

(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2010-526169

(P2010-526169A)

(43) 公表日 平成22年7月29日(2010.7.29)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8L 23/08 (2006.01)	CO8L 23/08	4J002
CO8L 23/06 (2006.01)	CO8L 23/06	4J100
CO8F 210/02 (2006.01)	CO8F 210/02	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 45 頁)

(21) 出願番号	特願2010-506180 (P2010-506180)	(71) 出願人	502141050
(86) (22) 出願日	平成19年10月25日 (2007.10.25)		ダウ グローバル テクノロジーズ イン
(85) 翻訳文提出日	平成21年2月17日 (2009.2.17)		コーポレイティド
(86) 国際出願番号	PCT/US2007/082502		アメリカ合衆国 ミシガン州 48674
(87) 国際公開番号	W02008/136849		, ミッドランド, ダウ センター 204
(87) 国際公開日	平成20年11月13日 (2008.11.13)		0
(31) 優先権主張番号	60/927, 176	(74) 代理人	100092783
(32) 優先日	平成19年5月2日 (2007.5.2)		弁理士 小林 浩
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100095360
			弁理士 片山 英二
		(74) 代理人	100120134
			弁理士 大森 規雄
		(74) 代理人	100104282
			弁理士 鈴木 康仁

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高密度ポリエチレン組成物、その製造方法、それから製造される注型物品およびそのような物品の製造方法

(57) 【要約】

本発明は、高密度ポリエチレン組成物、その製造方法、それから製造される注型物品およびそのような物品の製造方法である。本発明の高密度ポリエチレン組成物は第1成分および第2成分を含む。第1成分は、 0.920 から 0.946 g/cm^3 の範囲の密度および 1 から 15 g/10分 の範囲のメルトインデックス ($I_{21.6}$) を有する高分子量エチレンアルファ - オレフィンコポリマーである。第2成分は、 0.965 から 0.980 g/cm^3 の範囲の密度および 30 から 1500 g/10分 の範囲のメルトインデックス (I_2) を有する低分子量エチレンポリマーである。この高密度ポリエチレン組成物は、少なくとも 1 のメルトインデックス (I_2) および 0.950 から 0.960 g/cm^3 の範囲の密度を有する。高密度ポリエチレン組成物の製造方法は以下の工程を含む：(1) エチレンおよび 1 またはそれ以上のアルファ - オレフィンモノマーを第1反応器に導入する工程；(2) エチレンを 1 またはそれ以上のアルファ - オレフィンモノマーの存在下、第1反応器内で (共) 重合し、それにより第1成分を製造する工程であって、第1成分が 0.920 から 0.946 g/cm^3 の範囲の密度および 1 から 15 g/10分 の範囲のメルトインデックス ($I_{21.6}$) を有する高分子量エチレンアルファ - オレフィンコポリマーである工程；(3) 第1成分および追加エチレンを第2反応器に導入する工程；(4) 追加エチレンを第2反応器内で重合させ、それにより第2成分を製造する工程であって、第2成分が 0.965 から 0.980 g/cm^3 の範囲の密度および 30 から 1500 g/10分 の範囲のメルトインデックス (I_2) を有する低分子量エチレンポリマーである工程；並びに (5) それにより高密度ポリエチレン組成物を製造する工程であって、高

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

0.920 から 0.946 g / cm³ の範囲の密度および 1 から 15 g / 10 分の範囲のメルトインデックス (I_{21.6}) を有する高分子量エチレンアルファ - オレフィンコポリマーである第 1 成分 ; 並びに

0.965 から 0.980 g / cm³ の範囲の密度および 30 から 1500 g / 10 分の範囲のメルトインデックス (I₂) を有する低分子量エチレンポリマーである第 2 成分 ;

を含む高密度ポリエチレン組成物であって、

少なくとも 1 g / 10 分のメルトインデックス (I₂)、0.950 から 0.960 g / cm³ の範囲の密度を有する高密度ポリエチレン組成物。 10

【請求項 2】

前記第 1 成分が 0.925 から 0.945 g / cm³ の範囲の密度を有する、請求項 1 に記載の高密度ポリエチレン組成物。

【請求項 3】

前記第 1 成分が 0.928 から 0.944 g / cm³ の範囲の密度を有する、請求項 1 に記載の高密度ポリエチレン組成物。

【請求項 4】

前記第 1 成分が 2 から 12 g / 10 分の範囲のメルトインデックス (I_{21.6}) を有する、請求項 1 に記載の高密度ポリエチレン組成物。 20

【請求項 5】

前記第 1 成分が 2.5 から 11 g / 10 分の範囲のメルトインデックス (I_{21.6}) を有する、請求項 1 に記載の高密度ポリエチレン組成物。

【請求項 6】

前記第 2 成分が 0.965 から 0.975 g / cm³ の範囲の密度を有する、請求項 1 に記載の高密度ポリエチレン組成物。

【請求項 7】

前記第 2 成分が 40 から 1300 g / 10 分の範囲のメルトインデックス (I₂) を有する、請求項 1 に記載の高密度ポリエチレン組成物。

【請求項 8】

前記第 2 成分が 50 から 1000 g / 10 分の範囲のメルトインデックス (I₂) を有する、請求項 1 に記載の高密度ポリエチレン組成物。 30

【請求項 9】

1 から 2 g / 10 分の範囲のメルトインデックス (I₂) を有する、請求項 1 に記載の高密度ポリエチレン組成物。

【請求項 10】

少なくとも 2 g / 10 分のメルトインデックス (I₂) を有する、請求項 1 に記載の高密度ポリエチレン組成物。

【請求項 11】

前記第 1 成分が 150,000 から 300,000 の範囲の分子量を有する、請求項 1 に記載の高密度ポリエチレン組成物。 40

【請求項 12】

前記第 2 成分が 12,000 から 45,000 の範囲の分子量を有する、請求項 1 に記載の高密度ポリエチレン組成物。

【請求項 13】

前記第 1 成分が 0.928 から 0.944 g / cm³ の密度および 2.5 から 11 g / 10 分の範囲のメルトインデックス (I_{21.6}) を有し ; 前記第 2 成分が 0.965 から 0.975 g / cm³ の密度および 50 から 1000 g / 10 分の範囲のメルトインデックス (I₂) を有する、請求項 1 に記載の高密度ポリエチレン組成物。

【請求項 14】

前記第 1 成分がいかなる長鎖分岐も実質的に含まず、かつ前記第 2 成分がいかなる長鎖分岐も実質的に含まない、請求項 1 に記載の高密度ポリエチレン組成物。

【請求項 15】

いかなる長鎖分岐も実質的に含まない請求項 14 に記載の高密度ポリエチレン組成物。

【請求項 16】

単一の A T R E F 温度ピークを有し、前記 A T R E F 温度ピークが約 90 から約 105 の間の温度ピーク最大を有し；

15.5 パーセント未満の算出パーセントを有する、請求項 1 に記載の高密度ポリエチレン組成物。

【請求項 17】

高密度ポリエチレン組成物の製造方法であって：

エチレンおよびアルファ - オレフィンモノマーを第 1 反応器に導入する工程；

前記エチレンを前記アルファ - オレフィンモノマーの存在下、前記第 1 反応器内で重合し、それにより第 1 成分を生成し、前記第 1 成分は 0.920 から 0.946 g / cm³ の範囲の密度および 1 から 15 g / 10 分の範囲のメルトインデックス (I₂₁) を有する高分子量エチレンアルファ - オレフィンコポリマーである工程；

前記第 1 成分および追加エチレンを第 2 反応器に導入する工程；

前記追加エチレンを前記第 2 反応器内で重合させ、それにより第 2 成分を生成し、前記第 2 成分は 0.965 から 0.980 g / cm³ の範囲の密度および 30 から 1500 g / 10 分の範囲のメルトインデックス (I₂) を有する低分子量エチレンポリマーである工程；並びに

それにより前記高密度ポリエチレン組成物を生成し、高密度ポリエチレン組成物は少なくとも 1 g / 10 分のメルトインデックス (I₂)、0.950 から 0.960 g / cm³ の範囲の密度を有する工程、を含む方法。

【請求項 18】

前記第 1 成分が 0.925 から 0.945 g / cm³ の範囲の密度を有する、請求項 17 に記載の高密度ポリエチレン組成物の製造方法。

【請求項 19】

前記第 1 成分が 0.928 から 0.944 g / cm³ の範囲の密度を有する、請求項 17 に記載の高密度ポリエチレン組成物の製造方法。

【請求項 20】

前記第 1 成分が 2 から 12 g / 10 分の範囲のメルトインデックス (I_{21.6}) を有する、請求項 17 に記載の高密度ポリエチレン組成物の製造方法。

【請求項 21】

前記第 1 成分が 2.5 から 11 g / 10 分の範囲のメルトインデックス (I_{21.6}) を有する、請求項 17 に記載の高密度ポリエチレン組成物の製造方法。

【請求項 22】

前記第 2 成分が 0.965 から 0.975 g / cm³ の範囲の密度を有する、請求項 17 に記載の高密度ポリエチレン組成物の製造方法。

【請求項 23】

前記第 2 成分が 40 から 1300 g / 10 分の範囲のメルトインデックス (I₂) を有する、請求項 17 に記載の高密度ポリエチレン組成物の製造方法。

【請求項 24】

前記第 2 成分が 50 から 1000 g / 10 分の範囲のメルトインデックス (I₂) を有する、請求項 17 に記載の高密度ポリエチレン組成物の製造方法。

【請求項 25】

前記高密度ポリエチレン組成物が 1 から 2 g / 10 分の範囲のメルトインデックス (I₂) を有する、請求項 17 に記載の高密度ポリエチレン組成物の製造方法。

【請求項 26】

前記高密度ポリエチレン組成物が少なくとも 2 g / 10 分のメルトインデックス (I₂)

10

20

30

40

50

)を有する、請求項17に記載の高密度ポリエチレン組成物の製造方法。

【請求項27】

前記第1成分が150,000から300,000の範囲の分子量を有する、請求項17に記載の高密度ポリエチレン組成物の製造方法。

【請求項28】

前記第2成分が12,000から45,000の範囲の分子量を有する、請求項17に記載の高密度ポリエチレン組成物の製造方法。

【請求項29】

前記第1成分が0.928から0.944 g/cm³の範囲の密度および2.5から11 g/10分の範囲のメルトインデックス(I_{21.6})を有し；前記第2成分が0.965から0.975 g/cm³の範囲の密度および50から1000 g/10分の範囲のメルトインデックス(I₂)を有する、請求項17に記載の高密度ポリエチレン組成物の製造方法。

10

【請求項30】

前記第1成分がいかなる長鎖分岐も実質的に含まず、かつ前記第2成分がいかなる長鎖分岐も実質的に含まない、請求項17に記載の高密度ポリエチレン組成物の製造方法。

【請求項31】

前記高密度ポリエチレン組成物がいかなる長鎖分岐も実質的に含まない、請求項30に記載の高密度ポリエチレン組成物の製造方法。

【請求項32】

前記高密度ポリエチレン組成物が単一のATREF温度ピークを有し、前記ATREF温度ピークが約90 から約105 の間の温度ピーク最大を有し；

前記高密度ポリエチレン組成物が15.5パーセント未満の算出パーセントを有する、請求項17に記載の高密度ポリエチレン組成物の製造方法。

20

【請求項33】

0.920から0.946 g/cm³の範囲の密度および1から15 g/10分の範囲のメルトインデックス(I_{21.6})を有する高分子量エチレンアルファ-オレフィンコポリマーである第1成分；並びに

0.965から0.980 g/cm³の範囲の密度および30から1500 g/10分の範囲のメルトインデックス(I₂)を有する低分子量エチレンポリマーである第2成分；

を含む高密度ポリエチレン組成物であって、

少なくとも1 g/10分のメルトインデックス(I₂)、0.950から0.960 g/cm³の範囲の密度を有する高密度ポリエチレン組成物、を含む物品。

30

【請求項34】

前記高密度組成物がASTM D-1693、条件B、10% Igepalによる測定で少なくとも10時間、もしくはASTM D-1693、条件B、100% Igepalによる測定で少なくとも100時間の環境耐ストレスクラック性を有する、請求項33に記載の物品。

【請求項35】

ワイヤーケーブル被覆体、導管パイプもしくは注入ブロー成型ボトルである、請求項33に記載の物品。

40

【請求項36】

0.920から0.946 g/cm³の範囲の密度および1から15 g/10分の範囲のメルトインデックス(I_{21.6})を有する高分子量エチレンアルファ-オレフィンコポリマーである第1成分；並びに

0.965から0.980 g/cm³の範囲の密度および30から1500 g/10分の範囲のメルトインデックス(I₂)を有する低分子量エチレンポリマーである第2成分；

を含む高密度ポリエチレン組成物であって、

50

少なくとも $1 \text{ g} / 10 \text{ 分}$ のメルトインデックス (I_2)、 0.950 から $0.960 \text{ g} / \text{cm}^3$ の範囲の密度を有する高密度ポリエチレン組成物、を含むボトルキャップ留め。

【請求項 37】

前記高密度ポリエチレン組成物が ASTM D - 1693、条件 B、10% Igepal による測定で少なくとも 10 時間、もしくは ASTM D - 1693、条件 B、100% Igepal による測定で少なくとも 100 時間の環境耐ストレスクラック性を有する、請求項 36 に記載のボトルキャップ留め。

【請求項 38】

ボトルキャップ留めの改善方法であって：

0.920 から $0.946 \text{ g} / \text{cm}^3$ の範囲の密度および 1 から $15 \text{ g} / 10 \text{ 分}$ の範囲のメルトインデックス ($I_{21.6}$) を有する高分子量エチレンアルファ - オレフィンコポリマーである第 1 成分；並びに

0.965 から $0.980 \text{ g} / \text{cm}^3$ の範囲の密度および 30 から $1500 \text{ g} / 10 \text{ 分}$ の範囲のメルトインデックス (I_2) を有する低分子量エチレンポリマーである第 2 成分；

を含む高密度ポリエチレン組成物であって、

少なくとも $1 \text{ g} / 10 \text{ 分}$ のメルトインデックス (I_2)、 0.950 から $0.960 \text{ g} / \text{cm}^3$ の範囲の密度を有する高密度ポリエチレン組成物を供給する工程；

前記高密度ポリエチレン組成物を圧縮成型、ブロー成型もしくは注型し、それにより前記改善されたボトルキャップ留めを形成する工程；を含む方法。

【請求項 39】

物品の製造方法であって：

0.920 から $0.946 \text{ g} / \text{cm}^3$ の範囲の密度および 1 から $15 \text{ g} / 10 \text{ 分}$ の範囲のメルトインデックス ($I_{21.6}$) を有する高分子量エチレンアルファ - オレフィンコポリマーである第 1 成分；並びに

0.965 から $0.980 \text{ g} / \text{cm}^3$ の範囲の密度および 30 から $1500 \text{ g} / 10 \text{ 分}$ の範囲のメルトインデックス (I_2) を有する低分子量エチレンポリマーである第 2 成分；を含む高密度ポリエチレン組成物であって、

少なくとも $1 \text{ g} / 10 \text{ 分}$ のメルトインデックス (I_2)、 0.950 から $0.960 \text{ g} / \text{cm}^3$ の範囲の密度を有する高密度ポリエチレン組成物を供給する工程；

前記高密度ポリエチレン組成物を圧縮成型、ブロー成型もしくは注型し、それにより前記物品を形成する工程；を含む方法。

【請求項 40】

異なる色にまたがって 7 パーセント未満の流動方向収縮の標準偏差を有する、請求項 1 に記載の高密度ポリエチレン組成物。

【請求項 41】

異なる色にまたがって 6 パーセント未満の流動方向収縮の標準偏差を有する、請求項 1 に記載の高密度ポリエチレン組成物。

【請求項 42】

異なる色にまたがって 4.5 パーセント未満の流動方向収縮の標準偏差を有する、請求項 1 に記載の高密度ポリエチレン組成物。

【請求項 43】

100 から $10,000$ 重量 ppm の成核剤をさらに含む、請求項 1 に記載の高密度ポリエチレン組成物。

【請求項 44】

100 から $10,000$ 重量 ppm のステアリン酸カリウムもしくは HPN - 20E を成核剤としてさらに含み、異なる色にまたがって 4 パーセント未満の流動方向収縮の標準偏差を有する、請求項 1 に記載の高密度ポリエチレン組成物。

【請求項 45】

100 から $10,000$ 重量 ppm のステアリン酸カリウムもしくは HPN - 20E を

10

20

30

40

50

成核剤としてさらに含み、異なる色にまたがって3パーセント未満の流動方向収縮の標準偏差を有する、請求項1に記載の高密度ポリエチレン組成物。

【請求項46】

100から10,000重量ppmのステアリン酸カリウムもしくはHPN-20Eを成核剤としてさらに含み、異なる色にまたがって2パーセント未満の流動方向収縮の標準偏差を有する、請求項1に記載の高密度ポリエチレン組成物。

【請求項47】

以下の関係： $[(7,492,165 \cdot \text{密度}(\text{g}/\text{cm}^3)) - 6,975,000] \text{psi} / (\text{g}/\text{cm}^3)$ に等しいか、もしくはそれを上回る、psiでの1%割線弾性率を有する、請求項1に記載の高密度ポリエチレン組成物。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、高密度ポリエチレン組成物、その製造方法およびそれから製造される注型物品およびそのような物品の製造方法に関する。

