

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3848682号
(P3848682)

(45) 発行日 平成18年11月22日(2006.11.22)

(24) 登録日 平成18年9月1日(2006.9.1)

(51) Int.C1.

F 1

C08L	23/04	(2006.01)	C08L	23/04
C08J	5/18	(2006.01)	C08J	5/18
D01F	6/04	(2006.01)	D01F	6/04
B65D	43/12	(2006.01)	B65D	43/12

請求項の数 10 (全 7 頁)

(21) 出願番号

特願平9-506232

(86) (22) 出願日

平成8年7月5日(1996.7.5)

(65) 公表番号

特表平11-509568

(43) 公表日

平成11年8月24日(1999.8.24)

(86) 国際出願番号

PCT/EP1996/002958

(87) 国際公開番号

W01997/004025

(87) 国際公開日

平成9年2月6日(1997.2.6)

審査請求日

平成15年6月25日(2003.6.25)

(31) 優先権主張番号

19526340.5

(32) 優先日

平成7年7月19日(1995.7.19)

(33) 優先権主張国

ドイツ(DE)

(73) 特許権者

バーゼル、ポリオレフィン、ゲゼルシャフト、ミット、ベシュレンクテル、ハフツング
ドイツ国、D-50389、ヴェセリング、ブリューラー、シュトラーーゼ、60

(74) 代理人

弁理士 江藤 聰明

(72) 発明者

ノイマン、ペトラ

ドイツ国、D-67459、ペール-イグ
ルハイム、イム、コルンガルテン、5ペ
ヴェーバー、ズィークフリート
ドイツ国、D-69469、ヴァインハイ
ム、ペーター-ニッケルーシュトラーゼ、
5

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】収縮性向の低いポリエチレン成形材料組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) 40から65重量%の、密度が0.948から0.964 g/cm³、メルトフロ
ニインデックス(MFI)が6から20 g/10分、平均分子量分布
 M_w/M_n

が2から5の範囲のエチレン重合体、

(B) 35から60重量%の、密度が0.935から0.953 g/cm³、メルトフロ
ニインデックス(MFI)が0.1から0.35 g/10分、平均分子量分布
 M_w/M_n

が6から20の範囲のエチレン重合体、および

(C) 0から6重量%の、熱可塑性樹脂用の通常の添加剤

から成るエチレン重合体を主体とする成形材料組成物であって、0.948から0.95
7 g/cm³の密度、1.0から2.0 g/10分のメルトフローインデックス、3から
1.0の平均分子量分布 M_w/M_n を有し、かつ組成成分AとBの密度の相違($D = D_A - D_B$)が0から0.029 g/cm³であることを特徴とする、成形材料組成物。

【請求項 2】

組成成分(A)が55から60重量%、組成成分(B)が40から45重量%の割合で存在す
ることを特徴とする、請求項1の成形材料組成物。

10

20

【請求項 3】

組成成分（A）の密度が0.959から0.964g/cm³、組成成分（B）の密度が0.935から0.941g/cm³の範囲に在ることを特徴とする、請求項1の成形材料組成物。

【請求項 4】

組成成分（A）のメルトフローインデックスが6から10g/10分、組成成分（B）のメルトフローインデックスが0.1から0.2g/10分の範囲に在ることを特徴とする、請求項1から3のいずれかの成形材料組成物。

【請求項 5】

組成成分（A）が、化学的結合された1-アルケンを1重量%までの割合で重合含有するエチレン／1-アルケン共重合体であり、組成成分（B）が、化学的結合された1-アルケンを0.5から3重量%の割合で重合含有するエチレン／1-アルケン共重合体であり、1-アルケンがC₃-C₁₂-1-アルケンであることを特徴とする、請求項1から4のいずれかの成形材料組成物。 10

【請求項 6】

組成物（A）がチーグラー触媒を使用して、組成成分（B）がフィリップス触媒を使用してそれぞれ製造されたものであり、熱可塑性樹脂用の慣用の添加剤0から6重量%の存在下に、溶融押出により請求項1から5のいずれかの、エチレン重合体を主体とする成形材料組成物を製造する方法。

