

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5303640号
(P5303640)

(45) 発行日 平成25年10月2日(2013.10.2)

(24) 登録日 平成25年6月28日(2013.6.28)

(51) Int.Cl. F I
CO8L 23/08 (2006.01) CO8L 23/08
CO8L 23/06 (2006.01) CO8L 23/06
CO8F 210/02 (2006.01) CO8F 210/02
F16L 9/12 (2006.01) F16L 9/12
CO8F 4/6392 (2006.01) CO8F 4/6392

請求項の数 15 (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願2011-510974 (P2011-510974)
 (86) (22) 出願日 平成21年5月25日(2009.5.25)
 (65) 公表番号 特表2011-521094 (P2011-521094A)
 (43) 公表日 平成23年7月21日(2011.7.21)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2009/056308
 (87) 国際公開番号 W02009/147023
 (87) 国際公開日 平成21年12月10日(2009.12.10)
 審査請求日 平成22年11月24日(2010.11.24)
 (31) 優先権主張番号 08010016.7
 (32) 優先日 平成20年6月2日(2008.6.2)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(73) 特許権者 510310277
 ボレアリス アーゲー
 BOREALIS AG
 オーストリア国 A-1220 ウィーン
 ヴァグラマー シュトラッセ 17-1
 9
 Wagramer Strasse 17
 -19, A-1220 Vienna,
 Austria
 (74) 代理人 100090398
 弁理士 大淵 美千栄
 (74) 代理人 100090387
 弁理士 布施 行夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリマー組成物及び該ポリマー組成物からなる耐圧管

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

エチレンと、炭素原子数が 4 ~ 10 の 1 種以上の - オレフィンとのマルチモーダルコポリマーを含み、前記マルチモーダルエチレンコポリマーが、 $924 \sim 935 \text{ kg/m}^3$ の密度、 $0.5 \sim 6.0 \text{ g/10分}$ のメルトインデックス MFR_5 、 $0.1 \sim 2.0 \text{ g/10分}$ のメルトインデックス MFR_2 及び $3 \sim 20$ の剪断減粘指数 $\text{SHI}_{2.7/210}$ を有するポリマー組成物。

【請求項 2】

請求項 1 において、 $0.5 \sim 2.0 \text{ g/10分}$ のメルトインデックス MFR_5 及び $0.2 \sim 2.0 \text{ g/10分}$ のメルトインデックス MFR_2 を有するポリマー組成物。

10

【請求項 3】

請求項 1 又は 2 において、前記マルチモーダルエチレンコポリマーが、 $3 \sim 15$ の剪断減粘指数 $\text{SHI}_{2.7/210}$ を有するポリマー組成物。

【請求項 4】

請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項において、前記マルチモーダルエチレンコポリマーが、 $75,000 \sim 250,000 \text{ g/mol}$ の重量平均分子量、及び $4 \sim 15$ の数平均分子量に対する重量平均分子量の比 (Mw/Mn) を有するポリマー組成物。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項において、前記マルチモーダルエチレンコポリマーが、(A) 成分 (A) 及び (B) の総量に対して、 $30 \sim 70$ 重量%の、エチレンホモポリマ

20

ー及びエチレンと、炭素原子数が4～10の1種以上の - オレフィンとのコポリマーから選択され、5000～100,000 g/molの重量平均分子量及び945～975 kg/m³の密度を有する低分子量エチレンポリマーと、

(B)成分(A)及び(B)の総量に対して、30～70重量%の、エチレンと、炭素原子数が4～10の1種以上の - オレフィンとからなり、100,000～1,000,000 g/molの重量平均分子量及び890～929 kg/m³の密度を有する高分子量コポリマーと、

を含むポリマー組成物。

【請求項6】

請求項5において、前記高分子量コポリマー及び前記低分子量エチレンホモポリマー又はコポリマーが、メタロセン触媒及びメタロセン触媒の活性剤の存在下においてエチレンを重合させることによって得られるポリマー組成物。

10

【請求項7】

請求項1～6のいずれか1項において、4mmの厚みを有するISO 3167に定義された圧縮成型B試験片から調製したV切り欠きサンプルに対して条件1eAでISO 179-1:2000に準拠して0 で測定した場合に、少なくとも15 kJ/m²のシャルピー衝撃強度を有するポリマー組成物。

【請求項8】

請求項5～7のいずれか1項に記載のポリマー組成物の製造方法であって、

(i)第1の重合工程において、シングルサイト重合触媒の存在下で、第1の重合領域において、エチレンと、水素と、必要に応じて炭素原子数が4～10の1種以上の - オレフィンを重合させ、5000～100,000 g/molの重量平均分子量及び945～975 kg/m³の密度を有する低分子量成分(A)を得る工程と、

20

(ii)第2の重合工程において、シングルサイト重合触媒の存在下で、第2の重合領域において、エチレンと、炭素原子数が4～10の1種以上の - オレフィンと、必要に応じて水素とを重合させ、100,000～1,000,000 g/molの重量平均分子量及び890～929 kg/m³の密度を有する高分子量成分(B)を得る工程と、
を含み、

前記第1の重合工程と前記第2の重合工程を任意の順序で行い、後続する工程を先行する工程で製造されたポリマーの存在下で行い、前記成分(A)及び(B)が、前記成分(A)及び(B)の総量に対してそれぞれ30～70%及び70～30%の量で存在する方法。

30

【請求項9】

請求項8において、前記触媒が、メタロセン化合物及び活性剤化合物を含むシングルサイト触媒である方法。

【請求項10】

請求項9において、前記活性剤化合物が、アルモキサンである方法。

【請求項11】

請求項9又は10において、前記メタロセン化合物が、[エチレンビス(3,7-ジ(トリイソプロピルシロキシ)インデン-1-イル)]ジルコニウムジクロリド、[エチレンビス(4,7-ジ(トリイソプロピルシロキシ)インデン-1-イル)]ジルコニウムジクロリド、[エチレンビス(5-tert-ブチルジメチルシロキシ)インデン-1-イル]ジルコニウムジクロリド、ビス(5-tert-ブチルジメチルシロキシ)インデン-1-イル)ジルコニウムジクロリド、[ジメチルシリレンビス(5-tert-ブチルジメチルシロキシ)インデン-1-イル)]ジルコニウムジクロリド、(N-tert-ブチルアミド)(ジメチル)(⁵-インデン-4-イルオキシ)シランチタニウムジクロリド、[エチレンビス(2-(tert-ブチルジメチルシロキシ)インデン-1-イル)]ジルコニウムジクロリド、ビス(n-ブチルシクロペンタジエニル)ハフニウムジクロリド、ビス(n-ブチルシクロペンタジエニル)ジベンジルハフニウム、ジメチルシリレンビス(n-ブチルシクロペンタジエニル)ハフニウムジクロリド、ビス[1,2

40

50

、4 - トリ (エチル) シクロペンタジエニル] ハフニウムジクロリド、ビス (4, 5, 6, 7 - テトラヒドロインデニル) ジルコニウムジクロリド、ビス (4, 5, 6, 7 - テトラヒドロインデニル) ハフニウムジクロリド、エチレンビス (4, 5, 6, 7 - テトラヒドロインデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス (4, 5, 6, 7 - テトラヒドロインデニル) ジルコニウムジクロリドからなる群から選択される方法。

【請求項 12】

請求項 8 ~ 11 のいずれか 1 項において、前記高分子量成分 (B) が、150,000 ~ 500,000 g/mol の重量平均分子量を有する方法。

【請求項 13】

請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載のポリマー組成物を含む管。

10

【請求項 14】

請求項 13 において、前記ポリマー組成物を 85 ~ 100 % の量で含む管。

【請求項 15】

請求項 13 又は 14 に記載の管の、圧力下で水又は気体を輸送するための使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、管を製造するためのポリマー組成物に関する。特に、本発明は、良好な機械特性を有し、圧力下で流体を輸送するために有用な柔軟な管を製造するためのポリマー組成物に関する。また、本発明は、前記ポリマー組成物からなる管並びに前記ポリマー組成物の製造方法に関する。

