

(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2006-501352

(P2006-501352A)

(43) 公表日 平成18年1月12日(2006.1.12)

(51) Int. Cl.

C08L 23/04 (2006.01)

F I

C08L 23/04

テーマコード (参考)

4J002

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 29 頁)

(21) 出願番号	特願2004-541585 (P2004-541585)	(71) 出願人	599134676 エクソンモービル・ケミカル・パテント・ インク アメリカ合衆国、テキサス州 77520 -5200、ベイタウン、ベイウエイ・ド ライブ 5200
(86) (22) 出願日	平成15年9月18日 (2003. 9. 18)	(74) 代理人	100071010 弁理士 山崎 行造
(85) 翻訳文提出日	平成17年3月29日 (2005. 3. 29)	(74) 代理人	100121762 弁理士 杉山 直人
(86) 国際出願番号	PCT/US2003/029598	(74) 代理人	100126767 弁理士 白銀 博
(87) 国際公開番号	W02004/031291	(74) 代理人	100118647 弁理士 赤松 利昭
(87) 国際公開日	平成16年4月15日 (2004. 4. 15)		
(31) 優先権主張番号	60/414, 952		
(32) 優先日	平成14年10月1日 (2002. 10. 1)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		
(31) 優先権主張番号	60/424, 535		
(32) 優先日	平成14年11月7日 (2002. 11. 7)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 射出成形用ポリエチレン組成物

(57) 【要約】

射出成形に適するポリエチレンブレンド組成物、射出成形された物品及び射出成形された物品のための方法が提供される。そのポリエチレン組成物は、0.1乃至3.0 g / 10分のメルトインデックス及び0.905乃至0.938 g / cm³の密度を有する第一のポリエチレン並びに10乃至500 g / 10分のメルトインデックス及び0.945乃至0.975 g / cm³の密度を有する第二のポリエチレンを含有する。その組成物は、0.920乃至0.973 g / cm³の密度及び2乃至200 g / 10分のメルトインデックスを有し、第二のポリエチレンの密度は、第一のポリエチレンの密度よりも0.037乃至0.062 g / cm³大きい。それらの組成物は、同様のメルトインデックス及び密度の従来組成物と比較して、改良された、環境応力亀裂抵抗のような物理的性質を示す。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) 0.1 乃至 3.0 g / 10 分のメルトインデックス及び 0.905 乃至 0.938 g / cm³ の密度を有する第一のポリエチレン並びに

(b) 10 乃至 500 g / 10 分のメルトインデックス及び 0.945 乃至 0.975 g / cm³ の密度を有する第二のポリエチレン

を含有するポリエチレン組成物であり、0.920 乃至 0.973 g / cm³ の密度及び 2 乃至 200 g / 10 分のメルトインデックスを有し、第二のポリエチレンの密度が第一のポリエチレンの密度よりも 0.037 乃至 0.062 g / cm³ 大きいポリエチレン組成物。

10

【請求項 2】

第一のポリエチレン及び第二のポリエチレンの少なくとも一つが、メタロセン触媒により製造されたポリエチレンである、請求項 1 に記載のポリエチレン組成物。

【請求項 3】

第一のポリエチレン及び第二のポリエチレンが、メタロセン触媒により製造されたポリエチレンである、請求項 1 に記載のポリエチレン組成物。

【請求項 4】

メタロセン触媒により製造されたポリエチレンが 1.4 乃至 4.0 の Mw / Mn 比を有する、請求項 2 に記載のポリエチレン組成物。

【請求項 5】

第一のポリエチレンが、1.4 乃至 4.0 の Mw / Mn 比を有し、メタロセン触媒により製造されたポリエチレンである、請求項 1 に記載のポリエチレン組成物。

20

【請求項 6】

第一のポリエチレンが、0.910 乃至 0.935 g / cm³ の密度を有する、請求項 1 に記載のポリエチレン組成物。

【請求項 7】

第二のポリエチレンが、0.950 乃至 0.972 g / cm³ の密度を有する、請求項 1 に記載のポリエチレン組成物。

【請求項 8】

第二のポリエチレンが、0.955 乃至 0.970 g / cm³ の密度を有する、請求項 1

30

【請求項 9】

0.930 乃至 0.970 g / cm³ の密度を有する、請求項 1 に記載のポリエチレン組成物。

【請求項 10】

0.940 乃至 0.965 g / cm³ の密度を有する、請求項 1 に記載のポリエチレン組成物。

【請求項 11】

0.950 乃至 0.960 g / cm³ の密度を有する、請求項 1 に記載のポリエチレン組成物。

40

【請求項 12】

第二のポリエチレンの密度が第一のポリエチレンの密度よりも 0.038 乃至 0.060 g / cm³ 大きい、請求項 1 に記載のポリエチレン組成物。

【請求項 13】

4 乃至 30 g / 10 分のメルトインデックス I_{2, 16} を有する、請求項 1 に記載のポリエチレン組成物。

【請求項 14】

そのブレンドが、第一のポリエチレン及び第二のポリエチレンの総重量に基づいて 80 重量% 乃至 20 重量% の第一のポリエチレンと 20 重量% 乃至 80 重量% の第二のポリエチレンを含有する、請求項 1 に記載のポリエチレン組成物。

50

【請求項 15】

そのブレンドが、第一のポリエチレン及び第二のポリエチレンの総重量に基づいて70重量%乃至30重量%の第一のポリエチレンと30重量%乃至70重量%の第二のポリエチレンを含有する、請求項1に記載のポリエチレン組成物。

【請求項 16】

そのブレンドが、第一のポリエチレン及び第二のポリエチレンの総重量に基づいて60重量%乃至40重量%の第一のポリエチレンと40重量%乃至60重量%の第二のポリエチレンを含有する、請求項1に記載のポリエチレン組成物。

【請求項 17】

そのブレンドが、第一のポリエチレン及び第二のポリエチレンから本質的に成る、請求項1に記載のポリエチレン組成物。 10

【請求項 18】

第一のポリエチレン及び第二のポリエチレンの少なくとも一つが、2つ以上のポリエチレン樹脂のブレンドを含有する、請求項1に記載のポリエチレン組成物。

【請求項 19】

(a) 0.1乃至3.0 g / 10分のメルトインデックス及び0.905乃至0.938 g / cm³の密度を有する第一のポリエチレン並びに

(b) 10乃至500 g / 10分のメルトインデックス及び0.945乃至0.975 g / cm³の密度を有する第二のポリエチレン

を含有し、0.920乃至0.973 g / cm³の密度及び2乃至200 g / 10分のメルトインデックスを有し、第二のポリエチレンの密度が第一のポリエチレンの密度よりも0.037乃至0.062 g / cm³大きいポリエチレン組成物を含有する射出成形された物品。 20

【請求項 20】

第一のポリエチレン及び第二のポリエチレンの少なくとも一つが、メタロセン触媒により製造されたポリエチレンである、請求項19に記載の射出成形された物品。

【請求項 21】

第一のポリエチレン及び第二のポリエチレンが、メタロセン触媒により製造されたポリエチレンである、請求項19に記載の射出成形された物品。

【請求項 22】

メタロセン触媒により製造されたポリエチレンが1.4乃至4.0のMw / Mn比を有する、請求項20に記載の射出成形された物品。 30

【請求項 23】

第一のポリエチレンが、1.4乃至4.0のMw / Mn比を有し、メタロセン触媒により製造されたポリエチレンである、請求項19に記載の射出成形された物品。

【請求項 24】

第一のポリエチレンが、0.910乃至0.935 g / cm³の密度を有する、請求項19に記載の射出成形された物品。

【請求項 25】

第二のポリエチレンが、0.950乃至0.972 g / cm³の密度を有する、請求項19に記載の射出成形された物品。 40

【請求項 26】

第二のポリエチレンが、0.955乃至0.970 g / cm³の密度を有する、請求項19に記載の射出成形された物品。

【請求項 27】

ポリエチレン組成物が0.930乃至0.970 g / cm³の密度を有する、請求項19に記載の射出成形された物品。

【請求項 28】

ポリエチレン組成物が0.940乃至0.965 g / cm³の密度を有する、請求項19に記載の射出成形された物品。 50

【請求項 29】

ポリエチレン組成物が 0.950 乃至 0.960 g/cm^3 の密度を有する、請求項 19 に記載の射出成形された物品。

【請求項 30】

第二のポリエチレンの密度が第一のポリエチレンの密度よりも 0.038 乃至 0.060 g/cm^3 大きい、請求項 19 に記載の射出成形された物品。

【請求項 31】

ポリエチレン組成物が 4 乃至 30 g/10分 のメルトインデックス $I_{2.16}$ を有する、請求項 19 に記載の射出成形された物品。

【請求項 32】

そのブレンドが、第一のポリエチレン及び第二のポリエチレンの総重量に基づいて 80 重量% 乃至 20 重量% の第一のポリエチレンと 20 重量% 乃至 80 重量% の第二のポリエチレンを含有する、請求項 19 に記載の射出成形された物品。

10

【請求項 33】

そのブレンドが、第一のポリエチレン及び第二のポリエチレンの総重量に基づいて 70 重量% 乃至 30 重量% の第一のポリエチレンと 30 重量% 乃至 70 重量% の第二のポリエチレンを含有する、請求項 19 に記載の射出成形された物品。

【請求項 34】

そのブレンドが、第一のポリエチレン及び第二のポリエチレンの総重量に基づいて 60 重量% 乃至 40 重量% の第一のポリエチレンと 40 重量% 乃至 60 重量% の第二のポリエチレンを含有する、請求項 19 に記載の射出成形された物品。

20

【請求項 35】

そのブレンドが、第一のポリエチレン及び第二のポリエチレンから本質的に成る、請求項 19 に記載の射出成形された物品。

【請求項 36】

第一のポリエチレン及び第二のポリエチレンの少なくとも一つが、2つ以上のポリエチレン樹脂のブレンドを含有する、請求項 19 に記載の射出成形された物品。

【請求項 37】

(a)(i) 0.1 乃至 3.0 g/10分 のメルトインデックス及び 0.905 乃至 0.938 g/cm^3 の密度を有する第一のポリエチレン並びに

30

(ii) 10 乃至 500 g/10分 のメルトインデックス及び 0.945 乃至 0.975 g/cm^3 の密度を有する第二のポリエチレン

を含有するポリエチレン組成物であり、 0.920 乃至 0.973 g/cm^3 の密度及び 2 乃至 200 g/10分 のメルトインデックスを有し、第二のポリエチレンの密度が第一のポリエチレンの密度よりも 0.037 乃至 0.062 g/cm^3 大きいポリエチレン組成物を提供する工程並びに

