

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7586814号
(P7586814)

(45)発行日 令和6年11月19日(2024.11.19)

(24)登録日 令和6年11月11日(2024.11.11)

(51)国際特許分類

F I

C 0 8 F 210/18 (2006.01)

C 0 8 F 210/18

G 0 1 N 11/00 (2006.01)

G 0 1 N 11/00

C

請求項の数 12 (全75頁)

(21)出願番号	特願2021-516591(P2021-516591)	(73)特許権者	502141050
(86)(22)出願日	令和1年9月27日(2019.9.27)		ダウ グローバル テクノロジーズ エル
(65)公表番号	特表2022-502538(P2022-502538		エルシー
	A)		アメリカ合衆国 ミシガン州 4 8 6 7 4
(43)公表日	令和4年1月11日(2022.1.11)		, ミッドランド, エイチ エイチ ダウ
(86)国際出願番号	PCT/US2019/053527		ウェイ 2 2 1 1
(87)国際公開番号	WO2020/069364	(74)代理人	100092783
(87)国際公開日	令和2年4月2日(2020.4.2)		弁理士 小林 浩
審査請求日	令和4年9月16日(2022.9.16)	(74)代理人	100095360
(31)優先権主張番号	62/738,612		弁理士 片山 英二
(32)優先日	平成30年9月28日(2018.9.28)	(74)代理人	100120134
(33)優先権主張国・地域又は機関	米国(US)		弁理士 大森 規雄
		(74)代理人	
			鈴木 康仁
		(72)発明者	カシヤブ、テレシタ
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 4官能性長鎖分岐エチレン系ポリマー

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

エチレン系ポリマーであって、
190 で少なくとも10の溶融粘度比 ($V_{0.1} / V_{100}$) であって、 $V_{0.1}$ が、
190 、0.1ラジアン/秒のせん断速度での前記エチレン系ポリマーの粘度であり、
 V_{100} が、190 、100ラジアン/秒のせん断速度での前記エチレン系ポリマーの粘
度である、溶融粘度比と、

MWD面積メトリック、A T A I Lによって定量化される高分子量テールであって、A T
A I Lが、三重検出器を使用するゲル浸透クロマトグラフィーによって判定される際、0 .
0 4 以下である、高分子量テールと、を含み、

前記エチレン系ポリマーが、エチレン、ジエン、および少なくとも1つのC₃ ~ C₁₂
- オレフィンに由来する単位を含む、エチレン系ポリマー。

【請求項2】

エチレン系ポリマーであって、
190 で50超の溶融粘度比 ($V_{0.1} / V_{100}$) であって、 $V_{0.1}$ が、190
、0.1ラジアン/秒のせん断速度での前記エチレン系ポリマーの粘度であり、 V_{100} が
、190 、100ラジアン/秒のせん断速度での前記エチレン系ポリマーの粘度である
、溶融粘度比を含み、

平均 g ' が、0.64 ~ 0.86 であり、前記平均 g ' が、三重検出器を使用するゲル浸
透クロマトグラフィーによって判定される固有粘度比であり、

前記エチレン系ポリマーが、MWD面積メトリック、 A_{TAIL} によって定量化される高分子量テールを有し、 A_{TAIL} が、三重検出器を使用するゲル浸透クロマトグラフィーによって判定される際、0.04以下であり、

前記エチレン系ポリマーが、エチレン、ジエン、および少なくとも1つの $C_3 \sim C_{12}$ -オレフィンに由来する単位を含む、エチレン系ポリマー。

【請求項3】

平均 g' が、0.64~0.86であり、前記平均 g' が、三重検出器を使用するゲル浸透クロマトグラフィーによって判定される固有粘度比である、請求項1に記載のエチレン系ポリマー。

【請求項4】

190 での前記溶融粘度比($V_{0.1}/V_{100}$)が、少なくとも60であり、 $V_{0.1}$ が、190、0.1ラジアン/秒のせん断速度での前記エチレン系ポリマーの粘度であり、 V_{100} が、190、100ラジアン/秒のせん断速度での前記エチレン系ポリマーの粘度である、請求項1~3のいずれか一項に記載のエチレン系ポリマー。

【請求項5】

前記エチレン系ポリマーが、ピーク高さ、前記ピーク高さの79%での勾配M79、および前記ピーク高さの29%での勾配M29を有する三重検出器を使用するゲル浸透クロマトグラフィー曲線から判定される際、0.04以下の $G(79/29)$ 値を有し、前記 $G(79/29)$ 値が、 $(M79 - M29)/M79$ に等しい、請求項1~4のいずれか一項に記載のエチレン系ポリマー。

【請求項6】

前記エチレン系ポリマーが、MWD面積メトリック、 A_{TAIL} によって定量化される高分子量テールを有し、 A_{TAIL} が、三重検出器を使用するゲル浸透クロマトグラフィーによって判定される際、0.03以下である、請求項1~5のいずれか一項に記載のエチレン系ポリマー。

【請求項7】

溶融強度が、6cNを超える(Rheotens装置、190、2.4mm/秒²、ダイ出口からホイールの中心まで120mm、38.2秒⁻¹の押出速度、長さ30mm、直径2mm、および入口角度180°のキャピラリーダイ)、請求項1~6のいずれか一項に記載のエチレン系ポリマー。

【請求項8】

ポリマー M_w が、三重検出器を使用するゲル浸透クロマトグラフィーによって判定される際、800,000ダルトン以下である、請求項1~7のいずれか一項に記載のエチレン系ポリマー。

【請求項9】

ポリマー M_w が、三重検出器を使用するゲル浸透クロマトグラフィーによって判定される際、400,000ダルトン以下である、請求項1~8のいずれか一項に記載のエチレン系ポリマー。

【請求項10】

前記エチレン系ポリマーが、エチレン、ジエン、および1つ以上の $C_3 \sim C_{12}$ -オレフィンに由来する単位を含む、請求項1~9のいずれか一項に記載のエチレン系ポリマー。

【請求項11】

前記ジエンが、直鎖状である、請求項10に記載のエチレン系ポリマー。

【請求項12】

前記ジエンが、2-メチル-1,4-ペンタジエン、3-メチル-1,4-ペンタジエン、1,3-ジビニルシクロペンタン、2-メチル-1,5-ヘキサジエン、1,4-ペンタジエン、1,5-ヘキサジエン、1,7-オクタジエン、1,8-ノナジエン、1,9-デカジエン、1,11-ドデカジエン、および1,15-ヘキサデカジエンから選択される、請求項10に記載のエチレン系ポリマー。

【発明の詳細な説明】

10

20

30

40

50

【技術分野】

【0001】

関連出願の相互参照

本出願は、2018年9月28日に出願された米国仮特許出願第62/738,612号に対する優先権を主張し、その開示全体は、参照により本明細書に組み込まれる。

【0002】

本開示の実施形態は、概して、長鎖分岐を有するポリマー組成物、およびポリマー組成物が合成されるプロセスに関する。

【背景技術】

【0003】

ポリエチレンおよびポリプロピレンなどのオレフィン系ポリマーは、様々な触媒系を介して生成される。オレフィン系ポリマーの重合プロセスにおいて使用されるそのような触媒系の選択は、そのようなオレフィン系ポリマーの特徴および特性に寄与する重要な要素である。

【0004】

ポリエチレンおよびポリプロピレンは多種多様な製品のために製造される。ポリエチレンおよびポリプロピレン重合プロセスは、様々な樹脂を異なる用途での使用に好適なものとする異なる物理的特性を有する多種多様な結果として生じるポリエチレン樹脂を生成するために、いくつかの点で変えることができる。ポリオレフィン中の短鎖分岐の量は、そのポリオレフィンの物理的特性に影響を及ぼす。ポリエチレンの特性への分岐の影響は、分岐の長さや量に依存する。短い分岐は、主に機械的および熱的特性に影響を及ぼす。短鎖分岐頻度が増加すると、ポリマーは、層状結晶を形成できなくなり、機械的および熱的特性が低下する。少量の長鎖分岐は、ポリマーの加工特性を有意に変更し得る。

【0005】

長鎖分岐を形成するために、ポリマー鎖のビニルまたは末端二重結合が、新しいポリマー鎖に組み込まれる。ビニル末端ポリマーの再組み込み、およびジエンモノマーの導入は、ポリマースtrand上のビニル基が、第2のポリマースtrandに組み込まれる2つの機構である。加えて、長鎖分岐は、ラジカルを介して誘導される。3つの機構すべてにおいて、分岐量を制御することは困難である。ラジカルまたはジエンを使用して長鎖分岐を開始する場合、分岐が多くなりすぎ、それによって、ゲル化および反応器汚損が発生し得る。再組み込み機構は、あまり多くの分岐を生成せず、分岐は、ポリマースtrandが生成された後にのみ発生し得、それによって、発生し得る分岐の量がさらに限定される。

【発明の概要】

【0006】

本開示の実施形態は、分岐が増加したエチレン系ポリマーを対象としている。エチレン系ポリマーの1つ以上の実施形態は、190で少なくとも10の溶融粘度比($V_{0.1}/V_{100}$)であって、 $V_{0.1}$ が、190、0.1ラジアン/秒のせん断速度でのエチレン系ポリマーの粘度であり、 V_{100} が、190、100ラジアン/秒のせん断速度でのエチレン系ポリマーの粘度である、溶融粘度比と、MWD面積メトリック、 A_{TAIL} によって定量化される分子量テールであって、 A_{TAIL} が、三重検出器を使用するゲル浸透クロマトグラフィーによって判定される際、0.04以下である、分子量テールと、を含む。

【0007】

様々な実施形態では、エチレン系ポリマーは、190で少なくとも20の溶融粘度比($V_{0.1}/V_{100}$)であって、 $V_{0.1}$ が、190、0.1ラジアン/秒のせん断速度でのエチレン系ポリマーの粘度であり、 V_{100} が、190、100ラジアン/秒のせん断速度でのエチレン系ポリマーの粘度である、溶融粘度比を含み、平均 g' は、0.64~0.86であり、平均 g' は、三重検出器を使用するゲル浸透クロマトグラフィーによって判定される固有粘度比である。

【図面の簡単な説明】

10

20

30

40

50

【 0 0 0 8 】

【図 1】炭素 1 0 0 0 個当たりの分岐メチンの数が増加する場合のポリマーの分子量のグラフ表示である。

【図 2】分岐レベルに対する分子量分布 (M W D) 曲線の依存性を予測したグラフモデルである。

【図 3】分岐レベルに対する相対ピーク分子量の依存性を予測したグラフモデルである。

【図 4】3 官能性ジエン分岐レベルに対する分子量分布 (M W D) 曲線の依存性を予測したグラフ表示である。

【図 5】3 官能性ジエン分岐レベルに対する分子量 (M W) の相対ピークの依存性を予測したグラフ表示である。

10

【図 6】従来のジエン分岐 (実線) および「ラダー分岐」 (破線) のポリマー分子 1 つ当たりの分岐に対するピーク分子量 (M_p) の分岐のモデル予測された効果のグラフ表示である。

【図 7】従来のジエン分岐 (実線) および「ラダー分岐」 (破線) のポリマー分子 1 つ当たりの分岐に対する重量平均分子量 (M_w) の分岐のモデル予測された効果のグラフ表示である。

【図 8】従来のジエン分岐 (実線) (対 B_c) の直鎖状セグメント 1 つ当たりの分岐に対するピーク重量平均分子量 (M_p) 、および「ラダー分岐」ポリマー (破線) (対 R_c) の M_p の分岐のモデル予測された効果のグラフ表示である。

【図 9】従来のジエン分岐 (対 B_c) (実線) の直鎖状セグメントおよび「ラダー分岐」ポリマー (破線) (対 R_c) 1 つ当たりの分岐に対する分岐重量平均分子量 (M_w) のモデル予測された効果のグラフ表示である。

20

【図 10】形状メトリクス $G (79 / 29)$ および $G (96 / 08)$ を計算するために使用される MWD 勾配のグラフ表示であり、 $S (X)$ は、MWD 高さの X % での勾配である。 $G (A / B) = (S (A) - S (B)) / S (A)$

【図 11】相対ピーク MW (M_p / M_{p0}) によって示されるような分岐レベルの関数として、従来分岐および「ラダー分岐」と比較した、分子量分布 (MWD) 形状メトリック $G (79 / 29)$ を予測したモデルのグラフ表示である。

【図 12】相対重量平均 MW (M_w / M_{w0}) によって示されるような分岐レベルの関数として、従来分岐および「ラダー分岐」と比較した、MWD 形状メトリック $G (79 / 29)$ を予測したモデルのグラフ表示である。

30

【図 13】相対ピーク MW (M_p / M_{p0}) によって示されるような分岐レベルの関数として、従来分岐および「ラダー分岐」と比較した、MWD 形状メトリック $G (98 / 08)$ を予測したモデルのグラフ表示である。

【図 14】相対重量平均 MW (M_w / M_{w0}) によって示されるような分岐レベルの関数として、従来分岐および「ラダー分岐」と比較した、MWD 形状メトリック $G (98 / 08)$ を予測したモデルのグラフ表示である。

【図 15】最大勾配のポイントを使用して、高い MWD テール面積メトリクスがどのように定義されるかを示す MWD 曲線のグラフ表示である。

【図 16】相対重量平均分子量 (M_p / M_{p0}) によって示されるような分岐レベルの関数として、従来分岐および「ラダー分岐」と比較した、MWD 面積メトリック、 A_{HIGH} を予測したモデルである。

40

【図 17】相対ピーク分子量 (M_w / M_{w0}) によって示されるような分岐レベルの関数として、従来分岐および「ラダー分岐」と比較した、MWD 面積メトリック、 A_{HIGH} を予測したモデルである。

【図 18】相対ピーク分子量 (M_p / M_{p0}) によって示されるような分岐レベルの関数として、従来分岐および「ラダー分岐」と比較した、MWD 面積メトリック、 A_{TAIL} を予測したモデルである。

【図 19】相対重量平均分子量 (M_w / M_{w0}) によって示されるような分岐レベルの関数として、従来分岐および「ラダー分岐」と比較した、MWD 面積メトリック、 A_{TAIL} を

50

予測したモデルである。

【図 20】表 2 に記録されているような実施例シリーズ 2、4 について、GPC によって測定された絶対分子量分布 (MWD) 曲線のグラフである。

【図 21】従来のゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) によって測定された従来の分子量分布曲線である。

【図 22】GPC 三重光散乱検出器 (絶対 GPC とも称される) によって測定された絶対分子量分布曲線である。

【図 23】「ラダー分岐」ポリマー樹脂について、秒単位での時間の関数として測定された伸長粘度のグラフである。

【図 24】「ラダー分岐」ポリマー樹脂について、速度 (mm / 秒) の関数としての熔融強度 (cN) のグラフである。

10

【図 25】非分岐エチレン系ポリマーおよび「ラダー分岐」ポリマー樹脂の GPC によって測定された従来の分子量分布曲線である。

【図 26】非分岐エチレン系ポリマーおよび「ラダー分岐」ポリマー樹脂の GPC 三重光散乱検出器によって測定された絶対分子量分布曲線である。

【図 27】「ラダー分岐」ポリマー樹脂の秒単位での時間の関数として測定された伸長粘度のグラフである。

【図 28】「ラダー分岐」ポリマー樹脂の速度 (mm / 秒) の関数としての熔融強度 (cN) のグラフである。

【図 29】ジエンを有さない 2 つの比較例および可変量のジエンを有する 4 つの試料について、GPC 三重光散乱検出器によって測定された絶対分子量分布曲線である。

20

【図 30A】様々な量のジエンを有する比較の従来の分岐ポリマー試料の絶対分子量分布のグラフである。

【図 30B】様々な量のジエンを有する比較の従来の分岐ポリマー試料の従来の分子量分布のグラフである。

【図 31】様々なポリマー樹脂および「ラダー分岐」ポリマー樹脂について、平均 g' の関数としてのレオロジー比のグラフである。

【図 32】様々なポリマー樹脂および「ラダー分岐」ポリマー樹脂について、多分散指数 (PDI) の関数としてのレオロジー比のグラフである。

【図 33】単鎖触媒および二重鎖触媒を用いて生成されたポリマーと、直鎖状ポリエチレン、管状低密度ポリエチレン、およびオートクレーブ低密度ポリエチレンを示す追加の線とのメルトインデックス ($\log I_2$) の関数としての熔融強度 (センチニュートン、cN) のグラフである。

30

【発明を実施するための形態】

【0009】

ポリマーを合成するためのプロセスおよび本開示のプロセスによって合成されるポリマーの特定の実施形態についてここで説明する。本開示のポリマーを合成するためのプロセスが、異なる形態で実施され得、本開示に記載される特定の実施形態に限定されると解釈されるべきではないことを理解されたい。むしろ、実施形態は、本開示が、徹底的かつ完全となり、また主題の範囲を当業者に完全に伝えるように、提供される。

40

【0010】

定義

「ポリマー」という用語は、同一または異なるタイプのモノマーにかかわらず、モノマーを重合することにより調製されるポリマー化合物を指す。したがって、ポリマーという総称は、1 つのタイプのモノマーのみから調製されるポリマーを指すために通常用いられる用語「ホモポリマー」、および 2 つ以上の異なるモノマーから調製されるポリマーを指す「コポリマー」を包含する。本明細書で使用される、「インターポリマー」という用語は、少なくとも 2 つの異なるタイプのモノマーの重合によって調製されるポリマーを指す。したがって、総称であるインターポリマーという用語は、コポリマーと、ターポリマー等の 3 種類以上の異なるモノマーから調製されるポリマーとを含む。

50

【 0 0 1 1 】

「ポリエチレン」または「エチレン系ポリマー」は、エチレンモノマーに由来する 50 重量 % を超える単位を含むポリマーを意味するものとする。これは、ポリエチレンホモポリマーまたはコポリマー（2 つ以上のモノマーに由来する単位を意味する）を含む。当該技術分野において既知であるポリエチレンの一般的な形態としては、低密度ポリエチレン（LDPE）、直鎖状低密度ポリエチレン（LLDPE）、超低密度ポリエチレン（ULDPE）、極低密度ポリエチレン（VLDPPE）、直鎖状および実質的に直鎖状の低密度樹脂の両方を含むシングルサイト触媒直鎖状低密度ポリエチレン（m-LLDPE）、中密度ポリエチレン（MDPE）、ならびに高密度ポリエチレン（HDPE）が挙げられる。

10

【 0 0 1 2 】

本開示の実施形態は、 C_2 モノマー、少なくとも 1 つの $C_3 \sim C_{12}$ - オレフィンコモノマー、少なくとも 1 つのジエン、多重鎖触媒、および任意選択的に溶媒を添加することによって、長鎖分岐ポリマーを合成するプロセスであって、多重鎖触媒が、複数の重合部位を有する分子を含み、少なくとも 2 つのコポリマーストランドを生成し、各コポリマーストランドが、重合部位の 1 つで共重合する、プロセスと、2 つのコポリマーストランドをジエンと連結することによって、長鎖分岐ポリマーを合成することであって、2 つのコポリマーストランドの連結が、共重合と協調して実施される、合成することと、を含む。

【 0 0 1 3 】

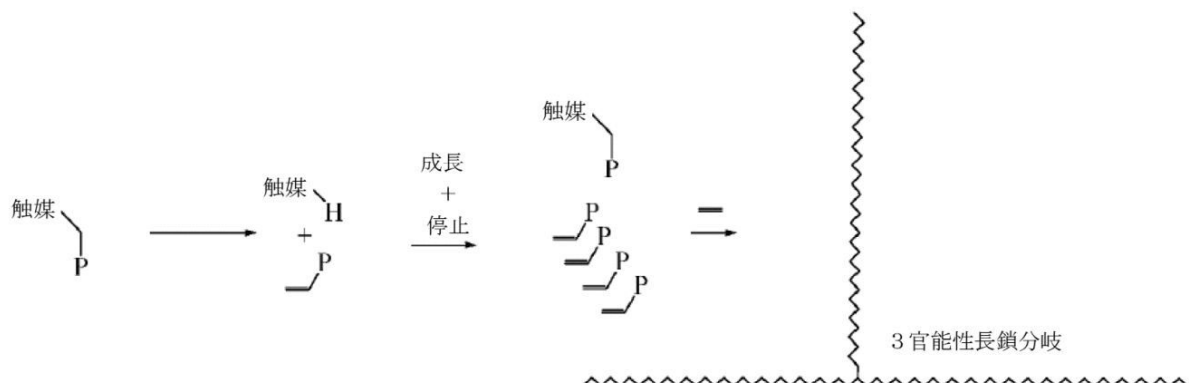
本開示によるポリマーを合成するプロセスは、従来の長鎖分岐とは異なる。「長鎖分岐」という用語は、100 個を超える炭素原子を有する分岐を指す。「分岐」は、第三級または第四級炭素原子から延在するポリマーの一部を指す。分岐が第三級炭素原子から延在する場合、他に 2 つの分岐があり、それらは、集散的に、分岐が延在するポリマーストランドであり得る。従来、長鎖分岐（LCB）は、スキーム 1 に示されるように、重合プロセスにおいて自然に発生し得る。これは、ポリマー鎖のビニル末端化および高分子ビニルの再挿入を通して発生して、3 官能性長鎖分岐を形成し得る。分岐の程度に応じて、核磁気共鳴（NMR）などの様々な方法が、LCB を判定するか、またはポリマー中の LCB の影響を識別し得る。例えば、LCB の効果は、van Gorp - Palmén 分析のせん断流において観察され、また、低い角周波数でのせん断粘度の増加およびせん断減粘挙動の強度は、LCB に起因し得る。伸長流では、LCB の影響は通常、硬化の程度または溶融物の強度、および達成される最大変形で特定される。ビニル末端ポリマーの限定された濃度（ポリマー鎖 1 つ当たり最大 1 つ）、および LCB の形成を確保するために高いエチレン変換を実行する必要性に起因して、ポリマー内の高レベルの天然 LCB を達成することは困難である。高い変換を確保するために、反応器内のエチレン濃度が低く、したがって、大量のビニル末端ポリマーを第 2 のポリマー鎖に再挿入し得る。

20

30

【 化 1 】

スキーム 1：自然に発生する長鎖分岐：ビニル末端ポリマーにつながる連鎖移動事象



40

【 0 0 1 4 】

50

スキーム 1 では、「Cat」は触媒であり、「P」はポリマー鎖である。

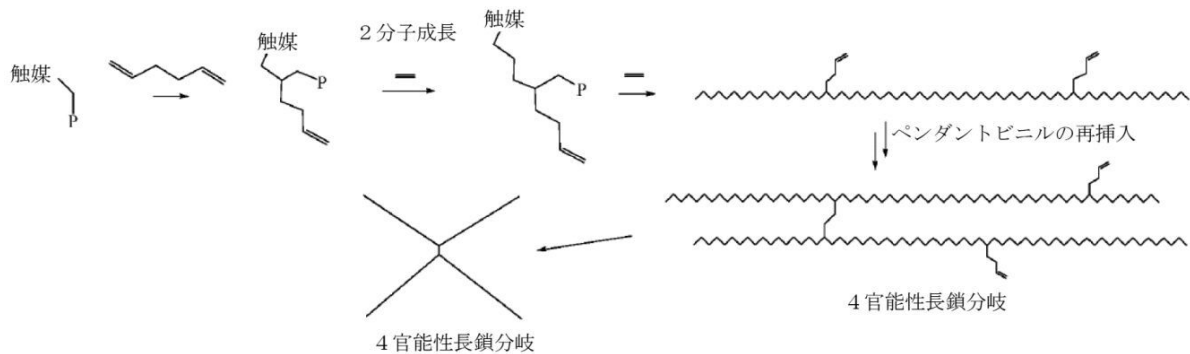
【0015】

自然に発生する分岐プロセスを通して形成される最小限の長鎖分岐が存在する。LCBを増強するための1つの方法は、それが、ラジカル、不均一、または均一プロセスにかかわらず、ジエンの重合系への添加によるものである。一般に、ジエンは、スキーム 2 に示されるように、オレフィンと同様の様式でポリマー鎖に付加されるが、ポリマー鎖にもう一度挿入してLCBを作成し得るペンダントビニル基を残す。一般に、ジエンの長さは重要ではなく、2つのポリマー鎖を一緒に連結し得ることだけが重要である。原則として、ペンダントビニルの濃度は、反応器に添加されるジエンの量を通して制御され得る。したがって、LCBの程度は、ペンダントビニルの濃度によって制御され得る。

10

【化2】

スキーム 2：ジエンの組み込みを介する長鎖分岐



20

スキーム 2 では、「Cat」は触媒であり、「P」はポリマー鎖であり、この例中のジエンは、1,5-ヘキサジエンである。

【0016】

ジエンをポリマー合成系に組み込む従来のプロセスは、ゲル形成または反応器汚損の根本的な欠陥をこうむる。後の項で考察される速度論的モデリングは、ゲル形成へのより良好な理解を可能にする良好な予測結果を提供し得る。例えば、より長いポリマー鎖は、より多くの挿入されたオレフィン、したがって、より多くの挿入されたジエン、したがって、より多くのペンダントビニルを有し、より長いポリマー鎖が、触媒に再挿入されてLCBを形成する可能性が高いことを意味する。したがって、より長いポリマー鎖が、優先的に再挿入されて、さらに大きなポリマー分子である4官能性分岐を形成し、ゲルの問題が生じる。スキーム 2 に示されるように、4官能性LCBは、短いセグメント（ジエンの2つの二重結合間の炭素数）を有し、それは、短いセグメントの両側にある2つの長鎖を橋渡しする。分岐の関数としての重量平均分子量 (M_w) および数平均分子量 (M_n) のシミュレーションが、一定圧力のセミバッチ反応器内のポリエチレンについて、図 1 に示される。図 1 では、 M_n は、 M_w が無限大になると、わずかに増加するだけである。 M_w が、200,000 グラム/モル (g/モル) を超える数に増加すると、ポリマーゲル、ゲル化の発生、または反応器汚損が存在する。

30

【0017】

「ゲル」または「ゲル化」という用語は、少なくとも2つの成分から構成される固体を指し、第1は三次元架橋ポリマーであり、第2はポリマーが完全に溶解しない媒体である。ポリマーがゲル化して完全に溶解しない場合、反応器は、ポリマーゲルで汚損され得る。

40

【0018】

「ラダー分岐」ポリマーという用語は、本出願に開示されるような4官能性長鎖分岐ポリマーを指し、「ラダー分岐機構」という用語は、「ラダー分岐」ポリマーがどのように形成されるかを指す。

【0019】

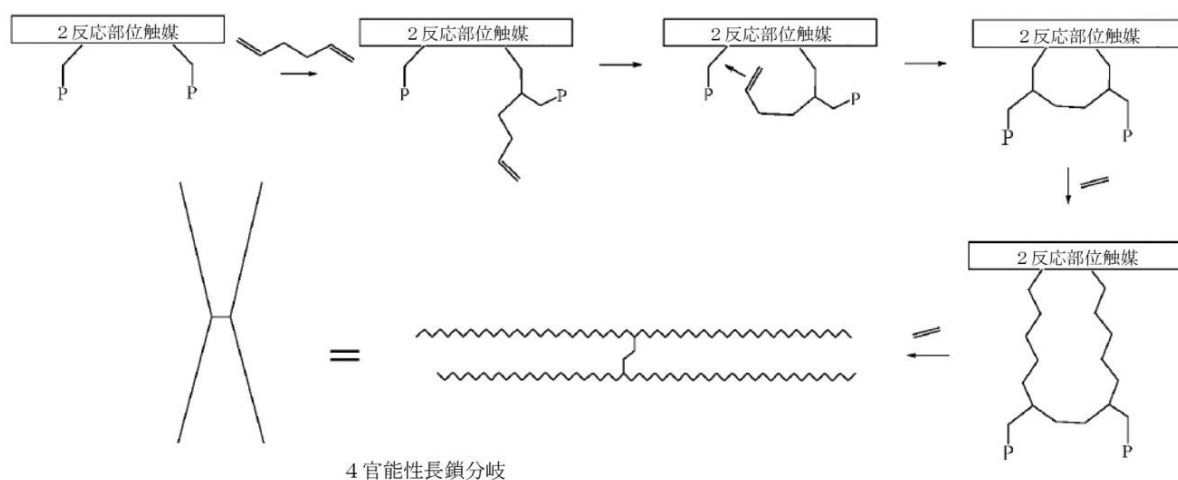
本開示の1つ以上の複数の実施形態では、長鎖分岐ポリマーを合成するプロセスは、

50

長鎖分岐を達成し、ゲル形成または反応器汚損を回避する。理論に拘束されるつもりはないが、ジエンの2つのアルケンを2つの近位ポリマー鎖にわたって協調様式で反応させることによって、反応器汚損が回避されると考えられる。例えば、スキーム3に示されるように、ジエンの1つのアルケンは、第2のアルケンの前に反応し、第2のアルケンは、あまりにも多くのエチレン分子がポリマーストランドに添加される前に反応し、それによって、第2のアルケンが反応部位に近接していることを取り除く。多くのエチレンモノマーが挿入される前の、ジエンの第1のアルケンの1つのポリマーへの反応、およびジエンの第2のアルケンの隣接するポリマー鎖への反応は、近位ポリマー鎖へのジエンの協調付加と称される。

【化3】

スキーム3：「ラダー分岐」機構とも称される、ジエンを協調様式で組み込むことの記述（Pはポリマー鎖）。



【0020】

ポリマーストランドは、ポリマー、またはより具体的にはコポリマーの直鎖状セグメントであり、分岐接合によって末端（複数可）で任意選択的に接合される。例えば、スキーム1に示されるように、3つのポリマーストランドの末端を接合する3官能性分岐接合とは対照的に、4官能性分岐接合は4つのポリマーストランドの末端を接合する。

