

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4632547号
(P4632547)

(45) 発行日 平成23年2月16日 (2011.2.16)

(24) 登録日 平成22年11月26日 (2010.11.26)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 F 2/38 (2006.01)

C O 8 F 2/38

C O 8 F 2/02 (2006.01)

C O 8 F 2/02

C O 8 F 210/00 (2006.01)

C O 8 F 210/00

C O 8 F 212/02 (2006.01)

C O 8 F 212/02

C O 8 F 218/04 (2006.01)

C O 8 F 218/04

請求項の数 25 (全 18 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-605648 (P2000-605648)
 (86) (22) 出願日 平成12年2月14日 (2000.2.14)
 (65) 公表番号 特表2002-539303 (P2002-539303A)
 (43) 公表日 平成14年11月19日 (2002.11.19)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2000/001221
 (87) 国際公開番号 W02000/055222
 (87) 国際公開日 平成12年9月21日 (2000.9.21)
 審査請求日 平成19年2月14日 (2007.2.14)
 (31) 優先権主張番号 09/270,376
 (32) 優先日 平成11年3月16日 (1999.3.16)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 500431405
 インフィニウム ユーエスエイ リミテ
 ッド パートナershipp
 アメリカ合衆国 ニュージャージー州 O
 7076 リンデン イースト リンデン
 アベニュー 1900 ビーオーボック
 ス 710
 (74) 代理人 100059959
 弁理士 中村 稔
 (74) 代理人 100067013
 弁理士 大塚 文昭
 (74) 代理人 100082005
 弁理士 熊倉 禎男
 (74) 代理人 100065189
 弁理士 穴戸 嘉一

最終頁に続く

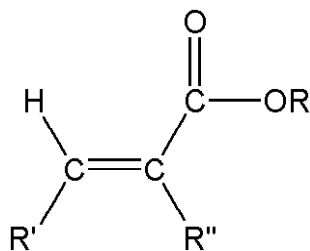
(54) 【発明の名称】 フリーラジカル重合したコポリマーを製造するための改良された方法

(57) 【特許請求の範囲】

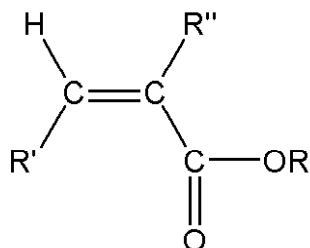
【請求項 1】

以下の成分 (a) 及び (b) の反応器中における共重合を含む方法であって、
 成分 (a) は、式 (I) 又は (II) により表される少なくとも 1 つの化合物から選ばれ
 る不飽和カルボキシエステルモノマーであって、該化合物が、不飽和カルボン酸又はその
 無水物と 6 ~ 24 の平均炭素数を有する一価脂肪族アルコール 1 つ又はそれより多くとの
 エステル化により形成されるものであり：

【化 1】



(I)



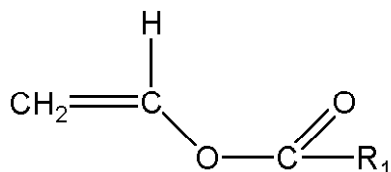
(II)

(式中、R' は、水素及び C O O R からなる群より選ばれ、R は、C₁₋₂₄ アルキル基であ
 り、かつ、R'' は、水素又はメチルである)、

成分 (b) は、以下の (i) 及び (ii) からなる群より選ばれるモノマーであり：

(i) 下記式を有するビニルエステル

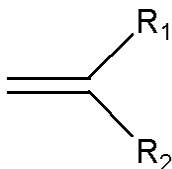
【化 2】



(式中、 R_1 は、炭素原子 1 ~ 18 個を含むアルキル基である)；及び

(ii) 下記式を有するオレフィン

【化 3】



(式中、 R_1 及び R_2 は独立して水素、炭素原子 1 ~ 28 個を有するアルキル、又は置換アリール基であってもよく、但し、 R_1 及び R_2 の両方が水素ではない)

該不飽和カルボキシエステルと該ビニルエステル又はオレフィンモノマーとを、フリーラジカル開始剤の存在下で、かつ、共重合モノマー及びフリーラジカル開始剤の質量に対し

200 ~ 10,000 ppm の量の水の更なる存在下で反応させることを含む方法。

【請求項 2】

前記水が 500 ~ 5,000 ppm の量で存在する請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記水が 3,000 ppm 未満で存在する請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記水が、別の供給流；1つ又はそれより多くの前記モノマーの内包物；前記方法において溶剤が用いられる場合には該溶剤の内包物；前記フリーラジカル開始剤の内包物からなる群より選ばれる手段により導入され、又は現場で生じる請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

モノマー (b) / モノマー (a) のモル比が 0.5 ~ 5.0 である請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

モル比が 0.75 ~ 1.5 である請求項 5 に記載の方法。

【請求項 7】

溶剤又は希釈剤の実質的不存在下で行う請求項 1 に記載の方法。

【請求項 8】

溶液中において行う又は前記モノマーを希釈剤中に懸濁又は部分溶解させる請求項 1 に記載の方法。

【請求項 9】

前記水の少なくとも 1 部を別の供給流として添加する請求項 1 に記載の方法。

【請求項 10】

前記水を所定のレベルの水を含む溶剤又は希釈剤の手段により添加する請求項 1 に記載の方法。

【請求項 11】

前記水を前記共重合反応工程の間に所定の速度で添加する請求項 9 に記載の方法。

【請求項 12】

共重合の間の温度が 5 ~ 180 °C である請求項 1 に記載の方法。

【請求項 13】

前記温度が 124 ~ 160 °C である請求項 12 に記載の方法。

10

20

30

40

50

【請求項 1 4】

前記フリーラジカル開始剤を、反応器へ添加された前記モノマーの全質量をベースとして、0.01～2.0質量%の全濃度で使用する請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 5】

前記フリーラジカル開始剤の全量が 1 つより多くに分割されて前記反応器へ添加される請求項 1 4 に記載の方法。

【請求項 1 6】

前記フリーラジカル開始剤が 8 つより少なく分割されて前記反応器へ添加される請求項 1 5 に記載の方法。

【請求項 1 7】

前記フリーラジカル開始剤が所定の速度で実質的に連続的に前記反応器へ添加される請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 8】

前記フリーラジカル開始剤が、tert-ブチルペルオクトエート、ジベンゾイルペルオキシド及びアゾ開始剤からなる群より選ばれる請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 9】

前記反応が 100～400 kPa の圧力で行われる請求項 1 に記載の方法。

【請求項 2 0】

前記圧力が 184～274 kPa である請求項 1 9 に記載の方法。

【請求項 2 1】

前記触媒がt-ブチルペルオクトエートを含み、かつ、前記共重合が溶剤の不存在下で行われる請求項 1 8 に記載の方法。

【請求項 2 2】

共重合の間の温度が 15～180 であり、前記共重合の開始前に 2,500 ppm の水が別の供給流として前記反応器へ添加され、モノマー (a) がジアルキルフマレートでありモノマー (b) がビニルアセテートである請求項 2 1 に記載の方法。

