

(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2007-506816

(P2007-506816A)

(43) 公表日 平成19年3月22日(2007.3.22)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8F 10/02 (2006.01)	CO8F 10/02	4J100
CO8F 4/6592 (2006.01)	CO8F 4/6592	4J128

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 26 頁)

(21) 出願番号	特願2006-527312 (P2006-527312)	(71) 出願人	501468046
(86) (22) 出願日	平成16年9月14日 (2004. 9. 14)		バセル ポリオレフィン イタリア エス
(85) 翻訳文提出日	平成18年3月28日 (2006. 3. 28)		. アール. エル.
(86) 国際出願番号	PCT/EP2004/010327		イタリア、20124 ミラノ、ヴィア
(87) 国際公開番号	W02005/030817		ペルゴレシ 25
(87) 国際公開日	平成17年4月7日 (2005. 4. 7)		Via Pergolesi 25, 20
(31) 優先権主張番号	03103601.5		124 Milano, Italy
(32) 優先日	平成15年9月29日 (2003. 9. 29)	(74) 代理人	100065248
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		弁理士 野河 信太郎
(31) 優先権主張番号	60/510, 379	(72) 発明者	ブリタ, ディエゴ
(32) 優先日	平成15年10月9日 (2003. 10. 9)		イタリア、アイ-44100 フェラーラ
(33) 優先権主張国	米国 (US)		、ヴィア ムリネット、63

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多孔性エチレンポリマーの製造方法およびそれにより得られるポリマー

(57) 【要約】

本発明は、多孔性エチレンポリマーの製造法およびそれから得られるエチレンポリマーの特定の群に関する。特に、本発明は

- 0.25 cc/gより高い多孔度を有するMg、Tiおよびハロゲン含有固形触媒成分の存在下に、触媒成分のg当り0.1~15 gのプロピレンプレ-ポリマーを製造するまで、プロピレンを予備重合すること；および

- 工程(i)で得られるプロピレンプレ-ポリマーの存在下に、プロピレンプレ-ポリマーのg当り10 g~2.5 kgの範囲のエチレンポリマーの量まで、エチレンを重合すること；
で特徴付けられるエチレン(共)重合体の製造法に関する。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(i) 明細書中に示された水銀法で測定されたときに、 $0.25 \text{ cm}^3/\text{g}$ より高い多孔度を有する Mg、Ti およびハロゲン含有固形触媒成分の存在下に、触媒成分の g 当り $0.1 \sim 15 \text{ g}$ のプロピレンプレポリマーを製造するまで、プロピレンを予備重合すること；および

(ii) 工程 (i) で得られるプロピレンプレ-ポリマーの存在下に、プロピレンプレ-ポリマーの g 当り $10 \text{ g} \sim 2.5 \text{ kg}$ の範囲のエチレンポリマーの量まで、エチレンを重合すること；を含む、多孔性エチレンポリマーの製造方法。

【請求項 2】

生成するプロピレンプレ-ポリマーの量が、触媒成分の g 当り $0.3 \sim 10 \text{ g}$ であるような条件下に、工程 (i) が行われる、請求項 1 に記載の方法。 10

【請求項 3】

工程 (ii) において、エチレンポリマーの量がプロピレンプレ-ポリマーの g 当り 1 kg よりも少ない、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

工程 (i) で使用される触媒成分がマグネシウムジハライドに担持されたチタン化合物を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

固形触媒成分が、明細書中に示された水銀法で測定されたときに、 $1 \mu\text{m}$ までの半径をもった孔に関して、 $0.3 \text{ cm}^3/\text{g}$ よりも高い多孔度を有する、請求項 1 に記載の方法。 20

【請求項 6】

工程 (i) で使用される触媒成分が非立体特異的である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】

明細書中に示された方法で測定されたときに、 $10 \mu\text{m}$ までの半径をもった孔による全多孔度が、空隙の百分率で表されたときに、 40% よりも高い多孔度を有するエチレンポリマー。

【請求項 8】

50% よりも高い多孔度を有する、請求項 7 に記載のエチレンポリマー。

【請求項 9】

$1 \mu\text{m}$ までの半径をもった孔による多孔度画分が、 $10 \mu\text{m}$ までの半径をもった孔による全多孔度の $25 \sim 70\%$ の範囲にある、請求項 8 に記載のエチレンポリマー。 30

【請求項 10】

(a) $40\% \text{ cm}^3/\text{g}$ より高い、空隙率で表された多孔度を有するエチレンポリマー；

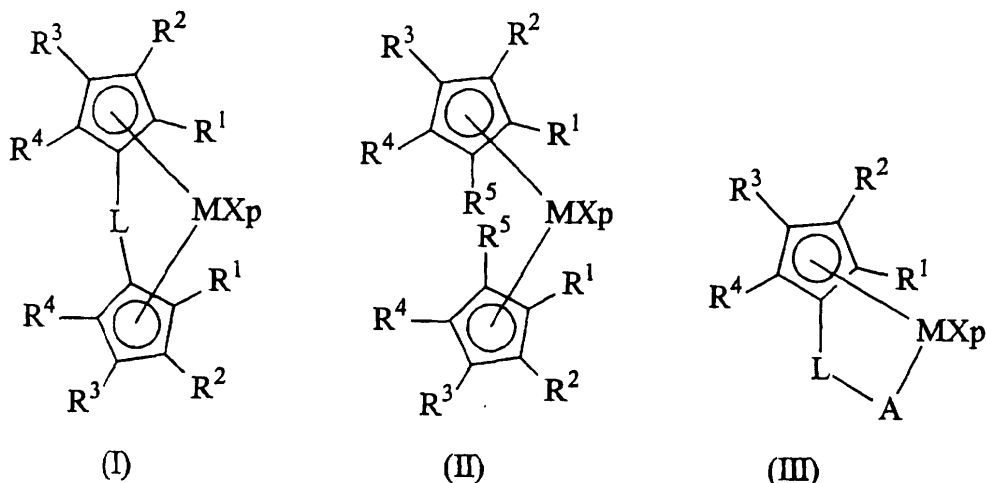
(b) 少なくとも 1 つの遷移金属の有機金属化合物；および

(c) アルモキサンまたはアルキルメタロセンカチオンを形成し得る化合物を含む触媒系。

【請求項 11】

遷移金属の有機金属化合物が、次の式 (I)、(II) および (III)：

【化1】



10

20

30

40

50

[式中、

Mは、元素周期律表の4、5族またはランタニドもしくはアクチニド族に属する遷移金属であり；

置換基Xは、互いに同一または異なって、水素、ハロゲン、 R^6 、 OR^6 、 $OCOR^6$ 、 SR^6 、 NR^6_2 および PR^6_2 （ここで、 R^6 は、1以上のSiもしくはGe原子を任意に含んでもよい、直鎖または分枝の、飽和または不飽和の C_1-C_{20} アルキル、 C_3-C_{20} シクロアルキル、 C_6-C_{20} アリール、 C_7-C_{20} アルキルアリールもしくは C_7-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系のシグマ配位子であり；

pは、金属Mの酸化状態マイナス2の整数であり；

Lは、元素周期律表の13～17族に属するヘテロ原子を任意に含んでもよい、 C_1-C_{20} アルキリデン、 C_3-C_{20} シクロアルキリデン、 C_6-C_{20} アリーリデン、 C_7-C_{20} アルキリアリーリデンまたは C_7-C_{20} アリールアルキリデン基、および5つまでのケイ素原子を含むシリリデン基から選択される2価の架橋基であり；

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 は互いに同一または異なって、水素原子、ハロゲン原子、あるいは元素周期律表の13～17族に属する1以上のヘテロ原子を任意に含んでもよい、直鎖または分枝の、飽和または不飽和の C_1-C_{20} アルキル、 C_3-C_{20} シクロアルキル、 C_6-C_{20} アリール、 C_7-C_{20} アルキルアリールもしくは C_7-C_{20} アリールアルキル基であるか；

または2つの隣接する R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 は、周期律表の13～17族に属するヘテロ原子を任意に含んでもよい1以上の3～7員環を形成する]

に属するメタロセン化合物である、請求項10に記載の触媒。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、多孔性エチレンポリマーの製造方法、それから得られる特定のエチレンポリマー群に関する。

具体的には、本発明は、特定の条件下でエチレンを(共)重合することにより特徴付けられるエチレン(共)重合体の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

多孔性エチレンポリマーが当該技術で公知である。それらは、例えば顔料または安定化剤のようなポリマー添加剤を含むマスターバッチの製造において使用される $0.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ より高い多孔度を有する特殊ポリマーである。さらに、それらは、特に、ある触媒に形態的特性を与えることが望まれる場合に、触媒の担体としても使われる。例えば、メタロセンのような、ある均質な配位触媒は、それが気相重合のような特別な方法で使用されるために要求される形態を有することが必要なとき、多孔性のポリマーに担持される。これらの

使用の観点から、多孔性エチレンポリマーは、多孔度の一番高い量が、物質が担持される容器となるのに十分大きな半径を有する孔に起因するように、全多孔度および多孔度分布の両方が高いレベルを有することが重要である。

