

(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2014-505152

(P2014-505152A)

(43) 公表日 平成26年2月27日(2014.2.27)

(51) Int.Cl.

C08F 4/36 (2006.01)

F I

C08F 4/36

テーマコード (参考)

4 J O 1 5

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2013-553011 (P2013-553011)
(86) (22) 出願日 平成24年2月8日 (2012.2.8)
(85) 翻訳文提出日 平成25年10月4日 (2013.10.4)
(86) 国際出願番号 PCT/FR2012/050270
(87) 国際公開番号 W02012/107689
(87) 国際公開日 平成24年8月16日 (2012.8.16)
(31) 優先権主張番号 1151086
(32) 優先日 平成23年2月10日 (2011.2.10)
(33) 優先権主張国 フランス (FR)

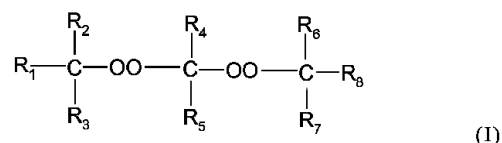
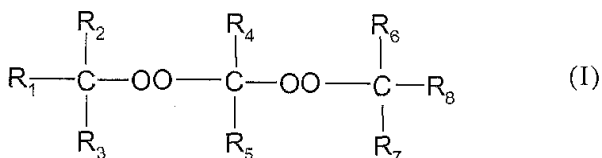
(71) 出願人 505005522
アルケマ フランス
フランス国エフ92700コロンブ、リュ
・デスティエンヌ・ドルブ、420
(74) 代理人 100092277
弁理士 越場 隆
(74) 代理人 100155446
弁理士 越場 洋
(72) 発明者 ニコル, パスカル
フランス国 69230 サン ジュニ
ラヴァル アレ アントナン デュマ 2
2
(72) 発明者 ユブ, セルジュ
フランス国 69100 ヴィユールバン
ヌ リュ ジョルジュ クルトリーヌ 5
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機過酸化物によって開始する生産性の高いエチレンのフリーラジカル重合

(57) 【要約】

本発明は、150～200 の初期温度、500～3000バールの圧力で、式(I)の過酸化化合物の中から選択される過酸化重合開始剤の存在下で、エチレンをフリーラジカル重合または共重合する段階を含むポリエチレンまたはエチレンコポリマーの製造方法に関する：

【化1】

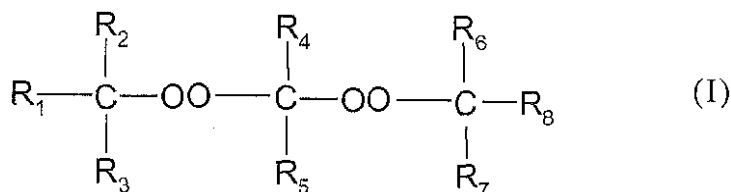


(ここで、R1およびR8は互いに独立してC₂～C₆アルキル基を表し、R2、R3、R6およびR7は互いに独立してC₁～C₅アルキル基を表し、R4およびR5は互いに独立してC₁～C₆アルキル基を表す)

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記式 (I) の過酸化物化合物の中から選択される過酸化物重合開始剤の存在下で、150～200 の初期温度、500～3000 パールの圧力で、エチレンをフリーラジカル重合または共重合する段階を含むポリエチレンまたはエチレンコポリマーの製造方法：
【化 1】



10

(ここで、

R 1 および R 8 は互いに独立して C₂～C₆アルキル基を表し、

R 2、R 3、R 6 および R 7 は互いに独立して C₁～C₅アルキル基を表し、

R 4 および R 5 は互いに独立して C₁～C₆アルキル基を表す)

【請求項 2】

R 2、R 3、R 4、R 6 および R 7 がそれぞれメチル基を表す請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

