

【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 08 F	4/634	(2006.01)
F 16 L	9/12	(2006.01)
C 08 L	23/06	(2006.01)
C 08 K	3/04	(2006.01)
C 08 F	10/02	(2006.01)

【F I】

C 08 F	4/634
F 16 L	9/12
C 08 L	23/06
C 08 K	3/04
C 08 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 $T_i X_4$ 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、 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。

【請求項 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、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 M_z / M_w、および / または 6 と 10 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 g / モルの分子量 $M_z + 1$ 、もしくは 350,000 g / モルと 1,200,000 g / モルの 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 / mm² 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 ~ 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、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) ヒドロキシリ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 $R^{11}f (R^{12}O)_g SiX_h$ 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。

【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 $R^{11}f (R^{12}O)_g SiX_h$ 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) ヒドロキシリル基を有する脱水された担体を、一般式MgR¹R²を有するマグネシウム化合物と接触させる工程、式中、R¹およびR²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R¹¹_f(R¹²O)_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、R¹¹およびR¹²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(R¹³O)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、R¹³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TiX₄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。