

(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2005-533885

(P2005-533885A)

(43) 公表日 平成17年11月10日(2005. 11. 10)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

C08F 4/654

C08F 10/00

F I

C08F 4/654

C08F 10/00 510

テーマコード (参考)

4J128

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願2004-522408 (P2004-522408)  
 (86) (22) 出願日 平成15年7月4日 (2003. 7. 4)  
 (85) 翻訳文提出日 平成16年7月2日 (2004. 7. 2)  
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2003/007227  
 (87) 国際公開番号 W02004/009658  
 (87) 国際公開日 平成16年1月29日 (2004. 1. 29)  
 (31) 優先権主張番号 02078049.0  
 (32) 優先日 平成14年7月23日 (2002. 7. 23)  
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)  
 (31) 優先権主張番号 60/411,394  
 (32) 優先日 平成14年9月17日 (2002. 9. 17)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 501468046  
 バセル ポリオレフィン イタリア エス  
 . ピー. エー.  
 Basell Poliolefine  
 Italia S. p. A.  
 イタリア、20124 ミラノ、ヴィア  
 ペルゴレスィ 25  
 Via Pergolesi 25, 20  
 124 Milano, Italy  
 (74) 代理人 100065248  
 弁理士 野河 信太郎  
 (72) 発明者 サチエッティ、マリオ  
 イタリア、アイー44100 フェラーラ  
 、ヴィア シンジオ ベレッティ、30

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 マグネシウムジクロライドーアルコール付加物およびそれから得られる触媒成分

## (57) 【要約】

本発明は、 $MgCl_2$ 、アルコール( $ROH$ ) (式中、 $R$ は $C_1 \sim C_{10}$ の炭化水素基である) および元素の周期表 (新IUPAC版) の3~11族またはランタニドもしくはアクチニド系列から選択される遷移金属 $M$ を、付加物の全重量に対して10%より少ない $M$ 原子の重量を与えるような量で含有する化合物を含む付加物に関する。付加物をハロゲン化剤と反応させることにより得られる触媒成分は、非常に高い特定の活性を示す。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

$MgCl_2$ 、式  $MgCl_2 \cdot m(ROH)$  (式中、 $m$  は 0.5 ~ 6 の数であり、 $R$  は  $C_1 \sim C_{10}$  の炭化水素基である) により定義される  $MgCl_2$  とのモル比で存在するアルコール  $ROH$ 、および元素の周期表 (新 IUPAC 版) の 3 ~ 11 族またはランタニドもしくはアクチニド系列から選択される遷移金属  $M$  を、付加物の全重量に対して 10 重量% より少ない  $M$  原子の重量を与えるような量で含有する化合物とを含む付加物。

## 【請求項 2】

式:  $MgCl_2 \cdot m(ROH)_n[(Cp)_p(ZR^1_q)_r(A)_sML_t]$

[ 式中、 $R$ 、 $M$  および  $m$  は上記の意味を有し、 $(ZR^1_q)_r$  は  $Cp$  と  $A$  を架橋する二価の基であり;  $Z$  は  $C$ 、 $Si$ 、 $Ge$ 、 $N$  または  $P$  であり、かつ  $R^1$  基は互いに同一または異なって、水素、または線状もしくは分枝状、飽和もしくは不飽和の  $C_1 \sim C_{20}$  アルキル、 $C_3 \sim C_{20}$  シクロアルキル、 $C_6 \sim C_{20}$  アリール、 $C_7 \sim C_{20}$  アルキルアリールまたは  $C_7 \sim C_{20}$  アリールアルキル基であるか、2 つの  $R^1$  は脂肪族もしくは芳香族  $C_4 \sim C_7$  環を形成でき;

10

$Cp$  は、任意に 1 以上のヘテロ原子を含み、4 ~ 6 の炭素原子を含む、1 以上の置換もしくは非置換、飽和、不飽和もしくは芳香族の環に任意に縮合される、置換もしくは非置換のシクロペンタジエニル基であり;

$A$  は、 $O$ 、 $S$ 、 $NR^2$ 、 $PR^2$  (式中、 $R^2$  は水素、線状もしくは分枝状、飽和もしくは不飽和の  $C_1 \sim C_{20}$  アルキル、 $C_3 \sim C_{20}$  シクロアルキル、 $C_6 \sim C_{20}$  アリール、 $C_7 \sim C_{20}$  アルキルアリールまたは  $C_7 \sim C_{20}$  アリールアルキルである) であるか、または  $A$  は  $Cp$  と同じ意味を有し;

20

置換基  $L$  は、互いに同一または異なって、水素、ハロゲン、 $R^3$ 、 $OR^3$ 、 $OCOR^3$ 、 $SR^3$ 、 $NR^3_2$  および  $PR^3_2$  (式中、 $R^3$  は、任意に 1 以上の  $Si$  または  $Ge$  原子を含有する、線状もしくは分枝状、飽和もしくは不飽和の  $C_1 \sim C_{20}$  アルキル、 $C_3 \sim C_{20}$  シクロアルキル、 $C_6 \sim C_{20}$  アリール、 $C_7 \sim C_{20}$  アルキルアリールまたは  $C_7 \sim C_{20}$  アリールアルキル基である) からなる群から選択されるモノアニオン性シグマリガンドであり; 好ましくは、置換基  $L$  は同一であり;

$n$  は、付加物の全重量に対して 10 % より少ない  $M$  原子の重量を与えるような数であり;

30

$p$  は、0 または 1 であり;

$q$  は、1 または 2、より具体的には、 $Z$  が  $N$  または  $P$  であるとき 1 であり、かつ  $Z$  が  $C$ 、 $Si$  または  $Ge$  であるとき 2 であり;

$r$  は、0 ~ 4 の範囲の整数であり;

$s$  は、0、1 または 2 であり; 好ましくは 0 か 1;  $s$  が 0 のとき  $r$  は 0 であり;

$t$  は、式  $v - (p + s)$  (式中、 $p$  は金属  $M$  の酸化状態である) に対応する整数である] を有する請求項 1 による付加物。

## 【請求項 3】

$n$  が、7 % より少ない  $M$  原子の重量を与えるような数である請求項 2 による付加物。

## 【請求項 4】

40

$n$  が、5 % より少ない  $M$  原子の重量を与えるような数である請求項 3 による付加物。

## 【請求項 5】

$n$  が、2 % より少ない  $M$  原子の重量を与えるような数である請求項 4 による付加物。

## 【請求項 6】

$p$  および  $s$  が 0 であり、付加物が、式:

$MgCl_2 \cdot m(ROH)_n[M(OR^3)_aX_{b-a}]$

( 式中、 $m$ 、 $n$ 、 $R$  および  $R^3$  は上記の意味を有し、 $M$  は  $Ti$ 、 $Zr$  または  $V$  であり、 $a$  は 0 と  $b$  の間であり;  $b$  は  $M$  の原子価であり、かつ  $X$  はハロゲンである) を有する請求項 2 による付加物。

