(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2017-514966
(P2017-514966A)
(43)公表日　平成29年6月8日(2017.6.8)

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード（参考）
C08F 210/02	(2006.01)	C08F	210/02	4J100
C08F 4/6592	(2006.01)	C08F	4/6592	4J128

審査請求 未請求　予備審査請求 未請求　（全 34 頁）

(21)出願番号	特願2016-566752 (P2016-566752)
(86)(22)出願日	平成27年5月5日 (2015.5.5)
(85)翻訳文提出日	平成28年11月4日 (2016.11.4)
(86)国際出願番号	PCT/US2015/029205
(87)国際公開番号	WO2015/171588
(87)国際公開日	平成27年11月12日 (2015.11.12)
(31)優先権主張番号	61/989,858
(32)優先日	平成26年5月7日 (2014.5.7)
(33)優先権主張国	米国 (US)
(31)優先権主張番号	14/278,303
(32)優先日	平成26年5月15日 (2014.5.15)
(33)優先権主張国	米国 (US)

(71)出願人　502303175
シェブロン　フィリップス　ケミカル　カンパニー　エルピー
アメリカ合衆国、テキサス、ザ　ウッドランズ、　シックス　パインズ　ドライブ　１０００１
(74)代理人　110000855
特許業務法人浅村特許事務所
(72)発明者　フラヴィンカ、マーク　エル.
アメリカ合衆国、オクラホマ、タルサ、エス　フローレンス　ドライブ　２７１７
(72)発明者　サン　ジャン、ギレーヌ
アメリカ合衆国、オハイオ、ノース　オルムステッド、メイプル　リッジ　ロード　２２９６２、ユニット　２０１
最終頁に続く

(54)【発明の名称】より低い密度の高性能防湿フィルム

(57)【要約】
約１×１０^{2}Ｐａ－ｓ～約５×１０^{3}Ｐａ－ｓのゼロせん断粘度（η_0）及び約４～約１５のＺ平均分子量対数平均分子量の比（M_z/M_n）を有し、ＡＳＴＭ　Ｆ１２４９に従って試験した場合に約０．９ｇ－ｍｉｌ／１００ｉｎ^{2}／日以下の水蒸気透過率を示す、メタロセン触媒ポリエチレンコポリマー。ＡＳＴＭ　Ｆ１２４９に従って試験した場合に、他の点では同様のメタロセン触媒ポリエチレンホモポリマーのＡＳＴＭ　Ｆ１２４９に従って決定されるＭＶＴＲと比較して、少なくとも５％低い水蒸気透過率（ＭＶＴＲ）を有するメタロセン触媒ポリエチレンコポリマー。

【特許請求の範囲】
【請求項１】
約１×１０^{2}Ｐａ－ｓ～約５×１０^{3}Ｐａ－ｓのゼロせん断粘度（η_{0}）及び約４～約１５のＺ平均分子量対数平均分子量の比（M_{z}/M_{n}）を有し、ＡＳＴＭ　Ｆ１２４９に従って試験した場合に約０．９ｇ－ｍｉｌ／１００ｉｎ^{2}／日以下の水蒸気透過率を示す、メタロセン触媒ポリエチレンコポリマー。
【請求項２】
αオレフィンコモノマーを含む、請求項１に記載のコポリマー。
【請求項３】
炭素原子１，０００個当たり約０．６個超の短鎖分岐の短鎖分岐量を有する、請求項２に記載のコポリマー。
【請求項４】
炭素原子１，０００個当たり約０．１個超のC_{3}～C_{18}のC_{3}～C_{18}分岐量を有する、請求項２に記載のコポリマー。
【請求項５】
前記αオレフィンコモノマーは、１－ヘキセン、１－オクテン、またはそれらの組み合わせを含む、請求項２に記載のコポリマー。
【請求項６】
前記αオレフィンコモノマーは、１－ヘキセンを含む、請求項２に記載のコポリマー。
【請求項７】
１，０００個の炭素原子当たり約０．１個超のブチル分岐のブチル分岐量を有する、請求項１に記載のコポリマー。
【請求項８】
約０．９６５ｇ／ｃｃ未満の密度を有する、請求項１に記載のコポリマー。
【請求項９】
約２～約６の分子量分布（M_{w}/M_{n}）を有する、請求項１に記載のコポリマー。
【請求項１０】
約１．７～約２．７のＺ平均分子量対重量平均分子量の比（M_{z}/M_{w}）を有する、請求項１に記載のコポリマー。
【請求項１１】
約１０ｋｇ／ｍｏｌ～約１３５ｋｇ／ｍｏｌの重量平均分子量（M_{w}）を有する、請求項１に記載のコポリマー。
【請求項１２】
約２５ｋｇ／ｍｏｌ～約２６０ｋｇ／ｍｏｌのＺ平均分子量（M_{z}）を有する、請求項１に記載のコポリマー。
【請求項１３】
約１．３×１０$^{-2}$秒未満の粘性緩和時間（τ_{η}）を有する、請求項１に記載のコポリマー。
【請求項１４】
約２ｋｇ／ｍｏｌ～約６０ｋｇ／ｍｏｌの数平均分子量（M_{n}）を有する、請求項１に記載のコポリマー。
【請求項１５】
約５×１０^{2}Ｐａ－ｓ約４．５×１０^{3}Ｐａ－ｓのゼロせん断粘度を有する、請求項１に記載のコポリマー。
【請求項１６】
約０．９６２ｇ／ｃｃ未満の密度を有する、請求項１に記載のコポリマー。
【請求項１７】
ＡＳＴＭ　Ｄ１２３８に従って決定される約０．８ｇ／１０分超のメルトインデックス（$I_{2.16}$）を有する、請求項１に記載のコポリマー。
【請求項１８】

約０．４超のＣＹ－ａパラメータを有する、請求項１に記載のコポリマー。
【請求項１９】
請求項１に記載のコポリマーから作製される、フィルム。
【請求項２０】
請求項１９に記載の前記フィルムを含む、食品包装容器。
【請求項２１】
前記メタロセン触媒は、架橋メタロセン化合物を含む、請求項１に記載のコポリマー。
【請求項２２】
前記メタロセン触媒は、非架橋メタロセン化合物を含む、請求項１に記載のコポリマー。
【請求項２３】
前記メタロセン触媒は、単一のメタロセン化合物を含み、活性化剤支持体は、化学処理された固体酸化物支持体をさらに含む、請求項１に記載のコポリマー。
【請求項２４】
ＡＳＴＭ　Ｆ１２４９に従って試験した場合に、他の点では同様のメタロセン触媒ポリエチレンホモポリマーのＡＳＴＭ　Ｆ１２４９に従って決定されるＭＶＴＲと比較して、少なくとも５％低い水蒸気透過率（ＭＶＴＲ）を有する、メタロセン触媒ポリエチレンコポリマー。

【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本開示は、ポリマー組成物に関し、より具体的には、ポリエチレン組成物、及びそれらから作製される物品（例えば、フィルム）に関する。
【０００２】
関連出願の相互参照
本出願は、２０１４年５月７日に出願された米国仮特許出願第６１／９８９，８５８号、表題「Ｈｉｇｈ　Ｐｅｒｆｏｒｍａｎｃｅ　Ｍｏｉｓｔｕｒｅ　Ｂａｒｒｉｅｒ　Ｆｉｌｍｓ　ａｔ　Ｌｏｗｅｒ　Ｄｅｎｓｉｔｉｅｓ」（参照によりその全体が本明細書に組み込まれる）の非仮出願であり、それに対する優先権を主張するものである。
【背景技術】
【０００３】
ポリオレフィンは、それらの剛性、延性、バリア性、耐温度性、光学特性、利用可能性、及び低価格の組み合わせに起因して、多種多様な価値ある製品の作製に有用なプラスチック材料である。特に、ポリエチレン（ＰＥ）は、世界で最も多く消費されているポリマーの１つである。ポリエチレンは、他のポリマー、及びガラス、金属、または紙等の代替材料と比べて高い性能を提供する汎用性ポリマーである。最も価値のあるポリオレフィン製品の１つは、プラスチックフィルムである。ＰＥフィルム等のプラスチックフィルムは、包装用途に最も多く使用されているが、それらは、農業、医療、及び工学の分野においても有用性が見出されている。
【０００４】
ＰＥフィルムは、通常、例えば、低密度ポリエチレン（ＬＤＰＥ）、直鎖状低密度ポリエチレン（ＬＬＤＰＥ）、中密度ポリエチレン（ＭＤＰＥ）、及び高密度ポリエチレン（ＨＤＰＥ）とＰＥフィルムを指定できるように、ポリマー密度によって区別される様々なグレードで製造され、各密度範囲は、フィルムを特定の用途に適したものにする特性の固有の組み合わせを有する。
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００５】

ＰＥの多くの有益な属性にもかかわらず、フィルム製品は、酸素もしくは二酸化炭素等のガス及び／または水分（例えば、水）に対して依然として透過性のままである。一般的に、ガス及び／または水分に対して低透過性のＰＥフィルムは、比較的高密度のポリマーから製造される。しかしながら、これらの高密度は、衝撃特性及び引き裂き特性等のフィルム性能の他の態様を制限する。よって、改善されたバリア性及び機械的特性（例えば、衝撃特性及び引き裂き特性）を示すＰＥフィルム製品の継続的な必要性が存在する。

【課題を解決するための手段】

【０００６】

約１×１０^{2}Ｐａ－ｓ～約５×１０^{3}Ｐａ－ｓのゼロせん断粘度（η_{0}）及び約４～約１５のＺ平均分子量対数平均分子量の比（M_{z}/M_{n}）を有し、ＡＳＴＭ　Ｆ１２４９に従って試験した場合に約０．９ｇ－ｍｉｌ／１００ｉｎ^{2}／日以下の水蒸気透過率を示す、メタロセン触媒ポリエチレンコポリマーが、本明細書に開示される。

【０００７】

また、ＡＳＴＭ　Ｆ１２４９に従って試験した場合に、他の点では同様のメタロセン触媒ポリエチレンホモポリマーのＡＳＴＭ　Ｆ１２４９に従って決定されるＭＶＴＲと比較して、少なくとも５％低い水蒸気透過率（ＭＶＴＲ）を有するメタロセン触媒ポリエチレンコポリマーも本明細書に開示される。

【０００８】

ポリエチレン（ＰＥ）コポリマー、ＰＥコポリマーフィルム、及びそれらを作製する方法が、本明細書に開示される。そのような方法は、ＰＥコポリマーを調製すること及びＰＥコポリマーをフィルムに形成することを含むことができる。ある態様において、ＰＥコポリマーは、フィルムに形成されると、他の点では同様の触媒系を使用して調製されたＰＥホモポリマーと比較して改善されたバリア特性を示すことができ、ＰＥコポリマーは、ＰＥホモポリマーの密度よりも低い密度によって特徴付けられる。

【０００９】

本開示のＰＥコポリマーは、種々の種類の重合反応器を使用して実行することができる任意の好適なオレフィン重合法を用いて形成することができる。本明細書で使用される場合、「重合反応器」は、オレフィンモノマーを重合させてホモポリマーまたはコポリマーを生成することが可能な任意の重合反応器を含む。そのようなホモポリマー及びコポリマーは、樹脂またはポリマーと称される。

【００１０】

種々の種類の反応器は、バッチ、スラリー、気相、溶液、液体、高圧、管状、またはオートクレーブ反応器と称され得るものを含む。気相反応器は、流動床反応器または段階的な水平反応器を含むことができる。スラリー反応器は、垂直または水平ループを含むことができる。高圧反応器は、オートクレーブまたは管状反応器を含むことができる。反応器の種類は、バッチまたは連続プロセスを含むことができる。連続プロセス、断続的または連続的な生成物の排出または移送を用いることができる。プロセスはまた、未反応モノマー、未反応コモノマー、触媒及び／または希釈剤の部分的または完全な直接リサイクルを含むことができる。

【００１１】

本開示の重合反応器システムは、システム内に１種類の反応器を含むことができるか、または同じかもしくは異なる種類の複数の反応器を含むことができる。複数の反応器におけるポリマーの生成は、第１の重合反応器から得られるポリマーを第２の反応器に移送することを可能にする移送デバイスによって相互接続された、少なくとも２つの別個の重合反応器におけるいくつかの段階を含むことができる。反応器のうちの１つにおける所望の重合条件は、他の反応器の動作条件とは異なり得る。代替的に、複数の反応器における重合は、連続した重合のために、１つの反応器から次の反応器へのポリマーの手動または自動移送を含むことができる。複数の反応器システムは、限定されないが、複数のループ反応器、複数の気相反応器、ループ反応器と気相反応器との組み合わせ、複数の高圧反応器、または高圧反応器とループ反応器及び／もしくは気相反応器との組み合わせを含む、任

意の組み合わせを含むことができる。複数の反応器は、直列または並列で動作させることができる。

【発明を実施するための形態】

【００１２】

本開示の一態様によれば、重合反応器システムは、垂直及び／または水平ループを含む少なくとも１つのループスラリー反応器を含むことができる。モノマー、希釈剤、触媒、及びコモノマーは、重合が起こるループ反応器に連続的に供給されてもよい。一般的に、連続プロセスは、モノマー、触媒、コモノマー、及び希釈剤の重合反応器への連続的な導入、ならびに、この反応器からのポリマー粒子及び希釈剤を含む懸濁液の連続的な除去を含むことができる。希釈剤、モノマー、及びコモノマーを含む液体から固体ポリマーを分離するために反応器流出液を流すことができる。熱付加と減圧との任意の組み合わせ、サイクロンもしくはハイドロサイクロンのいずれかにおけるサイクロン作用による分離、または遠心法による分離を含み得るフラッシングを含む種々の技術が、この分離ステップに用いられ得る。

【００１３】

好適なスラリー重合プロセス（粒子形成プロセスとしても知られている）は、例えば、米国特許第３，２４８，１７９号、同第４，５０１，８８５号、同第５，５６５，１７５号、同第５，５７５，９７９号、同第６，２３９，２３５号、同第６，２６２，１９１号、及び同第６，８３３，４１５号（これらの各々が、参照によりその全体が本明細書に組み込まれる）に開示されている。

【００１４】

スラリー重合に使用される好適な希釈剤は、限定されないが、重合されるモノマー、及び反応条件下で液体である炭化水素を含む。好適な希釈剤の例として、限定されないが、炭化水素、例えば、プロパン、シクロヘキサン、イソブタン、ｎ－ブタン、ｎ－ペンタン、イソペンタン、ネオペンタン、及びｎ－ヘキサン等が挙げられる。いくつかのループ重合反応は、希釈剤が使用されないバルク条件下で起こり得る。一例は、米国特許第５，４５５，３１４号（参照によりその全体が本明細書に組み込まれる）に開示されるようなプロピレンモノマーの重合である。

