

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6865178号
(P6865178)

(45) 発行日 令和3年4月28日(2021.4.28)

(24) 登録日 令和3年4月7日(2021.4.7)

(51) Int.Cl.

C08F 210/02 (2006.01)
C08F 2/38 (2006.01)

F 1

C08F 210/02
C08F 2/38

請求項の数 9 (全 42 頁)

(21) 出願番号 特願2017-564837 (P2017-564837)
 (86) (22) 出願日 平成28年5月9日 (2016.5.9)
 (65) 公表番号 特表2018-518576 (P2018-518576A)
 (43) 公表日 平成30年7月12日 (2018.7.12)
 (86) 國際出願番号 PCT/US2016/031410
 (87) 國際公開番号 WO2016/209381
 (87) 國際公開日 平成28年12月29日 (2016.12.29)
 審査請求日 平成31年4月26日 (2019.4.26)
 (31) 優先権主張番号 62/183,814
 (32) 優先日 平成27年6月24日 (2015.6.24)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
米国(US)

(73) 特許権者 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, エイチ エイチ ダウ
ウェイ 2211
(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 100128484
弁理士 井口 司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 改善された溶融強度を有するエチレン系ポリマーを調整する方法

(57) 【特許請求の範囲】

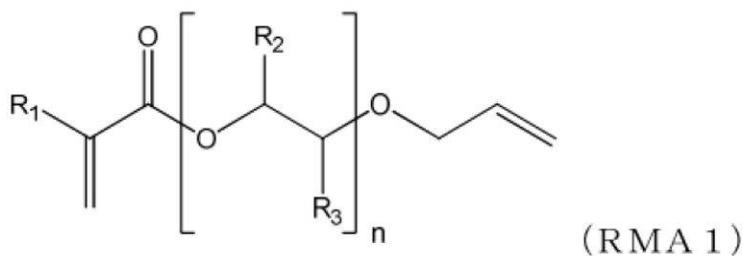
【請求項 1】

エチレン系ポリマーを形成する方法であって、前記方法が、エチレン、ならびに少なくとも以下の A) 及び B) :

A) レオロジー調整剤 (RMA) であって、以下の i) から v) :

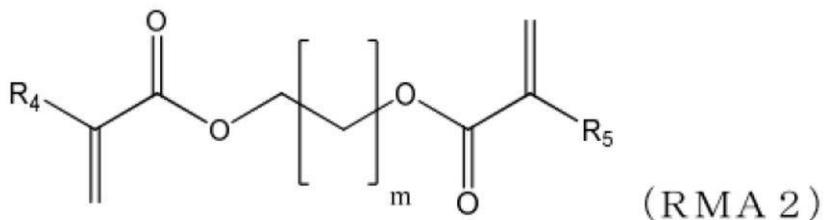
i) RMA 1 :

【化 1】



(RMA 1 に関して、R₁ は H またはアルキルであり、n は 1 から 50 であり、R₂ は H またはアルキルから選択され、R₃ は H またはアルキルから選択される)、
i i) RMA 2 :

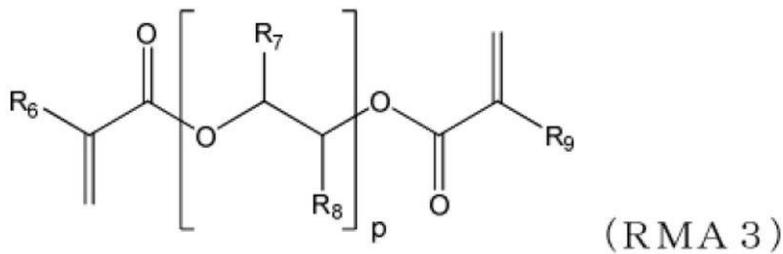
【化2】



(RMA 2に関して、R₄及びR₅は、それぞれ独立して、Hまたはアルキルであり、m 10
は1から50である)、

i i i) RMA 3 :

【化3】

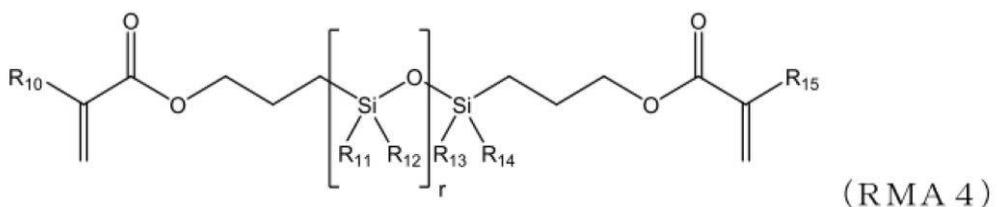


20

(RMA 3に関して、R₆及びR₉は、それぞれ独立して、Hまたはアルキルであり、p
は1から50であり、R₇はHまたはアルキルから選択され、R₈はHまたはアルキルか
ら選択される)、

i v) RMA 4 :

【化4】



30

(RMA 4に関して、R₁₀及びR₁₅は、それぞれ独立して、Hまたはアルキルであり
、rは1から100であり、R₁₁はHまたはアルキルから選択され、R₁₂はHまたは
アルキルから選択され、R₁₃はHまたはアルキルから選択され、R₁₄はHまたはアル
キルから選択される)、

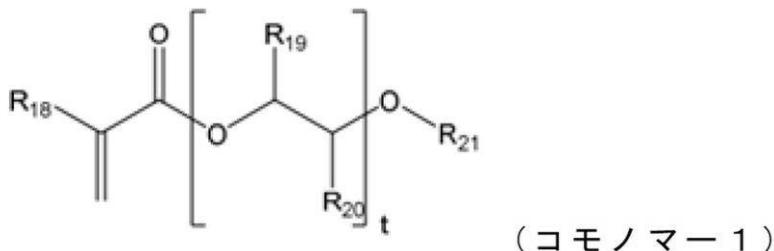
v) i)からi v)の2つ以上の任意の組み合わせ、から選択されるレオロジー調整剤
(RMA)、

B)下記から選択される少なくとも1種のコモノマー：

a) コモノマー1：

40

【化5】

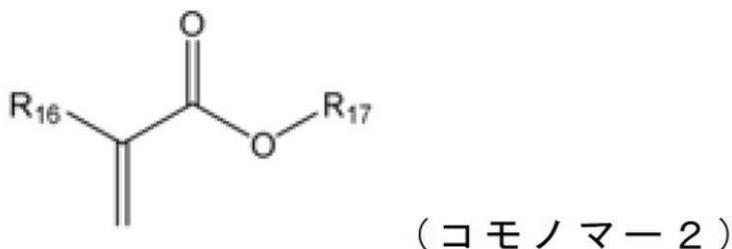


10

(コモノマー1に関して、R₁₈及びR₂₁は、それぞれ独立して、Hまたはアルキルであり、tは1から50であり、R₁₉はHまたはアルキルから選択され、R₂₀はHまたはアルキルから選択される)、

b) a) およびコモノマー2の組み合わせ：

【化6】



20

(コモノマー2に関して、R₁₆はHまたはアルキルであり、R₁₇はHまたはアルキルから選択される)、

を含む反応混合物を重合することを含む、方法。

【請求項2】

前記反応混合物が、少なくとも1種のフリーラジカル開始剤を更に含む、請求項1に記載の方法。

30

【請求項3】

前記重合が、100MPa以上の圧力で生じる、請求項1または2に記載の方法。

【請求項4】

前記重合が、以下のa)オートクレーブ反応器、b)管型反応器、またはc)オートクレーブ反応と管型反応器の組み合わせを含む反応器構成において生じる、請求項1から3のいずれか一項に記載の方法。

【請求項5】

A)が、i)、ii)、iii)、またはv)から選択されるレオロジー調整剤(RMA)である、請求項1から4のいずれか一項に記載の方法。

【請求項6】

A)が、i)、ii)、iii)、またはv)から選択されるレオロジー調整剤(RMA)である、請求項1から5のいずれか一項に記載の方法。

40

【請求項7】

A)が、i)、ii)、iii)から選択されるレオロジー調整剤(RMA)である、請求項1から6のいずれか一項に記載の方法。

【請求項8】

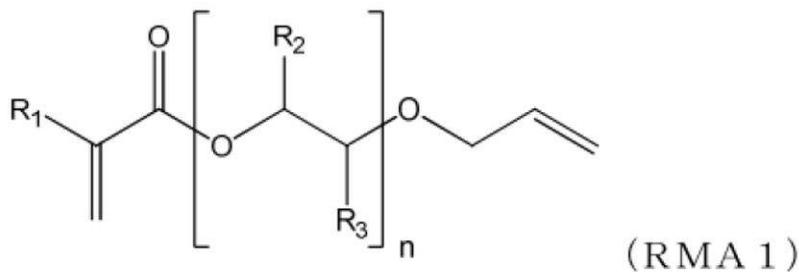
少なくとも以下のA')及びB')：

A')少なくとも1種のレオロジー調整剤(RMA)由來の1つ以上の単位であって、以下のi)からv)：

i) RMA1：

50

【化7】

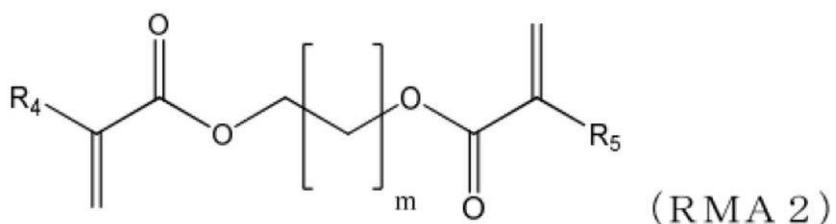


10

(RMA 1に関して、R₁はHまたはアルキルであり、nは1から50であり、R₂はHまたはアルキルから選択され、R₃はHまたはアルキルから選択される)、

i i) RMA 2 :

【化8】

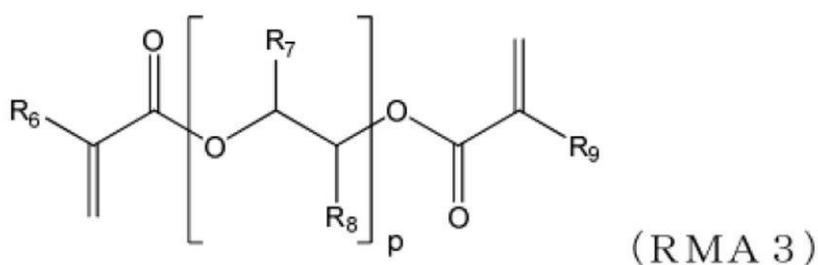


20

(RMA 2に関して、R₄及びR₅は、それぞれ独立して、Hまたはアルキルであり、mは1から50である)、

i i i) RMA 3 :

【化9】



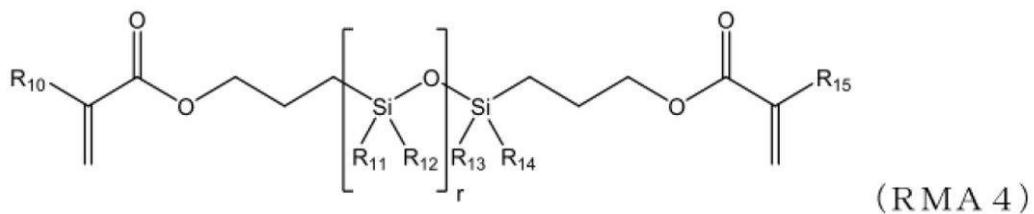
30

(RMA 3に関して、R₆及びR₉は、それぞれ独立して、Hまたはアルキルであり、pは1から50であり、R₇はHまたはアルキルから選択され、R₈はHまたはアルキルから選択される)、

40

i v) RMA 4 :

【化10】



50

(RMA4に関して、R₁₀及びR₁₅は、それぞれ独立して、Hまたはアルキルであり、rは1から100であり、R₁₁はHまたはアルキルから選択され、R₁₂はHまたはアルキルから選択され、R₁₃はHまたはアルキルから選択され、R₁₄はHまたはアルキルから選択される)、

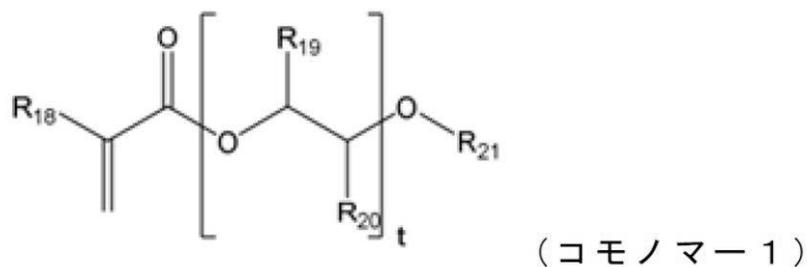
v) i)からiv)の2つ以上の任意の組み合わせ、から選択される少なくとも1種のレオロジー調整剤(RMA)由来の1つ以上の単位、

B')下記から選択される少なくとも1種のコモノマー由来の1つ以上の単位：

a) コモノマー1：

【化11】

10



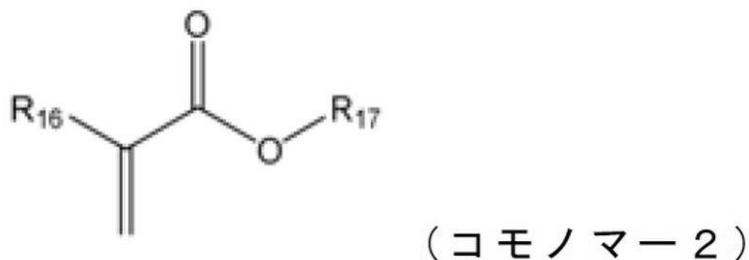
(コモノマー1に関して、R₁₈及びR₂₁は、それぞれ独立して、Hまたはアルキルであり、tは1から50であり、R₁₉はHまたはアルキルから選択され、R₂₀はHまたはアルキルから選択される)、

