプラークをプレスして、３２×１２ｍｍの寸法のバーに切断する。そのサンプルを１０ｍｍ（グリップ間隔ΔＬ）ずつ離れた固定具の間において両端でクランプして、－１００℃から２００℃の逐次的温度段階（１段階当たり５℃）に供する。各々の温度でねじり弾性率Ｇ’を、１０ｒａｄ／ｓの角周波数で測定し、このひずみ振幅は、トルクが十分であること、測定値が線形領域(linear regime)のままであることを保証するために０．１パーセントから４パーセントの間で維持する。

【０１３１】

１０ｇという最初の静止力を維持して（自動引張方式）、熱膨張が生じる場合のサンプル中のゆるみを防ぐ。結果として、グリップ間隔ΔＬは、温度とともに、特に、ポリマーサンプルの融点または軟化点より上で、増大する。試験を、最大温度かまたは固定具間の間隙が６５ｍｍに達した時に終わる。

【０１３２】

メルトインデックス

メルトインデックス、すなわちI_2は、ＡＳＴＭ　Ｄ１２３８、条件１９０℃／２．１６ｋｇに従って測定する。メルトインデックス、すなわちI_{10}はまた、ＡＳＴＭ　Ｄ１２３８、条件１９０℃／１０ｋｇに従って測定する。

【０１３３】

ＡＴＲＥＦ

分析的昇温溶離分画(analytical temperature rising elution fractionation)（ＡＴＲＥＦ）分析は、その全体が参照によって本明細書に援用される、米国特許第４７９８０８１号およびＷｉｌｄｅ，Ｌ．；Ｒｙｌｅ，Ｔ．Ｒ．；Ｋｎｏｂｅｌｏｃｈ，Ｄ．Ｃ．；Ｐｅａｔ，Ｉ．Ｒ．；Ｄｅｔｅｒｍｉｎａｔｉｏｎ　ｏｆ　Ｂｒａｎｃｈｉｎｇ　Ｄｉｓｔｒｉｂｕｔｉｏｎｓ　ｉｎ　Ｐｏｌｙｅｔｈｙｌｅｎｅ　ａｎｄ　Ｅｔｈｙｌｅｎｅ　Ｃｏｐｏｌｙｍｅｒｓ、Ｊ．Ｐｏｌｙｍ．Ｓｃｉ．、２０、４４１～４５５頁（１９８２年）に記載された方法に従って行う。分析されるべき組成物をトリクロロベンゼンに溶解して、０．１℃／分の冷却速度で温度を２０℃までゆっくりと低下させることによって、不活性支持体（ステンレス鋼ショット）を含むカラム中で結晶化させる。このカラムには、赤外検出器が備えられている。次いで、１．５℃／分の速度で２０から１２０℃まで溶離溶媒（トリクロロベンゼン）の温度をゆっくりと上昇させることによってカラムから結晶化ポリマーサンプルを溶離することによって、ＡＴＲＥＦのクロマトグラム(chromatog

ram)曲線を作成する。

【０１３４】

^{13}Ｃ　ＮＭＲ分析

サンプルを、１０ｍｍＮＭＲチューブ中で０．４ｇのサンプルに対してテトラクロロエタン－ｄ^{2}／オルトジクロロベンゼンの５０／５０の混合物の約３ｇを添加することによって調製する。そのサンプルを、このチューブおよびその内容物を１５０℃に加熱することによって溶解して、均質化する。１００．５ＭＨｚの^{13}Ｃの共鳴周波数に相当する、ＪＥＯＬ　Ｅｃｌｉｐｓｅ（商標）４００ＭＨｚ分光計またはＶａｒｉａｎ　Ｕｎｉｔｙ　Ｐｌｕｓ（商標）４００ＭＨｚ分光計を用いてデータを収集する。そのデータを、６秒のパルス繰り返し時間遅延により１データファイルについて４０００の減衰シグナル(transient)を用いて得る。定量分析のための最小のシグナル対ノイズ比を達成するために、複数のデータファイルを一緒に加える。スペクトルの幅は、２５，０００Ｈｚであり、最小ファイルサイズは３２Ｋのデータポイントである。このサンプルを１０ｍｍの広域帯プローブ中で１３０℃で分析する。コモノマーの取り込みは、Ｒａｎｄａｌｌのトライアッド法（Ｒａｎｄａｌｌ，Ｊ．Ｃ．；ＪＭＳ－Ｒｅｖ．Ｍａｃｒｏｍｏｌ．Ｃｈｅｍ．Ｐｈｙｓ．、Ｃ２９、２０１～３１７頁（１９８９年）、その全てが参照によって本明細書に援用される）を用いて決定する。

【０１３５】

ＴＲＥＦによるポリマー分画(polymer fractination)

大規模なＴＲＥＦ分画は、１６０℃で４時間撹拌することによって２リットルの１，２，４－トリクロロベンゼン（ＴＣＢ）中に１５～２０ｇのポリマーを溶解することによって行う。このポリマー溶液を、３０～４０メッシュ（６００～４２５μｍ）球状の、技術的品質ガラスビーズ（Ｐｏｔｔｅｒｓ　Ｉｎｄｕｓｔｒｉｅｓ、ＨＣ３０　Ｂｏｘ２０、Ｂｒｏｗｎｗｏｏｄ、ＴＸ、７６８０１から入手可能）およびステンレス鋼、０．０２８”（０．７ｍｍ）直径のカットワイアショット（Ｐｅｌｌｅｔｓ，Ｉｎｃ．６３　Ｉｎｄｕｓｔｒｉａｌ　Ｄｒｉｖｅ、Ｎｏｒｔｈ　Ｔｏｎａｗａｎｄａ、ＮＹ、１４１２０から入手可能）の６０：４０（ｖ：ｖ）混合物を充填した３インチ×４フィート（７．６ｃｍ×１２ｃｍ）のスチールカラム上に１５ｐｓｉｇ（１００ｋＰａ）窒素によって圧入する。このカラムを、１６０℃に最初に設定した、熱制御されたオイルジャケットに浸す。このカラムを、１２５℃に弾道的に(ballistically)最初に冷却し、次いで１分当たり０．０４℃で２０℃までゆっくり冷却して、１時間保持する。温度を１分当たり０．１６７℃で上昇させながら、新鮮なＴＣＢを約６５ｍｌ／分で導入する。

【０１３６】

分取ＴＲＥＦカラムからの約２０００ｍｌ分の溶離液を、１６のステーションの加熱されたフラクションコレクター(fraction collector)に収集する。このポリマーを、約５０から１００ｍｌのポリマー溶液が残るまで、ロータリーエバポレータを用いて各々の画分中で濃縮させる。この濃縮溶液を、一晩放置させて、その後に、過剰のメタノールを添加し、濾過して、すすぎ洗いする（最終すすぎ洗いを含む約３００～５００ｍｌのメタノール）。濾過工程を、５．０μｍのポリテトラフルオロエチレンコーティング濾紙（Ｏｓｍｏｎｉｃｓ　Ｉｎｃ．から入手可能、カタログ番号Ｚ５０ＷＰ０４７５０）を用いて３位置の真空利用濾過ステーションで行う。濾過された画分を、６０℃で真空オーブン中において一晩乾燥させて、さらなる試験の前に化学天秤で秤量する。

【０１３７】

溶融強度

溶融強度（ＭＳ）は、２．１ｍｍの直径、約４５度の入口角を有する２０：１ダイと適合されたキャピラリーレオメータを用いることによって測定する。１９０℃で１０分間サンプルを平衡化した後に、このピストンを１インチ／分（２．５４ｃｍ／分）の速度で動かす。標準試験温度は１９０℃である。サンプルを、２．４ｍｍ／秒^{2}の加速度でダイの１００ｍｍ下に位置する１セットの加速ニップに一軸に延伸する。必要な張力を、ニップロールの巻取速度の関数として記録する。試験の間に到達する最大張力が、溶融強度とし

て規定される。引取共振(draw resonance)を示すポリマー溶融の場合に、引取共振の発生前の張力を溶融強度とした。溶融強度は、センチニュートン（「ｃＮ」）で記録する。

【０１３８】

触媒

「一晩」という用語を用いる場合、約１６から１８時間の時間をいい、「室温」という用語は、２０～２５℃の温度をいい、「混合アルカン」という用語は、ＥｘｘｏｎＭｏｂｉｌ Ｃｈｅｍｉｃａｌ ＣｏｍｐａｎｙからＩｓｏｐａｒ Ｅ（登録商標）という商標名で入手可能な$C_{6\sim9}$脂肪族炭化水素の商業的に得られる混合物をいう。本明細書において化合物の名称がその構造図に従わない場合は、構造図が優先するものとする。すべての金属錯体の合成およびすべてのスクリーニング実験の準備は、ドライボックス技術を用いて乾燥窒素雰囲気で行った。用いたすべての溶媒は、ＨＰＬＣ等級であり、その使用前に乾燥させた。

【０１３９】

ＭＭＡＯは、Ａｋｚｏ－Ｎｏｂｌｅ Ｃｏｒｐｏｒａｔｉｏｎから市販されている、修飾メチルアルモキサン、トリイソブチルアルミニウム修飾メチルアルモキサンをいう。

【０１４０】

触媒（Ｂ１）の調製は、以下のとおり行う。

ａ）（１－メチルエチル）（２－ヒドロキシ－３，５－ジ（ｔ－ブチル）フェニル）メチルイミンの調製

３，５－ジ－ｔ－ブチルサルチルアルデヒド（３．００ｇ）を１０ｍＬのイソプロピルアミンに添加する。この溶液は急速に鮮黄色に変る。周囲温度での３時間の撹拌後、揮発性物質を真空下(under vacuum)で除去して、鮮黄色の結晶性固体を得る（９７パーセント収率）。

ｂ）１，２－ビス－（３，５－ジ－ｔ－ブチルフェニレン）（１－（Ｎ－（１－メチルエチル）イミノ）メチル）（２－オキソイル）ジルコニウムジベンジルの調製

（１－メチルエチル）（２－ヒドロキシ－３，５－ジ（ｔ－ブチル）フェニル）イミン（６０５ｍｇ、２．２ミリモル）を含有する５ｍＬのトルエンの溶液を、５０ｍＬのトルエン中に$Zr(CH_2Ph)_4$（５００ｍｇ、１．１ミリモル）を含有する溶液にゆっくり添加する。得られた濃黄色の溶液を３０分間撹拌する。溶媒を減圧下で除去して、所望の生成物を茶褐色固体として得る。

【０１４１】

触媒（Ｂ２）の調製は、以下のとおり行う。

ａ）（１－（２－メチルシクロヘキシル）エチル）（２－オキソイル－３，５－ジ（ｔ－ブチル）フェニル）イミンの調製

２－メチルシクロヘキシルアミン（８．４４ｍＬ、６４．０ミルモル）をメタノール（９０ｍＬ）に溶解して、ジ－ｔ－ブチルサリクアルデヒド（１０．００ｇ、４２．６７ミルモル）を添加する。この反応混合物を３時間撹拌し、次いで－２５℃で１２時間で冷却する。得られた黄色固体沈殿物を濾過によって収集し、冷メタノール（２×１５ｍＬ）で洗浄し、次いで減圧下で乾燥させる。収量は、１１．１７ｇの黄色固体である。^{1}Ｈ ＮＭＲは、異性体の混合物として所望の生成物と一致する。

ｂ）ビス－（１－（２－メチルシクロヘキシル）エチル）（２－オキソイル－３，５－ジ（ｔ－ブチル）フェニル）イミノ）ジルコニウムジベンジルの調製

（１－（２－メチルシクロヘキシル）エチル）（２－オキソイル－３，５－ジ（ｔ－ブチル）フェニル）イミン（７．６３ｇ、２３．２ミルモル）を含有する２００ｍＬのトルエンの溶液を、６００ｍＬのトルエンに含有される$Zr(CH_2Ph)_4$（５．２８ｇ、１１．６ミリモル）の溶液にゆっくり添加する。得られた濃黄色の溶液を２５℃で１時間撹拌する。その溶液を６８０ｍＬのトルエンでさらに希釈して、０．００７８３Ｍの濃度を有する溶液を得る。

【０１４２】

共触媒１

実質的に米国特許第５９１９９８８３号、実施例２に開示されるように、長鎖トリアルキルアミン（Ａｒｍｅｅｎ（商標）Ｍ２ＨＴ、Ａｋｚｏ－Ｎｏｂｅｌ，Ｉｎｃ．から入手可能）、ＨＣｌおよびＬｉ［Ｂ（C_6F_5）$_4$］の反応によって調製される、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボラート（本明細書において以降では、ホウ酸アルメニウム(armeenium borate)）のメチルジ（C_{14}～$_{18}$アルキル）アンモニウム塩の混合物。

【０１４３】

共触媒２

米国特許第６３９５６７１号、実施例１６に従って調製された、ビス（トリス（ペンタフルオロフェニル）－アルマネ）－２－ウンデシルイミダゾリドの混合C_{14}～$_{18}$アルキルジメチルアンモニウム塩。

【０１４４】

可逆的移動剤

用いられる可逆的移動剤としては、ジエチル亜鉛（ＤＥＺ、ＳＡ１）、ジ（ｉ－ブチル）亜鉛（ＳＡ２）、ジ（ｎ－ヘキシル）亜鉛（ＳＡ３）、トリエチルアルミニウム（ＴＥＡ、ＳＡ４）、トリオクチルアルミニウム（ＳＡ５）、トリエチルガリウム（ＳＡ６）、ｉ－ブチルアルミニウムビス（ジメチル（ｔ－ブチル）シロキサン）（ＳＡ７）、ｉ－ブチルアルミニウムビス（ジ（トリメチルシリル）アミド）（ＳＡ８）、ｎ－オクチルアルミニウムジ（ピリジン－２－メトキシド）（ＳＡ９）、ビス（ｎ－オクタデシル）ｉ－ブチルアルミニウム（ＳＡ１０）、ｉ－ブチルアルミニウムビス（ジ（ｎ－ペンチル）アミド）（ＳＡ１１）、ｎ－オクチルアルミニウムビス（２，６－ジ－ｔ－ブチルフェノキシド）（ＳＡ１２）、ｎ－オクチルアルミニウムジ（エチル（１－ナフチル）アミド）（ＳＡ１３）、エチルアルミニウムビス（ｔ－ブチルジメチルシロキシド）（ＳＡ１４）、エチルアルミニウムジ（ビス（トリメチルシリル）アミド）（ＳＡ１５）、エチルアルミニウムビス（２，３，６，７－ジベンゾ－１－アザシクロヘプタンアミド）（ＳＡ１６）、ｎ－オクチルアルミニウムビス（２，３，６，７－ジベンゾ－１－アザシクロヘプタンアミド）（ＳＡ１７）、ｎ－オクチルアルミニウムビス（ジメチル（ｔ－ブチル）シロキシド（ＳＡ１８）、エチル亜鉛（２，６－ジフェニルフェノキシド）（ＳＡ１９）、およびエチル亜鉛（ｔ－ブトキシド）（ＳＡ２０）が挙げられる。

【０１４５】

実施例１～４、比較例Ａ～Ｃ

一般的なハイスループット並列重合条件

重合を、Ｓｙｍｙｘ　ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｉｅｓ，Ｉｎｃ．から入手可能なハイスループットの並列式重合反応装置（ＰＰＲ）を用いて行い、米国特許第６２４８５４０号、同６０３０９１７号、同６３６２３０９号、同６３０６６５８号、および同６３１６６６３号に実質的に従って操作する。エチレン共重合を、用いた総触媒に基づいて共触媒１の１．２当量（ＭＭＡＯが存在する場合、１．１当量）を用いて、必要時にエチレンを用いて１３０℃かつ２００ｐｓｉ（１．４ＭＰａ）で行う。一連の重合を、予め秤量したガラスチューブが取り付けられている４８個の個々の反応装置セルを６×８配列で備えている並列式耐圧反応装置（ＰＰＲ）で行う。各々の反応装置セル中の作業容積は６０００μＬである。各々のセルは、個々の撹拌パドルによって撹拌されながら、温度および圧力が制御される。モノマーのガスおよびクエンチガスをＰＰＲユニットの中に直接配管して、自動バルブで制御する。液体試薬をシリンジによって各々の反応装置セルにロボット制御によって添加し、そのリザーバー溶媒(reservoir solvent)は混合アルカンである。添加の順序は、混合アルカン溶媒（４ｍｌ）、エチレン、１－オクテンコモノマー（１ｍｌ）、共触媒１または共触媒１／ＭＭＡＯ混合物、可逆的移動剤、および触媒または触媒混合物である。共触媒１およびＭＭＡＯの混合物または２つの触媒の混合物を用いる場合、それらの反応試薬を、反応装置への添加の直前に小さいバイアル中で事前に混合する。実験で反応試薬が省略される場合、その他は上記の順序の添加が維持される。所定のエチレン消費に到達するまで、重合を約１～２分間行う。ＣＯでのクエンチング後、その反応装置を冷却して、ガラスチューブを取り外す。そのチューブを遠心分離／真空乾燥ユニットに移し

、６０℃で１２時間乾燥する。乾燥されたポリマーを含むチューブを秤量し、その重量および風袋重量間の差でポリマーの正味の収量が得られる。結果は表１に含まれる。表１および本出願の他の箇所で、比較化合物は、星印（＊）によって示される。

【０１４６】

実施例１～４は、極めて狭いＭＷＤの形成によって証明される、本発明による線状ブロックコポリマー、特にＤＥＺが存在する場合は単頂性のコポリマー、ＤＥＺの非存在下における二峰性(bimodal)の広い分子量分布の生成物（個々に生成されたポリマーの混合物）の合成を実証する。触媒（Ａ１）が触媒（Ｂ１）よりオクテンを多く組み込むことが公知であるという事実に起因して、本発明の得られたコポリマーの種々のブロックまたはセグメントは、分枝または密度に基づいて識別可能である。

【０１４７】

【表１】

表　1

実施例	触媒(A1) (μmol)	触媒(B1) (μmol)	共触媒 (μmol)	MMAO (μmol)	可逆的移動剤 (μmol)	収量(g)	Mn	Mw/Mn	ヘキシル[1]
A*	0.06	–	0.066	0.3	–	0.1363	300502	3.32	–
B*	–	0.1	0.110	0.5	–	0.1581	36957	1.22	2.5
C*	0.06	0.1	0.176	0.8	–	0.2038	45526	5.30[2]	5.5
1	0.06	0.1	0.192	–	DEZ (8.0)	0.1974	28715	1.19	4.8
2	0.06	0.1	0.192	–	DEZ (80.0)	0.1468	2161	1.12	14.4
3	0.06	0.1	0.192	–	TEA (8.0)	0.208	22675	1.71	4.6
4	0.06	0.1	0.192	–	TEA (80.0)	0.1879	3338	1.54	9.4

[1] 1000炭素あたりの、C_6またはより高い鎖の含量
[2] 二峰性分子量分布

【０１４８】

本発明に従って生成されたポリマーは、可逆的移動剤の非存在下で調製したポリマーよりも比較的狭い多分散性（Ｍｗ／Ｍｎ）および比較的大きいブロック－コポリマー含量（

三量体、四量体またはそれ以上）を有することが示され得る。

【０１４９】

表１のポリマーのさらなる特徴付けデータは、図を参照することによって決定する。さらに詳細には、ＤＳＣおよびＡＴＲＥＦの結果によって、以下が示される：

【０１５０】

実施例１のポリマーのＤＳＣ曲線は、１５８．１Ｊ／ｇの融解熱で、１１５．７℃の融点（Ｔｍ）を示す。対応するＣＲＹＳＴＡＦ曲線は、３４．５℃で最高のピークを示し、５２．９パーセントのピーク面積である。ＤＳＣ　ＴｍとＴｃｒｙｓｔａｆとの間の差は８１．２℃である。

【０１５１】

実施例２のポリマーのＤＳＣ曲線は、２１４．０Ｊ／ｇの融解熱で、１０９．７℃の融点（Ｔｍ）を有するピークを示す。対応するＣＲＹＳＴＡＦ曲線は、４６．２℃で最高のピークを示し、５７．０パーセントのピーク面積である。ＤＳＣ　ＴｍとＴｃｒｙｓｔａｆとの間の差は６３．５℃である。

【０１５２】

実施例３のポリマーのＤＳＣ曲線は、１６０．１Ｊ／ｇの融解熱で、１２０．７℃の融点（Ｔｍ）を有するピークを示す。対応するＣＲＹＳＴＡＦ曲線は、６６．１℃で最高のピークを示し、７１．８パーセントのピーク面積である。ＤＳＣ ＴｍとＴｃｒｙｓｔａｆとの間の差は５４．６℃である。

【０１５３】

実施例４のポリマーのＤＳＣ曲線は、１７０．７Ｊ／ｇの融解熱で、１０４．５℃の融点（Ｔｍ）を有するピークを示す。対応するＣＲＹＳＴＡＦ曲線は、３０℃で最高のピークを示し、１８．２パーセントのピーク面積である。ＤＳＣ　ＴｍとＴｃｒｙｓｔａｆとの間の差は７４．５℃である。

【０１５４】

比較例ＡのＤＳＣ曲線は、８６．７Ｊ／ｇの融解熱で、９０．０℃の融点（Ｔｍ）を示す。対応するＣＲＹＳＴＡＦ曲線は、４８．５℃で最高のピークを示し、２９．４パーセントのピーク面積である。これらの値の両方とも、密度が低い樹脂と一致する。ＤＳＣ ＴｍとＴｃｒｙｓｔａｆとの間の差は４１．８℃である。

【０１５５】

比較例ＢのＤＳＣ曲線は、２３７．０Ｊ／ｇの融解熱で、１２９．８℃の融点（Ｔｍ）を示す。対応するＣＲＹＳＴＡＦ曲線は、８２．４℃で最高のピークを示し、８３．７パーセントのピーク面積である。これらの値の両方とも、密度が高い樹脂と一致する。ＤＳＣ　ＴｍとＴｃｒｙｓｔａｆとの間の差は４７．４℃である。

