

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4208964号
(P4208964)

(45) 発行日 平成21年1月14日(2009. 1. 14)

(24) 登録日 平成20年10月31日(2008. 10. 31)

(51) Int. Cl. F I
CO8F 210/16 (2006.01) CO8F 210/16
CO8F 4/642 (2006.01) CO8F 4/642
CO8F 110/02 (2006.01) CO8F 110/02
CO8F 210/02 (2006.01) CO8F 210/02

請求項の数 2 (全 41 頁)

(21) 出願番号	特願平9-526309	(73) 特許権者	502130582
(86) (22) 出願日	平成9年1月22日(1997. 1. 22)		ダウ グローバル テクノロジーズ イン
(65) 公表番号	特表2000-503333 (P2000-503333A)		コーポレーテッド
(43) 公表日	平成12年3月21日(2000. 3. 21)		アメリカ合衆国ミシガン州 48674
(86) 国際出願番号	PCT/US1997/001181		ミッドランド ワシントン ストリート ビ
(87) 国際公開番号	W01997/026287		ルディング 1790
(87) 国際公開日	平成9年7月24日(1997. 7. 24)	(74) 代理人	100071755
審査請求日	平成16年1月16日(2004. 1. 16)		弁理士 斉藤 武彦
審判番号	不服2006-5177 (P2006-5177/J1)	(72) 発明者	フィンレイソン, マルコム エフ
審判請求日	平成18年3月20日(2006. 3. 20)		アメリカ合衆国テキサス州 77008
(31) 優先権主張番号	60/010, 403		ヒューストン イー 12 1/2 ストリ
(32) 優先日	平成8年1月22日(1996. 1. 22)		ート 731
(33) 優先権主張国	米国 (US)		
(31) 優先権主張番号	60/030, 894		
(32) 優先日	平成8年11月13日(1996. 11. 13)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 超低分子量エチレンポリマー

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

束縛幾何学的触媒を用いて得たエチレン/ α -オレフィンインターポリマーであって、ゲル浸透クロマトグラフィーで測定した数平均分子量 (M_n) が $2500-11000$ であり、ゲル浸透クロマトグラフィーで測定した分子量分布 M_w/M_n が $1.5-2.5$ であり、密度が 0.950 g/cm^3 より大きく、さらに球晶を欠き、且つ透過電子顕微鏡を使用して観察したとき、 100 ナノメートルより長い平均長さをもつラメラを有することを特徴とする非流動性均一超低分子量エチレンインターポリマー。

【請求項 2】

該 α -オレフィンが、1-プロペン、イソブチレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、4-メチル-1-ペンテン及び1-オクテンからなる群から選ばれる請求項 1 のエチレンインターポリマー。

【発明の詳細な説明】

技術分野

本発明は、低い数平均分子量により明らかにされる、超低分子量を有するエチレンポリマーに関する。特に、本発明は、ゲル浸透クロマトグラフィーにより測定されて 11000 以下の数平均分子量を有するエチレンポリマーに関する。

背景技術

米国特許第 3645992 号は、可溶性のバナジウム触媒を使用して製造される均一な線状エチレンオレフィンコポリマーを開示している。そのなかで、均一なコポリマーは、コ

モノマーが所定の分子内にランダムに分散しておりしかもすべてのコポリマー分子がコポリマー比に対して同じエチレンを有するポリマーとして定義されている。開示された均一なコポリマーは、中程度に高い分子量を有する。例えば、実施例に示されるように、均一なコポリマーは、ASTM D-1238に従って測定されるように、 $0.1 \text{ g}/10 \text{ 分}$ より低い値から $25 \text{ g}/10 \text{ 分}$ より低い値のメルトインデックスを有する。

米国特許第5272236及び5278272号は、単一部位重合触媒を使用して製造される実質的に線状のエチレンオレフィンコポリマーを開示している。開示された実質的に線状のコポリマーは、1000個の炭素当たり約0.01-約3個の長鎖の枝分かれを有することを特徴とする。Elstonの均一なコポリマーとは異なり、開示された実質的に線状のコポリマーは、ASTM D-1238に従って測定して、 I_{10}/I_2 に関わり
10

のない分子量分布(M_w/M_n)を特徴とする。
油添加物として使用される流動可能な超低分子量エチレンポリマーは、当業者に周知である。例えば、PCT公開94/12193号は、ビスシクロペンタジエニルメタロセン触媒を使用して製造される1500-7500の間の数平均分子量を有するエチレン/ブテンコポリマーを開示している。これらのポリマーは、ASTM法No. D97により測定して -30°C 以下の流動点を示すといわれる。公開された出願に示されているように、これらの低い流動点を示すポリマーは、それらが添加される潤滑剤の流動点に悪影響を与えない。

狭い分子量分布即ち2.5より小さい M_w/M_n 、並びに11000以下の数平均分子量(M_n)により証明される超低分子量を有する非流動性エチレンポリマーは、従来、知られていなかった。当業者は、接着剤処方、そしてワックス置換物、インク変性剤、油変性剤、粘度変性剤、繊維、加工助剤、シーラント、コーキン剤として使用してこれらのポリマーが有利であることを見いだしていた。
20

発明の開示

従って、本発明は、ゲル浸透クロマトグラフィーにより測定して11000以下の数平均分子量(M_n)、並びにゲル浸透クロマトグラフィーにより測定して1.5-2.5の分子量分布(M_w/M_n)、並びに $0.950 \text{ g}/\text{cm}^3$ より大きい密度を有することを特徴とする非流動性均一超低分子量エチレンインターポリマーを提供する。

本発明は、さらに、本発明の非流動性均一超低分子量エチレンポリマーを製造する方法を提供し、それは、束縛幾何学的触媒の存在下少なくとも 80°C の反応温度でエチレン及び
30
少なくとも1種のエチレン性不飽和モノマーを反応させて、11000以下の数平均分子量(M_n)、並びにゲル浸透クロマトグラフィーにより測定して1.5-2.5の分子量分布 M_w/M_n を有することを特徴とする非流動性均一超低分子量エチレンポリマーを形成することからなる。

本発明について具体的に説明する。尚、以下の説明において、密度が $0.950 \text{ g}/\text{cm}^3$ 以下の態様及びエチレンホモポリマーの態様は本発明外の参考例についての説明である。

【図面の簡単な説明】

図1(a)は、 $0.86-0.88 \text{ g}/\text{cm}^3$ の密度及び $1 \text{ g}/10 \text{ 分}$ の I_2 を有する均一エチレン/1-オクテンコポリマーの透過電子顕微鏡写真の特徴の簡単な図である。
40

図1(b)は、 $0.88-0.91 \text{ g}/\text{cm}^3$ の密度及び $1 \text{ g}/10 \text{ 分}$ の I_2 を有する均一エチレン/1-オクテンコポリマーの透過電子顕微鏡写真の特徴の簡単な図である。

図1(c)は、 $0.91-0.93 \text{ g}/\text{cm}^3$ の密度及び $1 \text{ g}/10 \text{ 分}$ の I_2 を有する均一エチレン/1-オクテンコポリマーの透過電子顕微鏡写真の特徴の簡単な図である。

図1(d)は、 $0.95 \text{ g}/\text{cm}^3$ より大きい密度及び $1 \text{ g}/10 \text{ 分}$ の I_2 を有する均一エチレン/1-オクテンコポリマーの透過電子顕微鏡写真の特徴の簡単な図である。

図2(a)は、 $0.855 \text{ g}/\text{cm}^3$ の密度及び $0.5 \text{ g}/10 \text{ 分}$ の I_2 を有するエチレン/1-オクテンコポリマーの90000倍の透過電子顕微鏡写真である。

図2(b)は、実施例1の超低分子量ポリマー($0.855 \text{ g}/\text{cm}^3$ の密度、4600の M_n 及び350センチポイズの 350°F における溶融粘度を有するエチレン/1-オ
50

クテンコポリマー)の90000倍の透過電子顕微鏡写真である。

図3(a)は、比較例Dのポリマー(0.870 g/cm³の密度及び1 g/10分のI₂を有する実質的に線状のエチレン/1-オクテンコポリマー)の90000倍の透過電子顕微鏡写真である。

図3(b)は、比較例C2のポリマー(0.870 g/cm³の密度及び246 g/10分のI₂を有するエチレン/1-オクテンコポリマー)の90000倍の透過電子顕微鏡写真である。

図3(c)は、実施例2の超低分子量ポリマー(0.871 g/cm³の密度、9100のM_n及び4200センチポイズの350 °Fにおける溶融粘度を有するエチレン/1-オクテンコポリマー)の90000倍の透過電子顕微鏡写真である。

10

図3(d)は、実施例3の超低分子量ポリマー(0.870 g/cm³の密度、4200のM_n及び355センチポイズの350 °Fにおける溶融粘度を有するエチレン/1-オクテンコポリマー)の90000倍の透過電子顕微鏡写真である。

図4は、実施例4の超低分子量ポリマー(0.897 g/cm³の密度、8700のM_n及び5200センチポイズの350 °Fにおける溶融粘度を有するエチレン/1-オクテンコポリマー)の90000倍の透過電子顕微鏡写真である。

図4(b)は、実施例17の超低分子量ポリマー(0.890 g/cm³の密度、4500のM_n及び350センチポイズの350 °Fにおける溶融粘度を有するエチレン/1-オクテンコポリマー)の90000倍の透過電子顕微鏡写真である。

図5は、0.915 g/cm³の密度及び1 g/10分のI₂を有する実質的に線状のエチレン/1-オクテンコポリマーの90000倍の透過電子顕微鏡写真である。

20

図6は、実施例5の超低分子量ポリマー(0.929 g/cm³の密度、8900のM_n及び5600センチポイズの350 °Fにおける溶融粘度を有するエチレン/1-オクテンコポリマー)の90000倍の透過電子顕微鏡写真である。

図6(b)は、実施例18の超低分子量ポリマー(0.930 g/cm³の密度、4700のM_n及び400センチポイズの350 °Fにおける溶融粘度を有するエチレン/1-オクテンコポリマー)の90000倍の透過電子顕微鏡写真である。

図7(a)は、0.960 g/cm³の密度及び1 g/10分のI₂を有する実質的に線状のエチレンホモポリマーの90000倍の透過電子顕微鏡写真である。

図7(b)は、実施例6の超低分子量ポリマー(0.963 g/cm³の密度、8000のM_n及び5200センチポイズの350 °Fにおける溶融粘度を有するエチレン/1-オクテンコポリマー)の90000倍の透過電子顕微鏡写真である。

30

図7(c)は、実施例7の超低分子量ポリマー(0.968 g/cm³の密度、3700のM_n及び395センチポイズの350 °Fにおける溶融粘度を有するエチレン/1-オクテンコポリマー)の90000倍の透過電子顕微鏡写真である。

図8は、実施例13の超低分子量ポリマー(0.868 g/cm³の密度及び5290センチポイズの350 °Fにおける溶融粘度を有するエチレン/1-ブテンコポリマー)の90000倍の透過電子顕微鏡写真である。

図9は、実施例14の超低分子量ポリマー(0.887 g/cm³の密度及び5000センチポイズの350 °Fにおける溶融粘度を有するエチレン/1-ブテンコポリマー)の90000倍の透過電子顕微鏡写真である。

40

図10は、それらの透過電子顕微鏡写真が図3(a)、3(b)、3(c)及び3(d)に示される、デジタル像分析により測定されるとき、エチレン/オクテンコポリマーに関する指示された範囲の長さを有するラメラの集団を表す棒グラフである。

図11は、それらの透過電子顕微鏡写真が図3(a)、3(b)、3(c)及び3(d)に示されるエチレン/1-オクテンコポリマーに関する、デジタル像分析により測定される指示された範囲の長さを有するラメラの頻度、即ち指示された範囲の長さを有する全ラメラの%を表す棒グラフである。

図12は、それらの透過電子顕微鏡写真が図3(a)、3(b)、3(c)及び3(d)に示されるエチレン/1-オクテンコポリマーに関する、示差走査熱量測定により測定さ

50

れる溶融曲線の集まりである。

図13は、それらの透過電子顕微鏡写真が図3(a)、3(b)、3(c)及び3(d)に示されるエチレン／1-オクテンコポリマーに関する、示差走査熱量測定により測定される結晶化曲線の集まりである。

図14は、比較例G及びH並びに実施例8及び10のエチレン／1-オクテンコポリマーに関する、示差走査熱量測定により測定される溶融曲線の集まりである。

図15は、比較例G及びH並びに実施例8及び10のエチレン／1-オクテンコポリマーに関する、示差走査熱量測定により測定される結晶化曲線の集まりである。

図16は、(本発明のエチレン／1-オクテン及びエチレン／1-ブテンコポリマーの全%結晶化度)対(これらのコポリマーの密度)のプロットである。

図17は、実施例19の超低分子量ポリマー(0.920g/cm³の密度、9800のMn及び5620センチポイズの350°Fにおける溶融粘度を有するエチレン／1-オクテンコポリマー)の90000倍の透過電子顕微鏡写真である。

発明を実施するための最良の形態

他に指示されない限り、以下のテスト法が使用される。

密度は、ASTM D-792に従って測定される。サンプルは、測定が行われる前、24時間周囲条件でアニーリングされる。

メルトインデックス(I₂)は、ASTM D-1238、条件190°C/2.16kg(従来「条件(E)」として知られている)に従って測定される。

分子量は、140°Cのシステム温度で操作する、3個の混合孔径のカラム(Polymer Laboratories 103、104、105及び106)を備えたWaters 150°C 高温度クロマトグラフィユニットのゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)を使用して測定される。溶媒は、1、2、4-トリクロロベンゼンであり、それからサンプルの0.3重量%溶液が注入のために調製される。流速は1.0mL/分であり、注入サイズは100マイクロLである。

分子量の測定は、それらの溶離体積に関連して狭い分子量分布ポリスチレン標準品(Polymer Laboratoriesから)を使用することにより帰納される。当量ポリエチレン分子量は、以下の式を誘導するために、ポリエチレン及びポリスチレンに関する適切なMark-Houwink係数(Journal of Polymer Science, Polymer Letters, 6巻、(621)(1968)においてWilliams及びWordにより記述)を使用することにより決定される。

$$M_{\text{ポリエチレン}} = a^* (M_{\text{ポリスチレン}})^b$$

この式において、 $a = 0.4316$ であり、 $b = 1.0$ である。重量平均分子量 M_w は、以下の式： $M_w = \sum W_i^* M_i$ (式中、 w_i 及び M_i は、それぞれGPCカラムから溶離するi番目のフラクションの重量フラクション及び分子量である)に従って通常のやり方で計算される。

溶融粘度は、ディスポーザブルアルミニウムサンプルチェンバー中のBrookfield Laboratories DVII+粘度計を使用して以下のやり方に従って測定される。使用されるスピンドルは、10-100000センチポイズの範囲の粘度を測定するのに好適なSC-31ホット・メルトスピンドルである。切断歯は、幅1インチ長さ5インチのサンプルチェンバー中に適合するのに十分なほど小さい片にサンプルを切断するのに使用される。サンプルをチェンバーに置き、それを次にBrookfield Thermosealに装入し、そしてベント針-ノーズブライヤーにより正しい位置に閉じこめる。サンプルチェンバーは、スピンドルが挿入されそして回転するとき、チェンバーが確実に回転しないようにBrookfield Thermosealの底に適合する、底部にノッチを有する。サンプルを350°Fに加熱し、溶融したサンプルがサンプルチェンバーの頂部から約1インチ下がるまで、追加のサンプルを添加する。粘度計の装置を下げ、スピンドルをサンプルチェンバー中にしずめる。粘度計のブラケットがThermosealと整列するまで、低下を続ける。粘度計を回転させ、30-60%の範囲のトルクの読みにする剪断速度に設定する。読みは、約15分間1分毎に行われるか、又は値が