【0002】

関連出願への相互参照

本願は、「高密度ポリエチレン組成物、その製造方法、それから製造される注型物品およびそのような物品の製造方法 (High-Density Polyethylene Compositions, Method of Making the Same, Injection Molded Articles Made Therefrom, and Method of Making Such Articles)」と題する2007年5月2日出願の米国仮特許出願第60/927,176号(その教示は以下で完全に再現されるように本明細書に組み込まれる)の優先権を主張する非仮出願である。

20

【背景技術】

【0003】

成型物品、例えば、留め具(closure device)の製造へのポリマー材料の使用は一般に公知である。異なる方法を留め具、例えば、ボトルキャップの製造に用いることができる。例えば、そのような留め具は、圧縮成型もしくは注型法によって製造することができる。

【0004】

圧縮成型法においては、ツーピースの型が所望の成形物品の形状を有する空洞を提供する。その型を加熱する。押出機からの適切な量の溶融成型化合物を型の下半分に入れる。型の2つの部品を圧力下で合わせる。それにより、熱によって軟化した成型化合物が空洞の形状を有する連続塊に溶接される。成型化合物が熱硬化性物質である場合、その連続塊は、圧力下、型内でさらに加熱することにより固化させることができる。成型化合物が熱可塑性物質である場合、その連続塊は、圧力下、型内で冷却することによって固化させることができる。

30

【0005】

注型法においては、成型化合物をホッパーを介して押出機内に供給する。押出機は成型化合物を搬送、加熱、溶融および加圧して溶融流を形成する。この溶融流を、押出機からノズルを介して、圧力下で閉鎖されたままの比較的冷たい型に強制排出し、それにより型に充填する。溶融物を冷却し、完全に硬化するまで固化させる。その後、型を開放し、成型された部品を取り出す。

40

【0006】

一般に、留め具、例えば、ソーダボトルキャップは、炭酸飲料の圧力に耐えるのに十分な強さであり、それにも関わらずインナーライナーを必要とすることなしに優れた密封をボトルにもたらすのに十分な柔らかさでなければならない。加えて、留め具、例えば、ソーダボトルキャップは、一般には、良好な環境耐ストレスクラック性、良好な衝撃強さ、良好な取り外しトルクおよび良好なストリプトルクを有していなければならない。許容し得る特性を有するそのような留め具を提供するのに異なる技術が用いられている。例えば、ポリプロピレンポリマーをボトルキャップ留めとして、必要とされる強度のために、

50

軟質エチレン/酢酸ビニル(EVA)、塩化ポリビニル(PVC)、ブチルゴム等を含み得るインナーライナーと共に用いることも一般に周知である。しかしながら、この2部品構成はインナーライナーを必要とするために経費がかかる。さらに、ライナーなしにワンピース留めを用いることがより安易で、かつより好都合である。加えて、消費者は改善された収縮挙動を常に求めている。溶融物から固体へすべてのポリマーが収縮を受ける。改善された収縮は、一貫して同じであり、かつ、特に様々な色が用いられるとき、厳格な許容度を有するものと定義される。本発明においては、自然な、もしくは着色された形態のいずれかにあるポリマー組成物が、複数の着色された(および自然な)部品にまたがる(across multiple colored (and natural) parts)平均収縮のパーセンテージとしての、流動方向の収縮のより低い標準偏差として定義される改善された一貫性を提供する。これは、低すぎる、もしくは高すぎる収縮を有する部品が製造されることがなく、それがより低いスクラップ率につながることで、消費者を助ける。さらに、成核剤、ステアリン酸カリウムもしくはMilliken HPN-20Eの添加がこの標準偏差をさらに減少させ、したがって、より好ましい。

10

20

30

40

50

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】****【0007】**

2部品構成の必要性を排除する試みにおいて、ポリマーの異なる配合物の使用が示唆されている。しかしながら、許容し得る特性、例えば、密封を容易にするのにライナーの必要性がなく、許容し得る味および臭気を有し、満足のいく耐ストレスクラック性を有し、かつキャップの破損を防止する衝撃強さを有する留め具を注型することができる、ポリマー配合物の必要性が依然として存在する。

【課題を解決するための手段】**【0008】**

本発明は、高密度ポリエチレン組成物、その製造方法、それから製造される注型物品およびそのような物品の製造方法である。本発明の高密度ポリエチレン組成物は第1成分および第2成分を含む。第1成分は、 0.920 から 0.946 g/cm^3 の範囲の密度および 1 から 15 g/10分 の範囲のメルトインデックス($I_{21.6}$)を有する高分子量エチレンアルファ-オレフィンコポリマーである。第2成分は、 0.965 から 0.980 g/cm^3 の範囲の密度および 30 から 1500 g/10分 の範囲のメルトインデックス(I_2)を有する低分子量エチレンポリマーである。この高密度ポリエチレン組成物は、少なくとも 1 のメルトインデックス(I_2)および 0.950 から 0.960 g/cm^3 の範囲の密度を有する。高密度ポリエチレン組成物の製造方法は以下の工程を含む：(1)エチレンおよび 1 またはそれ以上のアルファ-オレフィンモノマーを第1反応器に導入する工程；(2)エチレンを 1 またはそれ以上のアルファ-オレフィンモノマーの存在下、第1反応器内で(共)重合し、それにより第1成分を製造する工程であって、第1成分が 0.920 から 0.946 g/cm^3 の範囲の密度および 1 から 15 g/10分 の範囲のメルトインデックス($I_{21.6}$)を有する高分子量エチレンアルファ-オレフィンコポリマーである工程；(3)第1成分および追加エチレンを第2反応器に導入する工程；(4)追加エチレンを第2反応器内で重合させ、それにより第2成分を製造する工程であって、第2成分が 0.965 から 0.980 g/cm^3 の範囲の密度および 30 から 1500 g/10分 の範囲のメルトインデックス(I_2)を有する低分子量エチレンである工程；並びに(5)それにより高密度ポリエチレン組成物を製造する工程であって、高密度ポリエチレン組成物が少なくとも 1 のメルトインデックス(I_2)および 0.950 から 0.960 g/cm^3 の範囲の密度を有する工程。本発明による注型物品は上述の本発明の高密度ポリエチレン組成物を含み、そのような物品は注型によって製造される。

【0009】

一実施形態において、本発明は、 0.920 から 0.946 g/cm^3 の範囲の密度および 1 から 15 g/10分 の範囲のメルトインデックス($I_{21.6}$)を有する高分子量エチレンアルファ-オレフィンコポリマー並びに 0.965 から 0.980 g/cm^3 の範囲

の密度および30から1500 g / 10分の範囲のメルトインデックス (I_2) を有する低分子量エチレンポリマーを含む高密度ポリエチレン組成物であって、少なくとも1 g / 10分のメルトインデックス (I_2)、0.950から0.960 g / cm³の範囲の密度を有する高密度ポリエチレン組成物を提供する。

【0010】

代わりの一実施形態において、本発明は、高密度ポリエチレン組成物の製造方法であって：(1)エチレンおよび1またはそれ以上のアルファ-オレフィンモノマーを第1反応器に導入する工程；(2)エチレンを1またはそれ以上のアルファ-オレフィンモノマーの存在下、第1反応器内で(共)重合し、それにより0.920から0.946 g / cm³の範囲の密度および1から15 g / 10分の範囲のメルトインデックス (I_{21}) を有する高分子量エチレンアルファ-オレフィンコポリマーを製造する工程；(3)高分子量エチレンアルファ-オレフィンコポリマーおよび追加エチレンを第2反応器に導入する工程；(4)追加エチレンを第2反応器内で重合させ、それにより0.965から0.980 g / cm³の範囲の密度および30から1500 g / 10分の範囲のメルトインデックス (I_2) を有する低分子量エチレンを製造する工程；並びに(5)それにより高密度ポリエチレン組成物を製造する工程であって、高密度ポリエチレン組成物が少なくとも1のメルトインデックス (I_2)、0.950から0.960 g / cm³の範囲の密度を有する工程を含む方法をさらに提供する。

10

【0011】

別の代わりの実施形態において、本発明は、高密度ポリエチレン組成物を含む注型物品であって、高密度ポリエチレン組成物が0.920から0.946 g / cm³の範囲の密度および1から15 g / 10分の範囲のメルトインデックス ($I_{21.6}$) を有する高分子量ポリエチレンアルファ-オレフィンコポリマー並びに0.965から0.980 g / cm³の範囲の密度および30から1500 g / 10分の範囲のメルトインデックス (I_2) を有する低分子量エチレンポリマーを含み、本発明の高密度ポリエチレン組成物が少なくとも1 g / 10分のメルトインデックス (I_2)、0.950から0.960 g / cm³の範囲の密度を有する注型物品を提供する。

20

【0012】

別の代わりの実施形態において、本発明は、物品の製造方法であって：(1)0.920から0.946 g / cm³の範囲の密度および1から15 g / 10分の範囲のメルトインデックス ($I_{21.6}$) を有する高分子量エチレンアルファ-オレフィンコポリマー；並びに0.965から0.980 g / cm³の範囲の密度および30から1500 g / 10分の範囲のメルトインデックス (I_2) を有する低分子量エチレンポリマーを含み；少なくとも1 g / 10分のメルトインデックス (I_2)、0.950から0.960 g / cm³の範囲の密度を有する高密度ポリエチレン組成物を提供する工程；(2)高密度ポリエチレン組成物を注型する工程；(3)それにより物品を形成する工程を含む方法を提供する。

30

【0013】

代わりの実施形態において、本発明は、第2反応器がいかなる他のアルファ-オレフィンコポリマーも実質的に含まないことを除いて、前記実施形態のいずれかによる高密度ポリエチレン組成物の製造方法を提供する。

40

【0014】

代わりの実施形態において、本発明は、高密度ポリエチレン組成物が異なる色にまたがって(across different colors)7パーセント未満の流動方向収縮の標準偏差を有することを除いて、前記実施形態のいずれかによる高密度ポリエチレン組成物、その製造方法、それから製造される物品およびそのような物品の製造方法を提供する。

【0015】

代わりの実施形態において、本発明は、高密度ポリエチレン組成物が異なる色にまたがって6パーセント未満の流動方向収縮の標準偏差を有することを除いて、前記実施形態のいずれかによる高密度ポリエチレン組成物、その製造方法、それから製造される物品およびそのような物品の製造方法を提供する。

50

【0016】

代わりの実施形態において、本発明は、高密度ポリエチレン組成物が異なる色にまたがって4.5パーセント未満の流動方向収縮の標準偏差を有することを除いて、前記実施形態のいずれかによる高密度ポリエチレン組成物、その製造方法、それから製造される物品およびそのような物品の製造方法を提供する。

【0017】

代わりの実施形態において、本発明は、高密度ポリエチレン組成物が100から10,000重量ppmの成核剤をさらに含むことを除いて、前記実施形態のいずれかによる高密度ポリエチレン組成物、その製造方法、それから製造される物品およびそのような物品の製造方法を提供する。より好ましい範囲には、200から5000百万分率、さらにより好ましくは300から3000百万分率、最も好ましくは400から2000百万分率が含まれる。

10

【0018】

代わりの実施形態において、本発明は、高密度ポリエチレン組成物が100から10,000重量ppmのステアリン酸カリウムもしくはHPN-20Eを成核剤としてさらに含むことを除いて、前記実施形態のいずれかによる高密度ポリエチレン組成物、その製造方法、それから製造される物品およびそのような物品の製造方法であって、本発明の高密度ポリエチレン組成物が異なる色にまたがって4パーセント未満の流動方向収縮の標準偏差を有する高密度ポリエチレン組成物、その製造方法、それから製造される物品およびそのような物品の製造方法を提供する。

20

【0019】

代わりの実施形態において、本発明は、高密度ポリエチレン組成物が100から10,000重量ppmのステアリン酸カリウムもしくはHPN-20Eを成核剤としてさらに含むことを除いて、前記実施形態のいずれかによる高密度ポリエチレン組成物、その製造方法、それから製造される物品およびそのような物品の製造方法であって、本発明の高密度ポリエチレン組成物が異なる色にまたがって3パーセント未満の流動方向収縮の標準偏差を有する高密度ポリエチレン組成物、その製造方法、それから製造される物品およびそのような物品の製造方法を提供する。

【0020】

代わりの実施形態において、本発明は、高密度ポリエチレン組成物が100から10,000重量ppmのステアリン酸カリウムもしくはHPN-20Eを成核剤としてさらに含むことを除いて、前記実施形態のいずれかによる高密度ポリエチレン組成物、その製造方法、それから製造される物品およびそのような物品の製造方法であって、本発明の高密度ポリエチレン組成物が異なる色にまたがって2パーセント未満の流動方向収縮の標準偏差を有する高密度ポリエチレン組成物、その製造方法、それから製造される物品およびそのような物品の製造方法を提供する。

30

【0021】

代わりの実施形態において、本発明は、高密度ポリエチレン組成物が以下の関係： $[(7, 492, 165 \cdot \text{密度} (\text{g} / \text{cm}^3)) - 6, 975, 000] \text{psi} / (\text{g} / \text{cm}^3)$ に等しいか、もしくはそれを上回るpsiでの1%割線弾性率を有することを除いて、前記実施形態のいずれかによる高密度ポリエチレン組成物、その製造方法、それから製造される物品およびそのような物品の製造方法を提供する。

40

【0022】

代わりの実施形態において、本発明は、高分子量ポリエチレンアルファ-オレフィンコポリマーが0.925から0.945 g/cm³の範囲の密度を有することを除いて、前記実施形態のいずれかによる高密度ポリエチレン組成物、その製造方法、それから製造される物品およびそのような物品の製造方法を提供する。

【0023】

別の代わりの実施形態において、本発明は、高分子量ポリエチレンアルファ-オレフィンコポリマーが0.928から0.944 g/cm³の範囲の密度を有することを除いて

50

、前記実施形態のいずれかによる高密度ポリエチレン組成物、その製造方法、それから製造される物品およびそのような物品の製造方法を提供する。

【0024】

別の代替の実施形態において、本発明は、高分子量ポリエチレンアルファ - オレフィン copolymer が 2 から 12 g / 10 分の範囲のメルトインデックス ($I_{21.6}$) を有することを除いて、前記実施形態のいずれかによる高密度ポリエチレン組成物、その製造方法、それから製造される物品およびそのような物品の製造方法を提供する。

【0025】

別の代替の実施形態において、本発明は、高分子量ポリエチレンアルファ - オレフィン copolymer が 2.5 から 11 g / 10 分の範囲のメルトインデックス ($I_{21.6}$) を有することを除いて、前記実施形態のいずれかによる高密度ポリエチレン組成物、その製造方法、それから製造される物品およびそのような物品の製造方法を提供する。

10

【0026】

別の代替の実施形態において、本発明は、低分子量エチレンポリマーが 0.965 から 0.975 g / cm³ の範囲の密度を有することを除いて、前記実施形態のいずれかによる高密度ポリエチレン組成物、その製造方法、それから製造される物品およびそのような物品の製造方法を提供する。

【0027】

別の代替の実施形態において、本発明は、低分子量エチレンポリマーが 40 から 1300 g / 10 分の範囲のメルトインデックス (I_2) を有することを除いて、前記実施形態のいずれかによる高密度ポリエチレン組成物、その製造方法、それから製造される物品およびそのような物品の製造方法を提供する。

20

【0028】

別の代替の実施形態において、本発明は、低分子量エチレンポリマーが 50 から 1000 g / 10 分の範囲のメルトインデックス (I_2) を有することを除いて、前記実施形態のいずれかによる高密度ポリエチレン組成物、その製造方法、それから製造される物品およびそのような物品の製造方法を提供する。

【0029】

別の代替の実施形態において、本発明は、高密度ポリエチレン組成物が 1 から 2 g / 10 分の範囲のメルトインデックス (I_2) を有するか；もしくは、その代わりに、少なくとも 2 g / 10 分のメルトインデックス (I_2) を有することを除いて、前記実施形態のいずれかによる高密度ポリエチレン組成物、その製造方法、それから製造される物品およびそのような物品の製造方法を提供する。

30

【0030】

別の代替の実施形態において、本発明は、高分子量エチレンアルファ - オレフィン copolymer が 150,000 から 300,000 の範囲の分子量を有することを除いて、前記実施形態のいずれかによる高密度ポリエチレン組成物、その製造方法、それから製造される物品およびそのような物品の製造方法を提供する。

【0031】

別の代替の実施形態において、本発明は、低分子量エチレンポリマーが 12,000 から 45,000 の範囲の分子量を有することを除いて、前記実施形態のいずれかによる高密度ポリエチレン組成物、その製造方法、それから製造される物品およびそのような物品の製造方法を提供する。

40

【0032】

別の代替の実施形態において、本発明は、高分子量ポリエチレンアルファ - オレフィン copolymer が 0.928 から 0.944 g / cm³ の範囲の密度および 2.5 から 11 g / 10 分の範囲のメルトインデックス ($I_{21.6}$) を有し、並びに低分子量エチレンポリマーが 0.965 から 0.975 g / cm³ の密度および 50 から 1000 g / 10 分の範囲のメルトインデックス (I_2) を有することを除いて、前記実施形態のいずれかによる高密度ポリエチレン組成物、その製造方法、それから製造される物品およびそのような

