

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5562828号
(P5562828)

(45) 発行日 平成26年7月30日(2014. 7. 30)

(24) 登録日 平成26年6月20日(2014. 6. 20)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 L 23/06 (2006. 01)

C O 8 L 23/06

C O 8 L 23/08 (2006. 01)

C O 8 L 23/08

C O 8 F 10/02 (2006. 01)

C O 8 F 10/02

C O 8 J 5/00 (2006. 01)

C O 8 J 5/00 C E S

請求項の数 8 (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2010-501412 (P2010-501412)
 (86) (22) 出願日 平成20年3月28日 (2008. 3. 28)
 (65) 公表番号 特表2010-523744 (P2010-523744A)
 (43) 公表日 平成22年7月15日 (2010. 7. 15)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2008/002446
 (87) 国際公開番号 W02008/119504
 (87) 国際公開日 平成20年10月9日 (2008. 10. 9)
 審査請求日 平成23年3月18日 (2011. 3. 18)
 (31) 優先権主張番号 102007016348. 9
 (32) 優先日 平成19年4月3日 (2007. 4. 3)
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)
 (31) 優先権主張番号 60/932, 564
 (32) 優先日 平成19年5月31日 (2007. 5. 31)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 500289758
 バーゼル・ポリオレフィン・ゲーエムベー
 ハー
 ドイツ連邦共和国ヴェッセリング5038
 9, ブリュール・シュトラッセ 60
 (74) 代理人 100140109
 弁理士 小野 新次郎
 (74) 代理人 100089705
 弁理士 社本 一夫
 (74) 代理人 100075270
 弁理士 小林 泰
 (74) 代理人 100080137
 弁理士 千葉 昭男
 (74) 代理人 100096013
 弁理士 富田 博行

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱形成により中空容器を製造するためのポリエチレン成形用組成物及びそれを用いて製造した燃料用容器

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

多峰性モル質量分布を示し、23における密度が0.948~0.953 g/cm³であり、MFI_{190/21.6}が4.5~6 dg/分であり、40~50重量%の、第1の低分子量エチレンホモポリマーA、35~45重量%の、エチレンと4~8個の炭素原子を有する0.4~0.8重量% (コポリマーBの重量を基準) の別のオレフィンとの第2の高分子量コポリマーB並びに10~25重量%の、第3の超分子量エチレンコポリマーCを含む (総ての%は成形用組成物の総重量を基準とする)、ポリエチレン成形用組成物であって、エチレンホモポリマーAの粘度数VN₁が160~200 ml/gの範囲であり、ポリマーAプラスポリマーBの混合物の粘度数VN₂が250~300 ml/gの範囲であり、ポリマーA、ポリマーBプラスポリマーCの混合物の粘度数VN₃が400~480 ml/gであり、前記ポリエチレン成形用組成物がコモノマーとして1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、4-メチル-1-ペンテンまたはその混合物をコモノマーとして含む、ポリエチレン成形用組成物。

【請求項 2】

超分子量エチレンコポリマーCが、コポリマーCの重量を基準に1.5~3.0重量%の量のコモノマーを含む、請求項1に記載のポリエチレン成形用組成物。

【請求項 3】

デカリン中、135の範囲の温度でISO 1628-3に準拠して測定した粘度数VN_{t.o.t}が420~460 ml/gの範囲である、請求項1又は2に記載のポリエチレン

成形用組成物。

【請求項 4】

請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のポリエチレン成形用組成物の製造方法であって、モノマー類の重合を 60 ~ 90 の範囲の温度、2 ~ 10 バールの範囲の圧力並びに遷移金属化合物及び有機アルミニウム化合物からなるチグラー触媒の存在下で懸濁液状態で行い、該重合は 3 工程で行い、各工程で製造したポリエチレンのモル質量は添加した水素により各場合で調節する、前記ポリエチレン成形用組成物の製造方法。

【請求項 5】

第 1 重合工程の水素濃度を、低分子量ポリエチレン A の粘度数 VN_1 を 160 ~ 200 ml / g の範囲であるように設定する、請求項 4 に記載の方法。

10

【請求項 6】

第 2 重合工程の水素濃度を、ポリマー A プラスポリマー B の混合物の粘度数 VN_2 を 250 ~ 300 ml / g の範囲であるように設定する、請求項 4 又は 5 に記載の方法。

【請求項 7】

第 3 重合工程の水素濃度を、ポリマー A、ポリマー B プラスポリマー C の混合物の粘度数 VN_3 を 400 ~ 480 ml / g の範囲であるように設定する、請求項 4 ~ 6 のいずれかに記載の方法。