R 1 および R 8 は互いに独立して C₂～C₄アルキル基を表す請求項 1 または 2 に記載の方法。

20

【請求項 4】

R 5 が C₂～C₄アルキル基を表す請求項 1～3 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 5】

過酸化物重合開始剤が 2, 2 - ジ (tert-アミルペルオキシ) ブタンである請求項 1～4 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 6】

エチレンの重合または共重合を 160～190 の初期温度で行う請求項 1～5 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 7】

重合または共重合を追加の過酸化物開始剤の存在下で行う請求項 1～6 のいずれか一項に記載の方法。

30

【請求項 8】

重合または共重合を、酸化防止剤、紫外線保護剤、加工助剤、防曇剤、ブロッキング防止剤、充填剤、カップリング剤、架橋剤、静電防止剤、核形成剤、顔料、染料、可塑性、流動化剤および難燃添加剤の中から選択される少なくとも一種の添加剤の存在下で行う請求項 1～7 のいずれか一項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、特定の温度範囲での特定の過酸化物重合開始剤の存在下の高圧重合によってポリエチレンまたはエチレンコポリマーを製造する方法に関するものである。

40

【背景技術】

【0002】

低密度ポリエチレンおよびエチレンコポリマーは、一般にオートクレーブ反応器または管状反応器にエチレンと、一種以上の任意成分のコモノマーと、一般に有機溶剤に希釈した一種以上の有機過酸化物開始剤とを超高圧下に連続的に導入して製造する。反応器内の圧力は一般に 500～5000 パールであり、反応開始時の温度は一般に 80～250 であり、最高反応温度は一般に 120～350 である。

【0003】

50

この方法で一般に得られるポリマーへの変換率は約 15 ~ 25 % である。同様に、この方法の生産性は、用いる過酸化物開始剤 1 グラム当たりの生産されたポリエチレンのグラムで表して、一般に 1000 ~ 3000 g / g、特に 2500 g / g 以下である。

【0004】

生産性の伸び、従って、コストの追求はポリエチレン生産者の恒常的な最大関心事である。生産性が高く、ポリマーへの変換率が有利に保持されるポリエチレン製造方法に対するニーズは依然としてある。

【0005】

特許文献 1 (米国特許第 2 650 913 号明細書) には 2, 2 - ビス - (第 3 ブチルペルオキシ) ブタンの存在下でエチレンを重合する方法が開示されているが、この開始剤での生産性が低い (この文献の実施例 1 および下記テスト 3 を参照)。

10

【0006】

特許文献 2 (フランス国特許第 2 946 653 号) には 2, 2 - ジ (t - アミルペルオキシ) プロパンが開示されているが、これを開始剤として用いることはなかった。

【0007】

特許文献 3 (米国特許公開第 2008 / 0226891 号明細書)、特許文献 4 (欧州特許第 0273090 号公報)、特許文献 5 (欧州特許第 0259537 号公報) には、2, 2 - ジ (t - アミルペルオキシ) ブタンが開示されているが、これはエチレンポリマーまたはエチレンコポリマーとは全く異なるポリマーの製造で用いられている。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献 1】米国特許第 2 650 913 号明細書

【特許文献 2】フランス国特許第 2 946 653 号公報

【特許文献 3】米国特許公開第 2008 / 0226891 号明細書

【特許文献 4】欧州特許第 0273090 号公報

【特許文献 5】欧州特許第 0259537 号公報

【発明の概要】

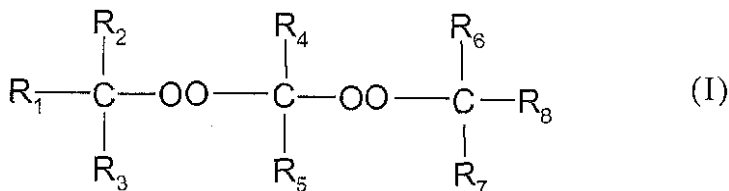
【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明者は、驚くことに、下記式 (I) の過酸化物重合開始剤を 150 ~ 200 の温度で用いることによって上記の問題が解決でき、3000 g / g 以上の生産性を得ることができ、しかも、ポリマーへの変換率を 13 ~ 25 % に維持できるということを見出した：

