

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4571804号
(P4571804)

(45) 発行日 平成22年10月27日 (2010.10.27)

(24) 登録日 平成22年8月20日 (2010.8.20)

| | |
|-------------------------|---------------|
| (51) Int. Cl. | F I |
| C O 8 F 14/06 (2006.01) | C O 8 F 14/06 |
| C O 8 F 2/00 (2006.01) | C O 8 F 2/00 |
| C O 8 F 4/32 (2006.01) | C O 8 F 4/32 |

請求項の数 5 (全 8 頁)

| | | | |
|---------------|-------------------------------|-----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願2003-554752 (P2003-554752) | (73) 特許権者 | 390009612 |
| (86) (22) 出願日 | 平成14年12月17日 (2002.12.17) | | アクゾ ノーベル ナムローゼ フェンノ ートシャップ |
| (65) 公表番号 | 特表2005-513215 (P2005-513215A) | | A k z o N o b e l N . V . |
| (43) 公表日 | 平成17年5月12日 (2005.5.12) | | オランダ国, 6 8 2 4 ベーエム アンヘ ム, フェルベルウェヒ 7 6 |
| (86) 国際出願番号 | PCT/EP2002/014371 | (74) 代理人 | 100092783 |
| (87) 国際公開番号 | W02003/054039 | | 弁理士 小林 浩 |
| (87) 国際公開日 | 平成15年7月3日 (2003.7.3) | (74) 代理人 | 100095360 |
| 審査請求日 | 平成17年12月16日 (2005.12.16) | | 弁理士 片山 英二 |
| (31) 優先権主張番号 | 60/342, 434 | (74) 代理人 | 100120134 |
| (32) 優先日 | 平成13年12月21日 (2001.12.21) | | 弁理士 大森 規雄 |
| (33) 優先権主張国 | 米国 (US) | (74) 代理人 | 100104282 |
| (31) 優先権主張番号 | 02077471.7 | | 弁理士 鈴木 康仁 |
| (32) 優先日 | 平成14年6月18日 (2002.6.18) | | |
| (33) 優先権主張国 | 欧州特許庁 (EP) | | |
| 前置審査 | | | 最終頁に続く |

(54) 【発明の名称】 塩化ビニルモノマー重合反応での圧力低下の間に有機開始剤を加えること

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

その一つが塩化ビニルモノマーである 1 以上のモノマーを含む混合物を重合するために、2 以上の開始剤を使用する方法において、重合反応の初めの部において重合混合物に慣用の開始剤系が加えられ、該慣用の開始剤系は 1 時間よりも長い半減期を有するものであり、塩化ビニルモノマーの消失のゆえに重合反応器内の圧力が低下していく時に反応温度にある重合混合物に 1 以上の追加の開始剤を加えること、該追加の開始剤は重合温度において 1 時間未満の半減期を有すること、但し形成されたポリマーは追加的な有機開始剤の存在下でラジオ周波数の誘導加熱に付されないこと、を特徴とする方法。

【請求項 2】

圧力低下の開始後に及び / 又は圧力低下の間に加えられる開始剤は、重合温度において 0 . 0 0 0 1 時間ないし 1 時間の半減期をもつ、請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

圧力低下の開始後に及び / 又は圧力低下の間に加えられる追加の有機開始剤が重合温度において 0 . 0 0 0 1 時間ないし 0 . 0 5 時間の半減期を持つ請求項 2 記載の方法。

【請求項 4】

開始剤の少なくとも一部が圧力低下の開始後に及び / または圧力低下の間に間欠的に及び / または連続的に加えられる請求項 1 乃至 3 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 5】

塩化ビニルモノマーの消失のゆえに重合反応器中の圧力が低下している時に界面活性剤が

また加えられて、泡の形成を低下する請求項 1 乃至 4 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、その一つが塩化ビニルモノマー（VCM）である 1 以上のモノマーを含む混合物を重合するために 1 以上の開始剤が使用されるところの方法に関する。

