

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5198181号
(P5198181)

(45) 発行日 平成25年5月15日(2013.5.15)

(24) 登録日 平成25年2月15日(2013.2.15)

(51) Int.Cl.		F I
CO8L 23/04	(2006.01)	CO8L 23/04
F17D 1/04	(2006.01)	F17D 1/04
F16L 9/04	(2006.01)	F16L 9/04

請求項の数 19 (全 50 頁)

(21) 出願番号	特願2008-206039 (P2008-206039)	(73) 特許権者	502141050
(22) 出願日	平成20年8月8日(2008.8.8)		ダウ グローバル テクノロジーズ エル
(62) 分割の表示	特願2003-521716 (P2003-521716)		エルシー
原出願日	平成14年8月16日(2002.8.16)		アメリカ合衆国 ミシガン州 48674
(65) 公開番号	特開2009-7579 (P2009-7579A)		, ミッドランド, ダウ センター 204
(43) 公開日	平成21年1月15日(2009.1.15)	(74) 代理人	100092783
審査請求日	平成20年8月8日(2008.8.8)		弁理士 小林 浩
(31) 優先権主張番号	60/313,357	(74) 代理人	100095360
(32) 優先日	平成13年8月17日(2001.8.17)		弁理士 片山 英二
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100120134
			弁理士 大森 規雄
		(74) 代理人	100110663
			弁理士 杉山 共永

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 双峰性ポリエチレン組成物及び該組成物から製造される製品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

組成物の全重量の35～65重量%の量である低分子量(LMW)エチレンホモポリマー成分、及び組成物の全重量の65～35重量%の量である0.905～0.955g/cm³の範囲の密度を有する高分子量(HMW)エチレンインターポリマー成分を含むポリエチレン組成物であって、

前記LMW成分が8より小さい分子量分布MWD^Lを有し、前記HMW成分が3より小さい分子量分布MWD^Hを有し、

前記ポリエチレン組成物が、双峰性の分子量分布及び-20より低い延性-脆性転移温度T_{d b}を有し、前記ポリエチレン組成物が、30又はそれより小さいM_w/M_n比によって定義される分子量分布(MWD)を有し、及び前記HMW成分が実質的に均一なモノマー分布又は逆転モノマー分布を有していることを特徴とする、前記ポリエチレン組成物。

【請求項2】

前記LMW成分が0.965g/cm³より大きい密度を有している、請求項1に記載のポリエチレン組成物。

【請求項3】

前記T_{d b}が-25より低い、請求項1に記載のポリエチレン組成物。

【請求項4】

前記T_{d b}が-30より低い、請求項1に記載のポリエチレン組成物。

【請求項 5】

前記 T_{db} が - 40 より低い、請求項 1 に記載のポリエチレン組成物。

【請求項 6】

前記 T_{db} が - 50 より低い、請求項 1 に記載のポリエチレン組成物。

【請求項 7】

前記ポリエチレン組成物の分子量分布 M_w / M_n が、ゲル透過クロマトグラフィーを用いて測定した場合に 20 より小さいか又はそれと等しい、請求項 1 に記載のポリエチレン組成物。

【請求項 8】

前記ポリエチレン組成物が、ASTM D - 1238 (コンディション 21.6 kg / 190 及び 5 kg / 190) に従って測定した場合に、22.5 より小さいか又はそれと等しい $I_{2.1.6} / I_5$ 比を有していることを特徴とする、請求項 1 に記載のポリエチレン組成物。

10

【請求項 9】

前記ポリエチレン組成物が、ASTM D - 1238 (コンディション 21.6 kg / 190) に従って測定した場合に、3 g / 10 分から 12 g / 10 分までの範囲の $I_{2.1.6}$ を有していることを特徴とする、請求項 1 に記載のポリエチレン組成物。

【請求項 10】

前記ポリエチレン組成物が、ASTM D - 1238 (コンディション 21.6 kg / 190) に従って測定した場合に、12 g / 10 分から 50 g / 10 分より小さい値までの範囲の $I_{2.1.6}$ を有していることを特徴とする、請求項 1 に記載のポリエチレン組成物。

20

【請求項 11】

前記ポリエチレン組成物が、ASTM D - 1238 (コンディション 5 kg / 190) に従って測定した場合に、0.1 g / 10 分から 2 g / 10 分までの範囲の I_5 を有していることを特徴とする、請求項 1 に記載のポリエチレン組成物。

【請求項 12】

前記ポリエチレン組成物が、 0.938 g / cm^3 より大きい密度を有していることを特徴とする、請求項 1 に記載のポリエチレン組成物。

【請求項 13】

前記 HMW 成分が、逆転モノマー分布を有していることを特徴としている、請求項 1 に記載のポリエチレン組成物。

30

【請求項 14】

前記ポリエチレン組成物の M_w / M_n が 25 又はそれより小さい、請求項 1 に記載のポリエチレン組成物。

【請求項 15】

前記ポリエチレン組成物の M_w / M_n が 5 ~ 20 である、請求項 1 に記載のポリエチレン組成物。

【請求項 16】

請求項 1 から 15 のいずれかに記載のポリエチレン組成物から造られた製造物である製品。

40

【請求項 17】

前記製品が配水管である、請求項 16 に記載の製品。

【請求項 18】

前記製品がガス管である、請求項 16 に記載の製品。

【請求項 19】

請求項 1 に記載のポリエチレン組成物を用いて管を製造することを含む、管の有効寿命を増加させる方法。

【発明の詳細な説明】

50

【技術分野】

【0001】

本発明は、双峰性の(bimodal)分子量分布を有する高密度ポリエチレン組成物及び前記組成物から製造される製品、とりわけ、高いトップロードの吹込成形品(high topload blow molding)及び高温又は高圧の、長期耐用管(long duration pipe)に関する。

【0002】

ポリエチレン管は、重量が軽く、扱いやすく、そして無腐蝕性である。さらに、ポリエチレン管の剛性は、それらを地下に配管することができるほどに比較的高く、そしてポリエチレン管の可撓性も、それらが地面の動きに合わせられるほどに比較的高い。これらの有用な特徴により、ポリエチレン管の使用量は近年急速に増加している。

10

【0003】

前記の望ましい特徴に加えて、ポリエチレン管は、(1)それらが設置されるとき及び設置された後に与えられる衝撃に耐えるのに十分な耐衝撃性；及び(2)ガス圧又は水圧下での優れた長期間の耐久性(とりわけ、環境応力亀裂抵抗及び内圧クリープ抵抗)を有していなければならない。

【0004】

長期間の耐久性に関して、通常の管は、ISO標準、すなわち、約8MPaの、円周方向応力で表現される、内圧下で常温において50年間の耐久性を満たしていなければならない。しかしながら、通常のポリエチレン管は、さらに過酷な条件下での用途、例えば、大きな径を有し及び高い内圧を受ける、ガス又は水道水用の主管には、長期間の耐久性においてまだ不十分である。この理由のため、通常のポリエチレン管は、現在、小さい径を有する、枝管などにのみ使用されているに過ぎない。

20

ポリエチレン管の長期間の耐久性は、環境応力亀裂、すなわち、管に加えられる内圧が長期間にわたり管への円周方向における引張応力として働く場合に惹起される亀裂に対する抵抗により決定されるものと考えられる。従って、ポリエチレン管の長期間の耐久性を改善するために、環境(引張)応力亀裂抵抗を改善することが必要である。

【0005】

樹脂管(plastic pipe)の用途に対して、ISO9080及びISO1167に示されている周方向(フープ)応力性能は重要な要件である。これらの手順(procedure)は、20で50年間にわたる管材料の静水耐圧力を予測する外挿法によるプラスチック材料の長期のクリープ破壊挙動を示している。典型的には、長期予測性能試験に関して、候補たる管材料を種々の応力に置き、そして所定の温度における耐用年数(lifetime)を決定する。20で50年間への外挿に対して、より高温での試験も行う。各温度において測定された耐用年数曲線は、典型的には、高い応力でより少ない耐用年数の延性破壊モード又は低い応力でより長い耐用年数の脆性破壊モードからなっている。延性破壊モードはステージI破壊といい、逆に脆性破壊モードはステージII破壊という。

30

【0006】

水及びガスの分配用の第一世代及び第二世代のポリエチレン管は、それぞれフープ応力6.3MPa及び8MPaに対する最小必要強度(minimum required strength)(MRS)等級(rating)を有しており、そしてそれぞれPE63及びPE80として公知である。PE100管として公知である第三世代のポリエチレン管は、MRS等級10に合致する。MRS等級は、MRS等級10がポリエチレン材料から製造された管が20において50年間10MPaに耐えなければならないことを定める前記ISO手順に基づいている。

40

【0007】

別の重要な管又は耐久性材料の性能要件は、急速な(rapid)亀裂生長(RCP)に対する抵抗性である。管材料のRCPは、典型的には、ISO13477(いわゆる「S4」試験)に従い、押し出し管を試験することにより測定される。しかしながら、S4試験は小規模の評価には精度が良くなく、そしてそういうものとして種々の小規模の試験が樹脂管工業に導入されてきた。小規模試験は、逆シャルピー試験及びプレーン高速二重擦り試験

50

(Plane High-Speed Double Torsion test)、並びに格付け試験、例えば、臨界歪みエネルギー放出速度試験又は圧縮成形された材料への G_c 測定を含んでいる。また、材料の延性から脆性への (ductile to brittle) 転移温度 T_{db} が低ければ低いほど、その R C P 抵抗性は良好となる。

【 0 0 0 8 】

ポリエチレン組成物の環境応力亀裂抵抗を改善するために、ポリエチレンの分子量を増加させるか又は密度を低下させることが公知である。しかしながら、分子量を増加させると、ポリエチレンの流動性が低下するので、成形特性、例えば、管押し出し特性及び射出成形性が損なわれる。密度を低下させた場合は、ポリエチレンの剛性が望ましくない程に低下する。

10

【 0 0 0 9 】

多数の管組成物が公知となり使用されてきているが、改善された耐久性材料、とりわけ、ガス及び水の輸送及び分配の配管設備のための耐久性材料に対する要求がある。好ましくは、この材料は、改善された耐久性及び / 又はより高い温度有効寿命を示していなければならない。とりわけ、遅速の (slow) 亀裂生長及び / 又は急速な亀裂生長に対する良好な抵抗性を有する高密度ポリエチレン耐久性材料に対する要求が未だに存在している。

【 0 0 1 0 】

本発明者らは、改良された耐久性を示す双峰性の高密度ポリエチレン組成物を発見した。この新規の組成物は、約 8 より小さい分子量分布 MWD^L を有する低分子量 (LMW) エチレンホモポリマー成分及び均質な高分子量 (HMW) エチレンインターポリマー成分を含有している。この組成物は、双峰性の分子量分布及び - 20 より小さい延性 - 脆性転移温度 (ductile-brittle transition temperature) T_{db} を有していることを特徴としている。好ましくは、この新規組成物の全 M_w / M_n (分子量分布すなわち MWD を示す) は比較的狭く、そして LMW 成分の M_w / M_n は比較的狭く、又は LMW 成分及び HMW 成分の両方の MWD も比較的狭く、又は各成分の MWD は比較的狭く且つ互いに他と完全に識別可能である。ある態様において、HMW 成分は「逆転 (reverse) コモノマー分布」により特徴付けられている。

20

【 0 0 1 1 】

本発明の態様は、配水管 (water pipe) 又は配油管及び他の製品を製造するのに用いることができる新規のポリエチレン組成物である。この新規組成物は、低分子量 (LMW) エチレンホモポリマー成分及び高分子量 (HMW) エチレンインターポリマー成分を含んでいる。この新規組成物は、比較的狭い双峰性の分子量分布を特徴としている。この新規組成物の分子量分布の双峰性は、LMW 成分及び HMW 成分の MWD における違いによるものである。好ましくは、LMW 成分及び HMW 成分の MWD は個々に単峰性 (unimodal) であるが、混合された場合に、得られる組成物が全体として双峰性の分子量分布を有しているように互いに相違しており且つ識別可能である。LMW エチレンホモポリマー成分は、約 8 より小さい分子量分布 MWD^L を有しており、そしてこの新規組成物は、- 20 より低い延性 - 脆性転移温度 T_{db} を有していると特徴付けられる。ある態様において、HMW 化合物は、実質的に均質なコモノマー分布又は逆転コモノマー分布により特徴付けられる。

30

40

【 0 0 1 2 】

以下の記載において、本明細書に開示した全ての数は、「約 (about)」又は「およそ (approximately)」を数と一緒に用いているかにかかわらず、およその値である。それらは、1%、2%、5%、そして場合により、10~20%まで変化することができる。下限値 R^L 及び上限値 R^U と一緒に数字範囲を開示するときはいつも、その範囲内の任意の数字も明確に開示されている。とりわけ、範囲内の下記数字は明確に開示されている： $R = R^L + k \cdot (R^U - R^L)$ 、ここで式中の k は 1% の増分を有する 1% から 100% までの範囲の変数であり、すなわち、 k は 1%、2%、3%、4%、5%、...、50%、51%、52%、...、95%、96%、97%、98%、99%、又は 100% である。さらに、前記に定義した 2 つの R の数字により定義された任意の数字範囲も明確に開示され

50

ている。

【0013】

「実質的に均質なモノマー分布」なる用語は、本明細書中で、HMW成分の分子量範囲を横断する(across)ポリマー画分のモノマー含有量が10重量%、好ましくは、8重量%、5重量%、又は2重量%より少なくだけ変化することを意味するように用いる。

「均質なポリマー」なる用語は、本明細書中で、比較的狭い分子量分布を有する重合生成物であって、実質的に同じ分子量を有する鎖のモノマー含量が鎖から鎖までで実質的に変化しないこと、換言すれば、ポリマーが所定の分子量の鎖内で比較的均質なモノマーの配列(sequencing)を示すことを示している、重合生成物をいうように用いる。

【0014】

「逆転モノマー分布(reverse comonomer distribution)」なる用語は、本明細書中で、HMW成分の分子量範囲にわたり、種々のポリマー画分のモノマー含量が実質的に均一でなく及びそのより高分子量画分が比例的により高いモノマー含量を有していることを意味するように用いる。実質的に均一なモノマー分布及び逆転モノマー分布は両方とも、分画法、例えば、ゲル透過クロマトグラフィー-示差粘度測定法(differential viscometry)(GPC-DV)、昇温溶離画分-示差粘度法(TREF-DV)又はクロス-分画法を用いて測定することができる。

【0015】

本明細書中で用いる「双峰性(bimodal)」なる用語は、GPC曲線のMWDが、一方の成分ポリマーが他方の成分ポリマーのMWDに関してハンプ、ショルダー又はテールとして存在していることさえできる2成分ポリマーを示すことを意味する。双峰性のMWDは、2成分：LMW成分及びHMW成分に、デコンポリューションすることができる。デコンポリューション後、各成分の最大の半分(half maxima)のピーク幅(WAHM)及び平均分子量(M_w)を得ることができる。次いで、これらの2成分間の分離度(「DOS」)を下記方程式により計算することができる：

【数1】

$$DOS = \frac{M_w^H - M_w^L}{WAHM^H + WAHM^L}$$

上式中、 M_w^H 及び M_w^L は、HMW成分及びLMW成分の各重量平均分子量であり； $WAHM^H$ 及び $WAHM^L$ は、HMW成分及びLMW成分に対するデコンポリューションされた分子量分布曲線の最大の半分の各ピーク幅である。新規組成物のDOSは約0.01又はそれより高い。ある態様において、DOSは、約0.05、0.1、0.5又は0.8より高い。好ましくは、双峰性成分のDOSは、少なくとも約1又はそれより高い。例えば、DOSは、少なくとも、約1.2、1.5、1.7、2.0、2.5、3.0、3.5、4.0、4.5又は5.0である。ある態様において、DOSは、約5.0～約100、約100～500、又は約500～1,000である。DOSは上記範囲内の任意の数字であることができることに留意されたい。他の態様において、DOSは1,000を超える。もちろん、ある態様において、「双峰性の分子量分布」は、2つより多いピークに適合させるように自由度をもってデコンポリューションすることができる。ある態様において、「双峰性」なる用語は、多峰性(multimodal)ポリマー、例えば、LDPEを含むものではない。

【0016】

比較例の全MWDに関して又は本発明組成物の成分ポリマーのMWDに関して本明細書中で用いる「単峰性」なる用語は、GPC曲線のMWDが実質的に複数の成分ポリマーを示さない(すなわち、ハンプ、ショルダー又はテールがGPC曲線に全く存在していないか又は実質的には識別することができない)ことを意味している。換言すれば、DOSは、ゼロ又は実質的にゼロに近い。

【0017】

LMW成分及びHMW成分の分子量分布に関して、本明細書中で用いる「識別可能」な

10

20

30

40

50

る用語は、得られたGPC曲線において2つの対応する分子量分布の実質的なオーバーラップが存在しないことを意味する。すなわち、各分子量分布は十分に狭いものであり、そしてそれらの平均分子量は両方の成分が実質的に、その高分子量側に並びに低分子量側にベースラインを示すのに十分なほど相違している。換言すれば、DOSは、少なくとも1であり、好ましくは、少なくとも2、4、5、7、9又は10である。

【0018】

「インターポリマー」なる用語は、例えば、コポリマー又はターポリマーを示すように本明細書中で用いる。すなわち、少なくとも1つの他のモノマーをエチレンと重合してインターポリマーを造る。

