

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4264416号
(P4264416)

(45) 発行日 平成21年5月20日(2009.5.20)

(24) 登録日 平成21年2月20日(2009.2.20)

(51) Int.Cl. F I
CO8F 2/06 (2006.01) CO8F 2/06
CO8F 12/08 (2006.01) CO8F 12/08

請求項の数 26 (全 25 頁)

(21) 出願番号	特願2004-526310 (P2004-526310)	(73) 特許権者	594066006
(86) (22) 出願日	平成15年7月31日 (2003.7.31)		アルベマール・コーポレーション
(65) 公表番号	特表2005-534776 (P2005-534776A)		アメリカ合衆国ルイジアナ州70801バ
(43) 公表日	平成17年11月17日 (2005.11.17)		トンルージュ・フロリダストリート451
(86) 国際出願番号	PCT/US2003/024102	(74) 代理人	110000741
(87) 国際公開番号	W02004/013195		特許業務法人小田島特許事務所
(87) 国際公開日	平成16年2月12日 (2004.2.12)	(72) 発明者	アブリン, トッド・ジェイ
審査請求日	平成18年3月29日 (2006.3.29)		アメリカ合衆国ルイジアナ州70817バ
(31) 優先権主張番号	10/211,648		トンルージュ・フロントロイヤルドライブ
(32) 優先日	平成14年8月1日 (2002.8.1)		5023
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(72) 発明者	コリシユ, チャールズ・エイチ
			アメリカ合衆国ルイジアナ州70816バ
			トンルージュ・パークブルックアベニュー
			11804

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アニオン重合方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

アニオン重合によるスチレン系ポリマーを製造するためのバッチ式方法であって、
A) 液状飽和炭化水素希釈剤及びエーテル促進剤を反応器に供給すること、次いで、
B)

1) (i) 有機リチウム開始剤の飽和炭化水素溶液を、添加される全スチレン系モノマー量に対して 2 ~ 5 モル% の範囲の有機リチウム開始剤になるような量で反応器中に供給し、次いで (ii) スチレン系モノマーを、得られた反応混合物の温度が 55 以下に維持されるように制御して添加すること、

又は

2) (i) スチレン系モノマー及び (ii) 有機リチウム開始剤の飽和炭化水素溶液の別々の供給液を、両供給液の供給速度を有機リチウム開始剤の量が添加される全スチレン系モノマー量に対して 2 ~ 5 モル% の範囲になるように維持し、得られた反応混合物の温度を 55 以下に維持し、そして供給液 (ii) の供給継続時間が供給液 (i) の供給継続時間より短くなるようにして、反応器に同時に供給すること、
のいずれかを行うこと

を含んで成る方法。

【請求項2】

段階 (B) の選択 2 を実施し、そして両供給液の供給を、有機リチウム開始剤の量が全スチレン系モノマー量に対して 2.5 ~ 3.5 モル% の範囲になるように維持する、請求項

10

20

1に記載の方法。

【請求項 3】

液状飽和炭化水素が、1種以上の液状飽和脂環式炭化水素である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

エーテル促進剤が、分子内に 4 ～ 8 個の範囲の炭素原子を有する飽和環状又は非環式モノエーテルである、請求項 3 に記載の方法。

【請求項 5】

モノエーテルが、テトラヒドロフラン、メチルテトラヒドロフラン又はジメチルテトラヒドロフラン、又はこれらの 2 種以上の混合物である、請求項 4 に記載の方法。

10

【請求項 6】

モノエーテルが、本質的にテトラヒドロフランから成っている、請求項 5 に記載の方法。

【請求項 7】

モノエーテルが、本質的にアルキル t - ブチルエーテルから成っている、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 8】

モノエーテルが、本質的にメチル t - ブチルエーテルから成っている、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

20

スチレン系モノマーが本質的にスチレンから成っており、そして有機リチウム開始剤が本質的にアルキルリチウム化合物から成っている、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 10】

アルキルリチウムが本質的に n - ブチルリチウムから成っており、エーテル促進剤が本質的にテトラヒドロフランから成っており、そして本方法において使用されるテトラヒドロフランの n - ブチルリチウムに対するモル比が少なくとも 2 : 1である、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 11】

本方法において使用されるテトラヒドロフランの n - ブチルリチウムに対するモル比が 3 : 1である、請求項 10 に記載の方法。

30

【請求項 12】

最終溶液中に生成しているポリマーの多分散性指数が 1.2 以下である、請求項 11 に記載の方法。

【請求項 13】

アルキルリチウムが本質的に n - ブチルリチウムから成り、エーテル促進剤がメチル t - ブチルエーテルであり、そしてメチル t - ブチルエーテルの n - ブチルリチウムに対するモル比が、2 : 1 ~ 3 : 1 の範囲である、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 14】

最終溶液中に生成しているポリマーの多分散性指数が 1.2 以下である、請求項 1 に記載の方法。

40

【請求項 15】

段階 (B) の選択 2 を実施し、そして方法が、スチレン系モノマーの一部を、段階 (A) の後でかつ段階 (B) の前に、前供給する段階を更に含んで成る、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 16】

前供給される部分が、全スチレン系モノマー量の 1 重量% である、請求項 15 に記載の方法。

【請求項 17】

方法を、数平均分子量が 1000 ~ 10000 の範囲であるアニオン重合によるスチレン系ポリマーを生成するようにして、実施する、請求項 1 に記載の方法。

50

【請求項 18】

該飽和炭化水素希釈剤及び該エーテル促進剤の量が、得られる反応混合物に、スチレンの添加又は供給の終了時に 5 ~ 70 重量 % のスチレン系ポリマーを含有させるのに十分である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 19】

該飽和炭化水素希釈剤及び該エーテル促進剤の量が、得られる反応混合物に、スチレンの添加又は供給の終了時に 40 ~ 60 重量 % のスチレン系ポリマーを含有させるのに十分である、請求項 18 に記載の方法。

【請求項 20】

段階 (B) の選択 2 を実施し、(B) の同時並行供給を 2 ~ 10 分の範囲の時間続行し、(B) で生成した反応混合物の温度を 55 以下に維持し、そしてスチレン系モノマーの供給が、(B) の同時供給の開始から 測定して 2 時間 以下の時間継続する、請求項 1 に記載の方法。

10

【請求項 21】

段階 (B) の選択 2 を実施し、液状飽和炭化水素希釈剤がシクロヘキサンであり、エーテル促進剤がテトラヒドロフランであり、有機リチウム開始剤が n - ブチルリチウムであり、スチレン系モノマーがスチレンであり、(B) の同時並行供給を 2 ~ 10 分の範囲の時間続行し、(B) で生成した反応混合物の温度を 55 以下に維持し、そしてスチレン系モノマーの供給が、(B) の同時供給の開始から 測定して 2 時間 以下の時間継続する、請求項 1 に記載の方法。

20

【請求項 22】

段階 (B) の選択 2 を実施し、液状飽和炭化水素希釈剤がシクロヘキサンであり、エーテル促進剤がメチル t - ブチルエーテルであり、有機リチウム開始剤が n - ブチルリチウムであり、スチレン系モノマーがスチレンであり、(B) の同時並行供給を 2 ~ 10 分の範囲の時間続行し、(B) で生成した反応混合物の温度を 55 以下に維持し、そしてスチレン系モノマーの供給が、(B) の同時供給の開始から 測定して 5 時間 以下の時間継続する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 23】

アニオン重合によるスチレン系ポリマーを製造するためのバッチ式方法であって、シクロヘキサン及びエーテル促進剤を反応器に入れること、次いで全スチレンモノマー量の 1 重量 % をその反応器に前供給すること、そして次いで (i) 残りのスチレンモノマー及び (ii) 有機リチウム開始剤の飽和炭化水素溶液の別々の供給液を、反応器中へ同時に供給し、その両供給液の供給を、2 ~ 10 分の範囲の時間に涉ってそして有機リチウム開始剤の量が全スチレン系モノマー量に対して 2.5 ~ 3.5 モル % の範囲になるような速度で、維持し、生成した反応混合物の温度を 55 以下に維持し、そしてスチレンモノマーを、供給液 (i) 及び (ii) の供給開始から 測定して 2 時間 以下の時間供給して、多分散性指数が 1.2 以下であるアニオン重合によるスチレン系ポリマーを生成することを含んで成る方法。

30

【請求項 24】

エーテル促進剤が本質的にテトラヒドロフランから成っており、有機リチウム開始剤が本質的に n - ブチルリチウムから成っており、そして本方法において使用されるテトラヒドロフランの n - ブチルリチウムに対するモル比が 少なくとも 2 : 1 である、請求項 23 に記載の方法。

40

【請求項 25】

本方法において使用されるテトラヒドロフランの n - ブチルリチウムに対する モル比が 3 : 1 である、請求項 24 に記載の方法。

【請求項 26】

得られた反応混合物を水で冷却すること、冷却された混合物からアニオン重合によるスチレン系ポリマー溶液を分離すること、及びそのポリマー溶液を脱揮発分処理して残留している希釈剤及びエーテル促進剤の少なくとも一部を除去することを更に含んで成る、請