20

b) a)およびコモノマー2の組み合わせ：

【化12】

20



30

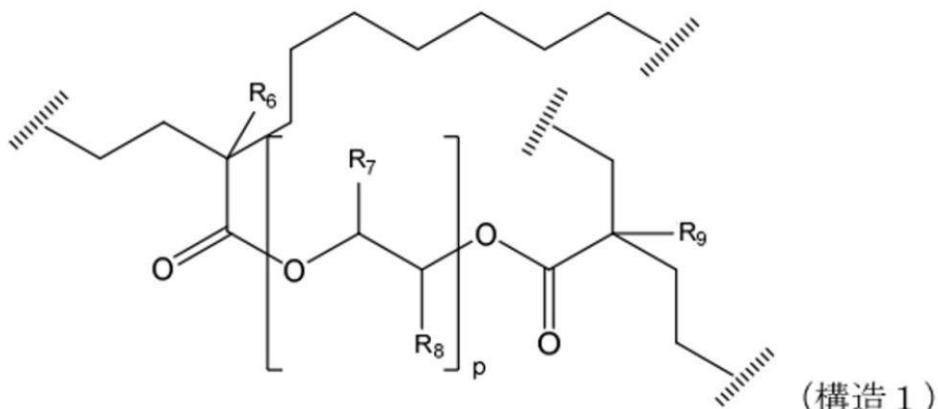
(コモノマー2に関して、R₁₆はHまたはアルキルであり、R₁₇はHまたはアルキルから選択される)、

を含むエチレン系ポリマーを含む組成物。

【請求項9】

前記エチレン系ポリマーが、構造1から選択される少なくとも1種の構造を含み、

【化13】



10

(構造1)

構造1に関して、R₆及びR₉は、それぞれ独立して、Hまたはアルキルであり、pは1から50であり、R₇はHまたはアルキルから選択され、R₈はHまたはアルキルから選択される、請求項8に記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

20

【0001】

関連出願の相互参照

本出願は、2015年6月24日出願の米国仮特許出願第62/183,814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、フィルム用途で使用される場合、溶融強度の増加がなお望まれる。国際特許公開第WO2012/084787号は、フリーラジカル重合開始剤の存在下で、160MPaから350MPaの範囲の圧力で、100から350の範囲の温度で、管型反応器内で、エチレン、二官能または多官能コモノマー、及び任意選択で更なるコモノマーを共重合することによって、エチレンコポリマーを調製するためのプロセスを開示している。二官能または多官能コモノマーは、少なくとも2つの異なる官能基を有し、その内少なくとも1つは、成長するポリマー鎖に組み込み得る不飽和基であり、少なくとも別の官能基は、ラジカルエチレン重合において連鎖移動剤として作用し得る。

30

【0003】

国際特許公開第WO2006/094723号は、エチレン及びそれと共に重合可能なモノマーのコポリマーの調製のためのプロセスを開示している。重合は、管型反応器内で、290と350の間のピーク温度で起こり、コモノマーは、二官能以上の(メタ)アクリレートであり、コモノマーは、エチレンコポリマーの量に対して、0.008モル%と0.200モル%の間の量で適用される。

40

【0004】

日本特許第61028685B2号(要約)は、エチレン、及びポリアルキレングリコールモノアクリレート、及び他のエチレン性不飽和モノマーを含有する直鎖エチレンランダムコポリマーを開示している。これらのエチレンランダムコポリマーは、優れた吸湿性及び帯電防止特性、及びポリオレフィンとの相溶性を有しているとして開示されている。

【0005】

国際特許公開第WO2014/003837号は、少なくとも以下のエチレン、及び少なくとも1種の「アルファ、ベータ不飽和末端」及び「C-C二重結合端部」を含む非対称ポリエンを反応させて形成されるエチレン系ポリマーであって、反応は、少なくとも1

50

種のフリーラジカル開始剤の存在下で生じるエチレン系ポリマーを開示している。

【0006】

米国特許第4,370,517号は、水トリ－形成の抑制のための電気ケーブル絶縁材において使用される、ポリエチレンのグラフトポリマー、及び多官能モノマー、例えばメトキシ-ポリエレングリコールメタクリレートまたはポリエレングリコールジメタクリレートの調製を開示している。米国公開特許第2008/0242809号は、エチレン及びコモノマーのコポリマーの調製のためのプロセスであって、重合が、管型反応器内で、290と350の間のピーク温度で起こるプロセスを開示している。コモノマーは、二官能以上の(メタ)アクリレートであり、コモノマーは、エチレンコポリマーの量に対して、0.008モルパーセントと0.200モルパーセントの間の量で使用される。

10

【0007】

米国特許第5,539,075号は、エチレンと、エチレンと共に重合可能な、少なくとも8個の炭素原子、及び少なくとも2つの非共役二重結合、その内少なくとも1つが末端である、鎖を有する多価不飽和コモノマーを含む、少なくとも1種のモノマーと、の重合を開示している。重合は、約100～300Mpaの圧力、及び約80°～300の温度で、ラジカル開始剤の作用下で生じる。多価不飽和コモノマーは、好ましくは、8～16個の炭素原子を有する、-アルカジエンで、最も好ましくは、1,9-デカジエンである。多価不飽和コモノマーとは別に、重合はまた、別のビニル不飽和モノマー、好ましくは水酸基、アルコキシ基、カルボニル基、カルボキシル基、及びエステル基から選択される少なくとも1つの官能基含むビニル不飽和モノマーも含んでもよい。

20

【0008】

追加的なポリマー、ならびにコモノマー及び/またはポリマーレオロジーに作用する薬剤を使用するプロセスが、以下の参考文献に開示されている。国際特許公開第WO2007/110127号、WO1997/045465号、WO2012/084787号、WO2015/100302号、WO2015/100318号、WO2015/100351号、WO2015/200426号、WO2015/200430号、米国特許第3,542,749号、米国特許公開第2013/0237678号、米国特許公開第2009/0253878号、欧州特許第1999170A1号、Tung, L. H., et al., Preparation of Polystyrene with Long Chain Branches via Free Radical Polymerization, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., (1981), 19, 2027-39、Tung, L. H., Branching Kinetics in Copolymerization of Styrene with a Chain-Transfer Monomer, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., (1981), 19, 3209-3217、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。

30

【0009】

しかしながら、述べたように、エチレン系ポリマー、例えば高圧(100MPa)、フリーラジカル重合エチレン系ポリマーに関して、特にフィルム及び押出コーティング用途に関する溶融強度の改善の必要性が残っている。この必要性及びその他は、以下の発明により満たされた。

【発明の概要】

【0010】

本発明は、エチレン系ポリマーを形成するプロセスを提供し、前記プロセスは、エチレン、ならびに少なくとも以下のA)及びB):

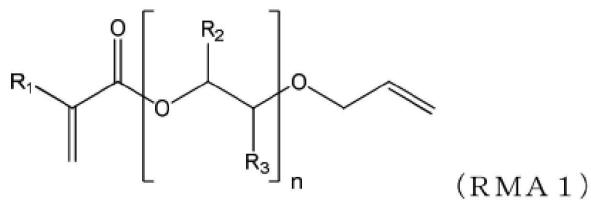
50

A) レオロジー調整剤 (RMA) であって、以下の i) から v) :

i) RMA 1 :

【0011】

【化1】



10

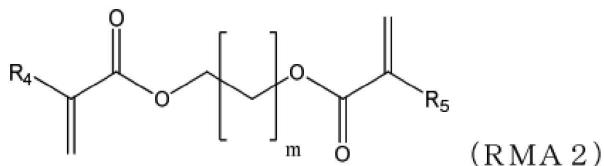
【0012】

(RMA 1 に関して、R₁ は、H またはアルキルであり、n は、1 から 50 であり、R₂ は、H またはアルキルから選択され、R₃ は、H またはアルキルから選択される)、

i i) RMA 2 :

【0013】

【化2】



20

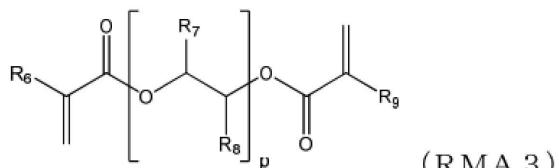
【0014】

(RMA 2 に関して、R₄ 及び R₅ は、それぞれ独立して、H またはアルキルであり、m は、1 から 50 である)、

i i i) RMA 3 :

【0015】

【化3】



30

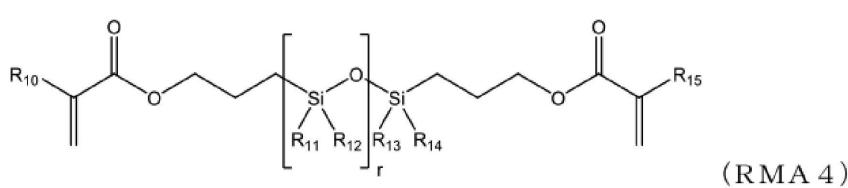
【0016】

(RMA 3 に関して、R₆ 及び R₉ は、それぞれ独立して、H またはアルキルであり、p は、1 から 50 であり、R₇ は、H またはアルキルから選択され、R₈ は、H またはアルキルから選択される)、

i v) RMA 4 :

【0017】

【化4】



40

【0018】

(RMA 4 に関して、R₁₀ 及び R₁₅ は、それぞれ独立して、H またはアルキルであり、r は、1 から 100 であり、R₁₁ は、H またはアルキルから選択され、R₁₂ は、H またはアルキルから選択され、R₁₃ は、H またはアルキルから選択され、R₁₄ は、H またはアルキルから選択される)、

v) i) から i v) の 2 つ以上の任意の組み合わせ、から選択されるレオロジー調整剤

50

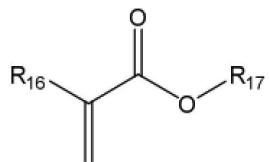
(R M A) 、

B) 少なくとも 1 種のコモノマーであって、下記の a) から c) :

a) コモノマー 1 :

【 0 0 1 9 】

【 化 5 】



(コモノマー 1)

10

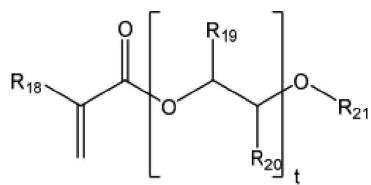
【 0 0 2 0 】

(コモノマー 1 に関して、R₁₆ は、H またはアルキルであり、R₁₇ は、H またはアルキルから選択される)、

b) コモノマー 2 :

【 0 0 2 1 】

【 化 6 】



(コモノマー 2)

20

【 0 0 2 2 】

(コモノマー 2 に関して、R₁₈ 及び R₂₁ は、それぞれ独立して、H またはアルキルであり、t は、1 から 50 であり、R₁₉ は、H またはアルキルから選択され、R₂₀ は、H またはアルキルから選択される)、

c) a) 及び b) の組み合わせ、から選択される少なくとも 1 種のコモノマー、を含む反応混合物を重合することを含む。

【 0 0 2 3 】

本発明はまた、エチレン系ポリマーを含む組成物も提供し、組成物は、少なくとも以下の A') 及び B') :

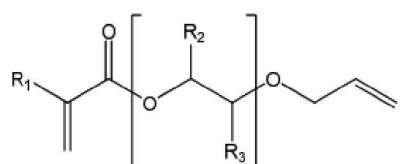
30

A') 少なくとも 1 種のレオロジー調整剤 (R M A) 由来の 1 つ以上の単位であって、以下の i) から v) :

i) R M A 1 :

【 0 0 2 4 】

【 化 7 】



(RMA 1)

40

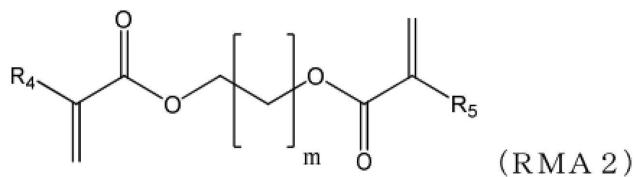
【 0 0 2 5 】

(R M A 1 に関して、R₁ は、H またはアルキルであり、n は、1 から 50 であり、R₂ は、H またはアルキルから選択され、R₃ は、H またはアルキルから選択される)、

i i) R M A 2 :

【 0 0 2 6 】

【化 8】



【0027】

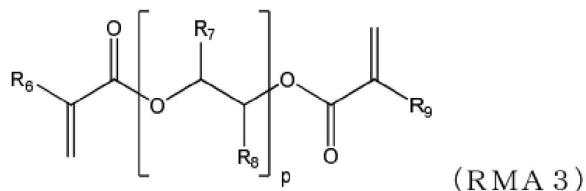
(RMA 2 に関して、R₄ 及び R₅ は、それぞれ独立して、H またはアルキルであり、m は、1 から 50 である)、

i i i) RMA 3 :

10

【0028】

【化 9】



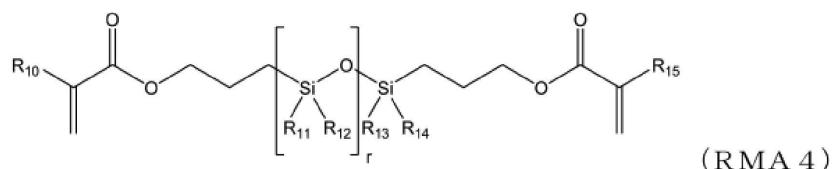
【0029】

(RMA 3 に関して、R₆ 及び R₉ は、それぞれ独立して、H またはアルキルであり、p は、1 から 50 であり、R₇ は、H またはアルキルから選択され、R₈ は、H またはアルキルから選択される)、

20

【0030】

【化 10】



【0031】

30

(RMA 4 に関して、R₁₀ 及び R₁₅ は、それぞれ独立して、H またはアルキルであり、r は、1 から 100 であり、R₁₁ は、H またはアルキルから選択され、R₁₂ は、H またはアルキルから選択され、R₁₃ は、H またはアルキルから選択され、R₁₄ は、H またはアルキルから選択される)、

v) i) から v) の 2 つ以上の任意の組み合わせ、から選択される少なくとも 1 種のレオロジー調整剤 (RMA) 由来の 1 つ以上の単位、

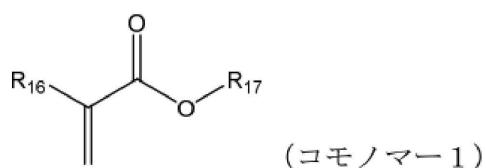
B') 少なくとも 1 種のコモノマー由来の 1 つ以上の単位であって、以下の a) から c) :

a) コモノマー 1 :

【0032】

40

【化 11】



【0033】

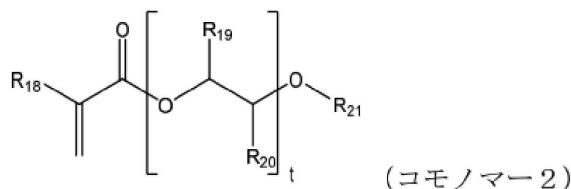
(コモノマー 1 に関して、R₁₆ は、H またはアルキルであり、R₁₇ は、H またはアルキルから選択される)、

b) コモノマー 2 :

