

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 11 月 11 日 (11.11.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/096891 A1

(51) 国際特許分類: **C08G 69/44**, C08L 77/12

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/005806

(22) 国際出願日: 2004 年 4 月 22 日 (22.04.2004)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願2003-121372 2003 年 4 月 25 日 (25.04.2003) JP

特願2003-327512 2003 年 9 月 19 日 (19.09.2003) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ポリプラスチック株式会社 (POLYPLASTICS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1088280 東京都港区港南二丁目18番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 横田 俊明 (YOKOTA, Toshiaki) [JP/JP]; 〒4168533 静岡県富士市宮島973番地 ポリプラスチック株式会社内 Shizuoka (JP). 中根 敏雄 (NAKANE, Toshio) [JP/JP]; 〒4168533 静岡県富士市宮島973番地 ポリプラスチック株式会社内 Shizuoka (JP). 坂本 勝利 (SAKAMOTO, Katsutoshi) [JP/JP]; 〒4168533 静岡県富士市宮島973番地 ポリプラスチック株式会社内 Shizuoka (JP). 塩飽 俊雄 (SHIWAKU, Toshio) [JP/JP]; 〒4168533 静岡県富士市宮島973番地 ポリプラスチック株式会社内 Shizuoka (JP). 大竹 峰

生 (OHTAKE, Mineo) [JP/JP]; 〒4168533 静岡県富士市宮島973番地 ポリプラスチック株式会社内 Shizuoka (JP).

(74) 代理人: 古谷 聡, 外 (FURUYA, Satoshi et al.); 〒1030007 東京都中央区日本橋浜町2-17-8 浜町花長ビル6階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: AMORPHOUS WHOLLY AROMATIC POLYESTER AMIDE AND COMPOSITIONS CONTAINING THE SAME

(54) 発明の名称: 非晶質全芳香族ポリエステルアミド及びその組成物

(57) Abstract: The invention provides an amorphous wholly aromatic polyester amide which can be suitably used in multilayer films, multilayer blow moldings, and so on by virtue of its excellent adhesion to other polymers, that is, an amorphous wholly aromatic polyester amide exhibiting optical anisotropy in a soft and fluidized state, which is obtained by copolymerizing (A) 4-hydroxybenzoic acid, (B) 2-hydroxy-6-naphthoic acid, and (C) 3-aminobenzoic acid and characterized in that: (1) the proportion of 4-hydroxybenzoic acid (A) is 10 to 85 mole%, (2) the proportion of 2-hydroxy-6-naphthoic acid (B) is 10 to 85 mole%, (3) the proportion of 3-aminobenzoic acid (C) is 1 to 35 mole%, (4) the (A)/(B) ratio is 0.15 to 6.0, (5) no melting point is observed in DSC conducted at a temperature rise rate of 20°C/min, and (6) the glass transition temperature is 100 to 180 °C.

(57) 要約: 本発明は、異種ポリマーとの接着性に優れていることから、多層フィルム、多層ブロー成形品等に好適に用いられる非晶質全芳香族ポリエステルアミドを提供する。すなわち、(A)4-ヒドロキシ安息香酸、(B)2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸、(C)3-アミノ安息香酸を共重合させて得られる全芳香族ポリエステルアミドであって、(1) (A) 4-ヒドロキシ安息香酸の割合が10~85モル%、(2) (B) 2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸の割合が10~85モル%、(3) 3-アミノ安息香酸の割合が1~35モル%、(4) (A) 4-ヒドロキシ安息香酸と(B) 2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸との比率 ((A)/(B)) が0.15~6.0であり、(5) 20°C/minの昇温速度によるDSC測定で融点が観測されず、(6) ガラス転移温度が100~180°Cであることを特徴とする軟化流動時に光学的異方性を示す非晶質全芳香族ポリエステルアミドである。

WO 2004/096891 A1

明細書

非晶質全芳香族ポリエステルアミド及びその組成物

技術分野

本発明は、ブロー成形品等に好適に用いられる非晶質全芳香族ポリエステルアミドに関する。

背景技術

液晶性ポリマーは、優れた流動性、機械強度、耐熱性、耐薬品性、電気的性質をバランス良く有するため、高機能エンジニアリングプラスチックとして好適に広く利用されているが、その大部分は専ら射出成形により得られるものであった。

一方、近年の著しい産業の発展に伴い、かかる液晶性ポリマーの用途も多岐にわたり一層高度化、特殊化する傾向にあり、液晶性ポリマーの耐気体透過性を活かし、ブロー成形及び溶融延伸加工等により効率良く経済的に成形加工してその優れた物性を保持した中空成形品、フィルムもしくはシート、繊維等を得ることが期待されてきている。例えば、自動車部品においても、燃料タンクや各種配管類には、ガソリン透過性が低いことが求められ、しかも高度の機械物性等も要求されるため、従来は専ら金属製のものが用いられてきた分野であるが、軽量化、防錆化、加工コスト低減等のためにプラスチック製部品に代替されつつあり、これらを上記の如き優れた特性を有する液晶性ポリマーのブロー成形により得ることが望まれている。

しかしながら、液晶性ポリマーは、流動性、機械物性に優れている反面、一般にブロー成形法を適用する上で最も重要とされる特性である溶融状態での粘度や

張力が低いため、ブロー成形法により所望の形状の成形品を得ることは至難である。この改良法として、固有粘度の高い高重合度ポリエステル樹脂を用いる方法、分岐を有するポリエステル樹脂を用いる方法、更に各種フィラーを添加する方法等が考えられているが、いずれも改良効果は少なく、これらの加工法に対する材料として不充分である。

