

(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2005-520028

(P2005-520028A)

(43) 公表日 平成17年7月7日(2005.7.7)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

**C08L 71/12**  
**C08K 5/11**  
**C08L 77/00**  
 $\text{//(C08L 71/12}$   
**C08L 67:00**

F 1

C08L 71/12  
C08K 5/11  
C08L 77/00  
C08L 71/12  
C08L 67:00

テーマコード(参考)

4 J 002

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 19 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-576522 (P2003-576522)  
(86) (22) 出願日 平成14年7月8日 (2002.7.8)  
(85) 翻訳文提出日 平成16年11月4日 (2004.11.4)  
(86) 國際出願番号 PCT/US2002/024000  
(87) 國際公開番号 WO2003/078526  
(87) 國際公開日 平成15年9月25日 (2003.9.25)  
(31) 優先権主張番号 09/683,955  
(32) 優先日 平成14年3月6日 (2002.3.6)  
(33) 優先権主張国 米国(US)

(71) 出願人 390041542  
ゼネラル・エレクトリック・カンパニイ  
GENERAL ELECTRIC CO  
MPANY  
アメリカ合衆国、ニューヨーク州、スケネ  
クタディ、リバーロード、1番  
(74) 代理人 100093908  
弁理士 松本 研一  
(74) 代理人 100105588  
弁理士 小倉 博  
(74) 代理人 100106541  
弁理士 伊藤 信和  
(74) 代理人 100129779  
弁理士 黒川 俊久

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】相容化ポリ(アリーレンエーテル)/ポリアミドブレンドの高流動性組成物

## (57) 【要約】

相容化ポリ(アリーレンエーテル)/ポリアミド樹脂ブレンドと樹状ポリエステル樹脂を  
含んでなる熱可塑性組成物。

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

相容化ポリ(アリーレンエーテル) / ポリアミド樹脂ブレンド及び樹状ポリエステル樹脂を含んでなる熱可塑性組成物。

**【請求項 2】**

相容化ポリ(アリーレンエーテル) / ポリアミド樹脂ブレンドが、組成物の総重量を基準にして約30 ~ 約90重量%のポリ(アリーレンエーテル)と約10 ~ 約70重量%のポリアミドからなる、請求項1記載の組成物。

**【請求項 3】**

樹状ポリエステル樹脂の重量平均分子量が約1000 ~ 約21000である、請求項1記載の組成物。 10

**【請求項 4】**

樹状ポリエステル樹脂が組成物の総重量を基準にして約0.1 ~ 約1.5重量%の量で存在する、請求項1記載の組成物。

**【請求項 5】**

さらに、耐衝撃性改良剤を含む、請求項1記載の組成物。

**【請求項 6】**

耐衝撃性改良剤がブロック共重合体である、請求項5記載の組成物。

**【請求項 7】**

耐衝撃性改良剤がスチレン - ブタジエン - スチレンブロック共重合体である、請求項5記載の組成物。 20

**【請求項 8】**

相容化ポリ(アリーレンエーテル) / ポリアミドブレンドを樹状ポリエステル樹脂と均質混合することを含んでなる、相容化ポリ(アリーレンエーテル) / ポリアミドブレンドの溶融流動性を向上させる方法。

**【請求項 9】**

相容化ポリ(アリーレンエーテル) / ポリアミドブレンドが、組成物の総重量を基準にして約30 ~ 約90重量%のポリ(アリーレンエーテル)と約10 ~ 約70重量%のポリアミドからなる、請求項8記載の方法。

**【請求項 10】**

樹状ポリエステル樹脂の重量平均分子量が約1000 ~ 約21000である、請求項8記載の方法。 30

**【請求項 11】**

樹状ポリエステル樹脂が組成物の総重量を基準にして約0.1 ~ 約1.5重量%の量で存在する、請求項8記載の方法。

**【請求項 12】**

相容化ポリ(アリーレンエーテル) / ポリアミドブレンドがさらに耐衝撃性改良剤を含む、請求項8記載の方法。

**【請求項 13】**

耐衝撃性改良剤がブロック共重合体である、請求項12記載の方法。 40

**【請求項 14】**

耐衝撃性改良剤がスチレン - ブタジエン - スチレンブロック共重合体である、請求項13記載の方法。

**【請求項 15】**

ポリ(アリーレンエーテル)樹脂、ポリアミド樹脂及び相溶化剤を樹状ポリエステル樹脂と均質混合することを含んでなる、相容化ポリ(アリーレンエーテル) / ポリアミドブレンドの溶融流動性を向上させる方法。

**【請求項 16】**

相容化ポリ(アリーレンエーテル) / ポリアミドブレンドが、組成物の総重量を基準にして約30 ~ 約90重量%のポリ(アリーレンエーテル)と約10 ~ 約70重量%のポリア 50

ミドからなる、請求項 15 記載の方法。

【請求項 17】

樹状ポリエステル樹脂の重量平均分子量が約 1000 ~ 約 21000 である、請求項 15 記載の方法。

【請求項 18】

樹状ポリエステル樹脂が、組成物の総重量を基準にして約 0.1 ~ 約 15 重量 % の量で存在する、請求項 15 記載の方法。

【請求項 19】

さらに、耐衝撃性改良剤を、ポリ(アリーレンエーテル)樹脂、ポリアミド樹脂、相溶化剤及び樹状ポリエステル樹脂と均質混合することを含む、請求項 15 記載の方法。 10

【請求項 20】

耐衝撃性改良剤がブロック共重合体である、請求項 19 記載の方法。

【請求項 21】

耐衝撃性改良剤がスチレン - ブタジエン - スチレンブロック共重合体である、請求項 20 記載の方法。

【請求項 22】

相溶化剤がポリカルボン酸である、請求項 15 記載の方法。

【請求項 23】

相溶化剤がクエン酸である、請求項 22 記載の方法。

【発明の詳細な説明】 20

【技術分野】

【0001】

本発明は、相容化ポリ(アリーレンエーテル) / ポリアミド樹脂ブレンドを含む組成物の溶融流動特性を向上させる方法に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリ(アリーレンエーテル)樹脂は、その物理的、化学的及び電気的性質のユニークな組合せのゆえに商業上魅力的な材料である。さらに、これらの樹脂をポリアミド樹脂と組み合わせて相容化ブレンドにすると、耐薬品性や高強度のような追加の全体的性質が得られる。かかる相容化ブレンドの例は Ueno 他の米国特許第 4315086 号、van der Meer の同第 4659760 号、及び Grant 他の同第 4732938 号にみられる。これらのブレンドの性質は、耐衝撃性改良剤、難燃剤、光安定剤、加工安定剤、熱安定剤、酸化防止剤及び充填材のような各種添加剤の添加によってさらに向上させることができる。 30

