

(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2013-507492

(P2013-507492A)

(43) 公表日 平成25年3月4日(2013.3.4)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8F 4/02 (2006.01)	CO8F 4/02	4J015
CO8F 4/654 (2006.01)	CO8F 4/654	4J128
CO8F 10/00 (2006.01)	CO8F 10/00 510	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 30 頁)

(21) 出願番号	特願2012-533459 (P2012-533459)	(71) 出願人	503191287
(86) (22) 出願日	平成22年10月18日 (2010.10.18)		中国石油化工股▲ふん▼有限公司
(85) 翻訳文提出日	平成24年6月7日 (2012.6.7)		中華人民共和国100728北京市朝陽区
(86) 国際出願番号	PCT/CN2010/001632		朝陽門北大街22號
(87) 国際公開番号	W02011/044761		
(87) 国際公開日	平成23年4月21日 (2011.4.21)		
(31) 優先権主張番号	200910235562.3		
(32) 優先日	平成21年10月16日 (2009.10.16)		
(33) 優先権主張国	中国 (CN)		
(31) 優先権主張番号	200910235563.8		
(32) 優先日	平成21年10月16日 (2009.10.16)		
(33) 優先権主張国	中国 (CN)		
(31) 優先権主張番号	200910235564.2		
(32) 優先日	平成21年10月16日 (2009.10.16)		
(33) 優先権主張国	中国 (CN)		

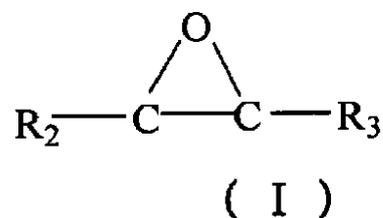
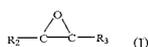
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 オレフィン重合触媒のための担体、その製造方法及びその利用方法

(57) 【要約】

球状のマグネシウム化合物は、少なくとも以下の組成物の反応生成物を含む：(a) $MgX_{2-n}R_n$ の一般化学式で表されるハロゲン化マグネシウム (X は独立して Cl 又は Br、R は独立して $C_1 - C_{14}$ アルキル基、 $C_6 - C_{14}$ アリル基、 $C_1 - C_{14}$ アルコキシ基、又は、 $C_6 - C_{14}$ アリルオキシ基、且つ、n は 0 又は 1 である)、(b) アルコール化合物、及び、(c) 以下の一般化学式 (I) で表されるエポキシ化合物 (R_2 及び R_3 は独立して水素、 $C_1 - C_5$ 直鎖アルキル基若しくは分枝鎖アルキル基、又は、 $C_1 - C_5$ 直鎖ハロアルキル基若しくは分枝鎖ハロアルキル基である)。このマグネシウム化合物は、特徴的な DSC 曲線及び X 線回析像を有しており、オレフィン重合触媒のための担体として用いられ得る。

【化 1】



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも以下の組成物の反応生成物を含むことを特徴とする粒子球状のマグネシウム化合物：

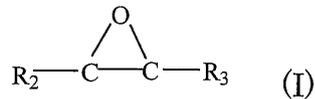
(a) $MgX_2 \cdot nR_n$ の一般化学式で表されるハロゲン化マグネシウム (X は独立して Cl 又は Br、R は独立して $C_1 - C_{14}$ アルキル基、 $C_6 - C_{14}$ アリル基、 $C_1 - C_{14}$ アルコキシ基、又は、 $C_6 - C_{14}$ アリルオキシ基、且つ、n は 0 又は 1 である)

(b) アルコール化合物、及び、

(c) 以下の一般化学式 (I) で表されるエポキシ化合物：

10

【化 1】



(R₂ 及び R₃ は独立して水素、 $C_1 - C_5$ 直鎖アルキル基若しくは分枝鎖アルキル基、又は、 $C_1 - C_5$ 直鎖ハロアルキル基若しくは分枝鎖ハロアルキル基である)。

【請求項 2】

上記のアルコール化合物は、一般化学式 R_1OH (R₁ は独立して $C_1 - C_{12}$ アルキル基、 $C_3 - C_{10}$ シクロアルキル基、 $C_7 - C_{12}$ アラルキル基、又は、 $C_6 - C_{10}$ アリル基である) で表される少なくとも一つのアルコール化合物であることを特徴とする請求項 1 に記載のマグネシウム化合物。

20

【請求項 3】

R₁ が $C_1 - C_8$ アルキル基であることを特徴とする請求項 2 に記載のマグネシウム化合物。

【請求項 4】

上記のハロゲン化マグネシウムは、二塩化マグネシウムであることを特徴とする請求項 1 ~ 3 の何れか 1 項に記載のマグネシウム化合物。

【請求項 5】

R₂ 及び R₃ は、単独で又は個別で、水素、 $C_1 - C_3$ アルキル基又は $C_1 - C_3$ ハロアルキル基を示していることを特徴とする請求項 1 ~ 4 の何れか 1 項に記載のマグネシウム化合物。

30

【請求項 6】

ハロゲン化マグネシウム 1 モルあたりに用いられる化合物 (2) の量が 4 モル ~ 40 モルの範囲内であり、且つ、用いられる化合物 (3) の量が 1 モル ~ 10 モルの範囲内であるマグネシウム化合物の形態であることを特徴とする請求項 1 ~ 5 の何れか 1 項に記載のマグネシウム化合物。

【請求項 7】

ハロゲン化マグネシウム 1 モルあたりに用いられる化合物 (2) の量が 6 モル ~ 20 モルの範囲内であり、且つ、用いられる化合物 (3) の量が 2 モル ~ 6 モルの範囲内であることを特徴とする請求項 6 に記載のマグネシウム化合物。

40

【請求項 8】

$5^\circ \sim 15^\circ$ の 2° 角度の範囲内において、少なくとも二つの回析線が存在し、最も強い回析線が $10.0 \pm 0.4^\circ$ の回析角 2° に存在し、二番目に強い回析線が $10.5^\circ \sim 12.5^\circ$ の回析角 2° に存在し、二番目に強い回析線が最も強い回析線の少なくとも 0.2 倍の強度であることにより特徴付けられる特徴的な X 線回析像を有することを特徴とするマグネシウム化合物。

【請求項 9】

上記マグネシウム化合物の上記の X 線回析像は、さらに、 $5^\circ \sim 15^\circ$ の 2° 角度の範囲内において存在する回析線のうち、最も強い回析線及び二番目に強い回析線以外の回析

50

線が、最も強い回析線の少なくとも0.2倍の強度であることを特徴とする請求項8に記載のマグネシウム化合物。

【請求項10】

上記マグネシウム化合物の上記のX線回析像には、さらに、 $15^{\circ} \sim 32^{\circ}$ の2角度の範囲内において、 $20^{\circ} \sim 21^{\circ}$ の2角度の範囲内でピーク最大値を有する幅広い回析ピークが存在することを特徴とする請求項8又は9に記載のマグネシウム化合物。

【請求項11】

上記マグネシウム化合物の上記のX線回析像には、さらに、 $15^{\circ} \sim 32^{\circ}$ の2角度の範囲内において、 $20^{\circ} \sim 21^{\circ}$ の2角度の範囲内でピーク最大値を有する幅広い回析ピーク、並びに、 $16.5 \pm 0.4^{\circ}$ 及び/又は $25.6 \pm 0.4^{\circ}$ の2角度に少なくとも一つのショルダーピークが存在することを特徴とする請求項8又は9に記載のマグネシウム化合物。

10

【請求項12】

二番目に強い回析線が $11.5 \pm 0.4^{\circ}$ の回析角度2に存在することを特徴とする請求項8に記載のマグネシウム化合物。

【請求項13】

マグネシウム化合物のDSCプロファイルは、 $70 \sim 250$ の温度の範囲内に明確な発熱ピークを有し、

上記の発熱ピークは $100 \sim 220$ の温度でピーク最大値を有し、且つ、 40 J/g 以上の大きさの発熱エンタルピーに相当することを特徴とするマグネシウム化合物。

20

【請求項14】

上記マグネシウム化合物のDSCプロファイルは、上記の発熱ピークのピーク最大値が、 $100 \sim 200$ の温度範囲に現れることを特徴とする請求項13に記載のマグネシウム化合物。

【請求項15】

上記マグネシウム化合物のDSCプロファイルは、上記の発熱ピークのピーク最大値が、 $130 \sim 210$ の温度範囲に現れることを特徴とする請求項13に記載のマグネシウム化合物。

【請求項16】

上記マグネシウム化合物のDSCプロファイルは、上記の発熱ピークのピーク最大値が、 $130 \sim 200$ の温度範囲に現れることを特徴とする請求項13に記載のマグネシウム化合物。

30

【請求項17】

上記マグネシウム化合物のDSCプロファイルは、上記の発熱ピークのピーク最大値が、 100 J/g 以上の大きさの発熱エンタルピーに相当することを特徴とする請求項13に記載のマグネシウム化合物。

【請求項18】

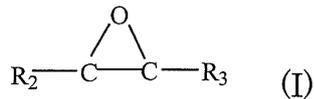
以下の工程を含むことを特徴とする請求項1～17の何れか1項に記載のマグネシウム化合物を製造するためのプロセス：

a) 容器内(好ましくは密閉容器内)にて $\text{MgX}_{2-n}\text{R}_n$ の一般化学式で表されるハロゲン化マグネシウム、アルコール化合物、及び、任意で不活性液体媒体を混合し、こうして得られる混合物を $30 \sim 160$ の温度に加熱し、且つ、反応させることにより、ハロゲン化マグネシウム-アルコール付加体溶液を形成する工程、

40

b) 上記のハロゲン化マグネシウム-アルコール付加体溶液と、以下の一般化学式(I)で示されるエポキシ化合物とを $30 \sim 160$ の温度条件下で反応させ、球状の担体を形成する工程、