【0021】

多重鎖触媒とジエンの組み合わせは、分岐の量と種類に影響を及ぼす。本開示の実施形態は、ポリマー特性、例えば、1) 複数のジエン種の使用、2) 複数の多重鎖触媒種の使用、または3) 複数の反応器ゾーンまたはゾーンの勾配を含む重合環境の組み合わせなどを制御することに関する。

【0022】

にもかかわらず、単鎖触媒を含む複数の触媒を使用することによって、従来の分岐が可能となり得る。複数のジエン種の使用はまた、分岐を作成しないか、または「従来の」LCBをもたらす傾向があるそれらのジエンも含む。本開示によるポリマーを合成するプロセスは、従来の長鎖分岐とは異なる。「長鎖分岐」という用語は、100個を超える炭素原子を有する分岐を指す。「分岐」という用語は、第三級または第四級炭素原子から延在するポリマーの一部を指す。分岐が第三級炭素原子から延在する場合、他に2つの分岐が存在し、それらは、集合的に、分岐が延在するポリマー鎖であり得る。長鎖分岐（LCB）は、スキーム1に示されるように、重合プロセスにおいて自然に発生し得る。これは、ポリマー鎖の末端化および高分子ビニルの再挿入を通して発生して、3官能性長鎖分岐を作成し得る。

【0023】

1つ以上の実施形態では、長鎖分岐ポリマーを重合するためのプロセスは、近接して少なくとも2つの活性部位を有する触媒（多重鎖触媒）を含む。2つの活性部位を近接さ

せるために、2つの活性部位は、18.5オングストローム()未満離れ得る。いくつかの実施形態では、2つの活性部位は、2.5オングストローム()~18.5、9~14、または約11の距離を含む。様々な実施形態では、長鎖分岐ポリマーを重合するためのプロセスは、多重鎖触媒を含む。1つ以上の実施形態では、多重鎖触媒は、少なくとも1つの金属中心を含み得、ここで、2つの活性部位は、同じ金属中心上にある。いくつかの実施形態では、多重鎖触媒は、金属-配位子錯体を含み得、ここで、2つの活性部位(2つのポリマー鎖)は、同じ金属中心上にある。

【0024】

X線結晶構造(A. D. Bond, Chem. Comm. 2002, 1664)によれば、1,9-デカジエンは、10.8の末端炭素間距離を有する。1,9-デカジエンが、「ラダー分岐」機構を介して2つのポリマー鎖の間にラングを形成するというデータが存在するが、10個を超える炭素原子を有する、-ジエンも、「ラダー分岐」機構を介してラングを形成し得ると考えられ得る。理論に拘束されるつもりはないが、10個を超える炭素原子を有する、-ジエンが、ラングを形成し得るかどうかの問題は、2つのポリマー鎖間の距離によって判定され得る。例えば、2つのポリマー鎖が、触媒の異なる金属原子(例えば、バイメタル、不均一)に存在する場合、-ジエンは、この構造を1,15-ヘキサデカジエンに延在する、追加のメチレン単位(同じC-C結合長および角度)を含み得る。理論に拘束されるつもりはないが、この16個の炭素の類似体は、「ラダー分岐」機構を介してラングを形成する可能性を依然として有すると推定される。この様式で、ジエン、1,11-ドデカジエン(13.3の末端炭素間距離)、1,13-テトラデカジエン(15.9の末端炭素間距離)、1,15-ヘキサデカジエン(18.5の末端炭素間距離)が考えられ得る。いくつかの実施形態では、「ラダー分岐」機構における二重鎖触媒がバイメタル触媒である場合、ジエンは、18.5以下である。

【0025】

現代の計算技術は、触媒の鎖間距離を推定する方法として、既知の実験的結晶構造を高精度で再現し得ることが既知である。不均一系の場合、金属の表面濃度を推定し得、それは、多くの場合、ナノメートルの2乗当たりの金属原子(M/nm^2)で測定される。この表面被覆は、均一に分散される場合、ポリマー鎖間距離を反映する、M-M距離に変換され得る、表面上のアクセス可能な金属の推定値を提供する。延在された表面の場合、1金属/ $n m^2$ は、所望のカットオフ内に十分である、金属原子間の10の距離をもたらす。18.5で、0.3金属/ $n m^2$ での被覆を判定し得る。

【0026】

活性部位が近接している、少なくとも2つの活性部位を有する触媒の例としては、バイメタル遷移金属触媒、不均一触媒、2つの関連する活性触媒を有するジアニオン性活性剤、2つ以上の成長ポリマー鎖を有する連結遷移金属触媒、モノアニオン性基、二座モノアニオン性基、三座モノアニオン性基、または外部ドナーを有する単座、二座、または三座モノアニオン性基を含む第IV族オレフィン重合触媒が挙げられるが、これらに限定されない。

【0027】

表1における触媒は、前述の触媒のクラスおよび企図される特定の触媒の例示的な実施形態である。表1における例は、限定されることを意図されるものではなく、むしろ、それらは、前述の触媒のクラスの単なる例示的かつ具体的な例である。

10

20

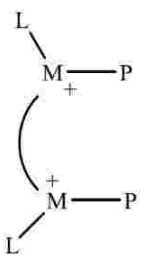
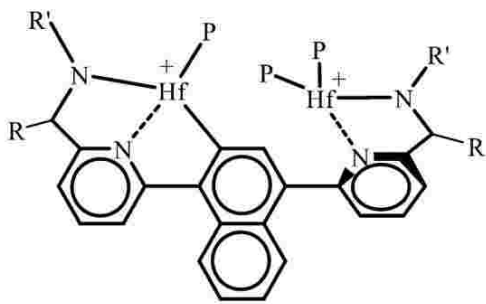
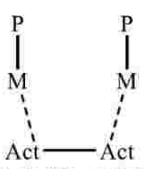
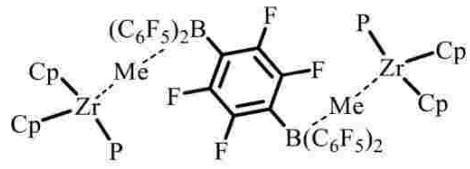
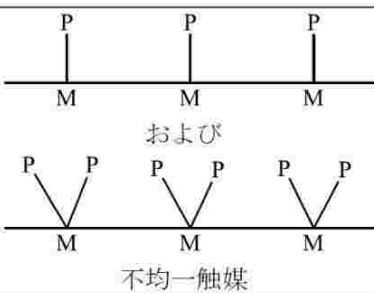
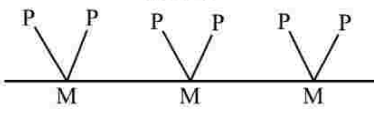
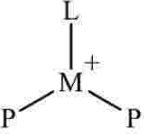
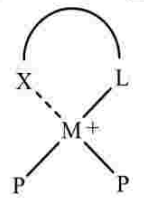
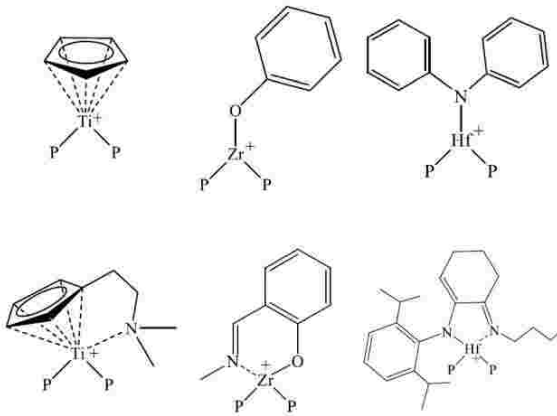
30

40

50

【表 1】

表 1：近接する 2 つ以上の活性部位を有する触媒

クラス	例示的	具体的
バイメタル触媒		
	 <p>2つの活性触媒に関連するジアニオン性活性剤</p>	
不均一、支持触媒	 <p>および</p>  <p>不均一触媒</p>	
第 IV 族オレフィン重合触媒	 <p>M=Ti, Zr, Hf モノアニオン性基</p>  <p>二座モノアニオン性基</p>	

【0028】

理論に拘束されるつもりはないが、この項で説明されるような機構は、ジエンモノマーを所望の条件下で重合する場合、二重鎖触媒がどのように独自の架橋分子構造を作成し得るかを記載する。「ジエン」という用語は、2つのアルケンを有するモノマーまたは分子を指す。速度論の図解は、触媒中心が、2つのポリオレフィン鎖を生成するスキーム4に示される。スキーム4は、ジエン架橋と連鎖移動との組み合わせによって、ジエン「ラダー分岐」ポリマー構造がどのように作成され得るかを示す。ジエン「ラダー分岐」ポリマーという用語は、1～12個の炭素原子を含む短鎖またはラングが2つの長鎖と一緒に連結する長鎖分岐を指す。示されるように、少なくとも2つのポリマー鎖部位を有する金属-配位子触媒は、2つの別個のポリマー鎖を成長させる。ジエンの1つのアルケン

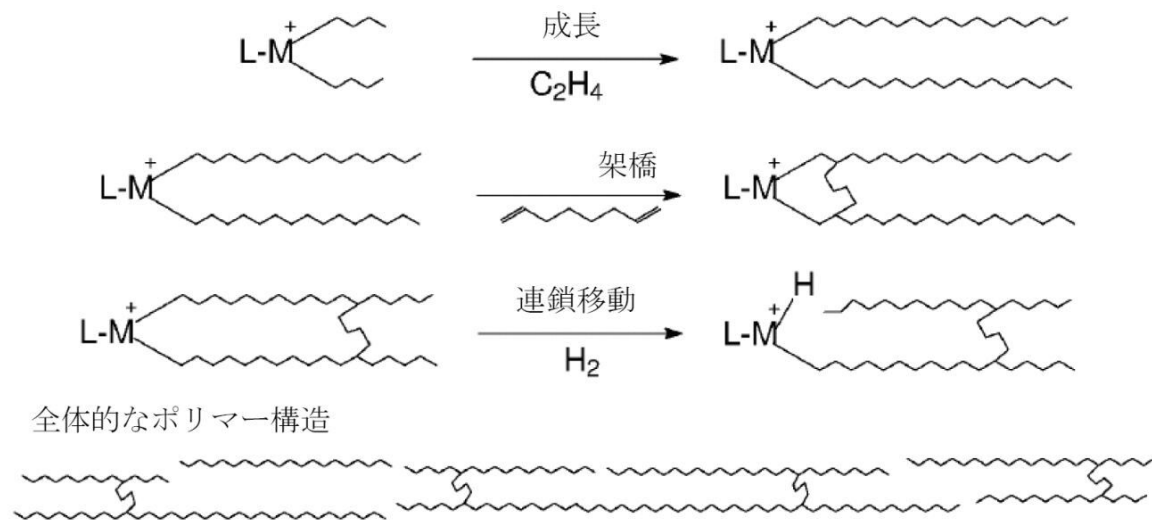
、触媒の部位の1つに組み込まれ、成長部位の近接に起因して、ジエンの第2のアルケン
は、次いで、第2のポリマー鎖に迅速に組み込まれ、それによって、ブリッジまたはラン
グを形成すると考えられる。ジエンのこの連続的な付加は、ジエンの「協調」付加と称さ
れ、2つの近位鎖を有さない触媒とは区別され、ここで、ジエンの付加が反応器内の後で
反応するビニル含有ポリマーの濃縮をもたらす。「ラング」という用語は、ジエンがひと
たび2つの別個のポリマーランドに組み込まれると、それによって、ランドを一緒
に連結するジエンを指す。第1および第2のポリマーランドは、ポリマーが別の触
媒に移動するか、ポリマーが触媒から放出されるか、触媒が死滅するか、または別のジ
エンが付加されるまで成長し続ける。

速度論

10

【化4】

スキーム4。得られる分子構造を含む「ラダー分岐」速度論の例示。金属-配位子触媒は、
 $L-M^+$ によって一緒に表される。



20

【0029】

理論に拘束されるつもりはないが、これらの提案された速度論に関連する分子量分布
は、ジエン架橋反応が分岐の唯一の源である場合、高い分岐レベルで本質的に安定である
と考えられる。分子量分布 (MWD) は、重量平均分子量を数平均分子量で割って定義さ
れる (M_w / M_n)。MWDの固有の安定性は、重量平均分子量 (M_w) が、高い分岐レベ
ルでも適度に増加することを意味し、それは、 M_w および M_w / M_n が、中程度の4官能性
分岐レベルで無限になる従来のジエンモノマー分岐技術とは対照的である。

30

【0030】

数学的モデルは、ポリエチレンを合成するためのプロセスが、どのようにジエン「ラ
ダー分岐」分子構造を有する長鎖分岐ポリマーを作製するかを実証する目的のために導出
される。数学的モデルは、特許請求の範囲のメトリクスおよび範囲を確立するためにも使
用される。本開示で記載されるような分岐構造の数学的モデルは、提案された分岐機構の
速度論記載から導出され得る。このモデルは、数学的簡潔性を促進するためのいくつかの
仮定に基づいているが、これらの仮定は、この開示の範囲を限定することを意図したもの
ではない。仮定は、コポリマーの非リビング付加の一般的な工業用途、ならびに仮定され
たジエン分岐機構に固有の追加の仮定に従う。作成される一般的な仮定は、(1) 成長は
、連鎖移動よりもはるかに速く、したがって、平均鎖長は、1つのモノマーよりもはるか
に長いこと、(2) 単一の純粋な触媒種のみが活性であること、(3) 触媒中心は、その
寿命の間に多くの鎖を作製し、したがって、鎖の寿命は、反応または滞留時間のごく一
部であること、(4) 共重合は、組成のドリフトがごくわずかである場合、ホモ重合モデル
によって近似され得ること、を含む。

40

【0031】

50

ジエン「ラダー分岐」理論の速度論

一般的に作成される4つの仮定に加えて、ジエン「ラダー分岐」理論の速度論に基づく4つの仮定が存在する。第1の仮定は、触媒中心が、同一の速度論および統計を用いて、2つの速度論鎖を同時に生成することである。第2に、ラングは、ジエンが、長さを増す2つのポリマー鎖を架橋する場合に形成される。第3に、分岐点は、2つの非架橋鎖が、ジエンによって架橋される場合は常に形成される。最後に、MWDは、影響を受けないため、ブリッジを形成しないジエン反応は無視される。

【0032】

提案されたジエン「ラダー分岐」機構の速度論記載は、各反応がどのように分子構造に影響を及ぼすかを記載する命名法の展開を必要とする。以下のいくつかの命名要素は、小分子(M、A、D)を表し、一方で他の命名要素は、分子構造($P_{n,m}$, S_n , D_n)を表す。速度論は、命名要素が、どのように相互作用して、分子構造を形成するかを示す。

【0033】

速度論命名法

M:モノマーまたはコモノマー、A:連鎖移動剤種、D:ジエン分岐種、n、m:亜種の単量体繰り返し単位の数に反映する指標、 $P_{n,m}$:nおよびmの単量体繰り返し単位を有する2つの非架橋成長ポリマーを有する触媒、 D_n :nの単量体繰り返し単位を有するデッドポリマー分子、 S_n :nの単量体繰り返し単位を有する架橋ポリマー分子を生成する触媒、Kc:速度論鎖は、連鎖移動によって作成される直鎖状セグメントとして定義される、Rg:ラングは、鎖セグメント間のブリッジとして定義される、Br:2つの予めブリッジされていなかった分子がブリッジされる場合、分岐が作成される。

【0034】

分岐速度論の等式は、上記で導入された命名法および仮定を使用して、以下に記載される。各反応について簡単に説明する。重合速度論の当業者は誰でも、速度論スキームおよび反応速度の法則を理解できる必要がある。

【表2】

表2:ジエン「ラダー分岐」理論の速度論、($n \geq 1$, $m \geq 1$)

	鎖の位置	反応	反応定数
成長	(左)	$P_{n,m} + M \rightarrow P_{n+1,m}$	k_p (L/モル/秒)
	(右)	$P_{n,m} + M \rightarrow P_{n,m+1}$	k_p (L/モル/秒)
連鎖移動		$S_n + M \rightarrow S_{n+1}$	$2k_p$ (L/モル/秒)
	(左)	$P_{n,m} + A \rightarrow P_{0,m} + D_n + kc$	k_{tra} (L/モル/秒)
	(右)	$P_{n,m} + A \rightarrow P_{n,0} + D_m + kc$	k_{tra} (L/モル/秒)
	(右)	$P_{n,m} + A \rightarrow P_{n,0} + D_m + kc$	k_{tra} (L/モル/秒)
	(左)	$S_n + A \rightarrow P_{0,n} + kc$	k_{tra} (L/モル/秒)
	(右)	$S_n + A \rightarrow P_{n,0} + kc$	k_{tra} (L/モル/秒)
ジエン架橋		$P_{n,m} + D \rightarrow S_{n+m} + br + rg$	$4k_d$ (L/モル/秒)
		$S_n + D \rightarrow S_n + rg$	$4k_d$ (L/モル/秒)
再開始		$P_{n,0} + M \rightarrow P_{n,1}$	速い反応
		$P_{0,m} + M \rightarrow P_{1,m}$	速い反応

【0035】

成長の結果は、1つの繰り返し単位による鎖サイズの増分増加である。成長は、触媒中心から長さが増加する2つの分子の各々について別個に記載される。例えば、 $P_{n,m}$ の最初の指数は、触媒上の左鎖用であり、2番目の指数は、触媒上の右鎖用である。長さ架橋分子(S_n)の増加についての成長がモデル化される場合、反応に等しく利用可能な各中心に左および右の2つの鎖位置が存在するため、速度に2の係数が現れる。

【0036】

連鎖移動は、成長と同様に、触媒の左右の位置に対して別個に記載される。非架橋種 ($P_{n,m}$) の連鎖移動は、デッドポリマー分子 (D_n または D_m) および空き位置 ($P_{0,m}$ または $P_{n,0}$) を生成する。成長する架橋分子 (S_n) が連鎖移動に関与する場合、非架橋種 ($P_{n,0}$ または $P_{0,n}$) が生成され、 n 個の繰り返し単位すべてがまだ触媒に結合しているため、デッドポリマーは生成されない。連鎖移動から得られる空の位置 ($P_{0,m}$ および $P_{n,0}$) は、非常に迅速に再開始し、成長に関与すると仮定される。各ジエンは、2つの重合性基を有し、各触媒中心は、ジエンの組み込みのための2つの位置 (左および右) を有するため、ジエン架橋のための反応速度表現は、4の係数を含む。

【0037】

ジエン架橋は、非架橋 ($P_{n,m}$) 種が、ジエンと生産的に反応する場合のみ、4官能性分岐 (br) の形成をもたらす。4官能性分岐は、4つのポリマー鎖が、短いセグメントの両側の2つずつから発生し得る、短いセグメントを指す。ジエンでは、4官能性分岐は、予想されるタイプのLCBである。ラングは、架橋 (S_n) または非架橋 ($P_{n,m}$) 分子のどちらを持っているかに関係なく、任意の触媒中心が、ジエンを生産的に組み込む場合に生成される (rg)。鎖内環化およびペンダントビニル形成など、架橋をもたらさないジエン反応は無視され、これらの速度論では非生産的であると見なされる。

【0038】

速度論からのモデルの作成は、関与するポリマー種のタイプごとに、一連のポピュレーションバランスが導出されることを必要とする。これらのポピュレーションバランスは、鎖長 (n, m) の関数として導出され、様々な高分子亜種の動的变化率を表す。ポピュレーションバランスは、 $P_{n,m}$ 、 S_n 、および D_n 記号が、 $n-1$ および $m-1$ に関して亜種のモル濃度を表して、質量作用速度の法則を仮定して以下に与えられる。速度論モデルが拡張されて、他の連鎖移動反応、例えば、移動期間の定義、 $= k_{tra} A + k_{trh} H_2 + k_b$ を単に拡張することによる、水素 (k_{trh}) およびベータ水素化物の除去 (k_b) を用いるなどを含み得る。

【数1】

$$R_{S_n} = 2\Psi \sum_{m=1}^{n-1} (P_{m,n-m} + P_{n-m,m}) + 2\Phi (S_{n-1} - S_n) - 2\Omega S_n \quad (1)$$

【数2】

$$R_{P_{n,m}} = \Phi (P_{n-1,m} + P_{n,m-1} - 2P_{n,m}) - (2\Omega + 4\Psi) P_{n,m} + \delta_{m-1} \Omega (S_n + L_n) + \delta_{n-1} \Omega (S_m + R_m) \quad (2)$$

【数3】

$$R_{D_n} = \Omega \sum_{s=1}^{\infty} (P_{s,n} + P_{n,s}) = \Omega (R_n + L_n) \quad (3)$$

【0039】

等式 (1)、(2)、および (3) :

【数4】

$$\Omega = k_{tra} A \quad (4)$$

【数5】

$$\Psi = k_d D \quad (5)$$

【数6】

$$\Phi = k_p M \quad (6)$$

10

20

30

40

50

【数 7】

$$L_n = \sum_{s=1}^{\infty} P_{n,s} \quad (7)$$

【数 8】

$$R_n = \sum_{s=1}^{\infty} P_{s,n} \quad \delta_i = \begin{cases} 0, & i \neq 0 \\ 1, & i = 0 \end{cases} \quad (8)$$

10

【0 0 4 0】

他の重要なポピュレーションバランスは、等式 (1) ~ (8)、例えば、左側 (L_n) および右側 (R_n) の成長ポリマー亜種の分布などから導出され得る。速度論スキームを定義する際に課せられる対称性に起因して、成長ポリマー亜種の左側および右側の分布は等しい。

【数 9】

$$R_{L_n} = \Phi (L_{n-1} - L_n) - (\Omega + 4\Psi)L_n + \Omega S_n + \delta_{n-1}\Omega(\xi_{0,0} + \mu_0) \quad (9)$$

【数 1 0】

$$R_{R_n} = \Phi (R_{n-1} - R_n) - (\Omega + 4\Psi)R_n + \Omega S_n + \delta_{n-1}\Omega(\xi_{0,0} + \mu_0) \quad (10)$$

20

【0 0 4 1】

速度論鎖 (k_c)、分岐 (b_r)、ラング (r_g) などの分子属性の形成速度は、速度論スキームから導出される質量作用速度の法則を使用して以下に表される。簡略表記法が、触媒および非架橋分子 ($0, 0$) の濃度、ならびに触媒および架橋ポリマー分子 (μ_0) の濃度を定義するために使用される。したがって、全触媒濃度は、 $0, 0 + \mu_0$ である。

【数 1 1】

$$R_{kc} = 2\Omega \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} P_{n,m} + 2\Omega \sum_{n=1}^{\infty} S_n = 2\Omega (\xi_{0,0} + \mu_0) \quad (11)$$

30

【数 1 2】

$$R_{br} = 4\Psi \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} P_{n,m} = 4\Psi \xi_{0,0} \quad (12)$$

【数 1 3】

$$R_{rg} = 4\Psi \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} P_{n,m} + 4\Psi \sum_{n=1}^{\infty} S_n = 4\Psi (\xi_{0,0} + \mu_0) \quad (13)$$

40

【数 1 4】

$$\xi_{0,0} = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} P_{n,m} = \sum_{n=1}^{\infty} R_n = \sum_{n=1}^{\infty} L_n \quad (14)$$

【数 1 5】

50

$$\mu_0 = \sum_{n=1}^{\infty} S_n \quad (15)$$

【 0 0 4 2 】

使用可能なモデルをレンダリングする最初の工程は、関連するポリマー亜種の比（ $R_{P_n, m}$ 、 R_{S_n} 、 R_{L_n} 、 R_{R_n} ）をゼロに設定することによって、成長ポリマー種の分布に「定常状態の仮定」を実施することである。これは、成長鎖の寿命が関心のある期間のごく一部である場合、付加重合モデリングにおける非常に一般的な仮定である。このタイプのほとんどの非リピングの商業的重合では、鎖寿命は、典型的には、1秒よりはるかに短く、一方では、反応器滞留時間が少なくとも数分である。以下の関係は、「定常状態」の仮定を実施し、すべての指数のライブレート合計した後に導出される。

10

【数 1 6】

$$2\Psi \xi_{0,0} = \Omega \mu_0, \text{ したがって } \xi_{0,0} = \frac{\Omega}{\Omega + 2\Psi} (\xi_{0,0} + \mu_0) \quad (16)$$

【 0 0 4 3 】

「定常状態の仮定」は、分子構造モデルに有用である単純な分岐メトリクス（ B_c 、 B_n 、 R_c ）の関係をもたらす。この特定の場合では、瞬間的特性は、定常状態、十分に混合された反応器、または温度または組成のドリフトがごくわずかであるバッチ反応器などの、様々な反応器に应用されるため、好都合で関連性がある。瞬間的分岐メトリクス（ B_c 、 B_n 、 R_c ）は、連鎖移動（ ）およびジエン架橋率（ ）パラメータに空間的または時間的変動がない場合の累積平均値と同等である。

20

【数 1 7】

$$\text{速度論鎖 1 つ当たりの瞬間的 4 官能性分岐、} B_c = \frac{R_{br}}{R_{kc}} = \frac{2\Psi}{\Omega + 2\Psi} \quad (17)$$

【数 1 8】

$$\text{ポリマー分子 1 つ当たりの瞬間的 4 機能分岐、} B_n = \frac{R_{br}}{R_{\lambda_0}} = \frac{2\Psi}{\Omega} \quad (18)$$

30

【数 1 9】

$$\text{速度論鎖 1 つ当たりの瞬間的ラング、} R_c = \frac{R_{rg}}{R_{kc}} = \frac{2\Psi}{\Omega} \quad (19)$$

【 0 0 4 4 】

MWD 平均の予測のモーメント

40

ポリマー種の鎖長分布のモーメントを説明するモデルは、多くの場合、速度論スキームから得られるポピュレーションバランスから導出され得る。モーメントベースモデルは、分子量平均および多分散指数を予測するのに有用であるが、一般に、バイモダリティ、ピーク MW、およびテーリングなどの MWD におけるより小さなニュアンスについては説明していない。モーメントの方法は、以下のもののような様々な高分子亜種の鎖長分布モーメントの定義を伴う。バルクポリマーモーメント（ μ_i ）は、バルクポリマー特性を反映し、バルクモーメントのモデルの解は、一般に、様々なリピングポリマーモーメントの解を必要とする。

【数 2 0】

50

$$\text{リビングポリマー-MWDモーメント}:: \quad \mu_i = \sum_{n=1}^{\infty} n^i S_n \quad \xi_{ij} = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} n^i m^j P_{n,m} \quad (20)$$

【数 2 1】

$$\text{バルクポリマー-MWDモーメント}:: \quad \lambda_i = \sum_{n=1}^{\infty} n^i (D_n + S_n + L_n + R_n) \approx \sum_{n=1}^{\infty} n^i D_n \quad (21)$$

【 0 0 4 5】

10

熟練したポリマー反応エンジニアなら誰でも、一連のポピュレーションバランスからのモーメントモデル（等式（20）および（21））の導出しを理解するであろう。主要なバルクポリマーモーメント（ μ_0 , μ_1 , μ_2 ）の変化率は、速度論鎖が長く、したがって \gg という仮定を課した後に無視できる用語が削除されて、以下に与えられる。

【数 2 2】

$$R_{\lambda_0} = 2\Omega(\mu_0 + \xi_{0,0}) - 4\Psi\xi_{0,0} \quad R_{\lambda_1} = 2\Phi(\mu_0 + \xi_{0,0}) \quad R_{\lambda_2} = 2\Phi(\xi_{1,0} + \xi_{0,1} + 2\mu_1) + 8\Psi\xi_{1,1} \quad (22)$$

【 0 0 4 6】

20

これらのバルクモーメントの変化率の評価は、多数のリビングポリマー亜種モーメントを必要とする。これらのライブポリマーモーメントは、「定常状態の仮定」のために代数的量であり、以下に与えられる。 μ_3 などのより高いバルクモーメントが予測される場合、追加のライブモーメントが必要とされる。

【数 2 3】

$$\xi_{0,0} = \frac{\Omega \mu_0}{2\Psi} \quad \xi_{1,0} = \xi_{0,1} = \frac{\Phi \xi_{0,0} + \Omega \mu_1}{\Omega + 4\Psi} \quad \xi_{1,1} = \frac{\Phi(\xi_{1,0} + \xi_{0,1})}{2\Omega + 4\Psi} \quad \mu_1 = \frac{\Phi \mu_0 + 2\Psi(\xi_{1,0} + \xi_{0,1})}{\Omega} \quad (23)$$

【 0 0 4 7】

30

モーメント率の代数的単純化の後、瞬間的数平均および重量平均鎖長（ DP_n 、 DP_w ）が以下に提供される。当然のことながら、平均分子量（ M_n 、 M_w ）は、平均鎖長に見かけの単量体繰返し単位重量（g / モル）を掛けたものに等しい。

【数 2 4】

$$DP_n = \frac{R_{\lambda_1}}{R_{\lambda_0}} = \frac{\Phi(2\Psi + \Omega)}{\Omega^2} \quad Z_p = \frac{DP_w}{DP_n} = \frac{R_{\lambda_2} R_{\lambda_0}}{(R_{\lambda_1})^2} = \frac{2(8\Psi^2 + 10\Psi\Omega + \Omega^2)}{(2\Psi + \Omega)^2} \quad (24)$$

【 0 0 4 8】

40

モデルの表現は、平均直鎖状速度論鎖長 DP_{no} が、 Ω / Φ に等しいなど、いくつかの置換によってさらに単純化される。また、モデルは、瞬間的分岐メトリクス B_c 、 B_n 、および R_c のうちのいずれかの関数として表され得る。モデルは、速度論鎖 1 つ当たりのジエン「ラダー分岐」（ B_c ）およびポリマー分子 1 つ当たりの分岐（ B_n ）に関して以下に記載される。この系では、ポリマー分子 1 つ当たりの分岐が、速度論鎖 1 つ当たりのラングに等しいこと（ $B_n = R_c$ ）が以前に示されていた。

