

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5371436号  
(P5371436)

(45) 発行日 平成25年12月18日(2013.12.18)

(24) 登録日 平成25年9月27日(2013.9.27)

(51) Int.Cl. F I  
**CO8F 210/16 (2006.01)** CO8F 210/16  
**CO8L 23/08 (2006.01)** CO8L 23/08  
**CO8L 23/04 (2006.01)** CO8L 23/04

請求項の数 14 (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2008-542324 (P2008-542324)	(73) 特許権者	502141050
(86) (22) 出願日	平成18年10月31日(2006.10.31)		ダウ グローバル テクノロジーズ エル
(65) 公表番号	特表2009-517497 (P2009-517497A)		エルシー
(43) 公表日	平成21年4月30日(2009.4.30)		アメリカ合衆国 ミシガン州 48674
(86) 国際出願番号	PCT/US2006/042529		, ミッドランド, ダウ センター 204
(87) 国際公開番号	W02007/061587		0
(87) 国際公開日	平成19年5月31日(2007.5.31)	(74) 代理人	100092783
審査請求日	平成21年10月27日(2009.10.27)		弁理士 小林 浩
(31) 優先権主張番号	60/739,681	(74) 代理人	100095360
(32) 優先日	平成17年11月23日(2005.11.23)		弁理士 片山 英二
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100120134
			弁理士 大森 規雄
		(74) 代理人	100104282
			弁理士 鈴木 康仁

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 不均一な、組成によって相分離された、エチレン $\alpha$ -オレフィンインターポリマー

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

a) ASTM D - 1238、条件190 / 2.16 kg に従って測定した、1.1 ~ 1.6 dg / 分の範囲のメルトインデックス、  
 b) ASTM - 792 に従って測定した、0.913 ~ 0.921 g / cc の密度、  
 c) ASTM D - 1238、条件190 / 2.16 kg および条件190 / 10 kg に従って測定した、7.0 ~ 7.7 の  $I_{10} / I_{2.5}$   
d) CRYSTAF により 0.2 / 分の冷却速度で測定された、正規化された SCBD が、低結晶性成分（相対量中にピーク高さ  $RA_1$  を有する）と高結晶性ポリマー成分（相対量中にピーク高さ  $RA_2$  を有する）に相当するピーク、および第1と第2のピークの間 10  
 の温度で曲線最小値（曲線の最小高さ、MA を有する）を有する、30 ~ 90 の温度範囲中の二峰性分布を含み、その低結晶性成分のピーク高さを曲線の最小高さで割った比（ $RA_1 / MA$ ）が 2.2 より大きいこと、ならびに  
e) 3.3 ~ 3.6 の  $M_w / M_n$   
 を有することを特徴とする、少なくとも1種類の  $C_{3-10}$  - オレフィンとインターポリマー化されたエチレンを含む、共重合体。

【請求項2】

a) ASTM D - 1238、条件190 / 2.16 kg に従って測定した、1.2 ~ 1.4 dg / 分の範囲のメルトインデックス、  
 b) ASTM - 792 に従って測定した、0.915 ~ 0.919 g / cc の密度、

c) ASTM D - 1238、条件190 / 2.16 kg および条件190 / 10 kg に従って測定した、7.2 ~ 7.5 の  $I_{10} / I_2$ 、

d) CRYSTAF により 0.2 / 分の冷却速度で測定された、正規化された SCBD が、低結晶性成分（相対量中にピーク高さ  $RA_1$  を有する）と高結晶性ポリマー成分（相対量中にピーク高さ  $RA_2$  を有する）に相当するピーク、および第1と第2のピーク間の温度で曲線最小値（曲線の最小高さ、MA を有する）を有する、30 ~ 90 の温度範囲中の二峰性分布を含み、その低結晶性成分のピーク高さを曲線の最小高さで割った比（ $RA_1 / MA$ ）が 2.2 より大きいこと、ならびに

e) 低結晶性成分のピーク高さを高結晶性ポリマーのピーク高さで割った比（ $RA_1 / RA_2$ ）が 3.0 未満

を有することを特徴とする、少なくとも1種類の  $C_{3-10}$  - オレフィンとインターポリマー化されたエチレンを含む、共重合体。

【請求項3】

a) ASTM D - 1238、条件190 / 2.16 kg に従って測定した、1.3 dg / 分の範囲のメルトインデックス、

b) ASTM - 792 に従って測定した、0.913 ~ 0.921 g / cc の密度、

c) ASTM D - 1238、条件190 / 2.16 kg および条件190 / 10 kg に従って測定した、7.0 ~ 7.7 の  $I_{10} / I_2$ 、ならびに

d) CRYSTAF により 0.2 / 分の冷却速度で測定された、正規化された SCBD が、低結晶性成分（相対量中にピーク高さ  $RA_1$  を有する）と高結晶性ポリマー成分（相対量中にピーク高さ  $RA_2$  を有する）に相当するピーク、および第1と第2のピーク間の温度で曲線最小値（曲線の最小高さ、MA を有する）を有する、30 ~ 90 の温度範囲中の二峰性分布を含み、その低結晶性成分のピーク高さを曲線の最小高さで割った比（ $RA_1 / MA$ ）が 2.2 より大きいこと

を特徴とする、少なくとも1種類の  $C_{3-10}$  - オレフィンとインターポリマー化されたエチレンを含む、共重合体。

【請求項4】

a) ASTM D - 1238、条件190 / 2.16 kg に従って測定した、1.1 ~ 1.6 dg / 分の範囲のメルトインデックス、

b) ASTM - 792 に従って測定した、0.913 ~ 0.921 g / cc の密度、

c) ASTM D - 1238、条件190 / 2.16 kg および条件190 / 10 kg に従って測定した、7.4 のメルトフロー比（ $I_{10} / I_2$ ）、ならびに

d) CRYSTAF により 0.2 / 分の冷却速度で測定された、正規化された SCBD が、低結晶性成分（相対量中にピーク高さ  $RA_1$  を有する）と高結晶性ポリマー成分（相対量中にピーク高さ  $RA_2$  を有する）に相当するピーク、および第1と第2のピーク間の温度で曲線最小値（曲線の最小高さ、MA を有する）を有する、30 ~ 90 の温度範囲中の二峰性分布を含み、その低結晶性成分のピーク高さを曲線の最小高さで割った比（ $RA_1 / MA$ ）が 2.2 より大きいこと、

を特徴とする、少なくとも1種類の  $C_{3-10}$  - オレフィンとインターポリマー化されたエチレンを含む、共重合体。

【請求項5】

チーグラ-ノッタ溶液重合条件下で調製された、エチレンと1-ヘキセンまたはエチレンと1-オクテンの共重合体である、請求項1~4のいずれか一項に記載の共重合体。

【請求項6】

前記溶液重合条件が、170 ~ 174 の温度、及び4 : 1 ~ 5 : 1 の範囲の共触媒 / 触媒（Al : Ti）モル比を含む、請求項5に記載の共重合体。

【請求項7】

シート、フィルム；または多層フィルムの少なくとも1つの層の形態；あるいは前記シート、フィルムまたは多層フィルムを含む、積層製品、バッグ、サック、またはポーチの形態の、請求項1~6のいずれか一項に記載の共重合体。

10

20

30

40

50

## 【請求項 8】

請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の共重合体と、1 またはそれ以上のさらなるエチレン含有ホモポリマーまたはインターポリマーを含む、ポリマーブレンド。

## 【請求項 9】

総ポリマー重量に基づいて、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の共重合体を 40 ~ 95 重量%、及び第 2 のポリマーを 60 ~ 5 重量%含有するポリマーブレンド。

## 【請求項 10】

前記共重合体を 60 ~ 90 重量%、及び前記第 2 のポリマーを 40 ~ 10 重量%含有する、請求項 9 に記載のポリマーブレンド。

## 【請求項 11】

前記共重合体を 70 ~ 90 重量%、及び前記第 2 のポリマーを 30 ~ 10 重量%含有する、請求項 10 に記載のポリマーブレンド。

## 【請求項 12】

前記第 2 のポリマーが低密度ポリエチレン (LDPE) である、請求項 9 ~ 11 のいずれか一項に記載のポリマーブレンド。

## 【請求項 13】

反応装置が直列配置の複数反応装置重合システムを用いて調製され、系列の第 1 の反応装置で製造されるポリマー成分は、第 2 のポリマー成分の分子量またはそれ以下の分子量を有する、請求項 9 ~ 12 のいずれか一項に記載のポリマーブレンド。

## 【請求項 14】

シート、フィルム、または多層フィルムの少なくとも 1 つの層の形態；あるいは、前記シート、フィルムまたは多層フィルムを含む、積層製品、バッグ、サック、またはポーチの形態の、請求項 9 ~ 13 のいずれか一項に記載のポリマーブレンド。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、CRYSTAF または ATREF 分析により測定される、相対的に高いメルトインデックス、低い密度、および狭い分子量分布、および高度に分離した組成分布を有する、不均一なエチレン/オレフィン共重合体に関する。本発明はまた、そのような共重合体、そのさらなるポリマーとのブレンドを作成するプロセス、および上記の全てから作製される二次加工品に関する。本新規な共重合体は改良された靱性および接着性ならびに優れた加工性を示す。さらに、該樹脂ならびにそれを混和しているブレンドから作製されたフィルムは、改良された光学特性および引裂特性を実証し、ゴミ箱のライナー (trash can liners)、積層フィルム、延伸シュリンクフィルムおよびバッグ、オーバーラップフィルム、および強力な (heavy duty) 輸送袋などの用途において、特にインフレートフィルムとしての使用に特に適切である。