【0003】

欧州特許第598543号(特許文献1)は、ある多孔性ポリマーの、(iii)遷移金属メタロセン化合物の(i)担持体および(ii)アルモキサン活性化剤としての使用について記載している。この記載された多孔性ポリマーは、商品名「アクレル(Accurel)」として市販されているものである。これらのポリマーにおいて、非多孔性ポリマーを、その少量のフラクションを抽出することができる溶媒と接触させることを含む一連の工程により、元は非多孔性なポリマーに、あるレベルの多孔度が作られることが知られている。全多孔度の最終レベルは、使用される材料(出発ポリマー、溶媒のタイプ)および採用される条件(温度、濃度など)に依存する。さらに、多孔度分布は、0.025~1 μmの範囲の半径を有する孔に由来する多孔度の割合が高すぎると、1 μmより大きい半径を有する孔に由来する多孔度が極めて少ない範囲になる。その上、その方法自身は、精製と再利用を必要とする大量の溶媒の使用を含むので、厄介で費用がかさむ。

10

【0004】

代替の方法で製造されるエチレン多孔性ポリマーの例が、米国特許第5,231,119号(特許文献2)に記載されている。この場合、エチレン多孔性ポリマーは、既に多孔性な触媒の存在下にエチレンを(共)重合することにより直接的に容易に得られる。この触媒の多孔性は、これによりポリエチレンに由来するポリマー中に異なる割合でいくぶん複製され、そのポリマー中に異なる材料の有効的な取り込みには十分でないかもしれない約30%だけの空隙率で表わされる全多孔度を有する。

20

【特許文献1】欧州特許第598543号

【特許文献2】米国特許第5,231,119号

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

上記の点から、高いレベルの多孔度および適当な多孔度分布を有する多孔性のエチレンポリマーを、円滑で経済的に製造することができる方法の必要性が強く感じられる。

【課題を解決するための手段】

30

【0006】

本出願人が、多孔性触媒の存在のものに、特別な重合条件下で行われるエチレンの(共)重合方法が、この必要性を満足することを見出したことは驚嘆すべきことであった。

【0007】

それゆえ、本発明の課題は、

(i) 以下に示される水銀法で測定されたときに、0.25 cc/gより高い多孔度を有するMg、Tiおよびハロゲン含有固形触媒成分の存在下に、触媒成分のg当り0.1~15 gのプロピレンプレポリマーを製造するまで、プロピレンを予備重合すること；および

(ii) 工程(i)で得られるプロピレンプレポリマーの存在下に、プロピレンプレポリマーのg当り10 g~2.5 kgの範囲のエチレンポリマーの量まで、エチレンを(共)重合すること；を含む、多孔性エチレンポリマーの製造方法である。

40

【0008】

具体的には、工程(i)は、製造されるプロピレンプレポリマーの量が触媒成分のg当り0.3~10 g、好ましくは0.5~5 gであるような条件下に行われる。

任意に、工程(ii)では、C3-C10アルファオレフィンの少量の存在下にエチレンを重合することができる。製造されるエチレン(共)重合体の量は、好ましくはプロピレンプレポリマーのg当り1 kgより少なく、より好ましくは0.800 Kgより少ない量である。特に、エチレンポリマーの量がプロピレンプレポリマーのg当り10~600 gのときに、非常に満足の良い結果が得られた。

【0009】

50

本発明の工程(i)で使用できる触媒成分は、マグネシウムジハライドに担持されたチタン化合物を含む。マグネシウムハライド、好ましくはチーグラール・ナッタ触媒の担持体として使用される活性型の $MgCl_2$ が、特許文献から広く公知である。米国特許4,298,718および米国特許4,495,338が、チーグラール・ナッタ触媒反応でこれらの化合物の使用を記述した初めてのものである。これらの特許から、オレフィンの重合用触媒の成分における担持体またはコ-担持体として使用される活性型のマグネシウムジハライドは、X線スペクトルで、非活性ハライドのスペクトルに現われる一番強い回折線の強度が、ハロゲン形成のために減少し、幅広くなることで特徴付けられることが知られている。

【0010】

好ましいチタン化合物は、式 $Ti(OR)_n \cdot y X_y$ (式中、RはC1-C20の炭化水素基であり、Xはハロゲンであり、nはチタンの原子価であり、yは0~nの間の数である)のものである。

10

【0011】

特に好ましい化合物は、Ti-テトラアルコラートおよび $TiCl_4$ 、 $TiCl_3$ のようなTi-塩素結合を少なくとも1つ有するものならびに式 $Ti(OR^1)_a Cl_{n-a}$ (式中、nはチタンの原子価であり、aは1~nの間の数であり、 R^1 はC1-C8アルキルもしくはアリール基である)のTi-クロロアルコラートである。好ましくは、 R^1 はn-ブチル、イソブチル、2-エチルヘキシル、n-オクチルおよびフェニルから選択される。

【0012】

チタン化合物は、チタニウムテトラハライド、特に $TiCl_4$ とアルコールROHまたは式 $Ti(OR)_4$ (式中、Rは上記で定義された意味を有する)を有するチタニウムアルコキシドとを反応させて、前もって形成させるか、またはその場で形成させることができる。

20

あるいは、チタニウムテトラアルコキシドを、例えば $SiCl_4$ 、 $AlCl_3$ 、クロロシラン、Al-アルキルハライドのようなハロゲン置換化合物と反応させてチタニウムハロアルコラートを形成することができる。後者の場合、チタンの原子価は減少し、チタニウムハロアルコキシドが形成される(ここで、チタンの原子価は4より小さい)。

【0013】

上記のように、工程(i)で使用される触媒成分は、以下に示される水銀法で測定されたときに、1 μ までの半径を有する孔に関して、少なくとも0.25 cm^3/g の多孔度を有する。好ましくは、該多孔度は0.3 cm^3/g より高く、より好ましくは0.45 cm^3/g より高い。

【0014】

以下で特定されるBET法(窒素吸収)で測定される表面積は、一般的に、100 m^2/g より小さく、好ましくは80 m^2/g より小さく、特に30~70 m^2/g の範囲である。BET法で測定される多孔度は0.1~0.5、好ましくは0.15~0.4 cm^3/g である。

30

【0015】

本発明の方法で使用される多孔性触媒成分は、好ましくは非立体特異的である。本発明によれば、「非立体特異的固形触媒成分」の語は、以下に記載される標準的な重合条件下で、25 で、90%より低い、好ましくは85%より低いキシレン不溶性を有するプロピレンホモポリマーを与える固形触媒成分を意味する。

【0016】

もし所望なら、有機エステル、ケトン、エーテルおよびアミンから選択される電子供与性化合物を固形触媒成分に含ませることにより、その立体特異性を増加させることができる。特に、それは、例えば安息香酸のようなモノカルボン酸または例えばフタル酸もしくはマロン酸のようなポリカルボン酸のアルキル、シクロアルキルもしくはアリールエステル(該アルキル、シクロアルキルまたはアリール基は1~18の炭素原子を有する)から選択され得る。さらに、それは1,3-ジエーテルからも選択され得る。

40

【0017】

多孔性固形触媒成分の製造は、いくつかの方法により行うことができる。好ましい一般的方法によれば、固形触媒成分は、式 $Ti(OR)_n \cdot y X_y$ (式中、X、R、nおよびyは上記で定義された同じ意味を有する)のチタン化合物を式 $MgCl_2 \cdot pR^1 OH$ (式中、pは0.1~6の間で、好ましくは2~3.5の数であり、 R^1 は1~18の炭素原子を有する炭化水素基である)の付加

50

物に由来するマグネシウムクロライドと反応させることにより製造することができる。この付加物は、付加物に不混和性の不活性炭化水素の存在下に、付加物の溶融温度（100～130）で攪拌して、アルコールとマグネシウムクロライドを混合することにより、球の形態に適当に製造することができる。次いで、エマルジョンをすばやくクエンチし、それにより、球形の粒子の形態で固化が起こる。

【0018】

そのようにして得られる付加物は、Ti化合物と反応させるより前に、アルコールのモル数が一般的に3より小さく、好ましくは0.2～2.5の間にある付加物を得るように、前もって熱的に制御された脱アルコール反応（80～130）に付される。Ti化合物との反応は、例えば、脱アルコールされた付加物を冷TiCl₄（一般的に0）中に懸濁させることにより行われる。この混合物を80～130まで加熱し、この温度で0.5～2時間保つ。TiCl₄との処理は、1回以上行われる。

10

【0019】

脱アルコールの程度により、非常に多孔性な触媒を得ることができる。例えば、0.8 cm³/gよりさらに高い値が達成され得る。球の形態の触媒成分の製造が、例えばヨーロッパ特許出願EP-A-395083に記載されている。

【0020】

上記の方法の変法により、本固形触媒成分の製造は、次の工程：

(a) 化合物MgCl₂・mR¹OH（ここで、0.3 m 1.7で、R¹は上記の定義のとおりである）を式Ti(OR)_{n-y}Cl_y（式中、n、Rおよびyは上記で定義されたとおりである）のチタン化合物と反応させること、

20

(b) (a)から得られる生成物をAl-アルキル化合物と反応させること、および

(c) (b)から得られる生成物を式Ti(OR¹)_aCl_{n-a}（式中、a、nおよびR¹は上記で説明された意味を有する）のチタン化合物と反応させること

を含む。

【0021】

化合物MgCl₂・mR¹OHは、より高いアルコール含量を有する付加物の熱的脱アルコールにより製造される。

工程(a)の反応において、モル比Ti/Mgは化学量論的またはそれより大きく、好ましくはこの比は3より大きい。より好ましくは、大過剰のチタン化合物が使用される。好ましいチタン化合物は、チタニウムテトラハライド、特にTiCl₄である。

