

(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2005-529225

(P2005-529225A)

(43) 公表日 平成17年9月29日(2005.9.29)

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

C08F 4/654

C08F 210/02

C08L 23/08

C08L 23/10

F I

C08F 4/654

C08F 210/02

C08L 23/08

C08L 23/10

テーマコード (参考)

4J002

4J100

4J128

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 31 頁)

(21) 出願番号 特願2004-513343 (P2004-513343)  
 (86) (22) 出願日 平成15年5月30日 (2003.5.30)  
 (85) 翻訳文提出日 平成16年3月17日 (2004.3.17)  
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2003/005787  
 (87) 国際公開番号 W02003/106514  
 (87) 国際公開日 平成15年12月24日 (2003.12.24)  
 (31) 優先権主張番号 02077339.6  
 (32) 優先日 平成14年6月13日 (2002.6.13)  
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(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 フェラーロ, アンジェロ  
 イタリア、アイー40125 ボローニャ  
 、ヴィア サント ステファノ、34

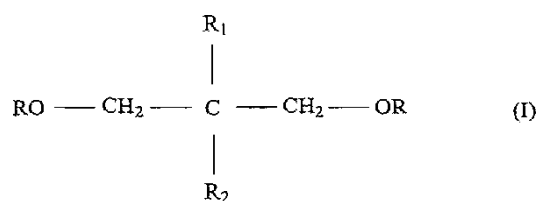
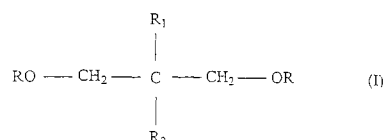
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エチレンコポリマー類の製造方法

(57) 【要約】

(i) Mg、Ti、ハロゲンおよび式(I)

【化1】



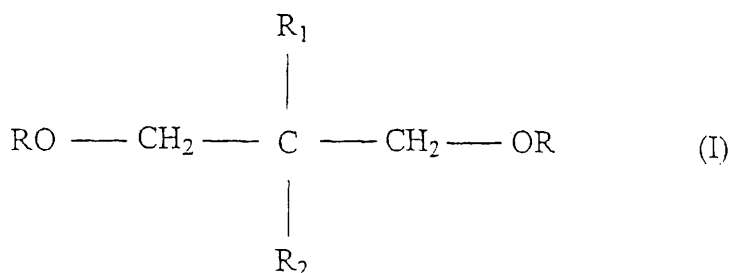
(式中、Rは、C<sub>1</sub>～C<sub>10</sub>炭化水素基であり、R<sub>1</sub>は、異原子を任意に含有するメチルまたはエチルであり、かつR<sub>2</sub>は、異原子を任意に含有するC<sub>4</sub>～C<sub>12</sub>直鎖のアルキル基である)の特定の1,3-ジエーテル類から構成される固体触媒成分、および(i i)有機Al化合物からなる触媒の存在下で行なわれる、エチレンとオレフィンCH<sub>2</sub>=CHR(式中、Rは1～12の炭素原子を有する炭化水素基である)との共重合からなるエチレンコポリマー類の製造方法。得られたコポリマー類は、良好なコモノマー分布を与える。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

( i ) Mg、Ti、ハロゲンおよび式 ( I )

## 【化 1】



10

( 式中、R は、 $C_1 \sim C_{10}$ 炭化水素基であり、 $R_1$ は、異原子を任意に含有するメチルまたはエチルであり、かつ $R_2$ は、異原子を任意に含有する $C_4 \sim C_{12}$ 直鎖のアルキル基である )

の 1, 3 - ジエーテル類から構成される固体触媒成分と、( ii ) 有機 Al 化合物とを接触させることによって得られた生成物からなる触媒の存在下で行なわれる、エチレンとオレフィン  $CH_2 = CHR$  ( 式中、R は 1 ~ 12 の炭素原子を有する炭化水素基である ) との共重合からなるエチレンコポリマー類の製造方法。

20

## 【請求項 2】

R が  $C_1 \sim C_5$  のアルキル基であり、 $R_1$  がメチルであり、かつ  $R_2$  が  $C_7 \sim C_{10}$  直鎖アルキル基である請求項 1 による方法。

## 【請求項 3】

1, 3 - ジエーテル類が、2 - メチル - 2 - ペンチル - 1, 3 - ジメトキシプロパン、2 - メチル - 2 - n - ヘキシル - 1, 3 - ジメトキシプロパン、2 - n - ヘプチル - 2 - メチル - 1, 3 - ジメトキシプロパン、2 - n - オクチル - 2 - メチル - 1, 3 - ジメトキシプロパン、2 - n - デシル - 2 - メチル - 1, 3 - ジメトキシプロパン、2 - エチル - 2 - ブチル - 1, 3 - ジメトキシプロパン、2 - エチル - 2 - ペンチル - 1, 3 - ジメトキシプロパン、2 - エチル - 2 - n - ヘキシル - 1, 3 - ジメトキシプロパン、2 - n - ヘプチル - 2 - エチル - 1, 3 - ジメトキシプロパン、2 - n - オクチル - 2 - エチル - 1, 3 - ジメトキシプロパンまたは 2 - n - デシル - 2 - エチル - 1, 3 - ジメトキシプロパンである請求項 1 による方法。

30

## 【請求項 4】

固体触媒成分 ( i ) が、マグネシウムハライドに支持された、少なくとも 1 つの Ti - ハロゲン結合を含むチタン化合物および上記の式 ( I ) の内部電子供与化合物からなる請求項 1 による方法。

## 【請求項 5】

マグネシウムハライドが活性形態であり、かつチタン化合物がチタンハライドまたは式  $TiX_n(OR^4)_{4-n}$  ( 式中、 $0 < n < 3$ 、X はハロゲンであり、かつ R は  $C_1 \sim C_{10}$  炭化水素基である ) のチタン化合物である請求項 4 による方法。

40

## 【請求項 6】

チタン化合物が、四塩化チタンおよび  $TiCl_3OR$  ( 式中、R は  $C_1 \sim C_{10}$  の炭化水素基である ) から選択される請求項 5 による方法。

## 【請求項 7】

Mg、Ti、ハロゲンおよび式 ( I ) ( 式中、R は、 $C_1 \sim C_{10}$  炭化水素基であり、 $R_1$  は、異原子を任意に含有するメチルまたはエチルであり、かつ  $R_2$  は、異原子を任意に含有する  $C_4 \sim C_{12}$  直鎖のアルキル基であり、但し  $R_1$  がエチルのとき、 $R_2$  は  $C_4$  より高い ) の 1, 3 - ジエーテルから構成される固体触媒成分。

## 【請求項 8】

50

R が  $C_1 \sim C_5$  のアルキル基であり、 $R_1$  がメチルであり、かつ  $R_2$  が  $C_7 \sim C_{10}$  直鎖アルキル基である請求項 7 による固体触媒成分。

【請求項 9】

1, 3 - ジエーテル類が、2 - メチル - 2 - ペンチル - 1, 3 - ジメトキシプロパン、2 - メチル - 2 - n - ヘキシル - 1, 3 - ジメトキシプロパン、2 - n - ヘプチル - 2 - メチル - 1, 3 - ジメトキシプロパン、2 - n - オクチル - 2 - メチル - 1, 3 - ジメトキシプロパン、2 - n - デシル - 2 - メチル - 1, 3 - ジメトキシプロパン、2 - エチル - 2 - ペンチル - 1, 3 - ジメトキシプロパン、2 - エチル - 2 - n - ヘキシル - 1, 3 - ジメトキシプロパン、2 - n - ヘプチル - 2 - エチル - 1, 3 - ジメトキシプロパン、2 - n - オクチル - 2 - エチル - 1, 3 - ジメトキシプロパンまたは 2 - n - デシル - 2 - エチル - 1, 3 - ジメトキシプロパンである請求項 7 による固体触媒成分。 10

【請求項 10】

35 ~ 70 重量 % のエチレン、30 ~ 65 重量 % のオレフィン  $CH_2 = CHR$  (式中、R は 1 ~ 12 の炭素原子を有する炭化水素基である) および 0 ~ 10 % のポリエンを含有し、(i) 3 より高い、 $M_w / M_n$  で表現される分子量分布、(ii) 5 % より低い - オレフィン単位の 2 - 1 レジオン変換の含量、ならびに (iii) ASTM D 2240 によって測定されたショアー A の値および全ポリマーに基いて計算されるエチレン単位の重量含有量、そのような値で定義される点が、次の方程式：

$$Y = 0.0438X^2 - 4.1332X + A$$

(式中、Y は、ASTM D 2240 によって測定されたショアー A の値であり、X は、NMR で計算されたポリマー中のエチレン単位の重量パーセントであり、かつ A は、153 である) 20

で定義される曲線の下にあることで特徴付けられるエチレンコポリマー類。

【請求項 12】

A が、145 である請求項 10 によるエチレンコポリマー類。

【請求項 13】

A が、137 である請求項 11 によるエチレンコポリマー類。

【請求項 14】

さらに、15 % より低いキシレン不溶性画分の低い含有量により特徴付けられる請求項 10 によるエチレンコポリマー類。 30

【請求項 15】

エチレンから誘導される単位の重量含有量が、35 と 70 % の範囲であり、かつ - オレフィンから誘導される単位の重量含有量が、好ましくは 30 と 65 % の間である請求項 10 によるエチレンコポリマー類。

【請求項 16】

エチレンから誘導される単位の重量含有量が、40 と 60 % の範囲であり、かつ - オレフィンから誘導される単位の重量含有量が、40 と 60 % の範囲である請求項 14 によるエチレンコポリマー類。

【請求項 17】

- オレフィン  $CH_2 = CHR$  が、R が 1 ~ 4 の炭素原子を有するアルキルであるものの中から選択される請求項 10 ~ 14 のいずれか 1 つによるエチレンコポリマー類。 40

