

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2018-505249

(P2018-505249A)

(43) 公表日 平成30年2月22日(2018.2.22)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C08F 4/634 (2006.01)</b>	C08F 4/634	3H111
<b>F16L 9/12 (2006.01)</b>	F16L 9/12	4J002
<b>C08L 23/06 (2006.01)</b>	C08L 23/06	4J100
<b>C08K 3/04 (2006.01)</b>	C08K 3/04	4J128
<b>C08F 10/02 (2006.01)</b>	C08F 10/02	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 20 頁)		

(21) 出願番号	特願2017-531513 (P2017-531513)	(71) 出願人	508171804
(86) (22) 出願日	平成27年12月2日 (2015.12.2)		サビック グローバル テクノロジーズ
(85) 翻訳文提出日	平成29年8月2日 (2017.8.2)		ベスローテン フェンノートシャップ
(86) 国際出願番号	PCT/EP2015/078359		オランダ国4612 ビーエックス・ベル
(87) 国際公開番号	W02016/091681		ゲン・オブ・ゾーム、プラスチックスラー
(87) 国際公開日	平成28年6月16日 (2016.6.16)		ン 1
(31) 優先権主張番号	14197549.0	(74) 代理人	100139723
(32) 優先日	平成26年12月12日 (2014.12.12)		弁理士 樋口 洋
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)	(74) 代理人	100073184
(31) 優先権主張番号	62/099,613		弁理士 柳田 征史
(32) 優先日	平成27年1月5日 (2015.1.5)	(74) 代理人	100175042
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 高橋 秀明

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリエチレン組成物およびその組成物を含む管

## (57) 【要約】

本発明は、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、そのポリエチレンは、固体触媒成分および助触媒の存在下で製造され、その固体触媒成分は、(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)

10

20

## 【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 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 /  $m^3$  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、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、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、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、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

10

20

30

40

50

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<sup>2</sup> 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、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、請求項 1 から 7 いずれか 1 項記載の管。

【請求項 9】

請求項 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。

【請求項 10】

前記管が点滴灌漑用管である、請求項 9 記載の管。

【請求項 11】

請求項 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。

【請求項 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 g / モルの分子量  $M_z + 1$  を有するものである、使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

10

20

30

40

50

本発明は、チーグラ－・ナツタ触媒を使用して製造されたポリエチレンを含むポリエチレン組成物に関する。本発明はさらに、そのような組成物を含む管に関する。

【背景技術】

【0002】

点滴灌漑が、農場、商業温室、および住宅の庭園で使用されている。点滴灌漑は、深刻な水危機の分野に、特に、ココナッツ、容器内で栽培された造園用樹木、ブドウ、バナナ、ナツメの木、ナス、柑橘類、イチゴ、サトウキビ、綿、トウモロコシ、およびトマトなどの作物や樹木に関して、大々的に採用されている。点滴灌漑システム用の管は、管壁に沿ってある間隔で配置された穿孔を有し、それは、典型的に、いわゆる「エミッタ(emitter)」と呼ばれ、また、例えば、穿孔の位置で管壁に挿入され、通常は、その穿孔から所定の速度で水を散水するように設計された、(点滴)挿入体、滴下器具(dripper)または付属品としても知られている。点滴灌漑用管は、通常、典型的な直径が35mm未満の薄壁である。その断面は、丸くても、楕円形状に平たくされていても差し支えない。

10

【0003】

現在、点滴灌漑用管は、主に、LLDPE(直鎖状低密度ポリエチレン)、LDPE(低密度ポリエチレン)、またはその両方のブレンドから製造される。典型的に、そのような管を製造するためのLLDPEは、チーグラ－・ナツタ触媒により製造される。例えば、特許文献1には、(A)チーグラ－・ナツタ触媒の存在下での重合によって得られる複合LLDPEを含む高分子系樹脂、および(B)カーボンブラックを含む高分子組成物が開示されている。点滴灌漑用管は水の輸送に使用され、したがって、その亀裂抵抗は、特に重要である。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】国際公開第2014/072056号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

したがって、耐環境応力亀裂性(ESCR)などの機械的性質が改善された管を製造するのに適した組成物が、当該業界において必要とされている。

30

【0006】

本発明の課題は、ESCRなどの機械的性質が改善された管を製造するのに適した組成物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

したがって、本発明は、

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組成物を含むまたはからなる管であって、そのポリエチレンは、固体触媒成分および助触媒の存在下で製造され、その固体触媒成分は、

(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；

40

(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、

50

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、そのポリエチレンが、少なくとも720,000g/molかつ2,500,000g/mol未満の分子量 $M_z + 1$ を有するものである、管を提供する。

#### 【0008】

意外なことに、本発明による組成物が、高い溶融伸縮力および溶融引張応力および高いESCRなどの良好な機械的性質を有し、その組成物が、管、特に、点滴灌漑用管の製造に特に適したものとなることが分かった。

#### 【0009】

国際公開第2012/069157号には、上述したプロセスにより調製された固体触媒成分の存在下でポリエチレンおよびその共重合体を製造するプロセスが記載されていることに留意のこと。国際公開第2012/069157号には、このプロセスにより得られたエチレン重合体および共重合体の様々な用途が述べられている。しかしながら、国際公開第2012/069157号には、エチレン(共)重合体の伸縮力、溶融引張応力またはESCRも、そのエチレン(共)重合体の点滴灌漑用管への使用も述べられていない。

#### 【0010】

製造されたポリエチレンは、幅広い範囲の密度を有することがあるが、そのポリエチレンが、約910kg/m<sup>3</sup>から約925kg/m<sup>3</sup>の密度を有することが好ましい。そのような密度を有するポリエチレンは、典型的に、LLDPEと呼ばれる。そのような密度を有するポリエチレンは、管、特に、点滴灌漑用管に使用するのに適した機械的性質を有する。

#### 【0011】

以下のようなポリエチレンの分子量を定義する様々な方法が公知であり、ここで、 $M_i$ は鎖の分子量であり、 $N_i$ はその分子量の鎖の数である：

$$\begin{aligned} M_n &= N_i M_i / N_i \\ M_w &= N_i M_i^2 / N_i \\ M_z &= N_i M_i^3 / N_i^2 \\ M_z + 1 &= N_i M_i^4 / N_i^3 \end{aligned}$$

#### 【0012】

前記ポリエチレンが、3.6から5.5の分子量分布 $M_w / M_n$ を有することが好ましく、3.6から5.0の分子量分布 $M_w / M_n$ がより好ましい。この比較的高いMWDは、良好な加工性、高い溶融伸縮、高いダイスウェルおよび高い歪み硬化を示す。比較的高いMWDは、高いESCRも示す。

