

(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2008-505202

(P2008-505202A)

(43) 公表日 平成20年2月21日(2008.2.21)

(51) Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)
C O 8 L 23/04 (2006.01)		C O 8 L 23/04	4 J O O 2
C O 8 F 2/06 (2006.01)		C O 8 F 2/06	4 J O 1 1
C O 8 F 10/02 (2006.01)		C O 8 F 10/02	4 J 1 O O

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願2007-519199 (P2007-519199)	(71) 出願人	501391331
(86) (22) 出願日	平成17年4月27日 (2005.4.27)		エクイスター ケミカルズ、 エルピー
(85) 翻訳文提出日	平成19年1月26日 (2007.1.26)		E q u i s t a r C h e m i c a l s ,
(86) 国際出願番号	PCT/US2005/014403		L P
(87) 国際公開番号	W02006/007014		アメリカ合衆国 77010 テキサス州
(87) 国際公開日	平成18年1月19日 (2006.1.19)		ヒューストン マックニー ストリ
(31) 優先権主張番号	10/880,263		ト 1221 ワン ヒューストン セン
(32) 優先日	平成16年6月29日 (2004.6.29)		ター
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100123788
			弁理士 宮崎 昭夫
		(74) 代理人	100106138
			弁理士 石橋 政幸
		(74) 代理人	100127454
			弁理士 緒方 雅昭
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 耐環境応力亀裂性が改善されたポリマー樹脂

(57) 【要約】

比較的高密度の低分子量ポリエチレン成分および比較的低密度の高分子量エチレンコポリマー成分を含む樹脂ならびにその樹脂を製造する方法を開示している。高密度成分の流動学的多分散性は、該樹脂または低密度成分のいずれかのものを超える。この樹脂は、好適なバランスの優れた剛性と素晴らしい耐環境応力亀裂性を有するフィルム、シート、被膜、パイプ、繊維、および成形品を製造するのに有用である。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

比較的高密度の低分子量ポリエチレン成分および比較的低密度の高分子量エチレンコポリマー成分を含む樹脂であって、該高密度成分の流動学的多分散性が該樹脂の流動学的多分散性を超える樹脂。

【請求項 2】

同様の密度およびメルトインデックスの従来のエチレンコポリマー樹脂の耐環境応力亀裂性と比較して高い耐環境応力亀裂性を有する、請求項 1 に記載の樹脂。

【請求項 3】

同様のメルトインデックスおよび耐環境応力亀裂性の従来のエチレンコポリマー樹脂の剛性と比較して高い剛性を有する、請求項 1 に記載の樹脂。

【請求項 4】

前記高分子量成分が、低分子量成分よりも高重量 % のモノマーを取り込んでいる、請求項 1 に記載の樹脂。

【請求項 5】

密度が、 $0.93 \sim 0.96 \text{ g / cm}^3$ の範囲内である、請求項 1 に記載の樹脂。

【請求項 6】

任意の他の樹脂成分よりも低い重量平均分子量および低い流動学的多分散性の両方を有する成分を本質的に含まない、請求項 1 に記載の多成分樹脂。

【請求項 7】

任意の他の樹脂成分よりも高い密度および低い流動学的多分散性の両方を有する成分を本質的に含まない、請求項 1 に記載の多成分樹脂。

【請求項 8】

請求項 1 に記載の樹脂から作製した射出成形、吹込み成形、圧縮成形、または回転成形品。

【請求項 9】

請求項 1 に記載の樹脂から作製したフィルム、押出し成形被膜、パイプ、シート、または繊維。

【請求項 10】

(a) 第 1 の反応器中で、エチレンを重合して高密度成分を生成するステップと；
 (b) 第 2 の反応器中で、エチレンと 1 - オレフィンを重合して低密度成分を生成するステップと；
 (c) 前記高および低密度成分をブレンドして請求項 1 に記載の樹脂を生成するステップとを含む方法。

【請求項 11】

チーグラ-ナッタ触媒を用いて前記高密度成分を生成し、シラン改質チーグラ-ナッタ触媒を用いて前記低密度成分を生成する、請求項 10 に記載の方法。

【請求項 12】

(a) 第 1 の反応器中で、エチレンを重合して高密度成分を生成するステップと；
 (b) 前記高密度成分を第 2 の反応器に移すステップと；
 (c) 第 2 の反応器中で、別のエチレンと 1 - オレフィンを共重合させて請求項 1 に記載の樹脂を生成するステップとを含む方法。

【請求項 13】

(a) 第 1 の反応器中で、エチレンと 1 - オレフィンを重合して低密度成分を生成するステップと；
 (b) 前記低密度成分を第 2 の反応器に移すステップと；
 (c) 第 2 の反応器中で、別のエチレンを重合して請求項 1 に記載の樹脂を生成するステップと

10

20

30

40

50

を含む方法。

【請求項 1 4】

比較的高密度の低分子量ポリエチレン成分および比較的低密度の高分子量エチレンコポリマー成分を含む樹脂であって、該高密度成分の流動学的多分散性が該低密度成分の流動学的多分散性を超える。

【請求項 1 5】

同様の密度およびメルトインデックスの従来のエチレンコポリマー樹脂の耐環境応力亀裂性と比較して高い耐環境応力亀裂性を有する、請求項 1 4 に記載の樹脂。

【請求項 1 6】

同様のメルトインデックスおよび耐環境応力亀裂性の従来のエチレンコポリマー樹脂の剛性と比較して高い剛性を有する、請求項 1 4 に記載の樹脂。

【請求項 1 7】

密度が、 $0.93 \sim 0.96 \text{ g / cm}^3$ の範囲内である、請求項 1 4 に記載の樹脂。

【請求項 1 8】

任意の他の樹脂成分よりも低い重量平均分子量および低い流動学的多分散性の両方を有する成分を本質的に含まない、請求項 1 4 に記載の多成分樹脂。

【請求項 1 9】

任意の他の樹脂成分よりも高い密度および低い流動学的多分散性の両方を有する成分を本質的に含まない、請求項 1 4 に記載の多成分樹脂。

【請求項 2 0】

請求項 1 4 に記載の樹脂から作製した射出成形、吹込み成形、圧縮成形、または回転成形品。

【請求項 2 1】

請求項 1 4 に記載の樹脂から作製したフィルム、押出し成形被膜、パイプ、シート、または繊維。

【請求項 2 2】

(a) 第 1 の反応器中で、エチレンを重合して高密度成分を生成するステップと；

(b) 第 2 の反応器中で、エチレンと 1 - オレフィンを重合して低密度成分を生成するステップと；

(c) 前記高および低密度成分をブレンドして請求項 1 4 に記載の樹脂を生成するステップと

を含む方法。

【請求項 2 3】

チーグラ-ナッタ触媒を用いて前記高密度成分を生成し、シラン改質チーグラ-ナッタ触媒を用いて前記低密度成分を生成する、請求項 2 2 に記載の方法。

【請求項 2 4】

(a) 第 1 の反応器中で、エチレンを重合して高密度成分を生成するステップと；

(b) 前記高密度成分を第 2 の反応器に移すステップと；

(c) 第 2 の反応器中で、別のエチレンと 1 - オレフィンを共重合させて請求項 1 4 に記載の樹脂を生成するステップと

を含む方法。

【請求項 2 5】

(a) 第 1 の反応器中で、エチレンと 1 - オレフィンを重合して低密度成分を生成するステップと；

(b) 前記低密度成分を第 2 の反応器に移すステップと；

(c) 第 2 の反応器中で、別のエチレンを重合して請求項 1 4 に記載の樹脂を生成するステップと

を含む方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

20

30

40

50

【 0 0 0 1 】

本発明は、フィルム、繊維、被膜、成形品等を製造するのに有用な熱可塑性ポリマー樹脂に関する。

【 背景技術 】

【 0 0 0 2 】

ポリオレフィン、特にポリエチレンは、多くの用途がある重要な熱可塑性樹脂である。従来より、ポリオレフィンは、スラリー、溶液および気相重合法と、チーグラー - ナッタ触媒を用いて製造されてきた。近年は、メタロセンを含むシングルサイト触媒を用いて製造したポリオレフィンが製品化されている。

