(19)日本国特許庁(JP)　(12)公表特許公報(A)　(11)特許出願公表番号
特表2012-505292
(P2012-505292A)
(43)公表日　平成24年3月1日(2012.3.1)

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード（参考）
C08F 10/02	(2006.01)	C08F	10/02	4J002
C08L 23/04	(2006.01)	C08L	23/04	4J100
C08K 3/06	(2006.01)	C08K	3/06	

審査請求 未請求　予備審査請求 未請求　（全 53 頁）

(21)出願番号　特願2011-531081 (P2011-531081)
(86)(22)出願日　平成21年10月1日 (2009.10.1)
(85)翻訳文提出日　平成23年6月3日 (2011.6.3)
(86)国際出願番号　PCT/US2009/059263
(87)国際公開番号　WO2010/042390
(87)国際公開日　平成22年4月15日 (2010.4.15)
(31)優先権主張番号　61/103,374
(32)優先日　平成20年10月7日 (2008.10.7)
(33)優先権主張国　米国 (US)

(71)出願人　502141050
ダウ　グローバル　テクノロジーズ　エルエルシー
アメリカ合衆国　ミシガン州　４８６７４，ミッドランド，ダウ　センター　２０４０
(74)代理人　100092783
弁理士　小林　浩
(74)代理人　100095360
弁理士　片山　英二
(74)代理人　100120134
弁理士　大森　規雄
(74)代理人　100104282
弁理士　鈴木　康仁

最終頁に続く

(54)【発明の名称】高活性連鎖移動剤を使用して製造される改良された光学特性を備える高圧低密度ポリエチレン樹脂

(57)【要約】
約０．９０～約０．９４ｇ／ｃｍ^{3}の密度、約２～約３０の分子量分布（M_w／M_n）、約０．１～約５０ｇ／１０分のメルトインデックス（I_2）を備え、約５～約４，０００ｐｐｍの硫黄をさらに含むエチレン系ポリマーが開示される。硫黄の量は、さらに又エチレン系ポリマーの総重量に基づいて決定される。さらに又エチレン系ポリマーを製造するためのプロセスであって、管型反応器内に送達するためにプロセス流体を分割する工程と；上流プロセス供給流を第１反応ゾーン内に、及び少なくとも１つの下流プロセス供給流を少なくとも１つの他の反応ゾーン内に供給する工程であって、このとき前記プロセス流体は少なくとも１０ｍ／秒の平均速度を有する工程と；フリーラジカル重合反応を開始させる工程とを含むプロセスが開示される。

【特許請求の範囲】
【請求項１】
約０．９０～約０．９４ｇ／ｃｍ^{3}の密度、約２～約３０の分子量分布（M_w／M_n）、約０．１～約５０ｇ／１０分のメルトインデックス（I_2）を備えるエチレン系ポリマーであって、全硫黄濃度法を用いて、及び前記エチレン系ポリマーの総重量に基づいて決定される約５～約４，０００重量ｐｐｍの硫黄をさらに含むエチレン系ポリマー。
【請求項２】
ｇｐｃＢＲ分枝指数によって決定される０．０５より大きいｇｐｃＢＲ値及びＧＰＣ－ＬＳ特性解析法によって決定される２．１より大きいＧＰＣ－ＬＳ特性解析値を特徴とする長鎖分枝を備えるエチレン系ポリマー。
【請求項３】
前記ＧＰＣ－ＬＳ特性解析値は、約２．１～約１０である、請求項２に記載のエチレン系ポリマー。
【請求項４】
ゼロ剪断粘度法を用いて決定される１９０℃でのゼロ剪断粘度（η_0）（Ｐａ・ｓ（パスカル秒））、絶対重量平均分子量値（$M_{w,Abs}$）（ｇ／モル）、及び従来型重量平均分子量値（$M_{w,GPC}$）（ｇ／モル）を備えるエチレン系ポリマーであって、η_0、$M_{w,Abs}$、及び$M_{w,GPC}$の数値は関係：
（３．６６０７＊Ｌｏｇ$M_{w,Abs}$）－１６．４７＜Ｌｏｇη_0＊（$M_{w,GPC}$／$M_{w,Abs}$）＜（３．６６０７＊Ｌｏｇ$M_{w,Abs}$）－１４．６２、
に対応し、及び前記エチレン系ポリマーはさらに硫黄を含むエチレン系ポリマー。
【請求項５】
η_0、$M_{w,Abs}$、及び$M_{w,GPC}$の数値は、５．２３未満のＬｏｇ$M_{w,Abs}$値については関係：
（３．６６０７＊Ｌｏｇ$M_{w,Abs}$）－１６．４７＜Ｌｏｇη_0＊（$M_{w,GPC}$／$M_{w,Abs}$）＜（３．６６０７＊Ｌｏｇ$M_{w,Abs}$）－１４．６２、
に対応し、及び５．２３以上のＬｏｇ$M_{w,Abs}$については前記数値は関係：
２．６７５＜Ｌｏｇη_0＊（$M_{w,GPC}$／$M_{w,Abs}$）＜（３．６６０７＊Ｌｏｇ$M_{w,Abs}$）－１４．６２、
に対応する、請求項４に記載のエチレン系ポリマー。
【請求項６】
３Ｄ－ＧＰＣ法によるｇｐｃＢＲ分枝指数によって決定される０．０５より大きいｇｐｃＢＲ値を特徴とする長鎖分岐を有する、請求項４に記載のエチレン系ポリマー。
【請求項７】
エチレン系ポリマーであって、エチレン系ポリマーを含むフィルムが、どちらもヘイズ率（％）の単位で表示され、どちらも表面及び内部ヘイズ法を用いて決定される表面ヘイズＳ、内部ヘイズＩ、並びにメルトインデックス（I_2）（ｇ／１０分）を有し、このときＳ、Ｉ、及びI_2の数値は下記の関係：
Ｓ／Ｉ≦（－０．０５７＊I_2）＋１．９８
に対応するエチレン系ポリマー。
【請求項８】
Ｓ、Ｉ、及びI_2の数値は、下記の関係：
Ｓ／Ｉ≦（－０．０５７＊I_2）＋１．８５、
に対応する、請求項７に記載のエチレン系ポリマー。
【請求項９】
３Ｄ－ＧＰＣ法によるｇｐｃＢＲ分枝指数によって決定される０．０５より大きく高くても１０までのｇｐｃＢＲ値を特徴とする長鎖分岐を有する、請求項７に記載のエチレン系ポリマー。
【請求項１０】
ａ．プロセス流体を、管型反応器内に、上流プロセス供給流内及び少なくとも１つの下

流プロセス供給流内に、送達するために、エチレンを含む一部分に分割する工程と；
ｂ．前記プロセス流体を再結合させるために、前記上流プロセス供給流を第１反応ゾーン内に、及び前記少なくとも１つの下流プロセス供給流を少なくとも１つの他の反応ゾーン内に供給する工程であって、このとき前記管型反応器の内部で幾つかの反応ゾーン内の少なくとも１つにおける前記プロセス流体は少なくとも１０ｍ／秒の平均速度を有する工程と；
ｃ．前記管型反応器の内部でフリーラジカル重合反応を開始させて、エチレン系ポリマー付加化合物及び熱を生成する工程とを含み、
前記管型反応器は、第１反応ゾーン及び少なくとも１つの他の反応ゾーンを含む幾つかの反応ゾーンを含み、前記上流プロセス供給流は、１より大きい連鎖移動定数Ｃｓを備える少なくとも１つの連鎖移動剤をさらに含むプロセス。
【請求項１１】
ａ．プロセス流体を上流プロセス供給流を介して管型反応器の第１ゾーン内に供給する工程であって、前記プロセス流体は前記管型反応器内で幾つかの反応ゾーンのうちの少なくとも１つにおいて少なくとも１０ｍ／秒の平均速度を有する工程と；
ｂ．前記管型反応器の内部でフリーラジカル重合反応を開始させて、エチレン系ポリマー付加化合物及び熱を生成する工程とを含み、
前記管型反応器は、第１反応ゾーン及び少なくとも１つの他の反応ゾーンを含む幾つかの反応ゾーンを含み、前記プロセス流体の一部分はエチレンを含み、別の部分は１より大きい連鎖移動定数Ｃｓを備える少なくとも１つの連鎖移動剤を含むプロセス。
【請求項１２】
前記プロセス流体は、１より小さいＣｓを備える少なくとも１つの連鎖移動剤をさらに含む、請求項１０又は１１に記載のプロセス。
【請求項１３】
前記上流プロセス供給流は、約０．０１～約１００のＣＴＡモル流量比を有する、請求項１０又は１１に記載のプロセス。
【請求項１４】
１より大きいＣｓを備える前記少なくとも１つの連鎖移動剤は、前記上流プロセス供給流内で約１モルｐｐｍ～約６００モルｐｐｍの濃度を有する、請求項１０又は１１に記載のプロセス。
【請求項１５】
定常状態条件でのエチレン転化率における差は、１より大きいＣｓを備える前記少なくとも１つの連鎖移動剤を欠いた比較定常状態条件を備える類似プロセス内でのエチレン転化率より少なくとも０．３％高い、請求項１０又は１１に記載のプロセス。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
関連出願の相互参照
本出願は、２００８年１０月７日に出願された米国仮特許出願第６１／１０３，３７４号明細書（代理人整理番号第６７４０３号）からの優先権を主張するものである。米合衆国特許の実施のために、本出願の内容は、これにより全体として参照により本明細書に組み込まれる。
【０００２】
本発明は、低密度エチレン系ポリマー、例えば高圧低密度ポリエチレン（ＬＤＰＥ）樹脂を形成するための組成物及びプロセスに関する。
【背景技術】
【０００３】
ＬＤＰＥは、オートクレーブ反応器、管型反応器、及びそれらの組み合わせにおいて製造されてきた。各タイプの反応器は利点及び欠点を有しているが、経済的状況及び製品設計は改良を強く必要としている。使用される反応器の作動及びタイプは、結果として生じ

るＬＤＰＥの物理的特性に劇的に影響を及ぼすことができる。そのような改良は、用途、例えばインフレーションフィルム及びキャストフィルムにとって望ましく、このときは特に優れた光学特性が望ましい。

【０００４】

高圧低密度ポリエチレン系ポリマーは、約０．９１～約０．９４ｇ／ｃｍ^{3}の範囲内の密度を有する。低密度エチレン系ポリマーは、典型的には、アルキル置換基（短鎖分枝）並びに長鎖分枝の両方を含有するランダム分枝構造を有する。大多数のＬＤＰＥポリマーはホモポリマーであるが、一部は、典型的には他のα－オレフィンコポリマーを使用するコポリマー及びインターポリマーである。

【０００５】

連鎖移動剤（ＣＴＡ）、若しくは「テロゲン（telogen）」は、フリーラジカル重合プロセスにおいてメルトインデックスを制御するために使用されることが多い。「連鎖移動」は、成長するポリマー鎖の停止を含むので、ポリマー材料の最終分子量を限定する。連鎖移動剤は、典型的には、成長するポリマー鎖と反応して鎖の重合反応を停止させる水素原子供与体である。公知のＣＴＡには、多数のタイプの水素原子供与体化合物、例えば飽和若しくは不飽和炭化水素類、アルデヒド類、ケトン類、及びアルコール類が含まれる。プロセスにおいて使用される連鎖移動剤の濃度及びタイプを操作することによって、ポリマー鎖の平均鎖長及び分子量分布に影響を及ぼすことができる。これは順に、分子量に関連するメルトインデックス（I_2若しくはＭＩ）に影響を及ぼす。

【０００６】

多数の連鎖移動剤は、高圧低密度ポリエチレンの製造において使用するために当分野において公知である。エチレン及びエチレン系ポリマーのフリーラジカル重合における連鎖移動剤の使用を開示している参考文献には、Ehrlich, P., and Mortimer,G.A., “Fundamentals of the Free-Radical Polymerization of Ethylene”, Advanced Polymers, Vol.7, 386-448(1970)、Mortimer, George A.,“Chain Transfer in Ethylene Polymerization -IV. Additional Study at 1360 Atm and 130℃”, Journal of Polymer Science, Part A-1, Vol.8, 1513-23(1970)、Mortimer, George A.,“Chain Transfer in Ethylene Polymerization - VI. The Effect of Pressure”, Journal of Polymer Science, Part A-1, Vol.8, 1543-48(1970)、Mortimer, George A.,“Chain Transfer in Ethylene Polymerization - VII. Very Reactive and Depletable Transfer Agents”, Journal of Polymer Science, Part A-1, Vol.10, 163-168、英国特許第９９７，４０８号(Cave)、米国特許第３，３７７，３３０号(Mortimer)、米国特許公開公報第２００４／００５４０９７号(Maehling et al.)、および米国特許第６，５９６，２４１号、第６，６７３，８７８号、および米国特許第６，８９９，８５２号(Donck)が含まれる。

【０００７】

水素原子供与後には、連鎖移動剤が新規ポリマー鎖を開始できるラジカルを形成できることは公知である。その結果は、オリジナルＣＴＡが新規若しくは現行ポリマー鎖内に組み入れられ、それによって新規官能基がオリジナルＣＴＡと結び付いたポリマー鎖内に導入されることになる。ＣＴＡは、ポリマー鎖内に新規官能基を導入することができるが、これは通常はモノマー／コモノマー重合の結果ではない。

【０００８】

ＣＴＡの存在下で製造される低密度エチレン系ポリマーは、多数の物理的特性、例えば加工処理性；フィルム光学特性、例えばヘイズ（曇り）、グロス（光沢）及び透明度；密度；剛性；降伏点；フィルムドロー（film draw）；及び引裂強度において修飾されている。例えば、ＣＴＡとして作用するα－オレフィンも又、組み込まれると短鎖分枝をポリマー鎖内に導入することができよう。

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【０００９】

約０．９０～約０．９４ｇ／ｃｍ^{3}の密度、約２～約３０の分子量分布（M_w／M_n）

、約０．１～約５０ｇ／１０分のメルトインデックス（I_2）を備え、及び約５～約４，０００ｐｐｍ（１００万分の１部）の硫黄をさらに含むエチレン系ポリマーが開示される。本エチレン系ポリマー中の硫黄の量は、以下で記載する全硫黄濃度法（Total Sulfur Concentration method）と呼ばれる方法を使用して決定される。硫黄の量は、さらに又エチレン系ポリマーの総重量に基づいて決定される。一部の開示されたエチレン系ポリマーでは、ポリマーはホモポリマーである。

【００１０】

さらに又、長鎖分枝（long chain branching）を備えるエチレン系ポリマーも開示される。長鎖分枝は、以下で記載するｇｐｃＢＲ分枝指数（Branching Index）によって決定される０．０５より大きいｇｐｃＢＲ値を特徴とする。長鎖分枝は、以下で記載するＧＰＣ－ＬＳ特性解析法によって決定される２．１より大きいＧＰＣ－ＬＳ特性解析値をさらに又特徴とする。一部の開示されたエチレン系ポリマーでは、ＧＰＣ－ＬＳ特性解析値は、約２．１～約１０である。

【００１１】

さらに又、以下で記載するゼロ剪断粘度法を使用して決定される１９０℃でのゼロ剪断粘度（η_0）（Ｐａ・ｓ（パスカル秒））、絶対重量平均分子量値（$M_{w,Abs}$）（ｇ／モル）、及び従来型重量平均分子量値（$M_{w,GPC}$）を備えるエチレン系ポリマーが開示される。開示されたエチレン系ポリマーの一部についてのこれらの特性は、下記の数値関係：

（３．６６０７＊Ｌｏｇ$M_{w,Abs}$）－１６．４７＜Ｌｏｇη_0＊（$M_{w,GPC}$／$M_{w,Abs}$）＜（３．６６０７＊Ｌｏｇ$M_{w,Abs}$）－１４．６２、を有する。

【００１２】

さらに、どちらもヘイズ率（％）の単位で表示され、どちらも以下で記載する表面及び内部ヘイズ法を用いて決定される表面ヘイズ（Ｓ）、内部ヘイズ（Ｉ）、及びメルトインデックス（I_2）（ｇ／１０分）を備えるエチレン系ポリマーが開示される。開示されたエチレン系ポリマーについてのこれらの特性は、下記の数値関係：

Ｓ／Ｉ≦（－０．０５７＊I_2）＋１．９８、を有し、このときエチレン系ポリマーは、好ましくは硫黄を含む。

【００１３】

エチレン系ポリマー付加化合物を製造するためのプロセスであって、プロセス流体を、管型反応器内に、上流プロセス供給流内及び少なくとも１つの下流プロセス供給流内に、送達するために、エチレンを含む一部分に分割する工程と；該プロセス流体を再結合させるために、該上流プロセス供給流を第１反応ゾーンに、及び該少なくとも１つの下流プロセス供給流を少なくとも１つの他の反応ゾーン内に供給する工程であって、このとき該管型反応器の内部で幾つかの反応ゾーン内の少なくとも１つにおける該プロセス流体は少なくとも１０ｍ／秒の平均速度を有する工程と；該管型反応器の内部でフリーラジカル重合反応を開始させてエチレン系ポリマー付加化合物及び熱を生成する工程とを含むプロセスが開示される。開示されたプロセスは、第１反応ゾーン及び少なくとも１つの他の反応ゾーンを含む幾つかの反応ゾーンから構成される管型反応器を含む。開示されたプロセスは、１より大きい連鎖移動定数Ｃｓを備える少なくとも１つの連鎖移動剤からさらに構成される上流プロセス供給流をさらに含む。一部の開示されたプロセスでは、１より大きいＣｓを備える少なくとも１つの連鎖移動剤は、上流プロセス供給流において、少なくとも１つの下流プロセス供給流のいずれかにおいて１より大きいＣｓを備える少なくとも１つの連鎖移動剤のいずれの濃度よりも高い濃度を有する。一部の開示されたプロセスでは、該プロセス流体は、１より小さいＣｓを備える少なくとも１つの連鎖移動剤をさらに含む。

【００１４】

エチレン系ポリマー付加化合物を製造するための又別のプロセスであって、プロセス流体を上流プロセス供給流を介して管型反応器の第１ゾーン内に供給する工程であって、該プロセス流体は該管型反応器内で幾つかの反応ゾーンのうちの少なくとも１つにおいて少なくとも１０ｍ／秒の平均速度を有する工程と；該管型反応器の内部でフリーラジカル重

合反応を開始させてエチレン系ポリマー付加化合物及び熱を生成する工程とを含むプロセスが開示される。開示されたプロセスは、第１反応ゾーン及び少なくとも１つの他の反応ゾーンを含む幾つかの反応ゾーンから構成される管型反応器を含む。開示されたプロセスは、１より大きい連鎖移動定数Ｃｓを備える少なくとも１つの連鎖移動剤からさらに構成される上流プロセス供給流をさらに含む。一部の開示されたプロセスでは、プロセス流体は、１より小さいＣｓを備える少なくとも１つの連鎖移動剤をさらに含む。

【００１５】

本発明の概要並びに詳細な説明は、添付の図面を関連付けて読むことでより明確に理解されるであろう。しかしながら本発明の範囲は、本明細書に示した緻密な配置及び手段に限定されないことを理解されたい。図面における構成要素は、必ずしも縮尺通りではない。図面では、同様の参照符号は、幾つかの図面を通して対応する部分を指定する。

【図面の簡単な説明】

【００１６】

【図１】開示された管型反応器システム１００の要素を説明するプロセス図である。

【図２】実施例１についてのある範囲の従来法で較正されたｌｏｇＧＰＣ分子量及びＧＰＣ－ＬＳ特性解析の部分についての濃度標準化光散乱（ＬＳ）クロマトグラフ曲線を示す図である。

【図３】比較例４についてのある範囲の従来法で較正されたｌｏｇＧＰＣ分子量及びＧＰＣ－ＬＳ特性解析の部分についての濃度標準化光散乱（ＬＳ）クロマトグラフ曲線を示す図である。

【図４】実施例１及び２並びに比較例１～３を製造するために使用されるプロセス反応システム２００を示す図である。

【図５】実施例１及び２、比較例１～４６、並びに線状標準物質１についての、Ｚｇ、若しくは$\mathrm{Log}\eta_0{}^*$（$M_{w,GPC}/M_{w,Abs}$）対絶対分子量（$M_{w,Abs}$）の対数のプロット図である。

【図６】実施例１及び２並びに比較例１～４及び４７～８２についての表面／内部ヘイズ比対メルトインデックス（I_2）のプロット図である。

【図７】実施例１及び比較例３についての大気条件下でメルトインデックス（I_2）対押出パス回数のチャート図である。

【図８】実施例１及び２並びに比較例１～４についての動的機械的分光法によって決定される粘度対周波数のプロット図である。

【図９】実施例１及び２並びに比較例１～４についての動的機械的分光法によって決定されるｔａｎδ対周波数のプロット図である。

【図１０】実施例１及び２並びに比較例１～４についての動的機械的分光法によって決定される位相角対G^*のプロット図である。

【発明を実施するための形態】

【００１７】

本組成物は、狭い分子量分布を有する低密度エチレン系ポリマーであり、単独で又は他のポリマーとのブレンドで使用されるインフレーションフィルム及びキャストフィルムのために使用することができ、エチレン、及び任意でコモノマーのフリーラジカル重合において、少なくとも１つの連鎖移動剤（ＣＴＡ）の存在下において作製できる。少なくとも１つの連鎖移動剤は、高活性ＣＴＡ、例えばｔｅｒｔ－ドデシルメルカプタン（ＴＤＭ）である。

