

(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2011-508037

(P2011-508037A)

(43) 公表日 平成23年3月10日(2011.3.10)

(51) Int.Cl.

C08F 4/654 (2006.01)
C08F 10/00 (2006.01)

F 1

C08F 4/654
C08F 10/00 510

テーマコード(参考)

4 J 1 2 8

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願2010-540113 (P2010-540113)
 (86) (22) 出願日 平成20年12月22日 (2008.12.22)
 (85) 翻訳文提出日 平成22年8月23日 (2010.8.23)
 (86) 國際出願番号 PCT/EP2008/068132
 (87) 國際公開番号 WO2009/083522
 (87) 國際公開日 平成21年7月9日 (2009.7.9)
 (31) 優先権主張番号 07150461.7
 (32) 優先日 平成19年12月28日 (2007.12.28)
 (33) 優先権主張国 歐州特許庁(EP)
 (31) 優先権主張番号 61/010,535
 (32) 優先日 平成20年1月9日 (2008.1.9)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(71) 出願人 506126071
 バーゼル・ポリオレフィン・イタリア・ソ
 チエタ・ア・レスポンサビリタ・リミテ
 タ
 イタリア国 20124 ミラノ, ヴィア
 ・ペルゴレシ 25
 (74) 代理人 100140109
 弁理士 小野 新次郎
 (74) 代理人 100089705
 弁理士 社本 一夫
 (74) 代理人 100075270
 弁理士 小林 泰
 (74) 代理人 100080137
 弁理士 千葉 昭男

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】オレフィン類の重合用触媒成分

(57) 【要約】

固体触媒成分を含み、 $30 \mu m$ 以下の平均粒度を有する、オレフィン類 $C H_2 = C H R$ (式中、Rは水素または1~12個の炭素原子を有するヒドロカルビル基である)の重合用予備重合化触媒成分であって、前記固体触媒成分はハロゲン化マグネシウム、少なくとも1つのTi-ハロゲン結合を有するチタン化合物および少なくとも2種の電子供与体化合物を含み、当該電子供与体化合物のうちの1種は1,3-ジエーテル類から選択され、他の1種は芳香族モノもしくはジカルボン酸のエステル類から選択され、前記固体触媒成分は、2~10個の炭素原子を有するオレフィンと、得られるオレフィンポリマーの量が50g/1gの固体触媒成分以下であるような程度まで予備重合化されている、上記重合用予備重合化触媒成分。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

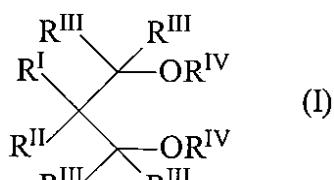
固体触媒成分を含み、 $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下の平均粒度を有する、オレフィン類 $\text{C}_2 = \text{C}_2\text{H}_2$ (式中、Rは水素または1~12個の炭素原子を有するヒドロカルビル基である)の重合用予備重合化触媒成分であって、前記固体触媒成分はハロゲン化マグネシウム、少なくとも1つのTi-ハロゲン結合を有するチタン化合物および少なくとも2種の電子供与体化合物を含み、当該電子供与体化合物のうちの1種は1,3-ジエーテル類から選択され、他の1種は芳香族モノもしくはジカルボン酸のエステル類から選択され、前記固体触媒成分は、2~10個の炭素原子を有するオレフィンと、得られるオレフィンポリマーの量が50g/1gの固体触媒成分以下であるような程度まで予備重合化されている、上記重合用予備重合化触媒成分。

10

【請求項 2】

前記1,3-ジエーテル類が、式(I)：

【化1】



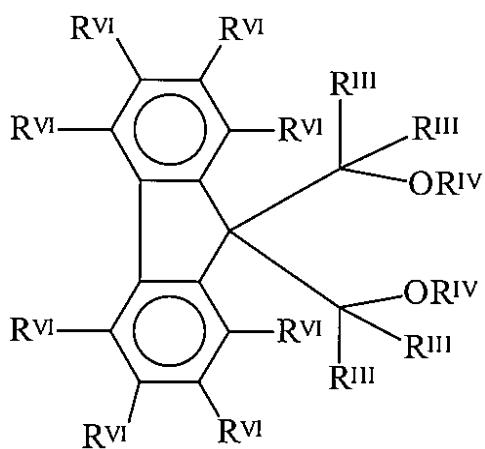
(式中、R^IおよびR^{II}は同一または異なり、水素または線状もしくは分枝状C₁~C₁₈炭化水素基であり、これらは1以上の環状構造を形成することもでき；R^{III}基は互いに同一または異なり、水素またはC₁~C₁₈炭化水素基であり；R^{IV}基は互いに同一または異なり、それらは水素を取り得ないこと以外はR^{III}基の意味と同一であり；R^I~R^{IV}基の各々はハロゲン類、N、O、SおよびSiから選択されるヘテロ原子を含有できる)の化合物から選択される、請求項1に記載の触媒成分。

20

【請求項 3】

前記1,3-ジエーテル類が、式(III)：

【化2】



30

40

(III)

(式中、R^V基は、同一または異なり、水素；ハロゲン類、好ましくは、ClおよびF；C₁~C₂₀アルキル基(線状もしくは分枝状)；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アラルキル基であり、場合により、炭素もしくは水素原子または双方の置換基として、N、O、S、P、Siおよびハロゲン類(特に、ClおよびF)からなる群から選択される1以上のヘテロ原子を含有しても良く；R^{VI}およびR^V基は上記式(I)について定義した通りである)の化合物から選択される、請求項2に記載の触媒成分。

【請求項 4】

50

芳香族モノもしくはジカルボン酸化合物のエステル類がフタレート類から選択される、請求項1に記載の触媒成分。

【請求項5】

前記エステル類が、フタル酸のC₁～C₆線状もしくは分枝状アルキルエステル類である、請求項4に記載の触媒成分。

【請求項6】

1,3-ジエーテルおよび前記エステル供与体間のモル比が0.02～5.0の範囲内である、請求項1～5のいずれかに記載の触媒成分。

【請求項7】

(i) 請求項1～6のいずれかに記載の予備重合化触媒成分および(ii)アルキルアルミニウム化合物：

間の反応生成物を含む、オレフィン類CH₂=CHR(式中、Rは水素または1～12個の炭素原子を有するヒドロカルビル基である)の重合用触媒。

【請求項8】

外部電子供与体をさらに含む、請求項7に記載の触媒。

【請求項9】

前記外部電子供与体化合物が、式R_a⁵R_b⁶Si(OR⁷)_c(式中、aおよびbは0～2の整数であり、cは1～4の整数であり、総計(a+b+c)は4であり；R⁵、R⁶およびR⁷は、アルキル、シクロアルキル、またはアリール基であり、1～18個の炭素原子を有し、場合により、ヘテロ原子を有することができる)のケイ素化合物類から選択される、請求項8に記載の触媒。

