

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5345840号
(P5345840)

(45) 発行日 平成25年11月20日 (2013.11.20)

(24) 登録日 平成25年8月23日 (2013.8.23)

(51) Int. Cl.	F I
C O 8 L 23/04 (2006.01)	C O 8 L 23/04
B 2 9 C 49/04 (2006.01)	B 2 9 C 49/04
B 6 5 D 65/02 (2006.01)	B 6 5 D 65/02 E
B 6 5 D 1/00 (2006.01)	B 6 5 D 1/00 A

請求項の数 22 (全 24 頁)

(21) 出願番号	特願2008-516918 (P2008-516918)	(73) 特許権者	599168648
(86) (22) 出願日	平成18年6月2日 (2006.6.2)		ユニバーション・テクノロジーズ・エルエ
(65) 公表番号	特表2008-544042 (P2008-544042A)		ルシー
(43) 公表日	平成20年12月4日 (2008.12.4)		アメリカ合衆国77056テキサス州ヒュ
(86) 国際出願番号	PCT/US2006/021500		ーストン、スイート1950、サンフェリ
(87) 国際公開番号	W02006/138084		ーベ5555
(87) 国際公開日	平成18年12月28日 (2006.12.28)	(74) 代理人	110000523
審査請求日	平成21年1月14日 (2009.1.14)		アクシス国際特許業務法人
(31) 優先権主張番号	11/152,536	(72) 発明者	ステファン ジェイカー
(32) 優先日	平成17年6月14日 (2005.6.14)		アメリカ合衆国 07095 ニュージャ
(33) 優先権主張国	米国 (US)		ージー、ウッドブリッジ、アーデン スト
			リート 582
		審査官	久保 道弘
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 吹込成形用途のための E S C R 強化バイモータルHDPE

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

バイモータルポリエチレン組成物であって、

6～9の分子量分布 (MWD) と、1000個の主鎖炭素当たり2個未満の分岐の短鎖分岐含有量と、1100000以上のMzとを有する少なくとも1種の高分子量ポリエチレン成分；及び

少なくとも1種の低分子量ポリエチレン成分
を含み、ここで、

該高分子量ポリエチレン成分の重量平均分子量対該低分子量ポリエチレン成分の重量平均分子量の比が20以下であり、

該組成物が0.94 g/cc以上の密度、600時間以上のESC R及び70%以上のパーセントダイスウェルを有し、ここで、該パーセントダイスウェルは、 $\{D/D_0 - 1\} \times 100$ (ここで、 D_0 は、ダイの直径 (1mm) であり、Dは、190℃及び997.2 s⁻¹のせん断速度で押し出されたロッドの平均直径であり、次のように算出される：

$$D = 20^* [t^* 0.075 / (15.24^* \pi^* 0.7693)]^{0.5}$$

tは、長さ15.24 cmのロッドを押し出すのにかかる時間 (秒) である。))

によって算出される、

バイモータルポリエチレン組成物。

【請求項2】

前記高分子量ポリエチレン成分が2000000以上のMz+1を有する請求項1に記

載の組成物。

【請求項 3】

前記高分子量ポリエチレン成分が 0.3 mol % ~ 1 mol % の共単量体含有量を有する請求項 1 又は 2 に記載の組成物。

【請求項 4】

前記組成物が 0.96 g/cc の密度を有する、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 5】

前記高分子量ポリエチレン成分が前記組成物の 60 重量 % 以下の量で存在する、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の組成物。

10

【請求項 6】

前記高分子量ポリエチレン成分が前記組成物の 50 重量 % 以下の量で存在する、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 7】

前記高分子量ポリエチレン成分の重量平均分子量対該低分子量ポリエチレン成分の重量平均分子量の比が 1.5 以下である、請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 8】

バイモダルポリエチレン組成物であって、

6 ~ 9 の分子量分布 (MWD)、1100000 以上の M_z 及び 2000000 以上の $M_z + 1$ を有する少なくとも 1 種の高分子量ポリエチレン成分；及び

20

50000 以下の分子量を有する少なくとも 1 種の低分子量ポリエチレン成分を含み、ここで、

該組成物が 0.94 g/cc 以上の密度、600 時間以上の ESCR 及び 70 % 以上のパーセントダイスウェルを有し、ここで、該パーセントダイスウェルは、 $\{D/D_0 - 1\} \times 100$ (ここで、 D_0 は、ダイの直径 (1 mm) であり、 D は、190 °C 及び 997

$.2 \text{ s}^{-1}$ のせん断速度で押し出されたロッドの平均直径であり、次のように算出される：

$$D = 20^* [t^* 0.075 / (15.24^* \pi^* 0.7693)]^{0.5}$$

t は、長さ 15.24 cm のロッドを押し出すのにかかる時間 (秒) である。) によって算出される、前記組成物。

【請求項 9】

30

前記高分子量ポリエチレン成分が 1000 個の主鎖炭素当たり 1.0 ~ 2.0 の分岐の短鎖分岐含有量を有する、請求項 8 に記載の組成物。

【請求項 10】

前記高分子量ポリエチレン成分が 1000 個の主鎖炭素当たり 2 個未満の分岐の短鎖分岐含有量を有する、請求項 8 に記載の組成物。

【請求項 11】

前記高分子量ポリエチレン成分が 0.3 mol % ~ 1 mol % の共単量体含有量を有する、請求項 8 ~ 10 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 12】

前記高分子量ポリエチレン成分が前記組成物の 50 重量 % 以下の量で存在する、請求項 8 ~ 11 のいずれかに記載の組成物。

40

【請求項 13】

前記高分子量ポリエチレン成分の重量平均分子量対前記低分子量ポリエチレン成分の重量平均分子量の比が 2.0 以下である、請求項 8 ~ 12 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 14】

前記高分子量ポリエチレン成分の重量平均分子量対前記低分子量ポリエチレン成分の重量平均分子量の比が 1.5 以下である、請求項 8 ~ 12 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 15】

押出ボトルであって、

分子量分布 (MWD) が 6 ~ 9 であり、短鎖分岐含有量が 1000 個の主鎖炭素当たり

50

2個未満の分岐である少なくとも1種の高分子量ポリエチレン成分を有するバイモーダルポリエチレン組成物を含み、ここで、

該高分子量ポリエチレン成分は該組成物の50重量%以下の量で存在し；

該組成物は、 0.94 g/cc 以上の密度；600時間以上のESCR；及び70%以上のパーセントダイスウェルを有し、ここで、該パーセントダイスウェルは、 $\{D/D_0 - 1\} \times 100$ （ここで、 D_0 は、ダイの直径（1mm）であり、 D は、 190°C 及び 997.2 s^{-1} のせん断速度で押し出されたロッドの平均直径であり、次のように算出される）：

$$D = 20 * [t * 0.075 / (15.24 * \pi * 0.7693)]^{0.5}$$

t は、長さ15.24cmのロッドを押し出すのにかかる時間（秒）である。）

10

によって算出され；しかも

該ボトルは、0.01インチ（0.0254cm）～0.03インチ（0.0762cm）の肉厚及び少なくとも70グラムの重量となるように吹込成形された、前記押出ボトル。

【請求項16】

前記高分子量ポリエチレン成分が200000以上の $M_z + 1$ を有する、請求項15に記載のボトル。

【請求項17】

前記短鎖分岐含有量が1000個の主鎖炭素当たり1.0～2.0の分岐である、請求項15又は16のいずれかに記載のボトル。

20

【請求項18】

前記高分子量ポリエチレン成分が0.3mol%～1mol%の共単量体含有量を有する、請求項15～17のいずれかに記載のボトル。

【請求項19】

50000以下の分子量を有する少なくとも1種の低分子量ポリエチレン成分をさらに含む、請求項15～18のいずれかに記載のボトル。

【請求項20】

前記高分子量ポリエチレン成分が前記組成物の60重量%以下の量で存在する、請求項15～19のいずれかに記載のボトル。

【請求項21】

30

前記高分子量ポリエチレン成分の重量平均分子量対前記低分子量ポリエチレン成分の重量平均分子量の比が20以下である、請求項15～20のいずれかに記載のボトル。

【請求項22】

前記肉厚が0.017インチ（0.0432cm）～0.026インチ（0.0660cm）であり、前記ボトルの重量が少なくとも75グラムである、請求項15～21のいずれかに記載のボトル。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

発明の分野

40

本発明は、概して、ポリエチレンを含む組成物、特に高密度ポリエチレン組成物、好ましくはバイモーダルポリエチレン組成物に関するものである。

【背景技術】

【0002】

背景

吹込成形用組成物、特にボトル用の該組成物を作製することに継続的な努力が向けられている。その目標は、該組成物を経済的且つ効率的に作製することだけでなく、組成物に所定の特性、例えば、強度、剛性並びに良好な加工性の適性なバランスを与えることにある。

【0003】

50

密度がさらに高いポリエチレンの吹込成形組成物は、通常、環境応力亀裂抵抗（ESCR）が乏しい。ESCRは機械的損傷の基準である。そのため、高密度ポリエチレン組成物は、高い亀裂抵抗性、すなわち高ESCRが望ましい又は必要な吹込成形用途、特にボトル用には使用されてこなかった。しかしながら、ボトル剛性のような望ましい機械的性質を得るためには、さらに高密度の組成物が好ましい。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

従って、良好なESCRだけでなく、ボトルを含めた吹込成形用途に適した良好な機械的強度特性を示す高密度ポリエチレン組成物に対する要望が存在する。

10

【課題を解決するための手段】

【0005】

発明の概要

バイモーダルポリエチレン組成物及びそれから作られた吹込成形ボトルを提供する。少なくとも一つの具体例では、該組成物は、約6～約9の分子量分布（MWD）と、1000個の主鎖炭素当たり約2個未満の分岐の短鎖分岐含有量と、約1100000以上のM_zとを有する少なくとも1種の高分子量ポリエチレン成分を含む。また、該組成物は、少なくとも1種の低分子量ポリエチレン成分であって、該高分子量ポリエチレン成分の重量平均分子量対該低分子量ポリエチレン成分の重量平均分子量の比が約20以下であるものも含む。該組成物は、約0.94 g/cc以上の密度、約600時間以上のESCR及び約70%以上のパーセントダイスウェルを有する。

20

【0006】

少なくとも一つの他の具体例では、該バイモーダルポリエチレンは、約6～約9の分子量分布（MWD）、約1100000以上のM_z及び約2000000以上のM_z+1を有する少なくとも1種の高分子量ポリエチレン成分と、約50000以下の分子量を有する少なくとも1種の低分子量ポリエチレン成分とを含む。該組成物は、約0.94 g/cc以上の密度、約600時間以上のESCR及び約70%以上のパーセントダイスウェルを有する。

