

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2017-502131

(P2017-502131A)

(43) 公表日 平成29年1月19日(2017.1.19)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8F 210/02 (2006.01)	CO8F 210/02	4F100
CO8L 23/08 (2006.01)	CO8L 23/08	4J002
B32B 27/32 (2006.01)	B32B 27/32	4J100

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 48 頁)

(21) 出願番号 特願2016-539959 (P2016-539959)
 (86) (22) 出願日 平成26年12月23日(2014.12.23)
 (85) 翻訳文提出日 平成28年6月15日(2016.6.15)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2014/072100
 (87) 国際公開番号 W02015/100302
 (87) 国際公開日 平成27年7月2日(2015.7.2)
 (31) 優先権主張番号 61/920, 916
 (32) 優先日 平成25年12月26日(2013.12.26)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 502141050
 ダウ グローバル テクノロジーズ エル
 エルシー
 アメリカ合衆国 ミシガン州 48674
 , ミッドランド, ダウ センター 204
 O
 (74) 代理人 100092783
 弁理士 小林 浩
 (74) 代理人 100095360
 弁理士 片山 英二
 (74) 代理人 100120134
 弁理士 大森 規雄
 (74) 代理人 100104282
 弁理士 鈴木 康仁

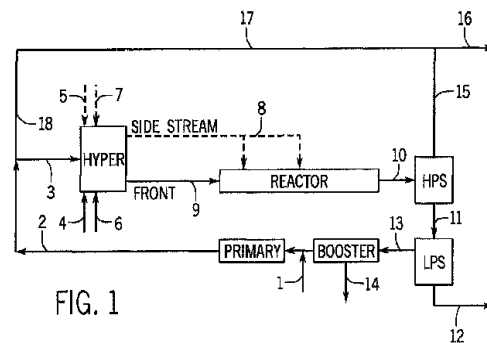
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非対称ポリエンを使用して形成されるエチレン系ポリマー

(57) 【要約】

エチレン系ポリマーを含む組成物であって、エチレン系ポリマーが、a) 本明細書に記載される i) ~ x) からなる群から選択されるポリエンから誘導される少なくとも1つの組み込み構造と、b) $M_w(a b s)$ 対 I_2 の関係: $M_w(a b s) < A + B(I_2)$ (式中、 $A = 2.40 \times 10^5$ g / モルであり、 $B = -8.00 \times 10^3$ (g / モル) / (dg / 分) である) と、の特性を有する、組成物。エチレン系ポリマーを含む組成物であって、エチレン系ポリマーが、本明細書に記載される i) ~ x) からなる群から選択されるポリエンから誘導される少なくとも1つの組み込み構造を含み、該ポリマーは、少なくとも1つの管状反応器を備える反応器構成で形成される、組成物。

【選択図】 図 1



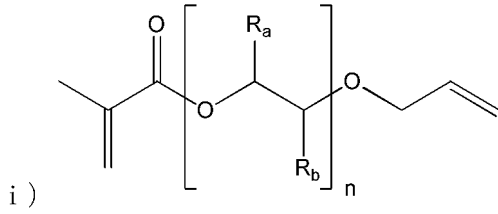
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

エチレン系ポリマーを含む組成物であって、前記エチレン系ポリマーは、

a) 以下の i) ~ x) :

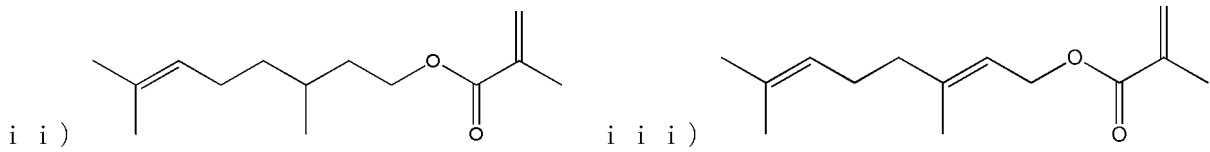
【化 1】



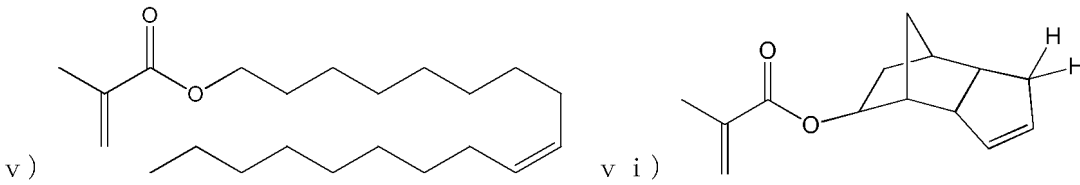
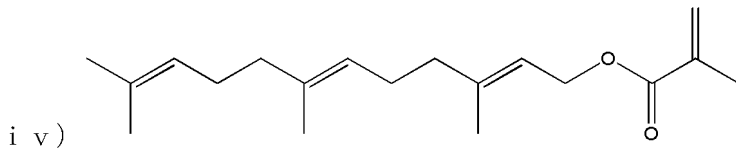
10

(式中、nは、1~50であり、 R_a は、Hまたはアルキルから選択され、 R_b は、Hまたはアルキルから選択される)、

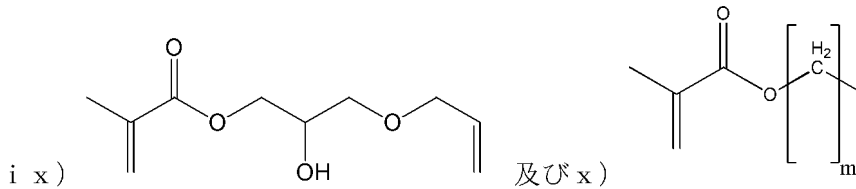
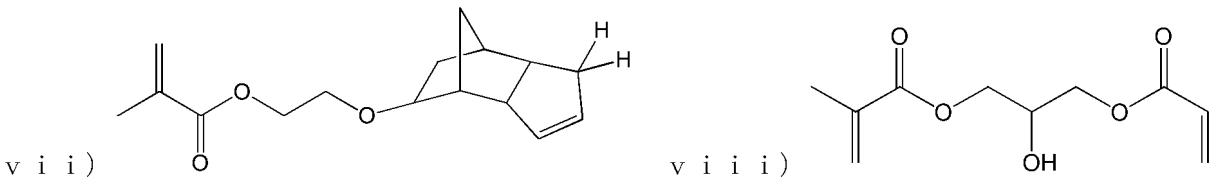
【化 2】



20



30



40

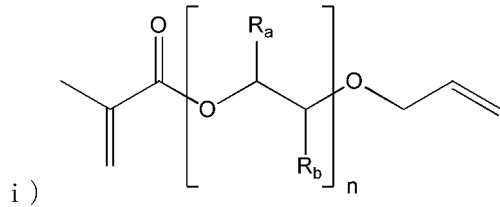
(式中、 $m = 1 \sim 20$ である)、からなる群から選択されるポリエチレンから誘導される少なくとも1つの組み込み構造と、

b) $Mw(a b s)$ 対メルトインデックス (I_2) の関係: $Mw(a b s) < A + B(I_2)$ (式中、 $A = 2.40 \times 10^5 \text{ g/モル}$ であり、 $B = -8.00 \times 10^3 \text{ (g/モル) / (dg/分)}$ である) と、の特性を含む、前記組成物。

【請求項 2】

エチレン系ポリマーを含む組成物であって、前記エチレン系ポリマーは、以下の i) ~ x) :

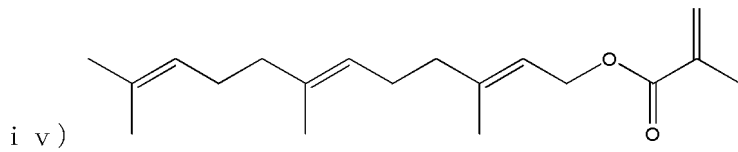
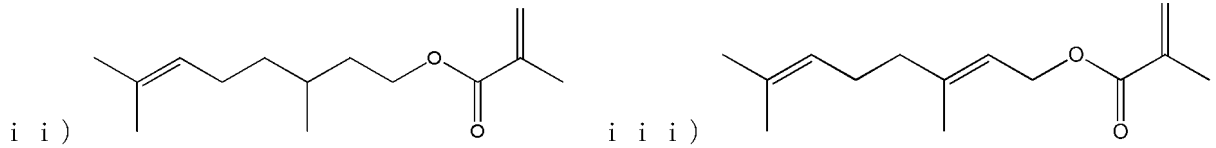
【化3】



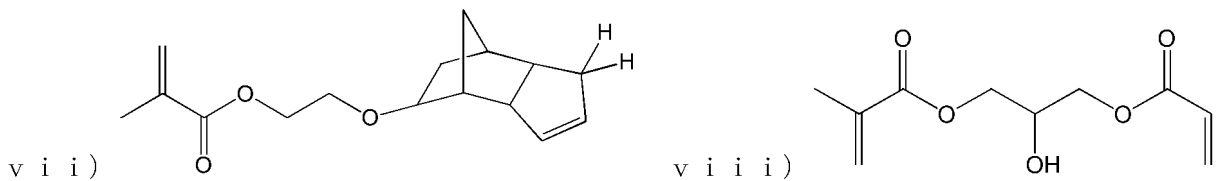
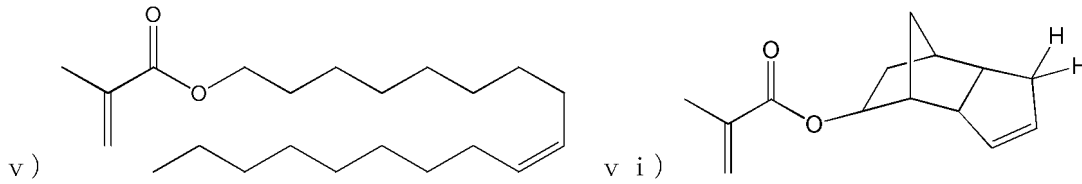
(式中、 n は、1～50であり、 R_a は、Hまたはアルキルから選択され、 R_b は、Hまたはアルキルから選択される)、

10

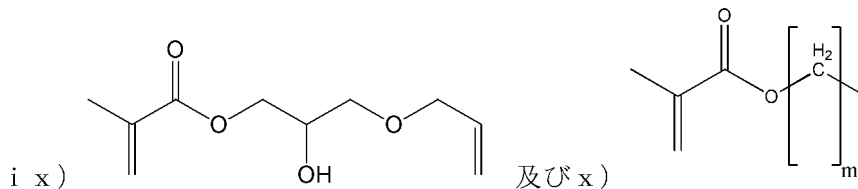
【化4】



20



30



(式中、 $m = 1 \sim 20$ である)、からなる群から選択されるポリエンから誘導される少なくとも1つの組み込み構造を含み、

前記ポリマーは、少なくとも1つの管状反応器を含む反応器構成で形成される、前記組成物。

40

【請求項3】

前記エチレン系ポリマーは、 $G' = C + D \log(I_2)$ の関係を満たす G' 値を有し、式中、 $C = 162 \text{ Pa}$ であり、 $D = -90 \text{ Pa} / \log(dg/\text{分})$ である、請求項1または請求項2に記載の前記組成物。

【請求項4】

前記エチレン系ポリマーは、 $0.912 \sim 0.940 \text{ g/cc}$ の密度を有する、請求項1～3のいずれか一項に記載の前記組成物。

【請求項5】

前記エチレン系ポリマーは、前記ポリマーの総重量に基づいて、4.0重量%未満の n

50

- ヘキサン抽出物含有量を有する、請求項 4 に記載の前記組成物。

【請求項 6】

前記エチレン系ポリマーは、 $0.920 \sim 0.940 \text{ g/cc}$ の密度を有する、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の前記組成物。

【請求項 7】

前記エチレン系ポリマーは、前記ポリマーの総重量に基づいて、 2.6 重量%未満の n - ヘキサン抽出物含有量を有する、請求項 6 に記載の前記組成物。

【請求項 8】

前記エチレン系ポリマーは、 $0.1 \sim 30 \text{ g/10分}$ のメルトインデックス (I_2) を有する、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の前記組成物。

10

【請求項 9】

前記組成物は、 24.6 cm^3 の膜当たり 30 mm^2 未満のゲルのゲルレベル ($GI200$) を有する、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の前記組成物。

【請求項 10】

前記エチレン系ポリマーは、変性低密度ポリエチレン (LDPE) である、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の前記組成物。

【請求項 11】

1 つ以上の特性において前記エチレン系ポリマーと異なる第 2 のエチレン系ポリマーをさらに含む、請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載の前記組成物。

【請求項 12】

20

請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載の前記組成物から形成される構成成分を少なくとも含む、物品。

【請求項 13】

前記物品は、膜またはコーティングである、請求項 12 に記載の前記物品。

【請求項 14】

前記物品は、ケーブルまたはワイヤのためのコーティングである、請求項 12 または請求項 13 に記載の前記物品。

【請求項 15】

前記物品は、コーティングされたシートである、請求項 12 または請求項 13 に記載の前記物品。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願への参照

本出願は、2013年12月26日出願の米国仮出願第 61/920,916 号の利益を主張し、これは、参照により本明細書に組み込まれる。

【背景技術】

【0002】

従来の低密度ポリエチレン (LDPE) は、良好な加工性を有するが、膜及び/または押出コーティング用途に使用されるとき、より高い溶融強度が依然として所望される。

40

【0003】

米国公開第 2008/0242809 号ならびに国際公開第 2007/110127 号、同第 97/45465 号、同第 2012/057975 号、及び同第 2012/084787 号は、種々の多官能性構成成分を使用して、数ある中でも特に、押出コーティング用途に適したコポリマーを作製するために分子量分布 (MWD) を広げる、及び/またはレオロジー特性を変更することを記載している。多官能性構成成分には、数ある中でも、二官能性及び/または二官能性以上の (メタ) アクリレート、二官能性、- アルカジエン、ジビニルエーテルを含有するジ不飽和モノマー、及び単量体の連鎖移動剤 (CTA) が挙げられる。

【0004】

50

国際出願第PCT/US13/029881号(現在は、国際公開第2014/03837号)は、反応が、少なくとも1つのフリーラジカル開始剤の存在下で起こるエチレンと「アルファ、ベータ不飽和末端」及び「C-C二重結合末端」を含む少なくとも1つの非対称ポリエンとの反応から形成されるエチレン系ポリマーを開示する。

【0005】

結合及び/または分岐反応を通じた上述の多官能性構成成分の最終ポリマーへの影響は複雑であり、官能基の種類及び反応性に左右される。ビニル官能基は、モノマーとして機能し、ポリマー鎖/分子内に組み込まれることになる。伴う場合、CTA官能基は、新しいポリマー分子の形成を開始するか、またはモノマー基の組み込み後、長鎖分岐(LCB)もしくはT分岐の形成を始めるかのいずれかであろう。ポリマーレオロジーに影響を与えるための多官能性及び/または二官能性構成成分に関して、(1)構成成分のうちの少なくとも2つの官能基が反応し、(2)有効な分岐がポリマー中に形成されることが重要である。

10

【0006】

H分岐は、分子間(2つの分子間)または分子内(分子の中)のいずれかであり、二官能性及び/または多官能性構成成分のうちの2つ以上のビニル基の反応によって形成される。官能基が反応して溶融強度上昇の一因となる確率は、官能基の全体的な反応性及び残りの転化レベル、ならびに構成成分がその第1の反応官能基によって、どのようにして組み込まれるかを示す、ポリマーの分子トポロジーに左右される。H分岐形成の溶融強度への影響は、(1)分子内H分岐形成では無視することができ、(2)2つの小さなポリマー分子間の分子間H分岐形成に関しては低く、(3)2つの大きな分子間の分子間H分岐形成に関しては重要になるであろう。しかしながら、後者(3)は、特に、架橋網状構造が、大きなポリマー分子間及びそれらの内部に形成されるとき、ゲルの形成をもたらし得る。

20

【0007】

Ehrlich及びMortimerによって、Adv. Polymer Sci., Vol 7, pp. 386-448(1970)で報告される反応運動データ及び管状反応器における25~35%の典型的なエチレン転化レベルを考慮に入れ、次の概論を述べることができる:(i)1反応器周期当たりの組み込みレベルが、炭化水素ジエンについて50%未満である一方で、H分岐を形成する確率は10%未満であり、(ii)アクリレートモノマー官能基を含有するモノマーのCTAは、1反応器周期当たり高い組み込みレベルを有するであろうが、T分岐を形成するのにさらなる反応が必要になり、(iii)CTA官能基が反応する確率は、連鎖移動活量及び残りの転化レベルに左右される。高圧LDPEプロセスのために一般的に使用されるCTAと類似したCTA官能基を有する化合物に関して、形成されるT分岐の量は、少なくなるであろう。二官能性以上の(メタ)アクリレート構成成分は、ポリマー中へのほぼ完全な組み込み及び非常に高レベルの二次反応をもたらすであろう。官能基の高反応性は、管状反応器内に形成されるポリマーにわたる均一な分布を困難にする。さらに、構成成分が第1の反応部に供給されるとき、結合またはH分岐形成が第1の反応部内で既に起こり、したがって、第1の反応部内に生成物ゲル及び付着物を引き起こすならびに/または形成する危険性を増加させ、存在する場合、残りの反応部/冷却部におけるさらなる暴露及び劣化を伴う。

30

40

【0008】

種々の公表文献が、分岐剤を用いて重合をモデル化及び/または模擬実験して、得られるポリマーの特性を予測するための方法を記載している。そのような公表文献には、Liu, J., et al., Branched Polymer via Free Radical Polymerization of Chain Transfer Monomer: A Theoretical and Experimental Investigation, J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., (2007), 46, 1449-59、Wu, P. et al., Monte Carlo simulation of structure of Low-D

50

ensity polyethylene; Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop., Vol. 11, No 3, 352 - 357 (1972)、Iedema, P. D. et al., Rheological Characterization of Computationally Synthesized Reactor Populations of Hyperbranched Macromolecules; Bivariate Seniority - Priority Distribution of ldPE, Macromolecular Theory and Simulations, 13, 400 - 418 (2004)、T. C. B. McLeish et al., Molecular rheology of H-Polymers, Macromolecules, 21, 1062 - 1070 (1988)、及び D. J. Read et al., Linking models of polymerization and dynamics to predict branched polymer structure and flow; Science, 333, 1871 - 1874 (2011) が挙げられるが、これらに限定されない。