【００１５】

本開示のさらに別の態様によれば、重合反応器は、少なくとも１つの気相反応器を含むことができる。そのようなシステムは、重合条件下で、触媒の存在下において流動床を通って連続的に循環させられる１つ以上のモノマーを含有する連続的なリサイクル流を用いることができる。リサイクル流は、流動床から取り除かれ、反応器内に戻されることができる。同時に、ポリマー生成物は、反応器から除去されてもよく、重合モノマーと交換するように新しいまたは新鮮なモノマーが加えられてもよい。そのような気相反応器は、オレフィンの多段階気相重合のためのプロセスを含むことができ、オレフィンが、少なくとも２つの独立した気相重合ゾーンにおいて重合される一方で、第１の重合ゾーンにおいて形成された触媒を含有するポリマーが第２の重合ゾーンに供給される。気相反応器は、米国特許第４，５８８，７９０号、同第５，３５２，７４９号、及び同第５，４３６，３０４号（これらの各々が、参照によりその全体が本明細書に組み込まれる）に開示されている。

【００１６】

本開示のさらに別の態様によれば、高圧重合反応器は、管状反応器またはオートクレーブ反応器を含んでもよい。管状反応器は、新鮮なモノマー、開始剤、または触媒が加えられるいくつかのゾーンを有することができる。モノマーは、不活性な気体流に取り込まれ、反応器の別のゾーンで導入されてもよい。開始剤、触媒、及び／または触媒成分は、気体流に取り込まれ、反応器の別のゾーンで導入されてもよい。ガス流は、重合のために混入され得る。最適な重合反応条件を得るために、熱及び圧力を適切に用いることができる。

【００１７】

本開示のさらに別の態様によれば、重合反応器は、液体重合反応器を含むことができ、この場合、モノマーは、好適な撹拌または他の手段によって触媒組成物と接触させられる。不活性有機希釈剤または過剰なモノマーを含む担体が用いられてもよい。必要に応じて、モノマーは、液体材料の存在下または非存在下において、気相中で触媒反応生成物と接触させることができる。重合ゾーンは、反応溶媒中でポリマーの溶液の形成をもたらす温度及び圧力に維持される。より良好な温度制御を得るため、及び重合ゾーン全体にわたって均一な重合混合物を維持するために、撹拌が用いられてもよい。重合の発熱による熱を消散させるために適切な手段が用いられる。

【００１８】

本開示に好適な重合反応器は、少なくとも１つの原材料供給システム、少なくとも１つの触媒または触媒成分のための供給システム、及び／または少なくとも１つのポリマー回収システムの任意の組み合わせをさらに含むことができる。本開示に好適な反応システムは、原料の生成、触媒の貯蔵及び調製、押出、反応器の冷却、ポリマー回収、分取、リサイクル、貯蔵、出荷、実験室での分析、及びプロセス管理のためのシステムをさらに含むことができる。

【００１９】

重合効率のために制御される条件（例えば、重合条件）、及び樹脂特性を提供するための条件は、温度、圧力、時間、及び種々の反応物の濃度を含む。重合温度は、触媒の生産性、ポリマーの分子量及び分子量分布に影響し得る。好適な重合温度は、Ｇｉｂｂｓの自由エネルギー式による解重合温度未満の任意の温度であり得る。典型的には、これは、重合反応器の種類に依存して、約６０℃～約２８０℃、例えば、約７０℃～約１１０℃を含む。

【００２０】

好適な圧力もまた、反応器及び重合の種類によって変化する。ループ反応器における液相重合の圧力は、典型的には１，０００ｐｓｉｇ未満である。気相重合の圧力は、通常、約２００ｐｓｉｇ～約５００ｐｓｉｇである。管状またはオートクレーブ反応器における高圧重合は、一般的に、約２０，０００ｐｓｉｇ～約７５，０００ｐｓｉｇで行われる。重合反応器はまた、通常はより高い温度及び圧力で起こる超臨界領域で動作させることもできる。圧力／温度図の臨界点（超臨界相）を上回る動作は、利点を提供し得る。

【００２１】

種々の反応物の濃度は、特定の物理的特性及び機械的特性を有する樹脂を生成するように制御することができる。樹脂によって形成される最終用途製品及びその製品を形成する方法が、所望の樹脂特性を決定する。機械的特性は、引張試験、曲げ試験、衝撃試験、クリープ試験、応力緩和試験、及び硬度試験を含む。物理的特性は、密度、分子量、分子量分布、溶融温度、ガラス遷移温度、結晶融解温度、密度、立体規則性、亀裂成長、短鎖分岐、長鎖分岐、及びレオロジーパラメータを含む。

【００２２】

モノマー、コモノマー、水素、共触媒、修飾因子、及び電子供与体の濃度は、これらの樹脂特性をもたらす上で利用することができる。コモノマーは、製品の密度を制御するため使用することができる。水素は、製品の分子量を制御するために使用することができる。共触媒は、アルキル化するため、毒物を除去するため、及び／または分子量を制御するために使用することができる。修飾因子は、製品の特性を制御するために使用することができ、また電子供与体は立体規則性に影響する。加えて、毒物は反応及び製品の特性に影響を与え得るため、毒物の濃度を最小限に抑えることができる。ある実施形態において、水素が重合中に反応器に加えられる。代替的に、水素が重合中に反応器に加えられない。

【００２３】

ポリマーまたは樹脂（例えば、ＰＥコポリマー）は、限定されないが、瓶、玩具、容器、用具、フィルム製品、ドラム、タンク、膜、及び裏地を含む種々の物品に成形することができる。これらの物品を形成するために、限定されないが、フィルムブローイング及びキャストフィルム、ブロー成形、押出成形、回転成形、射出成形、繊維紡糸、熱成形、注

型成形等を含む種々のプロセスを使用することができる。製造中により良好な加工を提供するため、及び最終製品における所望の特性のために、重合後、ポリマーに添加剤及び修飾因子を加えてもよい。添加剤は、表面修飾因子、例えば、スリップ剤、粘着防止剤、粘着付与剤；酸化防止剤、例えば、一次及び二次酸化防止剤；顔料；加工補助剤、例えばワックス／オイル及びフルオロエラストマー；ならびに特殊な添加剤、例えば、難燃剤、静電気防止剤、捕捉剤、吸収剤、香気増強剤、及び分解剤を含む。

【００２４】

ＰＥコポリマーは、他の好適な添加剤を含むことができる。そのような添加剤は、単独で、または組み合わせて使用することができ、本明細書に記載されるようなＰＥコポリマーの調製の前、間、または後に、コポリマー組成物に含めることができる。そのような添加剤は、例えば、押出または配合ステップの間、例えば、ペレット化またはそれに続く最終用途物品への加工中等に、既知の技術によって加えられてもよい。本明細書において、本開示はＰＥコポリマーに言及するが、ＰＥコポリマー及び１つ以上の添加剤を含むコポリマー組成物も企図される。

【００２５】

本明細書に開示される種類のＰＥコポリマーを生成することが可能な任意の触媒組成物を、コポリマーの生成に利用することができる。ある実施形態において、ＰＥコポリマーを調製する方法は、エチレンモノマーならびにオレフィン及び／または－オレフィンコモノマーを、重合条件下で重合反応器システム内の触媒系と接触させてポリエチレンコポリマーを生成することを含む。

【００２６】

ある実施形態において、触媒系は、単一のメタロセン化合物を含む。本明細書において、「メタロセン」という用語は、少なくとも１つのη^{3}～η^{5}－シクロアルカジエニル型部分を含む化合物を説明し、η^{3}～η^{5}－シクロアルカジエニル部分は、シクロペンタジエニルリガンド、インデニルリガンド、フルオレニルリガンド等（これらのいずれかの部分飽和したまたは置換された誘導体または類似体を含む）を含む。これらのリガンド上の可能性のある置換基は水素を含み、したがって、本開示における「その置換誘導体」という記述は、部分飽和リガンド、例えば、テトラヒドロインデニル、テトラヒドロフルオレニル、オクタヒドロフルオレニル、部分飽和インデニル、部分飽和フルオレニル、置換部分飽和インデニル、置換部分飽和フルオレニル等を含む。

【００２７】

ある実施形態において、本明細書に開示される種類のＰＥコポリマーの生成のための触媒組成物は、単一のメタロセン化合物、活性化剤支持体、及び有機アルミニウム化合物を含むことができる。本開示のいくつかの態様において、単一のメタロセン化合物は、強固に架橋したアンサ－メタロセン化合物（例えば、架橋メタロセン化合物）を含む。本開示の他の態様において、単一のメタロセン化合物は、非架橋メタロセン化合物を含む。

【００２８】

ある実施形態において、メタロセンは、ＭＴＥ－Ａと表される非架橋メタロセン化合物を含む。ある実施形態において、非架橋メタロセンは、ビス（η^{5}－シクロアルカジエニル）型化合物を含むことができ、η^{5}－シクロアルカジエニル部分は、置換シクロペンタジエニルリガンド、置換インデニルリガンド、置換フルオレニルリガンド等を含む。当業者には理解されるように、また本開示を用いると、非架橋メタロセンは、アンサ－メタロセンに類似するが、架橋基を欠いた構造を有する。

【００２９】

本開示の一態様において、非架橋メタロセン化合物は、一般式

（Ｘ^{1}）（Ｘ^{2}）（Ｘ^{3}）（Ｘ^{4}）Ｍ^{1}

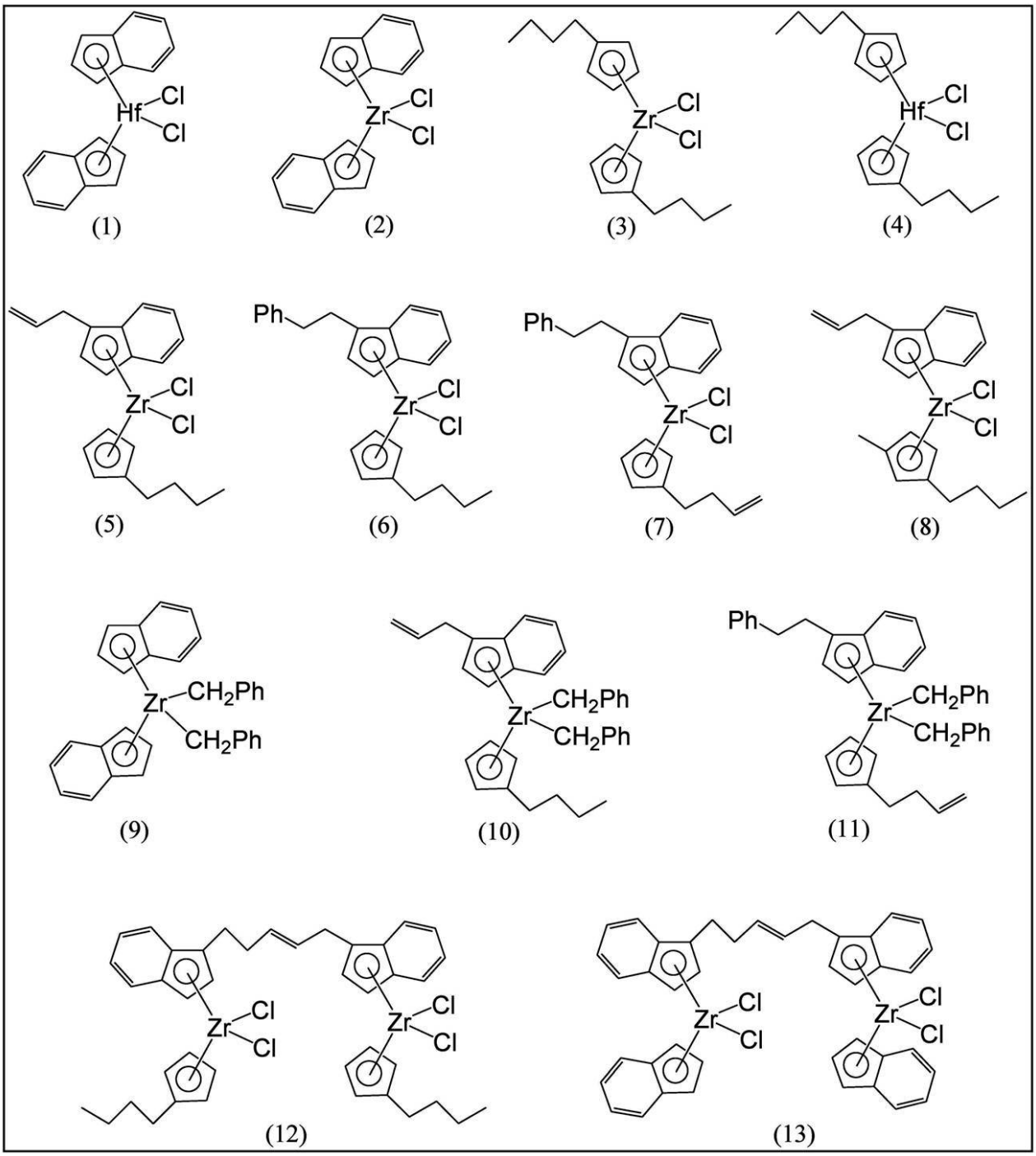
によって特徴付けることができ、式中、（Ｘ^{1}）及び（Ｘ^{2}）は、独立して、シクロペンタジエニル、インデニル、置換シクロペンタジエニル、または置換インデニルであり、（Ｘ^{1}）及び（Ｘ^{2}）上の各置換基は、独立して、直鎖もしくは分岐鎖アルキル基、または直鎖もしくは分岐鎖アルケニル基から選択され、その場合、アルキル基またはアルケニル

基は、非置換または置換であり、（Ｘ^{1}）及び（Ｘ^{2}）上の任意の置換基は１～約２０個の炭素原子を有し、（Ｘ^{3}）及び（Ｘ^{4}）は、独立して、脂肪族基、芳香族基、環状基、脂肪族基と環状基の組み合わせ、もしくは１～約２０個の炭素原子を有するそれらの置換誘導体、またはハロゲン化物であり、Ｍ^{1}はＺｒまたはＨｆである。

【００３０】

ある実施形態において、ＭＴＥ－Ａは、非架橋メタロセンである。本開示においてＭＴＥ－Ａとして使用するのに好適な化合物の非限定例は、構造（１）～（１３）によって表される。

【化１】



【００３１】

ある実施形態において、メタロセンは、シクロペンタジエニル型リガンドに結合したオレフィン含有部分と、架橋リガンドの架橋原子に結合した少なくとも１つのアリール基とを含む、ＭＴＥ－Ｂと表される、強固に架橋したアンサ－メタロセン化合物を含む。本明

