

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5187872号  
(P5187872)

(45) 発行日 平成25年4月24日 (2013. 4. 24)

(24) 登録日 平成25年2月1日 (2013. 2. 1)

(51) Int. Cl.		F I	
<b>CO8F 4/605</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8F 4/605	
<b>CO8F 10/00</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8F 10/00	

請求項の数 11 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2003-532547 (P2003-532547)	(73) 特許権者	504469606 トタル リサーチ アンド テクノロジー フエリュイ ベルギー国 ビー-7181 セネフ ゾ ーヌ アンデュストリエル シー
(86) (22) 出願日	平成14年9月26日 (2002. 9. 26)	(74) 代理人	110000741 特許業務法人小田島特許事務所
(65) 公表番号	特表2005-504148 (P2005-504148A)	(72) 発明者	ラザビ, アバス ベルギー・ビー-1400ニベル・ドメー ヌドラブリセ35
(43) 公表日	平成17年2月10日 (2005. 2. 10)		
(86) 国際出願番号	PCT/EP2002/010942		
(87) 国際公開番号	W02003/029303		
(87) 国際公開日	平成15年4月10日 (2003. 4. 10)		
審査請求日	平成17年7月6日 (2005. 7. 6)		
審査番号	不服2010-15386 (P2010-15386/J1)		
審査請求日	平成22年7月9日 (2010. 7. 9)		
(31) 優先権主張番号	01203656.2		
(32) 優先日	平成13年9月27日 (2001. 9. 27)		
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		
		合議体	
		審判長	田口 昌浩
		審判官	近藤 政克
		審判官	小野寺 務

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリオレフィン配合物を製造するための触媒成分混合物を含んで成る触媒系

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリオレフィン配合物を製造するための触媒系において、該触媒系は下記の触媒成分、即ち

(i) アイソタクティック・オレフィン重合体を生成し得る触媒成分 A、および/またはアイソタクティック・ポリオレフィン・ブロックを含んで成る重合体を生成し得る触媒成分 A' ; および

(ii) シンジオタクティック・オレフィン重合体を生成し得る触媒成分 B、および/またはシンジオタクティック・ポリオレフィン・ブロックを含んで成る重合体を生成し得る触媒成分 B' を含む触媒成分の物理的混合物を含んで成り、ここで該触媒系の中の各成分は該触媒系の中の他の成分と異なっており、

該触媒成分 A は下記式

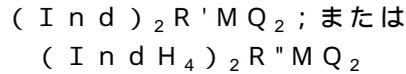


但し式中 (C\_p R^1 R^2) は置換基をもったシクロペンタジエニル環であり ; (C\_p' R'^n) は置換基をもった或いはもたないフルオレニル環であり ; R'' は該成分に立体的な剛性を付与する構造的な架橋であり、R^1 は該架橋から遠い位置にあるシクロペンタジエニル環の置換基であって、この遠い位置にある置換基は式 X R^\* をもつ高い基を含んでおり、ここで X は I V A 族の中の原子であり、各 R^\* は同一または相異なっていて水素または炭素数 1 ~ 20 のヒドロカルビル基から選ばれ、R^2 は上記の架橋に対して近い位置にあり且つ該遠い位置にある置換基に対してビシナルではない位置にあるシクロペンタジ

10

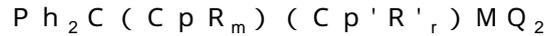
20

エニル環の置換基であって水素または式  $Y R \#_3$  の基であり、ここで  $Y$  は  $I V A$  族の中の原子であり、各  $R \#$  は同一または相異なっていて水素または炭素数 1 ~ 7 のヒドロカルビル基から選ばれ、各  $R'$  は同一または相異なっていて炭素数 1 ~ 20 のヒドロカルビル基であり、 $n$  は 0 ~ 8 の整数であり； $M$  は  $T i$ 、 $Z r$  または  $H f$  から選択される金属原子 であり；各  $Q$  は炭素数 1 ~ 20 の炭化水素であるかまたはハロゲンである、  
を有するか、および/または下記式



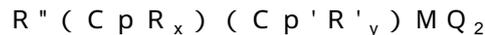
但し式中各  $I n d$  は同一または相異なり置換基をもった或いはもたないインデニル基であり、各  $I n d H_4$  は同一または相異なり置換基をもった或いはもたないテトラヒドロインデニル基であり、 $R'$  は該成分に立体的な剛性を付与する構造的な架橋であり、 $R''$  は該成分に立体的な剛性を付与する構造的な架橋であり； $M$  は  $T i$ 、 $Z r$  または  $H f$  から選択される金属原子 であり；各  $Q$  は炭素数 1 ~ 20 の炭化水素であるかまたはハロゲンである、  
を有し、

触媒成分 B は下記式



但し式中  $(C p R_m)$  は置換基をもったまたはもたないシクロペンタジエニル環であり； $(C p' R'_r)$  は置換基をもった或いはもたないフルオレニル環であり； $R''$  は該成分に立体的な剛性を付与する構造的な架橋であり、各  $R$  は同一または相異なり炭素数 1 ~ 20 のヒドロカルビル基であり；各  $R'$  は同一または相異なり炭素数 1 ~ 20 のヒドロカルビル基であり； $m$  は 0 ~ 4 の整数であり； $r$  は 0 ~ 8 の整数であり； $M$  は  $T i$ 、 $Z r$  または  $H f$  から選択される金属原子 であり；各  $Q$  は炭素数 1 ~ 20 の炭化水素であるかまたはハロゲンであり、そして  $C p R_m$  基が左右対称性を有することを特徴とする、  
を有し、

触媒成分 A' は下記式



但し式中  $(C p R_x)$  は置換基をもったシクロペンタジエニル環であり； $(C p' R'_y)$  は置換基をもった或いはもたないフルオレニル環であり； $R''$  は該成分に立体的な剛性を付与する構造的な架橋であり、各  $R$  は同一または相異なり炭素数 1 ~ 20 のヒドロカルビル基であり；各  $R'$  は同一または相異なり炭素数 1 ~ 20 のヒドロカルビル基であり、 $x$  および  $y$  は独立にそれぞれ 1 ~ 4 および 0 ~ 8 の整数であり； $M$  は  $T i$ 、 $Z r$  または  $H f$  から選択される金属原子 であり；各  $Q$  は炭素数 1 ~ 20 の炭化水素であるかまたはハロゲンであり；ここで  $C p R_x$  は左右相称性をもっておらず、 $C p$  基は 3 - 位に置換基をもっている、  
を有し、

