

(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2005-517783

(P2005-517783A)

(43) 公表日 平成17年6月16日(2005.6.16)

(51) Int.C1.⁷

C08G 69/00

C08L 77/00

F 1

C08G 69/00

C08L 77/00

テーマコード(参考)

4 J 001

4 J 002

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2003-569710 (P2003-569710)	(71) 出願人	504114762 シュティヒティング ダッヂ ポリマー
(86) (22) 出願日	平成15年2月20日 (2003.2.20)		インスティテュート
(85) 翻訳文提出日	平成16年10月22日 (2004.10.22)		オランダ国, 5612 エーゼット アイ
(86) 國際出願番号	PCT/NL2003/000129		ントホーフェン, デン ドレッヒ 2
(87) 國際公開番号	W02003/070806	(74) 代理人	100085545 弁理士 松井 光夫
(87) 國際公開日	平成15年8月28日 (2003.8.28)	(72) 発明者	ゲイマンス, レイノード, ヤーブ オランダ国, 7548 ピーエックス エ
(31) 優先権主張番号	02075699.5		ンシェデ, ケイゼルウェヒ 25
(32) 優先日	平成14年2月21日 (2002.2.21)	(72) 発明者	クリグスマン, ヨジエン オランダ国, 7423 ディーダブリュ デヴェンテル, ツワルウェンウェヒ 65
(33) 優先権主張国	歐州特許庁 (EP)		
(31) 優先権主張番号	02078787.5		
(32) 優先日	平成14年9月13日 (2002.9.13)		
(33) 優先権主張国	歐州特許庁 (EP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 1 以上のアミドセグメントを含むコポリマー

(57) 【要約】

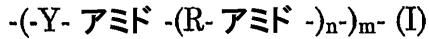
少なくとも 3 のアミド基の平均長さを有しあつ 30 % がその長さにおいて均一であるアミドセグメントを含む新規コポリマーが記載されている。該コポリマーは、120 より上のガラス転移温度、40 未満の $T_m - T_c$ 、および 0.72 より大きい T_g / T_m 値を有する。本発明はさらに、そのようなコポリマーの製造法およびそのようなポリマーを含む生成物、例えばブレンドまたは複合生成物に関する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 I によって表されるコポリマー、

【化 1】



ここで、各アミドは、-N(H)C(O)-または-C(O)N(H)-基を表し、各 R は独立して、アルキレン部分、脂環式部分およびアリーレン部分から成る群から選択され、

n は少なくとも約 2 の数平均値を有し、

m は少なくとも 1 であり、

アミド- (R-アミド-)_n セグメントの少なくとも 30 % が長さにおいて均一であり、

各 Y は堅い鎖セグメントを表し、

該コポリマーのガラス転移温度は 120 より上であり、

T_m - T_c 値は 40 未満であり、

T_g / T_m 比 (ここで、T_g および T_m は単位 K での温度を表す) は少なくとも 0.72 である。

【請求項 2】

n が少なくとも約 3 である、請求項 1 記載のコポリマー。

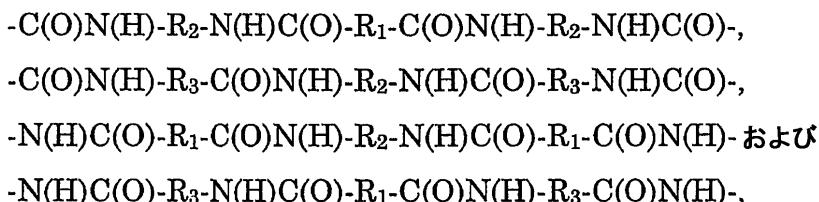
【請求項 3】

アミド- (R-アミド-)_n セグメントの少なくとも 50 %、好ましくは少なくとも 70 % が長さにおいて均一である、請求項 1 ~ 2 のいずれか 1 項記載のコポリマー。

【請求項 4】

アミドセグメント (アミド- (R-アミド-)_n) が下記から成る群から選択される、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項記載のコポリマー、

【化 2】



ここで、各 R₁、R₂ および R₃ は独立して、アルキレンおよびアリーレン部分から成る群から選択される。

【請求項 5】

各 R₁、R₂ および / または R₃ が独立して、C₁ ~ C₂₀ アルキレン部分、C₆ ~ C₂₀ 脂環式部分および C₆ ~ C₂₀ アリーレン部分から成る群から選択される、請求項 4 記載のコポリマー。

【請求項 6】

各 R₁、R₂ および / または R₃ が、C₂ ~ C₈ アルキレン、C₆ ~ C₁₂ 脂環式および C₆ ~ C₁₂ アリーレンから成る群から選択される、請求項 5 記載のコポリマー。

【請求項 7】

各 R₁ が独立して、アジピン酸残基、テレフタル酸残基、イソフタル酸残基およびナフタレン酸残基から成る群から選択される、請求項 5 または 6 記載のコポリマー。

【請求項 8】

各 R₂ が独立して、C₂ ~ C₈ アルキレン部分から成る群から選択される、請求項 6 記載のコポリマー。

10

20

30

40

50

【請求項 9】

Yが、200～40,000g／モル、好ましくは600～20,000g／モル、より好ましくは5,000～20,000g／モルの分子量を有する、請求項1～8のいずれか1項記載のコポリマー。

【請求項 10】

Yが、芳香族ポリエーテル、芳香族ポリスルフィド、芳香族ポリスルホン、芳香族ポリケトン、芳香族ポリエステル、芳香族コポリエステルエーテル、芳香族ポリカーボネート、芳香族ポリフェニレン、芳香族ポリキシリレンおよび芳香族ポリシロキサンならびにこれらのコポリマーから成る群から選択される部分を含む、請求項1～9のいずれか1項記載のコポリマー。

10

【請求項 11】

Yが、延長された1以上の堅い鎖セグメントから成る、請求項1～10のいずれか1項記載のコポリマー。

【請求項 12】

Yが、エステル、ポリエステル、カーボネート、ポリカーボネート、エポキシ、ポリエポキシ、イミドおよび／またはポリイミド基によって延長された1以上の堅い鎖セグメントから成る、請求項11記載のコポリマー。

【請求項 13】

mが少なくとも2、好ましくは少なくとも3、より好ましくは3～6である、請求項1～12のいずれか1項記載のコポリマー。

20

【請求項 14】

コポリマーが少なくとも0.75、好ましくは少なくとも0.77のTg/Tm比（ここで、TgおよびTmは単位Kでの温度を表す）を有する、請求項1～13のいずれか1項記載のコポリマー。

【請求項 15】

コポリマーが透明な物質である、請求項1～14のいずれか1項記載のコポリマー。

【請求項 16】

コポリマーが35未満、好ましくは30未満のTm-Tc値を有する、請求項1～15のいずれか1項記載のコポリマー。

30

【請求項 17】

請求項1～16のいずれか1項記載のコポリマー、およびポリアミド、ポリエステル、ゴムおよび他のポリマーから成る群から選択される1以上の、該コポリマー以外のポリマーを含むブレンド。