## 【請求項 7】

50

n が 2 % より少ない M 原子の重量を与えるような数であり、M が Ti であり、X が塩素であり、かつ R<sup>3</sup> が線状または分枝状の C<sub>1</sub> ~ C<sub>10</sub> の炭化水素基から選択される請求項 6 による付加物。

【請求項 8】

チタン化合物が、Ti(OBu)<sub>4</sub>、Ti(OBu)Cl<sub>3</sub>、Ti(OBu)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> または Ti(OBu)<sub>3</sub>Cl である請求項 7 による付加物。

【請求項 9】

2 回析角 5° と 50° の間の範囲に、-MgCl<sub>2</sub> の固有回析線が存在しない X 線回析スペクトルにより、さらに特徴付けられる先の請求項のいずれか 1 つによる付加物。

【請求項 10】

2 回析角 5° と 15° の間の範囲に、3 本の主要回析線が、 $8.8 \pm 0.2^\circ$ 、 $9.4 \pm 0.2^\circ$  および  $9.8 \pm 0.2^\circ$  の回析角 2θ に存在し、最大強度回析線が 2θ =  $8.8 \pm 0.2^\circ$  であり、その他 2 本の回折線の強度が、最大強度回折線の強度の少なくとも 0.2 倍である X 線回析スペクトルにより特徴付けられる請求項 9 による付加物。

【請求項 11】

回転楕円体状の粒子の形態にある請求項 1 による付加物。

【請求項 12】

最高溶融温度 (T<sub>m</sub>) ピークが 107 °C より低く、かつ 103 J/g より少ない、対応する溶融エンタルピー (ΔH) を有する、DSC 分布により特徴付けられる請求項 1 による付加物。

【請求項 13】

エステル類、エーテル類、アミン類、シラン類およびケトン類から選択される電子供与化合物を含有する先の請求項のいずれかによる付加物。

【請求項 14】

ハロゲン化剤と、先の請求項のいずれか 1 つによる付加物との間の反応の生成物を含有するオレフィンの重合用触媒成分。

【請求項 15】

付加物中に、アルコール ROH が、式 MgCl<sub>2</sub> · m(ROH) (式中、m は 0.5 ~ 1.5 の数である) により定義される MgCl<sub>2</sub> とのモル比で存在する請求項 14 による触媒成分。

【請求項 16】

付加物が、還元作用も有するハロゲン化合物と反応される請求項 15 による触媒成分。

【請求項 17】

還元作用も有するハロゲン化合物が、式 AlR<sub>3-z</sub>X<sub>z</sub> (式中、R は C<sub>1</sub> ~ C<sub>15</sub> の炭化水素アルキル基であり、X はハロゲンであり、かつ z は 0 < z < 3 の数である) のアルミニウム化合物である請求項 15 による触媒成分。

【請求項 18】

請求項 14 ~ 17 のいずれか 1 つによる触媒成分と、アルミニウムアルキル化合物との間の反応の生成物とを含むオレフィンの重合用触媒。

【請求項 19】

アルミニウムアルキル化合物が、式 AlR<sub>3-z</sub>X<sub>z</sub> (式中、R は C<sub>1</sub> ~ C<sub>15</sub> の炭化水素アルキル基であり、X はハロゲンであり、かつ z は 0 < z < 3 の数である) を有する請求項 18 によるオレフィンの重合用触媒。

【請求項 20】

アルミニウム化合物が、Al - トリアルキル化合物である請求項 19 によるオレフィンの重合用触媒。

【請求項 21】

請求項 18 ~ 20 の 1 つによる触媒の存在下で行われる、式 CH<sub>2</sub>=CHR (式中、R は水素、または 1 ~ 12 の炭素原子を有する炭化水素基である) のオレフィンの重合方法。

10

20

30

40

50

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、特定量の遷移金属化合物を含有するマグネシウムジクロライド/エタノール付加物に関する。本発明の付加物は、特に、オレフィンの重合用の触媒成分または触媒成分の前駆体として有用である。

## 【背景技術】

## 【0002】

$MgCl_2$ ・アルコール付加物およびオレフィンの重合用触媒成分の製造におけるそれらの使用は、当該従来技術でよく知られている。

10

$MgCl_2$ ・ $nEtOH$ 付加物をハロゲン化遷移金属化合物と反応させることにより得られるオレフィンの重合用触媒成分は、例えば、米国特許第4,399,054号に記載されている。その付加物は、不混和性分散媒体中で溶融付加物を乳化し、エマルションを冷却流体中でクエンチすることにより、球状粒子の形態で付加物を回収して、製造される。

## 【0003】

WO98/44009には、改善された特性を有し、かつ2回折角 $5^\circ$ と $15^\circ$ の間の範囲に、3本の主要回折線が $8.8^\circ \pm 0.2^\circ$ 、 $9.4^\circ \pm 0.2^\circ$ および $9.8^\circ \pm 0.2^\circ$ の回折角2に存在し、最大強度回折線が $2 = 8.8 \pm 0.2^\circ$ であり、その他2本の回折線の強度が最大強度回折線の強度の少なくとも0.2倍である、特定のX線回折スペクトルにより特徴付けられる $MgCl_2$ ・アルコール付加物が開示されている。上記付加物は、式 $MgCl_2 \cdot mEtOH \cdot nH_2O$ （式中、 $m$ は2.2と3.8の間であり、かつ $n$ は0.01と0.6の間である）のものであり得る。

20

## 【0004】

これらの付加物は、長い反応時間、不活性希釈液の不在あるいは気化アルコールの使用といった特定条件下での、 $MgCl_2$ とアルコールの間の反応を包含する、特定の製造方法により得ることができる。すべての場合において、触媒成分を製造するために、遷移金属化合物は、支持体上に固定されていなければならない。これは、その支持体を多量のチタン化合物、特にアルコールの除去およびTi原子の支持を引き起こす、 $TiCl_4$ と接触させることにより得られる。通常、この処理は2、3度繰り返され、これらの付加物から得られる触媒成分は、高い活性を有するが、それらの製造方法は、副生物を除去し、それを再利用するために、多量の $TiCl_4$ による処理が必要となる。

30

## 【0005】

ヨーロッパ特許第522650号には、(i)スプレー乾燥法で得られる $MgCl_2$ ・アルコール付加物を、液状炭化水素溶剤の存在下でチタンテトラアルコキシドと反応させ、(ii)均質な溶液が得られるまで懸濁液を加熱し、次いで固体を沈殿させるために溶液を冷却し、(iii)アルミニウムアルキルハライドと反応させることからなる触媒成分の製造が記載されている。全最終触媒中におけるTi含量は、通常10重量% b.w.より高い。触媒の特定の最高活性( $kg\text{ pol} / g\text{ Ti} \cdot h \cdot atmC2$ )は約12である。

