(19)日本国特許庁(JP)　　(12)公開特許公報(A)　　(11)公開番号
特開2024-41846
(P2024-41846A)
(43)公開日　令和6年3月27日(2024.3.27)

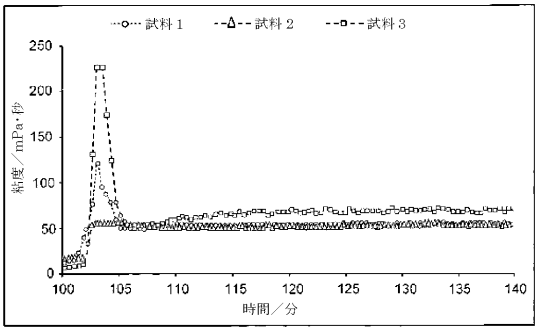
(51)国際特許分類　　F I
C08L 23/06 (2006.01)　　C08L 23/06
C08L 91/00 (2006.01)　　C08L 91/00
C08K 5/01 (2006.01)　　C08K 5/01
C08K 5/05 (2006.01)　　C08K 5/05
C08K 5/10 (2006.01)　　C08K 5/10
審査請求　有　請求項の数　16　　ＯＬ　（全18頁）

(21)出願番号　特願2024-511(P2024-511)
(22)出願日　令和6年1月5日(2024.1.5)
(62)分割の表示　特願2020-509098(P2020-509098)の分割
原出願日　平成30年8月17日(2018.8.17)
(31)優先権主張番号　62/546,857
(32)優先日　平成29年8月17日(2017.8.17)
(33)優先権主張国・地域又は機関
米国(US)

(71)出願人　516243353
セラニーズ・セールス・ジャーマニー・ゲーエムベーハー
ドイツ国　６５８４３　ズルツバッハ（タウヌス），アム・ウニシス－パルク　１
(74)代理人　100118902
弁理士　山本 修
(74)代理人　100106208
弁理士　宮前 徹
(74)代理人　100196508
弁理士　松尾 淳一
(74)代理人　100141265
弁理士　小笠原 有紀
(72)発明者　オーム，クリスティアン
ドイツ国　６５８４３　ズルツバッハ（タ
最終頁に続く

(54)【発明の名称】　ゲル押出物品を製造するためのポリマー組成物及びそれから製造されるポリマー物品

(57)【要約】　（修正有）
【課題】ゲル押出物品を製造するためのポリマー組成物を提供する。
【解決手段】ポリマー組成物は、可塑剤と混合されたポリエチレン粒子を含む。ポリエチレン粒子は、ゲル加工中に可塑剤と混合した際に粒子が迅速に均一なゲル状材料を形成するように特に選択される。一実施形態においては、粒子を製造するために使用されるポリエチレンは比較的低い嵩密度を有する。或いは、又は更には、粒子は、注意深く制御された粒径分布を有していてよい。欠陥を少ししか有しないか又は全く有しない繊維及びフィルムのようなポリマー物品を製造することができる。
【選択図】図１



【特許請求の範囲】
【請求項１】
膜を含むゲル押出物品を製造するためのポリマー組成物であって、
可塑剤、及び
前記可塑剤と混合された高密度ポリエチレン粒子
を含み、
前記高密度ポリエチレンはチーグラー・ナッタ触媒超高分子量ポリエチレンであり、前記高密度ポリエチレン粒子は６０μｍから１２５μｍ未満までのメジアン粒径（ｄ５０）を有し、
前記高密度ポリエチレンはＤＩＮ－ＥＮ－ＩＳＯ試験１６２８に従って測定された粘度数からＭａｒｇｏｌｉｅｓ式を使用して計算した際に１，０００，０００ｇ／モルより高い平均分子量を有する、前記ポリマー組成物。
【請求項２】
前記高密度ポリエチレン粒子が０．２８ｇ／ｃｍ^{3}未満の嵩密度を有する、請求項１に記載のポリマー組成物。
【請求項３】
前記高密度ポリエチレン粒子が、０．２６ｇ／ｃｍ^{3}未満で０．１５ｇ／ｃｍ^{3}より高い嵩密度を有する、請求項１に記載のポリマー組成物。
【請求項４】
前記高密度ポリエチレン粒子が１００μｍ未満のメジアン粒径（ｄ５０）を有する、請求項１に記載のポリマー組成物。
【請求項５】
前記高密度ポリエチレン粒子が、７０μｍ～１００μｍのメジアン粒径（ｄ５０）を有する、請求項１に記載のポリマー組成物。
【請求項６】
前記高密度ポリエチレン粒子の９０％が、１７０μｍ未満の粒径を有する、請求項１～５のいずれか一項に記載のポリマー組成物。
【請求項７】
溶解度試験に従って試験した場合に、前記高密度ポリエチレン粒子が、３分未満の溶解度を有する、請求項１に記載のポリマー組成物。
【請求項８】
前記高密度ポリエチレン粒子が５０重量％以下の量で前記組成物中に存在する、請求項１に記載のポリマー組成物。
【請求項９】
前記可塑剤が、鉱油、パラフィン油、炭化水素、アルコール、エーテル、エステル、又はそれらの混合物を含む、請求項１に記載のポリマー組成物。
【請求項１０】
前記高密度ポリエチレンが、２，５００，０００ｇ／モルより大きい分子量を有する、請求項１に記載のポリマー組成物。
【請求項１１】
前記可塑剤が、デカリン、キシレン、ジオクチルフタレート、ジブチルフタレート、ステアリルアルコール、オレイルアルコール、デシルアルコール、ノニルアルコール、ジフェニルエーテル、ｎ－デカン、ｎ－ドデカン、オクタン、ノナン、ケロセン、トルエン、ナフタレン、テトラリン、モノクロロベンゼン、カンフェン、メタン、ジペンテン、メチルシクロペンタジエン、トリシクロデカン、１，２，４，５－テトラメチル－１，４－シクロヘキサジエン、又はそれらの混合物を含む、請求項１に記載のポリマー組成物。
【請求項１２】
ポリマー物品の製造方法であって、
請求項１に記載のポリマー組成物をゲル状組成物に形成する工程、及び
ダイを通して前記ゲル状組成物を押出してポリマー物品を形成する工程