一方、ブロー成形性等を改善する目的で、アミノ化合物を共重合させた液晶性ポリエステルアミドが各種提案されている（特開昭57-177019号公報、特開昭57-177020号公報、特開平5-170902号公報、特開平11-268191号公報、特開2001-200034号公報）。

発明の開示

ところが、本発明者の追試によると、これら従来提案されている液晶性ポリエステルアミドは、ある程度優れた物性を示し、繊維、ブロー成形品等に利用可能ではあるが、異種ポリマーとの接着性に劣るため、特に多層フィルムもしくは多層シート、多層ブロー成形品等には実質的に利用することができないという欠点があった。

本発明者らは前記問題点を解決し、良好な機械的物性を維持しつつ、異種ポリマーとの接着性に優れている全芳香族ポリエステルアミドの提供を目的として鋭意研究した結果、ポリマー骨格中に原料モノマーとして特定の3種を組み合わせることが上記目的の達成のために有効であることを見出し、本発明を完成するに至った。

即ち本発明は、

- (A) 4-ヒドロキシ安息香酸
- (B) 2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸
- (C) 3-アミノ安息香酸

を共重合させて得られる全芳香族ポリエステルアミドであって、

- (1) (A) 4-ヒドロキシ安息香酸の割合が 10～85 モル%、
- (2) (B) 2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸の割合が 10～85 モル%、
- (3) 3-アミノ安息香酸の割合が 1～35 モル%、
- (4) (A) 4-ヒドロキシ安息香酸と (B) 2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸との比率 (A) / (B) が 0.15～6.0 であり、
- (5) 20℃/min の昇温速度による DSC 測定で融点が観測されず、
- (6) ガラス転移温度が 100 ～180 ℃

であることを特徴とする軟化流動時に光学的異方性を示す非晶質全芳香族ポリエステルアミドである。

更に詳しくは、且つ異種ポリマーとの接着性に優れていることから、多層フィルムもしくは多層シート、多層ブロー成形品等に特に好適に用いられる非晶質全芳香族ポリエステルアミドに関するものである。

発明の詳細な説明

以下に本発明を構成する全芳香族ポリエステルアミドを形成するために必要な原料化合物について順を追って詳しく説明する。

本発明に用いる原料モノマーの第1成分は(A) 4-ヒドロキシ安息香酸であり、その誘導体も使用できる。また、第2成分は(B) 2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸であり、その誘導体も使用できる。

本発明に用いる原料モノマーの第3成分は(C) 3-アミノ安息香酸であり、その誘導体も使用できる。

また、本発明の全芳香族ポリエステルアミドには、本発明の企図する目的を損なわない範囲で他のモノマーを更に補助的に少量添加してもよい。

上記(A) ～(C) 成分を共重合させて得られる本発明の全芳香族ポリエステルア

ミドにおいて、各成分の共重合比率は、本発明所期の目的である、機械的物性を良好に保ちつつ、異種ポリマーとの優れた接着性を発現するために重要である。

即ち、本発明の全芳香族ポリエステルアミドにおいて、(C) 3-アミノ安息香酸の比率は1～35モル%、好ましくは5～25モル%、更に好ましくは10～20モル%であることが必要である。1モル%未満では目的とする接着性が発現できず、35モル%より多くなると多層フィルムの接着性を示唆する剥離強度測定において、全芳香族ポリエステルアミドフィルムの靱性が失われ、本発明の企図する目的にそぐわなくなるため好ましくない。

また、(A) 4-ヒドロキシ安息香酸と(B) 2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸との合計は、一般的に65～99モル%（好ましくは75～95モル%、更に好ましくは80～90モル%）の範囲で用いられるが、(A) と(B) との比率 $(A)/(B)$ が0.15～6.0、好ましくは0.25～3.0、更に好ましくは0.5～2.0であることが必要である。この比率を外れた場合は、結晶質のポリマーとなり、接着性が悪くなり好ましくない。

本発明の全芳香族ポリエステルアミドにおいて、(A)～(C)の最も望ましい共重合比率は、

(A) 4-ヒドロキシ安息香酸；30～60モル%

(B) 2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸；30～60モル%

(C) 3-アミノ安息香酸；10～20モル%

の割合である。

また、本発明の全芳香族ポリエステルアミドは、20℃/minの昇温速度によるDSC測定で融点が観測されず、ガラス転移温度付近で軟化し、実質的に非晶質であることが必要である。非晶質LCPは溶融状態から冷却していく過程で結晶化せずにガラス転移温度まで溶融状態を保ち流動可能なことにより固化速度が遅い。一方、結晶質ポリマーでは固化速度が速く好ましくない。また、結晶質ポリ

マーでは、接着性が低下するため、本発明の全芳香族ポリエステルアミドが実質的に非晶質であることは、ブロー成形やフィルム製膜で良好な加工性を得るために重要な性質である。

更に、本発明の全芳香族ポリエステルアミドは、ガラス転移温度が 100 ～180 ℃ の範囲にあることが必要である。ガラス転移温度が 100 ℃ より低いと耐熱性が悪くなり好ましくなく、180 ℃ より高いと接着性が悪くなり好ましくない。

