

【公報種別】特許公報の訂正

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成30年7月25日(2018.7.25)

【特許番号】特許第6351719号(P6351719)

【登録日】平成30年6月15日(2018.6.15)

【特許公報発行日】平成30年7月4日(2018.7.4)

【年通号数】特許・実用新案公報2018-025

【出願番号】特願2016-526498(P2016-526498)

【訂正要旨】特許権者の住所の誤載により下記のとおり全文を訂正する。

【国際特許分類】

C 08 F 210/16 (2006.01)

C 08 F 4/654 (2006.01)

【F I】

C 08 F 210/16

C 08 F 4/654

【記】別紙のとおり

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6351719号
(P6351719)

(45) 発行日 平成30年7月4日(2018.7.4)

(24) 登録日 平成30年6月15日(2018.6.15)

(51) Int.Cl.

C08F 210/16 (2006.01)
C08F 4/654 (2006.01)

F 1

C08F 210/16
C08F 4/654

請求項の数 5 (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2016-526498 (P2016-526498)
 (86) (22) 出願日 平成26年7月1日 (2014.7.1)
 (65) 公表番号 特表2016-525597 (P2016-525597A)
 (43) 公表日 平成28年8月25日 (2016.8.25)
 (86) 國際出願番号 PCT/EP2014/063896
 (87) 國際公開番号 WO2015/010857
 (87) 國際公開日 平成27年1月29日 (2015.1.29)
 審査請求日 平成28年1月13日 (2016.1.13)
 (31) 優先権主張番号 13177342.6
 (32) 優先日 平成25年7月22日 (2013.7.22)
 (33) 優先権主張国 歐州特許庁 (EP)

前置審査

(73) 特許権者 513076604
 バーゼル・ポリオレフィン・イタリア・ソチエタ・ア・レスポンサビリタ・リミタータ
 イタリア 20121 ミラノ ヴィア・ポンタッチョ 10
 (74) 代理人 100100354
 弁理士 江藤 聰明
 (72) 発明者 マーラ・デストロ
 イタリア共和国 フェラーラ アイ-44
 122 ピアツツァーレ・グイード・ドネガニ 12 バーゼル・ポリオレフィン・イタリア・ソチエタ・ア・レスポンサビリタ・リミタータ内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】プロピレンコポリマーから作成した滅菌可能製品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

4 . 0 ~ 5 . 4 重量 % のエチレン単位を含有するプロピレン - エチレンコポリマーの調製プロセスであって、以下の成分を接触させることによって得られた生成物を含む触媒系の存在下において、プロピレン及びエチレンを共重合させるステップを備え、前記以下の成分とは、

(a) ハロゲン化マグネシウムと、少なくとも Ti - ハロゲン結合を有し、一方が供与体総量に対して 40 ~ 90 モル % の分量で存在してスクシネット類より選択され、他方が 1 , 3 - ジエーテル類より選択される少なくとも 2 つの電子供与体化合物を有するチタン化合物とを含む固体触媒成分と、

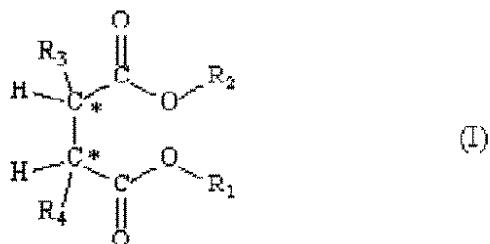
(b) アルミニウムヒドロカルビル化合物と、

(c) 任意で外部電子供与体化合物とであるプロセス。

【請求項 2】

前記スクシネットは、化学式 (I) で表され、

【化1】

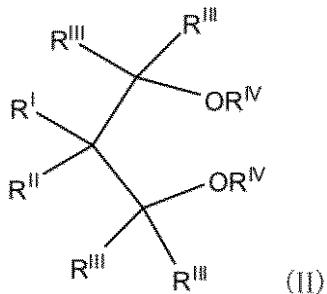


ラジカル R 1 及び R 2 は、互いに等しいか又は異なり、任意でヘテロ原子を含有する、
炭素数 1 ~ 20 の直鎖又は分岐状のアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリ
ール基、アリールアルキル基、又はアルキルアリール基であり、ラジカル R 3 及び R 4 は
、互いに等しいか又は異なり、これらのうちの少なくとも一方が分岐アルキルであるとい
う条件で、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 3 ~ 20 のシクロアルキル基、炭素数 5
~ 20 のアリール基、アリールアルキル基、又はアルキルアリール基であり、前記化合物
は、化学式 (I) の構造において特定される 2 つの非対称炭素原子に対して、タイプ (S
, R) 又は (R, S) の立体異性体である請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項3】

前記 1, 3 - ジエーテルは、化学式 (II) で表され、

【化2】



R I 及び R II は、同一か又は異なり、水素若しくは 1 つ以上の環状構造も形成し得る
直鎖又は分岐状の炭素数 1 ~ 18 の炭化水素基であり、R III 基は、互いに等しいか又
は異なり、水素又は炭素数 1 ~ 18 の炭化水素基であり、R IV 基は、互いに等しいか異
なり、水素であり得ない場合を除いて、R III I と同一の意味を有し、R I ~ R IV 基は
各々、ハロゲン、N、O、S、及び Si より選択されたヘテロ原子を含有し得る請求項 1
又は 2 に記載のプロセス。

【請求項4】

前記触媒成分 (a) は、15 ~ 80 μm の範囲の平均粒子径を有する請求項 1 ~ 3 のい
ずれか一項に記載のプロセス。

【請求項5】

前記スクシネットは、前記触媒成分 (a) 中の供与体の総量に対して 40 ~ 90 モル %
の範囲の分量で存在する請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載のプロセス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、プロピレンコポリマーを含む滅菌可能製品に係る。特に、本発明は、加熱滅
菌後にも良好な光学特性を有する成形同時充填での適用例等、ヘルスケア又は医療における
適用例で使用される製品に係る。本発明はまた、プロピレンコポリマーの作成プロセス
に係る。

【背景技術】

【0002】

10

20

30

40

50

プロピレンポリマーは、ヘルスケア及び医療における適用例で使用される製品の製造材料として、益々成功を収めてきている。これらの製品には、オートクレーブによって滅菌可能な、生体液体のボトル、バッグ、又はパウチ等の容器、シリンジ、及びその他の品目が含まれる。このように成功を遂げてきたのは、機械的特性と滅菌処理への耐性のバランスが良好であるためである。この種の適用例に用いられる材料の特性として、滅菌のための加熱処理後に劣化しないことが重要である。特に、医療／ヘルスケアで用いる容器は、その内容物を検査することができるよう、滅菌後も可能な限りその透明性を維持する必要がある。