【００１８】

典型的な高圧フリーラジカルＬＤＰＥ製造プロセスでは、「低活性」連鎖移動剤がプロセスにおける反応を制御するために典型的に使用される。低活性ＣＴＡは、１より小さい連鎖移動定数Ｃｓを有する。例えば、所定の条件では、プロピオンアルデヒドは、Mortimer, George A., “Chain Transfer in Ethylene Polymerization -VII. Very Reactive and Depletable Transfer Agents”, Journal of Polymer Science, Part A-1, Vol.10, 163-168(1972)において報告されたように、約０．３３のＣｓを有する。連鎖移動剤に対す

る連鎖移動定数Ｃｓは、モノマーの成長の反応速度定数に比較した連鎖移動剤の反応速度定数の比率であると規定されている。

【００１９】

「高活性」連鎖移動剤（１又はそれ以上のＣｓ）は、成長するモノマー鎖が又別のモノマー分子とともに成長する場合よりも機会が与えられて水素原子供与を受入れる可能性が一層高くなる、フリーラジカル重合中の十分に高い活性を有する連鎖移動剤である。Ｃｓが１より大きい場合には、プロセス流体中の高活性ＣＴＡは、反応が次第に前進するにつれてモノマーの濃度に比較して連鎖移動剤の相対濃度が減少する方法で消費される。反応が持続しても追加の連鎖移動剤が提供されない場合は、高活性ＣＴＡは枯渇するようになる。反応システムが、たとえあったとしても分子量を制御するために十分な連鎖移動剤を有していない可能性が起こりうる。

【００２０】

プロセス開始時に１より大きい、及び５，０００まで、好ましくは５００までであってよいＣｓ範囲を備える高活性連鎖移動剤を使用すると、高分子量ポリマー鎖の形成はプロセス開始時には抑制される。これはより狭い分子量分布を備えるポリマーを生じさせる。この抑制は、プロセスの後期において生成される高分枝状の高分子量ポリマー鎖の形成を防止する。

【００２１】

プロセスの早期の部分において高分子量ポリマー鎖形成を抑制するために高活性ＣＴＡを使用する他の利点が存在する。この抑制は、プロセスのシステム性能を改良することによって全シングルパスプロセス転化を改良する。

【００２２】

しかし、フリーラジカル重合プロセスにおいて高Ｃｓ連鎖移動剤を単独で効果的に使用することには課題が多い。そのように行う１つの手段は、プロセスの後期において追加の高Ｃｓ　ＣＴＡを加えることであろう。又別の手段は、プロセスの開始時に、少なくとも１つの高Ｃｓ　ＣＴＡ及び少なくとも１つの低Ｃｓ　ＣＴＡの組み合わせを組み入れることであろう。そのようなプロセスでは、反応が開始時から終了時まで進行するにつれて、高活性ＣＴＡはモノマーが相対的に高濃度にある、特に、１つより多い反応ゾーン（即ち、開始剤注入地点）を備える管型反応器システム内にある期間中に優先的に消費される。プロセスの後期に、モノマー及び高Ｃｓ　ＣＴＡの両方が相対的に枯渇した場合は、モノマーと比較してその相対反応速度及び濃度のために形成されるポリマー鎖と有意には反応しなかった低Ｃｓ　ＣＴＡは、分子量を制御するように連鎖移動剤を支持することによってプロセスにより大きな影響を及ぼす。

【００２３】

さらに、連鎖移動剤、特に、高Ｃｓ連鎖移動剤の存在下で製造されたポリマーは、連鎖移動剤が組み入れられたために興味深い物理的及び化学的特性を有する可能性がある。修飾できる特性には、そのプロセス可能性（例、剪断粘度）、光学特性、例えばヘイズ及び透明度、密度、剛性、降伏点、フィルムドロー及び引裂強度が含まれる。

【００２４】

約０．９０～約０．９４ｇ／ｃｍ^{3}の密度、約２～約３０の分子量分布（M_w／M_n）、及び約０．１～約５０ｇ／１０分のメルトインデックス（I_2）を有する低密度エチレン系ポリマーが開示される。エチレン系ポリマー中の硫黄の量は、エチレン系ポリマーの総重量に基づいており、全硫黄濃度法を使用して決定される。

【００２５】

低密度エチレン系ポリマーは、エチレンのホモポリマーであってよい、又はエチレン及び少なくとも１つのコモノマーから構成されるエチレン系インターポリマーであってよい。エチレン系インターポリマー、特に、エチレン／α－オレフィンインターポリマー内に組み入れるために有用なコモノマーには、プロピレン、イソブチレン、１－ブテン、１－ペンテン、１－ヘキセン、３－メチル－１－ペンテン、４－メチル－１－ペンテン、及び１－オクテン、非コンジュゲート化ジエン類、ポリエン類、ブタジエン類、イソプレン類

、ペンタジエン類、ヘキサジエン類（例えば、１，４－ヘキサジエン）、オクタジエン類、スチレン、ハロ置換スチレン、アルキル置換スチレン、テトラフルオロエチレン類、ビニルベンゾシクロブテン、ナフテン酸類、シクロアルケン類（例えば、シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロオクテン）、並びにそれらの混合物が含まれる。エチレンは、少なくとも１つのC_{3}－C_{20}α－オレフィン、例えばプロペン、１－ブテン、１－ヘキセン及び１－オクテンなどと共重合させられることが多い。

【００２６】

低密度エチレン系ポリマーは、さらに硫黄を含むことができ、このとき硫黄はエチレン系ポリマーの総重量に基づいて少なくとも５ｐｐｍの全硫黄濃度であってよい。エチレン系ポリマー内に組み込まれる硫黄は、その分子構造の一部として硫黄を備える高Ｃｓ連鎖移動剤の使用が起源である。一部のメルカプタン類、例えばｔｅｒｔ－ドデシルメルカプタンは高Ｃｓ連鎖移動剤であり、連鎖移動を実行するためにフリーラジカル重合中にエチレン系ポリマー内に優先的に組み込まれる。エチレン系ポリマー内への硫黄の組み入れは、改良された特性、例えば酸化耐性をもたらすと考えられる。

【００２７】

さらに、「遊離硫黄」化合物、若しくは副生成物として含まれる硫黄含有化合物及びその他のエチレン系ポリマーが均質的に組み入れられた他の化合物も又存在する。

【００２８】

本低密度エチレン系ポリマーは、他の低密度エチレン系ポリマーとは相違するポリマーの内部ヘイズ、表面ヘイズ、及びI_{2}メルトインデックス間の数値関係を示すことができる。約０．１～約１．５ｇ／１０分の範囲内のI_{2}について、ある表面／内部ヘイズ比対メルトインデックス（I_{2}）関係を備えるエチレン系ポリマーがさらに開示される。さらに、硫黄をさらに含む表面／内部ヘイズ比対メルトインデックス関係を備えるエチレン系ポリマーが開示される。さらに、３Ｄ－ＧＰＣ法によるｇｐｃＢＲ分枝指数によって決定される０．０５より大きいｇｐｃＢＲ値を特徴とする長鎖分岐を示す、表面／内部ヘイズ比対メルトインデックス関係を備えるエチレン系ポリマーが開示される。

【００２９】

以下で記載するトリプル検出器ゲル透過クロマトグラフィー法によって決定される従来法で較正された分子量（$M_{w,GPC}$）（ｇ／モル）及び絶対分子量（$M_{w,Abs}$）（ｇ／モル）、並びに以下で記載するゼロ剪断粘度法によって決定される１９０℃でのゼロ剪断粘度（η_{0}）（Ｐａ・ｓ）との間の数値関係を示し、さらに硫黄を含む低密度エチレン系ポリマーが開示される。さらに、３Ｄ－ＧＰＣ法によるｇｐｃＢＲ分枝指数によって決定される０．０５より大きいｇｐｃＢＲ値を特徴とする長鎖分岐を示す、従来法で較正された分子量、絶対分子量、及びゼロ剪断粘度の関係を備えるエチレン系ポリマーが開示される。

【００３０】

他の低密度エチレン系ポリマーのものとは相違する、濃度標準化光散乱（ＬＳ）反応値と従来法で較正された分子量（$M_{w,GPC}$）の対数値との関係を示す低密度エチレン系ポリマーが開示される。その差は、ＧＰＣ－ＬＳ特性解析値（Ｙ）と呼ばれる関係で捕捉される。ＧＰＣ－ＬＳ特性解析値（Ｙ）は、以下で記載するＧＰＣ－ＬＳ特性解析法によって決定される。２．１より大きいＧＰＣ－ＬＳ特性解析値（Ｙ）を有し、長鎖分枝を有するエチレン系ポリマーが開示される。長鎖分枝は、３Ｄ－ＧＰＣ法によるｇｐｃＢＲ分枝指数の決定によって決定される０．０５より大きいｇｐｃＢＲを特徴とする。２．３より大きい、好ましくは２．４より大きいＧＰＣ－ＬＳ特性解析値（Ｙ）を有するエチレン系ポリマーも又開示される。さらに、約２．１～約１０の範囲内で所定のＧＰＣ－ＬＳ特性解析値（Ｙ）を備えるエチレン系ポリマーが開示される。さらに硫黄を含む、所定のＧＰＣ－ＬＳ特性解析値（Ｙ）を備えるエチレン系ポリマーが開示される。

【００３１】

開示されたプロセスは、低密度エチレン系ポリマー付加化合物及び副生成物の熱を生成するために、エチレン、及び任意で少なくとも１つのコモノマーを重合するための高圧フ

リーラジカル反応器プロセスである。開示されたプロセスは、従来通りに製造された場合より狭い分子量分布の低密度エチレン系ポリマーの形成に役立つために少なくとも１つの高Ｃｓ（及び一部の場合には少なくとも１つの高Ｃｓと少なくとも１つの低Ｃｓの混合物）連鎖移動剤を使用する。

【００３２】

本発明の１つのプロセスは、管型反応器プロセスにおけるフリーラジカル開始低密度エチレン系重合反応を含む。反応器にエチレン、及び任意で少なくとも１つのコモノマーを供給することに加えて、フリーラジカル反応を開始して支持するためにエチレン系ポリマー付加化合物が形成されるにつれて、例えば反応開始剤、触媒、及び連鎖移動剤といった他の成分が反応器に供給される。このプロセスは、部分的にエチレンから構成されるプロセス流体がフリーラジカル重合されて高度の発熱反応を作り出す管型重合反応である。この反応は反応器内で１６０℃～３６０℃の最高温度にある乱流プロセス流体流（従って「高圧」ポリマーとも呼ばれる低密度エチレン系ポリマー）内において高い作動圧（１，０００ｂａｒ～４，０００ｂａｒ）下で発生するが、反応のための初期開始温度は１２０℃～２００℃である。管に沿った所定の地点では、フリーラジカル重合中に生成された熱の一部分は管壁に沿って取り除くことができる。管型反応器についての典型的なシングルパス転化値は、約２０～４０％の範囲に及ぶ。管型反応器システムは、典型的には転化効率を改良するために少なくとも１つのモノマー再循環ループも又含む。

【００３３】

典型的な管型重合反応システムを、図１に示した。管型反応器システム１００は、典型的には約２５０～約２，０００ｍ（メートル）の長さを備える管２を有する。管の長さ及び直径は、プロセス流体の滞留時間及び速度並びに管２の熱付加／除去能力に影響を及ぼす。適切な、しかし限定されない反応器長さは、１００～３，０００ｍ、及び一部は５００～２，０００ｍであってよい。管２はさらに、混合及び反応のために所望のシステムスループット、作動圧範囲、及び乱流度に基づいて約３０～約１００ｍｍの作動内径を有する。作動内径は、プロセスの相違する部分、例えば乱流混合、反応開始剤及び供給流の注入、並びにプロセス流体スロットリング（即ち、圧力損失を犠牲にしてプロセス流体速度を加速する）に適応するために管２に沿った地点で広がったり狭まったりすることがある。

【００３４】

本発明のプロセスのためには、プロセス流体の平均速度は、少なくとも１０ｍ／秒であり、２５ｍ／秒と高い場合さえある。プロセス流体速度は、多数の理由、全プロセススループット、エチレン転化、熱除去能力を含む理由のために、及び多数の反応ゾーンを備えるプロセス、局所反応開始温度の管理並びに連鎖移動剤及びプロセス開始剤の注入量のために重要である。

【００３５】

図１及び管型反応器システム１００を参照すると、多段コンプレッサー若しくは並列式で作動する２基又はそれ以上のコンプレッサーであってよい第１コンプレッサー４は、新鮮供給導管６及び低圧システム再循環導管８と呼ばれる新鮮モノマー／コノマー供給流の供給源にその取入口側で連結される。

【００３６】

さらになお図１を参照すると、一部の場合にはハイパーコンプレッサー５と呼ばれる、多段コンプレッサーであってよい第２コンプレッサーは、第１コンプレッサー４並びに高圧システム再循環導管２６と呼ばれる２つの内の第２の再循環流の排出口へその取入口で連結されている。

【００３７】

ハイパーコンプレッサー５による加圧後に、プロセス流体は、上流プロセス供給流として導管１２を通して管２内に供給される。開示された一部のプロセスでは、プロセス流体は分割され、相違する供給場所で管２に供給される。そのようなプロセスでは、プロセス流体の一部は第１反応ゾーンへの上流プロセス供給流として導管１２を通して管２に供給

され、別の部分は（プロセス流体において作成される分割数に依存して）様々な導管１４を通して他の反応ゾーンへの下流プロセス供給流として管２に供給される。

【００３８】

開示されたように、第１反応ゾーン及び少なくとも１つの他の反応ゾーンを含む新鮮供給を備える幾つかの反応ゾーンを使用するプロセスは、管２内のプロセス流体より低温である第１反応ゾーンの下流の供給流（即ち、開始剤、モノマー）の導入を通してシステム内の熱を除去することにより全エチレン転化を改良する。複数の反応及び供給ゾーンを備える管型反応器システムは、管型反応器が全般的により低い平均ピーク反応器温度で作動することを許容する。これは、複数の反応器若しくは供給ゾーンと同様の非複数の反応若しくは供給ゾーン反応器管の転化が同一に維持されると見なされる。Goto, et al., J. Appl. Polymer Science, Appl. Polymer Symp., Vol.36, 21(1981)を参照されたい。これについての１つの理由は、導管１４を通過する下流プロセス供給物は反応システム内への注入前に冷却することができる、又は本質的により低温であり、これにより重合の（再）開始前の全反応プロセス流体温度を低下させることにある。以前に言及したように、プロセスの冷却は、追加の開始剤を添加することを許容し、これによりモノマー／コモノマーのシングルパス転化を改良するであろう。そのような開示されたプロセスでは、下流プロセス供給流の温度は、好ましくは１２０℃未満、より好ましくは５０℃未満、及び最も好ましくは３０℃未満である。より低い平均反応器温度は重要であるが、それはより狭いＭＷＤ生成物を生成する全レベルの長鎖分岐を減少させるからである。さらに、管に沿った複数の供給場所の使用は、複数の用途、例えば光学特性が重要であるフィルム樹脂などにおいて使用するための狭いＭＷＤ樹脂を生成するためにも好ましい。複数の供給場所は、多数の反応ゾーンを有していない同様のシステムに比較して分子量分布の狭小化も又さらに生じさせることがある。

【００３９】

開示された１つより多い反応ゾーンが存在するプロセスでは、１つ又はそれ以上のフリーラジカル開始剤若しくは触媒導管７は、各反応ゾーンの開始部若しくはその近くで開始剤若しくは触媒を管２に運搬する。

【００４０】

使用されるフリーラジカル開始剤のタイプは、重要ではない。フリーラジカル開始剤の例には、酸素系開始剤、例えば有機過酸化物（ＰＯ）が含まれる。好ましい開始剤は、ｔ－ブチルペルオキシピバレート、ジ－ｔ－ブチルペルオキシド、ｔ－ブチルペルオキシアセテート、及びｔ－ブチルペルオキシ－２－エチルヘキサノエート、並びにそれらの混合物である。これらの有機ペルオキシ開始剤は、高圧供給物の重量に基づいて０．０００１～０．０１重量％の従来型量で使用される。

【００４１】

開示されたエチレン系ポリマー付加化合物を結果として生じるフリーラジカル重合反応は、開始剤若しくは触媒が存在する各反応ゾーン内で発生する。この反応は、大量の熱を生成する発熱反応である。冷却を行わないと、断熱温度はプロセス流体内で上昇し、エチレン系ポリマー付加化合物（熱を吸収して保持する）は不都合な反応を生じさせるであろう。そのような反応は、エチレン分解（エチレン及びポリエチレンが非燃焼反応において基本生成物へ崩壊する）又は分子量分布の拡大を引き起こすであろう過剰な長鎖分枝を含むことができる。

【００４２】

典型的なプロセスでは、高分子量ポリマー鎖が形成され、反応器管壁の内側上で「プレートアウト（plate out）」し、プロセスを絶縁して熱除去を妨害する。開示された高Ｃｓ連鎖移動剤及び１０ｍ／秒を超えるプロセス流体速度の使用を含むプロセスでは、この絶縁層が形成される程度が減少する。これは、高Ｃｓ連鎖移動剤を使用しない匹敵するプロセスに比較して熱除去プロセスを改良する。さらに、一部の実施形態では、管２内のプロセス流体は、導管１４からの下流プロセス流体流の添加によって直接的に定期的に冷却される。熱除去は高Ｃｓ連鎖移動剤若しくは冷却された下流プロセス供給流を使用しない

匹敵するプロセスに比較して改良されるので、管２内のプロセス流体はより低い再開始温度で少なくとも１つの他の反応ゾーンに進入する；このため、改良されたシングルパスプロセス転化を引き起こす。これは、必要であれば各反応再開始中に類似のピークプロセス流体温度に達するためにより大量の触媒若しくは開始剤の添加を許容する。

【００４３】

高Ｃｓ連鎖移動剤を本プロセスに送達する場合は、定常状態作動中に管型反応器から熱を除去する能力に及ぼす大きな影響は、高Ｃｓ　ＣＴＡが使用されない場合と比較して見ることができる。開示された一部のプロセスでは、他の条件では同等であり定常状態にあるが高Ｃｓ　ＣＴＡを使用しない類似及び同様のプロセスと比較して：

（ａ）少なくとも１％及び好ましくは少なくとも３％より多い熱が少なくとも１つの反応ゾーンから除去される；及び／又は

（ｂ）熱を反応システムから除去する熱交換器で使用される熱除去媒体の入口及び出口温度間の平均温度差（温度「δ」）は、同様のプロセス内の同様の熱交換器において使用された同様の熱除去媒体よりも統計的有意に大きい（即ち、一定期間に渡って温度δの標準偏差の３倍より大きい）；及び／又は

（ｃ）反応システムから熱を除去する熱交換器内で使用される熱除去媒体の出口温度の差は、同様のプロセス内の同様の熱交換器において使用される同様の熱除去媒体よりも一定期間に渡って少なくとも１℃高い。

【００４４】

開示されたプロセスでは、少なくとも１つの連鎖移動剤が、１より大きいＣｓを有するプロセス流体に加えられる。開示された一部のプロセスでは、少なくとも２つの、１つは１より大きいＣｓを備え、もう１つは１より小さいＣｓを備える連鎖移動剤がプロセス流体に加えられる。１つより多い連鎖移動剤は、管２の内側でのフリーラジカル重合中の相対特性を利用するために使用できる。

【００４５】

開示されたプロセスでは、連鎖移動剤は、管２に導入する前にプロセス流体とできる限り均質にブレンドできるように加えられる。管型反応器システム１００の物理的配置並びにプロセス流体及びＣＴＡの化学的特性に依存して、そのようなブレンドする工程は、定圧システム再循環導管８のためのブースターコンプレッサー２１の入口、第一コンプレッサー４の入口、ハイパーコンプレッサー５の入口、ハイパーコンプレッサー５の出口、管２の入口で、又は第１過酸化物注入と一緒にＣＴＡを注入する工程によって達成できる。

