

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5575367号
(P5575367)

(45) 発行日 平成26年8月20日 (2014. 8. 20)

(24) 登録日 平成26年7月11日 (2014. 7. 11)

(51) Int. Cl. F I
 CO8F 4/6592 (2006.01) CO8F 4/6592
 CO8F 10/00 (2006.01) CO8F 10/00 510

請求項の数 5 (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2007-541963 (P2007-541963)
 (86) (22) 出願日 平成17年11月18日 (2005. 11. 18)
 (65) 公表番号 特表2008-520788 (P2008-520788A)
 (43) 公表日 平成20年6月19日 (2008. 6. 19)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2005/056071
 (87) 国際公開番号 W02006/053900
 (87) 国際公開日 平成18年5月26日 (2006. 5. 26)
 審査請求日 平成20年11月18日 (2008. 11. 18)
 (31) 優先権主張番号 04105942.9
 (32) 優先日 平成16年11月19日 (2004. 11. 19)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(73) 特許権者 504469606
 トタル リサーチ アンド テクノロジー
 フェリエイ
 ベルギー国 ビー-7181 セネフ ゾ
 ーヌ アンデュストリエル シー
 (74) 代理人 100092277
 弁理士 越場 隆
 (72) 発明者 マジエール, エリック
 ベルギー国 7180 セネッフエ アヴ
 ニュ ドゥ ラ モッテ-バラフェ 52
 審査官 北澤 健一

最終頁に続く

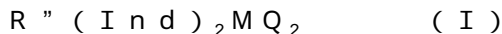
(54) 【発明の名称】 テトラヒドロインデニルをベースにした触媒系を用いて製造されたポリエチレンの固体物性

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記 (a) ~ (e) の工程から成る自己核形成 (auto-nucleate) する、長鎖分岐を有する、バリアー特性に優れたエチレンのホモポリマーまたはコポリマーの製造方法:

(a) 下記一般式 (I):



(ここで、(Ind) は未置換のテトラヒドロインデニル基を表し、R'' は C₁ ~ C₄ アルキレン基、ジアルキルゲルマニウムまたはシリコンまたはシロキサンまたはアルキルフォスフィンまたはアミン基から成る立体剛性を与える 2 つのインデニル間の置換または未置換の構造ブリッジであり、Q は 1 ~ 20 個の炭素原子を有するヒドロカルビル基またはハロゲンであり、M は周期律表の第 4 族遷移金属またはバナジウムである)

の (i) メタロセン触媒成分と、(ii) 活性化剤と、任意成分としての (iii) 支持体とから成る触媒系を反応装置中に注入し、

(b) 反応装置中に少なくとも 6.5 重量% の濃度でエチレンモノマーを注入し、

(c) 反応装置中に水素が存在しないように維持し、

(d) 90 以下の温度で重合条件下に維持し、

(e) ポリエチレンを回収する。

【請求項 2】

重合反応装置中のエチレン濃度が 7 重量% 以上である請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

重合温度を 88 以下にする請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】

請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の方法によって製造されたポリエチレンの、回転成形、射出成形、押出成形、熱成形またはスラッシュ成形による固体状態およびバリエーション性に優れた仕上げ物品を作るための使用。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の方法で作られたポリエチレンから得られる透過性が 1g / 日以下である回転成形物品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明はテトラヒドロインデン触媒成分をベースにした触媒系を用いて製造されたポリエチレンに関するものである。

【背景技術】

【0002】

回転成形（ロトモルディング、Rotomoulding）は中空プラスチック製品を単純なものから複雑なものまで製造するのに使用されている。その成形材料としては種々の材料、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニール（PVC）等が用いられているが、市場で回転成形に使われるポリマーの 80% 以上はポリエチレン（PE）である。その理由は、ポリエチレンが処理中の熱劣化に強く、簡単にビ粉末化でき、流動性および低温耐衝撃性に優れているためである。

20

【0003】

一般に、回転成形用にはチーグラータ触媒を用いて作られたポリエチレンが使われているが、メタロセン触媒を用いて作ったポリエチレンの方が望ましい。すなわち、メタロセン触媒を用いて作ったポリエチレンは分子量分布が狭く、耐衝撃性に優れ、プロセス中のサイクル時間が短くなる。

【0004】

市場に出ている大部分のメタロセン - ベースのポリエチレン（ANTEC、第 1 巻、2001 参照）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をベースにした触媒系を用いて作られているが、寸法安定性が悪く、例えば収縮し、捻れるという問題がある。さらに、応力下でクリープしたり、永久変形するという問題もある。