本発明の全芳香族ポリエステルアミドは、直接重合法やエステル交換法を用いて重合され、重合に際しては、熔融重合法、溶液重合法、スラリー重合法等が用いられる。

本発明では、重合に際し、重合モノマーに対するアシル化剤や、酸塩化物誘導体として末端を活性化したモノマーを使用できる。アシル化剤としては、無水酢酸等の酸無水物等が挙げられ、使用量は、重合制御の観点からアミノ基及び水酸基の合計当量の 1.01～1.10 倍が好ましく、さらに好ましくは 1.02～1.05 倍である。

これらの重合に際しては種々の触媒の使用が可能であり、代表的なものはジアルキル錫酸化物、ジアリール錫酸化物、二酸化チタン、アルコキシチタンけい酸塩類、チタンアルコラート類、カルボン酸のアルカリ及びアルカリ土類金属塩類、BF₃ の如きルイス酸塩等が挙げられる。触媒の使用量は一般にはモノマーの全重量に基いて約 0.001 乃至 1 重量%、特に約 0.003 乃至 0.2 重量%が好ましい。

また、溶液重合又はスラリー重合を行う場合、溶媒としては流動パラフィン、高耐熱性合成油、不活性鉱物油等が用いられる。

反応条件としては、反応温度 200 ～380 ℃、最終到達圧力 0.1 ～760 Torr（即ち、13～101,080 Pa）である。特に熔融反応では、反応温度 260 ～380 ℃、好ましくは 290 ～340 ℃、最終到達圧力 1 ～100 Torr（即ち、133 ～13,300 Pa）、好ましくは 1 ～50 Torr（即ち、133 ～6,670 Pa）である。

熔融重合は、反応系内が所定温度に達した後、減圧を開始して所定の減圧度にして行う。攪拌機のトルクが所定値に達した後、不活性ガスを導入し、減圧状態から常圧を経て、所定の加圧状態にして反応系からポリマーを排出する。

熔融時に光学的異方性を示す液晶性ポリマーであることは、本発明において熱安定性と易加工性を併せ持つ上で不可欠な要素である。上記構成単位からなる全芳香族ポリエステルアミドは、構成成分およびポリマー中のシーケンス分布によっては、異方性熔融相を形成しないものも存在するが、本発明に係わるポリマーは熔融時に光学的異方性を示す全芳香族ポリエステルアミドに限られる。

熔融異方性の性質は直交偏光子を利用した慣用の偏光検査方法により確認することができる。より具体的には熔融異方性の確認はオリンパス社製偏光顕微鏡を使用しリンカム社製ホットステージにのせた試料を熔融し、窒素雰囲気下で150倍の倍率で観察することにより実施できる。上記ポリマーは光学的に異方性であり、直交偏光子間に挿入したとき光を透過させる。試料が光学的に異方性であると、例えば熔融静止液状態であっても偏光は透過する。

本発明の加工性の指標としては液晶性及びガラス転移温度が考えられる。液晶性を示すか否かは熔融時の流動性に深く係わり、本願のポリエステルアミドは熔融状態で液晶性を示すことが不可欠である。

一般的に、ネマチックな液晶性ポリマーは融点またはそれ以上の温度で液晶性を示し、各種成形加工が行われ、次いで結晶化温度以下にまで冷却されることで、成形品の形状が固化される。ところが、本発明の非晶性ポリエステルアミドは結晶化しないために、樹脂温がガラス転移温度付近に達するまで流動性が損なわれず、フィルム、シート、ブロー成形等の押出加工に好適な材料と言える。そこで、成形品の耐熱性や、樹脂ペレットの乾燥工程の効率化等の観点から、ガラス転移温度は100℃以上であることが好ましい。また、ガラス転移温度が180℃より高くなると、多層ブロー等でのポリエステルアミドと他樹脂との接着性が悪くなり

好ましくない。

更に、ガラス転移温度より 70～120℃高い温度で、剪断速度 1000sec^{-1} における熔融粘度が $1 \times 10^6 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 以下であることが好ましい。更に好ましくは $1 \times 10^4 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 以下である。これらの熔融粘度は液晶性を具備することで概ね実現される。

次に、本発明では、上記非晶質全芳香族ポリエステルアミドに熱可塑性樹脂を配合した組成物とすることもできる。ここで用いられる熱可塑性樹脂は、融点が 230℃以下であるか、非晶性であることが必須である。

融点が 230℃以下であるか、 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ の昇温速度による示差走査熱量分析装置 (DSC) 測定で融点が観測されない熱可塑性樹脂であれば、ポリオレフィン、ポリスチレン、ポリアクリロニトリル、不飽和脂肪酸エステル重合体等のビニル系ポリマー、ポリエステル、ナイロン等の重縮合ポリマーやそれらの共重合ポリマー等、いずれの熱可塑性樹脂も使用可能であり、その重合度、側鎖や分岐の有無や程度、共重合組成比等の如何を問わないが、非晶質全芳香族ポリエステルアミドの接着性や成形性を更に改善する点で、変性ポリオレフィン系樹脂（特に酸変性ポリオレフィン系樹脂）、ナイロン樹脂が特に好ましい。

本発明に用いることのできる変性ポリオレフィン系樹脂とは、高圧法ポリエチレン、中低圧法ポリエチレン、気相法エチレン- α -オレフィン共重合体、LLDPE、ポリプロピレン、ポリブテン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-アクリル酸メチル共重合体、エチレン-メタクリル酸メチル共重合体、エチレン-メタクリル酸エチル共重合体、エチレン-プロピレン-ジエン三元共重合体等を主鎖骨格として、その一部にカルボキシル基、酸無水物基、エポキシ基等の極性基及び／又は反応性基を導入したものである。