【背景技術】

【0002】

当業者に知られているように、そのような方法は多くの異なる方法で実施されることが出来る。合計重合時間を短くすることが一般に求められる。これは、重合反応器中の一定圧力の期間を短くすることにより、あるいは反応器中の圧力が低下し始めた後の重合反応を完了するために必要な時間を短くすることにより達成される。圧力低下の時間を減少している方法の例は、米国特許第 5,908,905 号に記載されており、そこでは重合のために予めセットされた温度よりも高い温度でプロセスが完了されるところの方法が記載されている。しかしそのような温度上昇は、ポリマーの着色を結果しうる。なかんずく、それは、形成されたポリマーの分子量に影響するという欠点を有する。米国特許第 5,739,222 号は別の方法を開示し、そこでは反応器の内部圧力が低下するときにさらなるモノマーが反応器に供給される。この手順は、ポリマー粒子の物理的特性にかなり影響するであろう。米国特許 4,015,065 号は、ポリマーをラジオ周波数誘電加熱に付しながら、重合開始剤を圧力降下時に、形成されたポリマーに加えるところのプロセスを記載している。このプロセスでは、豊富に存在するハロゲン化ビニルモノマーをハロゲン化ビニルポリマーから除去する又は部分的に除去することを目的とする。ラジオ周波数誘電加熱の使用はあまり望ましくない。なぜならそれはエネルギーを消費的であり、また製造されたポリマーの熱安定性および色のような特性に影響するからである。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

従来方法の欠点を克服する改良された方法を提供することが本発明の目的である。より詳しくは、圧力低下時間の減少によって、合計の重合時間が減少されるところの方法を提供することを意図する。

【課題を解決するための手段】

【0004】

本発明の方法は冒頭に記載した方法において塩化ビニルモノマーの消失のゆえに重合反応器内の圧力が低下している時に 1 以上の開始剤を反応温度にある反応混合物に加えるところの方法であり、但し形成されたポリマーは追加の有機開始剤の存在下でラジオ周波数誘電過熱に付されない。

【0005】

VCM 重合の間に、圧力は当初、反応混合物の温度に比例する。これは、重合反応器中の圧力は、重合混合物中の VCM の蒸気圧によって主として決定されるからである。重合反応の終了に向けて VCM は消失される。ある時点において、液状の VCM 相はもはや存在しなく、反応器内の圧力は、その温度においてさもなくば観測されるであろう圧力よりも下に低下し始める。圧力低下の後及び／または間に、なお VCM が気相中に存在する。しかし典型的には VCM は、反応混合物の水及びポリマー相により多く吸収される。そのとき、重合速度は従来減少し、かつ反応器の冷却能力は最適に使用されない。

【0006】

本発明者はいまこれらの問題を特定し、初めの圧力低下の後に及び／又は圧力低下の間に 1 以上の開始剤の添加により重合速度が高められるならば、反応器の利用可能な冷却能力がより有効に使用され得ることを見出した。好ましくは開始剤は、反応器中で圧力が低下した時点にまたはその後に添加される。この時点より前に開始剤を加えることはあまり好ましくない。なぜならばそれは望ましくない暴走反応をもたらすかもしれない、これは望ま

10

20

30

40

50

しくない且つ危険な圧力の増加を伴うであろう。冷却能力のより効率的な使用とは別に、合計反応時間は、反応器の圧力が低下していく期間を短くするところのより高い圧力低下速度のゆえに減少される。また、反応器の空間 - 時間収率が改善される。

【 0 0 0 7 】

「圧力低下の開始の後および / 又は圧力低下の間」という言葉によって、重合反応器中の圧力が低下する間の時間を意味し、圧力低下が実際に観察される前 3 0 分間、好ましくは 2 0 分間、より好ましくは 1 0 分間、最も好ましくは 5 分間を含む。最も好ましくは、開始剤の添加は、同じ圧力においてより前に観察されたところの圧力よりも圧力が低くなったときに行われる。

【 0 0 0 8 】

開始剤は重合プロセスでの使用に適する有機パーオキシサイドの任意の種類、例えばパーオキシジカーボネート及びアセチルシクロヘキシルスルホニルパーオキシサイドでありうる。従って、追加の開始剤は、圧力低下の前の重合において使用された開始剤と同じまたは違うことができる。より好ましい追加の開始剤は、重合温度において 0 . 0 0 0 1 乃至 1 時間の半減期を有する速い開始剤例えば有機パーオキシサイドである。より好ましくは、重合温度において 0 . 0 0 0 1 乃至 0 . 5 時間の半減期を有するパーオキシサイドである。最も好ましくは、重合温度において 0 . 0 0 0 1 乃至 0 . 0 5 時間の半減期を有する極端に速いパーオキシサイドである。