10

20

30

40

50

安定化されるまで行い、最後の読みを記録する。

結晶化%は、Perkin-Elmer DSC 7を使用して示差走査熱量測定により測定される。結晶化%は、式

$$\%C = (A / 292 \text{ J/g}) \times 100$$

(式中、%Cは結晶化%であり、Aは1 g当たりのエチレンの融解熱ジュール (J/g) を表す)

により計算できる。

本発明の超低分子量エチレンポリマーは、ホモポリマー、又はエチレンと少なくとも1種のエチレン性不飽和モノマー、共役又は非共役ジエン、ポリエンなどとのインターポリマーであろう。用語「インターポリマー」は、コポリマー又はターポリマーなどを示すのに本明細書で使用される。即ち、少なくとも1種の他のコモノマーは、エチレンと重合してインターポリマーを製造する。

超低分子量エチレンポリマーがインターポリマーであるとき、好ましいコモノマーは、 C_3-C_{20} α -オレフィン、特にプロペン、イソブチレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、及び1-オクテンを含む。他の好ましいモノマーは、スチレン、又はアルキル置換スチレン、テトラフルオロエチレン、ビニルベンゾシクロブテン、1、4-ヘキサジエン、及びナフテン族（例えば、シクロペンテン、シクロヘキセン及びシクロオクテン）を含む。

本発明の超低分子量エチレンポリマーは、11000より小さい、好ましくは10000より小さい数平均分子量を特徴とする。本発明の方法を使用して、5000より小さい数平均分子量を得ることができる。しかし、概して、ポリマーの数平均分子量は2500より大きいだろう。

数平均分子量は、超低分子量エチレンポリマーの350°Fにおける粘度に関する。超低分子量エチレンポリマーは、8200より小さい、好ましくは6000より小さい350°Fにおける熔融粘度を特徴とし、600センチポイズより小さい350°Fにおける熔融粘度が容易に得られる。

さらに、超低分子量エチレンポリマーの数平均分子量は、メルトインデックス (I_2) に関係がある。しかし、本発明の超低分子量エチレンポリマーについて、メルトインデックスは測定されず、粘度の相関から計算されることに注意すべきである。超低分子量エチレンポリマーは、1000より大きい、好ましくは1300より大きい190°Cにおける計算されたメルトインデックス (I_2) を特徴とし、少なくとも10000 g/10分の計算されたメルトインデックスを有するポリマーを容易に得ることができる。

超低分子量エチレンポリマーは、概して、0.850-0.970 g/cm³の密度を有するだろう。使用される密度は、考えられる末端用途の関数である。例えば、ポリマーがワックスの置換物をめざすとき、0.910 g/cm³より大きい、好ましくは0.920 g/cm³より大きい密度が適切であろう。逆に、ポリマーが接着剤の強さ付与成分をめざすとき、0.900 g/cm³より小さい、好ましくは0.895 g/cm³より小さい密度が適切であろう。超低分子量エチレンポリマーがエチレン及び芳香族コモノマー例えばスチレンのインターポリマーであるとき、インターポリマーの密度は1.10 g/cm³より小さいだろう。

図1は、モノシクロペンタジエニルチタン単一部位触媒により製造された、1 g/10分の I_2 を有する均一エチレンホモポリマー及び均一エチレン/1-オクテンコポリマーの結晶性構造の簡単な図である。特に、図1(a)は、0.86-0.88 g/cm³の密度を有する均一エチレン/1-オクテンコポリマーを示し、図1(b)は、0.88-0.91 g/cm³の密度を有する均一エチレン/1-オクテンコポリマーを示し、図1(c)は、0.91-0.93 g/cm³の密度を有する均一エチレン/1-オクテンコポリマーを示し、図1(d)は、0.95 g/cm³より大きい密度を有する均一エチレンホモポリマーを示している。図1(a)、1(b)、1(c)及び1(d)に示される図は、タイプI、タイプII、タイプIII及びタイプIVの形態として記述されてきたものの図である。

背景として、エチレン／ α -オレフィンコポリマーの α -コモノマーから短鎖枝分かれは、余りにも大きいので結晶性構造に入らず、そのため鎖の折りたたみ／たばねる工程を邪魔する。コモノマー挿入点間の鎖の長さがラメラ微結晶の最小の厚さの2倍より短いとき、定義によるポリマー鎖は、鎖の折り畳みメカニズムを介してもはや結晶化できない。むしろ、コモノマー挿入点間の鎖のセグメントは、簡単に互いにたばねられて結晶性の堅いセグメントを形成する。これらのたばねられた鎖は、ふさのついたミセルとして知られ、鎖の折り畳み工程により形成される微結晶即ちラメラと異なる特徴を有する。

理論的には、ラメラ状微結晶の最小の厚さは、約40オングストロームである。例えば、D. R. Burfield及びN. Kashiwa、Makromol. Chem. 186, 2657 (1985) 参照。従って、2個のコモノマー挿入点間の鎖の長さは、ラメラ状微結晶に一つの折り畳みを形成するためには、少なくとも80オングストロームでなければならない。そのため、ポリマー鎖に沿うコモノマーの集団、分布及びサイズは、鎖の折り畳み／たばね工程、並びに得られる結晶の形態を支配するだろう。ポリマーの密度は、コモノマーの挿入に半比例する。従って、より多くコモノマーを挿入された低い密度のポリマーは、隣接する挿入点を分けるより少ない炭素を有するだろう。そのため、密度が低くなると、ラメラの集団も同様に低下する。

ポリマーの密度が増大しそしてコモノマー挿入点の数が少なくなると、ラメラの長さ及び数が増す。さらに、ポリマーの密度が高くなると、長いラメラが形成し始め、それは隣接するポリマーの分子間のもつれの点を生じさせるだろう。このもつれるラメラは、「タイ(tie)鎖」と呼ばれる。高い密度においても、ラメラは球晶としてそれら自体を配列させ、即ちラメラは共通の核から放射するように見える。残存触媒はポリマー溶融物から結晶化するポリマー鎖に関する初めの点を成長させるものと思われる。

図1(a)は、タイプIの形態として分類されるものを示している。この形態は、たば様の結晶、即ちふさのついたミセル101の存在を特徴とする。図1(b)は、タイプIIの形態として分類されるものを示している。この形態は、ふさのついたミセル101及びラメラ102の存在を特徴とする。図1(c)は、タイプIIIの形態として分類されるものを示している。この形態は、ふさのついたミセルの欠如を特徴とし、さらにより厚いラメラ102、タイ鎖103、及び球晶(図示せず)の存在を特徴とする。図1(d)は、タイプIVの形態として分類されるものを示している。この形態は、ふさのついたミセル及びタイ鎖の欠如を特徴とし、そしてなお厚いラメラ102及び球晶(図示せず)の存在を特徴とする。

本発明の超低分子量エチレンポリマーは、図1(a)、1(b)、1(c)及び1(d)に示された高分子量エチレンポリマーのそれとは顕著に異なる結晶性構造を有する。図3-9に示される透過電子顕微鏡写真により立証されるように、本発明の超低分子量エチレンポリマーは、同じ密度の高分子量ポリマーの特性より高い結晶性セグメントを示唆する分子構造を有する。

例えば、図1(a)に基づいて、 0.870 g/cm^3 の密度及び1g/10分の I_2 を有する均一エチレン/1-オクテンコポリマーは、透過電子顕微鏡を使用してみたとき、ふさのついたミセルを示すが、ラメラはないことが予想されるだろう。しかし、(図3(c)に示されるように) 0.871 g/cm^3 の密度及び9100の M_n を有する本発明の超低分子量エチレンポリマー、そして(図3(d)に示されるように) 0.870 g/cm^3 の密度及び4300の M_n を有する本発明の超低分子量エチレンポリマーは、透過電子顕微鏡を使用してみたとき、ふさのついたミセル及び顕著な数のラメラの両者を示す。

さらに、図1(d)に基づいて、 0.960 g/cm^3 の密度及び1g/10分の I_2 を有する均一エチレン/1-オクテンコポリマーは、透過電子顕微鏡を使用してみたとき、ラメラ及び球晶を示すことが予想されるだろう。しかし、(図7(b)に示されるように) 0.963 g/cm^3 の密度及び8000の M_n を有する本発明の超低分子量エチレン/1-オクテンポリマー、そして(図7(c)に示されるように) 0.968 g/cm^3 の密度及び3700の M_n を有する本発明の超低分子量エチレン/オクテンポリマーは、球晶を示さず、むしろ非常に長いラメラを示し、それはエピタキシャル結晶化から生ずるもの

10

20

30

40

50

と考えられる。エピタキシャル結晶化は、新しく形成された結晶が基体の結晶性構造をとる、存在する結晶性基体上の結晶の成長をいう。

図2 (a) 及び2 (b) の透過電子顕微鏡写真、図3 (a)、3 (b)、3 (c) 及び3 (d) のそれら、並びに図7 (a)、7 (b) 及び7 (c) のそれらの比較は、ポリマーの分子量が増大するにつれ、ラメラの数及び長さが増大することを示す。例えば、図2 (b) は、 0.855 g/cm^3 の密度及び4600の M_n を有する本発明の超低分子量エチレン/1-オクテンポリマーが、肉眼で認められるラメラを有する(図1 (a) に示される 0.855 g/cm^3 の密度を有するポリマーのモデルとは対照的に) ことを示す。さらに、図1 (c) に示されるモデルは、 0.920 g/cm^3 の密度を有するコポリマーがラメラ及び球晶の存在を特徴とする結晶性構造を有することが予想されることを示唆しているのに対し、図6は、 0.929 g/cm^3 の密度及び8900の M_n を有する本発明の超低分子量エチレン/1-オクテンポリマーが非常に長いラメラを有し、それはエピタキシャル結晶化を示唆していることを示すことを示している。

透過電子顕微鏡写真に関するラメラの長さ及び集団は、当業者に周知の手段によりデジタル分析により測定できる。透過電子顕微鏡写真のあるもののデジタル像は、CCDビデオカメラを介して、Quantimet 570 デジタル像アナライザー (Leica, Inc. から入手) を使用して得ることができる。白色トップハットフィルターが、バイナリーの検出前、即ちグレイの背景に対して白色を示すラメラについて、光学顕微鏡写真に適用できる。フィルターは、顕微鏡写真のラメラのサイズにより必要に応じサイズを変えることができる。検出の閾値は、得られるバイナリーを初めの像と肉眼的に比較することにより設定できる。バイナリーの最低の編集は、検出工程で出会う明らかな脱落又は包含を補正するためになされる。

それらの透過電子顕微鏡写真が図3 (a)、3 (b)、3 (c) 及び3 (d) に示されるエチレン/1-オクテンコポリマーの場合には、検出されるラメラの平均の長さ及び1立方マイクロメートル当たりのラメラの数が計算されている。図3 (a) の場合、平均のラメラの長さは、30ナノメートルであり、1立方マイクロメートル当たり20個のラメラの集団である。図3 (b) の場合、平均のラメラの長さは、54ナノメートルであり、1立方マイクロメートル当たり140個のラメラの集団である。図3 (c) の場合、平均のラメラの長さは、59ナノメートルであり、1立方マイクロメートル当たり240個のラメラの集団である。図3 (d) の場合、平均のラメラの長さは、66ナノメートルであり、1立方マイクロメートル当たり381個のラメラの集団である。これらの値は、それぞれ約 0.870 g/cm^3 の密度、並びに9100及び4300の M_n を有する本発明の超低分子量エチレン/1-オクテンポリマーが、 0.870 g/cm^3 の密度及び 1 g/10分 の I_2 を有する比較のポリマーよりそれぞれ12倍及び40倍より多い1立方マイクロメートル当たり多くのラメラを有する。

図10は、デジタル像分析により測定される、それらの透過電子顕微鏡写真が図3 (a)、3 (b)、3 (c) 及び3 (d) に示されるエチレン/オクテンコポリマーに関する指示された範囲の長さを有するラメラの集団を示す棒グラフである。表Aは、図10を作成するために使用されたデータを数的に示す。

表A：図10の作成に使用されたデータ				
ラメラの長さ (ナノメートル)	1立方ミクロン 当たりのラメラ の数 図3 (d)	1立方ミクロン 当たりのラメラ の数 図3 (c)	1立方ミクロン 当たりのラメラ の数 図3 (b)	1立方ミクロン 当たりのラメラ の数 図3 (a)
40より小さい	150	40	40	20
40-60	340	120	54	0
60-80	130	30	20	0
80-100	100	30	10	0
100-120	30	10	0	0
120-140	50	0	0	0
140-160	10	5	0	0
160-180	10	0	0	0
180-200	10	0	5	0

図10及び表Aに示されるように、 0.870 g/cm^3 の密度及び 1 g/10分 の I_2 を有するエチレン／1-オクテンコポリマーは、それらは3より大きいアスペクト比をもつ若干の像を有するが（それらは40ナノメートルより小さい長さを有する1立方ミクロン当たり20個のラメラを有する）、それらは長さが40ナノメートルより大きいラメラを全く有しない。また示されるように、 0.875 g/cm^3 の密度及び 246 g/10分 の I_2 を有するエチレン／1-オクテンコポリマーは、 1 g/10分 の I_2 を有するコポリマーより長さが40ナノメートルより小さいラメラを2倍多く有し、そして長さが40-60、60-80、及び80-100ナノメートルの範囲のラメラを示す（100ナノメートルより大きい長さを有するラメラの数は顕著ではない）。また示されるように、 0.871 g/cm^3 の密度及び9100の M_n を有するエチレン／1-オクテンコポリマーは、 0.875 g/cm^3 の密度及び 246 g/10分 の I_2 を有するエチレン／オクテンコポリマーより、40-60ナノメートルの長さを有するラメラを2.2倍、80-100ナノメートルの長さを有するラメラを3倍多く有する。また示されるように、 0.870 g/cm^3 の密度及び4300の M_n を有するエチレン／1-オクテンコポリマーは、 0.875 g/cm^3 の密度及び 246 g/10分 の I_2 を有するエチレン／オクテンコポリマーより、40-60ナノメートルの長さを有するラメラを6倍、60-80ナノメートルの長さを有するラメラを6倍、そして80-100ナノメートルの長さを有するラメラを9.5倍多く有する。その上、 0.870 g/cm^3 の密度及び4300の M_n を有するエチレン／オクテンコポリマーは、100-120及び120-140ナノメートルの範囲の顕著な数のラメラを有する。

図11は、それらの透過電子顕微鏡写真が図3 (a)、3 (b)、3 (c) 及び3 (d) に示されるエチレン／1-オクテンコポリマーに関する指示された範囲の長さを有するラメラの頻度、即ちデジタル像分析により測定されて、指示された範囲の長さを有するラメラの全数の%を示す棒グラフである。

表B：図11の作成に使用されたデータ				
ラメラの長さ (ナノメートル)	指示された範囲 の長さを有する ラメラの% 図3 (d)	指示された範囲 の長さを有する ラメラの% 図3 (c)	指示された範囲 の長さを有する ラメラの% 図3 (b)	指示された範囲 の長さを有する ラメラの% 図3 (a)
40より小さい	18	20	30	100
40-60	41	51	40	0
60-80	16	10	20	0
80-100	12	10	8	0
100-120	3	4	0	0
120-140	6	0	0	0
140-160	1	2	0	0
160-180	1	0	0	0
180-200	1	0	4	0

