

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3968449号

(P3968449)

(45) 発行日 平成19年8月29日(2007.8.29)

(24) 登録日 平成19年6月15日(2007.6.15)

(51) Int. Cl.		F I
<b>CO8L 23/04</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8L 23/04
<b>CO8F 297/08</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8F 297/08
<b>F16L 9/12</b>	<b>(2006.01)</b>	F16L 9/12

請求項の数 16 (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願2002-537809 (P2002-537809)	(73) 特許権者	504469606
(86) (22) 出願日	平成13年10月25日(2001.10.25)		トータル・ペトロケミカルズ・リサーチ・
(65) 公表番号	特表2004-512410 (P2004-512410A)		フェリユイ
(43) 公表日	平成16年4月22日(2004.4.22)		ベルギー・ビー-7181セネフ(フェリ
(86) 国際出願番号	PCT/EP2001/012420		ユイ)・ゾーヌアンデユストリエルシー
(87) 国際公開番号	W02002/034829	(73) 特許権者	503152004
(87) 国際公開日	平成14年5月2日(2002.5.2)		ソルベイ・ポリオレフィンス・ユーロプ-
審査請求日	平成16年7月16日(2004.7.16)		ベルギウム
(31) 優先権主張番号	00 203 746.3		ベルギー・ビー-1050ブリユツセル・
(32) 優先日	平成12年10月27日(2000.10.27)		リュデュプランスアルベル44
(33) 優先権主張国	欧州特許庁(EP)	(74) 代理人	100060782
			弁理士 小田島 平吉
		(72) 発明者	ミゼルク, オリビエ
			ベルギー・ビー-1490クールーサン-
			エテイエンヌ・クロドラペルドリ2
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリエチレンパイプ樹脂およびそれらの製造

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

35～49重量%の高分子量の第1ポリエチレン画分および51～65重量%の低分子量の第2ポリエチレン画分を含んで成るポリエチレン樹脂であって、第1ポリエチレン画分が最高 $0.928\text{g}/\text{cm}^3$ の密度および $0.6\text{g}/10$ 分未満のHLMIを有する線状低密度ポリエチレンを含んで成り、そして第2ポリエチレン画分が少なくとも $0.969\text{g}/\text{cm}^3$ の密度および $100\text{g}/10$ 分より高い $\text{MI}_2$ を有する高密度ポリエチレンを含んで成り、そしてポリエチレン樹脂が $0.951\text{g}/\text{cm}^3$ より高い密度および $1\sim 100\text{g}/10$ 分のHLMIを有し、高分子量の画分および低分子量の画分を製造するのにメタロセン触媒が使用され、ここで各触媒が一般式 $(\text{IndH}_4)_2\text{R}^n\text{MQ}_2$ のビステトラヒドロインデニル化合物(式中、各 $\text{IndH}_4$ は同じかまたは異なり、そしてテトラヒ

10

## 【請求項2】

高密度画分に関して $\text{MI}_2$ が $200\sim 1000\text{g}/10$ 分である、請求項1に記載のポリエチレン樹脂

## 【請求項3】

低密度画分に関してHLMIが $0.001\sim 0.5\text{g}/10$ 分である、請求項1または2に記載のポリエ

20

チレン樹脂。

【請求項 4】

低密度画分に関して、密度が $0.908 \sim 0.927\text{g/cm}^3$ である、請求項 1 ないし 3 のいずれか 1 項に記載のポリエチレン樹脂。

【請求項 5】

高密度画分に関して密度が $0.970 \sim 0.990\text{g/cm}^3$ である、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のポリエチレン樹脂。

【請求項 6】

高密度画分に関して、多分散性指数 D が 2 ~ 4 である、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載のポリエチレン樹脂。

10

【請求項 7】

低密度画分に関して、多分散性指数 D が 3 ~ 6 である、請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載のポリエチレン樹脂。

【請求項 8】

樹脂の密度が $0.952 \sim 0.960\text{g/cm}^3$ である、請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載のポリエチレン樹脂。

【請求項 9】

樹脂の HLMI が 5 ~ 90g/10分である、請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載のポリエチレン樹脂。

【請求項 10】

請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載のポリエチレン樹脂を、パイプまたは管継手の製造のために使用する方法。

20

【請求項 11】

請求項 1 ないし 9 のいずれか 1 項に記載のポリエチレン樹脂を含んで成るパイプまたは管継手。

【請求項 12】

双峰性の分子量分布を有するポリエチレン樹脂の調製法であって：(i) エチレンモノマーおよび第 1 の共反応物を、第 1 反応ゾーン中で第 1 重合条件下にて触媒系と接触させて、第 1 ポリエチレンを生成させ；そして

(ii) エチレンモノマーおよび第 2 の共反応物を、第 2 反応ゾーン中で第 2 重合条件下にて触媒系と接触させて、第 1 ポリエチレンとは異なる第 2 ポリエチレンを生成させ；

30

ここで第 1 および第 2 ポリエチレンを一緒にブレンドして、35 ~ 49 重量% の高分子量の第 1 ポリエチレン画分および 51 ~ 65 重量% の低分子量の第 2 ポリエチレン画分のブレンドを含んで成るポリエチレン樹脂を生成させ、第 1 ポリエチレン画分が最高 $0.928\text{g/cm}^3$  の密度および 0.6g/10分未満の HLMI を有する線状低密度ポリエチレンを含んで成り、そして第 2 ポリエチレン画分が少なくとも $0.969\text{g/cm}^3$  の密度および 100g/10分より高い  $MI_2$  を有する高密度ポリエチレンを含んで成り、そしてポリエチレン樹脂が $0.951\text{g/cm}^3$  より高い密度および 1 ~ 100g/10分の HLMI を有し、ここで共反応物の 1 方が水素であり、そして他方が 3 ~ 12 個の炭素原子を含有する 1-オレフィンを含んで成るモノマーである、

調製法。

40

【請求項 13】

各触媒系が (a) 一般式  $(\text{IndH}_4)_2\text{R}^{\text{M}}\text{MQ}_2$  のビステトラヒドロインデニル化合物 (式中、各  $\text{IndH}_4$  は同じかまたは異なり、そしてテトラヒドロインデニルまたは置換テトラヒドロインデニルであり、 $\text{R}^{\text{M}}$  は  $\text{C}_1 - \text{C}_4$  アルキレン基、ジアルキルゲルマニウムもしくはシリコンもしくはシロキサン、またはアルキルホスフィンまたはアミン基を含んで成る架橋であり、この架橋は置換または非置換であり、M は第 IV 族金属またはバナジウムであり、そして各 Q は 1 ~ 20 個の炭素原子を有するヒドロカルビルまたはハロゲンである) を含んで成るメタロセン触媒成分；および (b) 触媒成分を活性化する共触媒を含んで成る、請求項 12 に記載の方法。

【請求項 14】

50

第1および第2ポリエチレンが2つの反応槽で生成される、請求項12または請求項13に記載の方法。

【請求項15】

2つの反応層が直列に連結されている、請求項14に記載の方法。

【請求項16】

多峰性の分子量分布、 $0.951\text{g/cm}^3$ よりも高い密度を有する請求項1～9のいずれか1項に記載のポリエチレン樹脂の高強度パイプであって、パイプが20 および13MPaで32mm直径のSDR11パイプについてISO 1167に従い測定した少なくとも500時間のクリープ耐性、および80 および5 MPaで測定したISO DIS 16770の全ノッチ付きクリープ試験に従い測定した少なくとも500時間の応力亀裂耐性を有する、請求項11記載のパイプ。

10

【発明の詳細な説明】

【0001】

(技術分野)

本発明はポリエチレン樹脂、特にパイプ樹脂としての使用に適するポリエチレン樹脂、およびそのような樹脂の製造法に関する。また本発明はパイプおよび管継手を製造するためのそのような樹脂を含んで成るポリエチレン化合物の使用に関する。さらに本発明はポリエチレンパイプおよび管継手に関する。

【0002】

高分子量を有するポリエチレンのようなポリオレフィン、一般にそれらの低分子量の同等物に対し改善された機械的特性を有する。しかし高分子量ポリオレフィン加工しにくく、そして生産に経費がかかる。多くのHDPEの応用に関して、強化された靱性、強度および環境応力亀裂耐性(ESCR)を持つポリエチレンは重要である。これらの強化された特性は、高分子量ポリエチレンを用いてより容易に達成することができる。しかしポリマーの分子量が上昇すると、樹脂の加工性は低下する。広いまたは双峰性のMWDを持つポリマーを提供することにより、高分子量樹脂に特有の所望の特性が保持されると同時に、加工性、特に押出適性が改善される。