【数 2 5】

$$DP_n = \frac{DP_{no}}{1 - B_c} = DP_{no} (1 + B_n) \quad (25)$$

【数 2 6】

50

$$Z_p = \frac{DP_w}{DP_n} = \frac{M_w}{M_n} = 2 + 6 B_c - 4 B_c^2 = \frac{2 + 10 B_n + 4 B_n^2}{(1+B_n)^2} \quad (26)$$

【 0 0 4 9 】

数平均および重量平均分子量 (M_n 、 M_w) は、 M_{no} および M_{wo} として数平均および重量平均直鎖状速度論鎖重量を定義した後、速度論鎖 1 つ当たりのジエン「ラダー分岐」 (B_c) またはポリマー分子 1 つ当たりの分岐 (B_n) の関数としても予測され得る。

【 数 2 7 】

$$M_n = \frac{M_{no}}{1 - B_c} = M_{no} (1+B_n) \quad (27)$$

10

【 数 2 8 】

$$M_w = M_{wo} \frac{2 + 6 B_c - 4 B_c^2}{1 - B_c} = M_{wo} \frac{2 + 10 B_n + 4 B_n^2}{1+B_n} \quad \text{式中、} \quad M_{wo} = 2 M_{no} \quad (28)$$

【 0 0 5 0 】

モーメントモデル (等式 (2 0) および (2 1)) から生じる予想外の予測は、高ジエン分岐レベルでは、最大多分散度が約 4 であるというものである。当然のことながら、この予測は、理想的な共重合および単一の対称触媒系に対するものであり、非理想的なものは、多分散度を高める可能性がある。

20

【 0 0 5 1 】

完全な MWD 曲線のモデル

時には、分子量分布曲線のポピュレーションバランスを解くことが可能である。明示的な代数的解は、通常、この場合に仮定されるように、反応速度に空間的または時間的変動がない場合にのみ利用可能である。解は、 P_n 、 m から導出されるさらに別の分布量 V_n の定義から始まる。 V_n のポピュレーションバランスは、対称性に起因する単純化を伴って、 P_n 、 m のポピュレーションバランスを合計することによって導出される。

【 数 2 9 】

$$V_n = \sum_{m=1}^{n-1} P_{m,n-m} = \sum_{m=1}^{n-1} P_{n-m,m} \quad (29)$$

30

【 数 3 0 】

$$RV_n = 0 = 2\Phi(V_{n-1} - V_n) - (2\Omega + 4\Psi)V_n + 2\Omega(S_n + L_n) \quad (30)$$

【 0 0 5 2 】

長鎖の仮定に起因して、すべての亜種の分布を、離散関数ではなく連続関数であるかのように扱うことが可能である。離散定常状態ポリマー種のポピュレーションバランスは、差分項が導関数によって置換される場合、連続変数 n の微分方程式によって近似され得る。例えば、 S_n の定常状態のポピュレーションバランスは、等式 (3 1) に示されるような導関数によって置換される差分項 $S_n - S_{n-1}$ を含有する。

40

【 数 3 1 】

$$\Phi(S_n - S_{n-1}) \sim \Phi \frac{dS(n)}{dn} \quad (31)$$

【 0 0 5 3 】

同様の置換によって、以下の一連の常微分方程式 (ODE) がもたらされ、それらは

50

積分されて、様々な定義されたライブ亜種分布 $L(n)$ 、 $S(n)$ 、および $V(n)$ の鎖長分布を得ることができる。このモデルは、初期値問題として以下に要約され、ここで、鎖長分布関数は、 $n = 0$ で開始すると仮定される。分布関数の $n = 0$ の下限は、数学的簡潔性のためだけに選択され、最終的には、高分子ポリマーが形成される場合、モデルの予測に有意な影響を及ぼさない。

【数 3 2】

$$\Phi \frac{dL(n)}{dn} = -(\Omega + 4\Psi) L(n) + \Omega S(n) \quad L(0) = \zeta_{0,0}(\Omega + 2\Psi)/\Phi \quad (32)$$

【数 3 3】

$$2\Phi \frac{dS(n)}{dn} = -2\Omega S(n) + 4\Psi V(n) \quad S(0) = 0 \quad (32)$$

【数 3 4】

$$2\Phi \frac{dV(n)}{dn} = -(2\Omega + 4\Psi) V(n) + 2\Omega S(n) + 2\Omega L(n) \quad V(0) = 0 \quad (33)$$

【0 0 5 4】

瞬間的デッドポリマー鎖長分布は、種の比 (R_{Dn}) から明らかなように、 L_n に比例する。したがって、 L_n を通して、微分方程式の上記系の解は、瞬間的デッドポリマー分布 X_n を与え、連続分布 $X(n)$ は、同様に $L(n)$ に比例する。

【数 3 5】

$$\text{瞬間的デッドポリマー分布、} X_n = R_{Dn} / \sum_{m=1}^{\infty} R_{Dm} = L_n / \sum_{m=1}^{\infty} L_m = L_n / \zeta_{0,0} \quad (34)$$

【0 0 5 5】

完全な MWD 曲線の解

増加するポリマー鎖長の分布関数は、常微分方程式の積分に精通している人によって、数値的または分析的に解かれ得る。分析解は、代数的に複雑であるが、モーメントモデル（等式（20）および（21））と完全に一致すると同時に、ピーク位置のマルチモダリティおよびテーリングなどの MWD のニュアンスも予測するため、ここに与えられる。

【0 0 5 6】

Mathematica（商標）として知られるソフトウェアパッケージを使用して、成長ポリマー分布関数 $L(n)$ 、 $S(n)$ 、および $V(n)$ を記載する常微分方程式の系に対する分析解を開発した。 $L(n)$ の分析解を使用して、 $L(n)$ をその積分で正規化することによって、瞬間的デッドポリマー分布 $X(n)$ を記載した。

【数 3 6】

$$X(n) = L(n) / \int_0^{\infty} L(m) dm \quad (35)$$

【0 0 5 7】

$X(n)$ の明示的な分析解は、Mathematica（商標）を使用して得ることができる。 $X(n)$ の分析解は、パラメータ B_n および DP_{no} の関数として以下に記載され、解は、置換を介して R_c または B_n に関して再記述され得る。

【数 3 7】

10

20

30

40

50

$$R_c = B_n = B_c / (1 - B_c). \quad (36)$$

【 0 0 5 8 】

鎖長分布関数 $X(n)$ は、*Mathematica* (商標) によって与えられる *Root Sum* の定義から以下のように評価される。多項式は、以下の、 x_1 、 x_2 、および x_3 と称される 3 つの根を有する。多項式の 3 つの根のうちの 2 つは、 B_n の可能な値の範囲にわたり複雑である。

10

【数 3 8】

$$0 = 1 + B_n + (3 + 5 B_n + 2 B_n^2) x + 3 (1 + B_n) x^2 + x^3 \quad (37)$$

【 0 0 5 9 】

根 x_1 、 x_2 、および x_3 は、瞬間的デッド鎖長分布関数 $X(n)$ において使用される。

【数 3 9】

$$X(n) = \left(\frac{1+B_n}{DP_{no}} \right) \sum_{i=1}^3 \frac{(1 + 2 x_i + B_n x_i + x_i^2)}{3 + 5 B_n + 2 B_n^2 + 6 (1 + B_n) x_i + 3 x_i^2} e^{x_i n / DP_{no}} \quad (0 \leq n \leq \infty) \quad (38)$$

20

【 0 0 6 0 】

$X(n)$ の様々なモーメントが評価されて、瞬間的数平均および重量平均鎖長 (DP_n 、 DP_w)、または分子量 (M_n 、 M_w) が得られる。連続分布 $X(N)$ から得られる平均鎖長および重量は、長鎖重合と離散分布のために先に与えられたモーメントモデル予測に等しく、 B_c および B_n の両方に関して以下に表され、ここで、 $R_c = B_n$ である。

【数 4 0】

$$DP_n = \frac{\int_0^\infty n X(n) dn}{\int_0^\infty X(n) dn} = \frac{DP_{no}}{1 - B_c} = DP_{no} (1 + B_n) \quad M_n = \frac{M_{no}}{1 - B_c} = M_{no} (1 + B_n) \quad (39)$$

30

【数 4 1】

$$Z_p = \frac{DP_w}{DP_n} = \frac{M_w}{M_n} = \frac{\left(\int_0^\infty n^2 X(n) dn \right) \left(\int_0^\infty X(n) dn \right)}{\left(\int_0^\infty n X(n) dn \right)^2} = 2 + 6 B_c - 4 B_c^2 = \frac{2 + 10 B_n + 4 B_n^2}{(1 + B_n)^2} \quad (40)$$

40

【 0 0 6 1 】

ポリマー反応工学の当業者は、シミュレートされたサイズ排除クロマトグラフィー (*SEC*) 曲線を作成するための予測されたバルクポリマー *MWD* モデルの使用に精通している。そのようなシミュレーションは、速度論およびレシビが、*SEC* 測定にどのように影響を及ぼすと予想されるかを関連付けるのに役立つ。*SEC* 測定の主要な較正結果は、 $dw / d \log(M)$ 対 $\log(M)$ の表またはプロットであり、 M は、種の分子量またはサイズであり、 $dw / d \log(M)$ は、 M に対応するポリマーの相対量を示す。この

50

S E Cの結果は、 $n^2 X(n)$ 対 $\log(M)$ の表またはプロットによってシミュレートされ得、ここで、 $n^2 X(n)$ は、 $dw/d\log(M)$ に比例することが予想される。

【0062】

図2は、ジエン「ラダー分岐」(B_c 、 B_n 、 R_c)のレベルが変化する、一連のシミュレートされたS E C曲線を示す。図2における独立変数は、プロットが、普遍的で開始分子量に依存しないように、直鎖状分子量または鎖長によってスケールされる。図2におけるゼロ分岐の場合は、既知の「最も可能性が高い」MWD(P. J. Flory, J. Am. Chem. Soc. 1936, 58, 1877)であり、理想的な均一条件下で実施される直鎖状付加重合に予想されるMWDである。

【0063】

ピークMW値のより詳細な分析は、MWDモデルに適用される多くの一連の分岐レベルを使用して実施された。図3は、関数分岐レベルとしての相対ピークMWの普遍的プロットを示す。図3は、ピークMW非感受性の低い分岐領域($0 < R_c < 0.15$)、ならびにより高い分岐レジーム($R_c > 0.15$)を実証し、ここで、ピークMWは、分岐レベルとともに着実に増加する。

【0064】

代替の3官能性ジエン「ラダー分岐」機構およびモデル

二重鎖触媒が、所望の条件下でジエンを組み込む場合、観察される分岐およびMWDの傾向を説明し得る代替機構が存在する。 M_n は、ジエンの添加とともに増加することが多くの場合観察されるが、一部の触媒-ジエンの組み合わせでは、 M_w の増加をもたらすことがみられ、一方では、ジエンレベルが上昇しても、測定可能な M_n の増加はほとんどまたはまったく実証されない。一定の M_n のための1つの説明は、ジエンが両方の成長鎖に挿入された直後に、単一のベータ水素化物の除去(または水素への連鎖移動)が発生する傾向があり得るということである。このシナリオは、ジエンの挿入によって3官能性分岐の作成をもたらす、純粋な形態では、架橋成長種(S_n)を速度論から排除する。

【0065】

速度論スキームは、「ジエン架橋」を以下の反応に置換することによって、この代替機構を考慮するように変更される。

【表3】

	反応	速度定数
3官能性ジエン分岐	$P_{n,m} + D \rightarrow P_{0,n+m} + br + kc$	$2k_d(L/\text{モル/秒})$
	$P_{n,m} + D \rightarrow P_{n+m,0} + br + kc$	$2k_d(L/\text{モル/秒})$

【0066】

モデリングおよび速度論の分野に精通したポリマー反応エンジニアなら誰でも、以前と同じ一連の仮定を使用して、これらの代替速度論のモーメントおよびMWD関数モデルを再導出し得る。得られる瞬間的デッド鎖長分布関数 $X(n)$ は、この3官能性分岐機構について以下に与えられる。

【数42】

$$X(n) = \left(\frac{\cosh\left[\frac{n\sqrt{B_c}}{DP_{no}(1-B_c)}\right] - \sqrt{B_c} \sinh\left[\frac{n\sqrt{B_c}}{DP_{no}(1-B_c)}\right]}{DP_{no}(1-B_c)} \right) e^{-n/(DP_{no}(1-B_c))} \quad (0 \leq n \leq \infty) \quad (41)$$

【0067】

等式(41)では、 B_c は、速度論鎖1つ当たりの分岐点として定義され、 DP_{no} は、ジエンを含まない平均直鎖状鎖長として定義される。速度論スキームは、直鎖状(速度論)鎖長が、ジエンが、ベータ水素化物の除去を誘発したことに起因して、ジエンの組み込みに伴い実際に減少ことを仮定する。したがって、分岐の良好な代替指標は B_n であり

、これは、数平均ポリマー分子 1 つ当たりの分岐点として定義され、ここで、 $B_c = B_n / (1 + B_n)$ である。関数 $X(n)$ は、容易に、 B_n に関して書き直される。

【0068】

$X(n)$ の積分によって、瞬間的な数平均および重量平均鎖長 (DP_n 、 DP_w) または分子量 (M_n 、 M_w) の結果が得られる。連続分布 $X(n)$ から得られる平均鎖長および重量は、鎖重合が仮定される場合、モーメントモデル予測に等しい。 $X(n)$ の積分によって、 DP_n および M_n が、分岐レベル (B_c または B_n) に関して一定であることが確認される。ジエンが 3 官能性分岐を作成すると仮定される場合、 $X(n)$ の積分によって、分岐レベルとともに多分散度がどのように変化すると予想されるかも示される。

【数 4 3】

$$DP_n = \frac{\int_0^{\infty} n X(n) dn}{\int_0^{\infty} X(n) dn} = DP_{no} \quad \text{したがって、;} \quad M_n = M_{no} \quad (42)$$

10

【数 4 4】

$$Z_p = \frac{DP_w}{DP_n} = \frac{M_w}{M_n} = \frac{\left(\int_0^{\infty} n^2 X(n) dn \right) \left(\int_0^{\infty} X(n) dn \right)}{\left(\int_0^{\infty} n X(n) dn \right)^2} = 2(1 + B_c) = \frac{2(1 + 2B_n)}{1 + B_n} \quad (43)$$

20

【0069】

多分散度 (M_w / M_n) と 3 官能性分岐レベルとの上記の関係は、どの分岐レベルでも不安定性または発散を示さない。最も驚くべきことは、高い分岐レベルでは、多分散度が、4 で横ばいになると予測されることである。当然のことながら、この予測は、理想的な共重合および対称触媒系に対するものであり、非理想的なものは、多分散度を高めることが予想される。

30

【0070】

鎖長分布関数を再び使用して、予測された MWD 曲線を作成し得る。図 4 は、3 官能性分岐 (B_c または B_n) のレベルが変化する、一連のシミュレートされた SEC 曲線である。図 4 における独立変数は、プロットが、普遍的で開始分子量に依存しないように、直鎖状分子量または鎖長によってスケールされる。図 4 におけるゼロ分岐の場合は、既知の「最も可能性が高い」MWD であり、理想的な均一条件下で実施される直鎖状付加共重合に予想される。図 5 は、3 官能性ジエン分岐の相対ピーク MW のプロットであり、MWD ピークが、 $0.2 < B_n < 0.9$ または $0.17 < B_c < 0.5$ のおよその範囲内の中間分岐レベルで分岐レベルに最も感受性であることを実証する。

40

【0071】

従来の分岐モデル

この項の目的は、様々な従来のジエン分岐およびランダムポリマーカップリングを、「ラダー分岐」モデルと比較することである。この比較は、「ラダー分岐」とは対照的に、従来のジエン分岐およびランダムポリマーカップリングに固有の不安定性を実証する。ジエン「ラダー分岐」から得られる分子構造は、(a) 従来のジエン連続撹拌槽型反応器 (CSTR) 分岐モデル、(b) 従来のジエンセミバッチ分岐モデル、(c) ポリマー CSTR カップリングモデル、および (d) ポリマーバッチカップリングモデルとは異なる。

【0072】

a) 従来のジエン CSTR 分岐モデル、Verstrate - 1980 (G. Ver

50

Strate, C. Cozewith, W. W. Graessley, J. App. Polym. Sci. 1980, 25, 59)、Guzman - 2010 (J. D. Guzman, D. J. Arriola, T. Karjala, J. Gaubert, B. W. S. Kolthammer, AIChE 2010, 56, 1325) :

【数 4 5】

$$Z_p = \frac{DP_w}{DP_n} = \frac{M_w}{M_n} = (1 - B_c) \left(\frac{1 - 4 B_c - \sqrt{1 - 8 B_c}}{(2 B_c)^2} \right) = \frac{1 - 3 B_n - \sqrt{(1 - 7 B_n)(1 + B_n)}}{(2 B_n)^2} \quad (44)$$

10

【0073】

b) 従来のジエンセミバッチ分岐モデル、Cozewith - 1979 (C. Cozewith, W. W. Graessley, G. Ver Strate, Chem. Eng. Sci. 1979, 34, 245)、および d) ポリマーバッチカップリングモデル、Cozewith - 1979、Flory - 1953 (P. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press, 1953)、Tobita - 1995 (H. Tobita, J. Polym. Sci. B 1995, 33, 1191) :

【数 4 6】

$$Z_p = \frac{DP_w}{DP_n} = \frac{M_w}{M_n} = \frac{2 - 2 B_c}{1 - 4 B_c} = \frac{2}{1 - 3 B_n} \quad (45)$$

20

【数 4 7】

$$X(n) = e^{-n(1+2 B_c)/DP_{no}} \left(\frac{1}{DP_{no}} \right) \sum_{b=0}^{\infty} \left(\frac{n}{DP_{no}} \right)^{3b} \frac{(2 B_c)^b}{(1+b)!(1+2b)!} \quad (46)$$

【0074】

c) ポリマー CSTR カップリングモデル :

30

【数 4 8】

$$Z_p = \frac{DP_w}{DP_n} = \frac{M_w}{M_n} = (1 - B_c) \left(\frac{1 - \sqrt{1 - 16 B_c}}{4 B_c} \right) = \frac{1 - \sqrt{(1 - 15 B_n)/(1 + B_n)}}{4 B_n} \quad (47)$$

【0075】

4 官能性長鎖分岐ポリオレフィンの特性評価

分岐の程度に応じて、核磁気共鳴 (NMR) などの様々な方法が、LCB を判定するか、またはポリマー中の LCB の影響を識別し得る。例えば、LCB の効果は、van Gurp - Palmén 分析のせん断流において観察され、また、低い角周波数でのせん断粘度の増加およびせん断減粘挙動の強度は、LCB に起因し得る。伸長流では、LCB の影響は通常、硬化の程度または溶融物の強度、および達成される最大変形で特定される。他のプロット、例えば、Mark - Houwink プロット、拡大分子量分布 (MWD)、および g'_{vis} プロットなどは、LCB に関する追加の情報を提供する。ビニル末端ポリマーの限定された濃度 (ポリマー鎖 1 つ当たり最大 1 つ)、および LCB の形成を確保するために高い変換を実行する必要性に起因して、ポリマー内の高レベルの天然 LCB を達成することは困難である。高い変換を確保するために、反応器内のエチレン濃度が低く、したがって、大量のビニル末端ポリマーを第 2 のポリマー鎖に再挿入し得る。

40

【0076】

ジエンをポリマー合成系に組み込む従来のプロセスは、高分岐レベルでのゲル形成ま

50

たは反応器汚損の根本的な欠陥をこうむる。先の項で考察された速度論的モデリングは、ゲル形成のより良好な理解を可能にする良好な予測結果を提供し得る。例えば、より長いポリマー鎖は、比例してより多くのペンダントビニルを有し、より多くのペンダントビニルを含有するポリマー鎖は、触媒に再挿入されてLCBを形成する可能性が高い。したがって、より大きなポリマー鎖が、優先的に再挿入されて、さらに大きなポリマー分子である4官能性分岐を形成し、LCBレベルが閾値に達する場合、ゲルの問題または不安定結果が生じる。従来の4官能性分岐の関数としての重量平均分子量(M_w)および数平均分子量(M_n)のシミュレーションが、一定圧力のセミバッチ反応器内のエチレン系ポリマーのために、図1に示される。図1では、 M_n は、 M_w が無限大になると、わずかに増加するだけである。この例では、 M_w が、1モル当たり200,000グラム(g/mol)を超える数に増加すると、ポリマーの分子量分布(MWD)は不安定になり、ゲル形成が始まる。MWDは、重量平均分子量 M_w を数平均分子量 M_n で割って定義される(M_w/M_n)。

【0077】

ポリマーゲルは、本開示の目的のために、その高分岐レベルおよび/または高分子量に起因して相分離されたポリマー画分であると狭義に定義される。ポリマーゲルは、溶液中または溶融状態で観察され得、光学的透明度、ならびにフィルムおよび繊維の性能などの特性を妨害する傾向がある。ポリエチレンインターポリマーゲルは、高温キシレンへのポリマーの不溶性度によって測定され得る。ゲル含有量は、多くの場合、GPCポリマーの回収パーセンテージと相関し、したがって、それから推定される。ポリマーゲルが形成される場合、それらは反応器内に堆積し、汚損をもたらし得る。

【0078】

図7および図8は、従来の分岐ポリマーおよび「ラダー分岐」ポリマーから予想されるMWD曲線における差異を示す。MWD特性を記載する一連のメトリクスは、MWDデータの研究およびMWDモデルとの比較から開発された。本明細書に提示されるMWD記載メトリクスの各々は、平均MWから独立し、MWDの高MW部分に焦点を当てている。MWDメトリクスは、スケーリングされたMWD曲線($dW/d\log M$)から導出され、MWDの主要ピークまたは最高ピークは、単一性の値を持つものとして定義される。2つ以上のピークが同じ高さを有する場合、最も高いMWピークが主要ピークである。MWD曲線における独立変数は、 $\log(M)$ であり、これは、10を底とするMの対数である。メトリクスが定義され、図6、図7、図8、および図9を使用して、分子またはセグメント1つ当たりの分岐に変換され得る M_w/M_{w0} および M_p/M_{p0} の関数として提示される。GPCデータ解釈の当業者は、これらのメトリクスを理解し、GPCデータからそれらを計算し得るであろう。

【0079】

GPC形状メトリクスのファミリー $G(A/B)$ は、MWD曲線の右側の定義されたポイントでの勾配から計算され、ここで、 $S(A)$ および $S(B)$ は、主要ピークの高さのA%およびB%で、主要ピークの右側のこれらの勾配の最初の出現である。ポイントAおよびBは、MWDが「最も可能性が高い」場合、ほぼ同じ勾配を有するペアとして選択される。これらのポイントおよびそれらの勾配の記述は、最も可能性が高いMWDに関して、図10のグラフに示される。これらの勾配ペア $S(A)$ と $S(B)$ を一緒に使用して、二次導関数に類似する関数 $G(A/B)$ を計算し、これは、「ラダー分岐」MWDを従来型またはランダムに分岐したMWDから区別するための有用なメトリックであることが示される。 $G(79/29)$ および $G(96/08)$ の値は、MWDの右側(RHS)の勾配の変化を記載し、高MW勾配から以下に定義される。

【数49】

$$G(79/29) = (S(79) - S(29)) / S(79) \quad (48)$$

【数50】

$$G(96/08) = (S(96) - S(8)) / S(96) \quad (49)$$

【 0 0 8 0 】

形状メトリクス $G(79/29)$ および $G(96/08)$ は、4官能性「ラダー分岐」および従来のジエン分岐についてのMWDモデル上で試験され、その結果が、図11、図12、図13、図14においてプロットされる。これらの図は、従来の分岐が、MWが分岐に应答するにつれて着実に増加する $G(79/29)$ および $G(96/08)$ 値が得られることを示す。しかしながら、「ラダー分岐」に应用する場合、これらの形状メトリクスは、低レベルの分岐（低 M_w / M_{w0} ）で急激に低下し、次いで、中レベルから高レベルの分岐でゼロに近づく。「ラダー分岐」MWDの高MW部分は、最も可能性が高いMW Dに類似しているため、これは驚くべきことではない。

10

【 0 0 8 1 】

図11、図12、図13、および図14は、分岐に対する $G(79/29)$ および $G(96/08)$ メトリクスの同様の応答を示すが、 $G(96/08)$ メトリックは、従来のジエン分岐から得られる高MWテーリングに対してより感受性であると予想される。「高MWテーリング」または「高分子量テール」という用語は、従来のGPCおよび絶対GPCによって示されるような高分子量画分を指す。触媒とジエンとのペアリングおよび実験条件に応じて、「ラダー分岐」系が何らかの従来の分岐を有し、それによって、上記の形状メトリック値が、純粋な「ラダー分岐」に予想される値よりも高くなることが予想され得る。

20

【 0 0 8 2 】

MWD面積メトリクス

「ラダー分岐」MWDの目視検査は、分岐ポリマーで通常みられる高MWテールの特徴的な欠如が存在することを示す。図16および図17は、モデルが、「ラダー分岐」ポリマーのテーリングの欠如をどのように予測するかを実証する。「ラダー分岐」MWDデータは、多くの実験でテールが特徴的に欠如していることを示すが、重合条件およびジエン/触媒のペアリングに応じてテールが形成される可能性があることも示す。

【 0 0 8 3 】

多分散度指数（ M_w / M_n 、 M_z / M_w など）は、テーリングの既知のメトリクスであるが、低MWD人工物に対する感受性に起因して好ましくない。したがって、多分散度指数のより焦点を絞ったバージョンを使用して、MWDの高MW部分でのみ積分が実施される標準物を開発する。 M_w / M_n および M_z / M_w メトリクスは、ジエン「ラダー分岐」を従来の分岐から区別することに成功し、高MWベースライン選択およびベースラインノイズに非常に感受性である。

30

【 0 0 8 4 】

MWD曲線の下面積は、MWD分散度指数（ M_w / M_n 、 M_z / M_w など）を計算するために必要とされるより高いモーメントと比較して、ベースラインの問題に比較的無感受性である。したがって、MWDの非加重積分を伴うメトリクスを開発することが決定された。これらのMWD面積メトリクス、 A_{HIGH} および A_{TAIL} は、MWD曲線の右側に定義された領域についてGPC曲線の面積から計算される。MWD面積メトリクス（ A_{HIGH} および A_{TAIL} ）は、スケールされたMWD曲線（ $dW / \log M$ ）から導出され、MWDの主要ピークまたは最高ピークは、単一性の値を有するものとして定義される。2つ以上のピークが同じ高さを有する場合、最も高いMWピークが主要ピークである。MWD曲線における独立変数は、 $\log(M)$ であり、これは、10を底とするMの対数である。MWD面積メトリクスの両方は、MWDの高MW部分の最大勾配のポイントに依存する。面積メトリクスを評価するために必要な量および限界は、以下に列記され、最も可能性が高いMWDについて図15に実証される。

40

【 0 0 8 5 】

S_{max} = スケールされたMWDの主要ピーク（勾配の絶対値）のRHS（より高

50

いMW側)での最大下降勾配の最初の場合

【0086】

H_{smax} = 最大勾配のポイントでのスケーリングされたMWDの高さ

【0087】

$pt1$ = S_{max} の $\log M$ 値

【0088】

$pt2$ = S_{max} 正接が x 軸と交差する $\log M$ 値

【0089】

MWD面積メトリクスは、以下に定義され、ここで、 A_{HIGH} は、最大勾配のポイントの後にあるMWD領域の面積に過ぎない。第2の面積メトリックである A_{TAIL} は、図15に示される小さな高MW面積であり、 A_{HIGH} から三角形の面積を差し引きすることによって評価される。

10

【数51】

$$A_{HIGH} = \int_{pt1}^{\infty} MWD \, d\log M \quad (50)$$

【数52】

$$A_{TAIL} = A_{HIGH} - \frac{1}{2} (H_{smax})^2 / S_{max} \quad (51)$$

20

【0090】

面積メトリクスである A_{HIGH} および A_{TAIL} は、「ラダー分岐」および従来のジエン分岐についてのMWDモデル上で試験され、その結果が、図16、図17、図18、および図19においてプロットされる。プロットは、 A_{HIGH} または A_{TAIL} によって定義される高MW面積が、従来の分岐レベルが増加するにつれて劇的に増加することを示す。しかしながら、「ラダー分岐」モデルは、高MW面積メトリクス(A_{HIGH} または A_{TAIL})は、「ラダー分岐」レベルによってほとんど影響を受けないと予測する。最も可能性が高いMWDの A_{HIGH} および A_{TAIL} の値は、それぞれ約0.07および0.015である。例示的MWDデータは、ジエンフリーの直鎖状ポリマーが、重合の非理想的な態様に起因して、 A_{HIGH} および A_{TAIL} のわずかに高い値を有する傾向があること実証する。例示的データは、最も可能性が高いMWDから予想されるものを超える高MWテールが本質的にない、様々な高度に分岐した「ラダー分岐」ポリマーも示す。高MW面積メトリクスは、ある程度の従来の分岐を伴う場合、「ラダー分岐」ポリマーが示し得るわずかなレベルの高MWテール形成の診断にもなる。メトリック A_{TAIL} は、 A_{HIGH} よりも直鎖状MWD非理想による影響を受けにくい。ただし、理論的には、 A_{HIGH} および A_{TAIL} メトリクスは、高MWテール形成を等しく示す。