【請求項 2 3】

前記溶剤又は希釈剤が、前記共重合方法が行われる温度及び圧力で少なくとも部分的に液体である油性潤滑流体及び炭化水素液体からなる群より選ばれる請求項 8 に記載の方法。

【請求項 2 4】

前記共重合が、少なくとも 1 つの連鎖移動剤の存在下で行われる請求項 1 又は 8 に記載の方法。

【請求項 2 5】

前記水が、現場で、不飽和カルボン酸又はそれらの無水物又は部分エステルの実質的に完全なエステル化により生じる請求項 4 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

発明の技術分野

本発明は、ペルオキシド触媒の存在下におけるジエステル及び不飽和ポリカルボン酸エステルの共重合方法に関するものである。より具体的には、本発明は、ビニルアセテート及び特定のジエステルの共重合、例えば、ジアルキルフマレート-ビニルアセテートコポリマー (FVA コポリマー) に関するものである。FVA コポリマーは、潤滑油流れ改良剤 (LOFI) 又は潤滑油中における流動点降下剤及び燃料及び中間油留分用ワックス結晶改良剤として特に有用である。

【0002】

発明の背景

潤滑油添加剤の分野においては、種々のポリマー及びコポリマーを、これらの潤滑油についての多くの所望の特性を改善するための添加剤として使用することができることが長年知られている。例えば、これらの添加剤の数種のものは、温度の変化に伴う種々のオイル

10

20

30

40

50

組成物の粘度の変化の割合又は粘度指数を改良するのに有用であり、及び／又は潤滑油の流動点を改良する、即ち、それらが流れ特性を失う温度を低下させるのに有用であり、また他の潤滑油特性を改良するのに有用であることが見い出されている。具体的には、アクリレートエステルの種々のポリマー及びコポリマー、及び - 不飽和ポリカルボン酸エステルのポリマー及びコポリマーが、そのような目的の潜在的有用性を有することが長年知られている。これらの化合物、及び特には、ビニルアセテート及びジアルキルフマレートのコポリマーが、そのような目的に特に有用であることが見い出されている。従って、これらのフマレートビニルアセテートコポリマーは、主には潤滑油の流れ改良剤として作用するそれらの能力のために、潤滑油添加剤として商業的に使用されている。これらの化合物は、また、ワックス結晶改良剤、例えばディーゼル燃料用くもり点降下剤として、及び中間油留分及び重油用流れ改良剤として使用することができる。

10

【0003】

Cashmanらの米国特許第2,825,717号には、これらの添加剤が、ある種のポリカルボン酸エステル、及び最も具体的にはフマル酸ジエステル及びマレイン酸ジエステルと、他の重合性材料、例えば、ビニル化合物、及び最も具体的にはビニルアセテートとの、ペルオキシド触媒の存在下における、アルカリ性媒体中での共重合により製造可能であることが開示されている。Cashmanらに開示された方法には、バルク重合及び溶液重合の両方が含まれ、その中においては、反応が、250 °Fまでの温度であるが、好ましくは約100 ~ 約200 °Fの温度で、アルカリ性媒体の存在下で行われる。アルカリ性媒体は、フマレートが製造されるCashmanらの方法の第1工程における残留酸を中和をすることから、明らかに、Cashmanらの方法に本質的なものである。これらの添加剤の製造のための商業的方法是、溶剤、例えば、ヘプタン、ヘキサン又はシクロヘキサンの存在下において行われることが多い。

20

【0004】

Tutwilerらの米国特許第2,936,300号には、ビニルアセテートとジアルキルフマレートとの共重合方法が開示されており、その中においては、反応体を、溶剤又は希釈剤（例えばホワイトオイル）と、ペルオキシド触媒（例えばベンゾイルペルオキシド）の存在下で、反応が50 ~ 125 (122 ~ 257 °F)の温度で行われるように重合の熱を吸収するように冷却しながら、混合する。また、Youngらの米国特許第3,507,908号には、溶剤重合反応を用いるトリアルキルアルミニウム触媒の存在下におけるジアルキルフマレートとビニルエステルとの共重合が開示されている。これらの特許は、溶剤の存在が操作可能な粘度を維持するためだけでなく、より重要なことには、これらのフリーラジカル触媒反応を終了させるための連鎖移動剤として作用するために本質的なものであると考えられる方法の典型的なものである。また、溶剤の存在は、その蒸発によりこれらの発熱反応の反応温度が穏やかなものとなるであろうことが必要とされることが考えられる。

30

【0005】

他の特許では、種々のバルク重合方法が論じられている。これらのなかには、Vossらの米国特許第2,200,437号が含まれ、その中においては、ビニルアセテートを含む有機酸のビニルエステルを、少なくとも16個の炭素原子を含む脂肪酸のペルオキシドの存在下で重合しており、その特許権者は、彼らが予期せぬことに、そのような触媒を用いることにより、ジベンゾイルペルオキシド等の触媒の使用と比較して、より高い分子量の重合生成物を製造することができることを見い出したと主張する。具体的には、その特許の実施例4においては、ビニルアセテートを80 (176 °F)でオレイン酸ペルオキシドを用いてマレイン酸ジメチルエステルと共重合している。しかしながら、この開示内容においては、フマレートが、それらの共重合反応のための候補として記載されていない。しかしながら、Vossらのマレイン酸エステルは、その効果が、本発明によるフマレートコポリマーであるような流動点降下剤の効果に近くない。Trulacsらの米国特許第4,220,744号には、他のバルク重合方法が開示されており、このケースにおいては、アクリル酸モノマー及びそれに加えて少量の、 - 不飽和モノマーが使用される。

40

【0006】

50

米国特許第4,772,674 (C. K. Shihら) には、ペルオキシド触媒を用いてジアルキルフマレート - ビニルアセテートコポリマーを製造するための無溶剤方法が開示されており、コポリマーは、潤滑油及び燃料油添加剤として有用であることが開示されており、この文献の開示内容は本件明細書に含まれるものとする。

共に係属中の米国特許逐次番号第08/771791 (WO/US97/18335として発行されている) においては、高分子量 (即ち50,000 ~ 350,000ダルトン) のFVAコポリマーは、反応温度、残留時間、フリーラジカル開始剤濃度、反応間の開始剤添加数及びビニルアセテートのジアルキルフマレートに対するモル比 (VA : DAF) を含む従来の方法条件の変更により製造することができることが先に見い出されており、この開示内容は本件明細書に含まれるものとする。更に、そのような高分子量FVAコポリマーは、アルキレン / アルキレン 10 粘度指数コポリマーを含む配合油の低温特性を有意に改良すること及び競合処理割合で触媒及びイソ脱ワックス (is dewaxed) ベースストックにおいて特に良好に機能することが証明されており、伝動液、ギヤ油、トラクター圧媒液 (THF) を含む他の潤滑剤及び燃料用途において良好に機能することが期待される。しかしながら、特に、低い反応温度を用いてコポリマーの分子量を上昇させることにより得られる改良は、反応混合物の粘度を上昇させる傾向にあり、コポリマーを混合又はポンプするのが一層困難なものとなる。更に、低い反応温度の使用により、また、反応速度が低減され得る。

