

(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2019-536882
(P2019-536882A)

(43) 公表日 令和1年12月19日(2019.12.19)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
CO8F 4/654 (2006.01)		CO8F 4/654		4 J 1 2 8
CO8F 10/00 (2006.01)		CO8F 10/00	5 1 0	

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 18 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2019-531168 (P2019-531168)</p> <p>(86) (22) 出願日 平成29年12月12日 (2017.12.12)</p> <p>(85) 翻訳文提出日 令和1年6月10日 (2019.6.10)</p> <p>(86) 国際出願番号 PCT/EP2017/082336</p> <p>(87) 国際公開番号 W02018/114453</p> <p>(87) 国際公開日 平成30年6月28日 (2018.6.28)</p> <p>(31) 優先権主張番号 16204972.0</p> <p>(32) 優先日 平成28年12月19日 (2016.12.19)</p> <p>(33) 優先権主張国・地域又は機関 欧州特許庁 (EP)</p>	<p>(71) 出願人 513076604 バーゼル・ポリオレフィン・イタリア・ソチエタ・ア・レスポンサビリタ・リミタータ イタリア 20121 ミラノ ヴィア・ポンタッチョ 10</p> <p>(74) 代理人 100100354 弁理士 江藤 聡明</p> <p>(72) 発明者 ジアンニ・コリーナ イタリア共和国 フェラーラ 44122 ピアッツァーレ・グイード・ドネガニ 12 バーゼル・ポリオレフィン・イタリア・ソチエタ・ア・レスポンサビリタ・リミタータ内</p>
--	--

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 オレフィンの重合用触媒成分及びこれから得られる触媒

(57) 【要約】

Ti、Mg、塩素、及び脂肪族モノカルボン酸(EAA)のエステルから選択された内部供与体及び環状エーテル(CE)から選択された別の内部供与体を、例えばEAA/CEモル比が0.02~2.0未満の範囲となる量で、含む触媒成分。このようにして得られた触媒成分は、触媒に変換されると、激しい重合条件下でも良好な形態特性を有するエチレン重合体を製造することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

Ti、Mg、塩素、及び脂肪族モノカルボン酸（EAA）のエステルから選択された内部供与体及び環状エーテル（CE）から選択された別の内部供与体を、例えばEAA/CEモル比が0.2～20未満の範囲となる量で、含むオレフィン $CH_2 = CHR$ （ここで、Rは水素または1～12個の炭素原子を有する炭化水素ラジカルである）の重合用触媒成分。

【請求項 2】

前記EAA/CEモル比が、0.2～16の範囲である、請求項1に記載の触媒成分。

【請求項 3】

前記エステル（EAA）が、 $C_2 - C_{10}$ 、好ましくは $C_2 - C_6$ 、脂肪族モノカルボン酸の $C_1 - C_{10}$ 、好ましくは $C_2 - C_5$ アルキルエステルである、請求項1に記載の触媒成分。

【請求項 4】

前記エステルが、 $C_2 - C_6$ 、脂肪族モノカルボン酸の $C_2 - C_5$ アルキルエステルから選択される、請求項4に記載の触媒成分。

【請求項 5】

前記（CE）内部供与体が、3～5個の炭素原子を有する環状エーテルから選択される、請求項1に記載の触媒成分。

【請求項 6】

前記（EAA + CE）/Tiモル比が、1.5超過である、請求項1に記載の触媒成分。

【請求項 7】

前記（EAA）の含量が、固体触媒成分の総重量に対して1～30重量%の範囲である、請求項1に記載の触媒成分。

【請求項 8】

前記（CE）の含量が、固体触媒成分の総重量に対して1～20重量%の範囲である、請求項1に記載の触媒成分。

【請求項 9】

前記Mg/Tiモル比が、5～50の範囲である、請求項1に記載の触媒成分。

【請求項 10】

オレフィン重合体を触媒成分の総重量の10～85重量%の範囲の量で含有する、請求項1～9のいずれか一項に記載の触媒成分。

【請求項 11】

下記（a）と（b）との間の反応生成物を含むオレフィン重合用触媒：

（a） 請求項1～10のいずれか一項に記載の固体触媒成分；及び

（b） 1つ以上のAl-アルキル化合物。

【請求項 12】

前記Al-アルキル化合物は、Al-トリアルキル化合物、アルキル-アルミニウムハライド及びこれらの混合物からなる群から選択される、請求項11に記載の触媒。

【請求項 13】

活性増強剤として外部電子供与体化合物（ED）及び/またはハロゲン化合物（D）をさらに含む、請求項12に記載の触媒。

【請求項 14】

請求項11～13のいずれか一項に記載の触媒の存在下で行われるオレフィン $CH_2 = CHR$ （ここで、Rは水素または1～12個の炭素原子を有する炭化水素ラジカルである）の（共）重合方法。

【請求項 15】

気相で行われる、請求項14に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

10

20

30

40

50

【技術分野】

【0001】

本発明は、オレフィン $CH_2=CHR$ （ここで、Rは水素または1～12個の炭素原子を有する炭化水素ラジカルである）の重合用触媒成分に関する。特に、本発明はエチレンの単独重合体及び共重合体の製造に適切な触媒成分及びこれから得られる触媒に関する。

【0002】

特に、本発明は、チタニウムマグネシウム及びハロゲン、ならびに特定の組み合わせ及び含量の電子供与体化合物を含む固体触媒成分に関する。

【背景技術】

【0003】

オレフィン、特にエチレンの重合用高収率触媒成分が当該分野で知られている。これらの触媒成分は通常、二ハロゲン化マグネシウム上に、チタニウムハライドアルコキシドおよびハロアルコラートから普通は選択されるチタニウム化合物を担持させることにより得られる。前記該触媒成分は、エチレンの重合においてアルミニウムアルキル化合物と共に用いられる。この種の触媒成分およびそこから得られる触媒は、液相（スラリーまたはバルク）および気相の両方で操作するエチレンの（共）重合用のプラントにおいて広く用いられる。しかし、このような触媒成分の使用は、完全には満足のいくものではない。実際、エチレンの高い反応性のため、重合反応の速度論は非常に高い。その結果、触媒は重合の初期の間には非常に強力な応力を受け、これは触媒自体の制御できない破損を生じ得る。特に、重合工程が気相で行われる場合、このような挙動は重合体の非常に小さい粒子の形成を引き起こし、それは、今度は重合体の低いバルク密度及び操作工程上のを難しさをもたらす。