【請求項 8】

押出そしてそれに続いて熱成形することにより請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のポリエチレン成形用組成物から製造する自動車用燃料用容器であって、当該燃料容器の壁厚が 0.8 ~ 1.5 mm の範囲である、前記自動車用燃料用容器。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、多峰性モル質量分布を示すポリエチレン成形用組成物に関し、特に、当該組成物は 20 ~ 200 リットルの範囲の収容能力を有する自動車用燃料容器を熱成形するのによく適している。本発明は、連続液相重合からなる多段階連続反応においてチグラー触媒及び助触媒を含む触媒系の存在下での重合による前記成形用組成物の製造法にも関する。さらに本発明は、該成形用組成物から熱成形により製造した燃料用容器にも関する。

【0002】

30

特に高い機械強度、高耐腐食性及び絶対的に信頼性のある長期間安定性を示す材料が要求される全ての種類の成形品を製造するのにポリエチレンは広く使用されている。加えて、ポリエチレンは、良好な耐化学性及び低固有重量 (intrinsic weight) を有することも特別な利点である。

【0003】

EP - A - 603, 935 号公報は、2 峰性モル質量分布を有し、良好な機械特性を示す成形品を製造するのに適するポリエチレンに基づく成形用組成物を既に記載する。

なお一層広いモル質量分布を示す材料が、米国特許第 5,338,589 号明細書に記載されており、WO 91/18934 号公報により知られ、マグネシウムアルコキシドをゲル様懸濁物として使用する製造において高活性触媒を使用して製造される。驚いたことに、成形物、特にパイプにこの材料を使用すると、一方で剛性及びクリープ傾向性を、他方で応力耐亀裂性及び靱性特性を同時に改善する (通常、部分的結晶熱可塑性プラスチックでは、互いに二律背反性である)。

40

【0004】

しかし、公知の 2 峰性生成物は相対的に溶融強度が低い欠点を有し、押出によるかかる成形用組成物の加工を相当に困難にする。溶融状態の成形物の引き裂きが凝固の間にしばしば起こり、したがって、押出プロセスに望ましくない不安定性をもたらす。さらに、壁厚の不均一性が、特に、厚肉成形品の製造において観察され、上方領域から下方領域への凝固前の溶融物の下降流によりもたらされる。加えて、特に熱成形において、加工処理機械を設定するために達成しなければならない成形用組成物の特定の膨張度がある。

50

【 0 0 0 5 】

最後に、燃料用容器自身は、その目的用途に満足させるために剛性対衝撃靱性のバランスのとれた比率を示さなければならない。

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 6 】

したがって、本発明の目的は、全ての公知の物質と比較して、熱成形プロセスにより燃料用容器を製造ためのより良好な方法でも達成できる手段による、ポリエチレン成形用組成物を開発することである。特に、該成形用組成物は、特にその高熔融強度の結果として、できるだけ長期間にわたって安定な熱成形プロセスにし、特に設定した膨張程度のため最適な厚壁に制御できるべきである。加えて、成形用組成物は、それから製造される燃料用容器について損傷なく自動車の平均使用寿命に耐えるために、加工後冷却状態で十分に高い剛性と良好な衝撃靱性を示さなければならない。

10

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 7 】

本発明の目的は、40～50重量%第1の低分子量エチレンホモポリマーA、35～45重量%の、エチレンと4～8個の炭素原子を有する別のオレフィンとの第2の高分子量コポリマーB並びに10～25重量%第3の超分子量エチレンコポリマーCを含む（総ての%は成形用組成物の総重量を基準とする）、最初に記載した一般タイプの成形用組成物により達成される。

20

【 0 0 0 8 】

本発明は、さらに、カスケード懸濁重合での当該成形用組成物の製造法、並びにこの成形用組成物から製造され且つ優れた機械強度特性を示す、20～200リットルの範囲の容量を有する燃料用容器を提供する。

【 0 0 0 9 】

本発明のポリエチレン成形用組成物の23における密度は0.948～0.935 g / cm³であり、広い3峰性質量分布を示す。第2の高分子量コポリマーBは小割合、すなわち、0.4～0.8重量%の別の4～8個の炭素原子を有するオレフィンモノマー単位をさらに含む。かかるモノマーの例は、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン及び4-メチル-1-ペンテンである。第3の超分子量エチレンコポリマーCも同様1.5～3.0重量%の範囲の量の1若しくはそれ以上の上述コモノマーを含む。

