

(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2006-523753  
(P2006-523753A)

(43) 公表日 平成18年10月19日(2006.10.19)

(51) Int. Cl. F I テーマコード (参考)  
C O 8 F 4/6592 (2006.01) C O 8 F 4/6592 4 J 1 2 8

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 38 頁)

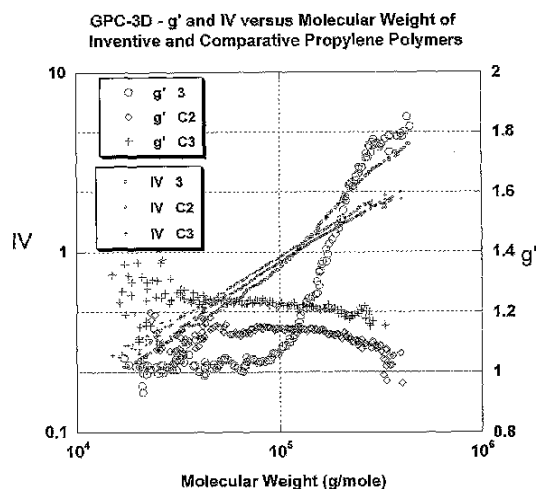
<p>(21) 出願番号 特願2006-507250 (P2006-507250)                  (86) (22) 出願日 平成16年3月18日 (2004.3.18)                  (85) 翻訳文提出日 平成17年12月19日 (2005.12.19)                  (86) 国際出願番号 PCT/US2004/008069                  (87) 国際公開番号 W02004/094490                  (87) 国際公開日 平成16年11月4日 (2004.11.4)                  (31) 優先権主張番号 60/463, 129                  (32) 優先日 平成15年4月15日 (2003.4.15)                  (33) 優先権主張国 米国 (US)</p>	<p>(71) 出願人 599134676                  エクソンモービル・ケミカル・パテント・                  インク                  アメリカ合衆国、テキサス州 77520                  -5200、ベイタウン、ベイウエイ・ド                  ライブ 5200                  (74) 代理人 100071010                  弁理士 山崎 行造                  (74) 代理人 100121762                  弁理士 杉山 直人                  (74) 代理人 100126767                  弁理士 白銀 博                  (74) 代理人 100118647                  弁理士 赤松 利昭</p>
------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プロピレン・コポリマー用触媒

(57) 【要約】

本発明は、プロピレンに基づくポリマーおよびプロピレンに基づくポリマーを製造するためのプロセスに関し、特にプロピレン・エチレン・コポリマーに関する。本発明は、驚くべきことに単一反応槽で広い分子量分布、高い分子量とともに特に高いモノマー含量を有するプロピレン・コポリマーを製造できる単一種のメタロセン触媒を用いた特異なプロピレン・ポリマーの調製方法を提供する。

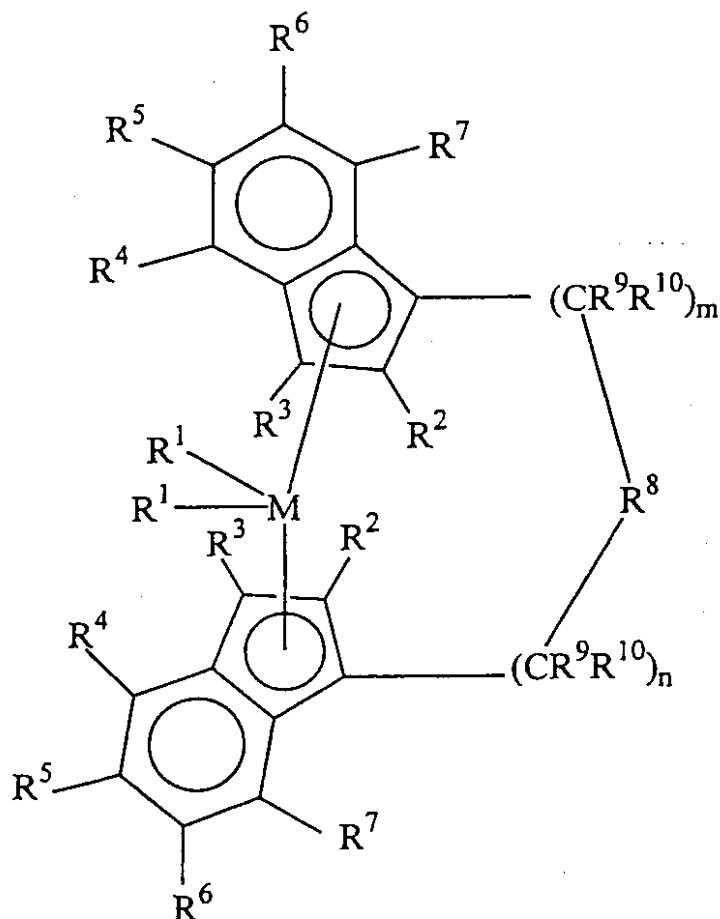


## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

プロピレン・コポリマーを調製するためのプロセスであって、前記プロセスは、活性化剤と下記化学式

## 【化 1】



10

20

30

(上記式中、Mは周期律表の第4、5、または6族の金属であり、

R<sup>1</sup>は、同一または異なり、水素原子、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>のアルキル基、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>のアルコキシ基、C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>のアリール基、C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>のアリーロキシ基、C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>のアルケニル基、C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>のアリールアルキル基、C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>アルキルアリール基、C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>アリールアルケニル基、ハロゲン原子、または共役ジエンのいずれか1つであり、前記ジエンは1または2以上のヒドロカルビル、トリ(ヒドロカルビル)シリル、またはトリ(ヒドロカルビル)シリルヒドロカルビル基で置換され、前記ジエンは水素を除き30以下の原子を含み、

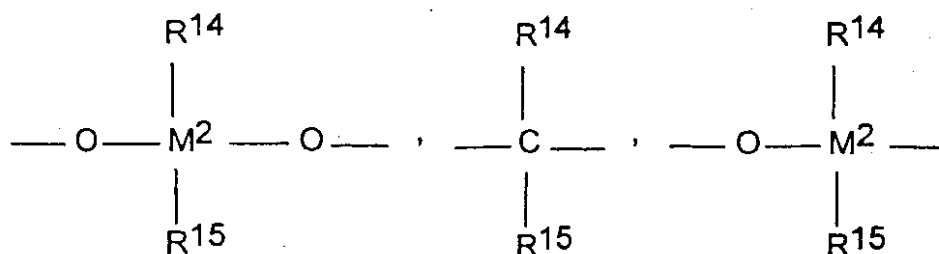
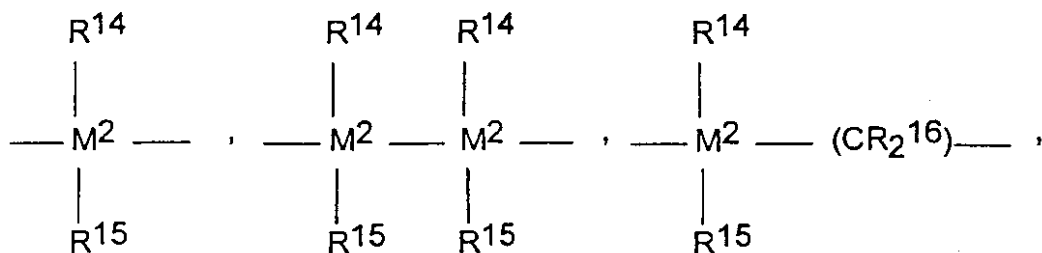
R<sup>2</sup>は、同一または異なり、水素原子、ハロゲン原子、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>のアルキル基、ハロゲン化されたC<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>のアルキル基、C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>のアリール基、ハロゲン化されたC<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>のアリール基、C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>のアルケニル基、C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>のアリールアルキル基、C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>アリールアルケニル基、-NR<sub>2</sub><sup>17</sup>基、-SR<sup>17</sup>基、-OR<sup>17</sup>基、-OSiR<sub>3</sub><sup>17</sup>基または-PR<sub>2</sub><sup>17</sup>基(式中、R<sup>17</sup>はハロゲン原子、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>のアルキル基、またはC<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>のアリール基のいずれか1つである)であり、

40

R<sup>3</sup>はR<sup>1</sup>と同様に定義され、

R<sup>8</sup>は水素原子、または下記化学式

## 【化 2】



10

(上記式中、 $\text{R}^{14}$ 、 $\text{R}^{15}$ および $\text{R}^{16}$ は、同一または異なり、水素原子、ハロゲン原子、 $\text{C}_1 - \text{C}_{20}$ の分枝状または直鎖状アルキル基、 $\text{C}_1 - \text{C}_{20}$ のフルオロアルキル、シリルアルキル基、 $\text{C}_6 - \text{C}_{30}$ のアリール基、 $\text{C}_6 - \text{C}_{30}$ のフルオロアリール基、 $\text{C}_1 - \text{C}_{20}$ のアルコキシ基、 $\text{C}_2 - \text{C}_{20}$ のアルケニル基、 $\text{C}_7 - \text{C}_{40}$ のアリールアルキル基、 $\text{C}_8 - \text{C}_{40}$ アリールアルケニル基、 $\text{C}_7 - \text{C}_{40}$ アルキルアリール基、または $\text{R}^{14}$ 、 $\text{R}^{15}$ が結合する原子と共に環を形成し、

20

$\text{M}^2$ は炭素である。)で表され、

$\text{R}^9$ および $\text{R}^{10}$ は、同一または異なり、 $\text{R}^1$ と同様の定義を有し、

$\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ および $\text{R}^7$ は、同一または異なり、少なくとも $\text{R}^4$ および $\text{R}^7$ のいずれか一方は水素原子ではないことを条件として $\text{R}^1$ と同様の定義を有し、

$m$ および $n$ は同一または異なり、0、1または2である。)で表されるメタロセン化合物との生成物の存在下でプロピレンおよび $\text{C}_2$ および $\text{C}_4 - \text{C}_{10}$ から選択されるモノマーを重合することを特徴とするプロセス。

30

## 【請求項 2】

前記Mがジルコニウムまたはハフニウムであり、 $\text{R}^2$ が水素原子であることを特徴とする請求項1に記載のプロセス。

## 【請求項 3】

前記Mがジルコニウムまたはハフニウムであり、 $\text{R}^2$ および $\text{R}^3$ が水素原子であることを特徴とする請求項1または2に記載のプロセス。

## 【請求項 4】

前記 $\text{R}^{14}$ 、 $\text{R}^{15}$ および $\text{R}^{16}$ が水素原子または $\text{C}_1 - \text{C}_4$ のアルキル基であることを特徴とする請求項1から3のいずれか1項に記載のプロセス。

## 【請求項 5】

前記 $\text{R}^8$ が水素原子であり、前記 $m$ および $n$ が1であることを特徴とする請求項1から4のいずれか1項に記載のプロセス。

40

## 【請求項 6】

前記 $\text{R}^5$ および $\text{R}^6$ が水素原子であり、前記 $\text{R}^9$ および $\text{R}^{10}$ が水素原子であり、および $\text{R}^4$ および $\text{R}^7$ が同一であり、フッ素、塩素、臭素原子、 $\text{C}_1 - \text{C}_4$ のアルキル基、または $\text{C}_6 - \text{C}_{10}$ のアリール基のいずれかであることを特徴とする請求項1から5のいずれか1項に記載のプロセス。

## 【請求項 7】

前記モノマーがエチレンであることを特徴とする請求項1から6のいずれか1項に記載のプロセス。

50

## 【請求項 8】

前記ポリマーがコポリマーの全重量に基づいて少なくとも75重量%のプロピレン誘導単位を含むことを特徴とする請求項1から7のいずれか1項に記載のプロセス。

## 【請求項 9】

前記メタロセン化合物が単一種であることを特徴とする請求項1から8のいずれか1項に記載のプロセス。

## 【請求項 10】

前記プロセスが単一反応槽で行われる単一段階の重合プロセスであることを特徴とする請求項1から9のいずれか1項に記載のプロセス。

## 【請求項 11】

前記R<sup>2</sup>が同一または異なり、C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>のアリールアルキル基であることを特徴とする請求項1から10のいずれか1項に記載のプロセス。

10

## 【請求項 12】

請求項1から11のいずれか1項に記載のプロセスにより製造されるプロピレン・コポリマー。

## 【請求項 13】

- a) 少なくとも50重量%のプロピレンから誘導される単位、および  
b) 下記式により決定される2つのg'の比率

## 【数 1】

$$\frac{g_{88-98}}{g_{20-60}} \geq 1.10$$

20

(上記式中、下付文字の88-98および20-60はGPC-DRI中に溶出されたコポリマーの分子と分母における重量%を意味し、g'は指定された溶出液の範囲88-98および20-60の重量平均である。)を含むことを特徴とする請求項12に記載のプロピレン・コポリマー。

30

## 【請求項 14】

前記の2つのg'の比率が1.30以上であることを特徴とする請求項13に記載のプロピレン・コポリマー。

## 【請求項 15】

前記コポリマーの全重量に基づいて2重量%から28重量%のコモノマー誘導単位を有することを特徴とする請求項13または14に記載のプロピレン・コポリマー。

## 【請求項 16】

前記コポリマーの全重量に基づいて2重量%から28重量%のエチレン誘導単位を有することを特徴とする請求項13から15のいずれか1項に記載のプロピレン・コポリマー。

## 【請求項 17】

前記コポリマーの全重量に基づいて6重量%から28重量%のコモノマー誘導単位を有することを特徴とする請求項13から16のいずれか1項に記載のプロピレン・コポリマー。

40

## 【請求項 18】

前記コポリマーの全重量に基づいて6重量%から28重量%のエチレン誘導単位を有することを特徴とする請求項13から17のいずれか1項に記載のプロピレン・コポリマー。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、プロピレン・コポリマーおよびプロピレン・コポリマー、特にプロピレン -

50

エチレン・コポリマーを製造する方法に関する。これらのコポリマーはメタロセン触媒を用いて調製される。

【背景技術】

【0002】

プロピレン・ホモポリマーおよびコポリマー（「プロピレン・ポリマー」）は、ファイバー、フィルム、接着剤、および成型製品を含む広範な種類の応用に用いられる。これらのポリマーは非晶質性、弾性、または様々な程度の結晶性を有してもよい。それらは単独でも、特定の性質を得るために様々な他のオレフィン・ポリマーとブレンドして用いてもよい。具体例としてはブロック・コポリマー、ランダム・コポリマー、インパクト・コポリマー、および熱可塑性ポリオレフィンが含まれる。

10

【0003】

プロピレン・ポリマーを作製する様々なプロセスが提案されてきている。これらのプロセスに典型的には、異なるモノマー組成物、溶媒、添加剤、反応条件、触媒系などを含む異なる変数やパラメータが採用される。最終製品の特性および特徴は、選択されたプロセス変数およびパラメータ、特に特定の使用触媒に関して多くの取り扱いが必要である。