【0003】

ポリ(アリーレンエーテル) / ポリアミドブレンドはその物理的性質のために、自動車市場の各種最終用途物品として、殊にアンダーフード及び各種外装部品として魅力的なものとなっている。これらの部品の多くは衝撃のような種々の過酷な状態に付され、そのため際立った衝撃抵抗性と延性を必要とする。また、これらの物品の多くが射出成形のような変換技術を用いて製造されることが多い。望ましい用途の幾つか、例えばコネクターは非常に肉薄の部分を有しており、従って成形工具を完全に充填するために非常に低い粘度の樹脂が必要とされる。従来のポリ(アリーレンエーテル) / ポリアミドブレンドは、樹脂の熱分解を最小限に抑えるのに必要な加工温度での流動性が不十分であった。ブレンドの粘度を下げるために加工温度を上げると、最終部品中に脆性の部分と多くの表面欠陥が生じるが、これらはいずれも許容できない。 40

【特許文献 1】米国特許第 4315086 号

【特許文献 2】米国特許第 4659760 号

【特許文献 3】米国特許第 4732938 号

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】 50

## 【0004】

従って、他の魅力的な物理的性質を保持したままで改良された溶融流動性を有する相容化ポリ(アリーレンエーテル)/ポリアミド組成物に対するニーズが存在し続けていることは明らかである。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0005】

上記ニーズは、相容化ポリ(アリーレンエーテル)/ポリアミド樹脂ブレンドと樹状ポリエステル樹脂からなる熱可塑性組成物の発見によって概ね満足される。

## 【0006】

別の実施形態では、相容化ポリ(アリーレンエーテル)/ポリアミド樹脂ブレンドの溶融流動性を向上させる方法は、ポリ(アリーレンエーテル)樹脂、ポリアミド樹脂及び相溶化剤を樹状ポリエステル樹脂と均質混合することを含む。 10

## 【0007】

また、相容化ポリ(アリーレンエーテル)/ポリアミド樹脂ブレンドの溶融流動性を向上させる別 の方法は、相容化ポリ(アリーレンエーテル)/ポリアミド樹脂ブレンドを樹状ポリエステル樹脂と均質混合することからなる。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0008】

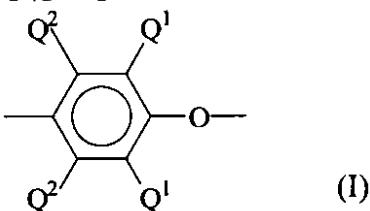
熱可塑性組成物は、相容化ポリ(アリーレンエーテル)/ポリアミド樹脂ブレンドと樹状ポリエステル樹脂を含む。0.5重量%程度の少量の樹状ポリエステル樹脂を配合することで、相容化ポリ(アリーレンエーテル)/ポリアミド樹脂ブレンドのメルトフローレートを100%も増大させることができる。メルトフローレートは、所定の温度及び荷重をプラスチックメルトに加えた時にオリフィスを通して流れるプラスチックメルトの量と定義される。本明細書に記載するメルトフローレートの値はASTM D1238法(ISO 1130と同じ)に準拠して測定したものである。溶融流動性の増大により、この熱可塑性樹脂組成物は、熱分解に起因する加熱撓み温度のような物理的性質の劣化を伴うことなく、射出成形によって広範囲の厚さの物品を成形することができる。 20

## 【0009】

相容化ポリ(アリーレンエーテル)/ポリアミド樹脂ブレンドは、ポリ(アリーレンエーテル)とポリアミドと相溶化剤とを混合することによって製造される。ポリ(アリーレンエーテル)という用語には、ポリフェニレンエーテル(PPE)及びポリ(アリーレンエーテル)共重合体、グラフト共重合体、ポリ(アリーレンエーテル)エーテルアイオノマー、アルケニル芳香族化合物とビニル芳香族化合物とポリ(アリーレンエーテル)のブロック共重合体など、さらにはこれらの1種以上を含む混合物などが含まれる。ポリ(アリーレンエーテル)自体は、次の式(I)の構造単位を複数含む公知のポリマーである。 30

## 【0010】

## 【化1】



## 【0011】

式中、各構造単位について、各Q<sup>1</sup>は独立にハロゲン、第一又は第二低級アルキル(例えば、炭素原子数7以下のアルキル)、フェニル、ハロアルキル、アミノアルキル、炭化水素オキシ、ハロゲン原子と酸素原子とが2個以上の炭素原子で隔てられたハロ炭化水素オキシなどであり、各Q<sup>2</sup>は独立に水素、ハロゲン、第一又は第二低級アルキル、フェニル、ハロアルキル、炭化水素オキシ、ハロゲン原子と酸素原子とが2個以上の炭素原子で隔

10

20

30

40

50

てられたハロ炭化水素オキシなどである。好ましくは、各 Q<sup>1</sup> はアルキル又はフェニル、特に C<sub>1-4</sub> アルキルであり、各 Q<sup>2</sup> は水素である。

#### 【0012】

単独重合体及び共重合体いずれのポリ(アリーレンエーテル)も包含される。好ましい単独重合体は、2,6-ジメチルフェニレンエーテル単位からなるものである。適当な共重合体には、例えば上記の単位を2,3,6-トリメチル-1,4-フェニレンエーテル単位と共に含むランダム共重合体、又は2,6-ジメチルフェノールと2,3,6-トリメチルフェノールとの共重合で得られる共重合体がある。その他、ビニルモノマー又はポリスチレンのようなポリマーをグラフトして得られる部分を含むポリ(アリーレンエーテル)樹脂、並びに低分子量ポリカーボネートやキノンや複素環式化合物やホルマールのようなカップリング剤を公知の方法で2本のポリ(アリーレンエーテル)鎖のヒドロキシ基と反応させてさらに高分子量のポリマーとしたカップリング化ポリ(アリーレンエーテル)も包含される。本発明のポリ(アリーレンエーテル)には、さらにこれらの1種以上を含む組合せも包含される。10

#### 【0013】

ポリ(アリーレンエーテル)は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定して、一般に約3000~40000原子質量単位(a.m.u)の数平均分子量及び約2000~80000a.m.uの重量平均分子量を有する。ポリ(アリーレンエーテル)は、25のクロロホルム中で測定して、約0.10~約0.60デシリットル/グラム(d1/g)、好ましくは約0.29~約0.48d1/gの固有粘度を有する。固有粘度の高いポリ(アリーレンエーテル)と固有粘度の低いポリ(アリーレンエーテル)を組み合わせて使用することも可能である。2つの固有粘度を用いるときの正確な比率の決定は、使用するポリ(アリーレンエーテル)の正確な固有粘度と最終的に望まれる物性にある程度依存する。20

#### 【0014】

ポリ(アリーレンエーテル)は通例2,6-キシレノールや2,3,6-トリメチルフェノールのような1種類以上のモノヒドロキシ芳香族化合物の酸化カップリングによって製造される。かかる酸化カップリングには概して触媒系が用いられるが、触媒系は通例、銅、マンガン又はコバルト化合物のような1種以上の重金属化合物を通常はその他様々な物質と共に含んでいる。30