さらに詳しく、図11は、 0.871 g/cm^3 の密度及び9100の M_n を有する本発明の超低分子量エチレン/1-オクテンポリマーについて、ラメラの80%は、40ナノメートルより長い長さを有し、ラメラの50%は、40-60ナノメートルの長さを有し、ラメラの10%以上は、60-80ナノメートルの長さを有し、ラメラの10%以上は、80-100ナノメートルの長さを有することを示す。さらに、図11は、 0.870 g/cm^3 の密度及び4300の M_n を有する本発明の超低分子量エチレン/1-オクテンポリマーについて、ラメラの80%以上は、40ナノメートルより長い長さを有し、ラメラの40%以上は、40-60ナノメートルの長さを有し、ラメラの16%は、60-80ナノメートルの長さを有し、ラメラの12%は、80-100ナノメートルの長さを有し、ラメラの10%以上は100ナノメートルより長い長さを有することを示す。

より高い密度では、本発明の超低分子量エチレンポリマーは、同様に、高分子量の比較物質のそれとは顕著に異なる結晶性構造を示す。例えば、図5は、 0.915 g/cm^3 の密度及び 1 g/10分 の I_2 を有するエチレン/オクテンコポリマーはラメラを有するが、その若干のものはもつれているように見え、即ちタイプIII構造に相当する結晶性機構が図1(c)に示されることを明らかにする。対照的に、図6は、 0.929 g/cm^3 の密度及び8900の M_n を有するエチレン/オクテンコポリマーがエピタキシャル結晶化を示す長いラメラを特徴とすることを明らかにする。高いポリマー密度において、超低分子量物質と高分子量物質との間の差異は、図7(a)、7(b)及び7(c)において特に顕著である。

本発明の超低分子量エチレンポリマーの特徴であるさらに非常に結晶性の物質の大部分（そしてさらに非常に無定形の物質の大部分）は、ポリマーの物理的な性質例えば溶融及び結晶化の性状に反映する。図12は、それらの透過電子顕微鏡写真が図3(a)、3(b)、3(c)及び3(d)に示されているエチレン/1-オクテンコポリマーについて示差走査熱量測定により得られる溶融曲線の集まりである。図13は、それらの透過電子顕微鏡写真が図3(a)、3(b)、3(c)及び3(d)に示されているエチレン/1-

オクテンコポリマーについて示差走査熱量測定により得られる結晶化曲線の集まりである。図14は、比較例G及びH並びに実施例8及び10のエチレン／1-オクテンコポリマーについて示差走査熱量測定により得られる溶融曲線の集まりである。図15は、比較例G及びH並びに実施例8及び10のエチレン／1-オクテンコポリマーについて示差走査熱量測定により得られる結晶化曲線の集まりである。

図12及び14に画かれているように、コポリマーの分子量が増加するにつれ、溶融の性状は広がり、そしてピーク溶融温度は右にシフトする。図13及び15に画かれているように、コポリマーの分子量が低下するにつれ、結晶性溶融点は同様に右にシフトする。図12-15は、本発明の低分子量は、それらの高分子量の相当物より大きな割合のさらに結晶性の高い物質（そしてより大きな割合のさらに無定形の高い物質）を有するという結論を支持する。これは、本発明の超低分子量物質が、等しい密度を有する対応する高分子量物質より高い温度で結晶化し始めることを示唆する。これは、ポリマー又は処方物が急速に固体化しなければならない（例えばホットメルト接着剤）、又は熱の適用でその構造の一体性を維持しなければならない（例えば高温で消費者の機械洗浄及び乾燥を目的とする靴底）用途において利用できる。

同様に、モノマーの選択は、本発明の超低分子量ポリマーの高温での性能に影響する。特に、モノマーの鎖の長さが増すにつれ、DSCにより測定される%結晶化度は、同様に、密度及びメルトインデックスが一定に保持されるとき、増加する。例えば、図16は、 0.883 g/cm^3 の密度及び5000センチポイズの 350°F における溶融粘度（8200の M_n ）を有するエチレン／1-オクテンポリマーが、 0.887 g/cm^3 の密度及び5000センチポイズの 350°F における溶融粘度を有する本発明のエチレン／1-ブテンコポリマーより大きい全%結晶化度を有し、例えば28.18%対26.39%であることを示す。従って、 α -オレフィンモノマーが使用されるとき、このモノマーは、好ましくは、 C_4-C_{20} α -オレフィン、さらに好ましくは C_5-C_{20} α -オレフィン、そして最も好ましくは C_6-C_{20} α -オレフィンであろう。

本発明の超低分子量エチレンポリマーは、非流動性であることを特徴とする。即ち、本発明の超低分子量エチレンポリマーは、ASTM D-97により測定されて -30°C より高い流動点を有することを特徴とする。好ましくは、超低分子量エチレンポリマーの流動点は、室温（ 25°C ）より高く、そしてより好ましくは 50°C より高いだろう。

本発明の超低分子量エチレンポリマーは、エチレンホモポリマー又はエチレン及び少なくとも1種の好適なモノマーのインターポリマーであろう。好ましいモノマーは、 C_3-C_{20} α -オレフィン（特に、エチレン、プロピレン、イソブチレン、1-ブテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン及び1-オクテン）、 C_4-C_{40} 非共役ジエン、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、ナフテン族及びこれらの混合物を含む。

エチレンプロピレンジエンターポリマー（EPDM）が製造されるとき、ジエンは、概して、6-15個の炭素原子を有する非共役ジエンである。ターポリマーを製造するのに使用できる好適な非共役ジエンの代表的な例は、以下のものを含む。

(a) 直鎖脂環状ジエン、例えば1,4-ヘキサジエン；1,5-ヘプタジエン；及び1,6-オクタジエン；

(b) 枝分かれ鎖脂環状ジエン、例えば5-メチル-1,4-ヘキサジエン；3,7-ジメチル-1,6-オクタジエン；及び3,7-ジメチル-1,7-オクタジエン；

(c) 単環脂環状ジエン、例えば4-ビニルシクロヘキセン；1-アリル-4-イソプロピリデン；3-アリルシクロペンテン；4-アリルシクロヘキセン；及び1-イソプロペニル-4-ブテニルシクロヘキセン；

(d) 多環脂環状縮合及び橋かけ環ジエン、例えばジシクロペンタジエン；アルケニル、アルキリデン、シクロアルケニル及びシクロアルキリデンノルボルネン、例えば5-メチレン-2-ノルボルネン；5-メチレン-6-メチル-2-ノルボルネン；5-メチレン-6,6-ジメチル-2-ノルボルネン；5-プロペニル-2-ノルボルネン；5-(3-シクロペンテニル)-2-ノルボルネン；5-エチリデン-2-ノルボルネン；5-シ

10

20

30

40

50

クロヘキシリデン-2-ノルボルネンなど。

好ましいジエンは、1、4-ヘキサジエン；ジシクロペンタジエン；5-エチリデン-2-ノルボルネン；5-メチレン-2-ノルボルネン；7-メチル-1、6-オクタジエン；4-ビニルシクロヘキセンなどからなる群から選ばれる。使用できる一つの好ましい共役ジエンは、ピペリレンである。

最も好ましいモノマーは、エチレン、又はエチレン、プロピレン及びエチリデンノルボルネンの混合物、又はエチレン及びC₄-C₈ α-オレフィンの混合物、さらに特にC₆-C₈、そして最も特に1-オクテンである。

本発明の超低分子量エチレンポリマーは、束縛幾何学的触媒を使用して製造できる。束縛幾何学的金属錯体及びそれらの製法は、1990年7月3日に出願された米国特許出願第545403号（EP-A-416815）；1991年5月20日に提出された米国特許出願第702475号（EP-A-514828）；並びに米国特許A第5470993、5374696、5231106、5055438、5057475、5096867、5064802、及び5132380号に開示されている。1991年6月24日に提出された米国特許出願第720041号（EP-A-514828）では、前記の束縛幾何学的触媒のボラン誘導体が開示され、そしてそれらの製法が教示され請求されている。米国特許A第5453410号では、カチオン性束縛幾何学的触媒及びアルモキサンの組合せが、好適なオレフィン重合触媒として開示された。

チタンが+4酸化状態で存在する束縛幾何学的金属錯体の例は、以下のものを含むが、それらに限定されない。

（n-ブチルアミド）ジメチル（η⁵-テトラメチルシクロペンタジエニル）シランチタン（IV）ジメチル；

（n-ブチルアミド）ジメチル（η⁵-テトラメチルシクロペンタジエニル）シランチタン（IV）ジベンジル；

（t-ブチルアミド）ジメチル（η⁵-テトラメチルシクロペンタジエニル）シランチタン（IV）ジメチル；

（t-ブチルアミド）ジメチル（η⁵-テトラメチルシクロペンタジエニル）シランチタン（IV）ジベンジル；

（シクロドデシルアミド）ジメチル（η⁵-テトラメチルシクロペンタジエニル）シランチタン（IV）ジベンジル；

（2、4、6-トリメチルアニリド）ジメチル（η⁵-テトラメチルシクロペンタジエニル）シランチタン（IV）ジベンジル；

（1-アダマンチルアミド）ジメチル（η⁵-テトラメチルシクロペンタジエニル）シランチタン（IV）ジベンジル；

（t-ブチルアミド）ジメチル（η⁵-テトラメチルシクロペンタジエニル）シランチタン（IV）ジメチル；

（t-ブチルアミド）ジメチル（η⁵-テトラメチルシクロペンタジエニル）シランチタン（IV）ジベンジル；

（1-アダマンチル-アミド）ジメチル（η⁵-テトラメチルシクロペンタジエニル）シランチタン（IV）ジメチル；

（n-ブチルアミド）ジイソプロポキシ（η⁵-テトラメチルシクロペンタジエニル）シランチタン（IV）ジメチル；

（n-ブチルアミド）ジイソプロポキシ（η⁵-テトラメチルシクロペンタジエニル）シランチタン（IV）ジベンジル；

（シクロドデシルアミド）ジイソプロポキシ（η⁵-テトラメチルシクロペンタジエニル）シランチタン（IV）ジメチル；

（シクロドデシルアミド）ジイソプロポキシ（η⁵-テトラメチルシクロペンタジエニル）シランチタン（IV）ジベンジル；

（2、4、6-トリメチルアニリド）ジイソプロポキシ（η⁵-テトラメチルシクロペンタジエニル）シランチタン（IV）ジメチル；

10

20

30

40

50

(2, 4, 6-トリメチルアニリド) ジイソプロポキシ (η^5 -テトラメチルシクロペンタジエニル) シランチタン (I V) ジベンジル;

(シクロドデシルアミド) ジメトキシ (η^5 -テトラメチルシクロペンタジエニル) シランチタン (I V) ジメチル;

(シクロドデシルアミド) ジメトキシ (η^5 -テトラメチルシクロペンタジエニル) シランチタン (I V) ジメチル;

(シクロドデシルアミド) ジメトキシ (η^5 -テトラメチルシクロペンタジエニル) シランチタン (I V) ジベンジル;

(1-アダマンチル-アミド) ジイソプロポキシ (η^5 -テトラメチルシクロペンタジエニル) シランチタン (I V) ジベンジル;

(1-アダマンチル-アミド) ジイソプロポキシ (η^5 -テトラメチルシクロペンタジエニル) シランチタン (I V) ジメチル;

(n-ブチルアミド) ジメトキシ (η^5 -テトラメチルシクロペンタジエニル) シランチタン (I V) ジメチル;

(n-ブチルアミド) ジメトキシ (η^5 -テトラメチルシクロペンタジエニル) シランチタン (I V) ジベンジル;

(2, 4, 6-トリメチルアニリド) ジメトキシ (η^5 -テトラメチルシクロペンタジエニル) シランチタン (I V) ジメチル;

(2, 4, 6-トリメチルアニリド) ジメトキシ (η^5 -テトラメチルシクロペンタジエニル) シランチタン (I V) ジベンジル;

(1-アダマンチル-アミド) ジメトキシ (η^5 -テトラメチルシクロペンタジエニル) シランチタン (I V) ジメチル;

(1-アダマンチル-アミド) ジメトキシ (η^5 -テトラメチルシクロペンタジエニル) シランチタン (I V) ジベンジル;

(n-ブチルアミド) エトキシメチル (η^5 -テトラメチルシクロペンタジエニル) シランチタン (I V) ジメチル;

(n-ブチルアミド) エトキシメチル (η^5 -テトラメチルシクロペンタジエニル) シランチタン (I V) ジベンジル;

(シクロドデシルアミド) ジメトキシ (η^5 -テトラメチルシクロペンタジエニル) シランチタン (I V) ジメチル;

(シクロドデシルアミド) ジメトキシ (η^5 -テトラメチルシクロペンタジエニル) シランチタン (I V) ジベンジル;

(2, 4, 6-トリメチルアニリド) エトキシメチル (η^5 -テトラメチルシクロペンタジエニル) シランチタン (I V) ジメチル;

(2, 4, 6-トリメチルアニリド) エトキシメチル (η^5 -テトラメチルシクロペンタジエニル) シランチタン (I V) ジベンジル;

(シクロドデシルアミド) ジメチル (η^5 -テトラメチルシクロペンタジエニル) シランチタン (I V) ジメチル;

(1-アダマンチル-アミド) エトキシメチル (η^5 -テトラメチルシクロペンタジエニル) シランチタン (I V) ジメチル; 及び

(1-アダマンチル-アミド) エトキシメチル (η^5 -テトラメチルシクロペンタジエニル) シランチタン (I V) ジベンジル。

チタンが+3酸化状態で存在する束縛幾何学的金属錯体の例は、以下のものを含むが、これらに限定されない。

(n-ブチルアミド) ジメチル (η^5 -テトラメチルシクロペンタジエニル) シランチタン (I I I) 2-N, N-ジメチルアミノ) ベンジル;

(t-ブチルアミド) ジメチル (η^5 -テトラメチルシクロペンタジエニル) シランチタン (I I I) 2-N, N-ジメチルアミノ) ベンジル;

(シクロドデシルアミド) ジメチル (η^5 -テトラメチルシクロペンタジエニル) シランチタン (I I I) 2-N, N-ジメチルアミノ) ベンジル;

10

20

30

40

50

(2, 4, 6-トリメチルアニリド) ジメチル (η^5 -テトラメチルシクロペンタジエニル) シランチタン (I I I) 2-N、N-ジメチルアミノ) ベンジル；
(1-アダマンチルアミド) ジメチル (η^5 -テトラメチルシクロペンタジエニル) シランチタン (I I I) 2-N、N-ジメチルアミノ) ベンジル；

(t-ブチルアミド) ジメチル (η^5 -テトラメチルシクロペンタジエニル) シランチタン (I I I) 2-N、N-ジメチルアミノ) ベンジル；

(n-ブチルアミド) ジイソプロポキシ (η^5 -テトラメチルシクロペンタジエニル) シランチタン (I I I) 2-N、N-ジメチルアミノ) ベンジル；

(シクロドデシルアミド) ジイソプロポキシ (η^5 -テトラメチルシクロペンタジエニル) シランチタン (I I I) 2-N、N-ジメチルアミノ) ベンジル；

10

(2, 4, 6-トリメチルアニリド) ジイソプロポキシ (η^5 -テトラメチルシクロペンタジエニル) シランチタン (I I I) 2-N、N-ジメチルアミノ) ベンジル；

(1-アダマンチルアミド) ジイソプロポキシ (η^5 -テトラメチルシクロペンタジエニル) シランチタン (I I I) 2-N、N-ジメチルアミノ) ベンジル；

(n-ブチルアミド) ジメトキシ (η^5 -テトラメチルシクロペンタジエニル) シランチタン (I I I) 2-N、N-ジメチルアミノ) ベンジル；

(シクロドデシルアミド) ジメトキシ (η^5 -テトラメチルシクロペンタジエニル) シランチタン (I I I) 2-N、N-ジメチルアミノ) ベンジル；

(1-アダマンチルアミド) ジメトキシ (η^5 -テトラメチルシクロペンタジエニル) シランチタン (I I I) 2-N、N-ジメチルアミノ) ベンジル；

20

(2, 4, 6-トリメチルアニリド) ジメトキシ (η^5 -テトラメチルシクロペンタジエニル) シランチタン (I I I) 2-N、N-ジメチルアミノ) ベンジル；