【０１５６】

比較例ＣのＤＳＣ曲線は、１４３．０Ｊ／ｇの融解熱で、１２５．３℃の融点（Ｔｍ）を示す。対応するＣＲＹＳＴＡＦ曲線は、３４．７パーセントのピーク面積で８１．８℃で最高のピークを、５２．４℃でより低い結晶ピークを示す。この２つのピークの間の分離は、高結晶性および低結晶性のポリマーの存在と一致する。ＤＳＣ　ＴｍとＴｃｒｙｓｔａｆとの間の差は４３．５℃である。

【０１５７】

実施例５～１９、比較例Ｄ～Ｆ、連続的溶液重合、触媒Ａ１／Ｂ２＋ＤＥＺ

連続的溶液重合は、内部スターラーを装備したコンピュータ制御のオートクレーブ反応装置で行う。精製された混合アルカン溶媒（ＥｘｘｏｎＭｏｂｉｌ　Ｃｈｅｍｉｃａｌ Ｃｏｍｐａｎｙから入手可能なＩｓｏｐａｒ（商標）Ｅ）、エチレン２．７０ｌｂｓ／時間（１．２２ｋｇ／時間）、１－オクテンおよび水素（用いる場合）を、温度制御のためのジャケットおよび内部熱電対を装備した３．８Ｌの反応装置に供給する。この反応装置へ供給された溶媒は、マスフローコントローラによって測定する。変速ダイヤフラムポンプが、溶媒流量および反応装置への圧力を制御する。ポンプの排出の際に、側流をとって触媒および共触媒１の注入ラインならびに反応装置撹拌機のためのフラッシュフローを与

える(a side stream is taken to provide flush flows for the catalyst and catalyst 1 injection lines and the reactor agitator)。これらのフローは、Ｍｉｃｒｏ－Ｍｏｔｉｏｎマスフローメーターによって測定して、制御バルブまたはニードルバルブの手動調節によって制御する。残存する溶媒を、１－オクテン、エチレン、および水素（用いる場合）と合わせて、反応装置に供給する。マスフローコントローラを用いて、必要に応じて水素を反応装置に供給する。溶媒／モノマー溶液の温度は、反応装置に入れる前に熱交換器の使用によって制御する。この流れを、反応装置の底部に入れる。触媒成分溶液をポンプおよびマスフローメーターを用いて測定して、触媒フラッシュ溶媒と合わせて、反応装置の底部に導入する。その反応装置を、激しく撹拌しながら５００ｐｓｉｇ（３．４５ＭＰａ）で液体を満たして反応させる。生成物を反応装置の頂部で出口ラインから取り出す。反応装置からのすべての出口ラインは、蒸気トレースおよび絶縁が施されている。重合は、任意の安定剤または他の添加剤とともに出口ラインに少量の水を添加すること、および静的ミキサーを介してこの混合物を通過させることによって停止させる。次いで、この生成物の流れを、揮発分除去(devolatilization)の前に熱交換器を通過させることによって加熱する。このポリマー生成物は、揮発分除去押出機および水冷ペレタイザーを用いる押出によって回収する。プロセスの詳細および結果は、表２に含まれる。選択されたポリマーの特性を表３に提供する。

【０１５８】

表２　例示的なポリマーの調製のためのプロセスの詳細

実施例	C_8H_{16} Kg/時間	溶媒 Kg/時間	H_2 sccm[1]	T ℃	触媒 Al[2] ppm	触媒 A1 流量 kg/時間	触媒 B2[3] ppm	B2 流量 Kg/時間	DEZ 濃度 %	DEZ 流量 Kg/時間	共触媒 濃度 ppm	共触媒 流量 Kg/時間	$[C_2H_4]/[DEZ]$[4]	ポリマー 速度[5] kg/時間	変換 %[6]	固体 %	効率[7]
D*	1.63	12.7	29.90	120	142.2	0.14	–	—	0.19	0.32	820	0.17	536	1.81	88.8	11.2	95.2
E*	“	9.5	5.00	“	—	—	109	0.10	0.19	“	1743	0.40	485	1.47	89.9	11.3	126.8
F*	“	11.3	251.6	“	71.7	0.06	30.8	0.06	—	—	“	0.11	–	1.55	88.5	10.3	257.7
5	“	“	–	“	“	0.14	30.8	0.13	0.17	0.43	“	0.26	419	1.64	89.6	11.1	118.3
6	“	“	4.92	“	“	0.10	30.4	0.08	0.17	0.32	“	0.18	570	1.65	89.3	11.1	172.7
7	“	“	21.70	“	“	0.07	30.8	0.06	0.17	0.25	“	0.13	718	1.60	89.2	10.6	244.1
8	“	“	36.90	“	“	0.06	“	“	“	0.10	“	0.12	1778	1.62	90.0	10.8	261.1
9	“	“	78.43	“	“	“	“	“	“	0.04	“	“	4596	1.63	90.2	10.8	267.9
10	“	“	0.00	123	71.1	0.12	30.3	0.14	0.34	0.19	1743	0.08	415	1.67	90.31	11.1	131.1
11	“	“	“	120	71.1	0.16	“	0.17	0.80	0.15	1743	0.10	249	1.68	89.56	11.1	100.6
12	“	“	“	121	71.1	0.15	“	0.07	“	0.09	1743	0.07	396	1.70	90.02	11.3	137.0
13	“	“	“	122	71.1	0.12	“	0.06	“	0.05	1743	0.05	653	1.69	89.64	11.2	161.9
14	“	“	“	120	71.1	0.05	“	0.29	“	0.10	1743	0.10	395	1.41	89.42	9.3	114.1
15	2.45	“	“	“	71.1	0.14	“	0.17	“	0.14	1743	0.09	282	1.80	89.33	11.3	121.3
16	“	“	“	122	71.1	0.10	“	0.13	“	0.07	1743	0.07	485	1.78	90.11	11.2	159.7
17	“	“	“	121	71.1	0.10	“	0.14	“	0.08	1743	“	506	1.75	89.08	11.0	155.6
18	0.69	“	“	121	71.1	“	“	0.22	“	0.11	1743	0.10	531	1.25	89.93	8.8	90.2
19	0.32	“	“	122	71.1	0.06	“	“	“	0.09	1743	0.08	367	1.16	90.74	8.4	106.0

＊　比較であり、本発明の例ではない

1　標準 cm^3/分

2　[N-(2,6-ジ(1-メチルエチル)フェニル)アミド](2-イソプロピルフェニル)(α-ナフタレン-2-ジイル(6-ピリジン-2-ジイル)メタン)]ハフニウム・ジメチル

3　ビス-(1-(2-メチルシクロヘキシル)エチル)(2-オキソイル-3,5-ジ(t-ブチル)フェニル)イミノ)ジルコニウム・ジベンジル

4　反応装置中のモル比

5　ポリマー生成速度

6　反応装置中のエチレン変換パーセント

7　効率、Mのgあたりのポリマーのkgであって、ここでM(g)=Hf(g)+Zr(g)である。(efficiency, kg polymer/g M where g M = g Hf + g Zr)

JP 5782009 B2 2015.9.24

【表３】

【０１６０】

表３　例示的なポリマーの特性

実施例	密度 (g/cm^3)	I_2	I_{10}	I_{10}/I_2	Mw (g/mol)	Mn (g/mol)	Mw/Mn	融解熱 (J/g)	Tm (℃)	Tc (℃)	$T_{CRYSTAF}$ (℃)	Tm−$T_{CRYSTAF}$ (℃)	CRYSTAF ピーク面積 (パーセント)
D*	0.8627	1.5	10.0	6.5	110,000	55,800	2.0	32	37	45	30	7	99
E*	0.9378	7.0	39.0	5.6	65,000	33,300	2.0	183	124	113	79	45	95
F*	0.8895	0.9	12.5	13.4	137,300	9,980	13.8	90	125	111	78	47	20
5	0.8786	1.5	9.8	6.7	104,600	53,200	2.0	55	120	101	48	72	60
6	0.8785	1.1	7.5	6.5	109600	53300	2.1	55	115	94	44	71	63
7	0.8825	1.0	7.2	7.1	118,500	53,100	2.2	69	121	103	49	72	29
8	0.8828	0.9	6.8	7.7	129,000	40,100	3.2	68	124	106	80	43	13
9	0.8836	1.1	9.7	9.1	129600	28700	4.5	74	125	109	81	44	16
10	0.8784	1.2	7.5	6.5	113,100	58,200	1.9	54	116	92	41	75	52
11	0.8818	9.1	59.2	6.5	66,200	36,500	1.8	63	114	93	40	74	25
12	0.8700	2.1	13.2	6.4	101,500	55,100	1.8	40	113	80	30	83	91
13	0.8718	0.7	4.4	6.5	132,100	63,600	2.1	42	114	80	30	81	8
14	0.9116	2.6	15.6	6.0	81,900	43,600	1.9	123	121	106	73	48	92
15	0.8719	6.0	41.6	6.9	79,900	40,100	2.0	33	114	91	32	82	10
16	0.8758	0.5	3.4	7.1	148,500	74,900	2.0	43	117	96	48	69	65
17	0.8757	1.7	11.3	6.8	107,500	54,000	2.0	43	116	96	43	73	57
18	0.9192	4.1	24.9	6.1	72,000	37,900	1.9	136	120	106	70	50	94
19	0.9344	3.4	20.3	6.0	76,800	39,400	1.9	169	125	112	80	45	88

得られたポリマーは、前の実施例と同様にＤＳＣおよびＡＴＲＥＦによって試験する。結果は以下のとおりである：

【０１６１】

実施例５のポリマーのＤＳＣ曲線は、６０．０Ｊ／ｇの融解熱で、１１９．６℃の融点（Ｔｍ）を有するピークを示す。対応するＣＲＹＳＴＡＦ曲線は、４７．６℃で最高のピークを示し、５９．５パーセントのピーク面積である。ＤＳＣ　ＴｍとＴｃｒｙｓｔａｆとの間のΔは７２．０℃である。

【０１６２】

実施例６のポリマーのＤＳＣ曲線は、６０．４Ｊ／ｇの融解熱で、１１５．２℃の融点（Ｔｍ）を有するピークを示す。対応するＣＲＹＳＴＡＦ曲線は、４４．２℃で最高のピークを示し、６２．７パーセントのピーク面積である。ＤＳＣ　ＴｍとＴｃｒｙｓｔａｆとの間のΔは７１．０℃である。

【０１６３】

実施例７のポリマーのＤＳＣ曲線は、６９．１Ｊ／ｇの融解熱で、１２１．３℃の融点を有するピークを示す。対応するＣＲＹＳＴＡＦ曲線は、４９．２℃で最高のピークを示し、２９．４パーセントのピーク面積である。ＤＳＣ　ＴｍとＴｃｒｙｓｔａｆとの間のΔは７２．１℃である。

【０１６４】

実施例８のポリマーのＤＳＣ曲線は、６７．９Ｊ／ｇの融解熱で、１２３．５℃の融点（Ｔｍ）を有するピークを示す。対応するＣＲＹＳＴＡＦ曲線は、８０．１℃で最高のピークを示し、１２．７パーセントのピーク面積である。ＤＳＣ　ＴｍとＴｃｒｙｓｔａｆとの間のΔは４３．４℃である。

【０１６５】

実施例９のポリマーのＤＳＣ曲線は、７３．５Ｊ／ｇの融解熱で、１２４．６℃の融点（Ｔｍ）を有するピークを示す。対応するＣＲＹＳＴＡＦ曲線は、８０．８℃で最高のピークを示し、１６．０パーセントのピーク面積である。ＤＳＣ　ＴｍとＴｃｒｙｓｔａｆとの間のΔは４３．８℃である。

【０１６６】

実施例１０のポリマーのＤＳＣ曲線は、６０．７Ｊ／ｇの融解熱で、１１５．６℃の融点（Ｔｍ）を有するピークを示す。対応するＣＲＹＳＴＡＦ曲線は、４０．９℃で最高のピークを示し、５２．４パーセントのピーク面積である。ＤＳＣ　ＴｍとＴｃｒｙｓｔａｆとの間のΔは７４．７℃である。

【０１６７】

実施例１１のポリマーのＤＳＣ曲線は、７０．４Ｊ／ｇの融解熱で、１１３．６℃の融点（Ｔｍ）を有するピークを示す。対応するＣＲＹＳＴＡＦ曲線は、３９．６℃で最高のピークを示し、２５．２パーセントのピーク面積である。ＤＳＣ　ＴｍとＴｃｒｙｓｔａｆとの間のΔは７４．１℃である。

【０１６８】

実施例１２のポリマーのＤＳＣ曲線は、４８．９Ｊ／ｇの融解熱で、１１３．２℃の融点（Ｔｍ）を有するピークを示す。対応するＣＲＹＳＴＡＦ曲線は、３０℃以上のピークを示さない。（従って、さらなる計算の目的のためのＴｃｒｙｓｔａｆは、３０℃に設定する）。ＤＳＣ　ＴｍとＴｃｒｙｓｔａｆとの間のΔは８３．２℃である。

【０１６９】

実施例１３のポリマーのＤＳＣ曲線は、４９．４Ｊ／ｇの融解熱で、１１４．４℃の融点（Ｔｍ）を有するピークを示す。対応するＣＲＹＳＴＡＦ曲線は、３３．８℃で最高のピークを示し、７．７パーセントのピーク面積である。ＤＳＣ　ＴｍとＴｃｒｙｓｔａｆとの間のΔは８４．４℃である。

【０１７０】

実施例１４のポリマーのＤＳＣ曲線は、１２７．９Ｊ／ｇの融解熱で、１２０．８℃の融点（Ｔｍ）を有するピークを示す。対応するＣＲＹＳＴＡＦ曲線は、７２．９℃で最高

のピークを示し、９２．２パーセントのピーク面積である。ＤＳＣ　ＴｍとＴｃｒｙｓｔａｆとの間のΔは４７．９℃である。

【０１７１】

実施例１５のポリマーのＤＳＣ曲線は、３６．２Ｊ／ｇの融解熱で、１１４．３℃の融点（Ｔｍ）を有するピークを示す。対応するＣＲＹＳＴＡＦ曲線は、３２．３℃で最高のピークを示し、９．８パーセントのピーク面積である。ＤＳＣ　ＴｍとＴｃｒｙｓｔａｆとの間のΔは８２．０℃である。

【０１７２】

実施例１６のポリマーのＤＳＣ曲線は、４４．９Ｊ／ｇの融解熱で、１１６．６℃の融点（Ｔｍ）を有するピークを示す。対応するＣＲＹＳＴＡＦ曲線は、４８．０℃で最高のピークを示し、６５．０パーセントのピーク面積である。ＤＳＣ　ＴｍとＴｃｒｙｓｔａｆとの間のΔは６８．６℃である。

【０１７３】

実施例１７のポリマーのＤＳＣ曲線は、４７．０Ｊ／ｇの融解熱で、１１６．０℃の融点（Ｔｍ）を有するピークを示す。対応するＣＲＹＳＴＡＦ曲線は、４３．１℃で最高のピークを示し、５６．８パーセントのピーク面積である。ＤＳＣ　ＴｍとＴｃｒｙｓｔａｆとの間のΔは７２．９℃である。

【０１７４】

実施例１８のポリマーのＤＳＣ曲線は、１４１．８Ｊ／ｇの融解熱で、１２０．５℃の融点（Ｔｍ）を有するピークを示す。対応するＣＲＹＳＴＡＦ曲線は、７０．０℃で最高のピークを示し、９４．０パーセントのピーク面積である。ＤＳＣ　ＴｍとＴｃｒｙｓｔａｆとの間のΔは５０．５℃である。

【０１７５】

実施例１９のポリマーのＤＳＣ曲線は、１７４．８Ｊ／ｇの融解熱で、１２４．８℃の融点（Ｔｍ）を有するピークを示す。対応するＣＲＹＳＴＡＦ曲線は、７９．９℃で最高ピークを示し、８７．９パーセントのピーク面積である。ＤＳＣ　ＴｍとＴｃｒｙｓｔａｆとの間のΔは４５．０℃である。

【０１７６】

比較例ＤのポリマーのＤＳＣ曲線は、３１．６Ｊ／ｇの融解熱で、３７．３℃の融点（Ｔｍ）を有するピークを示す。対応するＣＲＹＳＴＡＦ曲線は、３０℃以上でピークを示さない。これらの値の両方とも、密度が低い樹脂と一致する。ＤＳＣ　ＴｍとＴｃｒｙｓｔａｆとの間のΔは７．３℃である。

【０１７７】

比較例ＥのポリマーのＤＳＣ曲線は、１７９．３Ｊ／ｇの融解熱で、１２４．０℃の融点（Ｔｍ）を有するピークを示す。対応するＣＲＹＳＴＡＦ曲線は、７９．３℃で最高のピークを示し、９４．６パーセントのピーク面積である。これらの値の両方とも、密度が高い樹脂と一致する。ＤＳＣ　ＴｍとＴｃｒｙｓｔａｆとの間のΔは４４．６℃である。

【０１７８】

比較例ＦのポリマーのＤＳＣ曲線は、９０．４Ｊ／ｇの融解熱で、１２４．８℃の融点（Ｔｍ）を有するピークを示す。対応するＣＲＹＳＴＡＦ曲線は、７７．６℃で最高ピークを示し、１９．５パーセントのピーク面積である。２つのピークの間の隔たりは、高結晶性ポリマーおよび低結晶性ポリマーの両方の存在と一致する。ＤＳＣ　ＴｍとＴｃｒｙｓｔａｆとの間のΔは４７．２℃である。

【０１７９】

物理的特性試験

ポリマーサンプルは、物理的特性、例えば、ＴＭＡ温度試験によって証明されるような高温耐性の特性、ペレットブロッキング強度、高温回復、高温圧縮永久ひずみ、および貯蔵弾性率比、Ｇ’（２５℃）／Ｇ’（１００℃）について評価する。いくつかの市販のポリマーが、本試験に含まれる：比較例Ｇ*は、実質的に線状のエチレン／１－オクテンコポリマー（ＡＦＦＩＮＩＴＹ（登録商標）、Ｔｈｅ　Ｄｏｗ　Ｃｈｅｍｉｃａｌ　Ｃｏｍ

ｐａｎｙから入手可能）であり、比較例Ｈ*は、弾性の実質的に線状のエチレン／１－オクテンコポリマー（ＡＦＦＩＮＩＴＹ（登録商標）ＥＧ８１００、Ｔｈｅ　Ｄｏｗ　Ｃｈｅｍｉｃａｌ　Ｃｏｍｐａｎｙから入手可能）であり、比較例Ｉは、実質的に線状のエチレン／１－オクテンコポリマー（ＡＦＦＩＮＩＴＹ（登録商標）ＰＬ１８４０、Ｔｈｅ　Ｄｏｗ　Ｃｈｅｍｉｃａｌ　Ｃｏｍｐａｎｙから入手可能）であり、比較例Ｊは、水素化スチレン／ブタジエン／スチレントリブロックコポリマー（ＫＲＡＴＯＮ（商標）Ｇ１６５２、ＫＲＡＴＯＮ　Ｐｏｌｙｍｅｒｓから入手可能）であり、比較例Ｋは、熱可塑性加硫物（ＴＰＶ、架橋されたエラストマーをその中に分散して含むポリオレフィンブレンド）である。結果を表４に示す。

【０１８０】

【表４】

表４　高温度機械的特性

実施例	TMA-1mm針入(℃)	ペレットブロッキング強度 lb/ft²(kPa)	G'(25℃)/G'(100℃)	300%ひずみ回復(80℃)(パーセント)	圧縮永久ひずみ(70℃)(パーセント)
D*	51	-	9	不合格	-
E*	130	-	18	-	-
F*	70	141 (6.8)	9	不合格	100
5	104	0 (0)	6	81	49
6	110	-	5	-	52
7	113	-	4	84	43
8	111	-	4	不合格	41
9	97	-	4	-	66
10	108	-	5	81	55
11	100	-	8	-	68
12	88	-	8	-	79
13	95	-	6	84	71
14	125	-	7	-	-
15	96	-	5	-	58
16	113	-	4	-	42
17	108	0 (0)	4	82	47
18	125	-	10	-	-
19	133	-	9	-	-
G*	75	463 (22.2)	89	不合格	100
H*	70	213 (10.2)	29	不合格	100
I*	111	-	11	-	-
J*	107	-	5	不合格	100
K*	152	-	3	-	40

【０１８１】

表４では、比較例Ｆ（触媒Ａ１およびＢ１を用いて同時の重合から生じる２つのポリマーの物理的な混合物である）は、約７０℃という１ｍｍ針入温度を有し、実施例５～９は、１００℃以上の１ｍｍ針入温度を有する。さらに、実施例１０～１９はすべてが、８５℃を超える１ｍｍ針入温度を有し、殆どが、９０℃を超えるかまたはさらに１００℃を超える１ｍｍのＴＭＡ温度を有する。これによって、新規なポリマーは、物理的な混合物に比較して、より高い温度でより良好な寸法安定性を有することが示される。比較例Ｊ（市販のＳＥＢＳ）は、約１０７℃という良好な１ｍｍのＴＭＡ温度を有するが、約１００パーセントという極めて乏しい（高温７０℃）圧縮永久ひずみを有し、また高温（８０℃）

３００パーセントひずみ回復の間に回復できなかった（サンプルが壊れた）。したがって、例示されたポリマーは、いくつかの市販の、高性能の熱可塑性エラストマーにおいてでさえ得ることができない特性の固有の組み合わせを有する。

【０１８２】

同様に、表４は、本発明のポリマーについて、６以下という低い（良好な）貯蔵弾性率比Ｇ’（２５℃）／Ｇ’（１００℃）を示すが、物理的混合物（比較例Ｆ）は、９という貯蔵弾性率比を有し、同様の密度のランダムなエチレン／オクテンコポリマー（比較例Ｇ）は、１桁大きい貯蔵弾性率比（８９）を有する。ポリマーの貯蔵弾性率比はできるだけ１に近いことが望ましい。このようなポリマーは、比較的温度によって影響されないし、このようなポリマーから作製される二次加工品は、広範な温度範囲にわたって有用に使用され得る。低い貯蔵弾性率比および温度独立性のこの特徴は、弾性用途において、例えば、感圧接着剤配合物において、特に有用である。