を含み、
前記ポリマー物品は繊維、フィルム、又は膜である、前記方法。
【請求項１３】
前記ポリマー物品から前記可塑剤の少なくとも一部を除去する工程を更に含む、請求項１２に記載の方法。
【請求項１４】
膜を含むポリマー物品であって、前記ポリマー物品は、
可塑剤と高密度ポリエチレン粒子を混合してゲル状組成物を形成し、そして
ダイを通して前記ゲル状組成物を押出して前記ポリマー物品を形成する
ことによって製造され、
前記高密度ポリエチレンはチーグラー・ナッタ触媒超高分子量ポリエチレンであり、前記高密度ポリエチレン粒子は６０μｍから１２５μｍ未満までのメジアン粒径（ｄ５０）を有し、
前記高密度ポリエチレンはＤＩＮ－ＥＮ－ＩＳＯ試験１６２８に従って測定された粘度数からＭａｒｇｏｌｉｅｓ式を使用して計算した際に１，０００，０００ｇ／モルより高い平均分子量を有する、前記ポリマー物品。
【請求項１５】
前記高密度ポリエチレン粒子が、０．２８ｇ／ｃｍ^{3}未満の嵩密度を有する、請求項１４に記載のポリマー物品。
【請求項１６】
前記高密度ポリエチレン粒子が、７０μｍ～１００μｍのメジアン粒径（ｄ５０）を有する、請求項１４に記載のポリマー物品。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
[0001]本出願は、２０１７年８月１７日の出願日を有する米国仮出願第６２／５４６，８５７号（その全体が参照により本明細書に組み込まれる）に基づき、それに対する優先権を主張する。
【背景技術】
【０００２】
[0002]ポリエチレンポリマーは、多くの多様な使途及び用途を有する。例えば、高密度ポリエチレンは、耐摩耗性、表面潤滑性、耐化学薬品性、及び衝撃強さの独特の組合せを有する高価値なエンジニアリングプラスチックである。それらは、ロープ及び防弾成形品において使用するための高強度繊維の製造、並びにリチウム電池用の膜のような他の細長い物品の製造における用途が見出されている。しかしながら、これらの材料の溶融状態での流動性は分子量が増加するにつれて減少するので、溶融押出のような従来の技術による加工は常に可能であるとは限らない。
【０００３】
[0003]ポリエチレンポリマーから繊維及び他の細長い部品を製造するための１つの別の方法は、ポリマーを溶媒と混合するゲル加工によるものである。得られるゲルは、繊維又は膜に押し出され、１つ又は２つの方向に延伸することができる。また、溶媒の一部又は全部を生成物から除去することができる。
【０００４】
[0004]しかしながら、過去においては、ゲル加工ポリエチレンポリマーにおいて問題があった。例えば、ポリエチレンポリマーのゲル押出の間において、ゲルスペック(gel specks)の出現によって、得られる生成物の物理特性が損なわれることがある。ゲルスペックとは、一般に、押出プロセスの間に、完全に溶解していないか、又は他の形態で溶媒と密に混合していないポリエチレンポリマーを指す。例えば、膜を形成する場合、これらのゲルスペックは、電池セパレータ用途のような幾つかの用途に関して生成物を使用不能にする可能性がある。過去においては、ゲルスペックを除去するために、ゲル加工はよ

り低分子量のポリマーを用いて行われており、これは得られる生成物の強度を低下させる可能性がある。或いは、押出前にゲルスペックを望ましく排除するために、加工時間を増加させることができる。しかしながら、加工時間の増加は、スループットを低下させ、プロセスのコストを増加させる。

【０００５】

[0005]上記に鑑みて、ゲルスペック又は他の不純物を形成することなく、比較的速い速度でゲル紡糸又はゲル押出しすることができる改善されたポリエチレン組成物に対する必要性が存在する。また、ゲル加工を用いてポリエチレンポリマーから押出物品を製造するための改良された方法に対する必要性も存在する。

【発明の概要】

【０００６】

[0006]概して、本発明は、ゲル加工用途によく適したポリエチレン組成物に関する。ポリエチレン組成物は、例えば、フィルム、膜、繊維などのような細長い物品を製造するために使用することができる。本発明によれば、高密度ポリエチレン樹脂のようなポリエチレンを可塑剤と混合してゲル状材料を形成する。本発明によれば、ポリエチレン樹脂は、注意深く制御された嵩密度及び／又は注意深く制御された粒径分布を有するように特に選択される。このポリエチレン樹脂の特徴は、組成物が押出された際に生成物の欠陥をもたらす可能性がある残留するゲルスペック又は不純物なしにゲル状材料の迅速な形成を劇的に改善することが見出された。

【０００７】

[0007]例えば、一実施形態においては、本発明はゲル押出物品を製造するためのポリマー組成物に関する。ポリマー組成物は、ポリエチレン樹脂とブレンドされた可塑剤を含む。ポリエチレン樹脂は、高分子量ポリエチレンのような高密度ポリエチレンから形成することができる。一実施形態においては、例えば、樹脂は超高分子量ポリエチレンから形成される。ポリエチレン樹脂は、押出可能なゲル状組成物を製造するために可塑剤と混合される。本発明によれば、ポリエチレン樹脂は、以下の特徴：

（１）約０．３５ｇ／ｃｍ^{3}未満の嵩密度；及び／又は

（２）１２５ミクロン未満のメジアン粒径（ｄ５０）、ここで粒子の９０％は約１８０ミクロン未満の粒径を有する；

の少なくとも１つを有する。一実施形態においては、ポリエチレン樹脂粒子は上記の特徴の両方を含む。上記のポリエチレン粒子は、ポリエチレンポリマーのゲル加工性を劇的に改善することが見出された。例えば、上記の特徴の少なくとも１つを有するポリエチレン粒子は、可塑剤と迅速に混合して均一なゲル状材料を生成することが見出された。従って、上記組成物を押出機中に配置して、ゲル状組成物を、非常に短時間で、且つ溶解していないか又は他の形態で可塑剤と均一にブレンドされていないゲルスペック又は他の小さい粒子を形成しないで製造することができる。

【０００８】

[0008]上述のように、一実施形態においては、高密度ポリエチレン粒子は、可塑剤とのブレンドを改善するために比較的低い嵩密度を有していてよい。嵩密度は、例えば一実施形態においては、約０．３ｇ／ｃｍ^{3}未満、例えば約０．２８ｇ／ｃｍ^{3}未満、例えば約０．２６ｇ／ｃｍ^{3}未満であってよい。嵩密度は、一般に約０．１５ｇ／ｃｍ^{3}より高い。

【０００９】

[0009]或いは、又は低い嵩密度を有することに加えて、ポリエチレン粒子はまた、比較的小さいメジアンサイズ（ｄ５０）も有していてよい。例えば、ポリエチレン粒子は、約６０ミクロンから１２５ミクロン未満まで、例えば約７０ミクロン～約１１０ミクロンのメジアン粒径（ｄ５０）を有していてよい。更に、高密度ポリエチレン粒子の９０％は、約１７０ミクロン未満、例えば約１６５ミクロン未満、例えば約１６０ミクロン未満、例えば約１５５ミクロン未満、例えば約１５０ミクロン未満、例えば約１４５ミクロン未満、例えば約１４０ミクロン未満の粒径を有していてよい。