## 【発明の開示】

40

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0006】

上記の観点から、触媒成分が、高い活性と、少量の遷移金属化合物を用いて製造する性能を対にして備えることは重要である。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0007】

出願人はここに、上記要求を満たす特定の化学的および物理的性質を備える新しい付加物を見出した。

## 【0008】

したがって、本発明は、 $MgCl_2$ 、式 $MgCl_2 \cdot m(ROH)$ （式中、 $m$ は0.5～6

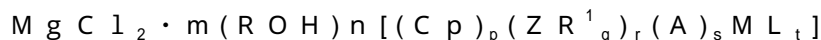
50

の数であり、Rは $C_1 \sim C_{10}$ の炭化水素基である)により定義される $MgCl_2$ とのモル比で存在するアルコール $ROH$ 、および元素の周期表(新IUPAC版)の3~11族またはランタニドもしくはアクチニド系列から選択される遷移金属Mを、付加物の全重量に対して10重量%より少ないM原子の重量を与えるような量で含有する化合物とを含む付加物に関する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

好ましくは、本発明の付加物は、式：



[式中、R、Mおよびmは上記の意味を有し、 $(ZR^1_q)_r$ はCpとAを架橋する二価の基であり；ZはC、Si、Ge、NまたはPであり、かつ $R^1$ 基は互いに同一または異なって、水素、または線状もしくは分枝状、飽和もしくは不飽和の $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_3 \sim C_{20}$ シクロアルキル、 $C_6 \sim C_{20}$ アリール、 $C_7 \sim C_{20}$ アルキルアリールまたは $C_7 \sim C_{20}$ アリールアルキル基であるか、2つの $R^1$ は脂肪族もしくは芳香族 $C_4 \sim C_7$ 環を形成でき；

10

【0010】

Cpは、任意に1以上のヘテロ原子を含み、4~6の炭素原子を含む、1以上の置換もしくは非置換、飽和、不飽和もしくは芳香族の環に任意に縮合される、置換もしくは非置換のシクロペンタジエニル基であり；

【0011】

Aは、O、S、 $NR^2$ 、 $PR^2$ (式中、 $R^2$ は水素、線状もしくは分枝状、飽和もしくは不飽和の $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_3 \sim C_{20}$ シクロアルキル、 $C_6 \sim C_{20}$ アリール、 $C_7 \sim C_{20}$ アルキルアリールまたは $C_7 \sim C_{20}$ アリールアルキルである)であるか、またはAはCpと同じ意味を有し；

20

【0012】

置換基Lは、互いに同一または異なって、水素、ハロゲン、 $R^3$ 、 $OR^3$ 、 $OCOR^3$ 、 $SR^3$ 、 $NR^3_2$ および $PR^3_2$ (式中、 $R^3$ は、任意に1以上のSiまたはGe原子を含有する、線状もしくは分枝状、飽和もしくは不飽和の $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_3 \sim C_{20}$ シクロアルキル、 $C_6 \sim C_{20}$ アリール、 $C_7 \sim C_{20}$ アルキルアリールまたは $C_7 \sim C_{20}$ アリールアルキル基である)からなる群から選択されるモノアニオン性シグマリガンドであり；好ましくは、置換基Lは同一であり；

30

【0013】

nは、付加物の全重量に対して10%より少ないM原子の重量を与えるような数であり；

pは、0または1であり；

qは、1または2、より具体的には、ZがNまたはPであるとき1であり、かつZがC、SiまたはGeであるとき2であり；

rは、0~4の範囲の整数であり；

sは、0、1または2であり；好ましくは0か1；sが0のときrは0であり；

tは、式 $v - (p + s)$ (式中、pは金属Mの酸化状態である)に対応する整数である]を有する。

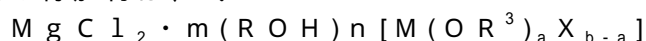
40

【0014】

好ましくは、nは7%より少なく、より好ましくは5%より少なく、さらに好ましくは2%より少ないM原子の重量を与えるような数である。好ましくは、mは1~5、より好ましくは1.5~4の範囲である。

【0015】

本発明の特定の実施態様で、上式の付加物におけるpおよびsは0である。この場合、本発明の付加物は、式



(式中、m、n、Rおよび $R^3$ は上記の意味を有し、MはTi、ZrまたはVであり、a

50

は0とbの間であり；bはMの原子価であり、かつXはハロゲンである）

の付加物から選択されるのが好ましい。好ましくは、MはTiであり、Xは塩素であり、かつR<sup>3</sup>は線状もしくは分枝状のC<sub>1</sub>～C<sub>10</sub>の炭化水素基から選択される。より好ましくは、R<sup>3</sup>は、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、t-ブチルのようなC<sub>1</sub>～C<sub>7</sub>アルキル、およびフェニルまたはトリルのようなC<sub>6</sub>～C<sub>9</sub>のアリールまたはアルキルアリール基から選択される。好ましい遷移金属化合物は、Ti(OBu)<sub>4</sub>、Ti(OBu)Cl<sub>3</sub>、Ti(OBu)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>およびTi(OBu)<sub>3</sub>Clである。

#### 【0016】

本発明の付加物は、種々の技術により製造できる。一般的な方法は、適量のマグネシウムクロライド、遷移金属化合物およびアルコールを接触させ、溶融付加物が形成されるまで、その系を加熱し、次いで粒子、好ましくは球状に固化させるためにその系を急速に冷却させることからなる。

10

#### 【0017】

マグネシウムクロライド、遷移金属化合物およびアルコール間の接触は、溶融付加物に不混和であり、かつ溶融付加物に対して化学的に不活性である、不活性液体の存在下もしくは不在下に行うことができる。不活性液体が存在するならば、所望の量のアルコールを気相で加えるのが好ましい。このことは、形成された付加物の、より良好な均質性を確保する。

#### 【0018】

付加物が分散される液体は、溶融付加物に不混和であり、かつ化学的に溶融付加物に対して不活性である、いかなる液体であってもよい。例えば、脂肪族、芳香族または脂環式の炭化水素が、シリコン油と同様に用いられる。ワセリン油のような脂肪族炭化水素が特に好ましい。MgCl<sub>2</sub>粒子、アルコールおよび遷移金属化合物を液相に分散させた後、その混合物を、付加物がその溶融状態に達する温度で加熱する。この温度は、付加物の組成により決まり、一般に80～150の範囲である。前述のように、温度を付加物が完全に溶解するような値に維持する。好ましくは、付加物を溶融状態で、攪拌条件下に10時間以上、好ましくは10～150時間、より好ましくは20～100時間維持する。