変性ポリオレフィン系樹脂の主鎖骨格として好ましいものは、エチレン及び／又はプロピレンを主体とするエラストマーであり、具体的にはエチレン、エチレン-プロピレンコポリマー、エチレン-1-ブテンコポリマー、エチレン-プロ

ピレン-1-ブテンターポリマー、エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー、エチレン-エチルアクリレートコポリマー、エチレン-グリシジルメタクリレートコポリマー、エチレン-グリシジルメタクリレート-酢酸ビニルターポリマー等が挙げられるが、これに限定されるものではない。

極性基及び／又は反応性基の導入方法は、ポリオレフィン系樹脂と、不飽和カルボン酸、その無水物、及びそれらの誘導体からなる群より選ばれた1種以上の化合物を、溶液状態又は熔融状態で適当な有機過酸化物等のラジカル開始剤と加熱して反応させる方法や、 α -オレフィン成分単位として共重合する方法等が挙げられる。

ここで用いられる不飽和カルボン酸、その無水物、及びそれらの誘導体とは、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸、テトラヒドロフタル酸、ナジック酸、メチルナジック酸、アリルフタル酸等の不飽和カルボン酸、及び無水マレイン酸、無水シトラコン酸、無水イタコン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、無水ナジック酸、無水メチルナジック酸、アリル無水フタル酸等の不飽和カルボン酸無水物、及びこれらの誘導体等である。

また、共重合する α -オレフィン成分単位として好ましいものは、分子内に炭素二重結合とエポキシ共重合体とを持つ化合物、例えばアリルグリシジルエーテル、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、ビニル安息香酸グリシジルエステル、アリル安息香酸グリシジルエステル、N-ジアリルアミノエポキシプロパン、ケイ皮酸グリシジルエステル、シンナミリデン酢酸グリシジルエステル、カルコングリシジルエーテル、エポキシヘキセン、ダイマー酸グリシジルエステル、エポキシ化ステアリルアルコールとアクリル酸またはメタクリル酸のエステル等が挙げられる。

また、全芳香族ポリエステルアミドに配合するに際し、全芳香族ポリエステルアミドとの分散密着性の面から好ましい変性ポリオレフィン系樹脂としては、不

飽和カルボン酸及び／又はその誘導体をグラフト化したもの、およびエポキシ基を有する化合物を導入した変性ポリオレフィン系樹脂であり、特に不飽和カルボン酸等をグラフト化した酸変性ポリオレフィン系樹脂が好ましい。

前者の例としては、例えばポリオレフィン系樹脂を酸無水物で変性した酸無水物変性ポリオレフィン系樹脂である。ここで用いられるポリオレフィン系樹脂としては、エチレン、プロピレン、ブテン、ヘキセン、オクテン、ノネン、デセン、ドデセン等の α -オレフィンの単独重合体、又はこれらの2種以上からなるランダム、ブロック又はグラフト共重合体、又はこれらに1, 4-ヘキサジエン、ジシクロペンタジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、2, 5-ノルボナジエン等の非共役ジエン化合物、ブタジエン、イソプレン、ピペリレン等の共役ジエン化合物、酢酸ビニル、アクリル酸、メタクリル酸等の α , β -不飽和酸又はそのエステル等の誘導体、アクリロニトリル、スチレン、 α -メチルスチレン等の芳香族ビニル化合物、又は酢酸ビニル等のビニルエステル、ビニルメチルエーテル等のビニルエーテルやこれらビニル系化合物の誘導体等のモノマー成分のうちの1種以上を含んでなるランダム、ブロック又はグラフト共重合体等が挙げられ、その重合度、側鎖や分岐の有無や程度、共重合組成比等の如何を問わない。また、変性に使用する酸無水物としては、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、無水イタコン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、無水ナジック酸、無水メチルナジック酸、アリル無水フタル酸等の不飽和カルボン酸及びそれらの誘導体から選ばれる1種以上ものが用いられる。又、その変性方法としては、ポリオレフィン系樹脂と無水マレイン酸等の不飽和カルボン酸又はその誘導体を、溶液状態又は熔融状態で適当な有機過酸化物等のラジカル開始剤と加熱して反応させる方法等が好適であるが、特にその製造法を限定するものではない。これら不飽和カルボン酸及び／又はその誘導体のグラフト量は、ポリオレフィン系樹脂100重量部に対して0.001～10重量部が好ましい。0.001重量部未満では全芳香族

ポリエステルアミドとの分散密着性の効果が少なく、10重量部を越えると熔融押出工程でゲル化物を発生し易く好ましくない。該グラフト化ポリオレフィンとは公知のグラフト重合法によって製造されたものも使用できるし、また高濃度にグラフト重合されたポリオレフィン樹脂をグラフトしていないポリオレフィンで希釈調製したものでも良い。これらグラフト化ポリオレフィンとしては、アドマー、N-タフマー（三井化学（株）製）、モディック（三菱化学（株）製）等の市販品を用いることもできる。