【０１８３】

表４のデータによってまた、本発明のポリマーが改善されたペレットブロッキング強度を保有することが実証される。詳細には、実施例５は、０ＭＰａのペレットブロッキング強度を有し、このことは、このポリマーがかなりのブロッキングを示す比較例Ｆおよび比較例Ｇに比較して、試験された条件下で自由流動することを意味する。ブロッキング強度は重要である。なぜなら、大きいブロッキング強度を有するポリマーの貨物輸送は、貯蔵または出荷の際に製品同士のくっつきまたは粘着を生じ、取り扱いの特性が劣ることがあるからである。

【０１８４】

本発明のポリマーの高温（７０℃）圧縮永久ひずみは一般に良好であって、このことは一般に約８０パーセント未満、好ましくは約７０パーセント未満および特に約６０パーセント未満を意味する。対照的に、比較例Ｆ、Ｇ、ＨおよびＪはすべてが、１００パーセントという７０℃圧縮永久ひずみを有する（最大可能値、回復がないことを示す）。ガスケット、窓枠、ｏ－リングなどの用途は、良好な高温圧縮永久ひずみ（低い数値）が、特に必要である。

【０１８５】

表５　環境温度(ambient temperature)機械特性

実施例	屈曲弾性率 (Mpa)	引張弾性率 (MPa)	引張強度 (MPa)[1]	破断点伸度[1] (%)	引張強度 (MPa)	破断点伸度 (%)	磨耗：容積減少 (mm^3)	張力ノッチ引裂強度 (mJ)	100%ひずみ回復 21℃ (パーセント)	300%ひずみ回復 21℃ (パーセント)	150%ひずみでの収縮応力 (kPa)	圧縮永久ひずみ 21℃ (パーセント)	50%ひずみでの応力緩和[2]
D*	12	5	–	–	10	1074	–	–	91	83	760	–	–
E*	895	589		–	31	1029	–	–	–	–	–	–	–
F*	57	46	–	–	12	824	93	339	78	65	400	42	–
5	30	24	14	951	16	1116	48	–	87	74	790	14	33
6	33	29	–	–	14	938	–	–	–	75	861	13	–
7	44	37	15	846	14	854	39	–	82	73	810	20	–
8	41	35	13	785	14	810	45	461	82	74	760	22	–
9	43	38	–	–	12	823	–	–	–	–	–	25	–
10	23	23	–	–	14	902	–	–	86	75	860	12	–
11	30	26	–	–	16	1090	–	976	89	66	510	14	30
12	20	17	12	961	13	931	–	1247	91	75	700	17	–
13	16	14	–	–	13	814	–	691	91	–	–	21	–
14	212	160	–	–	29	857	–	–	–	–	–	–	–
15	18	14	12	1127	10	1573	–	2074	89	83	770	14	–
16	23	20	–	–	12	968	–	–	88	83	1040	13	–
17	20	18	–	–	13	1252	–	1274	13	83	920	4	–
18	323	239	–	–	30	808	–	–	–	–	–	–	–
19	706	483	–	–	36	871	–	–	–	–	–	–	–
G*	15	15	–	–	17	1000	–	746	86	53	110	27	50
H*	16	15	–	–	15	829	–	569	87	60	380	23	–
I*	210	147	–	–	29	697	–	–	–	–	–	–	–
J*	–	–	–	–	32	609	–	–	93	96	1900	25	–
K*	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	30	–

[1] 51cm/分で試験　　[2] 38℃で12時間測定

10　20　30　40　50

表５は、周囲温度での、新規ポリマーならびに様々な比較ポリマーについての機械的特性の結果を示す。本発明のポリマーが、ＩＳＯ４６４９に従って試験した場合、極めて良好な耐磨耗性を有することが示され得、これは一般に、約９０ｍｍ^{3}未満、好ましくは約８０ｍｍ^{3}未満、特に約５０ｍｍ^{3}未満という容積減少を示す。この試験では、数字が大きいほど大きい容積減少を示し、結果としてより低い耐磨耗性を示す。

【０１８７】

本発明のポリマーの引張ノッチ付引裂強度によって測定した引裂強度は一般に、表５に示されるように、１０００ｍＪ以上である。本発明のポリマーについての引裂強度は、３０００ｍＪ程度の高さ、またはさらに５０００ｍＪ程度の高さであり得る。比較ポリマーは一般に、７５０ｍＪ以下の引裂強度を有する。

【０１８８】

表５によってまた、本発明のポリマーが、いくつかの比較例のサンプルよりも１５０パーセントひずみでより良好な収縮応力を有する（より高い収縮応力値によって実証される）ことが示される。比較例Ｆ、ＧおよびＨは、４００ｋＰａ以下という１５０パーセントひずみでの収縮応力値を有するが、本発明のポリマーは、５００ｋＰａ（実施例１１）から約１１００ｋＰａ（実施例１７）程度の高さという１５０パーセントひずみでの収縮応力値を有する。１５０パーセント収縮応力より高い値を有するポリマーは、弾性を有する用途、例えば、弾性の繊維および織物、特に不織布に極めて有用である。他の用途としては、オムツ、衛生および医療用衣類のウエストバンドの用途、例えば、タブおよび弾性バンドが挙げられる。

【０１８９】

表５によってまた、応力緩和（５０パーセントひずみ）がまた、例えば、比較例Ｇと比較した場合、本発明のポリマーについて改善される（少ない）ことが示される。応力緩和が低いとは、このポリマーがその力を、長期間にわたって体温における弾性特性の保持が所望されるオムツおよび他の衣類などの用途においてより良好に保持することを意味する。

【０１９０】

光学的試験

【０１９１】

【表６】

表６　ポリマーの光学特性

実施例	内部のくもり (パーセント)	透明度 (パーセント)	45° 光沢 (パーセント)
F*	84	22	49
G*	5	73	56
5	13	72	60
6	33	69	53
7	28	57	59
8	20	65	62
9	61	38	49
10	15	73	67
11	13	69	67
12	8	75	72
13	7	74	69
14	59	15	62
15	11	74	66
16	39	70	65
17	29	73	66
18	61	22	60
19	74	11	52
G*	5	73	56
H*	12	76	59
I*	20	75	59

【０１９２】

表６に報告される光学的特性は、実質的に配向性を欠く圧縮成形フィルムに基づく。ポリマーの光学的特性は、重合において使用される可逆的連鎖移動剤の量の変動から生じる、晶子サイズ(crystallite size)の変化に起因して、広範な範囲で変化し得る。

【０１９３】

マルチブロックコポリマーの抽出

実施例５、７のポリマーおよび比較例Ｅのポリマーの抽出研究を行う。この実験では、ポリマーサンプルは、ガラス円筒濾紙(glass fritted extraction thimble)に秤量して、Ｋｕｍａｇａｗａ型抽出機に取り付ける。サンプルを含む抽出機を窒素でパージして、５００ｍＬの丸底フラスコに３５０ｍＬのジエチルエーテルを充填する。次いで、フラスコをこの抽出機に取り付ける。エーテルを撹拌しながら加熱する。エーテルが円筒濾紙に凝縮し始める時点を書き留めて、抽出を窒素下で２４時間進行させる。この時点で、加熱を止め、溶液を冷却させる。抽出機中に残っているすべてのエーテルをフラスコに戻す。フラスコ中のエーテルを周囲温度で真空下で蒸発させて、得られた固体を窒素でパージ乾燥させる。すべての残渣を、ヘキサンの連続的な洗浄を用いて秤量ボトルに移す。次いで、合わせたヘキサン洗浄液を別の窒素パージしながら蒸発させて、残渣を４０℃において真空下で一晩乾燥させる。抽出機中に残留するすべてのエーテルを窒素でパージ乾燥させる。

【０１９４】

次いで、３５０ｍＬのヘキサンを充填した第２の清浄な丸底フラスコを、この抽出機に接続する。円筒濾紙中でヘキサンの凝縮に最初に気付いた後、ヘキサンを撹拌しながら加

熱還流して、還流下で２４時間維持する。次いで、加熱を止め、フラスコを冷却させる。抽出機中に残っているすべてのヘキサンをフラスコに戻す。そのヘキサンを周囲温度で真空下で蒸発させ、フラスコ中に残っているすべての残渣を連続的なヘキサン洗浄を用いて秤量ボトルに移す。フラスコ中のヘキサンを窒素パージによって蒸発させ、その残渣を４０℃で一晩真空乾燥する。

【０１９５】

抽出後円筒濾紙中に残っているポリマーサンプルを、円筒濾紙から秤量ボトルに移して、４０℃で一晩真空乾燥する。結果は表７に含まれる。

【０１９６】

【表７】

表　7

サンプル	重量 (g)	エーテル可溶性 (g)	エーテル可溶性 (%)	C_8 モル %[1]	ヘキサン可溶性 (g)	ヘキサン可溶性 (%)	C_8 モル %[1]	残留 C_8 モル %[1]
比較例 F*	1.097	0.063	5.69	12.2	0.245	22.35	13.6	6.5
実施例 5	1.006	0.041	4.08	-	0.040	3.98	14.2	11.6
実施例 7	1.092	0.017	1.59	13.3	0.012	1.10	11.7	9.9

[1] ^{13}C NMR によって決定される

【０１９７】

試験方法

上述の特徴付ける開示および以下の実施例において、以下の分析技術を用いる：

【０１９８】

サンプル１～４およびＡ～ＣについてのＧＰＣ法

１６０℃に設定された加熱針を備えた自動化液体処理ロボットを用いて、各々の乾燥ポリマーサンプルに対して３００ｐｐｍのＩｏｎｏｌで安定化した十分な１，２，４－トリクロロベンゼンを添加して、３０ｍｇ／ｍＬの最終濃度を得る。小さなガラス撹拌ロッドを各々のチューブに入れて、そのサンプルを、２５０ｒｐｍ回転の加熱式旋回シェーカーを用いて２時間で１６０℃まで加熱する。次いで、濃縮されたポリマー溶液を、自動化液体処理ロボットおよび１６０℃に設定した加熱針を用いて１ｍｇ／ｍｌに希釈する。

【０１９９】

Ｓｙｍｙｘ　Ｒａｐｉｄ　ＧＰＣシステムを用いて、各々のサンプルについての分子量データを決定する。２．０ｍｌ／分の流量に設定したＧｉｌｓｏｎ　３５０ポンプを用いて、直列に配置され、１６０℃に加熱された３本の、Ｐｌｇｅｌ　１０マイクロメートル（μｍ）Ｍｉｘｅｄ　Ｂの３００ｍｍ×７．５ｍｍカラムを通して、３００ｐｐｍのＩｏｎｏｌで安定化させたヘリウムでパージした１，２－ジクロロベンゼンを移動相としてポンプで送り込む。エバポレータを２５０℃に設定し、ネブライザーを１６５℃に設定し、窒素流量を６０～８０ｐｓｉ（４００～６００ｋＰａ）Ｎ２の圧で１．８ＳＬＭに設定したＰｏｌｙｍｅｒ　Ｌａｂｓ　ＥＬＳ１０００検出器を用いる。ポリマーサンプルを１６０℃に加熱し、各々のサンプルを、液体処理ロボットおよび加熱針を用いて２５０μｌループ中に注入する。２つの切替ループおよび重複注入を用いるポリマーサンプルの連続分析を用いる。このサンプルデータを収集して、Ｓｙｍｙｘ　Ｅｐｏｃｈ（商標）ソフトウェアを用いて分析する。ピークを手技的に積分するが、報告された分子量情報は、ポリスチレン標準検量線に対して未補正で報告する。

【０２００】

ＤＳＣ融解ピークは、－３０℃と融解終点との間で引いた直線のベースラインに関して

熱流量（Ｗ／ｇ）の最大値として測定する。融解熱は、直線のベースラインを用いて、－３０℃と融解終点との間の融解曲線下面積として測定する。

【０２０１】

標準的なＣＲＹＳＴＡＦ方法

分枝分布は、ＰｏｌｙｍｅｒＣｈａｒ、Ｖａｌｅｎｃｉａ、Ｓｐａｉｎから市販されているＣＲＹＳＴＡＦ２００ユニットを用いて結晶化分析分画（ＣＲＹＳＴＡＦ）によって決定する。このサンプルは、１６０℃で１，２，４トリクロロベンゼンに１時間溶解させ（０．６６ｍｇ／ｍＬ）、９５℃で４５分間安定化させる。サンプリング温度は、０．２℃／分の冷却速度で９５から３０℃におよぶ。赤外検出器を用いて、ポリマー溶液濃度の測定をする。累積溶解濃度は、温度が低下すると同時にポリマーが結晶化する間に測定する。累積されたプロフィールの分析導関数は、そのポリマーの短鎖分枝分布を反映する。

【０２０２】

ＣＲＹＳＡＦピーク温度および面積は、ＣＲＹＳＴＡＦソフトウェア（バージョン２００１．ｂ、ＰｏｌｙｍｅｒＣｈａｒ、Ｖａｌｅｎｃｉａ、Ｓｐａｉｎ）に含まれるピーク分析モジュールによって特定される。ＣＲＹＳＴＡＦピーク検出ルーチンは、ピーク温度をｄＷ／ｄＴの最大値として特定し、この微分曲線におけるその特定したピークの片側の正の最大変曲間の面積を特定する。ＣＲＹＳＴＡＦ曲線を算出するために、好ましい処理パラメータは、７０℃の温度限界を有し、および温度限界より上では０．１の、および温度限界より下では、０．３の平滑化パラメータを有するものである。

【０２０３】

ＤＳＣ標準法（サンプル１～４およびＡ～Ｃを除く）

示差走査熱量測定法結果は、ＲＣＳ冷却アクセサリおよびオートサンプラーを備えたＴＡＩモデルＱ１０００ＤＳＣを用いて決定する。５０ｍｌ／分という窒素パージガス流を用いる。このサンプルを、薄膜にプレスして、約１７５℃でプレス内で溶融し、次いで室温（２５℃）まで空冷する。次いで３～１０ｍｇの物質を６ｍｍ直径のディスクに切断し、正確に秤量し、軽量アルミのパン（約５０ｍｇ）に入れ、次いで圧着する。サンプルの熱挙動は、以下の温度プロフィールで検討する。このサンプルを１８０℃に急速に加熱し、３分間恒温に保持して、すべての以前の熱履歴を取り除く。次いで、このサンプルを１０℃／分の冷却速度で－４０℃まで冷却し、－４０℃で３分間保持する。次いで、このサンプルを１０℃／分の加熱速度で１５０℃まで加熱する。その冷却および第２の加熱曲線を記録する。

【０２０４】

ＤＳＣ融解ピークは、－３０℃と融解終点との間に引いた直線のベースラインに関する熱流量（Ｗ／ｇ）における最大として測定する。融解熱は、直線のベースラインを用いて－３０℃と融解終点との間の融解曲線下面積として測定する。

【０２０５】

耐磨耗性

耐磨耗性は、ＩＳＯ４６４９に従って圧縮成形プラークで測定する。３回の測定値の平均値を報告する。この試験のプラークは、６．４ｍｍ厚みで、ホットプレス（Ｃａｒｖｅｒモデル＃４０９５－４ＰＲ１００１Ｒ）を用いて圧縮成形する。ペレットをポリテトラフルオロエチレンシート間に置き、１９０℃で、５５ｐｓｉ（３８０ｋＰａ）で３分間、その後１．３ＭＰａで３分間、ついで、２．６ＭＰａで３分間加熱する。次に、このプラークを冷水を流しながらプレス内で、１．３ＭＰａで１分間冷却し、試験用に取り外す。

【０２０６】

ＧＰＣ法（ＡＡ～ＤＤを含む全てのサンプルについて、但し、サンプル１～４およびＡ～Ｃを除く）

このゲル浸透クロマトグラフィーシステムは、Ｐｏｌｙｍｅｒ Ｌａｂｏｒａｔｏｒｉｅｓ Ｍｏｄｅｌ ＰＬ－２１０またはＰｏｌｙｍｅｒ Ｌａｂｏｒａｔｏｒｉｅｓ Ｍｏｄｅｌ ＰＬ－２２０装置のいずれかの装置から構成される。このカラムおよびカルーセル区画は１４０℃で操作される。３つのＰｏｌｙｍｅｒ Ｌａｂｏｒａｔｏｒｉｅｓ

１０ミクロンＭｉｘｅｄ－Ｂカラムを用いる。この溶媒は、１，２，４トリクロロベンゼンである。サンプルは、２００ｐｐｍのブチル化ヒドロキシトルエン（ＢＨＴ）を含有する５０ミリリットルの溶媒中で０．１グラムというポリマー濃度で調製する。サンプルは、１６０℃で２時間軽く撹拌することによって調製する。用いられる注入容積は１００マイクロリットルであり、流量は１．０ｍｌ／分である。

【０２０７】

ＧＰＣカラムセットの較正を、個々の分子量の間の少なくとも１０の隔たりがある６つの「カクテル」混合物で準備した、５８０～８，４００，０００の範囲の分子量を有する２１の狭い分子量分布のポリスチレン標準物質を用いて行う。この標準物質は、Ｐｏｌｙｍｅｒ　Ｌａｂｏｒａｔｏｒｉｅｓ（Ｓｈｒｏｐｓｈｉｒｅ、ＵＫ）から購入する。ポリスチレン標準物質は、分子量１，０００，０００以上については、５０ミリリットルの溶媒中０．０２５グラム、分子量１，０００，０００未満については、５０ミリリットルの溶媒中０．０５グラムで調製する。このポリスチレン標準物質は、穏やかに撹拌しながら８０℃で３０分間溶解する。狭い標準混合物を最初にランし、分解を最小にするために、最も高い分子量の成分から低いものへと順番にランする。ポリスチレン標準ピーク分子量を、以下の式を用いて、ポリエチレン分子量に変換する（Ｗｉｌｌｉａｍｓ　ａｎｄ　Ｗａｒｄ、Ｊ．Ｐｏｌｙｍ．Ｓｃｉ．、Ｐｏｌｙｍ．Ｌｅｔ．、６、６２１頁（１９６８年）に記載のとおり）：Ｍホ°リエチレン＝０．４３１（Ｍホ°リスチレン）。

【０２０８】

ポリエチレン等量分子量の計算は、Ｖｉｓｃｏｔｅｋ　ＴｒｉＳＥＣソフトウェアのバージョン３．０を用いて行う。

【０２０９】

圧縮永久ひずみ

圧縮永久ひずみは、ＡＳＴＭ　Ｄ３９５に従って測定する。このサンプルは、総厚みが１２．７ｍｍに達するまで、３．２ｍｍ、２．０ｍｍおよび０．２５ｍｍ厚みの２５．４ｍｍの直径の丸いディスクを積み重ねることによって調製する。このディスクは、以下の条件下においてホットプレスで成形した１２．７ｃｍ×１２．７ｃｍの圧縮成形プラークから切り出す：１９０℃で３分間ゼロ圧、その後１９０℃で２分間８６ＭＰａ、その後プレス内部で冷水を流しながら８６ＭＰａで冷却する。

【０２１０】

密度

密度測定用のためのサンプルは、ＡＳＴＭ　Ｄ１９２８に従って調製する。測定は、ＡＳＴＭ　Ｄ７９２　方法Ｂを用いて１時間以内のサンプルプレスで行う。

【０２１１】

曲げ弾性率／割線弾性率／貯蔵弾性率

サンプルは、ＡＳＴＭ　Ｄ１９２８を用いて圧縮成形する。曲げ弾性率および２パーセントの割線弾性率は、ＡＳＴＭ　Ｄ－７９０に従って測定する。貯蔵弾性率は、ＡＳＴＭ　Ｄ５０２６－０１または等価な技術に従って測定する。

【０２１２】

光学的特性

０．４ｍｍの厚みのフィルムをホットプレス（Ｃａｒｖｅｒモデル＃４０９５－４ＰＲ１００１Ｒ）を用いて圧縮成形する。このペレットは、ポリテトラフルオロエチレンシートの間に置き、１９０℃で５５ｐｓｉ（３８０ｋＰａ）で３分間、その後１．３ＭＰａで３分間、次いで２．６ＭＰａで３分間加熱する。次いで、このフィルムを１．３ＭＰａで１分間冷水を流しながらプレス内で冷却する。この圧縮成形フィルムを、光学測定、引張挙動、回復、および応力緩和のために用いる。

【０２１３】

透明度は、ＡＳＴＭ　Ｄ１７４６に特定されたようにＢＹＫ　Ｇａｒｄｎｅｒ　Ｈａｚｅ－ｇａｒｄを用いて測定する。

【０２１４】

４５°光沢は、ＡＳＴＭ　Ｄ－２４５７に特定されたようにＢＹＫ　Ｇａｒｄｎｅｒ　Ｇｌｏｓｓｍｅｔｅｒ　Ｍｉｃｒｏｇｌｏｓｓ４５°を用いて測定する。

【０２１５】

内部曇りは、ＡＳＴＭ　Ｄ１００３手順Ａに基づいてＢＹＫ　Ｇａｒｄｎｅｒ　Ｈａｚｅ－ｇａｒｄを用いて測定する。鉱油をこのフィルムの表面に塗布して、表面スクラッチを除去する。

【０２１６】

機械的特性－引張り、ヒステリシス、および引裂

一軸引張における応力－ひずみ挙動は、ＡＳＴＭ　Ｄ１７０８微小引張試験片を用いて測定する。サンプルは、２１℃、５００％／分でＩｎｓｔｒｏｎを用いて伸張する。引張強度および破断点伸度は、５つの試験片の平均から報告する。

【０２１７】

１００％、１５０％、および３００％ヒステリシスは、Ｉｎｓｔｒｏｎ（商標）装置でＡＳＴＭ　Ｄ１７０８微小引張試験片を用いて１００％、１５０％、および３００％ひずみまでの循環荷重から決定する。サンプルに、２１℃で３サイクル、１分当たり２６７％で過重を負荷し、除荷する。３００％および８０℃でのサイクル実験を環境チャンバを用いて行う。８０℃の実験では、サンプルは、試験の前に試験温度で４５分間平衡化させる。２１℃、３００％ひずみのサイクル実験では、第１の除荷のサイクルからの１５０％のひずみでの収縮応力を記録する。すべの実験についての回復パーセントは、荷重がベースラインに戻るひずみを用いて第１の除荷サイクルから算出する。回復パーセントは以下に規定される：

$$回復\% = \{(\varepsilon_f - \varepsilon_s) / \varepsilon_f\} \times 100$$

ここで、ε_fは、循環荷重に対して取ったひずみであり、ε_sは、１回目の除荷のサイクルの間に荷重がベースラインに戻る場合のひずみである。永久ひずみは、ε_sとして定義される。

