

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4475453号
(P4475453)

(45) 発行日 平成22年6月9日 (2010.6.9)

(24) 登録日 平成22年3月19日 (2010.3.19)

(51) Int. Cl. F I
 C O 8 L 23/04 (2006.01) C O 8 L 23/04
 C O 8 F 4/64 (2006.01) C O 8 F 4/64
 C O 8 F 10/02 (2006.01) C O 8 F 10/02
 C O 8 F 297/08 (2006.01) C O 8 F 297/08

請求項の数 15 (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願2002-539429 (P2002-539429)	(73) 特許権者	504469606
(86) (22) 出願日	平成13年10月25日 (2001.10.25)		トータル・ペトロケミカルズ・リサーチ・
(65) 公表番号	特表2004-513202 (P2004-513202A)		フエリユイ
(43) 公表日	平成16年4月30日 (2004.4.30)		ベルギー・ビー-7181セネフ (フエリ
(86) 国際出願番号	PCT/EP2001/012417		ユイ)・ゾーヌアンデユストリエルシー
(87) 国際公開番号	W02002/036678	(73) 特許権者	307047379
(87) 国際公開日	平成14年5月10日 (2002.5.10)		イネオス マニユファクチュアリング ベ
審査請求日	平成16年7月16日 (2004.7.16)		ルギー エヌヴィ
審判番号	不服2007-12826 (P2007-12826/J1)		ベルギー・ビー-2040アントベルペン
審判請求日	平成19年5月7日 (2007.5.7)		、シエルデラーン482
(31) 優先権主張番号	00203745.5	(74) 代理人	110000741
(32) 優先日	平成12年10月27日 (2000.10.27)		特許業務法人小田島特許事務所
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)	(72) 発明者	ミゼルク, オリビエ
			ベルギー・ビー-1490クールーサン-
			エティエンヌ・クロドラペルドリ
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリエチレンパイプ樹脂およびそれらの製造

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

35～49重量%の高分子量の第1ポリエチレン画分および51～65重量%の低分子量の第2ポリエチレン画分を含んで成るポリエチレン樹脂であって、第1ポリエチレン画分が最高0.930g/cm³の密度および0.6g/10分未満のHLMIを有する線状低密度ポリエチレンを含んで成り、そして第2ポリエチレン画分が少くとも0.969g/cm³の密度および10g/10分より高いMI₂を有する高密度ポリエチレンを含んでなり、第1ポリエチレン画分は2つのゾーンの反応器の第1反応ゾーン中で第1重合条件下にて一般式 (IndH₄)₂R"MQ₂のビステトラヒドロインデニル化合物 (式中、各IndH₄は同じかまたは異なり、そしてテトラヒドロインデニルまたは置換テトラヒドロインデニルであり、R"はC₁～C₄アルキレン基、ジアルキルゲルマニウムもしくはシリコンもしくはシロキサン、またはアルキルホスフィンまたはアミン基を含んで成る架橋であり、この架橋は置換または非置換であり、Mは第IV族金属またはバナジウムであり、そして各Qは1～20個の炭素原子を有するヒドロカルビルまたはハロゲンである)を含んで成るメタロセン触媒を用いて製造され、第2ポリエチレン画分は2つのゾーンの反応器の第2反応ゾーン中で第2重合条件下にて上記メタロセン触媒を用いて製造され、そしてポリエチレン樹脂が0.946g/cm³より高い密度、1～100g/10分のHLMI、0.01ラジアン/秒で測定した200,000Pa.sより高い動的粘度η_{0.01}、およびそれぞれ0.01および1ラジアン/秒で測定した8より高い動的粘度の比率η_{0.01}/η₁を有する、上記ポリエチレン樹脂。

【請求項 2】

高密度画分に関して MI_2 が100～1000g/10分である、請求項1に記載のポリエチレン樹脂。

【請求項3】

低密度画分に関してHLMIが0.001～0.5g/10分である、請求項1または2に記載のポリエチレン樹脂。

【請求項4】

低密度画分に関して、密度が0.908～0.927g/cm³である、請求項1ないし3のいずれか1項に記載のポリエチレン樹脂。

【請求項5】

高密度画分に関して、密度が0.970～0.990g/cm³である、請求項1～4のいずれかに記載のポリエチレン樹脂。

10

【請求項6】

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

【請求項7】

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

【請求項8】

樹脂の密度が0.949～0.960g/cm³である、請求項1～7のいずれかに記載のポリエチレン樹脂。

20

【請求項9】

21,000dPa.s未満の毛管粘度 μ_2 を有する、請求項1～8のいずれかに記載のポリエチレン樹脂。

【請求項10】

比率 $\eta_{0.01}/\eta_1 > \{(0.293 \times M_w/M_n) + 3.594\}$ を有する、請求項1～9のいずれかに記載のポリエチレン樹脂。

【請求項11】

比率 $\eta_{0.01}/\eta_1 > \{(-0.302 \times HLMI) + 9.499\}$ を有する、請求項1～10のいずれかに記載のポリエチレン樹脂。

【請求項12】

30

請求項1～11のいずれかに記載のポリエチレン樹脂の、パイプまたは管継手の製造のための使用方法。

【請求項13】

請求項1ないし12のいずれか1項に記載のポリエチレン樹脂を含んで成るパイプまたは管継手。

【請求項14】

双峰性の分子量分布を有するポリエチレン樹脂の調製法であって：

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

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

40

ここで第1および第2ポリエチレンと一緒にブレンドして、35～49重量%の高分子量の第1ポリエチレン画分および51～65重量%の低分子量の第2ポリエチレン画分のブレンドを含んで成るポリエチレン樹脂を生成させ、第1ポリエチレン画分が最高0.930g/cm³の密度および0.6g/10分未満のHLMIを有する線状低密度ポリエチレンを含んで成り、そして第2ポリエチレン画分が少なくとも0.969g/cm³の密度および10g/10分より高い MI_2 を有する高密度ポリエチレンを含んで成り、そしてポリエチレン樹脂が0.946g/cm³より高い密度、1～100g/10分のHLMI、0.01ラジアン/秒で測定した200,000Pa.sより高い動的粘度 $\eta_{0.01}$ 、およびそれぞれ0.01および1ラジアン/秒で測定した8より高い動的粘度の比率 $\eta_{0.01}/\eta_1$ を有し、ここで共反応物の1つが水素であり、そしてもう1つが3～12個の炭素原

