

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号  
特許第5227163号  
(P5227163)

(45) 発行日 平成25年7月3日 (2013.7.3)

(24) 登録日 平成25年3月22日 (2013.3.22)

(51) Int.Cl. F I

CO 8 L 23/08 (2006.01)

CO 8 L 101/00 (2006.01)

CO 8 L 23/06 (2006.01)

CO 8 L 23/12 (2006.01)

CO 8 F 295/00 (2006.01)

CO 8 L 23/08

CO 8 L 101/00

CO 8 L 23/06

CO 8 L 23/12

CO 8 F 295/00

請求項の数 19 (全 71 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2008-502126 (P2008-502126)	(73) 特許権者	502141050
(86) (22) 出願日	平成18年3月15日 (2006.3.15)		ダウ グローバル テクノロジーズ エル
(65) 公表番号	特表2008-545018 (P2008-545018A)		エルシー
(43) 公表日	平成20年12月11日 (2008.12.11)		アメリカ合衆国 ミシガン州 48674
(86) 国際出願番号	PCT/US2006/009857		, ミッドランド, ダウ センター 204
(87) 国際公開番号	W02006/102155		O
(87) 国際公開日	平成18年9月28日 (2006.9.28)	(74) 代理人	100092783
審査請求日	平成21年3月13日 (2009.3.13)		弁理士 小林 浩
(31) 優先権主張番号	PCT/US2005/008917	(74) 代理人	100120134
(32) 優先日	平成17年3月17日 (2005.3.17)		弁理士 大森 規雄
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100110663
(31) 優先権主張番号	60/717,928		弁理士 杉山 共永
(32) 優先日	平成17年9月16日 (2005.9.16)	(74) 代理人	100128484
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 井口 司
早期審査対象出願		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 エチレン／ $\alpha$ -オレフィン共重合体での熱可塑性物質の耐衝撃性改良

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

A) 熱可塑性ポリマー組成物、および  
B) 耐衝撃性改良量のエチレン／ - オレフィン共重合体  
を含む組成物であって、

前記エチレン／ - オレフィン共重合体が、少なくとも50モルパーセントのエチレンを含むマルチブロック共重合体（ここで、該マルチブロック共重合体は、ハードセグメント及びソフトセグメントを有し、該ハードセグメントはマルチブロック共重合体の重量を基準にして95重量パーセントより多い量でエチレンが存在する重合単位のブロックであり、該ソフトセグメントはマルチブロック共重合体の重量を基準にして5重量パーセントより多い量で - オレフィンが存在する重合単位のブロックであり、

該マルチブロック共重合体は、(a) 高いコモノマー組み込みインデックスを有する第1のオレフィン重合触媒と、(b) 触媒(A)のコモノマー組み込みインデックスの90パーセント未満のコモノマー組み込みインデックスを有する第2のオレフィン重合触媒と、(c) ジエチル亜鉛およびトリエチルアルミニウムからなる群から選択される可逆的連鎖移動剤とを用いる重合方法によって製造されたものであり、

該マルチブロック共重合体は、1.7から3.5の $M_w/M_n$ 、105 ~ 130 の少なくとも1つの融点 $T_m$  ( )、および0.85 g/cm<sup>3</sup> ~ 0.9433 g/cm<sup>3</sup> の密度 $d$  (g/cm<sup>3</sup>) を有し、前記 $T_m$ および $d$ の数値が、

$$T_m = 6288.1 + 13141(d) - 6720.3(d)^2、$$

10

20

の関係に相当する)である、組成物。

【請求項 2】

前記熱可塑性ポリマー組成物が、ポリウレタン、ポリ塩化ビニル、スチレン、ポリオレフィン、ポリカーボネート、熱可塑性ポリエステル、ポリアミド、ポリアセタールおよびポリスルホンから成る群より選択される 1 つまたはそれ以上のポリマーを含む、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】

前記熱可塑性ポリマー組成物が、ポリプロピレンを含む、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 4】

前記熱可塑性ポリマー組成物が、高密度ポリエチレンを含む、請求項 1 に記載の組成物

10

【請求項 5】

前記エチレン/ - オレフィン共重合体が、[N - (2, 6 - ジ(1 - メチルエチル)フェニル)アミド](2 - イソプロピルフェニル)( - ナフタレン - 2 - ジイル(6 - ピリジン - 2 - ジイル)メタン)]ハフニウムジメチル、[N - (2, 6 - ジ(1 - メチルエチル)フェニル)アミド](2 - メチルフェニル)(1, 2 - フェニレン - (6 - ピリジン - 2 - ジイル)メタン)]ハフニウムジメチル、ビス[N, N' - (2, 4, 6 - トリ(メチルフェニル)アミド)エチレンジアミン]ハフニウムジベンジル、ビス((2 - オキソイル - 3 - (ジベンゾ - 1 H - ピロール - 1 - イル) - 5 - (メチル)フェニル) - 2 - フェノキシメチル)シクロヘキサン - 1, 2 - ジイルハフニウム(IV)ジベンジル、1, 2 - ビス - (3, 5 - ジ - t - ブチルフェニレン)(1 - (N - (1 - メチルエチル)イミノ)メチル)(2 - オキソイル)ジルコニウムジベンジル、1, 2 - ビス - (3, 5 - ジ - t - ブチルフェニレン)(1 - (N - (2 - メチルシクロヘキシル)イミノ)メチル)(2 - オキソイル)ジルコニウムジベンジル、(t - ブチルアミド)ジメチル(3 - N - ピロリル - 1, 2, 3, 3 a, 7 a - - インデン - 1 - イル)シランチタニウムジメチル、(t - ブチルアミド)ジ(4 - メチルフェニル)(2 - メチル - 1, 2, 3, 3 a, 7 a - - インデン - 1 - イル)シランチタニウムジメチル、(t - ブチルアミド)ジ(4 - メチルフェニル)(2 - メチル - 1, 2, 3, 3 a, 8 a - - s - インダセン - 1 - イル)シランチタニウムジメチル、及びビス(ジメチルジシロキサン)(インデン - 1 - イル)ジルコニウムジクロリドからなる群より選択される前記第 1 のオレフィン重合触媒(A)及び第 2 のオレフィン重合触媒(B)、並びに、

20

30

ジエチル亜鉛ならびにトリエチルアルミニウムからなる群より選択される前記可逆的連鎖移動剤(C)、を用いる重合方法によって製造されたものである、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 6】

A) 少なくとも 1 つのプロピレンポリマー、および

B) 全組成物に基づき 1 から 25 重量%のエチレン/ - オレフィン共重合体

を含む組成物であって、

前記エチレン/ - オレフィン共重合体が、少なくとも 50 モルパーセントのエチレンを含むマルチブロック共重合体(ここで、該マルチブロック共重合体は、ハードセグメント及びソフトセグメントを有し、該ハードセグメントはマルチブロック共重合体の重量を基準にして 95 重量パーセントより多い量でエチレンが存在する重合単位のブロックであり、該ソフトセグメントはマルチブロック共重合体の重量を基準にして 5 重量パーセントより多い量で - オレフィンが存在する重合単位のブロックであり、

40

該マルチブロック共重合体は、(a) 高いコモノマー組み込みインデックスを有する第 1 のオレフィン重合触媒と、(b) 触媒(A)のコモノマー組み込みインデックスの 90 パーセント未満のコモノマー組み込みインデックスを有する第 2 のオレフィン重合触媒と、(c) ジエチル亜鉛およびトリエチルアルミニウムからなる群から選択される可逆的連鎖移動剤とを用いる重合方法によって製造されたものであり、

50

該マルチブロック共重合体は、1.7から3.5の $M_w/M_n$ 、105 ~ 130 の少なくとも1つの融点 $T_m$  ( )、および $0.85 \text{ g/cm}^3 \sim 0.9433 \text{ g/cm}^3$ の密度 $d$  ( $\text{g/cm}^3$ )を有し、前記 $T_m$ および $d$ の数値が、

$T_m = 62.88 + 131.41(d) - 6720.3(d)^2$ 、  
の関係に相当する)である組成物。

【請求項7】

20 でのノッチ付アイゾッド衝撃強度が、前記エチレン/ - オレフィン共重合体を含まない同じプロピレンポリマー組成物と比較した場合に少なくとも10%高い、請求項6に記載の組成物。

【請求項8】

20 でのノッチ付アイゾッド衝撃強度が、前記エチレン/ - オレフィン共重合体を含まない同じプロピレンポリマー組成物と比較した場合に少なくとも15%高い、請求項6に記載の組成物。

【請求項9】

前記エチレン/ - オレフィン共重合体が、50ppmから300ppmの可逆的連鎖移動剤を使用して調製された、請求項6に記載の組成物。

【請求項10】

前記可逆的連鎖移動剤が、ジエチル亜鉛である、請求項6に記載の組成物。

【請求項11】

前記エチレン/ - オレフィン共重合体が、 $0.85$ から $0.93 \text{ g/cm}^3$ の密度を有する、請求項6に記載の組成物。

【請求項12】

A)少なくとも $0.94 \text{ g/cm}^3$ の密度を有する高密度ポリエチレン、および B) 全組成物に基づき1から25重量%のエチレン/ - オレフィン共重合体を含む組成物であって、

前記エチレン/ - オレフィン共重合体がマルチブロック共重合体(ここで、該マルチブロック共重合体は、ハードセグメント及びソフトセグメントを有し、該ハードセグメントはマルチブロック共重合体の重量を基準にして95重量パーセントより多い量でエチレンが存在する重合単位のブロックであり、該ソフトセグメントはマルチブロック共重合体の重量を基準にして5重量パーセントより多い量で - オレフィンが存在する重合単位のブロックであり、

該マルチブロック共重合体は、(a)高いコモノマー組み込みインデックスを有する第1のオレフィン重合触媒と、(b)触媒(A)のコモノマー組み込みインデックスの90パーセント未満のコモノマー組み込みインデックスを有する第2のオレフィン重合触媒と、(c)ジエチル亜鉛およびトリエチルアルミニウムからなる群から選択される可逆的連鎖移動剤とを用いる重合方法によって製造されたものであり、

該マルチブロック共重合体は、1.7から3.5の $M_w/M_n$ 、105 ~ 130 の少なくとも1つの融点 $T_m$  ( )、および $0.85 \text{ g/cm}^3 \sim 0.9433 \text{ g/cm}^3$ の密度 $d$  ( $\text{g/cm}^3$ )を有し、前記 $T_m$ および $d$ の数値が、

$T_m = 62.88 + 131.41(d) - 6720.3(d)^2$ 、  
の関係に相当する)である、組成物。

【請求項13】

20 でのノッチ付アイゾッド衝撃強度が、前記エチレン/ - オレフィン共重合体を含まない同じ高密度ポリエチレン組成物と比較した場合に少なくとも10%高い、請求項12に記載の組成物。

【請求項14】

20 でのノッチ付アイゾッド衝撃強度が、前記エチレン/ - オレフィン共重合体を含まない同じ高密度ポリエチレン組成物と比較した場合に少なくとも15%高い、請求項12に記載の組成物。

10

20

30

40

50

## 【請求項 15】

前記エチレン / - オレフィン共重合体が、50 ppm から 300 ppm の可逆的連鎖移動剤を使用することにより作製された、請求項 12 に記載の組成物。

## 【請求項 16】

前記可逆的連鎖移動剤が、ジエチル亜鉛である、請求項 15 に記載の組成物。

## 【請求項 17】

前記エチレン / - オレフィン共重合体が、0.85 から 0.93 g / cm<sup>3</sup> の密度を有する、請求項 12 に記載の組成物。

## 【請求項 18】

酸化防止剤、亜リン酸塩、粘着剤、粘着防止剤、顔料および充填剤から成る群より選択される少なくとも 1 つの添加剤をさらに含む、請求項 1 ~ 17 のいずれか一項に記載の組成物。

10

## 【請求項 19】

請求項 1 ~ 18 のいずれか一項に記載の組成物から作製される二次加工品。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、熱可塑性ポリマーおよびポリマーブレンドの改善された耐衝撃性改良に関する。

## 【背景技術】

20

## 【0002】

ポリマー組成物には、その組成物の衝撃強度を強化しようとして、または他の特性を強化しながらその衝撃強度を維持しようとして、多数の異なるポリマーおよび材料が添加されてきた。例えば、米国特許第 5,118,753 号 (Hikasa) (前記特許は、本明細書に参照によって援用される) には、油展オレフィンコポリマーゴムとオレフィン系プラスチックの混合物から本質的に構成される、低い硬度ならびに優れた可撓性および機械的特性を有すると言われている熱可塑性エラストマー組成物が開示されている。このオレフィン系プラスチックは、ポリプロピレンであるか、ポリプロピレンと炭素原子数 2 またはそれ以上の - オレフィンとのコポリマーである。Modern Plastics Encyclopedia /89, mid October 1988 Issue, Volume 65, Number 11, pp. 110-117 (この開示は、本発明に参照により援用される) にも耐衝撃性改良に有用な様々な熱可塑性エラストマー (TPE) の使用が開示されている。これらには、エラストマーアロイ (TPE)、エンジニアリング TPE、オレフィン系 TPE (熱可塑性オレフィンまたは TPO としても知られている)、ポリウレタン TPE およびスチレン系 TPE が挙げられる。

30

## 【0003】

熱可塑性オレフィン (TPO) は、多くの場合、エラストマー材料、例えばエチレン / プロピレンゴム (EPM) またはエチレン / プロピレンジエンモノマーターポリマー (EPDM) と、より硬質な材料、例えばイソタクチックポリプロピレンとのブレンドから製造される。この配合物に、用途に依存して油、充填剤および架橋剤をはじめとする他の材料または成分が添加され得る。TPO は、多くの場合、剛性 (弾性率) と低温耐衝撃性とのバランス、良好な耐薬品性および広い使用温度によって特徴付けられる。このような特徴のため、TPO は、自動車の計器盤ならびにワイヤーおよびケーブル操作、剛性包装、成形品、計器板などをはじめとする多数の用途において使用される。

40

## 【0004】

Union Carbide Chemicals and Plastics Inc. は、高価な EPM または EPDM ゴムに代わる、Flexomer (商標) Polyorefins という商品名の費用効果の高い新規な種類のポリオレフィンを開発したと 1990 年に告知した。これらの新規なポリオレフィンは、ゴムとポリエチレンの間の隙間を埋めると言われており、これら 2 つの範囲の間の弾性率を有する。しかし、ゴムおよびその配合物の弾性率は、TPO 配合物を評価するための基準でしかない。低温耐衝撃性

50

挙動は、- 30 °でのガードナー衝撃 (Gardner Impact) によって測定されることもあり、これも、時として、TPO組成物の性能に重要である。M. R. Riffi、H. K. Ficker および M. A. Corwin による論文「Flexomer (商標) Polyolefins: A Bridge Between Polyethylene and Rubbers」の図 4 に含まれているデータによると、標準的な EPM ゴムと同じレベルの低温ガードナー衝撃性能に達するためには、より多くの Flexomer (商標) Polyolefin を TPO 配合物に添加する必要があり、従って、より低コストの EPM / EPDM 代用品という利点は、多少、打ち消される。例えば、Riffi らの論文の図 4 のデータを用いると、ポリプロピレン中の約 20 (重量) % の EPM が、- 30 (°) で約 22 J のガードナー衝撃をもたらす一方で、同量の Flexomer (商標) Polyolefin は、約 13 J の - 30 ° ガードナー衝撃をもたらす。

10

#### 【0005】

テキサス州ヒューストンにおける the 1991 Specialty Polyolefins Conference (SPO'90) において 1991 年 9 月 24 日に提示された論文 (43 ~ 45 頁) において、Michael P. Jeffries (Exxon Chemical Company の Exxpol Ethylene Polymers Venture Manager) も、耐衝撃性改良のためにポリプロピレンに Exxon の Exact (商標) ポリマーおよびプラストマーをブレンドすることができることを報告している。Exxon Chemical Company は、the Preprints of Polyolefins VII International Conference, page 45-66, Feb. 24-27 1991 において、彼らの EXXPOL (商標) 技術によって製造した狭い分子量分布 (NMWD) の樹脂が、同じメルトインデックスの従来のチーグラ樹脂より高い溶融粘度および低い溶融強度を有することも開示している。もう 1 つの最近の出版物において、Exxon Chemical Company は、シングルサイト触媒を使用して作製した NMWD ポリマーが、メルトフラクチャーの可能性を生じさせることも教示している (1991 年 9 月、テキサス州ダラスにおける IEEE 会議において提示された、Monica Hendewerk および Lawrence Spenadel による「New Specialty Linear Polymers (SLP) For Power Cables」)。

20

#### 【0006】

狭い分子量分布の線状ポリマーが、こうしたポリマーの押出適性を制限する低い剪断感度または低い  $I_{10} / I_2$  値を不利にも有することは、周知である。さらに、こうしたポリマーは、低い溶融弾性を保有し、これは、溶融加工、例えばフィルム形成プロセスまたはブロー成形プロセスにおいて問題 (例えば、インフレートフィルムプロセスにおける気泡の維持またはブロー成形プロセスにおける垂れなど) を生じさせる。最後に、こうした樹脂は、比較的遅い押出速度で表面メルトフラクチャー特性も経験し、その結果、容認できない加工となり、完成品における表面不整が生じる。

30

#### 【発明の開示】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0007】

このように、Union Carbide による Flexomer (商標) Polyolefins または Exxon による Exact (商標) ポリマーなどの新規な低弾性率ポリマーの開発は、TPO 市場に貢献したが、室温またはそれ以下で弾性率および / または耐衝撃性能を改良または維持するために熱可塑性物質 (例えば、ポリオレフィン、例えばポリプロピレンまたは HDPE) と化合させるための、他の、より進んだ、費用効果の高いポリマーが、引き続き必要とされている。

40

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0008】

この良好な低温耐衝撃性能と弾性率の組み合わせを有する配合組成物を、今般、発見した。この組成物は、

A) 熱可塑性ポリウレタン、ポリ塩化ビニル、スチレン系樹脂、エンジニアリングサー

50

モプラスチックおよびポリオレフィンから成る群より選択される熱可塑性物質、および  
B) 耐衝撃性改良量の少なくとも1つのエチレン/ - オレフィン共重合体  
を含む。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

一般定義

【0010】

「ポリマー」は、同じタイプのモノマーであろうと、異なるタイプのモノマーであろうと、モノマーを重合させることによって作製された高分子化合物を意味する。一般用語「ポリマー」は、用語「ホモポリマー」、「コポリマー」、「ターポリマー」ならびに「共重合体」を包含する。

10

【0011】

「共重合体」は、少なくとも2つの異なるタイプのモノマーの重合によって作製されたポリマーを意味する。一般用語「共重合体」は、用語「コポリマー」（通常、2つの異なるモノマーから作製されたポリマーを指すために用いられる）ならびに用語「ターポリマー」（通常、3つの異なるタイプのモノマーから作製されたポリマーを指すために用いられる）を包含する。これは、4つまたはそれ以上のタイプのモノマーを重合させることによって作製されたポリマーも包含する。

【0012】

用語「エチレン/ - オレフィン共重合体」は、一般に、エチレンと3個またはそれ以上の炭素原子を有する - オレフィンとを含むポリマーを指す。好ましくは、エチレンが、その全ポリマーの大部分のモル分画を構成する。すなわち、エチレンは、その全ポリマーの少なくとも約50モルパーセントを構成する。より好ましくは、エチレンは、少なくとも約60モルパーセント、少なくとも約70モルパーセント、または少なくとも約80モルパーセントを構成し、その全ポリマーの実質的な残部は、好ましくは3個またはそれ以上の炭素原子を有する - オレフィンである、少なくとも1つの他のコモノマーを含む。多数のエチレン/ オクテンコポリマーについて、好ましい組成は、その全ポリマーの約80モルパーセントより多いエチレン含量、およびその全ポリマーの約10から約15、好ましくは約15から約20モルパーセントのオクテン含量を含む。ある実施形態では、エチレン/ - オレフィン共重合体は、低収率でまたは少量でまたは化学プロセスの副生成物として生成されるものを含まない。エチレン/ - オレフィン共重合体を1つまたはそれ以上のポリマーとブレンドすることができるが、生成されるエチレン/ - オレフィン共重合体は、実質的に純粋であり、多くの場合、重合プロセスの反応生成物の主成分を構成する。

20

30

【0013】

エチレン/ - オレフィン共重合体は、エチレンおよび1つまたはそれ以上の共重合可能な - オレフィンコモノマーを重合型で含み、これは、化学的または物理的な特性が異なる2つまたはそれ以上の重合したモノマー単位の複数のブロックまたはセグメントによって特徴付けられる。すなわち、エチレン/ - オレフィン共重合体は、ブロック共重合体、好ましくはマルチブロック共重合体またはコポリマーである。用語「共重合体」および「コポリマー」は、本明細書では同義で用いられる。ある実施形態において、マルチブロックコポリマーは、次の式：

40

$(AB)_n$

によって表すことができ、式中、 $n$ は、少なくとも1、好ましくは1より大きい整数、例えば、2、3、4、5、10、15、20、30、40、50、60、70、80、90、100またはそれ以上であり、「A」は、ハードブロックまたはセグメントを表し、ならびに「B」は、ソフトブロックまたはセグメントを表す。好ましくは、AおよびBは、実質的に分枝したまたは実質的に星形の様式とは対照的に、実質的に線状の様式で連結している。他の実施形態において、AブロックおよびBブロックは、ポリマー鎖に沿ってランダムに分布している。言い換えると、これらのブロックコポリマーは、通常、次のよう

50

な構造を有さない。

A A A A A - B B B B B

【 0 0 1 4 】

さらに他の実施形態におけるブロックコポリマーは、異なるモノマー（単数または複数）を含む第三のブロックタイプを、通常、有さない。さらに他の実施形態では、ブロック A およびブロック B の各々が、そのブロックの中に実質的にランダムに分布しているモノマーまたはモノマーを有する。言い換えると、いずれのブロック A およびブロック B も、異なる組成の 2 つまたはそれ以上のサブセグメント（またはサブブロック）、例えば、そのブロックの残りのものとは実質的に異なる組成を有するチップセグメント、を含まない。

10

【 0 0 1 5 】

一般に、マルチブロックポリマーは、様々な量の「ハード」および「ソフト」セグメントを含む。「ハード」セグメントは、エチレンが、そのポリマーの重量を基準にして約 95 重量パーセントより多い量、好ましくは約 98 重量パーセントより多い量で存在する、重合単位のブロックを指す。言い換えると、ハードセグメント中のモノマー含量（エチレン以外のモノマーの含量）は、そのポリマーの重量を基準にして約 5 重量パーセント未満、好ましくは約 2 重量パーセント未満である。ある実施形態において、ハードセグメントは、全てまたは実質的に全てエチレンから成る。一方、「ソフト」セグメントは、そのモノマー含量（エチレン以外のモノマーの含量）が、そのポリマーの重量を基準にして約 5 重量パーセントより大きい、好ましくは約 8 重量パーセントより大きい、約 10 重量パーセントより大きい、または約 15 重量パーセントより大きい、重合単位のブロックを指す。ある実施形態において、ソフトセグメント中のモノマー含量は、約 20 重量パーセントより大きくてもよく、約 25 重量パーセントより大きくてもよく、約 30 重量パーセントより大きくてもよく、約 35 重量パーセントより大きくてもよく、約 40 重量パーセントより大きくてもよく、約 45 重量パーセントより大きくてもよく、約 50 重量パーセントより大きくてもよく、または約 60 重量パーセントより大きくてもよい。

20

【 0 0 1 6 】

ソフトセグメントは、多くの場合、そのブロック共重合体の総重量の約 1 重量パーセントから約 99 重量パーセント、好ましくは、そのブロック共重合体の総重量の約 5 重量パーセントから約 95 重量パーセント、約 10 重量パーセントから約 90 重量パーセント、約 15 重量パーセントから約 85 重量パーセント、約 20 重量パーセントから約 80 重量パーセント、約 25 重量パーセントから約 75 重量パーセント、約 30 重量パーセントから約 70 重量パーセント、約 35 重量パーセントから約 65 重量パーセント、約 40 重量パーセントから約 60 重量パーセント、または約 45 重量パーセントから約 55 重量パーセント、ブロック共重合体の中に存在し得る。逆に言えば、ハードセグメントは、同様の 10 の範囲で存在し得る。ソフトセグメントの重量パーセンテージおよびハードセグメントの重量パーセンテージは、DSC または NMR から得られるデータを基に計算することができる。こうした方法および計算は、Colin L. P. Shan、Lonnie Hazlettらの名で 2006 年 3 月 15 日に出願され、Dow Global Technologies Inc. に譲渡された、「Ethylene / - Olefin Block Interpolymers」と題する、米国特許出願第 \_\_\_\_\_ 号（わかった時点で挿入）、代理人整理番号 385063 - 999558 に開示されている。この特許の開示は、その全体が参照によって本明細書に援用されている。

30

40

【 0 0 1 7 】

「結晶性」という用語が用いられる場合、示差走査熱量測定（DSC）または同等の技法によって判定したときに一次転移または結晶融点（ $T_m$ ）を有するポリマーを意味する。この用語は、用語「半晶質」と同義で用いられることがある。用語「非晶質」は、示差走査熱量測定（DSC）または同等の技法によって測定される結晶融点がないポリマーを指す。

【 0 0 1 8 】

50

用語「マルチブロックコポリマー」または「セグメント化コポリマー」は、好ましくは線状に接続されている、2つまたはそれ以上の化学的に別個の領域またはセグメント（「ブロック」と呼ばれる）を含むポリマー、すなわち、ペンダント式またはグラフト式ではなく重合されるエチレン性官能基に関して端と端とで接続されている、化学的に区別される単位を含むポリマー、を指す。好ましい実施形態において、それらのブロックは、組み込まれているモノマーの量およびタイプ、密度、結晶性の量、そうしたポリマー組成が原因となる結晶サイズ、立体規則性のタイプもしくは程度（イソタクチックまたはシンジオタクチック）、位置規則性（regio-regularity）もしくは位置変則性（regio-irregularity）、分枝化の量（長鎖分枝化もしくは高分枝化を含む）、均一性、または他の任意の化学的または物理的な特性の点で異なる。マルチブロックコポリマーは、これらのコポリマーの一意の作製プロセスのため、両方の多分散指数（PDIもしくは $M_w / M_n$ ）、ブロック長分布、および/またはブロック数分布の一意的な分布によって特徴付けられる。さらに具体的には、連続プロセスで製造されたとき、これらのポリマーは、望ましくは、1.7から2.9、好ましくは1.8から2.5、より好ましくは1.8から2.2、および最も好ましくは1.8から2.1のPDIを有する。バッチまたはセミバッチプロセスにおいて製造されたとき、これらのポリマーは、1.0から2.9、好ましくは1.3から2.5、より好ましくは1.4から2.0、および最も好ましくは1.4から1.8のPDIを有する。

#### 【0019】

「耐衝撃性改良量のエチレン/ - オレフィンマルチブロック共重合体」は、所与のポリマー組成物に添加されるエチレン/ - オレフィンマルチブロック共重合体の量であって、その組成物の室温またはそれ以下でのノッチ付アイゾッド衝撃強度が、その添加されるエチレン/ - オレフィンマルチブロック共重合体のない前記所与の組成物の同温度でのノッチ付アイゾッド衝撃強度と比較して、維持されるか増大されるような量である。

#### 【0020】

以下の説明において、本明細書に開示されている全ての数は、それに伴って「約」または「おおよそ」という語が用いられているかどうかにかかわらず、近似値である。それらは、1パーセント、2パーセント、5パーセント、または時として10から20パーセント変動することがある。下限 $R^L$ および上限 $R^U$ を有する数値範囲が開示されているときは、必ず、その範囲に入る任意の数が、具体的に開示される。詳細には、その範囲の以下の数が、具体的に開示される： $R = R^L + k * (R^U - R^L)$  [式中、 $k$ は、1パーセント刻みで1パーセントから100パーセントまでの範囲にわたる変数であり、すなわち、 $k$ は、1パーセント、2パーセント、3パーセント、4パーセント、5パーセント、...、50パーセント、51パーセント、52パーセント、...、95パーセント、96パーセント、97パーセント、98パーセント、99パーセント、または100パーセントである]。さらに、上で定義したように2つの数 $R$ によって定義される任意の数値範囲も、具体的に開示される。

#### 【0021】

エチレン/ - オレフィン共重合体

本発明の実施形態において用いられるエチレン/ - オレフィン共重合体（「本発明の共重合体（inventive interpolymer）」、「本発明のポリマー（inventive polymer）」とも呼ばれる）は、化学的または物理的な特性において異なる2つまたはそれ以上の重合モノマー単位の複数のブロックまたはセグメント（ブロック共重合体）、好ましくはマルチブロックコポリマーによって特徴付けられる、エチレンおよび1またはそれ以上の共重合可能な - オレフィンモノマーを重合型で含む。このエチレン/ - オレフィン共重合体は、下に記載されるような1つまたはそれ以上の態様によって特徴付けられる。

#### 【0022】

一態様では、本発明の実施形態で用いられるエチレン/ - オレフィン共重合体は、約1.7～約3.5の $M_w / M_n$ 、少なくとも1つの融点 $T_m$ （ ）、および密度 $d$ （ $g / cm^3$ ）を有し、この変数の数値は、

$T_m > -2002.9 + 4538.5(d) - 2422.2(d)^2$ 、そして好ましくは、

$T_m - 6288.1 + 13141(d) - 6720.3(d)^2$ 、そして好ましくは、

$T_m - 858.91 - 1825.3(d) + 1112.8(d)^2$   
の関係に相当する。

#### 【0023】

このような融点／密度の関係は、図1に図示される。融点が密度とともに低下するエチレン／ $\alpha$ -オレフィンの従来のランダムコポリマーとは異なり、特に密度が約0.87 g/cc ~ 約0.95 g/ccである場合、本発明の共重合体（ひし形で示す）は、密度と  
10  
は実質的に独立した融点を示す。例えば、このようなポリマーの融点は、密度が約0.875 g/cc ~ 約0.945 g/ccにわたる場合、約110 ~ 約130 の範囲である。ある実施形態では、このようなポリマーの融点は、密度が約0.875 g/cc ~ 約0.945 g/ccにわたる場合、約115 ~ 約125 の範囲である。

#### 【0024】

別の態様では、このエチレン／ $\alpha$ -オレフィン共重合体は、重合型で、エチレンおよび1またはそれ以上の $\alpha$ -オレフィンを含み、そして最高の示差走査熱量測定（「DSC」）ピーク温度から最高の結晶分析分別（Crystallization Analysis Fractionation）（「CRYSTAF」）ピークの温度を引いた温度  
20  
として規定される  $T$ （ $^{\circ}\text{C}$ ）および融解熱  $H$ （J/g）によって特徴付けられ、そして

$T$ および  $H$ の数値が、 $H$ が130 J/gより大きい場合、以下の関係、

$T > -0.1299(H) + 62.81$ 、そして好ましくは、

$T - 0.1299(H) + 64.38$ 、そしてより好ましくは、

$T - 0.1299(H) + 65.95$

を満たす。さらに、 $T$ は、 $H$ が130 J/gより大きい場合、48以上である。CRYSTAFピークは、累積ポリマーのうちの少なくとも5%を用いて決定される（すなわち、このピークは、累積ポリマーの少なくとも5%に相当するはずである）、そしてこのポリマーの5パーセント未満が特定可能なCRYSTAFピークを有するとき  
30  
、CRYSTAF温度が30であり、そして  $H$ は、融解熱（J/g）の数値である。より好ましくは、最高のCRYSTAFピークは、累積ポリマーの少なくとも10パーセントを含む。図2は、本発明のポリマーのプロットされたデータ、および比較例を示す。積分されたピーク面積およびピーク温度は、機器製造業者によって供給されるコンピュータ図形作成プログラムによって算出される。ランダムエチレンオクテン比較ポリマーについて示される対角線は、方程式  $T = -0.1299(H) + 62.81$  に相当する。

#### 【0025】

さらに別の態様では、このエチレン／ $\alpha$ -オレフィン共重合体は、昇温溶離分別法（Temperature Rising Elution Fractionation）（「TREF」）を用いて分画される場合、40と130との間で溶出する分子画分であって、この同じ温度の間で溶出する比較対象となるランダムエチレン共重合体画分のコモノマーモル含量よりも少なくとも5パーセント高い、より好ましくは少なくとも10  
40  
パーセント高い、コモノマーモル含量を有するという点で特徴付けられる画分を有し、ここで、この比較対象となるランダムエチレン共重合体と同じコモノマー（単数または複数）を有し、かつメルトインデックス、密度、およびコモノマーモル含量（ポリマー全体に基づく）をこのブロック共重合体のものの10パーセント内で有する。好ましくは、この比較対象となる共重合体の $M_w/M_n$ はまた、そのブロック共重合体の $M_w/M_n$ の10パーセント内であるか、そして/またはこの比較対象となる共重合体は、このブロック共重合体の $M_w/M_n$ の10パーセント内である総コモノマー含量を有する。