## 【背景技術】

## 【0002】

チーグラ-ナッタ触媒組成物を用いて調製された、少なくとも 1 つの不飽和モノマーと共重合体化またはインターポリマー化された (interpolymerized) エチレンの不均一なポリマーは、当分野で周知であり、市販されている。当分野は様々な製品、およびチーグラ-ナッタ触媒を用いてエチレン共重合体を調製するための生産技術に満ちているものの、公知の方法にはなお、優れた靱性特性、優れた加工性および改良された光学特性を有する単一の樹脂を調製するという所望の能力が欠けている。つまり、公知のエチレン樹脂 (単一反応器生成物と、さらに複数反応器生成物またはポリマーブレンドを含む) は、今でもなお、優れた加工性 (例えば、生産速度を最大化するための優れたバブル安定性を可能にするために十分な溶融強度を含む、インフレートフィルム二次加工に対する過度に高い押出機の現行の要件を回避するような、押出加工のしやすさにより示される) ; 優れ

10

20

30

40

50

た引裂抵抗のバランス；優れた引張および衝撃特性；低いフィルム曇りおよび高い光沢度の所望のバランスを提示していない。

【0003】

エチレンインターポリマーのための改良された靱性特性を達成するための従来の解決法には、広い分子量分布が低下した靱性特性を生じることが知られているという事実によって、狭い分子量分布を有する製品を製造することが含まれる。さらに、線状のエチレンホモポリマーが、高度に分枝したLDPEと比較して改良された靱性特性をもたらすが、加工能を失うことは公知である。そのため、特性のバランスを得るために2種類の樹脂のブレンドが望まれている。さらに、樹脂ブレンドの成分間の組成が均一であることにより、強化された靱性特性がもたらされ得る。ブレンド成分を変更することによって適切な樹脂特性のバランスを得ることが、多数の先行技術の刊行物および特許の目的である。

10

【0004】

例えば、レイら、米国特許(「USP」)第5,272,236号は、狭い分子量分布、高度な組成均一性および長鎖分枝を有することを特徴とする実質的に線状のエチレンポリマーを開示した。カーレら、米国特許第5,210,142号およびハズリットら、米国特許第5,370,940号は、優れた取扱特性および加工性を提示するポリマーブレンドを開示した。フレーザーら、米国特許第4,243,619号は、優れた光学および機械的特性を提示するといわれているチーグラ-触媒系により調製された狭い分子量分布のエチレン/ -オレフィン共重合体組成物から作製されたフィルム製品を開示した。Research Disclosures第310163号および同第37644号は、チーグラ-ナッタ触媒樹脂と、メタロセンまたはその他の均質な金属錯体系触媒を用いて作成された樹脂のブレンド、ならびにそれから製造されたフィルム製品を教示した。ホジソンら、米国特許第5,376,439号もまた、優れた伸張特性、引張特性および衝撃特性を有するといわれているポリマーブレンド由来のフィルムを記載している。WO98/26000号は、実質的に線状のエチレン/ -オレフィンインターポリマーと不均一な(チーグラ-ナッタ)インターポリマーを含むキャストフィルムのためのポリマーブレンドを開示した。その他の関連する参考文献としては、US2002/198,341号；US2003/207,955号；米国特許第6,593,005号；同第6,552,129号；同第6,426,384号；同第6,410,659号；同第5,714,547号；同第5,681,523号；同第4,621,009号；同第4,337,284号；同第4,258,166号；同第4,242,479号；同第4,226,905号；同第4,136,072号；同第4,063,009号；同第3,826,792号；および同第3,574,138号；EP-A-882,743号；EP-A-958,313号；EP-A-882,741号；EP-A-460,942号；EP-A-341,091号；EP-A-141,597号；およびEP-A-109,779号；WO99/46302号；WO95/26372号；およびWO94/14855号；およびJP2005/089,693号が挙げられる。

20

30

【0005】

前述の開示にもかかわらず、当分野には、特にインフレートフィルム用途に用いるための、高度なバランスのとれた靱性、優れた加工性および優れた光学特性を提示する単一のエチレンインターポリマーに対する必要性がなお残っている。また、そのような所望の特性バランスを有するエチレンインターポリマーを含む組成物に対する必要性も残っている。また、所望の特性バランスをもつフィルム、特にインフレートフィルムまたは多層フィルムに対する必要性も存在する。これらまたはその他の目的は、本明細書の下文に記載される本発明の詳細な説明から明らかとなる。

40

【発明の開示】

【0006】

本発明者らは、相対的に狭い分子量分布(MWD)、相対的に狭いモノマー分布、および高度に分離した組成分布を有する、エチレンと1種類またはそれ以上のC<sub>3-10</sub>-オレフィン類、特に1-ヘキセンまたは1-オクテンの不均一な共重合体を見出した。本発

50

明の広義の態様は、少なくとも1種類の $C_{3-10}$  - オレフィン、特に1 - ヘキセンまたは1 - オクテンとインターポリマー化されたエチレンを含む共重合体、特に、チーグラ- / ナッタ重合条件下で調製された不均一なインターポリマーであり、

a) ASTM D - 1238、条件190 / 2.16 kgに従って測定した、1.1 ~ 1.6 dg / 分、好ましくは1.2 ~ 1.4 dg / 分の範囲のメルトインデックス、

b) ASTM - 792に従って測定した、0.913 ~ 0.921 g / cc、好ましくは、0.915 ~ 0.919 g / cc、最も好ましくは0.916 ~ 0.918 g / ccの密度、

c) ASTM D - 1238、条件190 / 2.16 kgおよび条件190 / 10 kgに従って測定した、7.0 ~ 7.7、好ましくは7.2 ~ 7.5の $I_{10} / I_2$ 、

d) CRYSTAFにより0.2 / 分の冷却速度で測定された、正規化されたSCBDが、それぞれ低結晶性および高結晶性ポリマー成分に相当する第1および第2のピークを有する30 ~ 90 の温度範囲中の二峰性分布を含み、その高結晶性成分が8 未満、好ましくは5 未満、より好ましくは4 未満で高さ3 / 4のピーク幅を有し、総ポリマー重量の20パーセント未満、好ましくは16パーセント未満、より好ましくは15パーセント未満を構成すること、ならびに

e) 高結晶性画分について正規化されたCRYSTAFピーク温度の相対量から、75 ~ 85 の範囲のCRYSTAF曲線の最小値温度の相対量を引いた差が0.5よりも大きく1.7よりも小さいこと、

を特徴とする。

#### 【0007】

本発明の第2の態様は、少なくとも1種類の $C_{3-10}$  - オレフィン、特に1 - ヘキセンまたは1 - オクテンとインターポリマー化されたエチレンを含む共重合体、特に、チーグラ- / ナッタ重合条件下で調製された不均一なインターポリマーであり、

a) ASTM D - 1238、条件190 / 2.16 kgに従って測定した、1.1 ~ 1.6 dg / 分、好ましくは1.2 ~ 1.4 dg / 分の範囲のメルトインデックス、

b) ASTM - 792に従って測定した、0.913 ~ 0.921 g / cc、好ましくは、0.915 ~ 0.919 g / cc、最も好ましくは0.916 ~ 0.918 g / ccの密度、

c) ASTM D - 1238、条件190 / 2.16 kgおよび条件190 / 10 kgに従って測定した、7.0 ~ 7.7、好ましくは7.2 ~ 7.5の $I_{10} / I_2$ 、

d) CRYSTAFにより0.2 / 分の冷却速度で測定された、正規化されたSCBDが、それぞれ低結晶性および高結晶性ポリマー成分に相当する第1および第2のピークを有する30 ~ 90 の温度範囲中の二峰性分布を含み、その高結晶性成分が8 未満、好ましくは5 未満、より好ましくは4 未満で高さ3 / 4のピーク幅を有すること、ならびに

e) SCBD曲線の積分により決定される高結晶性画分の量が総ポリマー重量の16パーセント未満、好ましくは15パーセント未満を構成すること

を特徴とする。

#### 【0008】

本発明の第3の態様は、少なくとも1種類の $C_{3-10}$  - オレフィン、特に1 - ヘキセンまたは1 - オクテンとインターポリマー化されたエチレンを含む共重合体、特に、チーグラ- / ナッタ溶液重合条件下で調製された不均一なインターポリマーであり、

a) ASTM D - 1238、条件190 / 2.16 kgに従って測定した、1.1 ~ 1.6 dg / 分、好ましくは1.2 ~ 1.4 dg / 分の範囲のメルトインデックス、

b) ASTM - 792に従って測定した、0.913 ~ 0.921 g / cc、好ましくは、0.915 ~ 0.919 g / cc、最も好ましくは0.916 ~ 0.918 g / ccの密度、

c) ASTM D - 1238、条件190 / 2.16 kgおよび条件190 / 10 kgに従って測定した、7.0 ~ 7.7、好ましくは7.2 ~ 7.5の $I_{10} / I_2$ 、