(b) そのポリエチレン組成物を射出成形して射出成形された物品を形成する工程を含む、射出成形された物品を形成する方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

40

【0001】

本発明は、射出成形により有用な製品に加工するのに適するポリエチレンポリマーの熱可塑性組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

射出成形は、熱可塑性物質からの成形品を製造するための最も重要なプロセスである。この重要性は、単一段階において、高レベルの再現精度を有して複雑な成形物形状寸法を作り出すための射出成形の能力による。プラスチック仕上げは、ほとんど必要なく、高度の自動化が可能である。あらゆる種類の消費財及び商品は、ポリエチレン熱可塑性物質の射出成形を用いて製造される。

50

【0003】

成形品を射出成形するためには、ポリエチレン熱可塑性物質のペレット、小粒又は粉末を溶融し、圧力下で、溶融された樹脂がその後の取り出しのための冷却により凝固される型のキャビティーに注入される。射出成形のより詳細な記載は、Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry、A20巻、Plastics Processing、688-696(VCH Publishers、1992年)に見出され得る。

【0004】

ポリエチレン樹脂のブレンドは、衝撃強さ、環境応力亀裂抵抗(ESCR)及び耐薬品性を含む物理的性質を改良するために提示されている。

10

【0005】

米国特許第4,438,238号には、異なる密度、極限粘度数及び1,000炭素原子当たりの短鎖分枝数を有する2つのエチレン-オレフィンコポリマーの組み合わせがそのような物理的性質に起因している、押し出し加工、射出成形及びフィルム用のブレンドが記載されている。

【0006】

米国特許第4,461,873号には、フィルムの製造において、吹き込み成形技術において、又は管及びワイヤ被覆物の製造において有用な改良されたフィルム特性及び改良されたESCRのための高分子量のエチレンポリマー、好ましくはコポリマーと低分子量のエチレンポリマー、好ましくはエチレンホモポリマーのエチレンポリマーブレンドが記載されている。

20

【0007】

EP 0423962には、改良されたESCRを有すると記載されている、ガス管に特に適している、平均分子量が異なる2種類以上のエチレンポリマーを含有し、その少なくとも一つが、135におけるデカリン中で4.5乃至10.0 dl/gの極限粘度及び0.910乃至0.930 g/cm³の密度を有する高分子量エチレンポリマーであり、もう一方が最初のポリマーで決定されたように0.5乃至2.0 dl/gの極限粘度及び0.938乃至0.970 g/cm³の密度を有する低分子量エチレンポリマーであるエチレンポリマー組成物が記載されている。

30

【0008】

米国特許第5,082,902号には、改良された衝撃強さ及びESCRとともに低減された結晶化時間を有すると記載されている射出成形用及び回転成形用の線状ポリエチレンのブレンドが記載されている。そのブレンドは、(a)0.85乃至0.95 g/cm³の密度及び1乃至200 g/10分のメルトインデックス(MI)を有する第一のポリマー並びに(b)第一のポリマーの密度よりも0.015乃至0.15 g/cm³大きい密度及び第一のポリマーのMIとは50%以下しか異なるMIを有する第二のポリマーを含有する。

【0009】

米国特許第5,306,775号には、公知の熱可塑性物質操作のいずれかによる加工のための、特に改良されたESCRを含むバランスのとれた性質を有すると記載されているポリエチレンブレンドが記載されている。それらの組成物は、(a)酸化クロム系触媒を用いて製造され、少なくとも0.955 g/cm³の密度及び25乃至400 g/10分のMIを有する低分子量エチレンコポリマー樹脂並びに(b)0.955 g/cm³以下の密度及び0.1乃至50 g/10分の高荷重メルトインデックス(HLMI)を有する高分子量エチレンコポリマー樹脂を含有する。

40

【0010】

米国特許第5,382,631号には、3以下の分子量分布(M_w / M_n)及び50%以下の組成分布(CDBI)を有し、そのブレンドが、他のブレンド成分よりも高い分子量及び低いモノマー平均含量を有する画分を一般的に有しない線状共重合体ポリエチレンブレンドが記載されている。フィルム、繊維、被覆物及び成形された物品のための改良され

50

た性質は、それらのブレンドに起因する。一つの例において、第一の成分は、 0.9042 g/cm^3 の密度、 2.3 の M_w / M_n 及び 4.0 dg/分 の MI を有するエチレン-ブテンコポリマーであり、第二の成分は、 0.9552 g/cm^3 の密度、 2.8 の M_w / M_n 及び 5.0 dg/分 の MI を有する高密度ポリエチレン(HDPE)である。そのブレンドは、改良された引裂強さ特徴を有すると記載されている。

【0011】

改良された環境応力亀裂抵抗を有するポリエチレン系組成物、特に射出成形用に適するポリエチレン系組成物に対する継続的な需要がある。

【0012】

関連出願についての相互的關係

10

本出願は、2002年10月1日に提出された米国暫定特許出願番号60/414,952号及び2002年11月7日に提出された米国暫定特許出願番号60/424,535に基づく優先権を主張する。

【0013】

発明の概要

本発明により、射出成形に適するポリオレフィン系ブレンド組成物、射出成形された物品及び物品を射出成形する方法が提供される。

【0014】

一つの態様により、本発明は、 0.3 乃至 3.0 g/10分 のメルトインデックス($I_{2.16}$)及び 0.905 乃至 0.938 g/cm^3 の密度を有する第一のポリエチレン並びに 10 乃至 500 g/10分 のメルトインデックス及び 0.945 乃至 0.975 g/cm^3 の密度を有する第二のポリエチレンを含有するポリエチレン組成物であり、 0.920 乃至 0.973 g/cm^3 の密度及び 2 乃至 200 g/10分 のメルトインデックスを有し、第二のポリエチレンの密度が第一のポリエチレンの密度よりも 0.037 乃至 0.062 g/cm^3 大きいポリエチレン組成物を提供する。この態様の特定の面では、第一のポリエチレンは、メタロセン触媒により製造されたポリエチレンである。この態様の他の特定の面では、第一のポリエチレン及び第二のポリエチレンの両方が、メタロセン触媒により製造されたポリエチレンである。

20

【0015】

他の態様では、本発明は、 0.3 乃至 3.0 g/10分 のメルトインデックス及び 0.905 乃至 0.938 g/cm^3 の密度を有する第一のポリエチレン並びに 10 乃至 500 g/10分 のメルトインデックス及び 0.945 乃至 0.975 g/cm^3 の密度を有する第二のポリエチレンを含有するポリエチレン組成物であり、 0.920 乃至 0.973 g/cm^3 の密度及び 2 乃至 200 g/10分 のメルトインデックスを有し、第二のポリエチレンの密度が第一のポリエチレンの密度よりも 0.037 乃至 0.062 g/cm^3 大きいポリエチレン組成物から形成される又は前記組成物を含有する射出成形された物品を提供する。この態様の特定の面では、第一のポリエチレンは、メタロセン触媒により製造されたポリエチレンである。この態様の他の特定の面では、第一のポリエチレン及び第二のポリエチレンの両方が、メタロセン触媒により製造されたポリエチレンである。

30

【0016】

他の態様では、本発明は、(a) 0.3 乃至 3.0 g/10分 のメルトインデックス及び 0.905 乃至 0.938 g/cm^3 の密度を有する第一のポリエチレン並びに 10 乃至 500 g/10分 のメルトインデックス及び 0.945 乃至 0.975 g/cm^3 の密度を有する第二のポリエチレンを含有するポリエチレン組成物であり、 0.920 乃至 0.973 g/cm^3 の密度及び 2 乃至 200 g/10分 のメルトインデックスを有し、第二のポリエチレンの密度が第一のポリエチレンの密度よりも 0.037 乃至 0.062 g/cm^3 大きいポリエチレン組成物を提供する工程並びに (b) そのポリエチレン組成物を射出成形して射出成形された物品を形成する工程により、射出成形された物品を形成する方法を提供する。この態様の特定の面では、第一のポリエチレンは、メタロセン触媒により製造されたポリエチレンである。この態様の他の特定の面では、第一のポリエチレン及び

40

50

第二のポリエチレンの両方が、メタロセン触媒により製造されたポリエチレンである。

【0017】

他の態様では、本発明は、メタロセン触媒により製造されたポリエチレンが1.4乃至4.0のMw/Mn比を有することを除いて先に記載した態様のいずれかによる、ポリエチレン組成物、射出成形された物品又は射出成形された物品を形成する方法を提供する。

【0018】

他の態様では、本発明は、メタロセン触媒により製造されたポリエチレンが1.8乃至3.5のMw/Mn比を有することを除いて先に記載した態様のいずれかによる、ポリエチレン組成物、射出成形された物品又は射出成形された物品を形成する方法を提供する。

【0019】

他の態様では、本発明は、第一のポリエチレンが、0.910乃至0.935 g/cm³の密度を有することを除いて先に記載した態様のいずれかによる、ポリエチレン組成物、射出成形された物品又は射出成形された物品を形成する方法を提供する。

【0020】

他の態様では、本発明は、第一のポリエチレンが、0.1乃至2.0 g/10分のメルトインデックスを有することを除いて先に記載した態様のいずれかによる、ポリエチレン組成物、射出成形された物品又は射出成形された物品を形成する方法を提供する。

【0021】

他の態様では、本発明は、第一のポリエチレンが、0.1乃至1.0 g/10分のメルトインデックスを有することを除いて先に記載した態様のいずれかによる、ポリエチレン組成物、射出成形された物品又は射出成形された物品を形成する方法を提供する。

【0022】

他の態様では、本発明は、第一のポリエチレンが、0.3乃至1.0 g/10分のメルトインデックスを有することを除いて先に記載した態様のいずれかによる、ポリエチレン組成物、射出成形された物品又は射出成形された物品を形成する方法を提供する。

【0023】

他の態様では、本発明は、第二のポリエチレンが、0.950乃至0.972 g/cm³の密度を有することを除いて先に記載した態様のいずれかによる、ポリエチレン組成物、射出成形された物品又は射出成形された物品を形成する方法を提供する。

【0024】

他の態様では、本発明は、第二のポリエチレンが、0.955乃至0.970 g/cm³の密度を有することを除いて先に記載した態様のいずれかによる、ポリエチレン組成物、射出成形された物品又は射出成形された物品を形成する方法を提供する。

【0025】

他の態様では、本発明は、第二のポリエチレンが、0.960乃至0.968 g/cm³の密度を有することを除いて先に記載した態様のいずれかによる、ポリエチレン組成物、射出成形された物品又は射出成形された物品を形成する方法を提供する。