#### 【0013】

前記ポリエチレンの分子量 $M_z + 1$ は、好ましくは少なくとも720,000g/mol、より好ましくは少なくとも800,000g/mol、より好ましくは少なくとも900,000g/mol、より好ましくは少なくとも1,000,000g/mol、より好ましくは少なくとも1,500,000g/mol、より好ましくは少なくとも2,000,000g/molである。

#### 【0014】

本発明によれば、前記ポリエチレンは、それにより、例えば、800,000g/mol

10

20

30

40

50

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  $M_z + 1$ 、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  $M_z + 1 / M_w$ 、および / または 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  $M_z$  を有することがある。これらのパラメータは、ASTM D - 6474 - 99 にしたがって決定できる。

10

#### 【0015】

比較的高い  $M_z + 1$  は、より多くのコモノマーが、前記分布のより高分子の区域に含まれ、それゆえ、より多くの結合が生じ、これが転じて、高い ESCR をもたらすことを意味する。比較的高い  $M_z + 1$  は、高いダイスウェルも示す。

#### 【0016】

前記ポリエチレンは、好ましくは少なくとも 5 cN、より好ましくは少なくとも 6 cN の溶融伸縮力を有する。そのポリエチレンは、好ましくは少なくとも 1.2 N / mm<sub>2</sub>、より好ましくは少なくとも 1.5 N / mm<sub>2</sub>、より好ましくは少なくとも 2.0 N / mm<sub>2</sub>、より好ましくは少なくとも 3.0 N / mm<sub>2</sub> の溶融引張応力を有する。溶融伸縮力および溶融引張応力は、毛管レオメータによって、その毛管レオメータ内に配置されたポリエチレンの溶融ストランドの端部を滑車に取り付け、溶融ストランドが破壊するまで、190 でその滑車を 0.12 cm / s<sup>2</sup> で加速させることによって、決定できる。その毛管レオメータは、1 mm のダイ直径および 10 mm のダイ長さを有する。破壊 / 破断前の最大力および応力が、それぞれ、溶融伸縮力および溶融引張応力と記録される。溶融伸縮力および溶融引張応力は、高分子溶融物の伸長粘度の尺度である。それらは、破断または断裂せずに溶融物に印加できる最大張力を示す。

20

#### 【0017】

前記ポリエチレンから作製された成形物品は、ASTM D 1693 B により決定して、好ましくは少なくとも 1500 時間、より好ましくは少なくとも 2000 時間の耐環境応力亀裂性 (ESCR) を有する。

30

#### 【0018】

前記カーボンブラックは、点滴灌漑用管に使用するのに実行可能などのタイプのものであっても差し支えない。カーボンブラックが、0.01 から 0.25 マイクロメートルの平均粒径および 9 質量 % の最大揮発性物質を有することが好ましい。このタイプのカーボンブラックは、例えば、ファーネスカーボンブラックであって差し支えない。ファーネスカーボンブラックは、非常によく知られた意味を有する。適切なカーボンブラックは、Cabot および Columbian を含むいくつかの供給業者から市販されており、したがって、当業者により選択できる。カーボンブラックは、前記ポリエチレンに、1) そのまま (純粋の)、2) そのポリエチレン以外の担体高分子と共にカーボンブラックを含む、マスターバッチの形態で、加えて差し支えなく、または好ましくは、3) カーボンブラックをポリエチレンの一部とまたは全量と共に予混して差し支えない。予混は、当該技術分野で周知のように従来の混合条件を使用して、従来の商業ミキサまたは押出機内で行うことができる。予混物がそのポリエチレンの一部しか含有しない場合、カーボンブラックの量は、その予混物の量に基づいて、20 から 50 質量 %、好ましくは 30 から 50 質量 % であってよい。

40

#### 【0019】

さらに、カーボンブラックおよびポリエチレンの予混物がペレット形態で押し出されることが好ましい。

#### 【0020】

50

その高分子組成物は、ポリエチレン、カーボンブラックおよび随意的な添加剤を含み、好ましくはそれらからなる。

【0021】

成分の量、好ましくはポリエチレン、カーボンブラックおよび随意的な添加剤の量は、100質量%のポリエチレン組成物の総量を構成する。ポリエチレンの量が、ポリエチレン組成物の総量(100質量%)に基づいて、好ましくは少なくとも80質量%、好ましくは80から99質量%、好ましくは85から99質量%、より好ましくは90から98.5質量%、91から98.2質量%である。

【0022】

カーボンブラックの量は、ポリエチレン組成物の総量(100質量%)に基づいて、好ましくは1から10質量%、好ましくは1.5から9.0質量%、より好ましくは1.8から8.0質量%、より好ましくは1.8から3.5質量%である。

【0023】

前記ポリエチレンおよびカーボンブラックに加え、安定剤(例えば、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(utilization agent)(加工助剤など)等の、ポリオレフィンに利用するための通常の添加剤が、前記ポリエチレンまたはポリエチレン組成物中に存在してもよい。カーボンブラックはUV安定化機能を有するが、カーボンブラック以外のさらに別の抗紫外線剤も存在してよい。これらの添加剤の総量が、前記ポリエチレンまたはポリエチレン組成物の総量(100質量%を表す)に基づいて、好ましくは19質量%以下、より好ましくは10質量%以下、より好ましくは5質量%以下、より好ましくは2質量%以下、最も好ましくは1質量%以下である。このように、添加剤は、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つ以上から選択してよく、それにより、これらの添加剤の総量は、前記ポリエチレンまたはポリエチレン組成物の総量(100質量%を表す)に基づいて、0質量%と19質量%の間、好ましくは0質量%と10質量%の間、さらに好ましくは0質量%と5質量%の間、さらに好ましくは0質量%と2質量%の間、さらに好ましくは0質量%と1質量%の間である。

【0024】

本発明はさらに、本発明によるポリエチレン組成物を含むまたはからなる管に関する。

【0025】

本発明による管は、ISO 8796にしたがって決定できる、高い耐環境応力亀裂性を有する。

【0026】

ポリエチレンから管を製造する方法はよく知られており、どの公知の方法を使用しても差し支えない。最も典型的な方法は押出しである。

【0027】

したがって、本発明は、本発明による管を製造する方法を提供する。その方法は、本発明によるポリエチレン組成物を提供する工程、そのポリエチレン組成物を溶融する工程、およびそのポリエチレンをダイから押し出す工程を有してなることがある。

