

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)公表番号
特表2022-542657
(P2022-542657A)

(43)公表日 令和4年10月6日(2022.10.6)

(51)国際特許分類

F I

テーマコード (参考)

B 3 2 B 27/32 (2006.01)

B 3 2 B 27/32 E 4 F 1 0 0

C 0 8 F 10/02 (2006.01)

C 0 8 F 10/02 4 J 1 0 0

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全64頁)

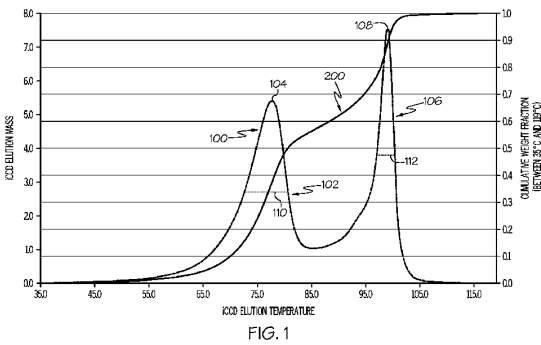
(21)出願番号	特願2022-503406(P2022-503406)	(71)出願人	502141050
(86)(22)出願日	令和2年8月4日(2020.8.4)		ダウ グローバル テクノロジーズ エル
(85)翻訳文提出日	令和4年2月15日(2022.2.15)		エルシー
(86)国際出願番号	PCT/US2020/044862		アメリカ合衆国 ミシガン州 4 8 6 7 4
(87)国際公開番号	WO2021/026139		, ミッドランド, エイチ エイチ ダウ
(87)国際公開日	令和3年2月11日(2021.2.11)		ウェイ 2 2 1 1
(31)優先権主張番号	62/883,475	(71)出願人	517222199
(32)優先日	令和1年8月6日(2019.8.6)		ダウ キミカ デ コロンビア ソシエダ・
(33)優先権主張国・地域又は機関			アノニマ
	米国(US)		コロンビア共和国 ボゴタ 1 1 0 1 1 1
(31)優先権主張番号	62/883,467		セントロ エンブレサリアル コルパトリ
(32)優先日	令和1年8月6日(2019.8.6)		ア カレ 1 2 7 エー 5 3 エー - 4 5 ト
(33)優先権主張国・地域又は機関			レ 3 ピソ 7
	米国(US)	(74)代理人	100092783
(81)指定国・地域	AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA		弁理士 小林 浩
	最終頁に続く		最終頁に続く

(54)【発明の名称】 少なくとも5つの層を含む多層フィルムおよびその生成方法

(57)【要約】

本開示の実施形態は、多層フィルムを対象とする。
多層フィルムの実施形態は、第1のポリオレフィンを含む第1の層、第2のポリオレフィンを含む第2の層、第3のポリオレフィンを含む第3の層、第4のポリオレフィンを含む第4の層、および第5のポリオレフィンを含む第5の層を含み得る。第2の層は、第1の層と第3の層との間に配置することができ、第3の層は、第2の層と第4の層との間に配置することができ、第4の層は、第3の層と第5の層との間に配置することができる。第1のポリオレフィン、第2のポリオレフィン、第3のポリオレフィン、および第4のポリオレフィンのうちの2つ以上は、同一であっても異なってもよい。第3のポリオレフィンは、 $0.924\text{ g/cm}^3 \sim 0.936\text{ g/cm}^3$ の密度および $0.25\text{ g/10分} \sim 2.0\text{ g/10分}$ のメルトインデックス (I_2) を有するポリエチレン組成物であり得る。

【選択図】図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

多層フィルムであって、

第 1 のポリオレフィンを含む第 1 の層と、

第 2 のポリオレフィンを含む第 2 の層と、

第 3 のポリオレフィンを含む第 3 の層であって、前記第 2 の層が、前記第 1 の層と前記第 3 の層との間に配置されている、第 3 の層と、

第 4 のポリオレフィンを含む第 4 の層であって、前記第 3 の層が、前記第 2 の層と前記第 4 の層との間に配置されている、第 4 の層と、

第 5 のポリオレフィンを含む第 5 の層であって、前記第 4 の層が、前記第 3 の層と前記第 5 の層との間に配置されている、第 5 の層と、を含み、 10

前記第 1 のポリオレフィン、前記第 2 のポリオレフィン、前記第 3 のポリオレフィン、前記第 4 のポリオレフィン、および前記第 5 のポリオレフィンのうちの 2 つ以上は、組成が同一であるかまたは異なり、

前記第 3 のポリオレフィンが、

(a) 改善されたコモノマー組成分布 (i C C D) 分析法による溶出プロファイルにおいて 4 5 ~ 8 7 の温度範囲に単一のピークを有する第 1 のポリエチレン画分であって、第 1 のポリエチレン画分面積が、4 5 ~ 8 7 における前記第 1 のポリエチレン画分の前記単一のピーク下の前記溶出プロファイル内の面積である、第 1 のポリエチレン画分と、 20

(b) 前記 i C C D 分析法による溶出プロファイルにおいて 9 5 ~ 1 2 0 の温度範囲に単一のピークを有する第 2 のポリエチレン画分であって、第 2 のポリエチレン画分面積が、9 5 ~ 1 2 0 における前記第 2 のポリエチレン画分の前記単一のピーク下の前記溶出プロファイル内の面積である、第 2 のポリエチレン画分と、を含む、ポリエチレン組成物であり、

前記ポリエチレン組成物が、 $0.924 \text{ g/cm}^3 \sim 0.936 \text{ g/cm}^3$ の密度および $0.25 \text{ g/10分} \sim 2.0 \text{ g/10分}$ のメルトインデックス (I_2) を有し、前記第 1 のポリエチレン画分面積が、前記溶出プロファイルの総面積の少なくとも 4 0 % を構成し、前記第 1 のポリエチレン画分面積対前記第 2 のポリエチレン画分面積の比が、 $0.75 \sim 2.5$ であり、ピーク高さの 5 0 パーセントでの前記第 2 のポリエチレン画分の前記単一のピークの幅が、5 . 0 未満である、多層フィルム。 30

【請求項 2】

前記第 1 の層、前記第 2 の層、前記第 3 の層、前記第 4 の層、または前記第 5 の層のうちの 1 つ以上が互いに直接接触している、請求項 1 に記載の多層フィルム。

【請求項 3】

前記第 1 の層および前記第 5 の層が、前記多層フィルムの最外層である、請求項 1 または 2 に記載の多層フィルム。

【請求項 4】

前記第 1 の層が、前記第 2 の層と直接接触しており、

前記第 2 の層が、前記第 3 の層と直接接触しており、 40

前記第 3 の層が、前記第 4 の層と直接接触しており、かつ

前記第 4 の層が、前記第 5 の層と直接接触している、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の多層フィルム。

【請求項 5】

前記第 3 の層の前記ポリエチレン組成物が、3 . 0 未満のゼロ剪断粘度比を有する、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の多層フィルム。

【請求項 6】

前記第 3 の層の前記ポリエチレン組成物が、重量平均分子量対数平均分子量の比 (M_w / M_n) として表される、2 . 5 ~ 8 . 0 の範囲内の分子量分布を有する、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の多層フィルム。 50

【請求項 7】

前記多層フィルムが、15ミクロン～250ミクロンの厚さを有する、請求項1～6のいずれか一項に記載の多層フィルム。

【請求項 8】

前記第2のポリオレフィンまたは前記第4のポリオレフィンのうち的一方または両方が、ASTM 742に従って測定したときに、 0.940 g/cm^3 を超える密度を有するポリエチレンである、請求項1～7のいずれか一項に記載の多層フィルム。

【請求項 9】

前記第1のポリオレフィンまたは前記第5のポリオレフィンのうち的一方または両方が、 $0.905 \text{ g/cm}^3 \sim 0.936 \text{ g/cm}^3$ の密度を有する線状低密度ポリエチレンである、請求項1～8のいずれか一項に記載の多層フィルム。 10

【請求項 10】

前記多層フィルムが、ASTM D1709方法Aに従って測定したときに、少なくとも700グラムのダート落下衝撃を有する、請求項1～9のいずれか一項に記載の多層フィルム。

【請求項 11】

前記多層フィルムが、少なくとも60,000psiの機械方向の平均割線係数を有し、前記平均割線係数が、ASTM D882に従って測定される、請求項1～10のいずれか一項に記載の多層フィルム。

【請求項 12】

前記多層フィルムが、少なくとも 0.925 g/cm^3 の全体密度を有する、請求項1～11のいずれか一項に記載の多層フィルム。 20

【請求項 13】

前記多層フィルムが、1.7kg、15時間、および50でASTM D2990に従って測定したときに、50%未満の交差方向の引張クリープ、請求項1～12のいずれか一項に記載の多層フィルム。

【請求項 14】

多層フィルムであって、

$0.905 \text{ g/cm}^3 \sim 0.936 \text{ g/cm}^3$ の密度を有する線状低密度ポリエチレンを含む第1の層と、 30

ASTM 742に従って測定したときに、 0.940 g/cm^3 を超える密度を有するポリエチレンを含む第2の層と、

第3のポリオレフィンを含む第3の層であって、前記第2の層が、前記第1の層と前記第3の層との間に配置されている、第3の層と、

ASTM 742に従って測定したときに、 0.940 g/cm^3 を超える密度を有するポリエチレンを含む第4の層であって、前記第3の層が、前記第2の層と前記第4の層との間に配置されている、第4の層と、

$0.905 \text{ g/cm}^3 \sim 0.936 \text{ g/cm}^3$ の密度を有する線状低密度ポリエチレンを含む第5の層であって、前記第4の層が、前記第3の層と前記第5の層との間に配置されている、第5の層と、を含み、 40

前記第1のポリオレフィン、第2のポリオレフィン、第3のポリオレフィン、および第4のポリオレフィンのうちの2つ以上は、同一または異なるを有し、

前記第3のポリオレフィンが、

(a) 改善されたコモノマー組成分布(iCCD)分析法による溶出プロファイルにおいて45～87の温度範囲に単一のピークを有する第1のポリエチレン画分であって、第1のポリエチレン画分面積が、45～87における前記第1のポリエチレン画分の前記単一のピーク下の前記溶出プロファイル内の面積である、第1のポリエチレン画分と、

(b) 前記iCCD分析法による溶出プロファイルにおいて95～120の温度範囲に単一のピークを有する第2のポリエチレン画分であって、第2のポリエチレン画 50

分面積が、95 ~ 120 における前記第2のポリエチレン画分の前記単一のピーク下の前記溶出プロファイル内の面積である、第2のポリエチレン画分と、を含む、ポリエチレン組成物であり、

前記ポリエチレン組成物が、 $0.924 \text{ g/cm}^3 \sim 0.936 \text{ g/cm}^3$ の密度および $0.25 \text{ g/10分} \sim 2.0 \text{ g/10分}$ のメルトインデックス (I_2) を有し、前記第1のポリエチレン画分面積が、前記溶出プロファイルの総面積の少なくとも40%を構成し、前記第1のポリエチレン画分面積対前記第2のポリエチレン画分面積の比が、 $0.75 \sim 2.5$ であり、ピーク高さの50パーセントでの前記第2のポリエチレン画分の前記単一のピークの幅が、5.0 未満である、多層フィルム。

【請求項15】

10

前記第1の層および前記第5の層が、前記多層フィルムの最外層であり、

前記第1の層が、前記第2の層と直接接触しており、

前記第2の層が、前記第3の層と直接接触しており、

前記第3の層が、前記第4の層と直接接触しており、かつ

前記第4の層が、前記第5の層と直接接触している、請求項14に記載の多層フィルム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願の相互参照

20

本出願は、2019年8月6日に提出された米国仮特許出願第62/883,475号、および2019年8月6日に提出された米国仮特許出願第62/883,467号の優先権を主張し、その開示全体が参照により本明細書に組み込まれる。

【0002】

本明細書に記載の実施形態は、一般に、多層フィルム、より具体的には、ポリエチレンを含む多層フィルムに関する。

【背景技術】

【0003】

持続可能性の改善は、ポリエチレンを含む多層フィルムの製造業者にとって継続的な目標である。したがって、インフレーションまたはキャストフィルムを含み得る単層および多層ポリマーフィルムが、材料費の削減を可能にし得るダウンゲージ（すなわち、より薄いフィルム厚を使用すること）に伴い靱性を示すことは有益である。しかしながら、薄い厚さで十分な靱性を有するポリマーフィルムを得ることは、多くの場合困難である。

30

【発明の概要】

【0004】

ダウンゲージを推進する業界の1つに、頑丈な輸送用サック（HDS S）市場が含まれる。頑丈な輸送用サックには、10キログラムを超える物品を運ぶように設計された大きな袋が含まれ得る。頑丈な輸送用サックで運ばれる物品のいくつかの例としては、化学樹脂ペレット、顔料、砂糖、肥料、砂、米、中間製品などが挙げられる。しかしながら、HDS S用途で使用される従来の3層フィルムは、一般に、多層フィルムの厚さを減少したときに、靱性と耐クリープ性との適切なバランスを実現することができない。したがって、顧客および業界の要件を満たす、耐ダート/袋落下性、耐穿刺性、耐引裂性、および耐クリープ性などの物理的特性を示す多層フィルムに対する必要性が存在する。いくつかの実施形態では、これらの多層フィルムは、減少した厚さにおいても依然として顧客および業界の要件を満たす物理的特性を維持し得る。

40

【0005】

本開示の実施形態は、剛性および乱用特性（すなわち、ダート、穿刺エネルギー、引裂）のバランスを提供する少なくとも5つの層を含む多層フィルムを提供することによって、それらの必要性を満たす。そのような多層フィルムは、靱性と耐クリープ性との改善されたバランスを示すポリエチレン組成物をコア層に含み得る。さらに、コア層にポリエ

50

チレン組成物を含む多層体の全体厚さを減らすとき、この多層フィルムは、従来の多層フィルムと比較して、靱性と耐クリープ性との改善されたバランスを依然として示し得る。

【0006】

本開示の少なくとも1つの実施形態によれば、多層フィルムは、第1のポリオレフィンを含む第1の層、第2のポリオレフィンを含む第2の層、第3のポリオレフィンを含む第3の層、第4のポリオレフィンを含む第4の層、および第5のポリオレフィンを含む第5の層を含み得る。第1のポリオレフィン、第2のポリオレフィン、第3のポリオレフィン、および第4のポリオレフィンのうちの2つ以上は、組成が同一であっても異なってもよい。第2の層は、第1の層と第3の層との間に配置することができる。第3の層は、第2の層と第4の層との間に配置することができる。第4の層は、第3の層と第5の層との間に配置することができる。第3のポリオレフィンは、(a)改善されたコモノマー組成分布(iCCD)分析法による溶出プロファイルにおいて45 ~ 87 の温度範囲に単一のピークを有する第1のポリエチレン画分であって、第1のポリエチレン画分面積が、45 ~ 87 における第1のポリエチレン画分の単一のピーク下の溶出プロファイル内の面積である、第1のポリエチレン画分と、(b) iCCD分析法による溶出プロファイルにおいて95 ~ 120 の温度範囲に単一のピークを有する第2のポリエチレン画分であって、第2のポリエチレン画分面積が、95 ~ 120 における第2のポリエチレン画分の単一のピーク下の溶出プロファイル内の面積である、第2のポリエチレン画分と、を含む、ポリエチレン組成物であり得、このポリエチレン組成物は、 $0.924 \text{ g/cm}^3 \sim 0.936 \text{ g/cm}^3$ の密度および $0.25 \text{ g/10分} \sim 2.0 \text{ g/10分}$ のメルトインデックス(I_2)を有し、第1のポリエチレン画分面積は、溶出プロファイルの総面積の少なくとも40%を構成し、第1のポリエチレン画分面積対第2のポリエチレン画分面積の比は、 $0.75 \sim 2.5$ であり、ピーク高さの50パーセントでの第2のポリエチレン画分の単一のピークの幅は、5.0 未満である。

【0007】

本開示の少なくとも1つの別の実施形態によれば、多層フィルムは、 $0.905 \text{ g/cm}^3 \sim 0.936 \text{ g/cm}^3$ の密度を有する線状低密度ポリエチレンを含む第1の層、ASTM 742に従って測定したときに、 0.940 g/cm^3 を超える密度を有するポリエチレンを含む第2の層、第3のポリオレフィンを含む第3の層、ASTM 742に従って測定したときに、 0.940 g/cm^3 を超える密度を有する第4の層、および $0.905 \text{ g/cm}^3 \sim 0.936 \text{ g/cm}^3$ の密度を有する線状低密度ポリエチレンを含む第5の層を含み得る。第1のポリオレフィン、第2のポリオレフィン、第3のポリオレフィン、および第4のポリオレフィンのうちの2つ以上は、組成が同一であっても異なってもよい。第2の層は、第1の層と第3の層との間に配置することができる。第3の層は、第2の層と第4の層との間に配置することができる。第4の層は、第3の層と第5の層との間に配置することができる。第3のポリオレフィンは、(a)改善されたコモノマー組成分布(iCCD)分析法による溶出プロファイルにおいて45 ~ 87 の温度範囲に単一のピークを有する第1のポリエチレン画分であって、第1のポリエチレン画分面積が、45 ~ 87 における第1のポリエチレン画分の単一のピーク下の溶出プロファイル内の面積である、第1のポリエチレン画分と、(b) iCCD分析法による溶出プロファイルにおいて95 ~ 120 の温度範囲に単一のピークを有し、第2のポリエチレン画分面積が、95 ~ 120 における第2のポリエチレン画分の単一のピーク下の溶出プロファイル内の面積である第2のポリエチレン画分とを含む、ポリエチレン組成物であり得、このポリエチレン組成物は、 $0.924 \text{ g/cm}^3 \sim 0.936 \text{ g/cm}^3$ の密度および $0.25 \text{ g/10分} \sim 2.0 \text{ g/10分}$ のメルトインデックス(I_2)を有し、第1のポリエチレン画分面積は、溶出プロファイルの総面積の少なくとも40%を構成し、第1のポリエチレン画分面積対第2のポリエチレン画分面積の比は、 $0.75 \sim 2.5$ であり、ピーク高さの50パーセントでの第2のポリエチレン画分の単一のピークの幅は、5.0 未満である。

【0008】

10

20

30

40

50

したがって、本開示の実施形態は、減少した厚さで剛性および乱用特性（例えば、ダート、穿刺エネルギー、引裂）のバランスを提供する多層フィルムを提供し得る。

【0009】

これらおよび他の実施形態は、添付の図面と併せて以下の発明を実施するための形態においてより詳細に説明される。

【図面の簡単な説明】

【0010】

本開示の特定の実施形態の以下の詳細な説明は、以下の図面と併せて読むと最もよく理解することができ、これらの図面では、同様の構造体が同様の参照番号で示される。

【0011】

【図1】ここに記載される1つ以上の実施形態による、iCCD溶出プロファイルを概略的に示す。

【図2】ここに記載される1つ以上の実施形態による、実施例1のポリエチレン組成物のiCCD溶出プロファイルをグラフで示す。

【図3】ここに記載される1つ以上の実施形態による、ポリエチレンを生成するのに有用な反応器システムを概略的に示す。

【図4】本明細書に記載される1つ以上の実施形態による、ポリエチレンを生成するのに有用な別の反応器システムを概略的に示す。

【発明を実施するための形態】

【0012】

ここで、本出願の特定の実施形態について説明する。これらの実施形態は、本開示が詳細かつ完全であり、当業者に特許請求された主題の範囲を完全に伝えるように提供される。

【0013】

相反する記載がなく、文脈から暗示されておらず、または当該技術分野において慣例的でない限り、全ての部および百分率は、重量に基づくものであり、全ての温度は摂氏度（ ）であり、全ての試験方法は、本開示の出願日の時点で最新である。

【0014】

「ポリマー」という用語は、同じ種類または異なる種類にかかわらず、モノマーを重合することによって調製されるポリマー化合物を指す。このため、ポリマーという総称は、通常、1種類のみモノマーから調製されたポリマーを指す「ホモポリマー」という用語、ならびに2種類以上の異なるモノマーから調製されたポリマーを指す「コポリマー」を包含する。本明細書で使用される場合、「インターポリマー」という用語は、少なくとも2つの異なる種類のモノマーの重合によって調製されるポリマーを指す。したがって、総称であるインターポリマーは、コポリマー、およびターポリマーなどの、3種類以上の異なるモノマーから調製されたポリマーを含む。

【0015】

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

【0016】

10

20

30

40

50

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

【0017】

本明細書で使用される場合、「ポリプロピレン」または「プロピレン系ポリマー」という用語は、重合形態で50モル%超のプロピレンモノマーに由来する単位を構成するポリマーを指す。これには、プロピレンホモポリマー、ランダムコポリマーポリプロピレン、インパクトコポリマーポリプロピレン、プロピレン/ α -オレフィンコポリマー、およびプロピレン/ α -オレフィンコポリマーが含まれる。

【0018】

「LDPE」という用語は、「高圧エチレンポリマー」または「高度に分岐したポリエチレン」とも称されることがあり、ポリマーが、過酸化物などのフリーラジカル開始剤を使用することによって、14,500 psi (100 MPa)を超える圧力で、オートクレーブまたは管状反応器において、部分的または完全にホモ重合または共重合されることを意味するように定義される（例えば、参照により本明細書に組み込まれる米国特許第4,599,392号を参照されたい）。LDPE樹脂は、典型的には、0.916~0.940 g/cm³の範囲の密度を有する。

【0019】

「LLDPE」という用語には、チーグラ-ナッタ触媒系を使用して作製された樹脂、ならびにビスメタロセン触媒（「m-LLDPE」と称されることがもある）、ホスフィンイミン、および拘束幾何触媒を含むが、これらに限定されないシングルサイト触媒を使用して作製された樹脂、ならびにビス（ビフェニルフェノキシ）触媒（多価アリールオキシエーテル触媒とも称される）を含むが、これに限定されないポストメタロセン分子触媒を使用して作製された樹脂が含まれる。LLDPEは、線状の、実質的に線状の、または不均一なエチレン系コポリマーまたはホモポリマーを含む。LLDPEは、LDPEよりも少ない長鎖分岐を含有し、米国特許第5,272,236号、米国特許第5,278,272号、米国特許第5,582,923号、および米国特許第5,733,155号においてさらに定義される、実質的に線状のエチレンポリマー、米国特許第3,645,992号におけるものなどの、均一分岐線状エチレンポリマー組成物、米国特許第4,076,698号に開示されるプロセスに従って調製されるものなどの不均一分岐エチレンポリマー、ならびにそれらのブレンド（米国特許第3,914,342号および米国特許第5,854,045号に開示されるものなど）を含む。LLDPE樹脂は、当該技術分野で知られている任意の種類の反応器または反応器構成を使用して、気相、液相、もしくはスラリー重合、またはこれらの任意の組み合わせによって作製され得る。

【0020】

「MDPE」という用語は、0.924~0.936 g/cm³の密度を有するポリエチレンを指す。「MDPE」は、典型的には、クロムまたはチーグラ-ナッタ触媒を使用して、または置換モノ-またはビス-シクロペンタジエニル触媒（典型的にはメタロセンと称される）、束縛幾何触媒、ホスフィンイミン（phosphinimine）触媒、および多価アリールオキシエーテル触媒（典型的にはビスフェニルフェノキシと称される）を含むが、これらに限定されないシングルサイト触媒を使用して作製される。

【0021】

「HDPE」という用語は、一般にチーグラ-ナッタ触媒、クロム触媒、または置換モノ-もしくはビス-シクロペンタジエニル触媒（典型的にはメタロセンと称される）、束縛幾何触媒、ホスフィンイミン触媒、および多価アリールオキシエーテル触媒（典型的にはビスフェニルフェノキシと称される）を含むが、これらに限定されないシングルサイト触媒を用いて調製される、約0.935 g/cm³超~最大約0.980 g/cm³の密度を有するポリエチレンを指す。

【0022】

「ULDPE」という用語は、一般にチーグラ-ナッタ触媒、クロム触媒、または置換モノ-もしくはビス-シクロペンタジエニル触媒（典型的にはメタロセンと称される

10

20

30

40

50

）、束縛構造触媒、ホスフィニン触媒、および多価アリールオキシエーテル触媒（典型的にはビスフェニルフェノキシと称される）を含むが、これらに限定されないシングルサイト触媒を用いて調製される、 $0.855 \text{ g/cm}^3 \sim 0.912 \text{ g/cm}^3$ の密度を有するポリエチレンを指す。ULDPEには、ポリエチレン（エチレン系）プラスチックおよびポリエチレン（エチレン系）エラストマーが含まれるが、これらに限定されない。ポリエチレン（エチレン系）エラストマープラスチックは、一般に $0.855 \text{ g/cm}^3 \sim 0.912 \text{ g/cm}^3$ の密度を有する。

【0023】

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

【0024】

「多層構造体」または「多層フィルム」とは、2つ以上の層を有するあらゆる構造体を意味する。例えば、多層構造体（例えば、フィルム）は、5つ以上の層を有し得る。多層構造体は、文字で指定された層を有するものとして説明され得る。例えば、A/B/C/D/Eとして指定された5層構造体は、コア層C、および2つの外層AおよびE、ならびに2つの内層BおよびDを有し得る。いくつかの実施形態では、本開示の多層フィルムが、最大11、13、15、またはそれ以上の層を含み得る。