【0007】

他の特許には、本発明で対象とされるクラスのコポリマーの共重合が開示されているが、これらの各々は、性能における特定の改良を達成するためにコポリマー成分又はそれらの前駆体の特定の性質に関するものである。この群に含まれるものは、米国特許第2618602号 (Bartlett)、米国特許第4088589号 (Rossiら)、米国特許第3250715号 (Wyman)、米国特許第4713088号 (Tack)、米国特許第4661121号 (Lewtas) 及び米国特許第4661122号 (Lewtas) である。

多割合のアルキル基がC₂₀₋₂₄アルキル基であるジアルキルフマレート - ビニルアセテートのコポリマーは、また、脱ワックス助剤として機能することが知られており、例えば米国特許第4,670,130号及び第4,956,492号 (A. R. Dekraker及びD. J. Martella) を参照されたい。

従って、溶剤媒体の存在下又は不存在下のいずれかで行うことができるこれらの燃料及び潤滑油添加剤の製造のためのビニルアセテート及びフマル酸ジエステルの共重合について 30 商業的に受け入れ可能な方法の改良について調査を継続して行った。

【0008】

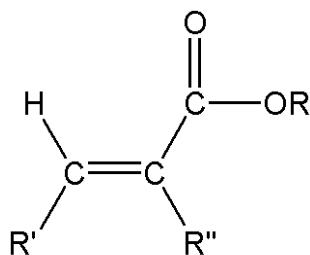
本発明の概要

以下の成分 (a) 及び (b) :

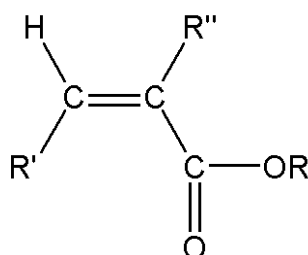
(a) 式 (I) 又は (II) により表される少なくとも1つの化合物から選ばれる不飽和カルボキシエステルモノマーであって、該化合物が、不飽和カルボン酸又はその対応無水物と約6 ~ 24の平均炭素数を有する一価脂肪族アルコール1つ又はそれより多くとのエステル化により形成され、該不飽和カルボキシエステルが、式 :

【0009】

【化4】



(I)



(II)

10

20

30

40

50

【 0 0 1 0 】

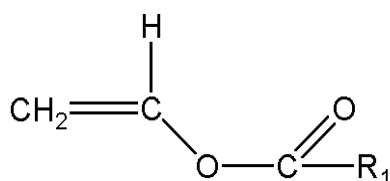
(式中、 R' は、水素及び $COOR$ からなる群より選ばれ、 R は、 C_{1-24} アルキル基であり、かつ、 R'' は、水素又はメチルである)を有するもの；並びに

(b) 以下の (i) 及び (ii) からなる群より選ばれるモノマー：

(i) 式

【 0 0 1 1 】

【化 5】



10

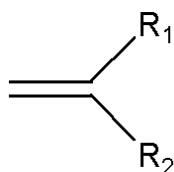
【 0 0 1 2 】

(式中、 R_1 は、炭素原子 1 ~ 18 個を含むアルキル基を含む)を有するビニルエステル；及び

(ii) 式

【 0 0 1 3 】

【化 6】



20

【 0 0 1 4 】

(式中、 R_1 及び R_2 は独立して水素、炭素原子 1 ~ 28 個を有するアルキル、又は置換アリール基であってもよく、但し、 R_1 及び R_2 の両方が水素ではない)を有するオレフィンの反応器中における共重合を含む方法であって、該不飽和カルボキシエステルと該ビニルエステル又はオレフィンモノマーとを、ペルオキシド触媒の存在下で、かつ、水の更なる存在下で反応させることを含む方法。

【 0 0 1 5 】

30

本発明の方法は、それが溶液中において、多量に、及び低温又は高温で行うことができ、特に用途が広い。反応塊(reaction mass)へ制御濃度の水を導入することにより、製造されるコポリマーの分子量が上昇し、また、例えば、反応塊の粘度を低減するため及び混合、反応速度及び転化の改良のために上昇温度を用いることを含む反応条件の選択についてのフレキシビリティが許容される。また、本発明の利点により、コポリマーの分子量の降下作用を有することが見い出されている、鉱油などの希釈剤の使用が可能となる。

【 0 0 1 6 】

詳細な記載

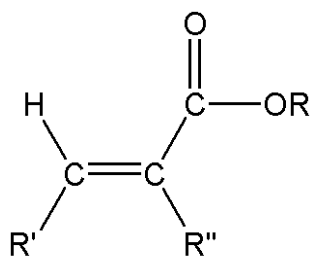
本発明により共重合されるモノマーは、次のような一般式を有する：

(a) 式 (I) 又は (II) により表される化合物から選ばれる少なくとも 1 つの不飽和カルボキシエステルモノマーであって、該化合物が、不飽和カルボン酸又はその対応無水物と約 6 ~ 24 の平均炭素数を有する一価脂肪族アルコール 1 つ又はそれより多くとのエステル化により形成され、該不飽和カルボキシエステルが、式：

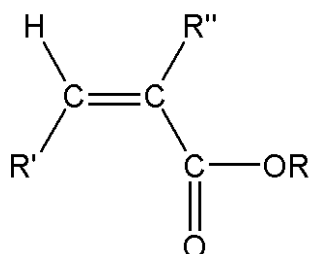
40

【 0 0 1 7 】

【化 7】



(I)



(II)

10

【0018】

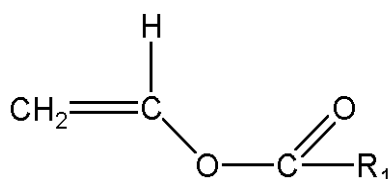
(式中、 R' は、水素及び $COOR$ からなる群より選ばれ、 R は、 C_{1-24} アルキル基であり、かつ、 R'' は、水素又はメチルである) を有するもの；並びに

(b) 以下の (i) 及び (ii) からなる群より選ばれるモノマー：

(i) 式

【0019】

【化8】



20

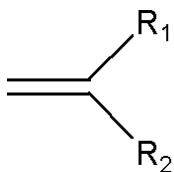
【0020】

(式中、 R_1 は、炭素原子 1 ~ 18 個を含むアルキル基を含む) を有するビニルエステル；及び

(ii) 式

【0021】

【化9】



30

【0022】

(式中、 R_1 及び R_2 は独立して水素、炭素原子 1 ~ 28 個を有するアルキル、又は置換アリール基であってもよく、但し、 R_1 及び R_2 の両方が水素ではない) を有するオレフィン。