触媒成分 B' は下記式



但し式中  $C p R_q$  は置換基をもったシクロペンタジエニル環であるか、或いは置換基をもった或いはもたないフルオレニル環であり； $R''$  は該成分に立体的な剛性を付与する  $C p$  と  $X$  の間の構造的な架橋であり；各  $R$  は同一または相異なり炭素数 1 ~ 20 のヒドロカルビル基、ハロゲン、アルコキシ基、アルコキシアルキル基、アルキルアミノ基またはアルキルシリロ基から選ばれ； $C p$  がシクロペンタジエニル環の場合には  $q$  は 0 ~ 4 の整数であり、 $C p$  がフルオレニル環の場合には  $q$  は 0 ~ 8 の整数であり； $X$  は  $V A$  族または  $V I A$  族の中のヘテロ原子であり； $M$  は  $T i$ 、 $Z r$  または  $H f$  から選択される金属原子 であり；各  $Q$  は炭素数 1 ~ 20 の炭化水素であるかハロゲンであり；この場合  $C p R_q$  の左右相称性は維持される、  
を有することを特徴とする触媒系。

【請求項 2】

$M$  が  $T i$  または  $Z r$  であることを特徴とする請求項 1 記載の触媒系。

10

20

30

40

50

## 【請求項 3】

Q は C 1 であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の触媒系。

## 【請求項 4】

R " は置換基をもっているかまたはもっておらず、炭素数 1 ~ 2 0 のアルキレン基、ジアルキルゲルマニウム基、ジアルキル珪素基、ジアルキルシロキサン基、アルキルフォスフィン基またはアミン基を含んで成っていることを特徴とする請求項 1 ~ 3 の任意の一つに記載された触媒系。

## 【請求項 5】

R " はイソプロピリデン、( M e <sub>2</sub> C )、P h <sub>2</sub> C、エチレニル、M e <sub>2</sub> S または M e <sub>2</sub> S i 基を含んで成ることを特徴とする請求項 1 ~ 4 の任意の一つに記載された触媒系。

10

## 【請求項 6】

触媒成分 A および / または A ' および / または触媒成分 B および / または B ' は固体担体上で不動化されていることを特徴とする請求項 1 ~ 5 の任意の一つに記載された触媒系。

## 【請求項 7】

触媒成分 A および / または A ' および / または触媒成分 B および / または B ' を賦活し得るアルミニウムまたは硼素を含む賦活剤をさらに含んで成っていることを特徴とする請求項 1 ~ 6 の任意の一つに記載された触媒系。

## 【請求項 8】

触媒成分 A はアイソタクティック・ポリプロピレンを生成することができ、及び / または触媒成分 B はシンジオタクティック・ポリプロピレンを生成することができることを特徴とする請求項 1 ~ 7 の任意の一つに記載された触媒系。

20

## 【請求項 9】

請求項 1 ~ 8 の任意の一つに定義された触媒系の存在下においてオレフィン単量体を重合させることを特徴とするアイソタクティック・ポリオレフィンとシンジオタクティック・ポリオレフィンとの配合物を製造する方法。

## 【請求項 10】

オレフィン単量体がプロピレンであることを特徴とする請求項 9 記載の方法。

## 【請求項 11】

実質的に均一なアイソタクティック・ポリオレフィン / シンジオタクティック・ポリオレフィン配合物の製造に対する請求項 1 ~ 8 の任意の一つに記載された触媒系の使用。

30

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、アイソタクティック・ポリオレフィン / シンジオタクティック・ポリオレフィンの配合物、特にアイソタクティック・ポリプロピレン / シンジオタクティック・ポリプロピレン ( i P P / s P P ) 配合物の製造に使用する触媒系に関する。さらに本発明は、メタロセン触媒成分を含んで成る触媒系、および該触媒系を使用して i P P / s P P 配合物を製造する方法に関する。

## 【背景技術】

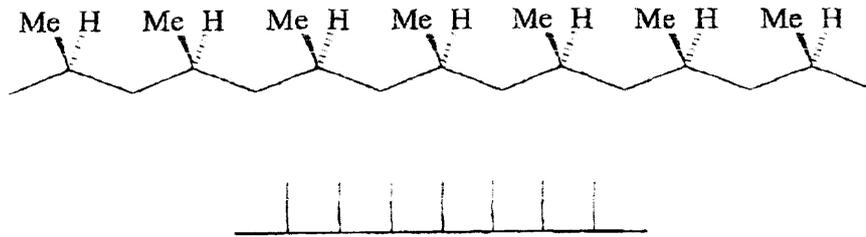
## 【0002】

40

3 個またはそれ以上の炭素原子を有するオレフィンは重合させてアイソタクティックの立体化学配置をもった重合体を製造することができる。例えばプロピレンを重合させてポリプロピレンを製造する場合、アイソタクティック構造は典型的には逐次連続した単量体単位の 3 級炭素原子に結合したメチル基が重合体の主鎖を通る仮想的な平面の同じ側に存在するものとして記述される。このことは次のような 3 次元の立体化学的表現およびそれに対応する F i s c h e r の投影式を用いて記述することができる。

## 【0003】

## 【化 1】



## 【0004】

この構造を記述する他の方法は、NMR分光法を用いる方法である。アイソタクティックのペンタッド (pentad) に対する Bovey の命名法は「mmmm」であり、ここで各 m は「メソ」ダイアッド ("meso" diad)、または上記平面の同じ側にある逐次連続したメチル基を表す。

10

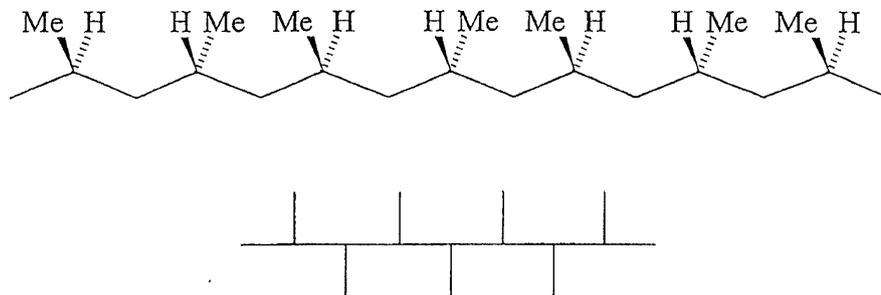
## 【0005】

アイソタクティック構造とは対照的に、シンジオタクティック重合体は逐次連続した単量体単位の第3級炭素原子に結合したメチル基が重合体の上記平面に対し交互に反対側に存在する重合体である。シンジオタクティック重合体の構造は3次元の立体化学的表現およびそれに対応する Fischer の投影式を用いて次のように記述することができる。

## 【0006】

## 【化2】

20



30

## 【0007】

NMR の命名法においては、シンジオタクティックのペンタッドは「rrrr」であり、ここで r は「ラセミ」ダイアッドであり、上記平面の交互の側にある逐次連続したメチル基を表す。

## 【0008】

アイソタクティック重合体およびシンジオタクティック重合体とは対照的に、アタクティック重合体は反復単位に全く規則性をもった順序を示さない。シンジオタクティックまたはアイソタクティック重合体とは異なり、アタクティック重合体は結晶性ではなく、実質的にワックス状の生成物を生じる。