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 0 9 】

本発明の方法において使用される有機パーオキシサイドの好ましい例は、1, 1, 3, 3 - テトラメチルブチルパーオキシメトキシアセテート、tert. - ブチルパーオキシメトキシアセテート、tert. - アミルパーオキシメトキシアセテート、tert. - ブチルパーオキシエトキシアセテート、ジイソブタノイルパーオキシド (Trigonox (商標) 187)、ヘキサノイルピバロイルパーオキシド、2 - エチル - ブタノイルイソノナノイルパーオキシド、イソブタノイル - ラウロイルパーオキシド、イソブタノイル - イソノナノイルパーオキシド、bis (tert. - ブチルパーオキシ) オキサレート、シクロドデシル - tert. - ブチルパーオキシオキサレート、2, 2 - bis - 2 - エチルヘキサノイルパーオキシ - 4 - メチルペンタン、2, 2 - bis - 2 - エチルブタノイルパーオキシ - 4 - メチルペンタン、2, 2 - bis (2, 2 - ジメチルプロパノイルパーオキシ) - 4 - メチルペンタン、1 - (2 - エチルヘキサノイルパーオキシ) - 1, 3 - ジメチルブチル - 1 - パーオキシピバレート (Trigonox (商標) 267) あるいは 2, 4, 4, - トリメチルペンチル - 2 - パーオキシネオデカノエート (Trigonox (商標) 423)、tert. - アミルパーオキシネオデカノエート (Trigonox (商標) 123)、tert. - ブチルパーオキシネオデカノエート (Trigonox (商標) 23)、ベンゼン (m, p) ジ (2 - イソプロピル - 2 - パーオキシネオデカノエート)、2 - メチル - 4 - ヒドロキシペンタン - 2 - パーオキシネオデカノエート、 - クミルパーオキシネオデカノエート (Trigonox (商標) 99) 及びパーオキシジカーボネート、たとえばジ - sec - ブチルパーオキシジカーボネート (Trigonox (商標) SBP)、ジ (4 - tert. - ブチルシクロヘキシル) パーオキシジカーボネート (Perkadox (商標) 16) およびジ (2 - エチルヘキシル) パーオキシジカーボネート (Trigonox (商標) EHP) である。

【 0 0 1 0 】

重合温度で 0 . 0 0 0 1 乃至 1 時間の半減時間を有する他の有機パーオキシサイドも使用できる。あるパーオキシサイドが適しているかどうか及び所定の半減期を有するかどうかは、従来周知のモノクロロベンゼン中での慣用の熱分解研究によって決定できる (例えばアクゾ ノーベルから入手できるコード 1 0 0 1 3 9 2 1 0 0 1 を有するパンフレット “ハイポリマーのための開始剤” を参照)。

【 0 0 1 1 】

本発明に従う開始剤は、レドックス開始系でありうる。そのような場合、還元剤、酸化剤

10

20

30

40

50

またはその両方が発明に従って配量されうる。そのようなレドックス系のために、レドックス系の半減時間とは、系のすべての成分が存在するときに測定される半減時間である。しかしレドックス系は典型的には重金属及び／または望ましくない還元剤を含むという事実鑑み、本発明の開始剤は好ましくはそのようなレドックス開始系ではない。

【0012】

圧力低下の開始後に及び／又は圧力低下の間に本発明に従う方法において使用される開始剤の量は、重合プロセスにおいて慣用に使用される範囲内である。典型的にはこの範囲は、VCMモノマーの重量に基づいて計算して、0.001重量パーセント(% w/w)の追加開始剤の下限、より好ましくは0.005重量パーセントの追加の開始剤の下限、および0.3重量パーセントw/wの追加の開始剤の上限、好ましくは0.2重量パーセントw/wの上限、最も好ましくは0.05重量パーセントw/wの追加の開始剤の上限を有する。