【請求項 18】

- オレフィンが、プロピレンである請求項 16 のいずれか 1 つによるエチレンコポリマー類。

【請求項 19】

請求項 10 によるコポリマー類が、架橋条件に付すことにより得られたエチレンコポリマー類。

【請求項 20】

(A) ポリプロピレンホモポリマーおよび 0.5 ~ 15 モル % のエチレンおよび / または 4 ~ 10 の炭素原子を有する - オレフィンを含むプロピレンコポリマーから選択され 50

る、80より大きいアイソタクチック指数を有する、5～95重量部の結晶性プロピレンポリマー、および

(B) 5～95重量部の請求項10により定義されたエチレン/ - オレフィンコポリマー

からなるポリオレフィン組成物。

【請求項21】

10～90重量部の(A)および10～90重量部の(B)からなる請求項19によるポリオレフィン組成物。

【請求項22】

30～70重量部の(A)および30～70重量部の成分(B)からなる請求項20によるポリオレフィン組成物。 10

【請求項23】

請求項19による組成物が、架橋条件に付すことにより得られたポリオレフィン組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、エチレンコポリマー類の製造方法、そのような製造に使用される触媒成分および特定のエラストマー性エチレンコポリマー類に関する。

【背景技術】

【0002】

エチレンコポリマー類は、ポリオレフィン分野で、突出した重要性を有する製品の極めて広範な群を代表している。

【0003】

エチレンコポリマー類の最も重要な群の1つは、直鎖低密度ポリエチレン(LLDPE)によって構成されている。その特性のために、それは、多くの産業部門および、特に、例えば、LLDPEを基にするストレッチフィルムの使用が顕著な商業的な重要な用途を構成している、商品の包装および梱包の分野において用途を見出している。LLDPEは、液相法(溶液またはスラリー)または気相法によって商業的に生産されている。両方法は、チタン化合物がアルキルアルミニウム化合物と共にマグネシウムハライド上に支持されている固体触媒成分の反応によって一般的に形成される、 $MgCl_2$ に支持されたチーグラ-ナッタ触媒の広範な利用を含んでいる。LLDPEの製造において有利に使用されるためには、前記触媒は、高収率と適切に結び付いた高いコモノマーの組み込み特性および良好なコモノマー分布を示す必要がある。前記の特性は、実際、望ましい密度および、同時に、炭化水素溶解画分の低含有量を有する製品の製造を約束する。 30

【0004】

エチレンコポリマー類の他の重要な群は、エチレン/プロピレン(EPM)エラストマー類および、任意にジエンの少量割合を含有する(EPM)のようなエラストマー性エチレンコポリマー類によって代表される。前記エラストマー類は、例えば、バナジウムアセチルアセトネートのようなバナジウム化合物を基にする、ある種のチーグラ-ナッタ触媒の存在下で行なわれる、溶液法またはスラリー法によって工業的に製造されている。コモノマーをランダムに分布させるためのそれらの好ましい能力の観点において、これらの触媒は、実際、チタン化合物を基にする触媒に関して、より柔軟で、かつよりエラストマー性の製品を製造することができる。しかしながら、それらの基本的な弱点は、それらが主にアイソタクチックの結晶性ポリプロピレンを製造することができず、したがって、その中にエラストマー性ゴム相が分散されている結晶性ポリプロピレンマトリックスにより構成されているポリプロピレン耐衝撃性コポリマーのような、多相コポリマー類の現場での製造に使用できないという事実である。他方、チタンを基にする触媒は、一般的にコモノマーを分布させる好ましい能力を有さず、したがって、特にゴム相の性質は、40～70重量%の範囲のエチレン量を有するEPR/EPMポリマー類(加硫の間、満足す 40 50

べき挙動を有する)を製造するとき、特に高くはない。これらの条件において、実際、製造された結晶性エチレンコポリマー類の画分は、十分高いのでゴムの特性を低下させる。この種類の製品の有用性は、チタンを基にする触媒によって得られるエラストマー性コポリマー類が、一般的に結晶性マトリックスと良好な均一性を示すために、重要性が高い。

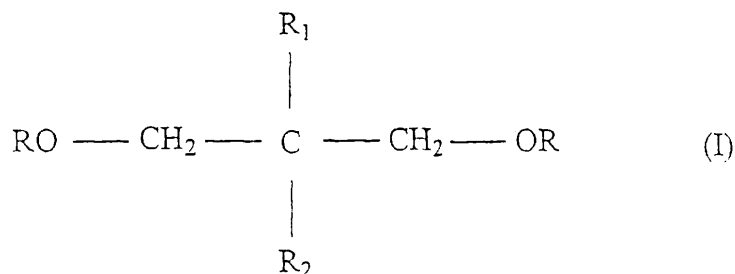
【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0005】

ところで、我々は、(i) Mg、Ti、ハロゲンおよび式(I)

【化1】



10

(式中、Rは、 $C_1 \sim C_{10}$ 炭化水素基であり、 $R_1$ は、異原子を任意に含有するメチルまたはエチルであり、かつ $R_2$ は、異原子を任意に含有する $C_4 \sim C_{12}$ 直鎖のアルキル基である)の1,3-ジエーテル類から構成される固体触媒成分と、(ii)有機Al化合物とを接触させることによって得られた生成物からなる触媒の存在下で行なわれる、エチレンとオレフィン $CH_2=CHR$ (式中、Rは1~12の炭素原子を有する炭化水素基である)との共重合からなる、良好なコモノマー分布を与えるエチレンコポリマー類を製造し得る方法を驚くべきことに見出した。

20

【発明を実施するための最良の形態】

【0006】

好ましくは、Rは、 $C_1 \sim C_5$ のアルキル基であり、 $R_1$ は、メチルであり、かつ $R_2$ は $C_7 \sim C_{10}$ 直鎖アルキル基である。

上記の構造式(I)に含まれる代表的な1,3-ジエーテル類の例は、2-メチル-2-ペンチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-メチル-2-n-ヘキシル-1,3-ジメトキシプロパン、2-n-ヘプチル-2-メチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-n-オクチル-2-メチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-n-デシル-2-メチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-エチル-2-ブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-エチル-2-ペンチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-エチル-2-n-ヘキシル-1,3-ジメトキシプロパン、2-n-ヘプチル-2-エチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-n-オクチル-2-エチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-n-デシル-2-エチル-1,3-ジメトキシプロパンである。2-n-オクチル-2-メチル-1,3-ジメトキシプロパンの使用が、特に好ましい。

30

【0007】

マグネシウムハライドに支持された、少なくとも1つのTi-ハロゲン結合を含むチタン化合物および上記の1,3-ジエーテル類から選択された内部電子供与化合物からなる固体触媒成分が特に好ましい。

40

【0008】

特定の実施態様においては、Mg-ハライドは、活性形態にある。本発明の触媒成分中に存在するマグネシウムハライドの活性形態は、触媒成分のX線スペクトルにおいて、不活性化されたマグネシウムハライド( $3m^2/g$ より小さい表面積を有する)のスペクトルで発現する反射の主強度がもはや存在せず、しかしながら、その場所に、主強度反射の位置に対して移動した最大強度を有するハロ(halo)があるという事実によるか、または主強度反射が、不活性化されたMgハライドの対応する反射の1つより少なくとも30%

50

大きい半値幅を示すという事実により認識される。最も活性な形態は、ハロゲンが固体触媒成分のX線スペクトル中に現れるものである。

マグネシウムハライドの中で、塩化物が好ましい化合物である。塩化マグネシウムの最も活性形態の場合、ハロゲンは、不活性化された塩化マグネシウムのスペクトルにおいて、2.56の平面間距離に位置する反射の位置に現れる。

#### 【0009】

好ましいチタン化合物は、ハライド類、または式  $TiX_n(OR^4)_{4-n}$  (式中、0  $\leq$  n  $\leq$  3、Xはハロゲン、好ましくは塩素であり、かつRはC<sub>1</sub>~C<sub>10</sub>炭化水素基である)の化合物である。四塩化チタンは好ましい化合物である。また、満足すべき結果は、三八ライド類、特に  $TiCl_3HR$ 、 $TiCl_3ARA$  および  $TiCl_3OR$  (式中、RはC<sub>1</sub>~C<sub>10</sub>の炭化水素基である)のようなハロゲンアルコール類で得られる。

10

#### 【0010】

本発明の1, 3-ジエーテル類は、ヨーロッパ特許出願第0361493号に開示された方法によって製造することができる。チーグラー-ナッタ触媒の製造に使用される、前記のジエーテル類は、一般的にアルキル化剤と上記のジエーテルに相当するジオール類との反応によって合成される。前記ジオール類の合成の方法は、相当するマロネートの還元による。

#### 【0011】

固体触媒成分の製造は、各種の方法を用いて行うことができる。

例えば、マグネシウムハライド(好ましくは、1%以下の水を含む形態で使用される)、チタン化合物および電子供与化合物を、マグネシウムハライドの活性化を引き起こす条件下で一緒に微粉砕し、次いで微粉砕された生成物を、任意に電子供与体の存在下で、80~135の範囲の温度で過剰の  $TiCl_4$  と1回以上反応させ、次いで洗浄液中に塩素イオンが検出されなくなるまで、炭化水素(ヘキサンのような)で繰り返し洗浄する。

20

#### 【0012】

他の方法によれば、無水マグネシウムハライドを、既知の方法により予備活性化し、次いで電子供与化合物および任意に脂肪族、環状脂肪族、芳香族または塩素化炭化水素溶媒(例えば、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、トルエン、エチルベンゼン、クロロベンゼン、ジクロルエタン)を含む、過剰の  $TiCl_4$  と反応させる。この場合でもまた、操作を80と135との間の温度で行う。電子供与体の存在または不在での  $TiCl_4$  との反応を任意に反復し、次いで未反応の  $TiCl_4$  を除去するために、その固体をヘキサンで洗浄する。