20

【0003】

双峰性または広い分子量分布の樹脂を製造するために幾つかの方法がある：メルトブレンドリング、直列配置の反応槽または2元部位触媒(dual site catalyst)を持つ単一反応槽。メルトブレンドリングには完全な均一化の必要性および高い経費という欠点がある。単一反応槽で双峰性樹脂を製造するための2元部位触媒の使用も知られている。

30

【0004】

メタロセン触媒はポリオレフィンの製造で知られている。例えば欧州特許出願公開第0619325号明細書は、多峰性(multimodal)または少なくとも双峰性の分子量分布を有するポリエチレンのようなポリオレフィンを調製するための方法を記載する。この方法では、少なくとも2つのメタロセンを含む触媒系を使用する。使用するメタロセンは、例えばビス(シクロペンタンジエニル)ジルコニウムジクロライドおよびエチレン-ビス(インデニル)ジルコニウムジクロライドである。2つの異なるメタロセン触媒を同じ反応槽で使用することにより、少なくとも双峰性の分子量分布が得られる。

【0005】

欧州特許出願公開第0881237号明細書は、2つの反応ゾーンでメタロセン触媒を用いた双峰性ポリオレフィンの製造を開示する。メタロセン触媒成分は、一般式 $(\text{IndH}_4)_2\text{R}^{\text{M}}\text{MQ}_2$ のビス-テトラヒドロインデニル化合物(式中、各Indは同じかまたは異なり、そしてインデニルまたは置換インデニルであり、R<sup>M</sup>はC<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルキレン基、ジアルキルゲルマニウムもしくはシリコンもしくはシロキサン、またはアルキルホスフィンまたはアミン基を含んで成る架橋であり、この架橋は置換または非置換であり、Mは第IV族金属またはバナジウムであり、そして各Qは1～20個の炭素原子を有するヒドロカルビルまたはハロゲンである)を含んで成る。その明細書は多峰性ポリオレフィン樹脂の密度が特に0.9～0.97g/ml、好ましくは0.92～0.97g/mlの範囲にあり、そしてポリオレフィン樹脂のHLMIが特に0.1～45,000g/10分の範囲、好ましくは0.4～45,000g/10分の範囲にあることを開示する。す

40

50

なわちその明細書は、広い多様な特性を有するポリオレフィン樹脂の製造を開示する。

【0006】

欧州特許出願公開第0989141号明細書も、多峰性の分子量分布を有するポリエチレンの調製法を開示する。触媒は欧州特許出願公開第0881237号明細書に開示されたビス-テトラヒドロインデニル化合物を含んで成るメタロセン触媒を使用することができる。この明細書はパイプ樹脂の製造を開示する。開示されたパイプ樹脂は良好な機械的特性を有したが、依然として機械的特性を改善する必要がある。その明細書の実施例1では、ポリエチレン樹脂の化学的ブレンド（その押し出された状態、これは顔料、増量剤および酸化防止剤のようなさらなる添加剤と一緒に含むポリエチレン樹脂を意味する）は0.956g/mlの密度を有し、これは次にポリエチレン樹脂自体が0.95g/mlよりも有意に低い密度を有したことを意味する。良好な加工性を持つ改善された機械特性を有するポリエチレン樹脂を製造する必要がある。

10

【0007】

ポリエチレン樹脂はパイプおよび管継手の生産用に知られている。パイプ樹脂には高い剛性（クリープ破壊強さ）が、衝撃韌性を生じる遅い亀裂成長（slow crack growth）に対する高い耐性ならびに亀裂伝播（crack propagation）に対する耐性と組み合わせて必要とされる。しかし現在利用できるパイプ樹脂のクリープ破壊強さは、遅い亀裂成長および急速な亀裂伝播に対する耐性を少なくとも一定レベルに維持しながら改善する必要がある。これはそのようなパイプの圧力等級を増すことになるだろう。

【0008】

ポリエチレンパイプは軽量であり、そして溶接により容易に組立てることができるので広く使用されている。ポリエチレンパイプはまた、良好な柔軟性および衝撃耐性も有し、しかも腐食がない。しかしポリエチレンパイプは強化されない限り、ポリエチレンに固有の低い降伏強さによりそれらの静水耐性には限界がある。ポリエチレンの密度が高くなればなる程、長期静水耐圧も高くなるだろう。当該技術分野では“PE80”および“PE100”という名で呼ばれているパイプ樹脂が知られている。この分類はISO 9080およびISO 12162に記載されている。これらは特定の寸法のパイプの形成に使用する時、異なる温度で5,000時間の長期圧力試験に耐えるポリエチレン樹脂である。外挿によりそれらは少なくとも8および10MPaで、20 - 50年の応力耐性を有することを示す。当該技術分野ではこれらの試験要件を越えるポリエチレンパイプ樹脂が必要である。現在、ポリエチレンに関して20

20

の温度で50年の期間、フープ応力/寿命関係の外挿に基づき耐え得る最高の静水耐性は、10MPaである。これはPE100樹脂に相当する。既存の無着色PE100の密度は、0.95g/cm<sup>3</sup>（典型的には0.949~0.951g/cm<sup>3</sup>）に近い。通常の量の黒色顔料を含有するポリエチレン樹脂は、約0.958~0.960g/cm<sup>3</sup>の密度を有する。

30

【0009】

当該技術分野では良好なPE100樹脂の重要な成分は、コモノマーの包含により短鎖分岐（short chain branching:SCB）が殆んどないか、もしくは全く無い低分子量の高密度ポリエチレンと、高分子量およびSCBを含む線状低密度ポリエチレン（LLDPE）の組み合わせであることが知られている。通常、そのような組成のポリエチレン樹脂は、チーグラー-ナッタ触媒を使用したカスケード反応器で生産される。別の変更態様は、カスケード反応槽を使用して生成される化学的ブレンドに対して、ポリエチレンを押し出して異なるポリエチレンフラフ（fluff）のブレンドである物理的ブレンドを形成する。しかし物理的ブレンドは、メルトの良くない混合を導くことが多く、これは最終産物に埋め込まれた大きな高分子量の顕微鏡的粒子（当該技術分野ではゲルと呼ぶ）を残す。LLDPE樹脂の重量画分は、ブレンドの約50%である。低分子量の高密度ポリエチレン（HDPE）は高い結晶性を与え、すなわちブレンドに関して高い剛性およびクリープに対する耐性を与え、そしてブレンドの溶融粘度を抑制する。高分子量LLDPEは、これらのブレンドで観察される強化された環境応力亀裂成長耐性（ESCR）の原因である、短鎖分岐の結果として高密度のタイモレキュールを含むポリエチレンブレンドを与える。

40

【0010】

50

本発明は、特に改善されたポリエチレンパイプ樹脂を提供することにより従来技術の欠点を克服することを目的とする。

【0011】

本発明は、35～49重量%の高分子量の第1ポリエチレン画分および51～65重量%の低分子量の第2ポリエチレン画分を含んで成るポリエチレン樹脂を提供し、第1ポリエチレン画分は最高0.928g/cm<sup>3</sup>の密度および0.6g/10分未満のHLMIを有する線状低密度ポリエチレンを含んで成り、そして第2ポリエチレン画分は少なくとも0.969g/cm<sup>3</sup>の密度および100g/10分より高いMI<sub>2</sub>を有する高密度ポリエチレンを含んで成り、そしてポリエチレン樹脂は0.951g/cm<sup>3</sup>より高い密度および1～100g/10分のHLMIを有する。

【0012】

本発明はさらにパイプおよび管継手を製造するためのそのようなポリエチレン樹脂の使用を提供する。

【0013】

本発明は、本発明のポリエチレン樹脂を含んで成るパイプまたは管継手も提供する。

【0014】

さらに本発明は、双峰性の分子量分布を有するポリエチレン樹脂の調製法を提供し、この方法は：

(i) エチレンモノマーおよび第1の共反応物を、第1反応ゾーン中で第1重合条件下にて触媒系と接触させて、第1ポリエチレンを生成させ；そして  
(ii) エチレンモノマーおよび第2の共反応物を、第2反応ゾーン中で第2重合条件下にて触媒系と接触させて、第1ポリエチレンとは異なる第2ポリエチレンを生成させ；  
ここで第1および第2ポリエチレンと一緒にブレンドして、35～49重量%の高分子量の第1ポリエチレン画分および51～65重量%の低分子量の第2ポリエチレン画分を含んで成るポリエチレン樹脂を生成させ、第1ポリエチレン画分は最高0.928g/cm<sup>3</sup>の密度および0.6g/10分未満のHLMIを有する線状低密度ポリエチレンを含んで成り、そして第2ポリエチレン画分は少なくとも0.969g/cm<sup>3</sup>の密度および100g/10分より高いMI<sub>2</sub>を有する高密度ポリエチレンを含んで成り、そしてポリエチレン樹脂が0.951g/cm<sup>3</sup>より高い密度および1～100g/10分のHLMIを有し、ここで共反応物の1つは水素であり、そしてもう1つが3～12個の炭素原子を含有する1-オレフィンを含んで成るコモノマーである。