【００１０】
[0010]本発明の高密度ポリエチレン粒子は、加熱下で可塑剤と急速に混合して、均一なゲル状材料を形成することが見出された。例えば、下記においてより詳細に記載される溶解度試験に従って試験した場合に、高密度ポリエチレン粒子は、約３分未満、例えば約２．５分未満、例えば約２分未満の溶解度を有していてよい。
【００１１】
[0011]一般に、ポリマー組成物は、約５０重量％以下の量の高密度ポリエチレン樹脂を含む。可塑剤は、例えば、約５０重量％より多い量、例えば約６０重量％より多い量、例えば約７０重量％より多い量、例えば約８０重量％より多い量、例えば約９０重量％より多い量で組成物中に存在させることができる。種々の異なる材料を可塑剤として使用することができる。例えば、可塑剤には、鉱油、パラフィン油、炭化水素油、アルコールなどを含ませることができる。例えば、可塑剤には、デカリン、キシレン、ジオクチルフタレート、ジブチルフタレート、ステアリルアルコール、オレイルアルコール、デシルアルコール、ノニルアルコール、ジフェニルエーテル、ｎ－デカン、ｎ－ドデカン、又はそれらの混合物を含ませることができる。一実施形態においては、可塑剤に、C_5～C_{12}飽和炭化水素のようなC_5～C_{12}炭化水素を含ませることができる。例えば、可塑剤に、ヘプタン、ヘキサンなどを含ませることができる。
【００１２】
[0012]一実施形態においては、粒子を製造するために使用するポリエチレンは、比較的高い分子量を有していてよい。実際に、本発明の利点の１つは、ゲルスペックを形成することなく、比較的高分子量のポリエチレン粒子を可塑剤と迅速にブレンドする能力である。一実施形態においては、より高分子量のポリエチレン粒子の使用は、特により高い強度特性が必要とされるか又は所望される用途において有益であり得る。例えば、粒子を製造するために使用するポリエチレンは、約５００，０００ｇ／モルより高く、例えば約１，０００，０００ｇ／モルより高く、例えば約１，５００，０００ｇ／モルより高く、例えば約２，０００，０００ｇ／モルより高く、例えば約２，５００，０００ｇ／モルより高く、例えば約３，０００，０００ｇ／モルより高く、例えば約３，５００，０００ｇ／モルより高く、例えば約４，０００，０００ｇ／モルより高い分子量を有していてよい。一実施形態においては、粒子を製造するために使用するポリエチレンは、チーグラー・ナッタ触媒超高分子量ポリエチレンを含む。
【００１３】
[0013]本発明はまた、上記ポリマー組成物から形成されるポリマー物品にも関する。ポリマー物品は、ゲル押出又はゲル紡糸プロセスによって製造することができる。本発明に従って製造されるポリマー物品としては、繊維、フィルム、膜などを挙げることができる。
【００１４】
[0014]本発明はまた、ポリマー物品を製造する方法にも関する。この方法は、上記のポリマー組成物からゲル状組成物を形成する工程を含む。次に、ダイを通してゲル状組成物を押出してポリマー物品を形成する。ポリマー物品は、例えば、繊維、フィルム、又は膜を含んでいてよい。ポリマー物品の形成中に、可塑剤の少なくとも一部を分離して、ポリエチレン粒子から除去する。例えば、一実施形態においては、８０％より多く、例えば９０％より多く、例えば９５％より多く、例えば９８％より多い可塑剤をポリマー物品の形成中に除去する。
【００１５】
[0015]本発明の他の特徴及び態様を下記においてより詳細に議論する。
[0016]添付の図面への言及を含む明細書の残りにおいて、本発明の完全且つ実施可能な程度の開示をより詳しく示す。
【図面の簡単な説明】
【００１６】

【図１】図１は、下記の実施例１で得られた幾つかの結果のグラフ表示である。
【発明を実施するための形態】
【００１７】
[0017]本明細書及び図面における参照記号の繰り返しの使用は、本発明の同一又は類似の特徴又は構成要素を表すことを意図している。
[0018]本議論は例示的な実施形態の説明にすぎず、本発明のより広い態様を限定するものとしては意図しないことが当業者によって理解される。
【００１８】
[0019]一般に、本発明は、繊維、フィルム及び膜のようなゲル押出物品を製造するのによく適したポリマー組成物に関する。ポリマー組成物は、可塑剤と混合された高密度ポリエチレン粒子のようなポリエチレン樹脂を含む。本発明によれば、ポリエチレン粒子は、粒子が、可塑剤と混合して加熱した際に均一なゲル状材料を迅速に形成するように特に構成される。
【００１９】
[0020]過去において、ポリエチレンポリマーのゲル加工において種々の問題があった。例えば、種々のポリエチレンポリマーは、押出中に加工溶媒中に溶解するために相当な時間を必要とする可能性がある。押出機内の滞留時間がポリマー樹脂の完全な溶解を可能にするのに十分に長くない場合には、形成されるポリマー物品中に欠陥が形成される可能性がある。ゲルスペックの存在に起因して生じ得る欠陥は、物品の製造の困難性又は低下した生成物品質をもたらす可能性がある。最終的に、より長い溶解時間又は不完全な溶解は、生成物の能力を制限する可能性がある。更に、これらの問題は、ゲル加工製造ラインの
より低い能力をもたらす可能性がある。
【００２０】
[0021]しかしながら、本発明は、可塑剤と迅速にブレンドして均一なゲル状材料を形成するのにより適した特定のポリエチレン樹脂を選択することに関連する。特に、本発明のポリエチレン粒子は、可塑剤とポリマーの間のより大きな相互作用面積を与え、溶解時間を低下させ、それによってゲルスペックを排除し、押出ポリマー物品中に欠陥が生じるのを阻止すると考えられる。一実施形態においては、本発明方法によって、強度特性のような改善された物理特性を有するポリマー物品をもたらすことができる比較的高分子量のポリマーの使用が可能になる。
【００２１】
[0022]本発明によれば、可塑剤と混合するように選択されるポリエチレン樹脂は、２つの物理的特徴の少なくとも１つを有していてよい。一実施形態においては、例えば、樹脂は比較的低い嵩密度を有するポリエチレンポリマーから形成される。より低い嵩密度は、ポリマーが可塑剤中に溶解するか、又は他の形態で均一なゲル状材料を形成するのに必要な時間を予想外にかつ劇的に短縮することが見出された。他の実施形態においては、又は比較的低い嵩密度を有することに加えて、ポリエチレン樹脂粒子は独特の粒径分布を有していてよい（これも、溶解時間を劇的に改善することが見出された）。
【００２２】
[0023]本発明によれば、ポリマー組成物はポリエチレンポリマーを含む。本明細書で使用されるポリエチレンポリマーとは、９０％より多いエチレン誘導単位、例えば９５％より多いエチレン誘導単位、又は１００％のエチレン誘導単位から形成されるポリマーを指す。ポリエチレンは、ホモポリマー、又は他のモノマー単位を有するコポリマー（ターポリマーを含む）であってよい。一実施形態においては、ポリエチレン粒子は高密度ポリエチレンから形成される。高密度ポリエチレンは、約０．９３ｇ／ｃｍ^{3}以上の密度を有する。粒子を製造するために使用するポリエチレンには、高分子量ポリエチレン、極高分子量ポリエチレン、及び／又は超高分子量ポリエチレンを含めることができる。「高分子量ポリエチレン」とは、少なくとも約３×１０^{5}ｇ／モルの重量平均分子量を有するポリエチレン組成物を指し、本明細書で使用する場合には、極高分子量ポリエチレン及び超高

分子量ポリエチレンを含むと意図される。本明細書の目的のためには、本明細書で言及する分子量はMargolies式に従って求められる（Margolies分子量）。

【００２３】

[0024]「極高分子量ポリエチレン」とは、約３×１０^{6}ｇ／モル未満で約１×１０^{6}ｇ／モルより高い重量平均分子量を有するポリエチレン組成物を指す。幾つかの実施形態においては、極高分子量ポリエチレン組成物の分子量は、約２×１０^{6}ｇ／モルと約３×１０^{6}ｇ／モル未満との間である。

【００２４】

[0025]「超高分子量ポリエチレン」とは、少なくとも約３×１０^{6}ｇ／モルの重量平均分子量を有するポリエチレン組成物を指す。幾つかの実施形態においては、超高分子量ポリエチレン組成物の分子量は、約３×１０^{6}ｇ／モルと約３０×１０^{6}ｇ／モルとの間、又は約３×１０^{6}ｇ／モルと約２０×１０^{6}ｇ／モルとの間、又は約３×１０^{6}ｇ／モルと約１０×１０^{6}ｇ／モルとの間、又は約３×１０^{6}ｇ／モルと約６×１０^{6}ｇ／モルとの間である。