50

求項 2 3 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、スチレン系モノマーのアニオン重合によるポリマーの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリスチレンには、プラスチックの製品及び材料の製造において多くの用途がある。例えば、臭素化ポリスチレンは、熱可塑性プラスチック、例えば、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート及びナイロンに使用される有用な難燃剤であることが知られている。臭素化ポリスチレンの特性は、一般的には、それを製造するのに使用される方法によって決定される。アニオン重合によって製造されるポリスチレンは、コストが高く入手性 (availability) に不足するために、これまでは、あまり好ましくないとされてきた。アニオン重合によるポリスチレンに関するこれらの問題は、少なくともある程度までは、そのようなポリマーを製造する既知の方法の複雑さの関数である。スチレン系モノマーのアニオン重合において以前に使用された方法、特にバッチ運転を包含する方法には、行われる反応の開始時に発生する大きな発熱によって引き起こされる困難な問題、及び高分子量生成物の発生という問題があり、そして、カチオン又はフリーラジカル重合によるスチレン系ポリマーの場合には、好ましくない多分散性という問題がある。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

従って、スチレン系モノマーのアニオン重合によるポリマーを製造するための簡便な方法であって、適切な分子量及び多分散性特性を有する生成物が得られる方法が要望されている。臭素化スチレン系難燃剤の製造に使用するためのアニオン重合によるスチレン系ポリマーの場合において、カチオン又はフリーラジカル重合によるスチレン系ポリマーに共通しているオレフィン及びインダン末端基を実質的に又は全く含まないアニオン重合によるスチレン系ポリマーを製造する方法が見出されたら、それは非常に有益である。そのような末端基が存在しないと、得られる臭素化スチレン系ポリマーの熱安定性が著しく増大することが見出されている。

【課題を解決するための手段】

【0004】

発明の概要

本発明は、就中、アニオン重合によるスチレン系ポリマーを製造するためのあるバッチ式方法を提供することによって、上記の要望を、独特のそして簡潔な方法で満足させるものである。本方法は、ベンゼン又はトルエンのような芳香族溶媒を使用しないので、得られるポリマー生成物はそのような化合物を実質的に含まないか含んでも極微量であり、それによって、そのような不純物が、下流の、例えば臭素化スチレン系難燃剤の製造において生成する可能性のある、望ましくない副生成物を生成せずに済む。本方法では、工程における発熱を制御しながら、以前より既知のバッチ法に比較してより高い反応温度を採用することが可能である。また、本発明の方法では、既知のバッチ法に対して、より少量のエーテル促進剤を使用することが可能である。このことは、経済的な利益が得られそしてポリマーから製造される下流の生成物における過剰な促進剤不純物の悪影響が避けられるので、所望の生成物が低分子量ポリマーの場合に特に有利である。本方法は、

A) 液状飽和炭化水素希釈剤及びエーテル促進剤を反応器に供給すること、次いで、

B)

1) (i) 有機リチウム開始剤の飽和炭化水素溶液を、添加される全スチレン系モノマー量に対して 1 ~ 10 モル% の範囲の有機リチウム開始剤になるような量で反応器中に供給し、次いで (ii) スチレン系モノマーを、得られた反応混合物の温度が 55 以下に維

10

20

30

40

50

持されるように制御して添加すること、
又は

2) (i) スチレン系モノマー及び (ii) 有機リチウム開始剤の飽和炭化水素溶液の別々の供給液を、両供給液の供給速度を有機リチウム開始剤の量が添加される全スチレン系モノマー量に対して 1 ~ 10 モル% の範囲になるように維持し、得られた反応混合物の温度を 55 以下に維持し、そして供給液 (ii) の供給継続時間が供給液 (i) の供給継続時間より短くなるようにして、反応器に同時に供給すること、
のいずれかを行うこと
を含んで成っている。

【0005】

本発明の好ましい実施態様においては、アニオン重合によるスチレン系ポリマーを製造するためのバッチ法が提供される。その方法は、シクロヘキサン及びエーテル促進剤を反応器に供給すること、次いで、スチレンモノマー全量の約 1 % をその反応器に前供給し、次いで、(i) スチレンモノマーの残量及び (ii) 有機リチウム開始剤の飽和炭化水素溶液の別々の供給液を平行してその反応器に供給することを含んで成っている。スチレン系モノマーが 3000 ~ 6000 ポンドの規模での運転の場合には、上記の平行供給を、スチレンモノマーの全量に対して 2.5 ~ 3.5 モル% の範囲の量の有機リチウム開始剤を添加する速度で、2 ~ 10 分の範囲の時間に涉って維持するのが望ましい。得られる反応混合物の温度を 55 以下に維持し、そしてスチレンモノマーを、供給 (i) 及び (ii) の開始から測定して約 2 時間を超えない時間供給する。本方法をこのようにして実施すると、多分散性指数が 1.2 以下のアニオン重合によるスチレン系ポリマーが得られる。

【0006】

本発明の、これらの、そして更に他の実施態様、特徴及び利点は、以下の詳細な説明、実施例、及び請求の範囲から明らかになるであろう。

【0007】

発明の詳細な説明

本発明のスチレン系モノマーは、アニオン重合可能なスチレン系モノマーであり得る。適切なモノマーの例としては、スチレン、o - メチルスチレン、m - メチルスチレン、p - メチルスチレン、α - メチルスチレン、エチルスチレン、t - ブチルスチレン又はジメチルスチレン及び 2 種以上の前記化合物の混合物が含まれるが、適切なモノマーはこれには限定されない。スチレン系モノマーが、本質的にスチレンから成るのが好ましい。

【0008】

本発明の液状飽和炭化水素希釈剤は、反応条件下で液状である、脂肪族又は脂環式炭化水素又は 2 種以上のそれらの混合物である。飽和炭化水素は、分子中に 4 ~ 12 個の範囲の炭素原子を含有しているのが好ましい。脂肪族炭化水素は、線状であっても分岐していてもよい。適切な脂肪族炭化水素の例としては、ペンタン、イソペンタン、ヘキサン、2 - メチルヘプタン又はオクタン、2, 2, 4 - トリメチルペンタンが含まれるが、適切な脂肪族炭化水素はこれには限定されない。液状飽和炭化水素が、1 種以上の液状飽和脂環式炭化水素であるのが、より好ましい。そのような脂環式炭化水素の適切な例としては、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、シクロヘプタン、1, 3 - ジメチルシクロヘキサン又は 1, 4 - ジメチルシクロヘキサンが挙げられるが、液状飽和炭化水素希釈剤としては、シクロヘキサンが特に好ましい。

【0009】

本発明のエーテル促進剤は、飽和脂肪族又は脂環式モノエーテル、飽和脂肪族又は脂環式ジエーテル又は芳香族エーテルであることができる。従って、適切なエーテル促進剤の例としては、テトラヒドロフラン、メチル t - ブチルエーテル、エチル t - ブチルエーテル、1, 4 - ジオキサン、ジメトキシエタン又はメトキシベンゼンが挙げられるが、適切なエーテル促進剤はこれには限定されない。エーテル促進剤が、分子内に 4 ~ 8 個の範囲の炭素原子を有する飽和環状又は非環式モノエーテルであるのが好ましい。モノエーテル

10

20

30

40

50

が、テトラヒドロフラン（本明細書中では、「THF」と呼ぶこともある）、メチルテトラヒドロフラン又はジメチルテトラヒドロフラン、又はこれらの2種以上の混合物であるのがより好ましい。テトラヒドロフランが特に好ましい。本発明の他の特に好ましい実施態様では、モノエーテルは、本質的に、アルキルt-ブチルエーテルから成っている。適切なアルキルt-ブチルエーテルの例としては、メチルt-ブチルエーテル（本明細書中では、「MTBE」と呼ぶこともある）及びエチルt-ブチルエーテルのような、線状及び分岐鎖状アルキルt-ブチルエーテルが含まれ、メチルt-ブチルエーテルが特に好ましい。使用される反応条件下で液体であるエーテルを使用するのが望ましい。

【0010】

有機リチウム開始剤は、多くのリチウム含有炭化水素の中の1種であることができる。適切な例としては、メチルリチウム、エチルリチウム、n-又はs-ブチルリチウム、イソプロピルリチウム、シクロヘキシルリチウム又はフェニルリチウム及びそれらの混合物が含まれるが、適切な例これには限定されない。n-ブチルリチウム及びs-ブチルリチウムが好ましく、n-ブチルリチウムが特に好ましい。有機リチウム開始剤は、飽和炭化水素と共に溶液状態で使用され、その飽和炭化水素は、上記の液状飽和炭化水素希釈剤と同一でもよく、異なってもよいが、同一であるのが好ましい。

10

【0011】

本発明に従って製造されたポリマー製品の数平均分子量は変化することができるが、Mn1000からMn10000の範囲であるのが好ましい。本発明に従って製造されたポリマー製品の多分散性は、通常1.5以下であり、1.2以下であるのが好ましい。

20

【0012】

スチレンモノマーの一部分を前供給することは、本発明の全ての態様で必要であるわけではないが、エーテル助触媒と有機リチウム開始剤との間の反応の可能性を減らすと思われるゆえに好ましい。前供給されるスチレン系モノマーの割合は変化することができるが、通常、反応を遂行するのに用いられるスチレン系モノマー全量の約1重量パーセントである。

【0013】

複数の供給液の供給は、スチレン系モノマーの全量に対する有機リチウム開始剤の量が、好ましくは1から10モル%の範囲、より好ましくは2から5モル%、最も好ましくは2.5から3.5モル%の範囲になるように維持される。