【００４６】

図１には示していないが、ＣＴＡの管型反応器２への選択的供給は可能である。そのような場合には、ＣＴＡは、図１に示したようにＣＴＡ源２３を使用する代りに導管１２又は１４内に注入する工程によって管２内に選択的に供給することができる。特定の場合には、ＣＴＡは、ＣＴＡ源２３から導管１２を経由して上流プロセス供給流内にのみ注入することができる。ＣＴＡ源２３からのＣＴＡの注入に関する開示されたプロセスにおけるこの柔軟性は、第１反応ゾーン内のみへの、又は相違する反応ゾーン内のみへ、又は反応ゾーンの一部又は全部へのＣＴＡの選択的注入を許容する。これはさらに、反応システムの性能及びエチレン系ポリマー付加化合物の特性を最適化するために、ＣＴＡ源２３から相違するゾーン（例えば、第１反応ゾーン内へ注入される高Ｃｓ　ＣＴＡ及び少なくとも１つの他の反応ゾーン内に注入される低Ｃｓ　ＣＴＡ）内へ注入すべき、相違するＣｓ特性を備えるＣＴＡを含む様々なＣＴＡの注入も又許容する。

【００４７】

１つより多いＣＴＡが使用される開示された一部のプロセスでは、連鎖移動剤の１つは１より小さいＣｓを有し、又別の連鎖移動剤は１より大きいＣｓを有する。そのようなプロセスでは、連鎖移動剤は、プロセスの相違する部分でそれらの有効性をカスタマイズする、又はエチレン系ポリマー特性を最適化することができるように、相違する供給速度又は量で本システムに供給されてよい。開示された一部のプロセスでは、低活性ＣＴＡの供給速度は、再循環流２６及び８の一方又は両方で検出される再循環された低活性ＣＴＡの

量によって調節することができる。連鎖移動剤の供給量、相互に対する比率、及び新鮮供給導管６内でのエチレンの量に対する連鎖移動剤の相対量は、管２及び管型反応器システム１００の幾何学的形状、製造速度、連鎖移動剤の相対活性、並びに全管２滞留時間を含むがそれらに限定されない幾つかの因子に依存して変動するであろう。連鎖移動剤の供給量及び比率は、さらに又エチレン系ポリマーの最終特性、例えば溶融粘度、全製造量、目標分子量分布、所望のメルトインデックス、第１ゾーンピーク温度、残留ＣＴＡ若しくはＣＴＡ副生成物、及び管プロセス流体速度などに基づいて調節することもできる。

【００４８】

開示されたプロセスでは、プロセス流体内の連鎖移動剤の濃度は、約１～約６００モルｐｐｍ、及び好ましくは約１～約２００モルｐｐｍである。開示された一部のプロセスでは、上流プロセス供給流内の高Ｃｓ　ＣＴＡの濃度は、約１～約６００モルｐｐｍ、及び好ましくは約１～約２００モルｐｐｍである。開示されたそのようなプロセスでは、開示したＣＴＡ濃度は、上流プロセス供給流内、例えば導管１２内で見いだされる。開示された他のプロセスでは、プロセス流体内の高Ｃｓ　ＣＴＡ（モル／時）対低Ｃｓ　ＣＴＡ（モル／時）の比であるＣＴＡモル流量比は、約０．０１～約１００、好ましくは約０．０５～約５、及びより好ましくは約０．０５～約０．５である。

【００４９】

図１を参照すると、反応から形成されたエチレン系ポリマー、未反応モノマー（及びコモノマー）、及び未使用供給物、例えば溶媒及びＣＴＡ、又は分解及び副反応生成物の混合物は、管出口１６からプロセスの分離部分に通過する。管型反応器システム１００の分離及び再循環部分は、管２の出口から生成物ポリマー及びプロセス流体混合物を受入れる高圧分離装置（ＨＰＳ）１８を含む。ＨＰＳ１８の後部は、ポリマー付加化合物及び任意の残留している未反応モノマー／コモノマー及びポリマー付加化合物とともに溶解する可能性があるその他の未使用供給物を低圧分離装置（ＬＰＳ）２０に搬送する。より高圧の軽量流は、該流を冷却及び精製して不活性ガスをパージするための精錬システム２４を含むことができ、第１コンプレッサー４からハイパーコンプレッサー５に通過するプロセス流体を再結合させる高圧システム再循環導管２６を通過する。

【００５０】

熱除去媒体が液体である場合は、熱移動を実行してプロセス流体及びエチレン系ポリマー付加化合物を冷却するために、熱交換器３０を使用することができる。

【００５１】

開示されたプロセスでは、エチレン転化において全体的に改良が見られる。全体的改良は、プロセスの初期における高分子量ポリマー鎖の形成の減少、熱移動の改良、及びより多くのフリーラジカル開始剤を使用する能力から生じる。匹敵する定常状態条件を前提にすると、１より大きいＣｓを備える少なくとも１つの連鎖移動剤を使用する開示されたプロセスのためのエチレン転化における改良は、１より大きいＣｓを備える連鎖移動剤を欠いた類似のプロセスにおけるエチレン転化より少なくとも０．３％高い。

【００５２】

最終使用

開示されたエチレン系ポリマーを使用して製造される最終使用生成物には、全てのタイプのフィルム（例えば、インフレーション、キャスト及び押出しコーティング（単層若しくは多層）、成形製品（例えば、ブロー成形及びロトモールド製品）、ワイヤー及びケーブルコーティング及び調製物、架橋結合用途、フォーム（例えば、オープン若しくはクローズドセルを用いたインフレーション）、並びに他の熱可塑性樹脂用途が含まれる。開示されたエチレン系ポリマーは、他のポリオレフィン類とのブレンド成分としても又有用である。

【００５３】

開示されたエチレン系ポリマーからの最終使用生成物として製造することのできるフィルムのタイプには、サイレージフィルム、シーラント、サイロバッグ、ストレッチフィルム、ディスプレイパッケージング、シュリンクフィルム、及び頑丈な輸送袋が含まれる。

さらに、インフレーション、キャスト及び押出しコーティング（単層若しくは多層）も又、開示されたエチレン系ポリマーを用いて製造することができる。

【００５４】

用語の定義

用語「ブレンド」若しくは「ポリマーブレンド」は、２つ又はそれ以上のポリマーの混合物を意味する。ブレンドは、混和性（分子レベルでの相分離ではない）であってもよく、又は混和性でなくてもよい。ブレンドは、相分離であってよく、又は相分離でなくてもよい。ブレンドは、透過型電子分光法、光散乱、ｘ線散乱、及び当分野において公知の他の方法から決定される１つ又はそれ以上のドメイン構成を含有していてもよく、又は含有していなくてもよい。

【００５５】

用語「匹敵する」は、類似する、などを意味する。所定のプロセスについては、「匹敵する」は、同一の物理的プロセス装置を用いてランされる（そこで各ランにおけるプロセス単位は相互に同様である）２つ又はそれ以上のプロセスについては、幾つかの反応ゾーンの各々について各類似反応ゾーン（例、実施例１の反応ゾーン１－ピーク温度及び比較例１の反応ゾーン１－ピーク温度）についてのピーク温度値間の差は、匹敵すると見なされるプロセスについては１℃以内であることを意味する。

【００５６】

比較の基礎は、１０分間平均データ（特定時点での個別データ示度である「スポットデータ」とは対照的）を用いた２．５時間の定常状態条件の期間についてである。

【００５７】

用語「組成物」には、組成物並びに組成物の材料間の相互作用及び反応から形成された反応生成物及び分解生成物を含む材料の混合物が含まれる。

【００５８】

用語「エチレン系ポリマー」は、（重合可能なモノマーの総量に基づいて）５０モル％を超える重合エチレンモノマー、及び任意で、１つ又はそれ以上のコモノマーから形成されるポリマーを意味する。エチレンのホモポリマーは、エチレン系ポリマーである。

【００５９】

用語「エチレン／α－オレフィンインターポリマー」は、（重合可能なモノマーの総量に基づいて）５０モル％を超える重合エチレンモノマー、及び少なくとも１つのα－オレフィンコモノマーから形成されるインターポリマーを意味する。

【００６０】

用語「ホモポリマー」は、単一タイプのモノマー、例えばエチレンだけから形成されるポリマーである。

【００６１】

用語「インターポリマー」は、少なくとも２つの相違するタイプのモノマーの共重合によって調製されたポリマーを意味する。用語、インターポリマーには、通常は２つの相違するモノマーから調製されたポリマー、及び２つより多い相違するタイプのモノマーから製造されたポリマー、例えばターポリマーを意味するために使用されるコポリマーが含まれる。

【００６２】

用語「ＬＤＰＥ」も又「高圧エチレンポリマー」若しくは「高分枝状ポリエチレン」を意味することができ、このポリマーはオートクレーブ若しくは管型反応器内において１３，０００ｐｓｉｇを超える圧力で部分的又は完全に、フリーラジカル開始剤、例えば過酸化物を使用して重合されることを意味すると定義されている（例えば、米国特許第４，５９９，３９２号明細書（McKinney, et al.）を参照されたい）。

【００６３】

用語「ポリマー」は、同一又は相違するタイプのモノマーのいずれであれ、１つ又はそれ以上のモノマーを重合する工程によって調製された化合物を意味する。用語、ポリマーは、用語「ホモポリマー」及び「インターポリマー」を含む。

【００６４】
用語「硫黄含有化合物」は、－Ｓ－官能基を水素原子と置換された炭素原子に加えて含有する化合物であり、このとき水素原子の一部分は不活性置換基若しくは成分と置換することができる。硫黄貴含有化合物、例えばメルカプタンに由来する単位の存在は、公知の技術を使用して、例えば以下に記載する全硫黄濃度法によって定量的に決定することができる。
【００６５】
試験方法
密度：ポリマーの密度測定のためのサンプルは、ＡＳＴＭ　Ｄ１９２８に従って調製される。測定は、ＡＳＴＭ　Ｄ７９２方法Ｂを使用してサンプル圧縮の１時間以内に行われる。
【００６６】
メルトインデックス：エチレン系ポリマーのメルトインデックス（I_2）は、ＡＳＴＭ　Ｄ１２３８、１９０℃／２．１６ｋｇの条件に従って測定される。
【００６７】
溶融強度：溶融強度の測定は、Ｇｏｔｔｆｅｒｔ　Ｒｈｅｏｔｅｓｔｅｒ　２０００キャピラリーレオメーターに取付けられたＧｏｔｔｆｅｒｔ　Ｒｈｅｏｔｅｎｓ　７１．９７（Ｇｏｅｔｔｆｅｒｔ社；サウスカロライナ州ロックヒル）上で実施される。ポリマー溶融物は、２．０ｍｍのキャピラリー径及び１５のアスペクト比（キャピラリー長／キャピラリー半径）を備える平坦入口角（１８０°）を備えるキャピラリーダイを通して押し出される。１９０℃で１０分間に渡りサンプルが平衡化させられた後、ピストンは０．２６５ｍｍ／秒の一定ピストン速度でランさせる。標準試験温度は、１９０℃である。サンプルは、２．４ｍｍ／秒^{2}の加速度を備えてダイの１００ｍｍ下方に配置された１組の加速ニップへ一軸的に引き出される。張力は、ニップロールの巻取り速度の関数として記録される。溶融強度は、ストランドが破損する前のプラトー力（ｃＮ）として報告される。以下の条件が溶融強度測定において使用される：プランジャー速度＝０．２６５ｍｍ／秒；ホイール加速度＝２．４ｍｍ／秒^2；キャピラリー径＝２．０ｍｍ；キャピラリー長＝３０ｍｍ；及びバレル径＝１２ｍｍ。
【００６８】
動的機械的分光法：動的機械的分光法（ＤＭＳ）
動的振動剪断測定は、不活性窒素雰囲気下で２５ｍｍパラレルプレートを２．０ｍｍのギャップ及び１０％の一定歪みで使用するＴＡ　Ｉｎｓｔｒｕｍｅｎｔｓ社のＡＲＥＳシステム（デラウェア州ニューキャッスル）を１９０℃で用いて実施する。周波数間隔は、間隔をあけた１０対数当たり５地点で０．０３～３００ｒａｄ（ラジアン）／秒である。応力反応は、振幅及び位相によって分析され、それらから貯蔵弾性係数（Ｇ’）、損失弾性係数（Ｇ’’）、複素弾性係数（Ｇ*）、ｔａｎδ、位相角δ及び複素粘度（η*）が計算された。複素弾性係数（Ｇ*）は、各々その実数としてのＧ’及びその虚数成分としてのＧ’’を備える複素数である（Ｇ*＝Ｇ’＋ｉＧ’’）。Ｇ*の大きさは、｜Ｇ*｜＝（Ｇ’^{2}＋Ｇ’’^{2}）$^{1/2}$であると報告されている。ｔａｎδ及び位相角δは、どちらも材料の相対弾性率に関連する。ｔａｎδは、損失弾性係数対記憶弾性係数の比率（ｔａｎδ＝Ｇ’’／Ｇ’）であり、位相角δは、
【数１】

$$\delta = \tan^{-1}\frac{G''}{G'}$$

から得ることができる。複素粘度（η*）は、さらに各々その実数としてのη’及びその虚数成分としてのη’’を備える複素数でもある。η*の大きさは

【数２】

$$\eta^* = \left(\eta'^2+\eta''^2\right)^{1/2} = \left[\left(\frac{G''}{\omega}\right)^2+\left(\frac{G'}{\omega}\right)^2\right]^{1/2}$$

（式中、ωは角周波数（ｒａｄ／秒）である）であると報告されている。

【００６９】

ＤＳＣ：示差走査熱量測定法（ＤＳＣ）は、広範囲の温度について所定温度でのサンプルの結晶化度を測定するために使用できる。例えば、ＲＣＳ（冷凍冷却システム）及びオートサンプラーモジュールを装備したＴＡ　Ｉｎｓｔｒｕｍｅｎｔｓ社製Ｑ１０００　ＤＳＣが、この分析を実施するために使用される。試験中、５０ｍＬ／分の窒素パージガス流が使用される。各サンプルは薄膜内に圧縮され、約１７５℃のプレス機内で溶融される；溶融したサンプルは、次に室温に空冷される（約２５℃）。３～１０ｍｇ、６ｍｍ径の標本は、冷却ポリマーから抽出され、計量され、軽量のアルミ鍋（約５０ｍｇ）に入れられ、クリンプ閉鎖された（crimped shut）。分析は、次にその熱特性を決定するために実施される。サンプルの熱挙動は、熱流量対温度プロファイルを作成するためにサンプル温度を上下に変動させることによって決定される。最初に、サンプルは迅速に１８０℃に加熱され、その熱履歴を除去するために３分間等温で保持される。次に、サンプルは－４０℃へ１０℃／分の冷却速度で冷却され、３分間に渡り－４０℃で等温に保持される。サンプルは次に１０℃／分の加熱速度で１５０℃へ加熱される（これは「第２熱」ランプである）。冷却及び第２加熱曲線が記録される。冷却曲線は、結晶化の開始時からベースライン時エンドポイントを－２０℃に設定する工程によって分析される。加熱曲線は、－２０℃からのベースライン時エンドポイントを溶融終了まで－２０℃に設定する工程によって分析される。決定された数値は、ピーク溶融温度（T_m）、ピーク結晶化温度（T_c）、融解熱（H_f）（ジュール／ｇ）、及び方程式１：

結晶化度（％）＝［（H_f（Ｊ／ｇ））／（２９２Ｊ／ｇ）］×１００　（方程式１）

を用いて計算されたポリエチレンサンプルについての結晶化度（％）である。融解熱（H_f）及びピーク溶融温度は、第２加熱曲線から報告される。ピーク結晶化温度は、冷却曲線から決定される。

【００７０】

トリプル検出器ゲル透過クロマトグラフィー：トリプル検出器ゲル透過クロマトグラフィー（３Ｄ－ＧＰＣ又はＴＤ－ＧＰＣ）システムは、オンボード示差屈折計（ＲＩ）を装備したＷａｔｅｒｓ社（マサチューセッツ州ミルフォード）製１５０℃高温クロマトグラフ（その他の適切な高温ＧＰＣ機器には、Ｐｏｌｙｍｅｒ　Ｌａｂｏｒａｔｏｒｉｅｓ社（英国シュロップシャー州）モデル２１０及びモデル２２０が含まれる）から構成される。追加の検出器には、Ｐｏｌｙｍｅｒ　ＣｈＡＲ社（スペイン国バレンシア）の赤外線検出器ＩＲ４、精密検出器（マサチューセッツ州アマースト）２角レーザー光散乱（ＬＳ）検出器モデル２０４０、及びＶｉｓｃｏｔｅｋ社（テキサス州ヒューストン）１５０Ｒ４－キャピラリー溶液粘度計を含むことができる。これら後者２つの独立検出器及び前者の検出器の内の少なくとも１つを備えるＧＰＣは、時には「３Ｄ－ＧＰＣ又はＴＤ－ＧＰＣ」と呼ばれるが、用語「ＧＰＣ」単独は一般に従来型ＧＰＣを意味する。サンプルに依存して、角度１５°又は９０°のいずれかが光散乱検出器での計算目的で使用される。データ収集は、Ｖｉｓｃｏｔｅｋ　ＴｒｉＳＥＣソフトウエアのバージョン３、及び４－チャネルＶｉｓｃｏｔｅｋデータマネージャーＤＭ４００を使用して実施される。このシステムには、さらにＰｏｌｙｍｅｒ　Ｌａｂｏｒａｔｏｒｉｅｓ社（英国シュロップシャー州）からのオンライン溶媒脱気装置も又装備されている。

【００７１】

適切な高温ＧＰＣカラム、例えば４基の長さ３０ｃｍのＳｈｏｄｅｘ　ＨＴ８０３　１３ミクロンカラム又は４基の長さ３０ｃｍのＰｏｌｙｍｅｒ　Ｌａｂｓ社製の２０ミクロ

ン混合孔径充填のカラム（ＭｉｘＡ　ＬＳ、Ｐｏｌｙｍｅｒ　Ｌａｂｓ社）を使用できる。サンプルのカルーセルコンパートメントは１４０℃で作動させられ、カラムコンパートメントは１５０℃で作動させられる。サンプルは、５０ｍＬの溶媒中で０．１ｇのポリマーの濃度で調製される。クロマトグラフィー溶媒及びサンプル調製溶媒は、トリクロロベンゼン（ＴＣＢ）中に２００ｐｐｍのブチル化ヒドロキシトルエン（ＢＨＴ）を含有している。どちらの溶媒も窒素を用いて拡散させられる。ポリエチレンサンプルは、４時間に渡り１６０℃で緩徐に攪拌される。注入量は、２００μＬである。ＧＰＣを通る流量は、１ｍＬ／分に設定される。

【００７２】

セットされたＧＰＣカラムは、２１の狭い分子量分布ポリスチレン標準物質をランさせることによって較正される。標準物質の分子量（ＭＷ）の範囲は５８０～８，４００，０００に及び、標準物質は6つの「カクテル」混合物中に含有される。各標準混合物は、個々の分子量間で少なくとも１０の分離を有する。標準混合物は、Ｐｏｌｙｍｅｒ　Ｌａｂｏｒａｔｏｒｉｅｓ社から購入される。ポリスチレン標準物質は、１，０００，０００又はそれより多い分子量の溶媒５０ｍＬ中では０．０２５ｇで、１，０００，０００未満の分子量の溶媒５０ｍＬ中では０．０５ｇで調製される。ポリスチレン標準物質は、３０分間に渡り緩徐に攪拌しながら８０℃で溶解させられた。狭い標準混合物は、最初に、及び分解を最小限に抑えるために最高分子量成分の量を減少させるためにランさせられる。ポリスチレン標準ピーク分子量は、方程式２：

$$M_{ポリエチレン} = A \times (M_{ポリエチレン})^{B} \quad （方程式２）$$

（式中、Ｍはポリエチレン若しくは（マーキングした）ポリスチレンの分子量であり、Ｂは１．０と同等である）を使用してポリエチレン分子量に転化させられる（Williams and Ward, J. Polym. Sci., Polym. Let., 6, 621(1968)に記載されている）。当業者には、公知であるＡは約０．３８～約０．４４の範囲内にあってよく、較正の時点には、以下の３Ｄ－ＧＰＣ法によるｇｐｃＢＲ分枝指数、及び詳細には方程式９に略述したように、広範囲の分子量分布ポリエチレン標準物質を使用して決定される。分子量値、例えばM_w／M_nを入手するためのこのポリエチレン較正法、及び関連統計学の使用は、本明細書ではWilliams and Ward法であると規定されている。