20

#### 【0019】

適した形態を有する付加物の固形分離粒子を得るためには、種々の方法で処理することができる。

30

実行可能な方法の1つは、エマルジョンを不活性冷却液と接触させることにより行うクエンチによって、球状で付加物の粒子の固化を得ることに引き続く、不混和でかつ化学的に不活性である液体媒体中における付加物の乳化処理である。

#### 【0020】

付加物を固化させるための好ましい方法は、スプレー冷却技術の採用にある。この選択を実行する場合、第一工程で、マグネシウムクロライド、遷移金属化合物およびアルコールを、不活性液体分散剤の不在下に互いに接触させることが好ましい。溶融後、粒子の急速な固化をもたらすような低い温度の環境で、市販の好適な装置の使用により、付加物をスプレーする。好ましい観点では、付加物を冷たい液体環境に、より好ましくは冷たい液体炭化水素中にスプレーする。

40

#### 【0021】

好ましくは、上で報告された一般的方法に従って得られる付加物は、付加物の全重量に対して水を最大1重量%まで含み、さらに最高溶融温度(T<sub>m</sub>)ピークが115°より低く、103 J/gより少なく、好ましくは70～100 J/gの範囲にある、対応する溶融エンタルピー(H)を有するDSC分布により特徴付けられる。

厳密には要求されないが、本発明の付加物は、2回析角5°と15°の間の範囲に、3本の主要回析線が8.8±0.2°、9.4±0.2°および9.8±0.2°の回析角2に存在し、最大強度回析線が2=8.8±0.2°であり、その他2本の回析線の強度が最大強度回析線の強度の少なくとも0.2倍である、X線回析スペクトルにより特徴付けることもできる。さらに上記の付加物は、2回析角が5°と50°の間の範囲

50

に、 $\text{MgCl}_2$ の固有回析線が存在しないX線回析スペクトルを示す。

【0022】

これらの付加物を得るために、水分量は慎重に調節されるべきである。反応物の水分含量に対しては、特別な注意を払うべきである。 $\text{MgCl}_2$ と $\text{EtOH}$ の両方は、実際に吸湿性が高く、水分をそれらの構造内に取り入れようとする傾向がある。結果的に、反応物の水分含量が比較的高い場合は、たとえ水分が分離成分として加えられなくても、最終の $\text{MgCl}_2$ - $\text{EtOH}$ 付加物は非常に高い水分含量を含むことがある。

【0023】

固体または液体中の水分含量の調節または低減方法は、従来技術でよく知られている。

$\text{MgCl}_2$ 中の水分含量は、例えば高温のオープン中で乾燥させるか、水に反応する化合物と反応させることにより低減できる。例として、 $\text{MgCl}_2$ から水分を除去するために、 $\text{HCl}$ の気流を用いることができる。蒸留のような種々の技術、または分子篩のような、水分除去が可能な物質に接触させることにより、液体からの水分を除去することができる。このことに気を付ければ、本発明の付加物を製造するための、マグネシウムクロライド、エタノールおよび遷移金属化合物間の反応は、上記の方法に従って行うことができる。

10

【0024】

上記の成分に加えて、本発明の付加物は、電子供与化合物も含むことができる。この電子供与化合物は、エステル類、エーテル類、アミン類、シラン類およびケトン類から選択することができる。例えば、安息香酸、フタル酸、マロン酸および琥珀酸のエステル類のような、モノ-またはポリカルボン酸のアルキルおよびアリールエステル類が特に好ましい。

20

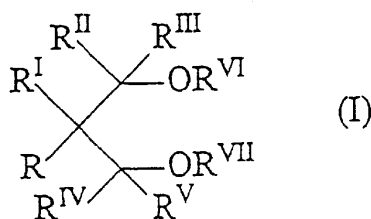
【0025】

そのようなエステル類の特定の例は、*n*-ブチルフタレート、ジ-イソブチルフタレート、ジ-*n*-オクチルフタレート、ジエチル2,2-ジイソプロピルスクシネート、ジエチル2,2-ジシクロヘキシルスクシネート、エチル-ベンゾエートおよび*p*-エトキシエチル-ベンゾエートである。さらに、エーテル類の中で、テトラヒドロフランのような環状エーテル類および式：

【0026】

【化1】

30



【0027】

(式中、 $\text{R}$ 、 $\text{R}^{\text{I}}$ 、 $\text{R}^{\text{II}}$ 、 $\text{R}^{\text{III}}$ 、 $\text{R}^{\text{IV}}$ および $\text{R}^{\text{V}}$ は、互いに同一または異なって、水素または1~18の炭素原子を有する炭化水素基であり、かつ $\text{R}^{\text{VI}}$ と $\text{R}^{\text{VII}}$ は、互いに同一または異なって、それらが水素でない場合を除き、 $\text{R} \sim \text{R}^{\text{V}}$ と同じ意味を有し； $\text{R} \sim \text{R}^{\text{III}}$ 基の1つ以上は、結合して環を形成することができる)の1,3-ジエーテルも有利に使用できる。 $\text{R}^{\text{VI}}$ および $\text{R}^{\text{VII}}$ が $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキル基から選択される1,3-ジエーテルが特に好ましい。

40

【0028】

電子供与化合物は、マグネシウムに対して、一般に1:4と1:20の間のモル比で存在する。

【0029】

本発明による付加物は、好適な触媒により活性化されたとき、すでにオレフィンの重合能力を有する。特に、予め付加物を化学的または物理的に行うことのできる脱アルコール

50

化処理に付した場合、重合活性は高まる。脱アルコール化を、高温（ $80 \sim 130$ ）の窒素気流下で行うのが好ましい。アルコール含量が、 $m$ が $0.5 \sim 1.5$ の範囲にあるようなレベルに低減されるような、脱アルコール化度が好ましい。脱アルコール化された付加物を、任意に還元作用も有するハロゲン化、好ましくは塩化化合物と反応させることにより、さらに高い活性を得る。そのような化合物の特定の例は、有機酸ハライド $RCOX$ （式中、 $X$ はハロゲン、好ましくは塩素であり、かつ $R$ は脂肪族または芳香族基である）； $HCl$ 、 $SOCl_2$ 、 $COCl_2$ 、 $TiCl_4$ 、 $BCl_3$ などのようなハロゲン化水素を包含する。

#### 【0030】

特に満足のいく結果は、ハロゲン含有シリコン化合物、またはハロゲンおよび水素含有シリコン化合物を用いることにより得られる。後者は還元剤およびハロゲン化剤の両方として作用する。そのようなシリコン化合物の特定の例は、