30

【0005】

下記文献にはポリエチレンのような半結晶性ポリマーでは、細かなミクロ構造に相当する小さな球晶寸法にすることによって寸法安定性が改良され、衝撃強度のような他の固体物性も改善するということが記載されている。

【非特許文献 1】 Godinho et al., Polymers, Rubbers and Composites, vol 29, 7, pp316, 2000

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

40

本発明の目的は、必要に応じた寸法にすることができる細かいミクロ構造を有するポリエチレンを提供することにある。

本発明の他の目的は、収縮の少ないポリエチレンを提供することにある。

本発明のさらに他の目的は、捻れ（warpage）の少ないポリエチレンを提供することにある。

本発明のさらに他の目的は、クリープ耐久性に優れたポリエチレンを提供することにある。

本発明のさらに他の目的は、耐衝撃性に優れたポリエチレンを提供することにある。

本発明のさらに他の目的は、応力クラック耐久性に優れたポリエチレンを提供することにある。

50

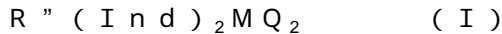
本発明のさらに他の目的は、バリアー性に優れたポリエチレンを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は下記 (a) ~ (e) の工程から成るエチレンのホモポリマーまたはコポリマーの製造方法を開示する：

(a) 下記一般式 (I)：



(ここで、(Ind)は置換または未置換のインデニル基または水素化されたインデニル基を表し、R''は立体剛性(stereorigidity)を与える2つのインデニル間の構造ブリッジで、置換されていても、未置換でもよく、C1~C4アルキレン基、ジアルキルゲルマニウムまたはシリコンまたはシロキサンまたはアルキルフォスフィンまたはアミン基から成り、Qは1~20の炭素原子を有するヒドロカルビル基またはハロゲンであり、Mは周期律表の第4族遷移金属またはバナジウムである)

の(i)メタロセン触媒成分と、(ii)活性化剤と、任意成分としての(iii)支持体とから成る触媒系を反応装置中に注入し、

(b) 反応装置中に少なくとも6.5重量%の濃度でエチレンモノマーを注入し、

(c) フィード中のH₂/C₂の比が85g/10⁶g以下となるような量で水素を注入し、

(d) 90 以下の温度で重合条件下に維持し、

(e) 固体状態およびバリアー特性に優れた物品を製造するのに適したポリエチレンを回収する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

各インデニルまたは水素化されたインデニル化合物はシクロペンタジエニル環、シクロヘキセニル環および上記ブリッジの一つまたは複数の位置で互いに同様にまたは互いに異なる様に置換されていてよい。

【0009】

インデニル基上の各置換基は式：XR_v(ここで、Xは周期律表の第4族、酸素および窒素の中から選択され、各Rは水素または1~20の炭素原子を有するヒドロカルビル基の中から選択され、互いに同一でも異なってもよく、v+1はXの結合価であり、XはCであるのが好ましい)からそれぞれに独立して選択される。シクロペンタジエニル環が置換されている場合、その置換基は上記金属Mへのオレフィンモノマーの配位に影響を与えるような大きなものであってはならない。シクロペンタジエニル環上の置換基は上記Rが水素またはCH₃であるものが好ましい。少なくとも1つ、より好ましくは両方のシクロペンタジエニル環が未置換であるのが好ましい

特に好ましい実施例では、両方のインデニル基が未置換で、最も好ましくは未置換の水素化されたインデニルである。

【0010】

エチレンの重合で使われる活性触媒系は上記触媒成分と、イオン化作用を有する適切な活性化剤とから成る。適切な活性化剤は当業者に周知である。触媒成分は必要に応じて支持体(担体)に支持することができる。

【0011】

所望のポリエチレンを得るのに必要なポリマー化条件はエチレンの濃度を高くし、水素を少なくするか、無くし、重合温度を低くすることである。エチレン濃度は少なくとも6.5重量%、好ましくは少なくとも7重量%である。水素の量はフード(供給原料)中のH₂/C₂が多くとも85g/10⁶g、好ましくは多くとも60g/10⁶gとなる量であり、水素は存在しないのが好ましい。重合温度は90 以下、好ましくは88 以下、より好ましくは85 以下である。

【0012】

メタロセン触媒系を用いて製造される本発明のPE樹脂はエチレンのホモポリマーまたはコポリマーで、0.930~0.965g/ccの密度を有する。この密度はASTM 1505規格のテスト