記載のように、ジエステルは、当該技術分野においてよく知られた不飽和ポリカルボン酸又はそれらの対応無水物の間のエステル化反応により製造することができ、例えば、具体的には、Cashmanらの米国特許第2,825,717号の第2欄35行以降に開示されており、この開示内容は本件明細書に含まれるものとする。

40

【0023】

より具体的には、エステル化に使用するのは第1級アルコールが第2又は第3級アルコールより好ましいが、第2級アルコールが適切である場合もある。アルコールは好ましくは飽和のものであるが、アルコールの混合物を用いる場合にある程度の不飽和は許容される。直鎖又は僅かに分枝したアルコールが、高度に分枝したアルコールよりも好ましい。平均炭素数が次の基準を満たすことを条件として1種又はそれより多くのアルコール、即ちアルコール混合物を用いてもよい。炭化水素含量が、コポリマーが使用されるオイル又は燃料製品中における最終コポリマー生成物の溶解性を確実なものとするのに十分なものであるべきである。オイルのケースにおいて、アルコール又はアルコール混合物は、平均で

50

、分子あたり少なくとも約 7.5 個の炭素原子；あるいはまた、分子あたり少なくとも約 6 個、好ましくは少なくとも約 7 個、より好ましくは少なくとも約 7.5 個、最も好ましくは少なくとも約 8 個の炭素原子を有するべきである。エステル製造の際のアルコールの選択は、最終コポリマー生成物が、意図される最終用途組成物、例えば燃料又は潤滑剤において最適に機能するように行うのが望ましい。ベースストックの選択における相違は、コポリマー生成物の選択に有意に影響し得ること、例えば触媒的に脱ワックスされたベースストックの使用には、許容可能な性能を達成するためにより慎重なコポリマー性能の選択が求められるかもしれないことが理解されるであろう。適切なアルコールとしては、広範なアルコール、例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチル、イソオクチル、2-エチルヘキシル、ノニル、2, 2, 4, 4-テトラメチルアミル、デシル、ドデシル、テトラデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、セチル、ラウリル及びステアリルアルコールが挙げられる。混合物の平均炭素原子数が 6 ~ 約 24；好ましくは 7 ~ 22；最も好ましくは 8 ~ 約 20；例えば約 10 ~ 約 18 であるように混合物の成分が調整される限り、これらの混合物を用いてもよい。あるいはまた、有用な生成物を、単一のアルコール、例えば、炭素原子 8 ~ 22 個を有するものを用いて製造することができる。

10

【0024】

上記式 I 及び II において、R² が水素又はメチルから選ばれる場合にはメタクリレートモノマーが含まれ；cis-形のエステルモノマーを使用する場合にはマレエートモノマーが含まれる。従って、上記の有用なモノマーとしては、フマレート、アクリレート、メタクリレート、マレエート及びそれらの混合物が挙げられる。商業的に魅力的な生成物として望まれるコポリマーの性質に基づいて、上記タイプ (a) の不飽和カルボキシエステルモノマー少なくとも 1 種が重合方法において用いられるであろう。

20

種々の第 2 モノマーを上記成分 (b) (i) 又は (b) (ii) として表された一般式から選ぶことができるが、好ましい態様では、ビニル化合物、特にビニルエステル及びそれらの置換生成物の使用が考慮される。ビニル脂肪酸エステル、例えば、ビニルアセテート、ビニルプロピオネート、ビニルブチレート、ビニルラウレート及びビニルステアレート等が特に有用である。そのようなビニルエステルの混合物を、比較的純粋なビニルエステルの代わりに用いてもよい。ビニルアセテートが特に好ましい。

【0025】

30

共重合が水の存在下で起こるように水を導入するのが好ましい。有益には、水の量は、重合モノマー及びペルオキシドの質量で約 200 ~ 約 10,000 ppm；広く、約 500 ~ 約 10,000 ppm；好ましくは、約 500 ~ 約 5,000 ppm；より好ましくは、約 750 ~ 約 4,000 ppm である。系において腐食問題を避けるために、約 5,000 ppm 未満の湿分レベルを維持するのが望ましく；他の有用な濃度としては、約 3,000 ppm 未満、例えば約 500 ~ 約 3,000 ppm が挙げられる。同様に、水濃度の選択は、反応体が、例えば、複合体の形成により又は加水分解により否定的な影響を受けるか否かを考慮して行われるであろう。

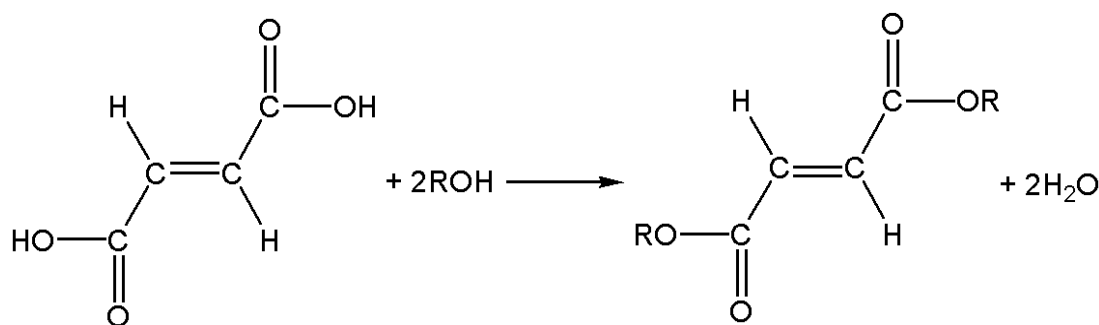
水を導入する種々の方法が本発明により意図される。例えば、水は、別の供給流からなる群より選ばれる手段により導入することができ；又は (a) 共重合されるモノマー、(b) 方法に用いられる溶剤、(c) 触媒又はそのような代替物の組み合わせの 1 つ又はそれより多くに含まれていてもよい。

40

水は、部分エステル化不飽和カルボキシエステルモノマーの使用に基づくエステル化反応の間のその形成の結果として重合の間に存在していてもよく、そのエステル化は、重合反応器において更に完全なものとなり、それにより現場で水が生じる。次の反応によりそのような代替方法の特徴が説明される：

【0026】

【化 10】



【 0 0 2 7 】

そのような反応において生じる水の具体的量について、その後の共重合工程に導入される水の濃度は、不飽和カルボン酸又はその対応無水物、又はその部分エステルの濃度、使用される工程条件下で反応が終了する知識により容易に確立又は制御することができる。また、そのような方法で導入される水は、理想的には、共重合反応混合物中に分配されるであろう。そのような工程の特徴を使用する場合、望ましくない副生成物を避けるために、例えばビニルアセート等の第2モノマーの導入前にエステル化反応を実質的に終了させるのが好ましい。同様に、エステル化反応は、その使用に最適な温度条件下でフリーラジカル反応開始剤を導入する前に実質的に終了させるのが好ましい。制御及び利便性の結果 (issue) により、工学及び共重合分野の当業者がいかにして、本件明細書に記載の方法の利点を実現するために制御可能な有用なレベルの水を維持するように選択するかが決定されるであろう。