【0003】

プロピレンポリマーの滅菌耐性を改善するいくつかの試みがなされてきた。通常、改善には基材の複雑化を伴う。 10

【0004】

例えば、EP1849826B1号は、異相プロピレンコポリマー及びエチレンホモポリマーを含有するポリオレフィン組成物を含む滅菌用製品について記述している。

【0005】

またEP2176340B1号は、マトリクス樹脂と、分散相としての弾性樹脂とを含み、マトリクス樹脂はプロピレンホモポリマー及びプロピレンコポリマーを含む滅菌可能なポリプロピレン組成物に係る。

【0006】

またWO2012/084768号は、点滴ボトルの場合、制作に用いられる、弾性と透明性とのバランスが良好なプロピレンポリマーについて記述している。この組成物は、1.0～5.0%のエチレン由来単位を含む60～90%のプロピレン結晶コポリマーと、18～32%のエチレン由来単位を含む10～40%のプロピレンコポリマーとを含み、1.0～2.0g/10分のメルトフローレートを有する。 20

【0007】

現在までに、特定のプロピレンランダムコポリマーを用いることにより、加熱滅菌後にも驚くほど良好な光学特性（透明性）を示す製品を製造できることが分かっている。この結果は、コモノマーの量の関数としての、特に加熱滅菌後の透明性が直線状の挙動からずれを示すという予期しなかった発見に基づくものである。

【発明の概要】

【0008】

従って、本発明の目的は、4.0～5.4重量%、好ましくは4.3～5.3重量%、より好ましくは4.6～5.2重量%のエチレン単位を含有し、1.0～3.0g/10分、好ましくは1.5～2.5g/10分のメルトフローレート「L」の値（230、2.16Kg）を有するプロピレン-エチレンコポリマーを含むヘルスケア又は医療用の製品を提供することにある。

【0009】

本発明は、あらゆる種別のヘルスケア又は医療用の製品に関する。これらの製品の例として、

- ボトル、バイアル、アンプル、プリスター等の剛性容器、
 - バッグ、パウチ、折り畳みボトル、蓋ストック等のフレキシブル容器、
 - フィルム等のその他の包装品、
 - シリンジ、導管、針ハブ及びプロテクタ、吸入具、フィルタ及びフィルタハウジング、採血システム等のデバイス、
 - 病院消耗品
- が挙げられる。

【0010】

本発明に係る製品のうち、特に興味を引く製品として、成形同時充填（BFS）技術によって作成される製品がある。この技術は、液体充填容器の無菌製造に用いる製造プロセスをいう。BFSの基本コンセプトは、機械内の無菌包囲領域において連続プロセスで容 50

器の形成、充填、及び封止を行うことである。従ってその技術は、非経口製剤及び点滴、眼科用製品及び吸入製品のバイアル充填を行うための、無菌薬剤液体投与形態の作成に用いることができる。

【0011】

本発明の製品は、加熱滅菌の前後を問わず、良好な光学特性、特に良好な透明性を示す。

【0012】

本発明のヘルスケア又は医療用の製品提供に用いられるプロピレン - エチレンコポリマーは、通常、ランダムコポリマーと称されるが、良好な光学特性を有する。これらは通常、何らの清澄剤又は核形成剤をも加えない状態で、1mm試験片で測定したヘイズ値が40%未満、好ましくは35%未満、さらに好ましくは30%未満である。加熱滅菌が施された後には、その光学特性は悪化するものの、1mm試験片で測定したヘイズ値は依然として許容範囲であり、通常45%未満である。

【0013】

本発明に係る製品において用いられるプロピレン - エチレンコポリマーは、通常、

- 135 ~ 140 °C の融点 (T_m) と、
- 10.0 ~ 15.0 重量 % の室温におけるキシレン可溶性画分と、
- 加熱滅菌前後を問わず、700 MPa 未満の曲げ弾性率と、
- 4.0 超、好ましくは 5.0 超の分子量分布 M_w / M_n と

を有する。

【0014】

4.0 ~ 5.4 重量 % のエチレン単位を含有する本発明の製品に用いられるプロピレン - エチレンコポリマーは、以下の成分を接触させることによって得られる生成物を含む触媒系の存在下で実施される、本発明の他の目的を示すプロセスによって得ることができ、以下の成分とは、

(a) ハロゲン化マグネシウムと、少なくとも Ti - ハロゲン結合を有し、一方が供与体総量に対して 40 ~ 90 モル % の分量で存在してスクシネット類より選択され、他方が 1,3 - ジエーテル類より選択される少なくとも 2 つの電子供与体化合物を有するチタン化合物とを含む固体触媒成分と、

(b) アルミニウムヒドロカルビル化合物と、

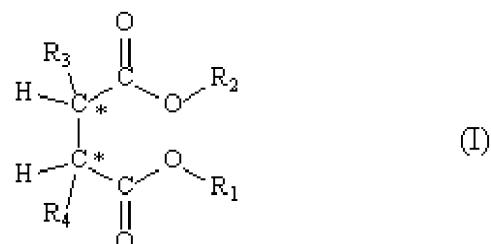
(c) 任意で外部電子供与体化合物とである。

【0015】

スクシネットは、化学式 (I) で表されるスクシネット類より選択されることが好ましく、

【0016】

【化1】



【0017】

ラジカル R1 及び R2 は、互いに等しいか又は異なり、任意でヘテロ原子を含有する、炭素数 1 ~ 20 の直鎖又は分岐状のアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、アリールアルキル基、又はアルキルアリール基であり、ラジカル R3 及び R4 は、互いに等しいか又は異なり、これらのうちの少なくとも一方が分岐状アルキルであるという条件で、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 3 ~ 20 のシクロアルキル基、炭素数 5 ~ 20 のアリール基、アリールアルキル基、又はアルキルアリール基であり、化合物は

10

20

30

40

50

、化学式(Ⅰ)の構造において特定される2つの非対称炭素原子に対して、タイプ(S,R)又は(R,S)の立体異性体である。R₁及びR₂は、炭素数1~8のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アリールアルキル基本、及びアルキルアリール基であることが好ましい。R₁及びR₂が第1アルキル類、特に分岐状第1アルキル類より選択される化合物であることが特に好ましい。好適なR₁基及びR₂基の例として、メチル、エチル、n-プロピル、n-ブチル、イソブチル、ネオペンチル、2-エチルヘキシルが挙げられる。エチル、イソブチル、及びネオペンチルが特に好ましい。R₃ラジカル及び/又はR₄ラジカルがイソプロピル、sec-ブチル、2-ペンチル、3-ペンチル、又はシクロヘキシル、シクロペンチル、シクロヘキシルメチル等のシクロアルキル類等の第2アルキル類である化合物が特に好ましい。