50

物品の製造方法を提供する。

【0033】

別の代替の実施形態において、本発明は、高分子量ポリエチレンアルファ - オレフィンコポリマーおよび低分子量エチレンポリマーの両者がいかなる長鎖分岐も実質的に含まないことを除いて、前記実施形態のいずれかによる高密度ポリエチレン組成物、その製造方法、それから製造される物品およびそのような物品の製造方法を提供する。

【0034】

別の代替の実施形態において、本発明は、高密度ポリエチレン組成物がいかなる長鎖分岐も含まないことを除いて、前記実施形態のいずれかによる高密度ポリエチレン組成物、その製造方法、それから製造される物品およびそのような物品の製造方法を提供する。

10

【0035】

別の代替の実施形態において、本発明は、高密度ポリエチレン組成物が単一の A T R E F 温度ピークを有することを除いて、前記実施形態のいずれかによる高密度ポリエチレン組成物、その製造方法、それから製造される物品およびそのような物品の製造方法であって、A T R E F 温度ピークが約 90 から約 105 の温度ピーク最大を有し；並びに算出パーセント分率 (purge fraction) が 15 . 5 パーセント未満の範囲にある高密度ポリエチレン組成物、その製造方法、それから製造される物品およびそのような物品の製造方法を提供する。

【0036】

別の代替の実施形態において、本発明は、物品が A S T M D - 1693、条件 B、10% I g e p a l による測定で少なくとも 10 時間、もしくは A S T M D - 1693、条件 B、100% I g e p a l による測定で少なくとも 100 時間の環境耐ストレスクラック性を有することを除いて、前記実施形態のいずれかによる物品およびそのような物品の製造方法を提供する。

20

【0037】

別の代替の実施形態において、本発明は、物品が留め具であることを除いて、前記実施形態のいずれかによる物品およびそのような物品の製造方法を提供する。

【0038】

別の代替の実施形態において、本発明は、物品がボトルキャップであることを除いて、前記実施形態のいずれかによる注型物品およびそのような物品の製造方法を提供する。

30

【0039】

別の代替の実施形態において、本発明は、物品が、基体の外周から軸方向に広がるスカートを含み、かつキャップを容器に固定するための内部ネジ山を有するキャップであることを除いて、前記実施形態のいずれかによる注型物品およびそのような物品の製造方法を提供する。

【0040】

本発明を説明するため、現時点で好ましい形態を図面に示す；しかしながら、本発明が示される厳格な配置および手段に限定されるものではないことは理解される。

【図面の簡単な説明】

【0041】

40

【図1】本発明の実施例1の高分子量ポリエチレン成分の算出 A T R E F 高密度分率およびパーセント分率をどのように決定したかを示すグラフである。

【図2】本発明の実施例2の高分子量ポリエチレン成分の算出 A T R E F 高密度分率およびパーセント分率をどのように決定したかを示すグラフである。

【図3】本発明の実施例3の高分子量ポリエチレン成分の算出 A T R E F 高密度分率およびパーセント分率をどのように決定したかを示すグラフである。

【図4】本発明の実施例4の高分子量ポリエチレン成分の算出 A T R E F 高密度分率およびパーセント分率をどのように決定したかを示すグラフである。

【図5】本発明の実施例5の高分子量ポリエチレン成分の算出 A T R E F 高密度分率およびパーセント分率をどのように決定したかを示すグラフである。

50

【図6】本発明の実施例6の高分子量ポリエチレン成分の算出A T R E F高密度分率およびパーズ分率をどのように決定したかを示すグラフである。

【図7】 $g / c m^3$ での密度とp s iでの1%割線弾性率の関係を示すグラフであり、ここで本発明の高密度ポリエチレン組成物は以下の関係： $[(7 , 4 9 2 , 1 6 5 ^{\circ} \text{密度} (g / c m^3)) - 6 , 9 7 5 , 0 0 0]$ p s i ($g / c m^3$)に等しいか、もしくはそれを上回るp s iでの1%割線弾性率を有する。

【発明を実施するための形態】

【0042】

本発明の高密度ポリエチレン組成物は第1成分および第2成分を含む。第1成分は、好ましくは、 0.920 から $0.946 g / c m^3$ の範囲の密度および1から15 g / 10分のメルトインデックス (I_{21}) を有する高分子量エチレンアルファ - オレフィンコポリマーである。第2成分は、好ましくは、 0.965 から $0.980 g / c m^3$ の範囲の密度および30から1500 g / 10分の範囲のメルトインデックス (I_2) を有する低分子量エチレンポリマーである。この高密度ポリエチレン組成物は、少なくとも1 g / 10分のメルトインデックス (I_2)、 0.950 から $0.960 g / c m^3$ の範囲の密度を有する。この高密度ポリエチレン組成物は、追加の成分、添加物もしくは補助剤をさらに含むことができる。この高密度ポリエチレン組成物は二峰性ポリマーであり、もしくは、その代わりに、高密度ポリエチレンは多峰性ポリマーである。

10

【0043】

本明細書で用いられる「二峰性」という用語は、ゲル浸透クロマトグラフィー (G P C) 曲線における分子量分布 (M W D) が2つの成分ポリマー、例えば、2つのピークを示すか、または1つの成分ポリマーが他の成分ポリマーのMWDに対して瘤、肩もしくはテールとして存在してさえもよく；または、その代わりに、例えば、2つの成分が瘤、肩もしくはテールなしに唯一の単一ピークを有していてもよいことを意味する。

20

【0044】

本明細書で用いられる「多峰性」という用語は、G P C 曲線におけるMWDが3つ以上の成分ポリマーを示し、例えば、3つまたはそれ以上のピークを示すか、または1つの成分ポリマーが他の成分ポリマーのMWDに対して瘤、肩もしくはテールとして存在してさえもよく；または、その代わりに、3つまたはそれ以上の成分が瘤、肩もしくはテールなしに唯一の単一ピークを有していてもよいことを意味する。

30

【0045】

「ポリマー」という用語は、本明細書では、ホモポリマー、インターポリマー（もしくはコポリマー）またはターポリマーを示すのに用いられる。本明細書で用いられる「ポリマー」という用語には、インターポリマー、例えば、エチレンと1またはそれ以上の $C_3 - C_{20}$ アルファ - オレフィン（1以上）との共重合によって製造されるものが含まれる。

【0046】

本明細書で用いられる「インターポリマー」という用語は、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調製されるポリマーを指す。したがって、一般用語インターポリマーには、通常は2つの異なるタイプのモノマーから調製されるポリマーを指すのに用いられるコポリマーおよび3つ以上の異なるタイプのモノマーから調製されるポリマーが含まれる。

40

【0047】

（共）重合という用語は、本明細書で用いられる場合、1またはそれ以上のアルファ - オレフィンモノマーの存在下でのエチレンの重合を指す。

【0048】

第1成分はポリマー、例えば、ポリオレフィンである。第1成分は、好ましくは、エチレンポリマーである；例えば、第1成分は、好ましくは、高分子量エチレンアルファ - オレフィンコポリマーである。第1成分はいかなる長鎖分岐も実質的に含まない。いかなる長鎖分岐も実質的に含まないとは、本明細書で用いられる場合、好ましくは1000個の全炭素あたり約0.1未満の長鎖分岐、より好ましくは1000個の全炭素あたり約0.

50

0.1未満の長鎖分岐で置換されたエチレンポリマーを指す。長鎖分岐の存在は、典型的には、当分野において公知の方法、例えば、小角レーザー光散乱検出器と連結されたゲル浸透クロマトグラフィー(GPC-LALLS)および示差粘度計検出器と連結されたゲル浸透クロマトグラフィー(GPC-DV)に従って決定される。第1成分は0.920から0.946 g/cm³の範囲の密度を有する。0.920から0.946 g/cm³のすべての個々の値および下位範囲が本明細書に含まれ、かつ本明細書で開示される；例えば、第1成分は0.925から0.945 g/cm³の範囲の密度を有し、もしくは、その代わりに、第1成分は0.928から0.944 g/cm³の範囲の密度を有する。第1成分は1から15 g/10分の範囲のメルトインデックス(I_{21.6})を有する。1から15 g/10分のすべての個々の値および下位範囲が本明細書に含まれ、かつ本明細書で開示される；例えば、第1成分は2から12 g/10分の範囲のメルトインデックス(I_{21.6})を有し、もしくは、その代わりに、第1成分は2.5から11 g/10分の範囲のメルトインデックス(I_{21.6})を有する。第1成分は150,000から300,000の範囲の分子量を有する。150,000から300,000のすべての個々の値および下位範囲が本明細書に含まれ、かつ本明細書で開示される；例えば、第1成分は150,000から270,000の範囲の分子量を有し；もしくは、その代わりに、第1成分は150,000から240,000の範囲の分子量を有する。第1成分はあらゆる量の1またはそれ以上のアルファ-オレフィンコポリマーを含むことができる；例えば、第1成分は、第1成分の重量を基準にして、約10重量パーセント未満の1またはそれ以上のアルファ-オレフィンモノマーを含む。10重量パーセント未満のすべての個々の値および下位範囲が本明細書に含まれ、かつ本明細書で開示される。第1成分はあらゆる量のエチレンを含むことができる；例えば、第1成分は、第1成分の重量を基準にして、少なくとも約90重量パーセントのエチレンを含む。90重量パーセントを上回るすべての個々の値および下位範囲が本明細書に含まれ、かつ本明細書で開示される；例えば、第1成分は、第1成分の重量を基準にして、少なくとも95重量パーセントのエチレンを含む。

【0049】

アルファ-オレフィンモノマーは、典型的には、20個以下の炭素原子を有する。例えば、アルファ-オレフィンモノマーは、好ましくは、3から10個の炭素原子、より好ましくは、3から8個の炭素原子を有することができる。例示的なアルファ-オレフィンモノマーには、これらの限定されるものではないが、プロピレン、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4-メチル-1-ペンテンが含まれる。アルファ-オレフィンモノマーは、好ましくは、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセンおよび1-オクテンからなる群より、より好ましくは、1-ヘキセンおよび1-オクテンからなる群より選択される。

【0050】

第2成分はポリマー、例えば、ポリオレフィンである。第2成分は、好ましくは、エチレンポリマーである；例えば、第2成分は、好ましくは、低分子量エチレンホモポリマーである。このエチレンホモポリマーは痕跡量の混入モノマー、例えば、アルファ-オレフィンモノマーを含んでいてもよい。エチレンホモポリマーという用語は、本明細書で用いられる場合、少なくとも99重量パーセントのエチレン単位を含むエチレンポリマーを指す。第2成分は、好ましくは、いかなる長鎖分岐も実質的に含まない。いかなる長鎖分岐も実質的に含まないとは、本明細書で用いられる場合、好ましくは、1000個の全炭素あたり約0.1未満の長鎖分岐、より好ましくは、1000個の全炭素あたり約0.01未満の長鎖分岐で置換されるエチレンポリマーを指す。長鎖分岐の存在は、典型的には、上述のような、当分野において公知の方法に従って決定される。第2成分は0.965から0.980 g/cm³の範囲の密度を有する。0.965から0.980 g/cm³のすべての個々の値および下位範囲が本明細書に含まれ、かつ本明細書で開示される；例えば、第2成分は0.965から0.975 g/cm³の範囲の密度を有する。第2成分は30から1500 g/10分の範囲のメルトインデックス(I₂)を有する。30から1500 g/10分のすべての個々の値および下位範囲が本明細書に含まれ、かつ本明細

10

20

30

40

50

書で開示される；例えば、第2成分は40から1300g/10分の範囲のメルトインデックス (I_2) を有し；もしくは、その代わりに、第2成分は50から1000g/10分の範囲のメルトインデックス (I_2) を有する。第2成分は12,000から45,000の範囲の分子量を有する。12,000から45,000のすべての個々の値および下位範囲が本明細書に含まれ、かつ本明細書で開示される；例えば、第2成分は15,000から45,000の範囲の分子量を有し；もしくは、その代わりに、第2成分は20,000から45,000の範囲の分子量を有する。第2成分は、第2成分の重量を基準にして、1.00重量パーセント未満の1またはそれ以上の追加アルファ-オレフィンコポリマーを含む。1.00重量パーセント未満のすべての個々の値および下位範囲が本明細書に含まれ、かつ本明細書で開示される；例えば、第2成分は約0.0001から約1.00重量パーセントの1またはそれ以上の追加アルファ-オレフィンコポリマーを含むことができ；第2成分は約0.001から約1.00重量パーセントの1またはそれ以上の追加アルファ-オレフィンコポリマーを含むことができ；もしくは、その代わりに、第2成分はいかなる追加アルファ-オレフィンコポリマーも含まない。第2成分は、第2成分の重量を基準にして、少なくとも99重量パーセントのエチレンを含む。約99から約100重量パーセントのすべての個々の値および下位範囲が本明細書に含まれ、かつ本明細書で開示される；例えば、第2成分は、第2成分の重量を基準にして、約99.5から約100重量パーセントのエチレンを含む。

10

【0051】

高密度ポリエチレン組成物は0.950から0.960g/cm³の範囲の密度を有する。0.950から0.960g/cm³のすべての個々の値および下位範囲が本明細書に含まれ、かつ本明細書で開示される。高密度ポリエチレン組成物は少なくとも1g/10分のメルトインデックス (I_2) を有する。1g/10分に等しいか、もしくはそれを上回るすべての個々の値および下位範囲が本明細書に含まれ、かつ本明細書で開示される；例えば、高密度ポリエチレン組成物は1から2g/10分の範囲のメルトインデックス (I_2) を有し；もしくは、その代わりに、高密度ポリエチレン組成物は少なくとも2g/10分のメルトインデックス (I_2) を有する。高密度ポリエチレン組成物はいかなる長鎖分岐も実質的に含まない。いかなる長鎖分岐も実質的に含まないとは、本明細書で用いられる場合、好ましくは、1000個の全炭素原子あたり約0.1未満の長鎖分岐で、より好ましくは、1000個の全炭素原子あたり約0.01未満の長鎖分岐で置換されるポリエチレン組成物を指す。長鎖分岐の存在は、典型的には、上述のように、当分野において公知の方法に従って決定される。高密度ポリエチレン組成物は4から15の範囲の分子量分布を有する。4から15のすべての個々の値および下位範囲が本明細書に含まれ、かつ本明細書で開示される；例えば、高密度ポリエチレン組成物は5から13の範囲の分子量分布を有し；もしくは、その代わりに、高密度ポリエチレン組成物は5から11の範囲の分子量分布を有する。分子量分布もしくは「MWD」という用語は、本明細書で用いられる場合、重量平均分子量 (Mw) の数平均分子量 (Mn) に対する比、すなわち、(Mw/Mn) を指し、これは以下でさらに詳細に説明される。高密度ポリエチレン組成物は、ASTM D-1693、条件B、10% Igepalによる測定で少なくとも10時間、好ましくは、ASTM D-1693、条件B、10% Igepalによる測定で少なくとも20時間、より好ましくは、ASTM D-1693、条件B、10% Igepalによる測定で少なくとも40時間の環境耐ストレスクラック性を有する。その代わりに、高密度ポリエチレン組成物は、ASTM D-1693、条件B、100% Igepalによる粗鋼邸で少なくとも100時間、好ましくは、ASTM D-1693、条件B、100% Igepalによる測定で少なくとも125時間、より好ましくは、ASTM D-1693、条件B、100% Igepalによる測定で少なくとも150時間の環境耐ストレスクラック性を有する。高密度ポリエチレン組成物はあらゆる量の第1成分、第2成分もしくはそれらの組み合わせを含むことができる。高密度ポリエチレン組成物は、第1および第2成分の総重量を基準にして、約40から約65重量パーセントの第1成分を含む。約40から約65重量パーセントのすべての個々の値および下

20

30

40

50

位範囲が本明細書に含まれ、かつ本明細書で開示される；例えば、高密度ポリエチレン組成物は、第1および第2成分の総重量を基準にして、約42から約64重量パーセントの第1成分を含む。高密度ポリエチレン組成物は、第1および第2成分の総重量を基準にして、約35から約60重量パーセントの第2成分をさらに含む。約35から約60重量パーセントのすべての個々の値および下位範囲が本明細書に含まれ、かつ本明細書で開示される；例えば、高密度ポリエチレン組成物は、第1および第2成分の総重量を基準にして、約36から約58重量パーセントの第2成分をさらに含む。好ましくは、高密度ポリエチレン組成物は単一のATREF温度ピークを有し、そのATREF温度ピークは約90から約105の温度ピーク最大を有する。高密度ポリエチレン組成物は15.5パーセント未満の範囲の算出パーセント率を有する。