【００２５】

[0026]上述のように、一実施形態においては、ポリエチレンはエチレンのホモポリマーである。他の実施形態においては、ポリエチレンはコポリマーであってよい。例えば、ポリエチレンは、エチレンと、３～１６個の炭素原子、例えば３～１０個の炭素原子、例えば３～８個の炭素原子を含む別のオレフィンとのコポリマーであってよい。これらの他のオレフィンとしては、プロピレン、１－ブテン、１－ペンテン、１－ヘキセン、１－ヘプテン、１－オクテン、４－メチルペント－１－エン、１－デセン、１－ドデセン、１－ヘキサデセンなどが挙げられるが、これらに限定されない。本発明においては、１，３－ヘ
キサジエン、１，４－ヘキサジエン、シクロペンタジエン、ジシクロペンタジエン、４－ビニルシクロヘクス－１－エン、１，５－シクロオクタジエン、５－ビニリデン－２－ノルボルネン、及び５－ビニル－２－ノルボルネンのようなポリエンコモノマーも利用可能である。しかしながら、存在する場合、コポリマー中の1種類又は複数の非エチレンモノマーの量は、約１０モル％未満、例えば約５モル％未満、例えば約２．５モル％未満、例えば約１モル％未満であってよく、ここでモル％はポリマー中のモノマーの総モル数を基準とする。

【００２６】

[0027]一実施形態においては、ポリエチレンは単峰性の分子量分布を有していてよい。或いは、ポリエチレンは二峰性の分子量分布を示してよい。例えば、二峰性分布は、一般に、サイズ排除クロマトグラフィー又はゲル浸透クロマトグラフィー曲線上で別個のより高い分子量及び別個のより低い分子量（例えば２つの別個のピーク）を有するポリマーを指す。他の実施形態においては、ポリエチレンは、２つより多い分子量分布ピークを示して、ポリエチレンが多峰性（例えば、三峰性、四峰性など）分布を示すようになっていてよい。或いは、ポリエチレンはブロードな分子量分布を示していてよく、ここではポリエチレンはより高分子量の成分及びより低分子量の成分のブレンドから構成されていて、サイズ排除クロマトグラフィー又はゲル浸透クロマトグラフィー曲線が少なくとも２つの別個のピークを示さず、代わりに個々の成分ピークよりも広い１つの別個のピークを示すようになっている。

【００２７】

[0028]一実施形態においては、組成物は、各々が異なる分子量及び／又は分子量分布を有する１種類より多いポリエチレンから構成されていてよい。例えば、分子量分布は、上記で与えた平均分子量の規定の範囲内であってよい。

【００２８】

[0029]更に、組成物は、１種類以上のポリエチレンポリマー又はコポリマーと、ポリプロピレン、ポリブチレン、ポリメチルペンテン、線状低密度ポリエチレン、又はそれらの混合物のような他の熱可塑性ポリマーとのブレンドから構成されていてもよい。しかし

ながら、組成物中の1種類又は複数の非ポリエチレンポリマーの量は、約１０重量％未満、
例えば約５重量％未満、例えば約２．５重量％未満、例えば約１重量％未満であってよく、ここで重量％は組成物の全重量を基準とする。

【００２９】

[0030]当該技術において公知の任意の方法を利用してポリエチレンを合成することができる。ポリエチレン粉末は、通常は、不均一触媒、及び助触媒として有機アルミニウム又はマグネシウム化合物を用いる、エチレンモノマーの接触重合、又は場合によって１種類以上の他の１－オレフィンコモノマーとの接触重合（最終ポリマー中の１－オレフィン含量はエチレン含量の１０％以下である）によって製造される。エチレンは、通常は比較的低い温度及び圧力において、気相又はスラリー相中で重合される。重合反応は、５０℃と１００℃との間の温度、及び０．０２～２ＭＰａの範囲の圧力で行うことができる。

【００３０】

[0031]ポリエチレンの分子量は、水素を加えることによって調節することができる。また、温度及び／又は共触媒のタイプ及び濃度の変化を用いて、分子量を微調整することができる。更に、この反応は、ファウリング及び生成物の汚染を回避するために静電防止剤の存在下で行うことができる。

【００３１】

[0032]好適な触媒系としてはチーグラー・ナッタタイプの触媒が挙げられるが、これらに限定されない。通常は、チーグラー－ナッタタイプの触媒は、周期律表の第４～８族の遷移金属化合物と、周期律表の第１～３族の金属のアルキル又は水素化物誘導体を組合せることによって誘導される。通常使用される遷移金属誘導体は、金属ハロゲン化物又はエステル或いはそれらの組み合わせを含む。代表的なチーグラー－ナッタ触媒としては、例えばアルミニウム又はマグネシウムアルキルなど（しかしながらこれらに限定されない）
の有機アルミニウム又はマグネシウム化合物と、チタン、バナジウム、又はクロムハロゲン化物若しくはエステルの反応生成物に基づくものが挙げられる。不均一触媒は、非担持であるか、又はシリカ若しくは塩化マグネシウムのような多孔質微粒子材料上に担持することができる。このような担体は、触媒の合成中に加えることができ、又はそれ自体触媒合成の化学反応生成物として得ることができる。

【００３２】

[0033]下記においてより詳細に説明するように、特に有利なことには、本発明に従って製造されるポリエチレン粒子は、ポリエチレンポリマーがチーグラー－ナッタ触媒を使用して製造される場合であっても、可塑剤と迅速にブレンド又は溶解することができる。過去においては、例えば、チーグラー－ナッタ触媒ポリエチレンポリマー、特に高分子量ポリマーを使用してゲル加工のための均一なゲル状材料を迅速に形成するのには問題があった。

【００３３】

[0034]一実施形態において、好適な触媒系は、チタン（ＩＶ）化合物とトリアルキルアルミニウム化合物を、不活性有機溶媒中、－４０℃～１００℃、好ましくは－２０℃～５０℃の範囲の温度で反応させることによって得ることができる。出発物質の濃度は、チタン（ＩＶ）化合物については０．１～９モル／Ｌ、好ましくは０．２～５モル／Ｌの範囲であり、トリアルキルアルミニウム化合物については０．０１～１モル／Ｌ、好ましくは０．０２～０．２モル／Ｌの範囲である。チタン成分は、０．１分～６０分、好ましくは１分～３０分かけてアルミニウム成分に加え、最終混合物中のチタンとアルミニウムとのモル比は１：０．０１～１：４の範囲である。

【００３４】

[0035]他の実施形態においては、好適な触媒系は、不活性有機溶媒中、－４０℃～２００℃、好ましくは－２０℃～１５０℃の範囲の温度におけるチタン（ＩＶ）化合物とトリアルキルアルミニウム化合物の1段階又は２段階反応によって得られる。第１段階にお

いては、チタン（ＩＶ）化合物を、－４０℃～１００℃、好ましくは－２０℃～５０℃の範囲の温度において、１：０．１～１：０．８の範囲のチタンとアルミニウムとのモル比を使用して、トリアルキルアルミニウム化合物と反応させる。出発物質の濃度は、チタン（ＩＶ）化合物については０．１～９．１モル／Ｌ、好ましくは５～９．１モル／Ｌの範囲であり、トリアルキルアルミニウム化合物については０．０５～１モル／Ｌ、好ましくは０．１～０．９モル／Ｌの範囲である。チタン成分は、０．１分～８００分、好ましくは３０分～６００分かけてアルミニウム化合物に加える。用いる場合には、第２段階において、第１段階で得られた反応生成物を、－１０℃～１５０℃、好ましくは１０℃～１３０℃の範囲の温度において、１：０．０１～１：５の範囲のチタンとアルミニウムとのモル比を使用して、トリアルキルアルミニウム化合物で処理する。

【００３５】

[0036]更に他の実施形態においては、好適な触媒系は、第１反応段階においてマグネシウムアルコラートを不活性炭化水素中で５０℃～１００℃の温度において塩化チタンと反応させる手順によって得られる。第２反応段階においては、形成された反応混合物を、１１０℃～２００℃の温度において約１０～１００時間熱処理にかけ（付随して更なる塩化アルキルが放出されなくなるまで塩化アルキルを発生させる）、次に炭化水素で数回洗浄することによって固体から可溶性反応生成物を除去する。