【 0 0 0 3 】

ポリオレフィンの消費者は、特に成形および押出し成形用途のための、高い剛性と優れた耐環境応力亀裂性 (E S C R) のどちらも備えた樹脂を求め続けている。残念なことに、所定のメルトインデックスで同様の触媒および製造技術を用いて製造した樹脂の場合、剛性がより高い樹脂は通常 E S C R がより劣っている。

【 0 0 0 4 】

ポリマー樹脂の分子量分布は、その加工性および物理的性質に影響を与える。分子量分布の最も一般的な尺度は重量平均対数平均分子量の比 M_w / M_n であり、これは、通常ゲル浸透クロマトグラフィー (G P C) によって決定する。樹脂の特性および加工性は、長鎖の枝分かれおよびコモノマー分布によっても影響を受け、この情報は、G P C 結果から容易には確認できない。

【 0 0 0 5 】

長鎖の枝分かれの相違を考慮した多分散性に関する有用な情報は、熔融樹脂に関する流動学的測定、すなわち、「流動学的多分散性」から入手可能である。周波数ではなく複素粘性率データを複素弾性率の関数として使用する全多分散性比 (P D R) を測定することができる。流動学的多分散性の別の尺度は E R であり、これは、貯蔵弾性率 (G') 対損失弾性率 (G'') のプロットから決定し、高分子量末端多分散性の尺度である。P D R と E R のどちらも R シロフおよび H マブリディスによる「高分子溶融物の流動学的データからの多分散性の新尺度」、J . A p p l . P o l y m . S c i . 5 7 (1 9 9 5) 1 6 0 5 で論じられているようにして好都合にも決定される。この手段が有用であるにもかかわらず、流動学的多分散性の差は、多くの場合利用されていない。しかし、注目すべき例外として、E R 測定値およびそれらのペレット化後のシフトが、新しいエチレンコポリマー樹脂の同定および特徴付けに重要であることが示された米国特許第 6 , 7 1 3 , 5 8 5 号を参照されたい。

【 0 0 0 6 】

コリン リ ピ シャンらは、二峰性の微細構造を有する H D P E / L L D P E の反応器ブレンドの流動学的性質について研究した (P o l y m e r 4 4 (2 0 0 3) 1 7 7 を参照のこと)。開示されたブレンドのいくつかは、比較的高分子量 (H M W) の低密度コポリマー成分および比較的低分子量 (L M W) の高密度ポリエチレンホモポリマー成分を含む (表 1 を参照のこと)。この参考文献の図 6 は、 G' 対 G'' についての 3 つのレオロジープロットを示す。このデータから、L M W 成分の流動学的多分散性は、H M W 成分のものまたは 2 成分のブレンドのものいずれをも超えられないことが明らかである。シロフおよびマブリディスの前述書の 1 6 2 1 頁および図 2 で説明されているように、「所定のレベルの G では」、スペクトルがブロードであればあるほど、 G' は高くなる。「よりブロードなスペクトル」は、より高い流動学的多分散性と同義である。したがって、リ ピ シャンの図 6 のプロットでは、比較的低い G' 値をもつ樹脂成分は、比較的低い流動学的多分散性を有する。H M W 低密度コポリマー、L M W 高密度ホモポリマー、およびその 2 つのブレンドを示す一番上の 2 つのプロットでは、L M W ホモポリマーの流動学的多分散性は、H M W コポリマーまたは H M W と L M W 成分のブレンドのいずれのものよりも低い。

【 0 0 0 7 】

市販ポリオレフィン樹脂は、一般に、チーグラー - ナッタ触媒、エチレン、分子量を制御するのに十分な水素、および密度を目標値まで下げるのに十分なモノマーを用いて単一反応器中で製造される。得られた樹脂は、一般に、樹脂のより低分子量成分中により多くのモノマーを取り込んでいる。二重反応器構造も使用されている。しかし、2つの並列反応器を用いても、製造業者は多くの場合、同様の密度およびメルトインデックスの生成物を各反応器中で製造することを選択し、次いでそれらをブレンドして射出成形に有用な分子量分布が狭い樹脂を得ている（以下の比較例2、4、および6を参照のこと）。通常、これらの樹脂は、最適E S C Rを欠いている。

【0008】

産業界において依然として必要とされているのは、望ましいバランスの高い剛性と優れたE S C Rを有する樹脂である。特に必要とされているのは、どのようにして流動学的多分散性の差を利用すると改良樹脂が生成するかについてのより優れた理解である。容易に入手可能な触媒、装置、およびプロセスを用いた樹脂の製造法も必要とされている。

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明は、比較的高密度の低分子量ポリエチレン成分および比較的低密度の高分子量エチレンコポリマー成分を含む樹脂である。高密度成分の流動学的多分散性は、該樹脂または低密度成分のいずれかのそれを超える。本発明は、該樹脂から製造したフィルム、シート、被膜、パイプ、繊維、および成形品を含む。本発明はまた、該樹脂を製造するための直列および並列反応器法を含む。本発明者らは驚くべきことに、本発明の樹脂が好適なバランスの優れた剛性と素晴らしい耐環境応力亀裂性を示すことを発見した。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

本発明の樹脂は、密度および分子量の値を低密度の高分子量エチレンコポリマー成分のものと比べると、比較的高密度および比較的低分子量のポリエチレン成分を取り込んでいる。好ましくは、高密度成分の密度（ASTM D1505）は、約0.940 g/cm³ ~ 約0.975 g/cm³、より好ましくは約0.950 g/cm³ ~ 約0.970 g/cm³の範囲内である。好ましくは、低密度成分の密度は、約0.910 g/cm³ ~ 約0.950 g/cm³、より好ましくは約0.925 g/cm³ ~ 約0.945 g/cm³の範囲内である。

【0011】

樹脂成分の分子量は一般に、そのメルトインデックスと反比例する。したがって、高分子量成分のメルトインデックスは比較的低く、低分子量成分のメルトインデックスは比較的高い（ASTM D1238、2.16 kg 荷重）。好ましくは、高分子量成分のメルトインデックスは、約100 g/10分未満、より好ましくは約20 g/10分未満である。好ましくは、低分子量成分のメルトインデックスは、約1 ~ 約1000 g/10分、より好ましくは約10 ~ 約400 g/10分の範囲内である。