50

【0034】

【化12】



【0035】

(コモノマー2に関して、R₁₈及びR₂₁は、それぞれ独立して、Hまたはアルキルであり、tは、1から50であり、R₁₉は、Hまたはアルキルから選択され、R₂₀は、Hまたはアルキルから選択される)、
10

c) a)及びb)の組み合わせ、から選択される少なくとも1種のコモノマー由来の1つ以上の単位、を含む。

【図面の簡単な説明】

【0036】

【図1】管型反応器を使用する本発明の重合に関しての重合スキームを示す。

【発明を実施するための形態】

【0037】

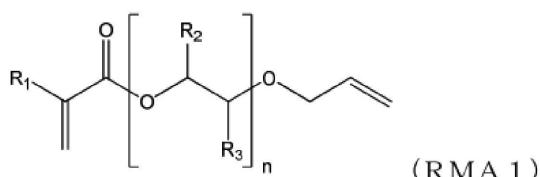
上述のように、本発明は、エチレン系ポリマーを形成するプロセスを提供し、前記プロセスは、エチレン、ならびに少なくとも以下のA)及びB):
20

A) レオロジー調整剤(RMA)であって、以下のi)からv):

i) RMA1:

【0038】

【化13】



30

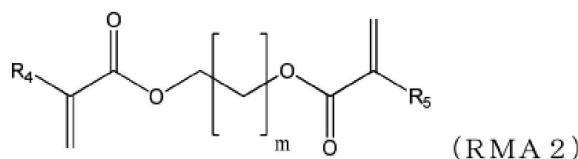
【0039】

(RMA1に関して、R₁は、Hまたはアルキル、更にはHまたはC1-C4アルキル、更にはHまたはメチル、更にはメチルであり、nは、1から50、更には1から20、更には5から20であり、R₂は、Hまたはアルキル、更にはHまたはC1-C4アルキル、更にはHまたはメチル、更にはHから選択され、R₃は、Hまたはアルキル、更にはHまたはC1-C4アルキル、更にはHまたはメチル、更にはHから選択される)、

i i) RMA2:

【0040】

【化14】



40

【0041】

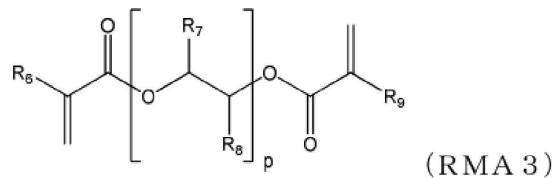
(RMA2に関して、R₄及びR₅は、それぞれ独立して、Hまたはアルキル、更にはHまたはC1-C4アルキル、更にはHまたはメチル、更にはメチルであり、mは、1から50、更には1から20、更には5から20である)、

i i i) RMA3:

50

【0042】

【化15】



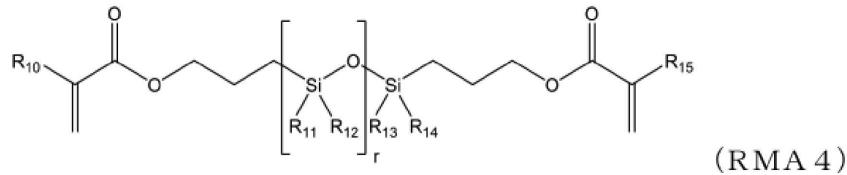
【0043】

(RMA 3 に関して、R₆ 及び R₉ は、それぞれ独立して、H またはアルキル、更には H または C₁ - C₄ アルキル、更には H またはメチル、更にはメチルであり、p は、1 から 50、更には 1 から 20、更には 5 から 20 であり、R₇ は、H またはアルキル、更には H または C₁ - C₄ アルキル、更には H またはメチル、更には H から選択され、R₈ は、H またはアルキル、更には H または C₁ - C₄ アルキル、更には H またはメチル、更には H から選択される)、

i v) RMA 4 :

【0044】

【化16】



【0045】

(RMA 4 に関して、R₁₀ 及び R₁₅ は、それぞれ独立して、H またはアルキル、更には H または C₁ - C₄ アルキル、更には H またはメチル、更にはメチルであり、r は、1 から 100、更には 1 から 70、更には 1 から 50、更には 5 から 30 であり、R₁₁ は、H またはアルキル、更には H または C₁ - C₄ アルキル、更には H またはメチル、更にはメチルから選択され、R₁₂ は、H またはアルキル、更には H または C₁ - C₄ アルキル、更には H またはメチル、更にはメチルから選択され、R₁₃ は、H またはアルキル、更には H または C₁ - C₄ アルキル、更には H またはメチル、更にはメチルから選択され、R₁₄ は、H またはアルキル、更には H または C₁ - C₄ アルキル、更には H またはメチル、更にはメチルから選択される)、

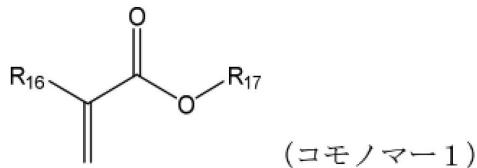
v) i) から i v) の 2 つ以上の任意の組み合わせ、から選択されるレオロジー調整剤 (RMA)、

B) 少なくとも 1 種のコモノマーであって、下記の a) から c) :

a) コモノマー 1 :

【0046】

【化17】



【0047】

(コモノマー 1 に関して、R₁₆ は、H またはアルキル、更には H または C₁ - C₄ アルキル、更には H またはメチル、更にはメチルであり、R₁₇ は H またはアルキル、更には H または C₁ - C₂₀ アルキル、更には C₁ - C₂₀ アルキルから選択される)、

b) コモノマー 2 :

【0048】

10

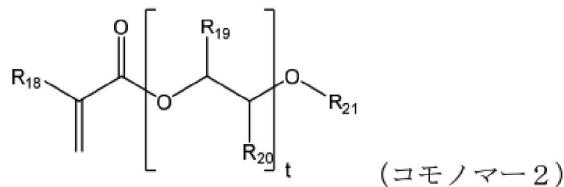
20

30

40

50

【化18】



【0049】

(コモノマー2に関して、R₁₈及びR₂₁は、それぞれ独立して、Hまたはアルキル、更にはHまたはC₁-C₄アルキル、更にはHまたはメチル、更にはメチルであり、tは、1から50、更には1から20、更には5から20であり、R₁₉は、Hまたはアルキルから選択され、R₂₀は、Hまたはアルキル、更にはHまたはC₁-C₄アルキル、更にはHまたはメチル、更にはHから選択される)、

c) a)及びb)の組み合わせ、から選択される少なくとも1種のコモノマー、を含む反応混合液を重合することを含む。

【0050】

本発明のプロセスは、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んでもよい。

【0051】

一実施形態において、反応混合物は、少なくとも1種のフリーラジカル開始剤を更に含む。

【0052】

一実施形態において、重合は、100 MPa以上の圧力で生じる。

【0053】

一実施形態において、本発明のプロセスに関して、重合は、以下のa)オートクレーブ反応器、b)管型反応器、またはc)オートクレーブ反応と管型反応器の組み合わせを含む反応器構成において生じる。

【0054】

一実施形態において、成分A)は、i)、ii)、iii)、またはv)から選択されるレオロジー調整剤(RMA)である。

【0055】

一実施形態において、成分A)は、i)、ii)、iii)、またはv)から選択されるレオロジー調整剤(RMA)である。

【0056】

一実施形態において、成分A)は、i)から選択されるレオロジー調整剤(RMA)である。更なる実施形態において、成分B)は、コモノマー2から選択される。

【0057】

一実施形態において、重合は、少なくとも1つの管状反応器または少なくとも1つのオートクレーブ内で生じる。

【0058】

一実施形態において、本発明のプロセスは、少なくとも1つの管状反応器を備える反応器構成において生じる。

【0059】

一実施形態において、重合圧力は、100 MPa以上である。更なる実施形態において、重合は、少なくとも1つの150 MPaから350 MPaの圧力で生じる。更なる実施形態において、重合は、少なくとも1つの100から380の温度で生じる。更なる実施形態において、プロセスは、少なくとも1つの管状反応器を備える反応器構成において生じる。

【0060】

一実施形態において、重合は、少なくとも1つのオートクレーブ内で生じる。

10

20

30

40

50

【0061】

一実施形態において、成分A')は、重合に導入されるエチレン、成分A')、及び成分B')の総モルに基づき、0.001から0.300モルパーセント、更には0.003から0.300モルパーセントの量で、重合(流入エチレンストリーム)に導入される。

【0062】

更なる実施形態において、重合は、2つの反応器内で生じる。別の実施形態において、重合は、1つの反応器内で生じる。

【0063】

本発明はまた、本発明のプロセス、または本明細書に記載される1つ以上の実施形態の本発明のプロセスから形成されるエチレン系ポリマーを含む組成物も提供する。一実施形態において、組成物は、組成物の重量に基づき、92重量パーセント、または95重量パーセント、または98重量パーセント、または99重量パーセントのエチレン系ポリマーを含む。10

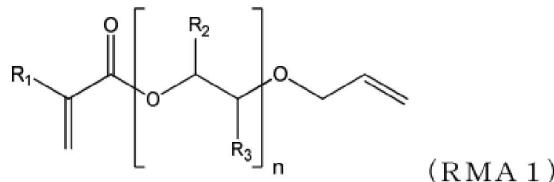
【0064】

一実施形態において、エチレン系ポリマーは、少なくとも以下のA')及びB')
A')少なくとも1種のレオロジー調整剤(RMA)由来の1つ以上の単位であって、
以下のi)からv)：20

i) RMA 1 :

【0065】

【化19】



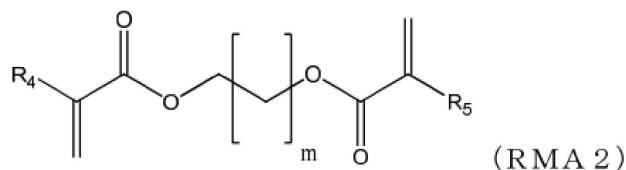
【0066】

(RMA 1に関して、R₁は、Hまたはアルキル、更にはHまたはC1-C4アルキル、更にはHまたはメチル、更にはメチルであり、nは、1から50、更には1から20、更には5から20であり、R₂は、Hまたはアルキル、更にはHまたはC1-C4アルキル、更にはHまたはメチル、更にはHから選択され、R₃は、Hまたはアルキル、更にはHまたはC1-C4アルキル、更にはHまたはメチル、更にはHから選択される)、30

i i) RMA 2 :

【0067】

【化20】



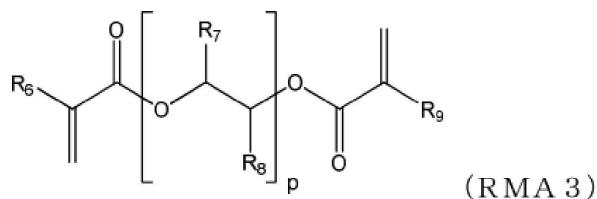
【0068】

RMA 2に関して、R₄及びR₅は、それぞれ独立して、Hまたはアルキル、更にはHまたはC1-C4アルキル、更にはHまたはメチル、更にはメチルであり、mは、1から50、更には1から20、更には5から20である)、40

i i i) RMA 3 :

【0069】

【化21】



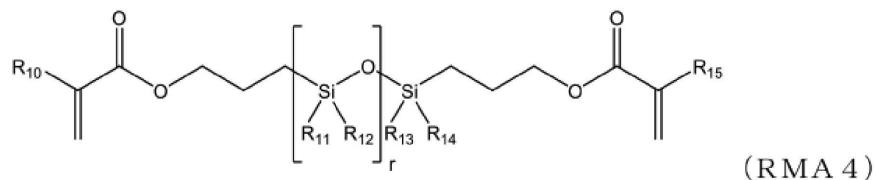
【0070】

(RMA 3に関して、R₆及びR₉は、それぞれ独立して、Hまたはアルキル、更にはHまたはC₁-C₄アルキル、更にはHまたはメチル、更にはメチルであり、pは、1から50、更には1から20、更には5から20であり、R₇は、Hまたはアルキル、更にはHまたはC₁-C₄アルキル、更にはHまたはメチル、更にはHから選択され、R₈は、Hまたはアルキル、更にはHまたはC₁-C₄アルキル、更にはHまたはメチル、更にはHから選択される)、

i v) RMA 4 :

【0071】

【化22】



【0072】

(RMA 4に関して、R₁₀及びR₁₅は、それぞれ独立して、Hまたはアルキル、更にはHまたはC₁-C₄アルキル、更にはHまたはメチル、更にはメチルであり、rは、1から100、更には1から70、更には1から50、更には5から30であり、R₁₁は、Hまたはアルキル、更にはHまたはC₁-C₄アルキル、更にはHまたはメチル、更にはメチルから選択され、R₁₂は、Hまたはアルキル、更にはHまたはC₁-C₄アルキル、更にはHまたはメチル、更にはメチルから選択され、R₁₃は、Hまたはアルキル、更にはHまたはC₁-C₄アルキル、更にはHまたはメチル、更にはメチルから選択され、R₁₄は、Hまたはアルキル、更にはHまたはC₁-C₄アルキル、更にはHまたはメチル、更にはメチルから選択される)、

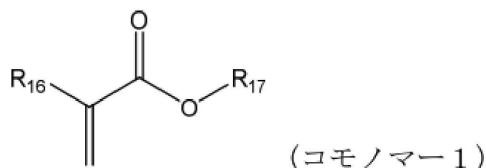
v) i) から i v) の2つ以上の任意の組み合わせ、から選択される少なくとも1種のレオロジー調整剤 (RMA) 由来の1つ以上の単位、

B') 少なくとも1種のコモノマー由来の1つ以上の単位であって、以下のa)からc) :

a) コモノマー1 :

【0073】

【化23】



【0074】

(コモノマー1に関して、R₁₆は、Hまたはアルキル、更にはHまたはC₁-C₄アルキル、更にはHまたはメチル、更にはメチルであり、R₁₇はHまたはアルキル、更にはHまたはC₁-C₂₀アルキル、更にはC₁-C₂₀アルキルから選択される)、

10

20

30

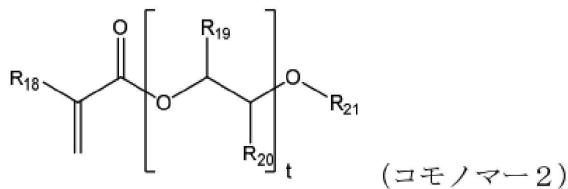
40

50

b) コモノマー 2 :

【0075】

【化24】



【0076】

10

(コモノマー 2 に関して、R₁₈ 及び R₂₁ は、それぞれ独立して、H またはアルキル、更には H または C₁ - C₄ アルキル、更には H またはメチル、更にはメチルであり、t は、1 から 50、更には 1 から 20、更には 5 から 20 であり、R₁₉ は、H またはアルキルから選択され、R₂₀ は、H またはアルキル、更には H または C₁ - C₄ アルキル、更には H またはメチル、更には H から選択される)、

c) a) 及び b) の組み合わせ、から選択される少なくとも 1 種のコモノマー由来の 1 つ以上の単位、を含む。

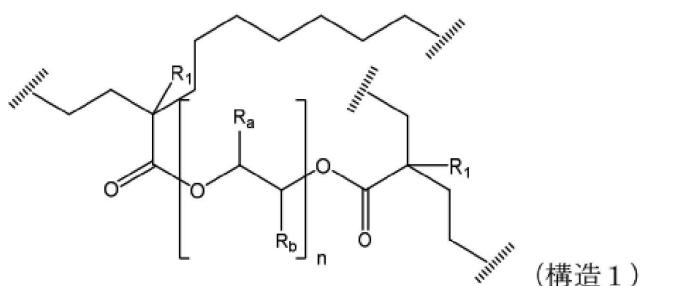
【0077】

20

一実施形態において、エチレン系ポリマーは、構造 1 から選択される少なくとも 1 種の構造を含み、

【0078】

【化25】



30

【0079】

構造 1 に関して、n は 1 から 50、更には 1 から 20、更には 5 から 20 であり、R₁ は、H またはアルキルから選択され、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)。上記構造 1 では、表記

【0080】

"....."