【 0 0 2 8 】

共重合は、ペルオキシド触媒の存在下で行う。本発明の方法において使用可能なペルオキシド触媒は、有効なものであるために適度な時間活性を維持しなければならない。これは、特に、方法が上昇温度、例えば約 124 (255 °F) より高い温度で行われ、多くのペルオキシドがそのような条件下で有効性を保持しないであろう場合に当てはまる。より具体的には、この性質の測定は、これらのペルオキシドの“半減期”、即ち特定温度で、ペルオキシド活性の酸素含量の半分の損失の結果となるのに必要とされる時間である。本発明の方法は低下及び上昇温度で行われ得るので、幅広い種々のペルオキシド触媒が適切である。より高い温度での共重合で使用するペルオキシド触媒は、100 (212 °F) で少なくとも約5分、及び好ましくは100 (212 °F) で少なくとも10分の半減期を有するべきである。そのようなペルオキシドとしては、ジベンゾイルペルオキシド、アセチルペルオキシド、t-ブチルヒドロペルオキシド、t-ブチルペルベンゾエート等が挙げられ、ジベンゾイルペルオキシドが好ましい触媒であり、t-ブチルペルオクトエートが特に好ましい。例えばLUCIDOL-70として市販されているジベンゾイルペルオキシドは、100 (212 °F) で約20分の半減期を有する。アゾなしフリーラジカル開始剤が、また、本発明の方法において有用である。アゾ開始剤の例は、Vazo(登録商標)52として市販されている2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルペンタンニトリル)；Vazo(登録商標)64として市販されている2,2'-アゾビス(2-メチルプロパンニトリル)；及びVazo(登録商標)67として市販されている2,2'-アゾビス(2-メチルブタンニトリル)である。ペルオキシド又はアゾ開始剤の有用な濃度は、部分的に、製造されるコポリマーの分子量により決定される。高濃度の開始剤により転化レベルが高くなり得るため(但し、重合の加熱は反応温度を制御するために効果的に除去される)、直接的に、開始剤の濃度が高くなればなるほど、コポリマーの分子量が低くなる。しかしながら、本発明の利点の1つは、高いレベルの分子量を達成し、それにより、上昇した範囲の開始剤濃度の使用を可能にすることである。従って、有益には、開始剤を、反応器に添加されるモノマーの全量をベースとする質量%で約0.01～約2.0；好ましくは約0.04～約1.0；より好ましくは約0.06～約0.50；最も好ましくは約0.08～約0.30；例えば約0.10～約0.20の全濃度で使用する。

【 0 0 2 9 】

本発明の方法の別の態様の1つを、バルク共重合方法として記載する。これにより、重合がモノマー反応体において起こり、モノマーは、反応のための反応媒体又は“希釈剤”として作用することが意味される。対照的に、溶液重合方法においては、別の本質的に非反応性の流体を添加して、モノマー用及び得られるコポリマー用の希釈剤又はキャリアーとして機能させる。バルク共重合方法は、従って、実質的に溶剤の不存在下で行われると設定される。用語“実質的に溶剤の不存在”とは、具体的に、シクロヘキサン等の溶剤系を一般的にその中に用いられるジアルキルフマレートの質量の約27%の量で用いる従来の方法に対するものであることを意味する。Cashmanら（第4欄51～61行）に記載されたように、他の溶剤としては、例えば、ナフサ、潤滑油フラクション、ホワイトオイル、ベンゼン、トルエン、ヘプタン及び方法の条件下で不活性で液体である他の石油炭化水素、エステル、エーテル及び塩化溶剤、例えばクロロホルム、四塩化炭素等が挙げられる。一般に、溶液重合を利用する場合には、希釈剤中のモノマー濃度は、全混合物の質量をベースとして、約30～約99質量%の範囲内にある。重合をシクロヘキサン等の溶剤の存在下において行う場合には、これらの溶剤を、典型的には、少なくとも部分的に、反応の間に蒸発し、従って、反応塊(reaction mass)の冷却作用をもたらす（他の手段により補助されてもよい）のに十分な量で用いる。適切な条件は、溶液方法の部分の間の溶剤リサイクルのために及び最終コポリマー生成物からの溶剤の除去のために決定することが求められる。

【0030】

ペルオキシド触媒を粉末形態（例えばLUCIDOL-70ジベンゾイル）で使用する場合、小触媒流動量、一般には、ジアルキルフマレートの質量をベースとして約1～2質量%の炭化水素油ベースのキャリアーを、触媒の反応器への運搬が補助されるように粉末触媒と混合することができる。従って、重合が実質的に溶剤の不存在下で行われる場合でさえ、そのような少量の炭化水素油の存在は排除されない。粉末ペルオキシド触媒用のキャリアーとして主に作用する、少量の炭化水素油は、反応条件下で不揮発性であるように選ばれ、典型的には、最終コポリマー生成物中において分散されて保持される。より具体的には、これらの炭化水素は、好ましくは、本発明の共重合方法の間に生じる最大反応温度より少なくとも20 高い沸点を有する。潤滑油配合物中においてベースオイルとして有利に使用される炭化水素油は、ペルオキシドキャリアーとして使用することができる。好ましいt-ブチルペルオクトエート等の液状のペルオキシド触媒について、その反応器への運搬を容易にするためにその触媒と炭化水素等とを組み合わせる必要はない。更に、いくらかより困難であるが、不揮発性炭化水素油の助けなしに、粉末形態のペルオキシド触媒を反応器に運搬することもできる。

【0031】

共重合を希釈剤又は溶剤中において行う場合には、また、オイルを、この目的のために使用することができ；そのようなオイルは、典型的には、上記特性を有し、好ましくはコポリマーを成分として含むベースストックとして使用することができるタイプのオイルである。本発明のコポリマーを形成する従来の方法においては、そのようなオイルは、溶液方法のための希釈剤又は溶剤として避けられるべきものであったが、これは、例えば、得られるコポリマーの分子量の低減を生じさせること等により重合に悪影響をもたらし得るヘテロ原子の潜在的な存在のためである。そのようなヘテロ原子としては、窒素、酸素、硫黄及びそれらの組み合わせが挙げられる。しかしながら、本件明細書に開示された方法において水を導入することにより、油性希釈剤を使用すること、及びそれらの使用の経済的及びその他の利点を得ることが可能である。本発明の目的のために、油性希釈剤には、それらが潤滑剤分野において共通して使用されていることから、鉱油及び合成油の両者（後者には例えばポリ オレフィン、アジペート等が含まれる）及びそれらの混合物が含まれる。同様に、溶剤又は希釈剤が芳香族又はアルキル芳香族化合物を含む場合には、そのような化合物は、従来の方法を用いて行われた場合にコポリマーの分子量を低下させる傾向を有するであろう。そのような不利な点は、本発明の方法を使用した場合には回避又は低減することができる。芳香族化合物としては、例えば、ベンゼン、ビフェニル及びナフタレン