30

【0014】

本発明の方法において複数の反応物を一緒にする場合には、反応混合物の温度を約55以下に保持しながら、供給時間を最少にするべきである。例えば、スチレン供給の約4000ポンドのスケールでは、有機リチウム供給の供給速度は、好ましくは2から10分、より好ましくは5分で、スチレンの共供給（co-feed）は、共供給の開始から測って約2時間未満で、より好ましくは約90分以内で実施するべきである。しかしながら、モノエーテルがメチルt-ブチルエーテルの場合、前述のスケールでの、スチレンモノマー共供給は、好ましくは同時供給の開始から測って約5時間を越えない時間継続する。添付した特許請求の範囲を含む本特許明細書を通して、上記の時間が、本明細書に記載した濃度の範囲を超えてスケールに依存してはならないことには注意すべきである。

40

【0015】

本発明の方法で用いられる反応器は、通常、上部熱交換器を備えている。本方法は、準大気圧以下、大気圧あるいは大気圧以上の圧力で実施することができる。しかしながら、反応を減圧下で、例えば0.1から0.7気圧の範囲内で行うのが好ましく、そうすることで、溶媒が還流され、その結果、高い発熱反応が蒸発によって冷却される。本発明の方法は、酸素の非存在下で行うのが好ましい。したがって、本方法は、例えば窒素又はアルゴンなどの不活性雰囲気下で行うべきである。反応系は本質的に無水であるべきである。これは、有機リチウム触媒を破壊しない少量の水は容認されることを意味するが、実際の観点からみると、反応装置と反応混合物は、合理的に実行可能な限り乾燥状態に保つべきである。

50

【0016】

生成する反応混合物の温度は、公知の方法で、約55の特定の温度以下に保たれる。例えば、反応が行なわれる反応器は、ポンプを含むループを持った外部間接熱交換器を備えたものであることができる。熱交換器自体は、例えばグリコール冷却剤などの適当な冷却剤を備えることができる。反応混合物は、25から50の範囲の温度に保つのが好ましい。供給が終了した後、例えばスチレンモノマーの3000-6000ポンドのスケールを用いた場合は、反応混合物を通常5-10分の間反応温度に保ち、次いで反応混合物を、最初にチャージされた有機リチウムのモル当たり水1.25から10モル、より好ましくは水1.25から5モルの範囲の量の水と接触させて、反応物を冷却し触媒活性を停止させる。本発明の方法に従い水を用いて停止反応を行うと、実質的に全ての生成するポリマーは、プロトン（即ち水素原子）によって停止した1個の末端基を有しているという特徴を持っている。生成する水酸化リチウム塩水和物は、反応混合物を水で、好ましくは有機性：水性の重量比7：1（先に加えた水を考慮に入れた）で、洗うことによりポリマー溶液から分離する。生成した水性層を分離し、ポリマー含有有機層は、エーテル助触媒と飽和炭化水素を脱揮発分処理して除去する。脱揮発分処理は、例えば熱交換器で混合物を予熱し、これを残留溶媒と助触媒がカラムの底部に存在する分離したポリマーの0.5重量%未満になるような条件下で、加熱（200）カラム中に供給することを含む種々の方法で行うことができる。残ったポリマーは、次いで、貯蔵するために、例えばプロモクロロメタンのような適当な溶媒中に溶解してもよい。

10

【0017】

反応停止の他の方法は、ハロゲン化低級アルキル、典型的には1～8個の範囲の炭素原子を有する塩化アルキル又は臭化アルキルを用いることである。ハロゲン化アルキルを用いると、実質的に全てのポリマーがプロトンではなくアルキル基で停止した1個の末端基を有するスチレン系ポリマーを形成することとなる。反応を停止するためにハロゲン化アルキルを用いる場合、有機リチウムに対して化学量論的な量が用いられるべきである。この実施態様の特徴は、製造中に水が添加されないので、反応生成物が実質的に無水のままであることができることである。

20

【0018】

本発明で用いられる飽和炭化水素希釈剤及びエーテル促進剤の量は、変化することができるが、好ましくは、その量は、得られる反応混合物に、スチレン供給の終了時に5～70重量%のスチレン系ポリマーを、より好ましくは40～60重量%のスチレン系ポリマーを含有させるのに十分な量である。

30

【0019】

本発明の他の特に好ましい実施態様では、上述のアニオン重合方法に従って製造したスチレン系ポリマーを、臭素化剤と混合させ、臭素化触媒を実質的に含まない混合物を得、そして触媒量の臭素化剤に供給する。そのようなスチレン系ポリマーの臭素化方法のさらに詳しい技術については、例えば米国特許第5677390号を参照のこと。この特許は、引用することによって本明細書に組み込まれるものとする。

【0020】

本発明の他の特に好ましい実施態様では、上述のアニオン重合方法に従って製造したポリスチレンを、溶液状態で臭素化剤と混合させ、臭素化触媒を実質的に含まない混合物を得、臭素化触媒と関連する液体とを含有する反応器に供給する。ここで、ポリスチレン溶液を形成するのに用いられる溶媒及び触媒に関連する液体は、これら2種の間で約200ppm未満の水を含有しており、臭素化剤は約100ppm未満の水を含有している。このようなポリスチレン臭素化方法の詳しい技術については、例えば米国特許第5852132号を参照のこと。この特許は、引用することによって本明細書に組み込まれるものとする。

40

【0021】

本発明の他の特に好ましい実施態様では、上記のアニオン重合方法に従って製造されたスチレン系ポリマーを、ルイス酸触媒と溶媒量のプロモクロロメタンの存在下で臭素化剤

50

と接触させる。このようなスチレン系ポリマー臭素化方法のさらに詳しい教示については、例えば米国特許第5767203号を参照のこと。この特許は、引用することによって本明細書に組み込まれるものとする。

【0022】

本発明の他の特に好ましい実施態様では、上記のアニオン重合方法に従って製造されたポリスチレン、ブロモクロロメタン溶媒及びルイス酸触媒を、反応容器中に入れ、次いで臭素化剤をこの容器に加える。あるいはまた、ポリスチレンを最初は反応容器中に入れないで、その代わりに、それを、前もってブロモクロロメタン溶媒とルイス酸触媒とを仕込んだ反応容器に、臭素化剤と混合状態で供給する。このようなポリスチレン臭素化方法のさらに詳しい教示については、例えば米国特許第5916978号を参照のこと。この特許は、引用することによって本明細書に組み込まれるものとする。

10

【0023】

本発明の他の特に好ましい実施態様では、上記のアニオン重合方法に従って製造されたポリスチレン、ブロモクロロメタン溶媒及びルイス酸触媒を、反応容器中に入れ、次いで臭素化剤をこの容器に加える。あるいはまた、ポリスチレンを最初は反応容器中に入れないで、その代わりに、それを、前もってブロモクロロメタン溶媒とルイス酸触媒とを仕込んだ反応容器に、臭素化剤と混合状態で供給する。このようなポリスチレン臭素化方法のさらに詳しい教示については、例えば米国特許第5916978号を参照のこと。この特許は、引用することによって本明細書に組み込まれるものとする。

【0024】

20

本発明の他の特に好ましい実施態様においては、臭素化剤を含んで成る第1の流れ、本明細書に記載したようにして製造されたアニオン重合によるスチレン系ポリマーを含んで成る第2の流れ、及び臭素化触媒を含んで成る第3の流れを、そのような流れを密接に混合するミキサーに供給する。このようなスチレン系ポリマーの臭素化方法のさらに詳しい教示については、例えば米国特許第5686538号を参照のこと。この特許は、引用することによって本明細書に組み込まれるものとする。

【0025】

本発明の他の特に好ましい実施態様においては、臭素化触媒と関連する液体とを反応器中に準備し、臭素化触媒と関連する液体の一部を反応器の外側のミキサーに供給し、臭素化剤と本明細書に記載した方法に従って製造されたアニオン重合ポリスチレンの溶液とを、別の流れとして外部ミキサーに供給し、その別の流れは、外部ミキサーに供給されるに先立って、実質的に臭素化触媒を含まない状態であり、ポリスチレン溶液製造用に用いられる溶媒と触媒と関連する液体はそれら2者間で200ppm未満の水を含んでおり、臭素化剤は約100ppm未満の水を含んでいる。このようなポリスチレン臭素化方法のさらに詳しい教示については、例えば米国特許第5852131号を参照のこと。この特許は、引用することによって本明細書に組み込まれるものとする。

30

【0026】

本発明の他の特に好ましい実施態様においては、本明細書に記載されたようにして製造したアニオン重合ポリスチレンを、臭素化剤と混合し、前もってブロモクロロメタン溶媒とルイス酸触媒を加えておいた反応容器中に、供給混合物中の臭素化剤のポリスチレンに対するモル比が1:1~8:1で、供給する。そのようなポリスチレン臭素化方法のさらに詳しい教示については、例えば米国特許第6207765B1号を参照のこと。この特許は、引用することによって本明細書に組み込まれるものとする。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0027】