30

【0022】

工程(b)において、(a)から得られる生成物は、次いで、アルミニウム-アルキル化合物と反応させられる。アルミニウムアルキル化合物は、好ましくは式R¹_zAlX_{3-z}（式中、R¹はC₁-C₂₀の炭化水素基であり、Zは1～3の整数であり、Xはハロゲン、好ましくは塩素である）のものから選択される。

【0023】

具体的には、例えば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およびトリス(2,4,4-トリメチル-ペンチル)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を使用するのが好ましい。トリス(2,4,4-トリメチル-ペンチル)アルミニウムが特に好ましい。トリアルキルアルミニウム化合物とAlEt₂ClおよびAl₂Et₃Cl₃のようなアルキルアルミニウムハライド、アルキルアルミニウムハイドライドもしくはアルキルアルミニウムセスキクロライドとの混合物の使用も可能である。

40

【0024】

Al-アルキル化合物と(a)から得られる生成物との反応は、-10 から130 の間の温度で、炭化水素溶媒中で行うことができる。好ましくは、反応は40～110 の間の温度で行われる。Al-アルキル化合物と(a)から得られる生成物との間のモル比は、特に重要ではない。一般的に、Al-アルキル化合物は、化合物(a)に元から含まれるアルコールとのモル比で0.01～100で使用される。

50

【0025】

第3工程において、(b)から得られる固形生成物は、上記に示された同じ式のチタン化合物とさらに反応させられる。特定のチタン化合物および反応条件は、工程(a)で使用されるものと同様のものが好ましい。この方法で製造される触媒成分の使用が好ましい。1 μ mまでの半径を有する孔による多孔度は一般的に0.4~0.7 cm³/gの範囲である。

【0026】

具体的に開示された製造法から得られる触媒成分に対して、0.1 μ mまでの半径を有する孔による多孔度は、1 μ mまでの半径を有する孔による多孔度の値より低い。しかしながら、多孔度分布は、0.1 μ mまでの半径を有する孔による多孔度の値が、一般的に、1 μ mまでの半径を有する孔による多孔度の値の60%~95%の範囲、好ましくは70%~95%の範囲、特に80~95%の範囲にあるようなものである。 10

【0027】

この特定の孔サイズの分布は、これらの種類の触媒成分および1 μ mまでの孔による多孔度を考慮して、900より低く、好ましくは800より低く、そしてより好ましくは700より低い平均孔半径値にも反映される。多孔性触媒成分の製造に使用できる、上記で開示された一般的な方法のもう1つの変法は、(a)アルコール含量がマグネシウムジハライドのモル当り2より低く、好ましくは、0.3~1.5モルの間に含まれるmの値に減少した付加物を形成するまで、付加物MgCl₂・mR¹OHの熱的脱アルコールをおこなうこと、(b)その含量が一般的に0.5モルより低い値に減少するまで、該熱的脱アルコールされた付加物を、アルコールのOH基と反応することができ、さらにその付加物を脱アルコールできる化学試剤と処理することおよび(c)該化学的に脱アルコールされた付加物を式Ti(OR)_{n-y}X_y(式中、X、R、nおよびyは上記に記載された同じ意味を有する)のTi化合物と反応させることを含む。 20

【0028】

脱アルコール化学試剤との処理は、付加物中に含まれるアルコールに存在するOH基と反応するのに十分に多い量の脱アルコール試剤を使用することにより行われる。この処理は、好ましくは該試剤のわずかな過剰量を用いて行われ、次いで、それは、チタン化合物とこのようにして得られる担持体との反応の前に除去される。

【0029】

MgCl₂・pR¹OH付加物の化学的脱アルコール反応が、還元活性を有する試剤、例えばAl-トリエチルのようなAl-アルキル化合物を使用して行われる場合、チタン化合物との反応の前に、脱アルコール付加物を、存在しているかもしれない残留Al-トリエチルを不活化し、それによりチタン化合物の還元を避けるために、不活化試剤、例えばO₂と処理することができる。 30

【0030】

チタン化合物の少なくとも一部の還元が望まれるときは、不活化試剤との処理は避けられる。一方、もし、非常に大部分の還元を望むなら、触媒成分の製造法に、還元剤の使用を含むのが有利である。

後者の方法は、一般に、1~70 m²/gの表面積(B.E.T.法で)および1 μ mまでの半径を有する孔による一般に0.4~0.6 cm³/gの範囲の多孔度(Hg法)を示す固形触媒成分を与える。 40

【0031】

上記のように、多孔性触媒成分は、プロピレンと予備重合される。この予備重合は、通常、Al-アルキル化合物の存在下に行われる。

アルキル-Al化合物(B)は、好ましくは、例えば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から選択される。トリアルキルアルミニウム化合物とAlEt₂ClおよびAl₂Et₃Cl₃のようなアルキルアルミニウムハライド、アルキルアルミニウムハライドもしくはアルキルアルミニウムセスキクロライドとの混合物を使用することもできる。 50

【0032】

少量のアルキル-Al化合物を使用して上記予備重合を行うことが、特に有利なことが分かった。具体的には、該量はAl/Tiモル比0.001~50、好ましくは0.01~10、より好ましくは0.05~2.5を有するような量である。

【0033】

予備重合は、液相中、(スラリーもしくは溶液)または気相中で、一般的に50より低く、好ましくは-20~30、より好ましくは-10~20の温度で行うことができる。さらに、具体的には液状炭化水素から選択される液状希釈剤中で行うことが好ましい。それらの中で、ペンタン、ヘキサンおよびヘプタンが好ましい。

【0034】

上記のように、予備重合された触媒は、次いで、多孔性のエチレンポリマーを製造するために、特別な条件下でエチレンと(共)重合される。エチレン(共)重合は、上記のプロピレンとの予備重合のように、すなわち液相中、(スラリーもしくは溶液)または気相中に行うことができる。好ましくは、上記と同じ液状希釈剤中で行われる。温度は、特に重要ではなく、-20~100の範囲の温度(もし、使用される重合媒体と矛盾がないなら)が使用される。

10

【0035】

工程(i)で製造されるプレ-ポリマー触媒系は、工程(ii)のために、工程(i)での触媒成分の活性化について記載されたもののよう、有機アルミニウム化合物を使用して再活性化される。上記のように、重合の程度は、エチレンポリマーから製造されるポリマーの量が、プロピレンプレ-ポリマーのg当り10g~2.5kgの範囲でなければならない。

20

【0036】

所望の重合の程度は、モノマー消費量を調節するための手段を備えた反応器中で重合を行うことによって得ることができる。これらの反応器(当該技術で周知および市場で入手可能)中、消費されるモノマーの量(重合されるものに相当すると仮定して)は連続的にモニターされ、消費されるモノマーが所望のレベルに達したら、重合反応は停止される。

【0037】

所望のポリマー量を得るもう1つの方法は、ある条件下で公知の動力学的挙動(kinetic behavior)を有する触媒を使用する方法である。この方法で、重合時間を設定することにより、所望のポリマー量が得られるだろう。未知であれば、与えられる触媒の動力学的挙動は、異なった重合時間を有する一定の重合条件下で、一連の重合試験をすることにより決定できる。

30

【0038】

本発明の方法を使用して、非常に高い多孔性を有するポリエチレンポリマーが得られる。以下に示される方法で測定されて空隙率で表わされる、10 μ mまでの半径を有する孔による全多孔度は、一般的に20%、好ましくは40%より高く、特に50%より高い。多くの場合に、55~75%の範囲の多孔度を有するポリマーも得られた。多孔度がcm³/gで表される場合、それは0.5より高く、好ましくは1より高く、特に1.2より高く、より好ましくは1.4より高い。1 μ mまでの半径を有する孔による多孔度の画分は、一般的に全多孔度の25~70%、より具体的に30~70%の範囲であり、従って大きな孔に由来の多孔度の有効量を残すので、多孔度は満足に分布もされる。

40

【0039】

本発明の方法で得ることができるいくつかのポリマーの高められた多孔度は、それらを触媒系に対する不活性な担持体として使用するのに特に適するようにする。

それゆえ、本発明のさらなる課題は、

- A) 40% cm³/gより高い、空隙率で表した多孔度を有するエチレンポリマー;
- B) 少なくとも1つの遷移金属の有機金属化合物; および
- C) アルモキサンまたはアルキルメタロセンカチオンを形成し得る化合物を含む触媒系である。

【0040】

50

成分Aにおいて、 $1\mu\text{m}$ までの半径を有する孔による多孔度の画分が、 $10\mu\text{m}$ までの半径を有する孔による全多孔度の25~70%の範囲にあるのが好ましい。本発明による触媒系で使用される遷移金属の有機金属化合物は、配位もしくは挿入重合によるオレフィン重合触媒として適当な化合物である。そのクラスは、通常のチーグラー・ナッタ配位重合で役に立つ公知の遷移金属化合物、同様にメタロセン化合物および配位重合で役に立つことが知られている後期遷移金属化合物を含む。これらは、典型的には、4~10族の遷移金属化合物（ここで、少なくとも1つの金属配位子は、触媒活性化剤で取り除かれ得る）。