30

【化 1】



40

【0010】

(ここで、R1 および R8 は互いに独立して C₂ ~ C₆ アルキル基を表し、R2、R3、R6 および R7 は互いに独立して C₁ ~ C₅ アルキル基を表し、R4 および R5 は互いに独立して C₁ ~ C₆ アルキル基を表す)

【課題を解決するための手段】

【0011】

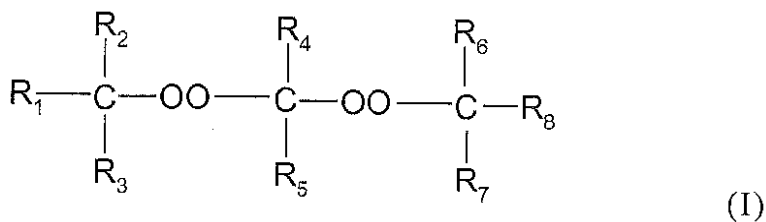
本発明の対象は、500 ~ 3000 バールの圧力で、エチレンをフリーラジカル重合または共重合する段階を含む、ポリエチレンまたはエチレンコポリマーの製造方法にあり、本発明では、重合または共重合を 150 ~ 200 の初期温度で、下記の (I) の過酸化

50

物化合物の中から選択される過氧化物重合開始剤の存在下で開始する：

【 0 0 1 2 】

【 化 2 】



10

【 0 0 1 3 】

(ここで、

R 1 および R 8 は互いに独立して C₂ ~ C₆ アルキル基を表し、

R 2、R 3、R 6 および R 7 は互いに独立して C₁ ~ C₅ アルキル基を表し、

R 4 および R 5 は互いに独立して C₁ ~ C₆ アルキル基を表す)

【 発 明 を 実 施 す る た め の 形 態 】

【 0 0 1 4 】

本発明の第 1 実施例では、R 2、R 3、R 4、R 6 および R 7 はそれぞれメチル基を表す。

本発明の第 2 実施例では、R 1 および R 8 は互いに独立して C₂ ~ C₄ アルキル基を表す。

20

本発明の第 3 実施例では、R 5 は C₂ ~ C₄ アルキル基を表す。

これらの 3 つの実施例を二つ一組でまたは 3 つ全て一緒に組み合わせることができる。

【 0 0 1 5 】

従って、本発明の一つの特定の実施例では、R 2、R 3、R 4、R 6 および R 7 がそれぞれメチル基を表すことができ、且つ、R 1 および R 8 が互いに独立して C₂ ~ C₄ アルキル基を表すことができる。

【 0 0 1 6 】

本発明の別の特定の実施例では、R 2、R 3、R 4、R 6 および R 7 がそれぞれメチル基を表すことができ、且つ、R 5 は C₂ ~ C₄ アルキル基を表すことができる。

30

本発明のさらに別の特定の実施例では、R 1 および R 8 は互いに独立して C₂ ~ C₄ アルキル基を表すことができ、且つ、R 5 は C₂ ~ C₄ アルキル基を表すことができる。

本発明のさらに別の特定の実施例では、R 2、R 3、R 4、R 6 および R 7 がそれぞれメチル基を表すことができ、R 1 および R 8 は互いに独立して C₂ ~ C₄ アルキル基を表すことができ、且つ、R 5 は C₂ ~ C₄ アルキル基を表すことができる。