10

【0013】

追加の開始剤は、純粋な形でまたは好ましくは希釈された溶液又は分散物（例えば懸濁物または乳化物）の形で反応器に加えられる。適当な1又は2以上の溶剤が、開始剤を希釈するために使用されうる。好ましくは、このような溶剤は、重合プロセスの後でのポリマーの仕上げの工程の間に容易に除去され、例えばアルコールである。あるいはそれらは、できあがったポリマー中の残留物として残ることが許容されるような性質のものであり、これは溶剤ができあがった樹脂の望ましい可塑剤である場合である。さらにそのような溶剤が、溶剤に溶けている開始剤の熱安定性に悪影響を与えないものであることが有利であり、但し必ずしも必要ではない。このことは、該溶剤中で開始剤の半減期温度を分析することによって証明される。そのような溶剤の一例は、イソドデカンである。もし開始剤分散物が加えられるならば、好ましくは該適当な溶媒中の、開始剤自体であるか、あるいは開始剤の溶液でありうる。好ましくは、分散物は水性分散物である。好ましくは、開始剤は、少なくとも0.1重量パーセントw/w、より好ましくは少なくとも0.5重量パーセントw/w、最も好ましくは少なくとも2重量パーセントw/wの濃度及び最大75重量パーセントw/w、より好ましくは最大60重量パーセントw/w、より好ましくは最大50重量パーセントw/w、さらにより好ましくは最大25重量パーセントw/w、最も好ましくは最大15重量パーセントw/wの濃度で加えられる。比較的薄い開始剤溶液または分散物は、開始剤と重合混合物との迅速な混合を保証し、このことは開始剤のより効率的な使用をもたらす、このことは用いられる速い開始剤にとって重要である。

20

30

【0014】

圧力低下の開始後及び／または圧力低下の間の添加は、重合温度において1時間未満の半減期を有する速い開始剤の添加である。なぜならば、開始剤の比較的小さい残留量が、形成されたポリマー中に残るであろうからである。残留量をさらに低下するために、重合温度において0.05時間より短い半減期を有する極端に速いパーオキサイドを添加することが好ましい。しかしより遅い開始剤もまた使用され得る。その場合、残留開始剤を中和するまたは破壊することができるスカベンジャーを、後の任意の工程において、ポリマー中の開始剤の残留量が許容される程度に加えられることが好ましい。速い及び／または極端に速いパーオキサイドが用いられる場合に、スカベンジャーを加えることも考えられる。

40

【0015】

重合反応の最初の部分の間に、任意の慣用の開始系を使用することができる。ここで開始剤は、重合温度にある重合混合物に間欠的にまたは連続的に加えられることができる。開始剤の全てをひとまとめにして一度に反応器に加えることができる。このような場合に、好ましくは1時間よりも長い半減時間を持つ比較的遅い開始剤が使用される。開始剤はまた、少なくとも2度、好ましくは少なくとも4度、より好ましくは少なくとも10度、最も好ましくは少なくとも20度に分けて加えられることができる。

【0016】

典型的には、1以上の保護コロイドが、本発明の重合プロセスで用いられる。適当な保護コロイドの例は、ポリビニルアルコール(PVA)のような保護コロイドであり、これは

50

例えば少なくとも40パーセント、より好ましくは少なくとも60パーセント、最も好ましくは少なくとも62パーセントの加水分解度、且つ最大90パーセント、より好ましくは最大85パーセント、最も好ましくは最大80パーセントの加水分解度を有する（部分的に）鹸化されたポリビニルアセテートでありうる。もし例えば2つのPVAが使用されるなら、2つのPVAは同様の加水分解度を有することができる。2つのPVAが異なる加水分解度を有することもまた考えられる。該PVAは本発明のプロセスのための好ましい保護コロイドであるが、他の慣用の保護コロイド、例えばセルロース系物質、水溶性ポリマー、油性乳化剤、または水溶性乳化剤を使用することも可能である。上記の保護コロイドの2以上の組合せを用いることもまた意図される。使用されるコロイドの量及びタイプは周知であり、慣用である。任意的に、このようなコロイドはまた、圧力低下の開始後及び/または圧力低下の間に加えられる。もし圧力低下の開始後に及び/または圧力低下の間に使用されるなら、それらは本発明に従い加えられる開始剤と一緒にまたは別々に加えられることができる。

10

【0017】

しかし好ましい実施態様において、1以上の界面活性剤が圧力低下の開始後及び/または圧力低下の間に加えられる。もしそのようなやり方で使用されるならば、界面活性剤は、本発明に従い加えられる開始剤と一緒にまたは別々に加えられることができる。そのような界面活性剤の添加は、プロセスにおける泡の（過剰な）形成を低減するゆえに、非常に有用であることがわかった。適当な界面活性剤の例は、当業者に一般に知られているような60パーセント未満の加水分解度をもつポリビニルアセテート、及び慣用の消泡剤である。好ましくは界面活性剤は、追加の開始剤と共に加えられる。