【請求項10】

aが1、bが1およびcが2である、請求項9に記載の触媒。

【請求項11】

(i) 前記請求項のいずれかに記載の予備重合化固体触媒成分；

(ii) アルキルアルミニウム化合物および、

(iii) 案により、外部供与体化合物

間の反応生成物を含む触媒の共存下で行われる、オレフィン類CH₂=CHR(式中、Rは水素または1～12個の炭素原子を有するヒドロカルビル基である)を(共)重合させるための気相方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、特定の平均成分粒度を有し、少なくとも1つのTi-ハロゲン結合を有するTi化合物および特定の種類から選択される少なくとも2種の電子供与体が付着されているMgジハライド系担体を含む、オレフィン類、特にプロピレンの重合用予備重合化触媒に関する。本発明は、さらに、前記触媒成分を含む触媒システムの共存下で行われるオレフィン類の重合のための気相プロセスに関する。

【背景技術】

【0002】

気相反応器の挙動は当業界で周知である。正しく操作されるとこの種の重合技術は、比較的低い投資コストで、良好な特性に恵まれたポリマー類を与えることができる。気相反応器中では、反応器処理量は、流動床から除去できる重合熱の量に比例する。熱は、再循環ガスにより交換され、あるプロセスでは、部分濃縮が起こり、得られる液体はポリマー床に注入される。この場合、プロセスは濃縮モードで操作されると言うことができる。

【0003】

反応器処理量は、一般的に、制限流動化ガス速度により許容される値までガス流量率(gass mass flow rate)を増加させることによりその最大限まで押し進められる。この制限を超えると、ポリマー粒子の相当部分が再循環ガスにより運行され、結果として、ガス再循環パイプおよびファンシートが起こり、熱交換管および分配グリッドが詰まる。そのた

10

20

30

40

50

め、維持費用が上がり、製造時間が長くなり、生産量低減にも関連する。

【0004】

連行速度は、粒度および密度の一次関数である。より大きくおよび／またはより密度の高い粒子はより速い流動化ガス速度をもたらし、したがって、ガス速度を最適化するために、ポリマー密度を、最終用途グレードにより許容される最大値まで維持すべきであり、一方、小ポリマー画分を回避すべきである。

【0005】

小ポリマー画分（微細と呼ばれる）源の1つは、不規則破片となる触媒をもたらす重合の開始段階の間より高い反応性が原因となる。技術常識では、別の小粒子源は、E P - B - 7 1 3 8 8 8 号公報により説明されているような小平均粒径（例えば、30 μm未満）を有する触媒前駆体の、広粒度分布と組み合わされた使用により表すことができる。10

【0006】

これらの課題を解決するために、平均粒度が30 μmを超える触媒前駆体を使用することが薦められ、しかも、制御した形態を有する予備重合化触媒を得るために制御した条件下で予備重合化させる必要性があるということが当業者に知られ且つ多くの刊行物に記載されている。予備重合後、触媒粒子はより大きくなり、さらに、重合条件下で破壊される傾向を減少させるように当該触媒粒子の抵抗性も増加する。結論として、該触媒はより大きなポリマー粒子を製造できしかも微細物の形成を減少もさせる。しかし、予備重合の結果により、触媒活性がしばしば落ち、これは、より大きな予備重合化触媒粒子の使用によりより高い生産量を得る努力を部分的に妨害する。20

【0007】

驚いたことに、平均粒度が30 μmより低く、芳香族ジカルボン酸および特定1，3-ジエーテルが塩化マグネシウムに担持されている触媒前駆体を含む予備重合化触媒が、増強した形態的安定性と共に非常に高い活性を発揮することが見出された。

【0008】

チタン化合物ならびにジカルボン酸のエステルおよびジエーテル類から選択される特定の一対の電子供与体が担持された塩化マグネシウムから作られる、担体を含む触媒成分がW O 9 9 / 0 5 7 1 6 0 号公報に開示されている。この文献では、こうして得られた触媒は、広範囲のアイソタクチック性と組み合わされた高値のキシレン不溶性を示すプロピレンポリマー類を得ることができる。気相重合において前記触媒を使用する可能性が一般的にのみ記載されている。どこにも触媒の平均粒度、予備重合工程について論じも記載もされておらず、さらに、何より、気相重合において前記触媒の使用と関連する技術的課題を論じても、向けられててもいいない。30

【発明の概要】

【0009】

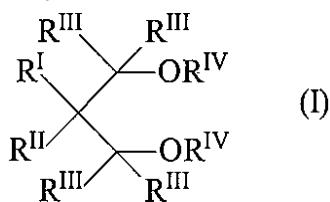
したがって、本発明の目的は、固体触媒成分を含む、30 μm以下の平均粒度有する予備重合化触媒成分にあり、前記固体触媒成分はハロゲン化マグネシウム、少なくとも1つのTi-ハロゲン結合を有するチタン化合物および少なくとも2種の電子供与体化合物を含み、当該電子供与体化合物のうちの1種は1，3-ジエーテル類から選択され、他の1種は芳香族モノもしくはジカルボン酸のエステル類から選択され、前記固体触媒成分は、2～10個の炭素原子を有するオレフィンと、得られるオレフィンポリマーの量が50 g/1 gの固体触媒成分以下であるような程度まで予備重合化されている。40

【0010】

上記1，3-ジエーテル類のうち、特に好適なものは式(I)：

【0011】

【化1】



【0012】

の化合物であり、式中、R^IおよびR^I^Iは同一または異なり、水素または線状もしくは分枝状C₁ - C₁₈炭化水素基であり、これらは1以上の環状構造を形成することもでき；R^I^I^I基は互いに同一または異なり、水素またはC₁ - C₁₈炭化水素基であり；R^I^V基は互いに同一または異なり、それらは水素を取り得ないこと以外はR^I^I^I基の意味と同一であり；R^I ~ R^I^V基の各々はハロゲン、N、O、SおよびSiから選択されるヘテロ原子を含有できる。