10

【0018】

上述の化合物の例として、ジエチル2,3-ビス(トリメチルシリル)スクシネット、ジエチル2,3-ビス(2-エチルブチル)スクシネット、ジエチル2,3-ジベンジルスクシネット、ジエチル2,3-ジイソプロピルスクシネット、ジイソブチル2,3-ジイソプロピルスクシネット、ジエチル2,3-ビス(シクロヘキシルメチル)スクシネット、ジエチル2,3-ジイソブチルスクシネット、ジエチル2,3-ジネオペンチルスクシネット、ジエチル2,3-ジシクロペンチルスクシネット、ジエチル2,3-ジシクロヘキシルスクシネットの純粋な(S,R)(S,R)形態、混合体としての(S,R)(S,R)形態、または任意でラセミ体としての(S,R)(S,R)形態が挙げられる。

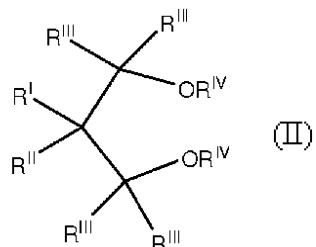
【0019】

20

上述の1,3-ジエーテル類のうち、化学式(Ⅱ)の化合物が特に好適であり、

【0020】

【化2】



30

【0021】

R_I及びR_{II}は、同一か又は異なり、水素若しくは1つ以上の環状構造も形成し得る直鎖又は分岐状の炭素数1~18の炭化水素基であり、R_{III}基は、互いに等しいか又は異なり、水素又は炭素数1~18の炭化水素基であり、R_{IV}基は、互いに等しいか異なり、水素であり得ない場合を除いて、R_{II}と同一の意味を有し、R_I~R_{IV}基は各々、ハロゲン、N、O、S、及びSiより選択されたヘテロ原子を含有し得る。R_{IV}は、炭素原子が1~6のアルキルラジカルであることが好ましく、メチルであることがより好ましく、R_{II}ラジカルは、水素であることが好ましい。さらに、R_Iがメチル、エチル、プロピル、又はイソプロピルである場合、R_{II}は、エチル、プロピル、イソブロピル、ブチル、イソブチル、tert-ブチル、イソペンチル、2-エチルヘキシル、シクロペンチル、シクロヘキシル、メチルシクロヘキシル、フェニル、又はベンジルとすることができる。またR_Iが水素である場合、R_{II}は、エチル、ブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、2-エチルヘキシル、シクロヘキシルエチル、ジフェニルメチル、p-クロロフェニル、1-ナフチル、1-デカヒドロナフチルとすることができる。R_I及びR_{II}は同一とすることもでき、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、tert-ブチル、ネオペンチル、フェニル、ベンジル、シクロヘキシル、シクロペンチルとすることができる。

40

【0022】

有利に用いることのできる1,3-ジエーテル類の具体例として、2-(2-エチルヘキシル)1,3-ジメトキシプロパン、2-イソプロピル-1,3-ジメトキシプロパン

50

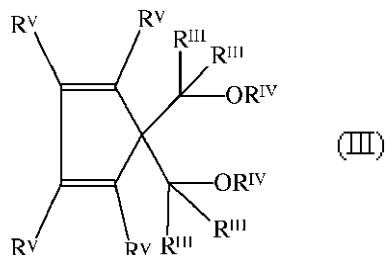
、2 - プチル - 1 , 3 - ジメトキシプロパン、2 - sec - プチル - 1 , 3 - ジメトキシプロパン、2 - シクロヘキシリ - 1 , 3 - ジメトキシプロパン、2 - フェニル - 1 , 3 - ジメトキシプロパン、2 - クミル - 1 , 3 - ジメトキシプロパン、2 - (2 - フェニルエチル) - 1 , 3 - ジメトキシプロパン、2 - (2 - シクロヘキシリエチル) - 1 , 3 - ジメトキシプロパン、2 - (p - クロロフェニル) - 1 , 3 - ジメトキシプロパン、2 - (ジフェニルメチル) - 1 , 3 - ジメトキシプロパン、2 (1 - ナフチル) - 1 , 3 - ジメトキシプロパン、2 (p - フルオロフェニル) - 1 , 3 - ジメトキシプロパン、2 (1 - デカヒドロナフチル) - 1 , 3 - ジメトキシプロパン、2 (p - tert - プチルフェニル) - 1 , 3 - ジメトキシプロパン、2 , 2 - ジシクロヘキシリ - 1 , 3 - ジメトキシプロパン、2 , 2 - ジエチル - 1 , 3 - ジメトキシプロパン、2 , 2 - ジブチル - 1 , 3 - ジメトキシプロパン、2 , 2 - ジエチル - 1 , 3 - ジエトキシプロパン、2 , 2 - ジシクロペンチル - 1 , 3 - ジメトキシプロパン、2 , 2 - ジブチル - 1 , 3 - ジエトキシプロパン、2 - メチル - 2 - エチル - 1 , 3 - ジメトキシプロパン、2 - メチル - 2 - ブロピル - 1 , 3 - ジメトキシプロパン、2 - メチル - 2 - ベンジル - 1 , 3 - ジメトキシプロパン、2 - メチル - 2 - フェニル - 1 , 3 - ジメトキシプロパン、2 - メチル - 2 - メチルシクロヘキシリ - 1 , 3 - ジメトキシプロパン、2 , 2 - ビス (p - クロロフェニル) - 1 , 3 - ジメトキシプロパン、2 , 2 - ビス (2 - フェニルエチル) - 1 , 3 - ジメトキシプロパン、2 , 2 - ビス (2 - シクロヘキシリエチル) - 1 , 3 - ジメトキシプロパン、2 - メチル - 2 - イソブチル - 1 , 3 - ジメトキシプロパン、2 - メチル - 2 - (2 - エチルヘキシリ) - 1 , 3 - ジメトキシプロパン、2 , 2 - ビス (2 - エチルヘキシリ) - 1 , 3 - ジメトキシプロパン、2 , 2 - ビス (p - メチルフェニル) - 1 , 3 - ジメトキシプロパン、2 - メチル - 2 - イソブロピル - 1 , 3 - ジメトキシプロパン、2 , 2 - ビス (シクロヘキシリメチル) - 1 , 3 - ジメトキシプロパン、2 , 2 - ジイソブチル - 1 , 3 - ジメトキシプロパン、2 , 2 - ジイソブチル - 1 , 3 - ジブトキシプロパン、2 - イソブチル - 2 - イソブロピル - 1 , 3 - ジメトキシプロパン、2 , 2 - ジ - sec - ブチル - 1 , 3 - ジメトキシプロパン、2 , 2 - ジ - tert - ブチル - 1 , 3 - ジメトキシプロパン、2 , 2 - ジネオペンチル - 1 , 3 - ジメトキシプロパン、2 - イソブロピル - 2 - イソペンチル - 1 , 3 - ジメトキシプロパン、2 - フェニル - 2 - ベンジル - 1 , 3 - ジメトキシプロパン、2 - シクロヘキシリ - 2 - シクロヘキシリメチル - 1 , 3 - ジメトキシプロパンが挙げられる。