10

【0052】

高密度ポリエチレン組成物は追加成分、例えば、他のポリマー、補助剤および/または添加物をさらに含むことができる。そのような補助剤もしくは添加物には、これ

らに限定されるものではないが、帯電防止剤、色増強剤(color enhancer)、潤滑剤、充填剤、色素、第1酸化防止剤、第2酸化防止剤、処理助剤、UV安定化剤、成核剤およびそれらの組み合わせが含まれる。高密度ポリエチレン組成物は、高密度ポリエチレン組成物の重量を基準にして、約10合体重量パーセント(percent by the combined weight)未満の1またはそれ以上の添加物を含む。約10重量パーセント未満のすべての個々の値および下位範囲が本明細書に含まれ、かつ本明細書で開示される；例えば、高密度ポリエチレン組成物は、高密度ポリエチレン組成部宇野重量を基準にして、約5合体重量パーセント未満の1またはそれ以上の添加物を含み；もしくは、その代わりに、高密度ポリエチレン組成物は、高密度ポリエチレン組成物の重量を基準にして、約1合体重量パーセント未満の1またはそれ以上の添加物を含み；もしくは、その代わりに、高密度ポリエチレン組成物は、高密度ポリエチレン組成物の重量を基準にして、約0.5合体重量パーセント未満の1またはそれ以上の添加物を含むことができる。成核剤には、これらに限定されるものではないが、ステアリン酸カリウム、Millikenから商業的に入手可能であるHPN-20Eが含まれる。酸化防止剤、例えば、Irgafos(登録商標)168およびIrganox(登録商標)1010がポリマーを熱および/または酸化分解から保護するのに通常用いられる。Irganox(登録商標)1010は、Ciba Geigy Inc.から商業的に入手可能である、テトラキス(メチレン(3,5-ジ-tert-ブチル-4ヒドロキシヒドロシナメート)である。Irgafos(登録商標)168は、Ciba Geigy Inc.から商業的に入手可能である、トリス(2,4ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイトである。

20

30

【0053】

本発明の高密度ポリエチレン組成物は他のポリマーとさらに配合することができる。そのような他のポリマーは、当分野における通常の技術を有するものに一般に公知である。本発明の高密度ポリエチレン組成物を含む配合物はあらゆる従来の方法によって形成される。例えば、選択されたポリマーを一軸もしくは二軸スクリュウ押出機またはミキサー、例えば、Banburyミキサー、Haakeミキサー、Barbenderインターナルミキサーによって溶融配合する。

40

【0054】

一般には、本発明の高密度ポリエチレン組成物を含む配合物は、その配合物の総重量を基準にして、少なくとも40重量パーセントの本発明の高密度ポリエチレン組成物を含む。少なくとも40重量パーセントのすべての個々の値および下位範囲が本明細書に含まれ、かつ本明細書で開示される；例えば、配合物は、その配合物の総重量を基準にして、少なくとも50重量パーセントの本発明の高密度ポリエチレン組成物を含み；もしくは、その代わりに、配合物は、その配合物の総重量を基準にして、少なくとも60重量パーセントの本発明の高密度ポリエチレン組成物を含み；もしくは、その代わりに、配合物は、その配合物の総重量を基準にして、少なくとも70重量パーセントの本発明の高密度ポリエ

50

チレン組成物を含み；もしくは、その代わりに、配合物は、その配合物の総重量を基準にして、少なくとも80重量パーセントの本発明の高密度ポリエチレン組成物を含み；もしくは、その代わりに、配合物は、その配合物の総重量を基準にして、少なくとも90重量パーセントの本発明の高密度ポリエチレン組成物を含み；もしくは、その代わりに、配合物は、その配合物の総重量を基準にして、少なくとも95重量パーセントの本発明の高密度ポリエチレン組成物を含み；もしくは、その代わりに、配合物は、その配合物の総重量を基準にして、少なくとも99.99重量パーセントの本発明の高密度ポリエチレン組成物を含む。

【0055】

異なる重合反応および触媒系を本発明の高密度ポリエチレン組成物の製造に用いることができる。高密度ポリエチレン組成物の調製に用いられる典型的な遷移金属触媒系は、U.S. 4,302,565に記載される触媒系によって例示される、マグネシウム/チタン系触媒系；バナジウム系触媒、例えば、U.S. 4,508,842；U.S. 5,332,793；U.S. 5,342,907；およびU.S. 5,410,003に記載されるもの；並びにメタロセン触媒系、例えば、U.S. 4,937,299；U.S. 5,317,036；およびU.S. 5,527,752に記載されるものである。酸化モリブデン付着シリカ-アルミナ支持体を用いる触媒系も有用である。本発明の高密度ポリエチレン組成物のための成分の調製に好ましい触媒系は、チーグラ-ナッタ触媒系およびメタロセン触媒系である。

【0056】

いくつかの実施形態において、高密度ポリエチレン組成物を製造するプロセスにおいて用いられる好ましい触媒はマグネシウム/チタン型のものである。特に、気相重合では、触媒は塩化マグネシウムおよび塩化チタンを電子供与溶媒中に含む前駆体から製造される。この溶液は、しばしば、多孔性触媒支持体上に堆積させるか、もしくは充填剤が添加され、この充填剤は、次の噴霧乾燥で、さらなる機械的強度を粒子にもたす。いずれかの支持方法からの固体粒子は、しばしば、希釈剤中でスラリー化して高粘性混合物を生成させ、次にそれを触媒前駆体として用いる。例示的な触媒のタイプはU.S. 6,187,866およびU.S. 5,290,745に記載され、その両者の全内容は参照により本明細書に組み込まれる。析出/結晶化触媒系、例えば、U.S. 6,511,935およびU.S. 6,248,831（これらの両者の全内容は参照により本明細書に組み込まれる）に記載されるものを用いることもできる。そのような触媒は前駆体賦活剤でさらに修飾することができる。そのようなさらなる修飾は米国特許公開第2006/0287445 A1号に記載される。

【0057】

好ましくは、触媒前駆体は式 $Mg_dTi(OR)_eX_f(ED)_g$ を有し、式中、Rは1から14個の炭素原子を有する脂肪族もしくは芳香族炭化水素ラジカルまたは、R'が1から14個の炭素原子を有する脂肪族もしくは芳香族炭化水素ラジカルである、COR'であり；各々のOR基は同じであるか、もしくは異なり；Xは、独立に、塩素、臭素もしくはヨウ素であり；EDは電子供与体であり；dは0.5から5.6であり；eは0、1もしくは2であり；fは2から11.6であり；gは>2および 1.5^*d+3 までである。それはチタン化合物、マグネシウム化合物および電子供与体から調製される。

【0058】

電子供与体は、0 から200 の範囲の温度で液体であり、マグネシウムおよびチタン化合物がそこに可溶である、有機ルイス塩基である。電子供与体化合物は、時折、ルイス塩基とも呼ばれる。電子供与体は、脂肪族もしくは芳香族カルボン酸のアルキルエステル、脂肪族ケトン、脂肪族アミン、脂肪族アルコール、アルキルもしくはシクロアルキルエーテルまたはそれらの混合物であり得、各々の電子供与体は2から20個の炭素原子を有する。これらの電子供与体のうち、好ましいものは、2から20個の炭素原子を有するアルキルおよびシクロアルキルエーテル；3から20個の炭素原子を有するジアルキル、ジアリールおよびアルキルアリールケトン；並びに2から20個の炭素原子を有するアル

10

20

30

40

50

キルおよびアリールカルボン酸のアルキル、アルコキシおよびアルキルアルコキシエステルである。最も好ましい電子供与体はテトラヒドロフランである。適切な電子供与体の他の例は、ギ酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、エチルエーテル、ジオキサン、ジ-n-プロピルエーテル、ジブチルエーテル、エタノール、1-ブタノール、ギ酸エチル、酢酸メチル、アニス酸エチル、エチレンカーボネート、テトラヒドロピランおよびプロピオン酸エチルである。

【0059】

チタン化合物および電子共用体の反応生成物を得るのに大過剰の電子供与体を最初に用いることはできるが、最終触媒前駆体は、チタン化合物のモルあたり約1から約20モルの電子供与体、好ましくは、チタン化合物のモルあたり約1から約10モルの電子供与体を含む。

10

【0060】

触媒はポリマーの成長のテンプレートとして作用するため、触媒前駆体が固体に変換されることが必須である。生じた固体が、比較的狭いサイズ分布、少量の微粉および良好な流動化性を備える、ポリマー粒子の生成に適する粒子サイズおよび形状を有することも必須である。このルイス塩基、マグネシウムおよびチタン化合物の溶液を多孔性支持体に含ませ、乾燥させて固体触媒を形成することもできるが；溶液を噴霧乾燥によって固体触媒に変換することが好ましい。したがって、これらの方法の各々が「支持された触媒前駆体」を形成する。

【0061】

噴霧乾燥された触媒生成物は、次に、鉱物油スラリー中に優先的に分類される。炭化水素スラリー希釈剤の粘度は、前活性化装置を介して、最終的には重合反応器内にそのスラリーを都合よく汲み上げることができるよう、十分な低さのものである。触媒はスラリー触媒フィーダーを用いて供給される。プログレッシブ空洞ポンプ (progressive cavity pump)、例えば、M o y n o ポンプが商業用反応系において典型的に用いられ、それに対してデュアルピストン型シリンジポンプ (dual piston syringe pump) が試験規模の反応系において典型的に用いられ、そこでの触媒流は $10 \text{ cm}^3 / \text{時}$ ($2.78 \times 10^{-9} \text{ m}^3 / \text{s}$) より低いか、もしくは等しいスラリーである。

20

【0062】

共触媒もしくは賦活剤も、重合を達成するために反応器に供給される。さらなる共触媒による完全な活性化が完全な活性化の達成に必要である。完全な活性化は、E P 1, 200, 483において教示される技術を用いることもできるが、通常は重合反応器内で生じる。

30

【0063】

従来用いられる、還元剤である共触媒はアルミニウム化合物を含むが、リチウム、ナトリウムおよびカリウム、アルカリ土類金属の化合物、ならびにアルミニウム以外の他の土類金属の化合物が可能である。これらの化合物は、通常、ハロゲン化物、有機金属もしくはハロゲン化化合物である。ブチルリチウムおよびジブチルマグネシウムがアルミニウム以外の有用な化合物の例である。

【0064】

一般的には、チタン系触媒前駆体のいずれかと共に用いられる、賦活剤化合物は式 $A_1 R_a X_b H_c$ を有することができ、式中、各々のXは、独立に、塩素、臭素、ヨウ素もしくはOR'であり；各々のRおよびR'は、独立に、1から14個の炭素原子を有する飽和脂肪族炭化水素ラジカルであり；bは0から1.5であり；cは0もしくは1であり；並びに $a + b + c = 3$ である。好ましい賦活剤には、各アルキルラジカルが1から6個の炭素原子を有する一もしくは二塩化アルキルアルミニウム並びにトリアルキルアルミニウムが含まれる。例は塩化ジエチルアルミニウムおよびトリ-n-ヘキシルアルミニウムである。約0.10から10モル、好ましくは、0.15から2.5モルの賦活剤が電子供与体のモルあたりに用いられる。賦活剤のチタンに対するモル比は、1:1から10:1の範囲、好ましくは、2:1から5:1の範囲である。

40

50

【0065】

ヒドロカルビルアルミニウム共触媒は式 R_3Al もしくは R_2AlX によって表すことができ、式中、各々の R は、独立に、アルキル、シクロアルキル、アリールもしくは水素であり；少なくとも1つの R はヒドロカルビルであり；2もしくは3の R ラジカルが結合して複素環構造を形成してもよい。ヒドロカルビルラジカルである各々の R は、1から20個の炭素原子、好ましくは、1から10個の炭素原子を有することができる。X はハロゲン、好ましくは、塩素、臭素もしくはヨウ素である。ヒドロカルビルアルミニウム化合物の例は以下の通りである：トリイソブチルアルミニウム、トリ-n-ヘキシルアルミニウム、ハロゲン化ジ-イソブチル-アルミニウム、ハロゲン化ジヘキシルアルミニウム、ジ-イソブチルヘキシルアルミニウム、イソブチルジヘキシルアルミニウム、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリ-n-ブチルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウム、トリドデシルアルミニウム、トリベンジルアルミニウム、トリフェニルアルミニウム、トリナフチルアルミニウム、トリトリルアルミニウム、塩化ジブチルアルミニウム、塩化ジエチルアルミニウムおよびセスキ塩化エチルアルミニウム。共触媒化合物は賦活剤および修飾剤としての役割も果たし得る。

10

【0066】

賦活剤は重合の前および/または最中のいずれかに前駆体に添加することができる。一手順においては、重合の前に前駆体を完全に活性化する。別の手順においては、重合の前に前駆体を部分的に活性化し、反応器内で活性化を完了させる。賦活剤の代わりに修飾剤が用いられる場合、修飾剤は、通常、有機溶媒、例えば、イソペンタンに溶解し、支持体が用いられる場合には、チタン化合物もしくは錯体の含浸に続いて支持体に含浸させた後、支持された触媒前駆体を乾燥させる。そうでなければ、修飾剤溶液を単独で反応器に直接添加する。修飾剤は化学構造の上で類似し、賦活剤に対して共触媒のように機能する。変形例については、例えば、U.S. 5,106,926（これは参照によりその全体が本明細書に組み込まれる）を参照のこと。共触媒は、好ましくは、生のままで別に、もしくは不活性溶媒、例えば、イソペンタン中の溶液としてエチレンの流動が開始されると同時に重合反応器に添加する。

20

【0067】

支持体を用いるこれらの実施形態において、前駆体は無機酸化物支持体、例えば、シリカ、リン酸アルミニウム、アルミナ、シリカ/アルミナ混合物、有機アルミニウム化合物、例えば、トリエチルアルミニウムで修飾されているシリカおよびジエチル亜鉛で修飾されているシリカ上に支持される。いくつかの実施形態において、シリカが好ましい支持体である。典型的な支持体は、重合に対して本質的に不活性である固体、粒状体、多孔性材料である。それは、10から250 μm 、好ましくは、30から100 μm の平均粒子サイズ；少なくとも200 m^2/g 、好ましくは、少なくとも250 m^2/g の表面積；および少なくとも100 $\times 10^{-10}\text{m}$ 、好ましくは、少なくとも200 $\times 10^{-10}\text{m}$ の細孔サイズを有する乾燥粉末として用いられる。一般には、用いられる支持体の量は、支持体のグラムあたり0.1から1.0ミリモルのチタン、好ましくは、支持体のグラムあたり0.4から0.9ミリモルのチタンをもたらすものである。上記触媒前駆体のシリカ支持体への含浸は、前駆体およびシリカゲルを電子供与体溶媒もしくは他の溶媒中で混合した後、減圧下で溶媒を除去することによって達成することができる。支持体が望ましくないときは、触媒前駆体を液体形態で用いることができる。

30

40

【0068】

別の実施形態においては、メタロセン触媒、シングルサイト触媒および拘束幾何触媒を本発明の実施において用いることができる。一般に、メタロセン触媒化合物には、シクロペンタジエニル型構造もしくは他の類似の機能性構造、例えば、ペンタジエン、シクロオクタテトラエンジールおよびイミドを含む1またはそれ以上の π -結合リガンドを有するハーフおよびフルサンドイッチ化合物が含まれる。典型的な化合物は、一般には、遷移金属原子に π -結合することが可能な1またはそれ以上のリガンド、通常は、シクロペンタ

50

ジエニル誘導リガンドもしくは部分を、元素周期律表の3から8族、好ましくは、4、5もしくは6族、またはランタニドおよびアクチニド系列から選択される遷移金属との組み合わせで含むものと説明される。

【0069】

メタロセン型触媒化合物の例は、例えば、米国特許：第4,530,914号；第4,871,705号；第4,937,299号；第5,017,714号；第5,055,438号；第5,096,867号；第5,120,867号；第5,124,418号；第5,198,401号；第5,210,352号；第5,229,478号；第5,264,405号；第5,278,264号；第5,278,119号；第5,304,614号；第5,324,800号；第5,347,025号；第5,350,723号；第5,384,299号；第5,391,790号；第5,391,789号；第5,399,636号；第5,408,017号；第5,491,207号；第5,455,366号；第5,534,473号；第5,539,124号；第5,554,775号；第5,621,126号；第5,684,098号；第5,693,730号；第5,698,634号；第5,710,297号；第5,712,354号；第5,714,427号；第5,714,555号；第5,728,641号；第5,728,839号；第5,753,577号；第5,767,209号；第5,770,753号および第5,770,664号；欧州公開：EP-A-0591756；EP-A-0520732；EP-A-0420436；EP-A-0485822；EP-A-0485823；EP-A-0743324；EP-A-0518092；並びにPCT公開：WO91/04257；WO92/00333；WO93/08221；WO93/08199；WO94/01471；WO96/20233；WO97/15582；WO97/19959；WO97/46567；WO98/01455；WO98/06759およびWO98/011144に記載される。これらの参考文献のすべては参照によりそれらの全体が本明細書に組み込まれる。

10

20

【0070】

本明細書で用いるのに適する触媒には、米国特許第5,272,236号および第5,278,272号（これらは両者とも参照によりそれらの全体が組み込まれる）に開示されるような拘束幾何触媒が好ましく含まれる。

【0071】

米国特許第5,026,798号（その教示は参照により本明細書に組み込まれる）において教示されるモノシクロペンタジエニル遷移金属オレフィン重合触媒も本発明の触媒として適切である。

30

【0072】

前記触媒は、さらに、元素周期律表の3-10族もしくはランタニド系列の金属および拘束誘導部分で置換された非局在化結合部分を含む金属配位錯体を含むものと説明することができる。そのような錯体は金属原子の周囲に拘束された幾何を有する。この触媒は活性化共触媒をさらに含む。

