

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号
特表2005-528501
(P2005-528501A)

(43) 公表日 平成17年9月22日(2005.9.22)

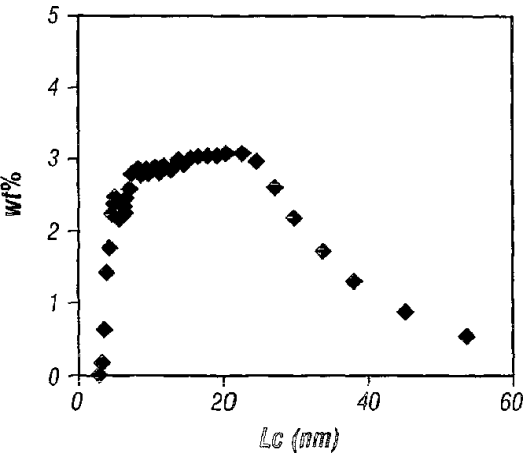
(51) Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C O 8 L 23/06	C O 8 L 23/06	4 F O 7 1
C O 8 J 5/00	C O 8 J 5/00 C E S	4 J O O 2

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 32 頁)			
(21) 出願番号	特願2004-510322 (P2004-510322)	(71) 出願人	591123001
(86) (22) 出願日	平成15年6月4日(2003.6.4)		ユニオン・カーバイド・ケミカルズ・アンド・プラスチック・テクノロジー・コーポレーション
(85) 翻訳文提出日	平成17年2月1日(2005.2.1)		アメリカ合衆国06817コネティカット州ダンバリー、オールド・リッジバリー・ロード39
(86) 国際出願番号	PCT/US2003/017642	(74) 代理人	100092783
(87) 国際公開番号	W02003/102075		弁理士 小林 浩
(87) 国際公開日	平成15年12月11日(2003.12.11)	(74) 代理人	100095360
(31) 優先権主張番号	60/386, 291		弁理士 片山 英二
(32) 優先日	平成14年6月4日(2002.6.4)	(74) 代理人	100093676
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 小林 純子
		(74) 代理人	100120134
			弁理士 大森 規雄
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 ポリマー組成物およびそれらからパイプ類を製造する方法

(57) 【要約】

ポリマー組成物は、低分子量（LMW）エチレンポリマー成分および高分子量（HMW）エチレンポリマー成分を含む。好適には、LMWポリエチレン成分およびHMWポリエチレン成分は、組成物中で共結晶化し、ラメラ厚み分布（LTD）曲線中で単一または実質的な単一ピークを示す。LMWおよびHMWポリエチレン成分のエチレンポリマーは、ホモポリエチレンまたはエチレンコポリマーのどちらでもよい。好適には、両成分は同一または異なる組成の（すなわち、同一または異なるモノマーの）エチレンコポリマーである。LTD曲線において実質的な単一ピークを有するポリマー組成物を選択することを含む、パイプの製造方法を記載する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

- a) L M W ポリエチレン成分、および、
- b) H M W ポリエチレン成分、

を含むポリマー組成物であり、前記ポリマー組成物は、L T D 曲線において実質的な単一ピークを有し、約 80 および約 2.4 M P a において約 1000 時間より大きい P E N T 値を有する、ポリマー組成物。

【請求項 2】

- a) L T D 曲線において実質的な単一ピークを有するポリマー組成物を選択し、
- b) 前記ポリマー組成物を押出してパイプを形成する、パイプの製造方法。

10

【請求項 3】

前記ポリマー組成物が、約 80 および約 3 M p a で約 6000 時間より大きな P E N T 値を有する、請求項 1 または 2。

【請求項 4】

前記ポリマー組成物が、約 80 および約 3 M p a で約 6500 時間より大きな P E N T 値を有する、請求項 1 または 2。

【請求項 5】

前記ポリマー組成物が、約 0.940 g / c m³ より大きい密度、約 200,000 から約 350,000 の範囲内の平均分子量、ならびに、約 15 から約 40 のメルトフロー比 (I₂ / I₅) を有する、請求項 1 または 2。

20

【請求項 6】

前記 H M W ポリエチレン成分が、C₄ から C₁₀ オレフィン類よりなる群から選択されるコモノマーを含む、請求項 1 または 2。

【請求項 7】

前記コモノマー含有率が 0 から約 40 % の範囲である、請求項 6。

【請求項 8】

前記 L M W ポリエチレン成分が、C₄ から C₁₀ オレフィン類からなる群より選択されるコモノマーを含む、請求項 1 または 2。

【請求項 9】

コモノマー含有率が、0 から約 30 % の範囲である、請求項 8。

30

【請求項 10】

前記ポリマー組成物がバイモダルである、請求項 1 または 2。

【請求項 11】

前記 H M W ポリエチレン成分が、前記ポリマー組成物中の前記 H M W 成分と前記 L M W ポリエチレン成分との合計重量の約 48 から約 67 重量パーセントを構成する、請求項 1 または 2。

【請求項 12】

前記 L M W ポリエチレン成分が、前記ポリマー組成物中の前記 H M W 成分と前記 L M W ポリエチレン成分との合計重量の約 33 から約 52 重量パーセントを構成する、請求項 1 または 2。

40

【請求項 13】

前記ポリマー組成物が、

- 1) A S T M 方法 D - 1505 で測定した密度が最低でも約 0.940 g / c m³、
- 2) 約 0.2 から約 1.5 g / 10 分のメルトインデックス (I₂)、
- 3) 約 20 から約 50 のメルトフロー比 (I₂₁ / I₅)、
- 4) 約 15 から約 40 の分子量分布、M_w / M_n を有し、

ここで前記 H M W ポリエチレン成分は、前記組成物の約 30 から約 70 重量パーセントを構成し、最低約 0.890 g / c m³ の A S T M D - 1505 で測定した密度を有し、約 0.01 から約 0.2 g / 10 分のメルトインデックス (I₂) を有し、約 20 から約 65 のメルトフロー比 (I₂₁ / I₂) を有し、

50

ここで前記 L M W ポリエチレン成分は、前記組成物の約 30 から約 70 重量パーセントを構成し、最低約 0.940 g/cm^3 の A S T M D - 1505 で測定した密度を有し、約 40 から約 2000 g/10分 のメルトフローインデックス (I_2) を有し、ならびに、約 10 から約 65 のメルトフロー比 ($I_{2.1}/I_2$) を有する、請求項 1 または 2。

【請求項 14】

請求項 1 の前記ポリマー組成物から製造されるパイプまたは請求項 2 のパイプが、10 M p a において - 5 以下の高速クラック伝播 (R C P) S 4 値を有する、請求項 1 または 2。

【請求項 15】

反応器システム内において重合条件下で、少なくとも 1 つの触媒組成物を少なくとも 1 つのエチレン・ - オレフィン混合物と接触させ、分子量のより高いエチレン / - オレフィン (H M W) ポリマー成分および分子量のより低いエチレン / - オレフィン (L M W) ポリマー成分を含むブレンドを反応器システム内で生成することを含み、

前記ブレンドは、ラメラ厚み分布 (L T D) 曲線中で実質的に単一のピークを示す、重合プロセス。

【請求項 16】

前記少なくとも 1 つの触媒組成物を、前記少なくとも 1 つのエチレン・ - オレフィン混合物と接触させることが、触媒前駆体、共触媒、および、第 1 の気体状エチレン / - オレフィン組成物を第 1 の反応器内で接触させ、前記 H M W ポリマー成分を形成し、第 2 の気体状エチレン / - オレフィン組成物と前記 H M W 成分ポリエチレン成分を第 2 の反応器内で接触させることを含む、請求項 15 のプロセス。

【請求項 17】

前記 H M W ポリマー成分を第 1 の反応器内で生成し、前記 L M W ポリエチレン成分を第 2 の反応器内で生成する、請求項 16 のプロセス。

【請求項 18】

前記触媒組成物が、チーグラ - ナッタ触媒および共触媒を含む、請求項 15 のプロセス。

【請求項 19】

前記触媒組成物が、チタニウム / マグネシウム触媒前駆体およびヒドロカルビルアルミニウム共触媒を含む、請求項 15 のプロセス。

【請求項 20】

前記第 1 の気体状組成物が、

i) 約 0.02 : 1 から約 0.35 : 1 である - オレフィン対エチレンのモル比率、および、

i i) 約 0 : 1 から約 0.2 : 1 である水素対エチレンのモル比率、を含み、

前記第 2 の気体状組成物が、

i) 約 0 : 1 から約 0.42 : 1 である - オレフィン対エチレンのモル比率、および、

i i) 約 0 : 1 から約 2.2 : 1 である水素対エチレンのモル比率、を含み、

前記 H M W ポリマーの重量対 L M W ポリマーの重量の比率が、約 30 : 70 から約 70 : 30 の範囲内である、請求項 16 のプロセス。

【請求項 21】

前記 H M W ポリマーの重量対 L M W ポリマーの重量が、約 40 : 60 から約 60 : 40 の範囲内である、請求項 20 のプロセス。

【請求項 22】

前記少なくとも 1 つの触媒組成物を前記第 1 の気体状エチレン / - オレフィン組成物と接触させることが、約 70 から約 110 の温度で行われ、前記 H M W ポリマーを前記第 2 の気体状組成物と接触させることが、約 70 から約 110 の温度で行われる、請求項 16 のプロセス。

【請求項 23】

前記第2の反応器に、追加の共触媒を加えることをさらに含む、請求項16のプロセス。

【請求項24】

前記少なくとも1つの触媒組成物が、少なくとも2つのチタニウム/マグネシウム触媒前駆体および共触媒、または、少なくとも1つのマルチモーダル(multimodal)チタニウム/マグネシウム触媒前駆体および共触媒を含む、請求項15のプロセス。

【請求項25】

前記パイプが水パイプ、ガスパイプ、または油パイプである、請求項2のパイプ。

【請求項26】

請求項1の組成物より製造されたパイプ。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、パイプ用ポリマー組成物および当該組成物の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリエチレンパイプ類は軽量で、取り扱いが容易であり、そして、非腐食性である。加えて、剛性が比較的高いため地下に敷設可能であり、また柔軟性も比較的高いため土地の動きに追従可能である。これらの優れた特性のため、近年ではポリエチレンパイプ類の使用量が急速に増加している。

20

【0003】

上述の望ましい特性に加えて、ポリエチレンパイプ類は(1)設置時および設置後に与えられる衝撃に充分耐えられる耐衝撃性、および(2)気圧または水圧下での優れた長期耐久性(特に、耐環境クラッキング性および耐内圧クリープ性)を有するべきである。

【0004】

長期耐久性に関しては、HDPE製の従来のパイプ類はISO標準規格に適合する。すなわち円周上の応力として表した内圧が約8Mpaの条件下で、50年間の常温耐久性を有する。しかし、これらの従来のポリエチレンパイプ類は、高い内圧で運用される大口径のガス類または流水用の主管のような、さらに過酷な条件下での使用には、長期耐久性がなお不十分である。前述の理由のため、これらは現在では小口径の枝管などに用いられるにとどまる。

30

【0005】

ポリエチレンパイプ類の屋外での長期耐久性は、低速クラック成長への耐久性、すなわち、パイプ円周方向への引張り応力として作用する内圧がパイプに長期間かけられた時に生じるクラックへの耐久性により、決定されると考えられる。したがって、ポリエチレンパイプ類の長期耐久性を改良するためには、パイプの高速クラック伝播への耐久性だけではなく、低速クラック成長への耐久性も改良することが必要である。

【0006】

プラスチックパイプ用途向けには、ISO1167およびISO9080に記載の円周(輪状)方向の応力性能が重要な要求仕様である。これらの方法は、パイプ物質の20における50年間の等方強さを予測する、外挿法によるプラスチック材料の長期クリープ破壊挙動を記載する。一般的に長期予測性能試験では、試験されるパイプ物質に種々の応力をかけ、所定の温度での寿命を求める。20での50年間の外挿するには、一般的には60および80の2種類のより高い温度で試験を行う。各温度で測定した寿命の曲線は延性モードの破壊を示し、外挿を妥当とする。応力が低い間は、長寿命による脆性モード破壊が生じ、脆性破壊モードは外挿法には用いられない。延性破壊モードはステージI破壊とよばれ、脆性破壊モードはステージII破壊とよばれる。