【0009】

逐次攪拌タンク反応器 (CSTR)、またはオートクレーブプロセスは、固有のさらに均一なLCBレベル及び鎖セグメントサイズ分布に起因して、典型的により多くのケイリー樹構造の分子ポリマーポロジ-をもたらず一方で、滞留時間分布が非常に長い成長経路及び非常に短い成長経路を作り出して、より広いMWDをもたらず。さらに、モノマーが、その反応性に関係なく、反応部内に均質に組み込まれるであろう。管状反応器プロセスが、典型的に、長鎖セグメントをもたらず低い開始LCBレベル及びより低温の条件に起因して、クシ型分子ポリマーポロジ-をもたらず一方で、MWDは、さらに均一な滞留時間分布に起因して、狭められる。しかしながら、CSTR反応器に存在するときは逆混合、または軸方向混合の欠如は、モノマーの反応性により、及び管状反応器に沿って反応物質の組成を変更することにより強く影響されるモノマー組み込み分布をもたらず。より大きなポリマー分子内のポリマー分子球のより内部の位置への組み込み (ケイリー樹構造におけるより高い優先度及び先任権) は、反応性に影響を与え得、分子内反応の確率を高め得る。より小さな (より小さな回転半径) 及び / もしくは線状ポリマー分子 (クシ様構造) 内の、ならびに / またはポリマー分子球のより外側の位置 (ケイリー樹構造におけるより低い優先度及び先任権) への組み込みは、反応性により小さな影響を与え、分子間反応の確率を高め得る。

【0010】

国際公開第2013/059042号は、残りのプロセス条件は一定のままで、MWDを広げ、溶融強度を高めるための、新しいエチレン及び / またはCTA供給物の分布の使用を記載している。国際公開第2013/078018号は、添加される架橋剤及び / または架橋能力を有するモノマーの非存在下で、管状反応器で作製される広いMWD及び低抽出分量を有する低密度エチレン系ポリマーを記載している。

【0011】

国際公開第2013/078224号は、低抽出分量を有する広いMWD管状LDPE樹脂を記載している。重合条件は、より高い分子量での抽出を低減するために、慎重に選択され、均衡がとれている必要がある。重要なプロセスパラメータには、最高重合温度、反応器の圧力、ならびにCTAの種類、レベル、及び分布が挙げられる。

【0012】

高密度及び低密度でより高い溶融強度を有し、低ゲルレベルで、管状反応器で作製することができる新しいエチレン系ポリマーに対する必要性が依然として存在している。より少ないn-ヘキサン抽出物含有量も有するそのようなポリマーに対するさらなる必要性が存在する。これらの必要性が、以下の発明により満たされた。

【発明の概要】

【0013】

本発明は、エチレン系ポリマーを含む組成物であって、エチレン系ポリマーが、以下の

特性を含む組成物を提供する。

a) 本明細書に記載される i) ~ x) からなる群から選択されるポリエンから誘導される少なくとも1つの組み込み構造と、

b) $Mw(a b s)$ 対 I_2 の関係: $Mw(a b s) < A + B(I_2)$ (式中、 $A = 2.40 \times 10^5$ g / モルであり、 $B = -8.00 \times 10^3$ (g / モル) / (dg / 分) である)。

【0014】

本発明は、エチレン系ポリマーを含む組成物であって、エチレン系ポリマーが、上述の i) ~ x) からなる群から選択されるポリエンから誘導される少なくとも1つの組み込み構造を含み、該エチレン系ポリマーは、少なくとも1つの管状反応器を備える反応器構成で形成される、組成物も提供する。

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】LDPEプロセスの流れ図を示す。

【図2】比較重合1~2及び本発明の重合1~3で使用される管状構成の温度分布を示す。

【図3】本発明の重合4~6で使用される管状構成の温度分布を示す。

【図4】比較重合3及び本発明の重合7で使用される管状構成の温度分布を示す。

【図5】比較重合0~2及び本発明の重合1~2の、局所的に形成されたポリマー内へのポリエン(二官能性構成成分)の組み込み頻度対反応器の長さを示す。

【図6】本発明の重合3~6の、局所的に形成されたポリマー内へのポリエン(二官能性構成成分)の組み込み頻度対反応器の長さを示す。

【図7】比較重合3及び本発明の重合7の、局所的に形成されたポリマー内へのポリエン(二官能性構成成分)の組み込み頻度対反応器の長さを示す。

【図8】比較重合1及び本発明の重合5~6のために形成されたポリマーのパーセントでの1000個の炭素当たりのLCB頻度を示す。

【図9】比較実施例A'、本発明の実施例1'、2'、及び4'に使用した重合の流れ図を示す。

【図10】本発明の実施例3'に使用した重合の流れ図を示す。

【発明を実施するための形態】

【0016】

上述の通り、本発明は、エチレン系ポリマーを含む組成物であって、エチレン系ポリマーが、以下の特性を含む組成物を提供する。

a) 上述の i) ~ x) からなる群から選択されるポリエンから誘導される少なくとも1つの組み込み構造と、

b) $Mw(a b s)$ 対 I_2 の関係: $Mw(a b s) < A + B(I_2)$ (式中、 $A = 2.40 \times 10^5$ g / モルであり、 $B = -8.00 \times 10^3$ (g / モル) / (dg / 分) である)。

【0017】

本発明は、エチレン系ポリマーを含む組成物であって、エチレン系ポリマーが、上述の i) ~ x) からなる群から選択されるポリエンから誘導される少なくとも1つの組み込み構造を含み、該エチレン系ポリマーは、少なくとも1つの管状反応器を備える反応器構成で形成される、組成物も提供する。

【0018】

本発明のエチレン系ポリマーは、本明細書に記載される、2つ以上の実施形態の組み合わせを含み得る。

【0019】

ポリエン

一実施形態において、本発明のエチレン系ポリマーは、ポリエンから誘導される少なくとも1つの組み込み構造を含む。本明細書において使用する場合、ポリエンから誘導され

10

20

30

40

50

る組み込み構造は、ポリエンの存在下でのエチレン系ポリマーの重合から生じる重合中にポリマー内に構造的に組み込まれるポリエンの少なくとも一部分を指す。

【0020】

一実施形態において、本発明のエチレン系ポリマーは、2つ以上のポリエンから誘導される少なくとも1つの組み込み構造を含み得る。換言すると、本発明のエチレン系ポリマーは、2つ以上のポリエンの存在下で重合し得る。

【0021】

一実施形態において、ポリエンは、非対称ポリエンである。

【0022】

一実施形態において、非対称ポリエンは、 $\text{C}=\text{C}$ 、不飽和及びカルボイル基、ならびに炭素-炭素二重結合を含む「C-C二重結合末端」を含む、「 $\text{C}=\text{C}$ 、不飽和カルボニル末端」を有する。

10

【0023】

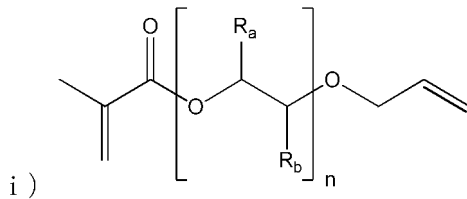
一実施形態において、非対称ポリエンは、反応器中のエチレンの重量による総量に基づいて、反応器中に100重量ppm以上の量で存在する。

【0024】

一実施形態において、非対称ポリエンは、以下からなる群から選択される。

【0025】

【化1】



20

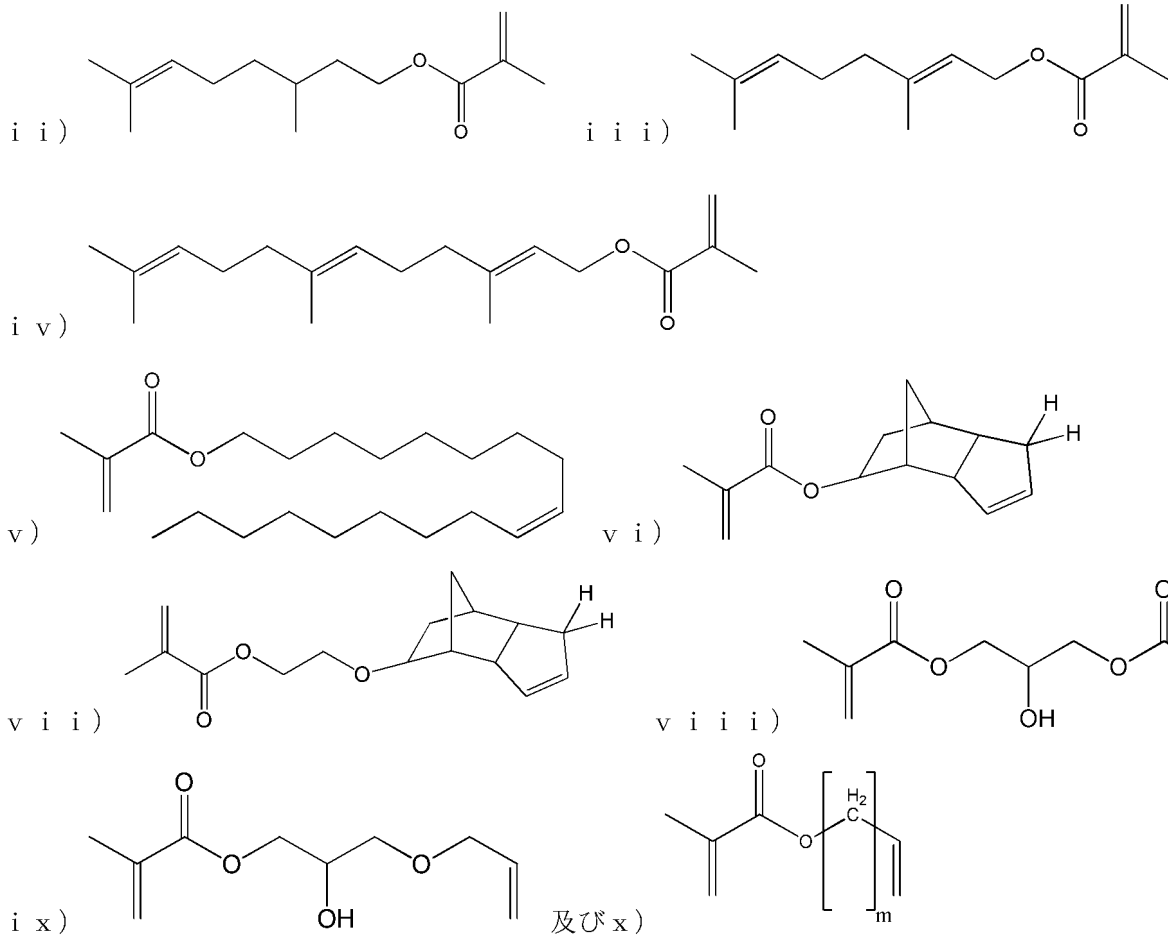
【0026】

(式中、nは、1~50、さらには1~20、さらには1~10であり、 R_a は、Hまたはアルキル(好ましくはエチルまたはメチル、より好ましくはメチル)から選択され、 R_b は、Hまたはアルキル(好ましくはエチルまたはメチル、より好ましくはメチル)から選択され、好ましくは式中、 R_a 及び R_b は、(i) R_a 及び R_b が、共にHである、(ii) R_a がメチルであるときは、 R_b はHである、(iii) R_a がHのときは、 R_b はメチルである、及び(iv) (ii)と(iii)との組み合わせ、からなる群から選択される)、

30

【0027】

【化 2】



【 0 0 2 8 】

(式中、 $m = 1 \sim 20$ である)。

【 0 0 2 9 】

一実施形態において、非対称ポリエンは、i) ~ x) からなる群から選択され、それぞれは、上に示す通りであり、本発明のエチレン系ポリマーは、少なくとも1つの管状反応器を備える反応器構成で形成される。 30

【 0 0 3 0 】

一実施形態において、非対称ポリエンは、i)、ii)、iii)、iv)、及びv) からなる群から選択され、それぞれは、上に示す通りである。

【 0 0 3 1 】

一実施形態において、非対称ポリエンは、i) 及びv) からなる群から選択され、それぞれは、上に示す通りである。

【 0 0 3 2 】

一実施形態において、非対称ポリエンは、vi)、vii)、viii)、及びix) からなる群から選択され、それぞれは、上に示す通りである。 40

【 0 0 3 3 】

一実施形態において、非対称ポリエンは、上に示す通り、i) からなる群から選択される。

【 0 0 3 4 】

一実施形態において、非対称ポリエンは、ポリプロピレングリコールアリルエーテルメタクリレート (PPG - AEMA) である。(実験の部分を参照のこと)。

【 0 0 3 5 】

一実施形態において、非対称ジエンは、 $3.0 \sim 6.5$ ppm の化学シフトの ^1H NMR 信号を有する。 50

【0036】

一実施形態において、本発明のポリマーは、本明細書に開示される通り、少なくとも2つの非対称ポリエン及びさらに2つの非対称ジエンの存在下で重合する。

【0037】

非対称ポリエンは、本明細書に記載の通り、2つ以上の実施形態の組み合わせを含み得る。

【0038】

非対称ジエンは、本明細書に記載の通り、2つ以上の実施形態の組み合わせを含み得る。

【0039】

一実施形態において、ポリエンは、非対称ジエンであり、「 $\text{C}=\text{C}$ 不飽和カルボニル末端」で本発明のエチレン系ポリマー内に組み込まれる。

【0040】

一実施形態において、ポリエンは、非対称ジエンであり、「 $\text{C}-\text{C}$ 二重結合末端」で本発明のエチレン系ポリマー内に組み込まれる。

【0041】

一実施形態において、ポリエンは、「 $\text{C}=\text{C}$ 不飽和カルボニル末端」及び「 $\text{C}-\text{C}$ 二重結合末端」の両方で本発明のエチレン系ポリマー内に組み込まれる非対称ジエンである。

【0042】

ポリエンは、本明細書に記載の通り、2つ以上の実施形態の組み合わせを含み得る。

【0043】

エチレン系ポリマー

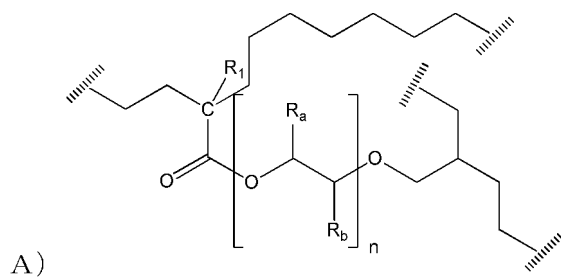
一実施形態において、エチレン系ポリマーは、重合形態において、エチレン及び非対称ポリエンから誘導された結合化学基を含む変性低密度ポリエチレンである。さらなる実施形態において、変性LDPEは、変性LDPEの重量に基づいて、2.0重量%未満、さらには1.0重量%未満の他のモノマー（複数可）を含む。

【0044】

一実施形態において、エチレン系ポリマーは、以下のAからDからなる群から選択される少なくとも1つの構造を含む。

【0045】

【化3】



【0046】

（式中、 n は、1～50であり、 R_1 は、 $\text{C}_1 - \text{C}_6$ アルキルから選択され、 R_a は、 H またはメチルから選択され、 R_b は、 H またはメチルから選択され、好ましくは式中、 R_a 及び R_b は、(i) R_a 及び R_b が、共に H である、(ii) R_a がメチルのときは、 R_b は H である、(iii) R_a が H のときは、 R_b はメチルである、ならびに(iv) (ii)と(iii)との組み合わせ、からなる群から選択される）、

【0047】

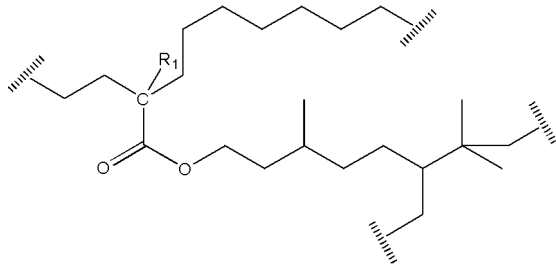
10

20

30

40

【化4】



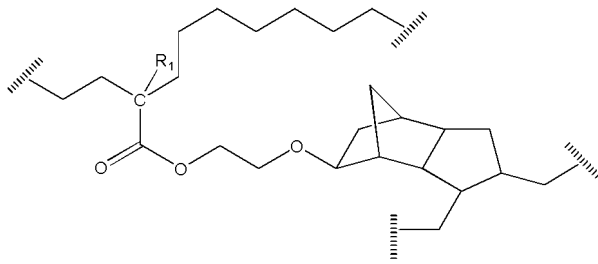
B)

【0048】

(式中、 R_1 は、Hまたは $C_1 - C_6$ アルキルから選択される)、

【0049】

【化5】



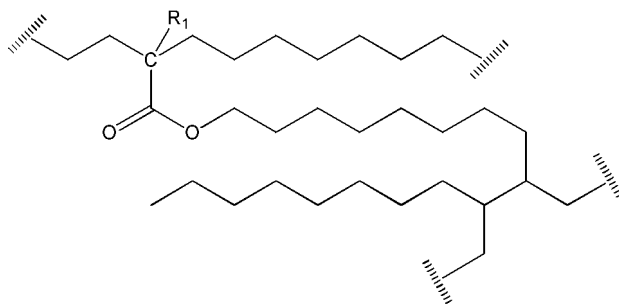
C)

【0050】

(式中、 R_1 は、Hまたは $C_1 - C_6$ アルキルから選択される)、及び

【0051】

【化6】



D)

【0052】

(式中、 R_1 は、Hまたは $C_1 - C_6$ アルキルから選択される)。

【0053】

一実施形態において、エチレン系ポリマーは、上に示す通り、構造A)からC)から選択される少なくとも1つの構造を含む。

【0054】

一実施形態において、エチレン系ポリマーは、上に示す通り、構造A)及びB)から選択される少なくとも1つの構造を含む。

【0055】

一実施形態において、エチレン系ポリマーは、上に示す通り、構造A)から選択される少なくとも1つの構造を含む。

【0056】

一実施形態において、エチレン系ポリマーは、上に示す通り、構造B)から選択される少なくとも1つの構造を含む。

【0057】

10

20

30

40

50

一実施形態において、エチレン系ポリマーは、上に示す通り、構造 C) から選択される少なくとも 1 つの構造を含む。

【 0 0 5 8 】

一実施形態において、エチレン系ポリマーは、上に示す通り、構造 D) から選択される少なくとも 1 つの構造を含む。

【 0 0 5 9 】

上記の構造 A) ~ D) において、

【 0 0 6 0 】

【 化 7 】

"  "