【0028】

本発明による管は、幅広い長さおよび厚さを有してよい。その厚さ(外径と内径の差)は、例えば、1~10mm、より典型的には、1~3mmであることがある。その管は、3~30mmの外径および1~29mmの内径を有することがある。本発明による管が点滴灌漑用管であることが好ましい。点滴灌漑用管の典型例は、16mmの外径、1.2mmの壁厚、および13.6mmの内径を有する。

【0029】

触媒系

固体成分

本発明による固体担体は、ヒドロキシル基を含有するどのような材料であってもよい。そのような材料の適切な例としては、シリカ、アルミナ、マグネシア、トリア、ジルコニ

10

20

30

40

50

アなどの無機酸化物およびそのような酸化物の混合物が挙げられる。本発明の担体として多孔質シリカを使用することが好ましい。何故ならば、それにより、高い嵩密度および高い触媒生産性が得られるからである。シリカは、約1マイクロメートルから約500マイクロメートル、好ましくは約5マイクロメートルから150マイクロメートル、最も好ましくは10マイクロメートルから100マイクロメートルの平均粒径を有する粒子の形態にあるであろう。それより小さい平均粒径では、より高いレベルでポリマー微粒子が生じ、それより大きい平均粒径では、ポリマーの嵩密度が低下する。シリカは、約 $5\text{ m}^2/\text{g}$ から約 $1500\text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $50\text{ m}^2/\text{g}$ から $1000\text{ m}^2/\text{g}$ の表面積、および約 $0.1\text{ cm}^3/\text{g}$ から約 $10.0\text{ cm}^3/\text{g}$ 、好ましくは $0.3\text{ cm}^3/\text{g}$ から $3.5\text{ cm}^3/\text{g}$ の細孔容積を有してよく、何故ならば、この範囲で高い触媒生産性が得られるからである。

10

#### 【0030】

物理的結合水を除去し、ヒドロキシル基の含有量を、J.J. Fripiat and J. Uytterhoeven, J. Phys. Chem. 66, 800, 1962に記載された方法により、または $^1\text{H}$  NMR分光法を適用することにより、決定される、担体のグラム当たり約0.1ミリモルから約5.0ミリモルのヒドロキシル基、好ましくは担体のグラム当たり約0.2ミリモルから約2.0ミリモルのヒドロキシル基であると思われるレベルに減少させるために、固体担体を乾燥させることによって、脱水固体担体を得ることができる。それは、この範囲で、活性触媒成分を担体に十分に含ませられるからである。この範囲のヒドロキシル基含有量は、担体を、窒素雰囲気下で、または空気を流しながら約1時間から約15時間の期間に亘り約150 から約900 の温度で担体を加熱し、流動化させることによって達成されるであろう。脱水された担体は、個々の触媒成分が少なくともある程度可溶性である適切な炭化水素溶媒中で、好ましくは攪拌によって、スラリー化することができる。適切な炭化水素溶媒の例としては、*n*-ペンタン、イソペンタン、シクロペンタン、*n*-ヘキサン、イソヘキサン、シクロヘキサン、*n*-ヘプタン、イソヘプタン、*n*-オクタン、イソオクタンおよび*n*-デカンが挙げられる。使用される溶媒の量は重要ではないが、溶媒は、触媒成分をよく混合する量で使用すべきである。

20

#### 【0031】

マグネシウム化合物は、一般式 $\text{MgR}^1\text{R}^2$ により表され、式中、 $\text{R}^1$ および $\text{R}^2$ 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、1から20の炭素原子を有してよい。マグネシウム化合物の適切な例としては、ジメチルマグネシウム、ジエチルマグネシウム、エチルメチルマグネシウム、ジ-*n*-プロピルマグネシウム、ジイソプロピルマグネシウム、*n*-プロピルエチルマグネシウム、イソプロピルエチルマグネシウム、ジ-*n*-ブチルマグネシウム、ジイソブチルマグネシウム、*n*-ブチルエチルマグネシウム、*n*-ブチル-*n*-プロピルマグネシウム、*n*-ブチルイソプロピルマグネシウム、イソブチルエチルマグネシウム、イソブチル-*n*-プロピルマグネシウム、イソブチルイソプロピルマグネシウム、ジ-*n*-ペンチルマグネシウム、ジイソペンチルマグネシウム、*n*-ペンチルエチルマグネシウム、*n*-ペンチル-*n*-プロピルマグネシウム、*n*-ペンチルイソプロピルマグネシウム、*n*-ペンチル-*n*-ブチルマグネシウム、*n*-ペンチルイソブチルマグネシウム、ジ-*n*-ヘキシルマグネシウム、ジイソヘキシルマグネシウム、*n*-ヘキシルエチルマグネシウム、*n*-ヘキシル-*n*-プロピルマグネシウム、*n*-ヘキシルイソプロピルマグネシウム、*n*-ヘキシル-*n*-ブチルマグネシウム、*n*-ヘキシルイソブチルマグネシウム、イソヘキシルエチルマグネシウム、イソヘキシル-*n*-プロピルマグネシウム、イソヘキシルイソプロピルマグネシウム、イソヘキシル-*n*-ブチルマグネシウム、イソヘキシルイソブチルマグネシウム、ジ-*n*-オクチルマグネシウム、ジイソオクチルマグネシウム、*n*-オクチルエチルマグネシウム、*n*-オクチル-*n*-プロピルマグネシウム、*n*-オクチルイソプロピルマグネシウム、*n*-オクチル-*n*-ブチルマグネシウム、*n*-オクチルイソブチルマグネシウム、イソオクチルエチルマグネシウム、イソオクチル-*n*-プロピルマグネシウム、イ

30

40

50

ソオクチルイソプロピルマグネシウム、イソオクチル - n - ブチルマグネシウム、イソオクチルイソブチルマグネシウム、ジシクロペンチルマグネシウム、シクロペンチルエチルマグネシウム、シクロペンチル - n - プロピルマグネシウム、シクロペンチルイソプロピルマグネシウム、シクロペンチル - n - ブチルマグネシウム、シクロペンチルイソブチルマグネシウム、ジシクロヘキシルマグネシウム、シクロヘキシルエチルマグネシウム、シクロヘキシル - n - プロピルマグネシウム、シクロヘキシルイソプロピルマグネシウム、シクロヘキシル - n - ブチルマグネシウム、シクロヘキシルイソブチルマグネシウム、ジフェニルマグネシウム、フェニルエチルマグネシウム、フェニル - n - プロピルマグネシウム、フェニル - n - ブチルマグネシウムおよびそれらの混合物が挙げられる。