40

【0007】

第1および第2世代の水および気体供給用ポリエチレンパイプ類は、最低必要強度(minimum required strength、MRS)評価が、フープ応力でそ

50

れぞれ 6 . 3 および 8 M P a であり、それぞれ P E 6 3 および P E 8 0 とよばれる。P E 1 0 0 パイプとよばれる第 3 世代のポリエチレンパイプは、M R S 評価が 1 0 に適合する。M R S 評価は前述の I S O 手順にもとづき、ここで M R S 評価が 1 0 とは、ポリエチレン素材から製造されたパイプが、4 パラメータ外挿カーブの 9 7 . 5 低信頼水準 (97.5 l o w e r c o n f i d e n c e l e v e l) において、2 0 、 1 0 M p a で 5 0 年間耐久することをさす。

【 0 0 0 8 】

パイプまたは耐久素材のもうひとつの性能要求として重要なのは、高速クラック伝播 (R C P) への耐久性である。パイプ素材の R C P は、一般的には、押出されたパイプに I S O 1 3 4 7 7 にもとづく試験 (「 S 4 」 試験とよばれる) を行い求める。ポリマーパイプの高速クラック伝播に対する耐久性を測定するため、様々な小規模試験がプラスチックパイプ産業に導入された。小規模試験としては、逆シャルピー試験およびプレーン高速二重ねじれ試験 (P l a n e H i g h - S p e e d D o u b l e T o r s i o n t e s t) だけではなく、限界歪みエネルギー解放率試験または圧縮成形素材に対する G_c 測定のような評価試験が挙げられる。物質の延性から脆性への転移温度である T_{db} の低さは、高速クラック伝播に対する抵抗性も表す。

【 発明の開示 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 9 】

数多くのパイプ組成物が知られそして用いられてきたが、改良された耐久素材、特に気体および水の移送および配送管用の耐久素材の需要は存在し続ける。好適には、素材は耐久性および高温耐用年数が改良されているべきである。特に、I S O M R S 評価が 1 0 を保ち、低速クラック成長および高速クラック伝播への耐久性に優れた高密度ポリエチレン耐久性物質はなお必要とされている。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 1 0 】

本発明の実施態様は、L M W ポリエチレン成分と H M W ポリエチレン成分とを含むポリマー組成物によって、上述の必要性の 1 つ以上に取り組むものである。前記組成物は L T D 曲線において実質的な単一ピークを有し、約 2 . 4 M P a における P E N T 値が約 1 0 0 0 時間より大きい。あるポリマー組成物の P E N T 値は、約 3 M P a で約 6 0 0 0 時間超から、約 3 M p a で約 6 5 0 0 時間以上である。

【 0 0 1 1 】

本発明の実施態様はまた、L T D 曲線において実質的な単一ピークを有するポリマーの製造方法も提供する。好適な実施体において、前記方法は 2 基の反応器を用いるプロセスである。好適には、H M W 成分が第 1 の反応器で製造され、L M W が第 2 の反応器で製造される。ある実施態様では、ポリマー組成物の製造方法は、H M W ポリエチレンおよび L M W ポリエチレンの溶融混合、ならびに、L M W 成分および H M W 成分を有する組成物を製造する能力を有する混合触媒または単一触媒を用いる単一反応器プロセスを含む。

【 0 0 1 2 】

別の実施態様は、ポリマー組成物からパイプを製造する方法を提供する。この方法は、L T D 曲線において実質的な単一ピークを有するポリマー組成物を選択し、そのポリマー組成物を押出してパイプを形成することを含む。ある方法はまた、本明細書に記載のポリマー組成物の製造方法を含むことがある。

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 1 3 】

本発明の実施態様は、水パイプ、油パイプ、またはガスパイプ類の製造方法を提供する。この方法は、L T D 曲線において実質的な単一ピークを有するポリマー組成物を選択し、その組成物を押出してパイプを形成することを含む。

【 0 0 1 4 】

本発明の実施態様は、水、油、またはガスパイプおよび他の製品の製造用の、新規ポリ

10

20

30

40

50

エチレン組成物を提供する。新規組成物は、低分子量（LMW）エチレンポリマー成分および高分子量（HMW）エチレンポリマー成分を含む。好適には、LMW成分およびHMW成分は、組成物中で共結晶化し、LTD曲線において単一ピークまたは実質的な単一ピークを示す。LMWおよびHMW成分のエチレンポリマーは、ホモポリエチレンまたはエチレンコポリマーのどちらでもよい。好適には、両成分は同一または異なる組成の（すなわち、同一または異なるモノマーの）エチレンコポリマーである。新規組成物の分子量分布のバイモーダル性（bimodality）は、LMW成分およびHMW成分のMWDの相違にもとづく。好適には、LMWおよびHMW成分のMWDは個別にはユニモーダル（unimodal）だが、しかし、各自が異なり、また互いに識別可能なため、混合された場合でも、得られる組成物は全体的にはバイモーダルな分子量分布を有する。

10

【0015】

定義

以下の記載において「約」または「およそ」の語が付されて用いられるか否かにかかわらず、本明細書に開示されるすべての数値はおおよそその値である。それらは最大で1%、2%、5%、および、時には10から20%異なっていることがある。下限 R^L および上限 R^U を有する数値の範囲が開示されているときは常に、当該範囲内の数値のいずれもが特に開示されているものとする。特に、当該範囲内の以下の数値が特に開示される。 $R = R^L + k \cdot (R^U - R^L)$ （式中で、 k は1%単位で増減する1%から100%の範囲の変数であり、例えば k は、1%、2%、3%、4%、5%...50%、51%、52%...95%、96%、97%、98%、99%、または、100%である。）。その上、2

20

【0016】

本明細書で用いる「ポリマー」の語は、ホモポリマー、コポリマー、またはターポリマーを示す。本明細書中で用いる「ポリマー」の語は、インターポリマー類を含む。

【0017】

本明細書中で用いる「LTD」の語は、ポリマーのラメラ厚みである L_c の分布をさす。LTD曲線とは、特定のラメラ厚み L_c を有する重量割合を、ラメラ厚み L_c の関数としてプロットしたものである。これらの用語は両方とも、実施例中で詳細に説明される。さらなる情報は、参照により本明細書中に全体を援用する、米国特許第4,981,760号に開示されている。

30

【0018】

本明細書で用いる「バイモーダル（bimodal）」の語は、GPC曲線におけるMWDが2つの構成ポリマーを示すことであり、ここで、1つの成分は他の構成ポリマーのMWDと比較して、こぶ（hump）、肩（shoulder）、または、テイル（tail）としての存在であってもよい。バイモーダルMWDは、LMW成分およびHMW成分の2つの成分にデコンボリュート（deconvolute）可能である。デコンボリューション（deconvolution）の後、各成分の半値ピーク幅（peak width at half maxima、WAHM）および平均分子量（ M_w ）を得ることができる。2成分間の分離度（「DOS」）は、以下の式から計算可能である。

40

【0019】

$$DOS = [\log (M_w^H) - \log (M_w^L)] / [WAHM^H + WAHM^L]$$

【0020】

（式中、 M_w^H および M_w^L は、それぞれHMW成分およびLMW成分の重量平均分子量であり、および、 $WAHM^H$ および $WAHM^L$ は、それぞれHMW成分およびLMW成分の、デコンボリュートされた分子量分布カーブの半値ピーク幅である）。新規組成物のDOSは約0.01以上である。ある実施態様においては、DOSは約0.05、0.1、0.5、または、0.8より大きい。好適には、バイモーダル成分のDOSは、最低でも約1以上である。例えば、DOSは最低でも約1.2、1.5、1.7、2.0、2.5、3.0、3.5、4.0、4.5、または、5.0である。ある実施態様においては、DOS

50

は約 5.0 から約 100 の間であるか、約 100 から 500 の間であるか、または、約 500 から 1,000 の間である。DOS は上述の範囲のどの数値をもとりえることに留意しなければならない。他の実施態様においては、DOS は 1,000 より大きい。

【0021】

ある実施態様においては、分布のバイモダル性は、例えば、WildらのJournal of Polymer Science, Poly. Phys. Ed., Vol. 20, p. 441 (1982)、米国特許第 4,798,081 号 (Hazlittら)、または、米国特許第 5,089,321 号 (Chumら) に記載の昇温溶出分離 (一般的に「TREF」と略称される) データの最高温度ピークの重量フラクションとして特徴づけられ、ここで、これらの開示はすべて参照により本明細書に援用される。最高温度ピークに対応する重量フラクションは、短鎖分枝を少量しか含まないか、または短鎖分枝を全く含まないため、高密度フラクションとよばれる。したがって残りのフラクションは、ポリマー中に存在するほとんど全ての短鎖分枝を含むフラクションを表すため、短鎖分枝 (short chain branching、SCB) フラクションとよばれる。このフラクションはまた、低密度フラクションでもある。

10

【0022】

比較実施例の全体的 MWD に関して、または、本発明の組成物の構成ポリマーの MWD に関して、本明細書中で用いる「ユニモダル」の語は、GPC 曲線中の MWD が実質的に複数の構成ポリマーを示さない (すなわち、GPC 曲線中に、こぶ、肩、またはテイルが存在しないか、またはそれらが実質的に認識できない) ことを意味する。換言すれば、DOS がゼロであるか、または実質的にゼロに近い。

20

【0023】

本明細書において、LMW 成分および HMW 成分について用いられる「識別可能 (distinct)」の語は、得られた GPC カーブ中で、2 つの対応する分子量分布に実質的に重なりが無いことを意味する。すなわち、高分子量側と低分子量側のベースラインを両成分の MWD が実質的に示すよう、それぞれの分子量分布が相当に狭く、かつ、それらの平均分子量の違いが充分であることを意味する。換言すれば、DOS は最低でも 1 であり、好適には最低でも 2、4、5、7、9 または 10 である。

【0024】

本明細書中で L T D 曲線に関して用いる「実質的な単一ピーク」の語は、ピークが実質的に 2 つ以上のピークを示さないことを意味する。しかし「実質的な単一ピーク」はガウス分布でなくともよく、ガウス分布より広くてもよく、または、ガウス分布よりもより平坦なピークでもよい。実質的な単一ピークの一部は、ピークの両側にテイルを有していてもよい。ある実施態様においては、L T D 曲線中の「実質的な単一ピーク」を、様々な方法で、数学的に 2 つ以上の成分に分解することが可能である。ある実施態様においては L T D 曲線中の「実質的な単一ピーク」は以下の式に従う。

30

【0025】

$$[(P_H - P_L) / P_i] \times 100\% \quad 10\%$$

【0026】

(式中、 P_i は L T D 曲線中で、L T D 曲線中の最高重量フラクション値 P_H の点と最低点 P_L の間にあり、 P_i の L_c 値と P_H の L_c 値との間の L_c 値を有する点である。) ある場合には、このパーセントの差は約 8 % より小さく、または約 7 % より小さい。ある実施態様においては、実質的な単一ピークは、約 5 % 以下、または約 2.5 % 以下の差を有する。もちろん、ある実施態様においては、 P_i と P_H との間にパーセントの差がゼロになる点 P_L が存在しない。

40

【0027】

高分子量 (HMW) 成分

HMW 成分は、約 0.001 から約 1.0 グラム / 10 分の範囲の I_2 メルトインデックスを有する。ある実施態様においては、このメルトインデックスは約 0.01 から約 0.2 グラム / 10 分の範囲内である。ある実施態様においては、このメルトインデックス

50

は $0.1 \text{ g} / 10 \text{ 分}$ 以下であり、好適には I_2 メルトインデックスが約 0.001 から約 $0.1 \text{ g} / 10 \text{ 分}$ であり、さらに好適には約 0.005 から約 $0.05 \text{ g} / 10 \text{ 分}$ であり、最も好適には約 0.0085 から約 0.016 であることで特徴づけられる。フローインデックス (I_{21}) は、約 0.20 から約 $5.0 \text{ グラム} / 10 \text{ 分}$ の範囲内にあることが可能で、好適には約 0.25 から約 $4 \text{ グラム} / 10 \text{ 分}$ の範囲内である。ある実施態様においては、フローインデックスは約 0.25 から約 1.00 の範囲である。ポリマーのメルトフロー比 (I_{21} / I_2) は約 20 から約 65 の範囲内にあることが可能で、好適には約 22 から約 50 の範囲内である。