【0025】

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

【0026】

多層フィルム

ここで、本明細書に記載の多層フィルムの実施形態を参照する。ここに記載される多層フィルムの実施形態は、少なくとも5つの層を含み得る。

【0027】

本開示の多層フィルムは、少なくとも5つの層、さらには13層もの層を含み得る。多層フィルムの層の数は、例えば、多層フィルムの各層の組成、多層フィルムの所望の特性、多層フィルムの所望の最終用途、多層フィルムの製造プロセスなどを含む多数の因子に依存し得る。多層フィルムは、A/B/C/D/Eとして指定された5層構造体であり得、第1の層は、Aとして指定され得、第2の層は、Bとして指定され得、第3の層は、Cとして指定され得、第4の層は、Dとして指定され得、第5の層は、Eとして指定され得る。いくつかの実施形態において、第3の層は、「コア層」と称され得る。いくつかの実施形態では、第1の層および第5の層のうちの一方または両方は、「スキン層」または「外層」と称され得る。いくつかの実施形態では、第2の層および第4の層のうちの一方または両方は、「内層」と称され得る。実施形態では、第2の層は、第1の層と第3の層との間に配置され得る。第3の層は、第2の層と第4の層との間に配置され得る。第4の

10

20

30

40

50

層は、第3の層と第5の層との間に配置され得る。さらなる実施形態では、第1の層および第5の層が、多層フィルムの最外層であり得る。本明細書で使用される場合、多層フィルムの最外層は、最外層が周囲の空気と直接接触するように、最外層上に堆積された別の層があってはならないことを意味すると理解され得る。

【0028】

実施形態では、第1の層、第2の層、第3の層、第4の層、または第5の層のうちの1つ以上が、互いに直接接触していてもよい。本明細書で使用される場合、「直接接触」とは、互いに直接接触している2つの層の間に任意の他の層が配置されてはならないことを意味する。さらなる実施形態では、第1の層が、第2の層と直接接触し得る。いくつかの実施形態では、第2の層が、第1の層および第3の層のうちの一方または両方と直接接触し得る。いくつかの実施形態では、第3の層が、第4の層および第2の層のうちの一方または両方と直接接触し得る。実施形態では、第4の層が、第5の層と直接接触し得る。いくつかの実施形態では、1つ以上のタイ層が、第1の層および第2の層、第2の層および第3の層、第3の層および第4の層、または第4の層および第5の層のうちの1つ以上の間に配設され得る。

10

【0029】

本開示でより詳しく後述するように、多層フィルムは、第1のポリオレフィンを含む第1の層、第2のポリオレフィンを含む第2の層、第3のポリオレフィンを含む第3の層、第4のポリオレフィンを含む第4の層、および第5のポリオレフィンを含む第5の層を含み得る。第1のポリオレフィン、第2のポリオレフィン、第3のポリオレフィン、第4のポリオレフィン、および第5のポリオレフィンのうちの2つ以上は、組成が同一であっても異なってもよい。前述のいずれの層も、当業者に既知の1つ以上の添加剤、例えば、可塑剤、粘度安定剤を含む安定剤、加水分解安定剤、一次および二次酸化防止剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、染料、顔料、または他の着色剤、無機充填剤、難燃剤、潤滑剤、ガラス繊維およびフレークなどの強化剤、合成（例えば、アラミド）繊維またはパルプ、フォーミング剤または発泡剤、加工助剤、スリップ添加剤、シリカまたはタルクなどの粘着防止剤、剥離剤、粘着付与樹脂、またはそれらの2つ以上の組み合わせなどをさらにも含んでもよいと理解されたい。炭酸カルシウムなどの無機充填剤およびその類似体も、第1の層、第2の層、第3の層、第4の層、第5の層、およびそれらの組み合わせのうちの1つ以上に組み込むことができる。いくつかの実施形態では、第1の層、第2の層、第3の層、第4の層、第5の層、および組み合わせがそれぞれ、このような追加の添加剤を最大5重量パーセント含み得る。0重量%～5重量%の全ての個々の値およびサブレンジが本明細書に含まれ、開示されており、例えば、第1の層、第2の層、第3の層、第4の層、または第5の層における添加剤の総量は、それぞれの層の総重量に基づいて、0.5重量%～5重量%、0.5重量%～4重量%、0.5重量%～3重量%、0.5重量%～2重量%、0.5重量%～1重量%、1重量%～5重量%、1重量%～4重量%、1重量%～3重量%、1重量%～2重量%、2重量%～5重量%、2重量%～4重量%、2重量%～3重量%、3重量%～5重量%、3重量%～4重量%、または4重量%～5重量%であり得る。添加剤の組み込みは、例えば、乾式ブレンド、様々な構成成分の混合物の押出し、従来のマスターバッチ技術などの任意の既知のプロセスによって行うことができる。

20

30

40

【0030】

本発明の多層フィルムは、様々な厚さを有することができる。多層フィルムの厚さは、例えば、多層フィルムの層の数、多層フィルムの層の組成、多層フィルムの所望の特性、フィルムの所望の最終用途、多層フィルムの製造プロセスなどを含む多数の因子に依存し得る。実施形態では、多層フィルムは、15マイクロメートル（ μm またはミクロン）～250 μm の厚さを有し得る。他の実施形態では、多層フィルムは、15 μm ～200 μm 、15 μm ～1500 μm 、15 μm ～100 μm 、15 μm ～75 μm 、15 μm ～50 μm 、15 μm ～25 μm 、25 μm ～115 μm 、25 μm ～100 μm 、25 μm ～75 μm 、25 μm ～50 μm 、50 μm ～115 μm 、50 μm ～100 μm 、50 μm ～75 μm 、75 μm ～115 μm 、75 μm ～100 μm 、または100 μm

50

～ 115 μm の全体厚さを有し得る。

【0031】

本開示の多層フィルムは、例えば、多層フィルムの層の数、多層フィルムの層の組成、多層フィルムの所望の特性、フィルムの所望の最終用途、多層フィルムの製造プロセスなどを含む多数の因子に依存する全体密度を有し得る。実施形態では、多層フィルムは、1立方センチメートル当たり少なくとも0.925グラム (g/cm^3) の全体密度を有し得る。他の実施形態では、多層フィルムの全体密度は、0.925 g/cm^3 ～ 0.940 g/cm^3 、0.925 g/cm^3 ～ 0.935 g/cm^3 、0.925 g/cm^3 ～ 0.930 g/cm^3 、0.930 g/cm^3 ～ 0.940 g/cm^3 、0.930 g/cm^3 ～ 0.935 g/cm^3 、または0.935 g/cm^3 ～ 0.940 g/cm^3 であり得る。

10

【0032】

本開示の多層フィルムは、ASTM D1709 方法Aに従って測定したときに、比較的良好なダート強度を有し得る。実施形態では、多層フィルムは、ASTM D1709 方法Aに従って測定したときに、少なくとも700グラムのダート落下衝撃を有し得る。他の実施形態では、多層フィルムは、ASTM D1709 方法Aに従って測定したときに、700グラム～2000グラム、700グラム～1500グラム、700グラム～1000グラム、1000グラム～2000グラム、1000グラム～1500グラム、または1500グラム～2000グラムのダート落下衝撃を有し得る。

【0033】

20

本開示の多層フィルムは、1.7 kg、15時間、および50 でASTM 2990に従って測定したときに、50%未満の交差方向の引張クリープを有し得る。他の実施形態では、多層フィルムは、1.7 kg、15時間、および50 でASTM 2990に従って測定したときに、40%未満または30%未満の引張クリープを有し得る。

【0034】

本開示の多層フィルムは、本開示で後述する試験方法に従って測定したときに、30 in-lbfを超える破断時の穿刺エネルギーを有し得る。他の実施形態では、多層フィルムは、本開示で後述する試験方法に従って測定したときに、40 in-lbfまたは50 in-lbfを超える破断時の穿刺エネルギーを有し得る。

【0035】

30

本開示の多層フィルムは、ASTM D882に従って測定したときに、少なくとも50,000 psiの機械方向の平均割線係数を有し得る。他の実施形態では、多層フィルムは、ASTM D882に従って測定したときに、少なくとも55,000 psiまたは60,000 psiの機械方向の平均割線係数を有し得る。本開示の多層フィルムは、ASTM D882に従って測定したときに、少なくとも55,000 psiの交差方向の平均割線係数を有し得る。他の実施形態では、多層フィルムは、ASTM D882に従って測定したときに、少なくとも60,000 psiまたは70,000 psiの交差方向の平均割線係数を有し得る。

【0036】

第1の層

40

前述のように、本開示の多層フィルムは、第1の層を含み得る。5層構造体、A/B/C/D/Eとして指定された多層フィルムにおいて、第1の層は、Aとして指定され得る。いくつかの実施形態では、第1の層は、「スキン層」と呼ばれ得る。さらなる実施形態では、第1の層は、多層フィルムの最外層の1つであり得る。さらなる実施形態では、第1の層が、第2の層と直接接触し得る。

【0037】

本開示の多層フィルムの第1の層は、様々な厚さを有することができる。第1の層の厚さは、例えば、第1の層の組成、多層フィルムの所望の全体的特性、多層フィルムの所望の最終用途、多層フィルムの製造プロセスなどを含む多数の因子に依存し得る。実施形態では、第1の層は、0.5マイクロメートル (μm またはミクロン) ～ 50 μm の厚さ

50

を有し得る。他の実施形態では、第1の層は、 $0.5\mu\text{m} \sim 25\mu\text{m}$ 、 $0.5\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ 、 $0.5\mu\text{m} \sim 5\mu\text{m}$ 、 $0.5\mu\text{m} \sim 1.0\mu\text{m}$ 、 $1.0\mu\text{m} \sim 50\mu\text{m}$ 、 $1.0\mu\text{m} \sim 25\mu\text{m}$ 、 $1.0\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ 、 $1.0\mu\text{m} \sim 5\mu\text{m}$ 、 $5\mu\text{m} \sim 50\mu\text{m}$ 、 $5\mu\text{m} \sim 25\mu\text{m}$ 、 $5\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ 、 $10\mu\text{m} \sim 50\mu\text{m}$ 、 $10\mu\text{m} \sim 25\mu\text{m}$ 、または $25\mu\text{m} \sim 50\mu\text{m}$ の厚さを有し得る。

【0038】

多層フィルムの第1の層は、多層フィルムの総重量の5重量%~40重量%を構成し得る。いくつかの実施形態では、第1の層は、多層フィルムの総重量の5重量%~30重量%、5重量%~20重量%、5重量%~10重量%、10重量%~40重量%、10重量%~30重量%、10重量%~20重量%、20重量%~40重量%、20重量%~30重量%、または30重量%~40重量%を構成し得る。

10

【0039】

様々な実施形態において、第1の層は、延伸、加工性などを助ける特性を多層フィルムに与える1つ以上の材料を含み得る。実施形態では、第1の層は、第1のポリオレフィンを含み得る。いくつかの実施形態では、第1のポリオレフィンは、第5のポリオレフィンと同一であり得、第5のポリオレフィンは、第5の層に含まれ得る。

【0040】

1つ以上の実施形態では、第1の層は、ASTM D792に従って測定したときに、 $0.905\text{g}/\text{cm}^3 \sim 0.930\text{g}/\text{cm}^3$ の密度を有する線状低密度ポリエチレン(LLDPE)を含み得る。別の実施形態では、線状低密度ポリエチレンの密度は、 $0.905\text{g}/\text{cm}^3 \sim 0.925\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $0.905\text{g}/\text{cm}^3 \sim 0.920\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $0.905\text{g}/\text{cm}^3 \sim 0.915\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $0.905\text{g}/\text{cm}^3 \sim 0.910\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $0.910\text{g}/\text{cm}^3 \sim 0.930\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $0.910\text{g}/\text{cm}^3 \sim 0.925\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $0.910\text{g}/\text{cm}^3 \sim 0.920\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $0.910\text{g}/\text{cm}^3 \sim 0.915\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $0.915\text{g}/\text{cm}^3 \sim 0.930\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $0.915\text{g}/\text{cm}^3 \sim 0.925\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $0.915\text{g}/\text{cm}^3 \sim 0.920\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $0.920\text{g}/\text{cm}^3 \sim 0.930\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $0.920\text{g}/\text{cm}^3 \sim 0.925\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $0.925\text{g}/\text{cm}^3 \sim 0.930\text{g}/\text{cm}^3$ であり得る。

20

【0041】

1つ以上の実施形態では、第1の層の線状低密度ポリエチレン(LLDPE)は、ASTM D1238に従って測定したときに、10分当たり $0.2\text{g}/10\text{分} \sim 2.0\text{g}/10\text{分}$ のメルトインデックス(I_2)を有し得る。線状低密度ポリエチレンのメルトインデックス(I_2)が、 $0.2\text{g}/10\text{分} \sim 1.5\text{g}/10\text{分}$ 、 $0.2\text{g}/10\text{分} \sim 1.0\text{g}/10\text{分}$ 、 $0.2\text{g}/10\text{分} \sim 0.5\text{g}/10\text{分}$ 、 $0.5\text{g}/10\text{分} \sim 2.0\text{g}/10\text{分}$ 、 $0.5\text{g}/10\text{分} \sim 1.5\text{g}/10\text{分}$ 、 $0.5\text{g}/10\text{分} \sim 1.0\text{g}/10\text{分}$ 、 $1.0\text{g}/10\text{分} \sim 2.0\text{g}/10\text{分}$ 、 $1.0\text{g}/10\text{分} \sim 1.5\text{g}/10\text{分}$ 、または $1.5\text{g}/10\text{分} \sim 2.0\text{g}/10\text{分}$ であり得ることも企図される。

30

【0042】

実施形態によれば、第1の層の線状低密度ポリエチレンは、重量平均分子量対数平均分子量の比(M_w/M_n)として表される、 $3.5 \sim 5.5$ の範囲の分子量分布を有し得る。追加の実施形態では、第1の層の線状低密度ポリエチレンは、 $3.5 \sim 4.5$ または $4.5 \sim 5.5$ の範囲の分子量分布を有し得る。

40

【0043】

1つ以上の追加の実施形態によれば、第1の層の線状低密度ポリエチレンは、本明細書に記載の試験方法に従って測定したときに、 $1.2 \sim 3.0$ のゼロ剪断粘度比を有し得る。他の実施形態では、第1の層の線状低密度ポリエチレンは、 $1.2 \sim 2.5$ 、 $1.2 \sim 2.0$ 、 $2.0 \sim 3.0$ 、 $2.0 \sim 2.5$ 、または $2.5 \sim 3.0$ のゼロ剪断粘度比を有し得る。

【0044】

線状低密度ポリエチレンの生成について、様々な方法論が企図されている。例えば、

50

線状低密度ポリエチレン樹脂は、チーグラー・ナッタ触媒系、ビスメタロセン触媒および束縛幾何触媒を含むがこれらに限定されないシングルサイト触媒を使用して作製された樹脂、ポストメタロセン分子触媒を使用して作製された樹脂を使用して作製され得る。線状低密度ポリエチレン樹脂には、線状の、実質的に線状の、または不均一な、ポリエチレンコポリマーまたはホモポリマーが含まれ得る。線状低密度ポリエチレン樹脂には、LDPEよりも少ない長鎖分岐が含有され、米国特許第5,272,236号、米国特許第5,278,272号、米国特許第5,582,923号、および米国特許第5,733,155号でさらに定義される実質的に線状のポリエチレンと、米国特許第3,645,992号におけるものなどの均一分岐線状エチレンポリマー組成物と、米国特許第4,076,698号に開示されるプロセスに従って調製されたものなどの不均一分岐エチレンポリマーと、それらのブレンド（米国特許第3,914,342号または米国特許第5,854,045号に開示されるものなど）と、が含まれる。線状低密度ポリエチレン樹脂は、当該技術分野において既知である任意の種類の反応器または反応器構成を使用して、気相、液相、もしくはスラリー重合、またはそれらの任意の組み合わせによって作製することができる。

【0045】

1つ以上の実施形態では、第1の層が、第1の層の総重量に基づいて、50重量%超の線状低密度ポリエチレンを構成する。いくつかの実施形態では、第1の層は、第1の層の総重量に基づいて、約50重量%～約100重量%、約50重量%～約80重量%、約50重量%～約60重量%、約60重量%～約100重量%、約60重量%～約80重量%、または約80重量%～約100重量%のLLDPEを含む。

【0046】

任意選択で、いくつかの実施形態では、第1の層は、低密度ポリエチレン（LDPE）を含み得る。1つ以上の実施形態では、第1の層の低密度ポリエチレンは、2.16kgの負荷および190の温度でASTM D1238に従って測定したときに、0.1g/10分～10.0g/10分のメルトインデックスを有し得る。他の実施形態では、第1の層の低密度ポリエチレンは、0.1g/10分～5.0g/10分、または0.5g/10分～5.0g/10分、または0.5g/10分～2.0g/10分のメルトインデックスを有し得る。実施形態では、第1の層の低密度ポリエチレンは、ASTM D792に従って測定したときに、0.916g/cm³～0.935g/cm³の密度を有し得る。別の実施形態では、第1の層の低密度ポリエチレンは、0.916g/cm³～0.925g/cm³の密度を有し得る。

【0047】

1つ以上の実施形態では、第1の層が、第1の層の総重量に基づいて、50重量%未満の低密度ポリエチレンを構成する。いくつかの実施形態では、第1の層は、第1の層の総重量に基づいて、約0重量%～約50重量%、約0重量%～約40重量%、約0重量%～約20重量%、約20重量%～約50重量%、約20重量%～約40重量%、または約40重量%～約50重量%の低密度ポリエチレンを含む。

【0048】

第2の層

前述のように、本開示の多層フィルムは、第2の層を含み得る。5層構造体、A/B/C/D/Eとして指定された多層フィルムにおいて、第2の層は、Bとして指定され得る。いくつかの実施形態では、第2の層は、「内層」と呼ばれ得る。さらなる実施形態では、第2の層は、第1の層および第3の層のうち的一方または両方と直接接触し得る。

【0049】

本開示の多層フィルムの第2の層は、様々な厚さを有することができる。第2の層の厚さは、例えば、第2の層の組成、多層フィルムの所望の全体的特性、多層フィルムの所望の最終用途、多層フィルムの製造プロセスなどを含む多数の因子に依存し得る。実施形態では、第2の層は、0.5マイクロメートル（ μm またはミクロン）～50 μm の厚さを有し得る。他の実施形態では、第2の層は、0.5 μm ～25 μm 、0.5 μm ～10

μm 、 $0.5\mu\text{m} \sim 5\mu\text{m}$ 、 $0.5\mu\text{m} \sim 1.0\mu\text{m}$ 、 $1.0\mu\text{m} \sim 50\mu\text{m}$ 、 $1.0\mu\text{m} \sim 25\mu\text{m}$ 、 $1.0\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ 、 $1.0\mu\text{m} \sim 5\mu\text{m}$ 、 $5\mu\text{m} \sim 50\mu\text{m}$ 、 $5\mu\text{m} \sim 25\mu\text{m}$ 、 $5\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ 、 $10\mu\text{m} \sim 50\mu\text{m}$ 、 $10\mu\text{m} \sim 25\mu\text{m}$ 、または $25\mu\text{m} \sim 50\mu\text{m}$ の厚さを有し得る。

【0050】

本明細書で開示される多層フィルムの第2の層は、多層フィルムの総重量の5重量%～40重量%を構成し得る。いくつかの実施形態では、第2の層は、多層フィルムの総重量の5重量%～30重量%、5重量%～20重量%、5重量%～10重量%、10重量%～40重量%、10重量%～30重量%、10重量%～20重量%、20重量%～40重量%、20重量%～30重量%、または30重量%～40重量%を構成し得る。

10

【0051】

様々な実施形態において、第2の層は、多層フィルムの剛性を強化する特性を与える1つ以上の材料を含み得る。実施形態では、第2の層は、第2のポリオレフィンを含み得る。いくつかの実施形態では、第2のポリオレフィンは、第4のポリオレフィンと同一であり得、第4のポリオレフィンは、第4の層に含まれ得る。

【0052】

1つ以上の実施形態では、第2のポリオレフィンは、ASTM D792に従って測定したときに、 $0.935\text{g}/\text{cm}^3 \sim$ 最大 $0.980\text{g}/\text{cm}^3$ の密度を有する高密度ポリエチレン(HDPE)を含み得る。別の実施形態では、高密度ポリエチレンの密度は、 $0.935\text{g}/\text{cm}^3 \sim 0.970\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $0.935\text{g}/\text{cm}^3 \sim 0.960\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $0.935\text{g}/\text{cm}^3 \sim 0.950\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $0.935\text{g}/\text{cm}^3 \sim 0.940\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $0.940\text{g}/\text{cm}^3 \sim 0.980\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $0.940\text{g}/\text{cm}^3 \sim 0.970\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $0.940\text{g}/\text{cm}^3 \sim 0.960\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $0.940\text{g}/\text{cm}^3 \sim 0.950\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $0.950\text{g}/\text{cm}^3 \sim 0.980\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $0.950\text{g}/\text{cm}^3 \sim 0.970\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $0.950\text{g}/\text{cm}^3 \sim 0.960\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $0.960\text{g}/\text{cm}^3 \sim 0.980\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $0.960\text{g}/\text{cm}^3 \sim 0.970\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $0.970\text{g}/\text{cm}^3 \sim 0.980\text{g}/\text{cm}^3$ であり得る。

20

【0053】

1つ以上の実施形態では、第2のポリオレフィンは、 2.16kg の負荷および 190 の温度でASTM D1238に従って測定したときに、10分当たり $0.1\text{g}/10\text{分} \sim 10.0\text{g}/10\text{分}$ のメルトインデックス(I_2)を有する高密度ポリエチレンを含み得る。高密度ポリエチレンのメルトインデックス(I_2)が、 $0.1\text{g}/10\text{分} \sim 5.0\text{g}/10\text{分}$ 、 $0.1\text{g}/10\text{分} \sim 1.0\text{g}/10\text{分}$ 、 $1.0\text{g}/10\text{分} \sim 10.0\text{g}/10\text{分}$ 、 $1.0\text{g}/10\text{分} \sim 5.0\text{g}/10\text{分}$ 、または $5.0\text{g}/10\text{分} \sim 10.0\text{g}/10\text{分}$ であり得ることも企図される。

30

【0054】

高密度ポリエチレンの生成について、様々な方法論が企図されている。例えば、高密度ポリエチレン樹脂は、チーグラ-ナッタ触媒系、クロム触媒、またはビスメタロセン触媒および束縛幾何触媒を含むがこれらに限定されないシングルサイト触媒を使用して作製され得る。

40

【0055】

1つ以上の実施形態では、第2の層が、第2の層の総重量に基づいて、50重量%超の高密度ポリエチレンを構成する。いくつかの実施形態では、第2の層は、第2の層の総重量に基づいて、約50重量%～約100重量%、約50重量%～約80重量%、約50重量%～約60重量%、約60重量%～約100重量%、約60重量%～約80重量%、または約80重量%～約100重量%の高密度ポリエチレンを含む。

【0056】

任意選択で、いくつかの実施形態では、第2の層は、低密度ポリエチレン(LDPE)を含み得る。1つ以上の実施形態では、低密度ポリエチレンは、 2.16kg の負荷および 190 の温度でASTM D1238に従って測定したときに、 $0.1\text{g}/10\text{分}$

50

～ 10.0 g / 10 分のメルトインデックスを有し得る。追加の実施形態では、低密度ポリエチレンは、0.1 g / 10 分～ 5.0 g / 10 分、または 0.5 g / 10 分～ 5.0 g / 10 分、または 0.5 g / 10 分～ 2.0 g / 10 分のメルトインデックスを有し得る。実施形態では、低密度ポリエチレンは、ASTM D 792 に従って測定したときに、0.916 g / cm³ ～ 0.935 g / cm³ の密度を有し得る。別の実施形態では、低密度ポリエチレンは、0.916 g / cm³ ～ 0.925 g / cm³ の密度を有し得る。

【0057】

1 つ以上の実施形態では、第 2 の層が、第 2 の層の総重量に基づいて、50 重量% 未満の低密度ポリエチレンを構成する。いくつかの実施形態では、第 2 の層は、第 2 の層の総重量に基づいて、約 0 重量% ～ 約 50 重量%、約 0 重量% ～ 約 40 重量%、約 0 重量% ～ 約 20 重量%、約 20 重量% ～ 約 50 重量%、約 20 重量% ～ 約 40 重量%、または約 40 重量% ～ 約 50 重量% の低密度ポリエチレンを含む。

10

【0058】

第 3 の層

前述のように、本開示の多層フィルムは、第 3 の層を含み得る。5 層構造体、A / B / C / D / E として指定された多層フィルムにおいて、第 3 の層は、C として指定され得る。いくつかの実施形態では、第 3 の層は、「コア層」と呼ばれ得る。さらなる実施形態では、第 3 の層は、第 2 の層および第 4 の層のうち的一方または両方と直接接触し得る。

【0059】

本開示の多層フィルムの第 3 の層は、様々な厚さを有することができる。第 3 の層の厚さは、例えば、第 3 の層の組成、多層フィルムの所望の全体的特性、多層フィルムの所望の最終用途、多層フィルムの製造プロセスなどを含む多数の因子に依存し得る。実施形態では、第 3 の層は、0.5 マイクロメートル (μm またはミクロン) ～ 50 μm の厚さを有し得る。他の実施形態では、第 3 の層は、0.5 μm ～ 25 μm、0.5 μm ～ 10 μm、0.5 μm ～ 5 μm、0.5 μm ～ 1.0 μm、1.0 μm ～ 50 μm、1.0 μm ～ 25 μm、1.0 μm ～ 10 μm、1.0 μm ～ 5 μm、5 μm ～ 50 μm、5 μm ～ 25 μm、5 μm ～ 10 μm、10 μm ～ 50 μm、10 μm ～ 25 μm、または 25 μm ～ 50 μm の厚さを有し得る。