10

20

30

40

50

方法で23 の温度で測定される。メルトインデックスは一般に少なくとも0.5、好ましくは少なくともである。このメルトインデックスはASTM D 1238規格のテトス方法で2.16kgの荷重下に、190 の温度で測定する。このPE樹脂の特徴は分子量分布の幅が狭く、一般には多分散指数(D)が3以下である。この多分散指数(D)は重量平均分子量Mwに対する数平均分子量Mnの比Mw/Mnとして定義される。LCBI (Long Chain Branching Index) が0以上であるということは長鎖分岐 (Long Chain Branch) の存在を示す。驚くことに、この長鎖分岐 (LCB) が自己核形成 (自己凝集、auto-nucleation) プロセスを開始させるということが分かった。この核形成プロセスの程度は長鎖分岐の増加と共に増加し、このLCBI自体はポリマー化条件を変更することによって自由に変わることができる (テラメードできる)。この自己核形成プロセスによってポリエチレン用の外部核剤を不要にするか、その必要量を減らすことができる。

10

【0013】

本発明のポリエチレンは当該分野で一般に使われる全てのプロセス、例えば回転成形、射出成形、ブロー成形または押出成形を使って物品を製造するのに利用でき、特に回転成形で使用するのが有利である。

【0014】

本発明で得られる最終製品すなわち仕上げ物品は一般に、このような多くの好ましい特性を有している：

(1) 平均球晶直径によって特徴付けられる、チーグラ-ナッタ (ZN) 触媒や他のメタロセン触媒系を用いて製造した樹脂と同じような、極めて小さいミクロ構造を有する。本発明で得られるエチレンのコポリマーの球晶の大きさは一般に20マイクロメートル以下、好ましくは18マイクロメートル以下である。

20

(2) 以下のような優れた固体状態の特性を有する：

- (i) 機械特性
- (ii) バリヤー特性
- (iii) 寸法安定性

【0015】

本発明の樹脂を用いて製造した物品のバリヤー特性は1g/日以下、好ましくは0.5g/日である。

これらの特性は実施例に例示してある。

30

【実施例】

【0016】

種々のポリエチレンを用いて以下の物品を作った：

- (1) 回転成形で作った700mLのビン (金型使用)
- (2) 回転成形で作った10Lのビン (金型使用)
- (3) タンク
- (4) 直径32mmのチューブ (金型使用)
- (5) 成形サンプル
- (6) 粉末試料

【0017】

40

樹脂R1はエクソンモービル (Exxon Mobil Chemicals) 社からLX0210の名称で市販のチーグラ-ナッタ (ZN) 触媒で作られたZN PE樹脂である。

樹脂R2はマトリックス (Matrix) 社からN307の名称で市販のZN PE樹脂である。

樹脂R3はダウ (Dow Chemicals) 社からNG2432の名称で市販のZN PE樹脂である。

樹脂R4はボレアリ (Borealis) 社からRM740の名称で市販のZN PE樹脂である。

樹脂R5はボレアリ (Borealis) 社からRG7403の名称で市販のZN PE樹脂である。

樹脂R6はブリッジさせたビス (テトラヒドロインデンル) ベースの触媒系を用いて製造した本発明の樹脂である。

樹脂R7はボレアリ (Borealis) 社からRM8403の名称で市販のメタロセン触媒を用いたPE樹脂である。

50

樹脂R8はダウ (Dow Chemicals) 社からNG2431の名称で市販のZN PE樹脂である。

樹脂R9はブリッジさせたビス (テトラヒドロインデニル) ベースの触媒系を用いて製造した本発明の樹脂である。

樹脂R10はブリッジさせたビス (テトラヒドロインデニル) ベースの触媒系を用いて製造した本発明の樹脂である。

樹脂R11はブリッジさせたビス (テトラヒドロインデニル) ベースの触媒系を用いて製造した本発明のエチレンのホモポリマーである。

これらの特性は [表 1] にまとめて示してある。

【 0 0 1 8 】

【 表 1 】

| | M 1 2 Dg/分 | 密度 g/cc | T _m ℃ | L C B I | 球晶寸法 μ m |
|-------|---------------|------------|---------------------|---------|-------------|
| R 1 | 4.15 | 0.941 | 127.5 | 0 | 27.55 |
| R 2 | 3.77 | 0.941 | 126.5 | 0 | 21.48 |
| R 3 | 3.64 | 0.940 | 127 | 0 | 20.18 |
| R 4 | 3.98 | 0.940 | 127.5 | 0 | 19.82 |
| R 5 | 3.83 | 0.944 | 127.5 | 0 | 20.81 |
| R 6 | 3.8 | 0.940 | | 0.6 | 14.4 |
| R 7 | 6 | 0.934 | | 0 | 37.6 |
| R 8 | 7 | 0.935 | | 0 | 30.7 |
| R 9 | 8 | 0.934 | | 0.3 | 16 |
| R 1 0 | 0.9 | 0.934 | | 1.6 | 8 |
| R 1 1 | 7.39 | 0.960 | 137 | 0.14 | 22* |