【0004】

これらの欠点は、パイモダル分子量分布を有する重合体を製造しなければならないときにより明白である。実際、パイモダルMWD重合体を製造するための最も一般的な方法のうちの一つは、各ステップにおける異なる分子量の重合体画分の製造に基づくマルチステップ工程である。各ステップで得られる分子量の調節は、異なる方法に従って、例えば、異なる濃度の分子量調節剤を使用するなどの重合条件を変化させることによって行われ得る。水素による調節は、懸濁状態または気相で作動することが好ましい方法である。

【0005】

このような工程において実施する触媒のために、重要なステップは低分子量画分を製造することである。実際、このステップは、比較的高濃度の水素下で行われ、これは、成長する重合体をホストしながら触媒が受ける強い張力を悪化させる。

【0006】

したがって、触媒が重合体のバルク密度を減少させ、比較的多量の微粒子を生成して、特に気相重合においてプラントの操作を困難にする非常に小さい粒子における断片化を回避するために、高い形態安全性を示すことが重要である。

【0007】

内部または外部供与体の存在が分子量分布の幅を改変し得ることが開示されているが、触媒形態における内部供与体の影響に関して開示されていることははるかに少ない。国際公開WO2010/020575号には、エチルアセテート（AcOEt）のような単官能性内部供与体を含む触媒が、非常に少量の追加の単官能性供与体が使用されると、その水素反応及び高いバルク密度の生成物を製造する能力を向上させることができると記載されている。2つの単官能性供与体の間の比率は、20～800、好ましくは40～650であり得る。特に、例えば、触媒中にAcOEt/EBモル比が約50となる量のエチルベンゾエート（EB）を使用すると、より高いバルク密度（0.342対0.199）が与えられた未修飾触媒で製造されたものと実質的に同じ分子量を有するポリエチレンが製造された。しかし、残念ながら、触媒活性は、工業プラントにおけるその使用を持続できないレベル（触媒1g当たり重合体1.1kg）に低下した。

【0008】

10

20

30

40

50

したがって、少なくとも許容可能な活性及び一定の重合体特性を維持する能力と、増加した形態安全性を同時に示す触媒の必要性が感じられる。

【0009】

したがって、驚くべきことに、特定の単官能性供与体を含む触媒が、特定のクラスに属する特定量の別の単官能性供与体と共に添加されるとき、上記の必要性を満たすことができることが明らかになっている。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

したがって、本発明の目的は、Ti、Mg、塩素、及び脂肪族モノカルボン酸(EAA)のエステルから選択された内部供与体及び環状エーテル(CE)から選択された別の内部供与体を、EAA/CEモル比が0.2~20未満の範囲となる量で、含む固体触媒成分を提供することである。

【発明を実施するための形態】

【0011】

好ましくは、EAA/CEモル比は0.2~16、より好ましくは0.5~10、特に0.8~7.5、特に0.8~5の範囲である。

【0012】

内部電子供与体化合物(EAA)は、C₂-C₁₀、好ましくはC₂-C₆、脂肪族モノカルボン酸のC₁-C₁₀、好ましくはC₂-C₅アルキルエステルから選択するのが好ましい。これらの中でも、エチルアセテートが特に好ましい。

【0013】

用語(CE)はまた、1つ超過のC-O-C結合を有するエーテルを含む。(CE)内部供与体は、3~5個の炭素原子を有する環状エーテルまたはジエーテルから選択するのが好ましく、これらの中でも、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン及びジオキサンが最も好ましく、テトラヒドロフランが特に好ましい。

【0014】

(EAA+CE)/Tiのモル比は、好ましくは1.5超過であり、より好ましくは2.0~10、特に2.5~8の範囲である。

【0015】

特定の実施形態において、EAA/CE比が0.8~5の範囲であり、触媒成分が任意の量の予備重合体を含む場合、(EAA+CE)/Tiモル比は4~8超過の範囲であり；EAA/CE比が0.8~5の範囲である予備重合された触媒成分については、(EAA+CE)/Tiモル比が2.5~5の範囲である。

【0016】

(EAA)の含量は、典型的には、固体触媒成分の総重量に対して1~30重量%、より好ましくは2~20重量%の範囲である。(CE)の含量は、典型的には、固体触媒成分の総重量に対して1~20重量%、より好ましくは2~10重量%の範囲である。

【0017】

(EAA)+(CE)の合わせた含量は、固体触媒成分の総重量に基づいて、好ましくは2~50%、より好ましくは8~30%の範囲である。好ましい実施形態において、合わせた含量は、18重量%~15重量%の範囲である。

【0018】

Mg/Tiモル比は、好ましくは5~50、より好ましくは10~40の範囲である。

【0019】

上記に開示したように、触媒成分は、電子供与体化合物の以外にTi、Mg及び塩素も含む。Ti原子は、好ましくは少なくともTi-ハロゲン結合を含むTi化合物から誘導され、Mg原子は、好ましくは二塩化マグネシウムから誘導される。望ましいチタニウム化合物はテトラハライドまたは式TiX_n(OR¹)_{4-n}の化合物であり、式中、0<n<3であり、Xはハロゲン、好ましくは塩素であり、R¹はC₁-C₁₀炭化水素

10

20

30

40

50

基である。四塩化チタニウムが好ましいチタニウム化合物である。

【0020】

本発明の触媒成分は、異なる方法に従って製造され得る。

【0021】

1つの好ましい方法は、以下のステップを含む：(a) R^2 基が $C_1 - C_{20}$ 炭化水素基であり、 X がハロゲンである $MgX_2(R^2OH)_m$ 付加物を、 Ti/Mg モル比が3より大きい量で、少なくとも $Ti-Cl$ 結合を有する Ti 化合物を含む液体媒体と接触させ、固体中間体を形成するステップ；

【0022】

(b) 前述のような内部供与体化合物 (EAA) 及び (CE) をステップ (a) から来る固体中間生成物と接触させた後、そのようにして得られた生成物を洗浄するステップ。