【0026】

他の態様では、本発明は、第二のポリエチレンが、10乃至300 g/10分のメルトインデックスを有することを除いて先に記載した態様のいずれかによる、ポリエチレン組成物、射出成形された物品又は射出成形された物品を形成する方法を提供する。

【0027】

他の態様では、本発明は、第二のポリエチレンが、30乃至200 g/10分のメルトインデックスを有することを除いて先に記載した態様のいずれかによる、ポリエチレン組成物、射出成形された物品又は射出成形された物品を形成する方法を提供する。

【0028】

他の態様では、本発明は、第二のポリエチレンが、50乃至100 g/10分のメルトインデックスを有することを除いて先に記載した態様のいずれかによる、ポリエチレン組成物、射出成形された物品又は射出成形された物品を形成する方法を提供する。

【0029】

10

20

30

40

50

他の態様では、本発明は、ポリエチレン組成物が 0.930 乃至 0.970 g/cm^3 の密度を有することを除いて先に記載した態様のいずれかによる、ポリエチレン組成物、射出成形された物品又は射出成形された物品を形成する方法を提供する。

【0030】

他の態様では、本発明は、ポリエチレン組成物が 0.940 乃至 0.965 g/cm^3 の密度を有することを除いて先に記載した態様のいずれかによる、ポリエチレン組成物、射出成形された物品又は射出成形された物品を形成する方法を提供する。

【0031】

他の態様では、本発明は、ポリエチレン組成物が 0.950 乃至 0.960 g/cm^3 の密度を有することを除いて先に記載した態様のいずれかによる、ポリエチレン組成物、射出成形された物品又は射出成形された物品を形成する方法を提供する。

10

【0032】

他の態様では、本発明は、第二のポリエチレンの密度が第一のポリエチレンの密度よりも 0.038 乃至 0.062 g/cm^3 大きいことを除いて先に記載した態様のいずれかによる、ポリエチレン組成物、射出成形された物品又は射出成形された物品を形成する方法を提供する。

【0033】

他の態様では、本発明は、第二のポリエチレンの密度が第一のポリエチレンの密度よりも 0.040 乃至 0.060 g/cm^3 大きいことを除いて先に記載した態様のいずれかによる、ポリエチレン組成物、射出成形された物品又は射出成形された物品を形成する方法を提供する。

20

【0034】

他の態様では、本発明は、ポリエチレン組成物が 3 乃至 100 g/10分 のメルトインデックス $I_{2.16}$ を有することを除いて先に記載した態様のいずれかによる、ポリエチレン組成物、射出成形された物品又は射出成形された物品を形成する方法を提供する。

【0035】

他の態様では、本発明は、ポリエチレン組成物が 3 乃至 50 g/10分 のメルトインデックス $I_{2.16}$ を有することを除いて先に記載した態様のいずれかによる、ポリエチレン組成物、射出成形された物品又は射出成形された物品を形成する方法を提供する。

【0036】

他の態様では、本発明は、ポリエチレン組成物が 4 乃至 30 g/10分 のメルトインデックス $I_{2.16}$ を有することを除いて先に記載した態様のいずれかによる、ポリエチレン組成物、射出成形された物品又は射出成形された物品を形成する方法を提供する。

30

【0037】

他の態様では、本発明は、ポリエチレン組成物が 4 乃至 10 g/10分 のメルトインデックス $I_{2.16}$ を有することを除いて先に記載した態様のいずれかによる、ポリエチレン組成物、射出成形された物品又は射出成形された物品を形成する方法を提供する。

【0038】

他の態様では、本発明は、そのブレンドが、第一のポリエチレン及び第二のポリエチレンの総重量に基づいて 80 重量% 乃至 20 重量% の第一のポリエチレンと 20 重量% 乃至 80 重量% の第二のポリエチレンを含有する、先に記載した態様のいずれかによる、ポリエチレン組成物、射出成形された物品又は射出成形された物品を形成する方法を提供する。

40

【0039】

他の態様では、本発明は、そのブレンドが、第一のポリエチレン及び第二のポリエチレンの総重量に基づいて 70 重量% 乃至 30 重量% の第一のポリエチレンと 30 重量% 乃至 70 重量% の第二のポリエチレンを含有する、先に記載した態様のいずれかによる、ポリエチレン組成物、射出成形された物品又は射出成形された物品を形成する方法を提供する。

【0040】

50

他の態様では、本発明は、そのブレンドが、第一のポリエチレン及び第二のポリエチレンの総重量に基づいて60重量%乃至40重量%の第一のポリエチレンと40重量%乃至60重量%の第二のポリエチレンを含有する、先に記載した態様のいずれかによる、ポリエチレン組成物、射出成形された物品又は射出成形された物品を形成する方法を提供する。

【0041】

他の態様では、本発明は、第一のポリエチレン及び第二のポリエチレンの少なくとも一つが、2つ以上のポリエチレン樹脂のブレンドである、先に記載した態様のいずれかによる、ポリエチレン組成物、射出成形された物品又は射出成形された物品を形成する方法を提供する。

10

【0042】

他の態様では、本発明は、少量の従来の添加剤も存在し得ることを除いて、ポリエチレン組成物が第一のポリエチレン及び第二のポリエチレンのみを含有する、すぐ前に記載された態様を除く先に記載した態様のいずれかによる、ポリエチレン組成物、射出成形された物品又は射出成形された物品を形成する方法を提供する。

【0043】

詳細な記載

本発明の組成物は、予測されないことに又有利なことに、同じメルトインデックス及び密度を有する組成物と比較して、ポリエチレン射出成形用のために改良されたESCRを提供する。

20

【0044】

提示されたブレンドポリエチレン成分のいくつかの試料を製造し、続いてそれらから製造されたブレンドを分析試験に付すことにより、メルトインデックス($I_{2.16}$)、及びそれらのブレンド成分の密度における差が、本明細書に記載されている特定の範囲内である場合にESCRのピーク値が得られることが決定された。2つの成分についての、より小さい密度差において、ESCRは単一の成分組成物よりも改良されるが、本発明の組成物についての範囲内のそれらと比較するとかなり不十分である。本発明の範囲内で成分間の密度範囲の幅を増大させるとピークに達するまでESCR改良が増大し、ピークにおいてESCRがもはや改良されず低減し始める。示差走査熱量計(DSC)で試料ブレンドの溶融ピークを検査することは、2つの成分間の密度における差を増大させることにより、ESCR改良がもはや認識されない領域を示すのに役立つ。このことは、密度範囲の幅をさらに増大することにより、DSCスキャンにおける第二のより低い溶融ピークの存在により証明されるように、2つの成分がもはや完全には同時結晶化しない地点により示される。密度範囲が先に記載した範囲よりも広い場合、スキャンにおいて第二の溶融ピーク又はショルダーが現れ始めるように同時結晶化の損失の証明が明白になる。第二ショルダーの平坦な極小の発現を示すブレンドは、低減されたESCR改良を有した。

30

【0045】

本発明のポリマーブレンドの第一のポリエチレンは、主にエチレンの、少量の一つ以上の共重合性モノマーとの配位重合から誘導されるポリエチレンコポリマーである。特に改良された最終生成物の性質は、狭い分子量分布(M_w/M_n 又は“MWD”)、例えば1.4又は1.6又は1.8又は2.0の下限から4.0又は3.8又は3.5又は3.0の上限までの(いずれかの下限からいずれかの上限までの範囲が意図される) M_w/M_n 、を有するようなコポリマーを用いて得られる。適するコモノマーには、 C_3 乃至 C_{20} の-オレフィン、好ましくは C_3 乃至 C_8 の-オレフィン、 C_5 乃至 C_{20} 環状オレフィン、好ましくは C_7 乃至 C_{12} 環状オレフィン、 C_7 乃至 C_{20} ビニル芳香族モノマー、好ましくはスチレン、及び C_4 乃至 C_{20} の、一つの炭素原子に2個の原子団が結合した二置換されたオレフィン、好ましくはイソブチレン、が含まれる。最も好ましいコモノマーには、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン及び1-オクテンが含まれる。コポリマーの密度は、主にコモノマー含量により決まり、典型的には0.905又は0.910 g/cm^3 から0.938又は0.935 g/cm^3 までの範

40

50

囲を有し、いずれかの下限からいずれかの上限までの範囲が意図される。いくらかの量の長鎖分枝が存在し得るが、密度限度は、主にコモノマーの存在による。それらのエチレンコポリマーは、0.1又は0.3 g / 10分から3.0又は2.0又は1.0 g / 10分まで(いずれかの下限からいずれかの上限までの範囲が意図される)のASTM D 1238、条件190、2.16 kg(以前は条件“E”)により測定されるメルトインデックス $I_{2.16}$ により示されるように、ブレンドの第二のポリエチレンよりも高い分子量を有する。

【0046】

本発明のポリマーブレンドの第二のポリエチレンは、第一のポリエチレンよりも高い密度及びより低い分子量を有する。第二のポリエチレンは、エチレンと任意の、少量の、第一のポリエチレンについて先に挙げたコモノマーのいずれかから誘導され得る。その密度は、0.945又は0.950又は0.955又は0.960 g / cm³の下限から0.975又は0.972又は0.970又は0.968 g / cm³の上限までであり得て、いずれかの下限からいずれかの上限までの範囲が意図される。密度の特定の選択は、本明細書に記載された密度差と矛盾がないようになさなくてはならないことを認識しなくてはならない。ASTM D 1238、条件190、2.16 kgにより測定される第二のポリエチレンのメルトインデックス $I_{2.16}$ は、10又は30又は50 g / 分の下限から500又は300又は200又は100 g / 分の上限までであり得て、いずれかの下限からいずれかの上限までの範囲が意図される。第二のポリエチレンは、本明細書に記載された性質を有するいずれかの従来のポリエチレンであり得て、広い又は狭い分子量分布を有し得る。特定の態様では、第二のポリエチレンは、1.4又は1.6又は1.8又は2.0の下限から4.0又は3.8又は3.5又は3.0の上限までの M_w / M_n の値を有し、いずれかの下限からいずれかの上限までの範囲が意図される。