10

【 0 0 6 1 】

という表記は、エチレン系ポリマーの炭化水素主鎖中の共有炭素 - 炭素結合の中央での切断を表す。

【 0 0 6 2 】

一実施形態において、エチレン系ポリマーは、反応した形態において、ポリマー内に組み込まれた 1 0 0 0 モルの炭素原子当たり、または換言すると、ポリマー内に組み込まれた 5 0 0 モルのエチレン単位当たり、0 . 0 1 5 モル以上の非対称ポリエンを含む。さらなる実施形態において、非対称ポリエンは、非対称ジエンである。

【 0 0 6 3 】

20

一実施形態において、エチレン系ポリマーは、反応した形態において、ポリマー内に組み込まれた 1 0 0 0 モルの炭素原子当たり、または換言すると、ポリマー内に組み込まれた 5 0 0 モルのエチレン単位当たり、1 0 モル以下、または 5 モル以下、または 2 モル以下、または 1 モル以下の非対称ポリエンを含む。さらなる実施形態において、非対称ポリエンは、非対称ジエンである。

【 0 0 6 4 】

一実施形態において、エチレン系ポリマーは、反応した形態において、ポリマーの重量に基づいて、少なくとも 0 . 0 3 重量 % の非対称ポリエンを含む。さらなる実施形態において、非対称ポリエンは、本明細書に記載の通り、非対称ジエンである。

【 0 0 6 5 】

30

一実施形態において、エチレン系ポリマーは、0 . 1 ~ 1 0 0 g / 1 0 分、または 0 . 1 ~ 5 0 g / 1 0 分、または 0 . 1 ~ 3 0 g / 1 0 分のメルトインデックス (I ₂) を有する。一実施形態において、エチレン系ポリマーは、0 . 3 ~ 1 0 0 g / 1 0 分、または 0 . 3 ~ 5 0 g / 1 0 分、または 0 . 1 ~ 3 0 g / 1 0 分、または 0 . 3 ~ 3 0 g / 1 0 分、または 0 . 5 ~ 3 0 g / 1 0 分、または 1 . 0 ~ 1 0 g / 1 0 分の I ₂ を有する。一実施形態において、エチレン系ポリマーは、0 . 3 ~ 1 0 0 g / 1 0 分、または 1 ~ 5 0 g / 1 0 分、または 2 ~ 2 0 g / 1 0 分、または 2 ~ 1 0 g / 1 0 分の I ₂ を有する。

【 0 0 6 6 】

一実施形態において、エチレン系ポリマーは、次の関係を満たす重量平均分子量 (M w (a b s)) 対 I ₂ の関係を有する : M w (a b s) < A + B (I ₂) (式中、A = 2 . 4 0 × 1 0 ⁵ g / モルであり、B = - 8 . 0 0 × 1 0 ³ (g / モル) / (d g / 分) である) 。

40

【 0 0 6 7 】

一実施形態においてエチレン系ポリマーは、1 立方センチメートル当たり、0 . 9 1 0 以上、または 0 . 9 1 4 以上、または 0 . 9 1 6 グラム以上 (g / c c または g / c m ³) の密度を有する。

【 0 0 6 8 】

一実施形態において、エチレン系ポリマーは、1 立方センチメートル当たり、0 . 9 4 0 以下、または 0 . 9 3 5 以下、または 0 . 9 3 2 グラム以下 (g / c c または g / c m ³) の密度を有する。

50

【0069】

一実施形態において、エチレン系ポリマーは、0.910～0.940の密度を有する。
一実施形態において、エチレン系ポリマーは、0.910～0.940、または0.915～0.935、または0.916～0.932 g / c cの密度を有する。

【0070】

好ましくは、一実施形態において、エチレン系ポリマーは、0.912～0.940、または0.915～0.935、または0.920～0.930、または0.918～0.926 g / c cの密度を有する。

【0071】

一実施形態において、エチレン系ポリマーは、0.916～0.940、または0.916～0.921、または0.920～0.924、または0.923～0.940 g / c cの密度を有する。

10

【0072】

一実施形態において、エチレン系ポリマーは、0.920～0.940 g / c cの密度を有する。

【0073】

一実施形態において、エチレン系ポリマーは、0.921 g / c c以上、さらには0.922 g / c c以上、さらには0.923 g / c c以上の密度を有する。

【0074】

一実施形態において、エチレン系ポリマーは、以下の関係を満たすG'値を有する。

20

$$G' = C + D \log(I_2),$$

【0075】

式中、次のパラメータが使用されている：C = 162 Paであり、D = -90 Pa / log(dg / 分)である。

【0076】

一実施形態において、エチレン系ポリマーは、以下の関係を有する溶融強度(MS)及びI₂を有する。

$$MS = E * [(I_2)^F],$$

【0077】

式中、次のパラメータが使用されている：E = 13.5 cN / (dg / 分)^Fであり、F = -0.055である。

30

【0078】

一実施形態において、エチレン系ポリマーは、ポリマーの総重量に基づいて、4.0重量%未満、または3.0重量%以下、または2.6重量%以下、または2.6重量%未満のn-ヘキサン抽出物含有量を有する。

【0079】

一実施形態において、エチレン系ポリマーは、4.0重量%未満のn-ヘキサン抽出含有量を有し、ヘキサン抽出物含有量は、ポリマーの総重量に基づく重量%でのヘキサン抽出物含有量である。

【0080】

一実施形態において、エチレン系ポリマーは、0.916～0.921 g / c cの密度、及びポリマーの総重量に基づいて、4.0重量%未満、好ましくは3.0重量%未満、より好ましくは2.6重量%未満のn-ヘキサン抽出物含有量を有する。

40

【0081】

一実施形態において、エチレン系ポリマーは、0.920～0.924 g / c cの密度、及びポリマーの総重量に基づいて、4.0重量%未満、好ましくは3.0重量%未満、より好ましくは2.6重量%未満のn-ヘキサン抽出物含有量を有する。

【0082】

一実施形態において、エチレン系ポリマーは、0.923～0.940 g / c cの密度、及び、ポリマーの総重量に基づいて、4.0重量%未満、または好ましくは3.0重量

50

%未満、またはより好ましくは2.6重量%未満のn-ヘキサン抽出物含有量を有する。

【0083】

一実施形態において、エチレン系ポリマーは、0.912~0.940g/ccの密度を有する。さらなる実施形態において、エチレン系ポリマーは、ポリマーの総重量に基づいて、4.0重量%未満のn-ヘキサン抽出含有量を有する。

【0084】

一実施形態において、エチレン系ポリマーは、0.920~0.940g/ccの密度を有する。さらなる実施形態において、エチレン系ポリマーは、ポリマーの総重量に基づいて、2.6重量%未満のn-ヘキサン抽出含有量を有する。

【0085】

本発明は、本明細書に記載の通り、本発明のエチレン系ポリマーを含む組成物も提供する。

【0086】

一実施形態において、組成物は、24.6cm³の膜当たり、70未満、または65以下、または10以下、または60mm²以下のゲルのゲル指数(GI200)を有する。

【0087】

一実施形態において、組成物は、24.6cm³の膜当たり、30未満、または20以下、または10以下、または6mm²以下のゲルのゲル指数(GI200)を有する。

【0088】

一実施形態において、組成物は、0.954g/cc以下の密度を有するエチレン/オレフィンインターポリマーをさらに含む。

【0089】

一実施形態において、組成物は、1つ以上の特性、例えば、密度、 I_2 、重量平均分子量(Mw(abs))、数平均分子量(Mn(conv))、または多分散性インデックス(Mw(abs)/(Mn(conv)))において、本発明のエチレン系ポリマーと異なる他のエチレン系ポリマーをさらに含む。

【0090】

本発明は、本発明の組成物から形成される少なくとも1つの構成成分を含む物品も提供する。

【0091】

一実施形態において、物品は、膜またはコーティング、例えば、押出コーティングである。

【0092】

一実施形態において、物品は、膜である。別の実施形態において、物品は、コーティングである。

【0093】

一実施形態において、物品は、ケーブルまたはワイヤのためのコーティングである。一実施形態において、ケーブルまたはワイヤは、電線もしくは電気ケーブルまたは通信ワイヤもしくは通信ケーブルである。

【0094】

一実施形態において、物品は、コーティングされたシートであり、さらなる実施形態において、シートは、金属、紙、もしくは別のポリマー基材、またはこれらの組み合わせから選択される。さらなる実施形態において、コーティングされたシートは、ワイヤまたはケーブル構成で使用される。

【0095】

別の実施形態において、コーティングされたシートは、包装用途で使用される。

【0096】

本発明のエチレン系ポリマーは、本明細書に記載の通り、2つ以上の実施形態の組み合わせを含み得る。

【0097】

10

20

30

40

50

本発明の組成物は、本明細書に記載の通り、2つ以上の実施形態の組み合わせを含み得る。

【0098】

本発明の物品は、本明細書に記載の通り、2つ以上の実施形態の組み合わせを含み得る。

【0099】

プロセス

高度分岐エチレン系ポリマーを生成するために、高圧フリーラジカルで開始する重合プロセスが、一般的に使用される。2つの異なる高圧フリーラジカルで開始する重合反応器の種類が、知られている。第1の種類において、1つ以上の反応部を有する攪拌オートクレーブ槽が使用される。オートクレーブ反応器は、通常、開始剤及び/またはモノマー供給のための複数の注入位置を有する。第2の種類において、1つ以上の反応部を有するジャケット付き管が、反応器として使用される。好適な、反応器の長さは、100~3600メートル(m)、または1000~2800mであり得るが、これらに限定されない。反応部の開始は、いずれの種類の種類反応器についても、一般的に、反応開始剤、エチレン、CTA(もしくはテロマー)、コモノマー(複数可)、及びこれらの任意の組み合わせの側部注入によって画定される。高圧プロセスは、1つ以上の反応部を有するオートクレーブもしくは管状反応器、またはオートクレーブと管状反応器との組み合わせ(それぞれが1つ以上の反応部を備える)内で実施することができる。

10

【0100】

ある実施形態において、本発明のプロセスは、少なくとも1つのオートクレーブ及び/または管状反応器を備える反応器構成で行われる。

20

【0101】

一実施形態において、本発明のプロセスは、管状反応器を備える反応器構成で行われる。

【0102】

一実施形態において、本発明のプロセスは、管状反応器及びオートクレーブ反応器を備える反応器構成で行われる。一実施形態において、管状反応器は、オートクレーブ反応器の下流にある。

【0103】

多くの場合、CTAが、分子量を制御するのに使用される。一実施形態において、1つ以上のCTAが、本発明の重合プロセスに添加される。CTAは、一般的には、次の群のうち少なくとも1つを含む：アルカン、アルデヒド、ケトン、アルコール、エーテル、エステル、メルカプタン、またはホスフィン。さらなる実施形態において、CTAは、アルカン、不飽和炭化水素、ケトン、アルデヒド、アルコール、またはエーテルのうち少なくとも1つの基を含む。好ましくは、CTAは、飽和炭化水素、不飽和炭化水素、ケトン、アルデヒド、アルコール、エーテル、エステル、メルカプタン、またはホスフィンからなる群から選択される。より好ましくは、CTAは、飽和炭化水素、不飽和炭化水素、ケトン、アルデヒド、アルコール、及びエーテルからなる群から選択される。ある実施形態において、CTAは、飽和炭化水素、ケトン、アルコール、エーテル、エステル、メルカプタン、及びホスフィンからなる群から選択される。例となるCTAには、プロピレン、イソブタン、n-ブタン、1-ブテン、メチルエチルケトン、アセトン、エチルアセテート、プロピオンアルデヒド、ISOPAR-C、-E、及び-H(ExxonMobil Chemical Co.)、ならびにイソプロパノールと、さらに、プロピレン、イソブタン、n-ブタン、及びプロピオンアルデヒドとが挙げられるが、これらに限定されない。一実施形態において、使用されるCTAの量は、反応混合物の総重量に基づいて、0.03~10重量%である。

30

40

【0104】

CTAが重合に添加される一実施形態において、反応部i(i₂かつ反応部iが反応部1の下流にある)への供給物中のCTAの濃度対反応部1への供給物中のCTAの濃度

50

の比率は、1.0以上、または1.5超、または2超である。

【0105】

C T A が重合に添加される一実施形態において、反応部 i ($i = 2$ かつ反応部 i が反応部 1 の下流にある) への供給物中の C T A の濃度対反応部 1 への供給物中の C T A の濃度の比率は、1.0未満、または0.8未満、または0.6未満、または0.4未満である。

【0106】

一実施形態において、プロセスには、エチレンが、1反応器周期当たり部分的にだけ転化または消費されるため、エチレン効率を向上させるために、高圧及び低圧再循環ループが含まれる。一般的に、1反応器周期当たりの転化レベルは、12%~40%であり、管状反応器の転化レベルは、この範囲のより高い方の端にあり、オートクレーブ反応器の転化レベルは、この範囲のより低い方の端にある。

10

【0107】

一実施形態において、重合は、2012年10月10日出願の国際出願第 P C T / U S 1 2 / 0 5 9 4 6 9 号に記載される通り、管状反応器内で起こり得る。この特許出願は、多区域反応器を使用し、エチレン対 C T A の比率、つまりポリマー特性を制御するための、新しいエチレンを供給する別の位置を記載している。新しいエチレンは、所望のエチレン対 C T A の比率を達成するために、複数の位置で同時に添加され得る。同様の方法で、2012年11月9日出願の国際出願第 P C T / U S 1 2 / 0 6 4 2 8 4 号に記載される通り、ポリマー特性を制御するために、添加位置での新しい C T A 追加が、慎重に選択され得る。新しい C T A は、所望の C T A 対エチレンの比率を達成するために、複数の位置で同時に添加され得る。

20

【0108】

同様に、本出願に記載される通り、新しいポリエン(分岐剤)の添加位置及び量は、ゲル形成を制御すると同時に、より高い溶融強度及び標的の用途における性能の向上の所望の特性を最大化するために、制御され得る。一実施形態において、新しいポリエンは、所望のポリエン対エチレンの比率(例えば、モル比)を達成するために、複数の位置で同時に添加され得る。MWDを広げ、ポリマーの溶融強度を高めるためのポリエン(分岐剤及び/もしくはカップリング剤)の使用は、ゲル形成、反応器付着物、プロセス不安定性、ポリエンの低効率などの負の影響の可能性がないか、またはこれらを最小化する生成物特性における所望の変更を達成するために、反応器システムに沿った C T A 及びポリエンの分布に、さらなる必要条件を課すであろう。

30

【0109】

一実施形態において、重合は、少なくとも1つの管状反応器内で起こる。多反応器システムにおいて、オートクレーブ反応器は、通常、管状反応器の前に来る。新しいエチレン、新しい C T A、及び新しいポリエンの添加位置及び量は、反応部への及び/または反応部内の供給物中の、所望の C T A 対エチレン及びポリエン対エチレンの比率を達成するために、適切に制御され得る。

【0110】

一実施形態において、ポリエン(分岐剤)は、本明細書に記載の通り、非対称ジエンであり、重合に添加されるエチレンと非対称ジエンとの合計モルに基づいて、0.002~0.300モルパーセント(mol%)、または0.005~0.300mol%の量で重合に添加される。

40

【0111】

一実施形態において、重合は、2つの反応器内で起こる。一実施形態において、重合は、複数または少なくとも2つの反応部を備える1つの反応器内で起こる。

【0112】

一実施形態において、重合は、少なくとも2つの反応部、反応部 1 及び反応部 i ($i = 2$) を備え、反応部 i が反応部 1 の下流にある反応器構成で起こる。ある実施形態において、 i は、2~6、または2~5、または2~4である。ある実施形態において、 $i = 2$

50

である。

【0113】

一実施形態において、反応部の総数 = n である。さらなる実施形態において、 n は、1 ~ 20、さらには 1 ~ 10、さらには 1 ~ 6 である。

【0114】

さらなる実施形態において、 n は、2 ~ 20、さらには 2 ~ 10、さらには 2 ~ 6 である。

【0115】

一実施形態において、反応部 1 に添加される質量によるポリエンの量と比較して、質量によるより多くのポリエンが反応部 i に添加される。別の実施形態において、反応部 i に添加されるポリエンの量と比較して、質量によるより多くのポリエンが反応部 1 に添加される。上で使用される場合、ポリエンの量は、反応部の新しい供給物中（すなわち、持ち越しのポリエンではない）に添加されるポリエンに基づいて決定される。

10

【0116】

一実施形態において、反応部 1 に添加されるポリエンの濃度と比較して、より高いポリエンの濃度が、反応部 i に添加される。別の実施形態において、反応部 i に添加されるポリエンの濃度と比較して、より高いポリエンの濃度が、反応部 1 に添加される。

【0117】

一実施形態において、ポリエンは、反応部 1 及び反応部 i の両方に添加される。

【0118】

一実施形態において、ポリエンは、反応部 1 に添加されない。

20

【0119】

ポリエンの反応性比と反応部間のポリエンの分布によって、各反応部でエチレン系ポリマー内に組み込まれるポリエンの量、及びポリエンのどちらの末端（すなわち、「 CH_2 」, 不飽和カルボニル末端」または「C - C 二重結合末端」）がエチレン系ポリマー内に組み込むかは、異なり得る。

【0120】

一実施形態において、反応部 1 の局所的に形成されるポリマー内に組み込まれるポリエンの濃度対反応部 i ($i = 2$ 、または 2 ~ 5、または 2 ~ 4、または 2 に等しい) の局所的に形成されるポリマー内に組み込まれるポリエンの濃度の比率は、1 以下、または 1 未満、または 0.75 以下、または 0.5 以下である。

30

【0121】

一実施形態において、反応部 1 の局所的に形成されるポリマー内に組み込まれるポリエンの濃度対反応部 2 ($i = 2$) の局所的に形成されるポリマー内に組み込まれるポリエンの濃度の比率は、1 以下、または 1 未満、または 0.75 以下、または 0.5 以下である。さらなる実施形態において、エチレン系ポリマー内に組み込まれる過半量のポリエンは、「 CH_2 」, 不飽和カルボニル末端」を通じて組み込まれる。

【0122】

一実施形態において、反応部 1 の局所的に形成されるポリマー内に組み込まれるポリエンの濃度対反応部 $i + 1$ の局所的に形成されるポリマー内に組み込まれるポリエンの濃度の比率は、1 未満、または 1 未満、または 0.75 以下、または 0.5 以下である。

