(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2015-533902
(P2015-533902A)
(43)公表日　平成27年11月26日(2015.11.26)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
C09K 3/10	(2006.01)	C09K	3/10	Z	4F071
C08L 23/08	(2006.01)	C09K	3/10	R	4H017
C08F 210/02	(2006.01)	C08L	23/08		4J002
C08J 5/18	(2006.01)	C08F	210/02		4J100
		C08J	5/18	CES	

審査請求 未請求　予備審査請求 未請求　（全 27 頁）

(21)出願番号　特願2015-536802 (P2015-536802)
(86)(22)出願日　平成25年10月1日 (2013.10.1)
(85)翻訳文提出日　平成27年4月9日 (2015.4.9)
(86)国際出願番号　PCT/US2013/062826
(87)国際公開番号　WO2014/058660
(87)国際公開日　平成26年4月17日 (2014.4.17)
(31)優先権主張番号　61/713,136
(32)優先日　平成24年10月12日 (2012.10.12)
(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　100093861
弁理士　大賀　眞司
(74)代理人　100129218
弁理士　百本　宏之
(74)代理人　100092783
弁理士　小林　浩
(74)代理人　100120134
弁理士　大森　規雄

最終頁に続く

(54)【発明の名称】シーラント組成物

(57)【要約】
本発明はシーラント組成物、その製造方法、そこから作製されるフィルム層および多層構造を提供する。本発明に記載のシーラント用途に適した直鎖状低密度ポリエチレン組成物は以下を含む。１００重量％以下のエチレンに由来する単位、３５重量％未満の１つ以上のα－オレフィンコモノマーに由来する単位、当該直鎖状低密度ポリエチレン組成物の密度は０．９００～０．９２０ｇ／ｃｍ^{3}の範囲にあり、分子量分布（M_w／M_n）は２．５～４．５の範囲にあり、メルトインデックス（I_2）は０．５～３ｇ／１０分の範囲にあり、分子量分布（M_z／M_w）は２．２～３の範囲にあり、ビニル不飽和は前記組成物の骨格に存在する１，０００個の炭素原子につき０．１未満のビニルであり、ゼロ剪断粘度比（ＺＳＶＲ）は１．０～１．２の範囲にある。
【選択図】　なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
シーラント用途に適した直鎖状低密度ポリエチレン組成物であって、
１００重量％以下のエチレンに由来する単位；
３５重量％未満の１つ以上のα－オレフィンコモノマーに由来する単位を含み、
前記直鎖状低密度ポリエチレン組成物の密度は０．９００～０．９２０ｇ／ｃｍ^{3}の範囲にあり、分子量分布（M_w／M_n）は２．５～４．５の範囲にあり、メルトインデックス（I_2）は０．５～３ｇ／１０分の範囲にあり、分子量分布（M_z／M_w）は２．２～３の範囲にあり、ビニル不飽和は前記組成物の骨格に存在する１，０００個の炭素原子につき０．１未満のビニルであり、ゼロ剪断粘度比（ＺＳＶＲ）は１．０～１．２の範囲にある組成物。
【請求項２】
シーラント用途に適した直鎖状低密度ポリエチレン組成物を含むシーラント組成物であって、
１００重量％以下のエチレンに由来する単位；
３５重量％未満の１つ以上のα－オレフィンコモノマーに由来する単位を含み、
前記直鎖状低密度ポリエチレン組成物の密度は０．９００～０．９２０ｇ／ｃｍ^{3}の範囲にあり、分子量分布（M_w／M_n）は２．５～４．５の範囲にあり、メルトインデックス（I_2）は０．５～３ｇ／１０分であり、分子量分布（M_z／M_w）は２．２～３の範囲にあり、ビニル不飽和は前記組成物の骨格に存在する１，０００個の炭素原子につき０．１未満のビニルであり、ゼロ剪断粘度比（ＺＳＶＲ）は１．０～１．２の範囲にあり、
密度が０．９１５～０．９３０ｇ／ｃｍ^{3}の範囲にあり、メルトインデックス（I_2）が０．１～５ｇ／１０分であり、および分子量分布（M_w／M_n）が６～１０の範囲にある３０重量％未満の低密度ポリエチレン組成物、を含む組成物。
【請求項３】
直鎖状低密度ポリエチレン組成物１を含むフィルム層。
【請求項４】
請求項２に記載のシーラント組成物を含むフィルム層。
【請求項５】
請求項３または４に記載のフィルム層を含む多層構造。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
関連出願の参照
本出願は２０１２年１０月１２日に提出された米国特許仮出願第６１／７１３，１３６号の利益を主張する。
【０００２】
本発明はシーラント組成物、その製造方法、そこから作製されるフィルム層および多層に関する。
【背景技術】
【０００３】
シーラント用途のポリエチレン組成物の使用は一般的に知られている。気相工程、スラリー工程、溶解工程または高圧工程等の通常の方法を使用して当該ポリエチレン組成物を製造することができる。
【０００４】
異なる触媒系を使用して様々な重合技術を使用して、シーラント用途に適したポリエチレン組成物を製造した。
【０００５】
シーラント組成物を開発する研究努力がされているものの、高い熱間粘着性および熱シ

ール力を提供しながら、より低いヒートシールおよび熱間粘着性開始温度を有するシーラント組成物が必要とされる。

【発明の概要】

【０００６】

本発明はシーラント組成物、その製造方法、そこから作製されるフィルム層および多層構造を提供する。

【０００７】

ある実施形態では、本発明はシーラント用途に適した直鎖状低密度ポリエチレン組成物を提供し、以下を含む。以下、１００重量％以下のエチレンに由来する単位；３５重量％未満の１つ以上のα－オレフィンコモノマーに由来する単位；前記直鎖状低密度ポリエチレン組成物の密度は０．９００～０．９２０ｇ／ｃｍ^{3}であり、分子量分布（M_w/M_n）は２．５～４．５の範囲にあり、メルトインデックス（I_2）は０．５～３ｇ／１０分の範囲にあり、分子量分布（M_z/M_w）は２．２～３の範囲にあり、ビニル不飽和は前記組成物の骨格に存在する１，０００個の炭素原子につき０．１未満のビニルであり、ゼロ剪断粘度比（ＺＳＶＲ）は１．０～１．２の範囲にある。

【０００８】

ある実施形態では、本発明は以下を含むシーラント組成物を提供する。以下、（ａ）１００重量％以下のエチレンに由来する単位、３５重量％未満の１つ以上のα－オレフィンコモノマーに由来する単位を含むシーラント用途に適した直鎖状低密度ポリエチレン組成物であって、当該直鎖状低密度ポリエチレン組成物の密度は０．９００～０．９２０ｇ／ｃｍ^{3}の範囲にあり、分子量分布（M_w/M_n）は２．５～４．５の範囲にあり、メルトインデックス（I_2）は０．５～３ｇ／１０分の範囲にあり、分子量分布（M_z/M_w）は２．２～３の範囲にあり、ビニル不飽和は前記組成物の骨格に存在する１，０００個の炭素原子につき０．１未満のビニルであり、ゼロ剪断粘度比（ＺＳＶＲ）は１．０～１．２の範囲にあり、および（ｂ）０．９１５～０．９３０ｇ／ｃｍ^{3}の範囲の密度を有し、メルトインデックス（I_2）は０．１～５ｇ／１０分の範囲にあり、分子量分布（M_w/M_n）は６～１０の範囲にある３０重量％未満の低密度ポリエチレン組成物。

【０００９】

代替の実施形態では、本発明は上述のシーラント組成物を含むフィルム層をさらに提供する。

【００１０】

代替の実施形態では、本発明は上述の直鎖状低密度ポリエチレン組成物を含むフィルム層をさらに提供する。

【００１１】

代替の実施形態では、本発明は上述の直鎖状低密度ポリエチレン組成物を含む多層構造をさらに提供する。

【００１２】

代替の実施形態では、本発明は上述の直鎖状低密度ポリエチレン組成物を含むフィルム層を含む多層構造をさらに提供する。

【図面の簡単な説明】

【００１３】

本発明を説明するために、例示的な図を示すが、本発明は、示される正確な配置および手段に限定されないことを理解されたい。

【図１】図１は本発明のポリオレフィン混合組成物に存在する低密度ポリエチレンについての^{13}Ｃ　ＮＭＲの結果を報告する。

【図２】図２は本発明の３層フィルム１～３および比較の３層フィルムＡ～Ｃの熱間粘着力と試験温度の関係を説明するグラフである。

【発明を実施するための形態】

【００１４】

本発明はシーラント組成物、その製造方法、そこから作製されるフィルム層および多層

構造を提供する。

【００１５】

ある実施形態では、本発明は以下を含むシーラント用途に適した直鎖状低密度ポリエチレン組成物を提供する。以下、１００重量％以下のエチレンに由来する単位；３５重量％未満の１つ以上のα－オレフィンコモノマーに由来する単位；前記直鎖状低密度ポリエチレン組成物の密度は０．９００～０．９２０ｇ／ｃｍ^{3}の範囲であり、分子量分布（M_w／M_n）は２．５～４．５の範囲にあり、メルトインデックス（I_2）は０．５～３ｇ／１０分に範囲にあり、分子量分布（M_z／M_w）は２．２～３の範囲にあり、ビニル不飽和は前記組成物の骨格に存在する１，０００個の炭素原子につき０．１未満のビニルであり、ゼロ剪断粘度比（ＺＳＶＲ）は１．０～１．２の範囲にある。

【００１６】

ある実施形態では、本発明は以下を含むシーラント組成物を提供し、以下、（ａ）１００重量％以下のエチレンに由来する単位、３５重量％未満の１つ以上のα－オレフィンコモノマーに由来する単位；ここで前記直鎖状低密度ポリエチレン組成物の密度は０．９００～０．９２０ｇ／ｃｍ^{3}の範囲にあり、分子量分布（M_w／M_n）は２．５～４．５の範囲にあり、メルトインデックス（I_2）は０．５～３ｇ／１０分に範囲にあり、分子量分布（M_z／M_w）は２．２～３の範囲にあり、ビニル不飽和は前記組成物の骨格に存在する１，０００個の炭素原子につき０．１未満のビニルであり、ゼロ剪断粘度比（ＺＳＶＲ）は１．０～１．２の範囲にあり；および（ｂ）０．９１５～０．９３０ｇ／ｃｍ^{3}の範囲の密度、０．１～５ｇ／１０分の範囲のメルトインデックス（I_2）および６～１０の範囲の分子量分布（M_w／M_n）を有する３０重量％未満の低密度ポリエチレン組成物。

【００１７】

直鎖状低密度ポリエチレン組成物

直鎖状低密度ポリエチレン組成物は実質的に長鎖分岐がなく、好ましくは、直鎖状低密度ポリエチレン組成物は長鎖分岐がない。実質的に長鎖分岐がないとは、本明細書で使用するとき、炭素原子１，０００個の計につき約０．１未満の長鎖分岐で置換されるのが好ましい直鎖状低密度ポリエチレン組成物を意味し、より好ましくは、炭素原子１，０００個の計につき約０．０１未満の長鎖分岐で置換される。

【００１８】

用語（共）重合は、本明細書で使用するとき、エチレンおよび任意の１つ以上のコモノマー、例えば、１つ以上のα－オレフィンコモノマーの重合を意味する。したがって、（共）重合は、エチレンの重合とエチレンおよび１つ以上のコモノマー、例えば、１つ以上のα－オレフィンコモノマーの両方を意味する。

【００１９】

本発明に記載のインフレーションフィルムに適した直鎖状低密度ポリエチレン組成物（ＬＬＤＰＥ）は、（ａ）１００重量％未満のまたはそれに等しい、例えば、少なくとも６５重量％、少なくとも７０重量％、または少なくとも８０重量％、または少なくとも９０重量％のエチレンに由来する単位；および（ｂ）３５重量％未満の、例えば、２５重量％未満、または２０重量％未満の１つ以上のα－オレフィンコモノマーに由来する単位を含む。