【0023】

さらに、化学式(III)の1 , 3 - ジエーテル類が特に好ましく、

【0024】

【化3】



【0025】

RIVラジカルは、上述の意味と同一であり、RIIIラジカル及びRVラジカルは、互いに等しいか異なり、水素、好ましくはC1及びFであるハロゲン、直鎖又は分岐状の炭素数1~20のアルキルラジカル、炭素数3~20のシクロアルキルラジカル、炭素数

10

20

30

40

50

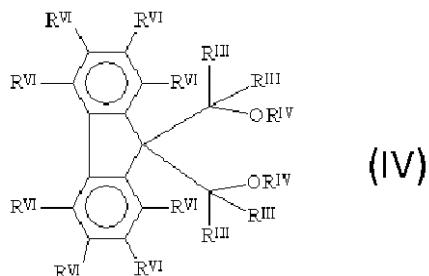
6～20のアリールラジカル、炭素数7～20のアルカリールラジカル、及び炭素数7～20のアラルキルラジカルより選択され、2つ以上のRVラジカルは、互いに結合して、好ましくはC1及びFであるハロゲン類、直鎖又は分岐状の炭素数1～20のアルキルラジカル、炭素数3～20のシクロアルキルラジカル、炭素数6～20のアリールラジカル、炭素数7～20のアルカリールラジカル、及び炭素数7～20アラルキルラジカルからなる群より選択されるRVIラジカルで任意で置換される、飽和又は不飽和の凝縮環状構造を形成することができ、ラジカルRV及びRVIは、任意で炭素原子又は水素原子、若しくはその双方の置換基として1つ以上のヘテロ原子を任意で含有する。

【0026】

化学式(I)及び(II)の1,3-ジエーテル類において、RIIIラジカルがすべて水素であり、RIVラジカルがすべてメチルであることが好ましい。さらに、化学式(III)の1,3-ジエーテル類において、RVラジカルのうちの2つ以上が互いに結合して、RVIラジカルで任意に置換される1つ以上の凝縮環状構造、好ましくはベンゼニックを形成するものが特に好ましい。化学式(IV)の化合物が特に好ましく、
10

【0027】

【化4】



【0028】

RVIラジカルは、互いに等しいか異なり、水素、好ましくはC1及びFであるハロゲン類、炭素原子又は水素原子の置換基としてN、O、S、P、Si、並びに特にC1及びFであるハロゲン類からなる群より選択される1つ以上のヘテロ原子を任意で含有する、直鎖又は分岐状の炭素数1～20のアルキルラジカル、炭素数3～20のシクロアルキルラジカル、炭素数6～20のアリールラジカル、炭素数7～20のアルキルアリールラジカル、及び炭素数7～20のアラルキルラジカルであり、ラジカルRIII及びRIVは、上述の化学式(II)で定義したものである。
30

【0029】

化学式(II)及び(III)を含む化合物の具体例として、

1,1-ビス(メトキシメチル)-シクロペントジエン、
1,1-ビス(メトキシメチル)-2,3,4,5-テトラメチルシクロペントジエン、
1,1-ビス(メトキシメチル)-2,3,4,5-テトラフェニルシクロペントジエン、
1,1-ビス(メトキシメチル)-2,3,4,5-テトラフルオロシクロペントジエン、
1,1-ビス(メトキシメチル)-3,4-ジシクロペンチルシクロペントジエン、
1,1-ビス(メトキシメチル)インデン、
1,1-ビス(メトキシメチル)-2,3-ジメチルインデン、
1,1-ビス(メトキシメチル)-4,5,6,7-テトラヒドロインデン、
1,1-ビス(メトキシメチル)-2,3,6,7-テトラフルオロインデン、
1,1-ビス(メトキシメチル)-4,7-ジメチルインデン、
1,1-ビス(メトキシメチル)-3,6-ジメチルインデン、
1,1-ビス(メトキシメチル)-4-フェニルインデン、
1,1-ビス(メトキシメチル)-4-フェニル-2-メチルインデン、
1,1-ビス(メトキシメチル)-4-シクロヘキシリインデン、
40