40

【0123】

一実施形態において、反応部 1 の局所的に形成されるポリマー内に組み込まれるポリエンの濃度対反応部 i ($i = 2 \sim n - 1$ 、式中、 n は、反応部の総数である) の局所的に形成されるポリマー内に組み込まれるポリエンの濃度の比率は、1 以下、または 1 未満、または 0.75 以下、または 0.5 以下であり、反応部 1 の局所的に形成されるポリマー内に組み込まれるポリエンの濃度対反応部 $i + 1$ の局所的に形成されるポリマー内に組み込まれるポリエンの濃度の比率は、1 未満、または 1 未満、または 0.75 以下、または 0.5 以下である。さらなる実施形態において、エチレン系ポリマー内に組み込まれる過半量のポリエンは、「 CH_2 」, 不飽和カルボニル末端」を通じて組み込まれる。

50

【0124】

一実施形態において、反応部 $i + 1$ (i は、 $2 \sim n - 1$ であり、 n は、反応部の総数) の局所的に形成されるポリマー内に組み込まれるポリエンの濃度対反応部 2 の局所的に形成されるポリマー内に組み込まれるポリエンの濃度の比率は、1 以下、または 1 未満、または 0.7 以下、または 0.5 以下である。さらなる実施形態において、エチレン系ポリマー内に組み込まれる過半量のポリエンは、「 $\text{C}=\text{C}$ 、不飽和カルボニル末端」を通じて組み込まれる。

【0125】

ある実施形態において、反応器への総エチレン供給物中のポリエンの濃度は、反応器に供給されるエチレンの合計モルに基づいて、0.2 モル% 未満、または 0.1 モル% 未満、または 0.05 モル% 未満、または 0.025 モル% 未満である。

10

【0126】

一実施形態において、第 1 の反応部に供給されるエチレンは、重合に供給される総エチレンの少なくとも 10 パーセントである。一実施形態において、第 1 の反応部に供給されるエチレンは、重合に供給される総エチレンの 10 ~ 100 パーセント、または 20 ~ 80 パーセント、または 25 ~ 75 パーセント、または 30 ~ 70 パーセント、または 40 ~ 60 パーセントである。

【0127】

一実施形態において、エチレン系ポリマーは、エチレン及び 1 つ以上のモノマー、好ましくは 1 つのモノマーを含む。

20

【0128】

モノマーには、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{10}$ - オレフィン、アクリレート、メタクリレート、及び無水物 (それぞれが、典型的に 20 個以下の炭素原子を有する) が挙げられるが、これらに限定されない。合わせたモノマーと CTA 官能基を有する $\text{C}_3 \sim \text{C}_{10}$ - オレフィンモノマーは、3 ~ 10 個の炭素原子を有し得るか、または代替例において、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_8$ - オレフィンモノマーは、3 ~ 8 個の炭素原子を有し得る。例となる $\text{C}_3 \sim \text{C}_{10}$ - オレフィンモノマーには、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、及び 4 メチル - 1 - ペンテン、ならびにこれらの組み合わせが挙げられるが、これらに限定されない。好ましくは、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{10}$ - オレフィンモノマーは、プロピレン、1 - ブテン、及びこれらの組み合わせから選択される。

30

【0129】

一実施形態において、エチレン系ポリマーは、エチレン及び唯一のモノマー単位として、少なくとも 1 つの非対称ポリエンを含む。

【0130】

フリーラジカル開始剤は、概して、本発明のエチレン系ポリマーを生成するのに使用される。フリーラジカル開始剤は、本明細書において使用する場合、化学的及び/または放射の手段によって発生したフリーラジカルを指す。例となるフリーラジカル開始剤には、これらに限定されないが、環状ペルオキシド、ジアシルペルオキシド、ジアルキルペルオキシド、ヒドロペルオキシド、ペルオキシカーボネート、ペルオキシジカーボネート、ペルオキシエステル、及びペルオキシケタールを含む有機ペルオキシドが含まれる。好適な開始剤は、*t*-ブチルペルオキシピバレート、ジ-*t*-ブチルペルオキシド、*t*-ブチルペルオキシアセテート、及び *t*-ブチルペルオキシ-2-ヘキサノエート、またはこれらの混合物である。一実施形態において、これらの有機ペルオキシド開始剤は、重合可能なモノマーの重量に基づいて、0.001 ~ 0.2 重量% の量で使用される。

40

【0131】

一実施形態において、開始剤は、少なくとも 1 つの反応部に添加され、開始剤は、255 超、好ましくは 260 超の 1 秒での半減期温度を有する。さらなる実施形態において、そのような開始剤は、320 ~ 350 のピーク重合温度で使用される。さらなる実施形態において、開始剤は、環構造中に組み込まれた少なくとも 1 つのペルオキシド基を含む。そのような開始剤の例には、TRIGONOX 301 (3, 6, 9 - トリエチ

50

ル - 3 , 6 , 9 - トリメチル - 1 , 4 , 7 - トリペルオキシソナン) 及び TRIGONOX 311 (3 , 3 , 5 , 7 , 7 - ペンタメチル - 1 , 2 , 4 - トリオキセパン) (共に、Akzo Nobel から入手可能)、ならびに HMCH - 4 - AL (3 , 3 , 6 , 6 , 9 , 9 - ヘキサメチル - 1 , 2 , 4 , 5 - テトロキシソナン) (United Initiators から入手可能) が挙げられるが、これらに限定されない。国際公開第 02 / 14379 号及び同第 01 / 68723 号も参照のこと。

【0132】

一実施形態において、本明細書に記載される重合プロセスについて、各反応部の最高 (またはピーク) 温度は、150 ~ 360、または 170 ~ 350、または 200 ~ 340 である。

10

【0133】

一実施形態において、反応器の第 1 の注入口で測定される重合圧力は、1000 パール ~ 3600 パール、または 1200 パール ~ 3500 パール、または 1500 ~ 3400 パール、または 2000 ~ 3200 パールである。

【0134】

一実施形態において、ポリエンは、反応部に供給される前に「酸素除去ステップ」に供される。

【0135】

一実施形態において、ポリエンは、供給槽で保管され、供給槽は、5.0 体積パーセント未満の酸素を含む「ヘッドスペースガス」を有する。

20

【0136】

エチレン系ポリマーを形成するための方法は、本明細書に記載の通り、2 つ以上の実施形態の組み合わせを含み得る。

【0137】

添加剤

本発明の組成物は、1 つ以上の添加剤を含み得る。添加剤には、安定剤、可塑剤、帯電防止剤、顔料、染料、核形成剤、充填剤、スリップ剤、難燃剤、加工助剤、煙抑制剤、粘度調整剤、及び粘着防止剤が挙げられるが、これらに限定されない。ポリマー組成物は、例えば、本発明のポリマーの重量に基づいて 10 % 未満の合わせた重量の 1 つ以上の添加剤を含み得る。

30

【0138】

一実施形態において、本発明のポリマーは、1 つ以上の安定剤、例えば、IRGANOX 1010、IRGANOX 1076、及び IRGAFOS 168 等の酸化防止剤で処理される。一般に、ポリマーは、押出または他の溶融プロセスの前に、1 つ以上の安定剤で処理される。

【0139】

本発明の組成物は、本発明のエチレン系ポリマーに加えて、少なくとも 1 つの他のポリマーをさらに含み得る。本発明のポリマーと他のポリマーとのブレンド及び混合物が、調製され得る。本発明のポリマーとブレンドするのに好適なポリマーには、天然及び合成ポリマーが挙げられる。ブレンドのための例となるポリマーには、プロピレン系ポリマー (共に、衝撃変性ポリプロピレン、イソタクチックポリプロピレン、アタクチックポリプロピレン、及びランダムプロピレン / エチレンコポリマー)、複数の反応器の PE (米国特許第 6,545,088 号 (K o l t h a m m e r 等)、同第 6,538,070 号 (C a r d w e l l 等)、同第 6,566,446 号 (P a r i k h 等)、同第 5,844,045 号 (K o l t h a m m e r 等)、同第 5,869,575 号 (K o l t h a m m e r 等)、及び同第 6,448,341 号 (K o l t h a m m e r 等) に開示される生成物等の、不均質に分岐した PE 及び均質に分岐した PE の「反応器中」組成物) を含む、高圧フリーラジカル LDPE、不均質に分岐した LLDPE (典型的にチーグラナータ触媒作用を介する)、均質に分岐した線状または実質的に線状の PE (典型的にメタロセン触媒作用を含むシングルサイトを介する) を含む様々な種類のエチレン系ポリマー、エチ

40

50

レン - 酢酸ビニル (EVA)、エチレン/ビニルアルコールコポリマー、ポリスチレン、衝撃変性ポリスチレン、ABS、スチレン/ブタジエンブロックコポリマー及びそれらの水素化誘導体 (SBS及びSEBS)、ならびに熱可塑性ポリウレタンが挙げられる。他のエチレン系ポリマーには、オレフィンプラストマーと、エラストマー (例えば、AFFINITYプラストマー及びENGAGEエラストマー (The Dow Chemical Company)、ならびにEXACT (ExxonMobil Chemical Co.) の商標名称の下で入手可能なポリマー) 等の、均質のポリマーが挙げられる。プロピレン系コポリマー (例えば、VERSIFYプラストマー及びエラストマー (The Dow Chemical Company)、ならびにVISTAMAXX (ExxonMobil Chemical Co.) の商標名称の下で入手可能なポリマー) もまた、本発明のポリマーを含むブレンド中の構成成分として有用であり得る。

10

【0140】

用途

本発明のポリマー、ポリマーブレンド、及び組成物は、様々な基材 (例えば、紙、ボール紙、金属) 上への押出コーティング; 単層膜及び多層膜; 中空成形、射出成形、または口成形物品等の成形物品; コーティング; 繊維; ならびに織物または不織布を含む有用な物品を生成するための、種々の従来の熱可塑性成形加工プロセスで使用され得る。

【0141】

本発明のポリマーは、限定されないが、透明収縮性膜、照合収縮膜、流延伸縮性膜、サイレージ膜、伸縮性覆い、密閉剤、及びおむつの裏面シートを含む種々の膜に使用され得る。

20

【0142】

他の好適な用途には、ワイヤ及びケーブル、ガスケット及び歯形、接着剤、履物の構成要素、ならびに自動車内装部品が挙げられるが、これらに限定されない。

【0143】

定義

それに反して述べられないか、文脈から含意されるか、または当分野において慣例ではない限り、全ての部及びパーセントは、重量に基づき、全ての試験方法は、本出願の出願日付けで最新である。

【0144】

「組成物」という用語は、本明細書において使用する場合、組成物ならびに組成物の材料から形成される反応生成物及び分解生成物を含む材料の混合物を含む。

30

【0145】

「ブレンド」または「ポリマーブレンド」という用語は、使用される場合、2つ以上のポリマーの混合物を指す。ブレンドは、混和され得るか、またはされ得ない (分子レベルで相分離していない)。ブレンドは、相分離であり得るか、またはあり得ない。ブレンドは、透過電子分光法、光散乱、X線散乱、及び当分野で既知の他の方法から決定される、1つ以上のドメイン構成を含有し得るか、または含有し得ない。ブレンドは、マクロレベルで (例えば、樹脂または化合物を溶融ブレンドする) か、またはミクロのレベル (例えば、同じ反応器内で同時に起こる形成) で、2つ以上のポリマーを物理的に混合することにより、実行され得る。

40

【0146】

「ポリマー」という用語は、同じまたは異なる種類のモノマーかに関わらず、モノマーを重合することによって調製される化合物を指す。ポリマーという一般名称は、したがって、以下に定義される通り、(微量の不純物が、ポリマー構造内に組み込まれ得るという理解のもとで、1種類のモノマーから調製されるポリマーを指す) ホモポリマーという用語、及び「インターポリマー」という用語を、包含する。微量の不純物が、ポリマー内に、及び/またはポリマー内部に組み込まれてもよい。

【0147】

「インターポリマー」という用語は、少なくとも2つの異なる種類のモノマーの重合に

50

よって調製されるポリマーを指す。「インターポリマー」という一般名称には、(2つ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、及び2つを超える異なる種類のモノマーから調製されるポリマーが含まれる。

【0148】

「エチレン系ポリマー」という用語は、ポリマーの重量に基づいて過半量の重合エチレン、及び任意選択的に、少なくとも1つのコモノマーを含むポリマーを指す。

【0149】

「エチレン系インターポリマー」という用語は、インターポリマーの重量に基づいて、過半量の重合エチレンを含み、少なくとも1つのコモノマーを含むインターポリマーを指す。

10

【0150】

「エチレン系コポリマー」という用語は、インターポリマーの重量に基づいて過半量の重合エチレン、及び唯一のモノマーの種類としてコモノマーを含むコポリマーを指す。

【0151】

「プロピレン系ポリマー」という用語は、ポリマーの重量に基づいて過半量の重合プロピレン、及び任意選択的に、少なくとも1つのコモノマーを含むポリマーを指す。

【0152】

「ポリエン」という用語は、本明細書において使用する場合、2つ以上の炭素-炭素二重結合を有するポリ不飽和化合物を指す。

【0153】

「レオロジー改質剤(modifier)」または「レオロジー改質剤(modifying agent)」という用語は、本明細書において使用する場合、本明細書に記載される通り、ポリマー内に組み込まれたとき、ポリマーのレオロジーを変化させる、例えば、G'及び溶融強度を増加させることができるポリエンを指す。

20

【0154】

「アルキル」という用語は、本明細書において使用する場合、飽和の直鎖、環状、または分岐炭化水素基を指す。好適なアルキル基の非限定的な例には、例えば、メチル、エチル、n-プロピル、i-プロピル、n-ブチル、t-ブチル、i-ブチル(または2-メチルプロピル)などが挙げられる。一実施形態において、アルキルは、1~20個の炭素原子を有する。

30

【0155】

「高圧重合プロセス」という用語は、本明細書において使用する場合、少なくとも1000バール(100MPa)の高圧で実施されるフリーラジカル重合プロセスを指す。

【0156】

「補給」という用語は、反応物質(すなわち、「補給エチレン」「補給CTA」「補給ポリエン」など)を参照して本明細書で使用する時、高重合プロセスで転化した及び/または失った反応物質を補うのに必要な反応物質の供給流を指す。

【0157】

「新しい」という用語は、反応物質(すなわち、「新しいエチレン」「新しいポリエン」)を参照して本明細書で使用する時、外部の供給源(複数可)から供給され、再循環源(複数可)から内部で供給されない反応物質を指す。例えば、ある実施形態において、新しいエチレンは、プロセス及びポリマー中の残留エチレンから重合によって消費された、及び/または例えば、パージを通じて失ったエチレンを補うのに必要な「補給エチレン」として使用される。

40

【0158】

ブースタ圧縮器(ブースタ)は、a)LPD(低圧分離器)から流入する低圧再循環物と、b)任意選択的に、再循環圧縮器のパッキン漏れとを、それぞれ一次圧縮器の注入口側で必要な圧力レベルにまで圧縮する装置である。この圧縮は、1つまたは複数の圧縮段階で行うことができ、中間冷却と組み合わせることができる。ブースタは、単一のまたは複数の圧縮器フレームで構成され得、一次圧縮器フレーム(複数可)と組み合わせること

50

ができる可能性がある。

【0159】

一次圧縮器（一次）は、a）新しい流入するエチレン、及び/またはb）ブースタから流入する低圧再循環物、及び/またはc）再循環圧縮器のパッキン漏れを、それぞれハイパー圧縮器の注入口側に必要な圧力レベルにまで圧縮する装置である。この圧縮は、1つまたは複数の圧縮段階で行うことができ、中間冷却と組み合わせることができる。一次は、単一のまたは複数の圧縮器フレームで構成され得、ブースタ圧縮器フレーム（複数可）と組み合わせることができる可能性がある。

【0160】

ハイパー圧縮器（ハイパー）、または二次圧縮器は、a）HPR（高圧再循環）から流入するエチレン、及び/またはb）一次を、それぞれ注入口圧の設定点で、反応器に供給するのに必要な圧力レベルにまで圧縮する装置である。この圧縮は、1つまたは複数の圧縮段階で行うことができ、中間冷却と組み合わせることができる。ハイパーは、プランジャー往復圧縮器を備え、単一のまたは複数の圧縮器フレーム（複数可）で構成され得る。

10

【0161】

「DP」という表記は、重合度であり、Ehrlich et al及びGoto et alを参照のこと。DPは伝搬の割合を他の全ての分子成長停止の事象の割合の合計で除した間の比率である。この合計には、ポリマーへの転化（LCB）の割合は含まれない。DPは、形成された分子当たりの組み込まれたモノマー単位数を反映する。LCBの機構に起因して、反応器に沿ったDPは、LCBに起因してポリマー成長のかなりの部分が、既に存在している分子に追加されるため、新しいポリマー分子の分子量を反映しないであろう。

20

【0162】

「1/2DP」という表記は、形成されたポリマー内に組み込まれた、500個のエチレン分子または1000個の炭素原子当たりの形成された分子数を反映する。

【0163】

「LCB頻度」という用語は、本明細書において使用する場合、形成されたポリマー内に組み込まれた、500個のエチレン分子または1000個の炭素原子当たりの形成された長鎖分岐の数を指す。

【0164】

「SCB頻度」という用語は、本明細書において使用する場合、形成されたポリマー内に組み込まれた、500個のエチレン分子または1000個の炭素原子当たりの形成された短鎖分岐の数を反映する。

30

【0165】

「局所的に形成されるポリマー」という用語は、本明細書において使用する場合、所定の反応場所、例えば、所定の反応部で生成されたポリマー生成物を指す。局所的に形成されるポリマーは、長鎖分岐として、既に形成されたポリマー分子に添加される、新しいポリマー分子または新しいポリマーからなり得る。

【0166】

「含む（comprising）」、「含む（including）」、「有する」、及びこれらの誘導体という用語は、任意の追加の構成成分、ステップ、または手順の存在が特に開示されているか否かに関わらず、それを除外することを意図しない。誤解を避けるために、「含む（comprising）」という用語の使用を通して特許請求される全ての組成物は、それに反して述べられない限り、ポリマーのものに関わらず、任意の追加の添加剤、アジュバント、または化合物を含み得る。対照的に、「から本質的になる（consisting essentially of）」という用語は、あらゆる後続の列挙の点から、操作性に必要不可欠ではないものを除き、あらゆる他の構成成分、ステップ、または手順を除外する。「からなる（consisting of）」という用語は、特に描写または列挙されていないあらゆる構成成分、ステップ、または手順を除外する。