【0047】

本発明のポリエチレン成分を製造する工業的な方法は、先に引用した文献に例示されるように、本技術分野でよく知られている。本発明によるポリエチレンポリマー成分を製造することができるいずれかのそのような方法が適している。そのような方法には、気相、液相(又は溶液)及びスラリー相の重合方法が単独で又は組み合わせられて含まれる。単独とは、単一の反応器又は二以上の反応器における連続的な又は一続きの製造をいう。単一の反応器における混合された触媒又は混合された重合条件の使用によるような反応器ブレンドも適している。経済的利点の見地から、気相法が特に適している。そのような方法は、担持された触媒を用い、配位重合により製造される線状の低密度のエチレンコポリマーに適する気相条件下で重合反応器において行われる。例示的な例は、米国特許第4,543,399号、第4,588,790号、第5,028,670号、第5,352,749号、第5,382,638号、第5,405,922号、第5,422,999号、第5,436,304号、第5,453,471号、5,462,999号及び5,463,999号、並びにPCT出願公開WO94/28032、WO95/07942及びWO96/00245に見出され得る。それらの方法は、伝統的なチーグラ-ナッタ触媒、又は金属中心においてもしくは金属中心付近における補助配位子の配置による本質的に単一の重合部位を有すると特徴付けられる後の有機金属触媒を用いる。メタロセン触媒は、代表的な「単一部位触媒」であり、狭い分子量分布のポリオレフィンを有する態様における本発明において好ましい。典型的には、それらの方法は、約-100乃至150、より典型的には、約40乃至120、の温度で、約7,000 kPa以下、典型的には約690 kPa乃至2,415 kPa、の圧力において行われる。流動床及び流動媒体として再循環流れを用いる連続的方法が好ましい。

【0048】

スラリー重合方法は、両成分に適しており、本発明の高密度成分に特に適している。それらの方法は、重合媒体が、プロピレンのような液体モノマー又は炭化水素溶媒又は希釈剤のいずれか、有利にはプロパン、イソブタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン等のような脂肪族パラフィン又はトルエンのような芳香族化合物であることができる。スラリー

10

20

30

40

50

一固体には典型的には製造ポリマー及び不活性担体に担持された触媒が含まれる。触媒は、典型的にはチーグラ・ナッタ触媒及び/又はメタロセンのような一つ以上の単一部位触媒である。重合温度は、低いと考えられる温度、例えば50より低い温度、典型的には0乃至30の温度、であり得るか又は約150以下、典型的には50乃至約80、のようなより高い範囲であり得るか、又は示された終点間のいずれかの範囲であり得る。圧力は、約100 psia乃至約700 psia (0.76乃至4.8 MPa)で変わり得る。他の記載は、米国特許第4,182,810号、第5,274,056号、第6,319,997号、第6,380,325号、第6,420,497号、PCT出願公開WO94/21962及びWO99/32531になされている。

【0049】

本発明によるポリエチレンブレンド組成物は、第一のポリエチレン及び第二のポリエチレンの総重量に基づいて、20又は30又は40重量%の下限から80又は70又は60重量%の上限までの量で第一のポリエチレンを含有し得て、いずれかの下限からいずれかの上限までの範囲が意図される。同様に、本発明によるポリエチレンブレンド組成物は、第一のポリエチレン及び第二のポリエチレンの総重量に基づいて、20又は30又は40重量%の下限から80又は70又は60重量%の上限までの量で第二のポリエチレンを含有し得て、いずれかの下限からいずれかの上限までの範囲が意図される。

【0050】

又、第一のポリエチレン及び第二のポリエチレンのいずれか又は両方は、そのサブブレンドが本明細書に記載された性質を有する限り、2つ以上のポリエチレンのサブブレンドであることができる。

【0051】

いくつかの態様において、本明細書における記載は、第一のポリエチレン及び第二のポリエチレンに焦点をあててきたが、ポリエチレンブレンド組成物は、全体のブレンド組成物が列挙した性質を有することを条件として付加的なポリエチレンを含む付加的なポリマー成分を含有し得る。

【0052】

第一のポリエチレン成分及び第二のポリエチレン成分についての本明細書で列挙した重量割合は、第一のポリエチレン成分及び第二のポリエチレン成分の総重量(100%)に基づいている。

【0053】

本発明のブレンドは、0.920又は0.930又は0.940又は0.950 g/cm³の下限から0.973又は0.970又は0.965又は0.960 g/cm³の上限までの密度を有し得て、いずれかの下限からいずれかの上限までの範囲が意図される。

【0054】

本発明のブレンドは、第一のポリエチレンの密度と第二のポリエチレンの密度における差を有し得て、第二のポリエチレンの密度は、第一のポリエチレンの密度よりも0.037又は0.038又は0.040 g/cm³の下限から0.062又は0.060の上限まで大きく、いずれかの下限からいずれかの上限までの範囲が意図される。

【0055】

本発明のブレンドのメルトインデックスI_{2.16}は、2又は3又は4 g/10分の下限から200又は100又は50又は30又は10 g/10分の上限までであり得る。

【0056】

第一のポリエチレン及び第二のポリエチレンは、関係、

【数1】

$$\frac{Mw_1}{Mw_2} > 1.$$

10

20

30

40

50

に従う、それぞれ、重量平均分子量 Mw_1 及び Mw_2 を有する。

【0057】

第一のポリエチレン及び第二のポリエチレンの密度、それぞれ ρ_1 及び ρ_2 は、関係、

【数2】

$$\frac{\rho_1}{\rho_2} < 1.$$

に従う。

10

【0058】

すべての他の因子が等しい場合、ESCRは密度に逆比例し、かつメルトインデックスに逆比例することは、本技術分野でよく知られている。本発明のポリエチレンブレンド組成物は、同じ密度及びメルトインデックスを有するが、メルトインデックス、密度及び密度の差のような本明細書に記載された性質の本発明の組み合わせを有しない従来の組成物のESCR値よりも大きいESCR値を示すことが予期しないことに見出された。

【0059】

添加剤は、必要に応じて用いられ得る。典型的な添加剤には、酸化防止剤、帯電防止剤、UV安定剤、発泡剤、加工助剤、核剤、ナノ複合物、繊維強化剤及び顔料の一つ以上が含まれる。例示的な顔料又は着色剤には、二酸化チタン、カーボンブラック、コバルトブルーのようなコバルトアルミニウム酸化物、酸化クロムグリーンのような酸化クロムが含まれる。シリケートであるウルトラマリンブルー、フタロシアニンブルー及び酸化鉄レッドのような顔料も適している。それらは、典型的には、第一のポリエチレン成分及び第二のポリエチレン成分の総重量に基づいて0重量%から約15重量%以下までの量用いられる。

20

【0060】

実施例

Mz 、 Mw 及び Mn は、サイズ排除クロマトグラフィー(SEC)としても知られているゲル透過クロマトグラフィーを用いて測定され得る。この技術は、異なるサイズのポリマー分子を分離するための、多孔質ビーズを充填したカラム、溶離溶媒、及び検出器を有する器具を用いる。典型的な測定において、用いられるGPC器具は145において操作されるウルTRASチロゲルカラムを装備したWatersクロマトグラフである。用いられる溶離溶媒は、トリクロロベンゼンである。カラムは、精密に知られた分子量の16のポリスチレン標準物質を用いて較正される。試験されるポリマーの保持容量に対する、標準物質から得られるポリスチレン保持容量の相関関係によりポリマー分子量を得る。

30

【0061】

平均分子量 M は、式、

【数3】

$$M = \frac{\sum_i N_i M_i^{n+1}}{\sum_i N_i M_i^n}$$

40

(式中、 N_i は、分子量 M_i を有する分子の数である)から計算され得る。 $n = 0$ の場合、 M は数平均分子量 Mn である。 $n = 1$ の場合、 M は重量平均分子量 Mw である。 $n = 2$ の場合、 M はZ平均分子量 Mz である。望ましいMWD関数(例えば Mw / Mn 又は Mz / Mw)は相当するM値の比である。 M 及びMWDの測定は、本技術分野でよく知られており、より詳細には、例えば、Slade, P. E. 編、Polymer Molecular Weights Part II、Marcel Dekker, Inc.

50

、ニューヨーク(1975年)、287-368頁; Rodriguez, F.によるPrinciples of Polymer Systems 3版、Hemisphere Pub. Corp.、ニューヨーク(1989年)、155-160頁; 米国特許第4,540,753号; VerstrateらによるMacromolecules、21巻(1988年)、3360頁; 並びにそれらに引用されている文献に記載されている。

【0062】

環境応力亀裂抵抗(ESCR)(ベントストリップ)は、ASTM D 1693、条件B、10% IGEPAL^{商標}により決定される。IGEPAL^{商標}は、Rhone Polenc(ニュージャージー州クランベリー)から入手可能なノニルフェノキシポリ(エチレンオキシ)エタノール表面活性剤である。本明細書で挙げられているすべてのESCR値は、ASTM D 1693、条件B、10% IGEPAL^{商標} F50値であり、時間の単位で表される。

10

【0063】

ポリマー密度(g/cm^3)は、ASTM D 1505-68及びASTM D 1928、操作Cにより、時間当り15において冷却され、室温において40時間状態調節された圧縮成形された試料を用いて決定される。

【0064】

ポリマー溶融流量は、ASTM D-1238により、190において決定され得る。 $I_{2.1.6}$ は、ASTM D-1238、条件190、21.6kgにより測定されたポリマーの「フローインデックス」又は溶融流量であり、 $I_{2.1.6}$ は、ASTM D-1238、条件190、2.16kgにより測定されたポリマーの「メルトインデックス」又は溶融流量である。 $I_{2.1.6}$ に対する $I_{2.1.6}$ の比は、「メルトフロー比」又は“MFR”である。溶融流量 $I_{2.1.6}$ は又、ときには「高荷重メルトインデックス」又はHLM Iと称される。溶融流量は、10分当りg($g/10分$)又は同等に分当りdg($dg/分$)の単位で報告される。

20

【0065】

実施例1乃至8、比較例1及び2

表1は、実施例1a-b乃至8a-8bにおける本発明を比較例1及び比較例2a-cとともに示している。各“a”列は第一のポリエチレン成分を示し、各“b”列は第二のポリエチレン成分を示す。比較例2において、“c”列は第三のポリエチレン成分を示す。欄「密度」は、各々の例示されたブレンドについての2つの成分の密度における差を与える。比較例2において、密度における差は、成分2aと2cの間の差である。比較例1は、射出成形組成物に典型的な密度とメルトインデックス範囲内の比較の単一ポリエチレン成分を示している。比較例2は、密度差が $0.037g/cm^3$ 未満であるが、ブレンドのメルトインデックス及び密度が実施例1と同じである、比較のブレンドを示している。