30

【 0 0 1 0 】

さらに、本発明の成形用組成物のISO 1133に準拠したメルトフローインデックス(MFR_{190/21.6}と表現)は4.5～6 g / 10分の範囲、好ましくは、4.8～5.6 g / 10分であり、135の温度、デカリン中のISO 1628-3に準拠して測定した粘度数(VN_{t, t})は400～480 ml / gの範囲、特に420～460 ml / gを示す。

【 0 0 1 1 】

三種の個々のモル質量分布の重量の中心位置の尺度としての3峰性は、連続重合工程で形成したポリマー類の、ISO 1628-3に準拠する粘度数(VN)により記載できる。ここで、個々の反応工程で形成したポリマー類の下記の帯域幅が留意されなければならない：すなわち、第1重合工程後のポリマーで測定した粘度数VN₁は第1の低分子量ポリエチレンAの粘度数VN_Aと同一であり、本発明では160～200 ml / gの範囲である。第2重合工程後のポリマーで測定した粘度数VN₂は、第2重合工程において形成した高分子量ポリエチレンBのVN_Bに対応せず、この製造シーケンスにおいて算術的にのみ決定できるが、代わりにポリマーAプラスポリマーBの混合物の粘度数VN₂を表す。本発明では、VN₂が250～300 ml / gの範囲である。第3重合工程後のポリマーで測定した粘度数VN₃は、第3重合工程で形成した第3の超分子量コポリマーCのVN_Cに対応せず、同様に算術的にのみ決定できるが、代わりにポリマーA、ポリマーBプラスポリマーCの混合物の粘度数VN₃を表す。本発明では、VN₃は400～480

40

50

ml / g の範囲、特に 420 ~ 460 ml / g の範囲である。

【0012】

ポリエチレンは、60 ~ 90 の範囲の温度、2 ~ 10 バールの範囲の圧力並びに遷移金属化合物及び有機アルミニウム化合物からなる高活性でしかも水素 - 感受性のチグラ触媒の存在下で懸濁液中モノマー類の重合により得られる。重合は3連続工程で行い、モル質量は添加した水素により各工程で調節する。

【0013】

本発明のポリエチレン成形用組成物はポリエチレンに加えてさらに添加剤を含むことができる。かかる添加剤は、例えば、熱安定剤、酸化防止剤、UV吸収剤、光安定剤、金属不活剤、過酸化合物 - 破壊化合物、0 ~ 10 重量%、好ましくは0 ~ 5 重量%の量の塩基性助安定剤、さらに充填剤、強化用物質、可塑剤、潤滑剤、乳化剤、顔料、光学的光沢剤、難燃剤、帯電防止剤、発泡剤又はこれ等の組合せであり、これらの総量は混合物の総重量を基準に0 ~ 50 重量%である。

【0014】

本発明の成形用組成物は熱形成プロセスにより燃料用容器を製造するのに特に適している。ここで、ポリエチレン成形用組成物は、先ず200 ~ 250 の範囲の温度で押出機中で可塑化させ、次いで、ダイ中に押出してブランクを製造し、高温状態で三次元形態を形成し、冷却させる。

【0015】

本発明の成形用組成物は、170 ~ 210 %の膨張度を示すので、熱形成プロセスにより特に容易に処理でき、燃料用容器を製造できる。結果として、燃料用容器の壁厚を0.8 ~ 1.5 mmの範囲で最適に設定できる。このようにして製造した燃料用容器は、本発明の成形用容器のノッチ付衝撃靱性(DIN)が-30 で37 ~ 47 kJ / m²を示ししかも応力耐亀裂性(FNCT = 全ノッチクリープ試験)が30 ~ 60 時間を示すので、特に高い機械強度を示す。

【0016】

ノッチ付衝撃靱性(DIN)は、23及び-30 でDIN EN ISO 179に準拠して測定する。試験標本の大きさは10 x 4 x 80 mmであり、角度45°、深度2 mm及びノッチ底半径0.25 mmを有するV - ノッチを試験標本にカットする。

【0017】

本発明の成形用組成物の応力耐亀裂性は出願人社内測定法により決定し、「時(h)」で示す。この実験室方法は、Kunststoff 77(1987)、p. 45 ffでM. Fleissnerにより記載され、現在施行中のISO / CD 16770に対応する。上記刊行物は、周囲にノッチが付いている試験バーのクリープ試験におけるゆっくりとした亀裂成長の決定と、ISO 1167に準拠して短期間内部圧力試験の脆性分岐(branch)との間に関係があることを示す。80 の温度及び4 MPaの引っ張り応力で応力 - 亀裂促進媒体としてエチレングリコール中のノッチ(1.6 mm / カミソリ刃)による亀裂開始時間を短くすることにより、欠損までの時間の減少を達成する。試験標本は、10 x 10 x 90 mmの寸法を有する3個の試験標本を10 mm厚さプレスプレートから切り取ることにより製造する。標本は、ノッチを付ける目的で社内で作成したノッチ形成装置中のカミソリ刃により中間周辺にノッチを形成する(上掲刊行物図5を参照)。ノッチ深さは1.6 mmである。