#### 【0015】

また、有用なポリ(アリーレンエーテル)には、1以上の含アミノアルキル末端基を有する分子からなるものも挙げられる。アミノアルキル基は通例ヒドロキシ基に対してオルト位に位置する。かかる末端基を有する生成物は、ジ-n-ブチルアミンやジメチルアミンのような適当な第一又は第二モノアミンを酸化カップリング反応混合物の一成分として導入することによって得ることができる。また、4-ヒドロキシビフェニル末端基が存在していることも多々あり、これらは、通例、副生物のジフェノキノンが特に銅-ハライド-第二又は第三アミン系に存在しているような反応混合物から得られる。かなりの割合のポリマー分子(通例ポリマーの約90重量%にも達する)が上記の含アミノアルキル末端基及び4-ヒドロキシビフェニル末端基の少なくともいずれかを含んでいてもよい。40

#### 【0016】

以上の説明から当業者には明らかであろうが、本発明での使用が想定されるポリ(アリーレンエーテル)には、構造単位及び副次的な化学的特徴の変化とは無関係に、現在公知のあらゆるポリフェニレンエーテルが包含される。ポリ(アリーレンエーテル)は通例、組成物の総重量を基準にして約30~約90重量%、好ましくは約35~約65重量%、さらに好ましくは約40~約60重量%の量で使用する。

#### 【0017】

ポリアミド樹脂は、アミド基(-C(O)NH-)の存在を特徴とするナイロンとして知られる一群の樹脂である。ナイロン-6及びナイロン-6,6が概して好ましいポリアミドであり、様々な供給元から市販されている。ただし、ナイロン-4,6、ナイロン-150

2、ナイロン-6, 10、ナイロン6, 9、トリアミン含有率約0.5重量%未満のナイロン6/6T及びナイロン6, 6/6Tのような他のポリアミド、その他非晶質ナイロンなども特定のPPE-ポリアミド用途には有用であろう。各種ポリアミドの混合物並びに各種ポリアミド共重合体も有用である。最も好ましいポリアミドはポリアミド-6である。

#### 【0018】

ポリアミドは、米国特許第2071250号、同第2071251号、同第2130523号、同第2130948号、同第2241322号、同第2312966号及び同第2512606号に記載されているような幾多の周知の方法で得ることができる。例えば、ナイロン-6はカブロラクタムの重合生成物である。ナイロン-6, 6はアジピン酸と1, 6-ジアミノヘキサンの縮合生成物である。同様に、ナイロン-4, 6はアジピン酸と1, 4-ジアミノブタンの縮合生成物である。アジピン酸の他に、ナイロンの製造に有用な二酸には、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、テレフタル酸及びイソフタル酸などがある。他の有用なジアミンには、m-キシレンジアミン、ジ-(4-アミノフェニル)メタン、ジ-(4-アミノシクロヘキシリ)メタン、2, 2-ジ-(4-アミノフェニル)プロパン及び2, 2-ジ-(4-アミノシクロヘキシリ)プロパンがある。カブロラクタムと二酸及びジアミンとの共重合体も有用である。

#### 【0019】

約400ml/g以下の粘度を有するポリアミドを使用し得るが、粘度は約90~約350ml/gが好ましく、約110~約240ml/gが特に好ましい。粘度はISO307に準拠して96重量%硫酸中0.5重量%溶液で測定される。ポリアミドは通常、組成物の総重量を基準にして約10~約70重量%、好ましくは約20~約65重量%、さらに好ましくは約25~約60重量%の量で使用する。

#### 【0020】

相容化剤は、ポリ(アリーレンエーテル)/ポリアミド樹脂ブレンドの物理的性質向上させ、併せてポリアミド成分の配合比率を高めることを可能にする。本明細書で用いる「相溶化剤」という用語はポリ(アリーレンエーテル)とポリアミドのいずれか又は双方と相互作用する多官能性化合物をいう。この相互作用は化学的なもの(例えばグラフト化)であっても、物理的なもの(例えば分散相の表面特性への影響)であってもよい。いずれの場合も、得られるポリ(アリーレンエーテル)/ポリアミド組成物は、特に衝撃強さ、成形ニットライン強さ及び/又は伸びの向上に認められるような相溶性の向上を示す。本明細書で用いる「相溶化ポリ(アリーレンエーテル)/ポリアミド樹脂ブレンド」という表現は、上述のような相容化剤で物理的又は化学的に相溶化した組成物、及び例えば米国特許第3379792号に教示されているように相容化剤を用いて物理的に相溶化した組成物をいう。

#### 【0021】

適当な相溶化剤には、例えば、液状ジエンポリマー、エポキシ化合物、酸化ポリオレフィンワックス、キノン、オルガノシラン化合物、多官能性化合物、及びこれらの相溶化剤の1種以上をポリ(アリーレンエーテル)と反応させて得られる官能化ポリ(アリーレンエーテル)がある。

#### 【0022】

相溶化剤として使用するのに適した液状ジエンポリマーには、共役ジエンのホモポリマー、並びに共役ジエンと他の共役ジエン、ビニルモノマー(例えばスチレンや-メチルスチレン)、オレフィン(例えば、エチレン、プロピレン、ブテン-1、イソブチレン、ヘキセン-1、オクテン-1、ドデセン-1など)及びこれらの混合物から選択される1種以上のモノマーとのコポリマーがある。液状ジエンポリマーは、約150~約1000原子質量単位(AMU)、好ましくは約150~約500AMUの数平均分子量を有する。これらのホモポリマー及びコポリマーは、例えば、米国特許第3428699号、同第3876721号及び同第4054612号に記載の方法で製造できる。液状ジエンポリマーの具体例には、

ポリブタジエン、ポリイソブレン、ポリ(1,3-ベンタジエン)、ポリ(ブタジエン-イソブレン)、ポリ(スチレン-ブタジエン)、ポリクロロブレン、ポリ(ブタジエン-スチレン-イソブレン)、ポリ(ブタジエン-スチレン-イソブレン)、ポリ(ブチレン-ブタジエン)など、さらにはこれらの液状ジエンポリマーの1種以上を含む組合せがある。

#### 【0023】

相溶化剤として使用するのに適したエポキシ化合物には、多価フェノール(例えば、ビスフェノールA、テトラブロモビスフェノールA、レソルシノール及びヒドロキノン)とエピクロロヒドリンとの縮合で製造されるエポキシ樹脂、多価アルコール(例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ペンタエリトリトール及びトリメチロールエタンなど)とエピクロロヒドリンとの縮合で製造されるエポキシ樹脂、一価アルコール及び一価フェノールのグリシジルエーテル化生成物(例えば、フェニルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル及びクレジルグリシジルエーテル)、アミノ化合物のグリシジル誘導体(例えば、アニリンのジグリシジル誘導体)、高級オレフィン油又はシクロアルケン油又は天然不飽和油(例えば、大豆油)、上記液状ジエンポリマーのエポキシ化生成物、さらにはこれらのエポキシ化合物の1種以上を含む組合せなどがある。

