

(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2009-510191

(P2009-510191A)

(43) 公表日 平成21年3月12日(2009.3.12)

(51) Int.Cl.

C08F 210/02

(2006.01)

F 1

テーマコード(参考)

C08F 8/12

(2006.01)

C08F 210/02

4 J 1 O O

C08F 8/12

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2008-532244 (P2008-532244)
 (86) (22) 出願日 平成18年8月29日 (2006.8.29)
 (85) 翻訳文提出日 平成20年3月17日 (2008.3.17)
 (86) 國際出願番号 PCT/US2006/033717
 (87) 國際公開番号 WO2007/037892
 (87) 國際公開日 平成19年4月5日 (2007.4.5)
 (31) 優先権主張番号 11/235,300
 (32) 優先日 平成17年9月26日 (2005.9.26)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(71) 出願人 390023674
 イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
 アンド・カンパニー
 E. I. DU PONT DE NEMO
 URS AND COMPANY
 アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイルミ
 ントン、マーケット・ストリート 100
 7
 (74) 代理人 100127926
 弁理士 結田 純次
 (74) 代理人 100140132
 弁理士 竹林 則幸
 (74) 代理人 100091731
 弁理士 高木 千嘉

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】エチレンと4-ビニルフェニルエステルのランダムコポリマーおよび該コポリマーを製造する方
法

(57) 【要約】

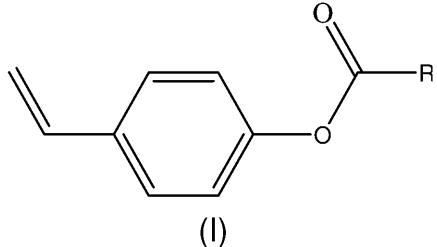
本発明は、E / X / M ランダムコポリマーより本質的になる組成物を開示している。ここで、XはE / X / M コポリマーの0.1 ~ 20モル%であり、かつ4-ビニルフェニルエステル、好ましくは4-アセトキシスチレンであり、MはE / X / M コポリマーの0 ~ 40モル%であり、かつ1つもしくはそれ以上のエチレン系不飽和モノマーであり、Eはエチレンである。本発明は、新規ポリマーを生成するための高圧ラジカル重合プロセスおよびE / Y / M コポリマーへのE / X / M コポリマーの転化のための塩基触媒エステル交換プロセスを更に包含する。ここで、Yは4-ヒドロキシスチレンから誘導される。本発明のもう1つの実施形態は、E / Y / M ランダムコポリマーより本質的になる組成物である。ここで、YはE / Y / M コポリマーの1.0超 ~ 約20モル%、かつ4-ヒドロキシスチレンであり、MはE / Y / M コポリマーの0 ~ 40モル%であり、かつ1つもしくはそれ以上のエチレン系不飽和モノマーであり、Eはエチレンである。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

E / X / M ランダムコポリマーより本質的になる組成物であって、
 X が E / X / M コポリマーの 0 . 1 ~ 2 0 モル% であり、かつ式 (I)

【化 1】



10

(式中、R は C₁ ~ C₂₀ 直鎖または分岐鎖アルキル基あるいはフェニルである) から選択され、

M が E / X / M コポリマーの 0 ~ 4 0 モル% であり、かつ酢酸ビニル、アルキル (メタ) アクリルエステル、アクリロニトリル、無水マレイン酸、マレイン酸ジエステル、(メタ) アクリル酸、マレイン酸、マレイン酸モノエステル、イタコン酸、フマル酸、フマル酸モノエステル、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレートおよびグリシジルビニルエーテルよりなる群から選択される 1 つもしくはそれ以上のモノマーであり、E がエチレンであり、かつ残りのモル% である、

20

組成物。

【請求項 2】

R が -C₁H₃ である請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】

M が E / X / M コポリマーの 0 モル% である請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 4】

X が E / X / M コポリマーの約 0 . 5 ~ 約 1 2 モル% である請求項 1 に記載の組成物。

30

【請求項 5】

M が E / X / M コポリマーの約 1 ~ 約 2 0 モル% であり、かつ酢酸ビニルおよびアルキル (メタ) アクリルエステルよりなる群から選択される請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 6】

M がメチル (メタ) アクリレート、エチル (メタ) アクリレートおよびブチル (メタ) アクリレートよりなる群から選択される請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 7】

A S T M 方法 # D 1 2 3 8、条件 1 9 0 / 2 . 1 6 によって測定される際、0 . 1 5 g / 1 0 分 ~ 約 1 0 0 g / 1 0 分のメルトフローインデックスによって更に特徴付けられる請求項 1 に記載の組成物。

40

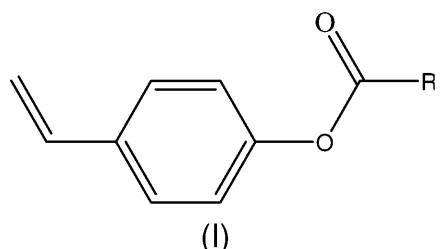
【請求項 8】

A S T M 方法 # D 1 2 3 8、条件 1 9 0 / 2 . 1 6 によって測定される際、0 . 5 g / 1 0 分 ~ 約 5 0 g / 1 0 分のメルトフローインデックスによって特徴付けられる請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 9】

E / X / M ランダムコポリマーを製造する方法であって、
 X が E / X / M コポリマーの 0 . 1 ~ 2 0 モル% であり、かつ式 (I)

【化2】



10

(式中、RはC₁～C₂₀直鎖または分岐鎖アルキル基あるいはフェニルである)から選択され、

MがE/X/Mコポリマーの0～40モル%であり、かつ酢酸ビニル、アルキル(メタ)アクリルエステル、アクリロニトリル、無水マレイン酸、マレイン酸ジエステル、(メタ)アクリル酸、マレイン酸、マレイン酸モノエステル、イタコン酸、フマル酸、フマル酸モノエステル、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレートおよびグリシジルビニルエーテルよりなる群から選択される1つもしくはそれ以上のモノマーであり、

Eがエチレンであり、かつ残りのモル%であり、

エチレン、前記モノマーXおよびM、ならびに酸素、過酸化物およびアゾビス化合物よりなる群から選択されるラジカル開始剤を、高速で攪拌される、かつエチレンの少なくとも1000気圧の予め選択された圧力でならびに約90～約280の間の値における狭い限界内に維持される予め選択された温度で維持される単相反応域に連続的に投入し、ここで投入されるエチレン対モノマーXおよびMの比が重量で10,000/1～50/1の範囲内であり、そして反応域内の規定モノマー対ポリマー比を維持し、かつ反応器にフィードされる開始剤の濃度を所定の値に調節する一方で、前記モノマーX、モノマーMおよびエチレンを前記反応域内で共重合させ、そして未反応エチレン、未反応モノマーXおよびMならびにコポリマーよりなるストリームを、反応器滞留時間がポリマーへのエチレンの3～20%の転化率を可能にするような速度で、すべての試薬が瞬間に気化されコポリマー生成物が残る実質的な減圧で維持された領域に圧力降下弁を介して反応器から連続的に除去することによる方法。