【0007】

また、バイモーダルポリエチレン組成物からの押出ボトルも提供する。少なくとも一つの具体例では、該ボトルは、分子量分布（MWD）が約6～約9であり、短鎖分岐含有量が1000個の主鎖炭素当たり約2個未満の分岐である少なくとも1種の高分子量ポリエチレン成分を有するバイモーダルポリエチレン組成物を含む。また、該バイモーダルポリエチレン組成物は、少なくとも1種の低分子量成分も含む。該高分子量ポリエチレン成分は、該組成物の約50重量%以下の量で存在する。該組成物は、約0.94 g/cc以上の密度；約600時間以上のESCR；及び約70%以上のパーセントダイスウェルを有する。該ボトルは、0.01インチ～約0.03インチの肉厚及び少なくとも70グラムの重量となるように吹込成形される。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

40

詳細な説明

卓越したダイスウェルと環境応力亀裂抵抗（ESCR）との驚くべき組み合わせを有するバイモーダル高密度ポリエチレン（HDPE）組成物を提供する。該バイモーダルポリエチレン組成物によれば、平均肉厚が約0.01インチ～約0.03インチ、重量が約70グラム以上、ESCRが約600時間以上、ダイスウェルが約70%以上の吹込成形ボトルを製造することができる。

【0009】

該バイモーダルポリエチレン組成物は、少なくとも1種の高分子量ポリエチレン成分（HMWC）と、少なくとも1種の低分子量ポリエチレン成分（LMWC）とを含むことができる。この広いMWDとHMWCの共単量体応答とによって、強化されたESCR及び

50

商業的に好ましいダイスウェルを有するバイモーダル吹込成形製品を製造することができるバイモーダルポリエチレン組成物が得られると考えられる。好ましくは、該ダイスウェルは、約70%を超え、より好ましくは75%を超える。

【0010】

用語「バイモーダル」とは、重合体又は重合体組成物、例えば、ポリエチレンであって、「バイモーダルな分子量分布」を有するものをいう。用語「バイモーダル」及び「バイモーダルな分子量分布」は、当業者が一以上の刊行物又は発行された特許、例えば米国特許第6579922号に反映されるように該用語を与えた最も広い定義を有するものとする。「バイモーダル」組成物は、少なくとも1種の特定できる高分子量のポリエチレン成分と、少なくとも1種の特定できる低分子量のポリエチレン成分、例えば、SEC曲線上の2つの別個のピークを含むことができる。2つ以上の異なる分子量分布ピークを有する物質は、該用語が使用されるときには、「バイモーダル」であると考えられるが、ただし、該物質は、「マルチモーダル」組成物、例えば、トリモーダル組成物、さらにはテトラモーダル組成物などということもできる。

10

【0011】

用語「ポリエチレン」とは、少なくとも50%のエチレン誘導単位、好ましくは少なくとも70%のエチレン誘導単位、より好ましくは少なくとも80%のエチレン誘導単位、又は90%のエチレン誘導単位、又は95%のエチレン誘導単位、又はさらに100%のエチレン誘導単位から構成される重合体を意味する。従って、ポリエチレンは、単独重合体又は他の単量体単位を有する共重合体（三元共重合体を含む）であることができる。ここで説明するポリエチレンは、例えば、少なくとも1種以上の他のオレフィン及び／又は共単量体を含むことができる。これらのオレフィンは、例えば、一実施形態では3～16個の炭素原子；別の実施形態では3～12個の炭素原子；別の実施形態では4～10個の炭素原子；及びさらに別の実施形態では4～8個の炭素原子を含有することができる。共単量体の例としては、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、4-メチル-1-ペンテン、1-デセン、1-ドデセン、1-ヘキサデセンなどが挙げられるが、これらに限定されない。また、ここで使用できるものは、ポリエン共単量体、例えば、1, 3-ヘキサジエン、1, 4-ヘキサジエン、シクロペンタジエン、ジシクロペンタジエン、4-ビニル-1-シクロヘキセン、1, 5-シクロオクタジエン、5-ビニリデン-2-ノルボルネン及び5-ビニル-2-ノルボルネンである。他の具体例として、エタクリレート又はメタクリレートを挙げるることができる。

20

30

【0012】

用語「高分子量ポリエチレン成分」とは、バイモーダル組成物中のポリエチレン成分であって、同一の組成物中の少なくとも1種の他のポリエチレン成分の分子量よりも高い分子量を有するものをいう。好ましくは、該ポリエチレン成分は、特定できるピークを有する。該組成物が2種以上の成分を含む場合、例えば、トリモーダル組成物である場合には、該高分子量成分は、重量平均分子量が最も高い成分と定義すべきである。

【0013】

一以上の実施形態では、高分子量成分は、300000～800000の重量平均分子量（Mw）を有するバイモーダル組成物の一部を形成する成分である。一以上の実施形態では、該高分子量ポリエチレン成分の重量平均分子量は、約200000、又は250000、又は300000、又は350000、又は375000の低から400000、又は500000、又は600000、又は700000又は800000の高を範囲とすることができる。

40

【0014】

用語「低分子量ポリエチレン成分」とは、該組成物中のポリエチレン成分であって、同一の組成物中の少なくとも1種の他のポリエチレン成分の分子量よりも低い分子量を有するものをいう。好ましくは、該ポリエチレン成分は、特定できるピークを有する。該組成物が2種以上の成分を含む場合、例えば、トリモーダル組成物である場合に、該低分子量成分は、重量平均分子量が最も低い成分と定義すべきである。

50

【0015】

ある種の実施形態では、低分子量成分は、5000～45000の重量平均分子量（M_w）を有する組成物の一部を形成する成分である。様々な特定の実施形態では、低分子量成分の重量平均分子量は、約3000、又は5000、又は8000、又は10000、又は12000、又は15000の低から約100000、又は80000、又は70000、又は60000、又は50000又は45,000の高までを範囲とすることができる。

【0016】

数平均（M_n）分子量、重量平均（M_w）分子量、z平均（M_z）分子量及びz+1平均（M_{z+1}）分子量は、特に示さない限り、任意の個別成分の分子量ではなく、組成物（例えばブレンド組成物）全体に対する分子量の値という用語とする。数平均分子量、重量平均分子量、z平均分子量及びz+1平均分子量の値には、公開された任意の方法によって決定される任意の値が含まれる。例えば、重量平均分子量（M_w）は、ASTM D3536-91（1991）及びASTM D5296-92（1992）に記載された手順に従って測定又は算出できる。

【0017】

特定のポリエチレン成分、例えば、高分子量ポリエチレン成分及び低分子量ポリエチレン成分の数平均分子量、重量平均分子量、z平均分子量及びz+1平均分子量は、公開された任意の方法によって決定できる。好ましい方法は、あらゆる公知のデコンボリューション手順、例えば、バイモーダル重合体内における個々の重合体成分の分子情報を解明するためのあらゆる公知技術を使用する。特に好ましい技術は、米国特許第6534604号（参照によりその全体を援用するものとする）に記載されたフローリ手順（これに限定されない）を含めて、フローリのデコンボリューションを使用する。次の参考文献に含まれる原理を取り入れたどのようなプログラムも有用である：P. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, コーネル大学出版, ニューヨーク, 1953。実験上の分子量分布と複数のフローリ又は対数正規統計分布とを適合させることができるどのようなコンピュータプログラムも有用である。該フローリ分布は次のように表すことができる：

【数1】

$$Y = A_0 \left(\frac{M}{M_n} \right)^2 e^{\left(-\frac{M}{M_n} \right)}$$

【0018】

この式中、Yは、分子種Mに相当する重合体の重量分率であり、M_nは、該分布の数平均分子量であり、A₀は、該分布を生じさせる部位の重量分率である。Yは、長鎖分子の量の変化に伴う濃度変化である分子量分布差（DMWD）に比例することを示すことができる。このSECクロマトグラムは、DMWDを表す。実験上の分布と算出された分布との差の2乗を、それぞれのフローリ分布に対してA₀及びM_nを変化させることによって最小化するいかなるコンピュータプログラムも好ましい。特に好ましいのは、8までのフローリ分布を扱うことができる任意のプログラムである。フロントラインシステムズ社がwww.solver.comで提供するエクセルソルバーと呼ばれる市販のプログラムを使用して最小化を実行することができる。このプログラムを使用して、実験上のブレンドのクロマトグラムとバイモーダル分布とを適合させることを可能にする特別の制約を個々のフローリ分布上に置くことができる。

【0019】

バイモーダル分布は、8つの分布の合計に対して、4つの制約フローリ分布のうち2つの個々の群内に適合できる。4つのうち1つの制約群は低分子量成分を適合させる一方で、他の群は高分子量成分を適合させる。それぞれの制約群は、該群内の最低分子量成分の

A_0 と M_n 及び他の3つの分布 ($n = 2, 3, 4$) のそれぞれについての比 $A_0(n) / A_0(1)$ 及び $M_n(n) / M_n(1)$ によって特徴付けられる。制約適合についての自由度の総数は、8つの制約されていないフローリ分布と同一であるものの、バイモーダル重合体における個々の低分子量成分と高分子量成分の全クロマトグラムに対する寄与をさらに正確に決定するには、制約の存在が必要がある。この適合処理が完了したら、該プログラムによって分子量の統計及び高分子量成分と低分子量成分との重量パーセントを算出する。

【0020】

用語「MWD」（分子量分布）は、「PDI」（多分散性指数）と同じことを意味する。用語「MWD」（PDI）は、当業者が一以上の刊行物又は発行された特許に反映されるように該用語を与えた最も広い定義を有するものとする。該MWD（PDI）は、重量平均分子量（ M_w ）対数平均分子量（ M_n ）の比、すなわち、 M_w / M_n である。

10

【0021】

好ましくは、少なくとも1種の高分子量ポリエチレン成分（HMWC）は、約6.0の低から約9.0の高までを範囲とするMWDを有する。一以上の実施形態では、該HMWCは、約6.5～約8.5のMWDを有する。一以上の実施形態では、該HMWCは、約6.5～約8.0のMWDを有する。好ましくは、HMWCは、約6.6～約8.2のMWDを有する。