【化 2】



(R、X、R₂ 及び R₃ は請求項 1 にて定義されたもの)。

【請求項 19】

以下の少なくとも一つを特徴とする請求項 18 に記載のプロセス：

- 上記のアルコール化合物は、一般化学式 R₁OH (R₁ は C₁ - C₁₂ アルキル基、C₃ - C₁₀ シクロアルキル基、C₇ - C₁₂ アラルキル基、又は、C₆ - C₁₀ アリル基である) で表される少なくとも一つのアルコール化合物である。 10
- 上記のハロゲン化マグネシウムは二塩化マグネシウムである。
- 上記の一般化学式 (I) において、R₂ 及び R₃ は、単独で又は個別で、水素、C₁ - C₃ アルキル基又は C₁ - C₃ ハロアルキル基である。
- 上記の不活性液体媒体は工程 a) で用いられ、その不活性液体媒体の量が、ハロゲン化マグネシウム 1 モルあたり 1 / 3 L ~ 20 L である。
- 用いられる上記のアルコール化合物の量は、ハロゲン化マグネシウム 1 モルに対して、4 モル ~ 40 モルの範囲内であり、且つ、用いられる上記のエポキシ化合物の量は、ハロゲン化マグネシウム 1 モルに対して、1 モル ~ 10 モルである。 20

【請求項 20】

以下の少なくとも一つを特徴とする請求項 18 に記載のプロセス：

- 上記の不活性液体媒体は工程 a) で用いられ、その不活性液体媒体の量が、ハロゲン化マグネシウム 1 モルあたり 2 / 3 L ~ 10 L である。
- 用いられる上記のアルコール化合物の量は、ハロゲン化マグネシウム 1 モルに対して、6 モル ~ 20 モルの範囲内であり、且つ、用いられる上記のエポキシ化合物の量は、ハロゲン化マグネシウム 1 モルに対して、2 モル ~ 6 モルである。 30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

〔関連出願の相互援用〕

本願は、2009年10月16日に 出願された中国特許出願第200910235562.3号、中国特許出願第200910235563.8号、中国特許出願第200910235564.2号、及び、中国特許出願第200910235565.7号に基づく優先権を主張し、その全ての内容及び全ての目的を本願に援用する。 30

【0002】

〔技術分野〕

本発明は、オレフィン重合のための触媒組成物を製造するために有用な担体、それを製造するための方法、及び、その利用方法に関する。特に、本発明は、ハロゲン化マグネシウム - アルコール付加体溶液と、エポキシ化合物との反応により得られる、新しい球状のマグネシウム化合物の担体、その製造方法及びその利用方法に関する。 40

【0003】

〔背景技術〕

オレフィン重合のための触媒組成物の製造に有用な活性ハロゲン化マグネシウム担体は、当技術分野においてよく知られたものである。一般的な活性ハロゲン化マグネシウム担体は、ハロゲン化マグネシウム及びアルコールの付加体であり、一般的に、球状の粒子の形態を有する。球状の触媒組成物は、ハロゲン化マグネシウム - アルコール付加体担体と、ハロゲン化チタンのようなチタン化合物及び電子供与体化合物との反応により得られる。上記の触媒組成物をオレフィン重合 (特に、プロピレンの重合) に用いる場合、上記の触媒組成物は、高い重合活性と、高い立体特異性を示し、結果として得られる重合体は良好な粒子形態を有する。 50

【0004】

これまで公開されているハロゲン化マグネシウム - アルコール付加体担体は、一般的に、ハロゲン化マグネシウム及びアルコールのみから構成される。一部の公開されているハロゲン化マグネシウム - アルコール付加体担体は、さらに、微量の水を含んでいる。上記のハロゲン化マグネシウム - アルコール付加体担体は、スプレー乾燥プロセス、スプレー冷却プロセス、高圧押出プロセス、又は、高速攪拌プロセスのような既知のプロセスにより製造され得る。例えば、米国特許第4,421,674号、米国特許第4,469,648号、国際特許第8707620号、国際特許第9311166号、米国特許第5,100,849号、米国特許第6,020,279号、米国特許第4,399,054号、欧州特許第0395383号、欧州特許公開第700936号、中国特許第1034736号、中国特許第1463990号、中国特許第1580136号、米国特許第6,127,304号、及び、米国特許第6,323,152号を参照のこと。

10

【0005】

国際特許公開第98/44009号には、化学式 $MgCl_2 \cdot mROH \cdot nH_2O$ の付加体が開示されている (R は $C_1 - C_{10}$ アルキル基、 $2 \leq m \leq 4$ 、及び、 $0 \leq n \leq 7$)。この付加体の X 線回析像は、 5° と 15° との間の 2θ 回析角度の範囲内において、 $8.8 \pm 0.2^\circ$ 、 $9.4 \pm 0.2^\circ$ 及び $9.8 \pm 0.2^\circ$ の 2θ 回析角度に三つの主要な回析線が存在し、最も強い回析線は $8.8 \pm 0.2^\circ$ の 2θ 回析角度の回析線であり、他の二つの回析線の強度は、最も強い回析線の強度の少なくとも 0.2 倍であることを特徴としている。上述の X 線回析像に加えて、さらに、上記の付加体は、示差走査熱量測定 (DSC) のプロファイルによって特徴付けられ、そのプロファイルは、 90° 未満の温度にピークが存在しないか、 90° 未満にピークが存在する場合でも、このピークに関する溶融エンタルピーは、総溶融エンタルピーの 30% 未満である。

20

【0006】

国際特許公開第2003/082930号には、化学式 $MgCl_2 \cdot mEtOH$ の付加体が開示されている ($2.5 \leq m \leq 3.2$)。この付加体は、付加体の総重量に対して 1 質量% 以下の水を含んでいる。この付加体の X 線回析像は、 5° と 15° との間の 2θ 回析角度の範囲内において、 $8.8 \pm 0.2^\circ$ 、 $9.4 \pm 0.2^\circ$ 及び $9.8 \pm 0.2^\circ$ の 2θ 回析角度に三つの主要な回析線が存在し、最も強い回析線は $8.8 \pm 0.2^\circ$ の 2θ 回析角度の回析線であり、他の二つの回析線の強度は、最も強い回析線の強度の少なくとも 0.2 倍であることを特徴としている。この付加体の DSC プロファイルは、 109° を超える高い溶融温度ピーク、及び、そのピークに関する $103 J/g$ 又はそれより低い溶融エンタルピーにより特徴付けられる。

30

【0007】

国際特許公開第2004/026920号には、化学式 $MgCl_2 \cdot mEtOH \cdot nH_2O$ の付加体が開示されている ($3.4 \leq m \leq 4.4$ 、及び、 $0 \leq n \leq 7$)。この付加体の X 線回析像は、 5° と 10° との間の 2θ 回析角度の範囲内において、 $9.3 \pm 0.2^\circ$ 及び $9.9 \pm 0.2^\circ$ の 2θ 回析角度に少なくとも二つの回析線が存在し、最も強い回析線は $9.3 \pm 0.2^\circ$ の 2θ 回析角度の回析線であり、他方の回析線の強度は、最も強い回析線の強度の 0.4 倍未満であることを特徴としている。この付加体の DSC プロファイルは、 $90^\circ \sim 105^\circ$ の範囲内で一つのみの溶融ピークが存在するということにより特徴付けられる。

40

【0008】

上述のハロゲン化マグネシウム - アルコール 2 成分付加体担体に加えて、先行技術文献には、他の形態の活性ハロゲン化マグネシウムについても開示されている。例えば、中国特許第1922212号には、ハロゲン化チタンを伴う、環状エーテル及びアルコールのハロゲン化マグネシウム溶液の反応により得られる担体が開示されている。中国特許公開第101190953号には、金属ハロゲン化物の存在下における、 $C_1 - C_5$ アルコールの、粉末状マグネシウムとの反応により形成されるマグネシウムを含有する付加体担体が開示されている。中国特許第1590415号には、金属ハロゲン化物の存在下において、均質なマグネシウム化合物溶液を形成するために、 $C_2 - C_4$ 低級アルコールと、粉末状マグネシウムとを反応させ、且つ、球状のシリカ担体上にマグネシウム化合物を支持することにより、得ら

50

れる複合担体が開示されている。中国特許第1016422号、中国特許第1177868号、中国特許公開第101056894号、米国特許第4,727,051号、中国特許第1255436号、米国特許第5,034,361号、米国特許第5,849,655号、米国特許第5,817,591号、及び、米国特許第4,469,648号には、出発原料としてアルコキシマグネシウムを用いることにより得られる活性二塩化マグネシウムが開示されている。

【0009】

〔発明の概要〕

入念な研究の末、本発明者は、新規の球状のマグネシウム化合物が、ハロゲン化マグネシウム - アルコール付加体溶液と、エポキシ化合物との反応により得ることができることを見出した。この球状のマグネシウム化合物は、既知のハロゲン化マグネシウム - アルコール付加体担体及び二塩化マグネシウム担体のDSCプロフィール及びX線回析像とは異なるDSCプロフィール及びX線回析像を有する。球状のマグネシウム化合物は、チタン化合物及び任意の内部電子供与体と反応させ、それにより、望ましい水準のオレフィン重合のための球状の触媒組成物を得るための担体として用いてもよい。本発明は上記の原理に基づき成り立つ。

10

【0010】

本発明の目的は、少なくとも以下(a~c)の組成の反応生成物を含む、オレフィン重合のための触媒組成物の製造に用いられる担体として有用な新規の球状のマグネシウム化合物を提供することである：(a)以下で定義されるハロゲン化マグネシウム、(b)アルコール化合物、及び、(c)以下で定義されるエポキシ化合物。

20

【0011】

本発明の他の目的は、特徴的なDSCプロフィールを有する、オレフィン重合のための触媒組成物の製造に用いられる担体として有用な、新規の球状のマグネシウム化合物を提供することである。

【0012】

本発明の他の目的は、特徴的なX線回析像を有する、オレフィン重合のための触媒組成物の製造に用いられる担体として有用な、新規の球状のマグネシウム化合物を提供することである。