#### 【0026】

さらに別の態様では、このエチレン／ $\alpha$ -オレフィン共重合体は、エチレン／ $\alpha$ -オレフィン共重合体の圧縮成形フィルムで測定された、300パーセントのひずみかつ1サイ  
50

クルでのパーセントである、弾性回復率  $R_e$  によって特徴付けられ、かつ密度  $d$  (グラム / 立方センチメートル) を有し、この  $R_e$  および  $d$  の数値は、エチレン / - オレフィン共重合体が実質的に架橋相を有さない場合、以下の関係、

$$\begin{aligned} R_e &> 1481 - 1629(d); \text{そして好ましくは、} \\ R_e &1491 - 1629(d); \text{そしてより好ましくは、} \\ R_e &1501 - 1629(d); \text{そしてよれより好ましくは、} \\ R_e &1511 - 1629(d) \end{aligned}$$

を満たす。

#### 【0027】

図3は、特定の本発明の共重合体および従来のランダムコポリマーから作成された未延伸フィルムについての弾性回復率に対する密度の効果を示す。同じ密度について、本発明の共重合体は、実質的により高い弾性回復率を有する。

#### 【0028】

ある実施形態では、エチレン / - オレフィン共重合体は、10 MPa を超える引張強度、好ましくは11 MPa 以上の引張強度、より好ましくは13 MPa 以上の引張強度、および / または、11 cm / 分のクロスヘッド分離速度で、少なくとも600パーセント、より好ましくは少なくとも700パーセント、特に好ましくは少なくとも800パーセント、そして最も高度に好ましくは少なくとも900パーセントの破断点伸度を有する。

#### 【0029】

他の実施形態では、このエチレン / - オレフィン共重合体は、(1) 1 ~ 50、好ましくは1 ~ 20、より好ましくは1 ~ 10という貯蔵弾性率比  $G' (25) / G' (100)$  ; および / または (2) 80パーセント未満、好ましくは70パーセント未満、特に60パーセント未満、50パーセント未満、または40パーセント未満という70圧縮永久ひずみを、0パーセントの圧縮永久ひずみまで下がり、有する。

#### 【0030】

さらに他の実施形態では、このエチレン / - オレフィン共重合体は、80パーセント未満、70パーセント未満、60パーセント未満、または50パーセント未満、という70圧縮永久ひずみを有する。好ましくは、共重合体の70圧縮永久ひずみは、40パーセント未満、30パーセント未満、20パーセント未満であり、そして約0パーセントまで下がってもよい。

#### 【0031】

ある実施形態では、このエチレン / - オレフィン共重合体は、85 J / g 未満の融解熱、および / または100ポンド / フィート<sup>2</sup> (4800 Pa) 以下、好ましくは50ポンド / フィート<sup>2</sup> (2400 Pa) 以下、特に、5ポンド / フィート<sup>2</sup> (240 Pa) 以下、そして0ポンド / フィート<sup>2</sup> (0 Pa) 程度のペレットブロッキング強度を有する。

#### 【0032】

他の実施形態では、このエチレン / - オレフィン共重合体は、重合型で、少なくとも50モルパーセントのエチレンを含み、そして80パーセント未満、好ましくは70パーセント未満、または60パーセント未満、最も好ましくは40 ~ 50パーセント、そしてゼロパーセント近くまで下がるという70圧縮永久ひずみを有する。

#### 【0033】

ある実施形態では、このマルチブロックコポリマーは、ポアソン分布よりもシュルツフロリー分布にあてはまるPDIを保有する。このコポリマーはさらに、多分散性ブロック分布と多分散性ブロックサイズ分布の両方を有し、かつブロック長の最確分布を保有すると特徴付けられる。好ましいマルチブロックコポリマーは、末端ブロックを含めて、4つまたはそれ以上のブロックまたはセグメントを含むものを含むものである。より好ましくは、このコポリマーは、末端ブロックを含めて、少なくとも5、10もしくは20のブロックまたはセグメントを含む。

#### 【0034】

コモノマー含量は、好ましくは核磁気共鳴 (「NMR」) 分光法に基づく技術による、任

10

20

30

40

50

意の適切な技術を用いて測定され得る。さらに、比較的広範な T R E F 曲線を有するポリマーまたはポリマーの混合物については、ポリマーは望ましくは、T R E F を用いて、各々が 10 以下の溶出温度範囲を有する画分に最初に分画される。すなわち、各々の溶出画分は、10 以下という収集温度領域を有する。この技術を用いて、このようなブロック共重合体は、比較対象となる共重合体の対応する画分よりも高モルのモノマー含量を有する、少なくとも 1 つのこのような画分を有する。

#### 【0035】

別の態様では、本発明のポリマーはオレフィン共重合体であって、好ましくは、エチレンおよび 1 以上の共重合性モノマーを重合形態で有し、化学的または物理的特性（ブロック化された共重合体）の異なる 2 以上の重合化されたモノマー単位の複数のブロック（すなわち、少なくとも 2 つのブロック）またはセグメントによって特徴付けられ、最も好ましくはマルチブロックコポリマーを含む。このブロック共重合体は、40 ~ 130 で溶出（ただし、個々の画分の収集および / または単離はない）するピーク（ただし単なる分子画分ではない）を有し、このピークで特徴付けられ、このピークは、半値全幅（full width/half maximum）（FWHM）面積計算を用いて展開されたとき、赤外線分光法によって評価されるモノマー含量を有する。ここでブロック化された共重合体は、同じ溶出温度及び半値全幅（FWHM）面積計算で、比較対象となるランダムエチレン共重合体のピークのモノマー含量よりも高い、好ましくは少なくとも 5 パーセント高い、より好ましくは少なくとも 10 パーセント高い、モノマーの平均モル含量を有する。ここで、この比較対象となるランダムエチレン共重合体は、同じモノマー（単数または複数）を有し、かつメルトインデックス、密度、およびブロック化された共重合体のモノマーのモル含量の 10 パーセント以内のモノマーのモル含量（ポリマー全体に基づく）を有する。好ましくは、この比較対象となる共重合体の  $M_w / M_n$  はまた、ブロック化された共重合体の  $M_w / M_n$  の 10 パーセント内であるか、そして / またはこの比較対象となる共重合体は、ブロック化された共重合体の総モノマー含量の 10 重量パーセント内の総モノマー含量を有する。半値全幅（FWHM）計算は、A T R E F 赤外検出器由来のメチレンに対するメチルの応答面積の比  $[CH_3 / CH_2]$  に基づき、この最も高（最高）のピークは、ベースラインから特定され、次いでこの F W H M 面積が決定される。A T R E F ピークを用いて測定された分布については、FWHM 面積は、 $T_1$  と  $T_2$  との間の曲線下面積として規定され、この  $T_1$  と  $T_2$  は、ピーク高さを 2 で割ること、次に A T R E F 曲線の左部分および右部分を横切る、ベースラインに対して水平な線を引くことによって、A T R E F ピークの左右に対してポイント決定される。モノマー含量についての検量線は、ランダムエチレン / オレフィンコポリマーを用い、T R E F のピークの N M R 対 F W H M 面積の比からモノマー含量をプロットして行われる。この赤外方法については、この検量線は、目的の同じモノマータイプについて作成される。本発明のポリマーの T R E F ピークのモノマー含量は、T R E F ピークの F W H M のメチル：メチレン面積比  $[CH_3 / CH_2]$  を用いてこの検量線を参照することによって決定され得る。

#### 【0036】

モノマー含量は、好ましくは核磁気共鳴（「NMR」）分光法に基づく技術による、任意の適切な技術を用いて測定され得る。この技術を用いて、このブロック化された共重合体は、対応する、比較対象となる共重合体よりも高モルのモノマー含量を有する。

#### 【0037】

好ましくは、エチレンおよび 1 - オクテンの共重合体について、このブロック共重合体は、40 と 130 との間で溶出する T R E F 画分のモノマー含量を量（- 0 . 2 0 1 3） $T + 20 . 07$  以上、より好ましくは量（- 0 . 2 0 1 3） $T + 21 . 07$  以上有し、この  $T$  とは、で測定した、比較されている T R E F 画分のピーク溶出温度の数値である。

#### 【0038】

図 4 はエチレンおよび 1 - オクテンのブロック共重合体の実施形態をグラフ表示しており、ここではいくつかの比較対象となるエチレン / 1 - オクテン共重合体（ランダムコポ

10

20

30

40

50

リマー) についてのコモノマー含量対 T R E F 溶出温度のプロットが、 $(-0.2013)T + 20.07$  (実線) に相当する線に適合する。この式  $(-0.2013)T + 21.07$  についての線は、破線で示される。本発明のいくつかのブロックエチレン/1-オクテン共重合体(マルチブロックコポリマー)の画分のコモノマー含量も示される。ブロック共重合体画分の全てが、同等の溶出温度でいずれの線より有意に高い1-オクテン含量を有する。この結果は、本発明の共重合体の特徴であって、結晶質および非結晶質の両方の性質を有する、ポリマー鎖内の分化型のブロックの存在に起因すると考えられる。

#### 【0039】

図5は、実施例5および下で考察される比較のFについてのポリマー画分のT R E F 曲線およびコモノマー含量をグラフ表示する。両方のポリマーについて40~130、好ましくは60~95で溶出するピークを、各々の部分が10未満の温度範囲にわたって溶出する3つの部分に分画する。実施例5についての実際のデータは三角で示す。種々のコモノマーを含有する共重合体について適切な検量線を作成することができ、それが、同じモノマーの比較共重合体、好ましくはメタロセンまたは他の均一系触媒組成物を用いて製造されるランダムコポリマーから得られたT R E F 値とフィッティングさせる比較として用いられる線であり得ることは、当業者には理解され得る。本発明の共重合体は、同じT R E F 溶出温度で検量線から決定された値より大きい、好ましくは、少なくとも5パーセント大きい、より好ましくは少なくとも10パーセント大きい、コモノマーのモル含量で特徴付けられる。

#### 【0040】

上記の態様および本明細書に記載される特性に加えて、本発明のポリマーは、1またはそれ以上のさらなる特徴によって特徴付けられ得る。一態様では、本発明のポリマーは、オレフィン共重合体であり、好ましくは、エチレンおよび1以上の共重合性コモノマーを重合形態で有し、化学的または物理的特性(ブロック化された共重合体)の異なる2以上の重合化されたモノマー単位の複数のブロックまたはセグメントによって特徴付けられ、最も好ましくはマルチブロックコポリマーを含む。このブロック共重合体は、T R E F 増分を用いて分画した場合、40~130で溶出する分子画分を有する。ここで、ブロック化された共重合体はこの画分で、同じ温度間で溶出する比較対象となるランダムエチレン共重合体画分のコモノマーのモル含量よりも高い、好ましくは少なくとも5パーセント高い、より好ましくは少なくとも10、15または25パーセント高い、コモノマーのモル含量を有するという点で特徴づけられる。ここで、この比較対象となるランダムエチレン共重合体は、同じコモノマー(単数または複数)を含み、好ましくは、これは同じコモノマー(単数または複数)であり、そしてメルトインデックス、密度、およびブロック化された共重合体のコモノマーのモル含量の10パーセント以内のコモノマーのモル含量(ポリマー全体に基づく)を有する。好ましくは、この比較対象となる共重合体のMw/Mnはまた、ブロック化された共重合体のMw/Mnの10パーセント内であるか、そして/またはこの比較対象となる共重合体は、ブロック化された共重合体の総コモノマー含量の10重量パーセント内の総コモノマー含量を有する。

#### 【0041】

好ましくは、上記の共重合体は、エチレンおよび少なくとも1つの-オレフィンの共重合体であり、特に、それらの共重合体は、約0.855~約0.935 g/cm<sup>3</sup>の全体ポリマー密度を有し、そしてより詳細には、約1モルパーセントを超えるコモノマーを有するポリマーについては、このブロック化された共重合体は、40~130で溶出するT R E F 画分のコモノマー含量を、量 $(-0.1356)T + 13.89$ 以上、より好ましくは量 $(-0.1356)T + 14.93$ 以上、そして最も好ましくは、量 $(-0.2013)T + 21.07$ 以上有し、Tとは、で測定した、比較されているT R E F 画分のピークA T R E F 溶出温度の数値である。

#### 【0042】

好ましくは、エチレンおよび少なくとも1つの-オレフィンの上記の共重合体、特に、0.855~約0.935 g/cm<sup>3</sup>というポリマー全体密度を有する共重合体につい

10

20

30

40

50

て、そしてさらに詳細には、約 1 モルパーセントを超えるコモノマーを有するポリマーについて、ブロック化された共重合体は、40 ~ 130 で溶出する T R E F 画分のコモノマー含量を、量 ( - 0 . 2 0 1 3 ) T + 2 0 . 0 7 以上、より好ましくは量 ( - 0 . 2 0 1 3 ) T + 2 1 . 0 7 以上有し、Tとは、で測定した、比較されている T R E F 画分のピーク溶出温度の数値である。

#### 【 0 0 4 3 】

さらに別の態様では、本発明のポリマーは、オレフィン共重合体であり、好ましくは、化学的または物理的な特性において異なる 2 またはそれ以上の重合モノマー単位の複数のブロックまたはセグメントによって特徴付けられる、エチレンおよび 1 またはそれ以上の共重合可能コモノマーを重合型で ( ブロック化された共重合体 )、最も好ましくはマルチブロックコポリマーを含み、このブロック共重合体は、T R E F 増分を用いて分画した場合、40 ~ 130 で溶出する分子画分を有し、この画分は、少なくとも約 6 モルパーセントのコモノマー含量を有するあらゆる画分が、約 100 より大きい融点を有するという点で特徴付けられる。約 3 モルパーセント ~ 約 6 モルパーセントのコモノマー含量を有する画分については、あらゆる画分が約 110 以上という D S C 融点を有する。より好ましくは、少なくとも 1 モルパーセントのコモノマーを有する、このポリマー画分は、式：

$T_m = (-5.5926) (\text{画分中のモルパーセントコモノマー}) + 135.90$   
に相当する D S C 融点を有する。

#### 【 0 0 4 4 】

さらに別の態様では、本発明のポリマーは、オレフィン共重合体であり、好ましくは、化学的または物理的な特性において異なる 2 またはそれ以上の重合モノマー単位の複数のブロックまたはセグメントによって特徴付けられる、エチレンおよび 1 またはそれ以上の共重合可能コモノマーを重合型で ( ブロック化された共重合体 )、最も好ましくはマルチブロックコポリマーを含み、このブロック共重合体は、T R E F 増分を用いて分画した場合、40 ~ 130 で溶出する分子画分を有し、この画分は、約 76 以上の A T R E F 溶出温度を有するあらゆる画分が、式：

$\text{融解熱 ( J / g m ) } = ( 3 . 1 7 1 8 ) (\text{摂氏の A T R E F 溶出温度}) - 136.58$

に相当する、D S C によって測定された融解エンタルピー ( 融解熱 ) を有するという点で特徴付けられる。

#### 【 0 0 4 5 】

本発明のブロック共重合体は、T R E F 増分を用いて分画された場合、40 ~ 130 で溶出する分子画分を有し、この画分は、40 と約 76 未満との間の A T R E F 溶出温度を有するあらゆる画分が、式：

$\text{融解熱 ( J / g m ) } = ( 1 . 1 3 1 2 ) (\text{摂氏の A T R E F 溶出温度}) + 22.97$

に相当する、D S C によって測定された融解エンタルピー ( 融解熱 ) を有するという点で特徴付けられる。

#### 【 0 0 4 6 】

赤外線検出器による A T R E F ピークのコモノマー組成測定

T R E F ピークのコモノマー組成は、Polymer Char, Valencia, Spain ( <http://www.polymerchar.com/> ) から入手可能な I R 4 赤外検出器を用いて測定され得る。

#### 【 0 0 4 7 】

検出器の「組成モード」は、測定センサー ( C H <sub>2</sub> ) および組成センサー ( C H <sub>3</sub> ) を装備しており、これは 2800 ~ 3000 c m <sup>-1</sup> の領域における狭帯域固定型赤外線フィルタである。この測定センサーは、ポリマー上のメチレン ( C H <sub>2</sub> ) カーボン ( これは、溶液中のポリマー濃度に直接関係する ) を検出するが、組成センサーは、ポリマーのメチル ( C H <sub>3</sub> ) 基を検出する。組成シグナル ( C H <sub>3</sub> ) を測定シグナル ( C H <sub>2</sub> ) によって割った算術比は、溶液中の測定されたポリマーのコモノマー含量の影響を受けやすく、

その応答は、公知のエチレン - オレフィンコポリマー標準を用いて較正される。

【 0 0 4 8 】

A T R E F 装置を用いる場合、検出器によって、T R E F プロセスの間の溶出されたポリマーの濃度 (  $CH_2$  ) および組成 (  $CH_3$  ) シグナルの応答の両方が得られる。ポリマー特異的な較正は、モノマー含量が分かっている ( 好ましくは N M R によって測定される ) を有するポリマーについて  $CH_3$  対  $CH_2$  の面積比を測定することによって作成され得る。ポリマーの A T R E F ピークのモノマー含量は、個々の  $CH_3$  および  $CH_2$  応答について面積の比の比較較正を適用することによって推定され得る ( すなわち、面積比  $CH_3 / CH_2$  対モノマー含量 ) 。

【 0 0 4 9 】

ピーク面積は、適切なベースラインを適用して T R E F クロマトグラムからの個々のシグナル応答を積分した後、半値全幅 ( F W H M ) 計算を用いて算出することができる。この半値全幅算出は、A T R E F 赤外検出器からのメチル対メチレンの応答面積比 [  $CH_3 / CH_2$  ] の比に基づき、この最も高い ( 最高の ) ピークはベースラインから特定され、次いで F W H M 面積が決定される。A T R E F ピークを用いて測定される分布については、F W H M 面積は、T 1 と T 2 との間の曲線下面積として規定され、ここで T 1 および T 2 は、ピーク高さを 2 で割ること、次に A T R E F 曲線の左部分および右部分を横切る、ベースラインに対して水平な線を引くことによって、A T R E F ピークの左右に対してポイント測定される。

【 0 0 5 0 】

この A T R E F 赤外方法においてポリマーのモノマー含量を測定するための赤外線分光法の適用は、原理的には、以下の引用文献:Markovich,Ronald P.;Hazlitt,Lonnie G.;Smith,Linley;「Development of gel-permeation chromatography-Fourier transform infrared spectroscopy for characterization of ethylene-based polyolefin copolymers」.Polymeric Materials Science and Engineering(1991),65,98-100;およびDeslauriers,P.J.;Rohlfing,D.C.;Shieh,E.T.;「Quantifying short chain branching microstructures in ethylene-1-olefin copolymers using size exclusion chromatography and Fourier transform infrared spectroscopy(SEC-FTIR)」,Polymer(2002),43,59-170、に記載されるような G P C / F T I R システムのものと同様であり、その両方の引用文献とも、その全体が本明細書において参照によって援用される。

【 0 0 5 1 】

他の実施形態では、本発明のエチレン / - オレフィン共重合体は、ゼロより大きくかつ最大約 1 . 0 までである平均ブロックインデックス、および約 1 . 3 より大きい分子量分布  $M_w / M_n$  によって特徴付けられる。この平均ブロックインデックス A B I は、5 の増分で、2 0 ~ 1 1 0 の分取 T R E F で得られたポリマー画分の各々についてのブロックインデックス ( 「 B I 」 ) の重量平均であり：

$$A B I = ( \sum w_i B I_i )$$

ここで  $B I_i$  は、分取 T R E F で得られた本発明のエチレン / - オレフィン共重合体の  $i$  番目の画分についてのブロックインデックスであり、そして  $w_i$  は、 $i$  番目の画分の重量パーセンテージである。

【 0 0 5 2 】

各々のポリマー画分について、B I は、以下の 2 つの式 ( その両方とも同じ B I 値を与える ) のうちの 1 つによって規定され：

$$B I = ( 1 / T_x - 1 / T_{x0} ) / ( 1 / T_A - 1 / T_{AB} ) \text{ または } B I = - ( \ln P_x - \ln P_{x0} ) / ( \ln P_A - \ln P_{AB} )$$

ここで  $T_x$  は  $i$  番目の画分についての分取 A T R E F 溶出温度 ( 好ましくはケルビン温度で表される ) であり、 $P_x$  は、 $i$  番目の画分のエチレンモル画分であって、上記のような N M R または I R によって測定され得る。 $P_{AB}$  は、エチレン / - オレフィン共重合体全体のエチレンモル分画 ( 前の画分 ) であり、これも N M R または I R によって測定され得る。 $T_A$  および  $P_A$  は、純粋な「ハードセグメント ( hard segments ) 」 ( これは共重

10

20

30

40

50

合体の結晶セグメントをいう) についての A T R E F 溶出温度およびエチレンモル画分である。一次の近似として、この  $T_A$  および  $P_A$  の値は、この「ハードセグメント」についての実測値を得ることができない場合、高密度ポリエチレンホモポリマーについての値に設定される。本明細書において行われる計算については、 $T_A$  は 372 ° K であって、 $P_A$  は 1 である。

#### 【0053】

$T_{AB}$  は、同じ組成であって、 $P_{AB}$  というエチレンモル画分を有するランダムコポリマーについての A T R E F 温度である。 $T_{AB}$  は、以下の式：

$$\ln P_{AB} = \frac{T_{AB}}{T_{REF}} +$$

から計算されてもよく、

ここで  $\alpha$  および  $\beta$  は多数の公知のランダムエチレンコポリマーを用いる検量によって決定され得る 2 つの定数である。 $\alpha$  および  $\beta$  は、装置間で変化し得ることに注意すべきである。さらに、目的のポリマー組成を用いて、そしてそれらの画分と同様の分子量範囲に関しても、それら自体の検量線を作成する必要がある。わずかな分子量効果がある。この検量線が、類似の分子量範囲から得られる場合、このような効果は、本質的に無視できる。ある実施形態では、ランダムエチレンコポリマーは、以下の関係：

$$\ln P = -237.83 / T_{ATREF} + 0.639$$

を満たし、

$T_x$  は、同じ組成であって、 $P_x$  というエチレンモル画分を有するランダムコポリマーについての A T R E F 温度である。 $T_{x0}$  は、 $\ln P_x = \frac{T_{x0}}{T_{REF}} +$  から算出されてもよい。逆に、 $P_{x0}$  は、同じ組成であって、 $\ln P_{x0} = \frac{T_x}{T_{REF}} +$  から算出され得る、 $T_x$  という A T R E F 温度を有するランダムコポリマーについてのエチレンモル画分である。

#### 【0054】

一旦、各々の分取 T R E F 画分についてブロックインデックス (B I) が得られれば、ポリマー全体についての重量平均ブロックインデックス A B I が算出され得る。ある実施形態では、A B I は、ゼロより大きい、約 0.3 未満、または約 0.1 ~ 約 0.3 である。他の実施形態では、A B I は、約 0.3 より大きく最大約 1.0 までである。好ましくは、A B I は、約 0.4 ~ 約 0.7、約 0.5 ~ 約 0.7、約 0.6 ~ 約 0.9 の範囲であるべきである。ある実施形態では、A B I は、約 0.3 ~ 約 0.9、約 0.3 ~ 約 0.8、または約 0.3 ~ 約 0.7、約 0.3 ~ 約 0.6、約 0.3 ~ 約 0.5、約 0.3 ~ 約 0.4 の範囲である。他の実施形態では、A B I は、約 0.4 ~ 約 1.0、約 0.5 ~ 約 1.0、または約 0.6 ~ 約 1.0、約 0.7 ~ 約 1.0、約 0.8 ~ 約 1.0、または約 0.9 ~ 約 1.0 の範囲である。

#### 【0055】

本発明のエチレン / - オレフィン共重合体の別の特徴は、この本発明のエチレン / - オレフィン共重合体が、分取 T R E F によって得られ得る少なくとも 1 つのポリマー画分を含み、この画分は約 0.1 より大きくかつ最大約 1.0 までのブロックインデックス、約 1.3 より大きく  $M_w / M_n$  を有する。ある実施形態では、このポリマー画分は、約 0.6 より大きくかつ最大約 1.0 まで、約 0.7 より大きくかつ最大約 1.0 まで、約 0.8 より大きくかつ最大約 1.0 まで、約 0.9 より大きくかつ最大約 1.0 までのブロックインデックスを有する。他の実施形態では、このポリマー画分は、約 0.1 より大きくかつ最大約 1.0 まで、約 0.2 より大きくかつ最大約 1.0 まで、約 0.3 より大きくかつ最大約 1.0 まで、約 0.4 より大きくかつ最大約 1.0 まで、または約 0.4 より大きくかつ最大約 1.0 までのブロックインデックスを有する。さらに他の実施形態では、このポリマー画分は、約 0.1 より大きくかつ最大約 0.5 まで、約 0.2 より大きくかつ最大約 0.5 まで、約 0.3 より大きくかつ最大約 0.5 まで、または約 0.4 より大きくかつ最大約 0.5 までのブロックインデックスを有する。さらに他の実施形態では、このポリマー画分は、約 0.2 より大きくかつ最大約 0.9 まで、約 0.3 より大きくかつ最大約 0.8 まで、約 0.4 より大きくかつ最大約 0.7 まで、または約 0.5

10

20

30

40

50

より大きくかつ最大約 0.6 までのブロックインデックスを有する。

【0056】

エチレンおよび - オレフィンのコポリマーについては、本発明のポリマーは好ましくは、(1) 少なくとも 1.3、より好ましくは少なくとも 1.5、少なくとも 1.7、または少なくとも 2.0、そして最も好ましくは少なくとも 2.6、5.0 という最大値まで、より好ましくは 3.5 の最大値まで、そして特に 2.7 という最大値までの PDI；(2) 80 J/g 以下の融解熱；(3) 少なくとも 50 重量パーセントのエチレン含量；(4) -25 未満、より好ましくは -30 未満というガラス転移温度  $T_g$ 、および/または(5) 唯一の  $T_m$  を保有する。

【0057】

さらに、本発明のポリマーは、 $\log(G')$  が 100 の温度で 400 kPa 以上、好ましくは 1.0 MPa 以上であるような貯蔵弾性率  $G'$  を単独で、または本明細書に開示される任意の他の特性と組み合わせて有することができる。さらに、本発明のポリマーは、0 ~ 100 の範囲で温度の関数として比較的平坦な貯蔵弾性率を保有し(図 6 に図示される)、これは、ブロックコポリマーの特徴であるが、オレフィンコポリマー、特に、エチレンおよび 1 またはそれ以上の  $C_{3-8}$  脂肪族 - オレフィンのコポリマーについては今まで知られていない。(この文脈での「比較的平坦な」という用語は、50 と 100 の間、好ましくは 0 と 100 の間での  $\log G'$  (パスカル)の減少が、1 ケタ未満であることを意味する)。

【0058】

本発明の共重合体は、少なくとも 90 の温度で 1 mm という熱機械分析針入深度、および 3 kpsi (20 MPa) ~ 13 kpsi (90 MPa) という曲げ弾性率によってさらに特徴付けられ得る。あるいは、本発明の共重合体は、少なくとも 104 の温度で 1 mm という熱機械分析針入深度、そして少なくとも 3 kpsi (20 MPa) という曲げ弾性率を有し得る。それらは、90 mm<sup>3</sup> 未満という耐摩耗性(または容積減少)を有することで特徴づけられ得る。図 7 は、他の公知のポリマーと比較した場合の、本発明のポリマーについての TMA (1 mm) 対屈曲弾性率を示す。本発明のポリマーは有意に、他のポリマーよりもよい可撓性 - 耐熱性のバランスを有する。

【0059】

さらに、エチレン / - オレフィン共重合体は、0.01 ~ 2000 g / 10 分、好ましくは 0.01 ~ 1000 g / 10 分、より好ましくは 0.01 ~ 500 g / 10 分、そして特に 0.01 ~ 100 g / 10 分というメルトインデックス  $I_2$  を有し得る。特定の実施形態では、このエチレン / - オレフィン共重合体は、0.01 ~ 10 g / 10 分、0.5 ~ 50 g / 10 分、1 ~ 30 g / 10 分、1 ~ 6 g / 10 分または 0.3 ~ 10 g / 10 分というメルトインデックス  $I_2$  を有する。特定の実施形態では、このエチレン / - オレフィンポリマーのメルトインデックスは、1 g / 10 分、3 g / 10 分または 5 g / 10 分である。

【0060】

このポリマーは、1,000 g / モル ~ 5,000,000 g / モル、好ましくは 1,000 g / モル ~ 1,000,000 g / モル、より好ましくは 10,000 g / モル ~ 500,000 g / モル、そして特に 10,000 g / モル ~ 300,000 g / モルの分子量  $M_w$  を有し得る。本発明のポリマーの密度は、0.80 ~ 0.99 g / cm<sup>3</sup> であり得、そして好ましくは、エチレン含有ポリマーについては 0.85 g / cm<sup>3</sup> ~ 0.97 g / cm<sup>3</sup> であり得る。特定の実施形態では、このエチレン / - オレフィンポリマーの密度は、0.860 ~ 0.925 g / cm<sup>3</sup> または 0.867 g / cm<sup>3</sup> ~ 0.910 g / cm<sup>3</sup> におよぶ。

【0061】

このポリマーを作製するプロセスは、以下の特許出願に開示されている：2004 年 3 月 17 日出願の米国仮出願第 60 / 553,906 号；2005 年 3 月 17 日出願の米国仮出願第 60 / 662,937 号；2005 年 3 月 17 日出願の米国仮出願第 60 / 66

10

20

30

40

50

2, 939号; 2005年3月17日出願の米国仮出願第60/5662938号; 2005年3月17日出願のPCT出願第PCT/US2005/008916号; 2005年3月17日出願のPCT出願第2005/008915号; および2005年3月17日出願のPCT出願第PCT/US2005/008917号; その全てがその全体が本明細書において参照によって援用される。例えば、1つのこうした方法は、エチレンおよび場合によっては1つまたはそれ以上のエチレン以外の付加重合可能なモノマーを付加重合条件下で触媒組成物と接触させることを含み、この触媒組成物は、

(A) 高いコモノマー組み込みインデックスを有する第一のオレフィン重合触媒、

(B) 触媒(A)のコモノマー組み込みインデックスの90パーセント未満、好ましくは50パーセント未満、最も好ましくは5パーセント未満のコモノマー組み込みインデックスを有する第二のオレフィン重合触媒、および

(C) 可逆的連鎖移動剤

を併せることによって得られる混合物または反応生成物を含有する。

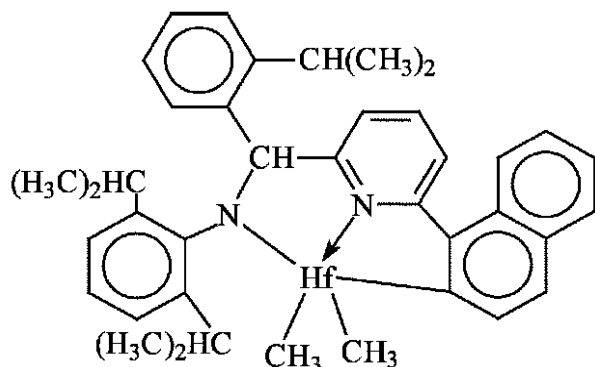
【0062】

代表的な触媒および可逆的連鎖移動剤は以下のとおりである。

【0063】

触媒(A1)は、WO03/40195、2003US0204017、USN10/429,024(2003年5月2日出願)、およびWO04/24740の教示に従って調製した、[N-(2,6-ジ(1-メチルエチル)フェニル)アミド](2-イソプロピルフェニル)(-ナフタレン-2-ジイル(6-ピリジン-2-ジイル)メタン)]ハフニウムジメチルである。

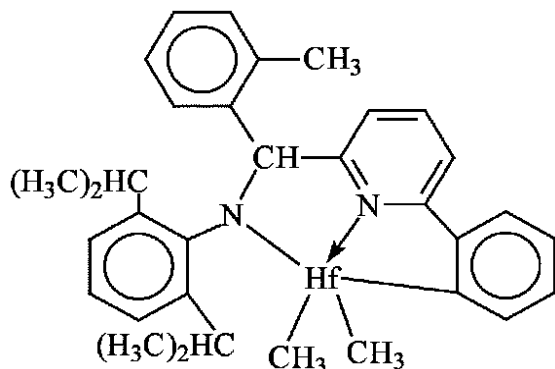
【化1】



【0064】

触媒(A2)は、WO03/40195、2003US0204017、USN10/429,024(2003年5月2日出願)、およびWO04/24740の教示に従って調製した、[N-2,6-ジ(1-メチルエチル)フェニル)アミド](2-メチルフェニル)(1,2-フェニレン-(6-ピリジン-2-ジイル)メタン)]ハフニウムジメチルである。