* 球晶大きさが密度の増加と共に増加すること、樹脂 R11d は密度が 0.960g/cc であるが、観測された球晶寸法が極めて小さい点に注意しなければならない。

【 0 0 1 9 】

メルトフローインデックスMI2は、2.16kgの荷重下で190 の温度でASTM D 1238規格のテトス方法で測定した。密度は23 の温度でASTM D 1505規格のテトス方法で測定した。

【 0 0 2 0 】

球晶の寸法は小角散乱 (Small Angle Light Scattering、SALS) で測定した。2つの互いに交差させた偏光板の間に配置させた半結晶性ポリマーの薄い切片に光ビームを通し、ポリマーの球晶で光顕を拡散させ、四葉パターンを第2偏光板の後に配置したスクリーン上に投影する。このパターンの大きさの逆数が球晶の直径に関係し、球晶を決定するために使用できる。

【 0 0 2 1 】

剛性は以下の方法で解析した。

全く同じ密度を有するR3とR6のサンプルのヤングモジュラスは圧縮成形したサンプルでASTM D 790規格のテスト方法で測定した。樹脂R3のヤングモジュラスは従来公知の樹脂R3のヤングモジュラスより高かった (樹脂R3の値は575MPa、そして、樹脂R6の値は615Mpa)。

【 0 0 2 2 】

樹脂R3とR6の粉末試料に対しては捻りモードでのレオロジー動態解析を行ない、樹脂R1、R3、R4、R5、R6に対しては引張りモードで行った。本発明による樹脂の弾性係数E（引張りモード）の値はテストした全ての温度範囲で従来の全ての樹脂より高い。

【0023】

回転成形した700mLのビンに対しては230 のピーク内部空気温度（Peak Internal Air Temperature、PIAT）で動的機械特性を測定した。圧縮試験を行なって各樹脂に対して5mm移動させるのに必要な力と最大力とを求めた。本発明樹脂は他の全ての樹脂より優れた特性を示した。

【0024】

引張り分析は回転成形したタンクに対してISO R527規格/サンプルタイプ5のテスト方法を使用して23 の温度で、100mm/分の伸速度で実行した。樹脂R6は降伏点応力、ヤング係数および破断伸びが従来の樹脂と類似か、わずかに良い。

【0025】

耐衝撃性は、回転成形したタンクと壁厚さが6mmの10Lビンでウエイト落下テストで評価した。本発明の樹脂は全て従来の樹脂より脆さが少ない。

落下試験は金型を用いて回転成形した壁厚さが6mmの10Lビンで-18 の温度で行なった。ビンが破損するまで高さを増やして実験した。

従来の樹脂R1は1.5mの高さで破損した。

従来の樹脂R4は2mの高さで破損した。

従来の樹脂R5は6mの高さで破損した。

本発明の樹脂R6は-18 および-40 の温度で6.5mの高さまで破損しなかった。

【0026】

全ての樹脂で、金型を用いて回転成形した700mlビンに湿潤剤（水中に5%のHuperol）を充填し、35kgの荷重下での積重（stacking）テストを行なった。荷重を加える前にビンの高さを測定し、荷重後に所定時間間隔でビンの高さを測定した。結果は[表2]に示してある。

【0027】

【表2】

| 樹脂 | ビンの重量(g) | ビンの高さ(mm) | | | | | | |
|----|----------|-----------|--------|--------|--------|-------|-------|-------|
| | | t=0 | t=24時間 | t=72時間 | t=1週間 | t=2週間 | t=5週間 | t=8週間 |
| R2 | 78.95 | 212 | 208 | 198.5 | 破損 | - | - | - |
| R3 | 79.2 | 212.25 | 209.75 | 204.25 | 203.25 | 201 | 破損 | - |
| R4 | 78.825 | 212 | 209 | 203.75 | 204 | 204 | 破損 | - |
| R5 | 78.55 | 212 | 208.5 | 破損 | - | - | - | - |
| R6 | 78.65 | 211 | 208.5 | 201.5 | 199.75 | 200 | 201 | 破損 |

この表で「破損」とはテストしたサンプルの少なくとも50%がテスト中に破損したことを意味する。

【0028】

[表2]から本発明のポリエチレンは積重テストで優れた特性を示すことが明らかである。

【0029】

樹脂R7、R8およびR9に対して行なった積重ねテストは、金型を用いた回転成形で製造した壁厚さが2.5mmの700mlボトルに湿潤剤（水中に5%のHuperol）を充填し、40kgの荷重下