20

30

30

【請求項10】

温度が約150～240であり、圧力が1500から3000気圧である請求項9に記載の方法。

【請求項11】

Rが-C₂H₃であり、XがE/X/Mコポリマーの約0.5～約12モル%である請求項9に記載の方法。

【請求項12】

E/Y/Mランダムコポリマーを含んでなる組成物であって、

YがE/Y/Mコポリマーの1.0超～約20モル%であり、かつ4-ヒドロキシスチレンであり、

40

MがE/Y/Mコポリマーの0～40モル%であり、かつ酢酸ビニル、アルキル(メタ)アクリルエステル、アクリロニトリル、マレイン酸ジエステル、(メタ)アクリル酸、マレイン酸、マレイン酸モノエステル、イタコン酸、フマル酸、フマル酸モノエステル、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレートおよびグリシジルビニルエーテルよりなる群から選択される1つもしくはそれ以上のコモノマーであり、

Eがエチレンであり、かつ残りのモル%である、

組成物。

【請求項13】

MがE/Y/Mコポリマーの0モル%である請求項12に記載の組成物。

50

【請求項 1 4】

YがE / Y / Mコポリマーの約1～約12モル%である請求項12に記載の組成物。

【請求項 1 5】

MがE / Y / Mコポリマーの1～20モル%であり、かつ酢酸ビニルおよびアルキル(メタ)アクリルエステルよりなる群から選択される請求項12に記載の組成物。

【請求項 1 6】

ASTM方法#D1238、条件190/2によって測定される際、0.15g/10分～約100g/10分のメルトイインデックスによって更に特徴付けられる請求項12に記載の組成物。

【請求項 1 7】

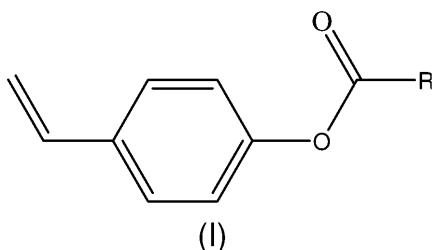
10

本発明のE / Y / Mランダムコポリマーを生成する方法であって、YがE / Y / Mコポリマーの0.1～20モル%であり、かつ4-ヒドロキシスチレンであり、MがE / Y / Mコポリマーの0～40モル%であり、かつ酢酸ビニル、アルキル(メタ)アクリルエステル、アクリロニトリル、マレイン酸ジエステル、(メタ)アクリル酸、マレイン酸、マレイン酸モノエステル、イタコン酸、フマル酸、フマル酸モノエステル、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレートおよびグリシジルビニルエーテルよりなる群から選択される1つもしくはそれ以上のモノマーであり、そしてEがエチレンであり、かつ残りのモル%であり、

(a) XがE / X / Mコポリマーの0.1～20モル%であり、かつ式(I)

【化3】

20



30

(式中、RはC₁～C₂₀直鎖または分岐鎖アルキル基あるいはフェニルである)から選択されるE / X / Mランダムコポリマーを提供し、

(b) E / X / Mコポリマーを、触媒量のアルカリ金属アルコキシドまたはアルカリ金属ヒドロキシドおよび第2の非ヒドロキシル溶媒の存在下にて、アルコール溶媒中で、還流温度でエステル交換条件に供して反応混合物を生成し、形成されたエステル交換された副生物エステルを反応混合物から連続的に除去して前記E / Y / Mランダムコポリマーを生成すること

を含んでなる方法。

【請求項 1 8】

40

前記第2の非ヒドロキシル溶媒がテトラヒドロフランであり、前記アルコールがメタノールであり、前記アルカリ金属アルコキシドがナトリウムメトキシドである請求項17に記載の方法。

【請求項 1 9】

XがE / X / Mコポリマーの約0.5～約12モル%であり、MがE / X / Mコポリマーの1～20モル%であり、酢酸ビニルおよびアルキル(メタ)アクリルエステルよりなる群から選択される請求項17に記載の方法。

【請求項 2 0】

前記反応混合物を冷却しておよび/または非溶媒を添加して、沈殿したE / Y / Mランダムコポリマーを生成することを更に含んでなる請求項17に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

50

【技術分野】**【0001】**

本発明はポリマー化学の分野に関する。より詳しくは、本発明は4-アセトキシスチレンなどの4-ビニルフェニルエステルとエチレンとのラジカル重合から誘導された新規ランダムコポリマー組成物に関する。本発明は、エステル開裂による対応するヒドロキシリコポリマーへの該コポリマーの転化に更に関連する。

【背景技術】**【0002】**

線状または分岐のポリ(p - ヒドロキシ)スチレンは市販されており、当該技術分野で知られている。例えば、特許文献1には、ポリ(アセトキシスチレン)からのポリ(ビニルフェノール)の製造が開示されている。フバード(H u b b a r d)らによる特許文献2には、ポリオレフィン基材に水性バリア被膜を提供する方法が開示されている。この方法は、p - ヒドロキシスチレンから誘導された商用ビニルポリマーを含むプライマ組成物を基材に被着させることを含む。ここで、ポリマー反復単位の少なくとも75%はヒドロキシリコ部分を有する側基を含む。しかし、4-アセトキシスチレンまたはアルキル同族体をポリエチレンなどの従来の熱可塑性ポリオレフィン中でランダムコポリマーとして低いモル%で導入しているポリマー組成物を有することが望ましいであろう。4-アセトキシスチレンまたはその加水分解形態あるいはエステル交換形態4-ヒドロキシスチレンの存在は、伝統的なポリオレフィン系ポリマーにおいて容易に入手できない接着剤特性および相溶化剤特性を付与する場合がある。ポリエチレンポリマーに対するこうしたランダム変性は、定着剤、相溶化剤および分離媒体を含む多くの用途においてこれらのコポリマーを有用にするはずである。

【0003】

未審査の特許文献3には、脂肪族炭化水素モノマー70~99.99モル%と1つまたは2つのカルボキシリル基、酸無水物基またはヒドロキシリル基を含むエチレン系不飽和モノマーのコポリマーが開示されている。47.5モル%のエチレン、47.5モル%のプロピレンおよび5モル%の4-ヒドロキシスチレンを含んでなるコポリマーが参考文献の表2で開示されている。