30

【0066】

表1におけるポリエチレン樹脂を、示された以外は、一般的に米国特許第5,382,631号の実施例により製造した。シリカ支持体上のアルモキサンで活性化したジルコニウム、12重量%のメチルアルモキサン及び3.5重量%のジルコニウムを、約 $185^\circ F(85^\circ C)$ において操作される気相反応器中の重合触媒として用い、気相は、70容量%のエチレン、0.5乃至2.0容量%のヘキセン、1,000,000当り200乃至800部の水素、残量の窒素から成る。各重合実施において、時間当り約50乃至70ポンド(22.6乃至33.9kg)を製造した。

40

【0067】

表1におけるESCR値は、示された時間の間の未確認の時間において試料破損が生じていることを示す範囲として示されている。ブレンド6a/6bについてのESCR値は、試験を605時間において停止したときに試料は無傷であったことを示している。

【0068】

比較例1及び2は、実施例1と同じ密度を有し、同じか匹敵するメルトインデックスを

50

有するが、乏しいESCR性能(4.5時間対78.5乃至143時間)を示している。

【0069】

【表1】

実施例	重量%	マルチインデックス I _{2.16} (g/10分)	密度 (g/cm ³)	Mw/Mn	Δ密度 (g/cm ³)	ESCR、F ₅₀ (時間)
1a	30.6	0.46	0.911	2.50		
1b	69.4	56.6	0.970	3.8		
1a/1b ブレンド	100	6.8	0.952		0.059	78.8-143
2a	27.2	0.46	0.911	2.50		
2b	72.8	56.6	0.970	3.8		
2a/2b ブレンド	100	7.5	0.954		0.059	69.5
3a	25.5	0.46	0.911	2.50		
3b	74.5	56.6	0.970	3.8		
3a/3b ブレンド	100	8.6	0.955		0.059	6.5-23.5
4a	23.8	0.46	0.911	2.50		
4b	76.2	56.6	0.970	3.8		
4a/4b ブレンド	100	9.3	0.956		0.059	6.5-23.5
5a	22.2	0.46	0.911	2.50		
5b	77.8	56.6	0.970	3.8		
5a/5b ブレンド	100	10.0	0.957		0.059	5-6.5
6a	30	0.45	0.919	2.59		
6b	70	56.6	0.970	3.8		
6a/6b ブレンド	100	4.8	0.955		0.051	>605
7a	24	0.45	0.919	2.59		
7b	76	56.6	0.970	3.8		
7a/7b ブレンド	100	5.4	0.958		0.051	60-78
8a	35.5	0.86	0.919	2.43		
8b	64.5	56.6	0.970	3.8		
8a/8b ブレンド	100	7.0	0.952		0.051	21-39
比較例 1*	100	6.5	0.952	3.6		4.5
比較例 2a	29	3.0	0.935	2.82		
比較例 2b	34	3.0	0.947	2.87		
比較例 2c	37	56.6	0.970	3.8		
比較例 2a/2b/2c ブレンド	100	6.8	0.952		0.035	4.5

*射出成形用の商業的なHDPE (HD6706、ExxonMobil Chemical)

【0070】

本明細書において用いられた種々の商標は、商標の印により示されており、その名称は、特定の商標権により保護され得る。いくつかのそのような名称は、種々の法域において登録商標であり得る。

10

20

30

40

50

【 0 0 7 1 】

本明細書に挙げられた、優先権証明書を含む、すべての特許、試験操作及び他の文献は、その開示が本発明と矛盾しない程度に、そのような組み込みが許されている法域では完全に組み込まれる。

【 手 続 補 正 書 】

【 提 出 日 】 平 成 16 年 10 月 21 日 (2004.10.21)

【 手 続 補 正 1 】

【 補 正 対 象 書 類 名 】 明 細 書

【 補 正 対 象 項 目 名 】 全 文

【 補 正 方 法 】 変 更

【 補 正 の 内 容 】

【 発 明 の 詳 細 な 説 明 】

【 技 術 分 野 】

【 0 0 0 1 】

本発明は、射出成形により有用な製品に加工するのに適するポリエチレンポリマーの熱可塑性組成物に関する。

【 背 景 技 術 】

【 0 0 0 2 】

射出成形は、熱可塑性物質からの成形品を製造するための最も重要なプロセスである。この重要性は、単一段階において、高レベルの再現精度を有して複雑な成形物形状寸法を作り出すための射出成形の能力による。プラスチック仕上げは、ほとんど必要なく、高度の自動化が可能である。あらゆる種類の消費財及び商品は、ポリエチレン熱可塑性物質の射出成形を用いて製造される。

【 0 0 0 3 】

成形品を射出成形するためには、ポリエチレン熱可塑性物質のペレット、小粒又は粉末を溶融し、圧力下で、溶融された樹脂がその後の取り出しのための冷却により凝固される型のキャピティーに注入される。射出成形のより詳細な記載は、Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry、A 20 巻、Plastics Processing、688 - 696 (VCH Publishers、1992年)に見出され得る。

【 0 0 0 4 】

ポリエチレン樹脂のブレンドは、衝撃強さ、環境応力亀裂抵抗 (ESCR) 及び耐薬品性を含む物理的性質を改良するために提示されている。

【 0 0 0 5 】

米国特許第 4,438,238 号には、異なる密度、極限粘度数及び 1,000 炭素原子当たりの短鎖分枝数を有する 2 つのエチレン - オレフィンコポリマーの組み合わせがそのような物理的性質に起因している、押し出し加工、射出成形及びフィルム用のブレンドが記載されている。

【 0 0 0 6 】

米国特許第 4,461,873 号には、フィルムの製造において、吹き込み成形技術において、又は管及びワイヤ被覆物の製造において有用な改良されたフィルム特性及び改良された ESCR のための高分子量のエチレンポリマー、好ましくはコポリマーと低分子量のエチレンポリマー、好ましくはエチレンホモポリマーのエチレンポリマーブレンドが記載されている。

【 0 0 0 7 】

EP 0423962 には、改良された ESCR を有すると記載されている、ガスパ管に特に適している、平均分子量が異なる 2 種類以上のエチレンポリマーを含有し、その少なくとも一つが、135 におけるデカリン中で 4.5 乃至 10.0 dl/g の極限粘度及び 0.910 乃至 0.930 g/cm³ の密度を有する高分子量エチレンポリマーであり、もう一方が最初のポリマーで決定されたように 0.5 乃至 2.0 dl/g の極限粘度及

び 0.938 乃至 0.970 g/cm^3 の密度を有する低分子量エチレンポリマーであるエチレンポリマー組成物が記載されている。

【0008】

米国特許第 5,082,902 号には、改良された衝撃強さ及び ESCR とともに低減された結晶化時間を有すると記載されている射出成形用及び回転成形用の線状ポリエチレンのブレンドが記載されている。そのブレンドは、(a) 0.85 乃至 0.95 g/cm^3 の密度及び 1 乃至 200 g/10分 のメルトインデックス (MI) を有する第一のポリマー並びに (b) 第一のポリマーの密度よりも 0.015 乃至 0.15 g/cm^3 大きい密度及び第一のポリマーの MI とは 50% 以下しか異ならない MI を有する第二のポリマーを含有する。

【0009】

米国特許第 5,306,775 号には、公知の熱可塑性物質操作のいずれかによる加工のための、特に改良された ESCR を含むバランスのとれた性質を有すると記載されているポリエチレンブレンドが記載されている。それらの組成物は、(a) 酸化クロム系触媒を用いて製造され、少なくとも 0.955 g/cm^3 の密度及び 25 乃至 400 g/10分 の MI を有する低分子量エチレンコポリマー樹脂並びに (b) 0.955 g/cm^3 以下の密度及び 0.1 乃至 50 g/10分 の高荷重メルトインデックス (H L M I) を有する高分子量エチレンコポリマー樹脂を含有する。

【0010】

米国特許第 5,382,631 号には、 3 以下の分子量分布 (M_w / M_n) 及び 50% 以下の組成分布 (C D B I) を有し、そのブレンドが、他のブレンド成分よりも高い分子量及び低いコモノマー平均含量を有する画分を一般的に有しない線状共重合体ポリエチレンブレンドが記載されている。フィルム、繊維、被覆物及び成形された物品のための改良された性質は、それらのブレンドに起因する。一つの例において、第一の成分は、 0.9042 g/cm^3 の密度、 2.3 の M_w / M_n 及び 4.0 dg/分 の MI を有するエチレン-ブテンコポリマーであり、第二の成分は、 0.9552 g/cm^3 の密度、 2.8 の M_w / M_n 及び 5.0 dg/分 の MI を有する高密度ポリエチレン (H D P E) である。そのブレンドは、改良された引裂強さ特徴を有すると記載されている。

【0011】

改良された環境応力亀裂抵抗を有するポリエチレン系組成物、特に射出成形用に適するポリエチレン系組成物に対する継続的な需要がある。

【0012】

関連出願についての相互的關係

本出願は、 2002 年 10 月 1 日に出願された米国暫定特許出願番号 $60/414,952$ 号及び 2002 年 11 月 7 日に提出された米国暫定特許出願番号 $60/424,535$ に基づく優先権を主張する。

【0013】

発明の概要

本発明により、射出成形に適するポリオレフィン系ブレンド組成物、射出成形された物品及び物品を射出成形する方法が提供される。

【0014】

一つの態様により、本発明は、 0.3 乃至 3.0 g/10分 のメルトインデックス ($I_{2.16}$) 及び 0.905 乃至 0.938 g/cm^3 の密度を有する第一のポリエチレン並びに 10 乃至 500 g/10分 のメルトインデックス及び 0.945 乃至 0.975 g/cm^3 の密度を有する第二のポリエチレンを含有するポリエチレン組成物であり、 0.920 乃至 0.973 g/cm^3 の密度及び 2 乃至 200 g/10分 のメルトインデックスを有し、第二のポリエチレンの密度が第一のポリエチレンの密度よりも 0.037 乃至 0.062 g/cm^3 大きいポリエチレン組成物を提供する。この態様の特定の面では、第一のポリエチレンは、メタロセン触媒により製造されたポリエチレンである。この態様の他の特定の面では、第一のポリエチレン及び第二のポリエチレンの両方が、メタロセン