【0032】

マグネシウム化合物が、ジ - n - ブチルマグネシウム、n - ブチルエチルマグネシウム、および n - オクチル - n - ブチルマグネシウムを含む群より選択されることが好ましい。

【0033】

マグネシウム化合物は、固体担体のグラム当たり約 0.01 から約 10.0 ミリモル、好ましくは担体のグラム当たり約 0.1 から約 3.5 ミリモル、より好ましくは担体のグラム当たり約 0.3 から約 2.5 ミリモルに及ぶ量で利用できる。何故ならば、この範囲を適用することにより、生成物のポリマー微粒子のレベルが減少し、触媒の生産性がより高まるからである。マグネシウム化合物は、5 分間から 150 分間の期間に亘り約 15 から約 140 の温度で、好ましくは 10 分間から 100 分間の期間に亘り約 20 から約 80 の温度で、前記担体と、好ましくは攪拌により、反応させてもよい。

【0034】

本発明により適用される固体担体における Mg 対 OH 基のモル比は、約 0.01 から約 10.0、好ましくは約 0.1 から約 5.0、より好ましくは約 0.1 から約 3.5 の範囲にあって差し支えない。何故ならば、生成物のポリマー微粒子のレベルが減少し、触媒の生産性がより高まるからである。

【0035】

改質化合物 (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。改質化合物 (A) は、一般式  $R^3COOH$ 、 $R^4COOR^5$ 、 $R^6COR^7$ 、 $R^8COX$ 、 $R^9COH$ 、または  $R^{10}OH$  により表されてよく、式中、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$  および  $R^{10}$  は、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、1 から 20 の炭素原子を有してよい。

【0036】

カルボン酸の適切な例としては、酢酸、プロピオン酸、イソプロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、吉草酸、イソ吉草酸、カプロン酸、イソカプロン酸、エナント酸、イソエナント酸、カプリル酸、イソカプリル酸、ペラルゴン酸、イソペラルゴン酸、カプリン酸、イソカプリン酸、シクロペンタンカルボン酸、安息香酸およびそれらの混合物が挙げられる。

【0037】

カルボン酸エステルの適切な例としては、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸 n - プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸 n - ブチル、酢酸イソブチル、酢酸イソアミル、酪酸エチル、酪酸 n - ブチルおよび / または酪酸イソブチルが挙げられる。

【0038】

ケトンの適切な例としては、ジメチルケトン、ジエチルケトン、メチルエチルケトン、ジ - n - プロピルケトン、ジ - n - ブチルケトン、メチル n - プロピルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、メチルフェニルケトン、エチルフェニルケトン、n - プロピルフェニルケトン、n - ブチルフェニルケトン、イソブチルフェニルケトン、ジフェニルケトン、およびそれらの混合物が挙げられる。

【0039】

ハロゲン化アシルの適切な例としては、塩化エタノイル、塩化プロパノイル、塩化イソプロパノイル、塩化 *n* - ブタノイル、塩化イソブタノイル、塩化ベンゾイルおよびそれらの混合物が挙げられる。

【0040】

アルデヒドの適切な例としては、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、*n* - ブチルアルデヒド、イソブチルアルデヒド、*n* - ペンタンアルデヒド、イソペンタンアルデヒド、*n* - ヘキサンアルデヒド、イソヘキサンアルデヒド、*n* - ヘプタンアルデヒド、ベンズアルデヒドおよびそれらの混合物が挙げられる。

【0041】

アルコールの適切な例としては、メタノール、エタノール、*n* - プロパノール、イソプロパノール、*n* - ブタノール、イソブタノール、*sec* - ブタノール、*tert* - ブタノール、シクロブタノール、*n* - ペンタノール、イソペンタノール、シクロペンタノール、*n* - ヘキサノール、イソヘキサノール、シクロヘキサノール、*n* - オクタノール、イソオクタノール、2 - エチルヘキサノール、フェノール、クレゾール、エチレングリコール、プロピレングリコールおよびそれらの混合物が挙げられる。

【0042】

改質化合物 (A) は、好ましくは、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、エタノールおよび *sec* - ブタノール、より好ましくは、メチル *n* - プロピルケトン、酢酸 *n* - ブチル、イソ酪酸および塩化エタノイルを含む群より選択される少なくとも 1 種類の化合物である。何故ならば、より高い触媒の生産性および生成物のより高い嵩密度が得られ、これらの化合物を使用して、生成物の分子量分布を変えることができるからである。

【0043】

固体担体における改質化合物 (A) 対マグネシウムのモル比は、約 0.01 から約 10.0、好ましくは約 0.1 から約 5.0、より好ましくは約 0.1 から約 3.5、最も好ましくは 0.3 から 2.5 の範囲にあって差し支えない。何故ならば、より高い触媒の生産性および生成物のより高い嵩密度が得られるからである。改質化合物 (A) は、約 5 分から約 150 分間の期間に亘り約 15 から約 140 の温度で、好ましくは 10 分から 100 分間の期間に亘り 20 から 80 の温度で、好ましくは攪拌により、工程 (a) において得られた反応生成物に加えられてもよい。

【0044】

改質化合物 (B) は、一般式  $R^{11}_f (R^{12}O)_g SiX_h$  により表されるケイ素化合物であり、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、同じかまたは異なる。 $R^{11}$  および  $R^{12}$  は、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。 $R^{11}$  および  $R^{12}$  は、1 から 20 の炭素原子を有してもよい。

【0045】

適切なケイ素化合物としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ - *n* - プロポキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラ - *n* - ブトキシシラン、テトライソブトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、*n* - プロピルトリメトキシシラン、イソプロピルトリメトキシシラン、*n* - ブチルトリメトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、*n* - ペンチルトリメトキシシラン、*n* - ヘキシルトリメトキシシラン、*n* - オクチルトリメトキシシラン、イソオクチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、イソブチルメチルジメトキシシラン、ジイソプロピルジメトキシシラン、ジイソブチルジメトキシシラン、イソブチルイソプロピルジメトキシシラン、ジシクロペンチルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラ

10

20

30

40

50

ン、フェニルメチルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、トリエチルメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、*n*-プロピルトリエトキシシラン、イソプロピルトリエトキシシラン、*n*-ブチルトリエトキシシラン、イソブチルトリエトキシシラン、*n*-ペンチルトリエトキシシラン、*n*-ヘキシルトリエトキシシラン、*n*-オクチルトリエトキシシラン、イソオクチルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、イソブチルメチルジエトキシシラン、ジイソプロピルジエトキシシラン、ジイソブチルジエトキシシラン、イソブチルイソプロピルジエトキシシラン、ジシクロペンチルジエトキシシラン、シクロヘキシルメチルジエトキシシラン、フェニルメチルジエトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、トリエチルエトキシシラン、四塩化ケイ素、メチルトリクロロシラン、エチルトリクロロシラン、*n*-プロピルトリクロロシラン、イソプロピルトリクロロシラン、*n*-ブチルトリクロロシラン、イソブチルトリクロロシラン、*n*-ペンチルトリクロロシラン、*n*-ヘキシルトリクロロシラン、*n*-オクチルトリクロロシラン、イソオクチルトリクロロシラン、ビニルトリクロロシラン、フェニルトリクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、ジエチルジクロロシラン、イソブチルメチルジクロロシラン、ジイソプロピルジクロロシラン、ジイソブチルジクロロシラン、イソブチルイソプロピルジクロロシラン、ジシクロペンチルジクロロシラン、シクロヘキシルメチルジクロロシラン、フェニルメチルジクロロシラン、ジフェニルジクロロシラン、トリメチルクロロシラン、トリエチルクロロシラン、クロロトリメトキシシラン、ジクロロジメトキシシラン、トリクロロメトキシシラン、クロロトリエトキシシラン、ジクロロジエトキシシランおよび/またはトリクロロエトキシシランが挙げられる。使用される改質化合物(B)は、好ましくは、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および四塩化ケイ素、より好ましくは、イソブチルトリメトキシシラン、テトラエトキシシラン、*n*-プロピルトリエトキシシラン、*n*-ブチルトリクロロシランおよび四塩化ケイ素である。何故ならば、これらの好ましい化合物を利用することによって、生成物の分子量分布を変える能力を備えて、より高い触媒の生産性およびより高い嵩密度が得られるからである。

10

20

30

40

50

#### 【0046】

改質化合物(B)対マグネシウムのモル比は、約0.01から約5.0、好ましくは約0.01から約3.0、より好ましくは約0.01から約1.0、最も好ましくは約0.01から約0.3の範囲にあって差し支えない。何故ならば、より高い触媒の生産性および生成物のより高い嵩密度が得られるからである。改質化合物(B)は、約5分間から約150分間の期間に亘り約150から約1400の温度で、好ましくは10分間から100分間の期間に亘り200から800の温度で、好ましくは攪拌により、工程(a)において得られた反応生成物に加えられてもよい。

#### 【0047】

改質化合物(C)は、一般式( $R^{13}O$ )<sub>4</sub>Mにより表される遷移金属アルコキシドであり、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。 $R^{13}$ は、1から20の炭素原子を有してもよい。

#### 【0048】

適切な遷移金属アルコキシド化合物としては、チタンテトラメトキシド、チタンテトラエトキシド、チタンテトラ-*n*-プロポキシド、チタンテトライソプロポキシド、チタンテトラ-*n*-ブトキシド、チタンテトライソブトキシド、チタンテトラ-*n*-ペントキシド、チタンテトライソペントキシド、チタンテトラ-*n*-ヘキソキシド、チタンテトラ-*n*-ヘプトキシド、チタンテトラ-*n*-オクトキシド、チタンテトラシクロヘキソキシド、チタンテトラベンゾキシド、チタンテトラフェノキシド、ジルコニウムテトラメトキシド、ジルコニウムテトラエトキシド、ジルコニウムテトラ-*n*-プロポキシド、ジルコニ

ウムテトライソプロポキシド、ジルコニウムテトラ - n - ブトキシド、ジルコニウムテトライソブトキシド、ジルコニウムテトラ - n - ペントキシド、ジルコニウムテトライソペントキシド、ジルコニウムテトラ - n - ヘキソキシド、ジルコニウムテトラ - n - ヘプトキシド、ジルコニウムテトラ - n - オクトキシド、ジルコニウムテトラシクロヘキソキシド、ジルコニウムテトラベンゾキシド、ジルコニウムテトラフェノキシド、バナジウムテトラメトキシド、バナジウムテトラエトキシド、バナジウムテトラ - n - プロポキシド、バナジウムテトライソプロポキシド、バナジウムテトラ - n - ブトキシド、バナジウムテトライソブトキシド、バナジウムテトラ - n - ペントキシド、バナジウムテトライソペントキシド、バナジウムテトラ - n - ヘキソキシド、バナジウムテトラ - n - ヘプトキシド、バナジウムテトラ - n - オクトキシド、バナジウムテトラシクロヘキソキシド、バナジウムテトラベンゾキシド、バナジウムテトラフェノキシドまたはそれらの混合物が挙げられる。チタンテトラエトキシド、チタンテトラ - n - ブトキシドおよびジルコニウムテトラ - n - ブトキシドが本発明に使用されることが好ましい。何故ならば、これらの好ましい化合物を利用することによって、生成物の分子量分布を変える能力を備えて、より高い触媒の生産性およびより高い嵩密度が得られるからである。

【0049】

改質化合物 (C) 対マグネシウムのモル比は、約 0.01 から約 5.0、好ましくは約 0.01 から約 3.0、より好ましくは約 0.01 から約 1.0、最も好ましくは約 0.01 から約 0.3 の範囲にあって差し支えない。何故ならば、より高い触媒の生産性、より高い嵩密度および重合における改善された水素応答が得られるからである。改質化合物 (C) は、約 5 分間から約 150 分間の期間に亘り約 15 から約 140 の温度で、好ましくは 10 分間から 100 分間の期間に亘り 20 から 80 の温度で、好ましくは攪拌により、工程 (a) において得られた反応生成物と反応させられてもよい。

【0050】

改質化合物 (A)、(B) および (C) は、任意の順序で、または同時に、工程 (a) において得られた固体マグネシウム含有担体と接触させることができる。工程 (a) において得られた反応生成物に、最初に (A) を加え、次に (B) を加え、その後 (C) を添加することが好ましい。何故ならば、この順序で改質化合物を添加することによって、より高い触媒の生産性およびより生成物の高い嵩密度が得られるからである。個々の触媒成分の予混物を本発明に効果的に使用することもできる。

【0051】

改質化合物 (A) がメチル n - プロピルケトンであり、改質化合物 (C) がチタンテトラエトキシドである場合、同じレベルのハロゲン化チタン化合物で、改質化合物 (B) が、イソブチルトリメトキシシラン、n - プロピルトリエトキシシラン、テトラエトキシシラン、n - ブチルトリクロロシランおよび四塩化ケイ素からなる群より先の順序で選択されると、分子量分布のさらなる増加が得られることが好ましい。