30

【0091】

4 官能性長鎖分岐ポリオレフィン

40

スキーム4に記載されているように、「ラダー分岐」から生成されたポリマーは、本開示に含まれる。

【0092】

実施形態では、本開示のエチレン系ポリマーは、少なくとも10の190での溶融粘度比またはレオロジー比($V_{0.1} / V_{100}$)を含み、ここで、 $V_{0.1}$ は、190、0.1ラジアン/秒の角周波数でのエチレン系ポリマーの粘度であり、 V_{100} は、190、100ラジアン/秒の角周波数でのエチレン系ポリマーの粘度である。1つ以上の実施形態では、溶融粘度比は、少なくとも14、少なくとも20、少なくとも25、または少なくとも30である。いくつかの実施形態では、溶融粘度比は、50を超え、少なくとも60、または100を超える。いくつかの実施形態では、溶融粘度比は、14~20

50

0のものである。

【0093】

「レオロジー比」および「熔融粘度比」は、190 での $V_{0.1} / V_{100}$ によって定義され、ここで、 $V_{0.1}$ は、190、0.1ラジアン/秒の角周波数でのエチレン系ポリマーの粘度であり、 V_{100} は、190、100ラジアン/秒の角周波数でのエチレン系ポリマーの粘度である。

【0094】

1つ以上の実施形態では、本開示のエチレン系ポリマーは、0.86未満の平均 g' を有し、ここで、平均 g' は、三重検出器を使用するゲル浸透クロマトグラフィーによって判定される固有粘度比である。いくつかの実施形態では、本開示のエチレン系ポリマーは、0.64~0.86の平均 g' を有する。「0.64~0.86」によって包含されるすべての個々の値および部分範囲は、別個の実施形態として本明細書に開示され、例えば、エチレン系ポリマーの平均 g' は、0.64~0.75、0.68~0.79、または0.65~0.83の範囲であり得る。1つ以上の実施形態では、平均 g' は、0.65~0.84、0.66~0.82、または0.66~0.80である。

【0095】

いくつかの実施形態では、エチレン系ポリマーは、ピーク高さ、ピーク高さの79%での勾配M79、およびピーク高さの29%での勾配M29を有するゲル浸透クロマトグラフィー曲線から判定される際、0.035以下の $G(79/29)$ 値を有し、ここで、 $G(79/29)$ 値は、 $(M79 - M29) / M79$ に等しい。「0.035以下」によって包含されるすべての個々の値および部分範囲は、別個の実施形態として本明細書に開示され、例えば、「0.035以下」は、0.0超~0.035、0.010~0.034を含み、また負の値を含む。1つ以上の実施形態では、本開示のエチレン系ポリマーは、ゲル浸透クロマトグラフィー曲線から判定される際、0.030以下の $G(79/29)$ 値を有し得る。

【0096】

1つ以上の実施形態では、本開示のエチレン系ポリマーの熔融粘度比は、弾性係数の10倍を超え得、熔融粘度比($V_{0.1} / V_{100}$)は、190、0.1ラジアン/秒の角周波数でのエチレン系ポリマーの粘度 $V_{0.1}$ 、および190、100ラジアン/秒の角周波数でのエチレン系ポリマーの粘度 V_{100} によって判定され、弾性係数 m は、 $[(\tan(\omega_{0.1}) - \tan(\omega_{100})) * 1000] / (0.1 - 100)$ であり、ここで、 $\tan(\omega_{0.1})$ は、0.1ラジアン/秒での位相角の正接であり、 $\tan(\omega_{100})$ は、100ラジアン/秒での位相角の正接である。

【0097】

1つ以上の実施形態では、エチレン系ポリマーは、8秒/ラジアン以下である、190 での弾性係数 m を有し得、ここで、 m は、 $[(\tan(\omega_{0.1}) - \tan(\omega_{100})) * 1000] / (0.1 - 100)$ である。他の実施形態では、エチレン系ポリマーは、4秒/ラジアン以下である、190 での弾性係数 m を有し得る。

【0098】

様々な実施形態において、本開示のエチレン系ポリマーの熔融強度は、6 cNを超え得る(Rheotens装置、190、2.4 mm/秒²、ダイ出口からホイールの中心まで120 mm、38.2秒⁻¹の押出速度、長さ30 mm、直径2 mm、および入口角度180°のキャピラリーダイ)。いくつかの実施形態では、エチレン系ポリマーの熔融強度は、10 cNを超え得る。

【0099】

実施形態では、エチレン系ポリマーは、MWD面積メトリック A_{TAIL} によって定量化された分子量テールを有し得、 A_{TAIL} は、0.04以下である。「0.04以下」によって包含されるすべての個々の値および部分範囲は、別個の実施形態として本明細書に開示される。例えば、いくつかの実施形態では、本開示のエチレン系ポリマーの A_{TAIL} は、三重検出器を使用するゲル浸透クロマトグラフィーによって判定される際、0を超え

10

20

30

40

50

、 0 . 0 3 以下である。

【 0 1 0 0 】

実施形態では、エチレン系ポリマーの M_w は、三重検出器を使用するゲル浸透クロマトグラフィーによって判定される際、 8 0 0 , 0 0 0 ダルトン以下であり得る。1 つまたは複数の実施形態では、エチレン系ポリマーの M_w は、 4 0 0 , 0 0 0 ダルトン以下であり得る。

【 0 1 0 1 】

様々な実施形態では、エチレン系ポリマーは、 1 . 2 0 を超える M_p / M_{p0} を有し得、ここで、 M_p は、従来のゲル浸透クロマトグラフィーから判定される際のエチレン系ポリマーのピーク分子量であり、 M_{p0} は、ポリエンコモノマーを含まないエチレン系ポリマーの初期ピーク分子量である。

10

【 0 1 0 2 】

実施形態では、エチレン系ポリマーは、 1 . 2 0 を超える M_w / M_{w0} を有し、ここで、 M_w は、ゲル浸透クロマトグラフィーによって得られたエチレン系ポリマーの GPC 曲線から判定される際のエチレン系ポリマーの重量平均分子量である。 M_{w0} は、ゲル浸透クロマトグラフィーによる比較のエチレン系ポリマーの初期重量平均分子量である。比較のエチレン系ポリマーは、定義された重合反応条件下で、エチレンモノマーと、エチレン系ポリマー中に存在するすべての $C_3 \sim C_{14}$ コモノマー（存在する場合）と、の重合の、少なくとも 1 つのポリエンコモノマーを含まない、反応生成物である。

【 0 1 0 3 】

20

各 M_{w0} および M_{p0} は、先に考察されたように、重合中に反応器にジエンを添加しないポリマー樹脂のメトリックである。ジエンの各後続の添加は、メトリック M_w または M_p が判定され得るポリマー樹脂を生成する。反応器に組み込まれるジエンの量は、反応器内の他の反応物と比較して少ない。したがって、ジエンの添加は、反応器内のコモノマー、エチレン、および溶媒の総量に影響を及ぼさない。

【 0 1 0 4 】

様々な実施形態において、エチレン系ポリマーは、 0 . 1 ~ 3 . 0 の gpcBR 分岐指数を有する。「 0 . 1 0 ~ 3 . 0 0 」によって包含されるすべての個々の値および部分範囲は、別個の実施形態として本明細書に開示され、例えば、エチレン系ポリマーは、 0 . 1 0 ~ 2 . 0 0 、 0 . 1 0 ~ 1 . 0 0 、 0 . 1 5 ~ 0 . 6 5 、 0 . 2 0 ~ 0 . 7 5 、または 0 . 1 0 ~ 0 . 9 5 の gpcBR 分岐指数を含み得る。

30

【 0 1 0 5 】

前項に記載される長鎖分岐重合プロセスは、オレフィン、主にエチレンおよびプロピレンの重合に利用される。いくつかの実施形態では、重合スキーム中に単一種類のオレフィンまたは - オレフィンのみが存在し、本質的に少量の組み込まれたジエンコモノマーを有するホモポリマーを作成する。しかしながら、追加の - オレフィンを重合手順に組み込んでよい。追加の - オレフィンコモノマーは、典型的には、 2 0 個以下の炭素原子を有する。例えば、 - オレフィンコモノマーは、 3 ~ 1 0 個の炭素原子、または 3 ~ 8 個の炭素原子を有し得る。例示的な - オレフィンコモノマーとしては、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、 4 - メチル - 1 - ペンテン、およびエチリデンノルボルネンが挙げられるが、これらに限定されない。例えば、 1 つ以上の - オレフィンコモノマーは、プロピレン、 1 - ブテン、 1 - ヘキセン、および 1 - オクテンからなる群から、または代替的に 1 - ヘキセンおよび 1 - オクテンからなる群から選択することができる。

40

【 0 1 0 6 】

長鎖分岐ポリマー、例えば、エチレン、および任意選択的に 1 つ以上の - オレフィンなどのコモノマーのホモポリマーおよび/またはインターポリマー（コポリマーを含む）は、少なくとも 5 0 重量パーセントのエチレンに由来する単位を含み得る。「少なくとも 5 0 重量パーセントから」によって包含されるすべての個々の値および部分範囲は、別個の実施形態として本明細書に開示され、例えば、エチレン系ポリマー、エチレン、およ

50

び任意選択的に1つ以上の - オレフィンなどのモノマーのホモポリマーおよび/またはインターポリマー(コポリマーを含む)は、少なくとも60重量パーセントのエチレンに由来する単位、少なくとも70重量パーセントのエチレンに由来する単位、少なくとも80重量パーセントのエチレンに由来する単位、または50~100重量パーセントのエチレンに由来する単位、または80~100重量パーセントのエチレンに由来する単位を含み得る。

【0107】

エチレン系ポリマーのいくつかの実施形態では、エチレン系ポリマーは、追加の - オレフィンを含む。エチレン系ポリマー中の追加の - オレフィンの量は、50モルパーセント(モル%)以下であり、他の実施形態では、追加の - オレフィンの量は、少なく

10

【0108】

いくつかの実施形態では、長鎖分岐ポリマーは、少なくとも50モルパーセントのエチレンに由来する単位を含み得る。少なくとも90モルパーセントからのすべての個々の値および部分範囲は本明細書に含まれ、別個の実施形態として本明細書に開示される。例えば、エチレン系ポリマーは、エチレン由来の単位を少なくとも93モルパーセント、単位を少なくとも96モルパーセント、エチレン由来の単位を少なくとも97モルパーセント、または代替的に、エチレン由来の単位を90~100モルパーセント、エチレン由来

20

【0109】

長鎖分岐ポリマーのいくつかの実施形態では、追加の - オレフィンの量は、50%未満であり、他の実施形態は、少なくとも1モルパーセント(モル%)~20モル%を含み、さらなる実施形態では、追加の - オレフィンの量は、少なくとも5モル%~10モル%を含む。いくつかの実施形態では、追加の - オレフィンは1 - オクテンである。

【0110】

任意の従来の重合プロセスを用いて、長鎖分岐ポリマーを生成し得る。かかる従来の重合プロセスとしては、1つ以上の従来の反応器、例えばループ反応器、等温反応器、流動床気相反応器、撹拌槽型反応器、バッチ反応器などの並列、直列、またはそれらの任意の組み合わせを使用する、溶液重合プロセス、気相重合プロセス、スラリー相重合プロセス、およびそれらの任意の組み合わせが挙げられるが、それらに限定されない。

30

【0111】

一実施形態では、エチレン系ポリマーは、二重反応器系、例えば一重ループ反応器系において、溶液重合によって生成され得、ここで、エチレン、および任意選択的に1つ以上の - オレフィンは、本明細書に記載の触媒系および任意選択的に1つ以上の助触媒の存在下で重合される。別の実施形態では、エチレン系ポリマーは、二重反応器系、例えば二重ループ反応器系において、溶液重合によって生成することができ、そこで、エチレン、および任意に1つ以上の - オレフィンは、本開示および本明細書に記載の触媒系および任意に1つ以上の他の触媒の存在下で重合される。本明細書に記載の触媒系は、任意に1つ以上の他の触媒と組み合わせて、第1の反応器または第2の反応器において使用することができる。一実施形態では、エチレン系ポリマーは、二重反応器系、例えば二重ループ反応器系において、溶液重合によって生成することができ、そこで、エチレン、および任意に1つ以上の - オレフィンは、本明細書に記載の触媒系の存在下で両方の反応器において重合される。

40

【0112】

別の実施形態では、長鎖分岐ポリマーは、一重反応器系、例えば一重ループ反応器系において、溶液重合によって生成され得、ここで、エチレン、および任意選択的に1つ以上の - オレフィンは、本開示に記載の触媒系、および前項に記載の任意選択的に1つ以

50

上の助触媒の存在下で重合される。いくつかの実施形態では、長鎖分岐ポリマーを生成するための長鎖分岐重合プロセスは、触媒系の存在下で、エチレンおよび少なくとも1つの追加の α -オレフィンと重合することを含む。

【0113】

長鎖分岐ポリマーは、1つ以上の添加剤をさらに含み得る。かかる添加剤としては、帯電防止剤、色増強剤、染料、潤滑剤、顔料、一次酸化防止剤、二次酸化防止剤、加工助剤、紫外線安定剤、およびそれらの組み合わせが挙げられるが、それらに限定されない。エチレン系ポリマーは、任意の量の添加剤を含有し得る。エチレン系ポリマーは、エチレン系ポリマーおよび1つ以上の添加剤の重量に基づいて、そのような添加剤の合計重量で約0～約10パーセント妥協し得る。エチレン系ポリマーは、充填剤をさらに含み得、その充填剤としては、有機または無機充填剤を挙げることができるが、これらに限定されない。長鎖分岐ポリマーは、エチレン系ポリマーおよびすべての添加剤または充填剤の合計重量に基づいて、例えば炭酸カルシウム、タルク、または $Mg(OH)_2$ などの充填剤を約0～約20重量パーセント含有し得る。エチレン系ポリマーは、1つ以上のポリマーとさらに配合されてブレンドを形成することができる。

10

【0114】

いくつかの実施形態では、長鎖分岐ポリマーを生成するための長鎖重合プロセスは、2つのポリマー生成部位を有する触媒の存在下で、エチレンおよび少なくとも1つの追加の α -オレフィンと重合することを含み得る。2つのポリマー生成部位を有するそのような触媒系から得られる長鎖分岐ポリマーは、ASTM D792（参照によりその全体が本明細書に組み込まれる）に従って、例えば、 $0.850\text{ g/cm}^3 \sim 0.960\text{ g/cm}^3$ 、 $0.880\text{ g/cm}^3 \sim 0.920\text{ g/cm}^3$ 、 $0.880\text{ g/cm}^3 \sim 0.910\text{ g/cm}^3$ 、または $0.880\text{ g/cm}^3 \sim 0.900\text{ g/cm}^3$ の密度を有し得る。

20

【0115】

別の実施形態では、長鎖重合プロセスから得られる長鎖分岐ポリマーは、5～100のメルトフロー比（ I_{10}/I_2 ）を有し得、ここで、メルトインデックス I_2 は、190および2.16 kgの負荷下で、ASTM D1238（参照によりその全体が本明細書に組み込まれる）に準拠して測定され、メルトインデックス I_{10} は、190および10 kgの負荷下で、ASTM D1238に準拠して測定される。他の実施形態では、メルトフロー比（ I_{10}/I_2 ）は、5～50であり、他では、メルトフロー比は、5～25であり、他では、メルトフロー比は、5～9である。

30

【0116】

いくつかの実施形態では、長鎖重合プロセスから得られる長鎖分岐ポリマーは、1～20の分子量分布（MWD）を有し得、ここで、MWDは、 M_w/M_n として定義され、 M_w は、重量平均分子量であり、 M_n は、数平均分子量である。他の実施形態では、触媒系から得られたポリマーは、1～10のMWDを有する。別の実施形態は、1～3のMWDを含み、他の実施形態は、1.5～2.5のMWDを含む。

【0117】

並列重合反応器（PPR）

小規模な溶液重合の例は、5 mLの総液体体積、150 psigの一定のエチレン圧力、および120 °Cの重合温度を使用して、15 mLバイアル内で実施される。5 mLの液体体積は、500 nモルのMMAO-3Aを含有する0.84 mLのコモノマー混合物と、トルエン中の触媒および活性剤溶液と、5 mLの液体体積を達成するのに添加される十分なIsopar-Eとからなる。水素（ H_2 ）を、任意の所定のジエンのための実験が、同じ H_2 負荷で実施されるように、空の反応バイアルを、 $20 \pm 3\text{ psig}$ の H_2 、80 °Cで、同時に予圧することによって、反応混合物に添加した。すべての液体体積を、室温で分注し、5 mLの総容量との関係で体積的に添加した。触媒を、トルエン中に5 mM溶液として反応混合物に最後に添加し、それを、1.5当量の共触媒A（メチルジ（テトラデシル）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）によって別個に活性化した。コモノマー溶液は、主に1-オクテン、および少量（0～6%）の体積

40

50

分率のジエン種から構成されていた。重合を、約 30 分を超えない時間実施し、CO 添加、続いてバイアル減圧によってクエンチした。

【0118】

ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) (従来の GPC)

クロマトグラフィー系は、内部 IR5 赤外検出器 (IR5) を装備した Polymer Char GPC-IR (Valencia, Spain) 高温 GPC クロマトグラフ、および Precision Detectors (現在は、Agilent Technologies) 2 角レーザ光散乱 (LS) 検出器モデル 2040 に結合された 4 - キャピラリー粘度計 (DV) からなる。すべての絶対光散乱測定に関して、15 度角が測定に使用される。オートサンプラーオープン区画を摂氏 160 度に設定し、カラム区画を摂氏 150 度に設定した。使用したカラムは、4 つの Agilent 「Mixed A」30 cm、20 ミクロンの直線状混合床カラムであった。使用したクロマトグラフィー溶媒は、1, 2, 4 - トリクロロベンゼンであり、200 ppm のブチル化ヒドロキシトルエン (BHT) を含有していた。溶媒源は、窒素注入された。使用した注入体積は 200 マイクロリットルであり、流速は 1.0 ミリリットル / 分であった。

10

【0119】

GPC カラムセットの較正は、580 ~ 8,400, 000 の範囲の分子量を有する少なくとも 20 の狭い分子量分布のポリスチレン標準を用いて実施し、個々の分子量の間に少なくとも 10 の間隔を空けて、6 つの「カクテル」混合物中に該標準を配置した。標準は、Agilent Technologies から購入した。1,000, 000 以上の分子量については 50 ミリリットルの溶媒中 0.025 グラムで、また 1,000, 000 未満の分子量については 50 ミリリットルの溶媒中 0.05 グラムでポリスチレン標準を調製した。ポリスチレン標準を穏やかに攪拌しながら摂氏 80 度で 30 分間溶解させた。ポリスチレン標準物のピーク分子量を、等式 52 (Williams and Ward, J. Polym. Sci., Polym. Let., 6, 621 (1968) に記載されている) を使用して、ポリエチレン分子量に変換した。

20

【数 53】

$$M_{\text{ポリエチレン}} = A \times (M_{\text{ポリスチレン}})^B \quad (52)$$

30

式中、M は分子量であり、A は 0.4315 の値を有し、B は 1.0 に等しい。

【0120】

第 3 次と第 5 次との間の多項式を使用して、それぞれのポリエチレン同等較正点にあてはめた。NIST 標準物質 NBS 1475 が 52,000 Mw で得られるように、カラム分解能およびバンドの広がり効果を補正するため、A に対してわずかな調整 (約 0.415 ~ 0.44) を行った。

【0121】

GPC カラムセットの合計プレートカウントは、エイコサン (50 ミリリットルの TCB 中 0.04 g で調製され、穏やかに攪拌しながら 20 分間溶解した) を用いて行った。プレートカウント (式 53) および対称性 (式 54) を、以下の式に従って、200 マイクロリットル注入で測定した。

40

【数 54】

$$\text{プレート計数} = 5.54 * \left(\frac{(RV_{\text{ピーク最大値}})}{1/2 \text{ 高さのピーク幅}} \right)^2 \quad (53)$$

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

50

【数 5 5】

$$\text{対称性} = \frac{(\text{後方ピーク } RV_{1/10} \text{ の高さ} - RV_{\text{ピーク最大値}})}{(RV_{\text{ピーク最大値}} - \text{前方ピーク } RV_{1/10} \text{ の高さ})} \quad (54)$$

式中、RV はミリリットルでの保持体積であり、ピーク幅はミリリットルであり、ピーク最大値はピークの最大位置であり、1/10 の高さはピーク最大値の 1/10 の高さであり、リアピークはピーク最大値よりも後の保持体積でのピークテールを指し、フロントピークはピーク最大値よりも早い保持体積でのピーク前部を指す。クロマトグラフィーシステムのプレート計数は、24,000 超となるべきであり、対称性は、0.98 ~ 1.22 の間となるべきである。

10

【0122】

試料は Polymer Char「Instrument Control」ソフトウェアを用いて半自動で調製され、2 mg/ml を試料の標的重量とし、Polymer Char 高温オートサンプラーを介して、予め窒素をスパージしたセブタキャップ付バイアルに溶媒（200 ppm の BHT を含有）を添加した。試料を、「低速」振とうしながら摂氏 160 度で 2 時間溶解した。

【0123】

$M_n(\text{GPC})$ 、 $M_w(\text{GPC})$ 、および $M_z(\text{GPC})$ の計算は、Polymer Char GPC One（商標）ソフトウェア、各等間隔のデータ収集ポイント（ i ）においてベースラインを差し引いた IR クロマトグラム、およびポイント（ i ）に関する狭い標準校正曲線から得られるポリエチレン当量分子量を使用して、等式 55 ~ 57 に従って、Polymer Char GPC - IR クロマトグラフの内部 IR 5 検出器（測定チャンネル）を使用した、GPC 結果に基づいた。

20

【数 5 6】

$$Mn_{(GPC)} = \frac{\sum_i IR_i}{\sum_i \left(\frac{IR_i}{M_{\text{ポリエチレン } i}} \right)} \quad (55)$$

30

【数 5 7】

$$Mw_{(GPC)} = \frac{\sum_i (IR_i * M_{\text{ポリエチレン } i})}{\sum_i IR_i} \quad (56)$$

40

【数 5 8】

$$Mz_{(GPC)} = \frac{\sum_i (IR_i * M_{\text{ポリエチレン } i}^2)}{\sum_i (IR_i * M_{\text{ポリエチレン } i})} \quad (57)$$

50

【 0 1 2 4 】

経時的な偏差を監視するために、P o l y m e r C h a r G P C - I Rシステムで制御されたマイクロポンプを介して各試料に流量マーカー（デカン）を導入した。この流量マーカー（F M）は、試料中のそれぞれのデカンピーク（R V（F M試料））を狭い標準較正（R V（F M較正済み））内のデカンピークと整合することによって各試料のポンプ流量（流量（見かけ））を直線的に較正するために使用された。こうして、デカンマーカーピークの時間におけるいかなる変化も、流量（流量（有効））における線形シフトに関連すると推測される。流量マーカーピークのR V測定の最高精度を促進するために、最小二乗フィッティングルーチンを使用して、流量マーカー濃度クロマトグラムのピークを二次方程式に適合させる。次に、二次方程式の一次導関数を使用して、真のピーク位置を求め、流量マーカーのピークに基づいてシステムを較正した後、（狭い標準較正に対する）有効流量は式58のように計算される。流量マーカーピークの処理は、P o l y m e r C h a r G P C O n e（商標）ソフトウェアにより行われた。許容される流量補正は、有効流量が見かけ流量の+/-2%以内であるべきである。

10

【数59】

$$\text{流量（有効）} = \text{流量（見かけ）} * (\text{R V（F M較正済み）} / \text{R V（F M試料）}) \quad (58)$$

【 0 1 2 5 】

三重検出器G P C（T D G P C）（絶対G P C）

20

クロマトグラフィーシステム、分析条件、カラムセット、カラム較正および従来の分子量モーメントの計算および分布は、ゲル浸透クロマトグラフィー（G P C）に記載されている方法に従って実施された。

【 0 1 2 6 】

I R 5 検出器からの粘度計および光散乱検出器オフセットの判定に関して、多重検出器オフセットの判定のための体系的手法は、B a l k e、M o u r e y らによって公開されたもの（M o u r e y a n d B a l k e, C h r o m a t o g r a p h y P o l y m. C h p t 1 2, (1992)）（B a l k e, T h i t t i r a t s a k u l, L e w, C h e u n g, M o u r e y, C h r o m a t o g r a p h y P o l y m. C h p t 1 3, (1992)）に一致する様式で行われ、それは、P o l y m e r C h a r G P C O n e（商標）ソフトウェアを使用して、広いホモポリマーポリエチレン標準物（ $M_w / M_n > 3$ ）からの三重検出器log（MWおよびIV）の結果を、狭い標準較正曲線からの狭い標準カラム較正の結果に最適化する。

30

【 0 1 2 7 】

絶対分子量データは、P o l y m e r C h a r G P C O n e（商標）ソフトウェアを使用して、Z i m m（Z i m m, B. H., J. C h e m. P h y s., 16, 1099 (1948)）、およびK r a t o c h v i l（K r a t o c h v i l, P., C l a s s i c a l L i g h t S c a t t e r i n g f r o m P o l y m e r S o l u t i o n s, E l s e v i e r, O x f o r d, N Y (1987)）によって公開されたものと一致する様式で得られる。分子量の判定において使用される全体的な注入濃度は、好適な直鎖状ポリエチレンホモポリマー、または既知の重量平均分子量のポリエチレン標準物のうちの1つに由来する、質量検出器面積および質量検出器定数から得られる。（G P C O n e（商標）を使用して）計算される分子量は、以下に述べるポリエチレン標準物のうちの1つ以上に由来する、光散乱定数、および0.104の屈折率濃度係数、 dn/dc を使用して得られる。一般に、（G P C O n e（商標）を使用して判定される）質量検出器応答（I R 5）および光散乱定数は、約50,000 g/molを超える分子量を有する直鎖状標準物から判定され得る。粘度計の較正（G P C O n e（商標）を使用して判定される）は、製造業者によって記載される方法を使用して、または代替的に、標準参照材料（S R M）1475a（米国国立標準技術研究所（N I S T）から入手可能）などの好適な直鎖状標準物の公開された値を使用して、達成され得る。較正標準に関する特定の

40

50

粘度面積（DV）および注入された質量を、その固有粘度に関連づける（GPCOne（商標）を使用して得られる）粘度計定数を計算する。クロマトグラフィー濃度は、第2のウィルス係数効果（分子量に対する濃度効果）への対処を排除するのに十分に低いと仮定される。

【0128】

絶対重量平均分子量（ $M_w(Abs)$ ）は、（GPCOne（商標）を使用して）光散乱（LS）の面積積分クロマトグラム（光散乱定数によって因数分解）を、質量定数および質量検出器（IR5）面積から回収された質量で割って得られる。分子量および固有粘度応答は、信号対雑音が低くなるクロマトグラフィーの端部で線形に外挿される（GPCOne（商標）を使用して）。他のそれぞれのモーメント、 $M_n(Abs)$ および $M_z(Abs)$ は、以下のように、等式59～60に従って計算される。

10

【数60】

$$M_n(Abs) = \frac{\sum_i IR_i}{\sum_i \left(\frac{IR_i}{M_{絶対i}} \right)} \quad (59)$$

20

【数61】

$$M_z(Abs) = \frac{\sum_i (IR_i * M_{絶対i}^2)}{\sum_i (IR_i * M_{絶対i})} \quad (60)$$

【0129】

30

g'_{ave} 値

g' は、分岐ポリマーの粘度を同じMWでの直鎖状ポリマーの粘度で割ったものとして定義される。

【数62】

$$g' = \frac{[\eta]_{分岐}}{[\eta]_{直鎖状}} \Big|_{同じM} \quad (61)$$

【0130】

g'_{ave} または平均 g' は、 g' の重量平均値である（B. H. Zimm, W. H. Stockmayer, J. Chem. Phys. 1949, 17, 1301）。

40

【0131】

動的機械的スペクトル（または小角度振動せん断）

複素粘度（ $*$ ）、弾性率（ G' 、 G'' ）、タンデルタ、および位相角（ δ ）は、190 での、0.1～100ラジアン/秒の周波数範囲における動的振動周波数掃引試験によって得られる。歪のレベルは、100ラジアン/秒、190 での歪掃引試験によって特定される線形粘弾性レジーム内に設定される。試験は、TA Instruments による歪制御レオメーターARES-G2上の直径25mmのステンレス鋼平行板で実施される。実際の試験の前に、厚さ3.3mmの試料を絞り、次いで、2工程でトリミングする。第1の工程では、試料を2.5分間溶融し、3mmのギャップに絞り、トリミング

50

する。190 でのさらなる2.5分の浸漬時間後、試料を2mmのギャップまで絞り、余分な材料をトリミングする。この方法は、系が温度平衡に達成できるように、さらに5分の遅延が組み込まれる。試験は、窒素雰囲気下で実施される。

【0132】

三重検出器GPC(TDGPC)によるgpcBR分岐指数

gpcBR分岐指数は、前述の光散乱、粘度、および濃度検出器をまず較正することによって決定された。その後、光散乱、粘度計、および濃度クロマトグラムからベースラインを差し引いた。その後、屈折率クロマトグラムからの検出可能なポリマーの存在を示す光散乱および粘度計クロマトグラムにおける低分子量保持体積範囲の全ての積分を確保するために、積分ウィンドウを設定した。その後、直鎖状ポリエチレン標準物を使用して、ポリエチレンおよびポリスチレンのマルク-ハウインク定数を確立した。定数を得ると、2つの値を使用して、式(62)および(63)に示すように、溶出体積の関数としてのポリエチレン分子量およびポリエチレン固有粘度についての2つの線形基準従来較正を構築した。

【数63】

$$M_{PE} = \left(\frac{K_{PS}}{K_{PE}} \right)^{1/\alpha_{PE}+1} \cdot M_{PS}^{\alpha_{PS}+1/\alpha_{PE}+1} \quad (62)$$