(n-ブチルアミド) エトキシメチル (η^5 -テトラメチルシクロペンタジエニル) シランチタン (I I I) 2-N、N-ジメチルアミノ) ベンジル；

(シクロドデシルアミド) エトキシメチル (η^5 -テトラメチルシクロペンタジエニル) シランチタン (I I I) 2-N、N-ジメチルアミノ) ベンジル；

(2, 4, 6-トリメチルアニリド) エトキシメチル (η^5 -テトラメチルシクロペンタジエニル) シランチタン (I I I) 2-N、N-ジメチルアミノ) ベンジル；及び

(1-アダマンチルアミド) エトキシメチル (η^5 -テトラメチルシクロペンタジエニル) シランチタン (I I I) 2-N、N-ジメチルアミノ) ベンジル。

30

チタンが+2酸化状態で存在する束縛幾何学的金属錯体の例は、以下のものを含むが、これらに限定されない。

(n-ブチルアミド) ジメチル (η^5 -テトラメチルシクロペンタジエニル) シランチタン (I I) 1, 4-ジフェニル-1, 3-ブタジエン；

(n-ブチルアミド) ジメチル (η^5 -テトラメチルシクロペンタジエニル) シランチタン (I I) 1, 4-ジフェニル-1, 3-ペンタジエン；

(t-ブチルアミド) ジメチル (η^5 -テトラメチルシクロペンタジエニル) シランチタン (I I) 1, 4-ジフェニル-1, 3-ブタジエン；

(t-ブチルアミド) ジメチル (η^5 -テトラメチルシクロペンタジエニル) シランチタン (I I) 1, 4-ジフェニル-1, 3-ペンタジエン；

40

(シクロドデシルアミド) ジメチル (η^5 -テトラメチルシクロペンタジエニル) シランチタン (I I) 1, 4-ジフェニル-1, 3-ペンタジエン；

(シクロドデシルアミド) ジメチル (η^5 -テトラメチルシクロペンタジエニル) シランチタン (I I) 1, 4-ジフェニル-1, 3-ブタジエン；

(シクロドデシルアミド) ジメチル (η^5 -テトラメチルシクロペンタジエニル) シランチタン (I I) 1, 3-ペンタジエン；

(2, 4, 6-トリメチルアニリド) ジメチル (η^5 -テトラメチルシクロペンタジエニル) シランチタン (I I) 1, 4-ジフェニル-1, 3-ブタジエン；

(2, 4, 6-トリメチルアニリド) ジメチル (η^5 -テトラメチルシクロペンタジエニル) シランチタン (I I) 1, 3-ペンタジエン；

50

(シクロドデシルアミド) エトキシメチル (η^5 -テトラメチルシクロペンタジエニル) シランチタン (II) 1、4-ジフェニル-1、3-ブタジエン；

50

(シクロドデシルアミド) エトキシメチル (η^5 -テトラメチルシクロペンタジエニル) シランチタン (I I) 1、3-ペンタジエン；

(2、4、6-トリメチルアニリド) エトキシメチル (η^5 -テトラメチルシクロペンタジエニル) シランチタン (I I) 1、4-ジフェニル-1、3-ブタジエン；

(2、4、6-トリメチルアニリド) エトキシメチル (η^5 -テトラメチルシクロペンタジエニル) シランチタン (I I) 1、3-ペンタジエン；

(1-アダマンチルアミド) エトキシメチル (η^5 -テトラメチルシクロペンタジエニル) シランチタン (I I) 1、4-ジフェニル-1、3-ブタジエン；及び

(1-アダマンチルアミド) エトキシメチル (η^5 -テトラメチルシクロペンタジエニル) シランチタン (I I) 1、3-ペンタジエン。

10

錯体は、周知の合成技術の使用により製造できる。反応は、 -100°C から 300°C 、好ましくは -78°C から 100°C 、最も好ましくは $0-50^\circ\text{C}$ の温度で好適な非干渉溶媒中で行われる。還元剤は、金属を高い酸化状態から低いものに還元するために使用できる。好適な還元剤の例は、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アルミニウム及び亜鉛、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の合金例えばナトリウム／水銀アマルガム及びナトリウム／カリウム合金、ナトリウムナフタレニド、カリウムグラファイト、リチウムアルキル、リチウム又はカリウムアルカジエニル、及びグリニャール試薬である。

錯体の形成に好適な反応媒体は、脂肪族及び芳香族の炭化水素、エーテル、及び環状エーテル、特に枝分かれ鎖炭化水素例えばイソブタン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン及びこれらの混合物；環状及び脂環状の炭化水素例えばシクロヘキサン、シクロヘプタン、メチルシクロヘキサン、メチルシクロヘプタン及びこれらの混合物；芳香族及びヒドロカルビル置換芳香族化合物例えばベンゼン、トルエン及びキシレン、 C_{1-4} ジアルキルエーテル、(ポリ)アルキレングリコールの C_{1-4} ジアルキルエーテル誘導体及びテトラヒドロフランを含む。前記の混合物も好適である。

20

好適な活性化共触媒及び活性化技術は、以下の文献で種々の金属錯体について既に教示されている。EP-A-277003、米国特許A第5153157、5064802号、EP-A-468651 (米国出願第07/547718号に相当)、EP-A-520732 (米国出願第07/876268号に相当)、WO95/00683 (米国出願第08/82201号に相当)、及びEP-A-520732 (1992年5月1日に出版された米国出願第07/884966号に相当)。

30

本発明で使用に好適な活性化共触媒は、ペルフッ素化トリ(アリアル)硼素化合物、そして最も特にトリス(ペンタフルオロフェニル)ボラン；非ポリマー状且つ相溶性且つ非配位性のイオン形成性化合物(酸化条件下のこれらの化合物の使用を含む)、特に相溶性且つ非干渉性アニオンのアンモニウム-、ホスホニウム-、オキシニウム-、カルボニウム-、シリリウム-又はスルホニウム-塩、及び相溶性且つ非配位性アニオンのフェロセニウム塩の使用を含む。好適な活性化技術は、バルク電解(以下にさらに詳細に説明される)の使用を含む。前記の活性化共触媒及び技術の組合せも同様に使用できる。

活性化共触媒として使用できる硼素化合物の例(但しこれらに限定されない)は、以下の通りである。

トリ置換アンモニウム塩、例えばトリメチルアンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリエチルアンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリプロピルアンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリ(sec-ブチル)アンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、N、N-ジメチルアニリニウムn-ブチルトリス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、N、N-ジメチルアニリニウムベンジルトリス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、N、N-ジメチルアニリニウムテトラキス(4-(t-ブチルジメチルシリル)-2、3、5、6-テトラフルオロフェニル)ボレート、N、N-ジメチルアニリニウムテトラキス(4-(トリイソプロピルシリル)-2、3、5、6-テトラフルオロフェニル)ボレート、N、N-ジ

40

50

メチルアニリニウムペンタフルオロフェノキシトリス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、N、N-ジエチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、N、N-ジメチル-2、4、6-トリメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリメチルアンモニウムテトラキス（2、3、4、6-テトラフルオロフェニル）ボレート、トリメチルアンモニウムテトラキス（2、3、4、6-テトラフルオロフェニル）ボレート、トリエチルアンモニウムテトラキス（2、3、4、6-テトラフルオロフェニル）ボレート、トリプロピルアンモニウムテトラキス（2、3、4、6-テトラフルオロフェニル）ボレート、トリ（n-ブチル）アンモニウムテトラキス（2、3、4、6-テトラフルオロフェニル）ボレート、ジメチルオクタデシルアンモニウムテトラキス（2、3、4、6-テトラフルオロフェニル）ボレート、N、N-ジメチルアニリニウムテトラキス（2、3、4、6-テトラフルオロフェニル）ボレート、N、N-ジエチルアニリニウムテトラキス（2、3、4、6-テトラフルオロフェニル）ボレート、及びN、N-ジメチル-2、4、6-トリメチルアニリニウムテトラキス（2、3、4、6-テトラフルオロフェニル）ボレート；ジ置換アンモニウム塩例えば；ジ-（i-プロピル）アンモニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート及びジシクロヘキシルアンモニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート；

10

トリ置換ホスホニウム塩、例えばトリフェニルホスホニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリ（o-トリル）ホスホニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート及びトリ（2、6-ジメチルフェニル）ホスホニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート；

20

ジ置換オキソニウム塩、例えばジフェニルオキソニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、ジ（o-オクチル）オキソニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、及びジ（2、6-ジメチルフェニル）オキソニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート；

ジ置換スルホニウム塩、例えばジフェニルスルホニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、ジ（o-オクチル）スルホニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、及びビス（2、6-ジメチルフェニル）スルホニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート。

最も好ましい活性化共触媒は、トリスペンタフルオロフェニルボランである。アルモキサン、特にメチルアルモキサン又はトリイソブチルアルミニウム変性メチルアルモキサンも好適な活性剤であり、そして本発明の金属錯体を活性化するのに使用できる。

30

使用される金属錯体：活性化共触媒のモル比は、好ましくは1：1000-2：1、さらに好ましくは1：5-1.5：1、最も好ましくは1：2-1：1に及ぶ。金属錯体がトリスペンタフルオロフェニルボラン及びトリスイソブチルアルミニウム変性メチルアルモキサンにより活性化される好ましい場合には、チタン；硼素：アルミニウムのモル比は、概して、1：10：50-1：0.5：0.1、最も代表的には約1：3：5である。

支持体、特にシリカ、アルミナ、又はポリマー（特にポリ（テトラフルオロエチレン）又はポリオレフィン）が使用でき、そして望ましくは触媒が気相重合工程で使用されるとき用いられる。支持体は、好ましくは、1：100000-1：10、さらに好ましくは1：50000-1：20、最も好ましくは1：10000-1：30の触媒（金属に基づく）：支持体の重量比をもたらす量で使用される。

40

いつも、個々の成分並びに回収された触媒成分は、酸素及び水分から保護されねばならない。そのため、触媒成分及び触媒は、酸素及び水分のない環境で製造且つ回収されねばならない。好ましくは、それゆえ、反応は乾燥不活性ガス例えば窒素の存在下に行われる。一般に、重合は、チグラ-ナッタ又はカミンスキーシンのタイプの重合反応に関する条件、即ち大気圧-3500気圧（34.5 kPa）に及ぶ反応槽圧力で行うことができる。反応槽温度は、80℃より高くなければならず、概して100-250℃好ましくは100-150℃でなければならず、高い反応槽温度即ち100℃より高い反応槽温度が、概して、低分子量ポリマーの形成に好ましい。

反応槽温度に関連して、水素：エチレンのモル比がポリマーの分子量に影響し、多い水素

50

のレベルは、低分子量ポリマーを生ずる。所望のポリマーが1 g / 10分のI₂を有するとき、水素：エチレンのモル比は概して0：1であろう。所望のポリマーが1000 g / 10分のI₂を有するとき、水素：エチレンのモル比は概して0.45：1-0.7：1であろう。水素：エチレンのモル比の上限は、約2.2-2.5：1である。

一般に、重合工程は、10-1000 psi (70-7000 kPa)、最も好ましくは40-60 psi (300-400 kPa)のエチレンの差圧で実施される。重合は、80-250℃、好ましくは90-170℃、最も好ましくは95-140℃の温度で行われる。

殆どの重合反応においては、使用される触媒：重合可能な化合物のモル比は、10⁻¹²：1-10⁻¹：1、さらに好ましくは10⁻⁹：1-10⁻⁵：1である。

10

溶液重合の条件は、反応のそれぞれの成分の溶媒を利用する。好ましい溶媒は、鉱油、及び反応温度で液体である種々の炭化水素を含む。有用な溶媒の例は、アルカン、例えばペンタン、イソペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン及びノナン、並びにケロセン及びExxon Chemicals Inc. から入手されるIsopar E (商標)を含むアルカンの混合物；シクロアルカン、例えばシクロペンタン及びシクロヘキサン；芳香族、例えばベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン及びジエチルベンゼンを含む。

溶媒は、反応槽の相の分離を防ぐのに十分な量で存在するだろう。溶媒が熱を吸収するように機能するとき、より少ない溶媒がより小さい断熱反応槽に導かれる。溶媒：エチレンの比（重量に基づく）は、概して2.5：1-12：1であり、その点を超えると、触媒の能率は低下する。最も代表的な溶媒：エチレンの比（重量基準）は、5：1-10：1である。

20

重合は、バッチ式又は連続式の重合工程として実施でき、連続式の重合工程は、実質的に線状のポリマーの製造に要求される。連続式の工程では、エチレン、モノマー、及び任意に溶媒及びジエンが連続的に反応帯に供給され、そしてポリマー生成物は連続的にそれから取り出される。

本発明の超低分子量ポリマーは、さらに、不活性支持体例えばシリカに支持された上記の触媒を使用してスラリー重合工程で製造できる。実際上の制限として、スラリー重合は、ポリマー生成物が実質的に不溶である液体希釈剤で生ずる。概して、スラリー重合用の希釈剤は、5個より少ない炭素原子の1種以上の炭化水素である。所望ならば、飽和炭化水素、例えばエタン、プロパン又はブタンは、希釈剤として全部又は一部使用できる。同様に、モノマー又は異なるモノマーの混合物が、希釈剤として全部又は一部使用できる。概して、希釈剤は、重合されるべき1種以上のモノマーの少なくとも大部分を占める。

30

本発明の超低分子量ポリマーは、第一の反応槽で重合でき、第二のポリマー（高分子量のもの及び／又は異なる密度のもの及び／又は不均一のもの）は、超低分子量ポリマーが生成されるそれに直列又は並列で接続している第二の重合槽で重合されて、所望の性質を有する反応槽内ポリマーブレンドを製造する。少なくとも1種の成分が本発明の超低分子量ポリマーであるブレンドを製造するためにこの記述の教示に従って採用できる二重反応槽工程の例は、米国特許出願第07/904770号に相当するWO94/00500、並びに1993年1月29日に出願されたUS SN 08/10958に開示されている。

40

添加物例えば抗酸化剤（例えば立体障害フェノール（例えばIrganox (商標) 1010、Irganox (商標) 1076）、ホスファイト（例えばIrgafos (商標) 168）、抗ブロック添加剤、顔料、及び充填剤も、それらが所望の処方（性質を干渉しない限り、変性された処方）に含まれることができる。

当業者は、本明細書に開示された本発明が、特に開示されていない成分なしに実施できること理解するだろう。以下の実施例は、本発明のさらなる説明を提供し、それを制限するものと解釈してはならない。反対のことを述べない限り、すべての部及び％は、重量基準で表示される。尚、実施例6及び7が本発明の実施例であり、他の実施例は本発明外の参考実施例である。

50

実施例

触媒製造 1

パート1: $\text{TiCl}_3(\text{DME})_{1.5}$ の製造

装置(R-1とよぶ)をフールド中に設置し、窒素によりパージした。それは、フラッシュを備えた底部バルブ、5口の頂部、ポリテトラフルオロエチレンガasket、クランプ及び攪拌コンポーネント(ベアリング、シャフト及びパドル)を備えた10L容釜からなつた。頸部には、以下のものを備えた。攪拌コンポーネントは中心の頸部におかれ、外側の頸部は、ガス入口/出口を頂部に備えた還流凝縮器、溶媒用の入口、熱電対、及びストッパーを有した。乾燥且つ脱酸素ジメトキシエタン(DME)をフラスコに添加した(約5L)。ドライボックス中で、700gの TiCl_3 を秤量して平衡粉末添加漏斗中に入れ、漏斗のキャップをし、ドライボックスから取り出し、ストッパーの位置で反応釜に付けた。 TiCl_3 を攪拌しつつ約10分かけて添加した。添加完了後、追加のDMEをフラスコ中に TiCl_3 の残りを洗い流すのに使用した。添加漏斗をストッパーに代え、そして混合物を加熱還流した。色は紫から淡青色に変わった。混合物を約5時間加熱し、室温に冷却し、固体を放置して沈澱させ、そして上澄液を固体からデカンテーションした。 $\text{TiCl}_3(\text{DME})_{1.5}$ が淡青色の固体としてR-1に残った。