20

【0060】

多層フィルムの第 3 の層は、多層フィルムの総重量の 5 重量% ～ 40 重量% を構成し得る。いくつかの実施形態では、第 3 の層は、多層フィルムの総重量の 5 重量% ～ 30 重量%、5 重量% ～ 20 重量%、5 重量% ～ 10 重量%、10 重量% ～ 40 重量%、10 重量% ～ 30 重量%、10 重量% ～ 20 重量%、20 重量% ～ 40 重量%、20 重量% ～ 30 重量%、または 30 重量% ～ 40 重量% を構成し得る。

30

【0061】

様々な実施形態において、第 3 の層は、靱性および引裂強度の良好なバランスを提供する特性を多層フィルムに与える 1 つ以上の材料を含み得る。実施形態では、第 3 の層は、第 3 のポリオレフィンを含み得る。実施形態では、第 3 のポリオレフィンは、本開示でより詳しく後述するように、ポリエチレン組成物であり得る。

40

【0062】

1 つ以上の実施形態では、第 3 の層が、第 3 の層の総重量に基づいて、50 重量% 超のポリエチレン組成物を構成する。いくつかの実施形態では、第 3 の層は、第 3 の層の総重量に基づいて、約 50 重量% ～ 約 100 重量%、約 50 重量% ～ 約 80 重量%、約 50 重量% ～ 約 60 重量%、約 60 重量% ～ 約 100 重量%、約 60 重量% ～ 約 80 重量%、または約 80 重量% ～ 約 100 重量% のポリエチレン組成物を含む。

【0063】

任意選択で、いくつかの実施形態では、第 3 の層は、低密度ポリエチレン (LDPE) を含み得る。1 つ以上の実施形態では、低密度ポリエチレンは、2.16 kg の負荷および 190 の温度で ASTM D 1238 に従って測定したときに、0.1 g / 10 分

50

～ 10.0 g / 10 分のメルトインデックスを有し得る。他の実施形態では、低密度ポリエチレンは、0.1 g / 10 分～ 5.0 g / 10 分、または 0.5 g / 10 分～ 5.0 g / 10 分、または 0.5 g / 10 分～ 2.0 g / 10 分のメルトインデックスを有し得る。実施形態では、低密度ポリエチレンは、ASTM D792 に従って測定したときに、0.916 g / cm³～ 0.935 g / cm³ の密度を有し得る。別の実施形態では、低密度ポリエチレンは、0.916 g / cm³～ 0.925 g / cm³ の密度を有し得る。

【0064】

1 つ以上の実施形態では、第 3 の層が、第 3 の層の総重量に基づいて、50 重量%未満の低密度ポリエチレンを構成する。いくつかの実施形態では、第 1 の層は、第 3 の層の総重量に基づいて、約 0 重量%～約 50 重量%、約 0 重量%～約 40 重量%、約 0 重量%～約 20 重量%、約 20 重量%～約 50 重量%、約 20 重量%～約 40 重量%、または約 40 重量%～約 50 重量%の低密度ポリエチレンを含む。

10

【0065】

第 4 の層

前述のように、本開示の多層フィルムは、第 4 の層を含み得る。5 層構造体、A / B / C / D / E として指定された多層フィルムにおいて、第 4 の層は、D として指定される。いくつかの実施形態では、第 4 の層は、「内層」と呼ばれ得る。さらなる実施形態では、第 4 の層は、第 3 の層および第 5 の層のうち的一方または両方と直接接触し得る。

【0066】

本開示の多層フィルムの第 4 の層は、様々な厚さを有することができる。第 4 の層の厚さは、例えば、第 4 の層の組成、多層フィルムの所望の全体的特性、多層フィルムの所望の最終用途、多層フィルムの製造プロセスなどを含む多数の因子に依存し得る。実施形態では、第 4 の層は、0.5 マイクロメートル (μm またはミクロン)～50 μm の厚さを有し得る。他の実施形態では、第 4 の層は、0.5 μm～25 μm、0.5 μm～10 μm、0.5 μm～5 μm、0.5 μm～1.0 μm、1.0 μm～50 μm、1.0 μm～25 μm、1.0 μm～10 μm、1.0 μm～5 μm、5 μm～50 μm、5 μm～25 μm、5 μm～10 μm、10 μm～50 μm、10 μm～25 μm、または 25 μm～50 μm の厚さを有し得る。

20

【0067】

多層フィルムの第 4 の層は、多層フィルムの総重量の 5 重量%～40 重量%を構成し得る。いくつかの実施形態では、第 4 の層は、多層フィルムの総重量の 5 重量%～30 重量%、5 重量%～20 重量%、5 重量%～10 重量%、10 重量%～40 重量%、10 重量%～30 重量%、10 重量%～20 重量%、20 重量%～40 重量%、20 重量%～30 重量%、または 30 重量%～40 重量%を構成し得る。

30

【0068】

様々な実施形態において、第 4 の層は、多層フィルムの剛性を強化する特性を与える 1 つ以上の材料を含み得る。実施形態では、第 4 の層は、第 4 のポリオレフィンを含み得る。いくつかの実施形態では、第 4 のポリオレフィンは、第 2 のポリオレフィンと同一であり得、第 2 のポリオレフィンは、第 2 の層に含まれ得る。

【0069】

1 つ以上の実施形態では、第 4 のポリオレフィンは、ASTM D792 に従って測定したときに、0.935 g / cm³～最大 0.980 g / cm³ の密度を有する高密度ポリエチレン (HDPE) を含み得る。別の実施形態では、高密度ポリエチレンの密度は、0.935 g / cm³～0.970 g / cm³、0.935 g / cm³～0.960 g / cm³、0.935 g / cm³～0.950 g / cm³、0.935 g / cm³～0.940 g / cm³、0.940 g / cm³～0.980 g / cm³、0.940 g / cm³～0.970 g / cm³、0.940 g / cm³～0.960 g / cm³、0.940 g / cm³～0.950 g / cm³、0.950 g / cm³～0.980 g / cm³、0.950 g / cm³～0.970 g / cm³、0.950 g / cm³～0.960 g / cm³、0.960 g / cm³～0.980 g / cm³、0.960 g / cm³～0.97

40

50

0 g / c m ³、または 0 . 9 7 0 g / c m ³ ~ 0 . 9 8 0 g / c m ³ であり得る。

【 0 0 7 0 】

1 つ以上の実施形態では、第 4 のポリオレフィンは、2 . 1 6 k g の負荷および 1 9 0 の温度で A S T M D 1 2 3 8 に従って測定したときに、1 0 分当たり 0 . 1 グラム (g / 1 0 分) ~ 1 0 . 0 g / 1 0 分のメルトインデックス (I ₂) を有する高密度ポリエチレンを含み得る。線状低密度ポリエチレンのメルトインデックス (I ₂) が、0 . 1 g / 1 0 分 ~ 5 . 0 g / 1 0 分、0 . 1 g / 1 0 分 ~ 1 . 0 g / 1 0 分、1 . 0 g / 1 0 分 ~ 1 0 . 0 g / 1 0 分、1 . 0 g / 1 0 分 ~ 5 . 0 g / 1 0 分、または 5 . 0 g / 1 0 分 ~ 1 0 . 0 g / 1 0 分であり得ることも企図される。

【 0 0 7 1 】

高密度ポリエチレンの生成について、様々な方法論が企図されている。例えば、高密度ポリエチレン樹脂は、チーグラー・ナッタ触媒系、クロム触媒、またはピスメタロセン触媒および束縛幾何触媒を含むがこれらに限定されないシングルサイト触媒を使用して作製され得る。

【 0 0 7 2 】

1 つ以上の実施形態では、第 4 の層が、第 4 の層の総重量に基づいて、5 0 重量 % 超の高密度ポリエチレンを構成する。いくつかの実施形態では、第 4 の層は、第 4 の層の総重量に基づいて、約 5 0 重量 % ~ 約 1 0 0 重量 %、約 5 0 重量 % ~ 約 8 0 重量 %、約 5 0 重量 % ~ 約 6 0 重量 %、約 6 0 重量 % ~ 約 1 0 0 重量 %、約 6 0 重量 % ~ 約 8 0 重量 %、または約 8 0 重量 % ~ 約 1 0 0 重量 % の高密度ポリエチレンを含む。

【 0 0 7 3 】

任意選択で、いくつかの実施形態では、第 4 の層は、低密度ポリエチレン (L D P E) を含み得る。1 つ以上の実施形態では、低密度ポリエチレンは、2 . 1 6 k g の負荷および 1 9 0 の温度で A S T M D 1 2 3 8 に従って測定したときに、0 . 1 g / 1 0 分 ~ 1 0 . 0 g / 1 0 分のメルトインデックスを有し得る。追加の実施形態では、低密度ポリエチレンは、0 . 1 g / 1 0 分 ~ 5 . 0 g / 1 0 分、または 0 . 5 g / 1 0 分 ~ 5 . 0 g / 1 0 分、または 0 . 5 g / 1 0 分 ~ 2 . 0 g / 1 0 分のメルトインデックスを有し得る。実施形態では、低密度ポリエチレンは、A S T M D 7 9 2 に従って測定したときに、0 . 9 1 6 g / c m ³ ~ 0 . 9 3 5 g / c m ³ の密度を有し得る。別の実施形態では、低密度ポリエチレンは、0 . 9 1 6 g / c m ³ ~ 0 . 9 2 5 g / c m ³ の密度を有し得る。

【 0 0 7 4 】

1 つ以上の実施形態では、第 4 の層が、第 1 の層の総重量に基づいて、5 0 重量 % 未満の低密度ポリエチレンを構成する。いくつかの実施形態では、第 4 の層は、第 4 の層の総重量に基づいて、約 0 重量 % ~ 約 5 0 重量 %、約 0 重量 % ~ 約 4 0 重量 %、約 0 重量 % ~ 約 2 0 重量 %、約 2 0 重量 % ~ 約 5 0 重量 %、約 2 0 重量 % ~ 約 4 0 重量 %、または約 4 0 重量 % ~ 約 5 0 重量 % の低密度ポリエチレンを含む。

【 0 0 7 5 】

第 5 の層

前述のように、本開示の多層フィルムは、第 5 の層を含み得る。5 層構造体、A / B / C / D / E として指定された多層フィルムにおいて、第 5 の層は、E として指定され得る。いくつかの実施形態では、第 5 の層は、「スキン層」と呼ばれ得る。さらなる実施形態では、第 5 の層は、多層フィルムの最外層の 1 つであり得る。さらなる実施形態では、第 5 の層が、第 4 の層と直接接触し得る。

【 0 0 7 6 】

本開示の多層フィルムの第 5 の層は、様々な厚さを有することができる。第 5 の層の厚さは、例えば、第 5 の層の組成、多層フィルムの所望の全体的特性、多層フィルムの所望の最終用途、多層フィルムの製造プロセスなどを含む多数の因子に依存し得る。実施形態では、第 5 の層は、0 . 5 マイクロメートル (μ m またはミクロン) ~ 5 0 μ m の厚さを有し得る。他の実施形態では、第 5 の層は、0 . 5 μ m ~ 2 5 μ m、0 . 5 μ m ~ 1 0

10

20

30

40

50

μm 、 $0.5\mu\text{m} \sim 5\mu\text{m}$ 、 $0.5\mu\text{m} \sim 1.0\mu\text{m}$ 、 $1.0\mu\text{m} \sim 50\mu\text{m}$ 、 $1.0\mu\text{m} \sim 25\mu\text{m}$ 、 $1.0\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ 、 $1.0\mu\text{m} \sim 5\mu\text{m}$ 、 $5\mu\text{m} \sim 50\mu\text{m}$ 、 $5\mu\text{m} \sim 25\mu\text{m}$ 、 $5\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ 、 $10\mu\text{m} \sim 50\mu\text{m}$ 、 $10\mu\text{m} \sim 25\mu\text{m}$ 、または $25\mu\text{m} \sim 50\mu\text{m}$ の厚さを有し得る。

【0077】

多層フィルムの第5の層は、多層フィルムの総重量の5重量%～40重量%を構成し得る。いくつかの実施形態では、第5の層は、多層フィルムの総重量の5重量%～30重量%、5重量%～20重量%、5重量%～10重量%、10重量%～40重量%、10重量%～30重量%、10重量%～20重量%、20重量%～40重量%、20重量%～30重量%、または30重量%～40重量%を構成し得る。

10

【0078】

様々な実施形態において、第5の層は、延伸、加工性などを助ける特性を多層フィルムに与える1つ以上の材料を含み得る。実施形態では、第5の層は、第5のポリオレフィンを含み得る。いくつかの実施形態では、第5のポリオレフィンは、第1のポリオレフィンと同一であり得、第1のポリオレフィンは、第1の層に含まれ得る。

【0079】

1つ以上の実施形態では、第5の層は、ASTM D792に従って測定したときに、 $0.905\text{g}/\text{cm}^3 \sim 0.930\text{g}/\text{cm}^3$ の密度を有する線状低密度ポリエチレン(LLDPE)を含み得る。別の実施形態では、第5の層の線状低密度ポリエチレンの密度は、 $0.905\text{g}/\text{cm}^3 \sim 0.925\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $0.905\text{g}/\text{cm}^3 \sim 0.920\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $0.905\text{g}/\text{cm}^3 \sim 0.915\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $0.905\text{g}/\text{cm}^3 \sim 0.910\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $0.910\text{g}/\text{cm}^3 \sim 0.930\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $0.910\text{g}/\text{cm}^3 \sim 0.925\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $0.910\text{g}/\text{cm}^3 \sim 0.920\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $0.910\text{g}/\text{cm}^3 \sim 0.915\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $0.915\text{g}/\text{cm}^3 \sim 0.930\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $0.915\text{g}/\text{cm}^3 \sim 0.925\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $0.915\text{g}/\text{cm}^3 \sim 0.920\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $0.920\text{g}/\text{cm}^3 \sim 0.930\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $0.920\text{g}/\text{cm}^3 \sim 0.925\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $0.925\text{g}/\text{cm}^3 \sim 0.930\text{g}/\text{cm}^3$ であり得る。

20

【0080】

1つ以上の実施形態では、第5の層の線状低密度ポリエチレン(LLDPE)は、ASTM D1238に従って測定したときに、10分当たり $0.2\text{g}/10\text{分} \sim 2.0\text{g}/10\text{分}$ のメルトインデックス(I_2)を有する。第5の層の線状低密度ポリエチレンのメルトインデックス(I_2)が、 $0.2\text{g}/10\text{分} \sim 1.5\text{g}/10\text{分}$ 、 $0.2\text{g}/10\text{分} \sim 1.0\text{g}/10\text{分}$ 、 $0.2\text{g}/10\text{分} \sim 0.5\text{g}/10\text{分}$ 、 $0.5\text{g}/10\text{分} \sim 2.0\text{g}/10\text{分}$ 、 $0.5\text{g}/10\text{分} \sim 1.5\text{g}/10\text{分}$ 、 $0.5\text{g}/10\text{分} \sim 1.0\text{g}/10\text{分}$ 、 $1.0\text{g}/10\text{分} \sim 2.0\text{g}/10\text{分}$ 、 $1.0\text{g}/10\text{分} \sim 1.5\text{g}/10\text{分}$ 、または $1.5\text{g}/10\text{分} \sim 2.0\text{g}/10\text{分}$ であり得ることも企図される。

30

【0081】

実施形態によれば、第5の層の線状低密度ポリエチレンは、重量平均分子量対数平均分子量の比(M_w/M_n)として表される、 $3.5 \sim 5.5$ の範囲の分子量分布を有し得る。追加の実施形態では、線状低密度ポリエチレンは、 $3.5 \sim 4.5$ または $4.5 \sim 5.5$ の範囲の分子量分布を有し得る。

40

【0082】

実施形態によれば、第5の層の線状低密度ポリエチレンは、 0.9 を超える分子量モノマー分布指数(MWCDI)値を有し得る。他の実施形態では、線状低密度ポリエチレンは、 $0.9 \sim 1.0$ 、 $1.0 \sim 1.0$ 、 $1.0 \sim 8.0$ 、 $1.0 \sim 6.0$ 、 $1.0 \sim 4.0$ 、 $0.9 \sim 2.0$ 、 $2.0 \sim 1.0$ 、 $2.0 \sim 8.0$ 、 $2.0 \sim 6.0$ 、 $2.0 \sim 4.0$ 、 $4.0 \sim 1.0$ 、 $4.0 \sim 8.0$ 、 $4.0 \sim 6.0$ 、 $6.0 \sim 1.0$ 、 $6.0 \sim 8.0$ 、または $8.0 \sim 1.0$ のMWCDI値を有し得る。

【0083】

第5の層の線状低密度ポリエチレンは、以下の等式を満たすメルトインデックス比(

50

I_{10} / I_2) を有し得る: $I_{10} / I_2 = 7.0 - 1.2 \times \log(I_2)$ 。さらに別の実施形態では、第5の層の線状低密度ポリエチレンは、7.0以上、7.1以上、7.2以上、7.3以上のメルトインデックス比 I_{10} / I_2 を有し得る。一実施形態では、第5の層の線状低密度ポリエチレンは、9.2以下、9.0以下、8.8以下、または場合によっては8.5以下のメルトインデックス比 I_{10} / I_2 を有し得る。

【0084】

1つ以上の追加の実施形態によれば、第5の層の線状低密度ポリエチレンは、本明細書に記載の試験方法に従って測定したときに、1.2~3.0のゼロ剪断粘度比を有し得る。他の実施形態では、線状低密度ポリエチレンは、1.2~2.5、1.2~2.0、2.0~3.0、2.0~2.5、または2.5~3.0のゼロ剪断粘度比を有し得る。

10

【0085】

線状低密度ポリエチレンの生成について、様々な方法論が企図されている。例えば、線状低密度ポリエチレン樹脂は、チーグラ-ナッタ触媒系、ビスメタロセン触媒および束縛幾何触媒を含むがこれらに限定されないシングルサイト触媒を使用して作製された樹脂、ポストメタロセン分子触媒を使用して作製された樹脂を使用して作製され得る。線状低密度ポリエチレン樹脂には、線状の、実質的に線状の、または不均一な、ポリエチレンコポリマーまたはホモポリマーが含まれ得る。線状低密度ポリエチレン樹脂には、LDPEよりも少ない長鎖分岐が含有され、米国特許第5,272,236号、米国特許第5,278,272号、米国特許第5,582,923号、および米国特許第5,733,155号でさらに定義される実質的に線状のポリエチレンと、米国特許第3,645,992号におけるものなどの均一分岐線状エチレンポリマー組成物と、米国特許第4,076,698号に開示されるプロセスに従って調製されたものなどの不均一分岐エチレンポリマーと、それらのブレンド(米国特許第3,914,342号または米国特許第5,854,045号に開示されるものなど)と、が含まれる。線状低密度ポリエチレン樹脂は、当該技術分野において既知である任意の種類の反応器または反応器構成を使用して、気相、液相、もしくはスラリー重合、またはそれらの任意の組み合わせによって作製することができる。

20

【0086】

1つ以上の実施形態では、第5の層が、第5の層の総重量に基づいて、50重量%超の線状低密度ポリエチレンを構成する。いくつかの実施形態では、第5の層は、第5の層の総重量に基づいて、約50重量%~約100重量%、約50重量%~約80重量%、約50重量%~約60重量%、約60重量%~約100重量%、約60重量%~約80重量%、または約80重量%~約100重量%のLLDPEを含む。

30

【0087】

任意選択で、いくつかの実施形態では、第5の層は、低密度ポリエチレン(LDPE)を含み得る。1つ以上の実施形態では、低密度ポリエチレンは、2.16kgの負荷および190の温度でASTM D1238に従って測定したときに、0.1g/10分~10.0g/10分のメルトインデックスを有し得る。他の実施形態では、低密度ポリエチレンは、0.1g/10分~5.0g/10分、または0.5g/10分~5.0g/10分、または0.5g/10分~2.0g/10分のメルトインデックスを有し得る。実施形態では、低密度ポリエチレンは、ASTM D792に従って測定したときに、0.916g/cm³~0.935g/cm³の密度を有し得る。別の実施形態では、低密度ポリエチレンは、0.916g/cm³~0.925g/cm³の密度を有し得る。

40

【0088】

1つ以上の実施形態では、第5の層が、第5の層の総重量に基づいて、50重量%未満の低密度ポリエチレンを構成する。いくつかの実施形態では、第5の層は、第5の層の総重量に基づいて、約0重量%~約50重量%、約0重量%~約40重量%、約0重量%~約20重量%、約20重量%~約50重量%、約20重量%~約40重量%、または約40重量%~約50重量%の低密度ポリエチレンを含む。

【0089】

50

追加の層

前述のように、いくつかの実施形態では、多層フィルムは、1つ以上の追加の層を含んでもよい。いくつかの実施形態では、本開示の多層フィルムは、最大11、13、15、またはそれ以上の層を含み得る。

【0090】

1つ以上の追加の層は、延伸、加工性、剛性などを助ける特性を多層フィルムに与える1つ以上の材料を含み得る。実施形態では、1つ以上の追加の層は、1つ以上のポリオレフィンを含み得る。いくつかの実施形態では、1つ以上のポリオレフィンを含むは、 $0.900\text{ g/cm}^3 \sim 0.970\text{ g/cm}^3$ の密度を有するポリエチレンを1つ以上含み得る。いくつかの実施形態では、1つ以上の追加の層の1つ以上のポリエチレンは、LLDPE、HDPE、MDPE、LDPE、ポリエチレン組成物、および組み合わせを含み得る。

10

【0091】

いくつかの実施形態では、多層フィルムは、層間の接着を容易にするために、任意選択で結合層を含み得る。いくつかのそのような実施形態では、結合層は、マレイン酸無水物グラフト化ポリエチレンまたは結合層として有用であることが知られている他の官能化樹脂を含み得る。マレイン酸無水物グラフト化ポリエチレンの好適な市販品の例は、The Dow Chemical Company (Midland, MI) のAMPLIFY (商標) TY1057であり、当業者に知られている他のものも使用することができる。

20

【0092】

いくつかの実施形態では、多層フィルムは、任意選択でバリアを含み得る。適切なバリア層は、エチレンビニルアルコールコポリマー、環状オレフィンコポリマー、ポリ酢酸ビニル、またはこれらのポリマーのうちの1つ以上と、ポリエチレン、ポリビニルアルコール、もしくはポリアミドとのブレンドを含む層から選択され得る。

【0093】

ポリエチレン組成物

(A) ポリエチレンの組成および特性評価

1つ以上の実施形態では、ポリエチレン組成物は、 $0.924\text{ g/cm}^3 \sim 0.936\text{ g/cm}^3$ の密度を有し得る。例えば、本開示のポリエチレン組成物の実施形態は、 $0.924\text{ g/cm}^3 \sim 0.931\text{ g/cm}^3$ 、 $0.924\text{ g/cm}^3 \sim 0.928\text{ g/cm}^3$ 、 $0.927\text{ g/cm}^3 \sim 0.931\text{ g/cm}^3$ 、または $0.929\text{ g/cm}^3 \sim 0.933\text{ g/cm}^3$ の密度を有し得る。追加の実施形態によれば、ポリエチレン組成物は、 $0.924 \sim 0.928$ 、 $0.928\text{ g/cm}^3 \sim 0.932\text{ g/cm}^3$ 、 $0.932\text{ g/cm}^3 \sim 0.936\text{ g/cm}^3$ 、またはこれらの範囲の任意の組み合わせの密度を有し得る。

30

【0094】

1つ以上の実施形態では、ポリエチレン組成物は、 $0.25\text{ g/10分} \sim 2.0\text{ g/10分}$ 、例えば、 $0.5\text{ g/10分} \sim 1.2\text{ g/10分}$ のメルトインデックス (I_2) を有し得る。例えば、1つ以上の実施形態では、ポリエチレン組成物は、 $0.25\text{ g/10分} \sim 0.5\text{ g/10分}$ 、 $0.5\text{ g/10分} \sim 0.7\text{ g/10分}$ 、 $0.7\text{ g/10分} \sim 0.9\text{ g/10分}$ 、 $0.9\text{ g/10分} \sim 1.1\text{ g/10分}$ 、 $1.1\text{ g/10分} \sim 1.3\text{ g/10分}$ 、 $1.3\text{ g/10分} \sim 1.5\text{ g/10分}$ 、 $1.5\text{ g/10分} \sim 1.7\text{ g/10分}$ 、 $1.7\text{ g/10分} \sim 2.0\text{ g/10分}$ 、またはこれらの範囲の任意の組み合わせのメルトインデックス (I_2) を有し得る。追加の実施形態によれば、ポリエチレン組成物は、 $0.65\text{ g/10分} \sim 1.05\text{ g/10分}$ のメルトインデックス (I_2) を有し得る。

40

【0095】

実施形態によれば、ポリエチレン組成物は、重量平均分子量対数平均分子量の比 (M_w/M_n) として表される、 $2.5 \sim 8.0$ の範囲の分子量分布を有し得る。例えば、ポリエチレン組成物は、 $2.5 \sim 3.0$ 、 $3.0 \sim 3.5$ 、 $3.5 \sim 4.0$ 、 $4.0 \sim 4.5$ 、