1,1-ビス(メトキシメチル)-7-(3,3,3-トリフルオロプロピル)インデン、

1,1-ビス(メトキシメチル)-7-トリメチルシリルインデン、

1,1-ビス(メトキシメチル)-7-トリフルオロメチルインデン、

1,1-ビス(メトキシメチル)-4,7-ジメチル4,5,6,7-テトラヒドロインデン、

1,1-ビス(メトキシメチル)-7-メチルインデン、

1,1-ビス(メトキシメチル)-7-シクロペンチルインデン、

1,1-ビス(メトキシメチル)-7-イソプロピルインデン、

1,1-ビス(メトキシメチル)-7-シクロヘキシリルインデン、

10

1,1-ビス(メトキシメチル)-7-tert-ブチルインデン、

1,1-ビス(メトキシメチル)-7-tert-ブチル-2-メチルインデン、

1,1-ビス(メトキシメチル)-7-フェニルインデン、

1,1-ビス(メトキシメチル)-2-フェニルインデン、

1,1-ビス(メトキシメチル)-1H-ベンズインデン、

1,1-ビス(メトキシメチル)-1H-2-メチルベンズインデン、

9,9-ビス(メトキシメチル)フルオレン、

【0030】

9,9-ビス(メトキシメチル)-2,3,6,7-テトラメチルフルオレン、

9,9-ビス(メトキシメチル)-2,3,4,5,6,7-ヘキサフルオロフルオレン、

20

9,9-ビス(メトキシメチル)-2,3-ベンゾフルオレン、

9,9-ビス(メトキシメチル)-2,3,6,7-ジベンゾフルオレン、

9,9-ビス(メトキシメチル)-2,7-ジイソプロピルフルオレン、

9,9-ビス(メトキシメチル)-1,8-ジクロロフルオレン、

9,9-ビス(メトキシメチル)-2,7-ジシクロペンチルフルオレン、

9,9-ビス(メトキシメチル)-1,8-ジフルオロフルオレン、

9,9-ビス(メトキシメチル)-1,2,3,4-テトラヒドロフルオレン、

9,9-ビス(メトキシメチル)-1,2,3,4,5,6,7,8-オクタヒドロフルオレン、

30

9,9-ビス(メトキシメチル)-4-tert-ブチルフルオレン

が挙げられる。

【0031】

上述のとおり、触媒成分(a)は、上述の電子供与体に加え、少なくともTi-ハロゲン結合とハロゲン化Mgとを有するチタン化合物を含む。ハロゲン化マグネシウムは、Ziegler-Natta触媒の担体として、特許文献により幅広く知られているアクティブ形態のMgCl₂であることが好ましい。特許文献USP4,298,718号及びUSP4,495,338号では、Ziegler-Natta触媒におけるこのような化合物の使用を最初に記している。これらの特許より、オレフィンの重合に用いる触媒の成分において担体又は共担体として用いるアクティブ形態の二ハロゲン化マグネシウムは、非アクティブハロゲン化物のスペクトルに現れる最も強い回折線で強度が低下し、最高強度がより強い線に対して低角度の方に変位するハロで代替される、X線スペクトルによって特徴付けられることが知られている。

40

【0032】

本発明の触媒成分において好適に用いられるチタン化合物は、TiC₁₄及びTiC₁₃であり、さらに、化学式Ti(OR)_{n-y}X_yで表されるTi-ハロアルコラート類を用いることもでき、nはチタンの原子価であり、yは1~n-1の間の数であり、Xはハロゲンであり、Rは1~10の炭素原子を有する炭化水素ラジカルである。

【0033】

触媒成分(a)は、15~80μm、より好ましくは20~70μm、さらに好ましく

50

は 25 ~ 65 μm の範囲の平均粒子径を有する。上述のとおり、スクシネットは、供与体の総量に対して 40 ~ 90 重量% の範囲の分量で存在する。これは、50 ~ 85 重量% の範囲であることが好ましく、65 ~ 80 重量% の範囲であることがより好ましい。1,3-ジエーテルが残りの分量を構成することが好ましい。

【0034】

アルキル-A1 化合物 (b) は、例えば、トリエチルアルミニウム、トリ-n-ヘキシリアルミニウム、トリ-n-オクチルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウムより選択されることが好ましい。トリアルキルアルミニウムと、ハロゲン化アルキルアルミニウム、水素化アルキルアルミニウム、又は、A1Et2Cl 及び A1Et3Cl 等のアルキルアルミニウムセスキクロライドとの混合物を用いることもできる。

10

【0035】

好適な外部電子供与体化合物には、シリコン化合物、エーテル類、エチル 4-エトキシ安息香酸等のエステル類、アミン類、複素環化合物、特に 2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、ケトン類、及び 1,3-ジエーテル類が含まれる。好適な外部供与体化合物の他のクラスとして、化学式 Ra5Rb6Si(OR7)c のシリコン化合物の外部供与体があり、ここで a 及び b は 0 ~ 2 の整数であり、c は 1 ~ 3 の整数であり、(a + b + c) の合計は 4 であり、R5、R6、及び R7 は、1 ~ 18 の炭素原子を含み、任意でヘテロ原子を含有するアルキルラジカル、シクロアルキルラジカル、又はアリールラジカルである。メチルシクロヘキシリジメトキシシラン、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、2-エチルピペリジニル-2-t-ブチルジメトキシシラン、及び 1,1,1, トリフルオロプロピル-2-エチルピペリジニル-ジメトキシシラン、及び 1,1,1, トリフルオロプロピル-メチル-ジメトキシシランが特に好ましい。外部電子供与体化合物は、オルガノ-アルミニウム化合物と電子供与体化合物との間のモル比が 5 ~ 500、好ましくは 5 ~ 400、より好ましくは 10 ~ 200 となる量で用いられる。

20

【0036】

触媒形成成分は、例えば、プロパン、n-ヘキサン、又は n-ヘプタン等の液体不活性炭化水素溶媒に、約 60 °C 以下、好ましくは約 0 ~ 30 °C で約 6 秒 ~ 約 60 分間、接触させることができる。

【0037】

30

上述の触媒成分 (a) (b) 及び任意で (c) は、重量比 (b) / (a) が 0.1 ~ 10 の範囲となるような分量で、また化合物 (c) が存在する場合には重量比 (b) / (c) が以上に規定のモル比に対応する重量比となるような分量で、予備接触用容器に供給することができる。これらの成分は、10 ~ 20 °C の温度で 1 ~ 30 分間、予備接触されることが好ましい。予備接触容器は、通常、攪拌タンク反応器である。

【0038】

予備接触触媒は、その後、予備重合ステップの行われる予備重合反応器へ供給されることが好ましい。この予備重合ステップは、ループ反応器又は連続攪拌タンク反応器より選択された第 1 反応器内で実施することができ、通常、液相で実施される。液体媒体は、液体 - オレフィンモノマーを含み、任意で不活性炭化水素溶媒を添加する。この炭化水素溶媒は、トルエン等の芳香族、又はプロパン、ヘキサン、ヘプタン、イソブタン、シクロヘキサン、及び 2,2,4-トリメチルペンタン等の脂肪族のいずれかとすることができる。炭化水素溶媒を使用する場合、その量は、- オレフィンの総量に対して 40 重量% 未満、好ましくは 20 重量% 未満である。ステップ (i) a は、不活性炭化水素溶媒を用いずに実施されることが好ましい。

40

【0039】

この反応器における平均滞留時間は、通常、2 ~ 40 分であり、好ましくは 5 ~ 25 分である。温度は、10 °C ~ 50 °C の範囲であり、好ましくは 15 °C ~ 35 °C の範囲である。これらの条件を適用することにより、固体触媒成分 1 g 当たり 60 ~ 800 g、好ましくは固体触媒成分 1 g 当たり 150 ~ 500 g の好適な範囲の予備重合の程度を

50

達成することができる。ステップ(i)aはさらに、スラリー中の固体濃度が低いこと、通常、スラリー1リットル当たり固体が50～300gの範囲の濃度であることに特徴付けられる。