に置き、40 の温度で実行した。[図 2] は曲げ (cmで表示) を時間 (日で表示) の関数で示したものである。

樹脂R3、R4およびR6に対して行なった積重ねテストは、金型を用いた回転成形で製造した壁厚さが1.5mmの700mlボトルにHNO₃ (55%) を充填し、35kgの荷重下に置き、40 の温度で実行した。[図 3] は曲げ (cmで表示) を時間 (日で表示) の関数で示したものである。

【 0 0 3 0 】

耐環境応力クラックテスト (ピンESCR) は金型を用いた回転成形で製造した壁厚さが1.5mmの700mlボトルに10%Antarox溶液を充填して行った。ボトルに60 の温度で1cm²当り6ニュートンの力を加えた。本発明樹脂は [表 3] に示すように他の全ての樹脂より優れた特性を示した。

【 0 0 3 1 】

【表 3】

| 樹脂 | R1 | R3 | R4 | R5 | R6 |
|----------|----|----|----|----|----|
| ESCR (時) | 26 | 40 | 48 | 19 | 54 |

【 0 0 3 2 】

クリープ試験も行った。結果はチューブに室温で16Mpaの引張りクリープを加えたときの時間を関数とする真の縦方向変形量で示す。[図 4] は樹脂R8およびR9の場合、[図 5] は樹脂R3およびR6の場合を示す。本発明の樹脂R9およびR6のより良い挙動を示す。

【 0 0 3 3 】

圧力試験は回転成形で製造した壁厚さが3mmで直径が32mmのパイプで実行した。パイプに80 の温度で3.5Mpaの圧力を加えた。従来樹脂R3は50時間後に破損した。一方、本発明の樹脂R6では400時間に破損した。

【 0 0 3 4 】

バリアー特性は金型を用いた回転成形で製造した壁厚さが6mmの10Lボトルで行なった。ボトルには40 の温度の燃料 (規格ECE34-アネックス 5 に従ったCEC RF08-A-85) を充填した。燃料に対する透過性をg/日で表す。[表 4] に示す結果は樹脂R6とR11が顕著に優れたバリアー特性を有することを示す。

【 0 0 3 5 】

【表 4】

| 樹脂 | R2 | R3 | R4 | R5 | R6 | R11 |
|-----------|-----|------|-------|-----|-------|-------|
| 透過度 (g/日) | 2.6 | 1.17 | 0.771 | 2.1 | 0.457 | 0.097 |

【 0 0 3 6 】

以上のとおり、本発明樹脂は従来樹脂よりも明らかに優れた耐透過性を示し、透過度は0.5g/日以下である。

【 0 0 3 7 】

さらに、従来樹脂とは違って、長鎖分岐指数LCBI、球晶寸法およびメルトインデックスの間に明確な相関関係が観測される。この挙動は [図 6] ~ [図 8] にまとめて示してある。[図 6] はLCBIと球晶寸法との間の線形相関を示す。樹脂R6、R9およびR10の場合、球晶寸法はLCBIの増加と共にリニアに減少する。一方、従来樹脂では不変である。[図 7] はLCBIと本発明樹脂のメルトインデックスMI2との間の相関を示す。メルトインデックスはLCBIの減少と共に増加する。本発明樹脂ではメルトインデックスを修正することによってLCBの含有量をテーラーメイド (自由に設計) できる。[図 8] はメルトインデックスと球晶寸法との間の線形相関を示す。メルトイン

10

20

30

40

50

デックスは球晶寸法の増加と共に直線的に増加する。

【0038】

衝撃試験は、本発明樹脂R6と、当該分野で一般に使われている樹脂R3およびR4を用いて回転成形で作った物品で実行した。この耐衝撃試験はISO 6603-2規格に従って厚さ4.5 mmおよび6mmのサンプルで20、-20、-40の各温度で実行した。結果は[表5]に示してある。