【0013】

本発明の他の目的は、本発明に係る球状のマグネシウム化合物を製造するためのプロセスを提供することである。

30

【0014】

本発明の他の目的は、オレフィン重合のための触媒組成物の製造における担体としての、本発明に係る球状のマグネシウム化合物の利用方法を提供することである。

【0015】

オレフィン重合のための触媒組成物の製造に用いられる担体として有用な球状のマグネシウム化合物は、良好な粒子形態と、狭い粒子サイズ分布を有しており、その製造プロセスは、単純且つ実行可能であり、そして、エネルギー消費がより少ない。担体として上記の化合物を用いることにより得られる固体の触媒組成物をオレフィン重合(プロピレンの(共)重合)において用いる場合、以下の望まれる効果のうち少なくとも一つを達成する：触媒の高い重合活性、触媒の高い立体特異性、触媒の良好な水素反応性、高いメルト・インデックスを有する重合体の立体規則性、及び、ポリマーファインの低含有量。

40

【0016】

〔図面の簡単な説明〕

図1は、実施例1にて得られるマグネシウム化合物担体のDSCのプロフィールを示している。

【0017】

図2は、化学式 $MgCl_2 \cdot 2 \cdot 7C_2H_5OH$ で表される既知の二塩化マグネシウム - エタノール付加体のDSCのプロフィールを示している。

【0018】

50

図 3 は、実施例 1 にて得られるマグネシウム化合物担体の X 線回析像を示している。

【 0 0 1 9 】

図 4 は、化学式 $MgCl_2 \cdot 2.7 C_2 H_5 OH$ で表される既知の二塩化マグネシウム - エタノール付加体の X 線回析像を示している。

【 0 0 2 0 】

図 5 は、様々な担体の X 線回析像を示しており、a は $MgCl_2$ の X 線回析像、b は $MgCl_2 \cdot 2.7 C_2 H_5 OH$ の X 線回析像、c はジエトキシマグネシウムの X 線回析像、d は本発明に係るマグネシウム化合物担体の X 線回析像を示している。

【 0 0 2 1 】

図 6 は、実施例 1 にて得られるマグネシウム化合物担体の顕微鏡写真を示している。

10

【 0 0 2 2 】

〔 発明を実施するための形態 〕

本明細書で用いられている「触媒組成物」という用語は、オレフィン重合の触媒の性質を有する、アルキルアルミニウム化合物及び任意の外部電子供与体のような従来の共触媒に加えて、主に、触媒組成物又はプロ (pro) 触媒の意味を示している。

【 0 0 2 3 】

本明細書で用いられている「球状のマグネシウム化合物」又は「球状担体」という用語は、マグネシウム化合物又は担体が、球状様粒子の形態を有するというを意味しているが、マグネシウム化合物又は担体の粒子が、完全球形であることを必要とはしていない。同様に、本明細書で用いられている「球状の触媒組成物」という用語は、触媒組成物が、球状様粒子の形態を有することを意味しているが、触媒組成物の粒子が、完全球形であることを必要とはしていない。

20

【 0 0 2 4 】

第 1 の形態において、本発明に係る発明は、オレフィン重合の触媒組成物を得るために用いられる球状担体として有用なマグネシウム化合物であって、少なくとも以下の組成の反応生成物を含むマグネシウム化合物を提供する：

(a) $MgX_{2-n}R_n$ の一般化学式で表されるハロゲン化マグネシウム (X は独立して Cl 又は Br 、 R は $C_1 - C_{14}$ アルキル基、 $C_6 - C_{14}$ アリル基、 $C_1 - C_{14}$ アルコキシ基、又は、 $C_6 - C_{14}$ アリルオキシ基、そして、n は 0 又は 1 である) 、

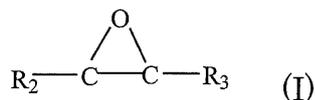
(b) アルコール化合物、好ましくは、一般化学式 R_1OH で表されるアルコール化合物 (R_1 は独立して $C_1 - C_{12}$ アルキル基、 $C_3 - C_{10}$ シクロアルキル基、 $C_7 - C_{12}$ アラルキル基、又は、 $C_6 - C_{10}$ アリル基であり、好ましくは $C_1 - C_8$ アルキル基である) 、及び、

30

(c) 以下の一般化学式 (I) で表されるエポキシ化合物：

【 0 0 2 5 】

【 化 1 】



40

【 0 0 2 6 】

(R_2 及び R_3 は独立して水素、 $C_1 - C_5$ 直鎖アルキル基若しくは分枝鎖アルキル基、又は、 $C_1 - C_5$ 直鎖ハロアルキル基若しくは分枝鎖ハロアルキル基であり、好ましくは、水素、 $C_1 - C_3$ アルキル基若しくは $C_1 - C_3$ ハロアルキル基である) 。

【 0 0 2 7 】

一般化学式 $MgX_{2-n}R_n$ で表されるハロゲン化マグネシウムの化合物の例としては、限定するわけではないが、二塩化マグネシウム、二臭化マグネシウム、塩化フェノキシマグネシウム、塩化イソプロポキシマグネシウム、および、塩化プトキシマグネシウムが挙げられ、二塩化マグネシウムが好ましい。上記のハロゲン化マグネシウムは、単独の化合物が用いられてもよいし、化合物を組み合わせて用いてもよい。

50

【0028】

上記のアルコール化合物は、一般化学式 R_1OH で表される化合物であることが好ましい (R_1 は $C_1 - C_{12}$ アルキル基、 $C_3 - C_{10}$ シクロアルキル基、 $C_7 - C_{12}$ アラルキル基、又は、 $C_6 - C_{10}$ アリル基であり、好ましくは $C_1 - C_8$ アルキル基である)。また、上記のアルコール化合物はグリコールであってもよい。本発明において有用なアルコール化合物の例としては、限定するわけではないが、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、 n -ブタノール、イソブタノール、ペンタノール、イソペンタノール、 n -ヘキサノール、 n -オクタノール、2-エチルヘキサノール、エチレングリコール、及び、プロピレングリコールが挙げられる。上記のアルコール化合物は、単独の化合物が用いられてもよいし、化合物を組み合わせて用いてもよい。

10

【0029】

上記の一般化学式 (I) で表されるエポキシ化合物の例としては、限定するわけではないが、エポキシエタン、エポキシプロパン、エポキシブタン、エポキシクロロプロパン、エポキシクロロブタン、エポキシプロモプロパン、及び、エポキシプロモブタンが挙げられる。上記のエポキシ化合物は、単独の化合物が用いられてもよいし、化合物を組み合わせて用いてもよい。

【0030】

球状のマグネシウム化合物の形態において、ハロゲン化マグネシウム 1 モルあたりに用いられるアルコール化合物の量は、4 モル ~ 40 モルの範囲内であってもよく、4 モル ~ 30 モルの範囲内であることが好ましく、6 モル ~ 25 モルの範囲内であることがより好ましく、6 モル ~ 20 モルの範囲内であることがなお好ましい。上記のプロセスにおいて、ハロゲン化マグネシウム 1 モルあたりに用いられるエポキシ化合物の量は、1 モル ~ 10 モルの範囲内であってもよく、2 モル ~ 6 モルの範囲内であることが好ましい。

20

【0031】

第2の形態において、本発明は、オレフィン重合のための触媒組成物を得るために用いられる球状の担体として有用なマグネシウム化合物を提供する。当該マグネシウム化合物は、70 ~ 250 の温度範囲で明確な発熱ピークを有することにより特徴付けられる特徴的な DSC プロフィールを有し、上記の発熱ピークは 100 ~ 220 の温度範囲で発熱ピークのピーク最大値を有し、これは、40 J/g 以上の大きさの発熱エンタルピーに相当する。

30

【0032】

好ましい実施形態では、マグネシウム化合物の DSC プロフィールは、発熱ピークのピーク最大値が、100 ~ 200 の温度範囲に現れることを特徴としている。

【0033】

他の好ましい形態では、マグネシウム化合物の DSC プロフィールは、発熱ピークのピーク最大値が、130 ~ 210 の温度範囲に現れることを特徴としている。

【0034】

さらに他の好ましい形態では、マグネシウム化合物の DSC プロフィールは、発熱ピークのピーク最大値が、130 ~ 200 の温度範囲に現れることを特徴としている。

【0035】

好ましい実施形態では、マグネシウム化合物の DSC プロフィールは、発熱ピークが 100 J/g 以上の大きさの発熱エンタルピーに相当することを特徴としている。

40

【0036】

第3の形態において、本発明は、オレフィン重合のための触媒組成物を得るために用いられる球状の担体として有用なマグネシウム化合物を提供する。当該マグネシウム化合物は、 $5^\circ \sim 15^\circ$ の 2° 角度の範囲内において、少なくとも二つの回析線が存在し、最も強い回析線が $10.0 \pm 0.4^\circ$ の回析角 2° に存在し、二番目に強い回析線が $10.5^\circ \sim 12.5^\circ$ の回析角 2° (例えば、 $11.5 \pm 0.4^\circ$ の回析角 2°) に存在し、二番目に強い回析線が最も強い回析線の少なくとも 0.2 倍の強度であることにより特徴付けられる特徴的な X 線回析像を有する。

50

【 0 0 3 7 】

ある実施形態において、上記マグネシウム化合物の X 線回析像は、さらに、 $5^{\circ} \sim 15^{\circ}$ の 2° 角度の範囲内において現れる回析線のうち、最も強い回析線及び二番目に強い回析線以外の回析線が、最も強い回析線の強度の少なくとも 0.2 倍の強度を有することにより特徴付けられる。

【 0 0 3 8 】

ある実施形態において、さらに、上記マグネシウム化合物の X 線回析像は、 $15^{\circ} \sim 32^{\circ}$ の 2° 角度の範囲内において、 $20^{\circ} \sim 21^{\circ}$ の 2° 角度の範囲内でピーク最大値を有する幅広い回析ピークが存在することにより特徴付けられる。

【 0 0 3 9 】

他の実施形態において、さらに、上記マグネシウム化合物の X 線回析像は、 $15^{\circ} \sim 32^{\circ}$ の 2° 角度の範囲内において、 $20^{\circ} \sim 21^{\circ}$ の 2° 角度の範囲内でピーク最大値を有する幅広い回析ピーク、並びに、 $16.5 \pm 0.4^{\circ}$ 及び / 又は $25.6 \pm 0.4^{\circ}$ の 2° 角度に少なくとも一つのショルダーピークが存在することにより特徴付けられる。