## 【0009】

40

アイソタクティックおよびシンジオタクティックのポリオレフィン配合物、特に iPP および sPP の配合物をつくるのが望ましい。例えば sPP は一般に粘着性があり、これは加工性を低下させる。この粘着性は sPP を iPP と配合することによって減少させることができる。これに加えて、sPP は射出吹き込み成形および射出成形において高い透明性と可撓性を与え、他方 iPP は改善された加工性と迅速な凝固性を与える。これらの有利な利点は上記2種の重合体を配合することにより最適化することができる。

## 【0010】

さらに、ポリプロピレン繊維の柔らかさは iPP の中に sPP を混入することによって改善することができる。他方不織布繊維の熱接合特性も iPP の中に sPP を混入することによって改善することができる。少量の sPP を iPP と配合することにより、ポリプロ

50

ピレン・フィルムのもジュラスを減少させることができ、従ってあまりかたくないフィルムをつくることができると同時に、フィルムの熱収縮性、引き裂き抵抗および耐衝撃性を改善することができる。

【0011】

熔融物の形でsPPを加工する場合、sPPの結晶化の速度が遅いことが問題である。しかし、iPPの結晶化速度はsPPに比べて遥かに速い。sPPの中に若干のiPPを混入することにより、熔融混合物中のsPPの結晶化速度を増加させることができる。何故なら、熔融物が冷却するにつれてiPPは比較的迅速に結晶化し、sPPの結晶化の種として作用するからである。従ってこの理由によってもiPPとsPPとの配合物をつくることが望ましい。

10

【0012】

アイソタクティックおよびシンジオタクティックの両方のポリオレフィンの有利な性質の利点を得るために、このようなポリオレフィンの物理的配合物をつくることが知られている。しかしこの公知の物理的配合物の性質は、反応器の中で得られる均一な配合物の性質には及ばない。何故なら一般にポリオレフィンは配合に対して抵抗性をもっているからである。その原因の一部は個々の分子が緊密に混じり合うことを妨げる重合鎖の長さにある。

【0013】

さらに、物理的な配合はコストがかかり、重合体成分の加熱およびダイス型を通じての成分の同時押し出しを行うためのエネルギーを必要とし、場合によっては重合体の劣化と性質の変化をもたらすことがある。

20

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0014】

本発明の目的は、アイソタクティックおよびシンジオタクティック・ポリオレフィンの物理的な配合に伴う上記の問題を解決することである。

【課題を解決するための手段】

【0015】

従って本発明によればポリオレフィン配合物を製造するための触媒系において、該触媒系は下記の触媒成分、即ち

30

(i) アイソタクティック・オレフィン重合体を生成し得る触媒成分A、および/またはアイソタクティック・ポリオレフィン・ステレオブロックを含んで成る重合体を生成し得る触媒成分A'；および

(ii) シンジオタクティック・オレフィン重合体を生成し得る触媒成分B、および/またはシンジオタクティック・ポリオレフィン・ステレオブロックを含んで成る重合体を生成し得る触媒成分B'を含む混合物を含んで成り、ここで該触媒系の中の各成分は該触媒系の中の他の成分と明確に異なっていることを特徴とする触媒系が提供される。

【0016】

本発明の文脈において、タイプAおよびBの触媒はそれぞれ実質的に単独重合体のアイソタクティック・ポリオレフィンおよび実質的に単独重合体のシンジオタクティック・ポリオレフィンを生成し得る触媒を意味する。タイプA'およびB'の触媒はそれぞれ主としてアイソタクティック・ポリオレフィン・ブロックおよび主としてシンジオタクティック・ポリオレフィン・ブロックを含んで成る軽質オレフィンのブロック共重合体を生成し得る触媒を意味する。このブロック共重合体の中に存在する他のブロックは、それに対して特に制限はないが、オレフィン単量体からつくられるブロック、または他の単量体からつくられるブロックであることができる。

40

【0017】

本発明の触媒系は少なくとも2種の異なった触媒成分、即ち一つはタイプA（および/またはA'）の成分と一つはタイプB（および/またはB'）の成分とから成っている。従って本発明の触媒系は下記成分の任意の組み合わせを含んで成ることができる。

50

## 【 0 0 1 8 】

$A + B$   
 $A + B'$   
 $A' + B$   
 $A' + B'$   
 $A + B + A'$   
 $A + B + B'$   
 $A + B' + A'$   
 $A + B + B'$  および  
 $A + A' + B + B'$

10

並びに必要に応じさらに他の触媒成分。

## 【 0 0 1 9 】

或る一つの触媒成分がアイソタクティックおよびシンジオタクティックの両方のブロックを含んで成るオレフィン重合体を生成し得る場合には、この触媒成分は同時にタイプ A' の成分およびタイプ B' の成分であり、本発明の文脈において A' B' 成分と呼ばれる。しかし疑問を避けるために言えば、本発明の触媒系は一つの A' B' 成分だけを含んで成っていることはできない。何故ならば、触媒系が少なくとも 2 種の実質的に異なったポリオレフィンを生成し得るためには、タイプ ( i ) の成分はタイプ ( i i ) の成分とは異なった触媒でなければならぬからである。しかし本発明の触媒系は 2 種の異なった A' B' 成分を含んで成っていることができる。

20

## 【 0 0 2 0 】

さらに本発明によれば、上記の触媒系の存在下においてオレフィン単量体を重合させることを特徴とするアイソタクティック・ポリオレフィンとシンジオタクティック・ポリオレフィンとの配合物を製造する方法が提供される。

## 【 0 0 2 1 】

触媒混合物を使用してその場で生成されるアイソタクティック・ポリオレフィンとシンジオタクティック・ポリオレフィンとの混合物を製造すると（化学的配合法）、公知の物理的配合法によって製造されたものよりも遥かに均一な重合体配合物（化学的配合物）が得られる。本発明の配合物の改善された均一性は物理的および機械的性質の改善に寄与する。

30

## 【 0 0 2 2 】

従って、本発明の触媒系によって製造された重合体配合物は射出吹き込み成形および射出成形において改善された加工性および凝固特性をもっており、同時に高度の透明性と可撓性を示す。本発明の配合物からつくられた繊維は改善された柔らかさと改善された熱接合特性を示す。本発明の配合物からつくられたフィルムはモジュラスが小さくてかたさが少なく、改善された熱収縮性、引き裂き抵抗および耐衝撃性をもっている。

## 【 0 0 2 3 】

典型的には、本発明の触媒系において成分 ( i ) および ( i i ) はメタロセン化合物である。しかし i P P / s P P 配合物を製造するために本発明の触媒系に使用される触媒成分 ( i ) および ( i i ) は、それらが互いに混合できるならば、特定の化合物に限定されるものではない。