【0004】

プロピレン・ポリマーを作製するためのメタロセン触媒の使用はよく知られている。メタロセン触媒製品はチーグラール・ナッタ触媒製品を超える利点、主にはより均一な組成物および分子量分布という結果を提供する。架橋または立体制御されたキラルなメタロセンが高立体規則性（high tacticity）プロピレン・ポリマーを作製するために要求されるということとはよく知られている。

20

【0005】

高立体規則性プロピレン・ポリマー調製用のメタロセンの使用は非常によく研究されてきている。これらのメタロセンへの研究は先ず、2つのシクロペンタジエニルまたはインデニル基の間の特殊なタイプの架橋に集中した。炭素に基づく架橋と対して、シリコンに基づく架橋はかなり高い分子量および融点を提供することが見出された。例えば、欧州特許EP 2 8 4 7 0 8 B 1号、米国特許US 5, 8 4 6, 8 9 6号、およびUS 5, 0 1 7, 7 1 4号を参照されたい。一旦この現象がよく確立されると、さらに分子量および融点を上昇させるための様々な特定のインデニル置換基が研究の焦点となった。この発見の後には、炭素またはアルキレン基により架橋したメタロセンで調製されたプロピレン・ポリマーへのさらなる研究はほとんどなされていない。

30

【0006】

他のもう1つの初期の知識は、より低分子量部分の生成物において濃縮された不均衡な量のコモノマーを含むコポリマーを生成する従来のチーグラール・ナッタ触媒で調製されたコポリマーに比べて、メタロセン触媒がかなり効率的で均一化したコモノマー取り込みを有することである。例えば、欧州特許EP 3 1 8 0 4 9 B 1号およびEP 3 7 4 6 9 5号を参照されたい。

【0007】

分子量、結晶性、および融点がコモノマー含量上昇につれて実質的に低下するということも現在では十分に確立されている。この現象は、例えばプロピレン・コポリマーから作製された非織の織物地の加工性を改善するために利用されてきている。米国特許US 5, 3 0 4, 6 1 4号、US 5, 7 6 3, 0 8 0号、US 5, 7 9 5, 9 4 6号、US 5, 7 4 1, 5 6 3号、US 6, 1 5 6, 8 5 6号、US 6, 4 7 6, 1 7 2号、国際特許WO 9 7 / 1 9 9 9 1号、WO 0 0 / 0 1 7 6 6号、およびWO 0 2 / 0 8 3 7 5 3号を参照されたい。また米国特許US 5, 5 0 4, 1 7 2号も参照されたい。

40

【0008】

加工特性を増強するため組成物分布を広げる非常に周知な方法は、重合に2つの異なるメタロセン化合物を用いるもの、および/またはそれぞれで様々な重合条件を有する多反応槽を用いるものである。

【0009】

50

加工性および/またはプロピレン・ポリマーの強度を改善する他のもう一つの方法は分枝を誘導するものである。これは米国特許出願20010007896号および20020013440号に記載のようにジエン・モノマーを用いること、または用いるメタロセンのタイプを変えることによって達成できる。

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明は、驚くべきことに単一反応槽で広い分子量分布、高い分子量とともに特に高いコモノマー含量を有するプロピレン・コポリマーを製造できる単一種のメタロセン触媒を用いた特異なプロピレン・ポリマーの調製方法を提供する。

10

【0011】

図面の説明

図1は、比較のプロピレン・ポリマーに対する本発明のプロピレン・ポリマーについて分子量および $g'$ の比較を示す。

【0012】

図2は、本発明のプロピレン・ポリマーについて分子量および $g'$ を示す。

【0013】

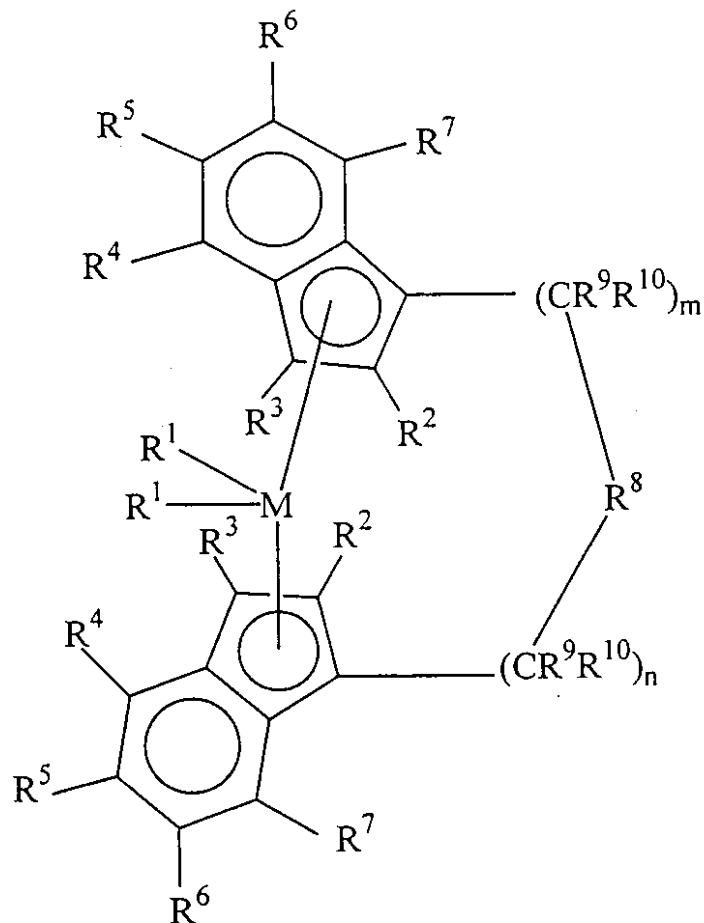
概要

本発明は、プロピレン・コポリマーの調製プロセスおよび該プロセスにより調製されたプロピレン・コポリマーを含む。前記プロセスは、下記化学式で表される活性化剤とメタロセンとの生成物の存在下でプロピレンおよび $C_2$ および $C_4 - C_{10}$ から選択されるコモノマーを重合することを含む。

20

【0014】

【化1】



30

40

50

## 【0015】

上記式中、Mは周期律表の第4、5、または6族の金属である。

## 【0016】

$R^1$ は、同一または異なり、水素原子、 $C_1 - C_{10}$ のアルキル基、 $C_1 - C_{10}$ のアルコキシ基、 $C_6 - C_{10}$ のアリール基、 $C_6 - C_{10}$ のアリーロキシ基、 $C_2 - C_{10}$ のアルケニル基、 $C_7 - C_{40}$ のアリールアルキル基のいずれか1つであり、好ましくは1または2以上のヒドロカルビル、トリ(ヒドロカルビル)シリル基またはヒドロカルビル、トリ(ヒドロカルビル)シリルヒドロカルビル基で任意に置換された $C_7 - C_{10}$ アリールアルキル基、 $C_7 - C_{40}$ アルキルアリール基、 $C_8 - C_{40}$ アリールアルケニル基、ハロゲン原子、または共役ジエンであり、前記ジエンは水素を除き30以下の原子を含む。

10

## 【0017】

$R^2$ は、同一または異なり、水素原子、ハロゲン原子、ハロゲン化されてもよい $C_1 - C_{10}$ のアルキル基、ハロゲン化されてもよい $C_6 - C_{10}$ のアリール基、 $C_2 - C_{10}$ のアルケニル基、 $C_7 - C_{40}$ のアリールアルキル基のいずれか1つであり、好ましくは $C_7 - C_{10}$ アリールアルキル基、 $C_7 - C_{40}$ アルキルアリール基、 $C_8 - C_{40}$ アリールアルケニル基、 $-NR_2^{17}$ 、 $-SR^{17}$ 、 $-OR^{17}$ 、 $-OSiR_3^{17}$ または $-PR_2^{17}$ 基(式中、 $R^{17}$ はハロゲン原子、 $C_1 - C_{10}$ のアルキル基、または $C_6 - C_{10}$ のアリール基のいずれか1つである)である。

## 【0018】

$R^3$ は $R^1$ と同様に定義される。

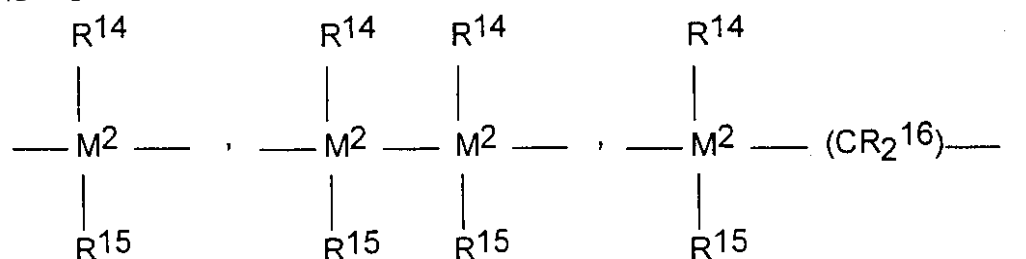
20

## 【0019】

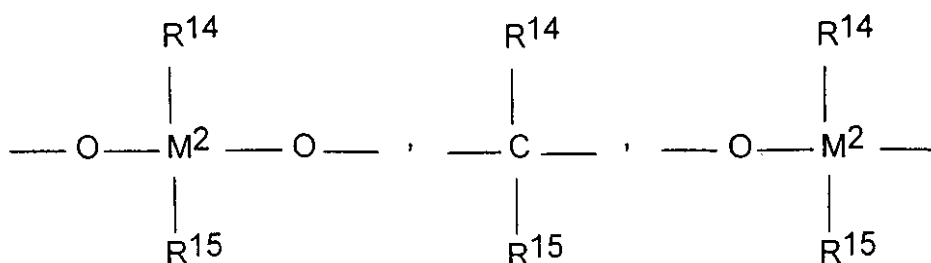
$R^8$ は水素原子、または下記化学式で表される。

## 【0020】

## 【化2】



30



40

## 【0021】

上記式中、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ および $R^{16}$ は、同一または異なり、水素原子、ハロゲン原子、 $C_1 - C_{20}$ の分枝状または直鎖状アルキル基、 $C_1 - C_{20}$ のフルオロアルキルまたはシラルキル(silaalkyl)基、 $C_6 - C_{30}$ のアリール基、 $C_6 - C_{30}$ のフルオロアリール基、 $C_1 - C_{20}$ のアルコキシ基、 $C_2 - C_{20}$ のアルケニル基、 $C_7 - C_{40}$ のアリールアルキル基、 $C_8 - C_{40}$ アリールアルケニル基、 $C_7 - C_{40}$ アルキルアリール基、または $R^{14}$ 、 $R^{15}$ が結合する原子と共に環を形成する。

## 【0022】

$M^2$ は炭素である。

## 【0023】

50

$R^9$ および $R^{10}$ は、同一または異なり、 $R^1$ と同様の定義を有する。

【0024】

$R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ および $R^7$ は、同一または異なり、少なくとも $R^4$ および $R^7$ のいずれか一方は水素原子ではないことを条件として $R^1$ と同様の定義を有する。 $m$ および $n$ は同一または異なり、0、1または2である。

【0025】

本発明に記載される任意の態様において、 $M$ はジルコニウムおよびハフニウムの中から選択されることができ、 $R^2$ および $R^3$ は水素原子であり得、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ および $R^{16}$ は水素原子または $C_1 - C_4$ のアルキル基であり得、 $R^8$ は水素原子であり得、 $m$ および $n$ は1であり得る。

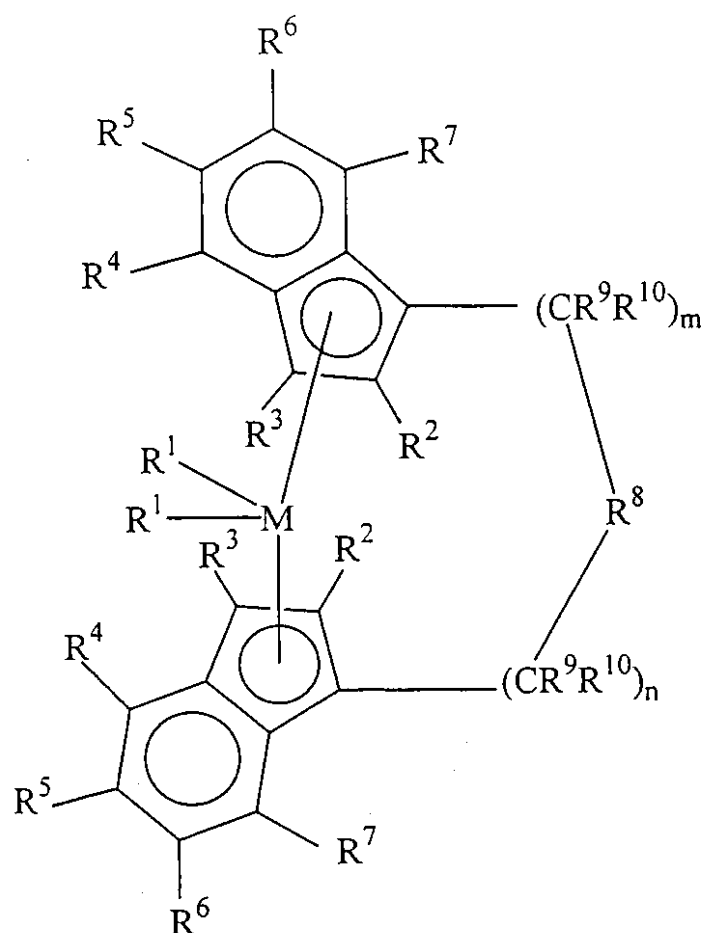
10

【0026】

本発明にはまた、プロピレン・コポリマー組成物を調製するプロセスが記載される。前記プロセスは下記化学式で表される活性化剤とメタロセンとの生成物の存在下でプロピレンおよび $C_2$ および $C_4 - C_{10}$ から選択されるモノマーを重合することを含む。

【0027】

【化3】



20

30

40

【0028】

上記式中、 $M$ は周期律表の第4、5、または6族の金属である。

【0029】

$R^1$ は、同一または異なり、水素原子、 $C_1 - C_{10}$ のアルキル基、 $C_1 - C_{10}$ のアルコキシ基、 $C_6 - C_{10}$ のアリール基、 $C_6 - C_{10}$ のアリーロキシ基、 $C_2 - C_{10}$ のアルケニル基、 $C_7 - C_{40}$ のアリールアルキル基のいずれか1つであり、好ましくは1または2以上のヒドロカルビル、トリ(ヒドロカルビル)シリル基またはヒドロカルビル、トリ(ヒドロ

50

カルビル)シリルヒドロカルビル基で任意に置換されたC<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>アリールアルキル基、C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>アルキルアリール基、C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>アリールアルケニル基、ハロゲン原子、または共役ジエンであり、前記ジエンは水素を除き30以下の原子を含む。