【0039】

【表5】

| 樹脂 | 厚さ (mm) | 温度 (°C) | ピーク荷重 (kN) | ピークエネルギー (J) | 全エネルギー (J) |
|----|---------|---------|------------|--------------|------------|
| R6 | 4.5 | 20 | 5.47 | 44.5 | 129.9 |
| R3 | | | 5.5 | 46.75 | 104.9 |
| R4 | | | 5.89 | 48.9 | 89.7 |
| R6 | 6.0 | | 8.6 | 102.5 | 252.8 |
| R3 | | | 6.62 | 55.9 | 118.6 |
| R4 | | | 8.81 | 90.1 | 279.5 |
| R6 | 4.5 | -20 | 7.32 | 63.2 | 188.6 |
| R3 | | | 4.43 | 16.8 | 25.7 |
| R4 | | | 5.94 | 31.8 | 74.0 |
| R6 | 6.0 | | 11.13 | 127.5 | 314.5 |
| R3 | | | 4.74 | 15.1 | 25.2 |
| R4 | | | 11.2 | 113.1 | 295 |
| R6 | 4.5 | -40 | 7.99 | 66.1 | 178.4 |
| R3 | | | 2.38 | 4.3 | 11.7 |
| R4 | | | 6.38 | 31.8 | 58.4 |
| R6 | 6.0 | | 12.11 | 125.2 | 334.3 |
| R3 | | | 4.04 | 7.7 | 14.8 |
| R4 | | | 10.46 | 92.4 | 235.5 |

【0040】

本発明の樹脂R6は全てのテスト温度で他の樹脂より優れた特性を示す。

樹脂R6、R3、R4を用いて回転成形で製造した4.5mmサンプルの-40の温度での荷重 - 移動曲線を [図9a] [図9b] および [図9c] にそれぞれ示す。

樹脂R6はテストした他の樹脂とは違ってテストした全ての温度で純粋な延性挙動を示す。

さらに、樹脂R11を用いて6mm肉厚の回転成形した10リットルビンに対して-20の温度で重量落下試験を行った。全てのビンが延性挙動を示した。この衝撃試験の結果は [表6] にまとめて示してある。

【0041】

【表 6】

| 全エネルギー (J) | 速度 (m/s) | 最大エネルギー (J) |
|------------|----------|-------------|
| 107.03 | 3.34 | 66.2 |
| 126.03 | 3.09 | 68.44 |
| 72.15 | 3.73 | 37.44 |
| 119.97 | 3.17 | 81.02 |
| 94.76 | 3.48 | 61.65 |

10

【0042】

さらに、本発明に従って製造した全ての物品は優れた光学特性を有している。

結論として、実行した全てのテストで本発明のポリエチレンは従来公知の樹脂より良いこと、大抵の場合、従来公知の樹脂より優れていることが証明された。

これと同じ結論が、回転成形以外の方法、例えば押出成形、射出成形、スラッシュ成形、熱成形を用いて製造した物品に対して言える。

20

【図面の簡単な説明】

【0043】

【図1】図1A～図1Jはそれぞれ樹脂R1～R10を用いて回転成形で製造した700mlビンで測定したミクロ構造写真。

【図2】樹脂R7、R8、R9の場合の真の変形量 (cm) を時間 (週) の関数で表したグラフ。図で樹脂R8の星印は破断したことを示す。

【図3】樹脂R3、R4、R6の場合の真の変形量 (cm) を時間 (週) の関数で表したグラフ。

【図4】樹脂R4およびR6を用いて回転成形で製造した部品に14～18 MPaの応力を加えて80の温度で測定した引張りクリープ試験での真の縦方向変形量 (mm) を時間 (秒) の関数で表したグラフ。

30

【図5】樹脂R3およびR6を用いて回転成形で製造した部品に16 MPaの応力を加えて室温で測定した引張りクリープ試験での真の縦方向変形量 (mm) を時間 (秒) の関数で表したグラフ。

【図6】長鎖分枝指数LCBIを球晶寸法 (μm) の関数で表したグラフ。

【図7】球晶寸法 (μm) をメルトインデックスMI2 (dg /分) の関数で表したグラフ。

【図8】LCBIをMI2 (dg/分) の関数で表したグラフ。

【図9】図9a～図9cは樹脂R6、R3およびR4を用いて回転成形で製造した厚さが4.5mmの物品の-40の温度での荷重-移動曲線。荷重はニュートンで表し、移動はmmで表してある。