【数64】

$$[\eta]_{PE} = K_{PS} \cdot M_{PS}^{\alpha+1} / M_{PE} \quad (63)$$

【0133】

gpcBR分岐指数は、Yau, Wallace W., "Examples of Using 3D-GPC-TREF for Poly-olefin Characterization," Macromol. Symp., 2007, 257, 29-45に記載のように、長鎖分岐を特性評価するための堅固な方法である。この指数は、ポリマー検出器面積全体に有利な、g'値の決定および分岐頻度計算において従来使用されている「スライスごとの」TDGPC計算を回避する。TDGPCデータから、ピーク面積法を使用して、光散乱(LS)検出器によって試料バルク絶対重量平均分子量(M_w、絶対)を得ることができる。この方法は、伝統的なg'決定で必要とされる光散乱検出器シグナルの濃度検出器シグナルに対する「スライスごとの」比を回避する。TDGPCでは、等式(64)を使用して、独立して試料の固有粘度も得た。この場合の面積計算は、全体的な試料面積として、検出器ノイズおよびTDGPC設定によってベースラインおよび積分限界に対して引き起こされる変動にあまり高感度ではないため、より高い精度を提供する。さらに重要なことに、ピーク面積計算は、検出器体積オフセットの影響を受けなかった。同様に、高精度試料固有粘度(IV)を、等式(64)における面積法によって得た。

【数65】

$$IV = [\eta] = \sum_i w_i IV_i = \sum_i \left(\frac{C_i}{\sum_i C_i} \right) IV_i = \frac{\sum_i C_i IV_i}{\sum_i C_i} = \frac{\sum_i DP_i}{\sum_i C_i} = \frac{\text{DP面積}}{\text{コンク面積}} \quad (64)$$

10

20

30

40

50

【 0 1 3 4 】

等式中 (6 4)、 DP_i は、オンライン粘度計から直接監視される差圧信号を表す。 $gpcBR$ 分岐指数を決定するために、試料ポリマーの光散乱溶出面積を使用して、試料の分子量を決定した。試料ポリマーの粘度検出器溶出面積を使用して、試料の固有粘度 (IV または $[\eta]$) を決定した。最初に、溶出体積の関数としての分子量および固有粘度の両方について、従来の較正 (「 cc 」) を使用して、 $SRM1475a$ または等価物などの直鎖状ポリエチレン標準試料の分子量および固有粘度を決定した。

【数 6 6】

$$[\eta]_{cc} = \sum_i \left(\frac{C_i}{\sum_i C_i} \right) IV_i = \sum_i w_i IV_{cc,i} \quad (65)$$

。

等式 (6 6) を使用して、 $gpcBR$ 分岐指数を判定した。

【数 6 7】

$$gpcBR = \left[\left(\frac{[\eta]_{cc}}{[\eta]} \right) \cdot \left(\frac{M_w}{M_{w,cc}} \right)^{\alpha_{PE}} - 1 \right] \quad (66)$$

式中、 $[\eta]$ は、測定された固有粘度であり、 $[\eta]_{cc}$ は、従来の較正 (または従来の GPC) からの固有粘度であり、 M_w は、測定された重量平均分子量であり、 $M_{w,cc}$ は、従来の較正の重量平均分子量である。光散乱 (LS) による重量平均分子量は、通常、「絶対重量平均分子量」または「 M_w (絶対値)」と呼ばれる。従来の GPC 分子量較正曲線 (「従来の較正」) を使用することによる $M_{w,cc}$ は、「ポリマー鎖骨格分子量」、「従来の重量平均分子量」、および「 M_w (従来)」と呼ばれることが多い。

【 0 1 3 5 】

「 cc または 従来」の下付き文字を有する全ての統計値は、それらそれぞれの溶出体積、前述の対応する従来の較正、および濃度 (C_i) を使用して決定される。下付き文字のない値は、質量検出器、 $LALLS$ 、および粘度計面積に基づく測定値である。 K_{PE} の値は、線形基準試料がゼロの $gpcBR$ 測定値を有するまで反復して調整される。例えば、この特定の場合において、 $gpcBR$ を決定するための K および $logK$ の最終値は、ポリエチレンではそれぞれ 0.725 および -3.355 、ポリスチレンではそれぞれ 0.722 および -3.993 である。考察された手順を使用して、ひとたび K および $logK$ が判定されると。

【 0 1 3 6 】

以前は、分岐試料を使用して、手順を繰り返していた。最良の「 cc 」較正值として最終的なマルク - ホウインク定数を使用して、分岐試料を分析した。

【 0 1 3 7 】

$gpcBR$ の解釈は、単純である。直鎖状ポリマーの場合、 LS および粘度計によって測定される値が従来の較正標準に近い場合、 $gpcBR$ はゼロに近くなる。分岐ポリマーの場合、測定されるポリマー分子量が計算される $M_{w,cc}$ よりも高く、また計算される IV_{cc} が測定されるポリマー IV よりも高い場合、特に高レベルの長鎖分枝では、 $gpcBR$ がゼロよりも大きくなる。実際に、 $gpcBR$ 値は、ポリマー分岐の結果としての分子サイズ収縮効果による分数 IV 変化率を表す。 0.5 または 2.0 の $gpcBR$ 値は

、等価重量の直鎖状ポリマー分子に対する、それぞれ50%および200%のレベルでのIVの分子サイズ収縮効果を意味する。これらの特定の例では、伝統的な「g'指数」および分岐頻度計算と比較して、gpcBRを使用する利点は、gpcBRのより高い精度によるものである。gpcBR指数決定に使用される全てのパラメータは、良好な精度で得られ、濃度検出器からの高分子量での低TDGPC検出器応答による悪影響を受けない。検出器体積の整列の誤差も、gpcBR指数決定の精度には影響しない。

【0138】

バッチ反応器重合手順

バッチ反応器の重合反応は、2LのParr（商標）バッチ反応器内で行われる。反応器は、電気加熱マントルによって加熱し、冷却水を含有する内部蛇管冷却コイルによって冷却した。反応器および加熱/冷却システムの両方は、Camille（商標）TGプロセスコンピュータによって制御および監視される。反応器の底部には、反応器の内容物をステンレス鋼のダンプポットに移すダンプ弁が取り付けられている。ダンプポットには、触媒失活溶液（典型的には、5mLのIrgafos/Irganox/トルエン混合液）が事前に充填されている。ポットおよびタンクの両方を窒素でパージして、ダンプポットを30ガロンのブローダウンタンクに通気する。重合または触媒補給のために使用したすべての溶媒を溶媒精製カラムに通過させて、重合に影響を及ぼし得る一切の不純物を除去する。1-オクテンおよびIsoparEを、A2アルミナを含有する第1のカラム、Q5を含有する第2のカラムの2つのカラムに通す。エチレンを、A204アルミナおよび4モレキュラーシーブを含有する第1のカラム、Q5反応材料を含有する第2のカラムの2つのカラムに通す。移送に使用されるN₂を、A204アルミナ、4モレキュラーシーブ、およびQ5を含有する単一のカラムに通す。

【0139】

反応器は、反応器の負荷に応じて、IsoparE溶媒、および/または1-オクテンを含有し得るショットタンクからまず装填する。ショットタンクは、ショットタンクに取り付けたラボスケールを使用して負荷設定点まで充填する。液体供給物を添加した後、反応器を重合温度設定点に加熱する。エチレンが使用される場合、反応圧力設定点を維持するための反応温度で、エチレンが反応器に添加される。添加されるエチレンの量は、マイクロモーション流量計（Micro Motion）によって監視される。いくつかの実験では、150での標準条件は、585gのIsoparE中の、13gのエチレン、15gの1-オクテン、240psiの水素であり、150での標準条件は、555gのIsoparE中の、15gのエチレン、45gの1-オクテン、200psiの水素である。

【0140】

プロ触媒および活性剤を適量の精製したトルエンと混合して、所望のモル濃度の溶液を得る。プロ触媒および活性化剤は、不活性グローブボックス内で処理され、シリンジ内に引き込まれ、触媒ショットタンク内に加圧移送される。シリンジを5mLのトルエンで3回すすぐ。触媒が添加された直後に、実行タイマーが始まる。エチレンを使用する場合は、それは、反応器内の反応圧力設定点を維持するためにカミールによって添加される。重合反応を10分間実行し、次いで、攪拌機を停止し、下部のダンプ弁を開放して、反応器の内容物をダンプポットに移す。ダンプポットの内容物をトレイ中に注ぎ、ラボフード内に置き、そこで、溶媒を一晩蒸発させる。残存するポリマーを含有するトレイは、真空オーブンに移送され、真空下で140まで加熱されて、いずれの残存する溶媒も除去する。トレイが周囲温度に冷却された後、効率を測定するためにポリマーの収量が測定され、ポリマー試験に供された。

【実施例】

【0141】

様々な多重鎖触媒および様々なジエンの存在下での4官能性分岐

小規模重合の結果が、表3～表7に要約される（実験は、並列重合反応器、PPR内で行われる）。表3～表7に記録されるポリマーの結果は、多重鎖触媒および単鎖触媒対

10

20

30

40

50

照の存在下で、エチレン、オクテン、およびジエン種を重合することによってもたらされた。表3～表7の各表におけるポリマーの結果は、様々な触媒およびジエン種の生成物であった。表3における結果は、比較触媒C1（「比較触媒C1」）、触媒1（「触媒1」）、および触媒2（「触媒2」）の存在下での、3-メチル-1,4-ペンタジエン、エチレン、およびオクテンのポリマー生成物に基づく。表4における結果は、触媒2、および触媒4（「触媒4」）の存在下での、1,4-ペンタジエン、エチレン、およびオクテンのポリマー生成物に基づく。表5における結果は、比較触媒C1、触媒3（「触媒3」）、触媒5（「触媒5」）、および触媒6（「触媒6」）の存在下での、1,5-ヘキサジエン、エチレン、およびオクテンのポリマー生成物に基づく。表6における結果は、比較触媒C1、触媒6、触媒2、および触媒4の存在下での、1,7-オクタジエン、エチレン、およびオクテンのポリマー生成物に基づく。表7における結果は、触媒3、触媒5、触媒6、および触媒2の存在下での、1,9-デカジエン、エチレン、およびオクテンのポリマー生成物に基づく。（Figueroa, R.; Froese, R.D.; He, Y.; Klosin, J.; Theriault, C.N.; Abboud, K.A. *Organometallics* 2011, 30, 1695-1709, Froese, R.D.; Jazdzewski, B.A.; Klosin, J.; Kuhlman, R.L.; Theriault, C.N.; Welsh, D.M.; Abboud, K.A. *Organometallics* 2011, 30, 251-262）

10

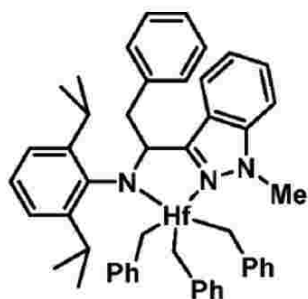
20

30

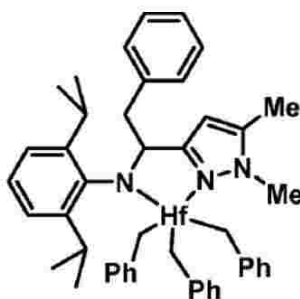
40

50

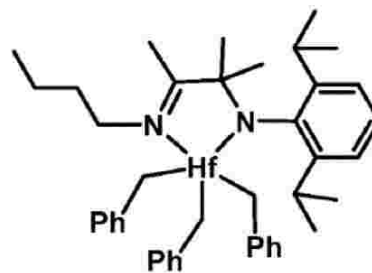
【化 5】



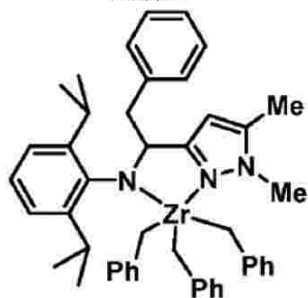
触媒 1



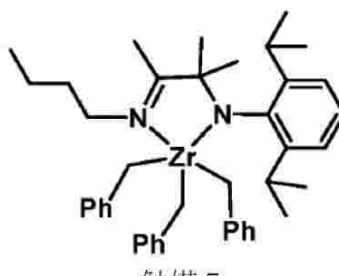
触媒 2



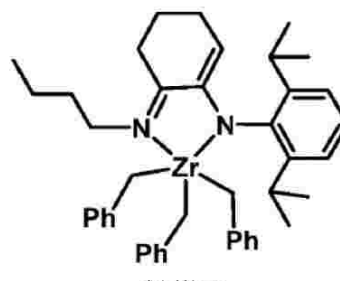
触媒 3



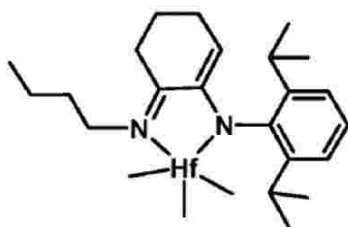
触媒 4



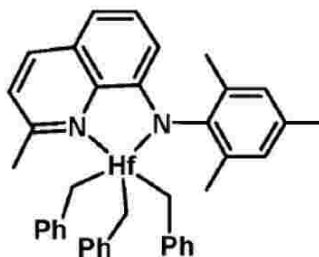
触媒 5



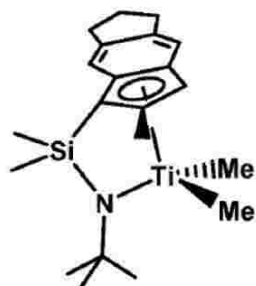
触媒 6



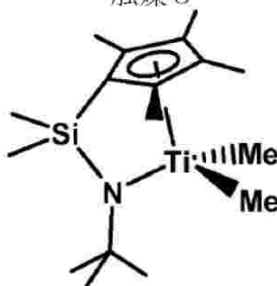
触媒 7



触媒 8



比較触媒 C 1



比較触媒 C 2

【 0 1 4 2 】

シリーズ 3 . C における短鎖触媒 (比較触媒 C 1) は、他の触媒と比較した場合、ポリマー中の 2 倍以上のオクテンレベルによって示されるように、増加した量の α -オレフィンを組み込んだ。シリーズ 3 . C における短鎖触媒 (比較触媒 C 1) を使用する場合、添加されたジエンの様々なレベルは、ポリマー MWD に有意な影響を及ぼさなかった。しかしながら、ジエンを表 3 ~ 表 7 における二重鎖触媒に添加することによって、ジエンレベルが増加したので、より高い M_w 値および M_p 値がもたらされ、多くの場合、高分子量テール形成の証拠は存在しなかった。

【 0 1 4 3 】

各実施例では、ジエンを含有し、反応器に組み込まれたジエンの量は、反応器内の他の反応物と比較して少なかった。したがって、ジエンの添加は、反応器に添加されるモノマー、エチレン、および溶媒の量に影響を及ぼさなかった。

実施例 1 - 3 - メチル - 1 , 4 - ペンタジエンを用いる 4 官能性分岐

10

20

30

40

50

【表 4】

表 3：ジエン種として 3-メチル-1, 4-ペンタジエンを用いる小規模重合（PPR）。

実施例	触媒	添加された触媒 μ モル	オクテン中のジエン(体積%)	ポリマー中のオクテン(モル%)	ポリマー収量(g)	時間(秒)	従来のGPCのデータおよびメトリクス						
							Mn	Mw	Mp	Mw / Mw ₀	Mp / Mpo	G _(79/29)	A _{TAIL}
							(g/モル)						
3.C.1	比較触媒 C1	0.020	0	37.4	0.13	1801	3,049	7,138	6,607	1.00	1.00	0.072	0.021
3.C.2			4	35.7	0.14	1801	3,282	7,515	7,079	1.05	1.07	0.057	0.021
3.C.3			6	31.5	0.18	116	3,030	6,883	6,457	0.96	0.98	0.063	0.020
3.1.1	触媒1	0.025	0	16.6	0.28	37	6,471	35,214	14,454	1.00	1.00	0.41	0.12
3.1.2			2	15.3	0.24	37	6,608	41,256	15,849	1.17	1.10	0.055	0.069
3.1.3			4	13.4	0.18	43	7,797	53,276	21,878	1.51	1.51	0.12	0.034
3.1.4			6	13.1	0.18	42	9,310	55,406	25,119	1.57	1.74	0.26	0.059
3.4.1	触媒2	0.025	0	15.2	0.20	28	5,293	27,847	11,749	1.00	1.00	0.203	0.083
3.4.2			2	12.5	0.18	32	6,921	41,491	17,783	1.49	1.51	-0.29	0.016
3.4.3			4	11.6	0.16	45	8,142	46,098	22,388	1.66	1.91	0.083	0.028
3.4.4			6	12.0	0.17	38	8,333	44,892	21,878	1.61	1.86	0.15	0.037

10

実施例 2 - 1, 4 - ペンタジエンを用いる 4 官能性分岐

【表 5】

表 4：ジエン種として 1, 4-ペンタジエンを用いる小規模重合（PPR）。

実施例	触媒	添加された触媒 μ モル	オクテン中のジエン体積%	ポリマー中のオクテンモル%	ポリマー収量 g	時間(秒)	従来のGPCのデータおよびメトリクス						
							Mn	Mw	Mp	Mw / Mw ₀	Mp / Mpo	G _(79/29)	A _{TAIL}
							(g/モル)						
4.3.1	触媒2	0.015	0	12.9	0.17	30	7,330	29,587	16,596	1.00	1.00	0.13	0.033
4.3.2			1	12.6	0.16	40	9,251	46,581	28,184	1.57	1.70	0.39	0.063
4.3.3			2	11.3	0.15	47	12,460	68,277	45,710	2.31	2.75	0.31	0.06
4.3.4			3	9.8	0.15	39	15,999	82,060	53,705	2.77	3.24	0.13	0.057
P2.4.1	触媒4	0.020	0	6.3	0.08	112	5,613	18,813	13,804	1.00	1.00	-0.10	0.02
P2.4.2			1	5.9	0.08	202	6,726	22,032	16,218	1.17	1.17	-0.089	0.024
P2.4.3			2	5.6	0.07	254	6,983	24,003	17,783	1.28	1.29	-0.063	0.023
4.4.4			3	5.5	0.07	263	7,815	26,562	20,893	1.41	1.51	0.055	0.031

30

【表 6】

表 4：続き

実施例	触媒	添加された触媒(μ モル)	オクテン中のジエン(体積%)	ポリマー中のオクテン(モル%)	ポリマー収量(g)	時間(秒)	絶対GPCデータおよびメトリクス						
							Mn	Mw	Mp	Mw / Mw ₀	Mp / Mpo	G _(79/29)	A _{TAIL}
							(g/モル)						
4.4.1	触媒4	0.020	0	6.3	0.08	112	5,383	18,505	11,220	1.00	1.00	-0.31	0.026
4.4.2			1	5.9	0.08	202	5,752	22,399	15,488	1.21	1.38	0.14	0.035
4.4.3			2	5.6	0.07	254	6,785	26,508	20,418	1.43	1.82	0.23	0.043
4.4.4			3	5.5	0.07	263	6,444	27,369	26,916	1.48	2.40	0.22	0.036

40

【0144】

図 20 は、ジエンの量が増加するにつれて、ピーク重量平均分子量がシフトすることを示す。図 20 では、表 4 に記録されるような、P 2 . 4 . 1 ~ P 2 . 4 . 4 シリーズが

50

、GPCプロットであるLog Mとしての関数としてdWdLog Mとしてプロットされる。ジエンの体積パーセントが増加するにつれて、GPCプロットのピークが右にシフトした。

実施例 3 - 1 , 5 - ヘキサジエンを用いる 4 官能性分岐

【表 7】

表 5 : ジエン種として 1, 5 - ヘキサジエンを用いる小規模重合 (PPR)。

実施例	触媒	添加された触媒(μ モル)	オクテン中のジエン(体積%)	ポリマー中のオクテン(モル%)	ポリマー収量(g)	時間(秒)	従来のGPCのデータおよびメトリクス						
							Mn	Mw	Mp	Mw / Mwo	Mp / Mpo	G _(79/29)	A _{TAIL}
							(g/モル)						
5.C.1	比較触媒C1	0.020	0	34.3	0.09	1801	3,394	7,576	6,761	1.00	1.00	0.01	0.018
5.C.2			1	34.4	0.11	1802	3,550	7,596	6,457	1.00	0.95	-0.006	0.018
5.C.3			2	35.5	0.10	1801	3,742	8,000	7,244	1.06	1.07	0.011	0.020
5.C.4			3	30.3	0.11	1800	3,509	8,059	7,244	1.06	1.07	0.001	0.021
5.1.1	触媒3	0.012	0	7.5	0.09	104	19,503	42,284	38,020	1.00	1.00	0.095	0.025
5.1.2			1	6.3	0.05	1800	22,832	48,933	42,659	1.16	1.12	0.12	0.022
5.1.3			2	8.6	0.06	1801	23,497	51,097	45,710	1.21	1.20	0.11	0.024
5.2.4			3	6.4	0.03	1800	24,880	54,297	48,979	1.28	1.29	0.10	0.024
6.2.1	触媒5	0.012	0	6.6	0.08	62	4,345	11,676	10,000	1.00	1.00	0.078	0.021
6.2.2			1	6.3	0.08	81	6,212	15,666	13,183	1.34	1.32	0.065	0.022
6.2.3			2	5.4	0.07	159	9,304	22,290	19,055	1.91	1.91	0.036	0.022
6.2.4			3	8.9	0.07	118	7,337	17,426	15,849	1.49	1.58	-0.007	0.019
6.3.1	触媒6	0.015	0	11.6	0.09	120	6,030	18,085	15,488	1.00	1.00	0.012	0.020
6.3.2			1	11.5	0.09	117	6,801	18,582	16,596	1.03	1.07	0.043	0.022
6.3.3			2	9.3	0.07	1103	8,275	24,908	21,380	1.38	1.38	-0.002	0.025
6.3.4			3	10.4	0.09	135	9,283	33,604	28,841	1.86	1.86	0.092	0.028

実施例 4 - 1 , 7 - オクタジエンを用いる 4 官能性分岐

【表 8】

表 6 : ジエン種として 1, 7 - オクタジエンを用いる小規模重合 (PPR)。

実施例	触媒	添加された触媒(μ モル)	オクテン中のジエン(体積%)	ポリマー中のオクテン(モル%)	ポリマー収量(g)	時間(秒)	従来のGPCのデータおよびメトリクス						
							Mn	Mw	Mp	Mw / Mwo	Mp / Mpo	G(79/29)	A _{TAD}
							(g/モル)						
6.C.1	比較触媒C1	0.020	0	37	0.24	48	1,127	2,230	1,862	1.00	1.00	0.039	0.019
6.C.2			2	38	0.24	51	1,125	2,248	1,905	1.01	1.02	0.006	0.022
6.C.3			4	37	0.23	56	1,124	2,201	1,862	0.99	1.00	0.019	0.020
6.C.4			6	31	0.24	57	1,135	2,352	1,995	1.05	1.07	0.028	0.021
6.3.1	触媒6	0.015	0	13	0.10	62	4,825	13,681	12,023	1.00	1.00	0.10	0.024
6.3.2			2	12	0.10	92	5,755	21,647	16,218	1.58	1.35	-0.17	0.023
6.3.3			4	11	0.10	111	6,913	31,963	30,200	2.34	2.51	0.15	0.040
6.3.4			6	10	0.10	125	6,870	54,771	39,812	4.00	3.31	0.19	0.074
6.4.1	触媒2	0.015	0	11	0.14	38	12,882	41,563	28,184	1.00	1.00	0.080	0.029
6.4.2			2	11	0.15	34	12,623	61,652	33,885	1.48	1.20	0.36	0.061
6.4.3			4	10	0.14	43	17,699	101,921	47,865	2.45	1.70	0.19	0.094
6.5.1	触媒4	0.020	0	6	0.07	131	7,927	20,744	15,849	1.00	1.00	-0.089	0.019
6.5.2			2	6	0.08	234	6,838	22,368	15,488	1.08	0.98	-0.073	0.025
6.5.3			4	6	0.07	267	7,554	24,192	15,488	1.17	0.98	-0.032	0.028
6.5.4			6	5	0.07	353	7,459	25,772	16,218	1.24	1.02	-0.058	0.025

実施例 5 - 1 , 9 - デカジエンを用いる 4 官能性分岐

10

20

30

40

50

【表 9】

表 7：ジエン種として 1，9-デカジエンを用いる小規模重合（P P R）。

実施例	触媒	添加された触媒(μ モル)	オクテン中のジエン(体積%)	ポリマー中のオクテン(モル%)	ポリマー収量(g)	時間(秒)	従来のGPCのデータおよびメトリクス						
							Mn	Mw	Mp	Mw / Mw ₀	Mp / Mpo	G _(79/29)	A _{TAIL}
7.1.1	触媒 3	0.012	0	11	0.13	50	10,690	25,915	20,418	1.00	1.00	0.14	0.027
7.1.2			2	9	0.14	45	10,420	43,497	26,916	1.68	1.32	0.23	0.044
7.1.3			4	7	0.11	52	22,410	93,485	54,956	3.61	2.69	0.29	0.079
7.2.1	触媒 5	0.012	0	-	0.11	32	2,961	10,454	7,413	1.00	1.00	-0.012	0.024
7.2.2			2	8	0.11	39	4,151	14,343	8,912	1.37	1.20	0.001	0.027
7.2.3			4	8	0.11	32	3,837	16,980	11,220	1.62	1.51	-0.14	0.021
7.2.4			6	6	0.11	32	5,604	22,682	12,883	2.17	1.74	-0.19	0.022
7.3.1	触媒 6	0.015	0	14	0.11	49	5,141	16,272	14,125	1.00	1.00	0.092	0.026
7.3.2			2	13	0.11	55	6,537	26,292	18,197	1.62	1.29	-0.046	0.033
7.3.3			4	11	0.11	48	8,273	44,729	33,114	2.75	2.34	0.22	0.062
7.3.4			6	11	0.11	68	9,422	93,485	41,688	5.75	2.95	0.31	0.15
7.4.1	触媒 2	0.015	0	10	0.14	36	14,989	47,160	35,482	1.00	1.00	0.15	0.035
7.4.2			2	10	0.16	33	15,195	87,298	39,812	1.85	1.12	0.027	0.073
7.4.3			4	9	0.14	45	21,234	189,596	56,236	4.02	1.58	-0.44	0.008
7.4.4			6	9	0.16	39	19,657	301,779	48,979	6.40	1.38	-1.65	0.019
7.5.1	触媒 4	0.020	0	5	0.07	122	9,775	25,249	19,055	1.00	1.00	-0.072	0.020
7.5.2			2	5	0.08	146	8,156	27,499	18,197	1.09	0.95	-0.006	0.030
7.5.3			4	5	0.07	140	9,137	31,407	18,197	1.24	0.95	-0.039	0.026
7.5.4			6	5	0.07	140	7,832	34,706	17,783	1.37	0.93	0.001	0.037

【0145】

バッチ反応器からの分岐実施例

2つの分岐実施例の分子量分布（MWD）曲線およびDSCを調査し、直鎖状試料と比較した。

【0146】

バッチ反応器の実施例 1

表 8～12 では、比較の直鎖状ポリマー試料（1C）のポリマー特性を、バッチ反応器からの分岐ポリマーと比較した。重合反応を、150 の温度、555 g の I S O P A R - E（商標）、および 200 p s i の水素圧力（ H_2 ）で行った。エチレン圧力を、0.3 μ モルの触媒 8、0.36 μ モルの助触媒 A（メチルジ（テトラデシル）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）、および 10 μ モルの M M A O - 3 A の存在下で、150 p s i で一定に保った。

【表 10】

表 8：実施例 1 および比較例のバッチ反応器ポリマーのポリマー特性。

実施例	ジエン	添加されたジエン(g)	収量(g)	オクテン (mol%)	T _m (°C)	従来の GPC のデータおよびメトリクス				
						Mn	Mw	Mp	G _(79/29)	A _{TAIL}
						(g/モル)				
8.C	無し	0.00	8.7	7.4	78.1	18,160	62,030	54,820	0.10	0.026
8.1	1,9-デカジエン	0.30	37.1	6.5	80.1	19,740	91,498	66,069	-0.06	0.019

10

20

30

40

50

【表 1 1】
表 8：続き

実施 例	ジエン	絶対 GPC データおよびメトリクス					gpcBR
		Mn	Mw	Mp	G _(79/29)	A _{TAIL}	
		(g/モル)					
8.C	無し	21,385	69,811	61,662	0.04	0.022	0.34
8.1	1,9-デカジエ ン	23,947	116,322	79,436	-0.05	0.021	0.56

10

【 0 1 4 7 】
図 2 1 は、 G P C によって判定された、シリーズ 8 . C (直鎖状) および 8 . 1 (分岐) におけるポリマーの従来の分子量分布曲線である。分岐ポリマー、シリーズ 8 . 1 の曲線の形状は、直鎖状ポリマーと比較して変更される。加えて、分子量曲線のピークは、右にシフトする。

【 0 1 4 8 】
図 2 2 は、 G P C によって判定された、シリーズ 8 . C (直鎖状) および 8 . 1 (分岐) におけるポリマーの絶対分子量分布曲線である。

【 0 1 4 9 】
図 2 3 は、シリーズ 8 . 1 である分岐試料の伸長粘度フィクスチャである。

20

30

40

50

【表 1 2】

表 9：190℃での分岐試料 8. 1 の動的機械的スペクトル

角周波 数 ラジアン/秒	貯蔵弾 性率 Pa	損失弾 性率 Pa	複素粘 度 Pa.s	Tan(デ ルタ)	複素弾 性率 Pa	位相角 °
0.10	1436	2340	27457	1.63	2746	58.5
0.16	2067	3057	23285	1.48	3690	55.9
0.25	2884	3932	19412	1.36	4876	53.7
0.40	3943	5000	15995	1.27	6368	51.7
0.63	5296	6296	13039	1.19	8227	49.9
1.00	6994	7865	10525	1.12	10525	48.4
1.58	9141	9784	8448	1.07	13390	46.9
2.51	11801	12140	6740	1.03	16931	45.8
3.98	15091	15014	5347	0.99	21287	44.9
6.31	19096	18527	4217	0.97	26606	44.1
10.00	24072	22867	3320	0.95	33202	43.5
15.85	30284	28233	2612	0.93	41403	43.0
25.12	38022	34775	2051	0.91	51526	42.4
39.81	47720	42681	1608	0.89	64022	41.8
63.10	59580	51766	1251	0.87	78927	41.0
100.00	74626	62604	974	0.84	97408	40.0