【0004】

オリカサ(O r i k a s a)らによる特許文献4には、スチレン系列モノマー(ヒドロキシスチレンを含む)とエチレンのランダムコポリマーであって、スチレンモノマーの含有率が0.01~1.0モル%(欄2、行63~68参照)の範囲内であるコポリマーが開示されている。

【0005】

特許文献5およびカナガワ(K a n a g a w a)らによる関連した特許文献6には、共役ジエンおよびモノエチレン系不飽和モノマーよりなる群から選択された少なくとも1種のモノマーと3-ヒドロキシスチレンおよびそのアルキル誘導体を含むフェノールモノマーを共重合することにより得られる側鎖上にフェノールヒドロキシリル基を有する変性エラストマーが開示されている。モノエチレン系不飽和モノマーから誘導されたポリマーの開示された群は、エチレンを含むモノオレフィンを含む。しかし、エチレンと3-ヒドロキシスチレンまたは4-ヒドロキシスチレンの重合から特に誘導されたコポリマーは開示されていない。

【0006】

ティラー(T a y l o r)らによる特許文献7には、p - ヒドロキシスチレンを含む少なくとも1種の置換スチレンとエチレンを含む他の少なくとも1種のモノマーから製造された構造化ブロックポリマーまたは構造化ランダムポリマーを含んでなる有機層が請求項12で開示されている。

【0007】

カナガワ(K a n a g a w a)らによる特許文献8には、エラストマー(エチレン、オレフィンおよび少なくとも1種の非共役ジエンまたはポリエンの重合から誘導されたも

10

20

20

30

40

50

の)と少なくとも1種のビニルフェノールモノマーをグラフト共重合することにより得られたフェノールヒドロキシル基を有する変性エラストマーが開示されている。

【0008】

シーハン (Sheehan) らによる特許文献9には、p-ヒドロキシスチレンとアルキルアクリレートのホモポリマー、コポリマーおよびターポリマーの製造のための1ポットプロセスが開示されている。このプロセスは、ラジカル開始剤の存在下でのアルコール溶媒中のp-ヒドロキシスチレンのエステル、アルキルアクリレートモノマーおよび/またはエチレン系不飽和の1つもしくはそれ以上の重合を含む。こうして生成されたポリマーは、アクリレート反復単位中のアルキルエステルの開裂なしにp-ヒドロキシスチレンのコポリマーおよび/またはターポリマーを生成するために触媒量の触媒を用いるエster交換条件に供される。このプロセスはエチレンコポリマーの重合と適合性ではない低圧重合に制限される。10

【0009】

共通所有の特許文献10、発明の名称「改善された粘着力特性を有するポリオレフィングラフトポリマーを製造するための方法 (Method for making polyolefin graft polymers having improved adhesion properties)」には、ラジカル開始剤の存在下でフェノールエステルモノマー、例えば、4-アセトキシスチレンをグラフトすることによるポリオレフィンポリマーの溶液グラフトが開示されている。グラフトポリマーは有用な定着剤および相溶化剤を提供する。しかし、4-アセトキシスチレンをグラフトポリマーでなくランダムコポリマーとして低モル%で導入したポリオレフィン組成物は望ましいであろう。20

【0010】

【特許文献1】米国特許第4,898,916号明細書

【特許文献2】米国特許第6,368,677号明細書

【特許文献3】特開平7-220725A号公報

【特許文献4】米国特許第4,748,209号明細書

【特許文献5】米国特許第4,182,803号明細書

【特許文献6】米国特許第3,993,714号明細書

【特許文献7】米国特許第6,001,532号明細書

【特許文献8】米国特許第4,039,630号明細書

【特許文献9】米国特許第6,759,483号明細書

【特許文献10】米国特許出願第11/135861号明細書

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

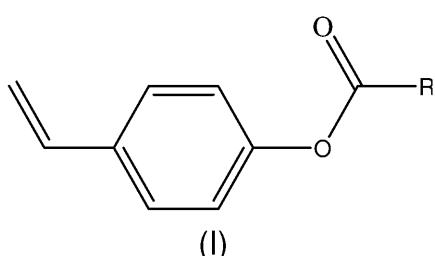
【0011】

本発明の1つの実施形態は、E/X/Mランダムコポリマーより本質的になる組成物であって、30

XがE/X/Mコポリマーの0.1~20モル%であり、かつ式(I)

【0012】

【化1】



【0013】

10

20

30

40

50

(式中、RはC₁～C₂₀直鎖または分岐鎖アルキル基あるいはフェニルである)から選択され、

MがE/X/Mコポリマーの0～40モル%であり、かつ酢酸ビニル、アルキル(メタ)アクリルエステル、アクリロニトリル、無水マレイン酸、マレイン酸ジエステル、(メタ)アクリル酸、マレイン酸、マレイン酸モノエステル、イタコン酸、フマル酸、フマル酸モノエステル、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレートおよびグリシジルビニルエーテルよりなる群から選択される1つもしくはそれ以上のモノマーであり、Eがエチレンであり、かつ残りのモル%である、組成物である。

【0014】

本発明のもう1つの実施形態は、E/X/Mモノマー混合物の高压ラジカル重合を含んでなるE/X/Mランダムコポリマーを生成する方法である。 10

【0015】

本発明のもう1つの実施形態は、E/Y/Mランダムコポリマーを含んでなる組成物であって、YがE/Y/Mコポリマーの1.0超～約20モル%であり、かつ4-ヒドロキシスチレンであり、MがE/Y/Mコポリマーの0～40モル%であり、かつ酢酸ビニル、アルキル(メタ)アクリルエステル、アクリロニトリル、マレイン酸ジエステル、(メタ)アクリル酸、マレイン酸、マレイン酸モノエステル、イタコン酸、フマル酸、フマル酸モノエステル、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレートおよびグリシジルビニルエーテルよりなる群から選択される1つもしくはそれ以上のモノマーであり、Eがエチレンであり、かつ残りのモル%である、組成物である。 20

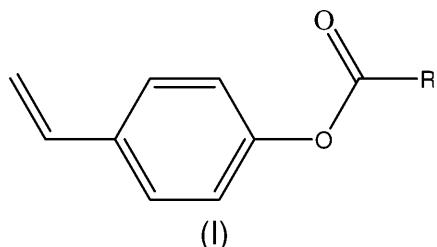
【0016】

本発明のもう1つの実施形態は、本発明のE/Y/Mランダムコポリマーを生成する方法であって、YがE/Y/Mコポリマーの0.1～20モル%であり、かつ4-ヒドロキシスチレンであり、MがE/Y/Mコポリマーの0～40モル%であり、かつ酢酸ビニル、アルキル(メタ)アクリルエステル、アクリロニトリル、マレイン酸ジエステル、(メタ)アクリル酸、マレイン酸、マレイン酸モノエステル、イタコン酸、フマル酸、フマル酸モノエステル、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレートおよびグリシジルビニルエーテルよりなる群から選択される1つもしくはそれ以上のモノマーであり、そしてEがエチレンであり、かつ残りのモル%であり、