20

【背景技術】

【0002】

ポリエチレン管は、例えば、家庭や都市配水網において水や気体を輸送するために広く使用されている。高密度又は中程度の密度を有するポリエチレンは良好な機械特性と耐圧性を有し、そのような管に使用される場合が多い。特に、約 947 ~ 953 kg/m³ の密度を有するマルチモーダルポリエチレンからなる管が急速に普及している。そのような管並びにそれらを製造するために適したポリマー組成物は、特に、国際公開第 WO00/01765 号、国際公開第 WO00/22040 号、欧州特許第 739937 号、欧州特許第 1141118 号、欧州特許第 1041113 号、欧州特許第 1330490 号、欧州特許第 1425344 号に開示されている。同時係属中の欧州特許出願第 06020872.5 号は、バイモーダルポリエチレンからなり、940 ~ 947 kg/m³ の密度を有する柔軟な耐圧管を開示している。

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

しかしながら、HDPE 材料からなる管は十分な柔軟性を有しておらず、ある種の用途で好まれるように螺旋状に巻くことができないという欠点がある。柔軟な管は直鎖状低密度ポリエチレンから製造されており、特に、欧州特許第 1574549 号に開示されている。しかしながら、そのような管は、高い圧力下で水又は気体を輸送するために使用される管に必要とされる十分な機械特性を有していない場合が多い。

40

【課題を解決するための手段】

【0004】

従来の組成物及び管の欠点は、本発明のポリマー組成物及び本発明のポリマー組成物からなる管によって克服される。特に、本発明のポリマー組成物は柔軟であるため、本発明のポリマー組成物からなる管は容易に屈曲させたり、螺旋状に巻いたりすることができる。また、管は十分な機械的強度を有し、圧力管として使用することができる。特に、本発明の材料は PE80 基準を満たすものである。

【0005】

本発明の一態様は、エチレンと、炭素原子数が 4 ~ 10 の 1 種以上の - オレフィンと

50

のマルチモーダルコポリマーを含み、前記マルチモーダルエチレンコポリマーが、 $924 \sim 935 \text{ kg/m}^3$ の密度、 $0.5 \sim 6.0 \text{ g/10分}$ のメルトインデックス MFR_5 、 $0.1 \sim 2.0 \text{ g/10分}$ のメルトインデックス MFR_2 及び $2 \sim 50$ の剪断減粘指数 $\text{SHI}_{2.7/210}$ を有するポリマー組成物を提供する。

【0006】

本発明の別の態様は、エチレンと、炭素原子数が $4 \sim 10$ の1種以上の α -オレフィンとのマルチモーダルコポリマーを含み、前記マルチモーダルエチレンコポリマーが、 $924 \sim 935 \text{ kg/m}^3$ の密度、 $0.5 \sim 6.0 \text{ g/10分}$ のメルトインデックス MFR_5 、 $0.1 \sim 2.0 \text{ g/10分}$ のメルトインデックス MFR_2 及び $2 \sim 50$ の剪断減粘指数 $\text{SHI}_{2.7/210}$ を有するポリマー組成物からなる管を提供する。

10

【0007】

本発明の別の態様は、管の製造方法であって、

(i) 第1の重合工程において、シングルサイト重合触媒の存在下で、第1の重合領域において、エチレンと、水素と、必要に応じて炭素原子数が $4 \sim 10$ の1種以上の α -オレフィンとを重合させ、 $5000 \sim 100,000 \text{ g/mol}$ の重量平均分子量及び $945 \sim 975 \text{ kg/m}^3$ の密度を有する低分子量成分(A)を得る工程と、

(ii) 第2の重合工程において、シングルサイト重合触媒の存在下で、第2の重合領域において、エチレンと、炭素原子数が $4 \sim 10$ の1種以上の α -オレフィンと、必要に応じて水素とを重合させ、 $100,000 \sim 1,000,000 \text{ g/mol}$ の重量平均分子量及び $890 \sim 929 \text{ kg/m}^3$ の密度を有する高分子量成分(B)を得る工程と、を含み、

20

前記第1の重合工程と前記第2の重合工程を任意の順序で行い、後続する工程を先行する工程で製造されたポリマーの存在下で行い、前記成分(A)及び(B)が、前記成分(A)及び(B)の総量に対してそれぞれ $30 \sim 70\%$ 及び $70 \sim 30\%$ の量で存在し、前記マルチモーダルエチレンコポリマーが、 $924 \sim 935 \text{ kg/m}^3$ の密度、 $0.5 \sim 6.0 \text{ g/10分}$ のメルトインデックス MFR_5 、 $0.1 \sim 2.0 \text{ g/10分}$ のメルトインデックス MFR_2 及び $2 \sim 50$ の剪断減粘指数 $\text{SHI}_{2.7/210}$ を有する方法を提供する。

【0008】

本発明の別の態様は、エチレンと、炭素原子数が $4 \sim 10$ の1種以上の α -オレフィンとのマルチモーダルコポリマーを含み、前記マルチモーダルエチレンコポリマーが、 $924 \sim 935 \text{ kg/m}^3$ の密度、 $0.5 \sim 6.0 \text{ g/10分}$ のメルトインデックス MFR_5 、 $0.1 \sim 2.0 \text{ g/10分}$ のメルトインデックス MFR_2 及び $2 \sim 50$ の剪断減粘指数 $\text{SHI}_{2.7/210}$ を有するポリマー組成物の、管を製造するための使用を提供する。

30

【0009】

本発明の別の態様は、前記管の、圧力下において水又は気体を輸送するための使用を提供する。

【発明を実施するための形態】

【0010】

以下、本発明並びに本発明の好適な実施形態及び利点について詳細に説明する。

40

【0011】

マルチモーダルエチレンポリマー

マルチモーダルエチレンコポリマーは、エチレンと、炭素原子数が $4 \sim 10$ の少なくとも1種の α -オレフィンとのコポリマーである。マルチモーダルエチレンコポリマーは、 $924 \sim 935 \text{ kg/m}^3$ 、好ましくは $925 \sim 934 \text{ kg/m}^3$ 、特に好ましくは $927 \sim 933 \text{ kg/m}^3$ の密度を有する。また、マルチモーダルエチレンコポリマーは、 $0.5 \sim 6.0 \text{ g/10分}$ 、好ましくは $0.5 \sim 2.0 \text{ g/10分}$ 、より好ましくは $0.6 \sim 1.4 \text{ g/10分}$ のメルトインデックス MFR_5 を有する。また、マルチモーダルエチレンコポリマーは、 $0.1 \sim 2.0 \text{ g/10分}$ 、好ましくは $0.2 \sim 1.0 \text{ g/10分}$ 、より好ましくは $0.2 \sim 0.7 \text{ g/10分}$ 、特に好ましくは $0.2 \sim 0.45 \text{ g/10分}$

50

のメルトインデックス MFR_2 を有する。また、マルチモーダルエチレンコポリマーは、 $2 \sim 50$ 、好ましくは $3 \sim 30$ 、より好ましくは $3 \sim 20$ 、特に好ましくは $3 \sim 15$ の剪断減粘指数 $SHI_{2.7/210}$ を有する。

【0012】

マルチモーダルエチレンコポリマーは、 $75,000 \sim 250,000 \text{ g/mol}$ 、より好ましくは $100,000 \sim 250,000 \text{ g/mol}$ 、特に好ましくは $120,000 \sim 220,000 \text{ g/mol}$ の重量平均分子量を有することが好ましい。また、マルチモーダルエチレンコポリマーは、 $15,000 \sim 40,000 \text{ g/mol}$ 、より好ましくは $18,000 \sim 30,000 \text{ g/mol}$ の数平均分子量を有することが好ましい。また、マルチモーダルエチレンコポリマーは、 $4 \sim 15$ 、より好ましくは $4 \sim 10$ の M_w/M_n 比を有することが好ましい。