本発明の一つの特定の好ましい実施例では、過氧化物重合開始剤が 2, 2 - ジ (tert-アミルペルオキシ) ブタンである。

【 0 0 1 7 】

過氧化物重合開始剤は一般に、エチレンの重量に対して 20 ~ 1000 ppm の重量で存在する。

40

重合開始剤は一般に溶剤または溶剤混合物に希釈する。溶剤は C₁ ~ C₂₀ アルカンから選択できる。

既に説明したように、エチレンの重合または共重合は 150 ~ 200、好ましくは 160 ~ 190 の初期温度で行う。

【 0 0 1 8 】

重合または共重合を追加の過氧化物開始剤の存在下で行うことができる。この追加の過氧化物開始剤は下記の中から選択できる：tert-ブチルペルオキシネオデカノエート、tert-ブチルペルオキシピバレート、tert-アミルペルオキシピバレート、ビス (3, 5, 5 - トリメチルヘキサノイル) ペルオキシド、ドデカノイルペルオキシド、tert-アミルペルオキシ - 2 - エチルヘキサノエート、tert-ブチルペルオキシ - 2 - エチルヘキサノ

50

エオート、tert-ブチル ペルオキシ - 3 , 5 , 5 - トリメチルヘキサノエオート、tert-アミル ペルオキシ - 3 , 5 , 5 - トリメチルヘキサノエオート、tert-ブチルペルオキシベンゾエート、tert-ブチルペルオキシアセテートおよびジ-tert-アミルペルオキシド。

【 0 0 1 9 】

重合または共重合は少なくとも一種の添加剤、好ましくは酸化防止剤；紫外線保護剤；加工助剤、最終外観を良くする機能を有する、例えば脂肪アミド、ステアリン酸およびその塩、エチレンビス（ステアルアミド）またはフルオロポリマー；防曇剤；ブロッキング防止剤、例えばシリカまたはタルク；充填剤、例えばカルボン酸カルシウム、およびナノフィラー、例えばクレー；カップリング剤、例えばシラン；架橋剤、例えば過酸化物；静電防止剤；核形成剤；顔料；染料；可塑剤；流動化剤および難燃添加剤、例えば水酸化アルミニウムまたは水酸化マグネシウムから選択される少なくとも一種の添加剤の存在下で行うことができる。

10

【 0 0 2 0 】

これらの添加剤は一般に、最終ポリエチレンまたはエチレンコポリマーの重量に対して 1 0 ~ 1 0 0 0 重量 ppm の含有量で用いる。可塑剤、流動化剤または難燃添加剤は 1 0 0 0 0 ppm を優に上回る量に達しうる。

重合または共重合は 5 0 0 ~ 3 0 0 0 パール、好ましくは 1 2 0 0 ~ 3 0 0 0 パール、より好ましくは 1 2 0 0 ~ 2 6 0 0 パールの圧力で行う。

高圧重合は一般にオートクレーブ反応器または管状反応器で行う。反応温度は一般に 1 5 0 ~ 3 2 0 である。

20

【 0 0 2 1 】

管状反応器を使用するときは、エチレンと任意のコモノマーとの混合物を管状反応器の頂部に導入するのが好ましい。エチレンと任意のコモノマーとの混合物の導入位置の後で、開始剤または開始剤混合物を反応器の頂部に高圧ポンプを用いて注入する。

【 0 0 2 2 】

エチレンと任意のコモノマーとの混合物は、反応器の少なくとも一つの他の位置に注入できる。この場合は、多点噴射技術を用い、上記注入後に、さらに開始剤または開始剤混合物の注入を行う。多点噴射技術を用いるときは、反応器入口に注入する混合物と注入する全混合物との重量比が 1 0 ~ 9 0 % になるように、混合物を注入するのが好ましい。

【 0 0 2 3 】

使用可能な他の管状高圧重合または共重合法は、例えば特許文献 6（米国特許公開第 2 0 0 6 / 0 1 4 9 0 0 4 A 1 号明細書）または特許文献 7（米国特許公開第 2 0 0 7 / 0 0 3 2 6 1 4 A 1 号明細書）に記載のものである。