40

## 【 0 0 2 4 】

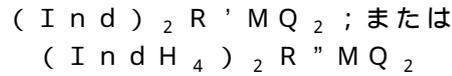
本発明の好適具体化例においては、触媒成分 ( i ) は下記式



但し式中 C<sub>p</sub> は置換基をもったシクロペンタジエニル環であり； C<sub>p'</sub> は置換基をもった或いはもたないフルオレニル環であり； R'' は該成分に立体的な剛性を付与する構造的な架橋であり、 R<sup>1</sup> は該架橋から遠い位置にあるシクロペンタジエニル環の置換基であって、この遠い位置にある置換基は式 X R<sup>\*</sup><sub>3</sub> をもつ嵩高い基を含んでおり、ここで X は I V A 族の中の原子であり、各 R<sup>\*</sup> は同一または相異なっていて水素または炭素数 1 ~ 20 のヒドロカルビル基から選ばれ、 R<sup>2</sup> は上記の架橋に対して近い位置にあり且つ該遠

50

い位置にある置換基に対してビシナルではない位置にあるシクロペンタジエニル環の置換基であって水素または式  $Y R \#_3$  の基であり、ここで  $Y$  は  $I V A$  族の中の原子であり、各  $R \#$  は同一または相異なっていて水素または炭素数  $1 \sim 7$  のヒドロカルビル基から選ばれ、各  $R'$  は同一または相異なっていて炭素数  $1 \sim 20$  のヒドロカルビル基であり、 $n$  は  $0 \sim 8$  の整数であり； $M$  は  $I V B$  族の中の金属原子であるかまたはバナジウムであり；各  $Q$  は炭素数  $1 \sim 20$  の炭化水素であるかまたはハロゲンである、  
を有する触媒  $A$ 、および/または下記式



但し式中各  $I n d$  は同一または相異なり置換基をもった或いはもたないインデニル基であり、各  $I n d H_4$  は同一または相異なり置換基をもった或いはもたないテトラヒドロインデニル基であり、 $R'$  は該成分に立体的な剛性を付与する構造的な架橋であり、 $R''$  は該成分に立体的な剛性を付与する構造的な架橋であり； $M$  は  $I V B$  族の中の金属原子であるかまたはバナジウムであり；各  $Q$  は炭素数  $1 \sim 20$  の炭化水素であるかまたはハロゲンである、  
を有する触媒  $A$  を含んで成っている。好ましくは構造的な架橋は  $C_1 \sim C_4$  - アルキレン基を含んでなる。

#### 【0025】

触媒  $A$  と同様に、シンジオタクティック・ポリオレフィンを製造するための本発明の触媒系の成分 ( $i i$ ) に使用される触媒  $B$  は、それが触媒成分 ( $i$ ) と混合し得る限り特定なものに限定されることはない。本発明においては触媒  $B$  は下記式



但し式中  $C p$  は置換基をもったまたはもたないシクロペンタジエニル環であり； $C p'$  は置換基をもった或いはもたないフルオレニル環であり； $R''$  は該成分に立体的な剛性を付与する構造的な架橋であり、各  $R$  は同一または相異なり炭素数  $1 \sim 20$  のヒドロカルビル基であり；各  $R'$  は同一または相異なり炭素数  $1 \sim 20$  のヒドロカルビル基であり； $m$  は  $0 \sim 4$  の整数であり； $r$  は  $0 \sim 8$  の整数であり； $M$  は  $I V B$  族の中の金属原子であるかまたはバナジウムであり；各  $Q$  は炭素数  $1 \sim 20$  の炭化水素であるかまたはハロゲンである、

を有する触媒であることが好ましい。好ましくは  $C p R_m$  基は左右相称性 ( $b i l a t e r a l s y m m e t r y$ ) をもち、さらに好ましくは置換基をもっていない ( $m = 0$ ) 。

#### 【0026】

タイプ  $A'$  の好適な触媒は下記式



をもっている。ここで  $C p$  は置換基をもったシクロペンタジエニル環であり； $C p'$  は置換基をもった或いはもたないフルオレニル環であり； $R''$  は該成分に立体的な剛性を付与する構造的な架橋であり、各  $R$  は同一または相異なり炭素数  $1 \sim 20$  のヒドロカルビル基であり；各  $R'$  は同一または相異なり炭素数  $1 \sim 20$  のヒドロカルビル基であり、 $x$  および  $y$  は独立にそれぞれ  $0 \sim 4$  および  $0 \sim 8$  の整数であり； $M$  は  $I V B$  族の中の金属原子であるかまたはバナジウムであり；各  $Q$  は炭素数  $1 \sim 20$  の炭化水素であるかまたはハロゲンであり；またここで  $C p R_x$  は左右相称性をもっていない。好適具体化例においては、 $C p$  基は  $3$  - 位に置換基をもっている。この置換基はトリメチルシリル基を含んでなることが特に好適である。

#### 【0027】

タイプ  $B'$  の好適な触媒は下記式



をもっている。ここで  $C p$  は置換基をもった或いはもたないシクロペンタジエニル環であるか、或いは置換基をもった或いはもたないフルオレニル環であり； $R''$  は該成分に立体的な剛性を付与する  $C p$  と  $X$  の間の構造的な架橋であり；各  $R$  は同一または相異なり炭素

10

20

30

40

50

数 1 ~ 20 のヒドロカルビル基、ハロゲン、アルコキシ基、アルコキシアルキル基、アルキルアミノ基またはアルキルシリロ基から選ばれ；C<sub>p</sub>がシクロペンタジエニル環の場合にはqは0 ~ 4の整数であり、C<sub>p</sub>がフルオレニル環の場合にはqは0 ~ 8の整数であり；XはVA族またはVIA族の中のヘテロ原子であり；Mはその理論的な任意の酸化状態にあるIIIB、IVB、VBまたはVIB族の中の金属原子であり；各Qは炭素数1 ~ 20の炭化水素であるかハロゲンであり；この場合にはC<sub>p</sub>R<sub>q</sub>の左右相称性は維持されている。従ってC<sub>p</sub>R<sub>q</sub>は対称的に置換基をもっていることが好ましい。

【0028】

上記の触媒においてシクロペンタジエン、インデンおよびフルオレン環に存在する置換基に対する特別な制限はない。2個以上の置換基を含んでいる場合、上記の環は全部同じ置換基で置換されているか、或いは異なった置換基で置換されていることができる。典型的にはこれらの置換基はアリアル基および炭素数1 ~ 20のヒドロカルビル基から独立に選ばれる。最も好適な置換基はメチル基である。他の好適な置換基にはEt、n-Pr、i-Pr、n-Bu、t-Bu、Me<sub>3</sub>Si、R-O、シクロアルキル、およびハロゲンが含まれる。

