(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第3863578号

(P3863578)

(45)発行日　平成18年12月27日(2006.12.27)　(24)登録日　平成18年10月6日(2006.10.6)

(51)Int.Cl.		F I	
B29B 13/00	(2006.01)	B29B	13/00
B29B 7/38	(2006.01)	B29B	7/38
B29B 7/84	(2006.01)	B29B	7/84
B29B 7/88	(2006.01)	B29B	7/88
B29K 33/04	(2006.01)	B29K	33:04

請求項の数 10　(全 9 頁)

(21)出願番号　特願平7-10875
(22)出願日　平成7年1月26日(1995.1.26)
(65)公開番号　特開平7-214552
(43)公開日　平成7年8月15日(1995.8.15)
審査請求日　平成13年8月1日(2001.8.1)
(31)優先権主張番号　P4402666.8
(32)優先日　平成6年1月29日(1994.1.29)
(33)優先権主張国　ドイツ(DE)

前置審査

(73)特許権者　390009128
レーム　ゲゼルシャフト　ミット　ベシュレンクテル　ハフツング　ウント　コンパニー　コマンディートゲゼルシャフト
Ｒｏｅｈｍ　ＧｍｂＨ　＆　Ｃｏ．ＫＧ
ドイツ連邦共和国　ダルムシュタット　キルシェンアレー（番地なし）
Ｋｉｒｓｃｈｅｎａｌｌｅｅ，Ｄ－６４２９３　Ｄａｒｍｓｔａｄｔ，Ｇｅｒｍａｎｙ
(74)代理人　100061815
弁理士　矢野　敏雄
(74)代理人　100094798
弁理士　山崎　利臣

最終頁に続く

(54)【発明の名称】プラスチック溶融体の短時間処理法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

（メタ）アクリル酸エステルホモポリマーであるか、あるいは、（メタ）アクリル酸エステルと、スチレン、置換スチレン、無水マレイン酸、無水イタコン酸およびこれらの混合物から成る群から選択されたモノマーとのコポリマーであるプラスチック溶融体を、アミン、アンモニアまたはこれらの混合物である液状処理剤で処理してイミド化する方法において、

キャビティートランスファーミキサを用いて、

圧力下でプラスチック溶融体と液状処理剤とをキャビティートランスファーミキサに導入して反応させ完全に混合する工程と、その後放圧して減圧下でガス抜きをする工程とを含むことを特徴とする方法。

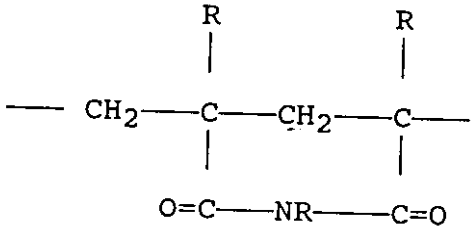
【請求項２】

キャビティートランスファーミキサに導入されたプラスチック溶融体と液状処理剤からなる混合物の１回の部分量が２回の分離－及び合体工程の間にキャビティートランスファーミキサーの空洞中にとどまる滞留時間が、０．０１～０．１秒であることを特徴とする、請求項１に記載の方法。

【請求項３】

プラスチック溶融体をキャビティートランスファーミキサに導入してミキサから搬出するまでに、N^{2Y}（式中、Ｎはローター又はステーターの周縁線中の空洞の数であり、Ｙはローター又はステーター中の空洞の列の数である）回の分離－及び合体工程を行うこと