【請求項 7】

ファイバー、フィルムまたは成形体のための、請求項1から5のいずれかの成形材料組成物。 20

【請求項 8】

スクリュークローラー用の、請求項1から5のいずれかの成形材料組成物。

【請求項 9】

請求項1から5のいずれかの成形材料組成物から製造されたフィルム、ファイバー、または成形体。

【請求項 10】

請求項1から5のいずれかの成形材料組成物から製造されたスクリュークローラー。

【発明の詳細な説明】

本発明は、

(A) 40から65重量%の、密度が0.948から0.964g/cm³、メルトフローインデックス(MFI)が6から20g/10分、平均分子量分布Mw/Mn

が2から5の範囲のエチレン重合体、

(B) 35から60重量%の、密度が0.935から0.953g/cm³、メルトフローインデックス(MFI)が0.1から0.35g/10分、平均分子量分布Mw/Mn

が6から20の範囲のエチレン重合体、および

(C) 0から6重量%の、熱可塑性樹脂用の通常の添加剤から成るエチレン重合体を主体とする成形材料組成物であって、0.948から0.957g/cm³の密度、1.0から2.0g/10分のメルトフローインデックス、3から10の平均分子量分布Mw/Mn 40

を有し、かつ組成成分AとBの密度の相違(D = D_A - D_B)が0から0.029g/cm³であることを特徴とする成形材料組成物に関する。

本発明は、またこのような成形材料組成物を溶融押出しにより製造する方法、成形材料組成物をフィルム、ファイバー、成形体製造のために使用する方法、このような成形材料組成物から製造されたフィルム、ファイバー、成形体およびねじクローラー(びん、かん等の密封用キャップ、栓類)に関する。

ポリエチレンブレンドと称されるエチレン重合体を主体とする混合物、すなわち組成物は 50

公知であり、例えば、西独特許 3 4 3 7 1 1 6 号公報に記載されているように、対応力亜裂耐性を有する成形体を製造するために使用される。

最近になって、種々の形態のスクリュークロージャーを製造するために、ポリエチレンブレンドを射出成形のために使用することが多くなって来ている。この射出成形において、成形後、すなわち冷却の間にねじ状クロージャー（ねじ栓）が、その寸法、形状を維持すること、すなわち収縮しないこと（低収縮性）が望ましい。ポリエチレン成形材料組成物が、これと共に、溶融状態において良好な流動性を示すならば、射出成形はさらに容易になる。低収縮性と原形維持とは、例えば正確な係合性を有するねじ栓を製造するために使用されるべきプラスチックの重要な特性をもたらす。

しかしながら、従来から公知の成形材料組成物は、寸法安定性と原形維持（低収縮性向）および良好な流動性の兼備に際して、必ずしも満足すべきものではなかった。

そこで、本発明の目的とするところは、この従来からの技術の欠点を克服し、良好な流動性と、良好な寸法安定性および原形維持性ないし低収縮性とを兼備する成形材料組成物、ことにポリエチレン成形材料組成物を提供することである。

かかるに、この目的は、冒頭に掲記された成形材料組成物、その製造方法、これをフィルム、ファイバー、その他の成形体製造に使用する方法、これから製造されたフィルム、ファイバー、その他の成形体により達成され得ることが本発明者らにより見出された。

本発明による新規の成形材料組成物は、組成分（A）として、エチレン重合体に対し、40から65重量%、ことに55から60重量%の密度が、DIN 53479により測定して、0.948から0.964 g / cm³、ことに0.959から0.964 g / cm³、メルトフローインデックスが、DIN 53735により190、荷重2.16 kgで測定して、6から20 g / 10分、ことに6から10 g / 10分、平均分子量分布 $\overline{M}_w / \overline{M}_n$