【００７３】

マルチ検出器オフセットを決定するための系統的アプローチは、Balke, Mourey, et al.(Mourey and Balke, Chromatography Polym., Chapter 12,(1992))(Balke, Thitiratsakul, Lew, Cheung, Mourey, Chromatography Polym., Chapter 13,(1992))によって公表された方法と一致する方法で実施され、トリプル検出器対数（M_w及び固有粘度）はＤｏｗ１６８３幅広ポリスチレン（Ａｍｅｒｉｃａｎ　Ｐｏｌｙｍｅｒ　Ｓｔａｎｄａｒｄｓ　Ｃｏｒｐ．社；オハイオ州メンター）から生じる、又は狭い標準カラム較正との同等物は狭いポリスチレン標準物質較正曲線から生じる。分子量データは、Zimmにより公表されたデータと一致する方法で入手される（Zimm, B.H., J. Chem. Phys., 16, 1099(1948)）及びKratochvil(Kratochvil, P., Classical Light Scattering from Polymer Solutions, Elsevier, Oxford, NY(1987)）。分子量の決定において使用される全注入濃度は、適切な線状ポリエチレンホモポリマー又は公知の重量平均分子量のポリエチレン標準物質の１つに由来する質量検出器面積及び質量検出規定数から入手される。計算分子量は、上記の１つ又はそれ以上のポリエチレン標準物質に由来する光散乱定数及び０．１０４の屈折指数濃度係数（ｄｎ／ｄｃ）を用いて入手される。一般に、質量検出器応答及び光散乱定数は、約５０，０００ダルトンを超える分子量を備える線状標準物質から決定しなければならない。粘度計の較正は、製造業者によって記載された方法を使用して、又は適切な線状標準物質、例えば標準参照材料（ＳＲＭ）１４７５ａ、１４８２ａ、１４８３、又は１４８４ａなどの公表された数値を用いて遂行することができる。クロマトグラフィー濃度は、アドレス指定（addressing）第２ウイルス係数作用（分子量に及ぼす濃度作用）を除去するために十分に低いと推定される。

【００７４】

３Ｄ－ＧＰＣによるｇｐｃＢＲ分枝指数：３Ｄ－ＧＰＣ構成では、ポリエチレン及びポリスチレン標準物質を使用すると、２つのポリマータイプであるポリスチレン及びポリエチレンの各々について独立して、Mark-Houwink定数Ｋ及びαを測定することができる。これらを使用すると、以下の方法の適用においてWilliams and Wardポリエチレン等価分子量法を洗練させることができる。

【００７５】

ｇｐｃＢＲ分枝指数は、以前に記載されたように、光散乱、粘度、及び濃度検出器を最初に較正する工程によって決定される。ベースライン値は、次に光散乱、粘度計、及び濃度クロマトグラムから減じる。次に積分窓を、屈折指数クロマトグラムからの検出可能なポリマーの存在を示す光散乱及び粘度計クロマトグラムにおける低分子量保持容量範囲の全部の積分を保証するために設定される。線状ポリエチレン標準物質は、次に以前に記載されたようにポリエチレン及びポリスチレンMark-Houwink定数を確立するために使用される。これらの定数が入手されると、２つの数値は、方程式３及び４：

【数３】

$$M_{PE} = \left(\frac{K_{PS}}{K_{PE}} \right)^{1/\alpha_{PE}+1} \cdot M_{PS}^{\alpha_{PS}+1/\alpha_{PE}+1} \quad \text{（方程式３），}$$

及び

【数４】

$$[\eta]_{PE} = K_{PS} \cdot M_{PS}^{\alpha+1} / M_{PE} \quad \text{（方程式４）}$$

に示したように、溶出体積の関数としてのポリエチレン分子量及びポリエチレン固有粘度についての２つの線状参照従来型較正を構築するために使用される。

【００７６】

ｇｐｃＢＲ分枝指数は、Yau, Wallace W., “Examples of Using 3D-GPC-TREF for Polyolefin Characterization”, Macromol. Symp., 2007, 257, 29-45において考察された長鎖分枝の特性解析するためのロバスト法（robust method）である。この指数は、全ポリマー検出器面積に好都合に、ｇ’値の決定及び分枝周波数計算において従来通りに使用されるスライス画像毎の３Ｄ－ＧＰＣ計算が回避される。３Ｄ－ＧＰＣデータから、ピーク面積法を使用して光散乱（ＬＳ）検出器によってサンプルバルク絶対重量平均分子量（$M_{w,Abs}$）を入手できる。本方法は、従来的ｇ’決定において必要とされる濃度検出器信号に比した光散乱検出器信号のスライス画像毎の比率を回避する。

【００７７】

３Ｄ－ＧＰＣを用いると、絶対重量平均分子量（「$M_{w,Abs}$」）及び固有粘度も又、方程式５及び６：

【数５】

$$M_W = \sum_i w_i M_i = \sum_i \left(\frac{C_i}{\sum_i C_i} \right) M_i = \frac{\sum_i C_i M_i}{\sum_i C_i} = \frac{\sum_i LS_i}{\sum_i C_i} = \frac{LS\ Area}{Conc.\ Area} \quad \text{（方程式５）}$$

を用いて独立して入手される。方程式５における面積計算はより高い精度を提供するが、それは全サンプル面積として、ベースライン及び積分限界上の検出器雑音及びＧＰＣ設定によって誘発される変動に対してはるかに低感受性であるからである。より重要には、ピーク面積計算は、検出器容積オフセットによっては影響を及ぼされない。同様に、高精度サンプル固有粘度（ＩＶ）は、方程式６：

【数６】

$$IV=[\eta]=\sum_i w_i IV_i=\sum_i\left(\frac{C_i}{\sum_i C_i}\right)IV_i=\frac{\sum_i C_i IV_i}{\sum_i C_i}=\frac{\sum_i DP_i}{\sum_i C_i}=\frac{DP\ Area}{Conc.\ Area}$$ （方程式６）

（式中、ＤＰ$_i$は、オンライン粘度計から直接的にモニタリングされた差圧信号を表す）に示した面積法によって入手される。

【００７８】

ｇｐｃＢＲ分枝指数を決定するために、サンプルポリマーについての光散乱溶出面積を使用すると、サンプルの分子量が決定される。サンプルポリマーについての粘度検出器溶出面積を使用すると、サンプルの固有粘度（ＩＶ又は［η］）が決定される。

【００７９】

最初に、線状ポリエチレン標準物質サンプル、例えばＳＲＭ１４７５ａ若しくは同等物についての分子量及び固有粘度は、方程式７及び８：

【数７】

$$Mw_{CC}=\sum_i\left(\frac{C_i}{\sum_i C_i}\right)M_i=\sum_i w_i M_{cc,i}$$ （方程式７），

及び

【数８】

$$[\eta]_{CC}=\sum_i\left(\frac{C_i}{\sum_i C_i}\right)IV_i=\sum_i w_i IV_{cc,i}$$ （方程式８）

によって、溶出体積の関数としての分子量及び固有粘度の両方についての従来型較正（「ｃｃ」）を使用して決定される。方程式９：

【数９】

$$gpcBR=\left[\left(\frac{[\eta]_{CC}}{[\eta]}\right)\cdot\left(\frac{M_W}{M_{W,CC}}\right)^{\alpha_{PE}}-1\right]$$ （方程式９），

（式中、［η］は測定固有粘度であり、［η］$_{cc}$は従来型較正からの固有粘度であり、M_wは測定重量平均分子量であり、及び$M_{w,cc}$は従来型較正の重量平均分子量である）は、ｇｐｃＢＲ分枝指数を決定するために使用される。方程式（５）を使用した重量平均分子量／光散乱（ＬＳ）は、一般には「絶対重量平均分子量」若しくは「$M_{w,Abs}$」と呼ばれている。従来型ＧＰＣ分子量較正曲線（「従来型較正」）を用いて方程式（７）からの$M_{w,cc}$は、「ポリマー鎖骨格分子量」、「従来型重量平均分子量」、及び「$M_{w,GPC}$」と呼ばれることが多い。

【００８０】

下付き文字「$_{cc}$」を備える全ての統計値は、それらの各溶出体積、以前に記載された対応する従来型較正、及び保持容量分子量較正から引き出された濃度（C_i）を用いて決定される。下付き文字が付いていない数値は、質量検出器、ＬＡＬＬＳ、及び粘度計面積に基づいた測定値である。K_{PE}の数値は、線状参照サンプルがゼロのｇｐｃＢＲ測定値を有するまで反復して調整される。例えば、この特定の場合におけるαについての最終値

及びｇｐｃＢＲの決定のためのＬｏｇＫは、各々ポリエチレンに対しては０．７２５及び－３．３５５、並びにポリスチレンに対しては０．７２２及び－３．９９３である。

【００８１】

Ｋ及びα値が以前に考察した手順を使用して決定されると、この手順は分枝状サンプルを用いて繰り返される。分枝状サンプルは、最善「$_{cc}$」較正値としての最終Mark-Houwink定数を用いて分析され、方程式５～８が適用される。

【００８２】

ｇｐｃＢＲの解釈は、以下の通りである：線状ポリマーについては、方程式９から計算されたｇｐｃＢＲはゼロに近いが、それはＬＳ及び粘度測定法によって測定された数値は従来型較正標準物質に近いからである。分枝状ポリマーについては、ｇｐｃＢＲは、特に高レベルの長鎖分枝を用いるとゼロより大きいが、それは測定ポリマー分子量が計算$M_{w,cc}$より大きく、計算IV_{cc}は測定ポリマーＩＶより大きいからである。実際に、ｇｐｃＢＲ値は、ポリマー分枝の結果としての分子サイズ収縮作用に起因して分別ＩＶ変化を表す。０．５若しくは２．０のｇｐｃＢＲ値は、当量の線状ポリマー分子に比較して、各々５０％及び２００％のレベルでのＩＶの平均分子サイズ収縮作用を意味するであろう。

【００８３】

これらの特定の実施例については、従来的「ｇ’指数」及び分枝周波数計算に比してｇｐｃＢＲを用いる利点は、ｇｐｃＢＲのより高度の精度に起因する。ｇｐｃＢＲ指数決定において使用されるパラメーター全部は、良好な精度で入手され、濃度検出器からの高分子量での低３Ｄ－ＧＰＣ検出器反応によって有害には影響を受けない。検出器容積アラインメントにおける誤差も又ｇｐｃＢＲ指数決定の精度には影響を及ぼさない。

【００８４】

ゼロ剪断粘度：クリープ測定のための試験片は、プログラム可能な四面体ベンチトッププレス上で調製された。このプログラムは、溶融物を１７７℃で５分間に渡り10^7Ｐａの圧力で保持した。次に室温へ冷却するためにチェースがベンチへ取り除かれた。円形試験片は次に、パンチプレス及び直径２５ｍｍを備えるハンドヘルド型ダイを用いてプラークからダイカットされた。試験片は、厚さ約１．８ｍｍである。

【００８５】

ゼロ剪断粘度は、ＡＲ－Ｇ２応力制御流量計（ＴＡ　Ｉｎｓｔｒｕｍｅｎｔｓ社；デラウェア州ニューキャッスル）上で２５ｍｍ径パラレルプレートを１９０℃で使用して実施されるクリープ試験によって入手される。２，０００ｐｐｍの酸化防止剤であるＩＲＧＡＦＯＳ　１６８及びＩＲＧＡＮＯＸ　１０１０の２：１混合物（Ｃｉｂａ　Ｓｐｅｃｉａｌｔｙ　Ｃｈｅｍｉｃａｌｓ社；スイス国グラットブルグ）が圧縮成形の前に各サンプルを安定化させるために加えられる。流量計オーブンは、ゼロ化固定前の少なくとも６０分間に渡り１９０℃の試験温度に設定される。この試験温度では、圧縮成形サンプルディスクがプレート間に挿入され、５分間に渡り平衡化させられる。上方プレートは次に、所望の試験間隙（１．５ｍｍ）の上方５０μｍへ下降させられる。あらゆる過度の材料は削られ、上方プレートは所望の間隙へ下降させられる。測定は、５Ｌ／分の流量でパージされる窒素下で実施される。デフォルトクリープ時間は６時間に設定される。

【００８６】

定常状態剪断速度がニュートン領域内にあるように十分に低いことを保証するために、全サンプルに対して５～２０Ｐａの低剪断応力が印加される。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）のプロットの最終１０％時間窓における全データについて線形回帰を考慮に入れることによって決定される。線形回帰の勾配が０．９７より大きい場合は定常状態に達したと見なし、クリープ試験が停止される。本試験における全部の場合に、サンプルは６時間以内に定常状態に達した。定常状態剪断速度は、ε対ｔ（式中、εは歪みである）のプロットの最終１０％時間窓における全データポイントの線形回帰の勾配から決定される。ゼロ剪断粘度は、印加された応力対定常状態剪断速度の比率から決定される。

【００８７】
動的振動剪断試験は、１０％歪みでの０．１～１００ｒａｄ／秒の同一試験片上でのクリープ試験の前後に実施される。２回の試験の複素粘度値が比較される。０．１ｒａｄ／秒での粘度値の差が５％より大きい場合は、サンプルがクリープ試験中に劣化したと見なされ、結果は廃棄される。

【００８８】
全硫黄濃度：エチレン系ポリマー生成物において見いだされる硫黄－エチレン系ポリマーに分子結合している、及び「遊離」硫黄（即ち、副生成物及びエチレン系ポリマーと均質に組み入れられた他の化合物に含有された硫黄）の全濃度は、ＰＡＮａｌｙｔｉｃａｌ ＧｍｂＨ社（独国カッセルーワルダウ）製のＲｈ管を備えるＡｘｉｏｓ－ＰｅｔｒｏＸ線蛍光（ＸＲＦ）分光計を用いてＸ線蛍光（ＸＲＦ）によって決定される。ＸＲＦ分光計は、鉱油（製品番号ＯＲＧ－Ｓ８－２Ｚ；Ｓｐｅｘ Ｃｅｒｔｉｐｒｅｐ社；ニュージャージー州メタチェン）及びクリーンオイル（Ｓｔａｎｄａｒｄ ｏｉｌ；Ｍｅｒｃｋ ＫＧａＡ社、独国ダルムシュタット）中で１，０００μｇ／ｋｇのＳの標準物質を使用することによって較正される。この例での文字「Ｓ」は、硫黄元素を意味する。ＸＲＦ法は、標準物質の総（brutto）強度に基づいて重量による５ｐｐｍの硫黄検出閾値を有する。全標準物質及びサンプルは、ポリプロピレン系フィルムで被覆されたサンプルカップ中で測定した。各測定のためには、およそ３ｇのエチレン系ポリマーが３１ｍｍ径ディスクにホットプレスされ、厚さ約４ｍｍの試験片が生成された。次にサンプルディスクは、試験のために中央リングを備えるサンプルカップの中央に固定される。ＸＲＦ分光計は各試験のために表１に列挙した条件に設定され、試験が実施される。

【表１】

各全硫黄濃度試験のためのＸＲＦ分光計の条件

特性	設定
チャネル	S
ライン	KA
結晶	Ge 111-C
コリメーター	300 μm
コリメーターマスク	27 mm
検出器	流れ
管フィルター	Be (150μm)
kV	25
mA	96
角度(° 2T)	110.6620
バックグラウンド１のオフセット(° 2T)	1.0000
バックグラウンド２のオフセット(° 2T)	-1.6000
測定時間	１０ｓ（各チャネルに対して）
バックグラウンド法	計算された内子

【００８９】
バックグラウンドについて補正された強度は、Ｆｕｎｄｅｘ Ｓｏｆｔｗａｒｅ ａｎ

ｄ　Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｙ社（カリフォルニア州ノースリッジ）による「マトリックス補正プログラム「Ｐｅｒｓｏｎａｌ　Ｃｏｍｐｕｔｅｒ　Ｆｕｎｄａｍｅｎｔａｌ　Ｐａｒａｍｅｔｅｒｓ　ｆｏｒ　Ｗｉｎｄｏｗｓ」にエクスポートされた。硫黄濃度に基づく線形較正曲線は、油及び硫黄標準物質からの強度応答から決定される。線形較正曲線は、各サンプル内の全硫黄濃度を計算するために使用される。フローターの組成は、C_1H_2に設定された。

【００９０】

表面及び内部ヘイズ：内部ヘイズ及び全ヘイズについて測定されるサンプルは、ＡＳＴＭ　Ｄ１００３に従ってサンプリングかつ調製される。試験のためにはＨａｚｅｇａｒｄ　Ｐｌｕｓ（ＢＹＫ－Ｇａｒｄｎｅｒ　ＵＳＡ社；メリーランド州コロンビア）が使用される。表面ヘイズは、全ヘイズと内部ヘイズとの差として決定される。表面ヘイズはフィルムの表面粗さと関連する傾向があり、表面ヘイズは表面粗さの増加に伴って増加する。表面ヘイズ対内部ヘイズ比は、表面ヘイズ値を内部ヘイズ値で割った数値である。

【００９１】

インフレートフィルムの作製条件：サンプルフィルムは、表２に記載の条件を使用して４５ｍｍのＣＯＶＥＸ単層インフレーションフィルムライン（スペイン国バルセロナ）上で作製された押出しインフレーションフィルムである。

【表２】

表面及び内部ヘイズ試験において使用するサンプルを製造するための押出しインフレーションフィルム加工処理条件

変量	単位	数値
冷却リングでの空気温度	℃	23
アンペア数	A	23
平均厚さ	Um	50
Ｂ．Ｕ．Ｒ（ブローアップ比）		2.5
ダイギャップ	Mm	1
フロストラインの高さ	Mm	300
レイフラット	Mm	584
ライン速度	m／分	9.5
溶融圧、アダプター	Bar	0
溶融圧、バレル	Bar	203
溶融温度、アダプター	℃	213
溶融温度、バレル	℃	194
出口速度	kg/h	29
RPM	Rpm	77
ボルト数	V	250

【００９２】

ＧＰＣ－ＬＳ特性解析：特定サンプルについての事前に決定した分子量範囲を使用した濃度標準化ＬＳクロマトグラム反応曲線の分析は、同様及び市販で入手できる匹敵する低密度エチレン系ポリマーから実施形態のポリマーを識別する際に有用である。「ＧＰＣ－ＬＳ特性解析」パラメーターであるＹは、特定の材料についての分子量分布（ＭＷＤ）及びＧＰＣ－ＬＳプロファイルの固有の組み合わせを捕捉するために設計されている。重要

な特性は、メルトインデックス（I_2）、ＭＷＤ、長鎖分枝、及びヘイズである。低ヘイズを備えるポリマーについての所望の特性は、より大きいメルトインデックス（I_2）、より狭いＭＷＤ、及びより小さい長鎖分枝値である。全体としてみると、ＧＰＣ－ＬＳ特性解析値は、小さい長鎖分枝、狭いＭＷＤ、及び大きいメルトインデックス（I_2）の特徴を捕捉するために設計されている。図２は、本発明の実施形態を同定するためにＧＰＣ－ＬＳ特性解析法を使用するための実施例及び指針を提供する。

【００９３】

長鎖分枝を有するエチレン系ポリマー、例えば低密度エチレン系ポリマーは、「ＧＰＣ－ＬＳ特性解析」と呼ばれる分析技術を使用することによって識別することができる。ＧＰＣ－ＬＳ特性解析法では、この決定は、サンプルのある範囲の分子量に渡って従来法で較正した３Ｄ－ＧＰＣ（「ｃｃ－ＧＰＣ」）によって加工処理されたサンプルに対して光散乱（ＬＳ）検出器反応を使用して行われる。サンプルの分子量は、縮尺の目的で対数値に変換される。ＬＳ反応は「濃度標準化」されているのでＬＳ反応をサンプル間で比較することができるが、それは非標準化ＬＳ信号は標準化を行わないとサンプル毎に大きく変動する可能性があることが当分野において公知であるからである。プロットすると、ｃｃ－ＧＰＣ分子量の範囲の対数値及び濃度標準化ＬＳ値は、濃度標準化ＬＳクロマトグラム曲線、例えば図２に示した曲線を形成する。

【００９４】

濃度標準化ＬＳクロマトグラム曲線が入手可能になると、ＧＰＣ－ＬＳ特性解析値の決定は容易である。ＧＰＣ－ＬＳ特性解析法では、ＧＰＣ－ＬＳ特性解析値（Ｙ）は、以下の方程式：

Ｙ＝（０－ｘ）＊（Ａ／Ｂ）　　（方程式１０）

を用いて決定される。本質的に、ＧＰＣ－ＬＳ特性解析値は、２つの関連する領域（Ａ及びＢ）間の関係並びに濃度標準化ＬＳクロマトグラム曲線上の２つの特定ｃｃ－ＧＰＣ分子量値の対数値での２点間の線の指標付き勾配（ｘ）である。特定のｃｃ－ＧＰＣ分子量値は、長鎖分枝を備えるポリマー鎖を含有することが公知である分子量画分をひとまとめにすることを試みる。

【００９５】

分析における第１工程は、濃度標準化ＬＳ反応値対試験されるポリマーについてのｃｃ－ＧＰＣ分子量の対数値を表す濃度標準化ＬＳクロマトグラム曲線の生成である。

【００９６】

第２工程は、濃度標準化ＬＳクロマトグラム曲線上の２点間に直線を引くことである。この直線及び点は、領域Ａ及びＢを決定するための根拠を提供する。２つの点、点１及び点２は、濃度標準化ＬＳクロマトグラム曲線上に位置しており、２つのｃｃ－ＧＰＣ分子量値（第１及び第２対数ｃｃ－ＧＰＣ分子量値）についての対数値での濃度標準化ＬＳ反応値（第１及び第２濃度標準化ＬＳ反応値）を表す。点１（図２上の点１）は、およそ５．５４の数値である、ｃｃ－ＧＰＣ分子量３５０，０００ｇ／モル（第１対数ｃｃ－ＧＰＣ分子量値を表す）の対数値に対応する濃度標準化ＬＳクロマトグラム曲線（第１濃度標準化ＬＳ反応値を表す）上にあると規定されている。点２（図２上の地点２）は、およそ６．０６の数値である、ｃｃ－ＧＰＣ分子量１，１５０，０００ｇ／モル（第２対数ｃｃ－ＧＰＣ分子量値を表す）の対数値に対応する濃度標準化ＬＳ反応値で濃度標準化ＬＳクロマトグラム曲線（第２濃度標準化ＬＳ反応値を表す）に沿っていると規定されている。当分野においては、長鎖分枝における識別は、典型的には約１Ｍｇ／モルのｃｃ－ＧＰＣ分子量で示されることは公知である。