【0081】

は、エチレン系ポリマーの炭化水素主鎖部分中の共有結合性炭素 - 炭素結合の中心の切断を表す。

40

【0082】

一実施形態において、エチレン系ポリマーは、重合した形態で、ポリマーの重量に基づき、92 重量パーセントエチレン、または 95 重量パーセントエチレン、または 98 重量パーセントエチレン、または 99 重量パーセントエチレンを含む。

【0083】

一実施形態において、エチレン系ポリマーは、高圧 (100 MPa)、フリーラジカル重合エチレン系ポリマーである。更なる実施形態において、ポリマーは、重合した形態で、ポリマーの重量に基づき、92 重量パーセントエチレン、または 95 重量パーセントエチレン、または 98 重量パーセントエチレン、または 99 重量パーセントエチレンを含む。

50

【0084】

一実施形態において、組成物は、少なくとも1種の添加剤を更に含む。

【0085】

一実施形態において、組成物は、少なくとも1種の他のポリマーを更に含む。例えば、他のポリマーは、1つ以上の特性、例えば密度、メルトインデックス(I2)、Mw、Mn、またはMw/Mnにおいて、本発明のエチレン系ポリマーと異なる。

【0086】

本発明はまた、本明細書で記載される1つ以上の実施形態の本発明の組成物から形成される少なくとも1種の成分を含む物品を提供する。一実施形態において、物品は、フィルムまたはコーティングである。

10

【0087】

一実施形態において、物品は、フィルムである。

【0088】

一実施形態において、物品は、コーティング、更には押出コーティングである。

【0089】

本発明はまた、エチレン系ポリマーを含む組成物も提供し、組成物は、少なくとも以下のA')及びB')：

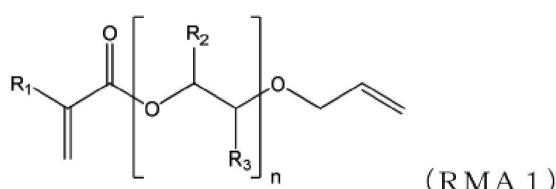
A')少なくとも1種のレオロジー調整剤(RMA)由来の1つ以上の単位であって、以下のi)からv)：

i) RMA 1：

20

【0090】

【化26】



【0091】

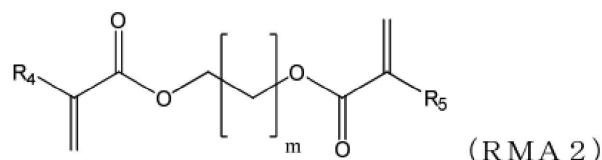
(RMA 1に関して、R₁は、Hまたはアルキル、更にはHまたはC1-C4アルキル、更にはHまたはメチル、更にはメチルであり、nは、1から50、更には1から20、更には5から20であり、R₂は、Hまたはアルキル、更にはHまたはC1-C4アルキル、更にはHまたはメチル、更にはHから選択され、R₃は、Hまたはアルキル、更にはHまたはC1-C4アルキル、更にはHまたはメチル、更にはHから選択される)、

30

i i) RMA 2：

【0092】

【化27】



40

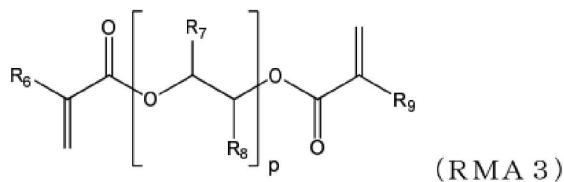
【0093】

(RMA 2に関して、R₄及びR₅は、それぞれ独立して、Hまたはアルキル、更にはHまたはC1-C4アルキル、更にはHまたはメチル、更にはメチルであり、mは、1から50、更には1から20、更には5から20である)、

i i i) RMA 3：

【0094】

【化28】



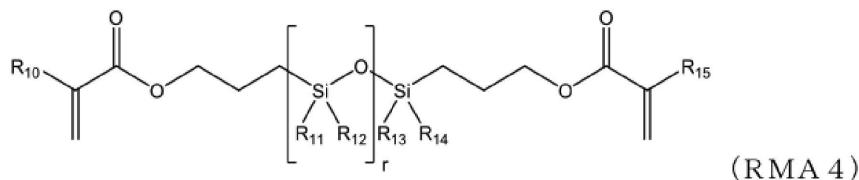
【0095】

(RMA 3に関して、R₆及びR₉は、それぞれ独立して、Hまたはアルキル、更にはHまたはC₁-C₄アルキル、更にはHまたはメチル、更にはメチルであり、pは、1から50、更には1から20、更には5から20であり、R₇は、Hまたはアルキル、更にはHまたはC₁-C₄アルキル、更にはHまたはメチル、更にはHから選択され、R₈は、Hまたはアルキル、更にはHまたはC₁-C₄アルキル、更にはHまたはメチル、更にはHから選択される)、

i v) RMA 4 :

【0096】

【化29】



【0097】

(RMA 4に関して、R₁₀及びR₁₅は、それぞれ独立して、Hまたはアルキル、更にはHまたはC₁-C₄アルキル、更にはHまたはメチル、更にはメチルであり、rは、1から100、更には1から70、更には1から50、更には5から30であり、R₁₁は、Hまたはアルキル、更にはHまたはC₁-C₄アルキル、更にはHまたはメチル、更にはメチルから選択され、R₁₂は、Hまたはアルキル、更にはHまたはC₁-C₄アルキル、更にはHまたはメチル、更にはメチルから選択され、R₁₃は、Hまたはアルキル、更にはHまたはC₁-C₄アルキル、更にはHまたはメチル、更にはメチルから選択され、R₁₄は、Hまたはアルキル、更にはHまたはC₁-C₄アルキル、更にはHまたはメチル、更にはメチルから選択される)、

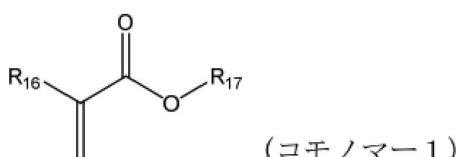
v) i)からi v)の2つ以上の任意の組み合わせ、から選択される少なくとも1種のレオロジー調整剤(RMA)由来の1つ以上の単位、

B')少なくとも1種のコモノマー由来の1つ以上の単位であって、以下のa)からc))

a)コモノマー1：

【0098】

【化30】



【0099】

(コモノマー1に関して、R₁₆は、Hまたはアルキル、更にはHまたはC₁-C₄アルキル、更にはHまたはメチル、更にはメチルであり、R₁₇はHまたはアルキル、更にはHまたはC₁-C₄アルキル、更にはHまたはメチル、更にはメチルから選択される)、

b)コモノマー2：

10

20

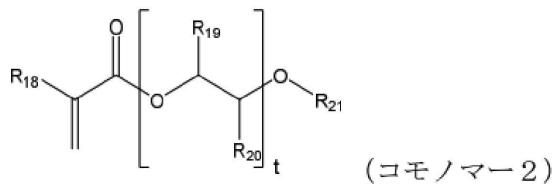
30

40

50

【0100】

【化31】



【0101】

(コモノマー2に関して、R₁₈及びR₂₁は、それぞれ独立して、Hまたはアルキル、更にはHまたはC₁-C₄アルキル、更にはHまたはメチル、更にはメチルであり、tは、1から50、更には1から20、更には5から20であり、R₁₉は、Hまたはアルキルから選択され、R₂₀は、Hまたはアルキル、更にはHまたはC₁-C₄アルキル、更にはHまたはメチル、更にはHから選択される)、

c) a)及びb)の組み合わせ、から選択される少なくとも1種のコモノマー由来の1つ以上の単位、を含む。

【0102】

本発明の組成物は、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んでもよい。

【0103】

一実施形態において、成分A)は、i)、ii)、iii)、またはv)から選択されるレオロジー調整剤(RMA)である。

【0104】

一実施形態において、成分A)は、i)、ii)、iii)、またはv)から選択されるレオロジー調整剤(RMA)である。

【0105】

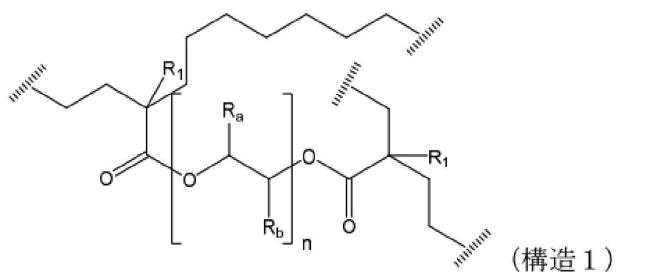
一実施形態において、成分A)は、iii)から選択されるレオロジー調整剤(RMA)である。更なる実施形態において、成分B)は、コモノマー2から選択される。

【0106】

一実施形態において、エチレン系ポリマーは、構造1から選択される少なくとも1種の構造を含み、

【0107】

【化32】



【0108】

構造1に関して、nは1から50、更には1から20、更には5から20であり、R₁は、Hまたはアルキルから選択され、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。上記構造1では、表記

【0109】

"....."

【0110】

は、エチレン系ポリマーの炭化水素主鎖部分中の共有結合性炭素-炭素結合の中心の切断を表す。

10

20

30

40

50

【0111】

一実施形態において、組成物は、少なくとも1種の添加剤を更に含む。

【0112】

一実施形態において、組成物は、少なくとも1種の他のポリマーを更に含む。例えば、他のポリマーは、1つ以上の特性、例えば密度、メルトインデックス(I2)、Mw、Mn、またはMw/Mnにおいて、本発明のエチレン系ポリマーと異なる。

【0113】

本発明はまた、記載される1つ以上の実施形態の本発明の組成物から形成される少なくとも1種の成分を含む物品を提供する。一実施形態において、物品は、フィルムまたはコーティングである。

10

【0114】

一実施形態において、物品は、フィルムである。

【0115】

一実施形態において、物品は、コーティング、更には押出コーティングである。

【0116】

本発明のプロセス及び本発明の組成物の両方に関して、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んでもよい。

【0117】

一実施形態において、エチレン系ポリマーは、高圧(100 MPa)、フリーラジカル重合エチレン系ポリマーである。更なる実施形態において、ポリマーは、重合した形態で、ポリマーの重量に基づき、92重量パーセントエチレン、または95重量パーセントエチレン、または98重量パーセントエチレン、または99重量パーセントエチレンを含む。

20

【0118】

一実施形態において、エチレン系ポリマーは、反応した形態で、ポリマーの重量に基づき、エチレン系ポリマー主鎖炭素1000モルにつきレオロジー調整剤0.050モル以上、及びエチレン系主鎖炭素1000モルにつきコモノマー0.050モル以上を含む。更なる実施形態において、エチレン系ポリマーは、高圧(100 MPa)、フリーラジカル重合エチレン系ポリマーである。更なる実施形態において、ポリマーは、重合した形態で、ポリマーの重量に基づき、92重量パーセントエチレン、または95重量パーセントエチレン、または98重量パーセントエチレン、または99重量パーセントエチレンを含む。

30

【0119】

一実施形態において、エチレン系ポリマーは、反応した形態で、ポリマーの重量に基づき、エチレン系ポリマー主鎖炭素1000モルにつきレオロジー調整剤10モル以下、及びエチレン系ポリマー主鎖炭素1000モルにつきコモノマー10モル以下を含む。更なる実施形態において、エチレン系ポリマーは、高圧(100 MPa)、フリーラジカル重合エチレン系ポリマーである。更なる実施形態において、ポリマーは、重合した形態で、ポリマーの重量に基づき、92重量パーセントエチレン、または95重量パーセントエチレン、または98重量パーセントエチレン、または99重量パーセントエチレンを含む。

40

【0120】

一実施形態において、エチレン系ポリマーは、反応した形態で、ポリマーの重量に基づき、少なくとも0.03重量パーセントのレオロジー調整剤、及び少なくとも0.03重量パーセントのコモノマーを含む。更なる実施形態において、エチレン系ポリマーは、高圧(100 MPa)、フリーラジカル重合エチレン系ポリマーである。更なる実施形態において、ポリマーは、重合した形態で、ポリマーの重量に基づき、92重量パーセントエチレン、または95重量パーセントエチレン、または98重量パーセントエチレン、または99重量パーセントエチレンを含む。

【0121】

50

一実施形態において、エチレン系ポリマーは、0.3から100g/10分、または0.5から50g/10分、または0.8から20g/10分、または1.0から10g/10分のメルトインデックス(I₂)を有する。