## 【0030】

R<sup>2</sup>は、同一または異なり、ハロゲン原子、ハロゲン化されてもよいC<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>のアルキル基、ハロゲン化されてもよいC<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>のアリール基、C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>のアルケニル基、C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>のアリールアルキル基のいずれか1つであり、好ましくはC<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>アリールアルキル基、C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>アルキルアリール基、C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>アリールアルケニル基、-NR<sub>2</sub><sup>15</sup>、-SR<sup>15</sup>、-OR<sup>15</sup>、-OSiR<sub>3</sub><sup>15</sup>または-PR<sub>2</sub><sup>15</sup>基(式中、R<sup>15</sup>はハロゲン原子、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>のアルキル基、またはC<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>のアリール基のいずれか1つである)である。

10

## 【0031】

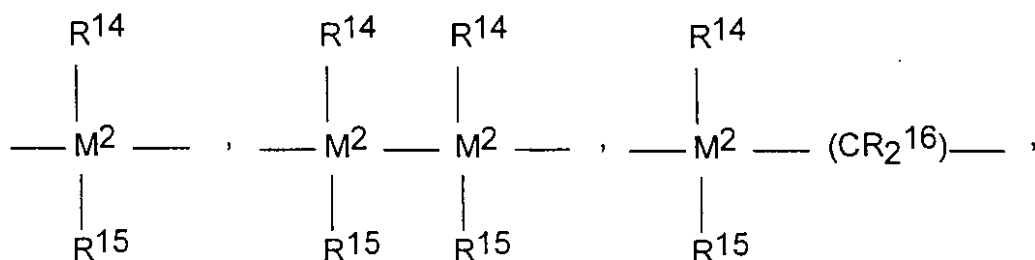
R<sup>3</sup>はR<sup>1</sup>と同様に定義される。

## 【0032】

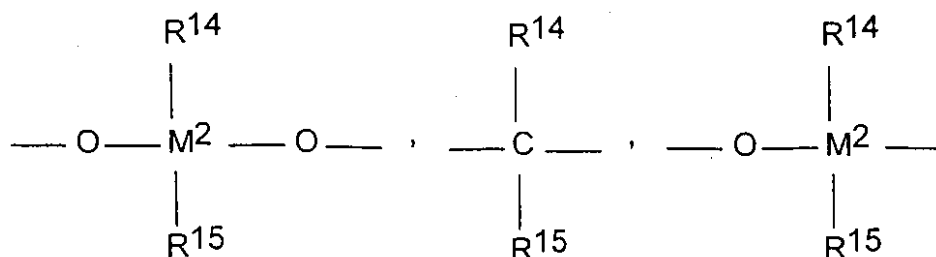
R<sup>8</sup>は下記化学式で表される。

## 【0033】

## 【化4】



20



30

## 【0034】

上記式中、R<sup>14</sup>、R<sup>15</sup>およびR<sup>16</sup>は、同一または異なり、水素原子、ハロゲン原子、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>の分枝状または直鎖状アルキル基、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>のフルオロアルキルまたはシラルキル(silaalkyl)基、C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>のアリール基、C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>のフルオロアリール基、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>のアルコキシ基、C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>のアルケニル基、C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>のアリールアルキル基、C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>アリールアルケニル基、C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>アルキルアリール基、またはR<sup>14</sup>、R<sup>15</sup>が結合する原子と共に環を形成する。

## 【0035】

M<sup>2</sup>は炭素である。

## 【0036】

R<sup>9</sup>およびR<sup>10</sup>は、同一または異なり、R<sup>1</sup>と同様の定義を有する。

## 【0037】

R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>およびR<sup>7</sup>は、同一または異なり、少なくともR<sup>4</sup>およびR<sup>7</sup>のいずれか一方は水素原子ではないことを条件としてR<sup>1</sup>と同様の定義を有する。mおよびnは同一または異なり、0、1または2である。

## 【0038】

本発明に記載される任意の態様において、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>9</sup>および/またはR<sup>10</sup>は水素原子であり得、R<sup>4</sup>およびR<sup>7</sup>は同一であり、フッ素、塩素または臭素原子、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>のアル

50

キル基、または  $C_6 - C_{10}$  のアリール基から選択することができる。

【0039】

本発明に記載される任意の態様において、モノマーはエチレンであり得る。

【0040】

本発明に記載される任意の態様において、前記ポリマーはポリマーの全重量に基づいて少なくとも75重量%のプロピレン誘導単位を含むことができる。

【0041】

本発明に記載される任意の態様において、前記メタロセン化合物は好ましくは単一種である。

【0042】

本発明に記載される任意の態様において、プロセスは好ましくは単一反応槽で行われる単一段階の重合プロセスである。

【0043】

本発明にはまた、a) 少なくとも50重量%のプロピレンから誘導される単位、b) 下記式により決定される2つのgの比率を含むプロピレン・ポリマーが記載される。

【0044】

【数1】

$$\frac{g_{88-98}}{g_{20-60}} \geq 1.10$$

10

20

【0045】

上記式中、下付文字の88-98および20-60はGPC-DRI中に溶出されたポリマーの分子と分母における重量%を意味し、g'は指定された溶出液の範囲(88-98および20-60)の重量平均である。

【0046】

本発明に記載される任意の態様において、前記プロピレン・ポリマーは1.30以上の2つのg'の比率を有することができる。

【0047】

本発明に記載される任意の態様において、前記プロピレン・ポリマーは2重量%から28重量%のモノマー、好ましくはエチレン誘導単位、または6重量%から28重量%のモノマー、好ましくはエチレン誘導単位を有することができる。

30

【0048】

本発明にはまた、a) 少なくとも50重量%のプロピレンから誘導される単位、および2重量%から28重量%のエチレンから誘導される単位、b) 下記式により決定される2つのgの比率を含むプロピレン・ポリマーが記載される。

【0049】

【数2】

$$\frac{g_{88-98}}{g_{20-60}} \geq 1.10$$

40

【0050】

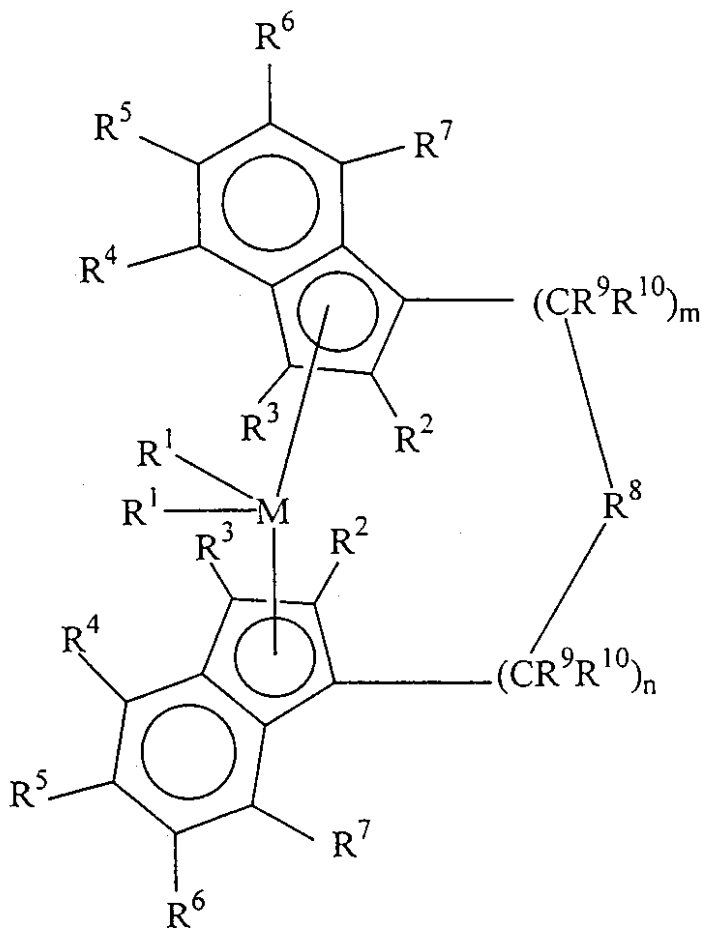
上記式中、下付文字の88-98および20-60はGPC-DRI中に溶出されたポリマーの分子と分母における重量%を意味し、g'は指定された溶出液の範囲(88-98および20-60)の重量平均である。

【0051】

特に、本発明は下記化学式(「化学式I」)のメタロセンの使用に関する。

【0052】

## 【化5】



10

20

## 【0053】

上記式中、Mは周期律表の第4、5、または6族の金属であり、例えば、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、およびタングステン、好ましくはジルコニウム、ハフニウムおよびチタンであり、最も好ましくはジルコニウムおよびハフニウムである。

30

## 【0054】

R<sup>1</sup>は、同一または異なり、水素原子、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>のアルキル基、好ましくはC<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>のアルキル基、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>のアルコキシ基、好ましくはC<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>のアルコキシ基、C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>のアリール基、好ましくはC<sub>6</sub>-C<sub>8</sub>のアリール基、C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>のアルケニル基、好ましくはC<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>のアルケニル基、C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>のアリールアルキル基、好ましくはC<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>のアリールアルキル基、C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>アルキルアリール基、好ましくはC<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>アルキルアリール基、C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>アリールアルケニル基、好ましくはC<sub>8</sub>-C<sub>12</sub>アリールアルケニル基、ハロゲン原子、好ましくは塩素、または1または2以上のヒドロカルビル、トリ(ヒドロカルビル)シリル基またはヒドロカルビル、トリ(ヒドロカルビル)シリルヒドロカルビル基で任意に置換された共役ジエンであり、前記ジエンは水素を除き30以下の原子を含む。

40

## 【0055】

R<sup>2</sup>は、同一または異なり、好ましくは同一であり、水素原子、ハロゲン原子、好ましくはフッ素、塩素または臭素原子、ハロゲン化されてもよいC<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>のアルキル基、好ましくはC<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>のアルキル基、ハロゲン化されてもよいC<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>のアリール基、好ましくはC<sub>6</sub>-C<sub>8</sub>のアリール基、C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>のアルケニル基、好ましくはC<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>のアルケニル基、C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>のアリールアルキル基、好ましくはC<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>のアリールアルキル基、C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>アルキルアリール基、好ましくはC<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>アルキルアリール基、C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>ア

50

リールアルケニル基、好ましくは $C_8 - C_{12}$ アリールアルケニル基、 $-NR_2^{17}$ 、 $-SR^{17}$ 、 $-OR^{17}$ 、 $-OSiR_3^{17}$ または $-PR_2^{17}$ 基（式中、 $R^{17}$ はハロゲン原子、好ましくは塩素原子、 $C_1 - C_{10}$ のアルキル基、好ましくは $C_1 - C_3$ のアルキル基、または $C_6 - C_{10}$ のアリール基、好ましくは $C_6 - C_9$ のアリール基のいずれか1つであり、好ましい態様において、 $R^2$ は水素原子ではない）である。

## 【0056】

$R^3$ は $R^1$ と同様に定義されるが、好ましくは水素原子、またはメチルまたはイソプロピル基である。

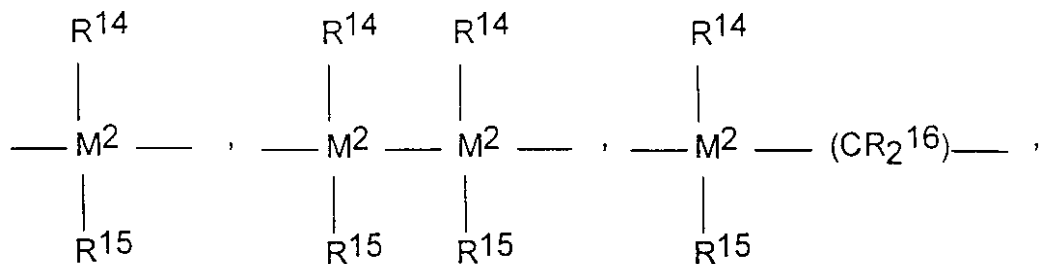
## 【0057】

$R^8$ は水素原子、または下記化学式で表される。

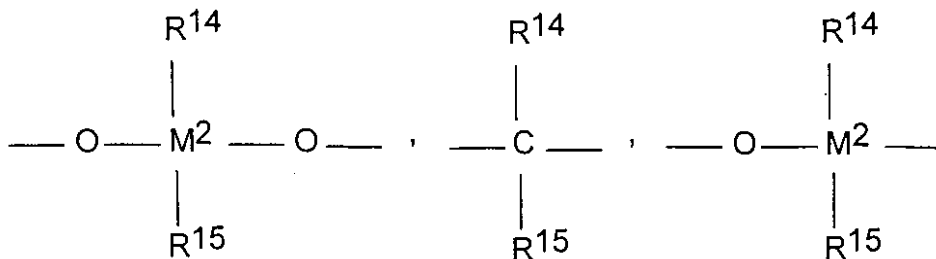
10

## 【0058】

## 【化6】



20



## 【0059】

上記式中、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ および $R^{16}$ は、同一または異なり、水素原子、ハロゲン原子、 $C_1 - C_{20}$ の分枝状または直鎖状アルキル基、 $C_1 - C_{20}$ のフルオロアルキルまたはシラルキル(silaalkyl)基、 $C_6 - C_{30}$ のアリール基、 $C_6 - C_{30}$ のフルオロアリール基、 $C_1 - C_{20}$ のアルコキシ基、 $C_2 - C_{20}$ のアルケニル基、 $C_7 - C_{40}$ のアリールアルキル基、 $C_8 - C_{40}$ アリールアルケニル基、 $C_7 - C_{40}$ アルキルアリール基、または $R^{14}$ 、 $R^{15}$ が結合する原子と共に環を形成し、好ましくは $R^8$ は水素原子である。

30

## 【0060】

好ましくは、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ および $R^{16}$ は同一であり、水素原子、ハロゲン原子、 $C_1 - C_4$ のアルキル基、 $CF_3$ 基、 $C_6 - C_8$ のアリール基、 $C_6 - C_{10}$ のフルオロアリール基、より好ましくはペンタフルオロフェニル基、 $C_1 - C_4$ のアルコキシ基、特にメトキシ基、 $C_2 - C_4$ のアルケニル基、 $C_7 - C_{10}$ のアリールアルキル基、 $C_8 - C_{12}$ アリールアルケニル基、または $C_7 - C_{14}$ アルキルアリール基である。

40

## 【0061】

$M^2$ は炭素である。

## 【0062】

$R^9$ および $R^{10}$ は、同一または異なり、好ましくは同一であり、 $R^1$ と同様の定義を有する。

## 【0063】

$R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ および $R^7$ は、同一または異なり、 $R^1$ と同様の定義を有する。