【0029】

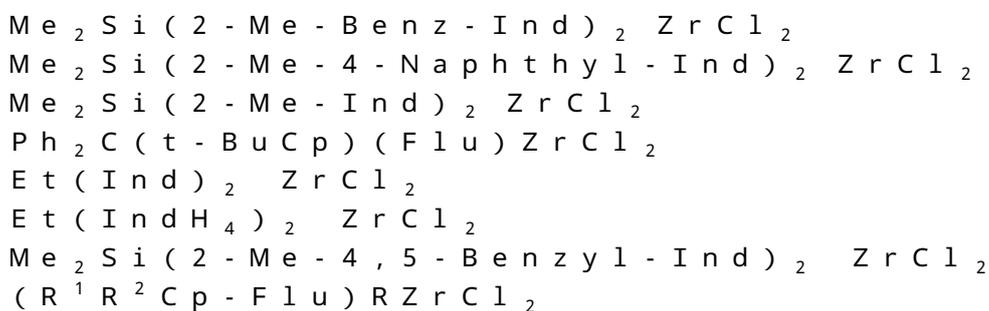
上記の触媒の環の間に存在する架橋の種類にはそれ自身特別な制限はない。典型的には、R''には炭素数1 ~ 20のアルキリデン基、ゲルマニウム基（例えばジアルキルゲルマニウム基）、珪素基（例えばジアルキル珪素基）、シロキサン基（例えばジアルキルシロキサン基）、アルキルフォスフィン基またはアミン基が含まれる。好ましくはこれらの置換基にはシリル基、または架橋をつくるための炭素を少なくとも1個有するヒドロカルビル基、例えば置換基をもったまたはもたないエチレニル基（例えば-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-）が含まれる。最も好ましくはR''はイソプロピリデン（Me<sub>2</sub>C）、Ph<sub>2</sub>C、エチレニル、またはMe<sub>2</sub>Siである。ビスインデニル部分を含む触媒成分がエチレニルまたはMe<sub>2</sub>Si架橋を含んでおり、他方シクロペンタジエニル-フルオレニル部分を含んで成る触媒成分がMe<sub>2</sub>C、Ph<sub>2</sub>C、またはMe<sub>2</sub>Si架橋を含んでいることが特に好適である。

【0030】

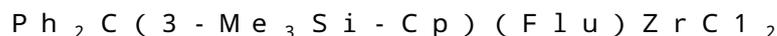
本発明による好適な触媒の若干の特殊な例は次の通りである。

【0031】

A (iPP触媒) :



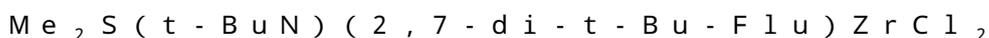
A' (iPPブロック触媒)



B (sPP触媒)



B' (sPPブロック触媒)



本発明の触媒系の触媒成分(i)および(ii)は物理的工工程(物理的配合)、例えば粉末の形の触媒を炭化水素溶媒中でスラリー化することにより混合することができる。別法として、成分(i)および(ii)を化学的工工程(化学的配合)により混合することができる。化学的配合は例えば触媒(i)および(ii)の両方を含む溶液をつくり、この溶液を担体に加えることにより行うことができる。化学的な配合は、固体担体の一つまたは

10

20

30

40

50

それ以上の粒子の上に不動化された触媒 ( i ) および ( i i ) の両方が含まれるような方法で、触媒 ( i ) および ( i i ) の両方を固体担体の上で不動化することによって行われる。

#### 【 0 0 3 2 】

本発明の触媒系における触媒 ( i ) 対触媒 ( i i ) の比は特に制限されていないが、最終製品におけるアイソタクティック重合体対シンジオタクティック重合体の比に依存する。この比は製品が使用される特定の用途に依存している。典型的には、触媒 ( i ) 対触媒 ( i i ) の比は、最終的なアイソタクティック/シンジオタクティック配合物が 5 0 重量% またはそれ以上のアイソタクティック・ポリオレフィンおよび 0 . 5 ~ 5 0 重量% のシンジオタクティック・ポリオレフィンを含むような比である。さらに好ましくは最終的な配合物は 0 . 3 ~ 1 5 重量% のシンジオタクティック・ポリオレフィンを含み、最も好ましくは 1 ~ 1 0 重量% のシンジオタクティック・ポリオレフィンを含んでいる。特に高度の均一性 ( およびそれに対応した特に有利な性質 ) を示すポリオレフィン配合物を製造するためには、本発明の触媒系はアイソタクティック・ポリオレフィン・ブロックとシンジオタクティックまたはアタクティック・ポリオレフィン・ブロックの両方を含んで成るポリオレフィンを生成し得る触媒成分 ( A ' 触媒 )、或いはシンジオタクティック・ポリオレフィン・ブロックとアイソタクティックまたはアタクティック・ポリオレフィン・ブロックの両方を含んで成るポリオレフィンを生成し得る触媒 ( B ' 触媒 ) を含んで成ることが好ましい。本発明の文脈において、これらの触媒はステレオブロック ( s t e r e o b l o c k ) 触媒と呼ばれる。この種の好適な触媒成分はアイソタクティックおよびシンジオタクティック・ポリオレフィン・ブロックの両方を含むポリオレフィンを生成し得る触媒 ( 即ち A ' B ' 触媒成分 ) である。本発明の触媒系が A 成分、B 成分および A ' B ' 成分を含んで成っていることが特に好ましい。

#### 【 0 0 3 3 】

本発明は理論によって制限されることはないが、ステレオブロック触媒によって製造されるポリオレフィンはアイソタクティックおよびシンジオタクティック単位の両方を含んで成っているから、これらのポリオレフィンは単独重合体を互いに混合するのに比べアイソタクティックおよびシンジオタクティック単独重合体と一層容易に混合する。従って本発明の触媒系の中に 1 種またはそれ以上のステレオブロック触媒が含まれていると混合性が改善される。即ち製造されるポリオレフィン配合物はアイソタクティックおよびシンジオタクティック・ポリオレフィンの間の混合を促進する重合体を確実に含んでいる。従って得られる重合体配合物は他の場合に得られるものに比べて均一性が大きい。そのためこの重合体は結晶構造の中で弱い部分が少なく、そのため機械的強度が著しく改善される。

#### 【 0 0 3 4 】

上記触媒成分 ( i ) および ( i i ) の他に、本発明の触媒系は 1 種またはそれ以上の触媒成分を賦活し得る 1 種またはそれ以上の共触媒成分を含んで成ることができる。典型的には、このような共触媒はアルミニウムまたは硼素を含有した共触媒を含んでいる。

#### 【 0 0 3 5 】

適切なアルミニウム含有共触媒はアルモキサン、即ちアルキルアルミニウム化合物および/またはルイス酸を含んでなる。

#### 【 0 0 3 6 】

本発明に使用できるアルモキサンは公知であり、好ましくはオリゴマー性の直鎖アルモキサンに対しては下記式 ( I )