が、1, 2, 4 - トリクロロベンゼン（ポリエチレン基準）において、PGC法により135で測定して、2から5、ことに3から4の範囲に在るエチレン重合体を含有する。この組成分（A）は、一般的に、この分野の技術者に周知の、例えば西独特願公開 3 4 3 3 4 6 8 号公報、ことにその実施例 1 に記載されているチーグラー触媒の存在下に、エチレンを重合させ、あるいはエチレンと C₃ - C₁₂ - 1 - アルケンを共重合させることにより得られる。エチレン - 1 - アルケン共重合体は、1 - アルケンから誘導される構造単位を1重量%まで、ことに0.5重量%まで重合含有する。C₃ - C₈ - 1 - アルケン、例えばプロパン、1 - ブテン、1 - ペンテン、1 - ヘキセン、1 - オクテンから選ばれる单一もしくは複数種類のコモノマーを使用するのが好ましい。

本発明による成形材料組成物は、さらに組成分（B）として、エチレン重合体に対し、35から60重量%、ことに40から45重量%の、密度がDIN 53479により測定して、0.935から0.953 g / cm³、ことに0.935から0.941 g / cm³、メルトフローインデックスが、DIN 53735により190、荷重2.16 kgで測定して、0.1から0.35 g / 10分、ことに0.1から0.2 g / 10分、平均分子量分布 $\overline{M}_w / \overline{M}_n$

が、1, 2, 4 - トリクロロベンゼン（ポリエチレン基準）において、PGC法により135で測定して、6から20、ことに8から15の範囲に在るエチレン重合体を含有する。

この組成分（B）は、一般的に、この分野の技術者に周知の、例えば西独特願公開 2 5 4 0 2 7 9 号公報に記載されているフィリップス触媒の存在下に、エチレンを重合させ、あるいはエチレンを C₃ - C₁₂ - 1 - アルケンと共重合させることにより得られる。

組成分（B）として使用されるエチレン / 1 - アルケン共重合体は、1 - アルケンから誘導される構造単位を、0.5から3重量%、ことに0.5から2重量%の範囲で含有する。C₃ - C₈ - 1 - アルケン、例えばプロパン、1 - ブテン、1 - ペンテン、1 - ヘキセン、1 - オクテンから選ばれる单一もしくは複数種類のコモノマーを使用するのが好ましい。

新規の成形材料組成物は、さらにエチレン重合体に対し、0から6重量%、ことに0.1から1重量%の、プラスチックに慣用の添加剤を含有していてもよい。本発明の目的から、添加剤としては、ことに滑剤(Caステアラート)、慣用の安定剤、例えば、フェノール、亜磷酸塩、ベンゾフェノン、ベンゾトリアゾール、チオエーテル、充填剤、例えばTiO₂、チョーク、カーボンブラック、慣用の顔料、例えばTiO₂、ウルトラマリーンブルーが使用され得る。

本発明の成形材料組成物は、DIN53479で測定して0.948から0.957g/cm³、ことに0.948から0.954g/cm³の密度を有する。

また、そのメルトフローインデックスは、190、荷重2.16kgでDIN53735により測定して、1.0から2.0g/10分の範囲である。

この成形材料組成物は、ポリエチレン基準に対し、135、1,2,4-トリクロロベンゼンにおいて、ゲル透過クロマトグラフィー(GPC)法により測定して、3から10、ことに4から8の平均分子量分布

$\overline{M}_w / \overline{M}_n$

を示す。

本発明による成形材料組成物を製造するために使用される組成成分(A)と(B)の密度の差(D)、(D = D_A - D_B)は、0から0.029g/cm³、ことに0から0.024g/cm³である。

成形材料組成物は、組成成分(A)および(B)、ならびに使用される場合にはさらに組成成分(C)を、プラスチック技術に慣用されている方法、すなわち溶融押出し、ミリング、溶媒中混合などにより混合して得られる。例えば2軸押出機を使用して溶融押出しするのが好ましい。

組成成分の添加順序は、一般的に重要ではない。従って、(A)、(B)および必要に応じてさらに(C)を、予備混合物の形態で同時に混合装置に給送し、あるいは各組成成分を別個に装置に給送し、あるいは2組成成分をあらかじめ混合し、次いで第3の組成成分と共に装置に給送する。