【００２０】

本発明に記載の直鎖状低密度ポリエチレン組成物は、０．９００～０．９２０の範囲の密度を有する。全ての個々の値および０．９００～０．９２０ｇ／ｃｍ^{3}の部分範囲は、本明細書に含まれ、本明細書に開示され、例えば、０．９００、０．９０５、０．９０８、または０．９１０ｇ／ｃｍ^{3}の下限から０．９１４、０．９１８、０．９１９、または０．９２０ｇ／ｃｍ^{3}の上限の範囲の密度であり得る。

【００２１】

本発明に記載の直鎖状低密度ポリエチレン組成物は、１～１．２の範囲のゼロせん断粘度比（ＺＳＶＲ）を有することを特徴とする。本発明に記載の直鎖状低密度ポリエチレン

組成物は、２．５～４．５の範囲の分子量分布（M_w/M_n）（通常のゲル浸透クロマトグラフィー（ＧＰＣ）法に従って測定される）を有する。全ての個々の値および２．５～４．５の範囲の部分範囲は本明細書に含まれ、本明細書に開示され、例えば、２．５、２．７、２．９、３．０の下限から３．６、３．８、３．９、４．２、４．４、または４．５の上限の範囲の分子量分布（M_w/M_n）であり得る。

【００２２】

本発明に記載の直鎖状低密度ポリエチレン組成物は、０．５～３ｇ／１０分の範囲のメルトインデックス（I_2）を有する。全ての個々の値および０．５～３ｇ／１０分の部分範囲は本明細書に含まれ、本明細書に開示され、例えば、０．５、０．６、または０．７ｇ／１０分の下限から１．２、１．５、１．８、２．０、２．２、２．５、または３．０ｇ／１０分の上限の範囲のメルトインデックス（I_2）であり得る。

【００２３】

本発明に記載の直鎖状低密度ポリエチレン組成物は、５０，０００～２５０，０００ダルトンの範囲の分子量（M_w）を有する。全ての個々の値および５０，０００～２５０，０００ダルトンの部分範囲は本明細書に含まれ、本明細書に開示され、例えば、５０，０００、６０，０００、７０，０００ダルトンの下限から１５０，０００、１８０，０００、２００，０００または２５０，０００ダルトンの上限の範囲の分子量（M_w）であり得る。

【００２４】

本発明に記載の直鎖状低密度ポリエチレン組成物は、２．２～３の範囲の分子量分布（M_z/M_w）（通常のＧＰＣ方法に従って測定される）を有してもよい。全ての個々の値および２．２～３の部分範囲は本明細書に含まれ、本明細書に開示される。

【００２５】

直鎖状低密度ポリエチレン組成物は、直鎖状低密度ポリエチレン組成物に存在する１，０００個の炭素原子につき０．１未満のビニルのビニル不飽和を有してよい。全ての個々の値および０．１未満の部分範囲は本明細書に含まれ、本明細書に開示され、例えば、直鎖状低密度ポリエチレン組成物は、直鎖状低密度ポリエチレン組成物に存在する１，０００個の炭素原子につき０．０８未満のビニルのビニル不飽和を有してよい。

【００２６】

直鎖状低密度ポリエチレン組成物は、３５重量％未満の１つ以上のα－オレフィンコモノマーに由来する単位を含んでよい。全ての個々の値および３５重量％未満の部分範囲は本明細書に含まれ、本明細書に開示され、例えば、直鎖状低密度ポリエチレン組成物は、２５重量％未満の１つ以上のα－オレフィンコモノマーに由来する単位を含んでよく、あるいは、直鎖状低密度ポリエチレン組成物は、１５重量％の１つ以上のα－オレフィンコモノマーに由来する単位を含んでよく、あるいは、直鎖状低密度ポリエチレン組成物は、１４重量％の１つ以上のα－オレフィンコモノマーに由来する単位を含んでよい。

【００２７】

α－オレフィンコモノマーは典型的にたった２０個の炭素原子しか有さない。例えば、α－オレフィンコモノマーは好ましくは、３～１０個の炭素原子、より好ましくは３～８個の炭素原子を有してよい。例示的なα－オレフィンコモノマーとして、限定されないが、プロピレン、１－ブテン、１－ペンテン、１－ヘキセン、１－ヘプテン、１－オクテン、１－ノネン、１－デセン、および４－メチル－１－ペンテンが挙げられる。１つ以上のα－オレフィンコモノマーは例えば、プロピレン、１－ブテン、１－ヘキセン、および１－オクテンから成る群から選択されてもよく、あるいは１－ヘキセンおよび１－オクテンから成る群から選択されてもよい。

【００２８】

直鎖状低密度ポリエチレン組成物は、少なくとも６５重量％のエチレンに由来する単位を含んでよい。全ての個々の値および少なくとも７５重量％未満の部分範囲は本明細書に含まれ、本明細書に開示され、例えば、直鎖状低密度ポリエチレン組成物は、少なくとも８５重量％のエチレンに由来する単位を含んでよく、あるいは、直鎖状低密度ポリエチレ

ン組成物は、少なくとも１００重量％のエチレンに由来する単位を含んでよい。

【００２９】

直鎖状低密度ポリエチレン組成物は、１００万部の直鎖状低密度ポリエチレン組成物につき、ハフニウム系メタロセン触媒から残っている１００重量部未満またはそれに等しいハフニウム残査をさらに含んでよい。全ての個々の値および１００ｐｐｍ未満またはそれに等しい部分範囲は本明細書に含まれ、本明細書に開示され、例えば、直鎖状低密度ポリエチレン組成物は、１００万部の直鎖状低密度ポリエチレン組成物につき、ハフニウム系メタロセン触媒から残っている１０重量部未満またはそれに等しいハフニウム残査をさらに含んでよく、あるいは、直鎖状低密度ポリエチレン組成物は、１００万部の直鎖状低密度ポリエチレン組成物につき、ハフニウム系メタロセン触媒から残っている８重量部未満またはそれに等しいハフニウム残査をさらに含んでよく、あるいは、直鎖状低密度ポリエチレン組成物は、１００万部の直鎖状低密度ポリエチレン組成物につき、ハフニウム系メタロセン触媒から残っている６重量部未満またはそれに等しいハフニウム残査をさらに含んでよく、あるいは、直鎖状低密度ポリエチレン組成物は、１００万部の直鎖状低密度ポリエチレン組成物につき、ハフニウム系メタロセン触媒から残っている４重量部未満またはそれに等しいハフニウム残査をさらに含んでよく、あるいは、直鎖状低密度ポリエチレン組成物は、１００万部の直鎖状低密度ポリエチレン組成物につき、ハフニウム系メタロセン触媒から残っている２重量部未満またはそれに等しいハフニウム残査をさらに含んでよく、あるいは、直鎖状低密度ポリエチレン組成物は、１００万部の直鎖状低密度ポリエチレン組成物につき、ハフニウム系メタロセン触媒から残っている１．５重量部未満またはそれに等しいハフニウム残査をさらに含んでよく、あるいは、直鎖状低密度ポリエチレン組成物は、１００万部の直鎖状低密度ポリエチレン組成物につき、ハフニウム系メタロセン触媒から残っている１重量部未満またはそれに等しいハフニウム残査をさらに含んでよく、あるいは、直鎖状低密度ポリエチレン組成物は、１００万部の直鎖状低密度ポリエチレン組成物につき、ハフニウム系メタロセン触媒から残っている０．７５重量部未満またはそれに等しいハフニウム残査をさらに含んでよく、あるいは、直鎖状低密度ポリエチレン組成物は、１００万部の直鎖状低密度ポリエチレン組成物につき、ハフニウム系メタロセン触媒から残っている０．５重量部未満またはそれに等しいハフニウム残査をさらに含んでよく、あるいは、直鎖状低密度ポリエチレン組成物は、１００万部の直鎖状低密度ポリエチレン組成物につき、ハフニウム系メタロセン触媒から残っている０．２５重量部未満またはそれに等しいハフニウム残査をさらに含んでよい。直鎖状低密度ポリエチレン組成物中のハフニウム系メタロセン触媒から残っているハフニウム残査は、参照標準に較正される蛍光Ｘ線（ＸＲＦ）によって測定してよい。重合樹脂造粒体を好ましい方法のＸ線測定について約３／８インチの厚さを有するプラークに、高温で圧縮成形した。０．１ｐｐｍ以下の極めて低い金属濃度で、ＩＣＰ－ＡＥＳは直鎖状低密度ポリエチレン組成物に存在する金属残査を決定するのに適した方法である。ある実施形態では、直鎖状低密度ポリエチレン組成物は、実質的にクロム、ジルコニウムまたはチタン含有がなく、すなわち、これらの金属は、当業者によって考えられ得るものが全くないか、あっても例えば、０．００１ｐｐｍ未満等の微量しか存在しない。

【００３０】

直鎖状低密度ポリエチレン組成物は、追加の添加剤をさらに含んでよい。当該添加剤として、限定されないが、１つ以上のヒドロタルサイト系中和剤、帯電防止剤、増色剤、染色剤、潤滑剤、充填剤、顔料、一次酸化防止剤、二次酸化防止剤、加工助剤、ＵＶ安定剤、核剤、およびその組み合わせが挙げられる。本発明のポリエチレン組成物は任意の量の添加剤を含んでよい。直鎖状低密度ポリエチレン組成物は、当該添加剤を含む直鎖状低密度ポリエチレン組成物の重量に基づいて、当該添加剤を組み合わせた重量の約０～約１０％含んでよい。全ての個々の値および約０～約１０重量％の部分範囲は本明細書に含まれ、本明細書に開示され、例えば、直鎖状低密度ポリエチレン組成物は、当該添加剤を含む直鎖状低密度ポリエチレン組成物の重量に基づいて、当該添加剤を組み合わせた重量の約０～約７％含んでよく；あるいは、当該添加剤を含む直鎖状低密度ポリエチレン組成物の

重量に基づいて、当該添加剤を組み合わせた重量の約０～約５％含んでよく；あるいは、当該添加剤を含む直鎖状低密度ポリエチレン組成物の重量に基づいて、当該添加剤を組み合わせた重量の約０～約３％含んでよく；あるいは、当該添加剤を含む直鎖状低密度ポリエチレン組成物の重量に基づいて、当該添加剤を組み合わせた重量の約０～約２％含んでよく；あるいは、当該添加剤を含む直鎖状低密度ポリエチレン組成物の重量に基づいて、当該添加剤を組み合わせた重量の約０～約１％含んでよく；あるいは、当該添加剤を含む直鎖状低密度ポリエチレン組成物の重量に基づいて、当該添加剤を組み合わせた重量の約０～約０．５％含んでよい。

【００３１】

通常のエチレン（共）重合反応を使用して当該直鎖状低密度ポリエチレン組成物を製造してよい。当該エチレン（共）重合反応として、限定されないが、気相重合工程、スラリー相重合工程、溶液相重合工程、およびその組み合わせが挙げられ、１つ以上の通常の反応器、例えば、流動気相反応器、ループ反応器、攪拌タンク型反応器，平行、連続のバッチ反応器および／またはその組み合わせを使用する。例えば、直鎖状低密度ポリエチレン組成物は単一の気相反応器で気相重合工程によって製造されてもよいが、直鎖状低密度ポリエチレン組成物の製造は気相重合工程に限定されず、上述の重合反応を使用してよい。ある実施形態では、重合反応器は２つ以上の連続した、平行の反応器またはその組み合わせを含んでよい。好ましくは、重合反応器は１つの反応器、例えば流動床気相反応器である。別の実施形態では、気相重合反応器は、１つ以上のフィードストリームを含む連続した重合反応器である。重合反応器では、１つ以上のフィードストリームが一緒に組み合わされ、エチレンを含むガスおよび任意の１つ以上のコモノマー、例えば、１つ以上のα－オレフィンが任意の適切な方法によって重合反応器によって連続して流され、循環してよい。エチレンを含むガスおよび任意の１つ以上のコモノマー、例えば、１つ以上のα－オレフィンは分配プレートによって供給され、連続した流動化工程の床を流動化してよい。