細書で使用される場合、架橋した、またはアンサーメタロセンという用語は、分子中の２つのη^5－シクロアルカジエニル型リガンドが架橋部分によって結合されたメタロセン化合物を単純に指す。有用なアンサーメタロセンは、典型的には「強固に架橋」している、すなわち、２つのη^5－シクロアルカジエニル型リガンドが架橋基によって接続されており、この場合、η^5－シクロアルカジエニル型リガンド間の架橋部分の最短結合は単一原子である。したがって、２つのη^5－シクロアルカジエニル型リガンド間の架橋または鎖の長さは１つの原子であるが、この架橋原子は置換されている。本開示のアンサーメタロセンは、したがって、架橋ビス（η^5－シクロアルカジエニル）型化合物であり、この場合、η^5－シクロアルカジエニル部分は、置換シクロペンタジエニルリガンド、置換インデニルリガンド、置換フルオレニルリガンド等を含み、この場合、これらのシクロペンタジエニル型リガンド上の１つの置換基は、式ＥＲ^{1}Ｒ^{2}を有する架橋基であり、式中、Ｅは、元素原子、ケイ素原子、ゲルマニウム原子、またはスズ原子であり、Ｅは、両方のシクロペンタジエニル型リガンドに結合している。この培養において、Ｒ^{1}及びＲ^{2}は、独立して、アルキル基またはアリール基から選択され、それらのいずれかは、最大１２個の炭素原子または水素を有する。

【００３２】

本開示の一態様において、アンサーメタロセン化合物は、一般式

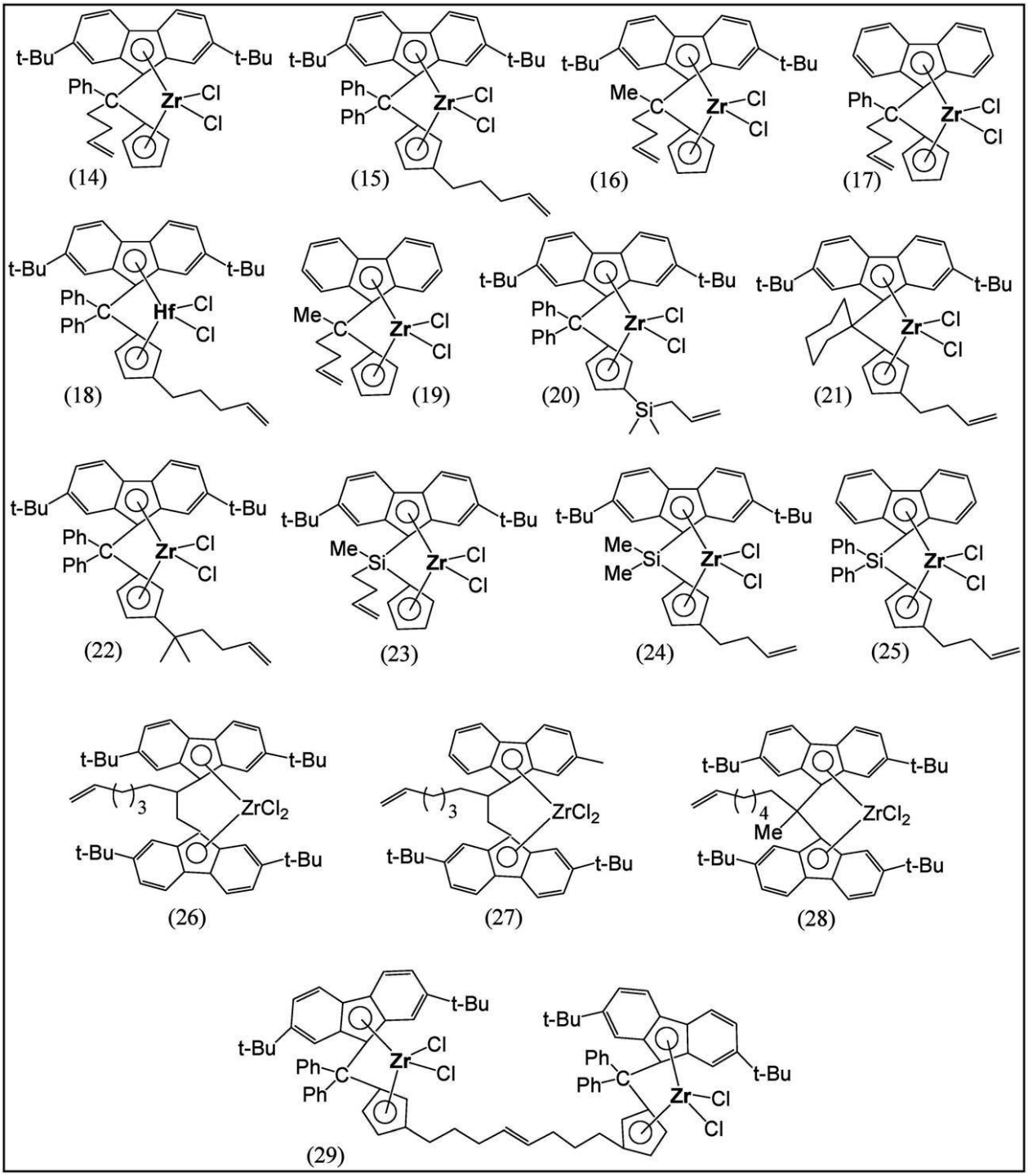
（Ｘ^{5}Ｒ^3）（Ｘ^{6}Ｒ$^4{}_2$）（Ｘ^7）（Ｘ^8）Ｍ^2

によって特徴付けることができ、式中、（Ｘ^5）は、シクロペンタジエニル、インデニル、またはフルオレニルであり、（Ｘ^6）はフルオレニルであり、（Ｘ^5）及び（Ｘ^6）は、（Ｘ^5）及び（Ｘ^6）の両方に結合した１つの原子を含む二置換架橋基によって接続されており、この場合、原子は炭素またはケイ素である。二置換架橋基の第１の置換基は、１～約２０個の炭素原子を有する芳香族基または脂肪族基である。二置換架橋基の第２の置換基は、１～約２０個の炭素原子を有する芳香族基または脂肪族基であってもよいか、または二置換架橋基の第２の置換基は、３～約１０個の炭素原子を有する不飽和脂肪族基である。Ｒ^{3}は、Ｈ、または３～約１０個の炭素原子を有する不飽和脂肪族基である。Ｒ^{4}は、Ｈ、１～約１２個の炭素原子を有するアルキル基、またはアリール基であり、（Ｘ^7）及び（Ｘ^8）は、独立して、脂肪族基、芳香族基、環状基、脂肪族基と環状基の組み合わせ、もしくは１～約２０個の炭素原子を有するそれらの置換誘導体、またはハロゲン化物であり、Ｍ^{2}はＺｒまたはＨｆである。二置換架橋基の第１の置換基は、フェニル基であってもよい。二置換架橋基の第２の置換基は、フェニル基、アルキル基、ブテニル基、ペンテル基、またはヘキセニル基であってもよい。

【００３３】

ある実施形態において、ＭＴＥ－Ｂは、架橋メタロセン化合物である。本開示においてＭＴＥ－Ｂとして使用するのに好適な化合物の非限定例は、構造（１４）～（２９）によって表される。

【化２】



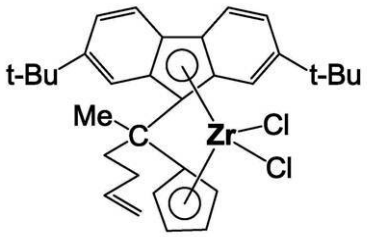
【００３４】

本開示における使用に好適なメタロセン化合物は、陽性の水素反応を示し得る。本明細書において、陽性の水素反応は分子量の減少を指す。本開示における使用に好適なメタロセン化合物の例は、米国特許第７，０６４，２２５号、同第７，２２６，８８６号、同第７，３１２，２８３号、及び同第７，５１７，９３９号（それらの各々は、参照によりその全体が本明細書に組み込まれる）により詳細に記載されている。

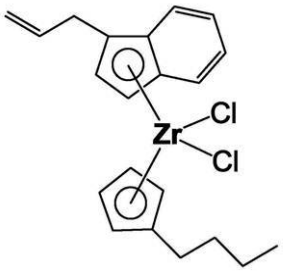
【００３５】

ある実施形態において、メタロセン化合物は、構造（５）及び（１６）によって表されるような化合物から選択されてもよい。

【化３】



(16)



(5)

【００３６】
一態様において、活性化剤支持体は、化学処理された固体酸化物支持体を含む。代替的に、活性化剤支持体は、粘土鉱物、柱状粘土、剥離粘土、別の酸化物マトリクス内にゲル化された剥離粘土、層状ケイ酸塩鉱物、非層状ケイ酸塩鉱物、層状アルミノケイ酸塩鉱物、非層状アルミノケイ酸塩鉱物、またはそれらの任意の組み合わせを含むことができる。「支持体」という用語は、触媒組成物の不活性成分であると解釈されることを意図せず、メタロセン成分とのその密接な関連性のために、むしろ、触媒組成物の活性部分であると見なされるべきである。

【００３７】
一般的に、化学処理された固体酸化物は、対応する未処理の固体酸化物化合物と比較して酸性度の増強を示す。化学処理された固体酸化物は、対応する未処理の固体酸化物と比較して触媒活性剤としても機能し得る。化学処理された固体酸化物は、共触媒の非存在下でメタロセン（複数可）を活性化するが、触媒組成物から共触媒を排除する必要はない。活性化剤支持体の活性化機能は、対応する未処理の固体酸化物を含有する触媒組成物と比較して、触媒組成物全体として増強された活性から明らかである。しかしながら、化学処理された固体酸化物は、たとえ、有機アルミニウム化合物、アルミノオキサン、有機ホウ素または有機ホウ酸塩化合物、イオン化イオン性化合物等の非存在下であっても、活性剤として機能し得ると考えられる。

【００３８】
化学処理された固体酸化物は、電子吸引性アニオンで処理された固体酸化物を含むことができる。理論に拘束されることを望むものではないが、電子吸引性成分による固体酸化物の処理は、酸化物の酸性度を増大または増強すると考えられる。したがって、活性化剤支持体は、未処理の固体酸化物のルイス酸性度もしくはブレンステッド酸性度よりも高いルイス酸性度もしくはブレンステッド酸性度を示すか、または、活性化剤支持体は、未処理の固体酸化物よりも多数の産生部位を有するかのいずれかであるか、あるいはその両方である。化学処理されたまたは未処理の固体酸化物材料の酸性度を定量化する１つの方法は、酸性触媒反応下で処理及び未処理酸化物の重合活性を比較することによるものである。

【００３９】
本開示の化学処理された固体酸化物は、ルイス酸性挙動またはブレンステッド酸性挙動を示し、比較的高い多孔性を有する無機固体酸化物から一般的に形成される。固体酸化物は、活性化剤支持体を結成するように、電子吸引性成分、典型的には電子吸引性アニオンで化学処理される。

【００４０】
ある実施形態において、化学処理された固体酸化物を調製するための本開示における使用に好適な固体酸化物は、約０．１ｃｃ／ｇ超、代替的に約０．５ｃｃ／ｇ超、または代替的に約１．０ｃｃ／ｇ超の表面積によって特徴付けることができる。

【００４１】

ある実施形態において、化学処理された固体酸化物を調製するための本開示における使用に好適な固体酸化物は、約１００ｍ^2／ｇ～約１０００ｍ^2／ｇ、代替的に約２００ｍ^2／ｇ～約８００ｍ^2／ｇ、または代替的に約２５０ｍ^2／ｇ～約６００ｍ^2／ｇの表面積によって特徴付けることができる。

【００４２】

ある実施形態において、化学処理された固体酸化物は、酸素と、周期表の第２、３、４、５、６、７、８、９、１０、１１、１２、１３、１４、または１５族から選択される１つ以上の元素とを含むか、または酸素と、ランタニド元素もしくはアクチニド元素から選択される１つ以上の元素とを含む固体無機酸化物を含むことができる（Ｈａｗｌｅｙ′ｓ Ｃｏｎｄｅｎｓｅｄ Ｃｈｅｍｉｃａｌ Ｄｉｃｔｉｏｎａｒｙ，１１ｔｈ Ｅｄ．，Ｊｏｈｎ Ｗｉｌｅｙ＆Ｓｏｎｓ，１９９５、Ｃｏｔｔｏｎ，Ｆ．Ａ．，Ｗｉｌｋｉｎｓｏｎ，Ｇ．，Ｍｕｒｉｌｌｏ，Ｃ．Ａ．，ａｎｄ Ｂｏｃｈｍａｎｎ，Ｍ．，Ａｄｖａｎｃｅｄ Ｉｎｏｒｇａｎｉｃ Ｃｈｅｍｉｓｔｒｙ，６ｔｈ Ｅｄ．，Ｗｉｌｅｙ－Ｉｎｔｅｒｓｃｉｅｎｃｅ，１９９９を参照のこと）。例えば、無機酸化物は、酸素と、Ａｌ、Ｂ、Ｂｅ、Ｂｉ、Ｃｄ、Ｃｏ、Ｃｒ、Ｃｕ、Ｆｅ、Ｇａ、Ｌａ、Ｍｎ、Ｍｏ、Ｎｉ、Ｓｂ、Ｓｉ、Ｓｎ、Ｓｒ、Ｔｈ、Ｔｉ、Ｖ、Ｗ、Ｐ、Ｙ、Ｚｎ、及びＺｒから選択される元素（単数または複数）とを含むことができる。

【００４３】

本開示における使用に好適な化学処理された固体酸化物を形成するために使用することができる固体酸化物材料または化合物の非限定例として、Al_2O_3、B_2O_3、ＢｅＯ、Bi_2O_3、ＣｄＯ、Co_3O_4、Cr_2O_3、ＣｕＯ、Fe_2O_3、Ga_2O_3、La_2O_3、Mn_2O_3、MoO_3、ＮｉＯ、P_2O_5、Sb_2O_5、SiO_2、SnO_2、ＳｒＯ、ThO_2、TiO_2、V_2O_5、WO_3、Y_2O_3、ＺｎＯ、ZrO_2等（それらの混合酸化物、またはそれらの組み合わせを含む）が挙げられる。例えば、固体酸化物は、シリカ、アルミナ、シリカ－アルミナ、シリカでコーティングされたアルミナ、リン酸アルミニウム、アルミノリン酸塩、ヘテロポリタングステン酸塩、チタニア、ジルコニア、マグネシア、ボリア、酸化亜鉛、それらの混合酸化物、またはそれらの任意の組み合わせを含むことができる。

【００４４】

本開示の固体酸化物は、アルミナ等の酸化物材料、シリカ－アルミナ等のその「混合酸化物」化合物、ならびにそれらの組み合わせ及び混合物を包含する。シリカ－アルミナ等の混合酸化物化合物は、固体酸化物化合物を形成するために酸素と組み合わされた１つより多くの金属を有する、単一または複数の化学相であってもよい。本開示の活性化剤支持体において使用するのに好適な混合酸化物の非限定例として、シリカ－アルミナ、シリカ－チタニア、シリカ－ジルコニア、ゼオライト、種々の粘土鉱物、アルミナ－チタニア、アルミナ－ジルコニア、アルミン酸亜鉛、アルミナ－ボリア、シリカ－ボリア、アルミノリン酸塩－シリカ、チタニア－ジルコニア等、またはそれらの組み合わせが挙げられる。本開示の固体酸化物はまた、米国特許第７，８８４，１６３（参照によりその全体が本明細書に組み込まれる）に開示されるような、シリカでコーティングされたアルミナ等の酸化物材料も包含する。