【0040】

触媒を好ましくは予備重合形態で含有するスラリーは、本発明のヘルスケア又は医療用製品に用いられるコポリマーが調製される気相又は液相の重合反応器に供給される。気相反応器の場合、それは通常、流動床又は攪拌固定床の反応器からなるか、一方が高速流動化条件下で作用し、他方ではポリマーが重力作用の下で流れる、相互接続された2つの重合ゾーンを備える反応器からなる。液相プロセスは、スラリー、溶液、又はバルク(液体モノマー)中のいずれかで行うことができる。この後者の技術が最も好適であり、連続攪拌タンク反応器、ループ反応器、又は栓流反応器等、種々の反応器内で実施することができる。重合は、通常、20～120°C、好ましくは40～85°Cの温度で実施される。重合が気相で実施される場合、動作圧力は、通常、0.5～10MPa、好ましくは1～5MPaの範囲である。バルク重合の場合、動作圧力は、通常、1～6MPa、好ましくは1.5～4MPaである。本発明に係るヘルスケア又は医療用製品に用いられるコポリマーは、液体モノマー中のエチレンとの混合物中で、より好ましくはループ反応器内で、プロピレンを重合することによって調製される。10

【0041】

分子量レギュレータとして、水素を用いることができる。

【0042】

従来、オレフィンポリマー中で用いられた、核形成剤、伸長用油、ミネラル充填剤、及びその他の有機顔料及び無機顔料等の添加物、充填剤、及び顔料を添加してもよい。タルク、炭酸カルシウム、及びミネラル充填剤等の無機充填剤の添加は、曲げ弾性率及びHDT等の機械的特性の改善もたらす。タルクは核形成効果も有する。20

【実施例】

【0043】

以下の実施例は、本発明を例示するために述べるものであり、限定を目的とするものでない。

【0044】

試験方法

供給ガスのモル比

ガス-クロマトグラフィーによって判定した。30

【0045】

付加物及び触媒の平均粒子径

「マルバーン計器2600」装置による単色レーザー光の光回折の原則に基づいて判定した。平均サイズはP50とした。

【0046】

コモノマー含有量

エチレンコモノマーの含有量は、フーリエ変換赤外分光計(FTIR)による空気バックグラウンドに対するサンプルのIRスペクトルの収集による赤外分光で判定した。計器データ取得パラメータは、40

- ページ時間：最短30秒
- 収集時間：最短3分
- アポダイゼーション：ハップ・ゲンゼル
- 解像度： 2 cm^{-1}

【0047】

サンプルの調製-油圧プレスを用いて、2枚のアルミニウム箔間に約g1のサンプルを押すことにより、厚いシートを得た。このシートから小さな断片を切断し、フィルムを成形した。フィルムの厚さ範囲として、0.02～0.05cm(8～20ミル)を推薦する。押圧温度は $180 \pm 10^\circ\text{C}$ (356°F)、 10 kg/cm^2 (142.2P)50

S I) で約 1 分であった。圧力を解放し、サンプルの押圧を解除して、室温へと冷却した。

【 0 0 4 8 】

押圧したフィルムサンプルのスペクトルを、吸収対波数 (cm⁻¹) で記録した。以下の測定を用いてエチレン含有量を算出した。

- 膜厚の分光標準化に用いられる 4 4 8 2 ~ 3 9 5 0 cm⁻¹ の組み合わせ吸収帯の面積 (A t)

- 8 0 0 ~ 6 9 0 cm⁻¹ の範囲におけるアイソタクチック無添加ポリプロピレンスペクトルと、次いでエチレン - プロピレンランダムコポリマーの参照スペクトルとの 2 つの適正な連続分光減法後の、 7 5 0 ~ 7 0 0 cm⁻¹ の吸収帯の面積 (A C 2)

- 8 0 0 ~ 6 9 0 cm⁻¹ の範囲におけるアイソタクチック無添加ポリプロピレンスペクトルと、次いでエチレン - プロピレンランダムコポリマーの参照スペクトルとの 2 つの適正な連続分光減法後の、 7 6 9 cm⁻¹ (最高値) における吸収帯の高さ (D C 4)

【 0 0 4 9 】

エチレン含有量を算出するために、既知量のエチレンのサンプルを用いて得られたエチレンの較正直線が必要であり、これをエチレンモル比 (% C 2 m) に対して A C 2 / A t をプロットすることによって得た。 G C 2 の傾斜は、直線回帰で算出した。

【 0 0 5 0 】

未知のサンプルのスペクトルを記録し、次いで未知のサンプルの (A t) 、 (A C 2) 、及び (D C 4) を算出した。サンプルのエチレン含有量 (% モル分画 C 2 m) から得た重量でのエチレン含有量は、以下のとおり算出した。

【 0 0 5 1 】

【 数 1 】

$$\% C2m = \frac{1}{Gc_2} \cdot \frac{Ac_2}{At}$$

【 0 0 5 2 】

メルトフロー率 (M F R 「 L 」)

I S O 1 1 3 3 (2 3 0 ° C 、 2 . 1 6 K g) に基づいて判定した。

【 0 0 5 3 】

融点 (T_m) 及び結晶化温度 (T_c)

ともに I S O 1 1 3 5 7 / 1 及び 3 の方法と同等である A S T M D 3 4 1 7 法に準じた示差走査熱量測定 (D S C) で判定した。

【 0 0 5 4 】

キシレン可溶性

以下のとおり、判定した。 2 . 5 g のポリマー及び 2 5 0 m l のキシレンを冷蔵装置及び磁気攪拌機を備えたガラスフラスコに導入した。 3 0 分で温度を溶媒の沸点まで上昇させた。次いでこのようにして得られた透明な溶液を還流下に保持し、さらに 3 0 分間攪拌した。その後、閉鎖したフラスコを 2 5 ° C の恒温水浴中で 3 0 分間、保持した。このようにして形成された固体を高速ろ紙でろ過した。窒素フロー下において加熱プレート上で加熱された、事前に重量測定したアルミニウム容器に 1 0 0 m l のろ液を注ぎ、溶媒を蒸発させて取り除いた。一定の重量が得られるまでこの容器を真空下において 8 0 ° C のオーブンで保持した。次いで室温においてキシレンに可溶のポリマーの重量パーセントを算出した。

【 0 0 5 5 】

曲げ弾性率 (M E F)

I S O 1 7 8 に基づいて判定した。

【 0 0 5 6 】

アイゾット衝撃強度

I S O 1 8 0 / 1 A に基づいて判定した。

10

20

30

40

50

【0057】

延性 - 脆性遷移温度 (DB / TT)