【0012】

高密度低分子量成分はポリエチレンである。これは、エチレンのホモポリマーであることが好ましいが、その密度が低密度成分のものに比べて高いままである限り、エチレン単位および低比率のオレフィンモノマー単位を取り込んでもよい。ポリエチレン成分がモノマーを取り込む場合、モノマーは、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン、4-メチル-1-ペンテン、またはその混合物であることが好ましい。

【0013】

低密度高分子量成分は、エチレンコポリマーであり、すなわち、これは、エチレンと少なくとも1個のオレフィンモノマーのどちらからも一定量を取り込む。好ましいモノマーは、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン、4-メチル-1-ペンテンおよびその混合物である。

【0014】

10

20

30

40

50

どちらの成分もモノマーを取り込むことができる。しかし、本発明の好ましい樹脂では、高分子量成分は、低分子量成分よりも高重量%のモノマーを取り込んでいる。複合樹脂の密度は、好ましくは約0.93~約0.96 g/cm³、より好ましくは約0.940~約0.955 g/cm³の範囲内である。複合樹脂のメルトインデックスは、好ましくは約0.02~約100 g/10分、より好ましくは約0.05~約50 g/10分である。

【0015】

本発明の樹脂では、高密度成分の流動学的多分散性は、低密度成分または複合樹脂成分（すなわち、「この樹脂」）のいずれかのものを超える。「流動学的多分散性」とは、熔融樹脂の流動学的測定値から算出した多分散性の値を意味する。多分散性の1つの適当な尺度はPDRであり、これは、複素粘性率データを複素弾性率の関数として使用する全多分散性比である。流動学的多分散性の別の適当な尺度はERであり、これは、貯蔵弾性率（G'）対損失弾性率（G''）のプロットから決定し、高分子量末端多分散性の尺度である。PDRとERのどちらもRシロフおよびHマプリディスによる「高分子溶解物の流動学的データからの多分散性の新尺度」、J. Appl. Polym. Sci. 57 (1995) 1605で論じられているように好都合にも決定される。米国特許第6,171,993号および第5,534,472号も参照のこと。

10

【0016】

上述したように、高密度成分の流動学的多分散性は、低密度成分または複合樹脂成分のいずれかのものを超える。以下の表1は、高密度低分子量成分（樹脂A）と低密度高分子量成分（樹脂BまたはC）のブレンドを示す。ブレンドを高密度成分単独と比較すると、樹脂Aについて測定したPDR（4.27）、およびER（1.52）値は、それぞれのブレンドのものを超えることに注意されたい（表2および3）。

20

【0017】

さらに、実施例1、3、および5のいずれについても、高密度（「A」反応器）成分に関する表4で報告されているERおよびPDRの値を、低密度（「B」反応器）成分（表5）または複合樹脂（表6）のいずれかに関する同じ値に対して比較した。表4の値は、表5または6のいずれかに報告されている対応する値を超えている。

【0018】

本発明の樹脂は、ASTM D1693で判定された素晴らしい耐環境応力亀裂性（ESCR）を有する。通常、ESCR値は、10%または100%イゲバル（登録商標）溶液中で測定する。一般に、本発明の樹脂は、同様の密度およびメルトインデックスの従来のエチレンコポリマー樹脂のものと比較して高いESCRを示す。例えば、表6の最後の行の実施例1対比較例2；実施例3対比較例4；および実施例5対比較例6を参照のこと。

30

【0019】

一般に、本発明の樹脂は、同様のメルトインデックスおよびESCRの従来のエチレンコポリマー樹脂と比較すると高い剛性を示す。例えば、表3の引張降伏特性を参照のこと。

【0020】

本発明の樹脂には、複数の成分を取り込むことができる。多成分樹脂は、複数の触媒、複数の反応器、複数のプロセスのタイプ、多様なプロセス条件、またはこれらのいくつかの組合せを用いて製造することができる。本発明の多成分樹脂は、任意の他の樹脂成分のものよりも低い重量平均分子量（M_w）および低い流動学的多分散性の両方を有する成分を本質的に含まないことが好ましい。言い換えれば、M_w値が比較的低い樹脂成分は、流動学的多分散性が比較的高いものである。さらに、本発明の好ましい多成分樹脂は、任意の他の樹脂成分のものよりも高い密度および低い流動学的多分散性の両方を有する成分を本質的に含まない。

40

【0021】

本発明の樹脂は、射出成形、吹込み成形、回転成形、および圧縮成形によって製品を製

50

造するのに有用である。この樹脂は、フィルム、押出し成形被膜、パイプ、シート、および繊維を製造するのににも有用である。この樹脂から製造できる製品には、食料雑貨入れの袋、ゴミ袋、商品入れの袋、棺衣、棺桶、洗浄剤用ボトル、おもちゃ、冷却器、波形管、家庭用ラップ、発送用封筒、保護包装、ワイヤー&ケーブル用途、およびその他たくさんのものである。

【0022】

この樹脂を製造する方法は、特に重要ではない。当業者には明らかなように、多くの方法または方法の組合せを使用することができる。例えば、この樹脂は、溶液、スラリー、または気相技術、またはこれらの組合せによって製造することができる。いくつかの適当な方法では単一反応器を使用し；他の方法では直列または並列に操作する複数の反応器を用いる。いくつかの方法では単一の触媒を使用でき、他の方法では複数の触媒を必要とする。触媒は、チーグラ-ナッタ、シングルサイト、後周期遷移金属、どれか一方の改変種（例えば、オルガノシランまたはオルガノシロキサン改質チーグラ-ナッタ触媒）、またはこれらの幾つかの組合せであってよい。シラン改質チーグラ-ナッタ触媒の例については、米国特許第6,486,270号および第6,100,351号を参照のこと。

10

【0023】

この樹脂を製造する1つの好都合な方法は、並列に操作する2つの反応器、好ましくはスラリー攪拌槽反応器を利用する。エチレンは、場合によってモノマーと、第1の反応器中で重合して、比較的高密度の低分子量ポリエチレン成分を生成する。別のエチレンは、第2の反応器中で1-オレフィンと共重合させて、比較的低密度の高分子量エチレンコポリマー成分を生成する。次いで、高および低密度成分をブレンドして、高密度成分の流動学的多分散性が低密度成分または複合樹脂のいずれかのものを超える樹脂を生成する。触媒、活性化剤、エチレン、モノマー、希釈剤、水素、および他の成分を、2つのスラリー攪拌槽反応器のどちらにも供給することが好ましい。得られたポリマースラリーを混合および濃縮し、ポリマー生成物を乾燥し、他の添加剤と混ぜ合わせ、ペレット化する。

20

【0024】

別の好都合な方法は、直列に配置された2つの反応器、好ましくはスラリー攪拌槽反応器を使用する。エチレンは、場合によってモノマーと、第1の反応器中で重合して、比較的高密度の低分子量ポリエチレン成分を生成する。次いで、高密度成分を第2の反応器に移し、そこで別のエチレンと1-オレフィンを高密度成分の存在下で共重合させる。第2の反応器中での重合により、比較的低密度の高分子量エチレンコポリマー成分が生成する。全体として、高密度成分の流動学的多分散性は、低密度成分または複合樹脂のものを超える。触媒は、第1の反応器にだけ供給することが好ましい。この場合、高および低分子量成分が同じ触媒粒子上に生成し、それらの成分の均質混合物が生じる。エチレン、モノマー、希釈剤、水素、および助触媒などの他の成分をいずれかの反応器に供給してもよい。既に記載したように、得られたポリマースラリーは、濃縮し、乾燥し、混ぜ合わせ、ペレット化する。