【００４５】

ある実施形態において、化学処理されたシリカ－アルミナを調製するための本開示における使用に好適なシリカ－アルミナは、約０．５ｃｃ／ｇ超、代替的に約０．８ｃｃ／ｇ超、または代替的に約１．０ｃｃ／ｇ超の最高容積によって特徴付けることができる。

【００４６】

ある実施形態において、化学処理されたシリカ－アルミナを調製するための本開示における使用に好適なシリカ－アルミナは、約１００ｍ^2／ｇ超～約１０００ｍ^2／ｇ、代替的に約２５０ｍ^2／ｇ超、または代替的に約３５０ｍ^2／ｇ超の表面積によって特徴付けることができる。

【００４７】

ある実施形態において、化学処理されたシリカ－アルミナを調製するための本開示における使用に好適なシリカ－アルミナは、シリカ－アルミナの総重量に基づいて、約５重量％～約９５重量％のアルミナが含有量によって特徴付けることができる。いくつかの実施形態において、化学処理されたシリカ－アルミナを調製するための本開示における使用に好適なシリカ－アルミナは、シリカ－アルミナの総重量に基づいて、約５重量％～約５０重量％、代替的に約８重量％～約３０重量％のアルミナ含有量によって特徴付けることができる。他の実施形態において、化学処理されたシリカ－アルミナを調製するための本開示における使用に好適なシリカ－アルミナは、シリカ－アルミナの総重量に基づいて、約６０重量％～約９０重量％、代替的に約６５重量％～約８０重量％のアルミナ含有量によって特徴付けることができる。さらに他の実施形態において、固体酸化物成分は、シリカを含まずにアルミナを含むことができる。さらになおも他の実施形態において、固体酸化物成分は、アルミナを含まずにシリカを含むことができる。

【００４８】

固体酸化物を処理するために使用される電子吸引性成分は、処理したときに固体酸化物のルイス酸性度またはブレンステッド酸性度を（少なくとも１つの電子吸引性アニオンで処理されていない固体酸化物と比較して）増加させる任意の成分であり得る。本開示の一態様によれば、電子吸引性成分は、塩、酸、または他の化合物、例えばそのアニオンの源もしくは前駆体としての役割を果たす揮発性有機化合物等に由来する電子吸引性アニオンである。本開示における使用に好適な電子吸引性アニオンの非限定例として、硫酸塩、重硫酸塩、フッ化物、塩化物、臭化物、ヨウ化物、フルオロ硫酸塩、フルオロホウ酸塩、リン酸塩、フルオロリン酸塩、トリフルオロ酢酸塩、トリフル酸塩、フルオロジルコン酸塩、フルオロチタン酸塩、ホスホ－タングステン酸塩等、それらの混合物、またはそれらの組み合わせが挙げられる。加えて、これらの電子吸引性アニオンの源としての役割を果たす他のイオン性または非イオン性化合物もまた、本開示において用いることができる。電子吸引性アニオンは、本開示のいくつかの態様において、フッ化物、塩化物、臭化物、リン酸塩、トリフル酸塩、重硫酸塩、もしくは硫酸塩等、またはそれらの任意の組み合わせであってもよいか、あるいはそれらを含むことができることが企図される。他の態様において、電子吸引性アニオンは、硫酸塩、重硫酸塩、フッ化物、塩化物、臭化物、ヨウ化物、フルオロ硫酸塩、フルオロホウ酸塩、リン酸塩、フルオロリン酸塩、トリフルオロ酢酸塩、トリフル酸塩、フルオロジルコン酸塩、フルオロチタン酸塩等、またはそれらの任意の組み合わせを含むことができる。

【００４９】

したがって、例えば、本開示の触媒組成物において使用するのに好適な活性化剤支持体（例えば、化学処理された固体酸化物）は、フッ素化アルミナ、塩素化アルミナ、臭素化アルミナ、硫酸化アルミナ、フッ素化シリカ－アルミナ、塩素化シリカ－アルミナ、臭素化シリカ－アルミナ、硫酸化シリカ－アルミナ、フッ素化シリカ－ジルコニア、塩素化シリカ－ジルコニア、臭素化シリカ－ジルコニア、硫酸化シリカ－ジルコニア、フッ素化シリカ－チタニア、フッ素化シリカでコーティングされたアルミナ、硫酸化シリカでコーティングされたアルミナ、リン酸化シリカでコーティングされたアルミナ等、またはそれらの組み合わせであってもよいか、あるいはそれらを含むことができる。一態様において、活性化剤支持体は、フッ素化アルミナ、硫酸化アルミナ、フッ素化シリカ－アルミナ、硫酸化シリカ－アルミナ、フッ素化シリカでコーティングされたアルミナ、硫酸化シリカでコーティングされたアルミナ、リン酸化シリカでコーティングされたアルミナ等、またはそれらの任意の組み合わせであってもよいか、あるいはそれらを含むことができる。別の態様において、活性化剤支持体は、フッ素化アルミナを含み、代替的に塩素化アルミナを含み、代替的に硫酸化アルミナを含み、代替的にフッ素化シリカ－アルミナを含み、代替的に硫酸化シリカ－アルミナを含み、代替的にフッ素化シリカ－ジルコニアを含み、代替的に塩素化シリカ－ジルコニアを含むか、または代替的にフッ素化シリカでコーティングされたアルミナを含む。本開示のさらに別の態様において、本開示の触媒組成物において使用するのに好適な活性化剤支持体は、ヘキサフルオロチタン酸で処理されたアルミナ、

ヘキサフルオロチタン酸で処理されたシリカでコーティングされたアルミナ、ヘキサフルオロジルコン酸で処理されたシリカ－アルミナ、トリフルオロ酢酸で処理されたシリカ－アルミナ、フッ素化ボリア－アルミナ、テトラフルオロホウ酸で処理されたシリカ、テトラフルオロホウ酸で処理されたアルミナ、ヘキサフルオロリン酸で処理されたアルミナ、または上記の任意の組み合わせであってもよいか、あるいはそれらを含むことができる。さらに、これらの活性化剤支持体のいずれも、任意選択的に金属イオンで処理することができる。

【００５０】

電子吸引性成分が電子吸引性アニオンの塩を含む場合、その塩の対イオンまたはカチオンは、焼成中に塩が酸に戻るかまたは酸に分解することを許容する任意のカチオンから選択されてもよい。電子吸引性アニオンの源としての役割を果たすように特定の塩の適合性を決定付ける要因は、限定されないが、所望の溶媒中における塩の溶解度、カチオンの有害な反応性の欠如、カチオンとアニオンとの間のイオン対形成効果、カチオンによって塩に付与される吸湿特性等、及びアニオンの熱安定性を含む。電子吸引性アニオンの塩中での本開示における使用に好適なカチオンの非限定例として、アンモニウム、トリアルキルアンモニウム、テトラアルキルアンモニウム、テトラアルキルホスホニウム、H^+、$[H(OEt_2)_2]^+$等、またはそれらの組み合わせが挙げられる。

【００５１】

さらに、１つ以上の異なる電子吸引性アニオンの様々な割合の組み合わせを、活性化剤支持体の特定の酸性度を所望のレベルに調整するために使用することができる。電子吸引性成分の組み合わせは、同時にまたは個別に、所望の化学処理された固体酸化物の酸性度が得られる任意の順序で、酸化物材料と接触させることができる。例えば、本開示の一態様は、２つ以上の別個の接触ステップにおいて、２つ以上の電子吸引性アニオン源化合物を用いることである。

【００５２】

本開示の一態様において、化学処理された固体酸化物が調製されるプロセスの一例は、以下の通りである：選択された固体酸化物、または固体酸化物の組み合わせを第１の電子吸引性アニオン源化合物と接触させて第１の混合物を形成することができる；そのような第１の混合物を焼成し、次いで、第２の電子吸引性アニオン源化合物と接触させて第２の混合物を形成することができる；第２の混合物を次いで焼成し、処理された固体酸化物を形成することができる。そのようなプロセスにおいて、第１及び第２の電子吸引性アニオン源化合物は、同じかまたは異なる化合物のいずれかであり得る。

【００５３】

本開示の別の態様によれば、化学処理された固体酸化物は、電子吸引性成分で化学処理され、また任意選択的に、金属塩、金属イオンまたは他の金属含有化合物を含む金属源で処理された、固体無機酸化物材料、混合酸化物材料、または無機酸化物材料の組み合わせを含む。本開示における使用に好適な金属または金属イオンの非限定例として、亜鉛、ニッケル、バナジウム、チタン、銀、銅、ガリウム、スズ、タングステン、モリブデン、ジルコニウム等、またはそれらの組み合わせが挙げられる。本開示における使用に好適な、金属または金属イオンを含有する化学処理された固体酸化物の非限定例として、塩素化亜鉛含浸アルミナ、フッ素化チタン含浸アルミナ、フッ素化亜鉛含浸アルミナ、塩素化亜鉛含浸シリカ－アルミナ、フッ素化亜鉛含浸シリカ－アルミナ、硫酸化亜鉛含浸アルミナ、塩素化アルミン酸亜鉛、フッ素化アルミン酸亜鉛、硫酸化アルミン酸亜鉛、ヘキサフルオロチタン酸で処理されたシリカでコーティングされたアルミナ、亜鉛で処理され、次いでフッ素化されたシリカでコーティングされたアルミナ等、またはそれらの任意の組み合わせが挙げられる。

【００５４】

固体酸化物材料を金属に含浸させる任意の好適な方法が使用されてもよい。酸化物が、金属源、典型的には塩または金属含有化合物と接触させられる方法は、限定されないが、ゲル化、共ゲル化、もしくはある化合物の別の化合物への含浸等、またはそれらの組み合

わせを含むことができる。必要に応じて、金属含有化合物が、溶液形態の固体酸化物に加えられるかまたは含浸させられ、続いて、焼成時に支持された金属に変換される。したがって、固体無機酸化物は、亜鉛、チタン、ニッケル、バナジウム、銀、銅、ガリウム、スズ、タングステン、モリブデン等、またはそれらの組み合わせから選択される金属をさらに含むことができる。例えば、亜鉛は、低コストで改善された触媒活性を提供することができるため、しばしば固体酸化物を含浸させるために使用される。

【００５５】

固体酸化物は、固体酸化物が電子吸引性アニオンで処理される前に、それと同時に、及び／またはその後で、金属塩または金属含有化合物で処理することができる。任意の接触方法に続いて、固体化合物、電子吸引性アニオン、及び金属イオンの接触混合物が、典型的には焼成される。代替的に、固体酸化物材料、電子吸引性アニオン源、及び金属塩または金属含有化合物は、同時に接触及び焼成される。

【００５６】

本開示における使用に好適な化学処理された固体酸化物を形成するために、種々のプロセスが使用されてもよい。化学処理された固体酸化物は、１つ以上の固体酸化物と１つ以上の電子吸引性アニオン源との接触生成物を含むことができる。当業者には理解されるように、また本開示を用いると、固体酸化物は、電子吸引性アニオン源と接触する前に焼成される必要はない。接触生成物は、典型的には、固体酸化物が電子吸引性アニオン源と接触させられるのと同時またはその後のいずれかに焼成され得る。固体酸化物は、焼成されても、または焼成されなくてもよい。本開示における使用に好適な固体酸化物活性化剤支持体を調製するための種々のプロセスは、米国特許第６，１０７，２３０号、同第６，１６５，９２９号、同第６，２９４，４９４号、同第６，３００，２７１号、同第６，３１６，５５３号、同第６，３５５，５９４号、同第６，３７６，４１５号、同第６，３８８，０１７号、同第６，３９１，８１６号、同第６，３９５，６６６号、同第６，５２４，９８７号、同第６，５４８，４４１号、同第６，５４８，４４２号、同第６，５７６，５８３号、同第６，６１３，７１２号、同第６，６３２，８９４号、同第６，６６７，２７４、及び同第６，７５０，３０２号（それらの各々は、参照によりその全体が本明細書に組み込まれる）により詳細に記載されている。

【００５７】

本開示の一態様によれば、固体酸化物材料は、それを電子吸引性成分、典型的には電子吸引性アニオン源と接触させることによって化学処理されてもよい。さらに、固体酸化物材料は、任意選択的に金属イオンで化学処理され、次いで、焼成され、金属含有するかまたは金属含浸させた化学処理された固体酸化物を形成することができる。本開示の別の態様によれば、固体酸化物材料及び電子吸引性アニオン源は、同時に接触及び焼成されてもよい。

【００５８】

酸化物が、電子吸引性成分、典型的には電子吸引性アニオンの塩または酸と接触させられる方法は、限定されないが、ゲル化、共ゲル化、もしくはある化合物の別の化合物への含浸等、またはそれらの組み合わせを含むことができる。よって、任意の接触方法に続いて、固体酸化物、電子吸引性アニオン、及び任意選択的な金属イオンの接触混合物を焼成させることができる。

【００５９】

本開示の一態様によれば、固体酸化物活性化剤支持体（すなわち、化学処理された固体酸化物）は、（ｉ）１つの固体酸化物（または複数の固体酸化物）を電子吸引性アニオン源化合物（または化合物）と接触させて第１の混合物を形成すること、及び（ｉｉ）第１の混合物を焼成して固体酸化物活性化剤支持体を形成することを含むプロセスによって生成することができる。

【００６０】

本開示の別の態様によれば、固体酸化物活性化剤支持体（すなわち、化学処理された固体酸化物）は、（ｉ）１つの固体酸化物（または複数の固体酸化物）を第１の電子吸引性

アニオン源化合物と接触させて第１の混合物を形成すること、（ｉｉ）第１の混合物を焼成して焼成された第１の混合物を生成すること、（ｉｉｉ）焼成された第１の混合物を第２の電子吸引性アニオン源化合物と接触させて第２の混合物を形成すること、及び（ｉｖ）第２の混合物を焼成して固体酸化物活性化剤支持体を形成することを含むプロセスによって生成することができる。

【００６１】

本開示のさらに別の態様によれば、固体酸化物活性化剤支持体（すなわち、化学処理された固体酸化物）は、固体酸化物を電子吸引性アニオン源化合物と接触させることによって生成または形成することができ、この場合、固体酸化物化合物は、電子吸引性アニオン源と接触させる前に、それと同時に、及び／またはその後で焼成されてもよく、この場合、アルミノオキサン、有機ホウ素または有機ホウ酸塩化合物、及びイオン化イオン性化合物は実質的に存在しない。

【００６２】

一般的に、化学処理された固体酸化物の焼成は、周囲雰囲気中で、典型的には乾燥周囲雰囲気中で、約２００℃～約９００℃の温度で、及び約１分～約１００時間の時間で実施することができる。焼成は、約３００℃～約８００℃の温度で、代替的に約４００℃～約７００℃の温度で実施されてもよい。焼成は、３０分～約５０時間、または約１時間～約１５時間実施されてもよい。本開示の一態様によれば、焼成は、約３５０℃～約５５０℃の温度で約１時間～約１０時間行われてもよい。任意の好適な周囲雰囲気が焼成中に用いられ得る。一般的に、焼成は、空気等の酸化雰囲気中で実施されてもよい。代替的に、不活性雰囲気、例えば窒素もしくはアルゴン、または還元雰囲気、例えば水素もしくは一酸化炭素が使用されてもよい。