【００３２】

製造では、以下にさらに詳細に記述するように、共触媒、エチレン、任意の１つ以上のα－オレフィンコモノマー、水素、任意の１つ以上の不活性ガスおよび／または液体、例えば、N_2、イソペンタン、およびヘキサン並びに任意の１つ以上の連続性添加剤、例えば、エトキシル化ステアリルアミン若しくはジステアリン酸アルミニウム、またはその組み合わせを含むハフニウム系メタロセン触媒系を反応器、例えば、流動気相反応器に連続して供給する。反応器を１つ以上の排出槽、調圧水槽、パージ槽、および／または再循環圧縮機と流体連通してよい。反応器の温度は典型的には７０～１１５℃、好ましくは７５～１１０℃、より好ましくは７５～１００℃の範囲にあり、圧力は１５～３０ａｔｍ、好ましくは１７～２６ａｔｍの範囲にある。ポリマー床の底部の分配プレートは、上向流しているモノマー、コモノマー、および不活性ガスの流れを一定にする。固体粒子とコモノマーのガス流とを接触させるために、機械攪拌器も提供してよい。ガス速度の減少を容易にするために、流動床、垂直円筒型反応器は頂部にバルブ形状を有してよく、したがって、粒子状のポリマーを上向流しているガスから分離できる。反応していないガスは冷却され、重合の熱を取り除き、再圧縮し、その後、反応器の底部に再循環される。残りの炭化水素を取り除いたら、N_2下、パージビンに樹脂を移し、湿気を導入し、直鎖状低密度ポリエチレン組成物を酸素に曝露する前に、残りの触媒された反応物の存在をO_2で還元する。直鎖状低密度ポリエチレン組成物は押出機に移され、ペレット化してよい。当該造粒は一般的に周知である。直鎖状低密度ポリエチレン組成物をさらに溶融スクリーニングしてよい。押出機の溶融プロセスに続いて、溶融組成物を１つ以上の活性のスクリーンに通し、一連の１つ以上に配置し、各活性スクリーンのミクロン保持サイズは、約５～約１００ｌｂ／ｈｒ／ｉｎ^2（１．０～約２０ｋｇ／ｓ／ｍ^2）の質量流束で、約２μｍ～約４００μｍ（２～４Ｘ１０$^{-5}$ｍ）、好ましくは、約２μｍ～約３００μｍ（２～３Ｘ１０$^{-5}$ｍ）、最も好ましくは約２μｍ～約７０μｍ（２～７Ｘ１０$^{-6}$ｍ）である。このさらなるメルトスクリーニングについては、米国特許第６，４８５，６６２号に開示され、メルトスクリーニングの開示範囲について参照により本明細書に取り込まれる。

【００３３】
流動床反応器の実施形態では、モノマー流は重合部に送られる。流動床反応器は速度減少帯と流体連通する反応帯を含んでよい。反応帯はポリマー粒子を増やす床を含み、反応帯を通るメークアップフィードおよび流体の再循環の形態で、重合可能で改質ガス状成分の連続流によって流動化されるポリマー粒子および触媒組成物の粒子を形成する。好ましくは、メークアップフィードは重合性モノマーを含み、最も好ましくはエチレンおよび任意で１つ以上のα－オレフィンコモノマーを含み、当該技術分野で周知であり、例えば、米国特許第４，５４３，３９９号、米国特許第５，４０５，９２２号、米国特許第５，４６２，９９９号に開示される凝縮剤も含んでよい。

【００３４】
流動床は、床を通るガスの濾過によって生成されるように、個別に移動している粒子、好ましくは、ポリエチレン粒子の密集塊の外観を呈する。床を通しての圧力降下は断面積で割った床の重量と等しいか、わずかに大きい。そのため、反応器の形状に依存する。反応帯の実行可能な流動床を保持するために、床を通る表面のガス速度は、流動化に必要な最小の流れを超えていなければならない。好ましくは、表面のガス速度は最小の流速の少なくとも２倍である。通常、表面のガス速度は１．５ｍ／秒を超えず、わずか０．７６ｆｔ／秒で十分である。

【００３５】
一般的に反応帯の直径に対する高さの比は、約２：１～約５：１の範囲で変化させることができる。もちろん範囲は、比を大きくすることも小さくすることもでき、望まれる製造能力に依存する。速度減少帯の断面積は、典型的には、反応帯の断面積に約２～約３を乗じた範囲にある。

【００３６】
速度減少帯は、反応帯より大きい内径を有し、円錐状に先細りにすることができる。名前が示すように、速度減少帯は、増加した断面積のためにガス速度を遅くする。ガス速度の減少は同伴粒子を床に落下させ、反応器から流れる同伴粒子の量を減少させる。反応器の頭上に存在するガスは再循環ガス流である。

【００３７】
再循環流は圧縮機に圧縮され、流れが床に戻ってくる前に熱を取り除く熱交換帯を通過する。熱交換帯は典型的には熱交換器であり、水平方向の型でも垂直方向の型でもよい。所望であれば、いくつかの熱交換器を使用して、段階的に循環ガス流の温度を低下することができる。圧縮機を熱交換器から下流に、またはいくつかの熱交換器の中間点に配置することも可能である。冷却後、再循環流は再循環入口ラインを通って反応器に戻る。冷却した再循環流は重合反応によって発生する反応熱を吸収する。

【００３８】
好ましくは、再循環流は、ガス分配プレートを通って反応器および流動床に戻る。好ましくはガスそらせ板を反応器の入り口に設置し、含まれるポリマー粒子を固体の塊に沈降および凝集することを防ぎ、反応器の底部に液体が蓄積することを防ぎ、並びに、循環ガス流に液体を含む工程と、含まない工程（その逆も同様）の間を容易に移行させる。前記そらせ板は米国特許第４，９３３，１４９号および米国特許第６，６２７，７１３号に記載される。

【００３９】
流動床に使用されるハフニウム系触媒系は、好ましくは、窒素またはアルゴン等の貯蔵された材料に不活性であるガスブランケット下、貯蔵槽のために貯蔵される。ハフニウム系触媒系は、任意の時点に、適切な方法で、反応系または反応器に加えてよく、好ましくは、活性剤がディスペンサーから床または再循環ラインに補給される場合に、流動床に直接加えるか、最後の加熱交換器、すなわち再循環ライン中、流れに対して最も遠くにある交換器の下流に加えられる。ハフニウム系触媒系は、分配プレートの上の床に注入される。好ましくは、ハフニウム系触媒系は、ある時点で、ポリマー粒子と良好に混合する床に注入される。ある時点で分配プレートの上にハフニウム系触媒系を注入することによって

、流動床の重合反応器の操作が容易になる。

【００４０】

モノマーは、限定されないが、ノズルを通って床または循環ガスラインに直接注入することを含む様々な方法で、重合帯に導入することができる。モノマーは床の上に位置するノズルを通って床の頂部に吹きかけることもでき、循環ガス流によって微粉のいくらかのキャリーオーバーの除去を補助してよい。

【００４１】

メークアップ流体は、別個のラインを通って反応器に供給してよい。メークアップ流の組成はガス分析計によって決定される。ガス分析計は、再循環流の組成を決定し、したがってメークアップ流の組成を調整し、反応帯内のガス組成を本質的に安定に保持するガス分析計は、再循環流の組成を決定する通常のガス分析計であり、フィードストリームの成分の比を保持することができる。当該装置は様々な提供元から市販されている。ガス分析計は典型的に速度減少帯と熱交換器の間に位置するサンプリングポイントからガスを受け取るように配置される。

【００４２】

直鎖状低密度ポリエチレン組成物の製造速度は、触媒組成物の注入速度、活性剤の注入速度、またはその両方の速度を調整することによって、通常制御することができる。触媒組成物の注入速度の変化は反応速度を変化させるため、熱が床に発生する速度、反応器に入る再循環流の温度は、熱発生率の変化に適応するように調整される。このことによって確実に床の温度を本質的に一定に保持する。流動床と再循環流冷却系の両方を完璧に計装することは、もちろん、オペレーターまたは通常の自動制御系のどちらかが循環流の温度を適切に調節することができるように、床の温度変化を検出するのに有用である。

【００４３】

所与の操作条件の下で、粒子状ポリマー製造物の形成速度で、床の一部を製造物として取り出すことによって、流動床は本質的に一定の高さで保持される。熱発生率が製造物の形成速度に直接的に関係しているため、反応器を通る流体の温度上昇を測定すること、すなわち入口の流体の温度と出口の流体の温度の差を測定することは、入口の流体に揮発可能な流体が存在しない、または無視できるほどしか存在しない場合に、一定の流体速度で直鎖状低密度ポリエチレン組成物を形成する速度を示している。

【００４４】

反応器からの粒子状ポリマー製造物の排出には、製造物から流体を分離することと再循環ラインに流体を戻すことが望まれ、好まれる。当該分離を達成するための多くの方法は当該技術分野に周知である。代替的に使用することができる製造物の排出系は、米国特許第４，６２１，９５２号に開示され請求される。当該系は典型的に、直列に配置された沈降タンクおよび移送タンクを含み、沈降タンクの頂部から流動床の頂部の近くの反応器の地点まで分離した気相を戻す少なくとも一組の（平行な）タンクを使用する。

【００４５】

流動気相反応器の実施形態では、流動床の工程の反応器の温度は７０℃、または７５℃、または８０℃～９０℃、または９５℃、または１００℃、または１１０℃、または１１５℃の範囲にあり、望ましい温度範囲は、本明細書に記載の下限温度と組み合わせた上限温度を含む。一般的に、反応器の温度は、反応器内の本発明のポリエチレン組成物の焼結温度および反応器または再循環ラインに発生し得る汚損を考慮して、実行可能な最も高い温度で操作される。

【００４６】

上記の工程はエチレン由来の単位を含むホモポリマー、またはエチレン由来の単位および少なくとも１つ以上のその他のα－オレフィン由来の単位を含むコポリマーを製造するのに適している。

【００４７】

本発明で十分な触媒の製造を保持するために、部分圧、または１６０ｐｓｉａ（１１００ｋＰａ）、または１９０ｐｓｉａ（１３００ｋＰａ）、または２００ｐｓｉａ（１３８

０ｋＰａ）、または２１０ｐｓｉａ（１４５０ｋＰａ）、または２２０ｐｓｉａ（１５１５ｋＰａ）超の圧力で、反応器にエチレンが存在することが好ましい。

【００４８】

コモノマー、例えば、１つ以上のα－オレフィンコモノマーは、重合反応器に存在する場合、コモノマーを最終のポリエチレンに組み込むのに望ましい重量％を達成するレベルで存在する。これは、本明細書に記載のエチレンに対するコモノマーのモル比、循環ガス中のエチレンのモルのガス濃度に対する循環ガス中のコモノマーのガス濃度の比で表される。本発明のポリエチレン組成物の製造のある実施形態では、コモノマーは、循環ガス中にエチレンと、０～０．１（コモノマー：エチレン）；別の実施形態では０～０．０５；別の実施形態では０～０．０４；別の実施形態では０～０．０３；別の実施形態では０～０．０２のモル比で存在する。