【請求項 18】

請求項1～16のいずれか1項記載のコポリマーまたは請求項17記載のブレンド、およびマイカ、カオリン、炭酸カルシウム、ガラス纖維、アラミド纖維、炭素纖維および他の強化フィラーから成る群から選択される少なくとも1の種類の強化フィラーを含む複合物。

【請求項 19】

アミドセグメントが、ジカルボン酸部分、ジアミン部分および／またはアミノ酸部分から溶融重合によって製造される、請求項1～16のいずれか1項記載のコポリマーの製造法。

40

【請求項 20】

テトラアミドジエステル、ジアミン-ジアミドおよびジアミンから成る群から選択される少なくとも1の化合物を含む出発物質が使用される、請求項1～16のいずれか1項記載のコポリマーの製造法。

【請求項 21】

出発物質がアミン官能性Yセグメントを含む、請求項1～16のいずれか1項記載のコポリマーの製造法。

【発明の詳細な説明】

50

【技術分野】

【0001】

本発明は、120より上のガラス転移温度を有する、1以上のアミドセグメントを含むコポリマーに関する。

【背景技術】

【0002】

ポリマー物質の構造物質としての重要性は依然として増加している。そのような用途に適するために、高められた温度での寸法安定性が十分高くあるべきである。アモルファスポリマーは通常、そのガラス転移温度(T_g)まで高い寸法安定性を有する。すなわち、高い温度までの高い寸法安定性が必要とされる状況においてポリマーの使用を可能にするために、上記物質は高い T_g を有するべきである。例えばポリカーボネート(PC)およびポリ(フェニレンエーテル)(PPE)は、その T_g (夫々、約150および約215と高くあり得る)まで高い寸法安定性を有することが知られている。

【0003】

アモルファスポリマーの主な欠点は、低い溶媒耐性である。これは、自動車用途において特に重要である。あるいは、半結晶性ポリマーが使用され得る。それらは良好な溶媒耐性を有するが、それらの T_g は一般にあまり高くない。ほとんどの半結晶性物質は、 T_g / T_m 比に関して2/3規則に従う。その規則は、 T_g と T_m (単位K)との間の比が約2/3であることを示す。例えば、最大の実際の融点(T_m)が300の場合、 T_g は110に過ぎないであろう。高い T_g (>110)は、非常に高い T_m を自動的に意味し、溶融処理中に熱分解の可能性を伴う。高い T_g および高すぎない T_m (従ってより高い T_g / T_m 比)を有するポリマー系は非常に興味深い。いくつかの(コ)ポリマーは高い T_g / T_m 比を有するが、これらの(コ)ポリマーは一般に、結晶状態が悪い。そのようなポリマーはゆっくりかつ低い程度にのみ結晶化する。また、高い T_g / T_m 比の場合、結晶化温度は T_g により接近するので、結晶化温度での溶融粘度がより高い。従って、結晶化速度が低下する[D.W. v Krevelen, Properties of Polymers, Elsevier, アムステルダム、1990, p595]。溶融処理のとき、ゆっくり結晶化するポリマーは、非常に低い結晶化度および小さい溶媒耐性を有する物質を生じる。高い T_g 、高い T_g / T_m 比および溶融物から冷却したときの速い結晶化を有するポリマー系を有することは非常に興味深いであろう。

【0004】

ポリ(フェニレンエーテル)(PPE)、ポリ(フェニレンスルフィド)(PPS)、ポリアリーレート(PAR)およびポリカーボネート(PC)などの高 T_g ポリマーは、溶融処理中に溶融物から結晶化しない。高い T_g および良好な溶媒耐性を有する物質を得るための方法は、これらの物質を半結晶性ポリマーとブレンドすることである。例えば、PCはポリ(ブチレンテレフタレート)と、PPEはポリアミド6.6としばしばブレンドされる。しかし、そうすることによってモルホロジーが複雑になり、アモルファスポリマーの T_g より下でのモジュラスがより低くなるであろう。半結晶性ポリマー相の存在は、第2のより低い T_g (T_g2)および融点を生じさせる。そのようなブレンドの寸法安定性は、最も低い T_g までののみ高い。そのようなブレンド物質の別の欠点は、十分な結晶化度および、良好な溶媒耐性のための適切なモルホロジーを得るために、高い半結晶性ポリマー含量(約40%)が必要であることである。

【0005】

別の方策は、共に混和性である半結晶性物質とアモルファス高 T_g 物質とのブレンドである。混合されたアモルファス相の T_g はそのとき、混合された相を形成する2つのポリマーの T_g の間にある。混合された相の T_g は、両方のポリマーの量に比例して変わる。このようなブレンドは、1つの T_g および1つの T_m および混合されたアモルファス相の T_g までの高い寸法安定性を有する。

【0006】

そのような組み合わせの例は、シンジオタクチックポリスチレン(sPS)およびPP

10

20

30

40

50

E のブレンドである。最近の文献 [S. Duffら、Polymer 42, 991, 2001] にこのブレンドが記載されている。純粋な SPS は、60 % の最大結晶含量および 270 の融点を伴って結晶化することができ、かつ 100 の Tg および 0.68 の Tg / Tm 比を有する。SPS および PPE をブレンドすることによって、アモルファス相 (SPS / PPE) の Tg が、PPE 含量の増加と共に上昇する。しかし、同時に、結晶化度は、PPE 含量の増加と共に低下し、溶融処理中の結晶化は、より高い PPE レベルでは困難である。そこで、ほとんどの用途に関して、このブレンドは、十分に高い Tg および良好な溶媒耐性を有するポリマー系をもたらさない。

【0007】

結晶化された相を含む上記ポリマー系の別の欠点は、それらが透明でないことである。

10

【0008】

速く結晶化することが見出されたコポリマーは、脂肪族ポリエーテルエスチル - ジ - アミドセグメントを有するコポリマーである [R.J. Gaymans and J.L. de Haan; Polymer, 34, 4360, 1993 および M.C.E.J. Niesten, J. Feijen および R.J. Gaymans, Polymer, 41, 2000, 8487]。脂肪族ジアミンおよび芳香族二酸から誘導されるジアミドを有するこれらのコポリマーは良好な溶媒耐性を有する。しかし、11 ~ 28 重量 % のジアミド含量のとき、それらは、低い Tg (-70 ~ -65) および 84 ~ 153 の範囲の融点を有する。脂肪族ポリエーテルおよび完全に芳香族のジアミドのセグメント化コポリマーは、9 ~ 29 重量 % の含量のとき、低い Tg (-70 ~ -58) および 170 ~ 247 の融点を有する。これらの物質は、良好な寸法安定性に欠ける。

20

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明の目的は、少なくとも 120 の Tg を有する新規な高 Tg ポリマーを提供することであり、上記ポリマーは、溶融物から速く結晶化し、そして例えば高温用途での構造物質として使用または構造物質中で使用するための、公知ポリマーに対する代替物として役立ち得る。