【００６３】

本開示の一態様によれば、固体酸化物材料は、ハロゲン化物イオン源、硫酸イオン源、またはアニオンの組み合わせで処理され、任意選択的に金属イオンで処理され、次いで焼成されて、化学処理された固体酸化物を特定の固体の形態で提供することができる。例えば、固体酸化物材料は、硫酸源（「硫酸化剤」と称される）、塩化物イオン源（「塩化剤と称される」）、フッ化物イオン源（「フッ素化剤」と称される）、またはそれらの組み合わせで処理され、焼成されて活性化剤支持体を提供することができる。

【００６４】

本開示の一態様によれば、化学処理された固体酸化物は、フッ素化固体酸化物を粒子状固体の形態で含むことができる。フッ素化固体酸化物は、固体酸化物をフッ素化剤と接触させることによって形成することができる。フッ化物イオンは、限定されないが、それらの揮発性及び低い表面張力のために１～３炭素のアルコールを含むアルコールまたは水等の好適な溶媒中で酸化物のスラリーを形成することによって酸化物に加えることができる。本開示における使用に好適なフッ素化剤の非限定例として、フッ化水素酸（ＨＦ）、フッ化アンモニウム（NH_4F）、重フッ化アンモニウム（NH_4HF_2）、テトラフルオロホウ酸アンモニウム（NH_4BF_4）、ケイフッ化水素酸アンモニウム（ヘキサフルオロケイ酸塩）（$(NH_4)_2SiF_6$）、ヘキサフルオロリン酸アンモニウム（NH_4PF_6）、ヘキサフルオロチタン酸（H_2TiF_6）、アンモニウムヘキサフルオロチタン酸（$(NH_4)_2TiF_6$）、ヘキサフルオロジルコン酸（H_2ZrF_6）、AlF_3、NH_4AlF_4、それらの類似体等、またはそれらの組み合わせが挙げられる。トリフリン酸及びアンモニウムトリフレートも用いられ得る。例えば、重フッ化アンモニウム（NH_4HF_2）は、その使用しやさ及び入手しやすさのために、フッ素化剤として使用することができる。

【００６５】

必要に応じて、固体酸化物は、焼成ステップの間にフッ素化剤で処理することができる。焼成ステップの間に固体酸化物と十分に接触することが可能な任意のフッ素化剤を用いることができる。例えば、以前に記載されたフッ素化剤に加えて、揮発性有機フッ素化剤が使用されてもよい。本開示における使用に好適な揮発性有機フッ素化剤の非限定例とし

て、フレオン、ペルフルオロヘキサン、ペルフルオロベンゼン、フルオロメタン、トリフルオロエタノール等、またはそれらの組み合わせが挙げられる。焼成温度は、一般的に、化合物を分解させてフッ化物を放出するために十分に高くなければならない。ガス状フッ化水素（ＨＦ）またはフッ素（$Ｆ_2$）自体も、焼成中にフッ素化する場合は固体酸化物とともに使用され得る。四フッ化ケイ素（$ＳｉＦ_4$）、及びテトラフルオロホウ酸塩（$ＢＦ_4^-$）を含有する化合物も用いられ得る。固体酸化物をフッ素化剤と接触させる従来の方法の１つは、使用されるガス流中にフッ素化剤を蒸発させて焼成中に固体酸化物を流動化することである。

【００６６】

同様に、本開示の別の態様によれば、化学処理された固体酸化物は、塩素化固体酸化物を粒子状固体の形態で含むことができる。塩素化固体酸化物は、固体酸化物を塩化剤と接触させることによって形成することができる。塩化物イオンは、好適な溶媒中で酸化物のスラリーを形成することによって酸化物に加えることができる。固体酸化物は、焼成ステップの間に塩化剤で処理することができる。塩化物の源としての役割を果たすことができ、焼成ステップの間に固体酸化物と十分に接触することが可能な任意の塩化剤、例えば、$ＳｉＣｌ_4$、$ＳｉＭｅ_2Ｃｌ_2$、$ＴｉＣｌ_4$、$ＢＣｌ_3$等、またはそれらの組み合わせ等が使用され得る。揮発性有機塩化剤が用いられてもよい。好適な揮発性有機塩化剤の例として、限定されないが、特定のフレオン（例えば、塩素含有フレオン）、ペルクロロベンゼン、クロロメタン、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、トリクロロエタノール等、またはそれらの組み合わせが挙げられる。ガス状塩化水素または塩素自体も、焼成中に固体酸化物とともに使用され得る。酸化物を塩化剤と接触させる従来の方法の１つは、使用されるガス流中に塩化剤を蒸発させて焼成中に固体酸化物を流動化することである。

【００６７】

本開示の一態様によれば、固体酸化物を焼成する前に存在するハロゲン化物イオン（例えば、硫化物、塩化物等）の量は、焼成前の固体酸化物（例えば、シリカ－アルミナ）の重量に基づいて、約１重量％～約５０重量％、代替的に約１重量％～約２５重量％、代替的に約２重量％～約２０重量％、代替的に約４重量％～約１０重量％であってもよい。いったんハロゲン化物に含浸させると、ハロゲン化固体酸化物は、吸引濾過に続く蒸発、真空下での乾燥、噴霧乾燥等を含む任意の好適な方法によって乾燥させることができるが、含浸させた固体酸化物（例えば、フッ素化固体酸化物、塩素化固体酸化物等）を乾燥させることなく直ちに焼成ステップを開始することもまた可能である。

【００６８】

同様に、本開示のさらに別の態様によれば、化学処理された固体酸化物は、硫酸化固体酸化物を粒子状固体の形態で含むことができる。硫酸化固体酸化物は、硫酸塩、及びアルミナまたはシリカ－アルミナ等の固体酸化物成分を、粒子状固体の形態で含むことができる。任意選択的に、硫酸化固体酸化物は、焼成された硫酸化酸化物が金属を含むように、金属イオンでさらに処理されてもよい。本開示の一態様によれば、硫酸化固体酸化物は、硫酸塩及びアルミナを含む。いくつかの場合において、硫酸化アルミナは、アルミナが、硫酸塩源、例えば、硫酸または硫酸アンモニウム等の硫酸塩で処理されるプロセスによって形成される。このプロセスは、一般的に、所望の濃度の硫酸化剤が加えられたアルコールまたは水等の好適な溶媒中でアルミナのスラリーを形成することによって行われる。好適な有機溶媒は、限定されないが、それらの揮発性及び低い表面張力のために１～３炭素のアルコールを含む。

【００６９】

本開示の一態様によれば、固体酸化物を焼成する前に存在する硫酸イオンの量は、約１００重量部の固体酸化物に対して約１～約２５重量部の硫酸イオンであってもよい。本開示の別の態様によれば、焼成前に存在する硫酸イオンの量は、約１００重量部の固体酸化物に対して約２～約２０重量部の硫酸イオンであってもよい。本開示のさらに別の態様によれば、焼成前に存在する硫酸イオンの量は、約１００重量部の固体酸化物に対して約４

～約１０重量部の硫酸イオンであってもよい。これらの重量比は、焼成前の固体酸化物の重量に基づいている。いったん硫酸塩に含浸させると、硫酸化固体酸化物は、吸引濾過に続く蒸発、真空下での乾燥、噴霧乾燥等を含む任意の好適な方法によって乾燥させることができるが、直ちに焼成ステップを開始することもまた可能である。

【００７０】

本開示の別の態様によれば、本開示の触媒組成物を調製する際に使用するのに好適な活性化剤支持体は、限定されないが、層状構造または非層状構造のいずれかであるケイ酸塩及びアルミノケイ酸塩化合物または鉱物、ならびにそれらの組み合わせを含む、イオン交換可能な活性化剤支持体を含む。本開示の別の態様において、柱状粘土等のイオン交換可能な層状アルミノケイ酸塩が、活性化剤支持体として使用されてもよい。酸性活性化剤支持体がイオン交換可能な活性化剤支持体を含む場合、任意選択的に、本明細書に以前に開示したような少なくとも１つの電子吸引性アニオンでそれを処理することができるが、典型的には、イオン交換可能な活性化剤支持体は、電子吸引性アニオンでは処理されない。

【００７１】

本開示の別の態様によれば、本開示の触媒組成物において使用するのに好適な活性化剤支持体は、柱状粘土、例えば、任意選択的にフッ化物、塩化物、もしくは硫化塩で処理された柱状モンモリロナイト；任意選択的に硫酸塩、フッ化物、もしくは塩化物で処理されたリン酸化アルミナもしくはアルミノリン酸塩；または上記の任意の組み合わせであってもよいか、あるいはそれらを含むことができる。さらに、これらの活性化剤支持体のいずれも、固体酸化物活性化剤支持体について本明細書に以前に開示したように、任意選択的に金属イオンで処理することができる。

【００７２】

本開示の別の態様によれば、本開示の活性化剤支持体は、交換可能なカチオン及び拡張可能な層を有する粘土鉱物を含む。典型的な粘土鉱物活性化剤支持体は、限定されないが、柱状粘土等のイオン交換可能な層状アルミノケイ酸塩を含む。

【００７３】

本開示のさらに別の態様によれば、本開示の粘土材料は、それらの自然の状態にあるか、または湿潤、イオン交換、もしくは柱状化によって種々のイオンで処理されているかのいずれかの材料を包含する。典型的には、本開示の粘土材料活性化剤支持体は、多核の高度に荷電した金属錯体カチオンを含む大きなカチオンとイオン交換された粘土を含む。しかしながら、本開示の粘土材料活性化剤支持体は、限定されないが、ハロゲン化物、酢酸塩、硫酸塩、硝酸塩、または亜硝酸塩等のリガンドを有するＡｌ（ＩＩＩ）、Ｆｅ（ＩＩ）、Ｆｅ（ＩＩＩ）、及びＺｎ（ＩＩ）の塩を含む単塩でイオン交換された粘土も包含する。

【００７４】

本開示の一態様によれば、活性化剤支持体は柱状粘土を含む。「柱状粘土」という用語は、大きな、典型的には多核の、高度に荷電した金属錯体カチオンでイオン交換された粘土材料に言及するために使用される。そのようなイオンの非限定例として、７＋等の電荷を有することができるＫｅｇｇｉｎイオン、種々のポリオキソメタレート、及び他の大きなイオンが挙げられる。「柱状化」という用語は、粘土材料の交換可能なカチオンが、大きな、高度に荷電したイオン、例えばＫｅｇｇｉｎイオンと交換される、単純な交換反応を意味する。これらのポリマーカチオンは、次いで、粘土の中間層内で固定化され、焼成されると、カラム様構造として粘土層を効果的に支持する金属酸化物の「柱」に変換される。よって、粘土層間の支持柱を生成するようにいったん粘度が乾燥及び焼成されると、拡張された格子構造が維持され、多孔性が高められる。結果として生じる細孔は、使用される柱状化材料及び親粘土材料の関数として、形状及びサイズが異なり得る。柱状化及び柱状粘土は、Ｔ．Ｊ．Ｐｉｎｎａｖａｉａ，Ｓｃｉｅｎｃｅ ２２０（４５９５），３６５－３７１（１９８３）、Ｊ．Ｍ．Ｔｈｏｍａｓ，Ｉｎｔｅｒｃａｌａｔｉｏｎ Ｃｈｅｍｉｓｔｒｙ，（Ｓ．Ｗｈｉｔｔｉｎｇｔｏｎ ａｎｄ Ａ．Ｊａｃｏｂｓｏｎ，Ｅｄｓ．）Ｃｈ．３，ｐｐ．５５－９９，Ａｃａｄｅｍｉｃ Ｐｒｅｓｓ，Ｉｎｃ．，（１９７

２）、米国特許第４，４５２，９１０号、５，３７６，６１１号、及び同第４，０６０，４８０号（それらの各々は、参照によりその全体が本明細書に組み込まれる）により詳細に記載されている。

【００７５】

柱状化プロセスは、交換可能なカチオン及び拡張が可能な層を有する粘土鉱物を用いる。本開示の触媒組成物中のオレフィンの重合を促進することができる任意の柱状粘土を使用することができる。したがって、柱状化に好適な粘土鉱物は、限定されないが、アロフェン；２八面体（Ａｌ）及び３八面体（Ｍｇ）の両方のスメクタイトならびにそれらの誘導体、例えば、モンモリロナイト（ベントナイト）、ノントロナイト、ヘクトライト、またはラポナイト等；ハロイサイト；バーミキュライト；マイカ；フルオロマイカ；クロライト；混合層粘土；海泡石、アタパルジャイト、及びパリゴルスカイトを含む繊維状粘土；蛇紋粘土；イライト；ラポナイト；サポナイト；ならびにそれらの任意の組み合わせを含む。一態様において、柱状粘土活性化剤支持体は、ベントナイトまたはモンモリロナイトを含む。ベントナイトの主成分は、モンモリロナイトである。

【００７６】

本開示のいくつかの態様において、柱状粘土を前処理することができる。例えば、柱状ベントナイトは、重合反応器に加えられる前に、不活性雰囲気下、典型的には乾燥窒素下で、約３時間約３００℃で乾燥させることによって前処理することができる。ここでは例示的な前処理について記載するが、前処理は、温度及び時間ステップの任意の組み合わせを含む、多くの他の温度及び時間で実行されてもよく、それらは全て、本開示によって包含されるということを理解されたい。

【００７７】

本開示の触媒組成物を調製するために使用される活性化剤支持体は、限定されないが、ゼオライト、無機酸化物、リン酸化無機酸化物等を含む他の無機支持体材料と組み合わせることができる。一態様において、使用することができる典型的な無機支持体材料は、限定されないが、シリカ、シリカ－アルミナ、アルミナ、チタニア、ジルコニア、マグネシア、ボリア、トリア、アルミノリン酸塩、リン酸アルミニウム、シリカ－チタニア、共沈シリカ／チタニア、それらの混合物、またはそれらの任意の組み合わせを含む。

【００７８】

ある実施形態において、無機支持体材料を含む活性化剤支持体を作製するプロセスは、沈降、共沈降、含浸、ゲル化、細孔ゲル化、焼成（最大９００℃）、噴霧乾燥、フラッシュ乾燥、ロータリー乾燥及び焼成、粉砕、ふるい分け等、またはそれらの組み合わせを含むことができる。

