

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-31296

(P2010-31296A)

(43) 公開日 平成22年2月12日(2010.2.12)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 8 F 4/654 (2006.01)	C O 8 F 4/654	4 J 1 2 8
C O 8 F 10/00 (2006.01)	C O 8 F 10/00 5 1 0	

審査請求 有 請求項の数 13 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2009-260467 (P2009-260467)	(71) 出願人	507141712
(22) 出願日	平成21年11月13日 (2009.11.13)		ウエストレイク ロングビュー コーポレ
(62) 分割の表示	特願2000-602688 (P2000-602688)		イション
	の分割		アメリカ合衆国, テキサス 77056,
原出願日	平成11年3月3日 (1999.3.3)		ヒューストン, ポスト オーク プールバ
			ード 2801, スイート 600
		(74) 代理人	100099759
			弁理士 青木 篤
		(74) 代理人	100077517
			弁理士 石田 敬
		(74) 代理人	100087413
			弁理士 古賀 哲次
		(74) 代理人	100102990
			弁理士 小林 良博
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 ポリエチレンの製造方法

(57) 【要約】

【課題】抽出物質のレベルが減少し、かつフィルムの耐衝撃性が高くかつ縦方向と横方向との引裂値の良好なバランスを有するフィルムの製造に適したポリエチレンの製造方法の改良。

【解決手段】エチレン及び／又はエチレンと少なくとも1種若しくはそれ以上のオレフィンモノマーを、重合条件下に、チーグラ－・ナッタ系触媒、トリメチルアルミニウム及びテトラヒドロフランと接触させることを含み、前記チーグラ－・ナッタ系触媒がチタン、マグネシウム及び塩素を含む、エチレンの単独重合体及び共重合体の新規な製造方法。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

エチレン及び／又はエチレンと少なくとも１種若しくはそれ以上の他のオレフィンを、チーグラ－・ナッタ系触媒、トリメチルアルミニウム及び外部電子供与体としてテトラヒドロフランと、重合条件下に、接触させることを含んでなる、エチレン及び／又はエチレンと少なくとも１種若しくはそれ以上の他のオレフィンとを重合する方法であって、前記チーグラ－・ナッタ系触媒がチタン、マグネシウム及び塩素を含む方法。

【請求項 2】

ハロゲン化炭化水素の存在を更に含む請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

ハロゲン化炭化水素がクロロホルムである請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

少なくとも１種の内部電子供与体の存在を更に含む請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

ハロゲン化炭化水素が、ハロゲン化炭化水素：チーグラ－・ナッタ系触媒の遷移金属成分のモル比 0.001 : 1 ~ 1 : 1 の範囲で、添加される請求項 2 に記載の方法。

【請求項 6】

トリメチルアルミニウム：チーグラ－・ナッタ系触媒の遷移金属成分のモル比が 1 : 1 ~ 50 : 1 の範囲である請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】

テトラヒドロフラン：チーグラ－・ナッタ系触媒の遷移金属成分のモル比が 0.1 : 1 ~ 50 : 1 の範囲である請求項 1 に記載の方法。

【請求項 8】

重合条件が気相である請求項 1 に記載の方法。

【請求項 9】

重合条件が溶液相である請求項 1 に記載の方法。

【請求項 10】

重合条件がスラリー相である請求項 1 に記載の方法。

【請求項 11】

少なくとも１種若しくはそれ以上の他のオレフィンが炭素原子 3 ~ 16 を有するオレフィンである請求項 1 に記載の方法。

【請求項 12】

少なくとも１種若しくはそれ以上の他のオレフィンが、1 - オクテン、1 - ヘキセン、4 - メチルペンタ - 1 - エン、1 - ペンテン、1 - ブテン及びプロピレンよりなる群から選ばれる請求項 11 に記載の方法。

【請求項 13】

エチレン及び少なくとも１種若しくはそれ以上のオレフィンの重合により得られるコポリマーが、そのコポリマーの少なくとも 70 重量%の量のエチレンを含む請求項 1 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明はポリエチレン製造のための重合方法に関する。好ましくは、そのポリエチレンは減ぜられたレベルの抽出物しか有しないものである。そのポリエチレンから製造されるフィルムは改良された高強度特性を有することにより特徴付けられる。

【背景技術】**【0002】**

ポリエチレンポリマーは周知であり、多くの用途において有用である。特に線状ポリエチレンポリマーは、通常 L D P E (低密度ポリエチレン) と呼ばれる分枝状エチレンホモポリマーなどの他のポリエチレンポリマーから区別する特性を有している。これらの特性

10

20

30

40

50

の幾つかは、A n d e r s o n 等の特許文献 1 に記載されている。

【 0 0 0 3 】

ポリエチレンポリマーを製造するのに特に有用な重合媒体は気相法である。そのような例は特許文献 2 ~ 1 1 に記載されている。

【 0 0 0 4 】

オレフィン重合のためのチーグラ－・ナッタ系触媒システムはこの技術分野では周知であり、少なくとも特許文献 1 2 の発行以来公知となっている。その後多くの特許が、新規な又は改良されたチーグラ－・ナッタ系触媒に関して発行されてきた。そのような特許の具体例には、特許文献 1 3 ~ 2 4 がある。

【 0 0 0 5 】

これらの特許は、代表的には、遷移金属成分及び、典型的には有機アルミニウム化合物である共触媒により構成されるものとして周知のチーグラ－・ナッタ系触媒を開示している。必要に応じて、触媒と共にハロゲン化炭化水素などの活性化剤及び電子供与体などの活性化改質剤が使用される。

【 0 0 0 6 】

ポリエチレンの製造においてチーグラ－・ナッタ系重合触媒と共にハロゲン化炭化水素を用いることは、特許文献 2 5 並びに特許文献 2 6 ~ 2 7 に開示されている。これらに開示されているように、ハロゲン化炭化水素はエタン生成速度を低下させ、触媒効率を改善し又はその他の効果をもたらす。そのようなハロゲン化炭化水素の代表的なものは、1 つのハロゲン又は多数のハロゲンで置換された、炭素原子 1 ~ 1 2 を有する飽和若しくは不飽和の脂肪族、脂環式又は芳香族炭化水素である。脂肪族化合物の具体例には、塩化メチル、臭化メチル、ヨウ化メチル、塩化メチレン、臭化メチレン、ヨウ化メチレン、クロロホルム、プロモホルム、ヨードホルム、四塩化炭素、四臭化炭素、四ヨウ化炭素、塩化エチル、臭化エチル、1 , 2 - ジクロロエタン、1 , 2 - ジプロモエタン、メチルクロロホルム、ペルククロロエチレン等が含まれる。脂環式化合物の具体例には、クロロシクロプロパン、テトラクロロシクロペンタン等が含まれる。芳香族化合物の具体例には、クロロベンゼン、ヘキサプロモベンゼン、ベンゾトリクロリド等が含まれる。これらの化合物は単独で又はそれらの混合物として使用することができる。