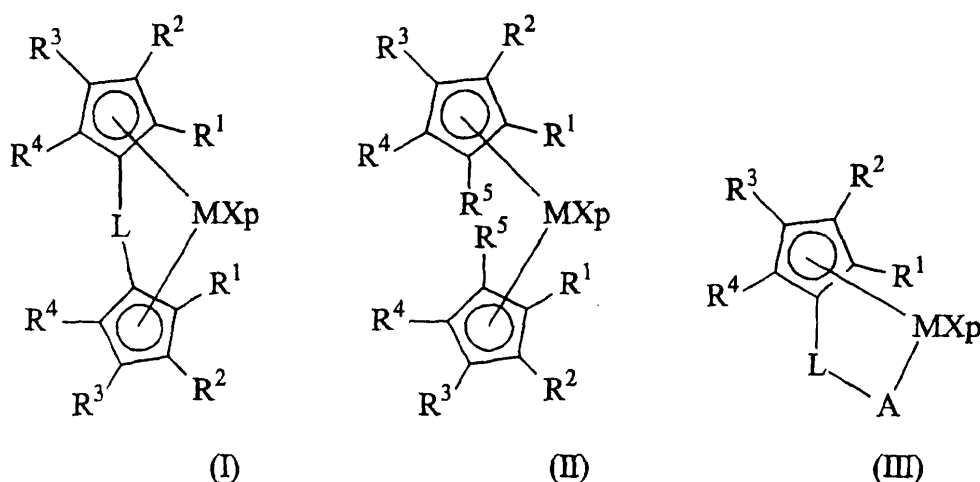
【0041】

触媒系の多孔性エチレンポリマー成分A)において、以下に示される方法で測定されて空隙率で表わされる、 $10\mu\text{m}$ までの半径を有する孔による全多孔度は、50%より高く、好ましくは55~75%の範囲にあるのが好ましい。多孔度が cm^3/g で表される場合、それは1より高く、好ましくは1.2より高く、より好ましくは1.4より高いのが好ましい。さらに、 $1\mu\text{m}$ までの半径を有する孔による多孔度の画分は、一般的に全多孔度の25~70%、より明確には30~70%の範囲にある。遷移金属の有機金属化合物の好ましいクラスは、次の式(I)、(II)および(III)に属するメタロセン化合物である。

10

【0042】

【化1】



20

30

[式中、

Mは、元素周期律表の4、5族またはランタニドもしくはアクチニド族に属する遷移金属であり、好ましくは、Mはジルコニウム、チタン、ハフニウムであり；

【0043】

置換基Xは、互いに同一または異なって、水素、ハロゲン、 R^6 、 OR^6 、 OCOR^6 、 SR^6 、 NR^6_2 および PR^6_2 （ここで、 R^6 は、1以上のSiもしくはGe原子を任意に含んでもよい、直鎖または分枝の、飽和または不飽和の C_1 - C_{20} アルキル、 C_3 - C_{20} シクロアルキル、 C_6 - C_{20} アリール、 C_7 - C_{20} アルキルアリールもしくは C_7 - 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系(monoanionic)のシグマ配位子であり；置換基Xは、好ましくは同一であって、 R^6 、 OR^6 および NR^6_2 （ここで、 R^6 は、1以上のSiもしくはGe原子を任意に含んでもよい、 C_1 - C_7 アルキル、 C_6 - C_{14} アリールもしくは C_7 - C_{14} アリールアルキル基が好ましい）が好ましく；より好ましくは、置換基Xは、-Cl、-Br、-Me、-Et、-n-Bu、-sec-Bu、-Ph、-Bz、 $-\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ 、-OEt、-OPr、-OBu、-OBzおよび-NMe₂からなる群から選択され；

40

【0044】

pは、金属Mの酸化状態マイナス2の整数であり；

Lは、元素周期律表の13~17族に属するヘテロ原子を任意に含んでもよい、 C_1 - C_{20} アルキリデン、 C_3 - C_{20} シクロアルキリデン、 C_6 - C_{20} アリーリデン、 C_7 - C_{20} アルキリアリーリデンまたは C_7 - C_{20} アリールアルキリデン基、および SiMe_2 、 SiPh_2 のような5つまでのケイ

50

素原子を含むシリリデン基から選択される2価の架橋基であり；好ましくは、Lは2価基 (ZR^7_m)_n (ZはC、Si、Ge、NまたはPであり、 R^7 基は互いに同一または異なって、水素または直鎖もしくは分枝の、飽和もしくは不飽和の C_1 - C_{20} アルキル、 C_3 - C_{20} シクロアルキル、 C_6 - C_{20} アリール、 C_7 - C_{20} アルキルアリールもしくは C_7 - C_{20} アリールアルキル基であり、2つの R^7 は脂肪族もしくは芳香族の C_4 - C_7 環を形成することができ；

【0045】

mは1または2であり、より明確にはmは、ZがNまたはPのときは1であり、ZがC、SiまたはGeのときは2であり；

nは1~4の範囲の整数であり；好ましくはnは1または2である)であり；

より好ましくは、Lは、 $Si(CH_3)_2$ 、 $SiPh_2$ 、 $SiPhMe$ 、 $SiMe(SiMe_3)$ 、 CH_2 、 $(CH_2)_2$ 、 $(CH_2)_3$ または $C(CH_3)_2$ から選択され；

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 は互いに同一または異なって、水素原子、ハロゲン原子または元素周期律表の13~17族に属する1以上のヘテロ原子を任意に含んでもよい、直鎖もしくは分枝の、飽和もしくは不飽和の C_1 - C_{20} アルキル、 C_3 - C_{20} シクロアルキル、 C_6 - C_{20} アリール、 C_7 - C_{20} アルキルアリールもしくは C_7 - C_{20} アリールアルキル基であるか；

【0046】

または2つの隣接する R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 は、シクロペンタジエニル部分と一緒に、例えば次の基：インデニル；モノ-、ジ-、トリ-およびテトラ-メチルインデニル；2-メチルインデニル、3-t-ブチル-インデニル、2-イソプロピル-4-フェニルインデニル、2-メチル-4-フェニルインデニル、2-メチル-4,5-ベンゾインデニル；3-トリメチルシリル-インデニル；4,5,6,7-テトラヒドロインデニル；フルオレニル；5,10-ジヒドロインデノ[1,2-b]インドール-10-イル；N-メチル-またはN-フェニル-5,10-ジヒドロインデノ[1,2-b]インドール-10-イル；5,6-ジヒドロインデノ[2,1-b]インドール-6-イル；N-メチル-またはN-フェニル-5,6-ジヒドロインデノ[2,1-b]インドール-6-イル；アザペンタレン-4-イル；チアペンタレン-4-イル；アザペンタレン-6-イル；チアペンタレン-6-イル；モノ-、ジ-およびトリ-メチル-アザペンタレン-4-イル、2,5-ジメチル-シクロペンタ[1,2-b:4,3-b']ジチフェンを形成するように、周期律表の13~17族に属するヘテロ原子を任意に含んでもよい1以上の3~7員環を形成する。

【0047】

式(I)、(II)または(III)に属する適当なメタロセン錯体は、WO 98/22486、WO 99/58539、WO 99/24446、USP 5,556,928、WO 96/22995、EP-485822、EP-485820、USP 5,324,800、EP-A-0 129 368、USP 5,145,819、EP-A-0 485 823、WO 01/47939、WO 01/44318、PCT/EP0 2/13552、EP-A-0 416 815、EP-A-0 420 436、EP-A-0 671 404、EP-A-0 643 066およびWO-A-91/04257に記載されている。

【0048】

遷移金属の有機金属触媒化合物のさらに好ましいクラスは、式(IV)または(V)の後期金属錯体である。



[式中、

M^a は、元素周期律表(新IUPAC表記)の8、9、10または11族に属する金属であり；

L^a は、式(VI)；

【0049】

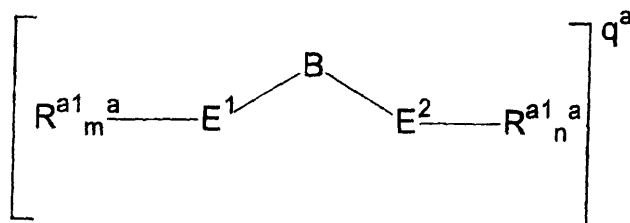
10

20

30

40

【化2】



(VI)

10

(式中、

Bは、周期律表の13~17族に属する1以上の原子を任意に含んでもよい、E¹およびE²に結合するC₁-C₅₀の架橋基であり；

E¹およびE²は互いに同一または異なって、周期律表の15または16族に属する元素であり、上記金属M^aに結合しており；

【0050】

置換基R^{a1}は互いに同一または異なって、水素、元素周期律表の13~17族に属する1以上の原子（例えば、B、Al、Si、Ge、N、P、O、S、FおよびCl原子のような）を任意に含んでもよい、直鎖もしくは分枝の、飽和もしくは不飽和のC₁-C₂₀アルキル、C₃-C₂₀シクロアルキル、C₆-C₂₀アリール、C₇-C₂₀アルキルアリールおよびC₇-C₂₀アリールアルキル基であるか；