【００９７】

第３工程は、直線と２つの対数ｃｃ－ＧＰＣ分子量値間の濃度標準化ＬＳクロマトグラム曲線との間の領域Ａを決定することである。領域Ａは、Ａ１－Ａ２の数値であると規定されている。好ましい実施形態では、領域Ａは、ｃｃ－ＧＰＣ分子量３５０，０００ｇ／モルの対数値及びｃｃ－ＧＰＣ分子量１，１５０，０００ｇ／モルの対数値の間の数値の範囲に対して規定されている。

【００９８】
Ａ１は直線と標準化ＬＳクロマトグラム曲線間で結合された領域であると規定されており、このとき直線の濃度標準化ＬＳ反応値は２つの対数ｃｃ－ＧＰＣ分子量値間の濃度標準化ＬＳクロマトグラム曲線に対する濃度標準化ＬＳ反応値より大きい。
【００９９】
図２から明らかなように、Ａ１として規定した領域は、２つの対数ｃｃ－ＧＰＣ分子量値間の全範囲を満たす；このため、Ａ＝Ａ１である。多数の場合において、直線は対数ｃｃ－ＧＰＣ分子量範囲についての濃度標準化ＬＳクロマトグラム曲線の「上方」にあり、点１及び２を除いて濃度標準化ＬＳクロマトグラム曲線とは交差しないであろう。これらの場合には、Ａ＝Ａ１及びＡ２＝０である。しかし一部の実施形態では、ＡはＡ１と等価ではない。図３に示した濃度標準化ＬＳクロマトグラム曲線は、これが発生する可能性のある実施例を示している。
【０１００】
一部の実施形態では、図３から明らかなように、直線は濃度標準化ＬＳクロマトグラム曲線と点１及び点２以外の少なくとも１つの他の点で交差する可能性がある（図３の「直線の交差」を参照されたい）。そのような状況で、Ａ１は、以前に規定したように決定される。図３に示した実施例については、Ａ１は濃度標準化ＬＳクロマトグラム曲線とｃｃ－ＧＰＣ分子量１，１５０，０００ｇ／モルの対数値に対しておよそ５．８の対数ｃｃ－ＧＰＣ分子量値間の直線との間の領域であろう。
【０１０１】
Ａ２は、Ａ１の逆であると規定されている。Ａ２は直線と濃度標準化ＬＳクロマトグラム曲線間で結合された領域であると規定されており、このとき直線の濃度標準化ＬＳ反応値は２つの対数ｃｃ－ＧＰＣ分子量値間の濃度標準化ＬＳクロマトグラム曲線に対する濃度標準化ＬＳ反応より小さい。図３に示した実施例については、Ａ２は濃度標準化ＬＳ反応曲線とｃｃ－ＧＰＣ分子量３５０，０００ｇ／モルの対数値に対しておよそ５．８の対数ｃｃ－ＧＰＣ分子量値間の直線との間の領域である。
【０１０２】
Ａに対する総計値を計算する際には、Ａは、同様に領域Ａ１－領域Ａ２であると規定される。一部の実施形態では、図３のグラフから明らかなように、Ａはマイナス値を生じさせる可能性があり、これは直線がそれより上方の濃度標準化ＬＳ反応曲線より下方の１つより多い領域を規定することを反映している。
【０１０３】
第４工程は、対数ｃｃ－ＧＰＣ分子量範囲に対する濃度標準化ＬＳクロマトグラム曲線下の領域Ｂを決定することである。Ｂは、２つの対数ｃｃ－ＧＰＣ分子量値間の濃度標準化ＬＳクロマトグラム曲線下の領域であると規定されている。領域Ｂは、領域Ａの分析には依存しない。
【０１０４】
第５工程は、勾配指数値であるｘ値を決定することである。ｘの数値は、領域Ａ及びＢを決定するために確定された直線の勾配を説明する指数因子である。ｘの数値は、直線の勾配ではない；しかしｘは、点１と点２間の差を反映する数値を表す。ｘの数値は、方程式１１：
【数１０】

$$x=\frac{\dfrac{LSresponse_{(\,Point2,CN\,)}-LSresponse_{(\,Point1,CN\,)}}{LSresponse_{(\,Point2,CN\,)}}}{\log MW_{(\,Point2,ccGPC\,)}-\log MW_{(\,Point1,ccGPC\,)}}$$ （方程式１１），

（式中、「ＬＳ反応」は各々点１及び点２についての濃度標準化ＬＳ反応値であり、「１

ｏｇＭＷ」は各々点１及び点２に対する対数ｃｃ－ＧＰＣ分子量である）によって規定される。好ましい実施形態では、ｘの数値はマイナスであり、直線が下方に勾配していることを示している。一部の実施形態では、直線は、点１と点２間で少なくとも１回、標準化ＬＳクロマトグラム曲線と交差する可能性がある。

【０１０５】

最終的に、ｘ、Ａ、及びＢが確定されると、ＧＰＣ－ＬＳ特性解析値（Ｙ）は、以前に提示した方程式１０：

Ｙ＝（０－ｘ）＊（Ａ／Ｂ）　（方程式１０）

を使用して決定される。

【０１０６】

ＬＳクロマトグラム反応曲線を試験すると、約ｌｏｇＭＷ６でのＬＳピークのサイズがポリマー内の長鎖分枝のレベルと関連することが公知である。ｌｏｇＭＷ６　ＬＳピークが小さいほど、ＬＳプロット内の線区間の勾配値はよりマイナスになるが、それはこの線がより急勾配で傾斜しているからである。これは、線（ｘ）値のよりマイナスの指標付き勾配を生じさせる。よりマイナスのｘ値は、方程式１０における関係を前提にすると、Ｙのより大きいプラス値に寄与する。

【０１０７】

方程式１０におけるＹに寄与する他の用語は、Ａ／Ｂの面積比である。Ａ／Ｂ比が高いほど、より大きいＹ値を生じさせる。この比率は、ポリマーのメルトインデックス（I_2）及びＭＷＤ値による影響を受ける。これら２つの数値は、順に主ポリマーピークが高ＭＷ領域のｌｏｇＭＷ６近くでのＬＳプレピークからどの位遠くまで引張られるのかに影響を及ぼす。より大きいメルトインデックス（I_2）値はより小さいＭＷを意味しており、これは２つの反応ピーク間でより明確な分離を示す。これは、高及び低ＭＷ画分間でより深い谷を作製するであろう。より深い谷は、「Ａ」と指定される線区間の下方でより大きな領域を作り出す。狭いＭＷＤは広範囲ではないＬＳ反応曲線を意味しており、プロットにおけるより深い谷、及びさらにより大きな領域Ａを作製する類似作用を有する。

【０１０８】

押出しマルチパス：２つ又はそれ以上の樹脂の大気安定度（即ち、酸化攻撃及び分解反応に対する耐性）は、ポリマーサンプルを加熱押出し装置に数回、大気条件下で通過させ、次に各通過後に物理的特性、例えばメルトインデックス（I_2）について試験することによって試験できる。

【０１０９】

ポリマーサンプルは、ＬＥＩＳＴＲＩＺ　ｍｉｃｒｏ－１８ツインスクリュー式押出機（Ａｍｅｒｉｃａｎ　Ｌｅｉｓｔｒｉｔｚ　Ｅｘｔｒｕｄｅｒ　Ｃｏｒｐｏｒａｔｉｏｎ社（ニュージャージー州サマービルより入手）を通して加工処理される。この押出機は、ＨＡＡＫＥ（商標）ＰｏｌｙＬａｂ　Ｓｙｓｔｅｍ（Ｔｈｅｒｍｏ　Ｆｉｓｃｈｅｒ　Ｓｃｉｅｎｔｉｆｉｃ社；メリーランド州ウォルサム）コンピュータシステムによって制御及び駆動される。押出機は、各々が長さ９０ｍｍの６つの加熱ゾーン、及び３ｍｍのストランド開口部を備える加熱ダイから構成される。第１ゾーンは供給口であり、供給ポリマーの架橋を防止するために流水を用いてジャケット冷却される。第１ゾーンは、Ｋ－ＴＲＯＮ　ＫＶ２Ｔ２０ツイン／オーガー／フィーダー（ニュージャージー州ピットマン）からのポリマー供給物を受入れるためのオープンコーンが装備される。５つの加熱ゾーンは、各々１３５、１６５、２００、２２０、及び２２０℃に設定される。押出機の最後にあるダイは、２２０℃に加熱される。

【０１１０】

各スクリューは１８ｍｍの直径及び５４０ｍｍの長さを有しており、３０のＬ／Ｄ比を生じさせる。第１の５つのゾーンのためのスクリュースタックは、３０°ピッチ（偏垂直）を備える開放前進設計からなる。スクリュースタックの最終ゾーンは、２０°のピッチ（偏垂直）を備えるわずかにより狭い傾斜前進設計である。全スクリュー設計はポリマーには殆ど剪断を伝えず、加熱バレル区間を通して主として材料を前進させる。溶融ポリマ

ーは、ダイに溶融材料を通して推し進めるために十分な逆圧を提供するためにより緊密傾斜素子を通してスクリューの末端近くに圧縮される。

【０１１１】

加工処理工程では、スクリューは２５０ｒｐｍ（回転／分）で回転する。ポリマーは、分析のための各パス後に、好ましくは約５０ｇのサンプルの獲得を許容しながら、必要に応じてできる限り多数回パスを加工処理するために十分なポリマーでフィーダーによって押出機に供給される。

【０１１２】

生じた溶融ポリマーストランドは、冷水浴中に送達され、そこで凝固する。凝固後、ポリマーストランドは水を除去するためにエアナイフを通過し、その後にストランドチョッパーによってポリマーペレットに切断される。ペレット化されると、分析用サンプルが入手され、その後に残りは必要であればその後の加工処理のためにフィーダー内へ返送される。

【実施例】

【０１１３】

以下では、非限定的実施例によって本発明を詳細に例示する。実施例及び比較例を考察するに当たり、幾つかの用語について規定する。２つの実施例組成物及びそれらを作製するための数組のプロセス情報が存在する：実施例１及び実施例２。３つの比較例組成物及び数組のプロセス情報が存在する。比較例１、２、及び３を作製したプロセスランは、それらが実施例１及び２と同一プロセス列を使用して製造されたという点で同様である。比較例１及び２は、各々実施例１及び２と直接的に匹敵する。開示された比較例３に関する情報は、概して、条件は類似であるが、実施例１及び２のどちらにも匹敵しない、そしてプロセスは同様である（同一プロセス列）という点で類似である。比較例１、２、及び３に関するプロセス情報は、以下で入手できる。

【０１１４】

比較例１～３に加えて、幾つかの「市販の」比較例（比較例４、５、６、以下参照）も又材料特性に関する比較の目的で使用される。時々言及する可能性がある「市販の」比較例とは、一般に「在庫があって」入手可能であり、市販されているＬＤＰＥ材料、又は研究所において少量で製造されているが、適正にスケールアップすれば製造して市販することができるであろうグレードのＬＤＰＥである。

【０１１５】

プロセス条件を考察及び比較する場合は、プロセス条件はそれらの製品名称によって言及されることがある（例えば、実施例１の製品を製造するためのプロセス条件は、「実施例１のプロセス」と呼ぶことがある。

【０１１６】

実施例１及び２並びに比較例１、２、及び３は、同一プロセス反応システム上で製造される；このため、ラン間の同一装置については、物理的プロセス及びそのユニットは、相互に同様である。図４は、上述した実施例及び比較例を製造するために使用したプロセス反応システム２００の単純なブロック図である。

【０１１７】

図４におけるプロセス反応システム２００は、部分的閉ループ二重再循環高圧低密度ポリエチレン製造システムである。プロセス反応システム２００は、新鮮エチレン供給導管２０６；並列第１コンプレッサー２０４Ａ及び２０４Ｂ；２つの並列ハイパーコンプレッサー２０４Ａ及び２０５Ｂから製造され、各々がさらに第１圧縮ステージ及び第２圧縮ステージから成り、各圧縮ステージ間に中間冷却器２０５Ｃを備えるハイパーコンプレッサー２０５；管型反応器２０２；第１反応ゾーン供給導管２１２；下流反応ゾーン供給導管２１４；第１過酸化物開始剤源２４７に連結された第１過酸化物開始剤導管２０７；第１過酸化物開始剤源２４７に連結された第２過酸化物開始剤導管２８７；第２過酸化物開始剤源２５７に連結された第３過酸化物開始剤導管２１７；管型反応器２０２のアウターシェルの周囲に取付けられた第１（２３０）、第２（２３１）、及び第３（２３２）冷却ジ

ャケット（水を使用する）；管型反応器２０２の正面でアウターシェルの周囲に取付けられた予熱器２３５；高圧セパレーター２１８；高圧再循環ライン２２６；高圧再循環システム２２４；低圧セパレーター２２０；低圧再循環ライン２０８；ブースターコンプレッサー２２１；並びにＣＴＡ供給物源２５３に連結されたＣＴＡ供給導管２２３から構成される。

【０１１８】

管型反応器２０２は、過酸化物注入地点の場所によって境界が定められた３つの反応ゾーンをさらに含む。管型反応器２０２は、約１，５４０ｍの長さを有する。第１反応ゾーン供給導管２１２は、０ｍで管型反応器２０２の正面に取付けられ、プロセス流体の一部分を第１反応ゾーン内に供給する。第１反応ゾーンは、管型反応器２０２の正面の管の約１２０ｍ下方に位置する注入地点＃１で始まり、注入地点＃２（２７２）で終了する。第１過酸化物開始剤導管２０７は、管型反応器２０２に注入地点＃１（２７１）で連結されている。第２反応ゾーンは、管型反応器２０２の正面の管から約５２０ｍ下方に位置する注入地点＃２で始まる。下流反応ゾーンからの分岐管は、第２反応ゾーンへプロセス流体の一部分を直接的に供給する導管２１４に供給し、第２過酸化物開始剤導管２８７は注入地点＃２（２７２）で管型反応器２０２に連結されている。第２反応ゾーンは、注入地点＃３（２７３）で終了する。第３反応ゾーンは、管型反応器２０２の正面の管から約９８０ｍ下方に位置する注入地点＃３（２７３）で始まる。下流反応ゾーン供給導管２１４からの分岐管は注入地点＃３（２７３）から管のわずかに、約１０ｍ上方で連結されており、プロセス流体の一部分を第３反応ゾーンに供給する。

【０１１９】

管型反応器２０２の予熱器２３５及び第１反応ゾーンは、４ｃｍの直径を有する。管型反応器２０２の第２反応ゾーンは、６ｃｍの直径を有する。管型反応器２０２の第３反応ゾーンは、６ｃｍの直径を有する。

【０１２０】

全実施例及び比較例１～３について、プロセス流体のおよそ５０％は、第１反応ゾーンへ第１反応ゾーン供給導管２１２を経由して方向付けられる。プロセス流体のおよそ３５％は、第２反応ゾーンへ下流反応ゾーン供給導管２１４を経由して方向付けられる。残りのプロセス流体は、第３反応ゾーンへ下流反応ゾーン供給導管２１４を経由して方向付けられる。

【０１２１】

全実施例及び比較例１～３について、ｔ－ブチルペルオキシ－２エチルヘキサノエート（ＴＢＰＯ）、ジ－ｔ－ブチルペルオキシド（ＤＴＢＰ）、及びｎ－パラフィン炭化水素溶媒（沸点範囲：１８０～２４０℃）を含有する混合物が第１（２７１）及び第２（２７２）注入地点のための開始剤混合物として使用される。注入地点＃３（２７３）のためには、ＤＴＢＰ及びｎ－パラフィン炭化水素溶媒を含有する混合物が使用される。表３は、トライアルラン各々のために使用される過酸化物開始剤溶液の重量を示している。

【表３】

実施例１～２及び比較例１～３を製造するために使用された、各注入地点での過酸化物開始剤質量流量（ｋｇ／時）

有機過酸化物（ＰＯ）		実施例１	比較例１	実施例２	比較例２	比較例３
注入場所	材料	(kg/時)	(kg/時)	(kg/時)	(kg/時)	(kg/時)
注入地点＃１	TBPO	0.89	0.86	0.89	0.87	0.86
注入地点＃１	DTBP	0.37	0.36	0.38	0.37	0.36
注入地点＃２	TBPO	1.30	1.35	1.69	1.69	1.22
注入地点＃２	DTBP	0.55	0.57	0.71	0.71	0.52
注入地点＃３	TBPO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
注入地点＃３	DTBP	0.63	0.64	0.79	0.78	0.59

【０１２２】

実施例１及び２のためには、２つの連鎖移動剤－１つは１より小さいＣｓを備えるＣＴＡ（プロピオンアルデヒド若しくは「ＰＡ」）及び１つは１より大きいＣｓを備えるＣＴＡ（ｔｅｒｔ－ドデシルメルカプタン若しくは「ＴＤＭ」）－が、並列ハイパーコンプレッサー２０５Ａの入口でプロセス流体中に注入される。ＴＤＭは、テキサス州ウッドランドに所在するＣｈｅｖｒｏｎ　Ｐｈｉｌｉｐｓ　Ｃｈｅｍｉｃａｌ社製のＳｕｌｆｏｌｅ（登録商標）１２０メルカプタンである。開示されたプロセスにおいて１つより多いＣＴＡを使用する場合は、ＣＴＡは個別にポンプ輸送され、インラインで一緒に混合される。並列ハイパーコンプレッサー２０５Ａの入口内に供給することによって、実施例１及び２のためのＣＴＡ混合物は管型反応器２０２の正面にのみ第１反応ゾーン供給導管２１２を経由して供給される。比較例１及び２も又、さらに又同一方法で管型反応器２０２に「正面供給」される；しかし、ＰＡだけがそれらのプロセスラン中に供給される。比較例３は、比較例１及び２と同様に、その連鎖移動剤としてＰＡだけを使用するが、比較例３のプロセスは、ＣＴＡの全量を管型反応器２０２の正面に供給しない。図４に図示していないが、比較例３のためのＣＴＡ供給物の一部分は、第２及び第３反応ゾーンに供給される。これは、ＣＴＡ供給物の一部分を並列ハイパーコンプレッサー２０５Ｂの入口に注入することによって遂行される。以前に考察したように、並列ハイパーコンプレッサー２０５Ｂのプロセス流体放出は、第２及び第３反応ゾーン内へ下流反応ゾーン供給導管２１４を使用して供給される。

【０１２３】

比較プロセスへのＣＴＡ供給物の量及び組成は、実施例１及び２と比較例１及び２との比較プロセスラン間で変動した唯一の制御変量である。その他の制御プロセス変量は、４つのランについて匹敵する数値に設定される。

【０１２４】

表４は、開示されたプロセスで使用される連鎖移動剤の量及び組成を示している。

【表４】

実施例１及び２並びに比較例１、２、及び３についての連鎖移動剤質量流量

「正面供給物」は反応器管へ第１反応ゾーン供給導管を経由して供給されるＣＴＡを意味しており、「下流供給物」は、反応器管へ下流反応ゾーン供給導管を経由して供給されるＣＴＡを意味することに留意されたい。

連鎖移動剤の添加場所	実施例１	比較例１	実施例２	比較例２	比較例３
	(kg/時)	(kg/時)	(kg/時)	(kg/時)	(kg/時)
ＣＴＡのタイプ	PA+TDM	PA	PA+TDM	PA	PA
ＰＡ－正面供給物	15.5	22.6	15.1	23.0	19.5
ＰＡ　下流供給物	0.00	0.00	0.00	0.00	4.0
ＴＤＭ－正面供給物	14.0	0.00	14.0	0.00	0.00
ＴＤＭ－下流供給物	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

【０１２５】

管型反応器２０２内への連鎖移動剤の質量流量（ｋｇ／時）は、多数の因子、例えば費用及び溶解度に、しかし最も顕著には２つ又はそれ以上のＣＴＡの相対連鎖移動定数に左右される。例えば、実施例１及び２では、１より大きいＣｓを有する連鎖移動剤（ＴＤＭ）の質量流量は、１より大きいＣｓを有する連鎖移動剤（ＰＡ）の質量流量より小さい。