【0022】

一以上の実施形態では、LMWCは、約3.0から約5.0（低）までを範囲とするMWDを有する。一以上の実施形態では、該LMWCは、約3.5～約4.5のMWDを有する。一以上の実施形態では、LMWCは、約3.7～約4.2のMWDを有する。好ましくは、LMWCは、約3.7～約4.0のMWDを有する。

20

【0023】

一以上の実施形態では、該バイモーダルポリエチレン組成物は、約9、10又は15の低から約20、25又は30の高までを範囲とするMWDを有する。一以上の実施形態では、該バイモーダルポリエチレン組成物は、約10～約22のMWDを有する。一以上の実施形態では、該バイモーダルポリエチレン組成物は、約10～約20のMWDを有する。好ましくは、該バイモーダルポリエチレン組成物は、約13～約18のMWDを有する。

30

【0024】

共重合体応答は、「短鎖分岐含有量」によって決定できる。用語「短鎖分岐含有量」とは、1000個の主鎖炭素原子当たり8個未満の炭素を有する重合体上の分岐数をいい、炭素¹³NMRで測定される。一以上の実施形態では、HMWCは、1000個の主鎖炭素当たり約5個未満の分岐の短鎖分岐含有量を有する。一以上の実施形態では、HMWCは、1000個の主鎖炭素当たり約4個未満の分岐の短鎖分岐含有量を有する。一以上の実施形態では、HMWCは、1000個の主鎖炭素当たり約3個未満の分岐の短鎖分岐含有量を有する。一以上の実施形態では、HMWCは、1000個の主鎖炭素当たり約2個未満の分岐の短鎖分岐含有量を有する。

【0025】

好ましくは、HMWCは、重合体骨格中の1000個の炭素原子当たり約0.01～約5.0の分岐の短鎖分岐含有量を有する。一以上の実施形態では、該HMWCは、重合体骨格中の1000個の炭素原子当たり約0.5～約4.0の分岐の短鎖分岐含有量を有する。一以上の実施形態では、HMWCは、重合体骨格中の1000個の炭素原子当たり約1.0～約3.0の分岐の短鎖分岐含有量を有する。一以上の実施形態では、HMWCは、重合体骨格中の1000個の炭素原子当たり約1.5～約2.0の分岐の短鎖分岐含有量を有する。該LMWCは、1000個の炭素原子当たり約0.1未満の分岐を有することができる。

40

【0026】

仮説に拘泥されることを望まないが、HMWCの共重合体応答は、機械的強度と、ダイ

50

スウェルと、E S C Rとの間の驚くべきバランスを与える z 平均分子量(M_z)及び $z+1$ 平均分子量(M_{z+1})を与えるものと考えられる。好ましくは、HMWCは、約1 100 000ダルトン以上の z 平均分子量(M_z)を有する。一以上の実施形態では、HMWCは、約1 300 000ダルトン以上の z 平均分子量(M_z)を有する。一以上の実施形態では、HMWCは、約1 400 000ダルトン以上の z 平均分子量(M_z)を有する。一以上の実施形態では、HMWCは、約1 100 000ダルトン～約2 000 000ダルトンの間の z 平均分子量(M_z)を有する。一以上の実施形態では、HMWCは、約1 300 000ダルトン～約1 900 000ダルトンの間の z 平均分子量(M_z)を有する。一以上の実施形態では、該HMWCは、約1 100 000、又は1 200 000又は1 300 000又は1 400 000ダルトン(低)～約1 600 000又は1 700 000又は1 800 000又は1 900 000ダルトン(高)を範囲とする z 平均分子量(M_z)を有する。

10

【0027】

一以上の実施形態では、該HMWCは、約2 000 000ダルトン以上の $z+1$ 平均分子量(M_{z+1})を有する。一以上の実施形態では、HMWCは、約2 800 000ダルトン以上の $z+1$ 平均分子量(M_{z+1})を有する。一以上の実施形態では、HMWCは、約3 400 000ダルトン以上の $z+1$ 平均分子量(M_{z+1})を有する。一以上の実施形態では、HMWCは、約2 000 000ダルトン～約3 500 000ダルトンの間の $z+1$ 平均分子量(M_{z+1})を有する。一以上の実施形態では、HMWCは、約2 700 000ダルトン～約3 500 000ダルトンの間の $z+1$ 平均分子量(M_{z+1})を有する。一以上の実施形態では、該HMWCは、約2 000 000又は2 500 000又は3 000 000ダルトン(低)～約3 300 000又は3 400 000又は3 500 000ダルトン(高)を範囲とする $z+1$ 平均分子量(M_{z+1})を有する。

20

【0028】

用語「スプレッド」とは、高分子量成分の重量平均分子量($M_{w_{HMW}}$ ということもある)対低分子量成分の重量平均分子量($M_{w_{LMW}}$ ということもある)の比をいう。従って、この「スプレッド」は、 $M_{w_{HMW}}:M_{w_{LMW}}$ の比として表すこともできる。各成分の重量平均分子量は、SEC曲線全体、すなわち、上で議論したような組成物全体のSEC曲線のデコンボリューションによって得られ得る。

【0029】

一以上の実施形態では、該バイモーダルポリエチレン組成物は、約20未満のスプレッド、好ましくは約15未満又は14未満又は13未満又は12未満又は11未満又は10未満のスプレッドを有する。一以上の実施形態では、バイモーダルポリエチレン組成物のスプレッドは、約5又は6又は7(低)～約13又は14又は15(高)を範囲とする。一以上の実施形態では、バイモーダルポリエチレン組成物のスプレッドは、約12(低)～約15(高)を範囲とする。

30

【0030】

用語「スプリット」とは、バイモーダル組成物における高分子量ポリエチレン成分の重量パーセント(%)をいう。従って、これは、ここで説明した重合体組成物のいずれかを含めたバイモーダルポリエチレン組成物における低分子量ポリエチレン成分に対する高分子量ポリエチレン成分の相対量を説明するものである。また、各成分の重量%は、全分子量分布曲線のデコンボリューション後にみられるそれぞれの分子量分布曲線の面積によって表すこともできる。

40

【0031】

一以上の実施形態では、バイモーダルポリエチレン組成物のスプリットは、約30%又は35%又は40%(低)～約50%又は55%又は60%(高)を範囲とする。一以上の実施形態では、バイモーダルポリエチレン組成物のスプリットは、約40%～約60%である。一以上の実施形態では、バイモーダルポリエチレン組成物のスプリットは、約45%～約55%である。

【0032】

50

密度は、組成物の物性であり、且つ、ASTM-D792に従って決定される。密度は、特に示さない限り、立方センチメートル当たりのグラム (g/cc) で表すことができる。実際の密度を特定する場合を除き、用語「高密度」とは、 0.940 g/cc 以上、或いは 0.945 g/cc 以上、或いは 0.950 g/cc 以上、或いはさらに 0.960 g/cc 以上の任意の密度を意味する。高密度組成物の例示範囲は、 0.945 g/cc ~ 0.967 g/cc である。

【0033】

一以上の実施形態では、HMWCは、 0.920 g/gmol 、 0.925 g/gmol 又は 0.930 g/gmol (低) ~ 0.935 g/gmol 、 0.940 g/gmol 又は 0.945 g/gmol (高) を範囲とする密度を有する。一以上の実施形態では、HMWCは、 0.930 g/gmol ~ 0.936 g/gmol の密度を有する。一以上の実施形態では、HMWCは、 0.932 g/gmol ~ 0.940 g/gmol の密度を有する。好ましくは、HMWCは、 0.932 g/gmol ~ 0.936 g/gmol の密度を有する。

10

【0034】

一以上の実施形態では、LMWCは、 0.950 g/gmol 、 0.955 g/gmol 又は 0.960 g/gmol (低) ~ 0.970 g/gmol 、 0.980 g/gmol 又は 0.980 g/gmol (高) を範囲とする密度を有する。一以上の実施形態では、LMWCは、 0.960 g/gmol ~ 0.975 g/gmol の密度を有する。一以上の実施形態では、HMWCは、 0.965 g/gmol ~ 0.975 g/gmol の密度を有する。好ましくは、LMWCは、 0.965 g/gmol ~ 0.970 g/gmol の密度を有する。

20

【0035】

一以上の実施形態では、バイモダルポリエチレン組成物は、 0.920 g/gmol 、 0.930 g/gmol 又は 0.940 g/gmol (低) ~ 0.950 g/gmol 、 0.960 g/gmol 又は 0.970 g/gmol (高) を範囲とする密度を有する。一以上の実施形態では、バイモダルポリエチレン組成物は、 0.945 g/gmol ~ 0.965 g/gmol の密度を有する。一以上の実施形態では、バイモダルポリエチレン組成物は、 0.948 g/gmol ~ 0.960 g/gmol の密度を有する。好ましくは、バイモダルポリエチレン組成物は、 0.948 g/gmol ~ 0.958 g/gmol の密度を有する。

30

【0036】

ここで使用するとき、用語「 $\text{MFR} (I_{21}/I_2)$ 」とは、 I_{21} (フローインデックス又は「FI」ともいう。) 対 I_2 (メルトインデックス又は「MI」ともいう。) の比を意味する。 $\text{FI} (I_{21})$ 及び $\text{MI} (I_2)$ の両方は、ASTM-1238、条件Eに従い、 190°C で測定される。

【0037】

一以上の実施形態では、LMWCは、約10、15又は20 (低) ~ 約30、40又は50 (高) を範囲とするMFRを有する。一以上の実施形態では、LMWCは、約10 ~ 約35のMFRを有する。一以上の実施形態では、該LMWCは約15 ~ 約25のMFRを有する。好ましくは、LMWCは、約16 ~ 約23のMFRを有する。

40

【0038】

一以上の実施形態では、バイモダルポリエチレン組成物は、約50、60又は70 (低) ~ 約100、120又は150 (高) を範囲とするMFRを有する。一以上の実施形態では、バイモダルポリエチレン組成物は、約50 ~ 約135のMFRを有する。一以上の実施形態では、バイモダルポリエチレン組成物は、約60 ~ 約120のMFRを有する。好ましくは、バイモダルポリエチレン組成物は約67 ~ 約119のMFRを有する。

【0039】

一以上の実施形態では、HMWCは、約 0.1 g/10分 、 0.2 g/10分 又は $0.$

50

3 g / 10 分 (低) ~ 約 1. 0 g / 10 分、2. 0 g / 10 分又は 3. 0 g / 10 分 (高) を範囲とする F I を有する。一以上の実施形態では、HMWC は、約 0. 35 g / 10 分 ~ 約 2. 0 g / 10 分の F I を有する。一以上の実施形態では、HMWC は、約 0. 35 g / 10 分 ~ 約 1. 5 g / 10 分の F I を有する。好ましくは、HMWC は、約 0. 36 g / 10 分 ~ 約 1. 2 g / 10 分の F I を有する。

