

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成30年12月13日(2018.12.13)

【公表番号】特表2017-538014(P2017-538014A)

【公表日】平成29年12月21日(2017.12.21)

【年通号数】公開・登録公報2017-049

【出願番号】特願2017-531519(P2017-531519)

【国際特許分類】

C 08 L 23/08 (2006.01)

C 08 F 10/00 (2006.01)

C 08 F 4/658 (2006.01)

C 08 F 4/6592 (2006.01)

【F I】

C 08 L 23/08

C 08 F 10/00 510

C 08 F 4/658

C 08 F 4/6592

【手続補正書】

【提出日】平成30年11月1日(2018.11.1)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

20～90質量%のLLDPE Aおよび80～10質量%のLLDPE Bを含むポリエチレン組成物であって、

i) LLDPE Aは、新型チーグラー・ナッタ触媒の存在下でエチレンと別の-オレフィンとの共重合体を製造する方法により得られ、前記チーグラー・ナッタ触媒は、

(a) ヒドロキシリル基を有する脱水された担体を、一般式MgR' R"を有するマグネシウム化合物と接触させる工程、式中、R'およびR"は、同じかまたは異なり、独立して、アルキル基、アルケニル基、アルカジエニル基、アリール基、アルカリール基、アルケニルアリール基およびアルカジエニルアリール基を含む群より選択される；

(b) 工程(a)において得られた生成物を、改質化合物(A)、(B)および(C)と接触させる工程、ここで、

化合物(A)は、カルボン酸、カルボン酸エステル、ケトン、ハロゲン化アシル、アルデヒドおよびアルコールからなる群より選択される少なくとも1種類の化合物である、

化合物(B)は、一般式R<sup>1</sup><sub>a</sub>(R<sup>2</sup>O)<sub>b</sub>SiY<sup>1</sup><sub>c</sub>を有する化合物である、式中、a、bおよびcは、各々、0から4の整数であり、a、bおよびcの合計が4であり、cが4である場合、改質化合物(A)がアルコールではないという条件で、Siはケイ素原子であり、Oは酸素原子であり、Y<sup>1</sup>はハロゲン原子であり、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は、同じかまたは異なり、独立して、アルキル基、アルケニル基、アルカジエニル基、アリール基、アルカリール基、アルケニルアリール基およびアルカジエニルアリール基を含む群より選択され；

化合物(C)は、一般式(R<sup>1</sup>O)<sub>4</sub>M<sup>1</sup>を有する化合物である、式中、M<sup>1</sup>はチタン原子、ジルコニウム原子またはバナジウム原子であり、Oは酸素原子であり、R

<sup>11</sup>は、アルキル基、アルケニル基、アルカジエニル基、アリール基、アルカリール基、アルケニルアリール基およびアルカジエニルアリール基を含む群より選択される；および

(c) 工程(b)において得られた前記生成物を、一般式  $T_i Y_4$  を有するハロゲン化チタン化合物と接触させる工程、式中、 $T_i$  がチタン原子であり、 $Y$  がハロゲン原子である；

を有してなるプロセスにおいて製造され、

i i ) LLDPE-B は、メタロセン触媒の存在下でエチレンと別の - オレフィンとの共重合体を製造するプロセスにより得られる、

ことを特徴とするポリエチレン組成物。

#### 【請求項 2】

前記ポリエチレン組成物が、45～88質量%のLLDPE-A および 55～12質量%のLLDPE-B を含むことを特徴とする、請求項1記載のポリエチレン組成物。

#### 【請求項 3】

前記メタロセン触媒が、担持されたメタロセン触媒成分、触媒活性化剤および改質剤を含むことを特徴とする、請求項1または2記載のポリエチレン組成物。

#### 【請求項 4】

前記新型チーグラー・ナッタ触媒の前記担体が、シリカ、アルミナ、マグネシア、トリア、ジルコニアまたはそれらの混合物であることを特徴とする、請求項1から3いずれか1項記載のポリエチレン組成物。