10

20

30

40

50

d) 0.2 /分の冷却速度のCRYSTAF曲線の低結晶性ポリマー成分および高結晶性ポリマー成分にそれぞれ相当する、第1の正規化されたCRYSTAFピーク温度である $T_{peak1}$ と第2の正規化されたCRYSTAFピーク温度である $T_{peak2}$  (ピーク温度の差は少なくとも16、好ましくは少なくとも17である)、ならびに

e) 高結晶性画分について正規化されたCRYSTAFピーク温度の相対量から、75~85の範囲のCRYSTAF曲線の最小値温度の相対量を引いた差が0.5よりも大きいこと

を特徴とする。

【0009】

本発明の第4の態様は、少なくとも1種類の $C_{3-10}$ -オレフィン、特に1-ヘキセンまたは1-オクテンとインターポリマー化されたエチレンを含む共重合体、特に、チーグラー/ナッタ重合条件下で調製された不均一なインターポリマーであり、

a) ASTM D-1238、条件190 / 2.16 kgに従って測定した、1.1~1.6 dg/分、好ましくは1.2~1.4 dg/分の範囲のメルトインデックス、

b) ASTM-792に従って測定した、0.913~0.921 g/cc、好ましくは、0.915~0.919 g/cc、最も好ましくは0.916~0.918 g/ccの密度、

c) ASTM D-1238、条件190 / 2.16 kgおよび条件190 / 10 kgに従って測定した、7.0~7.7、好ましくは7.2~7.5の $I_{10}/I_2$ 、

d) CRYSTAFにより0.2 /分の冷却速度で測定された、正規化されたSCBDが、それぞれ30~90の温度範囲の低結晶性および高結晶性ポリマー成分に相当する、第1および第2のピークを有する30~90の温度範囲中の二峰性分布を含み、その高結晶性成分が少なくとも80、好ましくは少なくとも82の温度でピークを有すること、ならびに

e) 高結晶性画分について正規化されたCRYSTAFピーク温度の相対量から、75~85の範囲のCRYSTAF曲線の最小値温度の相対量を引いた差が0.5よりも大きく1.7よりも小さいこと

を特徴とする。

【0010】

本発明の第5の態様は、少なくとも1種類の $C_{3-10}$ -オレフィン、特に1-ヘキセンまたは1-オクテンとインターポリマー化されたエチレンを含む共重合体、特に、チーグラー/ナッタ重合条件下で調製された不均一なインターポリマーであり、

a) ASTM D-1238、条件190 / 2.16 kgに従って測定した、1.1~1.6 dg/分、好ましくは1.2~1.4 dg/分の範囲のメルトインデックス、

b) ASTM-792に従って測定した、0.913~0.921 g/cc、好ましくは、0.915~0.919 g/cc、最も好ましくは0.916~0.918 g/ccの密度、

c) ASTM D-1238、条件190 / 2.16 kgおよび条件190 / 10 kgに従って測定した、7.0~7.7、好ましくは7.2~7.5の $I_{10}/I_2$ 、

d) CRYSTAFにより0.2 /分の冷却速度で測定された、正規化されたSCBDが、低結晶性成分(相対量中にピーク高さ $RA_1$ を有する)と高結晶性ポリマー成分(相対量中にピーク高さ $RA_2$ を有する)に相当するピーク、および前記第1と第2のピーク間の温度の曲線最小値(曲線の最小高さ、MAを有する)を有する、30~90の温度範囲中の二峰性分布を含み、その低結晶性成分のピーク高さを曲線の最小高さで割った比( $RA_1/MA$ )が2.2より大きい、好ましくは2.3より大きいこと

を特徴とする。

【0011】

第5の態様の好ましい実施形態では、正規化されたSCBD曲線は、さらに、低結晶性成分のピーク高さを高結晶性ポリマーのピーク高さで割った比( $RA_1/RA_2$ )が3.0未満、好ましくは2.0未満であることを特徴とする。

10

20

30

40

50

## 【0012】

本発明の別の態様は、少なくとも1種類の $C_{3-10}$ -オレフィン、特に1-ヘキセンまたは1-オクテンとインターポリマー化されたエチレンを含む共重合体、特に、本発明の第1から第5の態様のいずれかの要件に合う、チーグラ-ノッタ重合条件下で調製された不均一なインターポリマーを作成するためのプロセスである。この点で、驚くことに、重合に使用した反応条件、特に低い反応温度および低下した共触媒比が、劇的に改良されたポリマー特性を導いた。

## 【0013】

本発明の別の態様は、本発明の前述の態様のいずれかに従う共重合体と、1またはそれ以上のさらなるエチレン含有ホモポリマーまたはインターポリマーを含むポリマーブレンドである。特に望ましいものは、エチレンホモポリマー類、特にLDPEまたはHDPEとの、あるいは1またはそれ以上の $C_{3-8}$ -オレフィン類、特にLLDPEとのエチレンのインターポリマーとのブレンドである。

10

## 【0014】

最後の態様では、製品、例えば、シート、フィルム、または多層フィルムの少なくとも1つの層など、あるいは本インターポリマーまたはブレンドを含む積層製品、バッグ、サック、またはポーチ、さらにより好ましくは、インフレーションフィルム加工により調製されたフィルムが提供され、本発明の第1から第5の態様のいずれかの要件に合うインターポリマー、またはそれと1またはそれ以上のさらなるエチレン含有ホモポリマーまたはインターポリマーを含むブレンドが含まれる。

20

## 【0015】

驚くことに、本樹脂（ニートポリマーまたはそれを含有する樹脂ブレンドを含む）は、必要な密度、メルトインデックス、分子量分布、およびSCBDフィンガープリントが不足している同様の樹脂と比較して、明確に改良された性能特性を提示する。特に、本ポリマー（ブレンドを含む）は、改良された加工性を有し（押出または溶融ブレンディング作動用の電力消費がより低い）、製品、特にそれから形成されたフィルムは、改良された物理的な特性、特に高い光沢度、低い曇り度、および低い熱間粘着開始温度（HTIT）を提示する。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0016】

本明細書における元素周期表への言及は全て、2003年にCRC Press社により出版および著作された元素周期表を意味するものとする。また、1または複数の基への言及はどれも、基の番号付けにIUPAC方式を用いる、この元素周期表に表される1または複数の基への言及であるものとする。米国特許慣習のために、本明細書に参照される任意の特許、特許出願、または公報の内容は、特に合成技法、定義および当分野の一般知識の開示に関して、参照によりその全文が本明細書に組み込まれる（またはその同等の米国版が同様に参照により組み込まれる）。反対に定められているか、当分野での慣例であるか、または前後関係から明らかでない限り、全ての部分および割合は重量に基づいて表される。

30

## 【0017】

用語「含む」およびその派生語は、それが本明細書に開示されていようといまいと、何らかの付加的成分、段階または手順の存在を除外することを意図しない。疑いを避けるため、用語「含む」を用いることにより本明細書において主張される全ての組成物は、別段の定めのない限り、任意のさらなる添加剤、アジュバント、または化合物を（ポリマーであろうと他のものであろうと）含んでよい。それに対して、用語「本質的に～からなる」は、何らかのその後の列挙の範囲から任意のその他の成分、段階または手順を、実現可能性（operability）に必須でないものを除いて排除する。用語「～からなる」は、具体的に描写または記載されていない任意の成分、段階または手順を排除する。用語「または」は、別に記載のない限り、列挙されたメンバーを個別に、さらに任意の組合せで指す。

40

## 【0018】

50

用語「ポリマー」には、両方のホモポリマー、つまり単一のモノマーから調製されたポリマー、および少なくとも2個のモノマーの反応により調製されたポリマーを指す共重合体（本明細書においてインターポリマーと同義的に称される）が含まれる。

【0019】

本明細書において化学物質に関して用いられるように、別に具体的に示されていなければ、単数形はあらゆる異性体を含み、逆もまた同様である（例えば、「ヘキサン」にはあらゆるヘキサンの異性体が個別に、または集合的に含まれる）。用語「化合物」および「複合体」とは、用いられる場合、有機化合物、無機化合物または有機金属化合物を同義的にさす。用語「原子」とは、イオン状態に関わらず、つまり、それが電荷または部分電荷を有していようとまいと、または別の原子と結合していようとまいと、元素の最小構成要素を指す。用語「ヘテロ原子」とは、炭素または水素以外の原子を指す。

10

【0020】

本明細書において、用語「芳香族」とは、 $n$  が1またはそれより大きい整数である、 $(4n + 2)$  電子を含有する、多原子の環状（多環式を含む）共役環系を指す。本明細書において、用語「融合した」とは、2またはそれ以上の多原子環（polyatomic rings）を含有する環系に関して、その少なくとも2つの環に関して、少なくとも1つの隣接する原子対が両方の環に含まれていることを意味する。用語「アリール」とは、一価の芳香族置換基を指す。

【0021】

短鎖分枝分布（SCBD）は、Polymer Char, Valencia, Spainより市販されているCRYSTAF 200ユニットを用いて結晶分析分別（CRYSTAF）により測定される。サンプルを160 °Cの1, 2, 4トリクロロベンゼン（0.66 mg/mL）に1時間溶かし、95 °Cにて45分間安定させる。サンプリング温度は、0.2 °C/分の冷却速度で95 ~ 30 °Cの範囲である。赤外線検出器を用いてポリマー溶液の濃度を測定する。累積可溶性濃度は、温度が低下すると同時にポリマーが結晶化する時に測定される。累積プロファイルの分析導関数（analytical derivative）は、ポリマーの短鎖分枝分布を反映する。