50

5、4.5～5.0、5.0～5.5、5.5～6.0、6.0～6.5、6.5～7.0、7.0～7.5、7.5～8.0、またはこれらの範囲の任意の組み合わせの分子量分布を有し得る。追加の実施形態では、ポリエチレン組成物は、3.0～5.0の分子量分布を有し得る。ここに記載されるように、分子量分布は、本明細書に記載のゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）技術に従って計算することができる。

【0096】

1つ以上の追加の実施形態によれば、ポリエチレン組成物は、3.0未満のゼロ剪断粘度比を有し得る。例えば、ポリエチレン組成物は、2.9未満、2.8未満、2.7未満、2.6未満、2.5未満、2.4未満、2.3未満、2.2未満、2.1未満、2.0未満、1.9未満、1.8未満、1.7未満、1.6未満、1.5未満、1.4未満、1.3未満、1.2未満、または場合によっては1.1未満のゼロ剪断粘度比を有し得る。1つ以上の実施形態では、ポリエチレン組成物は、少なくとも1.0のゼロ剪断粘度比を有し得る。

10

【0097】

本明細書に記載されるように、ポリエチレン「画分」とは、ポリエチレン組成物の組成全体の一部を指す。本開示の実施形態は、少なくとも「第1のポリエチレン画分」および「第2のポリエチレン画分」を含む。ポリエチレン組成物に含まれる様々な画分は、溶出プロファイルにおけるその温度範囲によって、改善されたコモノマー組成分布（iCCD）分析法を介して定量化できる。特に明記されていない限り、本明細書で言及されているいずれの溶出プロファイルも、iCCDを介して観察されたものである。そのような画分の例は、本明細書により提供される実施例を考慮してよりよく理解されるであろう。一般に、第1の画分は、第1の画分の温度範囲に単一のピークを含み得、第2の画分は、第2の画分の温度範囲に単一のピークを含み得る。本明細書に記載のポリエチレン組成物は、「マルチモーダル」と呼ぶことができ、これは、それらのポリエチレン組成物が、その溶出プロファイルに少なくとも2つのピークを含むことを意味する。いくつかの実施形態は、「二峰性」であり得、これは、2つの主要なピークが存在することを意味する。

20

【0098】

既述のiCCD分布を参照すると、図1は、累積重量分率曲線200とともにサンプルiCCD分布100を概略的に示している。図1は、一般に、本明細書で詳細に論じられている第1の画分、第2の画分、半ピーク幅など、ここに記載されているポリエチレン組成物のiCCDプロファイルのいくつかの特徴を示す。したがって、図1は、本明細書で提供されるiCCDプロファイルに関連する開示に関して参照として使用することができる。具体的には、第1の画分102および第2の画分106が示されている。第1の画分102はピーク104を有し、第2の画分106はピーク108を有する。各画分は、半ピーク幅110および112を有する。図1のプロファイルは、実験または観察から得られたものではなく、代わりに、iCCD溶出プロファイルの特定の特徴を説明するという情報提供の目的で提供されていることを理解されたい。

30

【0099】

1つ以上の実施形態では、第1のポリエチレン画分は、iCCDを介した溶出プロファイルにおいて、45～87の温度範囲に単一のピークを有し得る。本明細書で 사용되는場合、「単一のピーク」は、特定の画分が単一のピークのみを含むiCCDを指す。すなわち、いくつかの実施形態では、第1および第2のポリエチレン画分のiCCDは、上向きの傾斜領域とそれに続く下向きの傾斜領域のみを含んで単一のピークを形成する。1つ以上の実施形態では、第1のポリエチレン画分の単一のピークは、60～85、例えば、70～85の温度範囲にあり得る。理論に拘束されるものではないが、ここに開示される、重合に二重反応器設計が使用される、少なくともいくつかのポリエチレン組成物の実施形態では、高密度結晶ドメインと低密度アモルファスドメインとの組み合わせが存在し得ると考えられている。衝撃強度は、主に、アモルファス領域または隣接するラメラを接続するタイ濃度によって制御される。密度が0.910 g/cm³未満の場合、相対的なタイチェーン濃度は、比較的大きいと推定される。ここに開示されている組

40

50

成物中の第 1 のポリマー画分のピークは、60 ~ 85 の温度範囲にあり得、これは、より高いタイチェーン濃度を提供して靱性の改善などの機能的利益をもたらし得る。

【0100】

第 1 または第 2 のポリエチレン画分のピークは、ある確定した温度境界でのそれぞれのポリエチレン画分の極小値によって形成されてはならないことを理解されたい。つまり、ピークは、ポリエチレン画分のしきい値温度によって形成されたピークではなく、その範囲全体のコンテキストの中でのピークでなければならない。例えば、単一のピークとそれに続く単一の谷がポリエチレン画分に存在する場合（上向きの傾斜とそれに続く下向きの傾斜とそれに続く上向きの傾斜）、そのようなポリエチレン画分には単一のピークのみが存在することになる。

10

【0101】

1 つ以上の実施形態では、第 2 のポリエチレン画分は、iCCD を介した溶出プロファイルにおいて、95 ~ 120 の温度範囲に単一のピークを有し得る。95 ~ 120 という第 2 のポリエチレン画分の温度範囲は、95 ~ 120 の低分子量かつ高密度な成分により、ポリエチレンが、これらの 2 つの画分の比率によって説明した場合に、より低密度の画分を維持しつつ、より高い全体密度を達成することが可能になるため、望ましい可能性がある。

【0102】

1 つ以上の実施形態では、ピーク高さの 50 パーセントでの第 2 のポリエチレン画分の単一のピークの幅は、5.0 未満、4 未満、または場合によっては 3 未満であり得る。一般に、ピーク高さの 50 パーセントでの低い温度範囲は、「より鋭い」ピークに対応する。特定の理論に拘束されるものではないが、「より鋭い」または「より狭い」ピークは、分子触媒によって生じる特性であり、高密度画分での最小限のコモノマーの取り込みを示し、2 つの画分の間でより大きな密度のスプリットを可能にすると考えられている。

20

【0103】

1 つ以上の実施形態では、ポリエチレン組成物は、iCCD を介した溶出プロファイルにおいて 80 ~ 90 の温度範囲で極小値を有し得る。この極小値は、第 1 のポリエチレン画分および第 2 のポリエチレン画分のピークの間が存在し得る。

【0104】

本明細書に記載の実施形態では、第 1 のポリエチレン画分面積は、第 1 のポリエチレン画分の単一のピーク下の、45 ~ 87 における溶出プロファイル内の面積である。同様に、第 2 のポリエチレン画分面積は、第 2 のポリエチレン画分の単一のピーク下の、95 ~ 120 における溶出プロファイル内の面積である。第 1 のポリエチレン画分面積および第 2 のポリエチレン画分は、それぞれ、一般に、ポリエチレン組成物中の各ポリマー画分の総相対質量に対応し得る。一般に、iCCD プロファイル内のポリエチレン画分面積は、指定された開始温度と終了温度との間で iCCD プロファイルを積分することによって決定できる。

30

【0105】

1 つ以上の実施形態によれば、第 2 のポリエチレン画分の単一のピークと第 1 のポリエチレン画分の単一のピークとの差は、少なくとも 10 であり得る。例えば、第 2 のポリエチレン画分の単一のピークと第 1 のポリエチレン画分の単一のピークとの差は、少なくとも 12 、 14 、 16 、 18 、または場合によっては少なくとも 20 であり得る。

40

【0106】

1 つ以上の実施形態では、第 1 のポリエチレン画分面積は、溶出プロファイルの総面積の少なくとも 40 % を構成する（例えば、溶出プロファイルの総面積の少なくとも 42 % 、少なくとも 44 % 、少なくとも 46 % 、少なくとも 48 % 、少なくとも 50 % 、少なくとも 52 % 、または場合によっては少なくとも 54 % ）。例えば、第 1 のポリエチレン画分面積は、溶出プロファイルの総面積の 40 % ~ 65 % 、例えば、42 % ~ 58 % 、4

50

3 % ~ 45 %、45 % ~ 47 %、53 % ~ 55 %、または55 % ~ 57 %を構成し得る。

【0107】

1つ以上の実施形態によれば、第2のポリエチレン画分面積は、溶出プロファイルの総面積の少なくとも25 %を構成する(例えば、溶出プロファイルの総面積の少なくとも30 %、少なくとも35 %、または場合によっては少なくとも40 %)。例えば、第1のポリエチレン画分面積は、溶出プロファイルの総面積の20 % ~ 50 %、27 % ~ 31 %、または41 % ~ 48 %を構成し得る。

【0108】

いくつかの実施形態によれば、第1のポリエチレン画分面積対第2のポリエチレン画分面積の比は、0.75 ~ 2.5であり得る(例えば、0.75 ~ 1.0、1.0 ~ 1.25、1.25 ~ 1.5、1.5 ~ 1.75、1.75 ~ 2.0、2.0 ~ 2.25、2.25 ~ 2.5、またはこれらの範囲の任意の組み合わせ)。

【0109】

1つ以上の実施形態では、ポリエチレン組成物は、エチレンとC3 ~ C12アルケンなどのコモノマーとの重合から形成される。想定されるコモノマーには、1-オクテンおよび1-ヘキセンなどのC6 ~ C9アルケンが含まれる。1つ以上の実施形態では、コモノマーは1-オクテンである。

【0110】

1つ以上の実施形態では、第2のポリエチレン画分の単一のピークと第1のポリエチレン画分の単一のピークとの差は、少なくとも10、少なくとも12.5、少なくとも15、少なくとも17.5、または場合によっては少なくとも20である。

【0111】

1つ以上の実施形態では、第1のポリエチレン画分は、0.01 ~ 0.18 g / 10分のメルトインデックス(I2)を有し得る。例えば、1つ以上の実施形態によれば、第1のポリエチレン画分は、0.01 g / 10分 ~ 0.03 g / 10分、0.03 g / 10分 ~ 0.05 g / 10分、0.05 g / 10分 ~ 0.07 g / 10分、0.07 g / 10分 ~ 0.09 g / 10分、0.09 g / 10分 ~ 0.11 g / 10分、0.11 g / 10分 ~ 0.13 g / 10分、0.13 g / 10分 ~ 0.15 g / 10分、0.15 g / 10分 ~ 0.18 g / 10分、またはこれらの範囲の任意の組み合わせのメルトインデックス(I2)を有し得る。

【0112】

1つ以上の実施形態では、第2のポリエチレン画分は、1 ~ 10,000 g / 10分のメルトインデックス(I2)を有し得る。例えば、1つ以上の実施形態では、第2のポリエチレン画分は、10 g / 10分 ~ 1,000 g / 10分、20 g / 10分 ~ 800 g / 10分、1 g / 10分 ~ 100 g / 10分、100 g / 10分 ~ 1,000 g / 10分、1,000 g / 10分 ~ 10,000 g / 10分、またはこれらの範囲の任意の組み合わせのメルトインデックス(I2)を有し得る。

【0113】

1つの以上の実施形態では、第2のポリエチレン画分の重量平均分子量は、120,000 g / mol以下、例えば20,000 g / mol ~ 120,000 g / mol、または40,000 g / mol ~ 65,000 g / molであり得る。追加の実施形態では、第2のポリエチレン画分の重量平均分子量は、20,000 g / mol ~ 40,000 g / mol、40,000 g / mol ~ 60,000 g / mol、60,000 g / mol ~ 80,000 g / mol、80,000 g / mol ~ 100,000 g / mol、100,000 g / mol ~ 120,000 g / mol、またはこれらの範囲の任意の組み合わせであり得る。ポリエチレン画分の分子量は、以下に記載するように、GPCの結果に基づいて計算することができる。

【0114】

本明細書に記載のポリエチレン組成物は、単層インフレーションフィルムに形成されたときに、比較的良好なダート強度を有し得る。1つ以上の実施形態によれば、ポリエチ

10

20

30

40

50

レン組成物から形成され、2ミルの厚さを有する単層インフレーションフィルムは、ASTM D1709方法Aに従って測定されたときに、少なくとも1000グラムのダート落下衝撃を有する。追加の実施形態では、ポリエチレン組成物から形成され、2ミルの厚さを有する単層インフレーションフィルムは、ASTM D1709方法Aに従って測定されたときに、少なくとも1100グラム、少なくとも1200グラム、少なくとも1300グラム、少なくとも1400グラム、少なくとも1500グラム、少なくとも1600グラム、少なくとも1700グラム、少なくとも1800グラム、少なくとも1900グラム、または場合によっては少なくとも2000グラムのダート落下衝撃を有する。

【0115】

追加の実施形態によれば、ポリエチレン組成物は、5以下、例えば4以下、3以下、2以下、または場合によっては1以下のDowレオロジー指数を有し得る。 10

【0116】

1つ以上の実施形態では、ここに開示されているポリエチレン組成物は、1つ以上の添加剤などの追加の成分をさらに含み得る。そのような添加剤としては、帯電防止剤、カラーエンハンサ、染料、潤滑剤、TiO₂またはCaCO₃などの充填剤、乳白剤、核剤、加工助剤、顔料、一次酸化防止剤、二次酸化防止剤、UV安定剤、ブロッキング防止剤、スリップ剤、粘着付与剤、難燃剤、抗菌剤、臭気低減剤、抗真菌剤、およびそれらの組み合わせが挙げられるが、これらに限定されない。ポリエチレン組成物は、そのような添加剤を含むポリエチレン組成物の重量に基づいて、合わせて約0.1～約10重量パーセントのそのような添加剤を含有し得る。 20

【0117】

(B) 重合

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

【0118】

一般に、溶液相重合プロセスは、115～250 の範囲の温度（例えば、115～210 ）、および300～1,000 psiの範囲の圧力（例えば、400～800 psi）で、1つ以上の等温ループ反応器または1つ以上の断熱反応器などの1つ以上のよく攪拌された反応器中で行われ得る。いくつかの実施形態では、二重反応器において、第1の反応器の温度は、115～190 の範囲（例えば、160～180 ）であり、第2の反応器の温度は、150～250 の範囲（例えば、180～220 ）である。他の実施形態では、単一反応器において、反応器の温度は、115～250 の範囲（例えば、115～225 ）である。 30

【0119】

溶液相重合プロセスにおける滞留時間は、2～30分の範囲（例えば、5～25分）であり得る。エチレン、溶媒、水素、1つ以上の触媒系、任意選択で1つ以上の共触媒、および任意選択で1つ以上のモノマーが、1つ以上の反応器に連続的に供給される。例示的な溶媒には、イソパラフィンが含まれるが、これに限定されない。例えば、そのような溶媒は、ExxonMobil Chemical Co., Houston, TexasからISOPAREの名称で市販されている。次いで、ポリエチレン組成物と溶媒との得られた混合物は、反応器から取り出され、ポリエチレン組成物が単離される。溶媒は、典型的には、溶媒回収ユニット、例えば熱交換器および気液分離器ドラムを介して回収され、次いで重合系に再循環される。 40

【0120】

いくつかの実施形態では、ポリエチレン組成物は、二重反応器系、例えば、二重ルー 50

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

【0121】

(C) 触媒系

本明細書に記載されるポリエチレン組成物を生成するために、1つ以上の実施形態で 사용할ことができる触媒系の特定の実施形態をここで説明する。本開示の触媒系は、異なる形態で実施されてもよく、本開示に記載される特定の実施形態に限定されると解釈されるべきではないことを理解されたい。むしろ、実施形態は、本開示が、徹底的かつ完全となり、また主題の範囲を当業者に完全に伝えるように、提供される。

10

【0122】

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

20

【0123】

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

【0124】

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

30

40

【0125】

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

【0126】

50

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

【0127】

「(C₁～C₄₀)ヒドロカルビル」という用語は、1～40個の炭素原子の炭化水素ラジカルを意味し、「(C₁～C₄₀)ヒドロカルビレン」という用語は、1～40個の炭素原子の炭化水素ジラジカルを意味し、各炭化水素ラジカルおよび各炭化水素ジラジカルは、芳香族または非芳香族、飽和または不飽和、直鎖または分岐鎖、環式(単環式および多環式、二環式を含む縮合および非縮合多環式、3個以上の炭素原子を含む)または非環式であり、非置換であるか、もしくは1つ以上のR^Sによって置換されている。

10

【0128】

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

【0129】

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

20

30

【0130】

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

40

【0131】

「(C₃～C₄₀)シクロアルキル」という用語は、非置換であるか、または1つ以上のR^Sで置換されている、3～40個の炭素原子の飽和環式炭化水素ラジカルを意味す

50

る。他のシクロアルキル基（例えば $(C_x \sim C_y)$ シクロアルキル）は、 $x \sim y$ 個の炭素原子を有し、かつ非置換であるか、または 1 つ以上の R^S で置換されているものであるかのいずれかとして、同様の様式で定義される。非置換 $(C_3 \sim C_{40})$ シクロアルキルの例は、非置換 $(C_3 \sim C_{20})$ シクロアルキル、非置換 $(C_3 \sim C_{10})$ シクロアルキル、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル、シクロノニル、およびシクロデシルである。置換 $(C_3 \sim C_{40})$ シクロアルキルの例は、置換 $(C_3 \sim C_{20})$ シクロアルキル、置換 $(C_3 \sim C_{10})$ シクロアルキル、シクロペンタノン - 2 - イル、および 1 - フルオロシクロヘキシルである。

【0132】

$(C_1 \sim C_{40})$ ヒドロカルビレンの例としては、非置換または置換の $(C_6 \sim C_{40})$ アリーレン、 $(C_3 \sim C_{40})$ シクロアルキレン、および $(C_1 \sim C_{40})$ アルキレン（例えば $(C_1 \sim C_{20})$ アルキレン）が挙げられる。いくつかの実施形態において、ジラジカルは、同じ炭素原子上にあるか（例えば、 $-CH_2-$ ）であるか、または隣接する炭素原子上にあるか（すなわち、1, 2 - ジラジカル）、または 1 個、2 個、または 2 個より多くの介在する炭素原子によって離間されている（例えば、それぞれ、1, 3 - ジラジカル、1, 4 - ジラジカル等）。一部のジラジカルには、 α , ω - ジラジカルが含まれる。 α , ω - ジラジカルは、ラジカル炭素間に最大の炭素骨格間隔を有するジラジカルである。 $(C_2 \sim C_{20})$ アルキレン α , ω - ジラジカルのいくつかの例としては、エタン - 1, 2 - ジイル（すなわち $-CH_2CH_2-$ ）、プロパン - 1, 3 - ジイル（すなわち $-CH_2CH_2CH_2-$ ）、2 - メチルプロパン - 1, 3 - ジイル（すなわち $-CH_2CH(CH_3)CH_2-$ ）が挙げられる。 $(C_6 \sim C_{50})$ アリーレン α , ω - ジラジカルのいくつかの例としては、フェニル - 1, 4 - ジイル、ナフタレン - 2, 6 - ジイル、またはナフタレン - 3, 7 - ジイルが挙げられる。

【0133】

「 $(C_1 \sim C_{40})$ アルキレン」という用語は、非置換であるか、または 1 つ以上の R^S で置換されている 1 ~ 40 個の炭素原子の飽和直鎖または分岐鎖のジラジカル（すなわち、ラジカルが環原子上にない）を意味する。非置換 $(C_1 \sim C_{50})$ アルキレンの例は、非置換 $(C_1 \sim C_{20})$ アルキレンであり、非置換 $-CH_2CH_2-$ 、 $-(CH_2)_3-$ 、 $-(CH_2)_4-$ 、 $-(CH_2)_5-$ 、 $-(CH_2)_6-$ 、 $-(CH_2)_7-$ 、 $-(CH_2)_8-$ 、 $-CH_2C^*HCH_3$ 、および $-(CH_2)_4C^*(H)CH_3$ を含み、「 C^* 」は、二級もしくは三級アルキルラジカルを形成するために水素原子が除去された炭素原子を表す。置換 $(C_1 \sim C_{50})$ アルキレンの例は、置換 $(C_1 \sim C_{20})$ アルキレン、 $-CF_2-$ 、 $-C(O)-$ 、および $-(CH_2)_{14}C(CH_3)_2(CH_2)_5-$ （すなわち、6, 6 - ジメチル置換ノルマル - 1, 20 - エイコシレン）である。前述のように、2 つの R^S は一緒にして $(C_1 \sim C_{18})$ アルキレンを形成することができるため、置換 $(C_1 \sim C_{50})$ アルキレンの例には、1, 2 - ビス（メチレン）シクロペンタン、1, 2 - ビス（メチレン）シクロヘキサン、2, 3 - ビス（メチレン） - 7, 7 - ジメチル - ビシクロ[2.2.1]ヘプタン、および 2, 3 - ビス（メチレン）ビシクロ[2.2.2]オクタンも含まれ得る。

【0134】

「 $(C_3 \sim C_{40})$ シクロアルキレン」という用語は、非置換であるか、または 1 つ以上の R^S で置換されている、3 ~ 40 個の炭素原子の環式ジラジカル（すなわち、ラジカルが環原子上にある）を意味する。

【0135】

「ヘテロ原子」という用語は、水素または炭素以外の原子を指す。ヘテロ原子の例としては、O、S、 $S(O)$ 、 $S(O)_2$ 、 $Si(R^C)_2$ 、 $P(R^P)$ 、 $N(R^N)$ 、 $-N=C(R^C)_2$ 、 $-Ge(R^C)_2-$ 、または $-Si(R^C)-$ が挙げられ、各 R^C 、各 R^N 、および各 R^P は、非置換 $(C_1 \sim C_{18})$ ヒドロカルビルまたは $-H$ である。「ヘテロ炭化水素」という用語は、1 個以上の炭素原子がヘテロ原子で置換されている分子または分子骨格を指す。「 $(C_1 \sim C_{40})$ ヘテロヒドロカルビル」という用語は、1 ~

10

20

30

40

50

40個の炭素原子のヘテロ炭化水素ラジカルを意味し、「(C₁~C₄₀)ヘテロヒドロカルビレン」という用語は、1~40個の炭素原子のヘテロ炭化水素ジラジカルを意味し、各ヘテロ炭化水素が1個以上のヘテロ原子を有する。ヘテロヒドロカルビルのラジカルは、炭素原子またはヘテロ原子上に存在し、ヘテロヒドロカルビルのジラジカルは、(1)1個または2個の炭素原子、(2)1個または2個のヘテロ原子、または(3)1つの炭素原子および1つのヘテロ原子上に存在し得る。各(C₁-C₅₀)ヘテロヒドロカルビルおよび(C₁-C₅₀)ヘテロヒドロカルビレンは、非置換または置換(1つ以上のR^Sによって)、芳香族または非芳香族、飽和または不飽和、直鎖または分岐鎖、環式(単環式および多環式、縮合多環式および非縮合多環式を含む)または非環式であってもよい。

10

【0136】

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

20

【0137】

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

30

40

50

、6 - 環系の例は、1 H - ベンゾ [f] インドール - 1 - イルである。縮合 6 , 5 , 6 - 環系の例は、9 H - カルバゾール - 9 - イルである。縮合 6 , 5 , 6 - 環系の例は、9 H - カルバゾール - 9 - イルである。縮合 6 , 6 , 6 - 環系の例としては、アクリジン - 9 - イルである。

