

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2005-523968

(P2005-523968A)

(43) 公表日 平成17年8月11日(2005.8.11)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C08L 23/08	C08L 23/08	3D038
B60K 15/03	C08L 23/06	4J002
C08L 23/06	B60K 15/02	A

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2003-587879 (P2003-587879)	(71) 出願人	598012898 ソルヴェイ ポリオレフィンズ ユーロー プ ベルギウム ベルギー国 ベー1050 ブリュッセル リュウ デュ プランス アルペール 44
(86) (22) 出願日	平成15年4月10日 (2003. 4. 10)	(74) 代理人	100064012 弁理士 浜田 治雄
(85) 翻訳文提出日	平成16年12月27日 (2004. 12. 27)	(72) 発明者	レケウー, ミシェル, ヴアルテール, ギス ライン ベルギー国、ベー1020 ブリュッセル 、リュウ デ アルティスト 70
(86) 国際出願番号	PCT/EP2003/003791	(72) 発明者	ヌーレイ, フランソワ ベルギー国、ベー4602 ヴィゼ、リュ ー デ レジボン 4
(87) 国際公開番号	W02003/091329		
(87) 国際公開日	平成15年11月6日 (2003. 11. 6)		
(31) 優先権主張番号	02077189.5		
(32) 優先日	平成14年4月26日 (2002. 4. 26)		
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 燃料タンク用のポリマー

(57) 【要約】

自動車用の燃料タンクにつき開示し、この燃料タンクは少なくとも4の多分散性 M_w / M_n を有する吹込成形されたマルチモダルポリエチレンである少なくとも1つの部品を備え、それぞれ4未満の多分散性 M_w / M_n を有する少なくとも2つのブロックで形成される。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも 4 の M_w / M_n を有する吹込成形されたマルチモダルポリエチレンである少なくとも 1 つの部品を備え、それぞれ 4 未満の多分散性 M_w / M_n を有する少なくとも 2 つのブロックで形成されたことを特徴とする自動車用の燃料タンク。

【請求項 2】

吹込成形されたマルチモダルポリエチレンである少なくとも 1 つの部品を備え、ポリエチレンは 2 . 4 % 以下の 80 におけるクリープ変形および少なくとも $15 \text{ kJ} / \text{m}^2$ の - 40 におけるシャルピー衝撃を有することを特徴とする自動車用の燃料タンク。

【請求項 3】

ポリエチレン樹脂が 2 . 3 % 以下の 80 におけるクリープ耐性を有する請求項 2 に記載の燃料タンク。

【請求項 4】

ポリエチレン樹脂が少なくとも $20 \text{ kJ} / \text{m}^2$ の - 40 におけるシャルピー衝撃を有する請求項 2 または 3 に記載の燃料タンク。

【請求項 5】

ポリエチレン樹脂がバイモダルである請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の燃料タンク。

【請求項 6】

ポリエチレン樹脂の多分散性が少なくとも 5 である請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の燃料タンク。

【請求項 7】

未処方ポリエチレン樹脂が添加物の混入前に $930 \sim 965 \text{ kg} / \text{m}^3$ の密度を有する請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の燃料タンク。

【請求項 8】

ポリエチレン樹脂の高負荷メルトインデックス (HLMI) が $2 \sim 7 \text{ g} / 10 \text{ min}$ である請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の燃料タンク。

【請求項 9】

ポリエチレン樹脂の μ_0 、すなわち 0 . 3 : 1 の長さとの比を有するコミカルダイでの 1 s^{-1} の剪断速度における粘度が少なくとも $2.5 \times 10^6 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ である請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の燃料タンク。

【請求項 10】

ポリエチレン樹脂がバイモダルであると共に、20 ~ 80 % の高分子量ブロックと 70 ~ 30 % の低分子量ブロックとからなる請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の燃料タンク。

【請求項 11】

低分子量ブロックがエチレンのホモポリマーである請求項 10 に記載の燃料タンク。

【請求項 12】

高分子量ブロックがエチレンとブテン、ペンテン、ヘキセンおよびオクテンの 1 種もしくはそれ以上とのコポリマーである請求項 10 または 11 に記載の燃料タンク。

【請求項 13】

低分子量ブロックのメルトインデックス (MI_2) が 500 未満である請求項 10 ~ 12 のいずれか一項に記載の燃料タンク。

【請求項 14】

高分子量ブロックの HLMI が 0 . 001 ~ 2 である請求項 10 ~ 13 のいずれか一項に記載の燃料タンク。

【請求項 15】

ポリエチレン樹脂の少なくとも高分子量ブロックがメタロセン触媒を用いて作成されると共に、樹脂の多分散性が 5 ~ 9 である請求項 1 ~ 14 のいずれか一項に記載の燃料タンク。