- 式 $SiX_{4-n}Y_n$

（式中、 $X$ および $Y$ は、ハロゲン原子、例えば $Cl$ および $Br$ を表わし、 $n$ は $0 \sim 3$ に変動する数である）

を有する、 $SiCl_4$ を含むハロゲン化シリコン類；

- 式 $Si_nO_{n-1}Cl_{2n+2}$

（式中、 $n$ は $2 \sim 7$ に変動する数である）

の、例えば $Si_2OCl_6$ を含むクロロシロキサン類；

- 式 $Si_nX_{2n+2}$

（式中、 $X$ はハロゲンであり、かつ $n$ は $2 \sim 6$ に変動する数である）

を有する、例えば $Si_4Cl_{10}$ を含むハロゲン化ポリシラン類

- 式 $SiH_{4-n}X_n$

（式中、 $X$ はハロゲンであり、かつ $n$ は $1 \sim 3$ に変動する数である）

を有する、例えば $SiHCl_3$ を含むハロゲンシラン類；

- 式 $R_nSiH_xX_y$

（式中、 $R$ は脂肪族または芳香族基であり、 $X$ はハロゲンであり、 $n$ は $1 \sim 3$ の数であり、含めて、 $x$ は $0 \sim 2$ に変動する数であり、 $y$ は $1 \sim 3$ に変動する数である）

を有する、例えば $C_2H_5SiCl_3$ ； $CH_3SiCl_2H$ ； $(CH_3)_2SiCl_2$ を含むアルキル-ハロゲンシラン類

- 式 $Si(OR)_{4-n}X_n$

（式中、 $X$ はハロゲンであり、 $R$ は $1 \sim 20$ 炭素原子を有するアルキルまたはアリールである）

の、例えば $Si(OC_2H_5)Cl_3$ を含むアルコキシ-ハロゲンシラン類

を包含する。

#### 【0031】

ハロゲン化および還元活性の両方を有する化合物の例は、式 $AlR_{3-z}X_z$ （式中、 $R$ は $C_1 \sim C_{15}$ の炭化水素アルキル基であり、 $X$ はハロゲン、好ましくは塩素であり、 $z$ は $0 < z < 3$ の数である）のアルミニウム化合物である。好ましい化合物は、 $AlMe_2Cl$ 、 $AlEt_2Cl$ および $Al_2Et_3Cl_3$ である。

このようにして得られた触媒は、すでに高い重合活性を付与されているが、所望であれば、触媒中の $M$ の含量を増加させるために、さらに遷移金属化合物と接触させることもできる。付加遷移金属化合物は、すでに付加物中に存在する化合物と同一または異ってもよい。

#### 【0032】

本発明の触媒成分は、 $Al$ -アルキル化合物との反応により、アルファ-オレフィン $CH_2=CHR$ （式中、 $R$ は水素または $1 \sim 12$ の炭素原子を有する炭化水素基である）の重合用触媒を形成する。アルキル- $Al$ 化合物は、上記式 $AlR_{3-z}X_z$ （式中、 $R$ は $C_1 \sim C_{15}$ の炭化水素アルキル基であり、 $X$ はハロゲン、好ましくは塩素であり、 $z$ は $0 < z < 3$ の数である）のものでよい。 $Al$ -アルキル化合物は、例えばトリメチルアルミニ

10

20

30

40

50



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-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のような、トリアルキルアルミニウム化合物類の中から選択されるのが好ましい。任意に、上記トリアルキルアルミニウム化合物類との混合物中の  $AlEt_2Cl$  および  $Al_2Et_3Cl_3$  のようなアルキルアルミニウムハライド類、アルキルアルミニウム水素化物類またはアルキルアルミニウムセスキクロライド類を用いることもできる。

$Al/Ti$  比は 1 より高く、一般に 20 と 800 の間である。

#### 【0033】

重合において、上に示した内部供与体として使用できる化合物と同一または異なり得る電子供与化合物（外部供与体）を用いることができる。内部供与体がポリカルボン酸、特にフタレートである場合、外部供与体は、少なくとも 1 つの  $Si-OR$  結合を含み、式  $R_a^1 R_b^2 Si(OR^3)_c$ （式中、 $a$  と  $b$  は 0 ~ 2 の整数であり、 $c$  は 1 ~ 3 の整数であり、かつ和（ $a + b + c$ ）は 4 であり； $R^1$ 、 $R^2$  および  $R^3$  は 1 ~ 18 の炭素原子を有するアルキル、シクロアルキルまたはアリール基である）を有するシラン化合物類から選択するのが好ましい。特に好ましくは、 $a$  が 1 であり、 $b$  が 1 であり、 $c$  が 2 であり、 $R^1$  と  $R^2$  の少なくとも 1 つが、3 ~ 10 の炭素原子を有する分枝状のアルキル、シクロアルキルまたはアリール基から選択され、かつ  $R^3$  が  $C_1 \sim C_{10}$  アルキル基であるシリコンであり、特にメチルである、シリコン化合物類が好ましい。そのような好ましいシリコン化合物の例は、メチルシクロヘキシルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、メチル-t-ブチ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である。

#### 【0034】

さらに、 $a$  が 0 であり、 $c$  が 3 であり、 $R^2$  が分枝状のアルキルまたはシクロアルキル基であり、 $R^3$  がメチルであるシリコン化合物もまた好ましい。

そのような好ましいシリコン化合物の例は、シクロヘキシルトリメトキシシラン、t-ブチルトリメトキシシランおよびテキシルトリメトキシシランである。

テトラヒドロフランのような環状エーテル類、および前述の化学式を有する 1,3-ジエーテルも外部供与体として使用できる。

#### 【0035】

前述の通り、本発明の成分およびそれらから得られる触媒は、式  $CH_2=CHR$ （式中、 $R$  は水素または 1 ~ 12 の炭素原子を有する炭化水素基である）のオレフィンの（共）重合方法における適用を見出している。

#### 【0036】

本発明の触媒は、従来技術で知られている、いかなるオレフィン重合方法においても用いられる。例えば、希釈液として不活性化炭化水素溶剤を用いるスラリー重合、あるいは反応媒質として、液体モノマー（例えばプロピレン）を用いる塊状重合において使用できる。さらに、1 つ以上の流動または機械攪拌床反応器中で操作し、気相で行う重合方法に用いることができる。

#### 【0037】

重合は、一般に 20 ~ 120、好ましくは 40 ~ 80 の温度で行う。重合を気相で行うとき、操作圧は、一般に 0.1 と 10 MPa、好ましくは 1 と 5 MPa の間である。

塊状重合における操作圧は、一般に 1 と 6 MPa、好ましくは 1.5 と 4 MPa の間である。

#### 【0038】

本発明の触媒は、幅広い範囲のポリオレフィン製品の製造に非常に有用である。製造され得るオレフィンポリマーの特定の例は：エチレンホモポリマー類、およびエチレンと 3 ~ 12 の炭素原子を有するアルファ-オレフィンとのコポリマーからなる高密度エチレンポリマー類（HDPE、0.940 g/cc より高い密度を有する）；線状低密度ポリエチレン類（LLDPE、0.940 g/cc より低い密度を有する）、およびエチレンと 80 % より高いエチレンから誘導される単位の分子含量を有する、3 ~ 12 の炭素原子を有する 1 以上のアルファオレフィンとのコポリマーからなる、極低密度および超低密度（