50

子を含有する1-オレフィンを含んで成るコモノマーであり、各触媒系が(a)一般式 $(\text{IndH}_4)_2\text{R}^{\text{M}}\text{MQ}_2$ のビステトラヒドロインデニル化合物(式中、各 IndH_4 は同じかまたは異なり、そしてテトラヒドロインデニルまたは置換テトラヒドロインデニルであり、 R^{M} は C_1 - C_4 アルキレン基、ジアルキルゲルマニウムもしくはシリコンもしくはシロキサン、またはアルキルホスフィンまたはアミン基を含んで成る架橋であり、この架橋は置換または非置換であり、Mは第IV族金属またはバナジウムであり、そして各Qは1~20個の炭素原子を有するヒドロカルビルまたはハロゲンである)を含んで成るメタロセン触媒成分; および(b)触媒成分を活性化する共触媒を含んで成る、上記調製法。

【請求項15】

2つの反応器が連続して連結されている、請求項14に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

(技術分野)

本発明はポリエチレン樹脂、特にパイプ樹脂としての使用に適するポリエチレン樹脂、およびそのような樹脂の製造法に関する。また本発明はパイプを製造するためのポリエチレン樹脂の使用に関する。さらに本発明はポリエチレンパイプに関する。

【0002】

高分子量を有するポリエチレンのようなポリオレフィン、一般にそれらの低分子量対応部に改善された機械的特性を有する。しかし高分子量ポリオレフィンは加工しにくく、そして生産に経費がかかる。双峰性の分子量分布を有するポリオレフィンは、それらが高分子量画分の有利な機械的特性と低分子量画分の改善された加工特性を組み合わせることができるので望ましい。

【0003】

多くのHDPEの用途に関して、強化された靱性、強度および環境応力亀裂耐性(ESCR)を有するポリエチレンは重要である。これらの強化された特性は、高分子量ポリエチレンを用いてより容易に達成することができる。しかしポリマーの分子量が上昇すると、樹脂の加工性は低下する。広いまたは双峰性のMWDを有するポリマーを提供することにより、高分子量樹脂に特有の所望の特性が保持されると同時に、加工性、特に押出適性が改善される。

【0004】

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

【0005】

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

【0006】

欧州特許出願公開第0881237号明細書は、2つの反応ゾーンでメタロセン触媒を用いた双峰性ポリオレフィンの製造を開示する。メタロセン触媒成分は、一般式 $(\text{IndH}_4)_2\text{R}^{\text{M}}\text{MQ}_2$ のビス-テトラヒドロインデニル化合物(式中、各 IndH_4 は同じかまたは異なり、そしてテトラヒドロインデニルまたは置換テトラヒドロインデニルであり、 R^{M} は C_1 - C_4 アルキレン基、ジアルキルゲルマニウムもしくはシリコンもしくはシロキサン、またはアルキルホスフィンまたはアミン基を含んで成る架橋であり、この架橋は置換または非置換であり、

10

20

30

40

50

Mは第IV族金属またはバナジウムであり、そして各Qは1～20個の炭素原子を有するヒドロカルビルまたはハロゲンである）を含んで成る。その明細書は多峰性ポリオレフィン樹脂の密度が特に0.9～0.97g/ml、好ましくは0.92～0.97g/mlの範囲内にあり、そしてポリオレフィン樹脂のHLMIが特に0.1～45,000g/10分の範囲内、好ましくは0.4～45,000g/10分の範囲内にあることを開示する。すなわちその明細書は、広い多様な特性を有するポリオレフィン樹脂の製造を開示する。

【0007】

欧州特許出願公開第0989141号明細書も、多峰性の分子量分布を有するポリエチレンの調製法を開示する。触媒は欧州特許出願公開第0881237号明細書に開示されたビス-テトラヒドロインデニル化合物を含んで成るメタロセン触媒を使用することができる。この明細書はパイプ樹脂の生産を開示する。開示されたパイプ樹脂は良好な機械的特性を有したが、まだ機械的特性を改善する必要がある。良好な加工性を有し改善された機械特性を有するポリエチレン樹脂を生産する必要がある。

10

【0008】

ポリエチレン樹脂はパイプの生産用に知られている。パイプ樹脂には衝撃韌性を生じる遅い亀裂成長(slow crack growth)に対する耐性ならびに亀裂伝播(crack propagation)に対する耐性が必要である。

【0009】

当該技術分野では“PE80”および“PE100”という名で呼ばれているパイプ樹脂が知られている。これらは特定の寸法のパイプに形成した時、異なる温度で5,000時間の長期加圧試験に耐えるポリエチレン樹脂である。外挿によりそれらはそれぞれ少なくとも8および10 MPaで、20℃－50年の耐性を有することを示す。この分類はISO 9080およびISO 12162に記載されている。当該技術分野では良好なPE100樹脂の重要な成分は、コモノマーの包含により短鎖分岐(short chain branching:SCB)が殆んどないか、もしくは全く無い低分子量の高密度ポリエチレンと、高分子量およびSCBを含む線状低密度ポリエチレン(LLDPE)とのブレンドであることが知られている。既知のパイプ樹脂は機械的特性と加工性との間のかねあいである。これにもかかわらず、既知のパイプ樹脂を改善する必要性が未だ存在する。

20

【0010】

通常、化学的ブレンド状態のポリエチレンパイプ樹脂は、チーグラ－ナッタ触媒を使用したカスケード反応法で生産される。

30

【0011】

これらの既知のPE100樹脂は、一般に改善できる流動学的挙動を有する。それらは一般に低い速度で比較的低い粘度を有する。特に低い速度でのそれらの粘度と高い速度でのそれらの粘度との間の差異はむしろ小さい。これはパイプを製造するためにこれらの樹脂を押出している間、たるみが起こり得ることを意味する。さらに既知のPE100樹脂に関する射出成形能は最適ではなく、そしてそれらを射出成形する管継手の製造に使用することをより難しくしている。