【課題を解決するための手段】

【0010】

1 以上の特定のアミドセグメントおよび 1 以上の堅い鎖セグメントを含む特定のポリマーがこの目的を満たすことが見出された。

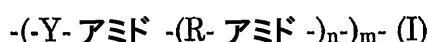
30

【0011】

従って、本発明は、式 I によって表されるコポリマーに関する。

【0012】

【化1】



【0013】

40

ここで、各アミドは、-N(H)C(O)- または -C(O)N(H)- 基を表し、各 R は独立して、アルキレン部分、脂環式部分およびアリーレン部分から成る群から選択され、

n は少なくとも約 2、好ましくは少なくとも約 3、より好ましくは 3 ~ 6 の数平均値を有し、

アミド - (R - アミド -)n セグメントの 30 % ~ 100 %、好ましくは 50 % ~ 100 %、より好ましくは 70 % ~ 100 % が長さにおいて均一であり、

各 Y は堅い鎖セグメントを表し、

m は少なくとも 1、好ましくは少なくとも 2、より好ましくは少なくとも 3、さらにより好ましくは 3 ~ 40、例えば 3 ~ 6 であり、

50

上記コポリマーのガラス転移温度は 120 より上、好ましくは 130 より上、より好ましくは 140 より上であり、

$T_m - T_c$ 値は 40 未満、好ましくは 35 未満、より好ましくは 30 未満であり、 T_g / T_m 比（ここで、 T_g および T_m は単位 K での温度を表す）は少なくとも 0.72 、好ましくは少なくとも 0.75 である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

本発明に従うコポリマーの末端基（式 I には示されていない）は、ポリマーの末端基に適する任意の構造を有し得る。例えば各末端基は独立して、プロトン、ヒドロキシ基、アミン、酸、エステル基、Y のために定義された基および他のポリマー基から成る群から選択され得る。

【0015】

特に断らない限り、用語「アミドセグメント」は、アミド - (R - アミド -)_n セグメントを記載するために使用される。

【0016】

本明細書中で使用される用語「均一性」は、式 I によって定義されるコポリマーにおける、「n」に関して同じ値を有する、すなわち同じ数のアミド基を有するセグメントの数によって決定される最も豊富なアミド - (R - アミド -)_n セグメントの割合を示している。例えば、n がある値「y」に等しいセグメントが最も豊富であり、これらのセグメントが「x %」の割合で存在するならば、アミド - (R - アミド -)_n セグメントの x % が長さにおいて均一である、すなわち言い換えると、均一性は x % である。特に、本明細書において意味される均一性は、¹H - NMR によって決定される均一性の値である（実施例 1 を参照）。

【0017】

明らかに、アミド - (R - アミド -)_n セグメント均一性は、あるいは、¹³C - NMR 、拡散オーダード（Diffusion-ordered）2D NMR 、HPLC 分析、MALDI - TOF マススペクトル分析および GLC - 質量分析などの方法によって決定され得る。

【0018】

堅い鎖セグメント Y は、高い T_g (> 120) をコポリマーに与えるセグメントである。

【0019】

堅い鎖セグメントは、主に、芳香族ポリエーテル、芳香族ポリスルフィド、芳香族ポリスルホン、芳香族ポリケトン、芳香族ポリエステル、芳香族コポリエステルエーテル、芳香族ポリカーボネート、芳香族ポリフェニレン、芳香族ポリキシリレン、芳香族ポリシロキサンおよびそれらのコポリマーから成り得る。堅い鎖セグメント Y は、いくつかの型の単位、例えばエステル、ポリエステル、カーボネート、ポリカーボネート、エポキシ、エポキシポリマー、イミド、ポリイミドなどからの 1 以上によってアミドセグメントに結合され得る。

【0020】

好ましい芳香族ポリエーテルは、米国特許第 4,521,584 号（Heitz ら）、米国特許第 4,677,185 号（Heitz ら）または米国特許第 5,880,221 号（Liska ら）に言及されている芳香族ポリエーテルの群のポリ（フェニレンエーテル）、および特にポリ（2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル）である。好ましい芳香族ポリカーボネートは、米国特許第 4,238,596 号（Quinn）または米国特許第 5,026,817 号（Sakashita ら）に言及されている芳香族ポリカーボネートの群のもの、および特にビスフェノール A に基づくポリカーボネートである。Y は、延長される 1 以上の堅い鎖セグメントから成り得、延長は好ましくは、エステル、ポリエステル、カーボネート、ポリカーボネート、エポキシ、ポリエポキシ、イミド、ポリイミド基による。本明細書中で使用される T_g は、2 mm 厚さのサンプルを使用すること以外は DIN 53445 にしたがって、1 / 分の走査速度で動的機械的分析（DMA）によって測定される損失

10

20

30

40

50

弾性率 G'' が最大値を有するときの温度として定義される。特に断らない限り、より多くの T_g を有するポリマーまたは組成物の T_g を参照するとき、上記 T_g は、転移が、上記で示した動的機械的分析 (DMA) 法によって測定される最も高い損失弾性率 (G'') を有するときの T_g が意味される。

【0021】

DMA (DIN 53445に従う、上記で示した改良法を使用する) によって、ポリマーが流動し始めるときの温度 (T_f) も測定される (すなわち、ポリマーが 0.5 MPa のせん断モジュラスに達するときの温度)。 T_f は通常、 T_m よりも 1 ~ 20 低く、これは、上記の比較的低い走査速度故である。

【0022】

本明細書中で使用される T_m は、20 / 分の走査速度で示差走査熱量法 (DSC) によって測定され得る融点として定義される。ポリマーの場合、 T_m は、最初にサンプルを融点より 20 上に温め、20 / 分で 50 に冷却し、そして 20 / 分で再加熱した後に行われる第 2 加熱走査において決定される。ピーク最大が融点 (T_m) とされる。

【0023】

結晶化の速度 ($T_m - T_c$) は、融点 (T_m) と結晶化温度 (T_c) との差を測定することによって DSC 法を用いて定量化され得る。 T_m は、第 2 加熱走査において 20 / 分の加熱速度を用いて溶融吸熱のピーク最大で決定され、 T_c は、融点より 20 上への第 1 加熱走査の後、20 / 分での第 1 冷却走査において結晶化発熱のピーク最大で決定される。驚いたことに、本発明に従うコポリマーは、40 未満の $T_m - T_c$ 値を有し、この値は、特に、高い T_g / T_m 比を有するポリマーに関しては、著しく低い。比較すると、ポリ(ブチレンテレフタレート)などの速く結晶化するポリマーが 41 の $T_m - T_c$ 値を有し、ポリ(エチレンエレフタレート)などのゆっくり結晶化するポリマーが 76 の $T_m - T_c$ 値を有することが米国特許第 6,011,125 号に報告されている。

【0024】

したがって、本発明は、40 未満、好ましくは 35 未満、より好ましくは 30 未満の $T_m - T_c$ 値を有するコポリマーにも関する。この値が低いほど、結晶化が速い。これは、物質の速い加工処理のために非常に重要である。