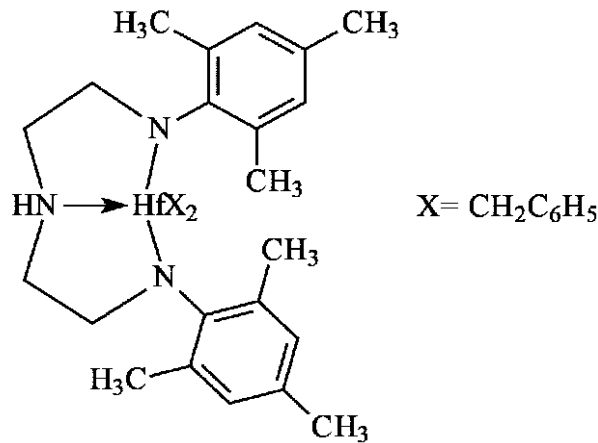
【化2】



【0065】

触媒 (A3) は、ビス [N, N' - (2, 4, 6 - トリ (メチルフェニル) アミド) エチレンジアミン] ハフニウムジベンジルである。

【化3】



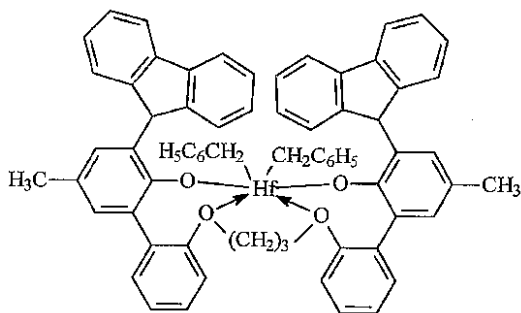
10

【0066】

触媒 (A4) は、US - A - 2004 / 0010103 の教示に従って調製された、ビス ( (2 - オキソイル - 3 - (ジベンゾ - 1H - ピロール - 1 - イル) - 5 - (メチル) フェニル) - 2 - フェノキシメチル) シクロヘキサン - 1, 2 - ジイル) ハフニウム (IV) ジベンジルである。

20

【化4】

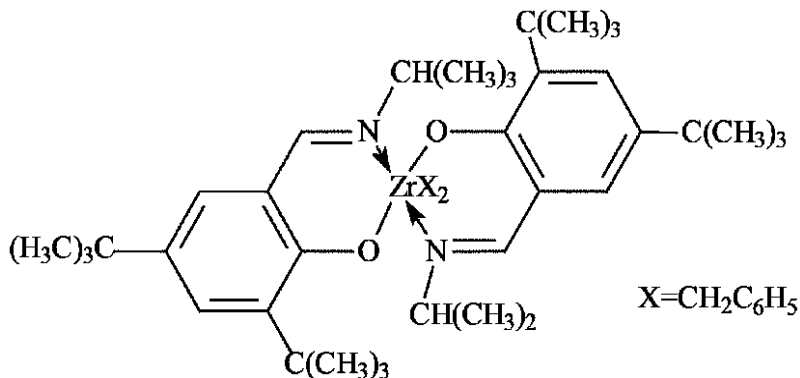


30

【0067】

触媒 (B1) は、1, 2 - ビス - (3, 5 - ジ - t - ブチルフェニレン) (1 - (N - (1 - メチルエチル) イミノ) メチル) (2 - オキソイル) ジルコニウムジベンジル

【化5】



40

である。

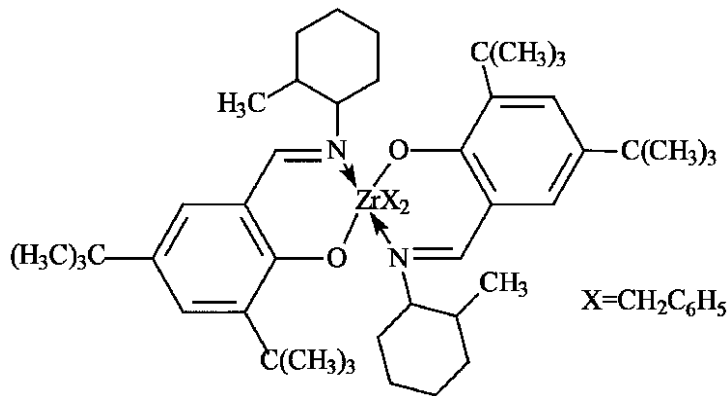
【0068】

触媒 (B2) は、1, 2 - ビス - (3, 5 - ジ - t - ブチルフェニレン) (1 - (N -

50

(2-メチルシクロヘキシル)イミノ)メチル)(2-オキソイル)ジルコニウムジベン  
 ジル

【化6】



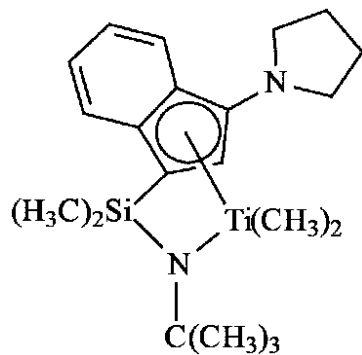
10

である。

【0069】

触媒(C1)は、米国特許第6,268,444号の教示に従って調製された、(t-ブチルアミド)ジメチル(3-N-ピロリル-1,2,3,3a,7a-インデン-1-イル)シランチタニウムジメチル

【化7】



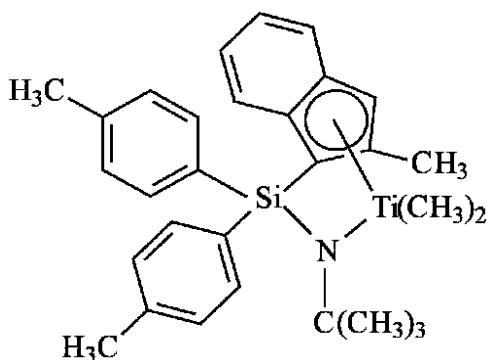
20

である。

【0070】

触媒(C2)は、US-A-2003/004286の教示に従って調製された、(t-ブチルアミド)ジ(4-メチルフェニル)(2-メチル-1,2,3,3a,7a-インデン-1-イル)シランチタニウムジメチル

【化8】



30

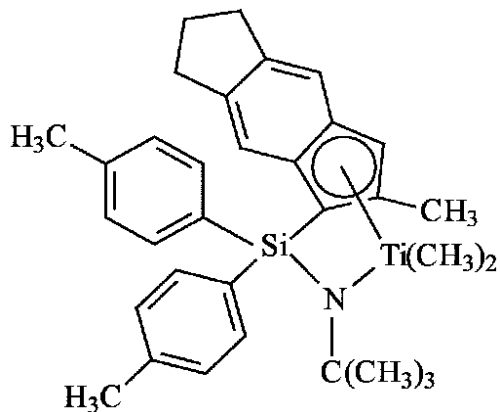
である。

【0071】

触媒(C3)は、US-A-2003/004286の教示に従って調製された、(t-ブチルアミド)ジ(4-メチルフェニル)(2-メチル-1,2,3,3a,7a-インデン-1-イル)シランチタニウムジメチル

50

8 a - - s - インダセン - 1 - イル ) シランチタニウムジメチル  
【化 9】



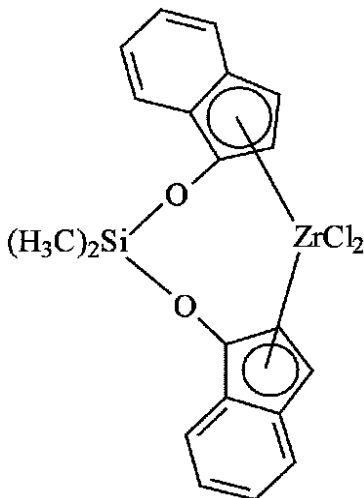
10

である。

【 0 0 7 2 】

触媒 ( D 1 ) は、Sigma - Aldrich から入手可能なビス ( ジメチルジシロキサン ) ( インデン - 1 - イル ) 塩化ジルコニウム

【化 1 0】



20

である。

【 0 0 7 3 】

可逆的移動剤 ( shuttling agent ) 。使用される可逆的移動剤としては、ジエチル亜鉛、ジ ( i - ブチル ) 亜鉛、ジ ( n - ヘキシル ) 亜鉛、トリエチルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリエチルガリウム、i - ブチルアルミニウムビス ( ジメチル ( t - ブチル ) シロキサン ) 、i - ブチルアルミニウムビス ( ジ ( トリメチルシリル ) アミド ) 、n - オクチルアルミニウムジ ( ピリジン - 2 - メトキシド ) 、ビス ( n - オクタデシル ) i - ブチルアルミニウム、i - ブチルアルミニウムビス ( ジ ( n - ペンチル ) アミド ) 、n - オクチルアルミニウムビス ( 2 , 6 - ジ - t - ブチルフェノキシド、n - オクチルアルミニウムジ ( エチル ( 1 - ナフチル ) アミド ) 、エチルアルミニウムビス ( t - ブチルジメチルシロキシド ) 、エチルアルミニウムジ ( ビス ( トリメチルシリル ) アミド ) 、エチルアルミニウムビス ( 2 , 3 , 6 , 7 - ジベンゾ - 1 - アザシクロヘプタンアミド ) 、n - オクチルアルミニウムビス ( 2 , 3 , 6 , 7 - ジベンゾ - 1 - アザシクロヘプタンアミド ) 、n - オクチルアルミニウムビス ( ジメチル ( t - ブチル ) シロキシド、エチル亜鉛 ( 2 , 6 - ジフェニルフェノキシド ) およびエチル亜鉛 ( t - ブトキシド ) が挙げられる。

40

【 0 0 7 4 】

好ましくは、前述のプロセスは、相互変換できない複数の触媒を用いる、ブロックコポリマー、特にマルチブロックコポリマー、好ましくは2またはそれ以上のモノマー、さら

50

に詳細にはエチレンおよび  $C_3 - 20$  オレフィンまたはシクロオレフィン、そして最も詳細にはエチレンおよび  $C_4 - 20$  - オレフィンの線状マルチブロックコポリマーを形成するための連続溶液プロセスの形態をとる。すなわち、この触媒は化学的に別個である。連続的な溶液重合条件のもとで、このプロセスは理想的には、高いモノマー変換でのモノマーの混合物の重合に適している。これらの重合条件のもとで、可逆的連鎖移動剤 (chain shuttling agent) から触媒への可逆的移動 (shuttling) は、鎖成長に比較して有利になり、そしてマルチブロックコポリマー、詳細には線状マルチブロックコポリマーが高い効率で形成される。

#### 【0075】

本発明の共重合体は、従来のランダムコポリマー、ポリマーの物理的混合物、および逐次的モノマー付加、流動触媒、アニオンおよびカチオンリビング重合技術により調製されたブロックコポリマーとは区別することができる。詳細には、同等の結晶性または弾性率で同じモノマーおよびモノマー含量のランダムコポリマーと比較して、本発明の共重合体は、融点で測定した場合には優れた (高い) 耐熱性を、動的機械分析によって判定した場合には TMA 針入温度、高温引張強度、および / または高い高温ねじり貯蔵弾性率 (torsion storage modulus) を有する。同じモノマーおよびモノマー含量を含有するランダムコポリマーと比較して、本発明の共重合体は、低い圧縮永久ひずみ (特に、高温で)、低い応力緩和、高い耐クリープ性、高い引裂強度、高い耐ブロッキング性、高い結晶化 (固化) 温度に起因する迅速な硬化、高い回復 (特に高温で)、良好な耐摩耗性、高い収縮力、ならびに良好な油および充填剤の受け入れを有する。

#### 【0076】

本発明の共重合体はまた、固有の結晶化および分枝分布関係を示す。すなわち、本発明の共重合体は、特に、同じモノマーおよびモノマーレベルを含むランダムコポリマーまたは等価の総合密度でのポリマーの物理的ブレンド、例えば、高密度ポリマーと低密度コポリマーのブレンドと比較して、CRYSTAF および DSC を用いて測定した融解熱の関数として最高のピーク温度の間に比較的大きな差を有する。本発明の共重合体のこの固有の特徴は、ポリマーの骨格内のブロックにおけるコモノマーの一意的な分布に起因すると考えられる。詳細には、本発明の共重合体は、異なるコモノマー含量 (ホモポリマーブロックを含む) の交互のブロックを含んでもよい。本発明の共重合体はまた、異なる密度またはコモノマー含量のポリマーブロックの数および / またはブロックサイズの分布を含んでもよく、これは、シュルツ - フローリー (Schultz-Flory) 型の分布である。さらに、本発明の共重合体はまた、固有のピーク融点および結晶化温度プロファイルを有し、これは実質的には、ポリマーの密度、弾性率 (modulus) および形態とは独立している。好ましい実施形態では、ポリマーの微結晶性秩序は、特徴的な球晶およびラメラを示し、これは 1.7 未満、または 1.5 未満、最低 1.3 未満の PDI 値においてでさえ、ランダムコポリマーまたはブロックコポリマーとは区別できる。

#### 【0077】

さらに、本発明の共重合体は、塊化 (blockiness) の程度またはレベルに影響する技術を用いて調製され得る。すなわち、コモノマーの量および各々のポリマーブロックまたはセグメントの長さは、触媒および可逆的移動剤の比およびタイプ、ならびに重合の温度および他の重合の変数を制御することによって変更され得る。この現象の驚くべき利点は、塊化の程度が増大されるほど、得られたポリマーの光学的特性、引裂強度および高温回復特性が改善されるという発見である。詳細には、曇りは減少するが、透明度、引裂強度および高温回復特性は、ポリマーにおけるブロックの平均数の増大につれて増大する。可逆的移動剤および所望の可逆的移動能力 (低レベルの連鎖停止反応で高い可逆的移動速度 (shuttling)) を有する触媒の組み合わせを選択することによって、他の形態のポリマー停止は効率的に抑制される。従って、水素化物脱離が、本発明の実施形態によるエチレン / - オレフィンコモノマー混合物の重合でほとんど観察されず、そして得られた結晶ブロックは高度に、または実質的に完全に、線状であり、長鎖分枝をほとんどまたはまったく保有しない。

## 【0078】

高結晶性連鎖末端を有するポリマーは、本発明に実施形態によって選択的に調製され得る。エラストマー用途では、非結晶性のブロックで終わるポリマーの相対量を減少させることによって、結晶性領域に対する分子間希薄化効果が減少される。この結果は、連鎖反応停止剤、および水素または他の可逆的連鎖移動剤に対して適切な応答を有する触媒を選択することによって得ることができる。詳細には、高結晶性ポリマーを生成する触媒が、（例えば、より高いモノマー組み込み、レジオ-エラー（regio-error）、またはアタックチックポリマー形成によって）より少ない結晶性ポリマーセグメントを生成する原因となる触媒より、（例えば、水素の使用による）連鎖反応停止を受けやすい場合には、高結晶性ポリマーセグメントが、そのポリマーの末端部分を優先的に占める。得られる末端基が結晶性であるだけでなく、停止次第、高結晶性のポリマー形成触媒部位は、ポリマー形成の再始動にもう一度利用可能である。従って、最初に形成されたポリマーは、別の高結晶性のポリマーセグメントである。従って、得られたマルチブロックコポリマーの両方の末端は優先的に高度に結晶性である。

10

## 【0079】

本発明の実施形態で用いられるエチレン-オレフィン共重合体は好ましくは、少なくとも1つの $C_3-C_{20}$ -オレフィンを有するエチレンの共重合体である。エチレンおよび $C_3-C_{20}$ -オレフィンのコポリマーが特に好ましい。この共重合体はさらに、 $C_4-C_{18}$ ジオレフィンおよび/またはアルケニルベンゼンを含んでもよい。エチレンとの重合のために有用な適切な不飽和モノマーとしては、例えば、エチレン性不飽和モノマー、共役または非共役ジエン、ポリエン、アルケニルベンゼンなどが挙げられる。このようなモノマーの例としては、 $C_3-C_{20}$ -オレフィン、例えば、プロピレン、イソブチレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセンなどが挙げられる。1-ブテンおよび1-オクテンが特に好ましい。他の適切なモノマーとしては、スチレン、ハロ-またはアルキル-置換スチレン、ビニルベンゾシクロブタン、1,4-ヘキサジエン、1,7-オクタジエン、およびナフテン酸（例えば、シクロペンテン、シクロヘキセンおよびシクロオクテン）が挙げられる。

20

## 【0080】

エチレン/ $C_3-C_{20}$ -オレフィン共重合体が好ましいポリマーであるが、他のエチレン/オレフィンポリマーも用いられ得る。本明細書において用いられるオレフィンとは、少なくとも1つの炭素間二重結合を有する不飽和の炭化水素系化合物のファミリーをいう。触媒の選択に依存して、オレフィンは、本発明の実施形態で用いられ得る。好ましくは、適切なオレフィンは、ビニル不飽和を含む $C_3-C_{20}$ 脂肪族および芳香族化合物、ならびに環状化合物、例えば、シクロブテン、シクロペンテン、ジシクロペンタジエン、およびノルボルネンであって、これには、限定はしないが、 $C_1-C_{20}$ ヒドロカルビルまたはシクロヒドロカルビル基で5および6位で置換されたノルボルネンが挙げられる。このようなオレフィンの混合物、およびこのようなオレフィンと $C_4-C_{40}$ ジオレフィン化合物との混合物も含まれる。

30

## 【0081】

オレフィンモノマーの例としては、限定はしないが、プロピレン、イソブチレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセンおよび1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4,6-ジメチル-1-ヘプテン、4-ビニルシクロヘキセン、ビニルシクロヘキセン、ノルボルナジエン、エチルイデンノルボルネン、シクロペンテン、シクロヘキセン、ジシクロペンタジエン、シクロオクテン、 $C_4-C_{40}$ ジエンが挙げられ、これには限定はしないが、1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、1,4-ヘキサジエン、1,5-ヘキサジエン、1,7-オクタジエン、1,9-デカジエン、他の $C_4-C_{40}$ -オレフィンなどが挙げられる。特定の実施形態では、 $C_3-C_{20}$ -オレフィンは、プロピ

40

50

レン、1 - ブテン、1 - ペンテン、1 - ヘキセン、1 - オクテンまたはそれらの組み合わせである。ビニル基を含む任意の炭化水素が本発明の実施形態で用いられてもよいが、実際的な問題、例えば、モノマーの有効性、コスト、および得られたポリマーから未反応のモノマーを都合よく除去する能力は、このモノマーの分子量が大きくなり過ぎると、さらに問題となり得る。

#### 【0082】

本明細書に記載される重合プロセスは、スチレン、o - メチルスチレン、p - メチルスチレン、t - ブチルスチレンなどのモノビリデン芳香族モノマーを含むオレフィンポリマーの生成に十分適している。詳細には、エチレンおよびスチレンを含む共重合体は、本明細書の教示に従うことによって調製され得る。必要に応じて、エチレン、スチレンおよび  $C_3 - C_{20}$  オレフィンを含み、必要に応じて  $C_4 - C_{20}$  ジエンを含み、改善された特性を有するコポリマーが調製され得る。

#### 【0083】

適切な非共役ジエンモノマーは、適切な非共役ジエンモノマーは、6 ~ 15 個の炭素原子を有する直鎖、分枝鎖または環状炭化水素ジエンであり得る。適切な非共役ジエンの例としては、限定はしないが、直鎖非環式ジエン、例えば、1, 4 - ヘキサジエン、1, 6 - オクタジエン、1, 7 - オクタジエン、1, 9 - デカジエン、分枝鎖非環式ジエン、例えば、5 - メチル - 1, 4 - ヘキサジエン; 3, 7 - ジメチル - 1, 6 - オクタジエン; 3, 7 - ジメチル - 1, 7 - オクタジエンおよびジヒドロミリセンおよびジヒドロオシネンの混合異性体、単環脂環式ジエン、例えば、1, 3 - シクロペンタジエン; 1, 4 - シクロヘキサジエン; 1, 5 - シクロオクタジエンおよび 1, 5 - シクロデカジエン、および多環脂環式縮合および架橋環ジエン、例えば、テトラヒドロインデン、メチルテトラヒドロインデン、ジシクロペンタジエン、ビシクロ - (2, 2, 1) - ヘプタ - 2, 5 - ジエン; アルケニル、アルキリデン、シクロアルケニルおよびシクロアルキリデンノルボルネン、例えば、5 - メチレン - 2 - ノルボルネン (MNB); 5 - プロペニル - 2 - ノルボルネン、5 - イソプロピリデン - 2 - ノルボルネン、5 - (4 - シクロペンテニル) - 2 - ノルボルネン、5 - シクロヘキシリデン - 2 - ノルボルネン、5 - ビニル - 2 - ノルボルネンおよびノルボルナジエンが挙げられる。EPDMを調製するために代表的に用いられるジエンのうち、特に好ましいジエンは 1, 4 - ヘキサジエン (HD)、5 - エチリデン - 2 - ノルボルネン (ENB)、5 - ビニリデン - 2 - ノルボルネン (VNB)、5 - メチレン - 2 - ノルボルネン (MNB) およびジシクロペンタジエン (DCPD) である。特に好ましいジエンは、5 - エチリデン - 2 - ノルボルネン (ENB) および 1, 4 - ヘキサジエン (HD) である。

#### 【0084】

本発明の実施形態に従って作成され得る所望のポリマーの 1 分規 (class) は、エチレンのエラストマー系共重合体、 $C_3 - C_{20}$  - オレフィン、特にプロピレン、および必要に応じて、1 またはそれ以上のジエンモノマーである。本発明の実施形態で用いるための好ましい - オレフィン、式  $CH_2 = CHR^*$  で示され、 $R^*$  は、1 ~ 12 個の炭素原子の線状または分枝したアルキル基である。適切な - オレフィンの例としては、限定はしないが、プロピレン、イソブチレン、1 - ブテン、1 - ペンテン、1 - ヘキセン、4 - メチル - 1 - ペンテンおよび 1 - オクテンが挙げられる。特に好ましい - オレフィンは、プロピレンである。プロピレン系ポリマーは一般に、当分野では、EP または EPDM ポリマーと呼ばれる。このようなポリマーを調製する際に使用する適切なジエン、特にマルチブロック EPDM 型のポリマーとしては、4 ~ 20 個の炭素を含む、共役または非共役、直鎖または分枝鎖 - 、環状 - または多環式 - ジエンが挙げられる。好ましいジエンとしては、1, 4 - ペンタジエン、1, 4 - ヘキサジエン、5 - エチリデン - 2 - ノルボルネン、ジシクロペンタジエン、シクロヘキサジエンおよび 5 - ブチリデン - 2 - ノルボルネンが挙げられる。特に好ましいジエンは 5 - エチリデン - 2 - ノルボルネンである。

#### 【0085】

ジエン含有ポリマーは交互のセグメントまたはブロックであって、より大量もしくは少

10

20

30

40

50

量のジエン（なしも含む）および - オレフィン（なしも含む）を含むセグメントまたはブロックを含むので、ジエンおよび - オレフィンの総量は、その後にポリマーの特性を失うことなく軽減され得る。すなわち、ジエンおよび - オレフィンのモノマーは、ポリマー全体にわたって均一でもまたはランダムでもなく、ポリマーのブロックの1タイプに優先的に組み込まれるので、それらは、より効率的に利用され、そして引き続きこのポリマーの架橋密度は、さらに良好に制御され得る。このような架橋可能なエラストマーおよび硬化した生成物は、より高い引張強度およびより良好な弾性回復率を含む、有利な特性を有する。

#### 【0086】

ある実施形態では、種々の量のモノマーを組み込んでいる2つの触媒で作成された本発明の共重合体は、それによって形成されたブロックの重量比95:5~5:95を有する。所望の弾性ポリマーは、ポリマーの総重量に基づいて、20~90パーセントのエチレン含量、0.1~10パーセントのジエン含量、そして10~80パーセントの - オレフィン含量を有する。より好ましくは、マルチブロック弾性ポリマーは、ポリマーの総重量に対して、60~90パーセントのエチレン含量、0.1~10パーセントのジエン含量、そして10~40パーセントの - オレフィン含量を有する。好ましいポリマーは、高分子量のポリマーであって、これは、10,000~約2,500,000、好ましくは、20,000~500,000、より好ましくは20,000~350,000という平均分子量(Mw)、および3.5未満、より好ましくは3.0未満という多分散性、そして1~250のムーニー粘度(ML(1+4)125)を有する高分子量ポリマーである。より好ましくは、このようなポリマーは、65~75パーセントのエチレン含量、0~6パーセントのジエン含量、および20~35パーセントの - オレフィン含量を有する。

#### 【0087】

エチレン/ - オレフィン共重合体は、そのポリマー構造中に少なくとも1つの官能基を組み込むことによって官能化され得る。例示的な官能基は、例えば、エチレン不飽和単官能および二官能性のカルボン酸、エチレン不飽和単官能および二官能性のカルボン酸無水物、その塩およびそのエステルを含み得る。このような官能基は、エチレン/ - オレフィン共重合体にグラフトされてもよいし、またはこれは、エチレンおよび任意のさらなるモノマーと共重合されて、エチレンの共重合体、官能モノマーおよび必要に応じて他のモノマー（単数または複数）を形成してもよい。ポリエチレンに官能基をグラフトする手段は、例えば、それらの特許の開示がその全体が参照によって本明細書に援用される、米国特許第4,762,890号、同第4,927,888号および同第4,950,541号に記載される。特に有用な官能基の1つは、リンゴ酸無水物である。

#### 【0088】

官能共重合体に存在する官能基の量は、変化し得る。官能基は代表的には、少なくとも約1.0重量パーセント、好ましくは少なくとも約5重量パーセント、そしてより好ましくは少なくとも約7重量パーセントの量でコポリマー型官能性共重合体に存在し得る。この官能基は代表的には、コポリマー型官能性共重合体中に、約40重量パーセント未満、好ましくは約30重量パーセント未満、そしてより好ましくは約25重量パーセント未満の量で存在する。

#### 【0089】

##### 試験方法

以下の実施例では、以下の分析技術が使用される：

#### 【0090】

##### サンプル1~4およびA~CについてGPC法

160 に設定された加熱針を装備した自動化液体処理ロボットを用いて、各々の乾燥ポリマーサンプルに対して300ppmのIonolで安定化した十分な1,2,4-トリクロロベンゼンを添加して、30mg/mLという最終濃度を得る。小さいガラス攪拌ロッドを各々のチューブに入れて、そのサンプルを、250rpmで回転する加熱式オー

10

20

30

40

50

ビタルシェーカーを用いて160 で2時間加熱する。次いで濃縮されたポリマー溶液を、自動化液体処理ロボットおよび160 に設定された加熱針を用いて1mg/mlに希釈する。

#### 【0091】

Symyx Rapid GPCシステムを用いて各々のサンプルについての分子量データを決定する。2.0ml/分の流量に設定したGilson 350ポンプを用いて、直列に配置され、160 に加熱された3つのPlgel 10マイクロメーター( $\mu\text{m}$ ) Mixed B300mm $\times$ 7.5mmカラムを通して300ppmのIonolで安定化させヘリウム-でパージした1,2-ジクロロベンゼンを移動相としてポンプで送る。エバポレーターを250 に設定し、ネブライザーを165 に設定し、および窒素流量を60~80psi(400~600kPa)  $\text{N}_2$ の圧で1.8SLMに設定したPolymer Labs ELS 1000 Detectorを用いる。ポリマーサンプルを160 に加熱して、各々のサンプルを、液体処理ロボットおよび加熱ニードルを用いて250 $\mu\text{l}$ のループに注入した。2つの切り替えループおよび重複注入を用いるポリマーサンプルの連続的分析を用いる。このサンプルデータを収集して、Symyx Epoch(商標)ソフトウェアを用いて分析する。ピークを手技的に積分するが、報告された分子量情報は、ポリスチレン標準検量線に対して未補正である。

10

#### 【0092】

標準的なCRYSTAF方法

分枝分布は、Polymer Char, Valencia, Spainから市販されているCRYSTAF 200ユニットを用いて結晶分析分別(crystallization analysis fractionation)(CRYSTAF)によって決定する。このサンプルは、160 で1,2,4トリクロロベンゼン(0.66mg/ml)に1時間溶解させ、そして95 で45分間安定化させる。サンプリング温度は、0.2 /分の冷却速度で95~30 におよぶ。赤外線検出器を用いて、ポリマー溶液の濃度を測定する。累積溶解濃度は、温度の低下と同時にポリマーが結晶化する間に測定する。累積プロファイルの分析導関数は、そのポリマーの短鎖分枝分布を反映する。

20

#### 【0093】

CRYSTAFのピーク温度および面積は、CRYSTAFソフトウェア(Version 2001.b, Polymer Char, Valencia, Spain)に含まれるピーク分析モジュールによって特定される。CRYSTAFピーク検出法(finding routine)は、ピーク温度をdW/dT曲線の最大値として特定し、そしてその微分曲線におけるその特定されたピークの両側の正の最大変曲間の面積を特定する。CRYSTAF曲線を算出するために、好ましい処理パラメーターは、70 の温度限界を有し、ならびにその温度限界より上では0.1の、およびその温度限界より下では0.3の平滑化パラメーターを有するものである。

30

#### 【0094】

DSC標準法(サンプル1~4およびA~Cを除く)

示差走査熱量測定(Differential Scanning Calorimetry)の結果は、RCS冷却アクセサリおよびオートサンプラーを装備したTAIモデルQ1000 DSCを用いて決定する。50ml/分という窒素パージガス流を用いる。このサンプルを、薄膜にプレスして、約175 でプレス内で熔融し、次いで室温(25 )まで空冷する。次いで3~10mgの物質を6mmの直径のディスクに切断し、正確に秤量し、軽量アルミのパン(約50mg)に入れ、次いで圧着する。サンプルの熱挙動は、以下の温度プロファイルで検討する。このサンプルを180 まで急速に加熱して、3分間恒温に保持して、以前の熱履歴を除く。次いで、このサンプルを10 /分の冷却速度で-40 まで冷却し、-40 で3分間保持する。次いで、このサンプルを10 /分の加熱速度で150 まで加熱する。その冷却および第二の加熱曲線を記録する。

40

#### 【0095】

DSC融解ピークは、-30 と融解終点との間にひいた直線のベースラインに関する

50

熱流量 (W/g) における最大として測定される。融解熱は直線のベースラインを用いて -30 と融解終点との間の融解曲線の下面積として測定される。

【0096】

GPC法 (サンプル1~4およびA~Cを除く)

このゲル浸透クロマトグラフィーシステムは、Polymer Laboratories Model PL-210またはPolymer Laboratories Model PL-220のいずれかの装置から構成される。このカラムおよびカルーセルの区画は、140 で操作される。3つのPolymer Laboratories 10ミクロン Mixed-Bカラムを用いる。この溶媒は、1, 2, 4トリクロロベンゼンである。サンプルは、200ppmのブチル化ヒドロキシトルエン (BHT) を含有する50ミリリットルの溶媒中に0.1グラムというポリマー濃度で調製する。サンプルは、160 で2時間、軽く攪拌することによって調製する。用いられる注入容積は、100μlであり、そして流量は1.0ml/分である。

10

【0097】

GPCカラムセットの較正は、個々の分子量の間の少なくとも10の隔たりがある6つの「カクテル (cocktail)」混合物で準備した、580~8,400,000におよぶ分子量を有する、21個の狭い分子量分布のポリスチレン標準物質で行われる。この標準物質は、Polymer Laboratories (Shropshire, UK) から購入する。ポリスチレン標準物質は、分子量1,000,000以上については、50ミリリットルの溶媒中に0.025グラムで、そして分子量1,000,000未満については50ミリリットル中に0.05グラムで調製する。このポリスチレン標準物質は、穏やかに攪拌しながら80 で30分間溶解する。狭い標準物質混合物を最初にランし、そして分解を最小にするために最も高い分子量の成分から低いものへと順番にランする。ポリスチレン標準物質ピーク分子量を、以下の式を用いてポリスチレン分子量に変換する (Williams and Ward, J. Polym. Sci., Polym. Let., 6, 621 (1968) に記載のように:  $M_{\text{ポリエチレン}} = 0.431 (M_{\text{ポリスチレン}})$ 。

20

【0098】

ポリエチレン等量分子量の計算は、Viscotek TriSECソフトウェアのVersion 3.0を用いて行う。

【0099】

30

圧縮永久ひずみ

圧縮永久ひずみは、ASTM D395に従って測定する。このサンプルは、総厚みが12.7mmに達するまで、3.2mm、2.0mmおよび0.25mmという厚みの25.4mmの直径の丸いディスクを重ねることによって調製する。このディスクは、以下の条件下においてホットプレスで成形した12.7cm x 12.7cmの圧縮成形ブランクから切り出す: 190 で3分間ゼロ圧、続いて190 で2分間86MPa、続いてプレス内部で冷水を流しながら86MPaで冷却。

【0100】

密度

密度測定のためのサンプルは、ASTM D1928に従って調製する。測定は、ASTM D792、方法Bを用いて1時間内のサンプルプレスで行う。

40

【0101】

屈曲/割線弾性率/貯蔵弾性率

サンプルは、ASTM D1928を用いて圧縮成形する。曲げ弾性率および2%の割線弾性率を、ASTM D-790に従って測定する。貯蔵弾性率はASTM D5026-01または等価な技術に従って測定する。

