

【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11月22日(2018.11.22)

【公表番号】特表2018-505249(P2018-505249A)

【公表日】平成30年2月22日(2018.2.22)

【年通号数】公開・登録公報2018-007

【出願番号】特願2017-531513(P2017-531513)

【国際特許分類】

C 0 8 F 4/634 (2006.01)

F 1 6 L 9/12 (2006.01)

C 0 8 L 23/06 (2006.01)

C 0 8 K 3/04 (2006.01)

C 0 8 F 10/02 (2006.01)

【 F I 】

C 0 8 F 4/634

F 1 6 L 9/12

C 0 8 L 23/06

C 0 8 K 3/04

C 0 8 F 10/02

【手続補正書】

【提出日】平成30年10月11日(2018.10.11)

【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】

ポリエチレンまたはポリエチレンとカーボンブラックを含むポリエチレン組成物を含む管であって、該ポリエチレンは、固体触媒成分および助触媒の存在下で製造され、該固体触媒成分は、

(a) ヒドロキシル基を有する脱水された担体を、一般式 MgR^1R^2 を有するマグネシウム化合物と接触させる工程、式中、 R^1 および R^2 は、同じかまたは異なり、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独立して選択される；

(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、

(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 種類の化合物であり、

(B) は、一般式 $R^{11}_f(R^{12}O)_gSiX_h$ を有する化合物であり、式中、 f 、 g および h は、各々、0 から 4 の整数であり、 h 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、 f 、 g および h の合計が 4 であり、 Si はケイ素原子であり、 O は酸素原子であり、 X はハロゲン原子であり、 R^{11} および R^{12} は、同じかまたは異なり、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、

(C) は、一般式 $(R^{13}O)_4M$ を有する化合物である、式中、 M 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^{13} 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)において得られた生成物を、一般式 TiX_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、 Ti がチタン原子であり、 X がハロゲン原子である、を有してなるプロセスにより調製され、それにより、前記ポリエチレンが、少なくとも $720,000\text{ g/mol}$ から $2,500,000\text{ g/mol}$ 未満の分子量 $M_z + 1$ を有するものである、管。

【請求項2】

前記ポリエチレンの密度が約 910 kg/m^3 から約 925 kg/m^3 である、請求項1記載の管。

【請求項3】

前記ポリエチレンが、 3.6 から 5.5 の分子量分布 (MWD)、および / または 2.8 と 4.5 の間の M_z / M_w 、および / または 6 と 10 の間の $M_z + 1 / M_w$ を有する、請求項1または2記載の管。

【請求項4】

前記ポリエチレンが、少なくとも $800,000\text{ g/mol}$ の分子量 $M_z + 1$ 、もしくは $350,000\text{ g/mol}$ と $1,200,000\text{ g/mol}$ の間の分子量 M_z を有する、請求項1から3いずれか1項記載の管。

【請求項5】

前記ポリエチレンが、 190 で毛管レオメータにより決定して、少なくとも 5 cN の溶融伸縮力を有する、請求項1から4いずれか1項記載の管。

【請求項6】

前記ポリエチレンが、 190 で毛管レオメータにより決定して、少なくとも 1.2 N/mm^2 の溶融引張応力を有する、請求項1から5いずれか1項記載の管。

【請求項7】

前記組成物が、 100 質量%を表す全組成物に関して、 80 から 99 質量%の前記ポリエチレン、および $1 \sim 10$ 質量%の前記カーボンブラック、並びに $0 \sim 19$ 質量%の随意的な添加剤を含む、請求項1から6いずれか1項記載の管。

【請求項8】

前記ポリエチレンまたは前記組成物が、添加剤を含み、それによって、これらの添加剤の総量が、 100 質量%を表す前記ポリエチレンまたはポリエチレン組成物の総量に基づいて、 0 質量%と 19 質量%の間である、請求項1から7いずれか1項記載の管。

【請求項9】

前記添加剤が、酸化防止剤もしくは他の安定剤、酸掃去剤、帯電防止剤、および加工助剤もしくは他の利用化剤の1つ以上から選択されたものである、請求項8記載の管。

【請求項10】

請求項1から9いずれか1項記載の前記ポリエチレンまたは前記組成物からなる管。

【請求項11】

前記管が点滴灌漑用管である、請求項10記載の管。

【請求項12】

請求項1から11いずれか1項記載の管を製造する方法であって、前記組成物を提供する工程、該組成物を溶融する工程、および溶融された組成物をダイから押し出す工程を有してなる方法。