10

【0023】

好ましい出発 $MgX_2(R^2OH)_m$ 付加物は、 R^2 基が $C_1 - C_{10}$ アルキル基であり、 X が塩素であり、 m が $0.5 \sim 4$ であり、より好ましくは $0.5 \sim 2$ であるものなどである。このような種類の付加物は一般的に付加物と非混和性である不活性化炭化水素の存在下でアルコールと塩化マグネシウムとを混合し、付加物の溶融点 ($100 \sim 130$) にて攪拌条件下で操作することで得られる。次いで、エマルジョンが急速にクエンチングされ、それによって付加物が球状粒子の形態で固化されるようにする。この球状付加物を製造する代表的な方法は、例えば米国特許第4,469,648号、米国特許第4,399,054号および国際公開公報 $WO98/44009$ 号に報告されている。球状化に使用可能な別の方法としては、例えば米国特許第5,100,849号および第4,829,034号に記述された噴霧冷却法が挙げられる。

20

【0024】

$MgCl_2(EtOH)_m$ 付加物が特に興味深く、ここで m は $0.15 \sim 1.5$ であり、粒径が $10 \sim 100 \mu m$ の範囲であり、これはより高いアルコール含量を有する付加物を、アルコール含量が上記の値に減少されるまで $50 \sim 150$ の間に含まれる温度で窒素流中で行われる熱脱アルコール化工程を受けさせることで得られる。このような種類の工程は $EP395083$ に記述されている。

【0025】

また、脱アルコール化は付加物をアルコール基と反応可能な化合物と接触させることで化学的に行うことができる。

30

【0026】

一般的にこれらの脱アルコール化された付加物はまた半径 $1 \mu m$ 以下の気孔による多孔性 (水銀法によって測定) が $0.15 \sim 2.5 cm^3/g$ 、好ましくは $0.25 \sim 1.5 cm^3/g$ の範囲であることを特徴とする。

【0027】

Ti 化合物との反応は付加物を $TiCl_4$ (一般的に冷却された状態) に懸濁することで行うことができる。引き続き、混合物は $80 \sim 130$ の範囲の温度まで加熱され、その温度で $0.5 \sim 2$ 時間保持される。チタニウム化合物を用いた処理は1回以上行うことができる。好ましくは2回行われる。工程の終了時、中間固体は通常の方法 (例えば、液体の沈降および除去、濾過、遠心分離) を通じて懸濁液の分離によって回収され、溶媒を用いて洗浄され得る。洗浄は一般的に不活性化炭化水素溶液で行うが、ハロゲン化炭化水素などのようなより極性の溶媒 (例えば、例えば、より高い誘電率を有する) を用いることも可能である。

40

【0028】

上述のように、中間固体は、ステップ (b) において、 $0.2 \sim 20$ 未満の範囲の EAA/CE モル比が満たされるように固体上に一定量の供与体を固定するなどの条件下で内部供与体化合物と接触する。

【0029】

厳格に要求されるものではないが、接触は一般的に液体炭化水素のような液体媒質で行

50

われる。接触が行われる温度は試薬の性質によって変わり得る。一般的に、温度は - 1 0 ~ 1 5 0 、好ましくは 0 ~ 1 2 0 の範囲に含まれる。任意の特定の試薬の分解または劣化を引き起こす温度は、たとえこの温度が一般的に適切な範囲内に含まれるとしても、回避すべきであるのが明白である。また、処理時間は試薬の性質、温度、濃度などのような他の条件によって変わり得る。一般的に、この接触ステップは 1 0 分 ~ 1 0 時間、より頻繁には 0 . 5 ~ 5 時間持続できる。必要に応じ、最終供与体の含量をさらに増加させるために、このステップが 1 回以上繰り返されてもよい。

【 0 0 3 0 】

このステップの終了時、固体は通常の方法（例えば、液体の沈降および除去、濾過、遠心分離）を通じて懸濁液の分離によって回収され、溶媒を用いて洗浄され得る。洗浄は通常不活性炭化水素液体で行われるが、ハロゲン化炭化水素または含酸素炭化水素のようにより極性の溶媒（例えば、より高い誘電率を有する）を用いることも可能である。

10

【 0 0 3 1 】

特定の実施形態によって、ステップ（ b ）の以後に、ステップ（ b ）から来る固体触媒成分を 7 0 ~ 1 5 0 の温度で行われる熱処理に適用してさらなるステップ（ c ）が行われることが特に好ましい。

【 0 0 3 2 】

方法のステップ（ c ）において、ステップ（ b ）から回収された固体生成物は、 7 0 ~ 1 5 0 、好ましくは 8 0 ~ 1 3 0 、より好ましくは 8 5 ~ 1 0 0 の範囲の温度で行われる熱処理を経る。

20

【 0 0 3 3 】

熱処理は、いくつかの方法で行われ得る。これらのうちの 1 つによって、ステップ（ b ）から来る固体は、炭化水素のような不活性希釈剤に懸濁し、次いでシステムを攪拌下で維持しながら加熱させる。

【 0 0 3 4 】

代替的技術によって、固体は、ジャケット付き加熱壁を有する装置にこれを挿入することによって乾燥状態で加熱することができる。前記装置内に配置された機械的攪拌機によって攪拌を提供することができるが、回転装置を使用して攪拌を起こさせることが好ましい。

【 0 0 3 5 】

さらに他の実施形態によれば、ステップ（ b ）から来る固体は、それを窒素のような熱い不活性気体の流れに適用させることによって、好ましくは流動化条件下で固体を維持させることによって加熱することができる。

30

【 0 0 3 6 】

また加熱時間は固定されていないが、最高到達温度のような他の条件によっても変わり得る。それは一般に 0 . 1 ~ 1 0 時間、より具体的には 0 . 5 ~ 6 時間の範囲である。通常、温度が高いほど加熱時間は短くなり得、逆に温度が低いほどより長い反応時間を必要とし得る。

【 0 0 3 7 】

記述されたような工程において、それぞれのステップ（ b ） ~ （ c ）は、以前のステップから来る固体生成物を分離する必要なしに、以前のステップの直後に行われ得る。しかしながら、必要に応じて、1 つのステップから来る固体生成物は、後続ステップを行う前に分離させて洗浄することができる。

40

【 0 0 3 8 】

特定の実施形態によって、工程の好ましい変形例は、ステップ（ b ）を行う前にステップ（ a ）から来る固体を予備重合ステップ（ a 2 ）に適用させることを含む。