10

【0013】

好ましくは、R^I^V基は1~6個の炭素原子のアルキル基であり、より特に好ましくはメチルであり、一方、R^I^I^I基は好ましくは水素である。さらに、R^Iがメチル、エチル、プロピル、もしくはイソプロピルのとき、R^I^Iはエチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、tert-ブチル、イソペンチル、2-エチルヘキシル、シクロペンチル、シクロヘキシル、メチルシクロヘキシル、フェニルまたはベンジルであることができ；R^Iが水素のとき、R^I^Iはエチル、ブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、2-エチルヘキシル、シクロヘキシリエチル、ジフェニルメチル、p-クロロフェニル、1-ナフチル、1-デカヒドロナフチルであることができ；R^IおよびR^I^Iは同一であることもでき、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、tert-ブチル、ネオペンチル、フェニル、ベンジル、シクロヘキシル、シクロペンチルであることができる。

20

【0014】

有利に使用できるエーテル類の特定例には、2-(2-エチルヘキシル)-1,3-ジメトキシプロパン、2-イソプロピル-1,3-ジメトキシプロパン、2-ブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-sec-ブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-シクロヘキシル-1,3-ジメトキシプロパン、2-フェニル-1,3-ジメトキシプロパン、2-tert-ブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-クミル-1,3-ジメトキシプロパン、2-(2-フェニルエチル)-1,3-ジメトキシプロパン、2-(2-シクロヘキシリエチル)-1,3-ジメトキシプロパン、2-(p-クロロフェニル)-1,3-ジメトキシプロパン、2-(ジフェニルメチル)-1,3-ジメトキシプロパン、2-(1-ナフチル)-1,3-ジメトキシプロパン、2(1-デカヒドロナフチル)-1,3-ジメトキシプロパン、2(p-tert-ブチルフェニル)-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジシクロヘキシル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジエチル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジブロピル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジエチル-1,3-ジエトキシプロパン、2,2-ジシクロペンチル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジブロピル-1,3-ジエトキシプロパン、2-メチル-2-エチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-メチル-2-ベンジル-1,3-ジメトキシプロパン、2-メチル-2-フェニル-1,3-ジメトキシプロパン、2-メチル-2-メチルシクロヘキシル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ビス(p-クロロフェニル)-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ビス(2-フェニルエチル)-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ビス(2-シクロヘキシリエチル)-1,3-ジメトキシプロパン、2-メチル-2-イソブチル-1,3-ジメトキシプロパ

30

40

50

ン、2 - メチル - 2 - (2 - エチルヘキシル) - 1 , 3 - ジメトキシプロパン、2 , 2 - ビス(2 - エチルヘキシル) - 1 , 3 - ジメトキシプロパン、2 , 2 - ビス(p-メチルフェニル) - 1 , 3 - ジメトキシプロパン、2 - メチル - 2 - イソプロピル - 1 , 3 - ジメトキシプロパン、2 , 2 - ジイソブチル - 1 , 3 - ジメトキシプロパン、2 , 2 - ジフェニル - 1 , 3 - ジメトキシプロパン、2 , 2 - ジベンジル - 1 , 3 - ジメトキシプロパン、2 - イソプロピル - 2 - シクロペンチル - 1 , 3 - ジメトキシプロパン、2 , 2 - ビス(シクロヘキシルメチル) - 1 , 3 - ジメトキシプロパン、2 , 2 - ジイソブチル - 1 , 3 - ジエトキシプロパン、2 , 2 - ジイソブチル - 1 , 3 - ジブトキシプロパン、2 - イソブチル - 2 - イソプロピル - 1 , 3 - ジメトキシプロパン、2 , 2 - ジ - sec - プチル - 1 , 3 - ジメトキシプロパン、2 , 2 - ジ - tert - プチル - 1 , 3 - ジメトキシプロパン、2 , 2 - ジネオペンチル - 1 , 3 - ジメトキシプロパン、2 - イソ - プロピル - 2 - イソペンチル - 1 , 3 - ジメトキシプロパン、2 - フェニル - 2 - ベンジル - 1 , 3 - ジメトキシプロパン、2 - シクロヘキシル - 2 - シクロヘキシルメチル - 1 , 3 - ジメトキシプロパン等がある。

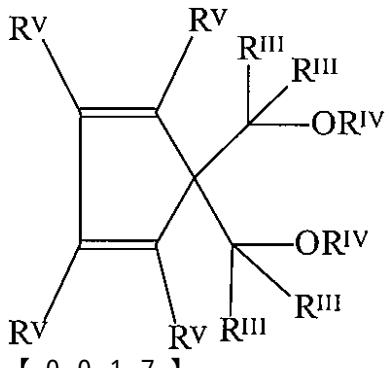
10

【0015】

さらに、特に好適なものは式(I I)

【0016】

【化2】



20

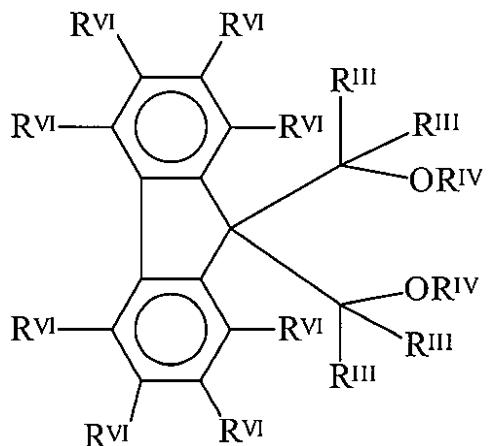
【0017】

の1 , 3 - ジエーテル類であり、式中、R^I^V基は上述と同じ意味であり、R^I^I^IおよびR^V基は互いに同一または異なり、水素、ハロゲン類、好ましくはC₁およびF ; C₁ - C₂アルキル基(線状または分枝状)；C₃ - C₂シクロアルキル；C₆ - C₂アリール、C₇ - C₂アルカリールおよびC₇ - C₂アラルキル基からなる群から選択され、2以上のR^V基は各々互いに結合して飽和もしくは不飽和の縮合環状構造を形成でき、場合により、ハロゲン類、好ましくはC₁およびF ; C₁ - C₂アルキル基(線状または分枝状)；C₃ - C₂シクロアルキル；C₆ - C₂アリール、C₇ - C₂アルカリールおよびC₇ - C₂アラルキル基からなる群から選択されるR^V^Iで置換されてもよく；前記R^VおよびR^V^Iは場合により、炭素もしくは水素原子、或いは双方の置換基として1以上のヘテロ原子を含有しても良い。好ましくは、式(I)および(I I)の1 , 3 - ジエーテル類において、すべてのR^I^I^I基は水素であり、すべてのR^V基はメチルである。さらに、2以上のR^V基が互いに結合して1以上の縮合環状構造を形成する式(I I)の1 , 3 - ジエーテル類が好適であり、好ましくは、ベンゼン系であり、場合により、R^V^I基により置換されていても良い。特に好適な化合物は、式(I I I)：