【0040】

一以上の実施形態では、LMWC は、約 800 g / 10 分、900 g / 10 分又は 1000 g / 10 分 (低) ~ 約 1500 g / 10 分、2000 g / 10 分又は 4000 g / 10 分 (高) を範囲とする F I を有する。一以上の実施形態では、LMWC は、約 800 g / 10 分 ~ 約 3, 800 g / 10 分の F I を有する。一以上の実施形態では、LMWC は、約 900 g / 10 分 ~ 約 3, 725 g / 10 分の F I を有する。好ましくは、LMWC は、約 925 g / 10 分 ~ 約 3, 725 g / 10 分の F I を有する。

10

【0041】

一以上の実施形態では、バイモダルポリエチレン組成物は、少なくとも 5 g / 10 分の F I を有する。一以上の実施形態では、該バイモダルポリエチレン組成物は約 40 g / 10 分未満の F I を有する。一以上の実施形態では、該バイモダルポリエチレン組成物は、約 5 g / 10 分、15 g / 10 分又は 30 g / 10 分 (低) ~ 約 40 g / 10 分、50 g / 10 分又は 60 g / 10 分 (高) を範囲とする F I を有する。好ましくは、該バイモダルポリエチレン組成物は、約 5 g / 10 分 ~ 約 40 g / 10 分の F I を有する。

【0042】

20

一以上の実施形態では、該 LMWC は、約 40 g / 10 分、50 g / 10 分又は 60 g / 10 分 (低) ~ 約 150 g / 10 分、170 g / 10 分又は 200 g / 10 分 (高) を範囲とする M I を有する。一以上の実施形態では、該 LMWC は、約 40 g / 10 分 ~ 約 185 g / 10 分の M I を有する。一以上の実施形態では、該 LMWC は、約 55 g / 10 分 ~ 約 185 g / 10 分の M I を有する。好ましくは、該 LMWC は、約 55 g / 10 分 ~ 約 100 g / 10 分の M I を有する。

【0043】

一以上の実施形態では、該バイモダルポリエチレン組成物は、約 0. 01 g / 10 分、0. 03 g / 10 分又は 0. 05 g / 10 分 (低) ~ 約 1. 0 g / 10 分、1. 5 g / 10 分又は 2. 0 g / 10 分 (高) を範囲とする M I を有する。一以上の実施形態では、該バイモダルポリエチレン組成物は、約 0. 05 g / 10 分 ~ 約 1. 2 g / 10 分の M I を有する。一以上の実施形態では、該バイモダルポリエチレン組成物は、約 0. 07 g / 10 分 ~ 約 1. 2 g / 10 分の M I を有する。好ましくは、バイモダルポリエチレン組成物は、約 0. 07 g / 10 分 ~ 約 1. 0 g / 10 分の M I を有する。

30

【0044】

説明した組成物の特定の実施形態を以下でさらに詳細に説明する。

【0045】

少なくとも一つの具体例では、バイモダル高密度ポリエチレン組成物は、約 6 ~ 約 9 の分子量分布 (MWD) と、1000 個の主鎖炭素当たり約 2 個未満の分岐の短鎖分岐含有量と、約 1100000 以上の Mz とを有する少なくとも 1 種の高分子量ポリエチレン成分を含む。該組成物は、少なくとも 1 種の低分子量ポリエチレン成分であって、該高分子量ポリエチレン成分の重量平均分子量対該低分子量ポリエチレン成分の重量平均分子量の比が約 20 以下であるものも含む。該組成物は、約 0. 94 g / cc 以上の密度、約 600 時間以上の ESCR 及び約 70 % 以上のパーセントダイスウェルを有する。

40

【0046】

少なくとも一つの他の具体例では、バイモダルポリエチレンは、約 6 ~ 約 9 の分子量分布 (MWD)、約 1100000 以上の Mz 及び約 2000000 以上の Mz + 1 を有する少なくとも 1 種の高分子量ポリエチレン成分と、約 50000 以下の分子量を有する少なくとも 1 種の低分子量ポリエチレン成分とを含む。該組成物は、約 0. 94 g / cc 以上の密度、約 600 時間以上の ESCR 及び約 70 % 以上のパーセントダイスウェルを

50

有する。

【0047】

上記の又は本明細書の他の1以上の実施形態では、高分子量ポリエチレン成分は、約200000以上の $M_z + 1$ を有する。

【0048】

上記の又は本明細書の他の1以上の実施形態では、高分子量ポリエチレン成分は、約0.3mol%～約1mol%の共単量体含有量を有する。

【0049】

上記の又は本明細書の他の1以上の実施形態では、該組成物は、約0.96g/cc以上の密度を有する。

10

【0050】

上記の又は本明細書の他の1以上の実施形態では、高分子量ポリエチレン成分は、該組成物の約60重量%以下の量で存在する。

【0051】

上記の又は本明細書の他の1以上の実施形態では、高分子量ポリエチレン成分は、該組成物の約50重量%以下の量で存在する。

【0052】

上記の又は本明細書の他の1以上の実施形態では、高分子量ポリエチレン成分は、該組成物の約40重量%以下の量で存在する。

【0053】

20

上記の又は本明細書の他の1以上の実施形態では、該高分子量ポリエチレン成分の重量平均分子量対該低分子量ポリエチレン成分の重量平均分子量の比は、約15以下である。上記の又は本明細書の他の1以上の実施形態では、該高分子量ポリエチレン成分の重量平均分子量対該低分子量ポリエチレン成分の重量平均分子量の比は、約14以下である。上記の又は本明細書の他の1以上の実施形態では、該高分子量ポリエチレン成分の重量平均分子量対該低分子量ポリエチレン成分の重量平均分子量の比は、約13以下である。上記の又は本明細書の他の1以上の実施形態では、該高分子量ポリエチレン成分の重量平均分子量対該低分子量ポリエチレン成分の重量平均分子量の比は、約12以下である。上記の又は本明細書の他の1以上の実施形態では、該高分子量ポリエチレン成分の重量平均分子量対該低分子量ポリエチレン成分の重量平均分子量の比は、約11以下である。上記の又は本明細書の他の1以上の実施形態では、該高分子量ポリエチレン成分の重量平均分子量対該低分子量ポリエチレン成分の重量平均分子量の比は、約10以下である。

30

【0054】

上記の又は本明細書の他の1以上の実施形態では、高分子量ポリエチレン成分は、1000個の主鎖炭素当たり約2個未満の分岐の短鎖分岐含有量を有する。上記の又は本明細書の他の1以上の実施形態では、高分子量ポリエチレン成分は、1000個の主鎖炭素当たり約1.0～約2.0の分岐の短鎖分岐含有量を有する。

【0055】

上記の又は本明細書の他の1以上の実施形態では、該組成物のESCRは、約700時間以上である。上記の又は本明細書の他の1以上の実施形態では、該組成物のESCRは、約800時間以上である。上記の又は本明細書の他の1以上の実施形態では、該組成物のESCRは、約900時間以上である。上記の又は本明細書の他の1以上の実施形態では、該組成物のESCRは約1000時間以上である。

40

【0056】

上記の又は本明細書の他の1以上の実施形態では、パーセントダイスウェルは、約60%以上である。上記の又は本明細書の他の1以上の実施形態では、パーセントダイスウェルは、約65%以上である。上記の又は本明細書の他の1以上の実施形態では、パーセントダイスウェルは約70%以上である。上記の又は本明細書の他の1以上の実施形態では、パーセントダイスウェルは、約75%以上である。上記の又は本明細書の他の1以上の実施形態では、パーセントダイスウェルは、約80%以上である。

50

【0057】

上記の又は本明細書の他の1以上の実施形態では、低分子量ポリエチレン成分は、約10000以下の分子量を有する。上記の又は本明細書の他の1以上の実施形態では、低分子量ポリエチレン成分は、約5000以下の分子量を有する。上記の又は本明細書の他の1以上の実施形態では、低分子量ポリエチレン成分は、約4500以下の分子量を有する。上記の又は本明細書の他の1以上の実施形態では、低分子量ポリエチレン成分は、約4000以下の分子量を有する。

【0058】

また、バイモダルポリエチレン組成物からの押出ボトルも提供する。少なくとも一つの具体例では、該ボトルは、分子量分布(MWD)が約6～約9であり、短鎖分岐含有量が1000個の主鎖炭素当たり約2個未満の分岐である少なくとも1種の高分子量ポリエチレン成分を有するバイモダルポリエチレン組成物を含む。バイモダルポリエチレン組成物は、少なくとも1種の低分子量成分も含む。高分子量ポリエチレン成分は、該組成物の約50重量%以下の量で存在する。該組成物は、約0.94 g/cc以上の密度；約600時間以上のESCR；及び約70%以上のパーセントダイスウェルを有する。該ボトルは、約0.01インチ～約0.03インチの肉厚及び少なくとも70グラムの重量となるように吹込成形される。

10

【0059】

上記の又は本明細書の他の1以上の実施形態では、高分子量ポリエチレン成分は、約200000以上の $M_z + 1$ を有する。

20

【0060】

上記の又は本明細書の他の1以上の実施形態では、短鎖分岐含有量は、1000個の主鎖炭素当たり約1.0～約2.0の分岐である。

【0061】

上記の又は本明細書の他の1以上の実施形態では、高分子量ポリエチレン成分は、約0.3 mol%～約1 mol%の共単量体含有量を有する。

【0062】

上記の又は本明細書の他の1以上の実施形態では、低分子量ポリエチレン成分は、約10000以下の分子量を有する。上記の又は本明細書の他の1以上の実施形態では、低分子量ポリエチレン成分は、約5000以下の分子量を有する。上記の又は本明細書の他の1以上の実施形態では、低分子量ポリエチレン成分は、約4500以下の分子量を有する。上記の又は本明細書の他の1以上の実施形態では、低分子量ポリエチレン成分は、約4000以下の分子量を有する。

30

【0063】

上記の又は本明細書の他の1以上の実施形態では、高分子量ポリエチレン成分は、該組成物の約60重量%以下の量で存在する。上記の又は本明細書の他の1以上の実施形態では、高分子量ポリエチレン成分は、該組成物の約50重量%以下の量で存在する。上記の又は本明細書の他の1以上の実施形態では、高分子量ポリエチレン成分は、該組成物の約40重量%以下の量で存在する。