【 0 0 0 7 】

特にチーグラ－・ナッタ系触媒が使用されるオレフィンの重合において、必要に応じて電子供与体を使用することもまた周知である。そのような電子供与体は、しばしば触媒効率の向上を助け及び / 又はエチレン以外のオレフィンが重合されるときにはポリマーの立体特異性の調節を助ける。電子供与体は、代表的にはルイス塩基として知られているが、触媒製造工程の間に使用するときには内部電子供与体と呼ばれる。触媒製造工程の間以外で使用するときの電子供与体は外部電子供与体と呼ばれる。例えば、外部電子供与体は予備成形された触媒に、プレポリマー及び / 又は重合媒体に添加することができる。

【 0 0 0 8 】

プロピレン重合分野における電子供与体の使用は周知であり、アタクチック型のポリマーを減少させ、アイソタクチックポリマーの生成を増大させるために主として用いられる。電子供与体の使用は、通常、アイソタクチックポリプロピレン製造における触媒生産性を改善する。このことは、特許文献 2 8 に概略示されている。

【 0 0 0 9 】

エチレンがポリマー中に存在するモノマー合計の少なくとも約 7 0 重量 % を構成するエチレン重合の分野では、電子供与体はポリマーの分子量分布 (M W D) 及び重合媒体中における触媒活性を調節するのに使用される。線状ポリエチレンの製造における内部電子供与体の使用について記載している特許の具体例には、特許文献 1 6 ; 特許文献 2 9 ; 特許文献 1 9 ; 特許文献 3 0 ; 特許文献 3 1 ; 特許文献 2 4 ; 特許文献 3 2 ; 特許文献 5 ; 及び特許文献 3 3 がある。分子量分布を調節するために、テトラヒドロフラン (T H F) などの外部モノエーテル電子供与体を使用することは、特許文献 3 4 に示され ; そして触媒粒子の反応性を調節するために外部電子供与体を使用することは、特許文献 3 5 に記載さ

10

20

30

40

50

れている。

【 0 0 1 0 】

電子供与体の実例には、カルボン酸、カルボン酸エステル、アルコール、エーテル、ケトン、アミン、アミド、ニトリル、アルデヒド、チオエーテル、チオエステル、炭酸エステル、酸素原子含有有機シリコン化合物、及び炭素若しくは酸素原子を介して有機基に結合されているリン、ヒ素又はアンチモン化合物が含まれる。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 1 1 】

【 特許文献 1 】	米国特許第 4 , 0 7 6 , 6 9 8 号	10
【 特許文献 2 】	米国特許第 3 , 7 0 9 , 8 5 3 号	
【 特許文献 3 】	米国特許第 4 , 0 0 3 , 7 1 2 号	
【 特許文献 4 】	米国特許第 4 , 0 1 1 , 3 8 2 号	
【 特許文献 5 】	米国特許第 4 , 3 0 2 , 5 6 6 号	
【 特許文献 6 】	米国特許第 4 , 5 4 3 , 3 9 9 号	
【 特許文献 7 】	米国特許第 4 , 8 8 2 , 4 0 0 号	
【 特許文献 8 】	米国特許第 5 , 3 5 2 , 7 4 9 号	
【 特許文献 9 】	米国特許第 5 , 5 4 1 , 2 7 0 号	
【 特許文献 1 0 】	カナダ国特許第 9 9 1 , 7 9 8 号	
【 特許文献 1 1 】	ベルギー国特許第 8 3 9 , 3 8 0 号	20
【 特許文献 1 2 】	米国特許第 3 , 1 1 3 , 1 1 5 号	
【 特許文献 1 3 】	米国特許第 3 , 5 9 4 , 3 3 0 号	
【 特許文献 1 4 】	米国特許第 3 , 6 7 6 , 4 1 5 号	
【 特許文献 1 5 】	米国特許第 3 , 6 4 4 , 3 1 8 号	
【 特許文献 1 6 】	米国特許第 3 , 9 1 7 , 5 7 5 号	
【 特許文献 1 7 】	米国特許第 4 , 1 0 5 , 8 4 7 号	
【 特許文献 1 8 】	米国特許第 4 , 1 4 8 , 7 5 4 号	
【 特許文献 1 9 】	米国特許第 4 , 2 5 6 , 8 6 6 号	
【 特許文献 2 0 】	米国特許第 4 , 2 9 8 , 7 1 3 号	
【 特許文献 2 1 】	米国特許第 4 , 3 1 1 , 7 5 2 号	30
【 特許文献 2 2 】	米国特許第 4 , 3 6 3 , 9 0 4 号	
【 特許文献 2 3 】	米国特許第 4 , 4 8 1 , 3 0 1 号	
【 特許文献 2 4 】	米国再発行特許第 3 3 , 6 8 3 号	
【 特許文献 2 5 】	米国特許第 3 , 3 5 4 , 1 3 9 号	
【 特許文献 2 6 】	ヨーロッパ特許第 0 5 2 9 9 7 7 B 1 号	
【 特許文献 2 7 】	ヨーロッパ特許公開第 0 7 0 3 2 4 6 A 1 号	
【 特許文献 2 8 】	米国特許第 4 , 9 8 1 , 9 3 0 号	
【 特許文献 2 9 】	米国特許第 4 , 1 8 7 , 3 8 5 号	
【 特許文献 3 0 】	米国特許第 4 , 2 9 3 , 6 7 3 号	
【 特許文献 3 1 】	米国特許第 4 , 2 9 6 , 2 2 3 号	40
【 特許文献 3 2 】	米国特許第 4 , 3 0 2 , 5 6 5 号	
【 特許文献 3 3 】	米国特許第 5 , 4 7 0 , 8 1 2 号	
【 特許文献 3 4 】	米国特許第 5 , 0 5 5 , 5 3 5 号	
【 特許文献 3 5 】	米国特許第 5 , 4 1 0 , 0 0 2 号	
【 特許文献 3 6 】	米国特許第 4 , 0 1 2 , 5 7 3 号	