触媒により製造されたポリエチレンである。他の態様では、第一のポリエチレンと第二のポリエチレンの少なくとも一つがメタロセン触媒により製造されたポリエチレンである。

【0015】

他の態様では、本発明は、0.3乃至3.0 g / 10分のメルトインデックス及び0.905乃至0.938 g / cm³の密度を有する第一のポリエチレン並びに10乃至500 g / 10分のメルトインデックス及び0.945乃至0.975 g / cm³の密度を有する第二のポリエチレンを含有するポリエチレン組成物であり、0.920乃至0.973 g / cm³の密度及び2乃至200 g / 10分のメルトインデックスを有し、第二のポリエチレンの密度が第一のポリエチレンの密度よりも0.037乃至0.062 g / cm³大きいポリエチレン組成物から形成される又は前記組成物を含有する射出成形された物品を提供する。この態様の特定の面では、第一のポリエチレンは、メタロセン触媒により製造されたポリエチレンである。この態様の他の特定の面では、第一のポリエチレン及び第二のポリエチレンの両方が、メタロセン触媒により製造されたポリエチレンである。

【0016】

他の態様では、本発明は、(a)0.3乃至3.0 g / 10分のメルトインデックス及び0.905乃至0.938 g / cm³の密度を有する第一のポリエチレン並びに10乃至500 g / 10分のメルトインデックス及び0.945乃至0.975 g / cm³の密度を有する第二のポリエチレンを含有するポリエチレン組成物であり、0.920乃至0.973 g / cm³の密度及び2乃至200 g / 10分のメルトインデックスを有し、第二のポリエチレンの密度が第一のポリエチレンの密度よりも0.037乃至0.062 g / cm³大きいポリエチレン組成物を提供する工程並びに(b)そのポリエチレン組成物を射出成形して射出成形された物品を形成する工程により、射出成形された物品を形成する方法を提供する。この態様の特定の面では、第一のポリエチレンは、メタロセン触媒により製造されたポリエチレンである。この態様の他の特定の面では、第一のポリエチレン及び第二のポリエチレンの両方が、メタロセン触媒により製造されたポリエチレンである。

【0017】

他の態様では、本発明は、メタロセン触媒により製造されたポリエチレンが1.4乃至4.0のMw / Mn比を有することを除いて先に記載した態様のいずれかによる、ポリエチレン組成物、射出成形された物品又は射出成形された物品を形成する方法を提供する。

【0018】

他の態様では、本発明は、メタロセン触媒により製造されたポリエチレンが1.8乃至3.5のMw / Mn比を有することを除いて先に記載した態様のいずれかによる、ポリエチレン組成物、射出成形された物品又は射出成形された物品を形成する方法を提供する。

【0019】

他の態様では、本発明は、第一のポリエチレンが、0.910乃至0.935 g / cm³の密度を有することを除いて先に記載した態様のいずれかによる、ポリエチレン組成物、射出成形された物品又は射出成形された物品を形成する方法を提供する。

【0020】

他の態様では、本発明は、第一のポリエチレンが、0.1乃至2.0 g / 10分のメルトインデックスを有することを除いて先に記載した態様のいずれかによる、ポリエチレン組成物、射出成形された物品又は射出成形された物品を形成する方法を提供する。

【0021】

他の態様では、本発明は、第一のポリエチレンが、0.1乃至1.0 g / 10分のメルトインデックスを有することを除いて先に記載した態様のいずれかによる、ポリエチレン組成物、射出成形された物品又は射出成形された物品を形成する方法を提供する。

【0022】

他の態様では、本発明は、第一のポリエチレンが、0.1乃至3.0 g / 10分のメルトインデックスを有することを除いて先に記載した態様のいずれかによる、ポリエチレン組成物、射出成形された物品又は射出成形された物品を形成する方法を提供する。

【0023】

他の態様では、本発明は、第一のポリエチレンが、0.3乃至1.0 g / 10分のメルトインデックスを有することを除いて先に記載した態様のいずれかによる、ポリエチレン組成物、射出成形された物品又は射出成形された物品を形成する方法を提供する。

【0024】

他の態様では、本発明は、第二のポリエチレンが、0.950乃至0.972 g / cm³の密度を有することを除いて先に記載した態様のいずれかによる、ポリエチレン組成物、射出成形された物品又は射出成形された物品を形成する方法を提供する。

【0025】

他の態様では、本発明は、第二のポリエチレンが、0.955乃至0.970 g / cm³の密度を有することを除いて先に記載した態様のいずれかによる、ポリエチレン組成物、射出成形された物品又は射出成形された物品を形成する方法を提供する。

【0026】

他の態様では、本発明は、第二のポリエチレンが、0.960乃至0.968 g / cm³の密度を有することを除いて先に記載した態様のいずれかによる、ポリエチレン組成物、射出成形された物品又は射出成形された物品を形成する方法を提供する。

【0027】

他の態様では、本発明は、第二のポリエチレンが、10乃至300 g / 10分のメルトインデックスを有することを除いて先に記載した態様のいずれかによる、ポリエチレン組成物、射出成形された物品又は射出成形された物品を形成する方法を提供する。

【0028】

他の態様では、本発明は、第二のポリエチレンが、30乃至200 g / 10分のメルトインデックスを有することを除いて先に記載した態様のいずれかによる、ポリエチレン組成物、射出成形された物品又は射出成形された物品を形成する方法を提供する。

【0029】

他の態様では、本発明は、第二のポリエチレンが、50乃至100 g / 10分のメルトインデックスを有することを除いて先に記載した態様のいずれかによる、ポリエチレン組成物、射出成形された物品又は射出成形された物品を形成する方法を提供する。

【0030】

他の態様では、本発明は、ポリエチレン組成物が0.930乃至0.970 g / cm³の密度を有することを除いて先に記載した態様のいずれかによる、ポリエチレン組成物、射出成形された物品又は射出成形された物品を形成する方法を提供する。

【0031】

他の態様では、本発明は、ポリエチレン組成物が0.940乃至0.965 g / cm³の密度を有することを除いて先に記載した態様のいずれかによる、ポリエチレン組成物、射出成形された物品又は射出成形された物品を形成する方法を提供する。

【0032】

他の態様では、本発明は、ポリエチレン組成物が0.950乃至0.960 g / cm³の密度を有することを除いて先に記載した態様のいずれかによる、ポリエチレン組成物、射出成形された物品又は射出成形された物品を形成する方法を提供する。

【0033】

他の態様では、本発明は、第二のポリエチレンの密度が第一のポリエチレンの密度よりも0.038乃至0.062 g / cm³大きいことを除いて先に記載した態様のいずれかによる、ポリエチレン組成物、射出成形された物品又は射出成形された物品を形成する方法を提供する。

【0034】

他の態様では、本発明は、第二のポリエチレンの密度が第一のポリエチレンの密度よりも0.040乃至0.060 g / cm³大きいことを除いて先に記載した態様のいずれかによる、ポリエチレン組成物、射出成形された物品又は射出成形された物品を形成する方法を提供する。

【0035】

他の態様では、本発明は、ポリエチレン組成物が3乃至100g/10分のメルトインデックス $I_{2.16}$ を有することを除いて先に記載した態様のいずれかによる、ポリエチレン組成物、射出成形された物品又は射出成形された物品を形成する方法を提供する。

【0036】

他の態様では、本発明は、ポリエチレン組成物が3乃至50g/10分のメルトインデックス $I_{2.16}$ を有することを除いて先に記載した態様のいずれかによる、ポリエチレン組成物、射出成形された物品又は射出成形された物品を形成する方法を提供する。

【0037】

他の態様では、本発明は、ポリエチレン組成物が4乃至30g/10分のメルトインデックス $I_{2.16}$ を有することを除いて先に記載した態様のいずれかによる、ポリエチレン組成物、射出成形された物品又は射出成形された物品を形成する方法を提供する。

【0038】

他の態様では、本発明は、ポリエチレン組成物が4乃至10g/10分のメルトインデックス $I_{2.16}$ を有することを除いて先に記載した態様のいずれかによる、ポリエチレン組成物、射出成形された物品又は射出成形された物品を形成する方法を提供する。

【0039】

他の態様では、本発明は、そのブレンドが、第一のポリエチレン及び第二のポリエチレンの総重量に基づいて80重量%乃至20重量%の第一のポリエチレンと20重量%乃至80重量%の第二のポリエチレンを含有する、先に記載した態様のいずれかによる、ポリエチレン組成物、射出成形された物品又は射出成形された物品を形成する方法を提供する。

【0040】

他の態様では、本発明は、そのブレンドが、第一のポリエチレン及び第二のポリエチレンの総重量に基づいて70重量%乃至30重量%の第一のポリエチレンと30重量%乃至70重量%の第二のポリエチレンを含有する、先に記載した態様のいずれかによる、ポリエチレン組成物、射出成形された物品又は射出成形された物品を形成する方法を提供する。

【0041】

他の態様では、本発明は、そのブレンドが、第一のポリエチレン及び第二のポリエチレンの総重量に基づいて60重量%乃至40重量%の第一のポリエチレンと40重量%乃至60重量%の第二のポリエチレンを含有する、先に記載した態様のいずれかによる、ポリエチレン組成物、射出成形された物品又は射出成形された物品を形成する方法を提供する。

【0042】

他の態様では、本発明は、第一のポリエチレン及び第二のポリエチレンの少なくとも一つが、2つ以上のポリエチレン樹脂のブレンドである、先に記載した態様のいずれかによる、ポリエチレン組成物、射出成形された物品又は射出成形された物品を形成する方法を提供する。

【0043】

他の態様では、本発明は、少量の従来添加剤も存在し得ることを除いて、ポリエチレン組成物が第一のポリエチレン及び第二のポリエチレンのみを含有する、すぐ前に記載された態様を除く先に記載した態様のいずれかによる、ポリエチレン組成物、射出成形された物品又は射出成形された物品を形成する方法を提供する。

【0044】

詳細な記載

本発明の組成物は、予測されないことに又有利なことに、同じメルトインデックス及び密度を有する組成物と比較して、ポリエチレン射出成形用のために改良されたESCRを提供する。

【0045】

提示されたブレンドポリエチレン成分のいくつかの試料を製造し、続いてそれらから製

造されたブレンドを分析試験に付すことにより、メルトインデックス($I_{2.16}$)、及びそれらのブレンド成分の密度における差が、本明細書に記載されている特定の範囲内である場合にESC Rのピーク値が得られることが決定された。2つの成分についての、より小さい密度差において、ESC Rは単一の成分組成物よりも改良されるが、本発明の組成物についての範囲内のそれらと比較するとかなり不十分である。本発明の範囲内で成分間の密度範囲の幅を増大させるとピークに達するまでESC R改良が増大し、ピークにおいてESC Rがもはや改良されず低減し始める。示差走査熱量計(DSC)で試料ブレンドの溶融ピークを検査することは、2つの成分間の密度における差を増大させることにより、ESC R改良がもはや認識されない領域を示すのに役立つ。このことは、密度範囲の幅をさらに増大することにより、DSCスキャンにおける第二のより低い溶融ピークの存在により証明されるように、2つの成分がもはや完全には同時結晶化しない地点により示される。密度範囲が先に記載した範囲よりも広い場合、スキャンにおいて第二の溶融ピーク又はショルダーが現れ始めるように同時結晶化の損失の証明が明白になる。第二ショルダーの平坦な極小の発現を示すブレンドは、低減されたESC R改良を有した。