10

【0013】

マルチモーダルエチレンコポリマーは、 $1 \sim 15$ 重量%、より好ましくは $2 \sim 10$ 重量%のポリマーが 80 未満の温度で溶離する、 $TREF$ によって測定した組成分布を有することが好ましい。また(あるいは)、マルチモーダルエチレンコポリマーは、 $0.1 \sim 10$ 重量%、より好ましくは $0.2 \sim 5$ 重量%のポリマーが 100 を超える温度で溶離する、 $TREF$ によって測定した組成分布を有する。

【0014】

マルチモーダルエチレンコポリマーは、低分子量エチレンポリマー成分(A)と、高分子量エチレンコポリマー成分(B)と、を含むことが好ましい。特に、組成物は、 $30 \sim 70\%$ 、より好ましくは $35 \sim 50\%$ の低分子量ポリマー(A)を含むことが好ましい。また、組成物は、 $70 \sim 30\%$ 、より好ましくは $65 \sim 50\%$ のコポリマー(B)を含むことが好ましい。上記含有量(%)は、成分(A)及び(B)の合計重量に基づくものである。以下、成分(A)及び(B)について詳細に説明する。

20

【0015】

低分子量ポリマー成分(A)は、エチレンホモポリマー又はエチレンと、炭素原子数が $4 \sim 10$ の1種以上の α -オレフィンとのコポリマーである。低分子量ポリマー成分(A)は、 $5,000 \sim 100,000 \text{ g/mol}$ 、より好ましくは $10,000 \sim 100,000 \text{ g/mol}$ 、さらに好ましくは $15,000 \sim 80,000 \text{ g/mol}$ 、特に好ましくは $15,000 \sim 50,000 \text{ g/mol}$ の重量平均分子量(M_w)を有することが好ましい。低分子量ポリマー成分(A)は、 $20 \sim 1500 \text{ g/mol}$ のメルトインデックス MFR_2 を有することが好ましい。また、低分子量ポリマー成分(A)は、 $2 \sim 5.0$ 、より好ましくは $2 \sim 4$ 、特に好ましくは $2 \sim 3$ の数平均分子量に対する重量平均分子量の比を有する、狭い分子量分布を有することが好ましい。また、低分子量ポリマー成分(A)は、 $945 \sim 975 \text{ kg/m}^3$ 、より好ましくは $955 \sim 975 \text{ kg/m}^3$ の密度を有することが好ましい。特に好ましくは、低分子量エチレン重合体(A)はエチレンホモポリマーである。

30

【0016】

高分子量ポリマー成分(B)は、エチレンと、炭素原子数が $4 \sim 10$ の1種以上の α -オレフィンとのコポリマーである。モノマーは、炭素原子数が $6 \sim 8$ の α -オレフィンであることが好ましい。高分子量ポリマー成分(B)は、 $100,000 \sim 1,000,000 \text{ g/mol}$ 、より好ましくは $150,000 \sim 500,000 \text{ g/mol}$ の重量平均分子量を有することが好ましい。高分子量ポリマー成分(B)は、 $0.01 \sim 0.3 \text{ g/mol}$ のメルトインデックス MFR_2 を有することが好ましい。また、高分子量ポリマー成分(B)は、 $2 \sim 5$ 、より好ましくは $2 \sim 3.5$ の、数平均分子量に対する重量平均分子量の比を有することが好ましい。また、高分子量ポリマー成分(B)は、 $890 \sim 929 \text{ kg/m}^3$ 、より好ましくは $890 \sim 925 \text{ kg/m}^3$ 、特に好ましくは $900 \sim 922 \text{ kg/m}^3$ の密度を有することが好ましい。

40

【0017】

エチレンホモポリマーとは、エチレン単位から実質的になるポリマーを意味する。プロ

50

セス流は、少量の他の重合性種を不純物として含む場合があるため、ホモポリマーは、少量のエチレン以外の単位を含み得る。そのような単位の含有量は、0.2 mol %未満、好ましくは0.1 mol %未満である。

【0018】

エチレンと、炭素原子数が4~10の1種以上の α -オレフィンとのコポリマーとは、大部分がエチレン単位からなり、エチレン及び炭素原子数が4~10の α -オレフィンに由来する単位から実質的になるコポリマーを意味する。プロセス流は、少量の他の重合性種を不純物として含む場合があるため、コポリマーは、少量のエチレン及び炭素原子数が4~10の α -オレフィン以外の単位を含み得る。そのような単位の含有量は、0.2 mol %未満、好ましくは0.1 mol %未満である。

10

【0019】

低分子量ポリマー成分(A)及び高分子量ポリマー成分(B)は、各フラクション及びブレンドが上述した要件を満たすことを条件として、2種以上の異なるポリマーフラクションの混合物であってもよい。

【0020】

また、マルチモーダルエチレンコポリマーは、少量の他のポリマー(プリポリマー等)を含むことができる。そのようなポリマーの量は、マルチモーダルエチレンコポリマーに対して、5重量%以下、好ましくは2重量%以下である。

【0021】

本発明の一実施形態では、マルチモーダルエチレンコポリマーは、0.5~2.0 g / 10分、好ましくは0.6~1.4 g / 10分のメルトインデックスMFR₅を有する。マルチモーダルエチレンコポリマーは、924~935 kg / m³、好ましくは925~934 kg / m³、特に好ましくは927~933 kg / m³の密度を有する。マルチモーダルエチレンコポリマーは、0.1~1.0 g / 10分、好ましくは0.2~0.45 g / 10分のメルトインデックスMFR₂を有する。また、マルチモーダルエチレンコポリマーは、2~30、好ましくは3~20、特に好ましくは3~15の剪断減粘指数SHI_{2.7/210}を有する。

20

【0022】

本発明の別の実施形態では、マルチモーダルエチレンコポリマーは、1.0~6.0 g / 10分、好ましくは1.4~6.0 g / 10分のメルトインデックスMFR₅を有する。マルチモーダルエチレンコポリマーは、924~935 kg / m³の密度を有する。また、マルチモーダルエチレンコポリマーは、0.4~2.0 g / 10分、好ましくは0.5~2.0 g / 10分のメルトインデックスMFR₂を有する。また、マルチモーダルエチレンコポリマーは、2~30、好ましくは3~15の剪断減粘指数SHI_{2.7/210}を有する。

30

【0023】

重合法

通常、マルチモーダルエチレンコポリマーは、シングルサイト触媒の存在下における多段重合法によって製造する。

【0024】

多段重合法では、少なくとも2つの重合段階を含む方法において、エチレンと、炭素原子数が4~10の α -オレフィンとを重合させる。各重合段階は別々の反応器において行うことができるが、1つの反応器における少なくとも2つの異なる重合領域において行うこともである。好ましくは、多段重合法は、少なくとも2つのカスケード接続された重合段階において行う。

40

【0025】

触媒

通常、重合は、シングルサイト重合触媒の存在下において行う。シングルサイト触媒は、好ましくはメタロセン触媒である。メタロセン触媒は、シクロペンタジエニル、インデニル又はフルオレニル配位子を含む遷移金属化合物を含む。触媒は、好ましくはケイ素及

50

びノ又は炭素原子を含む基によって橋架けされていてもよい2つのシクロペンタジエニル、インデニル又はフルオレニル配位子を含むことが好ましい。配位子は、アルキル基、アリール基、アリールアルキル基、アルキルアリール基、シリル基、シロキシ基、アルコキシ基等の置換基を有していてもよい。好適なメタロセン化合物は公知であり、特に、国際公開第WO97/28170号、国際公開第WO98/32776号、国際公開第WO99/61489号、国際公開第WO03/010208号、国際公開第WO03/051934号、国際公開第WO03/051514号、国際公開第WO2004/085499号、欧州特許第1752462号、欧州特許第1739103号に開示されている。