30

【0018】

【化3】



10

(I I I)

【0 0 1 9】

であり、式中、R^V^I基は、同一または異なり、水素；ハロゲン、好ましくは、C₁およびF；C₁-C₂₀アルキル基（線状もしくは分枝状）；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アラルキル基であり、場合により、炭素もしくは水素原子または双方の置換基として、N、O、S、P、Siおよびハロゲン（特に、C₁およびF）からなる群から選択される1以上のヘテロ原子を含有しても良く；R^I^I^IおよびR^I^V基は上記式(I I)について定義した通りである。

20

【0 0 2 0】

式(I I)および(I I I)に含まれる特定の例は：

1, 1 - ビス(メトキシメチル) - シクロペニタジエン；1, 1 - ビス(メトキシメチル) - 2, 3, 4, 5 - テトラメチルシクロペニタジエン；1, 1 - ビス(メトキシメチル) - 2, 3, 4, 5 - テトラフェニルシクロペニタジエン；1, 1 - ビス(メトキシメチル) - 2, 3, 4, 5 - テトラフルオロシクロペニタジエン；1, 1 - ビス(メトキシメチル) - 3, 4 - ジシクロペニチルシクロペニタジエン；1, 1 - ビス(メトキシメチル)インデン；1, 1 - ビス(メトキシメチル) - 2, 3 - ジメチルインデン；1, 1 - ビス(メトキシメチル) - 4, 5, 6, 7 - テトラヒドロインデン；1, 1 - ビス(メトキシメチル) - 2, 3, 6, 7 - テトラフルオロインデン；1, 1 - ビス(メトキシメチル) - 4, 7 - ジメチルインデン；1, 1 - ビス(メトキシメチル) - 3, 6 - ジメチルインデン；1, 1 - ビス(メトキシメチル) - 4 - フェニルインデン；1, 1 - ビス(メトキシメチル) - 4 - フェニル - 2 - メチルインデン；1, 1 - ビス(メトキシメチル) - 4 - シクロヘキシリインデン；1, 1 - ビス(メトキシメチル) - 7 - (3, 3, 3 - トリフルオロプロピル)インデン；1, 1 - ビス(メトキシメチル) - 7 - トリメチルシリルインデン；1, 1 - ビス(メトキシメチル) - 7 - トリフルオロメチルインデン；1, 1 - ビス(メトキシメチル) - 4, 7 - ジメチル - 4, 5, 6, 7 - テトラヒドロインデン；1, 1 - ビス(メトキシメチル) - 7 - メチルインデン；1, 1 - ビス(メトキシメチル) - 7 - シクロペニチルインデン；1, 1 - ビス(メトキシメチル) - 7 - イソプロピルインデン；1, 1 - ビス(メトキシメチル) - 7 - シクロヘキシリインデン；1, 1 - ビス(メトキシメチル) - 7 - tert - ブチルインデン；1, 1 - ビス(メトキシメチル) - 7 - tert - ブチル - 2 - メチルインデン；1, 1 - ビス(メトキシメチル) - 7 - フェニルインデン；1, 1 - ビス(メトキシメチル) - 2 - フェニルインデン；1, 1 - ビス(メトキシメチル) - 1H - ベンズ[エ]インデン；1, 1 - ビス(メトキシメチル) - 1H - 2 - メチルベンズ[エ]インデン；9, 9 - ビス(メトキシメチル)フルオレン；9, 9 - ビス(メトキシメチル) - 2, 3, 6, 7 - テトラメチルフルオレン；9, 9 - ビス(メトキシメチル) - 2, 3, 4, 5, 6, 7 - ヘキサフルオロフルオレ

30

40

50

ン；9，9-ビス(メトキシメチル)-2，3-ベンゾフルオレン；9，9-ビス(メトキシメチル)-2，3，6，7-ジベンゾフルオレン；9，9-ビス(メトキシメチル)-2，7-ジイソプロピルフルオレン；9，9-ビス(メトキシメチル)-2，7-ジシクロペンチルフルオレン；9，9-ビス(メトキシメチル)-1，8-ジフルオロフルオレン；9，9-ビス(メトキシメチル)-1，2，3，4-テトラヒドロフルオレン；9，9-ビス(メトキシメチル)-1，2，3，4、5，6，7，8-オクタヒドロフルオレン；9，9-ビス(メトキシメチル)-4-tert-ブチルフルオレンである。

【0021】

本発明の固体触媒成分中に存在しなければならないその他の電子供与体化合物は、芳香族モノまたはポリカルボン酸のエステル類から選択しなければならない。 10

芳香族カルボン酸の好適なエステル類は、安息香酸およびフタル酸(可能であれば置換されている)のC₁-C₂₀アルキルまたはアリールエステル類から選択される。前記酸のアルキルエステル類が好適である。C₁-C₆線状または分枝状アルキルエステル類が特に好適である。特定例は、安息香酸エチル、安息香酸n-ブチル、エチル安息香酸p-メトキシ、エチル安息香酸p-エトキシ、安息香酸イソブチル、p-トルイル酸エチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジ-n-プロピル、フタル酸ジ-n-ブチル、フタル酸ジ-n-ベンチル、フタル酸ジ-i-ベンチル、フタル酸ビス(2-エチルヘキシル)、フタル酸エチル-イソブチル、フタル酸エチルn-ブチル、フタル酸ジ-n-ヘキシル、フタル酸ジ-イソブチルである。 20