【0046】

本発明のポリマーブレンドの第一のポリエチレンは、主にエチレンの、少量の一つ以上の共重合性モノマーとの配位重合から誘導されるポリエチレンコポリマーである。特に改良された最終生成物の性質は、狭い分子量分布(M_w/M_n 又は“MWD”)、例えば1.4又は1.6又は1.8又は2.0の下限から4.0又は3.8又は3.5又は3.0の上限までの(いずれかの下限からいずれかの上限までの範囲が意図される) M_w/M_n 、を有するようなコポリマーを用いて得られる。適するモノマーには、 C_3 乃至 C_{20} の α -オレフィン、好ましくは C_3 乃至 C_8 の α -オレフィン、 C_5 乃至 C_{20} 環状オレフィン、好ましくは C_7 乃至 C_{12} 環状オレフィン、 C_7 乃至 C_{20} ビニル芳香族モノマー、好ましくはスチレン、及び C_4 乃至 C_{20} の、一つの炭素原子に2個の原子団が結合した二置換されたオレフィン、好ましくはイソブチレン、が含まれる。最も好ましいモノマーには、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン及び1-オクテンが含まれる。コポリマーの密度は、主にモノマー含量により決まり、典型的には 0.905 又は 0.910 g/cm^3 から 0.938 又は 0.935 g/cm^3 までの範囲を有し、いずれかの下限からいずれかの上限までの範囲が意図される。いくらかの量の長鎖分枝が存在し得るが、密度限度は、主にモノマーの存在による。それらのポリエチレンコポリマーは、 0.1 又は 0.3 $g/10$ 分から 3.0 又は 2.0 又は 1.0 $g/10$ 分まで(いずれかの下限からいずれかの上限までの範囲が意図される)のASTM D1238、条件190、 2.16 kg (以前は条件“E”)により測定されるメルトインデックス $I_{2.16}$ により示されるように、ブレンドの第二のポリエチレンよりも高い分子量を有する。

【0047】

本発明のポリマーブレンドの第二のポリエチレンは、第一のポリエチレンよりも高い密度及びより低い分子量を有する。第二のポリエチレンは、エチレンと任意の、少量の、第一のポリエチレンについて先に挙げたモノマーのいずれかから誘導され得る。その密度は、 0.945 又は 0.950 又は 0.955 又は 0.960 g/cm^3 の下限から 0.975 又は 0.972 又は 0.970 又は 0.968 g/cm^3 の上限までであり得て、いずれかの下限からいずれかの上限までの範囲が意図される。密度の特定の選択は、本明細書に記載された密度差と矛盾がないようになさなくてはならないことを認識しなくてはならない。ASTM D1238、条件190、 2.16 kg により測定される第二のポリエチレンのメルトインデックス $I_{2.16}$ は、 10 又は 30 又は 50 $g/分$ の下限から 500 又は 300 又は 200 又は 100 $g/分$ の上限までであり得て、いずれかの下限からいずれかの上限までの範囲が意図される。第二のポリエチレンは、本明細書に記載された性質を有するいずれかの従来のポリエチレンであり得て、広い又は狭い分子量分布を有し得る。特定の態様では、第二のポリエチレンは、 1.4 又は 1.6 又は 1.8 又は 2.0 の下限から 4.0 又は 3.8 又は 3.5 又は 3.0 の上限までの M_w/M_n の値を

有し、いずれかの下限からいずれかの上限までの範囲が意図される。

【0048】

本発明のポリエチレン成分を製造する工業的な方法は、先に引用した文献に例示されるように、本技術分野でよく知られている。本発明によるポリエチレンポリマー成分を製造することができるいずれかのそのような方法が適している。そのような方法には、気相、液相(又は溶液)及びスラリー相の重合方法が単独で又は組み合わせられて含まれる。単独とは、単一の反応器又は二以上の反応器における連続的な又は一続きの製造をいう。単一の反応器における混合された触媒又は混合された重合条件の使用によるような反応器ブレンドも適している。経済的利点の見地から、気相法が特に適している。そのような方法は、担持された触媒を用い、配位重合により製造される線状の低密度のエチレンコポリマーに適する気相条件下で重合反応器において行われる。例示的な例は、米国特許第4,543,399号、第4,588,790号、第5,028,670号、第5,352,749号、第5,382,638号、第5,405,922号、第5,422,999号、第5,436,304号、第5,453,471号、5,462,999号及び5,463,999号、並びにPCT出願公開WO94/28032、WO95/07942及びWO96/00245に見出され得る。それらの方法は、伝統的なチーグラ-ナッタ触媒、又は金属中心においてもしくは金属中心付近における補助配位子の配置による本質的に単一の重合部位を有すると特徴付けられる後の有機金属触媒を用いる。メタロセン触媒は、代表的な「単一部位触媒」であり、狭い分子量分布のポリオレフィンを有する態様における本発明において好ましい。典型的には、それらの方法は、約-100乃至150、より典型的には、約40乃至120、の温度で、約7,000kPa以下、典型的には約690kPa乃至2,415kPa、の圧力において行われる。流動床及び流動媒体として再循環流れを用いる連続的方法が好ましい。

【0049】

スラリー重合法は、両成分に適しており、本発明の高密度成分に特に適している。それらの方法は、重合媒体が、プロピレンのような液体モノマー又は炭化水素溶媒又は希釈剤のいずれか、有利にはプロパン、イソブタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン等のような脂肪族パラフィン又はトルエンのような芳香族化合物であることができる。スラリー固体には典型的には製造ポリマー及び不活性担体に担持された触媒が含まれる。触媒は、典型的にはチーグラ-ナッタ触媒及び/又はメタロセンのような一つ以上の単一部位触媒である。重合温度は、低いと考えられる温度、例えば50より低い温度、典型的には0乃至30の温度、であり得るか又は約150以下、典型的には50乃至約80、のようなより高い範囲であり得るか、又は示された終点間のいずれかの範囲であり得る。圧力は、約100psia乃至約700psia(0.76乃至4.8MPa)で変わり得る。他の記載は、米国特許第4,182,810号、第5,274,056号、第6,319,997号、第6,380,325号、第6,420,497号、PCT出願公開WO94/21962及びWO99/32531になされている。

【0050】

本発明によるポリエチレンブレンド組成物は、第一のポリエチレン及び第二のポリエチレンの総重量に基づいて、20又は30又は40重量%の下限から80又は70又は60重量%の上限までの量で第一のポリエチレンを含有し得て、いずれかの下限からいずれかの上限までの範囲が意図される。同様に、本発明によるポリエチレンブレンド組成物は、第一のポリエチレン及び第二のポリエチレンの総重量に基づいて、20又は30又は40重量%の下限から80又は70又は60重量%の上限までの量で第二のポリエチレンを含有し得て、いずれかの下限からいずれかの上限までの範囲が意図される。

【0051】

又、第一のポリエチレン及び第二のポリエチレンのいずれか又は両方は、そのサブブレンドが本明細書に記載された性質を有する限り、2つ以上のポリエチレンのサブブレンドであることができる。

【0052】

いくつかの態様において、本明細書における記載は、第一のポリエチレン及び第二のポリエチレンに焦点をあててきたが、ポリエチレンブレンド組成物は、全体のブレンド組成物が列挙した性質を有することを条件として付加的なポリエチレンを含む付加的なポリマー成分を含有し得る。

【0053】

第一のポリエチレン成分及び第二のポリエチレン成分についての本明細書で列挙した重量割合は、第一のポリエチレン成分及び第二のポリエチレン成分の総重量(100%)に基づいている。

【0054】

本発明のブレンドは、0.920又は0.930又は0.940又は0.950 g/cm³ の下限から0.973又は0.970又は0.965又は0.960 g/cm³ の上限までの密度を有し得て、いずれかの下限からいずれかの上限までの範囲が意図される。

【0055】

本発明のブレンドは、第一のポリエチレンの密度と第二のポリエチレンの密度における差を有し得て、第二のポリエチレンの密度は、第一のポリエチレンの密度よりも0.037又は0.038又は0.040 g/cm³ の下限から0.062又は0.060の上限まで大きく、いずれかの下限からいずれかの上限までの範囲が意図される。

【0056】

本発明のブレンドのメルトインデックス I_{2.16} は、2又は3又は4 g/10分の下限から200又は100又は50又は30又は10 g/10分の上限までであり得る。

【0057】

第一のポリエチレン及び第二のポリエチレンは、関係、

【数1】

$$\frac{Mw_1}{Mw_2} > 1.$$

に従う、それぞれ、重量平均分子量 Mw₁ 及び Mw₂ を有する。

【0058】

第一のポリエチレン及び第二のポリエチレンの密度、それぞれ ρ₁ 及び ρ₂ は、関係、

【数2】

$$\frac{\rho_1}{\rho_2} < 1.$$

に従う。

【0059】

すべての他の因子が等しい場合、ESCRは密度に逆比例し、かつメルトインデックスに逆比例することは、本技術分野でよく知られている。本発明のポリエチレンブレンド組成物は、同じ密度及びメルトインデックスを有するが、メルトインデックス、密度及び密度の差のような本明細書に記載された性質の本発明の組み合わせを有しない従来の組成物のESCR値よりも大きいESCR値を示すことが予期しないことに見出された。

【0060】

添加剤は、必要に応じて用いられ得る。典型的な添加剤には、酸化防止剤、帯電防止剤、UV安定剤、発泡剤、加工助剤、核剤、ナノ複合物、繊維強化剤及び顔料の一つ以上が含まれる。例示的な顔料又は着色剤には、二酸化チタン、カーボンブラック、コバルトブルーのようなコバルトアルミニウム酸化物、酸化クロムグリーンのような酸化クロムが含まれる。シリケートであるウルトラマリンブルー、フタロシアニンブルー及び酸化鉄レッ

ドのような顔料も適している。それらは、典型的には、第一のポリエチレン成分及び第二のポリエチレン成分の総重量に基づいて0重量%から約15重量%以下までの量用いられる。