【実施例】

【0018】

(実施例1)

連続して連結した3個の反応器中で連続的プロセスでエチレンの重合を行った。WO 91 / 18934号、実施例2、及び当該WO公報中の操作番号2.2に示す方法により製造したチグラ触媒を、5.2 ミリモル / 時の量で第1反応器中に供給し、加えて、十分な懸濁媒体(ヘキサン)、エチレン及び水素を第1反応器中に供給した。エチレンの量(= 45 kg / 時)及び水素の量(= 17.6 g / 時)を設定し、その結果、エチレン44

10

20

30

40

50

容量％／時のパーセンテージ及び水素 4 4 容量％／時のパーセンテージを第 1 反応器のガス空間中で測定され、残部は不活性ガス（窒素）、エタン及び気化した懸濁媒体の混合物だった。第 1 反応器中の重合は 7 0 の温度で行った。

【 0 0 1 9 】

次いで、第 1 反応器からの懸濁物を第 2 反応器中に移し、第 2 反応器中でガス空間中の水素のパーセンテージは 1 0 容量％に減少し、第 2 反応器中にエチレン 3 8 k g / 時の量と共に 1 - ブテン 1 5 0 g / 時を導入した。水素量の減少が、 H_2 の中間減圧により達成した。7 4 容量％のエチレン、1 0 容量％の水素及び 0 . 6 0 容量％の 1 - ブテンを第 2 反応器のガス空間中で測定され、残部は不活性ガス（窒素）、エタン及び蒸気化懸濁媒体の混合物だった。第 2 反応器中の重合は 8 5 の温度で行った。

10

【 0 0 2 0 】

第 2 反応器からの懸濁物を、別の H_2 の中間減圧により第 3 反応器に移し、それにより第 3 反応器中にガス空間中の水素量を 0 . 0 容量％に設定した。エチレン 1 7 k g / 時の量と共に 1 - ブテン 3 0 0 g / 時の量を第 3 反応器中に導入した。7 9 容量％のエチレン、0 . 0 容量％の水素及び 1 . 9 容量％の 1 - ブテンを第 3 反応器のガス空間中で測定され、残部は不活性ガス（窒素）、エタン及び気化懸濁媒体の混合物だった。第 3 反応器の重合を 8 2 の温度で行った。

【 0 0 2 1 】

上述したカスケード法の操作について要求される重合用触媒の長期間活性が、特別に開発した上述 W O 公報に記載されている組成を有するチグラ触媒により確保された。本触媒の適正性の尺度はその極度に高い水素感受性及び高活性であり、当該活性は 1 ~ 8 時間の長期間にわたって、一定を維持する。

20

【 0 0 2 2 】

懸濁媒体は第 3 反応器を去るポリマー懸濁物から分離し、粉末を乾燥させ、ペレット化した。

実施例 1 で製造した多峰性ポリエチレン成形用組成物は、下記の表 1 で報告したポリマー A、B 及び C の次の粘度数および w_A 、 w_B 及び w_C 割合を示す。

【 0 0 2 3 】

【表 1 A】

表 1 A—粉末で測定した値

30

実施例	(1)
W_A [重量％]	45
W_B [重量％]	38
W_C [重量％]	17
VN_1 [ml/g]	181
VN_2 [ml/g]	278
VN_{tot} [ml/g]	440
$MI_{21.6}$ (粉末)	5.2 g/10 分

40

【 0 0 2 4 】

【表 1 B】

表 1 B—ペレットで測定した値

VN(ペレット)[ml/g]	420
MFR _{21.6}	4.2 g/10 分
MFR ₅	0.21 g/10 分
FRR _{21.6/5}	20.4
SD	202%
FNCT (4 MPa/80°C)	50 時間
NIT _{DIN} -30°C	41 kJ/m ²