【0028】

HMW 成分の M_w は、好適には約 $100,000$ から約 $600,000 \text{ g} / \text{モル}$ の範囲内であり、より好適には約 $250,000$ から約 $500,000 \text{ g} / \text{モル}$ の範囲内であり、最も好適には、約 $260,000$ から約 $450,000 \text{ g} / \text{モル}$ の範囲内である。HMW 成分の M_w / M_n は比較的狭いことが好ましい。すなわち、好適には HMW 成分の M_w / M_n は 8 より小さく、さらに好適には 7.5 以下であり、最も好適には約 3 から約 7 の範囲内であり、特に約 3.5 から約 6.5 の範囲内である。

10

【0029】

HMW 成分は一般的に LMW 成分より密度が低い。HMW 成分の密度の範囲は一般的に 0.890 から $0.945 \text{ g} / \text{cm}^3$ であり、好適には 0.910 から $0.940 \text{ g} / \text{cm}^3$ の範囲内である。ある実施態様においては、密度の範囲は約 0.915 から $0.935 \text{ g} / \text{cm}^3$ であり、より好適には約 0.920 から約 $0.930 \text{ g} / \text{cm}^3$ の範囲内である。

20

【0030】

低分子量 (LMW) 成分

LMW 成分は好適には約 40 から $2000 \text{ g} / 10 \text{ 分}$ の範囲の I_2 メルトインデックスを有し、好適には、LMW 成分は約 80 から約 $1200 \text{ グラム} / 10 \text{ 分}$ 、より好適には約 400 から約 $1100 \text{ g} / 10 \text{ 分}$ の I_2 メルトインデックスを有することで特徴づけられる。ある実施態様においては、メルトインデックスは約 500 から約 $1000 \text{ グラム} / 10 \text{ 分}$ の範囲内である。このコポリマーのメルトフロー比 (I_{21} / I_2) は約 10 から約 65 の範囲内にあることが可能であり、好適には約 15 から約 60 、または約 20 から約 50 の範囲内である。ある実施態様においては、メルトフロー比は約 22 から約 40 である。

30

【0031】

LMW 成分の M_w は好適には約 $100,000$ より小さい。好適には、LMW 成分の M_w は約 $10,000$ から約 $40,000$ の範囲内であり、より好適には約 $15,000$ から約 $35,000$ の範囲内である。ある実施態様においては、LMW 成分の M_w は約 $25,000$ から約 $31,000$ の範囲内である。LMW 成分の M_w / M_n は好適には 5 より小さく、より好適には約 1.5 から約 4.8 、または約 2 から約 4.6 の範囲内であり、最も好適には約 3.2 から約 4.5 の範囲内である。ある実施態様においては、 M_w / M_n の範囲は約 2.5 から約 3.5 、または約 2.7 から約 3.1 である。

40

【0032】

LMW 成分は一般的にはより高密度の成分である。このコポリマーの密度は約 0.940 から約 $0.978 \text{ g} / \text{cm}^3$ の範囲内にあることが可能で、好適には約 0.945 から約 $0.970 \text{ g} / \text{cm}^3$ の範囲内である。ある実施態様においては、LMW 成分の密度は約 0.955 から約 $0.965 \text{ g} / \text{cm}^3$ である。

【0033】

ポリマー組成物

ブレンドまたは最終製品は、約 0.01 から約 $2.0 \text{ グラム} / 10 \text{ 分}$ の範囲内のメルトインデックス (I_5) を有することが可能であり、好適には約 0.05 から約 $1.0 \text{ グラム} / 10 \text{ 分}$ のメルトインデックスを有する。ある実施態様においては、組成物の I_5 メルトインデックスは約 0.1 から約 $0.5 \text{ g} / 10 \text{ 分}$ であり、好適には約 0.01 から約 0

50

・ 5 g / 10 分の範囲内であり、より好適には約 0 . 05 から約 0 . 45 g / 10 分の範囲内である。フローインデックス (I_{21}) は、約 2 から約 50 グラム / 10 分の範囲である。ある実施態様においては、ブレンドは約 3 から約 20 グラム / 10 分の範囲、好適には約 4 から約 10 グラム / 10 分の範囲のフローインデックス (I_{21}) を有する。このブレンドのメルトフロー比 (I_{21} / I_5) は約 10 から約 50 の範囲内にあることが可能で、好適には約 15 から約 35 の範囲内、または約 20 から 32 グラム / 10 分の範囲内である。

【 0034 】

ブレンドの分子量の範囲は一般的には約 200 , 000 から約 350 , 000 である。ある実施態様においては、ブレンドは広くてバイモダルの分子量分布を有する。広い分子量分布は、約 18 から約 32、好適には約 20 から約 30 の M_w / M_n 比率を示す。他の場合には、組成物の分子量分布 M_w / M_n は、ある場合には 20 より低く、より好適には 19 以下であり、最も好適には 18 以下であり、特別には 17 . 5 以下であり、最も特別には約 10 から約 17 . 5 の範囲内である。ある実施態様においては、組成物全体の M_w / M_n は 10 より小さく、例えば約 5、約 7、または約 9 である。

10

【 0035 】

本発明のポリエチレン組成物は、全体の密度が 0 . 940 g / cm^3 以上であり、好適には約 0 . 940 から約 0 . 960 g / cm^3 の範囲内であり、より好適には約 0 . 944 から約 0 . 955 g / cm^3 の範囲内であることによっても特徴づけられる。

【 0036 】

高分子量反応器内で製造されるコポリマー対低分子量反応器内で製造されるコポリマーの重量比率は、ポリマー組成物の「スプリット」とよばれる。ある実施態様においては、本明細書に記載のポリマー組成物のスプリットは、約 0 . 8 : 1 から約 2 . 3 : 1 の範囲内にあることが可能で、好適には約 0 . 9 : 1 から約 1 . 9 : 1 の範囲内である。最適なスプリットは約 1 . 2 : 1 から約 1 . 5 : 1 である。ある実施態様においては、スプリットは約 1 . 5 : 1 から約 2 . 0 : 1 である。

20

【 0037 】

スプリットには、ブレンド組成物中の HMW 成分および LMW 成分の重量パーセントが本質的に反映されることもある。組成物中に存在可能な HMW ポリマー成分は、HMW 成分と LMW 成分の総重量にもとづいて、約 0 . 5 重量% から約 99 . 5 重量% である。ある実施態様においては、組成物は約 65 から約 35 重量パーセント、より好適には約 55 から約 45 重量パーセントの HMW エチレン成分を含む。同様に、ポリマー組成物は、HMW 成分と LMW 成分の総重量を基準として約 0 . 5 重量% から約 99 . 5 重量% の LMW 成分を含んでいてもよい。ある実施態様においては、新規組成物は約 35 から約 65 重量パーセント、より好適には約 45 から約 55 重量パーセントの低分子量 (LMW) 高密度エチレンホモポリマー成分を含む。

30

【 0038 】

代わりに、新規組成物は M_{V1} / M_{V2} が 0 . 8 以下であり、好適には 0 . 6 であり、より好適には 0 . 4 であることによっても特徴づけることが可能であり、ここで、 M_{V1} は LMW 高密度成分の粘度平均分子量であり、 M_{V2} は HMW インターポリマー成分の粘度平均分子量であり、これらは参照によりその開示を本明細書に援用する WO 99 / 14271 に詳細が記載されている ATRF - DV 分析によって決定される。WO 99 / 14271 には、多成分ポリマーブレンド組成物向けの適切なデコンボリューション手法も記載されている。

40

【 0039 】

過去の世代の業界標準である ASTM PE - 3408 素材と比較して、本明細書に記載のポリマーより製造されたパイプは、PENT 値が少なくとも 1000 時間である。2 . 4 MPa において、約 5000 時間、6000 時間、6500 時間、約 9000 時間、15 , 000 時間、および 25 , 000 時間以上の PENT 値を有するパイプもある。PENT 値が 25 , 000 時間のパイプは、ASTM D2513 の最も厳格なガスパイプ

50

の要求仕様と比較した場合、低速クラック成長 (SCG) に関して 250 倍の耐久性を有する。本明細書に記載のポリエチレンより製造されたパイプの一部は、外挿された寿命が 100 年である PE100 樹脂に適合し、寿命が 250 年である ISO9080 にも有効である。本明細書に記載の組成物より製造した直径 260 mm のパイプは、ISO4437 にもとづいて測定した圧力評価が、0 において最低でも約 12 バールである。パイプの一部はまた、40 における PE80 の要求仕様に適合し、ISO4427 にもとづくタイプ A PE100 より 8 % 高い圧力評価を有する。

【0040】

本明細書に記載の組成物は、小規模 S-4 試験にもとづく高速クラック伝播への耐久性を評価する場合に、改良された特性を示す。ある組成物は 10 MPa の加圧時において、
- 17 の低温におけるクラックの高速クラック伝播がゼロを示すか、または実質的にゼロを示す。さらに、約 25 MPa、0 で観測される高速クラック伝播も、ゼロまたは実質的にゼロである。ある実施態様においては、新規組成物は延性から脆性への転移温度である T_{db} が低いことにより特徴づけられる。 T_{db} は S4 試験により測定可能で、高速クラック伝播測定の臨界温度とよばれることもある。 T_{db} はシャルピーモードにおける限界歪みエネルギー解放率 (critical strain energy release rate)、 G_c の測定により決定することもできる。本明細書に記載の特定の新規組成物は、 T_{db} が -20 より低い。好適には、 T_{db} は約 -25 以下、-30 以下、または約 -40 以下である。より好適には、 T_{db} は約 -45 以下である。ある実施態様においては、 T_{db} は約 -50 以下、約 -60 以下、または約 -80 以下である。あるポリマー組成物は、10 バールにおいて測定した臨界温度が約 -17 以下のパイプを提供する。

【0041】

触媒の製造

本発明のブレンドを製造するために使用可能な典型的な触媒システムは、米国特許第 4,302,565 号に記載の触媒系で例示可能なマグネシウム / チタニウムベースの触媒系、米国特許第 4,508,842 号、第 5,332,793 号、第 5,342,907 号、および、第 5,410,003 号に記載されているようなバナジウムベースの触媒系、米国特許第 4,101,445 号に記載されているようなクロムベースの触媒系、ならびに、米国特許第 4,937,299 号、第 5,317,036 号、および第 5,527,752 号に記載されているようなメタロセン触媒系である。シリカ - アルミナ担体上のクロムまたは酸化モリブデン類を用いる触媒系もまた有用である。本発明のブレンドの成分を製造するために好適な触媒系は、チーグラ - ナッタ触媒系およびメタロセン触媒系である。

【0042】

ある実施態様においては、本発明の組成物の製造プロセスに用いられる好適な触媒は、マグネシウム / チタニウムタイプである。特に既存の気相重合向けには、マグネシウムおよびチタニウム塩化物類を電子供与性溶媒中に含む前駆体から触媒を製造する。多くの場合、この溶液を多孔性触媒担体上に沈着させるか、または、フィラーを加え続いてスプレードライするかのどちらかによって、粒子にさらなる機械的強度を与える。どちらの担持方法による固体粒子も、多くの場合、希釈剤中でスラリー化して高粘度混合物を製造し、触媒前駆体として用いる。触媒種の例は米国特許第 6,187,866 号および第 5,290,745 号に記載されており、この両方の内容は全て参照することにより本明細書に援用する。米国特許第 6,187,866 号および第 5,290,745 号に記載されているような沈殿 / 結晶化触媒系を用いてもよく、これら両方の内容は全て参照することにより本明細書に援用する。

【0043】

本明細書で用いる「触媒前駆体」の語は、チタニウムおよびマグネシウム化合物、ならびにルイス塩基電子供与体を含む混合物を意味する。好適には、触媒前駆体は式 $Mg_dTi_i(OR)_j(X_f(ED))_g$ を有する。(式中、R は 1 から 14 の炭素原子を有する脂肪族または芳香族炭化水素ラジカル、または COR' であり、ここで R' は 1 から 14 の炭素

原子を有する脂肪族または芳香族炭化水素ラジカルであり、各OR基は同一かまたは異なり、Xは独立に、塩素、臭素、またはヨウ素であり、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、または2であり、fは2から11.6であり、ならびに、gは>2であり、最高で $1.5 \times d + 3$ である)。これはチタニウム化合物、マグネシウム化合物、および電子供与体より製造される。