【0026】

特に、十分に高い分子量を有するポリエチレンを製造することができるメタロセン化合物を使用する。特に、遷移金属原子としてハフニウムを含むメタロセン化合物又はインデニルまたはテトラヒドロインデニル配位子を含むメタロセン化合物が所望の特性を有する場合が多い。

【0027】

好適なメタロセン化合物の例としては、[エチレンビス(3,7-ジ(トリイソプロピルシロキシ)インデン-1-イル)]ジルコニウムジクロリド(ラセミ体及びメソ体)、[エチレンビス(4,7-ジ(トリイソプロピルシロキシ)インデン-1-イル)]ジルコニウムジクロリド(ラセミ体及びメソ体)、[エチレンビス(5-tert-ブチルジメチルシロキシ)インデン-1-イル)]ジルコニウムジクロリド(ラセミ体及びメソ体)、ビス(5-tert-ブチルジメチルシロキシ)インデン-1-イル)ジルコニウムジクロリド、[ジメチルシリレンビス(5-tert-ブチルジメチルシロキシ)インデン-1-イル)]ジルコニウムジクロリド(ラセミ体及びメソ体)、(N-tert-ブチルアミノ)(ジメチル)(⁵-インデン-4-イルオキシ)シランチタニウムジクロリド、[エチレンビス(2-(tert-ブチルジメチルシロキシ)インデン-1-イル)]ジルコニウムジクロリド(ラセミ体及びメソ体)等の、遷移金属元素としてジルコニウム、チタニウム又はハフニウムを含み、シロキシ置換基を有するインデニル構造を有する1以上の配位子を含むメタロセン化合物が挙げられる。

【0028】

別の例としては、ビス(n-ブチルシクロペンタジエニル)ハフニウムジクロリド、ビス(n-ブチルシクロペンタジエニル)ジベンジルハフニウム、ジメチルシリレンビス(n-ブチルシクロペンタジエニル)ハフニウムジクロリド(ラセミ体及びメソ体)、ビス[1,2,4-トリ(エチル)シクロペンタジエニル]ハフニウムジクロリド等の、遷移金属元素としてハフニウムを含み、シクロペンタジエニル配位子を含むメタロセン化合物が挙げられる。

【0029】

さらに別の例としては、ビス(4,5,6,7-テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(4,5,6,7-テトラヒドロインデニル)ハフニウムジクロリド、エチレンビス(4,5,6,7-テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス(4,5,6,7-テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリド等の、テトラヒドロインデニル配位子を含むメタロセン化合物が挙げられる。

【0030】

通常、シングルサイト触媒は活性剤も含む。通常、活性剤としては、メチルアルモキサン(MAO)、テトライソブチルアルモキサン(TIBA O)又はヘキサイソブチルアルモキサン(HIBA O)等のアルモキサン化合物が使用される。また、米国特許出願公開第2007/049711号に開示された化合物等のホウ素活性剤も使用することができる。上述した活性剤は、単独で使用するか、例えば、トリエチルアルミニウム又はトリイソブチルアルミニウム等のアルキルアルミニウムと組み合わせて使用することができる。

【0031】

触媒は、担持されていることが好ましい。担体としては、シリカ、アルミナ又はチタニア等の無機酸化物担体又はスチレン又はジビニルベンゼンを含むポリマー等のポリマー担

10

20

30

40

50

体等の任意の粒子状担体を使用することができる。

【0032】

触媒は、固化アルモキサンに担持されたメタロセン化合物を含むか、乳化固化法によって調製した固体触媒であってもよい。そのような触媒は、特に、欧州特許第1539775号又は国際公開第WO03/051934号に開示されている。

【0033】

重合

マルチモーダルエチレンコポリマーは、公知の重合法によって製造することができる。重合領域には、エチレンと、任意の不活性希釈剤と、任意任意の水素及び/又はコモノマーも導入する。低分子量エチレンポリマー成分は第1の重合領域において製造し、高分子量エチレンコポリマー成分は第2の重合領域において製造する。第1の重合領域と第2の重合領域は、任意の順序で接続することができる。すなわち、第1の重合領域が第2の重合領域に先行していてもよく、第2の重合領域が第1の重合領域に先行していてもよい。あるいは、重合領域は並列に接続されていてもよい。ただし、重合領域はカスケードモードで運転することが好ましい。重合領域は、スラリー、溶液又は気相条件又はそれらの組み合わせ条件とすることができる。好適な反応器の構成は、特に、国際公開第WO92/12182号、欧州特許第369436号、欧州特許第503791号、欧州特許第881237号、国際公開第WO96/18662号に開示されている。重合領域を単一の反応器系内に配置する方法の例は、国際公開第WO99/03902号、欧州特許第782587号、欧州特許第1633466号に開示されている。

10

20

【0034】

後続する重合段階にポリマーを導入する前に、先行する重合段階の反応物質をポリマーから除去することが好ましい場合が多い。これは、ある重合段階から別の重合段階にポリマーを移す場合に好ましい。好適な方法は、特に、欧州特許第1415999号及び国際公開第WO00/26258号に開示されている。

【0035】

重合領域における重合は、スラリー内で行うことができる。次に、重合によって形成されたポリマー粒子を、粒子内に断片化・分散された触媒と共に炭化水素流体に懸濁させる。スラリーを攪拌し、反応物質を流体から粒子内に移動させる。

【0036】

通常、重合は、不活性希釈剤、通常は、メタン、エタン、プロパン、n-ブタン、イソブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン又はそれらの混合物等の炭化水素希釈剤中で行う。希釈剤としては、炭素原子数が1~4の低沸点炭化水素又はそれらの混合物が好ましい。特に好ましい希釈剤は、場合によっては少量のメタン、エタン及び/又はブタンを含むプロパンである。

30

【0037】

スラリーの流体相中のエチレン含有量は、2~約50mol%、好ましくは約3~約20mol%、特に好ましくは約5~約15mol%である。エチレン濃度が高い場合には、触媒の生産性が高くなる。ただし、エチレン濃度が低い場合よりも多くのエチレンをリサイクルしなければならないという欠点もある。

40

【0038】

スラリー重合の温度は、通常は50~115、好ましくは60~110、特に好ましくは70~100である。圧力は、1~150バール、好ましくは10~100バールである。

【0039】

スラリー重合は、公知のスラリー重合用反応器内において行うことができる。そのような反応器の例としては、連続攪拌槽反応器及びループ反応器が挙げられる。ループ反応器内で重合を行うことが特に好ましい。ループ反応器では、循環ポンプを使用し、スラリーを閉管に沿って高速で循環させる。ループ反応器は公知であり、例えば、米国特許第4582816号、米国特許第3405109号、米国特許第3324093号、欧州特許第

50

479186号、米国特許第5391654号に開示されている。

【0040】

流体混合物の臨界温度及び圧力を超える温度及び圧力でスラリー重合を行うことが有利な場合もある。そのような操作は、米国特許第5391654号に開示されている。この場合、温度は通常は85~110、好ましくは90~105であり、圧力は40~150バール、好ましくは50~100バールである。

【0041】

スラリーは、連続的又は断続的に反応器から取り出すことができる。スラリーを断続的に反応器から取り出す場合には、スラリーを濃縮し、濃縮したスラリーのバッチを反応器から取り出す沈殿レグ (settling leg) を使用することが好ましい。沈殿レグの使用は、特に、米国特許第3374211号、米国特許第3242150号、欧州特許第1310295号に開示されている。連続的なスラリーの取り出しは、特に、欧州特許第891990号、欧州特許第1415999号、欧州特許第1591460号、国際公開第WO2007/025640号に開示されている。連続的なスラリーの取り出しは、欧州特許第1310295号及び欧州特許第1591460号に開示されているように、適当な濃縮法と組み合わせることができる。