【0064】

40

上記の又は本明細書の他の1以上の実施形態では、該高分子量ポリエチレン成分の重量平均分子量対該低分子量ポリエチレン成分の重量平均分子量の比は、約20以下である。上記の又は本明細書の他の1以上の実施形態では、該高分子量ポリエチレン成分の重量平均分子量対該低分子量ポリエチレン成分の重量平均分子量の比は、約19以下である。上記の又は本明細書の他の1以上の実施形態では、該高分子量ポリエチレン成分の重量平均分子量対該低分子量ポリエチレン成分の重量平均分子量の比は、約18以下である。上記の又は本明細書の他の1以上の実施形態では、該高分子量ポリエチレン成分の重量平均分子量対該低分子量ポリエチレン成分の重量平均分子量の比は、約17以下である。上記の又は本明細書の他の1以上の実施形態では、該高分子量ポリエチレン成分の重量平均分子量対該低分子量ポリエチレン成分の重量平均分子量の比は、約16以下である。上記の又

50

は本明細書の他の 1 以上の実施形態では、該高分子量ポリエチレン成分の重量平均分子量対該低分子量ポリエチレン成分の重量平均分子量の比は、約 15 以下である。

【0065】

上記の又は本明細書の他の 1 以上の実施形態では、その肉厚は、約 0.017 インチ～約 0.026 インチである。

【0066】

上記の又は本明細書の他の 1 以上の実施形態では、該ボトルの重量は、約 75 グラム以上である。上記の又は本明細書の他の 1 以上の実施形態では、該ボトルの重量は、約 80 グラム以上である。

【0067】

上記の又は本明細書の他の 1 以上の実施形態では、該組成物の ESCR は、約 700 時間以上である。上記の又は本明細書の他の 1 以上の実施形態では、該組成物の ESCR は、約 800 時間以上である。上記の又は本明細書の他の 1 以上の実施形態では、該組成物の ESCR は、約 900 時間以上である。上記の又は本明細書の他の 1 以上の実施形態では、該組成物の ESCR は約 1000 時間以上である。

【0068】

上記の又は本明細書の他の 1 以上の実施形態では、パーセントダイスウェルは、約 60 % 以上である。上記の又は本明細書の他の 1 以上の実施形態では、パーセントダイスウェルは、約 65 % 以上である。上記の又は本明細書の他の 1 以上の実施形態では、パーセントダイスウェルは約 70 % 以上である。上記の又は本明細書の他の 1 以上の実施形態では、パーセントダイスウェルは、約 75 % 以上である。上記の又は本明細書の他の 1 以上の実施形態では、パーセントダイスウェルは、約 80 % 以上である。

【0069】

重合方法

重合体成分のいずれかを形成させるために使用する重合方法は、任意の好適な方法を使用して実施できる。方法の例としては、高圧、溶液、スラリー及び気相方法が挙げられるが、これらに限定されない。好ましくは、ポリエチレン成分のいずれか 1 種以上は、流動床反応器を利用した連続気相方法によって重合される。流動床反応器は、反応帯域及びいわゆる速度低下帯域を備えることができる。該反応帯域は、反応帯域を介して重合の熱を除去するためのガス状単量体及び希釈剤の連続流れによって流動化される、成長しつつある重合体粒子、形成された重合体粒子及び少量の触媒粒子の床を含むことができる。随意に、再循環ガスのいくらかを冷却及び圧縮して、該反応帯域に再び入ったときに該再循環ガス流れの熱除去能力を増大させる液体を形成させることができる。ガス流の好適な速度は、簡単な実験によって容易に決定できる。ガス状単量体の循環ガス流れへの添加は、粒状重合体生成物及びそれに関連する単量体が該反応器から取り出される速度に等しい速度で行われ、また、該反応器を通過するガスの組成は、該反応帯域内のガス状組成物を本質的に定常状態に維持するように調節される。該反応帯域を離れたガスは、速度低下帯域に通され、ここで同伴粒子が取り出される。さらに細かな同伴粒子及びちりは、サイクロン及び／又は細かなフィルターで除去できる。該ガスは、重合体の熱が取り除かれる熱交換器を通過し、圧縮器で圧縮され、次いで反応帯域に戻される。反応器のさらなる詳細及び該反応器を操作するための手段は、例えば、米国特許第 3,709,853 号；同 4,003,712 号；同 4,011,382 号；同 4,302,566 号；同 4,543,399 号；同 4,882,400 号；同 5,352,749 号；同 5,541,270 号；欧州特許第 0,802,202 号及びベルギー国特許第 839,380 号に記載されている。

【0070】

ここで、流動床方法の反応器温度は、好ましくは、30℃又は 40℃又は 50℃～90℃又は 100℃又は 110℃又は 120℃又は 150℃の範囲にある。一般に、反応器は、該反応器内の重合体生成物の焼結温度を考慮して実行できる最も高い温度で操作される。本発明のポリオレフィンを作製するために使用される方法にかかわらず、該重合温度又

10

20

30

40

50

は反応温度は、形成されるべき重合体の溶融温度又は「焼成」温度よりも低くなければならない。従って、一実施形態では、その上限温度は、反応器内で生成されるポリオレフィンの溶融温度である。

【0071】

水素ガスは、多くの場合、ポリプロピレンハンドブック76-78 (Hanser Publishers, 1996) に記載されるように、オレフィン重合においてポリオレフィンの最終特性を制御するために使用される。所定の触媒系を使用し、水素の濃度(分圧)を増大させることで、生成されるポリオレフィンのメルトフローレート(MFR) (ここでは、メルトインデックス(MI)ともいう。)を増大させることができる。つまり、該MFR又はMIは、水素濃度に影響を受け得る。重合における水素の量は、重合可能な全ての単量体、例えば、エチレン又はエチレンとヘキサン又はプロピレンとのブレンドに対するモル比として表すことができる。本発明の重合方法で使用される水素の量は、最終ポリオレフィン樹脂の所望のMFR又はMIを達成するのに必要な量である。一実施形態では、水素対全単量体(H₂:単量体)のモル比は、一実施形態では0.0001を超える範囲にあり、また別の実施形態では0.0005を超える、またさらに別の実施形態では0.001を超える、またさらに別の実施形態では10未満、またさらに別の実施形態では5未満、またさらに別の実施形態では3未満、またさらに別の実施形態では0.10未満の範囲にあり、ここで、望ましい範囲は、ここで説明した任意のモル比の上限値と任意のモル比の下限値との任意の組み合わせを包含することができる。別の言い方をすれば、任意の時点での反応器内の水素量は5,000ppmまで、また別の実施形態では4,000ppmまで、またさらに別の実施形態では3,000ppmまで、またさらに別の実施形態では50ppm~5,000ppm、また別の実施形態では500ppm~2,000ppmを範囲とすることができる。

【0072】

気相方法における1個以上の反応器の圧力(1段階又は2以上の段階のいずれか)は、100psig(690kPa)から500psig(3448kPa)まで変更することができ、また別の実施形態では200psig(1379kPa)~400psig(2759kPa)の範囲にあり、またさらに別の実施形態では250psig(1724kPa)~350psig(2414kPa)の範囲にある。

【0073】

気相反応器は、1時間当たり500lbs(227Kg/時間)~200,000lbs/時間(90,900Kg/時間)の重合体、別の実施形態では1000lbs/時間(455Kg/時間)を超える、またさらに別の実施形態では10,000lbs/時間(4540Kg/時間)を超える、またさらに別の実施形態では25,000lbs/時間(11,300Kg/時間)を超える、またさらに別の実施形態では35,000lbs/時間(15,900Kg/時間)を超える、またさらに別の実施形態では50,000lbs/時間(22,700Kg/時間)を超える重合体、またさらに別の実施形態では65,000lbs/時間(29,000Kg/時間)~100,000lbs/時間(45,500Kg/時間)の重合体を製造することができる。

【0074】

さらに、2個以上の反応器を連続して使用する段階的反應器を用いるのが一般的であり、この場合、例えば、一方の反應器が高分子量成分を生成させることができ、他方の反應器が低分子量成分を生成させることができる。一以上の実施形態では、ポリオレフィンは段階的氣相反應器を使用して生成できる。このような市販の重合系は、例えば、2 Metallocene-Based Polyolefins 366-378 (John Scheirs 及び W. Kaminsky 著, John Wiley & Sons, Ltd. 2000); 米国特許第5,665,818号、米国特許第5,677,375号; 米国特許第6,472,484; 欧州特許第0517868号及び欧州特許第0794200号に記載されている。

【0075】

バイモーダル組成物の製造方法

溶融ブレンド法、連続反応器（すなわち、連続的に配置された反応器）及び混合触媒系を使用した単一反応器を含め、様々なタイプの方法及び反応器の配置を使用してバイモーダルポリエチレン組成物を製造することができる。該バイモーダル組成物は、例えば、反応器ブレンド（化学的ブレンドということもある）であることができる。反応器ブレンドは、単一反応器内で、例えば、混合触媒系を使用して形成される（重合される）ブレンドである。また、該バイモーダル組成物は、物理的ブレンド、例えば、2種以上の重合体成分、すなわち少なくとも1種のHMWC及び少なくとも1種のLMWCを重合後に互いにブレンド又は混合させることによって形成される組成物であることもでき、この場合、重合体成分のそれぞれは、同一の又は異なる触媒系を使用して重合される。

10

【0076】

触媒系

用語「触媒系」は、少なくとも1種の「触媒成分」と、少なくとも1種の「活性剤」、或いは少なくとも1種の助触媒とを含む。また、該触媒系は、他の成分、例えば、担体及び／又は助触媒を含むことができ、触媒成分及び／又は活性剤単独又はその組み合わせに限定されない。該触媒系は、あらゆる触媒成分をあらゆる組み合わせで含むことができるばかりでなく、あらゆる活性剤をあらゆる組み合わせで含むことができる。

【0077】

用語「触媒成分」には、いったん適切に活性化されたら、オレフィンの重合又はオリゴマー化を触媒することができる任意の化合物が含まれる。好ましくは、該触媒成分は、少なくとも1個の第3族～第12族原子と、随意に、それに結合した少なくとも1種の離脱基とを含む。

20

【0078】

用語「離脱基」とは、触媒成分の金属中心に結合する1個以上の化学的部分であって、該触媒成分から活性剤によって引き抜かれ、それによってオレフィンの重合又はオリゴマー化に対して活性な種を生じさせることができるものをいう。好適な活性剤については、以下で詳しく説明する。