10

20

30

40

50

【請求項 16】

ポリエチレン樹脂の両ブロックがメタロセン触媒を用いて作成される請求項 15 に記載の燃料タンク。

【請求項 17】

ポリエチレン樹脂がチーグラ-ナッタ触媒を用いて作成されると共に、その多分散性が 10 ~ 18 である請求項 1 ~ 14 のいずれか一項に記載の燃料タンク。

【発明の詳細な説明】

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、ポリエチレンからなる自動車燃料タンクおよびこの種のタンクの製造に関するものである。

【0002】

高密度ポリエチレンからなる自動車燃料タンクは公知である。この種の燃料タンクは、特に火災耐性と衝撃耐性に関し高い安全性能を示すことが要求される。これらは、タンクが火災を受けた際のクリープ耐性およびタンクが衝撃を受けた際のクラッシュ試験耐性の両者に関し、最小の法定工業特定性能基準に合致することが要求される。ヨーロッパで使用する自動車燃料タンクは、ECE 34、アネックス 5 に規定された各基準に両者とも適合する火災耐性および衝撃耐性を有することが要求される。これら基準を満たすには、公知の吹込成形自動車燃料タンクは少なくとも 3 mm の最小肉厚を有して、燃料タンクにつき全体として十分な衝撃強さとクリープ耐性とを与えることが要求される。ポリエチレンで構成された自動車燃料タンクは典型的には約 100 リットルまで、またはそれ以上の容積を有する。この種の容積に関する要件を順次に小さくなる肉厚の要求と組み合わせれば、これは製造後および使用時の両者につきタンクの壁の物理的性質に関し高い要求を課する。すなわち燃料タンクの壁はその製造後にワープも収縮もしないことが要求され、更に使用に際し精密に規定された形状および剛性を有することが要求される。従って燃料タンクは良好な環境ストレスクラック耐性と良好なクリープ耐性と良好な衝撃耐性とを有することが要求される。

【0003】

日本国特開平 06 - 172594 号公報はガソリンタンクまで吹込成形するのに適するポリエチレン組成物を開示しており、これは高分子量ポリマーと低分子量ポリマーとのブレンドからなり、チーグラ触媒を用いて作成される。チーグラ触媒は分子量と共に可変モノマー含有量を有し、一般に幅広い分子量分布（一般に 4 よりも顕著に大）を有する。

【0004】

国際出願公開第 97 / 02294 号パンフレットおよび国際出願公開第 95 / 11264 号パンフレットは両者ともバイモダル HDPE 樹脂を開示しており、ここで低分子量成分はメタロセン触媒を用いて作成されると共に高分子量成分は非メタロセン触媒を用いて作成される。これら樹脂はフィルムとして使用することは意図するが、コンテナまで吹込成形するにも適すると言われ、燃料タンクがコンテナの 1 例として挙げられる。しかしながら、上記自動車燃料タンクのための物理的性質要件がこの樹脂により満たされるかどうかに関しては示唆がない。触媒の非メタロセン部分は、分子量と共に可変モノマー含有量および更に恐らく 4 より大の幅広い分子量分布を有する高分子量成分を生成すると予想される。これは、貧弱な衝撃特性を有する樹脂をもたらすと予想される。

【0005】

今回、比較的狭い分子量分布を有する個々のブロックを生成するマルチモダル触媒を用いて作成されるポリエチレンにより、改良された性質を有する吹込成形自動車燃料タンクを得ることが可能であることを突き止めた。

【0006】

従って第 1 面において本発明は、少なくとも 4 の多分散性 M_w / M_n を有する吹込成形されたマルチモダルポリエチレンである少なくとも 1 つの部品を備え、それぞれ 4 未満の

10

20

30

40

50

多分散性 M_w / M_n を有する少なくとも2つのブロックで形成された自動車用の燃料タンクを提供する。好ましくは、吹込成形された部品はタンクの壁部の1つもしくはそれ以上を形成する。「マルチモダル」ポリエチレンとは、種々異なる分子量および組成（すなわちコモノマー含有量）の少なくとも2つの成分を有するポリエチレンを意味する。

【0007】

射出成形マルチモダルポリエチレンの多分散性は好ましくは3.5以下、より好ましくは2.0以下である。最も好適な範囲は4～2.0である。

【0008】

第2面において本発明は、吹込成形されたマルチモダルポリエチレンである少なくとも1つの部品を備える自動車用の燃料タンクであってポリエチレンが2.4%以下の80におけるクリープ変形と少なくとも15 kJ/m²の-40におけるシャルピー衝撃とを有する燃料タンクを提供する。ポリエチレンは好ましくは2.3%以下の80におけるクリープ耐性を有し、好ましくは少なくとも20 kJ/m²の-40におけるシャルピー衝撃を有する。