【０２１８】

応力緩和は、環境チャンバを備えたＩｎｓｔｒｏｎ（商標）装置を用いて、５０パーセントひずみおよび３７℃で１２時間、測定する。ゲージの形状は、７６ｍｍ×２５ｍｍ×０．４ｍｍであった。環境チャンバ中で３７℃で４５分間平衡化させた後、サンプルを１分当たり３３３％で５０％ひずみまで伸長した。応力は、時間の関数として１２時間記録した。１２時間後の応力緩和パーセントは、式：

$$応力緩和\% = \{(L_0 - L_{12}) / L_0\} \times 100$$

を用いて算出した。

ここで、L_0は、０時点で５０％ひずみの荷重であり、L_{12}は、１２時間後時点の５０パーセントひずみの荷重である。

【０２１９】

引張ノッチ付引裂試験は、Ｉｎｓｔｒｏｎ（商標）装置を用いて、０．８８ｇ／ｃｃ以下の密度を有するサンプルで行う。この形状は、７６ｍｍ×１３ｍｍ×０．４ｍｍのゲージ部分からなり、このサンプルにはその試験片の長さの半分の位置に２ｍｍ切込みが入っている。そのサンプルが壊れるまで、２１℃で１分当たり５０８ｍｍで伸張する。引裂エネルギーは、最大荷重でのひずみまでの応力－伸長曲線下面積として算出する。少なくとも３つの試験片の平均を報告する。

【０２２０】

ＴＭＡ

熱機械分析（針入温度）は、１８０℃および１０ＭＰａの成形圧で５分間成形され、次いで空気で急冷した、３０ｍｍ直径×３．３ｍｍ厚みの、圧縮成形ディスクで行う。用いる装置は、Ｐｅｒｋｉｎ－Ｅｌｍｅｒから入手可能なブランド、ＴＭＡ７である。この試験では、１．５ｍｍの半径の先端を有するプローブ（Ｐ／Ｎ　Ｎ５１９－０４１６）を、１Ｎの力を用いてサンプルディスクの表面に適用する。その温度を２５℃から１分当たり５℃で上昇させる。このプローブ針入距離は、温度の関数として測定される。このプロー

ブがサンプル中に１ｍｍ針入した時、実験が終了する。
【０２２１】
ＤＭＡ
動的機械分析（ＤＭＡ）は、１８０℃、１０ＭＰａの圧力で５分間、ホットプレス中において成形され、次いで１分当たり９０℃でこのプレス中で水冷された圧縮成形ディスクで測定する。試験を、ねじり試験のための二重カンチレバー固定具を備えたＡＲＥＳ制御ひずみレオメーター（ＴＡ装置）を用いて行う。
【０２２２】
１．５ｍｍのプラークをプレスして、３２×１２ｍｍの寸法のバーに切断する。このサンプルを、１０ｍｍ（グリップ間隔□Ｌ）ずつ隔てた固定具の間において両端でクランプして、－１００℃から２００℃の逐次的温度段階（１段階当たり５℃）に供する。各々の温度でねじり弾性率Ｇ’を、１０ｒａｄ／秒の角周波数で測定し、このひずみ振幅は、トルクが十分であること、測定値が線形領域のままであることを保証するために０．１パーセントから４パーセントの間で維持される。
【０２２３】
１０ｇという最初の静止力を維持して（自動引っ張り方式）、熱膨張が生じるときのサンプル中のゆるみを防ぐ。結果として、グリップ間隔□Ｌは、温度とともに、特に、ポリマーサンプルの融点または軟化点より上で、増大する。試験は、最大温度か、または固定具の間の間隙が６５ｍｍに達した時に終了する。
【０２２４】
ペレットブロッキング強度
ペレット（１５０ｇ）を、ホースクランプによって一緒に保持した２つの半分から構成される２インチ（５ｃｍ）直径の中空シリンダーの中に充填する。２．７５ｌｂ（１．２５ｋｇ）荷重を、シリンダー中のペレットに４５℃で３日間かける。３日後、ペレットはシリンダー形状のプラグ中にゆるく固化する。このプラグをその形態からはずし、ペレットブロッキング力を、Ｉｎｓｔｒｏｎ（商標）装置を用いてブロック化されたペレットのシリンダーを圧縮状態に搭載し、このシリンダーを壊してペレットにするのに要する圧縮力を測定することによって測定する。
【０２２５】
メルトインデックス
メルトインデックスI_2は、ＡＳＴＭ　Ｄ１２３８、条件１９０℃／２．１６ｋｇに従って測定する。メルトインデックスI_{10}も、ＡＳＴＭ　Ｄ１２３８、条件１９０℃／１０ｋｇに従って測定する。
【０２２６】
ＡＴＲＥＦ
分析的温度上昇溶離分画（ＡＴＲＥＦ）分析は、米国特許第４７９８０８１号に記載された方法に従って行う。分析する組成物をトリクロロベンゼンに溶解し、０．１℃／分の冷却速度で温度を２０℃までゆっくり下げることによって不活性支持体（ステンレス鋼ショット）を含むカラム内で結晶化させる。このカラムには、赤外検出器が装備されている。次いで、１．５℃／分の速度で２０℃から１２０℃へ溶離溶媒（トリクロロベンゼン）の温度をゆっくり上昇させることによってカラムから結晶化したポリマーサンプルを溶離することによって、ＡＴＲＥＦクロマトグラム曲線を作成する。
【０２２７】
ＴＲＥＦによるポリマー分画
大規模ＴＲＥＦ分画は、１６０℃で４時間撹拌することによって２リットルの１，２，４－トリクロロベンゼン（ＴＣＢ）中１５～２０ｇのポリマーを溶解させることによって行う。このポリマー溶液は、３０～４０メッシュ（６００～４２５μｍ）の球状の、技術的品質のガラスビーズ（Ｐｏｔｔｅｒｓ　Ｉｎｄｕｓｔｒｉｅｓから入手可能である、ＨＣ３０　Ｂｏｘ２０、Ｂｒｏｗｎｗｏｏｄ、ＴＸ、７６８０１）とステンレス鋼、０．０２８インチ（０．７ｍｍ）の直径に切断されたワイアショット（Ｐｅｌｌｅｔｓ，Ｉｎｃ

．６３　Ｉｎｄｕｓｔｒｉａｌ　Ｄｒｉｖｅ、Ｎｏｒｔｈ　Ｔｏｎａｗａｎｄａ、ＮＹ、１４１２０から入手可能）との６０：４０（ｖ：ｖ）混合物を充填した３インチ×４フィート（７．６ｃｍ×１２ｃｍ）のスチールカラム上に１５ｐｓｉｇ（１００ｋＰａ）窒素によって、圧入する。このカラムを、１６０℃に最初に設定した、熱制御されたオイルジャケット中に浸す。このカラムを１２５℃に弾道的に最初に冷却し、次いで１分当たり０．０４℃で２０℃までゆっくり冷却して、１時間保持する。温度を１分当たり０．１６７℃で増加させながら、新鮮なＴＣＢを約６５ｍｌ／分で導入する。

【０２２８】

分取ＴＲＥＦカラムからの約２０００ｍｌ分の溶離液を、１６のステーションの加熱されたフラクションコレクターに収集する。このポリマーを、約５０から１００ｍｌのポリマー溶液が残るまでロータリーエバポレータを用いて各々の画分中で濃縮させる。この濃縮溶液を、一晩放置させて、その後過剰のメタノールを添加し、濾過して、すすぎ洗いする（最終すすぎ洗いを含む約３００～５００ｍｌのメタノール）。濾過工程を、５．０μｍのポリテトラフルオロエチレンコーティング濾紙（Ｏｓｍｏｎｉｃｓ　Ｉｎｃ．から入手可能、カタログ番号Ｚ５０ＷＰ０４７５０）を用いて３位置の真空利用濾過ステーションで行う。濾過された画分を６０℃で真空オーブン中において一晩乾燥させて、さらなる試験の前に、化学天秤で秤量する。

【０２２９】

１３Ｃ　ＮＭＲ分析

サンプルを、１０ｍｍＮＭＲチューブ中で０．４ｇのサンプルに対してテトラクロロエタン－ｄ２／オルトジクロロベンゼンの５０／５０の混合物約３ｇを添加することによって調製する。そのサンプルを、このチューブおよびその内容物を１５０℃に加熱することによって溶解して、均質化する。１００．５ＭＨｚの^{13}Ｃの共鳴周波数に相当する、ＪＥＯＬ　Ｅｃｌｉｐｓｅ（商標）４００ＭＨｚ分光計またはＶａｒｉａｎ　Ｕｎｉｔｙ　Ｐｌｕｓ（商標）４００ＭＨｚ分光計を用いてデータを収集する。そのデータを、６秒パルス繰り返し時間遅延により、１データファイルについて４０００の減衰シグナルを用いて得る。定量的分析のための最小のシグナル対ノイズ比を達成するために、複数のデータファイルを一緒に加える。スペクトルの幅は、２５，０００Ｈｚであり、最小ファイルサイズは３２Ｋデータポイントである。このサンプルは、１０ｍｍ広帯域プローブ中１３０℃で分析する。コモノマーの取り込みは、Ｒａｎｄａｌｌのトライアッド法（Ｒａｎｄａｌｌ，Ｊ．Ｃ．；ＪＭＳ－Ｒｅｖ．　Ｍａｃｒｏｍｏｌ．Ｃｈｅｍ．Ｐｈｙｓ．、Ｃ２９、２０１～３１７頁（１９８９年））を用いて決定する。

【０２３０】

原子間力顕微鏡検査（ＡＦＭ）

－８０℃で操作するＦＣ極低温室を備えたＬｅｉｃａ　ＵＣＴ（商標）ミクロトームを用いて、サンプル材料から切片を収集する。ダイヤモンドナイフを用いてすべてのサンプル材料を１２０ｎｍの厚さに切断する。切片を新鮮な劈開した雲母表面に置き、二重炭素テープを有する標準ＡＦＭ試験片金属支持ディスク上に取り付ける。この切片を、位相検波を有するタッピングモードで、ＤＩ　ＮａｎｏＳｃｏｐｅ　ＩＶ（商標）Ｍｕｌｔｉ－Ｍｏｄｅ　ＡＦＭを用いて調べる。すべての実験においてナノ－センサーチップを用いる。

【０２３１】

不織布ラミネート構造について、以下の引張試験を用いる：

【０２３２】

引張試験について、６インチ×１インチ試験片をサンプルから切断し得る。必要に応じて、流れ方向（ＭＤ）または横方向（ＣＤ）などの方向を、その製造プロセスの特別の性質による方向性を有するサンプルについて特定してもよい。次いで、これらの試験片を、空気式グリップを備え、２０ポンド容量引張ロードセルまたは荷重が２０ポンドを超える場合はより高い容量のロードセルを取り付けたＩｎｓｔｒｏｎ５５６４（Ｃａｎｔｏｎ、Ｍａｓｓａｃｈｕｓｅｔｔｓ）の中へ搭載し得る。メーカーの説明書に従ったロードセル

の適切な較正後、試験片をクロスヘッドの変位方向に平行に配向させ、次いで３インチの間隔で把持する。次いで、サンプルを１分当たり５００％の速度（１１１．２５ｍｍ／分）で伸張して破壊する。ひずみまたは伸長は汎用される量である。これは、以下の式：

伸張％＝｛（Ｌ－$Ｌ_0$）／$Ｌ_0$｝×１００％

に従って記載される。

$Ｌ_0$は、３インチの元の長さとして規定され、Ｌは、引張試験中の任意の点でのサンプルの長さである。サンプルの完全破壊の直前の点でのサンプルの長さおよび対応する力を書き留める。この点は、力の局所的最大値に対応してもよいし、しなくてもよい。この点はまた、破断伸長または破断ひずみとして記述されることが多い。

【０２３３】

キャストフィルムについて、好ましくは少なくとも１層（好ましくは低結晶化度層）のメルトインデックスは、少なくとも１ｇ／１０分、より好ましくは２～２０ｇ／１０分である。ブロンフィルムについて、好ましくは少なくとも１層（好ましくは低結晶化度層）は、５ｇ／１０分未満、より好ましくは２ｇ／１０分未満、約０．１ｇ／１０分程度に低いメルトインデックスを有する。

【０２３４】

物品

本発明の一実施形態としては、低結晶化度層および高結晶化度層を含む物品であって、該高結晶化度層が、しばしば伸長後塑性変形を受けることが可能である物品が挙げられる。「伸長」は、高結晶化度層の塑性変形を生じるのに十分な程度に物品の一軸または二軸の伸張である。寸法プロフィール（表面粗さまたは波形様構造）および曇り値(Haze value)の増加は、物品が塑性変形するかどうか決定するために当業者によって用いられ得る。曇りは、光源ＣＩＥ　Ｉｌｌｕｍｉｎａｎｔ　Ｃを備える、ＢＹＫ　Ｇａｒｄｎｅｒ　ｏｆ　Ｍｅｌｖｉｌｌｅ、Ｎｅｗ　Ｙｏｒｋから入手可能なＨａｚｅＧａｒｄ　ＰＬＵＳ　Ｈａｚｅｍｅｔｅｒを用いて、ＡＳＴＭ　Ｄ１００３に従って測定する。本発明による塑性変形物品は、約７０％を超える、または約８０％を超える、または約９０％を超える曇り値を有し得る。塑性変形物品は、伸長前の物品に比べて増加した曇り値を有する。理論によって制限されないが、曇りの変化（増加）は、表面粗さの増加に由来すると考えられる。表面粗さは、変形後の異なる回復挙動に由来すると考えられる。変形後、高結晶化度層および低結晶化度層は同様に伸びるが、解放後高結晶化度層および低結晶化度層間の異なる回復挙動が存在すると考えられる。高結晶化度層の比較的低い回復（比較的高い永久ひずみ）および低結晶化度層の収縮力は、力学的不安定を生じ、その結果波形の、微視的波状の、微視的ざらつきのある、または小鈍鋸歯状のとして記載され得る構造をもたらすと考えられる。

【０２３５】

物品の表面粗さは、精密な表面粗さ測定が可能な多くの装置によって測定することができる。このような装置の１つは、Ｔｏｋｙｏ　Ｓｅｉｍｉｔｓｕ　Ｃｏｍｐａｎｙによって製造されたＳｕｒｆｃｏｍ　１１０Ｂである。Ｓｕｒｆｃｏｍ装置は、サンプルの表面を横切って移動するダイヤモンド針(diamond stylus)を有する。サンプルは、金属～プラスチック～ゴムの硬さに及び得る。この装置は、針による移動長さにわたる表面不規則性を記録する。表面粗さは、３つの因子の組み合わせを用いて定量化され、これらの因子は、Ｒａ（ｐｍ）－平均線からの突き出し表面プロフィールのずれを表す相加平均；Ｒｙ（ｍ）－平均線からの最高ピークの高さと平均線からの最深谷の深さとの合計；およびＲｚ（ｕｍ）－平均線からの５つの最高ピークの平均高さおよび平均線からの５つの最深谷の平均深さである２つの平均の合計である。ＲａおよびＲｙおよびＲｚの値の組み合わせは、フィルムの表面プロフィールを特徴付ける。非伸長フィルムの値を塑性変形フィルムの値に対して比較することによって、フィルム表面の粗さの増加、したがって配向プロセスの有効性を決定することができる。

【０２３６】

事前伸張または事前伸長の工程は任意であるが、好ましく、物品、例えば高結晶化度層

、低結晶化度層、または両方の物品の１種または複数の個々の層に対して行ってもよく、あるいは全く行わなくてもよい。複数の層に対して行われる場合、事前伸張は、各々の層それぞれに行ってもよく、層全体に行ってもよい。同様に、この伸張は任意の方向に行うことができる。

【０２３７】

ある実施形態では、物品は、少なくとも１方向において、その元の長さまたは幅の少なくとも約１００％、または少なくとも約１５０％伸長する。一般に、物品は、低結晶化度ポリマーまたは高結晶化度ポリマーのいずれかの融点未満の温度で伸長される。この「事前伸張」工程は、当業者に知られた任意の手段によって達成するが、これらは、ＭＤ（流れ方向）および／またはＣＤ（横方向）の配向活性化方法（リングローリング、ＭＤ配向（ＭＤＯ）ロールなどを含む）、ならびに伸張－接着(stretch-bonded)積層プロセスに特に適する。この伸張は、フィルムが最終利用（例えば、包装または出荷の利用、およびオムツ）において再度伸張されることがあるという文脈における「事前伸張」である。この工程は、本発明の物品単独、ラミネート形態の本発明の物品または弾性不織布などのいくつかの他の形態に対して行うことができる。

【０２３８】

事前伸張される前の物品は、高結晶化度層（単数または複数）の影響により不良な弾性およびヒステリシス特性を有することがある。しかし、高結晶化度層（単数または複数）の塑性変形点を超えて物品を伸長させた際、弾性およびヒステリシス特性は改善され、例えば、５０％歪みを超える事前伸張フィルムの効果は、その後のより低い永久ひずみをもたらす。

【０２３９】

典型的に、物品は、任意の加工プロセス、例えば、押出コーティッドまたはキャストフィルムプロセス、ラミネーションプロセス、溶融ブロン、スパンボンド、繊維押出、繊維紡糸プロセスを用いて形成され、このプロセスから分離もしくは再生され、次いで事前伸張される。好ましくは物品は、物品が固化した（より好ましくは、しかし必ずではないが、結晶化した）後に事前伸張される。低結晶化度層の融点での、またはそれを超える点での操業は、例えば、二重バブル配向（Ｐａｈｌｋｅ）プロセスにおいて典型であるように本発明については有利に働かないが、その理由は、一般にこれが所望の構造をもたらさないからである。好ましくは、低結晶化度層は、事前伸張の処置前にその最大結晶化度を実質的に達成した。

【０２４０】

本発明は、ラミネート構造にアセンブリ前にロール上で弾性フィルムを保管する必要があるフィルムコンバータに特に有用である。従来の弾性フィルムついての特有の課題はブロッキングである。本発明は、この問題を改善するのに役立つ。本発明はまた、運搬、切断、アセンブリ、および他の工程中のフィルムの摩擦係数を減少させ、曲げ剛性を増加させるための転換中に有用である(useful during conversion)。他の用途としては、弾性オムツ裏当て、女性用衛生フィルム、弾性ストリップ、ガウンの弾性ラミネート、シートおよび同様のものが挙げられる。

【０２４１】

１つの特定の実施形態では、物品は、伸長前に低結晶化度層および高結晶化度層を共押出することによって形成する。この物品は場合によって、従来の装置およびプロセスを用いて流れ方向（ＭＤ）もしくは垂直方向（ＴＤ）または両方の方向（二軸）に配向させることができる。配向は、下記される伸長工程前の別の工程において行われ得る。したがって、配向物品は、中間製品として調製することができ、これは、次いで別の工程においてその後伸長される。この実施形態において、配向は、好ましくは、高結晶化度層の最小塑性変形が生じるように行われる。他に、塑性変形への配向および伸長は、単一の工程で行うことができる。

【０２４２】

ある実施形態では、低結晶化度層は、高結晶化度層と接触または密着している。「接触

している」の用語は、例えば、隣接するポリマー層が、配向後および／または伸長後でさえも層間剥離しないような相溶する結晶化度によって与えられる十分な界面接着性があることを意味する。「密着している」の用語は、１つの層の本質的に１つの完全平面が他の層の平面と接着関係にあることを意味する。典型的には、この２つの平面は、互いに同一の広がりを有する(coterminus with one another)。特定の実施形態では、低結晶化度層は、高結晶化度層に従来の材料、例えば、接着剤の使用によって接着する。

【０２４３】

「平面」は、エッジ面に対して区別して用いられる。形状または構造(configuration)が、長方形である場合、フィルムは４つのエッジ面（エッジ面の対向する２対、各々の対は他の対と直角に交差する）によって接合された対向する２つの平面を含む。第１のスキン層の底部平面は、コア層の上部平面に接合するまたは接着するように適合され、第２のスキン層の上部平面は、コア層の底部平面と接合するまたは接着するように適合される。実際に、第１および第２のスキン層は、典型的に同一の組成であり、そのようなものとして互換性である。同様に、スキンおよびコアの両層の上部および底部平面は、機能的に、本質的に同じであり、そのようなものとして、各々の層は「入れ換えられる」ことが可能であり、すなわち、上部平面は、底部平面としての機能を果たし、逆もまた同様である。フィルムは任意の寸法および形状であることができ、そのようなものとして、平面およびエッジ面がそうあることができ、例えば、薄いまたは厚い、多角形または円形などである。典型的には、フィルムは伸張リボン形態である。

【０２４４】

本発明のフィルムは、任意の従来のプロセスによって調製され得、しばしば、従来の押出装置を用いて個々の層を別々に押出し、次いで従来の技術および装置（例えば、１組のピンチローラーによって配列した様式で個々の層を一緒に供給する）を用いて個々の相のそれぞれの平面を互いに接合しまたは積層することによって形成される。

【０２４５】

スキン層は典型的に、１つのコア層および２つのスキン層からなる３層フィルムの３０重量パーセント（ｗｔ％）未満、好ましくは２０ｗｔ％未満、より好ましくは１０ｗｔ％未満を含む。各々のスキン層は典型的に、他のスキン層と厚さおよび重さにおいて同じであるが、１つのスキン層は、他といずれかまたは両方の測定値において変り得る。

【０２４６】

別の実施形態において、物品は、高結晶化度層がスキン層を形成するフィルムである。異なる実施形態において、高結晶化度層は、低結晶化度層および他のタイプのスキン層、例えば、任意の従来のポリマー層に対して中間にある。さらに別の実施形態では、高結晶化度層は、低結晶化度層の両面に存在する。この実施形態では、２つの高結晶化度層が、組成において同じかまたは異なることができ、厚みにおいて同じかまたは異なることができる。さらに別の実施形態では、物品は、順々に、高結晶化度層、低結晶化度層、さらなる低結晶化度層を含む。この実施形態では、２つの低結晶化度層は、組成において同じかまたは異なることができ、厚みにおいて同じかまたは異なることができる。物品は、要望どおりに多くの層を含むことができる。