10

【0042】

低分子量エチレンポリマーをスラリー重合段階によって製造する場合には、反応相におけるエチレンに対する水素のmol比が0.1~1.0 mol/kmol、好ましくは0.2~0.7 mol/kmolとなるように、水素をスラリー反応器に添加する。次に、反応相におけるエチレンに対するモノマーのmol比が150 mol/kmol以下、好ましくは50 mol/kmol以下となるように、モノマーをスラリー重合段階に導入する。モノマーをスラリー重合段階に導入しないことが特に好ましい。

20

【0043】

高分子量エチレンポリマーをスラリー重合段階によって製造する場合には、反応相におけるエチレンに対する水素のmol比が0.1 mol/kmol以下、好ましくは0.01~0.07 mol/kmolとなるように、水素をスラリー反応器に添加する。水素をスラリー重合段階に導入しないことが特に好ましい。モノマーは、エチレンに対するモノマーのmol比が50~200 mol/kmol、好ましくは70~120 mol/kmolとなるようにスラリー重合段階に導入する。

30

【0044】

重合は気相で行うこともできる。流動層気相反応器内において、重合触媒の存在下で、上向きに移動する気体流内においてオレフィン重合させる。通常、反応器は、流動化グリッド上に位置する活性触媒を含む成長するポリマー粒子を含む流動層を備える。

【0045】

ポリマー層は、オレフィンモノマー、モノマー、連鎖成長調節剤又は連鎖移動剤 (水素等) 及び不活性ガスを含む流動化ガスを使用して流動化させる。流動化ガスは、反応器の底部の流入室に導入する。気体流が流入室の断面領域において均一に分布するように、例えば、米国特許第4933149号及び欧州特許第684871号に開示されているように、入口管には流れ分割部材を設けることができる。

40

【0046】

気体流は、流入室から流動化グリッドを上向きに通過して流動層に導入される。流動化グリッドは、流動層の断面領域にわたって気体流を均等に分割する。流動化グリッドは、国際公開第WO2005/087361号に開示されているように、反応器の壁をスweepする気体流を形成するように配置することができる。別の流動化グリッドは、特に、米国特許第4578879号、欧州特許第600414号、欧州特許第721798号に開示されている。Geldart and Bayens, The Design of Distributors for Gas-fluidized Beds, Powder Technology, Vol. 42, 1985に概要が記載されている。

【0047】

50

流動化ガスは流動層を通過する。流動化ガスの空塔速度は、流動層に含まれる粒子の最小流動化速度よりも高くなければならない。流動化ガスの空塔速度が流動層に含まれる粒子の最小流動化速度以下である場合には、流動化は生じない。一方、ガスの速度は、圧気輸送開始速度よりも低くなければならない。ガスの速度が圧気輸送開始速度以下である場合には、層全体に流動化ガスが取り込まれる。最小流動化速度及び圧気輸送開始速度は、粒子特性が既知の場合に通常の工学的方法を使用して算出することができる。Geldart, Gas Fluidization Technology, J. Wiley & Sons, 1986に概要が記載されている。

【0048】

流動化ガスが活性触媒を含む層に接触すると、モノマー及び連鎖移動剤等のガスの反応性成分が触媒の存在下で反応してポリマー生成物を生成する。同時に、ガスは反応熱によって加熱される。

【0049】

未反応の流動化ガスは反応器の上部から除去し、熱交換器内で冷却して反応熱を除去する。ガスは層の温度よりも低い温度に冷却し、反応のために層の温度が上昇することを防止する。ガスは、ガスの一部が凝縮する温度に冷却することができる。液滴が反応領域に入ると、液滴は蒸発する。蒸発熱により、反応熱を除去することができる。このような操作は凝縮モードと呼ばれ、その変形が、特に、国際公開第WO2007/025640号、米国特許第4543399号、欧州特許第699213号、国際公開第WO94/25495号に開示されている。また、欧州特許第696293号に開示されているように、循環ガス流に縮合剤を添加することもできる。縮合剤は、n-ペンタン、イソペンタン、n-ブタン又はイソブテン等の非重合性成分であり、冷却器内において少なくとも部分的に凝縮する。

【0050】

そして、ガスは圧縮され、反応器の流入室に再循環される。反応器に導入する前に、新たな反応物質を流動化ガス流に導入して反応及び生成物の取り出しによる損失を補う。流動化ガスの組成を分析し、組成を一定に保つために気体成分を導入することが知られている。実際の組成は、生成物の所望の特性並びに重合に使用する触媒に応じて決定する。

【0051】

触媒は、様々な方法で連続的又は断続的に反応器に導入することができる。特に、国際公開第WO01/05845号及び欧州特許第499759号にそのような方法が開示されている。気相反応器がカスケード反応器の一部である場合には、通常、先行する重合段階で得られたポリマー粒子内に触媒を分散させる。ポリマー粒子は、欧州特許第1415999号及び国際公開第WO00/26258号に開示されているように気相反応器に導入することができる。

【0052】

ポリマー生成物は、連続的又は断続的に気相反応器から取り出すことができる。これらの方法を組み合わせて使用することもできる。連続的なポリマー生成物の取り出しは、特に、国際公開第WO00/29452号に開示されている。断続的なスラリーの取り出しは、特に、米国特許第4621952号、欧州特許第188125号、特許第250169号、特許第579426号に開示されている。

【0053】

気相反応器の上部は、いわゆるディスエンゲージメント領域を含むことができる。ディスエンゲージメント領域では、反応器の直径が増加しており、ガスの速度を減少させ、流動化ガスによって層から運ばれた粒子を層に戻すことができる。

【0054】

層レベルは公知の方法によって観察することができる。例えば、反応器の底部と層の所定の高さの部分の圧力差を反応器の全長にわたって記録し、圧力差に基づいて層レベルを算出することができる。これにより、時間平均レベルが得られる。また、超音波センサー又は放射線センサーを使用することもできる。これらの方法により、瞬間レベルを得るこ

10

20

30

40

50

とができ、それらを平均して時間平均層レベルを得ることができる。

【0055】

必要に応じて、帯電防止剤を気相反応器に導入することができる。適当な帯電防止剤及びその使用は、特に、米国特許第5026795号、米国特許第4803251号、米国特許第4532311号、米国特許第4855370号、欧州特許第560035号に開示されている。帯電防止剤は通常は極性化合物であり、特に、水、ケトン、アルデヒド、アルコールが例として挙げられる。

【0056】

また、流動層内における混合をさらに容易にするために、反応器は機械的攪拌機を含むことができる。欧州特許第707513号に適当な攪拌機の設計が開示されている。

10

【0057】

低分子量エチレンポリマーを気相重合段階によって製造する場合には、エチレンに対する水素のmol比が0.5~1.5mol/kmol、好ましくは0.7~1.3mol/kmolとなるように、水素を気相反応器に添加する。次に、エチレンに対するモノマーのmol比が20mol/kmol以下、好ましくは15mol/kmol以下となるように、モノマーを気相重合段階に導入する。モノマーを気相重合段階に導入しないことが特に好ましい。

【0058】

高分子量エチレンポリマーを気相重合段階によって製造する場合には、エチレンに対する水素のmol比が0.4mol/kmol以下、好ましくは0.3mol/kmol以下となるように、水素を気相反応器に添加する。水素を気相重合段階に導入しないことが特に好ましい。モノマーは、エチレンに対するモノマーのmol比が5~50mol/kmolとなるように気相重合段階に導入する。

20

【0059】

ポリマー組成物

ポリマー組成物は、マルチモーダルエチレンコポリマーに加えて、公知の添加剤、充填剤、助剤を含む。また、ポリマー組成物は、添加剤マスターバッチの担体ポリマー等の他のポリマーを含むことができる。通常、ポリマー組成物は、組成物の総重量に対して、少なくとも50重量%、好ましくは80~100重量%、より好ましくは85~100重量%のマルチモーダルエチレンコポリマーを含む。