10

【0009】

本明細書において、シャルピー衝撃とはISO 179/1EAに従い4 mm圧縮プレートから採取した試料につき-40にて行うノッチ付きシャルピー試験により評価される衝撃と規定される。クリープ耐性とは厚さ2 mmの圧縮プレートから機械加工されたISOBA試料につき2.5 Mpaの下で80にて行う引張強さ測定により評価されるものと規定される。

20

【0010】

ポリエチレンは好ましくはバイモダルである。「バイモダル」とは2種の成分および組成物（すなわちコモノマー含有量）の一方が他方よりも高い相対分子量を有する異なる分子量の2つの成分を意味する。

【0011】

未処方ポリエチレン樹脂は、添加物の混入前に好ましくは930～965 kg/m³の密度を有する。射出成形後に密度が930 kg/m³より低ければ、成分のクリープ耐性は自動車燃料タンクに使用するのに不十分である。密度が965 kg/m³より高ければ、タンクの壁部は脆過ぎて不十分な衝撃耐性および靱性をもたらす。本明細書において、ポリエチレンの密度はISO 1183に従って測定される。燃料タンクに使用される樹脂は典型的には約0.5重量%のカーボンブラックを含有し、これは1 kg/m³未満だけ未処方樹脂と比較して密度を増大させる。

30

【0012】

樹脂の高負荷メルトインデックス(HLMI)は好ましくは1～10 g/10 min、より好ましくは2～7 g/10 minである。HLMIはASTM D 1238の手順を用いて21.6 kgの負荷により190にて測定される。

【0013】

吹込成形のため樹脂の重要なパラメータは低剪断速度におけるその粘度である。従って μ_0 の数値、すなわち0.3:1の長さとの比を有するコニカルダイでの1 s⁻¹の剪断速度における粘度は少なくとも2.5 x 10⁶ dPa·s、好ましくは少なくとも3 x 10⁶ dPa·sであることが好ましい。

40

【0014】

バイモダルポリエチレンは好ましくは20～80%の高分子量ブロックと70～30%の低分子量ブロックとからなっている。35～65%の高分子量ブロックと65～35%の低分子量ブロックとが特に好適である。低分子量ブロックは好ましくはエチレンのホモポリマーであるが、コモノマーとすることもできる。高分子量ブロックは好ましくはエチレンとブテン、ペンテン、ヘキセンおよびオクテンの1種もしくはそれ以上とのコポリマーである。低分子量ブロックのメルトインデックス(MI₂)は好ましくは500 g/10 min未満、より好ましくは100 g/10 min未満である。MI₂はASTM D 1238の手順を用いて21.6 kgの荷重により190にて測定される。高分子量

50

ブロックのHLM Iは好ましくは0.001~2、より好ましくは0.01~0.7であり、その密度は好ましくは950kg/m³未満、より好ましくは940kg/m³未満である。

【0015】

本発明で用いられるポリエチレン樹脂は、チーグラー・ナッタ触媒を用いて作成することができる。このような場合、チーグラー・ナッタ触媒は、4未満の多分散性を有する個々のブロックを生成しうるものとすべきである。この種の場合における全樹脂の多分散性は好ましくは10~18である。チーグラー・ナッタ触媒は典型的には2種の主たる成分で構成される。一方の成分は第I~III族金属のアルキルもしくはハイドライド、特に一般的にはAl(Et)₃もしくはAl(iBu)₃もしくはAl(Et)₂Clであるが、グリニヤール試薬、n-ブチルリチウムもしくはジアルキル亜鉛化合物をも包含する。第2の成分は第IV~VII族遷移金属の塩、特に一般的にはたとえばTiCl₄、TiCl₃、VCl₄もしくはVOCl₃のようなチタンもしくはバナジウムのハロゲン化物である。通常炭化水素溶剤にて混合する場合、触媒成分は均質もしくは不均質生成物を形成することができる。この種の触媒を、所望ならば当業者に公知であったたとえば溶液相、スラリー相および気相のようなポリオレフィンの連携触媒反応につき知られた多くのプロセスで用いられる手段により、支持体に含浸させることができる。上記2種の主たる成分に加え、少量の他の化合物(典型的には電子ドナー)を添加して、触媒の重合特性もしくは活性を更に改変することもできる。