新規のポリエチレン成形材料組成物の流動特性は、射出成形テスト(スパイラルフローテスト)により測定された。すなわち、螺旋状構造の射出成形型を充満するエチレン重合体の程度により測定される(BASF社テスト明細書10頁、10.1頁、処理温度270、サイクル時間30秒、螺旋長さcm)。

ポリエチレン成形材料組成物の寸法安定性および原形維持性は、BASFテスト法12号に類似する方法で測定された。すなわちねじ状成形型(ねじ径28.2mm)を使用して、射出成形装置により、180から270でプラスチックねじ栓を成形し、冷却した。次いで、50個のテストねじ栓試料の外径を測定し、平均寸法(mm)を算出し、成形型のねじ径からの偏差を測定し、寸法安定性および形状維持性を視覚的に評価した。

その結果、本発明成形材料組成物は、良好な流動特性(らせん長さ20cm以上)および良好な寸法安定性、形状維持性(低収縮)を兼備することが実証された。成形材料組成物は、ことに飲料ボトルのねじ栓を成形するのに適する。

実施例1-5

(A)(エチレン単独重合体)および(B)(1-ヘキセン分2.5重量%のエチレン/1-ヘキセン共重合体)を、安定剤として、エチレン重合体に対し、0.3重量%のCaステアラートおよびIrganox R 1076と共に、2軸押出機(ウエルナー、ウント、ファイデラーZSK53)を使用し、下記押出条件で混練し、押出した。この成形材料組成物の特性を測定し(結果を下表1に示す)、これを使用してクロージャーを成形した。

10

20

30

40

押出条件

重合体スループット 50 kg/h

回転速度 120/分

溶融温度 200°C

エチレン単独重合体 (A)

触媒 チーグラー

MF I (g/10分)

(190/2.16) 8.2

密度 (g/cm³) 0.9615 $\overline{M}_w^{(1)}$ 80000 $\overline{M}_w/\overline{M}_n^{(1)}$ 4エチレン/1-ヘキセン共重合体 (B)

触媒 フィリップス

(同上 2540279号実施例)

MF I (g/10分)

(190/2.16) 0.15

密度 (g/cm³) 0.9372 $\overline{M}_w^{(1)}$ 20000 $\overline{M}_w/\overline{M}_n^{(1)}$ 9

(1) ゲル透過法により測定 (1, 2, 4-トリクロロベンゼン、135°C、
PE基準)

表1

組成成分（A）、（B）から成るポリエチレン成形材料組成物およびその特性

	混合物 1	混合物 2	混合物 3	混合物 4	混合物 5
実施例	1	2	3	4	5
量割合 ¹⁾ (B) : (A)	40/60	42.5/57.5	45/55	47.5/52.5	50/50
MFI (g/10) (190°C/2.16 kg)	1.79	1.56	1.52	1.37	1.23
密度 (g/cm ³)	0.9520	0.9515	0.9518	0.9512	0.9502
螺旋長さ 270°C (cm)	28.9	29.1	28.8	28.6	29.7
ねじ径 (mm)					
平均値	28.19	28.20	28.24	28.18	28.25
最小限	28.18	28.19	28.23	28.18	28.23
最大限	28.20	28.23	28.25	28.19	28.26
M _w	-	139	-	-	141
M _n	-	25	-	-	21
$\overline{M}_w/\overline{M}_n$		6			7

¹⁾ 重量% (エチレン重合体に基づく)

10

20

フロントページの続き

(72)発明者 リルゲ, ディーター

ドイツ国、D - 6 7 1 1 7、リムブルガーホーフ、マクス - ブランク - シュトラーセ、7

(72)発明者 ゲルツ, ハンス - ヘルムート

ドイツ国、D - 6 7 2 5 1、フラインスハイム、アム、ヴルムベルク、11

審査官 三谷 祥子

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L 23/00 - 23/36