20

【0018】

好ましくは、一定圧力の時間の間にまたは圧力低下の後及び/または間に、開始剤、任意的なコロイド及び任意的な界面活性剤の添加は、反応器への任意の適当な入り口場所で行われることができる。そのような入り口場所は、所望により反応混合物の表面の下または上に位置されることができる。このような化合物の添加は、個々の入り口ポイントを介して、反応器に別々に加えられることができる。あるいはそれらはあらかじめ混合されて一つの入り口から反応器に入れられることができる。あるいはこれらのやり方の組合せを使用することもできる。もし水が、重合反応による反応器内容物の減少を補償するために、重合プロセスの途中で加えられるならば、この水が加えられる管を使用して開始剤及び/または任意的な保護コロイド及び/または界面活性剤を行えることが有利であり得る。反応器の周辺の異なる位置に配置された特別のパイプ及び複数の入り口点を反応器が有して、反応混合物への開始剤、保護コロイド及び/または界面活性剤のよりよい、より迅速な、かつより均一な混合を保証することもまた考慮される。もし反応器がさらに還流コンデンサーを有するなら、還流コンデンサーを通して反応混合物にこれら化合物を加えることが考えられる。

30

【0019】

本発明に従う方法は、塩化ビニルモノマー（VCM）を含むモノマー混合物を重合することに向けられる。好ましくは、本発明に従う方法は、全てのモノマーの重量に基づいて計算して少なくとも5パーセントw/wのVCM、好ましくは少なくとも10パーセントw/w、より好ましくは少なくとも20パーセントw/w、及び最も好ましくは少なくとも50パーセントw/wのVCMを含むモノマー混合物の重合に関する。使用され得るモノマーは、慣用のタイプのものであり、塩化ビニリデン、ビニルアセテート、エチレン、プロピレン、アクリロニトリル、スチレン及び（メタ）アクリレートを含む。より好ましくは、重合されるモノマーの少なくとも80パーセントw/wが、VCMから構成され、最も好ましいプロセスにおいてはモノマーはVCMから本質的に成る。従来知られているように、そのようなプロセスの重合温度は、得られる樹脂の分子量をかなりの程度で決定する。

40

【0020】

本重合プロセスは、反応混合物がほとんどモノマーからなる塊状プロセスとして、あるいは

50

は反応混合物が典型的には水中のモノマーの懸濁物であるより好ましい懸濁プロセスとして、あるいはモノマーが典型的には水中に乳化されているエマルジョンまたはマイクロエマルジョンプロセスとして実施され得る。例えば、もしモノマーが水中の懸濁物の形で存在するなら、通常の添加物例えば界面活性剤、消泡剤、pH緩衝剤などが存在し得る。望まれるポリマーのタイプに依存して上記のプロセスのそれぞれが好まれ得る。本発明に従う方法は、懸濁プロセスでの使用に特に適している。

【0021】

重合後に、得られた(コ)ポリマー(または樹脂)は従来技術のように仕上げられるであろう。本発明に従い懸濁重合により得られたポリマーは例えば、通常の乾燥工程及び篩い分け工程に付されるであろう。得られた樹脂が60で1時間の乾燥及び篩い分けの直後に、50ppm未満、より好ましくは40ppm未満、最も好ましくは25ppm未満の開始剤を含む。なぜならこのような樹脂はISO182-2(1990E)に従うMetrastat(商標)PSD260試験オープンで測定されるとき優れた熱安定性を示すからである。この改良された熱安定性は、例えば成形品を作るために、溶融加工工程に付された時に樹脂が殆ど着色しないということを証明した。従って本プロセスは、過剰の開始剤が分解されるところの追加のプロセス工程を含みうる。好ましくは該プロセス工程は、重合反応が終了した後かつ樹脂が乾燥される前に行われる。