40

50

【0167】

試験方法

密度 - 密度を測定した試料を、ASTM D4703: Annex A: 方法Cに従って調製した。試料を190及び3,000psiで5分間、15トンで2分間プレスし、次いで圧力下、15 /分で冷却した。試験の前に、ASTM D792方法Bを用いて、40時間、23及び50%の相対湿度に調整した後、密度測定を行った。

【0168】

メルトインデックス - メルトインデックス、または I_2 を、ASTM D1238 (190 / 2.16 kgの条件)に従って測定し、10分間当たりのグラムでの溶出量を報告した。 I_{10} をASTM D1238 (190 / 10 kgの条件)に従って測定し、10分間当たりのグラムでの溶出量を報告した。

10

【0169】

GPC法: 2 - 角度レーザー光散乱 (LS) 検出器モデル2040 (Precision Detectors、現在Agilent)、Polymer Char (Valencia, Spain)製のIR-4赤外線検出器、及び4細管溶液粘度計 (DP) (Visotek、現在Malvern)を備えたPolymer Laboratories (現在Agilent)の高温クロマトグラフモデル220からなる、トリプル検出器ゲル浸透クロマトグラフィー (TDGPC) (従来のGPCデータ)トリプル検出器ゲル浸透クロマトグラフィー (3D-GPCまたはTDGPC)システムが使用される。データ収集を、Polymer Char DM 100データ収集ボックス及び関連ソフトウェア (Valencia, Spain)を用いて実施する。本システムは、Polymer Laboratories (現在Agilent)製の直結溶媒脱ガス装置も備える。

20

【0170】

Polymer Laboratories (現在Agilent)製の4つの30cm、20um混合ALSカラムからなる高温GPCカラムを使用する。試料回転区画を140で稼働させ、カラム区画を150で稼働させる。試料を、50ミリリットルの溶媒中に0.1グラムのポリマーの濃度で調製する。クロマトグラフィー溶媒及び試料調製溶媒は、1,2,4-トリクロロベンゼン (TCB)を含有する、200ppmの2,6-ジ-tert-ブチル-4メチルフェノール (BHT)である。溶媒を、窒素でスパージする。ポリマー試料を、160で4時間、ゆっくりと攪拌する。注入体積は、200マイクロリットルである。GPCを通る流量は、1.0ml /分に設定する。

30

【0171】

カラム校正及び試料分子量の計算を、Polymer Char「GPC One」ソフトウェアを用いて実施する。GPCカラムの校正を、21個の挟分子量分布ポリスチレン標準物で実施する。ポリスチレン標準物の分子量は、580~8,400,000g/molの範囲にわたり、個々の分子量間に少なくとも1ディケードの隔たりを有する6つの「カクテル」混合物にまとめられる。

【0172】

ポリスチレン標準物のピーク分子量を、(Williams and Ward, J. Polym. Sci., Polym. Let., 6, 621 (1968)に記載される通り、)以下の等式を用いてポリエチレン分子量に変換する:

40

$M_{\text{ポリエチレン}} = A (M_{\text{ポリスチレン}})^B$ 。ここで、Bは、1.0の値を有し、実験に基づいて決定したAの値は、約0.38~0.44である。

【0173】

一次多項式を、観察した溶出体積に対して上記の等式から得たそれぞれのポリエチレン当量校正点に適合させることにより、カラム校正曲線を得る。

【0174】

従来の数平均及び重量平均分子量 (それぞれ $M_n(\text{conv})$ 及び $M_w(\text{conv})$) は、以下の等式に従って算出され、

50

【 0 1 7 5 】

【 数 1 】

$$\overline{Mn} = \frac{\sum Wf_i}{\sum (Wf_i / M_i)} \quad \overline{Mw} = \frac{\sum (Wf_i * M_i)}{\sum Wf_i}$$

【 0 1 7 6 】

式中、 Wf_i は、 i 番目の構成成分の重量分率であり、 M_i は、 i 番目の構成成分の分子量である。分子量分布 (MWD) は、重量平均分子量 (Mw) 対数平均分子量 (Mn) の比率として表される。

10

【 0 1 7 7 】

A 値を、上記の等式及び対応する保持体積多項式を用いて算出した Mw (重量平均分子量) が、標準ホモポリマーポリエチレン NBS 1475 に追跡可能な様式で、LALLS で測定される 115,000 g/mol の既知の絶対重量平均分子量を用いて、線状ポリエチレンホモポリマー参考文献に従って得られた Mw の独立して決定された値と一致するまで、Williams 及び Ward の等式の A 値を調整することにより決定する。

【 0 1 7 8 】

絶対重量平均分子量 (Mw(abs)) を、以下の等式を用いて LS 検出器及び IR - 4 濃度検出器により、特性を明らかにし、

20

【 0 1 7 9 】

【 数 2 】

$$Mw(abs) = K_{LS} * \frac{\sum(LS_i)}{\sum(IR_i)}$$

【 0 1 8 0 】

式中、 (LS_i) は、LS 検出器の応答野であり、 (IR_i) は、IR - 4 検出器の応答野であり、 K_{LS} は、既知の濃度及び 52,000 g/mol の重量平均分子量の認可された値で標準 NIST 1475 を用いて決定された計器定数である。

【 0 1 8 1 】

各溶出体積での絶対分子量を、次の等式を用いて算出する：

30

【 0 1 8 2 】

【 数 3 】

$$M_{LS,i} = K_{LS} * \frac{LS_i}{IR_i}$$

【 0 1 8 3 】

式中、 K_{LS} は、決定した計器定数であり、 LS_i 及び IR_i は、同じ i 番目の溶出構成成分の LS 及び IR 検出器それぞれの応答である。

【 0 1 8 4 】

絶対数平均及びゼータ平均分子量を、以下の等式で算出する。

40

【 0 1 8 5 】

【 数 4 】

$$Mn(abs) = K_{LS} \frac{\sum(IR_i)}{\sum(IR_i) / (\frac{LS_i}{IR_i})} \quad Mz(abs) = K_{LS} \frac{\sum IR_i * (\frac{LS_i}{IR_i})^2}{\sum IR_i * (\frac{LS_i}{IR_i})}$$

【 0 1 8 6 】

低 LS または IR 検出器応答が原因で $\log M_{LS,i}$ データが散布したとき、直線外挿法を、 $\log M_{LS,i}$ 溶出体積プロットで実施する。

50

【0187】

ヘキサン抽出の標準的な方法 - ポリマーペレット（さらなる改良を行わない重合ペレット化プロセスから；1プレス当たり約2.2グラム）を、3.0～4.0ミルの厚さで、Carver Pressでプレスする。ペレットを、190 で3分間、40,000 lbfでプレスする。作業員の手からの残油で膜を汚染しないように、残留物のない手袋（PIP*CleanTeam*木綿レース検査手袋、品番：97-501）を装着する。膜を、「1インチx1インチ」平方に切断し、計量する（ 2.5 ± 0.05 g）。次いで、膜を、加熱した水浴の中の約1000mlのヘキサンを含有するヘキサン槽内で、2時間、 49.5 ± 0.5 で抽出する。使用するヘキサンは、異性体「ヘキサン」混合物（例えば、ヘキサン（Optima）、Fisher Chemical、HPLCのための高純度移動相及び/またはGCの用途のための抽出溶液）。2時間後、膜を取り出し、きれいなヘキサン中ですすぎ、真空オープン（ 80 ± 5 ）で、完全真空で（ISOTEMP真空オープン、約30インチのHgでの281Aモデル）2時間乾燥させる。次いで、膜をデシケーターに配置し、最低1時間、室温に冷ます。次いで、膜を再計量して、ヘキサン中での抽出に起因して失われた質量を算出する。この方法は、n-ヘキサンの代わりにヘキサンを用いることによりFDAの手順に1点従わない、21CFR 177.1520(d)(3)(ii)に基づく。

10

【0188】

GPC及び核磁気共鳴（NMR）のためにヘキサン抽出物の可溶性画分を採取する方法 - 標準ヘキサン抽出のための上記の方法を使用する。GPC試験のための分析計算及び可溶性画分調製のために、2.5gの膜を、上述の通り使用する。NMRの可溶性画分調製のために、7.5gの膜を使用する。

20

【0189】

すすぎで使用したヘキサンを含む残りのヘキサンを、還元し、可溶性画分を採取する。溶媒を除去するための蒸留、回転蒸発、または他の同等の技法が使用され得る。ヘキサンを、100～150ミリリットルの溶液が残るまで還元する。次いで、残りのヘキサンを、計量済みの蒸発皿に移す。蒸発皿を、少しの窒素下で乾燥するまで加熱する。乾燥するまで蒸発したら、皿を室温の真空オープンに少なくとも12時間移す。残渣の重量を算出して、ヘキサン抽出分量の重量パーセントを決定する。残りの残渣を、GPC及びNMRによって分析する。

30

【0190】

レオロジーG'-G''測定で使用する試料を、圧縮成形ブランクから調製する。1片のアルミニウム箔を、裏板上に配置し、鋳型または型を裏板の上部に配置する。約12グラムの樹脂を型内に配置し、アルミニウム箔の第2の片を樹脂及び型の上に配置する。次いで、第2の裏板を、アルミニウム箔の上部に配置する。全体の母集団を、150及び100パールで3分、続いて150及び150パールで1分、続いて150パールで室温に「1.5分」急冷の条件で稼働する圧縮成形プレス内に入れる。25mmディスクを、圧縮成形ブランクから打ち抜く。ディスクの厚さは、約2.0mmである。

【0191】

G''を決定するためのレオロジー測定を、窒素環境中170及び10%の歪みで行う。打ち抜いたディスクを、170で少なくとも30分間余熱したARES-1（Rheometrics SC）レオメーターオープン中に配置した2つの「25mm」の平行の板間に配置し、「25mm」の平行の板の隙間を、緩徐に1.65mmにまで狭める。次いで、試料を、これらの条件で正確に5分間そのままにする。次いで、オープンを開け、過剰の試料を、板の端の周りを慎重に切り取り、オープンを閉じる。試料の貯蔵弾性率（G'）及び損失弾性率（G''）を、 $100 \sim 0.1$ rad/s（ 0.1 rad/sで500Paよりも低いG''値を得ることが可能な場合）、または $100 \sim 0.01$ rad/sの減少している周波数掃引に従って、小さい振幅、振動剪断を介して測定する。各周波数掃引について、1周波数ディケード当たり1点（対数的に離間される）を使用する。

40

50

【0192】

データを、対数 - 対数の目盛で (G' (Y軸) 対 G'' (X軸) の) 座標で描く。Y軸の目盛が、 $10 \sim 1000 \text{ Pa}$ の範囲を含める一方で、X軸の目盛は、 $100 \sim 1000 \text{ Pa}$ の範囲を含める。Orchestratorソフトウェアを、 G'' が 200 と 800 Pa との間にある (または少なくとも4データ点を使用する) 領域内のデータを選択するのに使用する。データを、適合方程式 $Y = C_1 + C_2 \ln(x)$ を用いて、対数多項式モデルに適合させる。Orchestratorソフトウェアを用いて、 G'' の $G' = 500 \text{ Pa}$ を、内挿によって決定する。

【0193】

溶融強度 - 溶融強度測定を、Gottfert Rheotester 2000 細管レオメーターに接続された Gottfert Rheotens 71.97 (Gottfert Inc.; Rock Hill, SC) で行う。ポリマー溶融を、 2.0 mm の細管直径及び 15 の縦横比 (細管長さ / 細管直径) を有し、平坦な入口角 (180 度) を有する細管ダイを通して押し出す。

【0194】

試料を 190 で 10 分間平衡化した後、ピストンを 0.265 mm/秒 の一定のピストン速度で稼働させる。標準試験温度は、 190 である。試料を、 2.4 mm/秒^2 の加速で、ダイの 100 mm 下に配置した一組の加速ニップに一軸に延伸する。引張力を、ニップロールの巻き取り速度の関数として、記録する。溶融強度を、ストランドが破断する前の、プラトー力 (cN) として報告する。次の条件を溶融強度測定に使用する：プランジャー速度 = 0.265 mm/秒 、車輪加速 = 2.4 mm/秒^2 、細管直径 = 2.0 mm 、細管の長さ = 30 mm 、及び平行直径 = 12 mm 。

【0195】

ゲル含有量測定 -

1. 装置：装置は、「 150 mm のリボンダイ (流延膜ダイ)」、CR - 8 巻き取り装置、空気ナイフ、及び FS - 3 ラインスキャンカメラ (50 マイクロメートル解像度 (OCS Optical Control Systems GmbH Hüllener Feld 36, 58454 Witten, Germany から入手可能) またはこの同等物) を備える4区域実験室用押出機、モデル OCS ME 20 からなる。

【0196】

2. 膜製造のための材料別設定：シリンダー及びダイの加熱帯の温度設定を、エチレン系ポリマーについて、MFRの範囲に従って以下の通り2つの群に決定する。

1群： $1.5 \sim 3 \text{ g/10分}$ の MFR の範囲 ($190 / 2.16 \text{ kg}$)、温度： 160 (第1の反応部) / $180 / 180 / 180 / 180$ (ダイ)。

2群： $3 \sim 6 \text{ g/10分}$ の MFR の範囲 ($190 / 2.16 \text{ kg}$)、温度： $150 / 150 / 150 / 150$ 。

【0197】

事前に設定されるパラメータ：回転速度 (軸)： 70 rpm ；引取速度： 4 m/分 ；流延膜厚は、 $76 \mu\text{m} \pm 5 \mu\text{m}$ である。

【0198】

3. 測定：一回の分析は、 50 区画を検査し、1区画は、「 24.6 cm^3 」体積の膜として画定され、これは、 $76 \mu\text{m}$ の膜厚に対して「 0.324 m^2 」の表面積と対応する。

【0199】

4. 分析： $GI200 = 50$ 区画分の「各区画内の $200 \mu\text{m}$ を超える直径の全てのゲルの面積」の平均合計。ゲルの直径は、相当面積を有する円の直径として決定される。

【0200】

実験

重合模擬実験

適用する反応スキーム及び運動での重合模擬実験モデルは、以下で論じられるように、

10

20

30

40

50

Gotoらによって記載されている。他の反応器及び生成物モデル化フレームワークは、ASPENTECH、及びDr. Wulkow Computing in Technology GmbH (CiT), Rastede, GermanyのPREDICIを通じて入手可能である。これらのモデルフレームワークによって予測されたプロセス及び生成物の反応は、反応器のパラメータ及び適用する反応スキーム及び運動パラメータによって決定される。適用する反応スキーム及び運動パラメータは、以下に記載される。

【0201】

重合模擬実験を、S. Goto et al; Journal of Applied Polymer Science: Applied Polymer Symposium, 36, 21-40, 1981 (表題: Computer model for commercial high pressure polyethylene reactor based on elementary reaction rates obtained experimentally) に記載される、Goto LDPE 模擬実験モデルで達成する。

10

【0202】

Gotoらによって使用された運動データは、K. Yamamoto, M. Sugimoto; Rate constant for long chain-chain branch formation in free-radical polymerization of ethylene; J. Macromol. Science - Chem., A13(8), pp. 1067-1080 (1979) に記載される、異なる温度、圧力、及びポリマー濃度で実施した高圧フリーラジカルポリエチレン重合実験から得る。次の素反応ステップは、Gotoらによって記載されている: i) エチレンの伝搬、ii) ラジカルの停止、iii) バックバイティングまたは短鎖分岐(SCB)形成、iv) ポリマーへの転位またはLCB形成、v) ビニル形成をもたらす第二級ラジカルのベータ脱離、及びvi) ビニリデン形成をもたらす第三級ラジカルのベータ脱離。

20

【0203】

運動データについては、表1を参照のこと(表中、 k_0 は、頻度(pre-exponential)因子または頻度(頻度)因子であり、 E_a は、温度依存を反映した活性化エネルギーであり、 V は、圧力依存を反映した活性化体積である)。全ての運動定数は、 k_0 、 E_a 、及び V の値がバックバイティングの値であり、これらは、圧力及び温度条件の関数として、高圧ポリエチレン中の、(C^{13} NMR手技によって分析される)メチル分岐度をより反映するために最適化されていることを除いて、Gotoらからである。

30

【0204】

【表1】

表1:主反応の運動定数

反応	k_0	E_a	ΔV
単位	$m^3/時間/kmol$	cal/mol	cc/mol
伝搬	5.63E+11	10520	-19.7
停止	3E+11	3000	13
バックバイティング	2.6E+12	12130	-14
ポリマーへの転位	1.75E+12	14080	4.4
第二級ラジカルのベータ脱離	5.82E+11	15760	-22.6
第三級ラジカルのベータ脱離	8.51E+10	14530	-19.7

40

【0205】

選択CTAの運動データは、表2に示される。運動定数は、Mortimerにより決定された C_s -値(k_s/k_p)の運動定数(29頁の参照を参照のこと)、及びGoto

50

らによって示されている通りのエチレン伝搬運動（表1を参照のこと）の助けにより、算出した。

【0206】

ポリエンは、運動 r_1 及び r_2 反応性比の代入を通じて、記載及びモデル化されている（下記の表2及び表3を参照のこと）。運動 r_1 及び r_2 反応性比は、その名の通り、エチレン伝搬運動の温度（Ea）及び圧力（ ΔV ）依存に関して、エチレン伝搬運動と関連している。模擬実験において、ポリエンは、さらなる連鎖移動活量を呈さないと仮定した。さらに、全消費量、組み込み、及びH分岐（分子間及び分子内）形成について、1つの官能基の組み込み後、他の官能基の反応性は、影響を受けないと考えられている。実際には、第2の官能基の反応性は、ポリマー分子中へのポリエンの一次官能基を通じたポリエンの組み込み後、減少するであろう。しかしながら、この仮定は、本研究が、最終生成物におけるレオロジー特性の向上と、反応器及び予熱器付着物ならびにゲル形成の予防または低減に関して、ポリエンの使用及び適用を最適化するために、第1の官能基の反応を通じたポリエンの最適な組み込み及び配置に着目するので、本研究の範囲に影響を与えないであろう。