#### 【請求項 5】

前記化合物(A)が、メチル-n-プロピルケトン、酢酸エチル、酢酸n-ブチル、酢酸、イソ酪酸、イソブチルアルデヒド、塩化エタノイル、エタノールまたはsec-ブタノールから選択されることを特徴とする、請求項1から4いずれか1項記載のポリエチレン組成物。

#### 【請求項 6】

前記化合物(B)が、テトラエトキシシラン、n-プロピルトリエトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、ジメチルジクロロシラン、n-ブチルトリクロロシランまたは四塩化ケイ素から選択されることを特徴とする、請求項1から5いずれか1項記載のポリエチレン組成物。

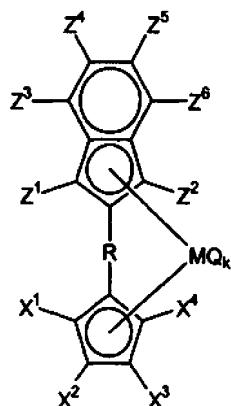
#### 【請求項 7】

前記化合物(C)が、チタンテトラエトキシド、チタンテトラ-n-ブトキシドまたはジルコニウムテトラ-n-ブトキシドから選択されることを特徴とする、請求項1から6いずれか1項記載のポリエチレン組成物。

#### 【請求項 8】

前記メタロセン触媒が、式I

#### 【化1】



式 I

のメタロセン成分を含み、  
ここで、

Mは、ランタニドおよび元素周期表の3、4、5または6族からの金属からなる群から選択される遷移金属であり；

Qは、Mへのアニオン性リガンドであり；

kは、アニオン性リガンドQの数を表し、Mの価数マイナス2をアニオン性Qリガンドの価数で割ったものと等しく；

Rは、アルキルのような炭化水素架橋基であり；

ZおよびXは置換基である、

ことを特徴とする、請求項1から7いずれか1項記載のポリエチレン組成物。

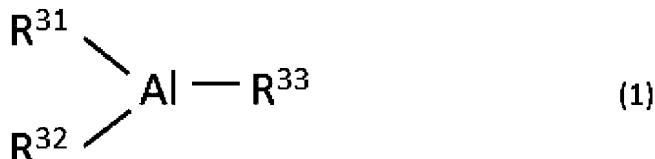
#### 【請求項9】

前記触媒活性化剤が、アルモキサン、ペルフルオロフェニルボランおよび／またはペルフルオロフェニルボレートであることを特徴とする、請求項3記載のポリエチレン組成物。

#### 【請求項10】

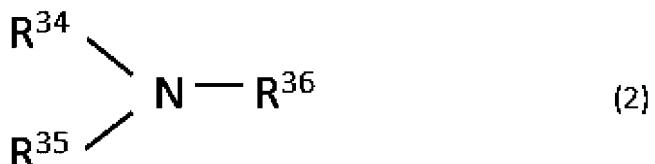
前記改質剤が、式(1)

#### 【化2】



のアルミニウム化合物を、式(2)

#### 【化3】



のアミン化合物と反応させることによる生成物であり、

ここで、

R<sup>31</sup>は、水素、あるいは、分枝または直鎖状の、置換または非置換の、1～30炭素原子を有する炭化水素基であり、

R<sup>32</sup>およびR<sup>33</sup>は、同じかまたは異なり、分枝または直鎖状の、置換または非置換の、1～30炭素原子を有する炭化水素基から選択され、

R<sup>34</sup>は、水素、または少なくとも1つの活性水素を有する官能基であり、

R<sup>35</sup>は、水素、あるいは、分枝、直鎖状または環状の、置換または非置換の、1～30炭素原子を有する炭化水素基であり、

R<sup>36</sup>は、分枝、直鎖状または環状の、置換または非置換の、1～30炭素原子を有する炭化水素基である、

ことを特徴とする、請求項3記載のポリエチレン組成物。

#### 【請求項11】

前記アミン化合物は、オクタデシルアミン、エチルヘキシリルアミン、シクロヘキシリルアミン、ビス(4-アミノシクロヘキシリル)メタン、ヘキサメチレンジアミン、1,3-ベンゼンジメタンアミン、1-アミノ-3-アミノメチル-3,5,5-トリメチルシクロヘキサンおよび6-アミノ-1,3-ジメチルウラシルからなる群より選択されることを特徴とする、請求項10記載のポリエチレン組成物。