を特徴とする、請求項１に記載の方法。
【請求項４】
プラスチック溶融体をステーター及びローター中の空洞中に、各々０．０５～１０ｍｌの部分量に分けて入れることを特徴とする、請求項１又は２に記載の方法。
【請求項５】
ローターを押出機スクリューと接続させることによって駆動させることを特徴とする、請求項１から３までのいずれかに記載の方法。
【請求項６】
プラスチック溶融体及び処理剤から成る混合物を、キャビティートランスファーミキサから、当該ミキサ中を５０～４００バール（５０×10^5 Ｐａ～４００×10^5 Ｐａ）の定圧に保持する定流量弁を介して搬出し、脱ガス押出機に導入してガス抜きすることを特徴とする、請求項１から４までのいずれかに記載の方法。
【請求項７】
処理剤が水を含有することを特徴とする、請求項１から６までのいずれかに記載の方法。
【請求項８】
プラスチック溶融体としてポリメチルメタクリレート及び処理剤として第一級アミン又はアンモニアを使用することを特徴とする、請求項１から７までのいずれかに記載の方法。
【請求項９】
第一級アミンを、メチルメタクリレート単位１モル当り０．０１～０．１モルの量で使用することを特徴とする、請求項８に記載の方法。
【請求項１０】
第一級アミンを、１０～６０重量％の水溶液の形で使用することを特徴とする、請求項８又は９のいずれかに記載の方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【産業上の利用分野】
本発明は、プラスチック溶融体を液状処理剤で、圧力下及び処理剤が液状の状態で存在するような温度で短時間処理し、その際、混合物を引き続き放圧し、減圧下でガス抜きする方法に関する。本発明は更に、ポリメタクリルイミドープラスチック又はそれから製造したポリメチルメタクリレートを有する透明な重合体混合物を含有する、清澄な熱可塑性プラスチックに関する。
【０００２】
【従来の技術】
前記種類の処理方法は、例えばポリメチルメタクリレートをポリメタクリルイミドープラスチックに変えるために使用される。西ドイツ特許（ＤＥ－Ｃ）第２６５２１１８号明細書によれば、ポリメチルメタクリレートを押出機中で溶融させ、溶融体中に圧力下でアンモニア又は第一アミンを圧入する。この処理剤はメチルメタクリレートの重合された単位と反応して、式：
【０００３】
【化１】



【０００４】
［式中、Ｒは有利には水素原子又はメチル基を表わす］の環状グルタルイミド－単位に変わる。その際、メタノールが脱離され、これは、次のガス抜き部で減圧下で蒸発させられ、押出機から除去される。このイミド化と呼称される反応の度合は、アンモニア又はアミン対同時に存在するメチルメタクリレートの単位のモル比に対応する。過剰のアンモニア又はアミンを用いて、十分な又は完全なイミド化を、化学量論的量より下の量で部分的なイミド化を行うことができる。同時にメタクリル酸又は無水メタクリル酸が生成する。
【０００５】
欧州特許（ＥＰ－Ａ）第２１６５０５号明細書から、部分イミド化された重合体は、相互に及びポリメチルメタクリレートと非相溶性であり、混濁した混合物を生じる。混合されなかったポリメタクリルイミド－プラスチックは多くの場合に混濁しており、これは非相溶性重合体分を示唆する。欧州特許（ＥＰ－Ａ）第３７６７４８号明細書には、このような混濁の原因として、５％より多いイミド化度の分布幅を挙げている。５％より下まわる分布幅を有する清澄なポリメタクリルイミド－プラスチックは、イミド化を有機溶剤、例えばトルエン中のポリメチルメタクリレートの溶液中で実施することによって得られる。例えば７５～８０％のイミド化度が達成される。この方法の欠点は、溶剤を反応後に蒸発させ、脱離されたメタノール及び反応しなかったアミンから分離せねばならないことにある。
【０００６】
熱可塑性プラスチックの溶融体を希液性処理剤と圧力下で混合させる種々の方法が存在する。西ドイツ特許（ＤＥ－Ａ）第３６２４９０９号明細書によれば、プラスチック溶融体中に液状駆出剤を混入させ、この混合物を冷却し、で熱弾性状態で放圧により膨張させてフォームにする。極めて種々の粘度の成分を混合するために、押出機に接続した特別な混合装置を使用する。この混合装置はローターを有するが、このローターはステーター中でローターの回転の間に駆出剤と熱可塑性プラスチックとの混合物が通過するための間隙が生じるように設置されている。ローターは、その外側に、ステーターはその内側に、ローターの回転中に相互に重なり合い、混合物がミキサーを通過する間に駆出剤と熱可塑性プラスチックとの混合物を空洞の間を移行させる様に設置されている空洞を有する。
【０００７】
【発明が解決しようとする課題】
本発明は、部分イミド化されたポリメチルメタクリレート又は未処理ポリメチルメタクリレートとのその混合物の混濁は、僅かにイミド化されたか又は全くイミド化されなかった材料と非相溶性であり、分離相として混合物から析出する高度にイミド化された材料の含分に基づくことを確認した。押出機中でのポリメチルメタクリレート－溶融体とアンモニア又はアミンとの反応の際の高度にイミド化された含分の生成は、見たところ迅速な反応に基づく。溶融体中に圧入されたアンモニア又はアミンは、溶融体中に分散されるよりも早く次の環境で存在するメチルメタクレレート単位と反応する。次の溶融体の混合は、導入部で生成された高度にイミド化された分は僅かにか又は全く反応しなかった重合体材料中に微細に分散されるが、分離相として残存しており、光散乱を惹起する結果となるにす