30

【 0 0 2 4 】

フリーラジカル高圧重合を行うのにオートクレーブ反応器を使用することができる。オートクレーブ反応器は一般に攪拌器が配置された円筒形反応器で構成される。反応器を互いに直列に接続された複数の帯域に分けることができる。反応器内の滞留時間は 3 0 ~ 1 2 0 秒であるのが有利である。反応器の長さ / 直径比は 3 ~ 2 5 であるのが好ましい。エチレン単独か、それと任意のコモノマーとを 5 0 ~ 1 2 0 の温度で反応器の第 1 帯域に注入する。反応帯域の温度が 1 5 0 ~ 2 0 0 に達したときに第 1 反応帯域に開始剤を導入する。反応は発熱反応であるので反応中の温度は 1 5 0 ~ 3 2 0 になる。反応器がマルチゾーン反応器の場合、未応のエチレンと任意のコモノマーの流れおよび生成したポリマーは次に続く反応帯域へ送る。各反応帯域ではエチレン、任意のコモノマーおよび開始剤を 1 5 0 ~ 2 0 0 の開始温度で注入できる。開始後の帯域の温度は 1 5 0 ~ 3 2 0 である。反応器の圧力は 5 0 0 ~ 3 0 0 0 パール、好ましくは 1 2 0 0 ~ 3 0 0 0 パール、より好ましくは 1 2 0 0 ~ 2 6 0 0 パールである。

40

以下、本発明の実施例を説明する。

【実施例】

【 0 0 2 5 】

実施例 1

50

従来の開始剤であるtert-ブチルペルオキシ - 3 , 5 , 5 - トリメチルヘキサノエート (アルケマ社から商品名Luperox (登録商標) 270で市販) を用いてエチレンの重合を行う。

オートクレーブタイプの435mlの高圧攪拌反応器に、エチレンを圧力が1800バールに達するまで、すなわち約207g注入する。次いで反応器の壁に配置された棒状ヒーターによって反応器壁温度を177℃に固定する。反応器内の反応媒体の温度は2つの熱電対によって測定する。

tert-ブチルペルオキシ - 3 , 5 , 5 - トリメチルヘキサノエート (14 . 8 mg) を、反応器に入る前に反応が開始しないように、反応器の上流且つ低温 (25℃) でヘプタン (1 . 3 g) およびプロパンアルデヒド (0 . 89 g) に希釈する。次いで、この混合物を高圧ポンプを用いて反応器に注入する。過酸化物を177℃ (初期温度) の初期温度で注入した時に、重合は開始する。

【0026】

最終温度が初期温度と同じ値レベルに戻るまで反応を続ける (すなわち、テスト時間は約25～50分) 。

反応器の出口では、エチレン / ポリエチレン混合物を3バールまで直接放圧し、分離器に通すことによって未反応エチレンからポリマーを分離する。

重合後に回収されたポリマーの量を秤量し、それによってポリマーへの変換率、過酸化物比消費量およびプロセスの生産性を表すことができる。

生産性是用いる過酸化物開始剤1g当たりの生産されたポリエチレンのグラムで表す。

変換率は導入したエチレンの量に対する生産されたポリエチレンの量で定義される。

結果は以下の通り：

ポリエチレンへの変換率：10 . 2 %

生産された低密度ポリエチレンの量：22 . 4 g

生産性：1510 g / g。

従って、従来の過酸化物開始剤では生産性は低くという結論に達する。

【0027】

実施例 2

本発明に従って、開始剤として2, 2 - ジ (tert-アミルペルオキシ) ブタン (アルケマ社から商品名Luperox (登録商標) 520M50で市販) を用いてエチレンの重合を行う。

実施例1の操作を繰り返すが、14 . 8 mgのtert-ブチルペルオキシ - 3 , 5 , 5 - トリメチルヘキサノエートの代わりに、本発明の10 . 2 mgの2, 2 - ジ (tert-アミルペルオキシ) ブタンを用いる。