【００４９】

水素ガスを重合反応器に添加し、本発明の直鎖状低密度ポリエチレン組成物の最終特性（例えば、I_{21}および／またはI_2）を制御してもよい。ある実施形態では、循環ガス流中のエチレンモノマーの計に対する水素の比（ｐｐｍ H_2／ｍｏｌ％ C_2）は、ある実施形態では０～６０：１；別の実施形態では０．１０：１（０．１０）～５０：１（５０）；別の実施形態では０～３５：１（３５）；別の実施形態では０～２５：１（２５）；７：１（７）～２２：１（２２）の範囲にある。

【００５０】

ある実施形態では、直鎖状低密度ポリエチレン組成物の製造工程は、以下のステップを含む。以下、（１）一段階反応器の気相（共）重合工程によって、ハフニウム系メタロセン触媒の存在下で、エチレンおよび任意でα－オレフィンコモノマーを（共）重合すること；（２）それによって、直鎖状低密度ポリエチレン組成物を製造すること。

【００５１】

ハフニウム系メタロセン触媒系は、本明細書で使用するとき、ポリエチレンを製造するために、エチレンモノマーおよび任意で１つ以上のα－オレフィンコモノマーの重合を触媒することができる触媒を意味する。さらにハフニウム系メタロセン触媒系はハフノセン成分を含む。ハフノセン成分は、ハフニウムのモノ－、ビス－、トリス－シクロペンタジエニル型複合体を含んでよい。ある実施形態では、シクロペンタジエニル型の配位子はシクロペンタジエニル、またはイソロバール－シクロペンタジエニルの配位子、およびその置換体を含む。イソロバール－シクロペンタジエニルの配位子の代表的な例として、限定されないが、シクロペンタフェナントレネイル、インデニル、ベンゾインデニル、フルオレニル、オクタヒドロフルオレニル、シクロオクタテトラエニル、シクロペンタシクロドデセン、フェナントリンデニル、３，４－ベンゾフルオレニル、９－フェニルフルオレニル、８－Ｈ－シクロペンタ［ａ］アセナフチレニル、７Ｈ－ジベンゾフルオレニル、インデノ［１，２－９］アントレン、チオフェノインデニル、チオフェノフルオレニル、その水素化したもの（例えば、４，５，６，７－テトラヒドロインデニルまたは“H_4Ind”）その置換体が挙げられる。ある実施形態では、ハフノセン成分は、非架橋のビス－シクロペンタジエニルハフノセンおよびその置換体である。別の実施形態では、ハフノセンは非置換架橋および非架橋ビス－シクロペンタジエニルハフノセン、および非置換架橋および非架橋ビス－インデニルハフノセンを除外する。用語「非置換」は、本明細書で使用するとき、環に結合される水素化物基のみであり、その他の基がないことを意味する。好ましくは、本発明に有用なハフノセンは、以下の式（「Ｈｆ」はハフニウムである）によって表すことができ：

$$Cp_nHfX_p \quad (1)$$

式中、ｎは１または２であり、ｐは１、２または３であり、各Ｃｐは独立して、ハフニウムに結合されるシクロペンタジエニル配位子または配位子イソロバール－シクロペンタジエニル、またはその置換体であり；Ｘは水素化物、ハロゲン化物、C_1～C_{10}アルキルおよびC_2～C_{12}アルケニルから成る群から選択され、ｎが２であるとき、各ＣｐはC_1～C_5アルキレン、酸素、アルキルアミン、シリル－炭化水素、およびシロキシル－

炭化水素から成る群から選択される架橋基Ａによって互いに結合されてもよい。Ｃ$_1$～Ｃ$_5$アルキレンの例として、エチレン（－－ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$－－）架橋基が挙げられ；アルキルアミン架橋基の例として、メチルアミド（－－（ＣＨ$_3$）Ｎ－－）が挙げられ；シリル－炭化水素架橋基の例として、ジメチルシリル（－－（ＣＨ$_3$）$_2$Ｓｉ－－）が挙げられ、シロキシル－炭化水素架橋基の例として、（－－Ｏ－－（ＣＨ$_3$）$_2$Ｓｉ－－Ｏ－－）が挙げられる。特定の実施形態では、ハフノセン成分は式（１）によって示され、ｎは２であり、ｐは１または２である。

【００５２】

用語「置換される」は、本明細書で使用するとき、参照される基が任意の位置に１つ以上の水素の場所に、少なくとも１つの部分を保有し、部分はＦ、Ｃｌ、Ｂｒ等のハロゲン基、水酸基、カルボニル基、カルボキシル基、アミン基、ホスフィン基、アルコキシ基、フェニル基、ナフチル基、Ｃ$_1$～Ｃ$_{10}$アルキル基、Ｃ$_2$～Ｃ$_{10}$アルケニル基、およびその組み合わせから選択される。置換アルキルおよびアリールの例として、限定されないが、アシル基、アルキルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、ジアルキルアミノ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキル－およびジアルキル－カルバモイル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、アリールアミノ基、並びにその組み合わせが挙げられる。より好ましくは、本発明に有用なハフノセン成分は以下の式によって表すことができ：

（ＣｐＲ$_5$）$_2$ＨｆＸ$_2$（２）

式中、各Ｃｐはシクロペンタジエニル配位子であり、それぞれがハフニウム二結合され、各Ｒは独立して水素化物およびＣ$_1$～Ｃ$_{10}$アルキルから選択され、最も好ましくは水素化物およびＣ$_1$～Ｃ$_5$アルキルであり；Ｘは水素化物、ハロゲン化物、Ｃ$_1$～Ｃ$_{10}$アルキルおよびＣ$_2$～Ｃ$_{12}$アルケニルから成る群から選択され、最も好ましくは、Ｘは塩化物、フッ化物、Ｃ$_1$～Ｃ$_5$アルキルおよびＣ$_2$～Ｃ$_6$アルキレンから成る群から選択される。最も好ましい実施形態では、ハフノセンは上記の式（２）によって表され、少なくとも１つのＲ基は上述のようにアルキルであり、好ましくはＣ$_1$～Ｃ$_5$アルキルであり、その他は水素化物である。最も好ましい実施形態では、各Ｃｐは独立してメチル、エチル、プロピル、ブチル、およびその異性体から成る群から選択される１、２、３個の基で置換される。

【００５３】

ある実施形態では、ハフノセン系触媒系は不均一であり、すなわち、ハフノセン系触媒は、補助材料をさらに含んでよい。補助材料は、触媒の組成を補助するための当該技術分野に周知の材料であり得、例えば、無機酸化物；またはあるいは、シリカ、アルミナ、シリカ－アルミナ、塩化マグネシウム、黒鉛、マグネシア、チタニア、ジルコニア、およびモンモリロナイトであり、そのどれもが当該技術分野に周知のハロゲン化工程、か焼またはその他の工程によって化学的／物理的に変質させることができる。ある実施形態では、補助材料はマルバーン分析によって定められる平均粒径が１～６０ｍｍ、またはあるいは１０～４０ｍｍのシリカ材料である。

【００５４】

ハフノセン系触媒系はさらに活性剤を含んでよい。オレフィン重合に対して触媒成分を活性にすることが周知の適切な活性剤が適している。ある実施形態では、活性剤はアルモキサンであり、あるいはＪ．Ｂ．Ｐ．Ｓｏａｒｅｓ ａｎｄ Ａ．Ｅ．Ｈａｍｉｅｌｅｃｉｎ ３（２）ＰＯＬＹＭＥＲ ＲＥＡＣＴＩＯＮ ＥＮＧＩＮＥＥＲＩＮＧ １３１ ２００（１９９５）に記載のメタルモキサンである。アルモキサンはハフニウムに対するアルミニウムのモル比（Ａｌ：Ｈｆ）が８０：１～２００：１、最も好ましくは９０：１～１４０：１の補助材料で共補助されてもよい。

【００５５】

当該ハフニウム系触媒系はさらに米国特許第６，２４２，５４５号、および米国特許第７，０７８，４６７号に記載され、参照により本明細書に取り込まれる。

【００５６】

低密度ポリエチレン組成物成分

本発明に記載のフィルム用途に適したシーラント組成物は低密度ポリエチレン（ＬＤＰＥ）の３０重量％未満を含み、例えば、１５～２５重量％；あるいは１８～２２重量％を含む。低密度ポリエチレンの密度は０．９１５～０．９３０ｇ／ｃｍ^{3}であり、例えば、０．９１５～０．９２５ｇ／ｃｍ^3；あるいは０．９１８～０．９２２ｇ／ｃｍ^{3}の範囲である。低密度ポリエチレンのメルトインデックス（I_2）は０．１～５ｇ／１０分の範囲にあり、例えば、０．５～３ｇ／１０分；あるいは、１．５～２．５ｇ／１０分である。低密度ポリエチレンの分子量分布（M_w／M_n）は、６～１０の範囲にあり、例えば、６～９．５；あるいは６～９；あるいは６～８．５；あるいは７．５～９の範囲にある。当該低密度ポリエチレン組成物は例えばダウ・ケミカル社から市販されている。

【００５７】

ＬＤＰＥ成分は１，０００個の炭素につき少なくとも２個、および／または１，０００個の炭素につき少なくとも４個の長鎖分岐を有する。ＬＤＰＥ成分は、ＬＤＰＥ成分中のC_5のC_3炭素の存在、またはアミル分岐の存在を示す^{13}Ｃ　ＮＭＲによって、３２．７ｐｐｍでピークを有する。ＬＤＰＥが存在する場合、シーラント組成物は、押出機、例えば、１つまたは２つスクリュー押出機による押出等の溶融混合工程によって調整してよい。ＬＤＰＥ、ＬＬＤＰＥおよび任意の１つ以上の添加剤を１つ以上の押出機によって任意の順序で溶融混合し、均一なシーラント組成物を形成してよい。あるいは、ＬＤＰＥ、ＬＬＤＰＥおよび任意の１つ以上の添加剤を任意の順序でドライブレンドし、次に押し出してフィルムを形成してよい。

【００５８】

シーラント組成物のエンドユーズの用途

本発明に記載のシーラント組成物は、シーリング用と、例えば、食物および専門的なパッケージ用途に使用してよい。

【００５９】

ある実施形態では、本発明は１００重量％に等しいまたはそれ未満のエチレン由来の単位；３５重量％未満の１つ以上のα－オレフィンコモノマー由来の単位を含むシーラント用途に適した直鎖状低密度ポリエチレン組成物を含むシーラント組成物を含むシーリング層を提供し、前記直鎖状低密度ポリエチレン組成物の密度は０．９００～０．９２０ｇ／ｃｍ^{3}の範囲にあり、分子量分布（M_w／M_n）は２．５～４．５の範囲にあり、メルトインデックス（I_2）は０．５～３ｇ／１０分の範囲にあり、分子量分布（M_z／M_w）は２．２～３の範囲にあり、ビニル不飽和は前記組成物の骨格に存在する１，０００個の炭素原子につき０．１未満のビニルであり、ゼロせん断粘度比（ＺＳＶＲ）は１．０～１．２の範囲にあり、低密度ポリエチレン組成物は０．９１５～０．９３０ｇ／ｃｍ^{3}の範囲の密度を有してよく、メルトインデックス（I_2）は０．１～５ｇ／１０分であり、分子量分布（M_w／M_n）は６～１０の範囲にある。