30

#### 【0013】

好ましい方法によれば、 $MgCl_2 \cdot nROH$  付加物(式中、nは一般的に1~6であり、かつROHはアルコール、好ましくはエタノールである)(好ましくは、球状粒子の形態で)を、電子供与化合物と任意に上で述べた炭化水素溶媒の1つを含む、過剰の  $TiCl_4$  と反応させる。反応温度は、当初は0~25であり、次いで80~135に上げる。次いで、固体を、電子供与体の存在または不在下で、 $TiCl_4$  ともう一度反応させ、分離し、かつ洗浄液中に塩素イオンが検出されなくなるまで、炭化水素で洗浄する。

40

#### 【0014】

これらの  $MgCl_2 \cdot nROH$  付加物は、液体炭化水素中に付加物を乳化し、かつその後、それらを急速冷却することにより固化させることにより、溶融付加物から球状形態に製造することができる。これらの球状化された付加物を製造するための典型的な方法は、米国特許4,399,954に報告されて、その記載を参考としてここに入れる。好ましい方法においては、このようにして得られた球状化付加物を、アルコール含有量がマグネシウムジハライドのモル当たり2より低い、好ましくは1.5と0.3モルの間からなる値に低減されるまで、50から150の範囲の温度で熱的脱アルコールに付し、最終的に、その含有量が一般的に0.5モルより低い値にまで低減されるまで、アルコールのO

50

H基と反応させることができ、かつ付加物のさらなる脱アルコール化をすることができる化学試薬と処理する。

【0015】

脱アルコール化の化学試薬との処理は、付加物中に含まれるアルコール中に存在するO H基と反応するのに十分多い量の試薬を使用して行う。好ましくは、この処理は、前記試薬の少過剰を用いて行い、それはチタン化合物とこのようにして得られた支持体との反応に先立って除去する。

【0016】

チタン化合物の原子価状態の全体または部分的な還元が望ましい場合には、 $MgCl_2 \cdot pROH$ 付加物の化学的脱アルコールを、活性を低減する試薬、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なうことができる。

さらに他の方法によれば、マグネシウムアルコレートとクロロアルコレート（クロロアルコレートを、特に米国特許第4,220,554号に記載されているように製造できる）は、電子供与化合物を含有し、既に記載した反応条件下で操作して、過剰の $TiCl_4$ と反応させる。

【0017】

さらなる方法によれば、マグネシウムハライドとチタンアルコレートとの錯体（ $MgCl_2 \cdot 2Ti(OC_4H_9)_4$ 錯体が典型的な例である）を、炭化水素溶液中で、電子供与化合物を含有する過剰の $TiCl_4$ と反応させ、分離した固体の生成物を、電子供与体の存在または不在下で、過剰の $TiCl_4$ と再び反応させ、次いで分離し、かつヘキサンで洗浄する。 $TiCl_4$ との反応は、80～130の範囲の温度で行う。

【0018】

後者の方法の変形によれば、 $MgCl_2$ とチタンアルコレート錯体を、炭化水素溶液中でポリヒドロシロキサンと反応させ、分離した固体生成物を、50で電子供与化合物を含有する四塩素化珪素と反応させ、次いでその固体を80～130で操作して、電子供与体の存在または不在下で、過剰の $TiCl_4$ と反応させる。

【0019】

特定の製造方法とは独立に、電子供与体の存在下での $TiCl_4$ との最後の反応の後、得られた固体を分離し（例えば、濾過の方法により）、かつ炭化水素溶剤でそれを洗浄する前に、それを80～135の範囲の温度で過剰の $TiCl_4$ と反応させるのが好ましい。

最終的に、過剰の $TiCl_4$ と含有している電子供与体を、マグネシウム化合物または有機溶剤中に可溶の錯体の溶液で含浸された、球状粒子形態の部分的に架橋されたスチレン-ジビニルベンゼンのような多孔性樹脂、またはシリカおよびアルミナのような多孔性無機酸化物と反応させることができる。

使用できる多孔性樹脂は、ヨーロッパ特許出願第0344755号に記載されている。

【0020】

上で示される反応で使用する $MgCl_2$ /電子供与体のモル比は、一般的に2:1～30:1、好ましくは4:1～12:1の範囲である。

電子供与化合物は、 $MgCl_2$ に対して、一般的に1～25モル%の範囲の量でマグネシウムハライド上に固定される。

特に、式(I)の1,3-ジエテル類は、一般的に5～30重量%、好ましくは8～25重量%の範囲の量で触媒成分上に存在する。

固体触媒成分において、 $Mg/Ti$ モル比は、一般的に30:1～3:1であり、樹脂上または無機酸化物上に支持された成分において、その比率は、異なることができ、通常20:1～2:1の範囲である。

【0021】

上で説明したように、前記の触媒は、良好なモノマーの分布によって特徴付けられるエチレンコポリマー類を製造することができる。特に、直鎖低密度ポリエチレンコポリマーおよびエラストマー性エチレンコポリマーの両方の製造において、式(I)（式中、R

10

20

30

40

50

は  $C_1 \sim C_{10}$  アルキル基であり、 $R_1$  は異原子を任意に含有するメチルまたはエチルであり、 $R_2$  は、異原子を任意に含有する  $C_4 \sim C_{12}$  直鎖のアルキル基であり、但し  $R_1'$  がエチルで、 $R_2$  は  $C_4$  より高い) の 1, 3 - ジエーテル類を含む触媒成分を使用することにより極めて良好な性質の製品が得られる。

#### 【0022】

これらの触媒成分を用いて、詳しくは  $R'$  がメチルであり、より詳しくは内部供与体として 2 - メチル - 2 - オクチル - 1, 3 - ジメトキシプロパンの使用の場合に、35 ~ 70 重量%のエチレン、30 ~ 65 重量%のオレフィン  $CH_2 = CHR$  (式中、 $R$  は 1 ~ 12 の炭素原子を有する炭化水素基である) および 0 ~ 10 % のポリエンを含有し、(i) 3 より高い、 $M_w / M_n$  で表現される分子量分布、(ii) 5 % より低い - オレフィン単位の 2 - 1 レジオン変換の含量、ならびに (iii) ASTM D 2240 によって測定されたショアー A の値および全ポリマーに基いて計算されるエチレン単位の重量含有量、そのような値で定義される点が、次の方程式：

$$Y = 0.0438X^2 - 4.1332X + A$$

(式中、 $Y$  は、ASTM D 2240 によって測定されたショアー A の値であり、 $X$  は、NMR で計算されたポリマー中のエチレン単位の重量パーセントであり、かつ  $A$  は、153 である)

で定義される曲線の下にあることで特徴付けられるエラストマー性エチレンコポリマーが得られる。好ましくは、 $A$  は 145、より好ましくは 137 である。

#### 【0023】

好ましくは、2 - 1 レジオ変換の含有量は 1 % より低く、かつ  $M_w / M_n$  比は 4 より高い、より好ましくは 4.5 より高いことが好ましい。

上記の特徴の錯体は、最良のコモノマー分布の結果である。実際、付加的な結果として、前記のエラストマー性コポリマーは、一般的に 15 % より低く、特に 10 % より低い不溶性画分の低い含有量によっても特徴付けられる。

#### 【0024】

既に言及したように、また本発明で使用するエラストマー性コポリマーは、低結晶性で特徴付けられる。好ましくは、DSC 分析で測定された融解のエンタルピーとして表現される結晶性は、10 J/g より低く、より好ましくは 5 より低い。

さらに前記エラストマー性コポリマーは、1 ~ 6 dl/g、より好ましくは 2 ~ 5 dl/g の範囲の極限粘度数 [ ] を有している。

#### 【0025】

本発明のエラストマー性コポリマーにおいて、好ましくは - オレフィン  $CH_2 = CHR$  は、 $R$  が 1 ~ 3 の炭素原子を有するアルキル基であるものの中から選択され、かつ特にプロピレンである。ポリエン単位が存在する場合、その量は、好ましくは 0.1 ~ 20 重量%、好ましくは 1 ~ 10 % の範囲である。エチレンから誘導される単位の重量含有量は、好ましくは 35 と 70 % の間、より好ましくは 40 と 60 % の間である。 - オレフィンから誘導される単位の重量含有量は、好ましくは 30 と 65 % の間、より好ましくは 40 と 60 % の間である。

#### 【0026】

本発明の方法で利用できるポリエンは、

(a) - トランス - 1, 4 - ヘキサジエン、シス - 1, 4 - ヘキサジエン、6 - メチル - 1, 5 - ヘプタジエン、3, 7 - ジメチル - 1, 6 - オクタジエン、11 - メチル - 1, 10 - ドデカジエン、5, 6 - ジメチル - 1, 6 - オクタジエン、7 - メチル - 1, 6 - オクタジエンのような非共役直鎖ジエン類；

- 例えば、シス - 1, 5 - シクロオクタジエンおよび 5 - メチル - 1, 5 - シクロオクタジエンのような単環状ジオレフィン類；

- 例えば、4, 5, 8, 9 - テトラヒドロインデンならびに 6 - および / または 7 - メチル - 4, 5, 8, 9 - テトラヒドロインデンのような 2 環状ジオレフィン類；

- 例えば、5 - エチリデン - 2 - ノルボルネン、5 - イソプロピリデン - 2 - ノル

10

20

30

40

50



ボルネン、イクソ - 5 - イソプロペニル - 2 - ノルボルネンおよび 5 - ビニル - 2 - ノルボルネンのようなアルケニルまたはアルキリデンノルボルネン類；

- 例えば、ジシクロペンタジエン、トリシクロ [ 6 . 2 . 1 . 0<sup>2,7</sup> ] - 4 , 9 - ウンデカジエンおよびそれらの 4 - メチル誘導体のような多環状ジオレフィン類のような不飽和単位を与えることができるポリエン類；