【0044】

電子供与体は、約0 から約200 の温度範囲で液体であり、マグネシウムおよびチタニウム化合物類が可溶な有機ルイス塩基である。これらの電子供与体化合物もまた、場合によりルイス塩基とよぶ。電子供与体は、脂肪族また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、アルキルまたはシクロアルキルエーテル、またはこれらの混合物であってもよく、各電子供与体は2から20の炭素原子を有する。これらの電子供与体のうち好適なものは、2から20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類、3から20の炭素原子を有するジアルキル、ジアリル、およびアルキルアリルケトン類、ならびに、2から20の炭素原子を有するアルキルおよびアリ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類である。最も好適な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、作戦ブチル、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、炭酸エチレン、テトラヒドロピラン、および、プロピオン酸エチルである。

10

20

【0045】

チタニウム化合物と電子供与体との反応生成物を得るために、最初は大過剰量の電子供与体を用いてもよいが、最終触媒前駆体はチタニウム化合物1モルあたり、約1から約20モル、好適には約1から約10モルの電子供与体を含む。

【0046】

触媒はポリマー成長のテンプレート (template) として作用するため、触媒前駆体を固体に転換することが必須である。得られる固体が、サイズ分布が比較的狭く、微粒子の量が少なく、そして良好な流動化特性を有するポリマー粒子を製造するために、適当な粒径および形状を有することもまた必須である。ルイス塩基、マグネシウムおよびチタニウム化合物の溶液を多孔質担体に含浸して乾燥させ固体触媒を形成してもよいが、スプレードライによって溶液を固体触媒に転換することが好ましい。これらの各方法はこのように「担持された触媒前駆体」を形成する。

30

【0047】

スプレードライされた触媒生成物を、続いて鉱物油中に投入することが好ましい。炭化水素スラリー希釈剤の粘度は、スラリーが反応前活性化装置を通り、最終的には重合反応器中へと支障なくポンプで送出できるほどに、十分に低い。触媒はスラリー触媒供給装置を用いて供給する。パイロット規模の反応システムではデュアルピストンシリンジポンプ (dual piston syringe pump) を一般的に用いるが、工業用反応システムには一般的にモイノ (Moyno) ポンプのようなプログレッシブキャビティポンプ (progressive cavity pump) を用い、触媒流速はスラリーが $10 \text{ cm}^3 / \text{時間}$ となる。

40

【0048】

共触媒または活性剤も重合を行う反応器に供給する。最高の活性を得るためには、追加の共触媒による完全な活性化が必要である。EP 1200483に開示の手法を用いてもよいが、通常は完全な活性化は重合反応器内で生じる。

【0049】

従来用いられていた共触媒は還元剤であり、アルミニウム化合物を含むが、アルミニウム以外の土類金属のみならず、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も使用可能である。この化合物は通常は水素化合物、有機金属、またはハロゲン化合物である。アルミニウム化合物以外の有用な化合物の例として、ブチルリチウムおよ

50

びジブチルマグネシウムがある。

【0050】

一般的にチタニウムベースの触媒前駆体のいずれかと用いる活性化化合物は、式 $A_1 R_a X_b H_c$ を有する。(式中、各 X は独立に塩素、臭素、ヨウ素、または OR' であり、各 R および R' は独立に、1 から 14 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 または 1 であり、ならびに、 $a + b + c = 3$ である)。好適な活性剤の例としては、各アルキルラジカルが 1 から 6 の炭素原子を有するアルキルアルミニウムモノ-およびジクロライド類、ならびにトリアルキルアルミニウム類が挙げられる。ジエチルアルミニウムクロリドおよびトリ- n -ヘキシルアルミニウムが例として挙げられる。1モルの電子供与体に対して約 0.10 から 10 モル、および好適には約 0.15 から約 2.5 モルの活性化剤を用いる。活性化剤対チタニウムのモル比率は約 1:1 から約 10:1 の範囲内であり、好適には約 2:1 から約 5:1 の範囲内である。

10

【0051】

ヒドロカルビルアルミニウム共触媒は、式 $R_3 A_1$ または $R_2 A_1 X$ で表すことができ、ここで各 R は独立にアルキル、シクロアルキル、アリル、または水素であり、少なくとも 1 つの R はヒドロカルビルであり、そして、2 または 3 つの R ラジカルが結合してヘテロ環構造を形成していてもよい。 R はそれぞれヒドロカルビルラジカルであり、1 から 20 の炭素原子を有することが可能で、好適には 1 から 10 の炭素原子を有する。 X はハロゲンであり、好適には塩素、臭素またはヨウ素である。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、ジ-イソブチルアルミニウムヒドريد、ジヘキシルアルミニウムヒドريد、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、ジブチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ならびに、エチルアルミニウムセスキクロリド。共触媒化合物を、活性剤および改質剤として与えてもよい。

20

【0052】

重合前および/または重合中のどちらにでも、活性剤を前駆体に加えることができる。1つの手順において、前駆体を重合前に完全に活性化する。他の手順では、前駆体を重合前に部分的に活性化し、反応器中で完全に活性化する。改質剤を活性剤の代わりに用いる場合は、通常、改質剤をイソペンタンのような有機溶剤に溶解するか、担体を用いる場合には、担体へのチタニウム化合物または錯体の含浸後に含浸し、その後担持された触媒前駆体を乾燥する。別の方法では、改質溶液を直接反応器に加える。改質剤は共触媒であるため、活性剤と類似の化学構造と機能を有する。変化形については、例えば、本明細書に参照によりその全てを援用する米国特許第 5,106,926 号を参照のこと。共触媒は好適にはそのまま、またはイソペンタンのような不活性触媒の溶液として、エチレンを流し始めると同時に重合反応器に加える。

30

40

【0053】

担体を用いる実施態様においては、前駆体を不活性酸化物担体に担持するが、前記不活性酸化物担体の例としては、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、トリエチルアルミニウムのような有機アルミニウム化合物で改質されたシリカ、ならびに、ジエチル亜鉛で改質されたシリカが挙げられる。ある実施態様においては、シリカが好適な担体である。典型的な担体は固体、粒状、多孔質物質であり、重合に対して不活性なことが必須である。担体は、平均粒径が約 10 から約 250 ミクロン、好適には約 30 から約 100 ミクロンであり、表面積が最低 200 平方メートル/グラム、好適には最低約 250 平方メートル/グラムであり、そして孔径が最低約 100 オングストローム、好適には最低約 200 オングストロームである、乾燥粉体として用いる。一般的には

50

、担体 1 グラム当たりチタニウムが約 0.1 から約 1.0 ミリモル、好適には担体 1 グラム当たりチタニウムが約 0.4 から約 0.9 ミリモルとなる量の担体を用いる。上述の触媒前駆体のシリカ担体への含浸は、前駆体およびシリカゲルを電子供与体溶媒または他の溶媒中で混合し、減圧下で溶媒を除去することによって行うことができる。担体を用いない場合は、触媒前駆体を液体状態で用いてもよい。

【0054】

重合

本発明の新規組成物は、様々な方法で製造可能である。例えば、LMW ポリエチレン成分および HMW ポリマー成分をブレンドまたは混合し、または、個別に溶解した成分を溶解ブレンドして、製造可能である。かわりに、1 つ以上の重合反応器内で反応器内プロセス (in situ) により製造してもよい。

本発明のプロセスで好適な 2 つの反応器を用いる構成においては、触媒前駆体および触媒を第 1 の反応器に投入し、反応混合物をさらなる反応のため第 2 の反応器に移送する。触媒系に関する限り、第 2 反応器には、必要に応じて共触媒のみを反応系外の供給源から加える。必要に応じて触媒前駆体を反応器投入前に部分的に活性化し、続いて共触媒により反応器内でさらに活性化してもよい。

【0055】

好適な 2 反応器構成においては、第 1 の反応器では比較的高分子量 (低メルトフローインデックス) のコポリマーを製造する。かわりに、第 1 の反応器内で低分子量コポリマーを製造することも可能であり、第 2 の反応器内で高分子量コポリマーを製造することも可能である。本明細書の目的においては、高分子量ポリマーの製造に適する反応条件の反応器は「高分子量反応器」とする。かわりに、低分子量ポリマーの製造に適する反応条件の反応器は「低分子量反応器」とする。どの成分を最初に製造するかには関係なく、好適にはポリマー混合物および活性触媒を第 1 の反応器から第 2 の反応器へ、窒素または第 2 反応器のリサイクルガスを移送媒体として用いる連絡装置によって移送する。

【0056】

各反応器内では、連続流動床プロセスを用いて気相内で重合を行う。一般的な流動床反応器においては、通常、床は反応器で製造されるものと同じの粒状樹脂で形成される。このように重合の最中には、床は生成ポリマー粒子、成長中のポリマー粒子、および触媒粒子を含み、これらは粒子を分離して流体として挙動させるのに十分な流量または速度で、重合気体成分および改質気体性成分が供給されて流動化されている。流動化ガスは、通常の供給ガス、補給ガス、および、循環 (リサイクル) ガス、すなわちモノマー類、ならびに、所望により改質剤および / または不活性搬送ガスによって構成される。

【0057】

一般的な流動床システムは、反応容器、床、ガス分配板、吸入および排出管、コンプレッサ、循環ガス冷却器、ならびに生成物排出システムを含む。反応容器内の床の上には速度減衰領域があり、床内には反応領域がある。それらは両方ともガス分配板より上にある。一般的な流動床反応器は、その全て内容が参照により本明細書に援用される米国特許第 4,482,687 号にさらに記載されている。

【0058】

エチレン、他の気体状 - オレフィン、および水素の気体状供給ストリームを用いる場合は、好適には液状の - オレフィンおよび共触媒溶液と同様に、反応器のリサイクルラインに供給する。場合により、液状の共触媒を流動床に直接供給してもよい。部分的に活性化された触媒前駆体は、好適には流動床内に鉱物油のスラリーとして注入する。一般的に活性化は共触媒によって反応器内で完了する。流動床内に導入されるモノマー類のモル比率を変化させることにより、生成物の組成を変化させることが可能である。重合に伴い床の高さが高くなるため、粒状または微粒子状の生成物を反応器から連続的に排出する。両反応器内の触媒の供給速度および / またはエチレンの分圧を調節することによって、製造速度を制御可能である。

【0059】

好適な様態は、第1の反応器からバッチ量の生産物を除去し、リサイクルガス圧縮システムによって生じる差圧を用いてこれらを第2の反応器に移送することである。全ての内容が参照により本明細書に援用される米国特許第4,621,952号に記載されているものに類似のシステムが、特に有用である。

【0060】

第1反応器内と第2反応器内の圧力は、概して同じである。ポリマー混合物および含有される触媒を第1の反応器から第2の反応器へと移送する特定の方法によっては、第2の反応器の圧力は、第1の反応器の圧力よりも高くても、いくらか低くてもよい。第2の反応器の圧力が低い場合は、ポリマーと触媒の混合物を反応器1から反応器2へと移送するために、この差圧を利用することができる。第2の反応器の圧力が高い場合は、循環ガスコンプレッサーによる差圧を、ポリマー移動の原動力として用いることができる。圧力、すなわち、どちらかの反応器内の全圧は、約200から約500 psig (pounds per square inch gauge) の範囲内であってもよく、好適には約280から約450 psig の範囲内である。第1の反応器内のエチレン分圧は、約10から約150 psig の範囲内にあることが可能で、好適には約20から約80 psig の範囲内であり、より好適には約25から約60 psig の範囲内である。第2の反応器内のエチレン分圧を、反応器内で製造しようとしているコポリマーの量にもとづいて、上述のスプリットを達成するように設定する。第1反応器内のエチレン分圧の上昇は、第2反応器内のエチレン分圧の上昇を導くことに留意するべきである。エチレン以外の - オレフィンおよび窒素のような不活性ガスによって、全圧のバランスを取る。誘引された凝縮剤、例えばイソペンタン、ヘキサンのような他の不活性化炭化水素類もまた、反応器内の温度および圧力下でのそれらの蒸気圧にしたがって、反応器内の全圧に寄与する。