【0073】

あらゆる従来のエチレンホモ重合もしくは（共）重合反応を本発明の高密度ポリエチレン組成物の製造に用いることができる。そのような従来のエチレンホモ重合もしくは（共）重合反応には、これらに限定されるものではないが、従来の反応器、例えば、気相反応器、ループ反応器、攪拌タンク反応器および直列状態の、もしくは直列および平行状態のバッチ反応器を用いる、気相重合、スラリー相重合、液相重合およびそれらの組み合わせが含まれる。本発明の重合系は二重連続重合系もしくは多段連続重合系である。二重連続重合系の例には、これらに限定されるものではないが、気相重合/気相重合；気相重合/液相重合；液相重合/気相重合；液相重合/液相重合；スラリー相重合/スラリー相重合；液相重合/スラリー相重合；スラリー相重合/液相重合；スラリー相重合/気相重合；および気相重合/スラリー相重合が含まれる。多段連続重合系には少なくとも3つの重合反応が含まれる。上述の触媒系は従来の触媒系であってもよい。本発明の高密度ポリエチ

40

50

レン組成物は、好ましくは、二重気相重合法、例えば、気相重合/気相重合によって製造される；しかしながら、本発明はそのように限定されるものではなく、上記組み合わせのいずれも用いることができる。

【0074】

製造においては、上述のように、直列に連結された二重連続重合系を用いることができる。第1成分、すなわち、高分子量エチレンポリマーは二重連続重合系の第1段階で製造することができ、第2成分、すなわち、低分子量エチレンポリマーは二重連続重合系の第2段階で調製することができる。その代わりに、第2成分、すなわち、低分子量エチレンポリマーを二重連続重合系の第1段階で製造することもでき、第1成分、すなわち、高分子量エチレンポリマーを二重連続重合系の第2段階で製造することもできる。

10

【0075】

本開示の目的上、その条件が第1成分の製造に益する反応器が第1反応器として知られる。その代わりに、その条件が第2成分の製造に益する反応器が第2反応器として知られる。

【0076】

製造においては、共触媒を含む触媒系、エチレン、1またはそれ以上のアルファ-オレフィンモノマー、水素並びに、任意に、不活性気体および/または液体、例えば、 N_2 、イソペンタンおよびヘキサンを、第2反応器に直列に連結される第1反応器に連続的に供給する；次に、第1成分/活性触媒混合物を、例えばバッチ式に、第1反応器から第2反応器に連続的に移送する。エチレン、水素、共触媒並びに、任意に、不活性気体および/または液体、例えば、 N_2 、イソペンタン、ヘキサンを第2反応器に連続的に供給し、最終生成物、すなわち、本発明の高密度ポリエチレン組成物を、例えばバッチ式に、第2反応器から連続的に取り出す。好ましい様式は、バッチ量の第1成分を第1反応器から取り、これらを、再循環気体圧縮システムによって生成された差圧を用いて、第2反応器に移送するものである。その後、本発明の高密度ポリエチレン組成物を、不活性雰囲気条件下で、パージピンに移送する。続いて、残留炭化水素を除去し、水分を導入してあらゆる残留アルミニウムアルキルおよびあらゆる残留触媒を還元した後、本発明の高密度ポリエチレン組成物を酸素に露出する。次に、本発明の高密度ポリエチレン組成物を押出機に移送してペレット化する。そのようなペレット化技術は一般に公知である。本発明の高密度ポリエチレン組成物はさらに溶融ふるい分け(melt screen)することができる。押出機内での溶融プロセスに続いて、溶融組成物を、各々の能動ふるい(active screen)が約2から約400(2から $4 \times 10^{-5}m$)、好ましくは、約2から約300(2から $3 \times 10^{-5}m$)、最も好ましくは、約2から約70(2から $7 \times 10^{-6}m$)のミクロン保持サイズを有する1またはそれ以上の能動ふるい(2以上が直列に位置する)に約5から約100 lb/hr/in²(1.0から約20 kg/s/m²)の質量流量で通過させる。そのようなさらなる溶融ふるい分けは米国特許第6,485,662号に開示され、これは参照によりそれが溶融ふるい分けを開示する程度まで本明細書に組み込まれる。

20

30

【0077】

代わりの製造においては、上述のように、直列および平行に連結された多段連続重合系を用いることができる。本発明の一実施形態においては、共触媒を含む触媒系、エチレン、1またはそれ以上のアルファ-オレフィンモノマー、水素並びに、任意に、不活性気体および/または液体、例えば、 N_2 、イソペンタンおよびヘキサンを、第2反応器に連結され、その第2反応器が第3反応器に直列に連結する第1反応器に連続的に供給し；次に、第1成分/活性触媒混合物を、例えばバッチ式に、第1反応器から第2反応器、次いで第3反応器に連続的に移送する。エチレン、水素、共触媒並びに、任意に、不活性気体および/または液体、例えば、 N_2 、イソペンタンおよびヘキサンを第2および第3反応器に連続的に供給し、最終生成物、すなわち、高密度ポリエチレン組成物を、例えばバッチ式に、第3反応器から連続的に取り出す。好ましい様式は、バッチ量の第1成分を第1反応器から取り、これらを第2反応器に移送した後、第2反応器からバッチを取り、これらを第3反応器に、再循環気体圧縮システムによって生成される差圧を用いて、連続して

40

50

移送する。その代わりに、第1反応器から第2反応器および第3反応器の両者に平行して供給することができ、第1反応器からの生成物を第2もしくは第3反応器のいずれかに移送することができる。次に、高密度ポリエチレン組成物を不活性雰囲気条件下でバージンに移送する。続いて、残留炭化水素を除去し、水分を導入してあらゆる残留アルミニウムアルキルおよびあらゆる残留触媒を還元した後、ポリマー、すなわち、本発明の高密度ポリエチレン組成物を酸素に露出することができる。次に、本発明の高密度ポリエチレン組成物を押出機に移送し、ペレット化する。そのようなペレット化技術は一般に公知である。本発明の高密度ポリエチレン組成物はさらに溶融ふるい分けすることができる。押出機内での溶融プロセスに続いて、溶融組成物を、各々の能動ふるいが約2から400(2から $4 \times 10^{-5} \text{ m}$)、好ましくは、約2から約300(2から $3 \times 10^{-5} \text{ m}$)、最も好ましくは、約2から約70(2から $7 \times 10^{-6} \text{ m}$)のミクロン保持サイズを有する1またはそれ以上の能動ふるい(2以上が直列に位置する)に約5から約100 lb/hr/in^2 (1.0から約20 kg/s/m^2)の質量流量で通過させる。そのようなさらなる溶融ふるい分けは米国特許第6,485,662号に開示され、これは参照によりそれが溶融ふるい分けを開示する程度まで本明細書に組み込まれる。

10

【0078】

別の代わりの製造においては、本発明の高密度ポリエチレン組成物を、2またはそれ以上の独立した反応器(各々、同じであるかもしくは異なる触媒を用いる)において製造されたポリマーから、反応後配合で製造することができる。

【0079】

用途においては、本発明の高密度ポリエチレン組成物は成形物品の製造に用いることができる。そのような物品には、これらに限定されるものではないが、留め具、例えば、ボトルキャップが含まれる。異なる方法を物品、例えば、ボトルキャップの製造に用いることができる。適切な従来技術には、これらに限定されるものではないが、注型が含まれる。

20

【0080】

注型法においては、本発明の高密度ポリエチレン組成物をホッパーを介して押出機に供給する。押出機は、本発明の高密度ポリエチレン組成物を搬送、加熱、溶融および加圧して溶融流を形成する。溶融流は、ノズルを介して、閉鎖されたままの比較的冷たい型内に圧力下で強制排出され、それにより型が充填される。溶融物は、完全に硬化するまで、冷却されて固化される。その後、型を開放し、成型された物品、例えば、ボトルキャップを取り出す。注型キャップは基体の外周から軸方向に広がるスカートを含むことができ、かつキャップを容器に固定するための内部ネジ山をさらに含むことができる。

30

【0081】

本発明の高密度ポリエチレン組成物を含む留め具、例えば、ボトルキャップは、改善された環境耐ストレスクラック性を示す。そのようなボトルキャップは炭酸飲料の圧力に耐えるのに適する。そのようなボトルキャップは、さらに、ボトルの閉鎖および密封、すなわち、キャップをボトルにねじ込むのに最適な、機械によってもたらされるトルク、もしくはボトルの開封、すなわち、キャップのネジを開けるのに最適な、人によってもたらされるトルクを容易にする。

40

【実施例】**【0082】**

本発明が、具体的に開示されていない、いかなる成分が存在しない状態でも実施可能であることは理解される。以下の実施例は本発明をさらに説明するために提供されるものであり、限定するものと解釈されるべきではない。

【0083】**(本発明の実施例1-6)**

本発明の実施例1-6は以下の手順に従って調製した：二重連続重合系、例えば、直列で稼働する第1気相反応器および第2気相反応器を用意した。エチレン、1またはそれ以上のアルファ-オレフィンモノマー、水素、鉱物油中にスラリー化された触媒、例えば

50

、チーグラー・ナッタ触媒、 N_2 およびイソペンタンを第1反応器に連続的に供給した。続いて、共触媒、例えば、トリエチルアルミニウム (TEAL) を第1反応器に連続的に供給して触媒を活性化した。1-ヘキセンの存在下におけるエチレンの第1重合反応を、第1反応器内、以下で表Iに示される条件下で行い、それにより第1成分-触媒複合体を生成した。その第1成分-触媒複合体を第2反応器に連続的に移送した。加えて、エチレン、水素、共触媒、例えば、TEAL、 N_2 およびイソペンタンを第2反応器に連続的に供給した。さらなる触媒は第2反応器には添加しなかった。エチレンの第2重合反応を、第2反応器内、以下で表Iに示される条件下で行い、それにより第1成分-触媒-第2成分複合体を生成した。その第1成分-触媒-第2成分複合体を第2反応器からバッチ式に生成物チャンパー内に取り出し、そこでそれをパージして残留炭化水素を除去した後、ファイバーパックスドラム (fiberpak drum) に移送した。そのファイバーパックスドラムを加湿窒素で連続的にパージした。ポリマー、すなわち、本発明の高密度ポリエチレン組成物をミキサー/ペレットタイザー内でさらに処理した。そのポリマー、すなわち、本発明の高密度ポリエチレン組成物をミキサー内で溶融し、添加物をポリマー、本発明の高密度ポリエチレン組成物、マトリックス中に分散させた。本発明の高密度ポリエチレン組成物をダイプレートを介して押出し、ペレット化して冷却した。本発明の実施例1-6の樹脂サンプルをそれらの特性についてペレットから試験し、またはASTM D-4703-00に従って試験ブランクを形成した後、それらの特性について試験した。そのような特性は表IおよびII並びに図1-6に示される。本発明の実施例1-6の樹脂サンプルは、ASTM D-955に従い、60mm×60mm×2mmブランクを用いて収縮特性についても試験し、それらの結果は表IVに示される。

10

20

【0084】

(比較例A)

比較例Aは、B4020N1331の商品名で米国のINEOS Olefins & Polymersから商業的に入手可能である、高密度ポリエチレンコポリマーである。比較例Aの樹脂サンプルをそれらの特性についてペレットから試験し、またはASTM D-4703-00に従って試験ブランクを形成した後、それらの特性について試験した。そのような特性は表IIIに示される。

【0085】

(試験法)

他に注記されない限り、本明細書で報告される値は以下の試験法に従って決定した。

30

【0086】

密度 (g/cm^3) は、ASTM-D 792-03、方法Bに従い、イソプロパノール中で測定した。検体は、成型の1時間以内に、測定に先立ってイソプロパノール浴中、23℃で8分間状態調節して熱平衡を達成した後に測定した。検体は、ASTM D-4703-00、付録Aに従い、手順Cによる約190℃で5分の初期加熱期間および15℃/分の冷却速度で圧縮成型した。検体はプレス内で「触って冷たく」なるまで連続冷却しながら45℃に冷却した。

【0087】

メルトインデックス (I_2) は、190℃、2.16kgの荷重の下で、ASTM D-1238-03に従って測定した。

40

【0088】

メルトインデックス (I_5) は、190℃、5.0kgの荷重の下で、ASTM D-1238-03に従って測定した。

【0089】

メルトインデックス (I_{10}) は、190℃、10.0kgの荷重の下で、ASTM D-1238-03に従って測定した。

【0090】

メルトインデックス ($I_{21.6}$) は、190℃、21.6kgの荷重の下で、ASTM D-1238-03に従って測定した。

50

【 0 0 9 1 】

収縮は、ASTM D - 9 5 5 に従い、6 0 mm × 6 0 mm × 2 mm プラークを用いて測定した。

【 0 0 9 2 】

重量平均分子量 (M w) および数平均分子量 (M n) は、以下で説明されるように、当分野において公知の方法に従い、従来の G P C を用いて決定した。

【 0 0 9 3 】

エチレンポリマーの分子量分布はゲル浸透クロマトグラフィー (G P C) によって決定した。クロマトグラフィーシステムは、Precision Detectors (Amherst, MA) 2 角度レーザー光散乱検出器 Model 2 0 4 0 を備える、Waters (Milliford, MA) 1 5 0 高温ゲル浸透クロマトグラフィーからなるものであった。この光散乱検出器の 1 5 ° 角を算出のために用いた。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 DM 4 0 0 を用いて行った。このシステムには Polymer Laboratories からオンライン溶媒脱気装置が取り付けられていた。カルーセル区画は 1 4 0 で稼働させ、カラム区画は 1 5 0 で稼働させた。用いたカラムは、4 本の Shodex HT 8 0 6 M 3 0 0 mm、1 3 μ m カラムおよび 1 本の Shodex HT 8 0 3 M 1 5 0 mm、1 2 μ m カラムであった。用いた溶媒は 1 , 2 , 4 トリクロロベンゼンであった。サンプルは 5 0 ミリリットルの溶媒中に 0 . 1 グラムのポリマーの濃度で調製した。クロマトグラフィー溶媒およびサンプル調製溶媒は 2 0 0 μ g / g のブチル化ヒドロキシトルエン (BHT) を含んでいた。両溶媒源は窒素散布 (nitrogen sparged) した。ポリエチレンサンプルは、1 6 0 で 4 時間、穏やかに攪拌した。用いた注入容積は 2 0 0 マイクロリットルであり、流速は 0 . 6 7 ミリリットル / 分であった。G P C カラムセットの較正は、5 8 0 から 8 , 4 0 0 , 0 0 0 の範囲の分子量を有し、個々の分子量の間に少なくとも 1 0 の隔たりを有する 6 つの「カクテル」混合物として手配される、2 1 のナロー分子量分布ポリスチレン標準で行った。これらの標準は Polymer Laboratories (Shropshire, UK) から購入した。ポリスチレン標準は、1 , 0 0 0 , 0 0 0 g / mol に等しいか、もしくはそれを上回る分子量については 5 0 ミリリットルの溶媒中に 0 . 0 2 5 グラムで、1 , 0 0 0 , 0 0 0 g / mol 未満の分子量については 5 0 ミリリットルの溶媒中に 0 . 0 5 グラムで調製した。ポリスチレン標準は 8 0 で 3 0 分間穏やかに攪拌しながら溶解した。これらのナロー標準混合物を最初に、最高分子量成分を減少させる順番で流し、分解を最小限に止めた。ポリスチレン標準のピーク分子量を (Williams and Ward, J. Polym. Sci., Polym. Let., 6,621 (1968) に記載される) 下記等式を用いてポリエチレン分子量に変換した：

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

(式中、M は分子量であり、A は 0 . 4 1 の値を有し、B は 1 . 0 に等しい)

多検出器オフセットを決定するための系統的アプローチを、Balke, Mourey ら (Mourey and Balke, Chromatography Polym. Chpt 12, (1992) および Balke, Thitiratsakul, Lew, Cheung, Mourey, Chromatography Polym. Chpt 13, (1992)) によって公開されるものに一致する方法で、自社ソフトウェアを用いて Dow ブロードポリスチレン 1 6 8 3 からの 2 検出器ログ結果をナロー標準較正曲線からのナロー標準カラム較正結果に最適化して行った。オフセット決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)) によって公開されるものに一致する方法で得た。分子量の決定に用いた全注入濃度は、NIST ポリエチレンホモポリマー標準 1 4 7 5 を参照して測定された、分子量 1 1 5 , 0 0 0 g / mol の直鎖ポリエチレンホモポリマーからのサンプル屈折率面積および屈折率検出器較正から得た。このクロマトグラフィー濃度は、第 2 ピリアル係数効果 (分子量に対する濃度効果) への取り組みを排除するのに十分な低さであるものと仮定した。分子量の算出は自

社ソフトウェアを用いて行った。数平均分子量、重量平均分子量およびz平均分子量の算出は、屈折計の信号が重量分率に正比例するものと仮定して、以下の式に従って行った。基線減算屈折計信号を下記式において重量分率の代わりに直接用いることができる。分子量は従来の較正曲線からのものであっても光散乱対屈折計比からの絶対分子量であってもよいことに注意されたい。z平均分子量の改善された見積もり、基線減算光散乱信号を下記式(2)において重量平均分子量および重量分率の積の代わりに用いることができる：
【数1】

$$\begin{aligned}
 \text{a) } \overline{Mn} &= \frac{\sum_i w f_i}{\sum_i \left(\frac{w f_i}{M_i} \right)} & \text{b) } \overline{Mw} &= \frac{\sum_i (w f_i * M_i)}{\sum_i w f_i} & 10 \\
 \text{c) } \overline{Mz} &= \frac{\sum_i (w f_i * M_i^2)}{\sum_i (w f_i * M_i)} & & & 20
 \end{aligned} \quad (2)$$