【0052】

改質化合物 (B) が四塩化ケイ素であり、改質化合物 (C) がチタンテトラエトキシドである、好ましい場合、同じレベルのハロゲン化チタン化合物で、改質化合物 (A) が、イソブチルアルデヒド、酢酸エチル、酢酸 n - ブチル、メチル n - プロピルケトンおよびイソ酪酸からなる群より先の順序で選択されると、触媒の生産性および嵩密度のさらに改善された組合せが得られる。

【0053】

本発明に使用されるハロゲン化チタン化合物は、一般式  $TiX_4$  により表され、式中、Ti はチタン原子であり、X はハロゲン原子である。

【0054】

適切なハロゲン化チタン化合物としては、四塩化チタン、四臭化チタン、四フッ化チタンまたはそれらの混合物が挙げられる。好ましいハロゲン化チタン化合物は四塩化チタンである。何故ならば、より高い触媒の生産性が得られるからである。ハロゲン化チタン化合物対マグネシウムのモル比は、約 0.01 から約 10.0、好ましくは約 0.01 から

約 5.0、より好ましくは約 0.05 から約 1.0 の範囲にあるであろう。何故ならば、高い触媒の生産性およびより高い嵩密度の良好なバランスが得られるからである。

#### 【0055】

このハロゲン化チタン化合物は、約 5 分間から約 150 分間の期間に亘り約 15 から約 140 の温度で、好ましくは 10 分間から 100 分間の期間に亘り 20 から 80 の温度で、攪拌などによる、任意の従来の様式で、工程 (a) および工程 (b) を適用することによって得られた反応生成物に加えてもよい。次いで、この反応混合物を、約 15 から約 140、好ましくは 30 から 100、最も好ましくは 50 から 80 の温度で窒素パージにより、および / または真空により、乾燥させて、最終的な固体触媒成分を生成してもよい。

10

#### 【0056】

改質化合物 (C) およびハロゲン化チタン化合物のマグネシウムに対する総モル比は、約 0.01 から約 10.0、好ましくは約 0.01 から約 5.0、より好ましくは約 0.05 から約 1.0 の範囲にあるであろう。何故ならば、高い触媒の生産性およびより高い嵩密度の良好なバランスが得られるからである。

#### 【0057】

改質化合物 (C) およびハロゲン化チタン化合物の脱水後の担体におけるヒドロキシル (OH) 基に対する総モル比は、約 0.01 から約 10.0、好ましくは約 0.01 から約 5.0、より好ましくは約 0.05 から約 1.0 の範囲にあるであろう。何故ならば、高い触媒の生産性およびより高い嵩密度の良好なバランスが得られるからである。より高いレベルでは、特に気相重合プロセスにおいて、嵩密度が減少するが、高い触媒の生産性が生じるであろう。さらに、これらの量を適用することによって、触媒調製における溶媒デカンテーション、溶媒濾過、溶媒洗浄の各工程を行う要件がなくなり、それゆえ、極めて有害な溶媒廃棄物質を生成しなくなる。

20

#### 【0058】

##### 助触媒

前記助触媒は、一般に、アルキルアルミニウム、水素化アルキルアルミニウム、アルキルリチウムアルミニウム (lithium aluminum alkyls)、アルキル亜鉛、アルキルカルシウム、アルキルマグネシウムまたはそれらの混合物などの有機金属化合物である。好ましい助触媒は、一般式  $R^{14}_n Al X_{3-n}$  により表され、式中、X はハロゲン原子を表し、n は 0 から 3 の整数を表し、 $R^{14}$  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。 $R^{14}$  は、1 から 20 の炭素原子を有してもよい。助触媒の適切な例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリ - イソブチルアルミニウム、トリ - n - ヘキシルアルミニウム、トリ - n - オクチルアルミニウム、塩化ジエチルアルミニウム、塩化ジイソブチルアルミニウム、二塩化エチルアルミニウム、二塩化イソブチルアルミニウム、およびそれらの混合物が挙げられる。助触媒が、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウムおよび / またはトリ - イソブチルアルミニウムであることが好ましく、助触媒がトリエチルアルミニウムであることがより好ましい。

30

#### 【0059】

この助触媒は、約 1 から約 500、より好ましくは 10 から 250 の助触媒中のアルミニウム対固体触媒成分中のチタンのモル比で使用してよい。何故ならば、高い触媒の生産性が得られるからである。

40

#### 【0060】

##### 触媒系

本発明により使用される触媒系は、ポリエチレンを得るためのスラリー相、気相または液相の従来のプロセスに適用できる。これらのプロセスは、従来技術に既に記載されており、それゆえ、当業者に十分に周知されている。エチレンホモポリマーおよびコポリマーは、当該技術分野に既に公知の重合条件下で、攪拌床反応器および流動床反応器などの気相プロセスにより、またはスラリー相プロセスにより、生成されることが好ましい。米国

50

特許第4302565号および同第4302566号の各明細書が、気相プロセスを例証している。適切な例は、乾燥またはスラリー固体触媒供給機により供給される、気相流動床型重合反応器である。固体触媒成分は、反応器の重合速度を制御するために、反応区域内のある位置で反応器に導入されるであろう。エチレンおよび他のアルファオレフィン、水素および窒素を含む反応性ガスを反応器に導入してもよい。生成されるポリマーは、排出系を通じて反応区域から排出してもよい。反応区域内のポリマー粒子の床は、流動化媒質として働く再循環流により、反応区域内で生じる発熱を分散させるために、流動状態に維持してもよい。反応熱と圧縮熱は、反応器の温度を制御するために、外部熱交換システムにおいて再循環流から除去することができる。例えば、反応器内のイソペンタン、*n*-ヘキサンまたはイソヘキサンなどの炭化水素の蒸発から生じる冷却による、反応器内から熱を除去する他の手段を使用しても差し支えない。これらの炭化水素は、反応器からの熱除去容量を改善するために、成分の反応体供給物の一部として反応器に、および/または別々に反応器に、供給しても差し支えない。反応器内のガス組成物は、再循環流の組成を補うために反応性ガス、水素および窒素を供給することによって、要求される仕様を有するポリマーを生成するために一定に維持することができる。