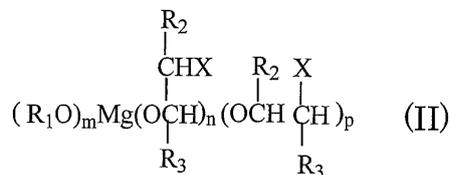
10

【 0 0 4 0 】

どんな特定の理論にも限定されないとすると、 MgX_2 、 R_1OH 、及び、化学式 (I) で表されるエポキシ化合物から得られる本発明に係るマグネシウム化合物は、以下の化学式 (II) の構造を有する：

【 0 0 4 1 】

【 化 2 】



20

【 0 0 4 2 】

(ただし、 $p + m + n = 2$)。

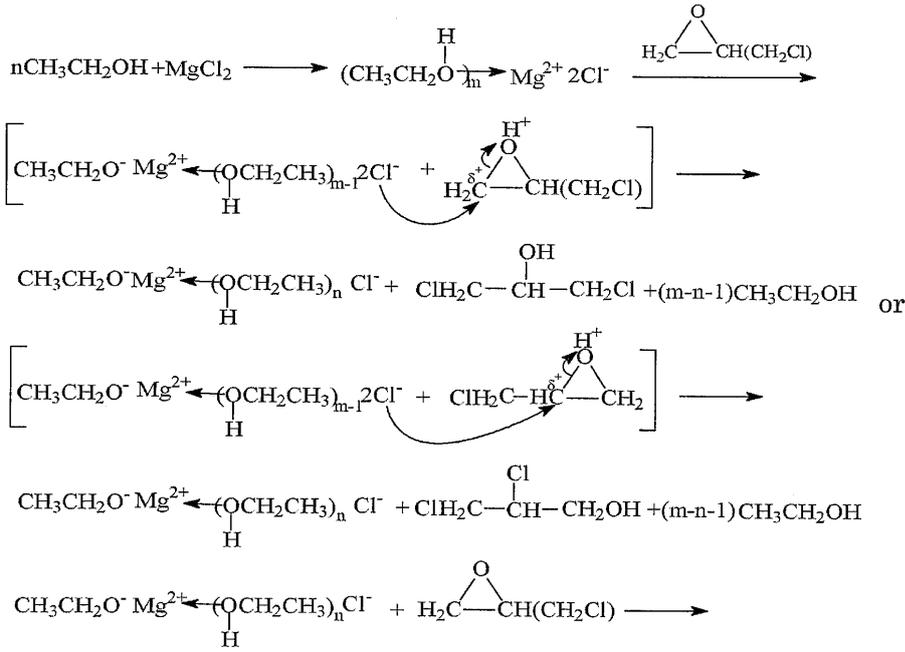
【 0 0 4 3 】

例として、二塩化マグネシウム、エポキシクロロプロパン及びエタノールから得られるマグネシウム化合物を必要とするとき、マグネシウム化合物を以下の反応機構により形成することができる。

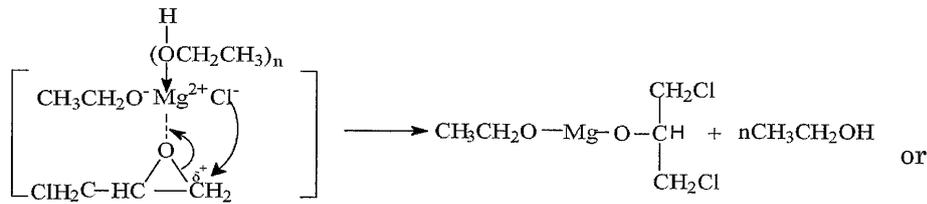
30

【 0 0 4 4 】

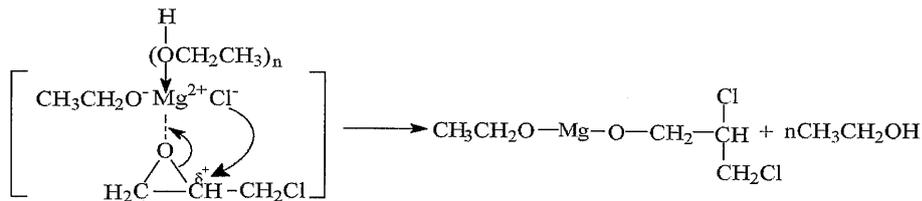
【化3】



10



20



30

【0045】

第4の実施形態において、本発明は、本発明に係る球状のマグネシウム化合物を製造するためのプロセスを提供し、当該プロセスは下記の工程を含む。

【0046】

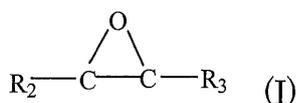
a) 容器内にて（好ましくは密閉容器内にて）、一般化学式 $\text{MgX}_2 \cdot n\text{R}_n$ で表されるハロゲン化マグネシウム、アルコール化合物、任意の不活性液体媒体を混合し、得られた混合物を 30 ~ 160 の温度に加熱し、反応させ、ハロゲン化マグネシウム-アルコール付加体溶液を形成する工程、

b) 上記のハロゲン化マグネシウム-アルコール付加体溶液と、以下の一般化学式(I)で表されるエポキシ化合物とを 30 ~ 160 の温度で反応し、粒子球状のマグネシウム化合物を形成する工程：

40

【0047】

【化4】



【0048】

(R、X、R₂ 及び R₃ は上記の定義通り)。

【0049】

50

上記のプロセスにおいて、ハロゲン化マグネシウム 1 モルあたりに用いられるアルコールの量は、4 モル～40 モルの範囲内であってもよく、4 モル～30 モルの範囲内であることが好ましく、6 モル～25 モルの範囲内であることがより好ましく、6 モル～20 モルの範囲内であることがなお好ましい。上記のプロセスにおいて、ハロゲン化マグネシウム 1 モルあたりに用いられるエポキシ化合物の量は、1 モル～10 モルの範囲内であってもよく、2 モル～6 モルの範囲内であることが好ましい。

【0050】

上記の不活性液体媒体は、液体の脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、脂環式炭化水素、シリコンオイル及びそれらの混合物の中から選ばれる媒体であってもよい。上記の不活性液体媒体の例としては、限定するわけではないが、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ドデカン、ケロシン、パラフィン油、ワセリン油、ホワイト油、メチルシリコン油、及び、それらの混合物が挙げられる。不活性液体媒体を用いる場合、その量について特別な制限はない。しかしながら、上記の不活性液体媒体は、ハロゲン化マグネシウム 1 モルに対して、1/3～20 L の量で用いられることが好ましく、2/3～10 L の量で用いられることが好ましい。

10

【0051】

ハロゲン化マグネシウム、アルコール化合物及びエポキシ化合物の例、及び好ましいものとしては、上記の第 1 の形態で示したようなものが挙げられる。

【0052】

上記のプロセスにおいて、ハロゲン化マグネシウム及び/又はアルコールに存在する微量の水が、ハロゲン化マグネシウム - アルコール付加体溶液を形成する反応において含まれ得る。

20

【0053】

上述のプロセスの工程 a) において、個々の材料は任意の大きさの容器に加えてもよい。

【0054】

上述のプロセスの工程 b) において形成される粒子球状のマグネシウム化合物は、当業者によりよく知られている方法により、ヘキサンのような不活性の炭化水素溶媒で洗浄し、その後、乾燥してもよい（例えば、減圧下での乾燥）。

【0055】

ある実施形態では、製造プロセスは、以下の工程により実行されてもよい：

30

1) 密閉容器内で、ハロゲン化マグネシウム、アルコール及び任意の不活性液体媒体を、攪拌しながら、30 ～160 の温度に、好ましくは60 ～120 の温度に加熱し、混合物を十分に反応させることにより、ハロゲン化マグネシウム - アルコール付加体溶液を得る工程、

2) 攪拌しながら、ハロゲン化マグネシウム - アルコール付加体溶液にエポキシ化合物を加え、こうして得られる混合物を30 ～160 の温度で、好ましくは60 ～120 の温度で反応することにより、粒子球状のマグネシウム化合物を形成する工程。

【0056】

他の実施形態では、製造プロセスは以下の工程により実行されてもよい：

40

1) 密閉容器内で、ハロゲン化マグネシウム、アルコール及び任意の不活性液体媒体を、攪拌しながら、30 ～160 の温度に、好ましくは60 ～120 の温度に加熱し、混合物を十分に反応させることにより、ハロゲン化マグネシウム - アルコール付加体溶液を得る工程、

2) エポキシ化合物及び不活性液体媒体の混合物にハロゲン化マグネシウム - アルコール付加体溶液を加え、こうして得られる混合物を30 ～160 の温度で、好ましくは60 ～120 の温度で反応することにより、粒子球状マグネシウム化合物を形成する工程。

【0057】

工程 1) 及び工程 2) で用いられる不活性液体媒体の総量は、ハロゲン化マグネシウム

50

1 モルに対して、1 / 3 ~ 2 0 L の範囲内であり、2 / 3 ~ 1 0 L の範囲内であることが好ましい。上記の不活性液体媒体は、工程 1) と工程 2) との間で任意の適切な比に分配してもよい。例えば、工程 1) で用いられる不活性液体媒体と、工程 2) で用いられる不活性液体媒体との比は 1 : 1 0 ~ 5 : 1 の範囲内であってもよい。

【 0 0 5 8 】

他の実施形態において、製造プロセスは、以下の工程により実行されてもよい：

1) 攪拌しながら、6 0 以下の温度条件、密閉容器中で、不活性液体媒体中でアルコールと共にハロゲン化マグネシウムを反応させることにより、ハロゲン化マグネシウム - アルコール付加体を形成する工程、

2) ハロゲン化マグネシウム - アルコール付加体溶液にエポキシ化合物を加え、こうして得られる混合物を攪拌しながら 6 0 ~ 1 6 0 の温度に、好ましくは 6 0 ~ 1 2 0 の温度に加熱し、そして、混合物を十分に反応する工程。

【 0 0 5 9 】

この実施形態において、用いられるアルコールの量は、ハロゲン化マグネシウム 1 モルに対して 1 0 モル ~ 3 0 モルの範囲内であることが好ましく、1 5 モル ~ 2 5 モルの範囲内であることがより好ましい。