【請求項13】

点滴灌漑用管の製造のためのポリエチレンの使用であって、該ポリエチレンは、固体触媒成分および助触媒の存在下で製造され、該固体触媒成分は、

(a) ヒドロキシル基を有する脱水された担体を、一般式 MgR^1R^2 を有するマグネシウム化合物と接触させる工程、式中、 R^1 および R^2 は、同じかまたは異なり、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独立して選択される；

(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、

(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種類の化合物であり、

(B)は、一般式 $R^{11}_f(R^{12}O)_gSiX_h$ を有する化合物であり、式中、f、gおよびhは、各々、0から4の整数であり、h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、f、gおよびhの合計が4であり、Siはケイ素原子であり、Oは酸素原子であり、Xはハロゲン原子であり、 R^{11} および R^{12} は、同じかまたは異なり、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、

(C)は、一般式 $(R^{13}O)_4M$ を有する化合物である、式中、M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^{13} 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)において得られた生成物を、一般式 TiX_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、Tiがチタン原子であり、Xがハロゲン原子である、を有してなるプロセスにより調製され、それにより、前記ポリエチレンが、少なくとも720,000g/molの分子量 $M_z + 1$ を有するものである、使用。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0083

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0083】

本発明によるLLDPEは、より高いESCRおよび管のより少ないたるみを示すより高い溶融強度のために、管、特に、点滴灌漑用管を製造するのに極めて適していると結論付けることができる。

【表 1】

表 1

試験	方法	実施例 1	比較実験
密度 kg/m ³	ASTM D-792-08	920	920
MI(2.16/190°C) g/10 分	ASTM D-1238-04	0.92	0.942
HLMI(21.6/190°C) g/10 分	ASTM D-1238-04	28.11	24.64533
MFR(21.6/2.16)	ASTM D-1238-04	28.82	25.5775
コモノマータイプ	ASTM D-5017-96	ブテン	ブテン
コモノマー含有量 モル%	ASTM D-5017-96	4.448	4.7
1000C 当たりの分岐	ASTM D-5017-96	21.507	22.52333
Mn g/モル	ASTM D-6474-99	43369.00	34689.33
Mw g/モル	ASTM D-6474-99	180733	121061.3
MWD (Mw/Mn)	ASTM D-6474-99	3.97	3.5091
Mz g/モル	ASTM D-6474-99	647074.25	344405.7
Mz+1 g/モル	ASTM D-6474-99	1450908.55	711863.7
Mz/Mw	ASTM D-6474-99	3.580	2.845
Mz+1/Mw	ASTM D-6474-99	8.028	5.880
結晶化度%	ASTM D-3418-08	42.45	43.015
結晶溶融温度 °C	ASTM D-3418-08	122.69	121.01
結晶化温度 TC °C	ASTM D-3418-08	108.46	105.9
溶融伸縮力 (cN)	先に記載	6.89	4.66
溶融引張応力 (N/mm ²)	先に記載	3.8	1.07

最後に、本発明の好ましい実施態様を項分け記載する。

〔実施態様 1〕

ポリエチレンまたはポリエチレンとカーボンブラックを含むポリエチレン組成物を含む管であって、該ポリエチレンは、固体触媒成分および助触媒の存在下で製造され、該固体触媒成分は、

(a) ヒドロキシル基を有する脱水された担体を、一般式 MgR^1R^2 を有するマグネシウム化合物と接触させる工程、式中、 R^1 および R^2 は、同じかまたは異なり、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独立して選択される；

(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、

(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 種類の化合物であり、

(B) は、一般式 $R^{11}_f(R^{12}O)_gSiX_h$ を有する化合物であり、式中、 f 、 g および h は、各々、0 から 4 の整数であり、 h 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、 f 、 g および h の合計が 4 であり、 Si はケイ素原子であり、 O は酸素原子であり、 X はハロゲン原子であり、 R^{11} および R^{12} は、同じかまたは異なり、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、

(C) は、一般式 $(R^{13}O)_4M$ を有する化合物である、式中、 M 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^{13} 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) において得られた生成物を、一般式 TiX_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、 Ti がチタン原子であり、 X がハロゲン原子である、を有してなるプロセスにより調製され、それにより、前記ポリエチレンが、少なくとも 720,000 g / モルかつ 2,500,000 g / モル未満の分子量 $M_z + 1$ を有するものである、管。

[実施態様 2]