【0 1 5 0】

分岐実施例 8. 1 の動的機械的スペクトルを測定し、結果を表 9 に記録した。0. 1 ラジアン / 秒での粘度は、27, 457 Pa s と計算され、100 ラジアン / 秒での粘度は、974 Pa s と測定され、28. 2 のレオロジー比 ($V_{0.1} / V_{100}$) をもたらしした。

【0 1 5 1】

弾性係数 m は、 $[(\tan(\delta_{0.1}) - \tan(\delta_{100})) * 1000] / (0.1 - 100)$ である。 $\tan(\delta_{0.1})$ は、0. 1 ラジアン / 秒での位相角の正接であり、 $\tan(\delta_{100})$ は、100 ラジアン / 秒での位相角の正接である。実施例 8. 1 における分岐ポリマーの $\tan(\delta_{0.1})$ は 1. 6 であり、実施例 1 の $\tan(\delta_{100})$ は 0. 8 であり、それは、190 で 7. 9 の弾性係数をもたらす。

10

20

30

40

50

【表 13】

表 10：190℃での比較の直鎖状試料 8. Cの動的機械的スペクトル

角周波数 ラジアン/秒	貯蔵弾性率 Pa	損失弾性率 Pa	複素粘度 Pa.s	Tan(デルタ)	複素弾性率 Pa	位相角 °
0.10	2	89	892	53.30	89	88.9
0.16	3	141	888	48.95	141	88.8
0.25	5	222	883	46.32	222	88.8
0.40	9	350	880	40.88	350	88.6
0.63	16	552	875	33.93	552	88.3
1.00	33	869	870	26.21	870	87.8
1.58	71	1367	863	19.32	1368	87.0
2.51	150	2138	853	14.23	2143	86.0
3.98	316	3325	839	10.52	3340	84.6
6.31	649	5124	819	7.89	5165	82.8
10.00	1294	7798	790	6.02	7904	80.6
15.85	2502	11700	755	4.68	11964	77.9
25.12	4668	17251	711	3.70	17871	74.9
39.81	8351	24781	657	2.97	26151	71.4
63.10	14314	34669	594	2.42	37508	67.6
100.00	23447	47067	526	2.01	52584	63.5

【0152】

比較例 8. Cの動的機械的スペクトルを測定し、結果を表 10 に記録した。0.1 ラジアン/秒でのせん断粘度は、892 Pa.s と計算され、100 ラジアン/秒でのせん断粘度は、526 Pa.s と測定され、1.7 のレオロジー比 ($V_{0.1} / V_{100}$) をもたらした。比較の直鎖状ポリマー 8. C の $\tan(\delta_{0.1})$ は 53.3 であり、 $\tan(\delta_{100})$ は、2.0 であり、それは、190 で 513.4 の弾性係数をもたらす。

【0153】

直鎖状の比較ポリマー樹脂のレオロジー比は、分岐実施例、シリーズ 8.1 のレオロジー比と比較した場合、非常に低かった (1.7)。分岐実施例 1、シリーズ 8.1 の増加したレオロジー比および低い弾性係数は、非直鎖状ポリマー挙動を示す。強いせん断減粘挙動および弾性挙動は、多くの場合、絡み合った長鎖分岐ポリマーの実例となる。

【0154】

図 24 は、分岐実施例 1、シリーズ 8.1 の Rheotens 装置によって得られた溶融強度である。

【0155】

分岐実施例 2

表 11 では、ジエンが 1,9-デカジエンである、分岐ポリエチレンを合成した。分岐ポリマーを、150 の温度、555 g の Isopar E、および 200 psi の水素圧力 (H_2) で重合した。エチレン圧力を、0.3 μ モルの触媒 7、0.36 μ モルの助触媒 A、および 10 μ モルの MMAO-3A の存在下で、150 psi で一定に保った。

【表 1 4】

表 1 1 : 実施例 2 および比較例の分岐ポリマーのポリマー特性。

実施例	ジエン量(g)	収量(g)	オクテンモル%	T _m (°C)	従来の GPC のデータおよびメトリクス					絶対 GPC データおよびメトリクス					gpcBR
					Mn	Mw	Mp	G _(79/29)	A _{TAIL}	Mn	Mw	Mp	G _(79/29)	A _{TAIL}	
					(g/モル)					(g/モル)					
11.C	0.00	2.7	7.2	81	23,148	61,069	51,286	0.10	0.026	24,297	70,601	58,886	0.02	0.022	0.33
11.1	0.25	52.3	6.8	82	26,464	86,818	48,978	-0.04	0.025	32,257	110,354	63,098	-0.08	0.023	0.55

【0 1 5 6】

図 2 5 は、GPC によって判定された、シリーズ 1 1 . C (直鎖状) および 1 1 . 1 (分岐) における分岐実施例 2 のポリマーの従来の分子量分布曲線である。図 2 6 は、光散乱三重光検出器によって判定された、シリーズ 1 1 . C (直鎖状) および 1 1 . 1 (分岐) におけるポリマーの絶対分子量分布曲線である。分岐ポリマー、シリーズ 1 1 . 1 の曲線の形状は、直鎖状ポリマーと比較して変更される。

【0 1 5 7】

図 2 7 は、シリーズ 1 1 . 1 における分岐実施例 2 の伸長粘度フィクスチャによって得られた伸長粘度である。

【表 1 5】

表 1 2 : 1 9 0 °C での分岐実施例 2、シリーズ 1 1 . 1 の動的機械的スペクトル

角周波数 ラジアン/秒	貯蔵弾性率 Pa	損失弾性率 Pa	複素粘度 Pa.s	Tan(デルタ)	複素弾性率 Pa	位相角 °
0.10	792	1577	17643	1.99	1764	63.3
0.16	1185	2125	15351	1.79	2433	60.9
0.25	1718	2816	13133	1.64	3299	58.6
0.40	2437	3686	11101	1.51	4419	56.5
0.63	3391	4770	9275	1.41	5852	54.6
1.00	4638	6115	7675	1.32	7675	52.8
1.58	6251	7785	6299	1.25	9984	51.2
2.51	8298	9841	5125	1.19	12873	49.9
3.98	10907	12428	4153	1.14	16535	48.7
6.31	14149	15611	3339	1.10	21069	47.8
10.00	18216	19588	2675	1.08	26749	47.1
15.85	23370	24603	2141	1.05	33933	46.5
25.12	29874	30846	1710	1.03	42941	45.9
39.81	38172	38601	1364	1.01	54288	45.3
63.10	48558	47806	1080	0.98	68142	44.6
100.00	62045	59123	857	0.95	85704	43.6

【0 1 5 8】

比較例の動的機械的スペクトルを測定し、結果を表 1 2 に記録した。0 . 1 ラジアン / 秒でのせん断粘度は、1 7 , 6 4 3 P a s と計算され、1 0 0 ラジアン / 秒でのせん断粘度は、8 5 7 P a s と測定され、2 0 . 6 のレオロジー比 (V_{0.1} / V₁₀₀) をもたらした。実施例 2、シリーズ 1 1 . 1 における分岐ポリマーの tan (0 . 1) は 2 . 0 であり、tan (1 0 0) は 1 . 0 であり、それは、1 9 0 で 1 0 . 4 の弾性係数をもたらす。

【 0 1 5 9 】

図 2 8 は、分岐実施例 2、シリーズ 1 1 . 1 の R h e o t e n s 装置によって得られた溶融強度である。

【 0 1 6 0 】

様々な条件下での分岐研究

4 官能性「ラダー分岐」を、エチレン圧力の増加、オクテンモノマーの増加、開始分子量の増加、開始分子量の減少、様々なジエン、ジエン量の増加または減少、および様々な多重鎖触媒などの様々な条件下で研究した。

【 0 1 6 1 】

実施例 1：様々なジエンおよびジエンの量

10

表 1 3 ~ 表 2 2 における実施例を、同一条件下で調製し、1 5 0 度の温度で触媒 7 の存在下で重合した。含まれる条件：5 8 5 g の I s o p a r E、1 5 g の 1 - オクテン、2 4 0 p s i の水素圧力、1 5 0 p s i のエチレン圧力、0 . 3 μ モルの触媒 7、0 . 3 6 μ モルの助触媒 A、および 1 0 μ モルの M M A O - 3 A。

20

30

40

50

【表 16 - 1】

表 13 触媒 7 と同一条件下で試験される様々なジエン

実施例	ジエン	添加されたジエン (g)	ポリマー収量 (g)	ポリマー中のオクテンモル%	T _m (°C)	従来のGPCのデータおよびメトリクス						
						Mn	Mw	Mp	Mw/Mw ₀	Mp/Mp ₀	G _(79/29)	ATAIL
						(g/モル)						
13C	無し	0.00	8.5	3.4%	109.8	21,059	64,711	51,286	1.00	1.00	0.095	0.027
13.1	1,3-ジビニルシクロペンタン	0.70	5.6	3.0%	110.4	22,523	71,923	58,884	1.11	1.15	0.11	0.027
13.2	1,4-ヘキサジエン	0.35	7.8	2.9%	112.2	22,400	72,446	52,481	1.12	1.02	0.088	0.027
13.3	1,4-ヘキサジエン	0.75	6.0	2.6%	115.3	22,014	78,338	56,234	1.21	1.10	0.036	0.025
13.4	2-me-ヘキサジエン	0.50	4.1	3.2%	109.6	26,792	83,247	69,183	1.29	1.35	0.11	0.026
13.5	2-me-ペンタジエン	0.25	8.0	3.0%	110.4	21,430	66,827	50,119	1.03	0.98	0.13	0.030
13.6	2-me-ペンタジエン	0.45	10.5	3.1%	110.8	22,180	65,274	51,286	1.01	1.00	0.14	0.030
13.7	2-me-ペンタジエン	0.50	7.0	2.9%	110.2	21,443	72,911	53,703	1.13	1.05	0.11	0.030
13.8	2-me-ペンタジエン	1.00	4.7	2.8%	111.6	20,601	75,340	56,234	1.16	1.10	0.077	0.027
13.9	3-me-ペンタジエン	0.25	9.5	3.0%	111.5	22,882	74,859	52,481	1.16	1.02	0.16	0.032
13.10	3-me-ペンタジエン	0.50	9.8	3.2%	111.3	22,261	77,008	50,119	1.19	0.98	0.078	0.027
13.11	1,9-デカジエン	0.20	7.4	2.8%	111.2	27,008	100,136	52,481	1.55	1.02	-0.10	0.023
13.12	1,9-デカジエン	0.25	7.7	2.6%	115.4	27,458	124,092	63,096	1.92	1.23	-0.27	0.023
13.13	1,9-デカジエン	0.30	8.0	2.7%	112.9	28,140	125,235	58,884	1.94	1.15	-0.13	0.029
13.14	1,9-デカジエン	0.50	11.3	3.0%	114.2	22,091	174,694	134,896	2.70	2.63	0.031	0.055
13.15	1,5-ヘキサジエン	0.75	9.6	3.3%	109.9	22,027	77,375	52,481	1.20	1.02	0.10	0.029

10

20

30

40

50

【表 1 6 - 2】

13.16	1,8-ノナジエン	0.10	7.9	3.2%	110.2	25,803	91,031	57,544	1.41	1.12	0.007	0.024
13.17	1,8-ノナジエン	0.20	6.4	3.4%	108.1	27,604	114,480	81,283	1.77	1.58	-0.092	0.019
13.18	1,8-ノナジエン	0.30	3.5	2.9%	104.8	31,057	147,084	120,226	2.27	2.34	-0.14	0.031
13.19	1,7-オクタジエン	0.16	9.0	2.9%	111.2	26,018	86,041	52,481	1.33	1.02	0.14	0.033
13.20	1,7-オクタジエン	0.24	9.1	2.7%	112.6	26,711	96,007	53,703	1.48	1.05	-0.002	0.026
13.21	1,7-オクタジエン	0.30	7.3	2.6%	113.3	28,484	104,803	57,544	1.62	1.12	-0.14	0.018
13.22	1,7-オクタジエン	0.35	8.9	2.8%	112.8	24,548	110,395	58,884	1.71	1.15	-0.15	0.019
13.23	1,4-ペンタジエン	0.10	7.4	3.7%	111.3	19,698	81,929	64,565	1.27	1.26	0.16	0.033
13.24	1,4-ペンタジエン	0.20	1.9	3.0%	105.1	31,887	101,861	67,608	1.57	1.32	-0.11	0.013
13.25	1,4-ペンタジエン	0.30	1.1	2.3%	108.7	29,809	107,172	69,183	1.66	1.35	-0.21	0.013

10

【表 1 7】

表 1 3 : 続き

実施 例	絶対GPCデータおよびメトリクス							V _{0.1} /V ₁₀₀	m	gpcB R
	Mn	Mw	Mp	Mw / Mw _o	Mp/M p _o	G _(79/29)	A _{TAIL}			
	(g/モル)									
13C	25,552	67,491	60,258	1.00	1.00	0.021	0.020	1.5	768	0.18
13.12	36,181	159,527	67,611	2.36	1.12	0.018	0.041	121.4	0.412	0.56
13.16	31,935	105,263	67,611	1.56	1.12	0.082	0.032	28.2	6.338	0.35
13.17	38,628	143,672	97,728	2.13	1.62	0.066	0.027	110.4	1.025	0.51
13.18	42,764	198,061	128,832	2.93	2.14	0.043	0.041	--		0.70
13.22	33,516	138,854	70,797	2.06	1.17	0.048	0.037	101.4	1.018	0.52

20

【0 1 6 2】

表 1 3 における結果は、ジエンが重合反応中に存在した場合、高分子量テールなしで分子量が増加したことを示した。

実施例 2 : 高分子量を得る条件

【表 1 8】

表 1 4 : より高い直鎖状MWを与える条件下で試験されたノナジエン

実施例	ジエン	ジエン量 (g)	ポリマー収量 (g)	ポリマー中のオクテン(モル%)	T _m (°C)	従来のGPCのデータおよびメトリクス						
						Mn	Mw	Mp	Mw/Mw _o	Mp/M _{p_o}	G _(79/29)	A _{TAIL}
						(g/モル)						
14.C	無し	0	12.4	3.2	109.5	31,796	93,455	70,795	1.00	1.00	0.13	0.027
14.1	1,8-ノナジエン	0.2	6.9	2.9	106.4	46,835	211,514	141,254	2.26	2.00	0.03	0.031
14.2	1,8-ノナジエン	0.5	3.5	2.8	107.1	52,396	387,644	288,403	4.15	4.07	0.59	0.110

40

T = 150°C、IsoparE : 585 g、1-オクテン : 15 g ; ΔH₂ : 140 psi

i、エチレン : 150 psi、触媒 7 : 0.3 μモル、助触媒 A : 0.36 μモル、MM

AO-3A : 10 μモル。

【0 1 6 3】

これらの重合条件を利用して高分子量ポリマーを生成することによって、ジエンが重合反応に組み込まれた場合に発生した 4 官能性「ラダー分岐」がもたらされた。重合反応

50

によって、高分子量で、4官能性「ラダー分岐」を有するポリマー樹脂が得られた。

実施例3：分岐ホモポリマーを得る条件

【表19】

表15：デカジエンおよびペンタジエンを使用する高密度ポリエチレンの実施例

実施例	ジエン	添加されたジエン (g)	ポリマー収量 (g)	T _m (°C)	従来のGPCのデータおよびメトリクス						
					Mn	Mw	Mp	Mw/Mw ₀	Mp/Mp ₀	G _(79/29)	A _{TAIL}
					(g/モル)						
15.C	0	0.00	7.1	133.2	18,988	60,271	50,119	1.00	1.00	0.12	0.028
15.1	1,9-デカジエン	0.15	7.0	135.0	23,754	102,744	58,884	1.70	1.17	0.04	0.033
15.2	1,4-ペンタジエン	0.1	2.3	133.9	22,525	104,216	70,795	1.73	1.41	-0.06	0.013
15.3	1,4-ペンタジエン	0.2	1.3	135.1	28,186	114,916	81,283	1.91	1.62	-0.23	0.015

T=160°C、IsopareE：600g、1-オクテン：0g；ΔH₂：240psi、エチレン：150psi、触媒7：0.4μモル、助触媒A：0.48μモル、MMAO-3A：10μモル。

【0164】

ホモポリマー（少量のジエンを有する）を作製するために使用される重合反応にジエンを組み込むことによって、分子量の増加がもたらされた（4官能性「ラダー分岐」）。表15において記録されたデータは、2つの異なるジエンが重合反応に組み込まれる場合、エチレンのみの樹脂の実施例が、分子量が増加したことを示した。

【表20】

表16：ペンタジエンおよび触媒8を使用する低密度ポリエチレンの実施例

実施例	ジエン	添加されたジエン (g)	ポリマー収量 (g)	ポリマー中のオクテン (モル%)	T _m (°C)	従来のGPCのデータおよびメトリクス						
						Mn	Mw	Mp	Mw/Mw ₀	Mp/Mp ₀	G _(79/29)	A _{TAIL}
						(g/モル)						
16.C	無し	0	3.4	7.0	79.5	21,739	65,347	53,703	1.00	1.00	0.12	0.028
16.1	1,4-ペンタジエン	0.1	1.4	7.3	81.2	23,203	75,022	57,544	1.15	1.07	0.14	0.031
16.2	1,4-ペンタジエン	0.2	1.9	7.0	81.2	25,701	84,942	60,256	1.30	1.12	0.06	0.024

T=150°C、IsopareE：555g、1-オクテン：45g；ΔH₂：220psi、エチレン：150psi、触媒8：0.4μモル、助触媒A：0.48μモル、MMAO-3A：10μモル。

【0165】

表16における結果は、分岐が、異なる触媒および異なる密度で発生することを示す。表16における樹脂は、触媒8を用いる分岐、およびポリマー中の7モル%に十分なオクテンを実証した。

10

20

30

40

50

【表 2 1】

表 1 7 : 触媒 8 を用いるより高い直鎖状 MW で、ペンタジエンおよびデカジエンを使用する低密度ポリエチレンの実施例

実施例	ジエン	添加されたジエン (g)	ポリマー収量 (g)	オクテン モル%	T _m (°C)	従来のGPCのデータおよびメトリクス						
						Mn	Mw	Mp	Mw / Mwo	Mp / Mpo	G _(79/ 29)	A _{TAIL}
						(g/モル)						
17.C	無し	0.00	5.4	-	85.1	31,155	100,236	79,433	1.00	1.00	0.10	0.024
17.1	1,9-デカジエン	0.30	5.6	-	82.0	28,449	143,906	104,713	1.44	1.32	-0.66	0.021
17.2	1,4-ペンタジエン	0.20	2.0	-	84.5	33,901	141,038	100,000	1.41	1.26	-0.76	0.014

T = 150°C、Isopare : 555 g、1-オクテン : 45 g ; ΔH₂ : 140 psi、エチレン : 150 psi、触媒 8 : 0.3 μモル、助触媒 A : 0.36 μモル、MM AO-3A : 10 μモル。

【0166】

表 1 7 における結果に基づいて、分子量は、4 官能性「ラダー分岐」を示すジエンの添加によって増加した。これらの実施例は、より高い直鎖状分子量を有していた。実施例 5.1 および 5.2 では、触媒 8 は、デカジエンまたはペンタジエンが重合反応に存在する場合、より高分子量を有するポリマー樹脂を生成した。

【表 2 2】

表 1 8 : オクテンの代わりにヘキセンをモノマーとして使用し、様々な触媒をデカジエンと比較する

実施例	ジエン	添加されたジエン (g)	ポリマー収量 (g)	ポリマー中のヘキセン (モル%)	Tm(℃)	従来のGPCのデータおよびメトリクス						
						Mn	Mw	Mp	Mw/Mwo	Mp/Mpo	G _(79/29)	A _{TAIL}
						(g/モル)						
18.1.C*	無し	0	11.5	2.4	114.3	21,627	61,061	47,863	1.00	1.00	0.13	0.029
18.1.1*	1,9-デカジエン	0.35	5.2	2.4	117.1	24,307	132,150	93,325	2.16	1.95	-0.12	0.036
18.2.C*	無し	0	7.9	5.6	103.5	17,419	58,044	50,119	1.00	1.00	0.09	0.026
18.2.1**	1,9-デカジエン	0.25	4.0	5.5	92.2	22,482	96,617	70,795	1.66	1.41	-0.03	0.021

T = 150°C、エチレン : 150 psi、MMAO-3A : 10 μモル、

* Isopare : 585 g、1-ヘキセン : 15 g ; ΔH₂ : 240 psi、触媒 7 : 0.3 μモル、助触媒 A : 0.36 μモル。

** Isopare : 555 g、1-ヘキセン : 45 g ; ΔH₂ : 200 psi、触媒 8 : 0.3 μモル、助触媒 A : 0.36 μモル。

【0167】

表 1 8 における結果は、異なる - オレフィンモノマーが使用された場合、分子量の増加 (4 官能性「ラダー分岐」) が発生したことを示した。表 1 8 におけるポリマー樹脂を、2 つの異なる触媒および 2 つの異なるヘキセンの配合量によって生成した。

10

20

30

40

50

【表 2 3】

表 1 9：触媒 7 を用いるより高い直鎖状 MW で、デカジエンを使用する低密度ポリエチレンの実施例

実施例	ジエン	添加されたジエン(g)	ポリマー収量(g)	ポリマー中のオクテン(モル%)	Tm(℃)	従来のGPCのデータおよびメトリクス						
						Mn	Mw	Mp	Mw / Mwo	Mp / Mpo	G _(79/29)	A _{TAIL}
						(g/モル)						
19.C	なし	0.00	8.5	7.1	78.1	37,359	102,362	77,625	1.00	1.00	0.12	0.026
19.1	1,9-デカジエン	0.15	4.9	5.0	84.2	30,255	159,937	87,096	1.56	1.12	-1.44	0.017
19.2	1,9-デカジエン	0.30	9.0	6.9	80.4	45,031	194,779	109,648	1.90	1.41	-0.26	0.031

T = 150°C、Isopar E : 555 g、1-オクテン : 45 g ; ΔH₂ : 60 psi、エチレン : 150 psi、触媒 7 : 0.3 μモル、助触媒 A : 0.36 μモル、MMAO - 3 A : 10 μモル。

【0168】

表 1 9 における結果に基づいて、ジエンを用いる分子量の増加（4 官能性「ラダー分岐」）は、様々なレベルのオクタンで発生した。表 1 9 の実施例は、ポリマー中 7 モル% のオクテンでも、4 官能性「ラダー分岐」が発生したことを示した。

【表 2 4】

表 2 0：ペンタジエンなどの異なるジエンを用いる分岐

実施例	ジエン	添加されたジエン (g)	ポリマー収量 (g)	ポリマー中のオクテン(モル%)	Tm(℃)	従来のGPCのデータおよびメトリクス						
						Mn	Mw	Mp	Mw / Mwo	Mp / Mpo	G _(79/29)	A _{TAIL}
						(g/モル)						
20.C	無し	0.00	6.3	7.5	77.1	29,605	83,716	64,565	1.00	1.00	0.12	0.028
20.1	1,9-デカジエン	0.30	7.0	5.0	81.3	35,781	160,761	85,114	1.92	1.32	-0.72	0.028
20.2	1,4-ペンタジエン	0.20	2.3	4.8	85.3	24,397	132,720	87,096	1.59	1.35	-0.54	0.012

T = 150°C、Isopar E : 555 g、1-オクテン : 45 g ; ΔH₂ : 100 psi、エチレン : 150 psi、触媒 7 : 0.3 μモル、助触媒 A : 0.36 μモル、MMAO - 3 A : 10 μモル。

【0169】

表 2 0 で証明されるように、4 官能性「ラダー分岐」は、様々なレベルのオクテンおよびより高い開始分子量で発生した。実施例 8.1 および 8.2 は、7 モル% のオクテンおよび約 83,000 g / モルの開始 M_w を有するポリマー樹脂が、デカジエンおよびペンタジエンの両方で分岐をもたらすことを示した。

10

20

30

40

50

【表 2 5】

表 2 1：高レベルのオクテンおよび低い直鎖状分子量を有する分岐。

実施例	ジエン	添加されたジエン (g)	ポリマー収量 (g)	ポリマー中のオクテン (モル%)	Tm(℃)	従来のGPCのデータおよびメトリクス						
						Mn	Mw	Mp	Mw / Mwo	Mp / Mpo	G _(79/29)	A _{TAIL}
						(g/モル)						
21.C	無し	0.00	12.8	9.6	69.6	15,073	43,074	38,019	1.00	1.00	0.15	0.028
21.1	1,9-デカジエン	0.45	4.2	9.0	74.1	18,788	82,682	50,119	1.92	1.32	-0.03	0.029

T = 150°C、Isopar E : 542 g、1-オクテン : 58 g ; ΔH₂ : 200 psi

i、エチレン : 150 psi、触媒 7 : 0.3 μモル、助触媒 A : 0.36 μモル、MM

AO-3A : 10 μモル。

10

【0170】

表 2 1 における結果は、はるかに低い密度（ポリマー中の高レベルのオクテン）およびより低い開始分子量で分子量の増加（4 官能性「ラダー分岐」）が存在したことを示した。実施例 9 . 1 では、ポリマー樹脂は、9 モル%を超えるオクテン、および約 43,000 g / モルの開始 M_w を有していた。ジエンが重合反応に組み込まれた場合、分子量が増加した（「ラダー分岐」が発生した）。

20

【表 2 6】

表 2 2：より低い直鎖状分子量でのデカジエンを用いる「ラダー分岐」

実施例	ジエン	添加されたジエン (g)	ポリマー収量 (g)	ポリマー中のオクテン (モル%)	Tm(°C)	従来のGPCのデータおよびメトリクス						
						Mn	Mw	Mp	Mw / Mwo	Mp / Mpo	G _(79/29)	A _{TAIL}
						(g/モル)						
22.C	無し	0.00	9.5	7.4	81.5	17,778	51,211	42,658	1.00	1.00	0.13	0.027
22.1	1,9-デカジエン	0.25	8.9	7.7	77.9	18,228	70,134	43,652	1.37	1.02	-0.03	0.027

T = 150°C、Isopar E : 555 g、1-オクテン : 45 g ; ΔH₂ : 180 psi

i、エチレン : 150 psi、触媒 7 : 0.3 μモル、助触媒 A : 0.36 μモル、MM

AO-3A : 10 μモル。

30

【0171】

表 2 2 における結果は、より低い開始分子量で、異なるレベルの組み込まれたオクテンを有するジエン（4 官能性「ラダー分岐」）を用いた、分子量の増加を示した。実施例 22 . 1 では、ポリマー樹脂の開始分子量は、約 51,000 g / モルであったが、ジエンを重合反応に組み込んだ場合、分子量は、70,000 g / モルに増加した（4 官能性「ラダー分岐」が発生した）。

40

【表 2 7】

表 2 3 : 異なるエチレン圧力および反応器に添加されるオクテン

実施例	ジエン	添加されたジエン (g)	ポリマー収量 (g)	ポリマー中のオクテン (モル%)	Tm(℃)	従来のGPCのデータおよびメトリクス						
						Mn	Mw	Mp	Mw / Mwo	Mp / Mpo	G _(79/29)	A _{TAIL}
						(g/モル)						
23.C	無し	0.00	10.0	6.6	83.4	28,232	82,570	66,069	1.00	1.00	0.10	0.026
23.1	1,9-デカジエン	0.38	9.5	6.6	83.1	30,603	119,347	70,795	1.45	1.07	-0.20	0.014

T = 150°C、I s o p a r E : 533 g、1-オクテン : 67 g ; ΔH₂ : 240 p s

i、エチレン : 233 p s i、触媒 7 : 0.3 μモル、助触媒 A : 0.36 μモル、MM

A O - 3 A : 10 μモル。

10

【0172】

表 2 3 および表 2 4 におけるデータによれば、エチレン圧力および反応器内のオクテンの量が増加した場合、分子量が増加した (4 官能性「ラダー分岐」が発生した)。

【表 2 8】

表 2 4 : 様々なエチレン圧力および反応器に添加されるオクテンの量。

実施例	ジエン	添加されたジエン (g)	ポリマー収量 (g)	ポリマー中のオクテン(モル%)	Tm(℃)	従来のGPCのデータおよびメトリクス						
						Mn	Mw	Mp	Mw / Mwo	Mp / Mpo	G _(79/29)	A _{TAIL}
						(g/モル)						
24.C	無し	0.00	10.7	6.0	90.6	47,020	128,732	102,329	1.00	1.00	-0.01	0.016
24.1	1,9-デカジエン	0.50	10.4	5.9	88.7	46,782	182,025	112,202	1.41	1.10	-1.07	0.018

T = 150°C、I s o p a r E : 510 g、1-オクテン : 90 g ; ΔH₂ : 240 p s

i、エチレン : 300 p s i、触媒 7 : 0.3 μモル、助触媒 A : 0.36 μモル、MM

A O - 3 A : 10 μモル。

20

30

実施例 4 : デカジエン - ホモポリマーに触媒作用を及ぼす触媒 7

40

50

【表 2 9】

表 2 5 : 反応器に添加されないオクテン。

実施例	ジエン	添加されたジエン (g)	ポリマー収量 (g)	Tm(°C)	従来の GPC のデータおよびメトリクス				
					Mn	Mw	Mp	G _(79/29)	A _{TAIL}
					(g/モル)				
25.C.1	無し	0.00	8.1	133.1	24,817	71,529	63,096	0.07	0.023
25.C.2	無し	0.00	8.4	134.9	23,596	68,706	60,256	0.06	0.022
25.1	1,9-デカジエン	0.03	8.3	138	27,636	84,420	63,096	0.11	0.027
25.2	1,9-デカジエン	0.06	8.5	137.7	26,305	94,520	67,608	-0.01	0.023
25.3	1,9-デカジエン	0.10	8.6	138.5	27,549	106,799	75,858	-0.06	0.019
25.4	1,9-デカジエン	0.20	8.2	138.7	31,246	149,195	120,226	0.03	0.038