【 0 0 3 9 】

予備重合は、任意のオレフィン $C H_2 = C H R$ （ここで、R は H または $C_1 - C_{10}$ 炭化水素基である）で行うことができる。特に、エチレンもしくはプロピレンまたはこれらの混合物を 1 つ以上の - オレフィンと予備重合させ、前記混合物は - オレフィンの 2

50

0モル%以下を含有し、固体中間体1グラム当たり約0.1g~約1000g、好ましくは固体中間体1グラム当たり約0.5~約500g、より好ましくは固体中間体1グラム当たり0.5~50g、特に固体中間体1グラム当たり0.5~5gの量の重合体を形成するのが好ましい。

【0040】

特定の実施形態において、予備重合は、オレフィン重合体を固体触媒成分の総重量の10~85%の範囲の量で含有する固体触媒成分を生成させる。

【0041】

予備重合ステップは液相または気相で0~80、好ましくは5~70の温度で行うことができる。中間体1グラム当たり0.5~20gの範囲の量の重合体を製造するためにエチレンまたはプロピレンによる中間体の予備重合が特に好ましい。予備重合は有機アルミニウム化合物のような適切な助触媒を使用して行われる。固体中間体がプロピレンで予備重合されると、予備重合は、好ましくは式 $R_a^4 R_b^5 Si(OR^6)_c$ （ここで、a及びbは0~2の整数であり、cは1~3の整数であり、合計(a+b+c)は4であり； R^4 、 R^5 、及び R^6 は、任意選択的にヘテロ原子を含有する1~18個の炭素原子を有するアルキル、シクロアルキルまたはアリーラジカルである）のケイ素化合物からなる群から選択される1つ以上の外部供与体の存在下で行われることが特に好ましい。aが1であり、bが1であり、cが2であり、 R^4 及び R^5 のうち少なくとも1つが任意選択的にヘテロ原子を含有する3~10個の炭素原子を有する分岐型アルキル、シクロアルキルまたはアリーラ基から選択され、 R^6 が $C_1 - C_{10}$ アルキル基、特にメチルである。このような好ましいケイ素化合物の例は、メチルシクロヘキシルジメトキシシラン（C供与体）、ジフェニルジメトキシシラン、メチル-t-ブチルジメトキシシラン、ジシクロペンチルジメトキシシラン（D供与体）、ジイソプロピルジメトキシシランである。

【0042】

上述の工程は、実質的に球状の形態及び5~150 μm 、好ましくは10~100 μm を含む平均直径を有する固体触媒成分の粒子の製造に適している。実質的に球状の形態を有する粒子としては、より大きい軸とより小さい軸との間の比が1.5以下、好ましくは1.3未満のものを意味する。

【0043】

一般に、上記の方法に従って得られる固体触媒成分は、一般に10~200 m^2/g 、好ましくは20~80 m^2/g の表面積（B.E.T.方法による）及び0.15 cm^3/g 超過、好ましくは0.2~0.6 cm^3/g の総多孔性（B.E.T.方法による）を示す。10.000までの半径を有する気孔による多孔性（Hg方法）は、一般に0.25~1 cm^3/g 、好ましくは0.35~0.8 cm^3/g の範囲である。

【0044】

本発明の触媒成分は、それらの製造方法が何であれ、Al-アルキル化合物との反応によって、アルファ-オレフィン $CH_2=CHR$ （ここで、Rは、水素または1~12個の炭化水素を有する炭化水素ラジカルである）の重合のための触媒を形成する。特に、Al-トリアルキル化合物、例えばAl-トリメチル、Al-トリエチル、Al-トリ-n-ブチル、Al-トリイソブチルが好ましい。Al/Ti比は、1より大きく、一般に5~800の間に含まれる。

【0045】

また、アルキルアルミニウムハライド及び特にアルキルアルミニウムクロライド、例えば、ジエチルアルミニウムクロライド（DEAC）、ジイソブチルアルミニウムクロライド、Al-セスキクロライド及びジメチルアルミニウムクロライド（DMAC）が使用され得る。トリアルキルアルミニウム化合物とアルキルアルミニウムハライドとの混合物を使用することも可能であり、ある場合にはこのような使用が好ましい。それらの中でも混合物TEAL/DEAC及びTIBA/DEACが特に好ましい。

【0046】

任意選択的に、重合中に外部電子供与体（ED）を使用することができる。外部電子供

10

20

30

40

50

与体化合物は、固体触媒成分で用いられる内部供与体と同一であっても異っていてもよい。好ましくは、エーテル、エステル、アミン、ケトン、ニトリル、シランおよびこれらの混合物からなる群より選択される。特に、有利には、 $C_2 - C_{20}$ 脂肪族エーテルから、特に環状エーテル、好ましくは炭素数 3 ~ 5 の環状エーテルから、例えばテトラヒドロフランおよびジオキサンから選択できる。

【0047】

アルミニウムアルキル助触媒 (B) 及び成分 (C) としての外部電子供与体 (ED) の可能な使用に加えて、活性増強剤としてハロゲン化合物 (D) を使用することができる。前記化合物は、好ましくはモノまたはジハロゲン化炭化水素である。1つの好ましい実施形態において、ハロゲンが2次炭素原子に連結されたモノハロゲン化炭化水素の中から選択される。ハロゲンは、好ましくは塩化物及び臭化物の中から選択される。

10

【0048】

非限定的な例示的化合物 (D) は、プロピルクロライド、*i*-プロピルクロライド、ブチルクロライド、*s*-ブチルクロライド、*t*-ブチルクロライド 2-クロロブタン、シクロペンチルクロライド、シクロヘキシルクロライド、1, 2-ジクロロエタン、1, 6-ジクロロヘキサン、プロピルプロマイド、*i*-プロピルプロマイド、ブチルプロマイド、*s*-ブチルプロマイド、*t*-ブチルプロマイド、*i*-ブチルプロマイド、*i*-ペンチルプロマイド及び *t*-ペンチルプロマイドである。これらの中で、*i*-プロピルクロライド、2-クロロブタン、シクロペンチルクロライド、シクロヘキシルクロライド、1, 4-ジクロロブタン及び 2-プロモプロパンが特に好ましい。