30

【0025】

さらに別の方法では、反応器は直列に配置されているが、比較的低密度の高分子量エチレンコポリマー成分を第1の反応器中で生成し、比較的高密度の低分子量ポリエチレンを第2の反応器中で生成する。この場合もやはり、高密度成分の流動学的多分散性は、低密度成分または複合樹脂のものを超える。この場合もやはり、触媒を第1の反応器にだけ供給した場合、均質生成物混合物が生じる。

40

【0026】

既に指摘したように、本発明の樹脂は、チーグラ-ナッタ、シングルサイト、後周期遷移金属、これらの改変種、またはその組合せを含む種々の触媒を用いて製造することができる。当業者には理解されるように、すべての触媒または組合せが、必要とされる特性をもつ樹脂を製造するのに適しているとは限らない。触媒/方法の組合せにより、高密度成分の流動学的多分散性が低密度成分または複合樹脂のいずれかのものを超える樹脂が得

50

られるはずである。

【0027】

1つの適当な並列反応器手法では、第1の反応器中でチーグラ-ナッタ触媒を使用して高密度低分子量成分を製造し、シングルサイト触媒を使用して低密度高分子量成分を製造する。別の適当な並列反応器法では、チーグラ-ナッタ触媒を使用して高密度ポリエチレン成分を製造し、シラン改質チーグラ-ナッタ触媒（または狭流動学的多分散性の樹脂成分の製造が可能な別のチーグラ-ナッタ触媒）を使用して低密度コポリマー成分を製造する（以下の実施例1、3、および5を参照のこと）。さらに別の並列反応器法では、後周期遷移金属触媒（例えば、米国特許第5,866,863号、第6,063,881号、および第6,693,954号を参照のこと）を使用して高密度ポリエチレン成分を製造し、シングルサイト触媒を使用して低密度エチレンコポリマー成分を製造する。さらに別の手法では、高密度樹脂は、比較的ブロードな流動学的多分散性を有する樹脂の製造が可能なシングルサイト触媒を用いて製造し、低密度樹脂は、比較的狭い流動学的多分散性を有する樹脂の製造が可能な異なるシングルサイト触媒を用いて製造する。

10

【0028】

重合反応器の反応温度は、好ましくは約40～約300、より好ましくは約50～約250、最も好ましくは約60～約120の範囲である。反応器温度の選択は、触媒の種類および濃度、ポリマーの目標とするメルトインデックスおよび密度、および他の多くの要素によって決まる。圧力は、好ましくは約2～約200気圧、より好ましくは約3～約150気圧、および最も好ましくは約4～約30気圧の範囲である。

20

【実施例】

【0029】

以下の実施例は、単に本発明を例示しているに過ぎない。当業者は、本発明の精神および特許請求の範囲内の多くの変形形態を理解するであろう。

流動学的測定および計算

流動学的測定は、周波数掃引モードで動的レオロジーデータを測定するASTM 4440-95aに従って実施する。レオメトリックス社製ARESレオメーターを使用し、150～190、窒素下平行平板モードで操作して試料の酸化を最小限にする。平行平板の間隙は通常1.2～1.4mmであり、平板直径は25mmまたは50mmであり、ひずみ振幅は10～20%である。周波数は、0.0251～398.1ラジアン/秒の範囲である。

30

【0030】

ERは、前述したシロフら（米国特許第5,534,472号の10段目、20～30行も参照のこと）の方法によって決定する。このようにして、貯蔵弾性率（ G' ）および損失弾性率（ G'' ）が測定される。9個の最小周波数点を使用し（周波数ディケード当り5点）、最小自乗回帰によって一次方程式を $\log G'$ 対 $\log G''$ にあてはめる。次いでERを、 $G'' = 5,000 \text{ dyn/cm}^2$ の値で

$$ER = (1.781 \times 10^{-3}) \times G'$$

から計算する。当業者には分かるように、最小 G'' 値が5,000 dyn/cm^2 を超える場合、ERの決定には、外挿が必要となる。次いで計算したER値は、 $\log G'$ 対 $\log G''$ プロットの非線形性の程度に依存する。

40

【0031】

温度、平板直径、および周波数範囲は、レオメーターの分解能の範囲内で、最小 G'' 値がほぼ5,000 dyn/cm^2 または5,000 dyn/cm^2 未満になるように選択する。以下の実施例は、190の温度、50mmの平板直径、10%のひずみ振幅、および0.0251～398.1ラジアン/秒の周波数範囲を使用する。

原樹脂データおよび試験方法

表1は、ポリオレフィンブレンドを製造するのに使用した原樹脂の特性を示す。樹脂Aは、エクイスターケミカルズLPから市販されている比較的分子量のHDPE樹脂のアラソン（登録商標）M6138である。樹脂Bは、チーグラ-ナッタ触媒を用いて生成

50

した、やはりEquisstar製である比較的高分子量のLLDPE樹脂のペトロセン（登録商標）GA601-030である。樹脂Cは、エクソンモービルから市販されているメタロセン系LLDPE樹脂のエクシード（商標）1018である。

【0032】

使用した試験方法：メルトインデックスおよび高荷重メルトインデックス（MI、2.16kg荷重；およびHLMI、21.6kg荷重）：ASTM D1238。密度：ASTM D1505。引張降伏：ASTM D638。ESCR：ASTM D1693。1組のESCR測定では、長方形の試験試料にまず切込みを入れ、次いで曲げることによって応力を加える。次いでそれらを非常に活性な界面活性剤（10%または100%イゲパル（登録商標）溶液）に50で浸漬する。試料の50%が不合格になる時間（日単位）を表3に報告する。より薄い試験片のESCRは、若干異なった方法で測定する。この場合、50ミル試料を10%イゲパル（登録商標）溶液に50で浸漬し、試料が不合格になる時間（時間単位）を記録する（表6を参照のこと）。

10

【0033】

シロフおよびマブリディス、J. Appl. Polym. Sci. 57 (1995) 1605によって報告されている通りにPDRまたは「多分散性比」を計算する。

【0034】

η_{100}^* は、100ラジアン/秒で測定した複素粘性率（ポアズ単位）である。
ブレンド特性

HDPPE（アラソン（登録商標）M6138）ペレットをまずLLDPE（ペトロセン（登録商標）GA601-030またはエクシード（商標）1018）ペレットと一緒にドライブレンドし（重量比は表中に報告している）、次いでキリオン一軸スクリュウ押出機上でメルトブレンドする。すべての調合物に対する押出機の温度プロフィールは、350°F（ゾーン1）、400°F（ゾーン2）、420°F（ゾーン3）および425°F（ダイ）に設定する。押出機の手速度は、すべての調合物に対して70rpmに維持する。ブレンドの特性は、樹脂D、ペトロセン（登録商標）GA652-762、エクイスターケミカルズ、LPから入手可能な商用の回転成形樹脂のものと比較する。表2で示されているように、すべてのブレンドのメルトインデックスは、商用樹脂のものと似ている。表3では、ER、ESCR、および引張降伏（すなわち、剛性）値を比較している。これらの結果から、ブレンドは商用樹脂と比較して同様のメルトインデックスを有しているが、ブレンドはより高い剛性およびより優れたESCRを有していることが示されている。これは、ブレンドLLDPE成分をメタロセン（樹脂C）またはチーグラ-ナッタ触媒（樹脂B）を用いて製造しようと真実である。