【0015】

本発明はさらに、多峰性の分子量分布および少なくとも0.951g/cm<sup>3</sup>の密度を有するポリエチレン樹脂を含んで成る高強度パイプを提供し、パイプは20 および13MPaで32mm直径のS DR11パイプについてISO 1167に従い測定した少なくとも500時間のクリープ抵抗および80 および5 MPaで測定したISO DIS 16770の全ノッチ付き試験に従い測定した少なくとも500時間の遅い亀裂成長耐性を有する。

【0016】

本発明に従い、PE100等級より高い機械的特性を有するパイプ樹脂、すなわちパイプの形状に変換された時、20 で11.2MPaまで、さらに最高12.5MPaまでの最小フープ応力で加圧試験に少なくとも50年間耐えるパイプ樹脂を提供する。パイプの形状に変換された時、12.5MPaのような圧力に耐える樹脂は、当該技術分野で現在標準の専門用語を使用して“PE1 40 25等級”の樹脂と呼ばれる。

【0017】

本発明の樹脂は好ましくは、少なくとも55重量%、最も好ましくは少なくとも56重量%の低分子量の第2ポリエチレン画分を含んで成る。

【0018】

本発明の樹脂は好ましくは、最大45重量%、最も好ましくは最大44重量%の高分子量の第1ポリエチレン画分を含んで成る。

【0019】

好ましくは高密度ポリエチレン画分に関して、MI<sub>2</sub>は200～1000g/10分、より好ましくは300～1000g/10分である。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 2 0 】

好ましくは低密度ポリエチレン画分に関して、HLMIは0.001～0.5g/10分、より好ましくは0.01～0.35g/10分である。

## 【 0 0 2 1 】

低密度画分に関して、密度は好ましくは0.908～0.927g/cm<sup>3</sup>、より好ましくは0.912～0.926g/cm<sup>3</sup>である。

## 【 0 0 2 2 】

高密度画分に関して、密度は好ましくは0.970～0.990g/cm<sup>3</sup>、より好ましくは0.971～0.980g/cm<sup>3</sup>である。

## 【 0 0 2 3 】

好ましくは樹脂の密度は、0.952～0.960g/cm<sup>3</sup>、より好ましくは0.954～0.958g/cm<sup>3</sup>である。好ましくはポリエチレン樹脂に関して、HLMIは5～90g/10分、より好ましくは10～80g/10分である。

## 【 0 0 2 4 】

本明細書では、メルトインデックスMI<sub>2</sub>および高荷重メルトインデックスHLMIを、ASTM D-1238に従い190 で、それぞれ2.16および21.6Kgの荷重を用いて測定する。

## 【 0 0 2 5 】

本明細書では密度はISO 1183に従い測定される。

## 【 0 0 2 6 】

高密度ポリエチレン画分に関して、多分散性指数 (polydispersity index) D (ゲル透過クロマトグラフィー (GPC) により決定される比  $M_w / M_n$  により表される) は、好ましくは2～4である。高分子量の線状の低密度ポリエチレン画分について、この多分散性指数Dの値は好ましくは3～6である。

## 【 0 0 2 7 】

好ましくはポリエチレン樹脂は8～30の分子量分布  $M_w / M_n$  を有する。

## 【 0 0 2 8 】

好ましくは低密度画分はエチレンおよび3～12個の炭素原子を含む別のアルファ-オレフィンのコポリマーである。より好ましくは低密度画分は、エチレンおよびブテン、メチルペンテン、ヘキセンおよびノルボルネンまたはオクテンのコポリマーである。好ましくは高密度画分は、エチレンホモポリマーである。

## 【 0 0 2 9 】

本発明者は、そのような特別な組成、分子量および密度を有するポリエチレン樹脂のそのようなブレンドを用いると、樹脂をパイプ樹脂に使用する時に機械的特性に顕著な改善を導くことができると同時に、既知のパイプ樹脂と比べて加工挙動が保存されるか、または改善されることが分かった。典型的には本発明に従い製造したパイプ樹脂は、現在得ることができるPE100型の樹脂よりも、低温でより高い遅い亀裂成長耐性および衝撃強度を示すことができると同時に、より良いクリープ抵抗を有する。

## 【 0 0 3 0 】

したがって本発明の樹脂はパイプ、特に高圧パイプの製造および管継手の製造に十分に適する。したがって本発明は、パイプおよび管継手の製造のための本発明のポリエチレン樹脂の使用、およびそれにより得られるパイプおよび管継手に関する。パイプの製造に使用する時、樹脂は最も多くは酸化防止剤、防酸剤および着色剤のような通常の添加剤とブレンドされる。

## 【 0 0 3 1 】

本明細書では、パイプ樹脂の遅い亀裂成長耐性を評価するために、70 で、35% Antarox C0630を用いたASTM-D-1693に従う環境応力亀裂耐性 (ESCR) Bell試験を使用し、そして破壊までの時間を測定した。遅い亀裂成長耐性も、ISO DIS 16770に従い全ノッチ付クリープ試験 (full notch creep test: FNCT) により試験し、この試験は10mm×10mm断面を有する周囲にノッチを付けた検体について破壊に関する時間を記録し、検体は80 の温度で2%のArkopal N100溶液中、5 MPaの正味の引張り強さにかけた。幾つかの樹脂に関しては

10

20

30

40

50

、遅い亀裂成長耐性を4.6Mpaの応力下、80℃で110mm直径(SDR11)のパイプを使用して、ISO 13479に従いノッチ付パイプ試験(NPT)でさらに試験した。

【0032】

さらに本発明に従い製造したパイプ樹脂は、急速な亀裂伝播に対して良好な耐性を表す。急速な亀裂伝播(RCP)に対する樹脂の耐性を評価するために、直径110mm(SDR11)のパイプを10バールの圧力でISO DIS 13477(小規模定常状態(S4)試験)に従う試験にかけて、破断の臨界温度を決定した。シャルピー衝撃エネルギー試験もISO 180/1Aの手順を使用して-25℃の温度で行った。

【0033】

さらに本発明によるパイプ樹脂は、良好なクリープ抵抗を有する。クリープ抵抗は32mm直径のSDR11パイプでISO 1167の試験に従い測定して、20℃の温度および13MPaの圧力で破壊前の寿命を決定した。クリープ抵抗は同じ条件下で、しかしそれぞれ13.7および13.9MPaのより高い圧力でさらに測定した。

【0034】

一般に本発明に従い製造されるパイプ樹脂は、ISO DIS 16770に明記されるFNCT試験下で少なくとも500時間の破壊までの時間を表し、良好な遅い亀裂成長耐性を示す。

【0035】

さらにより重要なことには、本発明に従い製造されるパイプ樹脂は、Bell試験により測定される大変高いESCR耐性を有し、破壊時間は典型的には500時間よりも長く、これは既知の樹脂よりも有意に高い。

【0036】

本発明のパイプ樹脂は、20℃の温度および13MPaの圧力について上記に明記したISO 1167に従い測定した少なくとも500時間、最も多くは1000時間より長いクリープ抵抗を有する。パイプ樹脂は一般に、20℃および13.7MPaで少なくとも500時間のクリープ抵抗を有する。最も多くはパイプ時間は20℃および13.9MPaで少なくとも100時間のクリープ抵抗を有する。本発明に従い製造されるパイプ樹脂は一般に、それらがISO/TR 9080標準に従い最小要求強度(minimum required strength:MRS)の等級に割り当てることができるように、MRS 11.2等級またはさらにMRS12.5等級のようなMRS10(PE100樹脂について)より高いクリープ抵抗を有する。この等級は統計的方法に従い決定され、そして最小要求強度MRSは、97.5%の信頼間隔でより低い予想限界(LPL)に分類されると定める。

【0037】

したがって本発明はさらに、多峰性の分子量分布および0.951g/cm<sup>3</sup>より高い密度を有するエチレンポリマーの高強度パイプに関し、パイプは20℃および13MPaでISO 1167に従い測定した少なくとも500時間のクリープ抵抗および80℃および5MPaで測定したISO DIS 16770の全ノッチ付きクリープ試験に従い測定した少なくとも500時間の応力亀裂耐性を有する。

【0038】

メタロセン触媒で調製した時、そして最も好ましくはビス-テトラヒドロインデンル(THI)メタロセン触媒を用いて製造した時、本発明に従い最も好適なパイプ樹脂は、既知の双峰性PE100樹脂よりも高い剪断減粘性挙動も特徴である。これはパイプを形成する時に低い剪断速度で押出した時、ポリエチレン樹脂のたるみが少ないこと、および射出成形する管継手を製造するために樹脂を使用する時、樹脂の良好な射出成形能を意味する。