40


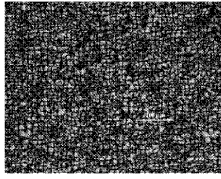
【 1 A】

FIGURE 1A

R1 : LX0210



3


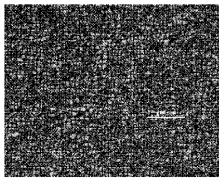
【 1 B】

FIGURE 1B

R2 : N307



4


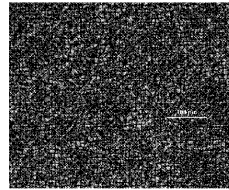
【 1 C】

FIGURE 1C

R3 : NG2432



5


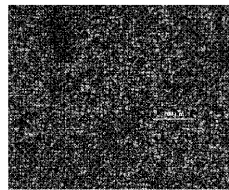
【 1 D】

FIGURE 1D

R4 : RM7402



6


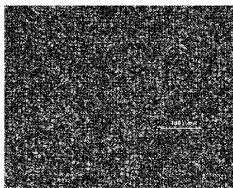
【 1 E】

FIGURE 1E

R5 : RG7403



7


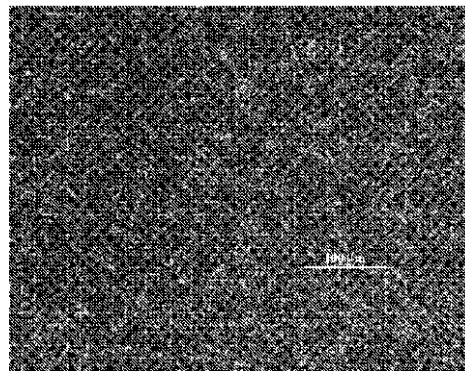
【 1 F】

FIGURE 1F

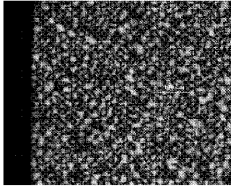
R6



【図 1 G】

FIGURE 1G

R 7 : Borealis RM 8403

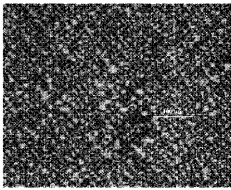


9

【図 1 H】

FIGURE 1H

R8 :Dowlex 2431

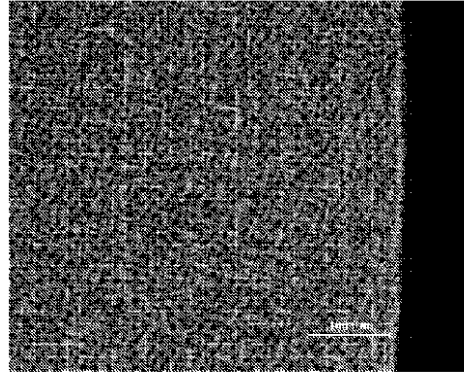


10

【図 1 I】

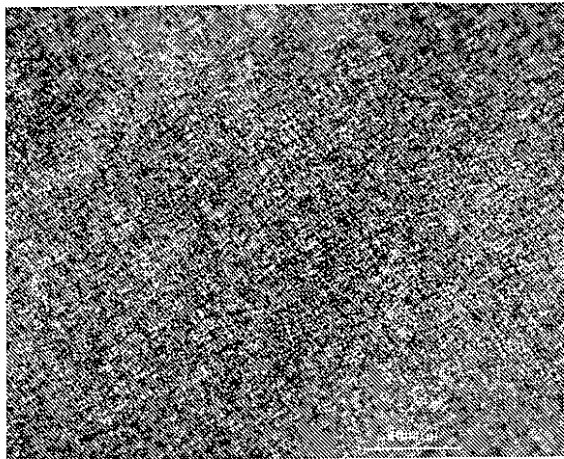
FIGURE 1I

R9



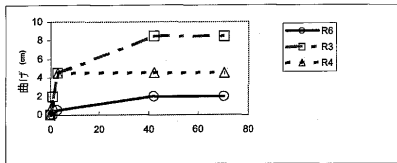
【図 1 J】

R10: 成形 210 °C

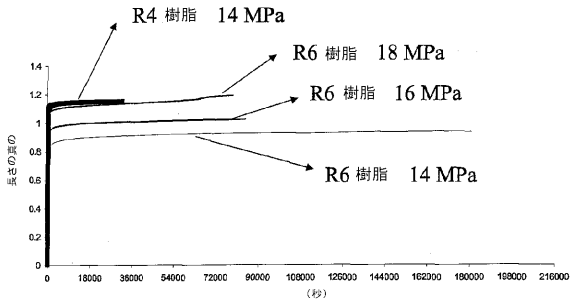