#### 【 0 0 3 7 】

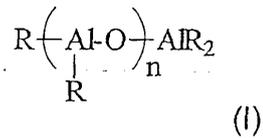
#### 【 化 3 】

10

20

30

40

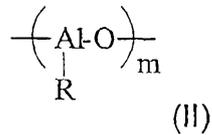


【0038】

によって表され、オリゴマー性の環式アルモキサンに対しては下記式 (II)

【0039】

【化4】



10

【0040】

によって表されるオリゴマー性の直鎖および/または環式アルキルアルモキサンを含んでいる。ここで  $n$  は 1 ~ 40、好ましくは 10 ~ 20 であり； $m$  は 3 ~ 40、好ましくは 3 ~ 20 であり； $R$  は  $C_1 \sim C_8$ -アルキル基、好ましくはメチルである。一般に例えばアルミニウムトリメチルと水からアルモキサンをつくる場合、直鎖および環式化合物の混合物が得られる。

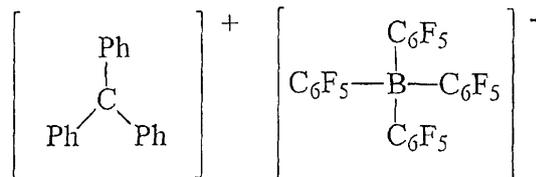
20

【0041】

適当な硼素含有共触媒は硼酸トリフェニルカルベニウム、例えば EP - A - 0 4 2 7 6 9 6 号に記載された下記式のテトラキス・ペンタフルオロフェニル・ボラート・トリフェニルカルベニウム

【0042】

【化5】



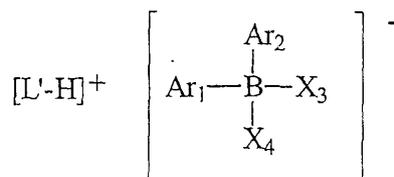
30

【0043】

または EP - A - 0 2 7 7 0 0 4 号 (6 頁、第 30 行から 7 頁、第 7 行まで) 記載の下記一般式記載のものを含んでいることができる。

【0044】

【化6】



40

【0045】

必要とされる触媒活性が損なわれない限り、本発明の触媒系はいかなる方法で使用することもできる。本発明の好適な一具体化例においては、この触媒系は均一な溶液重合法において、或いは非均一なスラリー重合法において使用される。溶液法においては、典型的な溶媒には炭素数 4 ~ 7 の炭化水素、例えばヘプタン、トルエンまたはシクロヘキサンが含

50

まれる。スラリ法においては、触媒系を不活性担体、特に多孔性の固体担体、例えばタルク、無機酸化物およびポリオレフィンのような樹脂状の担体材料の上で不動化させる必要がある。担体材料は微粉末の形の無機酸化物であることが好ましい。

【0046】

本発明に従って使用されることが望ましい適当な無機酸化物材料には、IIA、III A、IVA、またはIVB族の金属の酸化物、例えばシリカ、アルミナ、およびこれらの混合物が含まれる。単独で、或いはシリカまたはアルミナと組み合わせて使用できる他の無機酸化物はマグネシア、チタニア、ジルコニア等である。しかし他の適当な担体材料、例えば微粉末の機能性をもったポリオレフィン、例えば微粉末ポリエチレンを使用することもできる。

10

【0047】

好ましくは担体は表面積が $200 \sim 700 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、細孔容積が $0.5 \sim 3 \text{ ml} / \text{g}$ のシリカ担体である。

【0048】

固体担体触媒の製造に有効に使用されるアルモキサンおよびメタロセンの量は広い範囲に互って変えることができる。アルミニウム対遷移金属のモル比は $1 : 1 \sim 130 : 1$ 、好ましくは $1 : 1 \sim 100 : 1$ 、さらに好ましくは $5 : 1 \sim 70 : 1$ 、最も好ましくは $5 : 1 \sim 50 : 1$ であることが好適である。

【0049】

触媒成分およびアルモキサンを担体材料に添加する順序は変えることができる。本発明の好適一具体化例に従えば、適当な不活性炭化水素溶媒に溶解したアルモキサンを、同じまたは他の適当な液状炭化水素の中でスラリ化した担体材料に加え、その後触媒成分の混合物をこのスラリに加える。

20

【0050】

好適な溶媒には反応温度で液体であり個々の成分と反応しない鉱油および種々の炭化水素が含まれる。有用な溶媒の例にはアルカン、例えばペンタン、イソペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタンおよびノナン；シクロアルカン、例えばシクロペンタンおよびシクロヘキサン；および芳香族化合物、例えばベンゼン、トルエン、エチルベンゼンおよびジエチルベンゼンが含まれる。

【0051】

好ましくは担体材料をトルエン中でスラリにし、触媒成分およびアルモキサンは担体材料に加える前にトルエンの中に溶解する。

30

【0052】

各ポリオレフィンをつくる単量体のオレフィン単位が3個またはそれ以上の炭素原子をもっていなければならないこと以外、触媒(i)および(ii)が生成し得るポリオレフィンには特別な制限が課せられていない。触媒成分(i)および(ii)の両方がポリプロピレンを生成し得ることが特に好適である。

【0053】

本発明の触媒系はアイソタクティック・ポリオレフィンとシンジオタクティック・ポリオレフィンとの配合物をつくるために本発明方法に使用される。本発明方法はアイソタクティック・ポリプロピレンとシンジオタクティック・ポリプロピレンとの配合物(iPP/sPP配合物)を製造する方法であることが特に好適である。

40

【0054】

本発明において重合に使用される条件は、出発原料として使用される特定のオレフィン単量体を効果的に重合させるのに十分な条件であること以外特別な制限はない。スラリ重合法における典型的な重合条件は温度が $20 \sim 120$ 、圧力が $0.1 \sim 5.6 \text{ MPa}$ 、反応時間が $10 \text{ 分} \sim 4 \text{ 時間}$ である。

【0055】

本発明のポリオレフィン配合物、特にiPP/sPP配合物は繊維を製造するのに使用することができる。спанレイド(spunlaid)iPP/sPP繊維の製造に対し

50

、典型的な押し温度は200～260の範囲であり、最も典型的には230～250である。ステープルファイバーの製造に対する典型的な押し温度は230～330、最も典型的には280～300の範囲であろう。