2軸衝撃耐性は、自動演算打撃ハンマーによる衝撃で判定した。円形ハンドパンチ（直徑 38 mm）で切斷することにより円形試験試料を得て、以下のとおり、試験片を得た。円形試験試料は、23 °Cで少なくとも12時間、50RHの条件下に置いた後、試験温度の恒温浴に1時間置いた。環状サポート上に載置した円形試料に打撃ハンマー（5.3 kg、1/2" 直径の半球パンチ）によって衝撃を加える間、力・時間曲線を検出した。使用した機械は、CEAST 6758/000型モデル番号2であった。DB / TTは、上述の衝撃試験が施された際、サンプルの50%が脆弱破壊する温度である。DB / TT測定に使用した試験片は、127 × 127 × 1.5 mmの寸法を有し、以下の方法で調製した。射出成形器は、90トンのクランプ力を有するNegri Bossi（登録商標）型（NB90）であった。金型は、矩形試験片（127 × 127 × 1.5 mm）であった。主要なプロセスパラメータを以下に報告する。

- ・背圧：20バール
- ・射出時間：3秒
- ・最大射出圧力：14 MPa
- ・油圧射出圧力；6～3 MPa
- ・第1保持油圧：4 ± 2 MPa
- ・第1保持時間：3秒
- ・第2保持油圧：3 ± 2 MPa
- ・第2保持時間：7秒
- ・冷却時間：20秒
- ・成形温度：60 °C
- ・融点：220～280 °C

【0058】

破壊時の降伏応力及び伸長

ISO527に基づいて判定した。

【0059】

試験片におけるヘイズ値

50トンのクランプ力を有するbattenefeld（登録商標）型BA500CD射出成形器を用いて試験片を調製した。挿入成形により、2つの試験片（各55 × 60 × 1 mm）を成形した。試験片は、相対湿度50 ± 5 %及び温度23 ± 1 °Cで12～48時間の条件下に置いた。試験に用いた計器は、G.E.1209ランプ及びフィルタCを備えたヘイズ計器UX-10を有するGardner測光器であった。計器較正は、サンプルを用いずに測定を実施し（0%ヘイズ値）、遮断光線により測定を実施する（100%ヘイズ値）ことによって実行した。測定及び演算の原則は、基準ASTM-D1003に準じた。ヘイズ値測定は、5つの試験片に対して実施した。

【0060】

フィルムにおけるヘイズ値

7 m / 分のフィルム引出し速度及び210～250 °Cの融点において、单ースクリュ-Collin押出機（スクリューの長さ / 直径の比：30）で各ポリマー組成物を押し出すことによって50 μmの厚さを有するキャスト膜を調製した。フィルムにおけるヘイズ値は、上述のとおり調製された50 μmの厚さの試験組成物フィルムにおいて判定した。測定は、フィルムの中央部から切斷した50 × 50 mmの部分について実施した。試験に用いた計器は、G.E.1209ランプ及びフィルタCを備えたヘイズ計器UX-10を有するGardner測光器であった。計器較正は、サンプルを用いずに測定を実施し（0%ヘイズ値）、遮断光線により測定を実施する（100%ヘイズ値）ことによって実行した。

【0061】

ボトルにおけるヘイズ値

10

20

30

40

50

試験片のヘイズ値測定について説明したのと同一の方法及び計器を用いた。試料ホルダで把持することのできる平坦なサンプルを得るために、ボトルの底部から1.4mmの厚さのサンプルを切断した。

【0062】

ボトルへの最高荷重

0.2g/rの精度の平衡と0.01mmの精度のマイクロメータを備えたInstron動力計を用いた。 $23 \pm 1^\circ\text{C}$ 及び50%の相対湿度の条件下に少なくとも10時間置いた後、ボトルを動力計の2つのプレート間に設置し、プレートの応力速度を5cm/分として圧縮した。ボトルが潰れた際の応力を記録し、その値をNで報告した。最高荷重値とは、10個のボトルに対して測定を繰り返した結果、得られた平均値である。

10

【0063】

滅菌手順

サンプルを、 121°C で窒素内圧が2.1バールに設定したスチーム滅菌オートクレーブSystec DX-65内に載置した。オートクレーブで20分間、処理を施した後、室温に冷却し、試験に先立って48時間、室温の条件下に置いた。

【0064】

実施例1C(比較例)

固体触媒成分の調製

500mLの4口丸底フラスコを窒素でバージし、ここに250mLのTiCl₄を0°Cで導入した。攪拌中、47μmの平均粒子径を有する10.0gのマイクロ回転槽円体MgCl₂·2·1C₂H₅OH(EP728769号の実施例1に記述の方法に従つて調製)と、Mg/スクシネートのモル比が15となるような分量のジエチル2,3-ジイソプロピルスクシネートとを添加した。温度を100°Cまで上昇させ、この値を60分間保持した。その後、攪拌を停止し、液体を取り出した。液体を取り出した後、新たなTiCl₄と、Mg/ジエーテルのモル比が30となるような分量の9,9-ビス(メキシメチル)フルオレンとを添加した。その後、温度を110°Cに上昇させ、攪拌下で30分間、保持した。85°Cで堆積及び取り出しを行った後、新たなTiCl₄を添加した。次いで温度を15分間で90°Cに上昇させた。90°Cで堆積及び取り出しを行った後、固体を60°Cにて無水ヘキサン($3 \times 100\text{ml}$)で3度洗浄した後、25°Cにて無水ヘキサン($3 \times 100\text{ml}$)でさらに3度洗浄した。得られた固体触媒成分は、その重量に対して総量12.0重量%の内部電子供与体を有した。

20

【0065】

触媒系の調製-予備接触

これを重合反応器に導入するのに先立ち、表1に報告した条件下で、上述の固体触媒成分をアルミニウム-トリエチル(TEAL)及びジシクロペンチルジメトキシシラン(D供与体)に接触させた。

【0066】

予備重合

次いで触媒系を重合反応器に導入するのに先立ち、9分間の滞留時間、液体プロピレンに懸濁させることにより、20°Cでの予備重合処理を施す。

30

【0067】

重合

液相ループ反応器の連続モードで重合を実施した。分子量レギュレータとして水素を用いた。重合ステップで出現したポリマー粒子にスチーム処理を施すことにより、未反応モノマーを除去し、窒素フロードで乾燥した。