【 0 0 6 0 】

本発明に係る球状のマグネシウム化合物は、オレフィン重合のための触媒組成物の製造に用いられる球状担体として有用である。従って、第 5 の形態において、本発明は、オレフィン重合のための触媒組成物を得るための担体としての、球状のマグネシウム化合物の利用方法を提供する。

【 0 0 6 1 】

本発明に係る利用方法によれば、オレフィン重合のための触媒組成物は、粒子球状マグネシウム化合物を、チタン化合物、及び、任意の内部電子供与体化合物に接触することにより形成される。この方法は、中国特許第 1091748 号に記載されているプロセスのような、それ自体が既知のプロセスにより行われる。

【 0 0 6 2 】

オレフィン重合のための触媒組成物を製造するために用いられるチタン化合物及び任意の内部電子供与体及びそれらの使用量は、当業者によりよく知られている。

【 0 0 6 3 】

ある実施形態では、触媒組成物は、以下の工程を含むプロセスにより製造される：おおむね、- 3 0 ~ 0 の範囲内、好ましくは - 2 0 ~ - 1 0 の範囲内の液体温度条件で、粒子球状マグネシウム化合物を冷却された四塩化チタン中又は四塩化チタンと不活性溶媒との混合物中に懸濁する工程；こうして得られる混合物を 4 0 ~ 1 3 0 の温度、好ましくは 8 0 ~ 1 3 0 の温度に加熱し、0 . 5 時間 ~ 2 時間、その温度を維持する工程；その後、ろ過することにより固体を回収する工程；状況に応じて、上記の四塩化チタンの処理を一回又はそれ以上（好ましくは一回 ~ 四回）繰り返し、そして最終的に、こうして得られる固体の触媒組成物を不活性溶媒で数回（例えば二回 ~ 五回）洗浄する工程。上記の不活性溶媒は、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素であることが好ましく、例えば、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、トルエン及びそれらに類するものが挙げられる。

【 0 0 6 4 】

粒子球状のマグネシウム化合物と、チタン化合物の反応前、反応中、又は、反応後において、少なくとも一つの内部電子供与体の化合物が、上記の粒子球状のマグネシウム化合物を処理するために用いられてもよい。特に、上記の触媒組成物が、プロピレンの重合に用いられることを目的とした触媒である場合、上記の内部電子供与体の化合物を添加することが、高いイソタクチック性 (isotacticity) を備えるプロピレン重合体を得るために不可欠であり得る。

【 0 0 6 5 】

上記のプロセスにおいて、球状のマグネシウム化合物中のマグネシウム 1 モルあたりの

内部電子供与体の化合物の使用量は、0モル～0.5モルの範囲内であってもよく、0.05モル～0.3モルの範囲内であることが好ましい。そして、チタン化合物の使用量は、5モル～50モルの範囲内であってもよく、8モル～30モルの範囲内であることが好ましい。

【0066】

担体としての本発明に係るマグネシウム化合物を用いることにより得られる固体の触媒組成物を、オレフィン重合（特にプロピレンの（共）重合）に用いる場合、当該固体の触媒組成物は、少なくとも一つの以下の望まれる効果を達成する：触媒の高い重合活性、触媒の高い立体特異性、触媒の良好な水素反応性、高いメルト・インデックスを有する重合体の立体規則性、及び、ポリマーファインの低含有量。

10

【0067】

〔実施例〕

以下の実施例は、本発明をさらに説明するために提供するものであり、本発明の範囲を制限することを意図するものではない。

【0068】

試験方法：

1. 重合体のメルト・インデックス：ASTM D 1238 - 99（230、且つ、2.16kgの荷重）により測定した。
2. 重合体のイソタクチック性：以下に基づき実行されるヘプタン抽出法により測定した（乾燥重合体サンプル2gを、6時間、抽出装置内で沸騰ヘプタンを用いて抽出した。そして、残留物質を一定の重量になるまで乾燥し、2gに対する残留重合体の質量の比をイソタクチック性を見なした）。
3. 粒子サイズ分布：粒子状のハロゲン化マグネシウムの付加体の平均粒子サイズ及び粒子サイズ分布をMasters Sizer Model 2000（Malvern Instruments Co., Ltd.製）により測定した。
4. DSC曲線：パーキンエルマー社より販売されているDSC7装置により得られるものである（窒素雰囲気下、10/分の速度で25～300に昇温）。
5. X線回析像：フィリップス社（オランダ）より販売されている黒鉛単色光分光器及びシンチレーション計数管を備えたX'Pert MPD Model多機能X線回析計を用いて以下の条件下により得られるものである（CuK（ $\lambda = 1.5406$ ）、管電圧が40kV、管電流が40mA、 $DS = SS = 1^\circ$ スロットシステム、受像スロットが0.3mm、スキャン速度が3°（2）/分、且つ、スキャン範囲（2）が5°～75°、サンプルは50ミクロンの厚さのポリエチレン樹脂バッグに封入した）。

20

30

【0069】

（実施例1）

（A. 球状のマグネシウム化合物の生成）

500mLの反応装置に、二塩化マグネシウム7.2g、ホワイト油180mL、及び、エタノール82mLを連続的に投入し、この内容物を90まで攪拌しながら加熱した。この内容物を90で1時間反応させ、その後、エポキシクロロプロパン24mLを反応装置に加え、そして、90で0.5時間、反応させ続けた。ろ過することにより液体を除去した後、残留固体をヘキサンで五回洗浄し、その後、真空下で乾燥し、球状のマグネシウム化合物を得た。

40

【0070】

球状のマグネシウム化合物のDSCプロフィールを図1に示す。

【0071】

球状のマグネシウム化合物のX線回析像を図3に示す。このX線回析像において、5°～15°の2角度の範囲内にて、9.95°（100%）、11.1°（15.7%）及び11.41°（36%）の2角度で三本の回析線が存在し、15°～32°の2角度の範囲内にて、20.45°（11.3%）の2角度でピーク最大値を有する幅広いピークが存在し、且つ、16.37°（7.7%）、25.35°（7.7%）及び3

50

0.07° (7.1%) の 2 角度でショルダーピークが存在する。丸括弧内の数値は、最も強い回析線に対する強度 (I / I_0) を示している。

【0072】

図2は、化学式 $MgCl_2 \cdot 2.7C_2H_5OH$ で表される既知の二塩化マグネシウム - エタノール付加体の DSC のプロフィールを示している。そして、図4は、このハロゲン化マグネシウム - エタノール付加体の X 線回析像を示している。図5は、様々な担体の X 線回析像を示しており、a は $MgCl_2$ の X 線回析像、b は $MgCl_2 \cdot 2.7C_2H_5OH$ の X 線回析像、c はジエトキシマグネシウムの X 線回析像、d は本発明に係るマグネシウム化合物担体の X 線回析像を示している。上記の DSC プロフィール及び X 線回析像を比べることにより、本発明に係るマグネシウム化合物担体が、当技術分野において周知である二塩化マグネシウム - エタノール付加体担体、及び、二塩化マグネシウム担体とは異なっていることが分かる。

10

【0073】

(B. 球状の触媒組成物の生成)

四塩化チタン 100 mL を 300 mL のガラス製反応装置に加え、-20 に冷却した。次に、上記の球状のマグネシウムを含む化合物を反応装置に加え、そして、その内容物を加熱しながら、フタル酸ジイソブチル 1.5 mL を反応装置に加え、110 まで加熱した。ろ過することにより液体を除去し、その後、残留固体を四塩化チタンで二回洗浄し、ヘキサンで三回洗浄し、その後、真空条件下で乾燥し、球状の触媒組成物を得た。

20

【0074】

(C. ポリエチレンの重合)

窒素雰囲気下で、5 L のステンレス鋼のオートクレーブに、プロピレン 2.5 L、1 mmol のトリエチルアルミニウムのヘキサン溶液 10 mL、0.05 mmol のメチルシクロヘキシルジメトキシシラン (CHMMS) のヘキサン溶液 1 mL、上記で得られた触媒組成物 10 mg、水素ガス 1.5 L (標準体積) を連続的に投入した。この内容物を 70 まで加熱し、70 で 1 時間、重合反応を続けた。オートクレーブを冷却し、その後、圧力をベントした。オートクレーブを開け、そして、得られたプロピレン重合体を回収した。この結果を下記の表 2 に示す。

【0075】

(実施例 2)

球状のマグネシウム化合物を、反応温度を 100 にした点以外は、実施例 1 の工程 A に示された手順により製造した。

30

【0076】

この球状のマグネシウム化合物の DSC プロフィールは、75.6 ~ 249 の温度範囲で発熱ピークを有し、上記発熱ピークは、161.5 にピーク最大値を有し、且つ、そのピークは 304.2 J/g の発熱エンタルピーに相当する。

【0077】

この球状のマグネシウム化合物は、5° ~ 15° の 2 角度の範囲内において、10.1° (100%) 及び 11.59° (39.3%) の 2 角度で、二本の回析線が存在し、且つ、15° ~ 32° の 2 角度の範囲内において、20.2° (43.5%) の 2 角度でピーク最大値を有する幅広いピークが存在し、そして、16.46° (9.5%)、25.40° (11%)、27.43° (7.3%) 及び 30.17° (9.1%) の 2 角度でショルダーピークが存在する X 線回析像を有する。丸括弧内の数値は、最も強い回析線に対する強度 (I / I_0) を示している。

40

【0078】

球状の触媒組成物の生成及びプロピレンの重合は、実施例 1 に示されている手順に基づいて行った。

【0079】

(実施例 3)

500 mL の反応装置に、二塩化マグネシウム 10.5 g、ホワイト油 180 mL、及

50

び、エタノール 120 mL を連続的に投入し、この内容物を攪拌しながら 85 ° まで加熱した。この内容物を 85 ° で 1 時間反応させ、その後、エポキシクロロプロパン 35 mL を反応装置に加え、そして、85 ° で 0.5 時間反応させ続けた。ろ過することにより液体を除去した後、残留固体をヘキサンで五回洗浄し、その後、真空下で乾燥し、球状のマグネシウム化合物を得た。

【0080】

この球状のマグネシウム化合物の DSC プロフィールは、77.87 ~ 209.83 の温度範囲で発熱ピークを有し、上記の発熱ピークは、151.37 ° にピーク最大値を有し、且つ、これは 199.31 J/g の発熱エンタルピーに相当する。