20

【0049】

別の実施形態によって、化合物は、ハロゲン化アルコール、2, 2, 2-トリクロロエタノール、エチルトリクロロアセテート、ブチルペルクロロクロトネート、2-クロロプロピオネート及び 2-クロロ-テトラヒドロフランのようなエステルまたはエーテルの中から選択され得る。

【0050】

活性増強剤は、(B) / (D) モル比が3超過であり、好ましくは5 ~ 50の範囲、より好ましくは10 ~ 40の範囲となるような量で使用され得る。

【0051】

上述の成分 (A) ~ (D) は、重合反応条件下でこれらの活性を利用することができる反応器内に別々に供給することができる。しかしながら、これは、特に有利な実施形態において、任意選択的に少量のオレフィンの存在下で、1分 ~ 10あの範囲、好ましくは2 ~ 7時間の範囲の期間の間に上記成分の予備接触を構成する。予備接触は、0 ~ 90の範囲、好ましくは20 ~ 70の範囲の温度で液体希釈剤の中で行うことができる。

30

【0052】

1つ以上のアルキルアルミニウム化合物またはそれらの混合物が予備接触に使用され得る。1つ超過のアルキルアルミニウム化合物が予備接触に使用される場合、これらは一緒に使用され得るか、または予備接触タンクに順次に添加され得る。予備接触が行われたとしても、このステップでアルミニウムアルキル化合物の全量を添加する必要はない。その一部を予備接触に添加することができる一方、残りの一定分量を重合反応器に供給することができる。さらに、1つ超過のアルミニウムアルキル化合物を使用する場合、予備接触工程において1つ以上を使用し、また反応器に供給される他の(複数)を使用することもできる。

40

【0053】

好ましい実施形態のうちの1つにおいて、予備接触は、先ず、触媒成分をトリ-*n*-ヘキシルアルミニウム (THA) のようなアルミニウムトリアルキルと接触させた後、別のアルミニウムアルキル化合物、好ましくはジエチルアルミニウムクロライドを混合物に添加し、最終的に第3成分として別のトリアルキルアルミニウム、好ましくはトリエチルアルミニウムを予備接触混合物に添加する。この方法の変形例によって、最終アルミニウムトリアルキルが重合反応器に添加される。

50

【 0 0 5 4 】

アルミニウムアルキル化合物の総使用量は広い範囲内で変えられ得るが、好ましくは固体触媒成分中の内部供与体 1 モル当たり 2 ~ 1 0 モルの範囲である。

【 0 0 5 5 】

こうして得られた触媒系は、任意の種類の重合工程において使用され得るが、これは気相重合に特に適している。それらは流動床または機械的攪拌床のいずれかであり得る任意の種類の気相反応器で作動することができる。それらは、高速流動化条件下で作動する気相反応器においても使用することができる。本発明の触媒を使用することができる気相工程の非限定的な例は、国際公開 W O 9 2 / 2 1 7 0 6 号、米国特許第 5 , 7 3 3 , 9 8 7 号及び国際公開 W O 9 3 / 0 3 0 7 8 号に記載されている。

10

【 0 0 5 6 】

気相工程において、重合温度は 5 0 ~ 1 2 0 、好ましくは 6 0 ~ 1 0 0 の範囲である一方、操作圧力は 1 0 ~ 4 0 パール、好ましくは 1 5 ~ 3 5 パールである。流動化不活性ガスは、この目的のために知られている任意の不活性ガスの中から選択され得る。窒素及びプロパンが特に好ましい。

【 0 0 5 7 】

オレフィンの重合のための特に好ましい気相工程は、以下のステップを任意の相互順序で含む：

【 0 0 5 8 】

a) 本開示の触媒系の存在下で気相反応器においてエチレンを選択的に 1 種以上の共単量体とともに重合するステップ；

20

【 0 0 5 9 】

b) ステップ a) において定義されたような触媒系の存在下で、かつステップ a) より少ない量の水素の存在下で、別の気相反応器においてエチレンを 1 種以上の共単量体と共重合するステップ；

【 0 0 6 0 】

ここで、前記気相反応器のうち少なくとも 1 つにおいて、成長する重合体粒子が高速流動化または輸送条件下で、第 1 重合ゾーン（上昇管（riser））を通過して上方に流れ、前記上昇管を離れた後、第 2 重合ゾーン（下降管（downcomer））に入り、前記第 2 重合ゾーンを通過してそれらは重力の作用下で下方に流れ、前記下降管を離れた後、上昇管内に再び投入されることによって前記 2 つの重合ゾーンの間には重合体の循環を確立する。第 1 重合ゾーン（上昇管）において、高速流動条件は 1 つ以上のオレフィン（エチレンおよび共単量体）を含むガス混合物を重合体粒子の輸送速度よりも速い速度で供給することにより確立される。前記反応ガス混合物の速度は、好ましくは 0 . 5 ~ 1 5 m / s 、より好ましくは 0 . 8 ~ 5 m / s である。用語「輸送速度」及び「高速流動化条件」は、当業界によく知られている。これらの用語の定義については、例えば、「D . G e l d a r t , G a s F l u i d i z a t i o n T e c h n o l o g y , p a g e 1 5 5 e t s e q . , J . W i l e y & S o n s L t d . , 1 9 8 6 」を参照する。

30

【 0 0 6 1 】

第 2 重合ゾーン（下降管）において、重合体粒子は、高密度化された形態で重力の作用下で流れ、その結果、固体の密度が高い値（反応器の体積当たりの重合体の質量）に達し、これは重合体のバルク密度に近接する。言い換えれば、重合体がプラグ流れ（充填流れモード）で下降管を通過して垂直下向して流れ、その結果、重合体粒子の間に少量のガスのみが飛沫同伴（entrain）される。

40

【 0 0 6 2 】

好ましくは、上述の方法で、ステップ b) においてエチレンと 1 つ以上の共単量体の共重合が行われる。

【 0 0 6 3 】

気相においてエチレン及び任意選択的に共単量体を重合させる場合、水素の使用量、したがって圧力比 H_2 / C_2 は、製造されるポリエチレンの種類、特に ASTM - D 1