【 発明の概要 】

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 1 2 】

本発明の重合方法は、エチレン及び必要に応じて少なくとも 1 種の他のオレフィンを含む重合媒体中に、チーグラール・ナッタ系重合触媒、外部電子供与体として、テトラヒドロ

フラン（THF）並びに、共触媒として、トリメチルアルミニウム（TMA）を導入することを含んでなり、前記チーグラー・ナッタ系触媒はチタン、マグネシウム及び塩素を含む。ハロゲン化炭化水素化合物を重合媒体中に必要に応じて使用することができる。THF及び／又はTMAは触媒に重合媒体への添加直前に添加してもよく、又はこの技術分野で公知の何れかの方法で、触媒とは別に重合媒体に添加してもよい。例えば、THFは、必要に応じて、重合媒体への添加の前にTMA共触媒と予備混合してもよい。

【発明の効果】

【0013】

本発明者等は、チーグラー・ナッタ系触媒、トリメチルアルミニウム（TMA）共触媒及びテトラヒドロフラン（THF）外部電子供与体の特に改善された方法でのポリエチレンの製造を可能にするということを期せずして見出した。好ましくは、得られるポリエチレンは抽出性物質のレベルが減ぜられる。更に、これらのポリエチレンから製造されるフィルムは、意外にも、落槍衝撃値で代表される高耐衝撃性を有し、縦方向（MD）と横方向（TD）との引裂値の良好なバランスを有している。

10

【発明を実施するための形態】

【0014】

エチレンの重合に気相流動床法を利用する場合、THFは、熱除去手段、例えば熱交換器の手前で添加して熱除去手段の汚染速度を低下させることは好都合なことである。

【0015】

周期表の族の元素に対する本明細書における全ての言及は、“Chemical and Engineering News”，63（5），27（1985）において公表された元素の周期表を参照するものである。この表において族には1～18の番号が付されている。

20

【0016】

本発明の重合方法は、任意の適当な方法を用いて実施することができる。例えば、懸濁、溶液、超臨界（super-critical）又は気相媒体における重合を利用することができる。これらの重合方法は全て周知のものである。

【0017】

本発明によるポリエチレンポリマーを製造するための特に望ましい方法は、好ましくは流動床反応器を利用する気相重合法である。このタイプの反応器及びその反応器を操作する手段については周知であり、特許文献2～4；特許文献36；特許文献5～11に完全に記載されている。これらの特許には、重合媒体が機械的に攪拌されるか又は気体のモノマーと希釈剤の連続流れにより流動化されるかの何れかの気相重合法が開示されている。これら特許の全内容は参照によりここに組み込む。

30

【0018】

通常、本発明の重合方法は、流動床法などの連続気相方法として実施することができる。本発明の方法に用いられる流動床反応器は、典型的には反応ゾーン及び所謂減速ゾーンを含む。反応ゾーンは、反応ゾーンでの重合熱を除去する気体モノマーと希釈剤の連続流れにより流動化される成長ポリマー粒子床（a bed of growing polymer particles）、成形ポリマー粒子及び少量の触媒粒子を含む。必要に応じて、反応ゾーンに再導入されたときに循環気体流の熱除去容量を増大させる液体を生じさせるために、再循環気体の一部は冷却し圧縮してもよい。適当な気体流量は、簡単な実験で容易に決定することができる。気体モノマーの循環気体流への組み込みは、特定のポリマー及びそれに同伴されるモノマーが反応器から取り出される速度に等しい速度であり、反応器を通過する気体の組成は、反応ゾーン内で本質的に定常状態の気体組成を保持するように調節する。反応ゾーンを出た気体は減速ゾーンを通り、そこで同伴された粒子を取り除く。より微細な同伴粒子及び粉塵はサイクロン及び／又は微細フィルターで除去することができる。気体は熱交換器を通り、そこで重合熱を取り除き、圧縮機中で加圧し、次いで反応ゾーンに戻す。

40

【0019】

50

具体的には、ここでの流動床法の反応器温度は約 30 ~ 約 110 の範囲である。通常、反応器温度は、その反応器内の重合体生成物の焼結温度を考慮して実施できる最高の温度で操作される。

【0020】

本発明の方法は、エチレンのホモポリマー及び/又はエチレンと少なくとも1種若しくはそれ以上のその他のオレフィンとのコポリマー、三元ポリマー等の製造に適している。好ましくは、オレフィンは α -オレフィンである。オレフィンは、例えば炭素原子3~16を含むことができる。本発明によるここでの製造にとって特に好適なものは線状ポリエチレンである。好ましくは、このような線状ポリエチレンは、エチレンの線状ホモポリマー及び、エチレン含有量が含まれる合計モノマーの少なくとも約70重量%である、エチレンと少なくとも1種の α -オレフィンとの線状コポリマーである。ここで使用可能な典型的な α -オレフィンの具体例は、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、4-メチルペンタ-1-エン、1-デセン、1-ドデセン、1-ヘキサデセン等である。ここで使用可能なものにはまた、ポリエン、例えば1,3-ヘキサジエン、1,4-ヘキサジエン、シクロペンタジエン、ジシクロペンタジエン、4-ビニルシクロヘキサ-1-エン、1,5-シクロオクタジエン、5-ビニリデン-2-ノルボルネン及び5-ビニル-2-ノルボルネン、並びに重合媒体中でその場で(in situ)生成するオレフィンがある。オレフィンが重合媒体中でその場で生成する場合には、長鎖の分岐を有する線状ポリエチレンが生成するであろう。

10

20

【0021】

本発明の重合反応は、チーグラ-ナッタ系触媒の存在下を実施される。本発明の方法において、その触媒はこの技術分野で公知の何れかの方法で導入されることができる。例えば、触媒は、溶液、スラリー又はさらさらした乾燥粉末の形で、重合媒体中に直接導入されることができる。触媒はまた、失活触媒の形で、又は共触媒の存在下に1種若しくはそれ以上のオレフィンと触媒とを接触させることにより得られるプレポリマーの形態でを使用することができる。