## 【0064】

50

好ましくは、 $R^5$ および $R^6$ は水素原子であり、少なくとも $R^4$ および $R^7$ のいずれか一方、好ましくは両方は同一または異なり、好ましくは同一であり、水素原子ではなく、ハロゲン原子、好ましくはフッ素、塩素または臭素原子、ハロゲン化されてもよい $C_1 - C_{10}$ のアルキル基、好ましくは $C_1 - C_4$ のアルキル基、ハロゲン化されてもよい $C_6 - C_{10}$ のアリール基、好ましくは $C_6 - C_8$ のアリール基、 $C_2 - C_{10}$ のアルケニル基、好ましくは $C_2 - C_4$ のアルケニル基、 $C_7 - C_{40}$ のアリールアルキル基、好ましくは $C_7 - C_{10}$ のアリールアルキル基、 $C_7 - C_{40}$ アルキルアリール基、好ましくは $C_7 - C_{12}$ アルキルアリール基、 $C_8 - C_{40}$ アリールアルケニル基、好ましくは $C_8 - C_{12}$ アリールアルケニル基、 $-NR_2^{15}$ 、 $-SR^{15}$ 、 $-OR^{15}$ 、 $-OSiR_3^{15}$ または $-PR_2^{15}$ 基（式中、 $R^{15}$ は上記のように定義され、 $m$ および $n$ は同一または異なり、 $0$ 、 $1$ または $2$ 、好ましくは $1$ である）である。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【0065】

[詳細な説明]

本発明の様々な特定の態様、説明および実施例を、クレームにかかる発明の理解のために本発明で採用する好ましい態様および定義を含めて以下に述べる。しかしながら、侵害を評価するために、本「発明」の範囲はその均等物も含めて添付したクレーム、および列挙されたクレームに等価な要素または制限について言及されることがわかる。

【0066】

[定義と特性]

本発明で用いられる通り、「溶媒」という用語は、本発明で記載される任意の重合反応が起こる任意の液体媒体であるが、モノマーのように重合性の任意の液体物質を含まないものとして広義に定義される。「溶媒」という用語は、好ましくは不活性な希釈剤を含み、特に米国特許6,225,432号でウェン(Weng)らが開示している溶媒や希釈剤を含む。

20

【0067】

本発明において用いられる「反応槽」または「反応槽系」という用語の定義は、重合反応が起こり得る任意の容器、構造、囲い、またはこれらの組み合わせであり、本発明で記載される様々な重合プロセスが全体のまたは一部分で起こる任意の容器または容器の組み合わせも含む。したがって、反応槽系は、単一反応槽、または例えば別記しない限り連続または並行反応槽のような多反応槽容器であり得、またはこれらを含むことができる。

30

【0068】

コポリマーは、インパクト・コポリマーで生じるようなランダムに、ブロックで、または多相で並ぶことのできる2以上のモノマー型から誘導される単位を有するポリマーである。特定のタイプのコポリマーをいう場合には、第一命名オレフィンがコポリマーの多数を占める。例えば、「プロピレン-エチレン」コポリマーは、コポリマー全体の重量に基づいて50重量パーセントより多いプロピレン誘導単位を有することになる。

【0069】

メタロセンは「異な」らない場合には同一の「タイプ」または「種類」のものである。2つのメタロセンが異なる化学構造を有する場合には、互いにエナンチオマーであるメタロセン化合物が互いに異なると考えられないということを除き、一方のメタロセンは他方のメタロセンと「異なる」と考えられる。

40

【0070】

少なくとも数個のモノマー単位を含むプロピレン・ポリマー用の $g'$ を計算するために、以下の式を用いるべきである。すなわち、 $g' = 1.18w$ （式中、「 $w$ 」は例えばエチレンのようなモノマーの断片重量である。）である。

【0071】

$g'$ は平均指数であり、 $\langle g' \rangle_{avg}$ は以下のように定義される。

【0072】

【数 3】

$$\langle g' \rangle_{\text{avg}} = \frac{[\eta]_{\text{sample}}}{[\eta]_{\text{linear standard}}} = \frac{\sum_{i=1}^N C_i \times [\eta]_i}{\sum_{i=1}^N C_i \times [k \times M_i^a]}$$

【0073】

ここで、指標  $i$  はあるポリマー断片のことをいい、 $M_i$  は光散乱により測定されたその断片の分子量、 $[\eta]_i$  は粘度測定法により測定された実質粘度、 $C_i$  はその断片の濃度、「 $k$ 」および「 $a$ 」は同一の化学種の直鎖状ポリマー用のマーク・ホーウィंक (Mark Hauwink) 係数である。これらの量は、オンライン光散乱、粘度計、および濃度検出器を備えた GPC 装置により測定する。 10

【0074】

実際には、平均誤差水準は、それぞれ分子量、粘度、およびポリマー溶液の濃度を測定する3つの異なるオンライン検出器 - LALLS、粘度計、DRI - を含む GPC - 3D 法により計算することができる。第一に、その GPC - LALLS データは平均重量 ( $M_w$ 、 $M_z$ ) を測定するために用いられる。ポリマー溶液のそれぞれの実質粘度「 $[\eta]$ 」は、各データ・ポイントの濃度が DRI 技術によって提供される間に粘度計データから得られる。20  
 $g'$  の重量平均値は、上限の 2,000,000 ダルトンまで試験されたポリマーの特徴的な  $M_w$  からの範囲に該当するデータ・ポイントから計算されることになる。幾つかの  $M_w$  値が 100,000 ダルトン以下の任意の場合について、重量平均は 100,000 ダルトンから 2,000,000 ダルトンの間のそれらのポイントだけを用いて計算される。ティー・サン (T. Sun)、ピー・ブランド (P. Brant)、アール・チャンス (R. Chance)、およびダブリュー・グ्रेसリー (W. Graessley) 著、「希釈溶液におけるポリオレフィンのコイル容積 (Coil Dimensions) への短鎖分枝の影響」、マクロモルキュール 2001、第34巻、(第19号)、6812 - 6820 頁を参照されたい。この文献は参照により本発明に取り込まれる。 30

【0075】

ポリマーの融点および結晶温度 ( $T_m$  および  $T_c$ ) は薄膜形成した試料を 10 / 分でスキャンしてデュポン DSC - 912 で測定する。 30

【0076】

本発明で用いる通り、「ポリプロピレン」または「プロピレン・ポリマー」という用語は少なくとも 50 重量% のプロピレン誘導単位、好ましくは少なくとも 70 % のプロピレン単位を含むポリマーを意味する。100 % のプロピレン単位を有するポリプロピレンは「ホモポリマー」といってもよい。 40

【0077】

本発明で用いる通り、「重合媒体」という用語は、プロピレン・ポリマー、任意に溶媒を形成するモノマーを少なくとも含む。「重合媒体」という用語は、例えば触媒化合物または活性化剤のような触媒系を含まない。重合が始まると、重合媒体は、例えばマクロマーおよびポリマーのようなポリマー生成物も含んでもよい。 40

【0078】

本発明で用いる通り、「スラリー重合」という用語は、液体または蒸気重合媒体において煤塵固体ポリマーが形成される重合プロセスを意味する。

【0079】

本発明で用いる通り、「バルク・プロセス」という用語は、重合媒体が完全または実質的にモノマーおよび例えばマクロマーおよびポリマーのようなものを生じる重合の任意の生成物からなり、溶媒を含まない重合プロセスを意味する。

【0080】

本発明で用いる通り、「単一工程」または「単一段階」重合プロセスという用語は、一旦重合が開始すると、多数種のポリマー生成物を生成するいかなる方法においても重合条件が操作されないことを意味する。

【0081】

本発明で用いる通り、「単一様式」および「単一様式分子量分布」という用語は、二様式でも多様式でもなく、GPC-3Dカーブがとることができ、そのようなGPC-3Dカーブがいかなる変曲点も示さない任意のポリマー組成物を包含するポリマー組成物の任意の分子量分布として定義される。好ましくは、GPC-3Dカーブは、粘度計および光散乱試験操作、ティー・サン(T. Sun)、ピー・ブランド(P. Brant)、アール・チャンス(R. Chance)、およびダブリュー・グ्रेसリー(W. Graessley)著、「希釈溶液におけるポリオレフィンのコイル容積(Coil Dimensions)への短鎖分枝の影響」(マクロモルキュール2001、第34巻、(第19号)、6812-6820頁)の記載に示された条件および装置を用いて作成され、この文献は参照により本発明に取り込まれる。

10

【0082】

ビニル鎖末端の量は、特にウェン他著のマクロモル・ラピッド・コミュニケーション(Macromol. Rapid Commun.)、2000年、第21巻、1103-07頁のような文献に示された<sup>1</sup>H-NMRによって決定される。

【0083】

「分子量」(MnおよびMw)および「多分散」(Mw/Mn)という用語は、本発明において特定の操作が記載されない限り、任意の技術既知の操作を用いて取得、測定および計算された分子量を広義に包含するように定義される。好ましくは、分子量は前に引用したティー・サンらの文献に記載の操作に従って測定される。

20

【0084】

本発明で用いられる「イソタクティック」という用語は、骨格構造鎖が全て単一平面に存在する場合に、骨格構造部分ではない原子群を有する50%を超える隣接モノマーが骨格構造鎖原子のすべて上またはすべて下のいずれかに位置するポリマー配列のことをいう。

【0085】

本発明で用いられる「シンジオタクティック」という用語は、骨格構造鎖が全て単一平面に存在する場合に、骨格構造部分ではない原子群を有する50%を超える隣接モノマーが骨格構造鎖原子の上または下にある対照的な様式で位置するポリマー配列のことをいう。

30

【0086】

本発明において記載されるプロピレン・ポリマーを特徴付けるために用いることができる特性は溶融熱(heat of fusion)である。本発明で用いる通り、「溶融熱」は示差熱量測定法(DSC)を用いて測定される。約4mgから約10mgの乾燥ポリマーを示差熱量計(パーキン・エルマー社7シリーズ熱分析システム)にとり、約-50から-70に冷却する。最終温度が約180から約200になるように約10/分の速度で試料を加熱する。代表的には約30から約175に最大ピークを有し、約0から約200の間で生じる試料の溶融ピーク下の面積とした熱出力が記録される。熱出力は溶融熱の測定値としてジュールで測定される。融点は、試料の融点の範囲内の最大熱吸収温度として記録される。

40

【0087】

本発明で用いられる「融点」という用語は、上述したように示差熱量測定法(DSC)によって決定される第一および第二ピークの中の最大ピークとして定義される。

【0088】

本発明で用いる通り、「生産性」という用語は、重合時間1時間あたりの重合プロセスに用いられた触媒重量に対する生成されたポリマー重量(例えば、gポリマー/g触媒/時間)として定義される。

【0089】

50

本発明の特定の態様について以下に述べる。1または2以上の態様において、上述のように化学式Iで示すことができるメタロセン化合物が提供される。化学式Iは、任意であるが、好ましくは2位、4位および7位のいずれか又は両方、および任意のインデニル環の他の位置が置換されたアルキル架橋ビス-インデニルメタロセンを表している。好ましくは、メタロセンは2、4および7位のみが置換されている。置換基は各インデニルの同じ位置で異なってもよい。そのようなメタロセンは非対称に置換されている。しかし好ましくは、本発明のメタロセンは各インデニルが同じ位置に同じ置換基を有するように対称的に置換されている。

【0090】

2位の置換がポリプロピレンの分子量を上昇させることは周知である。特に好ましい2位の置換基( $R^2$ )は、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル(一級、二級および三級)、フェニル(置換されていてもよい)、およびアルキル置換基がメチル、エチル、プロピルおよびブチル(一級、二級および三級)から選択される3,5-ジアルキル(フェニル)である。

【0091】

最も好ましい態様において、メタロセンは4および7位が同じ置換基で対称的に置換されている。

【0092】

化学式Iで表されるメタロセンの具体的な例は、

rac-1,2-エチレンビス(4,7-ジメチル-インデニル)ハフニウムジクロライド 20

rac-1,2-エチレンビス(4,7-ジエチル-インデニル)ハフニウムジクロライド

rac-1,2-エチレンビス(4,7-ジイソプロピル-インデニル)ハフニウムジクロライド

rac-1,2-エチレンビス(4,7-ジ-t-ブチル-インデニル)ハフニウムジクロライド

rac-1,2-エチレンビス(4-メチル-7-フェニル-インデニル)ハフニウムジクロライド

rac-1,2-エチレンビス(4-フェニル-7-メチル-インデニル)ハフニウムジクロライド、およびこれらのジルコニウム・アナログ、および例えばジメチル(ジクロライドではなく)アナログのようなジルコニウムおよびハフニウムジアルキルである。また、rac-1,2-エチレンビス(2,4,7-トリメチル-インデニル)ハフニウムジクロライド 30

rac-1,2-エチレンビス(2-エチル-4,7-ジメチル-インデニル)ハフニウムジクロライド

rac-1,2-エチレンビス(2-イソプロピル-4,7-ジメチル-インデニル)ハフニウムジクロライド

rac-1,2-エチレンビス(2-n-ブチル-4,7-ジメチル-インデニル)ハフニウムジクロライド 40

rac-1,2-エチレンビス(2-イソブチル-4,7-ジメチル-インデニル)ハフニウムジクロライド

rac-1,2-エチレンビス(2-tert-ブチル-4,7-ジメチル-インデニル)ハフニウムジクロライド

rac-1,2-エチレンビス(2-sec-ブチル-4,7-ジメチル-インデニル)ハフニウムジクロライド

rac-1,2-エチレンビス(2-メチル-4,7-ジメチル-インデニル)ハフニウムジクロライド

rac-1,2-エチレンビス(2,4,7-トリエチル-インデニル)ハフニウムジクロライド 50

r a c - 1 , 2 - エチレンビス ( 2 - イソプロピル - 4 , 7 - ジエチル - インデニル ) ハフニウム ジクロライド

r a c - 1 , 2 - エチレンビス ( 2 - n - ブチル - 4 , 7 - ジエチル - インデニル ) ハフニウム ジクロライド

r a c - 1 , 2 - エチレンビス ( 2 - イソブチル - 4 , 7 - ジエチル - インデニル ) ハフニウム ジクロライド

r a c - 1 , 2 - エチレンビス ( 2 - t e r t - ブチル - 4 , 7 - ジエチル - インデニル ) ハフニウム ジクロライド

r a c - 1 , 2 - エチレンビス ( 2 - s e c - ブチル - 4 , 7 - ジエチル - インデニル ) ハフニウム ジクロライド

r a c - 1 , 2 - エチレンビス ( 2 - メチル - 4 , 7 - ジイソプロピル - インデニル ) ハフニウム ジクロライド

r a c - 1 , 2 - エチレンビス ( 2 - エチル - 4 , 7 - ジイソプロピル - インデニル ) ハフニウム ジクロライド

r a c - 1 , 2 - エチレンビス ( 2 , 4 , 7 - トリイソプロピル - インデニル ) ハフニウム ジクロライド

r a c - 1 , 2 - エチレンビス ( 2 - n - ブチル - 4 , 7 - ジイソプロピル - インデニル ) ハフニウム ジクロライド

r a c - 1 , 2 - エチレンビス ( 2 - イソブチル - 4 , 7 - ジイソプロピル - インデニル ) ハフニウム ジクロライド

r a c - 1 , 2 - エチレンビス ( 2 - t e r t - ブチル - 4 , 7 - ジイソプロピル - インデニル ) ハフニウム ジクロライド

