

(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. Cl.

F I

C O 8 L 23/04 (2006.01)

C O 8 L 23/04

C O 8 J 5/18 (2006.01)

C O 8 J 5/18 C E S

D O 1 F 6/04 (2006.01)

D O 1 F 6/04 Z

B 6 5 D 43/12 (2006.01)

B 6 5 D 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
 グ
 ドイツ国、D-50389、ヴェセリング
 、ブリューラー、シュトラッセ、60
 (74) 代理人
 弁理士 江藤 聡明
 (72) 発明者
 ノイマン、ベトラ
 ドイツ国、D-67459、ペールーイゲ
 ルハイム、イム、コルンガルテン、5ペー
 ヴェーバー、ズィークフリート
 (72) 発明者
 ドイツ国、D-69469、ヴァインハイ
 ム、ペーターニッケルシュトラッセ、
 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
 ニンデックス(MFI)が6から20 g/10分、平均分子量分布
 $\overline{M_w}/\overline{M_n}$

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
 ニンデックス(MFI)が0.1から0.35 g/10分、平均分子量分布
 $\overline{M_w}/\overline{M_n}$

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分のメルトフローニンデックス、3から
 10の平均分子量分布
 $\overline{M_w}/\overline{M_n}$

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】

組成分 (A) の密度が 0.959 から 0.964 g/cm^3 、組成分 (B) の密度が 0.935 から 0.941 g/cm^3 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】

組成分 (A) のメルトフローインデックスが 6 から 10 g/10分 、組成分 (B) のメルトフローインデックスが 0.1 から 0.2 g/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 $C_3 - C_{12}$ - 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) がチーグラ触媒を使用して、組成分 (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】

スクリュウロージャー用の、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ウロージャー。

【発明の詳細な説明】

30

本発明は、

(A) 40 から 65 重量% の、密度が 0.948 から 0.964 g/cm^3 、メルトフローインデックス (MFI) が 6 から 20 g/10分 、平均分子量分布 $\overline{M_w}/\overline{M_n}$

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/cm^3 、メルトフローインデックス (MFI) が 0.1 から 0.35 g/10分 、平均分子量分布 $\overline{M_w}/\overline{M_n}$

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 0.957 g/cm^3 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 10 の平均分子量分布 $\overline{M_w}/\overline{M_n}$

40

を有し、かつ組成分 A と B の密度の相違 ($D = D_A - D_B$) が 0 から 0.029 g/cm^3 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ジャー (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、対応力亀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ウ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、熔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。

しかるに、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、D I N 5 3 4 7 9 により測定して、0.948 から 0.964 g / c m³、ことに 0.959 から 0.964 g / c m³、メルトフローインデックスが、D I N 5 3 7 3 5 により 190、荷重 2.16 k g 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、P G C 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、例えばプロペン、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単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 D I N 5 3 4 7 9 により測定して、0.935 から 0.953 g / c m³、ことに 0.935 から 0.941 g / c m³、メルトフローインデックスが、D I N 5 3 7 3 5 により 190、荷重 2.16 k g 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、P G C 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、例えばプロペン、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単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 (C a 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 T i O₂、チョーク、カーボンブラック、慣用の顔料、例えば T i O₂、ウルトラマリーンプールーが使用され得る。

本発明の成形材料組成物は、D I N 5 3 4 7 9 で測定して 0 . 9 4 8 から 0 . 9 5 7 g / c m³、ことに 0 . 9 4 8 から 0 . 9 5 4 g / c m³ の密度を有する。

また、そのメルトフローインデックスは、1 9 0 、荷重 2 . 1 6 k g で D I N 5 3 7 3 5 により測定して、1 . 0 から 2 . 0 g / 1 0 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、1 3 5 、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 (G P C) 法により測定して、3 から 1 0 、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分 (A) と (B) の密度の差 (D)、(D = D_A - D_B) は、0 から 0 . 0 2 9 g / c m³、ことに 0 から 0 . 0 2 4 g / c m³ である。

成形材料組成物は、組成分 (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、あるいは各組成分を別個に装置に給送し、あるいは 2 組成分をあらかじめ混合し、次いで第 3 の組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型型を充填するエチレン重合体の程度により測定される (B A S F 社テスト明細書 1 0 頁、1 0 . 1 頁、処理温度 2 7 0 、サイクル時間 3 0 秒、螺旋長さ c m)。

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、B A S F テスト法 1 2 号に類似する方法で測定された。すなわちねじ状成型型 (ねじ径 2 8 . 2 m m) を使用して、射出成型装置により、1 8 0 から 2 7 0 でプラスチックねじ栓を成形し、冷却した。次いで、5 0 個のテストねじ栓試料の外径を測定し、平均寸法 (m m) を算出し、成型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 2 0 c m 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 C a ステアラートおよび I r g a n o x R 1 0 7 6 と共に、2 軸押出機 (ウエルナー、ウント、プファイデラー Z S K 5 3) 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。

押出条件

重合体スループット 50 kg/h

回転速度 120/分

熔融温度 200°C

エチレン単独重合体 (A)

触媒 チーグラー

(西独特願公開3433468号実施例1)

10

MFI (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)

20

触媒 フィリップス

(同上2540279号実施例)

MFI (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

30

(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	混合物	混合物	混合物	混合物
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
\bar{M}_w	-	139	-	-	141
\bar{M}_n	-	25	-	-	21
\bar{M}_w/\bar{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 - プランク - 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、1 1

審査官 三谷 祥子

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B名)

C08L 23/00 - 23/36