10

【0016】

ポリエチレン樹脂の少なくとも高分子量ブロック、好ましくは両ブロックはメタロセン触媒を用いて作成するのが好適であり、この場合樹脂の多分散性は好ましくは5~9である。燃料タンクの改良特性は、メタロセン触媒が分子量の変化に際し一般に一定モノマー含有量を有するという事実に基づいていると思われる。

20

【0017】

メタロセンは典型的には一般式：



[式中、(C₅R_n)_y および (C₅R_m) はシクロペンタジエニルリガンドであり、

Rは水素、アルキル、アリール、アルケニルなどであり、

Mは第IVA族金属であり、

Zは架橋基であり、

Lはアニオン性リガンドであり、

yは0、1もしくは2であり、nおよびmは1~5であり、xは0もしくは1である]

により示すことができる。

30

【0018】

最も好適な錯体は、yが1であると共にLがハライドもしくはアルキルであるものである。この種の錯体の典型例はビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライドおよびビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチルである。この種のメタロセン錯体において、シクロペンタジエニルリガンドは好適にはたとえばメチル、n-ブチルもしくはビニルのようなアルキル基により置換することができる。代案として、R基を互いに結合させてリング置換基、たとえばインデニルもしくはフルオレニルを形成することもできる。シクロペンタジエニルリガンドは同一でも異なってもよい。この種の錯体の典型例はビス(n-ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライドもしくはビス(メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライドである。

40

【0019】

この種の錯体の例は欧州特許出願公開第129368号明細書および欧州特許出願公開第206794号明細書(その開示を参考のため、ここに引用する)に見ることができる。

【0020】

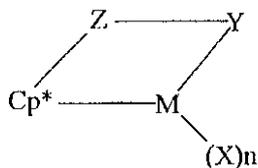
他の種類のメタロセン錯体は拘束配置錯体であり、ここで金属はその最高酸化状態にあ

50

る。この種の錯体は欧州特許出願公開第 4 1 6 8 1 5 号明細書および国際出願公開第 9 1 / 0 4 2 5 7 号パンフレット（その両者を参考のため、ここに引用する）に開示されている。これら錯体は一般式：

【 0 0 2 1 】

【 化 1 】

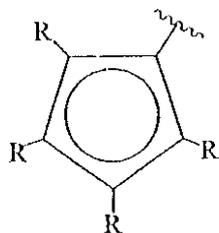


10

[式中、Cp* は単一の ⁵ - シクロペンタジエニルもしくは ⁵ - 置換シクロペンタジエニル基であって、必要に応じ - Z - Y - を介し M に共有結合すると共に式：

【 0 0 2 2 】

【 化 2 】



20

に対応し、ここで各 R は独立して水素またはハロゲン、アルキル、アリール、ハロ、アルキル、アルコキシ、アリーロキシ、シリル基および 20 個までの非水素原子を有するその組み合わせから選択される成分であり、或いは 2 個もしくはそれ以上の R 基は互いに融合環系を形成し；

M はシクロペンタジエニル基もしくは置換シクロペンタジエニル基に ⁵ を結合モードにて結合したジルコニウム、チタンもしくはハフニウムであって、+ 3 もしくは + 4 の原子価状態であり；

各 X は独立してハイドライドまたはハロ、アルキル、アリール、シリル、ゲルミル、アリーロキシ、アルコキシ、アミド、シロキシおよびその組み合わせ（たとえばハロアルキル、ハロアリール、ハロシリル、アルカリアル、アラキル、シリルアルキル、アリーロキシアリールおよびアルキルオキシアルキル、アミドアルキル、アミドアリール）（20 個までの非水素原子を有する）、並びに 20 個までの非水素原子を有する中性ルイス塩基リガンドから選択される成分であり；

30

n は M の原子価に応じて 1 もしくは 2 であり；

Z は酸素、硼素または元素周期律表第 1 4 族の元素からなる二価成分であり；

Y は窒素、燐、酸素もしくは硫黄からなる金属に共有結合した結合基であり、或いは必要に応じ Z と Y とは互いに融合環系を形成する]

を有する。

40

【 0 0 2 3 】

最も好適な錯体は、Y が式 (- N R ¹) もしくは (- P R ¹) [式中、R ¹ は C ₁ ~ C ₁₀ アルキルもしくは C ₆ ~ C ₁₀ アリールである] に対応する窒素もしくは燐含有基であり、Z が Si R ₂、C R ₂、Si R ₂ Si R ₂、C R = C R もしくは Ge R ₂ [式中、R は水素もしくはヒドロカルビルである] に対応する窒素もしくは燐含有基であるものである。