【0022】

上で説明したように、本発明の予備重合触媒成分に含まれる固体触媒成分は、上記電子供与体に加えて、少なくとも一つのTi-Halogen結合を有するチタン化合物およびハロゲン化マグネシウムを含む。ハロゲン化マグネシウムは、好ましくは、活性型MgCl₂であり、チグラー・ナッタ触媒のための担体として特許文献から広く知られている。米国特許第4,298,718号および第4,495,338号明細書は、まず、チグラー・ナッタ触媒中のこれらの化合物の使用を記載する。これらの特許文献から、オレフィン類の重合用の触媒成分中で担体もしくは共担体(co-support)として使用する活性型二ハロゲン化マグネシウムはX線スペクトルにより特徴付けされ、ここで、非活性ハロゲン化物のスペクトル中に現れる最も強力な回折線が強度を弱め、この最大強度がより強い回折線に対してより低い角度に向けて移る(displaced)ハロにより置き換わることが知られている。 30

【0023】

本発明の触媒成分に使用される好適なチタン化合物はTiCl₄およびTiCl₃であり、さらに、式Ti(OR)_{n-y}X_yのTi-Halアルコラートも使用でき、ここで、nはチタンの価数であり、yは1とn-1との間の数であり、Xはハロゲンであり、Rは1~10個の炭素原子を有する炭化水素基である。

【0024】

固体触媒成分の製造は、数種の方法にしたがって行うことができる。好適な方法では、固体触媒成分は、式Ti(OR)_{n-y}X_yのチタン化合物(式中、nはチタンの価数であり、yは1とnとの間の数である)、好ましくは、TiCl₄と、式MgCl₂pROH(式中、pは0.1~6、好ましくは2~3.5の数であり、Rは1~18個の炭素原子を有する炭化水素基である)とを反応させることにより製造できる。アダクトは、アルコールおよび塩化マグネシウムを、アダクトと非混和性の不活性炭化水素の共存下で混合し、アダクトの溶融温度(100~130)で攪拌条件下操作することにより適切な球形および粒径に製造できる。次いで、エマルションを素早く急冷し、それにより、小球形粒子の形態のアダクトの凝固をもたらす。レイノルド(R_{EM})数10,000~80,000、好ましくは、30,000~80,000を有するような混合条件に維持することによる高エネルギー剪断応力を系に与えることにより得られる。ミキサー内部の液体の流れの型は、式Re = NL² · d / (式中、Nは単位時間当たりの攪拌機の回転数) 40

10

20

30

40

50

り、 L は攪拌機の特性長さであり、一方、 d はエマルションの密度であり、 η は動粘度である)により定義される上述修正レイノルド数 (Re_M) により記載する。上述したものにより、アダクトの粒度を減少させる一方法は系に与えられた剪断応力を増加させる方法がもたらす。これは、攪拌機の回転数を増加させることによるか、または WO 05 / 039745 公報に記載されている(当該公報を参照として本明細書に含める)、適切な小寸法の分散相を有するエマルションを製造するための特定の装置を使用することにより一般に行うことができる。

【0025】

WO 02 / 051544 号公報(当該公報を参照として本明細書に含める)では、特に良好な結果が、高レイノルド数が急冷段階でエマルションの移動の間ならびに急冷の間も維持されるときに得られる。この系に充分なエネルギーを与えるとき、既に充分に小さい平均径を有し、且つ予備重合時、 $30 \mu m$ 以下の平均粒度の予備重合化触媒成分を得るのに適した固体触媒成分を形成できるアダクトの球形粒子を得ることができる。こうして得られたアダクトの平均粒度は、下記の特性化項目中に記載した方法で決定され、 $5 \sim 25 \mu m$ の範囲、好ましくは、 $5 \sim 20 \mu m$ の範囲であり、好ましくは 1.2 未満の粒度分布(S P A N)を有する。当該粒度分布は、式

10

【0026】

【数1】

$$\frac{P90 - P10}{P50}$$

20

【0027】

ここで、同じ方法にしたがって決定した粒度分布曲線において、式中、 $P90$ は、粒子の総量の 90 % がその粒径値未満であるような粒径値であり、 $P10$ は、粒子の総量の 10 % がその粒径値未満であるような粒径値であり、 $P50$ は、粒子の総量の 50 % がその粒径値未満であるような粒径値である。

【0028】

粒度分布は、WO 05 / 039745 および WO 02 / 05144 の教示にしたがうことにより、固有的に狭い可能性がある。しかし、この方法の代わりにあるいはさらに S P A N を狭くして、最大および/または最微細画分を、機械篩いおよび/または流体流の浄化のような適切な手段により除去できる。

30

【0029】

アダクト粒子は、アルコールのモル数が概して 3 未満好ましくは 0.1 ~ 2.5 であるアダクトを得るように、 Ti 化合物と直接反応させることができ、あるいは、予め熱制御脱アルコール化処理($80 \sim 130$)に付すことができる。 Ti 化合物との反応は、アダクト粒子(脱アルコール化処理したまたはそのまま)を冷 $TiCl_4$ (概ね、0) 中で懸濁させ; 得られた混合物を $80 \sim 130$ に加熱し、この温度に 0.5 ~ 2 時間維持することにより行うことができる。 $TiCl_4$ を用いる処理は 1 回以上行うことができる。電子供与体化合物を、 $TiCl_4$ を用いる処理の間に加えることができる。それらは $TiCl_4$ を用いる同じ処理で一緒に、あるいは 2 以上の処理において別個に加えることができる。

40

【0030】

上述の方法にしたがって得られる固体触媒成分は、概ね $20 \sim 500 m^2/g$ そして好ましくは $50 \sim 400 m^2/g$ の表面積(B.E.T 方による)、 $0.2 cm^3/g$ よりも高い、好ましくは $0.2 \sim 0.5 cm^3/g$ の総多孔度(B.E.T 方による)を示す。

【0031】

上述製造法では、芳香族カルボン酸エステル類は、そのまま、あるいは別の方法で加えることができ、例えば、エステル化、エステル交換等のような公知の化学反応により、所望の電子供与体化合物に変形できる適切な前駆体を使用することにより、その場で得るこ

50

とができる。

【0032】

使用した製造法にかかわらず、2以上の中子供与体化合物の最終量は、MgCl₂に関するモル比が0.01~1、好ましくは0.05~0.5であるような量であり、一方、1,3-ジエーテルおよび芳香族カルボン酸エステル類間のモル比は50~0.02、好ましくは30~0.1、より好ましくは20~0.2の範囲で含まれる。