【0102】

光学的特性

0.4mmの厚みのフィルムを、ホットプレス (Carver Model #4095-4PR1001R) を用いて圧縮成形する。このペレットは、ポリテトラフルオロエチ

50

レンシートの間に置いて、190 で55psi(380kPa)で3分間、続いて1.3MPaで3分間、次いで2.6MPaで3分間加熱する。次いで、このフィルムを、1.3MPaで1分間、冷水を流しながらプレス中で冷却する。この圧縮成形フィルムを、光学測定、引張挙動、回復および応力緩和のために用いる。

#### 【0103】

透明度は、ASTMD1746で特定されたようにBYK Gardner Haze-gardを用いて測定する。

#### 【0104】

45°光沢(gloss)は、ASTM D-2457に特定されたように、BYK Gardner Glossmeter Microgloss 45°を用いて測定する。

10

#### 【0105】

内部の曇り(internal haze)は、ASTMD1003手順Aに基づいてBYK Gardner Haze-gardを用いて測定する。鉱油をこのフィルムの表面に塗布して、表面のスクラッチを除去する。

#### 【0106】

機械的特性 - 引張、ヒステリシス(履歴現象)および引裂

短軸引張における応力 - ひずみ挙動を、ASTMD1708微小引張試験片(microtensile specimens)を用いて測定する。サンプルは、21 で1分あたり500%でInstronを用いて延伸する。引張強度および破断点伸度は、5つの試験片の平均から報告される。

20

#### 【0107】

100%および300%のヒステリシスは、Instron(商標)装置でASTMD1708微小引張試験片を用いて100%および300%までの循環荷重から決定される。サンプルに、21 で3サイクル、1分あたり267%で荷重を負荷し、除荷する。300%および80 でのサイクル実験は、環境チャンバを用いて行う。80 の実験では、サンプルは、試験の前に試験温度で45分間、平衡化させる。21 、300%ひずみのサイクル実験では、第一の除荷のサイクルからの150%のひずみでの収縮性応力を記録する。全ての試験についての回復パーセントは、荷重がベースラインに戻るひずみを用いて第一の除荷サイクルから算出する。回復パーセントは以下に規定される：

$$\text{回復\%} = (f - s) / f \times 100$$

30

ここで  $f$  は、循環荷重についてとったひずみであり、 $s$  は、1回目の除荷サイクルの間に荷重がベースラインに戻るひずみである。

#### 【0108】

応力緩和は、環境チャンバを装備したInstron(商標)装置を用いて、50%のひずみおよび37 で12時間、測定する。ゲージの形状は76mm×25mm×0.4mmであった。環境チャンバ中で37 で45分間の平衡させた後、サンプルを1分あたり333%で50%ひずみまで延伸した。応力は、時間の関数として12時間記録した。12時間後の応力緩和パーセントは式：

$$\text{応力緩和\%} = (L_0 - L_{12}) / L_0 \times 100$$

を用いて算出した。

40

ここで  $L_0$  は、0時点での50%ひずみの荷重であり、そして  $L_{12}$  は、12時間後時点の50%ひずみの荷重である。

#### 【0109】

引張ノッチ付引裂実験(tensile notched tear experiments)は、Instron(商標)装置を用いて0.88g/cc以下の密度を有するサンプルで行う。この形状は、76mm×13mm×0.4mmのゲージ部分からなり、このサンプルにはその試験片の長さの半分の位置に2mmの切込みが入っている。そのサンプルが壊れるまで、21 で1分あたり508mmで延伸させる。この引裂エネルギーは、最大荷重でのひずみまでの応力 - 延伸曲線下面積として算出する。少なくとも3つの試験片の平均が報告される。

#### 【0110】

50

## T M A

熱機械的分析 (Thermal Mechanical Analysis) (針入温度) は、180 および 10 MPa 成形圧で 5 分間形成され、次いで風で急速冷却された、30 mm 直径 × 3.3 mm 厚みの圧縮成形ディスクで行う。用いた装置は、Perkin-Elmer から入手可能なブランド、TMA7 である。この試験では、1.5 mm の半径の先端を有するプローブ (P/N N519-0416) を、1 N の力を用いてサンプルディスクの表面に適用する。その温度を 25 から 1 分あたり 5 上昇させる。このプローブ針入距離は、温度の関数として測定される。このプローブがサンプルに 1 mm 針入した時、実験が終わる。

【0111】

## D M A

動的機械分析 (Dynamic Mechanical Analysis) (DMA) は、180 で 10 MPa の圧力で 5 分間、ホットプレス中において形成され、次いで 1 分あたり 90 でこのプレス中で水冷された圧縮成形ディスクで測定する。試験は、ねじり試験のための二重カンチレバー固定具を装備した ARES 制御ひずみレオメーター (TA instrument) を用いて行う。

【0112】

1.5 mm のブランクをプレスして、32 × 12 mm の寸法のバーに切断する。そのサンプルを 10 mm (グリップ間隔 L) ずつ隔てた固定具の間において両端でクランプして、-100 ~ 200 の逐次的温度段階 (1 段階あたり 5) に供する。各々の温度でねじり剛性率  $G'$  を、10 rad/s の角周波数で測定し、このひずみ振幅は、トルクが十分であること、そして測定値が直線状態のままあることを保証するために 0.1 パーセント ~ 4 パーセントの間で維持させる。

【0113】

10 g という最初の静止力を維持して (自動引っ張り方式)、熱膨張が生じる時のサンプル中のゆめを防ぐ。結果として、グリップ間隔 L は、温度とともに、特に、ポリマーサンプルの融点または軟化点より上で、増大する。試験は、最大温度か、または固定具の間の隙間が 6.5 mm に達した時に終わる。

【0114】

## メルトインデックス

メルトインデックス  $I_2$  は、ASTM D1238, 条件 190 / 2.16 kg に従って測定する。メルトインデックス  $I_{10}$  はまた、ASTM D1238, 条件 190 / 10 kg に従って測定する。

【0115】

## A T R E F

分析的昇温溶離分別 (analytical temperature rising elution fractionation) (ATREF) 分析は、その全体が参照によって本明細書に援用される、米国特許第 4,798,081 号および Wilde, L.; Ryle, T.R.; Knobloch, D.C.; Peat, I.R.; Determination of Branching Distributions in Polyethylene and Ethylene Copolymer, J. Polym. Sci., 20, 441~455 (1982) に記載された方法に従って行う。分析されるべき組成物は、トリクロロベンゼンに溶解して、1 分あたり 0.1 の冷却速度で 20 までゆっくり温度を下げることで、不活性支持体 (ステンレス鋼ショット) を含むカラム中で結晶させる。このカラムには、赤外線検出器が装備されている。次いで、1 分あたり 1.5 の速度で 20 から 120 へ溶出溶媒 (トリクロロベンゼン) の温度をゆっくり上昇させることによりカラムから結晶化ポリマーサンプルを溶出することによって、ATREF のクロマトグラフィー曲線を作成する。

【0116】

 $^{13}\text{C}$  NMR 分析

サンプルは、10 mm の NMR チューブ中で 0.4 g のサンプルに対してテトラクロロエタン- $d_2$  / オルトジクロロベンゼンの 50 / 50 の混合物の約 3 g を添加することによって調製する。そのサンプルは、このチューブおよびその内容物を 150 に加熱する

10

20

30

40

50

ことによって溶解して、均質化する。100.5 MHz という  $^{13}\text{C}$  の共振周波数に相当する、JEOL Eclipse (商標) 400 MHz 分光計、または Varian Unity Plus (商標) 400 MHz 分光計を用いてデータを収集する。そのデータは、6 秒のパルス繰り返し時間遅延により 1 データファイルについて 4000 の減衰シグナルを用いて得る。定量的分析のための最小のシグナル対ノイズ比を達成するために、複数のデータファイルを一緒に加える。スペクトルの幅は 25,000 Hz であり、最小のファイルサイズは 32 K のデータポイントである。このサンプルは、10 mm の広帯域プローブ中で 130 ° で分析する。コモノマーの取り込みは、その全体が参照によって本明細書に援用される、Randall のトライアド法 (Randall, J.C.; JMS-Rev. Macromol. Chem. Phys., C29, 201-317 (1989)) を用いて決定される。

10

## 【0117】

## TREF によるポリマー分画

大規模な TREF 分画は、160 ° で 4 時間攪拌することによって 2 リットルの 1, 2, 4 - トリクロロベンゼン (TCB) 中に 15 ~ 20 g のポリマーを溶解することによって行う。このポリマー溶液は、30 - 40 メッシュ (600 ~ 425  $\mu\text{m}$ ) 球状の、技術的品質のガラスビーズ (Potters Industries, HC30 Box 20, Brownwood, TX, 76801 から入手可能) およびステンレス鋼、0.028" (0.7 mm) の直径のカットワイアショット (Pellets, Inc. 63 Industrial Drive, North Tonawanda, NY, 14120 から入手可能) の 60 : 40 (v : v) 混合物をパックした 3 インチ x 4 フィート (7.6 cm x 12 cm) のスチールカラム上に 15 psig (100 kPa) 窒素によって圧入する。このカラムを、160 ° に最初に設定した、熱制御されたオイルジャケットに浸す。このカラムは 125 ° に弾道的に最初に冷却し、次いで 1 分あたり 0.04 ° で 20 ° までゆっくり冷却して、1 時間保持する。新鮮な TCB は、温度を 1 分あたり 0.16 ° で上昇させながら、1 分あたり約 65 ml で導入する。

20

## 【0118】

分取 TREF カラムからの約 2000 ml 分の溶離液を、16 のステーションの加熱されたフラクションコレクターに収集する。このポリマーを、約 50 ~ 100 ml のポリマー溶液が残るまで、ロータリーエバポレーターを用いて各々の画分中で濃縮させる。この濃縮溶液を、一晩静置させて、その後に、過剰のメタノールを添加し、濾過して、洗浄する (最終の洗浄を含む約 300 ~ 500 ml のメタノール)。濾過工程は、5.0  $\mu\text{m}$  のポリテトラフルオロエチレンコーティング濾紙 (Osmonics Inc. から入手可能、カタログ番号 Z50WP04750) を用いて、3 位置の真空利用濾過ステーションで行う。濾過された画分は、60 ° で真空オープン中において一晩乾燥させて、さらなる試験の前に化学天秤で秤量する。

30

## 【0119】

## 溶融強度

溶融強度 (MS) は、2.1 mm の直径、約 45 度の入口角を有する 20 : 1 のダイと適合されたキャピラリーレオメータを用いることによって測定する。190 ° で 10 分間サンプルを平衡化した後、このピストンを 1 分あたり 1 インチ (2.54 cm / 分) の速度で動かす。標準試験温度は 190 ° である。サンプルを 2.4 mm / 秒<sup>2</sup> の加速を有するダイの 100 mm 下に配置される 1 セットの加速ニップに単軸に延伸する。必要な張力は、ニップロールの巻き取り速度の関数として記録する。試験の間に到達する最大張力が、溶融強度として規定される。ドロレゾナンスを示すポリマー溶融の場合、ドロレゾナンスの発生の前の張力が、溶融強度とされた。溶融強度は、センチニュートン (centinewtons) (「cN」) で記録される。

40

## 【0120】

## 触媒

「一晩 (overnight)」という用語を用いる場合、約 16 ~ 18 時間の時間をいい、「室温 (room temperature)」とは、20 ~ 25 ° の温度をいい、そして「混合アルカン (

50

mixed alkanes)」という用語は、ExxonMobil Chemical Companyから、Isopar E（登録商標）という商品名で利用可能な $C_{6-9}$ 脂肪族炭化水素の商業的に得られる混合物を指す。この事象では、本明細書において化合物の名称が、その構造図に従わない場合には、構造図が優先するものとする。全ての金属錯体の合成および全てのスクリーニング実験の準備は、ドライボックス技術を用いて乾燥窒素雰囲気で行った。用いた全ての溶媒は、HPLC等級であって、その使用前に乾燥させた。

【0121】

MMAOとは、Akzo-Nobla Corporationから市販されている、修飾メチルアルモキサン、トリイソブチルアルミニウム変性メチルアルモキサンをいう。

【0122】

触媒(B1)の調製は、以下のとおり行う。

a) (1-メチルエチル)(2-ヒドロキシ-3,5-ジ(t-ブチル)フェニル)メチルイミンの調製

3,5-ジ-t-ブチルサリチルアルデヒド(3.00g)を10mLのイソプロピルアミンに添加する。この溶液は急速に鮮黄色に変わる。周囲温度での3時間の攪拌後、揮発性物質を減圧下で取り出して、鮮黄色の結晶性固体を得る(97パーセント収率)。

b) 1,2-ビス-(3,5-ジ-t-ブチルフェニル)(1-(N-(1-メチルエチル)イミノ)メチル)(2-オキソイル)ジルコニウムジベンジルの調製

(1-メチルエチル)(2-ヒドロキシ-3,5-ジ(t-ブチル)フェニル)イミン(605mg、2.2ミリモル)を5mLのトルエンに含有する溶液を、50mLのトルエンに $Zr(CH_2Ph)_4$ (500mg、1.1mmol)を含む溶液にゆっくり添加する。得られた濃黄色の溶液を30分間攪拌する。溶媒を減圧下で除去して、所望の生成物を赤褐色固体として得る。

【0123】

触媒(B2)の調製は以下のとおり行う。

a) (1-(2-メチルシクロヘキシル)エチル)(2-オキソイル-3,5-ジ(t-ブチル)フェニル)イミンの調製

2-メチルシクロヘキシルアミン(8.44mL、64.0mmol)をメタノール(90mL)に溶解して、ジ-t-ブチルサリチルアルデヒド(di-t-butylsalicylaldehyde)(10.00g、42.67mmol)を添加する。その反応混合物を3時間攪拌し、ついで-25で12時間冷却する。得られた黄色固体沈殿物を濾過によって収集して、冷メタノール(2x15mL)で洗浄し、次いで、減圧下で乾燥させる。収量は、11.17gの黄色固体である。 $^1H$  NMRは、異性体の混合物として所望の生成物と一致する。

b) ビス-(1-(2-メチルシクロヘキシル)エチル)(2-オキソイル-3,5-ジ(t-ブチル)フェニル)イミノ)ジルコニウムジベンジルの調製

(1-(2-メチルシクロヘキシルアミン)エチル)2-オキソイル-3,5-ジ(t-ブチル)フェニル)イミン(7.63g、23.2mmol)を含有する200mLのトルエンの溶液を、600mLのトルエンに含有される $Zr(CH_2Ph)_4$ (5.28g、11.6mmol)の溶液にゆっくり添加する。得られた濃黄色の溶液を25で1時間攪拌する。その溶液を680mLのトルエンでさらに希釈して、0.00783Mの濃度を有する溶液を得る。

【0124】

触媒1. 実質的に米国特許第5,919,988号、実施例2に開示されるように、長鎖トリアルキルアミン(Armeen(商標)M2HT、Akzo-Nobel, Incから入手可能)、HClおよび $Li[B(C_6F_5)_4]$ の反応によって調製される、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボラート(本明細書において以降ではホウ酸アルミニウム)のメチルジ( $C_{14-18}$ アルキル)アンモニウム塩の混合物。

【0125】

触媒2. 米国特許第6,395,671号、実施例16に従って調製された、ビス(ト

10

20

30

40

50

リス（ペンタフルオロフェニル）- アルマネ）- 2 - ウンデシルイミダゾリドの混合 C<sub>14-18</sub> アルキルジメチルアンモニウム塩。

#### 【0126】

可逆的移動剤。使用される可逆的移動剤としては、ジエチル亜鉛（DEZ、SA1）、ジ（i - ブチル）亜鉛（SA2）、ジ（n - ヘキシル）亜鉛（SA3）、トリエチルアルミニウム（TEA、SA4）、トリオクチルアルミニウム（SA5）、トリエチルガリウム（SA6）、i - ブチルアルミニウム ビス（ジメチル（t - ブチル）シロキサン）（SA7）、i - ブチルアルミニウム ビス（ジ（トリメチルシリル）アミド）（SA8）、n - オクチルアルミニウム ジ（ピリジン - 2 - メトキシド）（SA9）、ビス（n - オクタデシル）i - ブチルアルミニウム（SA10）、i - ブチルアルミニウム ビス（ジ（n - ペンチル）アミド）（SA11）、n - オクチルアルミニウム ビス（2, 6 - ジ - t - ブチルフェノキシド）（SA12）、n - オクチルアルミニウム ジ（エチル（1 - ナフチル）アミド）（SA13）、エチルアルミニウム ビス（t - ブチルジメチルシロキシド）（SA14）、エチルアルミニウム ジ（ビス（トリメチルシリル）アミド）（SA15）、エチルアルミニウム ビス（2, 3, 6, 7 - ジベンゾ - 1 - アザシクロヘプタンアミド）（SA16）、n - オクチルアルミニウム ビス（2, 3, 6, 7 - ジベンゾ - 1 - アザシクロヘプタンアミド）（SA17）、n - オクチルアルミニウム ビス（ジメチル（t - ブチル）シロキシド（SA18）、エチル亜鉛（2, 6 - ジフェニルフェノキシド）（SA19）およびエチル亜鉛（t - ブトキシド）（SA20）が挙げられる。

#### 【0127】

実施例 1 - 4、比較 A - C

一般的なハイスループットパラレル重合条件

重合は、Symyx technologies, Inc. から入手可能なハイスループットの並列式重合反応装置（parallel polymerization reactor）（PPR）を用いて行い、そして米国特許の 6, 248, 540 号、同第 6, 030, 917 号、同第 6, 362, 309 号、同第 6, 306, 658 号および同第 6, 316, 663 号に実質的に従って操作する。エチレン共重合は、用いた総触媒に基づいて共触媒 1 の 1.2 当量（MMAO が存在する場合 1.1 当量）を用いて、必要時にエチレンを用いて 130 度かつ 200 psi（1.4 MPa）で行う。一連の重合は、予め秤量したガラスチューブが取り付けられている 48 の個々の反応セルを 6 x 8 配列で備えている並列式耐圧反応装置（PPR）で行う。各々の反応装置セル中の作業容積は 6000 μL である。各々のセルは、個々の攪拌パドルによって与えられる攪拌で制御される温度および圧力が制御される。モノマーのガスおよびクエンチガスを PPR ユニットに直接配管して、自動バルブで制御する。液体試薬を、シリンジによって各々の反応装置セルにロボット制御により添加して、そのリザーバー溶媒は混合アルカンである。添加の順序は、混合アルカン溶媒（4 ml）、エチレン、1 - オクテンモノマー（1 ml）、共触媒 1 または共触媒 1 / MMAO 混合物、可逆的移動剤、および触媒または触媒混合物である。触媒 1 および MMAO の混合物、または 2 つの触媒の混合物を用いる場合、その試薬は、反応装置への添加の直前に小さいバイアル中で事前に混合する。実験で試薬が省略される場合、その他は上記の順序の添加が維持される。重合は、所定のエチレン消費に到達するまで、約 1 ~ 2 分間行う。CO でのクエンチング後、その反応装置を冷却して、ガラスチューブを取り外す。そのチューブを遠心分離 / 真空乾燥ユニットに移して、60 度で 12 時間乾燥する。乾燥されたポリマーを含むチューブを秤量して、その重量と風袋重量との間の相違で、ポリマーの正味の収量が得られる。結果は表 1 に含まれる。表 1 で、そして本出願のどこかでは、比較化合物は、星印（\*）によって示される。

#### 【0128】

実施例 1 ~ 4 は、極めて狭い MWD の形成によって証明されるような本発明による線状ブロックコポリマー、特に DEZ が存在する場合は単頂性のコポリマー、そして DEZ の非存在下における二頂性の広い分子量分布の生成物（別々に生成されたポリマーの混合物

）の合成を実証する。触媒（A 1）が触媒（B 1）よりもオクテンを組み込むことが公知であるという事実に起因して、本発明の得られたコポリマーの種々のブロックまたはセグメントは、分枝または密度に基づいて識別可能である。

【表 1】

表 1

実施例	触媒 (A1) ( $\mu\text{mol}$ )	触媒 (B1) ( $\mu\text{mol}$ )	共触媒 ( $\mu\text{mol}$ )	MMAO ( $\mu\text{mol}$ )	可逆的移動剤 ( $\mu\text{mol}$ )	収量 (g)	M <sub>n</sub>	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	ヘキシレ 1
A*	0.06	—	0.066	0.3	—	0.1363	300502	3.32	—
B*	—	0.1	0.110	0.5	—	0.1581	36957	1.22	2.5
C*	0.06	0.1	0.176	0.8	—	0.2038	45526	5.30 <sup>2</sup>	5.5
1	0.06	0.1	0.192	—	DEZ (8.0)	0.1974	28715	1.19	4.8
2	0.06	0.1	0.192	—	DEZ (80.0)	0.1468	2161	1.12	14.4
3	0.06	0.1	0.192	—	TEA (8.0)	0.208	22675	1.71	4.6
4	0.06	0.1	0.192	—	TEA (80.0)	0.1879	3338	1.54	9.4

<sup>1</sup> 1000 炭素 あたり C<sub>6</sub> またはより 高い鎖含量

<sup>2</sup> 二項性分子分布

【0129】

本発明に従って生成されるポリマーは、可逆的移動剤の非存在下で調製したポリマーよりも比較的狭い多分散性（M<sub>w</sub> / M<sub>n</sub>）および比較的大きいブロック - コポリマー含量（三量体、四量体またはそれ以上）を有することが示され得る。

【0130】

さらなる特性付けのために、図を参照して、表 1 のポリマーについてのデータを判定する。さらに詳細には D S C および A T R E F の結果によって、以下が示される：

【0131】

実施例 1 のポリマーについての D S C 曲線は、158.1 J / g という融解熱で 115.7 の融点（T<sub>m</sub>）を示す。対応する C R Y S T A F 曲線は、34.5 で最高のピークを示し、52.9 パーセントのピーク面積である。D S C T<sub>m</sub> と T c r y s t a f との間の相違は 81.2 である。

【0132】

実施例 2 のポリマーの D S C 曲線は、214.0 J / g の融解熱で 109.7 の融点（T<sub>m</sub>）を有するピークを示す。対応する C R Y S T A F 曲線は、46.2 で最高のピークを示し、57.0 パーセントのピーク面積である。D S C T<sub>m</sub> と T c r y s t a f との間の相違は 63.5 である。

【0133】

実施例 3 のポリマーの D S C 曲線は、160.1 J / g の融解熱で 120.7 の融点（T<sub>m</sub>）を有するピークを示す。対応する C R Y S T A F 曲線は、66.1 で最高のピークを示し、71.8 パーセントのピーク面積である。D S C T<sub>m</sub> と T c r y s t a f との間の相違は 54.6 である。

【0134】

実施例 4 のポリマーの D S C 曲線は、170.7 J / g の融解熱で 104.5 の融点（T<sub>m</sub>）を有するピークを示す。対応する C R Y S T A F 曲線は、30 で最高のピークを示し、18.2 パーセントのピーク面積である。D S C T<sub>m</sub> と T c r y s t a f との間の相違は 74.5 である。

【0135】

比較 A の D S C 曲線は、86.7 J / g の融解熱で 90.0 の融点（T<sub>m</sub>）を示す。対応する C R Y S T A F 曲線は、48.5 で最高のピークを示し、29.4 パーセントのピーク面積である。これらの値の両方とも、密度が低い樹脂と一致する。D S C T<sub>m</sub> と T c r y s t a f との間の相違は 41.8 である。

【0136】

比較 B の D S C 曲線は、237.0 J / g の融解熱で 129.8 の融点（T<sub>m</sub>）を示す。対応する C R Y S T A F 曲線は、82.4 で最高のピークを示し、83.7 パーセントのピーク面積である。これらの値の両方とも、密度が高い樹脂と一致する。D S C T<sub>m</sub> と T c r y s t a f との間の相違は 47.4 である。

【0137】

10

20

30

40

50

比較CのDSC曲線は、143.0 J/gの融解熱で125.3の融点(T<sub>m</sub>)を示す。対応するCRYSTAF曲線は、34.7パーセントのピーク面積で81.8で最高のピークを、そして52.4でより低い結晶ピークを示す。この2つのピークの間分離は、高結晶性および低結晶性のポリマーの存在と一致する。DSC T<sub>m</sub>とT<sub>crystaf</sub>との間の相違は43.5である。

【0138】

実施例5-19、比較D-F、連続的溶液重合、結晶A1/B2+DEZ

連続溶液重合は、内部スターラーを装備したコンピューター制御のオートクレーブ反応装置で行う。精製された混合アルカン溶媒(ExxonMobil Chemical Companyから入手可能なIsopar(商標)E)、エチレン2.701bs/時間(1.22kg/時間)、1-オクテンおよび水素(用いる場合)を、温度制御のためのジャケットおよび内部熱電対を装備した3.8Lの反応装置に供給する。この反応装置へ供給された溶媒は、マスフローコントローラーによって測定する。変速ダイヤフラムポンプが、溶媒流量および反応装置に対する圧を制御する。ポンプの排出の際に、側流をとって触媒および共触媒1注入ラインおよび反応装置攪拌のためのフラッシュフローを設ける。これらのフローは、Micro-Motionマスフローメーターによって測定して、制御バルブによって、またはニードルバルブの手動調節によって制御する。残りの溶媒を、1-オクテン、エチレンおよび水素(用いる場合)と合わせて、反応装置に供給する。マスフローコントローラーを用いて、必要に応じて反応装置に水素を供給する。溶媒/モノマー溶液の温度は、反応装置に入れる前、熱交換器の使用によって制御する。この流れを反応装置の底に入れる。触媒成分溶液を、ポンプおよびマスフローメーターを用いて測定して、触媒フラッシュ溶媒とあわせ、そして反応装置の底に入れる。その反応装置を激しく攪拌しながら500psig(3.45MPa)で液体を満たして反応させる。生成物を反応装置の頂部の出口ラインから取り出す。反応装置からの全ての出口ラインは蒸気トレースおよび絶縁が施されている。重合は、任意の安定化剤または他の添加剤とともに出口ラインに少量の水を添加すること、および静的ミキサーを通じた混合物の通過によって停止させる。次いで、この生成物の流れを、脱揮の前に熱交換器を通過させることによって加熱する。ポリマー生成物は、脱揮押出機および水冷ペレタイザーを用いる押出によって回収する。プロセスの詳細および結果は表2に含まれる。選択されたポリマーの特性を表3に提供する。

【表2】

表2 例示的なポリマーの調製のためのプロセスの詳細

実施例	C8H16 kg/時間	溶媒 kg/時間	H2 scm <sup>1</sup>	T °C	触媒 Al <sup>2</sup> ppm	触媒 Al 流量 kg/時間	触媒 B <sup>3</sup> ppm	B2 流量 kg/時間	DEZ 濃 度 %	DEZ 流量 kg/時間	共触媒 濃度 ppm	共触媒 流量 kg/時間	[C2H4]/ [DEZ] <sup>4</sup>	ポリマー 速度 <sup>5</sup> kg/時間	変換 % <sup>6</sup>	固体 % <sup>7</sup>	効率 <sup>7</sup>
De	1.63	12.7	29.90	120	142.2	0.14	—	—	0.19	0.32	820	0.17	536	1.81	88.8	11.2	95.2
E*	"	9.5	5.00	"	—	—	109	0.10	0.19	"	1743	0.40	485	1.47	89.9	22.3	126.8
F*	"	11.3	251.6	"	71.7	0.06	30.8	0.06	—	—	"	0.11	—	1.55	88.5	10.3	257.7
5	"	"	—	"	"	0.14	30.8	0.13	0.17	0.43	"	0.26	419	1.64	89.6	11.1	118.3
6	"	"	4.92	"	"	0.10	30.4	0.08	0.17	0.32	"	0.18	570	1.65	89.3	11.1	172.7
7	"	"	21.70	"	"	0.07	30.8	0.06	0.17	0.25	"	0.13	718	1.60	89.2	10.6	244.1
8	"	"	36.90	"	"	0.06	"	"	"	0.10	"	0.12	1778	1.62	90.0	10.8	261.1
9	"	"	78.43	"	"	"	"	"	"	0.04	"	"	4596	1.63	90.2	10.8	267.9
10	"	"	0.00	123	71.1	0.12	30.3	0.14	0.34	0.19	1743	0.08	415	1.67	90.31	11.1	131.1
11	"	"	"	120	71.1	0.16	"	0.17	0.80	0.15	1743	0.10	249	1.68	89.56	11.1	100.6
12	"	"	"	121	71.1	0.15	"	0.07	"	0.09	1743	0.07	396	1.70	90.02	11.3	137.0
13	"	"	"	122	71.1	0.12	"	0.06	"	0.05	1743	0.05	653	1.69	89.64	11.2	161.9
14	"	"	"	120	71.1	0.05	"	0.29	"	0.10	1743	0.10	395	1.41	89.42	9.3	114.1
15	2.45	"	"	"	71.1	0.14	"	0.17	"	0.14	1743	0.09	282	1.80	89.33	11.3	121.3
16	"	"	"	122	71.1	0.10	"	0.13	"	0.07	1743	0.07	485	1.78	90.11	11.2	159.7
17	"	"	"	121	71.1	0.10	"	0.14	"	0.08	1743	"	506	1.75	89.08	11.0	155.6
18	0.69	"	"	121	71.1	"	"	0.22	"	0.11	1743	0.10	531	1.25	89.93	8.8	90.2
19	0.32	"	"	122	71.1	0.06	"	"	"	0.09	1743	0.08	367	1.16	90.74	8.4	1.6.0

\* 比較、本発明の例ではない

<sup>1</sup> 標準 cm<sup>3</sup>/分

<sup>2</sup> [N-(2,6-ジ(1-メチルエチル)フェニル)アミド]-(2-イソプロピル-2H-ベンゾ[e][1,2,4]オキサゾール-2-イル)6-(6-ヒドロキシ-2-ジフルオロメチル)ヘキシル]ヘキサメチルシラン

<sup>3</sup> ビス(1-(2-メチルシクロヘキシル)エチル)-(2-オクチル-3,5-ジ(4-ブチル)フェニル)イミドジシロキサンジメチルシラン

<sup>4</sup> 反応装置中のモル比

<sup>5</sup> ポリマー生成速度

<sup>6</sup> 反応装置中のエチレン変換パーセント

<sup>7</sup> 効率、kg ポリマー/g M(式中、g M = g Hf + g Z)

10

20

30

40

50

## 【表 3】

表 3 例示的なポリマーの特性

実施例	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	$l_2$	$l_{10}$	$l_{10}/l_2$	$M_w$ (g/mol)	$M_n$ (g/mol)	$M_w/M_n$	融解熱 (J/g)	$T_m$ (°C)	$T_c$ (°C)	$T_{CRYSTAF}$ (°C)	$T_m - T_{CRYSTAF}$ (°C)	CRYSTAF ピーク面積 (パーセント)
D*	0.8627	1.5	10.0	6.5	110,000	55,800	2.0	32	37	45	30	7	99
E*	0.9378	7.0	39.0	5.6	65,000	33,300	2.0	183	124	113	79	45	95
F*	0.8895	0.9	12.5	13.4	137,300	9,980	13.8	90	125	111	78	47	20
5	0.8786	1.5	9.8	6.7	104,600	53,200	2.0	55	120	101	48	72	60
6	0.8785	1.1	7.5	6.5	109600	53300	2.1	55	115	94	44	71	63
7	0.8825	1.0	7.2	7.1	118,500	53,100	2.2	69	121	103	49	72	29
8	0.8828	0.9	6.8	7.7	129,000	40,100	3.2	68	124	106	80	43	13
9	0.8836	1.1	9.7	9.1	129600	28700	4.5	74	125	109	81	44	16
10	0.8784	1.2	7.5	6.5	113,100	58,200	1.9	54	116	92	41	75	52
11	0.8818	9.1	59.2	6.5	66,200	36,500	1.8	63	114	93	40	74	25
12	0.8700	2.1	13.2	6.4	101,500	55,100	1.8	40	113	80	30	83	91
13	0.8718	0.7	4.4	6.5	132,100	63,600	2.1	42	114	80	30	81	8
14	0.9116	2.6	15.6	6.0	81,900	43,600	1.9	123	121	106	73	48	92
15	0.8719	6.0	41.6	6.9	79,900	40,100	2.0	33	114	91	32	82	10
16	0.8758	0.5	3.4	7.1	148,500	74,900	2.0	43	117	96	48	69	65
17	0.8757	1.7	11.3	6.8	107,500	54,000	2.0	43	116	96	43	73	57
18	0.9192	4.1	24.9	6.1	72,000	37,900	1.9	136	120	106	70	50	94
19	0.9344	3.4	20.3	6.0	76,800	39,400	1.9	169	125	112	80	45	88

## 【0139】

得られたポリマーは、前の実施例と同様に、DSCおよびATREFによって試験される。

結果は以下のとおりである：

## 【0140】

実施例5のポリマーのDSC曲線は、60.0 J/gの融解熱で119.6の融点( $T_m$ )を有するピークを示す。対応するCRYSTAF曲線は、47.6で最高のピークを示し、59.5パーセントのピーク面積である。DSC  $T_m$ とTcrystafとの間の差は72.0である。