【0061】

水素：エチレンのモル比率を調節して、平均分子量を制御可能である。 - オレフィン類（エチレン以外）は全量でコポリマーの15重量パーセントまで存在可能であり、用いられる場合には、好適にはコポリマーの重量を基準として全量で約0.5から約10重量パーセント、より好適には約0.8から約4重量パーセントがコポリマーに含まれる。

【0062】

気体状および液体状反応物、触媒、ならびに樹脂を含む反応混合物の各流動床内の滞留時間は、約1から約12時間の範囲内であり得るが、好適には、約1.5から約5時間の範囲内である。

【0063】

所望により、反応器を凝縮モード (condensing mode) で運転可能である。凝縮モードは、その全ての内容が参照により本明細書に援用される米国特許第4,543,399号、第4,588,790号、および第5,352,749号に記載されている。

【0064】

本発明のポリエチレンブレンドは、好適には種々の低圧プロセスによって気相中で製造される。このブレンドはまた、溶液またはスラリーにおける従来技術の液相法によって、この場合もやはり低圧で製造可能である。低圧プロセスは一般的に1000 psiより低い圧力で運転されるのに対して、高圧法は一般的に15,000 psiを超える圧力で運転される。

【0065】

高分子量反応器内において

好適な運転温度は所望の密度によって異なり、すなわち、低密度向けにはより低い温度、高密度向けにはより高い温度が好適である。運転温度は約70 から約110 まで変更する。この反応器内の - オレフィン対エチレンのモル比率は、約0.01:1から約0.8:1の範囲をとることが可能であり、好適には約0.02:1から約0.35:1の範囲内である。この反応器内の水素（但し使用の場合）対エチレンのモル比率は約0.001:1から約0.3:1の範囲内にあることが可能であり、好適には約0.01:1

から約 0.2 : 1 の範囲内である。

【0066】

低分子量反応器内において

運転温度は一般的には約 70 から約 110 の範囲内である。反応器内で生成物が粘着することを避けるため、好適には運転温度を所望の密度により変更する。この反応器内の - オレフィン対エチレンのモル比率は約 0 : 0.005 から約 0.6 : 1 の範囲内にあることが可能で、好適には約 0.001 : 1 から約 0.10 : 1 の範囲内である。この反応器内の水素（任意）対エチレンのモル比率は約 0.01 : 1 から約 3 : 1 の範囲内にあることが可能で、好適には約 0.5 : 1 から約 2.2 : 1 の範囲内である。

【0067】

あるブレンドは混合触媒を用い単一反応器内で製造する。そのような混合触媒システムにおいては、触媒組成物としては、2つ以上のチーグラ-ナッタ触媒類、参照により完全に本明細書に援用する米国特許第 4,937,299 号、第 5,317,036 号、および、第 5,527,752 号に記載のような 2つ以上のメタロセン-ベースの触媒類、または、チーグラ-ナッタおよびメタロセン触媒類の組み合わせが挙げられる。ある実施態様においては、デュアルサイト (dual site) メタロセン触媒を用いてもよい。

【0068】

製品類

この新規組成物は、水および気体の移送パイプおよび供給パイプ、特に PE100 性能評価を実質的に超えるパイプの製造に特に有用である。換言すると、パイプの耐用年数を長くするためにこの新規組成物を用いることが可能である。このようなパイプ類は本明細書に記載の組成物を、何らかの適当な方法により押し出すことによって成形可能である。米国特許第 6,204,349 号、第 6,191,227 号、第 5,908,679 号、第 5,683,767 号、第 5,417,561 号、および、第 5,290,498 号は、本発明の実施に使用可能な種々のパイプ類と、パイプ類の製造方法を開示する。よって前述の全ての特許出願の開示を参照によって完全に本明細書に援用する。

【0069】

本明細書に開示される新規組成物から、他の有用な製品を製造することも可能である。例えば、本明細書に開示されている組成物から有用な加工製品または部品を成形する成形方法としては、種々の射出成形プロセス（例えば、H. Randall Parker による Modern Plastics Encyclopedia / 89, Mid October 1988 Issue, Volume 65, Number 11, pp. 264 - 268, "Introduction to Injection Molding"、および Michael W. Green による pp. 270 - 271, "Injection Molding Thermoplastics" に記載のもの。ここで、これらの開示は参照により本明細書に援用される。）、ならびに、ブローモールドイングプロセス（例えば、Christopher Irwin による、Modern Plastics Encyclopedia / 89, Mid October 1988 Issue, Volume 65, Number 11, pp. 217 - 218, "Extrusion-Blow Molding" に記載のもの。ここでこれらの開示は参照により本明細書に援用される。）、プロフィール押出（パイプ向け）、カレンダー成形、引抜成形などが挙げられる。本明細書に開示される新規組成物から、回転成形によって物品を製造することも可能である。回転成形技術は当業者に公知であるが、例えば、R. L. Fair による Modern Plastics Encyclopedia / 89, Mid October 1988 Issue, Volume 65, Number 11, pp. 296 - 301, "Rotational Molding" に記載のものが、ここでこの開示は参照により本明細書に援用される。

【0070】

ファイバー類（例えば、ステープルファイバー類、メルトブローファイバー類、または

10

20

30

40

50

スパンボンドファイバー類（例えば、すべて参照により本明細書に援用される米国特許第4,340,563号、第4,663,220号、第4,668,566号、または第4,322,027号に開示されているシステムを用いたもの）、およびゲルスパンファイバー類（例えば、参照により本明細書に援用する米国特許第4,413,110号に開示されているシステムを用いたもの）、織布および不織布の両方（例えば、参照により本明細書に援用する米国特許第3,485,706号に開示されているスパンレース布）、または、そのようなファイバー類から製造される構造体（例えば、これらのファイバー類と他のファイバー類、例えばPETまたは綿とのブレンド）もまた、本明細書に記載の新規組成物から製造可能である。

【0071】

従来のブラウンフィルム製造方法、または、テンターフレームもしくはダブルバブルプロセスのような他の2軸延伸プロセスを用いて、本明細書に記載の新規組成物からフィルムおよびフィルム構造体を製造することもまた可能である。従来のホットブラウンフィルムプロセスは、例えば、Encyclopedia of Chemical Technology, Kirk-Othmer, Third Edition, John Wiley & Sons, New York, 1981, Vol. 16, pp. 416~417およびVol. 18, pp. 191~192に記載されており、その開示は参照により本明細書に援用する。米国特許第3,456,044号(Pahlke)に記載の「ダブルバブルプロセス」、ならびに、米国特許第4,352,849号(Mueller)、米国特許第4,597,920号(Golike)、米国特許第4,820,557号(Warren)、米国特許第4,837,084号(Warren)、米国特許第4,865,902号(Golike)、米国特許第4,927,708号(Herran)、米国特許第4,952,451号(Mueller)、米国特許第4,963,419(Lustig)、および米国特許第5,059,481号(Lustig)に記載のプロセスのような、2軸延伸プロセスもまた、本明細書に記載の組成物からフィルム構造体を製造するために使用可能であり、ここで前記の各開示は参照により本明細書に援用する。フィルム構造体は、延伸ポリプロピレンに用いられるようなテンターフレーム法によっても製造可能である。

【0072】

食品包装用途向けの、他の多層フィルム製造方法は、Wilmer A. Jenkins および James P. Harrington による Packaging Foods With Plastics (1991), pp. 19-27、および、Thomas I. Butler による "Coextrusion Basics", Film Extrusion Manual: Process, Materials, Properties pp. 31-80 (TAPPI Press (1992) 発行) に記載されており、ここで前記の各開示は参照により本明細書に援用する。

【0073】

フィルム類は単層でも多層フィルム類でもよい。本明細書に記載の組成物から製造されるフィルムを、他の1つまたは複数の層と共押出することもまた可能であり、また、前記フィルムは他の1つまたは複数の層と二次加工時にラミネート可能である。例えばこれらは、Wilmer A. Jenkins および James P. Harrington による Packaging Foods With Plastics (1991)、または W. J. Schrenk および C. R. Finch による "Coextrusion For Barrier Packaging", Society of Plastics Engineers RETEC Proceedings, Jun. 15-17 (1981), pp. 211-229 に記載されており、ここで前記の各開示を参照により本明細書に援用する。参照により本明細書に援用する K. R. Osborn および W. A. Jenkins の "Plastic Films, Technology and Packaging Applications" (Technomic Publishing Co., Inc. (1992)) に記載のように、単層フィルムをチューブ

10

20

30

40

50

ラーフィルム（すなわちブ라운フィルム法）、またはフラットダイ（すなわちキャストフィルム）により製造する場合、これらのフィルムはさらに他の包装素材層と接着または押出ラミネートされる押出後工程を通過し、多層フィルムを形成する必要がある。フィルムを2つ以上の層で共押出する場合（同じくOsbornおよびJenkinsに記載されている）でも、最終フィルムに対する物理的要求仕様に応じて、フィルムを追加の包装素材の層と積層してもよい。参照により本明細書に援用するD. Dumbletonによる”Laminations Vs. Coextrusion” (Converting Magazine (September 1992)) もまた、積層対共押出を検討している。単層および共押出フィルム類にも、2軸延伸プロセスのような押出後の加工をしてもよい。

10

【0074】

押出コーティングは、本明細書に記載の組成物を用いて多層フィルム構造体を製造するさらに別の手法である。新規組成物は、少なくとも1層のフィルム構造を含む。押出コーティングは、キャストフィルムのようなフラットダイを用いる手法である。単層または共押出された押出物として、シーラントを基材上に押出コーティングすることが可能である。

【0075】

一般的には、多層フィルム構造体においては、本明細書に記載の組成物は多層フィルム構造体の少なくとも1層を構成する。多層構造体の他の層は、これらに限定されるものではないが、バリア層および/または接着層、および/または構造的な層を含む。これらの層には様々な素材を使用可能であり、同じフィルム構造体中で2層以上に用いられるものもある。これらの素材としては、ホイル、ナイロン、エチレン/ビニルアルコール (EVOH) コポリマー類、ポリ塩化ビニリデン (PVDC)、ポリエチレンテレフタレート (PET)、延伸ポリプロピレン (OPP)、エチレン/酢酸ビニル (EVA) コポリマー類、エチレン/アクリル酸 (EAA) コポリマー類、エチレン/メタクリル酸 (EMAA) コポリマー類、LLDPE、HDPE、LDPE、ナイロン、グラフト接着ポリマー類（例えば無水マレイン酸でグラフトされたポリエチレン）、ならびに紙が挙げられる。一般的には、多層フィルム構造体は、2から約7層を含む。

20

【実施例】

【0076】

以下の実施例は、本発明の様々な実施態様を説明するためのものである。これらは本発明の全ての実施態様を説明することを意図しているわけではなく、本明細書の特許請求の範囲に記載された発明の範囲を特に限定するように解釈するべきではない。本明細書に記載される数字は全て概数値であり、その誤差範囲内で変動する場合がある。

30

【0077】

試験方法

他に記載のない限り、本明細書に記載する値は以下の試験方法にもとづいて測定した。

【0078】

密度は、15 / 分で冷却された試験片により、ASTM D - 1505 に従い測定する。

40

【0079】

メルトインデックス測定は、ASTM D - 1238、条件190 / 2.16キログラム (kg)、および条件190 / 5 kg にもとづいて行い、これらはそれぞれ I_2 および I_5 とよばれる。メルトインデックスは、ポリマーの分子量に反比例する。よって、分子量が高いほどメルトインデックスが低い、線形の相関はない。メルトインデックスは g / 10 分で表す。メルトインデックス測定は ASTM D - 1238、条件190 / 10 kg、および条件190 / 21.6 kg にもとづいてより大きな加重で行ってもよく、これらはそれぞれ I_{10} および I_{21} とよばれる。本明細書中では I_{21} をフローインデックスとよぶ。他に記載のない限り、メルトフロー比はフローインデックス (I_{21}) 対メルトインデックス (I_2) の比率である。例えば、ある場合、特に高分子量ポリマーの場

50

合にはメルトフロー比は I_{21} / I_5 として表すことがある。

【0080】

曲げモジュラスは、ASTM D - 790、方法1、手順B (Method 1 Procedure B) にもとづいて測定した。降伏点の引張強度はASTM D - 638 にもとづいて測定した。どちらの測定も23で行い、メガパスカル (Mpa) で表す。破断点伸びはASTM D - 638 にもとづき測定した。