( b ) 1 , 5 - ヘキサジエン、1 , 6 - ヘプタ - ジエンおよび 2 - メチル - 1 , 5 - ヘキサジエンのような環状重合が可能な非共役ジオレフィン類；

( c ) 例えば、ブタジエンおよびイソプレンのような共役ジエン類を含む。

上で説明したように、前記エラストマーをそのまま使用することができるか、または、それらを多相のポリマー組成物の製造において、大部分が結晶性であるプロピレンポリマーと混合することができる。

10

#### 【 0 0 2 7 】

本発明のポリマー組成物は、例えば一軸または二軸スクリュウ押出機中で、熔融状態で成分を混合することにより製造してもよい。混合物の成分は、押出機中へ直接供給するか、または固体状態で予備混合してもよい。しかしながら、2 以上の逐次重合段階からなる反応器混合技術によって、このような組成物を製造するのが好ましい。

#### 【 0 0 2 8 】

したがって、本発明のさらなる目的は、

( A ) ポリプロピレンホモポリマーおよび 0 . 5 ~ 1 5 モル % のエチレンおよび / または 4 ~ 1 0 の炭素原子を有する - オレフィンを含むプロピレンコポリマーから選択される、8 0 より大きいアイソタクチック指数を有する、5 ~ 9 5 重量部の結晶性プロピレンポリマー、および

20

( B ) 5 ~ 9 5 重量部の上で定義されたエラストマー性コポリマーからなるポリオレフィン組成物である。

#### 【 0 0 2 9 】

( A ) の量は、好ましくは 1 0 ~ 9 0 、およびより好ましくは 3 0 ~ 7 0 であり、一方成分 ( B ) に関する好ましい量は、1 0 ~ 9 0 、およびより好ましくは 3 0 ~ 7 0 である。

成分 ( A ) を構成するプロピレンポリマーは、好ましくは、8 5 より大きく、より好ましくは 9 0 より大きい、キシレン中の溶解度を測定することで決定される、アイソタクチック指数を有する。

30

#### 【 0 0 3 0 】

先に成分 ( B ) において記載したように、- オレフィン  $\text{CH}_2 = \text{CHR}$  は、好ましくは、R が 1 ~ 4 の炭素原子を有するアルキルであるものの中から、特にプロピレンから選択される。ポリエン単位が存在する場合、好ましくはそれらの量は、0 . 1 ~ 2 0 重量 % 、好ましくは 1 ~ 1 0 % の範囲である。エチレンから誘導される単位の重量含量は、好ましくは 3 5 ~ 7 0 % の間、より好ましくは 4 0 ~ 6 0 % の間である。- オレフィンから誘導される単位の重量含量は、好ましくは 3 0 ~ 6 5 % の間、より好ましくは 4 0 ~ 6 0 % の間である。

40

#### 【 0 0 3 1 】

ショアー A のより低い値で示されるように、本発明の多相組成物は、同じエチレンの平均含量に関して、先行技術の組成物より柔軟であり、かつこのことがこの用途分野においては重要な長所を意味する。

本発明の目的であるエラストマーおよび組成物は、上で引用した応用分野での使用に関して熱可塑性エラストマー性組成物を製造するため、加硫あるいは架橋に付される。

用語「加硫」および「架橋」は、エラストマーの実際の架橋または加硫と、使用される架橋系によって促進される反応の結果として、多かれ少なかれ結晶性ポリプロピレン相の上での架橋したエラストマーのグラフトがおこるような反応の、両方を意味する。

#### 【 0 0 3 2 】

50

先行技術で公知の各種の加硫技術の中で、好ましい技術は、動的加硫である。この技術による作業では、本発明の組成物は、架橋剤および、もし適当であれば、その促進剤の存在下で、140～240の間の温度、好ましくは結晶相の融点より高い温度で、混練または他のせん断力にかけられる。本発明の組成物は、架橋剤の添加前、または加硫の最初または最後のいずれかで、その硬度を調整するために、エクステンダー油に含浸することができる。使用されるエクステンダー油は、種々のタイプ、例えば、芳香族系、ナフテン系、または好ましくはパラフィン系である。それは、エクステンダー油と成分Bの間の重量比率が1：5と5：1の間、好ましくは1：2と2：1の間になるような量で使用される。

#### 【0033】

10

使用することができる架橋剤は、先行技術で一般的に知られているもので、好ましくは架橋が普通に開始するような温度範囲において半減期が10～200秒のオーダーを有する有機過酸化物、および1,2-ジフェニルメタン、1,2-ジフェニルエタンおよびベンゾピナコールの誘導体のような非過酸化物試薬である。EP361205に記載されたフラン誘導体で構成される、特に好ましい非過酸化物試薬の群のなかでは、ジフルフルアルダジンおよび1,5-ジフルフル-1,4-ペンタジエン-3-オンもまた用いることができる。

架橋用の促進化合物としては、液状の1,2-ポリブタジエンまたはトリアリルシアヌレート型の化合物が使用される。

#### 【0034】

20

本発明のエラストマーは、架橋に付されるとき、有用な物性を示す。特に、低い圧縮永久歪および残留伸び値と、高い破断点引張強さで裏付けされた、良好な弾性物性の組み合わせが、これらのポリマーの全ての汎用的な用途に適した製品とさせている。加えて、エクステンダー油と組み合わせる場合に持つ良好な能力が、ブルーミングの問題で煩わされることなく、組成物のショアー硬度を望みの値まで下げることができることである。

これらが動的加硫を付される前に、本発明の組成物は、耐熱安定剤、酸化防止剤、無機充填材または先行技術で通常使用されているその他全ての試薬のような、種々の添加物を与えることができる。

#### 【0035】

したがって、本発明のさらなる目的は、製造されたものとして、同様に前記組成物から得られた成形された製品として、上記の加硫工程によって得られた加硫熱可塑性組成物である。

30

#### 【0036】

エチレンコポリマーを製造するための本発明の重合方法は、連続的または不連続的に実施される。前記の重合方法は、公知の技術、例えば希釈剤として不活性炭化水素溶剤を使用するスラリー重合法、または反応媒体として液状モノマー（例えばプロピレン）を使用する塊状重合により実施することができる。さらに、1以上の流動床または機械的攪拌床反応器で操作する気相での重合法を実施することができる。重合は、一般的に20～120、好ましくは40～80の範囲の温度で実施される。連鎖移動剤として作用し得る水素または他の化合物が、ポリマーの分子量を制御するために用いることができる。

40

#### 【0037】

本発明の触媒成分は、上記の方法において、そのままか、またはその代わりに主重合工程で使用される前に予備重合されたものであることも可能である。これは、主重合工程が気相で行われる場合に特に好ましい。予備重合は、どのようなオレフィン $\text{CH}_2=\text{CHR}$ （式中、RはHまたは $\text{C}_1\sim\text{C}_{10}$ の炭化水素基である）を使用しても実施できる。特に、エチレン、またはそれと1以上の-オレフィンとの混合物を予備重合することがとりわけ好ましく、前記混合物は、20モル%までの-オレフィンを含有し、固体成分のグラム当たり約0.1gから固体触媒成分グラム当たり約1000gまでの量のポリマーを形成する。予備重合の段階は、-10～80、好ましくは5～50の温度で、液相または気相中で実施できる。共触媒は、主重合工程で用いる共触媒と同じか、または異なって

50

いる。予備重合段階は、連続重合工程の一部としてインラインでか、またはバッチプロセスの中で分離して実行することができる。触媒成分グラム当たり0.5～20gの範囲のポリマー量を製造するためにエチレンでの本発明の触媒のバッチ予備重合が特に好ましい。また、予備重合された触媒成分は、主重合段階で使用される前に、チタン化合物によりさらなる処理に付されてもよい。この場合、 $TiCl_4$ の使用が特に好ましい。 $Ti$ 化合物との反応は、液状 $Ti$ 化合物中と任意に液状希釈剤との混合物中に、予備重合された触媒成分を懸濁して実施され、前記混合は、60～120℃に加熱され、この温度で0.5～2時間保持される。

#### 【0038】

本発明の触媒を使用することができる気相法の例は、WO92/21706、米国特許5,733,987およびWO93/03078に記載されている。これらの方法は、触媒成分の予備接触段階、予備重合段階、および一連の流動床または機械的攪拌床の1以上の反応器中での気相重合段階からなる。

#### 【0039】

本発明のエラストマー性エチレンコポリマーおよび誘導される多相組成物の製造において、具体的な実施例が例示される。

好ましくは、本発明の多相組成物は、反応器のうちの1つで(共)ポリマー(A)が合成され、かつ他の反応器でコポリマー(B)が合成される、各種の反応器中で、順番はどうであれ、本発明と同じ触媒が用いられ、少なくとも2つの一連の反応器で逐次重合操作によって製造される。重合は、通常、流動床反応器を用いて気相で行なわれる。

好ましくは、最初の反応器で、本発明の触媒の存在下に、任意に少量のエチレンおよび/または、 $n$ -オレフィン $CH_2=CHR$ (式中、 $R$ は2～10の炭素原子を有するアルキル基である)との混合物の中で、プロピレンを重合して、(共)ポリマーAを合成する。それに続く反応器中で、エチレン、少なくとも1つの $n$ -オレフィン $CH_2=CHR^1$ (式中、 $R^1$ は1～10の炭素原子を有するアルキル基である)および任意にジエンとの混合物を重合して、上記のコポリマーBを得る。

#### 【0040】

ジエン単位を含有するエラストマー性エチレンコポリマーが製造されるとき、重合は、(a)本発明の予備重合された触媒を少なくとも少量のジエンを使用して含浸させるか、または(b)多相性組成物が製造される場合、エチレン、アルファオレフィンおよびジエンの共重合を実施する前に、多相性組成物の結晶部分(A)をジエンに含浸させることで、好適に実施される。この技術を適応することで、より高い重合活性およびポリマー中へのより良好なジエン混入性が得られる。