【 0 0 2 4 】

最も好適な錯体は、M がチタンもしくはジルコニウムであるものである。

【 0 0 2 5 】

メタロセン錯体の更なる例は、上記式にて示されるアニオン性リガンドがジエン成分で

50

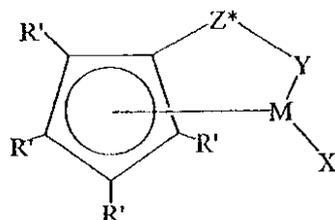
置換されるものである。この種の錯体において遷移金属は + 2 もしくは + 4 酸化状態とすることができ、この種類の錯体の典型例はエチレンビスインデニルジルコニウム (I I) 1 , 4 - ジフェニルプタジエンである。この種の錯体の例は欧州特許出願公開第 7 7 5 1 4 8 号明細書および国際出願公開第 9 5 / 0 0 5 2 6 号パンフレット (その開示を参考のため、ここに引用する) に見ることができる。

【 0 0 2 6 】

たとえば、これら錯体は一般式：

【 0 0 2 7 】

【 化 3 】



10

[式中、R はそれぞれ独立して水素、ヒドロカルビル、シリル、ゲルミル、ハロ、シアノおよびその組み合わせから選択され、前記 R は 2 0 個までの非水素原子を有し、更に必要に応じ 2 個の R 基 (R は水素、ハロもしくはシアノでない) は一緒になってシクロペンタジエニル環の隣接位置に接続されたその二価誘導基を形成して融合リング構造を形成し；

20

X は 3 0 個までの非水素原子を有する中性 ⁴ - 結合ジエン基であって、M との - 錯体を形成し；

Y は - O - 、 - S - 、 - N R * - 、 - P R * - であり；

M は + 2 フォーマル酸化状態におけるチタンもしくはジルコニウムであり；

Z * は S i R ₂ 、 C R * ₂ 、 S i R * ₂ S i R * ₂ 、 C R * ₂ C R * ₂ 、 C R * = C R * 、 C R ₂ S i R * ₂ もしくは G e * R ₂ であり；

ここで R * はそれぞれ独立して水素またはヒドロカルビル、シリル、ハロゲン化アルキル、ハロゲン化アリールおよびその組み合わせから選択されるものであり、前記 R * は 1 0 個までの非水素原子を有し、必要に応じ Z * からの 2 個の R * 基 (R * は水素でない) または Z * からの R * 基と Y からの R * 基とはリング系を形成する]

30

を有することができる。

【 0 0 2 8 】

今回、上記樹脂を用いることにより、優秀な火災耐性およびクリープ耐性を有すると共に満足しうる衝撃特性をも有する吹込成形の燃料タンクを得ることができることを突き止めた。上記樹脂は更に回転成形プロセスにておよび熱成形燃料タンクにつき使用することもでき、低剪断速度にて低密度を有する、たとえばメタロセン触媒を用いて作成されるような好適樹脂が特に適する例である。

【 0 0 2 9 】

実施例 1 ~ 2 0 : フレーク配合によるポリエチレンバイモダル樹脂の作成

40

A : 低分子量 (L M W) ポリエチレンフラクションのベンチ規模の作成

乾燥窒素ガスの流れの下で 1 . 8 ミリモルのトリイソブチルアルミニウム (T I B A L) と 1 8 0 0 m l のイソブタンとを、5 リットルの容積を有すると共に攪拌器が設けられた乾燥オートクレーブ反応器に導入した。温度を 8 0 まで上昇させ、圧力が安定化した後に水素ガスを添加した。次いでエチレンガスを 1 0 x 1 0 ⁵ P a のエチレンの分圧が得られるまで導入した。予めオートクレーブ反応器に導入した水素の量は、水素とエチレンとの所望の最終的気相モル比 (H ₂ / C ₂ モル比) を得るよう選択した。

【 0 0 3 0 】

次いで固体触媒 A、すなわちエチレンビス (4 , 5 , 6 , 7 - テトラヒドロ - 1 - インデニル) ジルコニウムジクロライド (ジャーナル・オブ・オルガノメタリック・ケミスト

50

リー、第288巻(1995)、第63~67頁に公開されたプリントチンガーの方法に従って作成)を200mlのイソブタンでオートクレーブ中にフラッシュさせることにより重合を開始させた。エチレンの温度、分圧および H_2 / C_2 比を重合期間にわたり一定に保った。反応器を冷却および/次いで排気することにより反応を停止させた。次いで低分子量ポリエチレンを反応器から集めた。

【0031】

詳細な重合条件を表1に示す。

【0032】

B：高分子量(HMW)ポリエチレンフラクションのベンチ規模の作成

高分子量フラクションを作成するプロセスは実施例Aに上記した低分子量フラクションを作成するプロセスと同じにしたが、ただし温度を80℃まで上昇させた後に水素を添加する代わりに変化量の1-ヘキセンモノマーを添加すると共に、異なる量のエチレンを導入して所望のエチレン分圧および $C_6 = / C_2$ 比を得た。得られた高分子量エチレン-ヘキセンコポリマーを反応器から集めた。