結果は以下の通り：

ポリエチレンへの変換率：13 . 9 %

生産された低密度ポリエチレンの量：30 . 7 g

生産性：3010 g / g。

従って、2, 2 - ジ (tert-アミルペルオキシ) ブタン開始剤を重合中に150～200℃の温度で用いることによって高い変換率および高い生産性を得ることができる。

【0028】

実施例 3

本発明に従って、開始剤として2, 2 - ジ (tert-アミルペルオキシ) ブタンを用いてエチレンの重合を行う。

実施例2の操作を繰り返すが、初期重合温度 (初期温度) を変える。この温度は177℃の代わりに192℃に固定する。実施例2の場合と同様に本発明に従って10 . 2 mgの2, 2 - ジ (tert-アミルペルオキシ) ブタンを用いて開始する。

結果は以下の通り：

ポリエチレンへの変換率：14 . 4 %

生産された低密度ポリエチレンの量：31 . 1 g

生産性：3100 g / g。

従って、2, 2 - ジ (tert-アミルペルオキシ) ブタン開始剤を重合中に 150 ~ 200 の温度で用いることによって高い変換率および高い生産性を得ることができる。

【0029】

実施例 4

2, 2 - ジ (tert-アミルペルオキシ) ブタン開始剤を用い、本発明方法で用いる温度を超える温度で、従来のエチレンの重合を行う。

すなわち、実施例 2 の操作を繰り返すが、初期重合温度 (初期温度) を 177 ではなく、215 に固定する。

実施例 2 の場合と同様に 10.2 mg の 2, 2 - ジ (tert-アミルペルオキシ) ブタンを用いて開始する。

結果は以下の通り：

ポリエチレンへの変換率：5.7%

生産された低密度ポリエチレンの量：12.1 g

生産性：1200 g / g。

従って、エチレン重合を 200 以上の温度で行うと、変換率が低くなり且つ生産性が低くなる。

【0030】

本発明のポリエチレンまたはエチレンコポリマーの製造方法 (下記のテスト 1 および 2) を、開始剤が 2, 2 - ビス (第 3 ブチルペルオキシ) である従来技術の方法 [特許文献 1 (米国特許第 2 650 913 号明細書)] と比較するために、補完テストを行った。

テスト 1 および 2 の開始剤のケースのみ、ポリマーへの変換率が 13 ~ 25 % で、3000 g / g 以上の生産性を得ることができ、一方、特許文献 1 (米国特許第 2 650 913 号明細書) の対象である上記開始剤ではこれらの目標が達成されていない。

【0031】

テスト 1

2, 2 - ジ (tert-アミルペルオキシ) ブタン (本発明) または Luperox (登録商標) 520M50 を用いて開始する重合：

2, 2 - ジ (tert-アミルペルオキシ) ブタン (アルケマ社から商品名 Luperox (登録商標) 520M50 で市販の) を用いて本発明のエチレンの重合を行う。

オートクレーブタイプの 435 ml の高圧攪拌反応器に、エチレンを圧力が 1800 バールに達するまで、すなわち約 207 g 注入する。次いで反応器の壁に配置された棒状ヒーターによって反応器壁温度を 177 に固定する。反応器内の反応媒体の温度は 2 つの熱電対によって測定する。

2, 2 - ジ (tert-アミルペルオキシ) ブタン (10.2 mg) を、反応器に入る前に反応が開始しないように、反応器の上流且つ低温 (25) でヘプタン (1.3 g) およびプロパンアルデヒド (0.89 g) に希釈する。次いで、この混合物を高圧ポンプを用いて反応器に注入する。過酸化物を 177 (初期温度) の初期温度で注入した時に重合はを開始する。