【0056】

本発明に従って製造される繊維は、繊維の機械的加工性または紡糸性を改善するための他の添加剤を含むiPP/sPP配合物からつくることができる。これらの繊維は濾過の用途、個人的な介護用製品、例えば清拭用材料、おむつ、女性用の生理製品、および失禁用製品；医療用製品、例えば傷の手当用の衣服、手術用衣服、包帯および外科用の掛け布；保護カバー；戸外用の繊維布および土木工事用繊維布に使用される不織繊維布を製造するのに使用することができる。iPP/sPP繊維を用いてつくられた不織繊維布はこれらの製品の一部であることができ、或いは製品全体を構成していることができる。不織繊維布の製造と同様、これらの繊維は織編物繊維布またはマットの製造に用いることもできる。本発明の繊維から製造される不織繊維布は幾つかの方法、例えば空気吹き込み法、熔融吹き込み法、スパンボンディング法または接合梳毛法(bonded carded process)によって製造することができる。またこれらの繊維は、熱的な接合を行わずに繊維を絡み合わせて空気または水のような高圧の流体をかけて繊維布をつくるスパンレース(spunlace)不織製品としてつくることができる。

10

【実施例】

【0057】

下記の特定の実施例を参照して例示だけの目的で本発明をさらに詳細に説明する。

20

【0058】

タイプAの触媒(iPP)はF. Wild, L. Zsolnai, G. HutterおよびH. H. Brintzinger, J. Organomet Chem., 232巻, 233頁, 1982年記載の方法によって製造した。タイプA'の触媒(iPP/sPP)はA. Razaviにより"Presentation to International Business Forum on Speciality Polyolefins" 1992年9月22～24日に報告された方法に従ってつくった。タイプBの触媒(sPP)はJ. Organomet. Chem., 435巻, 299頁, 1992年に記載されたRazaviおよびFerraraの方法に従ってつくった。

30

【0059】

実施例1

触媒の製造

(Me<sub>2</sub>Si)(2-Me-4,5-Benzyl-Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>(触媒A)および(Ph<sub>2</sub>C)(Cp)(Flu)ZrCl<sub>2</sub>(触媒B)をつくった。

【0060】

触媒Aの製造 - 二段階法

使用した担体は全細孔容積が4.22ml/g、表面積が322m<sup>2</sup>/gのシリカであった。このシリカを流動床反応器の中で乾燥し(75NlのH<sub>2</sub>を用い150において6時間)、物理的に吸収された水を除去した。

【0061】

磁気攪拌機、窒素入口および滴下濾斗を備えた丸底フラスコの中でこの乾燥したシリカ5gを100mlの乾燥したトルエン中に懸濁させた。トルエン中に30重量%のMAOを含む溶液(シリカに対するMAOの当量は0.7～1.3重量当量、好ましくは0.9重量当量)を室温においてシリカ懸濁液に滴下して加えた。MAOとシリカのヒドロキシル基との間で反応が起こり、この発熱反応(温度が10上昇)に伴ってメタンガスが放出された。このスラリーを110に加熱し、トルエンの還流下において4時間の間反応させる。次にフリット付きの濾斗の上でこの懸濁液を濾過した。濾液がMAOを実質的に含まなくなるまで反応生成物を洗滌した。トルエンで洗滌した後、次に沈澱をペンタンで洗滌して乾燥を容易にした。最後に担体を中程度の真空下において乾燥し、9.7gの担体を白色粉末として得た。

40

50

## 【 0 0 6 2 】

賦活された触媒をつくるために、メタロセン ( $\text{Me}_2\text{Si}$ ) ( $2\text{-Me-4,5-Benzyl-Ind}$ ) $_2\text{ZrCl}_2$  (最終的な触媒上における装荷量は2~6重量%、好ましくは4重量%) をトルエン中に溶解し、トルエンに懸濁させたシリカとMAOとの反応生成物を室温において加えた。室温で2時間の間反応させ、担体上に残ったアルミニウムアルキル官能基とメタロセンとの反応により賦活部位をつくる。この懸濁液を濾過し、濾液が無色になるまでトルエンで洗滌した。次に沈澱をペンタンで洗滌して乾燥を容易にし、最後に中程度の真空下において乾燥した。

## 【 0 0 6 3 】

触媒Bの製造 - 一段階 (ワン・ポット) 法

10

使用した担体は全細孔容積が4.22 ml/g、表面積が322 m<sup>2</sup>/gのシリカであった。このシリカを流動床反応器の中で乾燥し(75 NlのH<sub>2</sub>を用い150 で6時間)、物理的に吸収された水を除去した。

## 【 0 0 6 4 】

磁気攪拌機、窒素入口および滴下濾斗を備えた丸底フラスコの中でこの乾燥したシリカ5gを100 mlの乾燥したトルエン中に懸濁させた。この過程において、MAO溶液とメタロセン ( $\text{Ph}_2\text{C}$ ) ( $\text{Cp}$ ) ( $\text{Flu}$ ) $\text{ZrCl}_2$  (最終的な触媒に対しメタロセンが2~6重量%、好ましくは6重量%) との初期反応によりイオン対が生じた。次にこのイオン対の溶液をシリカ/トルエン懸濁液 (シリカに対するMAOの当量は0.7~1.3重量当量、好ましくは0.9重量当量) を加えた。トルエンの還流下においてこの懸濁液を4時間反応させた。得られたスラリーを濾過し、トルエンおよびペンタンで洗滌し、最後に中程度の真空下において乾燥した。

20

## 【 0 0 6 5 】

触媒調合物の物理的配合物

担持された触媒の物理的配合物をつくるために、それぞれの担持されたメタロセン触媒の粉末を混合し、触媒A：触媒Bの割合が75：25、83：17および90：10の物理的配合物をつくった。それぞれの場合この触媒系は6重量%の装荷量でメタロセンを含んでいた。

## 【 0 0 6 6 】

実施例2

30

触媒の製造

( $\text{Me}_2\text{Si}$ ) ( $2\text{-Me-Ind}$ ) $_2\text{ZrCl}_2$  (触媒A) および ( $\text{Ph}_2\text{C}$ ) ( $\text{Cp}$ ) ( $\text{Flu}$ ) $\text{ZrCl}_2$  (触媒B) をつくった。

## 【 0 0 6 7 】

触媒Aの製造 - 二段階法

実施例1において上記に記載した二段階法に従ってこの触媒系をつくった。

## 【 0 0 6 8 】

触媒Bの製造 - 一段階 (ワン・ポット) 法

実施例1において上記に記載した一段階法に従ってこの触媒系をつくった。

## 【 0 0 6 9 】

40

触媒調合物の物理的配合物

担持された触媒の物理的配合物をつくるために、それぞれの担持されたメタロセン触媒の粉末を混合し、触媒A：触媒Bの割合が72：25の物理的配合物をつくった。それぞれの場合この触媒系は6重量%の装荷量でメタロセンを含んでいた。

## 【 0 0 7 0 】

実施例3

触媒の製造 - 二段階法

( $\text{Ph}_2\text{Si}$ ) (( $\text{Me}_3\text{Si}$ ) $\text{Cp}$ ) ( $\text{Flu}$ ) $\text{ZrCl}_2$  (触媒A') および ( $\text{Ph}_2\text{C}$ ) ( $\text{Cp}$ ) ( $\text{Flu}$ ) $\text{ZrCl}_2$  (触媒B) をつくった。