10

20

【表 3 0】

表 2 5 : 続き

実施例	ジエン	添加されたジエン(g)	絶対 GPC データおよびメトリクス					
			Mn	Mw	Mp	G _(79/29)	A _{TAIL}	gpcBR
			(g/モル)					
25.C.1	無し	0.00						
25.C.2	無し	0.00	18,771	60,641	47,865	0.06	0.027	0.07
25.1	1,9-デカジエン	0.03	21,119	81,512	52,483	0.12	0.035	0.17
25.2	1,9-デカジエン	0.06	26,147	97,809	51,288	0.07	0.035	0.25
25.3	1,9-デカジエン	0.10	20,182	116,859	66,072	0.04	0.031	0.34
25.4	1,9-デカジエン	0.20	29,735	242,736	109,653	0.14	0.075	0.92

30

T = 150°C、Isopare E : 600 g、1-オクテン : 0 g (0.2 g を有する Entry 25.C.1 を除く) ; ΔH₂ : 240 psi、エチレン : 150 psi、触媒 7 : 0.4 μモル、助触媒 A : 0.48 μモル、MMAO-3A : 10 μモル。

40

【0173】

結果を、表 2 5 に要約し、それは、オクテンが反応器中に存在しない場合、4 官能性「ラダー分岐」が発生することを示す。表 2 5 における各試料の分子量は、重合反応におけるデカジエンの量が増加するにつれて増加した。

50

【表 3 1】

表 2 6 : 表 2 5 に記録された実施例のメチン、ビニル、およびビニレン（炭素原子 1 0 0 0 個当たり）の炭素およびプロトン NMR 評価。

実施例	オク テン (g)	デカジエ ン(g)	1000C あた りのメチ ン	1000C あた りのビニ ル	1000C あた りのビニ レン
26.C.1	0.2	0.00	0.38	0.04	0
26.C.2	0.0	0.00	0	0.041	0
26.1	0.0	0.03	0.08	0.056	0
26.2	0.0	0.06	0.22	0.085	0.002
26.3	0.0	0.10	0.3	0.12	0.003
26.4	0.0	0.20	0.45	0.2	0.005

10

【 0 1 7 4 】

実施例 2 6 . C . 1 は、0 . 2 オクテンを含有する重合反応の結果である。図 2 9 は、実施例 2 6 . C . 1、2 6 . C . 2、および 2 6 . 1 ~ 2 6 . 4 の L o g (M W) のグラフである。デカジエンの量が増えると、分子量のピークが右にシフトする。表 2 7 ~ 表 3 2 は、実施例 2 6 . C . 1、2 6 . C . 2、および 2 6 . 1 ~ 2 6 . 4 の動的機械的ス

20

【 0 1 7 5 】

図 2 9 は、シリーズ 2 6 . C . 1、2 6 . C . 2、および 2 6 . 1 ~ 2 6 . 4 の従来の分子量分布曲線である。

30

40

50

【表 3 2】

表 2 7 : 1 9 0 °Cでの、実施例 2 6 . C . 1、直鎖状短鎖分岐ポリマーの動的機械的スペクトル。

角周波数 ラジアン/秒	貯蔵弾性率 Pa	損失弾性率 Pa	複素粘度 Pa.s	Tan(デルタ)	複素弾性率 Pa	位相角 °
0.10	0	76	762	192.81	76	89.7
0.16	1	121	761	145.80	121	89.6
0.25	1	191	760	131.04	191	89.6
0.40	4	302	758	74.41	302	89.2
0.63	9	477	755	55.57	477	89.0
1.00	18	753	753	42.51	753	88.7
1.58	38	1186	749	31.35	1187	88.2
2.51	81	1865	743	22.98	1866	87.5
3.98	170	2922	735	17.22	2927	86.7
6.31	351	4561	725	13.00	4575	85.6
10.00	718	7078	711	9.86	7115	84.2
15.85	1448	10894	693	7.52	10989	82.4
25.12	2865	16568	669	5.78	16814	80.2
39.81	5513	24807	638	4.50	25412	77.5
63.10	10265	36398	599	3.55	37818	74.3
100.00	18369	52036	552	2.83	55183	70.6

【 0 1 7 6 】

比較例の動的機械的スペクトルを測定し、結果を表 2 7 に記録した。0 . 1 ラジアン / 秒でのせん断粘度は、7 6 2 P a s と計算され、1 0 0 ラジアン / 秒でのせん断粘度は、5 5 2 P a s と測定され、1 . 4 のレオロジー比 (V _{0.1} / V ₁₀₀) をもたらし

た。実施例 2 6 . C . 1 における分岐ポリマーの t a n (0 . 1) は 1 9 2 . 8 であり、t a n (1 0 0) は 2 . 8 であり、それは、1 9 0 で 1 9 0 1 . 6 の弾性係数をもたらす。

10

20

30

40

50

【表 3 3】

表 2 8 : 1 9 0 °Cでの、実施例 2 6 . C . 2、直鎖状ポリマーの動的機械的スペクトル。

角周波 数 ラジアン/秒	貯蔵弾 性率 Pa	損失弾 性率 Pa	複素粘 度 Pa.s	Tan(デ ルタ)	複素弾性 率 Pa	位相 角 °
0.10	0	66	662	401.31	66	89.9
0.16	0	105	662	212.34	105	89.7
0.25	1	166	661	126.46	166	89.5
0.40	3	263	661	91.50	263	89.4
0.63	6	416	659	70.63	416	89.2
1.00	13	658	658	51.74	658	88.9
1.58	28	1038	655	37.74	1039	88.5
2.51	60	1635	651	27.25	1636	87.9
3.98	127	2567	646	20.19	2570	87.2
6.31	267	4018	638	15.07	4027	86.2
10.00	553	6256	628	11.31	6281	84.9
15.85	1131	9671	614	8.55	9737	83.3
25.12	2272	14793	596	6.51	14967	81.3
39.81	4439	22291	571	5.02	22729	78.7
63.10	8445	32969	539	3.90	34034	75.6
100.00	15436	47687	501	3.09	50123	72.1

【 0 1 7 7】

比較例、実施例 2 6 . C . 1 の動的機械的スペクトルを測定し、結果を表 2 8 に記録した。0 . 1 ラジアン / 秒でのせん断粘度は、6 6 2 P a s と計算され、1 0 0 ラジアン / 秒でのせん断粘度は、5 0 1 P a s と測定され、1 . 3 のレオロジー比 ($V_{0.1} / V_{100}$) をもたらした。実施例 2 6 . C . 1 の直鎖状ポリマーの $\tan (\quad 0 . 1)$ は 4 0 1 . 3 であり、 $\tan (\quad 1 0 0)$ は 3 . 1 であり、それは、1 9 0 で 3 9 8 6 . 2 の弾性係数をもたらす。

10

20

30

40

50

【表 3 4】

表 2 9 : 1 9 0 ° C での、実施例 2 6 . 1、4 官能性「ラダー分岐」ポリマーの動的機械的スペクトル。

角周波 数 ラジアン/秒	貯蔵弾性 率 Pa	損失弾 性率 Pa	複素粘 度 Pa.s	Tan(デ ルタ)	複素弾性 率 Pa	位相 角 °
0.10	168	722	7410	4.29	741	76.9
0.16	293	1054	6900	3.60	1094	74.5
0.25	492	1514	6336	3.08	1591	72.0
0.40	797	2138	5731	2.68	2282	69.6
0.63	1250	2973	5112	2.38	3225	67.2
1.00	1900	4082	4502	2.15	4502	65.0
1.58	2810	5540	3919	1.97	6211	63.1
2.51	4059	7449	3377	1.84	8483	61.4
3.98	5741	9964	2888	1.74	11499	60.0
6.31	7995	13287	2458	1.66	15507	59.0
10.00	11019	17695	2085	1.61	20845	58.1
15.85	15100	23534	1764	1.56	27961	57.3
25.12	20749	31208	1492	1.50	37476	56.4
39.81	28424	41229	1258	1.45	50078	55.4
63.10	39014	54069	1057	1.39	66675	54.2
100.00	53608	70156	883	1.31	88294	52.6

【 0 1 7 8 】

実施例 2 6 . 1 の動的機械的スペクトルを測定し、結果を表 2 9 に記録した。0 . 1 ラジアン / 秒でのせん断粘度は、7 , 4 1 0 P a s と計算され、1 0 0 ラジアン / 秒でのせん断粘度は、8 8 3 P a s と測定され、8 . 4 のレオロジー比 ($V_{0.1} / V_{100}$) をもたらした。実施例 1 3 . 1 における分岐ポリマーの $\tan (\delta_{0.1})$ は 4 . 3 であり、 $\tan (\delta_{100})$ は 1 . 3 であり、それは、1 9 0 ° で 2 9 . 8 の弾性係数をもたらす。

10

20

30

40

50

【表 3 5】

表 3 0 : 1 9 0 °Cでの、実施例 2 6 . 2、4 官能性「ラダー分岐」ポリマーの動的機械的スペクトル。

角周波 数 ラジアン/秒	貯蔵弾 性率 Pa	損失弾 性率 Pa	複素粘度 Pa.s	Tan(デ ルタ)	複素弾 性率 Pa	位相 角 °
0.10	3624	4341	56549	1.20	5655	50.1
0.16	4876	5401	45910	1.11	7276	47.9
0.25	6427	6657	36837	1.04	9253	46.0
0.40	8332	8102	29193	0.97	11622	44.2
0.63	10654	9784	22926	0.92	14465	42.6
1.00	13448	11749	17858	0.87	17858	41.1
1.58	16769	14037	13798	0.84	21869	39.9
2.51	20720	16721	10600	0.81	26626	38.9
3.98	25363	19928	8102	0.79	32255	38.2
6.31	30848	23813	6176	0.77	38969	37.7
10.00	37319	28572	4700	0.77	47001	37.4
15.85	45028	34475	3578	0.77	56711	37.4
25.12	54324	41765	2728	0.77	68524	37.6
39.81	65674	50951	2088	0.78	83121	37.8
63.10	79710	62296	1603	0.78	101170	38.0
100.00	97327	76112	1236	0.78	123550	38.0

【 0 1 7 9】

実施例 2 6 . 2 の動的機械的スペクトルを測定し、結果を表 3 0 に記録した。0 . 1 ラジアン / 秒でのせん断粘度は、5 6 , 5 4 9 P a s と計算され、1 0 0 ラジアン / 秒でのせん断粘度は、1 , 2 3 6 P a s と測定され、4 5 . 8 のレオロジー比 ($V_{0.1} / V_{100}$) をもたらした。実施例 2 6 . 2 における分岐ポリマーの $\tan (\quad 0 . 1)$ は 1 . 2 であり、 $\tan (\quad 1 0 0)$ は 0 . 8 であり、それは、1 9 0 で 4 . 2 の弾性係数をもたす。

10

20

30

40

50

【表 3 6】

表 3 1 : 1 9 0 °Cでの、実施例 2 6 . 3、4 官能性「ラダー分岐」ポリマーの動的機械的スペクトル。

角周 波数 ラジ アン/ 秒	貯蔵弾 性率 Pa	損失弾 性率 Pa	複素粘 度 Pa.s	Tan(デ ルタ)	複素弾 性率 Pa	位相 角 °
0.10	17977	12228	217410	0.68	21741	34.2
0.16	21869	13969	163730	0.64	25950	32.6
0.25	26179	15829	121790	0.60	30592	31.2
0.40	31006	17912	89945	0.58	35808	30.0
0.63	36358	20148	65880	0.55	41567	29.0
1.00	42361	22662	48042	0.53	48042	28.1
1.58	49016	25437	34844	0.52	55223	27.4
2.51	56469	28527	25187	0.51	63266	26.8
3.98	64746	32041	18146	0.49	72241	26.3
6.31	73992	36161	13052	0.49	82355	26.0
10.00	84312	41035	9377	0.49	93767	26.0
15.85	95926	46900	6737	0.49	106780	26.1
25.12	109110	54015	4847	0.50	121750	26.3
39.81	124270	62740	3497	0.50	139210	26.8
63.10	142000	73445	2534	0.52	159870	27.3
100.00	163090	86354	1845	0.53	184540	27.9

【 0 1 8 0】

実施例 2 6 . 3 の動的機械的スペクトルを測定し、結果を表 3 1 に記録した。0 . 1 ラジアン / 秒でのせん断粘度は、5 6 , 5 4 9 P a s と計算され、1 0 0 ラジアン / 秒でのせん断粘度は、1 , 2 3 6 P a s と測定され、1 1 7 . 8 のレオロジー比 ($V_{0.1} / V_{100}$) をもたらした。実施例 2 6 . 3 における分岐ポリマーの $\tan(\delta_{0.1})$ は 1 . 2 であり、 $\tan(\delta_{100})$ は 0 . 8 であり、それは、1 9 0 で 1 . 5 の弾性係数をもたらす。

10

20

30

40

50

【表 3 7】

表 3 2 : 1 9 0 °C での、実施例 2 6 . 4、4 官能性「ラダー分岐」ポリマーの動的機械的スペクトル。

角周波 数 ラジアン/秒	貯蔵弾 性率 Pa	損失弾 性率 Pa	複素粘 度 Pa.s	Tan(デ ルタ)	複素弾性 率 Pa	位相 角 °
0.10	86332	28452	909000	0.33	90900	18.2
0.16	95178	30306	630240	0.32	99887	17.7
0.25	104510	32167	435310	0.31	109340	17.1
0.40	114280	34156	299610	0.30	119280	16.6
0.63	124490	36260	205500	0.29	129660	16.2
1.00	135390	38643	140790	0.29	140790	15.9
1.58	146880	41177	96245	0.28	152540	15.7
2.51	159050	43788	65676	0.28	164970	15.4
3.98	172020	46770	44777	0.27	178260	15.2
6.31	185770	50056	30493	0.27	192400	15.1
10.00	200450	53794	20754	0.27	207540	15.0
15.85	216100	58080	14119	0.27	223770	15.0
25.12	232940	63088	9607	0.27	241330	15.2
39.81	251110	69110	6542	0.28	260440	15.4
63.10	270990	76373	4462	0.28	281550	15.7
100.00	293290	85175	3054	0.29	305410	16.2

【 0 1 8 1】

実施例 2 6 . 4 の動的機械的スペクトルを測定し、結果を表 3 2 に記録した。0 . 1 ラジアン / 秒でのせん断粘度は、9 0 9 , 0 0 0 P a s と計算され、1 0 0 ラジアン / 秒でのせん断粘度は、3 , 0 5 4 P a s と測定され、2 9 7 . 6 のレオロジー比 ($V_{0.1} / V_{100}$) をもたらした。実施例 2 6 . 4 における分岐ポリマーの $\tan(\delta_{0.1})$ は 0 . 3 であり、 $\tan(\delta_{100})$ は 0 . 3 であり、それは、1 9 0 ° で 0 . 4 の弾性係数をもたらす。

【 0 1 8 2】

G u z m a n - 2 0 1 0 は、定常状態の C S T R における従来のジエン分岐から得られる M W D および物理的特性を実証および分析した。拘束幾何触媒 (C G C) を使用して、非常によく混合された 1 ガロンの反応器系において、エチレン、1 - オクテン、および 1 , 9 - デカジエンを共重合した。G u z m a n によって使用された特定の C G C 触媒は、米国特許第 5 , 9 6 5 , 7 5 6 (構造 I X)、および米国特許第 7 , 5 5 3 , 9 1 7 (実施例 3) によって詳細に記載された。G u z m a n - 2 0 1 0 触媒は、触媒中心から単鎖を成長させるように設計された。G u z m a n のデータを、C S T R を、5 2 5 p s i g の圧力および 1 5 5 ° の温度でジエン供給濃度の範囲にわたって操作しながら、定常状態で収集した。G u z m a n によって収集された様々な定常状態のポリマー試料には、測定可能なレベルのゲルまたは不溶性物質は含有されていないかった。しかしながら、最高レベルのジエン供給では、若干の内部反応器汚損が観察され、より高いレベルのジエン供給は、ゲル形成または反応器 M W D 不安定性をもたらすことが見込まれた。

【 0 1 8 3】

表 3 3 では、G u z m a n からの選択されたシリーズのデータを、ジエン供給レベルのスペクトルにわたって他の方法で固定された反応器条件について要約した。シリーズ全体にわたって、エチレンおよび 1 - オクテンの供給濃度を、それぞれ 1 3 . 8 重量 % およ

び 3 . 6 重量 % に設定した。触媒供給速度を、シリーズ全体にわたって 7 9 % の一定のエチレン変換を維持するように連続的に調整し、2 . 2 k g / 時の固定のポリマー生成速度がもたらされた。コポリマー組成の尺度であるポリマー密度は、約 0 . 9 2 2 g / c c で一定であった。

【表 3 8】

表 3 3 : 単鎖拘束幾何触媒および 1 , 9 - デカジエンを使用する G u z m a n C S T R 結果の比較例。

サン プル	1,9-デカジエ ン		ビニ ル /1000C	I ₂ (dg/ 分)	I ₁₀ /I ₂	従来の GPC データ			絶対 GPC データ		
	供給 (ppm) A	組み 込み (ppm) B				M _n	M _w	M _p	M _n	M _w	M _p
						(kg/モル)			(kg/モル)		
33.C1	0	0	0.11	20	6.2	19.9	42.5	35.8	21.5	48.2	39.1
33.C2	523	2119	0.25	7.2	9.1	19.4	52.9	36.5	20.2	58.9	38.6
33.C3	704	2912	0.29	4.6	10.2	19.5	55.5	37.4	21.4	67.2	39.1
33.C4	794	3186	0.30	3.2	11.0	20.9	59.5	36.4	22.5	73.6	39.0
33.C5	837	3405	0.30	3.1	11.5	20.2	60.2	36.9	21.7	75.3	38.5
33.C6	881	3502	0.28	2.1	11.8	21.6	65.2	38.9	23.0	81.5	41.9
33.C7	923	3946	0.31	1.3	13.0	21.9	70.4	40.8	23.9	90.4	39.9

A. 全体の質量分率として表される 1 , 9 - デカジエンの供給レベル (p p m 単位)

B. ポリマーの質量分率で表される 1 , 9 - デカジエンの組み込み (p p m 単位)。

【 0 1 8 4】

表 3 3 におけるデータは、I₂ および I₁₀ によって反映されるような、従来のジエン分岐レベルの変化が、平均分子量、および多分散度、ならびに粘度などの特性にどのように影響を及ぼすかを実証した。従来のジエン分岐の分子量への影響を、絶対および従来の MWD 測定技術の両方について、表 3 3 に示した。絶対 MWD 測定は、分岐ポリマーに好ましい方法であるが、常に利用できるとは限らない。したがって、表 3 3 はまた、屈折率検出器を使用する従来の技術によって測定される分子量も含有する。表 3 3 における結果は、どちらの測定技術でも、ジエンの供給がゼロから 9 2 3 p p m に増加すると、重量平均分子量 (M_w) が実質的に上昇することを実証する。

【 0 1 8 5】

G u z m a n では報告されていないが、表 3 3 に関連する MWD 曲線を見出し、絶対および従来の GPC 測定技術について、それぞれ図 3 0 A および 3 0 B にプロットした。図 3 0 A および 3 0 B における MWD 曲線データは、従来のジエン分岐から得られる予想される高い M_w テール形成が発生したことを実証した。ジエン分岐の増加に伴うピーク M_w の有意な動きの欠如もまた、MWD 曲線から明らかである。

【 0 1 8 6】

図 3 0 A および 3 0 B における分子量分布のデータを、より多くのジエンモノマーが C S T R に供給されるにつれて、MWD 曲線の位置および形状の進化を説明する単純なメトリクスに縮小させた。表 3 4 におけるデータは、G u z m a n のポリマー試料の絶対 MWD 測定および従来の MWD 測定の両方に対するこれらの MWD メトリクスを示した。表 3 4 における絶対 MWD 測定データは、1 , 9 - デカジエンの供給が 0 ~ 9 2 3 p p m の範囲であったため、分子量が最大 8 7 % 増加することを示した。M_p によって示されるような、ピーク分子量変化は、分子量測定のどちらの手段でも大幅に変化することなく、「ラダー分岐」ポリマーの結果と矛盾する。形状係数が、表 3 4 に要約され、ジエン供給レベルおよび M_w が増加するにつれて、G_{79/29} および A_{TAIL} の両方の値が増加するため、「ラダー分岐」ポリマーと矛盾する。

10

20

30

40

50

【表 3 9】

表 3 4：表 3 3における実施例に関連する分子量データとメトリクス。

実施例	サンプ ル	ジエ ン供 給 (ppm)	従来の GPC のメトリクス				絶対 GPC のメトリクス			
			M _w /M _{w0}	M _p /M _{p0}	G _(79/29)	A _{TAIL}	M _w /M _{w0}	M _p /M _{p0}	G _(79/29)	A _{TAIL}
33.C1	19	0	1.00	1.00	0.12	0.011	1.00	1.00	0.06	0.026
33.C2	20	523	1.24	1.02	0.22	0.043	1.22	0.99	0.18	0.062
33.C3	21	704	1.31	1.05	0.23	0.047	1.39	1.00	0.15	0.058
33.C4	22	794	1.40	1.02	0.27	0.051	1.53	1.00	0.13	0.062
33.C5	23	837	1.42	1.03	0.29	0.055	1.56	0.98	0.17	0.062
33.C6	24	881	1.53	1.09	0.26	0.061	1.69	1.07	0.20	0.066
33.C7	25	923	1.66	1.14	0.33	0.063	1.87	1.02	0.23	0.071

10

【 0 1 8 7】

市販の樹脂に関するいくつかの重要なパラメータを、表 3 5 に要約する。材料の基本的なパラメータのいくつかを、溶液、気相、および高圧反応器中で作成した。

20

30

40

50

【表 4 0】

表 3 5 : 非「ラダー分岐」ポリマー組成物の物理的特性

実施例	原料データ	樹脂	c-PDI	平均 g'	V _{0.1}	V ₁₀₀	レオロ ジー比 (RR)	Tanδ _{0.1}	Tanδ ₁₀₀
33.C1	DOWLEX2045G	LLDPE	4.35	0.91	8,525	1,612	5.3	9.61	0.97
33.C2	ASPUNE 6835A	LLDPE	3.27	0.99	1,064	503	2.1	25.2	1.96
33.C3	ATTANE 4201	ULDPE	4.59	0.86	9,643	1,686	5.7	8.16	0.93
33.C4	ELITE(商標) 5800G	LDPE			966	304	3		
33.C5	Affinity(商標)PL 1880	LDPE			9,980	1,404	7.1		
33.C6	LDPE 722	LDPE	10.31	0.606	1987	254	7.8	6.01	1.01
33.C7	LDPE 5004I	LDPE	8.08	0.624	3420	335	10.2	4.73	0.922
33.C8	LDPE 662I	LDPE	11.55	0.548	21,078	646	32.6	1.63	0.70
33.C9	Exxon Resin 1*	LDPE	4.43	0.63	28,266	913	31.0	2.09	0.65
33.C10	Equistar Resin*	LDPE	7.67	0.54	37,944	730	52.0	1.26	0.59
33.C11	Exxon Resin 2*	LDPE	4.69	0.57	16,153	751	21.5	2.86	0.73
33.C8	US 9580533(ス ラリー)	エチレ ン-ジエ ン	14.15	0.979	9283	384.4	24.1	--	--
33.C12	US 9580533(溶 液)	エチレ ン-ジエ ン	7.45	0.513	20162	521.5	38.7	--	--
33.C13	US 9580533(溶 液)	エチレ ン-ジエ ン	3.68	0.880	173.8	134.2	1.3	--	--
33.C14	US 9580533(溶 液)	エチレ ン-ジエ ン	5.28	0.718	16847.5	842.8	20.0	--	--
33.C15	US 9580533(溶 液)	エチレ ン-ジエ ン	7.97	0.696	9893.2	569.6	17.4	--	--
33.C16	US 9580533(溶 液)	エチレ ン-ジエ ン	5.71	0.593	1214.2	352.6	3.4	--	--

TMThe Dow Chemical Companyの商標

*競合他社の樹脂を比較として試験した。Exxon ResinsをExxon Mobilから入手した。Equistar Resinは、LyondellBasell Petrotheneの製品である。

【0188】

表 3 5 に要約されたデータを、図 3 1 および図 3 2 のグラフにプロットする。データは、LDPE、LLDPE、ULDPE、およびジエンモノマーを含有するエチレン樹脂と比較すると、「ラダー分岐」ポリマーにおいて差異を示す。図 3 1 および図 3 2 では、本開示の「ラダー分岐」ポリマー（グラフの凡例におけるラダー - PE）は、一緒にクラスタ化され、したがって、「ラダー分岐」ポリマーが、他のエチレン系樹脂と比較すると、独自のポリマー特性を有することを示す。図 3 1 のグラフに示されるように、「ラダー分岐」ポリマーは、少なくとも 10 のレオロジー比、および 0.86 未満の平均 g' を有する。図 3 1 では、プロットされた LDPE 樹脂は、0.65 未満の平均 g' を有し、先行技術のエチレン - ジエン樹脂（凡例において先行技術の ET - ジエンとして列記）は、一緒にクラスタ化しない。

【0189】

図 3 3 では、熔融強度（センチニュートン、 cN ）を、メルトインデックス（ $\log I_2$ ）の関数として測定した。三角形および円によって示されるように、二重鎖触媒から生成されたポリマーを、単鎖触媒から生成されたポリマー、およびオートクレーブ LDPE、管状 LDPE、および直鎖状ポリエチレンの文献ベースの曲線と比較した。二重鎖触媒から生成されたポリマーの熔融強度は、オートクレーブ LDPE、管状 LDPE、および単鎖触媒から生成されたポリマーの熔融強度よりも低かったが、直鎖状ポリエチレンよりも有意に高かった。これは、二重鎖触媒から生成されたポリマーが、絡み合った長鎖分岐を有することを示す。

【 0 1 9 0 】

特許請求の範囲に記載の主題の趣旨および範囲から逸脱することなく、説明した実施形態に様々な修正を加えることができることが当業者には明らかであろう。したがって、本明細書は、そのような修正形態および変形形態が添付の特許請求の範囲およびそれらの均等物の範囲内に入る限り、記載された実施形態の修正形態および変形形態を網羅することが意図される。