【0025】

本発明に従うコポリマーは、コポリマーの少なくとも T_g までは非常に良好な寸法安定性を有することが分かった。本発明に従うコポリマーのモジュラス (例えば G モジュラス) は、 T_g までは高く、これは、 T_g より十分上の温度で非常に望ましい「ゴムプラトー」を示し得る。

【0026】

本発明に従うコポリマーは、良好なメルトフロー挙動および非常に好ましい溶媒耐性、特に炭化水素、塩素化炭化水素、石油、アルコール、エーテル、エステル、ケトンなどの溶媒に対する溶媒耐性を示す。

【0027】

本発明に従うコポリマーは、無機塩の有害な影響に対して良好な耐性を示し、これは例えば、道路に砂を撒くために使用されている塩へのありうる暴露故に、そのようなコポリマーが自動車用途において使用されるときに有利である。

【0028】

本発明に従うコポリマーは透明であることが分かった。これは、半結晶性物質の場合は非常に珍しく、多くの用途において非常に有利である。

【0029】

本発明に従うコポリマーは、例えば押出、射出成形、ブロー成形、紡糸によって十分加工処理可能である。

【0030】

本発明に従うコポリマーは、良好な溶媒耐性を有する。溶媒耐性は、アミドの割合が増加するとき、改善し得る。3 ~ 10 重量 % のアミドセグメント (アミド - (R - アミド -

)_n)を有するコポリマーは、非常に良好な溶媒耐性を有することが分かった。10重量%より多いアミドセグメントを有するコポリマーは、優れた溶媒耐性を有することが分かった。

【0031】

本発明に従うコポリマーは、例えば自動車用途、エレクトロニクス産業(プリント板)、スポーツ用品、および繊維用途のために興味深くあり得る特性を有する。上記コポリマーはまた、ブレンド、例えばポリ(フェニレンエーテル)-ポリアミド(例えば、General Electric Plastics製のNoryl-GTX(商標))およびポリ(フェニレンエーテル)-ポリエステルのブレンドにおける相溶化剤として使用され得る。

【0032】

本発明に従うセグメント化コポリマー、すなわちmが1より大きいコポリマーを用いると、非常に良好な結果が達成された。驚いたことに、本発明に従うそのようなコポリマーの相対的に低い融点にもかかわらず、そしてT_gより上でそのようなコポリマーの適度に高い粘度を仮定すれば、コポリマー中のアミドセグメントを、アミドセグメントの低い含量においてすら、非常に速く結晶化させることができるとも可能であり、そうして寸法的に安定な結晶相が達成されることが分かった。

【0033】

好ましい実施態様では、アミドセグメントの少なくとも大部分が、トリアミドセグメント(n=2)および/またはテトラアミドセグメント(n=3)で形成される。

【0034】

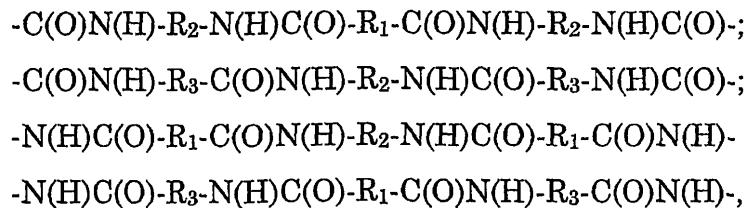
非常に良好な結果が、本発明に従うコポリマーによって達成された。ここで、上記コポリマーは、少なくとも0.72、好ましくは少なくとも0.85、より好ましくは0.77より大きいT_g/T_m(T_gおよびT_mは共にK単位である)比および/またはT_g/T_{f1}(T_gおよびT_{f1}は共に単位Kである)比を有する。

【0035】

本発明に従う非常に適するコポリマーは、アミドセグメント(アミド-(R-アミド-))_nが、下記から成る群から選択されるところのコポリマーである。

【0036】

【化2】



【0037】

ここで、各R₁、R₂およびR₃は独立して、アルキレン、脂環式およびアリーレン部分から成る群から選択される。

【0038】

好ましくは、R₁、R₂および/またはR₃の少なくとも大部分が独立して、C₁~C₂₀アルキレン、C₆~C₂₀脂環式部分およびC₆~C₂₀アリーレン部分から成る群から選択される。非常に好ましい部分は、C₂~C₈アルキレン、C₆~C₁₂脂環式およびC₆~C₁₂アリーレンである。

【0039】

好ましい実施態様では、R₁の少なくとも大部分が独立して、アジピン酸残基、テレフタル酸残基、イソフタル酸残基およびナフタレン酸残基から成る群から選択される。

【0040】

非常に適するのは、アルキレン部分の少なくとも大部分が直鎖状アルキレン部分、例え

10

20

30

40

50

ば直鎖状 $C_1 \sim C_{20}$ アルキレン、好ましくは直鎖状 $C_2 \sim C_8$ アルキレンであるところのコポリマーである。

【0041】

Yセグメントは、最初に製造され得、または共重合中に製造され得る。上記セグメントは、いくつかの型の単位、例えばエステル、ポリエステル、カーボネート、ポリカーボネート、エポキシ、エポキシポリマー、イミドおよびポリイミド、によってアミドセグメントに結合され得る。官能基を有するこれらのYセグメントは、最初に製造され得、または共重合プロセス中に形成され得る。また、高分子量ポリマーYおよびジアミドを用いて重合を開始し、そして相互反応によってアミドセグメントを組み入れることも可能である。非常に良好な結果が、セグメントYの少なくとも大部分が200～40,000 g / モルの分子量を有するところのコポリマーによって達成された。非常に好ましい実施態様では、セグメントYの少なくとも大部分が、600～20,000、より好ましくは600～12,000 g / モルの範囲の分子量を有する。

【0042】

本発明に従うコポリマーの分子量は、その意図される使用に依存して、広い範囲から選択され得る。例えば、コポリマーの数平均分子量(M_n)が1,000 g / モル～100,000 g / モルの範囲であり得る。好ましくは、 M_n が約2,000 g / モル～50,000 g / モルである。本明細書で定義される分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフ法に基づき、基準としてポリスチレンを使用する。

【0043】

本発明に従うコポリマーは、原則として、任意の方法で製造され得る。例えばアミド- $(R - \text{アミド} -)_n$ セグメントは、縮合反応において、例えば二酸をジアミンと反応させることにより、ポリアミノ酸を反応させることにより、またはアミノ酸を二酸またはジアミンと反応させることにより製造され得る。こうして、 n が典型的には2～6であるところのアミドセグメントを1より多く有するアミドセグメントを用いて形成される。コポリマーは、アミドセグメント含有出発物質、および反応性基を有するYセグメントを反応させることによって製造される。好ましい実施態様では、アミド- $(R - \text{アミド} -)_n$ セグメントを有する出発物質が最初に製造され、次いでセグメントYを提供する化合物を用いてコポリマーが形成される。これは、アミドセグメントの長さの高い均一性を有するコポリマーを得るための可能性を与える。例えば、エステル末端基を有するテトラアミドセグメント($n = 3$)が、ヒドロキシル末端基を含むYセグメントと反応され得る。