【0039】

本発明によるポリエチレン樹脂は、エチレンを重合することにより調製して異なる分子量を有する2つのポリエチレン画分を生成し、これにより高密度および低密度ポリエチレン画分を生成する。生成したブレンドは双峰性の分子量分布を有する。好適なメタロセン触媒を用いて、そして最も好ましくはTHI触媒を用いて製造した本発明によるポリエチレン樹脂は、一般に市販のPE100樹脂よりも低い毛管粘度 $\mu_2$ を有する。好ましくは $\mu_2$ は21,000dPa.s未満であり、対照的に、チーグラ-ナッタ触媒を使用して製造した既知のパイプ樹脂、これは典型的には21,000dPa.sより高い $\mu_2$ を有する。 $\mu_2$ はシリンダー中にピストン

10

20

30

40

50

を含む押し出し装置により、190 °Cの温度で30mm長および直径2 mmの円筒状のダイで100s<sup>-1</sup>の剪断速度に相当する一定速度でポリマーを通して押し出すことにより測定し、そしてピストンのデセント (decent) 中にピストンにより伝えられる力を測定することにより測定される毛管粘度の値である。この試験法に使用するシリンダーおよびピストンは、ASTM D 1238標準(1996)に従い流動性指数測定に使用されるシリンダー/ピストンデバイスの要件を満たす。次に $\mu_2$ 値は式： $\mu_2 = 23.61 \times F_p$  (ここで $F_p$ は測定期間中、ピストンにより発揮される平均の力を表し、そしてデカニュートン (daN) で表され、一方 $\mu_2$ はdPa.sで表される) を使用して算出される。

【0040】

さらに本発明に従い製造し、そして好適なメタロセン触媒、そして特に最も好適なTHI触媒を用いて得られるポリエチレン樹脂は、一般に0.01ラジアン/秒で測定した200,000Pa.sより大変高い動的粘度 $\mu_{0.01}$ を有する。対照的にチーグラ-ナッタ触媒を使用して製造した既知のパイプ樹脂は、200,000Pa.s未満の $\mu_{0.01}$ を有する。加えて本発明に従い好適なメタロセン触媒、そして特に最も好適なTHI触媒を用いて製造したポリエチレン樹脂は、一般に8より高い、好ましくは10より高い $\mu_{0.01} / \mu_1$ 比を有し、ここで $\mu_1$ はPa.sで表す1ラジアン/秒での動的粘度である。対照的にチーグラ-ナッタ触媒を使用して製造した既知のパイプ樹脂は、典型的には8よりはるかに低く、最も典型的には約5の $\mu_{0.01} / \mu_1$ 比を有する。

10

【0041】

さらに本発明に従い好適なメタロセン触媒、そして特に最も好適なTHI触媒を用いて製造したポリエチレン樹脂は、一般に以下の関係を満たす：

20

$$\mu_{0.01} / \mu_1 \text{ は } \{ (0.293 \times M_w / M_n) + 3.594 \} \text{ 以上}$$

$$\mu_{0.01} / \mu_1 \text{ は } \{ (-0.302 \times \text{HLM1}) + 9.499 \} \text{ 以上}$$

動的粘度の決定は振動レオメーター、好ましくはレオメトリックサイエンティフィック (Rheometric Scientific)ARESレオメーターを使用して行う。この方法はポリマーの流動学を専門とする技術文献に詳細に記載された (例えばW.W.Graessley、ポリマーの物理的特性 (Physical Properties of Polymers) の第3章、第2版、ACS専門参考書、ワシントンDC、1993を参照にされたい)。

【0042】

測定はレオメトリックサイエンティフィックARESレオメーターで2枚の25mm直径プレートの間で行う；プレート間のギャップは1および2 mmであり、そしてギャップはいったんサンプルがプレート間に挿入されればポリマーサンプルの適当な厚さに従い完全に適合され、そして190 °Cに加熱される。次いでギャップ値は計算ソフトにより考慮されるように記録される。

30

【0043】

次いでサンプルは測定が開始される前に5分間、温度コンディショニングにかけられる。測定は190 °Cで行う。温度コンディショニング後、測定は底のプレート対して精密なモータを介して一定の増幅 $\mu_m$ および一定の振動数 $\omega$ で、一方上のプレートは固定して振動歪 $(\gamma, t) = \mu_m \cdot e^{i \omega t}$ を適用することにより始める。この剪断歪の増幅 $\mu_m$ はポリマーの粘弾性の直線ゾーンから選択され、そして全実験を通して一定に保つ。振動の振動数 $\omega$ は範囲 $[10^{-2} - 10^{+2}]$ ラジアン/秒で変動する。振動する剪断歪は材料内部の振動する剪断応力 $(\tau, t)$ に翻訳され、この相内および相外成分を振動数 $\omega$ の関数として記録し、そしてポリマーの複素弾性率 $G^*(\omega)$ ならびに複素粘度 $\eta^*(\omega)$ を算出するために使用する：

40

【0044】

【数1】



$$G^*(\omega) = \frac{\sigma^*(\omega, t)}{\gamma^*(\omega, t)} = G_m(\omega) \cdot e^{i\delta(\omega)} = G'(\omega) + i \cdot G''(\omega)$$

$$G_m(\omega) = \sqrt{G'^2(\omega) + G''^2(\omega)} \quad ; \quad \tan \delta(\omega) = \frac{G''(\omega)}{G'(\omega)}$$

$$\eta^*(\omega) = \eta'(\omega) - i \cdot \eta''(\omega) = \frac{G''(\omega)}{\omega} - i \cdot \frac{G'(\omega)}{\omega}$$

$$\|\eta^*(\omega)\| = \frac{\sqrt{G'^2(\omega) + G''^2(\omega)}}{\omega}$$

10

## 【0045】

Cox-Merz則に従い、振動数がrad/sで取られれば複素粘度 ( ) の絶対値の関数は通常の粘度関数と同じである(剪断速度の関数としての毛管粘度)。この経験式が有効ならば、複素弾性率の絶対値は通例の(すなわち定常状態)粘度測定の剪断応力に対応する。

## 【0046】

本発明では、0.01および1 rad/sで上記の方法に従い測定された樹脂の動的粘度は、それぞれ  $\eta_{0.01} =$  (0.01rad/s) および  $\eta_1 =$  (1 rad/s) と定義される。

## 【0047】

メタロセン触媒、例えばビス-テトラヒドロインデニルメタロセン触媒の使用により、狭い分子量分布を有する低および高密度画分の生成を可能とする。

20

## 【0048】

本発明のポリエチレン樹脂は、ポリエチレンパイプの成形加工および使用に関する特性について、現在最高に利用することができるPE100等級の双峰性ポリエチレン樹脂の性能に優り得る。特に本発明のポリエチレン樹脂は現在利用可能なPE100等級の樹脂よりも良い耐衝撃性、遅い亀裂耐性および高いクリープ抵抗を有する。特に、好適なメタロセン触媒、特にTHI触媒を用いて調製した本発明の樹脂は優れた流動学的挙動を備えており、すなわちそれらはより高い剪断速度(典型的には約 $100s^{-1}$ )で同じかまたは低い粘度を有し、そして低い剪断速度( $0.1s^{-1}$ 以下)で大変高い粘度を有する。これらの樹脂はパイプ樹脂をパイプに押し出した後のたるみの減少を、改善された射出成形能と共に与える。

30

## 【0049】

低および高密度画分の重量画分と密度との間の関係の範囲内で、一般則としてLLDPEの密度の低下はHDPEの密度を上げることにより補うべきである。HDPE画分の密度は一般に $MI_2$ の上昇で上がるので、より高い $MI_2$ を生じる。特定のブレンドについて、LLDPEの2以上の重量画分がHLM<sub>1</sub>および密度の2つの本質的基準を満たすことができる。