【０２４７】

高結晶化度層および１層または複数の低結晶化度層はまた、スキン層を形成し、溶融することによって基材に接着するように適合され得る。高結晶化度層および低結晶化度層以外のスキン層も基材への溶融接着のために適合され得る。

【０２４８】

１層または複数の層に添加され得る非ポリマー添加剤としては、プロセスオイル、流動性向上剤、難燃剤、酸化防止剤、可塑剤、顔料、加硫剤または硬化剤、加硫促進剤または硬化促進剤、硬化遅延剤、加工補助剤、防炎剤、粘着性向上樹脂などが挙げられる。これらの化合物は、充填剤および／または強化材を含んでもよい。これらには、カーボンブラック、クレー、タルク、炭酸カルシウム、マイカ、シリカ、ケイ酸塩、およびこれらの物質の２以上の組合せなどがある。特性を強化するために用いられ得る他の添加剤としては

、ブロッキング防止剤および着色剤が挙げられる。潤滑剤、離型剤、結晶核形成剤、強化材、および充填剤（粒状、繊維状、または粉末様を含む）も用いることができる。結晶核形成剤および充填剤は、物品の剛性を向上させる傾向がある。上記に提供された例示的リストは、本発明と一緒に用いることができる様々な種類およびタイプの添加剤を網羅するものではない。

【０２４９】

物品の全体厚みは、特に制限されないが、通常は、２０ミル未満、１０ミル未満が多い。任意の個別の層の厚みは、広範に変り得、通常、プロセス、用途および経済的考慮によって決定される。

【０２５０】

低結晶化度層

低結晶化度層は、示差走査熱量測定（ＤＳＣ）によって検出できる結晶化度のレベルを有するが、弾性特性を有する。低結晶化度層は、高結晶化度層のその塑性変形点までの、およびそれを超える伸長後でさえも、その弾性特性を実質的に失わない。低結晶化度層は、低結晶化度ポリマーおよび、場合によって、少なくとも１種のさらなるポリマーを含むことが多い。通常、低結晶化度層（単数または複数）は、高および低結晶化度ポリマーの総重量の少なくとも約４０重量パーセント、好ましくは少なくとも約５０重量パーセント、より好ましくは少なくとも約６０重量パーセント、好ましくは少なくとも約８０重量パーセントおよび約９８重量パーセントまでを含む。

【０２５１】

低結晶化度ポリマー

本発明の低結晶化度ポリマーは、結晶化度の低から中レベルを有することが多い軟らかい、弾性ポリマーである。特定の実施形態では、低結晶化度ポリマーは、エチレン／α－オレフィンマルチブロック共重合体である。本発明に用いられるマルチブロック共重合体は、２００５年３月１７日に出願され、２００５年９月２９日にＷＯ／２００５／０９０４２７として公開された同時係属のＰＣＴ出願第ＰＣＴ／ＵＳ２００５／００８９１７号（これは言い換えると、２００４年３月１７日に出願された米国仮出願第６０／５５３９０６号の優先権を主張する）においてさらに規定され、検討される化合物の特有のクラスである。低結晶化度ポリマーはまた、プロピレンと、エチレン、Ｃ４～Ｃ１２のα－オレフィン、および２種以上のこのようなコモノマーの組み合わせから選択される１種または複数のコモノマーとのコポリマーであってもよい。この実施形態の特定の態様では、低結晶化度ポリマーは、重量で約２％、５％、６％、８％、または１０％の下限から重量で約６０％、５０％、または４５％の上限の範囲にわたる量の１種または複数のコモノマー由来の単位を含む。これらの重量でのパーセンテージは、エチレン由来の単位およびコモノマー由来の単位の総重量に基づくものであり、すなわち、１００％に等しい、エチレン由来の単位の重量パーセントとコモノマー由来の単位の重量パーセントとの合計に基づく。

【０２５２】

本発明の実施形態には、約１ジュール／グラム（Ｊ／ｇ）、３Ｊ／ｇ、５Ｊ／ｇ、１０Ｊ／ｇ、または１５Ｊ／ｇの下限から約１２５Ｊ／ｇ、１００Ｊ／ｇ、７５Ｊ／ｇ、５７Ｊ／ｇ、５０Ｊ／ｇ、４７Ｊ／ｇ、３７Ｊ／ｇ、または３０Ｊ／ｇの上限にわたる、ＤＳＣによって測定された融解熱を有する低結晶化度ポリマーが含まれる。「融解熱」は、ＤＳＣを用いて測定する。

【０２５３】

低結晶化度ポリマーの結晶化度はまた、結晶化度パーセントによって示し得る。１００％結晶性ポリプロピレンについての熱エネルギーは、１６５Ｊ／ｇであるとみなされ、１００％結晶性ポリエチレンについては２９２Ｊ／ｇであるとみなされる。すなわち、１００％結晶化度は、ポリプロピレンについて１６５Ｊ／ｇおよびポリエチレンについて２９２Ｊ／ｇに等しいとみなされる。

【０２５４】

結晶化度のレベルは、融点に反映し得る。「融点」は、前に検討したようにＤＳＣによ

って測定する。本発明の実施形態による低結晶化度ポリマーは、１つまたは複数の融点を有する。これらのピークの最高熱流を有するピーク（すなわち、最高ピーク）は、融点と考えられる。低結晶化度ポリマーは、約１３５℃または１３０℃の上限から約２０℃、２５℃、３０℃、３５℃、４０℃、または４５℃の下限にわたる、ＤＳＣによって決定された融点を有し得る。低結晶化度ポリマーは、約１２０℃または１１０℃の上限から約０℃、３０℃、５０℃、または６０℃の下限にわたる、ＤＳＣによって決定された結晶ピーク温度を有し得る。

【０２５５】

低結晶化度ポリマーは、約１０，０００から約５，０００，０００ｇ／モル、約２０，０００から約１，０００，０００ｇ／モル、または約８０，０００から約５００，０００ｇ／モルの重量平均分子量（Ｍｗ）、および約１．５または１．８の下限から約４０、２０、１０、５、または３の上限にわたる、時に「多分散性インデックス」（ＰＤＩ）と称される、分子量分布Ｍｗ／Ｍｎ（ＭＷＤ）を有することができる。

【０２５６】

本発明のある実施形態では、低結晶化度ポリマーは、約１００またはそれ未満、７５またはそれ未満、３０またはそれ未満のムーニー粘度ＭＬ（１＋４）１２５℃を有する。ムーニー粘度は、他に特記されない限り、ＡＳＴＭ　Ｄ１６４６に従ったＭＬ（１＋４）１２５℃として測定する。

【０２５７】

さらなるポリマー(Additional Polymers)

ある実施形態では、低結晶化度層は場合によって、１種または複数のさらなるポリマーを含む。任意のさらなるポリマーは、高結晶化度層の高結晶化度ポリマーと同じかまたは異なっていることができる。特定の実施形態では、さらなるポリマーは、低結晶化度ポリマーと高結晶化度ポリマーとの結晶化度の間の結晶化度を有する。

【０２５８】

特定の実施形態では、低結晶化度層は、上記の低結晶化度ポリマーを含む連続相および比較的多くの結晶性のさらなるポリマーを含む分散相を含むブレンドである。さらなるポリマーの少量は、連続相に存在してもよい。この実施形態の特定の態様では、分散相は、直径５０ミクロン未満の個々のドメインから構成される。ある実施形態では、分散相のこれらの個々のドメインは、架橋がなくてさえも処理中に維持することができる。

【０２５９】

ある実施形態では、さらなるポリマーは、エチレン、Ｃ４～Ｃ２０α－オレフィン、またはその組み合わせのプロピレンコポリマーであり、ここで、さらなるポリマー中に存在するエチレンおよび／またはＣ４～Ｃ２０α－オレフィン（単数または複数）の量は、低結晶化度ポリマー中に存在するエチレンおよび／またはＣ４～Ｃ２０α－オレフィン（単数または複数）の量より少ない。

【０２６０】

ある実施形態では、低結晶化度層は、ブレンドの総重量に基づいて、重量で約２％から約９５％のさらなるポリマーおよび重量で約５％から約９８％の低結晶化度ポリマーを含むブレンドであり、ここで、さらなるポリマーは、低結晶化度ポリマーよりもより結晶性である。この実施形態の特定の態様では、さらなるポリマーは、ブレンドの総重量に基づいて、重量で約２％または５％の下限から重量で約３０％、２０％、または１５％の上限の量でブレンド中に存在する。

【０２６１】

高結晶化度層

高結晶化度層は、伸長中に降伏および塑性変形を可能とし、および／または非粘着性もしくは非ブロック性の特徴を有するのに十分な結晶化度のレベルを有する。高結晶化度層は、流れ方向、横（垂直）方向、または斜めの方向のみ、あるいは顕微鏡によって検出され得る２つ以上のこれらの方向に配向され得る。この配向は、高結晶化度層のその後の脆弱性をもたらし得る。通常、高結晶化度層（単数または複数）は、高結晶化度層および低

結晶化度層の総重量の約６０重量パーセント未満、好ましくは約５０重量パーセント未満、より好ましくは約４０重量パーセント未満を含み、約２重量パーセント程度の低さであることができる。

【０２６２】

高結晶化度ポリマー

高結晶化度層は、しばしば高結晶化度ポリマーを含む。本発明の高結晶化度ポリマーは、ブレンドを含むポリマー成分として規定され、これには、ホモポリマー、あるいは、エチレンまたはプロピレンまたは１２個の炭素原子またはそれ未満を有するα－オレフィンと挿入重合可能な、線状、分枝、もしくは環含有のＣ３からＣ３０オレフィン、またはこのようなオレフィンの組み合わせを含む少量のオレフィンモノマーとのコポリマーが含まれる。一実施形態では、コポリマー中のα－オレフィンの量は、高結晶化度ポリマーの総重量に基づいて、約９重量％、８重量％、または６重量％の上限範囲、および約２重量％の下限範囲を有する。

【０２６３】

少量オレフィンモノマーの例としては、限定はしないが、Ｃ２からＣ２０の線状もしくは分枝のα－オレフィン、例えば、エチレン、プロピレン、１－ブテン、１－ヘキセン、１－オクテン、４－メチル－１－ペンテン、３－メチル－１－ペンテン、および３，５，５－トリメチル－１－ヘキセン、ならびに３０個までの炭素原子を含む環含有オレフィンモノマー（例えば、シクロペンテン、ビニルシクロヘキサン、ビニルシクロヘキセン、ノルボルネン、およびメチルノルボルネン）が挙げられる。

【０２６４】

好適な芳香族基含有モノマーは、３０個までの炭素原子を含み、少なくとも１つの芳香族構造、例えば、フェニル、インデニル、フルオレニル、またはナフチルの部分を含み得る。芳香族基含有モノマーは、重合後、芳香族構造がポリマー骨格からぶら下がっている(pendant)ように少なくとも１つの重合性二重結合をさらに含む。芳香族基含有モノマーの重合性オレフィン部分は、線状、分枝、環含有、またはこれらの構造の混合物であり得る。重合性オレフィン部分が環状構造を含む場合、環状構造および芳香族構造は、０、１、または２個の炭素を共有することができる。重合性オレフィン部分および／または芳香族基はまた、１から４個の炭素原子を含む線状または分枝のアルキル基で置換された、１からすべての水素原子を有することができる。芳香族モノマーの例としては、限定はしないが、スチレン、α－メチルスチレン、ビニルトルエン、ビニルナフタレン、アリルベンゼン、およびインデン、特にスチレンおよびアリルベンゼンが挙げられる。

【０２６５】

一実施形態では、高結晶化度ポリマーは、ホモポリマー、またはアイソタクチックプロピレン配列またはこのような配列の混合物を有するポリプロピレンのコポリマーである。用いられるポリプロピレンは、形態が広範に変り得る。プロピレン成分は、ホモポリマーポリプロピレン、および／またはランダム、および／またはブロックコポリマーの組合せであってもよい。特定の実施形態では、高結晶化度ポリマーは、プロピレンと、エチレンおよびＣ４からＣ１２α－オレフィンから選択された１種または複数のコモノマーとのコポリマーである。この実施形態の特定の態様では、コモノマーは、コポリマー中に、コポリマーの総重量に基づいて、重量で約９％まで、重量で約２％から約８％、または重量で約２％から約６％の量で存在する。

【０２６６】

別の実施形態では、高結晶化度ポリマーは、ホモポリマー、またはエチレンとＣ３からＣ２０α－オレフィンから選択された１種または複数のコモノマーとのコポリマーである。この実施形態の特定の態様では、コモノマーは、コポリマー中に、コポリマーの総重量に基づいて、約０．５重量％から約２５重量％の量で存在する。

【０２６７】

本発明の特定の実施形態では、高結晶化度ポリマーは、約１０，０００～５，０００，０００ｇ／モル、約２０，０００～１，０００，０００ｇ／モル、または約８０，０００

～５００，０００ｇ／モルの重量平均分子量（Ｍｗ）、および約１．５～１．８の下限から約４０、２０、１０、５、または３の上限にわたる分子量分布Ｍｗ／Ｍｎ（時に、「多分散性インデックス」（ＰＤＩ）と称される）を有する。

【０２６８】

一実施形態では、高結晶化度ポリマーは、メタロセン触媒反応を用いて製造され、狭い分子量分布を示し、これは、重量平均分子量対数平均分子量の比が、約４に等しいかそれ未満、最も典型的には約１．７～４．０の範囲、好ましくは約１．８～２．８にあることを意味する。

【０２６９】

別の実施形態では、高結晶化度ポリマーは、非メタロセンであるが、単部位触媒反応を用いて製造され、狭い分子量分布を示し、これは、重量平均分子量対数平均分子量との比が、約４に等しいかそれ未満、最も典型的には、約１．７～４．０の範囲、好ましくは約１．８～２．８であることを意味する。

【０２７０】

別の実施形態では、高結晶化度ポリマーは、チーグラーナッタ触媒反応またはクロム触媒反応を用いて製造され、中程度から広い分子量分布を示し、これは、重量平均分子量対数平均分子量の比が、約６０に等しいかそれ未満、最も典型的には約３．５～２０の範囲、好ましくは約３．５～８であることを意味する。

【０２７１】

本発明の高結晶化度ポリマーは、場合によって長鎖の分枝を含み得る。これらは、場合によって１以上の□、□－ジエンを用いて生成することができる。他に、高結晶化度ポリマーは、少なくとも１種のジエンの少量を含んでもよく、好ましくは少なくとも１種のジエンは、加硫または他の化学修飾において助けとなる非共役ジエンである。ジエンの量は、好ましくは約１０重量％以下、より好ましくは約５重量％以下である。好ましいジエンは、エチレン／プロピレンゴムの加硫に用いられものであり、限定はしないが、エチリデンノルボルネン、ビニルノルボルネン、ジシクロペンタジエン、および１，４－ヘキサジエンを含む。

【０２７２】

本発明の実施形態は、ＤＳＣで決定して、約６０Ｊ／ｇ、または約８０Ｊ／ｇの下限を有する融解熱を有する高結晶化度ポリマーを含む。一実施形態では、高結晶化度ポリマーは、低結晶化度ポリマーの融解熱より高い融解熱を有する。

【０２７３】

本発明の実施形態は、約７０℃、９０℃、１００℃、１１０℃、１１５℃、１２０℃、または１３０℃の下限を有し、および約３００℃程度の高さであり得る融点を有する高結晶化度ポリマーを含む。

【０２７４】

一実施形態では、高結晶化度ポリマーは、低結晶化度ポリマーよりも高い結晶化度を有する。結晶化度の程度は、融解熱またはポリマー成分の密度に基づいて決定され得る。一実施形態では、低結晶化度ポリマーは、高結晶化度ポリマーよりも低い融点を有し、用いられる場合、さらなるポリマーは、低結晶化度ポリマーの融点と高結晶化度ポリマーの融点との間の融点を有する。別の実施形態では、低結晶化度ポリマーは、高結晶過度ポリマーのものより低い融解熱を有し、用いられる場合、さらなるポリマーは、低結晶化度ポリマーと高結晶化度ポリマーとの中間の融解熱を有する。

【０２７５】

相溶性結晶化度

ある実施形態では、低結晶化度ポリマーおよび高結晶化度ポリマーは、相溶性結晶化度を有する。相溶性結晶化度は、同じ結晶化度型（すなわち、同じ結晶化可能配列、例えば、エチレン配列またはプロピレン配列、あるいは同じ立体規則性配列、すなわち、アイソタクチックまたはシンジオタクチックに基づく）を有する高結晶化度層および低結晶化度層のためのポリマーを用いることによって得ることができる。例えば、相溶性結晶化度は

、エチレン誘導単位の取り込みによって得られるように、両層に十分な長さのメチレン配列を与えることによって得ることができる。

【０２７６】

相溶性結晶化度はまた、立体規則性α－オレフィン配列を有するポリマーを用いることによって得ることができる。これは、例えば、両層においてシンジオタクチック配列またはアイソタクチック配列のいずれかを与えることによって得られ得る。

【０２７７】

本発明の目的のために、アイソタクチックは、骨格構造の部分ではない原子の基を有する５０％を超える隣接するモノマーが、骨格鎖が一平面にすべてある場合、骨格鎖における原子の上にすべてかまたは下にすべてのいずれかで位置するポリマー配列をいう。

【０２７８】

本発明の目的のために、シンジオタクチックは、骨格構造の部分でない原子の基を有する５０％を超える隣接するモノマーが、骨格鎖が一平面にすべてある場合、骨格鎖における原子の上および下に対称的様式で位置するポリマー配列をいう。

【０２７９】

繊維用途

本発明のポリマー、層、および物品は、多くの有用な用途を有する。他で述べられるものに加えて代表的な例としては、モノおよびマルチフィラメント繊維、ステープル繊維、結合繊維、スパンボンド繊維またはメルトブロン繊維（例えば、米国特許第４４３０５６３号、同４６６３２２０号、同４６６８５６６号または同４３２２０２７号に開示されたようなシステムを用いる）、織布および不織布の両方、革ひも、テープ、モノフィラメント、連続フィラメント（例えば、アパレル、室内装飾品における用途用）ならびにこのような繊維から作られた構造（例えば、これらの繊維と、例えばＰＥＴまたは綿などの他の繊維とのブレンドを含む）が挙げられる。ステープル繊維およびフィラメント繊維は、さらなる延伸なしに直接最終繊維の直径に溶融紡糸することができるか、またはこれらを、より高い直径に溶融紡糸して、その後従来の繊維延伸技術を用いて所望の直径に熱延伸または冷延伸することができる。

【０２８０】

架橋

これらの発明の任意の層に用いられる任意のポリマーは、弾性繊維の製造および使用のための既知のポリオレフィンと本質的に同じ方法で用いることができる。この点で、本発明に用いられるポリマーは、官能基、例えば、カルボニル、スルフィド、シランラジカルなどを含むことができ、架橋または架橋しないことができる。架橋される場合、ポリマーは、すべての架橋技術および材料がすべてのポリオレフィンなどに対して有効ではないが、一方過酸化物、アゾおよび電磁放射（ｅ－ビーム、ＵＶ、ＩＲおよび可視光など）の技術は、ポリエチレンに関して少なくとも限定された範囲ですべて有効であり、これらのいくつかのみ、例えば、ｅ－ビームは、ポリプロピレンに関して有効であり、次いで、ポリエチレンに関して必ずしも同じ程度に有効ではないことの理解をもって、知られた技術および材料を用いて架橋することができる。添加剤、促進剤などの使用は、所望に応じて用いることができる。

【０２８１】

「実質的に架橋された」および同様の用語は一般に、成形されたまたは物品の形態のポリマーは、７０重量パーセントに等しいかそれ未満（すなわち、３０重量パーセントのゲル含量に等しいかそれを超える）、好ましくは４０重量パーセントに等しいかそれ未満（すなわち６０重量パーセントのゲル含量に等しいかそれを超える）のキシレン抽出物を有することを意味する。キシレン抽出物（およびゲル含量）は、ＡＳＴＭ　Ｄ－２７６５に従って決定する。

【０２８２】

本発明において用いられる弾性繊維、層またはポリマーは、当該技術分野で知られた任意の手段で架橋することができ、これらは、限定されないが、電子ビーム照射、ベータ線

照射、ガンマ線照射、コロナ照射、シラン、過酸化物、架橋触媒を有するまたは有しないアリル化合物およびＵＶ照射などを含む。米国特許出願第１０／０８６０５７号（ＵＳ２００２／０１３２９２３Ａ１として公開）および米国特許第６８０３０１４号には、本発明の実施形態において用いることができる電子ビーム照射法が開示されている。物品に対して架橋が用いられる場合、物品は通常、架橋前に成形される。

【０２８３】

照射は、高エネルギー、イオン化電子、紫外線、Ｘ線、ガンマ線、ベータ粒子など、およびその組合せの使用によって達成することができる。好ましくは、電子を７０メガラッド線量まで用いる。この照射源は、所望の線量を供給することができる出力を有して、約１５０キロボルトから約６メガボルトの範囲で動作する任意の電子ビーム発生器であることができる。電圧は、例えば、１００，０００、３００，０００、１，０００，０００、２，０００，０００、３，０００，０００、または６，０００，０００あるいはそれより高いかまたはより低くてもよい適切なレベルに調整することができる。ポリマー材料を照射するための多くの他の装置が当該技術分野において知られている。照射は通常、約３メガラッドから約３５メガラッド、好ましくは約８から約２０メガラッドの間の線量で行われる。さらに、照射は、室温で都合よく行うことができるが、より高温および低温、例えば、０℃から約６０℃も用いることができる。好ましくは、照射は、物品の成形または製作後に行う。また、好ましい実施形態では、放射促進添加剤と一緒に取り入れられたエチレン共重合体は、約８から約２０メガラッドで電子ビーム放射線で照射される。