#### 【0041】

以下の例は、本発明の限定されない説明のために与えられる。

##### 特徴付け

##### コモノマー含量

エチレン-ブテンコポリマー中の1-ブテンの含量を赤外スペクトルによって測定した。

#### 【0042】

エチレン/プロピレンコポリマー中のプロピレンの比率を、トリクロロベンゼン/ $C_2D_2Cl_4$ が3:1の混合物2.5cc中にポリマー約300mgを溶解することにより調製したサンプルを120℃の温度でBruker AC200機器を使用して実施する $^{13}C$  NMR分析で測定した。スペクトルは以下のパラメータで記録した。

緩和遅延時間 = 12秒

スキャン数 = 2000～2500

#### 【0043】

極限粘度数[ ]をテトラリン中135℃で測定した。

##### 示差走査熱量測定(DSC)

示差走査熱量DSC Mettlerを使用することにより熱量測定を行った。標準インジウ

10

20

30

40

50

ムおよびスズでこの測定機を校正した。メルトインデックス測定から得られた、秤量された試料（5～10 mg）をアルミニウム製パンの中に封入し、200℃まで加熱し、全ての結晶を完全に融解させるのに十分な時間（5分間）、その温度に保持した。引き続き、20℃/分で20℃まで冷却した後、ピーク温度を結晶化温度（ $T_c$ ）とみなした。0で5分保った後、その試料を20℃/分の速度で200℃まで加熱した。この2回目の加熱において、ピーク温度を融解温度（ $T_m$ ）およびその面積を全体の融解エンタルピー（ $H$ ）とみなした。

#### 【0044】

分子量分布を、オルト-ジクロロベンゼン中135℃で、Waters150機器により行うGCにより測定した。

10

#### メルトインデックス：

メルトインデックス（ $M.I.$ ）を、190℃でASTM D-1238に従って、以下の加重で測定する：

2.16 Kg,  $MIE = MI_{2.16}$

21.6 Kg,  $MI F = MI_{21.6}$

次いで、比率： $F/E = MIF / MIE = MI_{21.6} / MI_{2.16}$ を、メルトフローレシヨ（ $MFR$ ）として定義する。

#### 【0045】

#### 密度：

密度を、（メルトインデックス測定からの）均一化されたポリマーについて、密度勾配管を用い、かつASTM D1505の手順に従うことにより測定した。

20

#### キシレン可溶性（ $XSRT$ ）：

25℃におけるキシレンへの可溶性を、以下の方法に従って測定した。

約2.5 gのポリマーおよび250 mlのo-キシレンを、冷却器と還流コンデンサーを装備した丸底フラスコに入れ、窒素下に保持した。得られた混合物を135℃まで加熱し、そして攪拌下に約60分間保持した。最終的な溶液を、連続した攪拌下に25℃まで冷却させ、それを濾過し、それぞれ100 mlの2つの部分に分割した。最初の溶液を、一定の重量に達するまで、窒素気流下に140℃で蒸発され、溶解分の重量が計算した（ $XSRT$ ）。後者を200 mlのアセトンで処理し、沈澱したポリマーを濾過で回収し、真空下、70℃で乾燥させた。この重量から、アセトン不溶のポリマー量を計算した（非晶分）。

30

#### 【0046】

シヨアー（ $A$ ）をASTM D2240に従って測定した。

#### レジオン変換の測定：

J.C.ランダルの「ポリマーシーケンス測定カーボン13 NMR法」（Academic Press 1977）に記載された手法に従って、 $C^{13}$ -NMRの手法により測定した。レジオン変換の含量を $S_{\text{メチレン}} + S_{\text{メチレン}} / S_{\text{メチレン}}$ メチレンシーケンスの相対濃度に基づいて計算する。

#### 【0047】

圧縮永久歪100%：ASTM D395、M法

残留伸び100%：ASTM D412、ASTM 1329に従った試料を使用

40

残留伸び23%：ASTM D412、ASTM 1329に従った試料を使用

破断点伸び：ASTM D412、小型試料を使用

引張強度：ASTM D412

E100% ASTM D412

E200% ASTM D412

#### 【0048】

#### 実施例

#### エチレン/1-ブテンの重合 一般的な手順

磁気攪拌器、温度計、圧力計、エチレン、プロパン、1-ブテン、水素の導入ライン、および触媒注入用の鋼製の容器を装備した4.0リットルのステンレス製オートクレーブ

50

を、70 で純粋の窒素を60分間流動することにより浄化した。次いで、プロパンで洗浄し、75 に加熱し、最終的に800 gのプロパン、1-ブテン(表2に報告しているように)、エチレン(7.0バール、分圧)および水素(2.0バール、分圧)を装填した。

#### 【0049】

100 cm<sup>3</sup>のガラス製三口フラスコに、次の順序で、50 cm<sup>3</sup>の無水ヘキサン、9.6 cm<sup>3</sup>の10重量/容量%のTEAL/ヘキサン溶液、任意に外部電子供与体(E.D., 表2に報告しているように)および固体触媒(表2に報告された量)を導入した。それらを一緒に混合し、室温で10分攪拌し、次いで窒素加圧を利用して鋼製容器から反応容器に導入した。

10

連続的攪拌下に、75 で120分間エチレンを導入することにより、全体圧力を一定に保持した。終点で、反応容器を減圧し、温度を30 まで下げた。回収されたポリマーを70 で窒素気流下で乾燥させ、秤量した。

#### 【0050】

##### エチレン/プロピレンの重合：一般的な手順

攪拌器、圧力計、温度指示器、触媒を導入するための系、モノマー供給ラインおよび温度調節用のジャケットを装備し、予め80 でエチレンを流して置換しておいた4.25リットルのオートクレーブの中に、室温で242 gのヘキサンを導入した。温度を50 に昇温し、次いで392 gのプロパンと報告された量の水素を反応容器中に導入した。その後、表3に示された量のエチレンおよびプロピレンを反応容器中に導入した。触媒成分であるトリエチルアルミニウムおよび任意に外部電子供与化合物を、エチレン圧力下に注入し、重合を行った。重合中、エチレン/プロピレンの混合物、表3に報告されている組成物を、圧力を一定に保つために導入した。表3に報告された重合時間の後、反応を停止し、未反応モノマーを除去して、得られたポリマーを単離し、次いで真空下で乾燥させた。

20

#### 【0051】

##### 実施例 1

##### 固体触媒成分の製造

米国特許4,399,045の実施例2に記載された一般的な方法(但し、10000ではなく3000rpmで操作した)に従って製造された球状支持体を、窒素気流下に、約35重量%の残留アルコール含量(MgCl<sub>2</sub>モル当たり1.1モルのアルコール)を有する球状粒子が得られるまで、50~150 の範囲の温度内で熱処理に付した。

30

#### 【0052】

50 gのこの支持体を、1000 cm<sup>3</sup>の純粋なTiCl<sub>4</sub>を含む1500 cm<sup>3</sup>の反応容器中に0 で攪拌下に導入した。温度をゆっくり40 まで上昇させ、次いで14.2 cm<sup>3</sup>の2-メチル-2-オクチル-1,3ジメトキシプロパンをゆっくり添加し、次いで温度をさらに100 まで60分間で上昇させ、60分間一定に保持した。攪拌を中断し、沈澱を起こさせ、液相を100 の温度で除去した。さらに、1000 cm<sup>3</sup>の新しいTiCl<sub>4</sub>を添加し、温度を110 まで上昇させ、30分間、一定に保持した。10分間の沈殿の後、液相を100 の温度で除去した。TiCl<sub>4</sub>による3回目の処理を110 で30分間行い、沈澱と吸い上げの後、残渣を、無水ヘプタン(90 で500 cm<sup>3</sup>)、次いで60 で無水ヘキサンを使用して3回(それぞれ500 cm<sup>3</sup>)およびさらに室温で4回洗浄した。球状形態の組成物を50 で真空乾燥させた。41.5 gの触媒を回収した。触媒の特性を表1に報告する。次いで、触媒を、重合結果と共に表2で報告されている条件に従って、エチレン/ブテン重合手順に使用した。

40

#### 【0053】

##### 実施例 2

115 cm<sup>3</sup>の乾燥ヘプタンを、実施例1に記載のように製造された20 gの支持体を含む350 cm<sup>3</sup>の反応容器に充填し、温度を下げ、かつ-10 に固定した。攪拌下に-10 で、3.8 cm<sup>3</sup>の2-メチル-2オクチル-1,3ジメトキシプロパン、次い

50

で  $172\text{ cm}^3$  の  $10$  重量 / 容量 % のヘプタン中のトリエチルアルミニウムアルキルをゆっくり  $60$  分間で添加した。次いで、温度を  $90$  分間で  $20$  まで上昇させ、 $20$  で  $60$  分間保持し、次いで  $150$  分間で  $70$  まで上昇させ、そして  $60$  分間一定に保持した。攪拌を中断し、沈澱を起こさせ、液相を  $70$  の温度で除去した。残渣を、無水ヘプタンで、 $70$  (  $1$  回 )、次いで  $25$  (  $2$  回 ) 洗浄した。球状形態の固体残渣を、 $300\text{ cm}^3$  の乾燥ヘプタンに懸濁させ、温度が、 $0$  まで低下させた。 $60$  分間で、 $11\text{ cm}^3$  のヘプタンで希釈された  $39\text{ cm}^3$  の  $\text{TiCl}_4$  をゆっくり添加した。最後に、温度を  $45$  分間で  $80$  まで上昇させ、 $180$  分間、一定に保持した。 $10$  分間の沈澱の後、液相を除去し、残渣を、無水ヘプタンで  $80$  (  $1$  回 ) で洗浄し、次いで無水ヘキサンで  $60$  で  $3$  回、さらに室温で  $4$  回洗浄した。球状形態の組成物を  $50$  で真空乾燥させ、 $19.8\text{ g}$  の触媒を回収した。触媒の特性を表  $1$  に報告する。次いで、触媒を、重合結果と共に表  $2$  で報告されている条件に従って、エチレン / ブテン重合手順に使用した。