【0022】

チーグラ-ナッタ触媒はこの産業界では周知である。最も簡単な形態のチーグラ-ナッタ触媒は、遷移金属化合物及び有機金属共触媒化合物により構成される。遷移金属化合物の金属は、“Chemical and Engineering News”, 63(5), 27(1985)に公表された元素周期表の4族、5族、6族、7族、8族、9族及び10族の金属である。この表において族には1~18の番号が付されている。そのような遷移金属の具体例は、チタン、ジルコニウム、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル等及びそれらの混合物である。好適な実施態様において、遷移金属は、チタン、ジルコニウム、バナジウム及びクロムよりなる群から選ばれ、さらに好ましい実施態様においては、遷移金属はチタンである。チーグラ-ナッタ触媒は、必要に応じてマグネシウム及び塩素を含むことができる。そのようなマグネシウム及び塩素を含む触媒は、この技術分野で公知の任意の方法により製造されることができる。

30

【0023】

本発明の重合媒体に添加する共触媒はトリメチルアルミニウム(TMA)である。

40

【0024】

プレポリマー化された形態の触媒を採用する場合には、プレポリマーを生成させるために用いられる有機金属共触媒化合物は、上記元素周期表の1族、2族、11族、12族、13族及び14族の金属を含む任意の有機金属化合物とすることもできる。そのような金属の具体例には、リチウム、マグネシウム、銅、亜鉛、ホウ素、シリコン等がある。しかしながら、プレポリマーを採用するときにもなお、TMAは重合媒体中における共触媒として使用される。

【0025】

触媒系には、遷移金属成分、外部電子供与体としてのTHF、共触媒成分としてのTMAに加えて、慣用の成分が含まれていてもよい。例えば、この技術分野で公知の任意の内

50

部電子供与体、任意のハロゲン化炭化水素などを添加してもよい。

【0026】

チーグラ－・ナッタ触媒は、この技術分野では公知の任意の方法により製造することができる。この触媒は、溶液、スラリー又はさらさらした乾燥粉末の形態とすることができる。使用するチーグラ－・ナッタ触媒の量は、所望量のポリエチレンの製造を可能にするのに十分な量である。

【0027】

本発明の重合方法の実施において、TMAは、所望のポリエチレンの製造をもたらすに十分な任意の量で重合媒体に添加する。TMA：チーグラ－・ナッタ触媒の遷移金属成分のモル比約1：1～約100：1の範囲でTMAを組み入れることが好ましい。より好ましい態様においては、TMA：遷移金属成分のモル比が約1：1～約50：1の範囲である。

10

【0028】

本発明の重合方法の実施において、外部電子供与体としてのTHFは任意の方法で添加される。例えば、THFは予備成形触媒に、プレ重合段階の間にプレポリマーに、予備成形プレポリマーに及び/又は重合媒体に添加することができる。THFは、必要に応じてTMA共触媒と予備混合されていてもよい。THFは、所望のポリエチレンの製造をもたらすに十分な任意の量で添加される。THF：チーグラ－・ナッタ触媒の遷移金属成分のモル比約0.01：1～約100：1の範囲で、THFを組み込むことが好ましい。より好ましい態様においては、THF：遷移金属成分のモル比が約0.1：1～約50：1の範囲である。

20

【0029】

本発明の重合方法の実施において、オレフィンの重合プロセスに一般に使用されている他の任意の汎用の添加剤を添加することができる。特に前記したものを含むハロゲン化炭化水素、好ましくはクロロホルムを添加することができる。ハロゲン化炭化水素：チーグラ－・ナッタ触媒の遷移金属成分のモル比は好ましくは約0.001：1～約1：1の範囲である。

【0030】

本発明により製造されるポリエチレンの分子量は、任意の公知の方法で、例えば水素を用いて調節することができる。重合媒体中の水素：エチレンのモル比が増大すると、分子量の調節は、ポリマーのメルトインデックス (I_2) における増加により証明することができる。

30

【0031】

本発明により製造されるポリエチレンの分子量分布はメルトフロー比率 (MFR) により表される。好ましくは、ポリエチレンは、約24から約34まで変化するMFR値及び約0.880 g/cc～約0.964 g/ccの範囲の密度を有している。

【0032】

本発明のポリエチレンは、当業界で公知の任意の技法によってフィルムに製造することができる。例えばフィルムは、周知のキャストフィルム技法、インフレーションフィルム技法及び押出コーティング技法により作製することができる。

40

【0033】

更に、ポリエチレンは、任意の周知技法により、成型物などのその他の製品に製造されることができる。

【0034】

本発明は、以下の実施例を参照することによってさらに容易に理解されるであろう。本発明には、勿論、一旦本発明が完全に開示されてしまったなら、当業者にとっては明らかなものとなるであろうその他多くの変形が存在しており、従って、これらの実施例は例証する目的でのみ示すものであって、決して本発明の範囲を限定するものとして解釈されるべきではないということを認められるであろう。

【実施例】

50

【 0 0 3 5 】

実施例

以下の実施例において、ここでのポリエチレンの分析特性を評価し、また実施例のフィルムの物理特性を評価することに、下記に列挙した試験手順を使用した。

a) 落槍衝撃値は、ASTM D - 1709の方法A (滑らかなフェノール樹脂製の頭部を有する38.1mmの槍を使用、落下高さ0.66m。フィルム厚さ約1ミル)に従って測定する；

b) 縦 (機械) 方向引裂、 MD_{TEAR} (g / ミル) : ASTM D - 1922

c) 横方向引裂、 TD_{TEAR} (g / ミル) : ASTM D - 1922

d) 密度は、ASTM D 1928に従って作成したブラックから、ASTM D - 4883に従って測定する；

e) メルトインデックス (MI) , I_2 は、ASTM D - 1238の条件E (190で測定)に従って測定し、dg / 分で報告する；

f) 高荷重メルトインデックス (HLM I) , I_{21} は、ASTM D - 1238の条件F (上記メルトインデックス試験 I_2 で用いられる荷重の10倍の荷重で測定)に従って測定する；

g) メルトフロー比率 (MFR) = I_{21} / I_2 、すなわち高荷重メルトインデックス / メルトインデックス；

h) エーテル抽出分：数量約100gの粉末ポリマー試料を任意の配合段階の前に反応器から入手する。試料を風袋が測定された抽出用円筒濾紙中に入れ、0.1mgの極近傍まで (to the nearest 0.1mg) 秤量する。試料を容れた抽出用円筒濾紙は、次いでソックスレー抽出器中に置き、連続的に6時間エーテルで抽出する。抽出された試料を容れた抽出用円筒濾紙を、次いで減圧で2時間にわたり、恒量になるまで乾燥する。次にエーテル抽出分は、エーテルに溶解した試料の、元の試料重量について規格化した重量分率として報告する。例えば、エーテル抽出分2%は、ポリマーの2重量%がエーテルにより抽出されたことを示している；及び