## 【0050】

本発明のポリエチレン樹脂は、メルトブレンド、直列配置の反応槽または2元部位触媒を持つ単一反応槽のような種々の方法により調製することができる。好ましくは本発明のポリエチレン樹脂の高密度および低密度画分を少なくとも2つの別個の反応槽で、最も好ましくは連続した2つのそのような反応槽で生成する。そのような場合、低密度画分が高密度画分の存在下で調製されるように高密度画分を好ましくは最初に調製する。生成したブレンドは双峰性の分子量分布を有する。重合工程に使用する触媒は、低および高密度画分を調製するために適する任意の触媒(1つまたは複数)でよい。好ましくは同じ触媒が高および低分子量画分の両方を生成する。例えば、触媒はクロム触媒、チーグラ-ナッタ触媒、または最も好ましくはメタロセン触媒でよい。メタロセン触媒成分はビス-テトラヒドロインデニル化合物(THI)を含んで成る。好ましくは各触媒系は(a)一般式 $(IndH_4)_2R^"MQ_2$ のビス-テトラヒドロインデニル化合物(式中、各 $IndH_4$ は同じかまたは異なり、そしてテトラヒドロインデニルまたは置換テトラヒドロインデニルであり、 $R^"$ は $C_1 - C_4$ アルキレン基、ジアルキルゲルマニウムもしくはシリコンもしくはシロキサン、またはアルキルホスフィンまたはアミン基を含んで成る架橋であり、この架橋は置換また

40

50

は非置換であり、Mは第IV族金属またはバナジウムであり、そして各Qは1～20個の炭素原子を有するヒドロカルビルまたはハロゲンである)を含んで成るメタロセン触媒成分；および(b)触媒成分を活性化する共触媒を含んで成る。多くの反応槽の使用は、本発明の好適な観点である。これには単一の反応槽系よりも高い投資が必要であるが、本発明で使用する好適なメタロセン触媒系を用いて大変都合よく行われる。好適なメタロセン触媒系を用いて、直列の2つの反応槽を使用すると、最高の樹脂特性の条件が与えられ得る。樹脂の低分子部分中の低い短鎖分岐(理想的には分岐無し)および高分子部分中の高濃度の組み合わせが、ESCRおよび衝撃強度に対して樹脂の特性を有意に改善することが示された。

## 【0051】

好適なビス-テトラヒドロインデニル触媒について、各ビス-テトラヒドロインデニル化合物は、シクロペンタジエニル環、シクロヘキセニル環およびエチレン架橋の1以上の位置で互いに同様にまたは異なって置換されてもよい。各置換基は、式XR<sub>v</sub>から独立して選択することができ、ここでXは第IVB族、酸素および窒素から選択され、そして各Rは同じかまたは異なり、そして水素または1～20個の炭素原子のヒドロカルビルから選択され、そしてv+1はXの原子価である。Xは好ましくはCである。シクロペンタジエニル環が置換される場合、その置換基は金属Mに対するオレフィンモノマーの配位に影響するほど嵩高くてはならない。シクロペンタジエニル環上の置換は、好ましくは水素またはCH<sub>3</sub>としてRを有する。より好ましくは少なくとも1つ、そして最も好ましくは両方のシクロペンタジエニル環が非置換である。

## 【0052】

特に好適な態様では、両方のインデニルが非置換である。

## 【0053】

R"は好ましくは置換または非置換のエチレン架橋である。

## 【0054】

金属Mは好ましくはジルコニウム、ハフニウムまたはチタン、最も好ましくはジルコニウムである。各Qは同じかまたは異なり、そして1～20個の炭素原子のヒドロカルビルまたはヒドロカルボキシ基またはハロゲンでよい。適当なヒドロカルビルには、アリール、アルキル、アルケニル、アルキルアリールまたはアリールアルキルを含む。各Qは好ましくはハロゲンである。エチレンビス(4,5,6,7-テトラヒドロ-1-インデニル)ジルコニウムジクロライドは、本発明の特に好適なビステトラヒドロインデニル化合物である。

## 【0055】

本発明で使用するメタロセン触媒成分は、既知の方法により調製することができる。好適な調製法は、J.Organomet.Chem.288,63-67(1985)に記載されている。

## 【0056】

メタロセン触媒成分を活性化する共触媒は、アルミニウム含有共触媒、ホウ素含有共触媒またはそれらの混合物のようなこの目的のために知られている任意の共触媒であることができる。アルミニウム含有共触媒はアルモキサン、アルキルアルミニウムおよび/またはルイス酸を含んで成ることができる。

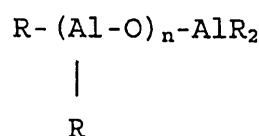
## 【0057】

本発明の方法に使用するアルモキサンは周知であり、そして好ましくはオリゴマーの直鎖アルモキサンについて

(1)

## 【0058】

【化1】



10

20

30

40

50

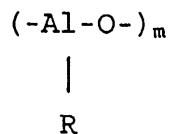
## 【 0 0 5 9 】

およびオリゴマーの環式アルモキサンについて

(II)

## 【 0 0 6 0 】

【化2】



10

## 【 0 0 6 1 】

の式により表されるオリゴマーの直鎖および/または環式アルキルアルモキサン 式中、  
nは1~40、好ましくは10~20であり、mは3~40、好ましくは3~20であり、そしてR  
はC<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>アルキル基、そして好ましくはメチルである、  
を含んで成る。

## 【 0 0 6 2 】

一般に例えばトリメチルアルミニウムおよび水からのアルモキサンの調製では、直鎖および環式化合物の混合物が得られる。

## 【 0 0 6 3 】

適当なホウ素含有共触媒は、欧州特許出願公開第0427696号明細書に記載されているテトラキス-ペンタフルオロフェニル-ボラト-トリフェニルカルベニウムのようなホウ酸トリフェニルカルベニウム、または欧州特許出願公開第0277004号明細書(第6頁、第30行から第7頁、第7行)に記載されている一般式 [ L'-H ] + [ B Ar<sub>1</sub> Ar<sub>2</sub> X<sub>3</sub> X<sub>4</sub> ] -のものである。

20

## 【 0 0 6 4 】

好ましくは同じ触媒系をカスケード重合法の両工程で使用して、高および低分子量画分の化学的ブレンドを生成する。触媒系は均一である溶液重合法、または不均一であるスラリー法で使用することができる。溶液法では、典型的な溶媒にはヘプタン、トルエンまたはシクロヘキサンのような4~7個の炭素原子を含む炭化水素を含む。スラリー法では、触媒系を不活性な支持体、特にタルク、無機酸化物およびポリオレフィンのような樹脂製の支持体材料のような多孔質の固体支持体に固定化することが好ましい。好ましくは支持体材料は最終的に分割された状態の無機酸化物である。

30

## 【 0 0 6 5 】

本発明に従い望ましく使用する適当な無機酸化物材料には、シリカ、アルミナおよびそれらの混合物のような第2a、3a、4aまたは4b族の金属酸化物を含む。単独またはシリカまたはアルミナと組み合わせて使用することができる他の無機酸化物は、マグネシア、チタニア、ジルコニア等である。しかし他の適当な支持体材料、例えば微細に分割したポリエチレンのような微細に分割した官能化したポリオレフィンを使用することもできる。

## 【 0 0 6 6 】

好ましくは支持体は100から1000m<sup>2</sup>/gの間からなる表面積および0.5から3ml/gの間からなる細孔容積を有するシリカである。

40

## 【 0 0 6 7 】

固体支持体触媒の調製に有用に使用するアルモキサンおよびメタロセンの量は、広い範囲にわたり変動することができる。好ましくはアルミニウム対遷移金属のモル比は、1:1から100:1の間の範囲、好ましくは5:1から70:1の範囲である。

## 【 0 0 6 8 】

支持体材料に加えるメタロセンおよびアルモキサンの添加順序は、変動し得る。本発明の好適な態様に従い、適当な不活性化炭化水素溶媒に溶解したアルモキサンを、同じかまたは他の適当な炭化水素液体中にスラリー化した支持体材料に加え、そしてその後メタロセン触媒成分の混合物をスラリーに加える。

50

## 【0069】

好適な溶媒には、反応温度で液体であり、そして個々の材料と反応しない鉱物油および種々の炭化水素を含む。有用な溶媒の具体的な説明例には、ペンタン、イソ-ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタンおよびノナンのようなアルカン；シクロペンタンおよびシクロヘキサンのようなシクロアルカン；およびベンゼン、トルエン、エチルベンゼンおよびジエチルベンゼンのような芳香族を含む。

## 【0070】

好ましくは支持体材料をトルエン中にスラリー化し、そしてメタロセンおよびアルモキサンをトルエンに溶解した後、支持体材料に加える。

## 【0071】

本発明の1つの手順では、各ポリオレフィンが反応槽、好ましくはループ反応槽で個別に製造され、そして押し出しにより一緒に混合される。ポリオレフィンはメルトブレンドイングにより一緒に混合することができる。このようにポリオレフィンの低分子量および高分子量部分を、別の反応槽で製造することができる。

10

## 【0072】

好適な手順では、オレフィンモノマーを含む第1カスケード反応ゾーンの生成物を第2の共反応物および触媒系と第2カスケード反応ゾーンで接触させて、第2反応ゾーン内で第1ポリオレフィンを含む第2ポリオレフィンを製造し、そして混合する。第1および第2反応ゾーンは、内部連結ループ反応槽または内部連結ループおよび連続撹拌反応槽のような都合良く内部連結された反応槽である。第2反応ゾーンに新しいオレフィンモノマーならびに第1反応ゾーンの生成物を導入することも可能である。