10

【  $0054$  】

#### 実施例 $3 \sim 5$

実施例  $1$  で記載されているように製造された  $50\text{ g}$  のこの支持体を、 $0$  で攪拌下に、 $1000\text{ cm}^3$  の純粋な  $\text{TiCl}_4$  を含有する  $1500\text{ cm}^3$  の反応容器に導入した。温度をゆっくり  $40$  に上昇させ、次いで  $5.2\text{ cm}^3$  の  $2$  - エチル -  $2$  -  $n$  - ブチル -  $1$  ,  $3$  ジメトキシプロパンを、攪拌下  $0$  で、 $500\text{ cm}^3$  の純粋な  $\text{TiCl}_4$  を含有する  $750\text{ cm}^3$  の反応容器にゆっくり添加した。温度を  $0$  に保持し、次いで  $21\text{ g}$  の上記の支持体を装填した。温度を  $60$  分間で  $100$  まで上昇させ、そして  $60$  分間一定に保持した。攪拌を中断し、沈澱を起こさせ、液相を  $100$  の温度で除去した。さらに、 $500\text{ cm}^3$  の新しい  $\text{TiCl}_4$  を添加し、温度を  $120$  まで上昇させ、 $60$  分間一定に保持した。 $10$  分間の沈澱の後、液相を  $100$  の温度で除去した。残渣を、無水ヘプタンで  $90$  で洗浄し、次いで無水ヘキサンで  $60$  で  $3$  回、さらに室温で  $4$  回洗浄した。粒状形態の組成物を  $50$  で真空乾燥させ、 $14.6\text{ g}$  の触媒を回収した。触媒の特性を表  $1$  に報告する。次いで、触媒を、重合結果と共に表  $2$  で報告されている条件に従って、エチレン / ブテン重合手順に使用した。

20

【  $0055$  】

#### 実施例 $6 \sim 8$

##### 固体触媒成分の製造

約  $57.4$  重量 % の残留アルコール含量 (  $\text{MgCl}_2$  モル当たり約  $2.7$  モルのアルコール ) を有する、球状支持体を、米国特許  $4,399,045$  の実施例  $2$  に記載された一般的な方法 ( 但し、 $10000\text{ rpm}$  の代わりに  $3000\text{ rpm}$  で操作した ) に従って製造した。

30

$14.2\text{ cm}^3$  の  $2$  - メチル -  $2$  オクチル -  $1$  ,  $3$  ジメトキシプロパンを、 $250\text{ cm}^3$  の純粋な  $\text{TiCl}_4$  を含有する  $750\text{ cm}^3$  の反応容器に、 $0$  で攪拌下にゆっくり添加した。温度は  $0$  に保持し、次いで  $11\text{ g}$  の上記の支持体を装填した。温度を  $60$  分間で  $100$  に上昇させ、そして  $120$  分間一定に保持した。攪拌を中断し、沈澱を起こさせ、液相を  $100$  の温度で除去した。さらに、 $250\text{ cm}^3$  の新しい  $\text{TiCl}_4$  を添加し、温度を  $120$  に上昇させ、 $60$  分間一定に保持した。 $10$  分間の沈澱の後、液相を  $100$  の温度で除去した。残渣を、無水ヘプタン (  $200\text{ cm}^3$  ) で  $90$  で洗浄し、次いで無水ヘキサンで  $60$  で  $5$  回 ( それぞれ  $200\text{ cm}^3$  )、さらに室温で  $1$  回洗浄した。球状形態の成分を  $50$  で真空乾燥させ、 $6.9\text{ g}$  の触媒を回収した。触媒の特性を表  $1$  に報告する。

40

重合は、表  $3$  に報告された条件下で一般的なエチレン / プロピレン重合手順に従って、行った。ポリマーの特性を表  $4$  に報告する。

【  $0056$  】

#### 比較例 $1$

##### 固体触媒成分の製造

$2$  - メチル -  $2$  - オクチル -  $1$  ,  $3$  - ジメトキシプロパンの代わりに、 $9,9'$  ビス -

50

(ジメトキシ) - フルオレンを用いること以外は、実施例 6 に開示されたのと同じ触媒製造を繰り返した。重合は、表 3 に報告された条件の下で一般的なエチレン / プロピレン重合手順に従って行った。ポリマーの特性を表 4 に報告する。

【 0 0 5 7 】

#### 実施例 9

実施例 1 に記載されているように製造された 52 g の支持体を、 $1000\text{ cm}^3$  の純粋な  $\text{TiCl}_4$  を含有する  $1500\text{ cm}^3$  の反応容器に、0 で攪拌下に装填した。温度をゆっくり 40 まで上昇させ、次いで  $14.7\text{ cm}^3$  の 2 - メチル - 2 - オクチル - 1, 3 - ジメトキシプロパンをゆっくり添加し、次いで温度をさらに 60 分間で 100 にまで上昇させ、60 分間一定に保持した。攪拌を中断し、沈澱を起こさせ、液相を 100 の温度で除去した。さらに、 $1000\text{ cm}^3$  の新しい  $\text{TiCl}_4$  と  $14.7\text{ cm}^3$  の 2 - メチル - 2 - オクチル - 1, 3 - ジメトキシプロパンを添加し、温度を 110 に上昇させ、30 分間一定に保持した。10 分間の沈澱の後、液相を 100 の温度で除去した。 $\text{TiCl}_4$  による 3 回目の処理を 110 で 30 分間実施し、そして沈澱と吸い上げの後、残渣を、無水ヘプタン ( $500\text{ cm}^3$ ) で 70 で (2 回)、次いで無水ヘキサンで 60 で 4 回 (それぞれ  $500\text{ cm}^3$ )、さらに室温で 4 回洗浄した。球状形態の成分を 50 で真空乾燥させ、43.2 g の触媒を回収した。触媒の特性を表 1 に報告する。

重合は、表 3 に報告された条件下で一般的なエチレン / プロピレン重合手順に従って、行った。ポリマーの特性を表 4 に報告する。

【 0 0 5 8 】

#### 比較例 2 ~ 3

##### 触媒成分の製造

2 - メチル - 2 - オクチル - 1, 3 - ジメトキシプロパンの代わりに、ジイソブチルフラタレートを用いること以外は、実施例 9 に開示されたのと同じ触媒製造を繰り返した。重合は、表 3 に報告された条件の下で、一般的なエチレン / プロピレン重合手順に従って行った。ポリマーの特性を表 4 に報告する。

【 0 0 5 9 】

#### 実施例 10 ~ 11

##### 触媒製造

実施例 2 に記載されているように、触媒を製造した。触媒の特性を表 1 に報告する。重合は、表 3 に報告されている条件の下で一般的なエチレン / プロピレン重合手順に従って行った。ポリマーの特性を表 4 に報告する。

【 0 0 6 0 】

#### 実施例 12

##### 反応容器中での直接のエラストマー性多相組成物の製造

実施例 6 に従って製造された、32.7 g の固体触媒成分を、5 ml の無水ヘキサン中の 12.3 mg のトリエチルアルミニウム (TEAL) と、50 ml のガラス製フラスコで予備接触させた。この混合物を、予め最初にヘキサンで 80 で 1 時間、次いで気体のプロピレンで 80 で 1 時間、逐次的に洗浄で浄化した、4.25 リットルの鋼製オートクレーブに、プロピレン気流下で供給した。次いで、1150 g の液状プロピレンを、 $500\text{ cm}^3$  の水素と共に 30 で供給した。次いで、温度を 60 に上昇させ、重合を 20 分間起こした。その時間の後、プロピレンを排気し、反応容器が室温になった。同じ反応器の中に 30 で、 $204\text{ cm}^3$  の  $\text{H}_2$ 、34 g のエチレンおよび 132 g のプロピレンを供給し、温度を 60 まで上昇させ、重合が再び始まった。浴中の組成を 50 重量 % のエチレンを有する 2 種類のモノマーの混合物を供給することにより一定に保持した。共重合を 95 分間実施した。これは、その物性が表 5 に示されている、合計 669 g のポリマーを与えた。

【 0 0 6 1 】

#### 比較例 4

比較例 2 に開示されたのと同じ触媒系を用いること以外は、実施例 11 と同じ重合手順

10

20

30

40

50

を実施した。共重合の結果を表 5 に示す。

【 0 0 6 2 】

実施例 1 3

実施例 7 で開示されているように得られた 1 0 0 g のポリマーを、3 0 g の Flexon876-パラフィン油に含浸させた。この混合物を、5 0 g のカーボンブラック、5 g の ZnO、2 . 5 g のトリアリルシアヌレート ( T A C ) および 6 g の Peroximon F40 と共に、1 8 0 の温度で 6 0 R . I . P で Banbury 型のインターナルミキサー中に導入し、混合物を、生成物の動的架橋のために 6 分間混練した。3 0 g の混合物を、5 分間、2 0 0 で平板プレス中で成形し、次いで 2 番目のプレス機の中で 2 3 で 1 0 分間冷却した。室温下 4 8 時間置いた後、得られた平板 ( 1 2 0 × 1 2 0 × 2 m m ) を特性評価した。特性評価の結果を表 6 に示す。