i) n - ヘキサン抽出分 - は21 CFR 177.1520 (オプション2)に従って測定する。より詳しくは、厚さ4ミル以下、重さ2.5 ± 0.05gの約1in²のフィルム試験片を、風袋を測定した試料篋中に入れ、0.1mgの極近傍まで精秤する。試験片を容れた試料篋を、次いでn - ヘキサン約1リットルを入れた2リットル抽出容器中に入れる。篋は全体がn - ヘキサン溶媒の液面より下になるようにして入れる。試料樹脂フィルムは49.5 ± 0.5で2時間抽出し、次いで篋を溶媒の液面の上に引き上げ、しばらく液切りする。篋を取り出し、内容物を新しいn - ヘキサン中に数回沈ませることによって濯ぐ。篋は濯ぎの間乾燥させておく。過剰な溶媒を窒素又は乾燥空気の流れを篋に短時間吹き付けることによって除去する。篋を減圧炉中に80 ± 5で2時間入れる。2時間後、篋を取り出しデシケータ中に入れて室温まで冷却する (約1時間)。冷却後、篋を0.1mgの極近傍まで再秤量する。次いで、n - ヘキサン抽出分%を元の試料の重量損失量から計算する。

【 0 0 3 6 】

ここで使用したチーグラ・ナッタ触媒は、ヨーロッパ特許公開出願第0703246A1号 (特許文献27)の実施例1 - aに従って製造した。

【 0 0 3 7 】

本明細書の例1 ~ 7において使用したブレポリマーはヨーロッパ特許出願公開第0703246A1号 (特許文献27)の実施例1 - bに従って製造したものである。チタンのミリモル当たりポリエチレン約34gを含むブレポリマーをこのようにして得た。

【 0 0 3 8 】

例1 ~ 7に使用する重合方法は、直径0.9m、高さ6mの垂直円筒からなり、減速室を上にした気相重合用の流動床反応器中で実施した。反応器はその下部に流動化格子及び減速室の頂部を反応器の下部の流動化格子より下の点と結びつける再循環気体用の外部ラインを装備する。再循環ラインに、気体を循環させる圧縮機及び熱交換器などの熱伝達

10

20

30

40

50

手段を取り付ける。殊に、流動床を通過する気体反応混合物の主要構成成分を示すエチレン、オレフィン、例えば 1 - ブテン、1 - ペンテン及び 1 - ヘキセン、水素並びに窒素を供給するためのラインを、再循環ライン中に送り込む。反応器は、重量平均径約 0.5 mm ~ 約 1.4 mm の粒子に形成されたポリエチレン粉末からなる流動床を流動化格子の上を含んでいる。気体反応混合物は、エチレン、オレフィンモノマー、水素、窒素及び少量のその他の成分を含んでいるが、約 290 psig ~ 約 300 psig の範囲の圧力下、約 1.8 ft / 秒 ~ 約 2.0 ft / 秒の上昇流動化速度（ここでは流動化速度という）でその流動床を通過する。

【0039】

更に、例 1 ~ 7 のそれぞれにおいて、触媒は、プレポリマーの形で間欠的に反応器に導入する。この触媒はマグネシウム、塩素及びチタンを含んでいる。プレポリマーの形は、チタンのミリモル当たりポリエチレンを約 34 g と、トリ - n - オクチルアルミニウム (TnOA) を、その Al / Ti モル比が約 1.1 : 1 に等しくなるように含んでいる。例 8 において、チーグラ - ナッタ触媒はプレポリマーに形成することなく、反応器に直接導入する。プレポリマー又は触媒の反応器への導入速度は、所望の生成速度を達成する所定の設定条件に従って調節する。重合の間、トリメチルアルミニウム (TMA) の n - ヘキサンの溶液は、濃度約 2 重量%で、気体反応混合物を再循環させるためのライン中の、熱伝達手段の下流の設定点に連続的に導入する。TMA の供給速度はチタンに対する TMA のモル比 (TMA / Ti) として表し、触媒又はプレポリマーの供給速度 (時間当たりのチタンのモル数での) に対する TMA の供給速度 (時間当たりの TMA のモル数での) の比率として定義される。同時にクロロホルム (CHCl₃) の n - ヘキサン中溶液は、濃度約 0.5 重量%で、気体反応混合物を再循環させるためのライン中に連続的に導入する。CHCl₃ の供給速度はチタンに対する CHCl₃ のモル比 (CHCl₃ / Ti) として表し、触媒又はプレポリマーの供給速度 (時間当たりのチタンのモル数での) に対する CHCl₃ の供給速度 (時間当たりの CHCl₃ のモル数での) の比率として定義される。

【0040】

以下の例のいずれかにおいて外部供与体を使用する際、それは THF であった。テトラヒドロフラン (THF) の n - ヘキサン溶液は、濃度約 1 重量%で、気体反応混合物を再循環させるためのライン中に連続的に導入することができる。THF の供給速度はチタンに対する THF のモル比 (THF / Ti) として表し、触媒又はプレポリマーの供給速度 (時間当たりのチタンのモル数での) に対する THF の供給速度 (時間当たりの THF のモル数での) の比率として定義する。

【0041】

触媒又はプレポリマーの生産性 (生産性) は、反応器に添加された触媒又はプレポリマーのポンド数に対する製造されたポリエチレンのポンド数の比率である。触媒又はプレポリマーの活性度は、チタンのミリモル当たり、時間当たり、エチレン圧のバール当たりの、ポリエチレンのグラム数として表わす。

【0042】

例 1 : 共触媒として TMA、外部電子供与体として THF を用いる LLDPE の製造

操作条件は表 1 に示し、樹脂特性は表 2 に示す。TMA のチタンに対するモル比は 7 であった。CHCl₃ のチタンに対するモル比は 0.06 であった。この方法は、外部電子供与体としてテトラヒドロフラン (THF) をチタンに対する THF のモル比 3 で添加することにより実施した。1 - ヘキセンをモノマーとして使用した。これらの条件下で、凝集物のない線状ポリエチレンが反応器から速度 206 lb / 時 (時間当たりのポンド数) で取り出した。触媒の生産性はプレポリマーのポンド当たりポリエチレン 179 ポンドであり、これは、チタンのミリモル当たり、時間当たり、エチレン分圧のバール当たり、ポリエチレン 261 g の活性度に相当する。