組成物の分子量分布 M_w/M_n は、好ましくは、20より小さく、より好ましくは、19より小さいか又はそれに等しく、最も好ましくは、18より小さいか又はそれに等しく、とりわけ、17.5より小さいか又はそれに等しく、そして最もとりわけ、約10~約17.5の範囲にある。ある態様において、組成物全体のMWDは、10より小さく、例えば、約5、約7、又は約9である。これに代えて、組成物は、好ましくは、22.5より小さいか又はそれに等しく、より好ましくは、22より小さいか又はそれに等しく、最も好ましくは、21より小さいか又はそれに等しく及びとりわけ、20より小さいか又はそれに等しい $I_{21.6}/I_5$ 比を有していると特徴付けられる。

【0019】

比較的狭い分子量分布である、双峰性のポリエチレン組成物も、 0.94 g/cm^3 より大きい又はそれに等しく、好ましくは、約 $0.94\sim 0.97\text{ g/cm}^3$ の範囲の、より好ましくは、約 $0.948\sim 0.968\text{ g/cm}^3$ の全体密度、及び 0.5 g/10分 より小さいか又はそれに等しく、好ましくは、約 $0.01\sim 0.5\text{ g/10分}$ の範囲の、より好ましくは、約 $0.05\sim 0.45\text{ g/10分}$ の I_5 メルトインデックスを有していると特徴付けられる。

【0020】

これに代えて、新規組成物は、WO99/14271(その開示を参考までに本明細書に引用する)に詳細が記載されているATREF-DV分析を用いて測定される、式中の M_{v1} がLMW高密度成分の粘度平均分子量であり及び M_{v2} がHMWインターポリマー成分の粘度平均分子量である、0.8より小さいか又はそれに等しく、好ましくは、0.6より小さいか又はそれに等しく、より好ましくは、0.4より小さいか又はそれに等しい M_{v1}/M_{v2} 比を有していると特徴付けることができる。WO99/14271は、多成分ポリマーブレンド組成物に対する適切なデコンポリューション法も記載している。

【0021】

ある態様において、新規組成物は、低い延性-脆性転移温度 T_{db} により特徴付けられる。 T_{db} は、S4試験により測定することができ、そして急速亀裂生長測定に対する臨界温度と呼ぶこともある。 T_{db} は、シャルピーモードにおける臨界歪みエネルギー放出速度 G_c 測定値から決定することもできる。本明細書中に記載の新規組成物の一部は、約-20より小さい T_{db} を有している。好ましくは、 T_{db} は、約-30より小さいか又はそれに等しく、又は約-40より小さいか又はそれに等しい。さらに好ましくは、 T_{db} は、約-45より小さいか又はそれに等しい。ある態様においては、 T_{db} は、約-50又は約-60より小さいか又はそれに等しい。

【0022】

一部の新規組成物は、PENT試験により測定される遅速の亀裂生長に対する例外的抵抗性(exceptional resistance)によっても特徴付けることができる。典型的には、本明細書に記載の組成物は、2.4MP及び80において約110,000分又はそれより大きいPENT耐用年数を有している。好ましくは、組成物は約150,000~約200,000分又はそれより大きいPENT耐用年数を有している。最も好ましくは、組成物は、約250,000~約500,000分のPENT耐用年数を有している。

【0023】

一般的には、本発明の新規組成物は、任意の量のLMW成分又はHMW成分を含んでい

10

20

30

40

50

ることができ、すなわち、どちらかの成分は約0.5重量%～約99.5重量%で存在していることができる。ある態様において、この新規組成物は、低分子量(LMW)高密度エチレンホモポリマー成分約35～約65重量%、好ましくは、約45～約55重量%を含んでいる。LMW成分は2000g/10分より小さいか又はそれに等しい I_2 メルトインデックスを有しており、好ましくは、約30～約2000g/10分、より好ましくは、40～1000g/10分、最も好ましくは、約50～約150g/10分の I_2 メルトインデックスを有していると特徴付けられる。LMW成分の M_w は、好ましくは、約10,000～約40,000g/モル、より好ましくは、約25,000～約31,000g/モルの範囲にある。LMW成分の M_w/M_n は、好ましくは、8より小さく、より好ましくは、5より小さく、最も好ましくは、約3又はそれより小さい。他の態様において、LMW成分の M_w/M_n は、約2又はそれより小さい。ある態様において、LMW成分の分子量分布 M_w/M_n は、約1.5～約4.8の範囲内である。ある態様において、LMW成分の M_w/M_n は、最も好ましくは、約3.2～約4.5の範囲内である。LMW成分の密度は、好ましくは、0.960g/cm³より大きく、より好ましくは、0.965g/cm³より大きい又はそれに等しく、そして最も好ましくは、0.970g/cm³より大きい又はそれに等しい。

10

【0024】

新規組成物は、約65～約35重量%、より好ましくは、約55～約45重量%の高分子量(HMW)エチレンインターポリマー成分を含んでいる。HMWインターポリマー成分は、0.1g/10分より小さいか又はそれに等しい I_2 メルトインデックスを有しており、好ましくは、約0.001～約0.1g/10分、より好ましくは、約0.005～約0.05g/10分、最も好ましくは、約0.0085～約0.016の I_2 メルトインデックスを有していると特徴付けられる。HMW成分も約0.1～約1.0g/10分の範囲にあるその $I_{21.6}$ メルトインデックスにより特徴付けられる。ある態様において、 $I_{21.6}$ は、好ましくは、約0.1～約0.6g/10分、好ましくは、約0.1～約0.5g/10分、より好ましくは、約0.3～約0.4g/10分の範囲にある。他の態様において、 $I_{21.6}$ は、0.6より大きく約1.0g/10分まで、好ましくは、約0.65～約0.95g/10分、より好ましくは、約0.7～約0.9g/10分の範囲にある。

20

【0025】

HMW成分の M_w は、好ましくは、約100,000～約600,000g/モルの範囲、より好ましくは、約300,000～約500,000g/モルの範囲、そして最も好ましくは、約375,000～約450,000g/モルの範囲にある。HMW成分の分子量分布 MWD^H は、ブロードであることができるが、典型的には約8より小さい。ある態様において、 MWD^H は約5より小さい。ある好ましい態様は、約3又はそれより小さく、より好ましくは、約2又はそれより小さい MWD^H のHMW成分を有している。

30

【0026】

好ましくは、HMW成分は、約0.905～約0.955g/cm³の範囲の密度を有している。ある態様において、好ましい密度範囲の下限は、約0.910g/cm³又は約0.915g/cm³又は約0.920g/cm³である。ある態様において、HMW成分の密度の上限は、約0.950g/cm³、約0.940g/cm³、又は約0.930g/cm³であることができる。

40

好ましくは、各成分の MWD は、単峰性であり、そしてより好ましくは、単峰性且つ識別可能である。好ましくは、HMW成分とLMW成分とのモル重量の比 M_w^H/M_w^L は、約1.3又はそれより大きい。

【0027】

ある態様において、HMW成分の M_w/M_n は比較的狭い。すなわち、好ましくは、HMW成分の M_w/M_n は4.8より小さく、より好ましくは、4.5より小さいか又はそれに等しく、最も好ましくは、約1.5～約4の範囲内であり、そしてとりわけ、約2.7～約3.1の範囲内である。HMW成分の密度は、約0.949g/cm³より小さいか又

50

はそれに等しく、好ましくは、約 0.945 g/cm^3 より小さいか又はそれに等しく、そしてより好ましくは、約 $0.92 \sim 0.943 \text{ g/cm}^3$ の範囲内である。

【0028】

他の態様において、HMWインターポリマー成分は、均質なポリマーであり、又は実質的に均一なコモノマー分布を有していることを特徴としている。エチレンインターポリマーに対するコモノマー分布の相対的な均一性に関する情報は、典型的には、本明細書中で互換的に(interchangeable)用いる、SCBDI(短鎖枝分布インデックス(Short Chain Branch Distribution Index))又はCDBI(組成物分布枝インデックス(Composition Distribution Branch Index))により記載される。SCBDIは、全モルコモノマー含量中央値(median total molar comonomer content)の50%以内のコモノマー含量を有するポリマー分子の重量%として定義されるものであり、そしてベルヌイ分布に対して予想されるコモノマー分布に対するインターポリマーにおけるコモノマー分布の比較を表している。インターポリマーのSCBDIは、例えば、Wild et al., Journal of Polymer Science, Poly. Phys. Ed., Vol.20, p.441(1982); 米国特許第4,798,081号; 米国特許第5,008,204号; 又はL.D.Cady, "The Role of Comonomer Type and Distribution in LLDPE Product Performance", SPE Regional Technical Conference, Quaker Square Hilton, Akron, Ohio, October 1-2, p.107-119(1985) (これらの4つ全ての開示を参考までに本明細書に引用する)に記載のように、TREFから容易に計算することができる。

10

【0029】

好ましいTREF法は、SCBDI計算においてページ量を含んでいない。より好ましくは、インターポリマーのコモノマー分布及びSCBDIは、米国特許第5,292,845号; 米国特許第4,798,081号; 米国特許第5,089,321号に記載の方法及びJ.C.Randall, Rev. Macromol. Chem. Phys., C29, p.201-317 (これらの4つ全ての開示を参考までに本明細書に引用する)による方法に従って ^{13}C NMR分析を用いて測定する。

20

【0030】

分析的昇温溶離分画分析(米国特許第4,798,081号に記載されており本明細書中では「ATREF」と略す)において、分析すべき組成物を適切な熱溶媒(例えば、トリクロロベンゼン)中に溶かし、そして徐々に温度を下げることにより不活性担体(ステンレス鋼ショット)を含有するカラム中で結晶化させる。このカラムには、屈折率検出器及び示差粘度計(DV)検出器が備えられている。次いで、溶離溶媒(トリクロロベンゼン)の温度を徐々に上げることによりカラムから結晶化ポリマーサンプルを溶離させることによりATREF-DVクロマトグラム曲線を作成する。ATREF曲線は、溶離温度が下がるにつれてコモノマー含量が増加するようにサンプル全体を通じてどの程度均一にコモノマー(例えば、オクテン)が分布しているかを示しているため、ATREF曲線は、しばしば、短鎖分枝(branching)分布(SCBD)とも呼ばれる。屈折率検出器は短鎖分布情報を与え、そして示差粘度計検出器は粘度平均分子量の概算を与える。短鎖分枝分布及び他の組成物情報は、結晶分析分画(crystallization analysis fractionation)、例えば、Polymer Char(スペイン、バレンシア)から市販されており入手可能なCRYSTAF分画分析パッケージ(fractional analysis package)を用いて測定することができる。

30

40

【0031】

従って、インターポリマー成分のコモノマー分布が実質的に均一である場合、それは50%より大きい、とりわけ、70%より大きい、そして最もとりわけ、約90、95、又は99%より大きいSCBDIを有している。SCBDI測定は、明確に、前記ポリマーを、一般的に約55%より小さいSCBDI値により評価される広い組成物分布を一般的に有している極めて低密度のポリエチレン類(VLDPEs)から区別している。

【0032】

好ましくは、均質なコモノマーは、示差走査熱量測定法(differential Scanning Calorimetry)(DSC)により測定された場合に、約60 ~ 約110 のピーク融点(T_m)

50

を有する、本質的に単一の(singular)融点特性を示す。好ましくは、均質なコポリマーは、約80 ~ 約100 のDSCピーク T_m を有している。本明細書中で用いる場合、「本質的に単一の融点」なる用語は、材料の少なくとも約80重量%が約60 ~ 約110の範囲内の温度における単一の T_m ピークに対応していること、及び本質的に、材料の実質的画分がDSC分析により測定された場合に、約115 を超えるピーク融点を持たないことを意味している。DSC測定は、パーキンエルマーシステム7熱分析システム(Perkin Elmer System 7 Thermal Analysis System)により行う。報告された融点情報は、第2の融点データであり、すなわち、サンプルを10 /分のプログラムされた速度でその臨界範囲未満の温度まで加熱する。次いで、サンプルを10 /分のプログラムされた速度で再加熱(第2の融点)する。より高い融点ピークの存在は、皮膜(film)特性、例えば、ヘーズを害するものであり、そして最終皮膜のシール開始温度における意味のある低下に対する変化を弱める。

【0033】

均質なポリマーの製造方法は、米国特許第5,206,075号、米国特許第5,241,031号、及びPCT国際特許出願WO93/03093に開示されており、それらの各々の全体を参考までに本明細書に引用する。均質なエチレン-オレフィンコポリマーの一種類(one genus)の製造及び用途に関する更なる詳細は、Hodgson, Jr. に対する米国特許第5,206,075号;メタ(Mehta)に対する米国特許第5,241,031号;エクソン・ケミカル社(Exxon Chemical Company)の名による、PCT国際特許出願公報番号WO93/03093;エクソン・ケミカル・パテント社(Exxon Chemical Patents, Inc.)の名による、PCT国際特許出願公報番号WO93/03414に開示されており、これら4つ全ての全体を参考までに本明細書に引用する。さらに別の種類の均質なエチレン-オレフィンコポリマーが、レイ(Lai)等に対する米国特許第5,272,236号、及びレイ(Lai)等に対する米国特許第5,278,272号に開示されており、それらの両方の全体を参考までに本明細書に引用する。

【0034】

均質に分枝した線状エチレン-オレフィンインターポリマーは、均質の短鎖分枝分布を与える重合方法(例えば、米国特許第3,645,992号においてエルストン(Elston)により記載されている方法)を用いて製造することもできる。エルストン(Elston)は、可溶性のバナジウム触媒系を用いて前記ポリマーを製造する。しかしながら、他者、例えば、三菱・ペトロケミカル社(Mitsui Petrochemical Company)及びエクソン・ケミカル社は、いわゆるシングルサイト(single site)触媒系を用いて、均質な線状構造を有するポリマーを製造する。イーウェン(Ewen)等に対する米国特許第4,937,299号及びツツイ等に対する米国特許第5,218,071号は、均質な線状エチレンポリマーの製造に対してハフニウムを基剤とする触媒系の使用を開示している。均質な線状エチレン-オレフィンインターポリマーは、現在、商品名「タフマー(Tafmer)」の下に三菱・ペトロケミカル社から、及び商品名「イグザクト(Exact)」の下にエクソン・ケミカル社から入手することができる。

【0035】

実質的に線状であるエチレン-オレフィンインターポリマーは、アフィニティー(AFFINITY)(商標)ポリオレフィンプラスチックとしてザ・ダウ・ケミカル社から入手することができる。実質的に線状であるエチレン-オレフィンインターポリマーは、米国特許第5,272,236号、米国特許第5,278,272号、及び米国特許第5,665,800号に従って製造することができ、これらを参考までに本明細書に引用する。

【0036】

他の適切な均質のエチレン-オレフィンポリマーは、その全体を参考までに本明細書に引用する、米国特許第6,054,544号の教示に従って製造される超低分子量ポリマーを含んでいる。

【0037】

さらに他の態様において、HMWエチレンインターポリマー成分は、インターポリマー

10

20

30

40

50

成分中のより高い量のモノマーがインターポリマー成分の高分子量画分に含まれているような、逆転モノマー分布を有していることを特徴としている。すなわち、インターポリマー成分の平均 M_w より大きい又はそれと等しい M_w を有するポリマー画分は、インターポリマー成分の平均 M_w より小さい M_w を有するポリマー画分より高い重量平均量のモノマーを有していることを特徴としている。例えば、ある態様において、300,000 g / モルより大きい又はそれと等しい M_w を有する全ポリマー画分の合計モルモノマー含量は、100,000 g / モルより小さい又はそれと等しい M_w を有するそれらポリマー画分のモルモノマー含量より少なくとも25%高く、より好ましくは、少なくとも30%高いであろう。

【0038】

10

逆転モノマー分布は、以下のように定量することができる。エチレンコポリマー成分に関して、エチレンコポリマーのクロス分画クロマトグラフィー(CFC)において、抽出の最大量が示される第一の温度と、96の前記第一の温度より10高い温度かのおいづれかである、より低い温度である第二の温度との間の範囲内にある任意の温度 T ()における抽出に関して、任意の温度 T ()と、分子量における点でコポリマー画分の分子量分布プロフィールが最大強度を有するピークを示す、任意の温度 T ()において抽出されるコポリマー画分の分子量分布プロフィール上の分子量における点との関係を、前記第一の温度と前記第二の温度との間の範囲内で近似(approximate)直線を得るべき最小二乗法により処理し; CFCにおける抽出温度の全範囲に温度において抽出されたコポリマー画分の、パーズを除いた、全量に対して1重量%より少ない量のコポリマー画分が存在する場合に、そのコポリマー画分は、前記の近似直線の計算から除外することができ; 前記の近似直線は、下記式(I)により定義された範囲内の傾きを有する。

20

$$-1 \{ \log M_p(T^1) - \log M_p(T^2) \} / (T^1 - T^2) = 0.005 \quad (I)$$

上記式中、 T^1 及び T^2 は、前記第一の温度と前記第二の温度との間の範囲内における2つの異なる任意の抽出温度 T ()であり、そして

$M_p(T^1)$ 及び $M_p(T^2)$ は、それぞれ、前記の近似直線上で T^1 及び T^2 に対応する分子量である。

【0039】

上記式(I)において、 $\{ \log M_p(T^1) - \log M_p(T^2) \} / (T^1 - T^2)$ なる用語は、前記の近似直線の傾きを示している。