【0033】

上で説明したように、予備重合化触媒成分は、固体触媒成分を2~10個の炭素原子を有するオレフィン類と共に予備重合することにより得ることができる。前記オレフィン類は、好ましくは、エチレン、プロピレン、ブテン-1、ヘキセン、4-メチル-1ペンテンおよびオクテン-1から選択される。エチレンの使用が特に好ましい。予備重合は、通常は、Al-Alキル化合物の共存下で行われる。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の中から選択される。トリアルキルアルミニウムと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またはアルキルアルミニウムセスキクロリド(例、AlEt₂ClやAl₂Et₃)との混合物を使用することも可能である。

【0034】

低量のアルキル-Al化合物を使用して、前記予備重合を行うのが特に有利であることが見出された。特に、前記量は、Al/Tiモル比が0.001~50、好ましくは、0.01~10、より好ましくは、0.05~2.5であるような量であることができる。ケイ素化合物、エーテル類、エステル類、アミン類、複素環式化合物、ケトン類および上述一般式(I)の1,3-ジエーテル類から選択される外部供与体も使用できる。しかし、長時間にわたって触媒活性を保持するために、外部電子供与体を使用しないで予備重合を行うのが有利であることが見出された。

【0035】

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未満の温度、好ましくは、-20~30、より好ましくは、-10~20で行うことができる。さらに、好ましくは、液体稀釈剤、特に、液体炭化水素類から選択される液体稀釈剤中で行うことができる。これらのうち、ペンタン、ヘキサンおよびヘプタンが好適である。

【0036】

既に記載したことにしておき、予備重合という用語は、固体触媒成分の最初の重量に関して相対的に低収量のポリマーを得るように行う重合を意味する。特に、予備重合およびプレポリマーという用語は、オレフィンポリマーの量が、1gの固体触媒成分当たり50gに等しいかそれより低いときに、本発明では使用できる。平均固体触媒サイズが一般に重合に伴って増大するので、平均サイズが30μmを超えるような程度の予備重合を使用するのを避けなければならない。予備重合の程度は、重合されるモノマーの量をモニターすることにより容易に制御できる。当業者は、より小さい平均粒度の出発固体触媒成分と関連して、相対的に高い量のプレポリマーが、30μmの最終サイズ制限を守りながら、生成できることを容易に理解する。逆に、大平均粒度の出発固体触媒成分について相対的に低量のプレポリマーを製造できる。本発明では、したがって、オレフィンプレポリマーの量が、前記固体触媒成分1g当たり、0.1~10g、より好ましくは0.5~5gの範囲のような程度に固体触媒成分をオレフィンと予備重合させるのが好ましい。

【0037】

したがって、予備重合化触媒の最終平均粒度は、好ましくは、15~30μm、さらによくは、20~30μmの範囲である。このような予備重合および最終平均サイズの程度の好適値は、上述した出発固体触媒成分の平均粒度の好適値と、好ましくは相關する。本発明では、予備重合化固体触媒成分は、公知の方法にしたがってそれらと有機アルミ

10

20

30

40

50

ニウム化合物と反応させることにより、オレフィン類の重合に使用される。

【0038】

特に、本発明の目的は、

(i) 上述した通りの予備重合化固体触媒成分および

(ii) アルキルアルミニウム化合物

間の反応生成物を含む、オレフィン類 $\text{C}_2\text{H}_2 = \text{CH}_2\text{R}$ (Rは、水素または1~12個の炭素原子を有するヒドロカルビル基である) の重合用触媒にある。

【0039】

アルキル-Al化合物(iii)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の中から選択される。アルキルアルミニウムハライド類、アルキルアルミニウムハイドライド類またはアルキルアルミニウムセスキクロリド類(例、AlEt₂ClやAl₂Et₃Cl)を使用することも可能であり、あるいは上述のトリアルキルアルミニウム類との混合物も可能である。

【0040】

高値のアイソタクチックおよびキシレン不溶性を得るために、プロピレンの重合に使用するとき、上述の触媒系は外部供与体(iii)と組み合わせて使用できる。

適切な外部電子供与体化合物には、ケイ素化合物、エーテル類、エステル類、アミン類、複素環式化合物(および特に2,2,6,6-テトラメチルピペリジン)、ケトン類および上述の一般式(I)の1,3-ジエーテル類等がある。好適な外部供与体化合物の類は、式 $R_a^5 R_b^6 Si(OR^7)_c$ (式中、aおよびbは0~2の整数であり、cは1~4の整数であり、総計(a+b+c)は4であり；R⁵、R⁶およびR⁷は、アルキル、シクロアルキル、またはアリール基であり、1~18個の炭素原子を有し、場合により、ヘテロ原子を有することができる)のケイ素化合物類である。特に好適なものは、aが1、bが1、cが2であり、R⁵およびR⁶のうちの少なくとも1つは分枝状アルキル、シクロアルキルまたはアリール基から選択され、3~10個の炭素原子であり、場合により、ヘテロ原子を有しても良くそしてR⁷はC₁-C₁₀アルキル基であり、特に、メチルであるケイ素化合物である。このような好適なケイ素化合物の例は、メチルシクロヘキシルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、メチル-t-ブチルジメトキシシラン、ジシクロペンチルジメトキシシラン、(2-エチルピペリジニル)t-ブチルジメトキシシラン、(2-エチルピペリジニル)テキシリジメトキシシラン、(3,3,3-トリフルオロ-*n*-プロピル)(2-エチルピペリジニル)ジメトキシシラン、メチル(3,3,3-トリフルオロ-*n*-プロピル)ジメトキシシランである。さらに、aが0、cが3、R⁶が分枝状アルキルもしくはシクロアルキル基であり、場合によりヘテロ原子を含有しても良く、R⁷がメチルであるケイ素化合物類も好適である。このような好適なケイ素化合物の例は、シクロヘキシリトリメトキシシラン、t-ブチルトリメトキシシランおよびテキシリトリメトキシシランである。

【0041】

電子供与体化合物(iii)は、有機アルミニウム化合物および前記電子供与体化合物(iii)間のモル比が0.1~500、好ましくは、1~300、より好ましくは3~100を与えるような量で使用する。

【0042】

したがって、本発明の別の目的は、

(i) 上述した通りの予備重合化固体触媒成分および

(ii) アルキルアルミニウム化合物および

(iii) 場合により、電子供与体化合物(外部供与体)

間の反応生成物を含む触媒の共存下で行われる、オレフィン類 $\text{C}_2\text{H}_2 = \text{CH}_2\text{R}$ (式中、Rは水素または1~12個の炭素原子を有するヒドロカルビル基である)を(共)重合させる方法である。