【0043】

線状ポリエチレンは、密度が 0.918 g / cc 及びメルトインデックス MI_{2.16}, I₂

が 0.9 dg / 分であった。メルトフロー比率 I_{21} / I_2 は 30 であり、エーテル抽出分は 2.8 重量 % であった。落槍衝撃値は 530 g / mil であり、 MD_{TEAR} 及び TD_{TEAR} はそれぞれ 410 g / mil 及び 540 g / mil であった。

【0044】

例 2 (比較例) : 共触媒として TMA を用いる線状低密度ポリエチレン (LLDPE) の製造

操作条件を表 1 に示し、樹脂特性を表 2 に示す。トリメチルアルミニウム (TMA) のチタンに対するモル比は 3 であった。 $CHCl_3$ のチタンに対するモル比は 0.03 であった。この方法は THF を添加せずに実施した。1-ヘキセンをコモノマーとして使用した。これらの条件下で、凝集物のない線状ポリエチレンを反応器から速度 150 lb / 時で取り出した。触媒の生産性はプレポリマーのポンド当たりポリエチレン 375 ポンドであり、これは、チタンのミリモル当たり、時間当たり、エチレン分圧のバール当たり、ポリエチレン 1154 g の活性度に相当する。

【0045】

線状ポリエチレンは、密度が 0.918 g / cc 及びメルトインデックス $MI_{2.16}$, I_2 が 0.9 dg / 分であった。メルトフロー比率 I_{21} / I_2 は 33 であり、エーテル抽出分は 4.8 重量 % であった。落槍衝撃値は 200 g / mil であり、 MD_{TEAR} 及び TD_{TEAR} はそれぞれ 450 g / mil 及び 500 g / mil であった。

【0046】

例 3 (比較例) : 共触媒として TEAL、外部電子供与体として THF を用いる LLDPE の製造

操作条件を表 1 に示し、樹脂特性を表 2 に示す。トリエチルアルミニウム (TEAL) のチタンに対するモル比は 7 であった。 $CHCl_3$ のチタンに対するモル比は 0.06 であった。THF のチタンに対するモル比 3 であった。1-ヘキセンをコモノマーとして使用した。これらの条件下で、凝集物のない線状ポリエチレンが反応器から速度 197 lb / 時で取り出した。触媒の生産性はプレポリマーのポンド当たりポリエチレン 122 ポンドであり、これは、チタンのミリモル当たり、時間当たり、エチレン分圧のバール当たり、ポリエチレン 168 g の活性度に相当する。

【0047】

線状ポリエチレンは、密度が 0.918 g / cc 及びメルトインデックス $MI_{2.16}$, I_2 が 0.9 dg / 分であった。メルトフロー比率 I_{21} / I_2 は 31 であり、エーテル抽出分は 3.6 重量 % であった。落槍衝撃値は 260 g / mil であり、 MD_{TEAR} 及び TD_{TEAR} はそれぞれ 430 g / mil 及び 560 g / mil であった。

【0048】

例 4 (比較例) : 共触媒として TEAL、外部電子供与体として THF を用いる LLDPE の製造

操作条件を表 1 に示し、樹脂特性を表 2 に示す。TEAL のチタンに対するモル比は 13 であった。 $CHCl_3$ のチタンに対するモル比は 0.06 であった。THF のチタンに対するモル比 3 であった。1-ヘキセンをコモノマーとして使用した。これらの条件下で、凝集物のない線状ポリエチレンが反応器から速度 207 lb / 時で取り出された。触媒の生産性はプレポリマーのポンド当たりポリエチレン 150 ポンドであり、これは、チタンのミリモル当たり、時間当たり、エチレン分圧のバール当たり、ポリエチレン 216 g の活性度に相当する。

【0049】

線状ポリエチレンは、密度が 0.918 g / cc 及びメルトインデックス $MI_{2.16}$, I_2 が 0.9 dg / 分であった。メルトフロー比率 I_{21} / I_2 は 32 であり、エーテル抽出分は 4.0 重量 % であった。落槍衝撃値は 190 g / mil であり、 MD_{TEAR} 及び TD_{TEAR} はそれぞれ 416 g / mil 及び 571 g / mil であった。

【0050】

表 1 : 例 1 ~ 4 に対する反応器条件

10

20

30

40

50

	例				
	1	2	3	4	
反応器圧力 (psig)	295	290	297	296	10
反応器温度 ()	86	84	86	86	
流動化速度 (ft / 秒)	1.94	1.79	1.94	1.93	
流動化嵩密度 (lb / ft ³)	15.8	17.0	15.6	15.9	
反応器床高さ (ft)	11	9.4	11	11	
エチレン (C ₂) (モル%)	28	38	28	28	
H ₂ / C ₂ (モル比)	0.152	0.178	0.160	0.134	
1 - ヘキセン / C ₂ (モル比)	0.165	0.191	0.168	0.165	
共触媒	TMA	TMA	TEAL	TEAL	
Al / Ti (モル比)	7	3	7	13	
外部電子供与体	THF	---	THF	THF	20
THF / Ti (モル比)	3	---	3	3	
CHCl ₃ / Ti	0.06	0.03	0.06	0.06	
製造速度 (lb / 時)	206	150	197	207	
空時収率 (lb / 時・ft ³)	4.05	3.59	3.80	4.08	
生産性 (質量比)	179	375	122	150	
活性度	261	1154	168	216	
(gPE / ミリモル Ti・時・パールエチレン)					
残留チタン (ppm)	8.6	1.1	12.3	9.5	

【0051】

表2：例1～4で製造したLLDPEの樹脂特性

	例				
	1	2	3	4	
密度 (g / cc)	0.918	0.918	0.918	0.918	30
メルトインデックス, I ₂ (dg / 分)	0.9	0.9	0.9	0.9	
メルトフロー比率 (I ₂₁ / I ₂)	30	33	31	32	
エーテル抽出分 (wt%)	2.8	4.8	3.6	4.0	
n - ヘキサン抽出分 (wt%)	1.6	3.0	2.4	2.5	
落槍衝撃値 (g / mil)	530	200	260	190	
MD _{TEAR} (g / mil)	410	450	430	416	
TD _{TEAR} (g / mil)	540	500	560	571	