【0207】

【表2】

表2: 選択CTA及びポリエン(二官能性構成成分)の運動定数

構成成分	改質剤への連鎖移動			反応性比	
	kao m ³ /時間/kmol	Ea Cal/mol	ΔV Cc/mol	r_1 (k_{11}/k_{12})	r_2 (k_{22}/k_{21})
プロピレン (CTA)	2.20E+11	13220	-16.7	3.10	0.77
プロピオンアルデヒド (CTA)	1.07E+11	9720	-8.4	0.00	0.00
イソブタン (CTA)	3.51E+11	14020	-16.7	0.00	0.00
ジエン結合A (ポリエン)	0	NA	NA	0.08	12.50
ジエン結合B (ポリエン)	0	NA	NA	0.40	2.50

NA-該当なし

【0208】

【表3】

表3: ポリエン(二官能性モデル構成成分)の反応性比

		反応性比		
		r_{1B}/r_{1A}	$r_1(k_{11}/k_{12})$	$r_2(k_{22}/k_{21})$
Sym ビーアクリレート	結合A	1	0.08	12.50
	結合B		0.08	12.50
Asym-アクリレート	結合A	5	0.08	12.50
	結合B		0.40	2.50
Sym HCジエン	結合A	1	1	1
	結合B		1	1

Sym ビーアクリレート=対称ビーアクリレート

Asym-アクリレート=非対称アクリレート

Sym HCジエン=対称炭化水素ジエン

【0209】

連鎖移動活量及びモノマー反応性スキームデータは、以下に記載されている: P. Ehrlich, G. A. Mortimer, Fundamentals of the free radical polymerization of ethylene, Adv. Polymer Sci., Vol 17, 386-448 (1970)、G. Mo

rtimer, Journal of Polymer Science: Part A - 1; Chain transfer in ethylene polymerization; vol 4, p 881 - 900 (1966)、G. Mortimer, Journal of Polymer Science: Part A - 1, Chain transfer in ethylene polymerization. Part I V. Additional study at 1360 atm and 130°C; vol 8, p 1513 - 1523 (1970)、G. Mortimer, Journal of Polymer Science: Part A - 1, Chain transfer in ethylene polymerization. Part V. The effect of temperature; vol 8, p 1535 - 1542 (1970)、G. Mortimer, Journal of Polymer Science: Part A - 1, Chain transfer in ethylene polymerization Part V. The effect of pressure, vol 8, p 1543 - 1548 (1970)、及び G. Mortimer, Journal of Polymer Science: Part A - 1, Chain transfer in ethylene polymerization V II. Very reactive and depleteable transfer agents, vol 10, p 163 - 168 (1972)。

10

【0210】

流れ図の説明

20

図1は、管状反応器を有する模擬高圧重合プラント構成の一般化したフロースキームを示す。新しいエチレン補給である流れ(1)は、一次圧縮器によって、ブースタの出口と一緒に流れ(2)へと圧縮される。流れ(2)は、高圧再循環流れ(18)と合わせられ、ハイパーの吸引注入口に分配される。ハイパーは、エチレン供給流を、高圧管状反応器(反応器)に供給するのに十分なレベルにまで加圧する。描写されていないが、フロースキームは、ハイパーの注入口の上部に、流れ(2)と流れ(18)との部分的組み合わせ及び/または分布を含み得る。

【0211】

流れ(4)及び/または(5)は、CTAシステム補給供給を描写する。CTA補給は、原則として、支流(8)及び前方流れ(9)に供給及び/または分配される主要圧縮流れに自由に分配され得る。CTA補給流れ(4)及び/または(5)は、反応部のハイパー及び/または注入口(複数可)の注入口(複数可)、段間(複数可)、出口(複数可)に供給され得る。CTAシステムは、単一の及び/または複数の構成成分からなり得、異なる組成物を含み得る。

30

【0212】

流れ(6)及び/または流れ(7)は、ポリエン供給を描写する。ポリエン供給は、原則として、支流(8)及び/または前方流れ(9)に供給及び/または分配される主要圧縮流れに自由に分配され得る。ポリエン流れ(6)及び/または(7)は、ハイパーの注入口(複数可)、段間(複数可)、出口(複数可)、反応器への個々のエチレン供給流、及び/または直接反応部内に供給され得る。ハイパーの吐出し温度は、一般的に60~100の範囲である。第1の反応部へのエチレン供給物が、一般的に130~180の温度まで事前に加熱される一方で、側部供給のエチレンは、ハイパーの吐出し温度で反応器に供給されるか、または反応器に供給される前に冷却される。

40

【0213】

反応器の寸法及び構成は、表4に示される。反応器内で、各反応部の注入口で注入及び/または活性化されるフリーラジカル開始系の助けを借りて、重合を開始する。各反応部内の最高温度を、各反応部の開始時に、濃度及び/または開始系の供給量を調整することによって、設定点で制御する。反応の終了及び複数の冷却ステップを適用させた後、反応混合物を(10)で減圧及び/または冷却し、高圧分離器(HPS)内で分離する。HPSは、反応混合物を、少量のワックス及び/または同伴ポリマーを含有するエチレンを豊

50

富に含む流れ(15)と、さらなる分離のためにLPSに送られるポリマーを豊富に含む流れ(11)とに分離する。エチレン流(15)を冷却し、流れ(17)中で洗浄する。流れ(16)は、不純物及び/または不活性成分を除去するためのバージ流である。

【0214】

LPS中で分離したポリマーを、さらに(12)で処理する。LPS中で除去したエチレン(13)を、ブースタに供給し、ここでは、圧縮中に、溶媒、潤滑油、及びその他のもの等の凝縮物質を、流れ(14)を通じて回収し、除去する。ブースタの出口を、補給エチレン流(1)と合わせ、一次圧縮器によってさらに圧縮する。

【0215】

比較及び本発明の重合で使用した一般的重合条件：

比較0で使用したCSTR反応器条件：

比較重合(CP)0を、圧力=2000バール、 $T_{注入口}=40$ 、及び $T_{重合}=250$ の条件で、1つのエチレン及び分岐剤(ポリエン)供給流を有する断熱の1区域CSTR(オートクレーブ反応器、処理量=40,000kg/時間、内部の長さ=6.5m、内径=0.508m)として模擬実験した。CP0を、全体的なエチレン供給物中、100モルppmの分岐剤(ポリエン)の全体的濃度で模擬実験した一方で、模擬実験における最終生成物のメルトインデックス(I_2)を、CTAの濃度を調整することにより、4dg/分を維持した。

【0216】

転化レベルならびにポリエン組み込み及びH分岐形成に関する情報は、表5に示される。完全逆混合反応器システムに起因して、ポリマーは、SCB、LCB、分岐剤組み込み、ならびにH分岐形成レベル及び頻度に関して、完全に均質である。頻度は、回数/1000Cとして表される。

【0217】

より低いエチレン転化レベル(CP0の15.2%に対して、他の全ての実施例の約34%)及びエチレン供給物中の100モルppmの一定の分岐剤濃度に起因して、分岐剤のより低い割合の転化にも関わらず、ポリマー内へのより高い組み込みレベルがCP0で達成される。実際には、供給物中の分岐剤の濃度は、溶融強度の標的及び分岐剤の組み込み有効性によって調整されるであろうが、CSTR反応器で形成されたポリマーの組入レベルは、依然として、より低いレベルで均質になるであろう。さらに、分岐剤の転化レベルならびにIDBA、IDBB、HA、及びHB形成の割合は、CSTRのエチレン供給物中の分岐剤濃度の変更によって、影響を受けないであろう。

【0218】

B官能基を通じた組み込みが、内部の(利用可能な)二重結合A(IDBA)をもたらす一方で、A官能基を通じた組み込みは、内部の(利用可能な)二重結合B(IDBB)をもたらす。ポリエンのさらなる反応は、IDBBの場合には、残りの内部の二重結合A(HA)を通じた、またはIDBAの場合には、残りの内部の二重結合B(HB)を通じた、分子間または分子内のH分岐形成をもたらす。

【0219】

比較重合1~3及び本発明の重合1~7で適用した反応器及び供給構成の説明：

比較重合(CP)1~3及び本発明の重合(IP)1~7を、全体的なエチレン供給物中、100モルppmの分岐剤(ポリエン)の全体的濃度で模擬実験した一方で、模擬実験における最終生成物のメルトインデックス(I_2)を、CTAの濃度を調整することにより、4dg/分を維持した。

【0220】

表4は、模擬比較及び本発明の重合の、寸法、反応部レイアウト、ならびに適用したエチレン供給物及びポリエン供給物の分布に関する反応器構成を示す。供給物の分布は、「/」によって分離される各反応部(R_x)に供給される総エチレンまたは分岐剤供給流の割合を示す。例えば、65/35/0/0という表記は、総反応物質(すなわち、エチレンまたはポリエン)の65%及び35%が、それぞれ第1の反応部及び第2の反応部に供

10

20

30

40

50

給される一方で、新しい供給流（前の反応部からの持ち越しは含まない）は、第3の反応部及び第4の反応部に供給されないことを意味する。さらなる列は、第1の反応部注入口の圧力レベル及び開始温度、エチレン供給支流が適用されるときエチレン供給物の温度、ならびに各反応部内の最高またはピーク温度に関する情報を示す。表4の最終列は、模擬分岐剤の種類及び反応性比を示す。

【0221】

反応器温度分布は、図2～4に示される。これらの図表の中で、全ての反応部が、1つの冷却部を有するが、差別化した注入口温度で稼働するカウンターまたは並流伝熱媒体を備える複数の冷却部が、使用され得る。

【0222】

表5は、エチレン及びポリエチレン（分岐剤）転化の模擬レベル、ポリマー中のSCB及びLCB頻度、及びポリエチレンがどのようにしてポリマー内に組み込まれるかを示す。

【0223】

【表4】

表4:比較及び本発明の重合で使用した、反応器構成、供給様式、プロセス条件、及びポリエ

反応部の数	反応部にわたるエチレン供給物の分布(重量%)	反応部にわたるポリエ	反応器注入の口圧力(バール)	反応部1内の開始温度(°C)	エチレン側部供給物の温度(°C)	反応部内の最高温度	ポリエ	r_{1B}/r_{1A}	
比較重合(CP)1~2及び本発明の重合(IP)1~2: 内部の管の直径(60mm)及び反応部の長さ(分布):1600m(400-400-400-400m)									
CP1	4	100/0/0/0	100/0/0/0	2500	150	--	全て 290	Symビ -アクリ レート	1
CP2	4	100/0/0/0	100/0/0/0	2500	150	--	全て 290	Sym HCジ エン	1
IP1	4	100/0/0/0	100/0/0/0	2500	150	--	全て 290	Asym -アクリ レート	5
IP2	4	100/0/0/0	50/50/0/0	2500	150	--	全て 290	Asym -アクリ レート	5
本発明の重合(IP)3: 内部の管の直径50-60-60-60mm及び反応部の長さ(分布):1600m(300-500-400-400m)									
IP3	4	65/35/0/0	0/100/0/0	2500	150	80	全て 290	Asym -アクリ レート	5
本発明の重合(IP)4~6: 内部の管の直径40-60-60-60mm及び反応部の長さ(分布):1600m(200-500-500-400m)									
IP4	4	35/65/0/0	0/50/50/0	2500	150	80	全て 290	Asym -アクリ レート	5
IP5	4	35/65/0/0	0/100/0/0	2500	150	80	全て 290	Asym -アクリ レート	5
IP6	4	35/65/0/0	0/100/0/0	2500	150	80	330/290/ 290/290	Asym -アクリ レート	5
比較重合(CP)3及び本発明の重合(IP)7~8: 内部の管の直径35-50-60-60-60mm及び反応部の長さ(分布):1700m(150-150-500-500-400m)									
CP3	5	25/25/50/0/0	25/25/50/0/0	2500	150	80	全て 290	Symビ -アクリ レート	1
IP7	5	25/25/50/0/0	25/25/50/0/0	2500	150	80	全て 290	Asym -アクリ レート	5
IP8	5	25/25/50/0/0	0/100/0/0/0	2500	150	80	全て 290	Asym -アクリ レート	5

【0224】

10

20

30

40

【表 5】

表5: 予測転化、分岐、及びポリエン組み込みレベル

	ポリエン官能基	r_{1B}/r_{1A}	反応器転化率重量%	ポリエン転化率重量%	LCB / 1000C	SCB* / 1000C	ポリエンの組み込み			
							HAとして mol%	HBとして mol%	IDBAとして mol%	IDBBとして mol%
CP0	Asym-アクリレート	5	15.2	73.05	3.02	25.2	21.5	21.5	9.5	47.6
CP1	Symビ-アクリレート	1	33.2	99.996	3.63	24.5	49.4	49.4	0.6	0.6
CP2	Sym HCジエン	1	33.2	49.8	3.66	24.6	10	10	40	40
CP3	Symビ-アクリレート	1	35.3	99.61	4.05	24.4	48.9	16.1	0.5	34.4
IP1	Asym-アクリレート	5	33.2	99.77	3.63	24.5	47.2	16.2	0.4	36.2
IP2	Asym-アクリレート	5	33	98.65	3.62	24.5	26.6	8.5	0.6	64.3
IP3	Asym-アクリレート	5	33.1	98.98	3.64	24.3	37.5	15.5	1.2	45.9
IP4	Asym-アクリレート	5	32.8	96.49	3.52	23.7	32.4	14.3	2.3	50.9
IP5	Asym-アクリレート	5	33	99.47	3.54	23.7	42	15.9	0.7	41.3
IP6	Asym-アクリレート	5	34	99.46	3.84	24.4	41.9	15.0	0.8	41.4
IP7	Asym-アクリレート	5	35.29	99.92	4.04	24.4	53.1	16.5	0.2	30.3

*バックバイティングによるエチル/ブチル分岐;プロピレンまたは他のオレフィンCTAが非存在下で調製したポリマー

【0225】

生成物密度の予測

生成物の密度を、生成物の既知の密度及び表6に開示される模擬SCBレベルの助けにより、模擬SCB頻度の関数としてモデル化した。SCBに関して、バックバイティング機構が主にエチル及びブチル分岐を生じさせる一方で、生成物密度を下げるためにプロピレンをCTAとして使用する場合、メチル分岐がコ重合を通じて形成される。メチル分岐は、生成物密度にエチル/ブチル分岐よりも小さな影響を与え、計算の目的のために、メチル分岐の生成物密度への影響は、エチル/ブチル分岐の影響の75%であると仮定されており、

$SCB_{\text{密度}} = \text{バックバイティングによるSCB} + 0.75 * \text{プロピレンによるSCB}$ が導かれる。

【0226】

同じ計算の公式が、表7に示される密度予測に対して仮定された。

【0227】

10

20

30

40

【表 6】

表6:広いMWDのLDPE及びHDPE生成物の模擬SCBレベル及び密度

生成物	MI	密度	模擬SCB*
	(dg/分)	(g/cm ³)	(/1000C)
LDPE	4	0.919	27
HDPE	4	0.965	模擬実験せず

*バックバイティングによるエチル/ブチル分岐;プロピレンまたは他のオレフィンCTAが非存在下で調製したポリマー

10

【0228】

以下の等式が、線形回帰を適用することにより得られており、式中、SCBは、上記の表6に定義されている通りである。

$$\text{密度} = -1.6911 \times 10^{-3} * \text{SCB} + 9.6503 \times 10^{-1}$$

【0229】

この等式は、上述の通り、IP6の条件に従って、ならびに飽和CTA (sat CTA) 及びCTAとしてのポリエチンそれぞれを用いて作製されるポリマー生成物の密度を予測するのに使用される。

【0230】

【表 7】

20

表7:バックバイティングによるSCB及びプロピレンのコ重合によるメチル形成の関数としての予測される生成物の密度

密度=0.965-0.00169*SCB _{密度} エチレン供給流にわたって均一に分配されたIP6及びCTA		
CTAの種類	sat CTA	プロピレン
バックバイティングによるSCB(/1000C)	23.75	23.75
プロピレンによるSCB(/1000C)	0	4.36
密度予測のSCB _{密度} (/1000)	23.75	27.02
密度予測(g/cc)	0.9249	0.9193

30

【0231】

IP6の模擬実験は、他の全てのプロセス条件を一定に保ちながら、密度が、CTAの選択によって0.919~0.925 g/ccの間で変化し得ることを示す。操作圧、温度、反応器構成などのプロセス条件における変化は、密度範囲のさらなる拡張を可能にするであろう。例えば、より高い操作圧及びより低いピーク温度が、生成物密度を増加させるために適用され得、またはその逆も同様である一方で、レオロジー及び/またはMWDの必要条件は、ポリエチン(二官能性構成成分)のレベルを変化させることにより満たすことができる。

【0232】

n-ヘキサン抽出分量レベルの推定

40

非極性溶媒中でのポリマー分子の抽出性は、ポリマー密度(または換言すると、ポリマー融解点またはSCB頻度よって)、及び分子量によって影響される。より高いSCBレベル及びより小さい分子量は、抽出を促進するようになる。管状反応器において、ピーク温度で、最終反応部で形成されたポリマーは、これが典型的に、より低いDP及びLCBのより高い割合に起因して、短い鎖長と合わせた最大レベルのSCBを有するため、最終抽出分量レベルに大きく寄与し、それを決定する。LCB機構により形成された小さい分子のさらなる成長の可能性は、分子のサイズ及び低量の残りの重合によって最小化される。

【0233】

鎖長は、次の式の助けにより算出することができる: 鎖長 = 1000C / (1 / DP +

50

LCB 頻度)。最終反応部で最大SCBレベル及び最大LCB頻度を用いることにより、最短のポリマー鎖長の平均値を算出することができる。表8に列挙される最短鎖長は、線形主鎖の炭素原子数及び結合したSCBの炭素原子数を含む。

【0234】

n-ヘキサン抽出分量レベルを、最終反応部で形成された新しいポリマー分子の最大SCB含有量及び算出された平均最短鎖長の助けにより、推定する。測定、モデル化、及び推定データについては、表8を参照のこと。ポリマーは、類似する溶融強度及びG'値を有する。

【0235】

【表8】

表8:n-ヘキサン抽出分量レベルの推定

	CTA	ポリマー全体			第4の反応部で形成されたポリマー				n-ヘキサン抽出分量重量%
		MI dg/分	密度 g/cc	SCB 頻度 /1000C	最大SC B頻度 /1000C	最大LC B頻度 /1000C	1/DP /1000C	最短鎖長 Cの数	
LDPE	PA	4*	0.919*	27	36.6	11.4	1.12	79.9	3.42*
IP5	ブタン及び/ またはPA	4	0.925	24	32.5	9.5	0.99	95.5	<2.6**