【0012】

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

40

【0013】

本発明は、35～49重量%の高分子量の第1ポリエチレン画分および51～65重量%の低分子量の第2ポリエチレン画分を含んで成るポリエチレン樹脂を提供し、第1ポリエチレン画分は最高0.930g/cm³の密度および0.6g/10分未満のHLMIを有する線状低密度ポリエチレンを含んで成り、そして第2ポリエチレン画分は少なくとも0.969g/cm³の密度および10g/10分より高いMI₂を有する高密度ポリエチレンを含んで成り、そしてポリエチレン樹脂は0.946g/cm³より高い密度、1～100g/10分のHLMI、0.01ラジアン/秒で測定した200,000Pa.sより高い動的粘度 $\eta_{0.01}$ 、およびそれぞれ0.01および1ラジアン/秒で測定した8より高い動的粘度の比率 $\eta_{0.01}/\eta_1$ を有する。

50

【0014】

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

【0015】

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

【0016】

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

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

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

ここで第1および第2ポリエチレンと一緒にブレンドして、35～49重量%の高分子量の第1ポリエチレン画分および51～65重量%の低分子量の第2ポリエチレン画分のブレンドを含んで成るポリエチレン樹脂を生成させ、第1ポリエチレン画分は最高0.930g/cm³の密度および0.6g/10分未満のHLMIを有する線状低密度ポリエチレンを含んで成り、そして第2ポリエチレン画分は少なくとも0.969g/cm³の密度および10g/10分より高いMI₂を有する高密度ポリエチレンを含んで成り、そしてポリエチレン樹脂が0.946g/cm³より高い密度、1～100g/10分のHLMI、0.01ラジアン／秒で測定した200,000Pa.sより高い動的粘度 $\eta_{0.01}$ 、およびそれぞれ0.01および1ラジアン／秒で測定した8より高い動的粘度の比率 $\eta_{0.01}/\eta_1$ を有し、ここで共反応物の1つは水素であり、そしてもう1つが3～12個の炭素原子を含有する1-オレフィンを含んで成るコモノマーであり、各触媒系は(a)一般式(IndH₄)₂R^mMQ₂のビステトラヒドロインデニル化合物(式中、各IndH₄は同じかまたは異なり、そしてテトラヒドロインデニルまたは置換テトラヒドロインデニルであり、RⁿはC₁～C₄アルキレン基、ジアルキルゲルマニウムもしくはシリコンもしくはシロキサン、またはアルキルホスフィンまたはアミン基を含んで成る架橋であり、この架橋は置換または非置換であり、Mは第IV族金属またはバナジウムであり、そして各Qは1～20個の炭素原子を有するヒドロカルビルまたはハロゲンである)を含んで成るメタロセン触媒成分；および(b)触媒成分を活性化する共触媒を含んで成る。

【0017】

本発明によるポリエチレン樹脂は、0.01ラジアン／秒で測定した200,000Pa.sより高い動的粘度 $\eta_{0.01}$ を有する。対照的にチーグラナーナッタ触媒を使用して製造した既知のパイプ樹脂は、200,000Pa.s未満の $\eta_{0.01}$ を有する。

【0018】

加えて本発明によるポリエチレン樹脂は、8より高い、好ましくは10より高い $\eta_{0.01}/\eta_1$ 比を有し、ここで η_1 はPa.sで表す1ラジアン／秒での動的粘度である。対照的にチーグラナーナッタ触媒を使用して製造した既知のパイプ樹脂は、典型的には8よりはるかに低く、最も典型的には約5の $\eta_{0.01}/\eta_1$ 比を有する。

【0019】

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

【0020】

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

【0021】

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

10

【0022】

【数1】

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

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

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

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

20

【0023】

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

【0024】

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

30

【0025】

本発明のポリエチレン樹脂は好ましくは、以下の関係を満たす：

$$\eta_{0.01} / \eta_1 \geq \{(0.293 \times M_w / M_n) + 3.594\}$$

本発明のポリエチレン樹脂は好ましくは、以下の関係を満たす：

$$\eta_{0.01} / \eta_1 \geq \{(-0.302 \times \text{HLMI}) + 9.499\}$$

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

【0026】

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

40

【0027】

本明細書では、メルトインデックス MI_2 および高荷重メルトインデックス $HLMI$ を、ASTM D-1238に従い190℃で、それぞれ2.16および21.6Kgの荷重を用いて測定する。

【0028】

好ましくは高密度ポリエチレン画分に関して、 MI_2 は100~1000g/10分、より好ましくは300~1000g/10分である。

【0029】

好ましくは低密度ポリエチレン画分に関して、 $HLMI$ は0.001~0.5g/10分、より好ましくは0.01~0.25g/10分である。

50

【0030】

好ましくはポリエチレン樹脂に関して、HLMIは5～90g/10分、より好ましくは10～80g/10分である。

【0031】

本明細書では密度はISO 1183に従い測定される。

【0032】

低密度ポリエチレン画分に関して、密度は好ましくは $0.908\sim 0.927\text{g/cm}^3$ 、より好ましくは $0.912\sim 0.926\text{g/cm}^3$ である。

【0033】

高密度ポリエチレン画分に関して、密度は好ましくは $0.970\sim 0.990\text{g/cm}^3$ 、より好ましくは $0.971\sim 0.980\text{g/cm}^3$ である。

10

【0034】

好ましくはポリエチレン樹脂の密度は、 $0.949\sim 0.960\text{g/cm}^3$ 、より好ましくは $0.952\sim 0.958\text{g/cm}^3$ である。特に好適であるのは少なくとも 0.954g/cm^3 の密度を有する樹脂である。

【0035】

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

20

【0036】

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

【0037】

好ましくは低密度画分はエチレンおよび3～12個の炭素原子を含む別のアルファ-オレフィンのコポリマーである。より好ましくは低密度画分は、エチレンとブテン、メチルペンテン、ヘキセンおよび/またはオクテンとのコポリマーである。