10

【 0 0 2 5 】

表 1 中の物理特性の略号は下記の意味を示す。

- MFR_{21.6} (=メルトフローレート) 190 の温度及び 21.6 kg の重量下で ISO 1133 に準拠して決定。
- MFR₅ (=メルトフローレート) 190 の温度及び 5 kg の重量下で ISO 1133 に準拠して決定。
- SD (=膨張度) 高圧キャピラリーレオメーターにおいて、190 の温度、円錐取入口(角度 = 15°)を備えた 2 / 2 円形オリフィスダイ中 1440 $\frac{1}{s}$ の剪断速度で測定 (%)
- FNCT = 荷重 4 MPa の及び温度 80 の条件下、M. F l e i s s n e r の社内測定法により測定した応力耐亀裂性 [時間] (全ノッチクリープ試験)
- NIT_{DIN} = 23 及び - 30 の温度で DIN EN ISO 179 に準拠して測定したノッチ付き衝撃靱性 [k J / m²]。

20

【 0 0 2 6 】

(実施例 2) 比較例

実施例 1 と同一条件下実施例 1 と同一触媒を使用して 3 段階重合を行った。しかし、第 1 反応器中のエチレンの量を 38 kg / 時の量に設定し、水素の量を 19.3 g / 時に設定した。第 2 反応器では、追加の 1 - ブテンなしでエチレンを 34 kg / 時の量で供給し、ガス空間中の水素容量濃度を 18 % に設定した。第 3 反応器中では、エチレンの量を 28 kg / 時に設定し、一方、水素量を 0 に減少させ、1 - ブテンの量を 451 g / 時に増加させた。

30

【 0 0 2 7 】

第 3 反応器を去るポリマー懸濁液から懸濁媒体を分離し、粉末を乾燥させ、ペレット化する。

実施例 2 で生成させた多峰性ポリエチレン成形用組成物は下記のポリマー A、B 及び C の粘度数及び W_A、W_B 及び W_C を示し、下表 2 に報告する。

【 0 0 2 8 】

表 2 中の物理特性の略号は上表 1 と同じ意味を有する。

【 0 0 2 9 】

40

【表 2 A】

表 2 A—粉末の測定値

実施例	(2)
W _A [重量%]	38
W _B [重量%]	34
W _C [重量%]	28
VN ₁ [ml/g]	173
VN ₂ [ml/g]	230
VN _{tot} [ml/g]	438
MI _{1.6} (powder)	5.3 g/10 分

10

【 0 0 3 0 】

【表 2 B】

表 2 b—ペレットの測定値

VN (ペレット) [ml/g]	425
MFR _{21.5}	4.0 g/10 分
MFR ₅	0.18 g/10 分
FRR _{21.65}	23
SD	194%
FNCT (4 MPa/80°C)	17 時間
NIT _{ISO} -30°C	37 kJ/m ²

20

【 0 0 3 1 】

実施例 1 の結果と比較すると驚くべき本発明の利点が特に明らかに示される。比較例では、異なるモル質量を有するフラクション A、B 及び C の比率の偏差が小さくしか設定されなかった。加えて、モノマーの総量は 451 g / 時に維持されたが、モノマーの総てが第 3 重合工程まで通過してきた。この変化がポリマーの加工性をもたらしたが、その膨張度及びノッチ付衝撃靱性は維持され、応力耐亀裂性 (FNCT) は顕著に低くなり、これは特に驚くべきことである。明らかに、自動車用燃料用タンクの成形用組成物の使用に望まれる総ての物理特性の全体像は全く狭い範囲の選択にしか信頼性高くに設定されない。

30

40

フロントページの続き

- (74)代理人 100094008
弁理士 沖本 一暁
- (74)代理人 100108899
弁理士 松本 謙
- (74)代理人 100112634
弁理士 松山 美奈子
- (74)代理人 100114904
弁理士 小磯 貴子
- (72)発明者 ベルトールド, ヨアヒム
ドイツ国 6 5 7 7 9 ケルクハイム, アム・フラッハスラント 5 4
- (72)発明者 フェッティンガー, クラウス
ドイツ国 6 5 7 7 9 ケルクハイム, ヨハン - シュトラウス - シュトラーセ 1 6
- (72)発明者 メイアー, ゲルベン
ドイツ国 6 0 4 8 6 フラントフルト, ロベルト - マイヤー - シュトラーセ 2 0

審査官 岡 崎 忠

- (56)参考文献 特表2006-512476(JP, A)
特表2003-510429(JP, A)
特開平09-087328(JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- | | |
|---------|-----------------------|
| C 0 8 L | 2 3 / 0 0 - 2 3 / 3 6 |
| C 0 8 F | 1 0 / 0 0 - 1 0 / 1 4 |
| C 0 8 J | 5 / 0 0 - 5 / 2 4 |