【0044】

アミドセグメント含有出発物質と反応性基を有するYセグメントとの間の反応は、適する触媒、例えばアミドセグメント出発物質を特定のYセグメントと結合させるために通常使用されるもの、例えば、ポリエステル、ポリアリーレートおよびポリカーボネート合成のために使用される、Ti(i-O-アルキル)、酢酸亜鉛、酢酸カルシウム、酸化アンチモン、ランタンアセチルアセトネートなどの触媒、の存在下で行われ得る[例えば、Comprehensive Polymer Science, G. Allanら、Pergamon press Oxford, 1989, Chapters 17, 18, 20を参照]。

【0045】

重合は一定温度で行われ得る。また、揮発性出発物質をそれらが反応する前に失わぬために、重合中に温度を変えること、例えば温度を段階的に高めること、も可能である。溶融重合では、温度が典型的にはポリマーの融点より少なくとも10℃上、好ましくは少なくとも20℃上である。分子量をさらに高めるために、固体状態での後縮合が用いられる。

【0046】

別の好ましい実施態様では、アミドセグメントが、最終の長さよりも短いアミド長さを有する出発物質を使用して重合中に形成される。より短いアミドセグメントは、より容易に製造され、かつより低い融点を有する。例えば、アミン末端基を有するジアミドは、エステル末端基を有する(または生じる)化合物Yと反応され得る。反応中に、テトラアミ

10

20

30

40

50

ドセグメントが形成される。適する二酸、ジアミン、アミノ酸の例は夫々、 $\text{HOOC}-\text{R}_1-\text{COOH}$ 、 $\text{H}_2\text{N}-\text{R}_2-\text{NH}_2$ 、 $\text{H}_2\text{N}-\text{R}_3-\text{COOH}$ である。ここで、 R_1 、 R_2 および R_3 は夫々、上記で定義した通りである。重合中に全アミドセグメントを製造する、すなわち、ジアミン、アミノ酸、二酸、ジエステルなどから出発することすら可能である。

【0047】

本発明に従うコポリマーは、低分子量および高い官能性を有するPPEセグメントから製造され得る。この種のPPEコポリマーは、モノマーからの合成によって得られ得る[W. Risse, W. Heitz, Makromol Chem., 186, 1835, 1985]か、コポリマーの再分配反応によって得られ得る[H.A.M. van Aert, R.W. Benderbosch, M. van Genderen, P.J. Lemstra, E.W. Meijer, J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem., A32, 515, 1995]。

10

【0048】

本発明に従うコポリマーは、そのまで、または1以上のフィラー、纖維、着色剤、韌性付与剤、酸化防止剤、および/またはポリマー物質において典型的に使用される他の添加剤をさらに含む組成物中で使用され得る。

【0049】

コポリマーはまた、未変性ポリマー、例えば堅い鎖セグメントYのために定義された1以上の基から本質的に成るポリマー、を含みおよび/またはそれとブレンドされ得る。

【0050】

本発明に従うコポリマーはまた、1以上の他のポリマー、例えばポリアミド、ポリスチル、およびゴム化合物またはそれらの組み合わせ、とのブレンドにおいて非常に適切に使用され得る。

20

【0051】

本発明はさらに、本発明に従うコポリマーを、所望により他のポリマーと共にブレンドの形態で含む複合物に関する。好ましくは本発明に従う複合物が、アミドセグメントの少なくとも大部分がトリアミドおよび/またはテトラアミド(すなわち、夫々 $n = 2$ 、 $n = 3$)であるところの本発明に従うコポリマーを含む。

【0052】

特に適するのは、本発明に従うコポリマーを強化フィラー、例えばマイカ、カオリン、炭酸カルシウム、ガラス纖維、アラミド纖維、炭素纖維などと共に含む複合物である。

30

【0053】

本発明を以下の実施例によってさらに説明する。

【実施例1】

【0054】

テトラアミドビスマチルエステル-ジ(ヘキサメチレンテレフタルアミド)(T6T6T-ジメチル)およびポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)(PPE)セグメントを有するセグメント化コポリマーを重縮合反応において製造した。

【0055】

T6T6T-ジメチルセグメントを2工程で以下のように製造した。最初に、ジメチルテレフタレートおよび過剰の1,6-ジアミノヘキサンから溶融反応においてジ-(6-アミノヘキシル)テレフタルアミド6T6-ジアミンを製造した。次の工程で、6T6-ジアミンを過剰のメチルフェニルテレフタレート(MPT)と反応させて生成物T6T6T-ジメチルを得た。上記重合のために、テレフタル酸メチルエステル末端基(Z-PPE-Z)を有するPPEセグメントが使用された(欧州特許出願第01201559.0号に記載されている)。上記PPEセグメントは、GE Plasticsから得たPPO-803(商標)から製造された。PPO-803(商標)は、11,000g/molのMnおよび75μmolOH/gを有する。これは、0.8のOH末端基官能性に相当する。上記ポリマーの固有粘度はフェノール/1,1,2,2-テトラクロロエタンの1:1(モル比)混合物中で0.1g/dlの濃度で25で、毛管ウッペローデ(ASTM D446)を使用して決定された。1B.¹H NMRスペクトルは、溶媒としてトリフルオロ酢酸(TFA)を使用して300MHzでブルカーアク250スペクトロメーター上に記録さ

40

50

れた。フェノール性OH濃度は、滴定によって決定された。動的機械的分析(DMA)試験のためのサンプル(70×9×2mm)が、Arburg Hマニュアル射出成形機上で作製された。使用前に、サンプルを減圧オープン中で70で一夜乾燥させた。約1Hzの周波数でのMyrenne ATM3揺れ振子を使用して、貯蔵弾性率G'および損失弾性率G''の値を温度の関数として測定した。ガラス転移温度(Tg)として、損失弾性率G''が最大値を有するときの温度を採った。流れ温度(Tf1)は、貯蔵弾性率G'が0.5MPaに達したときの温度として定義された。流れ温度は一般に、DSCによって決定される融点(Tm)より1~20下である。ゴムプラターの貯蔵弾性率は、Tg+40で決定される。

【0056】

10

アミド含量は、-(-Y-アミド-(R-アミド-)_n-)_m-中の-R-アミド-_n-含量に基づいて計算される。

【0057】

20

ジ-(6-アミノヘキシル)テレフタルアミド(DAHTまたは6T6-ジアミン)は、38.8gのジメチルテレフタレート(DMT)(0.20モル)および139gの1,6-ジアミノヘキサン(1.2モル)で充填された、窒素入口および還流冷却器を有する1リットル攪拌丸底フラスコ中で作られた。混合物を120に加熱し、その温度で2時間保持した。80で透明な溶液が形成され、メタノールが沸騰し始めた。120の温度に到達したとき、析出によって反応混合物の固化が生じた。2時間後、500mlのm-キシレンを添加し、混合物を15分間攪拌した。懸濁物を熱ガラスフィルターを用いてろ過し、沸騰トルエンによって洗浄した。生成物をトルエンで洗浄した。収率は91%であった。生成物の均一性は70%であった(3.69ppmでのアミド側のメチレンプロトンおよび3.31ppmでのアミン側のメチレンプロトンからの¹HNMRによって決定)。比[3.69でのメチレンアミド側/3.31でのメチレンアミン側](R_{3.69/3.31})は6T6に関しては1.0であり、6T6T6に関しては2.0であった。均一性は、[2-(R_{3.69/3.31})×100%]によって近似された。融点は170であった。