【０１２６】

連鎖移動剤のモル流量（ｋｇ／モル）は、ＣＴＡの質量流量を考慮に入れ、ＣＴＡの分子量（ｋｇ／モル）で割ることによって質量流量と関連付けられる。例えば、ＰＡの分子量は、０．０５８ｋｇ／ｇ・モルである。ＴＤＭの分子量は、０．２０１ｋｇ／ｇ・モルである。

【０１２７】

実施例１及び２並びに比較例１、２、及び３を製造するために使用した反応器管プロセス条件は、表５に示した。

【表５】

実施例１及び２並びに比較例１、２、及び３についての製造条件及び結果」
「ＣＪＷ」は、「冷却ジャケット水」を意味する。

トライアルラン	単位	実施例１	比較例１	実施例２	比較例２	比較例３
反応器入口圧	Bar	2331	2329	2330	2330	2320
反応ゾーン１－開始温度	℃	140.0	140.0	140.0	140.0	145.0
反応ゾーン１－ピーク温度	℃	284.7	285.1	286.8	287.1	287.7
反応ゾーン１－出口温度	℃	201.4	204.6	201.7	205.2	203.4
下流プロセス流体温度	℃	70.3	65.9	69.1	64.1	67.7
反応ゾーン２－開始温度	℃	150.1	149.8	150.0	149.9	150.0
反応ゾーン２－ピーク温度	℃	290.4	290.2	295.6	295.3	287.3
反応ゾーン２－出口温度	℃	228.8	230.5	231.3	232.5	229.5
反応ゾーン３－開始温度	℃	211.2	214.0	213.5	214.9	213.0
反応ゾーン３－ピーク温度	℃	290.2	289.7	295.1	294.6	288.0
入口水温－ＣＪＷ	℃	168.6	168.6	168.9	168.9	168.7
δＴ－ＣＪＷ－反応ゾーン１	℃	21.4	20.9	21.3	20.9	21.7
δＴ－ＣＪＷ－反応ゾーン２	℃	23.1	23.0	24.4	24.0	22.2
δＴ－ＣＪＷ－反応ゾーン３	℃	10.8	10.8	10.8	10.8	10.7
流量－ＣＪＷ－反応ゾーン１	MT／時	100	100	100	100	100
流量－ＣＪＷ－反応ゾーン２	MT／時	120	120	120	120	120
流量－ＣＪＷ－反応ゾーン３	MT／時	210	210	210	210	210
新鮮エチレン供給物	MT／時	15.6	15.4	16.1	15.9	15.2
管型反応器内のエチレンスループット	MT／時	55.7	56.0	55.9	56.1	56.0
エチレン転化率	%	27.7	27.3	28.4	28.0	26.9
ポリエチレン生産速度	MT／時	15.4	15.3	15.9	15.7	15.0

【０１２８】
表５に示したデータから、高Ｃｓ連鎖移動剤の存在に起因してプロセス内での早期の高分子量ポリマー鎖の抑制の作用を示す証拠が存在することを観察できる。表４に示したように、高Ｃｓ連鎖移動剤であるＴＤＭは、実施例１及び２のためのラン中に、プロセスだけに、それもプロセスの正面部分にのみ供給される。表５に報告したプロセス条件では、高Ｃｓ連鎖移動剤であるＴＤＭは１より大きいが１００より小さいＣＳを有しており、低Ｃｓ　ＣＴＡであるＰＡのＣｓは１より小さく０．０５より大きい。
【０１２９】
実施例１と比較例１、実施例２と比較例２とのプロセス条件比較に関しては、表３～５から、ＣＴＡ供給物及び量を除いて、条件が匹敵していたことは明らかである。表５に示したように、実施例１及び２についてのプロセス条件は、第１及び第２反応ゾーンにおける改良されたプロセス条件を通しての高分子量ポリマー鎖の抑制を示している。比較例１及び２は各々、同様及び匹敵する実施例プロセスランに対して高い「反応ゾーン１－出口温度」及び低い「δＴ－ＣＪＷ－反応ゾーン１」温度差動を示している。「入口水温－ＣＪＷ」及び「流量－ＣＪＷ－反応ゾーン１」は、全４ランについて安定状態で保持されることを前提にすると、２回の実施例ラン中の反応ゾーン１における２回の比較例ランに比して優れた熱移動が生じると容易に結論づけることができる。
【０１３０】
反応ゾーン１の熱移動の改良は、反応システムの残りにプラスのエネルギーの大きな影響を及ぼす。全ランについて、第２反応ゾーンのための開始温度は、約１５０℃であることが目標とされている。「反応ゾーン１－出口温度」がこの温度目標より高いことを前提にすると、下流反応ゾーン供給導管２１４内のプロセス流体は、反応システム温度を相殺して温度目標に達するために辛うじて反応器管２０２内への注入地点＃２（２７２）での注入前に冷却される。各実施例のための「反応ゾーン１－出口温度」は同様の比較例と比較して相当に低温であるために、下流反応ゾーン供給導管２１４内のプロセス流体は、温度目標を満たすためにこの地点での反応システム温度を相殺できるほどは冷却する必要が

ない。これは下流反応ゾーン供給導管２１４を通して供給される反応器管２０２内に注入されたプロセス流体の温度である「下流プロセス流体温度」値において明らかである。実施例については、この温度値は比較例についての同一値よりわずかに高いが、それは、１５０℃の目標を満たすために反応システム温度を相殺するために注入地点＃２（２７２）での追加のプロセス流体の注入によってそれ程多くの反応システム冷却が必要とされないからである（「反応ゾーン２－開始温度」値によってさらに詳細に例示されている）。

【０１３１】

類似の改良された性能は、第２及び第３反応ゾーン内で見られる。第２反応ゾーンでは、「反応ゾーン２－出口温度」はより低く、「δＴ－ＣＪＷ－反応ゾーン２」はより高く、これは同様の比較例に比して実施例についての第２反応ゾーン内の改良された熱移動を示している。これはさらに、プロセスの流体の最終部分がプロセス内に注入されるにつれて、実施例についてのより低い「反応ゾーン３－開始温度」ももたらす。これは、実施例についての比較例に比した「反応ゾーン３－開始温度」及び「反応ゾーン３－ピーク温度」間の広範囲の温度差を生じさせ、このゾーンにおいてより大量のエチレン転化が発生することを示していた。

【０１３２】

プロセス改良に関する最終指示は、エチレン消費量及びポリエチレン生成である。表５に示したように、「新鮮エチレン供給物」、「エチレン転化」、及び「ポリエチレン生産速度」は全部が、管型反応器システム内の改良された全熱除去能力の結果としてより大きい。

【０１３３】

表５に示したデータを綿密に検査すると、開示されたプロセスは、実施例及び比較例の下流プロセス流体温度がより近くに、及びより匹敵するように推進されると、エチレン転化と生産速度値との間に一層大きな差を示すであろう。実施例１と比較例１とを比較すると、エチレン転化値の差は０．４％であり、実施例１の方が好都合である。比較例１の下流プロセス流体温度を実施例１の数値により近い高温へ推し進めると、より高い比較例１反応ゾーン３－開始温度を生じさせるであろうが、これはこの温度が反応ゾーン２－開始温度とは相違して制御されないからである。比較例１の第３ゾーンのためのより高い開始温度は、全エチレン転化効率の低下を生じさせるであろう。実施例２及び比較例２について同様の傾向が当てはまるであろう。

【０１３４】

実施例及び比較例の特性解析

３Ｄ－ＧＰＣ分析は、実施例１及び２並びに比較例１、２、及び３の生成物ポリマーを対象に実施される。さらに、比較例４は市販で入手できるＬＤＰＥ材料であり、線状標準物質１は１ＭＩ線状ポリエチレン標準物質である。これらの結果は表６～８に要約した；これらの表では、「ＧＰＣ」の下付き文字は従来型較正測定を意味しており、「ａｂｓ」は絶対（光散乱）測定を意味する。

【表６】

実施例１～２及び比較例１～４の従来型ＧＰＣ分析

サンプル	$M_{n,GPC}$（ｇ／モル）	$M_{w,GPC}$（ｇ／モル）	$M_{z,GPC}$（ｇ／モル）	$(M_w/M_n)_{,GPC}$
実施例１	15,990	79,330	186,100	4.96
比較例１	14,140	81,400	207,300	5.76
実施例２	15,620	81,820	195,200	5.24
比較例２	15,560	85,190	227,300	5.47
比較例３	15,470	80,960	206,600	5.23
比較例４	15,350	97,560	270,000	6.36

【表７】

実施例１～２及び比較例１～４の絶対ＧＰＣ分析

サンプル	$M_{w,Abs}$（ｇ／モル）	$M_{z,Abs}$（ｇ／モル）	$M_{w,Abs}/M_{w,GPC}$
実施例１	119,740	459,500	1.51
比較例１	121,630	489,700	1.49
実施例２	127,270	534,300	1.56
比較例２	129,030	506,300	1.51
比較例３	122,220	509,900	1.51
比較例４	155,070	576,800	1.59

【表８】

実施例１～２及び比較例１～４の３Ｄ－ＧＰＣ分析からの固有粘度及びｇｐｃＢＲ

サンプル	IV_w (dl/g)	IV_z (dl/g)	gpcBR
実施例１	0.94	1.34	0.97
比較例１	0.94	1.38	0.99
実施例２	0.96	1.37	1.03
比較例２	0.94	1.41	1.09
比較例３	0.94	1.38	1.01
比較例４	0.99	1.49	1.26

【０１３５】

表６から、実施例１及び２はどちらも従来型ＧＰＣによるそれらの関連比較例よりも狭いM_w/M_n比を示すことが明らかである。両方の実施例の比較的に狭いM_w/M_n比は、実施例材料が機械的特性における利点、並びに比較例に比較してフィルムにおける改良

された明瞭度及び減少したヘイズを提供できることを示している。さらに、両方の実施例は、比較例４よりも低いM_w/M_n比を有する。M_zは、表６における実施例については比較例に比較して低い。より小さい、低分子量尾部に関連するM_zについてのより小さい数値は、より小さいヘイズ値と関連することも又公知である。より大きい分子量はより大きい溶融強度を生じさせ、フィルム加工処理における表面粗さの機会を増加させる。表面粗さは、表面ヘイズにマイナスの影響を及ぼすと考えられる。従来型重量平均分子量（$M_{w,GPC}$）に比した絶対重量平均分子量（$M_{w,Abs}$）の比率は、表７に示したように、数値が１より大きいので、長鎖分枝が全実施例及び４つの比較例に存在することを示している。

【０１３６】

線状ポリマーは、０又はゼロに近いと予想されるｇｐｃＢＲ値を生じさせるであろう。典型的には長鎖分枝のレベルが増加するにつれて、ｇｐｃＢＲ指数値はゼロの数値から増加する。表８における分枝情報から明らかなように、実施例は、それらの関連比較例よりわずかに少ない長鎖分枝を示している。これは、高分子量材料が実施例の形成において早期に抑制されるが比較例においては早期に抑制されないことを前提にすると予測されるであろう。

【０１３７】

実施例１及び２並びに比較例１～４のためにＤＳＣ法を用いたＤＳＣ分析の結果は表９に報告した。

【表９】

実施例及び比較例１～４のためのＤＳＣデータ

サンプル	T_m (℃)	融解熱 (J/g)	% 結晶化度	T_c(℃)	密度 (g/cm^3)
実施例１	112.3	151.7	52.0	100.8	0.925
比較例１	113.0	150.6	51.6	100.6	0.925
実施例２	112.0	151.2	51.8	100.1	0.924
比較例２	112.2	151.6	51.9	100.4	0.925
比較例３	113.1	148.6	50.9	100.7	0.925
比較例４	111.5	149.2	51.1	99.5	0.923

【０１３８】

所定の密度に対して、２つの実施例サンプルは一般に、比較例に比較して高い融解熱を有する。

【０１３９】

実施例１及び２並びに比較例１及び２のための全硫黄濃度法を硫黄分析の結果は表１０に報告した。

【表１０】

エチレン系ポリマーサンプルにおけるＸＲＦ検出硫黄濃度

実施例１及び２並びに比較例１及び２

サンプル	ＸＲＦにより測定したＳ濃度（ｐｐｍ）（重量による）
実施例１	143
比較例１	0
実施例２	147
比較例２	0

【０１４０】

実施例１及び２のＸＲＦ分析は、実施例１及び２の生成において使用した硫黄含有高Ｃｓ連鎖移動剤化合物（この場合には、ＴＤＭ）の結果としての硫黄濃度値を示している。比較例１及び２のためには硫黄含有ＣＴＡが使用されないので、それらのサンプルにおいては硫黄は予想されず、全く見いだされない。

【０１４１】

ゼロ剪断粘度（η_0）分析は、表１１及び１２における２つの実施例、同様の比較例、及び幾つかの市販で入手できる比較例について報告されている。この関係をより明確に観察するために、「Ｚｇ」と呼ばれる因子は、方程式１２：

$$Zg = Log\eta_0 * (M_{w,GPC} / M_{w,Abs}) \quad \text{（方程式１２）}$$

に示したように対数ゼロ剪断粘度×従来型重量平均分子量：絶対重量平均分子量の比であると規定されている。

【表１１】

実施例及び比較例についての密度、メルトインデックス、重量平均分子量（ＧＰＣ並びに絶対値及びそれらの対数値）、ゼロ剪断粘度及びその対数値、並びにＺｇ比

サンプル	密度 (g/cc)	I$_2$（g／１０分）	$M_{w,GPC}$（g／モル）	$M_{w,abs}$（g／モル）	η_0 190℃ (Pa.s)	Log ($M_{w,GPC}$（g／モル）)	Log ($M_{w,abs}$（g／モル）)	Zg-Log η_0* ($M_{w,GPC}$/$M_{w,abs}$)
実施例１	0.925	1.10	79,330	119,740	12,830	4.90	5.08	2.72
実施例２	0.924	1.08	81,820	127,270	13,630	4.91	5.10	2.65
比較例１	0.925	1.13	81,400	121,630	14,540	4.91	5.09	2.79
比較例２	0.925	1.11	85,190	129,030	14,940	4.93	5.11	2.76
比較例３	0.925	1.04	80,960	122,220	16,150	4.91	5.09	2.79
比較例４	0.923	0.82	97,560	155,070	24,160	4.99	5.19	2.76
比較例５	0.928	0.37	100,680	219,740	46,130	5.00	5.34	2.14
比較例６	0.923	0.78	84,440	171,110	15,590	4.93	5.23	2.07
比較例７	0.924	0.75	75,630	124,140	15,460	4.88	5.09	2.55
比較例８	0.927	0.70	103,690	208,620	31,890	5.02	5.32	2.24
比較例９	0.933	0.63	98,450	195,770	35,550	4.99	5.29	2.29
比較例１０	0.928	0.64	92,940	166,120	34,620	4.97	5.22	2.54
比較例１１	0.927	0.47	103,090	190,350	49,390	5.01	5.28	2.54
比較例１２	0.920	0.15	142,110	370,280	189,086	5.15	5.57	2.03
比較例１３	0.922	2.48	85,380	184,570	6,364	4.93	5.27	1.76
比較例１４	0.919	0.39	124,830	348,570	59,307	5.10	5.54	1.71
比較例１５	0.922	0.80	92,150	198,980	21,766	4.96	5.30	2.01
比較例１６	0.916	28.49	76,140	184,120	469	4.88	5.27	1.10
比較例１７	0.917	6.40	101,880	289,980	2,604	5.01	5.46	1.20
比較例１８	0.924	1.76	82,500	175,320	9,249	4.92	5.24	1.87
比較例１９	0.926	5.61	64,600	173,180	2,878	4.81	5.24	1.29
比較例２０	0.923	0.26	128,410	294,580	107,690	5.11	5.47	2.19
比較例２１	0.924	0.22	129,140	287,180	189,063	5.11	5.46	2.37
比較例２２	0.924	0.81	104,040	222,980	29,021	5.02	5.35	2.08
比較例２３	0.926	5.85	71,030	153,990	2,915	4.85	5.19	1.60
比較例２４	0.924	2.01	88,900	190,140	9,082	4.95	5.28	1.85
比較例２５	0.929	2.50	61,490	119,000	5,813	4.79	5.08	1.95

【表１２】

実施例及び比較例についての密度、メルトインデックス、重量平均分子量（ＧＰＣ並びに絶対値及びそれらの対数値）、ゼロ剪断粘度及びその対数値、並びにＺｇ比（続き）

サンプル	密度 (g/cc)	I₂（g／１０分）	$M_{w,GPC}$ （g／モル）	$M_{w,Abs}$ （g／モル）	η_0 190℃ (Pa.s)	Log ($M_{w,GPC}$ （g／モル）)	Log ($M_{w,Abs}$ （g／モル）)	$Zg=Log\eta_0$* ($M_{w,GPC}/M_{w,Abs}$)
比較例２６	0.924	0.79	98,690	160,590	25,178	4.99	5.21	2.70
比較例２７	0.922	0.25	130,310	236,910	126,928	5.11	5.37	2.81
比較例２８	0.924	3.41	77,990	125,750	4,479	4.89	5.10	2.26
比較例２９	0.923	2.00	80,790	176,880	8,176	4.91	5.25	1.79
比較例３０	0.923	1.00	91,360	204,310	18,293	4.96	5.31	1.91
比較例３１	0.925	1.82	80,440	205,500	8,825	4.91	5.31	1.54
比較例３２	0.923	0.81	93,110	236,090	24,085	4.97	5.37	1.73
比較例３３	0.922	33.34	41,800	82,220	273	4.62	4.91	1.24
比較例３４	0.921	2.09	89,780	171,160	6,662	4.95	5.23	2.01
比較例３５	0.922	0.67	89,040	168,820	20,012	4.95	5.23	2.27
比較例３６	0.923	4.09	113,280	249,620	4,304	5.05	5.40	1.65
比較例３７	0.918	0.46	259,820	891,380	55,451	5.41	5.95	1.38
比較例３８	0.912	200.00	68,130	186,700	58	4.83	5.27	0.64
比較例３９	0.924	0.70	88,120	166,500	31,453	4.95	5.22	2.38
比較例４０	0.918	7.89	145,200	419,340	1,881	5.16	5.62	1.13
比較例４１	0.922	4.06	143,910	348,180	4,249	5.16	5.54	1.50
比較例４２	0.921	4.63	123,360	276,410	3,639	5.09	5.44	1.59
比較例４３	0.919	6.76	129,320	313,570	2,408	5.11	5.50	1.39
比較例４４	0.923	19.60	66,960	129,380	669	4.83	5.11	1.46
比較例４５	0.928	0.60	103,930	205,740	39,348	5.02	5.31	2.32
比較例４６	0.931	3.20	71,630	146,670	4,607	4.86	5.17	1.79
線状標準物質１	0.953	1.04	118,530	115,000	7,830	5.07	5.06	4.01

Ｚｇと絶対分子量との関係は、図５に示した。実施例と同様及び市販両方の比較例とが区別されるために、差を強調するための群間の境界線を所定の対数絶対重量平均分子量に対して確定することができる。図５に示したように、以下の数値関係：

（３．６６０７＊ＬｏｇＭ$_{w,Abs}$）－１６．４７＜Ｌｏｇη$_0$＊（Ｍ$_{w,GPC}$／Ｍ$_{w,Abs}$）＜（３．６６０７＊ＬｏｇＭ$_{w,Abs}$）－１４．６２　（方程式１３）、

が存在する。

【０１４２】

図５には示していないが、表１１及び１２に記載の情報に基づいて以下の数値関係：

５．２３未満のＬｏｇＭ$_{w,Abs}$値については、

（３．６６０７＊ＬｏｇＭ$_{w,Abs}$）－１６．４７＜Ｌｏｇη$_0$＊（Ｍ$_{w,GPC}$／Ｍ$_{w,Abs}$）＜（３．６６０７＊ＬｏｇＭ$_{w,Abs}$）－１４．６２　（方程式１４）、及び

５．２３以上のＬｏｇＭ$_{w,Abs}$値については、

２．６７５＜Ｌｏｇη$_0$＊（Ｍ$_{w,GPC}$／Ｍ$_{w,Abs}$）＜（３．６６０７＊ＬｏｇＭ$_{w,Abs}$）－１４．６２　（方程式１５）、

も又存在する。

【０１４３】

実施例１及び２は、エチレン系ポリマーであり、図５に示したように、さらに硫黄を含む。

【０１４４】

ヘイズデータは、表１３における両方の実施例、同様の比較例、及び幾つかの市販で入手できる比較例から製造されたフィルムについて報告されている。図６は、表面／内部ヘイズ対メルトインデックス（I_2）についての表１３に示したデータのプロット図を示している。