10

パート2: $[(\text{Me}_4\text{C}_5)\text{SiMe}_2\text{N}-t-\text{Bu}][\text{MgCl}]_2$ の製造

装置(R-2とよぶ)をR-1について記述されたように設置した。但しフラスコのサイズは30Lであった。頂部に、7個の頸部を備えた。中心の頸部に攪拌器を備え、外側の頸部は、窒素の入口/出口を頂部に備えた凝縮器、真空アダプター、試薬添加管、熱電対及びストッパーを備えた。フラスコに、4.5Lのトルエン、1.14kgの $(\text{Me}_4\text{C}_5\text{H})\text{SiMe}_2\text{NH}-t-\text{Bu}$ 及び3.46gの Et_2O 中の2MierMgClを入れた。混合物を次に加熱し、エーテルを -78°C に冷却したトラップ中に沸騰させて入れた。4時間後、混合物の温度は 75°C に達した。この時点で、ヒーターを切り、DMEを高温且つ攪拌溶液に添加して、白色固体の形成をもたらした。溶液を放置して室温に冷却し、物質を放置して沈澱させ、上澄液を固体からデカンテーションした。 $[(\text{Me}_4\text{C}_5)\text{SiMe}_2\text{N}-t-\text{Bu}][\text{MgCl}]_2$ が、黄白色の固体としてR-2に残った。

20

パート3: $[(\eta^5-\text{Me}_4\text{C}_5)\text{SiMe}_2\text{N}-t-\text{Bu}]\text{TiMe}_2$ の製造

R-1及びR-2の物質をDME(R-1中のDME3L及びR-2中の5L)中でスラリー化した。R-1の内容物を、10Lフラスコの底部バルブ並びに30Lフラスコの頂部の開口の一つに接続した輸送管を使用してR-2に移した。R-1の残りの物質を、追加のDMEを使用して洗い流した。混合物は、急速に濃赤/褐色に濃くなり、R-2の温度は 21°C から 32°C に上昇した。20分後、160mLの CH_2Cl_2 を滴下漏斗をへて添加して、色が緑/褐色に変化した。これは、THF中の3M MeMgCl 3.46kgの添加を伴い、温度は 22°C から 52°C に上昇した。混合物を30分間攪拌し、次に6Lの溶媒を真空下除いた。Isopar E(6L)をフラスコに添加した。この真空/溶媒添加サイクルを繰り返し、4Lの溶媒を取り出し、5LのIsopar Eを加えた。最後の真空の段階において、さらなる1.2Lの溶媒を取り出した。物質を一晩放置して沈澱させ、次に液層を、他の30Lガラス釜(R-3)中にデカンテーションした。R-3中の溶媒を真空下取り出して、褐色の固体が残り、それをIsopar Eにより再抽出し、この物質を貯蔵シリンダーに移した。分析は、溶液(17.23L)はチタンが0.1534Mであることを示し、これは2.644モルの $[(\eta^5-\text{Me}_4\text{C}_5)\text{SiMe}_2\text{N}-t-\text{Bu}]\text{TiMe}_2$ に等しい。R-2中の残りの固体をさらにIsopar Eにより抽出し、溶液をR-3に移し、次に真空下乾燥しそしてIsopar Eにより再抽出した。この溶液を貯蔵瓶に移し、分析は、0.1403Mのチタンの濃度、並びに4.3Lの体積を示した(0.6032モル $[(\eta^5-\text{Me}_4\text{C}_5)\text{SiMe}_2\text{N}-t-\text{Bu}]\text{TiMe}_2$)。これは、 $[(\eta^5-\text{Me}_4\text{C}_5)\text{SiMe}_2\text{N}-t-\text{Bu}]\text{TiMe}_2$ の3.2469モル即ち1063gの合計収量を示す。これは、 TiCl_3 として添加されたチタンに基づいて合計72%の収率である。

30

40

触媒の製造 2

50

パート1: $\text{TiCl}_3(\text{DME})_{1.5}$ の製造

装置(R-1とよぶ)をフールド中に設置し、窒素によりパージした。それは、フラッシュを備えた底部バルブ、5口の頂部、ポリテトラフルオロエチレンガasket、クランプ及び攪拌コンポーネント(ベアリング、シャフト及びパドル)を備えた10L容ガラス釜からなった。頸部には、以下のものを備えた。攪拌コンポーネントは中心の頸部におかれ、外側の頸部は、ガス入口/出口を頂部に備えた還流凝縮器、溶媒用の入口、熱電対、及びストッパーを有した。乾燥且つ脱酸素ジメトキシエタン(DME)をフラスコに添加した(約5.2L)。ドライボックス中で、300gの TiCl_3 を秤量して平衡粉末添加漏斗中に入れ、漏斗のキャップをし、ドライボックスから取り出し、ストッパーの位置で反応釜に付けた。 TiCl_3 を攪拌しつつ約10分かけて添加した。添加完了後、追加のDMEをフラスコ中に TiCl_3 の残りを洗い流すのに使用した。この工程を次に325gの追加の TiCl_3 により繰り返し、合計625gとした。添加漏斗をストッパーに代え、そして混合物を加熱還流した。色は紫から淡青色に変わった。混合物を約5時間加熱し、室温に冷却し、固体を放置して沈澱させ、そして上澄液を固体からデカンテーションした。 $\text{TiCl}_3(\text{DME})_{1.5}$ が淡青色の固体としてR-1に残った。

10

パート2: $[(\text{Me}_4\text{C}_5)\text{SiMe}_2\text{N}-t-\text{Bu}][\text{MgCl}]_2$ の製造

装置(R-2とよぶ)をR-1について記述されたように設置した。但しフラスコのサイズは30Lであった。頂部に、7個の頸部を備えた。中心の頸部に攪拌器を備え、外側の頸部は、窒素の入口/出口を頂部に備えた凝縮器、真空アダプター、試薬添加管、熱電対及びストッパーを備えた。フラスコに、7Lのトルエン、3.09gの Et_2O 中の2.17M MgCl 、250mLのTHF及び1.03kgの $(\text{Me}_4\text{C}_5\text{H})\text{SiMe}_2\text{N}-t-\text{Bu}$ を入れた。混合物を次に加熱し、エーテルを -78°C に冷却したトラップ中に沸騰させて入れた。3時間後、混合物の温度は 80°C に達した。このとき白色の沈澱が形成された。温度を次に30分かけて 90°C に上げ、この温度に2時間保持した。このとき、ヒーターを切り、2LのDMEを高温且つ攪拌溶液に添加して、追加の沈澱の形成を生じさせた。溶液を放置して室温に冷却し、物質を放置して沈澱させ、上澄液を固体からデカンテーションした。追加の洗浄をトルエンの追加により行い、数分間攪拌し、固体を沈澱させ、トルエン溶液をデカンテーションした。 $[(\text{Me}_4\text{C}_5)\text{SiMe}_2\text{N}-t-\text{Bu}][\text{MgCl}]_2$ が、黄白色の固体としてR-2に残った。

20

パート3: $[(\eta^5-\text{Me}_4\text{C}_5)\text{SiMe}_2\text{N}-t-\text{Bu}]\text{Ti}(\eta^4-1,3\text{-ペンタジエン})$ の製造

30

R-1及びR-2の物質をDME中でスラリー化した(混合物の合計の体積は、R-1中で約5L及びR-2中で12Lであった)。R-1の内容物を、10Lフラスコの底部バルブ並びに30Lフラスコの頂部の開口の一つに接続した輸送管を使用してR-2に移した。R-1の残りの物質を、追加のDMEを使用して洗い流した。混合物は、急速に濃赤/褐色に濃くなった。15分後、1050mLの1,3-ペンタジエン及び2.60kgのTHF中の2.03M $\text{Mn}-\text{BuMgCl}$ を同時に添加した。この添加中のフラスコ中で達した最大温度は、 53°C であった。混合物を2時間攪拌し、次に11Lの溶媒を真空下除いた。ヘキサンを次に22Lの合計体積でフラスコに添加した。物質を放置して沈澱させ、液層(12L)を他の30Lガラス釜(R-3)中にデカンテーションした。追加の15Lの生成物溶液を、R-2へヘキサンを添加することにより集め、50分間攪拌し、再び放置して沈澱させ、デカンテーションした。この物質をR-3の最初の抽出物と合わせた。R-3の溶媒を真空下取り出して、赤/黒色の固体が残り、それを次にトルエンにより抽出した。この物質を貯蔵シリンダーに移した。分析は、溶液(11.75L)はチタンが0.255Mであることを示し、これは3.0モル即ち1095gの $[(\eta^5-\text{Me}_4\text{C}_5)\text{SiMe}_2\text{N}-t-\text{Bu}]\text{Ti}(\eta^4-1,3\text{-ペンタジエン})$ に等しい。これは、 TiCl_3 として添加されたチタンに基づいて74%の収率である。

40

実施例 1-14及び比較例 C1-C4

実施例1-14及び比較例C1-C4のポリマー生成物は、連続的に攪拌する反応槽を使用して溶液重合工程で生成される。添加物(例えば、抗酸化剤、顔料など)は、ペレット

50

化段階中、又は製造後次の押し出しの何れかでインターポリマー生成物中に配合できる。実施例1-7及び比較例C1-C2は、それぞれ1250ppmのステアリン酸カルシウム、500ppmのIrganox（商標）1076立体障害ポリフェノール安定剤（Ciba-Geigy Corporationから入手）、及び800ppmのPEPQ（テトラキス（2、4-ジ-tert-ブチルフェニル）-4、4'-ビフェニレンジホスホニト）（Clariant Corporationから入手）により安定化された。実施例8-14及び比較例C3-C4は、それぞれ500ppmのIrganox（商標）1076、800ppmのPEPQ、及び100ppmの水（殺触媒剤として）により安定化された。

エチレン及び水素を合わせて一つの流れにし、希釈剤混合物、 C_8-C_{10} 飽和炭化水素の混合物、例えばIsopar-E炭化水素混合物（Exxon Chemical Companyから入手）及びモノマー中に導入した。実施例1-11及び比較例C1-C4では、モノマーは1-オクテンであり；実施例13-14では、モノマーは1-ブテンであり；そして実施例12はモノマーを有しなかった。反応槽供給混合物は、反応槽に連続的に注入された。

金属錯体及び共触媒は、合わせて単一の流れにし、また反応槽に連続的に注入された。実施例1-7及び比較例C1-C2では、触媒は上記の触媒記述1のように製造された。実施例8-14及び比較例C3-C4では、触媒は上記の触媒記述2のように製造された。実施例1-14及び比較例C1-C4では、共触媒は、Boulder ScientificからIsopar（商標）E混合炭化水素中の3重量％溶液として入手できるトリス（ペンタフルオロフェニル）ボランであった。アルミニウムは、Akzo Nobel Chemical Inc. から2重量％のアルミニウム濃度で入手されるヘプタン中変性メチルアルモキサン（MMAO タイプ3A）の溶液の形で提供された。重合反応槽中への導入前に、反応するのに十分な滞留時間を金属錯体に与えた。実施例1-14及び比較例C1-C4の重合反応について、反応槽の圧力を約475psig（3380kPa）に一定に保持した。実施例1-14及び比較例C1-C4のそれぞれにおいて、定常状態に達した後、反応槽のエチレン内容物を表1に示される条件に維持した。

重合後、反応槽を出る流れを分離器中に導入し、溶融したポリマーを、未反応モノマー、未反応エチレン、未反応水素、及び希釈剤混合物の流れから分離する。溶融ポリマーを次にストランド切断するか、又はペレット化し、そして水浴又はペレット化器中で冷却した後、固体のペレットを集める。表1は、重合条件及び得られるポリマーの性質を示す。

10

20

30

表 1					
	比較例 1	実施例 1	比較例 2	実施例 2	実施例 3
エチレン供給 (l b / 時) (k g / 時)	2.0 (0.91)	2.0 (0.91)	2.0 (0.91)	2.0 (0.91)	2.0 (0.91)
モノマー：オレフィン比 (モル%)	18.00	18.10	12.40	12.50	12.50
水素：エチレン比 (モル%)	0.00	1.22	0.26	0.48	1.26
希釈剤：エチレン比 (重量基 準)	10.20	9.80	10.60	11.10	11.10
触媒金属濃度 (p p m)	4	4	4	4	4
触媒流速 (l b / 時) (k g / 時)	0.280 (0.127)	0.313 (0.142)	0.272 (0.123)	0.316 (0.143)	0.428 (0.194)
共触媒濃度 (p p m)	88	88	88	88	88
共触媒流速 (l b / 時) (k g / 時)	0.408 (0.185)	0.455 (0.206)	0.396 (0.180)	0.460 (0.209)	0.624 (0.283)
アルミニウム濃度 (p p m)	10	10	10	10	10
アルミニウム流速 (l b / 時) (k g / 時)	0.385 (0.174)	0.431 (0.196)	0.375 (0.170)	0.438 (0.199)	0.590 (0.268)
反応槽温度 (°C)	110	110	110	110	110

10

20

30

表 1(後)					
	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	比較例 3
エチレン供給 (l b/時) (k g/時)	2.0 (0.91)	3.0 (1.4)	3.0 (1.4)	3.0 (1.4)	3.0 (1.4)
モノマー：オレフィン比 (モル%)	12.50	8.50	4.40	0.40	11.80
水素：エチレン比 (モル%)	0.66	0.68	0.72	1.60	0.34
希釈剤：エチレン比 (重量基 準)	9.30	5.90	5.90	5.90	9.99
触媒金属濃度 (p p m)	2	5	5	5	3
触媒流速 (l b/時) (k g/時)	0.386 (0.175)	0.417 (0.189)	0.441 (0.200)	0.626 (0.284)	0.449 (0.203)
共触媒濃度 (p p m)	44	353	353	353	88
共触媒流速 (l b/時) (k g/時)	0.561 (0.254)	0.190 (0.086)	0.200 (0.091)	0.284 (0.129)	0.490 (0.222)
アルミニウム濃度 (p p m)	5	20	20	20	9.8
アルミニウム流速 (l b/時) (k g/時)	0.528 (0.210)	0.357 (0.162)	0.376 (0.171)	0.534 (0.242)	0.461 (0.209)
反応槽温度 (°C)	110	140	140	140	110

10

20

30

表 1 (続)					
	比較例 1	実施例 1	比較例 2	実施例 2	実施例 3
反応槽流出流のエチレン濃度 (重量%)	2.17	2.48	1.80	1.69	1.65
ポリマー密度 (g / c m ³)	0.858	0.855	0.875	0.871	0.870
350° Fのポリマー溶融粘 度 (センチポイズ)	309000*	350	39000*	4200	355
ポリマーメルトインデックス (190°CのI ₂)	32	16200*	246	1800*	16000*
ポリマーM _w	60400	8700	30100	16500	7900
ポリマーM _n	29100	4600	17100	9100	4300
ポリマーM _w /M _n	2.08	1.89	1.76	1.81	1.84
DSCによるピーク結晶化温 度 (°C)	23.73	27.13	55.73	55.44	59.05
DSCによるピーク溶融温度 (°C)	45.63	57	68	67	67
DSCによる合計%結晶化度	7.46	9.98	18.94	17.78	19.55
図		2 (b)	3 (b)	3 (c)	3 (d)