20

【0022】

CRYSTAFピーク温度、ピーク面積、およびその他のパラメータは、CRYSTAFソフトウェア（バージョン2001.b、Polymer Char, Valencia, Spain）に含まれるピーク分析モジュールにより同定される。CRYSTAFピーク発見ルーチンは、 $dW/dT$ と、導関数曲線において同定されたピークの両側の最大正屈折（largest positive inflections）間の面積の最大値として、温度ピークを同定する。曲線の積分により、それぞれの樹脂成分の相対量が得られる。CRYSTAF曲線を計算するための好ましい処理パラメータは、70 °Cという温度限界と、0.1の温度限界より上であって0.3の温度限界より下の補正（smoothing）パラメータを含む。

30

【0023】

用語「CRYSTAFピーク温度」とは、本明細書において、正規化されて濃度効果（concentration effect）を排除した、30 ~ 90 °Cの範囲のCRYSTAF曲線に見出されるピークに相当する温度を指す。ピークは、組成物全体に対する結晶化可能ポリマー部分の総量に基づく、結晶化ポリマー部分の実質的な重量パーセントに相当する。特に、30 °Cに近い温度の曲線に現れる可溶性画分は、ピークと考えられない。本発明のポリマーは、高結晶性画分と低い結晶化度の画分に相当する2つのCRYSTAFピーク温度を有する。本発明の目的において、CRYSTAFピークは、肩、こぶおよび二重線（doublet）と区別される。つまり、本発明のSCBD曲線は、2つのCRYSTAFピーク温度の間のどこかのポイントにおいて明確に規定された最小値（変曲点または $T_{min}$ の存在により証明される）を特徴とする。前述の要件を満たす樹脂は、本明細書において、十分に分解されたピーク溶出温度を有する二峰性のSCBD曲線を有する、またあるいは、組成によって相分離されているかまたは高度に分離した組成分布を有すると称される。

40

【0024】

50

S C B D 曲線中のピーク温度および最低値に加えて、S C B D 曲線から決定することのできるその他のパラメータとしては、例えば標準的な統計測定、例えば3/4高さでの幅などにより決定される、ポリマー画分の全体的な幅が上げられる。曲線の全結晶画分の幅広さのインデックス(broadness index)も同様に決定することができる。この値の一つの測度は、次式により定義されるR： $R = 100 \times (T_w / T_n - 1)$

式中、 $T_w$  = 重量平均温度 ( $[C_i] * T_i$ ) / ( $[C_i]$ )、かつ

$T_n$  = 数平均温度 ( $[C_i]$ ) / ( $([C_i]) / T_i$ )、

(式中、 $C_i$  は濃度であり、 $T$  は温度 ( ) である) である。

#### 【0025】

用語「不均一なエチレンインターポリマー」とは、チーグラー/ナッタ重合技術を用いて調製され、比較的低い短鎖分枝分布インデックスを有する直鎖状低密度ポリエチレンを指す。つまり、インターポリマーは相対的に広い短鎖分枝分布を有する。一般に、ポリマーのS C B D I (短鎖分枝分布インデックス、C R Y S T A F ソフトウェアプログラムにより決定される) は、50パーセント未満であり、より一般には30パーセント未満である。

10

#### 【0026】

S C B D I は、総モルモノマー含有量の中央値の50パーセント以内のモノマー含有量を有するポリマー分子の重量パーセントとして規定され、インターポリマー中のモノマー分布の、ベルヌーイ分布に予期されるモノマー分布に対する比較を表す。ポリマーのS C B D I はまた、例えば、ワイルドら、*Journal of Polymer Science. Poly. Phys. Ed.*, Vol. 20, p. 441 (1982)、または米国特許第4,798,081号；同第5,008,204号；またはL. D. キャディ、「The Role of Comonomer Type and Distribution in LLDPE Product Performance」, SPE Regional Technical Conference, Quaker Square Hilton, Akron, Ohio, October 1-2, pp. 107-119 (1985)に記載されるようにT R E F (昇温溶出分別) から計算することができる。しかし、T R E F 技術を用いる場合、パーセント量はS C B D I 計算に含めてはならない。ポリマーのモノマー分布はまた、米国特許第5,292,845号；米国特許第4,798,081号；米国特許第5,089,321号およびJ. C. ランドールにより、*Rev. Macromol. Chem. Phys.*, C29, pp. 201-317に記載される技術に従って、 $^{13}C$  N M R 分析を用いて決定することもできる。

20

#### 【0027】

分析的昇温溶出分別分析の技術(米国特許第4,798,081号に記載され、本明細書では「A T R E F」と短縮される)も、本発明のポリマーの分析に用いてよい。この技術では、分析される予定の組成物を適した熱溶媒(好ましくは、トリクロロベンゼン)に溶かし、不活性担体(例えば、ステンレス鋼ショット)を含有するカラム中で徐々に温度を下げることにより結晶化させる。カラムには1またはそれ以上の検出器、例えば屈折率検出器、示差粘度計(D V)検出器、またはその両方が備え付けられている。両方の検出器を用いる技術は、A T R E F - D V と称される。A T R E F またはA T R E F - D V クロマトグラム曲線は、徐々に溶出溶媒(トリクロロベンゼン)の温度を増加させることにより、カラムから結晶化したポリマーサンプルを溶出させることにより作成される。屈折率検出器により短鎖分布情報が得られ、示差粘度計検出器により粘度平均分子量の推定値が得られる。A T R E F およびA T R E F - D V により、C R Y S T A F により測定されるものと、本質的に同じ短鎖分枝分布およびポリマーに関するその他の組成情報が得られる。

30

40

#### 【0028】

ポリマー密度とは、ポリマーの熔融密度を指し、A S T M D - 792に従って測定される。

#### 【0029】

ポリオレフィンポリマーの分子量は、A S T M D - 1238、条件190 / 2.16 k g (以前は「条件E」として公知であり、 $I_2$ としても公知である)に従うメルトインデックス測定を用いて便宜に示される。メルトインデックスは、ポリマーの分子量に反

50

比例している。従って、分子量が大きいほど、メルトインデックスは低い、この関係は直線状ではない。本発明のポリマーのメルトインデックスは、一般に、通常フィルムを形成するエチレンインターポリマー組成物に用いられるものよりも高い。非常に好ましくは、ポリマーのメルトインデックスは1.3 g / 10分である。

#### 【0030】

エチレン/ - オレフィンインターポリマーの分子量を特性決定する際に有用なその他の測定には、より大きな荷重、例えば、ASTM D - 1238、条件190 / 10 kg (以前は「条件N」として公知であり、 $I_{10}$ としても知られている) またはASTM D - 1238、条件190 / 21.6 kg (以前は「条件Z」として公知であり、 $M_z$ を得る) などでのメルトインデックス測定が含まれる。高いメルトインデックス測定値の、低い荷重決定値に対する比はメルトフロー比、例えば、 $I_2 / I_{10}$ として知られている。一般に、本発明のポリマーのメルトフロー比は、従来の不均一な樹脂よりも低い。好ましい実施形態では、本発明のポリマーのメルトフロー比は7.4である。

10

#### 【0031】

エチレンインターポリマーの分子量分布 ( $M_w / M_n$ ) は、示差屈折計および空隙率の混合した3本のカラムを備えたWaters 150C高温クロマトグラフィーユニットを適当に用いて、ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) により測定することができる。カラムはPolymer Laboratoriesに提供されたもので、一般に、0.1、1.0、10および100  $\mu\text{m}$ の孔サイズを有する収着剤が詰められている。溶媒は、1, 2, 4 - トリクロロベンゼンであり、それから約0.3パーセント溶液のサンプルが注射用に調製される。流速は約1.0 mL / 分であり、ユニット運転温度は約140であり、注入サイズは約100  $\mu\text{L}$ である。

20

#### 【0032】

狭い分子量分布のポリスチレン標準品 (Polymer Laboratories製) を校正に用いる。次に、同等のポリエチレン分子量が、ポリエチレンおよびポリスチレンについて適当なマーク - ホーウィंक (Mark-Houwink) 係数 (ウィリアムズおよびワードにより、Journal of Polymer Science, Polymer Letters, Vol. 6, p. 621, 1968に記載) を用いて決定され、方程式:  $M_{\text{ポリエチレン}} = a * (M_{\text{ポリスチレン}})^b$ 、(式中、 $a = 0.4316$ 、 $b = 1.0$ ) が得られる。

30

#### 【0033】

重量平均分子量、 $M_w$ は、式:  $M_j = (w_i (M_i^j)) / \sum (w_i (M_i^j))$  に従って計算され;  $w_i$  は、画分  $i$  においてGPCカラムから溶出する分子量  $M_i$  の分子の重量分率である。 $M_w$ を計算する際、 $j = 1$ である。 $M_n$ を計算する際、 $j = -1$ である。

#### 【0034】

一般に、 $I_{10} / I_2$ 値は、樹脂の多分散性について $M_w / M_n$ 比がもたらすものと同等の情報を、メルトレオロジー特性のより優れた指標とともにもたらす。一般に、本発明のポリマーは、3.2 ~ 3.6、好ましくは、3.3 ~ 3.6の $M_w / M_n$ を有する。