後者のエポキシ基を有する化合物を導入した変性ポリオレフィン系樹脂の例としては、アリルグリシジルエーテル、グリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート等、ビニル基とエポキシ基を有するモノマーを（共）重合したポリマーであり、中でもグリシジル基含有アクリル系重合体、例えばエチレンーグリシジルメタクリレート共重合体、エチレンーグリシジルメタクリレートー酢酸ビニル共重合体、エポキシ変性アクリルゴム等が挙げられる。又、エポキシ基含有オレフィン系重合体で、不飽和ポリマーの二重結合を過酸等を用いてエポキシ化したものも使用可能である。エポキシ化し得る不飽和ポリマーとしては、例えばポリブタジエン、ポリイソプレン、エチレンープロピレンージエン共重合体、天然ゴム等が挙げられる。これらの中でも、特にエチレンーグリシジルメタクリレート共重合体、エチレンーグリシジルメタクリレートー酢酸ビニル共重合体、エポキシ変性アクリルゴム、エポキシ化ポリブタジエンが好ましい。

次に、融点が230℃以下または非晶性のナイロン樹脂は、通常ジカルボン酸とジアミンとの重縮合、またはラクタムの開環重合により得られるものであって、ナイロン12、ナイロン11、ナイロン610、ナイロン612、ナイロン1010、ナイロン1012が好ましく用いられ、これらあるいはナイロン6、ナイロン46、ナイロン66等の構成モノマー単位を含む共重合ナイロンも好ましく用いられる。特に好ましいナイロン樹脂は、ナイロン11、ナイロン12である。

上記したようなナイロン樹脂は、例えばアトフィナ製リルサン、ダイセルデグサ製ダイアミド等として市販されている。

変性ポリオレフィン系樹脂、ナイロン樹脂等の熱可塑性樹脂は、全芳香族ポリエステルアミドに対して1～50重量%用いられる。

次に本発明のポリエステルアミドは使用目的に応じて各種の繊維状、粉粒状、板状の無機及び有機の充填剤を配合することができる。

繊維状充填剤としてはガラス繊維、アスベスト繊維、シリカ繊維、シリカ・アルミナ繊維、アルミナ繊維、ジルコニア繊維、窒化硼素繊維、窒化珪素繊維、硼素繊維、チタン酸カリ繊維、ウォラストナイトの如き珪酸塩の繊維、硫酸マグネシウム繊維、ホウ酸アルミニウム繊維、更にステンレス、アルミニウム、チタン、銅、真鍮等の金属の繊維状物などの無機質繊維状物質が挙げられる。特に代表的な繊維状充填剤はガラス繊維である。尚、ポリアミド、フッ素樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂などの高融点有機質繊維状物質も使用することが出来る。

一方、粉粒状充填剤としてはカーボンブラック、黒鉛、シリカ、石英粉末、ガラスビーズ、ミルドガラスファイバー、ガラスバルーン、ガラス粉、珪酸カルシウム、珪酸アルミニウム、カオリン、クレー、珪藻土、ウォラストナイトの如き珪酸塩、酸化鉄、酸化チタン、酸化亜鉛、三酸化アンチモン、アルミナの如き金属の酸化物、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムの如き金属の炭酸塩、硫酸カルシウム、硫酸バリウムの如き金属の硫酸塩、その他フェライト、炭化珪素、窒化珪素、窒化硼素、各種金属粉末等が挙げられる。

又、板状充填剤としてはマイカ、ガラスフレーク、タルク、各種の金属箔等が挙げられる。

有機充填剤の例を示せば芳香族ポリエステル繊維、液晶性ポリマー繊維、芳香族ポリアミド、ポリイミド繊維等の耐熱性高強度合成繊維等である。

これらの無機及び有機充填剤は一種又は二種以上併用することが出来る。繊維

状充填剤と粒状又は板状充填剤との併用は特に機械的強度と寸法精度、電氣的性質等を兼備する上で好ましい組み合わせである。無機充填剤の配合量は、全芳香族ポリエステルアミド 100 重量部に対し、120 重量部以下、好ましくは 20～80 重量部である。

これらの充填剤の使用にあたっては必要ならば収束剤又は表面処理剤を使用することができる。

また、本発明のポリエステルアミドには、本発明の企図する目的を損なわない範囲で前記以外の他の熱可塑性樹脂を更に補助的に添加してもよい。

この場合に使用する熱可塑性樹脂の例を示すと、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等の芳香族ジカルボン酸とジオール等からなる芳香族ポリエステル、ポリアセタール（ホモ又はコポリマー）、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ABS、ポリフェニレンオキシド、ポリフェニレンスルフィド、フッ素樹脂等を挙げることができる。またこれらの熱可塑性樹脂は 2 種以上混合して使用することができる。

本発明の樹脂組成物の製造には、全芳香族ポリエステルアミド、熱可塑性樹脂及び必要により用いられる有機、無機充填剤等の各成分を押出機を用いて同時に熔融混練する方法が挙げられる。変性ポリオレフィン系樹脂の分散、分解の抑制等の点で、熔融混練の際の熔融温度は 180～270℃が好ましい。180～270℃の熔融温度で混練可能であることは、特に高温での熔融安定性が若干劣るような熱可塑性樹脂を配合する際に、樹脂の熱分解を回避できることから極めて有用である。

また、何れかを予め熔融混練したマスターバッチを用いて混練してもよい。押出機で熔融混練して得られた樹脂組成物は、ペレタイザーによりペレット状にカットした後、成形付与されるがその方法は射出成形、押出成形、ブロー成形等い

かなる成形方法でも良い。

本発明の樹脂組成物は、繊維、フィルムもしくはシート、ブロー成形品等に好適に用いられる。

これらフィルム、シート、ブロー成形品を加工するに際しては、変性ポリオレフィン系樹脂、ナイロン樹脂等の分解の抑制、ゲル化防止等の点で、180～270℃の加工温度で製膜、ブロー成形等を行うことが好ましい。