ぎない。
【０００８】
同様の問題が残留単量体を熱可塑性プラスチック溶融体からガス抜きする際にも起こり得る。溶融体中の残単量体含量を減少させるために有効な１方法は、少量の水を溶融体中に入れることである。次の脱ガスで水は蒸発し、単量体蒸気といが一緒に出る。しかしポリメチルメタクリレート及び加水分解性基を有する他の重合体のガス抜きの際には、導入部で比較的高い水濃度が生じ、これが加水分解を惹起する恐れがある。混濁又は腐蝕のきっかけを与える非相溶性の、部分加水分解された重合体分を生ぜしめるきっかけとなる。
【０００９】
さて、本発明の課題は、プラスチック溶融体を液体処理剤で圧力下及び処理剤が液状の状態である温度で短時間処理する際に、不均質性及び非相溶性の不所望な影響を抑制し、ガス抜きまで所望される成果が起こる様に、望ましい作用が迅速かつ均一に行われるようにすることである。
【００１０】
【課題を解決するための手段】
この目的は、プラスチック溶融体を限定部分量に分け、個々の部分量を処理剤と接触させ、１秒より少ない滞留時間以内で、少なくとも１回分のその他の部分量の含分と合し、生じた混合物から含分を分離し、他の部分量と合し、分離と合体のこの工程を１秒より僅かな時間間隔でプラスチック溶融体と処理剤との緊密な混合物が生ずるまで数回繰り返す場合に達成されることが判明した。
【００１１】
少量の量分に数個に分け、部分量を合することによって、処理剤を非常に迅速に溶融体中に分散させることができるので、十分に均質な処理生成物が生成する。もちろんこの溶融体の機械的分散は、欧州特許（ＥＰ－Ａ）第３７６７４８号明細書により重合体溶液で達成される様な、分子分散状態からなお充分かけ離れている。従って機械的分割及び合体が同等の効果を達成することができるとは意外に思われる。
【００１２】
本発明の方法は多数の種々の処理方法に適用することができるが、これは、処理剤自体又は処理の際に遊離される遂次生成物が揮発性であり、次のガス抜きの際に蒸留することができる場合に特に重要である。他の場合にはプラスチック溶融体中で加工することが難しい希液性処理剤も本発明の方法により加工することができる。処理剤は使用される圧力－及び温度条件で液状であり、全ての場合に臨界超過状態範囲にあるべきである。
【００１３】
処理剤はプラスチックに対して反応性であってよい。重要な使用例は、メチルメタクリレート－メタクリルイミド共重合体へのポリメチルメタクリレートとアンモニア又はアミンとの部分反応である。駆出剤脱ガス、即ちポリメチルメタクリレート又はカルボ酸エステル基を有するその他の重合体からの水を用いる残単量体除去に際して、処理剤の不所望な反応性の場合が存在する。
【００１４】
本発明の方法は有利には、プラスチック溶融体を押出機中で圧力下におき、ステーター及びローターを有する混合装置中に導入するようにして実施する。これらの間に狭い間隙が存在する。処理剤は少なくとも同じ大きさの圧力下で混合装置中に導入される。ステーターはその内側で、ローターはその外側で、プラスチック溶融体の限定部分量を収容するための空洞を有する。ローターがステーター中で回転する間にステーターの空洞とローターの空洞は、その時の圧力下で処理剤と混合された溶融体の部分量含分が各空洞から分離され、ローターの空洞とステーターとの空洞の間で交換され、その際、分離された含分がそれぞれ更に流れの下方の空洞に移るように、短時間重なり合う。各々の重なり相中でローターの空洞からの部分量の含分が更に流れ下方にある空洞に侵入し、他方同時にこの空洞の他の端部で同じ大きさの溶融体分がローターの空洞中に移る。回転が進む際に、溶融体移行は重なりの消滅で終わり、新たな重なり相が回転方向で次の空洞を作り始めると新た