#### 【0035】

GPCデコンボリューション技術を用いて、個々のエチレンポリマー成分、特に均一分枝したポリマーと不均一分枝したポリマーのブレンドのメルトインデックスを決定してよい。この技術では、GPCデータは、例えば本明細書において上記に記載されるWaters 150C高温GPCクロマトグラフを用いて生成される。実験的溶出体積が得られれば、分子量は、一連の狭い分子量分布のポリスチレン標準品から作成された校正曲線を用いて便宜に計算することができる。GPCデータは、重量分率対 $\log(M_w)$  GPC曲線下面積の単一性を確保するために、デコンボリューション手順を行う前に正規化されなくてはならない。

40

#### 【0036】

デコンボリューション技術に関して、均一分枝したエチレンポリマーは、方程式 [ 1 ]

【数 1】

$$w_i(M_i) = \ln(10) \frac{M_i}{M_n} \exp\left(-\frac{M_i(1+\zeta)}{M_n}\right) \times \left(\frac{2+\zeta}{\zeta}\right)^{1/2} \times I_1\left(\frac{M_i \zeta^{1/2} (2+\zeta)^{1/2}}{M_n}\right) \quad [1]$$

(式中、 $w_i$ は、分子量  $M_i$  のポリマーの重量分率であり、 $M_n$ は、数平均分子量であり、 $I_1(x)$ は方程式 [ 2 ]

【数 2】

$$I_1(x) = \sum_b \frac{x^{2b+1}}{2^{2b+1} b!(b+1)!} \quad [2]$$

10

により定義される次数 1 の第 1 の種類の修正されたベッセル関数であり、 $\zeta$  は、方程式 [ 3 ]

【数 3】

$$\frac{M_w}{M_n} = 2 + \zeta \quad [3]$$

に示される通り、分子量分布を広くする調節可能なパラメータである) に従う、Bamford-Tompa分子量分布に従うと考えられる。

【0037】

デコンポリューション技術に関して、不均一分枝したエチレンポリマー、例えば本発明のエチレンポリマーおよびその他のチーグラ-ノッタポリマーなどは、対数正規分布、方程式 [ 4 ]、

20

【数 4】

$$w_i(M_i) = \frac{1}{\beta(2\pi)^{0.5}} \exp\left(-\frac{1}{2} \left(\frac{\log(M_i) - \log(M_0)}{\beta}\right)^2\right) \quad [4]$$

(式中、 $w_i$ は、分子量  $M_i$  のポリマーの重量分率であり、 $M_0$ は、ピーク分子量であり、 $\beta$ は、分布の幅を特徴付けるパラメータである) に従うと考えられる。 $B$ は、方程式 [ 5 ]

【数 5】

$$\beta = 5.70506 - 2.52383 \text{Log}(M_0) + 0.30024 (\text{Log}(M_0))^2 \quad [5]$$

30

に示されるように、 $M_0$ の関数であると考えられる。

【0038】

GPCデコンポリューション技術は4つのパラメータ適合を伴い、任意の均一分枝したエチレンポリマーには $M_n$ および、不均一分枝したエチレンポリマー成分には $M_0$ 、そして均一分枝したエチレンポリマーには重量分率量の適合を伴う。Jandel Scientificにより供給されるSigmaプロット(商標)の中の非線形曲線適合サブルーチン(v3.03)を用いてこれらのパラメータを推定する。任意の均一分枝したエチレンポリマー成分の数平均分子量( $M_n$ ) (方程式 [ 3 ] )、そのメルトフロー比( $I_{10}/I_2$ ) およびその密度が得られれば、そのメルトインデックス( $I_2$ )は方程式 [ 6 ]

40

【数 6】

$$I_2^{FCPA} = \exp(62.782 - 3.8620 \text{Ln}(M_w) - 1.7095 \text{Ln}\left(\left(\frac{I_{10}}{I_2}\right)^{FCPA}\right) - 16.310 \times \rho^{FCPA}) \quad [6]$$

(式中、FCPAは、均一分枝したエチレンポリマー成分を意味する) を用いて便宜に計算することができる。

【0039】

本発明の新規な樹脂は、単一の反応装置または直列配置の2つの反応装置(それぞれの

50

反応装置は溶液重合条件下で動作する)中で、エチレンと1またはそれ以上の $\alpha$ -オレフィン類、特に1-ヘキセンまたは1-オクテンを重合させるために当分野で開示される従来のチーグラ-触媒組成物を用いて調製されてよい。好ましいものは、1.0~50MPaの圧力の高いエチレン変換条件下で動作する2つの溶液反応装置の使用である。本発明のポリマーを含むブレンドは、異なる重合条件下で動作する複数の反応装置を用いて(例えば1つがメタロセンまたは均一重合であり、1つがチーグラ-ノッタ重合など)、あるいは溶融ブレンド技術を用いて調製してよい。好ましいチーグラ-触媒は、溶液処理条件下で高い重合温度での使用に特に適合するチタン錯体に担持される。

#### 【0040】

適したチーグラ-ノッタ触媒としては、担持された遷移金属化合物、特に担体がマグネシウムハロゲン化物化合物を含むものが挙げられる。一般に、遷移金属は、第4族、5族、または6族の金属であり、遷移金属化合物は、式： $TrX'_{4-q}(OR^1)_q$ 、 $TrX'_{4-q}R^2_q$ 、 $VOX'3$ または $VO(OR^1)_3$ 、(式中、Trは第4族、5族、または6族の金属、好ましくは、第4族または5族の金属、最も好ましくは、チタン、バナジウムまたはジルコニウムであり、Vは、バナジウムであり、qは、0または4またはそれ未満の数であり、X'は、ハロゲン、好ましくは、クロライドであり、かつR<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は、独立に各々がC<sub>1-20</sub>有機基、特にC<sub>1-6</sub>アルキル、アラルキル、アリール、または金属炭素結合に対して1位に位置する水素を欠いているハロアリール基である)で表される。

#### 【0041】

適した有機基の例示的であるが限定されない例は、アルキル基、例えばメチル、ネオペンチル、2,2-ジメチルブチル、および2,2-ジメチルヘキシルなど；アリール基、例えばフェニルなど、アラルキル基、例えばベンジルなど；シクロアルキル基、例えば1-ノルボルニルである。

#### 【0042】

遷移金属化合物の例示的であるが限定されない例としては、 $TiCl_4$ 、 $TiBr_4$ 、 $Ti(OC_2H_5)_3Cl$ 、 $Ti(OC_2H_5)Cl_3$ 、 $Ti(OC_4H_9)_3Cl$ 、 $Ti(OC_3H_7)_2Cl_2$ 、 $Ti(OC_6H_{13})_2C_2$ 、 $Ti(OC_8H_{17})_2Br_2$ 、および $Ti(OC_{12}H_{25})Cl_3$ 、 $Ti(O-i-C_3H_7)_4$ 、および $Ti(O-n-C_4H_9)_4$ が挙げられる。バナジウム化合物の例示的であるが限定されない例としては、 $VCl_4$ 、 $VOCl_3$ 、 $VO(OC_2H_5)_3$ 、および $VO(OC_4H_9)_3$ が挙げられる。ジルコニウム化合物の例示的であるが限定されない例としては、 $ZrCl_4$ 、 $ZrCl_3(OC_2H_5)$ 、 $ZrCl_2(OC_2H_5)_2$ 、 $ZrCl(OC_2H_5)_3$ 、 $Zr(OC_2H_5)_4$ 、 $ZrCl_3(OC_4H_9)$ 、 $ZrCl_2(OC_4H_9)_2$ 、および $ZrCl(OC_4H_9)_3$ が挙げられる。遷移金属化合物の混合物は、所望であれば用いてよい。

#### 【0043】

最も非常に好ましい遷移金属化合物は、バナジウムテトラクロライド、バナジウムオキシクロライド、チタントライソプロポキシド、チタントラプトキシド、チタントラクロライド、および前述の混合物である。

#### 【0044】

適したチーグラ-ノッタ触媒組成物のさらなる例は、マグネシウムハロゲン化物または有機マグネシウムハロゲン化物および遷移金属ハロゲン化物化合物に由来するものである。このような触媒の例は、米国特許第4,314,912号(Lowery, Jr. et al.)、同第4,547,475号(Glass et al.)、同第4,612,300号(Coleman, III)、および他文献に開示されている。

#### 【0045】

特に適した有機マグネシウムハロゲン化物化合物としては、例えば、ハロゲン化物源と炭化水素可溶性ヒドロカルビルマグネシウム化合物または化合物の混合物の反応生成物が

10

20

30

40

50

挙げられる。例示的な有機マグネシウム化合物としては、ジ(C<sub>1-20</sub>)アルキルマグネシウムまたはジ(C<sub>1-20</sub>)アリールマグネシウム化合物、特にジ(n-ブチル)マグネシウム、ジ(sec-ブチル)マグネシウム、ジイソプロピルマグネシウム、ジ-n-ヘキシルマグネシウム、イソプロピル-n-ブチル-マグネシウム、エチル-n-ヘキシルマグネシウム、エチル-n-ブチルマグネシウム、ジ-n-オクチルマグネシウムおよびアルキルが1~20個の炭素原子を有するその他の化合物が挙げられる。例示的な適したマグネシウムジアリールとしては、ジフェニルマグネシウム、ジベンジルマグネシウムおよびジトリルマグネシウムが挙げられる。さらなる適した有機マグネシウム化合物としては、アルキル-およびアリールマグネシウムアルコキシド、アリールオキシドおよびハロゲン化物、ならびに前述のものの混合物が挙げられる。非常に好ましい有機マグネシウム化合物は、ハロゲンフリー有機マグネシウム化合物である。