50

238条件Eに従って決定される溶融流量(Melt Flow Rate)で示されるその所望の分子量に依存する。比較的低い分子量(高いMFR値)のためには、より多量の水素が必要であるので、圧力比 H_2/C_2 も高くなるであろう。しかしながら、一般的には、0.5~5、好ましくは1~4、より好ましくは1.5~3.5の範囲である。

【0064】

既に説明したように、本発明の触媒は、エチレンと3~12個の炭素原子を有する1つ以上のアルファ-オレフィンとの共重合体からなり、80%超過のエチレン由来単位のモル含量を有する、線状低密度ポリエチレン(LLDPE、0.940g/cm³未満の密度を有する)並びに極低密度及び超低密度ポリエチレン(VLDPE及びULDPE、0.920g/cm³未満~0.880g/cm³の密度を有する)の製造に使用することができる。前記触媒はまた、例えばエチレン単独重合体及び3~12個の炭素原子を有するアルファ-オレフィンとエチレンとの共重合体を含む高密度エチレン重合体(HDPE、0.940g/cm³より大きい密度を有する);エチレン由来単位の重量基準含量が約30~70%である、エチレンとプロピレンのエラストマー性共重合体、及びより小さい割合のジエンとともにエチレン及びプロピレンのエラストマー三元重合体;を含むより広範囲のポリオレフィン製品を製造するために使用され得る。以下の実施例は、本発明を非限定的にさらに記述するために提供する。

10

【0065】

以下の実施例は、限定することなく、本発明をさらに記述するために提供する。

20

MIE流れ指数: ASTM-D 1238条件E

MIF流れ指数: ASTM-D 1238条件F

MIP流れ指数: ASTM-D 1238条件P

バルク密度: DIN-53194

Mg、Ti(tot)及びAlの決定:「ICP分光計ARL Accuris」を使用して誘導結合プラズマ発光分光法(ICP)を介して行った。

【0066】

「フラキシ(Fluxy)」白金るつぼ中で、0.1~0.3grの触媒及び3gのメタボレート/テトラボレトリチウムの1/1混合物を分析的に秤量することによって試料を製作した。このるつぼを弱いブンゼン炎中に入れて燃焼させ、次いで数滴のKI溶液を添加した後に、特別な装置「クライス社のフラキシ」に入れて完全燃焼させる。残渣を5%v/vHNO₃溶液で収集した後、次の波長でICPを介して分析した:マグネシウム、279.08nm;チタニウム、368.52nm;アルミニウム、394.40nm。

30

Clの決定:電位差滴定により行なった。

回収した重合体を窒素流下に70で乾燥させ、分析した。取得結果は、表2に報告されている。

【実施例】

【0067】

HDPE重合試験のための一般的手順

40

磁石攪拌機、温度及び圧力計、並びにヘキサン、エチレン及び水素用の供給ラインを備えた4.5リットルのステンレススチールオートクレーブを使用して70で60分間純粋な窒素を溶かすことによって精製した。次に、0.25gのトリエチルアルミニウム(TEA)を含有する1550cm³のヘキサンの溶液を窒素流下に30の温度で導入した。次いで、別の100cm³の丸底ガラスフラスコに50cm³の無水ヘキサン、0.25gのトリエチルアルミニウム(TEA)及び0.015~0.030gの固体触媒成分を導入した。成分を一緒に混合し、室温で10分間熟成させ、窒素流下で反応器に導入した。オートクレーブを閉じ、温度を75に上昇させ、水素(4バール分圧)及びエチレン(7.0バール分圧)を添加した。連続攪拌下で、エチレンを供給することによって75で120分間全圧を維持させた。重合の終了時に、反応器を減圧し、温度を30

50

に下げた。回収した重合体を真空下に 40 で乾燥させ、分析した。

【0068】

球状担持体の製造（付加物 $MgCl_2 / EtOH$ ）

米国特許第 4,399,054 号の実施例 2 に記載されている方法にしたがうが、しかし 10000 RPM の代わりに 2000 RPM で操作して約 3 モルのアルコールを含む塩化マグネシウムとアルコールの付加物を調製した。

【0069】

こうして得られた付加物を、窒素ストリーム下で、50 ~ 150 の温度範囲で、熱処理により、25 重量%までのアルコール量に脱アルコール化した。

【0070】

実施例 1

窒素でパージした 2 L の 4 口丸底フラスコ中に 1 L の $TiCl_4$ を 0 において導入した。次いで、同一の温度において上記のように調製した 25 重量%のエタノールを含む 70 g の球状 $MgCl_2 / EtOH$ 付加物を攪拌下で添加した。温度を 3 時間で 130 に昇温し、60 分間保持した。次いで、攪拌を停止して固体生成物を沈降させて上澄液を吸い出した。新鮮な $TiCl_4$ を総容量 1 L まで添加し、130 で 60 分間の処理を繰り返した。沈降および吸い出しの後、固体残渣を 50 でヘキサンで 5 回、25 でヘキサンで 2 回洗浄し、真空下で 30 において乾燥した。

【0071】

最終固体触媒成分の製造（中間固体と EAA 及び CE との接触）

機械的攪拌機が備えられ、かつ窒素でパージされた 2 L の 4 つ口丸底フラスコ中に、無水ヘプタン 1000 mL 及び上記開示されたように得られた固体中間体成分 100 g を室温で投入した。温度を 50 に上げ、攪拌下で、4 の $Mg /$ アセテートモル比及び 4 の Mg / THF モル比に相応する量のエチルアセテート及びテトラヒドロフランを 1 時間以内に滴加した。温度を 50 に維持し、混合物を 90 分間攪拌した。次いで、攪拌を停止して固体生成物を沈降させて上澄液を吸い出した。固体を 50 で容量 1 L まで無水ヘプタンを添加しかつ 1 回の攪拌下で洗浄した後、攪拌を停止して固体生成物を沈降させて上澄液を吸い出した。次いで、無水ヘプタンで容量を 1 L に復元し、温度を 85 まで上昇させ、攪拌下で 2 時間維持させた。次いで、攪拌を停止して固体生成物を沈降させて上澄液を吸い出した。

【0072】

固体を 25 において無水ヘキサン（ $3 \times 1000 mL$ ）で 3 回洗浄し、回収し、真空下で乾燥させて分析した。分析結果及び重合反応の結果を表 1 に報告する。