【0032】

最終温度が初期温度と同じ値レベルに戻るまで反応を続ける (すなわち、テスト時間は約 25 ~ 50 分)。

反応器の出口では、エチレン / ポリエチレン混合物を 3 バールまで直接放圧し、分離器に通すことによって未反応エチレンからポリマーを分離する。

重合後に回収されたポリマーの量を秤量して求め、それによってポリマーへの変換率、過酸化物比消費量およびプロセスの生産性を表すことができる。

生産性は用いる過酸化物開始剤 1 g 当たりの生産されたポリエチレンのグラムで表す。

変換率は導入されるエチレンの量に対する生産されるポリエチレンの量で定義される。

このテストで記録された結果は以下の通り：

ポリエチレンへの変換率：13.9%

生産された低密度ポリエチレンの量：30.7 g

10

20

30

40

50

生産性：3010 g / g

【0033】

テスト2

2, 2 - ジ (tert-アミルペルオキシ) ブタン (本発明) またはLuperox (登録商標) 520M
50を用いて開始する重合：

2, 2 - ジ (tert-アミルペルオキシ) ブタンを用いて本発明に従ってエチレンの重合を行う。

上記のテスト (テスト1) の操作を繰り返すが、初期重合温度 (初期温度) を変える。この温度を177 の代わりに192 に固定する。上記テスト1の場合と同様に10 . 2 mg の2, 2 - ジ (tert-アミルペルオキシ) ブタンを用いて開始する。

10

結果は以下の通り：

ポリエチレンへの変換率：14 . 4 %

生産された低密度ポリエチレンの量：31 . 1 g

生産性：3100 g / g。

従って、2, 2 - ジ (tert-アミルペルオキシ) ブタン開始剤を重合中に150 ~ 200 の温度で用いることによって、高い変換率および高い生産性 (変換率 > 13 % および生産性 > 3000 g / g) を得ることができる。

【0034】

テスト3

2, 2 - ジ (tert-ブチルペルオキシ) ブタンを用いて開始する重合：

20

2, 2 - ジ (tert-ブチルペルオキシ) ブタンを用いてエチレンの従来の重合を本発明に従って行う。

すなわち、テスト1の操作を繰り返すが、2, 2 - ジ (tert-アミルペルオキシ) ブタン開始剤を、2, 2 - ジ (tert-ブチルペルオキシ) ブタンに代える。

10 . 2 mg の2, 2 - ジ (tert-ブチルペルオキシ) ブタンを用いて開始する。

結果は以下の通り：

ポリエチレンへの変換率：11 . 9 %

生産された低密度ポリエチレンの量：24 . 6 g

生産性：2410 g / g。

従って、2, 2 - ジ (tert-ブチルペルオキシ) ブタンでは生産性がより低くなり (< 3000 g / g)、変換率が13 % 以下になるという結論に達する。

30

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2012/050270

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C08F10/02 C08F2/00
ADD.

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 practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2 650 913 A (THOMAS BOYD) 1 September 1953 (1953-09-01) examples 4,6	1-8
A	FR 2 946 653 A1 (ARKEMA FRANCE [FR]) 17 December 2010 (2010-12-17) page 8, line 2 page 10, line 25	1-8
A	US 2008/226891 A1 (CHIGA KOKI [JP] ET AL) 18 September 2008 (2008-09-18) example 1	1-8
A	EP 0 273 090 A1 (PENNWALT CORP [US]) 6 July 1988 (1988-07-06) page 6, line 37	1-8
	----- -/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ 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 document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 March 2012

Date of mailing of the international search report

04/04/2012

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

Queste, Sébastien

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2012/050270

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 259 537 A2 (PENNWALT CORP [US]) 16 March 1988 (1988-03-16) page 4, line 5 claim 1	1-8
A	----- WO 2008/112373 A1 (DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC [US]; AERTS PETER [NL]; BERBEE OTTO [NL]) 18 September 2008 (2008-09-18) the whole document -----	1-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2012/050270