r a c - 1 , 2 - エチレンビス ( 2 - s e c - ブチル - 4 , 7 - ジイソプロピル - インデニル ) ハフニウム ジクロライド

r a c - 1 , 2 - エチレンビス ( 2 - メチル - 4 , 7 - ジ - t - ブチル - インデニル ) ハフニウム ジクロライド

r a c - 1 , 2 - エチレンビス ( 2 - エチル - 4 , 7 - ジ - t - ブチル - インデニル ) ハフニウム ジクロライド

r a c - 1 , 2 - エチレンビス ( 2 - イソプロピル - 4 , 7 - ジ - t - ブチル - インデニル ) ハフニウム ジクロライド

r a c - 1 , 2 - エチレンビス ( 2 - n - ブチル - 4 , 7 - ジ - t - ブチル - インデニル ) ハフニウム ジクロライド

r a c - 1 , 2 - エチレンビス ( 2 - イソブチル - 4 , 7 - ジ - t - ブチル - インデニル ) ハフニウム ジクロライド

r a c - 1 , 2 - エチレンビス ( 2 , 4 , 7 - トリ - t - ブチル - インデニル ) ハフニウム ジクロライド

r a c - 1 , 2 - エチレンビス ( 2 - s e c - ブチル - 4 , 7 - ジ - t - ブチル - インデニル ) ハフニウム ジクロライド

r a c - 1 , 2 - エチレンビス ( 2 , 7 - ジメチル - 4 - フェニル - インデニル ) ハフニウム ジクロライド

r a c - 1 , 2 - エチレンビス ( 2 - イソプロピル - 4 - フェニル - 7 - メチル - インデニル ) ハフニウム ジクロライド、およびこれらのジルコニウム・アナログ、および例えばジメチル ( ジクロライドではなく ) アナログのようなジルコニウムおよびハフニウムジアルキルである。

【 0 0 9 3 】

これらのメタロセンは、例えばカミンスキー ( Kaminsky ) らによるジャーナル・オブ・オーガノメタリック・ケミストリー ( 第 4 9 7 巻、 1 9 9 5 年、 1 8 1 - 1 9 3 頁 ) の記載のように、文献既知の一般的技術にしたがって調製することができる。

【 0 0 9 4 】

1 または 2 以上の具体的態様において、プロピレンに基づくポリマー組成物調製用の

10

20

30

40

50

ロセスが提供される。特に、特異なプロピレン・コポリマーを製造するために上述のようなメタロセンを用いるためのプロセスが提供される。

【0095】

1つの態様において、プロピレン・ポリマー製造用のプロセスが提供され、このプロセスには、好ましくは単一工程または反応槽内で、活性化剤およびメタロセン触媒化合物、好ましくは化学式Iで表される単一種メタロセン触媒化合物をプロピレン・モノマーおよびコモノマーと十分な時間をかけて混合し、プロピレン・ポリマーを提供することが含まれる。

【0096】

本発明において記載される任意の態様において、プロピレン・ポリマーの溶融熱は好ましくは80 J/g以下であるが、他の態様においては、例えば50 J/g以上、または60 J/g以上、または70 J/g以上のようにより低くすることもできる。ある態様において、プロピレン・ポリマーの溶融熱は80 J/g以上、または90 J/g以上、または100 J/g以上である。

【0097】

任意の態様において、プロピレン・ポリマーは、25重量%以下、または20重量%以下、または15重量%以下、または10.0重量%以下、または0.2重量%から8.0重量%、または0.2重量%から5.0重量%のコポリマー、好ましくは各場合においてエチレンを含むことができる。

【0098】

また、本発明ではプロピレン・ポリマー調製用のプロセスが記載され、このプロセスには、プロピレン・モノマーおよび少なくとも1つのコモノマーを、化学式Iで表される活性化メタロセン触媒化合物、好ましくは化学式Iの単一種メタロセンと接触させること、プロピレン・モノマーおよびコモノマーを、好ましくは反応槽内または単一工程で、50重量%以上、好ましくは60重量%以上、または70重量%以上、または80重量%以上、または90重量%以上、最も好ましくは70重量%以上のプロピレン含有率を有するプロピレン・ポリマー組成物を生成するのに十分な時間をかけて重合を行うことが含まれる。

【0099】

ある態様において、生成されるプロピレン・ポリマーは、主要成分のプロピレン誘導単位(重量換算で)および少量成分のエチレンまたは他のC<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>コモノマー誘導単位からなる熱可塑性ポリマーである。これらのポリマーはT<sub>c</sub>を有するが、隣接イソタクティック・プロピレン単位のために限定的な結晶性を有することになる。

【0100】

これらの熱可塑性ポリマーは、重量で2%、または5%、または6%、または8%、または10%の下限から、重量で20%、または25%、または28%の上限のコモノマー誘導単位、好ましくはエチレン誘導単位を含む。これらの態様はまた、重量で72%、または75%、または80%の下限から、重量で98%、または95%、または94%、または92%、または90%の上限の範囲で存在するプロピレン誘導単位を含む。これらの重量パーセンテージは、プロピレンおよびコモノマー誘導単位の全重量に基づき、例えばプロピレン誘導単位の重量パーセントおよびコモノマー誘導単位の重量パーセントの合計100%に基づいている。

【0101】

これらの熱可塑性組成物は、1.0 J/g、または3.0 J/g、または5.0 J/g、または10.0 J/g、または15.0 J/g、または20.0 J/gの下限から、125 J/g、または100 J/g、または75 J/g、または57 J/g、または50 J/g、または47 J/g、または37 J/g、または30 J/gの上限の範囲のDSCにより決定される溶融熱を有する低結晶性ポリマーを含む。

【0102】

好ましい低結晶性熱可塑性ポリマーは唯一の融点を有する。代表的にはプロピレン・コポリマー試料は主要ピークに隣接する第二融点ピークを示し、これらは共に唯一の融点ピ

10

20

30

40

50

ークと考えられる。これらのピークの最も高いものは融点と考えられる。低結晶性ポリマーは好ましくは、125、110、または105、または90、または80、または70の上限から、50、または55、または60、または65、または70、または75、または80、または85の下限の範囲のDSCによる融点を有する。

#### 【0103】

ある態様において、低結晶性熱可塑性ポリマーは、10,000から5,000,000g/mol、または20,000から1,000,000g/mol、または80,000から500,000g/molの重量平均分子量(Mw)、および1.5、または1.8の下限から、10または5または3の上限までの範囲の、ときどき「多分散指標」(PDI)と呼ばれるモル重量分布(MWD)を有する。本発明で用いられるMwおよびMWDは、コゼウィズ(Cozewith)らの米国特許4,540,753号およびそこで引用される文献の方法、またはヴァーストレート(Verstrate)らのマクロモルキュールズ、第21巻、3360頁、1988年における方法を含む様々な方法により決定することができる。これらの文献は参照により本発明に取り込まれる。ある態様において、この低結晶性ポリマーは100以下、好ましくは75以下、より好ましくは60以下、さらに好ましくは30以下のムーニー粘度(125においてML(1+4))を有する。この発明で用いられるムーニー粘度は、別記がなければ、ASTM D1646に従い125でML/1+4として測定することができる。

10

#### 【0104】

本発明で「m/r」として表される立体規則性指標は<sup>13</sup>C核磁気共鳴(NMR)により決定される。立体規則性指標m/rはエイチ・エヌ・チャン(H.N.Cheng)のマクロモルキュールズ、第17巻、1950頁、1984年で定義されるように算出される。記号「m」または「r」は隣接する対のプロピレン・グループの立体化学について示し、「m」はメソ(meso)、「r」はラセミ(racemic)のことをいう。m/r比の1.0は一般的にシンジオタクティック・ポリマーを、m/r比の2.0はアタクティック物質のことを示す。イソタクティック・ホモポリマー物質は理論的には比率に近い親和性を有することができ、多くの副生物アタクティック・ポリマーは50を超える比率をもたらす十分なイソタクティック含量を有する。低結晶性エラストマーは4または6の無下限から8または10または12の上限までの範囲の立体規則性指標を有することができる。

20

30

#### 【0105】

プロピレン単位の立体規則性の記述用の補助的な手順はトリアッド立体規則性の使用である。ポリマーのトリアッド立体規則性は、mおよびr配列の2つの組み合わせとして表現される、先端から末尾への結合からなる鎖である3つの隣接する配列の相対的な立体規則性である。それはコポリマー用には通常、コポリマー中の全てのプロピレン・トリアッドに対する特定の立体規則性の単位の数の比として表される。

#### 【0106】

プロピレン・コポリマーのトリアッド立体規則性(mm断片)はプロピレン・コポリマーの<sup>13</sup>C-NMRスペクトルおよび下記の数式から決定することができる。

#### 【0107】

#### 【数4】

$$\text{mm断片} = \frac{\text{PPP(mm)}}{\text{PPP(mm)} + \text{PPP(mr)} + \text{PPP(rr)}}$$

40

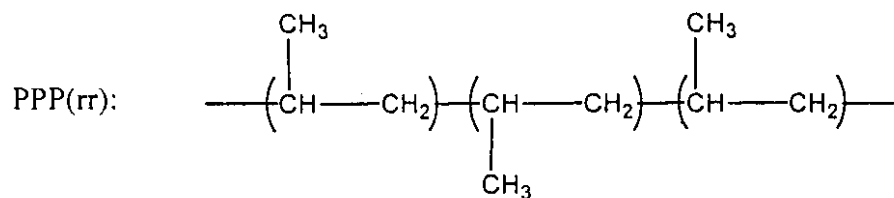
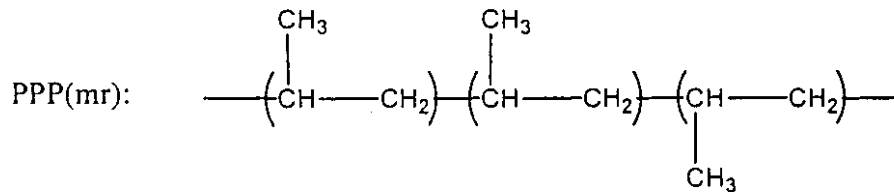
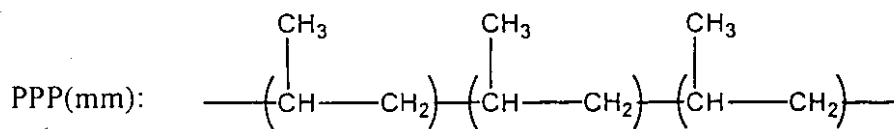
#### 【0108】

上記式中、PPP(mm)、PPP(mr)およびPPP(rr)は、先端から末尾結合(head-to-tail bonds)からなる下記化学式の3つのプロピレン単位鎖における第二単位のメチル基から誘導されるピーク面積を示す。

#### 【0109】

50

## 【化7】



10

## 【0110】

プロピレン・コポリマーの $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトルは米国特許5,504,172号に記載のように測定した。メチル炭素領域(19-23 parts per million (ppm))に関連するスペクトルは、第一領域(21.2-21.9 ppm)、第二領域(20.3-21.0 ppm)および第三領域(20.3-21.0 ppm)に分割することができる。スペクトルの各ピークは雑誌ポリマー(第30巻、1989年、1350頁)の記載を参照して同定した。第一領域において、PPP(mm)で表される3つのプロピレン単位鎖の第二単位のメチル基は共鳴する。第二領域において、PPP(mr)で表される3つのプロピレン単位鎖の第二単位のメチル基は共鳴し、隣接単位がプロピレン単位およびエチレン単位であるプロピレン単位のメチル基(PPE-メチル基)は共鳴する(20.7 ppmの近く)。第三領域において、PPP(rr)で表される3つのプロピレン単位鎖の第二単位のメチル基は共鳴し、隣接単位がエチレン単位であるプロピレン単位のメチル基(EPE-メチル基)は共鳴する(19.8 ppmの近く)。

20

30

## 【0111】

トリアッド立体規則性の計算は米国特許5,504,172号に示された技術に概説されている。第二領域および第三領域の全ピーク面積からプロピレン挿入(2,1および1,3の両方)における誤差のピーク面積を減じると、先端から末尾の結合からなる3プロピレン単位鎖(PPP(mr)およびPPP(rr))に基づくピーク面積が得ることができる。したがって、PPP(mm)、PPP(mr)およびPPP(rr)のピーク面積は評価でき、したがって先端から末尾の結合からなるプロピレン単位鎖のトリアッド立体規則性は決定することができる。

40

## 【0112】

ある態様において、低結晶性熱可塑性ポリマーは、 $^{13}\text{C}$ -NMRにより測定すると75%より大きな、または80%より大きな、または82%より大きな、85%より大きな、または90%より大きな3つのプロピレン単位トリアッド立体規則性を有する。

## 【0113】

ある態様において、低結晶性熱可塑性ポリマーは、ポリマー混合物組成物の加硫化および他の化学修飾を助ける非共役ジエン・モノマーをさらに含む。ジエンの量は好ましくは10重量%未満、より好ましくは5重量%未満である。前記ジエンは、エチリデンノルボルネン、ビニルノルボルネン、またはジシクロペンタジエンを含むエチレン・プロピレンゴムの加硫化用に共通して用いられる任意の非共役ジエンでもよいが、これらに限定され

50

ない。

【0114】

本発明の他の態様において、これらの低結晶性熱可塑性ポリマーは実質的にジエン誘導単位を含まない。

【0115】

前記低結晶性ポリマーは、スラリーまたは気相重合のような担体上の不均一重合、または多くのモノマーを含む媒体中またはモノマー用希釈剤としての溶媒の溶液中のバルク重合における均一条件において、望ましいポリマー特性を提供する任意のプロセスによって製造することができる。工業的用途には連続重合プロセスが好ましい。これらのポリマーについては、好ましくは重合プロセスはよく攪拌された連続原料供給の重合反応総における単一工程、定常状態の重合である。気相またはスラリー重合のような他の重合操作だけでなく、重合は溶液中でも行うことができる。

10

【0116】

前記低結晶性ポリマーは国際特許W002/34795で記載される連続溶液重合プロセス、有利には単一反応槽によって製造することができ、アルカン溶媒から液相分離で分離される。