20

30

【0035】

【表1】

表1. 原樹脂								
樹脂	MI (g/10分)	HLMI (g/10分)	密度 (g/cm ³)	HLMI/MI	ER	PDR	η_{100}^* (ポアズ)	mp (°C)
A	3.85	120	0.962	31	1.02	4.27	7.67×10^3	133
B	0.95	27	0.919	28	0.79	3.73	1.79×10^4	124
C	1.10	18	0.920	16	0.17	2.05	2.16×10^4	119

40

【0036】

【表 2】

表 2. ポリオレフィンブレンド特性						
ブレンド (wt:wt)	MI (g/10分)	HLMI (g/10分)	密度 (g/cm ³)	HLMI/MI	PDR	η_{100}^* (ポアズ)
A/C (70:30)	2.35	60	0.948	25	2.93	1.23×10^4
A/C (65:35)	2.24	54	0.946	24	2.82	1.27×10^4
A/B (65:35)	2.15	70	0.946	33	4.17	1.09×10^4
D	2.07	51	0.942	25	3.04	1.29×10^4

10

【 0 0 3 7 】

【表 3】

表 3. ポリオレフィンブレンド特性				
ブレンド (wt:wt)	ER	ESCR (75ミル) 10%イゲパル(日)	ESCR (75ミル) 100%イゲパル(日)	引張降伏 (psi)
A/C (70:30)	0.62	9	> 42	3730
A/C (65:35)	0.60	16	> 42	3460
A/B (65:35)	0.86	10	> 42	3250
D	0.62	2.2	> 42	3120

20

【 0 0 3 8 】

実施例 1、3、および 5

樹脂調製：一般的な手順

米国特許第 3, 9 0 7, 7 5 9 号の方法に基づいて調製したチーグラ-ナッタ触媒スラリーを、所望のチタン濃度までヘキサンを用いて希釈する。希触媒スラリーをトリエチルアルミニウム (TEAL)、ヘキサン、1-ブテン、水素、およびエチレンと一緒に第 1 の反応器 (「A 反応器」) に連続的に供給して、表 4 に示した比較的低分子量の高密度ポリエチレン樹脂成分を製造する。重合は、8 1 で、表中に示した反応器圧および蒸気空間水素対エチレンモル比で行う。表では、得られた樹脂成分の特性も示されている。生成物をフラッシュドラムに移してから、揮発分の一部をこの第 1 のポリマースラリーから取り除く。

30

【 0 0 3 9 】

比較的高分子量の低密度エチレンコポリマー樹脂成分を、より多くの同じ触媒スラリーおよび反応物、それに加えて任意成分のシラン改質剤 (表 5 を参照のこと) を用いて 8 1 で第 2 の反応器 (「B 反応器」) 中で製造する。揮発分を取り除いた後、この第 2 のポリマースラリーを第 1 のポリマースラリーと混合し、この混合物を遠心分離にかけてヘキサンを除去する。ウェットケーキを窒素下で乾燥させ、標準的な安定剤パッケージと混ぜ合わせて、完成したポリマーを得る (表 6 を参照のこと)。

40

比較例 2、4、および 6

シラン改質剤を B 反応器から除外したことを除いて、同様の手法を使用する。A および B 反応器で製造した樹脂は同一の目標メルトインデックスおよび密度値を有していた。表 4 ~ 6 を参照のこと。

【 0 0 4 0 】

実施例 1 および C 2 では、目標 $MI_2 = 5$ および密度 = 0.952 g/cm^3 を有する最終樹脂ができる。実施例 3 および C 4 では、目標 $MI_2 = 7$ および密度 = 0.952 g/cm^3 を有する最終樹脂ができる。

50

cm^3 を有する最終樹脂ができる。実施例 5 および C 6 では、目標 $\text{MI}_2 = 16$ および密度 $= 0.955 \text{ g/cm}^3$ を有する最終樹脂ができる。本発明の実施例では異なる高密度（低分子量）および低密度（高分子量）成分を有するが、比較例は「単一反応器」のチーグラ-ナッタポリエチレンである。

【 0 0 4 1 】

【 表 4 】

表 4 . 樹脂調製 - 「A」反応器						
実施例	1	C2	3	C4	5	C6
[Ti]	6.0×10^{-6}	5.0×10^{-5}	7.5×10^{-5}	5.0×10^{-5}	1.0×10^{-4}	5.0×10^{-5}
供給量 ¹						
触媒スラリー	29	22	32	18	35	20
TEAL	62×10^{-3}	5.8×10^{-3}	7.4×10^{-3}	4.0×10^{-3}	1.0×10^{-2}	5.4×10^{-3}
ヘキサン	174	183	170	183	167	185
1-ブテン	0.4	1.0	0.5	0.8	0.8	0.9
エチレン	30	30	30	30	30	30
圧力 (psig)	100	120	120	120	130	130
$\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_4$ ²	1.3	0.8	1.5	1.0	2.1	1.3
樹脂						
MI_2 (g/10分)	16	4.6	25	7.6	67	16
密度 (g/cm^3)	0.960	0.952	0.960	0.952	0.961	0.954
ER	1.00		0.95		0.97	
PDR	3.58		3.26		2.99	
¹ 部/時 ² 蒸気空間モル比						

【 0 0 4 2 】

【表 5】

表 5. 樹脂調製－「B」反応器						
実施例	1	C2	3	C4	5	C6
供給量 ¹						
触媒スラリー	15	26	15	20	25	24
TEAL	6.2×10^{-3}	5.8×10^{-3}	7.4×10^{-3}	4.0×10^{-3}	1.0×10^{-2}	5.4×10^{-3}
ヘキサン	179	176	175	177	182	177
1-ブテン	3.8	0.9	4.2	0.8	2.0	0.9
エチレン	30	30	30	30	30	30
シラン改質剤	1.1×10^{-3}	-	1.1×10^{-3}	-	1.1×10^{-3}	-
圧力 (psig)	100	120	120	120	130	130
H ₂ /C ₂ H ₄ ²	0.7	0.7	0.8	0.9	1.1	1.3
樹脂						
MI ₂ (g/10分)	2.0	5.1	2.9	7.1	7.3	20
密度 (g/cm ³)	0.942	0.952	0.942	0.952	0.948	0.954
ER	0.41		0.40		0.48	
PDR	2.43		2.44		2.46	
¹ 部/時 ² 蒸気空間モル比						