【００６０】

代替の別の実施形態では、本発明は以下を含む物品を提供する。以下、（１）１００重量％に等しいまたはそれ未満のエチレン由来の単位；３５重量％未満の１つ以上のα－オレフィンコモノマー由来の単位を含むシーラント用途に適した直鎖状低密度ポリエチレン組成物を含むシーラント組成物を含む少なくとも１つのシーラント層、ここで前記直鎖状低密度ポリエチレン組成物の密度は０．９００～０．９２０ｇ／ｃｍ^{3}の範囲にあり、分子量分布（M_w／M_n）は２．５～４．５の範囲にあり、メルトインデックス（I_2）は０．５～３ｇ／１０分の範囲にあり、分子量分布（M_z／M_w）は２．２～３の範囲にあり、ビニル不飽和は前記組成物の骨格に存在する１，０００個の炭素原子につき０．１未満のビニルであり、ゼロせん断粘度比（ＺＳＶＲ）は１．０～１．２の範囲にあり、低密度ポリエチレン組成物は０．９１５～０．９３０ｇ／ｃｍ^{3}の範囲の密度を有してよく、メルトインデックス（I_2）は０．１～５ｇ／１０分であり、分子量分布（M_w／M_n）は６～１０の範囲にある。

【００６１】

代替の別の実施形態では、本発明は以下のステップを含む物品を形成する方法を提供し、以下、（１）１００重量％に等しいまたはそれ未満のエチレン由来の単位および３５重量％未満の１つ以上のα－オレフィンコモノマー由来の単位を含むシーラント用途に適した直鎖状低密度ポリエチレン組成物を含むシーラント組成物を選択し、ここで前記直鎖状低密度ポリエチレン組成物の密度は０．９００～０．９２０ｇ／ｃｍ^{3}の範囲にあり、分子量分布（M_w／M_n）は２．５～４．５の範囲にあり、メルトインデックス（I_2）は０．５～３ｇ／１０分の範囲にあり、分子量分布（M_z／M_w）は２．２～３の範囲にあり、ビニル不飽和は前記組成物の骨格に存在する１，０００個の炭素原子につき０．１未満のビニルであり、ゼロせん断粘度比（ＺＳＶＲ）は１．０～１．２の範囲にあり、低密度ポリエチレン組成物は０．９１５～０．９３０ｇ／ｃｍ^{3}の範囲の密度を有する；（２）少なくとも１つの基板層を選択し；（３）前記シーラント組成物を、前記少なくとも１つの基板層の少なくとも１つの表面に適用し；（４）それによって前記少なくとも１つの基板層の少なくとも１つの表面に結合される少なくとも１つのシーラント層を形成する。

【００６２】

本発明のシーラント組成物は、増加した熱間粘着力、低い熱間粘着性開始温度、および熱間粘着性ウィンドウの広幅化を含む向上した熱間粘着性性能を示した。

【００６３】

本発明のシーラント組成物は、様々な包装、例えば、食物を包装する用途に使用することができる。

【実施例】

【００６４】

以下の実施例は本発明を説明するが、本発明の範囲を限定することを意図しない。本発明の実施例は、本発明のシーラント組成物が、増加した熱間粘着力、低い熱間粘着性開始温度、および熱間粘着性ウィンドウの広幅化を含む向上した熱間粘着性能を示したことを証明する。

【００６５】

本発明のシーラント組成物１

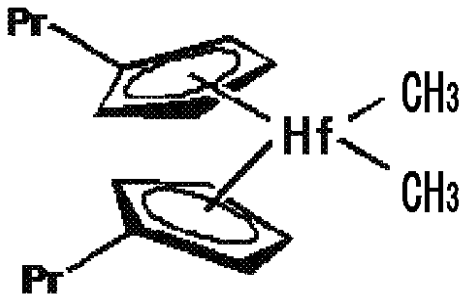
本発明のシーラント組成物１は、密度が約０．９１２ｇ／ｃｍ^3、１９０℃、２．１６ｋｇで測定したときのメルトインデックス（I_2）が約１．０２ｇ／１０分であり、メルトフロー比（I_{21}／I_2）が約２６．５であるエチレン－ヘキセン共重合体である。本発明のシーラント組成物１の追加の特性を測定し、表１に報告する。

【００６６】

本発明のシーラント組成物１を、上述のように、以下の構造によって表されるハフニウム系触媒系の存在下、表１Ａに報告される重合条件に従い、単一の流動床反応器系中の気相重合によって調製した。

【００６７】

【化１】



【００６８】

本発明のシーラント組成物２

本発明のシーラント組成物２は、密度が約０．９１２ｇ／ｃｍ^3、１９０℃、２．１６ｋｇで測定したときのメルトインデックス（I_2）が約１．０４ｇ／１０分、メルトフロ

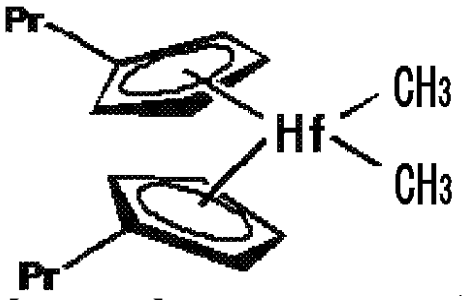
ー比（I_{21}/I_2）が約２１．３であるエチレンーヘキセン共重合体である。本発明のシーラント組成物２の追加の特性を測定し、表１に報告する。

【００６９】

本発明のシーラント組成物２を、上述のように、以下の構造によって表されるハフニウム系触媒系の存在下、表１Ａに報告される重合条件に従い、単一の流動床反応器系中の気相重合によって調製した。

【００７０】

【化２】



【００７１】

本発明のシーラント組成物３

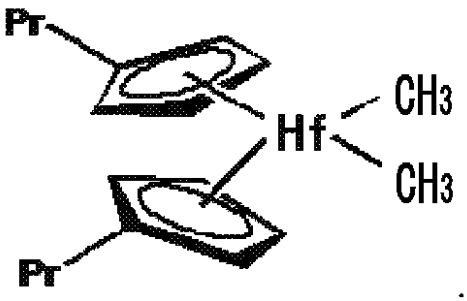
本発明のシーラント組成物３は、密度が約０．９０４ｇ／ｃｍ^3、１９０℃、２．１６ｋｇで測定したときのメルトインデックス（I_2）が約０．９５ｇ／１０分、メルトフロー比（I_{21}/I_2）が約３０．９であるエチレンーヘキセン共重合体である。本発明のシーラント組成物３の追加の特性を測定し、表１に報告する。

【００７２】

本発明のシーラント組成物３を、上述のように、以下の構造によって表されるハフニウム系触媒系の存在下、表１Ａに報告される重合条件に従い、単一の流動床反応器系中の気相重合によって調製した。

【００７３】

【化３】



【００７４】

比較のシーラント組成物Ａ

比較のシーラント組成物Ａは、エクソンモービル化学会社から商標ＥＸＣＥＥＤ　１０１２ＣＡで市販されているエチレンーヘキセン共重合体であり、密度は約０．９１１ｇ／ｃｍ^3、１９０℃、２．１６ｋｇで測定したときのメルトインデックス（I_2）は約１．０５ｇ／１０分、メルトフロー比（I_{21}/I_2）は約１５．９である。比較のシーラント組成物Ａの追加の特性を測定し、表１に報告する。

【００７５】

比較のシーラント組成物Ｂ

比較のシーラント組成物Ｂは、ＮＯＶＡ　Ｃｈｅｍｉｃａｌｓから商標ＳＣＬＡＩＲ　ＦＰ１１２で市販されているエチレンーヘキセン共重合体であり、密度は約０．９１２ｇ／ｃｍ^3、１９０℃、２．１６ｋｇで測定したときのメルトインデックス（I_2）は約０．８６ｇ／１０分であり、メルトフロー比（I_{21}/I_2）は約２９．８である。比較のシーラント組成物Ｂの追加の特性を測定し、表１に報告する。

【００７６】
比較のシーラント組成物Ｃ
比較のシーラント組成物Ｃはダウ・ケミカル社から商標ＡＦＦＩＮＩＴＹ　ＰＬ１８８０Ｇで市販されているエチレン－オクテン共重合体であり、密度は約０．９０４ｇ／ｃｍ^{3}であり、１９０℃、２．１６ｋｇで測定したときのメルトインデックス（I_2）は約１．０３ｇ／１０分であり、メルトフロー比（I_{21}/I_2）は約３１．１である。比較のシーラント組成物Ｃの追加の特性を測定し、表１に報告する。
【００７７】
本発明の単層フィルム１～３
本発明の組成物１～３を、以下の工程および表２に報告される条件に従い、本発明の単相フィルム１～３に形成した。本発明の組成物１～３は、表２に報告される工程条件に従い、Ｃｏｌｌｉｎインフレーションフィルムラインのインフレーションフィルム工程によって、本発明の単層フィルム１～３に形成した。成形装置は３つの押出機を含む。（１）２５ｍｍバレルの直径を有する押出機１、（２）３０ｍｍバレルの直径を有する押出機２、（３）２５ｍｍバレルの直径を有する押出機３であり、それぞれフィルム層を成形することができる。３つの全押出機の平均総出力は、材料にも依るが、約１０～１５ｋｇ／時間である。各押出機は標準的なシングルフライト順方向スクリューを有する。ダイ径は６０ｍｍである。ラインの最大の引き取り速度は３０ｍ／分である。押出条件を表２に報告する。
【００７８】
３つの並行な押出機によって、同ポリマー組成物を押し出すことによって単相フィルムを調製した。それらの特性について本発明の単相フィルム１～３を試験し、表３に挙げる。
【００７９】
比較の単相フィルムＡ～Ｃ
表２に報告される以下の工程および工程条件に従い、比較の組成物Ａ～Ｃを比較の単相フィルムＡ～Ｃに形成した。表２に報告される工程条件に従い、比較の組成物Ａ～Ｃを、Ｃｏｌｌｉｎインフレーションフィルムのインフレーションフィルム工程によって、比較の単相フィルムＡ～Ｃに形成した。成形装置は３つの押出機を含む。（１）２５ｍｍバレルの直径を有する押出機１、（２）３０ｍｍバレルの直径を有する押出機２、（３）２５ｍｍバレルの直径を有する押出機３であり、それぞれフィルム層を成形することができる。３つの全押出機の平均総出力は、材料にも依るが、１０～１５ｋｇ／時間である。各押出機は標準的なシングルフライト順方向スクリューを有する。ダイ径は６０ｍｍである。ラインの最大の引き取り速度は３０ｍ／分である。押出条件を表２に報告する。
【００８０】
３つの並行な押出機によって、同ポリマー組成物を押し出すことによって単相フィルムを調製した。それらの特性について本発明の比較の単層フィルムＡ～Ｃを試験し、表３に挙げる。
【００８１】
本発明の３層フィルム１～３
本発明の３層フィルム１～３を共押出工程によって成形した。成形装置は３つの押出機を含む。（１）２５ｍｍバレルの直径を有する押出機１、（２）３０ｍｍバレルの直径を有する押出機２、（３）２５ｍｍバレルの直径を有する押出機３であり、それぞれフィルム層を成形することができる。３つの全押出機の平均総出力は、材料にも依るが、１０～１５ｋｇ／時間である。各押出機は標準的なシングルフライト順方向スクリューを有する。ダイ径は６０ｍｍである。ラインの最大の引き取り速度は３０ｍ／分である。押出条件を表４に報告する。
【００８２】
本発明の３層フィルム１は以下を含む。（１）３層フィルムの総重量に基づく２５重量％のスキン層、Ｕｌｔｒａｍｉｄ　Ｃ３３Ｌ０１を含む押出機番号１によって成形した、

（２）３層フィルムの総重量に基づく５０重量％のコア層、コア層の総重量に基づく９０重量％のＡＴＴＡＮＥ（商標）４２０１および１０重量％のＡＭＰＬＩＦＹ（商標）ＧＲ－２０５を含む押出機番号２によって成形した、（３）上述のように、３層フィルムの総重量に基づく２５重量％の本発明のシーラント組成物１、押出機番号３によって成形した。