#### 【0024】

相溶化剤として使用するのに適した酸化ポリオレフィンワックスは周知であり、例えば、米国特許第3756999号及び同第3822227号に記載されている。一般に、これらはポリオレフィンの酸化又は懸濁酸化で製造される。特に好ましい酸化ポリオレフィンワックスは「Hoechst Wachs」である。

#### 【0025】

相容化剤として使用するのに適したキノン化合物は、1個以上の六員炭素環、環構造中に2個以上のカルボニル基(これらは同一又は異なる六員炭素環にあってもよいが、単環式キノンの1,2-又は1,4-配置に相当する位置を占めることを条件とする)及び環構造中に2個以上の炭素-炭素二重結合を有しており、炭素-炭素二重結合とカルボニル炭素-酸素二重結合とが互いに共役していることを特徴とする。非置換キノンに2以上の環が存在するときは、環は縮合環でも、非縮合環でも、その混成環でもよく、非縮合環は炭素-炭素二重結合で直接結合していてもよいし、或いは-C=C-C=C-のような共役不飽和を有する炭化水素基で結合していてもよい。

#### 【0026】

キノン類は置換型でも、非置換型でもよい。置換キノンでは、置換度は1から置換可能な水素原子の最大数までとし得る。置換基の具体例としては、ハロゲン(例えば塩素、臭素、フッ素など)、枝分れ又は非枝分れアルキル、シクロアルキル、オレフィン性不飽和炭化水素、アリール、アルキルアリール及びびこれらのハロゲン化誘導体を始めとする炭化水素基、並びにヘテロ原子(特に酸素、イオウ又はリン)を有する同様の炭化水素でヘテロ原子を介して置換基がキノン環に結合しているもの(例えばアルコキシリル)がある。キノンの具体例には、1,2-ベンゾキノン、1,4-ベンゾキノン、2,2-ジフェノキノン、4,4-ジフェノキノン、2,2,6,6-テトラメチル-4,4-ジフェノキノン、1,2-ナフトキノン、1,4-ナフトキノン、2,6-ナフトキノン、クロラニル、2-クロロ-1,4-ベンゾキノン、2,6-ジメチル-1,4-ベンゾキノン、さらには上述のキノンの1種以上を含む組合せなどがある。

#### 【0027】

相溶化剤として適したオルガノシラン化合物は、酸素結合を介して炭素に結合した1個以上のケイ素原子と、1個以上の炭素-炭素二重結合若しくは炭素-炭素三重結合及び/又はアミン基若しくはメルカプト基から選択される官能基(ただし、該官能基がケイ素原子に直接結合していないことを条件とする)とを有することを特徴とする。かかる化合物において、C-O-Si成分は概してケイ素原子に直接結合したアルコキシ基又はアセトキシ基として存在しており、アルコキシ基又はアセトキシ基は概して炭素原子数15未満

10

20

30

40

50

であり、ヘテロ原子（例えば酸素）を含んでいてもよい。さらに、化合物に2個以上のケイ素原子が存在していてもよく、複数のケイ素原子が存在する場合、ケイ素原子は酸素結合（例えばシロキサン）、ケイ素-ケイ素結合又は二価炭化水素基（例えばメチレン基又はフェニレン基）などを介して結合している。適当なオルガノシラン化合物の具体例には、-アミノプロピルトリエトキシシラン、2-(3-シクロヘキサニル)エチルトリメトキシシラン、1,3-ジビニルテトラエトキシシラン、ビニル-トリス(2-メトキシエトキシ)シラン、5-ビシクロヘプテニルトリエトキシシラン及び-メルカプトプロピルトリメトキシシランがある。

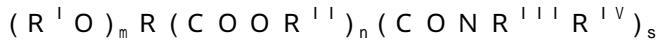
## 【0028】

相溶化剤として適した多官能性化合物には3つのタイプがある。第一のタイプの多官能性化合物は、分子内に、炭素-炭素二重結合又は炭素-炭素三重結合と、1以上のカルボン酸基、無水物基、アミド基、エステル基、イミド基、アミノ基、エポキシ基、オルトエステル基又はヒドロキシ基とを有するものである。かかる多官能性化合物の具体例には、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、アクリル酸グリシジル、イタコン酸、アコニット酸、マレイミド、マレイン酸ヒドラジド、ジアミンと無水マレイン酸から得られる反応生成物、ジクロロマレイン酸無水物、マレイン酸アミド、不飽和ジカルボン酸（例えばアクリル酸、ブテン酸、メタクリル酸、エチルアクリル酸、ペンテン酸）、デセン酸、ウンデセン酸、ドデセン酸、リノール酸など、これらの不飽和カルボン酸のエステル、これらの不飽和カルボン酸の酸アミド、これらの不飽和カルボン酸の無水物、不飽和アルコール（例えばアルキルアルコール、クロチルアルコール、メチルビニルカルビノール、4-ペントン-1-オール、1,4-ヘキサジエン-3-オール、3-ブテン-1,4-ジオール、2,5-ジメチル-3-ヘキセン-2,5-ジオール並びに式 $C_nH_{2n-5}OH$ 、 $C_nH_{2n-7}OH$ 及び $C_nH_{2n-9}OH$ のアルコール（式中、nは30以下の正の整数である）、上記不飽和アルコールの1以上の-OH基をNH<sub>2</sub>基で置換して得られる不飽和アミン、並びに官能化ジエンポリマー及びコポリマーなどがある。これらのうち、本発明の組成物に好ましい2種類の相溶化剤は無水マレイン酸とフマル酸である。

## 【0029】

第二のグループの多官能性化合物は、(a)式(O R)で表される基（式中、Rは水素又はアルキル基、アリール基、アシリル基もしくはカルボニルジオキシ基である）と、(b)カルボン酸、酸ハロゲン化物、無水物、酸ハロゲン化物無水物、エステル、オルトエステル、アミド、イミド、アミノ及びこれらの各種塩から選択される2以上の基（同一でも異なるものでもよい）とを有する。このグループの相溶化剤の典型例は次式で表される脂肪族ポリカルボン酸、酸エステル及び酸アミドである。

## 【0030】



式中、Rは炭素原子数2~20、好ましくは2~10の直鎖又は枝分れ飽和脂肪族炭化水素であり、R<sup>1</sup>は水素又は炭素原子数1~10、好ましくは1~6、最も好ましくは1~4のアルキル基、アリール基、アシリル基もしくはカルボニルジオキシ基であり、特に水素が好ましく、各R<sup>11</sup>は独立に水素又は炭素原子数1~20、好ましくは1~10のアルキル基もしくはアリール基であり、各R<sup>111</sup>及びR<sup>1V</sup>は独立に水素又は炭素原子数1~10、好ましくは1~6、最も好ましくは1~4のアルキル基もしくはアリール基であり、mは1に等しく、(n+s)は2以上、好ましくは2又は3に等しく、n及びsは各々0以上であり、(OR<sup>1</sup>)はカルボニル基に対して又は位にあり、2以上のカルボニル基は2~6個の炭素原子で隔てられている。当然ながら、R<sup>1</sup>、R<sup>11</sup>、R<sup>111</sup>及びR<sup>1V</sup>は各置換基の炭素原子数が6未満のときはアリールとはなり得ない。