【 0 0 4 3 】

【表 6】

表 6. 複合樹脂特性						
実施例	1	C2	3	C4	5	C6
MI ₂ (g/10分)	4.9	5.2	7.2	7.5	15	17
密度 (g/cm ³)	0.952	0.953	0.951	0.952	0.955	0.956
ER	0.65	0.94	0.64	0.90	0.88	0.94
PDR	3.07	3.66	2.99	3.40	3.28	3.27
ESCR (50ミル)、 10%イゲパル(h)	7.0	5.0	5.1	3.5	2.0	0.55

【 0 0 4 4 】

樹脂性能は、同様のメルトインデックスおよび密度の樹脂を用いて比較する必要がある。したがって、実施例 1 および比較例 2 の E S C R 結果を比較する場合、比較例 2 の市販の 1 成分樹脂 (5 M I、 0.952 g/cm^3) に対して比較的高密度の低分子量成分 (「 A 」 反応器より) および比較的低密度の高分子量成分 (「 B 」 反応器より) を有する 2 成分樹脂を使用する利点を調べる。10% E S C R 値は、5.0 から 7.0 時間へと改善した。本発明の他の 2 成分樹脂 (実施例 3 および 5) と同様のメルトインデックスおよび密度 (C 4、C 6) の市販の射出成形樹脂とを比較した場合に同様の E S C R 改善が観察される。

【 0 0 4 5 】

10

20

30

40

50

実施例 1 の樹脂の分析から、高密度成分の流動学的多分散性尺度 (E R、P D R) は、低密度成分または複合樹脂のいずれかのものを超えることが示されていることに注意されたい。例えば、高密度成分の E R は 1 . 0 0 であり、これは、低密度成分 (0 . 4 1) の E R と複合樹脂 (0 . 6 5) の E R のどちらも超えている。

樹脂レオロジーの計算：直列反応器

2 つの並列反応器を使用して本発明の樹脂を生成する場合 (実施例 1、3、および 5 に示す通り)、各樹脂成分は、容易にサンプリングおよび測定してからそれらを混合して、高および低密度成分の流動学的多分散性を決定する。もちろん、複合樹脂の流動学的多分散性もその後容易に測定する。

【 0 0 4 6 】

本発明の樹脂を、直列に配置された 2 つの反応器を用いて生成する場合、状況はより複雑である。この場合、第 2 の樹脂は第 1 の樹脂を製造するのに使用した触媒粒子上で、少なくとも一部分は製造される。(これに関して、「第 1 の樹脂」とは、高または低密度成分のいずれであろうと、直列プロセスで製造した最初の樹脂成分である。)製造した第 1 の樹脂の流動学的多分散性はサンプリング後に容易に決定されるが、第 2 の樹脂は別々の独立した生成物として利用可能ではなく；むしろ、最終樹脂は第 1 および第 2 の成分の均質反応器混合物である。第 2 の樹脂が試験のために個別に利用可能でない場合、どのようにしてその流動学的多分散性を特徴付けるのだろうか。以下に示すように、第 2 の樹脂のレオロジーは、「合計」すなわち「最終」樹脂のレオロジーから第 1 の樹脂のレオロジーを理論的に引算することによって計算することができる。

【 0 0 4 7 】

ブレンドの線形粘弾性レオロジーを計算するための混合ルールは、文献で知られている (例えば、J . P モントフォートら、P o l y m e r 1 9 (1 9 7 8) 2 7 7 を参照のこと)。本研究で使用した混合ルールは：

【数 1】

$$(G^*(\omega))^{\nu\alpha} = \varphi_A \cdot (G_A^*(\omega))^{\nu\alpha} + \varphi_B \cdot (G_B^*(\omega))^{\nu\alpha} \quad (1)$$

式中、 φ は、体積分率であり、A および B 添字は、それぞれブレンド成分 A および B を表し、 $G^*(\omega)$ は、周波数 ω における複素弾性率である。指数 $\nu\alpha$ は、ゼロせん断粘度対分子量の関係に関連しており (W . W . グレセイのポリマー物性、J . E . マークら、第 2 版 e d s . , (1 9 9 3) A C S、ワシントン D C を参照のこと)、 $\nu = 3 . 4$ の値に固定されている。

【 0 0 4 8 】

複素弾性率 $G^*(\omega)$ は：

$$G^*(\omega) = G'(\omega) + i \cdot G''(\omega) \quad (2)$$

によって貯蔵 (G') および損失 (G'') 弾性率に関連する複素数であり、 i は、虚数単位である ($i^2 = -1$)。あるいは、方程式 (2) は：

【数 2】

$$G^*(\omega) = |G^*(\omega)| \cdot e^{i \cdot \delta(\omega)} \quad (3)$$

と書くことができ、

式中、

$$|G^*(\omega)| = [G'(\omega)^2 + G''(\omega)^2]^{1/2} \quad (4a)$$

【 0 0 4 9 】

【数 3】

$$\delta(\omega) = \tan^{-1} \left(\frac{G''(\omega)}{G'(\omega)} \right) \quad (4b)$$

【 0 0 5 0 】

方程式 (1) に代入して複素代数を行うと :

【 0 0 5 1 】

【 数 4 】

$$|G^*(\omega)| = \left\{ \left[\varphi_A \cdot |G_A^*|^{1/\alpha} \cdot \cos(\delta_A/\alpha) + \varphi_B \cdot |G_B^*|^{1/\alpha} \cdot \cos(\delta_B/\alpha) \right]^2 + \left[\varphi_A \cdot |G_A^*|^{1/\alpha} \cdot \sin(\delta_A/\alpha) + \varphi_B \cdot |G_B^*|^{1/\alpha} \cdot \sin(\delta_B/\alpha) \right]^2 \right\}^{\alpha/2} \quad (5a)$$

$$\delta(\omega) = \alpha \cdot \tan^{-1} \left(\frac{\varphi_A \cdot |G_A^*|^{1/\alpha} \cdot \sin(\delta_A/\alpha) + \varphi_B \cdot |G_B^*|^{1/\alpha} \cdot \sin(\delta_B/\alpha)}{\varphi_A \cdot |G_A^*|^{1/\alpha} \cdot \cos(\delta_A/\alpha) + \varphi_B \cdot |G_B^*|^{1/\alpha} \cdot \cos(\delta_B/\alpha)} \right) \quad (5b)$$

10

【 0 0 5 2 】

となる。

【 0 0 5 3 】

次いで、ブレンドの貯蔵弾性率 G' () および損失弾性率 G'' () を以下の方程式 (6) から計算する :

$$G'(\quad) = |G^*(\quad)| \cdot \cos(\quad) \quad (6a)$$

$$G''(\quad) = |G^*(\quad)| \cdot \sin(\quad) \quad (6b)$$

成分の 1 つ、例えば、成分 B のレオロジーを、ブレンドの既知のレオロジーおよび成分 A のレオロジーから計算する必要がある場合、方程式 (1) を並べ替えて :

20

【 0 0 5 4 】

【 数 5 】

$$(G_B^*(\omega))^{1/\alpha} = \frac{-\varphi_A}{\varphi_B} \cdot (G_A^*(\omega))^{1/\alpha} + \frac{1}{\varphi_B} \cdot (G^*(\omega))^{1/\alpha} \quad (7)$$

または

$$(G_B^*(\omega))^{1/\alpha} = \psi_A \cdot (G_A^*(\omega))^{1/\alpha} + \psi \cdot (G^*(\omega))^{1/\alpha} \quad (8)$$