【００３６】

[0037]更なる実施形態においては、シリカ上に担持された触媒、例えば商業的に入手できる触媒系のSylopol 5917を使用することもできる。

[0038]このような触媒系を使用すると、重合は、通常は、懸濁液中、低圧及び低温において、１つ又は複数の工程で、連続的又はバッチ式で行われる。重合温度は、通常は３０℃～１３０℃の範囲であり、好ましくは５０℃～９０℃の範囲であり、エチレン分圧は、通常は１０ＭＰａ未満、好ましくは０．０５～５ＭＰａである。例えばイソプレニルアルミニウム及びトリイソブチルアルミニウムなど（しかしながらこれらに限定されない）のトリアルキルアルミニウムを、Ａｌ：Ｔｉ（助触媒：触媒）の比が０．０１～１００：１の範囲、より好ましくは０．０３～５０：１の範囲になるように共触媒として使用する。溶媒は、チーグラータイプの重合に関して通常使用されるような不活性有機溶媒である。例は、ブタン、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキセン、オクタン、ノナン、デカン、それらの異性体及びそれらの混合物である。ポリマーの分子量は、水素を供給することによって制御される。エチレン分圧に対する水素分圧の比は、０～５０の範囲、好ましくは０～１０の範囲である。ポリマーを単離し、流動床乾燥機内において窒素下で乾燥させる。溶媒は、高沸点溶媒を使用する場合には水蒸気蒸留によって除去することができる。長鎖脂肪酸の塩を安定剤として加えることができる。典型例は、カルシウム、マグネシウム、及び亜鉛のステアレートである。

【００３７】

[0039]場合によっては、フィリップス触媒、メタロセン、及びポストメタロセンのような他の触媒を使用することができる。一般に、アルモキサン又はアルキルアルミニウム或いはアルキルマグネシウム化合物のような共触媒を使用することもできる。他の好適な触媒系には、フェノラートエーテルリガンドの第４族金属錯体が含まれる。

【００３８】

[0040]本発明によれば、ポリエチレンポリマーを粒子に成形して可塑剤と混合する。可塑剤中への溶解速度を劇的にかつ予想外に増加させるため、及び／又は均一なゲル状材料を迅速に形成するために、ポリエチレンは、２つの物理的特徴の少なくとも１つを有するように特に選択される。一実施形態においては、例えば、ポリエチレン粒子は、ＤＩＮ－５３４６６に従って測定して比較的低い嵩密度を有するポリエチレンポリマーから形成される。例えば、一実施形態においては、嵩密度は、一般に約０．４ｇ／ｃｍ^{3}未満、例えば約０．３５ｇ／ｃｍ^{3}未満、例えば約０．３３ｇ／ｃｍ^{3}未満、例えば約０．３ｇ／

ｃｍ^{3}未満、例えば約０．２８ｇ／ｃｍ^{3}未満、例えば約０．２６ｇ／ｃｍ^{3}未満である。嵩密度は、一般に約０．１ｇ／ｃｍ^{3}より大きく、例えば約０．１５ｇ／ｃｍ^{3}より大きい。一実施形態においては、ポリマーは、約０．２ｇ／ｃｍ^3～約０．２７ｇ／ｃｍ^{3}の嵩密度を有する。

【００３９】

[0041]或いは、又は比較的低い嵩密度を有することに加えて、ポリエチレン粒子は、制御された粒径分布を有していてよい（これも、加熱された際に可塑剤中への溶解時間を劇的に改善することが見出された）。一実施形態においては、例えば、ポリエチレン粒子は自由流動性粉末であってよい。本発明によれば、粒子は、１２５ミクロン未満のメジアン粒径（ｄ５０）を有していてよい。例えば、ポリエチレン粒子のメジアン粒径（ｄ５０）は、約１１０ミクロン未満、例えば約１０５ミクロン未満、例えば約１００ミクロン未満、例えば約９５ミクロン未満であってよい。メジアン粒径（ｄ５０）は、一般に約６０ミクロンより大きい。例えば、メジアン粒径（ｄ５０）は、約６０ミクロンから１２５ミクロン未満まで、例えば約７０ミクロン～約１１０ミクロンであってよい。粉末の粒径は、ＩＳＯ－１３３２０にしたがってレーザー回折法を用いて測定することができる。

【００４０】

[0042]上記の範囲内のメジアン粒径を有することに加えて、ポリエチレンポリマー粒子の粒径分布は、より大きな粒子を比較的少ししか含まないか又は全く含まないように制御することもできる。例えば、一実施形態においては、ポリエチレン粒子の９０％は約１８０ミクロン未満の粒径を有していてよい。他の実施形態においては、ポリエチレン粒子の９０％は、約１７０ミクロン未満、例えば約１６５ミクロン未満、例えば約１６０ミクロン未満、例えば約１５５ミクロン未満、例えば約１５０ミクロン未満、例えば約１４５ミクロン未満、例えば約１４０ミクロン未満、例えば約１３５ミクロン未満、例えば約１３０ミクロン未満、例えば約１２５ミクロン未満、例えば約１２０ミクロン未満の粒径を有していてよい。

【００４１】

[0043]上記の物理的特徴は、可塑剤とブレンドし、ゲル加工中に均一な溶液を形成するポリマー粒子の能力を劇的に改善することが見出された。一実施形態においては、ポリマー組成物中において使用するために選択されるポリエチレンポリマーは、比較的高い分子量を有していてよい。例えば、分子量は、ポリマーの嵩密度に対して比較的高くてよい。特に有利なことには、比較的高分子量のポリマーであっても可塑剤と迅速にブレンドすることができ、極めて短い溶解時間を有し得ることが見出された。例えば幾つかの用途においては、比較的高分子量のポリマーの使用が好ましい場合がある。高分子量ポリマーの使用は例えば、得られる生成物の強度特性のような得られる生成物の種々の物理特性を改善することができる。

【００４２】

[0044]ポリエチレンポリマーは、例えばMargolies式に従って求められる平均分子量を有していてよい。分子量は、最初にＤＩＮ－ＥＮ－ＩＳＯ試験１６２８に従って粘度数を測定することによって求めることができる。２５ｍｍのノズルを用いて乾燥粉末流量を測定する。次に、粘度数から、Margolies式を使用して、少なくとも約５００，０００ｇ／モル、又はそれより大きく、例えば約１，０００，０００ｇ／モルより大きく、例えば約１，５００，０００ｇ／モルより大きく、例えば約２，０００，０００ｇ／モルより大きく、例えば約２，５００，０００ｇ／モルより大きく、例えば約３，０００，０００ｇ／モルより大きく、例えば約３，５００，０００ｇ／モルより大きく、例えば約４，０００，０００ｇ／モルより大きい分子量が算出される。平均分子量は、一般に約１２，０００，０００ｇ／モル未満、例えば約１０，０００，０００ｇ／モル未満である。

【００４３】

[0045]ポリエチレンは、ＩＳＯ－１６２８第３部に従って０．０００２ｇ／ｍＬのデ

カヒドロナフタレン中の濃度を使用して求めて、少なくとも１００ｍＬ／ｇ、例えば少なくとも５００ｍＬ／ｇ、例えば少なくとも１，５００ｍＬ／ｇ、例えば少なくとも２，０００ｍＬ／ｇ、例えば少なくとも４，０００ｍＬ／ｇであり約６，０００ｍＬ／ｇ未満、例えば約５，０００ｍＬ／ｇ未満、例えば約４，０００ｍＬ／ｇ未満、例えば約３，０００ｍＬ／ｇ未満、例えば約１，０００ｍＬ／ｇ未満の粘度数を有していてよい。