## 【0141】

実施例6のポリマーのDSC曲線は、60.4 J/gの融解熱で115.2の融点( $T_m$ )を有するピークを示す。対応するCRYSTAF曲線は、44.2で最高のピークを示し、62.7パーセントのピーク面積である。DSC  $T_m$ とTcrystafとの間の差は71.0である。

## 【0142】

実施例7のポリマーのDSC曲線は、69.1 J/gの融解熱で121.3の融点を有するピークを示す。対応するCRYSTAF曲線は、49.2で最高のピークを示し、29.4パーセントのピーク面積である。DSC  $T_m$ とTcrystafとの間の差は72.1である。

## 【0143】

実施例8のポリマーのDSC曲線は、67.9 J/gの融解熱で123.5の融点( $T_m$ )を有するピークを示す。対応するCRYSTAF曲線は、80.1で最高のピークを示し、12.7パーセントのピーク面積である。DSC  $T_m$ とTcrystafとの間の差は43.4である。

## 【0144】

実施例9のポリマーのDSC曲線は、73.5 J/gの融解熱で124.6の融点( $T_m$ )を有するピークを示す。対応するCRYSTAF曲線は、80.8で最高のピークを示し、16.0パーセントのピーク面積である。DSC  $T_m$ とTcrystafとの間の差は43.8である。

## 【0145】

実施例10のポリマーのDSC曲線は、60.7 J/gの融解熱で115.6の融点( $T_m$ )を有するピークを示す。対応するCRYSTAF曲線は、40.9で最高のピークを示し、52.4パーセントのピーク面積である。DSC  $T_m$ とTcrystaf

との間の は 74.7 である。

【0146】

実施例 11 のポリマーについての DSC 曲線は、70.4 J/g の融解熱で 113.6 の融点 (T<sub>m</sub>) を有するピークを示す。対応する CRYSTAF 曲線は、25.2 パーセントのピーク面積で 39.6 で最高のピークを示す。DSC T<sub>m</sub> と T<sub>crystaf</sub> との間の は 74.1 である。

【0147】

実施例 12 のポリマーについての DSC 曲線は、48.9 J/g という融解熱で 113.2 の融点 (T<sub>m</sub>) を有するピークを示す。対応する CRYSTAF 曲線は、30 以上のピークを示さない。(従って、さらなる計算の目的のための T<sub>crystaf</sub> は 30 に設定する)。DSC T<sub>m</sub> と T<sub>crystaf</sub> との間の は 83.2 である。

10

【0148】

実施例 13 のポリマーの DSC 曲線は、49.4 J/g の融解熱で 114.4 の融点 (T<sub>m</sub>) を有するピークを示す。対応する CRYSTAF 曲線は、33.8 で最高のピークを示し、7.7 パーセントのピーク面積である。DSC T<sub>m</sub> と T<sub>crystaf</sub> との間の は 84.4 である。

【0149】

実施例 14 のポリマーの DSC 曲線は、127.9 J/g の融解熱で 120.8 の融点 (T<sub>m</sub>) を有するピークを示す。対応する CRYSTAF 曲線は、72.9 で最高のピークを示し、92.2 パーセントのピーク面積である。DSC T<sub>m</sub> と T<sub>crystaf</sub> との間の は 47.9 である。

20

【0150】

実施例 15 のポリマーの DSC 曲線は、36.2 J/g の融解熱で 114.3 の融点 (T<sub>m</sub>) を有するピークを示す。対応する CRYSTAF 曲線は、32.3 で最高のピークを示し、9.8 パーセントのピーク面積である。DSC T<sub>m</sub> と T<sub>crystaf</sub> との間の は 82.0 である。

【0151】

実施例 16 のポリマーの DSC 曲線は、44.9 J/g の融解熱で 116.6 の融点 (T<sub>m</sub>) を有するピークを示す。対応する CRYSTAF 曲線は、48.0 で最高のピークを示し、65.0 パーセントのピーク面積である。DSC T<sub>m</sub> と T<sub>crystaf</sub> との間の は 68.6 である。

30

【0152】

実施例 17 のポリマーについての DSC 曲線は、47.0 J/g の融解熱で 116.0 の融点 (T<sub>m</sub>) を有するピークを示す。対応する CRYSTAF 曲線は、56.8 パーセントのピーク面積で 43.1 で最高のピークを示す。DSC T<sub>m</sub> と T<sub>crystaf</sub> との間の は 72.9 である。

【0153】

実施例 18 のポリマーについての DSC 曲線は、141.8 J/g という融解熱で 120.5 の融点 (T<sub>m</sub>) を有するピークを示す。対応する CRYSTAF 曲線は、70.0 で最高のピークを示し、94.0 パーセントのピーク面積である。DSC T<sub>m</sub> と T<sub>crystaf</sub> との間の は 50.5 である。

40

【0154】

実施例 19 のポリマーの DSC 曲線は、174.8 J/g の融解熱で 124.8 の融点 (T<sub>m</sub>) を有するピークを示す。対応する CRYSTAF 曲線は、79.9 で最高のピークを示し、87.9 パーセントのピーク面積である。DSC T<sub>m</sub> と T<sub>crystaf</sub> との間の は 45.0 である。

【0155】

比較 D のポリマーについての DSC 曲線は、31.6 J/g の融解熱で 37.3 の融点 (T<sub>m</sub>) を有するピークを示す。対応する CRYSTAF 曲線は、30 以上のピークを示さない。これらの値の両方とも、低密度である樹脂と一致する。DSC T<sub>m</sub> と T<sub>c</sub>

50

r y s t a f との間の は 7 . 3 である。

【 0 1 5 6 】

比較 E のポリマーについての D S C 曲線は、1 7 9 . 3 J / g の融解熱で 1 2 4 . 0 の融点 ( T m ) を有するピークを示す。対応する C R Y S T A F 曲線は、7 9 . 3 で最高のピークを示し、9 4 . 6 パーセントのピーク面積である。これらの値の両方とも、高密度である樹脂と一致する。D S C T m と T c r y s t a f との間の は 4 4 . 6 である。

【 0 1 5 7 】

比較 F のポリマーについての D S C 曲線は、9 0 . 4 J / g の融解熱で 1 2 4 . 8 の融点 ( T m ) を有するピークを示す。対応する C R Y S T A F 曲線は、7 7 . 6 で最高のピークを示し、1 9 . 5 パーセントのピーク面積である。2 つのピークの間の隔たりは、高結晶性ポリマーと低結晶性ポリマーの両方の存在と一致する。D S C T m と T c r y s t a f との間の は 4 7 . 2 である。

【 0 1 5 8 】

物理的特性試験

ポリマーサンプルは、物理的特性、例えば、T M A 温度試験によって証明されるような高温耐性の特性、ペレットブロックキング強度、高温回復、高温圧縮永久ひずみ、および貯蔵弾性率  $G' (25)$  /  $G' (100)$  について評価される。いくつかの市販のポリマーが、試験に含まれる：比較 G \* は実質的に線状のエチレン / 1 - オクテンコポリマー ( A F F I N I T Y (登録商標)、The Dow Chemical Company から入手可能) であり、比較 H \* は、エラストマーで、実質的には線状のエチレン / 1 - オクテンコポリマー ( A F F I N I T Y (登録商標) E G 8 1 0 0、Dow Chemical Company から入手可能) であり、比較 I は、実質的には線状のエチレン / 1 - オクテンコポリマー ( A F F I N I T Y (登録商標) P L 1 8 4 0、The Dow Chemical Company から入手可能) であり、比較 J は、水素化スチレン / ブタジエン / スチレントリブロックコポリマー ( K R A T O N (商標) G 1 6 5 2、K R A T O N P o l y m e r s から入手可能) であり、比較 K は、熱可塑性加硫物 ( T P V、架橋されたエラストマーをその中に分散して含むポリオレフィン混合物)。結果は表 4 に示す。

10

20

【表 4】

表 4 高温機械的特性

実施例	TMA-1mm 貫入 (°C)	ヘレット・ロッド強度 lb/ft <sup>2</sup> (kPa)	G' (25°C)/G' (100°C)	300% ひずみ 回復 (80°C) (パーセント)	圧縮永久 ひずみ (70°C) (パーセント)
D*	51	—	9	失敗	—
E*	130	—	18	—	—
F*	70	141 (6.8)	9	失敗	100
5	104	0 (0)	6	81	49
6	110	—	5	—	52
7	113	—	4	84	43
8	111	—	4	失敗	41
9	97	—	4	—	66
10	108	—	5	81	55
11	100	—	8	—	68
12	88	—	8	—	79
13	95	—	6	84	71
14	125	—	7	—	—
15	96	—	5	—	58
16	113	—	4	—	42
17	108	0 (0)	4	82	47
18	125	—	10	—	—
19	133	—	9	—	—
G*	75	463 (22.2)	89	失敗	100
H*	70	213 (10.2)	29	失敗	100
I*	111	—	11	—	—
J*	107	—	5	失敗	100
K*	152	—	3	—	40

## 【0159】

表 4 では、比較 F（触媒 A 1 および B 1 を用いる同時の重合から生じる 2 つのポリマーの物理的な混合物である）は、約 70 という 1 mm 針入温度であるが、実施例 5 ~ 9 は、100 以上の 1 mm 針入温度を有する。さらに実施例 10 ~ 19 は全てが、85 より大きい 1 mm 針入温度を有し、ほとんどが、90 を超えるかまたはさらには 100 より大きい 1 mm の TMA 温度を有する。これによって、新規なポリマーは、物理的な混合物に比較して、より高い温度でより良好な寸法安定性を有することが示される。比較 J（市販の SEBS）は、約 107 という良好な 1 mm の TMA 温度を有し、ただし、これは約 100 パーセントという極めて乏しい（高温 70）圧縮永久ひずみを有し、そしてまた高温（80）300 パーセントひずみ回復の間に回復できない（サンプルが壊れた）。従って、例示されたポリマーは、いくつかの市販の高性能の熱可塑性エラストマーにおいてでさえ得ることができない特性の固有の組み合わせを有する。

## 【0160】

同様に、表 4 は、本発明のポリマーについて、6 以下という低い（良好な）貯蔵弾性率比  $G' (25) / G' (100)$  を示すが、物理的混合物（比較 F）は、9 という貯蔵弾性率比を有し、そして同様の密度のランダムなエチレン/オクテンコポリマー（比較 G）は、1 桁大きい貯蔵弾性率比を有する（89）。ポリマーの貯蔵弾性率比はできるだけ 1 に近いことが所望される。このようなポリマーは比較的溫度によって影響されないし、このようなポリマーから作成される二次加工品は、広範な温度範囲にわたって有用に使用され得る。低い貯蔵弾性率比および温度独立性のこの特徴は、エラストマーの用途において、例えば、感圧粘着剤配合物において、特に有用である。

## 【0161】

表 4 のデータによってまた、本発明のポリマーが改善されたペレットブロッキング強度を保有することが実証される。詳細には、実施例 5 は、0 M P a というペレットブロッキング強度を有し、このことは、このポリマーが、かなりのブロッキングを示す比較 F および比較 G に比較して、試験された条件下で自由流動することを意味する。ブロッキング強度は、重要である。なぜなら、大きいブロッキング強度を有するポリマーの貨物輸送は、貯蔵または出荷（shipping）の際に生成物同士のくっつきまたは粘着を生じ、取り扱いの特性が劣る。

#### 【 0 1 6 2 】

本発明のポリマーの高温（70）圧縮永久ひずみは一般に良好であって、このことは一般に約 80 パーセント未満、好ましくは約 70 % 未満、そして特に約 60 パーセント未満を意味する。対照的に、比較 F、G、H および J は全てが、100 パーセントという 70 圧縮永久ひずみを有する（最大可能値、回復がないことを示す）。ガスケット（gaskets）、窓枠、O - リングなどのような用途には、良好な高温圧縮永久ひずみ（低い数値）が特に必要である。

#### 【表 5】

表 5 外界温度機械特性

実施例	屈曲弾性率 (MPa)	引張弾性率 (MPa)	引張強度 (MPa) <sup>1</sup>	破断点伸度 (%)	引張強度 (MPa)	破断点伸度 (%)	磨耗・容積減少 (mm <sup>3</sup> )	引張ノッチ付引裂強度 (mJ)	100% ひずみ 回復 21℃ (パーセント)	300% ひずみ 回復 21℃ (パーセント)	150% ひずみでの収縮応力 (kPa)	圧縮永久ひずみ 21℃ (パーセント)	50% ひずみでの応力緩和 <sup>2</sup>
D*	12	5	-	-	10	1074	-	-	91	83	760	-	-
E*	895	589	-	-	31	1029	-	-	-	-	-	-	-
F*	57	46	-	-	12	824	93	339	78	65	400	42	-
5	30	24	14	951	16	1116	48	-	87	74	790	14	33
6	33	29	-	-	14	938	-	-	-	75	861	13	-
7	44	37	15	846	14	854	39	-	82	73	810	20	-
8	41	35	13	785	14	810	45	461	82	74	760	22	-
9	43	38	-	-	12	823	-	-	-	-	-	25	-
10	23	23	-	-	14	902	-	-	86	75	860	12	-
11	30	26	-	-	16	1090	-	976	89	66	510	14	30
12	20	17	12	961	13	931	-	1247	91	75	700	17	-
13	16	14	-	-	13	814	-	691	91	-	-	21	-
14	212	160	-	-	29	857	-	-	-	-	-	-	-
15	18	14	12	1127	10	1573	-	2074	89	83	770	14	-
16	23	20	-	-	12	968	-	-	88	83	1040	13	-
17	20	18	-	-	13	1252	-	1274	13	83	920	4	-
18	323	239	-	-	30	808	-	-	-	-	-	-	-
19	706	483	-	-	36	871	-	-	-	-	-	-	-
G*	15	15	-	-	17	1000	-	746	86	53	110	27	50
H*	16	15	-	-	15	829	-	569	87	60	380	23	-
I*	210	147	-	-	29	697	-	-	-	-	-	8	-
J*	-	-	-	-	32	609	-	-	93	96	1900	25	-
K*	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	30	-

<sup>1</sup> 51cm/分で試験

<sup>2</sup> 38℃で 12 時間測定

#### 【 0 1 6 3 】

表 5 は、新規なポリマーについての機械的特性について、そして周囲温度での種々の比較ポリマーについての結果を示す。本発明のポリマーは、ISO 4649 に従って試験した場合、極めて良好な耐磨耗性を有することが示され得、これは一般に、約 90 mm<sup>3</sup> 未満、好ましくは約 80 mm<sup>3</sup> 未満、そして特に、約 50 mm<sup>3</sup> 未満という容積減少を示す。この試験では、数が大きいほど、大きい容積減少を示し、そして結果として低い耐磨耗性を示す。

#### 【 0 1 6 4 】

本発明のポリマーの引張ノッチ付引裂強度によって測定した引裂強度は一般に、表 5 に示されるように、1000 mJ 以上である。本発明のポリマーの引裂強度は、3000 mJ 程度の高さ、または 5000 mJ 程度の高さであってさえよい。比較ポリマーは一般に、750 mJ 以下の引裂強度を有する。

#### 【 0 1 6 5 】

表 5 によってまた、本発明のポリマーが、いくつかの比較サンプルよりも 150 パーセントひずみでより良好な収縮応力を有する（より高い収縮応力値によって実証される）ことが示される。比較の実施例 F、G および H は、400 kPa 以下という 150 パーセン

トひずみでの収縮応力値を有するが、本発明のポリマーは、500kPa（実施例11）から約1100kPa（実施例17）程度の高さという150パーセントひずみでの収縮応力値を有する。150パーセント収縮応力値よりも高い値を有するポリマーは、弾性を有する用途、例えば、弾性の繊維および織布、特に不織布にかなり有用である。他の用途としては、オムツ、衛生および医療用衣類ウエストバンドの用途、例えば、タブおよび弾性バンドが挙げられる。

#### 【0166】

表5によってまた、応力緩和（50パーセントひずみ）がまた、例えば、比較Gに対して比較した場合、本発明のポリマーについて改善される（少ない）ことが示される。応力緩和が低いとは、ポリマーがその力を、長期間にわたって体温の弾性特性の保持が所望される、オムツおよび他の衣類のような用途において、より良好に保持しているということを意味する。

光学的試験

#### 【表6】

表6 ポリマーの光学特性

実施例	内部のくもり (パーセント)	透明度 (パーセント)	45° 光沢 (パーセント)
F*	84	22	49
G*	5	73	56
5	13	72	60
6	33	69	53
7	28	57	59
8	20	65	62
9	61	38	49
10	15	73	67
11	13	69	67
12	8	75	72
13	7	74	69
14	59	15	62
15	11	74	66
16	39	70	65
17	29	73	66
18	61	22	60
19	74	11	52
G*	5	73	56
H*	12	76	59
I*	20	75	59

#### 【0167】

表6に報告される光学的特性は、実質的に配向性を欠く圧縮成形フィルムに基づく。ポリマーの光学的な特性は、重合において使用される可逆的連鎖移動剤の量の変動から生じる、結晶化サイズにおけるバリエーションに起因して広範な範囲で変化し得る。

#### 【0168】

マルチブロックコポリマーの抽出

実施例5、7のポリマーおよび比較Eのポリマーの抽出研究を行う。この実験では、ポリマーサンプルは、ガラス円筒濾紙（glass fritted extraction thimble）に秤量して、Kumagawa型の抽出機（extractor）に取り付ける。サンプルを含む抽出機を窒素でパージして、500mLの丸底フラスコに350mLのジエチルエーテルを充填する。次いでフラスコをこの抽出機に適合させる。エーテルを攪拌しながら加熱する。エーテルが円筒濾紙に凝縮し始める時点を書き留めて、抽出は窒素下で24時間進行させる。この

時点では、加熱を停止して、溶液を冷却させる。抽出機中に残っている全てのエーテルをフラスコに戻す。フラスコ中のエーテルを周囲温度で減圧下でエバポレートして、得られた固体を窒素でパージ乾燥 (purged dry) させる。残渣をヘキサンの連続的な洗浄を用いて秤量ボトルに移す。次いで、合わせたヘキサン洗浄液を別の窒素パージでエバポレートさせて、残渣を 40 において一晩減圧下で乾燥させる。抽出機中に残留するエーテルを窒素でパージ乾燥させる。

#### 【0169】

次いで 350 mL のヘキサンを充填した第二の清浄な丸底フラスコを、この抽出機に接続する。円筒濾紙中でヘキサンの凝縮に最初に気付いた後、ヘキサンを攪拌しながら加熱還流して、還流下で 24 時間維持する。次いで加熱を停止して、フラスコを冷却させる。抽出機中に残っているヘキサンをフラスコに戻す。そのヘキサンを周囲温度で減圧下でのエバポレーションによって除去して、フラスコ中に残っている残渣を連続的なヘキサン洗浄を用いて秤量ボトルに移す。フラスコ中のヘキサンを窒素パージによってエバポレートして、その残渣を 40 で一晩減圧下で乾燥させる。

#### 【0170】

抽出後に円筒濾紙中に残っているポリマーサンプルを、円筒濾紙から秤量ボトルに移して、40 で一晩減圧乾燥する。結果は表 7 に含まれる。

【表 7】

表 7

サンプ ル	重量 (g)	エー テル 可溶性 (%)	エー テル 可溶性 (%)	C <sub>8</sub> モノ -セト <sup>1</sup>	ヘキサ ン 可溶性 (g)	ヘキサ ン 可溶性 (%)	C <sub>8</sub> モノ -セト <sup>1</sup>	残留 C <sub>8</sub> モノ -セト <sup>1</sup>
化合物 F*	1.097	0.063	5.69	12.2	0.245	22.35	13.6	6.5
実施例 5	1.006	0.041	4.08	-	0.040	3.98	14.2	11.6
実施例 7	1.092	0.017	1.59	13.3	0.012	1.10	11.7	9.9

<sup>1</sup> <sup>13</sup>C NMR によって 決定 される

#### 【0171】

追加のポリマー実施例 19A ~ J、連続溶液重合、触媒 A1 / B2 + DEZ

実施例 19A - I について

コンピュータ制御完全混合反応装置 (computer controlled well-mixed reactor) において連続溶液重合を行う。精製混合アルカン溶媒 (Exxon Mobil, Inc. から購入できる Isopar (商標))、エチレン、1-オクテンおよび (用いる場合) 水素を併せ、27 ガロン反応装置に供給する。反応装置への供給量は、マスフローコントローラーによって測定する。供給流の温度は、その反応装置に入る前にグリコール冷却式熱交換器の使用により制御する。触媒成分溶液は、ポンプおよびマスフローメーターを使用して測定する。液体を満たしたその反応装置を約 550 psig の圧で運転 (run) する。その反応装置を出次第、そのポリマー溶液に水および添加剤を注入する。その水が、触媒を加水分解し、重合反応を停止させる。次に、二段階脱揮の準備で、後反応器の溶液を加熱する。溶媒および未反応モノマーは、その脱揮プロセス中に除去される。ポリマー溶融物をポンプで水中ペレット切断用のダイに送る。

#### 【0172】

実施例 19J について

内部スターラーを装備したコンピュータ制御オートクレーブ反応装置において連続溶液重合を行う。精製混合アルカン溶媒 (Exxon Mobile Chemical Company から購入できる Isopar (商標)) ; 2.70 ポンド / 時 (1.22 kg / 時) でエチレン ; 1-オクテン ; および (用いる場合) 水素を、温度制御のためのジャケットおよび内臓型熱電対を供えた 3.8 L 反応装置に供給する。反応装置に対する溶媒供給量は、マスフローコントローラーによって測定する。変速ダイヤフラムポンプにより、反応装置に対する溶媒流量および圧を制御する。そのポンプの駆動時、側流を使って、触媒および共触媒注入ラインと反応装置攪拌機 (reactor agitator) とのためにフラッシュフローの供給が開始される。これらのフローは、Micro-Motion マスフローメーターによって測定し、また、制御バルブによってまたはニードルバルブの手動調節によって制御する。残りの溶媒を 1-オクテン、エチレンおよび (用いる場合) 水素と併せ、

反応装置に供給する。必要に応じて、マスフローコントローラーを使用して反応装置に水素を供給する。溶媒/モノマー溶液の温度は、反応装置に入る前に熱交換器の使用により調節する。この流れを、反応装置の底部に入れる。ポンプおよびマスフローメーターを使用して触媒成分溶液を測定し、触媒フラッシュ溶媒と併せ、反応装置の底部に入れる。その反応装置を、満液で、激しく攪拌しながら、500 psig (3.45 MPa) で運転 (run) する。生成物は、その反応装置の頂部の出口ラインから取り出す。その反応装置の全ての出口ラインは、蒸気トレースおよび絶縁が施されている。任意の安定剤または他の添加剤とともにその出口ラインに沿って少量の水を添加し、その混合物をスタティックミキサーに通すことによって、重合を停止させる。次に、その生成物の流れを熱交換器を通過させることによって加熱した後、脱揮する。脱揮押出機および水冷式ペレタイザーを使用して押出しにより、ポリマー生成物を回収する。

10

【0173】

プロセスの詳細および結果は、表8に含める。選択したポリマーの特性を表9A~Bに提供する。

【0174】

表9Bにおいて、本発明の実施例19Fおよび19Gは、500%延伸後、約65~70%の低い直後残留ひずみを示している。

【表8】

表8 重合条件

実施例	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> lb/時	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> lb/時	溶媒 lb/時	H <sub>2</sub> scfm <sup>1</sup>	T °C	触媒 Al <sup>2</sup> 濃度 ppm	触媒 Al 流量 lb/時	触媒 BZ <sup>2</sup> 濃度 BZ <sup>3</sup> ppm	触媒 BZ 流量 lb/時	DEZ 濃度 重量%	DEZ 流量 lb/時	共触媒 1 濃度 ppm	共触媒 1 流量 lb/時	共触媒 2 濃度 ppm	共触媒 2 流量 lb/時	触媒中の [Zn] <sup>4</sup> ppm	触媒速度 <sup>5</sup> lb/時	変換 <sup>6</sup> 重量%	触媒 <sup>7</sup> 重量%	効率 <sup>7</sup>
19A	55.29	32.03	323.03	101	120	600	0.25	200	0.42	3.0	0.70	4500	0.65	525	0.33	248	83.94	88.0	17.28	297
19B	53.95	28.96	325.3	577	120	600	0.25	200	0.55	3.0	0.24	4500	0.63	525	0.11	90	80.72	88.1	17.2	295
19C	55.53	30.97	324.37	550	120	600	0.216	200	0.609	3.0	0.69	4500	0.61	525	0.33	246	84.13	88.9	17.16	293
19D	54.83	30.58	326.33	60	120	600	0.22	200	0.63	3.0	1.39	4500	0.66	525	0.66	491	82.56	88.1	17.07	280
19E	54.95	31.73	326.75	251	120	600	0.21	200	0.61	3.0	1.04	4500	0.64	525	0.49	368	84.11	88.4	17.43	288
19F	50.43	34.80	330.33	124	120	600	0.20	200	0.60	3.0	0.74	4500	0.52	525	0.35	257	85.31	87.5	17.09	319
19G	50.25	33.08	325.61	188	120	600	0.19	200	0.59	3.0	0.54	4500	0.51	525	0.16	194	83.72	87.5	17.34	333
19H	50.15	34.87	318.17	58	120	600	0.21	200	0.66	3.0	0.70	4500	0.52	525	0.70	259	83.21	88.0	17.46	312
19I	55.02	34.02	323.59	53	120	600	0.44	200	0.74	3.0	1.72	4500	0.70	525	1.65	600	86.63	88.0	17.6	275
19J	7.46	9.04	50.6	47	120	150	0.22	76.7	0.36	0.5	0.19	-	-	-	-	-	-	-	-	-

20

1. 標準 cm<sup>3</sup>/分

2. [N-(2,6-ジ(1-メチルエチル)フェニル)アズル][2-イソプロピル(α-ナフチル-2-ジエチル(6-ヒドロキシ-2-ジエチル)メチル)]ハロゲン化ナフチル

3. ビス(1-(2-メチルシクロヘキシル)エチル)(2-メチル-3,5-ジ(tert-ブチル)フェニル)イミダゾリルニコチンナフチル

4. マシナスによって計算した最終生成物中の ppm

5. 触媒生成速度

6. 反応装置内でのエチン変換重量パーセント

7. 効率、kg 触媒/g M (式中、g M = g HF + g Z)

30

【表9A】

表9A 触媒の物理的特性

実施例	密度 (g/cc)	I2	I10	I10/I2	Mw(g/mol)	Mn(g/mol)	Mw/Mn	融解熱 (J/g)	Tm(°C)	Tc(°C)	TCRYSTAF (°C)	Tm-TCRYSTAF (°C)	CRYSTAF ピーク面積 (重量%)
19A	0.8781	0.9	6.4	6.9	123700	61000	2.0	56	119	97	46	73	40
19B	0.8749	0.9	7.3	7.8	133000	44300	3.0	52	122	100	30	92	76
19C	0.8753	5.6	38.5	6.9	81700	37300	2.2	46	122	100	30	92	8
19D	0.8770	4.7	31.5	6.7	80700	39700	2.0	52	119	97	48	72	5
19E	0.8750	4.9	33.5	6.8	81800	41700	2.0	49	121	97	36	84	12
19F	0.8652	1.1	7.5	6.8	124900	60700	2.1	27	119	88	30	89	89
19G	0.8649	0.9	6.4	7.1	135000	64800	2.1	26	120	92	30	90	90
19H	0.8654	1.0	7.0	7.1	131600	66900	2.0	26	118	88	-	-	-
19I	0.8774	11.2	75.2	6.7	66400	33700	2.0	49	119	99	40	79	13
19J	0.8995	5.6	39.4	7.0	75500	29900	2.5	101	122	106	-	-	-

40

## 【表 9 B】

表 9B 圧縮成形 フィルムのホリマーの物理的特性

実施例	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	引伸率 <sup>*</sup> (%) (g/10 分)	100% のひずみの 後の直後残留 ひ ずみ (%)	300% のひずみの 後の直後残留 ひ ずみ (%)	500% のひずみの 後の直後残留 ひ ずみ (%)	100% 後の回復 (%)	300% 後の回復 (%)	500% 後の回復 (%)
19A	0.878	0.9	15	63	131	85	79	74
19B	0.877	0.88	14	49	97	86	84	81
19F	0.865	1	—	—	70	—	87	86
19G	0.865	0.9	—	—	66	—	—	87
19H	0.865	0.92	—	39	—	—	87	—

## 【表 9 C】

表 9C 例示的 ホリマー 1 についての 平均 ブロック化率

実施例	Zn/C <sub>2</sub> <sup>2</sup>	平均 BI
ホリマー F	0	0
ホリマー 8	0.56	0.59
ホリマー 19a	1.3	0.62
ホリマー 5	2.4	0.52
ホリマー 19b	0.56	0.54
ホリマー 19h	3.15	0.59

- 様々なホリマーについての「ブロック化率」に関する追加情報は、Colin L. P. Shan, Lonnie Hazlett らの名で 2006 年 3 月 15 日に出願され、Dow Global Technologies Inc. に譲渡された「Ethylene /  $\alpha$ -Olefin Block Interpolymers」と題する、米国特許出願第 \_\_\_\_\_ 号(わかつた 時点 で挿入)に開示されている。この 特許の開示は、その全体が参照によって 本明細書 に援用 されている。
- $Zn/C_2 \times 1000 = Zn \text{ 供給流量} \times (Zn \text{ 濃度} / 1000000 / Zn \text{ の Mw}) / (\text{総エチレン供給流量} \times (1 - \text{エチレン変換率}) / \text{エチレン の Mw}) \times 1000$ 。「Zn/C<sub>2</sub>」\*1000」の中の「Zn」は、その重合プロセスにおいて 使用 された ジエチレン (DEZ) での 亜鉛 の量を指し、および「C<sub>2</sub>」は、その重合プロセスにおいて 使用 された エチレンの量を指す。

## 【0 1 7 5】

## 耐衝撃性改良組成物

具体的なエチレン /  $\alpha$ -オレフィンマルチブロック共重合体および耐衝撃性改良剤として利用されるその量は、数ある可変要素の中でも、特に、耐衝撃性を改良するポリマー、その適用および所望の特性に依存して、変わるであろう。改良された低温耐衝撃性が望まれる場合には、比較的多い可逆的連鎖移動剤を使用して調製されたエチレン /  $\alpha$ -オレフィンマルチブロック共重合体のほうが有用であり得ることが判明した。いずれの量の可逆的移動剤も有用であり得るが、50 から 300 ppm の可逆的連鎖移動剤を使用して共重合体を調製することが、多くの場合、好適である。いずれの特定の理論にも拘束されることを望まないが、多くの場合、これは、例えば、2004 年 3 月 17 日出願の米国特許仮出願第 60 / 553,906 号の優先権を主張する、2005 年 3 月 17 日出願の PCT 出願番号 PCT / US 2005 / 008917 に記載されているような、有利なマルチコアシェル (multi-core shell) 形態における結果であると考えられる。米国特許実務のために、前記仮出願および PCT 出願の内容は、それら全体が本明細書において参照により援用される。

## 【0 1 7 6】

エチレン /  $\alpha$ -オレフィンマルチブロック共重合体の密度を減少させると、ある程度まで強化効率 (最少量の耐衝撃性改良剤から期待される改良の量) が改善されることも判明した。このため、多くの場合、約 0.85 から約 0.93 g / cc の密度を有する共重合体を利用する。

## 【0 1 7 7】

利用されるエチレン /  $\alpha$ -オレフィンマルチブロック共重合体の量は、数ある可変要素の中でも、特に、耐衝撃性を改良するポリマー、その適用および所望の特性に依存して、変わるであろう。代表的には、エチレン /  $\alpha$ -オレフィンマルチブロック共重合体を欠く同様の組成物より少なくとも約 5 %、好ましくは少なくとも約 10 %、より好ましくは少なくとも約 15 % 上に、20 でのノッチ付アイゾッド衝撃強度を維持または増大させる、耐衝撃性改良量が、利用される。低温耐衝撃特性を望む場合にも、エチレン /  $\alpha$ -オレフィンマルチブロック共重合体を欠く同様の組成物より少なくとも約 5 %、好ましくは少なくとも約 10 %、より好ましくは少なくとも約 15 % 上に、20 でのノッチ付アイゾッド衝撃強度を維持または増大させるために十分な量を利用できる。この量は、20 でノッチ付アイゾッド衝撃強度を維持または増大させるために利用される量と同じである