【0038】

好ましくは高密度画分は、エチレンホモポリマーである。

【0039】

本発明のポリエチレン樹脂は一般に、市販されているPE100樹脂よりも低い毛管粘度 μ_2 を有する。好ましくは μ_2 は21,000dPa.s未満である。対照的に、チーグラナッタ触媒を使用して製造した既知のパイプ樹脂は、それらをむしろ押し出しし難くする高い毛管粘度を有し、それらは典型的には21,000dPa.sより高い μ_2 を有する。 μ_2 はシリンダー中にピストンを含む押し出しデバイスにより、190℃の温度で30mm長および直径2mmの円筒状のダイを通して 100s^{-1} のずり速度に相当する一定速度でポリマーを押し出し、そしてピストンのデセント (decent) 中にピストンにより伝えられる力を測定することにより測定される毛管粘度の値である。この試験法に使用するシリンダーおよびピストンは、ASTM D1238標準(1996)に従い流動性指数測定に使用されるシリンダー/ピストンデバイスの要求を満たす。次に μ_2 値は式： $\mu_2 = 23.61 \times F_p$ (ここで F_p は測定期間中、ピストンにより発揮される平均の力を表し、そしてデカニュートン (daN) で表され、一方 μ_2 はdPa.sで表される) を使用して算出される。

30

40

【0040】

そのような特別な組成、分子量および密度を有する本発明のポリエチレン樹脂は、樹脂をパイプ樹脂に使用する時に加工特性に顕著な改良を導くことができると同時に、既知のパイプ樹脂と比べた時に機械的挙動が保存されているか、または改善されている。本発明のポリエチレン樹脂は、成形加工およびポリエチレンパイプの使用に関する特性について、現在最高に利用することができるPE100等級の双峰性ポリエチレン樹脂の性能に優る。特に本発明のポリエチレン樹脂は現在利用可能なPE100等級の樹脂に少なくとも均等な、しばしばより高い耐衝撃性および遅い亀裂耐性を有する。本発明の樹脂は優れた流動学的挙動を備えており、すなわちそれらはより高いずり速度 (典型的には約 100s^{-1}) で同じかまたは低い粘度を有し、そして低いずり速度 (0.1s^{-1} 以下) で極めて高い粘度を有する。こ

50

これらの樹脂は樹脂をパイプに押出した後のたるみの減少を、改善された射出成形能と共に提供する。

【0041】

本発明の樹脂は既知の双峰性PE100樹脂よりも良い、高いずり減粘挙動が特徴である。これはパイプを形成する時に低いずり速度で押出した時、ポリエチレン樹脂のたるみが少ないこと、および射出成形した管継手を製造するために樹脂を使用する時、良好な射出成形能を意味する。

【0042】

本発明の樹脂により、遅い亀裂成長に対する良好な耐性を有するパイプを得ることが可能になる。本明細書では、パイプ樹脂の遅い亀裂成長耐性を評価するために、70℃で、35% AntaroX C0630を用いたASTM-D-1693に従う環境応力亀裂耐性 (ESCR) Bell試験を使用し、そして破壊までの時間を測定した。本発明に従い製造した樹脂は、Bell試験により測定される極めて高いESCR耐性を有し、破壊時間は典型的には400時間よりも長く、最も多くは500時間よりも長い。樹脂の遅い亀裂成長耐性も、ISO DIS 16770に従い全ノッチ付クリープ試験 (full notch creep test:FNCT) により試験し、この試験は10mm×10mm断面を有する周囲にノッチを付けた検体について破壊時間を記録し、検体は80℃の温度で2%のArko pal N100溶液中、5MPaの正味の引張り強さにかけた。一般に本発明の樹脂は、本明細書で上記に明記したFNCT試験下で少なくとも500時間の破壊までの時間を示し、良好な遅い亀裂成長耐性を示す。

【0043】

幾つかの樹脂に関しては、遅い亀裂成長耐性を4.6Mpaの応力下、80℃で110mm直径(SDR11)のパイプを使用して、ISO 13479に従いノッチ付パイプ試験(NPT)によりさらに試験した。

【0044】

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

【0045】

さらに本発明による樹脂は、良好なクリープ抵抗を有する。クリープ抵抗は32mm直径のSDR11パイプでISO 1167の試験に従い測定して、20℃の温度および13MPaの圧力で破壊前の寿命を決定した。

【0046】

本発明のパイプ樹脂は、20℃の温度および13MPaの圧力についてISO 1167に従い測定した少なくとも400時間のクリープ抵抗を有する。本発明に従い製造した樹脂は一般に、それらがISO/TR9080標準に従い最小要求強度(minimum required strength:MRS)の等級に割り当てられるような、MRS11.2等級またはさらにMRS12.5等級のようなMRS10またはそれ以上のクリープ抵抗を有する。この等級は統計的方法に従い決定され、そして最小要求強度MRSは、97.5%の信頼間隔でより低い予想限界(LPL)として定められる。

【0047】

したがって本発明の樹脂はパイプ、特に高圧パイプの製造に十分に適する。したがって本発明は、パイプおよび管継手の製造のための本発明のポリエチレン樹脂の使用、およびそれにより得られるパイプおよび管継手に関する。パイプの製造に使用する時、樹脂は最も多くは酸化防止剤、抗一酸および着色剤のような通常の添加剤とブレンドされる。

【0048】

本発明のポリエチレン樹脂は、したがって任意の適当な方法により調製することができる。それらは別個に調製した高密度および低密度ポリエチレン画分を物理的にブレンドすることにより調製することができ、またはそれらは触媒の混合物の存在下でエチレンを重合することにより調製できる。好ましくは高密度および低密度画分を少なくとも2つの別個の反応槽中で、最も好ましくは直列の2つのそのような反応槽中で製造する。そのような