に開始される。ローターとステーターの間で各々一方の側の空洞が他の側の多数の空洞と重なることができる限り、溶融体流が更に分枝する。

【００１５】

この操作法のミキサーは英語では、“キャビテイー トランスファー ミキサー（ｃａｖｉｔｙ ｔｒａｎｓｇｅｒ ｍｉｘｅｒ）”と呼ばれ、既に英国特許第９３０３３９号及び第１４７５２１６号明細書に記載されている。更なる開発が西ドイツ特許（ＤＥ－Ｃ）第３８０６１４７号及び第３８１９６０５号明細書に記載されている。その作用方法の詳細は、米国特許第４４１９０１４号明細書に記載されている。混合作用の詳細な試験は、Ｆ．ヘンセン（Ｈｅｎｓｅｎ）（Ｉｎｔｅｒｎ． Ｐｏｌｙｍｅｒ Ｐｒｏｃｅｓｓｉｎｇ ＩＶ、１９８９年、２）、Ｍ．ゲイル（Ｇａｌｅ）、Ｋ．ストルトン（Ｓｔｏｒｔｏｎ）、Ｅ．ｄｅＪｏｎｇ、Ｄ．サウス（Ｓｏｕｔｈ）、Ｓ．ドミネイ（Ｄｏｍｉｎｅｙ）、Ｒ．ヒンドマーチ（Ｈｉｎｄｍａｒｃｈ）（Ｉｎｆｏｒｍａｔｉｏｎｓｓｃｈｒｉｆｔ ｄｅｒ Ｒａｐｒａ Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｙ Ｌｔｄ．、Ｓｃｈａｗｂｕｒｙ、Ｓｈｒｅｗｓｂｕｒｙ、Ｓｈｒｏｐｓｈｉｒｅ ＳＹ４ ４ＮＲ、英国１９８８年１１月１５日）により公開された。これらは主として熱可塑性プラスチックを相互に又は弾性ゴムと、又はその他の添加物、例えば顔料、填料、滑剤、安定化剤又は帯電防止剤と混合させるために使用される。どの場合でも混合方法は堅固な混合成分の効果的な混入に役立つ。これに対して、従来はこの種のミキサーを用いて、希液性処理剤を加工し、この処理剤自体又はその反応生成物を引き続きガス抜きにより更に除去することは公知ではなかった。