10

20

30

40

50

場合もあり、異なる場合もある。

#### 【0178】

利用される材料の量は、数ある中でも、特に、所望の特性およびその適用に依存して、異なるであろう。多くの場合、マルチブロックコポリマーのポリオレフィンに対する重量比は、約49：51から約5：95、より好ましくは35：65から約10：90であり得る。好ましくは、少なくとも約1、好ましくは少なくとも約5、より好ましくは少なくとも約10、そしてさらに好ましくは少なくとも約20重量パーセントのエチレン/オレフィンマルチブロック共重合体またはブレンドを耐衝撃性改良剤として利用することが望ましい。同様に、約50重量パーセント以下、好ましくは約35重量パーセント以下、より好ましくは約25重量パーセント以下のエチレン/オレフィンマルチブロック共重合体またはブレンドを耐衝撃性改良剤として利用することが望ましい。

10

#### 【0179】

耐衝撃性を改良することができるポリマー組成物

上で論じた1つまたはそれ以上のエチレン/オレフィンマルチブロック共重合体の添加により、ほぼ如何なる熱可塑性ポリマー組成物も有益に耐衝撃性を改善することができる。こうしたポリマー組成物は、熱可塑性ポリウレタン（例えば、The Dow Chemical Company製のPellathane（商標）またはIsoplast（商標））、ポリ塩化ビニル（PVC）、スチレン系樹脂、ポリオレフィン〔例えば、エチレン-酸化炭素コポリマー（ECO）または線状交互ECOコポリマー、例えば、John B. HefnerおよびBrian W. S. Kolthammerの名で1993年1月22日に出願された、「Improved Catalysts For The Preparation of Linear Carbon Monoxid / Alpha Olefin Copolymer」と題する米国特許出願第08/009,198号（現在は放棄されている）（これは、本明細書において参照により援用される）〕に開示されているもの、およびエチレン/プロピレン-酸化炭素ポリマー（EPCO）を含む〕、様々なエンジニアリングサーモプラスチック（例えば、ポリカーボネート、熱可塑性ポリエステル、ポリアミド（例えば、ナイロン）、ポリアセタール、またはポリスルホン）、およびこれらの混合物を含む。一般に、使用頻度が最も高いと言えるポリオレフィンポリマーは、ポリエチレン（例えば、高密度ポリエチレン、例えば、スラリーまたは気相重合プロセスによって製造されたもの）またはポリプロピレンもしくはプロピレン系ポリマーである。

20

30

#### 【0180】

本発明において有用な高密度ポリエチレン（HDPE）の特性は、所望のその適用に依存して変わる。代表的に、有用なHDPEは、 $0.94 \text{ g/cm}^3$ より大きい密度を有する。好ましくは、この密度は、 $0.95 \text{ g/cm}^3$ より大きい、約 $0.97 \text{ g/cm}^3$ 未満である。HDPEは、Crおよびチーグラナッタ触媒プロセスをはじめとする任意のプロセスによって製造することができる。本発明において使用するためのHDPEの分子量は、そのその適用に依存して変わるが、 $I_2$ および $I_5$ としてそれぞれ知られているASTM D-1238-03 条件190 / 2.16 kgおよび条件190 / 5.0 kgに従ってメルトフロー測定を用いて適宜示すことができる。メルトフローの判定は、より高い分子量のものであっても、例えば、ASTM D-1238、条件190 / 10.0 kgおよび条件190 / 21.6 kg（これらは、それぞれ、 $I_{10}$ および $I_{21}$ として知られている）に従って行うことができる。溶融流量は、プロピレン系ポリマーに使用され、そのポリマーの分子量に反比例する。溶融流量（MFR）は、ASTM D-1238、条件230 C / 2.16 kg（以前は条件L）に従って試験される。従って、この関係は直線状態ではないが、分子量が高いほど溶融流量は低い。本明細書において有用なHDPEについてのメルトインデックス（ $I_2$ ）の下限は、その適用、例えばブロー成形または射出成形、に依存して広範に変わるが、一般には少なくとも約0.1グラム/10分（g/10分）から、好ましくは約0.5 g/10分から、特に約1 g/10分から、メルトインデックスの上限の約80 g/10分まで、好ましくは約25 g/10分まで、特に20 g/10分までである。本発明において、特にパイプ用途に、使用する

40

50

ためのHDPEの分子量は、その適用に依存して変わるが、ASTM D-1238、条件190C/5kg ( $I_5$ としても知られている)に従ってメルトフロー測定を用いて示すこともできる。本明細書において有用なHDPEについてのメルトインデックス ( $I_5$ ) の下限は、一般には約0.1グラム/10分 (g/10分) から、好ましくは約0.2 g/10分から、メルトインデックス上限の約0.6 g/10分までである。選択されるHDPEの分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) は、狭い場合もあり、広い場合もあり、例えば、約2から約40ほどの高さの  $M_w/M_n$  である場合がある。

#### 【0181】

ポリプロピレンは、一般に、イソタクチック形のホモポリマーポリプロピレンであるが、他の形 (例えば、シンジオタクチックまたはアタクチック) のポリプロピレンも使用することができる。しかし、ポリプロピレン耐衝撃性コポリマー (例えば、エチレンとプロピレンを反応させる第二重合段階を利用するもの) およびランダムコポリマー (反応体も変性され、通常、プロピレンと共重合させたエチレンを1.5~7%含有する) も、本明細書に開示するTPO配合物において使用することができる。様々なポリプロピレンポリマーの完全な考察が、Modern Plastics Encyclopedia / 89, mid October 1988 Issue, Volume 65, Number 11, pp.86-92 に含まれており、その開示全体が本明細書において参照により援用される。本発明において使用するためのポリプロピレンの分子量および従って溶融流量は、その適用に依存して変わる。本明細書において有用なポリプロピレンについての溶融流量は、一般に、約0.1グラム/10分 (g/10分) から約100 g/10分、好ましくは約0.5 g/10分から約80 g/10分、および特に約4 g/10分から約70 g/10分である。このプロピレンポリマーは、ポリプロピレンホモポリマーであることがあり、ランダムコポリマーであることがあり、または (既にゴム相を有している) 耐衝撃性コポリマーでさえあり得る。こうしたプロピレンポリマーの例としては、VISTAMAX (Exxon Mobil製)、VERSIFYおよびINSPIRE (The Dow Chemical Co.製) が挙げられる。

#### 【0182】

##### ブレンド組成物の作製方法

本発明のブレンド組成物は、個々の成分をドライブレンドし、次に、完成品 (例えば、自動車部品) を作製するために使用される押出機の中で直接溶融混合するか、別の押出機 (例えば、バンバリーミキサー) における予備溶融混合により溶融混合することを含む、任意の従来の方法によって作製される。代表的に、これらのブレンドは、一方または両方の成分の融点温度付近またはそれより上の温度でそれぞれの成分を混合または混練することにより作製される。大部分のマルチブロックコポリマーについて、この温度は、130より高く、最も一般的には約145より高く、および最も好ましくは150より高い。所望の温度に達することができ、その混合物を溶融可塑化することが可能である代表的なポリマー混合または混練装置を利用することができる。これらには、ミル、混練機、押出機 (単軸スクリュー (single screw) と双軸スクリュー (twin screw) の両方)、バンバリーミキサー、カレンダーなどが挙げられる。混合の順序および方法は、最終組成物に依存し得る。バンバリーバッチミキサーと連続ミキサーの併用、例えば、バンバリーミキサー、続いてミルミキサー、続いて押出機、を利用することもできる。

#### 【0183】

##### 成形作業

様々な射出成形プロセス (例えば、Modern Plastics Encyclopedia / 89, Mid October 1988 Issue, Volume 65, Number 11, pp. 264-268, "Introduction to Injection Molding" およびpp. 270-271, "Injection Molding Thermoplastics" (これらの開示は、本明細書において参照により援用されている) に記載されているもの) およびブロー成形プロセス (例えば、Modern Plastics Encyclopedia / 89, Mid October 1988 Issue, Volume 65, Number 11, pp. 217-218, "Extrusion-Blow Molding" (この開示は、本明細書において参照により援用されている) に記載されているもの) および異形押出をはじめとする、本明細書に開示するTPO配合物から有用な二次加工品または部品を形成するために使用

することができる多数のタイプの成形作業がある。一部の二次加工品としては、燃料タンク、屋外用家具、パイプ、自動車用容器用途、自動車バンパー、計器盤、ホイールカバーおよびグリル、ならびに例えば冷蔵庫用容器をはじめとする他の家庭用および個人用品が挙げられる。勿論、当業者は、ポリマーを組み合わせることで屈折率を有利に利用して、冷蔵庫用容器などの最終用途製品の透明性を向上または維持することもできる。

#### 【0184】

##### 添加剤

添加剤、例えば、酸化防止剤[例えば、ヒンダードフェノール樹脂(例えば、Irganox(商標)1010)、亜リン酸塩(例えば、Irgafos(商標)168)]、粘着剤(例えば、PIB)、粘着防止剤、顔料、充填剤(例えば、タルク、珪藻土、ナノフィラー、クレー、金属粒子、ガラスファイバーまたは粒子、カーボンブラック、他の強化用繊維など)なども、本出願人が発見した強化された配合物特性に干渉しない程度に、本TPO配合物に含めることができる。

#### 【0185】

##### 向上した衝撃強度

本発明の組成物は、向上した衝撃強度を有する。衝撃強度は、例えば、ノッチ付アイゾッド衝撃試験を用いて測定することができる。ノッチ付アイゾッド衝撃は、振子からの衝撃に対する材料の耐性を測定する単点試験である。アイゾッド衝撃は、破壊を開始し、試験片が破壊されるまで破壊を継続するために必要な運動エネルギーと定義される。アイゾッド試験片にノッチを付けて、衝撃時の試験片の変形を防止する。この試験は、ASTM D56に従って行われる。代表的に、本発明の組成物は、20でのノッチ付アイゾッド衝撃強度を、エチレン/ -オレフィンマルチブロック共重合体を欠く同様の組成物より少なくとも約5%、好ましくは少なくとも約10%、より好ましくは少なくとも約15%上に維持または増大させる。さらに、本発明の組成物は、多くの場合、-20でのノッチ付アイゾッド衝撃強度を、エチレン/ -オレフィンマルチブロック共重合体を欠く同様の組成物より少なくとも約5%、好ましくは少なくとも約10%、より好ましくは少なくとも約15%上に維持または増大させる。これらの新規な耐衝撃性組成物は、延性-脆性遷移温度も有する-すなわち、延性破壊から脆性破壊への遷移が、耐衝撃性を改良したポリマーより低い温度、代表的には少なくとも約5、好ましくは10、およびより好ましくは少なくとも15低い温度、かつ(本マルチブロックとほぼ同じ密度およびメルトインデックスの)ランダムエチレン/アルファ-オレフィンコポリマーを耐衝撃性改良剤として使用して耐衝撃性を改良した組成物より低い温度で発生する。

#### 【0186】

##### 本発明の実施例および比較例

##### ブレンドの調製

一連の高密度ポリエチレン(成分1)+耐衝撃性改良ポリマー(成分2)のブレンドを、様々な濃度の前記2成分を熔融ブレンドすることにより調製する。ブレンドを加工する前に、シールバッグの中のそれら2成分の物理的混合物に粉末酸化防止剤パッケージを添加する。このパッケージは、200ppmのIRGANOX 1010および400ppmのIRGAFOS 168から成る。その物理的ポリマーブレンドをタンブリングして、その樹脂サンプル全体に酸化防止剤を分散させる。各物理的ブレンドを窒素でパージして、そのバッグからの一切の残留酸素の除去を助長する。

#### 【0187】

この物理的ポリマーブレンド+添加剤パッケージの組み合わせを、Leistritz 18mm 双軸スクリュウ押出機(L/D=30)と、ロングピッチパワースクリューを装備したK-TRON K2VT20 双軸スクリュウオーガー式フィーダーと、2つの冷水循環槽急冷タンクと、Berlyn PELL-2 4枚羽根ストランドチョッパーとを補ったHaakeシステムを用いて加工する。水循環器を前記押出機の供給口のジャケットに取り付け、20に設定して、ポリマーが溶融してその供給口を塞がないようにする。押出機の温度帯は、150、180、200、215および215に設定する

。押出機のダイは、215 に設定する。押出す前に、窒素ラインに付属している蓋を供給ホッパーの頂部に配置する。フィーダー吐出しから押出機供給口までの移行範囲は、大量のアルミニウム箔で封止する。その押出機を予熱し、校正し、そして酸素をパージするためにシステム全体に窒素を流しながら空で運転 (run) する。

#### 【0188】

その窒素付属蓋を適所に有する押出機供給ホッパーに前記のポリマー/酸化防止剤物理的ブレンドを入れる。その物理的ブレンドを押出機に供給し、熔融ブレンドし、押出す。押出物を2つの急冷タンクに通して、熔融物をポリマーストランドに凝固させる。そのストランドをエアナイフに通して、水分を除去し、次に、Berlin ストランドチョッパーによってペレットに細断する。それらのペレットを吐出シュートからラベル付バッグへと回収する。

10

#### 【0189】

##### 試験方法

##### 密度

樹脂密度は、アルキメデス変位法、ASTM D 792 - 03、方法Bによりイソプロパノール中で測定した。試験片は、測定前に23 のイソプロパノール浴の中で8分間コンディショニングして熱平衡に達した後、成形から1時間以内に測定した。ASTM D - 4703 - 00 Annex Aに従って、Procedure Cにより約190 で5分の初期加熱時間および15 /分の冷却速度で試験片を圧縮成形した。試験片をそのプレスの中で45 に冷却し、「手で触れる程度」まで冷却を継続した。

20

#### 【0190】

##### 押出ブラストマーによる熔融流量

熔融流量の測定は、ASTM D - 1238 - 03に従って、条件190 / 2.16 kg および条件190 / 5.0 kg (これらは、それぞれ、 $I_2$  および  $I_5$  として知られている)で行った。熔融流量は、ポリマーの分子量に反比例する。従って、この関係は直線状態ではないが、分子量が高いほど熔融流量は低い。熔融流量の決定は、より高い分子量のものであっても、例えば、ASTM D - 1238に従って、条件190 / 10.0 kg および条件190 / 21.6 kg (これらは、それぞれ、 $I_{10}$  および  $I_{21}$  として知られている)で行うことができる。流量比 (FRR) は、特に別の指定がない限り、熔融流量 ( $I_{21}$ ) の熔融流量 ( $I_5$ ) に対する比である。例えば、場合により、特に、より高い分子量のポリマーについては、FRRを  $I_{21} / I_2$  と表現することがある。

30

#### 【0191】

##### 示差走査熱量測定 (DSC)

本明細書において報告する全ての結果は、RCS (冷凍冷却システム) 冷却アクセサリ-およびオートサンプラーを装備したTA Instruments Model Q1000 DSCにより生じたものである。全体にわたって50 mL / 分の窒素パージガスフローを用いた。175 および1500 psi (10.3 MPa) の最大圧で約15秒間、プレスをを用いてサンプルを薄膜にプレスし、次に、大気圧で室温まで空気冷却した。次に、紙用穴あけパンチを使用して約3から10 mg の材料を6 mmの直径のディスクに切断し、0.001 mg に最も近い値に秤量し、軽量アルミパン (約50 mg) に入れ、次に、圧着する。サンプルの熱挙動は、以下の温度プロフィールで検討する：サンプルを180 まで急速に加熱し、3分間恒温に保持して、以前の熱履歴を除く。次に、このサンプルを10 /分の冷却速度で-40 まで冷却し、-40 で3分間保持する。次に、そのサンプルを10 /分の加熱速度で150 まで加熱する。その冷却および第二の加熱曲線を記録する。

40

#### 【0192】

##### ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC)

以下の手順を用いて、様々なポリマー組成物の分子構造を決定した。このクロマトグラフィシステムは、Precision Detectors (マサチューセッツ州、アマー

50

スト) 2 角度レーザー光散乱検出器 Model 2040 を装備した Waters (マサチューセッツ州、ミルフォード) 150 高温ゲル浸透クロマトグラフから成るものであった。角度 15° の光散乱検出器を計算のために使用した。データ収集は、Viscotek TriSEC ソフトウェア バージョン 3 および 4 - チャンネル Viscotek Data Manager DM400 を使用して行った。このシステムは、Polymer Laboratories からオンライン溶媒脱気装置を装備していた。

#### 【0193】

カルーセル区画は 140 で操作し、カラム区画は 150 で操作した。使用したカラムは、4 本の Shodex HT 806M 300mm, 13 μm カラム、および 1 本の Shodex HT 803M 150mm, 12 μm カラムであった。使用した溶媒は、1, 2, 4 トリクロロベンゼンであった。サンプルは、50 ミリリットルの溶媒中に 0.1 グラムというポリマー濃度で調製した。クロマトグラフ溶媒およびサンプル調製溶媒は、200 μg/g のブチル化ヒドロキシトルエン (BHT) を含有した。両方の溶媒源に窒素をスパージした。ポリエチレンサンプルを 160 で 4 時間、穏やかに攪拌した。使用した注入量は、200 マイクロリットルであり、流量は、0.67 ミリリットル/分であった。

#### 【0194】

GPC カラムセットの較正は、個々の分子量の間に少なくとも 10 の隔たりがある 6 つの「カクテル」混合物で準備した、580 から 8,400, 000 g/mol におよぶ分子量を有する、21 個の狭い分子量分布のポリスチレン標準物質で行った。この標準物質は、Polymer Laboratories (英国、シュロップシア) から購入した。ポリスチレン標準物質は、分子量 1,000, 000 g/mol またはそれ以上については 50 ミリリットルの溶媒中に 0.025 グラムで調製し、そして分子量 1,000, 000 g/mol 未満については 50 ミリリットルの溶媒中に 0.05 グラムで調製した。このポリスチレン標準物質を穏やかに攪拌しながら 80 で 30 分間溶解する。狭い標準物質混合物を最初にランし、そして分解を最小にするために最も高い分子量の成分から低いものへと順番にランした。ポリスチレン標準物質のピーク分子量を、(William and Ward, J. Polym. Sci., Polym. Lett., 6, 621 (1968) に記載されるように) 式 8 :

$$M_{\text{ポリエチレン}} = A \times (M_{\text{ポリスチレン}})^B \quad (1)$$

(式中、M は、分子量であり、A は、0.41 の値を有し、および B は 1.0 である) を用いてポリエチレン分子量に変換する。

#### 【0195】

Balke, Mourey ら (Mourey and Balke, Chromatography Polym. Chapt 12, (1992) および Balke, Thitiratsakul, Lew, Cheung, Mourey, Chromatography Polym. Chapt 13, (1992)) により発表されたものと一致した方法でマルチ検出器オフセットの判定のための系統的アプローチを行って、Dow ブロードポリスチレン 1683 からのデュアル検出器対数結果を、社内ソフトウェアを使用して狭い標準物質較正曲線からの狭い標準カラム較正結果に最適化した。オフセット判定用の分子量データは、Zimm (Zimm, B. H., J. Chem. Phys., 16, 1099 (1948)) および Kratochvil (Kratochvil, P., Classical Light Scattering from Polymer Solutions, Elsevier, Oxford, NY (1987)) により発表されたものと一致した方法で得た。分子量の決定のために使用した総合的な注入濃度は、サンプル屈折率領域、および NIST ポリエチレンホモポリマー標準物質 1475 を基準として測定した 115, 000 g/mol の分子量の線状ポリエチレンホモポリマーからの屈折率の検出器較正から得た。クロマトグラフ濃度は、第二ビリアル係数の効果 (分子量に対する濃度の効果) への対処を無視できるほど低いと仮定した。

#### 【0196】

分子量の計算は、社内ソフトウェアを使用して行った。数平均分子量、重量平均分子量および z 平均分子量の計算は、屈折計シグナルが重量分率に正比例すると仮定して、以下の式に従って行った。ベースラインを減算した屈折計シグナルを下の式中の重量分率に直接置き換えることができる。分子量は、従来の較正曲線からのものまたは光散乱対屈折計

10

20

30

40

50

シグナル比からの絶対分子量からのものであることに留意しなければならない。z 平均分子量の改善された推定値、ベースラインを減算した光散乱シグナルを下の式(2)の中の重量平均分子量と重量分率の積に代入することができる：

【数1】

$$\text{a) } \overline{Mn} = \frac{\sum w f_i}{\sum \left( \frac{w f_i}{M_i} \right)} \quad \text{b) } \overline{Mw} = \frac{\sum (w f_i * M_i)}{\sum w f_i} \quad \text{c) } \overline{Mz} = \frac{\sum (w f_i * M_i^2)}{\sum (w f_i * M_i)}$$

10

【0197】

本明細書で用いられる場合、用語「二頂性」は、GPC曲線におけるMWDが2つの成分ポリマーを示すことを意味し、この場合、一方の成分ポリマーが、他方の成分ポリマーのMWDに対してハンプ、ショルダーまたはテールとして存在することさえある。二頂性MWDは、2つの成分：LMW成分とHMW成分にデコンボリュートすることができる。デコンボリュートした後、各成分のピーク半値幅(WAHM)および平均分子量(Mw)を得ることができる。次に、2成分間の分離度(DOS)を式3：

【数2】

$$DOS = \frac{\log(M_w^H) - \log(M_w^L)}{WAHM^H + WAHM^L}$$

20

により計算することができ、式中、 $M_w^H$  および  $M_w^L$  は、HMW成分およびLMW成分のそれぞれの重量平均分子量であり；ならびに  $WAHM^H$  および  $WAHM^L$  は、HMW成分およびLMW成分についてのデコンボリュートされた分子量分布曲線のそれぞれのピーク半値幅である。新規な組成物についてのDOSは、約0.01またはそれ以上である。ある実施形態において、DOSは、約0.05、0.1、0.5または0.8より高い。好ましくは、二頂性成分についてのDOSは、少なくとも約1またはそれ以上である。例えば、DOSは、少なくとも約1.2、1.5、1.7、2.0、2.5、3.0、3.5、4.0、4.5または5.0である。ある実施形態において、DOSは、約5.0から約100の間、約100から500の間、約500から1000の間である。DOSは、上記範囲のいずれの数であり得ることに留意しなければならない。他の実施形態では、DOSは、1,000を超える。

30

【0198】

A T R E F

ある実施形態において、分布の二頂性は、例えば、Wild et al., Journal of Polymer Science, Poly. Phys. Ed., Vol. 20, p. 441 (1982)、米国特許第4,798,081号(Hazlittら)または米国特許第5,089,321号(Chumら)に記載されているように、昇温溶離分別(一般に「TREF」と略記される)における最高温度ピークの重量分率によって特徴付けられる。前記参考文献全ての開示は、本明細書において参照によって援用される。最高温度ピークに対応する重量分率は、短鎖分枝をほとんどまたはまったく含まないので、高密度画分と呼ばれる。従って、残りの分率は、そのポリマーに固有のほぼ全ての短鎖分枝を含む画分を表すので、短鎖分枝(SCB)画分と呼ばれる。この画分は、低密度画分とも呼ばれる。

40

【0199】

分析的昇温溶離分別分析(米国特許第4,798,081号に記載されているとおりのものであり、本明細書では「A T R E F」と略記する)では、分析すべき組成物を適する熱溶媒(例えば、1,2,4トリクロロベンゼン)に溶解し、そして不活性支持体(例えば、ステンレス鋼ショット)を含むカラムの中で温度をゆっくりと低下させることにより結晶させる。このカラムには、赤外線検出器と示差粘度計(DV)検出器の両方が装備さ

50

れている。次に、その溶離溶媒（1，2，4トリクロロベンゼン）の温度をゆっくりと上昇させることによりそのカラムからその結晶ポリマーサンプルを溶出させることにより、ATREF-DVクロマトグラム曲線を作成する。ATREF-DV法は、WO 99/14271（この開示は、本明細書において参照によって援用される）にさらに詳細に記載されている。WO 99/14271には、多成分ポリマーブレンド組成物に適するデコンポリューション法も記載されている。多くの場合、ATREF曲線は、短鎖分枝分散（SCBD）とも呼ばれる。それが、溶離温度が低下するにつれてモノマー成分が増加するということで、そのモノマー（例えば、ヘキサン）が、そのサンプル全体にわたってどの程度均等に分散しているかを示すからである。屈折率検出器は、短鎖分布情報を提供し、示差粘度計検出器は、粘度平均分子量の推定量を提供する。前述の件に関する考察は、L. G. Hazlitt, J. Appl. Polym. Sci.: Appl. Poly. Symp., 45, 25-37 (1990)（これは、本明細書において参照によって援用される）において見出すことができる。

10

#### 【0200】

##### 膨潤

樹脂膨潤は、押出されたポリマーstrandが230 mmの所定の距離を走行（travel）するために必要とする時間として測定することから成る、Dow Lob Swell法によって測定した。12 mmのパレルを有し、かつ10 L/D容量のダイを装備したGottfert Rheograph 2003を測定に使用した。測定は、190 で、2つの固定剪断速度（それぞれ、 $300\text{ s}^{-1}$  および  $1,000\text{ s}^{-1}$ ）で行った。樹脂膨潤が大きいほど、自由strand端の走行は遅く、230 mm走破するためにかかる時間が長い。膨潤は、 $t_{300}$  および  $t_{1000}$ （秒）値として報告される。

20

#### 【0201】

##### レオロジー

レオロジーを測定するためにサンプルをディスクに圧縮成形した。サンプルを0.071"（1.8 mm）厚のプラークにプレスすることによりディスクを作製し、次に、1インチ（25.4 mm）のディスクに切断した。この圧縮成形手順は、次の通りであった：100 psi（689 kPa）で5分間、 $365^{\circ}\text{F}$ （185）；1500 psi（10.3 MPa）で3分間、 $365^{\circ}\text{F}$ （185）； $27^{\circ}\text{F}$ （15）/分で周囲温度（約23）に冷却。

#### 【0202】

ARES I（Advanced Rheometric Expansion System）Rheometerで、樹脂のレオロジーを測定した。ARESはひずみ制御流量計であり、ロータリーアクチュエータ（サーボモーター）が剪断変形をひずみの形でサンプルに加える。それに応えてサンプルがトルクを生じさせ、それを変換器によって測定する。ひずみおよびトルクを用いて、弾性率および粘度などの動的機械的特性を計算する。サンプルの粘弾特性は、その溶融液で、パラレルプレート機構を用いて一定のゆがみ（5%）および温度（190）で変動周波数（0.01から500  $\text{s}^{-1}$ ）の関数として測定した。樹脂の貯蔵弾性率（ $G'$ ）、損失弾性率（ $G''$ ）、タンジェントデルタおよび複素粘性率（ $\eta^*$ ）は、Rheometrics Orchestratorソフトウェア（v. 6.5.8）を使用して決定した。

30

40

#### 【0203】

応力制御モードでRheometrics SR5000を用い、25 mmパラレルプレート固定具を使用して、低剪断レオロジーの特性付けを行った。このタイプの幾何形状は、サンプル負荷中に最低限の絞りしか必要とせず、従って残留応力を減少させるので、コーンとプレートのタイプより好ましい。

#### 【0204】

##### 曲げ弾性率および割線弾性率の特性

5%のゆがみでの曲げ弾性率ならびに1%および2%のゆがみでの割線弾性率を、ASTM D 790-99、方法Bに従って0.5インチ/分（13 mm/分）の試験速度で測定することによって、樹脂の剛性を特性付けした。ASTM D-4703-00、

50

Annex 1に従って、Procedure Cにより、約190 での5分の初期加熱時間および15 /分の冷却速度で試験片を圧縮成形した。その試験片をそのプレスの中で45 に冷却し、「手で触れる程度」まで冷却を継続した。

#### 【0205】

##### 引張特性

ASTM D - 638 - 03に従って、降伏点引張強度および破断点伸度を測定した。両方の測定は、ASTM D 4703 - 00、Annex A - 1に従って、Procedure Cにより、約190 での5分の初期加熱時間および15 /分の冷却速度で圧縮成形した硬質タイプIV試験片を用いて、23 で行った。その試験片をそのプレスの中で45 に冷却し、「手で触れる程度」まで冷却を継続した。

10

#### 【0206】

##### 耐環境応力亀裂性 (ESCR)

ASTM - D 1693 - 01、方法Bに従って、樹脂の耐環境応力亀裂性 (ESCR) を測定した。ASTM D - 4703 - 00、Annex Aに従って、Procedure Cにより、約190 での5分の初期加熱時間および15 /分の冷却速度で試験片を成形した。その試験片をそのプレスの中で45 に冷却し、「手で触れる程度」まで冷却を継続した。

#### 【0207】

この試験では、樹脂の亀裂による機械的破壊の受けやすさを、一定のひずみ条件下、亀裂促進剤、例えば石鹼、湿潤剤などの存在下で測定する。測定は、50 に維持した100容量%のIgepal CO - 630 (販売元Rhône - Poulenc、ニュージャージー州) 水溶液中でノッチ付試験片を用いて行った。1回の測定につき10個の試験片を評価した。樹脂のESCR値は、 $F_{50}$  (確率グラフからの50%破壊時間計算値) として報告される。

20

#### 【0208】

##### 衝撃強度

200インチポンドの力量の振り子を有するTinius Olsen Izod Manual Impact装置を使用し、ASTM D 256 - 03、方法Aに従って、23 および - 40 で、ノッチ付圧縮成形ブランクについて、アイゾッド衝撃強度 (ft . lb / in) を判定した。

30

#### 【0209】

これらのアイゾッド圧縮成形ブランクは、ASTM D - 4703 - 00、Annex Aに従って、Procedure Cにより、約190 での5分の初期加熱時間および15 /分の冷却速度で作製した。その試験片をそのプレスの中で45 に冷却し、「手で触れる程度」まで冷却を継続した。

#### 【0210】

##### HDP Eの耐衝撃特性の改良

耐衝撃性改良高密度ポリエチレン (HDP E) ブレンドを製造するために使用した成分を表Aに列挙する。

## 【表 A】

表 A フォリント成分

材料	明細	供給源	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	マルチインテックス I <sub>2.16</sub> (dg/分)	フロー インテックス I <sub>21.6</sub> (dg/分)
UNIVAL DMDA 6230	高密度 ポリエチレン	The Dow Chemical Company (TDCC) からの 市 販ポリマー	0.949	0.3	25
UNIVAL DMDA 6400	高密度 ポリエチレン	The Dow Chemical Company (TDCC) からの 市 販ポリマー	0.961	0.8	57
実施例 A	耐衝撃性改良 マルチブロック ポリマー	TDCC	0.930	0.5	—
実施例 B	耐衝撃性改良 マルチブロック ポリマー	TDCC	0.909	0.5	—
実施例 C	耐衝撃性改良 ポリマー	TDCC	0.922	0.5	—
実施例 D	耐衝撃性改良 ポリマー	TDCC	0.913	0.5	—
IRGANOX 1010	ポリマー 安定剤	Ciba	—	—	—
IRGAFOS 168	ポリマー 安定剤	Ciba	—	—	—

10

20

## 【0211】

## 重合条件

本発明の実施例および比較例を製造するために用いた重合プロセス条件を下に説明する。

## 【0212】

## 実施例 A マルチブロックポリマー製造手順

内部スターラーを装備したコンピュータ制御オートクレーブ反応装置において連続溶液重合を行う。精製混合アルカン溶媒 (Exxon Mobil, Inc. から入手できる Isopar (商標) E)、エチレン (2.70 ポンド/時 (1.22 kg/時) で)、1-オクテンおよび (用いる場合) 水素を、温度制御のためのジャケットと内部熱電対を装備した 3.8 L 反応装置に供給する。反応装置に供給する溶媒を、マスフローコントローラーによって測定する。変速ダイヤフラムポンプにより、反応装置に対する溶媒流量および圧を制御する。そのポンプの排出の際に、側流を使って、触媒および共触媒注入ラインならびに反応装置攪拌機のためにフラッシュフローをもたらす。これらのフローは、Micro-Motion マスフローメーターによって測定し、ならびに制御バルブによってまたはニードルバルブの手動調節によって制御する。残りの溶媒を 1-オクテン、エチレンおよび (用いる場合) 水素と併せ、反応装置に供給する。必要に応じて、マスフローコントローラーを使用して反応装置に水素を供給する。溶媒/モノマー溶液の温度は、反応装置に入る前に熱交換器の使用により調節する。この流れを、反応装置の底部に入れる。ポンプおよびマスフローメーターを使用して触媒成分溶液を測定し、触媒フラッシュ溶媒と併せ、反応装置の底部に入れる。その反応装置を、満液で、激しく攪拌しながら、500 psig (3.45 MPa) でランする。生成物は、その反応装置の頂部の出口ラインから取り出す。その反応装置からの全ての出口ラインは、蒸気トレースおよび絶縁が施されている。任意の安定剤または他の添加剤とともにその出口ラインに沿って少量の水を添加し、その混合物をスタティックミキサーに通すことによって重合を停止させる。次に、その生成物の流れを熱交換器を通過させることによって加熱した後、脱揮する。脱揮押出機および水冷式ペレタイザーを使用する押出しにより、ポリマー生成物を回収する。プロセスの詳細および結果は、下の表 B に含まれている。