場合、低密度画分が高密度画分の存在下で調製されるように高密度画分を好ましくは最初に調製する。

【0049】

重合工程に使用する触媒は、低および高密度画分を調製するために適する任意の触媒（1つまたは複数）でよい。好ましくは同じ触媒が高および低分子量画分の両方を生成し、一般にメタロセン触媒が使用される。メタロセン触媒成分は好ましくは式 $(\text{IndH}_4)_2\text{R}^{\text{M}}\text{MQ}_2$ のビス-テトラヒドロインデニル化合物(THI)（式中、各 IndH_4 は同じかまたは異なり、そしてテトラヒドロインデニルまたは置換テトラヒドロインデニルであり、 R^{M} は C_1-C_4 アルキレン基、ジアルキルゲルマニウムもしくはシリコンもしくはシロキサン、またはアルキルホスフィンまたはアミン基を含んで成る架橋であり、この架橋は置換または非置換で

10

【0050】

好適なビステトラヒドロインデニル触媒は、シクロペンタジエニル環、シクロヘキセニル環およびエチレン架橋の1以上の位置で同様な方法でまたは互いに異なって置換することができる。各置換基は、式 XR_v から独立して選択することができ、ここで X は第IVB族、酸素および窒素から選択され、そして各 R は同じかまたは異なり、そして水素または1～20個の炭素原子のヒドロカルビルから選択され、そして $v+1$ は X の原子価である。 X は好ましくは C である。シクロペンタジエニル環が置換される場合、その置換基は金属 M に対するオレフィンモノマーの配位に影響するほど嵩高くてはならない。シクロペンタジエニル環上の置換は、好ましくは水素または CH_3 として R を有する。より好ましくは少なくとも1つ、そして最も好ましくは両方のシクロペンタジエニル環が非置換である。

20

【0051】

特に好適な態様では、両方のテトラヒドロインデニルが非置換である。

【0052】

R^{M} は好ましくは置換または非置換のエチレン架橋である。

【0053】

金属 M は好ましくはジルコニウム、ハフニウムまたはチタン、最も好ましくはジルコニウムである。各 Q は同じかまたは異なり、そして1～20個の炭素原子を有するヒドロカルビルまたはヒドロカルボキシ基またはハロゲンでよい。適当なヒドロカルビルには、アリー

30

【0054】

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

【0055】

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

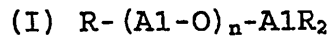
40

【0056】

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

【0057】

【化1】



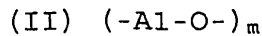
【0058】

およびオリゴマーの環式アルモキサンについて

【0059】

【化2】

10



【0060】

の式により表されるオリゴマーの直鎖および／または環式アルキルアルモキサン 式中、 n は1～40、好ましくは10～20であり、 m は3～40、好ましくは3～20であり、そしてRは C_1-C_8 アルキル基、そして好ましくはメチルである、を含んで成る。

【0061】

20

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

【0062】

適当なホウ素含有触媒は、欧州特許出願公開第0427696号明細書に記載されているテトラキス-ペンタフルオロフェニル-ボラト-トリフェニルカルベニウムのようなホウ酸トリフェニルカルベニウム、または欧州特許出願公開第0277004号明細書（第6頁、第30行から第7頁、第7行）に記載されている一般式 $[\text{L}'-\text{H}] + [\text{B Ar}_1 \text{ Ar}_2 \text{ X}_3 \text{ X}_4]$ - のものである。

【0063】

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

30

【0064】

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

40

【0065】

好ましくは支持体は100から1000 m^2/g の間からなる表面積および0.5から4 ml/g の間からなる細孔容積を有するシリカである。

【0066】

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

【0067】

50

支持体材料に加えるメタロセンおよびアルモキサンは、変えることができる。本発明の好適な態様に従い、適当な不活性炭化水素溶媒に溶解したアルモキサンを、同じかまたは他の適当な炭化水素液体中でスラリー化した支持体材料に加え、そしてその後にメタロセン触媒成分の混合物をスラリーに加える。

【0068】

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

10

【0069】

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

【0070】

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

【0071】

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

20

【0072】

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

【0073】

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

30

【0074】

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

【0075】

別の態様では、水素を第1および第2反応槽の両方に導入することができる。

【0076】

各反応槽の温度は、60℃～110℃、好ましくは70℃～90℃の範囲でよい。

40

【0077】

本発明は以下の非限定的実施例を参照として、これからさらに詳細に記載する。

【0078】

【実施例】

実施例1

A. 触媒の調製

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

50

【0079】

1.56ml/gの総細孔容積および311m²/gの表面積を有するシリカを、150℃の温度で75Nl/hの窒素流下で6時間、流動床反応槽中で乾燥した。100mlの乾燥トルエン中に室温で懸濁した10g量の乾燥シリカを、滴下漏斗を介して500mlの磁気攪拌機を備えた丸底フラスコに導入し、そして窒素ガス下で維持した。その後、40mlの30重量%のメチルアルモキシラン(MAO)トルエン溶液(これにより1:1のMAOとシリカとの間の重量比を与える)を、シリカ懸濁液にゆっくりと加えた。トルエン中のMAO溶液はウィッチコ(Witco)社から市販されている。生成したスラリーを110℃の温度で4時間加熱した。次いで固体の反応生成物は多孔度値3のフリット漏斗を使用して濾過により単離し、そして次いで100mlの乾燥トルエンで3回、そして次いで100mlの乾燥ペンタンで3回洗浄した。次いで触媒支持体を真空下で最終的に乾燥し、21gの自由に流れる白色粉末を生成させた。

10

【0080】

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

20

B. 低分子量(LMW)ポリエチレン画分の調製

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

【0081】

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

30

【0082】

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

C. 高分子量(MHW)ポリエチレン画分の調製

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

40

【0083】

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

D. ポリエチレン樹脂ブレンドの調製

低分子量および高分子量ポリエチレン画分のブレンドを調製するために、工程Bで得られた550gの低分子量ポリエチレン画分を、次いで工程Cで得られた450gの高分子量エチレン-ヘキセンコポリマーとブレンドした。生成したブレンドは、APVベーカー(Baker)社から商品名MP19TC25で販売されている押出機中で2回、粒状化した。