【０２８４】

架橋は、架橋触媒を用いて促進することができ、この機能を与える任意の触媒を用いることができる。好適な触媒としては一般に、有機塩基、カルボン酸、および有機金属化合物（有機チタン酸塩、ならびに鉛、コバルト、鉄、ニッケル、亜鉛、および錫の錯体またはカルボン酸塩を含む）が挙げられる。ジブチル錫ジラウレート、ジオクチル錫マレエート、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジオクトエート、スタナスアセテート、スタナスオクトエート、鉛ナフテネート、亜鉛カプリレート、コバルトナフテネート、および同様のもの。錫カルボキシレート、特にジブチル錫ジラウレートおよびジオクチル錫マレエートが、本発明のために特に有効である。触媒（または触媒の混合物）は、通常約０．０１５から約０．０３５ｐｈｒの触媒量で存在する。

【０２８５】

代表的な放射促進添加剤としては、限定はしないが、アゾ化合物、有機過酸化物および多官能ビニルもしくはアリル化合物、例えば、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、グルタルアルデヒド、エチレングリコールジメタクリレート、ジアリルマレエート、ジプロパルギルマレエート、ジプロパルギルモノアリルシアヌレート、ジクミルペルオキシド、ジ－ｔｅｒｔ－ブチルペルオキシド、ｔ－ブチルペルベンゾエート、ベンゾイルペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、ｔ－ブチルペルオクトエート、メチルエチルケトンペルオキシド、２，５－ジメチル－２，５－ジ（ｔ－ブチルペルオキシ）ヘキサン、ラウリルペルオキシド、ｔｅｒｔ－ブチルペルアセテート、アゾビスイソブチルナイトライトおよび同様のものならびにこれらの組合せが挙げられる。本発明における使用のための好ましい放射促進添加剤は、Ｃ＝Ｃ、Ｃ＝ＮまたはＣ＝Ｏなどの多官能（すなわち、少なくとも２つの）部分を有する化合物である。

【０２８６】

少なくとも１種の放射促進添加剤は、当該技術分野において知られた任意の方法によってエチレン共重合体に導入することができる。しかし、好ましくは、放射促進添加剤（単数または複数）は、エチレン共重合体と同じかまたは異なるベースレジンを含むマスターバッチ濃縮物を介して導入する。好ましくは、マスターバッチのための放射促進添加剤濃度は、比較的高く、例えば、（濃縮物の総重量に基づいて）約２５重量パーセントである。

【０２８７】

少なくとも１種の放射促進添加剤は、任意の有効な量でエチレンポリマーに導入する。好ましくは、少なくとも１種の放射促進添加剤の導入量は、（エチレン共重合体の総重量に基づいて）約０．００１から約５重量パーセント、より好ましくは約０．００５から約２．５重量パーセント、最も好ましくは約０．０１５から約１重量パーセントである。

【０２８８】

電子ビーム照射に加えて、架橋はまた、ＵＶ照射によって達成することができる。米国特許第６７０９７４２号には、本発明の実施形態で用いることができるＵＶ照射による架橋方法が開示されている。この方法には、繊維が形成される前、間、または後に光開始剤を、光架橋剤を有してまたは有しないで、ポリマーと混合する工程、次いで、繊維を光開始剤と一緒に十分なＵＶ放射に暴露し、ポリマーを所望のレベルに架橋する工程を含む。本発明の実行において用いられる光開始剤は、芳香族ケトン、例えば、ベンゾフェノンまたは１，２－ジケトンのモノアセタールである。モノアセタールの主な光反応は、α－結合の均一開裂であり、アシルラジカルおよびジアルコキシアルキルラジカルを生じる。この種のα－開裂は、Ｎｏｒｒｉｓｈ Ｔｙｐｅ Ｉ反応として知られており、これは、Ｗ．Ｈｏｒｓｐｏｏｌ ａｎｄ Ｄ．Ａｒｍｅｓｔｏ、Ｏｒｇａｎｉｃ Ｐｈｏｔｏｃｈｅｍｉｓｔｒｙ：Ａ Ｃｏｍｐｒｅｈｅｎｓｉｖｅ Ｔｒｅａｔｍｅｎｔ、Ｅｌｌｉｓ Ｈｏｒｗｏｏｄ Ｌｉｍｉｔｅｄ、Ｃｈｉｃｈｅｓｔｅｒ、Ｅｎｇｌａｎｄ、１９９２；Ｊ．Ｋｏｐｅｃｋｙ、Ｏｒｇａｎｉｃ Ｐｈｏｔｏｃｈｅｍｉｓｔｒｙ：Ａ Ｖｉｓｕａｌ Ａｐｐｒｏａｃｈ、ＶＣＨ Ｐｕｂｌｉｓｈｅｒｓ，Ｉｎｃ．、Ｎｅｗ Ｙｏｒｋ、ＮＹ１９９２；Ｎ．Ｊ．Ｔｕｒｒｏら、Ａｃｃ．Ｃｈｅｍ．Ｒｅｓ．、１９７２、５、９２；およびＪ．Ｔ．Ｂａｎｋｓら、Ｊ．Ａｍ．Ｃｈｅｍ．Ｓｏｃ．、１９９３、１１５、２４７３により完全に記載されている。芳香族１，２ジケトンのモノアセタール、Ａｒ－ＣＯ－Ｃ（ＯＲ）$_2$－Ａｒ’の合成は、米国特許第４１９０６０２号およびＧｅｒ．Ｏｆｆｅｎ．２３３７８１３に記載されている。このクラスからの好ましい化合物は、２，２－ジメトキシ－２－フェニルアセトフェノン、C_6H_5－ＣＯ－Ｃ（OCH_3）$_2$－C_6H_5であり、これは、Ｃｉｂａ－ＧｅｉｇｙからＩｒｇａｃｕｒｅ６５１として市販されている。光開始剤として本発明の実行において有用な他の芳香族ケトンの例は、Ｉｒｇａｃｕｒｅ１８４、３６９、８１９、９０７および２９５９であり、すべてＣｉｂａ－Ｇｅｉｇｙから入手可能である。

【０２８９】

一実施形態では、光開始剤は、光架橋剤と組み合わせて用いる。フリーラジカルの発生後、骨格との共有結合の形成を介して２以上のポリオレフィン骨格を一緒に結びつける任意の光架橋剤は、本発明において用いることができる。好ましくは、これらの光架橋剤は、多官能であり、すなわち、これらは、活性化後、ポリマーの骨格上の部位と共有結合を形成する２以上の部位を含む。代表的な光架橋剤としては、限定はしないが、多官能性ビニルまたはアリル化合物、例えば、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジアリルマレエート、ジプロパルギルマレエート、ジプロパルギルモノアリルシアヌレートおよび同様のものが挙げられる。本発明の使用のための好適な光架橋剤は、多官能性（すなわち、少なくとも２の）部分を有する化合物である。特に好ましい光架橋剤は、トリアリルシアヌレート（ＴＡＣ）およびトリアリルイソシアヌレート（ＴＡＩＣ）である。

【０２９０】

特定の化合物が、本発明の実行において光開始剤および光架橋剤双方として機能する。これらの化合物は、ＵＶ光に暴露後２以上の反応性種（例えば、フリーラジカル、カルベン、ナイトレンなど）を生成し、その後２つのポリマー鎖と共有的に結合する能力を特徴とする。これらの２つの機能を果たすことができる任意の化合物は、本発明の実行において用いることができ、代表的化合物は、米国特許第６２１１３０２号および同６２８４８４２号に記載されたスルホニルアジドを含む。

【０２９１】

別の実施形態では、ポリマー、層、または物品は、第２の架橋、すなわち、光架橋以外の架橋および光架橋に加えた架橋に供する。この実施形態では、光開始剤は、非光架橋剤、例えばシランと組み合わせてか、またはポリマーを第２の光架橋手段、例えば、Ｅ－ビーム放射への暴露に供する、のいずれかで用いられる。シラン架橋剤の代表的例は、米国特許第５８２４７１８号に記載され、Ｅ－ビーム放射への暴露を介する架橋は、米国特許第５５２５２５７号および同５３２４５７６号に記載されている。この実施形態での光架橋剤の使用は、選択的である。

【０２９２】

少なくとも１種の光添加剤、すなわち、光開始剤および場合によって光架橋剤は、当該技術分野で知られた任意の方法によってポリマーに導入することができる。しかし、好ましくは、光添加剤（単数または複数）は、ポリマーと同じかまたは異なるベースレジンを含むマスターバッチ濃縮物を介して導入される。好ましくは、マスターバッチ用の光添加剤濃縮物は、比較的高く、例えば、（濃縮物の総重量に基づいて）約２５重量パーセントである。

【０２９３】

少なくとも１種の光添加剤は、任意の有効量でポリマーに導入される。好ましくは、少なくとも１種の光添加剤の導入量は、（ポリマーの総重量に基づいて）約０．００１から約５重量％、より好ましくは約０．００５から約２．５重量％、および最も好ましくは約０．０１５から約１重量％である。

【０２９４】

光開始剤（単数または複数）および場合によって光架橋剤（単数または複数）は、製造工程の異なる段階の間に添加することができる。光添加剤が押出温度に耐えることが出来る場合、ポリオレフィンレジンを押出機に供給する前に、例えばマスターバッチ添加を介して、添加剤と一緒に混合することができる。他に、添加剤は、スロットダイの直前で押出機に導入することができるが、この場合、押出前の成分の有効な混合が重要である。他の手法では、ポリオレフィン繊維を光添加剤なしで延伸することができ、光開始剤および／または光架橋剤を、キスロール、スプレーを介して、溶液中に添加剤と一緒に浸して、または後処理として他の工業的方法を用いることによって押し出された繊維に適用することができる。次いで、得られた、光添加剤（単数または複数）を有する繊維は、連続またはバッチ工程で電磁放射を介して硬化される。この光添加剤は、従来の混合装置、例えば、単軸および二軸押出機を用いてポリオレフィンと一緒にブレンドすることができる。

【０２９５】

電磁放射の出力および照射時間は、ポリマー劣化および／または寸法欠陥を有することなく有効な架橋を可能とするように選択される。好ましい工程は、ＥＰ０４９０８５４Ｂ１に記載されている。十分な熱安定性を有する光添加剤（単数または複数）は、ポリオレフィンレジンと予備混合され、繊維に押出され、１個のエネルギー源または一組のいくつかの連結した装置を用いる連続的工程で照射される。スプール上に集められる編地の繊維またはシートを硬化させるためにバッチ工程と比較して連続工程を用いることにいくつかの利点がある。

【０２９６】

照射は、紫外線の使用によって達成され得る。好ましくは、紫外線は、１００Ｊ／ｃｍ^{2}の強度まで用いられる。照射源は、所望の線量を供給できる出力を有する約５０ワットから約２５０００ワットの範囲で作動する任意の紫外線発生器であり得る。ワット量は、例えば、１０００ワット、４８００ワット、または６０００ワット、あるいはより高くまたは低くあり得る適切なレベルに調整することができる。ポリマー材料を紫外線照射するための多くの他の装置が当該技術分野において知られている。照射は通常、約３Ｊ／ｃｍ^2～約５００Ｊ／ｃｍ^2、好ましくは約５Ｊ／ｃｍ^2～約１００Ｊ／ｃｍ^{2}の線量で実施される。さらに、照射は、室温で都合良く実施され得るが、より高いおよびより低い温度、例えば、０℃から約６０℃も用いることができる。架橋工程は、より高い温度でより速くなる。好ましくは、この照射は、物品の成形または製作後実施される。好ましい実施形態で

は、光添加剤と一緒に組み込まれたポリマーは、約１０Ｊ／ｃｍ^2～約５０Ｊ／ｃｍ^{2}で紫外線を用いて照射される。

【０２９７】

物品の用途

本発明の物品は、様々な用途において用いられ得る。これらには、米国特許第５５１４４７０号および同５３３６５４５号に記載された用途および製造技術が含まれる。一実施形態では、物品は少なくとも２層を有するフィルムであり、これは、オムツ裏当ておよび失禁用衣類などの同様の吸収性衣類に使用することができる。他の実施形態では、物品は、織布もしくは不織布、フィルム／織物ラミネートまたは繊維の形態である。布地は、織られてもよく、または織られてなくてもよい。繊維は、任意の寸法または形状であることができ、均質または異質であることができる。異質である場合、共役、二成分または二構成成分のいずれかであり得る。

【０２９８】

本発明のフィルムのコア層（単数）またはコア層（複数）は、低結晶性エチレン／α－オレフィンマルチブロックコポリマーを含む。本発明のフィルムが、２またはより多くのコア層を含む場合、各コア層の組成は、他のコア層（単数または複数）の組成と同じであるかまたは異なることができる。

【０２９９】

本発明のフィルムのスキン層は、高結晶性、好ましくは非粘着性ポリオレフィンのホモポリマーまたはコポリマーを含む。各スキン層の組成は、他のスキン層（単数または複数）の組成と同じであるかまたは異なることができる。

【０３００】

好ましくは、コア層およびスキン層の特定の組合せは、スキンポリマーの融点が、最低融点を有するコアポリマーの融点より最大で約２４℃大きく、好ましくは最大で約２０℃大きいことを確保するように選択される。

【０３０１】

エチレン／α－オレフィンマルチブロック共重合体成分（単数または複数）

本発明の物品は、エチレン／α－オレフィンマルチブロック共重合体を含む。エチレン／α－オレフィンマルチブロック共重合体は、低結晶化度層、高結晶化度層、または物品の一部の他の部分に含まれてもよい。エチレン／α－オレフィンマルチブロック共重合体は、単独または任意の他のポリマーとのブレンドで存在してもよい。

【０３０２】

本発明に用いられるエチレン／α－オレフィンマルチブロック共重合体は、２００５年３月１７日出願され、２００５年９月２９日にＷＯ／２００５／０９０４２７として公開された同時係属のＰＣＴ出願第ＰＣＴ／ＵＳ２００５／００８９１７号（これは言い換えると、２００４年３月１７日に出願された米国仮出願第６０／５５３９０６号の優先権を主張する）においてさらに定義され、検討される化合物の特有のクラスである。米国特許慣行の目的のために、仮出願およびＰＣＴ出願の内容は、その全体が参照によって本明細書に援用される。

【０３０３】

具体的実施形態

本明細書において用いられるように、溶融流量（ＭＦＲ）およびメルトインデックス（ＭＩ）は、ＡＳＴＭ　Ｄ－１２３８によって、それぞれ２３０℃および１９０℃で測定し、双方の測定は、２．１６ｋｇの重量を用いた。

【０３０４】

低結晶化度ポリマーおよび高結晶化度ポリマーと他の成分とのブレンドは、成分の親密な混合を保障する任意の手段によって調製され得る。例えば、これらの成分を、Ｃａｒｖｅｒプレス上で成分を一緒に約０．５ミリメートル（２０ミル）の厚さおよび約１８０℃の温度に溶融加圧し、得られたスラブを巻き上げ、端部を一緒に折り畳み、約１０回、加圧、圧延、および折り畳みの操作を繰り返すことによって混合することができる。内部ミ

キサーは、溶液ブレンドまたは溶融ブレンドのために特に有用である。Ｂｒａｂｅｎｄｅｒ　Ｐｌａｓｔｏｇｒａｐｈ中約１８０～２４０℃の温度で約１～２０分間ブレンドすることは、満足できることがわかった。

【０３０５】

この成分を混合するために用いられ得るさらに別の方法は、成分のすべての流動温度を超えて、例えば、約１８０℃を超えて約５分間Ｂａｎｂｕｒｙ内部ミキサー内でポリマーをブレンドすることを含む。ポリマー成分の完全混合は、低結晶化度ポリマーおよび高結晶化度ポリマーの分散の形態の均一性によって示される。連続混合も使用することができる。これらの工程は、当該技術分野において周知であり、一軸または二軸のスクリュー混合押出機、低粘度の溶融ポリマー流を混合するための静止ミキサー、衝突ミキサー、ならびに低結晶化度ポリマーおよび高結晶化度ポリマーを密接に分散すべく設計された他の機械または方法が含まれる。当業者であれば、成分要素の密接な混合の必要性と工程節約への要望とをバランスをとるべくポリマーのブレンドの適切な手順を決定することができる。ブレンドの成分を混合するためのさらに別の方法は、成分のすべての流動温度を超えてＨａａｋｅミキサーを用いる（例えば、トルクが定常状態に達するまで１８０℃および約３～５分間４０ｒｐｍの回転速度に設定）。次いで、サンプルを取り出し、冷却させ得る。

【０３０６】

ブレンド成分は、所与の用途に望まれる形態に基づいて選択される。高結晶化度ポリマーは、ブレンドから形成されたフィルムにおいて低結晶化度ポリマーと共に連続的であり得るが、連続的低結晶化度ポリマー相中の分散された高結晶化度ポリマー相が好ましい。当業者は、成分の粘度比に基づいて、連続的低結晶化度ポリマーマトリックス中に分散された高結晶化度ポリマー形態を生成するために２成分の容積割合を選択することができる（Ｓ．Ｗｕ、Ｐｏｌｙｍｅｒ　Ｅｎｇｉｎｅｅｒｉｎｇ　ａｎｄ　Ｓｃｉｅｎｃｅ、Ｖｏｌ．２７、３３５頁、１９８７年を参照）。

【０３０７】

本発明の他の実施例

以下の実施例は、本発明がどのように実施し得るかを示す。以下の実施例において記載される比は、他に特記されない限り、重量パーセントでのものである。

【０３０８】

実施例ＡＡ　多層予備伸張弾性フィルム(Multi-layer pre-stretched elastic films)

層Ａ－　８０／２０ＤＯＷＬＥＸ*２０４５（約１ｇ／１０分のメルトインデックス（ＭＩ）、約０．９２ｇ／ｃｃの密度、約１２２℃のＴｍを有するエチレン／１－オクテン異質分枝コポリマー）／ＬＤＰＥ１３２（約０．２２ｇ／１０分（ＭＩ）のメルトインデックス、０．９２２ｇ／ｃｃ、約１０８℃のＴｍを有する高圧エチレンホモポリマー）、約１２２℃のブレンド組成物融解ピーク温度（ＤＯＷＬＥＸ*は、Ｄｏｗ　Ｃｈｅｍｉｃａｌ　Ｃｏｍｐａｎｙの商標）。

【０３０９】

層Ｂ－　エチレン／１－オクテンマルチブロックコポリマー、約０．８７ｇ／ｃｃの全体密度、約１ｇ／１０分のメルトインデックス、約２５０ｐｐｍの亜鉛含量（ジエチル亜鉛を可逆的連鎖移動剤として用いる）、約１１５℃～約１２５℃の融解ピーク温度、通常約１１９～１２０℃。

【０３１０】

層Ｃ－　層Ａと同じ

【０３１１】

層比－　５／９０／５または１０／９０／１０

【０３１２】

フィルムを、ブロンフィルムプロセス（約３：１の引き伸ばし比および約４５０°Ｆの溶融温度、約９０ミルのダイ間隙、約５ミルの厚さに対する）を用いる共押出を用いて作製する。フィルムを、一組のＭＤＯ延伸ロールを用いて４００％伸びまで予備伸張し、極

めて低い張力に緩和し、ロールに巻き上げる前に実質的な弾性回復させる。この予備伸張弾性フィルムは、本発明の実施例である。より低い重量％のスキン層が、フィルムの弾性性能向上に好ましい。

【０３１３】

実施例ＢＢ　多層予備伸張弾性ラミネート

層Ａ－　８０／２０ＤＯＷＬＥＸ２２４７（約２．３ｇ／１０分のメルトインデックス（ＭＩ）、約０．９１７ｇ／ｃｃの密度、約１２２℃のＴｍを有するエチレン／１－オクテンコポリマー（異質分枝ＬＬＤＰＥ））／ＬＤＰＥ５０１（約２ｇ／１０分のメルトインデックス（ＭＩ）、約０．９２２ｇ／ｃｃの密度、約１０８℃のＴｍを有する高圧エチレンホモポリマー）、約１２２℃の融解ピーク温度を有するブレンド組成物。

【０３１４】

層Ｂ－　エチレン／１－オクテンマルチブロックコポリマー、約０．８７ｇ／ｃｃの全体密度、約２．５ｇ／１０分のメルトインデックス、約２５０ｐｐｍの亜鉛含有量（ジエチル亜鉛を可逆的連鎖移動剤として用いる）、約１１５℃～１２５℃の融解ピーク温度、通常約１１９～１２０℃。

【０３１５】

層Ｃ－　層Ａと同じ

【０３１６】

層比－　５／９５／５または１０／９０／１０

【０３１７】

フィルムを、穴あきドラム上に溶融カーテンをキャストして、ドラム内を真空に引いてフィルム中に穴を形成することによる共押出を用いて作製する。チーグラーナッタもしくはメタロセンのポリプロピレンホモポリマーまたはコポリマーのいずれかから作製した、約２０グラム／平方メートル秤量(basis weight)の接着面積の約２０％で点接着したポリプロピレン不織布(spunbond fabric)を、他の側からの溶融カーテンに対してつかみ入れる(nipped in)。別のポリプロピレン不織布をフィルム面に接着しながらラミネートし、不織布／多層フィルム／不織布ラミネートを作製する。次いで、このラミネートをリングロール工程（一組のギア）を介して処理し、ラミネートを流れ方向（ＭＤ）または横方向（ＣＤ）または両方向のいずれかに所望の弾性特性を得るのに必要な歪みまで伸張する（通常約１００％ひずみを超える）。次いで、このリングロールされた弾性ラミネートをロール上に巻き上げる。これはオムツなどの衛生物品用の弾性構成要素として有用である。

【０３１８】

実施例ＣＣ　多層弾性ラミネート

チーグラーナッタもしくはメタロセンのポリプロピレンホモポリマーまたはコポリマーのいずれかから作製された(made from either Ziegler-Natta or metallocene polypropylene

homopolymer or copolymer)、約２０グラム／平方メートル秤量を有する２つのポリプロピレンベースの不織布を、約９０℃から１３０℃に予備加熱した後に約１００から１５０％伸びまでＭＤに事前伸張する。これにより、ＣＤにくびれている、「くびれた」不織布を生じる。約０．８７ｇ／ｃｃの全体密度、約５ｇ／１０分のメルトインデックス、約２５０ｐｐｍの亜鉛含有量（ジエチル亜鉛を可逆的連鎖移動剤として用いる）、および約１１５℃～約１２５℃の融解ピーク温度を有するエチレンマルチブロックコポリマーを、このくびれた不織布上に約２ミル厚さで押出コーティングし、他のくびれた不織布を、ニップロールを用いて他の側から軽い接触で運び入れる。次いで、この弾性ラミネートを冷却し、ロールに巻き上げる。このラミネートは、ＣＤに伸張後弾性回復を示し、オムツなどの衛生物品の弾性構成要素として有用である。