【 0 1 3 8 】

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

10

【 0 1 3 9 】

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

20

【 0 1 4 0 】

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

【 0 1 4 1 】

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

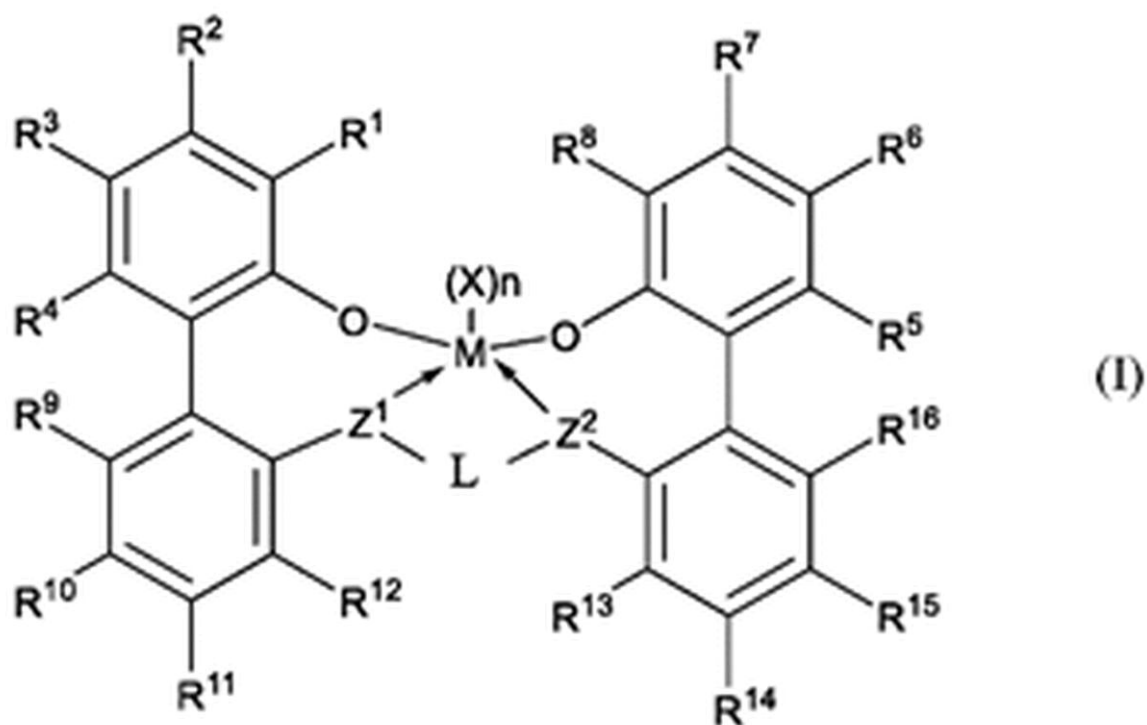
30

【 0 1 4 2 】

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

40

【化 1】



【0143】

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

10

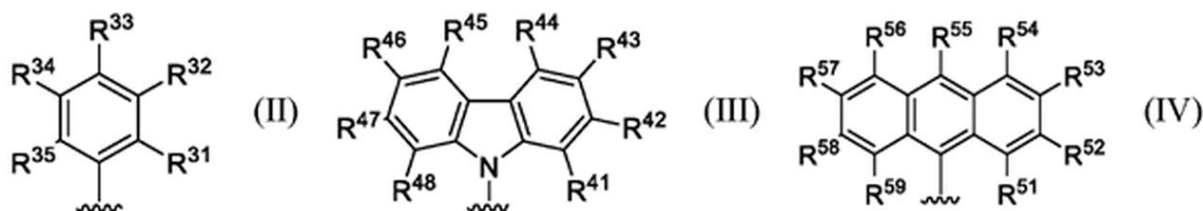
20

30

40

50

【化 2】



【0144】

10

式(II)、(III)、および(IV)において、 $R^{31} \sim R^{35}$ 、 $R^{41} \sim R^{48}$ 、または $R^{51} \sim R^{59}$ の各々は独立して、($C_1 \sim C_{40}$)ヒドロカルビル、($C_1 \sim C_{40}$)ヘテロヒドロカルビル、 $-Si(R^C)_3$ 、 $-Ge(R^C)_3$ 、 $-P(R^P)_2$ 、 $-N(R^N)_2$ 、 $-N=CHR^C$ 、 $-OR^C$ 、 $-SR^C$ 、 $-NO_2$ 、 $-CN$ 、 $-CF_3$ 、 $R^CS(O)-$ 、 $R^CS(O)_2-$ 、 $(R^C)_2C=N-$ 、 $R^CC(O)O-$ 、 $R^COC(O)-$ 、 $R^CC(O)N(R^N)-$ 、 $(R^N)_2NC(O)-$ 、ハロゲン、または $-H$ から選択され、ただし、 R^1 または R^8 のうちの少なくとも一方が式(II)、式(III)、または式(IV)を有するラジカルであることを条件とする。

【0145】

20

式(I)において、 $R^2 \sim R^4$ 、 $R^5 \sim R^7$ 、および $R^9 \sim R^{16}$ の各々は、独立して($C_1 \sim C_{40}$)ヒドロカルビル、($C_1 \sim C_{40}$)ヘテロヒドロカルビル、 $-Si(R^C)_3$ 、 $-Ge(R^C)_3$ 、 $-P(R^P)_2$ 、 $-N(R^N)_2$ 、 $-N=CHR^C$ 、 $-OR^C$ 、 $-SR^C$ 、 $-NO_2$ 、 $-CN$ 、 $-CF_3$ 、 $R^CS(O)-$ 、 $R^CS(O)_2-$ 、 $(R^C)_2C=N-$ 、 $R^CC(O)O-$ 、 $R^COC(O)-$ 、 $R^CC(O)N(R^N)-$ 、 $(R^C)_2NC(O)-$ 、ハロゲン、および $-H$ から選択される。

【0146】

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

【0147】

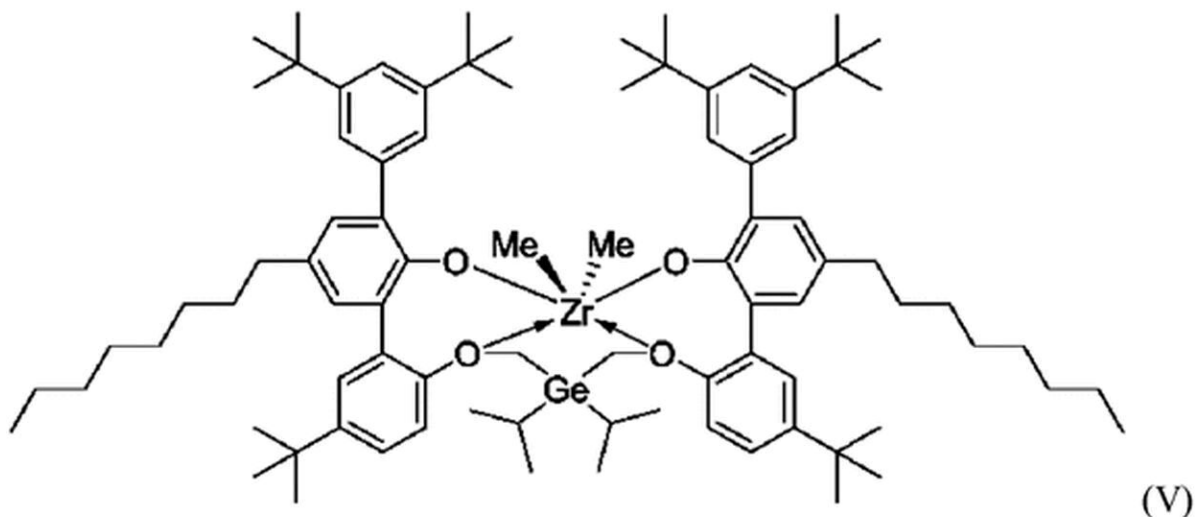
30

二重ループ反応器が使用される例示的な一実施形態において、第1のループで使用されるプロ触媒は、ジルコニウム、 $[[2, 2', '']-[[\text{ビス}[1\text{-メチルエチル}] \text{ゲルミレン}] \text{ビス}(\text{メチレンオキシ}-\kappa O)] \text{ビス}[3'', 5, 5'']-\text{トリス}(1, 1\text{-ジメチルエチル})-5'-\text{オクチル}[1, 1': 3', 1'']-\text{テルフェニル}]-2'-\text{オラト}-\kappa O] (2-)] \text{ジメチル}-$ であり、化学式 $C_{86}H_{128}F_2GeO_4Zr$ および以下の構造(V)を有する。

40

50

【化 3】



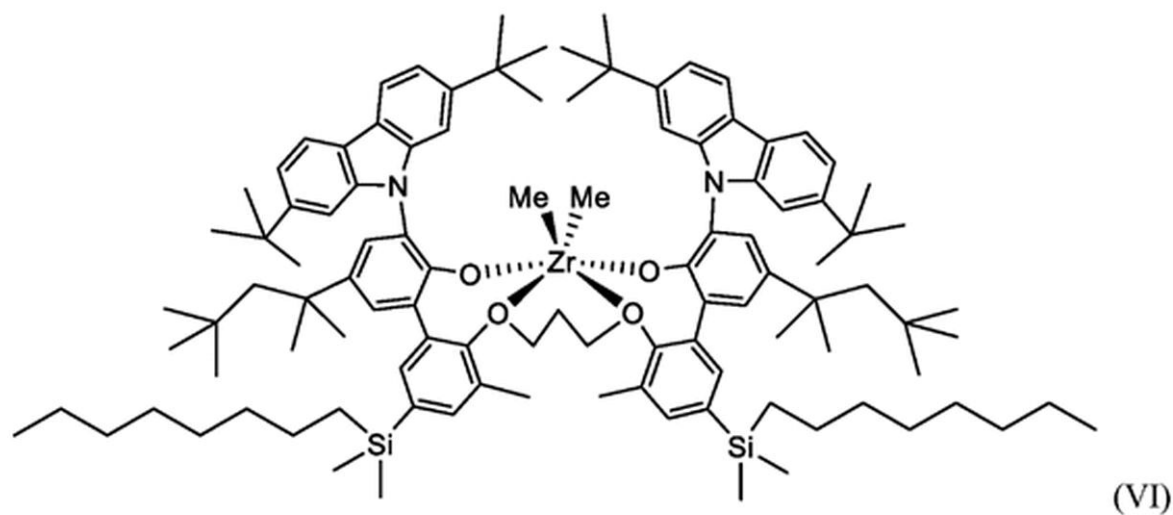
10

【0148】

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

20

【化 4】



30

40

【0149】

(D) 共触媒成分

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

50

び技法のうちの1つ以上の組み合わせもまた企図される。「アルキルアルミニウム」という用語は、モノアルキルアルミニウムジヒドリドもしくはモノアルキルアルミニウムジハライド、ジアルキルアルミニウムヒドリドもしくはジアルキルアルミニウムハライド、またはトリアルキルアルミニウムを意味する。ポリマーまたはオリゴマーアルモキサン の例としては、メチルアルモキサン、トリイソブチルアルミニウム修飾メチルアルモキサン、およびイソブチルアルモキサンが挙げられる。

【0150】

ルイス酸活性化剤（共触媒）は本明細書に記載されるように、1～3個の（ $C_1 \sim C_{20}$ ）ヒドロカルビル置換基を含有する第13族金属化合物を含む。一実施形態において、第13族金属化合物は、トリ（（ $C_1 \sim C_{20}$ ）ヒドロカルビル）置換アルミニウムまたはトリ（（ $C_1 \sim C_{20}$ ）ヒドロカルビル）-ホウ素化合物である。他の実施形態では、第13族金属化合物は、トリ（ヒドロカルビル）-置換アルミニウム、トリ（（ $C_1 \sim C_{20}$ ）ヒドロカルビル）-ホウ素化合物、トリ（（ $C_1 \sim C_{10}$ ）アルキル）アルミニウム、トリ（（ $C_6 \sim C_{18}$ ）アリール）ホウ素化合物、およびそれらのハロゲン化（過ハロゲン化を含む）誘導体である。さらなる実施形態では、第13族金属化合物は、トリス（フルオロ置換フェニル）ボラン、トリス（ペンタフルオロフェニル）ボランである。いくつかの実施形態では、活性化共触媒は、トリス（（ $C_1 \sim C_{20}$ ）ヒドロカルビルボレート（例えば、トリチルテトラフルオロボレート）またはトリ（（ $C_1 \sim C_{20}$ ）ヒドロカルビル）アンモニウムテトラ（（ $C_1 \sim C_{20}$ ）ヒドロカルビル）ボラン（例えば、ビス（オクタデシル）メチルアンモニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボラン）である。本明細書で使用される場合、「アンモニウム」という用語は、（（ $C_1 \sim C_{20}$ ）ヒドロカルビル） $4N^+$ 、（（ $C_1 \sim C_{20}$ ）ヒドロカルビル） $3N(H)^+$ 、（（ $C_1 \sim C_{20}$ ）ヒドロカルビル） $2N(H)_2^+$ 、（ $C_1 \sim C_{20}$ ）ヒドロカルビル $N(H)_3^+$ 、または $N(H)_4^+$ である窒素カチオンを意味し、各（ $C_1 \sim C_{20}$ ）ヒドロカルビルは、2つ以上存在する場合、同一であっても、異なってもよい。

【0151】

中性ルイス酸活性化剤（共触媒）の組み合わせとしては、トリ（（ $C_1 \sim C_4$ ）アルキル）アルミニウムとハロゲン化トリ（（ $C_6 \sim C_{18}$ ）アリール）ホウ素化合物、とりわけ、トリス（ペンタフルオロフェニル）ボランとの組み合わせを含む混合物が挙げられる。他の実施形態は、そのような中性ルイス酸混合物とポリマーまたはオリゴマーアルモキサンとの組み合わせ、および単一の中性ルイス酸、特にトリス（ペンタフルオロフェニル）ボランとポリマーまたはオリゴマーアルモキサンとの組み合わせである。（金属-配位子錯体）：（トリス（ペンタフルオロ-フェニルボラン））：（アルモキサン）[例えば（第4族金属-配位子錯体）：（トリス（ペンタフルオロ-フェニルボラン））：（アルモキサン）]のモル数の比は、1：1：1～1：10：30であり、他の実施形態では、1：1：1.5～1：5：10である。

【0152】

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

【0153】

いくつかの実施形態において、前述の活性化共触媒のうちの1つ以上は、互いに組み合わせ使用される。特に好ましい組み合わせは、トリ（（ $C_1 \sim C_4$ ）ヒドロカルビル）アルミニウム、トリ（（ $C_1 \sim C_4$ ）ヒドロカルビル）ボラン、またはホウ酸アンモニウムとオリゴマーもしくはポリマーアルモキサン化合物との混合物である。式（I）の1

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

10

【0154】

ここに記載される多層フィルムの生成方法

多層フィルムの生成について、様々な方法論が企図されている。1 つ以上の実施形態では、多層フィルムを製造するプロセスは、キャストフィルムの押出しまたはインフレーションフィルムの押出しを含み得る。

【0155】

いくつかの実施形態では、多層フィルムを製造するプロセスは、インフレーションフィルムバブルを形成することを含み得る。いくつかの実施形態では、インフレーションフィルムバブルは、多層インフレーションフィルムバブルであり得る。この実施形態によれば、さらに、多層インフレーションフィルムバブルは、少なくとも 5 つの層 (本明細書に記載の第 1 の層、第 2 の層、第 3 の層、第 4 の層、および第 5 の層による) を含み得、この少なくとも 5 つの層は互いに付着してもよい。いくつかの実施形態では、第 1 の層および第 5 の層の各々は、線状低密度ポリエチレンを含み得、第 2 の層および第 4 の層は、高密度ポリエチレンを含み得、第 3 の層は、本開示で前述したポリエチレン組成物を含み得る。

20

【0156】

インフレーションフィルムプロセスの実施形態において、押出ダイからの押出フィルムが、形成され (インフレートされ)、タワーを上方に、ニップ上まで引き上げられ得る。次に、そのフィルムをコアに巻き付けることができる。フィルムをコアに巻き付ける前に、折り畳み装置を使用してフィルムの端を切断して折り畳むことができる。それにより、フィルムの層を分離することが困難になり、これは、輸送用途全般、または頑丈な輸送用サック用途に重要であり得る。

30

【0157】

さらなる実施形態では、インフレーションフィルムバブルは、30 対 1 以上の長さ対直径 (「L/D」) 比を有するインフレーションフィルム押出ラインを介して形成され得る。いくつかの実施形態では、押出ラインは、約 1 ~ 約 5、約 1 ~ 約 3、約 2 ~ 約 5、または約 2 ~ 約 3 のブローアップ比を有し得る。いくつかの実施形態では、押出ラインは、内部気泡冷却を有するダイを利用してもよい。いくつかの実施形態では、ダイギャップは、約 1 ミリメートル (mm) ~ 約 5 mm、約 1 mm ~ 約 3 mm、約 2 mm ~ 約 5 mm、または約 2 mm ~ 約 3 mm であり得る。

40

【0158】

いくつかの実施形態では、押出ラインは、フィルム厚ゲージスキャナーを利用してもよい。いくつかの実施形態では、押出プロセスの間、多層フィルム厚は、約 15 μm ~ 115 μm に維持され得る。他の実施形態では、多層フィルム厚は、約 15 μm ~ 100 μm 、15 μm ~ 75 μm 、15 μm ~ 50 μm 、15 μm ~ 25 μm 、25 μm ~ 115 μm 、25 μm ~ 100 μm 、25 μm ~ 75 μm 、25 μm ~ 50 μm 、50 μm ~ 115 μm 、50 μm ~ 100 μm 、50 μm ~ 75 μm 、75 μm ~ 115 μm 、75 μm ~ 100 μm 、または 100 μm ~ 115 μm に維持され得る。

【0159】

50

いくつかの実施形態では、多層インフレーションフィルムバブルの形成ステップは、 $350 \sim 500^{\circ}\text{F}$ 、または $375 \sim 475^{\circ}\text{F}$ の温度で行われ得る。出力速度は、約 $5\text{ lb}/\text{時}/\text{in} \sim$ 約 $25\text{ lb}/\text{時}/\text{in}$ 、約 $5\text{ lb}/\text{時}/\text{in} \sim$ 約 $20\text{ lb}/\text{時}/\text{in}$ 、約 $5\text{ lb}/\text{時}/\text{in} \sim$ 約 $15\text{ lb}/\text{時}/\text{in}$ 、約 $5\text{ lb}/\text{時}/\text{in} \sim$ 約 $10\text{ lb}/\text{時}/\text{in}$ 、約 $10\text{ lb}/\text{時}/\text{in} \sim$ 約 $25\text{ lb}/\text{時}/\text{in}$ 、約 $10\text{ lb}/\text{時}/\text{in} \sim$ 約 $20\text{ lb}/\text{時}/\text{in}$ 、約 $10\text{ lb}/\text{時}/\text{in} \sim$ 約 $15\text{ lb}/\text{時}/\text{in}$ 、約 $15\text{ lb}/\text{時}/\text{in} \sim$ 約 $25\text{ lb}/\text{時}/\text{in}$ 、約 $15\text{ lb}/\text{時}/\text{in} \sim$ 約 $20\text{ lb}/\text{時}/\text{in}$ 、または約 $20\text{ lb}/\text{時}/\text{in} \sim$ 約 $25\text{ lb}/\text{時}/\text{in}$ であり得る。

【0160】

物品

本開示の実施形態はまた、本開示の多層フィルムから形成されたパッケージなどの物品に関する。このようなパッケージは、本明細書に記載されている本開示の任意の多層フィルムから形成することができる。本開示の多層フィルムは、良好な引裂強度およびダート強度が望まれる物品において特に有用である。

【0161】

そのような物品の例としては、可撓性パッケージ、パウチ、立式パウチ、および既成パッケージまたはパウチが挙げられる。いくつかの実施形態において、本開示の多層フィルムまたはラミネートは、頑丈な輸送用サックに使用することができる。いくつかの実施形態では、前述の頑丈な輸送用サックの1つ以上を輸送用途で利用することができる。

【0162】

本明細書で開示されている多層フィルムから物品の実施形態を生成する様々な方法は、当業者によく知られているであろう。

【0163】

試験方法

試験方法には、以下が含まれる。

【0164】

メルトインデックス

ポリマー試料のメルトインデックス I_2 （または I_2 ）および I_{10} （または I_{10} ）は、それぞれ 190 ならびに 2.16 kg および 10 kg の負荷で、ASTM D-1238（方法B）に従って測定された。それらの値は $\text{g}/10$ 分で報告される。ポリマー試料の画分は、ポリマー組成物のその特定の画分または部分を生成する反応器から生成物ポリマーを収集することによって測定される。例えば、第1のポリエチレン画分は、ポリマー組成物のより低い密度で、より高分子量の成分を生成する反応器から収集することができる。メルトインデックス測定の前に、ポリマー溶液を真空下で乾燥させる。

【0165】

密度

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

【0166】

ASTM D1709 ダート落下

フィルムダート落下試験は、自由落下するダートによる衝撃が、規定条件下においてプラスチックフィルムの破損を引き起こすエネルギーを決定する。試験結果は、試験される試験片の50%の破損をもたらすことになる、規定の高さから落ちるこの飛翔体の重量として表されるエネルギーである。

【0167】

フィルムを生成した後、そのフィルムを、ASTM標準に従って 23 （ $+/-2$ ）および $50\% \text{RH}$ （ $+/-5$ ）で少なくとも40時間馴化させた。標準試験条件は、ASTM標準に従って 23 （ $+/-2$ ）および $50\% \text{RH}$ （ $+/-5$ ）である。

【0168】

試験結果は、直径 1.5 インチのダートヘッドおよび 26 インチの落下高を使用する

10

20

30

40

50

方法 A、または直径 2 . 0 のダートヘッドおよび 6 0 インチの落下高を使用する方法 B のいずれかによって報告され得る。試料の厚さを試料の中心で測定し、次いで試料を 5 インチの内径を有する環状試験片ホルダーで固定する。ダートを、試料の中心より上に装填し、空気圧または電磁気のいずれかのメカニズムによって放出する。

【 0 1 6 9 】

試験は、「ステアケース」法に従って実施される。試料が不合格になった場合、ダートの重量が既知の固定量だけ低減された新たな試料を試験する。試料が不合格にならなかった場合、ダートの重量が既知の量だけ増加された新たな試料を試験する。20 個の試験片が試験された後、不合格の数が決定される。この数が 10 である場合、試験を完了する。この数が 10 未満である場合、10 回の不合格が記録されるまで試験を継続する。この数が 10 より大きい場合、非不合格の総数が 10 になるまで試験を継続する。ダート落下強度を、ASTM D 1 7 0 9 に従って、タイプ A のダート落下衝撃としてグラムで表して、これらのデータから決定した。分析した全ての試料は、厚さ 2 ミルであった。

10

【 0 1 7 0 】

計装化ダート衝撃

計装化ダート衝撃法は、ASTM D 7 1 9 2 に従って、プラスチックフィルム試験片上で、Instron CEAST 9 3 5 0 衝撃試験機を使用して測定される。試験は、半球形のヘッドを備えた直径 1 2 . 7 mm のタップ、ゴム面のグリップを備えた直径 7 5 mm のクランプアセンブリを使用して実施される。機器には、低温または高温で試験するための環境チャンバーが装備されている。典型的な試験片のサイズは 1 2 5 mm × 1 2 5 mm である。標準的な試験速度は 2 0 0 m / 分である。フィルム厚は 2 ミルである。

20

【 0 1 7 1 】

クリープゼロ剪断粘度測定法

ゼロ剪断粘度は、190 で直径 2 5 mm の平行板を使用した AR - G 2 応力制御レオメーター (TA Instruments、New Castle、Del) で行ったクリープ試験によって得られる。取付け器具をゼロにする前に、レオメーターオープンを少なくとも 30 分間試験温度に設定する。その試験温度で、圧縮成形された試料ディスクをプレート間に挿入し、5 分かけて平衡させる。次いで、上側プレートを所望の試験間隙 (1 . 5 mm) より 5 0 μm 上に下げる。あらゆる余分な材料をトリミングして除去し、上側プレートを所望の間隙まで下げる。測定は、5 L / 分の流量での窒素パージで行う。デフォルトのクリープ時間は 2 時間に設定する。

30

【 0 1 7 2 】

定常状態の剪断速度が、ニュートン領域にあるだけの十分な低さを有することを確実にするために、試料の全てに 2 0 Pa の一定の低剪断応力を加える。得られた定常状態の剪断速度は、この試験における試料については $10^{-3} \sim 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ の範囲内にある。定常状態は、 $\log(J(t))$ 対 $\log(t)$ (式中、 $J(t)$ はクリープコンプライアンスであり、 t はクリープ時間である) のプロットの最後の 10 % の時間ウィンドウ内の全てのデータについて線形回帰を取ることによって決定される。線形回帰の傾きが 0 . 97 より大きい場合、定常状態に達したとみなし、次いでクリープ試験を停止する。この試験の全ての場合において、傾きは 2 時間以内に基準を満たす。定常状態の剪断速度は、 ε 対 t (ε は歪みである) のプロットの最後の 10 % の時間ウィンドウにおける全てのデータポイントの線形回帰の傾きから決定される。ゼロ剪断粘度は、加えられた応力対定常状態の剪断速度の比から決定される。

40

【 0 1 7 3 】

クリープ試験中に試料が劣化しているかどうかを決定するために、0 . 1 ~ 1 0 0 rad / 秒で同じ試料についてクリープ試験の前後に小振幅振動剪断試験を行う。2 つの試験の複素粘度値を比較する。0 . 1 rad / 秒における粘度値の差が 5 % より大きい場合、クリープ試験中に試料が劣化したとみなし、結果を廃棄する。

【 0 1 7 4 】

ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC)

50

クロマトグラフィーシステムは、内部 I R 5 赤外線検出器 (I R 5) を装備した P o l y m e r C h a r G P C - I R (V a l e n c i a , S p a i n) の高温 G P C クロマトグラフで構成された。オートサンプラーオープン区画を摂氏 1 6 0 度に設定し、カラム区画を摂氏 1 5 0 度に設定した。カラムには、4 本の A g i l e n t 「 M i x e d A 」 3 0 c m 2 0 ミクロン線形混合床カラムおよび 2 0 μ m のプレカラムを使用した。使用したクロマトグラフィー溶媒は、1, 2, 4 - トリクロロベンゼンであり、これは、2 0 0 p p m のブチル化ヒドロキシトルエン (B H T) を含有していた。溶媒源は、窒素スパージされた。使用した注入体積は 2 0 0 マイクロリットルであり、流量は 1 . 0 ミリリットル / 分であった。

【 0 1 7 5 】

10

G P C カラムセットの較正を、5 8 0 ~ 8 , 4 0 0 , 0 0 0 の範囲の分子量を有する 2 1 個の狭い分子量分布のポリスチレン標準物質を用いて行い、個々の分子量の間に少なくとも 1 0 倍の間隔を有する 6 つの「カクテル」混合物中に配列された。標準物質は、A g i l e n t T e c h n o l o g i e s から購入した。1, 0 0 0 , 0 0 0 以上の分子量については 5 0 ミリリットルの溶媒中の 0 . 0 2 5 グラムで、また 1, 0 0 0 , 0 0 0 未満の分子量については 5 0 ミリリットルの溶媒中の 0 . 0 5 グラムでポリスチレン標準物質を調製した。ポリスチレン標準物質を穏やかに攪拌しながら摂氏 8 0 度で 3 0 分間溶解させた。ポリスチレン標準物質のピーク分子量を、式 1 を使用してポリエチレン分子量に変換した (W i l l i a m s a n d W a r d , J . P o l y m . S c i . , P o l y m . L e t . , 6 , 6 2 1 (1 9 6 8) に記載の通り) 。