以下の実施例は本発明を具体的に示すものであり、本発明を限定するものではない。この記述での、ミリオン当たりの部(ppm)で示されている表示は、重量基準である。

【0028】

実施例の操作を行うのに用いられた装置は以下の通りである。

A) 加圧濾過装置。2つのタイプが用いられた。装置1では、P a l l G e l m a n イ

50

ンライン濾過器ホルダー（VWR # 28144 - 506）又はPall Gelman 濾過漏斗（VWR # 28144 - 652）を、1/2インチステンレス管と1/2ボールバルブとを用いて1リットルポンベの底部に取り付けた。濾過漏斗の末端キャップに穴を開け、1/2インチパイプねじ管継手を受け入れるように口を開けた。真空ラインと窒素ラインをポンベの頂上部に備え付けた。試料の濾過は、約800ミリリットルの溶液をポンベ中に真空吸引することによって行った。真空ラインを閉じ、系を窒素で10～37 psiに加圧した。一旦系を加圧して、受器へのバルブをゆっくり開いた。濾紙（Whatman 1004047、Millipore AP20__042__00）、膜（Millipore LCWP__047__00）又は直径約47mmに切断したスクリーン（Spectrum 146__476、148__986、146__510）を濾過手段として用いた。4インチ濾過器カートリッジホルダー（モデル910622 - 040）も濾過実験で用いた。用いた濾過器エレメントはPFT30 - 4UE - M3、PFT10 - 4UE - M3、及びPFT3 - 4UE - M3であった。このホルダーとエレメントとは、便利さのために選択し、シクロヘキサン溶媒により侵されることがわかった。ホルダー中でのOリングシールの膨張は特に悪かった。

【0029】

装置2では、1ガロンミルク缶に窒素ラインとPall Gelman濾過漏斗に供給する1/4インチ移送ラインとを取り付けた（装置1を参照）。装置1と同じ濾過手段を用いた。

B) スチレン添加。スチレンを反応混合物中に手動で量り入れるために、モデル7021 - 24ポンプヘッドを具備したMasterflex LIS蠕動ポンプ（7523 - 40、10～600rpm；7523 - 50、1.6～100rpm）を用いた。スチレン供給ラインは、#14のViton（登録商標）ポリマー配管の1つの脚部により結合された1/8インチのTeflon（登録商標）ポリマー配管の2つの部分で構成された。スチレン供給ポットは、24/40すり合わせジョイントを備えた適切な寸法の三角フラスコであった。デュアルエース（dual ace）#7ねじアダプター（thread adapter）をフラスコに取り付けた。フラスコは、窒素入り口と、デ IPP チューブ（dip tube）として役立つスチレン供給ラインの一方の端とを有していた。重量減少の速度をモニターするために、フラスコを天秤の上に置いた。スチレン供給ラインの他方の端は、1/8インチのステンレス鋼直管部品に繋いだ。この部品を、デュアルエース#7ねじアダプターの1つの側を通過しているTeflonポリマー配管の1脚部分に取り付けた。スチレン供給ラインのその端は、3/8インチTeflon（登録商標）ポリマー配管の1インチ部分を用いて1/4Teflon（登録商標）ポリマー被覆K - タイプ熱電対へ取り付けることにより固定した。

C) n - ブチルリチウム添加。行う作業の大部分において、n - ブチルリチウム（本明細書では「BuLi」とも呼ぶ）を、窒素パージボックス中で適切な寸法の均圧添加漏斗に移した。漏斗は、Teflon（登録商標）ポリマー製ニードルバルブ型ストップコックを具備していた。Teflon（登録商標）ポリマー製配管の9インチ部分は、n - ブチルリチウム溶液の液面直下での添加ができるように、ドリップチップ（drip tip）の端にきちんと取り付けられていた。

【0030】

いくつかの実験の場合には、n - ブチルリチウム溶液を、モデル77390 - 00Teflon（登録商標）ポリマー配管ポンプヘッドを取り付けたMasterflex L / Sポンプを用いて、手動で反応混合物の表面直下に秤量しながら導入した。供給ラインは、真っすぐなSwagelok配管アダプターを用いた、2本の1/4インチTeflon（登録商標）ポリマー配管に接続したポンプヘッド用に特別に設計された6mm外径（77390 - 60）配管部分から構成されている。

【0031】

アニオン重合によるポリスチレンの合成に用いられる一般的反応条件は以下の通りである。

【 0 0 3 2 】

適切な寸法の、完全にジャケットで覆った、5首で、底部にドレインのある、丸底フラスコを他のガラス器具と一緒に、乾燥させ、温かい状態で、窒素雰囲気下に置いた。シクロヘキサンと所望の促進剤とを反応器に供給し、所望の温度に調節した。いくつかの例では、溶媒とスチレンを使用前に活性アルミナ上で乾燥させ、窒素下で扱った。乾燥した溶媒を窒素圧下で1/4インチTeflonポリマー配管を通して反応器に移送した。温度制御のために2つの循環浴を用い、1つは反応器用で種々の温度で使用し、1つは凝縮器用で2~5℃で使用した。スチレンの一部は混合物に前供給し、次いでn-ブチルリチウム添加を開始した。n-ブチルリチウムは0.5~10分の時間に涉って添加した。スチレンは0.5~5時間にわたって供給し、次いで反応混合物を10分間攪拌した後、反応を求電子試薬(通常水)で冷却した。副生物LiOHは、通常製品溶液を水洗いすることにより除去した。水性層のカットは、50~65℃で行った。混合物を丸底フラスコ中で約15%の溶媒濃度までストリッピングし、次いで少量の窒素のバージ下で炉中で210℃に加熱することにより、溶媒をポリマーから除去した。脱揮発分処理された樹脂を、室温まで冷やし、次いで分析及び貯蔵用に粉碎した。実験の説明で提供されていない詳細については、適宜、表の事項を参照されたい。

10

1リットル規模でのシクロヘキサン中での重合

【 実施例 1 】

【 0 0 3 3 】

(比較実施例)

20

スチレン(214g、溶媒表面上に供給)をシクロヘキサン(409g)中で、シクロヘキサン中n-ブチルリチウム16.9重量%の溶液を14.7g使用して重合した。水150gで反応を停止させ、53℃で一夜保持した。水150gで溶液をさらに2回洗浄しGPC分析用に提出した。

【 実施例 2 】

【 0 0 3 4 】

スチレン(199g、溶媒表面上に供給)を、テトラヒドロフラン(27.5g)を含むシクロヘキサン(417g)中で、シクロヘキサン中n-ブチルリチウム16.9重量%の溶液を14.5g使用して重合した。メタノール150gで反応を停止させた。得られた混合物を60℃でメタノール2Lに添加した。ターフィ状(taffy-like)固形物をフラスコから取り除き炉に入れ最終脱揮発分処理を行った。

30

【 実施例 3 】

【 0 0 3 5 】

スチレン(201g、溶媒表面上に供給)を、テトラヒドロフラン(30g)を含むシクロヘキサン(185g)中で、シクロヘキサン中n-ブチルリチウム16.9重量%の溶液を14.6g使用して重合した。n-ブチルリチウム添加の開始時に、制御不可能な発熱が起こり、n-ブチルリチウム添加時を通して、材料がいくらか損失した。水125gで反応を停止させた。有機相を炉に入れ脱揮発分処理を行った。

【 実施例 4 】

【 0 0 3 6 】

40

スチレン(200g、溶媒表面上に供給)を、テトラヒドロフラン(6g)を含むシクロヘキサン(185g)中で、シクロヘキサン中n-ブチルリチウム16.9重量%の溶液を15.7g使用して重合した。水40gで反応を停止させた。有機相を炉に入れ脱揮発分処理を行った。

【 実施例 5 】

【 0 0 3 7 】

スチレン(200g、溶媒表面上に供給)を、テトラヒドロフラン(3g)を含むシクロヘキサン(114g)中で、シクロヘキサン中n-ブチルリチウム16.9重量%溶液を15.7g使用して重合した。水10gで反応を停止させた。有機相を炉に入れ、脱揮発分処理を行った。

50

【 0 0 3 8 】

実施例 1 ~ 5 の観察結果を以下の表 1 に要約する。本表及び以下に述べる全ての表において、特に他の記載のない限り時間は分を表し温度は摂氏度を表す。同様に本表及び続く全ての表において A P S = アニオン重合によるポリスチレン、B u = ブチル、B u L i = n - ブチルリチウム、P D = 多分散性、P S = ポリスチレン、T H F = テトラヒドロフラン、M T B E = メチル - t - ブチルエーテル、M n = 数平均分子量、M w = 重量平均分子量、T g = ガラス転移温度；X p c t = 予想値を表す。

【 0 0 3 9 】

【表 1】

表 1

実施例	1	2	3	4*	5*
溶媒	シクロヘキサン				
Wt% PS	33	31.5	50	50	60
mol% BuLi	1.92	2.03	2.03	2.2	2.2
促進剤	-	THF	THF	THF	THF
モル比	-	10	10	2	1
予想 Mn	5420	5130	5130	4730	4730
実測 Mn	21000	6200	7200	4900	9600
PD	1.4	1	1.2	10 2 峯性	1
前供給スチレン	あり 25%	あり 25%	あり 25%	あり 25%	なし
ジャケット温度 (°C)	54	50	30	10	10-25
内部温度	47	48	28	14	14
最高温度	64	74	制御不能発熱	72	45
最高温度までの時間 (分)	8	0.5	0.5	1.5。BuLiを ゆっくり添加	6-8。THFを 5分で添加
スチレン供給までの時間	20	15	10	6	0
rxn 温度	65	61	50	60	40-45
添加時間	45	50	30	40	35
最終保持時間	30	30	30	30	30
保持温度	50-55	50-55	50-55	50-55	50-55

【 0 0 4 0 】

10

20

30

【表 2】

停止方法	H ₂ O	MeOH	H ₂ O	H ₂ O	H ₂ O
単離方法	MeOH 沈殿	熱 MeOH 沈殿	—	—	共沸蒸留
単離状況	粗い粉末	練りボール	—	—	混合物は 85℃ で沸騰するが 泡立つ
水洗	OK	—	—	—	—
Tg (°C)	93	74	—	—	—
1%重量減少	358	186	—	—	—
5%重量減少	382	370	—	—	—
10%重量減少	390	382	—	—	—
*精製せず					