VLDPEおよびULDPE、 $0.920\text{ g/cc}$ より低い、 $0.880\text{ g/cc}$ までの密度を有する)；アイソタクチックポリプロピレン類、ならびにプロピレンとエチレンおよび/または85重量%より高いプロピレンから誘導される単位の含量を有するその他のアルファ-オレフィンの結晶性コポリマー類；プロピレンと、1-ブテンから誘導される単位の含量が1と40重量%の間からなる1-ブテンとのコポリマー；結晶性ポリプロピレンマトリックスからなるヘテロ相コポリマー類、ならびにプロピレンと、エチレンおよび/またはその他のアルファ-オレフィンのコポリマーからなる非晶質相である。

【0039】

以下の例は、本発明そのものを多少なりとも制限することなく、説明するために示されている。

10

【0040】

#### 特徴づけ

以下に報告されている特性は、以下の方法により測定された：

【0041】

#### キシレン可溶画分(XS)

25におけるキシレンへの可溶性を以下の方法により測定した：約2.5gのポリマーと250mlのo-キシレンを、冷却器と還流冷却器を備えた丸底フラスコに注入し、窒素下に維持した。得られた混合物を135に加熱し、攪拌下に約60分間維持した。最終溶液を、連続攪拌下で25まで冷却し、次いで、ろ過した。次いで、ろ液を一定量に到達するまで、窒素気流下、140で乾固させた。このキシレン可溶画分の含量を、当初の2.5gとのパーセンテージで表す。

20

【0042】

#### モノマー含量

1-ブテンを赤外分光光度法により測定した。

1-ブテンより高い - オレフィンを赤外線分析により測定した。

【0043】

#### 有効密度：

傾斜カラムを用いたASTM-D1505による。メルトインデックス測定用に押し出されたポリマーの一部について測定を行った。

【0044】

30

#### 実施例

##### HDPE重合試験の一般的な手順

70で $\text{N}_2$ 気流下に脱気した、4.5リットルのステンレス鋼製オートクレーブ中に、1.6リットルの無水ヘキサン、報告された量の触媒成分および0.5gのトリエチルアルミニウム(TEAL)を導入した。全体を攪拌し、75に加熱し、その後4barの $\text{H}_2$ および7barのエチレンを供給した。エチレンが圧力一定に維持されるように供給される間に、重合が2時間続いた。終わりに、反応器を減圧し、COの注入により重合を停止させた。回収したポリマーを60の真空下で乾燥させた。

【0045】

##### LLDPE重合試験(1)の手順

40

螺旋状の磁気攪拌機、温度および圧力計、エチレン、プロパン、水素、1-ブテン用の供給ライン、および触媒注入用の鋼製バイアルを備えた4.5リットルのステンレス鋼製オートクレーブを使用し、かつエチレンを80でフラッシュし、プロパンで洗浄することにより浄化した。以下の順序に、0.96gのTEALおよび50mgの固形触媒を5分間熟成させ、プロパン気流で、空の反応器に導入した。次いで、オートクレーブを密封し、1.6リットルのプロパンを導入し、その後、部分圧7barまでのエチレンと、表1に報告した量の1-ブテンの同時導入により、エチレンの温度は75に上昇した(10分間)。終わりに、1barの水素(部分圧)を加えた。連続攪拌下に、エチレン/1-ブテン混合物(モル比9:1)の供給により、全圧を75で120分間維持した。最後に、反応器を減圧し、COの注入により重合を停止した。回収したポリマーを60の真空下

50

で乾燥させた。

【0046】

#### LLDPE重合試験(2)の手順

固形触媒と共に0.6gのTMA(TEALの代わりに)と0.12gのTHFを使用すること以外は、一般的な手順(1)に記載の通りである。

【0047】

#### 実施例1

##### 1.1付加物の製造

136.71gの無水EtOHを含有し、IKA RE166攪拌機を備えている反応容器に、室温で4.65gのTi(OBu<sub>4</sub>)を加えた(MgCl<sub>2</sub>に対して5重量%)。 10

次いで、その混合物を-12.3℃まで冷却し、93.02gのMgCl<sub>2</sub>(水分0.3%含有)を攪拌下に導入した。一旦MgCl<sub>2</sub>の追加が完了すると、温度を125.8℃

まで上昇させ、この値で3時間維持した。その後、1600cm<sup>3</sup>のOB55ワセリン油を導入し、温度を125℃に維持しながら、攪拌を1500rpmに上げ、この値で2分間維持した。その時間の後、最終温度が12℃を超えないように、攪拌下に維持され、かつ冷却されたヘキサンを含有する容器に混合物を排出した。12時間後、次いで回収された付加物の固形粒子をヘキサンで洗浄し、40℃の真空下で乾燥させた。組成分析は、得られた球状支持体(217g)が56.5%EtOH、1.6%BuOH、0.44%H<sub>2</sub>Oおよび0.3%Ti(重量%)を含有することを示した。 20

【0048】

##### 1.2脱アルコール化

ロータリーエバポレーター(図1)のガラスフラスコに、上記1.1に記載のように製造された、100gの球状付加物を導入した。次いで、減圧下に温度を約15分間で50℃から105℃に上昇させながら、付加物を注意深く温めた。終わりに、生成物を回収し、EtOH含量は38重量%であった。

【0049】

##### 1.3活性化

1リットルのガラス製反応器に、1.2に報告されたように製造した25gの球状付加物を、500ccの無水ヘキサンと共に装填した。

0℃の温度で、23gのDEAC(ヘキサンで100g/lに希釈したDEAC)を非常に慎重に供給し、次いで、温度を50℃まで上昇させた。その混合物を約1時間攪拌した。液相を吸い上げ、生成物を室温で新しいヘキサンで3回洗浄した。生成物を回収し、40℃の真空下で乾燥させた。組成分析は、それらが15.1重量%のMg、51.9重量%のCl、5.4重量%のAl、15.5重量%のEtOHおよび0.5重量%のTiを含有することを示した。 30

このようにして得られた触媒を、上で報告した方法によりHDPEおよびLLDPE重合に使用した。結果を表1に示す。

【0050】

#### 実施例2

1リットルのガラス製反応器に、実施例1.2で報告したように製造した25gの球状支持体を、500ccの無水ヘキサンと共に装填した。 40

0℃の温度で、11.5gのDEAC(ヘキサンで100g/lに希釈したDEAC)を非常に慎重に供給し、次いで、温度を50℃まで上昇させた。その混合物を約1時間攪拌した。液相を吸い上げ、DEACとの処理を繰り返した。終わりに、生成物を室温で新しいヘキサンで3回洗浄した。生成物を回収し、40℃の真空下で乾燥させた。生成物を回収し、40℃の真空下で乾燥させた。組成分析は、それらが15.9重量%のMg、54.3重量%のCl、5.5重量%のAl、14.1重量%のEtOHおよび0.5重量%のTiを含有することを示した。