30

40

## 【0213】

50

## 実施例 B マルチブロックポリマー製造条件

内部スターラーを装備したコンピュータ制御完全混合反応装置において連続溶液重合を行う。精製混合アルカン溶媒 (Exxon Mobil, Inc. から入手できる Isopar (商標) E)、エチレン (5.96 ポンド/時 (2.7 kg/時) で)、1-オクテンおよび (用いる場合) 水素を、温度制御のためのジャケットと内部熱電対を装備した 5.0 L 反応装置に供給する。反応装置に供給する溶媒を、マスフローコントローラーによって測定する。変速ダイヤフラムポンプにより、反応装置に対する溶媒流量および圧を制御する。そのポンプの排出の際に、側流を使って、触媒および共触媒 1 注入ラインならびに反応装置攪拌機のためにフラッシュフローをもたらす。これらのフローは、Micromotion マスフローメーターによって測定し、ならびに制御バルブによってまたはニードルバルブの手動調節によって制御する。残りの溶媒を 1-オクテン、エチレンおよび (用いる場合) 水素と併せ、反応装置に供給する。必要に応じて、マスフローコントローラーを使用して反応装置に水素を供給する。溶媒/モノマー溶液の温度は、反応装置に入る前に熱交換器の使用により調節する。この流れを、反応装置の底部に入れる。ポンプおよびマスフローメーターを使用して触媒成分溶液を測定し、触媒フラッシュ溶媒と併せ、反応装置の底部に入れる。その反応装置を、満液で、激しく攪拌しながら、406 psig (2.8 MPa) でランする。生成物は、その反応装置の頂部の出口ラインから取り出す。その反応装置からの全ての出口ラインは、蒸気トレースおよび絶縁が施されている。任意の安定剤または他の添加剤とともにその出口ラインに沿って少量の水を添加し、その混合物をスタティックミキサーに通すことによって重合を停止させる。次に、その生成物の流れを熱交換器により加熱し、2つの直列の脱揮装置に通し、次に、それを水冷する。プロセスの詳細および結果は、下の表 B に含まれている。

## 【表 B】

表 B マルチブロックポリマー合成製造条件

プロセス条件	単位	マルチブロックポリマー 実施例 A	マルチブロックポリマー 実施例 B
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	kg/時 (lb/時)	1.85 (4.08)	2.75
C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	kg/時 (lb/時)	0.43 (0.95)	1.65
溶媒	kg/時 (lb/時)	15.87 (34.99)	23
H <sub>2</sub>	scm	11.4	2
T	°C	135.1	125
触媒 Al <sup>2</sup> 濃度	ppm	95.2	115.9
触媒 Al 流量	kg/時 (lb/時)	0.075 (0.165)	0.245
触媒 B <sup>3</sup> 濃度	ppm	41.8	59.2
触媒 B2 流量	kg/時 (lb/時)	0.145 (0.319)	0.21
DEZ 濃度	ppm	4055	5000
DEZ 流量	kg/時 (lb/時)	0.149 (0.328)	0.272
共触媒濃度	ppm	1215.5	1665.6
共触媒流量	kg/時 (lb/時)	0.112 (0.248)	0.16
ポリマー中の Zn <sup>4</sup>	ppm	347.1	802.6
ポリマー速度 <sup>5</sup>	kg/時 (lb/時)	1.736 (3.827)	3
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> 変換率 <sup>6</sup>	%	90	90
固体	%	9.564	11.538
効率 <sup>7</sup>		132	73

1 標準 cm<sup>3</sup>/分

2 [N-(2,6-ジ(1-メチルエチル)フェニル)アミド][2-イソプロピルフェニル(a-ナフレン-2-ジイル(6-ヒンリッソン-2-ジイル)メチル)]ハニウムシメチル

3 ビス-(1-(2-メチルシクロヘキシル)エチル)(2-オキソル-3,5-ジ(tert-ブチル)フェニル)イミド)シルニウムシメチル

4 マニトラスによって計算した最終生成物中の ppm

5 ポリマー生成速度

6 反応装置内でのエチレン変換重量パーセント

7 効率、kg ポリマー/g M (式中、g M = g Hf + g Z)

10

20

30

40

50

## 【 0 2 1 4 】

実施例 C および実施例 D は、米国特許第 5 , 2 7 2 , 2 3 6 号および米国特許第 5 , 2 7 8 , 2 7 2 号に従って作製するが、勿論、分子量および密度は調節する。

## 【 0 2 1 5 】

## ブレンドの調製

一連の高密度ポリエチレン a ) D M D F 6 2 3 0 + 耐衝撃性改良ポリマー ( 本発明のポリマーまたは比較ポリマー ) ブレンドおよび b ) D M D H 6 4 0 0 + 耐衝撃性改良ポリマー ( 本発明のポリマーまたは比較ポリマー ) ブレンドを、様々な濃度のそれら 2 成分 ( 表 C ) を溶融ブレンドすることによって調製する。比較のため、H D P E サンプルを耐衝撃性改良 H D P E ブレンドサンプルと同じ熱押出履歴に付す。ブレンド中の比較ポリマーの濃度を調節して、本発明の H D P E ブレンドと同じ総合ブレンド密度を生じさせる。

10

## 【 0 2 1 6 】

ブレンドを加工する前に、封止されたバッグの中のそれら 2 成分の物理的混合物に粉末酸化防止剤パッケージを添加する。このパッケージは、2 0 0 p p m の I R G A N O X 1 0 1 0 および 4 0 0 p p m の I R G A F O S 1 6 8 から成る。その物理的ポリマーブレンドをタンブリングして、その樹脂サンプル全体に酸化防止剤を分散させる。各物理的ブレンドを窒素でパージして、そのバッグからの一切の残留酸素の除去を助長する。

## 【 表 C 】

表 C ブレンドの組成

サンプル	耐衝撃性改良ポリマー	ブレンド中の DMDH 6400 の濃度	ブレンド中の耐衝撃性改良ポリマーの濃度	ブレンド密度計算値
単位	—	重量 %	重量 %	g/cm <sub>3</sub>
Unival DMDA 6230 (HD1)	なし	100	0	—
本発明のブレンド HD1A1 <sub>1</sub>	サンプル A	95	5	0.948
本発明のブレンド HD1A2 <sub>1</sub>	サンプル A	90	10	0.9471
本発明のブレンド HD1A3 <sub>1</sub>	サンプル A	80	20	0.9451
Unival DMDA 6400H (HD2)	なし	100	0	—
本発明のブレンド HD2A1 <sub>1</sub>	サンプル A	95	5	0.9594
本発明のブレンド HD2A2 <sub>1</sub>	サンプル A	90	10	0.9578
比較ブレンド HD2C1 <sub>0</sub>	サンプル C	90	10	0.9575
本発明のブレンド HD2A3 <sub>1</sub>	サンプル A	80	20	0.9546
比較ブレンド HD2C2 <sub>0</sub>	サンプル C	84	16	0.9546
比較ブレンド HD2C3 <sub>0</sub>	サンプル C	78	22	0.9526
本発明のブレンド HD2B1 <sub>1</sub>	サンプル B	88	12	0.9544
比較ブレンド HD2D1 <sub>0</sub>	サンプル D	87	13	0.9545
本発明のブレンド HD2B2 <sub>1</sub>	サンプル B	85	15	0.9528
比較ブレンド HD2D2 <sub>0</sub>	サンプル D	83	17	0.9526

20

30

40

## 【 0 2 1 7 】

この物理的ポリマーブレンド + 添加剤パッケージの組み合わせを、L e i s t r i t z 1 8 mm 双軸スクリュウ押出機 ( L / D = 3 0 ) と、ロングピッチパワースクリューを装備した K - T R O N K 2 V T 2 0 双軸スクリュウオーガー式フィーダーと、2 つの冷水循環槽急冷タンクと、B e r l y n B P E L L - 2 4 枚羽根ストランドチョッ

50

パーとを補った H a a k e システムを用いて加工する。水循環器を前記押出機の供給口のジャケットに取り付け、20 に設定して、ポリマーが溶融してその供給口を塞がないようにする。押出機の温度帯は、150、180、200、215 および 215 に設定する。押出機のダイは、215 に設定する。押出す前に、窒素ラインに付属している蓋を供給ホッパーの頂部に配置する。フィーダー吐出しから押出機供給口までの移行範囲は、大量のアルミニウム箔で封止する。その押出機を予熱し、較正し、そして酸素をパージするためにシステム全体に窒素を流しながら空でランする。

【0218】

その窒素付属蓋を適所に有する押出機供給ホッパーに前記ポリマー/酸化防止剤物理的ブレンドを入れる。その物理的ブレンドを押出機に供給し、溶融ブレンドし、押出す。押出物を2つの急冷タンクに通して、溶融物をポリマースtrandに凝固させる。そのStrandをエアナイフに通して、水分を除去し、次に、Berlyn Strands Chopperによってペレットに細断する。それらのペレットを吐出シュートからラベル付バッグへと回収する。

10

【0219】

ブレンド密度は、

【数3】

$$\frac{1}{\rho_b} = \frac{w_1}{\rho_1} + \frac{1-w_1}{\rho_2}$$

20

(式中、 $\rho_b$  は、ブレンド密度であり、 $w_1$  は、ブレンド成分1の重量分率であり、 $\rho_1$  は、成分1の密度であり、および  $\rho_2$  は、ブレンド成分2の密度である) の関係を用いて計算する。

HDP E ブレンドの特性

【0220】

ニートの HDP E DMDH 6400 ポリマーおよびそのブレンドサンプルを様々な分析法によって特性付けする。

【0221】

HDP E DMDH 6400 および DMDH 6400 + 本発明の耐衝撃性改良マルチブロックポリマー実施例 A、ブレンドの DSC オーバーレイを図8に示す。単一の DSC ピークが観察され、これは、2つの成分の相溶性を示している。GPC によって特性付けした場合の分子量分布を図9に示す。溶融強度の比較を図10に示す。

30

【0222】

測定された特性を表Dに列挙する。

## 【表 D】

表 D HDPE-耐衝撃性改良ポリマーブレンドの物理的特性

サンプル	耐衝撃性 改良ポリマー	ブレンド中の耐衝 撃性改良ポリマー の濃度	ブレンド密度 計算値	密度	メルトインデックス $I_{2.16}$	フローインデックス $I_{21.6}$	メルトフロー比 $I_{21.6} / I_{2.16}$
		重量 %	g/cm <sup>3</sup>	g/cm <sup>3</sup>	dg/分	dg/分	
Unival DMDA 6230 (HD1)		0		0.9501	0.26	28.0	108
本発明のブレンド HD1A1 <sub>1</sub>	サンプル A	5	0.948	0.9486	0.24	26.5	109
本発明のブレンド HD1A2 <sub>1</sub>	サンプル A	10	0.9471	0.9474	0.26	25.2	96
本発明のブレンド HD1A3 <sub>1</sub>	サンプル A	20	0.9451	0.9449	0.30	20.0	67
Unival DMDA 6400H	なし	0	—	0.9617	0.88	67.9	77
本発明のブレンド HD2A1 <sub>1</sub>	サンプル A	5	0.9594	0.9597	0.83	97.1	117
本発明のブレンド HD2A2 <sub>1</sub>	サンプル A	10	0.9578	0.9582	0.77	50.8	66
比較ブレンド HD2C1 <sub>c</sub>	サンプル C	10	0.9575	0.9579	0.78	49.5	63
本発明のブレンド HD2A3 <sub>1</sub>	サンプル A	20	0.9546	0.9545	0.71	37.9	53
比較ブレンド HD2C2 <sub>c</sub>	サンプル C	16	0.9546	0.9536	0.71	40.8	57
比較ブレンド HD2C2 <sub>c</sub>	サンプル C	22	0.9526	0.9521	0.73	35.7	49
本発明のブレンド HD2B1 <sub>1</sub>	サンプル B	12	0.9544	0.9555	0.79	48.5	61
比較ブレンド HD2D1 <sub>c</sub>	サンプル D	13	0.9545	0.9546	0.74	43.8	59
本発明のブレンド HD2B2 <sub>1</sub>	サンプル B	15	0.9528	0.9536	0.73	45	62
比較ブレンド HD2D2 <sub>c</sub>	サンプル D	17	0.9526	0.9518	0.69	40	58

10

20

30

## 【0223】

本発明のサンプルと比較サンプルの DSC 比較を図 11 に示し、ATREF 比較を図 12 に示す。

## 【0224】

本発明のブレンドと比較ブレンドの機械的（剛性 - 靱性）特性を表 E に列挙する。

## 【表 E】

表 E EHDPE-耐衝撃性改良ホリマフ「レイト」の機械的特性

サンプル	耐衝撃性改良ホリマ	耐衝撃性改良ホリマフ「レイト」濃度	密度	平均 2%割線弾性率	平均屈曲弾性率	引張降伏応力	破断までの引張伸び度	23℃711'「レイト」衝撃	-20℃711'「レイト」衝撃	ESCR 100% Igepal, 50℃, F50
		重量%	g/cm <sup>3</sup>	kpsi (GPa)	kpsi (GPa)	kpsi (GPa)	%	ft. lb/in (N.m/m)	ft. lb/in (N.m/m)	時
Unival DMDA 6230 (HD1)	なし	0	0.9501	122.8 (0.846)	185.2 (1.276)			2.53 (135)	1.62 (87)	111
本発明の「レイト」HD1A1 <sub>I</sub>	サンプル A	5	0.9486	123.9 (0.854)	182.7 (1.260)			3.18 (169)	1.97 (105)	207
本発明の「レイト」HD1A2 <sub>I</sub>	サンプル A	10	0.9474	118.7 (0.818)	173.7 (1.120)			3.89 (208)	2.28 (121)	368
本発明の「レイト」HD1A3 <sub>I</sub>	サンプル A	20	0.9449	112.4 (0.775)	162.4 (1.120)			7.37 (393)	2.86 (153)	>800
Unival DMDA 6400H	なし	0	0.9617	178.3 (1.229)	244.1 (1.683)	—	—	2.23 (119)	2.19 (117)	17
本発明の「レイト」HD2A1 <sub>I</sub>	サンプル A	5	0.9597	168.4 (1.161)	245.7 (1.694)	—	—	3.36 (179)	2.49 (133)	24
本発明の「レイト」HD2A2 <sub>I</sub>	サンプル A	10	0.9582	163.2 (1.125)	245.1 (1.690)	—	—	5.17 (276)	2.77 (148)	31
比較「レイト」HD2C1 <sub>C</sub>	サンプル C	10	0.9579	158.0 (1.089)	241.3 (1.663)	—	—	4.15 (222)	2.69 (144)	27
本発明の「レイト」HD2A3 <sub>I</sub>	サンプル A	20	0.9545	150.4 (1.037)	233.5 (1.610)	4.01 (0.028)	1098	11.8 (631)	5.31 (284)	38
比較「レイト」HD2C2 <sub>C</sub>	サンプル C	16	0.9536	154.6 (1.066)	233.6 (1.610)	3.82 (0.026)	837	5.41 (289)	3.07 (164)	51
比較「レイト」HD2C3 <sub>C</sub>	サンプル C	22	0.9521	139.1 (0.959)	206.3 (1.422)	—	—	6.72 (359)	3.44 (184)	107
本発明の「レイト」HD2B1 <sub>I</sub>	サンプル B	12	0.9555	153.4 (1.057)	234.9 (1.620)	—	—	10.87 (581)	2.96 (158)	26
比較「レイト」HD2D1 <sub>C</sub>	サンプル D	13	0.9546	150.2 (1.035)	228.7 (1.576)	—	—	10.46 (559)	3.89 (208)	52
本発明の「レイト」HD2B2 <sub>I</sub>	サンプル B	15	0.9536	146.4 (1.010)	221.4 (1.527)	3.63 (0.025)	883	13 (694)	4.18 (223)	29
比較「レイト」HD2D2 <sub>C</sub>	サンプル D	17	0.9518	145.8 (1.005)	216.8 (1.495)	3.62 (0.025)	831	12.1 (646)	4.41 (236)	123

10

20

## 【0225】

HD2ブレンド系列における本発明のマルチブロックポリマー、実施例Aの0重量%から10重量%への濃度の増加に伴って、そのブレンドの耐衝撃特性および耐環境応力亀裂特性が漸進的に改良される（表E）。密度および曲げ弾性率によって特徴づけられるようなブレンドの剛性は、基本的には変化しない。しかし、実施例Aポリマーの濃度を20%へと増加させていくと、ブレンド（本発明のブレンドHD2A3<sub>I</sub>）の室温および低温アイゾッド衝撃試験での性能（Izod impact performance）に有意な改良が観察される（表E）。（DMDH 6400 HD2 + 実施例A）ブレンドの性能を（DNDH 6400 HD2 + 実施例C）ポリマーブレンドのものと比較した。可変要素を最小限にするために、類似した総合密度およびメルトインデックスのブレンド間で比較を行う。DMDH 6400 HD2 + 実施例Aのブレンドは、DMDH 6400 HD2 + 実施例Cのブレンドと比較して、剛性と耐衝撃性の優れたバランスを示す。引張特性も優れている（表E）。第二の本発明のブレンド系列、（DMDH 6400 HD2 + 実施例B）ブレンドも、曲げ弾性率と耐衝撃性の良好なバランスを有する（表E）。この場合の性能は、比較ブレンドのものと同様である。

30

## 【0226】

TPOの耐衝撃性の改良

40

配合サンプルを調製する際に使用した原料を表Fに示す。ICP耐衝撃性コポリマーポリプロピレンサンプルを除き、一般に認められているような条件で材料を使用した。このサンプルは、使用前に粉碎した。

## 【表 F】

表 F 原料

材料	明細	供給源
ICP	耐衝撃性 ポリマーホリオン (35 MFR, 17%ERP)	The Dow Chemical Company からの 市販ホリオン
サンプル E	耐衝撃性改良 マルチブロックエチレン-オクテン ホリオン	The Dow Chemical Company
サンプル F	耐衝撃性改良 マルチブロックエチレン-ブテン ホリオン	The Dow Chemical Company
AFFINITY (登録商標) EG* 8150 (サ ンプル G)	耐衝撃性改良 エチレン-オクテンホリオン (0.868 密度 / 0.5 MI)	The Dow Chemical Company からの 市販ホリオン
Jetfil 700C Talc	圧縮 効力 (1.5 $\mu$ m シェア粒径)	Luzenac
IRGANOX B225	IRGANOX 1010+IRGAFOS 168 (比率 50:50)	Ciba
ステアリン酸カルシウム	離型剤 (MF グレート)	Witco

10

## 【0227】

## 重合条件

マルチブロックオクテンコポリマーサンプル E は、直ぐ下で説明するプロセスを用いて生成製造した。

## 【0228】

20

内部スターラーを装備したコンピュータ制御オートクレーブ反応装置において連続溶液重合を行う。精製混合アルカン溶媒 (Exxon Mobil, Inc. から入手できる Isopar (商標) E)、エチレン (2.70 ポンド/時 (1.22 kg/時) で)、1-オクテンおよび (用いる場合) 水素を、温度制御のためのジャケットと内部熱電対を装備した 3.8 L 反応装置に供給する。反応装置に供給する溶媒を、マスフローコントローラーによって測定する。変速ダイヤフラムポンプにより、反応装置に対する溶媒流量および圧を制御する。そのポンプの排出の際に、側流を使って、触媒および共触媒注入ラインならびに反応装置攪拌機のためにフラッシュフローをもたらす。これらのフローは、Mico-Motion マスフローメーターによって測定し、ならびに制御バルブによってまたはニードルバルブの手動調節によって制御する。残りの溶媒を 1-オクテン、エチレンおよび (用いる場合) 水素と併せ、反応装置に供給する。必要に応じて、マスフローコントローラーを使用して反応装置に水素を供給する。溶媒/モノマー溶液の温度は、反応装置に入る前に熱交換器の使用により調節する。この流れを、反応装置の底部に入れる。ポンプおよびマスフローメーターを使用して触媒成分溶液を測定し、触媒フラッシュ溶媒と併せ、反応装置の底部に入れる。その反応装置を、満液で、激しく攪拌しながら、500 psig (3.45 MPa) でランする。生成物は、その反応装置の頂部の出口ラインから取り出す。その反応装置からの全ての出口ラインは、蒸気トレースおよび絶縁が施されている。任意の安定剤または他の添加剤とともにその出口ラインに沿って少量の水を添加し、その混合物をスタティックミキサーに通すことによって重合を停止させる。次に、その生成物の流れを熱交換器を通過させることによって加熱した後、脱揮する。脱揮押出機および水冷式ペレタイザーを使用する押出しにより、ポリマー生成物を回収する。

30

40

## 【0229】

マルチブロックブテンコポリマーサンプル F は、直ぐ下で説明するプロセスを用いて生成製造した。

## 【0230】

内部スターラーを装備したコンピュータ制御完全混合反応装置において連続溶液重合を行う。精製混合アルカン溶媒 (Exxon Mobil, Inc. から入手できる Isopar (商標) E)、エチレン (5.96 ポンド/時 (2.7 kg/時) で)、1-オクテンおよび (用いる場合) 水素を、温度制御のためのジャケットと内部熱電対を装備した 5.0 L 反応装置に供給する。反応装置に供給する溶媒を、マスフローコントローラーに

50

よって測定する。変速ダイヤフラムポンプにより、反応装置に対する溶媒流量および圧を制御する。そのポンプの排出の際に、側流を使って、触媒および共触媒 1 注入ラインならびに反応装置攪拌機のためにフラッシュフローをもたらし。これらのフローは、Micro-Motion マスフローメーターによって測定し、ならびに制御バルブによってまたはニードルバルブの手動調節によって制御する。残りの溶媒を 1 - オクテン、エチレンおよび（用いる場合）水素と併せ、反応装置に供給する。必要に応じて、マスフローコントローラーを使用して反応装置に水素を供給する。溶媒/モノマー溶液の温度は、反応装置に入る前に熱交換器の使用により調節する。この流れを、反応装置の底部に入れる。ポンプおよびマスフローメーターを使用して触媒成分溶液を測定し、触媒フラッシュ溶媒と併せ、反応装置の底部に入れる。その反応装置を、満液で、激しく攪拌しながら、406 psig (2.8 MPa) でランする。生成物は、その反応装置の頂部の出口ラインから取り出す。その反応装置からの全ての出口ラインは、蒸気トレースおよび絶縁が施されている。任意の安定剤または他の添加剤とともにその出口ラインに沿って少量の水を添加し、その混合物をスタティックミキサーに通すことによって重合を停止させる。次に、その生成物の流れを熱交換器により加熱し、2つの直列の脱揮装置に通し、次に、それを水冷する。

10

#### 【0231】

##### 配合条件

全てのサンプルは、スクリュ設計 ZSK 30 - 0097 の 30 mm W & P 共回転式双軸スクリュ押出機を使用して配合した。押出し中は真空を用いた（18 ~ 20 インチの Hg）。タンブル（tumble）ブレンダーでサンプルを押出機の供給口に供給した。配合条件を表 G に示す。トルク約 80 % を維持する速度でサンプルを供給することが望ましかった。押出機の状態は、ストランドドロップを無くすようにも調節した。

20

#### 【表 G】

表 G 配合条件

領域 1 温度 (°C)	領域 2 温度 (°C)	領域 3 温度 (°C)	領域 4 温度 (°C)	領域 5 温度 (°C)	溶融温度 (°C)	スクリュ rpm	トルク %	ダイ圧 (psi)
167-190	184-206	197-213	192-207	198-223	198-222	398-411	55-93	90-260

#### 【0232】

サンプルを 90 トン Toyo Molding Machine で射出成形した。

30

金型： 1 キャビティー無ベント ASTM 1/8" Tバー、および 1 キャビティー無ベント ASTM 4" x 1/8" ディスク

##### 成形条件：

バレル温度：400 °F

金型温度：140 °F

充填時間：1.6 秒

充填圧：700 psi

保持時間：25 秒

冷却時間：25 秒

40

##### 試験方法：

アイゾッド - ASTM D256

屈曲特性 - ASTM D790、2 mm / 分

引張特性 - ASTM D638、50 mm / 分

#### 【0233】

##### サンプルの特性

本発明のブレンドサンプル ICP - E<sub>1</sub> および ICP - F<sub>1</sub> ならびに比較サンプル ICP - G<sub>c</sub> のノッチ付アイゾッド衝撃強度 - 温度依存性を表 H に示し、図 13 にプロットする。

50

【表 H】

表 H ノッチ付アイゾット衝撃試験の結果

成分	ICP	サンプル G	サンプル E	サンプル F	材料 Jetfi I 700C	ノッチ付アイ ゾット 衝撃試験の 結果				
サンプル #						ASTM 室 温 ノッチ付アイ ゾット	ASTM 14° F ノッチ付アイ ゾット	ASTM 0° F ノッチ付アイ ゾット	ASTM -20° F ノッチ付アイ ゾット	ASTM -20° F ノッチ付アイ ゾット
										再試験
ICP-G <sub>c</sub> 比較ブレンド	63	27	—	—	10	13.84	13.35	10.1	1.753	1.539
ICP-E <sub>i</sub> 本発明の ブレンド	63	—	27	—	10	13.83	13.78	12	10.288	9.447
ICP-F <sub>i</sub> 本発明の ブレンド	63	—	—	27	10	12.25	11.91	9.5	6.735	7.561

10

## 【0234】

本発明の実施例は、比較例より高い低温靱性を示す。

20

## 【0235】

多くの場合、材料の延性は、材料が脆弱な様子で破壊する温度より下の温度として定義される脆性 - 延性遷移温度によって測定される。この比較のために、延性 - 脆性遷移温度は、ノッチ付アイゾット衝撃強度が約 6 f t - l b / i n に達する温度と定義される。図 13 は、本発明の実施例（ICP-F<sub>i</sub> については - 20 ° F ; ICP-E<sub>i</sub> については - 30 ° F）が、比較例（ICP-G<sub>c</sub> については - 10 ° F）より低い延性 - 脆性遷移温度を示すことを図示している。3 つ全ての実施例の弾性率が同様であると仮定すると、より少ない量の本発明の改良剤を配合物に添加して、その弾性率または剛性を増大させることができるということになる。結果として生じるブレンドは、比較例と同様の低温靱性をなお有するはずである。これらのデータは、本発明のポリマーで改良されたブレンドが、比較改良剤で改良されたものより良好な剛性 - 靱性バランスを有するであろうということを示している。

30

## 【0236】

OBC77 および REOC を使用する追加のブレンド

以下のポリマーを様々なブレンド組成物において用いた。

## 【0237】

本発明の実施例 OBC77 は、77 重量%の複合材料 1 - オクテン含量、0.854 g / c c の複合材料密度、105 の DSC ピーク融点、DSC 測定に基づき 6.8 重量%のハードセグメント、73 の ATREF 結晶化温度、0.915 g / c c のハードセグメント密度、0.851 g / c c のソフトセグメント密度、188, 254 ダルトンの数平均分子量、329, 600 ダルトンの重量平均分子量、190、2.16 kg で 1.0 d g / 分のメルトインデックスおよび 190、10 kg で 37.0 d g / 分のメルトインデックスを有するエチレン / 1 - オクテンオレフィンブロックコポリマー（OBC）である。

40

## 【0238】

比較例 REOC は、0.87 g / c c の密度、38 重量%の 1 - オクテン含量、59.7 のピーク融点、59, 000 ダルトンの数平均分子量、121, 300 の重量平均分子量、190、2.16 kg で 1.0 d g / 分のメルトインデックスおよび 190、10 kg で 7.5 d g / 分のメルトインデックスを有するランダムエチレン / 1 - オクテ

50

ンコポリマー（REOC）である。この製品は、The Dow Chemical Company から商品名ENGAGE（登録商標）8100で市販されている。

#### 【0239】

上述のポリマーを、230、2.16kgで2.0dg/分のメルトフローインデックスおよび0.9g/ccの密度を有するポリプロピレンホモポリマー（PPH）と熔融混合した。この製品は、Dow Polypropylene H110-02Nという商品名で市販されている。全てのブレンドについて、熱安定性のために、フェノール系酸化防止剤/亜リン酸塩酸化防止剤の1:1ブレンド（商品名Irganox B215で入手可能）を全ポリマー100部当たり0.2部添加した。表Iではこの添加剤をAOと呼ぶ。

10

#### 【0240】

以下の混合手順を用いた。ロール刃を取り付けた69cc容量Haakeバッチ式混合ボウルを全ての領域について200に加熱した。この混合ボウルのローター速度を30rpmに設定し、PPHを充填し、1分間熔融させ、次に、AOを充填し、さらに2分間熔融させた。次に、その混合ボウルに本発明の実施例OBC77、比較例REOC、または本発明の実施例OBC77と比較例REOCの1:1ブレンドのいずれかを充填した。そのエラストマーの添加後、混合ボウルのローター速度を60rpmの上昇させ、さらに3分間混合させた。次に、その混合物を混合ボウルから取り出し、金属板の間に挟んだMylarシートの間でプレスし、15で冷却するように設定したCarver圧縮成形機において20kpsiの圧力で圧縮した。次に、その冷却された混合物を、3分間、190、圧力2kpsiで3分間、190、圧力20kpsiで3分間圧縮し、15、20kpsiで3分間冷却することにより、2インチ×2インチ×0.06インチのブランクに圧縮成形した。上で説明した手順のもとで調製した混合物を下の表に列挙する。

20

#### 【表I】

表I

PP とのブレンド	混合物 1	混合物 2	混合物 3
成分	部	部	部
PPH	70	70	70
本発明の実施例 OBC77	30	0	15
比較例 REOC	0	30	15
AO	0.2	0.2	0.2

30

#### 【0241】

圧縮成形したブランクの耳切りをして、その中心部で切片を回収した。耳切りしたブランクは、エラストマー相のスミアリングを防止するために、-60でそれらのブロックから切片を取り出すことにより染色前に冷間研磨した（cryopolished）。冷間研磨したブロックを、周囲温度で3時間、2%四酸化ルテニウム溶液の気相で染色した。この染色溶液は、0.2mgの塩化ルテニウム（III）水和物（ $\text{RuCl}_3 \times \text{H}_2\text{O}$ ）を計量してネジ蓋を有するガラス瓶に入れ、そのジャーに10mLの5.25%次亜塩素酸ナトリウム水溶液を添加することにより調製した。両面テープを有するスライドガラスを使用してサンプルをそのガラスジャーの中に配置した。そのスライドガラスは、染色溶液の約1インチ上にブロックを吊るすように瓶の中に配置した。Leica EM UC6ミクロトームでダイヤモンドナイフを使用して厚さ約100ナノメートルの切片を周囲温度で回収し、観察のために400メッシュの未使用TEM用グリッドの上に配置した。

40

#### 【0242】

100kVの加速電圧で操作し、Gatan 791およびGatan 794デジタルカメラを使用して収集するJEOL JEM 1230を用いて、明視野像を収集した。Adobe Photoshop 7.0を使用してそれらの像を後処理した。

#### 【0243】

50

図14、15および16は、それぞれ、上記混合物1、2および混合物3の透過電子顕微鏡写真である。暗い領域は、 $\text{RuCl}_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ で染色されたエチレン/1-オクテンポリマーである。わるように、本発明の実施例OBC77を含む領域は、比較例REOCよりずっと小さい。本発明の実施例OBC77の領域サイズは、 $< 0.1$ から $2\mu\text{m}$ の範囲にわたり、これに対して比較例REOCの領域サイズは、約 $0.2$ から $5\mu\text{m}$ を超える範囲にわたる。混合物3は、本発明の実施例OBC77と比較例REOCの1:1ブレンドを含有する。混合物3の領域サイズは混合物2のものよりかなり低く、これは、本発明の実施例OBC77が比較例REOCのPPHとの相溶性を改良することを示していることに留意しなければならない。

#### 【0244】

Leica Qwin Pro V2.4ソフトウェアを使用し、 $5\text{kX}$  TEM像で混合物1、2および3の画像解析を行った。画像解析のために選択した倍率は、解析すべき粒子の数およびサイズに依存した。バイナリーイメージの生成を可能ならしめるために、ブラックSharpieマーカーを使用して、TEM写真プリントからエラストマー粒子を手作業でトレースした。トレースしたTEM像を、Hewlett Packard Scan Jet 4を使用してスキャンして、デジタル画像を生成した。これらのデジタル画像をLeica Qwin Pro V2.4プログラムにインポートし、そして関連のある機能を含むようにグレーレベル閾値を設定することによりバイナリーイメージに変換した。バイナリーイメージを生成したら、画像解析前に他の加工ツールを使用して画像を編集した。これらの機能の一部としては、縁を除去する機能、受け入れまたは排除機能、および分離を必要とする手作業での切断機能が挙げられる。画像中の粒子を測定したら、その分粒データをスプレッドシートにエクスポートし、それを用いてゴム粒子のピン範囲を作成した。分粒データを適切なピン範囲に入れ、頻度のパーセントに対する粒子長（最大粒子長）のヒストグラムを生成した。報告されたパラメーターは、最小、最大、平均粒径および標準偏差であった。下の表は、混合物の領域サイズの画像解析の結果を示すものである。

#### 【表J】

表J

混合物番号	1	2	3
カウント(数)	718	254	576
最大領域 サイズ (nm)	5.1	15.3	2.9
最小領域 サイズ (nm)	0.3	0.3	0.3
平均領域 サイズ (nm)	0.8	1.9	0.8
標準偏差 (nm)	0.5	2.2	0.4