10

20

30

表 1 (続)					
	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	比較例 3
反応槽流出流のエチレン濃度 (重量%)	2.99	4.44	4.14	4.41	1.75
ポリマー密度 (g/cm^3)	0.897	0.929	0.963	0.968	0.872
350°Fのポリマー溶融粘 度 (センチポイズ)	5200	5600	5200	395	15000
ポリマーメルトインデックス (190°Cの I_2)	1500*	1400*	1500*	14500*	583*
ポリマー M_w	15600	15800	15800	7300	23200
ポリマー M_n	8700	8900	8000	3700	11900
ポリマー M_w/M_n	1.79	1.78	1.98	1.97	1.95
DSCによるピーク結晶化温 度 (°C)	78.57	102.76	116.01	114.76	55.73
DSCによるピーク溶融温度 (°C)	91.04	112.22	129.23	127.6	68
DSCによる合計%結晶化度	36.3	38.42	76.03	79.62	18.94
図	4		6		7 (b)

10

20

30

表 1 (続)				
	実施例 8	比較例 4	実施例 9	実施例 10
エチレン供給 (l b/時)	3.0	3.0	3.0	3.0
(k g/時)	(1.4)	(1.4)	(1.4)	(1.4)
モノマー：オレフィン比 (モル%)	9.10	7.40	7.40	7.30
水素：エチレン比 (モル%)	0.54	0.42	0.56	0.76
希釈剤：エチレン比 (重量基準)	9.99	8.59	8.59	8.59
触媒金属濃度 (p p m)	3	3	3	3
触媒流速 (l b/時)	0.450	0.466	0.555	0.713
(k g/時)	(0.204)	(0.211)	(0.252)	(0.323)
共触媒濃度 (p p m)	88	88	88	88
共触媒流速 (l b/時)	0.490	0.500	0.605	0.777
(k g/時)	(0.222)	(0.227)	(0.274)	(0.352)

表 1 (続)				
	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14
エチレン供給 (l b/時)	3.0	3.0	3.	3.0
(k g/時)	(1.4)	(1.4)	(1.4)	(1.4)
モノマー：オレフィン比 (モル%)	1.24	0.00	17.10	12.70
水素：エチレン比 (モル%)	2.14	2.14	0.54	0.62
希釈剤：エチレン比 (重量基準)	7.69	7.70	9.99	9.00
触媒金属濃度 (p p m)	32	32	8	8
触媒流速 (l b/時)	0.304	0.294	0.392	0.207
(k g/時)	(0.138)	(0.211)	(0.178)	(0.094)
共触媒濃度 (p p m)	1430	1430	353	353
共触媒流速 (l b/時)	0.219	0.211	0.278	0.150
(k g/時)	(0.099)	(0.096)	(0.126)	(0.068)

表 1 (続)				
	実施例 8	比較例 4	実施例 9	実施例 10
アルミニウム濃度 (ppm)	9.8	9.8	9.8	9.8
アルミニウム流速 (lb/時) (kg/時)	0.468 (0.212)	0.480 (0.218)	0.574 (0.260)	0.731 (0.332)
反応槽温度 (°C)	110	120	110	110
反応槽流出流のエチレン濃度 (重量%)	1.71	1.41	2.17	2.48
ポリマー密度 (g/cm ³)	0.883	0.898	0.897	0.894
350°F のポリマー溶融粘度 (センチポイズ)	5000	15000	5200	2500
ポリマーメルトインデックス (190°C の I ₂ (g/10分))	1500*	580*	1500*	2900*
ポリマー M _w	16200	20300	16100	12000
ポリマー M _n	8200	10400	8900	5800
ポリマー M _w /M _n	1.98	1.95	1.81	2.07
DSC によるピーク結晶化温度 (°C)	69.27	79.85	78.57	81.22
DSC によるピーク溶融温度 (°C)	81.97	92.62	91.04	92.43
DSC による合計%結晶化度	28.18	36.76	36.3	37.81
図				

10

20

30

表 1 (続)				
	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14
アルミニウム濃度 (ppm)	120.0	120.0	39.8	39.8
アルミニウム流速 (lb/時) (kg/時)	0.323 (0.147)	0.311 (0.141)	0.260 (0.118)	0.141 (0.064)
反応槽温度 (°C)	110	110	110	110
反応槽流出流のエチレン濃度 (重量%)	1.80	1.69	1.65	2.99
ポリマー密度 (g/cm ³)	0.948	0.960	0.868	0.887
350°Fのポリマー溶融粘度 (センチポイズ)	350	512	5290	5000
ポリマーメルトインデックス (190°CのI ₂ (g/10分))	16000*	11600*		
ポリマーM _w	6900	7400		
ポリマーM _n	3200	3200		
ポリマーM _w /M _n	2.16	2.31		
DSCによるピーク結晶化温度 (°C)	109.88	116.39	47.15	65.65
DSCによるピーク溶融温度 (°C)	120.5	131.11	55	78.06
DSCによる合計%結晶化度	72.81	72.84	13.06	26.39
図			8	9

* 式による溶融粘度補正に基づいて計算

$$I_2 = 3.6126 (10^{\log(\eta) - 6.6928} / -1.1363) - 9.3185$$

(式中、 $\eta = 350^\circ\text{F}$ における溶融粘度)

実施例 15-16 及び比較例 C5

実施例 15-16 及び比較例 C5 のポリマー生成物は、周知の再循環ループ反応槽を使用して溶液重合工程で製造された。それぞれのポリマーは、2000ppmのIrgano x (商標) 1076 立体障害ポリフェノール安定剤 (Ciba-Geigy Corpo

rationから入手)、及び35ppmの脱イオン水(殺触媒剤として)により安定化された。

エチレン及び水素(並びに分離器から再循環されたエチレン及び水素)は、一つの流れに合わされ、希釈剤混合物、 C_8-C_{10} 飽和炭化水素の混合物、例えばIsopar(商標)E(Exxon Chemical Companyから入手)及びモノマー1-オクテン中に導入された。

金属錯体及び共触媒は、合わせて単一の流れにし、また反応槽に連続的に注入された。上記の触媒の製造2のように製造された。一次共触媒は、Boulder ScientificからIsopar(商標)E混合炭化水素中の3重量%溶液として入手できるトリス(ペンタフルオロフェニル)ボランであり、二次共触媒は、アルミニウムは、Akzo Nobel Chemical Inc. から2重量%のアルミニウム濃度を有するヘプタン中の溶液として入手できる変性メチルアルモキサン(MMAO タイプ3A)であった。

重合反応槽中への導入前に、反応するのに十分な滞留時間を金属錯体に与えた。反応槽の圧力を約475psig(3380kPa)に一定に保持した。

重合後、反応槽を出る流れを分離器中に導入し、溶融したポリマーを、未反応モノマー、未反応エチレン、未反応水素、及び希釈剤混合物の流れから分離する。溶融ポリマーを次にストランド切断するか、又はペレット化し、そして水浴又はペレット化器中で冷却した後、固体のペレットを集める。表2は、重合条件及び得られるポリマーの性質を示す。

表 2			
	比較例 5	実施例 15	実施例 16
エチレン新鮮供給速度 (lb/時) (kg/時)	140 (63.5)	140 (63.5)	140 (63.5)
合計エチレン供給速度 (lb/時) (kg/時)	146.2 (66.32)	146.17 (66.30)	146.5 (66.45)
新鮮オクテン供給速度 (lb/時) (kg/時)	45.4 (20.6)	49.5 (22.4)	12.67 (5.75)
合計オクテン供給速度 (lb/時) (kg/時)	測定されず	112 (50.8)	32.9 (14.9)
合計オクテン濃度 (重量%)	測定されず	11.4	3.36

新鮮水素供給速度 (標準 $\text{cm}^3/\text{分}$)	4 0 2 5	5 3 5 0	1 6 1 0 0
溶媒及びオクテン供給速度 (l b/時)	8 4 0	8 3 9. 4	8 4 0
(k g/時)	(3 8 1)	(380.8)	(3 8 1)
エチレン転換率 (%)	9 0. 7	9 0. 3	8 8. 2 6
反応槽温度 ($^{\circ}\text{C}$)	1 0 9. 8 6	1 1 9. 8	1 3 4. 3
供給物温度 ($^{\circ}\text{C}$)	1 5	1 5	1 5. 3
触媒濃度 (p p m)	7 0	7 0	7 0
触媒流速 (l b/時)	0. 7 2 5	1. 2 6 5	4. 6
(k g/時)	(0.329)	(0.5738)	(2. 1)
一次共触媒濃度 (p p m)	1 2 0 0	2 0 3 1	1 9 9 8
一次共触媒流速 (l b/時)	2. 9 6	1. 6 3 5	5. 8 6
(k g/時)	(1. 3 4)	(0.7416)	(2. 6 6)
一次共触媒対触媒モル比 (B : T i)	2. 9 6	3. 4 8	2. 8 9 7
二次共触媒濃度 (p p m)	1 9 8	1 9 8	1 9 8
二次共触媒流速 (l b/時)	0. 7 1 8	1. 2 5 8	3. 7
(k g/時)	(0.326)	(0.571)	(1. 7)
二次共触媒対触媒モル比 (A 1 : T i)	5	4. 9 8 6	4. 0 3 7
生成物密度 (g/cm^3)	0. 8 9 2 6	0. 8 9 2 5	0. 9 3 6 9
3 5 0 $^{\circ}$ Fの生成物溶融粘度 (センチポイズ)	1 2 5 0 0	4 0 0 0	4 0 0
ポリマーのメルトインデックス (1 9 0 $^{\circ}\text{C}$ の I_2) *	6 8 6 *	1 9 0 0 *	1 4 0 0 0 *
ポリマー M_n	1 2 3 0 0 *	8 9 0 0 *	4 7 0 0 *

* 式による溶融粘度補正に基づいて計算

$$\text{I}_2 = 3. 6 1 2 6 (10^{\log(\eta) - 6. 6 9 2 8} / -1. 1 3 6 3) - 9. 3 1 8 5$$

$$M_n = 10^{[(\log \eta + 10. 4 6) / 3. 5 6]}$$

(式中、 $\eta = 3 5 0^{\circ}$ Fにおける溶融粘度)

但し、実施例 1 7 - 1 9 は、実施例 1 - 1 4 に関して上述されたやり方に従って製造された。特に、実施例 1 7 及び 1 8 は、触媒の製造 2 に従って製造された触媒を使用して製造

された。使用される添加物は、1000ppmのIrganox（商標）1076立体障害ポリフェノール安定剤（Ciba-Geigy Corporationから入手）、及び100ppmの水であった。実施例18の場合、Isopar（商標）E混合炭化水素よりむしろエチルベンゼンが溶媒として利用された。

実施例19は、触媒の製造1に従って製造された触媒を使用して製造された。使用した添加物は、1250ppmのステアリン酸カルシウム、500ppmのIrganox（商標）1076立体障害ポリフェノール安定剤（Ciba-Geigy Corporationから入手）、及び800ppmのPEPQ（テトラキス（2、4-ジ-tert-ブチルフェニル）-4、4'-ビフェニレンジホスホニト）（Clariant Corporationから入手）であった。

使用された実験の条件及び得られるポリマーの性質は、以下の表3に示される。

表 3			
	実施例17	実施例18	実施例19
エチレン新鮮供給速度 (l b/時)	2.5	3.5	3.02
(kg/時)	(1.1)	(1.6)	(1.37)
合計エチレン供給速度 (l b/時)	2.5	3.5	3.02
(kg/時)	(1.1)	(1.6)	(1.37)
新鮮オクテン供給速度 (l b/時)	1.9	1.52	1.1
(kg/時)	(0.86)	(0.689)	(0.50)
合計オクテン供給速度 (l b/時)	1.9	1.52	1.1
合計オクテン濃度 (重量%)	11.44	6.47	5.52
新鮮水素供給速度 (標準 cm ³ /分)	199.9	292.4	124.9
溶媒及びオクテン供給速度 (l b/時)	14.1	20.04	16.9
(kg/時)	(6.40)	(9.253)	(7.66)

10

20

30

エチレン転換率 (重量%)	75.2	85.5	69.3
反応槽温度 (°C)	119.8	136.3	140.4
供給物温度 (°C)	26.9	33.93	40
触媒濃度 (ppm)	12	2.4	5
触媒流速 (l b/時) (kg/時)	0.4543 (0.2061)	0.60717 (0.27541)	0.4174 (0.1893)
一次共触媒濃度 (ppm)	92	92	393
一次共触媒流速 (l b/時) (kg/時)	0.67 (0.30)	0.3664 (0.1662)	0.18967 (0.08603)
一次共触媒対触媒モル比 (B : Ti)	—	2.16	3.3
二次共触媒濃度 (ppm)	—	21.74	19.78
二次共触媒流速 (l b/時) (kg/時)	—	0.302 (0.137)	0.3569 (0.1619)
二次共触媒対触媒モル比 (Al : Ti)	—	8	9
生成物密度 (g/cm ³)	0.890	0.930	0.920
350°Fの生成物溶融粘度 (センチポイズ)	350	400	5620
ポリマーのメルトインデックス (190°CのI ₂) *	16000	14000	1400
ポリマーM _n *	4500	4700	9800

* 式による溶融粘度補正に基づいて計算

$$I_2 = 3.6126 (10^{\log(\eta) - 6.6928} / -1.1363) - 9.3185$$

$$M_n = 10^{[(\log \eta + 10.46) / 3.56]}$$

(式中、 $\eta = 350^\circ\text{F}$ における溶融粘度)

比較例

4 L容のオートクレーブ攪拌反応槽に、865.9 gのIsopar (商標) E (Exxon Chemical Companyから入手) 及び800.4 gの1-オクテンを入れた。反応槽を120°Cに加熱し、水素を75 ccシリンダーから加えた。水素を添加してシリンダー中に250 psig (1800 kPa) の圧力低下を生じさせた。反応槽を次に450 psig (3200 kPa) のエチレンに加圧した。触媒を1 cc/分の速度で加えた。触媒は、上記の触媒の製造1で製造され、そして0.005 Mの触媒の製造

1、Isopar E炭化水素混合物中のトリス（ペンタフルオロフェニル）ボランの0.015M溶液1.5mL（Isopar E炭化水素混合物中のトリス（ペンタフルオロフェニル）ボランの3重量%溶液は、Boulder Scientificから入手）、Isopar E炭化水素混合物中の変性メチルアルモキサン（MMAO タイプ3A）の0.05M溶液1.5mL（2重量%のアルミニウム含量を有するヘプタン中のMMAO タイプ3Aの溶液は、Akzo Nobel Chemical Inc. から入手）、及び19.5mLのIsopar E炭化水素混合物の比で他の共触媒と混合された。エチレンを要求に応じ供給した。反応槽の温度及び圧力をそれぞれ120℃及び450psig（3200kPa）に設定した。反応を23.1分続けた。次に、攪拌を止め、反応槽の内容物をガラス採集釜に移した。反応槽の生成物を一晚真空で乾燥した。このようにして製造したエチレン／オクテン生成物は、0.867g/cm³の密度、842g/10分の190℃におけるI₂を有した。

以下の追加の比較例は、米国特許第5272236及び5278272号の教示に従って製造されたエチレン／1-オクテンの実質的に線状のポリマーを表す。比較例の性状及び若干の代表的な性質は、表4に示される。

表 4					
	密度 (g/cm ³)	190℃の メルトイン デックス (g /10分)	DSCによ るピーク結 晶化温度 (℃)	DSCによ るピーク溶 融温度 (℃)	DSCによ る合計%結 晶化度
比較例A	0.863	0.5	32.98	50.07	12.3
比較例B	0.863	14	39.84	57.41	13.95
比較例C	0.868	0.5	42.73	56.3	15.65
比較例D	0.87	1.0	47.24	55.34	13.5
比較例E	0.87	5	45.6	63.44	17.05
比較例F	0.87	30	49.13	60.72	18.62
比較例G	0.885	1	62.29	80.11	26.57
比較例H	0.885	30	66.63	84.43	28.15
比較例I	0.902	30	82.47	98.78	40.41
比較例J	0.902	4.3	80.84	99.04	39.14
比較例K	0.903	1	82.97	99.49	36.23
比較例L	0.915	1	95.78	109.0	47.91