20

または同一の原子E¹またはE²に結合する2つのR^{a1}置換基は、4~20の炭素原子を有する、飽和、不飽和もしくは芳香族のC₄-C₇環を形成し；

【0051】

m^aおよびn^aは独立して、E¹およびE²の原子価数を満たすように、E¹およびE²の原子価に依存して0、1または2であり；

q^aは、M^aX^a_pX^a_sまたはM^aA^aの酸化状態を満たすような、2座または3座配位子の電荷であり、そして化合物(IV)または(V)は全体として中性である）

の2座または3座配位子であり；

【0052】

X^aは互いに同一または異なって、水素、ハロゲン、R^a、OR^a、OSO₂CF₃、OCOR^a、SR^a、-NR^a₂およびPR^a₂基からなる群から選択されるモノアニオン系のシグマ配位子であり、ここで、R^aは、元素周期律表(新IUPAC表示)の13~17族に属する1以上の原子（例えば、B、N、P、Al、Si、Ge、O、SおよびFのような）を任意に含んでもよい、直鎖または分枝の、飽和または不飽和のC₁-C₂₀アルキル、C₃-C₂₀シクロアルキル、C₆-C₂₀アリール、C₇-C₂₀アルキルアリールもしくはC₇-C₂₀アリールアルキル基であるか；

30

【0053】

または、2つのX^a基は、3~20の炭素原子を含むメタラサイクル環を形成し、置換基X^aは同じであるのが好ましく；

p^aは、最終化合物(IV)または(V)が全体として中性になるような0~3の範囲の整数であり

40

；
A^aは -アリルまたは -ベンジル基である]

【0054】

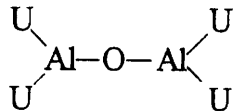
後期金属錯体の非限定的な例は、WO 96/23010、WO 97/02298、WO 98/40374およびJ. Am. Chem. Soc. 120: 4049-4050, 1998、Brookhartら, J. Am. Chem. Soc. 1995, 117, 6414およびBrookhartら, J. Am. Chem. Soc., 1996, 118, 267、Brookhartら, J. Am. Chem. Soc. 1998, 120, 4049、Gibsonら, Chem. Commun. 1998, 849、WO 96/27439およびChem. Ber./Recl. (1997), 130(3), 399-403に記載されているものである。

【0055】

本発明の触媒中の成分C)として使用されるアルモキサンは、タイプ：

50

【化3】

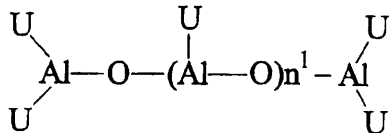


(ここで、置換基Uは同一または異なって、上記で定義されたとおりである)の群を少なくとも1つ含む、直鎖の、分枝のまたは環状の化合物と考えられる。

【0056】

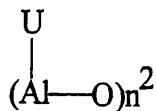
特に、直鎖の化合物の場合に、式：

【化4】



(式中、 n^1 は0または1~40の整数であり、置換基Uは上記で定義されたとおりである)のアルモキサンを使用することができるか、または環状化合物の場合に、式：

【化5】



(式中、 n^2 は2~40の整数であり、U置換基は上記で定義されたとおりである)のアルモキサンを使用することができる。

【0057】

本発明の使用に適したアルモキサンの例は、メチルアルモキサン(MAO)、テトラ-(イソブチル)アルモキサン(TIBAO)、テトラ-(2,4,4-トリメチル-フェニル)アルモキサン(TIOAO)、テトラ-(2,3-ジメチルブチル)アルモキサン(TDMBAO)およびテトラ-(2,3,3-トリメチルブチル)アルモキサン(TTMBAO)である。

【0058】

特に興味のある助触媒は、アルキルおよびアリール基が特定の分枝したパターンを有する、WO 99/21899およびWO 01/21674に記載されているものである。

WO 99/21899およびWO 01/21674に記載されている、水と反応し適当なアルモキサン(b)を与えるアルミニウム化合物の非限定的な例は、トリス(2,3,3-トリメチル-ブチル)アルミニウム、トリス(2,3-ジメチル-ヘキシル)アルミニウム、トリス(2,3-ジメチル-ブチル)アルミニウム、トリス(2,3-ジメチル-ペンチル)アルミニウム、トリス(2,3-ジメチル-ヘプチル)アルミニウム、トリス(2-メチル-3-エチル-ペンチル)アルミニウム、トリス(2-メチル-3-エチル-ヘキシル)アルミニウム、トリス(2-メチル-3-エチル-ヘプチル)アルミニウム、トリス(2-メチル-3-プロピル-ヘキシル)アルミニウム、トリス(2-エチル-3-メチル-ブチル)アルミニウム、トリス(2-エチル-3-メチル-ペンチル)アルミニウム、トリス(2,3-ジエチル-ペンチル)アルミニウム、トリス(2-プロピル-3-メチル-ブチル)アルミニウム、トリス(2-イソプロピル-3-メチル-ブチル)アルミニウム、トリス(2-イソブチル-3-メチル-ペンチル)アルミニウム、トリス(2,3,3-トリメチル-ペンチル)アルミニウム、トリス(2,3,3-トリメチル-ヘキシル)アルミニウム、トリス(2-エチル-3,3-ジメチル-ブチル)アルミニウム、トリス(2-エチル-3,3-ジメチル-ペンチル)アルミニウム、トリス(2-イソプロピル-3,3-ジメチル-ブチル)アルミニウム、トリス(2-トリメチルシリル-プロピル)アルミニウム、トリス(2-メチル-3-フェニル-ブチル)アルミニウム、トリス(2-エチル-3-フェニル-ブチル)アルミニウム、トリス(2,3-ジメチル-3-フェニル-ブチル)アルミニウム、トリス(2-フェニル-プロピル)アルミニウム、トリス[2-(4-フルオロ-フェニル)-プロピル]アル

10

20

30

40

50

ミニウム、トリス[2-(4-クロロ-フェニル)-プロピル]アルミニウム、トリス[2-(3-イソプロピル-フェニル)-プロピル]アルミニウム、トリス(2-フェニル-ブチル)アルミニウム、トリス(3-メチル-2-フェニル-ブチル)アルミニウム、トリス(2-フェニル-ペンチル)アルミニウム、トリス[2-(ペンタフルオロフェニル)-プロピル]アルミニウム、トリス[2,2-ジフェニル-エチル]アルミニウムおよびトリス[2-フェニル-2-メチル-プロピル]アルミニウムならびにその対応化合物(ここで、ハイドロカルビル(hydrocarbyl)基の1つが水素原子で置換されもの、およびハイドロカルビル基の1または2つがイソブチル基で置換されたもの)である。

【0059】

上記のアルミニウム化合物の中で、トリメチルアルミニウム(TMA)、トリイソブチルアルミニウム(TIBA)、トリス(2,4,4-トリメチル-ペンチル)アルミニウム(TIOA)、トリス(2,3-ジメチルブチル)アルミニウム(TDMBA)およびトリス(2,3,3-トリメチルブチル)アルミニウム(TTMBA)が好ましい。

【0060】

アルキルメタロセンカチオン(C)を形成することができる化合物の非限定的な例は、式 D^+E^- (式中、 D^+ は、プロトンを供給することができ、式(1)のメタロセンの置換基Xと不可逆的に反応することがブロンステッド酸であり、 E^- は、2つの化合物の反応から生じる活性触媒種を安定化することができ、オレフィンモノマーにより十分に除去されやすい、共存できるアニオンである)の化合物である。好ましくは、アニオン E^- は、1以上のホウ素原子を含む。より好ましくは、アニオン E^- は、式 $BAr_4^{(-)}$ (式中、置換基Arは同一または異なって、フェニル、ペンタフルオロフェニルまたはビス(トリフルオロメチル)フェニルのようなアリアル基である)のアニオンである。テトラキス-ペンタフルオロフェニルボレートが、WO 91/02012に記載されているように、特に好ましい化合物である。

【0061】

さらに、式 BAr_3 の化合物が都合よく使用され得る。このタイプの化合物は、例えば国際特許出願WO 92/00333に記載されている。アルキルメタロセンカチオンを形成することができる化合物の他の例は、式 BAr_3P (式中、Pは置換または無置換のピロール基である)の化合物である。これらの化合物は、WO 01/62764に記載されている。ホウ素原子を含む化合物が、DE-A-19962814およびDE-A-19962910の記載により、都合よく支持される。ホウ素原子を含むこれら全ての化合物は、約1:1~約10:1、好ましくは1:1~2:1の間に含まれる、より好ましくは1:1のホウ素とメタロセンの金属との間のモル比で使用される。

【0062】

式 D^+E^- の化合物の非限定の例は、
 トリエチルアンモニウムテトラ(フェニル)ボレート、
 トリブチルアンモニウムテトラ(フェニル)ボレート、
 トリメチルアンモニウムテトラ(トリル)ボレート、
 トリブチルアンモニウムテトラ(トリル)ボレート、
 トリブチルアンモニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ボレート、
 トリブチルアンモニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)アルミネート、
 トリプロピルアンモニウムテトラ(ジメチルフェニル)ボレート、

【0063】

トリブチルアンモニウムテトラ(トリフルオロメチルフェニル)ボレート、
 トリブチルアンモニウムテトラ(4-フルオロフェニル)ボレート、
 N,N-ジメチルベンジルアンモニウム-テトラキスペンタフルオロフェニルボレート、
 N,N-ジメチルヘキシルアンモニウム-テトラキスペンタフルオロフェニルボレート、
 N,N-ジメチルアニリニウムテトラ(フェニル)ボレート、
 N,N-ジエチルアニリニウムテトラ(フェニル)ボレート、
 N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、
 N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)アルミネート、