## 【0031】

適当なポリカルボン酸には、例えば、クエン酸、リンゴ酸、アガリシン酸などがあり、例えば無水物及び水和酸のような各種市販形態のものがある。これらのうち、クエン酸が好ましい相溶化剤である。本発明で有用なエステルの具体例には、例えば、クエン酸アセチル並びにクエン酸モノステアリル及び/又はクエン酸ジステアリルなどがある。本発明

10

20

30

40

50

で有用なアミドとしては、例えば、N,N-ジエチルクエン酸アミド、N-フェニルクエン酸アミド、N-ドデシルクエン酸アミド、N,N-ジドデシルクエン酸アミド及びN-ドデシルリンゴ酸アミドがある。特に好ましい誘導体は、アミンとの塩、及び好ましくはアルカリ金属塩やアルカリ土類金属塩を始めとする塩である。適当な塩の具体例には、マレイン酸カルシウム、クエン酸カルシウム、マレイン酸カリウム、及びクエン酸カリウムがある。

#### 【0032】

第三のグループの多官能性化合物は、(a)酸ハロゲン化物基、最も好ましくは酸塩化物基と、(b)1以上のカルボン酸基、無水物基、エステル基、エポキシ基、オルトエステル基又はアミド基、好ましくはカルボン酸基又は無水物基とを有する。このグループに属する相溶化剤の具体例には、無水トリメリト酸塩化物、クロロホルミルコハク酸無水物、クロロホルミルコハク酸、クロロホルミルグルタル酸無水物、クロロホルミルグルタル酸、クロロアセチルコハク酸無水物、クロロアセチルコハク酸、トリメリト酸塩化物及びクロロアセチルグルタル酸がある。これらのうち、無水トリメリト酸塩化物が好ましい。さらに、このグループの相溶化剤は、ポリ(アリーレンエーテル)の少なくとも一部と予め反応させて相溶化剤がポリ(アリーレンエーテル)官能化化合物となるようにするのが特に好ましい。

#### 【0033】

好ましい相溶化剤には、クエン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、リンゴ酸、フマル酸など、さらにはこれらの相溶化剤の1種以上を含む組合せがある。

#### 【0034】

上記その他の相溶化剤は、米国特許第4315086号、同第4600741号、同第4642358号、同第4826933号、同第4866114号、同第4927894号、同第4980424号、同第5041504号及び同第5115042号にさらに詳しく記載されている。

#### 【0035】

以上の相溶化剤は単独で使用してもよいし、各種組み合せて使用してもよい。また、メルトブレンドに直接加えてもよいし、或いは、ポリ(アリーレンエーテル)とポリアミドのいずれかもしくは両方又は本発明の組成物の製造に用いる他の樹脂材料と予め反応させてもよい。上記相溶化剤の多く、特に多官能性化合物では、相溶化剤の少なくとも一部をメルト又は適当な溶剤溶液中でポリ(アリーレンエーテル)の全部又は一部と予め反応させると、相溶性が一段と改善される。かかる予備反応は相溶化剤とポリマーとの反応を引き起こして、上述の通りポリ(アリーレンエーテル)を官能化すると考えられる。例えば、ポリ(アリーレンエーテル)を無水マレイン酸と予め反応させれば無水物官能化ポリ(アリーレンエーテル)を形成することができ、これは非官能化ポリ(アリーレンエーテル)よりもポリアミドとの相溶性に優れている。

#### 【0036】

相溶化ポリ(アリーレンエーテル)/ポリアミド樹脂ブレンドの製造に相溶化剤を使用する場合、初期使用量は選択した相溶化剤とそれが添加されるポリマー系に依存する。通常、相溶化剤は約0.05~約5重量%存在し得る。この範囲内で、相溶化剤の量は好ましくは約0.1重量%以上、さらに好ましくは約0.3重量%以上、さらに一段と好ましくは約0.5重量%以上である。同じくこの範囲内で、組成物の全重量を基準にして約2重量%以下の相溶化剤量を使用するのが好ましく、さらに好ましくは約1重量%以下である。

#### 【0037】

樹状ポリエステル樹脂は、ポリエステル枝分れ単位がコアに結合した星形構造を有する。適宜、ポリエステル枝分れ単位は、樹状ポリマーの周辺にヒドロキシ基を与えるヒドロキシ官能基を末端に有する。樹状樹脂上の末端ヒドロキシル基の一部分が反応して連鎖停止又は官能基を与え得る。樹状ポリエステル樹脂は、ゲルバーミエーションクロマトグラフィーで測定して、好ましくは1000~5000の重量平均分子量を有する。組成物は

組成物の総重量を基準にして約 15 重量% (w t %) 未満、好ましくは約 10 w t % 未満、さらに好ましくは約 6 w t % 未満の樹状ポリエステル樹脂を含むのが好ましい。

#### 【0038】

本明細書中で用いる樹状ポリエステル樹脂という用語は、ポリエステル枝分れ単位を含む当技術分野で公知のデンドリマー及び高度枝分れポリマーをいう。本発明での使用に適したデンドリマー及び高度枝分れポリマーは中心コアから放射状に広がる構造のはっつきとした高度枝分れ巨大分子であり、枝分れ反応を段階的に繰り返して合成される。本発明で好ましいのは、多官能性コアと該コアから伸びた放射状枝分れ単位とを有する星形の樹状ポリマーである。枝分れ反応の繰返しは通例各世代で完全なシェルを保証し、得られるポリマーは通例単分散である。樹状ポリマー製造のための合成手順は、サイズ、形状、表面 / 内部化学、自由度及びトポロジーをほぼ完全に制御できることが多い。本発明では、枝分れが完全で対称的な樹状ポリマーと枝分れが不完全で非対称な樹状ポリマーの使用が含まれる。適当な合成法の一例は、エチレンジアミンのような多官能性化合物をコア構成ブロックとして用いることである。この多官能性コアをまずアクリロニトリルと反応させて 4 個のニトリル基を有する構造を得る。これらのニトリル基をアミン単位に還元して第一サイクルを完結する。以降の反応サイクルで、第一アミノ基を順次 8、16、32、64、128 と増やした樹状ポリマーを製造する。これらの枝分れ単位の末端基は、所望に応じて、樹状ポリマーに慣用されるヒドロキシ基、エポキシ基、エーテル基などの官能性単位で官能化してもよい。