【００１６】

溶融体及び処理剤から成る混合物の１回の部分量が２回の分離－及び合体工程の間にミキサーの空洞中に留まっている滞留時間は、一般に１秒より下まわる、有利には０．０１～０．１秒間である。この滞留時間の後ローターの空洞はステーターの空洞に向かって推し進められるので、新しい重なり相が生じる。従ってその時の圧力で、混合物は壁面の空洞から他の側の流れ下方に存在する空洞中に侵入し、そこに存在する混合物含分を、反対側の流れ下方に存在する空洞中へ押す。空洞はステーター及びローター中で大抵は周縁に沿った列で配置されている。各重なり合い相中で、混合物は、混合物がミキサーの端部で最後の空洞列から出るまで、更に流れ下方にある列中に入る。滞留時間は、２つの重なり相の間の時間であり、空洞中の部分量の移動する含分の大きさには関係ない。分割と合体の交代は、混合物がミキサー中を完全に通過して流出するまで頻繁に繰り返される。ステーター及びローターが各々空洞Ｎ個を有するＹ列を有するなら、ミキサー中に入る材料流は出口までにN^{2Y}回分割される（Ｆ．Ｈｅｎｓｅｎ）。連続する２つの分割工程間の停留時間は、ミキサー中の滞留時間と分割工程との商から得られ、これは、一般に１／１０００秒より遥かに下である。

【００１７】

部分量の大きさは空洞の容量により決められる。この大きさは、処理剤が各部分量に十分強力にしみわたり、所望の意味で影響を与え得るように小さいものであるべきである。０．０５～１０ｍｌの部分量が一般に十分小さいと立証された。

【００１８】

ミキサーの入り口の圧力は一般にその前で終わる抽出機スクリューにより生成され、たとえば１０～２５０バールである。有利にはミキサーのローターは押出機スクリューの軸に機械的に接続されており、これによって駆動させられる。処理剤は、ミキサーの始めの圧力と少なくとも同じか、有利には若干これより高い圧力下で最初の空洞列の１個又は数個の空洞の開口から圧入される。ミキサーの出口までの圧力低下は、一般に５～５０バールであるので、圧力５～２００バールで混合物がミキサーから搬出される。この圧力が連続的操業の間にできる限り一定に保たれることが有利である。これは有利には、混合物を制御定流量弁により脱ガス部に導入することのよって行うことができる。標準の大きさとしては、ミキサーに入る前の圧力が役立つ；この圧力が上昇する場合には、定流圧力弁を更に開き、逆にする。

【００１９】

混合物のガス抜きは、ミキサーから出て脱ガス部へ入るまでの流動時間により決まる選択可能な滞留時間の後に行なう。この時間の間に、混合物の不均質な変化の危険性はもはやない。滞留時間を調整して、所望の均質な反応が起こるまで長くすることもできるし、又は不所望な変化を回避するように短くすることもできる。

【００２０】

ガス抜き用に、常用の脱ガス押出機が好適であり、この中で混合物は減圧部へ送られる。この脱ガス押出機を直接ミキサーに接続し、同じ軸で駆動することができるが、ミキサー中でのより正確な圧力調整を行うためには、脱ガス押出機をミキサーから分離し、混合物をこれから前記定流量弁を有する導管を通して脱ガス押出機中へ導入することが有利である。そこで、大抵はミキサー中の温度にほぼ一致する溶融範囲の温度を保持する。脱ガス部の圧力は、脱ガスされるべき成分の蒸気圧に対応する。多くに場合に圧力をミキサー中の圧力に比べてごく部分的に下げることで十分である。有利には脱ガスを大気圧又は大気圧を下まわる圧、場合により４００～１０ミリバールの範囲で最終圧までの数段階で下降する圧力で実施する。脱ガス部から蒸気を常法で取出す。溶融体を引き続きポンプ部で高めた圧力にし、ノズルを通して搬出し、冷却させる。所望により、このポンプ部中で更にプラスチック又はその他の添加物を混入することができる。

【００２１】

多数の熱可塑性プラスチックを本発明の方法により処理することができる。溶融温度１８０～３２０℃で加工可能であり、この温度範囲で溶融粘度１０００～１５０００Ｐａｓを有するプラスチックが有利である。ポリメチルメタクリレートが特に有利である。これにはメチルメタクリレートのホモポリマーだけでなく、低級アルキルアクリレート、スチレン、無水マレイン酸とのその共重合体並びにこの種の重合体と他のプラスチックとの混合物が挙げられる。