10

20

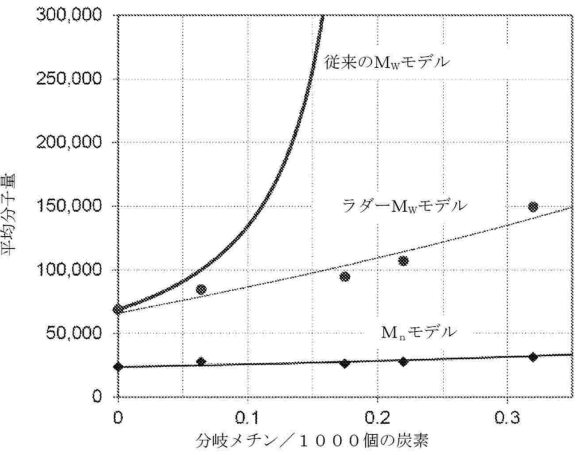
30

40

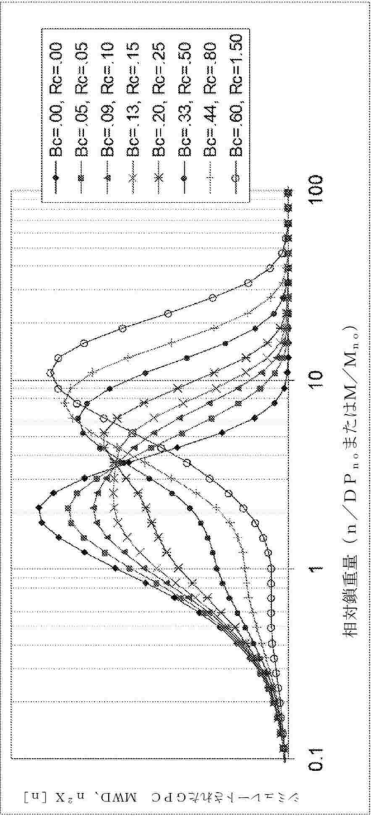
50

【図面】

【図 1】



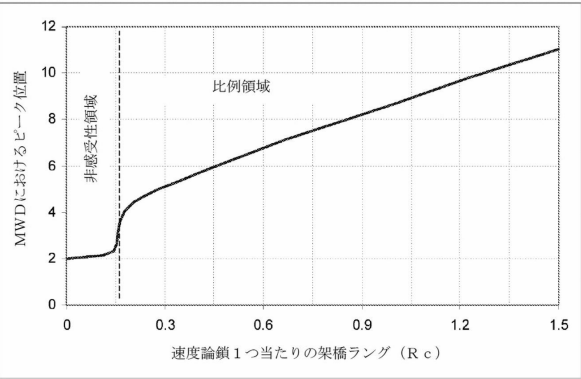
【図 2】



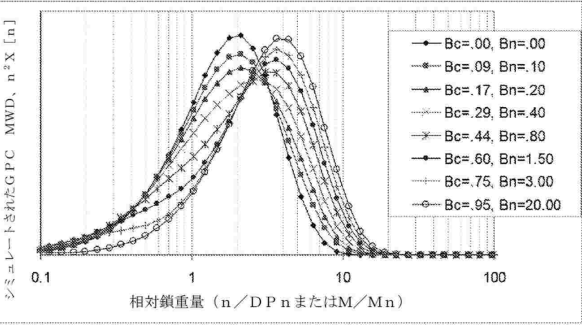
10

20

【図 3】



【図 4】

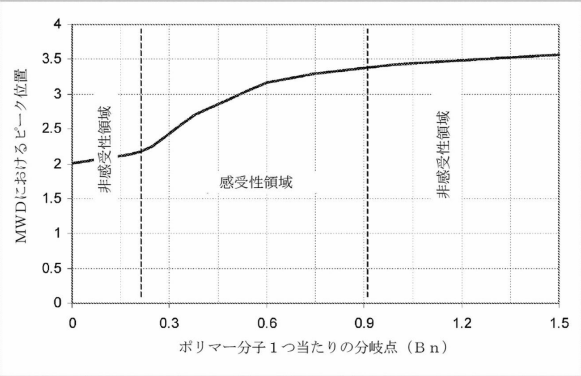


30

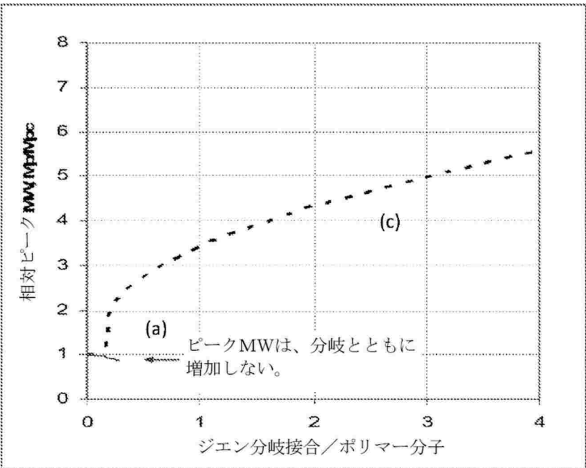
40

50

【図 5】

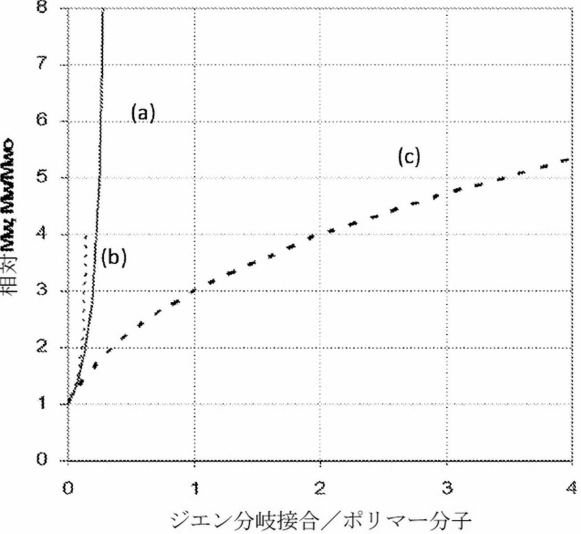


【図 6】

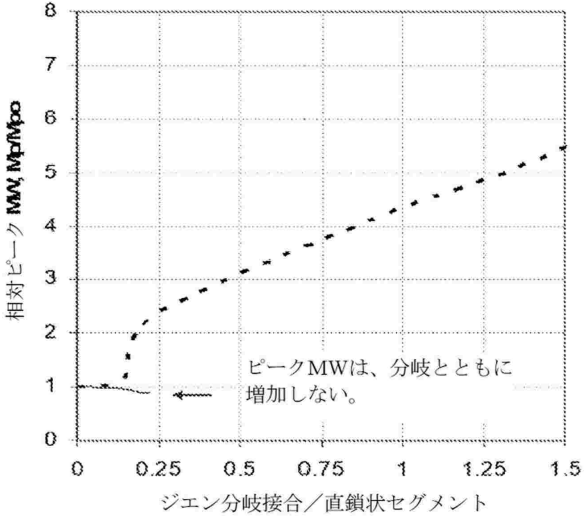


10

【図 7】



【図 8】



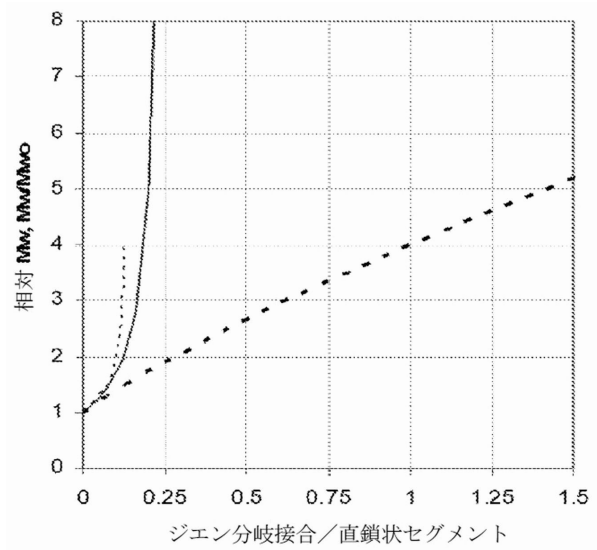
20

30

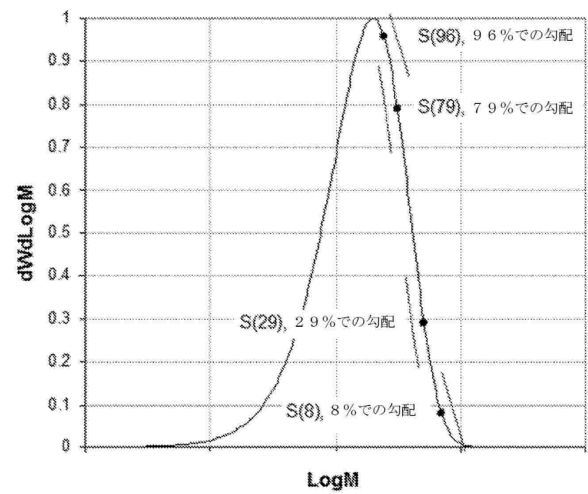
40

50

【図 9】

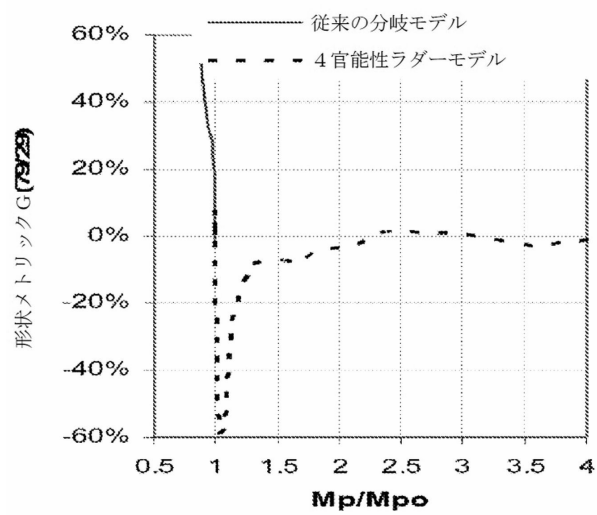


【図 10】

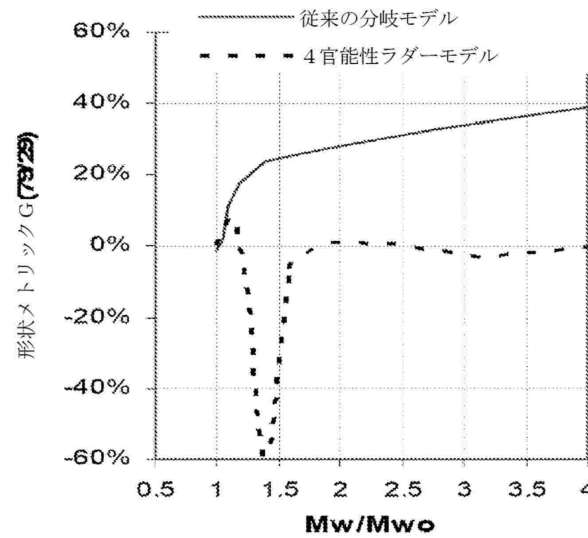


10

【図 11】



【図 12】



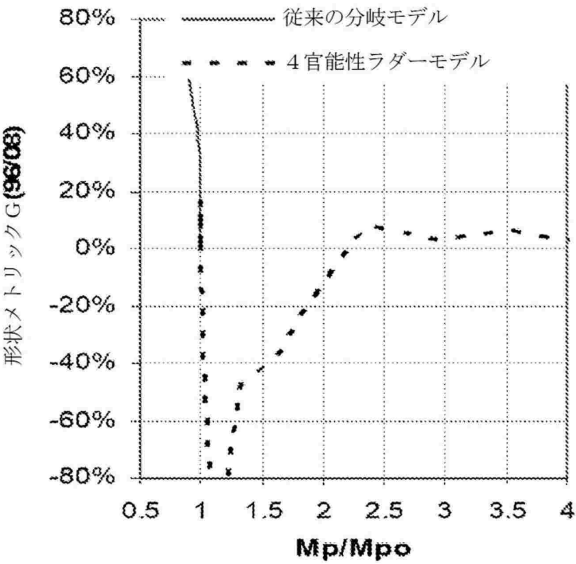
20

30

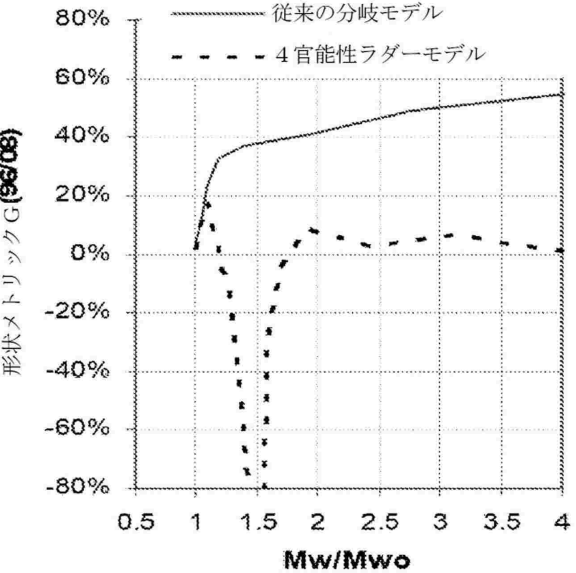
40

50

【図 1 3】

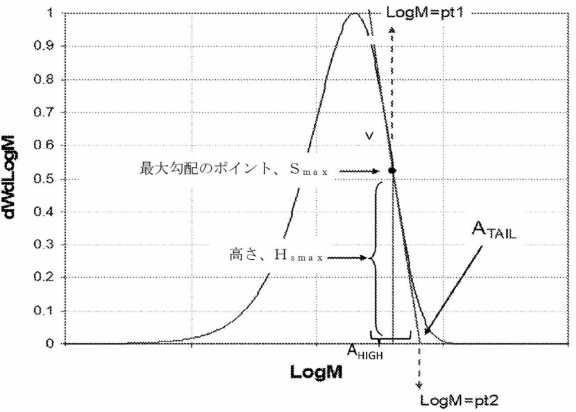


【図 1 4】

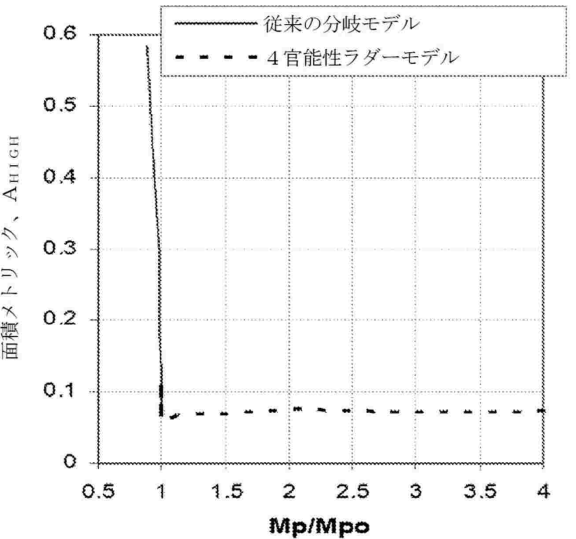


10

【図 1 5】



【図 1 6】



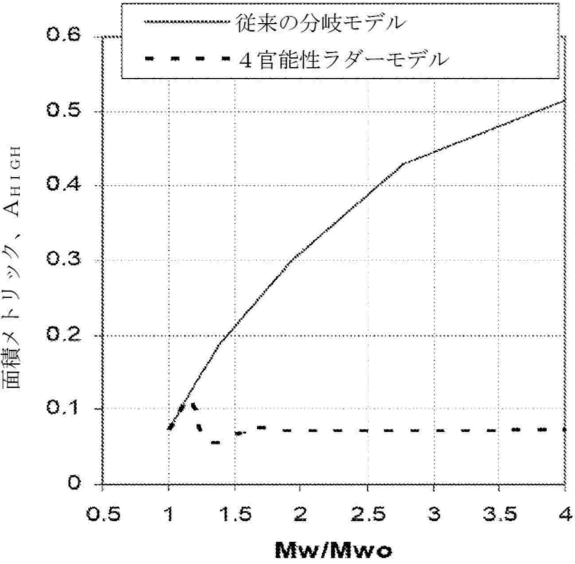
20

30

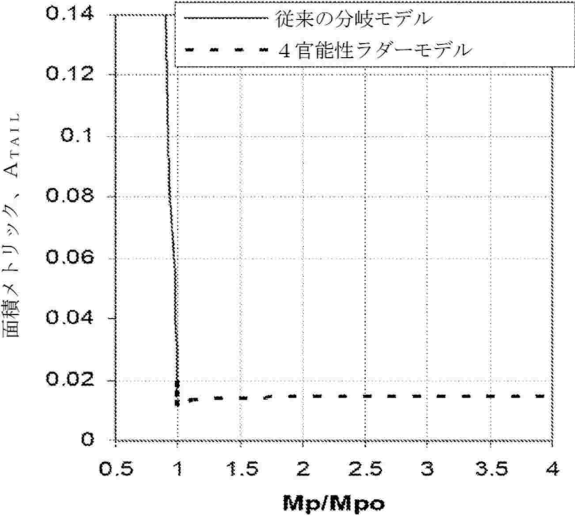
40

50

【図 17】

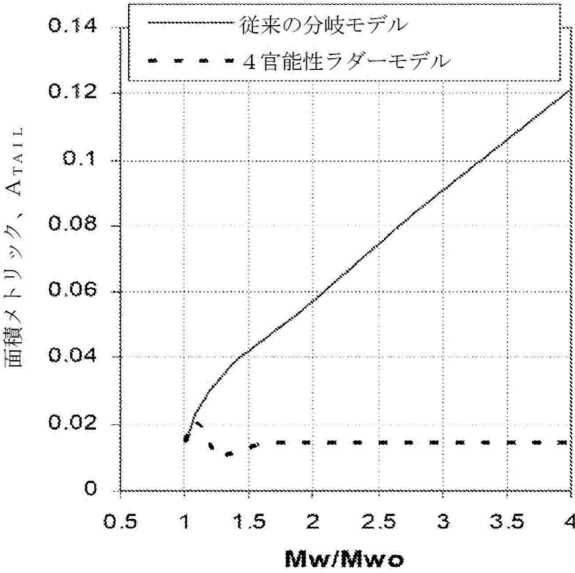


【図 18】

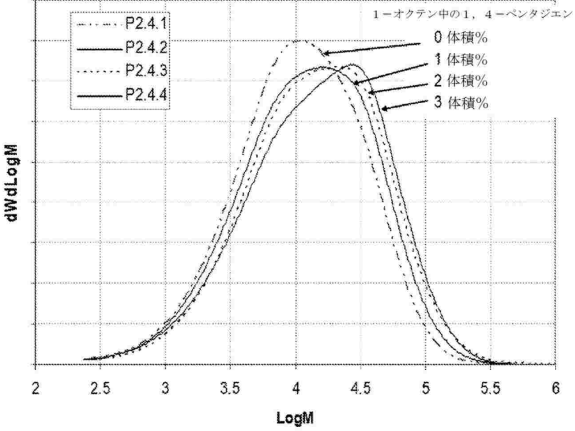


10

【図 19】



【図 20】



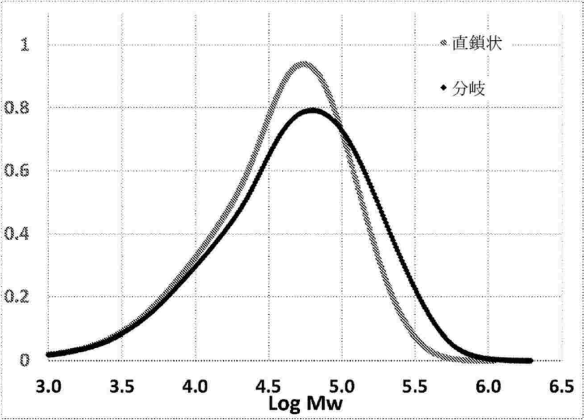
20

30

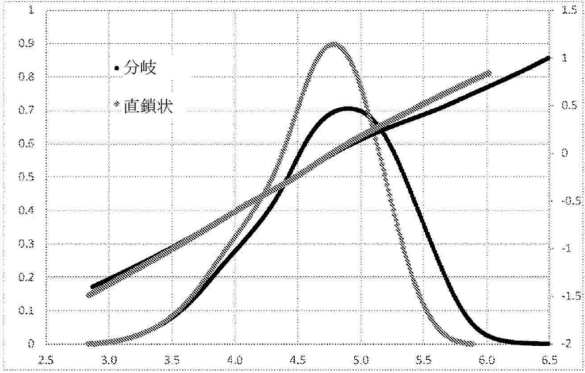
40

50

【図 2 1】

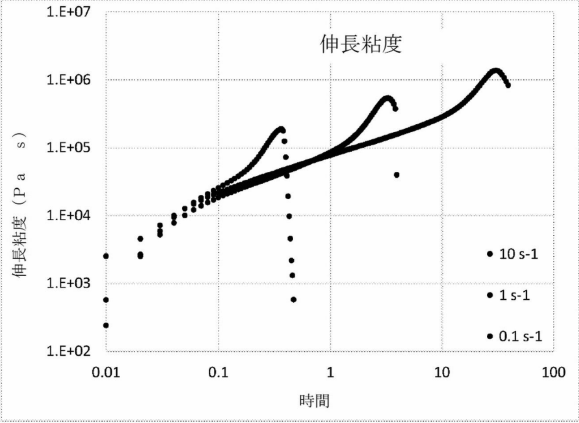


【図 2 2】

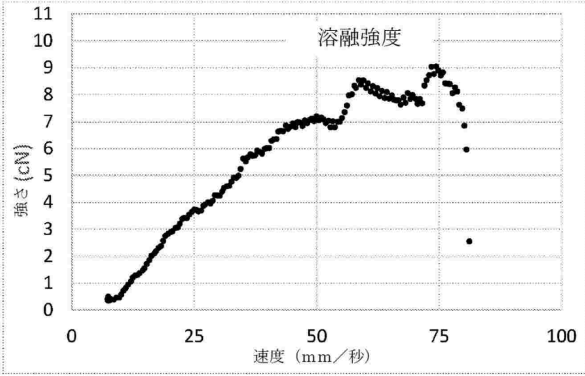


10

【図 2 3】



【図 2 4】



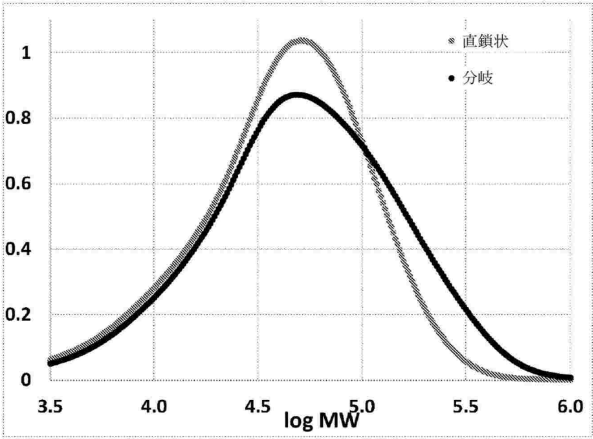
20

30

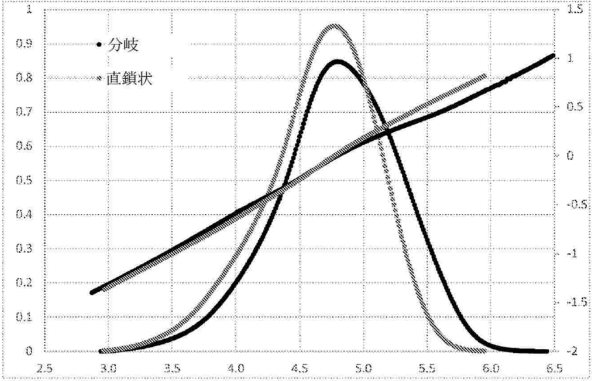
40

50

【図 2 5】

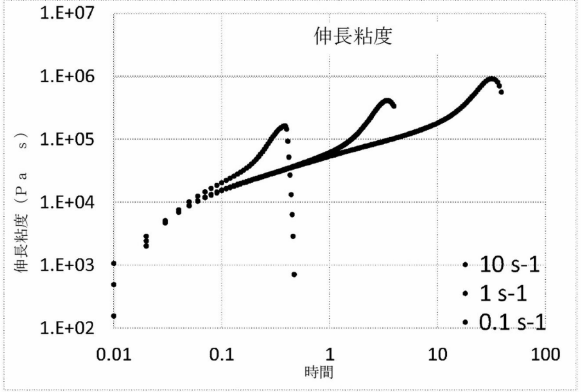


【図 2 6】

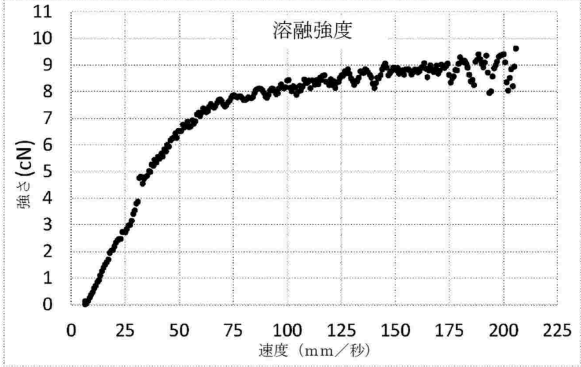


10

【図 2 7】



【図 2 8】



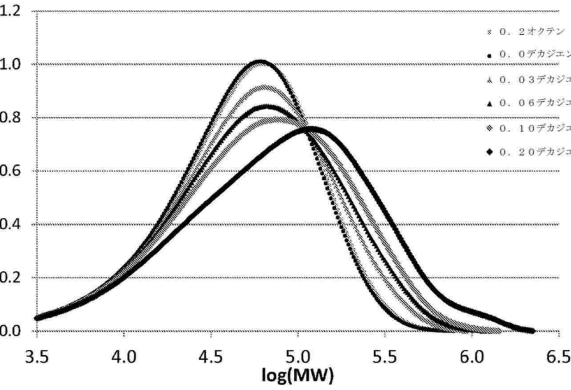
20

30

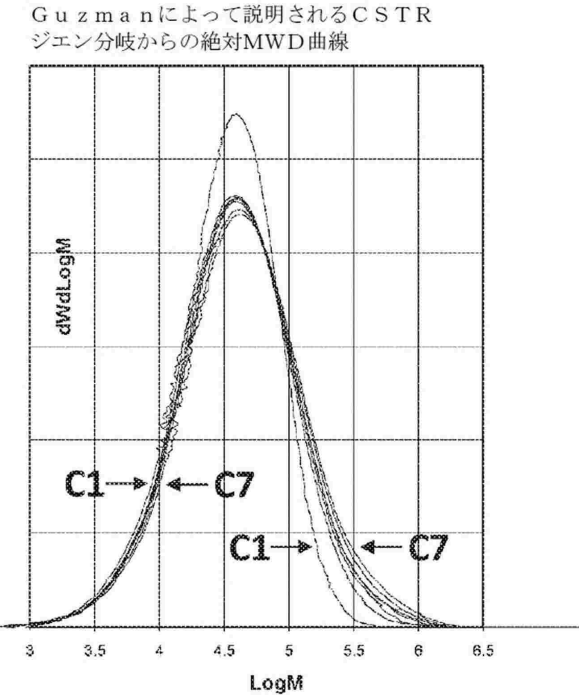
40

50

【図 29】



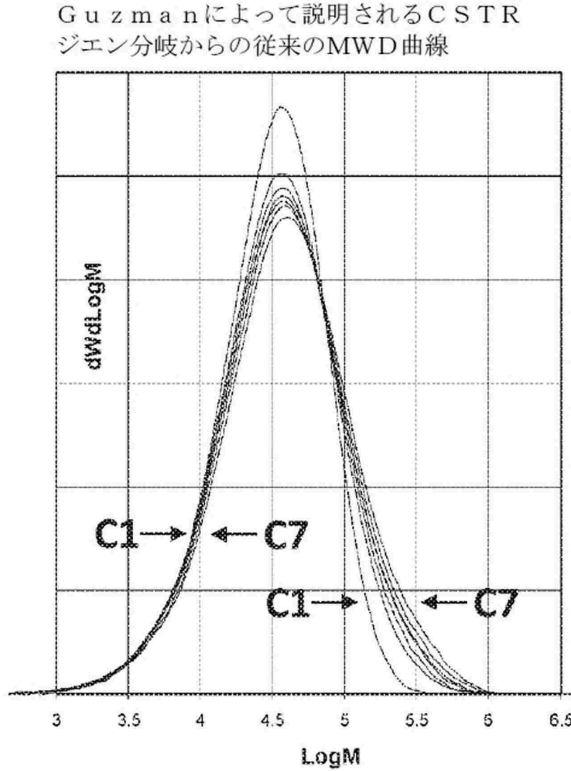
【図 30 A】



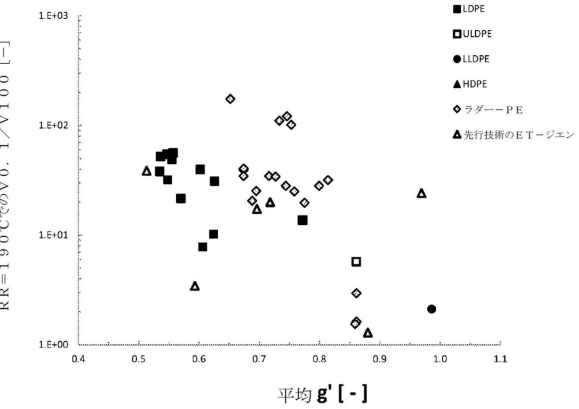
10

20

【図 30 B】



【図 31】

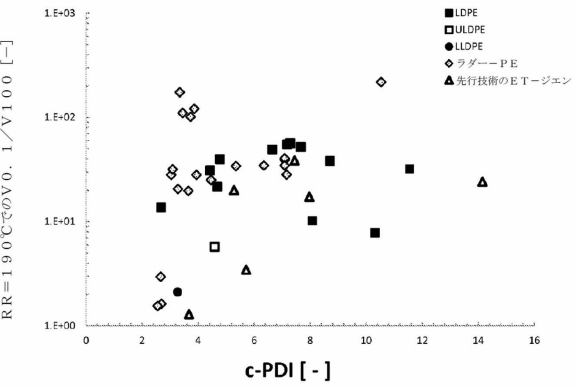


30

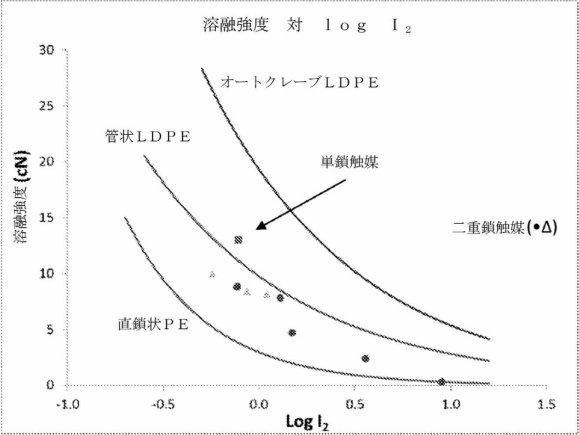
40

50

【図 3 2】



【図 3 3】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

アメリカ合衆国 テキサス州 7 7 5 6 6 レーク ジャクソン , エイブナー ジャクソン パークウ
エイ 2 3 0 , ザ ダウ ケミカル カンパニー宛
(72)発明者 フローセ、ロバート ディー . ジェイ .
アメリカ合衆国 ミシガン州 4 8 6 7 4 ミッドランド , ビルディング 1 7 7 6 , ザ ダウ ケミ
カル カンパニー宛
(72)発明者 アリオラ、ダニエル ジェイ .
アメリカ合衆国 ミシガン州 4 8 6 7 4 ミッドランド , ラーキン センター 1 0 0 , ザ ダウ ケ
ミカル カンパニー内
審査官 佐藤 貴浩
(56)参考文献 特表 2 0 1 4 - 5 3 0 2 7 2 (J P , A)
特表 2 0 1 1 - 5 1 4 9 2 8 (J P , A)
特表 2 0 1 5 - 5 3 5 0 3 5 (J P , A)
特開 2 0 1 8 - 1 2 3 3 2 7 (J P , A)
特表 2 0 0 3 - 5 2 0 8 7 0 (J P , A)
特開平 1 0 - 2 0 4 2 2 8 (J P , A)
特開 2 0 0 0 - 2 5 6 4 2 3 (J P , A)
(58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)
C 0 8 F 6 / 0 0 - 2 4 6 / 0 0
G 0 1 N 1 1 / 0 0