【0052】

表1及び2に示したデータを再検討すると、例1として示すように、本発明の方法を利用して製造したポリエチレンについて得られた、予想外に優れた結果が明らかになる。より詳しくは、重合工程でTMA及びTHFの両方が使用されている例1に示されるように、TMAは使用するがTHFが存在しない例2で製造されるポリエチレンの二倍よりも大きい落槍衝撃強度のレベルを有するポリエチレンを製造する。更に、TMAの代わりに、TEALがTHFと一緒に使用される例3及び4においても示されるように、得られるポリエチレンは、例1に示されるように、本発明プロセスに従って製造されるポリエチレンの落槍衝撃値の半分以下の落槍衝撃値を有する。上記に加えて、TMA及びTHFの特定の組合せが使用される本発明によって製造されたポリエチレンは、メルトフローレートの値により立証されるように、例2、3及び4のポリエチレンと比較して狭い分子量分布を有することにより特徴付けられることにも、表2のデータから注目されるであろう。更に本願発明(例1)のポリエチレンの抽出分が例2、3及び4の比較例のポリエチレンのいずれの抽出分も著しく低いことに注目されたい。例1、2、3及び4のポリエチレンのその他の物理特性が実質的に類似していることもまた注目されたい。

【0053】

例5～7

以下の例 5, 6 及び 7 は、エチレンとのモノマーとして 1 - ブテン、1 - ペンテン及び 1 - ヘキセンなどのオレフィンを用いるとき、同様の結果が得られることを実証しようとするものである。

【0054】

例 5：共触媒として TMA、外部電子供与体として THF 及びモノマーとして 1 - ヘキセンを用いる密度 0.908 の LLDPE の製造

操作条件を表 3 に示し、樹脂特性を表 4 に示す。TMA のチタンに対するモル比は 6 であった。 CHCl_3 のチタンに対するモル比は 0.06 であった。THF のチタンに対するモル比 3 であった。1 - ヘキセンをモノマーとして使用した。これらの条件下で、凝集物のない線状ポリエチレンが反応器から速度 196 lb/時で取り出した。触媒の生産性はプレポリマーのポンド当たりポリエチレン 168 ポンドであり、これは、チタンのミリモル当たり、時間当たり、エチレン分圧のバール当たり、ポリエチレン 259 g の活性度に相当する。

10

【0055】

線状ポリエチレンは、密度が 0.908 g/cc 及びメルトインデックス $\text{MI}_{2.16}$, I_2 が 0.6 dg/分であった。メルトフロー比率 $\text{I}_{21} / \text{I}_2$ は 34 であり、エーテル抽出分は 5.2 重量%であった。落槍衝撃値は 1500 g/mil より大きく、 MD_{TEAR} 及び TD_{TEAR} はそれぞれ 700 g/mil 及び 750 g/mil であった。

【0056】

例 6：共触媒として TMA、外部電子供与体として THF 及びモノマーとして 1 - ペン

20

テンを用いる密度 0.908 の LLDPE の製造

操作条件を表 3 に示し、樹脂特性を表 4 に示す。TMA のチタンに対するモル比は 7 であった。 CHCl_3 のチタンに対するモル比は 0.06 であった。THF のチタンに対するモル比 3 であった。これらの条件下で、凝集物のない線状ポリエチレンが反応器から速度 200 lb/時で取り出した。触媒の生産性はプレポリマーのポンド当たりポリエチレン 129 ポンドであり、これは、チタンのミリモル当たり、時間当たり、エチレン分圧のバール当たり、ポリエチレン 239 g の活性度に相当する。

【0057】

線状ポリエチレンは、密度が 0.908 g/cc 及びメルトインデックス $\text{MI}_{2.16}$, I_2 が 0.5 dg/分であった。メルトフロー比率 $\text{I}_{21} / \text{I}_2$ は 31 であり、エーテル抽出分は 3.1 重量%であった。

30

【0058】

例 7：共触媒として TMA、外部電子供与体として THF 及びモノマーとして 1 - ブ

テンを用いる密度 0.908 の LLDPE の製造

操作条件を表 3 に示し、樹脂特性を表 4 に示す。TMA のチタンに対するモル比は 7.5 であった。 CHCl_3 のチタンに対するモル比は 0.06 であった。THF のチタンに対するモル比 3 であった。これらの条件下で、凝集物のない線状ポリエチレンが反応器から速度 200 lb/時で取り出した。触媒の生産性はプレポリマーのポンド当たりポリエチレン 98 ポンドであり、これは、チタンのミリモル当たり、時間当たり、エチレン分圧のバール当たり、ポリエチレン 210 g の活性度に相当する。

40

【0059】

線状ポリエチレンは、密度が 0.908 g/cc 及びメルトインデックス $\text{MI}_{2.16}$, I_2 が 0.4 dg/分であった。メルトフロー比率 $\text{I}_{21} / \text{I}_2$ は 28 であり、エーテル抽出分は 1.9 重量%であった。

【0060】

表 3：例 5 ~ 7 に対する反応器条件

	例		
	5	6	7
反応器圧力 (psig)	294	297	297
反応器温度 ()	81	80	78

50

流動化速度 (ft / 秒)	1.96	1.97	1.93
流動化嵩密度 (lb / ft ³)	14.6	14.8	14.9
反応器床高さ (ft)	12	12	12
エチレン (C ₂) (モル%)	25	22	19
H ₂ / C ₂ (モル比)	0.119	0.100	0.102
1 - ブテン / C ₂ (モル比)	---	---	0.672
1 - ペンテン / C ₂ (モル比)	---	0.447	---
1 - ヘキセン / C ₂ (モル比)	0.211	---	---
共触媒	TMA	TMA	TMA
Al / Ti (モル比)	6	7	7.5
外部電子供与体	THF	THF	THF
THF / Ti (モル比)	3	3	3
CHCl ₃ / Ti	0.06	0.06	0.06
製造速度 (lb / 時)	196	200	200
空時収率 (lb / 時・ft ³)	3.56	3.70	3.73
生産性 (質量比)	168	129	98
活性度	259	239	210
(g PE / ミリモル Ti・時・パールエチレン)			
残留チタン (ppm)	8.5	10.6	14

10

20

【0061】

表4：例5～7で製造したLLDPEの樹脂特性

	例		
	5	6	7
密度 (g / cc)	0.908	0.908	0.908
メルトインデックス I ₂ (dg / 分)	0.6	0.5	0.4
メルトフロー比率 (I ₂₁ / I ₂)	34	31	28
エーテル抽出分 (wt%)	5.2	3.1	1.9
n - ヘキサン抽出分 (wt%)	3.5	1.8	1.3
落槍衝撃値 (g / mil)	> 1500	> 2000	950
MD _{TEAR} (g / mil)	700	550	313
TD _{TEAR} (g / mil)	750	470	323