【0064】

10

20

30

40

50

N,N-ジメチルベンジルアンモニウム-テトラキスペンタフルオロフェニルボレート、
 N,N-ジメチルヘキシルアンモニウム-テトラキスペンタフルオロフェニルボレート、
 ジ(プロピル)アンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、
 ジ(シクロヘキシル)アンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、
 トリフェニルホスホニウムテトラキス(フェニル)ボレート、
 トリエチルホスホニウムテトラキス(フェニル)ボレート、
 ジフェニルホスホニウムテトラキス(フェニル)ボレート、
 トリ(メチルフェニル)ホスホニウムテトラキス(フェニル)ボレート、

【0065】

トリ(ジメチルフェニル)ホスホニウムテトラキス(フェニル)ボレート、
 トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、
 トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)アルミネート、
 トリフェニルカルベニウムテトラキス(フェニル)アルミネート、
 フェロセニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、
 フェロセニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)アルミネート、
 トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、および
 N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートである。

10

【0066】

本発明の課題の不均質触媒系は、遷移金属の有機金属化合物(B)もしくはそれと成分(C)との反応生成物、または成分(C)、次いで遷移金属有機金属化合物(B)を多孔性ポリエチレンポリマー(A)上に堆積することによって得ることができる。この担持方法は、例えばトルエン、ヘキサン、ペンタンまたはプロパンのような炭化水素のような不活性溶媒中、0 ~ 100 の範囲の温度で行われ、好ましくは、この方法は25 ~ 90 の範囲の温度で行われる。好ましい担持方法は、WO 01/44319に記載されている。

20

【0067】

触媒系を担持するのに特に適当な方法は、WO 01/44319に記載されており、その方法は

- (a) 触媒系を含む触媒溶液を製造すること；
 - (b) 接触容器中に、
 - (i) 粒状の形態の多孔性担持体物質、および
 - (ii) 導入される多孔性担持体物質の全孔容積よりも大きくない触媒溶液の容積を導入すること；
 - (c) 工程(b)で得られる物質を接触容器から排出し、不活性気流中に、溶媒が蒸発するような条件下で、それを懸濁すること；および
 - (d)再導入される物質の全孔容積よりも大きくない触媒溶液のもう1つの容積と一緒に接触容器に、工程(c)で得られる物質の少なくとも一部を再導入すること
- の工程を含む。

30

【0068】

上記の触媒系は、種々のタイプのオレフィン(共)重合体の製造に使用することができる。例えば、次の製品：

40

エチレンホモポリマーおよびエチレンと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を含む、高密度エチレンポリマー(HDPE、0.940 g/cm³よりも高い密度を有する)；および

80%より高いエチレン由来のユニットのモル含量を有する、エチレンと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、直鎖の低密度ポリエチレン(LLDPE、0.940 g/cm³より低い密度を有する)および極低密度および超低密度(VLDPEおよびULDPE、0.920 g/cm³より低い密度、0.880 g/cm³までの密度を有する)；

エチレンとプロピレンとのゴム弾性コポリマーおよびエチレンとプロピレンとエチレン由来のユニットを重量で約30~70%の間で含む含量を有するより少量の割合のジエンとのゴム弾性ターポリマー、アイソタクチックポリプロピレンおよびプロピレンとエチレンおよ

50

びノまたはプロピレン由来のユニットの含量を85重量%より多く有する他のアルファ-オレフィンとの結晶コポリマー(ランダムコポリマー) ;
 プロピレンおよびエチレンを30重量%まで含むプロピレンとエチレンとの混合物の逐次重合により得られるプロピレンの耐衝撃性ポリマー ;
 1-ブテン由来のユニットの数を10~40重量%含む、プロピレンと1-ブテンとのコポリマー
 が製造される。

【実施例】

【0069】

以下の実施例は、本発明を限定するものではなく、よりよく説明するために示される。

10

実施例

特徴付け

標準的プロピレン重合試験のための一般的操作

攪拌装置、圧力計、温度計、触媒供給システム、モノマー供給ラインおよび温度調節ジャケットを備えた4リッターの鋼鉄のオートクレーブを使用した。反応器に固形触媒成分の0.01 gおよびAl/Siモル比が4になるような量でTEALとシクロヘキシル-メチルジメトキシシランを装填した。さらに、プロピレン3.2 Lおよび水素1.5 Lを加えた。その系を攪拌下に、10分かけて70 °Cに加熱し、これらの条件下で120分間維持した。重合の最後に、あらゆる未反応のモノマーを除去してポリマーを回収し、真空下に乾燥した。

【0070】

20

キシレン不溶性の測定

ポリマー2.5 gをo-キシレン250 ml中に、攪拌下に135 °Cで30分間溶解し、次いで溶液を25 °Cまで冷却し、30分後に不溶性のポリマーを濾過した。得られた溶液を窒素気流中で蒸発させ、残渣を乾燥し、秤量し、可溶性ポリマー、次いで差によりキシレン不溶性画分の百分率(%)を決定した。

【0071】

特性は次の方法に従って測定した。

- 窒素による多孔度および表面積は、B.F.T.法により測定する(装置はCarlo ErbaによるSORPTOMATIC 1900を使用した)。
- 水銀による多孔度および表面積

30

測定は、Carlo Erbaによる「Porosimeter 2000 シリーズ」を使用して行われる。多孔度は、圧力下での水銀の吸収により測定される。この測定に対して、水銀貯蔵器および高真空ポンプ(1×10^{-2} mbar)に接続した校正膨張計(直径3 mm)CD₃(Carlo Erba)が使用される。秤量された試料を膨張計に入れる。次いで、装置を高真空(<0.1 mm Hg)下に置き、これらの状態で20分間維持する。次いで、膨張計を水銀貯蔵器に接続し、10 cmの高さで膨張計に印を付けたレベルに達するまで、そこに水銀をゆっくりと流し込む。膨張計と真空ポンプに接続するバルブを閉じ、次いで、水銀圧を140 kg/cm²まで窒素で徐々に加圧する。圧力の効果で水銀は孔に入り、物質の多孔度によりそのレベルが下がる。

【0072】

触媒(ポリマーに対して10 μm)に対する、全および1 μmまでの孔によるものの両方の多孔度(cm³/g)、孔分布曲線および平均孔サイズが、水銀の容積減少および用いられた圧力値との関数である、積分孔分布曲線から直接計算される(これら全てのデータは、C. Erbaによる「MILESTONE 200/2.04」プログラムを備えたコンピュータに連結されたポロシメーターより与えられ、入念に作り上げられる)。

40

【0073】

実施例1

球形の担持体の製造(付加物MgCl₂/EtOH)

マグネシウムクロライドとアルコールの付加物が、10000 RPMの代わりに2000 RPMで作動した以外は、USP 4,399,054の実施例2に記載された方法に従って製造された。

【0074】

50

固形触媒成分の製造

一般的な方法により製造された球形の担持体は、約25%の残留アルコール含量を有する球形の粒子が得られるまで、窒素気流下、50～150 の範囲の温度で熱処理された。

【0075】

攪拌機を備えた72 Lの鋼鉄の反応器に、0 でTiCl₄ 44リッターおよび攪拌下に担持体200 gを導入した。全体を60分間で130 まで加熱し、これらの状態をさらに60分間維持した。攪拌を中断し、30分後に、液相を沈殿した固体から分離した。その後、無水ヘキサン(約22リッター)で4回の洗浄が行われ、それらの2回は80 で、2回は室温で行われた。

【0076】

次いで、無水ヘキサン31リッター添加後、ヘキサン中のトリス(2,4,4-トリメチル-ペンチル)アルミニウム(Tioa)の溶液(100 g/l)11リッターを、反応器に室温で導入し、30分間攪拌した。液相を沈殿した固体から分離し、室温で、ヘキサン22リッターおよびペンタン22リッター(互いに2回)で洗浄した。

【0077】

その後、最初の処理で使用されたのと同じ条件下で、TiCl₄ 44リッターで更なる処理が行われ、無水ヘキサンで4回洗浄後、球形の固体成分2200 gが得られた。真空下、約50 で乾燥後、固体は次の特性を示した。

- 全チタン 4.52 % (重量で)
- Ti^{III} 1.2 % (重量で)
- Al 0.2 % (重量で)
- Mg 20.0 % (重量で)
- Cl 71.3 % (重量で)
- OEt 0.5 % (重量で)
- 多孔度 (B.E.T.) 0.153 cm³/g
- 表面積 (B.E.T.) 50.6 m²/g
- 全多孔度 (Hg) 0.692 cm³/g、その70%は0.1 μmまでの半径を有する孔による
- 1 μmまでの半径を有する孔による多孔度：0.552

【0078】

予備重合された触媒の製造

攪拌機を備えた40リッターのステンレス鋼の反応器に、10 の温度でヘキサン36リッターおよび攪拌下に球形の触媒1200 gを導入した。内部温度を一定に保って、ヘキサン中のトリス(2,4,4-トリメチル-ペンチル)アルミニウム(Tioa) (約100 g/l)360 gを、室温で反応器に(ゆっくりと)導入した。次いで、プロピレンを、同温度で注意深く反応器に導入した(0.2 barのプロピレンの分圧で)。反応器でのプロピレンの消費量をモニターし、触媒のg当りポリマーの1.2 gの理論的転化に達したと思われるときに、重合を停止した。T=20 (50 g/l)で3回のヘキサン洗浄後、得られた予備重合触媒を乾燥し、分析し、触媒のg当りポリプロピレンの1 gを含んでいた。