#### 【請求項12】

前記アルミニウム化合物が、トリ-アルキルアルミニウム化合物または水素化ジアルキルアルミニウムであることを特徴とする、請求項10または11記載のポリエチレン組成

物。

#### 【請求項 1 3】

メタロセン触媒系の存在下で、エチレンと別の - オレフィンとの共重合体を製造するプロセス中に連続補助剤が加えられ、該連続補助剤は、以下を反応させることによりリアクタ中に導入する前に別個に調製される：

- 元素周期表の IIA または IIA 族からの金属の少なくとも 1 つのアルキル金属または水素化アルキル金属化合物、および

- 一般式  $R^{2-1}_m Y^4 R^{2-2}_p$  の少なくとも 1 つの化合物、

ここで、

- $R^{2-1}$  は、分枝、直鎖状または環状の、置換または非置換の、1 ~ 50 の炭素原子を有する炭化水素基であり、

- $R^{2-2}$  は、水素、または少なくとも 1 つの活性水素を有する官能基であり、

- $Y^4$  は、O、N、P または S の群から選択されるヘテロ原子であり、

- p および m は、それぞれ少なくとも 1 であり、上記式が実効電荷を有しないように選択され、

- 前記アルキル金属化合物の金属と  $Y^4$  のモル比は、2 : 1 ~ 10 : 1 である、ことを特徴とする、請求項 1 から 12 いずれか 1 項記載のポリエチレン組成物。

#### 【請求項 1 4】

物品の調製のための、請求項 1 から 13 いずれか 1 項記載のポリエチレン組成物の使用。

#### 【請求項 1 5】

請求項 1 から 13 いずれか 1 項記載のポリエチレン組成物を含む物品。

#### 【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0158

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0158】

図 4 に示されるように、ダイ・スウェルグラフは、100 質量 % の AZ LLDPE が、100 質量 % の mL LLDPE よりも高いダイ・スウェルを示す。全ての他のポリエチレン組成物 2 ~ 4 は、100 質量 % の mL LLDPE の値に驚くほど近い値を示した。全てのグラフの比較により、少量の mL LLDPE を AZ LLDPE に加えることにより、m L LLDPE の好ましいレベルにダイが改良されるが、特に加えられた mL LLDPE がより少ない量である場合、AZ LLDPE の多くの好ましい特性が維持されることが示される。

他の実施形態

1. 20 ~ 90 質量 % の LLDPE A および 80 ~ 10 質量 % の LLDPE B を含むポリエチレン組成物であって、

i) LLDPE A は、新型チーグラー・ナッタ触媒の存在下でエチレンと別の - オレフィンとの共重合体を製造する方法により得られ、前記チーグラー・ナッタ触媒は、

(a) ヒドロキシル基を有する脱水された担体を、一般式  $MgR'R''$  を有するマグネシウム化合物と接触させる工程、式中、 $R'$  および  $R''$  は、同じかまたは異なり、独立して、アルキル基、アルケニル基、アルカジエニル基、アリール基、アルカリール基、アルケニルアリール基およびアルカジエニルアリール基を含む群より選択される；

(b) 工程 (a) において得られた生成物を、改質化合物 (A)、(B) および (C) と接触させる工程、ここで、

化合物 (A) は、カルボン酸、カルボン酸エステル、ケトン、ハロゲン化アシル、アルデヒドおよびアルコールからなる群より選択される少なくとも 1 種類の化合物である、