このようにして得られた触媒を、上で報告した方法によりHDPEおよびLLDPE重合に使用した。結果を表1に示す。 50

## 【 0 0 5 1 】

実施例 33 . 1 付加物の製造

M g C l<sub>2</sub>に対して8重量%のT i ( O B u t )<sub>4</sub>を供給すること以外は、実施例 1 . 1 に記載の通りである。

3 . 2 脱アルコール化

最高温度が約20分間で達成されたという相違で実施例 1 . 2 に記載の通りである。最終生成物中のE t O H含量は、24 . 5重量%であった。

## 【 0 0 5 2 】

3 . 3 活性化

2リットルのガラス製反応器中に、3 . 2で報告したように製造した35gの球状付加物を、700ccの無水ヘキサンと共に装填した。

0 の温度で、54 . 4gのE A S C (ヘキサンで100g/lに希釈したE A S C)を非常に慎重に供給し、次いで、温度を50 まで上昇させた。その混合物を約1時間攪拌した。液相を吸い上げ、生成物を室温で新しいヘキサンで3回洗浄した。生成物を回収し、40 の真空下で乾燥させた。組成分析は、それらが20 . 2重量%のM g、66 . 7重量%のC l、2 . 5重量%のA l、1 . 8重量%のE t O Hおよび0 . 9重量%のT iを含有することを示した。

このようにして得られた触媒を、上で報告した方法によりH D P E重合に使用した。結果を表1に示す。

## 【 0 0 5 3 】

実施例 41 . 1 付加物の製造

85 . 87gの無水E t O Hを含有し、I K A R E 1 6 6 攪拌機を備えている反応容器に、室温で35gのT i ( O B u )<sub>4</sub>を加えた(M g C l<sub>2</sub>に対して40 . 8重量%)。次いで、その混合物を-11 . 4 に冷却し、85 . 75gのM g C l<sub>2</sub>(水分0 . 3%含有)を攪拌下に導入した。一旦M g C l<sub>2</sub>の追加が完了すると、温度を130 まで上昇させ、この値に約3時間維持した。その後、1600cm<sup>3</sup>のO B 5 5ワセリン油を導入し、温度を130 に維持しながら、攪拌を1500rpmに上げ、この値で2分間維持した。その時間の後、最終温度が12 を超えないように、攪拌下に維持され、かつ冷却されたヘキサンを含有する容器に混合物を排出した。12時間後、次いで回収された付加物の固形粒子をヘキサンで洗浄し、40 の真空下で乾燥させた。組成分析は、得られた球状支持体が19 . 4%のE t O H、13 . 3%のB u O H、0 . 14%のH<sub>2</sub>O、10 . 5%のM gおよび1 . 7%のT i(重量%)を含有することを示した。

## 【 0 0 5 4 】

実施例 51 . 1 付加物の製造

124 . 59gの無水E t O Hを含有し、I K A R E 1 6 6 攪拌機を備えている反応容器に、室温で6 . 8gのT i ( O E t )<sub>4</sub>を加えた(M g C l<sub>2</sub>に対し8重量%)。次いで、その混合物を-7 . 8 に冷却し、85 . 04gのM g C l<sub>2</sub>(水分0 . 3%含有)を攪拌下に導入した。一旦M g C l<sub>2</sub>の追加が完了すると、温度を125 まで上昇させ、この値で約3時間維持した。その後、1600cm<sup>3</sup>のO B 5 5ワセリン油を導入し、温度を125 に維持しながら、攪拌を1500rpmに上げ、この値に2分間維持した。その時間の後、最終温度が12 を超えないように、攪拌下に維持され、かつ冷却されたヘキサンを含有する容器に混合物を排出した。12時間後、次いで回収された付加物の固形粒子をヘキサンで洗浄し、40 の真空下で乾燥させた。組成分析は、得られた球状支持体(200g)が55 . 5%のE t O H、0 . 2%のH<sub>2</sub>Oおよび0 . 7%のT i(重量%)を含有することを示した。

## 【 0 0 5 5 】

実施例 6

## 1. 1 付加物の製造

126.32 gの無水EtOHを、IKA RE166 攪拌機を備えた反応容器に装填し、次いで-8.2 に冷却した。次いで、85.08 gのMgCl<sub>2</sub>と6.8 gのTiCl<sub>3</sub>(OEt)の混合物を、攪拌下に加えた(MgCl<sub>2</sub>に対して8重量%)。一旦MgCl<sub>2</sub>の追加が完了すると、温度を127 まで上昇させ、この値に約3時間維持した。その後、1600 cm<sup>3</sup>のOB55ワセリン油を導入し、温度を127 に維持しながら、攪拌を1500 rpmに上げ、この値に2分間維持した。その時間の後、最終温度が12 を超えないように、攪拌下に維持され、かつ冷却されたヘキサンを含有する容器に混合物を排出した。12時間後、次いで回収された付加物の固形粒子をヘキサンで洗浄し、40 の真空下で乾燥させた。組成分析は、得られた球状支持体(198.5 g)が53%のEtOH、1.5%のH<sub>2</sub>O、10.1%のMgおよび0.45%のTi(重量%)を含有することを示した。

10

【0056】

## 実施例 7

## 1. 1 付加物の製造

125.66 gの無水EtOHを、IKA RE166 攪拌機を備えた反応容器に装填し、次いで-6.7 に冷却した。次いで、85.54 gのMgCl<sub>2</sub>と6.8 gのTiCl<sub>2</sub>(OBu)(Ti<sup>(III)</sup>)としてのチタンの混合物を、攪拌下に加えた(MgCl<sub>2</sub>に対して8重量%)。一旦MgCl<sub>2</sub>の追加が完了すると、温度を125.3 まで上昇させ、この値に約3時間維持した。その後、1600 cm<sup>3</sup>のOB55ワセリン油を導入し、温度を125.3 に維持しながら、攪拌を1500 rpmに上げ、この値に2分間維持した。その時間の後、最終温度が12 を超えないように、攪拌下に維持され、かつ冷却されたヘキサンを含有する容器に混合物を排出した。12時間後、次いで回収された付加物の固形粒子をヘキサンで洗浄し、40 の真空下で乾燥させた。組成分析は、得られた球状支持体(193.45 g)が52.8%のEtOH、0.8%のBuOH、1.35%のH<sub>2</sub>O、10.5%のMg、30.8%のClおよび0.6%のTi(重量%)を含有することを示した。