30

ある態様において、クロス分画クロマトグラフィー(CFC)は、CFC T-150 A(三菱化学株式会社(Mitsubishi Kagaku Corp.)、日本により製造及び販売されている)を用いて行う。CFCによる測定は、以下のように実施する: サンプル20mgを温度140を有するジクロロベンゼン20mL中に溶解させ、それによりサンプルの溶液を得る。次いで、得られた溶液5mLをガラスビーズを満たしたTREF(昇温溶離分画)カラムに加え、そしてこの溶液を1 / 分の速度で0まで冷却する。引き続き、この溶液を、1 / 分の速度で溶液の温度を上げるように加熱し、それによってコポリマー画分を抽出する。次いで、この抽出したコポリマー画分を、GPCカラム・ショーデックス(Shodex)AD806MS(昭和電工株式会社(Showa Denko K.K.)、日本により製造及び販売されている)を用いてゲル透過クロマトグラフィーに付した後、ニコレット・マグナ(Nicolet Magna) - IR分光計550(ニコレット社(Nicolet Co., Ltd.)、米国により製造及び販売されている)を用いたフーリエ変換赤外分光法(FT-IR)に付す。

40

【0040】

通常のコブレン触媒を用いて製造される通常のエチレンコポリマーに関して、傾き $\{ \log M_p(T^1) - \log M_p(T^2) \} / (T^1 - T^2)$ は一般的に正の値である。最近では実用化されてきている通常のコブレン触媒を用いて製造される通常のエチレンコポリマーに関して、傾き $\{ \log M_p(T^1) - \log M_p(T^2) \} / (T^1 - T^2)$ は、ほとんど0であり、従ってそれらのエチレンコポリマーは実質的に均一なモノマー分布を有している。

【0041】

50

本発明のある態様におけるエチレンコポリマー成分は、負の値（ $-0.005 \sim -1$ の範囲内）の比較的大きい傾き $\{ \log M_p(T^1) - \log M_p(T^2) \} / (T^1 - T^2)$ を有している。このことは、前記コポリマーが逆転コモノマー分布を有していることを示している。換言すれば、前記エチレンコポリマー成分において、高いコモノマー含量を有するコポリマー画分は、高いコモノマー含量を有するコポリマー画分が典型的には低分子量を有している、通常のエチレンコポリマーとは逆に、高い分子量を有している。

【0042】

ある態様において、傾きは、好ましくは、次の範囲内にあるべきである：

$-0.5 \leq \{ \log M_p(T^1) - \log M_p(T^2) \} / (T^1 - T^2) \leq 0.007$; 又は

$-0.1 \leq \{ \log M_p(T^1) - \log M_p(T^2) \} / (T^1 - T^2) \leq 0.01$; 又は
 $-0.08 \leq \{ \log M_p(T^1) - \log M_p(T^2) \} / (T^1 - T^2) \leq 0.02$;

上記式中、 T^1 、 T^2 、 $M_p(T^1)$ 及び $M_p(T^2)$ は、式(I)に定義した通りである。

【0043】

他の態様において、エチレンコポリマー成分に関して、前記定義した第一の温度より少なくとも10℃低い温度で抽出される前記コポリマー画分の量は、比較的少ない。詳細には、前記エチレンコポリマー成分をCFCにより測定する場合に、エチレンコポリマーは、前記定義した第一の温度より少なくとも10℃低い温度で抽出されるコポリマー画分の各量の合計が、パージを除いた、CFCにおける抽出温度の全範囲の温度で抽出されるコポリマー画分の全量を基準として、8重量%又はそれより少なく、好ましくは、5重量%又はそれより少なく、より好ましくは、3.5重量%又はそれより少ないという特徴を示す。

【0044】

ある態様において、エチレンコポリマー成分の所定の画分は下記式(II)を満たしている。

$$\log(M_t) - \log(M_c) \leq 0.5 \quad (II)$$

上記式中、 M_t は、分子量分布プロファイルが最大強度を有するピークを示す分子量分布プロファイル上の分子量の点であり、そして M_c は、分子量分布プロファイル上の分子量の任意の点である。

【0045】

分子量分布プロファイルは、エチレンコポリマーをゲル透過クロマトグラフィー-フーリエ変換赤外分光法(GPC/FT-IR)に付することによりコモノマー含量分布プロファイルと一緒に得られる。近似直線は、最小二乗法によりコモノマー含量分布プロファイルから得られる。この線は、下記式(III)により定義される傾き(以下、「コモノマー分布傾き」という)を有している。

$$\{ C(M_c^1) - C(M_c^2) \} / (\log M_c^1 - \log M_c^2) \quad (III)$$

上記式中、 M_c^1 及び M_c^2 は、前記式(II)を満たす分子量の2つの異なる任意の点(M_c)であり、そして

$C(M_c^1)$ 及び $C(M_c^2)$ は、それぞれ、近似直線上の M_c^1 及び M_c^2 に対応するコモノマー含量である。

式(III)に定義したコモノマー分布傾きは、範囲外の他の値も可能であるが、約0.0001~約0.1、約0.0005~約0.05、又は約0.001~約0.02の範囲であることができる。

【0046】

上記のように、分子量分布プロファイル及びコモノマー含量分布プロファイルは、エチレンコポリマーを、ゲル透過クロマトグラフィー/フーリエ変換赤外分光法(GPC/FT-IR)に付することにより得ることができる。例えば、GPCによる測定は、150C ALC/GPC(ウォーターズ社(Waters Assoc. Co.)、米国により製造及び販売されている)を用いて行い、この測定においては、連続に結合されている3本のカラム[1本

はショーデックス(Shodex) A t - 8 0 7 S (昭和電工株式会社、日本により製造及び販売されている) 及び 2 本は T S K - ゲル G M H - H 6 (東ソー株式会社(Tosoh Corp.)、日本により製造及び販売されている)] を用い、そして温度 1 4 0 °C を有するトリクロロベンゼン 1 5 m L 中にサンプル 2 0 ~ 3 0 m g を溶解し、そして得られた溶液 5 0 0 ~ 1 , 0 0 0 μ L を F T - I R 装置 (パーキンソン・エルマー (PERKIN-ELMER) 1 7 6 0 X、パーキン・エルマー・シータス社(Perkin Elmer Cetus, Co., Ltd.)、米国により製造及び販売されている) にアプライすることにより、F T - I R による測定を結合させる。

【 0 0 4 7 】

本明細書中で用いる「コモノマー含量」とは、コポリマー中に含有される 1 , 0 0 0 メチレン単位に関するコモノマー単位の数を 1 , 0 0 0 で割ることにより得られる値として定義される。例えば、1 , 0 0 0 メチレン単位に対して 5 コポリマー単位が含まれている場合に、コモノマー含量は 0 . 0 0 5 である。コモノマー含量の値は、コモノマー単位に由来する吸光度(absorbance)の強度のメチレン単位に由来する吸光度の強度に対する比から得ることができ、その比は F T - I R により得ることができる。例えば、線状 - オレフィンをコモノマーとして用いる場合、メチル基に由来する、2 , 9 6 0 c m ⁻¹ における吸光度の強度の、メチレン基に由来する 2 , 9 2 5 c m ⁻¹ における吸光度の強度に対する比は、F T - I R により得られる。得られた比から、コモノマー含量を得ることができる。逆転コモノマー分布特性並びにクロス分画分析は、参考までにその開示を本明細書に引用する、W O 9 7 / 4 3 3 2 3 においてより詳細に記載されている。

【 0 0 4 8 】

新規組成物は、種々の方法により製造することができる。例えば、新規組成物は、L M W 高密度ホモポリエチレン成分と H M W エチレンコポリマー成分とをブレンド又は混合することにより製造することができる。これに代えて、新規組成物は、複数の重合反応器中で製造することができる。

【 0 0 4 9 】

ある態様において、前記組成物は、少なくとも 1 種のメタロセン触媒系を単独で又は他のメタロセン触媒又はチーグラ- ナッタ触媒と組合わせて用いて製造する。好ましくは、H M W 成分が逆転コモノマー分布を有すると特徴付けられることを確実にするために、メタロセン触媒系又はシングルサイト(single-site)触媒系は、その開示を参考までに本明細書に引用する、W O 9 6 / 1 6 0 9 2 W O 9 8 / 2 7 1 1 9、及び W O 9 6 / 2 8 4 8 0 に記載の拘束幾何触媒系(constrained geometry catalyst system)である。本発明の好ましい態様において、新規組成物を、複数の反応を連続して用いて又は各反応器に又はちょうど第一の反応器に供給されるメタロセン触媒と平行して用いて製造する。別の好ましい態様において、同じメタロセン触媒系を、連続的に構成された(configured) 2 つの独立して制御される連続攪拌オートクレーブスラリー反応器(continuously stirred autoclave slurry reactor) (C S T R) 中に別々に供給する。

【 0 0 5 0 】

好ましくは、シングルサイト触媒又はメタロセン触媒を、不活性材料、例えば、シリカを用いて支持する。より好ましくは、スカベンジャー(scavenger)を用いる場合でさえ、シングルサイト触媒又はメタロセン触媒を、重合の間にわたり支持体から実質的に可溶性の触媒種が全く抽出されない程度までシングルサイト触媒又はメタロセン触媒が固定化されているように前の工程で担体に結合され又は固定された適切な助触媒(例えば、ホウ素含有化合物又はアルモキサン)と反応させ、最も好ましくは、前記種を、固体触媒系がトルエン中で 2 時間煮沸される場合に実質的に抽出が生じないように固定し又は結合させる。新規組成物の製造に用いるのに適切なシングルサイト触媒系は、その開示を参考までに本明細書に引用する米国特許第 6 , 0 4 3 , 1 8 0 号及び第 5 , 8 3 4 , 3 9 3 号にも詳細に記載されている。

【 0 0 5 1 】

任意の公知の重合法は前記組成物の製造に用いるのに適切であると考えられるが、好ましくは、新規組成物は、粒子形成(particle-forming)重合法(すなわち、スラリー又は気

10

20

30

40

50

相法)を用いて、より好ましくは、スラリー重合法を用いて、そして最も好ましくは、シーケンシャルに(すなわち、連続して)運転される少なくとも2つの反応器を含むスラリーループ又はスラリーオートクレーブ(CSTR)重合法を用いて製造する。最もとりわけ、デュアル・オートクレーブ・シーケンシャル重合系を用いる。本発明の好ましい態様において、シーケンシャル重合は、新たな触媒を別々にそれぞれの反応器に注入する(inject)ように実施する。好ましくは、各反応器中への個別の触媒注入がある場合、第二の反応器中での重合がその反応器への新たな触媒及びモノマー(及びコモノマー)の注入のみから達成されるので第一の反応器から第二の反応器へのライブ(live)ポリマー又は活性な触媒は全く(実質的に全く)キャリアオーバーさせない。

【0052】

10

別の好ましい態様において、ライブポリマー及び/又は触媒種を第一の反応器から次の反応器へキャリアオーバーさせて新たなモノマー及び必要によりコモノマーを用いた重合が行われるようにするプロセス調整のみにより、担持触媒系の第一の反応器中へ新たな触媒を供給注入し、連続する複数の反応器系(好ましくは、2つの反応器系)を用いて組成物を製造する。

最も好ましくは、各反応器中への別々の注入によるか又は第一の反応器中への注入によるかに拘わらず、得られる組成物は、識別可能な、単峰性の分子量分布を有する成分ポリマー(polymers)を含んでいると特徴付けられる。

【0053】

複数の反応器重合に対して、シーケンシャルの反応器間のフローストリーム中に圧力制御装置(例えば、ストリッパー、押し出しバルブ及び/又はポンプ)を用いることができる。上記方法は、参考までに本明細書に引用する、ラディーエー・ジェー・ニカシー(Ruddy A.J. Nicasy)等の名による、「粒子フォームエチレン重合法(Particle-Form Ethylene Polymerization Process)」と題された、2001年8月17日に出願された、米国仮特許出願(U.S. Provisional Patent Application)第60/313,176号に記載されている。

20

【0054】

シーケンシャル重合において、LMW高密度成分又はHMWインターポリマー成分は、第一の反応器中で製造することができる。しかしながら、プロセス制御を考慮すると、好ましくは、HMW成分を第一の反応器中で製造する。

30

シーケンシャル重合とは別に、新規組成物は、ドライブレンディング法、タンブルブレンディング法又は押し出し(extrusion)ブレンディング法を用いて単一反応器(single-reactor)又は複数反応器成分ポリマーから製造することもできる。

【0055】

HMWインターポリマー成分は、少なくとも1種のオレフィン、好ましくは、 $C_3 - C_{20}$ - オレフィン又は $C_4 - C_{18}$ ジオレフィンと共にエチレンを含んでいる。適切なコモノマーは、限定的でなく、 $C_3 - C_{20}$ - オレフィン、例えば、プロピレン、イソブチレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、及び1-デセンを含んでいる。ある態様において、HMWインターポリマー成分は、エチレン及び1-ブテンのコポリマーである。重合において、連鎖移動剤を用

40

【0056】

密度は、ASTM D-792に従って測定する。メルトインデックス測定は、ASTM D-1238、コンディション190 / 2.16キログラム(kg)及びコンディション190 / 5kgに従って実施し、そしてそれぞれ、 I_2 及び I_5 として公知である。メルトインデックスは、ポリマーの分子量に反比例する。従って、その関係は直線ではないが、分子量が高くなればなるほど、メルトインデックスは低くなる。メルトインデックスは、g/10分として報告する。メルトインデックス測定は、さらにより高い重量に関して、例えば、ASTM D-1238、コンディション190 / 10kg及びコンディション190 / 21.6kgに従って実施することもでき、そしてそれらは、それ

50

ぞれ、 I_{10} 及び $I_{21.6}$ として公知である。

【0057】

「メルトフロー比」なる用語は、本明細書において、高い方の重量のメルトインデックス測定の高い方の重量測定に対する比として通常の意味で用いる。測定された I_{10} 及び $I_{21.6}$ メルトインデックス値に対して、メルトフロー比は通常に、 $I_{10} / I_{21.6}$ と表示する。 $I_{21.6}$ 及び I_{10} 値に対して、その比は、 $I_{21.6} / I_{10}$ と表す。

【0058】

ゲル透過クロマトグラフィー(GPC)データは、ウォーターズ(Waters) 150C / ALC、ポリマー・ラボラトリーズ・モデル(Polymer Laboratories Model) PL-210又はポリマー・ラボラトリーズ・モデル PL-220のいずれかを用いて得た。カラム及びカールセル・コンパートメント(carousel compartment)を140で運転した。用いたカラムは、3本のポリマー・ラボラトリーズ・10ミクロン・ミックスト(Mixed)-Bカラムであった。サンプルを1, 2, 4トリクロロベンゼン50mL中にポリマー0.1gの濃度で調製した。サンプルを調製するために用いた1, 2, 4トリクロロベンゼンは、ブチル化ヒドロキシトルエン(BHT)200ppmを含んでいた。サンプルは、160で2時間静かに(lightly)攪拌することにより調製した。用いた注入容量は、100マイクロリットルであり、そして流量は1.0ミリリットル/分であった。GPCのキャリブレーションを、ポリマー・ラボラトリーズから購入した狭い分子量分布のポリスチレンスタンダードを用いて実施した。これらのポリスチレンスタンダードのピーク分子量を、下記式(Williams and Ward, J. Polym. Sci., Polym. Let. 6, 621 (1968)に記載)を用いてポリエチレン分子量に変換した。

$$M_{\text{ポリエチレン}} = A \times (M_{\text{ポリスチレン}})^B$$

上記式中、Mは分子量であり、Aは値0.4316を有しており及びBは1.0に等しい。分子量計算はヴィスコテック・トリセック・ソフトウェア(Viscotek TriSEC software)を用いて行った。

【0059】

次いで、GPCデータをデコンボリューションして、2つの分子量成分に最適な適合値(fit)を与えた。市販されており及び文献においても入手することができる多数のデコンボリューション・アルゴリズムがある。これらは、用いる仮定(assumption)に応じて種々の解答に至ることがある。本明細書中で要約したアルゴリズムは、2つの最適な分子量分布(調整可能な誤差項(error term)を加えて)のデコンボリューション問題に対して最適化される。反応器条件(すなわち、温度、濃度)における小さな変動及びマクロマー(macromer)取込みによる潜在的な分布における変化を許容するために、基底関数(basis function)を変更して正規分布項(normal distribution term)を取込んだ。この項は、各成分の基底関数が、分子量軸に沿って種々の程度に「スミアされる(smear)」ことを許容する。この好都合は、限界(低LCB、完全な濃度及び温度制御)において、基底関数が単純で、最確な、フローリー(Flory)分布になるであろうことである。

【0060】

3つの成分($j = 1, 2, 3$)は、調整可能な誤差項である第三の成分($j = 3$)と共に得られる。GPCデータは、正規化されそして重量画分対 \log_{10} 分子量ベクトル中に正確に移行されなければならない。換言すれば、デコンボリューションに対する各ポテンシャル曲線は、高さベクトル h_j から成っていなければならない。ここで前記高さは \log_{10} 分子量の既知の間隔で報告され、 h_j は溶離容量ドメインから \log_{10} 分子量ドメインへ正確に移行されたものであり、そして h_j は正規化される。さらに、これらのデータは、EXCELアプリケーションに対して利用できるようになっていなければならない。

【0061】

前記デコンボリューションにおいて、いくつかの仮定を設ける。各成分jは、パラメータ μ_j を用いて正規化関数又はガウス拡張(spreading)関数によりコンボリューションされた最確のフローリー分布から成っている。得られた3つの基底関数をカイ二乗 μ^2 最小化ルーチンにおいて用いて、 h_j におけるn点を最良適合させる(best fit)パラメータ、G