【００４４】

[0046]ポリエチレンは、少なくとも約４０％～８５％、例えば４５％～８０％の結晶化度を有していてよい。

[0047]ゲル紡糸又は押出プロセスによってポリマー物品を形成するために、上記のポリエチレン粒子を可塑剤と混合してポリマー組成物を形成する。一般に、ポリエチレン粒子は、約５０重量％以下の量でポリマー組成物中に存在させる。例えば、ポリエチレン粒子は、約４５重量％未満の量、例えば約４０重量％未満の量、例えば約３５重量％未満の量、例えば約３０重量％未満の量、例えば約２５重量％未満の量、例えば約２０重量％未満の量、例えば約１５重量％未満の量、例えば約１０重量％未満の量、例えば約５重量％未満の量でポリマー組成物中に存在させることができる。ポリエチレン粒子は、約１重量％より多い量、例えば約３重量％より多い量、例えば約５重量％より多い量、例えば約１０重量％より多い量、例えば約１５重量％より多い量、例えば約２０重量％より多い量、例えば約２５重量％より多い量で組成物中に存在させることができる。ゲル加工の間において、可塑剤は、ポリマー物品を形成する際に実質的か又は完全に除去することができる。例えば、一実施形態においては、得られるポリマー物品には、約７０重量％より多い量、例えば約８０重量％より多い量、例えば約８５重量％より多い量、例えば約９０重量％より多い量、例えば約９５重量％より多い量、例えば約９８重量％より多い量、例えば約９９重量％より多い量のポリエチレンポリマーを含ませることができる。

【００４５】

[0048]一般に、可塑剤がゲル紡糸又は押出に適したゲル状材料を形成することができる限りにおいて任意の好適な可塑剤をポリエチレン粒子と混合することができる。可塑剤は、例えば、炭化水素油、アルコール、エーテル、ジエステルのようなエステル、又はそれらの混合物を含んでいてよい。例えば、好適な可塑剤としては、鉱油、パラフィン油、デカリンなどが挙げられる。他の可塑剤としては、キシレン、ジオクチルフタレート、ジブチルフタレート、ステアリルアルコール、オレイルアルコール、デシルアルコール、ノニルアルコール、ジフェニルエーテル、ｎ－デカン、ｎ－ドデカン、オクタン、ノナン、ケロセン、トルエン、ナフタレン、テトラリンなどが挙げられる。一実施形態においては、可塑剤はモノクロロベンゼンのようなハロゲン化炭化水素を含んでいてよい。カンフェン、メタン、ジペンテン、メチルシクロペンタジエン、トリシクロデカン、１，２，４，５－テトラメチル－１，４－シクロヘキサジエンなどのようなシクロアルカン及びシクロアルケンも使用することができる。可塑剤は、更に上記のいずれかの混合物及び組み合わせを含んでいてもよい。

【００４６】

[0049]可塑剤は、一般に、ポリマー物品を形成するために使用される組成物中に、約５０重量％より多い量、例えば約５５重量％より多い量、例えば約６０重量％より多い量、例えば約６５重量％より多い量、例えば約７０重量％より多い量、例えば約７５重量％より多い量、例えば約８０重量％より多い量、例えば約８５重量％より多い量、例えば約９０重量％より多い量、例えば約９５重量％より多い量、例えば約９８重量％より多い量で存在する。実際に、可塑剤は、約９９．５重量％以下の量で存在させることができる。

【００４７】

[0050]本発明に従って製造されるポリエチレン粒子を可塑剤と混合すると、粒子は可塑剤と急速にブレンドして均一なゲル状材料を形成する。例えば、本発明に従って製造されるポリエチレン粒子は、下記の実施例において記載される溶解度試験に従って試験した場合に、約３分未満、例えば約２．５分未満、例えば約２分未満、例えば更には約１．８

分未満の溶解度を有し得る。溶解度は、一般に約０．１分より大きい。

【００４８】

[0051]本発明によるポリマー物品を形成するために、ポリエチレン粒子を可塑剤と混合し、所望の形状のダイを通して押出す。一実施形態においては、組成物を押出機内で加熱することができる。例えば、可塑剤をポリエチレン粒子と混合し、押出機中に供給することができる。本発明によれば、可塑剤及びポリエチレン粒子は、不純物を少ししか有しないか又は全く有しないポリマー物品を形成するために、押出機から排出される前に均一なゲル状材料を形成する。

【００４９】

[0052]一実施形態においては、ゲル紡糸又は押出プロセス中に細長い物品が形成される。ポリマー物品は、例えば、繊維、フィルム、又は膜の形態であってよい。

[0053]このプロセスの間に、可塑剤の少なくとも一部が最終生成物から除去される。可塑剤除去プロセスは、比較的揮発性の可塑剤が使用される場合には蒸発によって行うことができる。別の形態では、抽出液を使用して可塑剤を除去することができる。一実施形態においては、蒸発及び抽出の両方が使用される。

【００５０】

[0054]所望であれば、得られるポリマー物品をポリエチレンポリマーの融点より低い昇温温度において延伸して、強度及び弾性率を増大させることができる。延伸のために好適な温度は、ほぼ周囲温度から約１５５℃までの範囲である。延伸比は、一般に約４より大きく、例えば約６より大きく、例えば約８より大きく、例えば約１０より大きく、例えば約１５より大きく、例えば約２０より大きく、例えば約２５より大きく、例えば約３０より大きくすることができる。幾つかの実施形態においては、延伸比は、約５０より大きく、例えば約１００より大きく、例えば約１１０より大きく、例えば約１２０より大きく、例えば約１３０より大きく、例えば約１４０より大きく、例えば約１５０より大きくすることができる。延伸比は、一般に約１，０００未満、例えば約８００未満、例えば約６００未満、例えば約４００未満である。一実施形態においては、約４～約１０のようなより低い延伸比を使用する。ポリマー物品は、一軸延伸又は二軸延伸することができる。

【００５１】

[0055]本発明に従って製造されるポリマー物品は、数多くの使途及び用途を有する。例えば、一実施形態においては、本方法を使用して膜を製造する。膜は、例えば電池セパレ
ータとして使用することができる。或いは、膜はマイクロフィルターとして使用することができる。繊維を製造する場合には、繊維を用いて、不織布、ロープ、ネットなどを製造することができる。一実施形態においては、繊維は防弾衣における充填材料として使用することができる。

【００５２】

[0056]本発明に従って製造されるポリマー組成物及びポリマー物品には、熱安定剤、光安定剤、ＵＶ吸収剤、難燃剤、潤滑剤、着色剤、酸スカベンジャーなどのような種々の他の添加剤を含ませることができる。

【００５３】

[0057]一実施形態においては、熱安定剤を組成物中に存在させることができる。熱安定剤としては、ホスファイト、アミン系酸化防止剤、フェノール系酸化防止剤、又はそれらの任意の組み合わせを挙げることができるが、これらに限定されない。

【００５４】

[0058]一実施形態においては、酸化防止剤を組成物中に存在させることができる。酸化防止剤としては、第二級芳香族アミン、ベンゾフラノン、立体障害フェノール、又はそれらの任意の組み合わせを挙げることができるが、これらに限定されない。

【００５５】

[0059]一実施形態においては、光安定剤を組成物中に存在させることができる。光安定剤としては、２－（２’－ヒドロキシフェニル）ベンゾトリアゾール、２－ヒドロキシ