【0081】

ペンシルヴァニアノッチ試験 (PENT)、低速クラック成長試験は、ASTM F 1437 に記載の方法に従い、80 および 2.4 Mpa で行った。PENT 法では、シングルエッジノッチ試験片に、管理された温度の下で一定の負荷を与える。破壊時間はタイマーで測定可能であり、破壊率は顕微鏡またはダイヤルゲージを用いて測定可能である。ノッチ深さは一般的にはサンプル厚みの約35%である。試験片の幅によって、ノッチ幅は約15から約25mmまで異なることがあり、サイドグループは約0.5から約1.0mmまで異なることがある。

10

【0082】

PENT 試験においては、サンプルのノッチは、新しいカミソリの刃を約300 μ / 分の速度で試験片に押し当てて形成する。約300 μ / 分の速度は、ノッチチップの損傷を回避し、ノッチ時間を適度に短くする。525 μ / 分より大きなノッチ速度では、破壊時間が著しく増大する。サイドグループのノッチ速度は特に重要ではない。器具によって、ノッチとサイドグループを確実に同一平面上にするべきである。

20

【0083】

試験中は、試験片が適当に把持されるよう留意するべきである。そのためには、グリップを試験片の縦軸に対して位置あわせし、中心をとる必要がある。把持の最中には、試験片を曲げたり捻ったりして、ノッチを活性化するべきではない。試験片をグリップに位置あわせして、試験片の曲げまたは捻りを避けて適当に把持するために、位置あわせ治具を用いてもよい。加えて、グリップは滑り防止のためぎざぎざの面を持ち、グリップの端部は少なくともノッチから10mmはあるべきである。

【0084】

試験装置は直接負荷装置またはレバー負荷装置であってもよい。5:1の比率のレバーが非常に便利であることがわかった。グリップは、かかる負荷を純粋な伸張力とするよう、自在可動なつまみによって負荷試験装置に装着されてもよい。

30

【0085】

適用される応力は、ノッチのない断面面積を基準とする。適用応力の値は、試験温度によって異なる。できるだけ速く過酷な破壊を生じる値が推奨される。高応力は延性破壊を生じ、低応力は試験時間を長引かせた。ポリエチレン類について、脆性破壊を生じる最高応力は、温度が23、42、50、80 で、適用される応力はそれぞれ5.6、4.6、4.2 および 2.4 Mpa である。一般的に、特定の試験温度で低速クラック成長による脆性破壊が生じる応力は、降伏点の2分の1より低いはずである。

【0086】

温度は ± 0.5 以内に制御されるべきである。ポリエチレンを80 より高温で試験することは、試験中に著しいモルフォロジー上 (morphological) の変化を生じる可能性があるため、推奨されない。一般的に、試験温度によって異なるが、通過温度1につき、破壊時間が約10~15%変動する。

40

【0087】

温度安定性はASTM D - 3350 にもとづき測定した。

【0088】

脆化温度はASTM D - 746 手順A にもとづき測定した。

【0089】

アイゾッド衝撃強度、J/m は23 でASTM D - 256 にもとづき測定した。

【0090】

50

M R S 評価は、I S O 9 0 8 0 にもとづき決定した。

【0091】

ゲル浸透クロマトグラフィー (G P C) データは、W a t e r s 1 5 0 C / A L C 、 P o l y m e r L a b o r a t o r i e s モデル P L - 2 1 0 、または、P o l y m e r L a b o r a t o r i e s モデル P L - 2 2 0 のいずれかを用いて作成した。

【0092】

カラムおよびカルーセル区画は 1 4 0 で操作した。用いたカラムは 3 つの P o l y m e r L a b o r a t o r i e s 1 0 ミクロン混合 B カラムである。試料は、1, 2, 4 トリクロロベンゼン 5 0 ミリリットル中にポリマー 0.1 グラムの濃度で調製した。1, 2, 4 トリクロロベンゼンは 2 0 0 p p m のブチルヒドロキシトルエン (B H T) を含む試料の調製に用いた。試料は、1 6 0 で軽く 2 時間攪拌して調製した。用いた注入体積は 1 0 0 マイクロリットルであり、流速は 1.0 ミリリットル / 分であった。G P C のキャリブレーションは、P o l y m e r L a b o r a t o r i e s から購入した狭分子量分布ポリスチレン標準試料を用いて行った。これらのポリスチレン標準ピーク分子量を、以下の式を用いて (W i l l i a m s および W a r d 、 J . P o l y m . S c i . , P o l y m . L e t . , 6 , 6 2 1 (1 9 6 8) に記載のように) ポリエチレン分子量に変換した。

10

【0093】

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

【0094】

20

(式中、M は分子量であり、A は 0.4316 であり、B は 1.0 である)。分子量分布計算は、V i s c o t e k T r i S E C ソフトウェアを用いて行った。重量平均分子量 M_w および数平均分子量 M_n は、通常のやり方で、次の式

$$M_j = \left(\sum w_i (M_i^j) \right)^{1/j}$$

に従って計算された。(式中、 w_i は G P C カラムから溶出する分子量 M_i を有する i 番目の画分の重量フラクションであり、 M_w 算出の場合は j は 1 であり、 M_n 算出の場合は j は - 1 である)。

【0095】

G P C データは、2 つ以上の分子量成分に最も合致するようデコンボリュート可能である。数多くのデコンボリューションアルゴリズムが市販されており、文献からも得られる。これらは、用いられる仮定によって異なる解を導くことがある。G P C データをデコンボリュートする 1 つの方法は、2 0 0 2 年 8 月 1 6 日に出版の米国特許出願シリアル番号第 1 0 / 2 2 2 2 7 3 号に記載されており、この開示はすべて参照により本明細書に援用される。

30

【0096】

ラメラ厚み分布 (L T D) データは、以下の方法で得られ、分析された。サンプルを加工済みのポリエチレン製品から直接切り出した。D S C サンプルをパイプ壁、フィルム、または P E N T 測定に用いる小片より採取した。サンプルはまた、ペレット化条件の L T D への影響の知見を得るために、ペレットからも採取される。加工プロセスが均一な冷却 / 固体化プロファイルを与えなかった場合は、これらの違いを反映するため、複数のサンプルを製品の異なる部分から採取するべきである。これはパイプが外側から内側に冷水で冷却された押出パイプの場合は、重要なことがある。冷却速度は外側からパイプ壁の内側にかけて減少する。これらの違いを反映するために、少なくとも 3 つのサンプルを、パイプ壁の外側、中間および内側の層から採取するべきである。

40

【0097】

約 1 0 m g のサンプルを示差走査熱分析によって分析した。D S C 分析は、1 0 / 分の加熱速度を用いて行った。加熱速度は変更可能だが、比較のため加熱温度を 1 0 / 分に固定することが推奨される。分子の違いによって生じる差をよく比較できるように、サンプルの固体化履歴も同一に保つべきである。これは再結晶されたサンプルの D S C 溶融曲線を測定することによって行う。D S C サンプルホルダー内でサンプルを 1 9 0 で溶

50

融し、続いて同サンプルを 20 / 分の速度で 30 まで冷却して、再結晶サンプルを作成した。これは、以前の加工プロセスのせいで、DSC 曲線中に観察される恐れのある人為的影響を排除する。

【0098】

3ステップの方法を用いた。第1に、パイプまたはフィルムのような製品中のLTDを、サンプルを30 から190 まで加熱速度10 / 分で走査して測定する。得られるLTDの特徴は、物質の違いと加工条件の両方に相関がある。サンプルを190 で1分間保持して、分子鎖を完全に緩和させる。第2に、サンプルを20 / 分の冷却速度で190 から30 に冷却し、サンプルを管理条件下で再結晶させる。温度を30 で1分間保持した。第3に、サンプルを10 / 分の速度で加熱して、再結晶化サンプルのLTDを測定した。このLTDは、加工による要因を排除することにより、物質の違いによる影響を調べるために用いる。

10

【0099】

第1にDSC 溶融ピークを積算する。溶融温度および対応する溶融ピークの積算部分面積を記録する。続いて溶融温度を、公知の溶融点 T_m からのThomson-Gibbs式に従い、ポリエチレン結晶のラメラ厚み l を算出するために用いる。

【0100】

$$T_m = T_m^0 [1 - (\sigma_e / l \cdot h_m)] \dots (1)$$

【0101】

(式中、 T_m^0 は無限結晶の平衡溶融点であり、 σ_e は底面の表面自由エネルギーであり、 h_m は単位体積当たりの融解のエンタルピーである)。Die Makromolekulare Chemie, 1968, 113, 1-22において、IllersおよびHendusは実験的に式(1)の定数を決定した。次にラメラ厚み L_c (nm)が溶融点 T_m (K)より算出可能である。

20

【0102】

$$L_c = (0.62 - 414.2) / (414.2 - T_m) \dots (2)$$

【0103】

式(2)より、DSC 溶融ピークから与えられた溶融温度から、対応するラメラ厚みが得られた。ラメラ厚み分布はまた、ここで参照することにより本明細書に援用されるPolymer vol. 38, issue 23 (1997)においてZhou, Hong iおよびWilkesにより検討されている。

30

【0104】

溶融ピークの積算部分面積は、与えられたラメラ厚みで区画される結晶の重量パーセントを算出するために用いる。DSC 溶融ピークの部分面積 H_i は、その部分面積内のラメラ結晶の重量パーセントに比例すると仮定される。ゆえに、厚み $L_{c,i}$ で区画されたラメラの重量パーセント $Wt\%$ は、式(3)で決定される。

【0105】

$$wt\% (L_{c,i}) = [d(H_i) / H_{\text{トータル}}] / d(L_c) \dots (3)$$

【0106】

ラメラ厚みの関数として、積算部分面積からの重量パーセントをプロットすると、LTD 曲線が得られる。加えて、結晶化度を決定するために溶融ピークの総溶融熱を用いることが可能である。以下に詳細なデータ分析プロセスを検討する。

40

【0107】

上述の手法によって得られるLTD 曲線の分析は、重量(M_w)および数(M_n)平均分子量にもとづく分子量分布の分析から類推可能であり、したがって厚み平均(L_t)および数平均(L_n)ラメラ厚みは、式(4)および(5)によって決定される。

【0108】

【数 1】

$$L_i = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} L_{c,i}^2 n_i}{\sum_{i=1}^{\infty} L_{c,i} n_i} = \sum_{i=1}^{\infty} L_{c,i} \Delta H_i / \Delta H \quad (4)$$

$$L_c = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} L_{c,i} n_i}{\sum_{i=1}^{\infty} n_i} = \frac{1}{\sum_{i=1}^{\infty} \left(\frac{\Delta H_i}{\Delta H} \right) / L_{c,i}} \quad (5)$$

10

【0109】

分子量分布に関する情報を与える多分散性指数（ $PDI = M_w / M_n$ ）と同様に、ラメラ分散性指数 LDI は式（6）によって得られる。

【0110】

$$LDI = L_t / L_n \quad \cdots (6)$$

【0111】

よって、 LDI は LTD 曲線の広さの定量的特性である。

【0112】

20

実施例

実施例 1 ~ 4

実施例 1 ~ 4 のポリマー組成物は、エチレンと 1 - ヘキセンモノマーを、(i) 電子供与体を含むマグネシウム / チタニウムベースの前駆体、および (ii) ヒドロカルビルアルミニウム共触媒を含む触媒系と共に、2つの流動床反応器内で接触させることにより、ポリマーを反応器内ブレンドして製造した。

【0113】

触媒前駆体の製造

一般的な触媒前駆体の製造を以下に記載する。しかし、製造を要するポリマー量にもとづき、当業者は容易に使用量を変更可能である。

30

【0114】

圧力および温度制御装置、およびタービン攪拌機を備える 1900 リットル容器中で、チタニウムトリクロリド触媒成分を製造した。窒素雰囲気（ $< 5 \text{ ppm } H_2O$ ）を常に維持した。

【0115】

1480 リットルの無水テトラヒドロフラン（ $< 40 \text{ ppm } H_2O$ ）を反応容器に加えた。テトラヒドロフランを 50 に加熱し、1.7 kg の粒状金属マグネシウム（70.9 g 原子）を加え、続いて 27.2 kg のチタニウムテトラクロリド（137 モル）を加えた。金属マグネシウムは、0.1 mm から 4 mm の範囲内の粒径を有した。チタニウムテトラクロリドを、約 1.5 時間にわたって加えた。