【0081】

この球状のマグネシウム化合物は、5 ° ~ 15 ° の 2 θ 角度の範囲内において、10.05 ° (100%) 及び 11.55 ° (28.8%) の 2 θ 角度で、二本の回析線が存在し、且つ、15 ° ~ 32 ° の 2 θ 角度の範囲内において、20.71 ° (13.1%) の 2 θ 角度でピーク最大値を有する幅広いピークが存在し、そして、16.36 ° (6.7%)、19.62 ° (6.3%)、25.40 ° (15%) 及び 30.0 ° (3.8%) の 2 θ 角度でショルダーピークが存在する X 線回析像を有する。丸括弧内の数値は、最も強い回析線に対する強度 (I / I₀) を示している。

【0082】

球状の触媒組成物の生成及びプロピレンの重合は、実施例 1 に示されている手順に基づいて行った。

【0083】

(実施例 4)

300 mL の反応装置に、二塩化マグネシウム 4.8 g、デカン 100 mL、及び、エタノール 30 mL を連続的に投入し、この内容物を 75 ° まで攪拌しながら加熱した。この内容物を 75 ° で 1 時間反応させ、その後、エポキシクロロプロパン 8 mL を反応装置に加え、そして、75 ° で 1 時間反応させ続けた。ろ過することにより液体を除去した後、残留固体をヘキサンで五回洗浄し、その後、真空下で乾燥し、球状のマグネシウム化合物を得た。

【0084】

球状の触媒組成物の生成及びプロピレンの重合は、実施例 1 に示されている手順に基づいて行った。

【0085】

(実施例 5)

500 mL の反応装置に、二塩化マグネシウム 24 g、メチルシリコン油 150 mL、及び、エタノール 90 mL を連続的に投入し、この内容物を 100 ° まで攪拌しながら加熱した。この内容物を 100 ° で 2 時間反応させ、その後、この反応混合物を、予め 100 ° に加熱したエポキシクロロプロパン / メチルシリコン油 (40 mL / 350 mL) 混合物に移し、そして、1 時間反応させ続けた。ろ過することにより液体を除去した後、残留固体をヘキサンで五回洗浄し、その後、真空下で乾燥し、球状のマグネシウム化合物を得た。

【0086】

この球状のマグネシウム化合物の DSC プロフィールは、95.6 ~ 178.7 の温度範囲で発熱ピークを有し、上記の発熱ピークは、137.67 ° にピーク最大値を有し、且つ、これは 43.6 J/g の発熱エンタルピーに相当する。

【0087】

球状の触媒組成物の生成及びプロピレンの重合は、実施例 1 に示されている手順に基づいて行った。

【0088】

(実施例 6)

300 mL の反応装置に、二塩化マグネシウム 4.8 g、デカン 150 mL、及び、エ

10

20

30

40

50

タノール 54 mL を連続的に投入し、この内容物を 55 まで攪拌しながら加熱した。この内容物を 55 で 1 時間反応させ、その後、エポキシクロロプロパン 8 mL を反応装置に加え、そして、その後、反応混合物を 80 まで加熱し、0.5 時間反応させた。ろ過することにより液体を除去した後、残留固体をヘキサンで五回洗浄し、その後、真空下で乾燥し、球状のマグネシウム化合物を得た。

【0089】

この球状のマグネシウム化合物の DSC プロフィールは、90.2 ~ 192.7 の温度範囲で発熱ピークを有し、上記の発熱ピークは、137.2 にピーク最大値を有し、且つ、これは 102.5 J/g の発熱エンタルピーに相当する。

【0090】

この球状のマグネシウム化合物は、5° ~ 15° の 2 角度の範囲内において、10.14° (100%) 及び 11.55° (31.9%) の 2 角度で、二本の回析線が存在し、且つ、15° ~ 32° の 2 角度の範囲内において、20.41° (53.3%) の 2 角度でピーク最大値を有する幅広いピークが存在し、そして、16.72° (11.4%)、25.44° (16.3%)、及び 30.15° (13.3%) の 2 角度でショルダーピークが存在する X 線回析像を有する。丸括弧内の数値は、最も強い回析線に対する強度 (I/I_0) を示している。

【0091】

球状の触媒組成物の生成及びプロピレンの重合は、実施例 1 に示されている手順に基づいて行った。

【0092】

(実施例 7)

500 mL の反応装置に、二塩化マグネシウム 7.2 g、ホワイト油 180 mL、2-エチルヘキサノール 20 mL、及び、エタノール 70 mL を連続的に投入し、この内容物を攪拌しながら 90 まで加熱した。この内容物を 90 で 1 時間反応させ、その後、エポキシクロロプロパン 20 mL を反応装置に加え、そして、90 で 0.5 時間反応させ続けた。ろ過することにより液体を除去した後、残留固体をヘキサンで五回洗浄し、その後、真空下で乾燥し、球状のマグネシウム化合物を得た。

【0093】

この球状のマグネシウム化合物の DSC プロフィールは、73.2 ~ 229.3 の温度範囲で発熱ピークを有し、上記の発熱ピークは、180.67 にピーク最大値を有し、且つ、これは 420.4 J/g の発熱エンタルピーに相当する。

【0094】

この球状のマグネシウム化合物は、5° ~ 15° の 2 角度の範囲内において、10.0° (100%)、11.0° (17.5%)、及び 11.45° (23.4%) の 2 角度に三本の回析線が存在し、且つ、15° ~ 32° の 2 角度の範囲内において、20.8° (21.3%) の 2 角度でピーク最大値を有する幅広いピークが存在し、そして、16.26° (5.3%)、25.3° (4.2%)、及び、26.4° (6.1%) の 2 角度でショルダーピークが存在する X 線回析像を有する。丸括弧内の数値は、最も強い回析線に対する強度 (I/I_0) を示している。

【0095】

球状の触媒組成物の生成及びプロピレンの重合は、実施例 1 に示されている手順に基づいて行った。

【0096】

(実施例 8)

300 mL の反応装置に、二塩化マグネシウム 4.8 g、デカン 100 mL、及び、エタノール 30 mL を連続的に投入し、この内容物を攪拌しながら 80 まで加熱した。この内容物を 80 で 1 時間反応させ、その後、エポキシプロパン 7 mL を反応装置に加え、そして、80 で 1 時間反応させ続けた。ろ過することにより液体を除去した後、残留固体をヘキサンで五回洗浄し、その後、真空下で乾燥し、球状のマグネシウム化合物を得

10

20

30

40

50

た。

【0097】

この球状のマグネシウム化合物のDSCプロファイルは、57.5 ~ 236.4 の温度範囲で発熱ピークを有し、上記の発熱ピークは、198.37 にピーク最大値を有し、且つ、これは265.7 J/gの発熱エンタルピーに相当する。

【0098】

球状の触媒組成物の生成及びプロピレンの重合は、実施例1に示されている手順に基づいて行った。

【0099】

(実施例9)

500 mLの反応装置内にて、球状のマグネシウム化合物担体を実施例1の手順に基づき生成した。最後にヘキサンで洗浄し、ろ過することにより液体を除去した。反応装置に直接、-20 に冷却した四塩化チタン120 mLを加え、そして、この内容物を加熱しながら、フタル酸ジイソブチル2 mLを反応装置に加え、攪拌しながら110 まで加熱した。ろ過することにより液体を除去した後、残留固体を四塩化チタンで二回洗浄し、そして、ヘキサンで三回洗浄した。その後、真空下で乾燥し、球状の触媒組成物を得た。こうして得られた触媒組成物は、60.6ミクロンの平均粒子サイズ(D50)、且つ、0.54の粒子サイズ分布SPAN((D90 - D10) / D50)を有していた。

10

【0100】

(実施例10)

500 mLの反応装置に、二塩化マグネシウム7.2 g、ホワイト油180 mL、及び、エタノール82 mLを連続的に投入し、この内容物を攪拌しながら95 まで加熱した。この内容物を95 で1時間反応させ、その後、エポキシクロロプロパン30 mLを反応装置に加え、そして、95 で0.5時間反応させ続けた。ろ過することにより液体を除去した後、残留固体をヘキサンで五回洗浄し、その後、真空下で乾燥し、球状のマグネシウム化合物を得た。

20

【0101】

この球状のマグネシウム化合物は、5° ~ 15°の2 角度の範囲内において、9.8°(100%)、及び10.7°(50%)の2 角度に二本の回析線が存在し、且つ、15° ~ 32°の2 角度の範囲内において、20.3°(24%)の2 角度でピーク最大値を有する幅広いピークが存在し、そして、16.6°(12.2%)、25.9°(8.0%)、27.1°(5.2%)、27.86°(5.2%)、及び、29.85°(11.8%)の2 角度でショルダーピークが存在するX線回析像を有する。丸括弧内の数値は、最も強い回析線に対する強度(I/I₀)を示している。

30

【0102】

【表 1】

表 1 マグネシウム化合物の粒子サイズ分布

実施例 番号	マグネシウム化合物の粒子サイズ分布			
	D10 (μm)	D50 (μm)	D90 (μm)	粒子サイズ分布 (SPAN)
実施例 1	58.5	79.0	128.8	0.9
実施例 2	62.4	91.5	117.2	0.6
実施例 3	75.2	87.5	136.5	0.7
実施例 4	152.3	215.0	281.3	0.6
実施例 5	14.4	28.5	61.9	1.6
実施例 6	25.7	95.5	162.3	1.4
実施例 7	39.0	72.4	108.5	1.0
実施例 8	124.5	149.1	201.3	0.6
実施例 10	-	99.7	-	0.76

10

20

【0103】

表 1 で示された結果から、本発明に係る球状のマグネシウム化合物担体は、狭い粒子サイズ分布を有していることが分かる。

【0104】

【表 2】

表 2 触媒の水準

実施例 番号	重合活性 (KgPP/gCat.)	重合体の イソタクチック指数 (質量%)	重合体の メルト・インデックス (g/10分)
実施例 1	37.8	97.3	12
実施例 3	34.6	96.8	8.1
実施例 4	40.2	98.0	5.6
実施例 5	19.8	97.3	7.7
実施例 7	51.3	97.7	6.0
実施例 8	42.8	97.6	4.8
実施例 9	41.6	97.6	8.0