化合物( B )は、一般式  $R^1_a (R^2O)_b SiY^1_c$  を有する化合物である、式中、a、bおよびcは、各々、0から4の整数であり、a、bおよびcの合計が4であり、cが4である場合、改質化合物( A )がアルコールではないという条件で、Siはケイ素原子であり、Oは酸素原子であり、Y<sup>1</sup>はハロゲン原子であり、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は、同じかまたは異なり、独立して、アルキル基、アルケニル基、アルカジエニル基、アリール基、アルカリール基、アルケニルアリール基およびアルカジエニルアリール基を含む群より選択され；

化合物( C )は、一般式  $(R^{11}O)_4M^1$  を有する化合物である、式中、M<sup>1</sup>は、チタン原子、ジルコニウム原子またはバナジウム原子であり、Oは酸素原子であり、R<sup>11</sup>は、アルキル基、アルケニル基、アルカジエニル基、アリール基、アルカリール基、アルケニルアリール基およびアルカジエニルアリール基を含む群より選択される；および(c)工程(b)において得られた前記生成物を、一般式 TiY<sub>4</sub>を有するハロゲン化チタン化合物と接触させる工程、式中、Tiがチタン原子であり、Yがハロゲン原子である；

を有してなるプロセスにおいて製造され、

i i ) LLDPE Bは、メタロセン触媒の存在下でエチレンと別の-オレフィンとの共重合体を製造するプロセスにより得られる、ことを特徴とするポリエチレン組成物。

2. 前記ポリエチレン組成物が、45～88質量%のLLDPE Aおよび55～12質量%のLLDPE Bを含むことを特徴とする、請求項1記載のポリエチレン組成物。

3. 前記メタロセン触媒が、担持されたメタロセン触媒成分、触媒活性化剤および改質剤を含むことを特徴とする、請求項1または2記載のポリエチレン組成物。

4. 前記新型チーグラー・ナッタ触媒の前記担体が、シリカ、アルミナ、マグネシア、トリア、ジルコニアまたはそれらの混合物であることを特徴とする、請求項1から3いずれか1項記載のポリエチレン組成物。

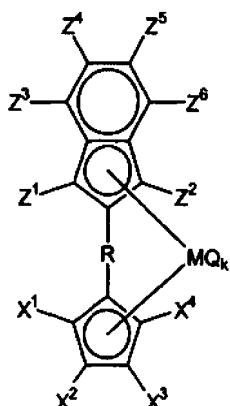
5. 前記化合物( A )が、メチル-n-プロピルケトン、酢酸エチル、酢酸n-ブチル、酢酸、イソ酪酸、イソブチルアルデヒド、塩化エタノイル、エタノールまたはsec-ブタノールから選択されることを特徴とする、請求項1から4いずれか1項記載のポリエチレン組成物。

6. 前記化合物( B )が、テトラエトキシシラン、n-プロピルトリエトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、ジメチルジクロロシラン、n-ブチルトリクロロシランまたは四塩化ケイ素から選択されることを特徴とする、請求項1から5いずれか1項記載のポリエチレン組成物。

7. 前記化合物( C )が、チタンテトラエトキシド、チタンテトラ-n-ブトキシドまたはジルコニウムテトラ-n-ブトキシドから選択されることを特徴とする、請求項1から6いずれか1項記載のポリエチレン組成物。

8. 前記メタロセン触媒が、式I

【化13】



式 I

のメタロセン成分を含み、

ここで、

Mは、ランタニドおよび元素周期表の3、4、5または6族からの金属からなる群から選択される遷移金属であり；

Qは、Mへのアニオン性リガンドであり；

kは、アニオン性リガンドQの数を表し、Mの価数マイナス2をアニオン性Qリガンドの価数で割ったものと等しく；

Rは、アルキルのような炭化水素架橋基であり；

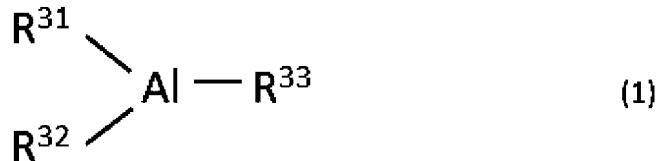
ZおよびXは置換基である、

ことを特徴とする、請求項1から7いずれか1項記載のポリエチレン組成物。

9. 前記触媒活性化剤が、アルモキサン、ペルフルオロフェニルボランおよび／またはペルフルオロフェニルボレートであることを特徴とする、請求項3記載のポリエチレン組成物。