【図 3】

HNO₃ (55%)を用いた積み重ねテスト

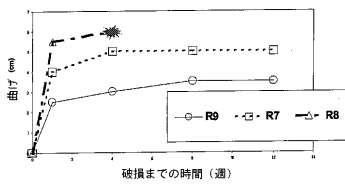


【図 4】



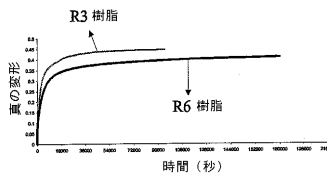
【図 2】

湿潤剤を用いた積み重ねテスト

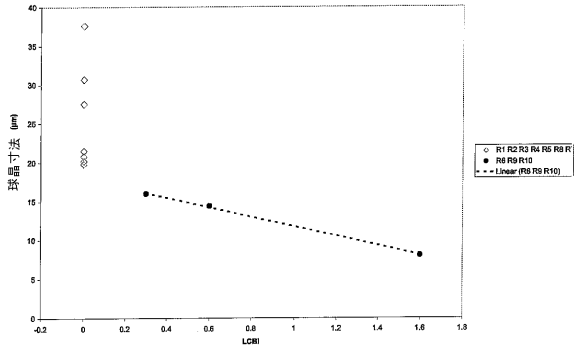


【図 5】

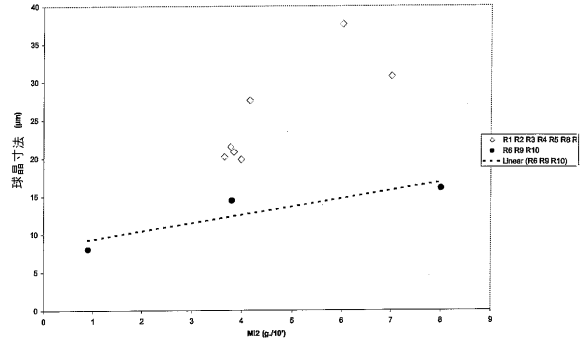
クリープテスト：ビデオクリープ(真の変形)
加えた応力 16 Mpa



【 図 6 】

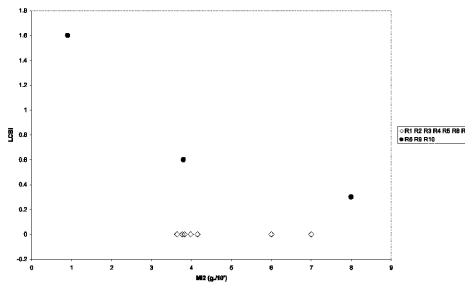


【 図 8 】



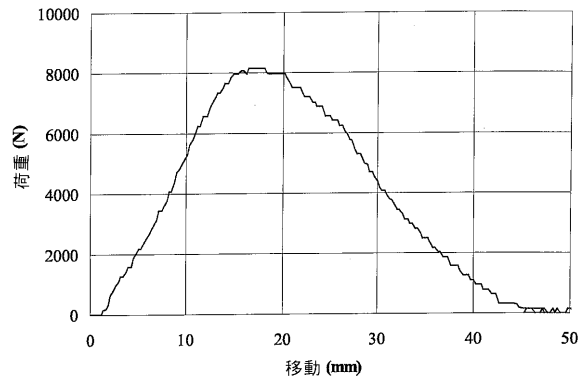
【 図 7 】

FIGURE 7



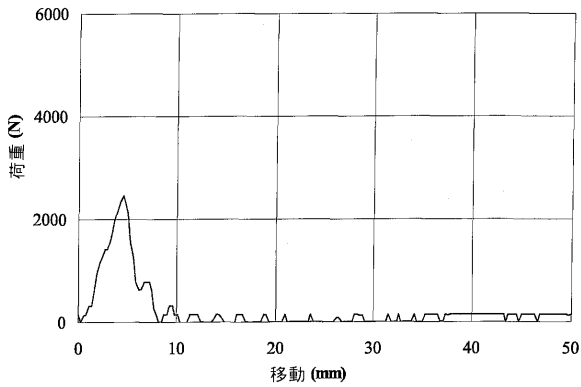
【 図 9 a 】

R6 の場合の荷重-移動曲線 4.5mm-40°C



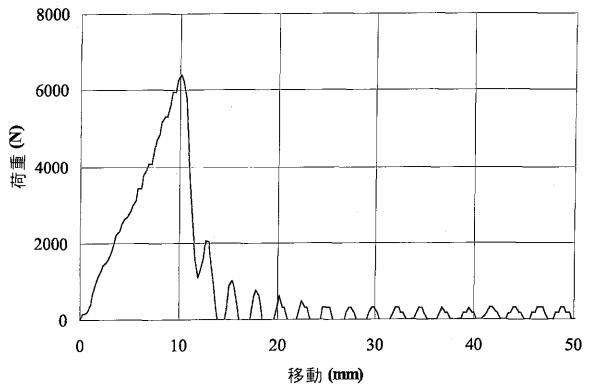
【 図 9 b 】

R3 の場合の荷重-移動曲線 4.5mm-40°C



【 図 9 c 】

R4 の場合の荷重-移動曲線 4.5mm-40°C



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平03 - 021607 (JP, A)
国際公開第2003/091294 (WO, A1)
特表2002 - 510720 (JP, A)
米国特許第6734265 (US, B1)
特表2004 - 517161 (JP, A)
特表2003 - 517060 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08F