【0084】

50

これにより得られたブレンドしたポリエチレン樹脂の性質は、表IおよびIIにまとめる。

実施例 2

実施例 2 では、実施例 1 と同じメタロセン触媒を使用して低分子量および高分子量ポリエチレン樹脂画分の両方を製造した。しかし工程 B および C の重合条件、特にエチレンに対する水素のモル比 (H_2/C_2)、1-ヘキセン含量およびエチレン分圧は、異なる密度を有するエチレンポリマーを得るために変化させ、そしてさらにポリエチレン樹脂ブレンドを製造するために使用した低分子量および高分子量ポリエチレン画分の比率を変えた。得られたポリエチレン樹脂の組成および性質は、表IおよびIIにまとめる。

比較例 1 ～ 1 5

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

実施例 3

A. メタロセン触媒の調製

メタロセン触媒は実施例 1 で使用したものと同一であった。

B. 低分子量 (LMW) ポリエチレン画分の調製

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

【0085】

重合はオートクレーブ反応槽に、実施例 1 で使用したものと同一、すなわちMAO処理したシリカ支持体上に6重量%のエチレンビス(4,5,6,7-テトラヒドロ-1-インデニル)ジルコニウムジクロライドを含んで成る触媒固体(100mlのイソブタン中)を流すことにより開始した。所望の量のホモポリマーを得るために、温度、エチレン分圧および水素／エチレン比は重合期間中、一定に維持した。次いで反応槽を冷却し、そして 0.5×10^5 Pa の全圧に達するまでガス抜きをした。低分子量画分の密度およびメルトインデックス (MI_2) を測定するために、低分子量ポリエチレン画分の極めて少量のサンプルを反応槽から取り出した。残りの低分子量ポリエチレン画分は、反応槽に残した。

C. 工程 B で得た低分子量画分の存在下での高分子量 (HMW) ポリエチレン画分の調製
低分子量ポリエチレン画分を含む反応槽の温度を再び80℃に上げ、そして10gの1-ヘキセンを加えた。 10×10^5 Pa の所望するエチレン分圧を得るために、エチレンを再度、反応槽に導入した。所望の量をコポリマーを得るために、エチレンの温度および分圧を重合期間中、一定に維持し、これにより一方では第1重合工程で生成されたホモポリマーと、他方では第2共重合工程で生成したコポリマーとの間に所望の重量比を得た。次いで反応は冷却することにより停止し、そして反応槽のガス抜きをした。

【0086】

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

D. ポリエチレン樹脂の粒状化

ポリエチレン樹脂は実施例 1 で使用したものと同一押出機を使用して粒状化した。粒状化した樹脂ブレンドの性質を、表IIIおよびIVにまとめる。

実施例 4 ～ 6

異なる密度および／またはメルトインデックスを有するエチレンポリマーを得るために工程 B および C の重合条件 (エチレンに対する水素のモル比、1-ヘキセン含量およびエチレン分圧) を変動させることを除き、およびブレンド中の低分子量および高分子量ポリエチ

10

20

30

40

50

レン画分の比率を、第1および第2重合工程の期間を変動させることにより変えることを除き、実施例3の操作を繰り返した。これにより得られたポリエチレン樹脂の組成および特性も、表IIIおよびIVにまとめる。

比較例16～19

これらの比較例では、異なる密度および／またはメルトインデックス有するエチレンポリマーを得るために、第1および第2重合工程におけるエチレンに対する水素の重合条件（モル比）、1-ヘキセン含量およびエチレン分圧を調整することを除き、および／またはブレンドの低分子量および高分子量ポリエチレン画分の比率を、第1および第2重合工程の期間を調整して変えることを除き、実施例3の操作を再び繰り返した。

【0087】

生成したポリエチレン樹脂の組成および特性を、表IIIおよびIVにまとめる。

実施例7

A. 触媒の調製

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

【0088】

支持体は、4.217ml/gの全細孔容積および322m²/gの表面積を有するシリカを使用した。このシリカは物理的に吸着した水を除去するために、高真空下のシュレンクライン (schlenk line)で3時間、乾燥することによりさらに調製した。5gのこのシリカを50mlのトルエンに懸濁し、そして磁気攪拌機、窒素入口および滴下漏斗を備えた丸底フラスコに入れた。

【0089】

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

【0090】

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

【0091】

得られた触媒は次にペンタンで洗浄し、そして軽い真空下で乾燥した。

B. ポリエチレン樹脂の調製

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

【0092】

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

【0093】

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

C. パイプ調製用の組成物の使用

工程Bで得られたポリエチレン樹脂を、3000重量ppmの酸化防止剤（これはチバ スペシャリティ ケミカルズ (CIBA Speciality Chemicals) から入手可能な商品名Irganox B225を有する化合物を含んで成る）、および2.25重量%のカーボンブラックと混合した。生成した化合物は、ワーナー アンド フレイダラー (Werner & Pfleiderer) 社から商品名ZSK58で入手可能な2軸押出機中で、215℃の温度で押出すことにより造粒した。

10

【0094】

その後パイプは、これらの粒子を1軸押出機により200℃で押出すことにより製造した。110mmの直径を有するパイプは、クラウス マフェイ (Krauss Mafei) 社から商品名KME1-70-30Bで販売されている1軸押出機により押出した。これらのパイプは11のSDR値を有し、このSDRは厚さに対する外径の比率である。また32mmパイプもレイフェンハウザー (Reifenhauer) 押出機で製造した。

【0095】

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

20

実施例 8

第1および第2の両反応槽で異なる重合条件を使用することにより実施例7を繰り返し、そして異なる条件を表Vにまとめる。生成した低分子量および高分子量画分の性質、およびまた最終的な樹脂の性質も表VIにまとめる。表VIは最終的な樹脂の毛管および動的粘度も明記する。樹脂はまた実施例7の樹脂と同じESCR (FNCTおよびノッチ付パイプ試験を使用して)、クリープ耐性、急速な亀裂伝播およびシャルピー衝撃エネルギー試験に供し、そして結果を表VIIにまとめる。