【0079】

ここで使用するとき、用語「族」とは、CRC HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS (David R. Lide 著, CRC Press 第81版, 2000)に記載されるような、元素の周期律表についての「新しい」番号付け方式をいう。

30

【0080】

用語「置換」とは、この用語に続く基が任意の位置において1個以上の水素の代わりに少なくとも1個の部分有することを意味し、該部分は、ハロゲン基（例えば、Cl、F、Br）、ヒドロキシル基、カルボニル基、カルボキシ基、アミン基、ホスフィン基、アルコキシ基、フェニル基、ナフチル基、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基、 $C_2 \sim C_{10}$ アルケニル基及びそれらの組み合わせよのような基から選択される。置換アルキル及び置換アリールの例としては、アシル基、アルキルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、ジアルキルアミノ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルカルバモイル及びジアルキルカルバモイル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、アリールアミノ基及びそれらの組み合わせが挙げられるが、これらに限定されない。

40

【0081】

触媒成分としては、チーグラ－・ナッタ触媒、クロム系触媒、メタロセン触媒、第15族元素含有触媒及び他の単一部位触媒並びに二元金属触媒が挙げられるが、これらに限定されない。また、触媒又は触媒系として、 $AlCl_3$ 、コバルト、鉄、パラジウム、クロム／酸化クロム又は「フィリップス」触媒を挙げることもできる。どのような触媒であっても、単独で使用し、又は他のものと併用することができる。

【0082】

50

チーグラー・ナッタ触媒

チーグラー・ナッタ触媒化合物の例は、Z I E G L E R C A T A L Y S T S 3 6 3 - 3 8 6 (G . F i n k , R . M u l h a u p t 及び H . H . B r i n t z i n g e r 著 , S p r i n g e r - V e r l a g 1 9 9 5) ; 又は欧州特許第 1 0 3 1 2 0 号 ; 欧州特許第 1 0 2 5 0 3 号 ; 欧州特許第 0 2 3 1 1 0 2 号 ; 欧州特許第 0 7 0 3 2 4 6 ; R E 3 3 , 6 8 3 号 ; 米国特許第 4 , 3 0 2 , 5 6 5 号 ; 米国特許第 5 , 5 1 8 , 9 7 3 号 ; 米国特許第 5 , 5 2 5 , 6 7 8 号 ; 米国特許第 5 , 2 8 8 , 9 3 3 号 ; 米国特許第 5 , 2 9 0 , 7 4 5 号 ; 米国特許第 5 , 0 9 3 , 4 1 5 号 及び 米国特許第 6 , 5 6 2 , 9 0 5 号に開示されている。当該触媒の例としては、第 4、5 又は 6 族遷移金属の酸化物、アルコキシド及びハロゲン化物、又はチタン、ジルコニウム又はバナジウムの酸化物、アルコキシド及びハロゲン化合物を、随意に、マグネシウム化合物、内部及び／又は外部電子供与体（アルコール、エーテル、シロキサンなど）、アルミニウム又はアルキル硼素及びハロゲン化アルキル並びに無機酸化物担体と共に有するものが挙げられる。

【0083】

一以上の実施形態では、慣用型の遷移金属触媒を使用することができる。慣用型の遷移金属触媒としては、米国特許第 4 , 1 1 5 , 6 3 9 号、同 4 , 0 7 7 , 9 0 4 号、同 4 , 4 8 2 , 6 8 7 号、同 4 , 5 6 4 , 6 0 5 号、同 4 , 7 2 1 , 7 6 3 号、同 4 , 8 7 9 , 3 5 9 号 及び 同 4 , 9 6 0 , 7 4 1 号における伝統的なチーグラー・ナッタ触媒が挙げられる。慣用型の遷移金属触媒は、式： $M R_x$ （ここで、M は、第 3～17 族金属又は第 4～6 族金属又は族 4 族金属又はチタンであり；R はハロゲン又はヒドロカルビルオキシ基であり；及び x は、金属 M の原子価である。）によって表すことができる。R の例としては、アルコキシ、フェノキシ、臭化物、塩化物及び弗化物が挙げられる。好ましい慣用型の遷移金属触媒化合物としては、第 3～17 族、又は第 4～12 族、又は第 4～6 族の遷移金属化合物が挙げられる。好ましくは、M はチタンであり、そして、M がチタンである慣用型の遷移金属触媒としては、 $TiCl_4$ 、 $TiBr_4$ 、 $Ti(OC_2H_5)_3Cl$ 、 $Ti(OC_2H_5)Cl_3$ 、 $Ti(OC_4H_9)_3Cl$ 、 $Ti(OC_3H_7)_2Cl_2$ 、 $Ti(OC_2H_5)_2Br_2$ 、 $TiCl_3 \cdot 1/3 AlCl_3$ 及び $Ti(OC_{12}H_{25})Cl_3$ が挙げられる。

【0084】

マグネシウム／チタン電子供与体錯体を基材とする慣用型の遷移金属触媒化合物は、例えば、米国特許第 4 , 3 0 2 , 5 6 5 号 及び 同 4 , 3 0 2 , 5 6 6 号に記載されている。 $Mg/Ti/Cl/THF$ から誘導される触媒も意図されるが、当該触媒は当業者に周知である。このような触媒を製造する一般的な方法の一例としては、次の方法が挙げられる： $TiCl_4$ を THF に溶解させ、Mg を使用して該化合物を $TiCl_3$ に還元させ、 $MgCl_2$ を添加し、そして該溶媒を除去する。

【0085】

また、慣用型の助触媒化合物を上記慣用型の遷移金属触媒化合物と共に使用することもできる。慣用型の助触媒化合物は、式 $M^3 M^4_v X^2_c R^3_{b-c}$ （式中、 M^3 は第 1～3 族及び第 12～13 族の金属であり； M^4 は、第 1 族の金属であり；v は 0～1 の数であり；それぞれの X^2 は任意のハロゲンであり；c は 0～3 の数であり；それぞれの R^3 は 1 価の炭化水素基又は水素であり；b は 1～4 の数であり；ここで、b マイナス c は少なくとも 1 である。）によって表すことができる。上記慣用型の遷移金属触媒についての他の慣用型の有機金属助触媒化合物は式 $M^3 R^3_k$ （式中、 M^3 は、第 I A、II A、II B 又は III A 族金属、例えば、リチウム、ナトリウム、ベリリウム、バリウム、硼素、アルミニウム、亜鉛、カドミウム及びガリウムであり；k は、 M^3 の原子価に応じて 1、2 又は 3 に等しく（言い換えると、該原子価は、通常、 M^3 が属する特定の族に依存する）；それぞれの R^3 は、炭化水素基及び第 13～16 族元素、例えば、弗化物、アルミニウム若しくは酸素又はそれらの組み合わせを含有する炭化水素基を含む任意の 1 価の基であることができる。）を有する。

【0086】

クロム触媒

10

20

30

40

50

好適なクロム触媒としては、2置換クロメート、例えば、 $\text{CrO}_2(\text{OR})_2$ （式中、Rは、トリフェニルシラン又は第三多脂環式アルキルである。）が挙げられる。さらに、該クロム触媒系として、 CrO_3 、クロモセン、シリルクロメート、塩化クロミル（ CrO_2Cl_2 ）、クロム-2-エチルヘキサノエート、アセチルアセトン酸クロム（ $\text{Cr}(\text{AcAc})_3$ ）などを挙げることもできる。クロム触媒の例は、米国特許第3,709,853号；同3,709,954号；同3,231,550号；同3,242,099号；及び同4,077,904号にさらに記載されている。

【0087】

メタロセン

メタロセンは、例えば、1&2 METALLOCENE-BASED POLYOLEFINS (John Scheirs及びW. Kaminsky著, John Wiley & Sons, Ltd. 2000)；G. G. Hlatky in 181 COORDINATION CHEM. REV. 243-296 (1999)、特にポリエチレン合成への使用については、1 METALLOCENE-BASED POLYOLEFINS 261-377 (2000)の全体に一般的に記載されている。該メタロセン触媒化合物としては、1個以上のCp配位子（シクロペンタジエニル及びシクロペンタジエニルにアイソローバルな配位子）が少なくとも1個の第3族～第12族金属原子に結合し、該少なくとも1個の金属原子に1個以上の離脱基が結合してなる、「半サンドイッチ」及び「全サンドイッチ」化合物を挙げることができる。以下、これらの化合物を「メタロセン」又は「メタロセン触媒成分」という。

【0088】

Cp配位子は、1個以上の環又は環系であって、その少なくとも一部分が π 結合系を有するもの、例えば、シクロアルカジエニル配位子及び複素環式アナログである。該環又は環系は、通常、第13～16族原子から選択される原子を含むか、又はCp配位子を構成する原子は、炭素、窒素、酸素、珪素、硫黄、燐、ゲルマニウム、硼素及びアルミニウム並びにそれらの組み合わせから選択できるが、この場合、炭素はこれら環員の少なくとも50%をなす。或いは、該Cp配位子は、置換及び非置換のシクロペンタジエニル配位子並びにシクロペンタジエニルにアイソローバルな配位子から選択でき、ここで、これらの例としては、シクロペンタジエニル、インデニル、フルオレニル及びその他の構造が挙げられるが、これらに限定されない。さらに、このような配位子の例としては、シクロペンタジエニル、シクロペンタフェナントレニル、インデニル、ベンズインデニル、フルオレニル、オクタヒドロフルオレニル、シクロオクタテトラエニル、シクロペンタシクロドデセン、フェナントリンデニル、3,4-ベンゾフルオレニル、9-フェニルフルオレニル、8-H-シクロペンタアセナフチレニル、7H-ジベンゾフルオレニル、インデノ[1,2-9]アントレン、チオフェノインデニル、チオフェノフルオレニル、それらの水素化変種（例えば、4,5,6,7-テトラヒドロインデニル又は「 H_4Ind 」）、それらの置換変種及びそれらの複素環式変種が挙げられるが、これらに限定されない。

【0089】

第15族元素含有触媒

「第15族元素含有触媒」としては、第3族～第12族金属錯体であって、その金属が2～8配位であり、該配位性部分が少なくとも2個の第15族原子且つ4個までの第15族原子を有するものを挙げることができる。一実施形態では、該第15族元素含有触媒成分は、第4族金属と1～4個の配位子との錯体であって該第4族金属が少なくとも2配位であり、しかも該配位性部分が少なくとも2個の窒素を有するようなものであることができる。代表的な第15族元素含有化合物は、例えば、WO99/01460号；欧州特許第0893454号；欧州特許第0894005号；米国特許第5,318,935号；米国特許第5,889,128号；米国特許第6,333,389B2号及び米国特許第6,271,325B1号に開示されている。一実施形態では、該第15族元素含有触媒として、オレフィン重合に関して任意の範囲まで活性な、第4族元素イミノフェノール錯体、第4族元素ビス（アミド）錯体及び第4族元素ピリジルーアミド錯体を挙げる