【0068】

主要な予備接触、予備重合、及び重合の条件と、重合反応器に供給されるモノマー及び水素の分量を表1に報告する。得られたポリマーの特徴データを表2に報告する。

【0069】

その後、ポリマー粒子を押出機に導入し、1500ppmのIrganox 1010、

50

900 ppmのIrgafos 168、150 ppmのDHT-4Aで混合した。前述のIrganox 1010とは、ペントエリトリチルテトラキス(3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパンオートであり、Irgafos 168はトリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)フォスファイトであり、双方ともチバガイギーより市販されている。ポリマー粒子は、ツインスクリュー押出機により、250 rpmの回転速度、及び200~250°Cの融点にて窒素雰囲気下で押し出される。

【0070】

ボトル試料の調製

円筒形の1Lボトル(35g)を、例えば、ブロー成形機械AUTOMA SPEED 3Mの押出連続傾斜シャトルで組成物から調製した。主要なプロセスパラメータは、以下のとおりである。

- ・スクリュー直径：70mm
- ・長さ／直径(L/D)の比：24
- ・融点：250°C
- ・成形温度：25°C

ボトルは、ヘイズ値及び最高荷重特性について試験した。特徴結果を表2に報告する。

【0071】

実施例2及び3C(比較例)

重合の進行は、欧州特許EP 782587号に記載のとおり、ライザーとダウンカマーノの2つの相互連結重合ゾーンを含む気相重合反応器である反応器において連続モードで実施されたこと、20ppmのLuperox 101による造粒ステップが追加されたこと以外、実施例1Cに準じて実施した。

【0072】

主要な予備接触、予備重合、及び重合の条件と、重合反応器に供給されるモノマー及び水素の分量を表1に報告する。得られたポリマー及びボトルの特徴データを表2に報告する。

【0073】

10

20

【表1】

表1 プロセス条件

実施例		1 C	2	3 C
T E A L / 外部供与体	w t / w t	5 . 1	3	3
T E A L / 触媒	w t / w t	2 8	6	8
T E A L / C ₃ ⁻	K g / t	0 . 1 7	N / A	N / A
温度	° C	7 0	7 0	7 0
圧力	b a r - g	3 8 . 9	2 5	2 5
スプリット ホールドア ップライザ ー	w t %	N / A	3 9	4 2
スプリット ホールドア ップダウン カマー	w t %	N / A	6 1	5 8
C ₂ ⁻ ライザ ー	m o l e %	N / A	2 . 7	2 . 4
C ₂ ⁻ 供給	K g / h	2 . 1	N / A	N / A
H ₂ / C ₃ ⁻ ライザー	m o l / m o l	N / A	0 . 0 0 7	0 . 0 1
H ₂ 供給濃度	p p m	7 5 0	N / A	N / A

注意 : C₂⁻ = エチレン、 C₃⁻ = プロピレン、 H₂ = 水素、 N / A = 適用不可

【0074】

10

20

【表2】

表2 ポリマー及びボトルの特性

実施例		1 C	2	3 C
M F R	g / 1 0 '	1 . 7	0 . 7 0	0 . 8 2
ビスブレーキング 後のM F R	g / 1 0 '	N / A	2 . 2 2	1 . 9 3
エチレン単位	% w t	3 . 0	4 . 9	5 . 5
M_w / M_n		n / a	6 . 9	6 . 1
X S	%	5 . 2	1 2 . 2	1 4 . 1
T m	° C	1 4 6 . 6	1 3 7 . 0	1 3 4 . 2
T c	° C	1 0 0 . 6	9 2 . 2	8 8 . 6
M E F	M P a	1 0 3 1	5 7 0	5 3 0
滅菌後のM E F	M P a	1 1 3 1	6 5 0	5 9 0
アイゾット衝撃 2 3 ° C	k J / m ²	1 1 . 0	1 4 . 1	2 7 . 7
アイゾット衝撃 0 ° C	k J / m ²	n / a	4 . 4	6 . 9
アイゾット衝撃 - 2 0 ° C	k J / m ²	n / a	2 . 5	2 . 7
D / B T T	° C	> 1 0	- 3 . 0	- 7 . 0
降伏応力	M P a	2 3 . 8	2 0 . 3	1 9 . 0
破壊時の伸長	%	6 0 8	4 6 0	4 6 0
1 m m 試験片におけるヘイズ値	%	4 5 . 7	2 7 . 4	2 4 . 1
ヘイズ値 / 滅菌後 試験片	%	n / a	4 2 . 6	4 6 . 0
5 0 μ キャストフ ィルムにおけるヘ イズ値	%	n / a	0 . 1	0 . 3
ヘイズ値 / 滅菌後 フィルム	%	n / a	1 1 . 8	1 5 . 2
1 リットルボトル におけるヘイズ値 (3 5 g r)	%	4 6 . 3	2 4 . 5	2 8 . 5
ヘイズ値 / 滅菌後 ボトル	%	4 8 . 4	2 9 . 2	3 3 . 8
ボトルへの最高荷 重値	N	3 1 8	1 8 5	1 6 5

注意 : N / A = 適用不可、 n / a = 利用不可

フロントページの続き

(72)発明者 マルコ・シララフォーニ

イタリア共和国 フェラーラ アイ - 44122 ピアッツァーレ・グイード・ドネガニ 12
バーゼル・ポリオレフィン・イタリア・ソチエタ・ア・レスポンサビリタ・リミタータ内

(72)発明者 パオラ・マッサリ

イタリア共和国 フェラーラ アイ - 44122 ピアッツァーレ・グイード・ドネガニ 12
バーゼル・ポリオレフィン・イタリア・ソチエタ・ア・レスポンサビリタ・リミタータ内

(72)発明者 ティジアナ・カブート

イタリア共和国 フェラーラ アイ - 44122 ピアッツァーレ・グイード・ドネガニ 12
バーゼル・ポリオレフィン・イタリア・ソチエタ・ア・レスポンサビリタ・リミタータ内

(72)発明者 アレッサンドロ・グイディチーニ

イタリア共和国 フェラーラ アイ - 44122 ピアッツァーレ・グイード・ドネガニ 12
バーゼル・ポリオレフィン・イタリア・ソチエタ・ア・レスポンサビリタ・リミタータ内

審査官 柳本 航佑

(56)参考文献 特開2001-181344(JP,A)

特開平10-058526(JP,A)

特開平03-277528(JP,A)

欧州特許出願公開第02722348(EP,A1)

特表2014-510819(JP,A)

国際公開第2012/139897(WO,A1)

米国特許出願公開第2009/0192271(US,A1)

特表2008-540756(JP,A)

米国特許出願公開第2010/0247375(US,A1)

特表2012-530170(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F 210/00 - 210/18

C08F 4/60 - 4/70