10

20

30

40

50

#### 【0061】

気相流動床型反応器のための適切な動作条件は、一般に、約50 から約115 、より好ましくは70 から110 の範囲の温度、約3バールから15バール(約300 kPaから1500 kPa)、より好ましくは5バールから10バール(500 kPaから1 MPa)のエチレン分圧、および約10バールから約40バール(約1 MPaから約4 MPa)、より好ましくは15バールから30バール(1.5 MPaから3 MPa)の総反応器圧を含む。反応器内の再循環流の流量から生じるガスの空塔速度は、約0.2 m/sから約1.2 m/s、より好ましくは0.2 m/sから0.9 m/sであろう。

#### 【0062】

本発明を説明する目的で詳しく記載してきたが、そのような詳細はその目的のためだけであり、特許請求の範囲に定義された本発明の精神および範囲から逸脱せずに、当業者により変更が行えることが理解されよう。

#### 【0063】

本発明は、ここに記載された特徴の全ての可能な組合せに関し、請求項に含まれる特徴の組合せが特に好ましいことにさらに留意のこと。

#### 【0064】

「含む」という用語は、他の要素の存在を排除しないことに留意のこと。しかしながら、特定の構成部材を含む製品についての記載は、これらの構成部材からなる製品も開示していることも理解すべきである。同様に、特定の工程を含む方法についての記載は、これらの工程からなる方法も開示していることも理解すべきである。

#### 【0065】

本発明を以下の実施例により説明するが、本発明はそれにより制限されない。

#### 【実施例】

#### 【0066】

##### 実施例 I

国際公開第2012/069157号の実施例48にしたがって、固体触媒成分を調製した。

#### 【0067】

窒素を流しながら4時間に亘り600 で脱水したSyl o p o l 955シリカ340 gを10リットルのフラスコに入れた。2040 cm<sup>3</sup>のイソペンタンを加えて、シリカをスラリーにし、次いで、340.0ミリモルのジ-*n*-ブチルマグネシウムをフラスコに加え、得られた混合物を35 の温度で60分間に亘り攪拌した。次いで、フラスコに476.0ミリモルのメチル*n*-プロピルケトンを加え、得られた混合物を35 の温度で60分間に亘り攪拌した。次いで、フラスコに34.0ミリモルのテトラエトキシシランを加え、得られた混合物を35 の温度で30分間に亘り攪拌した。次に、フラスコ

に 34.0 ミリモルのチタンテトラエトキシドを加え、得られた混合物を 35 の温度で 30 分間に亘り攪拌した。続いて、フラスコに 238.0 ミリモルの四塩化チタンを加え、得られた混合物を 35 の温度で 30 分間に亘り攪拌した。最後に、3.5 時間に亘り 70 で窒素パーズを使用して、スラリーを乾燥させて、さらさらした固体生成物を生成した。

#### 【0068】

国際公開第 2012/069157 号の実施例 50 にしたがって、1-ブテン直鎖状低密度ポリエチレン (LLDPE) の合成に、このように得られた固体触媒成分 (SS-2) を使用し、流動床気相式重合反応器において、1.0 g / 10 分のメルトインデックス および 918 kg / m<sup>3</sup> のポリマー密度を有する LLDPE を製造した。流動床気相式重合反応器は、45 cm の内径を有し、140 cm の反応区域の高さで動作した。毎時 10 kg の生産速度を維持するために、乾燥固体触媒供給機を使用して、反応器に固体触媒成分を供給した。エチレン、1-ブテン、水素および窒素を反応器に導入して、要求される仕様を有するポリマーを生成した。イソペンタン中 5 質量 % のトリエチルアルミニウム (助触媒) を毎時 0.08 kg の供給速度で反応器に連続的に導入した。反応器の温度を 86 に、エチレンの分圧を 7.0 パール (700 kPa) に、反応器の総圧を 20.7 パール (2.07 MPa) に、そして空塔速度を 0.42 m / s に維持した。その固体触媒成分を、流動床気相式重合反応器内で連続 3 日間に亘り実験した。対応する重合データは以下のとおりである：

水素対エチレン モル比	1-ブテン対エチレン モル比	微粒子	生産性	嵩密度
		% < 125 μm	g PE / g 触媒	kg/m <sup>3</sup>
0.11	0.41	0.03	6316	346

#### 【0069】

200 ppm の Irganox 1076、500 ppm のステアリン酸亜鉛および 800 ppm の Weston 399 を Henschel ミキサ内に添加剤として加え、5 分間に亘り一緒に混合して、25 kg の 1-ブテン直鎖状低密度ポリエチレンを生成した。化合された材料を以下の条件下で ZSK-30 二軸スクリー押出機を使用してペレット化した：130 から 210 の温度プロファイル、200 rpm のスクリー速度、30 mm のスクリー直径、26 のスクリーの長さ対直径の比および毎時 20 kg の生産速度。そのペレットの評価が、表 1 に報告されている。

#### 【0070】

得られたペレットを、以下の条件下で Battelfield 装置を使用して、25 マイクロメートルのインフレーションフィルムに転換させた：190 から 200 の温度プロファイル、60 rpm のスクリー速度、60 mm のスクリーの直径、27 のスクリーの長さ対直径の比、2.3 mm のダイギャップ、40 cm のフロストライン高さ、2.5 : 1 のブローアップ比 (BUR) および毎時 58 kg の生産速度。

#### 【0071】

##### 比較実験

比較実験として、上述したのと同じ押出条件下で同じ押出機によって、市販のチーグラ・ナッタ LLDPE からペレットおよびフィルム製品を製造した。添加剤の量もタイプも、上述したのと同じであった。得られたペレットおよびフィルム製品の評価が、表 1 に報告されている。

#### 【0072】

本発明による LLDPE は、従来の ZN 触媒を使用して製造された LLDPE (比較 LLDPE) と比べて、様々な性質についてより良い結果を示す。

#### 【0073】

本発明によるLLDPEおよび比較LLDPEの密度は、どのような有意差もなく、同様であった。

【0074】

本発明によるLLDPEおよび比較LLDPEのメルトインデックス(MI 2.16 kg/190)は、どのような有意差もなく、同様であった。

【0075】

本発明によるLLDPEの高荷重メルトインデックス(HLMI 21.6 kg/190)は、比較LLDPEのものより高かった。このことは、本発明によるLLDPEのより広いMWDおよび加工可能性の容易さを示している。

【0076】

本発明によるLLDPEのMFR(メルトフロー比 21.6 kg/2.16 kg)は、比較LLDPEのものより高かった。このことは、本発明によるLLDPEのより広いMWDおよび加工可能性の容易さを示している。