30

【0060】

適当な酸化防止剤及び安定化剤の例としては、立体障害フェノール、リン酸エステル又は亜リン酸エステル、硫黄含有酸化防止剤、アルキルラジカル捕捉剤、芳香族アミン、ヒンダードアミン安定剤及びこれらの2種以上の化合物の混合物が挙げられる。

【0061】

立体障害フェノールの例としては、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール(例えば、Degussa社製「Ionol CP」)、ペンタエリスリチルテトラキス(3-(3',5'-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート(例えば、Ciba Specialty Chemicals社製「Irganox 1010」)、オクタデシル-3-(3',5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート(例えば、Ciba Specialty Chemicals社製「Irganox 1076」)、2,5,7,8-テトラメチル-2(4',8',12'-トリメチルトリデシル)クロマン-6-オール(例えば、BASF社製「Alpha-Tocopherol」)が挙げられる。

40

【0062】

リン酸エステル又は亜リン酸エステルの例としては、トリ(2,4-ジ-t-ブチルフェニル)ホスファイト(例えば、Ciba Specialty Chemicals社製「Irgafos 168」)、テトラキス-(2,4-ジ-t-ブチルフェニル)-4,4'-ピフェニレン-ジホスホナイト(例えば、Ciba Specialty Chemicals社製「Irgafos P-EPQ」)、トリス(ノニルフェニル)ホ

50

スフェート（例えば、Dover Chemical社製「Doverphos HiPure 4」）が挙げられる。

【0063】

硫黄含有酸化防止剤の例としては、ジラウリルチオジプロピオネート（例えば、Ciba Specialty Chemicals社製「Irganox PS 800」）、ジステアリルチオジプロピオネート（例えば、Chemtura社製「Lowinox DSTDB」）が挙げられる。

【0064】

含窒素酸化防止剤の例としては、4,4'-ビス(1,1'-ジメチルベンジル)ジフェニルアミン（例えば、Chemtura社製「Naugard 445」）、2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリンのポリマー（例えば、Chemtura社製「Naugard EL-17」）、p-(p-トルエンスルホニルアミド)ジフェニルアミン（例えば、Chemtura社製「Naugard SA」）、N,N'-ジフェニルパラフェニレンジアミン（例えば、Chemtura社製「Naugard J」）が挙げられる。

10

【0065】

酸化防止剤及び安定化剤の混合物は、Irganox B225、Irganox B215、Irganox B561（Ciba-Geigy社製）として市販されている。

【0066】

適当な酸捕捉剤としては、ステアリン酸カルシウム及びステアリン酸亜鉛等のステアリン酸金属塩が挙げられる。これらは、通常は500~10,000ppm、好ましくは500~5000ppmの量で使用される。

20

【0067】

カーボンブラックは一般的に使用されている色素であり、紫外線遮断剤としても機能する。通常、カーボンブラックは、0.5~5重量%、好ましくは1.5~3.0重量%の量で使用される。好ましくは、カーボンブラックはマスターバッチとして添加し、所定量においてポリマー、好ましくは高密度ポリエチレン(HDPE)を予め混合する。好適なマスターバッチとしては、Cabot Corporation社製「HD4394」及びPoly Plast Muller社製「PPM1805」が挙げられる。紫外線遮断剤としては酸化チタンも使用することができる。

30

【0068】

マルチモーダルエチレンコポリマーを含む組成物は、良好な機械特性を有する。好ましくは、組成物は、少なくとも15kJ/m²、好ましくは少なくとも20kJ/m²の、0で測定したシャルピー衝撃強度を有する。通常、シャルピー衝撃強度は25~39kJ/m²であることができる。

【0069】

均質化及びペレット化(造粒)

マルチモーダルエチレンコポリマーを含む組成物は、公知の方法を使用して均質化及びペレット化する。二軸押出機を使用することが好ましい。二軸押出機は公知であり、国際公開第WO98/15591号に開示されているような同方向二軸押出機及び欧州特許第1600276号に開示されているような逆方向二軸押出機に分類することができる。同方向二軸押出機ではスクリュウは同方向に回転するが、逆方向二軸押出機ではスクリュウは逆方向に回転する。概要は、例えば、Rauwendaal, Polymer Extrusion (Hanser, 1986), 10.3~10.5章, 460~489頁に記載されている。逆方向二軸押出機を使用することが特に好ましい。

40

【0070】

押出時にポリマー組成物を十分に均質化するために、十分なエネルギーを投入する必要がある。一方、エネルギー投入量が過剰であると、ポリマーが分解する場合がある。また、添加剤が部分的に分解し、ポリマー及び添加剤の分解産物により、ポリマーは不快な臭

50

気及び/又は味感を帯びる可能性がある。必要なSEIレベルは、スクリュウの形状及び設計に応じて異なる。好適な比エネルギー投入量(SEI)は、200~300kWh/トン、好ましくは210~290kWh/トンである。SEIが上述した範囲内にあり、欧州特許第1600276号に開示されたスクリュウ設計を有する逆方向二軸押出機を使用した場合に特に良好な結果が得られている。

【0071】

管及び管の製造

本発明に係る管は、上述したポリマー組成物を使用して公知の方法によって製造される。好ましい方法では、ポリマー組成物を環状ダイを使用して所望の内径を有するように押し出した後、ポリマー組成物を冷却する。

10

【0072】

管押出機は比較的低い温度で動作することが好ましく、過度の発熱は回避しなければならない。15超、好ましくは少なくとも20、特に好ましくは少なくとも25の長さ/直径(L/D)比を有する押出機を使用することが好ましい。通常、最新の押出機は約30~35のL/D比を有する。

【0073】

ポリマー溶融物を環状ダイを使用して押し出す。ダイは、エンドフィード又はサイドフィード方式で配置することができる。サイドフィードダイは、軸が押出機の軸と平行になるように取り付けられる場合が多く、押出機に接続する際に直角に回転させなければならない。サイドフィードダイの利点は、ダイを貫通してマンドレルを延在させることができ、例えば、冷却水配管をマンドレルに容易に接続することができる。

20

【0074】

可塑性溶融物がダイから出た後に、溶融物の直径を較正する。例えば、押出物を金属管(較正スリーブ)に入れる。押出物の内部を加圧し、溶融物を金属管の壁に押圧する。そして、ジャケットを使用するか、冷水を通過させることによって金属管を冷却する。

【0075】

別の方法では、水冷式エクステンションをダイヤモンドレルの端部に取り付ける。エクステンションはダイヤモンドレルから熱的に絶縁されており、ダイヤモンドレル内を循環する水で冷却する。そして、管の形状が決定し、冷却時に管を保持するマンドレル上に押出物を引き出す。冷水を管の外面上に流して管を冷却する。

30

【0076】

さらに別の方法では、ダイから出た押出物を中央に貫通部を有する管に入れる。真空を利用して、貫通部を介して管をサイジング室の壁に保持する。

【0077】

次に、通常は約5m以上の長さを有する水浴内において管を冷却する。

【0078】

本発明に係る管は、EN 12201及びEN 1555(又はISO 4427及びISO 4437、ISO 9080に準拠して評価)に定義されたPE80規格の要件を満たすものである。

【実施例】

40

【0079】

方法

メルトインデックス

メルトフローレート(MFR)(g/10分)はISO 1133に準拠して測定した。MFRは、ポリマーの溶融粘度を示すものである。PEの場合には、MFRは190で測定した。メルトフローレートを測定した際の荷重を下付き文字で示した。例えば、MFR₂は2.16kgの荷重(条件D)下で測定し、MFR₅は5kgの荷重(条件T)下で測定し、MFR_{2.1}は21.6kgの荷重(条件G)下で測定したものである。