【００７９】

ある実施形態において、本開示における使用に好適な有機アルミニウム化合物は、アルキルアルミニウム化合物を含む。例えば、有機アルミニウム化合物は、一般式AlR_3を有するトリアルキルアルミニウム化合物を含むことができる。本開示における使用に好適なトリアルキルアルミニウム化合物の非限定例として、トリイソブチルアルミニウム（ＴｉＢＡまたはＴｉＢＡｌ）、トリ－ｎ－ブチルアルミニウム（ＴＮＢＡ）、トリ－オクチル－ブチルアルミニウム（ＴＯＢＡ）、トリエチルアルミニウム（ＴＥＡ）、及び／または他の適切なアルキル－アルミニウム錯体、またはそれらの組み合わせが挙げられる。さらに、部分加水分解されたアルキルアルミニウム化合物及び／またはアルミノオキサンが使用されてもよい。ある実施形態において、有機アルミニウム化合物は、一般式

$$Al(X^9)_p(X^{10})_q$$

によって表される化合物を含み、式中、X^9は、ハロゲン化物、ヒドロカルビルオキシド基、ヒドロカルビルアミノ基、またはそれらの組み合わせであり、X^{10}は、最大１８個の炭素原子を有するヒドロカルビル基であり、ｐは０～２の範囲であり、ｑは（３－ｐ）である。

【００８０】

ある実施形態において、本開示における使用に好適な触媒系は、アンサ－メタロセン化

合物（例えば、構造（１６）によって特徴付けられるメタロセン化合物）、活性化剤支持体（例えば、硫酸化アルミナ）、及び有機アルミニウム化合物（例えば、ＴｉＢＡ）を含む。

【００８１】

代替の実施形態において、本開示における使用に好適な触媒系は、非架橋メタロセン化合物（例えば、構造（５）によって特徴付けられるメタロセン化合物）、活性化剤支持体（例えば、硫酸化アルミナ）、及び有機アルミニウム化合物（例えば、ＴｉＢＡ）を含む。

【００８２】

ある実施形態において、モノマー（例えば、エチレン）及びコモノマーは、本明細書に開示される種類のコポリマー（例えば、メタロセン触媒ポリエチレンコポリマー）を生成するために本明細書に開示される方法を使用して重合することができる。ある実施形態において、コモノマーは、３～２０個の炭素原子を有する不飽和炭化水素を含むことができる。ある実施形態において、ＰＥコポリマーは、αオレフィン等の１つ以上のコモノマーを有するエチレンのポリマーである。本開示におけるコモノマーとして使用するのに好適なαオレフィンの非限定例として、プロピレン、１－ブテン、１－ペンテン、１－ヘキセン、３－メチル－１－ブテン、４－メチル－１－ペンテン、１－ヘプテン、１－オクテン、１－ノネン、１－デセン等、及びそれらの組み合わせが挙げられる。ある実施形態において、コモノマーは、１－ブテン、１－ヘキセン、１－オクテン、またはそれらの組み合わせを含む。ある実施形態において、コモノマーは、１－ヘキセンを含む。

【００８３】

ある実施形態において、本明細書に記載される種類のメタロセン触媒ポリエチレンコポリマーは、コポリマーの総重量に基づいて、約０．６重量％以上、代替的に約０．７重量％以上、または代替的に約１重量％以上の量のコモノマーを含むことができる。

【００８４】

ある実施形態において、本明細書に記載される種類のメタロセン触媒ポリエチレンコポリマーは、ＡＳＴＭ　Ｄ１５０５に従って決定されるように、約０．９６５ｇ／ｃｃ未満、代替的に約０．９６２ｇ／ｃｃ未満、または代替的に約０．９５８ｇ／ｃｃ未満の密度によって特徴付けることができる。

【００８５】

ある実施形態において、本明細書に記載される種類のメタロセン触媒ポリエチレンコポリマーは、単峰性樹脂である。本明細書において、ポリマー樹脂の「モダリティ」は、その分子量分布曲線の形態、すなわち、その分子量の関数としてのポリマー重量分率のグラフの外観を指す。ポリマー重量分率は、所与のサイズの分子の重量分率を指す。単一ピークを示す分子量分布曲線を有するポリマーは、単峰性ポリマーと称されてもよく、２つの異なるピークを示す曲線を有するポリマーは、二峰性ポリマーと称されてもよく、３つの異なるピークを示す曲線を有するポリマーは、三峰性ポリマーと称されてもよい等である。ポリマーのモダリティは、ＡＳＴＭ　Ｄ６４７４に記載されるような、及び／または本明細書で後に本開示の実施例の項に記載されるような任意の好適な方法を用いて決定することができる。ポリマーのモダリティは、サイズ排除クロマトグラフィー（ＳＥＣ）及び／またはゲル透過クロマトグラフィー（ＧＰＣ）を用いて決定することができる。

【００８６】

ある実施形態において、本明細書に記載される種類のメタロセン触媒ポリエチレンコポリマーは、約１０ｋｇ／ｍｏｌ～約１３５ｋｇ／ｍｏｌ、代替的に約３０ｋｇ／ｍｏｌ～約１３０ｋｇ／ｍｏｌ、または代替的に約５０ｋｇ／ｍｏｌ～約１２５ｋｇ／ｍｏｌの重量平均分子量（M_w）、約２ｋｇ／ｍｏｌ～約６０ｋｇ／ｍｏｌ、代替的に約６ｋｇ／ｍｏｌ～約５０ｋｇ／ｍｏｌ、または代替的に約１０ｋｇ／ｍｏｌ～約４５ｋｇ／ｍｏｌの数平均分子量（M_n）、及び約２５ｋｇ／ｍｏｌ～約２６０ｋｇ／ｍｏｌ、代替的に約７５ｋｇ／ｍｏｌ～約２５０ｋｇ／ｍｏｌ、または代替的に約１２５ｋｇ／ｍｏｌ～約２４５ｋｇ／ｍｏｌのＺ平均分子量（M_z）によって特徴付けることができる。重量平均分子

量は、ポリマー組成物のサイズ平均（例えば、分子量分布）を示し、方程式１
【数１】

$$M_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} \qquad (1)$$

に従って算出することができ、式中、N_iは分子量M_iの分子の数である。全ての分子量平均は、１モル当たりのグラム数（ｇ／ｍｏｌ）もしくはダルトン（Ｄａ）、またはｋｇ／ｍｏｌもしくはｋＤａで表される。数平均分子量は、個々のポリマーの分子量の一般的な平均であり、N_iポリマー分子の分子量M_iを測定し、重量を合計し、方程式２
【数２】

$$M_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i} \qquad (2)$$

に従ってポリマー分子の総数で除すことによって算出することができ、式中、N_iは分子量M_iの分子の数である。Ｚ平均分子量は、方程式３
【数３】

$$M_z = \frac{\sum_i N_i M_i^3}{\sum_i N_i M_i^2} \qquad (3)$$

に従って算出される高次の分子量平均であり、式中、N_iは分子量M_iの分子の数である。

【００８７】
ある実施形態において、本明細書に記載される種類のメタロセン触媒ポリエチレンコポリマーは、約２～約６、代替的に約２．５～約５．５、または代替的に約２．７～約５の分子量分布（ＭＷＤ）によって特徴付けることができる。ＭＷＤは、M_w対M_n（M_w／M_n）の比であり、多分散指数（ＰＤＩ）、またはより単純に多分散とも称され得る。
【００８８】
ある実施形態において、本明細書に記載される種類のメタロセン触媒ポリエチレンコポリマーは、約１．７～約２．７、代替的に約１．８～約２．５、または代替的に約１．９～約２．３のM_z対M_w（M_z／M_w）の比によってさらに特徴付けることができる。M_z／M_wの比は、ポリマーのＭＷＤの幅の別の指標である。
【００８９】
ある実施形態において、本明細書に記載される種類のメタロセン触媒ポリエチレンコポリマーは、約４～約１５、代替的に約４．５～約１１、または代替的に約５～約９のM_z対M_n（M_z／M_n）の比によってさらに特徴付けることができる。M_z／M_nの比は、ポリマーのＭＷＤの幅のさらに別の指標である。
【００９０】
ある実施形態において、本明細書に記載される種類のメタロセン触媒ポリエチレンコポリマーは、約０．８グラム／１０分（ｇ／１０分）超、代替的に約０．９ｇ／１０分超、代替的に約１ｇ／１０分超、代替的に約２ｇ／１０分超の２．１６ｋｇ（$I_{2.16}$）力の下で、メルトインデックス（ＭＩ）によってさらに特徴付けることができる。メルトイ

ンデックス（ＭＩ）は、ＡＳＴＭ Ｄ１２３８に従って決定されるように、１９０℃で１０分、２１６０グラムの力を受けたときに、直径０．０８２５インチのメルトインデックス測定装置の開口を通して強制的に押すことができるポリマーの量を指す。

【００９１】

ある実施形態において、本明細書に記載される種類のメタロセン触媒ポリエチレンコポリマーは、ポリマー組成物の個々の成分中に及び／またはポリマー組成物全体中に存在する分岐の程度及び性質によってさらに特徴付けることができる。短鎖分岐（ＳＣＢ）は、剛性、引張特性、耐熱性、硬度、透過抵抗、収縮、クリープ抵抗、透明性、応力亀裂抵抗、可撓性、衝撃強度、及びポリエチレン等の半結晶性ポリマーの固体物性等のポリマー特性に対するその影響で知られている。本開示の目的のために、ＳＣＢは、約１個の炭素原子～約１８個の炭素原子、代替的に約３個の炭素原子～約１０個の炭素原子、または代替的に約４個の炭素原子～約６個の炭素原子の範囲の炭素原子数を有する鎖を含むものとして定義される。ある実施形態において、ＳＣＢはブチル鎖を含む。

【００９２】

ＳＣＢは、炭素原子１，０００個当たりの短鎖分岐の数（ＳＣＢ／１，０００個の炭素）として決定することができる。ある実施形態において、本明細書に記載される種類のメタロセン触媒ポリエチレンコポリマーは、約０．６個超のＳＣＢ／炭素１，０００個、代替的に約０．８個超のＳＣＢ／炭素１，０００個、または代替的に約１個超のＳＣＢ／炭素１，０００個の短鎖分岐量（組成物全体として）によって特徴付けることができる。

【００９３】

ある実施形態において、本明細書に記載される種類のメタロセン触媒ポリエチレンコポリマーは、炭素１，０００個当たり約０．１個超のC_3～C_{18}分岐、代替的に炭素１，０００個当たり約０．５個超のC_3～C_{18}分岐、または代替的に炭素１，０００個当たり約０．９個超のC_3～C_{18}分岐のC_3～C_{18}（例えば、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル～オクタデシル）分岐量（組成物全体として）によって特徴付けることができる。一般的に、プロピル分岐は、コポリマー（例えば、ＰＥコポリマー）へのコモノマー（例えば、１－ペンテン）の組み込みの指標として使用することができ、ブチル分岐は、コポリマー（例えば、ＰＥコポリマー）へのコモノマー（例えば、１－ヘキセン）の組み込みの指標として使用することができ、ヘキシル分岐は、コポリマー（例えば、ＰＥコポリマー）へのコモノマー（例えば、１－オクテン）の組み込みの指標として使用することができる等である。

【００９４】

ある実施形態において、本明細書に記載される種類のメタロセン触媒ポリエチレンコポリマーは、炭素１，０００個当たり約０．１個超のブチル分岐、代替的に炭素１，０００個当たり約０．５個超のブチル分岐、または代替的に炭素１，０００個当たり約０．９個超のブチル分岐のブチル分岐量（組成物全体として）によって特徴付けることができる。一般的に、ブチル分岐は、コポリマー（例えば、ＰＥコポリマー）へのコモノマー（例えば、１－ヘキセン）の組み込みの指標として使用することができる。

【００９５】

分岐量（C_1～C_{18}）は、例えば、Ｖａｒｉａｎ Ｉｎｏｖａ－５００分光計等のＮＭＲ分光計上で１３Ｃ核磁気共鳴（ＮＭＲ）分光法技術を使用することによってコポリマー中で測定することができる。短鎖分岐の種類及び数を決定するための方法は、Ｒａｎｄａｌｌ，Ｊ．Ｃ．，Ｈｓｉｅｈ，Ｅ．Ｔ．，ＮＭＲ ａｎｄ Ｍａｃｒｏｍｏｌｅｃｕｌｅｓ；Ｓｅｑｕｅｎｃｅ，Ｄｙｎａｍｉｃ，ａｎｄ Ｄｏｍａｉｎ Ｓｔｒｕｃｔｕｒｅ，ＡＣＳ Ｓｙｍｐｏｓｉｕｍ Ｓｅｒｉｅｓ ２４７，Ｊ．Ｃ．Ｒａｎｄａｌｌ，Ｅｄ．，Ａｍｅｒｉｃａｎ Ｃｈｅｍｉｃａｌ Ｓｏｃｉｅｔｙ，Ｗａｓｈｉｎｇｔｏｎ Ｄ．Ｃ．，１９８４，（参照によりその全体が本明細書に組み込まれる）により詳細に記載されている。

【００９６】

ある実施形態において、本明細書に記載される種類のメタロセン触媒ポリエチレンコポ

リマーは、約０．４超、代替的に約０．４５超、または代替的に約０．５超のＣａｒｒｅａｕ－Ｙａｓｕｄａ「ａ」パラメータによって特徴付けることができる。Ｃａｒｒｅａｕ－Ｙａｓｕｄａ「ａ」パラメータ（ＣＹ－ａ）は、レオロジー幅（ｒｈｅｏｌｏｇｉｃａｌ　ｂｒｅａｄｔｈ）パラメータとして定義される。レオロジー幅は、ポリマーに関するニュートンせん断速度とべき乗則型せん断速度との間の遷移領域、またはポリマーの粘度の周波数依存性を指す。レオロジー幅は、ポリマーの緩和時間分布の関数であり、同様にポリマー分子の構造またはアーキテクチャの関数である。ＣＹ－ａパラメータは、Ｃｏｘ－Ｍｅｒｚ規則を仮定することによって得ることができ、方程式４

【数４】

$$|\eta^*(\omega)| = \eta_o\left[1+\left(\tau_\eta\omega\right)^a\right]^{\frac{n-1}{a}} \qquad (4)$$

（式中、

｜η＊（ω）｜＝複素せん断粘度（Ｐａ－ｓ）の大きさ、

η_0＝ゼロせん断粘度（Ｐａ－ｓ）［ニュートンプラトーを定義する］、

ω＝振動によるせん断変形の角周波数（すなわち、せん断速度（１／秒））、

α＝レオロジー幅パラメータ、

τ_η＝粘性緩和時間（秒）［時間で遷移領域の位置を示す］、

ｎ＝べき乗則定数［高せん断領域の最終勾配を定義する］）によって表される、修正されたＣａｒｒｅａｕ－Ｙａｓｕｄａ（ＣＹ）モデルを用いた線形－粘弾性の動的振動周波数掃引実験において作製された流動曲線を適合することにより計算されてもよい。