30

40

【0105】

担体としての本発明に係る球状のマグネシウム化合物を用いることにより得られる触媒をプロピレンの重合で用いる場合、表 2 で示された結果から、この触媒が、高い重合活性と、高い立体特異性とを有していることが分かる。

【0106】

本明細書に引用された特許、特許文献及び試験方法を本願に援用する。

50

【 0 1 0 7 】

本願発明は、典型的な実施例に基づき示されており、一方で、本発明の精神と範囲から逸脱しない限り様々な変更及び改変を行うことができるということが、当業者により理解され得る。従って、本発明を実行するために考えられる最良の形態として開示された特定の実施例に制限されるものではないが、本発明は、添付された特許請求の範囲における技術範囲内の全ての形態が含まれ得る。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 1 0 8 】

【 図 1 】 実施例 1 にて得られるマグネシウム化合物担体の D S C のプロフィールを示す図である。

【 図 2 】 化学式 $MgCl_2 \cdot 2.7C_2H_5OH$ で表される既知の二塩化マグネシウム - エタノール付加体の D S C のプロフィールを示す図である。

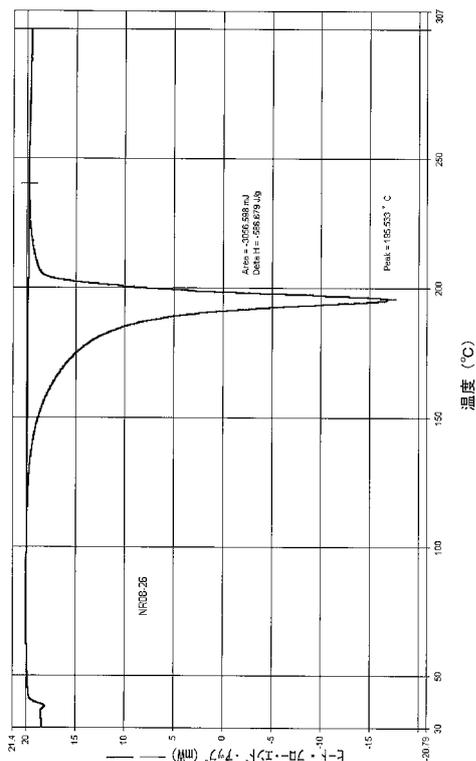
【 図 3 】 実施例 1 にて得られるマグネシウム化合物担体の X 線回析像を示す図である。

【 図 4 】 化学式 $MgCl_2 \cdot 2.7C_2H_5OH$ で表される既知の二塩化マグネシウム - エタノール付加体の X 線回析像を示す図である。

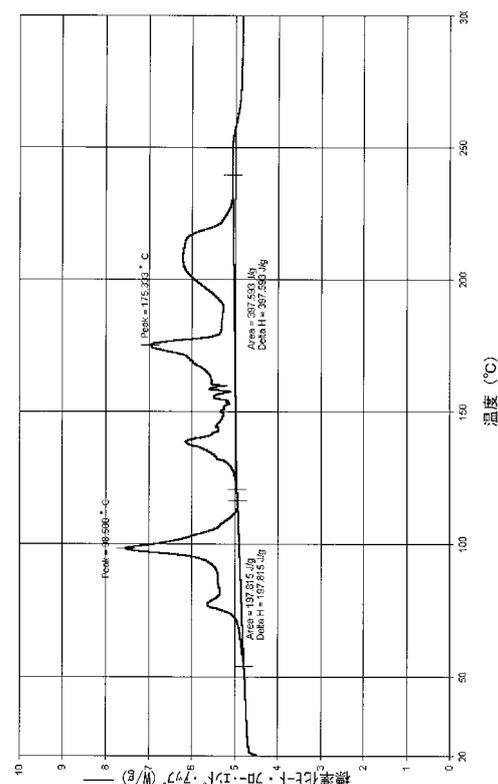
【 図 5 】 様々な担体の X 線回析像を示しており、a は $MgCl_2$ の X 線回析像、b は $MgCl_2 \cdot 2.7C_2H_5OH$ の X 線回析像、c はジエトキシマグネシウムの X 線回析像、d は本発明に係るマグネシウム化合物担体の X 線回析像を示す図である。

【 図 6 】 実施例 1 にて得られるマグネシウム化合物担体の顕微鏡写真である。

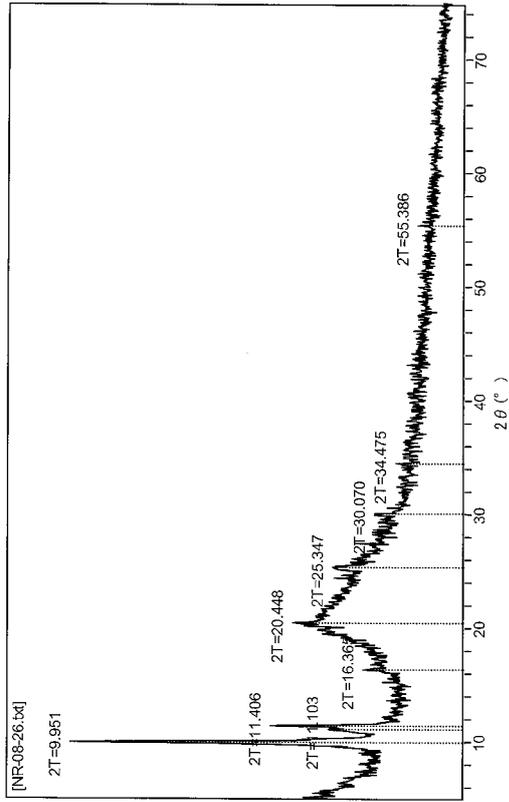
【 図 1 】



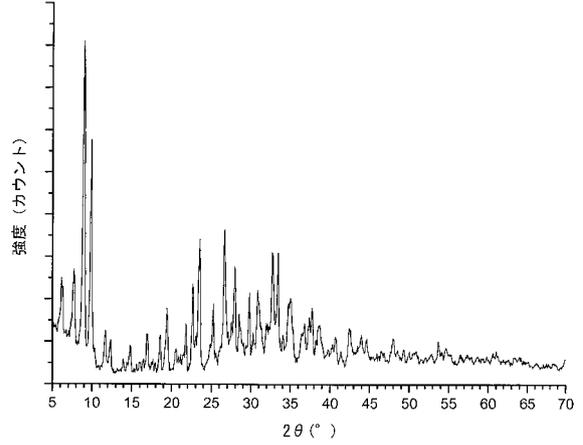
【 図 2 】



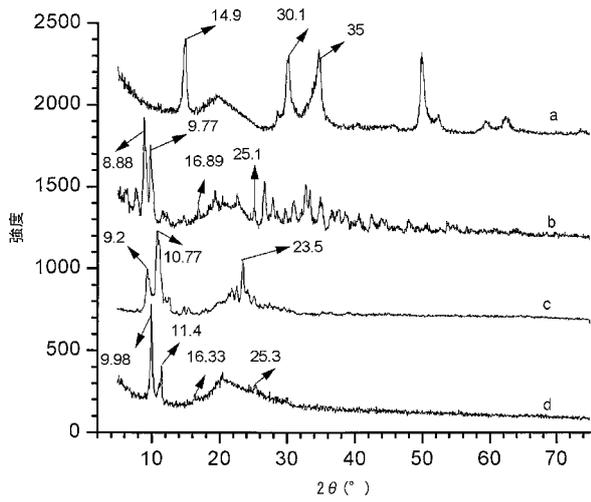
【 図 3 】



【 図 4 】



【 図 5 】



【 図 6 】

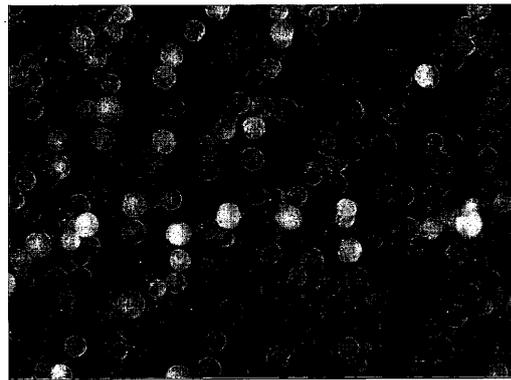


Figure 6

【 國際調查報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/CN2010/001632
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
See extra sheet		
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: C08F; B01J		
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 practicable, search terms used)		
CNPAT, CNKI, WPI, EPODOC: magnesium, halid?, chlorid?, brimid?, alcohol, epoxy, ether, olefin?, ethylene, propylene, butene, polymeriz+, X w ray w diffraction, X R D, differential w scanning w calorimetry, D S C		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN1726080A(BASELL POLIOLEFINE ITAL SPA)25 Jan. 2006(25.01.2006) Claims 1-18, page 2, line 19 to page 4, line 25 of the description	1-20
X	CN1898278A(BASELL POLIOLEFINE ITAL SPA)17 Jan. 2007(17.01.2007) Claims 1-5, page 2, line 14 to page 5, line 6 of the description	1-20
X	CN1551893A(BASELL POLIOLEFINE ITAL SPA)1 Dec. 2004(01.12.2004) Claims 1-10, page 2, lines 4-21 of the description	13-17
X	CN1610704A(BASELL POLIOLEFINE ITAL SPA)27 Apr. 2005(27.04.2005) Claim 2, page 3, line 32 to page 4, line 2 of the description	13-17
X	CN1617893A(BASELL POLIOLEFINE ITAL SPA)18 May 2005(18.05.2005) Claims 1-8, page 2, lines 17-32 of the description	13-17
A	JP59210906A(MITSUI TOATSU CHEMICALS)29 Nov. 1984(29.11.1984)whole document	1-20
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 application or patent 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 14 Dec. 2010(14.12.2010)	Date of mailing of the international search report 13 Jan. 2011 (13.01.2011)	
Name and mailing address of the ISA/CN The State Intellectual Property Office, the P.R.China 6 Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District, Beijing, China 100088 Facsimile No. 86-10-62019451	Authorized officer MA, Yu Telephone No. (86-10)62084839	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2010/001632