ことができる。

【0090】

一以上の実施形態では、「混合」触媒系又は「複数触媒」系が好ましい。混合触媒系は、少なくとも1種のメタロセン触媒成分及び少なくとも1種の非メタロセン成分を含む。該混合触媒系は、二元金属触媒組成物又は複数触媒組成物として説明できる。ここで使用するとき、用語「二元金属触媒組成物」及び「二元金属触媒」には、2種以上の異なる触媒成分を含む任意の組成物、混合物又は系であって、それぞれが異なる金属基を有するものが含まれる。用語「複数触媒組成物」及び「複数触媒」には、金属にかかわらず2種以上の異なる触媒成分を含む任意の組成物、混合物又は系が含まれる。従って、本明細書において、用語「二元金属触媒組成物」、「二元金属触媒」、「複数触媒組成物」及び「複数触媒」は、特に示さない限り、集合的に「混合触媒系」という。異なる触媒成分のうち任意の1種以上は担持されていても担持されていなくてもよい。

10

【0091】

活性剤

用語「活性剤」には、担持された又は担持されていない任意の化合物又は化合物の組み合わせであって、例えば該触媒成分から陽イオンを創り出すことによって単一部位触媒化合物（例えば、メタロセン、第15族元素含有触媒）を活性化させることができるものが含まれる。通常、これは、該触媒成分の金属中心から少なくとも1個の離脱基（上記式／構造のX基）を引き抜くことを伴う。つまり、説明した実施形態の触媒成分は、このような活性剤を使用してオレフィン重合の方に活性化される。このような活性剤の具体例としては、ルイス酸、例えば、環状又はオリゴマー状ポリ（酸化ヒドロカルビルアルミニウム）及びいわゆる非配位性活性剤（「NCA」）（或いは、「イオン化性活性剤」又は「化学量論的活性剤」）、或いは本来のメタロセン触媒成分を、オレフィン重合に対して活性なメタロセン陽イオンに変換させることができる任意の他の化合物が挙げられる。

20

【0092】

説明したメタロセンを活性化させるために、ルイス酸が使用できる。ルイス酸の例としては、アルモキサン（例えば、「MAO」）、変性アルモキサン（例えば、「TIBAO」）及びアルキルアルミニウム化合物が挙げられるが、これらに限定されない。トリ（*n*-ブチル）アンモニウムテトラキス（ペンタフルオルフェニル）硼素のようなイオン化性活性剤（天然又はイオン性）も使用できる。さらに、トリスペフルオルフェニル硼素メタロイド先駆物質が使用できる。これらの活性剤／先駆物質のうち任意のものを単独で又は他のものと組み合わせて使用できる。

30

【0093】

MAO及び他のアルミニウム系活性剤は、当該技術分野において知られている。イオン化性活性剤は、当該分野において知られており、また、例えば、Eugene You-Xian Chen及びTobin J. Marks, Cocatalysts for Metal-Catalyzed Olefin Polymerization: Activators, Activation Processes, and Structure-Activity Relationships 100(4) CHEMICAL REVIEWS 1391-1434 (2000)に記載されている。該活性剤は、Gregory G. Hlatky, Heterogeneous Single-Site Catalysts for Olefin Polymerization 100(4) CHEMICAL REVIEWS 1347-1374 (2000)に記載されるように、触媒成分（例えば、メタロセン）と共に又は該触媒成分とは別に担体と会合又は結合できる。

40

【0094】

産業上の応用範囲

バイモーダル組成物は、様々な製品及び最終用途に使用できる。該バイモーダル組成物は、任意の他の重合体と共にブレンド及び／又は同時押出できる。他の重合体の例としては、直鎖状低密度ポリエチレン、エラストマー、プラストマー、高圧低密度ポリエチレン

50

、高密度ポリエチレン、ポリプロピレンなどが挙げられるが、これらに限定されない。

【0095】

バイモダル組成物及びそれらのブレンドは、フィルム、シート及び繊維の押出及び同時押出並びに吹込成形、射出成形及び回転成形のような成形操作に有用である。フィルムは、収縮フィルム、クリングフィルム、ストレッチフィルム、シール性フィルム、延伸フィルム、スナック包装材、重包装袋、買い物袋、加熱食品及び冷凍食品用包装、医療用包装、産業用ライナー、膜などとして食品接触用途及び非食品接触用途に好適な、同時押出又は積層によって形成されるインフレーション又はキャストフィルムを挙げることができる。繊維としては、フィルター、おむつ用繊維、医療用衣類、地盤用シートなどを作るために織物又は非織布の形態で使用するための溶融紡糸、溶液紡糸及び溶融吹込繊維操作物が挙げられる。押出物品としては、医療用チューブ、ワイヤー及びケーブル被覆、ジオメンブレン並びにポンドライナーが挙げられる。成形物品としては、ボトル、タンク、大きな中空物品、硬質食品容器及び玩具などの形の単層及び多層構成物が挙げられる。

10

【実施例】

【0096】

例

先の議論についてさらに理解を深めるために、次の限定でない実施例を提供する。これらの実施例は、特定の実施形態に関するものであり得るが、これらは、本発明をどのような特定の態様にも限定するものと見なすべきではない。特に示さない限り、すべての部、割合及びパーセンテージは、重量を基準とする。重量平均分子量 (M_w)、数平均分子量 (M_n)、 z 平均分子量 (M_z)、及び $z+1$ 平均分子量 (M_{z+1}) を含めた分子量は、寸法排除クロマトグラフィー (SEC) としても知られているゲル透過クロマトグラフィー (GPC) によって測定した。

20

【0097】

例 1-12 (例 2-7、9 及び 12 は参考例である)

例 1-12 のそれぞれにおいて、バイモダル高密度ポリエチレン組成物を、様々な量の第 1 ポリエチレン成分、すなわち高分子量ポリエチレン成分 (「HMWC」) と、第 2 ポリエチレン成分、すなわち低分子量ポリエチレン成分 (「LMWC」) とを物理的にブレンドすることによって調製した。該 HMWC を、気相反応器系を使用して噴霧乾燥触媒系で重合させた。該触媒系は、(フェニルメチル) $[N'-(2, 3, 4, 5, 6\text{-ペンタメチルフェニル})-N-[2-[(2, 3, 4, 5, 6\text{-ペンタメチルフェニル})アミノ- kN]]エチル]-1, 2\text{-エタンジアミノ}(2- kN, kN')] ジルコニウムを含んでいた。該触媒を、MAO、つまりメチルアルモキシランを使用して活性化させた。「乾燥方式」を利用したが、これは、該材料を乾燥粉末 (顆粒) の形態で反応器に導入したことを意味する。反応器条件は次の通りであった：$

30

エチレン分圧 = 220 psi ;

温度 = 85 °C ;

$H_2/C_2 = 0.0035$;

$C_6/C_2 = 0.005$;

床重量 = 115 lbs. ;

40

流動嵩密度 = $13\text{ lb/ft}^3 \sim 19\text{ lb/ft}^3$;

$SGV = 2\text{ ft/s} \sim 2.15\text{ ft/s}$;

露点 = 55 °C ~ 60 °C ; 及び

イソペンタン濃度 = 10 % ~ 12 %。

【0098】

LMWC を、メタロセン触媒の存在下で気相重合を使用して重合した。特に、該触媒系は、二塩化ビス (n -プロピルシクロペンタジエニル) ジルコニウムであった。また、該触媒系を、MAO を使用して活性化し、そして「乾燥方式」を使用した。反応器条件は次の通りであった：

エチレン分圧 = 220 psi ;

50

温度 = 85 °C ;
 $H_2 / C_2 = 0.0035$;
 $C_6 / C_2 = 0.005$;
 床重量 = 115 lbs. ;
 $\text{流動嵩密度} = 13 \text{ lb} / \text{ft}^3 \sim 19 \text{ lb} / \text{ft}^3$;
 $SGV = 2 \text{ ft} / \text{s} \sim 2.15 \text{ ft} / \text{s}$;
 露点 = 55 °C ~ 60 °C ; 及び
 イソペンタン濃度 = 10 % ~ 12 %。

【0099】

比較例 13 ~ 15

比較例 13 ~ 15 では、LMWC を例 1 ~ 12 と同様に調製したが、ただし、HMWC をシリカ担持触媒系の存在下で気相反応器内で重合した。該触媒系は、担持チーグラ・ナッタ触媒（ジブチルマグネシウム／ブチルアルコール／ $TiCl_4 / SiO_2$ ）を含んでいた。該触媒系を、MAO を使用して活性化し、そして「乾燥方式」を使用した。これらの生成物についての反応器条件は次の通りであった：

エチレン分圧 = 220 psi ;
 温度 = 85 °C ;
 $H_2 / C_2 = 0.0035$;
 $C_6 / C_2 = 0.005$;
 床重量 = 115 lbs. ;
 $\text{流動嵩密度} = 13 \text{ lb} / \text{ft}^3 \sim 19 \text{ lb} / \text{ft}^3$;
 $SGV = 2 \text{ ft} / \text{s} \sim 2.15 \text{ ft} / \text{s}$;
 露点 = 55 °C ~ 60 °C ; 及び
 イソペンタン濃度 = 10 % ~ 12 %。

【0100】

例 1 ~ 12 及び比較例 13 ~ 15 のそれぞれにおいて、HMWC 及び LMWC の顆粒を Irganox 1010 と乾式ブレンドし（1000 ppm）；そして Irgafos 168 と乾式ブレンドし（1000 ppm）；そして 2 個の混合ヘッドを有する Prode x 一軸押出器を使用して混合してバイモダル高密度ポリエチレン組成物を形成させた。バイモダルポリエチレン組成物の樹脂特性と寸法排除クロマトグラフィー（SEC）のデータを表 1 に示す。

【0101】

また、該ポリエチレン組成物の環境応力亀裂抵抗（ESCR）も試験した。ESCR 試験を ASTM D1693 手順 B、F50 時間に従って実行した。具体的なプレート寸法は 38 mm × 13 mm であった。これらのプレートは 1.90 mm の厚みを有していた。表 1 は該ポリエチレン組成物の環境応力亀裂抵抗（ESCR）を示している。