20

【0058】

30

6T6T6-ジメチルは、7.24gの6T6-ジアミン(0.02モル)、20.5gのメチルフェニルテレフタレート(MPT)(0.08モル)および400mlのn-メチルピロリドン(NMP)で充填された、窒素入口および還流冷却器を有する1リットル攪拌丸底フラスコ中で作られた。混合物を120に温め、その温度で16時間保持した。冷却後、析出した生成物をガラスフィルターでろ過し、NMP、トルエンおよびアセトンで洗浄した。収率は70%であった。均一性は80%であった(7.93~7.98ppmでのアミド側のテレフタリックプロトンおよび8.28ppmでのテレフタル酸エステル側のプロトンの積分から¹HNMRによって決定)。比[アミド側のテレフタリックプロトン/テレフタル酸エステル側](R_{7.93-7.98/8.28})は6T6T6に関しては2.0であり、T6T6T6T6に関しては3.0であった。T6T6Tの均一性は、[3-(R_{7.93-7.98/8.28})×100%]によって近似された。DSCによって測定された融点は293であった。

40

【0059】

Z-PPE-ZをPPO-803(商標)から、テトラメチルビスフェノールAによる再分配、続くメチルクロロカルボニルベンゾエート(MCCB)による末端基変性によって合成した。40gのPPO-803(商標)が60で400mlのトルエンに溶解される。次いで、4g(14ミリモル)のテトラメチルビスフェノールA(TMMPA)が添加された。反応は、0.40g(1.7ミリモル)のテトラメチルジフェノキノン(TMDPQ)の添加によって開始された。2時間の反応時間後、温度を70に上げ、合計OH濃度(PPE、TMMPAおよびTMDPQの合計)に対して1.5倍過剰のMCCB(50ミリモル、10g)が添加された。30分後、1.5倍過剰(MCCBに対して)のトリエチルアミンがゆっくり添加された。3時間後、反応混合物が10倍過剰のメタ

50

ノール中で析出された。析出したポリマーを濾取し、メタノールで洗浄し、減圧オープン中で50℃で乾燥した。収率は約95%であった。生成物はZ-PPE-Zと呼ばれ、2950g/molの分子量および約575μモルのOCH₃/gを有する。他の分子量および官能性のZ-PPE-Zが同様に使用された。

【0060】

Z-PPE-Z、ドデカンジオール(C12)およびT6T6T-ジメチルからポリマーが製造された。重合反応は、窒素入口および機械的攪拌機を有する50mlガラス反応器中で行われた。10gのZ-PPE-Z(5.75ミリモルのOCH₃)、ドデカンジオール(1.16g、5.75ミリモル)、T6T6T-ジメチル(1.97g、2.88ミリモル)、20mlのNMPおよび触媒溶液(0.58mlの、m-キシレン中の0.05M Ti(i-OCH₃)₄)を含む反応器が乾燥窒素流下、油浴中で180℃に加熱された。次いで、温度が段階的に高められた。すなわち、180℃で30分、220℃で30分、250℃で60分および280℃で60分であった。次いで、30分の間、残りのNMPを留去するために圧力が注意深く低下され(大気圧からP<20mba^h)、次いで60分間、さらに低下された(P<1mba^h)。低圧は、縮合生成物の蒸発を助け、それによって分子量を増加させる。反応混合物は透明な液体であった。最後に、低圧を維持しながら、容器をゆっくり室温に冷却させた。冷却されたとき、ポリマー塊が反応器から取り出され、そして小さい粒子に粉碎された。生成物は、0.39dl/gの固有粘度を有していた。

【0061】

種々の量のT6T6Tを有するコポリマーが、T6T6T-ジメチルおよびドデカンジオール(C12)の量を変えることによって作られた。それらの生成物は、0.3~0.6dl/gの固有粘度を有する。コポリマーの特性を表1に示す。

【実施例2】

【0062】

実施例1の手順が、種々のジオール、すなわちエチレングリコール(C2)、1,6-ヘキサンジオール(C6)、C36-ジオール(Uniquema(オランダ国ゴーダ)によって供給されたC36の二量化された脂肪酸ジオール)および1000g/mol(P1000)のポリ(テトラメチレンオキシド)(PTMO)を使用して繰り返された。これらのコポリマーの特性を表1に示す。

【0063】

比較例A

T6T6T-ジメチルを含まない、Z-PPE-Zおよび種々のジオール(1,12-ドデカンジオール、C36-ジオール(Uniquema(オランダ国ゴーダ)によって供給されたC36の二量化された脂肪酸ジオール)および種々の鎖長(1000および2000g/mol)のポリ(テトラメチレンオキシド)(PTMO)(P1000およびP2000))のコポリマーが、実施例1の手順に従って製造された。これらのポリマーの特性を表1に示す(CE1~4)。

【実施例3】

【0064】

実施例1~2と同様にして、T6T6T-ジメチルの代わりにビスマチルエステル-ジ(テトラメチレンテレフタルアミド)(T4T4T-ジメチル)が使用された。T4T4Tを有するポリマーは、比較的高い融点を有する。得られるポリマーの特性を表1に示す。

【0065】

T4T4T-ジメチルは、T6T6T-ジメチルのための手順(実施例1)に従って作られた。ジ-(4-アミノブチル)テレフタルアミド(4T4-ジアミン)は、ジメチルテレフタレートおよび1,4-ジアミノブタンから溶融反応において作られた。T4T4T-ジメチルは4T4-ジアミンおよびMPTから作られた。

【0066】

10

20

30

40

50

4 T 4 - ジアミンは 38.8 g の D M T (0.20 モル) および 106 g の 1,4 - ジアミノブタン (1.2 モル) で充填された、窒素入口および還流冷却器を有する 1 リットル攪拌丸底フラスコ中で作られた。混合物を 100 に加熱し、その温度で 2 時間保持した。80 で透明な溶液が形成され、メタノールが沸騰し始めた。3 時間後、500 ml の m - キシレンが添加され、混合物が 15 分間攪拌された。懸濁物が熱ガラスフィルターによって濾過され、沸騰トルエンによって洗浄された。生成物をトルエンで洗浄した。収率は 93 % であり、均一性は 70 % であった。