10

20

30

40

50

【0043】

重合プロセスは、例えば、不活性炭化水素溶媒を稀釀剤として使用するスラリー重合や液体モノマー（例えば、プロピレン）を反応媒体として使用するバルク重合のような公知技術にしたがって行うことができる。しかし、上述したように、気相重合プロセスにおけるかかる触媒系の使用が特に有利であることが見出され、ここで、前記触媒系は嵩密度の高値により表現される価値ある形態特性と関連して高収量を得ることができる。当該プロセスは1以上の流動化床反応器または機械的攪拌床反応器中で操作して行うことができる。典型的には、流動床反応器中の流動化は、移動速度よりも高くない流動化ガスの流速により得られる。結論として、流動化粒子床は反応器の閉領域中で見出すことができる。

【0044】

上で説明したように、本発明の予備重合化触媒は、予備重合セクションを与えられていない流動床反応器中で使用できる。当該触媒は、20Kg/g触媒よりも高い活性と共に0.35～0.42g/cm³の嵩密度を持つポリマー、特にプロピレンポリマーを得ることができる。

【0045】

重合は、概して、40～120の温度、好ましくは、40～100、より好ましくは、50～90で行う。重合は、気相中では、操作圧力は、概して0.5～5MPa、好ましくは1～4MPaの圧力で行う。バルク重合では、操作圧力は、概して1～8MPa、好ましくは1.5～5MPaの圧力で行う。

【0046】

下記の実施例は本発明をより良く例証するために与えるのであり、本発明を限定するのではない。

【実施例】**【0047】**特性化X.I. の決定

135で30分間攪拌下250mlのo-キシレン中に2.5gのポリマーを溶解し、次いで、得られた溶液を25に冷却し、30分後、不溶性ポリマーを濾過する。得られた溶液を窒素流中で蒸発させ、残留物を乾燥させ、秤量し、可溶性ポリマーの百分率を、次いで、差違により、X.I.を決定する。

【0048】アダクトおよび触媒の平均粒度

「Malvern Master Sizer 2000装置」を用いて、単色レーザー光の光回折の原理に基づく方法により決定。平均粒度はP50として与える。

【0049】ポリマーの平均粒度

ASTM E-11-87のそれぞれ数5、7、10、18、35、および200に準拠した、一式6枚の篩を備えたTyler Testing Sieve Shaker RX-29 Model B (Combustion Engineering Endecottより入手)を使用することにより決定。

【0050】実施例(実施例1)固体前駆体粒子の製造

ローターディスクの周速度を52.0m/sに設定した以外は、WO05/039745号公報の実施例2に記載されている手順にしたがって、固体アダクト粒子を製造した。それらの平均粒度は16.7μmであり、アルコール含量は57%wtだった。

【0051】触媒成分の製造

60リットルステンレス鋼製反応器中に、窒素でバージしながら、38リットルのTi

10

20

30

40

50

C₁₄を導入し、0に冷却する。攪拌しながら、172gのジイソブチルフタレート(DIBP)、111gの9,9-ビス(メトキシメチル)フルオレン(b-MMF)および2280gの上記で製造した微小球前駆体を導入した。このようにして、Mg/DIBAおよびMg/b-MMFモル比は、それぞれ、15および23だった。温度を100に上昇させ、60分間維持させた。次いで、温度を75に下げ、攪拌を停止し、固体生成物を沈静させた。60分後上澄み液をサイホンで除いた。次いで、38リットルの新たなTiC₁₄を固体生成物上に加えた。110で30分間混合物を反応させ、次いで反応器を75に冷却し、攪拌を停止し；固体生成物を30分間沈降させ、上澄み液をサイホンで除いた。再度、38リットルの新たなTiC₁₄を固体生成物上に加えた。110で30分間混合物を反応させ、次いで反応器を75に冷却し、攪拌を停止し；固体生成物を30分間沈静させ、上澄み液をサイホンで除いた。得られた固体を60で6×38リットル無水ヘキサンを用いて6回洗浄し、室温で1回洗浄した。最後に固体を排出し、真空下で乾燥し、分析し、試験した。平均粒度15,6μmであり、SPANは1.6だった。最終組成物は、Mg13,3wt%Ti3,1wt%、DIBP8,1wt%およびbMMF3,8wt%だった。

10

【0052】

予備重合化触媒の製造

60リットルステンレス鋼反応器中に、20の温度の35リットルのヘキサンおよび、攪拌しながら、1680gの上述の通り製造した球形触媒を導入した。内部温度を一定に保ちながら、ヘキサン中の84gのトリ-n-オクチルアルミニウム(TNOA)を(ゆっくり)室温で反応器中に導入した。次いで、220g/時の一定流で、エチレンを、同温度で反応器中に注意深く導入した。1gポリマー/1g触媒の理論変換に達成したとみなされたら、重合を停止した。T=20(50g/1)で3ヘキサン洗浄後、得られた予備重合化触媒を乾燥させ、分析した。それは、1.3gのポリエチレン/g触媒を含有し平均粒度は27.7μmだった。

20

【0053】

気相ポリプロピレン重合プロピレンホモポリマーの製造のための重合手順

気相重合反応器中に、別々に、連続的で且つ一定流で、プロパン流中にある触媒成分、トリエチルアルミニウム(TEAL)、外部供与体としてジシクロペンチルジメトキシラン(DCPMS)、水素(分子量調整剤として使用される)および気体状プロピレンを表1に報告されている量で供給することにより、ポリプロピレンを製造する。重合温度は75であり、総圧力は24barである。反応器を出るポリマー粒子を蒸気処理に付して、反応性モノマーおよび揮発性物質を除去し、次いで乾燥させる。

30

【0054】

(比較例1)

固体前駆体粒子の製造

低速度攪拌を採用した以外、実施例1に記載した通りにして製造を行った。結果として、平均粒度は26.1μmであり、一方、アルコール含量は約57%だった。

40

固体触媒成分の製造

実施例1に記載した通りにして製造を行った。こうして得られた固体触媒の平均粒度は26.6μmだった。最終組成は、Mg16.5%、Ti3.4%、DIBP10.6%、およびbMMF4.3%だった。