10

【 0 0 6 3 】

比較例 5 ~ 6

比較例 2 ~ 3 で得られた生成物について、実施例 1 3 で開示されたのと同じ架橋手順を実施した。特性評価の結果を表 6 に示す。

【 0 0 6 4 】

【 表 1 】

表 1 : 触媒組成

実施例	触媒組成					
N	Ti <sup>4+</sup>	Ti <sup>3+</sup>	Mg	Cl	I.D.	溶剤
	wt. %	wt. %	wt. %	wt. %	wt. %	wt. %
1	2.7	---	18.3	61.4	13.5	2.8
2 と 10	5.2	4.0	15.7	60.5	12.2	2.3
3-5	3.2	---	13.7	50.5	10.1	3.8
6-8	3.5	---	17.2	60.1	18	1.6
9	2.6	---	18.5	58.7	15.7	1.0

20

30

【 0 0 6 5 】



表 2 : エチレン/ブテン共重合

重合 実施例	触媒 mg	電子供与体 Al/E.D.		1-C4- H2 g	時間 分	ポリマー g	活性 Kg/gcat	メルトインデックス E dg/mi	1-C <sub>4</sub> - (I.R.) wt. %	密度 g/cc	D. S. C.		X.S. wt. %
		タイプ	m. ratio								Tm °C	ΔH J/g	
1	19.6	2M2O-DMP 14	-----	150	2.0	120	9.7	0.16	6.2	0.9160	125.0	120.4	13.6
2	21.8	-----	-----	200	2.0	120	14.9	0.81	7.1	0.9189	125.1	136.1	12.4
3	20.7	-----	-----	100	2.0	120	15.9	2.03	7.8	0.9206	128.2	136.5	11.0
4	25.2	CHMMS 15	-----	200	2.0	120	11.3	0.11	9.6	0.9188	124.6	120.7	10.2
5	25.7	2E2B-DMP 15	-----	200	2.0	120	9.3	<0.03	8.2	0.9192	124.5	123.1	10.4

2M2O-DMP = 2-メチル-2-オクチル-1, 3-ジメトキシプロパン

2E2B-DMP = 2-エチル-2-n-ブチル-1, 3-ジメトキシプロパン

CHMMS = シクロヘキシルメチルジメトキシシラン

【表 3】

表 3ーエチレン／プロピレン重合

実施例	外部 電子供与体 タイプ	触媒 mg	P bar/g	H <sub>2</sub> L	時間 分	C2 浴 g	C3B 浴 g	C2 導入 g	C3 導入 g	ポリマー g
6	-	10.4	16.8	1.75	47	1.9	38.1	50	50	119
7	-	10.7	18.1	2.2	25	30	367	50	50	98
8	MODMS	11.5	17.2	1	22	31	409	55	45	174
比較 1	MODMS	6.7	18.0	2.2	33	39	407	45	55	150
9	2M2O-DMP	19.0	17.0	0.5	23	35	411	56	64	145
比較 2	DCPDMS	12.8	18.1	2.5	52	39	408	50	50	126
比較 3	DCPDMS	10.8	18.0	2.8	25	39	408	50	50	119
10	2M2O-DMP	21.0	16.8	0.5	47	29	417	56	64	110
11	2M2O-DMP	27	16.3	0.5	86	20	426	56	64	126

2M2O-DMP = 2-メチル-2-オクタル-1, 3-ジメトキシプロパン  
MODMS = メチル-オクタル-ジメトキシシラン  
DCPDMS = ジシクロペンチルジメトキシシラン

【表 4】

表 4 エチレン／プロピレンポリマー類の特徴付け

実施例	2-1 レジオン 変換 %	Mw/Mn	IV	C2 (NMR)	XI %wt	Tm °C	$\Delta H$ J/g	A シヨア	破断における			破断点伸び 強度 MPa	最大引張 強度 MPa	最大伸び %	E100 MPa	E200 MPa
									破断における 引張応力 MPa	破断における 伸び %	破断点伸び 強度 MPa					
6	<1	5.4	2.79	42.0	5.0	116.5	0.6	39	0.3	825	1.6	810	0.6	0.6		
7	<1	5.1	2.77	53.0	8.5	119.3	1.6	45	1.2	794	1.9	780	0.8	0.8		
8	<1	6.1	2.92	43.3	9.1	115.2	2.1	45	2.7	965	2.7	970	1.1	1.0		
比較 1	<1	5.1	3.20	43.9	13.9	117.6	2.1	55	4.1	931	4.8	924	1.2	1.2		
9	<1	5.9	3.35	47.3	12.3	119.1	2.6	44	3.1	875	3.2	890	1.1	1.1		
比較 2	<1	8.7	3.20	45.0	15.4	120.2	11.3	58	4.3	880	4.4	869	1.3	1.3		
比較 3	<1	6	3.16	49.0	18.9	121.1	13.0	56	3.1	869	3.5	864	1.3	1.3		
10	<1	5.8	3.21	58.0	12.0	118.7	4.9	42	2.3	710	2.3	710	1.0	1.0		
11	<1	5.7	3.1	51	8.8	118.1	2.3	36	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d		

【 0 0 6 8 】

10

20

30

40

【表 5】

表 5 多相系組成物の特徴付け

実施例	C2	IV	XI	T <sub>m</sub>	ΔH	ショアー A	ショアー D
	% wt	dl/g	%wt	°C	J/g		
比較 3	40.1	2.80	49	166.9	40.0	88	39
12	40.0	2.31	28	160.2	17.5	56	n.a

10

【 0 0 6 9 】

【表 6】

表 6 架橋したエチレン/プロピレンコポリマー類の特徴付け

実施例	試料	破断における 引張応力 <sub>1</sub>	破断伸度	E100	E200	C. Set 22hr/70°C	残留伸び 200%	シヨアー A
		MPa	%	MPa	MPa	%	%	
比較 5	比較 2	8.36	340	2.34	4.73	30	28	64
比較 6	比較 3	8.24	330	2.23	4.51	29	30	64
13	実施例 7	10.98	390	1.95	4.57	21	18	61

10

20

30

40

## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/05787

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 7 C08F4/651 C08F210/00		
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 C08L 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, CHEM ABS Data		
<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 0 434 082 A (HIMONT INC) 26 June 1991 (1991-06-26) page 3, line 35 - line 56 claims 4,7; examples 2,4,20 ---	1-23
X	EP 0 763 553 A (MITSUI PETROCHEMICAL IND) 19 March 1997 (1997-03-19) page 12, line 40 -page 14, line 34 page 13, line 13 examples 1-8; tables 1-4 ---	1-23
X	EP 0 633 270 A (SPHERILENE SRL) 11 January 1995 (1995-01-11) page 5 ---	1-23
X	EP 0 669 347 A (MITSUI PETROCHEMICAL IND) 30 August 1995 (1995-08-30) claims 4,5; example 4 ---	1-23
-/--		
<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  8 March 2004		Date of mailing of the international search report  22.03.04
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  Parry, J

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/05787

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>DATABASE CA [Online]            CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS,            OHIO, US;            SUGIMURA, KENJI ET AL: "Preparation of            olefin polymers with good heat and impact            resistances, mechanical strength, and            moldability"            retrieved from STN            Database accession no. 127:234764            XP002257077            abstract            &amp; JP 09 227615 A (MITSUI PETROCHEMICAL            INDUSTRIES, LTD., JAPAN)            2 September 1997 (1997-09-02)            ---</p>	1-23
X	<p>DATABASE CA [Online]            CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS,            OHIO, US;            SUGIMURA, KENJI ET AL: "Preparation of            olefin polymers with good heat and impact            resistances, mechanical strength, and            moldability"            retrieved from STN            Database accession no. 127:234763            XP002257078            abstract            &amp; JP 09 227616 A (MITSUI PETROCHEMICAL            INDUSTRIES, LTD., JAPAN)            2 September 1997 (1997-09-02)            ---</p>	1-23
X	<p>DATABASE CA [Online]            CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS,            OHIO, US;            SUGIMURA, KENJI ET AL: "Olefin polymer            compositions with high rigidity and impact            strength"            retrieved from STN            Database accession no. 125:277638            XP002257079            abstract            &amp; JP 08 208943 A (MITSUI PETROCHEMICAL            IND, JAPAN) 13 August 1996 (1996-08-13)            ---</p>	1-23
X	<p>DATABASE CA [Online]            CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS,            OHIO, US;            KIOKA, MAMORU ET AL: "Preparation of            ethylene-.alpha.-olefin copolymers"            retrieved from STN            Database accession no. 116:215122            XP002257080            abstract            &amp; JP 03 294310 A (MITSUI PETROCHEMICAL            INDUSTRIES, LTD., JAPAN)            25 December 1991 (1991-12-25)            ---            -/--</p>	1-23

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/05787

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>DATABASE CA [Online]            CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS,            OHIO, US;            KIOKA, MAMORU ET AL: "Preparation of            propylene block copolymers"            retrieved from STN            Database accession no. 116:215120            XP002257081            abstract            &amp; JP 03 294319 A (MITSUI PETROCHEMICAL            INDUSTRIES, LTD., JAPAN)            25 December 1991 (1991-12-25)</p> <p>---</p>	1-23
X	<p>DATABASE CA [Online]            CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS,            OHIO, US;            KIOKA, MAMORU ET AL: "Preparation of            random propylene copolymers"            retrieved from STN            Database accession no. 116:215119            XP002257082            abstract            &amp; JP 03 294309 A (MITSUI PETROCHEMICAL            INDUSTRIES, LTD., JAPAN)            25 December 1991 (1991-12-25)</p> <p>---</p>	1-23
X	<p>DATABASE CA [Online]            CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS,            OHIO, US;            KIOKA, MAMORU ET AL: "Preparation of            low-crystalline or noncrystalline            polyolefins"            retrieved from STN            Database accession no. 116:215118            XP002257083            abstract            &amp; JP 03 294308 A (MITSUI PETROCHEMICAL            INDUSTRIES, LTD., JAPAN)            25 December 1991 (1991-12-25)</p> <p>---</p>	1-23
X	<p>EP 0 972 800 A (CHISSO CORP)            19 January 2000 (2000-01-19)            claim 10</p> <p>---</p>	20-23
X	<p>EP 0 191 990 A (NIPPON OIL CO LTD)            27 August 1986 (1986-08-27)            examples 1-4; tables 1,2</p> <p>---</p>	20-23
X	<p>US 4 895 903 A (KOBAYASHI SEIZO ET AL)            23 January 1990 (1990-01-23)            examples 1-5; tables 1,2</p> <p>---</p>	20-23
X	<p>EP 0 490 353 A (UNION CARBIDE CHEM            PLASTIC) 17 June 1992 (1992-06-17)            table 1</p> <p>---</p>	20-23
	---	
	-/--	

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.  
PCT/EP 03/05787

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 361 493 A (HIMONT INC) 4 April 1990 (1990-04-04) cited in the application example 6 ---	1-23
A	EP 0 641 807 A (MITSUI PETROCHEMICAL IND) 8 March 1995 (1995-03-08) tables 1-11 ---	1-23
P,X	WO 02 100904 A (BASELL POLIOLEFINE ITALIA S P ;BALBONTIN GIULIO (IT); MORINI GIAMP) 19 December 2002 (2002-12-19) claim 1 -----	1-23

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/EP 03/05787**Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)**

This International Search Report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to parts of the International Application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful International Search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

**Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

see additional sheet

As a result of the prior review under R. 40.2(e) PCT,  
no additional fees are to be refunded.