#### 【0039】

好ましい樹状ポリエステル樹脂の重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定して、約 1000 ~ 約 21000 とし得るが、好ましくは約 1500 ~ 約 12000 である。溶融流動性を増大させようとする場合、最も好ましい値は上記分子量範囲の低い側、すなわち約 1500 ~ 約 5000 である。好ましくは、樹状ポリエステル樹脂は約 1.3 ~ 約 1.5 という狭い多分散度を有するとともに、温度 110 及び剪断速度 30 秒<sup>-1</sup>で 1 ~ 250 Pa の溶融粘度を有する。樹状ポリエステル樹脂は、適宜、コア内又は枝分れ単位の周囲で官能化し得る。熱可塑性樹脂組成物の性状によっては、所望により極性基及び非極性基を樹状ポリエステル樹脂の周囲に結合させてもよい。好ましくは、ヒドロキシ基及び / 又はエポキシ基を樹状ポリエステル樹脂の末端に結合させる。

#### 【0040】

コアとして使用できる分子は 1 以上の官能基を有し、好ましくは複数の官能基を有する。かかる分子には、アンモニア、メタノール、ポリメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンpentタミン、線状及び枝分れポリエチレンイミン、メチルアミン、ヒドロキシエチルアミン、オクタデシルアミン、ポリアミノアルキルアレーン、複素環式アミン（イミダゾリン類及びピペリジン類、モルホリン、ピペラジンなど）、ペンタエリトリトール、ソルビトール、マンニトール、ポリアルキレンポリオール（ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなど）、グリコール（エチレングリコールなど）、ポリアルキレンポリメルカプタン、ホスフィン、グリシン、チオフェノール、フェノール類、メラミン及びその誘導体（メラミントリス（ヘキサメチレンジアミンなど）がある。

#### 【0041】

好ましい樹状ポリマーは Perstorp Specialty Chemicals 社（スウェーデン、パーストープ）から BOLTORN（登録商標）という商品名で市販されている。このシリーズの中で、周囲をヒドロキシ基で官能化した BOLTORN H20 及び BOLTORN H30 という樹状ポリマーが好ましく、約 1000 ~ 約 4000 の重量平均分子量を有する。

#### 【0042】

ポリエステル型樹状ポリマーに適した中心開始剤分子には、環式脂肪族又は芳香族ジオール、トリオール、テトラオール、ソルビトール、マンニトール、ジペンタエリトリトール、単官能性アルコール及び分子量 2000 未満のアルコキシレートポリマーがある。適

10

20

30

40

50

当なジオールの具体例には、1,3-プロパンジオール、1,2-プロパンジオール、1,3-ブタンジオール、1,2-エタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール及びポリテトラヒドロフランがある。

#### 【0043】

適当なポリエステル連鎖伸長剤は2個以上のヒドロキシル基を有する単官能性カルボン酸であり、例えば、-, -ビス(ヒドロキシメチル)-プロピオン酸、-, -ビス(ヒドロキシメチル)-酪酸、-, -, -トリス(ヒドロキシメチル)-酢酸、-, -ビス(ヒドロキシメチル)-ブラル酸、-, -ビス(ヒドロキシメチル)-プロピオン酸、-, -ジヒドロキシプロピオン酸、ヘプタン酸、クエン酸、d-酒石酸、1-酒石酸、又は3,5-ジヒドロキシ安息香酸のような-フェニルカルボン酸である。 10

#### 【0044】

任意成分として使用し得る連鎖停止剤には、単官能性飽和カルボン酸、飽和脂肪酸、単官能性不飽和カルボン酸、安息香酸のような芳香族単官能性カルボン酸、及び二官能性若しくは多官能性カルボン酸、又はこれらの無水物がある。一例はベヘン酸である。ポリエステル連鎖伸長剤中の末端ヒドロキシ基は、官能基を有する連鎖停止剤とも官能基をもたない連鎖停止剤とも反応し得る。適当なポリエステル系樹状ポリマーは米国特許第5418301号及び同第5663247号に記載されている。 20

#### 【0045】

その他の適当な連鎖伸長剤には、脂肪族ジ-、トリ-又はポリ-ヒドロキシ官能性飽和又は不飽和モノカルボン酸、環式脂肪族ジ-、トリ-又はポリ-ヒドロキシ官能性飽和又は不飽和モノカルボン酸、芳香族ジ-、トリ-又はポリ-ヒドロキシ官能性飽和又は不飽和モノカルボン酸、脂肪族モノヒドロキシ官能性飽和又は不飽和ジ-、トリ-又はポリ-カルボン酸、環式脂肪族モノヒドロキシ官能性飽和又は不飽和ジ-、トリ-又はポリ-ヒドロキシカルボン酸、及び芳香族モノヒドロキシ官能性ジ-、トリ-又はポリ-カルボン酸がある。これらの酸のエステルも適している。 30

#### 【0046】

樹状ポリエステル樹脂は、有用な特性バランスを与えるべく、好ましくは組成物全体の約0.01~約15wt%の量で本発明の組成物に使用される。さらに好ましくは、流動性を改良するため組成物全体の約0.1~約10wt%の量の樹状ポリエステル樹脂が使用され、さらに一段と好ましくは、加熱撓み温度(HDT)の値の損失を最小限に抑えつつ流動性を改良するため組成物全体の約0.1~約6wt%、最も好ましくは組成物全体の約0.1~約4wt%が使用される。好ましいわけではないが、本発明の組成物では樹状ポリエステル樹脂を最大30wt%の量で使用できる。 30

#### 【0047】

熱可塑性組成物はさらに、任意成分として耐衝撃性改良剤を含んでいてもよい。特に好適な熱可塑性耐衝撃性改良剤はブロック共重合体であり、例えば、1又は2個のアルケニル芳香族ブロックA(通例スチレンブロック)とゴムブロックB(通例イソプレン又はブタジエンブロック)を有するA-B型ジブロック共重合体及びA-B-A型トリブロック共重合体である。ブタジエンブロックは部分的に水素化されていてもよい。これらのジブロック共重合体とトリブロック共重合体の混合物が特に有用である。 40

#### 【0048】

適当なA-B型及びA-B-A型共重合体としては、特に限定されないが、ポリスチレン-ポリブタジエン、ポリスチレン-ポリ(エチレン-プロピレン)、ポリスチレン-ポリイソプレン、ポリ(-メチルスチレン)-ポリブタジエン、ポリスチレン-ポリブタジエン-ポリスチレン(SBS)、ポリスチレン-ポリ(エチレン-プロピレン)-ポリスチレン、ポリスチレン-ポリイソプレン-ポリスチレン及びポリ(-メチルスチレン)-ポリブタジエン-ポリ(-メチルスチレン)、さらにはこれらの選択的水素化物などがある。上述のブロック共重合体の1種以上を含む混合物も有用である。かかるA-B型及びA-B-A型ブロック共重合体は数々の供給元から市販されており、Philips Petroleum社からSOLPRENEという商品名で、Shell Che 50

m i c a l 社から K R A T O N という商品名で、D e x c o 社から V E C T O R という商品名で、またクラレ(株)からセプトン( S E P T O N )という商品名で市販されている。