等が挙げられる。アルキル芳香族としては、トルエン、エチルベンゼン、キシレン、メシチレン、クメン、テトラリン、メチルナフタレン、ズレン、イソズレン、プロピルベンゼン、シメン、ジフェニルメタン、1,2-ジフェニルエタン等の化合物が挙げられる。理論に拘束されることを望むわけではないが、分子量の低減は、重合の間のヘテロ原子及び芳香族化合物の存在によりもたらされる連鎖移動の結果として生じると考えられる。

【0032】

フリーラジカル開始剤、例えばアゾ又はペルオキシド化合物は、連続的に（溶媒和(solvated)方法においてより適切なものであり得る）又は数回の不連続的添加（特にバルク又は不溶媒和方法）のいずれかで添加することができる。使用することが意図される開始剤の全量の一部の不連続的添加は、溶剤の不存在下に生じる発熱を緩和する助けとなる。バッチ式の方法においては、開始剤を2段階で添加して、ペルオキシド添加により生じる発熱を制御することができ、更に、そのようなバッチ反応における低減されたモノマー量の存在について調整するために、第2の添加を、有利には、数回部分添加すること（各々、第2段階で添加されることが意図される量のフラクションを繰り返す）により行う。例えば、有利には、6段階で行うことができ、最初の4つの各段階で約5～15%を添加し、かつ、最後の2つの各段階で約30%を添加する。本発明の方法において使用可能なフリーラジカル開始剤の有用な濃度は、上述したとおりである。

【0033】

本発明の反応は、例えばビニルアセテート等のモノマーを、フマル酸ジエステルと、少なくとも一部のペルオキシド触媒の存在下に、反応容器中において混合することにより行う。約5～180、例えば15～150、あるいはまた約50～180の反応器中の処理温度を使用することができる。一般には、反応は、最初に、一般的に、88～115（190～240°F）の温度に、最も好ましくは93～99（200～210°F）の温度に加熱して、反応を開始させ、その温度で反応が開始され、反応の発熱により、反応温度が上昇する。本発明によれば、反応温度を、約124（255°F）より高く約160（320°F）未満の温度、最も好ましくは約135～146（約275～295°F）の温度に上昇させることが可能である。反応を上昇温度で行うので、反応容器を加圧下に保持して、主に、それらからビニルアセテートが損失するのを防止することが必要である。一般に、約100～400 kPa；好ましくは184～274 kPa（約12～25 psig）；及び最も好ましくは約219～247 kPa（約17～21 psig）の圧力を、還流を伴い又は伴わずに使用することができる。

【0034】

例えばビニルアセテート等のモノマーのフマル酸ジエステル（ジアルキルフマレート）に対するモル比は、コポリマーの所望の分子量を達成するように、及び共重合が希釈剤の存在下又は不存在下で行われるか否か及び使用される重合温度範囲を考慮して制御すべきである。一般に、その方法は、広範なモノマー濃度範囲にわたって使用可能である。モノマー（b）（例えばビニルアセテート）のモノマー（a）（例えばジアルキルフマレート等の不飽和カルボキシエステル）に対する比は、約0.5：1～約5.0：1、例えば約0.70：1～1.0：1、好ましくは約0.80：1～2.5：1であってもよい。例えば、バルク共重合を使用する場合には、ビニルアセテートのフマル酸ジエステルに対するモル比は、約0.75～約1.5、好ましくは約1.0未満、より好ましくは約0.70～0.90、最も好ましくは約0.75～約0.85であってもよい。バルク共重合条件下でかつ約1.1より高いビニルアセテートのジアルキルフマレートに対するモル比で、反応体(reactor)は、高分子コポリマーの製造の結果としてゲル化するように処理されてもよい。また、その高い比で、反応体がゲル化しない場合でさえ、最終生成物の解乳化性は、要求されるようなものでないかもしれないことを考慮すべきである。即ち、生成物のポリマー分子構造は、それが、水の存在下でのオイル又は燃料中の持続性エマルジョンの形成、これらの生成物の使用に関連して非常に望ましくない結果をもたらすであろうものである。しかしながら、本発明により製造した生成物は、非常に重要な解乳化性を有し、従って、ASTM D1401に従った解乳化性の規格を満たすであろう。

【 0 0 3 5 】

本発明の方法によれば、反応を、所定の温度、及び好ましくは 1 3 5 ~ 1 4 6 (2 7 5 ~ 2 9 5 ° F) で、 1 ~ 1 0 時間、好ましくは 2 ~ 8 時間、最も好ましくは 3 ~ 7 時間維持するが、反応時間は、一般には、使用する温度と逆比例して変動するであろう。一般には、特に、重合を高温で行う場合には反応自体を急冷(quench)する必要はなく、なぜなら、フリーラジカル開始剤、例えばアゾ又はペルオキシド触媒が分解され、反応が終了するからである。未反応ビニルアセテートは反応器から除去して再循環させてもよく、また、反応生成物中に存在する残留ビニルアセテートを従来の方法によりそれらからストリップすることができ、コポリマー製品が回収される。

本発明の方法により、広範な分子量で、コポリマー、例えば、フマレート-ビニルアセテートコポリマーを製造することができる。特に、約 5 , 0 0 0 ~ 5 0 , 0 0 0 の数平均分子量 (M n) を有する低分子量コポリマーを製造することができる。あるいはまた、その方法を用いて、例えば、約 5 0 , 0 0 0 ~ 1 0 0 , 0 0 0 の数平均分子量を有する高分子量コポリマーを製造することができる。有用なコポリマーは、約 5 , 0 0 0 ~ 7 5 , 0 0 0 の M n を有し、 5 , 0 0 0 ~ 2 5 , 0 0 0 の M n を有するコポリマー及び 3 5 , 0 0 0 ~ 6 0 , 0 0 0 の M n を有するコポリマーが含まれる。“数平均分子量”は、ポリスチレン標準により計算された、ゲル透過クロマトグラフィにより測定される分子量を意味する。

【 0 0 3 6 】

本発明のコポリマーは、以下に記載するそれらの比粘度により特徴付けることができる。約 0 . 1 5 ~ 3 . 5 の範囲の比粘度を有する有用なコポリマー、また、約 0 . 2 ~ 1 . 0 の粘度を有するコポリマー及び約 0 . 2 5 ~ 0 . 7 0 の粘度を有するコポリマーが製造される。本件明細書に記載するように、コポリマーの比粘度は、以下の式に従って決定することができる：