20

【0057】

【表 1】

表 1

実施例	重合条件				ポリマーの特性		
	方法	触媒	C <sub>4</sub> <sup>-</sup> 溶液	活性	C <sub>4</sub> <sup>-</sup> ポリマー	X S	密度
	(種類)	(mg)	(g)	kgPol/gTi/h	(%)	(%)	(g/ml)
1	HDPE	80	-	190	-	-	-
	LLDPE(1)	50	150	380	4.6	3.4	0.928
	LLDPE(1)	50	180	290	6.1	6.6	0.925
	LLDPE(2)	50	200	140	6.3	2.1	0.9236
2	HDPE	60	-	220	-	-	-
	LLDPE	50	180	250	6.8	7.7	0.922
	LLDPE	51	200	240	7.9	11.6	0.919
3	HDPE	70	-	190	-	-	-

30

40

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 03/07227

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 7 C08F10/00 C08F4/02		
According to international Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C08F		
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 practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, COMPENDEX		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 553 805 A (SPHERILENE SRL) 4 August 1993 (1993-08-04) column 3, line 4 -column 4, line 41 column 4, line 46 -column 5, line 13 examples 1-3 claims 1,5,7,15,17-21	1-8,11, 13-21
X	US 4 399 054 A (FERRARIS MARIO ET AL) 16 August 1983 (1983-08-16) column 1, line 67 -column 2, line 18 column 2, line 50 - line 60 column 3, line 1 - line 41 examples 1-4 claims 1,3,4	1-13
-/--		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in 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 document 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		Date of mailing of the international search report
23 October 2003		04/11/2003
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5018 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Denis, C

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 03/07227

C/(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 726 261 A (CUFFIANI ILLARO ET AL) 10 March 1998 (1998-03-10) column 3, line 20 - column 4, line 16 column 4, line 31 - line 57 examples 1-4 -----	1, 14-21

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/EP 03/07227

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0553805	A	04-08-1993	IT 1262935 B	22-07-1996
			AT 165103 T	15-05-1998
			AU 655527 B2	22-12-1994
			AU 3215893 A	05-08-1993
			BR 9300451 A	03-08-1993
			CA 2088526 A1	01-08-1993
			CN 1075486 A ,B	25-08-1993
			CN 1120048 A ,B	10-04-1996
			DE 69317915 D1	20-05-1998
			DE 69317915 T2	05-11-1998
			DK 553805 T3	11-05-1998
			EP 0553805 A1	04-08-1993
			ES 2116359 T3	16-07-1998
			FI 930402 A	01-08-1993
			IL 104561 A	31-08-1995
			JP 3297120 B2	02-07-2002
			JP 6041217 A	15-02-1994
			JP 3313170 B2	12-08-2002
			JP 7133313 A	23-05-1995
			KR 268816 B1	16-10-2000
			MX 9300536 A1	29-07-1994
			NO 930349 A	02-08-1993
			RU 2116319 C1	27-07-1998
			US 5578541 A	26-11-1996
			ZA 9300665 A	02-09-1993
US 4399054	A	16-08-1983	IT 1098272 B	07-09-1985
			AR 221246 A1	15-01-1981
			AT 362934 B	25-06-1981
			AT 560979 A	15-11-1980
			AU 530535 B2	21-07-1983
			AU 5005479 A	28-02-1980
			BE 878347 A1	21-02-1980
			BR 7905362 A	27-05-1980
			CA 1137069 A1	07-12-1982
			CH 644136 A5	13-07-1984
			DE 2933997 A1	06-03-1980
			DK 343079 A ,B,	23-02-1980
			ES 483523 A1	16-04-1980
			FI 792547 A ,B,	23-02-1980
			FR 2434180 A1	21-03-1980
			GB 2029840 A ,B	26-03-1980
			GR 73629 A1	26-03-1984
			IN 152966 A1	12-05-1984
			JP 1668776 C	29-05-1992
			JP 3027566 B	16-04-1991
			JP 55029591 A	01-03-1980
			MX 152392 A	10-07-1985
			NL 7906259 A ,B,	26-02-1980
			NO 792683 A ,B,	25-02-1980
			PH 16241 A	11-08-1983
			PT 70081 A	01-09-1979
			SE 446402 B	08-09-1986
			SE 7906869 A	23-02-1980
			SG 44583 G	27-07-1984
			SU 1080731 A3	15-03-1984
			ZA 7904332 A	27-08-1980



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/EP 03/07227

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5726261 A	10-03-1998	IT 1262934 B	22-07-1996
		US 5585317 A	17-12-1996
		AT 165843 T	15-05-1998
		AU 655526 B2	22-12-1994
		AU 3215793 A	05-08-1993
		BR 9300391 A	03-08-1993
		CA 2088525 A1	01-08-1993
		CN 1075485 A , B	25-08-1993
		CN 1117499 A	28-02-1996
		DE 69318318 D1	10-06-1998
		DE 69318318 T2	19-11-1998
		DK 553806 T3	07-10-1998
		EP 0553806 A1	04-08-1993
		ES 2117061 T3	01-08-1998
		FI 930403 A	01-08-1993
		IL 104562 A	31-10-1995
		JP 3285637 B2	27-05-2002
		JP 6065314 A	08-03-1994
		KR 250336 B1	01-04-2000
		MX 9300533 A1	29-07-1994
		NO 930348 A	02-08-1993
		RU 2118330 C1	27-08-1998
		ZA 9300664 A	02-09-1993

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT, BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HU,IE,IT,LU,MC,NL,PT,RO,SE,SI,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA, GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ, EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,M W,MX,MZ,NO,NZ,OM,PH,PL,PT,RO,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 エヴァンゲリスティ, ダニエル

イタリア、アイ - 4 4 1 0 0 フェラーラ、ヴィア デル キャンボ、2 8

(72)発明者 プリタ, ディエゴ

イタリア、アイ - 4 4 1 0 0 フェラーラ、ヴィア ムリネット、6 3

(72)発明者 コリーナ, ジャンニ

イタリア、アイ - 4 4 0 4 4 フェラーラ、アイオーシー・カッサーナ、ヴィア トゥエンティー  
ファースト アプリル 1 9 4 5、3

F ターム(参考) 4J128 AA01 AB01 AC02 AC06 AC07 AC10 AC20 AC22 AC28 AC32  
AC39 AD01 AD02 AD05 AD06 AD07 BA00A BA01A BA01B BA02A  
BB00A BB01A BB01B BB02A BC15A BC15B BC16B BC17B BC19A BC34B  
CA16A CA16B CB24A CB24B CB25A CB25B CB27A CB27B CB42A CB42B  
CB47A CB53A CB53B CB62A CB62B DB03A DB03B DB03C DB04A DB04B  
DB04C DB05A DB05B DB05C DB08A DB08B DB08C EA01 EB02 EB03  
EB04 EB05 EC01 EC02 FA01 FA02 FA04 GA08 GA21 GB02