【0077】

GPCにより決定されたMnおよびMwは、比較LLDPEに関するよりも、本発明によるLLDPEのほうが高かった。より高いMwは、より高い引張特性を示す。本発明によるLLDPEについて、MWDがより広がった。このことは、より容易な加工可能性を示す。より広いMWDは、より高い溶融強度、より高いダイスウェルおよび高い歪み硬化を示す。より広いMWDは、より高いESCR(耐環境応力亀裂性)も意味し、これは、点滴灌漑用管などの用途にとって望ましい。

【0078】

本発明によるLLDPEについて、MzおよびMz+1は、著しく高かった。より高いMz+1は、分布における高分子量区域においてより多くのコモノマーが含まれること、それゆえ、より多くの結合を意味する。これは、優れたESCRにつながる。また、より高いMz+1はより高いダイスウェルを意味する。

【0079】

前記フィルムの原子間力顕微鏡法(AFM)は、本発明によるLLDPEにおいて、スフェルライトはより小さく、緊密に充填されていることを示した。より微細なスフェルライトは、本発明の管を、より容易に束に巻き付けられることを示す。このことは、農業の開散期の最中に束に巻き付けなければならない点滴灌漑用管に使用するのに特に適している。

【0080】

溶融伸縮力および溶融引張応力は、毛管レオメータによって、その毛管レオメータ内に配置されたポリエチレンの溶融ストランドの端部を滑車に取り付け、溶融ストランドが破壊するまで、190でその滑車を0.12 cm/s<sup>2</sup>で加速させることによって、決定した。その毛管レオメータは、1 mmのダイ直径および10 mmのダイ長さを有する。この溶融伸縮力および溶融引張応力は、比較LLDPEと比べて本発明によるLLDPEのほうが高かった。より高い溶融強度は、点滴灌漑用管にとって都合よいより高いESCRおよび管のより少ないたるみを示している。

【0081】

DSC結晶融解および結晶化温度は、本発明によるLLDPEと比較LLDPEとの間で同様であった。

【0082】

得られた結果は、本発明によるLLDPEの結晶化温度は、2.56だけ比較LLDPEより高いことを示した；これは、本発明によるLLDPEは、本発明によるLLDPEのより微細なスフェルライトのために、比較LLDPEよりも速く冷めることを意味する。

【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

10

20

30

40

50

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 <sup>3</sup>	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 <sup>2</sup> )	先に記載	3.8	1.07

10

20

30

40

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2015/078359

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. F16L9/12 C08L23/08 C08F210/16 C08F4/656 C08K3/04  
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08L C08F C08K F16L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2012/069157 A1 (SAUDI BASIC IND CORP SABIC [SA]; MOMAN AKHLAQ [SA]; ABURAQABAH ATIEH []) 31 May 2012 (2012-05-31) cited in the application the whole document -----	1-12
X	EP 0 949 274 A2 (BOREALIS POLYMERS OY [FI]) 13 October 1999 (1999-10-13) the whole document -----	1-12
X	US 2010/129579 A1 (ASHBAUGH JOHN [US] ET AL) 27 May 2010 (2010-05-27) the whole document -----	1-12
X	EP 2 730 612 A1 (ABU DHABI POLYMERS COMPANY LTD BOROUGE [AE]; BOREALIS AG [AT]) 14 May 2014 (2014-05-14) the whole document -----	1-12

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

1 March 2016

Date of mailing of the international search report

09/03/2016

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Balmer, J

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2015/078359

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2012069157 A1	31-05-2012	CN 103547600 A EP 2643362 A1 JP 2013543916 A US 2013245218 A1 WO 2012069157 A1	29-01-2014 02-10-2013 09-12-2013 19-09-2013 31-05-2012
EP 0949274 A2	13-10-1999	AR 018835 A1 AU 3334299 A BR 9909435 A CA 2325632 A1 CN 1299375 A EP 0949274 A2 FI 980788 A JP 4813657 B2 JP 2002510719 A MY 121053 A TW 1251598 B US 6620758 B1 US 2003208010 A1 US 2005020785 A1 WO 9951646 A1 ZA 200005015 A	12-12-2001 25-10-1999 12-12-2000 14-10-1999 13-06-2001 13-10-1999 07-10-1999 09-11-2011 09-04-2002 30-12-2005 21-03-2006 16-09-2003 06-11-2003 27-01-2005 14-10-1999 22-03-2001
US 2010129579 A1	27-05-2010	CN 102695756 A EP 2501755 A1 JP 2013510923 A KR 20120091087 A US 2010129579 A1 WO 2011062650 A1	26-09-2012 26-09-2012 28-03-2013 17-08-2012 27-05-2010 26-05-2011
EP 2730612 A1	14-05-2014	CN 104822755 A EP 2730612 A1 US 2015305256 A1 WO 2014072056 A1	05-08-2015 14-05-2014 29-10-2015 15-05-2014

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(72)発明者 ハビビ, サラヘルディン エム エー

サウジアラビア国 1 1 4 2 2 リヤド ピーオー ボックス 5 1 0 1 ケアオブ サビック  
ヘッドクォーターズ インテレクチャル プロパティーズ デパートメント

(72)発明者 モマン, アクラク

サウジアラビア国 1 1 4 2 2 リヤド ピーオー ボックス 5 1 0 1 ケアオブ サビック  
ヘッドクォーターズ インテレクチャル プロパティーズ グループ

(72)発明者 アル - オタイビ, アブドラ シャムロウク

サウジアラビア国 1 1 4 2 2 リヤド ピーオー ボックス 5 1 0 1 パテント セクション

Fターム(参考) 3H111 AA04 BA15 BA34 CB14 CB15 DA07 DB06 EA04

4J002 BB031 BB171 DA036 FD016 GA00 GL00

4J100 AA02P AA04Q CA01 CA04 DA01 DA04 DA09 DA11 DA24 DA42

DA49 DA51 EA05 FA09 FA18 FA28 FA29 FA47 GA08 JA64

4J128 AA02 AB02 AC05 AC06 AC07 AC25 AC36 BA00A BA01B BB00A

BB01B BC05A BC15B BC16B BC17B BC27A BC29B BC34A BC35A BC36A

CA02C CA25A CA27A CA28A CA29A CB22A CB23A CB25A CB42A CB43A

CB52A CB53A CB54A CB58A CB92A DB04A DB08A EA01 EB02 EB05

EC02 FA04 FA09 GA09 GA24 GB02

## 【要約の続き】

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、工程を有してなるプロセスにより調製され、それにより、そのポリエチレンが、少なくとも  $720,000 \text{ g/mol}$  かつ  $2,500,000 \text{ g/mol}$  未満の分子量  $M_z + 1$  を有するものである、管に関する。