【0061】

実施例

Mz、Mw及びMnは、サイズ排除クロマトグラフィー(SEC)としても知られているゲル透過クロマトグラフィーを用いて測定され得る。この技術は、異なるサイズのポリマー分子を分離するための、多孔質ビーズを充填したカラム、溶離溶媒、及び検出器を有する器具を用いる。典型的な測定において、用いられるGPC器具は145において操作されるウルラスチロゲルカラムを装備したWatersクロマトグラフである。用いられる溶離溶媒は、トリクロロベンゼンである。カラムは、精密に知られた分子量の16のポリスチレン標準物質を用いて較正される。試験されるポリマーの保持容量に対する、標準物質から得られるポリスチレン保持容量の相関関係によりポリマー分子量を得る。

【0062】

平均分子量Mは、式、

【数3】

$$M = \frac{\sum_i N_i M_i^{n+1}}{\sum_i N_i M_i^n}$$

(式中、 N_i は、分子量 M_i を有する分子の数である)から計算され得る。 $n=0$ の場合、Mは数平均分子量 M_n である。 $n=1$ の場合、Mは重量平均分子量 M_w である。 $n=2$ の場合、MはZ平均分子量 M_z である。望ましいMWD関数(例えば M_w/M_n 又は M_z/M_w)は相当するM値の比である。M及びMWDの測定は、本技術分野でよく知られており、より詳細には、例えば、Slade, P. E. 編、Polymer Molecular Weights Part II、Marcel Dekker, Inc.、ニューヨーク(1975年)、287-368頁; Rodriguez, F.によるPrinciples of Polymer Systems 3版、Hemisphere Pub. Corp.、ニューヨーク(1989年)、155-160頁; 米国特許第4,540,753号; VerstrateらによるMacromolecules、21巻(1988年)、3360頁; 並びにそれらに引用されている文献に記載されている。

【0063】

環境応力亀裂抵抗(ESCR)(ベントストリップ)は、ASTM D 1693、条件B、10% IGEPAL^{商標}により決定される。IGEPAL^{商標}は、Rhone Polenc(ニュージャージー州クランベリー)から入手可能なノニルフェノキシポリ(エチレンオキシ)エタノール表面活性剤である。本明細書で挙げられているすべてのESCR値は、ASTM D 1693、条件B、10% IGEPAL^{商標} F50値であり、時間の単位で表される。

【0064】

ポリマー密度(g/cm^3)は、ASTM D 1505-68及びASTM D 1928、操作Cにより、時間当り15において冷却され、室温において40時間状態調節された圧縮成形された試料を用いて決定される。

【0065】

ポリマー溶融流量は、ASTM D-1238により、190において決定され得る。 $I_{2.1.6}$ は、ASTM D-1238、条件190、21.6kgにより測定されたポリマーの「フローインデックス」又は溶融流量であり、 $I_{2.1.6}$ は、ASTM D-1238、条件190、2.16kgにより測定されたポリマーの「メルトインデックス」又は溶融流量である。 $I_{2.1.6}$ に対する $I_{2.1.6}$ の比は、「メルトフロー比」

又は“MFR”である。溶融流量 $I_{2.1.6}$ は又、ときには「高荷重メルトインデックス」又はHLM Iと称される。溶融流量は、10分当りg(g/10分)又は同等に分当りdg(dg/分)の単位で報告される。

【0066】

実施例1乃至8、比較例1及び2

表1は、実施例1 a - b乃至8 a - 8 bにおける本発明を比較例1及び比較例2 a - cとともに示している。各“a”列は第一のポリエチレン成分を示し、各“b”列は第二のポリエチレン成分を示す。比較例2において、“c”列は第三のポリエチレン成分を示す。欄「密度」は、各々の例示されたブレンドについての2つの成分の密度における差を与える。比較例2において、密度における差は、成分2 aと2 cの間の差である。比較例1は、射出成形組成物に典型的な密度とメルトインデックス範囲内の比較の単一ポリエチレン成分を示している。比較例2は、密度差が 0.037 g/cm^3 未満であるが、ブレンドのメルトインデックス及び密度が実施例1と同じである、比較のブレンドを示している。

【0067】

表1におけるポリエチレン樹脂を、示された以外は、一般的に米国特許第5,382,631号の実施例により製造した。シリカ支持体上のアルモキサンで活性化したジルコニウム、12重量%のメチルアルモキサン及び3.5重量%のジルコニウムを、約 185°F (85°C)において操作される気相反応器中の重合触媒として用い、気相は、70容量%のエチレン、0.5乃至2.0容量%のヘキセン、1,000,000当り200乃至800部の水素、残量の窒素から成る。各重合実施において、時間当り約50乃至70ポンド(22.6乃至33.9kg)を製造した。

【0068】

表1におけるESCR値は、示された時間の間の未確認の時間において試料破損が生じていることを示す範囲として示されている。ブレンド6 a / 6 bについてのESCR値は、試験を605時間において停止したときに試料は無傷であったことを示している。

【0069】

比較例1及び2は、実施例1と同じ密度を有し、同じか匹敵するメルトインデックスを有するが、乏しいESCR性能(4.5時間対78.5乃至143時間)を示している。

【0070】

【表 1】

実施例	重量%	マルチインデックス I _{2.16} (g/10分)	密度 (g/cm ³)	Mw/Mn	Δ密度 (g/cm ³)	ESCR、F ₅₀ (時間)
1a	30.6	0.46	0.911	2.50		
1b	69.4	56.6	0.970	3.8		
1a/1b ブレンド	100	6.8	0.952		0.059	78.8-143
2a	27.2	0.46	0.911	2.50		
2b	72.8	56.6	0.970	3.8		
2a/2b ブレンド	100	7.5	0.954		0.059	69.5
3a	25.5	0.46	0.911	2.50		
3b	74.5	56.6	0.970	3.8		
3a/3b ブレンド	100	8.6	0.955		0.059	6.5-23.5
4a	23.8	0.46	0.911	2.50		
4b	76.2	56.6	0.970	3.8		
4a/4b ブレンド	100	9.3	0.956		0.059	6.5-23.5
5a	22.2	0.46	0.911	2.50		
5b	77.8	56.6	0.970	3.8		
5a/5b ブレンド	100	10.0	0.957		0.059	5-6.5
6a	30	0.45	0.919	2.59		
6b	70	56.6	0.970	3.8		
6a/6b ブレンド	100	4.8	0.955		0.051	>605
7a	24	0.45	0.919	2.59		
7b	76	56.6	0.970	3.8		
7a/7b ブレンド	100	5.4	0.958		0.051	60-78
8a	35.5	0.86	0.919	2.43		
8b	64.5	56.6	0.970	3.8		
8a/8b ブレンド	100	7.0	0.952		0.051	21-39
比較例 1*	100	6.5	0.952	3.6		4.5
比較例 2a	29	3.0	0.935	2.82		
比較例 2b	34	3.0	0.947	2.87		
比較例 2c	37	56.6	0.970	3.8		
比較例 2a/2b/2c ブレンド	100	6.8	0.952		0.035	4.5

*射出成形用の商業的なHDPE (HD6706、ExxonMobil Chemical)

【0071】

本明細書において用いられた種々の商標は、商標の印により示されており、その名称は、特定の商標権により保護され得る。いくつかのそのような名称は、種々の法域において登録商標であり得る。

【0072】

本明細書に挙げられた、優先権証明書を含む、すべての特許、試験操作及び他の文献は、

その開示が本発明と矛盾しない程度に、そのような組み込みが許されている法域では完全に組み込まれる。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		In Application No PCT/US 03/29598
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08L23/04		
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		
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 6 329 054 B1 (ASUMALAHTI MARKKU ET AL) 11 December 2001 (2001-12-11)	1-3, 6-21, 24-36
Y	the whole document column 1, line 6 - column 2, line 19 column 2, line 60 - line 67 column 4, line 10 - line 59	1-37
Y	US 5 082 902 A (GUREVITCH JUDITHANN ET AL) 21 January 1992 (1992-01-21) cited in the application the whole document	1-37
Y	US 3 183 283 A (REDING FREDERICK P) 11 May 1965 (1965-05-11) the whole document	1-37
<input 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 claim 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. *&* document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search 6 April 2004		Date of mailing of the international search report 15/04/2004
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 Droghetti, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/US 03/29598

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6329054	B1	11-12-2001	SE 504455 C2 17-02-1997
			AT 204600 T 15-09-2001
			AU 6308096 A 10-02-1997
			AU 693784 B2 09-07-1998
			AU 6374896 A 10-02-1997
			BR 9609604 A 25-05-1999
			BR 9609621 A 06-04-1999
			CA 2225858 A1 30-01-1997
			CA 2226549 A1 30-01-1997
			CN 1190417 A ,B 12-08-1998
			CN 1195363 A ,B 07-10-1998
			CZ 9800065 A3 15-04-1998
			DE 69604296 D1 21-10-1999
			DE 69604296 T2 06-04-2000
			DE 69614695 D1 27-09-2001
			DE 69614695 T2 20-06-2002
			EP 0837915 A1 29-04-1998
			EP 0837905 A1 29-04-1998
			ES 2161367 T3 01-12-2001
			ES 2138357 T3 01-01-2000
			WO 9703139 A1 30-01-1997
			HU 9802544 A2 29-03-1999
			IN 187867 A1 13-07-2002
			JP 3088467 B2 18-09-2000
			JP 10511734 T 10-11-1998
			PL 324435 A1 25-05-1998
			PL 325016 A1 06-07-1998
			PT 837915 T 28-12-2001
			RU 2137788 C1 20-09-1999
			SE 9502508 A 11-01-1997
			WO 9703124 A1 30-01-1997
			TW 411353 B 11-11-2000
			US 6645588 B1 11-11-2003
ZA 9605857 A 27-01-1997			
US 5082902	A	21-01-1992	NONE
US 3183283	A	11-05-1965	BE 574560 A
			DE 1233592 B 02-02-1967
			FR 1221697 A 03-06-1960
			GB 875040 A 16-08-1961

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, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(72) 発明者 ルスティガー、アーノルド
アメリカ合衆国、ニュージャージー州 08817、エディソン、ノース・エイズ・アベニュー
401

(72) 発明者 ロウス、デビッド・ジェイ
アメリカ合衆国、ニュージャージー州 08807、ブリッジウォーター、ストニ・ブルック・ド
ライブ 556

(72) 発明者 グラハム、ブレア・エイ
カナダ国、オンタリオ州 エヌ0エヌ・1シー0、ブライツ・グローブ、ウェストゲート・クレセ
ント 2576

Fターム(参考) 4J002 BB02X BB03W