【０３１９】

実施例ＤＤ　多層弾性ラミネート

０．８７ｇ／ｃｃの全体密度、約１０ｇ／１０分のメルトインデックス、約２５０ｐｐｍの亜鉛濃度（ジエチル亜鉛を可逆的連鎖移動剤として用いる）、および約１１５～１２

５℃の融解ピーク温度を有するエチレンマルチブロックエチレン／１－オクテンコポリマーを含む約５００～１０００デニールの直径を有する繊維の列を、可動ベルト上に押出する。スチレン－エチレン／ブテン－スチレン（ＳＥＢＳ）配合物などの弾性スチレンブロックコポリマー配合物から作製された、溶融ブロンファブリック（約１０ミクロンの名目繊維直径）の小さい層（最終繊維状複合体の５～１０重量％）を、稼動中のこれらの繊維に適用する。得られた弾性複合繊維構造は、約５００％の伸びに稼動中に伸張する。チーグラーナッタもしくはメタロセンのポリプロピレンホモポリマーまたはコポリマーのいずれかから作製された、約２０グラム／平方メートル秤量を有するポリプロピレンベースの不織布層は、超音波接着を用いてこの伸張された繊維構造のいずれかの面に接着された面積の約２０％で点接着される。この伸張弾性ラミネートは、極めて低い張力まで緩和して、ロールに巻き上げる前に実質的な回復をさせる。所望の高い溶融流量またはメルトインデックスを有する任意の好適な熱可塑性エラストマーは、溶融ブロン層に用いることができる。このようなラミネートは、トレーニングパンツの側面などの衛生または医療物品の弾性構成要素に有用である。

【０３２０】

本発明の具体的な実施形態を詳細に記載してきたが、本発明の精神および範囲から逸脱することなく、様々な他の修正が当業者に明らかであり、かつ当業者によって容易になされ得る。したがって、特許請求の範囲は、実施例および説明に限定されない。むしろ、特許請求の範囲は、本発明に存在する特許可能な新規性の特徴のすべてを包含すると解釈されるべきであり、本発明が関連する当業者によってこれらの特徴と同等物として扱われる全ての特徴を含む。

【０３２１】

数値の下限および上限が、上記に列挙される場合、任意の下限から任意の上限の範囲が企図される。上記に引用されたすべての交付済み米国特許および許可された米国特許出願は、参照によって本明細書に援用される。

本願発明には以下の態様が含まれる。

［１］

少なくとも２つの層を有する物品であって、（ａ）低結晶化度層および（ｂ）高結晶化度層を含み、前記物品が伸長後塑性変形を受けることができ、少なくとも一種のエチレン／α－オレフィン共重合体を含み、ここで、前記エチレン／α－オレフィン共重合体が以下の基準の１つまたは複数を含む、物品。

（ａ）約１．７から約３．５のＭｗ／Ｍｎ、少なくとも１つの融点Ｔｍ（℃）、および密度ｄ（ｇ／ｃｍ^3）を有し、ここで、このＴｍおよびｄの数値は以下の関係に相当すること：

Ｔｍ＞－２００２．９＋４５３８．５（ｄ）－２４２２．２（ｄ）２；または

（ｂ）約１．７から約３．５のＭｗ／Ｍｎを有し、かつ融解熱ΔＨ（Ｊ／ｇ）、および最高(tallest)のＤＳＣピークと最高(tallest)のＣＲＹＳＴＡＦピークとの間の温度差として定義されるデルタ量ΔＴ（℃）によって特徴付けられ、ここで、このΔＴおよびΔＨの数値は以下の関係を有すること：

ΔＴ＞－０．１２９９（ΔＨ）＋６２．８１（ΔＨがゼロより大きくかつ最大１３０Ｊ／ｇまでの場合）

ΔＴ≧４８℃（ΔＨが１３０Ｊ／ｇより大きい場合）

ここで、前記ＣＲＹＳＴＡＦピークは累積ポリマー(cumulative polymer)の少なくとも５％を用いて決定され、かつ前記ポリマーの５パーセント未満が特定可能なＣＲＹＳＴＡＦピークを有するならば、前記ＣＲＹＳＴＡＦ温度は３０℃である；または

（ｃ）前記エチレン／α－オレフィン共重合体の圧縮成形フィルムで測定された、３００パーセントのひずみおよび１サイクルでの弾性回復率Ｒｅ（パーセント）によって特徴付けられ、かつ密度ｄ（ｇ／ｃｍ^3）を有し、ここで、前記エチレン／α－オレフィン共重合体が実質的に架橋相(cross-linked phase)を有さない場合は、前記Ｒｅおよびｄの数値は以下の関係を満たすこと：

Ｒｅ＞１４８１－１６２９（ｄ）；または
（ｄ）ＴＲＥＦを用いて分画される場合４０℃および１３０℃の間で溶離する分子画分(molecular fraction)であって、前記同じ温度の間で溶離する比較対象となるランダムエチレン共重合体画分のコモノマーモル含量よりも少なくとも５パーセント高いコモノマーモル含量を有することを特徴とする分子画分を有し、ここで、前記比較対象となるランダムエチレン共重合体は同じコモノマー（単数または複数）を有し、かつメルトインデックス、密度、およびコモノマーモル含量（ポリマー全体に基づく）を前記エチレン／α－オレフィン共重合体のものの１０パーセント内で有すること；
（ｅ）２５℃の貯蔵弾性率Ｇ’（２５℃）および１００℃の貯蔵弾性率Ｇ’（１００℃）を有し、ここで、Ｇ’（２５℃）対Ｇ’（１００℃）の比が約１：１から約９：１の範囲にあること；
（ｆ）ゼロより大きく約１．０までの平均ブロックインデックスおよび約１．３より大きい分子量分布Ｍｗ／Ｍｎ；または
（ｇ）ＴＲＥＦを用いて分画される場合４０℃および１３０℃の間で溶離する少なくとも１つの分子画分であって、前記画分が少なくとも０．５、及び約１までのブロックインデックスを有すること

［２］
前記低結晶化度層が低結晶化度ポリマーを含み、前記高結晶化度層が高結晶化度ポリマーを含む、上記［１］に記載の物品。

［３］
前記高結晶化度層が、ホモポリマー、またはエチレンおよびＣ４～Ｃ２０α－オレフィンから選択された一種または複数のコモノマーとプロピレンとのコポリマーを含む、上記［１］に記載の物品。

［４］
前記物品の少なくとも１つの層が、前記物品を含むポリマーの最低の融点の温度かまたはそれ未満の温度における前記物品の元の測定値の少なくとも５０％の伸長まで、少なくとも一方向に伸長可能である、上記［１］に記載の物品。

［５］
前記物品の少なくとも１つの層が伸長された、上記［１］に記載の物品。

［６］
前記低結晶化度ポリマーおよび高結晶化度ポリマーが、少なくとも約３重量％の結晶化度の差を有する、上記［１］に記載の物品。

［７］
前記低結晶化度ポリマーが、示差走査熱量測定（ＤＳＣ）によって測定された、前記高結晶化度ポリマーの融点より高い融点を有する、上記［１］に記載の物品。

［８］
少なくとも一層の高結晶化度層が、不織布層を含む、上記［１］に記載の物品。

［９］
少なくとも一層の低結晶化度層が、不織布層を含む、上記［１］に記載の物品。

［１０］
少なくとも一層の高結晶化度層が、フィルム層を含む、上記［１］に記載の物品。

［１１］
少なくとも一層の高結晶化度層がフィルム層を含み、少なくとも一層の低結晶化度層がフィルム層を含む、上記［１］に記載の物品。

［１２］
少なくとも一層の高結晶化度層が不織布層を含み、少なくとも一層の低結晶化度層がフィルム層を含む、上記［１］に記載の物品。

［１３］
多層フィルムを含む物品であって、（ａ）低結晶化度ポリマーを含む低結晶化度フィルム非スキン(non-skin)層および（ｂ）少なくとも２つの層の高結晶化度フィルム層を含み

、前記物品が伸長後塑性変形を受けることができ、前記低結晶化度フィルム層が少なくとも一種のエチレン／α－オレフィン共重合体を含み、ここで、前記エチレン／α－オレフィン共重合体が以下の基準の１つまたは複数を含む、物品。

（ａ）約１．７から約３．５のＭｗ／Ｍｎ、少なくとも１つの融点Ｔｍ（℃）、および密度ｄ（ｇ／ｃｍ^3）を有し、ここで、このＴｍおよびｄの数値は以下の関係に相当すること：

Ｔｍ＞－２００２．９＋４５３８．５（ｄ）－２４２２．２（ｄ）２；または

（ｂ）約１．７から約３．５のＭｗ／Ｍｎを有し、かつ融解熱ΔＨ（Ｊ／ｇ）、および最高のＤＳＣピークと最高のＣＲＹＳＴＡＦピークとの間の温度差として定義されるデルタ量ΔＴ（℃）によって特徴付けられ、ここで、このΔＴおよびΔＨの数値は以下の関係を有すること：

ΔＴ＞－０．１２９９（ΔＨ）＋６２．８１（ΔＨがゼロより大きくかつ最大１３０Ｊ／ｇまでの場合）

ΔＴ≧４８℃（ΔＨが１３０Ｊ／ｇより大きい場合）

ここで、前記ＣＲＹＳＴＡＦピークは累積ポリマーの少なくとも５％を用いて決定され、かつ前記ポリマーの５パーセント未満が特定可能なＣＲＹＳＴＡＦピークを有するならば、前記ＣＲＹＳＴＡＦ温度は３０℃である；または

（ｃ）前記エチレン／α－オレフィン共重合体の圧縮成形フィルムで測定された、３００パーセントのひずみおよび１サイクルでの弾性回復率Ｒｅ（パーセント）によって特徴付けられ、かつ密度ｄ（ｇ／ｃｍ^3）を有し、ここで、前記エチレン／α－オレフィン共重合体が実質的に架橋相を有さない場合は、前記Ｒｅおよびｄの数値は以下の関係を満たすこと：

Ｒｅ＞１４８１－１６２９（ｄ）；または

（ｄ）ＴＲＥＦを用いて分画される場合４０℃および１３０℃の間で溶離する分子画分であって、前記同じ温度の間で溶離する比較対象となるランダムエチレン共重合体画分のコモノマーモル含量よりも少なくとも５パーセント高いコモノマーモル含量を有することを特徴とする分子画分を有し、ここで、前記比較対象となるランダムエチレン共重合体は同じコモノマー（単数または複数）を有し、かつメルトインデックス、密度、およびコモノマーモル含量（ポリマー全体に基づく）を前記エチレン／α－オレフィン共重合体のものの１０パーセント内で有すること；

（ｅ）２５℃の貯蔵弾性率Ｇ’（２５℃）および１００℃の貯蔵弾性率Ｇ’（１００℃）を有し、ここで、Ｇ’（２５℃）対Ｇ’（１００℃）の比が約１：１から約９：１の範囲にあり、少なくとも１つの高結晶化度層は、プロピレンホモポリマー、エチレンおよびＣ４～Ｃ２０α－オレフィンから選択された一種または複数のコモノマーとプロピレンとのコポリマー、エチレンホモポリマー、ならびにエチレンおよびＣ３～Ｃ２０α－オレフィンから選択された一種または複数のコモノマーとエチレンとのコポリマーからなる群から選択されるポリマーを含むこと；

（ｆ）ゼロより大きく約１．０までの平均ブロックインデックスおよび約１．３より大きい分子量分布Ｍｗ／Ｍｎ；または

（ｇ）ＴＲＥＦを用いて分画される場合４０℃および１３０℃の間で溶離する少なくとも１つの分子画分であって、前記画分が少なくとも０．５、及び約１までのブロックインデックスを有すること

［１４］

多層ラミネートを含む物品であって、（ａ）低結晶化度フィルムまたは低結晶化度ポリマーを含む不織布非スキン層および（ｂ）少なくとも２つの層の高結晶化度フィルムまたは不織布層を含み、前記物品が伸長後塑性変形を受けることができ、前記低結晶化度フィルム層が少なくとも一種のエチレン／α－オレフィン共重合体を含み、前記エチレン／α－オレフィン共重合体が以下の基準の１つまたは複数を含む、物品。

（ａ）約１．７から約３．５のＭｗ／Ｍｎ、少なくとも１つの融点Ｔｍ（℃）、および密度ｄ（ｇ／ｃｍ^3）を有し、ここで、このＴｍおよびｄの数値は以下の関係に相当する

こと：

Ｔｍ＞－２００２．９＋４５３８．５（ｄ）－２４２２．２（ｄ）２；または

（ｂ）約１．７から約３．５のＭｗ／Ｍｎを有し、かつ融解熱ΔＨ（Ｊ／ｇ）、および最高のＤＳＣピークと最高のＣＲＹＳＴＡＦピークとの間の温度差として定義されるデルタ量ΔＴ（℃）によって特徴付けられ、ここで、このΔＴおよびΔＨの数値は以下の関係を有すること：

ΔＴ＞－０．１２９９（ΔＨ）＋６２．８１（ΔＨがゼロより大きくかつ最大１３０Ｊ／ｇまでの場合）

ΔＴ≧４８℃（ΔＨが１３０Ｊ／ｇより大きい場合）

ここで、前記ＣＲＹＳＴＡＦピークは累積ポリマーの少なくとも５％を用いて決定され、かつ前記ポリマーの５パーセント未満が特定可能なＣＲＹＳＴＡＦピークを有するならば、前記ＣＲＹＳＴＡＦ温度は３０℃である；または

（ｃ）前記エチレン／α－オレフィン共重合体の圧縮成形フィルムで測定された、３００パーセントのひずみおよび１サイクルでの弾性回復率Ｒｅ（パーセント）によって特徴付けられ、かつ密度ｄ（ｇ／ｃｍ^3）を有し、ここで、前記エチレン／α－オレフィン共重合体が実質的に架橋相を有さない場合は、前記Ｒｅおよびｄの数値は以下の関係を満たすこと：

Ｒｅ＞１４８１－１６２９（ｄ）；または

（ｄ）ＴＲＥＦを用いて分画される場合、４０℃および１３０℃の間で溶離する分子画分であって、前記同じ温度の間で溶離する比較対象となるランダムエチレン共重合体画分のコモノマーモル含量よりも少なくとも５パーセント高いコモノマーモル含量を有することを特徴とする分子画分を有し、ここで、前記比較対象となるランダムエチレン共重合体は同じコモノマー（単数または複数）を有し、かつメルトインデックス、密度、およびコモノマーモル含量（ポリマー全体に基づく）を前記エチレン／α－オレフィン共重合体のものの１０パーセント内で有すること；

（ｅ）２５℃の貯蔵弾性率Ｇ’（２５℃）および１００℃の貯蔵弾性率Ｇ’（１００℃）を有し、ここで、Ｇ’（２５℃）対Ｇ’（１００℃）の比が約１：１から約９：１の範囲にあり、前記高結晶化度層（単数または複数）は、プロピレンホモポリマー、エチレンおよびＣ４～Ｃ２０α－オレフィンから選択された一種または複数のコモノマーとプロピレンとのコポリマー、エチレンホモポリマー、ならびにエチレンおよびＣ３～Ｃ２０α－オレフィンから選択された一種または複数のコモノマーとエチレンとのコポリマーからなる群から選択されるポリマーを含むこと；

（ｆ）ゼロより大きく約１．０までの平均ブロックインデックスおよび約１．３より大きい分子量分布Ｍｗ／Ｍｎ；または

（ｇ）ＴＲＥＦを用いて分画される場合４０℃および１３０℃の間で溶離する少なくとも１つの分子画分であって、前記画分が少なくとも０．５、及び約１までのブロックインデックスを有すること

［１５］

前記高結晶化度フィルム層または不織布層（単数または複数）が、均一分枝ポリマー、ＬＬＤＰＥ、ＬＤＰＥ、ＨＤＰＥ、ＳＬＥＰ、ｈＰＰ、およびＰＰプラストマー(plastomers)とＰＰエラストマー、ならびにＲＣＰからなる群から選択されるポリマーを含む、上記［１４］に記載の物品。

［１６］

前記低結晶化度フィルム層がブロンフィルム(blown film)であり、前記エチレン／α－オレフィン共重合体が約０．５から約５ｇ／１０分のメルトインデックス（ＡＳＴＭ　Ｄ１２３８、条件１９０℃／２．１６ｋｇ）を有する、上記［１４］に記載の物品。

［１７］

前記多層ラミネートが、前記低結晶化度層および前記高結晶化度層の間に位置した第３の層を含む、上記［１４］に記載の物品。

［１８］

前記多層ラミネートが第３の層を含み、前記低結晶化度層が前記第３の層および前記高結晶化度層の間に位置する、上記［１４］に記載の物品。

［１９］

前記第３の層が、第２の高結晶化度ポリマーを含む、上記［１８］に記載の物品。

［２０］

前記多層ラミネートが、約７０％を超える曇り値(haze value)を有する、上記［１４］に記載の物品。

［２１］

前記多層ラミネートが、５０％ヒステリシス試験後に約３０％未満の永久ひずみ(permanent set)を有する、上記［１４］に記載の物品。

［２２］

衣服基材に接着する上記［１４］に記載の物品を含む衣服部分(garment portion)。

［２３］

前記多層フィルムが、少なくとも一層の伸長フィルム層を含む、上記［１４］に記載の物品。

［２４］

少なくとも１つのフィルム層が架橋している、上記［１４］に記載の物品。

［２５］

（ａ）低結晶化度ポリマーおよび（ｂ）高結晶化度ポリマーを含む繊維であって、前記繊維が伸長後塑性変形を受けることができ、前記低結晶化度ポリマーが少なくとも一種のエチレン／α－オレフィン共重合体を含み、ここで、前記エチレン／α－オレフィン共重合体が下記（ａ）～（ｇ）からなる群から選択される少なくとも１つの基準を含む、繊維。

（ａ）約１．７から約３．５のＭｗ／Ｍｎ、少なくとも１つの融点Ｔｍ（℃）、および密度ｄ（ｇ／ｃｍ^3）を有し、ここで、このＴｍおよびｄの数値は以下の関係に相当すること：

Ｔｍ＞－２００２．９＋４５３８．５（ｄ）－２４２２．２（ｄ）２；または

（ｂ）約１．７から約３．５のＭｗ／Ｍｎを有し、かつ融解熱ΔＨ（Ｊ／ｇ）、および最高のＤＳＣピークと最高のＣＲＹＳＴＡＦピークとの間の温度差として定義されるデルタ量ΔＴ（℃）によって特徴付けられ、ここで、このΔＴおよびΔＨの数値は以下の関係を有すること：

ΔＴ＞－０．１２９９（ΔＨ）＋６２．８１（ΔＨがゼロより大きくかつ最大１３０Ｊ／ｇまでの場合）

ΔＴ≧４８℃（ΔＨが１３０Ｊ／ｇより大きい場合）

ここで、前記ＣＲＹＳＴＡＦピークは累積ポリマーの少なくとも５％を用いて決定され、かつ前記ポリマーの５パーセント未満が特定可能なＣＲＹＳＴＡＦピークを有するならば、前記ＣＲＹＳＴＡＦ温度は３０℃である；または

（ｃ）前記エチレン／α－オレフィン共重合体の圧縮成形フィルムで測定された、３００パーセントのひずみおよび１サイクルでの弾性回復率Ｒｅ（パーセント）によって特徴付けられ、かつ密度ｄ（ｇ／ｃｍ^3）を有し、ここで、前記エチレン／α－オレフィン共重合体が実質的に架橋相を有さない場合は、前記Ｒｅおよびｄの数値は以下の関係を満たすこと：

Ｒｅ＞１４８１－１６２９（ｄ）；または

（ｄ）ＴＲＥＦを用いて分画される場合、４０℃および１３０℃の間で溶離する分子画分であって、前記同じ温度の間で溶離する比較対象となるランダムエチレン共重合体画分のコモノマーモル含量よりも少なくとも５パーセント高いコモノマーモル含量を有することを特徴とする分子画分を有し、ここで、前記比較対象となるランダムエチレン共重合体は同じコモノマー（単数または複数）を有し、かつメルトインデックス、密度、およびコモノマーモル含量（ポリマー全体に基づく）を前記エチレン／α－オレフィン共重合体のものの１０パーセント内で有すること；

（ｅ）２５℃の貯蔵弾性率Ｇ’（２５℃）および１００℃の貯蔵弾性率Ｇ’（１００℃）を有し、ここで、Ｇ’（２５℃）対Ｇ’（１００℃）の比が約１：１から約９：１の範囲にあり、前記高結晶化度ポリマーは、プロピレンホモポリマー、エチレンおよびＣ４～Ｃ２０α－オレフィンから選択された一種または複数のコモノマーとプロピレンとのコポリマー、エチレンホモポリマー、ならびにエチレンおよびＣ３～Ｃ２０α－オレフィンから選択された一種または複数のコモノマーとエチレンとのコポリマーからなる群から選択されるポリマーを含むこと；

（ｆ）ゼロより大きく約１．０までの平均ブロックインデックスおよび約１．３より大きい分子量分布Ｍｗ／Ｍｎ；または

（ｇ）ＴＲＥＦを用いて分画される場合、４０℃および１３０℃の間で溶離する少なくとも１つの分子画分であって、前記画分が少なくとも０．５、及び約１までのブロックインデックスを有すること