前記ポリエチレンの密度が約 910 kg / m³ から約 925 kg / m³ である、実施態様 1 記載の管。

[実施態様 3]

前記ポリエチレンが、3.6 から 5.5 の分子量分布 (MWD)、および / または 2.8 と 4.5 の間、好ましくは 3 と 4 の間、さらに好ましくは 3.2 と 3.8 の間、さらに好ましくは 3.4 と 3.7 の間の M_z / M_w 、および / または 6 と 10 の間、好ましくは 7 と 9 の間、さらに好ましくは 8 と 9 の間の $M_z + 1 / M_w$ を有する、実施態様 1 または 2 記載の管。

[実施態様 4]

前記ポリエチレンが、少なくとも 800,000 g / モル、より好ましくは少なくとも 900,000 g / モル、より好ましくは少なくとも 1,000,000 g / モル、または 800,000 g / モルと 2,000,000 g / モルの間、好ましくは 900,000 g / モルと 1,700,000 g / モルの間、さらに好ましくは 1,000,000 g / モルと 1,600,000 g / モルの間の分子量 $M_z + 1$ 、もしくは 350,000 g / モルと 1,200,000 g / モルの間、好ましくは 400,000 g / モルと 1,000,000 g / モルの間、さらに好ましくは 450,000 g / モルと 900,000 g / モルの間、さらに好ましくは 500,000 g / モルと 800,000 g / モルの間、さらに好ましくは 550,000 g / モルと 750,000 g / モルの間の分子量 M_z を有する、実施態様 1 から 3 いずれか 1 項記載の管。

[実施態様 5]

前記ポリエチレンが、190 で毛管レオメータにより決定して、少なくとも 5 cN の溶融伸縮力を有する、実施態様 1 から 4 いずれか 1 項記載の管。

[実施態様 6]

前記ポリエチレンが、190 で毛管レオメータにより決定して、少なくとも 1.2 N / mm² の溶融引張応力を有する、実施態様 1 から 5 いずれか 1 項記載の管。

[実施態様 7]

前記組成物が、100 質量 % を表す全組成物に関して、80 から 99 質量 % の前記ポリエチレン、および 1 ~ 10 質量 % の前記カーボンブラック、並びに 0 ~ 19 質量 % の随意的な添加剤を含む、実施態様 1 から 6 いずれか 1 項記載の管。

[実施態様 8]

前記ポリエチレンまたは前記組成物が、安定剤、特に酸化防止剤、酸掃去剤および / または帯電防止剤および利用化剤、特に加工助剤の 1 つ以上から必要に応じて選択される、

添加剤を含み、それによって、これらの添加剤の総量が、100質量%を表す前記ポリエチレンまたはポリエチレン組成物の総量に基づいて、0質量%と19質量%の間である、実施態様1から7いずれか1項記載の管。

[実施態様 9]

実施態様1から8いずれか1項記載の前記ポリエチレンまたは前記組成物からなる管。

[実施態様 10]

前記管が点滴灌漑用管である、実施態様9記載の管。

[実施態様 11]

実施態様1から10いずれか1項記載の管を製造する方法であって、前記組成物を提供する工程、該組成物を溶融する工程、および溶融された組成物をダイから押し出す工程を有してなる方法。

[実施態様 12]

点滴灌漑用管の製造のためのポリエチレンの使用であって、該ポリエチレンは、固体触媒成分および助触媒の存在下で製造され、該固体触媒成分は、

(a) ヒドロキシル基を有する脱水された担体を、一般式 MgR^1R^2 を有するマグネシウム化合物と接触させる工程、式中、 R^1 および R^2 は、同じかまたは異なり、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独立して選択される；

(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、

(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種類の化合物であり、

(B) は、一般式 $R^{11}_f(R^{12}O)_gSiX_h$ を有する化合物であり、式中、f、g および h は、各々、0 から 4 の整数であり、h 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、f、g および h の合計が 4 であり、Si はケイ素原子であり、O は酸素原子であり、X はハロゲン原子であり、 R^{11} および R^{12} は、同じかまたは異なり、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、

(C) は、一般式 $(R^{13}O)_4M$ を有する化合物である、式中、M 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^{13} 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)において得られた生成物を、一般式 TiX_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、Ti がチタン原子であり、X がハロゲン原子である、を有してなるプロセスにより調製され、それにより、前記ポリエチレンが、少なくとも 720,000 g / モルの分子量 $M_z + 1$ を有するものである、使用。