10

## 【0046】

ハロゲン化物源の中でも本明細書における使用のためのチーグラ-触媒の製造に用いることのできるものとしては、金属ハロゲン化物および非金属ハロゲン化物が挙げられ、それには有機ハロゲン化物およびハロゲン化水素が含まれる。

## 【0047】

本明細書において用いることのできる、適した金属ハロゲン化物としては、式： $MR_y \cdot aX_a$ 、(式中、Mは、元素周期表の第12族、13族または14族の金属であり、Rは、一価の有機ラジカルであり、Xは、ハロゲンであり、yは、Mの価数に相当する値を有し、かつaは、1~yの値を有する)により表されるものが挙げられる。

20

## 【0048】

好ましい金属ハロゲン化物は、式： $AlR_{3-a}X_a$ 、(式中、各Rは独立にC<sub>1-10</sub>ヒドロカルビル、好ましくは、C<sub>1-6</sub>アルキルであり、Xは、ハロゲンであり、かつaは、1~3の数字である)のハロゲン化アルミニウムである。

30

## 【0049】

最も好ましいものは、アルキルハロゲン化アルミニウム、例えばエチルアルミニウムセスキクロライド、ジエチルアルミニウムクロライド、エチルアルミニウムジクロライド、およびジエチルアルミニウムプロミドであり、エチルアルミニウムジクロライドが特に好ましい。あるいは、金属ハロゲン化物、例えばアルミニウムトリクロライドまたはアルミニウムトリクロライドとアルキルハロゲン化アルミニウムの組合せまたはトリアルキルアルミニウム化合物を適当に用いてよい。

## 【0050】

適した非金属ハロゲン化物および有機ハロゲン化物は、式 $R'(X)_r$ により表され、式中、R'はC<sub>1-10</sub>有機ラジカルであるか、または非金属、例えばSi、GaまたはGeであり；Xは、ハロゲン、特に塩素であり；かつ、rは1~6整数、好ましくは1である。特に適したハロゲン化物源としては、例えば、ハロゲン化水素および活性有機ハロゲン化物、例えばt-アルキルハロゲン化物、sec-アルキルハロゲン化物、アリルハロゲン化物、およびベンジルハロゲン化物ならびにヒドロカルビルが上記に定義される通りである、その他の活性のあるヒドロカルビルハロゲン化物が挙げられる。活性のある有機ハロゲン化物に関して、不安定なハロゲン、つまり、sec-ブチルクロライドのハロゲンのように、少なくとも容易に失われて別の化合物となる程度に活性のある、好ましくはt-ブチルクロライドと同程度に活性のあるハロゲンを含むヒドロカルビルハロゲン化物が意味される。有機一ハロゲン化物(organic monohalides)に加えて、本明細書に定義されるように活性のある有機二ハロゲン化物、三八ロゲン化物およびその他の多ハロゲン化物もまた、適当に用いられることは理解される。好ましいハロゲン化物源の例としては、水

40

50

素クロライド、水素プロマイド、*t*-ブチルクロライド、*t*-アミルプロマイド、アリルクロライド、塩化ベンジル、クロチルクロライド、メチルビニルカルビニルクロライド、  
 -フェニルエチルプロミド、およびジフェニルメチルクロライドが挙げられる。最も好ましいものは、水素クロライド、*t*-ブチルクロライド、アリルクロライドおよび塩化ベンジルである。

#### 【0051】

有機マグネシウムハロゲン化物は、有機マグネシウム化合物およびハロゲン化物源から予成形するか、インサイチューで形成されてよく、その場合、触媒は、適した溶媒または反応培地中で(1)有機マグネシウム成分および(2)ハロゲン化物源、その後その他の触媒成分を混合することにより調製されることが好ましい。

10

#### 【0052】

適した触媒材料はまた、不活性の酸化物担体および遷移金属化合物に由来してもよい。溶液重合プロセスでの使用に適したこのような組成物の例は、米国特許第5,420,090号(Spencer, et al.)に記載されている。このような触媒の調製に用いられる無機酸化物担体は、吸着した水分を実質的に含まないように熱的または化学的に脱水されている、既に記載される任意の粒子状酸化物または混合酸化物であってよい。

#### 【0053】

無機酸化物の特徴を示す、具体的な粒径、表面積、孔容積、および表面ヒドロキシル基の数は、本発明の実施に際してその有用性に重大ではない。しかし、そのような特徴が触媒組成物を調製する際に用いる予定の無機酸化物の量を決定し、同様に触媒組成物の助けを借りて形成されるポリマーの特性に影響を与えるので、本発明の特定の態様で用いる無機酸化物を選択する際にはこれらの特徴を頻繁に考慮に入れる必要がある。一般に、最良の結果は、通常、1~100 μm、好ましくは2~20 μmの範囲の平均粒度；50~1,000 m<sup>2</sup>/g、好ましくは100~450 m<sup>2</sup>/gの表面積；および0.5~3.5 cm<sup>3</sup>/g；好ましくは0.5~2 cm<sup>3</sup>/gの孔容積を有する無機酸化物を用いることで得られる。

20

#### 【0054】

触媒性能をさらに改良するためには、担体材料の表面改質が望ましい。表面改質は、具体的には、担体材料、例えばシリカ、アルミナまたはシリカ-アルミナなどを、加水分解性を有する有機金属化合物で処理することにより達成される。より詳細には、担体材料の表面改質剤は、周期表のIIA族およびIIIA族の金属の有機金属化合物を含む。最も好ましくは、有機金属化合物は、マグネシウムおよびアルミニウムの有機金属から選択され、特にマグネシウムおよびアルミニウムアルキルまたは、式およびR<sup>1</sup>MgR<sup>2</sup>およびR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>AlR<sup>3</sup>(式中、同一であっても異なっていてもよいR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>の各々は、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基、アラルキル基、アルコキシド基、アルカジエニル基またはアルケニル基である)で表されるその混合物から選択される。炭化水素基R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>は、1~20個の間の炭素原子、好ましくは1~10個の炭素原子を含んでよく、好ましくはアルキルである。

30

#### 【0055】

表面改質処置は、適した溶媒中の有機金属化合物を担体材料のスラリーに添加することにより達成される。適した溶媒中の有機金属化合物と担体の接触を約30~180分、好ましくは60~90分、20~100の範囲の温度で維持する。担体をスラリー化する際に用いられる希釈液は、有機金属化合物を可溶化する際に用いられる任意の溶媒であってよく、希釈液と可溶化溶媒は同じであることが好ましい。

40

#### 【0056】

当分野で公知の任意の便宜な方法および手順を用いて、本発明での使用に適したチーグラー・ナッタ触媒を調製することができる。適した一方法および手順が米国特許第4,612,300号に記載されている。記載される方法および手順は、多量の脂肪族炭化水素、脂肪族炭化水素中の無水マグネシウムクロライドのスラリー、エチルアルミニウムジクロライドのヘキサン溶液、およびチタンテトライソプロポキシドの脂肪族炭化水素中溶液

50

を逐次添加して、マグネシウム濃度  $0.166 \text{ M}$  を含有する  $\text{Mg} / \text{Al} / \text{Ti}$  の比が  $40.0 : 12.5 : 3.0$  のスラリーを得ることを伴う。このスラリーのアリコートおよびトリエチルアルミニウム (TEA) の希釈溶液は、2つの別個の流れに独立にポンプ注入され、重合反応器システムに導入される直前に合わされて、 $4.0 : 1 \sim 5.0 : 1$  の範囲の最終 TEA : Ti モル比の活性触媒を得る。

【0057】

担体 (例えばシリカおよびマグネシウム含量で測定される) 対金属 (例えば、バナジウム、ジルコニウムおよびチタン) のモル比と、担体表面積は高いほうがより好ましい。好ましい実施形態では、 $\text{MgCl}_2$  担持チタン触媒系を用いて不均一なポリマーが製造され、マグネシウムとチタンとの間のモル比は40モルの Mg : 3モル未満の Ti、好ましくは40モルの Mg : 2モル未満の Ti、より好ましくは、 $40.0$ モルの Mg :  $1.3 \sim 1.7$ モルの Ti の範囲内である。最も好ましくは、この  $\text{MgCl}_2$  担持チタン触媒系は、 $\text{MgCl}_2$  の単一孔サイズ分布が  $20 \sim 25 \mu\text{m}$  であり、比表面積が  $400 \sim 430 \text{ m}^2 / \text{g}$  であることを特徴とする。

10

【0058】

Mg 担持チーグラール・ナッタ有機マグネシウム触媒系の好ましいジアルキルマグネシウム前駆体は、約  $0.5$  パーセントのブチル化ヒドロキシトルエン (BHT) で安定化されることの多いブチルオクチルマグネシウムまたはブチルエチルマグネシウムである。