比較例 20

この比較例のポリエチレン樹脂は、市販のPE100化合物を含んでなり、そしてその化合物の特性を表VIおよびVIIにまとめる。

30

結果の比較

実施例1および2を比較例1～15と比較することにより、本発明の樹脂は本発明に従い製造したものではない樹脂ブレンドよりも、Bell試験により測定された有意により高い環境応力亀裂耐性を有することが分かる。さらに実施例3～6を比較例16～19の結果と比較すると、Bell試験およびFNCT試験の両方により測定された環境応力亀裂耐性が、本発明に従い製造した樹脂ブレンドでは有意に高められていることが分かる。さらに実施例7および8の樹脂を、市販のPE100化合物に対応する比較例20の樹脂と比較する時、本発明に従い製造した樹脂がFNCT試験およびノッチ付パイプ試験の両方で測定した良い環境応力亀裂耐性、および比較例の樹脂よりも有意に高いクリープ耐性を有することが分かる。さらに本発明に従い製造した樹脂は、既知の市販されているPE100樹脂に実質的に相当するか、またはそれ以上の急速な亀裂伝播に対する耐性およびシャルピー衝撃エネルギーを有する。

40

【0096】

さらに本発明のポリエチレン樹脂は、チーグラータッタパイプ樹脂である市販のPE100樹脂よりも低い毛管粘度 μ_2 を有することが分かる。したがって、より高い速度で本発明の樹脂は既知のPE100樹脂に比べて改善された加工性を表すことができる。さらに本発明に従い製造したポリエチレン樹脂は、市販のPE100チーグラータッタパイプ樹脂について典型的な最大値である200,000Pa.sよりも有意に高い $\eta_{0.01}$ も有する。したがってより低い速度で、本発明の樹脂は例えば既知のPE100樹脂と比べて、押出しされたパイプについて改善されたたるみに対する耐性を示すことができる。さらに本発明に従い製造し

50

た樹脂は一般に8より高い、最も多くは10より高い $\eta_{0.01}/\eta_1$ を有し、これは市販のPE100チーグラータパイプ樹脂により典型的に表される8の最大値よりも高い。ここでも本発明の樹脂が既知のPE100樹脂に比べて低い速度でより高い粘度、および高い速度でより低い粘度を示すことを示す。これは本発明の樹脂が、特にパイプおよび管継手の押出しについて改善された加工性を表すだけでなく、パイプを押出した後のたるみに対して改善された耐性も組み合わせて表すことを意味する。

【0097】

【表1】

表 I

	LMW 画分				HMW 画分				樹脂フレンド					
	P1	MI2	密度	Mw/Mn	P2	HLMI	密度	Mw/Mn	MI5	HLMI	密度	1-ヘキセン	Mw/Mn	ESCR Bell
	重量%	g/10'	Kg/m ³		重量%	g/10'	Kg/m ³		dg/分	dg/分	kg/m ³	g/Kg		h
実施例1	0.55	185.0	972.5	2.6	0.45	0.24	926.0	3.7	0.63	22.0	952.5	5.0	10.5	>850
実施例2	0.54	200.0	972.7	2.5	0.46	<0.1	924.0	4.6	0.28	13.0	951.4	7.0	11.7	>500
比較例1	0.58	103.0	970.8		0.42	0.19	931.5	4.7	0.84	28.0	956.9	3.0	11	<18
比較例2	0.65	11.5	964.7	2.8	0.35	0.17	933.6	4.6	0.83	17.0	955.0		7.2	<18
比較例3	0.75	3.3	961.1	2.9	0.25	0.30	934.8	4.7	1.50	22.0	955.1		4.5	<18
比較例4	0.85	2.1	959.9	2.9	0.15	0.10	927.8	5.6	1.70	23.0	955.2	3.0	4.4	<18
比較例5	0.80	2.1	959.9	2.9	0.20	0.16	927.8	4.4	1.00	17.0	949.1	9.0	4.6	<18
比較例6	0.64	21.0	966.4	2.7	0.36	0.10	927.8	5.6	0.78	19.4	953.5	3.0	7.6	<18
比較例7	0.50	185.0	972.5	2.6	0.50	0.39	935.2	4.6	0.52	15.9	956.2	3.0	10.9	<23
比較例8	0.52	200.0	972.7	2.5	0.48	0.17	933.6	4.6	0.36	13.6	956.8	4.0	12.6	<23
比較例9	0.56	45.0	968.5	2.7	0.44	0.17	933.6	4.6	0.48	13.3	954.3		9.2	<17
比較例10	0.59	32.0	967.5	3.1	0.41	0.10	927.1	4.3	0.79	21.0	954.5	2.0	9.3	20
比較例11	0.66	11.5	964.7	2.8	0.34	<0.1	923.5		0.82	17.5	950.3	7.0	6.4	50
比較例12	0.49	200.0	972.7	2.5	0.51	0.17	933.6	4.6	0.23	8.3	955.2		11.7	<15
比較例13	0.52	13.0	965.0	3.1	0.48	0.17	933.6	4.6	0.24	6.1	952.4		8.3	15-24
比較例14	0.70	0.6	956.3	3.4	0.30	0.39	935.2	4.6	0.39	6.5	950.7		4	<17
比較例15	0.84	0.4	954.8	3.3	0.16	0.22	920.0	4.0	0.62	8.5	950.2	4.0	3.8	<15

【0098】

【表2】

10

20

30

40

実施例Ⅱ

	μ_2	$\eta_{0.01}$	η_1	$\eta_{0.01}/\eta_1$
	dPa.s	Pa.s	Pa.s	
実施例1	17300	260000	25136	10.3
実施例2	19000	404630	35829	11.3
比較例1	16200	193190	20980	9.2
比較例2	21900	121160	19687	6.2
比較例3	20800	70359	13901	5.1
比較例4	20600	51105	12096	4.2
比較例5	23300	108610	17774	6.1
比較例6	19900	136230	19823	6.9
比較例7	19400	286100	28271	10.1
比較例8	19500	346120	33574	10.3
比較例9	21100	225350	28229	8.0
比較例10	18700	170350	22582	7.5
比較例11	21000	137710	20286	6.8
比較例12	22100	491710	42100	11.7
比較例13	28900	412620	39118	10.5
比較例14	35400	265750	28421	9.4
比較例15	32900	204300	25981	7.9