(a) XがE/X/Mコポリマーの0.1～20モル%であり、かつ式(I)

【0017】

【化2】



30

40

【0018】

(式中、RはC₁～C₂₀直鎖または分岐鎖アルキル基あるいはフェニルである)から選択されるE/X/Mランダムコポリマーを提供し、

(b) E/X/Mコポリマーを、触媒量のアルカリ金属アルコキシドまたはアルカリ金属ヒドロキシドおよび第2の非ヒドロキシル溶媒の存在下にて、アルコール溶媒中、還流温度でエステル交換条件に供して反応混合物を生成し、形成されたエステル交換された副生物エステルを反応混合物から連続的に除去して前記E/Y/Mランダムコポリマーを生成すること

を含んでなる方法である。 50

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

(メタ)アクリレートという用語は、アクリレートモノマーとメタクリレートモノマーを包含するつもりである。

【0020】

コポリマーという用語は、2、3もしくはそれ以上のモノマーから誘導されたポリマーを包含するつもりである。

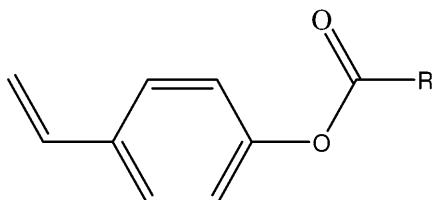
【0021】

本発明のE / X / Mランダムコポリマーは、エチレン系不飽和モノマーのラジカル重合から誘導された付加ポリマーである。エチレン系不飽和モノマーはエチレンを表すEであり、Xは(式I)のモノマーを表す。

10

【0022】

【化3】



20

【0023】

式中、RはC₁～C₂₀直鎖または分岐鎖アルキル基あるいはフェニルである。そして場合により、Mは酢酸ビニル、アルキル(メタ)アクリルエステル、アクリロニトリル、無水マレイン酸、マレイン酸ジエステル、(メタ)アクリル酸、マレイン酸、マレイン酸モノエステル、イタコン酸、フマル酸、フマル酸モノエステル、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレートおよびグリシジルビニルエーテルよりなる群から選択される1つもしくはそれ以上のモノマーを表す。本発明において、Xは0.1～20モル%であり、Mは0～40モル%であり、Eはエチレンであり、残りのモル%である。好ましい実施形態において、Mは存在せず、E / X / Mランダムコポリマーは2成分コポリマーである。

30

【0024】

好ましい実施形態において、Xは約0.5～約12モル%であり、Mは1～20モル%である。好ましくは、Mは酢酸ビニルおよびアルキル(メタ)アクリルエステルよりなる群から選択され、より好ましくはMはメチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレートおよびブチル(メタ)アクリレートよりなる群から選択される。

【0025】

好ましくは、Xは、4-ビニルフェニルアセテートと時には呼ばれる4-アセトキシスチレンである。本発明の4-ビニルフェニルエステルは当該技術分野で周知された方法によって合成してもよい。例えば、アルキルスチレンエステルはオーバーバーガー(Overb erg er)(米国特許第2,687,422号明細書およびJ.Amer.Chem.Soc.72:1200-1202(1950))によって記載された方法を用いて製造してもよい。スチレンエステル(式中、R=H(p-ホルミルスチレン))は、ウィリー(Wiley)ら(J.Amer.Chem.Soc.71:2429-2431(1949))によって記載されたようにp-ホルミル桂皮酸の脱カルボキシル化を経由して製造してもよい。スチレンエステル(式中、R=フェニル、すなわちp-ビニルフェニルベンゾエート)は、ハットリ(Hattori)ら(J.Amer.Chem.Soc.81:4424-4427(1959))によって記載されたようにp-ヒドロキシスチレンへの塩化ベンゾイルの塩基触媒付加を経由して製造してもよい。4-アセトキシスチレンは、デュポン・エレクトロニック・ポリマーズ(DuPont Electron

40

50

ic Polymers) (テキサス州ダラス(Dallas, TX))、アルドリッチ(Aldrich) (ウィスコンシン州ミルウォーキー(Milwaukee, WI))、ランカスター・シンセシス(Lancaster Synthesis) (ニューハンプシャー州ペラム(Pelham, NH))およびTCI アメリカ(TCI America) (オレゴン州ポートランド(Portland, OR))などの会社から高純度で市販されている。4-アセトキシスチレンは、コルソン(Corson)ら(J. Org. Chem. 23: 544 (1958))によって記載された方法により、または米国特許第5,463,108号明細書においてソーニック(Sounick)らによって記載された方法を用いて合成してもよい。

【0026】

10

本発明のE/X/Mランダムコポリマーは、連続方式で運転する高圧下でのポリエチレンコポリマーのラジカル共重合のための従来法によって製造することが可能である。エチレン、4-ビニルフェニルアセテートおよび場合による他のモノマーは、モノマーの反応性および導入しようとする量に関連する割合で反応混合物にフィードされる。未反応モノマーは除去され、再循環される。この方法で、鎖に沿ったモノマー単位の均一でほぼランダムな分布が達成される。この方式における重合は周知されており、アーミテージ(Armistage)による米国特許第4,351,931号明細書に記載されており、この特許は本明細書に引用して援用する。

【0027】

20

ラジカル開始剤は所望の最終結果を達成するいかなる開始剤であってもよい。開始剤は、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルペンタンニトリル)、2,2'-アゾビス(2-メチルプロパンニトリル)、2,2'-アゾビス(2-メチルブタンニトリル)、1,1'-アゾビス(シクロヘキサンカルボニトリル)、t-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ブチルペルオキシピバレート、t-アミルペルオキシピバレート、ジイソノナノイルペルオキシド、デカノイルペルオキシド、コハク酸ペルオキシド、ジ(n-プロピル)ペルオキシジカーボネート、ジ(s-ブチル)ペルオキシジカーボネート、ジ(2-エチルヘキシル)ペルオキシジカーボネート、t-ブチルペルオキシネオデカノエート、2,5-ジメチル-2,5-ジ(2-エチルヘキサンノイルペルオキシ)ヘキサン、t-アミルペルオキシネオデカノエート、ジメチル2,2'-アゾビスイソブチレートおよびそれらの組み合わせよりなる群から選択される。好ましくは、開始剤は、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルペンタンニトリル)、2,2'-アゾビス(2-メチルプロパンニトリル)、2,2'-アゾビス(2-メチルブタンニトリル)、1,1'-アゾビス(シクロヘキサンカルボニトリル)、ジ(s-ブチル)ペルオキシジカーボネート、t-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ブチルペルオキシピバレート、t-アミルペルオキシピバレート、およびそれらの組み合わせよりなる群から選択される。