#### 【 0 0 4 9 】

耐衝撃性改良剤の有用な量は約 20 重量% ( w t % ) 以下であり、約 1 ~ 約 15 w t % が好ましく、約 2 ~ 約 12 w t % が殊に好ましい。これらの重量割合は組成物全体の重量を基準にしている。特に好ましい実施形態では、耐衝撃性改良剤はポリスチレン - ポリブタジエン - ポリスチレンブロック共重合体からなる。

#### 【 0 0 5 0 】

さらに、熱可塑性樹脂組成物は、適宜、酸化防止剤、充填材及び強化剤、離型剤、UV 吸收剤、光安定剤などのような安定剤、潤滑剤、可塑剤、顔料、染料、着色剤、帯電防止剤、並びに難燃剤のような各種添加剤を含んでいてもよい。

#### 【 0 0 5 1 】

本組成物は周知の方法によって製造できる。一つの製造法は、樹状ポリエステル樹脂を、ポリ(アリーレンエーテル)、ポリアミド及び相溶化剤とブレンドし、その混合物を押出機のような公知の技術でコンパウンディングしてブレンドとすることである。また、樹状ポリエステル樹脂を、相容化ポリ(アリーレンエーテル) / ポリアミドブレンドとブレンドしコンパウンディングすることもできる。その製造方法には関係なく、本組成物は、相容化ポリ(アリーレンエーテル) - ポリアミド組成物単独と比べて、H D T 値をさほど低下させることなく、低下した粘度と増大した流動性を有する。この組成物は他の成分とブレンド又は押し出し、急冷し、ペレットに切断することができる。これらのペレットは次に溶融させ、所望の形状と大きさの物品に成形すると、又は他の成分と共に再びコンパウンディングしてブレンドした後に追加の加工処理をして最終物品を製造することができる。

#### 【 実施例 】

#### 【 0 0 5 2 】

以下の非限定的な実施例で本発明をさらに説明する。引用した特許は全て援用により本明細書の内容の一部をなす。

#### 【 0 0 5 3 】

表 1 に挙げた材料と量を使用して以下の実施例を調製した。耐衝撃性改良剤、ポリ(アリーレンエーテル)、ポリアミド、相溶化剤及び樹状ポリエステル樹脂の量は、耐衝撃性改良剤、ポリ(アリーレンエーテル)、ポリアミド及び相溶化剤の総重量を基準とする。これらの材料を押出機内で混合してペレット化した。これらの材料を射出成形して A S T M 法に準拠した試験用試料を作成した。

#### 【 0 0 5 4 】

#### 【 表 1 】

名称	成分	使用量 (wt%)
SBS vector 8508D	耐衝撃性改良剤	10.0
PPO	ポリ(アリーレンエーテル); 固有粘度 0.46	47.0
Capron 1250	ポリアミド	41.3
クエン酸	相溶化剤	0.8
Boltorn H20	樹状ポリエステル樹脂	実施例毎に変更

#### 【 0 0 5 5 】

#### 例 1 ~ 1 4

例 1 及び例 8 は比較例であり、樹状ポリエステル樹脂を含んでいない。例 1 ~ 1 4 では、ポリアミドは 2 部に分けて加えた。すなわち、10.0 w t % は最初のフィーダーに加え、残りの 31.3 w t % は第 2 のフィーダーに供給した。例 2 ~ 7 では、樹状ポリエステル樹脂を最初フィーダーに入れた。例 9 ~ 1 4 では樹状ポリエステル樹脂を第 2 のフィ

10

20

30

40

50

ーダーに加えた。メルトフローレートは、10分間にオリフィスを通して流れるメルトポリマーの平均質量を測定して決定した( ASTM D 1 2 3 8 )。結果を表2に示す。

### 【0056】

【表2】

実施例	樹状ポリエステル樹脂の量	メルトフローレート
1*	0	0.78
2	0.5	1.83
3	1.0	2.5
4	1.5	4.7
5	2.0	6.01
6	3.0	11.93
7	4.0	-
8*	0	0.78
9	0.5	1.07
10	1.0	2.48
11	1.5	3.4
12	2.0	5.51
13	3.0	9.48
14	4.0	16.33

\*比較例

### 【0057】

例1～14から分かるように、少量の樹状ポリエステル樹脂を配合するとメルトフローレートが格段に増大する。

### 【0058】

#### 例15～20

例15は比較例であり、樹状ポリエステル樹脂を含んでいない。例16～20は表3に示す様々な量の樹状ポリエステル樹脂を含有している。例16～18では樹状ポリエステル樹脂を最初のフィーダーに供給した。例19と例20では樹状ポリエステル樹脂を第2のフィーダーに入れた。材料を成形して試験した。結果を表3に示す。加熱撓み温度は、ASTM D 6 4 8に準拠して、0.125インチ(3.175ミリメートル)の試料について66ポンド/平方インチ(p s i)(0.4メガパスカル)で測定した。ノッチ付アイソットはASTM D 2 5 6に準拠して測定した。DYNATUP(登録商標)(落槍)の総エネルギー、最大荷重までのエネルギー、及び破壊までのエネルギーはASTM D 3 7 6 3に準拠して測定した。曲げ弾性率と曲げ強さはASTM D 7 9 0によって測定した。降伏時引張強さ、破断時引張強さ及び破断時引張伸び率はASTM D 6 3 8によって決定した。

### 【0059】

10

20

30

【表3】

特性	実施例					
	15*	16	17	18	19	20
樹状ポリエステル樹脂の量	0	0.5	2.0	8.0	2.0	8.0
HDT	301	-	-	318	309	300
ノッチ付アイゾット	11.7	3.92	2.74	8.35	2.78	13.2
破壊時までのエネルギー	41.3	36.3	23.0	42.6	37.6	48.0
総エネルギー	41.5	36.3	23.0	42.6	37.6	48.0
曲げ弾性率	232600	248	212	274	234	278
降伏時曲げ強さ	10,690	10,520	9,410	11,640	10,380	12,050
降伏時引張強さ	7,730	7,080	6,760	7,380	6,970	7,700
破断時引張強さ	7,257	6,950	6,740	7,110	6,850	7,330
破断時引張伸び率	95	68	62	93	80	91

\*比較例

## 【0060】

好みしい実施形態を参照して説明してきたが、本発明の技術的思想及び技術的範囲から逸脱せずに様々な修正及び置換を行うことができる。従って、以上の説明は、本発明の例示を目的としたものであり、限定期的なものではない。