【0122】

一実施形態において、エチレン系ポリマーは、0.900以上、0.905以上、0.910グラム/立方センチメートル(g/ccまたはg/cm³)以上の密度を有する。

【0123】

一実施形態において、エチレン系ポリマーは、0.950以下、0.940以下、0.930グラム/立方センチメートル(g/ccまたはg/cm³)以下の密度を有する。

【0124】

一実施形態において、エチレン系ポリマーは、0.900から0.950、または0.905から0.940、または0.910から0.930g/ccの密度を有する。

【0125】

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んでもよい。

【0126】

本発明の組成物は、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んでもよい。

【0127】

本発明の物品は、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んでもよい。

【0128】

本発明のプロセスは、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んでもよい。

【0129】

プロセス

高分岐エチレン系ポリマーを生成するために、高压フリーラジカル開始重合プロセスが典型的に使用される。2つの異なる高压フリーラジカル開始重合プロセス型が知られている。第1の型では、1つ以上の反応ゾーンを有する搅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、開始剤またはモノマー供給物、または両方のためのいくつかの注入点を有する。第2の型では、ジャケット管が、1つ以上の反応ゾーンを有する反応器として使用される。好適であるが限定されない反応器の長さは、100から3000メートル(m)、または1000から2000メートルであってもよい。反応ゾーンの始まりは、どちらの型の反応器とも、典型的には反応開始剤、エチレン、連鎖移動剤(またはテロマー)、コモノマー(複数を含む)ならびにこれらの組み合わせのいずれかの側部注入によって定義される。高压プロセスは、1つ以上の反応ゾーンを有するオートクレーブもしくは管状反応器において、またはそれぞれ1つ以上の反応ゾーンを備えるオートクレーブ及び管状反応器の組み合わせにおいて実行され得る。一実施形態において、開始剤は、フリーラジカル重合が誘発される反応ゾーンへ注入される。

【0130】

多くの場合、従来の連鎖移動剤は、分子量を制御するために使用される。好ましい実施形態において、1種以上の従来の連鎖移動剤(CTA)が本発明の重合プロセスに導入される。使用され得る典型的なCTAは、これらに限定されないが、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、酢酸エチル、プロピオンアルデヒド、ISOPAR(ExxonMobil Chemical Co.)、及びイソプロパノールを含む。一実施形態において、プロセスに使用されるCTAの量は、全反応混合物の重量を基準として0.03から10重量パーセントである。

【0131】

一実施形態において、重合は、2012年10月10日出願の国際特許出願第PCT/US12/059469号に記載のような管状反応器内で生じてもよい。この特許出願は

10

20

30

40

50

、複数ゾーン反応器を記載し、エチレン対 CTA の比を制御、ひいてはポリマー特性を制御するための、新鮮なエチレンを供給する代替の場所を説明している。新鮮なエチレンは、所望のエチレン対連鎖移動の比を達成するために、複数の場所に同時に導入され得る。同様に、国際出願第 PCT/US12/064284 号（2012年11月9日出願）に記載のように、ポリマー特性を制御するために、新鮮な CTA 導入点の導入が慎重に選択され得る。新鮮な CTA は、所望の CTA 対エチレンの比を達成するために、複数の場所に同時に導入され得る。同様に、この出願において説明されるように、増加した溶融強度の所望の特性及び標的となる用途における性能を最大化しながらゲル形成を制御するために、レオロジー調整剤の導入点及び量が制御され得る。所望のレオロジー調整剤対エチレンの比を達成するために、複数の場所で新鮮なレオロジー調整剤が同時に導入され得る。分子量分布を広げるため、及びポリマーの溶融強度を増加させるためのレオロジー調整剤（または分岐及び／またはカップリング剤）の使用には、例えばゲル形成、反応器の汚損、プロセスの不安定性、分岐剤の低い効率等の潜在的な悪影響なしに、またはそれを最小限にすることで、生成物特性において所望の変化を達成するために、反応器システムへの CTA 及びレオロジー調整剤の配分が更に要求される。10

【0132】

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生じる。複数反応器システムにおいて、オートクレーブ反応器は、通常、管状反応器の前にある。供給物中の、及び／または反応ゾーン内の CTA 対エチレン、及びレオロジー調整剤対エチレンの所望の比を達成するために、新鮮なエチレン、新鮮な CTA、及び新鮮な分岐剤の導入点及び量が適切に制御され得る。20

【0133】

一実施形態において、レオロジー調整剤は、重合に導入されるエチレン及びレオロジー調整剤の総モルに基づき、0.001 から 0.300 モルパーセント、更には 0.003 から 0.300 モルパーセントの量で、重合に導入される。更なる実施形態において、重合は、2 つの反応器内で生じる。別の実施形態において、重合は、複数または少なくとも 2 つの反応ゾーンを有する 1 つの反応器内で生じる。30

【0134】

エチレン系ポリマーの生成のために使用されるエチレンは、ループ再循環ストリームから極性成分を除去することによって得られる、または本発明のポリマーを生成するために新鮮なエチレンのみが使用されるように、反応系構成を使用することによって得られる、精製エチレンであってもよい。エチレン系ポリマーを生成するために、精製エチレンが必要とされることは典型的ではない。このような場合、再循環ループからのエチレンが使用され得る。一実施形態において、プロセスは、変換効率を改善するために、再循環ループプロセスを含む。30

【0135】

一実施形態において、エチレン系ポリマーは、重合した形態で、エチレン、レオロジー調整剤（成分 A）、コモノマー（成分 B）、及び任意選択で 1 種以上の他のコモノマー、更には 1 種の他のコモノマーを含む。他のコモノマーは、これらに限定されないが、それぞれ典型的には 20 個以下の炭素原子を有する、-オレフィン、アクリレート（成分 B 以外）、メタクリレート（成分 B 以外）及び無水物を含む。40

【0136】

開始剤

フリーラジカル開始剤は、本発明のエチレン系ポリマーを生成するために一般に使用される。例示的な有機過酸化物は、これらに限定されないが、環状過酸化物、ジアシル過酸化物、ジアルキル過酸化物、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。好ましい開始剤は、t-ブチルペルオキシビラート、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それらの組み合わせである。一実施形態において、これらの有機過酸開始剤は、重合性モノマーの重量を基50

準として、0.001から0.2重量パーセントの量で使用される。

【0137】

一実施形態において、開始剤は、少なくとも1つの重合の反応ゾーンに導入され、その中で、開始剤は、255超、好ましくは260超の「1秒の半減期温度」を有する。更なる実施形態において、このような開始剤は、320から350のピーク重合温度で使用される。更なる実施形態において、開始剤は、環構造内に組み込まれた少なくとも1つの過酸化物基を含む。そのような開始剤の例は、これらに限定されないが、共にAkzo Nobelから入手可能であるTRIGONOX 301(3,6,9-トリエチル-3,6,9-トリメチル-1,4,7-トリペルオキソナン)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)、ならびにUnited Initiatorsから入手可能であるHMCH-4-AL(3,3,6,6,9,9-ヘキサメチル-1,2,4,5-テトロキソナン)を含む。国際公開第WO02/14379号及び同第WO01/68723号を参照されたい。

【0138】

添加剤

本発明の組成物は、1種以上の添加剤を含んでもよい。添加剤は、これらに限定されないが、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、粘度調節剤、及びプロッキング防止剤を含む。ポリマー組成物は、例えば、本発明のポリマーの重量を基準として、1種以上の添加剤の組み合わせた重量の10パーセント未満を含んでもよい。

【0139】

一実施形態において、本発明のポリマーは、1種以上の安定剤、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種以上の安定剤で処理される。

【0140】

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種の他のポリマーを更に含んでもよい。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ための好適なポリマーは、天然及び合成ポリマーを含む。例示的なブレンドするためのポリマーは、プロピレン系ポリマー(両耐衝撃性改質ポリプロピレン、イソタクティックポリプロピレン、アタクティ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)、様々な種類のエチレン系ポリマー、例えば高圧、フリーラジカルLDPE、不均質に分岐したLLDPE(典型的には、チーグラー・ナッタ触媒を介して)、均質に分岐した直鎖または実質的に直鎖PE(典型的には、シングルサイト、例えばメタロセン触媒を介して)、例えば複数反応器PE(「反応器内において」不均質に分岐したPE及び均質に分岐したPEの組成物、例えば米国特許第6,545,088号(Kolthammerら)、第6,538,070号(Cardwellら)、第6,566,446号(Parikhら)、第5,844,045号(Kolthammerら)、第5,869,575号(Kolthammerら)、及び第6,448,341号(Kolthammerら)に開示された生成物)、エチレン酢酸ビニル(EVA)、エチレン/ビニルアルコールコポリマー、ポリスチレン、耐衝撃性改質ポリスチレン、ABS、スチレン/ブタジエンプロックコポリマー、及びこれらの水素化誘導体(SBS及びSEBS)、及び熱可塑性ポリウレタンを含む。他のエチレン系ポリマーは、均質なポリマー、例えばオレフィンプラスチマー及びエラストマー(例えば商品名AFFINITY Plastomers及びENGAGE Elastomers(The Dow Chemical Company)、及びEXACT(ExxonMobil Chemical Co.)で入手可能なポリマー)を含む。プロピレン系コポリマー(例えば商品名VERSIFY Plastomers & Elastomers(The Dow Chemical Company)及びVISTAMAXX(ExxonMobil Chemical Co.)で入手可能なポリマー)はま

10

20

30

40

50

た、本発明のポリマーを含むブレンドにおいて成分としても有用であり得る。

【0141】

用途

本発明のポリマーは、これらに限定されないが、コーティング、例えば押出コーティング；単層及び多層フィルム；プロー成形、射出成形、または回転成形物品等の成形物品；繊維；及び織布または不織布を含む、有用な物品を生成するための様々な従来の熱可塑性物質製造プロセスにおいて使用され得る。本発明のポリマーは、これらに限定されないが、透明シュリンクフィルム、コレーションシュリンクフィルム、キャスト延伸フィルム、サイレージフィルム、延伸フード、シーラント、及びおむつバックシートを含む、様々なフィルムとして使用され得る。他の好適な応用は、これらに限定されないが、ワイヤ及びケーブル、ガスケット及びプロファイル、接着剤、履物成分、自動車インテリアー部品を含む。

【0142】

定義

逆の意味で説明される、文脈から暗に示唆される、または当該技術分野において習慣的である場合を除き、全ての部及びパーセントは重量基準であり、全ての試験法は、本出願の出願日現在で最新である。

【0143】

「組成物」という用語は、本明細書において使用される場合、組成物を含む材料の混合物、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。

【0144】

「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種以上のポリマーの混合物を指す。ブレンドは、混和性であっても、または混和性でなくてもよい（分子レベルで相分離しない）。ブレンドは、相分離していても、または相分離していないてもよい。ブレンドは、透過型電子顕微鏡、光散乱、X線散乱、及び当該技術分野において知られている他の方法から決定されるように、1つ以上のドメインの構成を含有しても、含有しなくてもよい。ブレンドは、マクロレベルで（例えば、樹脂の溶融ブレンドもしくは配合）、またはミクロレベルで（例えば、同じ反応器内での同時形成）2種以上のポリマーを物理的に混合することにより達成され得る。

【0145】

「ポリマー」という用語は、同じ種類かまたは異なる種類かを問わず、モノマーの重合により調製される化合物を指す。したがって、ポリマーという総称は、ホモポリマー（1種のモノマーのみから調製されたポリマーを指し、ポリマー構造内に微量の不純物が組み込まれ得ることが理解される）という用語、及び以下で定義されるような「インターポリマー」という用語を包含する。微量の不純物は、ポリマー中に、及び／またはポリマー内に組み込まれ得る。

【0146】

「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より調製されるポリマーを指す。インターポリマーという総称は、コポリマー（2つの異なるモノマーから調製されたポリマーを指す）、及び3つ以上の異なる種類のモノマーから調製されたポリマーを含む。

【0147】

「エチレン系ポリマー」という用語は、ポリマーの重量を基準として過半数の量の重合エチレンを含み、及び任意選択で少なくとも1種のコモノマーを含んでもよいポリマーを指す。

【0148】

「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を基準として過半数の量の重合エチレンを含み、及び少なくとも1種のコモノマーを含むインターポリマーを指す。

【0149】

10

20

30

40

50

「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を基準として過半数の量の重合エチレン、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。

【0150】

「プロピレン系ポリマー」という用語は、ポリマーの重量を基準として過半数の量の重合プロピレン、及び任意選択で少なくとも1種のコモノマーを含んでもよいポリマーを指す。

【0151】

「備える」、「含む」、「有する」、及びそれらの派生語は、任意の追加的成分、ステップまたは手順の存在が具体的に開示されているか否かに関わらず、それらを除外することを意図しない。疑念を回避するために、「備える」という用語の使用により請求される全ての組成物は、逆の意味で説明されない限り、ポリマーか否かに関わらず、任意の追加的な添加剤、アジュバント、または化合物を含み得る。対照的に、「本質的に～からなる」という用語は、実施可能性に必須であるものを除き、それに続く任意の列挙の範囲から任意の他の構成要素、ステップまたは手順を除外する。「～からなる」という用語は、具体的に描写または列挙されていない任意の構成要素、ステップまたは手順を除外する。

【0152】

試験方法

メルトイントンデックス - メルトイントンデックス、またはI 2は、ASTM D 1238（方法B）、条件190 / 2.16 kgに従って測定し、10分当たり溶出したグラム数で報告した。I 10は、ASTM D 1238、条件190 / 10 kgに従って測定し、10分当たり溶出したグラム数で報告した。

【0153】

溶融強度

溶融強度は、Goettfert Rheotens 71.97 (Goettfert Inc. ; Rock Hill, SC) を使用して190で測定した。溶融試料（約25から50グラム）を、長さ30 mm、直径2 mmの平坦な入口角度（180度）を備えるGoettfert Rheotester 2000キャピラリレオメータで供給した。試料を、所与のダイ直径で壁せん断速度38.2 s - 1に相当する、一定ピストン速度0.265 mm / 秒で押出する前に、バレル（長さ=300 mm、直径=12 mm）に供給し、圧縮し、10分間溶融させた。押出物を、ダイ出口の下100 mmに位置するRheotensのホイールを通過させ、加速度2.4 mm / s²でホイールによって下に引っ張った。ホイールに加わった力（cN）を、ホイールの速度の関数（mm / 秒）として記録した。試料を、ストランド速度（mm / 秒）の関数としての力（cN）の2つの曲線を重ね合わせまで、少なくとも2回繰り返し、次いでストランドが破断する最高速度を有する曲線を記録した。溶融強度は、ストランドが破断する前のプラトー域の力（cN）として記録した。