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this International Search Report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

**Remark on Protest**

- ☒ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

International Application No. PCT/EP 03/05787

**FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210**

This International Searching Authority found multiple (groups of) inventions in this international application, as follows:

1. Claims: 1-9

The subject matter of claims 1-9.

2. Claims: 10-19

The subject matter of claims 10-19.

3. Claims: 20-23

The subject matter of claims 20-23.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No  
 PCT/EP 03/05787

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0434082	A	26-06-1991	IT 1237812 B 17-06-1993
			AT 129505 T 15-11-1995
			AU 629434 B2 01-10-1992
			AU 6785590 A 27-06-1991
			BR 9006523 A 01-10-1991
			CA 2032424 A1 23-06-1991
			CN 1052681 A ,B 03-07-1991
			DE 69023213 D1 30-11-1995
			DE 69023213 T2 02-05-1996
			DK 434082 T3 18-03-1996
			EP 0434082 A2 26-06-1991
			ES 2080782 T3 16-02-1996
			FI 906274 A ,B, 23-06-1991
			HU 219764 B 30-07-2001
			HU 56585 A2 30-09-1991
			IL 96532 A 25-01-1994
			JP 2974789 B2 10-11-1999
			JP 4270705 A 28-09-1992
			KR 162493 B1 15-01-1999
			MX 23881 A 28-02-1994
			NO 905513 A ,B, 24-06-1991
			PL 288412 A1 10-02-1992
			PT 96329 A ,B 30-09-1991
			RO 107123 B1 30-09-1993
			SK 658890 A3 02-12-1998
			RU 2032689 C1 10-04-1995
			US 5122492 A 16-06-1992
			ZA 9009818 A 30-10-1991
EP 0763553	A	19-03-1997	JP 8208782 A 13-08-1996
			JP 8208737 A 13-08-1996
			CA 2187204 A1 15-08-1996
			DE 69602331 D1 10-06-1999
			DE 69602331 T2 14-10-1999
			EP 0763553 A1 19-03-1997
			US 5840808 A 24-11-1998
			CN 1149879 A ,B 14-05-1997
			WO 9624627 A1 15-08-1996
			JP 8277305 A 22-10-1996
EP 0633270	A	11-01-1995	IT 1264679 B1 04-10-1996
			AT 162809 T 15-02-1998
			AU 674412 B2 19-12-1996
			AU 6618294 A 19-01-1995
			BR 9402236 A 14-03-1995
			CA 2127308 A1 08-01-1995
			CN 1103406 A ,B 07-06-1995
			DE 69408222 D1 05-03-1998
			DE 69408222 T2 20-08-1998
			DK 633270 T3 02-03-1998
			EP 0633270 A1 11-01-1995
			ES 2113582 T3 01-05-1998
			FI 943237 A 08-01-1995
			IL 110215 A 31-01-2000
			JP 7145206 A 06-06-1995
			NO 942548 A 09-01-1995
			RU 2133757 C1 27-07-1999
			US 6300273 B1 09-10-2001

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/05787

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0633270	A	ZA 9404819 A	22-02-1995
EP 0669347	A 30-08-1995	JP 3472935 B2	02-12-2003
		JP 7228629 A	29-08-1995
		CA 2142753 A1	19-08-1995
		DE 69502315 D1	10-06-1998
		DE 69502315 T2	05-11-1998
		EP 0669347 A1	30-08-1995
		KR 178075 B1	15-05-1999
		US 5731393 A	24-03-1998
JP 9227615	A 02-09-1997	NONE	
JP 9227616	A 02-09-1997	NONE	
JP 8208943	A 13-08-1996	NONE	
JP 3294310	A 25-12-1991	NONE	
JP 3294319	A 25-12-1991	JP 2959800 B2	06-10-1999
JP 3294309	A 25-12-1991	JP 2945067 B2	06-09-1999
JP 3294308	A 25-12-1991	JP 2940991 B2	25-08-1999
EP 0972800	A 19-01-2000	JP 10279632 A	20-10-1998
		JP 10292069 A	04-11-1998
		EP 0972800 A1	19-01-2000
		US 6231804 B1	15-05-2001
		WO 9844042 A1	08-10-1998
EP 0191990	A 27-08-1986	JP 1904878 C	08-02-1995
		JP 5008743 B	03-02-1993
		JP 61152753 A	11-07-1986
		CA 1276349 C	13-11-1990
		DE 3587073 D1	18-03-1993
		DE 3587073 T2	19-05-1993
		EP 0191990 A2	27-08-1986
		US 4732940 A	22-03-1988
US 4895903	A 23-01-1990	JP 1825866 C	28-02-1994
		JP 63265940 A	02-11-1988
EP 0490353	A 17-06-1992	US 5173536 A	22-12-1992
		AT 123298 T	15-06-1995
		CA 2057471 A1	12-06-1992
		DE 69110115 D1	06-07-1995
		DE 69110115 T2	19-10-1995
		EP 0490353 A2	17-06-1992
		ES 2073104 T3	01-08-1995
		JP 2537723 B2	25-09-1996
		JP 4323237 A	12-11-1992
		KR 134767 B1	20-04-1998
EP 0361493	A 04-04-1990	IT 1227260 B	28-03-1991
		AU 620154 B2	13-02-1992
		AU 4252489 A	05-04-1990
		BR 8904951 A	08-05-1990

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/05787

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0361493 A		CA 1340195 C	15-12-1998
		CN 1041752 A ,B	02-05-1990
		CZ 8905546 A3	13-04-1994
		DE 68919460 D1	05-01-1995
		DE 68919460 T2	20-04-1995
		EP 0361493 A1	04-04-1990
		ES 2064413 T3	01-02-1995
		FI 894628 A ,B,	31-03-1990
		HU 53304 A2	28-10-1990
		JP 2256633 A	17-10-1990
		JP 2804117 B2	24-09-1998
		MX 17734 A	01-12-1993
		NO 893899 A ,B,	02-04-1990
		PT 91864 A ,B	30-03-1990
		RU 2027695 C1	27-01-1995
		US 5095153 A	10-03-1992
		YU 187789 A1	30-04-1991
		ZA 8907439 A	25-07-1990
EP 0641807 A	08-03-1995	CA 2130009 A1	14-02-1995
		CN 1111643 A ,B	15-11-1995
		CN 1232829 A ,B	27-10-1999
		CN 1231293 A ,B	13-10-1999
		CN 1231295 A ,B	13-10-1999
		CN 1231294 A	13-10-1999
		CN 1239105 A ,B	22-12-1999
		CN 1245813 A ,B	01-03-2000
		DE 69429198 D1	03-01-2002
		DE 69429198 T2	14-08-2002
		DE 69432779 D1	10-07-2003
		EP 0641807 A2	08-03-1995
		EP 0854156 A2	22-07-1998
		JP 3483163 B2	06-01-2004
		JP 7102028 A	18-04-1995
		KR 182339 B1	15-05-1999
		KR 163667 B1	15-01-1999
		KR 163666 B1	15-01-1999
		KR 163665 B1	15-01-1999
		US 6214939 B1	10-04-2001
		US 5618886 A	08-04-1997
		US 6271166 B1	07-08-2001
		US 2001044375 A1	22-11-2001
		JP 3483164 B2	06-01-2004
		JP 7102029 A	18-04-1995
		JP 7109309 A	25-04-1995
		JP 7109314 A	25-04-1995
		JP 7109313 A	25-04-1995
WO 02100904 A	19-12-2002	BR 0205612 A	15-07-2003
		CN 1463274 T	24-12-2003
		WO 02100904 A1	19-12-2002
		US 2004014597 A1	22-01-2004

## 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,SD,SE,SG,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 ダロッコ, ティジアノ

イタリア、アイ - 4 4 1 0 0 フェラーラ、ヴィア イー . ファロルフィ、 3

(72)発明者 セッチン, ジュリアノ

イタリア、アイ - 4 4 1 0 0 フェラーラ、ヴィア デイ ジェルソミニ、 5 0

F ターム(参考) 4J002 BB05X BB12W BB14W

4J100 AA02P AA03Q AA04Q CA04 DA04 DA09 DA19 DA24 DA42 DA48  
FA09

4J128 AA01 AB01 AB02 AB03 AC05 AC06 BA01A BA01B BB01A BB01B  
BC15A BC15B CA16A CB22A CB30A DA01 EA01 EB02 EB04 EB05  
EB16 EB17 EB18 EC01 EC02 EC03 ED01 ED02 EF01 GA04  
GA05 GA06 GA19 GA21 GA26 GB01