10

【0041】

テトラヒドロフラン促進剤を用いたシクロヘキサン中における 1 リットル規模でのさらなる処方開発

【実施例 6】

20

【0042】

スチレン (200 g、溶媒表面上に供給) を、テトラヒドロフラン (8 g) を含むシクロヘキサン (168 g) 中で、シクロヘキサン中 n - ブチルリチウム 16 . 9 重量% 溶液を 21 . 5 g 使用して重合した。MeBr 10 g で反応を停止させた。有機混合物を炉に入れ脱揮発分処理を行った。

【実施例 7】

【0043】

スチレン (200 g、溶媒表面上に供給) を、テトラヒドロフラン (9 g) を含むシクロヘキサン (131 g) 中で、シクロヘキサン中 n - ブチルリチウム 16 . 9 重量% の溶液を 21 . 5 g 使用して重合した。水 4 g で反応を停止させ、そして反応色は緩やかに消散した。有機混合物を炉に入れ脱揮発分処理を行った。

30

【実施例 8】

【0044】

スチレン (200 g、溶媒表面上に供給) を、テトラヒドロフラン (8 g) を含むシクロヘキサン (106 g) 中で、シクロヘキサン中 n - ブチルリチウム 16 . 9 重量% 溶液を 22 . 1 g 使用して重合した。48% HBr 7 . 5 g をゆっくり添加して反応を停止させた。有機混合物を炉に入れ脱揮発分処理を行った。

【実施例 9】

【0045】

スチレン (200 g、溶媒表面上に供給) を、テトラヒドロフラン (8 g) を含むシクロヘキサン (107 g) 中で、シクロヘキサン中 n - ブチルリチウム 16 . 9 重量% の溶液を 22 . 1 g 使用して重合した。水 50 g に溶解した 48% HBr 7 . 5 g をゆっくり添加して反応を停止させた。有機混合物を炉に入れ脱揮発分処理を行った。

40

【実施例 10】

【0046】

スチレン (200 g、溶媒表面上に供給) を、テトラヒドロフラン (12 . 5 g) を含むシクロヘキサン (103 g) 中で、シクロヘキサン中 n - ブチルリチウム 16 . 9 重量% の溶液を 22 . 5 g 使用して重合した。水 50 g に溶解した 48% HBr 9 g をゆっくり添加して反応を停止させた。有機混合物を炉に入れ脱揮発分処理を行った。混合物の異なった部分の特性を以下の表 2 に要約する。

50

【 0 0 4 7 】

【 表 3 】

表2

	相分割からの水性相	蒸留有機相	蒸留水性相
THF	0.85%	13.5%	5.17%
シクロヘキサン	~10 ppm	86.5%	~10 ppm
水	99.15%	520 ppm	94.8%

10

【 実施例 1 1 】

【 0 0 4 8 】

スチレン（200 g、溶媒表面上に供給）を、テトラヒドロフラン（13.5 g）を含むシクロヘキサン（96 g）中で、シクロヘキサン中 n - ブチルリチウム 16.9 重量% の溶液を 22.7 g 使用して重合した。水 50 g をゆっくり添加して反応を停止させた。有機混合物を炉に入れ脱揮発分処理を行った。

【 0 0 4 9 】

実施例 6 ~ 11 の結果を以下の表 3 に要約する。

【 0 0 5 0 】

20

【 表 4 】

表3

実施例	6	7	8	9	10	11
Wt% PS	50	55	60	60	59	60
mol% BuLi	3	3	3.09	3.09	3.14	3.09
THF/BuLi	2	2.2	2	2	3	3.15
予想 Mn	3470	3470	3370	3370	3320	3370
実測 Mn ^{ab}	4100 (2700)	3900 (3600)	3600 (3600)	3460	3310	3470
実測 Mw	5400 (5000)	4400 (3900)	4700 (4000)	4090	3720	3860
PD	1.3 (1.9)	1.1 (1.1)	1.3 (1.1)	1.18	1.12	1.11
% Bu 末端基	2.05	1.7	1.72	1.72	1.96	1.82
Tg (°C)	79	83	81	82	73	--
乾燥試薬	no	no	yes	yes	yes	yes
前供給スチレン	あり 10%	あり 10%	あり 5%	あり 5%	あり 5%	あり 5%
内部ジャケット温度 (°C)	25	25	25	25	25	25
内部温度	27	25	25	25	25	25
BuLi 添加時間 (分)	3	3	2	2	3	2
最高温度	45	45	45	43	42	45
最高温度になるまでの 時間 (分)	2	2	1.5	1.5	1	1
rxn 温度	40-50	40-50	40-50	40-50	40-50	40-50
添加時間	35	45	45	40	40	40

30

40

【 0 0 5 1 】

50

【表 5】

最終保持時間	25	20	10	15	10	10
保持温度	55	55	55	55	55	55
反応停止方法	MeBr 10g	H ₂ O 4g	48% HBr 7.5g	48% HBr 7.5g in 50g H ₂ O	48% HBr 7.5g in 50g H ₂ O	50g H ₂ O
水洗	なし	なし	なし	あり	あり	あり
単離方法	溶媒を ストリッピング 、210°C に加熱	溶媒を ストリッピング、 67mm 1時間 210°Cに加熱	溶媒を ストリッピング、 0.5 ~ 5mm 2時間 210°Cに加熱	溶媒を ストリッピング、 1 ~ 5mm 1時間 210°Cに加熱	溶媒を ストリッピング、 200°Cに 2時間加熱	溶媒を ストリッピング、 210°Cに 2時間加熱
単離状況	くもった 淡黄 溶液 及び 製品	混合物は ゆっくり 脱色した。 10°C昇温	4分で 脱色。 15°C昇温	10°C昇温。 清浄層が 55°C で分離	水性物質 55gを回収	水性物質 45gを回収
ppm シクロヘキサン	6600	770	<10	230	8800	5140
ppm Li	7360	2090	809	134	99	--
a) () 内の値は繰り返し測定値である。 b) 太字の値は最新の GPC 法による値。						

【 0 0 5 2 】

テトラヒドロフラン促進剤を用いたシクロヘキサン中における 4 リットル規模での処方開発

【実施例 1 2】

【 0 0 5 3 】

樹脂製のケトル（湯沸し）フラスコにおいて、スチレン（1800 g、溶媒表面上に供給）を、テトラヒドロフラン（149 g）を含むシクロヘキサン（836 g）中で、シクロヘキサン中 n - ブチルリチウム 16 . 9 重量%の溶液を 215 . 5 g 使用して重合した。水 300 g をゆっくり添加して反応を停止させ、そして混合物を脱色するのに 30 分間以上を要した。有機混合物のいくつかの部分の溶媒脱揮発分処理試験のために使用した。

【実施例 1 3】

【 0 0 5 4 】

樹脂製のケトル（湯沸し）フラスコにおいて、スチレン（1810 g、溶媒表面上に供給）を、テトラヒドロフラン（123 g）を含むシクロヘキサン（837 g）中で、シクロヘキサン中 n - ブチルリチウム 16 . 9 重量%の溶液を 219 . 5 g 使用して重合した。MeOH 50 g をゆっくり添加し続いて水 400 g を添加して反応を停止させた。混合物を脱色するのに 30 分間以上を要した。

【実施例 1 4】

【 0 0 5 5 】

スチレン（1520 g、溶媒表面下に供給）を、テトラヒドロフラン（173 g）を含むシクロヘキサン（1150 g）中で、シクロヘキサン中 n - ブチルリチウム 16 . 9 重量%の溶液を 183 g 使用して重合した。水 18 g を添加して反応を停止させ、濾過可能な固形物を得た。混合物を水 1 リットルで 3 回（3 X 1 L、以下このように呼称する）洗浄した。有機混合物を炉に入れ脱揮発分処理を行った。

【実施例 1 5】

【 0 0 5 6 】

スチレン（1780 g、溶媒表面下に供給）を、テトラヒドロフラン（208 g）を含

むシクロヘキサン (1 3 4 0 g) 中で、シクロヘキサン中 n - ブチルリチウム 1 6 . 9 重量 % の溶液を 2 2 1 g 使用して重合した。水 1 4 g を添加して反応を停止させた。混合物を水 3 X 5 0 0 m L で洗浄した。溶媒の一部 (約 1 2 0 0 m L) をストリッピングして得られた有機混合物を炉に入れ脱揮発分処理を行った。

【実施例 1 6】

【 0 0 5 7】

スチレン (1 8 0 0 g、溶媒表面下に供給) を、テトラヒドロフラン (2 1 3 g) を含むシクロヘキサン (1 3 2 0 g) 中で、シクロヘキサン中 n - ブチルリチウム 1 6 . 9 重量 % の溶液を 2 2 4 . 5 g 使用して重合した。水 2 2 . 3 g を添加して反応を停止させた。混合物を水 3 X 5 0 0 m L で洗浄した。溶媒の一部 (約 1 2 0 0 m L) をストリッピングして得られた有機混合物を炉に入れ脱揮発分処理を行った。