20

## 【0073】

第2ポリオレフィンは第1ポリオレフィンの存在下で製造するので、多峰性または少なくとも双峰性の分子量分布が得られる。

## 【0074】

本発明の1つの態様では、第1共反応物は水素であり、そして第2共反応物はモノマーである。典型的なモノマーには、ヘキセン、ブテン、オクテンまたはメチルペンテン、好ましくはヘキセンを含む。

## 【0075】

別の態様では、第1共反応物はモノマー、好ましくはヘキセンである。本発明のメタロセン触媒成分は良好なモノマー応答ならびに良好な水素応答を示すので、この態様では実質的にすべてのモノマーが第1反応ゾーンで消費される。ホモ重合化は、モノマーの妨害がほとんど無いか、または無しで第2反応ゾーン中で起こる。

30

## 【0076】

別の態様では、水素を第1および第2反応槽の両方に導入してもよい。

## 【0077】

各反応槽の温度は、60 ~ 110、好ましくは70 ~ 90の範囲でよい。

## 【0078】

本発明は以下の非限定的実施例を参照として、これからさらに詳細に記載する。

## 【0079】

40

## 【実施例】

## 実施例1

## A. 触媒の調製

触媒は、メチルアルモキサン(MAO)を含んで成る共触媒で処理したシリカ支持体上に担持されたエチレンビス(4,5,6,7-テトラヒドロ-1-インデニル)ジルコニウムクロライドメタロセン触媒を含んで成る。

## 【0080】

1.56ml/gの総細孔容積および311m<sup>2</sup>/gの表面積を有するシリカを、150の温度で75NI/hの窒素流下で6時間、流動床反応槽中で乾燥させた。100mlの乾燥トルエン中に室温で懸濁した10g量の乾燥シリカを、滴下漏斗を介して500mlの磁気撹拌機を備えた丸底フラスコに

50

導入し、そして窒素ガス下で維持した。その後、40mlの30重量%のメチルアルモキサン(MA0)トルエン中溶液(これによりMA0とシリカとの間に1:1の重量比を提供する)を、シリカ懸濁液にゆっくりと加えた。トルエン中のMA0溶液はウィッチコ(Witco)社から市販されている。生成したスラリーを110℃の温度で4時間加熱した。次いで固体の反応生成物は3の多孔質値のフリット漏斗を使用して濾過により単離し、そして次いで100mlの乾燥トルエンで3回、そして次いで100mlの乾燥ペンタンで3回洗浄した。次いで触媒支持体を真空下で最後に乾燥させ、21gの自由に流れる白色粉末を生成した。

#### 【0081】

その後、上記のようにメタロセン触媒を支持体に沈着させるために、19gの触媒支持体を磁気攪拌機を備えた500mlの丸底フラスコ中の200mlの乾燥トルエン中に懸濁し、そして窒素下で維持した。1.21gのエチレンビス(4,5,6,7-テトラヒドロ-1-インデニル)ジルコニウムジクロライド(これもウィッチコ社から市販されている)を懸濁液に加えた。メタロセン化合物の量は、支持体の重量に基づき6重量%のメタロセン触媒が支持体上に与えられるように選択した。生成した黄色いスラリーを2時間反応させた。次いで担持された触媒を濾過し、そして無色の濾液が得られるまで100mlづつの乾燥トルエンで連続して洗浄した。次いで触媒を100mlの乾燥ペンタンで3回洗浄し、そして真空下で乾燥させた。生成した担持触媒は、20.2gの淡黄色の自由に流れる粉末として得られた。

#### B. 低分子量(LMW)ポリエチレン画分の調製

乾燥窒素ガスを流しながら、0.9ミリモルのトリイソブチルアルミニウム(TIBAL)および900mlのイソブタンを、3リットルの容量を有し、そして攪拌機を備えた乾燥オートクレーブ反応槽に導入した。温度を80℃に上げ、そして水素ガスを加えた。次いで $10 \times 10^5$  Paのエチレン分圧に達するまで、エチレンガスを導入した。オートクレーブ反応槽に前以て導入した水素の量は、0.0029モル/モルのエチレンに対する水素の最終ガス相モル比( $H_2/C_2$ モル比)が得られるように選択した。

#### 【0082】

次に重合はオートクレーブに、上記のように調製した6重量%の担持エチレンビス(4,5,6,7-テトラヒドロ-1-インデニル)ジルコニウムジクロライドメタロセン触媒(THI触媒)を含んで成る固体触媒(100mlのイソブタン中)を流すことにより開始した。温度、エチレン分圧および $H_2/C_2$ 比は重合期間中(これは1時間であった)、一定に維持した。反応は冷却(cooling down)により停止し、そして反応槽をガス抜きした。

#### 【0083】

次に低分子量ポリエチレンを反応槽から回収した。得られた低分子量ポリエチレンの性質は表1にまとめる。

#### C. 高分子量(MHW)ポリエチレン画分の調製

高分子量画分の調製法は、上記工程Bに明記した低分子量画分の調製と同じであるが、温度を80℃に上げた後に水素を加える代わりに、10gの1-ヘキセンモノマーを加え、そして $8 \times 10^5$  Paのエチレン分圧を得るために異なる量のエチレンを導入した。

#### 【0084】

得られた高分子量エチレン-ヘキセンコポリマーを反応槽から回収した。高分子量ポリエチレン画分の性質は表1にまとめる。

#### D. ポリエチレン樹脂ブレンドの調製

低分子量および高分子量ポリエチレン画分のブレンドを調製するために、工程Bで得られた440gの低分子量ポリエチレン画分を、次いで工程Cで得られた360gの高分子量エチレン-ヘキセンコポリマーと、チバ スペシャルティ ケミカルズから販売されているIrganoxB25を含んで成る2.4gの酸化防止剤と共にブレンドした。生成したブレンドは、押出機(APVベーカー(Baker) MP19TC25)中で2回、小球化した。

#### 【0085】

これにより得られたブレンドしたポリエチレン樹脂の性質は、表1にまとめる。

#### 比較例 1 ~ 15

これらの比較例では、異なる密度および/またはメルトインデックスを有するエチレンポ

10

20

30

40

50

リマーを得るために重合条件、すなわち工程BおよびCのエチレンに対する水素のモル比 ( $H_2/C_2$ )、1-ヘキセン含量およびエチレン分圧を調整することを除き、および/またはポリエチレン樹脂ブレンドを製造するために使用する低分子量および高分子量ポリエチレン画分の比率を変えることを除き、実施例1を繰り返した。これにより得られたポリエチレン樹脂の組成および特性も、表1にまとめる。

#### 【0086】

##### 実施例2

###### A. メタロセン触媒の調製

メタロセン触媒は実施例1で使用したものと同一であった。

###### B. 低分子量 (LMW) ポリエチレン画分の調製

乾燥窒素ガスを流しながら、0.9ミリモル量のTIBALおよび900mlのイソブタンを、3リットルの容量を有し、そして攪拌機を備えた乾燥オートクレーブ反応槽に導入した。0.0058モル/モルの最終的な水素/エチレン ( $H_2/C_2$ ) モル比を得るために、温度を80 に上げ、そして水素ガスを加えた。次いで  $10 \times 10^5$  Paのエチレン分圧が得られるまで、エチレンを導入した。

#### 【0087】

重合はオートクレーブ反応槽に、実施例1で使用したものと同一、すなわちMAO処理したシリカ支持体上に6重量%のエチレンビス(4,5,6,7-テトラヒドロ-1-インデニル)ジルコニウムジクロライドを含んで成る触媒固体(100mlのイソブタン中)を流すことにより開始した。所望の量のホモポリマーを得るために、温度、エチレン分圧および水素/エチレン比は重合期間中、一定に維持した。次いで反応槽を冷却し、そして  $0.5 \times 10^5$  Paの全圧に達するまでガス抜きをした。低分子量画分の密度およびメルトインデックス(MI<sub>2</sub>)を測定するために、低分子量ポリエチレン画分の大変少量のサンプルを反応槽から取り出した。残りの低分子量ポリエチレン画分は、反応槽に残した。

###### C. 工程Bで得た低分子量画分の存在下での高分子量 (MHW) ポリエチレン画分の調製

低分子量ポリエチレン画分を含む反応槽の温度を再び80 に上げ、そして10gの1-ヘキセンを加えた。  $10 \times 10^5$  Paの所望するエチレン分圧を得るために、エチレンを再度、反応槽に導入した。所望の量をコポリマーを得るために、温度およびエチレンの分圧を重合期間中、一定に維持し、これにより一方では第1重合工程で製造したホモポリマーと、他方では第2共重合工程で製造したコポリマーとの間に所望の重量比を得た。次いで反応は冷却することにより停止し、そして反応槽のガス抜きをした。