【００２２】

本発明により処理したプラスチックの高められた均質性により、内部相溶性だけでなく、他の熱可塑性プラスチックとの混和性も高められる。これはポリメチルメタクリレートの部分イミド化で特に有利に作用する。メチルメタクリレート単位１基本モル当り、アンモニア又は第一級アミン０．０１～０．１モルと反応させることによって、イミド化度０．５～１５％を有するメチルメタクリレート－メタクリルイミド－共重合体が得られる。Ｃ原子１～６個を有する１級脂肪族アミン、特にメチルアミンが有利である。これらは有利には１０～６０重量％の水溶液の形で使用されるが、その水分は脱ガスに際して残単量体及びその他の揮発性成分の除去に対して作用する。本発明により製造可能な有利な熱可塑性プラスチックは、下記の共重合体－組成物を有する：グルタルイミド－単位１～１５重量％、メタクリル酸－単位１～６重量％、無水メタクリル酸－単位０．５～１０重量％及び残り分は主としてメチルメタクリレート－単位。

【００２３】

グルタルイミド－単位とは、冒頭に式［式中、Ｒは水素原子又は低級アルキル基、特にＣ原子１～４個を有するもの、有利にはメチルを表わす］で記載したジメタクリルイミド基のことである。反応生成物のビカー軟化温度は１１０～１３０℃である。これらは高い透明度により卓越しており、特に低い曇り価（ＡＳＴＭ　Ｄ１００３による曇り）により測定可能であり、これは意外にもポリメチルメタクリレート－成形材料と混合する場合にも失われない。

【００２４】

Ａ）メチルメタクリレート単位８０～９９重量％（共重合体に対して）及びグルタルイミド－単位１～１５重量％から成る共重合体１０～９０重量％（プラスチックに対して）及び

Ｂ）ポリメチルメタクリレート９０～１０重量％

から成る共重合体が有利である。

【００２５】

この種の混合物はビカー軟化温度１１０～１３０℃を有する。これらの混合物は、従来主

としてポリメチルメタクリレート用に使用されていた多くの使用目的、例えば自動車用照明カバー用に好適であるが、不変の良好な耐候性においてより高い耐熱性の利点を有する。

【００２６】

【実施例】

次に本発明を実施例につき詳説する。

【００２７】

例１

反応押出機、後ろに接続された定流量弁及び４０ミリバールの真空導管に接続されている２個の脱ガス開口を有する脱ガス押出機から成る、処理装置を使用する。この反応押出機は、ステーター及びローターを有するスクリュー直径Ｄ＝４５ｍｍを有し、直径４５ｍｍ及び長さ５Ｄの混合部を含み、その中に周縁に沿って直径６ｍｍを有する半球状の溝の列が配置されている。この列は長手方向に交代でステーターとローターとの間で部分的に重なりあっているように相互に置かれている。

【００２８】

１時間当りＰＭＭＡ－成形材料（メチルアクリレート単位１重量％を有する）１０ｋｇを装入する。反応部の始めに２５０℃及び１００バールで配量添加ポンプを用いて１時間にメチルアミン１０ｇを溶融体中に圧入する。反応混合物を定流量弁で放圧し、脱ガス押出機中に導入する。脱ガス押出機はスクリュー直径Ｄ＝３０ｍｍ及び長さ３０Ｄを有する。脱ガス押出機の端部で搬出された成形材料は、ガラス様透明である。ＮＭＲ－分析によりジメタクリル－Ｎ－メチルイミド単位７．７重量％の含量が確認された。成形材料から試料を射出成形し、これで、ビカー－軟化温度１２０℃及び混濁（曇り、２３℃）０．６％が測定された。

【００２９】

例２

例１による方法を、純粋なポリメチルメタクリレートから成る成形材料を用いて繰り返す。成形材料１ｋｇ当り４０％のメチルアミン水溶液５ｇを添加する。

【００３０】

得られた成形材料はジメタクリル－Ｎ－メチルイミド単位５．３重量％及びビカー－軟化温度１２５℃を有する。ＧＣ－分析によりＭＭＡ１００ｐｐｍの残単量体含量が判明した。