【0073】

実施例 2

溶液中に 1 時間内に滴加されたエチルアセテート及びテトラヒドロフランの量が、得られたモル比が $Mg /$ アセテート 2.5 及び Mg / THF 10 となるようにする相違点を除いて、実施例 1 の手順を繰り返した。分析結果及び重合反応結果を表 1 に報告する。

【0074】

実施例 3

溶液中に 1 時間内に滴加されたエチルアセテート及びテトラヒドロフランの量が、得られたモル比が $Mg /$ アセテート 6 及び Mg / THF 3 となるようにする相違点を除いて、実施例 1 の手順を繰り返した。分析結果及び重合反応結果を表 1 に報告する。

【0075】

実施例 4

溶液中に 1 時間内に滴加されたエチルアセテート及びテトラヒドロフランの量が、得られたモル比が $Mg /$ アセテート 10 及び Mg / THF 2.5 となるようにする相違点を除いて、実施例 1 の手順を繰り返した。分析結果及び重合反応結果を表 1 に報告する。

【0076】

実施例 5

10

20

30

40

50

溶液中に1時間内に滴加されたエチルアセテート及びテトラヒドロフランの量が、得られたモル比がMg / アセテート 2.1 及び Mg / THF 4.0 となるようにする相違点を除いて、実施例1の手順を繰り返した。分析結果及び重合反応結果を表1に報告する。

【0077】

比較例1

溶液中に1時間内に滴加されたエチルアセテート及びテトラヒドロフランの量が、得られたモル比がMg / アセテート 4.2 及び Mg / THF 1.5 となるようにする相違点を除いて、実施例1の手順を繰り返した。分析結果及び重合反応結果を表1に報告する。

【0078】

比較例2

溶液中に1時間内に滴加されたエチルアセテートの量が、2のMg / アセテートモル比が生じるようにする相違点を除いて、実施例1の手順を繰り返した。分析結果及び重合反応結果を表1に報告する。

10

【0079】

比較例3

溶液中に1時間内に滴加されたテトラヒドロフランの量が、2のMg / THFモル比が生じるようにする相違点を除いて、実施例1の手順を繰り返した。分析結果及び重合反応結果を表1に報告する。

【0080】

比較例4

溶液中に1時間内に滴加されたエチルアセテート及びエチルベンゾエートの量が、得られたモル比がMg / アセテート 2.1 及び Mg / EB 4.0 となるようにする相違点を除いて、実施例1の手順を繰り返した。分析結果及び重合反応結果を表1に報告する。

20

【0081】

実施例6

触媒触媒成分(A)の調製手順

窒素でパージした2Lの4口丸底フラスコ中に1LのTiCl₄を0 において導入した。次いで、同一の温度において上記のように調製した25重量%のエタノールを含む70gの球状MgCl₂ / EtOH付加物を攪拌下で添加した。温度を3時間で130 に昇温し、60分間保持した。次いで、攪拌を停止して固体生成物を沈降させて上澄液を吸い出した。新鮮なTiCl₄を総容量1Lまで添加し、130 で60分間の処理を繰り返した。沈降および吸い出しの後、固体残渣を50 でヘキサンで5回、25 でヘキサンで2回洗浄し、真空下で30 において乾燥した。

30

【0082】

攪拌機、10 で812ccのヘキサンが備えられた1L四つ口ガラス反応器に、上記のように製造した50gの触媒成分を10 で攪拌しながら導入した。内部温度を一定に保持しながら、ヘキサン中15gのトリ-n-オクチルアルミニウム(TNOA)(約80g/l)および例えばTNOA / CMMSモル比が5.0になる量のシクロヘキシルメチル-ジメトキシシラン(CMMS)を反応器に徐々に導入し、温度を10 に維持した。10分間攪拌した後、一定速度で6.5時間にかけて同一の温度で65gのプロピレンを注意深く反応器に導入した。その後、内容物全体を濾過し、30 (100g/l)の温度でヘキサンで3回洗浄した。乾燥後、得られた予備重合触媒(A)を分析し、55重量%のポリプロピレン、2.0重量%のTi、9.85重量%のMg及び0.31重量%のAlを含有することがわかった。

40

【0083】

上記のように製造された約100gの固体予備重合触媒を窒素でパージングしたガラス反応器に入れ、50 で1Lのヘプタンでスラリー化した。

【0084】

その後、エチルアセテートおよびテトラヒドロフランをMg / EAA間に4、そしてMgとCEの間に4のモル比を有するようにする量で注意深く(10分後)滴下した。

50

【0085】

スラリーを内部温度として50℃を有するようにしながら1.5時間攪拌下に保持させた。次いで、攪拌を停止して固体生成物を沈降させて上澄液を吸い出した。固体を50℃で容量1Lまで無水ヘプタンを添加しかつ1回の攪拌下で洗浄した後、攪拌を停止して固体生成物を沈降させて上澄液を吸い出した。次いで、無水ヘプタンで容量を1Lに復元し、温度を85℃まで上昇させ、攪拌下で2時間維持させた。次いで、攪拌を停止して固体生成物を沈降させて上澄液を吸い出した。

【0086】

固体を25℃において無水ヘキサン(3×1000mL)で3回洗浄し、回収し、真空下で乾燥させて分析した。得られたEAA/CEモル比は0.93であることが確認された。

10

【0087】

重合

重合工程は、連続的に作動し、触媒成分を混合して触媒系を形成する攪拌容器(予備接触ポット)、及び攪拌容器から来る触媒混合物を受け、プロパンによって流動化条件下に保持される1つの流動床反応器(重合反応器)を備えるプラントで行った。

【0088】

以下の反応物を予備接触ポットに供給し、50℃の温度に維持させた：

- ・ 上述のように製造された固体触媒成分(25g/h)
- ・ 希釈剤としての液体プロパン
- ・ TIBA/DEAC(125g/h)の溶液

20

【0089】

こうして得られた触媒系を、予備接触部から液体プロパンを介して単量体供給物と共に気相流動床反応器に供給した。反応器は、表2に報告された条件下で操作した。最終反応器から排出された重合体を、先ず蒸気処理部に移した後、窒素流下で70℃で乾燥させて秤量した。重合特性は、表2に報告されている。