PCデータベクトルを見つける (locate)。

【数 2】

$$X^2(\mu_j, \sigma_j, w_j) = \sum_{i=1}^n \left[\sum_{j=1}^3 \cdot \sum_{k=1}^{20} w_j \cdot M_i^2 \cdot \lambda_{j,k}^2 \cdot \text{CumND}_{j,k} \cdot e^{-\lambda_{j,k} \cdot M_i} \cdot \Delta \text{Log}_{10} M - h_i \right]^2$$

$$\lambda_{j,k} = 10^{\mu_j + \frac{k-10}{3} \cdot \sigma_j}$$

【0062】

変数 CumND_{j, k} は、以下に設定したパラメータにより、EXCEL*関数「NORMDIST(xは標準偏差(standard_dev)を意味する、累積的(cumulative))」を用いて計算する。

10

x = μ_j + (k - 10) * μ_j / 3
 平均 = μ_j
 標準偏差 = μ_j
 累積的 = 真(TRUE)

【0063】

表1は、これらの変数及びそれらの定義を要約している。Microsoft(商標) EXCELソフトウェアアプリケーションである Solverがこの仕事に適している。Solverに制約(constraint)を加えて、適切な最小化を保証する。

20

【0064】

【表1】

表1 変数の定義

変数番号	定義
μ _{j,k}	成分j、正規分布スライス(slice k)に対する最確(フローリー)分布の数平均分子量の逆数(reciprocal)
μ _j	成分jに対する正規(ガウス)拡張関数についてのシグマ(分散の平方根)
W _j	成分jの重量画分
K	正規化項 (1.0 / Log _e 10)
M _i	溶離容量スライスiにおける分子量
h _i	スライスiにおけるlog ₁₀ (分子量)の高さ
n	Log分子量プロットにおけるスライス数
i	Log分子量スライスインデックス(1~n)
j	成分インデックス(1~3)
l. k	正規分布スライスインデックス
μlog ₁₀ M	log ₁₀ M _i 及びlog ₁₀ M _{i-1} の間の高さの平均差対(vs.)log ₁₀ Mプロット

30

【0065】

カイ二乗最小化から得られる8つのパラメータは、μ₁、μ₂、μ₃、w₁、w₂、w₃、及びw₂である。引き続き、項w₃は、3つの成分の合計が1に等しくなければならないので、w₁及びw₂から得られる。表2は、EXCELプログラムに用いられる Solver 制約の要約である。

40

【0066】

【表2】

表2 制約要約

記載	制約
画分1の最大	w ₁ < 0.95 (ユーザー調整可能)
拡張関数の上限	μ ₁ , μ ₂ , μ ₃ > 0.001 (正数でなければならない)
拡張関数の下限	μ ₁ , μ ₂ , μ ₃ < 0.2 (ユーザー調整可能)
正規化関数	w ₁ + w ₂ + w ₃ = 1.0

【0067】

理解されるべき追加の制約は、Solverが適切に初期設定される場合にはこの制約

50

を入力する必要がないけれども、S o l v e r ルーチンは任意の μ_j を約 0.005 より小さい値まで移動させないので、 $\mu_j > 0$ のみが許容される制限を含んでいる。同様に、 w_j は、すべて正であることが理解される。この制約は、S o l v e r の外側で扱うことができる。 w_j が間隔 $0.0 < P_1 < P_2 < 1.0$ に沿って2つの点の選択から生じると理解されれば；それによって $w_1 = P_1$ 、 $w_2 = P_2 - P_1$ 及び $w_3 = 1.0 - P_2$ であり；次いで、 P_1 及び P_2 を制約することは、 w_j に対して前記の必要とされる制約と同等である。

【 0 0 6 8 】

表3は、オプションタブ下でのS o l v e r 設定の要約である。

【表3】

表3 S o l v e r 設定

ラベル	値又は選択
最大時間 (秒)	1000
反復	100
精度	0.000001
許容誤差 (%)	5
収束	0.001
推定値	タンジェント
導関数	フォワード
サーチ	ニュートン
全ての他の選択	選択せず

【 0 0 6 9 】

値 μ_1 、 μ_2 、 w_1 及び w_2 に対する第一の推定は、観察された G P C 分布に対して、観察された重量平均分子量、数平均分子量、及び z - 平均分子量を与える2つの仮想の (ideal) フローリー成分を仮定する (assume) ことにより得ることができる。

【数3】

$$M_{n, GPC} = \left[w_1 \cdot \frac{1}{10^{\mu_1}} + w_2 \cdot \frac{1}{10^{\mu_2}} \right]^{-1}$$

$$M_{w, GPC} = \left[w_1 \cdot 2 \cdot 10^{\mu_1} + w_2 \cdot 2 \cdot 10^{\mu_2} \right] / M_{n, GPC}$$

$$M_{z, GPC} = \left[w_1 \cdot 6 \cdot 10^{\mu_1} + w_2 \cdot 6 \cdot 10^{\mu_2} \right] / M_{w, GPC}$$

$$w_1 + w_2 = 1$$

【 0 0 7 0 】

次いで、 μ_1 、 μ_2 、 w_1 及び w_2 の値を計算する。これらの値を注意深く調整して、小さな誤差項を許容しそして最小化工程に対して S o l v e r 中に入力する前に表2の制約を満たす。 μ_j の初期値は全て 0.05 に設定する。

【 0 0 7 1 】

ポリマーの選択された画分を集めるための調製用 G P C を、調製用ポンプヘッドを備え及び 3000 マイクロリットルの注入ループ及び 14 ミリリットルのサンプルバイアルを用いて変更されたウォーターズ 150 C / A L C において実施した。カラム及びカルーセルコンパートメントを 140 で運転した。用いた調製用 G P C カラムは、1本のジョルディ・アソシアティーズ (Jordi Associaties) 5 ミクロンジビニルベンゼン (D V B) カラムカタログ番号 15105 であった。カラムの寸法は、長さ 500 mm 及び内径 22 mm であった。サンプル調製用及びクロマトグラフィーの移動相としての両方に 1, 2, 4 トリクロロベンゼンを用いた。サンプルは、溶媒 50 ミリリットル中にポリマー 0.1 g の濃度に調整した。サンプルを調製するために用いた溶媒は、ブチル化ヒドロキシルエン (B H T) 200 ppm を含んでいた。サンプルは、160 で2時間静かに攪拌することにより調製した。用いた注入容量は 2, 500 マイクロリットルであり、そして流

10

20

30

40

50

量は5.0ミリリットル/分であった。

【0072】

およそ200~300の注入を行い、オフライン分析用に適切なサンプル量を集めた。全カラム溶離範囲にわたり、典型的には、サンプル溶離範囲にわたる8~12の画分を有して、16画分を集めた。溶離範囲は、開始の間に、屈折率分析によって確認する。集めた溶媒画分を、バキューム・コントローラー・モジュールV-805及びヒーティング・バス・モジュールB-409を備えたブッチ・ロトベーパー(Buchi Rotovapor)R-205装置により、およそ50~60ミリリットル容量まで蒸発させた。次いで、画分を室温まで冷却し、そしてメタノールおよそ200ミリリットルを添加することによりポリエチレン材料を沈殿させた。分子量画の確認は、屈折率検出を用いた高温GPC分析により行った。GPC分析により測定された画分の典型的な多分散性は、およそ1.1~1.4であった。

10

【0073】

選択された画分の重量平均分枝(branching)インデックスは、各クロマトグラフィーデータスライスにおける固有粘度及び分子量の直接的測定から得た。クロマトグラフィー系は、ヴィスコテック示差粘度計モデル210Rを備えたポリマー・ラボラトリーズ・モデルPL-210又はポリマー・ラボラトリーズ・モデルPL-220のいずれかと、プリシジョン・ディテクターズ(Precision Detectors)2-アングルレーザ光線散乱検出器モデル2040とから成っていた。光散乱検出器の15度アングルを、分子量の計算に用いた。

20

【0074】

カラム及びカルーセルコンパートメントを140で運転した。用いたカラムは、3本のポリマー・ラボラトリーズ・10ミクロン・ミックスト-Bカラムであった。用いた溶媒は、1,2,4トリクロロベンゼンであった。サンプルは、溶媒50ミリリットル中にポリマー0.1gの濃度で調製した。溶媒を用いて、ブチル化ヒドロキシルエン(BHT)200ppmが含有されたサンプルを調製した。サンプルは、160で2時間静かに攪拌することにより調製した。用いた注入量は100マイクロリットルであり、そして流量は1.0ミリリットル/分であった。

【0075】

設定したGPCカラムのキャリブレーションは、ポリマー・ラボラトリーズから購入した狭い分子量分布ポリスチレンスタンダードを用いて実施した。検出器のキャリブレーションは、線状ポリエチレンホモポリマーを用いてNBS1475に由来する(traceable)方法により実施した。13C NMRを用いて、ホモポリマースタンダードの線状性及び組成を確認した。屈折計を、既知の濃度及び注入容量に基づいて質量確認を目的としてキャリブレーションした。粘度計を、1.01デシリットル/グラムの値を用いてNBS1475によりキャリブレーションし、そして光散乱検出器を、52,000ダルトンの分子量を用いNBS1475を用いてキャリブレーションした。

30

【0076】

マルチ検出器オフセット(multi-detector offset)の測定用の系統的なアプローチ(Systematic Approach)を、Mourey and Balke, Chromatography of Polymers: T. Provder, Ed.; ACS Symposium Series 521; American Chemical Society: Washington, DC, (1993) p 180-198 及び Balke, et al.; T. Provder, Ed.; ACS Symposium Series 521; American Chemical Society: Washington, DC, (1993): p 199-219(これらの両方の全体を参考までに本明細書に引用する)に記載の方法と一致した方法により行った。三重の検出器の結果を、ポリスチレンナロー(narrow)スタンダードキャリブレーションカーブからのポリスチレンカラムキャリブレーション結果に対して、ポリスチレンスタンダード参照物質NBS706(度量衡基準局(National Bureau of Standards))又はダウ・ケミカル・ポリスチレンレジン1683と比較した。

40

【0077】

検出器アラインメント及びキャリブレーションの確認を、多分散性およそ3及び分子量

50

115,000を有する線状ポリエチレンホモポリマーを分析することにより行った。線状ホモポリマーの得られたマーク-ホーウィンク(Mark-Houwink)プロットの傾きが、分子量30,000~600,000の間で0.725~0.730の範囲内であることを確認した。この確認方法は、信頼性を確実にするために最少3回の注入分を分析することを含んでいた。ポリスチレンスタンダードのピーク分子量を、前記したWilliams and Wardの方法を用いてポリエチレン分子量に変換した。ポリスチレンキャリブレーション法と絶対(absolute)三重検出器法との間のMw及びMnについて的一致が、ポリエチレンホモポリマーに対して5%以内であることを確認した。

【0078】

CFC T-150A(三菱化学株式会社、日本により製造及び販売されている)を用いて以下のように、クロス画分クロマトグラフィー(CFC)を行った: サンプル20mgを、温度140℃を有するジクロロベンゼン20mL中に溶解し、それによってサンプルの溶液を得た。次いで、得られた溶液5mLを、ガラスビーズを充填したTRF(昇温溶離分画)カラムに加え、そして溶液を1分/分の速度で0℃まで冷却した。引き続き、溶液を加熱して、1分/分の速度で溶液の温度を上げ、それによってコポリマー画分を抽出した。次いで、抽出したコポリマー画分を、GPCカラムショーデックス(Shodex)AD806MS(昭和電工株式会社、日本により製造及び販売されている)を用いたゲル透過クロマトグラフィーに付した後、ニコレット・マンガ(Nicolet Manga)-IR分光計550(ニコレット社、米国により製造及び販売されている)を用いたフーリエ変換赤外分光法(FT-IR)に付した。CFC分析の更なるデータは、上記CFC T-150Aに付属のカタログにおいて見出すことができる。引張特性は、ASTM D638-76に従って測定した。

【0079】

新規組成物から製造される二次加工品(fabricated article)

新規組成物は、吹込成形品(とりわけ、高いトップロード性能を有すると特徴付けられる吹込成形品)及び水及びガス用の輸送管又は分配管、とりわけ、PE100性能等級を実質的に超える管を二次加工する(fabricating)のにとりわけ有用である。換言すれば、新規組成物は、管の耐用年数を増加させるために用いることができる。米国特許第6,204,349号;第6,191,227号;第5,908,679号;第5,683,767号;第5,417,561号、及び第5,290,498号は、本発明の態様に用いることができる管の製造法及び種々の管を開示している。従って、前記全ての特許の開示全体を参考までに引用する。

【0080】

多くの有用な二次加工品は、本明細書に開示した新規組成物から製造することができる。例えば、成形運転は、本明細書に開示の組成物から有用な二次加工品又は部品を製造するのに用いることができ、種々の射出成形法(例えば、Modern Plastics Encyclopedia/89, 1988年10月中旬発行(Issue), Volume 65, Number 11, p.264-268, "Introduction to Injection Molding", H. Randall Parkerによる、及びp.270-271, "Injection Molding Thermoplastics", Michael W. Greenによる(それらの開示を参考までに本明細書に引用する)、に記載されている方法)及び吹込成形法(例えば、Modern Plastics Encyclopedia/89, 1988年10月中旬発行, Volume 65, Number 11, p. 217-218, "Extrusion-Blow Molding", Christopher Irwinによる(その開示を参考までに本明細書に引用する)に記載されている方法)、プロフィール押し出し(profile extrusion)、カレンダーリング(calendering)、引抜成形(putrusion)(例えば、管)等を含んでいる。ロトモールド法による製品も、本明細書に記載の新規組成物からの利益を受けることができる。ロトモールド法は、当業者に周知であり、そして、例えば、Modern Plastics Encyclopedia/89, 1988年10月中旬発行, Volume 65, Number 11, p. 296-301, "Rotational Molding", R. L. Fairによる(その開示を参考までに本明細書に引用する)、に記載されている方法を含んでいる。

【0081】

繊維（例えば、ステーブルファイバー、メルトブローンファイバー又はスパンボンディドファイバー(spunbonded fiber)（例えば、それらの全てを参考までに本明細書に引用する、米国特許第4,340,563号、第4,663,220号、第4,668,566号、又は第4,322,027号に開示された系を用いる）、及びゲルスパンファイバー(gel spun fiber)（例えば、参考までに本明細書に引用する、米国特許第4,413,110号に開示された系）、織布及び不織布の両方（例えば、参考までに本明細書に引用する、米国特許第3,485,706号に開示されたスパンレイスト布(spunlaced fabric)）又は前記繊維から製造された構造物（例えば、これらの繊維と他の繊維、例えば、PET又は綿とのブレンドを含む）を、本明細書に開示した新規組成物から製造することもできる。

10

【0082】

フィルム及びフィルム構造物も、通常の熱吹込フィルム(hot blown film)二次加工法又は他の二軸延伸法、例えば、テント・フレーム法(tenter frame)又はダブル・バブル(double bubble)法を用いることにより、本明細書に記載の新規組成物から製造することができる。通常の熱吹込フィルム法は、例えば、The Encyclopedia of Chemical Technology, Kirk-Othmer, Third Edition, John Wiley & Sons, New York, 1981, Vol. 16, p. 416-417及びVol. 18, p. 191-192（それらの開示を参考までに本明細書に引用する）に記載されている。二軸延伸フィルム製造法、例えば、米国特許第3,456,044号（パルク(Pahlke)）におけるような「ダブル・バブル」法に記載されている方法、及び米国特許第4,352,849号（ミュラー(Mueller)）、米国特許第4,597,920号（ゴリク(Golike)）、米国特許第4,820,557号（ウォーレン(Warren)）、米国特許第4,837,084号（ウォーレン(Warren)）、米国特許第4,865,902号（ゴリク(Golike)等）、米国特許第4,927,708号（ヘラン(Herran)等）、米国特許第4,952,451号（ミュラー(Mueller)）、米国特許第4,963,419号（ラスティグ(Lustig)等）、及び米国特許第5,059,481号（ラスティグ(Lustig)等）（それらの開示のそれぞれを参考までに本明細書に引用する）に記載の方法を用いて、本明細書に記載の新規組成物からフィルム構造物を製造することもできる。フィルム構造物は、テント・フレーム法、例えば、配向ポリプロピレンに使用される方法に記載のように製造することもできる。

20

【0083】

食品包装用の他の多層フィルム製造法は、Packaging Foods With Plastics, Wilmer A. Jenkins and James P. Harrington による(1991), p. 19-27に、及び“Coextrusion Basics”, Thomas I. Butlerによる, Film Extrusion Manual: Process, Materials, Properties p. 31-80 (TAPPI Pressにより発行(1992))（それらの開示を参考までに本明細書に引用する）に記載されている。

30

【0084】

フィルムは、単層又は多層フィルムであることができる。新規組成物から製造されるフィルムは、他の層（複数を含む）と同時押し出し(coextrude)することもでき、又はフィルムは第二の運転、例えば、Packaging Foods With Plastics, Wilmer A. Jenkins and James P. Harringtonによる(1991)に記載又は“Coextrusion For Barrier Packaging”, W. J. Schrenk and C. R. Finchによる, Society of Plastics Engineers RETEC Proceedings, Jun. 15-17 (1981), p. 211-229に記載のもの（その開示を参考までに本明細書に引用する）、により別の層（複数を含む）の上に貼合せ(laminate)することができる。単層フィルムを、K. R. Osborn and W. A. Jenkins, “Plastic Films, Technology and Packaging Applications” (Technomic Publishing Co., Inc. (1992))（その開示を参考までに本明細書に引用する）に記載のようにチューブラフィルム（すなわち、吹込フィルム法）又はフラットダイ(flat die)（すなわち、キャストフィルム）を介して製造する場合に、フィルムは、多層構造物を形成するように、押し出し後の追加工程である他の包装用材料層への接着剤貼合せ(adhesive lamination)又は押し出し貼合せ(extrusion lamination)を受けなければならない。フィルムが2層又はそれ以上の層の同時押し出し物(coextrusion)（