【 0 0 5 5 】

を得ることができ、このとき :

30

【 0 0 5 6 】

【 数 6 】

$$\psi_A = \frac{-\varphi_A}{\varphi_B} \quad \text{および} \quad \psi = \frac{1}{\varphi_B} \quad (9)$$

【 0 0 5 7 】

である。

【 0 0 5 8 】

貯蔵弾性率 G_B' () および損失弾性率 G_B'' () の導出は、方程式 (5 ~ 6) と同様に続く :

40

【 0 0 5 9 】

【 数 7 】

$$|G_B^*(\omega)| = \left\{ \left[\psi_A \cdot |G_A^*|^{1/\alpha} \cdot \cos(\delta_A/\alpha) + \psi \cdot |G^*|^{1/\alpha} \cdot \cos(\delta/\alpha) \right]^2 + \left[\psi_A \cdot |G_A^*|^{1/\alpha} \cdot \sin(\delta_A/\alpha) + \psi \cdot |G^*|^{1/\alpha} \cdot \sin(\delta/\alpha) \right]^2 \right\}^{\alpha/2} \quad (10a)$$

$$\delta_B(\omega) = \alpha \cdot \tan^{-1} \left(\frac{\psi_A \cdot |G_A^*|^{1/\alpha} \cdot \sin(\delta_A/\alpha) + \psi \cdot |G^*|^{1/\alpha} \cdot \sin(\delta/\alpha)}{\psi_A \cdot |G_A^*|^{1/\alpha} \cdot \cos(\delta_A/\alpha) + \psi \cdot |G^*|^{1/\alpha} \cdot \cos(\delta/\alpha)} \right) \quad (10b)$$

50

【 0 0 6 0 】

$$G'_B(\quad) = |G^*_B(\quad)| \cdot \cos(\quad_B) \quad (11a)$$

$$G''_B(\quad) = |G^*_B(\quad)| \cdot \sin(\quad_B) \quad (11b)$$

したがって、直列に配置された2つの反応器を用いて生成した樹脂でもそのすべての成分の流動学的多分散性を上記計算から推定できることは明らかである。

【 0 0 6 1 】

前記実施例は、例示として示しているに過ぎない。以下の特許請求の範囲が、本発明を確定する。

【 手続補正書 】

【 提出日 】 平成18年3月1日 (2006.3.1)

【 手続補正 1 】

【 補正対象書類名 】 特許請求の範囲

【 補正対象項目名 】 全文

【 補正方法 】 変更

【 補正の内容 】

【 特許請求の範囲 】

【 請求項 1 】

比較的高密度の低分子量ポリエチレン成分および比較的低密度の高分子量エチレンコポリマー成分を含む樹脂であって、該高密度成分の流動学的多分散性が該樹脂の流動学的多分散性を超える樹脂。

【 請求項 2 】

同様の密度およびメルトインデックスの従来のエチレンコポリマー樹脂の耐環境応力亀裂性と比較して高い耐環境応力亀裂性を有する、請求項 1 に記載の樹脂。

【 請求項 3 】

同様のメルトインデックスおよび耐環境応力亀裂性の従来のエチレンコポリマー樹脂の剛性と比較して高い剛性を有する、請求項 1 に記載の樹脂。

【 請求項 4 】

前記高分子量成分が、低分子量成分よりも高重量%のコモノマーを取り込んでいる、請求項 1 に記載の樹脂。

【 請求項 5 】

密度が、 $0.93 \sim 0.96 \text{ g / cm}^3$ の範囲内である、請求項 1 に記載の樹脂。

【 請求項 6 】

任意の他の樹脂成分よりも低い重量平均分子量および低い流動学的多分散性の両方を有する成分を本質的に含まない、請求項 1 に記載の多成分樹脂。

【 請求項 7 】

任意の他の樹脂成分よりも高い密度および低い流動学的多分散性の両方を有する成分を本質的に含まない、請求項 1 に記載の多成分樹脂。

【 請求項 8 】

請求項 1 に記載の樹脂から作製した射出成形、吹込み成形、圧縮成形、または回転成形品。

【 請求項 9 】

請求項 1 に記載の樹脂から作製したフィルム、押出し成形被膜、パイプ、シート、または繊維。

【 請求項 10 】

(a) 第1の反応器中で、エチレンを重合して高密度成分を生成するステップと；

(b) 第2の反応器中で、エチレンと1-オレフィンを重合して低密度成分を生成するステップと；

(c) 前記高および低密度成分をブレンドして請求項 1 に記載の樹脂を生成するステップと

を含む方法。

【請求項 1 1】

チーグラ－－ナッタ触媒を用いて前記高密度成分を生成し、シラン改質チーグラ－－ナッタ触媒を用いて前記低密度成分を生成する、請求項 1 0 に記載の方法。

【請求項 1 2】

(a) 第 1 の反応器中で、エチレンを重合して高密度成分を生成するステップと；
(b) 前記高密度成分を第 2 の反応器に移すステップと；
(c) 第 2 の反応器中で、別のエチレンと 1 - オレフィンを共重合させて請求項 1 に記載の樹脂を生成するステップとを含む方法。

【請求項 1 3】

(a) 第 1 の反応器中で、エチレンと 1 - オレフィンを重合して低密度成分を生成するステップと；
(b) 前記低密度成分を第 2 の反応器に移すステップと；
(c) 第 2 の反応器中で、別のエチレンを重合して請求項 1 に記載の樹脂を生成するステップとを含む方法。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/US2005/014403
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08F10/02 C08F110/02 C08F220/02 C08L23/04 C08L23/06		
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 C08F 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	WO 03/093363 A (SOLVAY POLYOLEFINS EUROPE-BELGIUM; GOLDBERG, ANNE; SIBERDT, FABIAN) 13 November 2003 (2003-11-13) the whole document	1-25
X	EP 1 201 713 A (ATOFINA RESEARCH; SOLVAY POLYOLEFINS EUROPE - BELGIUM) 2 May 2002 (2002-05-02) paragraph '0014!; claims; examples; tables paragraph '0025!	1-25
X	EP 0 735 090 A (MITSUI PETROCHEMICAL INDUSTRIES, LTD; MITSUI CHEMICALS, INC) 2 October 1996 (1996-10-02) page 3, line 50 - line 58; examples; tables page 5, line 50 - page 6, line 9 -/-	1-25
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "G" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 23 August 2005		Date of mailing of the international search report 05/09/2005
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 551 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Schmitz, V

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/US2005/014403

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 989 141 A (FINA RESEARCH S.A) 29 March 2000 (2000-03-29) paragraph '0010!; claims; examples	1-25
X	EP 1 083 183 A (FINA RESEARCH S.A) 14 March 2001 (2001-03-14) paragraph '0039!; examples	1-25
X	US 2002/065368 A1 (DEBRAS GUY ET AL) 30 May 2002 (2002-05-30) paragraph '0017! - paragraph '0038!; examples	1-25
X	EP 0 517 222 A (HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT) 9 December 1992 (1992-12-09) claims; examples	1-25
X	SHAN ET AL.: "HDPE/LLDPE reactor blends with bimodal microstructures" POLYMER, vol. 44, no. 1, January 2003 (2003-01), pages 177-185, XP002341752 cited in the application the whole document	1-25

International Application No. PCT/US2005 /014403

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

Continuation of Box II.2

Claims Nos.: -

Present claims 1-9 and 14-21 relate to a product defined by reference to a desirable characteristics or properties and/or unclear parameters. Examples for those properties are eg. the comparisons of the rheological polydispersity in claim 1, of the enhanced environmental stress crack resistance in claim 2 and of the enhanced stiffness in claim 3. Therefore these claims are searched incompletely.