【0090】

比較例5

使用された触媒成分がテトラヒドロフランを使用せずに製造されるという唯一の相違点を除いて、実施例7に記載されたように重合を行った。

30

【0091】

【表 1】

実施例	Mg	Ti	EAA	CE	EAA/CE	収率	MIE	BD
	重量%	重量%	重量%	重量%	m.r.	Kg/g	g/10'	g/cc
1	16.8	2.6	12.3	6.7	1.5	11.1	0.92	0.390
2	16.3	2.5	18.2	2.1	7.1	13.1	1.48	0.361
3	16.4	2.6	6.7	9.5	0.6	4.3	2.02	0.400
4	16.5	2.7	4.4	12.7	0.3	4.2	2.3	0.382
5	16.0	2.4	19.3	1.0	15.6	8.4	1.00	0.376
C1	16.2	2.5	1.6	22.0	0.06	7.1	0.95	0.350
C2	16.1	2.5	23.9	---	---	13.9	0.90	0.339
C3	17.0	2.8	---	20.6	---	7.6	0.96	0.355
C4	16.2	2.5	22.7	1.8	21.4	11.2	1.4	0.350

10

20

【 0 0 9 2 】

【表 2】

実施例		6	C5
T	°C	80	80
P	bar	26	26
C₂⁻	%	9.3	8.6
H₂/C₂⁻	-	2.4	3.0
スペックマイ レージ	g/g/bar.h	700	659
MIE	g/10'	78	75
PBD	g/cc	0.450	0.412
%微粒子	<180 μm	0.9	1.7

30

40

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2017/082336

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
INV. C08F110/02 C08F4/651 ADD. C08F4/654 C08F4/649		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08F		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE WPI Week 201657 Thomson Scientific, London, GB; AN 2016-244148 XP002779144, -& CN 105 482 003 A (SINOPEC BEIJING RES INST CHEM IND) 13 April 2016 (2016-04-13) embodiments 2 and 6	1,2,5, 11,12, 14,15
A	----- US 5 122 490 A (UWAI TOSHIHIRO [JP] ET AL) 16 June 1992 (1992-06-16) example 16; table 3 claim 1 ----- -/--	1-15
<input checked="" 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		*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
E earlier application or patent but published on or after the international filing date		*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
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)		*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
O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		*Z* document member of the same patent family
P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search 15 March 2018		Date of mailing of the international search report 05/04/2018
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Gamb, Véronique

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2017/082336

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2007/072764 A1 (CONTI GIUSEPPE [IT] ET AL) 29 March 2007 (2007-03-29) example 3 paragraph [0038] - paragraph [0043] claim 1 -----	1-15
A	US 2007/179047 A1 (UHRHAMMER ROGER [US] ET AL) 2 August 2007 (2007-08-02) paragraph [0105] - paragraph [0109] examples 4,5; table 2 -----	1-15
A	WO 2010/020575 A1 (BASELL POLIOLEFINE SRL [IT]; BRITA DIEGO [IT]; COLLINA GIANNI [IT]) 25 February 2010 (2010-02-25) cited in the application examples 1-3; table 1 claims 1-9 -----	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2017/082336

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
CN 105482003	A	13-04-2016	NONE	
US 5122490	A	16-06-1992	JP 2935878 B2 JP H04103604 A US 5122490 A	16-08-1999 06-04-1992 16-06-1992
US 2007072764	A1	29-03-2007	AR 046376 A1 BR PI0416482 A CA 2545785 A1 EA 200600767 A1 EP 1682587 A1 ES 2657489 T3 MY 157656 A PT 1682587 T TW I357909 B US 2007072764 A1 US 2013040805 A1 US 2016347892 A1 WO 2005047343 A1	07-12-2005 27-03-2007 26-05-2005 29-12-2006 26-07-2006 05-03-2018 15-07-2016 06-02-2018 11-02-2012 29-03-2007 14-02-2013 01-12-2016 26-05-2005
US 2007179047	A1	02-08-2007	EP 1863855 A2 JP 5127696 B2 JP 2008533241 A US 2007179047 A1 US 2008194782 A1 WO 2006096621 A2	12-12-2007 23-01-2013 21-08-2008 02-08-2007 14-08-2008 14-09-2006
WO 2010020575	A1	25-02-2010	BR PI0917283 A2 CN 102124038 A EP 2315786 A1 US 2011152482 A1 WO 2010020575 A1	10-11-2015 13-07-2011 04-05-2011 23-06-2011 25-02-2010

フロントページの続き

(81) 指定国・地域 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT

- (72) 発明者 マリア・ディ・ディエゴ
 イタリア共和国 フェラーラ 4 4 1 2 2 ピアッツァーレ・グイード・ドネガニ 1 2 バーゼル
 ル・ポリオレフィン・イタリア・ソチエタ・ア・レスポンサビリタ・リミタータ内
- (72) 発明者 ベネデッタ・ガッディ
 イタリア共和国 フェラーラ 4 4 1 2 2 ピアッツァーレ・グイード・ドネガニ 1 2 バーゼル
 ル・ポリオレフィン・イタリア・ソチエタ・ア・レスポンサビリタ・リミタータ内
- (72) 発明者 ビエロ・ジェッシ
 イタリア共和国 フェラーラ 4 4 1 2 2 ピアッツァーレ・グイード・ドネガニ 1 2 バーゼル
 ル・ポリオレフィン・イタリア・ソチエタ・ア・レスポンサビリタ・リミタータ内
- (72) 発明者 ロレーラ・マチュラーノ
 イタリア共和国 フェラーラ 4 4 1 2 2 ピアッツァーレ・グイード・ドネガニ 1 2 バーゼル
 ル・ポリオレフィン・イタリア・ソチエタ・ア・レスポンサビリタ・リミタータ内
- (72) 発明者 ジャンピエロ・モリーニ
 イタリア共和国 フェラーラ 4 4 1 2 2 ピアッツァーレ・グイード・ドネガニ 1 2 バーゼル
 ル・ポリオレフィン・イタリア・ソチエタ・ア・レスポンサビリタ・リミタータ内

Fターム(参考) 4J128 AA02 AB02 AC05 BA00B BA01A BA02A BB00B BB01A BB02A BC15A
 BC16A CA02C CA16A CB12A CB23A CB27A CB36A CB42A DB03A DB04A
 DB05A DB08A EA01 EB02 EC01 FA04 FA09 GA05 GA09 GA24
 GB02