40

50

同じく、Osborn and Jenkinsにより記載)である場合、フィルムは、最終フィルムの他の物理的要件に依存して、包装用材料の追加の層にさらに貼合わせることができる。その開示を参考までに本明細書に引用する、“Laminations Vs. Coextrusion”, D. Dumbleton による(Converting Magazine (1992年9月))も、貼合せ対同時押しを論じている。単層及び同時押しフィルムも、他の押し後法、例えば、二軸延伸法を受けることができる。

【0085】

押し被覆は、本明細書に記載の新規組成物を用いた多層フィルム構造物のさらに別の製造法である。新規組成物は、フィルム構造物の少なくとも1つの層を含んでいる。キャストフィルムと同様に、押し被覆は、フラットダイ法である。シーラントを、単層又は同時押しされる押し品の形態で基材上に押し被覆することができる。

10

【0086】

一般的に、多層フィルム構造物に対して、本明細書に記載した新規組成物は、多層フィルム構造物全体の少なくとも1つの層を含んでいる。多層構造物の他の層は、次のものに限定されるわけではないが、バリアー層、及び/又はタイ(tie)層、及び/又は構造層を含んでいる。これらの層に対して、種々の材料を用いることができるが、それらの一部は、同じフィルム構造物中の1つより多い層として用いる。これらの材料は次のものを含んでいる：フォイル、ナイロン、エチレン/ビニルアルコール(EVOH)コポリマー、ポリ塩化ビニリデン(PVDC)、ポリエチレンテレフタレート(PET)、配向ポリプロピレン(OPP)、エチレン/酢酸ビニル(EVA)コポリマー、エチレン/アクリル酸(EAA)コポリマー、エチレン/メタクリル酸(EMAA)コポリマー、LLDPE、HDPE、LDPE、ナイロン、グラフト接着性(adhesive)ポリマー(例えば、無水マレイン酸グラフトポリエチレン)、及び紙。一般的に、多層フィルム構造物は、2~約7層を含んでいる。

20

【実施例】

【0087】

以下の実施例は、本発明の種々の態様を説明するために提供するものである。これらの実施例は、本発明の全態様の代表であることを意図するものでなく、且つ本明細書に記載のように特許請求の範囲に記載の発明の範囲を限定するように構成されるべきものではない。本明細書に記載の全ての数は、およその値であり、それらの精度範囲内で変化することができる。

30

【0088】

実施例1は、連続的に構成された2つの反応器を含む小型パイロット連続攪拌タンク(オートクレーブ)スラリー重合系において固定化された担持されたホウ酸塩(borate)の拘束幾何触媒系を用いて製造した。固定化された固体触媒系は、以下のように調製した：シリカゲル(グレース-ダビッドソン(Grace-Davidson)から入手できる948グレード)を、全揮発分含量約3重量%まで高温において脱水した。得られたシリカ24.71kgを乾燥ヘキサン130リットル中でスラリー化し、次いでヘキサン中トリエチルアルミニウム(TEA)の1.21M溶液30.88kgを用いて処理した。このスラリーを濾過し、そして洗液中の残留アルミニウムが<0.5ミリモル/Lになるまで周囲温度において新しい乾燥ヘキサン(1回の洗いに対して130リットル)を用いて洗浄した。次いで、固体を濾過により単離し、そして残留溶媒量1.0重量%より少ないか又はそれに等しくなるまで60において真空下(~10トル)で乾燥させた。トルエン中の10.1重量%溶液16.95kgとして、[NHMe(C18-22H37-45)2][HOC6H4B(C6F5)3]1.5モルを、トルエン9.61リットル(8.32kg)の添加により希釈した。この溶液を10分間攪拌に付し、次いでトルエン中のTEAの1.87M溶液0.88リットル(0.76kg)として、TEA1.65モルを添加し、そして得られた溶液を15分間混合に付した。次いで、固体シリカ/TEAをおよそ30分間にわたり添加した。添加を完了した後、注入した材料を60分間混合に付した。攪拌を続けながら、周囲(ambient)における新たな乾燥ヘキサン195リットル(128.7k

40

50

g) をこの固体に添加し、そして得られたスラリーを30分間攪拌に付した。次いで、拘束幾何触媒、(C5Me4SiMe2NtBu)Ti(4-1, 3-ペンタジエン)1.2モル(ヘプタン中の0.233M溶液3.69kgとして)を添加し、そしてこのスラリーを2時間混合した。濾過によりスラリーから溶媒を除去し、そして得られた固体を周囲(ambient)において新たな乾燥ヘキサンで4回洗浄し、そして真空下に乾燥させて易流動性粉体を得た。

【0089】

次いで、この固定化された担持されたホウ酸塩の拘束幾何触媒系をポンペに装入し、そして各反応器中に新たな触媒を別々に注入する反応器系の触媒供給容器に供給した。これらの容器中で、担持触媒系を新たな乾燥ヘキサンでさらに希釈した。

小型パイロットスラリー二重(dual)反応器は、10リットルの容量を有しており、そして液体レベル約70(容量)%で運転し、そしてライトニン(Lightnin)A310ミキシングブレードを用いて1000rpmで攪拌した。反応器の温度は、ジャケット冷却により一定に保ち、そしてモノマーが全ての場合に1-ブテンであるモノマー添加により密度を制御しながら水素添加によってメルトインデックスを制御した。全ての供給流を液相中で浸漬管脚(dip pipe leg)を通して供給し均質混合を可能にした。希釈剤はヘキサンであった。

【0090】

実施例1は、2つの実質的に同等のパイロット反応器試験(run)、実施例1A及び実施例1Bを溶融配合(melt-compounding)することにより、実施例1A及び実施例1Bから得た。小さな収量試験(small yield run)の溶融配合は、製品の試験及び二次加工のために十分量を提供するために必要であった。実施例1A及び1Bを調製するために用いた条件を、表4a及び表4bに報告する。第一の反応器を65で運転し、そしてエチレン流量は900グラム/時(消費される)であり、水素流量はヘキサン流2500g/時中で3.55Nリットル/時であった。一定圧力12バールを維持するために、Ti30マイクロモル/時を加えた。いずれの場合にも、反応器のファウリングを防止するために、結合していない助触媒は添加せず、そして第一のスラリー攪拌タンク反応器中で高密度のポリエチレンを製造するためにモノマーは全く(又は痕跡量も)添加しなかった。

【0091】

第一の反応器の全量を、新たな供給流：エチレン750g/時(消費される)、水素流なし、及びヘキサン2500g/時中の1-ブテン15g/時が添加される、75で運転される第二のスラリー攪拌タンク反応器中に連続的に投入した。第二の反応器をわずかに低圧(11バール)で運転して第一の反応器から第二の反応器中への投入を可能にした。第二の反応器の気相の一部を、液相中の水素濃度を制御するためにガス抜きした。追加の触媒供給を、第一の反応器中の相対的製造量48.3%及び第二の反応器の相対的製造量51.7%を与えるように第二の反応器に供給した。反応器当たりの相対的製造量を本明細書では、百分率として又は画分的に(fractionally)表現される「スプリット」という。

【0092】

選択された試験について、2つの反応器中の気相を分析しそしてその結果を表5に報告する。第二の反応器の内容物を、希釈剤及び未反応のモノマー及びモノマーがフラッシュオフされる、圧力1.3バール及び温度75で運転されるフラッシュタンク(flash tank)に連続的に移した。フラッシングは、乾燥粉体を生成した。実施例1A及び実施例1Bの収量及び生成物特性を表6に報告する。

【0093】

本発明実施例1は、実施例1A及び1Bを、LEISTRITZ ZSE 60対抗回転(counter-rotating)二軸スクリュウ押出機において、ステアリン酸カルシウム750ppm及びイルガノックス(Irganox)(商標)B225と共に溶融配合することにより調製した。この溶融配合において、ダウレックス(DOWLEX)(商標)LLDPE2384レジンを基材とするカーボンブラックマスターバッチを含ませて、カーボンブラック最終濃度2.

10

20

30

40

50

28重量%を与えた。溶融配合は、押出機が28kg/時及び40rpmにおいて190~220の温度プロファイルを用いて運転されるように緩やかであった。本発明実施例1は、最小比エネルギー(specific energy)を達成するように供給し、そして粉体供給装置における雰囲気は、フィーディングシュートにおいて窒素パージを用いることにより酸素1~4%であるように制御した。本発明実施例1を2回押出しして良好な均質性を確実にした。本発明実施例1の最終製品特性を表4に見出すことができる。そのI₅メルトインデックスは0.27g/10分でありそしてその密度は0.9668g/cm³であった。

【0094】

表4~7に記載のように、本発明実施例2を、本発明実施例2が利用可能な量を増やすために重複した試験のブレンドを必要としないことを除いては、本発明実施例1と同様の方法により製造した。本発明実施例2は、安定化させそして本発明実施例1と同様の方法によりカーボンブラックと配合し、そして表7に記載のように、I₅メルトインデックス0.20g/10分及び密度0.9604g/cm³を有していた。

表 4 a 第一の反応器に対するプロセス条件

実施例	反応器温度 °C	反応器圧力 ハール	触媒流 μモル/時	助触媒流 g/時	C ₂ 流 g/時	C ₂ ガス抜き g/時	C ₂ 消費 g/時	H ₂ 流 g/時	C ₄ 流 g/時	C ₆ 流 g/時	攪拌速度 rpm
1a	65	12	30	なし	900	200	700	3.55	0	2500	1000
1b	65	12	30	なし	800	200	600	3.55	0	2500	1000
2	65	12	13.55	なし	880	200	680	3.7	0	2500	750
3a	65	11	32.8	なし	900	200	700	3.55	0	2500	1000
3b	65	11	24	なし	920	200	720	3.55	0	2500	1000
3c	65	12	34	なし	950	200	750	3.55	0	2500	1000
4a	65	12	11.25	なし	962	200	761.5	4.4	0	2500	750
4b	65	12	19.77	なし	846	200	645.5	3.887	0	2500	750

表 4 b 第二の反応器に対するプロセス条件

実施例	反応器 温度 °C	反応器圧力 バール	触媒流 μモル/時	助触媒流 g/時	C ₂ 流 g/時	C ₂ ガス抜き g/時	C ₂ 消費 g/時	H ₂ 流 g/時	C ₄ 流 g/時	C ₆ 流 g/時	攪拌速度 Rpm
1a	75	11	30	なし	1350	600	750	0	15	2500	1000
1b	75	11	30	なし	1400	600	800	0	15	2500	1000
2	65	11	32.8	なし	1075	380	695	0	40	2500	935
3a	75	11	32.8	なし	1400	600	800	0	15	2500	1000
3b	75	11	24	なし	1380	600	780	0	15	2500	1000
3c	75	11	34	なし	1350	600	750	0	15	2500	1000
4a	65	11	30	なし	938	350	588	0	38	2500	750
4b	65	11	32.8	なし	919	380	539	0	37.7	2500	935

10

20

30

40

【表 4 c】

表 4 c 全プロセス条件

実施例	フラッシュ タンク温度 °C	R1/R2 スプリット、 %/%	
1a	75	48.3/51.7	
1b	75	42.9/57.1	10
2	75	46.3/53.7	
3a	75	47.4/52.6	
3b	75	48.0/52.0	
3c	75	50.0/50.0	
4a	75	50.5/49.5	20
4b	75	52.7/47.3	

【 表 5 】

表 5 第一の反応器及び第二の反応器のガス分析

実施例	第一の反応器						第二の反応器					
	ブテン モル%	窒素 モル%	エチレン モル%	ヘキサン モル%	水素 モル%	エタン モル%	ブテン モル%	窒素 モル%	エチレン モル%	ヘキサン モル%	水素 モル%	エタン モル%
2	0.00	1.17	94.58	1.46	1.34	0.00	0.47	0.56	95.07	1.81	0.02	0.00
3a	0.01	1.14	90.7	3.99	1.41	0.17	0.28	0.7	93.3	2.92	0.17	0.01
4a	0.00	0.83	92.35	3.02	1.27	0.22	0.42	0.82	91.33	4.49	0.03	0.15
4b	0.00	1.17	95.19	1.63	1.27	0.00	0.45	0.54	95.05	2.43	0.02	0.00

10

20

30

【 表 6 】

表 6 本発明実施例の製造及び製品特性

実施例	試験 時間 時	Product Yield Kg	I ₂₁ g/10分	I ₅ g/10分	I ₂₁ /I ₅	密度 g/cm ³	FTIR ブテン モル%	DSC 結晶化度 %	RCD ₁
1a	12	6.5	10	0.32	31.4	0.9576	475	77.76	あり
1b	6	5.5	12.6	0.41	30.7	0.9591	0.5	77.53	あり
2	15	18	4.22	0.21	20.1	0.9501	ND	74	あり
3a	10	5.8	8.50	0.4	21.3	0.9554	0.55	76.35	あり
3b	12	5.5	7.75	0.3	25.2	0.9547	0.57	77.84	あり
3c	7	3.8	8.37	0.4	20.9	0.954	0.69	74.34	あり
4a	13	12	9.55	0.47	20.3	0.9518	ND	68.8	あり
4b	12	9	8.63	0.39	22.1	0.9504	ND	ND	あり

NDは「測定せず」を示す

10

20

30

【表 7】

実施例	表 7 本発明実施例及び比較用試験の製品特性			
	本発明 実施例 1	本発明 実施例 2	本発明 実施例 3	本発明 実施例 4
			比較試験 1	比較試験 2
I_5 g / 10分	0.27	0.20	0.42	0.41
I_{10} g / 10分	ND	0.69	ND	1.37
$I_{21.6}$ g / 10分	5.28	4.36	8.75	8.14
$I_{21.6}/I_5$	19.6	21.8	20.8	19.9
密度, g/cm ³	0.9668	0.9604	0.9640	0.9611
GPC M_w	216,500	229,900	209,000	200,800
GPC M_w/M_n	15.3	17.4	15.5	12.6
RCD	Yes	Yes	Yes	Yes
降伏応力, MPa	26.7	23.5	26.9	23.7
			No	No
			25.0	23.1

NDは、測定せず、を示す

【0095】

表 4 ~ 6 に記載のように、十分量を与えるための 3 つの実質的に同等の重合試験（すなわち、実施例 3 a、3 b 及び 3 c）を溶解配合することから成る、本発明実施例 3 について、各試験は、本発明実施例 1 について上記したと同様な方法により実施した。本発明実施例 3 は、本発明実施例 1 と同様な方法により安定化させそしてカーボンブラックと配合し、そして表 7 に記載のように、 I_5 メルトインデックス 0.42 g / 10分及び密度 0.9640 g / cm³を有していた。表 4 ~ 6 に記載のように、十分量を与えるための 2 つの実質的に同等の重合試験（すなわち、実施例 4 a 及び 4 b）をドライブレンドすることから成る、本発明実施例 4 について、各試験は、本発明実施例 1 について上記したと同様な方法により実施した。本発明実施例 4 は、本発明実施例 1 と同様な方法により安定化させそしてカーボンブラックと配合し、そして表 7 に記載のように、 I_5 メルトインデックス 0.41 g / 10分及び密度 0.9611 g / cm³を有していた。

【0096】

比較試験 1 は、PE 100 圧力管樹脂としてバセル(BASELL)により市販され供給される、ホスタレン(HOSTALEN) CRP 100 から成っていた。比較試験 1 は、 I_5 メルトインデックス 0.21 g / 10分及び密度 0.9640 g / cm³を有しており、そして最も高い静水耐圧力を有する PE 100 樹脂として圧力管業において認識されている。ホスタレン CRP 100 は、二重反応器系においてチーグラー・ナッタ触媒系を用いて独占的に製

10

20

30

40

50

造されている。

【0097】

比較試験2は、HDPE PE100 圧力管樹脂から成っていた。比較試験2は、 I_5 、 $Melt\ Index\ 0.40\ g/10\ min$ 及び密度 $0.9593\ g/cm^3$ を有していた。CRP100のように、この樹脂は、通常のチーグラ・ナッタ触媒系を用いて製造される。示差走査熱量測定分析を、セイコーDSCを用いて行い、結晶化度及びピーク融点を測定した。