【0059】

前述の処理条件は本発明のポリマーを調製する際の使用に適しているが、本発明の独特のポリマー特性、特に狭い分子量分布および狭いコモノマー分布を有するインターポリマーは、溶液重合条件下で重合用の低い反応装置温度、特に  $170 \sim 174$  の温度を用いて、狭い範囲の共触媒 / 触媒 (Al : Ti) モル比、特に  $4 : 1 \sim 5 : 1$  の比で独特に得られることが見出された。驚くことに、前述の微量な処理の調節の結果得られるインターポリマーは、以下の特性：改良された溶融レオロジー、特に押出運転のための電力消費の低下、および改良されたフィルム特性 (より高い引裂抵抗、より低いヒートシールまたは熱間粘着開始温度、曇り度の低下および光沢度の増大を含む) の一部または全てを有する。

20

【0060】

ポリマー組成物を含むブレンドは、選択されたポリマー成分と一緒にドライブレンディングし、その後成分ポリマーを押出機で溶融混合するか、またはポリマー成分をミキサー (例えば、Banbury ミキサー、Haake ミキサー、Brabender 内部ミキサー、または重合プロセスの下流に直接用いられる配合押出機およびサイドアーム押出機を含む、一軸もしくは二軸押出機) 中で直接一緒に混合することを含む、任意の便宜な方法により形成することができる。得られるブレンドの物理的特性は、本発明のインターポリマーも同様に混和することにより改良される。

30

【0061】

さらに、本発明のポリマーを含有するブレンドは、動作、反応装置の形状、触媒などを選択し、用い、実行して、その定義された特性の組合せを有する本発明のポリマーを、得られるブレンドの異なる一成分として実際に得るという条件で、当分野で公知の任意の重合方法および手順を用いて現場で製造することができる (高圧または低圧での溶液重合、スラリー重合または気相重合プロセスを含む)。そのような組成物の好ましい製造方法は、直列もしくは並列配置で、または2より多くの反応装置を用いる場合には両方を組み合わせ動作する、様々な反応装置を含む複数反応装置重合システムの利用を伴う。より好ましくは、そのようなブレンドは、2つの反応装置が直列配置で動作し、1つの (好ましくは2番目の) 反応装置を用いて最初に形成されたポリマーまたはポリマー混合物の存在下で本発明のポリマーを作成する、2つの反応装置システムを用いて製造され得る。

40

【0062】

一般に、総ポリマー重量に基づいて、本発明のポリマーを  $40 \sim 95$  パーセント、好ましくは  $60 \sim 90$  パーセント、より好ましくは  $70 \sim 90$  パーセントを含有する、第2の

50

ポリマー、好ましくは低密度ポリエチレン(LDPE)(60~5パーセント、好ましくは40~10、より好ましくは30~10パーセントを供給する)と作成されるブレンドは、フィルム形成用途、特にインフレートフィルム形成用途に最も適している。

【0063】

反応装置が直列配置の複数反応装置重合システムを用いて(特に2つの反応装置システムで)前述の組成物を調製する場合、系列の第1の反応装置で製造されるポリマー成分は、望ましくは、低いポリマー密度および/または第2の(または最後の)成分ポリマーの分子量またはそれ以下の分子量(つまり $M_{w1}/M_{w2} > 1$ )を有するべきである。この優先を保証するため、連続重合システムにおいて、第2の反応装置で一段と高密度かつ/または高分子量のポリマーを製造するために、第2の反応装置(または系列の第1の反応装置以外の任意のその他の反応装置)への構成(make-up)モノマー供給(例えば1-ヘキセンまたは1-オクテン)の割合を調節することが必要であり得る。

10

【0064】

本発明のポリマーを調製するための重合反応は、当分野で公知の任意の反応の種類または反応の組合せであってよく、溶液、高圧、スラリーまたは気相による重合が含まれる。好ましい実施形態では、重合は、複数の反応装置、特に2つの連続するループ反応装置における連続する溶液重合条件下で、高エチレン変換条件下で動作して行われる。

【0065】

添加剤、例えば抗酸化薬(例えば、ヒンダードフェノール、例えばCiba Geigyに供給されるIRGANOX(商標)1010またはIRGANOX(商標)1076など)、亜リン酸塩(例えば、これもCiba Geigyに供給されるIRGAFOS(商標)168)、粘着添加剤(cling additives)(例えば、PIBまたはSANDOSTAB PEPQ(商標)(Sandozより供給))、色素、着色剤、増量剤、帯電防止剤、加工助剤などもまた、新規なポリマー、その組成物またはブレンド、あるいはそれから形成された二次加工品に含んでよい。一般に必要とはされないが、新規な組成物から形成されたフィルム、コーティングおよび成形品にも添加剤を含有して粘着防止、離型、および/または摩擦係数特性を促進してよく、それには、限定されるものではないが、未処理および処理された二酸化ケイ素、タルク、炭酸カルシウム、および粘土、ならびに一次、二次および置換脂肪酸アミド、離型剤、シリコーンコーティングなどが含まれる。さらに他の添加剤、例えば単独またはエチレン-アクリル酸(EAA)共重合体と組み合わせた第四級アンモニウム化合物またはその他の官能性ポリマーを添加して、新規な組成物から形成されたフィルム、コーティングおよび成形品の帯電防止性を促進し、例えば、電子的に繊細な物品の重包装において組成物の使用を可能にしてもよい。

20

30

【0066】

本発明の二次加工品(例えば、フィルム、フィルム層、繊維、成形品、シート、ポーチ、バッグ、サック、チューブまたはコーティング)は、再生されたスクラップ材料および希釈ポリマーをさらに含み、例えば、所望の特性バランスが維持される程度まで多ポリマーブレンドを得てもよい。例示的な希釈材料としては、エラストマー(例えば、EPDM、EPR、スチレンブタジエンブロックポリマー、例えばスチレン-イソプレン-スチレン、スチレン-ブタジエン、スチレン-ブタジエン-スチレン、スチレン-エチレン-スチレンおよびスチレン-プロピレン-スチレン)、天然および合成ゴムならびに無水改質ポリエチレン(例えば、ポリブチレンおよび無水マレイン酸グラフトLLDPEおよびHDPE)、高密度ポリエチレン(HDPE)、中密度ポリエチレン(MDPE)、不均一に分枝したエチレンポリマー(例えば、ウルトラまたは超低密度ポリエチレンおよび直鎖状低密度ポリエチレン)ならびに均一に分枝したエチレンポリマー(例えば、実質的に線状のエチレンポリマー)ならびに高圧ポリエチレン、例えば、低密度ポリエチレン(LDPE)、エチレン/アクリル酸(EAA)インターポリマー、エチレン/酢酸ビニル(EVA)インターポリマーおよびエチレン/メタクリレート(EMA)インターポリマー、ならびにその組合せなどが挙げられる。

40

【0067】

50

本発明の二次加工品は、様々な用途に有用性を見出すことができる。適した用途としては、単層包装フィルム；その他の材料からなる多層包装構造（例えば、シュリンクフィルムおよびバリアシュリンク用途のための2軸延伸ポリプロピレン、2軸配向エチレンホモポリマー、または2軸配向エチレン/ $\alpha$ -オレフィンインターポリマーなど）；形成/充填/密封機械装置によって形成されたパッケージ；可剥性密封包装構造；クックインパッケージ(cook-in-package)の食品パッケージ；圧縮充填パッケージ；スナック類、穀類(grains)、穀類(cereals)、チーズ、凍結家禽、農産物、凍結農産物およびその他の食品包装用のヒートシールフィルムおよびパッケージ；キャストストレッチフィルム；単層シュリンクフィルム；ヒートシール可能なストレッチラップ包装用フィルム；アイスバッグ；気泡体；成形品；箱入りバッグ(bag-in-box)；フレッシュカット農産物包装；新鮮な赤身肉の小売包装；ライナーおよびバッグ類、例えば、シリアルライナー(cereal liners)、食料品/買い物袋、および特に強力な輸送袋およびゴミ箱のライナー(バッグ)などが挙げられる。

10

## 【0068】

本発明の二次加工品は、当分野で公知の任意の便宜な方法により調製することができる。適した方法としては、例えば、積層および共押出技術またはその組合せ；インフレートフィルム；キャストフィルム；押出コーティング；射出成形；ブロー成形品；熱成形；異形押出、引抜成形；カレンダーリング；ロール練り；圧縮成形；回転成形；射出吹込成形；紡糸、ならびにそれらの組合せが挙げられる。しかし、好ましくは、新規な組成物はインフレートフィルムに二次加工されて包装、ライナー、バッグ、密封層、および積層用途に用いられることが好ましい。

20

## 【0069】

本発明の二次加工品は、意図される最終使用用途に必須または所望の任意の厚さであってよい。特に、本発明に従うフィルムは任意の適したゲージまたは厚さであってよいが、しかし、実行者(practitioners)はその高いバランスの取れた靱性特性によって有意なダウンゲージング(down-gauging)が可能であり得ることを理解する。例えば、本発明の樹脂から作られた食料品または強力な輸送袋用のフィルムの厚さは、一般に0.8mm未満、好ましくは0.1mm未満、最も好ましくは0.05mm未満である。

## 【実施例】

## 【0070】

当然のことながら、本発明は、具体的に開示されていない任意成分の不在下で実施可能である。以下の実施例は本発明のさらに説明するために提供されるものであり、制限と解釈されてはならない。用語「一晚」は、用いられる場合、およそ16~18時間を指し、「室温」は、用いられる場合、20~25の温度を指し、「混合アルカン」は、商標Isopar E(商標)でExxonMobil Chemicals, Inc.より市販されている、大部分がC<sub>6-12</sub>イソアルカンである、水素化プロピレンオリゴマーの混合物を指す。