【0117】

前述の任意のプロセスにおいて、メタロセンは非担持の状態（例えば、重合が均一系）で用いることができる。

【0118】

前述の任意のプロセスにおいて、重合条件は超臨界でもよい。

20

【0119】

前述の任意のプロセスにおいて、プロピレン・ポリマーは好ましくはイソタクティックまたはシンジオタクティックであり、より好ましくはイソタクティックである。

【0120】

前述の任意のプロセスにおいて、活性メタロセン触媒化合物は、好ましくは水素非存在下、または反応槽中の1.0モル%量以下の水素存在下でプロピレンと結合される。

【0121】

前述の任意のプロセスにおいて、プロセスで用いられるメタロセン化合物は、メタロセン、活性化剤および担体物質を結合させた生成物である。最も好ましい態様において、ある重合プロセスではただ一種のメタロセンが用いられる。

30

【0122】

前述の任意のプロセスにおいて、活性化触媒化合物の生産性は好ましくは10,000グラム・ポリマー/グラム触媒/時間以上、または15,000グラム・ポリマー/グラム触媒/時間以上、または20,000グラム・ポリマー/グラム触媒/時間以上である。

【0123】

前述の任意のプロセスにおいて、プロピレン・ポリマーは好ましくは重合開始前に容積で30%以上のプロピレン・モノマーを含む重合媒体中で形成される。

【0124】

1または2以上の具体的な態様において、重合媒体は好ましくは重合の開始前に容積で70%以上のプロピレン・モノマーを含む。

40

【0125】

本発明で記載される任意のプロセスにおいて、重合媒体は好ましくは実質的にプロピレンおよびコモノマー、好ましくはエチレンからなる。重合媒体はまた実質的に、モノマーおよび実質的に不活性な溶媒または希釈剤からなる。

【0126】

本発明で記載される任意のプロセスにおいて、重合は単一の反応槽および/または工程で実施することができる。

【0127】

50

本発明で記載される任意のプロセスにおいて、生成される生成物の多くの成分は、ウェンら（マクロモル・ラピッド・コミュニケーション、2000年、第21巻、1103-07頁）が示すとおり<sup>1</sup>H-NMRで決定されるようにビニル鎖末端を有する。

【0128】

少なくともある態様には、化学式Iの活性メタロセン触媒を利用するプロピレン・ポリマーの調製用のプロセスが含まれる。このプロセスには、活性触媒系を重合媒体（モノマーを含む）と反応槽系で化合して、少なくとも10%、好ましくは少なくとも30%のポリプロピレン・マクロマーがビニル鎖末端を有する、プロピレン・モノマー単位を含むポリプロピレン・マクロマーを形成すること、および同じメタロセン化合物を重合媒体（同時にまたは連続してのいずれか、好ましくは同時に）反応槽系で化合してポリプロピレン・マクロマーのプロピレン・モノマー単位を含むプロピレン・ポリマーを形成することが含まれる。好ましくは、形成されたプロピレン・ポリマーも、例えばポリプロピレン・マクロマーの部分ではないプロピレン単位のような他のモノマー単位を含む。勿論、以下に述べるように、メタロセン化合物は、担持または非担持とすることができ、例えば単一反応槽において一度または何度も導入することができる。

10

【0129】

他の態様には、プロピレン・モノマー、コモノマー、および単一の活性メタロセン種からプロピレン・ポリマーを調製するためのプロセスが含まれる。そのプロセスには、第一部分のプロピレン・モノマーをメタロセン化合物と、ビニル鎖末端（好ましくは、少なくとも50%、より好ましくは少なくとも70%のこれらのマクロマーがビニル鎖末端を有するが）を有するマクロマーを形成するのに十分な時間をかけて接触させること、およびこのマクロマーおよび第二部分のモノマーを同じタイプのメタロセン化合物と、第一部分のモノマーに由来する単位を有するマクロマーのビニル鎖末端の数を減少させるのに十分な時間をかけて接触（プロセスの後でまたは同時にのいずれか、好ましくは同時に）させること、および第二部分のモノマーから由来する単位および第一部分のモノマーから由来する単位を有するマクロマーから形成された分枝を含む主鎖を有するプロピレン・ポリマーを形成することが含まれる。前述のプロセスは、それぞれが望ましいタイプのメタロセン化合物を含む担持触媒粒子を一回供給する融通性のある少なくともある態様において、多くの利点を有するが、これらの態様に限定されるものではない。これらの利点は、例えば触媒系それ自身の組成によって生成物における望ましい分枝の程度を容易に制御する性能、成分数を最小化することにより生成物の均一性を容易に得る性能、および高収率および望ましい特性、特に高い溶融強度（melt strength）で単一樣式の分子量分布を有するプロピレン・ポリマーを得る性能である。

20

30

【0130】

本発明で記載されるプロセスの1または2以上の態様において、得られるプロピレン・ポリマーは高い溶融強度を有する。プロピレン・ポリマーは、好ましくは特定の範囲内の溶融流動速度（melt flow rate: MFR）を有する。その範囲は、0.1 dg/分、0.5 dg/分、または1.0 dg/分の下限を有することができ、5000 dg/分、4000 dg/分、3000 dg/分、2000 dg/分、1000 dg/分、500 dg/分、または350 dg/分の上限を有することができ、溶融流動速度は任意の下限から任意

40

【0131】

驚くべきことに、例えば混合（例えば異なる）メタロセンが用いられるプロセスまたはプロピレン・モノマーおよびしばしばジエンまたはヘキセンのような分枝生成コモノマーを多段階または多反応槽において1または2以上のメタロセン触媒と接触させるプロセスのような異なるプロセスで生成されるものと比較して、プロピレン・モノマーが重合の間に本発明で記載されるメタロセン触媒系に接触するプロセスが、特異な特性をもつプロピレン・ポリマーを提供することが見出された。さらに、本発明で記載される特定タイプのメタロセン触媒により、例えばコモノマーの存在にもかかわらず得られる高い分子量のような、ある種の他のメタロセンを用いて達成できない予期せぬ優れた特性が得られること

50

が見出された。

【0132】

好ましい態様において、プロピレン・ポリマーを形成するためのプロピレン・モノマーおよび1または2以上のコモノマーの重合がスラリー重合プロセスで起こり、また溶媒が存在しないバルク・プロセスでも起こり得る。

【0133】

重合条件のある例示的で非限定的な例には、100 以下、好ましくは75 以下の反応槽温度、200 kPaから15,000 kPa、好ましくは600 kPaから4,000 kPaの圧力を用いることが含まれる。少なくとも1つの態様において、1gの担持メタロセン触媒系あたり2,000gを超えるプロピレン・ポリマーが生成される。他の態様において、1gの非担持メタロセン触媒系あたり6,000gのプロピレン・ポリマーが生成される。

10

【0134】

本発明のプロピレン・ポリマーは下記数式(式中、比は1.10(非ディメンジョン数)以上)に示すように2つのg'比をもつことになる。

【0135】

【数5】

$$\frac{g_{88-98}}{g_{20-60}} \geq 1.10$$

20

【0136】

上記式において、下付文字はGPC-DRIにおいて溶出したポリマーの重量%を示す。分子および分母において、g'は指定された溶出範囲における平均g'である。低分子量で溶出された低い%および高分子量で溶出された高い%を定義する。分子または分母の計算のために必要なデータポイントの最小限の数は20である。

【0137】

任意の与えられた溶出において、g'はイソタクティック・ポリプロピレン・ホモポリマーに対するポリマー試料の実質粘度の比として定義される。g'の測定は前述のようにしてなされる。

30

【0138】

本発明で記載される任意の態様において、上記式の適用により決定されるg'比は1.10、1.20、1.30、1.35、1.40、1.45、または1.50以上である。

【0139】

本発明のプロピレン・ポリマーの態様には他のプロピレン・ポリマーに比して高い溶融強度が含まれる。したがって、プロピレン・ポリマーおよび/またはその混合物は熱形成、発泡(foaming)、ブロー形成、および高い溶融強度が求められる他の応用に非常に適している。しかしながら、プロピレン・ポリマーおよび/またはその混合物は、熱形成、発泡、ブロー形成、押出しコーティング、溶融ブロー(melt blowing)、繊維紡績、潤滑油用(lube oils)の粘度改質剤、炭化水素燃料用のワックス結晶改質剤、可塑剤、ポリプロピレンの機能化、加工助剤、熱可塑性エラストマー、衝撃改質剤(impact modifiers)、コンパティビライザー(compatibilizers)、表面改質剤、可湿性ポリプロピレン、高密度ポリプロピレン、弾性ポリプロピレン、接着剤、加熱溶融接着剤、弾性繊維およびフィルム、およびフィルムの被膜のような様々な用途に用いることができる。プロピレン・ポリマーおよび他のポリマーおよび/または材料との混合物は、フィルム、繊維、シート、飾り板(plaque)、鍍、ベルト、タイヤ、テープ、織物、および他の大きさの物のような任意の作成品に用いることができる。プロピレン・ポリマーおよび他のポリマーおよび/または材料との混合物は、例えば医療用ガウン、および他の医療用衣服および応用のような放射線耐性用品に用いることができる。

40

50

## 【0140】

上述した、化学式 I で表されたキラルなメタロセンはイソタクティック・プロピレン・ポリマー調製用のラセミ体として用いることができる。それはまた、純粋な R または S 体として用いることもできる。光学活性なポリマーはこれらの純粋な立体異性体とともに調製することができる。好ましくはメタロセンのメソ体は、立体制御をもたらす中心（例えば、金属原子）を確保するために除去される。立体異性体の分離は既知の文献技術で達成できる。特定の製品についてはラセミ/メソ混合物を用いることもできる。

## 【0141】

メタロセン化合物は、主に  $\sigma$ -メチル脱離機構によってモノマーを重合し、多量のビニル鎖末端を含むプロピレン・マクロマーを形成すると考えられている。同じメタロセンがまた  $\sigma$ -ヒドリド脱離機構によって少量のビニル鎖末端を含むポリマーを形成すると考えられている。

## 【0142】

## 活性化剤

「共触媒 (cocatalyst)」および「活性化剤」は本発明において互換的に用いられ、例えば前に定義した任意のメタロセンのようなバルキーなりガンドの遷移金属化合物を活性化することができる任意の化合物または成分と定義される。アルモキサン (alumoxane) は活性化剤として用いることができる。様々な方法をアルモキサン調製のために用いることができ、それらの非限定的な例は米国特許 4,665,208 号、4,952,540 号、5,091,352 号、5,206,199 号、5,204,419 号、4,874,734 号、4,924,018 号、4,908,463 号、4,968,827 号、5,308,815 号、5,329,032 号、5,248,801 号、5,235,081 号、5,157,137 号、5,103,031 号、および欧州特許 EP-A-0561476 号、EP-B1-0279586 号、EP-A-0594-218 号、および国際特許 WO94/10180 号に記載されており、これら文献のそれぞれは参照により本発明に完全に取り込まれる。明確に視認できるメチルアルモキサンを用いることが好ましいであろう。曇ったまたはゲル化したアルモキサンは濾過して澄明な溶液にするか、または澄明なアルモキサンを懸濁した溶液からデカントすることができる。

## 【0143】

また記載されたプロセスにおいて、中性メタロセン化合物をイオン化する、ジメチルアニリニウム テトラキス (パーフルオロフェニル) ホウ素 (DICOPE) およびトリ (n-ブチル) アンモニウム テトラキス (ペンタフルオロフェニル) ホウ素のような中性またはイオン性のイオン化活性化剤または化合物が有用である。そのようなイオン化化合物は活性プロトン、または会合しているが、配位しておらず、またはイオン化化合物の残存イオンにただゆるく配位しているある種の他のカチオンを含むことができる。例えば、アルモキサンおよびイオン化活性化剤の組み合わせ (例えば、WO94/07928 号を参照) のような活性化剤の組み合わせも前記プロセスにおける使用が考慮される。

## 【0144】

非配位アニオンにより活性化されたメタロセン・カチオンを含む配位重合用のイオン性触媒の記述は、EP-A-0277003 号、EP-A-0277004 号、および米国特許 5,198,401 号、および WO92/00333 号の初期の仕事に認められる (本発明に参照により取り込まれる)。これらは、アルキル/ヒドリド基が遷移金属から引き抜かれて非配位アニオンにより遷移金属がカチオン性で電荷平衡になるように、メタロセン (ビス Cp およびモノ Dp) がアニオン前駆体によりプロトン化される好ましい調製方法を示唆している。

## 【0145】

「非配位アニオン」という用語は、そのカチオンに配位していないか、そのカチオンに非常に弱く配位しているのみのいずれかで、中性ルイス塩基により十分に置換されやすい状態にあるアニオンを意味する。「適合」非配位アニオンは、最初に形成された複合体が分解するとき中性に分解しないアニオンである。さらに、前記アニオンは、中性の 4 配

10

20

30

40

50

位メタロセン化合物およびそのアニオンからの中性の副生物を形成させないようにするために、アニオン性置換基または断片をカチオンに移動しない。この開示にしたがい有用な非配位アニオンは、適合性であり、イオン電荷を  $a + 1$  の状態に平衡化する点でメタロセン・カチオンを安定化するが、重合の間にエチレン性またはアセチレン性の不飽和モノマーによる置換を容認する十分な容易さを保持している。

【0146】

活性プロトンを含まないが、活性メタロセン・カチオンおよび非配位アニオンの両方を生成することができるイオン化イオン性化合物の使用も知られている。EP-A-0426637号およびEP-A-0573403号を参照されたい(参照により本発明に取り込まれる)。イオン性触媒を調製する他の方法では、例えばトリス(ペンタフルオロフェニル)ホウ素の使用のように、初めは中性ルイス酸であるが、メタロセン化合物とのイオン化反応でカチオンおよびアニオンを形成するイオン化アニオン前駆体を用いる。EP-A-0520732号を参照されたい(参照により本発明に取り込まれる)。追加重合用のイオン性触媒も、アニオン基とともに金属酸化基を含むアニオン前駆体を用いて遷移金属化合物の金属中心の酸化により調製できる。EP-A-0495375号を参照されたい(参照により本発明に取り込まれる)。

10

【0147】

金属リガンドが、標準的な条件下でイオン化引き抜きをできないハロゲン部分(例えば、ビス-インデニルジルコニウムジクロライド)を含む場合には、既知のアルキル化反応によって、それらはハロゲン化またはアルキル、リチウムまたはアルミニウム、アルキルアルモキサン、グリニヤール(Grignard)試薬などのような有機金属化合物とともに変換される。活性化アニオン性化合物の添加前または同時のアルキルアルミニウム化合物とジハロ置換メタロセン化合物の反応を記述する *in situ* プロセスについては、EP-A-0500944号およびEP-A1-0570982号を参照されたい(参照により本発明に取り込まれる)。