【0079】

エチレン重合

20 で窒素気流下に脱気した2.5リッターのガラス製の反応器に、無水ヘキサン1リッター、予備重合した触媒4.0 gおよびトリイソブチルアルミニウム(Tiba)40 gを導入した。全体を攪拌し20 に保ち、エチレン40 mmHgを供給した。重合を5時間続け、その間、重合エチレンは、圧力を一定に保つために供給された。ポリマーが回収され、表1に示される特徴であった。

【0080】

実施例2

トリイソブチルアルミニウム(TIBA)の4.0 gが使用され、重合が-10 で3.5時間行われた以外は、実施例1に記載されたと同じ方法は重合が行われた。ポリマーが回収され、表1に示される特徴であった。

【0081】

実施例3

重合が60 で6.0時間行われた以外は、実施例2に記載されたと同じ方法で重合は行われた。ポリマーが回収され、表1に示される特徴であった。

【0082】

実施例4

重合が20 で2.2時間行われた以外は、実施例2に記載されたと同じ方法で重合は行われた。ポリマーが回収され、表1に示される特徴であった。

【0083】

実施例5

トリエチルアルミニウム (TEAL) の2.28 gが使用された以外は、実施例3に記載されたと同じ方法で重合は行われた。重合は60 で3.2時間行われた。ポリマーが回収され、表1に示される特徴であった。

【0084】

実施例6

実施例1に記載されたようにして製造された予備重合された触媒0.5 gおよびトリイソブチルアルミニウム (TIBA) 0.5 gを用いて、2.0リッターのステンレス鋼のオートクレーブ中で重合が行われた。全体を撹拌し20 に保ち、エチレンの0.5 barを供給した。重合を20 で11.5時間行った。ポリマーを回収し、表1に示される特徴であった。

【0085】

比較実施例1

TIBALの0.5 gおよび予備重合された触媒の0.015 gを使用した以外、重合は実施例6に記載されたと同じ方法で行われた。そのとき、エチレン圧は7 barであった。そして、水素の4 barが反応器に供給された。

重合は70 で3時間行われた。表1に示される特徴のエチレンポリマー470 gが回収された。

【0086】

実施例7

一定に保たれない初期エチレン圧4 bar下、35 で1時間行われた以外は、重合は実施例6に記載されたと同じ方法で重合は行われた。表1に示される特徴のエチレンポリマー65 gが回収された。

【0087】

実施例8

実施例1に記載された方法により製造された約3モルのアルコールを含む球形の担持体は、約35%の残留アルコール含量を有する球形の粒子が得られるまで、50~150 の範囲の温度で、熱処理された (N_2 気流下)。

撹拌機を備えた1600リッターの鋼鉄の反応器に、ヘプタン350リッターおよび脱アルコール担持体70 Kgを導入した。

Teal (ヘプタン中100 g/l溶液) の30.2 Kgを撹拌しながら注意深く加えた間、温度を20 に保った。

【0088】

反応器を1時間のうちに40 に加熱し、これらの状態をさらに120分間維持した。撹拌を中断し、30分後に液相が反応器から吸い上げられ、沈殿した固体をヘプタンで3回洗浄した。次いで、新鮮なヘプタンを加え、85 g/lの濃度を得た。

異なる鋼鉄の反応器 (600リッターの容積) に、 $Ti(OBu)_4$ の128.8 Kgを導入した。次いで、300 rpmで撹拌し、20 の一定温度を保ち、 $SiCl_4$ の99.8 Kgを105分のうちに加えた。得られた溶液をその温度で20分間撹拌した。

【0089】

全体の溶液を1600リッターの反応器に20 で90分のうちに加えた。

反応器を60 に加熱し、その状態を120分間一定に保った。この期間後、撹拌を止め、30分後に液相を固体から分離した。

10

20

30

40

50

固体を70 g/lで新鮮なヘキサンで8回洗浄し、次いで真空下に乾燥した。得られた球状の形態の触媒成分は、以下の特徴を示した。

全チタン	8.4%
チタン3+	8.1%
塩素	48.6%
マグネシウム	11.9%
アルミニウム	0.2%
EtO-基	7.5%
BuO-基	16.6%
多孔度(水銀)	0.520 cm ³ /g 10,000 までの半径を有する孔による

10

【0090】

標準ポリエチレン重合試験

上記の触媒成分が、既に記載された一般的方法によるプロピレンの重合において使用された。81%のキシレン不溶性を有するプロピレンホモポリマーが得られた。

【0091】

予備重合された触媒の製造

攪拌機を備えた2.5リッターのガラス製の反応器に、20℃でヘキサン1.5リッターおよび攪拌下に上記のようにして製造された触媒40 gを導入した。内部温度を一定に保ち、ヘキサン中の4 gのトリエチルアルミニウム(TEAL)(約20 g/l)を、ゆっくり室温で反応器に導入した。次いで、40 mmHgのプロピレン分圧で、プロピレンを同温度で反応器に注意深く導入した。反応器中でのプロピレンの消費量をモニターし、触媒のg当りポリマーの1.1 gの理論的転化に達したと思われるときに、重合を停止した。20℃の温度で3回のヘキサン洗浄(50 g/l)後、得られた予備重合された触媒を乾燥し、分析し、それは、触媒のg当りポリプロピレン1.0 gを含んでいた。

20

【0092】

エチレン重合

20℃で窒素気流下に脱気した2.5リッターのガラス製の反応器に、無水ヘキサンの1リッター、予備重合された触媒の4.0 gおよびトリイソブチルアルミニウム(Tiba)の4 gを導入した。全体を攪拌し20℃に保ち、エチレンの 5.32×10^{-3} MPaを供給した。重合を3時間続け、その間、圧力を一定に保つために、重合エチレンを供給した。ポリマーが回収され、表1に示される特徴であった。

30

【0093】

実施例9

固形触媒成分の製造

実施例1に記載された方法により製造された約3モルのアルコールを含む球形の担持体は、約15%の残留アルコール含量を有する球形の粒子が得られるまで、50~150℃の範囲の温度で、熱処理された(N₂気流下)。攪拌機を備えた72 Lの鋼鉄の反応器に、0℃でTiCl₄ 44リッターおよび攪拌下に担持体4400 gを導入した。全体を60分かけて100℃に加熱し、これらの状態をさらに60分間維持した。攪拌を中断し、30分後に、沈殿した固体から液相を分離した。TiCl₄での処理を、各々120℃および130℃の温度を用いる以外は、同じ方法をさらに2回行った。その後、無水ヘキサン(約22リッター)で4回の洗浄を行い、そのうちの2回は80℃で、2回は室温で行った。そのようにして得られた固体での分析を行い、以下の結果を得た。

40

全チタン	3.5%
塩素	70.7%
マグネシウム	20%
EtO-基	0.5%

【0094】

標準プロピレン重合試験

上記の触媒成分が、既に記載された一般的方法によるプロピレンの重合において使用さ

50

れた。78.5%のキシレン不溶性を有するプロピレンホモポリマーが得られた。

【0095】

予備重合された触媒の製造

攪拌機を備えた40リッターのステンレス鋼の反応器に、10 の温度でヘキサン36リッターおよび攪拌下に球形の触媒1200 gを導入した。内部温度を一定に保ち、ヘキサン中の360 gのトリス(2,4,4-トリメチル-ペンチル)アルミニウム(Tioa)(約100 g/l)を、室温で反応器に(ゆっくりと)導入した。次いで、プロピレンを(0.2 barのプロピレンの分圧で)同温度で反応器に注意深く導入した。反応器中のプロピレンの消費量をモニターし、触媒のg当りポリマーの1.2 gの理論的転化に達したと思われるときに、重合を停止した。T=20 での3回のヘキサン洗浄(50 g/l)後、得られた予備重合された触媒を乾燥し、分析し、それは、触媒のg当りポリプロピレン1 gを含んでいた。

10

【0096】

エチレン重合(HDPE)

重合を2.3時間続けた以外は、重合は実施例8に記載されたと同じ方法で行われた。ポリマーが回収され、表1に示される特徴であった。

【0097】

比較実施例2

予備重合された触媒の製造：

攪拌機を備えた40リッターのガラス製の反応器に、10 の温度でヘキサン36リッターおよび攪拌下に球形の触媒1200 gを導入した。内部温度を一定に保ち、ヘキサン中の60 gの Teal(約100 g/l)を、室温で反応器に(ゆっくりと)導入した。次いで、エチレンを(0.2 barのエチレン分圧で)同温度で反応器に注意深く導入した。反応器中でのエチレンの消費量をモニターし、触媒のg当りポリマーの1.2 gの理論的転化に達したと思われるときに、重合を停止した。T=20 での3回のヘキサン洗浄(50 g/l)後、得られた予備重合された触媒を乾燥し、分析し、それは、触媒のg当りポリエチレン1 gを含んでいた。

20

【0098】

エチレン重合(HDPE)