The claims cover all products having this characteristic or property, whereas the application provides support within the meaning of Article 6 PCT and/or disclosure within the meaning of Article 5 PCT for only a very limited number of such product. In the present case, the claims so lack support, and the application so lacks disclosure, that a meaningful search over the whole of the claimed scope is impossible. Independent of the above reasoning, the claims also lack clarity (Article 6 PCT). An attempt is made to define the product by reference to a result to be achieved. Again, this lack of clarity in the present case is such as to render a meaningful search over the whole of the claimed scope impossible. Consequently, the search has been carried out for those parts of the claims which appear to be clear, supported and disclosed, namely those parts relating to the product comprising a high density, low molecular weight polyethylene component and a low density, high molecular weight polyethylene copolymer component as described in the examples based and is based on the clear parts of the description. The methods disclosed in claims 10, 12, 13, 22, 24 and 25 were searched completely.

The applicant's attention is drawn to the fact that claims relating to inventions in respect of which no international search report has been established need not be the subject of an international preliminary examination (Rule 66.1(e) PCT). The applicant is advised that the EPO policy when acting as an International Preliminary Examining Authority is normally not to carry out a preliminary examination on matter which has not been searched. This is the case irrespective of whether or not the claims are amended following receipt of the search report or during any Chapter II procedure. If the application proceeds into the regional phase before the EPO, the applicant is reminded that a search may be carried out during examination before the EPO (see EPO Guideline C-VI, 8.5), should the problems which led to the Article 17(2) declaration be overcome.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US2005/014403

Box II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Search Report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☒ Claims Nos.:
because they relate to parts of the International Application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful International Search can be carried out, specifically:
see FURTHER INFORMATION sheet PCT/ISA/210

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers all searchable claims.

2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this International Search Report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/US2005/014403

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 03093363	A	13-11-2003	EP 1359192 A1 AU 2003229719 A1 CA 2483835 A1 WO 03093363 A1 EP 1499675 A1	05-11-2003 17-11-2003 13-11-2003 13-11-2003 26-01-2005
EP 1201713	A	02-05-2002	EP 1201713 A1 AU 2066402 A CN 1476464 A EA 5387 B1 WO 0234829 A1 EP 1328580 A1 HU 0302730 A2 JP 2004512410 T NO 20031879 A PL 361619 A1 US 2004181010 A1	02-05-2002 06-05-2002 18-02-2004 24-02-2005 02-05-2002 23-07-2003 28-11-2003 22-04-2004 02-06-2003 04-10-2004 16-09-2004
EP 0735090	A	02-10-1996	JP 3375780 B2 JP 8269256 A CA 2172941 A1 CN 1140729 A ,C DE 69613262 D1 DE 69613262 T2 EP 0735090 A1 KR 172609 B1 SG 42358 A1 TW 438814 B US 5756193 A	10-02-2003 15-10-1996 30-09-1996 22-01-1997 19-07-2001 11-10-2001 02-10-1996 30-03-1999 15-08-1997 07-06-2001 26-05-1998
EP 0989141	A	29-03-2000	EP 0989140 A1 EP 0989141 A1 AT 282648 T AT 282647 T AU 6329399 A AU 6329499 A DE 69922035 D1 DE 69922040 D1 WO 0018813 A1 WO 0018814 A1 EP 1124868 A1 EP 1117709 A1 ES 2232178 T3 ES 2232179 T3 JP 2000103813 A JP 2000191726 A US 2002099140 A1 US 2002065368 A1 US 6346575 B1	29-03-2000 29-03-2000 15-12-2004 15-12-2004 17-04-2000 17-04-2000 23-12-2004 23-12-2004 06-04-2000 06-04-2000 22-08-2001 25-07-2001 16-05-2005 16-05-2005 11-04-2000 11-07-2000 25-07-2002 30-05-2002 12-02-2002
EP 1083183	A	14-03-2001	EP 1083183 A1 AT 266046 T AU 7289400 A CN 1378561 A DE 60010485 D1 DE 60010485 T2 WO 0119872 A1 EP 1214355 A1	14-03-2001 15-05-2004 17-04-2001 06-11-2002 09-06-2004 12-05-2005 22-03-2001 19-06-2002

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/US2005/014403

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1083183	A	ES 2219391 T3	01-12-2004
		JP 2003509543 T	11-03-2003
		US 6355741 B1	12-03-2002
US 2002065368	A1 30-05-2002	EP 0989140 A1	29-03-2000
		EP 0989141 A1	29-03-2000
		AT 282648 T	15-12-2004
		AT 282647 T	15-12-2004
		AU 6329399 A	17-04-2000
		AU 6329499 A	17-04-2000
		DE 69922035 D1	23-12-2004
		DE 69922040 D1	23-12-2004
		WO 0018813 A1	06-04-2000
		WO 0018814 A1	06-04-2000
		EP 1124868 A1	22-08-2001
		EP 1117709 A1	25-07-2001
		ES 2232178 T3	16-05-2005
		ES 2232179 T3	16-05-2005
		JP 2000103813 A	11-04-2000
		JP 2000191726 A	11-07-2000
		US 2002099140 A1	25-07-2002
		US 6346575 B1	12-02-2002
EP 0517222	A 09-12-1992	AT 142672 T	15-09-1996
		CA 2070470 A1	06-12-1992
		DE 59207090 D1	17-10-1996
		EP 0517222 A2	09-12-1992
		ES 2094255 T3	16-01-1997
		SG 52612 A1	28-09-1998
		US 5338589 A	16-08-1994

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, 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, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, 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, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 マヴリディズ、 ハリラオス
アメリカ合衆国 4 5 2 4 9 オハイオ州 シンシナティ ハンターズ プレイス 9 9 4 3

(72)発明者 メウタ、 サミアー ディー .
アメリカ合衆国 4 5 0 4 0 オハイオ州 メーソン コヴェントリー コート 9 7 8 3

(72)発明者 マック、 マーク ピー .
アメリカ合衆国 4 5 0 6 9 オハイオ州 ウェスト チェスター ベックエット ポインテ ドライヴ 8 4 8 3

(72)発明者 ガリソン、 フィリップ ジェイ .
アメリカ合衆国 7 7 0 6 2 テキサス州 ヒューストン サンライズ ノル ウェイ 9 2 2

(72)発明者 リンチ、 マイケル ダブリュ .
アメリカ合衆国 4 5 0 6 9 オハイオ州 ウェスト チェスター レヴェアー ラン 8 8 3 7

F ターム(参考) 4J002 BB03W BB05W BB05X BB15W BB15X GK01

4J011 AA05 HB13 HB14

4J100 AA02P AA03Q AA04Q AA16Q AA17Q AA19Q DA36 FA37