20

【0148】

触媒担体

本発明で参照されるメタロセンは、例えばタルク、無機酸化物、無機塩化物、およびポリオレフィンまたはポリマー性化合物のような樹脂性物質のような多孔性煤塵物質を用いて担持することができる。好ましい担持物質は周期律表の第2、3、4、5、13または14族の金属酸化物を含む多孔性無機酸化物である。シリカ、アルミナ、シリカ-アルミナ、およびこれらの混合物が特に好ましい。単独で、またはシリカ、アルミナ、またはシリカ-アルミナと組み合わせて用いることができる他の無機酸化物はマグネシア、チタニア、ジルコニアなどである。

30

【0149】

好ましくは担持物質は、約10から約700  $m^2/g$  の範囲の表面積、約0.1から約4.0  $cc/g$  の範囲の総孔容積、および約10から約200  $\mu m$  の範囲の平均粒子サイズを有する多孔性シリカである。より好ましくは、表面積が約50から約500  $m^2/g$  の範囲であり、孔容積が約0.5から約3.5  $cc/g$  であり、平均粒子サイズが約20から約200  $\mu m$  の範囲である。最も好ましくは、表面積が約100から約400  $m^2/g$  の範囲であり、孔容積が約0.8から約3.0  $cc/g$  であり、平均粒子サイズが約30から約100  $\mu m$  の範囲である。代表的な多孔性担持物質の平均孔サイズは10以上である。好ましくは、担持物質は50以上の平均孔径を有するものが用いられ、最も好ましくは約75から約350 の範囲である。約100 から約800 の温度で、任意の場所で約3時間から約24時間シリカを乾燥させることが望ましい。

40

【0150】

焼き(fumed)シリカおよび低表面積シリカも用いることができる。

【0151】

メタロセン、活性化剤および単体物質は任意の数の方法で化合することもできる。適当な担持技術は米国特許4,808,561号および4,701,432号に記載されてい

50

る（それぞれは参照により完全に本発明に取り込まれる）。好ましくは、米国特許 5, 240, 894号およびWO 94/28034号、WO 96/00243号およびWO 96/00245号（それぞれは完全に参照により本発明に取り込まれる）に記載のように、メタロセンおよび活性化剤は化合され、反応性生物はその多孔性担体物質に担持される。または、メタロセンは予め別々に活性化され、次に担体物質と化合される。メタロセンおよび活性化剤が別々に担持される場合には、好ましくはそれらは乾燥され、次に重合に用いる前に粉体として化合される。

#### 【0152】

多孔性担体に適用される反応溶液の全容積は、好ましくは多孔性担体の全容積の約4倍未満であり、より好ましくは多孔性担体の全容積の約3倍未満であり、さらにより好ましくは多孔性担体の全容積の約1倍より多く約2.5倍未満の範囲である。多孔性担体の全容積を測定する操作は当業者に周知である。好ましい方法は、触媒研究における実験方法、第1巻（アカデミック・プレス社、1968年、67-96頁）に記載されている。

10

#### 【0153】

メタロセン・カチオンおよび非配位アニオンを含むイオン性触媒の担持方法は、WO 91/09882号、WO 94/03506号、WO 96/04319号および米国特許 5,643,847号（参照により本発明に取り込まれる）に記載されている。前記方法は一般的に、大部分乾燥され脱水された従来からのポリマー性または無機性担体における物理吸収か、またはルイス酸が等価結合し、水酸基の水素がメタロセン化合物のプロトン化に利用されるために、無機酸化担体を含むシリカ中の残存水酸基を活性化するのに十分強いルイス酸である中性アニオン前駆体を用いることのいずれかを含む。

20

#### 【0154】

担持された触媒系は重合において直接用いることができるか、または触媒系は当該技術分野で周知の方法を用いて予め重合することができる。担持された触媒は具体的にはミネラル油中に懸濁液として添加される。予備重合に関する詳細は、米国特許 4,923,833号および4,931,825号、EP 0279863号およびEP 0354893号（これらのそれぞれは参照により本発明に完全に取り込まれる）を参照されたい。

#### 【0155】

本発明のプロピレン・ポリマーの調製のために、メタロセンの予備活性化が有利であり得る。例えば、連続反応槽への添加前のメタロセンの予備活性化により、2つの分離した流れ中のメタロセンおよび活性化剤の連続的な添加よりも高活性になることが当該技術分野では周知である。さらに、例えば活性化触媒組成物の過度のエイジングの回避のような、触媒効率の最大化のために予備接触時間を制御することは有利であり得る。

30

#### 【0156】

##### 実施例

##### 重合：実施例 1 - 12 および比較例（C1 - C6）

Rac-エチレンビス（4,7-ジメチルインデニル）ハフニウム ジメチルをボールダー・サイエンティフィック社（Boulder Scientific Company）から購入した（BSC 609-1-0001；MW = 525）。Rac-ジメチルシリルビス（インデニル）ハフニウム ジメチルをアルベマール社（Albemarle Corporation）から購入した。連続重合を0.5リッターのステンレス・スチール連続オートクレーブ反応槽で行った。この反応槽には攪拌機、蒸気加熱/水冷却装置、および圧力制御機が装備されている。溶媒、エチレン、およびプロピレンをマニホールドに入れる前にまず-15℃まで冷却し、次に反応槽へポンプで送った。乾燥ボックスでメタロセンをMAOまたはトリチルパーフルオロテトラフェニルボレートで予備活性化した。この触媒溶液を乾燥ボックスから分離したライン中の計量ポンプを通して反応槽に供給した。ヘキサンを保持時間を制御するために所望の速度で反応槽にポンプで送った。

40

#### 【0157】

反応槽に初めに溶媒を供給し、所望の温度に加熱し、設定圧力に制御した。モノマーおよび触媒を次に反応槽にポンプで送った。触媒供給速度は全ての運転について2.23×

50

10<sup>-7</sup>モル/分であった。攪拌機の速度は、反応槽が連続攪拌タンク反応槽条件で操作されるように十分に早くした。システムが定常状態に到達したとき、ポリマー試料をそれぞれ回収ボックスに20分間回収した。生成物を真空オープン中で乾燥した。350 psigの圧力および70から90の範囲の温度で反応を行った。重合のまとめを表1aおよび1bに示した。

【0158】

【表1】

表 1a.  
重合実施例 1-12

実施例	T (°C)	C <sub>3</sub> g/分	C <sub>2</sub> (SLPM)	C <sub>2</sub> /(C <sub>3</sub> +C <sub>2</sub> ) モル%	Yield グラム	Yield g/分	Conv C <sub>3</sub> %	Prod. g/モル/分 x10 <sup>6</sup>
1	70	10	0.4	6.98	180.88	9.03	86.4	40.5
2	70	10	0.8	13.04	202.66	10.16	93.2	45.5
3	70	10	1.6	23.08	242.67	12.10	102.5	54.2
4	80	10	0.8	13.04	192.79	9.59	87.96	43.0
5	90	10	0.8	13.04	182.17	9.10	83.46	40.8
6	85	10	1.2	16.94	395.0	8.8	77.29	39.34
7	85	10	1.6	21.38	477.8	10.6	89.90	47.59
8	115	14	1.6	90.70	1290.6	14.34	90.70	0.76
9	115	19.95	0.8	31.72	264.59	6.62	31.72	1.16
10	90	19.95	0.8	70.73	590	14.75	70.73	2.58
11	70	10	1.6	95.15	1011.31	11.24	95.15	0.6
12	70	19.95	0.8	29.51	553.83	6.15	29.51	0.48

各ポリマーのエチレン含量は FTIR で決定した。

【0159】

10

20

30

【表 2】

表 1b.  
重量比較例 1 - 6

		C <sub>3</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> /(C <sub>3</sub> +C <sub>2</sub> )	Yield	Yield	Conv C <sub>3</sub>	Prod.
実施例	T(C)	g/分	(SLPM)	モル%	グラム	g/分	%	Kg ポリマー /触媒ーモル
C1	70	10	0.4	6.35	186.9	9.35	89.42	1.74E+05
C2	70	10	0.8	11.95	216.9	10.85	99.45	2.01E+05
C3	70	10	1.6	21.34	266.4	13.32	112.8	2.47E+05
C4	60	10	0.8	11.95	224.7	11.24	103.0	2.09E+05
C5	80	10	0.8	11.95	211.7	10.58	97.04	1.96E+05
C6	90	10	0.8	11.95	203.71	10.19	93.40	1.89E+05

10

## 【0160】

## 結果

20

## A. コモノマー（エチレン）取り込み、溶融特性、およびガラス転移温度

それぞれのコポリマーに取り込まれたエチレン重量%を表2にまとめる。エチレン取り込みは、供給原料中のエチレン濃度が上昇するに従い上昇する。溶融ピークはエチレン重量%が上昇するに従い低下する。2群のデータ有意に異なるとは見えない。溶融熱はまたエチレン含量が上昇するに従い低下し、同様にこの群と低変換ポリマーの間にはあまり違いはない。

## 【0161】

【表 3】

表 2

実施例	重量%エチレン	DSC	
		Tg(°C)	Tm/OHm (a)
1	6.76		122.3/53.2
2	11.7		115.8/37.1
3	15.8	-24.1	100.9/42.9
4	13.5	-18.9	107.1/37.8
5	12.8	-24.5	95.0/30.7
6	20.5	-17.5(DMTA) -26.7	85.4/42.7
7	19.3	-21 (DMTA) -25.5	75/14.5(b)
8		-35.9	49.4/12.9(b)
10	5.5		110.7/50.6
11	19.9		95.9/26.1
12	4.2	-28	124.5/32.6
C1	5.4	-16.4	102.2/39.0
C2	10.6	-24.2	50.5/27.0
C3		-33.2	52.9/7.5
C4	9.6	-23.7	52.1/27.2
C5	12.3	-24.0	~60/11
C6	12.3	-24.6	49.5/17.2

(a) Tm 及び ΔHm は別記される場合を除き、第一溶融物のものである

(b) 第二溶融物

【0162】

B. GPC - 3D : 分子量モーメントおよび組成物分布

g' とともに分子量モーメントを表 3 に示す。しばしば、g' は「分枝指標」と記載されるが、この作業では「モノマー指標」と考えるほうがよい。

【0163】

10

20

30

40

【表 4】

表 3.  
GPC-3D 結果のまとめ

実施例	分子量モーメント(k)			Mz/Mw	g' g' 88-98: g' 20-60
	M <sub>N</sub>	M <sub>w</sub>	M <sub>z</sub>		
1	32.1	71.5	145.4	2.03	0.99 0.99
2	26.1	65.3	112.9	1.73	0.965 1.16
3	32.7	87.2	199.0	2.28	1.30 1.66
4	16.2	35.1	66.9	1.91	1.03
5	7.3	18.2	37.5	2.06	1.10
6	16.3	40.2	94.8	2.34	1.13 1.44
7	15.0	40.6	94.9	2.34	1.27 1.59
8	3.89	9.56	16.40	—	1.07
9	2.29	8.09	15.11	—	0.94
10	14.4	32.0	52.5	1.64	1.00
11	48.7	104.8	183.1	1.75	1.01 0.98
12	24.7	90.2	230.0	2.55	1.30
C1	57.4	116.1	167.9	1.45	1.086
C2	52.1	101.5	151.4	1.49	1.137 0.97
C3	47.6	89.3	131.8	1.48	1.22 0.97
C4	50.5	97.1	147.3	1.52	1.15
C5	32.8	64.7	101.8	1.57	1.128
C6	22.2	31.3	74.0	2.36	1.10

10

20

30

40

【0164】

これらのモノマーについて測定した平均 g' の一覧を表 3 に示すが、プロット g' 対 log MW の異常な形状を捉えることはできない。そのようなプロットは図に示される。

50

g' は分布の低分子量端で1以下であることがわかる。媒体と高モノマー変換とモノマーについて、g' は分子量の上昇に従い上昇し、いくつかのケースでは非常に急に上昇する。

【0165】

本発明の具体的な態様を詳細に述べてきたが、本発明の本質および範囲を離れずに様々な他の設計変更が当業者にとって明らかであり、容易になり得ることが理解できるであろう。したがって、ここに添付したクレームの範囲が本発明に示した実施例および詳細な説明に限定されることが意図されるものではなく、本発明にある特許性のある新規性の全ての特徴を、本発明が属する技術分野の当業者によりこれらの均等物として取り扱われるであろう全ての特徴を含めてクレームが包含すると解釈される。

10

【0166】

本発明に引用される全ての特許、試験操作、および他の文書は、優先権のある文書も含めて、開示が本発明と不一致ではない範囲にまで、そのような取り込みが許容される全ての裁判権のために参照により完全に取り込まれる。

【0167】

数字の下限および数字の上限が本発明に示されている場合には、任意の下限から任意の上限までの範囲が考慮されている。

【図面の簡単な説明】

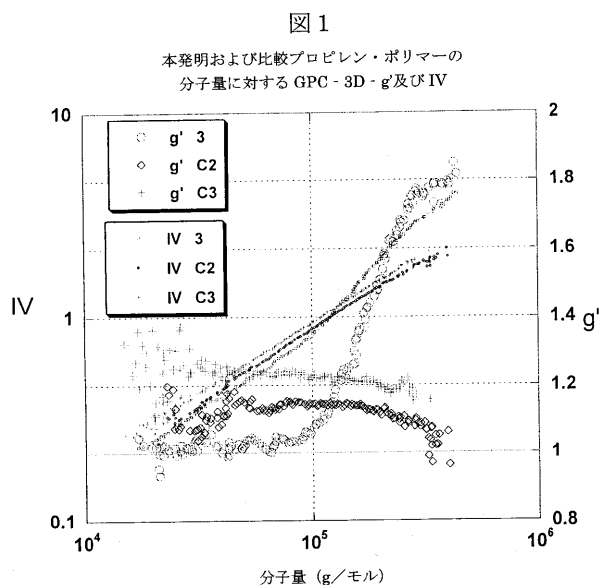
【0168】

【図1】比較のプロピレン・ポリマーに対する本発明のプロピレン・ポリマーについて分子量およびg'の比較を示す図である。

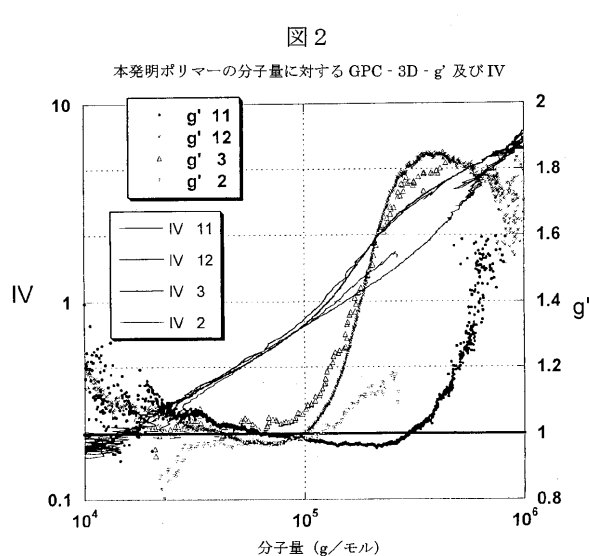
20

【図2】本発明のプロピレン・ポリマーについて分子量およびg'を示す図である。

【図1】



【図2】



【手続補正書】

【提出日】平成18年1月31日(2006.1.31)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】請求項1