【0102】

ポリエチレン組成物からのボトルを、Impco 吹込成形装置型式 A12 を使用して吹き込み成形した。該組成物を 1.625 インチの直径の末広ダイを通して 190 °C で押し出し、そして吹き込み成形して 1/2 ガロンのボトルを形成させた。パリソンを押し出すための時間（t）秒は、2.0 であった。それぞれのボトルは、約 0.01 インチ ~ 約 0.03 インチの肉厚を有していた。

【0103】

また、該ポリエチレン組成物のパーセントダイスウェル（%DS）も算出した。該組成物を 190 °C 及び 997.2 s^{-1} の剪断速度で押し出した。該重合体を一定の速度で長さ 20 mm 及び直径 1 mm のキャピラリーダイに通す。長さ 15.24 cm のロッドを押し出すのにかかる時間（t）秒を測定した。パーセントダイスウェルは、 $\{D / D_0 - 1\} \times 100$ （ここで、 D_0 は、ダイの直径（1 mm）であり、D は、次のように算出される押出ロッドの平均直径である：

$$D = 20 * [t * 0.075 / (15.24 * \pi * 0.7693)]^{0.5}$$

によって定義される。

【0104】

該ポリエチレン組成物のパーセントダイスウェル（%DS）を以下の表1に報告する。

【0105】

また、高分子量成分の短鎖分岐の量も測定した。HMWCの試料を、テトラクロルエタン-d₂/オルトジクロルベンゼンの50/50混合物（アセチルアセトン酸クロム（緩和剤）中0.025M）のほぼ3mLを、10mmのNMR管中のHMWC0.4gに添加することによって調製した。該試料を、該管及びその内容物を150℃に加熱することによって溶解及び均質化させた。データを、Varian UNITY Inova 400MHz NMR分光計（100.4MHzの¹³C共振周波数に相当）を使用して集めた。取得パラメーターを、緩和剤の存在下で定量的な¹³Cデータの取得を確保にするように選択した。このデータを、ゲート¹Hデカップリング、データファイル当たり4000のランジェント、7秒パルスの繰り返し遅延、24, 200Hzの分光幅及び64Kデータポイントのファイルサイズを使用して、プローブヘッドを110℃に加熱しつつ取得した。

10

【0106】

比較例16

比較ポリエチレン組成物をクロム系触媒の存在下で気相反応器内で重合させた。該組成物は、0.9530g/ccの密度；33g/10分のFI（I₂₁）；0.39g/10分のMI（I₂）；及び85のMFR（I₂₁/I₂）を有していた。Mnは13,699であり；Mwは125,648であり、MWDは9.17であった。該組成物を測定したところ、24～48時間のESCRであった。この組成物から製造されたボトルを秤量したところ、73グラムのボトルであり、また、該組成物は、約73%のダイスウェルを有していた。

20

【0107】

【表 1】

表 1 : バイモーター組成物の特性及び寸法排除クロマトグラフィー (SEC) のデータ

例:	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	比較 13	比較 14	比較 15
HMWC wt%	40	60	40	40	60	40	40	50	40	60	50	50	40	40	50
LMWC wt%	60	40	60	60	40	60	60	50	60	40	50	50	60	60	50
HMWC FI (I ₂), g/10分	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	1.0	1.0	1.0	1.0	1.1	1.1	0.7	0.7	0.7
LMWC MI (I ₂), g/10分	56	56	94	184	184	94	56	56	184	184	56	184	56	94	56
HMWC 密度 (g/cc)	0.933	0.933	0.933	0.933	0.933	0.933	0.935	0.935	0.935	0.935	0.935	0.935	0.937	0.937	0.937
LMWC 密度 (g/cc)	0.964	0.964	0.967	0.968	0.968	0.967	0.964	0.964	0.968	0.968	0.964	0.968	0.964	0.967	0.964
ブレンド密度 (g/cc)	0.954	0.948	0.956	0.957	0.950	0.9548	0.955	0.952	0.958	0.951	0.9509	0.9539	0.9564	0.9571	0.9536
ブレンド FI (I ₂), g/10分	25.3	5.1	31.3	40.7	6.0	32.5	46.9	20.0	81.7	13.0	20.5	29.9	32.1	39	15.2
ブレンド MI (I ₂), g/10分	0.29	0.07	0.28	0.34	0.67	0.29	0.69	0.3	1.00	0.18	0.285	0.355	0.415	0.446	0.188
ブレンド MFR (I ₂ /I ₂)	88	74	113	119	89	80.8	68	67	82	73	72	84	112	77	87
ブレンド Mn:	16,213	21,881	11,052	10,361	15,173	13,071	14,776	17,187	10,438	13,095	17,867	13,115	12,738	12,527	23,511
ブレンド Mw:	213,261	268,485	223,129	194,071	268,419	204,041	151,389	187,896	147,574	211,648	190,843	186,829	169,552	172,525	211,521
ブレンド Mw/Mn:	13.15	12.27	20.19	18.73	17.69	15.61	10.25	10.93	14.14	16.16	10.68	14.25	13.31	13.77	9.00
LMWC Mn:	10,300	10,300	9,000	7,300	7,300	9,000	10,300	10,300	7,300	7,300	10,300	7,300	10,300	9,000	10,300
LMWC Mw:	40,100	40,100	33,500	28,900	28,900	33,500	40,100	40,100	28,900	28,900	40,100	28,900	40,100	33,500	40,100
LMWC Mw/Mn:	3.9	3.9	3.7	3.96	3.96	3.7	3.9	3.9	3.96	3.96	3.9	3.96	3.9	3.7	3.9
HMWC Mn:	61,034	61,034	61,034	61,034	61,034	61,034	56,852	56,852	56,852	56,852	49,706	49,706	81,443	81,443	81,443
HMWC Mw:	498,437	498,437	498,437	498,437	498,437	498,437	376,735	376,735	376,735	376,735	357,525	357,525	384,051	384,051	384,051
HMWC Mw/Mn:	8.17	8.17	8.17	8.17	8.17	8.17	6.63	6.63	6.63	6.63	7.19	7.19	4.72	4.72	4.72
HMWC SCB:	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	2.0	2.0	2.0	2.0	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
HMWC Mw : LMWC Mw	12.4	12.4	14.9	17.2	17.2	14.9	9.4	9.4	13.0	13.0	12.4	12.4	9.6	11.5	9.6
Mz	1,788,925	1,788,925	1,788,925	1,788,925	1,788,925	1,788,925	1,384,746	1,384,746	1,384,746	1,384,746	1,451,411	1,451,411	1,096,917	1,096,917	1,096,917
Mz+1	3,495,538	3,495,538	3,495,538	3,495,538	3,495,538	3,495,538	2,767,567	2,767,567	2,767,567	2,767,567	3,106,775	3,106,775	1,930,380	1,930,380	1,930,380
ESCR, 時間	>1000	>1000	745	790	>1000	634	192	804	223	>1000	896	675	97	133	212
ダイスウェル %	83.5	49.0	58.9	63.7	53.1	59.4	75.2	81.9	75.9	75.7	82.0	63.9	69.1	63.3	74.9
ボトル重量グラム	82.8	58.7	71.7	71.9	58.6	69.8	81.2	73.7	78.9	66.2	73.0	68.4	71.5	71.3	66.7

表1に示すように、例1～12は、驚くべき且つ予期されないESCR値と共に卓越したダイスウェルパーセンテージを有する組成物を与えた。特に注目すべきことは、例1及び10が1000時間を超えるESCR及び75%を超えるダイスウェルを有する組成物を与えたことである。また、例1は、約83グラムのボトル重量も与えた。また、注目すべきは、800時間を超えるESCR値、80%を超えるダイスウェル及び80グラムを超えるボトル重量を有する組成物を与えた例8及び11である。逆に、比較例のいずれも212時間以上のESCRを有する組成物を与えなかった。74.9%という最も良好なダイスウェル（比較例15）でも、わずか66.7グラムのボトル重量を有するにすぎなかった。

【0109】

便宜上、平均分子量、分子量分布（MWD）、フローインデックス（FI）、メルトインデックス（MI）、メルトフローレート（MFR）及び密度のような特性を決定するための特定の各種試験手順を示してきた。しかしながら、当業者がこの発明を解釈し且つ組成物又は重合体の特許請求の範囲で特定された所定の特性を有するかどうかを決定する場合には、該特性を決定するために、任意の公開された又は技術常識の方法又は試験手順に従うことができる（ただし、具体的に特定した手順が好ましく、また、特許請求の範囲で特定されたいかなる手順も単に好ましいだけでなく不可欠なものである。）。それぞれの請求項は、このような手順のいずれかの結果をカバーするだけでなく、異なる手順であれば異なる結果又は測定値を生じ得る範囲にまで及ぶものと解釈すべきである。従って、当業者であれば、特許請求の範囲に反映される測定特性の実験上の変動を予期すべきである。全ての数値は、一般的な試験の性質を考慮すれば、「約」又は「およそ」の表示値であるとみなすことができる。

【0110】

特に示さない限り、本明細書及び特許請求の範囲で使用した成分の量、特性、反応条件などを表す全ての数は、本発明が得ようとする所望の特性に基づく近似値及び測定誤差などであると理解すべきであり、且つ、少なくとも、報告した有効数字の数に照らし、そして通常の丸め技術を適用することによって解釈すべきである。本発明の広い範囲を表す数値範囲及び数値は近似値ではあるものの、示される数値は、可能な限り正確に報告している。

【0111】

ここで使用した様々な用語は、上で定義した。特許請求の範囲で使用した用語を上で又は他の部分で定義していない場合には、該用語は、当業者が一以上の刊行物又は発行された特許に反映されるように該用語を与えた最も広い定義が与えられるべきである。さらに、全ての優先権書類は、参照によって全て援用するものとする（このような援用が認められる全ての管轄について）。また、試験手順を含めてここで引用した全ての書類も参照によって援用するものとする（このような援用が認められる全ての管轄について）。

【0112】

前述は、本発明の実施形態に関するものであるが、本発明の他の実施形態及びさらに進んだ実施形態は、本発明の基本的な範囲から逸脱することなく考え出すことができる。その範囲は、特許請求の範囲によって定められる。

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平08-302083 (JP, A)
特表2005-511868 (JP, A)
特開2003-213053 (JP, A)
特開平05-194796 (JP, A)
特表2005-529199 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08L 1/00-101/14
B29C 31/00-73/34
B65D 1/00-90/66