10

【実施例】

【0022】

PVC懸濁重合における圧力低下の間に速いパーオキサイドを添加することの予期されない効果を示すための実施例。

20

【0023】

実験

標準的な懸濁重合実験において、1つのバッフル、3つの羽の攪拌翼、圧力変換機、VCM供給管、および窒素パージ管を備えられた、温度制御された1リットルのステンレススチールBuchii反応器に、425gの脱塩水、脱塩水中の5パーセントw/w溶液中のAlcotex B72(VCMについて1000ppm)を入れ、窒素を用いて15バールgに加圧された。もし漏れが観察されなければ反応器は減圧され、そして窒素で5バールgまで加圧される。これを3度繰り返して事実上全ての空気を除いた。次に反応器は、真空にされ、そして250gのVCM(Akzo Nobel Salt & Basicsから)を供給され、次に重合温度に30乃至60分間反応器を加熱した。

30

【0024】

重合を開始するために使用される慣用のパーオキサイド、例えばTrigonox(商標)EHP(TxEHP)が、ホットスタート手順により添加される。ホットスタート手順とは、重合温度にある反応器に非常に短い時間すなわち1乃至5分間でパーオキサイドが添加されることを意味する。

【0025】

重合の圧力低下期間の間に、重合温度において0.1時間未満の半減時間を有する速い開始剤が、反応器中の圧力が3.5バール低下するまで、反応器に加えられる。(追加の)速い開始剤の添加のために、比較的低い濃度の(約1パーセントw/w)乳化物が使用される。比較例においては、この(追加の)速い開始剤の添加が省略された。

40

【0026】

3.5バールの上記圧力低下に達した後にパーオキサイドの配量は停止され、そして反応器は20乃至25に冷却され、真空にされ、そして残留するVCMの事実上全てを除かれた。ポリマーは、濾過、洗浄、及び乾燥(流動床を用いて60で1時間)の後に得られた。

【0027】

実施例1

使用された開始剤、イソドデカン(25パーセントw/w)に溶解されたTxEHP(7.5パーセントw/w)及びTx187(0.3パーセントw/w水性エマルジョン)、配

50

量された量、配量の手順、及び重合結果が表 1 に示される。

【 0 0 2 8 】

重合温度に達した後、イソドデカン中の T x E H P の記載した量（V C M に基づき計算して）が 1 乃至 5 分間の期間で加えられる。

【 0 0 2 9 】

表 1：圧力低下の間のジイソブタノイルパーオキサイド（T x 1 8 7）の添加なしに（比較例）及び添加ありで（実施例 1）、5 7 でジ（2 - エチルヘキシル）パーオキシジカーボネート（T x E H P）を用いる V C M 懸濁重合の結果

【 0 0 3 0 】

【表 1】

10

| | 実施例 1 | 比較例 |
|---|---------------------|----------------|
| ホットスタート パーオキサイド及び量 | 800 ppm Tx EHP | 800 ppm Tx EHP |
| 圧力低下の間に パーオキサイドを 添加 | 80 ppm Tx 187、30分の間 | なし |
| 一定圧力の時間 | 182 分間 | 180 分間 |
| 圧力低下速度 | 7 パール／時 | 4 パール／時 |
| 反応器圧力が 3.5 パール g だけ 低下するまでの 重合時間 | 210 分間 | 230 分間 |
| PVC 収率 | 91% | 87% |

20

30

【 0 0 3 1 】

表 1 の結果から、実施例 1 のプロセスは比較例の慣用のプロセスに比べて有意により速い圧力低下速度を明らかに有することが結論される。このより速い低下速度は、より短い重合時間を結果する。より速い圧力低下速度は明らかに、反応器の冷却能力のより良い使用をもたらす。

フロントページの続き

- (72)発明者 メウレンブルッジ, ランベルタス
オランダ国, 6931 エイチゼット ウェステルブールト, デ ゲメント 11
- (72)発明者 ヴァンドウッフェル, コエン, アントーン, コルネリス
オランダ国, 7424 エーエイチ デヴェンテル, ステヴィンホフ 18
- (72)発明者 ウエストミーゼ, ハンス
オランダ国, 7437 ビービー バスメン, ブルグ, ボレールラン 1

審査官 車谷 治樹

- (56)参考文献 特表2002-526574(JP,A)
特開昭62-179516(JP,A)
特開2000-230018(JP,A)
特開昭59-011310(JP,A)
特表2005-513216(JP,A)
特開平07-082304(JP,A)
特開平11-106408(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
IPC C08F 2/00-2/60