10

【実施例 1 7】

【 0 0 5 8】

スチレン (1 8 0 8 g、溶媒表面下に供給) を、テトラヒドロフラン (2 1 0 g) を含むシクロヘキサン (1 3 4 0 g) 中で、シクロヘキサン中 n - ブチルリチウム 1 6 . 9 重量 % の溶液を 2 2 4 g 使用して重合した。水 4 5 0 g を添加して反応を停止させた。混合物を水 2 X 5 0 0 m L で洗浄した。溶媒の一部 (約 1 2 0 0 m L) をストリッピングして得られた有機混合物を炉に入れ脱揮発分処理を行った。

【 0 0 5 9】

実施例 1 2 ~ 1 7 の結果を以下の表 4 に要約する。

20

【 0 0 6 0】

【表 6】

表4

実施例	12	13	14	15	16	17
Wt% PS	60	60	50	50	50	50
mol% BuLi	3.25	3.3	3.3	3.37	3.38	3.38
THF/BuLi	3.5	3	5	5	5	5
予想 Mn	3205	3470	3160	3090	3080	3080
実測 Mn ^{a,b}	3300	3230	3200	3040	3050	3110
実測 Mw	4600	4040	3800	3600	3560	3700
PD	1.4	1.4	1.2	1.19	1.17	1.19
%Bu 末端基	2.15	2.05	2.2	2.14	2.16	2.09
%Bu 末端基 - 計算値	1.75	1.78	1.76	1.82	1.82	1.82
Tg (°C)	--	--	--	76	75	77
前供給スチレン	あり 5%	あり 5%	あり 10%	あり 17%	あり 10-17%	あり 10-17%
スチレン供給	表面上へ	表面上へ	表面下へ	表面下へ	表面下へ	表面下へ
内部ジャケット温度 (°C)	20	25	25	10	7	7
内部温度	21	23	26	10	8	8

30

40

【 0 0 6 1】

【表 7】

BuLi 添加時間 (分)	4	5	2	1	1	1
最高温度	55	52	56	60	52	53
最高温度までの 時間(分)	7	2	2	1	1	1
rxn 温度	60	60	45-55	40-50	40-50	40-50
添加時間	120	120	120	120	110	110
最終保持時間	10	10	10	10	10	10
保持温度	55	55	55	55	55	55
停止方法	H ₂ O 300g	M _e OH 50g	H ₂ O 18g	H ₂ O 14g	H ₂ O	H ₂ O
水洗	あり	あり	あり	あり	あり	あり
単離方法	溶媒を ストリッピング 、210℃ に加熱	溶媒を ストリッピング 、210℃ に加熱	溶媒を ストリッピング、 210℃ に加熱	溶媒をストリッピング、 210℃、20mm Hg で3時間加熱	溶媒を ストリッピング、 190℃、2時間 加熱、次いで 210℃、20mm Hg で3時間	溶媒を ストリッピング、 210℃に加熱
単離状況	混合物を 脱色する のに 30分 を要した	反応停止 のために 水 400g を 加えなけ ればなら なかった	固体を濾過 し次いで 水洗 3×500 mL	非常にゆっくり 固体を沈降させ、 次いで水洗	--	--
ppm シクロヘキサン	7200	4000	9100	2400	4500	1400
ppm Li	--	--	--	147	67	245

【0062】

テトラヒドロフラン促進剤を用いたシクロヘキサン中における4リットル規模での工程開発

【実施例18】

【0063】

スチレン(1800g、溶媒表面下に供給)を、テトラヒドロフラン(126g)を含むシクロヘキサン(1424g)中で、シクロヘキサン中n-ブチルリチウム16.9重量%溶液を223g使用して重合した。水21gを添加して反応を停止させた。次いで混合物の一部450gを水で洗浄し、脱揮発分処理して分析した。残りの溶液から溶媒約1200mLをストリッピングして1クオート瓶に貯蔵した。

【実施例19】

【0064】

スチレン(1889g、溶媒表面下に供給)を、テトラヒドロフラン(134g)を含むシクロヘキサン(1470g)中で、シクロヘキサン中n-ブチルリチウム16.9重量%の溶液を222g使用して重合した。シクロヘキサン73.9に溶解した塩化ヘキシル71を添加して反応を停止させた。次いで混合物の一部450gを水で洗浄し、脱揮発分処理して分析した。残りの溶液はLiCl塩のためにより曇っていた。その塩は0.45ミクロンのフィルターを用いても濾過不可能であった。残留溶液は廃棄した。

【実施例20】

【0065】

スチレン（１８０５ｇ、溶媒表面下に供給）を、テトラヒドロフラン（１２４ｇ）を含むシクロヘキサン（１４８６ｇ）中で、シクロヘキサン中 *n*-ブチルリチウム１６．９重量％の溶液を２２４ｇ使用して重合した。反応を、溶媒を４８～５２で緩やかに還流させる、２４７mmHgの圧力で行った。水２０．７ｇを添加して反応を停止させた。Pall Gelman フィルターホルダーを具備した装置１を使用して、固形物の濾過を数回試みた。いずれの条件でも満足な濾過はできなかった。

【実施例２１】

【００６６】

スチレン（１８０３ｇ、溶媒表面下に供給）を、テトラヒドロフラン（１２７ｇ）を含むシクロヘキサン（１４９５ｇ）中で、シクロヘキサン中 *n*-ブチルリチウム１６．９重量％の溶液を２２５ｇ使用して重合した。反応を、溶媒を４７で緩やかに還流させる、２４２mmHgの圧力で行った。水２１ｇを添加して反応を停止させた。溶液を装置１及び３０、１０、３μmのカートリッジを用いたFilter iteシステムを使用して濾過した。受容できる濾過が、１０及び３μmのフィルターエレメントを用いて達成された。３μmのエレメントを通した場合の流速は１０μmを通した場合に比べてより速く低下したが、より高度の清澄さが達成された。３μmフィルターを通した材料を、大気圧及び約３０mmHgの真空下、２１０でラボWFE中で脱揮発分処理した。発散した溶媒にWFE塔頂を通過させるには、若干の窒素パージが必要であった。

【実施例２２】

【００６７】

スチレン（１８０３ｇ、溶媒表面下に供給）を、テトラヒドロフラン（１３０ｇ）を含むシクロヘキサン（１４８２ｇ）中で、シクロヘキサン中 *n*-ブチルリチウム１６．９重量％の溶液を２２４ｇ使用して重合した。スチレン添加は約５時間かけて行った。水２５０ｇを添加して反応を停止させた。溶媒の一部（約１２００mL）をストリップングして得られた有機混合物を炉に入れ脱揮発分処理を行った。その混合物の異なった部分の特性を表５に要約する。

【００６８】

【表８】

表５

	相分割で得られた 水性相	蒸留有機相	蒸留水性相	APS溶液
THF	0.55%	7.4%	3.3%	1.1%
シクロヘキサン	<10 ppm	92.6%	<10 ppm	21.7%
水	99.34%	<100 ppm	96.5%	--
%APS	--	--	--	77.1%

【実施例２３】

【００６９】

スチレン（１８０３ｇ、溶媒表面下に供給）を、テトラヒドロフラン（１３０ｇ）を含むシクロヘキサン（１４７５ｇ）中で、シクロヘキサン中 *n*-ブチルリチウム１６．９重量％の溶液を２２６ｇ使用して重合した。水２４５ｇを添加して反応を停止させた。次いで混合物を水２×３００mLで洗浄した。溶媒の一部（約１２００mL）をストリップングして得られた有機混合物を炉に入れ脱揮発分処理を行った。

【００７０】

実施例１８～２３の結果を以下の表６に要約する。

【００７１】

【表 9】

表6

実施例	18	19	20 (減圧)	21* (減圧)	22* (長時間反応)	23
Wt% PS	50	50	50	50	50	50
mol% BuLi	3.38	3.38	3.38	3.41	3.39	3.42
THF/BuLi	3	3	3	3	3	3
予想 Mn	3080	3080	3080	3060	3070	3040
実測 Mn	3200	3400	3200	3200	3500	3100
実測 Mw	3300	3500	3400	3400	4100	3300
PD	1.02	1.04	1.04	1.04	1.17	1.05
%Bu 末端基	2.1	4.1	2.33	2.24	2.28	2.06
%Bu 末端基 - 計算値	1.82	--	1.82	1.84	1.83	1.85
%-CH ₂ -O	--	--	0.04	0.02	0.15	0.03
Tg (°C)	77	--	64	73	73	77
前供給スチレン	あり 3.3%	あり 1.7%	あり 5%	あり 1%	あり 10%	あり 10%
スチレン供給	表面下へ	表面下へ	表面下へ	表面下へ	表面下へ	表面下へ
内部ジャケット温度 (°C)	25	25	30	30	30	7
内部温度	25	25	30	30	30	7.4
BuLi 添加時間 (分)	4	8	8	10	2	1
最高温度	45	43	45	45	60	45
最高温度までの 時間 (分)	2	3	1.75	3	1	1
rxn 温度	50	45-50	45-50	45-50	45-50	45-50
添加時間	90	100	90	60	~5 h	120
最終保持時間	10	10	10	10	10	10
保持温度	55	55	55	55	55	55
停止方法	H ₂ O 21g	H ₂ xCl 73g	H ₂ O 21g	H ₂ O 21g	H ₂ O	H ₂ O
水洗	あり	あり	なし	なし	あり 250g	あり 250g
単離方法	溶媒を ストリッピング、 90°C に加熱	溶媒を ストリッピング、 210°C に加熱	溶媒を ストリッピング、 210°C に加熱	WFE 及び 濾過実験	溶媒を ストリッピング、 90°Cに加熱、 次いで 210°C に3時間加熱	溶媒を ストリッピング、 210°Cに3時間 加熱次いで 10mm Hgを 超えて1時間