【0098】

クリープ破壊試験を、15のサンプルステーションを備えたフランク型(Frank type) 68317クリープ滑車装置により実施した。図2は、ただ1つのサンプルステーションの正面図及び側面図を示しそして15全てのサンプルステーションではないことを除いては、滑車装置を示している。滑車装置は、歪み測定用の光学式歪み計(optical extensiometer)を備え、及び高温における試験を可能とするためのオープンを用意していた。クリープ試験サンプル(すなわち、ドッグボーン(dogbone))を、表示厚さ(nominal thickness)約2mmを有する圧縮成形された長方形のプラグ(plaque)から打ち抜いた。このドッグボーン試験バーの寸法は、ASTM D412、試験片タイプCに従った。プラーク(plaque)に対する圧縮成形条件は、ASTM D1928に従った。各個々の試験サンプルの横断面積は別個に測定して、必要とされる応力レベルを得るために与えられるべき荷重の計算における精度を保証した。試験において、破壊までの時間並びにクリープ挙動は、クリープ滑車装置に取り付けた光学式歪み計を用いてモニターした。クリープ挙動をモニターするために、2つのマーカーラインを35mm離れた距離でサンプル全幅にわたりサンプルの中央部分に引いた。高温における試験に対して、試験サンプルをオープン内に置く前に、オープンを所望の温度まで加熱した。オープンが所望の高温で平衡化した後、そのスイッチを切り、オープンを開けてサンプルをその中に入れ、次いでオープンのドアを閉めそしてオープンのスイッチを入れた。この手順は、サンプルの配置後にオープンが迅速に熱平衡に達した場合、10~15分間を要した。クリープオープンのドアを閉めて1時間後、ゼロ歪みを測定しそしてサンプルに荷重をかけた。適切な時点で、サンプルの伸びを、光学式歪み計を用いて測定してクリープ曲線を得た。破壊までの時間は、図2に示したように機械的スイッチ及び磁気スイッチの両方により作動されるタイマーを用いて測定した。タイマーは、両方のスイッチが「オン」の位置にあるときだけ作動した。クリープ滑車装置の各サンプルステーションはそれ自体のタイマーを有していた。

【0099】

荷重をかけたと同時に、クリープ滑車装置の頂部(top)のスプリングを圧縮して機械的スイッチを起こしてタイマーを作動させた。底部のサンプルクランプ上の金属ストリップは磁気スイッチを作動状態に保った。試験の間にサンプルが伸びにつれて金属ストリップが下方に移動するので、磁気スイッチは、クランプ上のストリップの位置決め(positioning)に応じた伸びでタイマーを止めた。調節可能なストリップを、タイマーが200パーセントの伸びでスイッチを切るように取り付けた。タイマーは、測定されるべき破壊までの時間を0.05時の精度まで可能にした。

10

20

30

【 冊 8 】

表 8 種々の温度及び応力における実際の及び計算されたクリープ破壊耐用年数

温度 ケルビン	応力 MPa	本発明実施例1 計算された耐用年数			本発明実施例2 計算された耐用年数							
		比較試験1 実際の 耐用年数	本発明 実施例1 実際の 耐用年数	式1	式2	式3	比較試験2 実際の 耐用年数	本発明 実施例2 実際の 耐用年数	式1	式2	式3	
296	12.49	2483	3966	3494	3481	3472	ND	2590	ND	ND	ND	ND
296	12.6	2406	3623	3379	3366	3358	1217	2620	1640	1634	1634	1630
296	12.94	1670	ND	2294	2285	2280	568	1410	731	728	728	726
296	13.4	450	1305	571	569	567	309	890	338	382	382	381
333	7.93	552	ND	1304	1635	1820	1320	10000	3288	4122	4122	4589
333	8.17	700	2000	1678	2103	2342	300	ND	683	856	856	953
333	8.34	350	1100	804	1008	1123	120	475	258	324	324	361
333	8.69	90	320	190	239	266	ND	83	ND	ND	ND	ND
353	6.3	225	4320	663	923	1080	552	ND	1719	2391	2391	2798
353	6.37	215	6528	632	880	1029	313	2850	942	1310	1310	1533
353	6.54	22	969	56	78	92	140	200	401	558	558	653
353	6.68	30	135	32	109	127	10	119	24	34	34	40

NDは、測定せず又は計算せず、を表す

【表 9】

表 9 PE100 の最小フープ応力要件

温度 °C	フープ応力 MPa	破壊までの最小時間 時
20	12.4	> 100
80	5.5	> 165
80	5	> 1000

10

【表 10】

表 10 フープ応力性能

本発明実施例	温度 °C	外径 mm	最小肉厚 mm	圧力 バール	フープ 応力 MPa	破壊時間 時
2	20	32.00	2.85	24.22	12.39	>3397
2	60	31.90	2.81	15.50	8.02	>8088
2	60	31.90	2.66	14.51	7.98	>8088
2	60	32.00	2.78	14.51	7.63	>8088
2	60	31.95	2.86	14.91	7.58	>8088
2	80	31.80	2.79	10.59	5.51	>8088
2	80	31.85	2.86	10.79	5.47	>8088
2	80	32.00	2.80	9.61	5.01	>8088
2	80	31.82	2.79	9.61	5.00	>8088
2	80	31.97	2.82	9.51	4.89	>8088
3	20	31.90	2.78	23.73	12.43	>8040
3	60	31.90	2.88	15.89	8.00	5819
3	60	31.90	2.85	15.69	8.00	7412
3	60	31.90	2.81	14.71	7.61	>8040
3	60	31.90	2.82	14.71	7.61	>8040
3	80	31.90	2.89	10.98	5.51	2098
3	80	31.90	2.90	10.98	5.49	1525
3	80	31.90	2.85	9.81	5.00	1936
3	80	31.90	2.86	9.81	4.98	4115
3	80	31.90	2.91	9.81	4.89	1967
4	20	32.00	2.80	23.73	12.38	3372
4	60	32.00	2.82	15.50	8.02	4251
4	60	32.00	2.82	15.50	8.02	3271

20

30

40

本発明実施例	温度 °C	外径 mm	最小肉厚 mm	圧力 バー	フープ 応力 MPa	破壊時間 時
4	60	32.00	2.80	14.51	7.57	>8064
4	60	32.00	2.78	14.51	7.63	>8064
4	80	32.00	2.81	10.79	5.60	>8064
4	80	32.00	2.81	10.59	5.50	>8064
4	80	32.00	2.81	10.59	5.50	>8064
4	80	32.00	2.84	10.10	5.19	>8064
4	80	32.00	2.69	9.22	5.02	>8064
4	80	32.00	2.81	9.61	4.99	>8064
4	80	32.00	2.83	9.51	4.90	>8064

10

【0100】

表8は、23、60及び80における応力について種々のサンプルの耐用年数を比較している。本発明実施例1を比較試験1と及び本発明実施例2を比較試験2と比較すると、試験した全ての応力及び温度について、本発明実施例の耐用年数は、比較試験のそれより有意に長かったことが明らかである。

耐用年数の違いを述べるために、代数方程式を開発した。比較試験の耐用年数 t_1 に対して、本発明実施例の耐用年数 t_2 は、以下のように所定の T (ケルビン) においてより長かった：

20

好ましくは、 $\log t_2 = 1.0607 \times \log t_1 + 2.324 - 707 / T$ 式(1)

より好ましくは、 $\log t_2 = 1.0607 \times \log t_1 + 3.221 - 971 / T$ 式(2)

最も好ましくは、 $\log t_2 = 1.0607 \times \log t_1 + 3.649 - 1098 / T$ 式(3)

【0101】

上記式1~3を用いた、本発明実施例の測定された耐用年数の計算された耐用年数との比較も表8に示す。

30

フープ応力の比較のために、ヨーロッパ基準 ISO/DIS 4437 に従った PE100 圧力要件を表9に示す。上記クリープ破壊耐用年数データに加えて、表10は、本発明実施例が、32mm SDR 11の管サンプルの静水耐圧力を ISO 1167 に従って測定した場合に優れたフープ応力も示すことを示している。従って、本発明実施例が PE100 圧力管に対する標準要件をはるかに超えていることが表8~10より明らかである。

【0102】

本発明の別の態様において、2つの追加の本発明実施例を調製した。これらの実施例、すなわち、本発明実施例5及び6は、サンプル量を増やすために溶融配合を含み、本発明実施例1に対して前記したと実質的に同等の方法により同じ反応器系において製造した。しかしながら、これらの実施例については、本発明実施例1の場合にあった各反応器中への新たな触媒の注入に代えて、新たな触媒は第一の反応器中へのみ注入しそして第二の反応器中に触媒は全く注入しなかった。同様に、プロセス条件を、触媒が両方の反応器中で活性なままであるように調整した。さらに、本発明実施例5及び6は、添加剤の配合を除いては同一であった。表11は、これらの本発明実施例についての製品及び性能データ並びに添加剤配合データを与える。

40

【0103】

臨界的歪みエネルギー放出速度 G_C は、E. Plati and J. G. Williamsにより Polymer Engineering and Science, 1975年6月, Volume 15, No 6, p. 470~477 (その開示を参考までに本明細書に引用する) に記載された方法に従って、シャルピー・モードで測定した。各温度に対して、少なくとも6つのサンプルを用いる。サンプルの寸法は、125mm

50

× 10 mm × 10 mmである。バーは、厚い圧縮成形板から機械加工して作る(machine)。これらのシートを成形するのに用いた方法は、“A compression molding technique for thick sheets of thermoplastics”, M. J. Cawood and G. A. H. Smithによる, Polymer Testing, 1 (1980), 3-7 (その開示を参考までに本明細書に引用する)において概説された方法の変形であった。

【0104】

サンプルを、テフロン(登録商標)を用いて側方を絶縁した(laterally insulated) 10 mm厚さの型(mold)中で圧縮成形した。このサンプルを160 まで加熱しそして6.7 Mpaに3分間の保持後、行使(exertion)及び解放(release)の1分間サイクルを3回続けた。過剰のバリ(flash)を除去した。次いで、この材料を180 まで加熱しそして 6.7 Mpaに約5分間保持し、同様にそれぞれ1分間の3サイクルで行使及び解放を行った。最後に、メルトを圧力1.7 Mpa下に凝固させそして加熱のスイッチングにより一夜間徐冷した。

10

【0105】

ペンシルバニア・ノッチ試験(Pennsylvania Notch Test) (PENT)である、緩やかな亀裂成長(slow crack growth)試験をX. Lu and N. Brownにより, Polymer Testing, 11 (1992), p. 309-319 (その開示を参考までに本明細書に引用する)に記載の方法に従って実施した。PENT法において、単一のエッジ・ノッチト(edge notched)試験片(test specimen)に十分に制御された温度において一定荷重をかける。破壊までの時間はタイマーを用いて測定することができそして破壊の割合は顕微鏡又はダイヤルゲージを用いて測定することができる。ノッチの深さは一般的にサンプルの厚さの約35%である。ノッチの幅は約15 mmから約25 mmまで変化することができそしてサイドグループ(side groove)は試験片の幅に依存して約0.5 mmから約1.0 mmまで変化させることができる。

20

【0106】

約300 μ/分の速度で試験片中に新しいレザブレード(razor blade)をプレスすることによりサンプル中にノッチを作る。約300 μ/分の速度でノッチ・チップ損傷を回避し、そしてさらにかなり短いノッチング時間を与える。約525 μ/分より大きいノッチング速度においては、破壊時間は有意に増加する。サイドグループに対するノッチング速度は、とりわけ重要というわけではない。装置は、ノッチ及びサイドグループが同一平面上(coplanar)にあることを保証しなければならない。

30

【0107】

試験の間、試験片グリップが適切に配置することを確実にするように注意を払わなければならない。その末端に、グリップを位置合わせしそして試験片の縦軸に関して心合わせしなければならない。グリップの間、ノッチを、試験片を曲げ又はねじることによって動かしてはならない。試験片を正確にグリップングすることにおいて、アラインメント・ジグを用いて、グリップを位置合わせするのを補助し、そして試験片を曲げ又はねじることを回避する。さらに、グリップは、滑りを防止するために鋸歯状の面を有していなければならない。そしてグリップの末端は、ノッチから少なくとも10 mmの位置でなければならない。

40

【0108】

試験装置は、ダイレクトローディング装置又はレバーローディング装置であることができる。5:1のレバーオン比(lever on ratio)が極めて好都合であることが見出された。グリップは、与えられる荷重(applied to load)が純粋な引張であるところのユニバーサル作用(universal action)を有するタブによりローディングマシンに取付けることができる。

【0109】

与えられる応力は、ノッチなしの横断面に基づく。付与される応力の値は、試験温度に依存する。推奨される値は、できる限り迅速に虐待的破壊(brutal fracture)を生じさせる値である。より高い応力は延性破壊を生じさせそしてより低い応力は試験時間に沿って

50

生じた。ポリエチレンについて、脆性破壊の最大応力である、付与される応力は、温度 23、42、50、80 においてそれぞれ 5.6 MPa、4.6 MPa、4.2 MPa 及び 2.4 MPa を有していなければならない。一般的に、緩やかな亀裂生長による脆性破壊の応力は、その特定の試験温度における降伏点の半分より小さくなければならない。

【0110】

温度は、 ± 0.5 の範囲内に制御されなければならない。有意な形態学的変化が試験の間に生じることがあるので、ポリエチレンを 80 を超える温度で試験することは推奨されない。一般的に、試験温度に依存して、履歴温度における 1 の変化は、破壊までの時間を約 10 ~ 15 % まで変化させる。

10

【0111】

簡単なタイマーを用いて破壊時間を記録することができる。タイマーは、試験片破壊のときにスイッチオフするように設定されていなければならない。緩やかな亀裂生長の速度は、時間に対する亀裂開口変位を測定することにより 2 - 100 × 倍率での顕微鏡を用いてモニターすることができる。試験片の全体的な伸び率を測定するダイヤルゲージ(dial indicator)は、亀裂開始の始まりを検出することもできる。

【0112】

本明細書に報告した PENT 測定は、2.4 MPa 及び 80 で実施した。サンプルの寸法は 50 mm × 25 mm × 10 mm であり、そして G_cバーと同じシートから機械加工した。

20

粘度は、振動モードで 190 においてレオメトリクス(Rheometrics)質量分析計(RMS)を用いて測定した。

【0113】

溶融強度は、ゲトフェルト・レオテンス(Goettfert Rheotens)及びインストロン(Instron) 細管レオメーターを用いて 190 において測定した。キャピラリーレオメーターを位置合わせしそしてレオテンス装置の上に置き、そして一定のプランジャー速度 25.4 mm / 分で溶融ポリマーのフィラメントをレオテンス装置へ運ぶ。インストロンは、直径 2.1 mm 及び長さ 42 mm (20 : 1 L / D) の標準キャピラリーダイを備えており、10 mm / 秒で回転するレオテンス装置の巻取り歯車(toothed take-up wheel)へフィラメントを運ぶ。インストロン・キャピラリーダイの出口とレオテンス巻取り車上のニップ点との間の距離は、100 mm であった。レオテンス装置の巻取り車を 2.4 mm / 秒²で加速することにより開始される溶融強度を測定するための実験で、レオテンス装置は速度を 0.12 から 120 mm / s²まで加速することができる。レオテンス巻取り車の速度を時間と共に増加させながら、ドロウダウンフォースを、レオテンス装置の線形可変差動変圧器(LVDT)を用いてセンチニュートン(cN)で記録した。レオテンス装置のコンピュータ化データ処理系は、巻取り車速度(cN / 秒)の関数としてドロウダウンフォースを記録する。実際の溶融強度値は、記録されたドロウダウンフォース(cN)のプラトーから取る。フィラメント破壊の速度も溶融強度破壊速度として cm / 秒で記録した。

30

【表 1 1】

表 1 1 本発明実施例の製品及び性能特性

本発明実施例		2	5	6
メルトインデックス				
I_5	g/10分	0.21	0.25	0.25
$I_{21.6}$	g/10分	4.71	5.04	6.31
$I_{21.6}/I_5$		22.43	20.16	25.24
密度	g/cm ³	0.9511	0.9508	0.9508
ブテン (FTIR)	モル%	0.53	0.45	ND
GPC				
M_w		229900	223100	201400
M_n		13213	15200	15700
M_w/M_n		17.4	14.68	12.83
M_z			832600	727200
RCD (分画)		あり	あり	あり
ステアリン酸カルシウム	ppm		680	
イルガノックス (商標) 1010	ppm	2080	845	329
イルガフォス (商標) 168 合計	ppm	2691		1900
イルガフォス (商標) 168 残留	ppm	2784	2000	1723
DSC				
T_o	°C	122.2	122.1	121.2
T_m	°C	133.2	134.4	133.1
結晶化度	%	72.77	68.11	69.0
OIT °C	分	66	46	50
PENT	分	>464484	>179796	>150000
G_c 脆性 延性, °C				
40	kJ/m ²			
23	kJ/m ²	33	36.7 ^d	39.8 ^d
0	kJ/m ²			
-5				
-10	kJ/m ²		21.5 ^d	23.2 ^d
-20	kJ/m ²	18.4	17.7 ^d	21.0 ^d
-30	kJ/m ²		17.1 ^d	17.4 ^d
-40	kJ/m ²		14.5 ^d	17.1 ^d
-50	kJ/m ²		13.6 ^d	12.5 ^b
-60	kJ/m ²		12.8 ^b	12.0 ^b
アイソット	kJ/m ²	545	44.6	44.7
引張特性				
降伏応力	MPa	23.1	23.7	24.8
降伏歪み	%	11.7	10.6	11.0
破壊応力	MPa	36.6	42.4	42.2
引張強度 (ultimate tensile stress)	MPa	36.6	42.4	42.2
伸び	%	673	683	697
セカント係数 (secant modulus)	MPa	556	622	614
ヤング率	MPa	954	1044	957
3点曲げ率 (3 point flex. modulus)	MPa	831	918	983

b : 観察された脆性破壊モードを示す ; d : 観察された延性破壊モードを示す

表 1 1 製品及び性能特性 (続き)

本発明実施例		2	5	6
レオロジー				
粘度 1/秒において		88371	86924	81283
粘度 100/秒において		3100	2879	2680
指数法則 k		37311	35654	34597
指数法則 N		0.50565	0.4972	0.4747
溶融-引張 (tension)				
スクリュー	rpm		27.9	27.0
圧力	バール		107	115
V ₀	cm/秒		3.1	3.2
V _z	cm/秒		46.0	53
M ₀			13.84	15.56
フォース	cN		44.0	38.0
T _z	cN/秒		8225	8675
膨潤 (swell)	%		127	122