【表１３】

実施例１及び２、比較例１～４、並びに４７～８２についての密度、メルトインデックス、ヘイズ、内部ヘイズ、表面ヘイズ、及び表面／内部ヘイズ比

サンプル	メルトインデックス（I_2）（g／１０分）	密度(g/cm^3)	ヘイズ(%)	内部ヘイズ(%)	表面ヘイズ(%)	表面／内部ヘイズ比
実施例１	1.1	0.925	6.07	2.80	3.27	1.17
実施例２	1.1	0.924	6.08	2.96	3.12	1.05
比較例１	1.1	0.925	6.80	2.48	4.32	1.74
比較例２	1.1	0.925	6.81	2.58	4.23	1.64
比較例３	1.1	0.925	6.92	2.82	4.10	1.45
比較例４	0.82	0.923	8.53	2.00	6.53	3.27
比較例４７	0.63	0.926	7.23	1.79	5.43	3.03
比較例４８	0.61	0.928	7.11	2.06	5.05	2.46
比較例４９	0.47	0.927	7.57	1.68	5.89	3.51
比較例５０	0.37	0.928	6.06	1.92	4.13	2.15
比較例５１	0.69	0.923	9.63	1.65	7.98	4.84
比較例５２	0.52	0.929	9.42	1.40	8.02	5.71
比較例５３	1.7	0.921	6.40	1.91	4.49	2.35
比較例５４	0.89	0.921	7.38	1.81	5.57	3.07
比較例５５	2.1	0.918	16.94	1.51	15.43	10.22
比較例５６	2.0	0.920	5.39	2.84	2.55	0.90
比較例５７	0.73	0.920	6.24	2.18	4.06	1.86
比較例５８	0.23	0.921	9.74	0.51	9.23	18.10
比較例５９	0.70	0.922	5.56	1.04	4.52	4.35
比較例６０	2.1	0.922	4.63	1.82	2.81	1.54
比較例６１	0.26	0.919	12.72	0.53	12.19	23.00
比較例６２	2.1	0.927	4.98	2.90	2.08	0.72
比較例６３	1.8	0.925	5.99	2.20	3.79	1.72
比較例６４	0.76	0.925	11.16	1.55	9.61	6.20
比較例６５	1.9	0.920	6.17	1.47	4.70	3.20
比較例６６	0.83	0.921	4.80	1.13	3.67	3.25
比較例６７	0.76	0.924	5.97	1.32	4.65	3.52
比較例６８	2.0	0.925	5.20	2.22	2.98	1.34
比較例６９	2.6	0.925	7.70	3.38	4.32	1.28
比較例７０	0.36	0.917	12.09	0.36	11.73	32.58
比較例７１	0.26	0.922	5.65	0.74	4.91	6.64
比較例７２	1.9	0.919	5.38	1.17	4.21	3.60
比較例７３	2.3	0.920	4.92	1.61	3.31	2.06
比較例７４	0.81	0.922	6.69	1.12	5.57	4.97
比較例７５	0.73	0.924	6.88	1.42	5.46	3.85
比較例７６	1.9	0.924	4.49	2.07	2.42	1.17
比較例７７	2.1	0.921	5.36	1.51	3.85	2.55
比較例７８	2.3	0.951	6.77	3.21	3.56	1.11
比較例７９	3.6	0.931	7.38	4.24	3.14	0.74
比較例８０	2.7	0.923	6.85	2.91	4.82	2.40
比較例８１	2.0	0.922	7.04	0.12	6.62	55.76
比較例８２	0.92	0.924	7.72	1.30	6.42	4.94

【０１４５】

下記の試験方法セクションに記載した表面及び内部ヘイズ法に規定したように、表面ヘイズは全ヘイズと内部ヘイズとの差である。表１３から明らかなように、実施例は同様の比較例と比較して相対的に低い表面／内部ヘイズ値を有する。これらの結果は、２つの実施例のM_w／M_nの狭小化によって表面ヘイズが類似のメルトインデックス（I_2）とともに比較例と比較して減少することを証明している。実施例から製造されたフィルムの表面粗さは比較例に対して減少させられ、それにより表面ヘイズ値が改善されると考えられ

る。表面／内部ヘイズ値は、ポリマー生成物間の密度差について標準化する程度までフィルム特性に関する表面ヘイズにおける変化の影響を示している。実施例の全ヘイズは、表面ヘイズを減少させることによって比較例に対して減少させられる。

【０１４６】

表１３からのデータを使用して、図６には、どちらも％単位で示され、どちらも表面及び内部ヘイズ法を使用して決定される表面ヘイズ（Ｓ）、内部ヘイズ（Ｉ）、及びメルトインデックス（$Ｉ_2$）間の比較プロットが示されている。実施例と同様及び市販両方の比較例とが区別されるために、差を強調するための２群間の境界線を所定のメルトインデックス（$Ｉ_2$）範囲に対して確定することができる。図６に示したように、以下の数値関係：

$$Ｓ／Ｉ \leqq （－０．０５７ * Ｉ_2）＋１．９８ \quad （方程式１６）$$

が存在する。図６には示していないが、表１３に記載のデータに基づいて以下の数値関係：

$$Ｓ／Ｉ \leqq （－０．０５７ * Ｉ_2）＋１．８５ \quad （方程式１７）$$

も又存在する。これらの関係の両方によって記載されるエチレン系ポリマーについて、メルトインデックス（$Ｉ_2$）範囲は、０．１～約１．５であってよい。これらのエチレン系ポリマーについて、ポリマーはさらに硫黄を含むことができる。

【０１４７】

ＧＰＣ－ＬＳ特性解析値（Ｙ）は、表１４及び１５における実施例、同様の比較例、及び幾つかの市販で入手できる比較例について報告されている。以前に開示された図２及び３は、実施例１及び比較例４各々についての濃度標準化ＬＳクロマトグラム曲線及びＧＰＣ－ＬＳ特性解析を示している。

【表１４】

実施例並びに同様及び市販の比較例（ＣＥ）両方についてのＧＰＣ－ＬＳ特性解析

サンプル	Ａ／Ｂの比	X	Y	MI(I_2)(g/10分)	密度(g/cm3)
実施例１	0.30	-10.9	3.3	1.1	0.925
実施例２	0.23	-10.9	2.5	1.1	0.924
比較例１	0.20	-10.5	2.1	1.1	0.925
比較例２	0.15	-11.3	1.7	1.1	0.925
比較例３	0.20	-9.06	1.8	1.0	0.925
比較例４	-0.03	-8.66	0.3	0.82	0.923
比較例８３	0.02	0.57	0.0	0.15	0.920
比較例８４	0.26	0.19	-0.1	2.5	0.921
比較例８５	0.07	0.63	0.0	0.39	0.919
比較例８６	0.19	-0.14	0.0	0.80	0.923
比較例８７	0.23	0.99	-0.2	29	0.916
比較例８８	0.18	0.96	-0.2	6.4	0.917
比較例８９	0.35	0.41	0.1	1.8	0.925
比較例９０	0.34	0.91	-0.3	5.6	0.927
比較例９１	0.06	0.38	0.0	0.26	0.923
比較例９２	-0.05	0.21	0.0	0.22	0.924
比較例９３	0.06	-0.12	0.0	0.81	0.925
比較例９４	0.25	0.52	-0.1	5.9	0.927
比較例９５	0.17	0.09	0.0	2.0	0.925
比較例９６	-0.13	0.89	0.1	4.1	0.924
比較例９７	0.34	1.20	-0.4	33	0.922
比較例９８	-0.11	1.22	0.1	4.1	0.921
比較例９９	0.13	1.51	-0.2	0.46	0.917
比較例１００	-0.05	-0.99	0.0	2.1	0.920
比較例１０１	-0.26	0.18	0.0	200	0.912
比較例１０２	-0.08	1.30	0.1	8.2	0.917
比較例１０３	0.01	-1.18	0.1	0.67	0.921
比較例１０４	-0.06	-6.45	-0.4	0.79	0.923
比較例１０５	-0.21	-2.06	-0.5	0.25	0.921
比較例１０６	0.09	-6.56	0.6	3.4	0.924
比較例１０７	-0.16	0.81	0.1	4.6	0.920
比較例１０８	0.37	0.92	-0.3	1.8	0.925
比較例１０９	0.28	0.68	-0.2	0.81	0.923
比較例１１０	-0.13	1.06	0.1	6.8	0.919
比較例１１１	0.16	-1.51	0.2	1.9	0.924
比較例１１２	0.27	0.41	-0.1	1.9	0.920
比較例１１３	0.31	-0.98	0.3	2.3	0.931
比較例１１４	0.21	0.35	-0.1	0.64	0.923
比較例１１５	0.37	-0.15	0.1	1.8	0.925
比較例１１６	0.36	0.16	-0.1	0.83	0.921
比較例１１７	0.10	0.08	0.0	0.23	0.921
比較例１１８	0.44	1.13	-0.5	2.0	0.925
比較例１１９	0.13	0.18	0.0	0.21	0.922
比較例１２０	0.38	0.89	-0.3	2.7	0.923

【表１５】

実施例並びに同様及び市販の比較例（ＣＥ）両方についてのＧＰＣ－ＬＳ特性解析（続き）

比較例１２１	0.08	0.19	0.0	0.30	0.917
比較例１２２	-0.13	0.33	0.0	0.16	0.921
比較例１２３	0.44	1.15	-0.5	2.6	0.925
比較例１２４	-0.01	-1.05	0.0	0.81	0.922
比較例１２５	0.32	0.77	-0.2	2.0	0.922
比較例１２６	0.00	0.22	0.0	2.0	0.921
比較例１２７	0.05	0.49	0.0	0.26	0.919
比較例１２８	0.32	0.77	-0.2	0.26	0.922
比較例１２９	0.26	-0.35	0.1	0.91	0.924
比較例１３０	0.17	-0.25	0.0	0.70	0.922
比較例１３１	0.32	0.41	-0.1	2.3	0.923
比較例１３２	0.24	0.27	-0.1	0.92	0.924
比較例１３３	0.42	1.03	-0.4	0.76	0.924
比較例１３４	-0.01	1.22	0.0	2.4	0.918
比較例１３５	0.45	-0.79	0.4	3.6	0.931
比較例１３６	0.25	0.10	0.0	2.2	0.927
比較例１３７	0.37	0.81	-0.3	2.7	0.923
比較例１３８	0.07	-1.18	0.1	0.76	0.925
比較例１３９	0.24	0.03	0.0	2.1	0.922
比較例１４０	0.14	0.03	0.0	1.9	0.919
比較例１４１	0.53	0.31	-0.2	2.4	0.927
比較例１４２	0.37	0.85	-0.3	2.7	0.923
比較例１４３	0.30	0.49	-0.1	1.9	0.925
比較例１４４	0.08	-0.86	0.1	2.1	0.921
比較例１４５	0.02	0.53	0.0	0.26	0.918
比較例１４６	0.04	-1.69	0.1	0.73	0.924
比較例１４７	0.13	1.50	-0.2	0.43	0.919
比較例１４８	0.12	1.49	-0.2	0.48	0.918
比較例１４９	-0.01	-0.60	0.0	0.71	0.924
比較例１５０	0.04	1.32	0.0	2.2	0.918
比較例１５１	0.01	-1.36	0.0	2.4	0.920
比較例１５２	0.26	0.77	-0.2	2.0	0.922
比較例１５３	-0.10	1.20	0.1	7.9	0.919
比較例１５４	0.27	0.89	-0.2	6.6	0.927
比較例１５５	0.34	0.65	-0.2	0.37	0.928
比較例１５６	-0.08	0.21	0.0	0.70	0.927
比較例１５７	-0.08	0.07	0.0	0.63	0.933
比較例１５８	-0.05	-0.31	0.0	0.64	0.928
比較例１５９	-0.09	-0.25	0.0	0.47	0.927
比較例１６０	0.17	0.32	-0.1	0.92	0.921

【０１４８】

表１４及び１５に提示したデータから明らかなように、同様若しくは市販の比較例はいずれも２．１より大きいＧＰＣ－ＬＳ特性解析値を有していないが、両方の実施例は２．１より大きい数値を有する。ＧＰＣ－ＬＳ特性解析方程式は、高Ｃｓ　ＣＴＡを用いて反応器内で早期に形成される鎖の分子量を抑制し、それによりなお一部の長鎖分枝を許容しながら分子量分布を狭小化させることの作用を捕捉するが、これは低Ｃｓ　ＣＴＡが優勢である場合に低密度ポリエチレンがプロセスの後半部分で発生することを示している。これは「６のｌｏｇＭＷ値」分子量範囲（図２から明らかである）内のより小さい分子量及びより小さいｇｐｃＢＲ値（表８に示したように）を備える生成物を生じさせる。

【０１４９】

押出マルチパス試験は、比較ポリマーに比較した本発明のポリマーの相対大気安定度を決定するために実施例１及び比較例３を対象に実施した。５パス試験を使用し、以下の試験方法のセクションで記載する押出マルチパス法によって実施した。表１６及び１７は各

々、実施例１及び比較例３についての各パスの条件を示している。図６は、各パス後の実施例１及び比較例３のメルトインデックス（I_2）を示している。メルトインデックス（I_2）は、キャンペーン前に採取したサンプル並びに各ラン間に採取したサンプルを対象に試験した。

【表１６】

５パス押出マルチパス試験中の実施例１についての供給及び加工処理条件

パス	供給速度（ｌｂｓ／時）	溶融温度	トルク（m-g）	ダイ圧力(psi)
1	5.0	222	2700	520
2	4.5	223	2100	485
3	4.2	222	2000	475
4	4.3	222	1900	460
5	4.4	222	1900	465

【表１７】

５パス押出マルチパス試験中の比較例３についての供給及び加工処理条件

パス	供給速度（ｌｂｓ／時）	溶融温度	トルク（m-g）	ダイ圧力(psi)
1	4.55	224	2700	490
2	3.95	226	2200	460
3	4.6	221	2300	500
4	4.6	223	2300	500
5	4.7	222	2300	500

図７から明らかなように、比較例３は、表１６及び１７に示したほぼ同様の条件についての実施例１より有意に多い酸化的分解を示している。比較例３は、メルトインデックスにおける２３．０％の減少（「受入れ時点」の１．０６１ｇ／１０分及び５回のパス後の０．８１７ｇ／１０分）対実施例１についてのメルトインデックスの１１．３％の減少（受入れ時点」の１．１２５ｇ／１０分」及び５回のパス後の０．９９８ｇ／１０分）を有する。これらのデータはメルトインデックス及び$M_{w,GPC}$についても表１７に要約されており、このとき比較例３については７．６５％の変化が見られるが、実施例１については１．１８％の変化しか見られない。

【表１８】

比較例３（ＣＥ３）及び実施例１に関する５回のパスについての、メルトインデックス（I_2）変化及び重量平均分子量（$M_{w,GPC}$）変化を示しているマルチパス押出試験データ

サンプル	パス	I_2（ｇ／１０分）	受領時点からのI_2変化（%）	$M_{w,GPC}$（g/mol）	受領時点からの$M_{w,GPC}$変化（%）
比較例３	受領地点	1.06		86,510	
比較例３	第一パス	1.01	−5.28	86,650	0.16
比較例３	第二パス	0.98	−8.04	87,960	1.68
比較例３	第三パス	0.88	−17.18	89,320	3.25
比較例３	第四パス	0.86	−19.01	92,070	6.43
比較例３	第五パス	0.82	−23.03	93,130	7.65
実施例１	受領地点	1.13		84,110	
実施例１	第一パス	1.07	4.53	82,900	1.44
実施例１	第二パス	1.06	−5.96	84,580	0.56
実施例１	第三パス	1.06	−5.96	83,690	−0.50
実施例１	第四パス	1.03	−8.62	84,530	0.50
実施例１	第五パス	1.00	11.29	85,100	1.18

【０１５０】

動的機械的分光法データは、以下の試験方法のセクションに記載した動的機械的分光法を使用して収集かつ実施した。図８、９、及び１０は各々、実施例１及び２並びに比較例１～４についての粘度オーバーレイ、ｔａｎδオーバーレイ、及びvan Gurp-Palmen (Trinkle, S. and C. Friedrich, Rheologica Acta, 2001. 40(4):p.322-328)分析を示している。これらのデータは、表１９～２１に要約した。

【表１９】

実施例１～２及び比較例（ＣＥ）１～４の１９０℃での動的機械的複素粘度データ

	１９０℃での粘度（Ｐａ・ｓ）					
周波数(rad/秒)	実施例１	比較例１	実施例２	比較例２	比較例３	比較例４
0.03	12,899	14,679	13,804	15,803	15,620	23,182
0.04755	12,533	14,375	13,359	15,339	15,172	21,795
0.07536	11,967	13,616	12,706	14,386	14,300	19,866
0.11943	11,224	12,577	11,830	13,172	13,156	17,635
0.18929	10,323	11,358	10,808	11,837	11,824	15,364
0.3	9,308	10,061	9,677	10,414	10,435	13,136
0.47547	8,227	8,744	8,503	9,018	9,040	11,082
0.75357	7,145	7,471	7,349	7,667	7,700	9,203
1.19432	6,102	6,290	6,243	6,432	6,463	7,547
1.89287	5,124	5,216	5,220	5,316	5,347	6,115
3	4,240	4,270	4,302	4,337	4,366	4,899
4.75468	3,460	3,451	3,499	3,496	3,522	3,885
7.53566	2,789	2,759	2,811	2,788	2,810	3,052
11.9432	2,221	2,182	2,232	2,200	2,219	2,377
18.9287	1,749	1,709	1,754	1,719	1,735	1,835
30	1,365	1,327	1,365	1,332	1,345	1,407
47.5468	1,054	1,021	1,053	1,024	1,034	1,070
75.3566	808	780	805	781	789	809
119.432	613	590	610	590	596	607
189.287	460	442	457	442	446	450
300	335	321	332	320	324	325

【表２０】

実施例１～２及び比較例（ＣＥ）１～４の１９０℃でのｔａｎδ

	１９０℃でのＴａｎδ					
周波数(rad/秒)	実施例１	比較例１	実施例２	比較例２	比較例３	比較例４
0.03	8.66	6.37	7.70	5.56	5.87	3.66
0.04755	6.20	4.64	5.65	4.27	4.38	2.94
0.07536	4.69	3.63	4.31	3.39	3.46	2.45
0.11943	3.67	2.93	3.41	2.78	2.82	2.10
0.18929	2.96	2.45	2.79	2.34	2.37	1.83
0.3	2.46	2.10	2.34	2.02	2.04	1.63
0.47547	2.10	1.83	2.00	1.77	1.79	1.46
0.75357	1.82	1.62	1.75	1.57	1.59	1.33
1.19432	1.61	1.45	1.55	1.42	1.43	1.22
1.89287	1.43	1.32	1.39	1.29	1.29	1.12
3	1.30	1.20	1.26	1.18	1.19	1.05
4.75468	1.18	1.11	1.16	1.09	1.09	0.98
7.53566	1.09	1.03	1.06	1.01	1.02	0.92
11.9432	1.01	0.96	0.99	0.95	0.95	0.86
18.9287	0.94	0.90	0.92	0.89	0.89	0.82
30	0.88	0.85	0.86	0.84	0.84	0.78
47.5468	0.83	0.80	0.81	0.79	0.80	0.74
75.3566	0.78	0.76	0.77	0.76	0.76	0.71
119.432	0.74	0.73	0.73	0.72	0.72	0.68
189.287	0.70	0.68	0.69	0.68	0.68	0.64
300	0.62	0.61	0.61	0.61	0.61	0.58

【表２１】

実施例（Ｅｘ.）１～２及び比較例（ＣＥ）１～４の１９０℃での
複素弾性係数（Ｇ*）（Ｐａ）及び位相角度

実施例１	実施例１	比較例１	比較例１	実施例２	実施例２	比較例２	比較例２	比較例３	比較例３	比較例４	比較例４
G*（Pa）	位相角度	G*（Pa）	位相角度	G*（Pa）	位相角度	G*（Pa）	位相角度	G*（Pa）	位相角度	G*（Pa）	位相角度
387	83.41	440	81.08	414	82.60	474	79.80	469	80.33	695	74.74
596	80.83	683	77.83	635	79.96	729	76.81	721	77.14	1,036	71.20
902	77.96	1,026	74.58	958	76.94	1,084	73.54	1,078	73.87	1,497	67.78
1,341	74.75	1,502	71.16	1,413	73.67	1,573	70.20	1,571	70.49	2,106	64.51
1,954	71.36	2,150	67.83	2,046	70.26	2,241	66.87	2,238	67.15	2,908	61.37
2,792	67.91	3,018	64.51	2,903	66.85	3,124	63.63	3,131	63.88	3,941	58.43
3,912	64.54	4,158	61.37	4,043	63.49	4,288	60.52	4,298	60.76	5,269	55.67
5,384	61.27	5,630	58.32	5,538	60.31	5,777	57.57	5,803	57.75	6,935	53.07
7,288	58.12	7,512	55.49	7,456	57.24	7,682	54.78	7,719	54.96	9,014	50.64
9,698	55.13	9,874	52.78	9,880	54.31	10,062	52.13	10,120	52.29	11,574	48.34
12,721	52.38	12,809	50.31	12,907	51.64	13,010	49.73	13,097	49.86	14,698	46.26
16,452	49.78	16,410	47.98	16,635	49.12	16,624	47.45	16,746	47.57	18,473	44.30
21,014	47.38	20,791	45.81	21,181	46.78	21,008	45.35	21,175	45.45	23,002	42.48
26,525	45.15	26,064	43.81	26,662	44.61	26,276	43.39	26,501	43.48	28,387	40.79
33,107	43.12	32,345	41.97	33,194	42.63	32,542	41.60	32,836	41.68	34,742	39.25
40,937	41.24	39,804	40.29	40,955	40.81	39,973	39.96	40,353	40.02	42,201	37.82
50,133	39.54	48,543	38.75	50,045	39.16	48,678	38.46	49,156	38.51	50,883	36.52
60,897	37.98	58,765	37.33	60,674	37.64	58,846	37.07	59,442	37.12	60,962	35.33
73,197	36.51	70,484	36.00	72,841	36.21	70,491	35.77	71,226	35.81	72,441	34.19
87,055	34.80	83,655	34.37	86,508	34.53	83,573	34.17	84,459	34.20	85,253	32.78
100,374	31.70	96,297	31.42	99,619	31.46	96,132	31.24	97,151	31.26	97,410	29.96