重合を2.0時間続けた以外は、重合は実施例9に記載されたと同じ方法で行われた。ポリマーが回収され、表1に示される特徴であった。

【0099】

30

【表 1】

表 1

実施例	転化率	嵩密度	多孔度	
			cm^3/g	容積%
1	52	0.27	1.59	63.4
2	14	0.259	1.77	63
3	32	0.205	2.38	70.2
4	57	0.265	1.76	60.7
5	13	n.d.	2.44	70.8
6	580	0.220	1.3	54.2
7	130	0.168		
8	84	0.214	0.88	47.8
9	60	0.272	1.2	52.8
比較実施例 1	27900	0.335	0.37	26.6
比較実施例 2	180	0.4	0.5	33

10

20

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No PCT/EP2004/010327
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08F110/02 C08F4/654 C08F4/651		
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) 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		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 01/85803 A (BRITA DIEGO ; COLLINA GIANNI (IT); SACCHETTI MARIO (IT); BASELL TECHNO) 15 November 2001 (2001-11-15) page 6, line 24 - line 27; claims; examples	1-6
X	EP 0 395 083 A (HIMONT INC) 31 October 1990 (1990-10-31) cited in the application	7-9
A	page 4, line 10 - line 17; claims; examples	1-6
X	EP 0 553 805 A (SPHERILENE SRL) 4 August 1993 (1993-08-04)	7-9
A	claims; examples	1-6
	----- -/-	
<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. *&* document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
7 December 2004		15/12/2004
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016		Authorized officer Kaumann, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/010327

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 01/44319 A (FAIT ANNA ; COVEZZI MASSIMO (IT); BASELL TECHNOLOGY CO BV (NL)) 21 June 2001 (2001-06-21) claims; examples	7-11
X	WO 00/53646 A (FAIT ANNA ; COLLINA GIANNI (IT); BARUZZI GIOVANNI (IT); CECCHIN GIULIA) 14 September 2000 (2000-09-14) page 7, line 14 - line 31; claims; examples	10,11
X	WO 01/70878 A (RESCONI LUIGI ; FERRARO ANGELO (IT); BARUZZI GIOVANNI (IT); BASELL TEC) 27 September 2001 (2001-09-27) claims; examples	10,11
A	WO 96/02583 A (MONTELL TECHNOLOGY COMPANY BV) 1 February 1996 (1996-02-01) page 19, line 10 - line 22; claims; examples	1-11
A	EP 0 598 543 A (MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO) 25 May 1994 (1994-05-25) cited in the application claims; examples	1-11
A	US 5 231 119 A (GOVONI GABRIELE ET AL) 27 July 1993 (1993-07-27) claims; examples 1,2	7-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
 information on patent family members

 International Application No
 PCT/EP2004/010327

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0185803	A	15-11-2001	AU 7240101 A 20-11-2001
			BR 0106426 A 02-04-2002
			CA 2379053 A1 15-11-2001
			CN 1400979 T 05-03-2003
			WO 0185803 A2 15-11-2001
			EP 1268583 A2 02-01-2003
			HU 0203867 A2 28-03-2003
			JP 2003532760 T 05-11-2003
			MX PA02000435 A 02-07-2002
			PL 358716 A1 09-08-2004
			TW 552276 B 11-09-2003
			US 2003040427 A1 27-02-2003
			ZA 200110412 A 19-03-2003
EP 0395083	A	31-10-1990	IT 1230134 B 14-10-1991
			AT 160150 T 15-11-1997
			AU 636142 B2 22-04-1993
			AU 5456990 A 01-11-1990
			BR 9001991 A 13-08-1991
			CA 2015685 A1 28-10-1990
			CN 1047302 A , B 28-11-1990
			CZ 9900469 A3 17-01-2001
			DD 298935 A5 19-03-1992
			DE 69031693 D1 18-12-1997
			DE 69031693 T2 14-05-1998
			EP 1251141 A2 23-10-2002
			EP 0395083 A2 31-10-1990
			EP 0789037 A2 13-08-1997
			ES 2110399 T3 16-02-1998
			FI 103124 B1 30-04-1999
			FI 970960 A 06-03-1997
			HK 1004605 A1 27-11-1998
			HU 62609 A2 28-05-1993
			IL 94154 A 25-01-1994
			JP 3016816 B2 06-03-2000
			JP 3062805 A 18-03-1991
			JP 3193360 B2 30-07-2001
			JP 2000080121 A 21-03-2000
			KR 177803 B1 15-05-1999
			MX 20477 A 01-12-1993
			NO 901912 A , B, 29-10-1990
			PL 284968 A1 13-01-1992
			PL 165373 B1 30-12-1994
			PL 165028 B1 30-11-1994
			PT 93923 A , B 20-11-1990
			SK 74798 A3 14-02-2000
			SK 210990 A3 11-01-1999
RU 2045537 C1 10-10-1995			
US 5221651 A 22-06-1993			
YU 82990 A1 31-10-1991			
ZA 9003063 A 30-01-1991			
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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/010327

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
EP 0553805	A	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	
WO 0144319	A	21-06-2001	AU 3014401 A	25-06-2001
			CN 1339983 T	13-03-2002
			WO 0144319 A2	21-06-2001
			EP 1144464 A2	17-10-2001
			JP 2003517057 T	20-05-2003
WO 0053646	A	14-09-2000	AT 252605 T	15-11-2003
			AU 3960500 A	28-09-2000
			BR 0010376 A	26-12-2001
			CN 1350552 T	22-05-2002
			DE 60006082 D1	27-11-2003
			DE 60006082 T2	22-07-2004
			WO 0053646 A1	14-09-2000
			EP 1161465 A1	12-12-2001
			ES 2208301 T3	16-06-2004
			JP 2002539283 T	19-11-2002
WO 0170878	A	27-09-2001	AU 5620301 A	03-10-2001
			BR 0105938 A	26-03-2002
			CA 2374007 A1	27-09-2001
			CN 1380892 T	20-11-2002
			DE 60104253 D1	19-08-2004
			WO 0170878 A1	27-09-2001
			EP 1187877 A1	20-03-2002
			JP 2003528195 T	24-09-2003
			PL 353055 A1	06-10-2003
			TR 200103338 T1	22-07-2002
			US 2002198336 A1	26-12-2002
			WO 9602583	A
AT 179724 T	15-05-1999			
AU 693239 B2	25-06-1998			
AU 3113295 A	16-02-1996			
BG 63015 B1	31-01-2001			
BG 100515 A	31-01-1997			
BR 9506342 A	05-08-1997			
CA 2171835 A1	01-02-1996			
CN 1134712 A , B	30-10-1996			

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
 Information on patent family members

 International Application No.
 PCT/EP2004/010327

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
WO 9602583	A	CZ 9601135 A3	16-10-1996	
		DE 69509488 D1	10-06-1999	
		DE 69509488 T2	04-11-1999	
		DK 720629 T3	01-11-1999	
		WO 9602583 A1	01-02-1996	
		EP 0720629 A1	10-07-1996	
		ES 2132695 T3	16-08-1999	
		FI 961268 A	02-05-1996	
		HU 74779 A2	28-02-1997	
		IL 114638 A	31-12-1999	
		JP 9503250 T	31-03-1997	
		NO 961108 A	10-05-1996	
		PL 313587 A1	08-07-1996	
		RU 2176252 C2	27-11-2001	
		SK 49396 A3	05-03-1997	
		TR 960075 A2	21-06-1996	
		TW 424099 B	01-03-2001	
US 5589549 A	31-12-1996			
ZA 9505987 A	18-06-1996			
EP 0598543	A	25-05-1994	JP 3202356 B2	27-08-2001
			JP 6145239 A	24-05-1994
			JP 3202358 B2	27-08-2001
			JP 6145240 A	24-05-1994
			JP 3202370 B2	27-08-2001
			JP 6172414 A	21-06-1994
			CN 1088219 A ,B	22-06-1994
			DE 69307472 D1	27-02-1997
			DE 69307472 T2	15-05-1997
			EP 0598543 A2	25-05-1994
			KR 244381 B1	01-02-2000
			US 5346925 A	13-09-1994
US 5231119	A	27-07-1993	AT 151794 T	15-05-1997
			AU 653407 B2	29-09-1994
			AU 1833092 A	24-12-1992
			BR 9202330 A	19-01-1993
			CA 2071694 A1	22-12-1992
			CN 1069032 A ,B	17-02-1993
			CZ 9201907 A3	17-02-1993
			DE 69219012 D1	22-05-1997
			DE 69219012 T2	18-09-1997
			DK 519342 T3	25-08-1997
			EP 0519342 A2	23-12-1992
			ES 2103323 T3	16-09-1997
			FI 922877 A	22-12-1992
			HU 66214 A2	28-10-1994
			JP 5194620 A	03-08-1993
			KR 241985 B1	01-02-2000
			MX 9203004 A1	01-01-1993
			NO 922433 A	22-12-1992
ZA 9204250 A	31-03-1993			
US 5236962 A	17-08-1993			
US 5221651 A	22-06-1993			

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, 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, PL, 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, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, 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, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(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、エルオーシー・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) 4J100 AA02P DA16 FA10

4J128 AA01 AB01 AC01 AC10 AC28 AC49 AC50 AD02 AD05 AD06
AD07 AD11 BA01B BB01B BC26B CA16A CB09C DA02 EA01 EB02
EC01 EC02 GA09 GB02