## 【 0 0 7 1 】

50

使用した担体は全細孔容積が  $4.22 \text{ ml/g}$ 、表面積が  $322 \text{ m}^2/\text{g}$  のシリカであった。このシリカを流動床反応器の中で乾燥し ( $75 \text{ Nl}$  の  $\text{H}_2$  を用い  $150$  において 6 時間)、物理的に吸収された水を除去した。

【0072】

磁気攪拌機、窒素入口および滴下濾斗を備えた丸底フラスコの中でこの乾燥したシリカ  $5 \text{ g}$  を  $100 \text{ ml}$  の乾燥したトルエン中に懸濁させた。トルエン中に 30 重量%の MAO を含む溶液 (シリカに対する MAO の当量は  $0.7 \sim 1.3$  重量当量、好ましくは  $0.9$  重量当量) を室温においてシリカ懸濁液に滴下して加える。MAO とシリカのヒドロキシル基との間で反応が起こり、この発熱反応 (温度が  $10$  上昇) に伴ってメタンガスが放出された。このスラリを  $110$  に加熱し、トルエンの還流下において 4 時間の間反応させる。次にフリット付きの濾斗の上でこの懸濁液を濾過した。濾液が MAO を実質的に含まなくなるまで反応生成物を洗滌した。トルエンで洗滌した後、次に沈澱をペンタンで洗滌して乾燥を容易にした。最後に担体を中程度の真空下において乾燥し、 $9.7 \text{ g}$  の担体を白色粉末として得た。

10

【0073】

賦活された触媒をつくるために、メタロセン ( $\text{Ph}_2\text{C}$ ) ( $(\text{Me}_3\text{Si})\text{Cp}$ ) ( $\text{Flu}$ )  $\text{ZrCl}_2$  および ( $\text{Ph}_2\text{C}$ ) ( $\text{Cp}$ ) ( $\text{Flu}$ )  $\text{ZrCl}_2$  をトルエン中に溶解し、トルエンに懸濁させたシリカと MAO との反応生成物を室温において加えた。室温で 2 時間の間反応させ、担体上に残ったアルミニウムアルキル官能基とメタロセンとの反応により賦活部位をつくる。この懸濁液を濾過し、濾液が無色になるまでトルエンで洗滌した。次に沈澱をペンタンで洗滌して乾燥を容易にし、最後に中程度の真空下において乾燥して触媒 A' : 触媒 B の割合が  $80 : 20$  (重量比) の化学配合物をつくった。この方法を繰り返し、A' : B の割合が  $90 : 10$  および  $95 : 5$  の化学配合物をつくった。メタロセンの全装荷量は 6 重量%であった。

20

【0074】

プロピレンの重合

上記触媒系の各々、並びに個々の触媒成分だけを含んで成る系を使用してプロピレンを重合させた。各触媒  $100 \text{ mg}$  を用い、2 リットルの液体プロピレンを重合させた。

【0075】

実施例 1 - 下記表 1 は  $^{13}\text{C}$  NMR データから得られるマイクロタクティシティー (microtacticity) 分析の結果を示す。ここで mmmm ペンタッドの % は触媒系の中の Benzyl-Ind 触媒の含量が減少するにつれて減少している。

30

【0076】

【表 1】

表1 実施例1の触媒

触媒	重量% <i>s</i> PP	% <i>mmmm</i>	% <i>rrrr</i>	% <i>m</i>	% <i>r</i>
iPPおよび <i>s</i> PP触媒単独の場合					
Benzyl-Ind (iPP)	---	93.7	0.37	97.4	2.6
Cp ( <i>s</i> PP)	---	2.4	75.4	10.2	89.8
iPPおよび <i>s</i> PP触媒の物理的配合物					
Benzyl-Ind/Cp; 75/25	28.3	69.3	19.2	74.9	25.1
Benzyl-Ind/Cp; 83/17	21.7	76.3	13.2	81.5	18.5
Benzyl-Ind/Cp; 90/10	7.5	87.6	3.7	92.5	7.5

10

【0077】

実施例2 - 下記表2は $^{13}\text{C}$  NMRデータから得られるマイクロタクティシティー分析の結果を示す。ここで*mmmm*ペンタッドの%は触媒系の中のMe-Ind触媒の含量が減少するにつれて減少している。

20

【0078】

【表2】

表2 実施例2の触媒

触媒	重量% <i>s</i> PP	% <i>mmmm</i>	% <i>rrrr</i>	% <i>m</i>	% <i>r</i>
iPPおよび <i>s</i> PP触媒単独の場合					
Me-Ind (iPP)	---	93.4	0.0	97.4	2.3
Cp ( <i>s</i> PP)	---	2.4	75.4	10.2	89.8
iPPおよび <i>s</i> PP触媒の物理的配合物					
Me-Ind/Cp; 75/25	---	78.4	12.3	83.4	16.6

30

【0079】

実施例3 - 下記表3は $^{13}\text{C}$  NMRデータから得られるマイクロタクティシティー分析の結果を示す。ここで化学的および物理的に配合した触媒系の両方に対し*mmmm*ペンタッドの%は触媒系の中のTMS Cp触媒の含量が増加するにつれて増加している。

40

【0080】

【表3】

表3

触媒	重量% iPP in sPP	% mmmm	% rrrr	% m	% r
iPP/sPPおよびsPP触媒単独の場合					
TMSCp (iPP/sPP)	---	53.8	17.5	69.9	30.1
Cp (sPP)	---	2.4	75.4	10.2	89.8
iPP/sPPおよびsPP触媒の物理的配合					
TMSCp/Cp; 50/50	1.0	3.0	75.0	10.8	89.2
TMSCp/Cp; 75/25	8.5	6.8	70.5	15.2	84.8
TMSCp/Cp; 90/10	22.3	13.9	63.1	23.5	76.5
iPP/sPPおよびsPP触媒の化学的配合					
TMSCp/Cp; 80/20	5.0	4.3	72.6	13.2	86.8
TMSCp/Cp; 90/10	20.0	11.9	63.6	22.2	77.8
TMSCp/Cp; 95/5	30.0	17.5	57.7	28.1	71.9

10

20

---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平5 - 140227 (JP, A)  
特開平10 - 338703 (JP, A)  
特開平3 - 193796 (JP, A)  
国際公開第99/60032 (WO, A1)  
特開昭63 - 251405 (JP, A)  
特開昭63 - 295607 (JP, A)  
特開昭64 - 74202 (JP, A)  
特開平6 - 122718 (JP, A)  
国際公開第2000/50476 (WO, A1)  
特開平9 - 136930 (JP, A)  
特開平2 - 41303 (JP, A)  
特開平6 - 172443 (JP, A)  
特表2000 - 514488 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F 4/00-4/82, C08F 10/00-10/14