10

20

【 0 1 1 4 】

表 1 1 のデータから、低温延性破壊点並びに遅速亀裂生長及び急速亀裂生長性能 (performance) (G₀ 及び P E N T データに基づく) を示すプロットを作成した。図 2 は、本発明実施例 5 が、 P E 8 0 及び P E 1 0 0 標準に関して優れたバランスの遅速亀裂生長及び急速亀裂生長性能を有していることを示している。図 3 は、本発明実施例 2、5 及び 6 が優れた低い T_{db} を有していることを示している。さらに、実際のクリープ破壊試験も、比較試験 1 及び 2 との直接比較により種々の本発明実施例について実施した。図 4 は、8 0 及び応力 5 . 8 M P a において比較試験の耐用年数がおよそ 7 日間であったのに対して、本発明実施例 2、5 及び 6 の耐用年数が 1 4 0 0 日 (すなわち、2 , 0 0 0 , 0 0 0 分又は 3 3 , 0 0 0 時) に外挿されたことを示している。

30

【 0 1 1 5 】

別の評価において、二重の触媒注入と単一の触媒注入との間の相違をさらに調べた。この評価において、本発明実施例 7 は二重の触媒注入により製造しそして本発明実施例 8 は単一の触媒により製造した。本発明実施例 1 に対して用いたと同じ担持されたホウ酸塩 C G C 触媒系を各製造に用いた。

【 0 1 1 6 】

本発明実施例 7 に対して、ヘキサン希釈剤 1 3 0 リットルの液体容量で運転する、第一の連続攪拌オートクレーブタンク反応器 (C S T R) 中で連続的に重合を実施した。触媒を、反応器の液体中に担体としてヘキサンを用いてスラリーとして注入した。反応器は、反応器の冷却ジャケット中の冷水を循環させることにより一定の液体温度に制御した。ヘキサン、エチレン及び水素を、この第一の反応器に供給した。反応器中で製造される粉体のメルトインデックスは、水素流量により制御した。この液体容量 1 3 0 リットルは、第一の反応器からストリッパーへスラリーを移行させることにより制御した。

40

【 0 1 1 7 】

ストリッパーは液体容量 1 1 0 リットルを有しており、そして圧力 0 . 4 バール g (bar g) 及び温度 4 0 で運転した。温度は、ストリッパーの冷却ジャケット中の冷水を循環させることにより制御し、圧力は、ストリッパー気相のガス抜きにより制御し、そしてヘキサン供給速度 6 0 L / 時を用いた。ストリッパーにおいては、実質的に重合は起こらず、そして溶解していない水素を液体から除去した。ストリッパーの液体容量 1 1 0 リットルは、第一の C S T R と連続的に構成された第二の C S T R へストリッパーの内容物を移送

50

することにより制御した。

【0118】

第二の反応器は、反応器の冷却ジャケット中の冷水を循環させることにより温度を70に制御した。エチレンを第二の反応器に供給してスプリットを制御し、そしてモノマーとしてブテンを第二の反応器に供給して製品の密度を制御した。第一の反応器に供給したと同じ触媒系を、第二の反応器にも別個に供給した。第二の反応器において製造した製品のメルトインデックスは、反応器の気相を連続的にガス抜きすることにより反応器中の水素濃度を制御することによって制御した。液体容量180リットルは、第二の反応器から、粉体生成物を液体及び未反応のモノマーから除去する流動層乾燥器(fluidized bed drier)に、スラリーを不連続的に移送することにより制御した。この粉体生成物を、回転乾燥機を用いてさらに乾燥させて乾燥した粉体生成物を得た。試験条件を表12に一覧する。

10

【0119】

二重反応器粉体サンプルを2400ppmのイルガノックス(Irganox)B215及び750ppmのステアリン酸カルシウムと共にドライブレンドし、次いで30kg/時及び40rpm(最小比エネルギー)において190~220の温度プロフィールで運転されるLeistritz配合押出機により溶融配合した。窒素パーズを用いて可能な限り酸素含量を低減させ、そして生成物を、生成物評価の前に3回溶融配合した。本発明実施例8は、第二の反応器への触媒供給がなかったことを除いては、本発明実施例7に記載のように製造した。

20

【0120】

この評価において、メルトインデック及びメルトインデック比をASTM D-1238に従って測定し；モノマー含量をフーリエ変換赤外分光法(FTIR)を用いて測定し；分子量分布を高温GPCを用いて測定し；遅速亀裂生長性能をPENT耐用年数(ペンシルバニア・ノッチ試験)を用いて評価し；臨界歪みエネルギー放出速度、すなわち、 G_c を上記のように測定し；そして角速度を0.1rad/秒から100rad/秒まで変化させる、ポーリン・コンスタント・ストレス・レオメーター(Bohlin Constant Stress Rheometer)を用いて190で振動モードにおいて粘度を測定した。100rad/秒における粘度は、二次加工装置における樹脂の加工適性についての代表例であり；粘度が下がれば下がるほど、加工適性は容易になるであろう。0.1rad/秒における粘度は、材料の溶融強度に比例する。これら2つの粘度の比は材料の剪断感度(shear sensitivity)の指標も与える。本発明実施例7及び8の種々の特性を、比較試験2と比較して、表13に示す。

30

【0121】

表13は、種々の温度において G_c により測定した、本発明実施例7及び本発明実施例8の靱性が、それらの両方が-50に近い、極めて低い、延性から脆性への(ductile to brittle)転移温度により特徴付けられるように優れていたことを示している。さらに、本発明実施例7及び本発明実施例8の両方について、PENTにより測定された、遅速亀裂生長抵抗は、その両方が140,000分より大きいPENT耐用年数を有しているように、優れていた。従って、これらの樹脂は、延性から脆性への極めて低い転移温度及び遅速亀裂生長に対する良好な抵抗を有している。

40

【0122】

管性能を評価するため、32mmSDR11の管を、ウィーバー(Weber)NE45管押出機により、本発明実施例7及び8及び比較試験2から製造した。押出機は、単一の45mm直径スクリュー及び30D長さを有しており、その後、ウィーバー型PO63環状(annular)パイプ押出ダイ(pipe die)、第一の浴中で真空補正(vacuum calibration)を行う2つの6.6mm長さの冷却浴、カタピラ式引取装置及び切断(cutting)装置を含む標準PEレイアウトを有していた。次いで、二次加工した管をISO1167に従う静圧(hydrostatic)試験に付した。管についてのフープ応力結果を表14~16に示す。

これらのデータからの回帰分析は、50年間の耐用年数に対して20で12.5MP

50

a を超える破壊応力を予測しそしてそれによって P E 1 2 5 圧力クラスの性能を表す、本発明実施例 7 に対して下記の指数方程式(power law equation)を与えた：応力 = 1 3 . 4 * 時間^{-0.005}、式中の応力は M P a 及び時間は時。

【表 1 2】

表 1 2 試験条件

			本発明実施例 7	本発明実施例 8
R1	温度	°C	70	70
	圧力	バール g	5.9	1.9
	ヘキサン流量	L/時	70	70
	エチレン流量	kg/時	8.9	8.1
	水素流量	NL/時	34	26
	触媒流量	g/時	4.7	13.7
	製造速度	kg/時	6.7	7.7
R2	温度	°C	70	70
	圧力	バール g	4.7	4.0
	ヘキサン流量	L/時	40	-
	エチレン流量	kg/時	10.6	9.3
	ブテン流量	L/時	0.64	0.73
	触媒流量	g/時	4.7	-
	ガス抜き流量	kg/時	2.0	0.5
	製造速度	kg/時	7.4	8.0

【表 1 3】

表 1 3 製品特性

			本発明実施例 7	本発明実施例 8	比較試験 2
メルトインデックス					
I ₅	g/10分		0.21	0.17	0.40
I ₁₀	g/10分		0.79	0.66	
I _{21.6}	g/10分		5.72	4.87	9.39
比 I _{21.6} /I ₅			27.24	28.65	22.70
密度	g/cm ³		0.951	0.9493	0.9593
モノマー	mole%		0.45	0.55	
GPC 結果	M _w		226400	246800	
	M _w /M _n		15.61	15.14	
RCD			あり	あり	なし
レオロジー					
粘度	1/秒において	Pa.s	95622	109292	60703
粘度	100/秒において	Pa.s	2758	2860	2338
引張特性					
降伏応力		MPa	24.25	24.09	23.08
テンス (Tens) ヤング率		MPa	1013	1002	986
フレックス (Flex) ヤング率		MPa	1014	921	
G _c 脆性 延性					
	40°C	kJ/m ²	45.5 ^d	48.5 ^d	
	23°C	kJ/m ²	36.6 ^d	43.6 ^d	
	0°C	kJ/m ²	26.9 ^d	29.2 ^d	11
	-10°C	kJ/m ²	23.3 ^d	25.8 ^d	
	-20°C	kJ/m ²	22.1 ^d	22.7 ^d	
	-30°C	kJ/m ²	19 ^d	20.5 ^d	
	-50°C	kJ/m ²	19.1 ^d	20.3 ^d	
	-60°C	kJ/m ²	14 ^b	14.8 ^b	
	-70°C	kJ/m ²	13.2 ^b	13.7 ^b	
ベント [SCG]		分	>142338	>200000	>10000

b : 観察された脆性破壊モードを示す

【表 1 4】

表 1 4 本発明実施例 7 に対するフープ応力

温度 , °C	応力, MPa	破壊時間 , 時	破壊 モード
20	12.9	845.56	延性
20	12.95	762.27	延性
20	13	214.93	延性
20	13	86.6	延性
20	13.05	672.33	延性
20	13.1	121.33	延性
20	13.2	81.71	延性
80	6	1484.85	延性
80	6.3	1496.62	延性

10

【表 1 5】

表 1 5 本発明実施例 8 に対するフープ応力

温度 , °C	応力, MPa	破壊時間 , 時	破壊 モード
20	12.7	85.17	延性
20	12.7	164.02	延性
20	12.75	235.78	延性
20	12.8	88.89	延性
20	12.8	157.98	延性
20	12.85	67.41	延性
20	12.9	56.37	延性
20	12.95	64.07	延性
20	13	33.21	延性
20	13	51	延性
80	5.5	1505.43	延性
80	6.3	24.09	延性

20

30

【表 16】

表 16 比較試験 2 に対するフープ応力

温度、 °C	応力、 MPa	破壊時間、 時	破壊 モード
20	13.06	65	延性
20	13.02	32	延性
20	12.97	48	延性
20	12.97	72	延性
20	12.55	178	延性
20	12.5	314	延性
20	12.45	208	延性
20	12.09	3120	延性
20	12.04	3120	延性
20	11.98	1285	延性
20	11.95	3762	延性
20	11.9	3120	延性
20	11.74	9936	延性

10

20

【0123】

本発明実施例 7 について、80、5.8 MPa 応力及び > 4000 時でのフープ応力試験の間、脆性破壊は示されなかった。本発明実施例 8 について、回帰分析は、PE 112 圧力クラスの性能を表す、下記指数方程式に従って 11.6 MPa 及び 20 での 50 年耐用年数を予測する：応力 = 13.53 * 時^{-0.0118}、式中の応力は MPa 及び時間は時。

【0124】

別の評価において、より高い分子量、より低い密度の成分に対する狭い MWD を与える効果を調べた。比較試験 3 は、チーグラ-ナッタ触媒系を用いた単一の反応器連続攪拌タンクスラリー重合を用いて調製した。触媒はデカントされていない(non-decanted)アルコキシド(NDA)であり、そして生成物は表 15 に示したプロセス条件下で調製した。得られた高密度の生成物は、I₂メルトインデックス 94 g / 10 分及び粘度 0.9719 g / cm³を有しており、そして全圧力 12 パール、ヘキサン供給速度 1500 g / 時のヘキサン、エチレン供給速度 816 g / 時のエチレン及び水素供給速度 140 Nリットル / 時で調製し、そして反応器は平均滞留時間 82 分で運転した。

30

【0125】

比較試験 4 は、表 17 に示した種々のプロセス条件を用いて比較試験 3 と同じ触媒系により調製した。比較試験 4 はエチレン / 1-ブテンコポリマーであり、そして I_{21.6}メルトインデックス(コンディション 190、21.6 kg) 0.38 g / 10 分及び密度 0.9306 g / cm³を有していた。比較試験 4 は、全圧力 12 パール、ヘキサン供給速度 2800 g / 時、エチレン供給速度 856 g / 時、水素供給速度 7.2 NL / 時及びブテン供給速度 200 g / 時で調製し、そして反応器は平均滞留時間 48 分で運転した。

40

比較試験 5 は、2つの反応器スラリー重合系の第一の反応器の直後に取った生成物サンプルであった。比較試験 5 は、高密度の生成物、低分子量の生成物であり、そして I₂メルトインデックス 118 g / 10 分及び密度 0.9720 g / cm³を有していた。

【0126】

比較試験 6 は、本発明実施例 1 について上記した、本明細書中で「CGC」と表す、担持拘束幾何触媒系を用いて製造した。比較試験 6 は、適切な攪拌を行いながら懸濁液中に粒子を保持して、26 L CSTR(連続攪拌タンク反応器)を用いて単一反応器スラリー重合系において製造した。反応器は、反応の熱を除去するようにジャケット付きであり

50

、そして一定流量 5 9 0 0 g / 時のプロパンを反応器に供給し、そして一定流量の窒素を反応器の蒸気空間(vapor space)中に供給した。反応器の過度の圧力(reactor over pressure)をガス抜きにより制御し、そしてエチレン 2 5 0 0 g / 時及び水素 4 . 9 6 N L / 時を共通の管を用いて液面より下に注入した。C G C 触媒を、液面より下に、液体プロパン希釈剤と共に注入した。触媒容器中の C G C 触媒濃度はヘキサン中 0 . 8 重量%であり、固体は直ちに取り除いた。製造に対して、反応器温度を 7 0 に保持しそして圧力は 5 5 バール g (barg) に保持した。反応器は平均滞留時間 6 0 分で運転しそして得られたポリマー製造速度は 7 1 4 g / 時であり、一方、触媒効率は 1 7 0 , 8 1 3 g P E / g T i であると計算された。比較試験 6 の製造に用いたプロセス条件の詳細は表 1 4 に見出すことができる。比較試験 6 は高密度の生成物であり、そして I_2 メルトインデックス 1 1 9 g / 1 0 分及び密度 0 . 9 7 3 1 g / c m³ を有していた。

10

【 0 1 2 7 】

比較試験 7 は、ヘキサン 1 6 3 . 4 g / 時を反応器に供給しそして水素流が極めて低い流量であり及び窒素によって希釈されたことを除いては、比較試験 6 と同じ触媒系及び重合系を用いて調製した。比較試験 7 の調製の平均滞留時間は 6 0 分であり、そしてポリマー生成速度は 4 4 1 g / 時であり、一方、触媒効率は 1 5 0 , 0 0 0 g P E / g T i であると計算された。比較試験 7 は、エチレン / 1 - ヘキセンコポリマーであり、そして $I_{21.6}$ メルトインデックス 0 . 2 5 g / 1 0 分及び密度 0 . 9 2 3 5 g / c m³ を有していた。

【 0 1 2 8 】

20

比較試験 3 ~ 7 の生成物特性は、表 1 8 に見出すことができる。この調査の省略のために、広い M W D 成分を N D A と表示したが、それはその成分がデカントされていないアルコキシド、通常のチーグラ-ナッタ触媒系を用いて調製されるからである。狭い M W D 成分は C G C と表示したが、それはその成分が拘束幾何触媒系を用いて調製されたからである。次に、「N D A / C G C」なる表現は、低 M W 画分が広い M W D を有しており且つ高 M W 画分が狭い M W D を有していたことを意味している。N D A / N D A、C G C / N D A 及び C G C / C G C は、この調査において用いる他の表示である。

【 0 1 2 9 】

比較試験 8 は、比較試験 3 と比較試験 4 とを 4 8 : 5 2 の比 (N D A / N D A) でドライブレンドすることにより調製した。この材料は、広い M W D L M W 及び広い M W D H M W を有していた。この混合物に、5 0 0 p p m のステアリン酸カルシウム及び 2 2 5 0 p p m のイルガノックス B 2 1 5 を添加した。次いで、この混合物を 2 0 0 r p m で溶融温度 2 2 0 及び溶融圧力 3 5 ~ 5 0 バールを用いて小型 A P V 二軸スクリュ-押出機により押出した。得られた押出し量は、およそ 2 . 6 k g / 時であり、そして押出しの比エネルギーは 0 . 2 4 k W h / k g であった。さらに、窒素パーズを押出し供給ホッパー上に配置して酸化的架橋の可能性を回避又は最小化した。

30

【 0 1 3 0 】

参考例 9 は、比較試験 6 と比較試験 4 とを 4 8 : 5 2 の比でドライブレンドすることにより調製した。この得られた混合物、C G C / N D A は、狭い M W D L M W 成分及び広い M W D H M W 成分を有していた。第一のパスとして、この混合物を小型 6 0 m m ゲトフェルト (Goettfert) 一軸スクリュ-押出機により低温 (1 4 0) 及び低押出し量 (0 . 4 k g / 時) で溶融押出しした。第二のパスにおいて、この混合物を、同じ条件を用いて A P V 二軸スクリュ-押出機により溶融配合した。