10

【0033】

詳細な重合条件を表1に示す。

【0034】

C：ポリエチレン樹脂ブレンドの作成

バイモダル樹脂を作成するため、上記実施例Aで得られた低分子量ポリエチレンフラクションの所望量を、実施例Bで得られた高分子量エチレン-ヘキセンコポリマーの所望量と、CIBAスペシャルティ・ケミカルズ社から市販入手しうるイルガノックスB225酸化防止剤と一緒に配合した。得られた配合物を押出器(APVベーカー社、商品名MP19TC25)にてペレット化させた。配合レシピの詳細を表2に示す。

20

【0035】

【表 1】

表 1 : 重合条件

実施例	LMW ブロック	HMW ブロック	
	H ₂ /C ₂ 気相比	C ₂ 分圧 (バール)	1- ヘキセン 含有量 (g)
1	3290	16	24
2	1960	18	20
3	1790	6	6
4	3290	18	50
5	1960	14	27
6	1570	14	20
7	1580	4	6
8	1830	10	18
9	1020	18	20
10	1790	6	10
11	1030	16	24
12	1030	4	6
13	1830	12	18.7
14	1690	12	26.8
15	1190	6	10
16	1330	18	50
17	1020	14	27
18	1190	12	18.7
19	1330	12	27

10

20

30

40

【 0 0 3 6 】

【表 2】

表 2 : フレーク配合のためのポリマーの各ブロックの比率および性質

実施例	LMWブロック				HMWブロック			
	重量%	MI ₂ g/10 min	密度 g/cm ³	Mw kDa	重量%	MI ₁ g/10 min	密度 g/cm ³	Mw kDa
1	55	207	971.5	24.6	45	0.02	921.3	607
2	54	57	968.6	33.0	46	0.03	922.0	566
3	44	35	966.8	36.9	56	0.22	929.8	335
4	54	207	971.5	24.6	46	0.03	916.5	566
5	53	57	968.6	33.0	47	0.04	919.7	515
6	55	16.9	965.2	43.6	45	0.04	921.5	524
7	38	25	966.0	39.9	62	0.61	931.5	256
8	50	41	967.8	35.6	50	0.08	922.5	438
9	60	4.7	960.4	58.3	40	0.03	922.0	566
10	43	35	966.8	36.9	57	0.28	927.1	314
11	64	2.2	958.6	69.3	36	0.02	921.3	607
12	46	2.2	958.6	69.3	54	0.61	931.5	256
13	48	41	967.8	35.0	52	0.12	922.4	453
14	50	44	968.1	35.6	50	0.08	920.2	393
15	50	2.8	960.0	35.0	50	0.28	927.1	441
16	58	8.5	963.0	65.6	42	0.03	916.5	314
17	58	4.7	960.4	51.0	42	0.04	919.7	566
18	55	2.8	960.0	58.3	45	0.12	922.4	515
19	54	8.5	963.0	65.6	46	0.07	919.8	393

註：上表における分子量は計算値である。低分子量（100,000以下）にて樹脂の多分散性は約3であって、700,000までの高分子量にて約3.25の数値まで増大する。これら数値における多分散性の範囲は約+/-0.5である。

【0037】

【表 3】

表 3 : パイモダルポリマーの性質

実施例	MI ₅ g/10 min	HLMI g/10 min	密度 g/cm ³	μ ₀ dPa.s	μ ₂ dPa.s	Mn	Mw	Mz	MWD
1	0.24	12.3	951.5	2390400	161000	19.6	236.4	914.8	12.1
2	0.17	7.6	950.5	3013300	191800	24.6	257.5	1012	10.5
3	0.16	4.8	948.4			29.6	228.0	758.2	8.2
4	0.30	12.9	947.1	2307100	155900	18.9	228.3	910.0	9.3
5	0.17	6.0	946.9	3210600	201100	25.6	247.9	901.3	8.9
6	0.18	5.4	947.2	3129000	211700	34.0	247.2	849.5	9.1
7	0.26	6.2	945.9			33.8	202.0	645.9	7.3
8	0.16	4.8	946.5	3434800	215000	27.3	240.3	804.9	8.6
9	0.16	4.4	947.7	3155300	228600	38.5	252.6	879.6	7.4
10	0.19	5.4	945.5			30.3	216.9	671.7	7.2
11	0.23	4.9	946.8	2641700	221000	43.0	235.1	834.3	5.5
12	0.27	5.5	945.1			42.7	192.4	562.2	4.5
13	0.13	4.1	945.2			28.4	254.0	857.6	8.93
14	0.16	5.4	944.9	3192400	211300	28.3	245.6	836.2	8.68
15		5.2	944.5			46.5	199.3	568.8	4.29
16	0.24	6.0	943.6	2644000	200500	38.6	234.9	819.6	6.09
17	0.20	5.0	945.2	3011900	219800	41.2	237.5	793.9	5.76
18	0.18	4.0	944.3	3571300	241700	46.6	232.0	715.3	4.98
19	0.20	5.0	943.8	2995700	218700	39.1	228.9	727.8	5.86