本発明で得られる特定の構成単位よりなる軟化流動時に異方性を示す全芳香族ポリエステルアミド及びその組成物は、溶融状態での粘度が高いため、ブロー成形及び溶融延伸加工が容易であり、効率良く経済的に加工して液晶性ポリエステルアミドの優れた物性を保持したブロー成形品（特に燃料タンク等の自動車関連部品）、フィルムもしくはシートおよび繊維とすることが可能である。

また、異種ポリマーとの接着性に優れているという特徴から、他のポリマーとから形成される多層フィルムもしくは多層シート、他のポリマーとから形成される多層ブロー成形品に特に好適に用いられる。ここで使用される他のポリマーは特に制限されないが、ポリオレフィン、特に多層ブローには高密度ポリエチレン、多層フィルムには低密度ポリエチレンが好適である。

実施例

以下に実施例をもって本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。尚、実施例中の物性測定の方法は以下の通りである。

〔融点、ガラス転移温度〕

示差走査熱量分析装置（パーキンエルマー社製DSC7）にて、20℃/分の昇温条件で測定した。

〔溶融粘度〕

温度 230℃、剪断速度 1000sec⁻¹の条件で、内径 1mm、長さ 20mm のオリフィス

を用いて東洋精機製キャピログラフで測定した。

[接着強度]

三井化学製アドマーSF731の100 μm 厚シートを接着相手材として、220 $^{\circ}\text{C}$ の温度で熱板溶着を行った後に、15mm 幅の引き剥がし試験片を切り出し、最大引き剥がし強度を測定した。

実施例 1

攪拌機、還流カラム、モノマー投入口、窒素導入口、減圧／流出ラインを備えた重合容器に、以下の原料モノマー、金属触媒（生成樹脂に対し、 K^+ 基準で 30ppm）、アシル化剤（アミノ基と水酸基との合計当量の 1.02 倍）を仕込み、窒素置換を開始した。

(A) 4-ヒドロキシ安息香酸 147 g (60 モル%)

(B) 2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸 100 g (30 モル%)

(C) 3-アミノ安息香酸 24 g (10 モル%)

酢酸カリウム触媒 18mg

無水酢酸 185 g

原料を仕込んだ後、反応系の温度を 140 $^{\circ}\text{C}$ に上げ、140 $^{\circ}\text{C}$ で 1 時間反応させた。その後、更に 300 $^{\circ}\text{C}$ まで 3.5 時間かけて昇温し、そこから 20 分かけて 10Torr（即ち 1330Pa）まで減圧にして、酢酸、過剰の無水酢酸、その他の低沸分を留出させながら熔融重合を行った。攪拌トルクが所定の値に達した後、窒素を導入して減圧状態から常圧を経て加圧状態にして、重合容器の下部からポリマーを排出した。

次いで、ホットプレスを用いて 230 $^{\circ}\text{C}$ の温度で 100 μm 厚のシートを作成し、接着試験の評価試料とした。

この結果を表 1 に示す。

実施例 2 ～ 11、比較例 1 ～ 8

原料モノマーの種類、仕込み量を表 1 ～ 2 に示す通りとした以外は、実施例 1

と同様にして重合を行った。これらの結果を表 1～2 に示す。

尚、比較例 5 および 6 については、反応途中でポリマーが攪拌翼に固化、付着したため、反応装置を解体して攪拌翼に付着したポリマーを取り出した。また、比較例 1、3、4、5 および 6 については、融点が観測され、融点が高いため、上述の実施条件では熔融粘度等を測定できなかった。

また、比較例 1 については、300℃でシートを作成し、溶着温度を 300℃に変更した以外は実施例 1 と同様にして接着強度を測定しようとしたが、アドマー S F 7 3 1 が発泡し、測定できなかった。比較例 3 および 4 については、270℃でシートを作成し、溶着温度を 270℃に変更した以外は実施例 1 と同様にして接着強度を測定しようとしたが、アドマー S F 7 3 1 が発泡し、測定できなかった。比較例 5 および 6 については、320℃でシートを作成し、溶着温度を 320℃に変更した以外は実施例 1 と同様にして接着強度を測定しようとしたが、アドマー S F 7 3 1 が発泡し、測定できなかった。また、比較例 2 については、液晶性ポリエステルアミド樹脂層の強度が弱いため、シートの引き剥がし強度を測定できなかった。

実施例 1 2～2 2

表 3 に示すように、実施例 1 で製造した液晶性ポリマー (L C P (a)) 又は実施例 5 で製造した液晶性ポリマー (L C P (b)) と、各種熱可塑性樹脂 (変性ポリオレフィン、ナイロン) を表 3 に示す割合でドライブレンドした後、二軸押出機 (日本製鋼所製 T E X 3 0 α) を使用し、混練温度 230℃、吐出量 8 kg/hr、回転数 150rpm にて熔融混練を行い、ペレット化した。

次いで、ホットプレスを用いて 230℃の温度で 100 μ m 厚のシートを作成し、接着試験の評価試料とした。この結果を表 3 に示す。

比較例 9～1 3

表 4 に示すように、比較例 1 で製造した液晶性ポリマー (L C P (c)) 又は比較例 7 で製造した液晶性ポリマー (L C P (d)) と、各種熱可塑性樹脂 (変性ポ