【０１５１】

図８に示したように、本発明のサンプルは比較例に比して小さい剪断薄化（shear thinning）を示す。これは、より狭い分子量分布の反映である。これらの材料はフィルムを製造する場合に比較例よりわずかに高い逆圧を用いてランできると予想される。他方では、より狭い分子量分布の結果として、一部のフィルム特性が改善されると予想できる。図９では、本発明のサンプルは測定した全周波数範囲に渡って比較例よりも高いｔａｎδを示す。より大きいｔａｎδ値は、同様により狭い分子量分布の結果として生じる低弾性材料を反映している。より大きい弾性は、押出中の圧力低下に起因すると予測できるので、これはこれらの材料の加工処理に役立つ可能性がある。図１０のＧ＊対位相角度プロットでは、本発明のサンプルはさらに又同一Ｇ＊値で比較例に比較して高い位相角度を示す。これらの結果は、本発明のサンプルが比較例に比較して短い緩和時間を有し、低弾性であることを示しており、これらはおそらくそれらの狭いＭＷＤによって引き起こされたのであろう。より短い緩和時間はフィルムインフレーションにおいて有益な可能性があり、材料が比較例に比してより迅速に緩和することを許容するので、そこでフィルムが結晶化する前にフィルム内の応力を軽減する。

【０１５２】

実施例１及び２並びに比較例１～４についての溶融強度値は、表２２に示した。これらの試験は、下記の試験方法のセクションに記載した溶融強度試験法を用いて実施した。実施例１～２の溶融強度はそれらの対応する比較例１及び２の溶融強度より低く、これも又比較例と比較してそれらのより狭い分子量分布が原因である。

【表２２】

実施例１及び２並びに比較例１～４についての溶融強度試験法によって決定される溶融強度

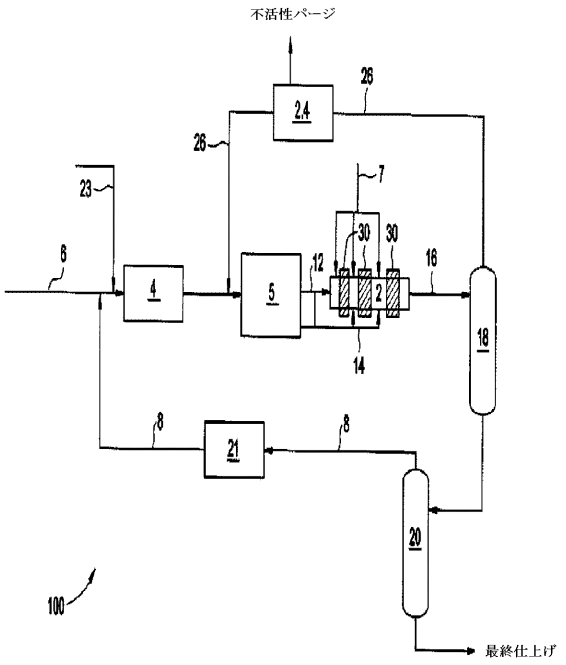
サンプル	I_2 (190℃)	密度 (g/cm_3)	溶融強度 (cN)
実施例１	1.1	0.925	9.4
実施例２	1.1	0.924	10.2
比較例１	1.1	0.925	9.9
比較例２	1.1	0.925	11.0
比較例３	1.0	0.925	10.8
比較例４	0.82	0.923	16.5

【０１５３】

本明細書に言及した全特許、試験方法及びその他の文献は、優先権書類を含めて、そのような開示が本発明と不一致にならない程度まで、及びそのような組み入れが許容されるすべての権限について参照により完全に組み込まれる。

【図１】

FIG. 1



【図２】

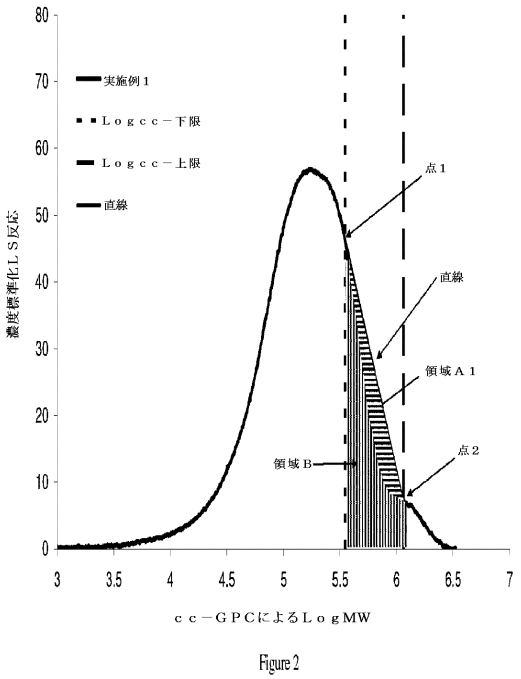


Figure 2

【図３】

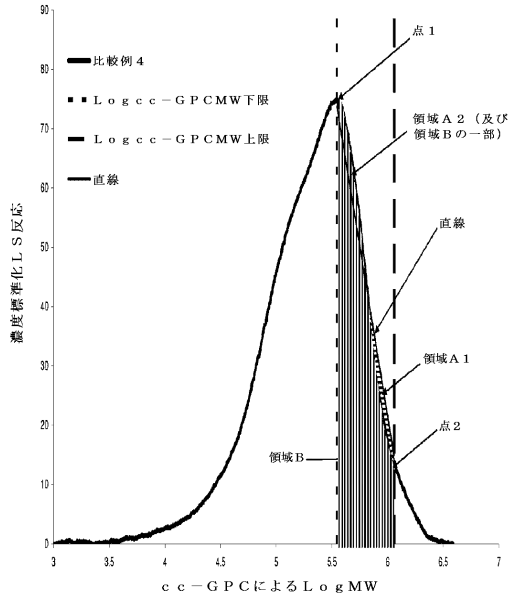


Figure 3

【図４】

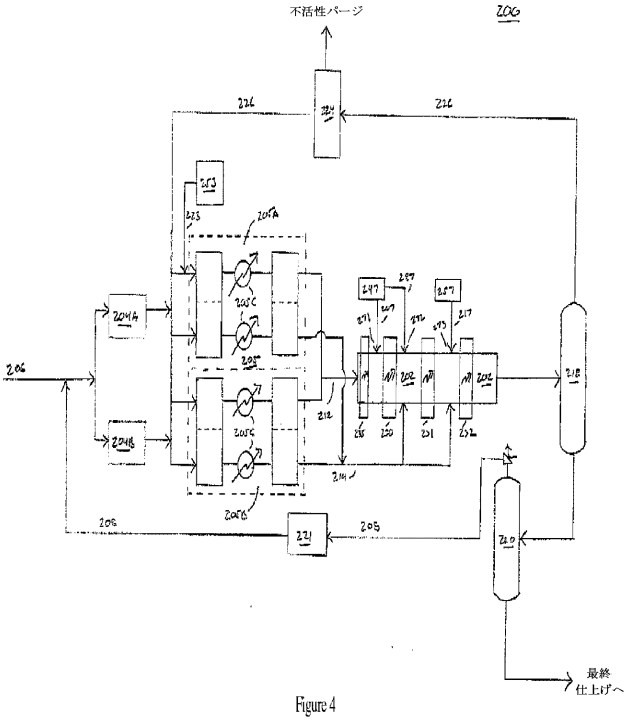


Figure 4

【図５】

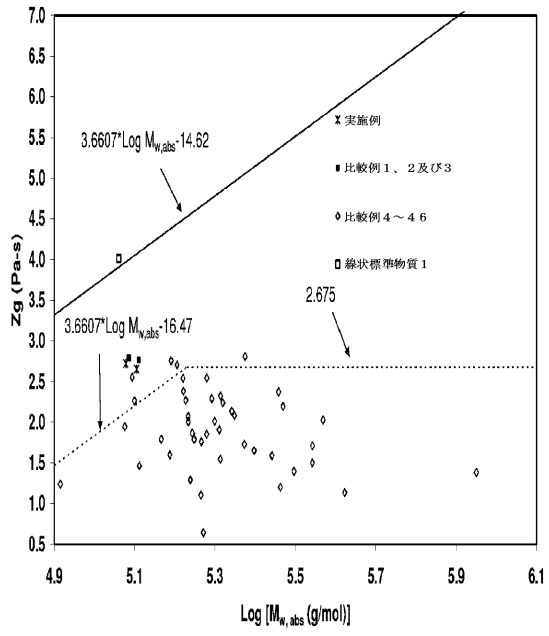


Figure 5

【図６】

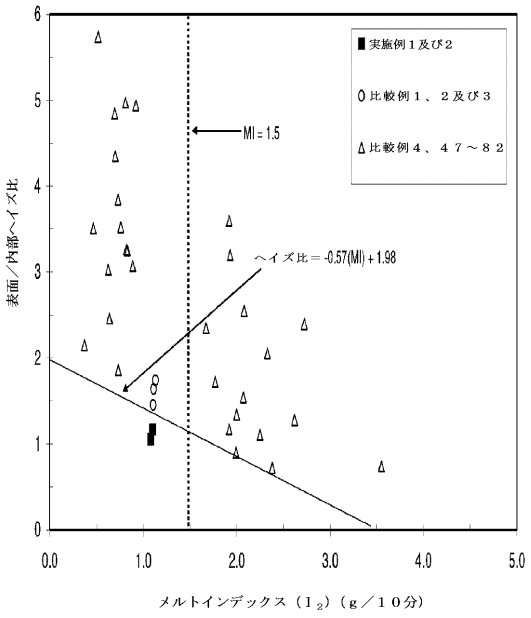


Figure 6

【図７】

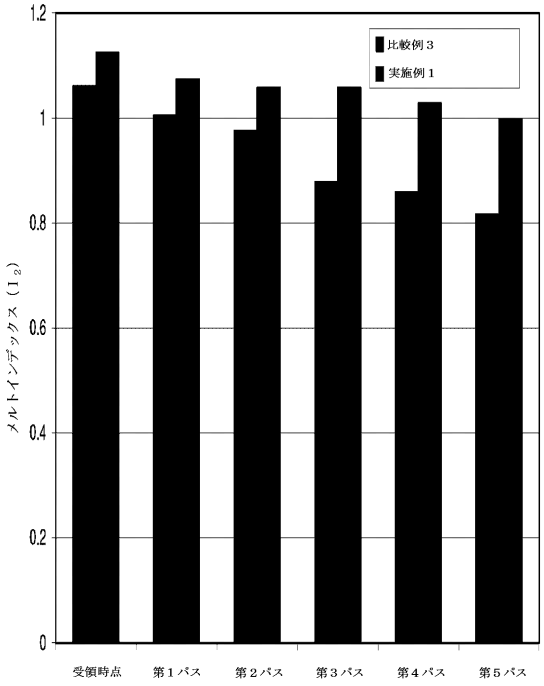


Figure 7

【図８】

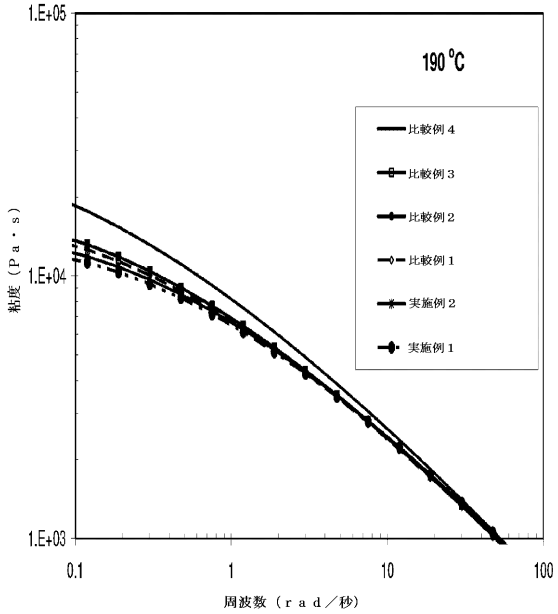


Figure 8

【図９】

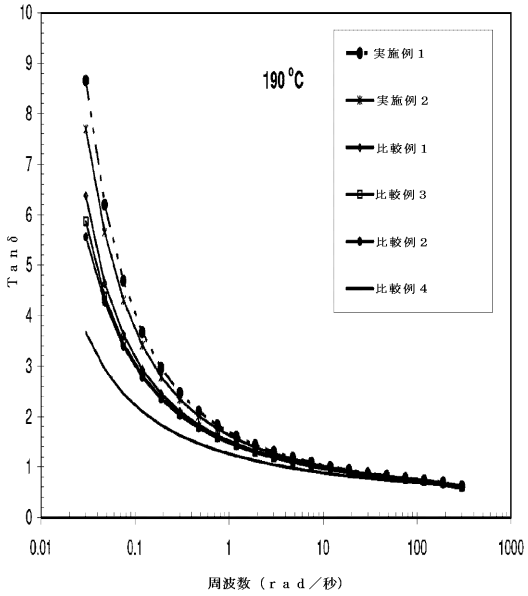


Figure 9

【図１０】

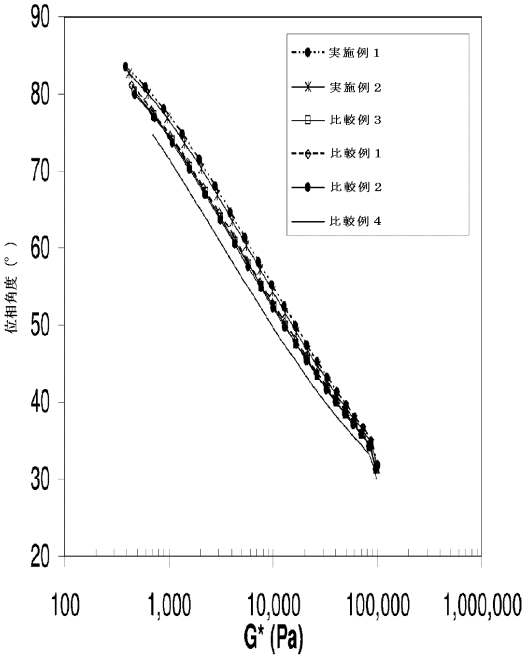


Figure 10

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2009/059263

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08F10/02

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)
C08F

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 practical, 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.
X	US 2 982 759 A (OTTO HEUSE RALPH) 2 May 1961 (1961-05-02) claims 1,10	1
X	GB 997 408 A (MONSANTO CHEMICALS) 7 July 1965 (1965-07-07) cited in the application the whole document	1,10-15
X	WO 2007/061593 A1 (EQUISTAR CHEM LP [US]) 31 May 2007 (2007-05-31) claims 1-16	2
X	WO 03/055926 A1 (EASTMAN CHEM CO [US]) 10 July 2003 (2003-07-10) table 2	7-8
	-/--	

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C. [X] 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 document 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	Date of mailing of the international search report
24 February 2010	04/03/2010

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Knutzen-Mies, Karen

2

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2009/059263

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 135 044 A (BEALS CHARLES D) 16 January 1979 (1979-01-16) figure 1; table I	10
X	WO 00/77055 A1 (ELENAC GMBH [DE]; MAEHLING FRANK OLAF [DE]; DAISS ANDREAS [DE]; GROOS) 21 December 2000 (2000-12-21) the whole document	11

2

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US2009/059263

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

see additional sheet

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.

☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

International Application No. PCT/US2009 /059263

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

This International Searching Authority found multiple (groups of) inventions in this international application, as follows:

1. claim: 1

Ethylene-based polymer having specific properties of density (0.90-0.94 g/ccm), Mw/Mn (2-30), melt index (0.1-50 g/10 min) and sulfur content between 5 and 4000 ppm.

---

2. claims: 2-3

Ethylene-based polymer with long chain branching gpcBr >0.05 and gpc-ls >2.1.

---

3. claims: 4-6

Ethylene-based polymer having a specific relationship between zero shear viscosity, absolute Mw and conventional Mw and further containing sulfur.

---

4. claims: 7-9

Ethylene-based polymer wherein a film comprising the polymer has a specific relationship between surface haze, internal haze and melt index.

---

5. claims: 10(completely); 12-15(partially)

A process for polymerizing ethylene by free radical polymerization in the presence of a chain transfer agent having a Cs >1 in a tubular reator having at least two reaction zones wherein the process fluid is splitted into an upstream feed stream and a downstream feed stream.

---

6. claims: 11(completely); 12-15(partially)

A process for polymerizing ethylene by free radical polymerization in the presence of a chain transfer agent having a Cs >1 in a tubular reator having at least two reaction zones wherein a portion of the process fluid comprises ethylene and another portion comprises the chain transfer agent.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/US2009/059263

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 2982759	A	02-05-1961	NONE		
GB 997408	A	07-07-1965	BE	642099 A	03-07-1964
			DE	1520358 A1	02-01-1970
			NL	302781 A	
WO 2007061593	A1	31-05-2007	CA	2625242 A1	31-05-2007
			CN	101312995 A	26-11-2008
			EP	1951770 A1	06-08-2008
			US	2007117946 A1	24-05-2007
WO 03055926	A1	10-07-2003	AT	335772 T	15-09-2006
			AU	2002361803 A1	15-07-2003
			BR	0215091 A	16-11-2004
			CN	1608087 A	20-04-2005
			DE	60213862 T2	11-01-2007
			EP	1458775 A1	22-09-2004
			JP	2005514469 T	19-05-2005
			US	2003134975 A1	17-07-2003
US 4135044	A	16-01-1979	NONE		
WO 0077055	A1	21-12-2000	AU	4926200 A	02-01-2001
			BR	0011442 A	19-03-2002
			CA	2376436 A1	21-12-2000
			CN	1354758 A	19-06-2002
			DE	19926223 A1	14-12-2000
			EP	1196460 A1	17-04-2002
			ES	2215660 T3	16-10-2004
			JP	2003502457 T	21-01-2003
			RU	2228935 C2	20-05-2004
			US	6677408 B1	13-01-2004

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (April 2005)

フロントページの続き

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

（特許庁注：以下のものは登録商標）
１．ＷＩＮＤＯＷＳ

(72)発明者 カージャラ，テレサ
アメリカ合衆国 テキサス州 ７７５６６，レイク ジャクソン，マンデヴィラ コート ５６
(72)発明者 エディ，クリストファー
アメリカ合衆国 テキサス州 ７７４５９，ミズーリ シティ，ローズブッド １０２３８
(72)発明者 デミローズ，メハメット
アメリカ合衆国 テキサス州 ７７５８４，ペアーランド，ベンディング スプリング ドライブ ２３１９
(72)発明者 ヤウ，ワラス
アメリカ合衆国 テキサス州 ７７５８４，ペアーランド，ハイデン リバー レーン １２２０８
(72)発明者 ムンジャル，サラト
アメリカ合衆国 テキサス州 ７７５６６，レイク ジャクソン，タイム トレイル １０６
(72)発明者 ハインリッチ，ステファン
オランダ国 エヌエルー４５３１エイシイ ターネウゼン，グレヌラン ３６
(72)発明者 ワン，ジアン
アメリカ合衆国 テキサス州 ７７５８３，ロシャロン，チェロッキー ローズ シイティ １３４０６
(72)発明者 バービー，オット
オランダ領アンティル諸島 ４５６１エックスイー，ヒュルスト，カーメルウェグ １７
(72)発明者 ゼショック，ワーナー
ドイツ連邦共和国 ディー－０６６１８，シェルスィツ ５５
(72)発明者 ホスマン，コーネリス
オランダ国 エヌエルー４５１５シイダブリュ イジェンディジュク，ハンドブーグストラット ５２
(72)発明者 ハズリッツ，ロニー
アメリカ合衆国 テキサス州 ７７５６６，レイク ジャクソン，ウェジウッド ストリート １１０

Ｆターム(参考) 4J002 DA046 EV026 GP00
4J100 AA02P AA03Q AA04Q AA06Q AA07Q AA16Q AA17Q AA19Q CA01 CA04 DA01 DA04 DA09 DA13 DA14 DA19 DA42 DA62 FA04 FA37 FA39 FA41 FA47 JA32