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2650913	A	01-09-1953	NONE	
FR 2946653	A1	17-12-2010	FR 2946653 A1 WO 2010146300 A1	17-12-2010 23-12-2010
US 2008226891	A1	18-09-2008	GB 2447741 A JP 2008253988 A US 2008226891 A1	24-09-2008 23-10-2008 18-09-2008
EP 0273090	A1	06-07-1988	AT 73826 T EP 0273090 A1 ES 2030001 T3 JP 63168415 A	15-04-1992 06-07-1988 16-10-1992 12-07-1988
EP 0259537	A2	16-03-1988	CA 1269793 A1 DE 3777729 D1 EP 0259537 A2 JP 2106127 C JP 8005941 B JP 63069813 A US 4804775 A	29-05-1990 30-04-1992 16-03-1988 06-11-1996 24-01-1996 29-03-1988 14-02-1989
WO 2008112373	A1	18-09-2008	AR 065665 A1 CA 2680577 A1 CN 101679232 A EP 2121592 A1 JP 2010520936 A KR 20100015430 A RU 2009137375 A TW 200902561 A US 2010093961 A1 WO 2008112373 A1	24-06-2009 18-09-2008 24-03-2010 25-11-2009 17-06-2010 12-02-2010 20-04-2011 16-01-2009 15-04-2010 18-09-2008

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2012/056270

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. C08F10/02 C08F2/00
ADD.

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
C08F

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 2 650 913 A (THOMAS BOYD) 1 septembre 1953 (1953-09-01) exemples 4,6 -----	1-8
A	FR 2 946 653 A1 (ARKEMA FRANCE [FR]) 17 décembre 2010 (2010-12-17) page 8, ligne 2 page 10, ligne 25 -----	1-8
A	US 2008/226891 A1 (CHIGA KOKI [JP] ET AL) 18 septembre 2008 (2008-09-18) exemple 1 -----	1-8
A	EP 0 273 090 A1 (PENNWALT CORP [US]) 6 juillet 1988 (1988-07-06) page 6, ligne 37 ----- -/-	1-8

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
 "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
 "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
 "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
 "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
 "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
 "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
 "Z" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

21 mars 2012

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

04/04/2012

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Queste, Sébastien

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2012/050270

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 259 537 A2 (PENNWALT CORP [US]) 16 mars 1988 (1988-03-16) page 4, ligne 5 revendication 1 -----	1-8
A	WO 2008/112373 A1 (DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC [US]; AERTS PETER [NL]; BERBEE OTTO [NL]) 18 septembre 2008 (2008-09-18) le document en entier -----	1-8

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2012/050270

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2650913	A	01-09-1953	AUCUN	
FR 2946653	A1	17-12-2010	FR 2946653 A1	17-12-2010
			WO 2010146300 A1	23-12-2010
US 2008226891	A1	18-09-2008	GB 2447741 A	24-09-2008
			JP 2008253988 A	23-10-2008
			US 2008226891 A1	18-09-2008
EP 0273090	A1	06-07-1988	AT 73826 T	15-04-1992
			EP 0273090 A1	06-07-1988
			ES 2030001 T3	16-10-1992
			JP 63168415 A	12-07-1988
EP 0259537	A2	16-03-1988	CA 1269793 A1	29-05-1990
			DE 3777729 D1	30-04-1992
			EP 0259537 A2	16-03-1988
			JP 2106127 C	06-11-1996
			JP 8005941 B	24-01-1996
			JP 63069813 A	29-03-1988
			US 4804775 A	14-02-1989
WO 2008112373	A1	18-09-2008	AR 065665 A1	24-06-2009
			CA 2680577 A1	18-09-2008
			CN 101679232 A	24-03-2010
			EP 2121592 A1	25-11-2009
			JP 2010520936 A	17-06-2010
			KR 20100015430 A	12-02-2010
			RU 2009137375 A	20-04-2011
			TW 200902561 A	16-01-2009
			US 2010093961 A1	15-04-2010
			WO 2008112373 A1	18-09-2008

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, 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, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN

Fターム(参考) 4J015 BA10