透過電子顕微鏡写真の調製及びそれらのデジタル分析

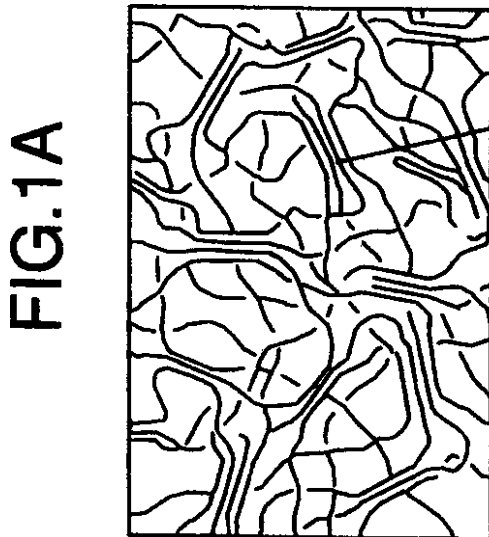
透過電子顕微鏡写真は、実施例及び比較例の特定のポリマーからとられ、そして上記の図に示される。それぞれの場合、ポリマーは、厚さ125ミル（0.318cm）及び直径1インチ（2.5cm）を有する圧縮成形のプラークに形成された。プラークを15℃/分の速度で冷却した。結晶性構造は、四酸化ルテニウムによる無定形ポリエチレンの選択

的酸化により明らかにされた。ポリマーフィルムを、水100mL中の次亜塩素酸ナトリウムの5.35重量%溶液10mL及び0.2gの塩化ルテニウムの溶液から発生した四酸化ルテニウム蒸気に120分間曝した。厚さ1000オングストロームを有するプラークの断片を、Reichert Jung Ultracut Eミクロトームにより室温で切断し、そしてポリビニルFormvar支持体（支持体は、Electron Microscopy Sciencesから入手）を有する200銅メッシュグリッド上に置いた。顕微鏡検査は、100キロボルトの加速電圧で操作されるJEOL 2000 FX TEMでなされた。得られた顕微鏡写真は、図に示され、1mmは0.01111マイクロメートルを表す。

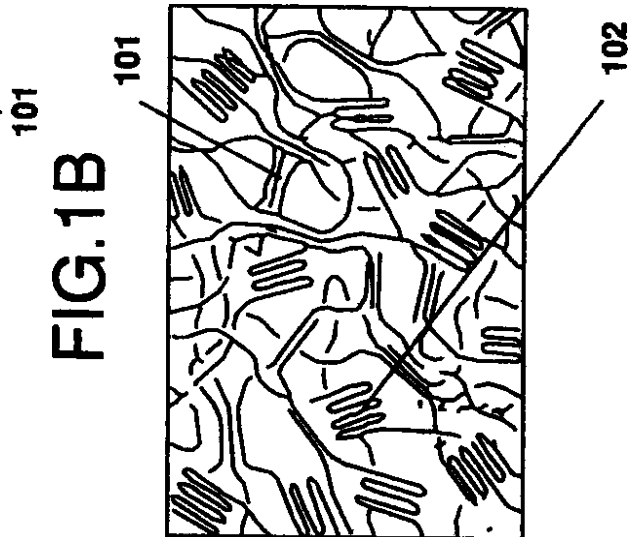
透過電子顕微鏡写真のあるもののデジタル像は、CCDビデオカメラを介してQuantimet 570デジタル像分析器（Leica、Inc. から入手）を使用して得られた。白色トップハットフィルターを、バイナリー即ち灰色の背景に対して白色で示されるラメラの検出前に光学顕微鏡写真に適用した。フィルターは、サイズが約6ナノメートルのディスクであった。検出の閾値は、初めの像と得られるバイナリーとを肉眼で比較することにより設定された。バイナリーの最小のエディティングは、検出工程で遭遇する明らかな脱落又は包含を補正するのになされた。

示されたラメラの長さを測定した。以下の範囲の長さのそれぞれのラメラが係数された。40ナノメートル以下、40-60ナノメートル、60-80ナノメートル、80-100ナノメートル、100-120ナノメートル、120-140ナノメートル、140-160ナノメートル、160-180ナノメートル、180-200ナノメートル、そして200ナノメートル以上。平均のラメラの長さを測定した。断面のすべてのラメラが焦点に合っている、即ち他のラメラにより隠されているラメラがないため、1立方ミクロン当たりのラメラの数は、1平方ミクロン当たりのラメラの数に断面の厚さ即ち1000オングストロームをかけることにより求められた。

【図1A】



【図1B】



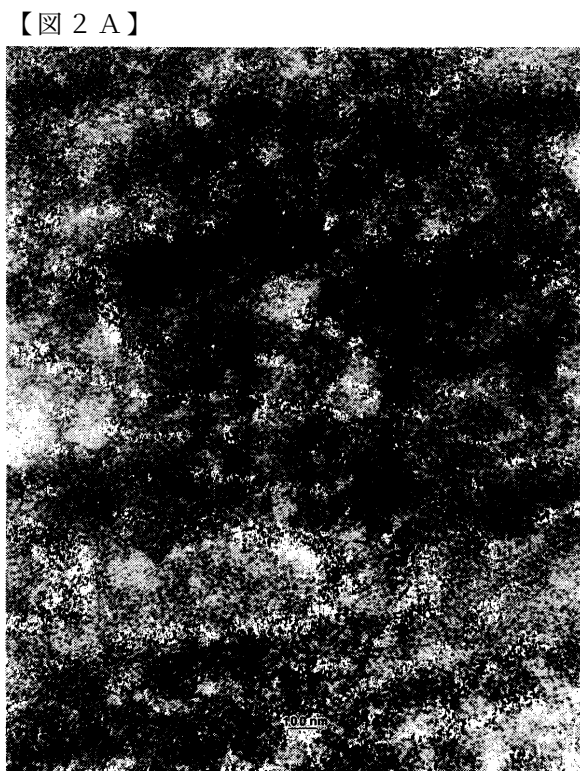
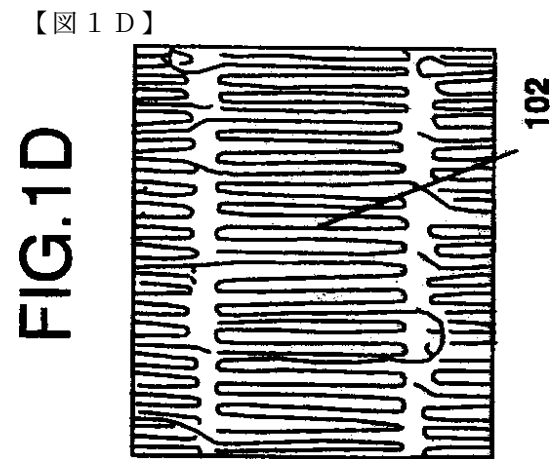
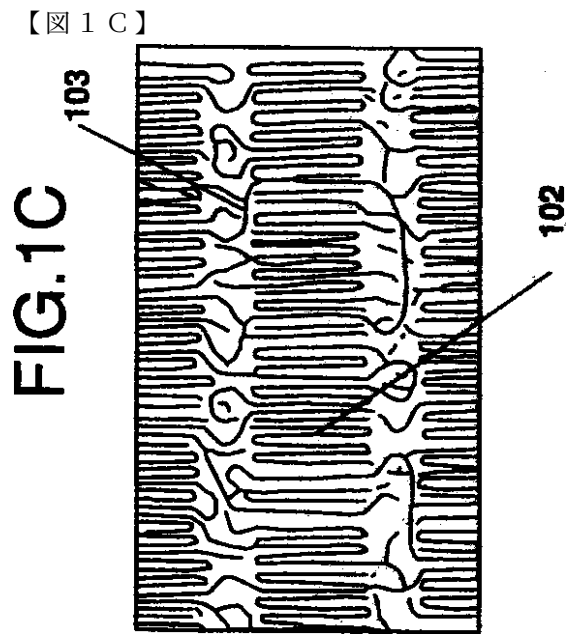