#### 【0245】

これらの結果は、混合物1と混合物2の両方が、有意に低い平均エラストマー領域および狭い領域サイズ分布を示すことを明確に示した。混合物3における比較例Aとの1:1ブレンド場合、本発明の実施例1からの有益な界面効果が明確にわかる。得られた領域平均粒径および範囲は、エラストマー成分として本発明の実施例1しか含有しない混合物1とほぼ同じである。

#### 【0246】

##### 本発明の実施例OBC77を作製するための手順

上述の混合物において使用したOBC77を作製するための手順は、次の通りである：単一の1ガロンオートクレーブ連続攪拌タンク型反応装置(CSTR)をこれらの実験に使用した。この反応装置は、満液で、約 $540\text{psig}$ で運転(run)し、プロセスフローは低部から入り頂部から出る。この反応装置には、反応熱の一部の除去を促進するために、オイルジャケットが付いている。主温度制御は、溶媒/エチレン添加ライン上の2つの熱交換器によって達成される。ISOPAR（登録商標）E、水素、エチレンおよび1-オクテンを制御された流量でその反応装置に供給した。

## 【 0 2 4 7 】

触媒成分を無空気がローボックス内で希釈した。2つの触媒を異なる保持タンクから所望の比率で個々に供給した。触媒供給ラインが詰まるのを避けるために、触媒ラインと共触媒ラインを分け、反応装置に別々に供給した。共触媒は、ジエチルスズ可逆的移動剤と混合された後、反応装置に入った。

## 【 0 2 4 8 】

生成サンプルがメルトインデックスまたは密度に関する実質的な変化を示さないことを1時間ごとに数回示した後、安定した反応装置条件のもとで主生成物を回収した。それらの生成物を、IRGANOX（登録商標）1010とIRGANOX（登録商標）1076とIRGAFOS（登録商標）176の混合物で安定させた。

10

## 【表 K】

表 K

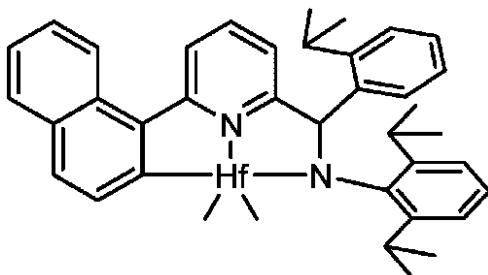
密度	I2	I10/I2	温度 (°C)	O2 流量 (kg/時)	O3 流量 (kg/時)	H2 流量 (sccm)
0.8540	1.05	37.90	120.0	0.600	5.374	0.9
O2 変換率 (%)	O3 変換率 (%)	%固体	ポリマー生成 速度 (kg/時)	触媒効率 (kg ポリマー/g 全金属)	A1 触媒流量 (kg/時)	A1 触媒濃度 (ppm)
89.9	20.263	10.0	1.63	287	0.043	88.099
A2 触媒流量 (kg/時)	A2 触媒濃度 (ppm)	トル% A2	RIBS-2 流量 (kg/時)	RIBS-2 濃度 (ppm)	DEZ 流量 (kg/時)	DEZ 濃度 (ppm Zn)
0.196	9.819	50.039	0.063	1417	0.159	348

20

## 【 0 2 4 9 】

触媒 A 1 および A 2 についての構造を下に示す：

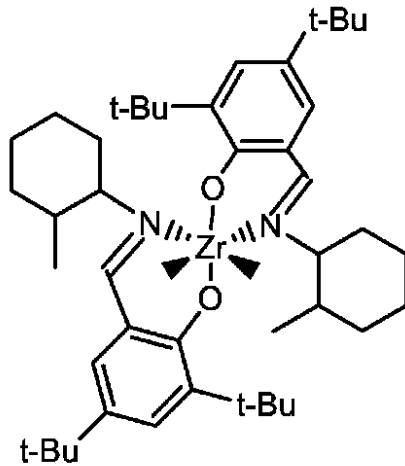
## 【化 1 1】



触媒 A 1

30

## 【化 1 2】



触媒 A 2

## 【 0 2 5 0】

無水マレイン酸変性ポリマーの実施例

2005年3月17日に出願された（そしてまた、2004年3月17日出願の米国特許仮出願第60/553,906号の優先権を主張する）PCT出願番号PCT/US2005/008917に記載されているとおり、エチレン-オクテンマルチブロック共重合体の基礎ポリマーを先ず調製した。前記各出願は、本明細書において参照により援用される。比較の基礎ポリマーは、The Dow Chemical CompanyによりAFFINITY（登録商標）の名で販売されているものなどの幾何形状拘束触媒を使用して調製したエチレン-オクテンランダムコポリマーである。

## 【表 L】

表 L

基礎ポリマー	密度 (g/cc)	マルチインテックス (I <sub>2</sub> ) g/10分	ポリマータイプ	ブロックタイプ
AFFINITY（登録商標） KC8852	0.875	3.0g/10	ランダム	NA
AFFINITY（登録商標） EG8200	0.87	5.0g/10	ランダム	NA
マルチブロック R21	0.877	4.7	ブロック	長
マルチブロック R22	0.877	4.6	ブロック	短

NA=該当なし

マルチインテックス (I<sub>2</sub>): 190 °C/2.16kg

## 【 0 2 5 1】

マルチブロック R 2 1 およびマルチブロック R 2 2 連続溶液重合、触媒 A 1 / B 2 + D E Z

コンピュータ制御完全混合反応装置において連続溶液重合を行った。精製混合アルカン溶媒（Exxon Mobil, Inc. から入手可能な Isopar（商標））、エチレン、1-オクテンおよび（用いる場合）水素を併せ、102 L 反応装置に供給した。反応装置への供給量は、マスフローコントローラーによって測定した。供給流の温度は、その反応装置に入る前にグリコール冷却式熱交換器の使用により制御した。触媒成分溶液は、ポンプおよびマスフローメーターを使用して計量した。反応装置を満液で、約 550 psig の圧力で運転した。反応装置を終了させるとき、そのポリマー溶液に水および添加剤を注入した。その水が、触媒を加水分解し、重合反応を停止させる。次に、二段階脱揮の準備で、後反応装置の溶液を加熱した。溶媒および未反応モノマーは、その脱揮プロセス中に除去された。ポリマー溶融物をポンプで水中ペレット切断用のダイに送った。プロセス条件を下の表にまとめる。

## 【表 M】

表 M

マルチブロック R21 および マルチブロック R22 についての フォース条件

	マルチブロック R21	マルチブロック R22
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (lb/時)*	55.53	54.83
C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> (lb/時)	30.97	30.58
溶媒 (lb/時)	324.37	326.33
H <sub>2</sub> (sccm <sup>1</sup> )	550	60
T (°C)	120	120
触媒 A1 <sup>2</sup> (ppm)	600	600
触媒 A1 流量 (lb/時)	0.216	0.217
触媒 B2 <sup>3</sup> (ppm)	200	200
触媒 B2 流量 (lb/時)	0.609	0.632
DEZ 濃度 重量 %	3.0	3.0
DEZ 流量 (lb/時)	0.69	1.39
共触媒 1 濃度 (ppm)	4500	4500
共触媒 1 流量 (lb/時)	0.61	0.66
共触媒 2 濃度 (ppm)	525	525
共触媒 2 流量 (lb/時)	0.33	0.66
ホリマー中の [DEZ] <sup>4</sup> (ppm)	246	491
重合速度 <sup>5</sup> (lb/時)	84.13	82.56
変換 <sup>6</sup> (重量 %)	88.9	88.1
ホリマー (重量 %)	17.16	17.07
効率 <sup>7</sup>	293	280

\* 1lb/時=0.45kg/時

<sup>1</sup> 標準 cm<sup>3</sup>/分<sup>2</sup> [N-(2,6-ジ(1-メチルエチル)フェニル)アミド(2-イソプロピルフェニル)(α-ナフチル-2-ジエチル(6-ヒドロキシ-2-ジエチル)メチル)]ハフニウムジメチル<sup>3</sup> ビス-(1-(2-メチルシクロヘキシル)エチル)(2-オキソイル-3,5-ジ(tert-ブチル)フェニル)イミノジルコニウムジヘンツェル<sup>4</sup> マシラウスによって計算した最終生成物中の ppm<sup>5</sup> ホリマー生成速度<sup>6</sup> 反応装置内でのエチル変換重量パーセント<sup>7</sup> 効率、kg ホリマー/g M (式中、g M = g Hf + g Z)

## 【0252】

溶融マレイン化 - 双軸スクリュウ押出機内でのオレフィン共重合体への M A H のグラフト

M A H グラフト樹脂は、双軸スクリュウ押出機を使用する連続反応押出プロセスで調製した。このプロセスに使用した樹脂は、A F F I N I T Y (登録商標) K C 8 8 5 2、A F F I N I T Y (登録商標) E G 8 2 0 0、上で説明したようなマルチブロック R 2 1 およびマルチブロック R 2 2 であった。この装置は、35.67の長さ対直径比を有する30mm Z S K - 30 押出機であった。この押出機における温度設定点は、235 であった。スクリュウ回転速度は、300 R P M であった。樹脂ペレットを101b/時の速度でこの押出機に供給した。過酸化物開始剤は、2,5-ビス(t-ブチルペルオキシ)-2,5-ジメチルヘキサノールであった。約1.24重量%の過酸化物、49.38重量%の M A H および49.38重量%のメチルエチルケトンを含む溶液を約6.17g/分の速度でその押出機に供給した。この添加速度は、樹脂の質量を基準にして4重量%の M A H および100ppmの過酸化物の添加に相当した。その押出機の末端に吸引孔を取り付けて、メチルエチルケトンおよび過剰な未グラフト M A H を除去した。グラフト樹脂は押出機を出し、それらをペレット化し、回収した。

## 【0253】

各グラフト樹脂の約2.5gを100mLの沸騰キシレンに溶解し、次に、5倍量のアセトンにその溶液を注入することにより沈殿させた。固体を回収し、乾燥させ、滴定して

、グラフトMAHのレベルを決定した。EO870樹脂は、1.85重量%のグラフトMAHを含有した。EO875樹脂は、1.85重量%のグラフトMAHを含有した。マルチブロック21樹脂は、1.80重量%のグラフトMAHを含有した。マルチブロックR22樹脂は、1.49重量%のMAHを含有した。これらのグラフト樹脂を下で論じるようにポリアミド樹脂とブレンドした。

#### 【0254】

##### MAHグラフト樹脂 / ポリアミドブレンド

##### MAHグラフト樹脂

MAHグラフト樹脂に関するメルトインデックスデータを下に示す。

#### 【表N】

##### 表N 上

##### GPC および メルトインデックスデータ

樹脂	グラフト MAH の重量 %	$I_2$ g/10 分
1. MAH-g-AFFINITY (登録商標) EG8200*	1.85	0.0912
2. MAH-g-AFFINITY (登録商標) KC8852*	1.85	0.049
3. MAH-g-マルチブロック R22	1.49	0.2393
4. MAH-g-マルチブロック R21	1.80	0.1482

\* 比較樹脂

$I_2$ : 190°C/2.16kg

プリント: 代表手順

#### 【0255】

##### ブレンド: 代表手順

約454グラムの無水マレイン酸グラフト樹脂 (MAH-g-EO870、MAH-g-875、MAH-g-マルチブロックR22またはMAH-g-マルチブロックR21) と1816グラムのポリアミド (BASFから入手できるUltramide (登録商標) B-3) とを、両方の樹脂を25mm Haake双軸スクリー押出機に1時間につき2724グラムの瞬間速度で供給することによりペレットブレンドした。この押出機温度プロフィールは、一定で250であった。回収したサンプルを、次に、射出成形して、アイゾッド試験および曲げ弾性率試験のためのASTM試験バーを製造した。機械的試験データを下の表にまとめる。

#### 【表O】

##### 表O 中

##### 機械的データ

樹脂	平均曲げ強度 psi	平均曲げ弾性率 ksi	1%での平均割線弾性率 ksi	B-3833での平均引張強度-室温 ft-lbs/in	平均引張強度 J/m	成形フックの色
1. MAH-g-AFFINITY (登録商標) EG8200	5873	267	266	7.391	394.6	tan
2. MAH-g-AFFINITY (登録商標) KC8852	5799	265	265	10.08	537.9	tan
3. MAH-g-マルチブロック R22	5864	264	264	8.624	460.4	tan
4. MAH-g-マルチブロック R21	5463	246	246	7.346	392.2	tan

#### 【0256】

低粘度のマルチブロック樹脂は、高粘度の比較樹脂と比較して、匹敵するまたはより良好でさえある機械的特性を有する。

#### 【0257】

これらの樹脂を射出成形ブランクにし、耐衝撃特性について試験した。結果を下の表に示す。

【表 P】

表 P 下

樹脂	平均屈曲弾性率 (ksi)	衝撃試験機 (30 °C)	衝撃試験機 (室温)	平均アイソット衝撃 (J/m)
1. MAH-g-AFFINITY (登録 商標) EG8200	6 の標準偏差 で 267	48.62	56.99	394.6
2. MAH-g-AFFINITY (登録 商標) KC8852	4 の標準偏差 で 265	58.18	56.64	537.9
3. MAH-g-マルチロック R22	10 の標準偏差 で 264	68.17	63.25	460.4
4. MAH-g-マルチロック R21	9 の標準偏差 で 246	63.92	66.25	392.2

10

## 【0258】

注記： 本発明のポリマー（Run # 3 および 4）は、比較サンプル（ラン # 1 および 2）に対して低温で有意に高い耐衝撃性を有する。サンプル # 3 は、高い弾性率と高い耐衝撃性との最高のバランスを有する。この改良された耐衝撃性は、室温でも、低温でも実証される。試験片は射出成形ブランクであり、ASTM D 3763（射出成形パーツ）に概説されているような手順を用いて試験を完了した。曲げ弾性率は、ASTM D - 790 に従って行い、アイソット衝撃は、D - 256 に従って行った。

## 【0259】

20

限られた数の実施形態に関して本発明を説明したが、1つの実施形態の特定の特徴が、本発明の他の実施形態に帰することはないであろう。単一の実施形態が、本発明の全ての態様の代表ではない。ある実施形態における組成物または方法は、本明細書において言及されていない非常に多数の化合物または段階を含むことがある。他の実施形態における組成物または方法は、本明細書に列挙されていない任意の化合物または段階を含まない、または実質的に有さない。記載されている実施形態からの変形および変更が存在する。最後に、本明細書に開示されている任意の数は、その数の説明に「約」または「おおよそ」という語が用いられているかどうかにかかわらず、近似値を意味すると解釈しなければならない。添付の特許請求の範囲は、本発明の範囲に入る全ての変形および変形を包含すると考える。

30

## 【図面の簡単な説明】

## 【0260】

【図1】従来のランダムコポリマー（丸で示す）およびチーグラナッタコポリマー（三角で示す）と比較して、本発明のポリマー（ひし形で示す）についての融点と密度の関係を示す図である。

【図2】様々なポリマーについてのDSC融解エンタルピーの関数としてのデルタDSC - CRYSTALFのプロットを示す図である。ひし形は、エチレン/オクテンランダムコポリマーを示し；四角は、実施例1～4のポリマーを示し；三角は、実施例5～9のポリマーを示し；および丸は、実施例10～19のポリマーを示す。記号「X」は、ポリマー例A\*～F\*を示す。

40

【図3】本発明のインターポリマー（四角および丸で示す）および従来のコポリマー（三角で示す）。これらは、様々なDow AFFINITY（登録商標）ポリマーである）から作製した未延伸フィルムについての弾性回復に対する密度の影響を示す図である。四角は、本発明のエチレン/ブタジエンコポリマーを示し；および丸は、本発明のエチレン/オクテンコポリマーを示す。

【図4】実施例5のポリマー（丸で示す）ならびに比較ポリマーEおよびF（記号「X」で示す）についての、画分のTREF溶出温度に対する、TREFで分画されたエチレン/1-オクテンコポリマー画分のオクテン含量のプロットである。ひし形は、従来のエチレン/オクテンランダムコポリマーを示す。

【図5】実施例5のポリマー（曲線1）および比較例F（曲線2）についての、画分のT

50

R E F 溶出温度に対する、T R E F で分画されたエチレン / 1 - オクテンコポリマー画分のオクテン含量のプロットである。四角は、実施例 F \* を示し、および三角は、実施例 5 を示す。

【図 6】比較エチレン / 1 - オクテンコポリマー（曲線 2）およびプロピレン / エチレン - コポリマー（曲線 3）ならびに異なる量の可逆的連鎖移動剤を用いて作製した本発明の 2 つのエチレン / 1 - オクテンブロックコポリマー（曲線 1）についての温度の関数としての貯蔵弾性率の対数のグラフである。

【図 7】幾つかの公知ポリマーと比較して、幾つかの本発明のポリマー（ひし形で示す）についての曲げ弾性率に対する T M A（1 mm）のプロットを示す図である。三角は、様々な D O W V E R S I F Y（登録商標）ポリマーを示し；丸は、様々なエチレン / スチレンランダムコポリマーを示し；および四角は、様々な D o w A F F I N I T Y（登録商標）ポリマーを示す。

10

【図 8 A】D S C オーバーレイを示す図である：H D P E D M D H 6 4 0 0 + 実施例 A のブレンド。

【図 8 B】D S C オーバーレイを示す図である：H D P E D M D H 6 4 0 0 + 実施例 A のブレンド。

【図 9】G P C オーバーレイを示す図である：H D P E D M D H 6 4 0 0 + 実施例 A のブレンド。

【図 1 0】溶融強度比較を示す図である：H D P E D M D H 6 4 0 0 + 実施例 A のブレンド。

20

【図 1 1】本発明のサンプルおよび比較サンプルの D S C 曲線を示す図である。

【図 1 2】本発明のサンプルおよび比較サンプルの A T R E F 曲線を示す図である。

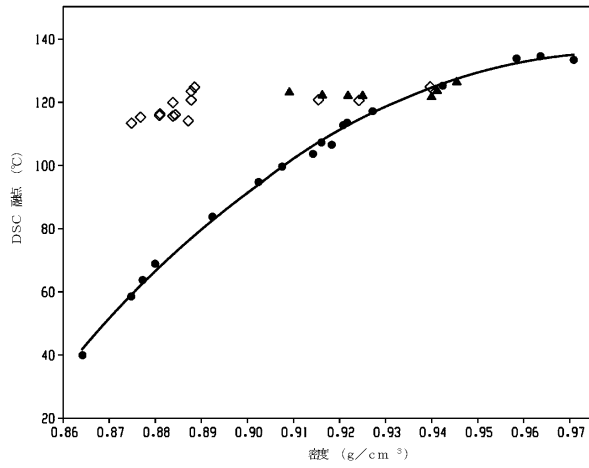
【図 1 3】温度に対するノッチ付アイゾッド衝撃の依存性を示す図である。

【図 1 4】ポリプロピレンとエチレン - オクテンブロックコポリマーの混合物の透過電子顕微鏡写真である。

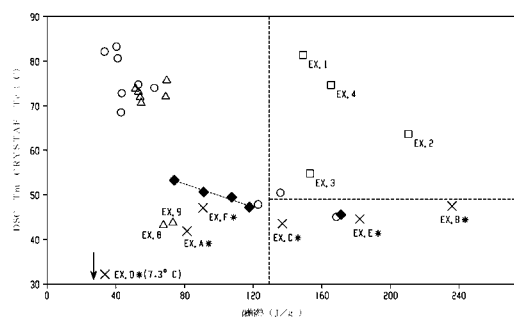
【図 1 5】ポリプロピレンとエチレン - オクテンランダムコポリマーの混合物の透過電子顕微鏡写真である。

【図 1 6】ポリプロピレンとエチレン - オクテンブロックコポリマーとエチレン - オクテンランダムコポリマーの混合物の透過電子顕微鏡写真である。

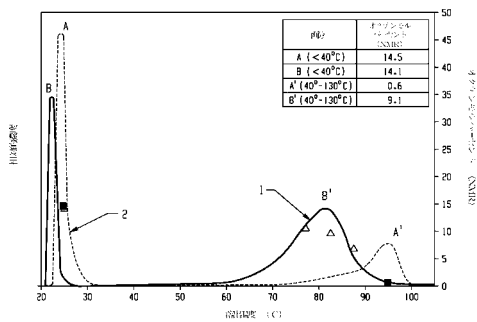
【図 1】



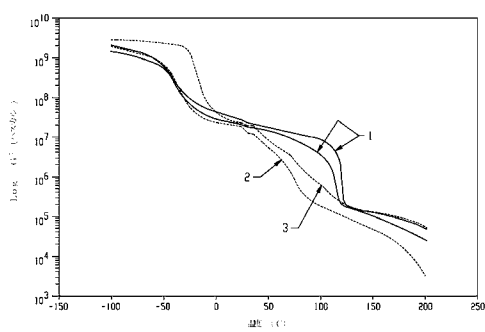
【図 2】



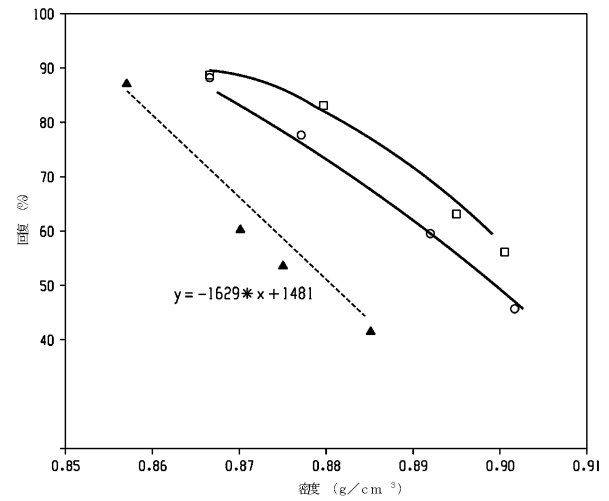
【図 5】



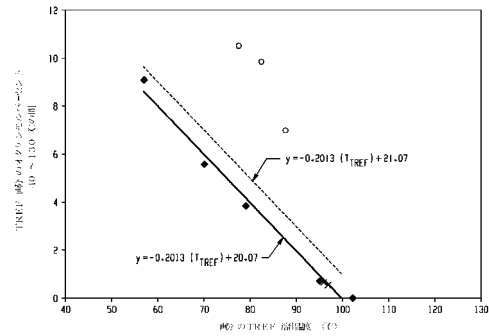
【図 6】



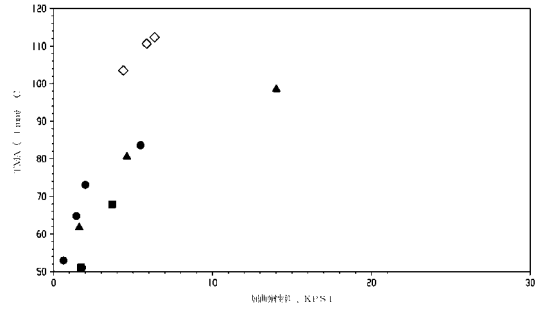
【図 3】



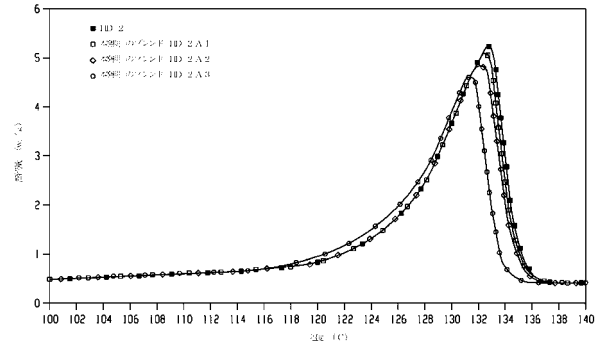
【図 4】



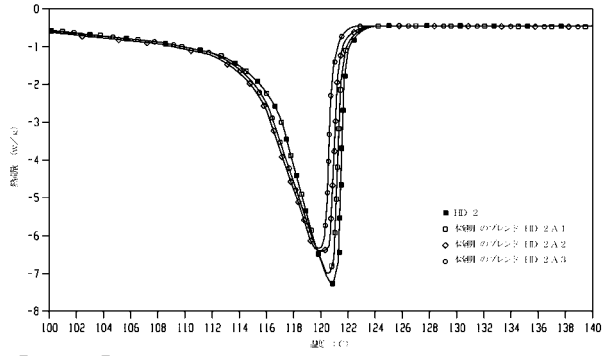
【図 7】



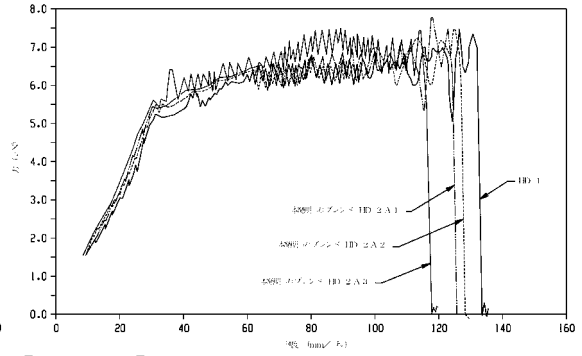
【図 8 A】



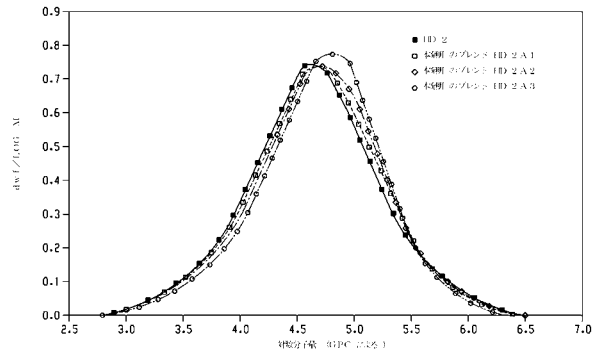
【図 8 B】



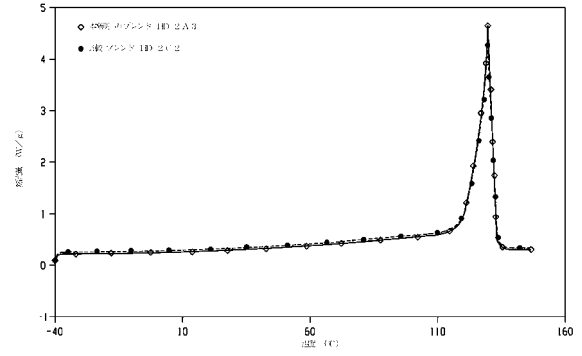
【図 10】



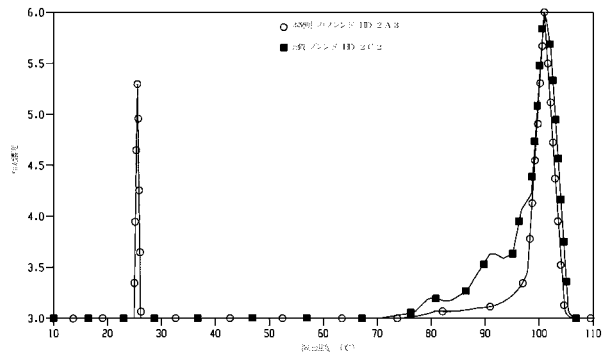
【図 9】



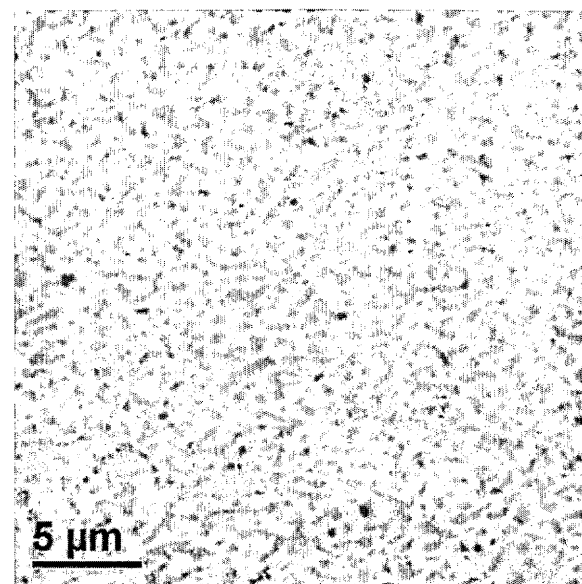
【図 11】



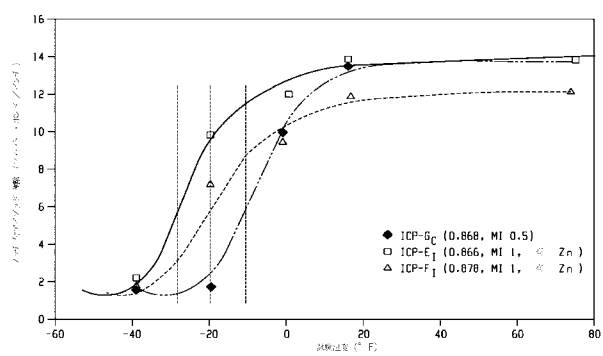
【図 12】



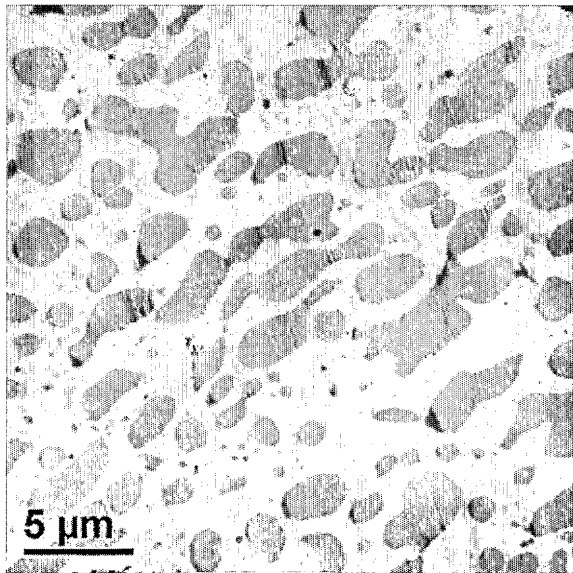
【図 14】



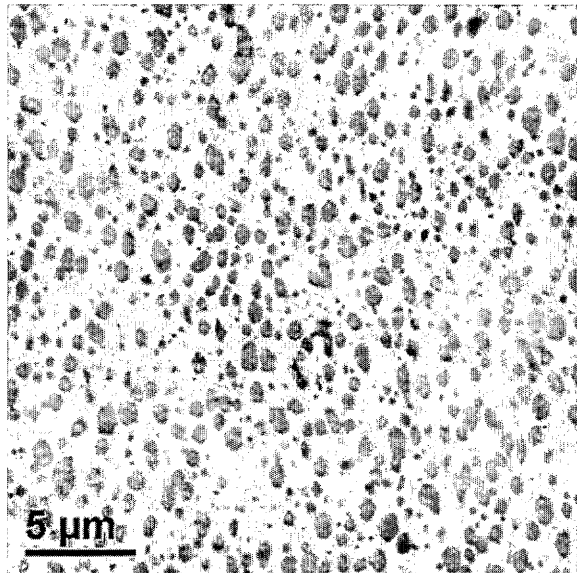
【図 13】



【図 15】



【図 16】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
**C 0 8 F 4/645 (2006.01)** C 0 8 F 4/645

## 前置審査

- (74)代理人 100156476  
 弁理士 潮 太朗
- (74)代理人 100104282  
 弁理士 鈴木 康仁
- (72)発明者 カプール, ミリドゥラ  
 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, デューベリー ドライブ 2 3 5
- (72)発明者 デミラーズ, メフメット  
 アメリカ合衆国, テキサス州 7 7 5 8 4 , パールランド, ベンディング スプリング ドライブ 2 3 1 9
- (72)発明者 ウ, シャオフ  
 アメリカ合衆国, テキサス州 7 7 4 7 9 , シュガー ランド, ウアルストン ベンド ドライブ 6 2 1 8
- (72)発明者 チェウン, ユンワ, ウィルソン  
 アメリカ合衆国, ニューヨーク州 1 4 5 3 4 , ピッツフォード, コービー コート 3
- (72)発明者 ジェイン, プラディーブ  
 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, リバー オークス ドライブ 1 0 3
- (72)発明者 フチス, デービッド, ウィン  
 アメリカ合衆国, テキサス州 7 7 5 3 1 , クルート, ジャクソン 5 1 1

審査官 久保 道弘

- (56)参考文献 特開2000-239405(JP, A)  
 特表2008-545810(JP, A)  
 特表2008-543978(JP, A)  
 特表2008-540699(JP, A)  
 特表2008-538376(JP, A)  
 特表2007-529617(JP, A)

## (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 8 L 2 3 / 0 0 - 2 3 / 3 6  
 C 0 8 F 2 9 5 / 0 0  
 C 0 8 F 4 / 6 4 - 4 / 6 8 5