PA=プロピオンアルデヒド

*測定

**LDPE参照データ及び最終反応部で形成されたポリマーの模擬傾向の助けによるn-ヘキサン抽出分量レベルの推定

【0236】

比較重合1~2及び本発明の重合1~2

CP1、CP2、及びIP1は、ポリエチレン(分岐剤)の種類及び反応性(分布)の影響を示す。Asym-アクリレートの供給分布を変更することの影響は、本発明1及び本発明2で模擬実験している。図5は、CP0~2及びIP1~2の反応器に沿って形成されたポリマー%の関数としてのポリマー内へのポリエチレン(二官能性構成成分)の組み込み頻度を示す。要約すれば、以下の批評をすることができる。

【0237】

CP1: Symビ-アクリレートは、非常に高く、かつ非常に不均質な組み込みレベルをもたらす。二次反応(H分岐形成)の可能性は、非常に高く、かつ局所的であり、主に第1の反応部から出ているポリマー分子中で起こり、最終ポリマー中に、非常に高い分子量画分の一部を作製するであろう。さらに、長鎖分岐の機構及び反応器に沿った成長の継続に起因して、高レベルの分岐剤を含有する鎖セグメントは、分子トポロジーにおける高い優先度及び先任権を有し、遮蔽効果を受けやすく、分子内反応が、二次反応として促進されるであろう。これら全ての影響は、ゲル形成の傾向を増加させる。

【0238】

CP2: Sym HC-ジエンは、非常に均質かつ低い組み込みレベルをもたらす。さらに、二次反応(H分岐形成)の確率は、形成されるIDBA及びIDBBの低反応性ならびに非常に低いレベルに起因して、非常に低い。したがって、Sym HC-ジエンは、MWDを広げること及び溶融強度を高めることにおいて、効果的ではない。さらに、生成物中の高レベルの未反応及び残留ジエンは、押出コーティングとしての食品接触用途に対して、負因子である。

【0239】

IP1: Asym-アクリレートは、高く、かつ不均質な組み込みレベルをもたらす。二次反応(H分岐形成)が第1の反応部で起こる確率は、B官能基のより低い反応性に起

10

20

30

40

50

因して、C P 1 に対して大きく低減され、したがって、ゲル形成等の悪影響が、予想外に低減される。

【0240】

I P 2 : a s y m - アクリレートの分布は、より均質な組み込みレベルをもたらす。a s y m - アクリレートは、その第 1 の官能基の反応後、より均質であり、かつより低い優先度及び先任権で、(分子内で)より大きい分子にわたって分配され、したがって予想外にゲル形成及び分子内反応の可能性を低減する一方で、より有効な H 分岐形成及び溶融強度の上昇をもたらす分子間反応を促進する。

【0241】

本発明の重合 3 ~ 6

I P 3 及び I P 5 は、ポリエチレン (a s y m - アクリレート) が全て第 2 の反応部に供給されるとき、エチレン分布の影響を示す。I P 5 において、(ポリエチレンを含有しない)より少ないポリマーが第 1 の反応部で作製される一方で、I P 3 の利点、つまり、反応器予熱器及び第 1 の反応部をポリエチレンに暴露しないことが維持される。a s y m - アクリレートの供給物の分布変更の影響は、I P 4 で模擬実験する。a s y m - アクリレートポリエチレンの第 2 の反応器及び第 3 の反応部にわたる分布は、さらに均質の組み込みをもたらすが、組み込みレベルの低減及び二次反応の低減の代償を伴う。図 6 は、I P 3 ~ 6 の反応器に沿って形成されたポリマー中の、ポリエチレンの組み込み頻度を示す。

【0242】

第 1 の反応部の温度を変更する影響は、I P 6 に示される。I P 6 は、I P 5 と第 1 の反応部最高温度 (3 3 0 に対して 2 9 0) において異なる。図 8 は、本発明の 6 に対する本発明の 5 及び比較 1 の、L C B 頻度の上昇を示す。I P 6 によって示されるように、反応器予熱器及び第 1 の反応部をポリエチレンに暴露しないことは、第 1 の反応部における最高温度及び反応器転化レベルを上昇させる一方で、全体的な L C B レベル、つまり生成物の溶融強度の範囲を向上させると同時に、反応器付着物及び生成物ゲルの問題が低減されるか、または防がれる。

【0243】

比較重合 3 及び本発明の重合 7

C P 3 及び I P 7 は、二官能性構成成分が、適用したエチレン供給分布にわたって均等に分配されたときの二官能性構成成分の反応性の影響を示す。C P 3 及び I P 7 で反応器に沿って形成されたポリマー内へのポリエチレンの組み込み頻度を、図 7 に示す。a s y m - アクリレートの適用は、s y m ビ - アクリレートをを用いるのと比較して、より均質な組み込み頻度を生じさせる。

【0244】

本発明は、上記の実施例において、かなり詳細に記載されているが、この詳細は解説の目的のためであり、下記の特許請求に記載される通り、本発明への制限として解釈されない。さらに本発明は、生成物特性、例えば、ゲル含有量、M W D、密度、及び他の特性のさらなる向上に関して、他のプロセス要因、例えばエチレン及び C T A 補給供給物の分布、C T A 選択などと組み合わせることができる。

【0245】

比較実施例 A ' ならびに本発明の実施例 1 '、2 '、及び 4 ' について使用される流れ図の説明

図 9 は、比較実施例 A ' ならびに本発明の実施例 1 '、2 '、及び 4 を生成するのに使用される管状反応器での、高圧重合プロセスのフロースキームを示す。新しいエチレン補給である流れ (1) は、2 つの平行する一次圧縮器、A + B (これらは共に同様の限度容積を有し、流れ (2) 及び流れ (3) を生じる) によって、プースタの出口と一緒に圧縮される。C T A は、(2 2) を通って、一次圧縮器 A への供給物に添加される。流れ (2) は、高圧再循環流れ (1 8) と合わされ、流れ (4) 及び流れ (1 9) に分配される。反応器の前方 (9) に供給するハイパー圧縮器部分は、エチレン供給物をライン (1 8) から、ライン (1 9) 及びライン (5) を通じて受容する。支流 (8) を供給するハイパ

10

20

30

40

50

ー圧縮器部分は、ライン(4)を通じてエチレン供給物を受容する。ライン(4)は、エチレン供給物をライン(3)から、及び追加のエチレンをライン(18)から受容する。ハイパーは、エチレン供給流を、高圧管状反応器(反応器)に供給するのに十分なレベルにまで加圧する。

【0246】

流れ(6)及び/または流れ(7)は、ポリエン供給を描写する。反応器システムについての情報は、以下に見出すことができる。反応器内で、各反応部の注入口で注入及び/または活性化されるフリーラジカル開始系の助けを借りて、重合を開始する。各反応部内の最高温度を、各反応部の開始時に、濃度及び/または開始系の供給量を調整することによって、設定点で制御する。反応の終了及び複数の冷却ステップを適用させた後、反応混合物を(10)で減圧及び/または冷却し、高圧分離器(HPS)内で分離する。HPSは、反応混合物を、少量のワックス及び/または同伴ポリマーを含有するエチレンを豊富に含む流れ(15)と、さらなる分離のためにLPSに送られるポリマーを豊富に含む流れ(11)とに分離する。エチレン流(15)を冷却し、流れ(17)中で洗浄する。流れ(16)は、不純物及び/または不活性成分を除去するためのパージ流である。

10

【0247】

LPS中で分離したポリマーを、さらに(12)で処理する。LPS中で除去したエチレン(13)を、プースタに供給し、ここでは、圧縮中に、溶媒、潤滑油、及びその他のもの等の凝縮物質を、流れ(14)を通じて回収し、除去する。プースタの出口を、補給エチレン流(1)と合わせ、一次圧縮器によってさらに圧縮する。

20

【0248】

本発明の実施例3'に使用される流れ図の説明

図10は、本発明の実施例3'を生成するのに使用される管状反応器での高圧重合プロセスのフロースキームを示す。新しいエチレン補給である流れ(1)は、一次圧縮器システムによって、プースタの出口と一緒に圧縮され、流れ(2)を生じさせる。流れ(2)は、高圧再循環流れ(19)と合わされ、ライン5を通じて反応器の前方(9)に供給するハイパー圧縮器部分に供給される。支流(8)を供給するハイパー圧縮器部分は、ライン(4)を通じてエチレン供給物を受容する。ライン(4)は、ライン(18)からエチレン供給物を受容する。CTAは、ライン(23)を通じて供給される。ライン22は、CTA構成成分を供給するための任意選択のラインであるが、実施例3'では使用しなかった。ハイパーは、エチレン供給流を、高圧管状反応器(反応器)に供給するのに十分なレベルにまで加圧する。

30

【0249】

流れ(6)及び/または流れ(7)は、ポリエン供給を描写する。反応器システムについての情報は、以下に見出すことができる。反応器内で、各反応部の注入口で注入及び/または活性化されるフリーラジカル開始系の助けを借りて、重合を開始する。各反応部内の最高温度を、各反応部の開始時に、濃度及び/または開始系の供給量を調整することによって、設定点で制御する。図9に関して上述の通り、反応の終了及び複数の冷却ステップを適用させた後、反応混合物を(10)で減圧及び/または冷却し、分離する。

40

【0250】

追加の重合 - 実施例A'(比較LDPE)

重合を管状反応器内の、3つの反応部で実施する。各反応部において、加圧水を、反応器のジャケットを通じて循環させることにより反応媒体を冷却及び/または加熱するために、加圧水を使用する。注入口圧は、2220バールであり、管状反応器システム全体における圧力減少は、約300バールであった。各反応部は、1つの注入口及び1つの出口を有した。各注入口流れは、前の反応部の出口流及び/または添加したエチレンを豊富に含む供給流からなった。反応器出口中の未転化エチレン及び他のガスの構成成分を、図9に示す流量スキームに従って、高圧再循環及び低圧再循環を通じて再循環させ、プースタ、一次圧縮器及びハイパー(二次)圧縮器を通じて圧縮し、分配した。有機ペルオキシド(表9を参照のこと)を、各反応部内へと供給した。イソ-ブタンを、連鎖移動剤(CT

50

A)として使用し、それは、低圧及び高圧再循環流量(13番及び15番)、ならびに新しく注入するCTA補給流22番から出ている各反応部注入口に存在した。補給エチレンは、流れ1番を通じて供給される。

【0251】

反応部1において、第1のピーク温度(最高温度)に達した後、反応媒体を、加圧水を用いて冷却した。反応部1の出口で、反応媒体を新しく冷たいエチレンを豊富に含む供給流(20番)を注入することにより、さらに冷却し、有機ペルオキシド系を供給することにより、反応を再開させた。このプロセスを、第3の反応部でのさらなる重合を可能にするために、第2の反応部の最後に反復した。ポリマーを、約230~250の熔融温度で一軸押出機を用いて押し出し、ペレット化した(1グラム当たり約30個のペレット)。エチレンを豊富に含む供給流対3つの反応部の重量比は、1.00:0.80:0.20だった。内部処理速度は、第1の反応部、第2の反応部、及び第3の反応部それぞれについて、約12.5、9、及び11m/秒であった。さらなる情報は、表10及び表11に見出すことができる。

10

【0252】

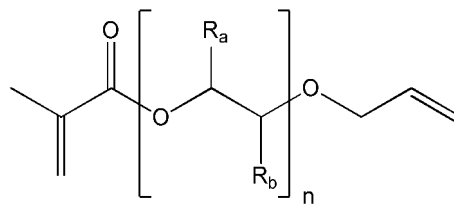
実施例1'(本発明のエチレン系ポリマー)

重合を、比較A'に関して上述の通り、管状反応器内の3つの反応部で実施する。全てのプロセス条件は、レオロジー改質剤(PPG-AEMA=ポリプロピレングリコールアリルエーテルメタクリレート)を、流れ7番及び6番を介して添加したことを除いて、比較実施例A'のものと同じである。量は、表11に見出すことができる。さらなる情報は、表9及び表10に見出すことができる。PPG-AEMAは、 $r_{1b}/r_{1a}=5$ の反応性比を有する非対称アクリレートとして表3に記載されるポリエンと似ている。このポリエンについての模擬実験の結果は、表5に見出すことができる。PPG-AEMAに関する構造及び追加の特性は、以下に見出すことができる。

20

【0253】

【化8】



30

【0254】

約280g/モルのMn;約1~約10のn;各nについて、 $R_a = H$ 及び $R_b = CH_3$ 、ならびに $R_a = CH_3$ 及び $R_b = H$ の異性体のオリゴマーの混合物)。

【0255】

非対称ジエンポリ(プロピレングリコール)アリルエーテルメタクリレート(PPG-AEMA)の合成。本明細書の全てのメタクリレートモノマーを、米国特許第4,916,255号の実施例1の方法に従って調製した。この事例において、The Dow Chemical Companyから市販されているポリグリコールであるXUS-13402.00を、ポリ(プロピレングリコール)アリルエーテルメタクリレートを作製するのに使用した。

40

【0256】

実施例2'(本発明のエチレン系ポリマー)

重合を、本発明の実施例1'に関して上述の通り、管状反応器内の3つの反応部で実施する。全てのプロセス条件は、プロピレンをCTAとして使用し、CTAを流れ22番(図9を参照のこと)を介して添加し、反応部1の注入口圧力を下げたことを除いて、実施例1'のものと同じである。追加の情報は、表9~11に見出すことができる。

【0257】

50

実施例 3' (本発明のエチレン系ポリマー)

重合を管状反応器内の、3つの反応部で実施する。図10を参照のこと。反応器出口内の転化していないエチレン、及び他のガス状構成成分を、高圧再循環及び低圧再循環を通じて再循環し、図10に示される通りフロースキームに従って、ブースタ、一次圧縮器及びハイパー(二次)圧縮器を通じて、圧縮及び分配した。この構成は、前方エチレン系供給物中のCTAの濃度対逐次エチレン系供給流中のCTAの濃度の最も低い比率をもたらす。実施例A', 1', 2', 及び4'の間中、前方エチレン系供給物中のCTAの濃度対逐次エチレン系供給流中のCTAの濃度の比率は、より高く、1超だった。

【0258】

各反応部内で、比較実施例A'に記載される通り、重合を有機ペルオキシドで開始した。反応部1において第1のピーク温度を達成した後、反応媒体を、加圧水で冷却した。第1の反応部の出口で、新しく冷たいエチレンを豊富に含む供給流(20番)を注入することにより、反応媒体をさらに冷却し、無機ペルオキシド系を反応部に供給することにより、反応を再度開始した。このプロセスを、第3の反応部でのさらなる重合を可能にするために、第2の反応部の最後に反復した。

【0259】

エチレンを豊富に含む供給流対3つの反応部の重量比は、1.00:0.60:0.40だった。連鎖移動剤に関して、プロピオンアルデヒド(PA)を使用し、それは、低圧及び高圧再循環流量(13番及び15番)、ならびに新しく注入するCTA補給流23番から出ている各反応器の注入口に存在した。補給エチレンは、流れ1番を通じて供給される。実施例1'と同様に、レオロジー改質剤(PPG-AEMA)を流れ7番及び6番を介して添加した。追加の情報は、表9~11に見出すことができる。

【0260】

実施例 4' (本発明のエチレン系ポリマー)

重合を、本発明の実施例1'に関して上述の通り、管状反応器内の3つの反応部で実施する(図9を参照のこと)。全てのプロセス条件は、レオロジー改質剤の量及び供給位置を除いて、実施例1'のものと同じである。追加の情報は、表9~11に見出すことができる。

【0261】

【表9】

表9:開始剤

開始剤	省略形	反応部1/2/3での使用
tert-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート	TBPO	有/有/無
ジ-tert-ブチルペルオキシド	DTBP	有/有/有

【0262】

【表10A】

表10A:比較及び本発明の実施例の圧力及び温度条件

実施例	種類	注入口の圧力/バー	開始温度/°C	再開温度第2反応部/°C	再開温度第3反応部/°C	第1のピーク温度/°C	第2のピーク温度/°C	第3のピーク温度/°C
A'	比較	2220	140	150	207	294	292	294
1'	本発明	2220	144	148	211	293	293	293
2'	本発明	2155	145	148	217	293	293	294
3'	本発明	2140	145	160	199	293	293	293
4'	本発明	2220	140	148	213	294	293	294

【0263】

【表 10 B】

表10B:CTA分布

実施例	反応部のエチレン供給物中の新しいエチレンの質量分率*			エチレン反応器供給物中のCTAの濃度の重量比**	
	Rx-Z1	Rx-Z2	Rx-Z3	Rx-Z1/Rx-Z2	Rx-Z1/Rx-Z3
A'	0.17	0.39	0.39	1.36	1.36
1'	0.16	0.39	0.39	1.36	1.36
2'	0.16	0.39	0.39	1.38	1.38
3'	0.57	0.00	0.00	0.43	0.43
4'	0.16	0.39	0.39	1.36	1.36

*新しいエチレンの質量分率は、供給流中の新しいエチレンの量対エチレン系供給流の総量の比率である。

**CTAの重量比は、反応器における転化率と、新しいエチレン流の場所及び／または分布、ならびに新しいCTA流の場所及び／または分布を考慮に入れて、プロセス流に関する質量均衡計算によって決定される。

【 0 2 6 4 】

【表 1 1】

表11:比較及び本発明の実施例の追加の情報

実施例	PPG-AEMAの流れ 1時間当たりのkgでのジエン (第1/第2/第3反応部)	PPG-AEMA (各反応部内のエチレン系供給流物中のモルppmでのジエン***) (第1/第2/第3反応部)	CTA	前方供給流対逐次供給流中のCTAの濃度の比率*	総ハイパー処理量 1時間当たりのトン	ポリマー生成量 1時間当たりのトン**	熔融強度 cN
A'	0/0/0	0/0/0	イソブタン	>1	54.2	15.0	4.3
1'	38/18/5	142/86/86	イソブタン	>1	54.2	14.9	8.9
2' ^a	48/21/5	172/94/94	プロピレン	>1	56.4	15.5	7.4
3' ^a	10/37/25	34/219/219	PA	<1	56.2	15.9	8.0
4'	0/50/13	0/233/233	イソブタン	>1	54.2	14.9	6.3

注意*: 前方エチレン系供給物中のCTAの濃度対逐次エチレン系供給流中のCTAの濃度の比率(複数可)。

注意**: ポリマー生成量は、プロセスパーズ流(16番)に対して補正した新しいエチレン(1番)、CTA(22番及びまたは23番)、ならびにPPG-AEMA(6番及びまたは7番)の取り込み量から算出した。