20

$$M_{\text{ポリエチレン}} = A \times (M_{\text{ポリスチレン}})^B \quad (\text{E Q 1})$$

式中、M は分子量であり、A は 0 . 4 3 1 5 の値を有し、B は 1 . 0 に等しい。

【 0 1 7 6 】

五次多項式を使用して、それぞれのポリエチレン同等較正点に当てはめた。A に対してわずかな調整 (約 0 . 3 7 5 ~ 0 . 4 4 5) を行い、カラム分解能およびバンド拡張効果を、線状ホモポリマーポリエチレン標準物質が 1 2 0 , 0 0 0 M w で得られるように補正した。

【 0 1 7 7 】

G P C カラムセットの総プレート計数を、(5 0 ミリリットルの T C B 中 0 . 0 4 g で調製し、穏やかに攪拌しながら 2 0 分間溶解した) デカンで行う。プレート計数 (式 2) および対称性 (式 3) を、以下の式に従って 2 0 0 マイクロリットル注入で測定した。

30

【 数 1 】

$$\text{プレート計数} = 5.54 * \left(\frac{(RV_{\text{ピーク最大値}})}{1/2 \text{ 高さでのピークの幅}} \right)^2 \quad (\text{E Q 2})$$

式中、RV はミリリットルでの保持体積であり、ピークの幅はミリリットル単位であり、ピーク最大値はピークの最大高さであり、1 / 2 高さはピーク最大値の 1 / 2 の高さである。

40

【 数 2 】

$$\text{対称性} = \frac{(\text{後部ピーク } RV_{1/10 \text{ の高さ}} - RV_{\text{ピーク最大値}})}{(RV_{\text{ピーク最大値}} - \text{前部ピーク } RV_{1/10 \text{ の高さ}})} \quad (\text{E Q 3})$$

式中、RV はミリリットルでの保持体積であり、ピークの幅はミリリットル単位であり、ピーク最大値はピークの最大位置であり、1 / 1 0 の高さはピーク最大値の 1 / 1 0 の高さであり、後部ピークはピーク最大値よりも後の保持体積でのピークテールを指し、前

50

部ピークはピーク最大値よりも早い保持体積でのピーク前部を指す。クロマトグラフィーシステムのプレート計数は、18,000超となるべきであり、対称性は、0.98~1.22となるべきである。

【0178】

試料はPolymer Character Instrument Controlソフトウェアを用いて半自動様式で調製され、2mg/mlを試料の目標重量とし、Polymer Character高温オートサンプラーを介して、予め窒素スパージされたセプタキャップ付きバイアルに溶媒(200ppmのBHTを含有)を添加した。試料を、「低速」振とうしながら摂氏160度で2時間溶解した。

【0179】

Mn(GPC)、Mw(GPC)、およびMz(GPC)の計算は、Polymer Character GPCOne(商標)ソフトウェア、各々の等間隔のデータ回収点(i)におけるベースラインを差し引いたIRクロマトグラム、および式1の点(i)における狭い標準校正曲線から得られるポリエチレン等価分子量を使用して、式4~6によるPolymer Character GPC-IRクロマトグラフの内部IR5検出器(測定チャンネル)を使用して、GPC結果に基づいて行われた。

【数3】

$$Mn_{(GPC)} = \frac{\sum_i IR_i}{\sum_i \left(\frac{IR_i}{M_{\text{ポリエチレン}_i}} \right)} \quad (\text{EQ 4})$$

【数4】

$$Mw_{(GPC)} = \frac{\sum_i (IR_i * M_{\text{ポリエチレン}_i})}{\sum_i IR_i} \quad (\text{EQ 5})$$

【数5】

$$Mz_{(GPC)} = \frac{\sum_i (IR_i * M_{\text{ポリエチレン}_i}^2)}{\sum_i (IR_i * M_{\text{ポリエチレン}_i})} \quad (\text{EQ 6})$$

【0180】

経時的な偏差を監視するために、Polymer Char GPC - IRシステムで制御されたマイクロポンプを介して各試料に流量マーカー（デカン）を導入した。この流量マーカー（FM）は、試料中のそれぞれのデカンピーク（RV（FM試料））のRVを、狭い標準校正（RV（FM校正済み））内のデカンピークのそれと整合することによって各試料のポンプ流量（流量（見かけ））を直線的に校正するために使用された。こうして、デカンマーカーピークの時間におけるいかなる変化も、実行の全体にわたって流量（流量（有効））における線状シフトに関連すると推測される。流量マーカーピークのRV測定の最高精度を促進するために、最小二乗フィッティングルーチンを使用して、流量マーカー濃度クロマトグラムのピークを二次方程式に適合させる。次に、二次方程式の一次導関数を使用して、真のピーク位置を求める。流量マーカーのピークに基づいてシステムを校正した後、（狭い標準校正に対する）有効流量は式7のように計算される。流量マーカーピークの処理は、Polymer Char GPC One（商標）ソフトウェアにより行われた。許容される流量補正では、有効流量が、見かけ流量の $+/-0.5\%$ 以内であるべきである。

10

流量（有効）= 流量（見かけ） $\times$ （RV（FM校正済み）/ RV（FM試料））（EQ 7）

【0181】

改善されたコモノマー含有量分析法（iCCD）

改善されたコモノマー含有量分析法（iCCD）は、2015年に開発された（CongおよびParrottら、WO2017/040127A1）。iCCD試験を、IR-5検出器（Polymer Char, Spain）および二角光散乱検出器モデル2040（Precision Detectors、現在はAgilent Technologies）を備えた結晶化溶出分画機器（CEF）（Polymer Char, Spain）を用いて実施した。検出器オープン中のIR-5検出器の直前に、5cmまたは10cm（長さ） $\times$ 1/4インチ（ID）のステンレス鋼に20~27ミクロンのガラス（MoSci Corporation, USA）を充填したガードカラムを設置した。オルトジクロロベンゼン（ODCB、99%無水グレードまたはテクニカルグレード）を使用した。EMD Chemicalsからシリカゲル40（粒子径0.2~0.5mm、カタログ番号10181-3）を入手した（先にODCB溶媒の乾燥に使用することができる）。CEF機器に、N2パージ能力を備えたオートサンプラーを装備する。使用前に、ODCBに乾燥窒素（N2）を1時間散布する。試料調製を、160で1時間振とうしながら、オートサンプラーを4mg/mLで用いて（別途指定のない限り）行った。注入量は300 μ lであった。iCCDの温度プロファイルは、3/分での105~30への結晶化、30での2分間の熱平衡（可溶性画分溶出時間を2分に設定することを含む）、3/分での30~140への溶出であった。結晶化中の流量は、0.0mL/分である。溶出中の流量は、0.50mL/分である。データは、1つのデータポイント/秒で収集した。

20

30

【0182】

iCCDカラムには、15cm（長さ） $\times$ 1/4インチ（ID）のステンレス管中の金でコーティングされたニッケル粒子（Bright 7GNM8-NiS、Nippon Chemical Industrial Co.）を詰め込んだ。カラムの詰め込みおよび馴化は、参照文献（Cong, R、Parrott, A.、Hollis, C.、Cheatham, M. WO2017/040127A1）に従ってスラリー法を用いて行われた。TCBスラリーの詰め込みを含む最終圧力は、150バールであった。

40

【0183】

カラム温度の校正を、ODCB中の参照物質の線状ホモポリマーポリエチレン（コモノマー含有量がゼロ、メルトインデックス（I₂）が1.0、多分散度M_w/M_nがコンベンショナルゲル浸透クロマトグラフィーで約2.6、1.0mg/mL）と、エイコサン（2mg/mL）との混合物を使用して行った。iCCD温度校正は、以下の4つの工程からなった。（1）エイコサンの測定されたピーク溶出温度間の温度オフセットから3

50

0.00 を引いたものとして定義されるディレイボリュームを計算すること、(2) iCCD 生温度データから溶出温度の温度オフセットを差し引くこと。この温度オフセットは、溶出温度、溶出流量などの実験条件の関数であることが留意される、(3) 線状ホモポリマーポリエチレン参照物が 101.0 でピーク温度を有し、エイコサンが 30.0 のピーク温度を有するように、30.00 ~ 140.00 の範囲にわたって溶出温度を変換する線形校正直線を作成すること、(4) 30 で等温的に測定された可溶性画分については、30.0 未満の溶出温度が、参考物 (Cerk および Congら、US 9,688,795) に従って、3 / 分の溶出加熱速度を使用することによって直線的に外挿される。

【0184】

10

コモノマー含有量対 iCCD の溶出温度を、12 の参照物質 (35,000 ~ 128,000 の範囲のエチレン当量の重量平均分子量を有する、エチレンホモポリマーおよびシングルサイトメタロセン触媒で作製されたエチレン-オクテンランダムコポリマー) を使用することで構築した。これらの参照物質は全て、以前に指定したものと同一方式で 4 mg/mL で分析した。報告された溶出ピーク温度は、線形方程式 $y = -6.3515x + 101.00$ に線形に適合され、式中、 y は、iCCD の溶出温度を表し、 x は、オクテンモル%を表し、 R^2 は、0.978 であった。

【0185】

ポリマーの分子量およびポリマー画分の分子量は、フォームファクターを 1 および全てのビリアル係数をゼロと仮定することによって、Rayleigh-Gans-Debye 近似 (Striegel および Yau、現代のサイズ排除液体クロマトグラム、242 ページおよび 263 ページ) に従って、LS 検出器 (90 度の角度) および濃度検出器 (IR-5) から直接決定された。23.0 ~ 120 の範囲の溶出温度 (温度校正は上記で指定) で全てのクロマトグラムを積分するために積分ウィンドウが設定される。

20

【0186】

iCCD からの分子量 (M_w) の計算には、次の 4 つの工程が含まれる。

(1) 検出器間オフセットを測定すること。オフセットは、濃度検出器に対する LS 検出器間の幾何学的体積オフセットとして定義される。これは、濃度検出器と LS クロマトグラムとのポリマーピークの溶出量 (mL) の差として計算される。これが、溶出熱速度および溶出流量を使用することによって、温度オフセットに変換される。線状高密度ポリエチレン (コモノマー含有量がゼロ、メルトインデックス (I_2) が 1.0、多分散度 M_w / M_n がコンベンショナルゲル浸透クロマトグラフィーで約 2.6) を使用する。上記の通常の iCCD 法と同じ実験条件が使用されるが、10 / 分での 140 ~ 137 への結晶化、137 での可溶性画分溶出時間としては 1 分間の熱平衡、7 分間の可溶性画分 (SF) 時間、3 / 分での 137 ~ 142 への溶出といったパラメーターは除く。結晶化中の流量は、0.0 mL / 分である。溶出中の流量は、0.80 mL / 分である。試料濃度は、1.0 mg/mL である。

30

(2) LS クロマトグラムの各 LS データポイントをシフトして、積分前に検出器間オフセットを補正する。

(3) ベースラインを差し引いた LS および濃度クロマトグラムが、工程 (1) の溶出温度範囲全体について積分される。MW 検出器定数は、100,000 ~ 140,000 M_w の範囲の既知の MW の HDPE 試料と、LS および濃度積分信号の面積比を使用して計算される。

40

(4) ポリマーの M_w は、統合光散乱検出器 (90 度の角度) と濃度検出器との比率を使用し、MW 検出器定数を使用して計算される。

【0187】

半値幅の計算は、最大ピーク高さの半分での前部温度と後部温度との温度差として定義され、最大ピークの半分での前部温度は、35.0 から前方に検索され、最大ピークの半分での後部温度は、119.0 から逆方向に検索される。

【0188】

50

ゼロ剪断粘度比 (ZSVR)

ZSVRは、以下の式(EQ) 10および11による、等価重量平均分子量(Mw - gpc)における分岐ポリエチレン材料のゼロ剪断粘度(ZSV)と、線状ポリエチレン材料のZSVとの比として定義される。

【数6】

$$ZSVR = \frac{\eta_{0B}}{\eta_{0L}} \quad (\text{EQ10})$$

10

【数7】

$$\eta_{0L} = 2.29 \times 10^{-15} M_{w-gpc}^{3.65} \quad (\text{EQ11})$$

【0189】

ZSV値は、上述の方法による190でのクリープ試験から得る。Mw - gpc値は、コンベンショナルGPC法(コンベンショナルGPC法の説明における式5)によって決定される。線状ポリエチレンのZSVとそのMw - gpcとの相関を、一連の線状ポリエチレン参照物質に基づいて確立した。ZSV - Mwの関係についての説明は、ANTECの要旨: Karjala, Teresa P., Sammler, Robert L., Mangnus, Marc A., Hazlitt, Lonnie G., Johnson, Mark S., Hagen, Charles M. Jr., Huang, Joe W. L., Reichel, Kenneth N., "Detection of low levels of long-chain branching in polyolefins", Annual Technical Conference - Society of Plastics Engineers (2008), 66th 887 - 891において見出し得る。

【0190】

MD引裂

MD引裂は、ASTM D - 1922に従って測定された。フィルム試験片にわたって引裂を伝播させるのに必要なグラムでの力は、Elmendorf引裂試験機を使用して測定される。重力によって作用して、振り子は円弧を描いて振動し、試験片を予めカットしたスリットから引き裂く。引裂部を十字方向に伝播させる。試料は、試験前の温度で最低40時間馴化される。

【0191】

動的レオロジー分析

実質的に線状のエチレンポリマーのレオロジー挙動を特性評価するために、S LaiおよびG. W. Knight (ANTEC '93 Proceedings, Insite(TM) Technology Polyolefins (ITP) - New Rules in the Structure/Rheology Relationship of Ethylene & - 01efin Copolymers, New Orleans, La., May 1993)が、ポリマーの「長鎖分岐の結果としての正規化された緩和時間」を表す新たなレオロジー測定値、Dowレオロジー指数(DRI)を紹介した。S. Laiら (ANTEC '94, Dow Rheology Index (DRI) for Insite(TM) Technology Polyolefins (ITP): Unique structure-Processing Relat

40

50

ionships, pp. 1814 - 1815) は、ポリマー骨格に長鎖分岐を組み込んだ、ITP (Dow の Insit e 技術ポリオレフィン) として知られるエチレン - オクテンコポリマーのレオロジーが、次の正規化された式によって長鎖分岐 (LCB) を有しないと報告されている従来の線状均質ポリオレフィンのレオロジーから逸脱する程度として DRI を定義した。

$$DRI = [3650000X(\tau_0 / \eta_0) - 1] / 10$$

式中、 τ_0 は、この材料に特徴的な緩和時間であり、この材料のゼロ剪断速度複素粘度である。DRI は、以下の一般化交差方程式で、米国特許第 6, 114, 486 号に記載されているように、レオロジー曲線の最小二乗適合 (動的複素粘度 $\eta^*(\omega)$ 対適用周波数 (ω) 、例えば、0.01 ~ 100 rad / 秒) によって計算される。

$$\eta^*(\omega) = \eta_0 / [1 + (\omega \cdot \tau_0)^n]$$

式中、 n は、材料のべき法則指数であり、 $\eta^*(\omega)$ および ω は、それぞれ測定された複素粘度および適用周波数データである。

【0192】

動的レオロジー測定は、ASTM D4440 に従って、不活性雰囲気下で、動的モードにある、直径 25 mm の平行板を備えた動的レオメーター (例えば、TA Instruments の ARES レオメーター) で実行される。全ての実験において、レオメーターは、190 で少なくとも 30 分間熱的に安定した後、適切に安定化され (酸化防止剤によって)、圧縮成形された試料を平行板に挿入する。次に、プレートを、メーター上で記録される正の法線力で閉じて、良好な接触を確保する。190 で約 5 分経過後、プレートを軽く圧縮し、プレートの周囲の余分なポリマーをトリミングする。熱安定性および法線力がゼロに戻るまで、さらに 10 分間放置する。つまり、全ての測定は、試料が 190 で約 15 分間平衡化された後に実行され、完全な窒素ブランケット下で実行される。

【0193】

2 つのひずみ掃引 (SS) 実験を、全周波数 (例えば、0.01 ~ 100 rad / 秒) 範囲にわたって、トランスデューサーの下部スケールの 10 % よりも大きいトルク信号を生成する線形粘弾性ひずみを決定するために、190 で最初に行う。第 1 の SS 実験は、0.1 rad / 秒という低い適用周波数で行われる。この試験は、低周波数でのトルクの感度を決定するために使用される。第 2 の SS 実験は、100 rad / 秒という高い適用周波数で行われる。これは、振動レオロジー測定が試験中にポリマーに構造変化を引き起こさないように、選択された適用ひずみがポリマーの線形粘弾性領域内に十分に収まるようにするためである。さらに、時間掃引 (TS) 実験を、選択されたひずみ (SS 実験によって決定される) で、0.1 rad / 秒という低い適用周波数で行って、試験中の試料の安定性を確認する。

【0194】

貯蔵 (または弾性) 係数、損失 (または粘性) 係数 (G'')、複素係数 (G^*)、複素粘度 (η^*) および $\tan \delta$ (損失係数と貯蔵係数との比 G''/G') の値は、所与の温度 (例えば、190) で、周波数 (ω) の関数として得られた。

【0195】

ASTM D882 MD および CD、1 % および 2 % 割線係数

フィルムの MD (機械方向) および CD (交差方向) 割線係数を ASTM D882 に従って決定した。報告された割線係数値は、5 回の測定の平均であった。

【0196】

穿刺強度

穿刺試験は、標準低速、単一試験速度でのプローブの貫通に対するフィルムの耐性を決定する。穿刺試験方法は ASTM D5748 に基づいている。フィルム生成後、そのフィルムを、ASTM 標準に従って 23 (+/- 2) および 50 % RH (+/- 5) で少なくとも 40 時間馴化させた。標準試験条件は、ASTM 標準に従って 23 (+/- 2) および 50 % RH (+/- 5) である。穿刺は引張試験機で測定した。正方

10

20

30

40

50

形の試験片を、シートから「6インチ×6インチ」のサイズに切断した。その試験片を、「直径4インチ」の円形試験片ホルダーに固定し、穿刺プローブを、固定されたフィルムの中心に、10インチ/分のクロスヘッド速度で押込んだ。内部試験方法は、1つの修正を加えてASTM D5748に準拠している。この方法は、ASTM D5748の方法とは、使用されたプローブが(D5748において規定されている直径0.75インチの洋ナシ型プローブではなく)、「0.25インチ」の支持具上の「直径0.5インチ」の磨製鋼球であったという点において異なった。

【0197】

試験治具への損傷を防止するために、「7.7インチ」の最大移動長が存在した。ゲージ長は存在せず、試験前、プローブは、試験片に、接触はしないが可能な限り近付けられた。試験片の中央において、単回の厚さ測定を行った。各試験片について、最大力、破断時の力、貫通距離、および破断までのエネルギーを決定した。合計5つの試験片を試験して、平均穿刺値を決定した。穿刺プローブは、各試験片後に「キムワイプ」を使用して洗浄した。

【実施例】

【0198】

以下の実施例は、本開示の特徴を説明するものであり、本開示の範囲を限定することを意図するものではない。以下の実験で、本明細書に記載の多層フィルムの実施形態の性能を分析した。

【0199】

実施例1A：ポリエチレン組成物1～5の調製

発明を実施するための形態のうちの1つ以上に従って説明されるポリエチレン組成物1～5は、以下に記載の方法によって、ならびに以下に記載の触媒および反応器を利用して調製された。

【0200】

反応環境に導入する前に、全ての原材料(モノマーおよびコモノマー)ならびにプロセス溶媒(狭い沸点範囲の高純度イソパラフィン溶媒、Isopar-E)をモレキュラーシーブで精製する。水素は、高純度グレードとして加圧されて供給され、それ以上精製されない。反応器モノマー供給流は、機械的圧縮機を介して反応圧力以上に加圧される。溶媒およびコモノマーの供給は、ポンプを介して反応圧力以上に加圧される。個々の触媒成分は、精製された溶媒で、手動でバッチ希釈され、反応圧力以上に加圧される。全ての反応供給流は、質量流量計を用いて測定し、コンピュータにより自動化された弁制御システムによって独立して制御される。

【0201】

図3で示したように、2つの反応器システムを直列構成で使用する。各連続溶液重合反応器は、熱を除去する連続攪拌タンク反応器(CSTR)を再現した、液体が充填された、非断熱の、等温循環ループ反応器からなる。全ての新鮮な溶媒、モノマー、コモノマー、水素、および触媒成分供給物の独立した制御が可能である。各反応器(溶媒、モノマー、コモノマー、および水素)への全新鮮供給流は、供給流を熱交換器に通過させることによって単一溶液相を維持するように温度制御する。各重合反応器への全新鮮供給物は、各注入場所の間でほぼ等しい反応器体積で、2つの場所で反応器に注入する。新鮮供給物は、各注入器が、全新鮮供給物質量流量の半分を受容して制御される。触媒成分は、注入針を通して重合反応器に注入される。主要な触媒成分供給物は、特定の目標で各反応器のモノマー変換を維持するためにコンピュータ制御する。共触媒成分は、主触媒成分に対する、計算された特定のモル比に基づいて供給される。各反応器供給物の注入場所の直後に、供給流が、静的混合要素を有する循環重合反応器の内容物と混合される。各反応器の内容物を反応熱の大部分を除去する役割を果たす熱交換器に通し、冷却剤側の温度が、特定温度での等温反応環境を維持する役割を果たして、連続的に循環させる。各反応器ループの周りの循環は、ポンプによって提供される。

【0202】

10

20

30

40

50

二重直列反応器構成では、第 1 の重合反応器からの流出物（溶媒、モノマー、モノマー、水素、触媒成分、ポリマーを含有する）は、第 1 の反応器ループを出て、第 2 の反応器ループに添加される。

【 0 2 0 3 】

第 2 の反応器流出物は、好適な試薬（水）の添加およびそれとの反応により流出液が非活性化される帯域に入る。この同じ反応器出口部位において、ポリマー安定化のために他の添加剤が添加される（オクタデシル 3 , 5 - ジ - T e r t - ブチル - 4 - ヒドロキシヒドロシンナメート、テトラキス（メチレン（ 3 , 5 - ジ - T e r t - ブチル - 4 - ヒドロキシヒドロシンナメート））メタン、およびトリス（ 2 , 4 - ジ - T e r t - ブチル - フェニル）ホスファイト）などの押出しおよびフィルム製造時の安定化に適した典型的な酸化防止剤）。

10

【 0 2 0 4 】

触媒の非活性化および添加剤の添加に続いて、反応器流出物は、ポリマーが非ポリマー流から除去される脱揮発系に入る。単離されたポリマー溶融物を、ペレット化して収集する。非ポリマー流は、系から除去されるエチレンの大部分を分離する様々な機器を通過する。溶媒および未反応モノマーの大部分は、精製系を通過した後、反応器に再循環される。少量の溶媒およびモノマーを、プロセスからパージする。

【 0 2 0 5 】

実施例を生成するために使用された、表 1 の値に対応する反応器流供給データフローは、図 3 で図式的に説明されている。データは、溶媒再循環系の複雑さが考慮され、かつ反応系が貫流フローダイアグラムとしてより簡単に扱えるように提示される。表 1 B は、表 1 A で参照されている触媒を示す。

20

30

40

50

【表 1 - 1】

表 1 A

ポリエチレン組成物		ポリエチレン組成物1	ポリエチレン組成物2	ポリエチレン組成物3	ポリエチレン組成物4	ポリエチレン組成物5
反応器構成	種類	二重直列	二重直列	二重直列	二重直列	二重直列
モノマーの種類	種類	1-オクテン	1-オクテン	1-オクテン	1-オクテン	1-オクテン
第1の反応器の供給溶媒/エチレン質量流量比	g/g	5.2	5.3	6.6	5.2	5.3
第1の反応器の供給モノマー/エチレン質量流量比	g/g	0.31	0.31	0.32	0.31	0.30
第1の反応器の供給水素/エチレン質量流量比	g/g	7.9E-05	6.3E-05	6.2E-05	8.9E-05	5.4E-05
第1の反応器の温度	℃	175	175	170	175	175
第1の反応器の圧力	barg	50	50	50	50	50
第1の反応器のエチレン変換	%	86.7	91.0	91.0	86.7	90.9
第1の反応器の触媒の種類	種類	触媒成分1	触媒成分1	触媒成分1	触媒成分1	触媒成分1
第1の反応器の共触媒1の種類	種類	共触媒1	共触媒1	共触媒1	共触媒1	共触媒1
第1の反応器の共触媒2の種類	種類	共触媒2	共触媒2	共触媒2	共触媒2	共触媒2
第1の反応器の触媒金属	種類	Zr	Zr	Zr	Zr	Zr
第1の反応器の共触媒1対触媒のモル比 (B対Zr比)	比	2.4	1.1	1.2	1.5	1.5
第1の反応器の共触媒2対触媒のモル比 (Al対Zr比)	比	23.7	55.0	45.0	15.8	11.5
第1の反応器の滞留時間	分	7.8	8.5	9.0	8.0	8.5
第2の反応器の供給溶媒/エチレン質量流量比	g/g	2.4	2.1	2.5	2.5	2.1
第2の反応器の供給モノマー/エチレン質量流量比	g/g	0.148	0.068	0.063	0.086	0.061
第2の反応器の供給水素/エチレン質量流量比	g/g	3.3E-04	1.1E-03	3.1E-04	3.1E-04	1.1E-03
第2の反応器の温度	℃	200	200	200	200	200
第2の反応器の圧力	barg	51	50	50	50	50