【００３１】

例３

例２により製造した成形材料を１本スクリュー押出機上でＰＰＭＡ－成形材料（メチルアクリレート単位１重量％を有する）と比５０：５０重量部で配合する。混合物から光学特性を測定するために、直径５０ｍｍ及び厚さ４ｍｍの試験体を射出成形した。透過率は９１．６％、混濁（曇り、２３℃）は０．９％であった。ＤＳＣを用いて実施したガラス転移工程の測定から１２５℃で１工程のみを生じた。

【００３２】

例４

例１により製造した成形材料を西ドイツ特許第３８４２７９６号明細書により製造した耐衝撃性－変性剤（ブチルアクリレート含有核及びＰＭＭＡ－殻を有する乳化重合体）と１本スクリュー押出機で配合し、重合されたブチルアクリレート１４重量％を有する成形材料が得られた。これからノッチ衝撃強さ、耐熱安定性及び光学特性を測定するために試験体を射出成形した。

【００３３】

ノッチ衝撃強さ（ＩＳＯ　１８０／１Ａ）２３℃で：７．２ＫＪ／m^2

ビカー－軟化温度（ＶＳＴ／Ｂ５０）：１０８℃

光透過率９０．２％

混濁（曇り、２３℃）１．９％。

【００３４】
例５－比較例
例１に記載の反応押出機で、混合部のステーターを空洞なしの平滑な中空シリンダーに代え、ローターを直径４５ｍｍのスクリュー部材に代えた：両部材とも長さ５Ｄを有した。スクリュー部材は２ピッチからなり、スクリューピッチは勾配１Ｄ当りピン８個を有するようにしてあった。このように変えた装置を用いて、例１による方法を同じ条件下で繰り返した。メチルアミンを反応押出機の計量部に導入した。
【００３５】
例１に記載したように反応させ、脱ガスした後、成形材料を得、これから試料体を射出成形した。この試料体で１８％の混濁（曇り、２３℃）が測定された。
【００３６】
例１及び５の生成物の遂次分析
^{13}Ｃ－標識付け法及びＥ．クレスパー（Ｋｌｅｓｐｅｒ）、Ｐｏｌ．ｂｕｌ．第２巻、６９１頁（１９８０年）によるシグナル共属法（Ｓｉｇｎａｌｚｕｏｒｄｎｕｎｇｓｍｅｔｈｏｄｅ）による：例１の生成物は、強力なメチル信号を生じ、これからこれから定性的に、例５の生成物の場合よるグルタルイミド－単位のブロック生成がより僅かであると推論することができる。後者のより強いブロック構造により、ＰＭＭＡ－及びＰＭＭＩ－分子の公知非相溶性の故に混濁が惹起される。

フロントページの続き

(74)代理人 100099483
弁理士 久野 琢也
(74)代理人 100114890
弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト
(72)発明者 ハインツ フェッター
ドイツ連邦共和国 ロスドルフ タウヌスシュトラーセ ９２
(72)発明者 ヴェルナー ヘース
ドイツ連邦共和国 ホイゼンスタム ホーエ ベルクシュトラーセ ４３
(72)発明者 ヨアヒム ドゥッチュケ
ドイツ連邦共和国 ベンスハイム ダムシュトラーセ ２６
(72)発明者 ハルトムート シコウスキー
ドイツ連邦共和国 ダルムシュタット カールシュトラーセ １

審査官 井上 能宏

(56)参考文献 特開平０２－０２２００９（ＪＰ，Ａ）
特開平０２－１７８３０８（ＪＰ，Ａ）
特開昭６３－１７８１５８（ＪＰ，Ａ）
特開昭６２－０８９７０５（ＪＰ，Ａ）
特開昭５７－０８７３４４（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
B29B 13/00～13/10
B29B 7/00～ 7/94