【 0 0 3 7 】

比粘度 = (溶液の K - v i s / 溶剤の K - v i s) - 1

(式中、“溶液の K - v i s ”は、約 0 . 0 0 4 c S t / 秒の粘度計定数(viscometer constant)でのウッペローデタイプの粘度計を用いる、溶剤としての商業的に入手可能なトルエン中におけるポリマー(活性成分、即ち a . i . 、基準)の 2 . 0 質量/容量%溶液の 4 0 での動粘度であり、“溶剤の K - v i s ”は、同一温度で溶剤のみの相当動粘度である。) 本件明細書に記載される全ての比粘度は、上記方法により測定される。

【 0 0 3 8 】

本発明の重合方法における水の導入により、従来は認められなかった数種の利点が得られる：

(1) 共重合に用いられる供給モノマー及び他の材料中の不純物、例えば使用場合には溶剤又は希釈剤は、コポリマーの分子量を低減させる効果を有し得る。水の使用により、高分子が導かれ、それにより、モノマー、溶剤及び/又は希釈剤精製の必要性及び費用が低減又は削除され得る。

(2) 水の使用により、共重合を、(通常はコポリマー分子量を低減するであろう) 高温で行うことが可能となる。実現可能な方法の利点としては、高温での重合が挙げられ、これにより、重合時間が低減され、また、工程装置におけるコポリマーの粘度が低減され、例えば、排出(pump-out)粘度が低減される。

(3) 共重合を、鉱物又は合成潤滑油ベースストック中において直接行うことができる。特に鉱油は、コポリマーの分子量を低減し得る成分、例えば、連鎖移動剤、例えばアリル及びベンジルの水素及び/又はヘテロ原子を含む。重合用の希釈剤又は溶剤としての精製溶剤の回避により、そのような工程成分の必要性及び再循環のために溶剤をストリップ及び精製する必要性が除かれる。また、販売又は使用のためにベースストック中に得られたコポリマーを溶解する更なる工程を行う必要がない。

【 0 0 3 9 】

(4) 水の使用により、重合反応器中における低濃度モノマーの使用が可能になる。フリ

10

20

30

40

50

ーラジカル重合において、ポリマーの分子量は、モノマー濃度に直接的に比例する。本発明の方法、例えば、フマレート・ビニルアセテート共重合における少なくとも1種のモノマーの過剰使用により、コポリマーの分子量が上昇し得る。しかしながら、コポリマー中に導入されない過剰モノマーは、ストリップ、精製及び回収又は再循環されなければならない、それにより、更なる費用が生じる。コポリマーの分子量を上昇させる作用を有する水の使用により、目標分子量を達成するために低モノマー濃度を使用可能となる。

(5) モノマーに対して高濃度のフリーラジカル開始剤を用いてもよく、依然として所望のレベルのコポリマー分子量を達成しつつ、工程の効率において利点を得る。

【0040】

実施例

以下の実施例においては、共重合反応を、パーブランド(Parr brand)の300 cm³ステンレス鋼反応器において行った。試薬には、ジアルキルフマレート(DAF)及びビニルアセテート(VA)モノマー及びtert-ブチルペルオクトエート(TBPO)ペルオキシド触媒を含ませた。それらの使用の前に、水及びビニルアセテートを雰囲気圧で窒素を用いて脱酸素化させた。1/1のDAF/VAのモル比を使用した場合には、代表的反応充填物は、DAF 150.0 g (0.31モル)、ビニルアセテート26.5 g (0.31モル)及びTBPO 0.26 g (0.0012モル)とした。最初に、DAFを50に加熱した反応器に添加した。反応器をシールし、その後、排気し、窒素で10分間フラッシュした。水を使用した場合には、それを、ビニルアセテートの添加前に反応器へ注入した。ビニルアセテートをその後注入し、反応温度への加熱前にモノマー混合物を15分間20
攪拌した。TBPOをその後注入し(示されるように、単一部又は複数部で)、混合物を攪拌し、反応温度で5~8時間制御して、重合反応を完了させた。実験条件及び結果を表1に概要する。透析して未反応モノマーを分離することにより、重合後にコポリマーを回収した。ヘプタンを用い、室温で9時間透析し、次いで、ポリマーをスチームストリップしてヘプタンを除く、ソックスレー抽出において天然ゴム膜を用いて達成した。当該技術分野においてよく知られた代替手段を用いて、コポリマーから未反応モノマーを抽出又は分離してもよい。

【0041】

【表1】

表 1

実施例	水 (ppm)	反応温度 (°C)	モル比	活性成分 (wt. %)	動粘度 100 °C (cSt)	比粘度	分子量			コメント
							Mn	Mw	Mw/Mn	
1	0	100	1.0	96.8	1,740	0.44	26,700	76,400	2.9	
2	5,000	100	1.0	96.0	5,760; 6,170	0.81; 0.82	46,600	194,500	4.1	
3	0	100	1.0	96.0	-	0.53	33,000	95,400	2.9	
4	5,000	100	1.0	96.5	5,920	0.79	48,300	170,600	3.5	
5	-	100	-	97.4	2,921	0.52	33,600	97,100	2.9	後重合 水処理 (5,000 ppm)
6	0	100	1.0	90.2	1,610; 1650	-	26,000	79,400	3.1	
7	5,000	100	0.8	94.2	2,710	0.54	30,700	94,700	3.1	
8	0	100	1.0	89.0	1,389	0.35	22,300	52,400	2.4	15% C ₆ H ₁₂
9	5,000	100	1.0	96.7	2,400	0.53	28,500	77,800	2.7	15% C ₆ H ₁₂
10	0	90	1.0	80.3 (94.5)**	530*	0.37	25,500	60,400	2.4	15% プラントール85
11	5,000	100	1.0	82.7 (97.3)**	2,015*	0.52	31,700	91,200	2.9	15% プラントール85
12	0	90	1.0	56.2 (66.1)**	140*	0.31	16,500	40,900	2.5	15% ソルベントニートラル 150
13	5,000	100	1.0	74.4 (87.5)**	558*	0.37	22,600	51,200	2.3	15% ソルベントニートラル 150
14	0	105	0.825	84.8	570	-	16,700	40,300	2.4	
15	2,500	105	0.825	82.5	830	-	21,000	58,600	2.8	

【 0 0 4 2 】

¹ 2 % でのトルエン中における比粘度² ゲル透過クロマトグラフィ (G P D) を用いて測定

* 希釈油 1 5 質量 % を含む

** 希釈油を修正

【 0 0 4 3 】

例 1、3、6、8、10、12 及び 14 は、添加水の不存在下で行ったものであり、比較例である。例 1 及び 2 から、フマレート - ビニルアセートコポリマーの分子量についての重合間の水の導入効果が説明される。反応器中におけるモノマーに対する 5 , 0 0 0 p