#### 【0088】

化学的に一緒にブレンドした低分子量および高分子量画分を含んで成る生成したポリエチレン樹脂を、反応槽から回収した。

###### D. ポリエチレン樹脂の小球化

ポリエチレン樹脂は押出機(実施例1で使用したものと同一)を使用して小球化した。小球化した樹脂ブレンドの性質を、表IIにまとめる。

#### 【0089】

##### 実施例3

異なる密度および/またはメルトインデックスを有するエチレンポリマーを得るために、工程BおよびCの重合条件(エチレンに対する水素のモル比、1-ヘキセン含量およびエチレン分圧)を変動させることを除き、および/またはブレンド中の低分子量および高分子量ポリエチレン画分の比率を、第1および第2重合工程の期間を変動させることにより変えることを除き、実施例2の操作を繰り返した。これにより得られたポリエチレン樹脂の組成および特性も、表IIにまとめる。

##### 比較例16~19

これらの比較例では、異なる密度および/またはメルトインデックス有するエチレンポリマーを得るために、第1および第2重合工程におけるエチレンに対する水素の重合条件(モル比)、1-ヘキセン含量およびエチレン分圧の重合条件を調整することを除き、および/またはブレンドの低分子量および高分子量ポリエチレン画分の比率を、第1および第2

10

20

30

40

50

重合工程の期間を調整して変えることを除き、実施例 2 の操作を再び繰り返した。

【 0 0 9 0 】

生成したポリエチレン樹脂の組成および特性を、表IIにまとめる。

【 0 0 9 1 】

#### 実施例 4

##### A . 触媒の調製

エチレンビス(4,5,6,7-テトラヒドロ-1-インデニル)ジルコニウムジクロライドは、Journal of Organometallic Chemistry, 288(1985)、第63~67頁に公開されているBrintzingerの方法に従い調製した。

【 0 0 9 2 】

支持体は、4.217ml/gの全細孔容積および322m<sup>2</sup>/gの表面積を有するシリカを使用した。このシリカは物理的に吸着した水を除去するために、高真空下のシュレンクライン (schlenk line)で3時間、乾燥することによりさらに調製した。5gのこのシリカを50mlのトルエンに懸濁し、そして磁気攪拌機、窒素入口および滴下漏斗を備えた丸底フラスコに入れた。

【 0 0 9 3 】

0.31g量のメタロセンを25mlのメチルアルモキサン(MAO トルエン中30重量%)と25 の温度で10分間反応させて、対応するメタロセニウムカチオンおよびアニオン性メチルアルモキサンオリゴマーの溶液混合物を得た。

【 0 0 9 4 】

次いでメタロセニウムカチオンおよびアニオン性メチルアルモキサンオリゴマーを含んで成る生成した溶液を、窒素雰囲気下で、還流冷却器の直後に置き換えられた滴下漏斗を介して支持体に加えた。混合物を110 に90分間加熱した。次いで反応混合物を室温に冷却し、窒素下で濾過し、そしてトルエンで洗浄した。

【 0 0 9 5 】

得られた触媒は次にペンタンで洗浄し、そして軽い真空下で乾燥させた。

##### B . ポリエチレン樹脂の調製

低分子量および高分子量エチレンポリマーのブレンドを含んで成るポリエチレン樹脂の製造は、イソブタンの懸濁液中で直列に連結された2つのループ反応槽中で行った。

【 0 0 9 6 】

イソブタン、エチレン、水素、トリイソブチルアルミニウム(TIBAL)および触媒(上記A章に記載した手順に従い調製)を、第1ループ反応槽に連続的に導入し、そして低分子量ホモポリマーを形成するためにエチレンの重合化をこの混合物中で行った。重合化条件は表IIIに明記する。さらに低分子量ホモポリマーを含んで成る混合物を、第1ループ反応槽から連続的に抜き出し、そして水素を除去するために加圧下の還元に供した。次いで生成した混合物は、第1ループ反応槽に直列に連結されている第2ループ反応槽に、エチレン、1-ヘキセンおよびイソブタンと共に導入した。エチレンおよび1-ヘキセンの重合化は、高分子量コポリマーを生成させるためにその中で行った。低分子量および高分子量エチレンポリマー画分のポリエチレン樹脂ブレンドを含んで成る懸濁液を、第2ループ反応槽から連続的に抜き出した。懸濁液は、イソブタンおよび存在する残りの反応物(エチレン、1-ヘキセンおよび水素)を蒸発させ、そして粉末状のポリエチレン樹脂を回収するために、最終的な加圧下の還元に供し、これはイソブタンを完全にガス抜きするために乾燥に供した。第2反応槽中の重合化条件も、表IIIに明記する。

【 0 0 9 7 】

低分子量および高分子量ポリエチレン樹脂画分の両方の特性、およびまた最終的なポリエチレン樹脂の特性を、最終的なポリエチレン樹脂ブレンドの毛管粘度および動的粘度のさらなる測定と共に表IVに明記する。

##### C . パイプ調製用の組成物の使用

工程Bで得られたポリエチレン樹脂を、3000重量ppmの酸化防止剤(これはチバ スペシャルティ ケミカルズ(CIBA Speciality Chemicals)から販売されている商標名Irganox B22

10

20

30

40

50

5を有する化合物を含んで成る)、および2.25重量%のカーボンブラックと混合した。生成した化合物は、ワーナー アンド フレイダラー (Werner & Pfleiderer) 社から商標名ZSK58で入手可能な2軸押出機中で、215 の温度で押出すことにより造粒した。

#### 【0098】

その後パイプは、これらの粒子を1軸押出機を200 の温度で通す押出しにより製造した。110mmの直径を有するパイプは、クラウス マフェイ (Krauss Mafei)社から商標名KME1-70-30Bで販売されている1軸押出機を通して押出した。これらのパイプは11のSDR値を有し、このSDRは厚さに対する外径の比率である。

#### 【0099】

樹脂を試験して、FNCTおよびノッチ付パイプ試験を使用した環境応力亀裂耐性(ESCR)、クリープ抵抗、急速な亀裂伝播およびシャルピー衝撃エネルギーを決定した。得られた結果を表Vにまとめる。

10

#### 比較例 20

第1および第2の両反応槽で異なる重合化条件を使用することにより実施例4を繰り返し、そして異なる条件を表IIIにまとめる。生成した低分子量および高分子量画分の性質、およびまた最終的にブレンドした樹脂の性質も表IVにまとめる。表IVは最終的な樹脂の毛管および動的粘度も明記する。樹脂はまた実施例4の樹脂と同じESCR (FNCTおよびノッチ付パイプ試験を使用して)、クリープ抵抗、急速な亀裂伝播およびシャルピー衝撃エネルギー試験に供し、そして結果を表Vにまとめる。

#### 比較例 21

20

この比較例のポリエチレン樹脂は、市販のPE100化合物および表IVおよびVにまとめる化合物の特性を含んで成る。

#### 結果の比較

実施例1を比較例1~15と比較することにより、本発明の樹脂は本発明に従い製造されたものではない樹脂ブレンドよりも、Bell試験により測定された有意により高い環境応力亀裂耐性を有することが分かる。さらに実施例2~3を比較例16~19の結果と比較すると、Bell試験およびFNCT試験の両方により測定された環境応力亀裂耐性が、本発明に従い製造された樹脂で有意に強化されていることが分かる。さらに実施例4の樹脂を、市販のPE100化合物に対応する比較例20および比較例21の樹脂と比較する時、本発明に従い製造した樹脂がFNCT試験およびノッチ付パイプ試験の両方で定めた良い環境応力亀裂耐性を、および比較例の樹脂よりも有意に高いクリープ抵抗を有することが分かる。さらに本発明に従い生成した樹脂は、比較例および既知の市販されているPE100樹脂に実質的に相当するか、またはそれ以上の急速な亀裂伝播に対する耐性およびシャルピー衝撃エネルギーを有する。