－４－アルコキシベンゾフェノン、ニッケル含有光安定剤、３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－ヒドロキシベンゾエート、立体障害アミン（ＨＡＬＳ）、又はそれらの任意の組み合わせを挙げることができるが、これらに限定されない。

【００５６】

[0060]一実施形態においては、光安定剤の代わりか、又はそれに加えて、ＵＶ吸収剤を組成物中に存在させることができる。ＵＶ吸収剤としては、ベンゾトリアゾール、ベンゾエート、又はそれらの組み合わせ、或いはそれらの任意の組み合わせを挙げることができるが、これらに限定されない。

【００５７】

[0061]一実施形態においては、ハロゲン化難燃剤を組成物中に存在させることができる。ハロゲン化難燃剤としては、テトラブロモビスフェノールＡ（ＴＢＢＡ）、テトラブロモフタル酸無水物、ドデカクロロペンタシクロオクタデカジエン（デクロラン）、ヘキサブロモシクロドデカン、塩素化パラフィン、又はそれらの任意の組み合わせを挙げることができるが、これらに限定されない。

【００５８】

[0062]一実施形態においては、非ハロゲン化難燃剤を組成物中に存在させることができる。非ハロゲン化難燃剤としては、レゾルシノールニリン酸テトラフェニルエステル（ＲＤＰ）、アンモニウムポリホスフェート（ＡＰＰ）、ホスフィン酸誘導体、トリアリールホスフェート、トリクロロプロピルホスフェート（ＴＣＰＰ）、水酸化マグネシウム、アルミニウムトリヒドロキシド、三酸化アンチモンを挙げることができるが、これらに限定されない。

【００５９】

[0063]一実施形態においては、潤滑剤を組成物中に存在させることができる。潤滑剤としては、シリコーン油、ワックス、二硫化モリブデン、又はそれらの任意の組み合わせを挙げることができるが、これらに限定されない。

【００６０】

[0064]一実施形態においては、着色剤を組成物中に存在させることができる。着色剤として、無機及び有機系の着色顔料を挙げることができるが、これらに限定されない。

[0065]一実施形態においては、酸スカベンジャーを組成物中に存在させることができる。酸スカベンジャーの一例は、例えばステアリン酸カルシウムである。

【００６１】

[0066]これらの添加剤は、単独か、又はそれらの任意の組み合わせで使用することができる。一般に、他に示していない限りにおいて、添加剤を使用する場合には、それらは少なくとも約０．０５重量％、例えば少なくとも約０．１重量％、例えば少なくとも約０．２５重量％、例えば少なくとも約０．５重量％、例えば少なくとも約１重量％で、一般に約２０重量％未満、例えば約１０重量％未満、例えば約５重量％未満、例えば約４重量％未満、例えば約２重量％未満の量で存在させることができる。ポリマー組成物中において使用される全ての成分（存在する場合には添加剤を含む）の重量％の合計は、１００重量％である。

【実施例】

【００６２】

[0067]本発明は、下記の実施例を参照してより良く理解することができる。下記の実施例は、限定の目的ではなく、例示の目的で下記に与える。本発明の幾つかの利点及び有利性を示すために、以下の実験を行った。

【００６３】

実施例１

[0068]同等の分子量（４００～４５０万グラム／モル）及び異なる嵩密度を有する３つのグレードの高密度ポリエチレンを選択した。試料は、１００～１２５マイクロメートルの粒径の中間画分が得られるように篩別した。従って、異なる値の嵩密度を有する同等の値の分子量及び粒径のものが得られた。嵩密度は、国際標準規格ＩＳＯ－６０によって

求めた。

【００６４】

[0069]溶解度試験を行って、鉱油中での溶解時間を求めた。

溶解度試験

[0070]下記の溶解度試験を使用して、異なる試料に関する溶解時間を求めた。ポリマー粒子を、規定された条件下で、スクリュー上にかかるトルクをモニターしながら、油と混合した。

【００６５】

[0071]樹脂が油中に溶解すると、ポリマー鎖によって流体の粘度が増加し（ＶＮ試験と同じ原理）、トルクの増加をもたらす。全ての樹脂が油中に溶解すると、トルクは平衡レベルに達する。平衡トルクに達するのに必要な時間が、樹脂の溶解時間に関する尺度である。

【００６６】

[0072]使用した装置：スクリュー状撹拌機を備えたHaake RheoStress 600。

[0073]試料の調製

１．８０ｇの加工油、４５０ｍｇのIrganox B215、及び２２５ｍｇの樹脂粉末を計量ボウル中に秤量する。

【００６７】

２．ボウルをRheostressに取り付け、測定プログラムを開始する。

[0074]試験プログラム

１．ボウルを１８０℃に加熱する。

【００６８】

２．温度に達したら、スクリューのｒｐｍを１３０ｒｐｍに設定する。

３．トルクの読み値を記録しながら、１５０分撹拌し続ける。

[0075]データ評価

１．トルク（粘度）が一定である領域を特定する。

【００６９】

２．この領域（通常は１４０～１６０分）内で線形フィット（水平線）を作成する。

３．フィットラインに関する信頼区間を計算する。

４．信頼区間内の最初のデータ点を特定して溶解時間を求める。

【００７０】

５．最終粘度については、線形フィット領域における平均粘度を求める。

[0076]４つの試料の粘度試験を図１に示す。溶解時間を下表に示す。

【００７１】

【表１】

表１

特性	試料 No. 1	試料 No. 2	試料 No. 3
平均分子量 (100万グラム/モル)	4.7	4.0	4.6
粒径 (μm)	100～125	100～125	100～125
嵩密度 (g/cm^3)	0.45	0.25	0.25
溶解時間 (分)	11.6	4.0	3.2

【００７２】

[0077]上記に示したように、より低い嵩密度の試料は、予想外に且つ劇的に溶解時間を減少させた。

【００７３】

実施例２

[0078]下記の実施例は、粒径分布が溶解時間に対して劇的な効果を与え得ることを実証するために行った。

【００７４】

[0079]高密度ポリエチレン粉末の２つの異なる試料を選択した。試料Ｎｏ．１は９８ミクロンの平均粒径（ｄ５０）を有し、試料Ｎｏ．２は１３５ミクロンの平均粒径（ｄ５０）を有していた。粒径分布を除いて、試料中において使用されたポリエチレンポリマーは比較的同等であった。

【００７５】

[0080]異なる試料を上記の溶解度試験にかけた。更に、ポリエチレン粒子をゲル押出し、得られたポリマー物品を種々の特性について試験した。以下の結果が得られた。

【００７６】

【表２】

表２

特性	単位	試験法	試料 No. 1	試料 No. 2
平均分子量	g/モル	Margolies 式を用いて VN から算出	1.6×10^6	1.7×10^6
粘度数	mL/g	ISO 1628,第 3 部	1040	1100
固有粘度	mL/g	ISO 1628,第 3 部	977	1000
嵩密度	g/cm^3	ISO 60	0.46	0.45
平均粒径 (d50)	μm	レーザー散乱	98	135.0
平均粒径 (d90)	μm	レーザー散乱	158	200
溶解時間	分		＜2 分	4 分

【００７７】

[0081]上記に示したように、異なる粒径分布の試料Ｎｏ．１は、試料Ｎｏ．２に対して溶解時間を５０％より多く短縮した。

[0082]本発明に対するこれら及び他の修正及び変更は、添付の特許請求の範囲においてより詳しく示す本発明の精神及び範囲から逸脱することなく当業者によって実施することができる。更に、種々の態様の複数の形態は、全体的又は部分的の両方で置き換えることができることを理解すべきである。更に、当業者であれば、上記の記載は例のみの目的であり、添付の特許請求の範囲において記載されている発明を更に限定することは意図しないことを認識するであろう。本願の原出願の出願時の特許請求の範囲の記載を以下に転記する。