FIG.2A

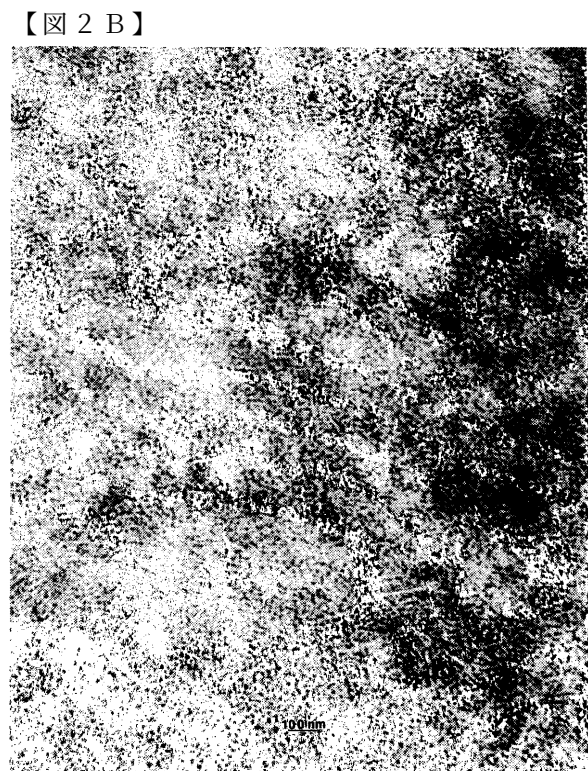


FIG.2B

【図 3 A】

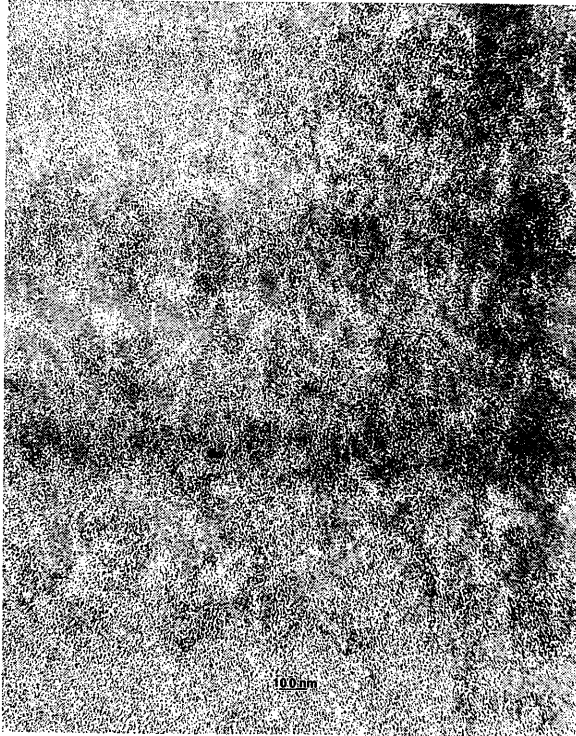


FIG.3A

【図 3 B】

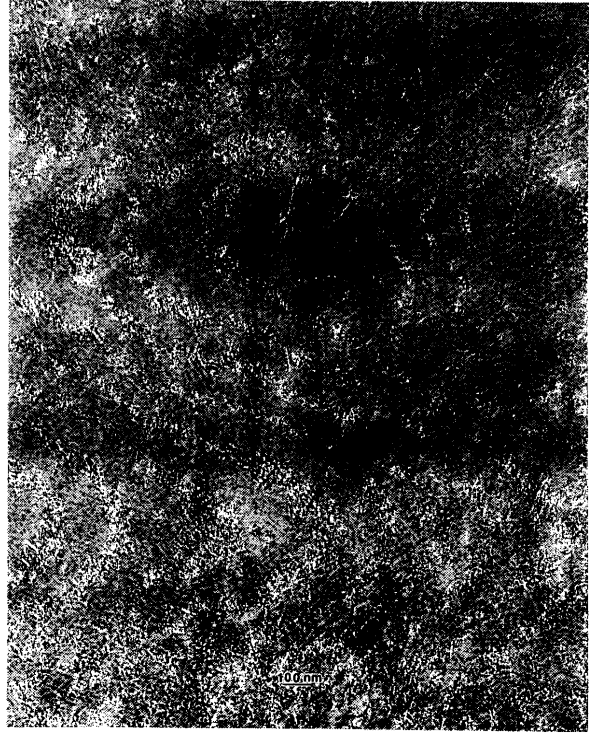


FIG.3B

【図 3 C】



FIG.3C

【図 3 D】



FIG.3D

【図 4 A】



FIG.4A

【図 4 B】



FIG.4B

【図 5】



FIG.5

【図 6 A】

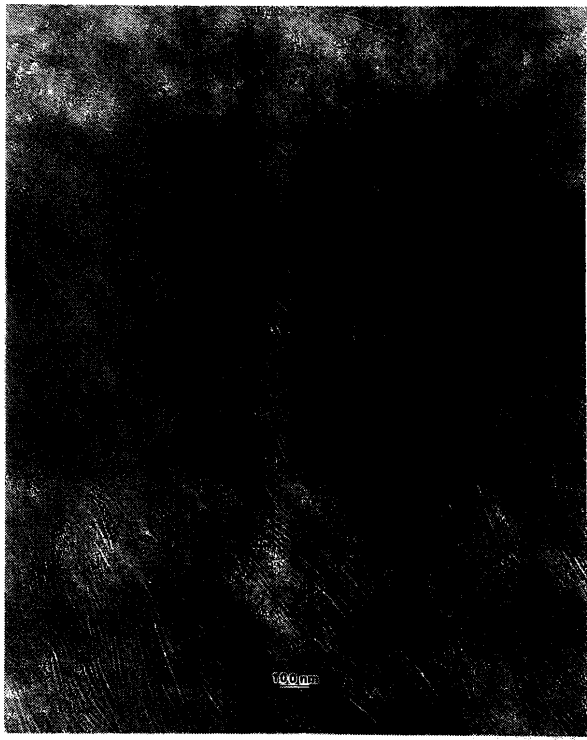


FIG.6A

【図 6 B】

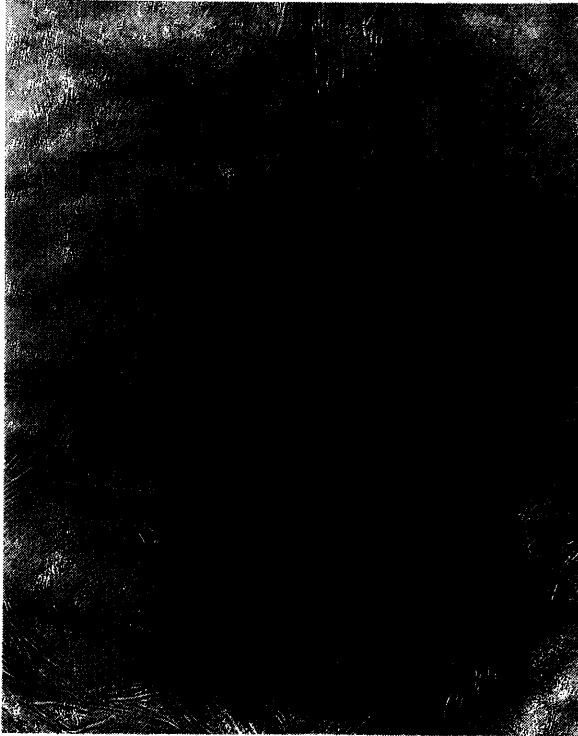


FIG. 6B

【図 7 A】

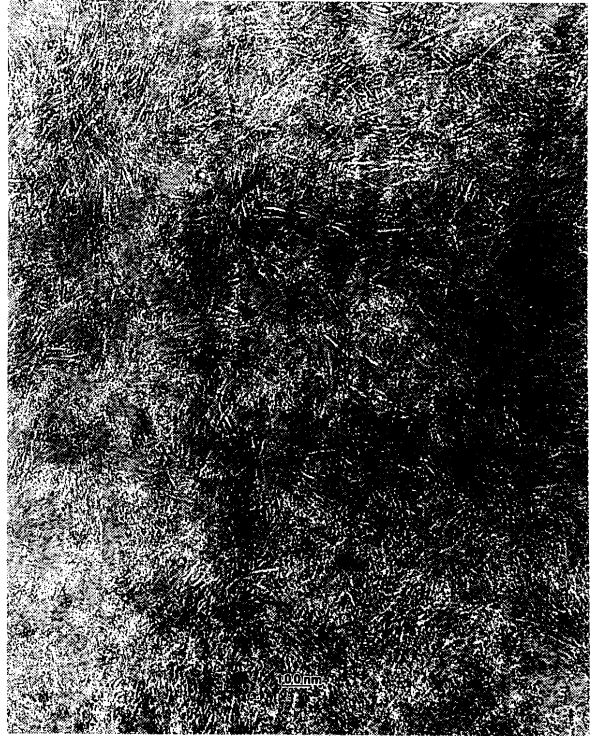


FIG. 7A

【図 7 B】



FIG. 7B

【図 7 C】



FIG. 7C

【図 8】



FIG.8

【図 9】

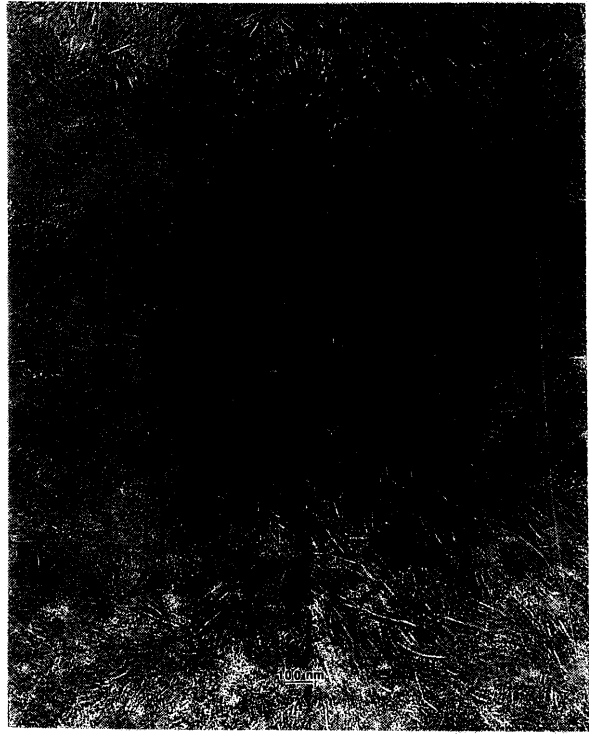
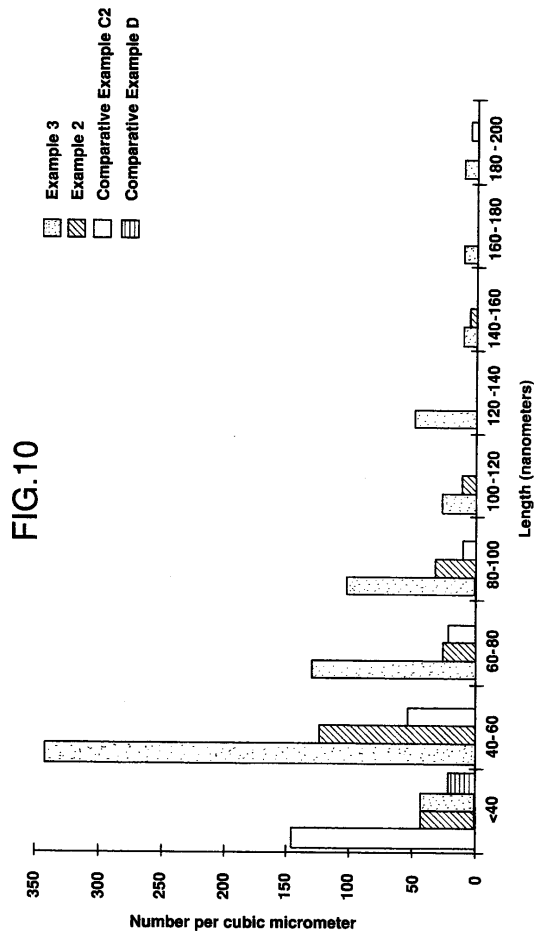
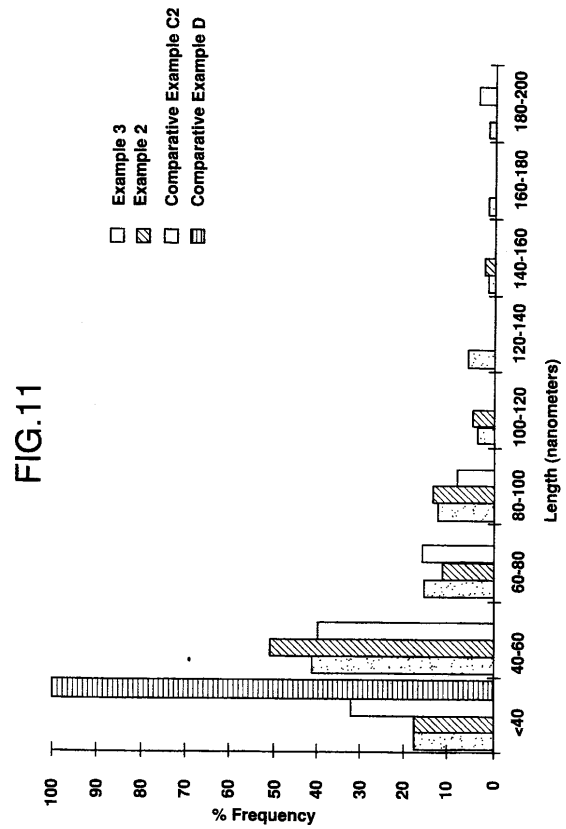


FIG.9

【図 10】

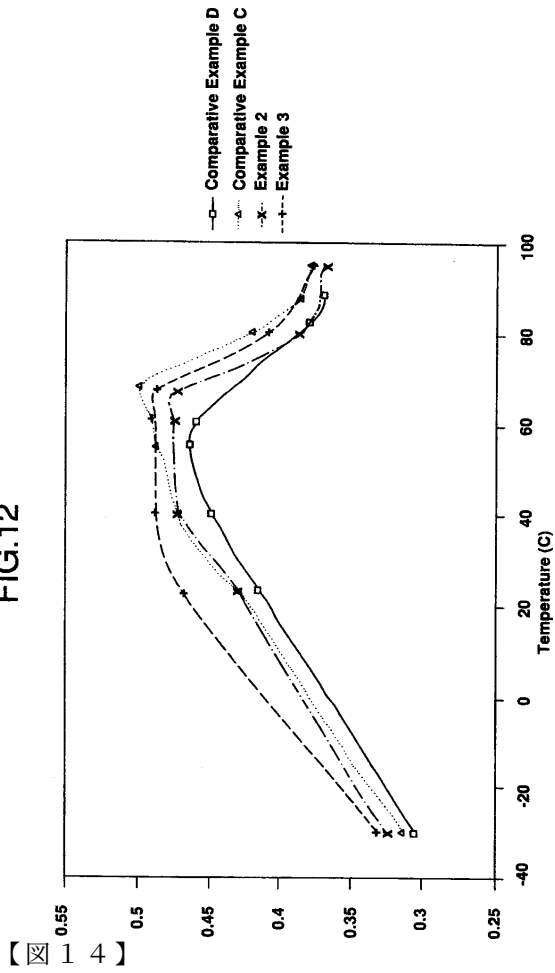


【図 11】



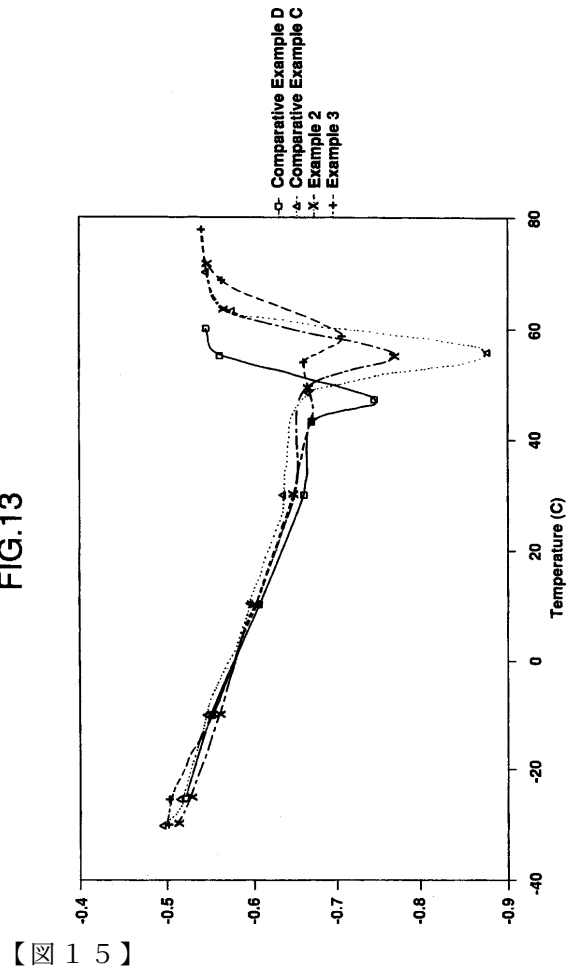
【図 1 2】

FIG.12



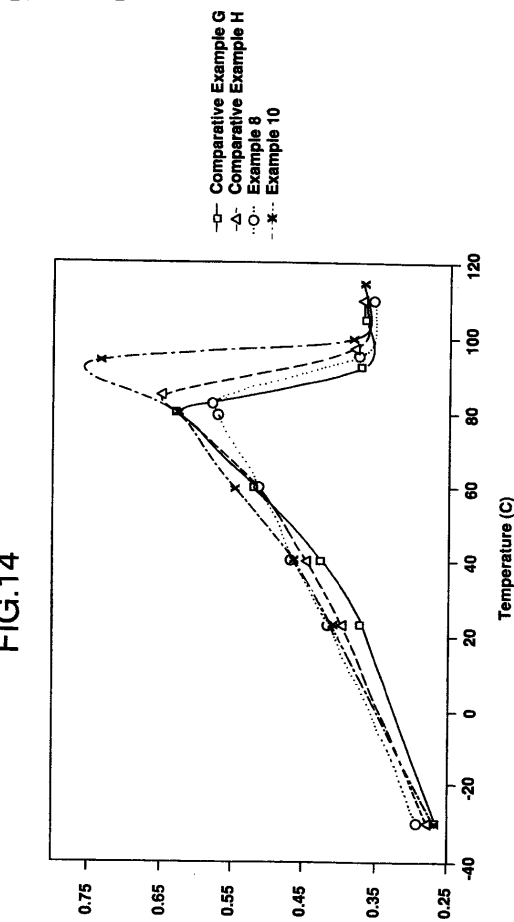
【図 1 3】

FIG.13



【図 1 4】

FIG.14



【図 1 5】

FIG.15

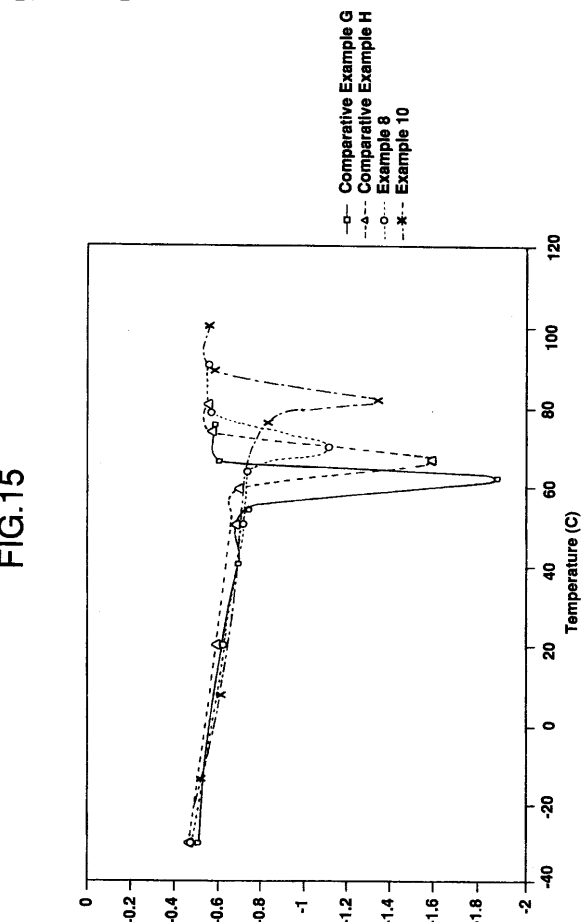
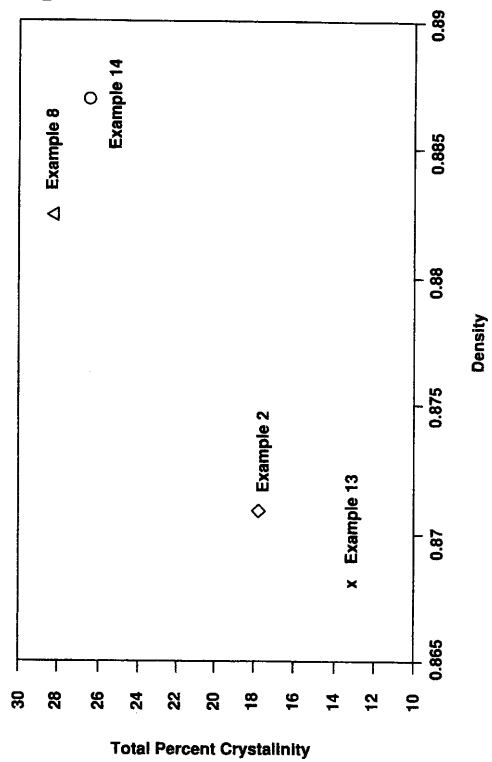


FIG.16

【図 16】



【図 17】



FIG.17

フロントページの続き

- (72)発明者 ガリソン, クレイグ シー
アメリカ合衆国テキサス州 77566 レーク ジャクソン ドッグウッド ストリート 613
- (72)発明者 グエラ, ラルフ イー
アメリカ合衆国テキサス州 77566 レーク ジャクソン サンドルウッド ドライブ 115
- (72)発明者 ゲスト, マーチン ジェイ
アメリカ合衆国テキサス州 77566 レーク ジャクソン グリーンプレアー 106
- (72)発明者 コルトハマー, ブライアン ダブリュー エス
アメリカ合衆国テキサス州 77566 レーク ジャクソン ローズウッド 109
- (72)発明者 パリク, ディーパック アール
アメリカ合衆国テキサス州 77566 レーク ジャクソン ノース トリリウム 59
- (72)発明者 ウェリガー, スティブン エム
アメリカ合衆国テキサス州 77515 アングレトン レミントン 2840

合議体

審判長 一色 由美子

審判官 前田 孝泰

審判官 宮坂 初男

- (56)参考文献 特開昭61-236804 (JP, A)
特開平1-203410 (JP, A)
特開平6-49129 (JP, A)
特開平3-163088 (JP, A)
国際公開第94/29356 (WO, A1)
松浦一雄、三上尚孝編著、「ポリエチレン技術読本」、株式会社 工業調査会、2001年7月
1日発行、188頁3行~191頁6行

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F6/00-246/00