30

【0062】

表3及び4に示したデータを再検討すると、次のような所見がなされることを可能にする。オレフィンコモノマーが、例えば1 - ヘキセンから1 - ペンテンへ、1 - ブテンへ鎖長を短くするにつれて、データはメルトフローレート (MFR) によって測定される分子量分布が小さくなり、ポリエチレンの抽出分もまた少なくなる。

【0063】

例8：共触媒としてTMA及び外部電子供与体としてTHFを用い、チーグラ・ナッタ触媒の反応器直接添加を利用するLLDPEの製造

チーグラ・ナッタ触媒をプレポリマーの形態に転換されことなく直接反応器に注入したことを除いて、例1の方法を追試した。線状ポリエチレンが得られた。

40

【0064】

以下に、本明細書に記載の発明の態様を列挙する。

態様1．エチレン及び／又はエチレンと少なくとも1種若しくはそれ以上の他のオレフィンを、チーグラ・ナッタ系触媒、トリメチルアルミニウム及び外部電子供与体としてテトラヒドロフランと、重合条件下に、接触させることを含んでなる、エチレン及び／又はエチレンと少なくとも1種若しくはそれ以上の他のオレフィンとを重合する方法。

態様2．ハロゲン化炭化水素の存在を更に含む態様1に記載の方法。

態様3．ハロゲン化炭化水素がクロロホルムである態様2に記載の方法。

態様4．チーグラ・ナッタ系触媒が本明細書で定義した元素周期表の4族、5族、6

50

族、7族、8族、9族及び10族の金属から選ばれた遷移金属化合物を含んでなる態様1に記載の方法。

態様5．遷移金属化合物の金属がチタン、ジルコニウム、バナジウム及びクロムよりなる群から選ばれる態様4に記載の方法。

態様6．遷移金属化合物の金属がチタンである態様5に記載の方法。

態様7．少なくとも1種の内部電子供与体の存在を更に含む態様1に記載の方法。

態様8．マグネシウム及び塩素が、チーグラ－・ナッタ系触媒中に組み込まれて存在することを更に含む態様1に記載の方法。

態様9．マグネシウム及び塩素が、チーグラ－・ナッタ系触媒中に組み込まれて存在することを更に含む態様4に記載の方法。

態様10．マグネシウム及び塩素が、チーグラ－・ナッタ系触媒中に組み込まれて存在することを更に含む態様7に記載の方法。

態様11．ハロゲン化炭化水素が、ハロゲン化炭化水素：チーグラ－・ナッタ系触媒の遷移金属成分のモル比0.001：1～1：1の範囲で添加される態様2に記載の方法。

態様12．トリメチルアルミニウムが、トリメチルアルミニウム：チーグラ－・ナッタ系触媒の遷移金属成分のモル比1：1～100：1の範囲で添加される態様1に記載の方法。

態様13．トリメチルアルミニウム：チーグラ－・ナッタ系触媒の遷移金属成分のモル比が1：1～50：1の範囲である態様12に記載の方法。

態様14．テトラヒドロフランが、テトラヒドロフラン：チーグラ－・ナッタ系触媒の遷移金属成分のモル比0.01：1～100：1の範囲で添加される態様1に記載の方法。

態様15．テトラヒドロフラン：チーグラ－・ナッタ系触媒の遷移金属成分のモル比が0.1：1～50：1の範囲である態様14に記載の方法。

態様16．重合条件が気相である態様1に記載の方法。

態様17．重合条件が溶液相である態様1に記載の方法。

態様18．重合条件がスラリー相である態様1に記載の方法。

態様19．少なくとも1種若しくはそれ以上の他のオレフィンが炭素原子3～16を有するオレフィンである態様1に記載の方法。

態様20．少なくとも1種若しくはそれ以上の他のオレフィンが、1-オクテン、1-ヘキセン、4-メチルペンタ-1-エン、1-ペンテン、1-ブテン及びプロピレンよりなる群から選ばれる態様19に記載の方法。

態様21．エチレン及び少なくとも1種若しくはそれ以上のオレフィンの重合により得られるコポリマーが、そのコポリマーの少なくとも70重量%の量のエチレンを含む態様1に記載の方法。

態様22．チーグラ－・ナッタ系触媒がチタン、マグネシウム及び塩素を含む態様1に記載の方法。

態様23．ハロゲン化炭化水素の存在を更に含む態様22に記載の方法。

態様24．重合条件が気相である態様22に記載の方法。

【産業上の利用可能性】

【0065】

本発明のポリエチレンから製造されるフィルムは、通常、特に表2及び4における落槌衝撃値によって示される改善された強度特性を有することにより特徴付けられる。成型品などの製品もまた、本発明のポリエチレンから製造することができる。

【0066】

本明細書中に記載した本発明の形態は例証するためのみのものであり、本発明の範囲を限定しようとするものではないということは、明確に理解されたい。本発明は請求項の範囲内に入る全ての変性を含む。

10

20

30

40

フロントページの続き

(74)代理人 100128495

弁理士 出野 知

(74)代理人 100093665

弁理士 蛸谷 厚志

(72)発明者 フォード, ランダル レイ

アメリカ合衆国, テキサス 7 5 6 0 5, ロングビュー, ラトニア 3 0 1 3

(72)発明者 アムス, ウィリアム アルバート

アメリカ合衆国, テキサス, 7 5 6 0 5, ロングビュー, ホール ドライブ 4 5 4

(72)発明者 ドゥーリー, ケネス アラン

アメリカ合衆国, テキサス, 7 5 6 0 4, ロングビュー, ノースウエスト ドライブ 4 0 2

(72)発明者 バンダービルト, ジェフリー ジェームズ

アメリカ合衆国, テキサス, 7 5 6 0 4, ロングビュー, ローズダウン ストリート 1 4 1 7

(72)発明者 ワンダース, アラン ジョージ

アメリカ合衆国, テキサス, 7 5 6 0 4, ロングビュー, ラバース レーン 1 0 1 6

F ターム(参考) 4J128 AA01 AB01 AC05 BA00A BA01B BB00A BB01B BC15B CA16A CB12A

CB12C CB47C EA01 EB02 EB05 EB08 EB09 EC02 FA04 GA05

GA07 GA08 GA21 GA26 GB02