【0154】

MALDI - TOF MS及びMALDI - TOF / TOF CIDフラグメーション測定

全ての試料を、355 - nm Nd:YAG laserを備えたBruker Ultraflex Extreme MALDI - TOF / TOF MS (Bruker Daltonics Inc., Billerica, MA) を使用して分析した。スペクトルを、以下のような陽イオン反射モードで得た：a) 質量分解能は、20,000超の半値全幅高さ（fwhm）であった、b) 同位体分解能を、検出された総質量範囲を通して観察した、c) レーザー強度を、閾値より約10%超に設定した。計器の電圧を、最良の信号対雑音比を得るために、それぞれのスペクトルについて最適化した。外部の質量校正を、Peptide Mass Standard Kit (Bruker Daltonics) からタンパク質標準 (Peptide Mix II) を使用して実行し、及びBradykinin (clip 1~7) (m=757.40 Da)、Angio

10

20

30

40

50

tensi n I I ($m = 1046.54$ Da) 、 Angiotensi n I ($m = 1296.68$ Da) 、 Subst ance P ($m = 1347.74$ Da) 、 ACTH (clip 1 ~ 17) ($m = 2093.09$ Da) 、 ACTH (clip 18 ~ 39) ($m = 2465.20$ Da) 、 及び Somatostatin 28 ($m = 3147.47$ Da) を使用した 7 点校正法、を使用して実行し、 $m = \pm 0.05$ Da より良好なモノイソトピック質量精度をもたらした。それぞれの測定の前に、計器を校正し、一定の実験条件を確保した。

【 0155 】

CID フラグメーション実験について、アルゴンを、 1.5×10^{-6} トールの圧力の衝突ガスとして使用し、衝突エネルギーは 20 keV に達した^{1,2}。ここで、 keV = 10000 の電子ボルト (エネルギーの単位) であった。全てのスペクトルを、以下の反射モードで取得した： a) 20,000 超の半値全幅高さ (fwhm) の質量分解能、及び b) 検出された総質量範囲を通して観察した同位体分解能。 MALDI スペクトルを、トリフルオロ酢酸ナトリウム (NaTFA 、 Aldrich) でドープしたジスラノール (Aldrich) マトリックス中で行った。試料を、テトラヒドロフラン (THF 、 Fisher) 中の 60:10:1 (MALDI マトリックス : ポリマー : NaTFA) の重量 (mg) 比を用いて、乾燥液滴法を使用して調製した³。混合液を 30 秒渦動させた後、混合物 1 μ L を MALDI 試料プレート上にピペットで移し、室温で空気乾燥した³。 MS 及び MS / MS データを、 Sierra Analytics (Modesto , CA) によって供給されている Polymerix 3.0 ソフトウェアを使用して処理した²⁰。

【 0156 】

参考文献 (1) Altuntas, E. ; Krieg, A. ; Baumgaertel, A. , Crecelius, A. C. ; Schubert, U. S. , J. Polym. Sci. , Part A: Polym. Chem. 2013, 51, 1595 - 1605 . (2) Altuntas, E. ; Krieg, A. ; Crecelius, A. C. ; Schubert, U. S. , Bruker Application Note # ET - 37 . (3) Gies, A. P. in Mass Spectrometry in Polymer Chemistry ; Barner - Kowollik, C. ; Gründling, T. ; Falkenhagen, J. ; Weidner, S. , Eds ; John Wiley & Sons , Ltd. ; West Sussex, England , 2012 .

【 0157 】

ポリ (エチレングリコール) ジメタクリレートの平均 Mn の 1 H NMR 決定 PEG DMA (Mn 750) の公称 Mn は 750 であるが、この値はロット間で異なる。下記の実験セクションで使用するこの PEG DMA の Mn を決定するために、以下の方法を使用した。試料調製：試料を、 Norell 5 mm NMR チューブ内で、室温にて、試料約 50 mg を CDCl₃ 2.5 mL に溶解することによって調製した。データ取得パラメータ： 1 H NMR を、周囲温度で、 Bruker AVANCE 400 MHz 分光計で実行した。 ZG パルス系列を、 n = 16 、 d1 = 30 、 AQ = 4 、 SW = 20 、及び SWH = 8012 を用いて使用した。

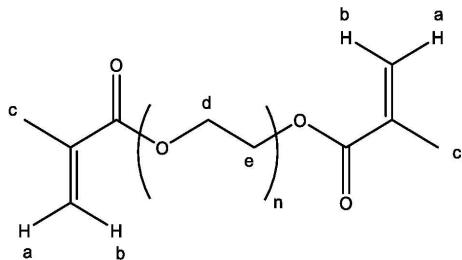
【 0158 】

演算：スペクトルを統合して、プロトン「 a 」 (6.13 ppm 、以下参考されたい) に対応する信号のために 2 H を与えた。 4.30 ppm (鎮末端付近エチレングリコール (EG) 単位) 及び 3.66 ppm (残り全て EG 単位) での積分の合計は、信号「 d 」 + 「 e 」 = 4 H * 平均 # EG 単位 / 鎮に相当する。それぞれの EG 単位の MW = 44.05 g / モル、ジメタクリレート末端基の重量が 154.16 g / モルに相当すると仮定して、 NMR からの Mn (g / モル) = (平均 # EG 単位 / 鎮 * 44.05) + 154.16 。この方法を使用して、「 d 」 + 「 e 」 = 49.52 、この値を 4 で割ると、 12.4 平均 # EG 単位 / 鎮を与える。上記の等式中のこの値 (平均 # EG 単位 / 鎮) を置換して⁴⁰ 50

、この試料の平均 M_n は、700と計算される。

【0159】

【化33】



10

【0160】

密度

試料は、ASTM D1928に従って調整した。試料を、374°F (190°C)、及び30,000 psi、で3分間、次いで70°F (21°C)、30,000 psiで、1分間プレスした。密度は、ASTM D792 (アニール密度)を使用して測定した。

【0161】

実験

材料

20

Sigma-Aldrich Chemical Companyより製品番号2349581として入手可能である、1,4-ブタンジオールジメタクリレート(BDDMA, 95%)を、受け取り、使用した。

【0162】

Sigma-Aldrich Chemical Companyより製品番号409537として入手可能である、ポリ(エチレングリコール)メタクリレート(PEG MA、500-800 ppm MEHQ含有)を、受け取り、使用した。MALDI-TOFに基づく推定 M_n は634 g/molである。

【0163】

Sigma-Aldrich Chemical Companyより製品番号437468として入手可能である、ポリ(エチレングリコール)ジメタクリレート(PEG DMA、900-1100 ppm MEHQ含有)を、受け取り、使用した。 1H NMR法($n = 12.4$)によって、 $M_n = 700$ 。

30

【0164】

Sigma-Aldrich Chemical Companyより製品番号447943として入手可能である、ポリ(エチレングリコール)メチルエーテルメタクリレート(M_n 約500、及び100 ppm MEHQ阻害剤及び200 ppm BHT阻害剤含有)を、受け取り、使用した。

【0165】

開始剤(コントロールLDPE)-過酸化物開始剤tert-ブチルペルオキシアセテート(TPA、ISOPAR H中20重量%溶液)、及び過酸化物開始剤ジ-tert-ブチルペルオキシド(DTBP、ISOPAR H中20重量%溶液)を、第2の316ステンレス鋼供給槽内で、ISOPAR Eと混合し、5:1モルTPA/モルDTBPの比率の8500質量ppm TPA及び1881質量ppm DTBPを生成した。槽を使用前に、70psi窒素充填及び除去を5回行い、操作中は窒素充填下で維持した。

40

【0166】

LDPEホモポリマー(コントロール)

エチレンを、5461グラム/時(195モル/時)で、1930バールの圧力で、約215°Cに設定した外側加熱ジャケットを備えた、攪拌した(1600 rpm)300mLの高圧CSTR反応器に注入した。混合物を、1930バールに加圧し、反応器に注入

50

する前に、プロピレン (C T A) を、 69 バールの圧力で、 111.3 グラム / 時 (1.64 モル / 時) の速度で、エチレンストリームに導入した。過酸化物開始剤を、 1930 バールの圧力で、 T P A を 22.0×10^{-2} グラム / 時 (1.66 ミリモル / 時) の速度、及び D T B P を 4.8×10^{-2} グラム / 時 (0.33 ミリモル / 時) の速度で、側壁を通じて反応器に直接導入した。エチレンのポリマーへの変換は、反応器へ流入したエチレンの質量を基準として 13.0 重量 % であり、平均反応温度は 241 であった。 5.6 g / 10 分のメルトイソブリックス (I 2) を有するエチレン系ポリマーを形成した。このエチレン系ポリマーを約 20 ポンド収集した。

【 0167 】

1,4-ブタンジオールジメタクリレートで作った L D P E (比較例 1) 10

モノマー - 1,4-ブタンジオールジメタクリレート (B D D M A) を、 316 ステンレス鋼供給槽に装填し、酢酸エチルで希釈し、最終濃度 8.0 重量 % を生成した。この槽を、使用前に 3 時間窒素バージし、操作中は 70 p s i g 窒素充填で維持した。

【 0168 】

連鎖移動剤 - プロピオンアルデヒド (99 %) を、 316 ステンレス鋼供給槽に装填し、 I S O P A R E で希釈し、 26 % の溶液を生成した。槽を使用前に、 70 p s i g 窒素充填及び除去を 5 回行い、操作中は窒素充填下で維持した。

【 0169 】

開始剤 (比較例 1) - 過酸化物開始剤 t e r t - ブチルペルオキシアセテート (T P A) 、 I S O P A R H 中 20 重量 % 溶液) 、及び過酸化物開始剤ジ - t e r t - ブチルペルオキシド (D T B P 、 I S O P A R H 中 20 重量 % 溶液) を、第 2 の 316 ステンレス鋼供給槽内で、 I S O P A R E と混合し、 4 : 1 モル T P A / モル D T B P の比率の 5000 質量 p p m T P A 及び 1384 質量 p p m D T B P を生成した。槽を使用前に、 70 p s i g 窒素充填及び除去を 5 回行い、操作中は窒素充填下で維持した。 20

【 0170 】

L D P E (比較例 1) - エチレンを、 8903 グラム / 時 (318 モル / 時) で、 1930 バールの圧力で、 ~210 に設定した外側加熱ジャケットを備えた、攪拌した (1600 r p m) 300 mL の高圧 C S T R 反応器に注入した。混合物を、 1930 バールに加圧し、反応器に注入する前に、プロピオンアルデヒド (C T A) を、 43.5 グラム / 時 (0.19 モル / 時) の速度で、エチレンストリームに導入した。前記混合物を反応器に注入する前に、酢酸エチル中の B D D M A の溶液を、 1930 バールの圧力で、エチレン - プロピレン混合物に、 1.63 グラム / 時 (7.2 ミリモル / 時) の速度で送り込んだ。過酸化物開始剤を、 1930 バールの圧力で、 T P A を 7.9×10^{-2} グラム / 時 (0.59 ミリモル / 時) の速度、及び D T B P を 2.1×10^{-2} グラム / 時 (0.15 ミリモル / 時) の速度で、側壁を通じて反応器に直接導入した。エチレンのポリマーへの変換は、反応器へ流入したエチレンの質量を基準として 11.8 重量 % であり、平均反応温度は 256 であった。 4.0 g / 10 分のメルトイソブリックス (I 2) を有するエチレン系ポリマーを形成した。このエチレン系ポリマーを約 6 ポンド収集した。 30

【 0171 】

ポリエチレングリコールジメタクリレートで作った L D P E (比較例 2) 40

モノマー - 希釈されていないポリ (エチレングリコール) ジメタクリレート (P E G D M A) を、 316 ステンレス鋼供給槽に装填し、酢酸エチルで希釈し、最終濃度 2.2 重量 % を生成した。 ¹ H N M R 分析を基準として、このモノマー試料は、平均 M n = 700 を有していた。この槽を、使用前に 3 時間窒素バージし、操作中は 70 p s i g 窒素充填で維持した。

【 0172 】

開始剤 (比較例 2) - 過酸化物開始剤 t e r t - ブチルペルオキシアセテート (T P A) 、 I S O P A R H 中 20 重量 % 溶液) 、及び過酸化物開始剤ジ - t e r t - ブチルペルオキシド (D T B P 、 I S O P A R H 中 20 重量 % 溶液) を、第 2 の 316 ステンレス鋼供給槽内で、 I S O P A R (商標) E と混合し、 5 : 1 モル T P A / モル D T B P の比 50

率の 8500 質量 ppm TPA 及び 1881 質量 ppm DTPP を生成した。槽を使用前に、70 psig 窒素充填及び除去を 5 回行い、操作中は窒素充填下で維持した。

【0173】

L D P E コポリマー（比較例 2）- エチレンを、8903 グラム / 時（318 モル / 時）で、1930 バールの圧力で、~210 に設定した外側加熱ジャケットを備えた、攪拌した（1600 rpm）300 mL の高圧 CSTR 反応器に注入した。混合物を、1930 バールに加圧し、反応器に注入する前に、プロピレン（CTA）を、69 バールの圧力で、82.43 グラム / 時（1.96 モル / 時）の速度で、エチレンストリームに導入した。前記混合物を反応器に注入する前に、酢酸エチル中の PEG DMA 750 の溶液を、1930 バールの圧力で、エチレン - プロピレン混合物に、5.85 グラム / 時（8.3 ミリモル / 時）の速度で送り込んだ。過酸化物開始剤を、1930 バールの圧力で、TPA を 16.1×10^{-2} グラム / 時（1.22 ミリモル / 時）の速度、及び DTPP を 3.6×10^{-2} グラム / 時（0.25 ミリモル / 時）の速度で、側壁を通じて反応器に直接導入した。エチレンのポリマーへの変換は、反応器へ流入したエチレンの質量を基準として 13.3 重量 % であり、平均反応温度は 244 であった。5.7 g / 10 分のメルトイソデックス（I2）を有するエチレン系ポリマーを形成した。このエチレン系ポリマーを約 20 ポンド収集した。 10