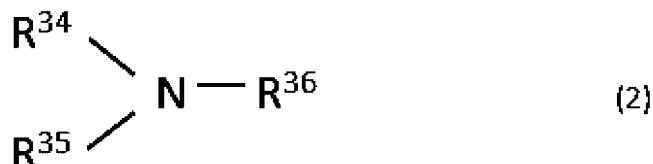
10. 前記改質剤が、式(1)

【化14】



のアルミニウム化合物を、式(2)

【化15】



のアミン化合物と反応させることによる生成物であり、

ここで、

R<sup>31</sup>は、水素、あるいは、分枝または直鎖状の、置換または非置換の、1～30炭素原子を有する炭化水素基であり、

R<sup>32</sup>およびR<sup>33</sup>は、同じかまたは異なり、分枝または直鎖状の、置換または非置換の、1～30炭素原子を有する炭化水素基から選択され、

R<sup>34</sup>は、水素、または少なくとも1つの活性水素を有する官能基であり、

R<sup>35</sup>は、水素、あるいは、分枝、直鎖状または環状の、置換または非置換の、1～30炭素原子を有する炭化水素基であり、

R<sup>36</sup>は、分枝、直鎖状または環状の、置換または非置換の、1～30炭素原子を有する炭化水素基である、

ことを特徴とする、請求項3記載のポリエチレン組成物。

11. 前記アミン化合物は、オクタデシルアミン、エチルヘキシリルアミン、シクロヘキシリルアミン、ビス(4-アミノシクロヘキシリル)メタン、ヘキサメチレンジアミン、1,3-ベンゼンジメタンアミン、1-アミノ-3-アミノメチル-3,5,5-トリメチルシクロヘキサンおよび6-アミノ-1,3-ジメチルウラシルからなる群より選択されることを特徴とする、請求項10記載のポリエチレン組成物。

12. 前記アルミニウム化合物が、トリ-アルキルアルミニウム化合物または水素化ジアルキルアルミニウムであることを特徴とする、請求項10または11記載のポリエチレン組成物。

13. メタロセン触媒系の存在下で、エチレンと別の-オレフィンとの共重合体を製

造するプロセス中に連続補助剤が加えられ、該連続補助剤は、以下を反応させることによりリアクタ中に導入する前に別個に調製される：

- 元素周期表のⅠAまたはⅡA族からの金属の少なくとも1つのアルキル金属または水素化アルキル金属化合物、および

- 一般式  $R^{2-1}_m Y^4 R^{2-2}_p$  の少なくとも1つの化合物、

ここで、

-  $R^{2-1}$  は、分枝、直鎖状または環状の、置換または非置換の、1～50、好ましくは10～40の炭素原子を有する炭化水素基であり、

-  $R^{2-2}$  は、水素、または少なくとも1つの活性水素を有する官能基であり、

-  $Y^4$  は、O、N、PまたはSの群から選択されるヘテロ原子であり、

- pおよびmは、それぞれ少なくとも1であり、上記式が実効電荷を有しないように選択され、

- 前記アルキル金属化合物の金属と $Y^4$ とのモル比は、2：1～10：1である、ことを特徴とする、請求項1から12いずれか1項記載のポリエチレン組成物。

14. 物品、好ましくはフィルム、より好ましくはプローフィルムの調製のための、請求項1から13いずれか1項記載のポリエチレン組成物の使用。

15. 請求項1から13いずれか1項記載のポリエチレン組成物を含む物品。