***各反応部内のエチレン系供給流は、ハイパー圧縮器によって圧縮及び供給され、過半量のエチレン(例えば、80重量%超のエチレン)を含有する供給流を指す。モノマー、CTA、ペルオキシド解離生成物、溶媒等の他の構成成分もまた、存在してもよい。

a) PPG-AEMAを、各反応器部内への注入前に、酸素を除去した。

【 0 2 6 5 】

10

20

30

40

【表 1 2】

表12:実施例のポリマー特性

実施例	MI(I ₂) dg/分 ⁻¹	Mw(abs) g/mol	GI-200 単位=24. 6cm ³ の膜当 たりのmm ² でのゲル	G' (170℃ で;G''= 500Pa) 単位=Pa	密度 g/cm ³	n- ヘキサ ン抽出 分量 %	A+B(I ₂)* 単位= g/mol	C+Dlog (I ₂)** 単位=Pa
A'	4.0	118,100	0.7	89	0.9243	1.4	208,000	108
1'	3.9	159,200	22.7	137	0.9248	1.7	208,800	109
2'	4.1	161,700		124	0.9204	2.1	207,200	107
3'	3.8	153,000		122	0.9258	1.3	209,600	110
4'	3.7	136,400	56***	112	0.9243	1.5	210,400	111

*A=2.40×10⁵g/モルであり、B=-8.00×10³(g/モル)/(dg/分)である

**C=162Paであり、D=-90Pa/log(dg/分)である

***2つの流延膜泳動の平均。

【0266】

重合A'、及び1'～4'についての結果の要約

表12に示される通り、本発明のエチレン系ポリマーは、比較ポリマーと比較して、著しく高いG'値を有し、これらの高いG'値は、本発明のポリマーのより高い熔融強度を示す。表11もまた参照のこと。より高い熔融強度は、改善した押出コーティングの特性、例えばネックイン(ダイの幅と比較して腹板の収縮;例えば米国特許第2012/0252990号(11頁)を参照のこと)の低減、及び押出コーティングプロセス中の腹板のより高い安定性をもたらす。CTA(実施例1'、3'、及び4')としてイソブタンまたはプロピオンアルデヒドを用いた本発明の実施例は、より高い、すなわち0.920g/cc超、より具体的には0.922g/cc超の生成物密度をもたらした。CTAとしてのプロピレンの使用は、0.920g以下の生成物密度をもたらした。

【0267】

CTAとしてイソブタンまたはプロピオンアルデヒドを用いた実施例は、より高い、具体的には0.920g/cc超、より具体的には0.922g/cc超の生成物密度をもたらした。CTAとしてのプロピレンの使用は、0.920g/cc以下の生成物密度をもたらす。表12に見られるように、本発明のポリマーは、Mw(abs)<A+B(I₂)(式中、A=2.40×10⁵g/モルであり、B=-8.00×10³(g/モル)/(dg/分)である)の関係も満たし、これは、本発明のポリマーが、良好な加工性のためにより低い分子量(Mw(abs))で生成され、かつ、依然としてコーティング用途(例えば、押出コーティング)のため十分に高いG'レベルを有することを示す。

【0268】

実際の重合結果の考察

比較実施例A'と、本発明の実施例1'～4'との比較は、PPG-AEMA(レオロジー改質剤)が、効果的なレオロジー改質剤であることを示す。CTAとしてイソブタンを用いた結果は、G'上昇と低ゲルレベルとの間の良好な均衡を達成するための、レオロジー改質剤の反応部にわたる分布の重要性を示す。測定されたものは、流延膜用途における「GI-200ゲルカウント」であり、この値は、最終押出コーティング用途におけるゲルレベルを示すが、押出コーティングプロセスでの大幅に高い温度及び剪断条件に起因して、二次加工品中のゲルレベルが、大幅に低減され、したがって、本明細書に記載される変性エチレン系ポリマーから形成されるコーティングは、より小さい密度を有する従来の非変性エチレン系ポリマー(例えば、オートクレーブプロセスで作製されたLDPE)から作製されたコーティングと、外観において類似するであろう。

【0269】

10

20

30

40

50

イソ-ブタン (CTA ; プロピレンのCTA 活量と比較した反応器の注入口での減少したCTA 活量) と、プロピレン (CTA) との比較結果は、後続の反応部内でも、反応器の注入口及び/または第1の反応部内でCTA 活量を低減することの重要性を示す。イソ-ブタンのプロピレンへの置換は、レオロジー改質剤のより高い消費率によって示される通り、レオロジー改質剤のより低い密度、より高い抽出分量レベル、及びより効果的ではない使用をもたらした。

【0270】

驚くべきことに、PA (プロピオンアルデヒド) を、CTA として用い、その濃度及び活量を後続の反応部に分配することは、レオロジー改質剤の効果的な使用 (高G' レベル、低ゲルレベル、及び/または、一般に、改質剤の低消費)、ならびにここで、高いG' 値をもたらした。ゲルレベルは、反応部にわたるプロピオンアルデヒドの適用した分布に起因して、反応器前方のより高い最初の分子量にもかかわらず、視覚的により低かった。

10

【0271】

実際の重合と模擬重合の結果との比較

上で論じられたように、模擬重合は、反応部にわたるエチレン供給物 (重量%) の分布、具体的には、100/0/0/0、65/35/0/0、35/65/0/0、及び25/25/50/0/0と、変化させた。実際の重合を、50/40/10及び50/30/20のエチレン供給物 (重量%) の分布で、3区域反応器内で実施した。エチレン供給物の分布は、実際の重合と模擬重合との間で異なるが、それぞれの結果を、依然として比較して、実際の重合から形成されるエチレン系ポリマーの改質剤 (asym-アクリレートまたはPPG-AEMA) の分布の影響を推定することができる。模擬実験の結果は、全てのレオロジー改質剤を前方に供給することは、G' を増加させるのに適しているが、局所的な分子間及び分子内H分岐形成を通じての、ゲル形成の危険性を増加させる。さらに、模擬の結果に示される通り、レオロジー改質剤の後方の反応部への供給は、この改質剤のより良好な分布をもたらしたが、G' を増加させるためのレオロジー改質剤の能力低下をもたらしたことが見出された。レオロジー改質剤を前方及び逐次反応部にわたって分配することは、好適である (IP6を参照のこと)。模擬実験からのこれらの研究結果は、高いG' 値及び十分により低いゲルレベルに関して、本発明の実施例1'及び3'の最良の結果を示す表12に示される実験に基づく重合及び模擬重合と類似している。高いG' 値及び低いゲルレベルは、G' を増加させるためのレオロジー改質剤の有効性、及び最終ポリマー中のレオロジー改質剤の改善された分布を示す。

20

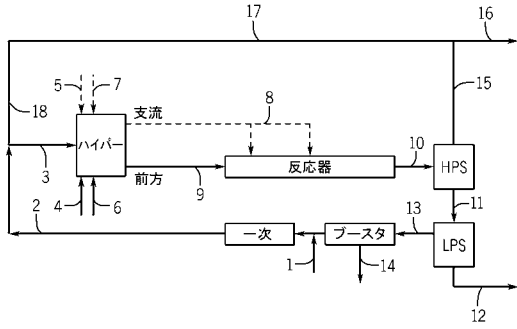
30

【0272】

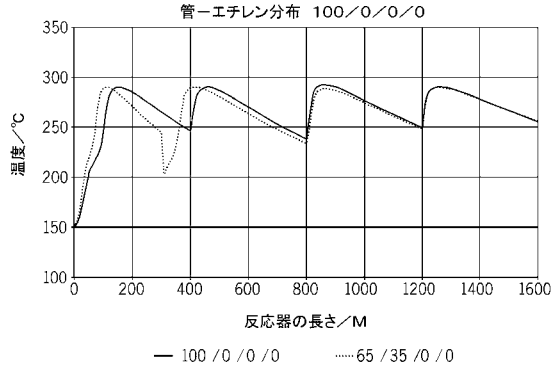
全ての実際の本発明の重合について要約すれば、PPG-AEMA (レオロジー改質剤) が、効果的なレオロジー改質剤であること、その有効性は、CTAの種類及び/または分布に影響を受けること、及びレオロジー改質剤の分布は、高いG' と低ゲルレベルとの間の最適な均衡を達成するために、慎重に設計される必要があることが見出された。実施例はまた、PPG-AEMA (レオロジー改質剤) が、高い生成物密度、具体的には0.920 g/cc超、より具体的には0.922 g/cc超で、高い溶融強度及び高いG' 値を有する生成物を生成するのに効果的なレオロジー改質剤であることも示す。CTAとしてのプロピレンの使用は、0.921 g/cc以下の生成物密度をもたらす。さらに、模擬実験の結果が、最終ポリマー中のG' を増加させ、改質剤の分布を改善するための改質剤の最適な使用に関して、実際の重合の研究結果を示すことが見出された。

40

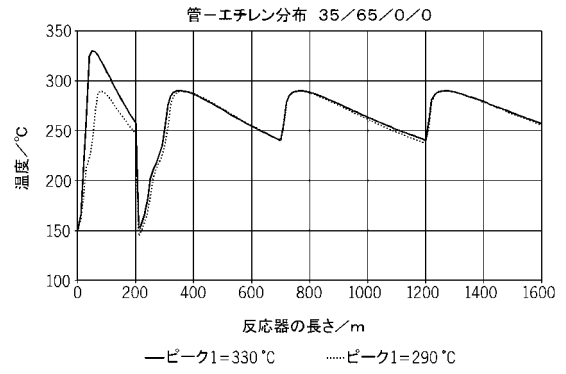
【図1】



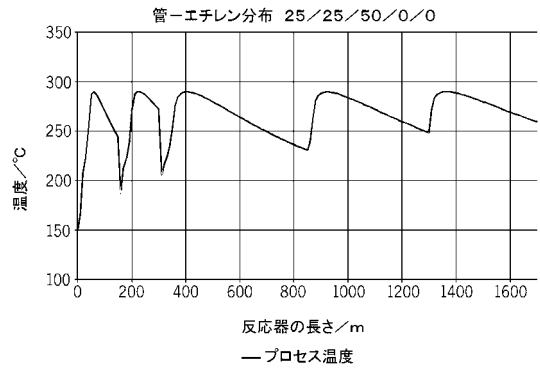
【図2】



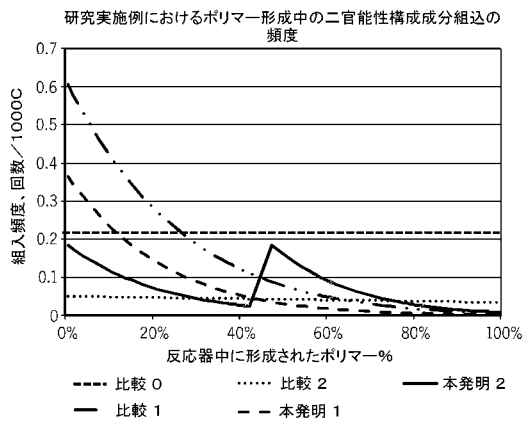
【図3】



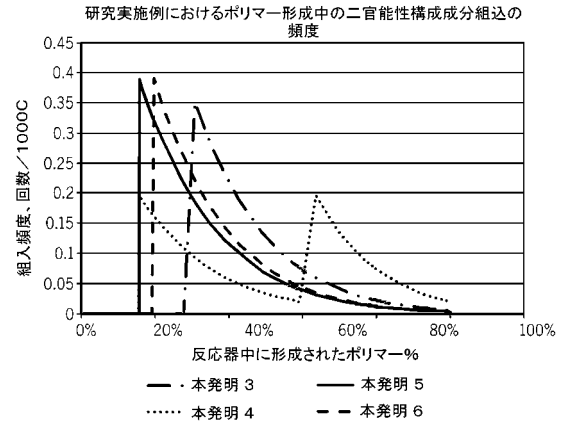
【図4】



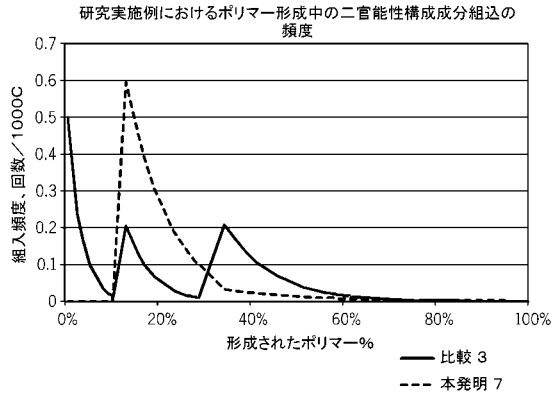
【図5】



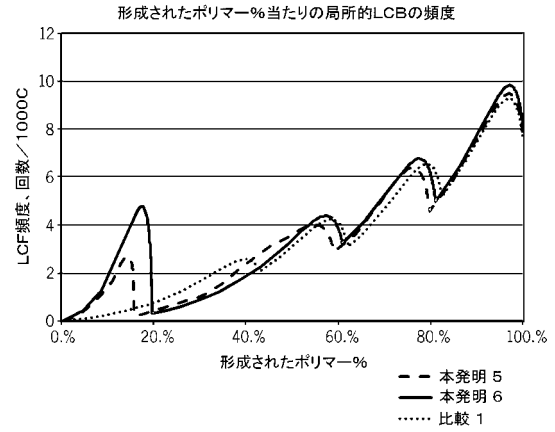
【図6】



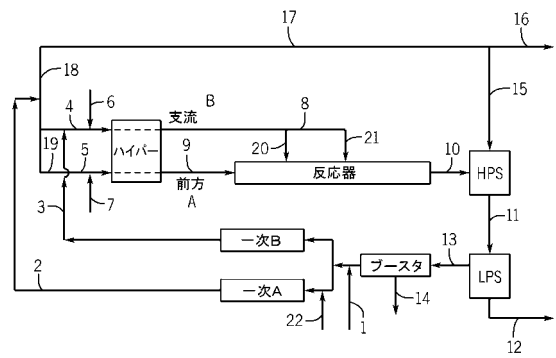
【 図 7 】



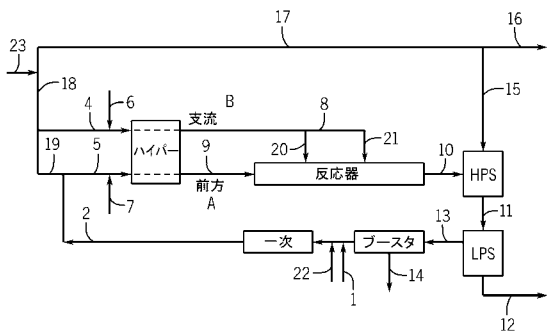
【 図 8 】



【 図 9 】



【 図 10 】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2014/072100

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C08F110/02 C08F2/38 ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08F		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X,P	WO 2014/003837 A1 (DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC [US]) 3 January 2014 (2014-01-03) cited in the application the whole document -----	1-15
X	WO 2013/078018 A2 (DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC [US]) 30 May 2013 (2013-05-30) cited in the application claim 1; examples 1-6 -----	1,3-15
A	US 2008/242809 A1 (NEUTEBOOM PETER [NL] ET AL) 2 October 2008 (2008-10-02) cited in the application the whole document -----	1-15
A	GB 1 339 511 A (LEUNA WERKE VEB) 5 December 1973 (1973-12-05) the whole document -----	1-15
-/--		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		<input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.
* Special categories of cited documents :		
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search 10 February 2015		Date of mailing of the international search report 19/02/2015
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Balmer, J

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2014/072100

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2013/237678 A1 (OSBY JOHN O [US] ET AL) 12 September 2013 (2013-09-12) the whole document -----	1-15

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2014/072100

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2014003837	A1	03-01-2014	NONE
WO 2013078018	A2	30-05-2013	AR 088954 A1 16-07-2014 CN 104080851 A 01-10-2014 EP 2782959 A2 01-10-2014 JP 2015501863 A 19-01-2015 KR 20140096293 A 05-08-2014 US 2014316094 A1 23-10-2014 WO 2013078018 A2 30-05-2013
US 2008242809	A1	02-10-2008	BR P10608302 A2 08-12-2009 CA 2599636 A1 14-09-2006 CN 101137681 A 05-03-2008 DK 1861434 T3 08-07-2013 EA 200701924 A1 28-02-2008 EP 1861434 A1 05-12-2007 ES 2421584 T3 04-09-2013 JP 2008533223 A 21-08-2008 KR 20070117649 A 12-12-2007 KR 20130090931 A 14-08-2013 PT 1861434 E 09-07-2013 US 2008242809 A1 02-10-2008 WO 2006094723 A1 14-09-2006 ZA 200707776 A 25-06-2008
GB 1339511	A	05-12-1973	DE 2122597 A1 16-12-1971 FR 2095493 A5 11-02-1972 GB 1339511 A 05-12-1973
US 2013237678	A1	12-09-2013	AR 083592 A1 06-03-2013 CA 2816287 A1 03-05-2012 CN 103282391 A 04-09-2013 EP 2632961 A1 04-09-2013 JP 2013540877 A 07-11-2013 KR 20140000254 A 02-01-2014 SG 190030 A1 28-06-2013 US 2013237678 A1 12-09-2013 WO 2012057975 A1 03-05-2012

フロントページの続き

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

(72)発明者 オッター・ジェイ・バービー

オランダ王国 ホルスト エヌエル - 4 5 6 1 エックスイー カーメルウェグ 1 7

(72)発明者 クリストファー・アール・エディ

アメリカ合衆国 テキサス州 7 7 5 6 6 レイク・ジャクソン ウォルナット 6 0 7

(72)発明者 ステファン・ヒンリッチ

ベルギー王国 ウォンデルヘム ベー - 9 0 3 2 リーフビルクストラート 1 6

(72)発明者 サラ・ムンジャル

アメリカ合衆国 テキサス州 7 7 5 6 6 レイク・ジャクソン タイム・トレイル 1 0 6

(72)発明者 ジョン・オー・オズビー

アメリカ合衆国 テキサス州 7 7 5 6 6 レイク・ジャクソン キャタルパ・ストリート 1 0
9

Fターム(参考) 4F100 AK04B AK04J AK06B AK25B AK25J AL01B AL05B AT00A BA02 JA06B
JA07B
4J002 BB051 BB071 GH00 GQ01
4J100 AA02P AL08Q AL66Q AR21Q BA02Q BA03Q BA15Q BC12Q CA04 DA09
DA14 DA49 FA03 FA06 FA22 JA01 JA44