30

#### 【0100】

さらに本発明に従い、そして好適なメタロセン触媒、特にTHI触媒を用いて製造したポリエチレン樹脂は、市販のPE100チーグラ - ナッタパイプ樹脂よりも低い毛管粘度 $\mu_2$ を有することが分かる。したがって、より高い剪断速度で本発明の樹脂は既知のPE100樹脂に比べて改善された加工性を表すことができる。さらに本発明に従い製造されたポリエチレン樹脂は、市販のPE100チーグラ - ナッタパイプ樹脂について典型的な最大値である200,000 Pa.sよりも有意に高い $0.01$ も有する。したがってより低い剪断速度で、本発明の樹脂は例えば既知のPE100樹脂と比べて、押し出されたパイプについて改善されたたるみに対する耐性を表すことができる。さらに本発明に従い製造された樹脂は一般に8より高い、好ましくは10より高い $0.01 / \mu_1$ を有し、これは市販のPE100チーグラ - ナッタパイプ樹脂により典型的に表される8の最大値よりも高い。ここでも本発明の樹脂が既知のPE100樹脂に比べて低い剪断速度でより高い粘度、および高い剪断速度でより低い粘度を表すことを示す。これは本発明の樹脂が、特にパイプの押し出しについて改善された加工性を表すだけでなく、パイプを押し出した後のたるみに対して改善された耐性も組み合わせて表すことを意味する。

40

#### 【0101】

50



【表1】

表I

	LMW 画分			HMW 画分			樹脂ブレンド								
	P1	MI2	密度	Mw/Mn	P2	HLMI	密度	Mw/Mn	MI5	HLMI	密度	1- $\Delta$ キレン	Mw/Mn	ESCR	Bell
	重量%	g/10'	Kg/m <sup>3</sup>		重量%	g/10'	Kg/m <sup>3</sup>		dg/分	dg/分	Kg/m <sup>3</sup>	g/kg			h
実施例1	0.55	185.0	972.5	2.6	0.45	0.24	926.0	3.7	0.63	22.0	952.5	5.0	10.5	>850	
比較例1	0.58	103.0	970.8		0.42	0.19	931.5	4.7	0.84	28.0	956.9	3.0	11	<18	
比較例2	0.65	11.5	964.7	2.8	0.35	0.17	933.6	4.6	0.83	17.0	955.0		7.2	<18	
比較例3	0.75	3.3	961.1	2.9	0.25	0.30	934.8	4.7	1.50	22.0	955.1		4.5	<18	
比較例4	0.85	2.1	959.9	2.9	0.15	0.10	927.8	5.6	1.70	23.0	955.2	3.0	4.4	<18	
比較例5	0.80	2.1	959.9	2.9	0.20	0.16	927.8	4.4	1.00	17.0	949.1	9.0	4.6	<18	
比較例6	0.64	21.0	966.4	2.7	0.36	0.10	927.8	5.6	0.78	19.4	953.5	3.0	7.6	<18	
比較例7	0.50	185.0	972.5	2.6	0.50	0.39	935.2	4.6	0.52	15.9	956.2	3.0	10.9	<23	
比較例8	0.52	200.0	972.7	2.5	0.48	0.17	933.6	4.6	0.36	13.6	956.8	4.0	12.6	<23	
比較例9	0.56	45.0	968.5	2.7	0.44	0.17	933.6	4.6	0.48	13.3	954.3		9.2	<17	
比較例10	0.59	32.0	967.5	3.1	0.41	0.10	927.1	4.3	0.79	21.0	954.5	2.0	9.3	20	
比較例11	0.66	11.5	964.7	2.8	0.34	<0.1	923.5		0.82	17.5	950.3	7.0	6.4	50	
比較例12	0.49	200.0	972.7	2.5	0.51	0.17	933.6	4.6	0.23	8.3	955.2		11.7	<15	
比較例13	0.52	13.0	965.0	3.1	0.48	0.17	933.6	4.6	0.24	6.1	952.4		8.3	15-24	
比較例14	0.70	0.6	956.3	3.4	0.30	0.39	935.2	4.6	0.39	6.5	950.7		4	<17	
比較例15	0.84	0.4	954.8	3.3	0.16	0.22	920.0	4.0	0.62	8.5	950.2	4.0	3.4	<15	

【0102】

【表2】

10

20

30

40

表II

	LMW 画分 (第1工程)		HMW 画分 (第2工程)		樹脂ブレンド				TSCR		
	P1 重量% g/10 <sup>1</sup>	MI2 密度 Kg/m <sup>3</sup>	P2 重量% g/10 <sup>1</sup>	HMI* 密度* Kg/m <sup>3</sup>	MI5 dg/分	HMI dg/分	密度 kg/m <sup>3</sup>	アキゼン g/Kg	Mw/Mn	Bel試験 h	FNCT h
実施例2	0.58	330.0	0.42	0.04	0.41	18.5	953.3	4	14.3	>500	627
実施例3	0.60	335.0	0.4	0.02	0.38	19.9	952.5	6	14.9	>500	>4820
比較例16	0.90	0.99	0.10	0.02	1.17	15.9	953.4	2	4.8	<16	
比較例17	0.80	1.2	0.20	0.27	0.90	15.2	951.7	4.5	4.7	20-24	
比較例18	0.60	66.6	0.40	0.02	0.28	11.4	958.5		10.4	<16	
比較例19	0.53	160.0	0.47	0.02	0.14	5.7	956.0		12.5	16.25	6

\*計算値

【 0 1 0 3 】

【 表 3 】

10

20

30

40

表Ⅲ

	実施例4	比較例20
反応槽1		
C <sub>2</sub> (%モル)	20.9	16.2
コモマー	-	-
H <sub>2</sub> /C <sub>2</sub> (%モル/モル)	0.0588	0.0427
T(°C)	80	80
滞留時間(h)	1.82	1.83
反応槽2		
C <sub>2</sub> (%モル)	12.80	14.97
C <sub>6</sub> /C <sub>2</sub> (%モル/モル)	3.1	9.1
H <sub>2</sub> /C <sub>2</sub> (%モル/モル)	-	-
T(°C)	75	75
滞留時間(h)	0.89	0.87

10

20

【0104】

【表4】

表VI

	実施例4	比較例20	比較例21 (市販の PE 100)
LMW 画分(反応槽1)			
重量(%)	56.9	55.5	
MI <sub>2</sub> (g/10分)	459	149	
密度(kg/m <sup>3</sup> )	974.2	971.0	
HMW 画分(反応槽2)			
重量(%)	43.1	44.5	
HLMI (g/10分) *	0.03	0.04	
密度(kg/m <sup>3</sup> ) *	919.4	919.6	
ポリエチレン樹脂ブレンド			
ヘキセン g/kg	9	10	
MI <sub>2</sub> (g/10分)	0.26	0.2	0.34
HLMI (g/10分)	15.6	10.1	10.7
密度(kg/m <sup>3</sup> )	952.2	949.5	~ 950**
μ <sub>2</sub> (dPa.s)	16,800	19,900	> 21,000
η <sub>0.01</sub> (Pa.s)	587,960	675,480	≤ 200,000
η <sub>1</sub> (Pa.s)	39,722	43,426	
η <sub>0.01</sub> /η <sub>1</sub>	14.8	15.6	<8

\* 計算値

\*\*

市販のPE100樹脂は通常、約960kg/m<sup>3</sup>の密度を有するが、カーボンブラックを含む。従って樹脂の密度は約950kg/cm<sup>3</sup>と推定することができる。

【 0 1 0 5 】

【 表 5 】

10

20

30

表V

	実施例4	比較例20	比較例21 (市販の PE 100)
ESCR			
FNCT 5 MPa, 80°C (h)	> 4700	> 4700	300
ノッチ付パイプ試験 4.6 MPa, 80°C (h)	3081	>2182	1000
クリープ抵抗 20°C (h)			
at 13.0 Mpa	>2000	400	200
at 13.7 Mpa	1274		
at 13.9 Mpa	242		
急速亀裂伝播 臨界温度(S4) (臨界圧10バール)	-12.5 ~ -15°C	<-20°C	-5 ~ -15°C
シャルピー衝撃エネルギー (kJ/m <sup>2</sup> ) (-25°C)	14	19	10

10

20

---

フロントページの続き

- (72)発明者 ミシエル, ジヤツク  
ベルギー・ビー - 7 1 8 1 セネフ・シヨセドマルシユ2 / セ
- (72)発明者 デュピール, マルク  
ベルギー・ビー - 7 0 2 2 モン・リユモーリスフラメン (アシユ) 4
- (72)発明者 シベール, ファビヤン  
ベルギー・ビー - 1 0 9 0 ブリュツセル・クロローレンスオリピエ1 4
- (72)発明者 コスタ, ジヤン - ルイ  
ベルギー・ビー - 1 8 5 0 グランベルジエン・バンケンストラート3 8
- (72)発明者 ベトンビル, セルジユ  
ベルギー・ビー - 4 3 6 7 クリスネ・リユルイルナール1 7

審査官 三谷 祥子

- (56)参考文献 特開平05 - 202242 (JP, A)  
国際公開第00 / 060001 (WO, A1)  
特開2000 - 103813 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C08F, C08L, F16L