【0174】

ポリエチレングリコールメチルエーテルメタクリレートで作った L D P E（比較例 3）モノマー - 希釀されていないポリ（エチレングリコール）メチルエーテルメタクリレートを、316 ステンレス鋼供給槽に装填し、酢酸エチルで希釀し、最終濃度 8.0 重量 % を生成した。この槽を、使用前に 3 時間窒素バージし、操作中は 70 psig 窒素充填で維持した。 20

【0175】

開始剤（比較例 3）- 過酸化物開始剤 tert - プチルペルオキシアセテート（TPA、ISOPAR H 中 20 重量 % 溶液）、及び過酸化物開始剤ジ - tert - プチルペルオキシド（DTPP、ISOPAR H 中 20 重量 % 溶液）を、第 2 の 316 ステンレス鋼供給槽内で、ISOPAR E と混合し、5 : 1 モル TPA / モル DTPP の比率の 8500 質量 ppm TPA 及び 1881 質量 ppm DTPP を生成した。槽を使用前に、70 psig 窒素充填及び除去を 5 回行い、操作中は窒素充填下で維持した。 30

【0176】

L D P E コポリマー（比較例 3）- エチレンを、5444 グラム / 時（194 モル / 時）で、1930 バールの圧力で、~206 に設定した外側加熱ジャケットを備えた、攪拌した（1600 rpm）300 mL の高圧 CSTR 反応器に注入した。混合物を、1930 バールに加圧し、反応器に注入する前に、プロピレン（CTA）を、62 バールの圧力で、48.6 グラム / 時（1.16 モル / 時）の速度で、エチレンストリームに導入した。前記混合物を反応器に注入する前に、酢酸エチル中の PEG MA 500 の溶液を、1930 バールの圧力で、エチレン - プロピレン混合物に、14.5 グラム / 時（29 ミリモル / 時）の速度で送り込んだ。過酸化物開始剤を、1930 バールの圧力で、TPA を 22.0×10^{-2} グラム / 時（1.66 ミリモル / 時）の速度、及び DTPP を 4.8×10^{-2} グラム / 時（0.33 ミリモル / 時）の速度で、側壁を通じて反応器に直接導入した。エチレンのポリマーへの変換は、反応器へ流入したエチレンの質量を基準として 13.2 重量 % であり、平均反応温度は 240 であった。4.1 g / 10 分のメルトイソデックス（I2）を有するエチレン系ポリマーを形成した。このエチレン系ポリマーを約 20 ポンド収集した。 40

【0177】

ポリエチレングリコールジメタクリレート + ポリエチレングリコールメタクリレートで作った L D P E（発明例 1）

モノマー - 希釀されていないポリ（エチレングリコール）メタクリレート（PEG MA）を、316 ステンレス鋼供給槽に装填し、酢酸エチルで希釀し、最終濃度 40 重量 % 50

を生成した。M A L D I - T O F 質量スペクトル分析を基準として、希釈されていないP E G M Aは、いくつかの材料、例えば61重量%のポリ(エチレングリコール)メタクリレート(推定Mn = 634 g / モル)、及び16重量%のポリ(エチレングリコール)ジメタクリレート(推定Mn = 789 g / モル)、及び19重量%のポリ(エチレングリコール)(推定Mn = 684 g / モル)、それぞれの重量%は、希釈されていないP E G

M A 試料の総重量を基準として、の混合物である。この槽を、使用前に3時間窒素バージし、操作中は70 p s i g 窒素充填で維持した。

【0178】

開始剤 - 過酸化物開始剤 t e r t - プチルペルオキシアセテート (T P A 、 I S O P A R H 中 20 重量% 溶液) 、及び過酸化物開始剤ジ - t e r t - プチルペルオキシド (D T B P 、 I S O P A R H 中 20 重量% 溶液) を、第2の316ステンレス鋼供給槽内で、 I S O P A R E と混合し、 5 : 1 モル T P A / モル D T B P の比率の 6500 質量 p p m T P A 及び 1440 質量 p p m D T B P を生成した。槽を使用前に、 70 p s i g 窒素充填及び除去を 5 回行い、操作中は窒素充填下で維持した。

【0179】

L D P E コポリマー - エチレンを、 7264 グラム / 時 (259 モル / 時) で、 1930 バールの圧力で、約 230 に設定した外側加熱ジャケットを備えた、攪拌した (1600 r p m) 300 mL の高圧 C S T R 反応器に注入した。混合物を、 1930 バールに加圧し、反応器に注入する前に、プロピレン (C T A) を、 62 バールの圧力で、 196 グラム / 時 (4.66 モル / 時) の速度で、エチレンストリームに導入した。前記混合物を反応器に注入する前に、 P E G M A の酢酸エチル溶液を、 1930 バールの圧力で、エチレン - プロピレン混合物に、 44.3 グラム / 時の速度で送り込んだ。これは、ポリ(エチレングリコール)ジメタクリレート (Mn = 789) の 9.0×10^{-3} モル / 時、及びポリ(エチレングリコール)メタクリレート (Mn = 634) の 4.7×10^{-2} モル / 時に相当する。過酸化物開始剤を、 1930 バールの圧力で、 T P A を 26.7×10^{-2} グラム / 時 (2.03 ミリモル / 時) の速度、及び D T B P を 5.9×10^{-2} グラム / 時 (0.41 ミリモル / 時) の速度で、側壁を通じて反応器に直接導入した。エチレンのポリマーへの変換は、反応器へ流入したエチレンの質量を基準として 15 重量% あり、平均反応温度は 243 であった。 3.9 g / 10 分のメルトイインデックス (I 2) を有するエチレン系ポリマーを形成した。このエチレン系ポリマーを約 200 ポンド収集した。結果を表 1 に示す。本発明の実施例のエチレン系ポリマーが、比較例及びコントロールのエチレン系ポリマーより少なくとも 50 % 超の「溶融強度增加」を有していたことが、予想外に見出された。

【0180】

【表 1】

表 1 : 重合結果 (*おおよその密度)

実験	R M A モノマー / エチレン $\times 10^6$ モ ル比	コモノマー / エ チレン $\times 10^6$ モ ル比	平均反応温度 (°C)	エチレン転 換 (重量%)	メルト インデ ックス (I 2)	溶融強度 (c N)	密度 (g / c c)
コントロー ル	0	0	241	13.0	5.6	5.8	0.920 - 0.921 *
比較例 1	37	0	256	11.8	4	7.3	0.920 *
比較例 2	26	0	244	13.3	5.7	8.3	0.920 *
比較例 3	0	150	240	13.2	4.1	7.5	-
発明例 1	35	180	243	15.1	3.9	12.8	0.9274

【0181】

発明の重合 2 (シミュレーション - 管型反応器)

10

20

30

40

50

適用された反応スキーム及び反応速度論による重合シミュレーションモデルは、「Gotoら」により説明されている、下記参考文献を参照されたい。他の反応器及び生成物モデルリングフレームワークは、Aspen Technology, Inc., Burlington, Massachusetts, USAのAS PEN Plus、及びDr. Wulkow Computing in Technology GmbH (CIT)、Rastede, GermanyのPREDICIにより利用可能である。これらのモデルフレームワークにより予測されるプロセス及び生成物応答は、反応器パラメータ、ならびに適用された反応スキーム及び反応速度論パラメータにより決定される。適用された反応スキーム及び反応速度論パラメータは、以下で説明される。

【0182】

10

重合シミュレーションは、S. Gotoら; Journal of Applied Polymer Science: Applied Polymer Symposium, 36, 21-40, 1981 (題目: Computer model for commercial high pressure polyethylene reactor based on elementary reaction rates obtained experimentally)において説明されているような Goto LDPEシミュレーションモデルで達成された。「Gotoら」によって使用される反応速度論データは、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)において説明されているような、様々な温度、圧力、及びポリマー濃度で実行された高压フリーラジカルポリエチレン重合実験から導かれる。以下の基本的な反応ステップが、「Gotoら」により説明されている: i) エチレンの伝播、ii) ラジカルの終了、iii) バックバイティングまたはSCB形成、iv) ポリマーへの移動またはLCB形成、v) ビニル形成をもたらす二次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三次ラジカルのベータ脱離。

20

【0183】

30

主反応の反応速度論データについては表2を参照されたいが、 k_o は、前指数因子または頻度因子であり、 E_a は、温度依存性を反映する活性化エネルギーであり、 ΔV は、圧力依存性を反映する活性化体積である。全ての反応速度定数は、圧力及び温度条件の関数として高压ポリエチレンにおけるメチル分岐のレベルをより良好に反映するように最適化されたバックバイティングの k_o 、 E_a 及び ΔV 値 (C13 NMR技術により分析されるように)を除き、Gotoらからのものである。

【0184】

【表2】

表2: 主反応の反応速度定数

反応	k_o	E_a	ΔV
単位	$m^3/\text{時}/\text{キロモル}$	$cal/\text{モル}$	$cc/\text{モル}$
伝播	$5.63E+11$	10520	-19.7
終了	$3E+11$	3000	13
バックバイティング	$2.6E+12$	12130	-14
ポリマーへの転換	$1.75E+12$	14080	4.4
sec radのベータ消去	$5.82E+11$	15760	-22.6
tert radのベータ消去	$8.51E+10$	14530	-19.7

40

【0185】

選択されたCTAの反応速度論データを、表3に示す。反応速度定数は、Mortim

50

e_r (下の参考文献を参照されたい) により決定されるような C_s 値 (k_s / k_p) の反応速度定数、及び「Gotoら」により示されるようなエチレン伝播反応速度論を利用して計算した (表2を参照されたい)。選択されたモノマー-CTAの反応速度論データを、表3に示す。「連鎖移動から調整剤」の反応速度論は、CTAの官能性を説明し、一方モノマー官能性は、「反応性比」によって説明される。

【0186】

ポリエンは、反応速度 r_1 及び r_2 反応性比を割り当てることにより説明及びモデル化されている (以下の表3及び4を参照されたい)。反応速度 r_1 及び r_2 反応性比は、定義により、それらの温度 (E_a) 及び圧力 (V) 依存性に関するエチレン伝播反応速度に関連している。シミュレーションにおいて、ポリエンは、追加的な連鎖移動活性を示さないと仮定された。その上、総消費、組み込み、及びT-及び/またはH-分岐 (分子間及び分子内) 形成に関して、1つの官能基の組み込みの後、他の官能基の反応性は影響を受けないと仮定された。実際には、ポリマー分子中の第1の官能基を通じて、分岐剤の組み込みの後、第2の官能基の反応性は低下する。しかしながら、下記の表において説明されているように、この仮定は、この研究の第1の部分に影響を与えない。実際の重合結果及びこれらのシミュレーションを含む、研究の第2の部分は、ポリマーへのレオロジー調整剤の組み込み、ならびに溶融強度及び形成されたポリマーの G' 値の増加のためのH-分岐への変換に焦点を当てる。

【0187】

【表3】

成分	連鎖移動から調整剤			反応性比
	k _a o m ³ /時/kgモル	E _a ca 1/kgモル	ΔV cc/モル	
プロピレン (CTA)	2. 20E+11	1 3 2 2 0	- 1 6. 7	3. 1 0 (k 1 1 / k 2 2 / k 2 1)
イソブタン (CTA)	3. 51E+11	1 4 0 2 0	- 1 6. 7	0. 0 0 (k 1 1 / k 2 2 / k 2 1)
PEG MA***	2. 3E11*	1 1 6 2 0 *	- 1 6. 7 *	0. 0 8 ** (k 1 1 / k 2 2 / k 2 1)

*PEG MAのCTA基の反応性を説明するための反応速度パラメータ

** : PEG MAのモノマー基の反応性を説明するための反応速度パラメータ

***PEG MA : ポリエチレンジリコールメタクリレート

【表4】

表4：ポリエン（二官能型成分）の反応性比

		反応性比		
		r 1 B / r 1 A	r 1 (k 1 1 / k 1 2)	r 2 (k 2 2 / k 2 1)
B DMA*	結合A	1	0. 08	12. 50
	結合B		0. 08	12. 50
PEG DMA*	結合A	1	0. 08	12. 5
	結合B		0. 08	12. 5

* B DMA : 1, 4-ブタンジオールジメタクリレート * PEG DMA : ポリエチレングリコールジメタクリレート

【0189】

連鎖移動活性及びコ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 7, 386 - 448 (1970)、G. Mortimer, *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 IV. Additional study at 1360 atm and 130*; 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 VII. Very reactive and depletable transfer agents*, Vol. 10, p 163 - 168 (1972)。

【0190】

発明2に関する重合スキームの説明（シミュレーション-管型反応器）

図1は、エチレン供給配分100/0/0/0と共に、管状反応器を含有するシミュレートされた高圧重合構成のフロースキームを示す。ストリーム(1)は新鮮なエチレン補充であり、これは一次圧縮機によりブースターの排出物と共にストリーム(2)に圧縮される。ストリーム(2)は、高圧リサイクルストリーム(18)と合わせられ、ハイパー圧縮機「Hyper」の入口に供給される。ハイパー圧縮機は、エチレン供給物ストリームを、ライン(9)を通じて高圧管状反応器（反応器）に供給するのに十分なレベルまで圧縮する。

【0191】

ストリーム(4)は、CTA系補充供給物を示す。CTA補充ストリーム(4)は、ハイパー圧縮機の入口（複数を含む）、段階間（複数を含む）、出口（複数を含む）及び/または反応ゾーンの入口（複数を含む）において供給され得る。その上、CTAは、任意

10

20

30

40

50

選択で、一次及び／またはブースター圧縮系の入口、出口、または段階間で投与され得る。 C T A 系は、単一及び／または複数成分からなってもよく、また様々な組成物を含んでいる。供給(6)は、「 P E G D M A / P E G M A 」供給を示す。ハイパーの放出温度は、典型的には、60から100の範囲内である。第1反応ゾーンへのエチレン供給は、典型的には、130から180の範囲内の温度に予熱される。

【 0 1 9 2 】

反応器の寸法及び構成を、表5に示す。反応器において、重合は、各反応ゾーンの入口で注入及び／または活性化されたフリーラジカル開始系を利用して開始される。各反応ゾーン内の最高温度は、各反応ゾーンの開始時の開始系の濃度及び／または供給量を調節することにより、設定点に制御される。反応が終了し、複数冷却ステップを適用した後、反応混合物は、(10)において減圧及び／または冷却され、高圧分離器(H P S)において分離される。 H P S は、反応混合物を、少量のワックス及び／または混入ポリマーを含有するエチレンに富むストリーム(15)、ならびに、低圧分離器(L P S)への更なる分離に送られるポリマーに富むストリーム(11)に分離する。エチレンストリーム(15)は、ストリーム(17)中で冷却及び清浄化される。ストリーム(16)は、不純物及び／または不活性物質を除去するためのバージストリームである。