10

20

【0099】

【表3】

表Ⅲ

	LMW 画分 (第1工程)			HMW 画分 (第2工程)			樹脂ブレンド					ESCR	
	p1 重量%	MI2 g/10'	密度 kg/m ³	p2 重量%	HLMI* g/10'	密度* kg/m ³	MI5 dg/分	HLMI dg/分	密度 kg/m ³	ヘキセン g/kg	Mw/Mn	Bel試験 h	FNCT h
実施例3	0.58	330.0	973.0	0.42	0.04	922.4	0.41	18.5	953.3	4	14.3	>500	627
実施例4	0.60	335.0	973.3	0.4	0.02	917.7	0.38	19.9	952.5	6	14.9	>500	>4820
実施例5	0.54	134.0	971.0	0.46	0.02	921.3	0.19	7.1	949.8	7	11.1	>400	1445
実施例6	0.60	251.0	973.0	0.4	0.05	916.4	0.62	24.2	951.8	9	13.0	>500	2479
比較例16	0.90	0.99	957.4	0.10	0.02	913.8	1.17	15.9	953.4	2	4.8	<16	
比較例17	0.80	1.2	956.9	0.20	0.27	927.2	0.90	15.2	951.7	4.5	4.7	20-24	
比較例18	0.60	66.6	968.9	0.40	0.02	939.2	0.28	11.4	958.5		10.4	<16	
比較例19	0.53	160.0	972.1	0.47	0.02	934.1	0.14	5.7	956.0		12.5	16.25	6

* 計算値

【0100】

【表4】

10

20

30

40

表Ⅳ

	μ_2	$\eta_{0.01}$	η_1	$\eta_{0.01}/\eta_1$
	dPa.s	Pa.s	Pa.s	
実施例3	16900	455090	33241	13.7
実施例4	16200	525030	35742	14.7
実施例5	23100	734060	44582	16.5
実施例6	15800	348480	27667	12.6
比較例16	23700	103370	16586	6.2
比較例17	23000	179440	22649	7.9
比較例18	20100	553330	38758	14.3
比較例19	23800	825220	51787	15.9

10

【0101】

【表5】

表Ⅴ

	実施例7	実施例8
反応槽1		
C ₂ (%モル)	20.9	16.2
コモノマー	-	-
H ₂ /C ₂ (%モル/モル)	0.0588	0.0427
T (°C)	80	80
滞留時間(h)	1.82	1.83
反応槽2		
C ₂ (%モル)	12.80	14.97
C ₆ /C ₂ (%モル/モル)	3.1	9.1
H ₂ /C ₂ (%モル/モル)	-	-
T (°C)	75	75
滞留時間(h)	0.89	0.87

20

30

【0102】

【表6】

40

表 VI

	実施例7	実施例8	比較例20 (市販の PE 100)
LMW 画分(反応槽1)			
重量(%)	56.9	55.5	-
MI ₂ (g/10分)	459	149	-
密度(kg/m ³)	974.2	971.0	-
HMW 画分(反応槽2)			
重量(%)	43.1	44.5	-
HLMI (g/10分) *	0.03	0.04	-
密度(kg/m ³) *	919.4	919.6	-
ポリエチレン樹脂ブレンド			
ヘキセン g/kg	9	10	-
MI ₂ (g/10分)	0.26	0.2	0.34
HLMI (g/10分)	15.6	10.1	10.7
密度(kg/m ³)	952.2	949.5	~ 950**
μ ₂ (dPa・s)	16,800	19,900	> 21,000
η _{0.01} (Pa・s)	587,960	675,480	≤ 200,000
η ₁ (Pa・s)	39,722	43,426	-
η _{0.01} /η ₁	14.8	15.6	<8

* 計算値

**

市販のPE100樹脂は通常、約960kg/m³の密度を有するが、カーボンブラックを含むことによって樹脂の密度は約950kg/cm³と推定される。

【 0 1 0 3 】

【 表 7 】

表Ⅶ

	実施例7	実施例8	比較例20 (市販の PE 100)
ESCR			
FNCT 5 MPa, 80°C (h)	>4700	>4700	300
ノッチ付パイプ試験 4.6 MPa, 80°C (h)	3081	>2182	1000
クリーフ耐性 20°C (h)			
at 13.0 MPa	>2000	400	200
急速亀裂伝播性 (臨界圧10ハール)	-12.5 to -15°C	<-20°C	-5 to -15°C
シャルピー衝撃エネルギー (kJ/m ²) (-25°C)	14	19	10

10

20

フロントページの続き

- (72)発明者 ミシエル, ジャック
ベルギー・ビー—7181セネフ・シヨセドマルシュ2/セ
- (72)発明者 デュピール, マルク
ベルギー・ビー—7022モン・リュモーリスフラメン(アシユ)4
- (72)発明者 シベール, フアビヤン
ベルギー・ビー—1090ブリュッセル・クロローレンスオリビエ14
- (72)発明者 コスタ, ジヤン—ルイ
ベルギー・ビー—1850グランベルジエン・バンケンストラート38
- (72)発明者 ベトンビル, セルジュ
ベルギー・ビー—4102ウーグレー・リュデュレメ4/04
- (72)発明者 ルーイエ, ビルジル
ベルギー・ビー—1050ブリュッセル・アベニユオギユストロダン17
- (72)発明者 ダム, エリク
ベルギー・ビー—7190マルシユーレーエコーザンヌ・リュフエレ9

合議体

審判長 渡辺 仁

審判官 ▲吉▼澤 英一

審判官 松浦 新司

- (56)参考文献 特開平05-202242(JP, A)
国際公開第00/60001(WO, A1)
特開2000-103813(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L23/00-23/36

C08F4/00-4/82

C08F10/00-10/14

C08F297/08