【００９７】

モデルの適合を容易にするために、べき乗則定数ｎを一定の値（すなわち、０．１８１８）に保持する。動的せん断粘度は、実験的に測定することができ、η_0値及び他のレオロジーパラメータを決定するために、データをＣＹ方程式４に適合させることができる。ＣＹモデルの有意性及び解釈の詳細、ならびに誘導されるパラメータは、Ｃ．Ａ．Ｈｉｅｂｅｒ　ａｎｄ　Ｈ．Ｈ．Ｃｈｉａｎｇ，Ｒｈｅｏｌ．Ａｃｔａ，２８，３２１（１９８９）；Ｃ．Ａ．Ｈｉｅｂｅｒ　ａｎｄ　Ｈ．Ｈ．Ｃｈｉａｎｇ，Ｐｏｌｙｍ．Ｅｎｇ．Ｓｃｉ．，３２，９３１（１９９２）、及びＲ．Ｂ．Ｂｉｒｄ，Ｒ．Ｃ．Ａｒｍｓｔｒｏｎｇ　ａｎｄ　Ｏ．Ｈａｓｓｅｇｅｒ，Ｄｙｎａｍｉｃｓ　ｏｆ　Ｐｏｌｙｍｅｒｉｃ　Ｌｉｑｕｉｄｓ，Ｖｏｌｕｍｅ　１，Ｆｌｕｉｄ　Ｍｅｃｈａｎｉｃｓ，２ｎｄ　Ｅｄｉｔｉｏｎ，Ｊｏｈｎ　Ｗｉｌｅｙ＆Ｓｏｎｓ（１９８７）（これらの各々が、参照によりその全体が本明細書に組み込まれる）に見出すことができる。

【００９８】

ゼロせん断粘度（η_0）は、ゼロせん断速度でのポリマーの粘度を指し、材料の分子構造の指標である。さらに、ポリマー溶融物の場合、ゼロせん断粘度は、しばしば加工属性、例えば、ブロー成形及び気泡技術における溶融強度ならびにフィルムブローイングにおける気泡安定性等の有用な指標である。例えば、ゼロせん断粘度が高いほど、溶融強度または気泡安定性が良好である。ある実施形態において、本明細書に記載される種類のメタロセン触媒ポリエチレンコポリマーは、約１×１０^{2}Ｐａ－ｓ～約５×１０^{3}Ｐａ－ｓ、代替的に約５×１０^{2}Ｐａ－ｓ～約$４．５\times１０^{3}$Ｐａ－ｓ、または代替的に約１×１０^{3}Ｐａ－ｓ～約４×１０^{3}Ｐａ－ｓの範囲の、方程式４によって定義されるゼロせん断粘度（η_0）によって特徴付けることができる。

【００９９】

ある実施形態において、本明細書に記載される種類のメタロセン触媒ポリエチレンコポリマーは、約$１．３\times１０^{-2}$秒未満、代替的に約$１．２\times１０^{-2}$秒未満、または代替的に約$１．１\times１０^{-2}$秒未満の、方程式４によって定義される粘性緩和時間（τ_η）によって特徴付けることができる。緩和速度は、ポリマーの粘性緩和時間を指し、広い分子

量分布に関連する緩和時間の分布を意味する。

【０１００】

本明細書に開示される種類のポリマー（例えば、メタロセン触媒ポリエチレンコポリマー）は、ブローフィルム及びキャストフィルム押出、ブロー成形、射出成形、繊維紡糸、熱成形等の任意の好適な技術を使用して、製造物品または最終用途物品に成形することができる。

【０１０１】

ある実施形態において、本明細書に記載される種類のコポリマー（例えば、メタロセン触媒ポリエチレンコポリマー）は、フィルムに製造することができる。本開示のフィルムは、任意の好適な方法によって、フィルムの生成のための任意の好適な条件下で生成することができる。ある実施形態において、コポリマーは、キャストフィルムプロセスによってフィルムに形成される。キャストフィルムプロセスにおいて、プラスチック溶融物は、通常、水平方向にスリットダイを通して押し出され、薄いフィルムを形成する。薄いフィルムは冷却ロールに接触する。溶融ポリマーとロールとの間の良好な接触は、ローラーの幅にわたって幅広い空気の噴流を適用することによって接触を保持するエアーナイフの使用によってなされる。キャストフィルムでは、フィルムが機械の方向の一軸配向される。本開示のコポリマー樹脂（例えば、メタロセン触媒ポリエチレンコポリマー）から形成されるフィルムは、使用者が所望する任意の厚さであることができる。代替的に、本開示のコポリマーは、約０．１ミリメートル（ミリ）～約５ミリ、代替的に約０．２ミリ～約２ミリ、または代替的に約０．３ミリ～約１．６５ミリの厚さを有するフィルムに形成することができる。

【０１０２】

ある実施形態において、本開示のコポリマー（例えば、メタロセン触媒ポリエチレンコポリマー）から形成されるフィルムは、強化されたバリア特性を示すことができる。例えば、前記フィルムは、他の同様の触媒系を用いて生成したホモポリマー（例えば、メタロセン触媒ポリエチレンホモポリマー）から形成されるフィルムと比較して低い水蒸気透過率（ＭＶＴＲ）を示すことができる。当業者には理解されるように、また本開示を用いると、ホモポリマーは、取るに足らない量のコモノマーを含むことができ、なおもホモポリマーであると見なされてもよい。本明細書において、取るに足らない量のコモノマーは、ホモポリマーの特性に実質的に影響しない量を指す。例えば、コポリマーは、ホモポリマーの総重量に基づいて、約０．５重量％、０．３重量％、または０．１重量％未満の量で存在することができる。

【０１０３】

ある実施形態において、本開示のコポリマー（例えば、メタロセン触媒ポリエチレンコポリマー）から生成される１ミリ単層フィルムは、華氏１００Ｆ及び１００％相対湿度（ＲＨ）で、ＡＳＴＭ　Ｆ１２４９に従って測定した場合、１日１００平方インチ当たり約０．９０グラムミル（ｇ－ｍｉｌ／１００ｉｎ^2／日）、代替的に約０．７５ｇ－ｍｉｌ／１００ｉｎ^2／日未満、代替的に約０．６０ｇ－ｍｉｌ／１００ｉｎ^2／日未満、または代替的に約０．５０ｇ－ｍｉｌ／１００ｉｎ^2／日未満のＭＶＴＲを有し得る。ＭＶＴＲは、バリア（例えば、フィルムバリア）を通るガス状水（H_2O）の通過を測定する。ＭＶＴＲはまた、水蒸気透過速度（ＷＶＴＲ）と称されてもよい。典型的には、ＭＶＴＲは、基板／バリア材料（例えば、フィルム）によって垂直に分割された特殊なチャンバ内で測定される。乾燥雰囲気が一方のチャンバ内に、そして湿潤雰囲気が他方のチャンバ内にある。「湿潤」チャンバ内の温度及び湿度の５つの組み合わせのうちのいずれか１つを指定することができる条件下で、どれくらいの水分が「湿潤」チャンバから「乾燥」チャンバまで基板／バリアを通過するかを調べるために２４時間の試験が行われる。透過率（ＭＶＴＲ）が低いほど、フィルムはより良好に水分をブロックする（例えば、フィルムのバリア特性がより良好である）。

【０１０４】

ある実施形態において、ＡＳＴＭ　Ｆ１２４９に従って試験した場合、メタロセン触媒

ポリエチレンコポリマーは、他の点では同様のメタロセン触媒ポリエチレンホモポリマーのＡＳＴＭ　Ｆ１２４９に従って決定されるＭＶＴＲと比較して、ほぼ同じ、代替的に少なくとも５％低い、代替的に少なくとも１０％低い、または代替的に少なくとも１５％低いＭＶＴＲを有することができる。そのような実施形態において、ホモポリマーは、コポリマーの密度以上の密度を有することができる。

【０１０５】

ある実施形態において、ＡＳＴＭ　Ｆ１２４９に従って試験した場合、約０．９６ｇ／ｃｃ未満の密度を有するメタロセン触媒ポリエチレンコポリマーは、約０．９６ｇ／ｃｃ以上の密度を有する他の点では同様のメタロセン触媒ポリエチレンホモポリマーのＡＳＴＭ　Ｆ１２４９に従って決定されるＭＶＴＲと比較して、ほぼ同じ、代替的に少なくとも５％低い、代替的に少なくとも１０％低い、または代替的に少なくとも１５％低いＭＶＴＲを有することができる。

【０１０６】

ある実施形態において、本開示のコポリマー（例えば、メタロセン触媒ポリエチレンコポリマー）から生成されるフィルムは、任意の様々な最終用途物品の形成に使用することができる。これらの最終用途物品は、限定されないが、商品袋、Ｔシャツ袋、ごみ箱ライナー、買い物袋、青果用袋、食品包装容器、シリアル、クラッカー、チーズ、肉等の内容物のための食品包装、収縮ラップ及び他の品目を含むことができる。最終用途物品の他の非限定例として、容器（例えば、食品包装容器）、カップ、トレー、パレット、玩具、または別の製品の構成要素が挙げられる。ある実施形態において、本明細書に開示されるコポリマー（例えば、メタロセン触媒ポリエチレンコポリマー）は、食品包装に有用であり得るフィルムに形成することができる。

【０１０７】

ある実施形態において、本開示のコポリマー（例えば、メタロセン触媒ポリエチレンコポリマー）から生成されるフィルムは、本開示のコポリマー（例えば、メタロセン触媒ポリエチレンコポリマー）の密度以上の密度のホモポリマーから生成されるフィルムと比較して改善された機械的特性（例えば、衝撃特性及び引き裂き特性）を有利に示すことができる。一般的に、樹脂製造業者は、食品包装用のフィルムを製造するために高密度ホモポリマー樹脂を標的とする。しかしながら、これらの高密度は、例えば、衝撃特性及び引き裂き特性等のフィルム特性の他の態様を制限する。本開示のコポリマー（例えば、メタロセン触媒ポリエチレンコポリマー）から生成されるフィルムは、低密度で良好なバリア性能を有利に提供することができ、それによって良好なバリア性能と良好な衝撃特性及び引き裂き特性とが組み合わされる。

【０１０８】

ある実施形態において、低密度がバリア性能に与える可能性がある悪影響は、本開示のコポリマー（例えば、メタロセン触媒ポリエチレンコポリマー）のより低いM_z値及びη_0値によって有利に克服することができる。コポリマーの分子量及びレオロジーパラメータを調節することにより、ホモポリマーと比較して良好なＭＶＴＲ性能を有する製品（例えば、フィルム）を生成することができる。本開示のコポリマー（例えば、メタロセン触媒ポリエチレンコポリマー）は、より高い密度の樹脂よりも良好な強度（引裂き及び衝撃）を有することが予想され得る。本開示のコポリマー（例えば、メタロセン触媒ポリエチレンコポリマー）のそのような利点及びさらなる利点は、本開示を読むことにより当業者には明白となり得る。

【実施例】

【０１０９】

主題について概説してきたが、以下の実施例は、本開示の特定の実施形態として、またそれらの実施及び利点を証明するために提供される。実施例は、例示として提供されるのであって、後に続く特許請求の範囲の記述をいかなる様式においても限定することを意図するものではないということを理解されたい。以下の試験手順は、ポリマー及び組成物を評価するために用いられた。

【０１１０】
コポリマー密度は、ＡＳＴＭ　Ｄ１５０５及びＡＳＴＭ　Ｄ１９２８、手順Ｃに従って、約１５℃／時間で冷却し、室温で約４０時間調整した圧縮成形試料についてグラム／立法センチメートル（ｇ／ｃｃ）で決定した。
【０１１１】
分子量　（M_w及びM_z）の値は、ＡＳＴＭ　Ｄ６４７４に従って得た。
【０１１２】
以下の通りレオロジー測定を行った：周波数掃引にわたってひずみを単一の値に概ね維持したが、測定可能なトルクを維持するために、低粘度試料にはより大きな値を用いた。トルク変換機の過負荷を回避し、かつ試料の線形粘弾性限界内に維持するように、高粘度試料にはより小さいひずみ値を用いた。機器は、トルク変換機に過負荷をかけないようにするために、必要であれば、高周波数でひずみを自動的に減少させる。ゼロせん断粘度（η_0）、粘性緩和時間（τ_η）、及び緩和時間分布の幅（ＣＹ－ａ）の尺度を決定するために、これらのデータをＣａｒｒｅａｕ－Ｙａｓｕｄａの方程式に適合させた。Ｃａｒｒｅａｕ－Ｙａｓｕｄａ（ＣＹ）モデルは、本明細書に以前に記載したような方程式（４）によって表される。モデル適合を容易にするために、べき乗則定数ｎを一定値０．１８１８に維持した。
【０１１３】
ＭＶＴＲは、ＡＳＴＭ　Ｆ１２４９に従って測定した。
実施例１
【０１１４】
本明細書に記載される種類のコポリマー（例えば、メタロセン触媒ポリエチレンコポリマー）を、コモノマーとしての１－ヘキセン、ならびに単一のメタロセン錯体（例えば、構造（１６）または構造（５）によって特徴付けられるメタロセン）、固体酸化物活性化剤支持体（例えば、硫酸化アルミナまたはＳ－ＳＳＡ）、及び有機アルミニウム化合物（例えば、トリイソブチルアルミニウム（ＴｉＢＡまたはＴｉＢＡｌ））を含む触媒系を使用して調製した。構造（５）によって特徴付けられるメタロセンは非架橋Ｚｒメタロセンであり、構造（１６）によって特徴付けられるメタロセンは架橋Ｚｒメタロセンである。ＰＥホモポリマーを比較に使用し、コモノマーは用いずに、単一のメタロセン錯体（例えば、構造（１６）または構造（５）によって特徴付けられるメタロセン）、固体酸化物活性化剤支持体（例えば、硫酸化アルミナ）、及び有機アルミニウム化合物（例えば、トリイソブチルアルミニウム（ＴｉＢＡまたはＴｉＢＡｌ））を含む類似する触媒系を使用して調製した。
【０１１５】
構造（５）によって特徴付けられるメタロセンを、試料１、２、３、及び４を調製するために使用したが、それらの内、試料１はＰＥホモポリマーであり、試料２、３、及び４はＰＥコポリマー（例えば、メタロセン触媒ポリエチレンコポリマー）であった。表１は、試料１、２、３、及び４を調製するために使用した反応条件を示す。構造（１６）によって特徴付けられるメタロセンを、試料５、６、７、８、及び９を調製するために使用したが、それらの内、試料５及び８はＰＥホモポリマーであり、試料６、７、及び９はＰＥコポリマー（例えば、メタロセン触媒ポリエチレンコポリマー）であった。表２は、試料５、６、７、８、及び９を調製するために使用した反応条件を示す。

【表１】

表1

試料識別番号 / 反応条件		1	2	3	4
触媒ID		構造(5)	構造(5)	構造(5)	構造(5)
触媒重量	[mg]	3	3	3	3
時間	[分]	40	40	40	37
温度	[℃]	90	90	90	90
圧力	[psig]	390	390	390	390
H_2/C_2	[ppm 重量比]	125	100	85	125
１－ヘキセン	[g]	0	6	15	10
支持体重量	[mg]	300	300	300	300
TiBAL	[mLs 1M]	0.6	0.6	0.6	0.6
固体PE	[g]	381	393	391	400