【0094】

分布の二峰性は、例えば、Wild et al., Journal of Polymer Science. Poly. Phys. E d., Vol. 20, p. 441 (1982)、U.S. 4, 798, 081 (Hazlittら)もしくはU.S. 5, 089, 321 (Chumら)(それらすべての開示は参照により本明細書に組み込まれる)に記載される、温度上昇溶出分画(temperature rising elution fractionation)(典型的には、「TREF」と略される)データにおける最高温度ピークの重量分率に従って特徴付けた。解析的温度上昇溶出分画分析(analytical temperature rising elution fractionation)(U.S. 4, 798, 081に記載され、本明細書では「ATREF」と略される)においては、分析しようとする組成物を適切な熱溶媒(例えば、1, 2, 4トリクロロベンゼン)に溶解し、不活性支持体(例えば、ステンレス鋼ショット)を収容するカラム内で徐々に温度を低下させることによって結晶化させる。このカラムは赤外線検出器および示差粘度計(DV)検出器の両者を備える。次に、溶出溶媒(1, 2, 4トリクロロベンゼン)の温度を徐々に上昇させることによって結晶化ポリマーサンプルをカラムから溶出することにより、ATREF-DVクロマトグラム曲線を生成する。このATREF-DV法はWO99/14271にさらに詳細に記載され、その開示は参照により本明細書に組み込まれる。

【0095】

高密度分率(パーセント)は、以下でさらに詳細に説明される、解析的温度上昇溶出分画分析(U.S. 4, 798, 081に記載され、本明細書では「ATREF」と略される)によって測定した。解析的温度上昇溶出分画(ATREF)分析は、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 Copolymers, J. Polym. Sci., 20, 441-455 (1982)(これらは参照によりそれらの全体が本明細書に組み込まれる)に記載される方法に従って行った。分析しようとする組成物をトリクロロベンゼンに溶解し、不活性支持体(ステンレス鋼ショット)を収容するカラム内で温度を20まで0.1 /分の冷却速度で徐々に低下させることによって結晶化させた。このカラムは赤外線検出器を備えていた。次に、溶出溶媒(トリクロロベンゼン)の温度を20から120まで1.5 /分の速度で徐々に上昇させることによって結晶化ポリマーサンプルをカラムから溶出することにより、ATREFクロマトグラム曲線を生成した。

【0096】

分岐分布は、以下で説明される結晶化分析細分化 (crystallization analysis fractionation) (CRYSTAF) によって決定した。分岐分布 (CRYSTAF) は、スペイン、ValenciaのPolymer Charから商業的に入手可能なCRYSTAF 200ユニットによって行った。サンプルを1, 2, 4トリクロロベンゼンに160 (0.66 mg/mL) で1時間溶解し、95 で45分間安定化させた。サンプリング温度は0.2 /分の冷却速度で95から30 の範囲であった。赤外線検出器を用いてポリマー溶液濃度を測定した。累積可溶性物質濃度をポリマー結晶化物として温度を低下させながら測定した。その累積プロフィールの分析的導関数はポリマーの短鎖分岐分布を反映する。

10

【0097】

CRYSTAF温度ピークおよび面積はCRYSTAFソフトウェア(バージョン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同定する。CRYSTAFピーク検出ルーチンは、温度ピークをdW/dT曲線の最大値として同定し、導関数曲線における同定されたピークのいずれかの側の最大の正の変曲間の面積を同定する。CRYSTAF曲線を算出するのに好ましい処理パラメータは、70 の温度限界および0.1の温度限界より上で0.3の温度限界より下の補整パラメータを有するものである。

【0098】

溶解度分布幅指数 (Solubility Distribution Breadth Index) (SDBI) は、以下の式に基づいて算出される、CRYSTAF法の幅の統計値である：

20

【数2】

$$SDBI = \int \sqrt[4]{(T - T_w)^4} \cdot w(T) dT$$

$$T_w = \int T \cdot w(T) dT$$

$$\int w(T) dT = 1$$

30

(式中、Tは温度であり、Wは重量分率であり、T_wは重量平均温度である)

【0099】

長鎖分布は当分野において公知の方法、例えば、低角度レーザー光散乱検出器が連結されたゲル浸透クロマトグラフィー (GPC-LALS) および示差粘度計検出器を備えるゲル浸透クロマトグラフィー (GPC-DV) に従って決定した。

40

【0100】

樹脂の剛性は、5パーセント歪みでの曲げ弾性率並びに1パーセントおよび2パーセント歪み並びに0.5インチ/分 (13 mm/分) の試験速度での割線弾性率をASTM D 790-99、方法Bに従って測定することにより特徴付けた。

【0101】

引張降伏強度および破断点伸びは、ASTM D-638-03に従い、IV型検体を用いて2インチ/分 (50 mm/分) で測定した。

【0102】

環境耐ストレスクラック性 (ESCR) はASTM-D 1693-01、条件Bに従って測定した。クラッキングによる機械的破壊に対する樹脂の感受性は、一定の歪み条件

50

の下、クラック促進剤、例えば、石けん、湿潤剤等の存在下で測定した。測定は、刻み目を入れた検体に対して、50 に維持された10容量パーセントのIgepal CO-630（製造供給元Rhône-Poulenc、NJ）水溶液中および50 に維持された100容量パーセントのIgepal CO-630（製造供給元Rhône-Poulenc、NJ）水溶液で行った。ESCR値は、 F_{50} （確率グラフからの算出50パーセント破壊時間）および F_0 （試行において破壊が存在しない）として報告した。

【0103】

短鎖分岐分布およびコモノマー含有率は、Randall, Rev. Macromol, Chem. Chys., C29 (2&3), pp. 285-297およびU. S. 5, 292, 845（これらの開示はそのような測定に関連する程度まで参照により本明細書に組み込まれる）において論じられるように、 C_{13} NMRを用いて測定した。サンプルは、クロムアセチルアセトネート中に0.025 Mであるテトラクロロエタン-d₂/オルトジクロロベンゼンの約3 gの50/50混合物（緩和剤）を10 mm NMR管内の0.4 gのサンプルに添加することによって調製した。管およびその内容物を150 に加熱することによってサンプルを溶解して均一化した。100.6 MHzの¹³C共鳴周波数に対応するデータを、JEOL Eclipse 400 MHz NMR分光計を用いて収集した。取得パラメータは緩和剤の存在下における定量的な¹³Cデータの取得が保証されるように選択した。データは、ゲート制御1Hデカップリング、データファイルあたり4000の過渡応答（transient）、4.7秒の緩和遅延および1.3秒の取得時間、24,200 Hzのスペクトル幅および64 Kデータ点のファイルサイズを用い、プローブヘッドを130 に加熱しながら取得した。スペクトルの参照は30 ppmのメチレンピークに対して行った。その結果はASTM法D5017-91に従って算出した。

【0104】

樹脂のレオロジーはARES I（Advanced Rheometric Expansion System）レオメーターで測定した。ARESは歪み制御レオメーターであった。ロータリー・アクチュエーター（サーボモーター）が剪断変形を歪みの形態でサンプルに適用した。それに応答してサンプルがトルクを発生し、それをトランスデューサーによって測定した。歪みおよびトルクを用いて動的機械的特性、例えば、弾性率および粘度を算出した。サンプルの粘弾性特性は、溶融状態で、直径25 mmの平行プレート構成を用い、一定の歪み（5パーセント）および温度（190 ）並びにN₂パージで、並びに可変周波数（0.01から500 s⁻¹）の関数として測定した。樹脂の貯蔵弾性率、損失弾性率、tanデルタおよび複合粘度は、Rheometrics Orchestratorソフトウェア（v. 6.5.8）を用いて決定した。粘度比（0.1 rad⁻¹s⁻¹/100 rad⁻¹s⁻¹）は、0.1 rad/sの剪断速度で測定される粘度の100 rad/sの剪断速度で測定される粘度に対する比であるものと決定した。

【0105】

ビニル不飽和はASTM D-6248-98に従って測定した。

【0106】

低剪断レオロジー的特徴付けは、応力制御モードのRheometrics SR5000で、25 mm平行プレート備品を用いて行う。このタイプの幾何は、それがサンプルの取り込み中に最小圧搾流のみを必要とし、したがって残留応力が減少するため、円錐および平板に好ましいものである。

【0107】

\bar{g} 平均は以下の手順に従って決定した。クロマトグラフィシステムは、Precision Detectors（Amherst, MA）2角度レーザー光散乱検出器Model 2040、Polymer Char（Valencia, スペイン）からのIR4赤外検出器およびViscotek（Houston, TX）150R 4キャピラリー粘度計を備えるWaters（Millford, MA）150 高温クロマトグラフからなるものであった。光散乱検出器の15°角を算出の目的で用いた。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Vi

scotek Data Manager DM400を用いて行った。このシステムは Polymer Laboratoriesからのオンライン溶媒脱気装置を備えていた。カルーセル区画は140で稼働させ、カラム区画は150で稼働させた。用いたカラムは、Polymer Laboratoriesからの4本の20ミクロン混合床光散乱「Mixed A-LS」カラムであった。用いた溶媒は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グラムのポリマーの濃度で調製した。クロマトグラフィー用溶媒およびサンプル調製溶媒は200ppmのブチル化ヒドロキシルエン(BHT)を含んでいた。両溶媒源は窒素散布した。ポリエチレンサンプルは160で4時間、穏やかに攪拌した。用いた注入容積は200マイクロリットルであり、流速は1ミリリットル/分であった。

10

【0108】

GPCカラムセットの較正は、580から8,400,000の範囲の分子量を有し、個々の分子量の間に少なくとも10の隔たりを有する6つの「カクテル」混合物として手配される、21のナロー分子量分布ポリスチレン標準で行った。これらの標準はPolymer Laboratories (Shropshire, UK)から購入した。ポリスチレン標準は、1,000,000に等しいか、もしくはそれを上回る分子量については50ミリリットルの溶媒中に0.025グラムで、1,000,000未満の分子量については50ミリリットルの溶媒中に0.05グラムで調製した。ポリスチレン標準は80で30分間穏やかに攪拌しながら溶解した。これらのナロー標準混合物を最初に、最高分子量成分を減少させる順番で流し、分解を最小限に止めた。ポリスチレン標準のピーク分子量を(Williams and Ward, J. Polym. Sci., Polym. Let., 6, 621 (1968)に記載される)下記等式を用いてポリエチレン分子量に変換した：

20

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

(式中、Mは分子量であり、Aは0.43の値を有し、Bは1.0に等しい)

【0109】

多検出器オフセットを決定するための系統的アプローチを、Balke, Moureyら(Mourey and Balke, Chromatography Polym. Chpt 12, (1992)) (Balke, Thitiratsakul, Lew, Cheung, Mourey, Chromatography Polym. Chpt 13, (1992))によって公開されるものに一致する方法で、ソフトウェアを用いてDow Broad Polystyrene 1683からの3種類の検出器ログ結果をナロー標準較正曲線からのナロー標準カラム較正結果に最適化して行った。オフセット決定用の分子量データは、Zimm (Zimm, B.H., J. Chem. Phys., 16, 1099 (1948))およびKratovich (Kratovich, P., Classical Light Scattering from Polymer Solutions, Elsevier, Oxford, NY (1987))によって公開されるものに一致する方法で得た。分子量の決定に用いた全注入濃度は、分子量115,000の直鎖ポリエチレンホモポリマーからのサンプル屈折率面積および屈折率検出器較正から得た。このクロマトグラフィー濃度は、第2ビリアル係数効果(分子量に対する濃度効果)への取り組みを排除するのに十分な低さであるものと仮定した。

30

【0110】

サンプルについてg'平均を以下のように算出した：

40

1. 光散乱、粘度および濃度検出器をNBS 1475ホモポリマーポリエチレン(もしくは等価参照)で較正した；
2. 濃度検出器に対する光散乱および粘度計検出器オフセットを較正の項に記載されるように補正した；
3. 基線を光散乱、粘度計および濃度クロマトグラムから差し引き、屈折計クロマトグラムから観察可能である光散乱クロマトグラムにおけるすべての低分子量保持容積範囲の積分が確実なものとなるように積分窓を設定した；
4. 直鎖ホモポリマーポリエチレンMark-Houwink参照線を、少なくとも3.0の多分散性を有する標準を注入することによって確立して(上記較正法からの)データファイルを算出し、各クロマトグラフィースライスの定質量補正データからの固有粘度

50

および分子量を記録した；

5．関心のあるHDPEサンプルを注入して（上記較正法からの）データファイルを算出し、各クロマトグラフィースライスの実質量補正データからの固有粘度および分子量を記録した；

6．ホモポリマー線形参照固有粘度を以下の因子によってシフトさせた： $IV = IV + 1 / (1 + 2 * SCB / 1, 000 C * \text{分岐点長})$ （式中、IVは関心のあるHDPEサンプルの固有粘度であり、SCB / 1, 000 CはC13 NMRから決定され、分岐点長は、ブテンについて2、ヘキセンについて4、もしくはオクテンについて6である）；

7． g' 平均を下記等式に従って算出した。

【数3】

$$g' = \frac{\sum_{j=WhereM>40,000}^{HighestM} \left[c_j \times \left(\frac{IV_j}{IV_{Lj}} \right)_M \right] + \sum_{j=LowestM}^{WhereM>40,000} c_j}{\sum_{j=LowestM}^{HighestM} c_j}$$

10

（式中、 c はスライスの濃度であり、IVはHDPEの固有粘度であり、 IV_L は、同じ分子量（ M ）での、（関心のあるHDPEサンプルのSCBについて補正された）直鎖ホモポリマーポリエチレン参照の固有粘度である。）IV比は、光散乱データにおける自然散乱を説明するため、40,000未満の分子量では1であると仮定した。

20

【0111】

本発明はそれらの精神および本質的な属性から逸脱することなしに他の形態で具現することができ、したがって、参照は前記明細書ではなく添付の特許請求の範囲に対して、本発明の範囲を示すものとして、なされるべきである。

【0112】

【表 1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6
コモノマーのタイプ	1-ヘキセン	1-ヘキセン	1-ヘキセン	1-ヘキセン	1-ヘキセン	1-ヘキセン
触媒	チーグララー ・ナッタ	チーグララー ・ナッタ	チーグララー ・ナッタ	チーグララー ・ナッタ	チーグララー ・ナッタ	チーグララー ・ナッタ
共触媒	2.5%TEAL	2.5%TEAL	2.5%TEAL	2.5%TEAL	2.5%TEAL	2.5%TEAL
第1反応器のタイプ	気相	気相	気相	気相	気相	気相
第2反応器のタイプ	気相	気相	気相	気相	気相	気相
第1反応温度 (°C)	85	85	85	85	85	85
第2反応温度 (°C)	95	110	95	95	95	95
第1反応器圧力 (psi)	348	350	349	348	350	350
第2反応器圧力 (psi)	384	399	398	394	397	398
第1反応器 C ₂ 分圧 (psi)	22.9	32.3	33.9	29.1	45.2	48.1
第2反応器 C ₂ 分圧 (psi)	112.1	92.1	88.8	103.0	87.4	86.2
第1反応器 H ₂ /C ₂ モル比	0.090	0.145	0.146	0.145	0.207	0.203
第2反応器 H ₂ /C ₂ モル比	1.40	1.80	1.40	0.80	0.80	1.40
第1反応器 C ₆ /C ₂ モル比	0.060	0.036	0.031	0.032	0.020	0.021
第2反応器 C ₆ /C ₂ モル比	0.002	0.002	0.002	0.002	0.003	0.003
第1反応器 イソペンタン (モル%)	10.586	9.714	4.893	10.185	9.728	9.454
第2反応器 イソペンタン (モル%)	1.117	0.971	0.976	1.046	1.055	1.005

【表 2 A】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6
分配(第 1 反応器/第 2 反応器)	0.425/0.575	0.551/0.449	0.520/0.480	0.450/0.550	0.581/0.419	0.640/0.360
共触媒供給比(cc/hr) (第 1 反応器/第 2 反応器)	150/167	146/170	144/169	146/169	143/172	147/169
生成速度(lb/hr) (第 1 反応器/第 2 反応器)	23.0/30.8	29.2/24.4	30.1/27.6	25.1/30.4	30.0/21.6	29.9/16.7
床重量(lbs) (第 1 反応器/第 2 反応器)	80.7/120.8	79.6/125.2	85/122.2	81.7/111.8	79.1/114.2	79.9/122.2
F B D (lb/ft ³) (第 1 反応器/第 2 反応器)	12.0/15.4	12.0/15.9	12.4/14.7	12.2/13.9	12.0/14.0	12.2/14.9
床容積(ft ³) (第 1 反応器/第 2 反応器)	6.7/7.9	6.7/7.9	6.8/8.3	6.7/8.0	6.6/8.2	6.6/8.2
滞留時間(hr) (第 1 反応器/第 2 反応器)	3.5/2.2	2.7/2.3	2.8/2.1	3.3/2.0	2.6/2.2	2.7/2.6
S T Y (lb/hr/ft ³) (第 1 反応器/第 2 反応器)	3.4/3.9	4.5/3.1	4.4/3.3	3.8/3.8	4.6/2.6	4.5/2.0
メルトインデックス(I ₂₁) (第 1 成分)(~)(g/10 分)	2.46	4.84	4.79	4.63	10.79	11.04
密度(第 1 成分)(~)(g/cm ³)	0.9288	0.9358	0.9369	0.9366	0.9433	0.9430
残留 T i (ppm) (第 1 成分/第 2 成分)	3.93/1.75	3.57/2.15	3.87/1.96	3.6/1.78	2.57/1.65	2.35/1.54
残留 A i (ppm) (第 1 成分/第 2 成分)	108/66.8	86.4/61.5	88.4/60.2	100.2/72.7	82.0/68.4	77.7/67.7
A i / T i モル残留 T i (ppm) (第 1 成分/第 2 成分)	49.2/68.6	43.3/52.3	41.0/55.0	49.7/71.0	56.6/73.7	59.1/78.4
バルク密度(lb/ft ³)残留 T i (ppm) (第 1 成分/第 2 成分)	18.3/24.0	18.6/24.8	18.3/22.9	19.0/23.0	19.5/22.7	19.2/22.7