30

【0028】

40

重合は、好ましくは一定環境を維持するために250 rpmおよびそれ以上などの高速で攪拌される攪拌オートクレーブ内で行われる。エチレン、エチレンまたは適する他の溶媒に溶解させてもよい他のモノマー、およびこれも適する溶媒に溶解させた開始剤をオートクレーブに注入する。攪拌機を開始し、所望の圧力に達するまでフィードを継続する。所望の圧力に達する時点で放出弁を開けて所望の圧力を維持する。その後、反応物の温度は、例えば、オートクレーブを取り囲む加熱ジャケットの使用あるいは内部または外部の電気式ヒータの使用によるなどの適するいずれかの手段によって「ライトオフ」状態に上げる。これらの圧力および温度で、試薬は均一相として存在する。重合開始剤が認め得る速度でフリーラジカルを発生させ始める温度に達する時に「ライトオフ」は生じる。フリーラジカルはモノマーの重合を誘導し、この反応が発熱なので、温度は上昇するように観察される。温度が若干上昇する時、開始剤は、より速い速度でラジカルを生成させ、エチレンの発熱重合がなにより速く進行する。この理由のために、反応が「ライトオフ」するにつれて著しい温度変動が観察される。一旦「ライトオフ」が得られると、反応混合物お

50

よび／またはフィードストリームへのジャケットを通した熱の付与は停止してもよい。その後、狭い限界内の反応温度は発熱重合の量を制御することにより維持され、それはオートクレーブ内の規定モノマー対ポリマー比も維持する。ポリマーのタイプに合わせて製造するために、反応器内の温度を当該タイプのポリマーを製造する厳密な温度に上げることが望ましい。これは、開始剤が反応器にフィードされる速度の調節を伴う。従って、反応の発熱および従って望まれるポリマーの分子特性は、フィードストリームに加えられた加熱の量および導入された開始剤の量によって制御される。得られたポリマー溶液は圧力降下弁を通り抜け、重合オートクレーブに比べて実質的な減圧で且つポリマーの融点より十分に高い温度で維持された容器に入る。この容器内で、ポリマーを除くあらゆる試薬は瞬間に気化する。ポリマーを単離し、室温に冷却する。

10

【0029】

重合によって生成された好ましいポリマーには、Xが4-アセトキシスチレンであるポリマー、Mが0モル%であり、E/X/Mランダムコポリマーが2成分コポリマーであるポリマー、XがE/X/Mコポリマーの約0.5～約12モル%であるポリマー、MがE/X/Mコポリマーの約1～約20モル%であるポリマー、Mが酢酸ビニルおよびアルキル(メタ)アクリルエステルよりなる群から選択されるポリマーが挙げられる。更に、好ましいポリマーは、ASTM方法#D1238、条件190/2.16によって測定される際、0.15g/10分～約100g/10分のメルトフローインデックス、より好ましくは0.5g/10分～約50g/10分のメルトフローインデックスによって更に特徴付けられる。

20

【0030】

本発明のもう1つの実施形態は、E/X/Mランダムコポリマーを製造する方法であって、エチレン、モノマーXおよびMならびに酸素、過酸化物およびアゾビス化合物よりなる群から選択されるラジカル開始剤を、高速で攪拌される、かつエチレンの少なくとも100気圧の予め選択された圧力および約90～約280の間の値における狭い限界内で維持される予め選択された温度で維持される単相反応域に連続的に投入し、ここで投入されるエチレン対モノマーXおよびMの比が重量で10,000/1～50/1の範囲内であり、そして反応域内の規定モノマー対ポリマー比を維持し、かつ反応器にフィードされる開始剤の濃度を所定の値に調節する一方で、前記モノマーX、モノマーMおよびエチレンを反応域内で共重合させ、そして未反応エチレン、未反応モノマーXおよびMならびにコポリマーよりなるストリームを、反応器滞留時間がポリマーへのエチレンの3～20%の転化率を可能にするような速度で、すべての試薬が瞬間に気化されコポリマー生成物が残る実質的な減圧で維持された領域に圧力降下弁を介して反応器から連続的に除去することによる方法である。

30

【0031】

E/X/Mランダムコポリマーを製造する好ましい方法には、温度が約150～240であり、圧力が1500～3000気圧である方法、開始剤が過酸化物である方法、XがE/X/Mコポリマーの約0.5～約12モル%である方法、MがE/X/Mコポリマーの約1～約20モル%である方法、Mが酢酸ビニルおよびアルキル(メタ)アクリルエステルよりなる群から選択される方法が挙げられる。

40

【0032】

E/Y/MコポリマーへのE/X/Mコポリマーの転化は、様々な化学的方法によって実行することが可能である。好ましい1つの方法は、塩基触媒を用いるアルコールによるエステル交換によってヒドロキシル基が遊離される方法である。こうした転化のための条件は、米国特許第6,759,483号明細書で開示されている。この特許は本明細書に引用して援用する。E/X/Mコポリマーは、より低級のアルコールなどの適する溶媒に溶解されスラリー化される。単独またはメタノールなどの適するアルコールに溶解させた触媒量の塩基は添加され、混合物は必要な場合に加熱されつつ通常は攪拌されて、エステル基を開裂させる。この手順は、一般に、アクリレート反復単位または他のアルキルエステル反復単位の中のアルキルエステルの開裂なしに4-ヒドロキシスチレンのコポリマー

50

を生成する。

【0033】

適する溶媒には、メタノール、エタノール、n-ブタノール、テトラヒドロフラン、ジオキサン、2-メトキシエタノール、1,2-ジメトキシエタンおよびそれらの混合物などが挙げられるが、それらに限定されない。非加水分解性溶媒を溶媒として用いる時、塩基は通常アルコールに溶解されてアルコール源を生成する。好ましい非ヒドロキシリ溶媒には、テトラヒドロフラン、ジオキサンおよび1,2-ジメトキシエタンが挙げられる。