10

20

30

40

50

【表 1 - 2】

第2の反応器のエチレン変換	%	85.1	74.2	88.0	85.0	84.2
第2の反応器の触媒の種類	種類	触媒成分2	触媒成分2	触媒成分2	触媒成分2	触媒成分2
第2の反応器の共触媒1の種類	種類	共触媒1	共触媒1	共触媒1	共触媒1	共触媒1
第2の反応器の共触媒2の種類	種類	共触媒2	共触媒2	共触媒2	共触媒2	共触媒2
第2の反応器の触媒金属	種類	Zr	Zr	Zr	Zr	Zr
第2の反応器の共触媒1対触媒のモル比 (B対金属比)	mol/mol	1.1	10.0	6.7	13.3	17.1
第2の反応器の共触媒2対触媒のモル比 (A1対金属比)	mol/mol	1443.4	>100.0	>100.0	>100.0	>100.0
第2の反応器の滞留時間	分	5.6	5.7	5.4	5.6	5.7
第1の反応器への総エチレン供給のパーセンテージ	重量%	56.9	52.4	41.5	56.9	52.5

10

20

【表 2】

表 1 B

触媒成分1	ジルコニウム、ジメチル[[2,2'''-[1,3-ビス(1-メチルエチル)ゲルミレン]ビス(メチレンオキシ-kO)]ビス[3'',5,5''-トリス(1,1-ジメチルエチル)-5'-オクチル[1,1':3',1''-テルフェニル]-2'-オラト-kO]](2-)]
触媒成分2	ジルコニウム、ジメチル[[2,2'''-[1,3-プロパンジイルビス(オキシ-kO)]ビス[3-[2,7-ビス(1,1-ジメチルエチル)-9H-カルバゾール-9-イル]]-5'-(ジメチルオクチルシリル)-3'-メチル-5-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)[1,1]-ビフェニル]-2-オラト-kO]](2-)]
触媒成分3	ハフニウム、[[2',2'''-[1,2-シクロヘキサンジイルビス(メチレンオキシ-カッパ.O)]ビス[3-(9H-カルバゾール-9-イル)-5-メチル[1,1'-ビフェニル]-2-オラト-カッパ.O]](2-)]ジメチル-
触媒成分4	触媒成分4は、チーグラ-ナッタ触媒を構成した)。不均一チーグラ-ナッタ触媒のプレミックスを、ある体積のISOPAR Eに、ISOPAR E中の無水塩化マグネシウムのスラリー、ヘプタン中のEtAlCl ₂ の溶液、およびヘプタン中のTi(O-iPr) ₄ の溶液を順次添加することによって、実質的に米国特許第4,612,300号に従って調製し、0.20Mのマグネシウム濃度を含有する組成物および40/12.5/3のMg/Al/Ti比を得た。この組成物のアリコートにISOPAR-Eでさらに希釈して、スラリー中500ppmのTiという最終濃度を得た。重合反応器に供給されている間、および重合反応器に入る前に、触媒プレミックスは、表XXに明記されたAl対Tiのモル比でEt ₃ Alの希薄溶液と接触させて活性触媒を得た。
共触媒1	ビス(水素化獣脂アルキル)メチルアンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート(1-)
共触媒2	修飾メチルアルミノキサン
共触媒3	トリエチルアルミニウム

30

40

実施例 1 B : ポリエチレン組成物 6 の調製

発明を実施するための形態のうちの 1 つ以上に従って説明されるポリエチレン組成物 6 および 7 は、以下に記載の方法によって、ならびに以下に記載の触媒および反応器を利用して調製された。

【 0 2 0 7 】

反応環境に導入する前に、全ての原材料（モノマーおよびコモノマー）ならびにプロセス溶媒（狭い沸点範囲の高純度イソパラフィン溶媒、I s o p a r - E）をモレキュラーシーブで精製する。水素は、高純度グレードとして加圧されて供給され、それ以上精製されない。反応器モノマー供給流は、機械的圧縮機を介して反応圧力以上に加圧される。溶媒およびコモノマーの供給は、ポンプを介して反応圧力以上に加圧される。個々の触媒成分は、精製された溶媒で、手動でバッチ希釈され、反応圧力以上に加圧される。全ての反応供給流は、質量流量計を用いて測定し、コンピュータにより自動化された弁制御系によって独立して制御される。

10

【 0 2 0 8 】

2 つの反応器システムを直列構成で使用する。各連続溶液重合反応器は、熱を除去する連続撹拌タンク反応器（C S T R）を再現した、液体が充填された、非断熱の、等温循環ループ反応器からなる。全ての新鮮な溶媒、モノマー、コモノマー、水素、および触媒成分供給物の独立した制御が可能である。各反応器（溶媒、モノマー、コモノマー、および水素）への全新鮮供給流は、供給流を熱交換器に通過させることによって単一溶液相を維持するように温度制御する。各重合反応器への全新鮮供給物は、各注入場所の間でほぼ等しい反応器体積で、2 つの場所で反応器に注入する。新鮮供給物は、各注入器が、全新鮮供給物質量流量の半分を受容して制御される。触媒成分を、特別に設計された注入ストリンガーを通して重合反応器に注入する。主要な触媒成分供給物は、特定の目標で各反応器のモノマー変換を維持するためにコンピュータ制御する。共触媒成分は、主触媒成分に対する、計算された特定のモル比に基づいて供給される。各反応器供給物の注入場所の直後に、供給流が、静的混合要素を有する循環重合反応器の内容物と混合される。各反応器の内容物を反応熱の大部分を除去する役割を果たす熱交換器に通し、冷却剤側の温度が、特定温度での等温反応環境を維持する役割を果たして、連続的に循環させる。各反応器ループの周りの循環は、ポンプによって提供される。

20

【 0 2 0 9 】

第 1 および第 2 の重合反応器からの流出物流は、いかなる追加の処理の前に組み合わせられる。この最終複合反応器流出物は、好適な試薬（水）の添加およびそれとの反応により流出物が非活性化される帯域に入る。この同じ反応器出口部位において、ポリマー安定化のために他の添加剤が添加される（オクタデシル 3 , 5 - ジ - T e r t - ブチル - 4 - ヒドロキシヒドロシナメート、テトラキス（メチレン（3 , 5 - ジ - T e r t - ブチル - 4 - ヒドロキシヒドロシナメート））メタン、およびトリス（2 , 4 - ジ - T e r t - ブチル - フェニル）ホスファイト）などの押出しおよびインフレーションフィルム製造時の安定化に適した典型的な酸化防止剤）。

30

【 0 2 1 0 】

触媒の非活性化および添加剤の添加に続いて、反応器流出物は、ポリマーが非ポリマー流から除去される脱揮発系に入る。単離されたポリマー溶融物を、ペレット化して収集する。非ポリマー流は、系から除去されるエチレンの大部分を分離する様々な機器を通過する。溶媒および未反応コモノマーの大部分は、精製系を通過した後、反応器に再循環される。少量の溶媒およびコモノマーを、プロセスからパージする。

40

【 0 2 1 1 】

実施例を生成するために使用された、表 2 A の値に対応する反応器流供給データフローは、図 4 で図式的に説明されている。データは、溶媒再循環系の複雑さが考慮され、かつ反応系が貫流フローダイアグラムとしてより簡単に扱えるように提示される。表 1 B は、実施例 1 A の表 2 A で参照されている触媒を示す。

50

【表 3】

表 2 A

ポリエチレン組成物		ポリエチレン組成物6
反応器構成	種類	二重並列
モノマーの種類	種類	1-オクテン
第1の反応器の供給溶媒/エチレン質量流量比	g/g	10.4
第1の反応器の供給モノマー/エチレン質量流量比	g/g	0.33
第1の反応器の供給水素/エチレン質量流量比	g/g	6.6E-05
第1の反応器の温度	℃	160
第1の反応器の圧力	barg	50
第1の反応器のエチレン変換	%	90.6
第1の反応器の触媒の種類	種類	触媒成分1
第1の反応器の共触媒1の種類	種類	共触媒1
第1の反応器の共触媒2の種類	種類	共触媒2
第1の反応器の触媒金属	種類	Zr
第1の反応器の共触媒1対触媒のモル比(B対金属比)	比	2.0
第1の反応器の共触媒2対触媒のモル比(AI対金属比)	比	46.7
第1の反応器の滞留時間	分	7.7
第2の反応器の供給溶媒/エチレン質量流量比	g/g	2.5
第2の反応器の供給モノマー/エチレン質量流量比	g/g	0.048
第2の反応器の供給水素/エチレン質量流量比	g/g	4.0E-04
第2の反応器の温度	℃	195
第2の反応器の圧力	barg	50
第2の反応器のエチレン変換	%	93.7
第2の反応器の触媒の種類	種類	触媒成分2
第2の反応器の共触媒1の種類	種類	共触媒1
第2の反応器の共触媒2の種類	種類	共触媒2
第2の反応器の触媒金属	種類	Zr
第2の反応器の共触媒1対触媒のモル比(B対金属比)	mol/mol	12.0
第2の反応器の共触媒2対触媒のモル比(AI対金属比)	mol/mol	>100.0
第2の反応器の滞留時間	分	22.9
第1の反応器への総エチレン供給のパーセンテージ	重量%	47.7

10

20

30

【0212】

実施例 2 : 比較組成物 A ~ J

比較組成物 A ~ C は、本明細書において以下に記載される方法によって調製された。比較組成物 D ~ F は、一般に、PCT 公開第 2015/200743 号で発明第 1 組成物を調製するために提供された触媒系およびプロセスを使用して調製される二峰性ポリエチレン組成物である。比較組成物 G ~ J は、市販のポリエチレン組成物である。表 3 は、比較組成物 G ~ J の市販のポリエチレン組成物を示している。

40

【表 4】

表 3

サンプル比較ポリエチレン組成物	商号(製造会社)
G	ELITE 5400G(Dow Chemical Co.)
H	ELITE 5111G(Dow Chemical Co.)
I	EXCEED 1012(ExxonMobil)
J	EXCEED 1018(ExxonMobil)

10

【0213】

比較組成物 A ~ C の調製は、以下のように説明される。反応環境に導入する前に、全ての原材料（モノマーおよびコモノマー）ならびにプロセス溶媒（狭い沸点範囲の高純度イソパラフィン溶媒、I s o p a r - E）をモレキュラーシーブで精製する。水素は、高純度グレードとして加圧されて供給され、それ以上精製されない。反応器モノマー供給流は、機械的圧縮機を介して反応圧力以上に加圧される。溶媒およびコモノマーの供給は、ポンプを介して反応圧力以上に加圧される。個々の触媒成分は、精製された溶媒で、手でバッチ希釈され、反応圧力以上に加圧される。全ての反応供給流は、質量流量計を用いて測定し、コンピュータにより自動化された弁制御系によって独立して制御される。

20

【0214】

2つの反応器系を直列構成で使用する。各連続溶液重合反応器は、熱を除去する連続撹拌タンク反応器（C S T R）を再現した、液体が充填された、非断熱の、等温循環ループ反応器からなる。全ての新鮮な溶媒、モノマー、コモノマー、水素、および触媒成分供給物の独立した制御が可能である。各反応器（溶媒、モノマー、コモノマー、および水素）への全新鮮供給流は、供給流を熱交換器に通過させることによって単一溶液相を維持するように温度制御する。各重合反応器への全新鮮供給物は、各注入場所の間でほぼ等しい反応器体積で、2つの場所で反応器に注入する。新鮮供給物は、各注入器が、全新鮮供給物質量流量の半分を受容して制御される。触媒成分は、注入針を通して重合反応器に注入される。主要な触媒成分供給物は、特定の目標で各反応器のモノマー変換を維持するためにコンピュータ制御する。共触媒成分は、主触媒成分に対する、計算された特定のモル比に基づいて供給される。各反応器供給物の注入場所の直後に、供給流が、静的混合要素を有する循環重合反応器の内容物と混合される。各反応器の内容物を反応熱の大部分を除去する役割を果たす熱交換器に通し、冷却剤側の温度が、特定温度での等温反応環境を維持する役割を果たして、連続的に循環させる。各反応器ループの周りの循環は、ポンプによって提供される。

30

【0215】

二重直列反応器構成では、第1の重合反応器からの流出物（溶媒、モノマー、コモノマー、水素、触媒成分、ポリマーを含有する）は、第1の反応器ループを出て、第2の反応器ループに添加される。

【0216】

第2の反応器流出物は、好適な試薬（水）の添加およびそれとの反応により流出物が非活性化される帯域に入る。この同じ反応器出口部位において、ポリマー安定化のために他の添加剤が添加される（オクタデシル 3, 5 - ジ - T e r t - ブチル - 4 - ヒドロキシヒドロシナメート、テトラキス（メチレン（3, 5 - ジ - T e r t - ブチル - 4 - ヒドロキシヒドロシナメート））メタン、およびトリス（2, 4 - ジ - T e r t - ブチル - フェニル）ホスファイト）などの押出しおよびフィルム製造時の安定化に適した典型的な酸化防止剤）。

40

【0217】

触媒の非活性化および添加剤の添加に続いて、反応器流出物は、ポリマーが非ポリマー流から除去される脱揮発系に入る。単離されたポリマー熔融物を、ペレット化して収集

50

する。非ポリマー流は、系から除去されるエチレンの大部分を分離する様々な機器を通過する。溶媒および未反応モノマーの大部分は、精製系を通過した後、反応器に再循環される。少量の溶媒およびモノマーを、プロセスからパージする。

【 0 2 1 8 】

実施例を生成するために使用された、表 4 A の値に対応する反応器流供給データフローは、図 3 で図式的に説明されている。データは、溶媒再循環系の複雑さが考慮され、かつ反応系が貫流フローダイアグラムとしてより簡単に扱えるように提示される。表 1 B は、表 4 A で示されている触媒および共触媒を示す。

【 表 5 】

表 4 A

ポリエチレン組成物		比較組成物A	比較組成物B	比較組成物C
反応器構成	種類	二重直列	二重直列	二重直列
モノマーの種類	種類	1-オクテン	1-オクテン	1-オクテン
第1の反応器の供給溶媒/エチレン質量流量比	g/g	5.5	5.1	5.3
第1の反応器の供給モノマー/エチレン質量流量比	g/g	0.22	0.39	0.36
第1の反応器の供給水素/エチレン質量流量比	g/g	1.8E-04	1.0E-04	9.2E-05
第1の反応器の温度	℃	160	160	160
第1の反応器の圧力	barg	50	50	50
第1の反応器のエチレン変換	%	90.9	88.4	90.8
第1の反応器の触媒の種類	種類	触媒成分3	触媒成分1	触媒成分1
第1の反応器の共触媒1の種類	種類	共触媒1	共触媒1	共触媒1
第1の反応器の共触媒2の種類	種類	共触媒2	共触媒2	共触媒2
第1の反応器の触媒金属	種類	Hf	Zr	Zr
第1の反応器の共触媒1対触媒のモル比(B対金属比)	比	12.1	1.2	1.2
第1の反応器の共触媒2対触媒のモル比(AI対金属比)	比	50.1	15.0	9.6
第1の反応器の滞留時間	分	17.4	7.6	8.0
第2の反応器の供給溶媒/エチレン質量流量比	g/g	2.2	2.5	2.5
第2の反応器の供給モノマー/エチレン質量流量比	g/g	0.030	0.105	0.084
第2の反応器の供給水素/エチレン質量流量比	g/g	1.4E-04	2.5E-04	2.5E-04
第2の反応器の温度	℃	195	190	190
第2の反応器の圧力	barg	52	51	51
第2の反応器のエチレン変換	%	89.1	82.9	83.7
第2の反応器の触媒の種類	種類	触媒成分4	触媒成分2	触媒成分2
第2の反応器の共触媒1の種類	種類	なし	共触媒1	共触媒1
第2の反応器の共触媒2の種類	種類	共触媒3	共触媒2	共触媒2
第2の反応器の触媒金属	種類	Ti	Zr	Zr
第2の反応器の共触媒1対触媒のモル比(B対金属比)	mol/mol	該当なし	1.2	1.2
第2の反応器の共触媒2対触媒のモル比(AI対金属比)	mol/mol	4.0	3950	3520
第2の反応器の滞留時間	分	7.7	5.8	5.8
第1の反応器への総エチレン供給のパーセンテージ	重量%	27.9	60.7	58.1

【 0 2 1 9 】

実施例 3：ポリエチレン試料の分析

実施例 1 A および 1 B のポリエチレン組成物 1 ~ 6、実施例 2 の比較ポリエチレン組成物 A ~ C、ならびに実施例 2 の市販の比較ポリエチレン試料 D ~ J を i C C D によって分析した。ポリエチレン組成物 5 の i C C D データを図 2 に示す。全ての試料の i C C D 試験から生成された追加データを表 5 A および 5 B に示す。具体的には、表 5 A および 5 B には、それぞれの第 1 および第 2 ポリエチレン画分の面積 (4 5 ~ 8 7 および 9 5 ~ 1 2 0) を含む i C C D データの分析が含まれる。全体密度、ダート強度 (方法 A)、メルトインデックス、第 2 の P E 画分の重量平均分子量など、各実施例組成物の追加データも提供されている。これらの特性は、各ポリエチレン試料から完全になる単層インフレーションフィルムに基づく。

10

【 0 2 2 0 】

ダート試験および成形フィルムに基づく他の試験を実施するために、ポリエチレン試料を用いて 2 ミルのインフレーションフィルムを成形した。具体的には、単層インフレーションフィルムは、I D 3 . 5 インチの半溝付きバレル、3 0 / 1 の L / D 比、バリアスクリー、および A l p i n e エアリングを備えた E g a n D a v i s S t a n d a r d 押出機を介して生成される。押出ラインは、内部気泡冷却を備えた 8 インチのダイを有する。押出ラインは、フィルム厚ゲージスキャナーも有する。フィルムの製造条件は、フィルム厚は 2 ミル (0 . 0 0 1 i n または 0 . 0 2 5 4 m m) に維持、ブローアップ比 (B U R) は 2 . 5、ダイギャップは 7 0 ミル、フロストライン高さ (F L H) は 3 7 インチであった。出力速度は 2 6 0 l b s / 時で一定であった。

20

30

40

50

【表 6】

表 5 A

PE試料	全体密度	全体MI	第1のPE画分面積 (45~87℃)	第2のPE画分面積 (95~120℃)	第1のPE画分面積 対第2のPE画分面積の比
単位	(g/cm ³)	g/10分	%	%	
1	0.925	0.85	55.97%	29.09%	1.92
3	0.928	0.85	45.24%	43.81%	1.03
5	0.928	0.85	57.96%	29.23%	1.98
6	0.93	0.50	47.08%	44.07%	1.07
A	0.935	0.85	31.80%	53.70%	0.59
B	0.918	0.85	65.50%	24.30%	2.70
C	0.918	0.85	67.80%	24.97%	2.72
D	0.912	0.85	76.41%	7.49%	10.20
E	0.918	0.85	60.58%	17.33%	3.50
F	0.925	0.85	55.35%	21.44%	2.58
G	0.916	1.00	73.66%	9.55%	7.71
H	0.925	0.85	52.82%	21.84%	2.42
I	0.912	1.00	91.22%	1.51%	60.41
J	0.918	1.00	73.38%	5.44%	13.49

10

20

30

40

50

【表 7】

表 5 B

PE試料	第2のPE画分のMw	ポリエチレン組成物全体MWD	ダートA	MD引裂	FWHM	第1のPE画分のメルトインデックス
単位	(g/mol)		g	gf	℃	g/10分
1	60444	3.5	1200	252	4	0.15
3	61805	3.5	1000	168	2.8	0.1
5	45684	4.6	1800	226	3.2	0.15
6	54882	4	2200	144	2.8	0.05
A	119731	3.9	300	103	4.2	0.1
B	65836	2.8	2200	303	3	0.28
C	72441	2.8	1800	324	2.8	0.3
D	96844	3.8	2000	-	-	0.2
E	107698	3.8	1700	292	-	0.2
F	95477	3.5	700	214	10.6	0.15
G	126779	3.9	1200	-	-	-
H	114384	3.7	400	-	-	-
I	73300	2.4	1800	-	-	-
J	91878	2.5	1200	-	-	-

【0221】

結果は、いずれの比較例組成物も、少なくとも 0.924 g/cm^3 の全体密度で同等のダート強度を示さないことを示す。例えば、いくつかの比較例は、高いダート強度を有するが、これらの試料は、はるかに低い密度を有する。高密度比較試料（例えば、 $0.924 \text{ g/cm}^3 \sim 0.936 \text{ g/cm}^3$ ）は、はるかに低いダート強度（例えば、1000グラム未満）を示す。

【0222】

さらに、実施例1のいくつかの組成物は、3.5、4.6、および5.5など、10未満のDowレオロジー指数を有していた。

【0223】

実施例4：比較フィルム4A～4Hの調製。

実施例4では、8つの比較多層フィルムが生成された。比較フィルム4A～4Hの生成に使用した材料には、DOWLEX（商標）2038.68（The Dow Chemical Companyから市販で入手可能）、DMDA 6200（The Dow Chemical Companyから市販で入手可能）、DMDH 6400（The Dow Chemical Companyから市販で入手可能）、AGILITY（商標）1200（The Dow Chemical Companyから市販で入手可能）、ELITE（商標）5960（The Dow Chemical Companyから市販で入手可能）、上記実施例1Aのポリエチレン組成物2、アンチブロックマスターバッチ（Ampacetから市販で入手可能、「MB AB」）、ポリマー加工助剤マスターバッチ（Ingéniaから市販で入手可能、「MB PPA」）、二酸化チタンマスターバッチ（Ampacetから市販で入手可能、「MB TiO₂」）、ならびに2つの二峰性ポリエチレン組成物（メルトインデックス：2.16 kg および 190 で 0.85 g/10分 、密度： 0.918 g/cm^3 、「二峰性PE1」）および（

メルトインデックス：2.16 kg および 190 で 0.85 g / 10 分、密度：0.926 g / cm³、「二峰性 PE 2」)) が含まれた。二峰性 PE 1 および二峰性 PE 2 は、一般に、PCT 公開第 2015 / 200743 号で発明第 1 組成物を調製するために提供された触媒系およびプロセスを使用して調製されるポリエチレン組成物である。

【0224】

この実施例のための比較多層フィルムの様々な層の組成は、表 6 ~ 8 に詳述されている。表 6 ~ 8 で提供された組成物については、各層のために提供される重量パーセントは、多層フィルムの総重量に基づいており（すなわち、表 8 では、層 3 は、比較フィルム 4 F の総重量に基づいて 10 重量%である）、各材料成分のために提供される重量パーセントは、層の総重量に基づいている（すなわち、表 8 では、二峰性 PE 1 は、比較フィルム 4 F の層 3 の総重量に基づいて 94 重量%である）。

10

【表 8】

表 6. 110 μm の全体厚さを有する比較 3 層フィルム 4 A および 4 B の組成。

	比較フィルム 4A	比較フィルム 4B
全体厚さ	110μm	110μm
全体密度	0.925g/cm ³	0.932g/cm ³
外層 1 (33 重量%)	97.5 重量%の二峰性 PE1 2.5 重量%の MB AB/PPA	87.5 重量%の二峰性 PE1 10 重量%の AGILITY(商標)1200 2.5 重量%の MB AB/PPA
コア層 (34 重量%)	63%の DOWLEX(商標)2038.68 30%の DMDA 6200 7%の MB TiO ₂	93 重量%の DMDH 6400 7 重量%の MB TiO ₂
外層 2 (33 重量%)	70%の二峰性 PE1 27.5%の AGILITY(商標)1200 2.5%の MB AB/PPA	87.5 重量%の二峰性 PE1 10 重量%の AGILITY(商標)1200 2.5 重量%の MB AB/PPA

20

30

【表 9】

表 7. 102 μm の全体厚さを有する比較 3 層フィルム 4 C、4 D、および 4 E の組成
(ダウンゲージ済み)。

	比較フィルム 4C	比較フィルム 4D	比較フィルム 4E
全体厚さ	102μm	102μm	102μm
全体密度	0.932	0.932	0.934
外層 1 (33 重量%)	87.5 重量%の二峰性 PE1 10 重量%の AGILITY(商標)1200 2.5 重量%の MB AB/PPA	97.5 重量%の二峰性 PE1 2.5 重量%の MB AB/PPA	37.5 重量%の二峰性 PE1 60 重量%の PE 比較例 2 2.5 重量%の MB AB/PPA
コア層 (34 重量%)	93 重量%の DMDH 6400 7 重量%の MB TiO ₂	93 重量%の DMDH 6400 7 重量%の MB TiO ₂	93 重量%の DMDH 6400 7 重量%の MB TiO ₂
外層 2 (33 重量%)	87.5 重量%の二峰性 PE1 10 重量%の AGILITY(商標)1200 2.5 重量%の MB AB/PPA	97.5 重量%の二峰性 PE1 2.5 重量%の MB AB/PPA	87.5 重量%の二峰性 PE1 10 重量%の AGILITY(商標)1200 2.5 重量%の MB AB/PPA