【 0 1 9 3 】

L P S において分離されたポリマーは、(12)において更に処理される。 L P S において除去されたエチレン(13)は、ブースターに供給され、そこで、圧縮の間、凝縮物、例えば溶媒、潤滑油及びその他が回収され、ストリーム(14)を介して除去される。ブースターの出口は、補充エチレンストリーム(1)と合わせられ、一次圧縮機により更に圧縮される。

【 0 1 9 4 】

発明2の管型反応器シミュレーション
表5の本発明の実施例は、管状高圧反応器内において、それぞれ分岐剤及びコモノマーとして「 P E G D M A 及び P E G M A 」の混合物を適用しながら、 C T A としてイソブタンを用いたシミュレーションを示す。プロセス条件、及び予測される分岐、及び変換レベルを、表5に示す。全てのエチレンと C T A は、前側反応ゾーンに供給される。入口圧力は、2500バールで、反応器を通しての圧力低下は、約320バールであった。前側反応ゾーンへのエチレン系供給物中の P E G D M A 及び P E G M A 濃度は、それぞれ70及び360モルppmであった。

【 0 1 9 5 】

【表5】

		ビーグ温度	(再)開始温度	M1	シミュレートされた たエチレン変換	シミュレートされたH-ま たは(T-) 分岐変換	シミュレートされたH-ま たは(T-) 分岐レベル	シミュレートされたH-ま たは(T-) 分岐レベル
単位	℃	℃	g/10分	%	#/1000 C	%	#/1000C	
内側管直径60mm)、Rx-ノーン長さ配分:400/400/400m及び処理能力60000kg/時								
発明例2	305	それぞれの混合 ノーンに閉じて	150/248/2 49/260	5	36, 6	4, 79	99, 4 (5, 4)	0, 093 (0, 026)

【0196】

本エチレン系ポリマーは、a)コントロールのPEG-DMA及びPEG-MAを含まないで重合したエチレン系ポリマー、b)比較例のPEG-DMAを含まないで重合した

10

20

30

40

50

エチレン系ポリマー、及びc) 比較例のPEG-MAを含まないで重合したエチレン系ポリマー、と比較すると著しく大きな溶融強度を有することが予期される。このような結果は、発明の実施例1に関する上記の結果に一致することになる。

本願発明には以下の態様が含まれる。

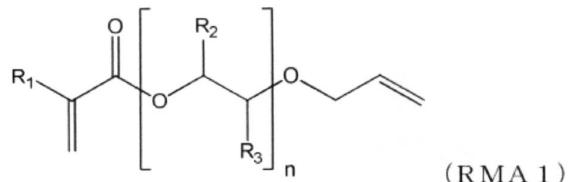
項1.

エチレン系ポリマーを形成する方法であって、前記方法が、エチレン、ならびに少なくとも以下のA)及びB):

A) レオロジー調整剤(RMA)であって、以下のi)からv):

i) RMA1:

【化1】

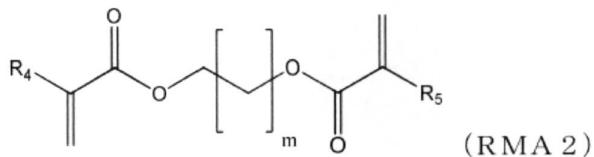


10

(RMA 1に関して、R₁は、Hまたはアルキルであり、nは、1から50であり、R₂は、Hまたはアルキルから選択され、R₃は、Hまたはアルキルから選択される)、

ii) RMA2:

【化2】

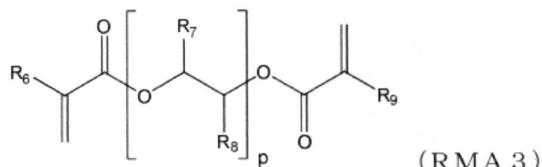


20

(RMA 2に関して、R₄及びR₅は、それぞれ独立して、Hまたはアルキルであり、mは、1から50である)、

iii) RMA3:

【化3】

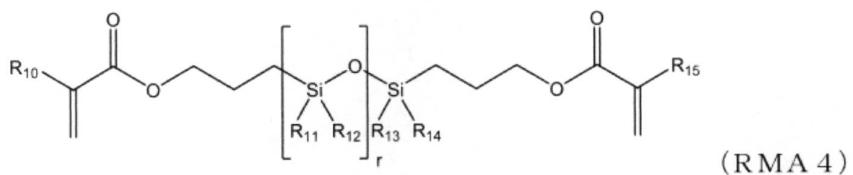


30

(RMA 3に関して、R₆及びR₉は、それぞれ独立して、Hまたはアルキルであり、pは、1から50であり、R₇は、Hまたはアルキルから選択され、R₈は、Hまたはアルキルから選択される)、

iv) RMA4:

【化4】



40

(RMA 4に関して、R₁₀及びR₁₅は、それぞれ独立して、Hまたはアルキルであり、rは、1から100であり、R₁₁は、Hまたはアルキルから選択され、R₁₂は、H

50

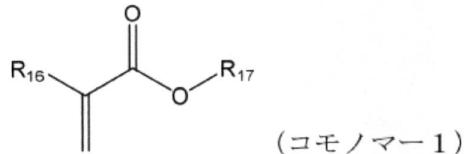
またはアルキルから選択され、R_{1~3}は、Hまたはアルキルから選択され、R_{1~4}は、Hまたはアルキルから選択される)、

v) i)からiv)の2つ以上の任意の組み合わせ、から選択されるレオロジー調整剤(RMA)、

B)少なくとも1種のコモノマーであって、下記のa)からc)：

a)コモノマー1：

【化5】

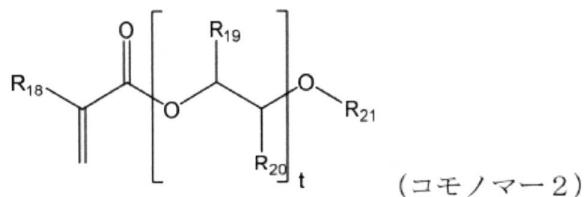


10

(コモノマー1に関して、R_{1~6}は、Hまたはアルキルであり、R_{1~7}は、Hまたはアルキルから選択される)、

b)コモノマー2：

【化6】



20

(コモノマー2に関して、R_{1~8}及びR_{2~1}は、それぞれ独立して、Hまたはアルキルであり、tは、1から50であり、R_{1~9}は、Hまたはアルキルから選択され、R_{2~0}は、Hまたはアルキルから選択される)、

c) a)及びb)の組み合わせ、から選択される少なくとも1種のコモノマー、を含む反応混合物を重合することを含む、方法。

項2.

前記反応混合物が、少なくとも1種のフリーラジカル開始剤を更に含む、項1に記載の方法。

30

項3.

次いで、重合が、100 MPa以上の圧力で生じる、項1または2に記載の方法。

項4.

前記重合が、以下のa)オートクレーブ反応器、b)管型反応器、またはc)オートクレーブ反応と管型反応器の組み合わせを含む反応器構成において生じる、項1から3のいずれか一項に記載の方法。

項5.

A)が、i)、ii)、iii)、またはv)から選択されるレオロジー調整剤(RMA)である、項1から4のいずれか一項に記載の方法。

40

項6.

A)が、ii)、iii)、またはv)から選択されるレオロジー調整剤(RMA)である、項1から5のいずれか一項に記載の方法。

項7.

A)が、iii)から選択されるレオロジー調整剤(RMA)である、項1から6のいずれか一項に記載の方法。

項8.

項1から7のいずれか一項に記載の方法から形成されるエチレン系ポリマーを含む組成物。

項9.

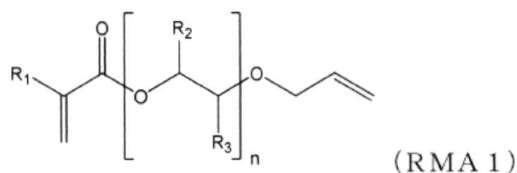
50

前記エチレン系ポリマーが、少なくとも以下の A') 及び B') :

A') 少なくとも 1 種のレオロジー調整剤 (RMA) 由来の 1 つ以上の単位であって、以下の i) から v) :

i) RMA 1 :

【化 7】

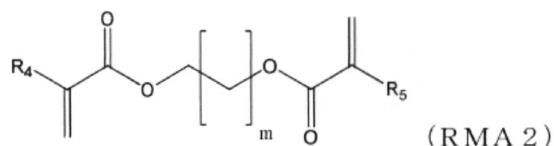


10

(RMA 1 に関して、R₁ は、H またはアルキルであり、n は、1 から 50 であり、R₂ は、H またはアルキルから選択され、R₃ は、H またはアルキルから選択される) 、

ii) RMA 2 :

【化 8】

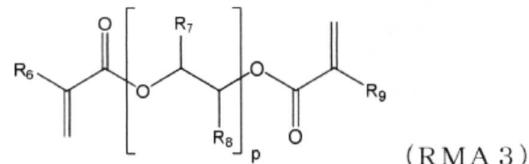


20

(RMA 2 に関して、R₄ 及び R₅ は、それぞれ独立して、H またはアルキルであり、m は、1 から 50 である) 、

iii) RMA 3 :

【化 9】

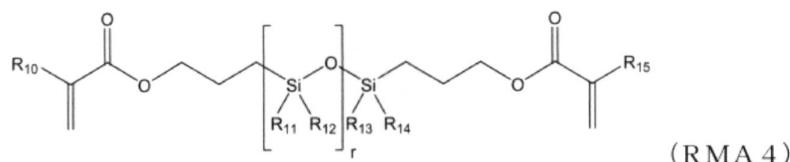


30

(RMA 3 に関して、R₆ 及び R₉ は、それぞれ独立して、H またはアルキルであり、p は、1 から 50 であり、R₇ は、H またはアルキルから選択され、R₈ は、H またはアルキルから選択される) 、

iv) RMA 4 :

【化 10】



40

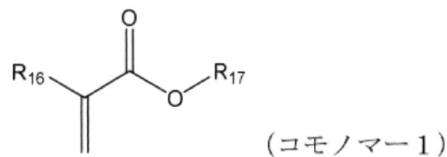
(RMA 4 に関して、R₁₀ 及び R₁₅ は、それぞれ独立して、H またはアルキルであり、r は、1 から 100 であり、R₁₁ は、H またはアルキルから選択され、R₁₂ は、H またはアルキルから選択され、R₁₃ は、H またはアルキルから選択され、R₁₄ は、H またはアルキルから選択される) 、

v) i) から iv) の 2 つ以上の任意の組み合わせ、から選択される少なくとも 1 種のレオロジー調整剤 (RMA) 由来の 1 つ以上の単位、

b') 少なくとも 1 種のコモノマー由来の 1 つ以上の単位であって、以下の a) から c) :

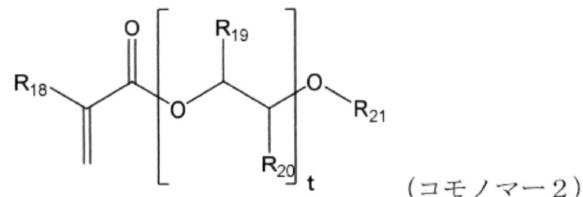
50

a) コモノマ - 1 :
【化 1 1 】



(コモノマー1に関して、R₁₋₆は、Hまたはアルキルであり、R₁₋₇は、Hまたはアルキルから選択される)、

b) コモノマ - 2 :
【化 1 2 】



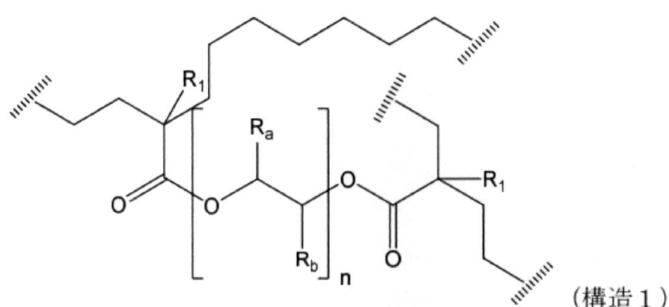
(コモノマー2に関して、 R_{1-8} 及び R_{2-1} は、それぞれ独立して、Hまたはアルキルであり、tは、1から50であり、 R_{1-9} は、Hまたはアルキルから選択され、 R_{2-0} は、Hまたはアルキルから選択される)、

c) a) 及び b) の組み合わせ、から選択される少なくとも 1 種のコモノマー由来の 1 つ以上の単位、を含む、項 8 に記載の組成物。

項 1 0 .

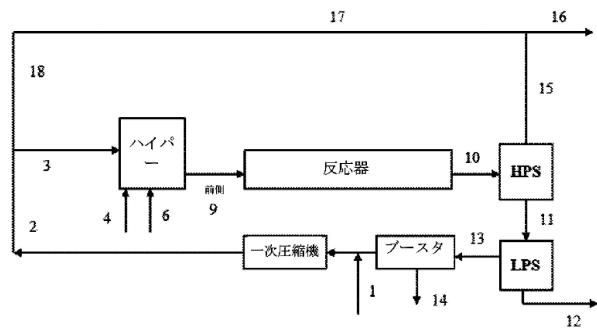
前記エチレン系ポリマーが、構造 1 から選択される少なくとも 1 種の構造を含み、

【化 1 3】



構造 1 について、R₁ は、H またはアルキルから選択され、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、項 8 または 9 に記載の組成物。

【 図 1 】



フロントページの続き

(74)代理人 100104282

弁理士 鈴木 康仁

(72)発明者 ジョン・オー・オズピー

アメリカ合衆国 テキサス州 77566 レイク・ジャクソン カタルバ・ストリート 109

審査官 北田 祐介

(56)参考文献 特開平02-103211 (JP, A)

国際公開第91/007761 (WO, A1)

特開平06-041238 (JP, A)

特表2008-533223 (JP, A)

特表2015-524857 (JP, A)

国際公開第2014/003837 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F

C08C

C08K

C08L

CAPLUS/REGISTRY(STN)