## 【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No PCT/US 02/24000															
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 7 C08L77/00 C08F283/00 C08G65/48 C08F283/08 C08G59/02 C08L23/00 C08K5/11																	
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC																	
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C08L C08F C08G C08K																	
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched																	
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal																	
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Category *</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="padding: 2px;">X</td> <td style="padding: 2px;">EP 0 776 940 A (GEN ELECTRIC) 4 June 1997 (1997-06-04) page 2, line 54 -page 3, line 13 page 4, line 44 - line 50 abstract; claim 1 ---</td> <td style="padding: 2px;">1-23</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;">X</td> <td style="padding: 2px;">EP 0 564 243 A (GEN ELECTRIC) 6 October 1993 (1993-10-06) page 2, line 21 - line 28 page 5, line 35 - line 53 abstract; claims 1,3,5,10,14-20 ---</td> <td style="padding: 2px;">1-23</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;">X</td> <td style="padding: 2px;">EP 0 462 410 A (GEN ELECTRIC) 27 December 1991 (1991-12-27) page 2, line 32 -page 3, line 21 page 12, line 42 - line 58 page 13, line 27 - line 41 abstract; claims 1-5,12,13,20-22 ---</td> <td style="padding: 2px;">1-23</td> </tr> <tr> <td colspan="2"></td> <td style="padding: 2px; text-align: center;">-/--</td> </tr> </tbody> </table>			Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	EP 0 776 940 A (GEN ELECTRIC) 4 June 1997 (1997-06-04) page 2, line 54 -page 3, line 13 page 4, line 44 - line 50 abstract; claim 1 ---	1-23	X	EP 0 564 243 A (GEN ELECTRIC) 6 October 1993 (1993-10-06) page 2, line 21 - line 28 page 5, line 35 - line 53 abstract; claims 1,3,5,10,14-20 ---	1-23	X	EP 0 462 410 A (GEN ELECTRIC) 27 December 1991 (1991-12-27) page 2, line 32 -page 3, line 21 page 12, line 42 - line 58 page 13, line 27 - line 41 abstract; claims 1-5,12,13,20-22 ---	1-23			-/--
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.															
X	EP 0 776 940 A (GEN ELECTRIC) 4 June 1997 (1997-06-04) page 2, line 54 -page 3, line 13 page 4, line 44 - line 50 abstract; claim 1 ---	1-23															
X	EP 0 564 243 A (GEN ELECTRIC) 6 October 1993 (1993-10-06) page 2, line 21 - line 28 page 5, line 35 - line 53 abstract; claims 1,3,5,10,14-20 ---	1-23															
X	EP 0 462 410 A (GEN ELECTRIC) 27 December 1991 (1991-12-27) page 2, line 32 -page 3, line 21 page 12, line 42 - line 58 page 13, line 27 - line 41 abstract; claims 1-5,12,13,20-22 ---	1-23															
		-/--															
<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. *&* document member of the same patent family																	
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the International search report																
19 September 2002	27/09/2002																
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  G1omm, B																

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/US 02/24000

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 440 939 A (GEN ELECTRIC) 14 August 1991 (1991-08-14) page 2, line 46 -page 3, line 18 page 8, line 52 -page 9, line 8 abstract; claims 1-4,8 ---	1-23
X	EP 0 267 382 A (GEN ELECTRIC) 18 May 1988 (1988-05-18) page 2, line 3 -page 3, line 4 page 11, line 48 -page 12, line 1 abstract; claims 1-3 ---	1-23
X	EP 0 253 334 A (GEN ELECTRIC) 20 January 1988 (1988-01-20) page 2, line 24 -page 3, line 22 page 11, line 11 - line 23 abstract; claims 1-5,9-20 ---	1-23
X	EP 0 234 063 A (GEN ELECTRIC) 2 September 1987 (1987-09-02) page 3, line 7 - line 52 page 5, line 50 - line 58 abstract; claims 1,2,6-8 ---	1-23
X	EP 0 234 060 A (GEN ELECTRIC) 2 September 1987 (1987-09-02) page 2, line 32 - line 49 page 4, line 34 - line 42 abstract; claims 1,4,5 ---	1-23

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No  
PCT/US 02/24000

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
EP 0776940	A	04-06-1997	EP JP	0776940 A2 9217001 A	04-06-1997 19-08-1997
EP 0564243	A	06-10-1993	US DE DE EP ES JP JP	5247006 A 69329957 D1 69329957 T2 0564243 A1 2154267 T3 2686032 B2 6009851 A	21-09-1993 05-04-2001 27-09-2001 06-10-1993 01-04-2001 08-12-1997 18-01-1994
EP 0462410	A	27-12-1991	US US CA DE DE EP ES JP JP	5010144 A 5089567 A 2042708 A1 69112291 D1 69112291 T2 0462410 A2 2077714 T3 2027577 C 4226153 A 7056007 B	23-04-1991 18-02-1992 08-12-1991 28-09-1995 21-03-1996 27-12-1991 01-12-1995 26-02-1996 14-08-1992 14-06-1995
EP 0440939	A	14-08-1991	US AU BR EP JP JP KR KR	5066719 A 7023491 A 9100459 A 0440939 A2 4213359 A 7045617 B 9303477 B1 9403477 B1	19-11-1991 08-08-1991 29-10-1991 14-08-1991 04-08-1992 17-05-1995 22-04-1994 22-04-1994
EP 0267382	A	18-05-1988	US AU AU DE DE EP JP JP WO US	4994525 A 608773 B2 7804987 A 3785298 D1 3785298 T2 0267382 A1 2606863 B2 63503392 T 8707281 A1 4994531 A	19-02-1991 18-04-1991 22-12-1987 13-05-1993 16-09-1993 18-05-1988 07-05-1997 08-12-1988 03-12-1987 19-02-1991
EP 0253334	A	20-01-1988	US DE DE EP JP WO	4732937 A 3788009 D1 3788009 T2 0253334 A2 63503388 T 8707286 A1	22-03-1988 09-12-1993 26-05-1994 20-01-1988 08-12-1988 03-12-1987
EP 0234063	A	02-09-1987	NL DE DE DE EP EP EP WO US	8600166 A 3678708 D1 3679983 D1 3681020 D1 0236593 A1 0236596 A1 0234063 A1 8806164 A1 5470913 A	17-08-1987 16-05-1991 01-08-1991 26-09-1991 16-09-1987 16-09-1987 02-09-1987 25-08-1988 28-11-1995

Information on patent family members			International Application No PCT/US 02/24000	
Patent document cited in search report	Publication date		Patent family member(s)	Publication date
EP 0234060	A 02-09-1987	NL DE EP WO	8600167 A 3671638 D1 0234060 A1 8806167 A1	17-08-1987 05-07-1990 02-09-1987 25-08-1988

---

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup> F I テーマコード(参考)  
C 0 8 L 53:02 ) C 0 8 L 53:02

(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,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,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,MX,MZ,N0,NZ,OM,PH,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,UZ,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 アデデジ , アデインカ

アメリカ合衆国、12209、ニューヨーク州、アルバニー、ハケット・ブルヴァール、114  
番

F ターム(参考) 4J002 BP014 CF003 CH06W CL00X EF066 FD206