40

50

【表 10】

表 8. 110 μm の全体厚さを有する比較 5 層フィルム 4 F、4 G、および 4 H の組成。

	比較フィルム 4F	比較フィルム 4G	比較フィルム 4H
全体厚さ	110 μm	110 μm	102 μm
全体密度	0.931g/cm ³	0.931g/cm ³	0.931
層 1 (30 重量%)	87.5 重量%の二峰性 PE1 10 重量%の AGILITY(商標)1200 2.5 重量%の MB AB/PPA	87.5 重量%の二峰性 PE1 10 重量%の AGILITY(商標)1200 2.5 重量%の MB AB/PPA	87.5 重量%の二峰性 PE1 10 重量%の AGILITY(商標)1200 2.5 重量%の MB AB/PPA
層 2 (15 重量%)	94 重量%の DMDH 6400 6 重量%の MB TiO ₂	94 重量%の ELITE(商標)5960 6 重量%の MB TiO ₂	94 重量%の DMDH 6400 6 重量%の MB TiO ₂
層 3 (10 重量%)	94 重量%の二峰性 PE2 6 重量%の MB TiO ₂	94 重量%の二峰性 PE2 6 重量%の MB TiO ₂	94 重量%の二峰性 PE2 6 重量%の MB TiO ₂
層 4 (15 重量%)	94 重量%の DMDH 6400 6 重量%の MB TiO ₂	94 重量%の ELITE(商標)5960 6 重量%の MB TiO ₂	94 重量%の DMDH 6400 6 重量%の MB TiO ₂
層 5 (30 重量%)	87.5 重量%の二峰性 PE1 10 重量%の AGILITY(商標)1200 2.5 重量%の MB AB/PPA	87.5 重量%の二峰性 PE1 10 重量%の AGILITY(商標)1200 2.5 重量%の MB AB/PPA	87.5 重量%の二峰性 PE1 10 重量%の AGILITY(商標)1200 2.5 重量%の MB AB/PPA

10

【0225】

表 6 および 7 からわかるように、いくつかの比較フィルムは 3 つの層（比較フィルム 4 A、4 B、4 C、4 D、および 4 E）を有し、いくつかの比較フィルムは 5 つの層（比較フィルム 4 F、4 G、および 4 H）を有する。

20

【0226】

比較フィルム 4 A および 4 B は、Alpine 7 層インフレーションフィルムラインで生成された。押出ダイの直径は 200 ミリメートル（mm）で、ダイギャップは 78.7 ミルであった。ブローアップ比（BUR）は 1.75 で、レイフラット幅は 21.85 インチであった。ニップ速度は 60.4 ~ 65 ft / 分であった。総フィルム厚は 4.3 ミル（1 ミル = 1/1000 インチ）であった。ラインには、7 台の押出機があった。7 層多層フィルム（比較フィルム 4 A および 4 B）については、押出機 1 および 2 を外層 1 に使用し、押出機 3、4 および 5 をコア層に使用し、押出機 6 および 7 を外層 2 に使用した。押出機の温度プロファイルは 380 ° F で始まり、450 ° F で終了した。ブレンドが特定の層で使用される場合、成分は乾式ブレンドされ、フィーダーに供給された。

30

【0227】

比較フィルム 4 C、4 D、および 4 E は、Alpine 7 層インフレーションフィルムラインで生成された。押出ダイの直径は 200 ミリメートル（mm）で、ダイギャップは 78.7 ミルであった。ブローアップ比（BUR）は 1.75 で、レイフラット幅は 21.85 インチであった。ニップ速度は 60.4 ~ 65 ft / 分であった。総フィルム厚は 4.0 ミル（1 ミル = 1/1000 インチ）であった。ラインには、7 台の押出機があった。7 層多層フィルム（比較フィルム 4 C、4 D および 4 E）については、押出機 1 および 2 を外層 1 に使用し、押出機 3、4 および 5 をコア層に使用し、押出機 6 および 7 を外層 2 に使用した。押出機の温度プロファイルは 380 ° F で始まり、450 ° F で終了した。ブレンドが特定の層で使用される場合、成分は乾式ブレンドされ、フィーダーに供給された。

40

【0228】

比較フィルム 4 F、4 G、および 4 H は、Alpine 7 層インフレーションフィルムラインで製造された。押出ダイの直径は 200 ミリメートル（mm）で、ダイギャップは 78.7 ミルであった。ブローアップ比（BUR）は 1.75 で、レイフラット幅は 21.85 インチであった。ニップ速度は 60.4 ~ 65 ft / 分であった。総フィルム厚は、フィルム 4 F およびフィルム 4 G については 4.3 ミルであり、フィルム 4 H については 4.0 ミルであった（1 ミル = 1/1000 インチ）。ラインには、7 台の押出機があ

50

った。7層多層フィルム（比較フィルム4F、4Gおよび4H）については、押出機1を層1に使用し、押出機2および3を層2に使用し、押出機4を層3に使用し、押出機5および6を層4に使用し、押出機7を層5に使用した。押出機の温度プロファイルは380°Fで始まり、450°Fで終了した。ブレンドが特定の層で使用される場合、成分は乾式ブレンドされ、フィーダーに供給された。

【0229】

実施例5：フィルム5A～5Eの調製

実施例5では、本明細書で開示された実施形態に従って、5つの多層フィルムが生成される。フィルム5A～5Eの生成に使用した材料には、二峰性PE1、DOWLEX（商標）2038.68（The Dow Chemical Companyから市販で入手可能）、DMDA 6200（The Dow Chemical Companyから市販で入手可能）、DMDH 6400（The Dow Chemical Companyから市販で入手可能）、AGILITY（商標）1200（The Dow Chemical Companyから市販で入手可能）、ELITE（商標）5960（The Dow Chemical Companyから市販で入手可能）、上記実施例1Aのポリエチレン組成物2、アンチブロックマスターバッチ（Ampacetから市販で入手可能、「MB AB」）、ポリマー加工助剤マスターバッチ（Ingeniaから市販で入手可能、「MB PPA」）および二酸化チタンマスターバッチ（Ampacetから市販で入手可能、「MB TiO₂」）が含まれた。この実施例のための比較多層フィルムの様々な層の組成は、表9～11に詳述されている。表9～11で提供された組成物については、各層のために提供される重量パーセントは、多層フィルムの総重量に基づいており（すなわち、表9では、層3は、フィルム5Aの総重量に基づいて30重量%である）、各材料成分のために提供される重量パーセントは、層の総重量に基づいている（すなわち、表9では、ポリエチレン組成物2は、フィルム5Aの層3の総重量に基づいて94重量%である）。

10

20

30

40

50

【表 1 1】

表 9. 102 μm の全体厚さを有する 5 層フィルム 5 A の組成。

	フィルム 5A
全体厚さ	102 μm
全体密度	0.933
層 1 (20 重量%)	97.5 重量%の二峰性 PE1 2.5 重量%の MB AB/PPA
層 2 (15 重量%)	94 重量%%の DMDH 6400 6 重量%%の MB TiO ₂
層 3 (30 重量%)	94 重量%%の PE 比較例 2 6 重量%%の MB TiO ₂
層 4 (15 重量%)	94 重量%の DMDH 6400 6 重量%の MB TiO ₂
層 5 (20 重量%)	92.5 重量%の二峰性 PE1 5 重量%の AGILITY(商標)1200 2.5 重量%の MB AB/PPA

10

20

30

40

50

【表 1 2】

表 1 0. 1 0 2 μ m の全体厚さを有する 5 層フィルム 5 B の組成。

	フィルム 5B
全体厚さ	102 μ m
全体密度	0.936
層 1 (30 重量%)	97.5 重量%の二峰性 PE2 2.5 重量%の MB AB/PPA
層 2 (15 重量%)	94 重量%の DMDH 6400 6 重量%MB TiO ₂
層 3 (10 重量%)	94 重量%PE 比較例 2 6 重量%MB TiO ₂
層 4 (15 重量%)	94 重量%の DMDH 6400 6 重量%の MB TiO ₂
層 5 (30 重量%)	92.5 重量%の二峰性 PE2 5 重量%の AGILITY(商標)1200 2.5 重量%の MB AB/PPA

10

20

【表 1 3】

表 1 1. 1 0 2 μ m の全体厚さを有する 5 層フィルム 5 C、5 D、および 5 E の組成。

	フィルム 5C	フィルム 5D	フィルム 5E
全体厚さ	102 μ m	102 μ m	102 μ m
全体密度	0.929	0.928	0.928
層 1 (25 重量%)	97.5 重量%の二峰性 PE1 2.5 重量%の MB AB/PPA	97.5 重量%の ELITE(商標)5400 2.5 重量%の MB AB/PPA	97.5 重量%の DOWLEX(商標)GM8070 2.5 重量%の MB AB/PPA
層 2 (10 重量%)	94 重量%の DMDH 6400 6 重量%の MB TiO ₂	94 重量%の DMDH 6400 6 重量%の MB TiO ₂	94 重量%の DMDH 6400 6 重量%の MB TiO ₂
層 3 (30 重量%)	94 重量%の PE 比較例 2 6 重量%の MB TiO ₂	94 重量%の PE 比較例 2 6 重量%の MB TiO ₂	94 重量%の PE 比較例 2 6 重量%の MB TiO ₂
層 4 (10 重量%)	94 重量%の DMDH 6400 6 重量%の MB TiO ₂	94 重量%の DMDH 6400 6 重量%の MB TiO ₂	94 重量%の DMDH 6400 6 重量%の MB TiO ₂
層 5 (25 重量%)	92.5 重量%の二峰性 PE1 5 重量%の AGILITY(商標)1200 2.5 重量%の MB AB/PPA	92.5 重量%の ELITE(商標)5400 5 重量%の AGILITY(商標)1200 2.5 重量%の MB AB/PPA	92.5 重量%の DOWLEX(商標)GM8070 5 重量%の AGILITY(商標)1200 2.5 重量%の MB AB/PPA

30

40

【0 2 3 0】

フィルム 5 A、5 B、5 C、5 D、および 5 E は、Alpine 7 層インフレーションフィルムラインで生成された。押出ダイの直径は 2 0 0 ミリメートル (mm) で、ダイギャップは 7 8 . 7 ミルであった。ブローアップ比 (BUR) は 1 . 7 5 で、レイフラット幅は 2 1 . 8 5 インチであった。ニップ速度は 6 0 . 4 ~ 6 5 f t / 分であった。総フィルム厚は 4 . 0 ミル (1 ミル = 1 / 1 0 0 0 インチ) であった。ラインには、7 台の押出機があった。7 層多層フィルム (フィルム 5 A、5 C、5 D および 5 E) については、押出機 1 を層 1 に使用し、押出機 2 を層 2 に使用し、押出機 3、4 および 5 を層 3 に使用し

50

、押出機 6 を層 4 に使用し、押出機 7 を層 5 に使用した。7 層多層フィルム（フィルム 5 B）については、押出機 1 を層 1 に使用し、押出機 2 および 3 を層 2 に使用し、押出機 4 を層 3 に使用し、押出機 5 および 6 を層 4 に使用し、押出機 7 を層 5 に使用した。押出機の温度プロファイルは 380 °F で始まり、450 °F で終了した。ブレンドが特定の層で使用される場合、成分は乾式ブレンドされ、フィーダーに供給された。

【0231】

実施例 6：比較フィルム 4 A～4 H およびフィルム 5 A～5 E の分析。

実施例 6 において、フィルム 5 A～5 E の特性は、本明細書で開示された試験方法に従って試験され、分析され、比較フィルム 4 A～4 H の特性と比較された。フィルム 5 A～5 E および比較フィルム 4 A～4 H の特性は、表 12 および 13 に詳述されている。

10

【表 14】

表 12. 比較フィルム 4 A～4 H およびフィルム 5 A～5 E のダート落下衝撃、穿刺エネルギー、引裂（CD）、引裂（MD）。

	厚さ、 密度	ダート落下 衝撃-種類 A	穿刺-破壊ま でのエネル ギー	引裂- Elmendorf-種 類 B-CD	引裂- Elmendorf-種 類 B-MD
単位		g	in*lbF	gf	gf
比較フィルム 4A	110μm 0.925g/cm ³	576	43	2667	715
比較フィルム 4B	110μm 0.932g/cm ³	540	45	2607	457
比較フィルム 4C	102μm 0.932g/cm ³	498	34	2510	416
比較フィルム 4D	102μm 0.932g/cm ³	624	45	2359	565
比較フィルム 4E	102μm 0.934g/cm ³	594	41	1786	375
比較フィルム 4F	110μm 0.931g/cm ³	618	56	2627	550
比較フィルム 4G	110μm 0.931g/cm ³	708	60	2374	661
比較フィルム 4H	102μm 0.931g/cm ³	540	43	2493	465
フィルム 5A	102μm 0.933g/cm ³	708	59	1687	417
フィルム 5B	102μm 0.936g/cm ³	558	36	2175	343
フィルム 5C	102μm 0.929g/cm ³	858	52	1885	695
フィルム 5D	102μm 0.928g/cm ³	873	60	1753	533
フィルム 5E	102μm 0.928g/cm ³	747	46	1590	466

20

30

40

【0232】

表 12 で示されるように、フィルム 5 A～5 E は、比較フィルム 4 A～4 H と比較したときに、一般に、改善された（より大きな）ダートおよび穿刺特性を示した。特に、それぞれ 110 μm の全体厚さを有する 5 層比較フィルム 4 E～4 H と比較したときに、それぞれ 102 μm の全体厚さを有するフィルム 5 A、5 C、5 D、および 5 E は、より大きなダートおよび穿刺特性を示した。これらの結果は、同等の全体密度では、本明細書に記載のポリエチレン組成物を含む「ダウンゲージされた」フィルム 5 A～5 E は、110 μm の 5 層比較フィルムよりも改善された特性を示すことを示している。

50

【表 1 5】

表 1 3. 比較フィルム 4 A～4 Hおよびフィルム 5 A～5 Eの平均割線係数（CD）、および平均割線係数（MD）、クリープ（1. 7 k g でのCD）、およびクリープ（1. 4 k g でのCD）。

	厚さ、 密度	平均 2%割 線係数-CD	2%での平 均割線係 数-MD	引張-クリープ- シングルポイ ント-フィルム- CD(1.7kg)	引張-クリープ-シ ングルポイント- フィルム- CD(1.4kg)
単位		psi	psi	%	%
比較フィルム 4A	110μm 0.925g/cm ³	52248	45210	59	29
比較フィルム 4B	110μm 0.932g/cm ³	75574	64297	45	12
比較フィルム 4C	102μm 0.932g/cm ³	75732	63973	*	19
比較フィルム 4D	102μm 0.932g/cm ³	72086	60576	*	20
比較フィルム 4E	102μm 0.934g/cm ³	76633	63391	*	18
比較フィルム 4F	110μm 0.931g/cm ³	70399	59515	67	15
比較フィルム 4G	110μm 0.931g/cm ³	64107	58457	58	15
比較フィルム 4H	102μm 0.931g/cm ³	70277	59132	*	31
フィルム 5A	102μm 0.933g/cm ³	73612	66352	48	11
フィルム 5B	102μm 0.936g/cm ³	80609	68390	35	13
フィルム 5C	102μm 0.929g/cm ³	60571	52934	*	27
フィルム 5D	102μm 0.928g/cm ³	57183	51805	*	33
フィルム 5E	102μm 0.928g/cm ³	58111	50875	*	31

*配合は、所定の条件（1. 7 k g f / 5 0℃ / 1 5 時間）でクリープ性能を達成できず、試料は、試験の終了時間の前に最大の伸びになった。

【 0 2 3 3】

表 1 3 で示されるように、フィルム 5 A～5 E は、比較フィルム 4 A～4 H と比較したときに、一般に、2 % での交差方向および機械方向において、改善された（より大きな）平均割線係数を示した。特に、それぞれ 1 1 0 μ m の全体厚さを有する 5 層比較フィルム 4 E～4 H と比較したときに、それぞれ 1 0 2 μ m の全体厚さを有するフィルム 5 A～5 E は、2 % での交差方向および機械方向の割線係数において、より大きなまたは同等の結果を示した。これらの結果は、同等の全体密度では、本明細書に記載のポリエチレン組成物を含む「ダウンゲージされた」フィルム 5 A～5 E は、1 1 0 μ m の 5 層比較フィルムよりも改善された特性を示すことを示している。

【 0 2 3 4】

したがって、表 1 2 および 1 3 の結果の両方に基づいて、同等の全体密度では、本明細書に記載のポリエチレン組成物を含む「ダウンゲージされた」フィルム 5 A～5 E は、1 1 0 μ m の 5 層比較フィルムよりも改善された特性を示す。さらに、これらの結果は、フィルム 5 A～5 E が、減少した厚さで、剛性、耐クリープ性、および乱用特性（例えば

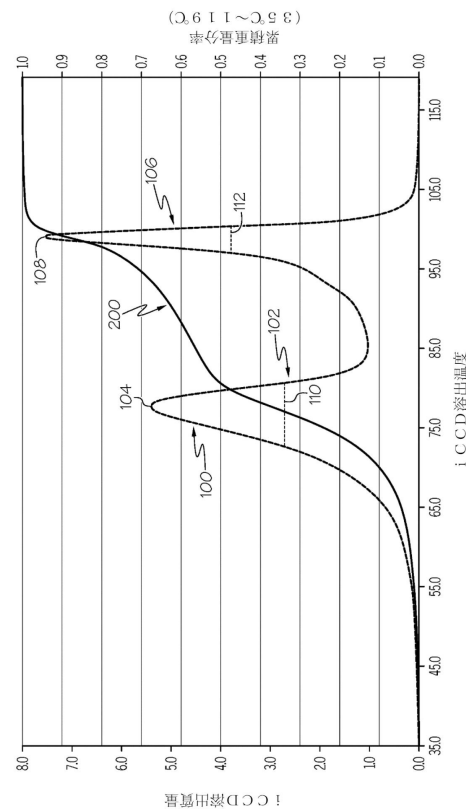
、ダート、穿刺エネルギー、引裂)のバランスを提供し得ることを示す。

【 0 2 3 5 】

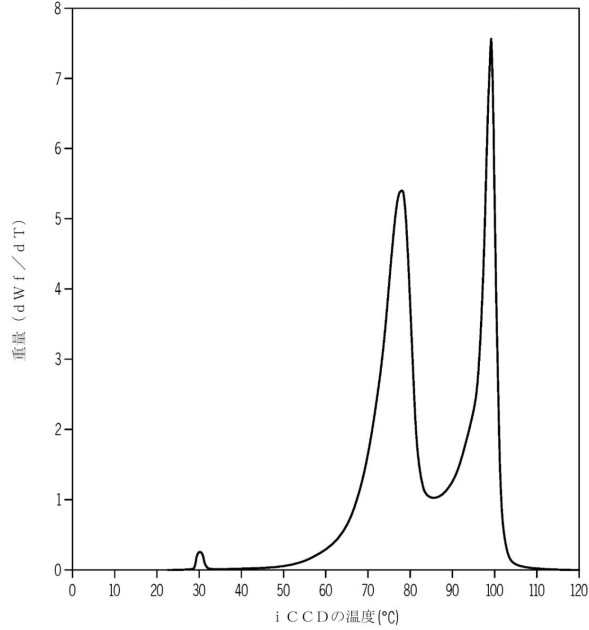
添付の特許請求の範囲で定義される本開示の範囲から逸脱することなく、修正および変更が可能であることは明らかであろう。より具体的には、本開示のいくつかの態様は、本明細書において、好ましいか、または特に有利なものとして特定されているが、本開示は、必ずしもこれらの態様に限定されないことが企図される。

【 図 面 】

【 図 1 】



【 図 2 】



10

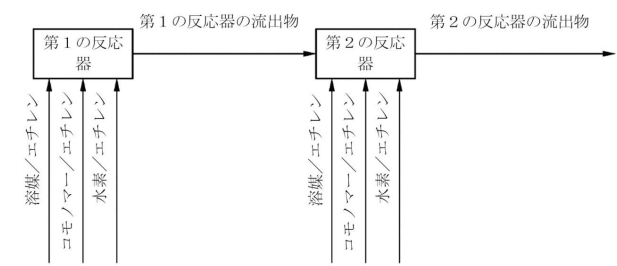
20

30

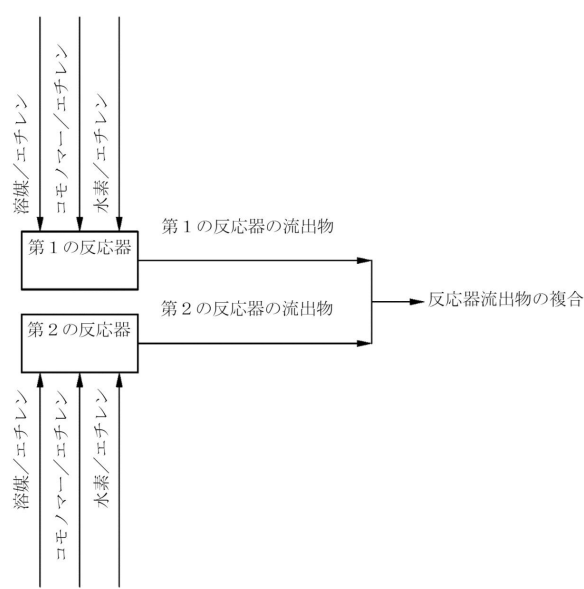
40

50

【 図 3 】



【 図 4 】



10

20

30

40

50

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2020/044862

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. B32B27/08 B32B27/30 B32B27/32 ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B32B		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2018/172510 A1 (BOREALIS AG [AT]) 27 September 2018 (2018-09-27) claims 1-13; tables 1,4 -----	1-15
A	EP 2 106 421 A1 (BOREALIS TECH OY [FI]) 7 October 2009 (2009-10-07) the whole document -----	1-15
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 1 October 2020		Date of mailing of the international search report 12/10/2020
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Chatron-Michaud, P

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2020/044862

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2018172510 A1	27-09-2018	CN 110636938 A EP 3600877 A1 WO 2018172510 A1	31-12-2019 05-02-2020 27-09-2018

EP 2106421 A1	07-10-2009	AT 549375 T CN 101600761 A EP 1950241 A1 EP 2106421 A1 ES 2380158 T3 US 2010099824 A1 WO 2008089978 A1	15-03-2012 09-12-2009 30-07-2008 07-10-2009 09-05-2012 22-04-2010 31-07-2008

10

20

30

40

50

フロントページの続き

,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,D
K,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),O
A(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,B
B,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD
,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IR,IS,IT,JO,JP,KE,KG,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,
LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,
RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,WS,ZA,ZM,Z
W

(74)代理人 100095360

弁理士 片山 英二

(74)代理人 100120134

弁理士 大森 規雄

(74)代理人 100128484

弁理士 井口 司

(72)発明者 ロドリゲス カメロ、ジョルジ マリオ

コロンビア共和国 1 1 0 1 1 1 ポゴタ , ピソ 7 , カレ 1 2 7 A , ナンバー 5 3 a - 4 5 , ダ
ウ キミカ デ コロンビア ソシエダ・アノニマ宛

(72)発明者 デ オリベイラ、マルロス ジャンティーニ

ブラジル連邦共和国 サンパウロ州 0 4 7 9 4 - 0 0 0 サント アマロ , アヴェニダ ダス ナチ
ョエス ウニダス 1 4 1 7 1 , ダイヤモンド タワー , ダウ ブラジル インダストリア エ コメル
シオ デ プロデュートス ケミコス リミターダ宛

(72)発明者 マツォーラ、ニコラス カルドソ

ブラジル連邦共和国 サンパウロ州 0 4 7 9 4 - 0 0 0 サント アマロ , アヴェニダ ダス ナチ
ョエス ウニダス 1 4 1 7 1 , ダイヤモンド タワー , ダウ ブラジル インダストリア エ コメル
シオ デ プロデュートス ケミコス リミターダ宛

(72)発明者 ビスワス、サンジブ

アメリカ合衆国 テキサス州 7 7 5 6 6 レーク ジャクソン , エイブナー ジャクソン パークウ
エイ 2 3 0 , ザ ダウ ケミカル カンパニー宛

(72)発明者 ゴーベール、ジョシュア ビー .

アメリカ合衆国 テキサス州 7 7 5 6 6 レーク ジャクソン , エイブナー ジャクソン パークウ
エイ 2 3 0 , ザ ダウ ケミカル カンパニー宛

(72)発明者 ジンジャー、ダグラス エス .

アメリカ合衆国 テキサス州 7 7 5 6 6 レーク ジャクソン , エイブナー ジャクソン パークウ
エイ 2 3 0 , ザ ダウ ケミカル カンパニー宛

(72)発明者 カプール、マリドゥラ

アメリカ合衆国 テキサス州 7 7 5 6 6 レーク ジャクソン , エイブナー ジャクソン パークウ
エイ 2 3 0 , ザ ダウ ケミカル カンパニー宛

(72)発明者 オニール - デリオールマンリ、ディディム

アメリカ合衆国 テキサス州 7 7 5 4 1 フリーポート , ノース ブラゾスポート ブールバード
2 3 0 1 , ザ ダウ ケミカル カンパニー宛

(72)発明者 デミラーズ、メフメト

アメリカ合衆国 テキサス州 7 7 5 8 4 パーランド , ベンディング スプリング ドライブ 2 3 1 9

F ターム (参考) 4F100 AK03 AK03A AK03B AK03C AK03D AK03E AK04 AK04A AK04B AK04C

AK04D AK04E BA05 BA07 BA11 GB15 JA07 JA13

4J100 AA02P AA19Q CA04 DA13 DA14 DA15 DA42 DA43 DA47 DA52

JA57 JA58 JA59 JA67