【0034】

触媒は、前記アルキル(メタ)アクリレートモノマーとも前記共重合性モノマーとも実質的に反応しないような触媒である。触媒は、アンモニア、リチウムメトキシド、リチウムエトキシド、リチウムイソプロポキシド、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、ナトリウムイソプロポキシド、カリウムメトキシド、カリウムエトキシド、カリウムイソプロポキシド、セシウムメトキシド、セシウムエトキシド、セシウムイソプロポキシドおよびそれらの組み合わせよりなる群から選択される。ここで、アルコキシドアニオンはアルコール溶媒に似ている。触媒が水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化セシウムおよびそれらの組み合わせなどのアルカリ金属水酸化物であることが可能であることも言うまでもない。用いられる触媒の量は、前記ポリマーの組成物中に存在する4-ビニルフェニルエステルの約0.1モル%～約10モル%である。Mがアクリル酸などの酸モノマーである場合、酸を中和するのに十分な塩基を添加することが可能であり、塩基は触媒として作用することが可能である。あるいは、酸触媒エステル交換を以下で論じるように用いてもよい。好ましい実施形態において、触媒はアルコール溶媒中の溶液として添加される。エステル交換の温度は、形成されたエステル交換副生物を反応混合物から連続的に除去できるような温度である。こうした温度は約50～約200であることが可能である。好ましい実施形態において、エステル交換反応はアルコール溶媒の還流温度で行われる。

10

20

30

40

【0035】

本発明の好ましいプロセスは、触媒量のアルカリ金属アルコキシドまたはアルカリ金属ヒドロキシドおよび第2の非ヒドロキシリ溶媒の存在下でアルコール溶媒中、還流温度でE/X/Mコポリマーをエステル交換条件に供し、形成されたエステル交換された副生物エステルを反応混合物から連続的に除去して前記E/Y/Mランダムコポリマーを生成させることである。好ましくは、アルコール溶媒はメタノールであり、アルカリ金属アルコキシドはナトリウムメトキシドであり、第2の溶媒はテトラヒドロフランである。E/X/Mコポリマー中のXのモル%を基準にして好ましくは約1～約10モル%のアルカリ金属アルコキシドを触媒として用いる。好ましくは、第2の非ヒドロキシリ溶媒とアルコール溶媒は重量で約10:1～約300:1の比である。この好ましいプロセスは、より低級のアルコール中で低い溶解度を有するE/X/Mコポリマーのエステル交換のために特に重要である。

【0036】

E/Y/MコポリマーにE/X/Mコポリマーを転化するために代替方法を用いることが可能である。例えば、米国特許第4,898,916号明細書には、酸触媒エステル交換による4-アセトキシスチレンのポリマーからのポリ(ビニルフェノール)の製造のための方法が開示されている。米国特許第4,678,843号明細書には、ビニルフェノールのポリマーへの4-アセトキシスチレンのポリマーのアンモニア加水分解のための類似の方法が開示されており、米国特許第4,192,173号明細書には、窒素塩基による水性サスペンション中の類似の方法が開示されている。これらの方法のすべては本明細書に引用して援用する。

40

【0037】

本発明の好ましい実施形態は、Yが4ヒドロキシスチレンであるE/Y/Mランダムコポリマー、Mが0モル%であり、E/Y/Mランダムコポリマーが2成分コポリマーであるE/Y/Mランダムコポリマー、YがE/Y/Mコポリマーの約0.5～約12モル%

50

である E / Y / M ランダムコポリマー、M が E / Y / M コポリマーの約 1 ~ 約 20 モル% である E / Y / M ランダムコポリマー、および M が酢酸ビニルおよびアルキル(メタ)アクリルエステルよりなる群から選択される E / Y / M ランダムコポリマーを含む。更に、好ましいポリマーは、ASTM 方法 # D 1238、条件 190 / 2 . 16 によって測定される際、0 . 15 g / 10 分 ~ 約 100 g / 10 分のメルトフローインデックス、より好ましくは 0 . 5 g / 10 分 ~ 約 50 g / 10 分のメルトフローインデックスによって更に特徴付けられる。

【 0038 】

本発明の E / Y / M ランダムコポリマーは、一般的な極性基材のための実施例における剥離強度測定によって示されるような定着剤として有用である。

10

【 0039 】

本発明を以下の実施例において更に規定する。これらの実施例が本発明の好ましい実施形態を示している一方で、例示のみとして提示されていることが理解されるべきである。上の議論およびこれらの実施例から、当業者は本発明の必須の特徴を確認することが可能であり、本発明の精神および範囲を逸脱せずに本発明の種々の変更および修正を行って、種々の用途および条件に本発明を適合させることが可能である。

【 実施例 】

【 0040 】

実施例 1

この実施例は、高圧フリーラジカル重合によるエチレンと 4 - アセトキシスチレンの E / X / M ランダムコポリマーの製造を例示している。

20

【 0041 】

開始剤およびテロゲンの存在下で 27 , 000 psi (1 . 86 × 10⁸ パスカル) の圧力および 180 の温度にて、高圧反応器内で重合を行った。エチレンを 251 b / 時間の速度でフィードし、4 - アセトキシスチレンを 0 . 261 b / 時間の速度でフィードした。ラジカル開始剤として無臭ミネラルスピリット中の 20 vol % のジ(s - ブチル)ペルオキシジカーボネート (PDC) およびテロゲンとして 3 . 3 ~ 3 . 51 b / 時間のプロパンの存在下で重合を行った。添加された開始剤の量を制御するフィードバックループによって重合の温度を制御した。これらの条件下で、ポリマーを 2 . 91 b / 時間の平均速度で製造した。

30

【 0042 】

ポリマーの状態を合計 17 時間にわたり各時間で集めた。類似レベル条件下で製造された状態の 6 つを組み合わせ、粉碎し、よくブレンドし、50 で約 24 時間にわたり真空炉内で乾燥させ、濁った白色のポリマー 16 . 81 b を生成した。ポリマーは、6 . 3 g / 10 分のメルトイインデックス、112 . 3 の DSC 融点および 131 . 8 J / g の融解熱を有していた。GPC により、ポリマーの M_w は約 145 , 000 であった。¹H NMR スペクトルは、エチレン 94 . 5 重量%、ASM 5 . 0 重量% および n - ブチルアクリレートとして分析された他のもの 0 . 4 重量% の組成を示した。¹³C NMR は、ポリマー鎖中の単離された ASM のみを示した。ダイアッドもトライアッドも検出されず、製品がランダムコポリマーであり、よってホモポリマーの混合物ではないことを示している。

40

【 0043 】

実施例 2

この実施例は、高圧ラジカル重合によるエチレンと 10 重量% を上回る 4 - アセトキシスチレンの E / X / M ランダムコポリマーの製造を例示している。

【 0044 】

27 , 000 psi (1 . 86 × 10⁸ パスカル) の圧力および 180 の温度にて、高圧反応器内で重合を行った。エチレンを 251 b / 時間の速度でフィードし、ASM を 0 . 651 b / 時間の速度でフィードした。フリーラジカル開始剤として無臭ミネラルスピリット中の 60 vol % の PDC の存在下で重合を行った。これらの条件下で、ポリマ