40

【0116】

混合物を連続的に攪拌した。チタニウムテトラクロリドの添加により生じる反応熱によって、混合物の温度は約 3 時間にわたって約 72 に上昇した。さらに約 4 時間、加熱により温度を約 70 に維持した。時間経過後、61.7 kg のマグネシウムジクロリド（540 モル）を加え、70 での加熱をさらに 8 時間行った。続いて混合物を 100 ミクロンフィルターに通して濾過し、未溶解マグネシウムジクロリドおよび未反応マグネシウム（ $< 0.5\%$ ）を除去した。

【0117】

100 キログラムのヒュームドシリカ（Cabot Corporation 製、CAB-O-SIL[®] TS-610）を 2 時間にわたり前駆体溶液に加えた。この間および

50

その後数時間、シリカを溶液中に完全に分散させるため、混合物をタービン攪拌機手段によって攪拌した。この間は混合物の温度を70 に維持し、乾燥室素雰囲気常を常を保った。

【0118】

得られたスラリーを、Nitoro FS-15回転式噴霧器を備える、直径8フィートの閉鎖式サイクルスプレー乾燥機を用いてスプレードライした。回転式噴霧器は、20~30ミクロンオーダーのD50の触媒粒子が得られるよう調節した。D50は、回転式噴霧器の速度を調整することにより調節する。スプレー乾燥機の洗浄器部分を約-5に保った。

【0119】

スプレー乾燥機中には窒素ガスを入り口温度140 から165 で導入し、約1700~1800kg/時間の速度で循環させた。温度が約35、速度が65~100kg/時、または排出ガスの温度が100~125の範囲内となるよう充分な速度で、触媒スラリーをスプレー乾燥機に供給した。噴霧圧力は大気圧よりわずかに高かった。

【0120】

タービン攪拌機を備える窒素雰囲気下の400リットル容器中で、分離した触媒前駆体粒子と鉱物油とを混合し、約28重量パーセントの固体触媒前駆体を含むスラリーを形成した。

【0121】

重 合

触媒前駆体スラリー、トリエチルアルミニウム共触媒、エチレン、 α -オレフィン、および、必要に応じ水素を第1の反応器に連続的に供給し、HMW、低密度成分を製造した。エチレンを伴う生成物/触媒混合物と、必要に応じて α -オレフィンおよび水素、ならびに共触媒とを、第2の反応器への移送中に生じる重合が少量となるような反応器間移送システムを通じて、第2の反応器に連続的に移送した。第2の反応器内に追加の共触媒を添加し、第1の反応器からの生成物ストリーム中の未反応触媒によって、第2の反応器内の重合条件下で引き続き反応を行った。第2の反応器にはヘキセンを少量供給し、または供給しなかったが、第1の反応器から排出されたヘキセンが存在し、よってエチレンとヘキセンのコポリマーが第2の反応器内で製造された。樹脂粉末を第2の反応器外に移送し、添加剤類（酸化防止剤類および酸中和剤類）と混合し、2軸スクリュ混合機を用いてコンパウンドした。反応条件および実施例1~4の生成物の特性を表1に記録する。

【0122】

【表1】

反応器条件	Example 1		Example 2		Example 3		Example 4	
	1 st Reactor	2 nd Reactor	1 st Reactor	2 nd Reactor	1 st Reactor	2 nd Reactor	1 st Reactor	2 nd Reactor
温度 (°C)	80	110	80	110	80	110	80	110
圧力 (psig)	287	429	282	419	291	424	290	412
C2 PP (psi)	36.5	91.8	38.6	85.9	38.0	86.8	41.0	89.3
H2/C2	0.019	1.80	0.028	1.80	0.026	1.79	0.025	1.81
C4/C2	0.000	0.00	0.001	0.00	0.000	0.00	0.000	0.00
C6/C2	0.047	0.007	0.056	0.007	0.050	0.003	0.063	0.004

	Example 1		Example 2		Example 3		Example 4	
反応器条件	1 st Reactor	2 nd Reactor	1 st Reactor	2 nd Reactor	1 st Reactor	2 nd Reactor	1 st Reactor	2 nd Reactor
C 6 / C 2 流速	0.027	0.000	0.023	0.004	0.026	0.000	0.024	0.000
N ₂ %	74.9	35.0	76.7	37.5	76.5	36.8	75.1	34.1
H ₂ %	0.230	37.2	0.359	35.7	0.323	35.6	0.332	37.9
C ₂ H ₄ %	12.1	20.7	13.0	19.8	12.4	19.8	13.5	21.0
C ₂ H ₆ %	0.840	3.20	1.254	4.46	1.131	4.27	0.845	4.25
C ₄ H ₈ %	0.000	0.01	0.013	0.00	0.000	0.00	0.000	0.00
IC ₅ %	10.10	3.00	8.21	2.15	8.99	2.72	9.69	3.21
C ₆ H ₁₂ %	0.56	0.150	0.73	0.143	0.62	0.064	0.86	0.088
TEAL 流れ (l b s / 時間)	15.2	7.1	10.5	4.8	8.8	3.7	11.7	5.1
生産速度 (M l b s / 時間)	46.0	35.0	49.0	36.2	46.2	31.7	49.5	33.6
触媒供給 (l b s / 時間)	21.7	-	19.4	-	16.2	-	17.3	-
C 2 供給 (M l b s / 時間)	44.8	35.0	47.9	36.1	45.2	31.7	48.2	33.6
C 4 供給 (M l b s / 時間)	-	-	-	-	-	-	-	-
C 6 供給 (l b s / 時間)	1225	0.21	1118	158.85	1155	0.02	1143	0.00
H 2 供給 (l b s / 時間)	0.20	99.8	0.50	80.2	0.51	67.9	0.44	77.9
N 2 供給 (l b s / 時間)	671	55	332	24	761	24	832	131
IC 5 供給 (l b s / 時間)	775	1	617	0	472	0	812	0
ベント流れ (l b s / 時間)	91	794	0	245	0	1	0	82
回収液体流れ (l b s / 時間)	196	-	123	-	383	-	116	-
床重量 (M l b s)	105.0	167	94.7	183	95.1	196	95.2	201
上方 FBD (l b s / f t ²)	13.7	17.3	12.9	16.9	11.8	17.4	12.6	18.5
下方 FBD (l b s / f t ²)	16.4	19.1	15.2	20.0	15.5	21.5	15.6	21.4
床レベル (f t)	35.5	45.0	35.6	47.1	38.3	47.4	36.2	47.3
滞留時間 (時間)	2.3	2.1	1.9	2.1	2.1	2.5	1.9	2.4
STY (l b / 時間 / f t ²)	7.2	4.0	7.9	4.0	7.5	3.5	8.1	3.6
SGV (f t / 秒)	1.67	1.75	1.83	2.07	1.94	1.86	1.88	1.78
% 凝縮	9.19	0.00	7.88	0.00	5.44	0.00	8.62	0.00
スプリット	0.568	0.432	0.576	0.424	0.593	0.407	0.595	0.405
スプリット (質量バランス)	0.568	0.432	0.575	0.425	0.593	0.407	0.595	0.405
スプリット (T i バランス)	0.598	0.402	0.629	0.371	0.585	0.415	0.606	0.394
樹脂の分析	HMW ポリマ ー	ブレンド	HMW ポリマ ー	ブレンド	HMW ポリマ ー	ブレンド	HMW ポリマ ー	ブレンド

10

20

30

40

	Example 1		Example 2		Example 3		Example 4	
Reactor Conditions	1 st Reactor	2 nd Reactor	1 st Reactor	2 nd Reactor	1 st Reactor	2 nd Reactor	1 st Reactor	2 nd Reactor
Ti (ppmw)	3.31	1.98	2.96	1.86	2.81	1.65	2.72	1.65
Al/Ti	58.6	65.1	72.5	83.0	65.1	72.7	81.0	91.0
メルトインデックス (I ₂)	-	-	-	-	-	-	-	-
メルトインデックス (I ₅)	-	0.37	-	0.39	-	0.32	-	0.34
フローインデックス (I ₂₁)	0.45	9.49	0.41	9.25	0.40	7.32	0.43	7.54
MFR (I ₂ /I ₂₁)	-	-	-	-	-	-	-	-
MFR (I ₅ /I ₂₁)	-	25.7	-	24.0	-	22.8	-	22.2
密度 (g/cc)	0.9282	0.9482	0.9288	0.9486	0.9285	0.9479	0.9286	0.9484
バルク密度 (lb/ft ³)	23.7	28.7	22.4	26.8	23.5	28.3	22.1	26.7
APS (in)	0.023	0.022	0.025	0.027	0.026	0.026	0.028	0.029
微粒子	3.4	2.8	2.9	2.6	6.6	7.2	2.1	2.8

10

(Example = 実施例 ; 1st Reactor = 第1の反応器 ; 2nd Reactor = 第2の反応器)

20

【0123】

* 実施例はまた、1160ppmのIrganox(商標)1010(チバガイギー社の製品、商標)および1160ppmのIrgafos100、ならびに、500ppmのステアリン酸カルシウムを含む樹脂添加剤パッケージも含む。

【0124】

実施例1~4の樹脂を実質的に再生産し、2.4MpaのPENT試験による樹脂の性能を測定した。結果を表IIに記録する。

【0125】

【表2】

サンプル	PENT, h	コメント
A	5860.4	
B	5735.1	
C	8085.1	
D	8085.1	
E	8504.9	停止、失敗でない
F	8010.2	
G	6233.5	
H	6180.8	
I	5405.4	
J	7905.8	停止、失敗でない
K	9450.6	
L	8831.7	
M	9042.3	
N	9270.9	

30

40

サンプル	PENT, h	コメント
O	9049.2	停止、失敗でない
P	9049.2	停止、失敗でない
Q	9049.5	停止、失敗でない
R	9050.4	停止、失敗でない
S	24900	

【0126】

10

実施例 5

実施例 5 においては、実施例 1 ~ 4 に記載と実質的に同一の方法でブレンドを製造した。実施例 5 のブレンドは、表 I I I に記載の特性を有する。

【0127】

実施例 5 の樹脂は、以下のさらなる特性を有する。ASTM D3350 セル分類によると PE34654C に分類される（最後の数字および文字はブラックレジン (black resin) にもとづく）。これは ASTM D2837 およびプラスチックパイプ協会 (Plastics Pipe Institute) TR-3 の要求仕様に適合し、60 の HBD が 800 psi である標準 PE3403 と比較し、TR-4 は 23 の HBD が 1600 psi で、60 の HBD が 1000 psi である。

20

【0128】

実施例 5 の樹脂はまた、ISO PE-100 標準のガスパイプ (ISO 4437)、水パイプ (ISO 4427) の現在の要求仕様、および「PE100+協会」に記載の PE100+ 素材の業界標準に適合する。さらに、実施例 5 の樹脂は、20 での MRS 評価が 100 年である。これは、標準 PE100 の外挿された寿命の 2 倍である。40 における MRS 評価が、ISO 4427 にもとづくタイプ A PE100 よりも 8% 高い。また、60 で 11 年間、MRS 6.3 を提供する。また、全米科学財団の飲料水用の標準 14 および 61 にも適合する。過去の世代の業界標準である ASTM PE-3408 素材と比較して、この樹脂は低速クラック成長への耐久性が少なくとも 60 倍である PENT 値を有し、標準運用圧力における外挿した寿命が 2 倍であり、そして、高速クラック伝播への耐久性 (RCP) が少なくとも 3 倍である。

30

【0129】

実施例 5 の樹脂は、PENT 結果が約 3 MPa において約 6656 時間である。これは、2.4 MPa において約 19968 時間と等しい。この樹脂の LTD 曲線を図 2 に示す。図 3 が示すように、実施例 5 の樹脂は実質的に単一ピークの LTD 曲線を有する。