［２６］

前記高結晶化度ポリマーが、ＬＬＤＰＥ、ＬＤＰＥ、ＨＤＰＥ、ＳＬＥＰ、ｈＰＰ、およびＲＣＰからなる群から選択されるポリマーを含む、上記［２５］に記載の繊維。

［２７］

前記高結晶化度ポリマーが、前記繊維の表面の少なくとも一部を含む二成分繊維の形態である、上記［２５］に記載の繊維。

［２８］

前記低結晶化度ポリマーが、前記繊維の表面の少なくとも一部を含む、二成分繊維(bicomponent fiber)の形態である、上記［２５］に記載の繊維。

［２９］

上記［２５］に記載の繊維を含むウェブ(web)。

［３０］

前記繊維の少なくとも一部が互いに結合している、上記［２９］に記載のウェブ。

［３１］

前記高結晶化度ポリマー、低結晶化度ポリマー、または両方が、コハク酸またはコハク酸無水物の官能性(functionality)をさらに含む、上記［２５］に記載の繊維。

［３２］

前記高結晶化度層が、少なくとも１つのチーグラーナッタ、メタロセン、またはシングルサイト触媒で製造されたポリオレフィンを含み、前記低結晶化度層が、プロピレンベースのポリマーを含む、上記［２５］に記載の繊維。

［３３］

（ａ）低結晶化度ポリマーを含む繊維および（ｂ）高結晶化度ポリマーを含む物品であって、前記物品が伸長後塑性変形を受けることができ、前記低結晶化度ポリマーが少なくとも一種のエチレン／α－オレフィン共重合体を含み、ここで、前記エチレン／α－オレフィン共重合体が下記（ａ）～（ｇ）からなる群から選択される少なくとも１つの基準を含む、物品。

（ａ）約１．７から約３．５のＭｗ／Ｍｎ、少なくとも１つの融点Ｔｍ（℃）、および密度ｄ（ｇ／ｃｍ^3）を有し、ここで、このＴｍおよびｄの数値は以下の関係に相当すること：

Ｔｍ＞－２００２．９＋４５３８．５（ｄ）－２４２２．２（ｄ）２；または

（ｂ）約１．７から約３．５のＭｗ／Ｍｎを有し、かつ融解熱ΔＨ（Ｊ／ｇ）、および最高のＤＳＣピークと最高のＣＲＹＳＴＡＦピークとの間の温度差として定義されるデルタ量ΔＴ（℃）によって特徴付けられ、ここで、このΔＴおよびΔＨの数値は以下の関係を有すること：

ΔＴ＞－０．１２９９（ΔＨ）＋６２．８１（ΔＨがゼロより大きくかつ最大１３０Ｊ／ｇまでの場合）

ΔＴ≧４８℃（ΔＨが１３０Ｊ／ｇより大きい場合）

ここで、前記ＣＲＹＳＴＡＦピークは累積ポリマーの少なくとも５％を用いて決

定され、かつ前記ポリマーの５パーセント未満が特定可能なＣＲＹＳＴＡＦピークを有するならば、前記ＣＲＹＳＴＡＦ温度は３０℃である；または

（ｃ）前記エチレン／α－オレフィン共重合体の圧縮成形フィルムで測定された、３００パーセントのひずみおよび１サイクルでの弾性回復率Ｒｅ（パーセント）によって特徴付けられ、かつ密度ｄ（ｇ／ｃｍ^3）を有し、ここで、前記エチレン／α－オレフィン共重合体が実質的に架橋相を有さない場合は、前記Ｒｅおよびｄの数値は以下の関係を満たすこと：

Ｒｅ＞１４８１－１６２９（ｄ）；または

（ｄ）ＴＲＥＦを用いて分画される場合、４０℃および１３０℃の間で溶離する分子画分であって、前記同じ温度の間で溶離する比較対象となるランダムエチレン共重合体画分のコモノマーモル含量よりも少なくとも５パーセント高いコモノマーモル含量を有することを特徴とする分子画分を有し、ここで、前記比較対象となるランダムエチレン共重合体は同じコモノマー（単数または複数）を有し、かつメルトインデックス、密度、およびコモノマーモル含量（ポリマー全体に基づく）を前記エチレン／α－オレフィン共重合体のものの１０パーセント内で有すること；

（ｅ）２５℃の貯蔵弾性率Ｇ’（２５℃）および１００℃の貯蔵弾性率Ｇ’（１００℃）を有し、ここで、Ｇ’（２５℃）対Ｇ’（１００℃）の比が約１：１から約９：１の範囲にあり、前記高結晶化度ポリマーは、プロピレンホモポリマー、エチレンおよびＣ４～Ｃ２０α－オレフィンから選択された一種または複数のコモノマーとプロピレンとのコポリマー、エチレンホモポリマー、ならびにエチレンおよびＣ３～Ｃ２０α－オレフィンから選択された一種または複数のコモノマーとエチレンとのコポリマーからなる群から選択されるポリマーを含むこと；

（ｆ）ゼロより大きく約１．０までの平均ブロックインデックスおよび約１．３より大きい分子量分布Ｍｗ／Ｍｎ；または

（ｇ）ＴＲＥＦを用いて分画される場合、４０℃および１３０℃の間で溶離する少なくとも１つの分子画分であって、前記画分が少なくとも０．５、及び約１までのブロックインデックスを有すること

［３４］

少なくとも一層の不織布層をさらに含む上記［３３］に記載の物品であって、前記層が高結晶化度ポリマー（ｂ）を含む物品。

［３５］

Ａ）低結晶化度ポリマーを含むフィラメントの第１の層；Ｂ）前記第１層のフィラメントの少なくとも一部に結合している弾性メルトブロン繊維の第２の層；Ｃ）スパンボンド(spunbond)繊維の第３の層；および、Ｄ）スパンボンド繊維の第４の層を含む物品であって、前記第１および第２の層が、前記第３および第４の層の間に配設され、ここで、前記低結晶化度ポリマーが下記（ａ）～（ｇ）からなる群から選択される少なくとも１つの基準を含む、物品。

（ａ）約１．７から約３．５のＭｗ／Ｍｎ、少なくとも１つの融点Ｔｍ（℃）、および密度ｄ（ｇ／ｃｍ^3）を有し、ここで、このＴｍおよびｄの数値は以下の関係に相当すること：

Ｔｍ＞－２００２．９＋４５３８．５（ｄ）－２４２２．２（ｄ）２；または

（ｂ）約１．７から約３．５のＭｗ／Ｍｎを有し、かつ融解熱ΔＨ（Ｊ／ｇ）、および最高のＤＳＣピークと最高のＣＲＹＳＴＡＦピークとの間の温度差として定義される、デルタ量ΔＴ（℃）によって特徴付けられ、ここで、このΔＴおよびΔＨの数値は以下の関係を有すること：

ΔＴ＞－０．１２９９（ΔＨ）＋６２．８１（ΔＨがゼロより大きくかつ最大１３０Ｊ／ｇまでの場合）

ΔＴ≧４８℃（ΔＨが１３０Ｊ／ｇより大きい場合）

ここで、前記ＣＲＹＳＴＡＦピークは累積ポリマーの少なくとも５％を用いて決定され、かつ前記ポリマーの５パーセント未満が特定可能なＣＲＹＳＴＡＦピークを有す

るならば、前記ＣＲＹＳＴＡＦ温度は３０℃である；または

（ｃ）前記エチレン／α－オレフィン共重合体の圧縮成形フィルムで測定された、３００パーセントのひずみおよび１サイクルでの弾性回復率Ｒｅ（パーセント）によって特徴付けられ、かつ密度ｄ（ｇ／ｃｍ^3）を有し、ここで、前記エチレン／α－オレフィン共重合体が実質的に架橋相を有さない場合は、前記Ｒｅおよびｄの数値は以下の関係を満たすこと：

Ｒｅ＞１４８１－１６２９（ｄ）；または

（ｄ）ＴＲＥＦを用いて分画される場合、４０℃および１３０℃の間で溶離する分子画分であって、前記同じ温度の間で溶離する比較対象となるランダムエチレン共重合体画分のコモノマーモル含量よりも少なくとも５パーセント高いコモノマーモル含量を有することを特徴とする分子画分を有し、ここで、前記比較対象となるランダムエチレン共重合体は同じコモノマー（単数または複数）を有し、かつメルトインデックス、密度、およびコモノマーモル含量（ポリマー全体に基づく）を前記エチレン／α－オレフィン共重合体のものの１０パーセント内で有すること；

（ｅ）２５℃の貯蔵弾性率Ｇ’（２５℃）および１００℃の貯蔵弾性率Ｇ’（１００℃）を有し、ここで、Ｇ’（２５℃）対Ｇ’（１００℃）の比が約１：１から約９：１の範囲にあること；

（ｆ）ゼロより大きく約１．０までの平均ブロックインデックスおよび約１．３より大きい分子量分布Ｍｗ／Ｍｎ；または

（ｇ）ＴＲＥＦを用いて分画される場合、４０℃および１３０℃の間で溶離する少なくとも１つの分子画分であって、前記画分が少なくとも０．５、及び約１までのブロックインデックスを有すること

［３６］

（Ｃ）および（Ｄ）が、スキン層または表面層である、上記［３５］に記載の物品。

【図面の簡単な説明】

【０３２２】

【図１】従来のランダムコポリマー（丸で示す）およびチーグラーナッタコポリマー（三角で示す）と比較した、本発明のポリマー（ひし形で示す）の融点／密度関係を示す。

【図２】各種ポリマーのＤＳＣ溶融エンタルピーの関数としてデルタＤＳＣ－ＣＲＹＳＴＡＦのプロットを示す。ひし形は、ランダムエチレン／オクテンコポリマーを示す；四角は、ポリマー実施例１～４を示す；三角は、ポリマー実施例５～９を示す；丸は、ポリマー実施例１０～１９を示す。記号「Ｘ」は、ポリマー実施例Ａ*～Ｆ*を示す。

【図３】本発明の共重合体（四角および丸で示す）および従来のコポリマー（三角によって示す。これらは、種々のＤｏｗ　ＡＦＦＩＮＩＴＹ（登録商標）のポリマーである。）から作製された未配向フィルムについての弾性回復率に対する密度の効果を示す。四角は、本発明のエチレン／ブテンコポリマーを示す；丸は、本発明のエチレン／オクテンコポリマーを示す。

【図４】実施例５のポリマー（丸で示す）、ならびに比較例ＥおよびＦ（記号「Ｘ」によって示す）のポリマーの、画分のＴＲＥＦ溶離温度に対するＴＲＥＦ分画エチレン／１－オクテンコポリマー画分のオクテン含量のプロットである。ひし形は、従来のランダムエチレン／オクテンコポリマーを示す。

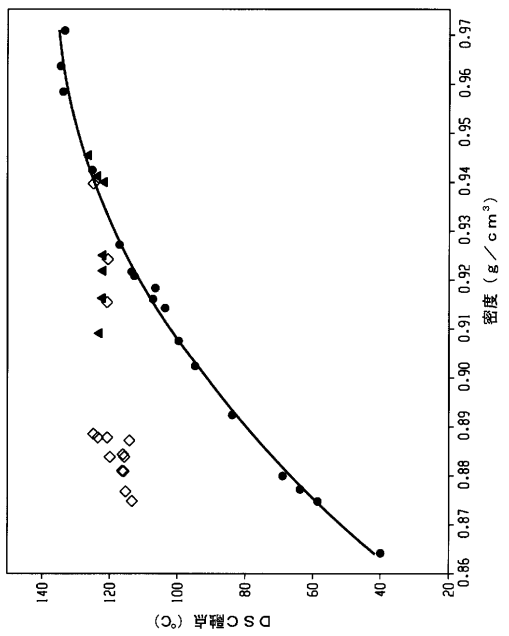
【図５】実施例５のポリマー（曲線１）および比較例Ｆ（曲線２）の画分のＴＲＥＦ溶離温度に対する、ＴＲＥＦ分画エチレン／１－オクテンコポリマー画分のオクテン含量のプロットである。四角は、実施例Ｆ*を示す；三角は、実施例５を示す。

【図６】比較のエチレン／１－オクテンコポリマー（曲線２）およびプロピレン／エチレンコポリマー（曲線３）についての、ならびに異なる量の可逆的連鎖移動剤を用いて作製した本発明の２つのエチレン／１－オクテンブロックコポリマー（曲線１）についての、温度の関数としての貯蔵弾性率の対数のグラフである。

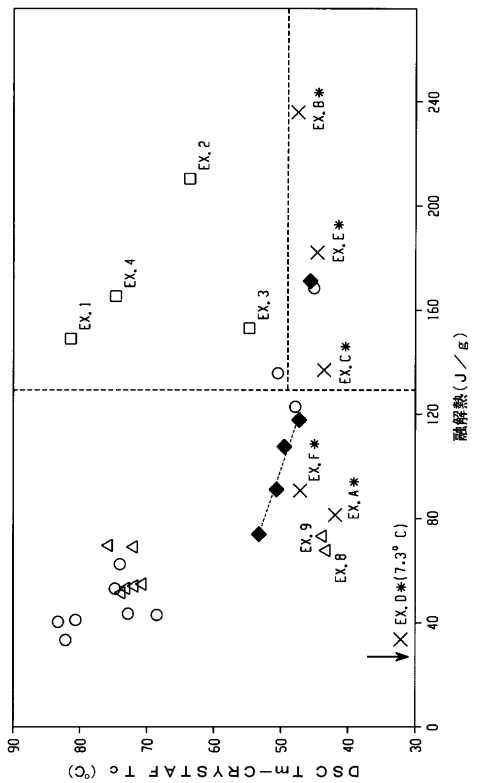
【図７】ある公知のポリマーと比較した場合の、ある本発明のポリマー（ひし形によって示す）のＴＭＡ（１ｍｍ）対屈曲弾性率のプロットを示す。三角は、種々のＤｏｗ　ＶＥ

ＲＳＩＦＹ（登録商標）ポリマーを示す；丸は、種々のランダムエチレン／スチレンコポリマーを示す；四角は、種々のＤｏｗ　ＡＦＦＩＮＩＴＹ（登録商標）ポリマーを示す。

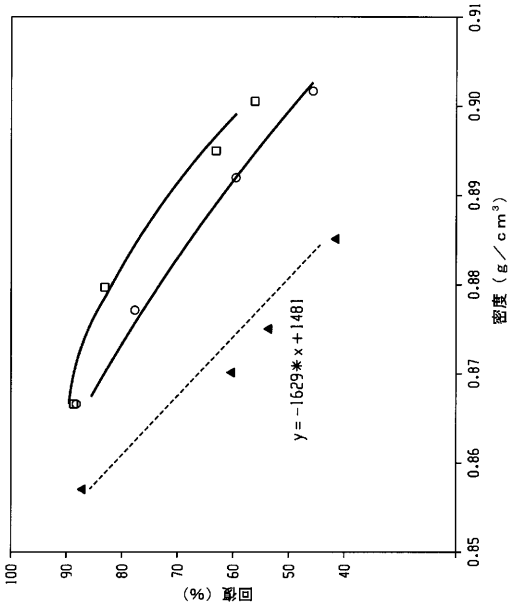
【図１】



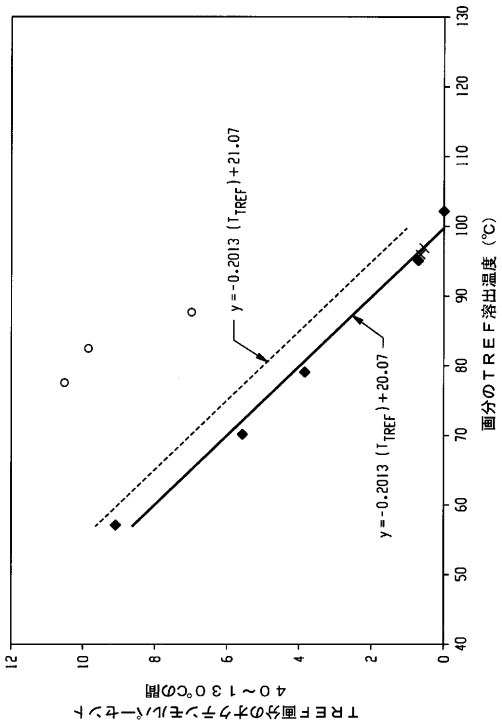
【図２】



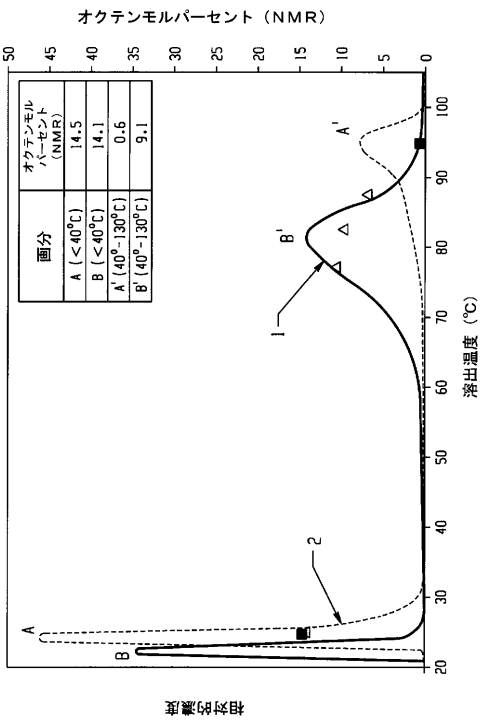
【図３】


密度（g／cm³）
回復（%）
y=-1629*x+1481

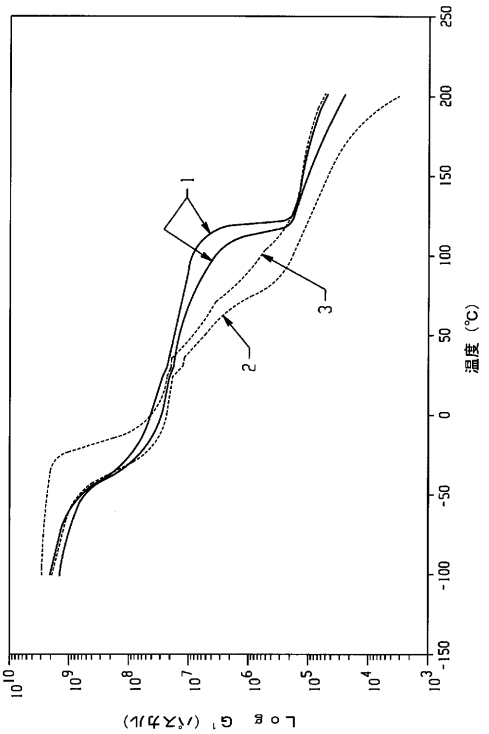
【図４】


TREF画分のオクテンモルパーセント
40～130℃の間
画分のTREF溶出温度（℃）
y=-0.2013 (T_TREF)+21.07
y=-0.2013 (T_TREF)+20.07

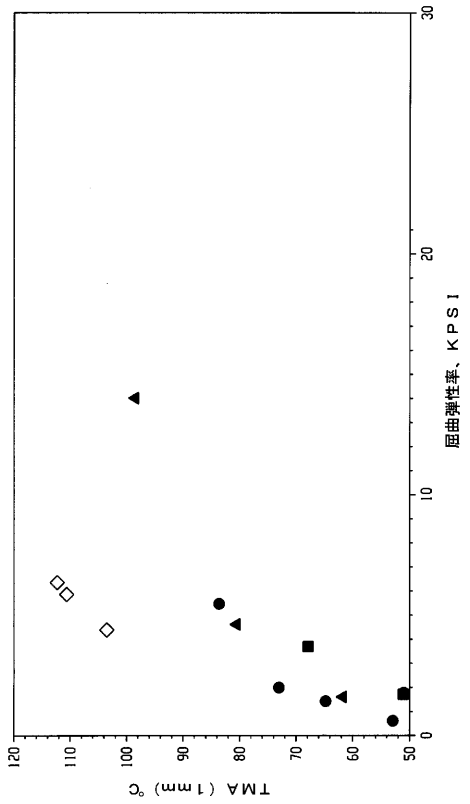
【図５】


オクテンモルパーセント（NMR）
溶出温度（℃）
相対的濃度
画分
オクテンモルパーセント（NMR）
A（<40°C） 14.5
B（<40°C） 14.1
A'（40°-130°C） 0.6
B'（40°-130°C） 9.1

【図６】


Log G'（ダイン/cm²）
温度（℃）

【図７】



フロントページの続き

(31)優先権主張番号 60/824,728
(32)優先日 平成18年9月6日(2006.9.6)
(33)優先権主張国 米国(US)

(72)発明者 パテル, ラジェン, エム.
アメリカ合衆国 テキサス州 ７７５６６, レイク ジャクソン, スカーレット オーク ストリート １１４
(72)発明者 チェンジ, アンディ, シー.
アメリカ合衆国 テキサス州 ７７０９８, ヒューストン, アプト ３, ノーフォーク ストリート ２３０１
(72)発明者 ペング, ホング
アメリカ合衆国 テキサス州 ７７５６６, レイク ジャクソン, アプト １４０３, ガーランド ドライブ ４２０
(72)発明者 カランデ, シーマ, ブイ.
アメリカ合衆国 テキサス州 ７７５８４, ペアランド, パインベンド ドライブ ２８１５
(72)発明者 プーン, ベンジャミン, シー.
アメリカ合衆国 テキサス州 ７７５８１, ペアランド, ブロードウェイ ６５２０
(72)発明者 チェン, ユンワ, ウィルソン
アメリカ合衆国 テキサス州 ７７５６６, レイク ジャクソン, ローズマリー レーン １０４

審査官 細井 龍史

(56)参考文献 国際公開第２００５／０９０４２７（WO, Ａ1）
国際公開第２００４／０６３２７０（WO, Ａ1）
国際公開第２００４／０３３５７８（WO, Ａ1）
特表２００３－５１４６８６（ＪＰ, Ａ）
国際公開第２００５／０９０４２５（WO, Ａ1）
特開平０７－２５２７５９（ＪＰ, Ａ）
特開２００４－０５０６２１（ＪＰ, Ａ）
国際公開第９９／０２８５４４（WO, Ａ1）
特許第３７３４２７７（ＪＰ, Ｂ2）
特開２００２－１６１４６６（ＪＰ, Ａ）
特表２００７－５２９６１５（ＪＰ, Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl., ＤＢ名)
Ｂ３２Ｂ １／００－４３／００
Ｄ０１Ｆ ６／０４
Ｄ０１Ｆ ８／０６
Ｄ０４Ｈ １／４２９１