50

ーを 2 . 7 1 b / 時間の平均速度で製造した。

【 0 0 4 5 】

ポリマーの状態を合計 2 2 時間にわたり各時間で集めた。類似レベル条件下で製造された状態の 6 つを組み合わせ、粉碎し、よくブレンドし、5 0 で約 2 4 時間にわたり真空炉内で乾燥させ、濁った白色のポリマー 1 6 . 0 1 b をもたらした。ポリマーは、4 2 . 0 g / 1 0 分のメルトイソイソデックス、1 0 5 . 1 の D S C 融点および 9 5 . 4 J / g の融解熱を有していた。G P C により、ポリマーの M_w は約 8 7 , 0 0 0 であった。¹ H N M R により、ポリマーは、エチレン 8 5 . 5 重量%、4 - アセトキシスチレン 1 3 . 0 重量% および n - ブチルアクリレートとして分析された他のもの 1 . 4 重量% の組成を示した。¹ ³ C N M R により、4 - アセトキシスチレンのダイアッドシーケンス対トライアッドシーケンスに単離された比は、6 7 % : 2 4 % : 9 % であった。それは、本質的にランダムコポリマーと一致している。

10

【 0 0 4 6 】

実施例 3

この実施例は、高圧ラジカル重合によるエチレンと 4 - アセトキシスチレンと n - ブチルアクリレート (n B A) の E / X / M ランダムコポリマーの生成を例示している。

【 0 0 4 7 】

2 7 , 0 0 0 p s i (1 . 8 6 × 1 0 ⁸ パスカル) の圧力および 1 8 0 の温度で、高圧反応器内にて重合を行った。エチレンを 2 5 1 b / 時間の速度でフィードし、4 - アセトキシスチレンを 0 . 2 9 1 b / 時間の速度でフィードし、n B A を 0 . 6 1 b / 時間の速度でフィードした。ラジカル開始剤として無臭ミネラルスピリット中の 3 0 v o l % の P D C およびテロゲンとして 2 . 0 1 b / 時間のプロパンの存在下で重合を行った。これらの条件下で、ポリマーを 3 . 1 1 b / 時間の平均速度で製造した。

20

【 0 0 4 8 】

ポリマーの状態を合計 8 時間にわたり各時間で集めた。類似レベル条件下で製造された状態の 5 つを組み合わせ、粉碎し、よくブレンドし、5 0 で約 2 4 時間にわたり真空炉内で乾燥させ、濁った白色のポリマー 1 5 . 5 1 b をもたらした。ポリマーは、6 . 8 g / 1 0 分のメルトイソイソデックス、4 9 . 6 、 6 5 . 3 および 9 2 . 6 の D S C 多融点および 7 7 . 1 J / g の合計融解熱を有していた。G P C により、ポリマーの M_w は約 1 7 6 , 0 0 0 であった。¹ H N M R により、ポリマーは、エチレン 8 0 . 6 重量%、4 - アセトキシスチレン 5 . 3 重量% および n B A 1 4 . 1 重量% の組成を示した。¹ ³ C N M R により、推定される微量のダイアッドと合わせて、主として単離された 4 - アセトキシスチレンはポリマー鎖中で見られ、製品がランダムコポリマーであり、ホモポリマーの混合物ではないことを示している。

30

【 0 0 4 9 】

実施例 4 (比較)

この実施例は、コポリマーとの後での比較のために実施例 1 ~ 3 に関して用いられた条件に似た条件下でのエチレンのホモポリマーの製造を例示している。2 7 , 0 0 0 p s i (1 . 8 6 × 1 0 ⁸ パスカル) の圧力および 1 8 0 の温度で高圧反応器内で重合を行った。エチレンを 2 5 1 b / 時間の速度でフィードした。フリーラジカル開始剤として無臭ミネラルスピリット中の 0 . 5 v o l % の P D C およびテロゲンとして 1 . 2 5 1 b / 時間のアセトンの存在下で重合を行った。これらの条件下で、ポリマーを 2 . 4 1 b / 時間の平均速度で製造した。

40

【 0 0 5 0 】

ポリマーの状態を合計 1 3 時間にわたり各時間で集めた。類似レベル条件下で製造された状態の 3 つを組み合わせ、粉碎し、よくブレンドし、5 0 で約 2 4 時間にわたり真空炉内で乾燥させ、濁った白色のポリマー 8 . 0 1 b をもたらした。ポリマーは、6 . 3 g / 1 0 分のメルトイソイソデックス、1 1 8 . 1 の D S C 融点および 1 4 8 . 4 J / g の合計融解熱を有していた。G P C により、ポリマーの M_w は約 8 8 , 0 0 0 であった。

【 0 0 5 1 】

50

実施例 5

この実施例は、エステル交換によるエチレンと 4 - ヒドロキシスチレンの E / Y / M コポリマーの製造を例示している。

【 0 0 5 2 】

攪拌し加熱して還流させつつ実施例 2 のコポリマー (1 0 . 1 g) をテトラヒドロフラン (1 2 5 m l 、 T H F) に溶解させた。少数の粒子は混合物の中でまだ見えており、コポリマーが完全ではないが殆ど溶解されたことを示していた。メタノール中のナトリウムメトキシド (2 5 重量 % の溶液 0 . 1 0 8 g 、コポリマー中の 4 - アセトキシスチレンを基準にして 6 . 2 モル % のナトリウムメトキシド) をメタノール (1 . 2 1 3 g) とブレンドし、 T H F 溶液に滴下した。留出物をディーン - スタークトラップに集めつつ、攪拌および還流を 4 時間にわたり継続した。冷却すると、ポリマーは沈殿した。過剰の溶媒をデカントし、固体をフード内で、次に真空炉 (H g で 1 5 、 5 . 0 5 × 1 0 ⁴ パスカル、 7 0) 内で一晩乾燥させてポリマー (8 . 9 1 g 、 9 2 . 1 %) を生成した。サンプルの厚さ 0 . 9 5 ミルのプレスされたフィルムの F T I R は、 3 3 7 0 c m ⁻¹ を中心とした広いヒドロキシル帯を示したが、アセトキシカルボニルから生じる 1 7 7 0 c m ⁻¹ 帯での帯はなく、 E / Y / M コポリマーへの完全なエステル交換を確認した。