30

## 【0071】

いくつかのエチレン/1-ヘキセンおよびエチレン/1-オクテン共重合体は、順番に攪拌して動作する2つの連続する攪拌槽反応装置を用いて得られる。反応装置への供給材料は、100~140の沸点範囲のC<sub>7,8</sub>アルカン混合物を含む。 $\alpha$ -オレフィンおよび圧縮エチレンを反応装置に入る前に溶媒流れに溶かす。溶媒/モノマー供給材料の温度は一般に3.5~6.0MPaの圧力で15~35である。別個の流れである、チーグラー/ナツタ型触媒を上記のものと同じアルカン混合物中の懸濁液として、エチレン変換が88~92パーセントの範囲内となるような速度で、第1の反応装置に注入する。米国特許第4,547,475号の実施例7に記載される手順に従って触媒を調製する。触媒とともに、トリエチルアルミニウムを反応装置に供給して共触媒として働かせる。実施例1~3に関して、反応装置温度は170~174の範囲内に制御される。比較例AおよびBに関して、温度は175~190まで増加させる。水素を供給流れに添加して得られるポリマーの分子量を制御する。Al/Tiモル比は、実施例1~3について

40

50

4～5に調整し、一方で比較例AおよびBについて7～8の範囲を用いる。比較例AおよびBは、それぞれThe Dow Chemical Companyから入手可能なDOWLEX(商標)NG5056GおよびDOWLEX(商標)SL2103である。比較例Cは、気相チーグラ-ノッタ重合技術により調製された線状の低密度ポリマーである(EXCEED(商標)1018、ExxonMobil Plastics, Inc.より入手可能)。比較例Dは、Borealis Polymers, Inc.より利用可能なLLDPEであるBOROCENE(商標)FM5220である。

【0072】

得られるポリマーの物理特性を表1に示す。

【表1】

樹脂	モノマー	Mw	Mz	Mw/Mn	I <sub>2</sub> , dg/分	密度 g/cc	I <sub>10</sub> /I <sub>2</sub>
実施例1	1-オクテン	101662	250493	3.36	1.32	0.9170	7.5
実施例2	1-ヘキセン	108250	292536	3.58	1.31	0.9170	7.4
実施例3	1-ヘキセン	108430	285199	3.43	1.32	0.9170	7.4
A*	1-オクテン	110715	326123	3.59	1.10	0.9190	7.8
B*	1-オクテン	124577	358310	3.77	0.71	0.9167	8.1
C*	1-ヘキセン	109267	184700	2.35	1.04	0.9180	5.7
D*	1-オクテン	-	204184	2.76	-	0.9230	-

\*比較例;本発明の実施例ではない

【0073】

さらに、実施例1のポリマーならびに3つの比較例樹脂(A、CおよびD)のSCBDは、CRYSTAFにより測定される。得られる正規化された曲線を図1にプロットする。全ての樹脂についてCRYSTAFソフトウェアにより決定される様々なパラメータを表2に示す。T<sub>1</sub>およびT<sub>2</sub>の相対量(それぞれRA<sub>1</sub>およびRA<sub>2</sub>)、T<sub>min</sub>(75～85の間の最低曲線温度)、T<sub>min</sub>での曲線高さ(MA)、ならびに様々な関係を表2に示す。

【表2】

例	ピーク1 °C (%)	RA <sub>1</sub>	ピーク2 °C (%)	RA <sub>2</sub>	T <sub>min</sub> (°C)	MA	T <sub>2</sub> - T <sub>min</sub>	RA <sub>1</sub> / MA	RA <sub>1</sub> / RA <sub>2</sub>	RA <sub>2</sub> - MA	SDBI	ΔT <sub>3/4</sub> °C
1	65.4 (78.3)	1.21	82.4 (14.8)	2.54	77.7	1.21	4.7	2.79	1.33	1.29	18.3	4.0
2	66.3 (79.8)	1.46	80.6 (14.0)	2.62	76.3	1.46	4.3	2.42	1.35	1.33	17.7	4.0
3	65.8 (78.4)	1.49	80.4 (15.8)	2.48	76.1	1.49	4.3	2.32	1.40	1.16	17.5	4.0
A*	68.1 (76.0)		81.4 (18.6)	3.22	77.0	1.93	4.4	1.89	1.13	0.99	17.7	4.3
B*	67.9 (75.4)	1.70	82.2 (19.0)	3.39	77.9	1.70	4.3	1.89	0.95	1.29	17.9	2.5
C*	67.9 (82.8)	4.39	79.6 (15.0)	2.86	77.2	2.57	2.4	1.71	1.53	0.29	14.6	25.0
D*	70.7 (73.1)	6.34	77.2 (25.5)	5.44	75.1	5.30	2.4	1.19	0.72	0.14	12.8	15

\*比較例;本発明の実施例ではない

【0074】

フィルムサンプルは、選択されたポリマー(例1、A\*、B\*、C\*およびD\*)、ならびに80パーセントの実施例1～3のポリマーと比較例A\*、B\*およびC\*を低密度ポリエチレン樹脂(LLDPE 300E、The Dow Chemical Companyより入手可能)と組み合わせて用いるポリマーブレンドから、直径51mm、32:1 L/D押出機および77mmの環状ダイを備えたEganインフレーションフィルムユニットで二次加工される。インフレーションフィルム押出条件は、ダイギャップが0.9mm、溶融温度が232、そしてブローアップ比が2.7:1であった。得られるフィルムサンプ

10

20

30

40

50

ルを、ダート衝撃試験 (ASTM D1709、方法Aに従って測定)、機械方向へのエルクンドルフ引裂抵抗 (MD引裂) (ASTM D1922に従って測定)、光沢度 (ASTM D2457に従って測定)、曇り度 (ASTM D1003に従って測定)、および熱間粘着開始温度 (HTIT) (ASTM F1921-98 (2004)に従って測定) について試験する。純粋な樹脂から調製されたフィルムの結果を表3に示す。LDPEを含む80/20ブレンドから調製されたフィルムの結果は表4に含まれる。

【表3】

表3 純粋な樹脂を用いたフィルムの結果

実施例	アンペア	溶融圧力、MPa	産出量 Kg/時	ダート衝撃、g	MD引裂、g	光沢度%	曇り度%	HTIT, °C
1	28	30.4	22.5	418	899	68.8	8.2	97.0
A*	34	39.6	22.5	329	864	58.3	11.4	-
C*	41	30.1	29.0	944	619	41.5	21.1	-
D*	36	25	22.5	432	679	31.6	32.5	105.0

\* 比較例; 本発明の実施例ではない

【表4】

表4 LDPEを含む80/20ブレンドを用いたフィルムの結果

実施例	アンペア	溶融圧力、MPa	産出量 Kg/時	ダート衝撃、g	MD引裂、g	光沢度%	曇り度%	HTIT, °C
1	28	22.7	22.6	318	629	77.5	5.6	96.5
2	28	24.0	22.6	342	554	79.9	5.5	95.0
3	28	24.4	22.6	309	530	80.1	4.8	94.0
A*	30	38.2	22.5	247	570	73.0	6.7	103.0
B*	27	31.6	22.5	423	614	77.2	4.8	-
C*	35	28.9	22.6	366	540	77.7	5.1	101.0

\* 比較例; 本発明の実施例ではない

【0075】

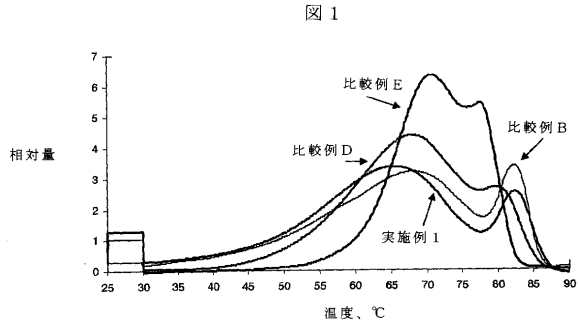
前述の結果は、本発明のポリマーおよびそれを含むブレンドが、優れた光学特性、良好な衝撃、および低い熱間粘着開始温度とともに特有の加工性の組合せを有することを実証する。

【図面の簡単な説明】

【0076】

【図1】実施例1のポリマーと、3種類の比較例の不均一な直鎖状低密度ポリエチレンポリマーのCRYSTAF曲線を示す図である。

【 図 1 】



---

フロントページの続き

- (72)発明者 ニエト, ヘスス  
スペイン国, エー - 4 3 8 5 0 カンブリルス, 9 2, ホアン レブル
- (72)発明者 ハゲン, ヘンドリック  
スペイン国, エー - 4 3 0 0 3 タラゴナ, 3, 2, カバリヤス 6

審査官 一宮 里枝

- (56)参考文献 国際公開第2004/111123(WO, A1)  
特表平08-506135(JP, A)  
特表2003-506232(JP, A)  
特表2003-517487(JP, A)  
特表2005-511804(JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- |      |               |
|------|---------------|
| C08F | 6/00 - 246/00 |
| C08F | 301/00        |
| C08L | 1/00 - 101/14 |
| C08K | 3/00 - 13/08  |
| C08F | 4/60 - 4/70   |