リオレフィン、ナイロン)を表4に示す割合でドライブレンドした後、二軸押出機(日本製鋼所製TEX30 α)を使用し、表4に示す混練温度、吐出量8 kg/hr、回転数150rpmにて熔融混練を行い、ペレット化した。

次いで、ホットプレスを用いて230℃の温度で100 μ m厚のシートを作成し、接着試験の評価試料とした。この結果を表4に示す。

表 1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11
HBA (モル%)	60	53	50	47.5	43	42.5	40	35	30	30	30
HNA (モル%)	30	30	30	47.5	37	42.5	50	35	57	53	50
3ABA (モル%)	10		20	5		15		30	13	17	20
3AABA (モル%)		17			20		10				
4ABA (モル%)											
IA (モル%)											
BP (モル%)											
APAP (モル%)											
無水酢酸 (当量倍)	1.02	1.02	1.02	1.02	1.02	1.02	1.02	1.02	1.02	1.02	1.02
HBA/HNA比率	2.00	1.77	1.67	1.00	1.16	1.00	0.80	1.00	0.53	0.57	0.60
ガラス転移温度 (°C)	139	146	147	132	149	144	136	153	149	148	152
融点 (°C)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
溶融粘度 (Pa·s)	504	703	770	520	849	699	504	1017	802	1019	1343
接着強度 (N/mm)	1.14	1.20	1.07	0.79	1.15	1.33	1.29	0.74	1.11	1.41	1.16
最終重合温度 (°C)	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300

表 2

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8
HBA (モル%)	73	30	63	20	80	10	30	30
HNA (モル%)	27	30	27	60	10	80	30	30
3ABA (モル%)		40			10	10		
3AABA (モル%)								
4ABA (モル%)			10	20				
IA (モル%)							20	20
BP (モル%)							20	5
APAP (モル%)								15
無水酢酸 (当量倍)	1.02	1.02	1.02	1.02	1.02	1.02	1.02	1.02
HBA/HNA比率	2.70	1.00	2.33	0.33	8.00	0.13	1.00	1.00
ガラス転移温度 (°C)	—	161	—	—	—	—	129	144
融点 (°C)	282	—	263	262	313	306	—	—
熔融粘度 (Pa·s)	測定不可	1238	測定不可	測定不可	測定不可	測定不可	369	454
接着強度 (N/mm)	測定不可	測定不可	測定不可	測定不可	測定不可	測定不可	0.25	0.54
最終重合温度 (°C)	300	300	320	320	300	300	330	330

HBA ; 4-ヒドロキシ安息香酸

HNA ; 2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸

3ABA ; 3-アミノ安息香酸

3AABA ; 3-アセトキシアミノ安息香酸

4ABA ; 4-アミノ安息香酸

I A ; イソフタル酸

B P ; 4, 4' - ビフェノール

A P A P ; アセトキシ-4-アミノフェノール

表 3

	実 施 例										
	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
LCP(a) (wt%)	95	90	85	95	95	95	90	95	95		
LCP(b) (wt%)										95	90
LCP(c) (wt%)											
LCP(d) (wt%)											
ポリ三井化学製 アドマーSF731 (wt%)	5	10	15							5	
住友化学製 ポンドファーストE (wt%)				5							
住友化学製 ポンドファースト2B (wt%)					5						
ダイセルデグッサ社製 ダイアミドE47S1 (wt%)						5	10				10
ダイセルデグッサ社製 ダイアミドE62S1 (wt%)								5			
宇部興産製 ナイロン6 1013B (wt%)									5		
熱可塑性樹脂の融点 (°C)	融点なし	融点なし	融点なし	103	95	157	157	160	170	103	157
接着強度 (N/mm)	2.4	2.3	1.9	2.1	1.3	3.1	3.0	3.1	3.0	2.5	3.2

表 4

		比 較 例				
		9	10	11	12	13
	LCP(a) (wt%)					
	LCP(b) (wt%)					
	LCP(c) (wt%)	95	90	95		
	LCP(d) (wt%)				90	90
ポリ オレ フィン	三井化学製 アドマーSF731 (wt%)	5	10		10	
	住友化学製 ボンドファーストE (wt%)					
	住友化学製 ボンドファースト2B (wt%)					
ナイ ロン	ダイセルデグussa社製 ダイアミドE47S1 (wt%)			5		10
	ダイセルデグussa社製 ダイアミドE62S1 (wt%)					
	宇部興産製 ナイロン6 1013B (wt%)					
混練温度 (°C)		300	300	300	230	230
熱可塑性樹脂の融点 (°C)		融点なし	融点なし	157	融点なし	157
接着強度 (N/mm)		0.2	0.2	0.2	0.5	0.6

請求の範囲

1. (A) 4-ヒドロキシ安息香酸
(B) 2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸
(C) 3-アミノ安息香酸

を共重合させて得られる全芳香族ポリエステルアミドであって、

- (1) (A) 4-ヒドロキシ安息香酸の割合が 10~85 モル%、
- (2) (B) 2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸の割合が 10~85 モル%、
- (3) 3-アミノ安息香酸の割合が 1~35 モル%、
- (4) (A) 4-ヒドロキシ安息香酸と (B) 2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸との比率 (A) / (B) が 0.15~6.0 であり、
- (5) 20℃/min の昇温速度による DSC 測定で融点が観測されず、
- (6) ガラス転移温度が 100 ~180 ℃