10

【 0 0 5 3 】

実施例 6 ~ 7

これらの実施例は、同じプロセスによって製造されたエチレンホモポリマーと比べた時、本発明のコポリマーと一般的な極性基材との間の改善された粘着力を例示している。

20

【 0 0 5 4 】

2 0 , 0 0 0 p s i (1 . 3 8 × 1 0 ⁸ パスカル) で 3 分のプレヒート、その後、 1 分のプレヒートを用いて 1 5 0 で実験室プレス内で実施例 5 の E / X / M コポリマーおよび実施例 4 のホモポリマーをそれぞれ 1 2 . 7 c m × 1 2 . 7 c m 、厚さ約 6 4 μ m のフィルムにプレスし、その後、プレス内でゆっくり冷却した。配向ポリ (エチレンテレフタレート) フィルム (「マイラー (M y l a r) 」 (登録商標) P E T 、厚さ 5 1 μ m 、デラウェア州ウィルミントンのデュポン・ヌムール (E . I . d u P o n t d e N e m o u r s a n d C o . (W i l m i n g t o n , D E))) 、 2 4 0 で「ウルトラミド (U l t r a m i d) 」 (登録商標) B 3 樹脂 (ドイツ国ルートヴィヒスシャーフェンのバスフ (B A S F A k t i e n g e s e l l s c h a f t (L u d w i g s c h a f f f e n , G e r m a n y)) を溶融加工することによって製造されたナイロン 6 フィルム (6 4 μ m) 、および本明細書に引用して援用する米国特許出願公開第 2 0 0 4 / 0 0 5 8 0 9 2 号明細書に記載されたイー・アイ・デュポン・ドゥ・ヌムール社 (E . I . , d u P o n t d e N e m o u r s C o m p a n y) から購入された L C P 4 0 0 樹脂液晶ポリエステルの溶融押出によって製造された L C P 4 0 0 フィルム (8 9 μ m) の 3 タイプの基材フィルムも購入するか、または製造した。

30

【 0 0 5 5 】

実施例 4 および 5 のポリマーのフィルムを 2 . 5 c m 帯上でヒートシーラで接着させることにより基材フィルムの各々に貼合せた。ヒートシール条件は、 1 7 6 で 2 秒の保圧時間であった。方法 A S T M D 1 8 7 6 を用いる剥離試験のために、接着された各サンドイッチから幅 1 . 3 c m の 5 枚の細片を切り出した。試験前に 7 3 および R H 5 0 % の部屋内で少なくとも 6 4 時間にわたりこれらの細片を状態調節した。接着された部分から離れたフィルム端を「インストロン (I N S T R O N) 」テスターの顎に入れ、サンプルが剥離または引裂によって完全に破損するまでクロスヘッド速度 3 0 . 5 c m / 分で引っ張ることにより T - 剥離試験を行った。サンプルが完全に荷重下でありつつ達成された平均応力として剥離強度を採択した。剥離強度試験の結果を表 1 にまとめている。表の剥離強度値は、多数のサンプルの測定値の平均である。

40

【 0 0 5 6 】

【表1】

表1
剥離強度測定の結果

実施例	ポリマー	基材	剥離強度 g/cm
実施例 6	実施例 5 の E/Y/M	ナイロン 6	114.8
	“	マイラー [®] PET	40.2
	“	LCP400	335.4
実施例 7 比較	実施例 4 の ポリエチレン	ナイロン 6	9.8
	“	マイラー [®] PET	NB
	“	LCP400	NB

NB = ポリエチレンと基材フィルムとの間で接着せず

10

20

【0057】

これらの基材へのポリエチレンの粘着力は極僅かであった。それに反して、実施例 5 のエチレンと 4 - ヒドロキシスチレンとを含んでなる E / Y / M コポリマーは、これらの 3 種の基材、特にナイロン 6 および L C P 4 0 0 に対して大きな粘着力を有していた。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US06/33717									
<p>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC: C08F 18/08(2006.01),20/18(2006.01),16/18(2006.01),20/06(2006.01),120/06.120/14</p> <p>USPC: 525/327.4,327.7,328.9,329.5,329.7,330.1 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>											
<p>B. FIELDS SEARCHED</p> <p>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) U.S. : 525/327.4,327.7,328.9,329.5,329.7,330.1</p>											
<p>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched</p>											
<p>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)</p>											
<p>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</p> <table border="1" style="width: 100%;"> <thead> <tr> <th style="text-align: left;">Category *</th> <th style="text-align: left;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="text-align: left;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>US 6,787,611 B2 (SHEEHAN) 7 September 2004 (7.09.2004), column 4, lines 3-14; column 2, lines 35-40; column 6, lines 52 through col. 10, 21, column 11, lines 38-42</td> <td>1-20</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 06-009373 (HOKURIKU TORYO KK.) 15 May 1995 (15.08.1995), pages 2-3, [0012], [0013], [0014]; table 1 (page 5,[0028])</td> <td>1-20</td> </tr> </tbody> </table>			Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	US 6,787,611 B2 (SHEEHAN) 7 September 2004 (7.09.2004), column 4, lines 3-14; column 2, lines 35-40; column 6, lines 52 through col. 10, 21, column 11, lines 38-42	1-20	X	JP 06-009373 (HOKURIKU TORYO KK.) 15 May 1995 (15.08.1995), pages 2-3, [0012], [0013], [0014]; table 1 (page 5,[0028])	1-20
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.									
X	US 6,787,611 B2 (SHEEHAN) 7 September 2004 (7.09.2004), column 4, lines 3-14; column 2, lines 35-40; column 6, lines 52 through col. 10, 21, column 11, lines 38-42	1-20									
X	JP 06-009373 (HOKURIKU TORYO KK.) 15 May 1995 (15.08.1995), pages 2-3, [0012], [0013], [0014]; table 1 (page 5,[0028])	1-20									
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		<input 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 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 13 April 2007 (13.04.2007)		Date of mailing of the international search report 10 MAY 2007									
Name and mailing address of the ISA/US Mail Stop PCT, Attn: ISA/US Commissioner for Patents P.O. Box 1450 Alexandria, Virginia 22313-1450 Facsimile No. (571) 273-3201		Authorized officer David Wu DEBORAH A. THOMAS PARALEGAL SPECIALIST Telephone No. 571-272-1114 <i>Dwt</i>									

フロントページの続き

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

(72)発明者 シーハン ,マイケル・トーマス

アメリカ合衆国テキサス州 7 8 4 1 4 コーパスクリスティ・タラファヤドライブ 6 1 4 5

(72)発明者 ワグマン ,マーク・イー

アメリカ合衆国デラウェア州 1 9 8 1 0 ウィルミントン・エクスフォードドライブ 2 5 1 9

F ターム(参考) 4J100 AA02P AB07Q AE09R AG04R AJ02R AJ08R AJ09R AK32R AL03R AL10R
AL34R AL36R AL44R AM02R BA03H BA03Q BA10Q BC54R CA04 CA05
FA03 FA29 HA08 HC12 HE08 HE14