40

【 0 1 3 1 】

参考例 1 0 は、比較試験 5 と比較試験 7 とを 4 8 : 5 2 の比でドライブレンドすることにより調製した。この得られた混合物、N D A / C G C は、広い M W D L M W 成分及び狭い M W D H M W 成分を有していた。第一のパスとして、この混合物を小型 6 0 m m ゲトフェルト一軸スクリュ-押出機により低温 (1 4 0) 及び低押出し量 (0 . 4 k g / 時) で溶融押出しした。第二のパスにおいて、この混合物を、同じ条件を用いて A P V 二

50

軸スクリープ押出機により溶融配合した。

【 0 1 3 2 】

本発明実施例 1 1 は、比較試験 6 と比較試験 7 とを 4 8 : 5 2 の比でドライブレンドすることにより調製した。この混合物、C G C / C G C は、狭い M W D L M W 成分及び狭い M W D H M W 成分を有していた。第一のパスとして、この混合物を小型 6 0 m m ゲトフェルト一軸スクリープ押出機により低温 (1 4 0) 及び低押し量 (0 . 4 k g / 時) で溶融押し出した。第二のパスにおいて、この混合物を、同じ条件を用いて A P V 二軸スクリープ押出機により溶融配合した。

【表 17】

表 17 単一反応器生成物のプロセス条件及び気体分析

実施例	比較試験 3	比較試験 4	比較試験 6	比較試験 7
触媒	NDA	NDA	CGC	CGC
プロセス条件	12 88 1501	12 70 2800	55 70	55 70
	[バール/g (barg)] °C [g/時] [g/時] [分]			
気体分析	0.87 69.47 19.89 1.07 0.01 0.01 1.44 0.22 0.01	0.8533 4.746 82.206 0.04052 5.152 0.7445 9.452 0.2034 0.009156	77.11 0.04 10.70	78.14 0.002 11.56
	[V%] [V%] [V%] [V%] [V%] [V%] [V%] [V%] [V%]			
	3.511 0.000	0.057733012 0.062671824	0.07 12.50	0.03 10.80
	[モル%/モル%] [モル%/モル%]			
	P T C ₆ 流 プロパン流 タウ			
	N ₂ H ₂ C ₂ C ₃ H ₆ C ₄ イソペンテン C ₆ C ₃ H ₈ C ₃ H ₈			
	H ₂ /C ₂ 気相比 C ₄ /C ₂ 気相比			

10

20

30

40

表 17 単一反応器生成物のプロセス条件及び生成物特性 [続き]

実施例	比較試験 3	比較試験 4	比較試験 6	比較試験 7	
プロセス流	C ₂ 流スタート H ₂ 流 C ₁ 流 C ₁ 流 (AK3) ヘキセン流 触媒流 ヘキサン流 粉体 (配合剤)	[g/時] [Nl/時] [g/時] [g/時] [g/h] [マイクロモルTl/時] [g/時] メルト・I ₂ g/10分 インデックス ₈ /10分 メルト ₈ /10分 インデックス ₈ /10分	230 7.213 856.475 199.941 21.2 71.02 0.38	2497.00 4.96 2497.00 0.00 87.36 5902 (C3), 896 (C6) 100	2497.00 0.00 2497.00 163.44 61.30 5902 (C3), 628.3 (C6) 0.33
生成物特性	密度, g/cm ³				
	0.9306			0.9285	

10

20

30

40

【表 18】

表 18 生成物特性

実施例	比較試験 3	比較試験 4	比較試験 5	比較試験 6	比較試験 7
触媒					
I ₂	95 (I ₂)	0.36 (I ₂ ,I ₆)	118 (I ₂)	119 (I ₂)	0.25 (I ₂ ,I ₆)
DSC					
T ₀	利用不可	利用不可	125.0	127.4	108.8
T _m	利用不可	利用不可	132.1	135.3	124.2
結晶化度	利用不可	利用不可	85.1	86.81	51.49
GPC					
M _n	7370	82500	3970	133700	137200
M _w	26500	389200	44400	355900	345300
M _w /M _n	3.6	4.72	11.18	2.66	2.52
RCD	なし	なし	なし	なし	あり
密度	0.9719	0.9298	0.9720	0.9731	0.9235

10

20

30

40

【表 19】

表 19 生成物性能特性

実施例		比較試験 8	参考例 9	参考例 10	本発明 実施例 11
混合物 メルトインデックス	48%/52%	NDA/NDA	CGC/NDA	NDA/CGC	CGC/CGC
I_5	g/10分	0.32	0.43	0.27-0.27	0.31
$I_{21.6}$	g/10分	8.64	9.97	4.11-4.09	5.24
$I_{21.6}/I_5$	比	27.00	23.19	15.22-15.15	16.90
密度	g/cm ³	0.9519	0.9528	0.9506	0.9505
RCD		なし	なし	あり	あり
ポーリン(Bohlin)レオロジー					
粘度 1/秒において	Pa.s	74251	60151	66489	61290
粘度 100/秒において	Pa.s	2298	2110	3006	3085
指数法則 K		28047	23925	32067	30370
指数法則 n		0.4817	0.5077	0.5304	0.5439
引張特性					
降伏応力	MPa	25.4	25.1	24.7	24.6
ヤング率	MPa	1072	1011	946	960
3点曲げ(Flex.) ヤング率	MPa	986	910	837	848
アイゾット衝撃	kJ/m ²	22.1	17.1	34.7	42.7
急速亀裂 生長 : Gc 延性-脆性 :					
20	kJ/m ²	14.8	21.4	24.0	38.9
0	kJ/m ²	10.9			
-5	kJ/m ²	9.6			
-10	kJ/m ²	8.8		10.5	20.9
-15	kJ/m ²	7.5		8.3	
-20	kJ/m ²	6.6	11.8	7.6	19.3
-30	kJ/m ²	6.4	10.0		17.3
-40	kJ/m ²		7.7		12.9
-50	kJ/m ²		7.3		10.4
-60	kJ/m ²			6.3	10.3
T _{db}	°C	-12	-35	-17	-45
遅速亀裂生長 PENT	Minutes	59700	16362	>110000	>110000
GPC					
M _n		11700	14100	7660	19700
M _w		198800	271600	233100	218900
M _w /M _n		16.99	19.26	30.43	11.11
M _z		797100	2183000	757000	732600

【0133】

生成物特性(表19に報告)を、EP089586及びWO01/005852に開示されているように、この調査において測定し、そして臨界歪みエネルギー放出速度を、上記のように測定した。

表19は、比較試験8の本発明試験9に対する比較において、LMW成分を広いMWDから狭いMWDに変化させる(HMW成分が広いMWDを有している場合)ことは、G_cを14.8kJ/m²から24.1kJ/m²まで驚くほどに増加させること、及びT_{db}が-12から-35まで低下することを明確に示している。さらに、本発明試験10の本発明試験11に対する比較において、LMW成分を広いMWDから狭いMWDに変化させる(HMW成分が広いMWDを有している場合)ことは、G_cを24kJ/m²から38.9kJ/m²まで増加させること、及びT_{db}が-17から-45まで低下することを示している。

【0134】

前記で示したように、本発明の態様は、配水管(water pipe)及びガス管及び種々の他の製造の製品を製造するのに有用である新規のポリエチレン組成物を提供する。この新規組

成物は、1つ又はそれ以上の下記好都合を有している。最初に、この新規組成物は、良好な耐久性を有している。ある場合には、特定の組成物により例外的な耐久性が達成される。しかしながら、改善された耐久性は、靱性を犠牲にして達成されるものではない。特定の組成物は、良好な靱性及び耐久性を示す。従って、新規組成物から製造される製品はより長い有効寿命を有しているはずである。新規組成物は、少なくとも2種類の成分を含んでいるので、組成物全体の所望の特性は、各成分の特徴、例えば、MWD、平均分子量、密度、モノマー分布等を調節することにより得ることができる。従って、モレキュラーエンジニアリングにより所望の組成物を設計することができる。他の特徴及び更なる好都合は、当業者に明白である。

【0135】

本発明を限られた数の態様に関して記載してきたが、1つの態様の特定の特徴を、本発明の他の態様に帰属させるべきではない。本発明の全ての面を代表する単一の態様はない。さらに、そこからの変形及び変更が存在する。例えば、ポリエチレン組成物は、組成物を全分子量分布において三峰性(tri-modal)にする、第三の成分、エチレンホモポリマー又はコポリマーを含んでいることができる。同様に、組成物の物理的特性を調節するために、第四、第五、又は第六の成分を添加することもできる。種々の添加剤を用いてさらに1種又はそれ以上の特性をさらに高めることもできる。他の態様において、組成物は、本質的に、本明細書に記載のLMW成分及びHMW成分から成っている。ある態様において、組成物は、本明細書に特には挙げなかった如何なる添加剤も実質的に含んでいない。ある態様において、組成物は、核剤(nucleating agent)を実質的に含んでいない。物理的又は化学的方法による架橋は、組成を変更するための別の方法であることができる。添付の特許請求の範囲は、本発明の範囲内にあるような全ての変形及び変更を包含することを意図している。

【図面の簡単な説明】

【0136】

【図1A】本発明の態様による双峰性ポリマーに対する分子量分布のプロットである。

【図1B】本発明の態様による双峰性ポリマーに対する分子量分布のプロットである。

【図1C】本発明の態様による双峰性ポリマーに対する分子量分布のプロットである。

【図2】本発明サンプルを評価するために用いるクリーブ破壊試験用滑車装置(rig)の模式図である。

【図3】標準PE100及びPE80樹脂性能と比較した本発明実施例(Inventive Example)6の G_c 対PENT性能のプロットである。

【図4】本発明実施例及び比較試験に対するRCP(G_c データを基礎とする)のプロットである。

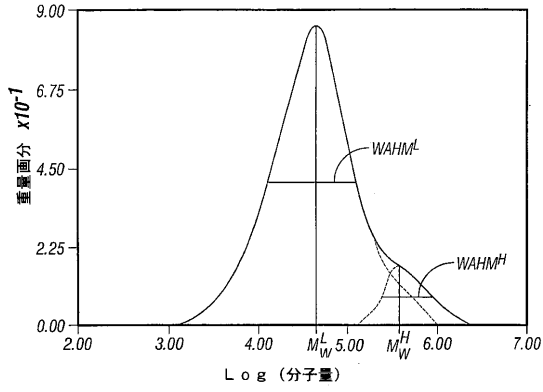
【図5】本発明実施例及び比較試験のクリーブ破壊性能のプロットである。

10

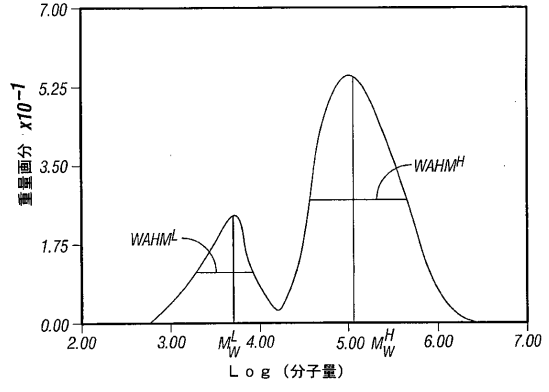
20

30

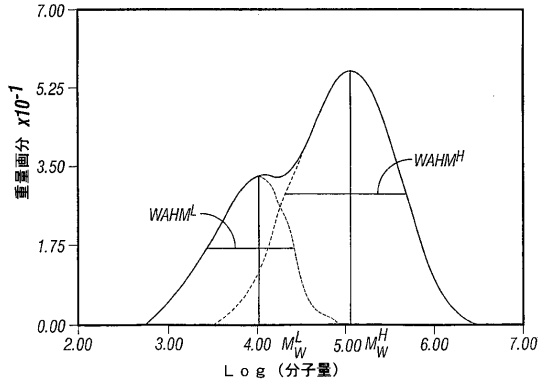
【図 1 A】



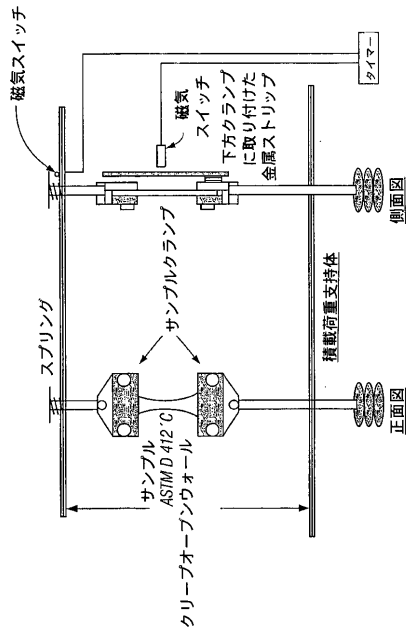
【図 1 C】



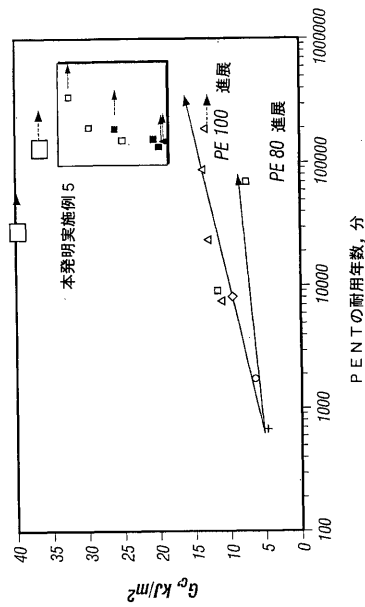
【図 1 B】



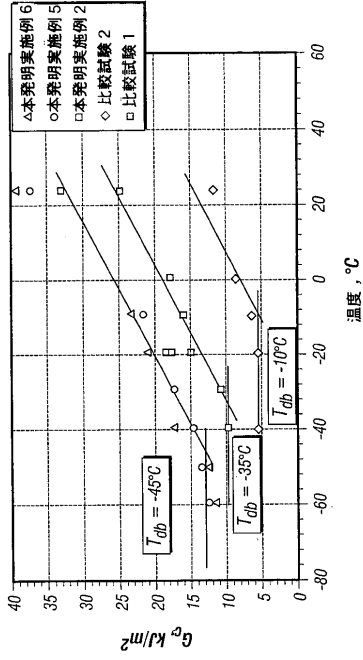
【図 2】



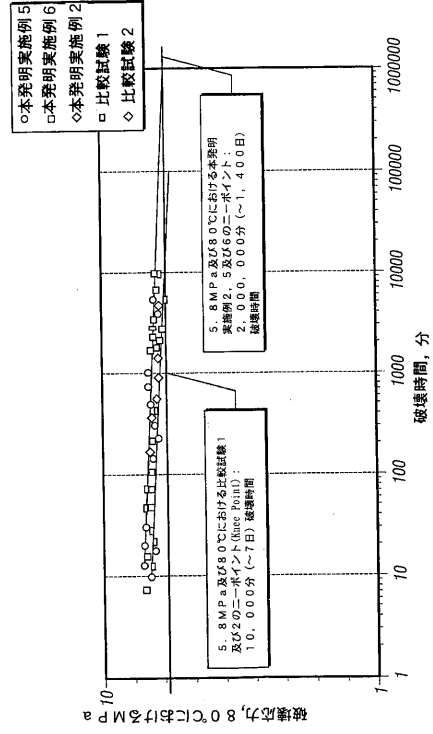
【図 3】



【 図 4 】



【 図 5 】



フロントページの続き

- (74)代理人 100104282
弁理士 鈴木 康仁
- (72)発明者 ヴァンドウン, ジョセフ, ジェイ.
アメリカ合衆国, テキサス州 77459, ミズーリ シティ, ペカン ウッド ドライブ 29
11
- (72)発明者 シュオウターデン, パトリック, ジェイ.
ベルギー国 ビー - 9185 ワチテベケ, スタティーストラアト 199シー
- (72)発明者 セハノビシュ, カルヤン
アメリカ合衆国, テキサス州 77566, レイク ジャクソン, コーヒー レーン 127
- (72)発明者 ヴァン デン バーゲン, ベーター, エフ., エム.
オランダ国 エヌエル - 4569 エーダブリュ グラオー, アクテレインドストラアト 23
- (72)発明者 ジブラジ, ヌーララー
アメリカ合衆国, テキサス州 77566, レイク ジャクソン, ミストレトー 124
- (72)発明者 ヴァンヴールデン, ジョアン
ベルギー国 ビー - 3590 ディーベンピーク, ケイパーグヘイデストラアト 35
- (72)発明者 ディキシト, ラヴィ, エス.
アメリカ合衆国, テキサス州 77566, レイク ジャクソン, ローズウッド ストリート 9
5
- (72)発明者 ニカジー, ルディ
ベルギー国 ビー - 2260 ウェスター口, モレンウィジク 42
- (72)発明者 ジェモーツ, フレデリク, イー.
ベルギー国 ビー - 2160 ウォメルゲン, 'ト スウイーン 7

審査官 吉備永 秀彦

- (56)参考文献 特開平11-199719(JP, A)
特開平11-106574(JP, A)
特開2000-109521(JP, A)
特表2002-528586(JP, A)
国際公開第00/022040(WO, A1)
国際公開第97/020868(WO, A1)
国際公開第00/001765(WO, A1)
特表2003-504442(JP, A)
特表2002-541292(JP, A)
特表2002-533536(JP, A)
特開2000-141479(JP, A)
特表2002-521546(JP, A)
特表2002-519496(JP, A)
特表2001-523288(JP, A)
特開平09-133270(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F 2/00 - 299/08
C08L 1/00 - 101/16
C08K 3/00 - 13/08
F17D 1/00 - 5/08
F16L 9/00 - 11/18