【0067】

T 4 T 4 T - ジメチルは、6.12 g の 4 T 4 - ジアミン (0.02 モル)、20.5 g の M P T (0.08 モル) および 400 ml の N M P で充填された、窒素入口および還流冷却器を有する 1 リットル攪拌丸底フラスコ中で作られた。混合物を 120 に温め、その温度で 16 時間保持した。冷却後、析出した生成物をガラスフィルターで濾過し、N M P、トルエンおよびアセトンで洗浄した。収率は 85 % であり、均一性は 80 % であった。D S C によって測定した融点は 340 であった。

【実施例 4】

【0068】

実施例 1 の重合のための手順が、> 95 % の均一性を有する T 6 T 6 T - ジメチルを使用して繰り返された (表 1)。

T 6 T 6 T - ジメチルの均一性が、より高い均一性を有する 6 T 6 - ジアミンを使用することによって改善され得る。6 T 6 - ジアミンの均一性は、n - ブチルアセテートからの再結晶 (15 g / リットル、110) によって > 95 % に改善された。再結晶後の融点は 180 であった。この 6 T 6 - ジアミンから合成された T 6 T 6 T - ジメチルは > 95 % の均一性および 303 の T_m (D S C によって測定) を有していた。この T 6 T 6 T および P P E セグメントによる重合は実施例 1 と同様であった。そうして得られたポリマーは、0.5 の固有粘度、185 の T_g、269 の T_{f1}、272 の T_m、250 の T_c およびしたがって 0.84 の T_g / T_m、0.85 の T_g / T_{f1} および 21 の T_m - T_c を有していた。T_g / T_m は高く、T_g / T_{f1} はほぼ同じ値を有する。T_m - T_c は非常に低い値 (21) を有し、これは、公知の速く結晶化するホモポリマーの T_m - T_c 値よりはるかに低い。

【実施例 5】

【0069】

モノモーダル分子量分布を有する Z - P P E - Z を製造した。実施例 1 の Z - P P E - Z の合成法に従った。反応後、175 ml のメタノールを添加して高分子量画分を選択的に析出させた。濾過後、10 倍過剰のメタノール中での濾液の析出によって、モノモーダル低分子量画分が得られた。実施例 1 の重合手順が、モノモーダル Z - P P E - Z を使用して繰り返された (表 1)。

【実施例 6】

【0070】

P P E - 2 O H およびビスフェニルエステル - ジ (ヘキサメチレンテレフタルアミド) T 6 T 6 T - ジフェニルに基づくセグメント化ポリマーが製造された。

【0071】

40 g の P P E が 60 で 400 ml のトルエンに溶解された。次いで、4 g (1.4 ミリモル) のテトラメチルビスフェノール A (T M B P A) が添加された。0.40 g のテトラメチルジフェノキノン (T M D P Q) (1.7 ミリモル) の添加によって反応が開始された。3 時間後、反応混合物が、10 倍過剰のメタノール中に析出された。析出したポリマーを濾取し、メタノールで洗浄し、減圧オープン中で 50 で乾燥させた。収率は 94 % であった。生成物は P P E - 2 O H と呼ばれ、450 μ モル O H / g および約 350 g / モルの分子量を有していた。

【0072】

ビスフェニルエステル - ジ (ヘキサメチレンテレフタルアミド) T 6 T 6 T - ジフェニ

10

20

30

40

50

ルが、7.24 g の 6 T 6 - ジアミン (0.02 モル) (実施例 4)、38 g のジフェニルテレフタレート (DPT) (0.12 モル) および 400 ml の NMP で充填された、窒素入口および還流冷却器を有する 1 リットル攪拌丸底フラスコ中で作られた。混合物を 120 に温め、その温度で 16 時間保持した。冷却後、析出した生成物をガラスフィルターで濾過し、NMP、トルエンおよびアセトンで洗浄した。収率は 74 % であり、均一性は 70 % であった。NMP からの再結晶 (15 g / 400 ml、120 で溶解) によって均一性が > 95 % に改善され、融点はそのとき、316 であった。

【0073】

PPE-2OH および再結晶された T6T6T-ジフェニルからポリマーが製造された。重合反応は、窒素入口および機械的攪拌機を有する 50 ml ガラス反応器中で行われた。10 g の PPE-2OH (4.50 ミリモル OH)、T6T6T-ジフェニル (1.82 g、2.25 ミリモル) および 20 ml の NMP を含む反応器が、油浴中で 180 に加熱された。30 分の反応時間後、温度が 250 に上げられ、さらに 30 分後に 1 時間の間、280 に上げられた。次いで、60 分の間、NMP を留去するために圧力が注意深く低下され (P < 20 mbar)、次いで 60 分間、さらに低下された (P < 1 mbar)。反応混合物は透明な液体であった。最後に、低圧を維持しながら、容器をゆっくり室温に冷却させた。生成物は、0.33 dl / g の固有粘度を有していた (表 1)。

10

【実施例 7】

【0074】

PPE-2OH、DPT および 6 T 6 - ジアミンに基づくセグメント化ポリマー (均一性 > 95 %) を製造した。

20

【0075】

重合反応は、窒素入口および機械的攪拌機を有する 50 ml ガラス反応器中で行われた。10 g の PPE-2OH (4.50 ミリモル OH)、6 T 6 - ジアミン (0.81 g、2.25 ミリモル)、DPT (1.43 g、4.50 ミリモル) および 20 ml の NMP を含む反応器が、油浴中で 140 に加熱された。次いで、温度が段階的に高められた。すなわち、140 で 2 時間、180 で 30 分、250 で 30 分および 280 で 30 分であった。次いで、30 分の間、残りの NMP を留去するために圧力が注意深く低下され (P < 20 mbar)、次いで 60 分間、さらに低下された (P < 1 mbar)。反応混合物は透明な液体であった。最後に、低圧を維持しながら、容器をゆっくり室温に冷却させた。生成物は、0.31 dl / g の固有粘度を有していた (表 1)。

30

【0076】

【表1】

表 1: PPE/TxTxT/ジオールポリマーの特性

実施例	TxTxT の型	ジオール	Z-PPE- Z [g/モル]	TxTxT [重量 %]	η_{inh} [dL/g]	T _g [°C]	G' プロトー [MPa]	T _n [°C]	T _g /T _{f1*} [-]	溶媒 耐性 +
実施例1										
1.1	T6T6T	C12	3300	8.7	0.39	185	10	275	0.8	1
1.2	T6T6T	C12	3500	7.3	0.45	185	5	264	0.85	1
1.3	T6T6T	C12	3500	5.9	0.49	185	2	262	0.85	2
実施例2										
2.1	T6T6T	C2	3500	8.2	0.32	185	1	265	0.85	1
2.2	T6T6T	C6	3500	8.2	0.32	185	3	264	0.85	1
2.3	T6T6T	C36	3000	9.0	0.39	135	5	275	0.74	1
2.4	T6T6T	P1000	3300	6.5	0.54	広い	広い	255	-	2
比較例 A (CE)										
CE1	-	C12	3300	0	0.33	175	np	190	np	3
CE2	-	C36	3300	0	0.43	155	np	180	np	3
CE3	-	P1000	3300	0	0.48	120	np	160	np	3
CE4	-	P2000	3300	0	0.51	-	np	115	np	3
実施例3										
3.1	T4T4T	C12	3300	8.0	0.31	180	4	>300	<0.79	1
3.2	T4T4T	C36	2800	7.6	0.38	135	2	>300	<0.74	1
3.3	T4T4T	P1000	3300	5.9	0.52	広い	広い	130	-	2
実施例4										
4.1	T6T6T	C12	3500	9.4	0.50	185	6	269	0.8	1
実施例5										
5.1	T6T6T	C12	2500	10.0	0.36	150	2.5	235	0.83	1
実施例6										
6.1	T6T6T	ジオールなし	3500**	6.6	0.33	190	1	290	0.82	1
実施例7										
7.1	T6T6T	ジオールなし	3500**	6.6	0.31	185	1.5	265	0.85	1