であることを特徴とする軟化流動時に光学的異方性を示す非晶質全芳香族ポリエステルアミド。

2. 請求項 1 記載の非晶質全芳香族ポリエステルアミドに、融点が 230℃以下または非晶性の熱可塑性樹脂を 1~50 重量%配合した非晶質全芳香族ポリエステルアミド組成物。

3. 熱可塑性樹脂が、変性ポリオレフィン系樹脂である請求項 2 記載の組成物。

4. 変性ポリオレフィン系樹脂が、酸変性ポリオレフィン系樹脂である請求項 3 記載の組成物。

5. 熱可塑性樹脂が、融点が 230℃以下または非晶性のナイロン樹脂である請求項 2 記載の組成物。

6. ナイロン樹脂が、ナイロン 12、ナイロン 11、ナイロン 610、ナイロン 612、ナイロン 1010、ナイロン 1012 及び共重合ナイロンより選ばれ

る１種又は２種以上である請求項５記載の組成物。

７． 非晶質全芳香族ポリエステルアミドと熱可塑性樹脂を１８０～２７０℃の熔融温度で混練することを特徴とする請求項２～６の何れか１項記載の組成物。

８． 請求項１～６の何れか１項記載の非晶質全芳香族ポリエステルアミドもしくは組成物から形成される繊維。

９． 請求項１～６の何れか１項記載の非晶質全芳香族ポリエステルアミドもしくは組成物から形成されるフィルムもしくはシート。

１０． 請求項１～６の何れか１項記載の非晶質全芳香族ポリエステルアミドもしくは組成物と他のポリマーとから形成される多層フィルムもしくは多層シート。

１１． 他のポリマーがポリオレフィンである請求項１０記載の多層フィルムもしくは多層シート。

１２． 請求項１～６の何れか１項記載の非晶質全芳香族ポリエステルアミドもしくは組成物から形成されるブロー成形品。

１３． 請求項１～６の何れか１項記載の非晶質全芳香族ポリエステルアミドもしくは組成物と他のポリマーとから形成される多層ブロー成形品。

１４． 他のポリマーがポリオレフィンである請求項１３記載の多層ブロー成形品。

１５． ポリオレフィンが高密度ポリエチレンである請求項１４記載の多層ブロー成形品。

１６． ブロー成形品が燃料タンクである請求項１２～１５の何れか１項記載のブロー成形品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/005806

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁷ C08G69/44, C08L77/12		
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) Int.Cl ⁷ C08G69/00-69/50, C08L1/00-101/14, C08K3/00-13/08		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CA (STN), REGISTRY (STN)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	Macdonald., 'Liquid Crystal Polymers of Improved Modulus Retention with Temperature.', Mol.Cryst. Liq.Cryst., 1987, Vol.153, pages 311 to 320	1, 9 2-8, 10-16
X Y	JP 2001-200034 A (Ticona LLC.), 24 July, 2001 (24.07.01), Par. Nos. [0112] to [0117]; examples 17 to 22 & US 6222000 B1 & EP 1116739 A2	1, 8-14 2-7, 15, 16
Y	JP 2002-543254 A (OPTATECH CORP.), 17 December, 2002 (17.12.02), Claims 16 to 19; Par. Nos. [0056] to [0059] & WO 00/66647 A1	2-4, 7-16
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family 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 application or patent 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 23 June, 2004 (23.06.04)		Date of mailing of the international search report 13 July, 2004 (13.07.04)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/005806

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 59-47229 A (Mitsubishi Chemical Industries Ltd.), 16 March, 1984 (16.03.84), Full text (Family: none)	2, 5-16
Y	JP 2002-264669 A (TI Group Automotive Systems Technology Center GmbH.), 18 September, 2002 (18.09.02), Claims 1, 2 (Family: none)	15, 16
A	JP 60-245631 A (Celanese Corp.), 05 December, 1985 (05.12.85), Full text & US 4567247 A & EP 0162667 A2	1-16

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08G69/44, C08L77/12

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08G69/00-69/50, C08L1/00-101/14,
C08K3/00-13/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-2004年
日本国公開実用新案公報	1971-2004年
日本国実用新案登録公報	1996-2004年
日本国登録実用新案公報	1994-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA (STN), REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	Macdonald, 'Liquid Crystal Polymers of Improved Modulus Retention with Temperature.' Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1987, Vol. 153, pp. 311-320.	1, 9
Y		2-8, 10-16
X	J P 2001-200034 A (ティコナ・エルエルシー) 2001. 07. 24, 【0112】-【0117】, 実施例17-22 & US 6222000 B1 & EP 1116739 A2	1, 8-14

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

23. 06. 2004

国際調査報告の発送日

13. 7. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

加賀 直人

4 J

3347

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y		2-7, 1 5, 16
Y	JP 2002-543254 A (オプタテック・コーポレイシ ョン) 2002. 12. 17, 請求項16-19, 【0056】- 【0059】 & WO 00/66647 A1	2-4, 7- 16
Y	JP 59-47229 A (三菱化成工業株式会社) 1984. 03. 16, 全文 (ファミリーなし)	2, 5-16
Y	JP2002-264669 A (ティーアイ グループ オート モーティヴ システムズ テクノロジー センター ゲゼルシャフ ト ミット ペシュレンクテル ハフツング) 2002. 09. 18, 請求項1, 2 (ファミリーなし)	15, 16
A	JP 60-245631 A (セラニーズ・コーポレーション) 1985. 12. 05, 全文 & US 4567247 A & EP 0162667 A2	1-16