10

20

30

40

50

p mの水の添加により、コポリマーの数平均分子量が26,700から46,600に上昇し、重量平均分子量が76,400から194,500に上昇した。

また、例3及び4により、フマレート-ビニルアセテートコポリマーの分子量に対する水の効果が説明される。反応器中におけるモノマーに対する5,000ppmの水の添加により、コポリマーの数平均分子量が33,000から48,300に上昇し、重量平均分子量が95,400から170,600に上昇した。

例5により、重合工程間の水の存在の必要性が説明される。例5においては、例3のコポリマーを反応器に充填し、5,000ppmの水を添加した。反応器を通常の重合温度(即ち100)で5.5時間加熱した。コポリマーの数平均分子量及び重量平均分子量は上昇せず、これにより、水の添加により、モノマーの重合が変更されるが、予備形成したコポリマーは変更されないことが説明される。

例6及び7により、水を工程制御手段として使用して、分子量についての低減ビニルアセテート-フマレート比の作用をオフセットすることが可能であることが説明される。例6は、1.0のビニルアセテート-フマレート比で行った。例7は、0.8のビニルアセテート-フマレート比で行った。他の変動保持定数(variables held constant)で、フマレートに対するビニルアセテートの比の低減により、コポリマーの分子量が低減される。しかしながら、例7においては、5,000ppmの水の添加により、低減ビニルアセテート-フマレート比の作用が克服される。水の存在下ではあるが低減ビニルアセテート-フマレート比(即ち例7)で重合されたコポリマーの数平均分子量及び重量平均分子量は、水の不存在下(即ち例6)で重合されたコポリマーのものより高い。

【0044】

例8及び9により、水を工程制御手段として使用して、希釈剤中において重合を行うことの分子量作用をオフセットすることが可能であることが説明される。希釈剤の存在下において重合を行うことにより、得られるコポリマーの分子量が低減される。このことは、15%のシクロヘキサン中において行った例8のコポリマーの分子量($M_n = 22,300$ 、 $M_w = 52,400$)と、希釈剤の実質的不存在下において重合した例1、3及び6($M_n = 26,000 \sim 33,000$ 、 $M_w = 76,400 \sim 95,400$)と比較することにより説明される。例9では、15%のシクロヘキサンと5,000ppmの水の添加の両方を用いたが、得られた上昇は、数平均分子量について28,500までで、重量平均分子量について77,800までであり、希釈剤の不存在下において得られたもの(例1、3及び6)と同様のレベルであった。

例10及び11により、重合を精製鉱油(即ちブランドール(登録商標)85)の希釈剤中において行う場合でさえ、水を用いて、高重合温度の作用をオフセットすることが可能であることが説明される。高温での重合により、得られるコポリマーの分子量が低減される傾向にある。実施例10のコポリマーを、15%のブランドール(登録商標)85中において90で製造した。コポリマーの数平均分子量は25,500であり、その重量平均分子量は60,400であった。例11の共重合は100で行った。例11のコポリマーは高温で製造したけれども、5,000ppmの水の添加により、その数平均分子量が31,700まで上昇し、その重量平均分子量が91,200まで上昇し、それらの両方が、低温で得られたもの(即ち例10)より高い。

【0045】

例12及び13により、工程を鉱油等の希釈剤の存在下で行う場合でさえ、水を工程制御変数(variable)として使用して、高重合温度の作用をオフセットすることが可能であることが説明される。先に記載したように、高温での重合により、コポリマーの分子量が低減する傾向にある。例12の重合は、15%のソルベントニュートラル150中において90の温度で行った。得られたコポリマーの数平均分子量は16,500であり、その重量平均分子量は40,900であった。例13のコポリマーは、ソルベントニュートラル150の存在下であるが、100の高温で、水の存在下で製造した。例13のコポリマーは、高温(及びまた同一の希釈剤の存在下)で製造したが、5,000ppmの水の添加により、コポリマーの数平均分子量が22,600となり、重量平均分子量が51,2

00となり、例12のコポリマーに匹敵するものであった。

例14及び15により、水の作用が、高温及び低減ビニルアセテート：フマレート比の両方の条件下で依然として活性的なものであることが説明される。例14は、105で0.825のビニルアセテート：フマレート比で行った。得られたコポリマーは、16,700の数平均分子量及び40,300の重量平均分子量を有していた。例15においては、2,500ppmの水の添加により、コポリマーの数平均分子量が21,000にまで上昇し、その重量平均分子量が58,600にまで上昇した。

データから、共重合間の制御されたレベルでの含水による利点が明らかに説明される。本件明細書において本発明を特定の実施態様について記載してきたが、これらの実施態様は本発明の原理及び適用の単に説明的なものであると理解すべきである。従って、種々の変更を説明的な実施態様に対して行うことが可能であり、また、他の取り合わせを、本発明の精神及び範囲を逸脱することなく可能であると理解すべきである。

フロントページの続き

- (51)Int.Cl. F I
C 0 8 F 220/12 (2006.01) C 0 8 F 220/12
C 0 8 F 222/14 (2006.01) C 0 8 F 222/14
- (74)代理人 100096194
弁理士 竹内 英人
- (74)代理人 100074228
弁理士 今城 俊夫
- (74)代理人 100084009
弁理士 小川 信夫
- (74)代理人 100082821
弁理士 村社 厚夫
- (74)代理人 100086771
弁理士 西島 孝喜
- (74)代理人 100084663
弁理士 箱田 篤
- (72)発明者 ガーディナー ジェイムズ エム
イギリス オックスフォードシャー オーエックス12 0イーピー ウォンテイジ チャーニー
パゼット オーチャード クローズ 10
- (72)発明者 ラピナス アルーナス ティー
アメリカ合衆国 ニュージャージー州 08867 ピッツタウン シュイ クリーク ロード
9
- (72)発明者 ブロッチ リカルド アルフレド
アメリカ合衆国 ニュージャージー州 07076 スコッチ プレインズ アシュブルック ド
ライヴ 1532
- (72)発明者 マーテラ デイヴィッド ジョン
アメリカ合衆国 ニュージャージー州 08540 プリンストン ブルックリン コート 11
エフ
- (72)発明者 アルヴァリノ アリエル
アメリカ合衆国 ニュージャージー州 07033 ケニルワース コモンウェルス ロード 3
9
- (72)発明者 レッドパス ジョン ヴィンセント
アメリカ合衆国 ニュージャージー州 08902 ノース ブルンスウィック ウィロウブルック
ク ドライヴ 393
- (72)発明者 マッコウン スティーヴン エム
アメリカ合衆国 テキサス州 77027 ヒューストン ウェスト アラバマ ストリート 3
805 アpartment 6307

審査官 久保田 英樹

- (56)参考文献 特開昭48-044387(JP,A)
特開平03-028298(JP,A)
特開平03-000797(JP,A)
特開昭64-045498(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08F 2/00-2/60
C08F 20/00-22/40

CAplus(STN)
REGISTRY(STN)