【0130】

比較実施例 6 ~ 7

比較実施例 6 の樹脂は、LMW エチレン / 1 - ヘキセンコポリマーと HMW エチレン / 1 - ヘキセンコポリマーとのブレンドであり、以下の特性を有する。フローインデックス (I_{21}): 約 5 ~ 10、密度: 約 0.945 ~ 0.952 g/cm³、および、分子量スプリット: 約 52 ~ 60。しかし、図 3 が示すように、比較実施例 6 は、LTD 曲線が実質的な単一ピークを有さないために、実施例 5 の共結晶化を欠く。比較実施例 6 の樹脂は、PENT 結果が約 3 MPa において約 56 時間である。

40

【0131】

比較実施例 7 はテキサス州ヒューストンの Exxon-Mobil Chemical Company から ESCORENETM 7755 の名称で市販されている。この樹脂は、密度が約 0.952 g/cm³、フローインデックスが約 9 g/10 分、および、メルトインデックス (I_2) が約 0.055 g/10 分である。他の特性を表 I I I に記録する。比較実施例 7 は、PENT 値が 3 MPa で約 45 時間であり、LTD 曲線に実質的に単一ピークを有さない。

50

【 0 1 3 2 】

【 表 3 】

性状	Example 5	Comparative Example 6	Comparative Example 7
密度 (g/cm ³)	0.947	0.9505	
フローインデックス (I ₂₁)	5	8.1	10
メルトインデックス (I ₂)	0.05	0.093	0.08
MFR (I ₂₁ /I ₂)	100	87	164
PENT (@ 3 MPa, hrs)	>6500	56.1	45
PENT (@ 2.4 MPa, hrs)	>19500	168.3	
曲げ弾性率 MPa 23C	1200		
引張降伏強さ MPa 23C	25		
破壊伸び, %	750		
熱安定性, °C	>220		
脆性 温度, °C	<-75		
アイゾット衝撃強度 J/m 23°C	500		
ISO MRS 評価	MRS-10		

10

20

30

【 産業上の利用可能性 】

【 0 1 3 3 】

上記に示すように、本発明の実施態様は、水パイプおよびガスパイプ、ならびに他の製品の製造に有用な、新規ポリエチレン組成物を提供する。新規組成物は以下の有利な点を1つ以上有する。第1に、新規組成物は耐久性に優れる。場合によっては、非常に優れた耐久性が特定の組成物で達成される。しかし、改良された耐久性は、強靱性を犠牲にして達成されているわけではない。特定の組成物は、良好な強靱性および耐久性を示す。よって、新規組成物から製造した物品は、より長い耐用年数を有する。新規組成物は、少なくとも2つの成分を含むため、MWD、平均分子量、密度、コモノマー分布など、各成分の特性を調節することによって、組成物全体で所望の特性を得ることが可能である。したがって、分子工学によって所望の組成物を設計することが可能である。他の特性およびさらに有利な点は、当業者には明白である。

40

【 0 1 3 4 】

本発明が限られた数の実施態様に関して記載されているが、本発明の実施態様の1つの特定の特性を、他の実施態様の属性とするべきではない。単一の実施態様は、本発明の全ての特徴を示すものではない。そのうえ、これらの変形物および改良物が存在する。例えば、ポリエチレン組成物は、第3成分としてエチレンホモポリマーまたはコポリマーのどちらを含んでもよく、これは組成物を全体的な分子量分布においてトリモダル (t r i

50

-modal)にする。同様に、4番目、5番目、または6番目の成分を加えて、組成物の物性を調節してもよい。様々な添加剤を用いて、1つ以上の特性をさらに促進してもよい。他の実施態様においては、本発明の組成物は、本明細書に記載のLMW成分およびHMMW成分を必須成分として含む。ある実施態様においては、本発明の組成物は、実質的に本明細書で特に列挙していない添加剤を含まない。ある実施態様においては、本発明の組成物は実質的に造核剤を含まない。物理的または化学的方法による架橋は、本発明の組成物を改質する別の方法である。本明細書に記載の実施態様のいくつかは、列挙されたステップから成るか、または本質的にそれらから成る。さらに、本明細書に記載の組成物のいずれを用いてもパイプを押出可能である。以下の特許請求の範囲は、このような全ての変形および改良を、発明の範囲として保護することを意図する。

10

【図面の簡単な説明】

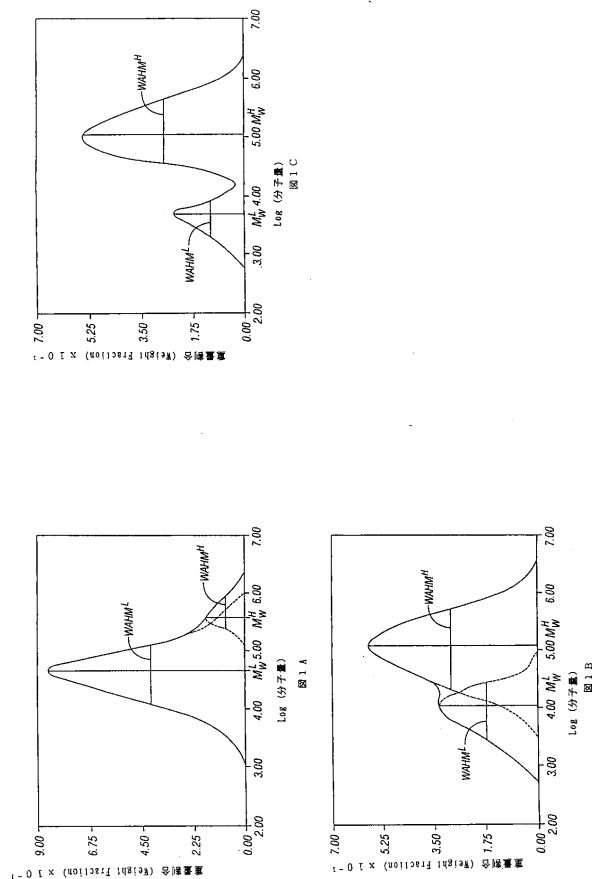
【0135】

【図1】図1A～1Cは、本発明の実施態様にもとづくバイモダルポリマーの分子量分布のプロットである。

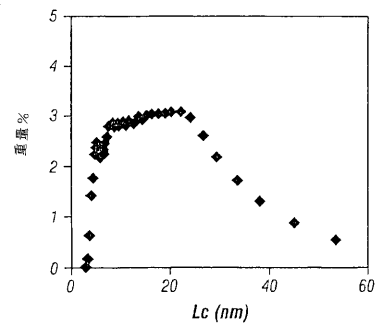
【図2】図2は、本発明の実施態様の1つにもとづくポリマー組成物のLTD曲線であり、実質的な単一ピークを示す。

【図3】図3は、比較ポリマー組成物のLTD曲線であり、2つのピークを示す。

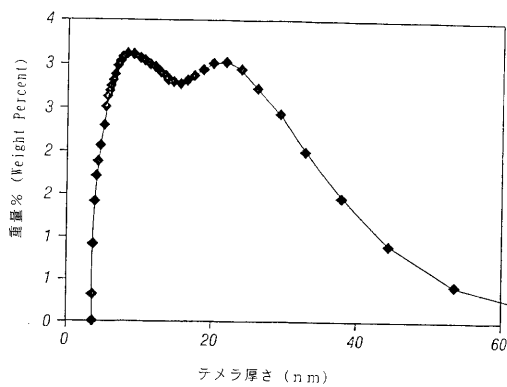
【図1】



【図2】



【図3】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/US 03/17642

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
IPC 7	C08L23/16	C08L23/04 F16L11/00 C08F2/00 C08F210/16
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
IPC 7	C08L	F16L C08F
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, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2001/039320 A1 (WAUTERAERTS PETER L ET AL) 8 November 2001 (2001-11-08) abstract; claims 1-19	1-14, 25, 26
P, X	WO 03 016396 A (NICASY RUDDY ; GEMOETS FREDERIK E (BE); VANVOORDEN JOHAN (BE); SCHO) 27 February 2003 (2003-02-27) abstract; claims 1-54	1-14, 25, 26
X	EP 1 057 834 A (UNION CARBIDE CHEM PLASTIC) 6 December 2000 (2000-12-06) cited in the application abstract; claims 1-9	1-26
X	EP 0 778 289 A (MOBIL OIL CORP) 11 June 1997 (1997-06-11) abstract; claims 1-17	15-24
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art *Z* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
8 August 2003		21/08/2003
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2200 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Bergmans, K

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/US 03/17642

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CHEN F ET AL: "Crystallisation of single-site polyethylene blends investigated by thermal fractionation techniques", POLYMER, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V, GB, VOL. 42, NR. 10, PAGE(S) 4579-4587 XP004232600 ISSN: 0032-3861 the whole document ---	1-14
A	HOSODA S ET AL: "Degree of comonomer inclusion into lamella crystal for propylene/olefin copolymers", POLYMER, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V, GB, VOL. 43, NR. 26, PAGE(S) 7451-7460 XP004393261 ISSN: 0032-3861 the whole document -----	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

PCT/US 03/17642

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2001039320	A1	08-11-2001	US 5834393 A	10-11-1998
			US 2003120013 A1	26-06-2003
			US 2003088021 A1	08-05-2003
			US 6043180 A	28-03-2000
			AT 229987 T	15-01-2003
			AU 699285 B2	26-11-1998
			AU 4019795 A	17-06-1996
			BR 9510354 A	23-12-1997
			CZ 9701522 A3	13-08-1997
			DE 69529230 D1	30-01-2003
			EP 0792297 A1	03-09-1997
			ES 2184811 T3	16-04-2003
			FI 972110 A	16-05-1997
			JP 10512902 T	08-12-1998
			NO 972260 A	16-07-1997
			NZ 296399 A	25-02-1999
			PL 320255 A1	15-09-1997
			RU 2166513 C2	10-05-2001
			WO 9616092 A1	30-05-1996
			ZA 9509800 A	19-05-1997
			AT 233790 T	15-03-2003
			AU 712417 B2	04-11-1999
			AU 5357496 A	02-10-1996
			BR 9604776 A	23-06-1998
			CA 2214885 A1	19-09-1996
			CN 1181091 A	06-05-1998
			CZ 9702853 A3	18-02-1998
			DE 69626531 D1	10-04-2003
			EP 0856014 A1	05-08-1998
			ES 2188751 T3	01-07-2003
			HU 9801224 A2	28-08-1998
			JP 11503113 T	23-03-1999
			NO 974166 A	07-11-1997
			PL 322177 A1	19-01-1998
			RU 2160283 C2	10-12-2000
			TR 9700932 T1	21-01-1998
			WO 9628480 A1	19-09-1996
			ZA 9601910 A	08-09-1997
WO 03016396	A	27-02-2003	WO 03016396 A1	27-02-2003
EP 1057834	A	06-12-2000	US 6187866 B1	13-02-2001
			AU 3647300 A	07-12-2000
			BR 0002576 A	02-01-2001
			CA 2311115 A1	04-12-2000
			EP 1057834 A1	06-12-2000
			JP 2001019707 A	23-01-2001
EP 0778289	A	11-06-1997	EP 0778289 A1	11-06-1997
			AU 642076 B2	07-10-1993
			AU 1125692 A	10-09-1992
			CA 2062098 A1	07-09-1992
			DE 69218995 D1	22-05-1997
			DE 69218995 T2	16-10-1997
			DE 69230919 D1	18-05-2000
			DE 69230919 T2	17-08-2000
			EP 0503791 A1	16-09-1992
			ES 2145357 T3	01-07-2000

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

PCT/US 03/17642

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0778289	A	JP 3335659 B2	21-10-2002
		JP 5086122 A	06-04-1993
		US 6194520 B1	27-02-2001
		US 6316546 B1	13-11-2001
		US 5688865 A	18-11-1997
		US 2002042472 A1	11-04-2002
<hr/>			

フロントページの続き

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

(72)発明者 ゾウ,ジミー,ゼット.

アメリカ合衆国,ニュー ジャージー州 08873,ソマーセット,リバービュー ドライブ
1

(72)発明者 ミッチー,ウィリアム,ジェイ.ジュニア.

アメリカ合衆国,テキサス州 77459,ミズーリー シティ,フィッツジェラルド ウェイ
9111 エス

Fターム(参考) 4F071 AA16 AA16X AA17 AA17X AA21X AA81 AA82 AA84 AA88 AA89

AF14Y AF16Y AF20Y AF21Y AF23Y AF45Y AH19 BA01 BB06

4J002 BB031 BB041 GT00