【0080】

FRR(流量比(flow rate ratio))は分子量分布を示すものであり

50

、異なる負荷下における流量の比率である。FRR_{21/2}はMFR₂₁/MFR₂比を示す。

【0081】

密度

ポリマーの密度はISO 1183 / 1872 - 2 Bに準拠して測定した。

【0082】

混合物（ブレンド）の密度は、以下の式に従って、成分の密度から算出することができる。

【0083】

【数1】

10

$$\rho_b = \sum_i w_i \cdot \rho_i$$

【0084】

式中、

ρ_b は混合物の密度であり、

w_i は混合物中の成分 i の重量分率であり、

ρ_i は成分 i の密度である。

【0085】

20

分子量

Mw、Mn及びMWDは、以下の方法を使用してゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によって測定した。

【0086】

重量平均分子量（Mw）及び分子量分布（MWD = Mw / Mn、Mn：数平均分子量、Mw：重量平均分子量）は、ISO 16014 - 4 : 2003及びASTM D 6474 - 99に準拠して測定した。屈折率検出器及びオンライン粘度計を備えたWaters GPCV 2000を使用した（カラム：Tosoh Bioscience社製TSKゲルカラム、GMHXL-HT×2、G7000HXL-HT×1、溶媒：1, 2, 4-トリクロロベンゼン（TCB）、250 mg / Lの2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノールで安定化）、温度：140、流量：1 mL / 分）。1回の分析当たり、209.5 µLのサンプル溶液を注入した。カラムは、1~12, 000 kg / molの範囲の少なくとも15種類の狭いMWDを有するポリスチレン（PS）標準により、万能補正（ISO 16014 - 2 : 2003に準拠）を使用して校正した。ASTM D 6474 - 99に記載されているように、Mark Houwink定数を使用した。サンプルは、0.5~4.0 mgのポリマーを4 mL（140）の安定化TCB（移動相と同じ）に溶解し、緩やかに振とうしながら160の最高温度で最大3時間保持することによって調製した。

30

【0087】

成分の分子量が既知であれば、混合物の重量平均分子量は以下の式に従って算出することができる。

40

【0088】

【数2】

$$Mw_b = \sum_i w_i \cdot Mw_i$$

【0089】

式中、

Mw_b は混合物の重量平均分子量であり、

50

w_i は混合物中の成分 i の重量分率であり、
 Mw_i は成分 i の重量平均分子量である。

【0090】

数平均分子量は、周知の混合則を使用して算出することができる。

【0091】

【数3】

$$\frac{1}{Mn_b} = \sum_i \frac{w_i}{Mn_i}$$

10

【0092】

式中、

Mn_b は混合物の重量平均分子量であり、

w_i は混合物中の成分 i の重量分率であり、

Mn_i は成分 i の重量平均分子量である。

【0093】

レオロジー

剪断減粘指数 (SHI) 及び粘性等のレオロジーパラメータは、圧縮サンプルに対して、レオメータ (好ましくは Anton Paar Physica MCR 300 Rheometer) を使用して、窒素雰囲気下において、190 で、直径が 25 mm のプレート (ASTM 1440 - 95 に準拠した 1.8 mm のギャップ) を使用して測定した。0.05 ~ 300 rad/秒 (ISO 6721 - 1) の周波数における歪みの直線的粘度範囲内で振動剪断実験を行った。周波数 1 桁当たり 5 つの測定点を作成した。測定方法は国際公開第 WO 00 / 22040 号に詳細に記載されている。

20

【0094】

貯蔵弾性率 (G')、損失弾性率 (G'')、複素弾性率 (G^*)、複素粘度 (η^*) を周波数 (ω) の関数として得た。100 rad/n 秒の周波数における複素粘度の省略形として η_{100}^* を使用する。

【0095】

MWD と相関を有し、 Mw とは独立した剪断減粘指数 (SHI) は、Heino に従って算出した ("Rheological characterization of polyethylene fractions" Heino, E. L., Lehtinen, A., Tanner J., Sepp 艦御, J., Neste Oy, Porvoo, Finland, Theor. Appl. Rheol., Proc. Int. Congr. Rheol, 11th (1992), 1, 360 - 362, and "The influence of molecular structure on some rheological properties of polyethylene" Heino, E. L., Borealis Polymers Oy, Porvoo, Finland, Annual Transactions of the Nordic Rheology Society, 1995.)。

30

40

【0096】

SHI 値は、所与の複素弾性率における複素粘度を算出し、2 つの粘度の比率を算出することによって得た。例えば、2.7 kPa 及び 210 kPa の複素弾性率を使用すると、2.7 kPa 及び 210 kPa の複素弾性率において $\eta^*(2.7 \text{ kPa})$ 及び $\eta^*(210 \text{ kPa})$ がそれぞれ得られる。剪断減粘指数 $SHI_{2.7/210}$ は、2 つの粘度 $\eta^*(2.7 \text{ kPa})$ 及び $\eta^*(210 \text{ kPa})$ の比率 ($\eta^*(2.7) / \eta^*(210)$) と定義される。

【0097】

低い周波数における複素粘度を直接測定することは必ずしも実用的ではない。複素粘度

50

は、測定を 0.126 rad/秒 の周波数まで行い、対数スケールにおいて周波数に対して複素粘度をプロットし、最も低い周波数に対応する5つの点を通る最適線 (best-fitting line) を描き、最適線から粘度を読み取ることによって推定することができる。

【0098】

シャルピー衝撃強度

シャルピー衝撃強度は、ISO 179-1:2000 に準拠して測定した (条件 1 e A、V 切り欠きサンプル、0)。

【0099】

試験片は、4 mm の厚みを有する多目的試験片 B (ISO 3167) の圧縮成型サンプルとした。平均冷却速度は 15 K/分 (ISO 1872-2) とした。

【0100】

曲げ弾性率

曲げ弾性率は ISO 178 に準拠して測定した。試験片の寸法は、 $80 \times 10 \times 4.0 \text{ mm}$ (長さ \times 幅 \times 厚み) とした。支持体間の長さは 64 mm 、試験速度は 2 mm/分 、ロードセルは 100 N とした。Alwetron TCT 25 を使用した。

【0101】

TREF

化学的組成分布は、分析的昇温溶離分別 (temperature rising elution fractionation: a-TREF) によって測定した (J. B. P. Soares, A. E. Hamielec; Temperature rising elution fractionation of linear polyolefins; Polymer 1995, 36 (8), 1639-1654、Soares, J. B. P., Fractionation, Encyclopaedia Of Polymer Science and Technology, John Wiley & Sons, New York, pp. 75-131, Vol. 10, 2001 を参照)。a-TREF におけるポリマーの分離は結晶性によるものである。TREF プロファイルは、Polymer Char S. A. (スペイン、バレンシア) 社製の CRYSTAF-TREF 200+ を使用して生成した。実験手順は以下の通りである (N. Aust, M. Gahleitner, K. Reichelt, B. Raninger; Optimization of run parameters of temperature-rising elution fractionation with the aid of a factorial design experiment; Polymer Testing 2006, 25 (7), 896-903 を参照)。

【0102】

溶解工程では、容器の1つにおいて、ポリマーサンプルを 1, 2, 4-トリクロロベンゼン (TCB)、 $2 \sim 4 \text{ mg/mL}$ 、 300 mg/L の 2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノールで安定化) に 160°C で 90 分間溶解させた (濃度: 4 mg/mL)。次に、サンプルを TREF カラム (内径: 7.8 mm 、長さ: 15 cm 、不活性担体としてステンレス鋼ショットを充填) に入れ、安定化のために 110°C で 30 分間保持した。一定の冷却速度 (0.1°C/分) で 30°C まで温度をゆっくりと低下させると、ポリマーサンプルは結晶化し、TREF カラム内の担体に沈殿した。溶出工程を開始する前に、安定化のためにカラム温度を 30°C に維持した (25 分間)。溶出工程では、カラム内の温度を 30°C に維持しながら (10 分間)、溶媒 (TCB) を 0.5 mL/分 の一定流量でカラム内に流して残留する可溶性フラクションを測定し、一定の昇温速度 (0.5°C/分) で温度を 130°C までゆっくりと上昇させた。赤外線検出器 (3.5 ミクロン の波長で C-H 吸収率を測定) を使用して、溶出工程において溶離したポリマーの濃度を測定し、カラムオープンの温度と共に時間の関数として記録した。