【００８３】

本発明の３層フィルム２は以下を含む。（１）３層フィルムの総重量に基づく２５重量％のスキン層、Ｕｌｔｒａｍｉｄ　Ｃ３３Ｌ０１を含む押出機番号１によって成形した、（２）３層フィルムの総重量に基づく５０重量％のコア層、コア層の総重量に基づく９０重量％のＡＴＴＡＮＥ（商標）４２０１および１０重量％のＡＭＰＬＩＦＹ（商標）ＧＲ－２０５を含む押出機番号２によって成形した、（３）上述のように、３層フィルムの総重量に基づく２５重量％の本発明のシーラント組成物１、押出機番号３によって成形した。

【００８４】

本発明の３層フィルム３は以下を含む。（１）３層フィルムの総重量に基づく２５重量％のスキン層、Ｕｌｔｒａｍｉｄ　Ｃ３３Ｌ０１を含む押出機番号１によって成形した、（２）３層フィルムの総重量に基づく５０重量％のコア層、コア層の総重量に基づく９０重量％のＡＴＴＡＮＥ（商標）４２０１および１０重量％のＡＭＰＬＩＦＹ（商標）ＧＲ－２０５を含む押出機番号２によって成形した、（３）上述のように、３層フィルムの総重量に基づく２５重量％の本発明のシーラント組成物１、押出機番号３によって成形した。

【００８５】

シーラントの特性について本発明の３層フィルム１～３を試験し、図２にその結果を報告する。

【００８６】

比較の３層フィルムＡ～Ｃ

比較の３層フィルムＡ～Ｃを共押出工程によって成形した。成形装置は３つの押出機を含む。（１）２５ｍｍバレルの直径を有する押出機１、（２）３０ｍｍバレルの直径を有する押出機２、（３）２５ｍｍバレルの直径を有する押出機３であり、それぞれフィルム層を成形することができる。３つの全押出機の平均総出力は、材料にも依るが、１０～１５ｋｇ／時間である。各押出機は標準的なシングルフライト順方向スクリューを有する。ダイ径は６０ｍｍである。ラインの最大の引き取り速度は３０ｍ／分である。押出条件を表４に報告する。

【００８７】

比較の３層フィルムＡは以下を含む。（１）３層フィルムの総重量に基づく２５重量％のスキン層、Ｕｌｔｒａｍｉｄ　Ｃ３３Ｌ０１を含む押出機番号１によって成形した、（２）３層フィルムの総重量に基づく５０重量％のコア層、コア層の総重量に基づく９０重量％のＡＴＴＡＮＥ（商標）４２０１および１０重量％のＡＭＰＬＩＦＹ（商標）ＧＲ－２０５を含む押出機番号２によって成形した、（３）上述のように、３層フィルムの総重量に基づく２５重量％の比較のシーラント組成物Ａ、押出機番号３によって成形した。

【００８８】

比較の３層フィルムＢは以下を含む。（１）３層フィルムの総重量に基づく２５重量％のスキン層、Ｕｌｔｒａｍｉｄ　Ｃ３３Ｌ０１を含む押出機番号１によって成形した、（２）３層フィルムの総重量に基づく５０重量％のコア層、コア層の総重量に基づく９０重量％のＡＴＴＡＮＥ（商標）４２０１および１０重量％のＡＭＰＬＩＦＹ（商標）ＧＲ－２０５を含む押出機番号２によって成形した、（３）上述のように、３層フィルムの総重量に基づく２５重量％の比較のシーラント組成物Ｂ、押出機番号３によって成形した。

【００８９】

比較の３層フィルムＣは以下を含む。（１）３層フィルムの総重量に基づく２５重量％のスキン層、Ｕｌｔｒａｍｉｄ　Ｃ３３Ｌ０１を含む押出機番号１によって成形した、（

２）３層フィルムの総重量に基づく５０重量％のコア層、コア層の総重量に基づく９０重量％のＡＴＴＡＮＥ（商標）４２０１および１０重量％のＡＭＰＬＩＦＹ（商標）ＧＲ－２０５を含む押出機番号２によって成形した、（３）上述のように、３層フィルムの総重量に基づく２５重量％の比較のシーラント組成物Ｃ、押出機番号３によって成形した。

【００９０】

シーラントの特性について比較の３層フィルムＡ～Ｃを試験し、図２にその結果を報告する。

【００９１】

【表１】

表１

ポリマーの特性	単位	本発明の組成物１	本発明の組成物２	本発明の組成物３	本発明の組成物Ａ	本発明の組成物Ｂ	本発明の組成物Ｃ
密度	g/cm^3	0.912	0.912	0.904	0.911	0.912	0.904
I_2	dg/分	1.02	1.04	0.95	1.05	0.86	1.03
I_{10}	dg/分	7.30	6.78	7.36	5.91	6.89	9.70
I_{21}	dg/分	27.05	22.19	29.47	16.68	25.74	32.13
粘度(0.1 ラジアン毎秒)	Pa.s	7213	6632	7645	6212	10218	11386
粘度 (100 ラジアン毎秒)	Pa.s	1687	1880	1582	2271	1676	1570
タンデルタ (0.1 ラジアン毎秒)		26.8	38.8	25.0	42.5	7.7	5.1
溶融強度	cN	2.75	2.50	3.00	2.50	3.50	3.50
M_n	g/mol	34,130	38,488	31,676	49,405	28,709	42,885
M_w	g/mol	117,819	114,849	121,178	113,372	125,521	89,640
M_z	g/mol	273,751	251,284	287,782	201,450	394,450	161,579
M_w/M_n		3.45	2.98	3.83	2.30	4.37	2.09
M_z/M_w		2.32	2.19	2.37	1.78	3.14	1.8
ZSVR		1.1	1.1	1.0	1.1	1.3	5.0
ビニル (FT-IR)	/1000 C	0.06	0.057	0.028	0.02	0.384	0.184

【００９２】

【表１Ａ】

表１Ａ

	本発明の実施例１	本発明の実施例２	本発明の実施例３
反応器の圧力(psi)	348	348	348
床温度 (°C)	75	80	70
C2 部分圧 (psi)	190	190	190
C6/C2 分子比	0.0162	0.0153	0.0189
C6/C2 流量比 (lb/lb)	0.0950	0.0880	0.1310
H_2 ppm / C_2 mol %	6.48	6.51	8.04
H_2 PPM	338	345	419
イソペンタン (mol %)	7.47	7.58	5.00
反応装置滞留時間（時間）	2.64	2.41	2.34

【００９３】
【表２】

表２

フィルムの成形	単位	本発明のフィルム１	本発明のフィルム２	本発明のフィルム３	比較のフィルムＡ	比較のフィルムＢ	比較のフィルムＣ
BUR		2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
ブロワ	%	77	70	75	75	75	77
ダイギャップ	mm	2	2	2	2	2	2
押出機Ａ溶融温度	°C	200	195	254	392	399	195
押出機Ａモーター電流	A	4.3	4.5	4.6	5.2	4.1	4.5
押出機Ａ圧力	bar	282	291	294	333	280	229
押出機Ａスループット	kg/時間	3.5	3.4	3.6	3.5	3.4	3.6
押出機Ａスループット	rpms	80	80	80	80	80	80
押出機Ｂ溶融温度	°C	192	194	194	195	192	194
押出機Ｂモーター電流	A	4.8	5.3	4.9	5.3	4.3	4.8
押出機Ｂ圧力	bar	274	293	277	314	272	219
押出機Ｂスループット	kg/時間	3.6	3.7	3.6	3.6	3.4	3.6
押出機Ｂスループット	rpms	80	80	80	80	80	80
押出機Ｃ溶融温度	°C	189	189	192	187	188	192
押出機Ｃモーター電流	A	6.3	6.7	6.4	6.8	5.8	5.7
押出機Ｃ圧力	bar	291	309	289	333	292	234
押出機Ｃスループット	kg/時間	3.5	3.3	3.4	3.4	3.4	3.5
押出機Ｃスループット	rpms	40	40	40	40	40	40
フロストライン	インチ	5	5.5	5.5	5	5	5
平置き	cm	24.00	23.25	23.50	23.75	23.75	24.00
引き取り	m/分	15.3	15.5	15.5	15.3	15.3	15.3
厚さ	mil	1.02	1.02	1.07	1.03	0.91	1.04
総スループット	kg/時間	10.6	10.4	10.6	10.5	10.2	10.6

【００９４】
【表３】

表３

フィルムの特性	単位	本発明のフィルム1	本発明のフィルム2	本発明のフィルム3	比較のフィルムA	比較のフィルムB	比較のフィルムC
ダート衝撃-方法B	g	444	380	552	380	424	380
突刺強度	ft*lbf/in^3	461	419	331	411	364	352
割線弾性係数- CD (1%)	psi	19639	20416	14210	15116	17786	14289
割線弾性係数- CD (2%)	psi	16782	18293	12442	13702	15647	12778
割線弾性係数- MD (1%)	psi	23036	20558	13728	16199	16149	12364
割線弾性係数- MD (2%)	psi	19005	18874	12547	14639	14266	11601
引裂：エルメンドルフ - CD	g/mil	309	346	267	263	493	394
引裂：エルメンドルフ - MD	g/mil	234	267	181	179	284	222

【００９５】
【表４】

表４

フィルムの成形	単位	本発明のフィルム1	本発明のフィルム2	本発明のフィルム3	比較のフィルムA	比較のフィルムB	比較のフィルムC
BUR		2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
ブロワ	%	67	72	67	67	67	67
ダイギャップ	mm	2	2	2	2	2	2
押出機A溶融温度	°C	224	224	224	224	224	224
押出機Aモーター電流	A	1.7	1.7	1.6	1.4	1.7	1.4
押出機A圧力	bar	79	90	85	87	93	84
押出機Aスループット	kg/時間	3.2	2.9	3.3	2.9	2.9	3.1
押出機Aスループット	rpms	59	60	61	58	59	59
押出機B溶融温度	°C	191	192	191	193	192	190
押出機Bモーター電流	A	2.8	4.7	4.3	4.9	3.9	4
押出機B圧力	bar	102	242	229	257	231	186
押出機Bスループット	kg/時間	3.0	3.0	3.0	3.0	2.9	3.0
押出機Bスループット	rpms	65	67	65	65	66	66
押出機C溶融温度	°C	191	196	193	194	193	194
押出機Cモーター電流	A	6.5	6.4	6.4	6.4	6.3	6.6
押出機C圧力	bar	319	330	324	321	317	326
押出機Cスループット	kg/時間	6.2	6	6	6	6	5.9
押出機Cスループット	rpms	72	72	72	73	72	72
フロストライン	インチ	6 & 9.5	5 & 8	6 & 9	5 & 9	6 & 8	6 & 10
平置き	cm	24.00	23.25	24.00	23.75	23.75	23.75
引き取り	m/分	5.0	5.0	5.0	4.9	4.9	5.0
厚さ	mil	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
総スループット	kg/時間	12.4	11.9	12.3	11.9	11.8	12.0