註：μ₀ = 0.3 / 1 比のダイでの 1 s⁻¹ の剪断速度における粘度、

μ₂ = 0.3 / 1 比のダイでの 100 s⁻¹ の剪断速度における粘度。

【0038】

燃料タンク用途のための物理的性質

各種の物理的性質を評価するため、変化する厚さの圧縮プレートを次のように形成させた。ポリマーフレックをピクチャー-フレーム金型に充填し、ホットプレスのプレートと接触させ、これを 20 パールの圧力にて 190 まで急速加熱した。試料をその条件下に約 5 分間にわたり保った。圧力を 80 パールまで上昇させてポリマーを枠体の形状に流出させた。5 分間の後、圧力を解除し、温度を 15 / min の速度にて 35 まで低下させた。このようにして得られたプレートを室温にて少なくとも 7 日間にわたり貯蔵した後、機械的試験にかけた。

【0039】

衝撃特性は、ISO 179 / 1 E A に従い厚さ 4 mm の圧縮プレートから採取した試料につき - 40 にて行ったノッチ付きシャルピー試験により評価した。

【0040】

クリープ耐性は、厚さ 2 mm の圧縮プレートから機械加工された ISO B I A 試料につき 2 . 5 M p a の下で 80 にて行った引張強さ測定により評価した。

【0041】

環境ストレス亀裂耐性 (E S C R) は、圧縮プレートから採取した 6 x 6 mm 試料につき 7 M p a ストレス下で 50 にて行った F N C T により測定した。

【0042】

上記試験の結果を表 4 に示し、シャルピーとクリープとのプロットを図 1 に示し、これは本発明の第 2 面で規定した性質の境界を示す。産業目的につき、シャルピー衝撃の許容

10

20

30

40

50

しうる数値は 5 kJ/m^2 より大である。クリープの許容しうる数値は 2.4% 未満であり、FNCTにより決定される許容しうるESCRは35時間より大である。

【0043】

表4に示したように、本発明の全ての樹脂はこれら基本的要件を満たすことが見られる。しかしながら上記実施例の多くは、本発明の第2面に規定されたように 15 kJ/m^2 より大のシャルピー衝撃を有し、これはたとえば図4におけるXおよびYのような燃料タンク用途で使用される産業樹脂よりも顕著に優秀である。数種の樹脂は、 20 kJ/m^2 より大のシャルピー値および 2.3% 未満のクリープ値を有し、これは本発明の第2面にて好適である。

【0044】

【表4】

表4：燃料タンク用途のためのバイモダルポリマーの性質

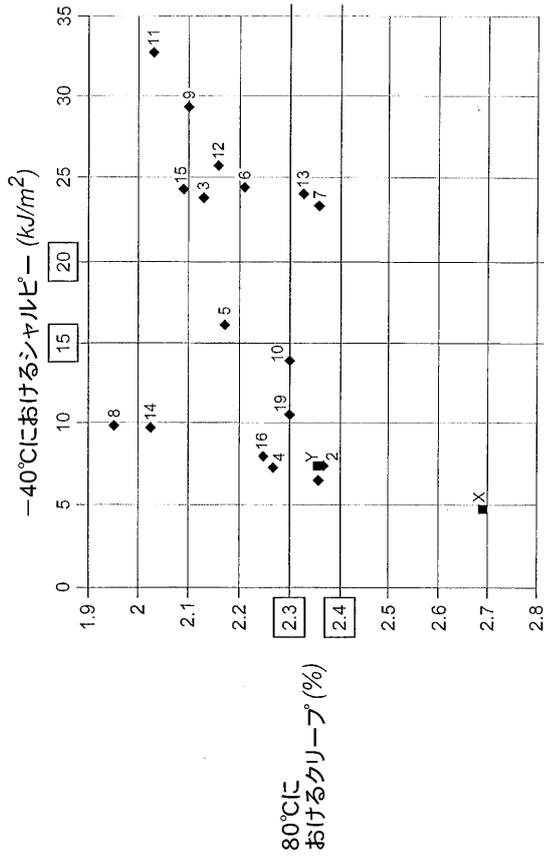
実施例	シャルピー kJ/m^2	クリープ %	FNCT 時間
1	6.54	2.36	>120
2	7.43	2.37	>120
3	23.8	2.13	>120
4	7.29	2.27	>120
5	16.08	2.17	>163
6	24.45	2.21	>163
7	23.3	2.36	-
8	9.86	1.95	>163
9	29.33	2.10	>163
10	13.86	2.30	-
11	32.66	2.03	>163
12	25.77	2.16	63
13	24.04	2.33	>160
14	9.75	2.02	>160
15	24.29	2.09	>160
16	8.0	2.25	>190
17	26.63	-	>190
18	30.25	-	>190
19	10.54	2.30	>190