np : 存在しない

- : 測定不可

*: T_g/T_{f1} は T_g/T_m とほぼ同じ値を有する。実施例4参照

**: Z-PPE-Z の代わりに PPE-2OH が使用された。

+: 溶媒耐性 (クロロホルム中で 24 時間) : 1, 攻撃されにくい; 2, 部分的に攻撃される; 3, 完全に溶解される

【実施例8】

【0077】

T6T6T-ジフェニル (実施例6の手順に従う) から出発して、ポリカーボネートおよびテトラアミドジエステルに基づくセグメント化ポリマーを製造した。一例として、ポリカーボネートおよび10重量% T6T6Tに基づくポリマーを示す。

【0078】

重合反応は、窒素入口および機械的攪拌機を有する 50m³ガラス反応器中で行われた。ビスフェノールA (5.06g、22.2ミリモル)、ジフェニルカーボネート (4.54g、21.2ミリモル)、T6T6T-ジフェニル (0.81g、1ミリモル) および20m³のNMPを含む反応器が、油浴中で180に加熱された。次いで、温度が段階的に高められた。すなわち、180で30分、220で30分、250で30分および280で60分であった。次いで、60分の間、残りのNMPを留去するために圧力が注意深く低下され (P < 20 mbar)、次いで60分間、さらに低下された (P

10

20

30

40

50

< 1 mbar)。反応混合物は透明な液体であった。最後に、低圧を維持しながら、容器をゆっくり室温に冷却させた。生成物は、150 のTg、260 の流れ温度および190 で5 MPaのG'を有していた。

【実施例9】

【0079】

T6T6T-ジフェニル(実施例6)および高分子量ポリカーボネートから出発して、ポリカーボネートおよびテトラアミドジエステルT6T6Tに基づくセグメント化ポリマーを製造した。

【0080】

重合反応は、窒素入口および機械的攪拌機を有する50mlガラス反応器中で行われた。10gのポリカーボネート、1.29gのT6T6T-ジフェニルおよび20mlのNMPを含む反応器が、油浴中で180に加熱された。次いで、温度が段階的に高められた。すなわち、180で30分、250で30分および280で60分であった。次いで、60分の間、残りのNMPを留去するために圧力が注意深く低下され(P < 20 mbar)、次いで60分間、さらに低下された(P < 1 mbar)。反応混合物は透明な液体であった。最後に、低圧を維持しながら、容器をゆっくり室温に冷却させた。

【実施例10】

【0081】

T6T6T-ジフェニル(実施例6)から出発して、ポリアリーレートおよびテトラアミドジエステルT6T6Tに基づくセグメント化ポリマーを製造した。一例として、ポリアリーレート(50/50DPI/DPT-ビスフェノールAコポリマー)および10重量%T6T6Tのポリマーを示す。

【0082】

重合反応は、窒素入口および機械的攪拌機を有する50mlガラス反応器中で行われた。ビスフェノールA(3.66g、16.1ミリモル)、ジフェニルテレフタレート(2.39g、7.5ミリモル)、ジフェニルイソフタレート(2.39g、7.5ミリモル)、T6T6T-ジフェニル(0.81g、1ミリモル)および20mlのNMPを含む反応器が、油浴中で180に加熱された。次いで、温度が段階的に高められた。すなわち、180で30分、220で30分、250で30分および280で60分であった。次いで、60分の間、残りのNMPを留去するために圧力が注意深く低下され(P < 20 mbar)、次いで60分間、さらに低下された(P < 1 mbar)。反応混合物は透明な液体であった。最後に、低圧を維持しながら、容器をゆっくり室温に冷却させた。

10

20

30

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		PCT/NL 03/00129
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08G69/00 C08G69/02 C08G69/40 C08G65/48 C08G65/38 C08G18/60 C08G18/48 C08L71/12		
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) IPC 7 C08G C08L		
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) WPI Data, PAJ, EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 91 13930 A (DOW BENELUX) 19 September 1991 (1991-09-19) page 1, line 1 -page 10, line 25; claims 1-3; examples 1,2,4,12-16 ---	1-21
X	US 5 859 175 A (GOEHL HERMANN JOSEF ET AL) 12 January 1999 (1999-01-12) column 1, line 19 - line 44 column 5, line 36 -column 6, line 15; claim 7 ---	1-21
X	US 4 410 684 A (NELB II ROBERT G ET AL) 18 October 1983 (1983-10-18) column 1, line 12 -column 5, line 9; claims 1-3 --- -/-	1-21
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in 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. *S* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report	
15 April 2003	24/04/2003	
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL-2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Kiebooms, R	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		PCT/NL 03/00129
C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 980 424 A (SIVAVEC TIMOTHY M) 25 December 1990 (1990-12-25) column 1, line 35 -column 9, line 19	1-21

INTERNATIONAL SEARCH REPORT			PCT/NL 03/00129	
Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
WO 9113930	A 19-09-1991	NL 9000509 A NL 9000510 A NL 9000512 A AU 7660291 A CA 2077683 A1 EP 0519012 A1 JP 5506680 T WO 9113930 A1	01-10-1991 01-10-1991 01-10-1991 10-10-1991 07-09-1991 23-12-1992 30-09-1993 19-09-1991	
US 5859175	A 12-01-1999	DE 19549001 A1 EP 0781593 A2 JP 9194590 A	03-07-1997 02-07-1997 29-07-1997	
US 4410684	A 18-10-1983	AT 39938 T DE 3378915 D1 EP 0117924 A2 JP 1754360 C JP 4043928 B JP 59147020 A	15-01-1989 16-02-1989 12-09-1984 23-04-1993 20-07-1992 23-08-1984	
US 4980424	A 25-12-1990	NONE		

フロントページの続き

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

F ターム(参考) 4J001 DA01 DA04 DB02 DB05 DC04 DC05 DC08 DC10 DC14 EB08
EB36 EB37 EB46 EC02 EE02E EE08E EE18E EE53E JA01 JB07
4J002 AC00X CF00X CL00X CL03W CL063 CL07W CL08W DA016 DE236 DJ036
DJ056 DL006 FA043 FA046 GT00