【００９６】
試験方法
試験方法として以下を挙げる。
【００９７】
メルトインデックス
メルトインデックス（I_2およびI_{21}）は、１９０℃、それぞれ２．１６ｋｇと２１．６ｋｇの負荷でＡＳＴＭ　Ｄ－１２３８に従い測定した。ｇ／１０分で値を報告する。
【００９８】
密度
ＡＳＴＭ　Ｄ４７０３に従い、密度の測定のための試料を調製した。ＡＳＴＭ　Ｄ７９２、Ｍｅｔｈｏｄ　Ｂを使用してプレスしている試料を１時間以内に測定した。
【００９９】
動的剪断レオロジー
１０Ｍｐａの空気圧下、１７７℃で５分間、試料を３ｍｍ厚×直径２５ｍｍの円形プラークに圧縮成形した。試料をプレスから取り出し、カウンターの上に置き冷やした。
【０１００】
窒素パージ下、２５ｍｍの平行平板を備えたＡＲＥＳ歪み制御レオメータ（ティー・エイ・インスツルメント）で、定温掃引周波数を測定した。各測定について、ギャップをゼロにする前に少なくとも３０分間レオメータを熱的に平衡にした。試料を板に置き、１９０℃で５分間溶融した。板を２ｍｍに閉じ、試料を整え、試験を開始した。方法は組込みにさらに5分の遅延を有し、平衡温度になる。１０進間隔につき5つの時点で、１９０℃、０．１～１００ラジアン毎秒の頻度で実験を行った。歪み振幅は１０％で一定であった。応力応答を応力および相の観点から分析し、貯蔵弾性率（Ｇ’）、損失弾性率（Ｇ”）、複素弾性係数（Ｇ＊）、動的粘性率（h＊）、タン（d）またはタンデルタを計算した。
【０１０１】
溶融強度
Ｇｏｔｔｆｅｒｔ　Ｒｈｅｏｔｅｓｔｅｒ　２０００細管式レオメータに付属したＧｏｔｔｆｅｒｔ　Ｒｈｅｏｔｅｎｓ　７１．９７（Ｇｏｅｔｔｆｅｒｔ　Ｉｎｃ．；ロックヒル、サウスカロライナ州）で溶融強度を測定する。ポリマー溶融物を平らな入口角度（１８０°）、２．０ｍｍのキャピラリー径、１５のアスペクト比（キャピラリーの長さ／キャピラリー径）で、キャピラリーダイを通って押し出す。
【０１０２】
試料を１９０℃、１０分間平衡にした後、０．２６５ｍｍ／秒の一定のピストン速度で、ピストンを動かす。標準の試験温度は１９０℃である。ダイの下に１００ｍｍで配置される一組の加速しているニップに、２．４ｍｍ／秒^{2}に加速して、試料を一軸延伸する。ニップロールの巻き取り速度を関数として引張力を記録する。溶融強度を鎖が切れる前に定常の力（ｃＮ）として報告する。以下の条件を溶融強度の測定に使用する。プランジャー速度＝０．２６５ｍｍ／秒；車輪加速＝２．４ｍｍ／ｓ^2；キャピラリー径＝２．０ｍｍ；キャピラリーの長さ＝３０ｍｍ；およびバレルの直径＝１２ｍｍ。
【０１０３】
高温ゲル浸透クロマトグラフィー
高温ゲル浸透クロマトグラフィー（ＧＰＣ）系は、オンボード示差屈折計（ＲＩ）（その他の適切な濃度検出器としてＰｏｌｙｍｅｒ　ＣｈＡＲ（バレンシア、スペイン））のＲ４赤外検出器を挙げることができる）を備えたＷａｔｅｒｓ（Ｍｉｌｆｏｒｄ、Ｍａｓｓ）１５０Ｃ高温クロマトグラフ（その他の適切な高温ＧＰＣ装置として、Ｐｏｌｙｍｅｒ　Ｌａｂｏｒａｔｏｒｉｅｓ（シュロップシャー、英国）Ｍｏｄｅｌ　２１０およびＭｏｄｅｌ　２２０を挙げることができる）から構成される。Ｖｉｓｃｏｔｅｋ　ＴｒｉＳＥＣソフトウェア、バージョン３、および４チャンネルＶｉｓｃｏｔｅｋ　Ｄａｔａ　Ｍａｎａｇｅｒ　ＤＭ４００を使用してデータを収集する。系はまた、Ｐｏｌｙｍｅｒ　Ｌａｂｏｒａｔｏｒｉｅｓ（シュロップシャー、英国）のオンライン溶媒脱気装置も備えて

いる。

【０１０４】

４つの３０ｃｍ長のＳｈｏｄｅｘ ＨＴ８０３ １３ミクロンカラムおよび２０ミクロンのｍｉｘｅｄ－ｐｏｒｅ－ｓｉｚｅ ｐａｃｋｉｎｇ（ＭｉｘＡ ＬＳ、Ｐｏｌｙｍｅｒ Ｌａｂｓ）の４つの３０ｃｍ Ｐｏｌｙｍｅｒ Ｌａｂｓカラム等の適切に高温のＧＰＣカラムを使用することができる。試料のカルーセル区画を１４０℃で操作し、カラム区画を１５０℃で操作する。試料を５０ミリリットルの溶媒中、０．１グラムのポリマーの濃度で調製する。クロマトグラフィーの溶媒および試料調製溶媒は２００ｐｐｍのトリクロロベンゼン（ＴＣＢ）を含む。両方の溶媒に窒素を注入する。ポリエチレンの試料を１６０℃で４時間優しく撹拌する。注入量は２００マイクロリットルである。ＧＰＣを通過する流速は１ｍｌ／分に設定する。

【０１０５】

２１の狭い分子量分布のポリスチレン標準物をかけることによってＧＰＣカラムのセットを較正する。標準物の分子量（ＭＷ）は５８０～８，４００，０００の範囲にあり、標準物は６つの「カクテル」混合物に含まれる。各標準混合物は、個々の分子量に少なくとも数十の分離を有する。標準混合物はＰｏｌｙｍｅｒ Ｌａｂｏｒａｔｏｒｉｅｓから購入する。ポリスチレン標準物は、１，０００，０００以上の分子量のものについては５０ｍＬの溶媒中０．０２５ｇ、１，０００，０００未満の分子量のものについては５０ｍＬの溶媒中０．０５ｇで調製する。ポリスチレン標準を３０分間優しく撹拌しながら、８０℃で溶解した。狭い標準混合物を最も大きい分子量を減少させる順序で最初にかけ、分解を最小限にする。（Ｗｉｌｌｉａｍｓ ａｎｄ Ｗａｒｄ、Ｊ．Ｐｏｌｙｍ．Ｓｃｉ．、Ｐｏｌｙｍ．Ｌｅｔｔｅｒｓ、６、６２１（１９６８）に記載の）以下の等式を使用して、ポリスチレン標準ピーク分子量をポリエチレン分子量に変換する。

$$M_{ポリエチレン}=A\times(M_{ポリスチレン})^{B}$$

ここで、Ｍはポリエチレンまたはポリスチレン（印が付けられているように）の分子量であり、Ｂは１．０に等しい。Ａが約０．３８～約０．４４の範囲にあってもよいこと、広いポリエチレン標準物を使用して較正の時間で決定されることは、当業者に周知である。分子量の値を得るために、分子量分布（ＭＷＤまたはM_w/M_n）、関連する統計（一般的には、通常のＧＰＣまたはｃｃ－ＧＰＣの結果を意味する）等の当該ポリエチレン較正方法を使用することによって、Ｗｉｌｌｉａｍｓ ａｎｄ Ｗａｒｄの方法を変形したものとして本明細書に定める。

【０１０６】

ゼロ剪断粘度比の測定方法

ゼロ剪断粘度は、直径２５ｍｍの平行平板を使用してＡＲ－Ｇ２歪み制御レオメータ（ティー・エイ・インスツルメント；ニューキャッスル、デラウェア州）で、１９０℃で実施したクリープ試験によって得られる。ゼロ固定する前に、少なくとも３０分間レオメータオーブンを試験温度に設定する。試験温度で圧縮成形された試料のディスクを、板の間に挿入し、５分間平衡にする。上板を所望の試験ギャップ（１．５ｍｍ）より５０μｍ高い位置まで下げる。余分な材料を切り落とし、上板を所望のギャップに下げる。窒素パージ下、流速５Ｌ／分で測定する。デフォルトのクリープ時間を２時間に設定する。

【０１０７】

全試料に一定の剪断応力２０Ｐａをかけ、定常状態の剪断速度がニュートン領域にあるように十分低くする。当該試験の試料について得られる定常状態の剪断速度は10^{-3}～$10^{-4}s^{-1}$の範囲にある。ｌｏｇ（Ｊ（ｔ））対ｌｏｇ（ｔ）（Ｊ（ｔ）はクリープコンプライアンスであり、ｔはクリープ時間である）のプロットの最後の１０％のタイムウィンドウ内にある全データを線形回帰することによって定常状態を決定する。線形回帰の勾配が０．９７超である場合、定常状態に到達したと考えられ、クリープ試験を停止する。当該試験の全ての場合に、２時間以内に勾配は基準を満たす。ε対ｔ（εは歪みである）のプロットの最後の１０％のタイムウィンドウ内にある全データポイントの線形回帰の勾配から定常状態を決定する。ゼロ剪断粘度は、定常状態の剪断速度に対するかける応

力の比から決定する。

【０１０８】

試料がクリープ試験中に分解するかどうかを決定するために、同標本に０．１～１００ラジアン毎秒で行うクリープ試験の前後に、小振幅の振動剪断試験を行う。２つの試験の複素粘性値を比較する。０．１ラジアン毎秒での粘性値の差が５％超である場合、試料はクリープ試験中に分解したと考えられ、その結果は破棄される。

【０１０９】

ゼロ剪断粘度比（ＺＳＶＲ）は、以下の等式に従い、重量平均分子量（Ｍｗ－ｇｐｃ）で、直鎖ポリエチレン材料のゼロ剪断粘度（ＺＳＶ）に対する分岐ポリエチレン材料のＺＳＶの比として定める。

【０１１０】

【数１】

$$ZSVR = \frac{\eta_{0B}}{\eta_{0L}} = \frac{\eta_{0B}}{2.29^{-15} M_{w-gpc}^{3.65}}$$

【０１１１】

ＺＳＶ値は上述の方法によって１９０℃でのクリープ試験から得られる。Ｍｗ－ｇｐｃ値は通常のＧＰＣ方法によって決定される。直鎖ポリエチレンのＺＳＶとそのＭｗ－ｇｐｃの相関は、一連の直鎖ポリエチレン参照材料に基づいて確立した。ＺＳＶ－Ｍｗ関係の記述はｔｈｅ ＡＮＴＥＣ ｐｒｏｃｅｅｄｉｎｇ：Ｋａｒｊａｌａ、Ｔｅｒｅｓａ Ｐ．；Ｓａｍｍｌｅｒ、Ｒｏｂｅｒｔ Ｌ．；Ｍａｎｇｎｕｓ、Ｍａｒｃ Ａ．；Ｈａｚｌｉｔｔ、Ｌｏｎｎｉｅ Ｇ．；Ｊｏｈｎｓｏｎ、Ｍａｒｋ Ｓ．；Ｈａｇｅｎ、Ｃｈａｒｌｅｓ Ｍ．、Ｊｒ．；Ｈｕａｎｇ、Ｊｏｅ Ｗ．Ｌ．；Ｒｅｉｃｈｅｋ、Ｋｅｎｎｅｔｈ Ｎ．Ｄｅｔｅｃｔｉｏｎ ｏｆ ｌｏｗ ｌｅｖｅｌｓ ｏｆ ｌｏｎｇ－ｃｈａｉｎ ｂｒａｎｃｈｉｎｇ ｉｎ ｐｏｌｙｏｌｅｆｉｎｓ．Ａｎｎｕａｌ Ｔｅｃｈｎｉｃａｌ Ｃｏｎｆｅｒｅｎｃｅ－Ｓｏｃｉｅｔｙ ｏｆ Ｐｌａｓｔｉｃｓ Ｅｎｇｉｎｅｅｒｓ （２００８）、６６ｔｈ ８８７－８９１に認めることができる。