[態様１]

ゲル押出物品を製造するためのポリマー組成物であって、

可塑剤；及び

前記可塑剤と混合された高密度ポリエチレン粒子；

を含み；

前記高密度ポリエチレン粒子は、以下の特徴：

（ａ）約０．３５ｇ／ｃｍ^{3}未満の嵩密度；及び／又は

（ｂ）１２５ミクロン未満のメジアン粒径（ｄ５０）、ここで前記粒子の９０％は約１８０ミクロン未満の粒径を有する；

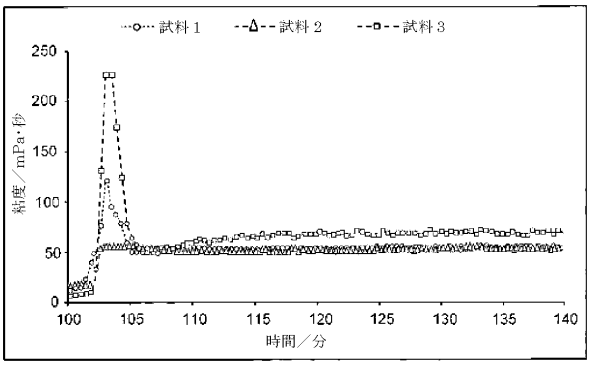
の少なくとも１つを有し、前記高密度ポリエチレンは約１，５００，０００ｇ／モルより高い平均分子量を有する、前記ポリマー組成物。

[態様２]

前記高密度ポリエチレン粒子が約０．３３ｇ／ｃｍ^{3}未満の嵩密度を有する、態様１に

記載のポリマー組成物。
[態様３]
前記高密度ポリエチレン粒子が、約０．３ｇ／ｃｍ^{3}未満、例えば約０．２８ｇ／ｃｍ^{3}未満、例えば約０．２６ｇ／ｃｍ^{3}未満で、約０．１５ｇ／ｃｍ^{3}より高い嵩密度を有する、態様１に記載のポリマー組成物。
[態様４]
前記高密度ポリエチレン粒子が約１００ミクロン未満のメジアン粒径（ｄ５０）を有する、態様１に記載のポリマー組成物。
[態様５]
前記高密度ポリエチレン粒子が、約６０ミクロンから１１０ミクロン未満まで、例えば約７０ミクロン～約１００ミクロンのメジアン粒径（ｄ５０）を有する、態様１に記載のポリマー組成物。
[態様６]
前記高密度ポリエチレン粒子の９０％が、約１７０ミクロン未満、例えば約１６５ミクロン未満の粒径を有する、態様１～５のいずれかに記載のポリマー組成物。
[態様７]
溶解度試験に従って試験した場合に、前記高密度ポリエチレン粒子が、約３分未満、例えば約２．５分未満、例えば約２分未満の溶解度を有する、態様１～６のいずれかに記載のポリマー組成物。
[態様８]
前記高密度ポリエチレン粒子が前記特徴（ａ）及び（ｂ）の両方を有する、態様１に記載のポリマー組成物。
[態様９]
前記高密度ポリエチレン粒子が約５０重量％以下の量で前記組成物中に存在する、態様１～８のいずれかに記載のポリマー組成物。
[態様１０]
前記可塑剤が、鉱油、パラフィン油、炭化水素、アルコール、エーテル、エステル、又はそれらの混合物を含む、態様１～９のいずれかに記載のポリマー組成物。
[態様１１]
前記高密度ポリエチレンが、約２，０００，０００ｇ／モルより大きく、例えば約２，５００，０００ｇ／モルより大きく、例えば約３，０００，０００ｇ／モルより大きく、例えば約３，５００，０００ｇ／モルより大きく、例えば約４，０００，０００ｇ／モルより大きい分子量を有する、態様１～１０のいずれかに記載のポリマー組成物。
[態様１２]
前記高密度ポリエチレンがチーグラー・ナッタ触媒超高分子量ポリエチレンである、態様１～１１のいずれかに記載のポリマー組成物。
[態様１３]
前記可塑剤が、デカリン、キシレン、ジオクチルフタレート、ジブチルフタレート、ステアリルアルコール、オレイルアルコール、デシルアルコール、ノニルアルコール、ジフェニルエーテル、ｎ－デカン、ｎ－ドデカン、オクタン、ノナン、ケロセン、トルエン、ナフタレン、テトラリン、モノクロロベンゼン、カンフェン、メタン、ジペンテン、メチルシクロペンタジエン、トリシクロデカン、１，２，４，５－テトラメチル－１，４－シクロヘキサジエン、又はそれらの混合物を含む、態様１～１２のいずれかに記載のポリマー組成物。
[態様１４]
ポリマー物品の製造方法であって、
態様１～１３のいずれかに記載のポリマー組成物をゲル状組成物に形成する工程；
ダイを通して前記ゲル状組成物を押出してポリマー物品を形成する工程であって、ここで前記ポリマー物品は、繊維、フィルム、又は膜を含む、前記工程；
を含む、前記方法。

[態様１５]
前記ポリマー物品から前記可塑剤の少なくとも一部を除去する工程を更に含む、態様１４に記載の方法。
[態様１６]
繊維、フィルム、又は膜を含むポリマー物品であって、前記ポリマー物品は、
可塑剤と高密度ポリエチレン粒子を混合してゲル状組成物を形成し、ここで前記高密度ポリエチレン粒子は、以下の特徴：
（ａ）約０．３５ｇ／ｃｍ^{3}未満の嵩密度；及び／又は
（ｂ）１２５ミクロン未満のメジアン粒径（ｄ５０）、ここで前記粒子の９０％は約１８０ミクロン未満の粒径を有する；
の少なくとも１つを有し、前記高密度ポリエチレンは約１，５００，０００ｇ／モルより高い平均分子量を有する；そして
ダイを通して前記ゲル状組成物を押出して前記ポリマー物品を形成する；
ことによって製造される、前記ポリマー物品。
[態様１７]
前記高密度ポリエチレン粒子が、約０．３ｇ／ｃｍ^{3}未満、例えば約０．２８ｇ／ｃｍ^{3}未満、例えば約０．２６ｇ／ｃｍ３未満で、約０．１５ｇ／ｃｍ３より高い嵩密度を有する、態様１６に記載のポリマー物品。
[態様１８]
前記高密度ポリエチレン粒子が、約６０ミクロンから１１０ミクロン未満まで、例えば約７０ミクロン～約１００ミクロンのメジアン粒径（ｄ５０）を有する、態様１６に記載のポリマー物品。
[態様１９]
前記高密度ポリエチレン粒子が前記特徴（ａ）及び（ｂ）の両方を有する、態様１６に記載のポリマー物品。
[態様２０]
前記ポリマー物品が膜を含む、態様１６に記載のポリマー物品。
[態様２１]
前記ポリマー物品が繊維を含む、態様１６に記載のポリマー物品。
【図面】
【図１】



フロントページの続き

ウヌス），アム・ウニシス－パルク １，セラニーズ・セールス・ジャーマニー・ゲーエムベーハー
(72)発明者　バルケンホルスト，ライナー
ドイツ国 ６５８４３ ズルツバッハ（タウヌス），アム・ウニシス－パルク １，セラニーズ・セールス・ジャーマニー・ゲーエムベーハー
(72)発明者　シャイベ，パトリック
ドイツ国 ６５８４３ ズルツバッハ（タウヌス），アム・ウニシス－パルク １，セラニーズ・セールス・ジャーマニー・ゲーエムベーハー