【表 2 B】

表 I I (続き)

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6
H-D ポリエチレン組成物 メルトインデックス (I ₂) (2.16g/10分)	1.6	1.5	1.4	1.5	1.6	1.6
H-D ポリエチレン組成物 メルトインデックス (I ₅) (5.0g/10分)	5.9	5.3	4.8	4.8	5.0	5.1
H-D ポリエチレン組成物 メルトインデックス (I _{21.6}) (21.6g/10分)	89.1	86.4	63.0	53.2	50.9	57.7
H-D ポリエチレン組成物 メルトフロー比 (MI ₂₁ /MI ₂)	57	58	44	36	32	36
H-D ポリエチレン組成物 メルトフロー比 (MI ₂₁ /MI ₅)	15	16	13	11	10	11
H-D ポリエチレン組成物 (M _n)	12730	10030	11700	14670	19600	13400
H-D ポリエチレン組成物 (M _w)	115750	105460	106790	106710	106580	104680
H-D ポリエチレン組成物 (M _w /M _n)	791400	579000	482600	473000	423800	463300

【0115】

10

20

30

40

【表 2 C】

表 I I (続き)

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6
A t r e f H D 分 率 (%)	83.0	83.2	79.3	82.0	83.2	86.7
A t r e f パーcentage 分 率 (%)	10.5	13.3	10.6	14.2	8.3	10.5
A t r e f M V 平 均	70412	77439	65518	75618	68449	70887
A t r e f パーcentage M v	78227	81700	72441	82924	73951	70948
10-2 秒-1 剪断速度での粘度 (P a . s)	10265	9110	8764	8294	6973	7460
10+2 秒-1 剪断速度での粘度 (P a . s)	910	932	1059	1123	1184	1102
10-2/10+2 比	11.3	9.8	8.3	7.4	5.9	6.8
曲げ弾性率 (0.5 in/分) (p s i)	227051	240071	235814	239265	233248	240173
2 % 割線弾性率 (p s i)	151884	162889	155572	160280	153836	161766
1 % 割線弾性率 (p s i)	184733	198177	189700	195254	187175	196579
引張強度 (p s i)	1716	1423	2786	3340	3707	4095
破断点での伸び (%)	931.1	698.9	583.5	754.1	917.9	1139.5
降伏強度 (p s i)	3500	3500	3519	3305	3694	3943
降伏点での伸び (%)	4.600	5.84	5.10	90.49	7.58	9.06
E S C R 試験データ						
50°C ; 10% Igepal ; 75 ミルブランク、 12 ミルスリット (F50 時間)	282.5	101.2	64.2	44.2	24.8	45
50°C ; 100% Igepal ; 75 ミルブランク、 12 ミルスリット (F50 時間)	F0>2000	>1470	>740	242.4	146.9	151.2

【表 3】

表 III

	比較例 A
メルトインデックス (I_2) (2.16 g / 10分)	2.2
メルトインデックス (I_5) (5.0 g / 10分)	7.0
メルトインデックス ($I_{21.6}$) (21.6 g / 10分)	90.2
メルトフロー比 (MI_{21} / MI_2)	42
メルトフロー比 (MI_{21} / MI_5)	12.9
密度 (g / cm^3)	0.9533
M_n	17910
M_w	111930
M_w / M_n	6.25
A t r e f HD分率 (%)	74.4
A t r e f パージ分率 (%)	15.8
A t r e f MV平均	68498
A t r e f パージMv	76271
10-2 秒-1 剪断速度での粘度 (Pa·s)	5100
10+2 秒-1 剪断速度での粘度 (Pa·s)	960
10-2 / 10+2 比	5.3
曲げ弾性率 (0.5 in/分) (psi)	203238
2%割線弾性率 (psi)	131837
1%割線弾性率 (psi)	159092
引張強度 (psi)	2765
破断点での伸び (%)	990.6
降伏強度 (psi)	3870
降伏点での伸び (%)	-
E S C R 試験データ	
50°C ; 10% Igepal ; 75 ミルプラーク、 12 ミルスリット (F50 時間)	35.2
50°C ; 100% Igepal ; 75 ミルプラーク、 12 ミルスリット (F50 時間)	26.1

10

20

30

40

【0117】

【表 4】

実施例 番 号	色	成核剤	48 時間後の 流動方向の 収縮 (%)	48 時間後の 流動に交差する 方向の収縮 (%)
本発明 1	天然	なし	3.51	1.01
本発明 1	緑	なし	3.65	0.96
本発明 1	青	なし	3.68	1.05
本発明 2	天然	なし	3.77	0.99
本発明 2	緑	なし	3.78	1.25
本発明 2	青	なし	3.93	0.93
本発明 3	天然	なし	3.48	1.02
本発明 3	緑	なし	3.59	0.83
本発明 3	青	なし	3.65	1.05
本発明 4	天然	なし	3.47	1.25
本発明 4	緑	なし	3.53	0.78
本発明 4	青	なし	3.77	1.35
本発明 5	天然	なし	3.44	1.20
本発明 5	天然	HPN-20E	3.52	0.53
本発明 5	天然	KSt	3.59	0.91
本発明 5	白	なし	3.77	1.17
本発明 5	緑	なし	3.53	1.10
本発明 5	赤	なし	3.62	0.76
本発明 5	白-2	なし	3.69	1.18
本発明 5	青	なし	3.45	1.11
本発明 5	オレンジ	なし	3.70	0.65
本発明 5	白	HPN-20E	3.52	0.53
本発明 5	緑	HPN-20E	3.53	0.73
本発明 5	赤	HPN-20E	3.59	0.59
本発明 5	白-2	HPN-20E	3.63	0.39
本発明 5	青	HPN-20E	3.50	0.56
本発明 5	オレンジ	HPN-20E	3.63	0.48
本発明 5	緑	KSt	3.53	0.97
本発明 5	青	KSt	3.56	0.91
本発明 6	天然	なし	3.48	1.10
本発明 6	緑	なし	3.54	1.08
本発明 6	青	なし	3.65	1.09
比較 A	天然	なし	3.57	1.39
比較 A	白	なし	3.38	1.22
比較 A	青	なし	3.39	1.24
比較 A	オレンジ	なし	3.93	0.91