予備重合化触媒の製造

実施例1に記載した通りにして製造を行った。得られた予備重合化触媒は、1.15g/g触媒含有し、その平均粒度は32.1μmだった。

【0055】

【表 1】

表 1

実施例番号		1	比較 1
TEAL/DCPMS	重量比	10	9
TEAL/触媒(neat)	重量比	10	10,5
H ₂ /C ₃	モル	0.029	0.030
利用度(Mileage)	Kg/g	22.7	19.4
キシレン不溶性	重量%	97	97.2
嵩密度	g/cm ³	0.389	0.304
MFR	g/10 分	34.5	34.7

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2008/068132

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08F4/649 C08F4/651 C08F110/06

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)
C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 00/08065 A (MONTELL TECHNOLOGY COMPANY BV [NL]; ZAMBON LICIO [IT]; SACCHETTI MARIO) 17 February 2000 (2000-02-17) examples 1B,3,5,6 claims 1,7,8,10,12-19,29 page 22; table 1	1-11
A	EP 0 488 856 A (ATOCHEM ELF SA [FR]) 3 June 1992 (1992-06-03) examples 1,11,13	1-11
A	EP 0 517 183 A (HIMONT INC [US]; MONTECATINI TECNOLOGIE SRL [IT]) 9 December 1992 (1992-12-09) claims 1,3-6,11 example 1	1-11

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family 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.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

8 April 2009

23/04/2009

Name and mailing address of the ISA/

Authorized officer

European Patent Office, P.B. 5618 Patentiaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Gamb, Véronique

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2008/068132

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 0 541 760 A (HIMONT INC [US]; MONTECATINI TECNOLOGIE SRL [IT] MONTELL NORTH AMERICA) 19 May 1993 (1993-05-19) cited in the application -----	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2008/068132

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 0008065	A 17-02-2000	AU 5619199 A		28-02-2000
		BR 9915468 A		28-05-2002
		CA 2305692 A1		17-02-2000
		CN 1287560 A		14-03-2001
		DE 69903399 D1		14-11-2002
		DE 69903399 T2		09-10-2003
		EP 1032600 A1		06-09-2000
		ES 2183599 T3		16-03-2003
		HU 0004255 A2		28-03-2001
		IT MI981823 A1		03-02-2000
		JP 2002522571 T		23-07-2002
		US 6451726 B1		17-09-2002
		ZA 200001965 A		22-10-2000
EP 0488856	A 03-06-1992	AT 128439 T		15-10-1995
		CA 2056791 A1		30-05-1992
		CN 1062711 A		15-07-1992
		CN 1101352 A		12-04-1995
		DE 69113408 D1		02-11-1995
		DE 69113408 T2		02-05-1996
		ES 2078476 T3		16-12-1995
		FI 915626 A		30-05-1992
		FR 2669915 A1		05-06-1992
		JP 2588492 B2		05-03-1997
		JP 6220113 A		09-08-1994
		NO 914409 A		01-06-1992
		PT 99643 A		30-10-1992
		US 5212132 A		18-05-1993
EP 0517183	A 09-12-1992	AR 247408 A1		29-12-1994
		AT 141094 T		15-08-1996
		AU 653829 B2		13-10-1994
		AU 1917792 A		08-01-1993
		CA 2088681 A1		04-12-1992
		CN 1069034 A		17-02-1993
		CZ 289004 B6		17-10-2001
		DE 69212633 D1		12-09-1996
		DE 69212633 T2		20-02-1997
		DK 541760 T3		02-09-1996
		WO 9221706 A1		10-12-1992
		EP 0541760 A1		19-05-1993
		ES 2090646 T3		16-10-1996
		FI 930151 A		14-01-1993
		GR 3020753 T3		30-11-1996
		HU 66659 A2		28-12-1994
		IL 102074 A		24-01-1995
		IT 1246614 B		24-11-1994
		JP 3190041 B2		16-07-2001
		JP 6503123 T		07-04-1994
		MX 9202633 A1		01-12-1992
		NO 930363 A		02-02-1993
		PL 297841 A1		13-12-1993
		RU 2114125 C1		27-06-1998
		ZA 9203985 A		24-02-1993
EP 0541760	A 19-05-1993	AR 247408 A1		29-12-1994
		AT 141094 T		15-08-1996
		AU 653829 B2		13-10-1994

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/EP2008/068132

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0541760	A	AU 1917792 A	08-01-1993
		CA 2088681 A1	04-12-1992
		CN 1069034 A	17-02-1993
		CZ 289004 B6	17-10-2001
		DE 69212633 D1	12-09-1996
		DE 69212633 T2	20-02-1997
		DK 541760 T3	02-09-1996
		WO 9221706 A1	10-12-1992
		EP 0517183 A2	09-12-1992
		ES 2090646 T3	16-10-1996
		FI 930151 A	14-01-1993
		GR 3020753 T3	30-11-1996
		HU 66659 A2	28-12-1994
		IL 102074 A	24-01-1995
		IT 1246614 B	24-11-1994
		JP 3190041 B2	16-07-2001
		JP 6503123 T	07-04-1994
		MX 9202633 A1	01-12-1992
		NO 930363 A	02-02-1993
		PL 297841 A1	13-12-1993
		RU 2114125 C1	27-06-1998
		ZA 9203985 A	24-02-1993

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,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MT,NL,NO,PL,PT,RO,SE,SI,SK,T
R),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BR,BW,BY,
BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,K
G,KM,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PG,PH,PL,PT
,RO,RS,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,ZA,ZM,ZW

(74)代理人 100096013

弁理士 富田 博行

(74)代理人 100094008

弁理士 沖本 一暁

(74)代理人 100108899

弁理士 松本 謙

(74)代理人 100112634

弁理士 松山 美奈子

(74)代理人 100114904

弁理士 小磯 貴子

(74)代理人 100129311

弁理士 新井 規之

(72)発明者 コリーナ, ジャンニ

イタリア国 44044 カッサーナ, ヴィア・ヴェントゥネシモ アプリレ 1945 ヌメロ
3, ロック

(72)発明者 フスコ, オフェーリア

イタリア国 44100 フェラーラ, ヴィア・エリージョ・マリ 61/ビ

F ターム(参考) 4J128 AA03 AB03 AC05 AC06 AC15 AC17 BA01A BA02B BB01A BB01B

BC15A BC15B BC16B BC19B BC34B BC36B BC42B CA02C CA16A CB23A
CB25A CB27A DA01 DA02 DA03 DA04 DA05 DB03A DB04A DB08A
EA01 EB04 FA04 FA09 GA05 GA09 GA21