【 0 0 7 2 】

【表 10】

単離状況	75 重量% 溶液生成	LiCl が 濾過不能	濾過実験	--	水性カットから 225g回収	水性カットから 166g回収
%シクロヘキサン	--	1.0	1.940	@ 760 0.660 @ 36 0.07	0.880	0.060
% THF	--	--	0.050	@ 760 0.020 @ 36> 0.01	0.020	ND
ppm Li	2300	--	30 μ m - 400 10 μ m - 230	10 μ m - 290 3 μ m - 200	870	368

10

【実施例 24】

【0073】

スチレン (1803 g、溶媒表面下に供給) を、テトラヒドロフラン (128 g) を含むシクロヘキサン (1498 g) 中で、シクロヘキサン中 n - ブチルリチウム 16 . 9 重量% の溶液を 224 g 使用して重合した。新たに再生した酸性イオン交換樹脂 (Amberlyst 16, 120 g) で反応の停止を試みた。赤色が消失しなかったので水 20 g を添加した。混合物を 3 X 400 mL の水で洗浄した。脱溶媒の前に、ポリマー溶液から残留樹脂を濾過した。溶媒の一部 (約 1200 mL) をストリッピングして得られた有機混合物を炉に入れ脱揮発分処理を行った。

20

【実施例 25】

【0074】

スチレン (1796 g、溶媒表面下に供給) を、テトラヒドロフラン (126 g) を含むシクロヘキサン (1477 g) 中で、Chemtal からのシクロヘキサン中 n - ブチルリチウム 15 重量% の溶液を 247 g 使用して重合した。水 500 g を添加して反応を停止させた。混合物を 2 X 400 mL の水で洗浄した。溶媒の一部 (約 1200 mL) をストリッピングして得られた有機混合物を炉に入れ脱揮発分処理を行った。

メチル t - ブチルエーテル促進剤を用いたシクロヘキサン中での重合

30

【実施例 26】

【0075】

スチレン (1803 g、溶媒表面下に供給) を、メチル t - ブチルエーテル (152 g) を含むシクロヘキサン (1485 g) 中で、シクロヘキサン中 n - ブチルリチウム 16 . 9 重量% の溶液を 223 g 使用して重合した。水 400 g を添加して反応を停止させた。水を短時間に添加した。すると熱が発生し、そのため、混合物が、ロックアウトポットへの途中全体で泡立ってしまった。混合物を 2 X 400 mL の水で洗浄した。溶媒の一部 (約 1200 mL) をストリッピングして得られた有機混合物を炉に入れ脱揮発分処理を行った。

【実施例 27】

40

【0076】

スチレン (1800 g、溶媒表面下に供給) を、メチル t - ブチルエーテル (154 g) を含むシクロヘキサン (1490 g) 中で、シクロヘキサン中 n - ブチルリチウム 16 . 9 重量% の溶液を 226 g 使用して重合した。水 22 g を 10 分間かけて添加して反応を停止させた。さらに水 (310 g) を水洗のために添加した。溶媒の一部 (約 1200 mL) をストリッピングして得られた有機混合物を炉に入れ脱揮発分処理を行った。

【実施例 28】

【0077】

スチレン (1818 g、溶媒表面下に供給) を、メチル t - ブチルエーテル (154 g) を含むシクロヘキサン (1487 g) 中で、シクロヘキサン中 n - ブチルリチウム 16

50

．9重量％の溶液を230g使用して重合した。スチレンの供給時間は4．8時間であった。水22gを10分間かけて添加して反応を停止させた。さらに水(490g)を水洗のために添加した。溶媒の一部(約1200mL)をストリッピングして得られた有機混合物を炉に入れ脱揮発分処理を行った。

【実施例29】

【0078】

スチレン(1800g、溶媒表面下に供給)を、メチル t - ブチルエーテル(776g)を含むシクロヘキサン(850g)中で、シクロヘキサン中 n - ブチルリチウム16．9重量％の溶液を224g使用して重合した。反応は、混合物の沸点で行った。その沸点は66 であった。水22gを10分間かけて添加して反応を停止させた。さらに水(500g)を水洗のために添加した。溶媒の一部(約1200mL)を、泡が塔頂に達するのを防ぐために注意深くストリッピングした。得られた有機混合物を炉に入れ脱揮発分処理を行った。その際、パン(平なべ)から泡立った。

【0079】

実施例24～29の結果を表7に要約する。

【0080】

【表11】

表7

実施例	24	25 (Chemtal)	26	27	28 (長時間反応)	29(還流)
Wt% PS	50	50	50	50	50	50
mol% BuLi	3.4	3.4	3.38	3.42	3.45	3.38
促進剤 /BuLi	3 THF	3 THF	3 MTBE	3 MTBE	3 MTBE	3 MTBE
予想 Mn	3060	3060	3080	3040	3020	3080
実測 Mn	3270	3190	3300	3290	3310	3000
実測 Mw	3360	3270	3650	3760	4040	3700
PD	1.03	1.02	1.11	1.14	1.22	1.2
%Bu 末端基	2.21	2.04	1.88	1.93	1.80	2.05
%Bu 末端基 - 計算値	1.83	1.83	1.82	1.84	1.86	1.82
%-CH ₂ -O	0.04	0.03	ND	ND	ND	ND
Tg (°C)	74	78	78	80	--	--
前供給スチレン	あり 10%	あり 10%	あり 10%	あり 10%	あり 10%	あり 1%
スチレン供給	表面下へ	表面下へ	表面下へ	表面下へ	表面下へ	表面下へ
内部ジャケット温度 (°C)	7	7	7	7	7	35
内部温度	8.5	7.4	7.7	7.4	7.5	34

【0081】

【表 1 2】

BuLi 添加時間 (分)	1.5	1	0.5	0.5	0.5	4.75
最高温度	45	43	43	43	40	43
最高温度までの 時間(分)	1	1	1.5	1.5	1.5	2
rxn 温度	50	45-50	45-50	45-50	45-50	66
添加時間	120	100	80	160	290	120
最終保持時間	10	10	10	10	10	10
保持温度	55	55	55	55	55	55
停止方法	H ₂ O 21g	H ₂ O 500g	H ₂ O 400g	H ₂ O 21g	H ₂ O 22g	H ₂ O 22g
水洗	あり	あり	あり	あり	あり	あり
単離方法	溶媒を ストリッ ピング、 210℃に 3時間 加熱、 次いで 10mm Hg 未満で 1時間	溶媒を ストリッピング、 210℃に 4時間加熱、 次いで 10mm Hg 未満で 2時間	溶媒を ストリッピング、 210℃に 3時間 加熱、 次いで 10mm Hg 未満で 1時間	溶媒を ストリッピング、 210℃に2時間 加熱、次いで 10mm Hg 未満で 3時間	溶媒を ストリッピング、 210℃に 2時間加熱、 次いで 10mm Hg 未満で 2時間	溶媒を ストリッピング、 210℃に2時間 加熱、次いで 10mm Hg を 超えて2時間
単離状況	酸性樹 脂を用い る停止を 試みた が停止 しなかつ た	--	水の添加 速度が 速すぎて、 混合物が ノックアウ トポットへ の途中で 発泡した	停止用の水を 10 分間かけて 添加すると発泡 問題は起らなかつ た	停止用の 水を 10 分 間かけて 添加すると 発泡問題は起らな かつた	相分離が 不十分であり、 混合物が脱 揮発分処理中 に発泡した
%シクロヘキサン	0.58	0.11	0.08	0.02	0.03	0.58
% THF	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	(MTBE) 0.06
ppm Li	436	176	119	157	--	--

【0082】

テトラヒドロフラン促進剤を用いたその他のシクロヘキサン中での重合

【実施例 30】

【0083】

Bimodal Anionic Polystyrene 及び Solvent Swap Styrene (1802 g、溶媒表面下に供給) を、テトラヒドロフラン (129 g) を含むシクロヘキサン (1487 g) 中で、シクロヘキサン中 n - ブチルリチウム 16.9 重量%の溶液を 224 g 使用して重合した。通常の反応条件を用いて、n - ブチルリチウム 139 g をスチレン 1400 g と反応させた。スチレンの供給はゆっくりと行いそして n - ブチルリチウム溶液 86 g を添加した。スチレンの供給を通常で再び開始して、モノマーの最後の 400 g を添加した。水 21 g を添加して反応を停止させた。さらに水 (478 g) を水洗のために添加した。溶媒の一部 (1409 g) をストリッピングし、そして得られた有機混合物について、MDU リサイクル BCM (MDU re

c y c l e B C M) と溶媒交換を行った。98 の加熱浴を用いながら、B C M 6 1 1 g を反応器の頭部空間を通じて添加した。留出溶媒が回収されなくなった時点(留出物 4 3 0 g) で B C M 8 4 0 g を添加した。再び留出物が回収されなくなった時点(留出物 7 7 3 g) で B C M 3 8 4 g を添加した。留出物の最後の 2 9 8 g を回収した。次いで残留物を B C M 1 3 9 8 g に溶解した。混合物を、溶媒 2 2 8 g を留去することによって乾燥した。A P S 溶液の最終組成は、P S 5 3 . 9 %、B C M 3 5 . 5 %、D B M 9 . 9 %、シクロヘキサン 0 . 6 %、テトラヒドロフラン 0 . 0 5 %、及び水 5 p p m 未満であった。L O W 画分については、M n 計算値は 8 0 0、実測値 6 4 0 であり、P D は 1 . 1 であった。H I G H 画分に対しては、M n 計算値は 4 5 0 0、実測値 4 7 4 0 であり、P D は 1 . 0 であった。ポリマー全体としては、M n は 2 9 0 0、M w は 4 3 0 0 であり、P D