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN1726080A	25.01.2006	WO2004054711A1	01.07.2004
		AU2003293783A1	09.07.2004
		EP1572355A1	14.09.2005
		BR0316911A	18.10.2005
		TW200415158A	16.08.2004
		TW200417554A	16.09.2004
		US2006025300A1	02.02.2006
		ZA200504127A	22.02.2006
		CN1726230A	25.01.2006
		KR20050085800A	29.08.2005
		JP2006518772T	17.08.2006
		INCHENP200501596E	20.07.2007
		RU2342998C2	10.01.2009
		IN226682B	09.01.2009
		CN100554287C	28.10.2009
CN1898278A	17.01.2007	WO2005063832A1	14.07.2005
		EP1697433A1	06.09.2006
		BRPI0416436A	21.02.2007
		JP2007517784T	05.07.2007
		INCHENP200602271E	08.06.2007
		KR20060125840A	06.12.2006
		US2008293897A1	27.11.2008
		CN100519597C	29.07.2009
CN1551893A	01.12.2004	WO03082930A2	09.10.2003
		AU2003232188A1	13.10.2003
		BR0303674A	13.07.2004
		EP1490416A2	29.12.2004
		US2005014632A1	20.01.2005
		KR20040095605A	15.11.2004
		JP2005521730T	21.07.2005
		AU2003232188A8	03.11.2005

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2010/001632

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN1610704A	27.04.2005	US7060763B2	13.06.2006
		EP1490416B1	07.01.2009
		CN100415782C	03.09.2008
		DE60325706E	26.02.2009
		ES2318150T3	01.05.2009
		WO2004009658A1	29.01.2004
		AU2003238067A1	09.02.2004
		BR0305709A	28.09.2004
		US2004254063A1	16.12.2004
		EP1525230A1	27.04.2005
CN1617893A	18.05.2005	JP2005533885T	10.11.2005
		KR20050025120A	11.03.2005
		CN1290874C	20.12.2006
		US7307035B2	11.12.2007
		WO2004026920A1	01.04.2004
		AU2003258647A1	08.04.2004
		US2004266610A1	30.12.2004
		BR0306437A	11.01.2005
		EP1539839A1	15.06.2005
		JP2005539071T	22.12.2005
JP59210906A	29.11.1984	KR20050046652A	18.05.2005
		US7087688B2	08.08.2006
		CN1302023C	28.02.2007
		US2007260024A1	08.11.2007
		US7439313B2	21.10.2008
		US2009099324A1	16.04.2009
		JP4511934B2	28.07.2010
		JP3011284B	15.02.1991

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2010/001632

CONTINUATION OF A: CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F4/02(2006.01)i
C08F10/00(2006.01)i
C08F4/654(2006.01)i

国际检索报告		国际申请号 PCT/CN2010/001632
A. 主题的分类		
见附加页		
按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类		
B. 检索领域		
检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)		
IPC: C08F; B01J		
包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献		
在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))		
CNPAT, CNKI, WPI, EPODOC: 镁, 卤, 氯, 溴, 醇, 环氧, 醚, 烯, 聚合, X 射线衍射, X R D, D S C, 差示扫描量热法, 北京化工研究院, magnesium, halid?, chlorid?, brimid?, alcohol, epoxy, ether, olefin?, ethylene, propylene, butene, polymeriz+, X w ray w diffusion, X R D, differential w scanning w calorimetry, D S C		
C. 相关文件		
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
X	CN1726080A(巴塞尔聚烯烃意大利有限公司)25.1月 2006(25.01.2006) 权利要求 1-18, 说明书第 2 页第 19 行至第 4 页第 25 行	1-20
X	CN1898278A(巴塞尔聚烯烃意大利有限责任公司)17.1月 2007(17.01.2007) 权利要求 1-5, 说明书第 2 页第 14 行至第 5 页第 6 行	1-20
X	CN1551893A(巴塞尔聚烯烃意大利有限公司)1.12月 2004(01.12.2004) 权利要求 1-10, 说明书第 2 页第 4 行至第 21 行	13-17
X	CN1610704A(巴塞尔聚烯烃意大利有限公司)27.4月 2005(27.04.2005) 权利要求 2, 说明书第 3 页第 32 行至第 4 页第 2 行	13-17
X	CN1617893A(巴塞尔聚烯烃意大利有限公司)18.5月 2005(18.05.2005) 权利要求 1-8, 说明书第 2 页第 17 行至第 32 行	13-17
A	JP59210906A(MITSUI TOATSU CHEMICALS)29.11月 1984(29.11.1984)全文	1-20
<input type="checkbox"/> 其余文件在 C 栏的续页中列出。 <input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。		
* 引用文件的具体类型:		
“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件		“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件
“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利		“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性
“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)		“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性
“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件		“&” 同族专利的文件
“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件		
国际检索实际完成的日期 14.12月 2010 (14.12.2010)		国际检索报告邮寄日期 13.1月 2011 (13.01.2011)
ISA/CN 的名称和邮寄地址: 中华人民共和国国家知识产权局 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路 6 号 100088 传真号: (86-10)62019451		授权官员 马玉 电话号码: (86-10) 62084839

国际检索报告 关于同族专利的信息		国际申请号 PCT/CN2010/001632			
检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期		
CN1726080A	25.01.2006	WO2004054711A1	01.07.2004		
		AU2003293783A1	09.07.2004		
		EP1572355A1	14.09.2005		
		BR0316911A	18.10.2005		
		TW200415158A	16.08.2004		
		TW200417554A	16.09.2004		
		US2006025300A1	02.02.2006		
		ZA200504127A	22.02.2006		
		CN1726230A	25.01.2006		
		KR20050085800A	29.08.2005		
		JP2006518772T	17.08.2006		
		INCHENP200501596E	20.07.2007		
		RU2342998C2	10.01.2009		
		IN226682B	09.01.2009		
CN1898278A	17.01.2007	CN100554287C	28.10.2009		
		WO2005063832A1	14.07.2005		
		EP1697433A1	06.09.2006		
		BRPI0416436A	21.02.2007		
		JP2007517784T	05.07.2007		
		INCHENP200602271E	08.06.2007		
		KR20060125840A	06.12.2006		
		US2008293897A1	27.11.2008		
		CN100519597C	29.07.2009		
		WO03082930A2	09.10.2003		
CN1551893A	01.12.2004	AU2003232188A1	13.10.2003		
		BR0303674A	13.07.2004		
		EP1490416A2	29.12.2004		
		US2005014632A1	20.01.2005		
		KR20040095605A	15.11.2004		
		JP2005521730T	21.07.2005		
		AU2003232188A8	03.11.2005		
		US7060763B2	13.06.2006		
		EP1490416B1	07.01.2009		
		CN100415782C	03.09.2008		
		DE60325706E	26.02.2009		
		ES2318150T3	01.05.2009		
		CN1610704A	27.04.2005	WO2004009658A1	29.01.2004
				AU2003238067A1	09.02.2004

国际检索报告		国际申请号 PCT/CN2010/001632	
关于同族专利的信息			
检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
CN1617893A	18.05.2005	BR0305709A	28.09.2004
		US2004254063A1	16.12.2004
		EP1525230A1	27.04.2005
		JP2005533885T	10.11.2005
		KR20050025120A	11.03.2005
		CN1290874C	20.12.2006
		US7307035B2	11.12.2007
		WO2004026920A1	01.04.2004
		AU2003258647A1	08.04.2004
		US2004266610A1	30.12.2004
		BR0306437A	11.01.2005
		EP1539839A1	15.06.2005
		JP2005539071T	22.12.2005
		KR20050046652A	18.05.2005
		US7087688B2	08.08.2006
		CN1302023C	28.02.2007
		US2007260024A1	08.11.2007
US7439313B2	21.10.2008		
US2009099324A1	16.04.2009		
JP59210906A	29.11.1984	JP4511934B2	28.07.2010
		JP3011284B	15.02.1991

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2010/001632

续 A. 主题的分类

C08F4/02(2006.01)i

C08F10/00(2006.01)i

C08F4/654(2006.01)i

フロントページの続き

(31)優先権主張番号 200910235565.7

(32)優先日 平成21年10月16日(2009.10.16)

(33)優先権主張国 中国(CN)

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), 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, CL, 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, KG, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(71)出願人 510016575

中国石油化工股 ぶん 有限公司北京化工研究院

BEIJING RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL INDUSTRY, CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORPORATION

中華人民共和国100013北京市朝陽区北三環東路14号

NO. 14, BEISANHUAN EAST ROAD, CHAOYANG DISTRICT, BEIJING 100013, CHINA

(74)代理人 110000338

特許業務法人原謙三国際特許事務所

(72)発明者 李威苙

中華人民共和国100013北京市朝陽区北三環東路14号

(72)発明者 夏先知

中華人民共和国100013北京市朝陽区北三環東路14号

(72)発明者 劉月祥

中華人民共和国100013北京市朝陽区北三環東路14号

(72)発明者 張紀貴

中華人民共和国100013北京市朝陽区北三環東路14号

(72)発明者 喬素珍

中華人民共和国100013北京市朝陽区北三環東路14号

(72)発明者 趙瑾

中華人民共和国100013北京市朝陽区北三環東路14号

(72)発明者 高平

中華人民共和国100013北京市朝陽区北三環東路14号

(72)発明者 王新生

中華人民共和国100013北京市朝陽区北三環東路14号

(72)発明者 譚揚

中華人民共和国100013北京市朝陽区北三環東路14号

(72)発明者 張志会

中華人民共和国100013北京市朝陽区北三環東路14号

(72)発明者 楊林娜

中華人民共和国100013北京市朝陽区北三環東路14号

(72)発明者 段瑞林

中華人民共和国100013北京市朝陽区北三環東路14号

(72)発明者 彭人 子

中華人民共和国100013北京市朝陽区北三環東路14号

Fターム(参考) 4J015 EA00

4J128 AA03 AB03 AC05 BA00A BA01B BB00A BB01B BC15 BC34B CA16A
CB12A CB21A CB23A CB44A EA01 EB04 EC01 FA01 FA09 GA05
GA21 GA26