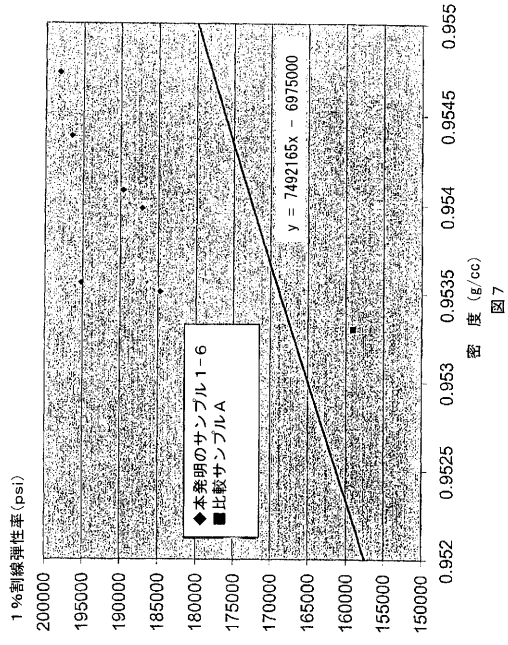
10

20

30

40

【 図 7 】



【 図 1 】

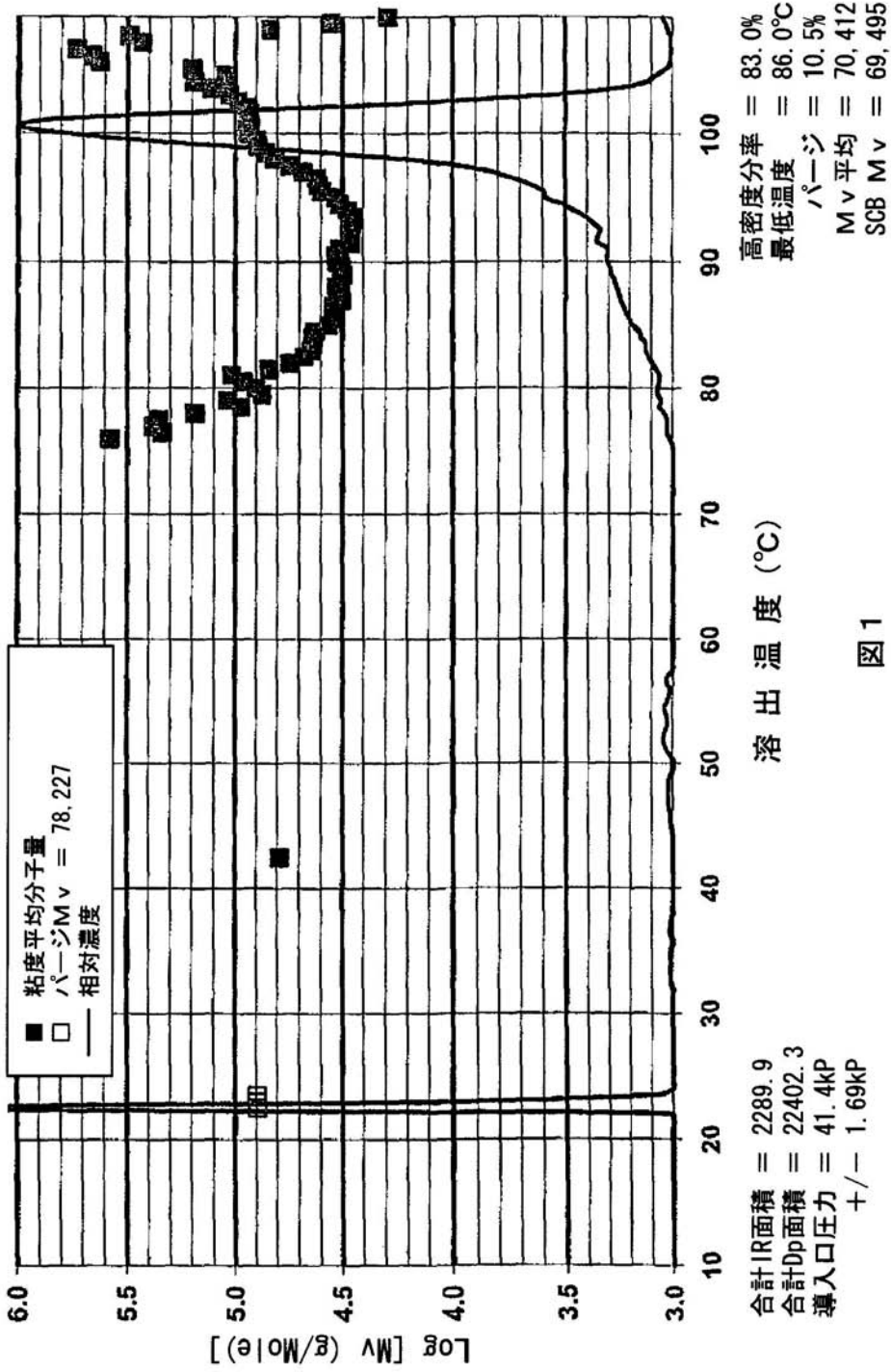


図 1

【 図 2 】

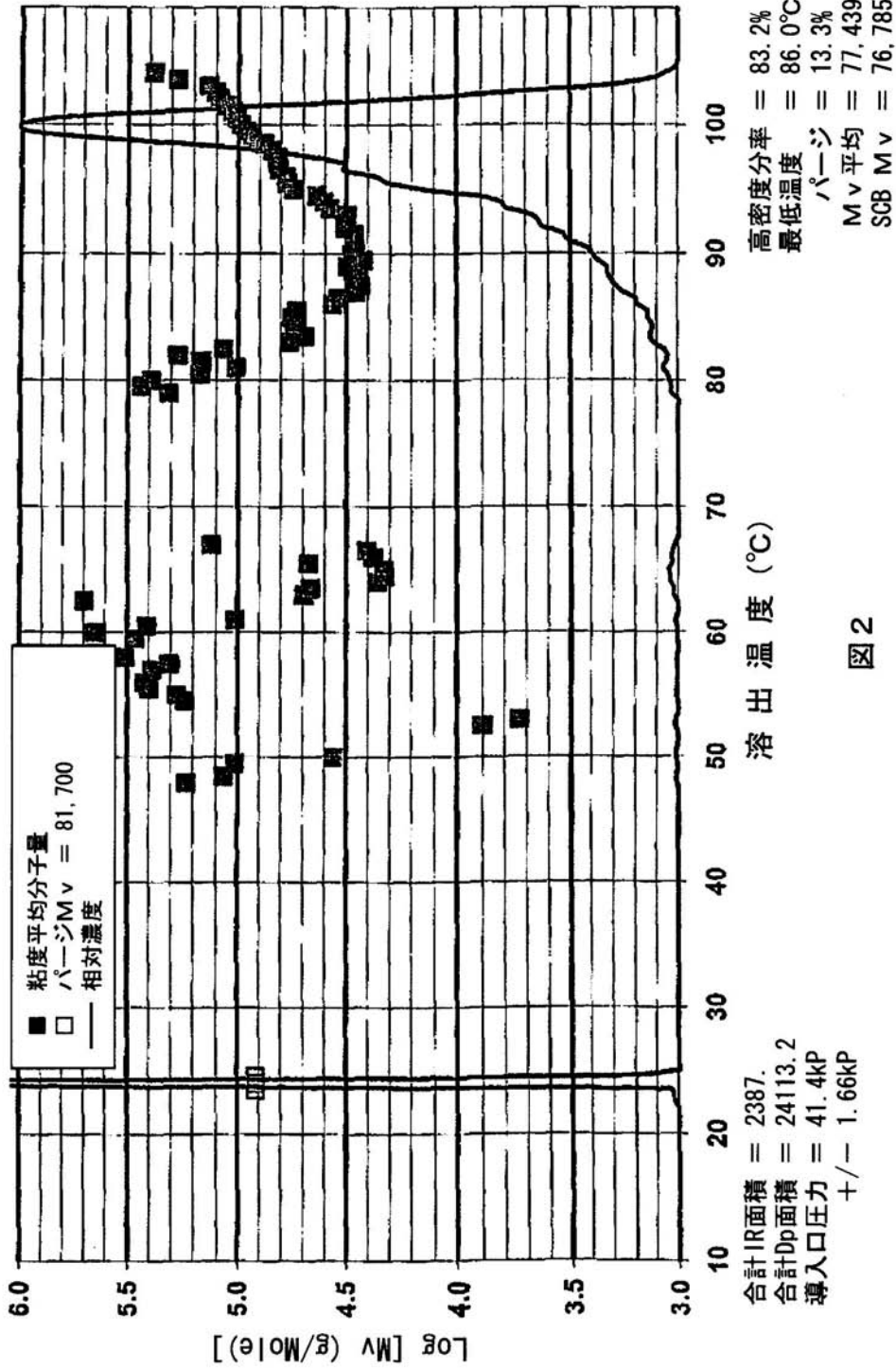


図 2

【 図 3 】

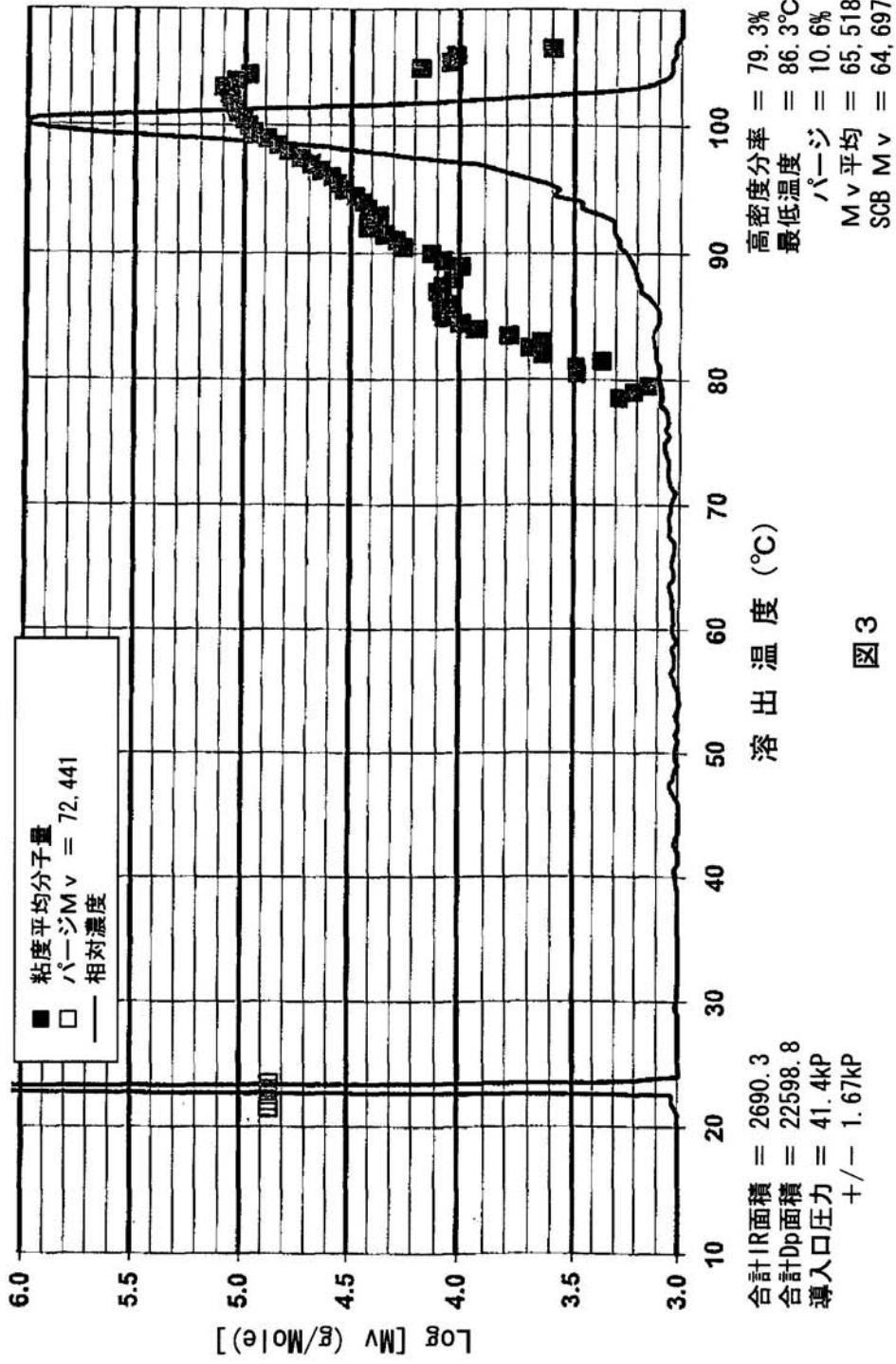


図 3

【 図 4 】

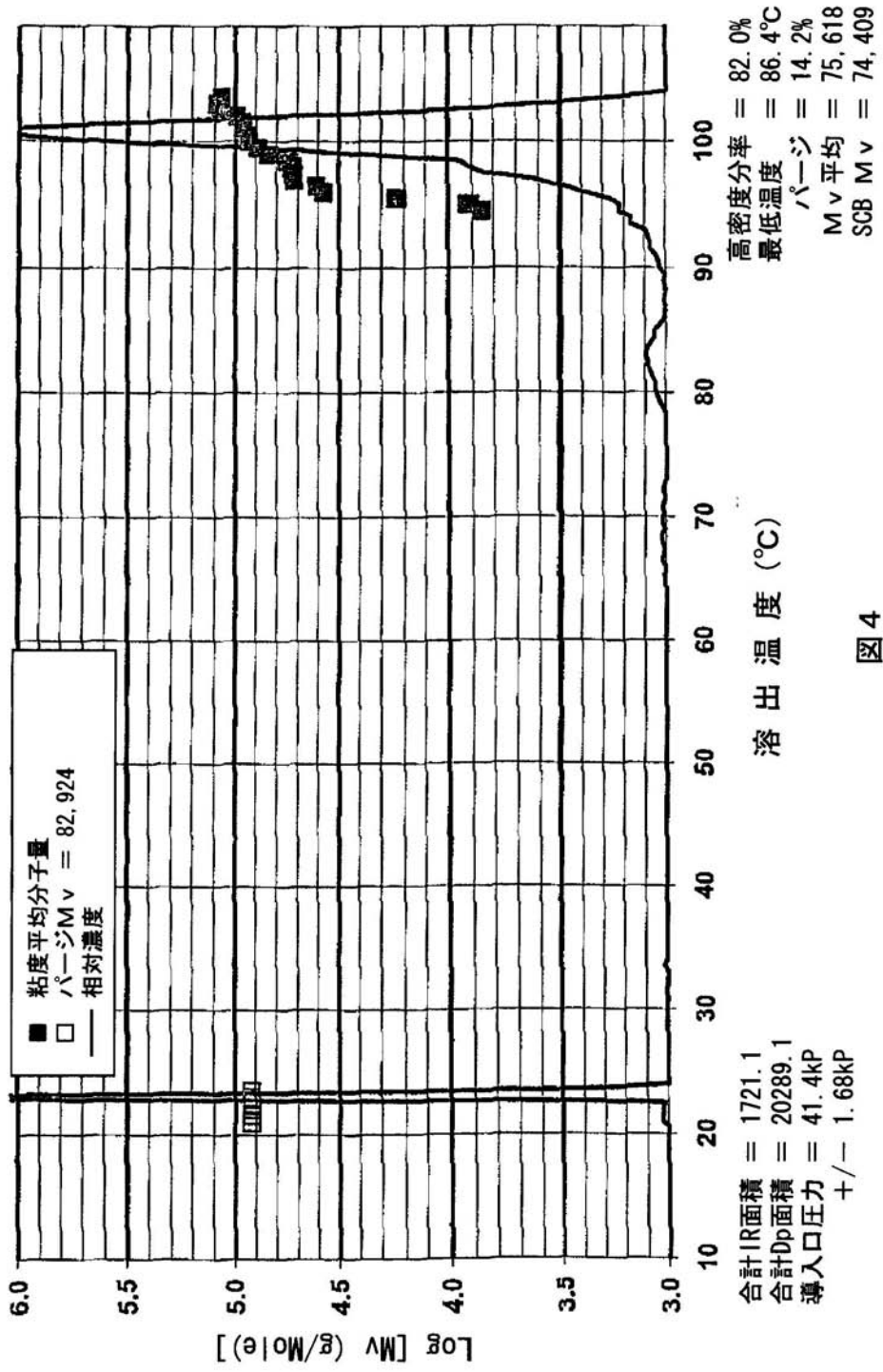


図 4

【 図 5 】

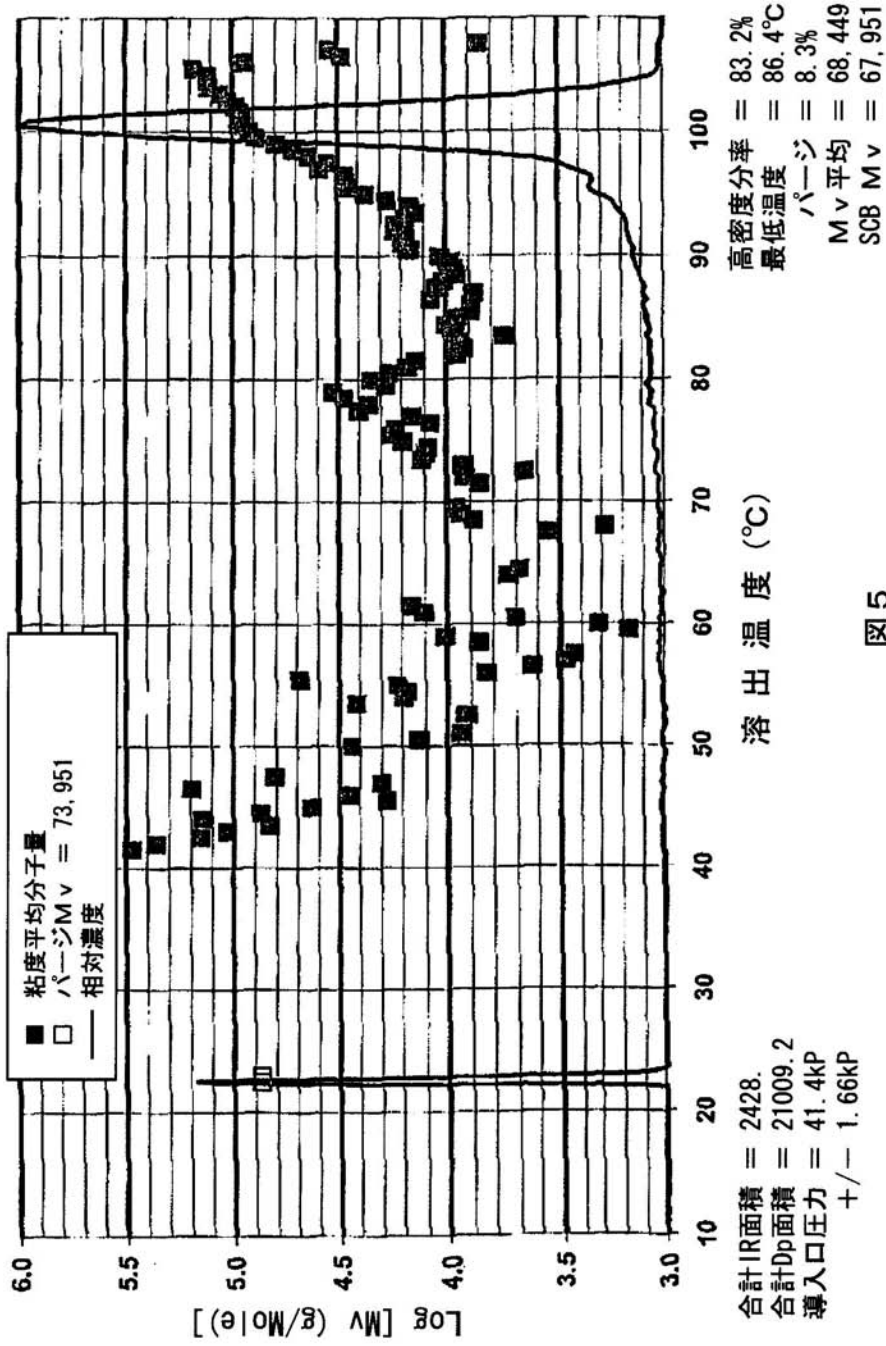


図 5

【 図 6 】

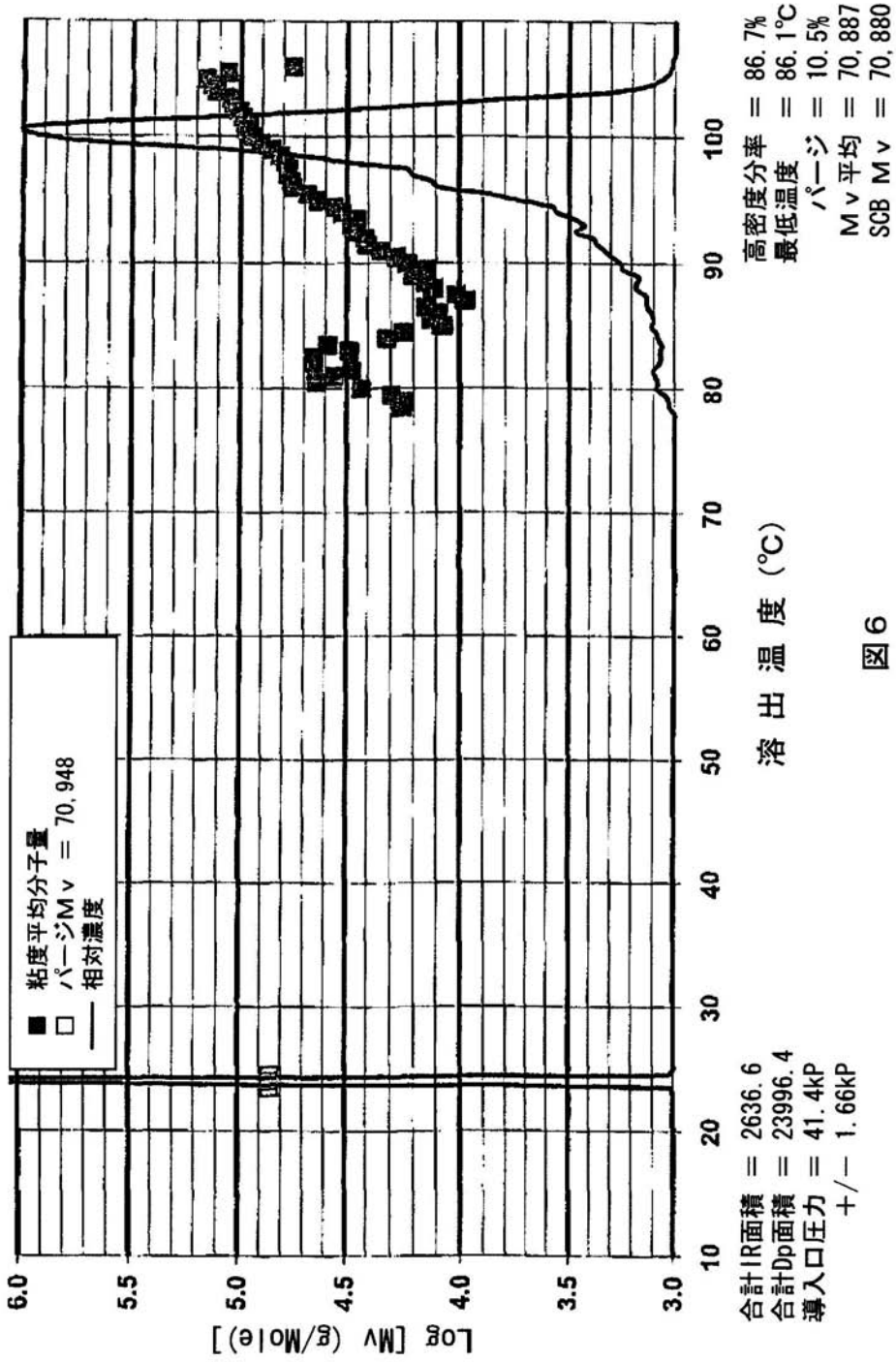


図 6

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No PCT/US2007/082502
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C08L23/02 C08F255/02 C08F2/34 C08F297/00		
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) C08F C08L B29C		
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, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 01/62847 A (BOREALIS TECH OY [FI]; VAEHAELAE MARTTI [FI]; SALMINEN HANNU [FI]; LEH) 30 August 2001 (2001-08-30) page 7, line 16 - line 18 page 8, line 27 - page 9, line 7 page 11, line 25 - page 12, line 6; claims; examples	1-51
A	GB 1 206 795 A (UNION CARBIDE CORP [US]) 30 September 1970 (1970-09-30) the whole document	1-51
A	GB 1 205 635 A (ICI LTD [GB]) 16 September 1970 (1970-09-16) page 1, line 30 - line 67 page 1, line 85 - line 86 page 2, line 73 - line 96	1-51
-/--		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents:		
<p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>		<p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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.</p> <p>"Z" document member of the same patent family</p>
Date of the actual completion of the international search 15 April 2008		Date of mailing of the international search report 22/04/2008
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016		Authorized officer Iraegui Retolaza, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2007/082502

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 485 217 A (GUNTER HARVEY R [US] ET AL) 27 November 1984 (1984-11-27) the whole document	1-51

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2007/082502

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0162847	A	30-08-2001	AT 294836 T	15-05-2005
			AU 4071101 A	03-09-2001
			CA 2400662 A1	30-08-2001
			CN 1423677 A	11-06-2003
			DE 60110570 D1	09-06-2005
			DE 60110570 T2	19-01-2006
			EA 5738 B1	30-06-2005
			EP 1265959 A1	18-12-2002
			FI 20000397 A	21-08-2001
			NO 20023941 A	09-10-2002
			US 2003042658 A1	06-03-2003
			GB 1206795	A
GB 1205635	A	16-09-1970	BE 715028 A	12-11-1968
			ES 353811 A1	16-10-1969
			FR 1578947 A	22-08-1969
			NL 6806722 A	13-11-1968
US 4485217	A	27-11-1984	CA 1244574 A1	08-11-1988

フロントページの続き

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, 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, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, 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, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(72) 発明者 ミッチー, ウィリアム
アメリカ合衆国 テキサス州 77459, ミゾーリ シティ, サウス フィツザラルド ウェイ
9111

(72) 発明者 ホワイテッド, ステファニー
アメリカ合衆国 ウェストバージニア州 25314, チャールストン, フーバー ロード 19
15

(72) 発明者 ウェイカー, ネイサン
アメリカ合衆国 テキサス州 77098, ヒューストン, ダブリュ・メイン ストリート 21
35

(72) 発明者 エルレイ ブリストー, デール
カナダ国 オーエヌ エヌ7 ヴィ 2 ゼット 8, サーニア, チューダー クローズ イースト 8
65

F ターム(参考) 4J002 BB03X BB05W GG01 GG02
4J100 AA01Q AA02P AA03Q AA04Q AA07Q AA15Q AA16Q AA19Q AA21Q CA04
DA01 DA14 DA42 FA22 JA58

【要約の続き】

密度ポリエチレン組成物が少なくとも1のメルトインデックス(I_2)および0.950から0.960 g/cm³の範囲の密度を有する工程。本発明による注型物品は上述の本発明の高密度ポリエチレン組成物を含み、そのような物品は注型によって製造される。