【表２】

表2

試料識別番号 / 反応条件		5	6	7	8	9
触媒ID		構造(16)	構造(16)	構造(16)	構造(16)	構造(16)
触媒重量	[mg]	3	3	3	3	3
時間	[分]	40	40	40	40	37
温度	[℃]	95	95	95	95	95
圧力	[psig]	420	420	420	420	420
H_2/C_2	[ppm 重量比]	350	325	350	350	275
１－ヘキセン	[g]	0	4	4	0	10
支持体重量	[mg]	300	300	300	300	300
TiBAL	[mLs 1M]	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
固体PE	[g]	275	359	297	319	364

【０１１６】

種々のポリマー（例えば、樹脂、ホモポリマー、コポリマー等）の特性を評価し、その結果を、試料１、２、３、及び４については表３に、試料５、６、７、８、及び９については表４に表す。Ｒａｎｄｃａｓｔｌｅのキャストフィルムモデル ＲＣ－０６２５－ＣＦを用いて得られたキャストフィルムによって各ポリマー試料をフィルムに形成し、フィルムのＭＶＴＲ値も表３及び４に提示する。

【表３】

表3

試料識別番号 / 樹脂特性		1	2	3	4
M_n	[kg/mol]	15	21	25	28
M_w	[kg/mol]	98	100	96	114
M_z	[kg/mol]	235	228	207	236
η_0	[Pa-s]	3.8×10^{3}	3.6×10^{3}	2.8×10^{3}	5.8×10^{3}
CY－a		0.53	0.56	0.58	0.57
τ_η	[秒]	1.2×10^{-2}	1.1×10^{-2}	8.5×10^{-3}	1.4×10^{-2}
密度	[g/cc]	0.9634	0.9551	0.9496	0.9495
ブチル分岐	[数/1,000 個の炭素]	0.00	0.58	1.03	1.01
短鎖分岐	[数/1,000 個の炭素]	0.07	0.67	1.07	1.05
MVTR	[g-mil/100 in^2/日]	0.63	0.53	0.41	0.84

【表４】

表4

試料識別番号 / 樹脂特性		5	6	7	8	9
M_n	[kg/mol]	32	36	33	30	32
M_w	[kg/mol]	100	99	94	114	94
M_z	[kg/mol]	232	208	199	309	204
η_0	[Pa-s]	3.2×10^{3}	2.9×10^{3}	2.5×10^{3}	5.0×10^{3}	3.5×10^{3}
CY－a		0.46	0.46	0.48	0.37	0.44
τ_η	[秒]	5.9×10^{-3}	3.9×10^{-3}	3.8×10^{-3}	7.2×10^{-3}	5.9×10^{-3}
密度	[g/cc]	0.9564	0.9425	0.9457	0.9556	0.9385
ブチル分岐	[数/1,000 個の炭素]	0.00	1.55	1.20	0.00	3.33
短鎖分岐	[数/1,000 個の炭素]	0.58	1.94	1.64	0.51	3.74
MVTR	[g-mil/100 in^2/日]	0.67	0.64	0.65	0.96	0.70

【０１１７】

一般的な見解は、ポリマーフィルムの密度が高いほど、ＭＶＴＲがより低い（すなわち、そのようなフィルムのバリア特性がより良好である）ということであるようだが、表３及び４のデータは、ＭＶＴＲ値のより良好な指標となり得る他のポリマー特性が存在することを示している。例えば、表３からのデータは、特定の種類のポリマーの場合、密度ではなく、より低いM_z値及び／またはより低いη_0値が、より低いＭＶＴＲのより良好な指標となり得ることを示唆している。試料３及び４は、非常に類似した密度を有している。しかしながら、試料３は、試料４のＭＶＴＲの半分にも満たないＭＶＴＲを有しており、このことは、試料４と比較した試料３のより低いM_z及びより低いη_0とも相関していると考えられる。さらに、試料１は、表３の試料の中で最も高い密度を有するが、最も低いＭＶＴＲを示してはいない。試料２及び３は両方とも、試料１と比較してより低いＭＶＴＲ値を有しており、このことは、試料１と比較した場合の試料２及び３のより低いM_z及びより低いη_0とも相関している。

【０１１８】

表４からのデータもまた、特定の種類のポリマーの場合、密度ではなく、より低いM_z値及び／またはより低いη_0値が、より低いＭＶＴＲのより良好な指標となり得ることを示唆している。試料８は、試料６、７、及び９と比較してより高い密度を有する。しかし

ながら、試料８は、試料６、７、及び９のＭＶＴＲ値よりもはるかに高いＭＶＴＲを有しており、このことは、試料８と比較した試料６、７、及び９のより低いM_z及びより低いη_0とも相関していると考えられる。

追加の実施形態

【０１１９】

以下に、非限定例として提供される実施形態を列挙する。

【０１２０】

約１×１０^{2}Ｐａ－ｓ～約５×１０^{3}Ｐａ－ｓのゼロせん断粘度（η_0）及び約４～約１５のＺ平均分子量対数平均分子量の比（M_z/M_n）を有し、ＡＳＴＭ　Ｆ１２４９に従って試験した場合に約０．９ｇ－ｍｉｌ／１００ｉｎ^2／日以下の水蒸気透過率を示す、メタロセン触媒ポリエチレンコポリマーである、第１の実施形態。

【０１２１】

αオレフィンコモノマーを含む第１の実施形態のコポリマーである、第２の実施形態。

【０１２２】

炭素原子１，０００個当たり約０．６個超の短鎖分岐の短鎖分岐量を有する、第１～第２の実施形態のいずれかのコポリマーである、第３の実施形態。

【０１２３】

炭素原子１，０００個当たり約０．１個超のC_3～C_{18}のC_3～C_{18}分岐量を有する、第１から第３の実施形態のいずれかのコポリマーである、第４の実施形態。

【０１２４】

αオレフィンコモノマーは、１－ヘキセン、１－オクテン、またはそれらの組み合わせを含む、第１～第４の実施形態のいずれかのコポリマーである、第５の実施形態。

【０１２５】

αオレフィンコモノマーは、１－ヘキセンを含む、第１～第５の実施形態のいずれかのコポリマーである、第６の実施形態。

【０１２６】

１，０００個の炭素原子当たり約０．１個超のブチル分岐のブチル分岐量を有する、第１～第６の実施形態のいずれかのコポリマーである、第７の実施形態。

【０１２７】

約０．９６５ｇ／ｃｃ未満の密度を有する、第１～第７の実施形態のいずれかのコポリマーである、第８の実施形態。

【０１２８】

約２～約６の分子量分布（M_w/M_n）を有する、第１～第８の実施形態のいずれかのコポリマーである、第９の実施形態。

【０１２９】

約１．７～約２．７のＺ平均分子量対重量平均分子量の比（M_z/M_w）を有する、第１～第９の実施形態のいずれかのコポリマーである、第１０の実施形態。

【０１３０】

約１０ｋｇ／ｍｏｌ～約１３５ｋｇ／ｍｏｌの重量平均分子量（M_w）を有する、第１～第１０の実施形態のいずれかのコポリマーである、第１１の実施形態。

【０１３１】

約２５ｋｇ／ｍｏｌ～約２６０ｋｇ／ｍｏｌのＺ平均分子量（M_z）を有する、第１～第１１の実施形態のいずれかのコポリマーである、第１２の実施形態。

【０１３２】

約１．３×１０$^{-2}$秒未満の粘性緩和時間（τ_η）を有する、第１～第１２の実施形態のいずれかのコポリマーである、第１３の実施形態。

【０１３３】

約２ｋｇ／ｍｏｌ～約６０ｋｇ／ｍｏｌの数平均分子量（M_n）を有する、第１～第１３の実施形態のいずれかのコポリマーである、第１４の実施形態。

【０１３４】
約５×１０^{2}Ｐａ－ｓ約４．５×１０^{3}Ｐａ－ｓのゼロせん断粘度を有する、１～第１４の実施形態のいずれかのコポリマーである、第１５の実施形態。
【０１３５】
約０．９６２ｇ／ｃｃ未満の密度を有する、第１～第１５の実施形態のいずれかのコポリマーである、第１６の実施形態。
【０１３６】
ＡＳＴＭ　Ｄ１２３８に従って決定される約０．８ｇ／１０分超のメルトインデックス（$I_{2.16}$）を有する、第１～第１６の実施形態のいずれかのコポリマーである、第１７の実施形態。
【０１３７】
約０．４超のＣＹ－ａパラメータを有する、第１～第１７の実施形態のいずれかのコポリマーである、第１８の実施形態。
【０１３８】
第１～第１８の実施形態のいずれかのコポリマーから作製されるフィルムである、第１９の実施形態。
【０１３９】
第１９の実施形態のフィルムを含む食品包装容器である、第２０の実施形態。
【０１４０】
メタロセン触媒は架橋メタロセン化合物を含む、第１～第１８の実施形態のいずれかのコポリマーである、第２１の実施形態。
【０１４１】
メタロセン触媒は非架橋メタロセン化合物を含む、第１～第２１の実施形態のいずれかのコポリマーである、第２２の実施形態。
【０１４２】
メタロセン触媒は、単一のメタロセン化合物を含み、活性化剤支持体は、化学処理された固体酸化物支持体をさらに含む、第１～第２２の実施形態のいずれかのコポリマーである、第２３の実施形態。
【０１４３】
ＡＳＴＭ　Ｆ１２４９に従って試験した場合に、他の点では同様のメタロセン触媒ポリエチレンホモポリマーのＡＳＴＭ　Ｆ１２４９に従って決定されるＭＶＴＲと比較して、少なくとも５％低い水蒸気透過率（ＭＶＴＲ）を有するメタロセン触媒ポリエチレンコポリマーである、第２４の実施形態。
【０１４４】
本発明の実施形態を示し、説明してきたが、本発明の精神及び教示から逸脱することなく、これらの修正が行われ得る。本明細書に記載される実施形態及び実施例は、例示に過ぎず、限定的であることを意図するものではない。本明細書に開示される発明の多くの変形例及び修正例が可能であり、また本発明の範囲内である。数値の範囲または限界が明示的に述べられている場合、そのような明示的な範囲または限界は、明示的に述べられる範囲または限界内に属する同様の大きさの反復範囲または限界を包含するものと理解されたい（例えば、約１～約１０は、２、３、４等を含み、０．１０超は、０．１１、０．１２、０．１３等を含む）。特許請求の範囲の任意の要素に対する「任意選択的に」という用語の使用は、主題の要素が必要とされること、または代替的に必要とされないことを意味することが意図される。両方の選択肢が特許請求の範囲の範囲に入ることが意図される。備える、含む、有する等のより広義の用語の使用は、～からなる、本質的に～からなる、実質的に～を含む等のより狭義の用語に支持を提供すると理解されたい。
【０１４５】
したがって、保護の範囲は、上記の記載によって限定されるのではなく、後に続く特許請求の範囲によってのみ限定され、その範囲は、特許請求の範囲の主題の全ての等価物を含む。よって、特許請求の範囲は、さらなる説明であり、本発明の詳細な説明に対する追

加である。本明細書に引用される全ての特許、特許出願、及び刊行物の開示は、本明細書に述べられたことを補足する例示的、手順的、または他の詳細を提供する程度まで、参照により本明細書に組み込まれる。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2015/029205

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08F210/16 C08F4/6592 C08J5/18
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)
C08F C08J

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.
X	US 2007/060722 A1 (JAYARATNE KUMUDINI C [US] ET AL) 15 March 2007 (2007-03-15) Run 12-3 catalyst H; page 27 paragraph [0165] -----	1-24
X	US 2010/076167 A1 (MCDANIEL MAX P [US] ET AL) 25 March 2010 (2010-03-25) page 35, paragraph 0287 - paragraph 288; table VI -----	1-24
A	US 2013/059103 A1 (YANG QING [US] ET AL) 7 March 2013 (2013-03-07) page 10, paragraph 106; table 1 -----	1-24
A	WO 2014/066618 A1 (CHEVRON PHILLIPS CHEMICAL CO [US]; HLAVINKA MARK L [US]; ST JEAN GUYLA) 1 May 2014 (2014-05-01) comparative example 6; -----	1-24

☐ 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	Date of mailing of the international search report
10 July 2015	21/07/2015

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	Thomas, Dominik

1

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/US2015/029205

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2007060722 A1	15-03-2007	AT 528071 T	15-10-2011
		AU 2006295292 A1	05-04-2007
		BR PI0615803 A2	24-05-2011
		CA 2621475 A1	05-04-2007
		CA 2824482 A1	05-04-2007
		CN 101300075 A	05-11-2008
		EP 1933980 A2	25-06-2008
		EP 2329882 A1	08-06-2011
		ES 2395095 T3	08-02-2013
		ES 2430816 T3	21-11-2013
		HK 1119996 A1	25-05-2012
		JP 2009508980 A	05-03-2009
		KR 20080057279 A	24-06-2008
		KR 20130069880 A	26-06-2013
		KR 20130124593 A	14-11-2013
		US 2007060722 A1	15-03-2007
		US 2008004460 A1	03-01-2008
		US 2009198078 A1	06-08-2009
		US 2011190460 A1	04-08-2011
		US 2013053523 A1	28-02-2013
		WO 2007037836 A2	05-04-2007
US 2010076167 A1	25-03-2010	CN 102020729 A	20-04-2011
		EP 2480580 A1	01-08-2012
		KR 20120092102 A	20-08-2012
		US 2010076167 A1	25-03-2010
		US 2011092357 A1	21-04-2011
		WO 2011037971 A1	31-03-2011
US 2013059103 A1	07-03-2013	CA 2847361 A1	07-03-2013
		CN 103890019 A	25-06-2014
		EP 2751150 A1	09-07-2014
		HK 1199464 A1	03-07-2015
		JP 2014528989 A	30-10-2014
		US 2013059103 A1	07-03-2013
		WO 2013033689 A1	07-03-2013
WO 2014066618 A1	01-05-2014	CA 2889668 A1	01-05-2014
		CN 103772556 A	07-05-2014
		US 2014121344 A1	01-05-2014
		WO 2014066618 A1	01-05-2014

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,LR,LS,MW,MZ,NA,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,DK,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),OA(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,BB,BG,BH,BN,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,IR,IS,JP,KE,KG,KN,KP,KR,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,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US

(72)発明者 ヤン、キン
アメリカ合衆国、オクラホマ、バートルズヴィル、モントローズ ドライブ ２９１７
(72)発明者 ガガン、デロリス アール.
アメリカ合衆国、オクラホマ、ラモーナ、ノース ３９６０ ロード ３３１９６

Ｆターム(参考) 4J100 AA02P AA16Q AA19Q CA04 DA01 DA04 DA09 DA12 DA49 FA10
JA59
4J128 AA01 AB00 AC28 AD06 AD08 AD11 AD13 BA00A BA01B BB00A
BB01B BC15B CA27A CA49A DB10A EA01 EB02 EB09 EC01 EC02
FA02 FA09 GA01 GA06 GA08 GA16 GA26