【０１１２】

ビニル不飽和

ビニル不飽和のレベルはＡＳＴＭ Ｄ６２４８－９８に従いＦＴ－ＩＲ（Ｎｉｃｏｌｅｔ ６７００）によって決定する。

【０１１３】

^{13}Ｃ ＮＭＲ

Ｎｏｒｅｌｌ １００１－７ １０ｍｍのＮＭＲ管中、０．０２５ＭのＣｒ（ＡｃＡｃ）３を含むテトラクロロエタン－ｄ$_2$／オルトジクロロベンゼンの５０／５０の混合物の約２．７ｇを０．４ｇの試料に加えることによって試料を調製し、その後、２時間Ｎ２の箱でパージした。試料を溶解し、熱ブロックおよびヒートガンを使用して管とその内容物を１５０℃に加熱することによって均一にした。各サンプルの均質性を視認で確認した。Ｂｒｕｋｅｒ Ｄｕａｌ ＤＵＬ高温ＣｒｙｏＰｒｏｂｅを備えたＢｒｕｋｅｒ ４００ＭＨｚの分光計を使用してデータを収集した。データファイルにつき５７～８０時間、７．３秒のパルス繰り返し遅延（６秒の遅延＋１．３秒の収集時間）、９０°のフリップ角、１２０℃の試料温度で、逆ゲートデカップリングでデータを収集した。ロックモードの非回転試料で全測定値を作製した。加熱した（１２５℃）ＮＭＲサンプルチェンジャーに挿入する前に試料を直ちにホモジナイズし、データ収集の前に７分間プローブ中で熱的平衡にした。枝番号を３２．７ｐｐｍのピーク領域とニートＬＤＰＥのピークの相対比の積

分から計算した。

【０１１４】

フィルム試験の条件

製造されたフィルムの以下の物理的特性を測定する。

・ＭＤおよびＣＤエルメンドルフ引裂強度：ＡＳＴＭ　Ｄ－１９２２

・ダート衝撃特性：ＡＳＴＭ　Ｄ－１７０９、Ｍｅｔｈｏｄ　Ａ

・セカント係数：ＡＳＴＭ　Ｄ－８８２

・突刺強度：Ｓｉｎｔｅｃｈ　Ｔｅｓｔｗｏｒｋｓソフトウェアバージョン３．１０のＩｎｓｔｒｏｎ　Ｍｏｄｅｌ　４２０１で突刺強度を測定する。試料の大きさは６”ｘ６”であり、４回の測定を行って平均突刺値を決定する。フィルム製造後４０時間およびＡＳＴＭ制御された実験室で少なくとも２４時間、フィルムを慣らす。１００１ｂのロードセルを１２．５６”平方の円形の標本ホルダーと共に使用する。突刺プローブは、移動距離７．５”の直径１／２”の研磨されたステンレス鋼ボールである。ゲージ長さはなく、プローブはできる限り試料の近くにあるが触れてはいない。クロスヘッド速度は１０”／分を使用する。試料の中央の厚みを測定する。フィルムの厚み、移動するクロスヘッドの距離およびピークロードを使用してソフトウェアによって突刺を決定する。突刺プローブは各試料の後に「キムワイプ」を用いて磨く。

【０１１５】

熱間粘着性

フィルムの熱間粘着性をＡＳＴＭ　Ｆ－１９２１（Ｍｅｔｈｏｄ　Ｂ）に準拠したＥｎｅｐａｙ市販の試験機械を使用して測定する。試験の前に、ＡＳＴＭ　Ｄ－６１８（Ｐｒｏｃｅｄｕｒｅ　Ａ）につき２３℃、５０％の相対湿度で、最小４０時間試料を慣らす。熱間粘着性試験は、シールが完全に冷却する機会を持つ前に、材料をポーチまたはバッグに充填することをシミュレートする。

【０１１６】

縦方向の最も長い寸法を有する大きさ８．５”×１４”のシートをフィルムから切り取る。横１”、縦１４”の一片をフィルムから切り取る（試料の長さはクランプ留めに必要なだけである）。ある範囲の温度でこれらの試料に試験を行い、温度を関数として最大負荷として結果を報告する。各温度で実施した６つの複製物の典型的な温度のステップは５℃または１０℃である。試験に使用したパラメータは以下の通りである。

試料の幅：２５．４ｍｍ（１．０インチ）

差圧シール：０．２７５Ｎ／ｍｍ^2

封着ドウェル時間：０．５秒

遅延時間：０．１秒

引きはがし速度：２００ｍｍ／秒

【０１１７】

Ｅｎｅｐａｙ機械は０．５インチのシールを作製する。熱間粘着性曲線としてデータを報告し、図２に示す例について、温度を関数として平均熱間粘着力（Ｎ）をプロットする。熱間粘着開始温度は事前に定める最小熱間粘着力を達成するのに必要な温度である。この力は典型的には１～２Ｎの範囲にあるが、特定の用途によって変化する。極限の熱間粘着力は熱間粘着性曲線のピークである。熱間粘着範囲は、シールの力が最小熱間粘着力を上回る温度の範囲である。

【０１１８】

本発明は、その精神および本質的な属性から逸脱することなく他の形態で実施することができ、したがって、先の明細書より本発明の範囲を示す添付の請求項を参照するべきである。

【図１】

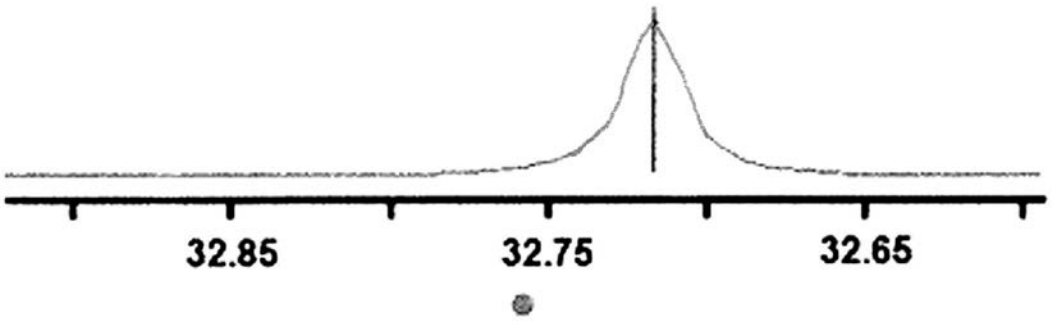

32.85
32.75
32.65

図１

【図２】

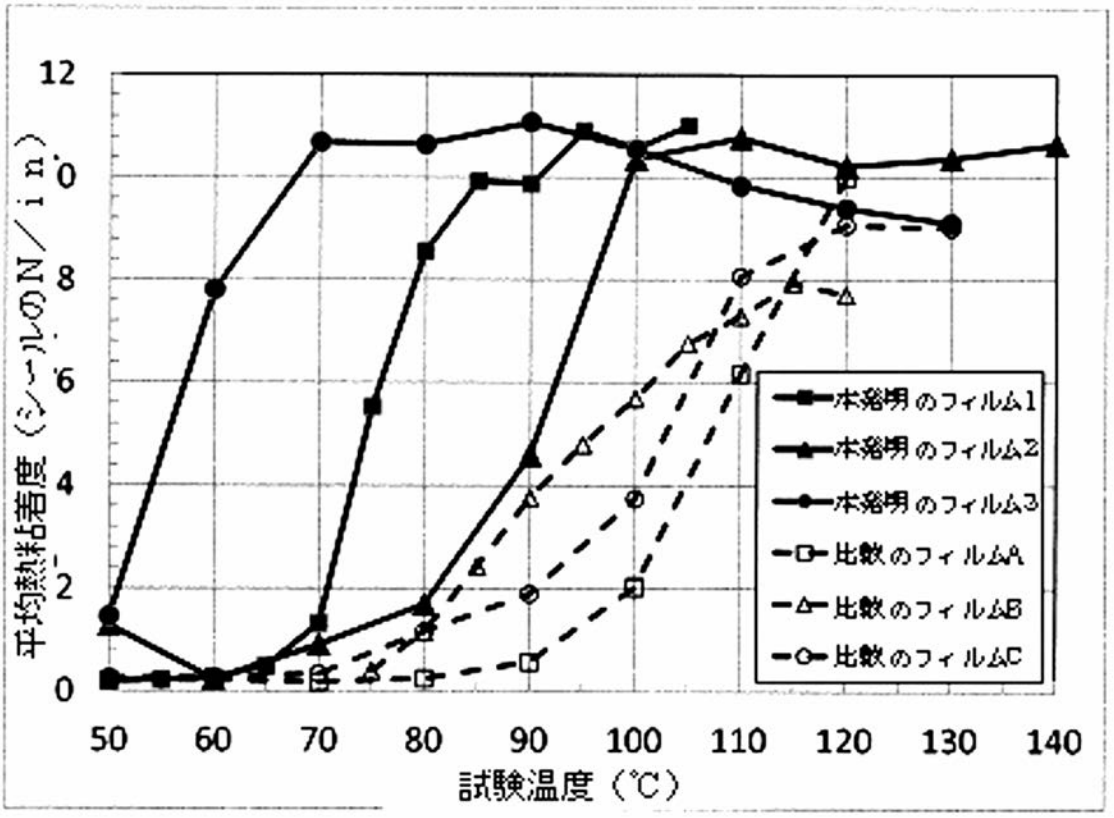

平均熱粘着度（シールのN／in）
12
10
8
6
4
2
0
50
60
70
80
90
100
110
120
130
140
試験温度（℃）
本発明のフィルム1
本発明のフィルム2
本発明のフィルム3
比較のフィルムA
比較のフィルムB
比較のフィルムC

図２

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2013/062826

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08L23/08
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)
C08L

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2010/144784 A1 (DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC [US]; KARJALA TERESA [US]; SAVARGAONKAR NI) 16 December 2010 (2010-12-16) the whole document	1-5
A	US 2009/192270 A1 (MALAKOFF ALAN M [US] ET AL) 30 July 2009 (2009-07-30) the whole document	1-5

☐ 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
7 November 2013	14/11/2013
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Rouault, Yannick

1

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/US2013/062826

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2010144784 A1	16-12-2010	CA 2763077 A1	16-12-2010
		CN 102803309 A	28-11-2012
		EP 2440588 A1	18-04-2012
		JP 2012530151 A	29-11-2012
		KR 20120036832 A	18-04-2012
		SG 176776 A1	30-01-2012
		US 2010317804 A1	16-12-2010
		WO 2010144784 A1	16-12-2010
US 2009192270 A1	30-07-2009	NONE	

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,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,IS,JP,KE,KG,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,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,UZ

(74)代理人 100194423
弁理士 植竹 友紀子
(74)代理人 100104282
弁理士 鈴木 康仁
(72)発明者 ミリドゥラ・カプール
アメリカ合衆国 テキサス州 ７７５６６ レイク・ジャクソン デューベリー・ドライブ ２３５
(72)発明者 ジアン・ワン
アメリカ合衆国 テキサス州 ７７５８３ ロシャロン チェロキー・ローズ・コート １３４０６
(72)発明者 ガガン・サイニ
アメリカ合衆国 テキサス州 ７７０３０ ヒューストン グラマーシー・ストリート ２６０１ アパートメント ２３０１
(72)発明者 ムスタファ・ビルゲン
アメリカ合衆国 テキサス州 ７７５７８ マンヴェル オークランド・パーク・ドライブ ２４
(72)発明者 トロイ・エム・タンブリング
アメリカ合衆国 ミシガン州 ４８６４２ ミッドランド イースト・パトリック・ロード ３８０７
(72)発明者 ロバート・エヌ・レイビー
アメリカ合衆国 ウエストバージニア州 ２５５２６ ハリケーン マクラング・ロード ５４７

Ｆターム(参考) 4F071 AA19 AA81 AA82 AA88 AF14 AF16 AF20 AF23 AH04 BA01
BB09 BC01
4H017 AA04 AA39 AB07 AC02 AC19 AD06
4J002 BB051 GF00 GG02 GJ02
4J100 AA02P AA16Q CA04 CA10 DA01 DA04 DA09 DA13 DA14 DA43
FA10 FA22 JA58