【図面の簡単な説明】

【0045】

【図1】

【図 1】



【手続補正書】

【提出日】平成17年1月4日(2005.1.4)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0045

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0045】

【図1】 - 40 におけるシャルピー (kJ/m^2) と 80 におけるクリープ (%) との関係を示すプロット図である。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		Internat. application No PCT/EP 03/03791
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08L23/04 C08F10/02 B60K15/03		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C08F C08L B60K		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, PAJ, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 95 11264 A (MOBIL OIL CORP) 27 April 1995 (1995-04-27) cited in the application page 17, line 18; claims; examples ---	1-17
X	WO 97 02294 A (MOBIL OIL CORP) 23 January 1997 (1997-01-23) cited in the application page 4, line 27; claims; examples ---	1-17
X	EP 0 273 284 A (NIPPON OIL CO LTD) 6 July 1988 (1988-07-06) claims; examples; tables ---	1-17
A	EP 0 645 400 A (MITSUBISHI CHEM IND) 29 March 1995 (1995-03-29) page 2, line 11 - line 17; claims; examples; tables --- -/--	1-17
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *Z* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 6 June 2003		Date of mailing of the international search report 17/06/2003
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Kaumann, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat	Application No
	PCT/EP 03/03791

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018, no. 511 (C-1253), 27 September 1994 (1994-09-27) & JP 06 172594 A (NIPPON PETROCHEM CO LTD), 21 June 1994 (1994-06-21) cited in the application abstract -----	1-17
E	EP 1 304 353 A (ATOFINA RES S A) 23 April 2003 (2003-04-23) claim 8 -----	1-17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP 03/03791

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
WO 9511264	A	27-04-1995	AU 692192 B2	04-06-1998
			AU 7983794 A	08-05-1995
			CA 2171019 A1	27-04-1995
			DE 69426936 D1	26-04-2001
			DE 69426936 T2	28-06-2001
			EP 0724604 A1	07-08-1996
			ES 2155095 T3	01-05-2001
			JP 3390446 B2	24-03-2003
			JP 9506912 T	08-07-1997
			SG 88707 A1	21-05-2002
			WO 9511264 A1	27-04-1995
			US 5539076 A	23-07-1996
WO 9702294	A	23-01-1997	US 5882750 A	16-03-1999
			AU 704049 B2	15-04-1999
			AU 5789096 A	05-02-1997
			CA 2226183 A1	23-01-1997
			EP 0836623 A1	22-04-1998
			JP 11508633 T	27-07-1999
			WO 9702294 A1	23-01-1997
			US 6403181 B1	11-06-2002
EP 0273284	A	06-07-1988	JP 63154753 A	28-06-1988
			CA 1315447 A1	30-03-1993
			DE 3773631 D1	14-11-1991
			EP 0273284 A2	06-07-1988
			US 4835219 A	30-05-1989
EP 0645400	A	29-03-1995	JP 3345128 B2	18-11-2002
			JP 7090021 A	04-04-1995
			JP 7097408 A	11-04-1995
			DE 69409318 D1	07-05-1998
			DE 69409318 T2	12-11-1998
			EP 0645400 A1	29-03-1995
			US 5547722 A	20-08-1996
			JP 7145211 A	06-06-1995
			JP 2000063431 A	29-02-2000
			JP 06172594	A
EP 1304353	A	23-04-2003	EP 1304353 A1	23-04-2003
			WO 03033587 A1	24-04-2003

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT, BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HU,IE,IT,LU,MC,NL,PT,RO,SE,SI,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA, GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ, EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,M X,MZ,NO,NZ,OM,PH,PL,PT,RO,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 シーベルト, ファピアン

ベルギー国、ベ - 1 0 9 0 ブリュッセル、クロ ローレンス オリビエ 1 4

Fターム(参考) 3D038 CA03 CB01 CC20

4J002 BB03X BB04W GN00