10

【実施例 3 1】

【0084】

(超低-Mw アニオン重合によるポリスチレン)

スチレン(1669 g、溶媒表面下に供給)を、テトラヒドロフラン(380 g)を含むシクロヘキサン(580 g)中で、シクロヘキサン中 n - ブチルリチウム 16 . 9 重量%の溶液を 5 2 9 . 6 g とシクロヘキサン中 n - ブチルリチウム 15 . 1 重量%の溶液を 4 4 0 g との組み合わせを使用して重合した。全ての n - ブチルリチウムをシクロヘキサンに投入して 5 に冷却した。スチレンの供給を開始し、そしてスチレン 6 3 g を混合物に添加した後テトラヒドロフランの供給を開始した。テトラヒドロフランは、添加スチレンの全量が 2 5 0 g の時点(約 3 0 分)で完了する速度で供給した。水 5 0 0 g で反応を停止させた。次いで混合物を 2 X 5 0 0 m L の水で洗浄した。溶媒の一部(約 1 2 0 0 m L)をストリッピングして得られた有機混合物を純粋 B C M で溶媒交換した。98 の加熱浴を用いながら、B C M 全量 3 6 0 0 g を添加し、そのうち 5 0 0 g 部は反応器の頭部スペースを通して添加した。さらに溶媒を、留出速度が極めてゆっくりと開始した時点で添加した。次いで残留物を B C M 2 5 0 3 g に溶解した。混合物を溶媒 3 7 5 g の留去によって乾燥した。A P S 溶液の最終組成は：P S 3 9 . 1 %、B C M 6 0 . 8 %、シクロヘキサン 0 . 0 7 %、テトラヒドロフラン 0 . 0 4 %、及び水 5 p p m 未満であった。M n 計算値は 6 2 0、測定値は 7 3 0 であり、P D は 1 . 3 であった。

20

【実施例 3 2】

【0085】

(オクテンのスチレンとの共重合)

オクテン(200 g)を、テトラヒドロフラン 1 3 3 g を含むシクロヘキサン(1480 g)に添加した。溶液を 30 に加熱し、シクロヘキサン中 16 . 9 重量%の n - ブチルリチウム溶液 2 3 9 g を添加した。混合物は 2 分間で約 3 発熱した。反応時間 1 5 分でスチレン供給(1806 g)を開始した。スチレンを 4 5 分間かけて供給しそして水 5 0 g で反応を停止させた。水 4 5 0 g を水洗のためにさらに添加した。有機相を脱揮発分処理のために 2 1 0 の炉に入れた。計算 M n は 3 2 0 0 であり、実測値は 3 3 3 0 であり、そして P D は 1 . 0 1 であった。

30

【実施例 3 3】

【0086】

(ヘキサン溶媒を用いる重合)

スチレン(1803 g、溶媒表面下に供給)を、テトラヒドロフラン(126 g)を含むヘキサン(1450 g)中で、ヘキサン中 n - ブチルリチウム 23 . 8 重量%の溶液を 1 5 7 g 使用して重合した。反応は、スチレン供給時間 6 0 分間で、約 5 0 で行った。反応を、20 % N a B r 水溶液 5 0 0 g を添加して停止した。水性相を除去し 2 相有機混合物を約 8 0 に加熱した。その混合物は、ストリッピング中、シクロヘキサン溶媒の場合に比較して、より発泡性であることが観察された。溶媒の一部(約 1 2 0 0 m L)をストリッピングして、得られた非常に粘性の有機混合物を脱揮発分処理のために炉に入れた。混合物は脱揮発分処理中パン(平なべ)から発泡した。計算 M n は 3 0 8 0 であり、実

40

50

測値は3230であり、PDは1.03であった。

【実施例34】

【0087】

(装置2におけるCelite 535(登録商標)を用いるFiltration)
実施例18における手法を用いて、スチレン1800gを、テトラヒドロフラン126gを含むシクロヘキサン1450g中でn-ブチルリチウム溶液224gと反応させた。スチレン供給時間は40分間であり、処理時間(cook time)は10分間であった。水31gで混合物を反応停止させた。得られた混合物にCelite 535フィルター助剤70g(〜2重量%)を添加した。混合物を攪拌して1ガロンミルク缶に移した。20μmスクリーンを圧力フィルター漏斗中でCelite 535約10gでプレコートした。有機混合物を約37psiの窒素圧で強制的にスクリーンを通した。混合物はフィルターを非常にゆっくり流れるのみで約20分間で詰まった。スクリーンを50μmに交換して濾過を繰り返した。最初流れは改良されたが、4時間掛かかって濾過できた混合物は1ガロン未満であった

10

【実施例35】

【0088】

(溶媒リサイクル)

スチレン(1800g、溶媒表面下に供給)を、テトラヒドロフラン(130g)を含むシクロヘキサン(1490g)中で、シクロヘキサン中n-ブチルリチウム15.1重量%の溶液を224g使用して重合した。30%NaBr500g(460g回収)を加え反応を停止させた。混合物を他のフラスコに移し210℃に加熱した。回収した溶媒(1786g)を反応器に戻し、溶媒73gを蒸留して混合物を乾燥した。乾燥混合物252gを除去しそしてテトラヒドロフラン40gを添加して溶媒を最終的に調整した。次いでスチレン(1808g)をn-ブチルリチウム溶液230gで重合させた。20%NaBr水溶液300gを添加して反応を停止させた。相分離は良好ではなく48%HBr92g、水100g及びNaBr40gを混合物に添加した(有機相はなおミルク状であったが水性相450gを回収した)。混合物をもう1つのフラスコに移し210℃に加熱した。回収溶媒(1490g)を反応器に戻しそして溶媒75gを留出させて混合物を乾燥した。シクロヘキサン50g及びテトラヒドロフラン30gを添加し最終的に溶媒を調整した。次いでスチレン(1798g)をn-ブチルリチウム溶液224gで重合した。NaBr40%水溶液300gを添加して反応を停止させた。ゼラチン状固形物が観察されたので、48%HBr92gを混合物に添加した(水溶液360gを回収した)。混合物をもう1つのフラスコに移し210℃に加熱した。回収溶媒(1500g)を反応器に戻しそして溶媒75gを留出させて混合物を乾燥した。シクロヘキサン50g及びテトラヒドロフラン30gを添加し最終的に溶媒を調整した。次いでスチレン(1800g)をn-ブチルリチウム溶液225gで重合した。NaBr40%水溶液500gを添加して反応を停止させた。混合物をもう1つのフラスコに移し210℃に加熱した。得られた有機混合物をMDUリサイクルBCMで溶媒交換を行ない、そしてその溶液の一部を臭素化に使用した。

20

30

【0089】

本明細書又は請求項において化学名又は化学式によって参照される成分は、単数でも、複数でも、それらが化学名又は化学的な種類によって参照される他の物質(例えば、他の成分又は溶媒)と接触する前に存在する成分として同定されるものとする。いかなる予備的な化学的变化、変態及び/又は、もしあったとして、反応が得られた混合物又は溶液において生じたとしても、そのような変化、変態及び/又は反応は、本開示に従って必要とする条件下で特定の成分と一緒にすることの自然な結果なので、重要ではない。従って、上記の成分は、所望の操作を行うことに関連して、又は所望の組成物の形成において一緒にされるべき構成要素として同定される。本出願の「請求の範囲」が、物質、成分及び/又は構成要素を現在時制(「を含んで成る」又は「である」)で参照している場合でも、その参照は、それが最初に1種以上の他の物質、成分及び/又は構成要素に、本開示に従

40

50

って、接触され、ブレンドされ、又は混合される直前に存在していた物質、成分及び／又は構成要素に対するものである。物質、成分又は構成要素が、接触、ブレンド、又は混合操作の過程における化学反応又は変化によって元の特質を喪失し得るという事実は、それが本開示に従って、及び、常識及び化学者の通常の技術を適用して行われるならば、本開示及びその「請求の範囲」の真実の意味と実体を正確に理解し評価するためには、全く重要ではない。

フロントページの続き

(72)発明者 クロバカー, ダーク・ダブリュー

アメリカ合衆国ルイジアナ州 7 0 8 1 6 バトンルージュ・サンデイルイツジドライブ 5 1 5 4

(72)発明者 マクスウェル, キンバリー・エイ

アメリカ合衆国ルイジアナ州 7 0 8 0 8 バトンルージュ・アパートメント 3 8 ・カレツジドライブ
2 1 0 0

審査官 久保田 英樹

(56)参考文献 特開 2 0 0 0 - 1 4 3 7 2 5 (J P , A)

特開 2 0 0 1 - 3 2 3 0 1 8 (J P , A)

特開平 0 4 - 0 1 1 6 0 5 (J P , A)

特開 2 0 0 1 - 1 8 1 3 4 5 (J P , A)

特開 2 0 0 3 - 1 6 5 8 0 8 (J P , A)

特開 2 0 0 2 - 1 2 1 3 4 5 (J P , A)

特公平 0 6 - 0 1 7 4 0 9 (J P , B 2)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C08F 2/00-2/60

C08F 12/08

WPI

CAplus(STN)

REGISTRY(STN)