【0103】

濃度シグナルを溶出温度の関数としてプロットした (TREF プロファイル)。 0.5

10

20

30

40

50

/minの一定の昇温速度を使用して時間を温度に変換することにより、等温条件(30、10分)下で測定された可溶性フラクションをプロットに加えた。TREF演算ソフトウェア(Polymer Char、バージョン07a)を使用して可溶性フラクションを含む濃度プロット(TREFプロファイル)を正規化した。

【0104】

実施例1

触媒の調製

錯体の調製

重合例に使用した触媒錯体は、シリカ担持ビス(n-ブチルシクロペンタジエニル)ハフニウムジベンジル((n-BuCp)₂Hf(CH₂Ph)₂)であり、ビス(n-ブチルシクロペンタジエニル)ハフニウムジクロリド(Witco社製)を出発物質として使用して、国際公開第WO2005/002744号の「Catalyst Preparation Example 2」に従って調製した。

10

【0105】

活性化触媒系

0.80mLのトルエン、38.2mgの上述したように調製した(n-BuCp)₂Hf(CH₂Ph)₂、2.80mLのメチルアルモキサン((MAO)Albemarle社製)の30重量%トルエン溶液からなる錯体溶液を室温(24)で調製した。予備接触時間は60分間とした。得られた錯体溶液を、2.0gの活性シリカ(Grace社製の市販シリカ担体「XPO2485A」、平均粒径:20μm)にゆっくりと添加した。接触時間は2時間とした(24)。触媒は、窒素パージを行いながら50で3時間乾燥した。得られた触媒は、200mol/molのHf/Al比及び0.40重量%のHf含有量を有していた。

20

【0106】

2段階重合

500dm³の体積を有するループ反応器を85の温度及び58バールの圧力で使用した。プロパン希釈剤(130kg/時)、エチレン(47kg/時)及び1-ヘキセン(4kg/時)を反応器に供給した。また、重合速度が40kg/時、反応器内の条件が表1に示す条件となるように、上述したように調製した重合触媒を反応器に供給した。

【0107】

ポリマースラリーをループ反応器から取り出し、フラッシュ容器(圧力:3バール、温度:70)に移し、炭化水素をポリマーから実質的に除去した。次に、ポリマーを気相反応器(温度:80、圧力:20バール)に供給した。また、エチレン(82kg/時)、1-ブテン(1.3kg/時)及び水素(7g/時)を反応器に供給した。条件を表1に示す。

30

【0108】

得られたポリマーを、3000ppmのIrganox B225及び1500ppmのステアリン酸カルシウムで安定化させ、スループットが220kg/h、スクリーン速度が349RPMとなるように、逆方向二軸押出機CIM90P(日本製鋼所製)を使用してペレットに押出成形した。

40

【0109】

実施例1のポリマーに対してTREF分析を行った。フラクトグラムが得られた。

比較例1

50dm³のループ反応器(温度:60、圧力:63バール)に、エチレン(1.2kg/h)、プロパン希釈剤、水素及び重合触媒を供給した。固体触媒成分としては、市販品(Engelhard Corporation社(米国、パサディナ)製「Lynx 200」、現在はBASF社が供給)を使用した。固体成分は、Al/Tiのmol比が30~100となるようにトリエチルアルミニウム共触媒と共に使用した。得られたエチレンホモポリマーは、0.5g/10分のMFR₅を有していた。

【0110】

50

ループ反応器から取り出したスラリーを、 500 dm^3 の第2のループ反応器（温度：85、圧力：57バール）に供給し、エチレン、プロパン及び水素を供給した。得られたスラリーを取り出してフラッシュ容器に移し、ポリマーを気相反応器（温度：85、圧力：20バール）に供給し、エチレン、1-ブテンモノマー及び水素を供給した。得られたポリマーを添加剤と混合し、押し出した。表1にデータを示す。

【0111】

表1：実験条件及びデータ

【0112】

【表1】

	実施例1	比較例1	比較例2
ループ反応器			
H_2/C_2 (mol/kmol)	0.06	947	0.46
C_6/C_2 (mol/kmol)	89	0	0
C_4/C_2 (mol/kmol)	0	0	92
エチレン含有量 (mol%)	9.0	5.6	5.7
生成率 (kg/h)	40	22	34
ポリマーのMFR ₂₁ (g/10分)	2.0		
ポリマーのMFR ₂ (g/10分)		442	110
ポリマーの密度 (kg/m ³)	919.6	975	939
ポリマーのMw (g/mol)	245000		
ポリマーのMn (g/mol)	106000		
気相反応器			
H_2/C_2 (mol/kmol)	1.0	48	0
C_4/C_2 (mol/kmol)	8	218	0
C_6/C_2 (mol/kmol)	0	0	4
エチレン含有量 (mol%)	47	18	
生成率 (kg/h)	27	28	33
LMW/HMW (%/%)	41/59	2/44/54	51/49
算出密度 (kg/m ³)	948		933
押出機			
スループット (kg/h)	220	221	217
SEI (kWh/ton)	275	280	277
融点 (°C)	225	226	222
最終ポリマー			
ポリマーのMFR ₂ (g/10分)	0.45		0.45
ポリマーのMFR ₅ (g/10分)	1.3	0.91	1.4
ポリマーのMFR ₂₁ (g/10分)	12.7	25	
ポリマーの密度 (kg/m ³)	931	941	936
Mw (g/mol)	161000		
Mn (g/mol)	24800		
Mw/Mn	6.5		
$\eta_{2.7}$ (Pa s)	18100	52000	
SHI _{2.7/100}	5.5	33	8.6
曲げ弾性率 (MPa)	570	880	596
シャルピー衝撃強度 (0°C) (kJ/m ²)	30.9	10	10

【0113】

比較例2

500 dm^3 の体積を有するループ反応器を85の温度及び58バールの圧力で使用した。プロパン希釈剤、エチレン、水素及び1-ブテンを反応器に供給した。また、重合速度が34kg/時、反応器内の条件が表1に示す条件となるように、実施例1に従って調製した重合触媒を反応器に供給した。

【0114】

ポリマースラリーをループ反応器から取り出し、フラッシュ容器（圧力：3バール、温度：70）に移し、炭化水素をポリマーから実質的に除去した。次に、ポリマーを気相

反応器（温度：80℃、圧力：20バール）に供給した。また、エチレン及び1-ヘキセンを反応器に供給した。条件を表1に示す。

【0115】

得られたポリマーを、3000ppmのIrganox B225及び1500ppmのステアリン酸カルシウムで安定化させ、スループットが217kg/h、スクリー速度が349RPMとなるように、逆方向二軸押出機CIM90P（日本製鋼所製）を使用してペレットに押出成形した。

フロントページの続き

- (72)発明者 マッツ ベックマン
スウェーデン国 S - 4 1 6 5 1 ヨーテボリ フォルスステンサガタン 4 H
- (72)発明者 カール-グスタフ エーコー
スウェーデン国 S - 4 2 6 5 8 ヴェストラ フレールンダ ベルグスカデガタン 8
- (72)発明者 アネリ パカネン
フィンランド国 F I - 0 1 1 2 0 ヴァスタスコグ ウーシボルヴォンティ 8 4 4 - 1 7
- (72)発明者 マグヌス パルムロフ
スウェーデン国 S - 4 2 6 7 1 ヴェストラ フレールンダ メルドガタン 2 3

審査官 久保 道弘

(56)参考文献 特表2006-508212(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 8 L 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 4
C 0 8 F 2 1 0 / 0 0 - 2 1 0 / 1 8
F 1 6 L 9 / 1 2