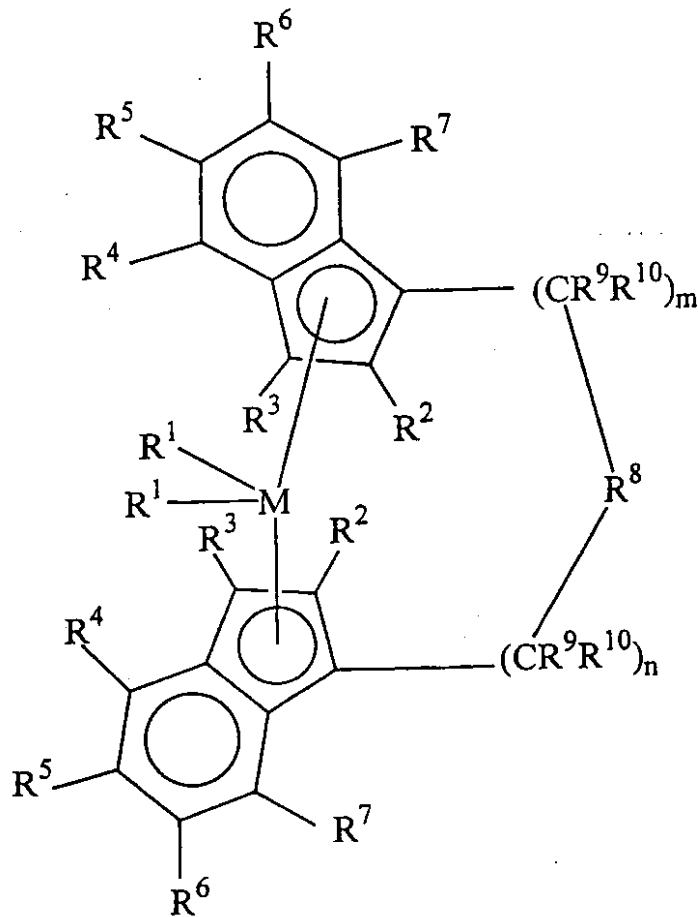
【補正方法】変更

【補正の内容】

【請求項1】

プロピレン・コポリマーを調製するためのプロセスであって、前記プロセスは、下記化学式

【化1】

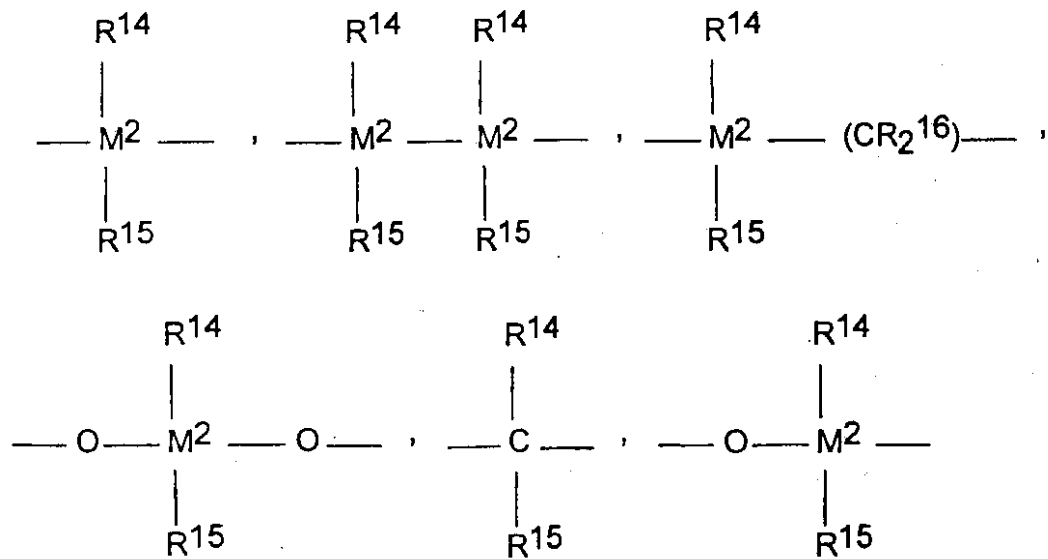


(上記式中、 $M$ は周期律表の第4、5、または6族の金属であり、

$R^1$ は、同一または異なり、水素原子、 $C_1 - C_{10}$ のアルキル基、 $C_1 - C_{10}$ のアルコキシ基、 $C_6 - C_{10}$ のアリール基、 $C_6 - C_{10}$ のアリーロキシ基、 $C_2 - C_{10}$ のアルケニル基、 $C_7 - C_{40}$ のアリールアルキル基のいずれか1つであり、好ましくは1または2以上のヒドロカルビル、トリ(ヒドロカルビル)シリル基またはヒドロカルビル、トリ(ヒドロカルビル)シリルヒドロカルビル基で任意に置換された $C_7 - C_{10}$ アリールアルキル基、 $C_7 - C_{40}$ アルキルアリール基、 $C_8 - C_{40}$ アリールアルケニル基、ハロゲン原子、または共役ジエンであり、前記ジエンは水素を除き30以下の原子を含み、

$R^2$ は、同一または異なり、水素原子、ハロゲン原子、ハロゲン化されてもよい $C_1 - C_{10}$ のアルキル基、ハロゲン化されてもよい $C_6 - C_{10}$ のアリール基、 $C_2 - C_{10}$ のアルケニル基、 $C_7 - C_{40}$ のアリールアルキル基のいずれか1つであり、好ましくは $C_7 - C_{10}$ アリールアルキル基、 $C_7 - C_{40}$ アルキルアリール基、 $C_8 - C_{40}$ アリールアルケニル基、 $-NR_2^{17}$ 、 $-SR^{17}$ 、 $-OR^{17}$ 、 $-OSiR_3^{17}$ または $-PR_2^{17}$ 基(式中、 $R^{17}$ はハロゲン原子、 $C_1 - C_{10}$ のアルキル基、または $C_6 - C_{10}$ のアリール基のいずれか1つである)であ

り、  
 $R^3$  は  $R^1$  と同様に定義され、  
 $R^8$  は水素原子、または下記化学式  
 【化 2】



(上記式中、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ および $R^{16}$ は、同一または異なり、水素原子、ハロゲン原子、 $C_1 - C_{20}$ の分枝状または直鎖状アルキル基、 $C_1 - C_{20}$ のフルオロアルキルまたはシラルキル(silaalkyl)基、 $C_6 - C_{30}$ のアリール基、 $C_6 - C_{30}$ のフルオロアリール基、 $C_1 - C_{20}$ のアルコキシ基、 $C_2 - C_{20}$ のアルケニル基、 $C_7 - C_{40}$ のアリールアルキル基、 $C_8 - C_{40}$ アリールアルケニル基、 $C_7 - C_{40}$ アルキルアリール基、または $R^{14}$ 、 $R^{15}$ が結合する原子と共に環を形成し、

$M^2$ は炭素である。)で表され、

$R^9$ および $R^{10}$ は、同一または異なり、 $R^1$ と同様の定義を有し、

$R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ および $R^7$ は、同一または異なり、少なくとも $R^4$ および $R^7$ のいずれか一方は水素原子ではなく、 $R^4$ および $R^7$ が $C_1$ の場合、 $M$ がハフニウムであることを条件として $R^1$ と同様の定義を有する。 $m$ および $n$ は同一または異なり、0、1または2である。

)で表される活性化剤とメタロセンとの生成物の存在下でプロピレンおよび $C_2$ および $C_4 - C_{10}$ から選択されるモノマーを重合することを含むことを特徴とするプロセス。

## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.  
PCT/US2004/008069

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08F210/06		
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) 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, 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	GALIMBERTI, MAURIZIO ET AL: "Metallocenes for Ethene/Propene Copolymerizations with High Product of Reactivity Ratios" MACROMOLECULES , 32(24), 7968-7976 CODEN: MAMOBX; ISSN: 0024-9297, 1999, XP002286818 example 16	1-18
Y	WO 02/090399 A (ARNOLD MANFRED ; HAKALA KIMMO (FI); LEHMUS PETRI (FI); BOREALIS TECH O) 14 November 2002 (2002-11-14) the whole document	1-18
Y	EP 0 682 042 A (MITSUI PETROCHEMICAL IND) 15 November 1995 (1995-11-15) the whole document	1-18
	----- -/--	
<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 2 July 2004		Date of mailing of the international search report 16/07/2004
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 Balmer, J-P

2

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2004)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No  
 PCT/US2004/008069

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 643 078 A (SPHERILENE SRL) 15 March 1995 (1995-03-15) the whole document	1-18
Y	RESCONI, LUIGI ET AL: "Diastereoselective Synthesis, Molecular Structure, and Solution Dynamics of meso- and rac-Ethylenebis(4,7-dimethyl-5- indenyl)zirconium Dichloride Isomers and Chain Transfer Reactions in Propene Polymerization with the rac Isomer" ORGANOMETALLICS, 15(23), 5046-5059 CODEN: ORGND7; ISSN: 0276-7333, 1996, XP002286819 the whole document	1-18
Y	US 5 304 614 A (ANTBERG MARTIN ET AL) 19 April 1994 (1994-04-19) the whole document	1-18
Y	US 6 143 846 A (HERRMANN HANS-FRIEDRICH ET AL) 7 November 2000 (2000-11-07) the whole document	1-18
Y	EP 0 575 875 A (SPHERILENE SRL) 29 December 1993 (1993-12-29) the whole document	1-18

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/US2004/008069

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 02090399	A	14-11-2002	EP 1401896 A1	31-03-2004
			EP 1395621 A1	10-03-2004
			WO 02090399 A1	14-11-2002
			WO 02090400 A1	14-11-2002
EP 0682042	A	15-11-1995	DE 69421167 D1	18-11-1999
			DE 69421167 T2	27-04-2000
			EP 0682042 A1	15-11-1995
			US 5677408 A	14-10-1997
			CA 2125247 A1	08-12-1994
			CA 2155016 A1	01-06-1995
			CN 1103405 A ,B	07-06-1995
			CN 1116852 A ,B	14-02-1996
			CN 1249312 A	05-04-2000
			DE 69426043 D1	09-11-2000
			DE 69426043 T2	10-05-2001
			DE 69427999 D1	20-09-2001
			DE 69427999 T2	04-04-2002
			EP 1070729 A2	24-01-2001
			EP 0629632 A2	21-12-1994
			EP 0812854 A2	17-12-1997
			WO 9514717 A1	01-06-1995
			JP 3432020 B2	28-07-2003
			JP 7196734 A	01-08-1995
			JP 2003176320 A	24-06-2003
			JP 2004099906 A	02-04-2004
			US 5658997 A	19-08-1997
			US 5705584 A	06-01-1998
			US 5629254 A	13-05-1997
			US 5723640 A	03-03-1998
			US 5710223 A	20-01-1998
US 5936053 A	10-08-1999			
EP 0643078	A	15-03-1995	IT MI931960 A1	13-03-1995
			AU 690127 B2	23-04-1998
			AU 7286994 A	23-03-1995
			BR 9403069 A	02-05-1995
			CA 2131940 A1	14-03-1995
			CN 1308090 A	15-08-2001
			CN 1105674 A ,B	26-07-1995
			CN 1149586 A	14-05-1997
			DE 69432040 D1	27-02-2003
			DE 69432040 T2	14-08-2003
			EP 0643078 A2	15-03-1995
			ES 2188600 T3	01-07-2003
			FI 944193 A	14-03-1995
			IL 110905 A	08-08-2001
			JP 7165813 A	27-06-1995
			RU 2161627 C2	10-01-2001
			TR 27973 A	07-11-1995
US 5585448 A	17-12-1996			
US 5886123 A	23-03-1999			
US 5304614	A	19-04-1994	AU 659218 B2	11-05-1995
			AU 2639592 A	22-04-1993
			CA 2080576 A1	16-04-1993
			EP 0537686 A1	21-04-1993
			JP 3394997 B2	07-04-2003

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/US2004/008069

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5304614	A	JP 5306304 A	19-11-1993
		ZA 9207905 A	21-04-1993
US 6143846	A	07-11-2000	
		DE 19729833 A1	14-01-1999
		DE 59804026 D1	13-06-2002
		EP 0890584 A1	13-01-1999
		ES 2176859 T3	01-12-2002
		JP 11100413 A	13-04-1999
		US 6331590 B1	18-12-2001
EP 0575875	A	29-12-1993	
		IT 1262949 B	22-07-1996
		IT 1262950 B	22-07-1996
		IT 1255513 B	09-11-1995
		AT 195326 T	15-08-2000
		AU 4128193 A	23-12-1993
		BR 9302392 A	11-01-1994
		CA 2098763 A1	19-12-1993
		CN 1083490 A , B	09-03-1994
		CZ 9301193 A3	19-01-1994
		DE 69329170 D1	14-09-2000
		DE 69329170 T2	29-03-2001
		DK 575875 T3	18-09-2000
		EP 0575875 A2	29-12-1993
		ES 2149792 T3	16-11-2000
		FI 932802 A	19-12-1993
		GR 3034738 T3	31-01-2001
		HU 66787 A2	28-12-1994
		IL 106042 A	09-05-1999
		JP 3330424 B2	30-09-2002
		JP 6080713 A	22-03-1994
		NO 932238 A	20-12-1993
		PT 575875 T	31-01-2001
		RU 2132229 C1	27-06-1999
		US 6034196 A	07-03-2000
		AT 164169 T	15-04-1998
		CA 2137777 A1	23-12-1993
		CN 1087097 A , B	25-05-1994
		DE 69317566 D1	23-04-1998
		DE 69317566 T2	24-09-1998
		WO 9325591 A1	23-12-1993
		EP 0647243 A1	12-04-1995
		ES 2115061 T3	16-06-1998
FI 945873 A	14-12-1994		
JP 8501325 T	13-02-1996		
NO 944884 A	16-12-1994		
RU 2118962 C1	20-09-1998		
US 5565533 A	15-10-1996		
ZA 9304288 A	17-01-1994		

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, 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, 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

(74)代理人 100138519

弁理士 奥谷 雅子

(74)代理人 100120145

弁理士 田坂 一朗

(74)代理人 100122839

弁理士 星 貴子

(74)代理人 100133547

弁理士 木戸 基文

(72)発明者 ブラント、パトリック

アメリカ合衆国、テキサス州 77586、シーブルック、ショーウッド 1038

Fターム(参考) 4J128 AA01 AB00 AC01 AC28 AD07 AD13 BA01B BB01B BC12B BC25B