

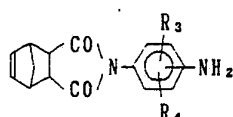


特許協力条約に基づいて公開された国際出願

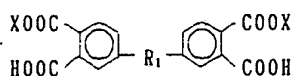
(51) 国際特許分類 ⁴ C08G 73/10, C08J 5/24	A1	(11) 国際公開番号 WO 93/13156 (43) 国際公開日 1993年7月8日 (08.07.1993)
(21) 国際出願番号 PCT/JP88/00027 (22) 国際出願日 1988年1月13日 (13. 01. 88) (31) 優先権主張番号 特願昭62-4037 (32) 優先日 1987年1月13日 (13. 01. 87) (33) 優先権主張国 JP (71) 出願人: および (72) 発明者 小田切 信之 (ODAGIRI, Nobuyuki) (JP/JP) 〒520 滋賀県大津市園山2丁目5番地A11-13 Shiga, (JP) 戸袋邦朗 (TOBUKURO, Kuniaki) (JP/JP) 〒520 滋賀県大津市膳所1丁目19番23号 Shiga, (JP) (74) 代理人 弁理士 青木 朗, 外 (AOKI, Akira et al.) 〒105 東京都港区虎ノ門一丁目8番10号 静光虎ノ門ビル Tokyo, (JP) (81) 指定国 US. 添付公開書類 国際調査報告書 条約64(3)(c)(ii)に規定された国際出願に基づく特許の公開(米国特許 商標局により1990年11月27日(27.11.90)に一連番号4,973,662号として 発行された)に従って発行された		

(54) Title: TERMINAL BLOCKING AGENTS FOR POLYIMIDE, POLYIMIDE VARNISH, AND INTERMEDIATE MATERIAL FOR FIBER-REINFORCED COMPOSITE MATERIAL PREPARED THEREFROM

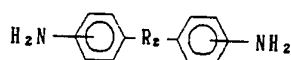
(54) 発明の名称 ポリイミド用末端封止剤、ポリイミドワニス、及びそれを用いた繊維強化複合材料用中間素材



(1)



(2)



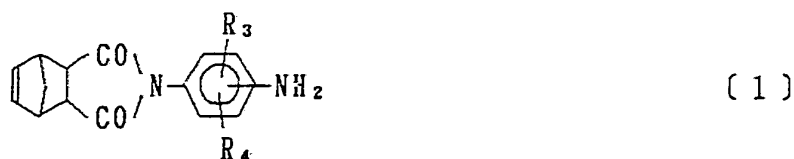
(3)

(57) Abstract

Compounds represented by general formula (1) (wherein R_3 and R_4 each independently represents a hydrogen atom or a C_{1-4} alkyl group) are useful as terminal blocking agents for polyimides. A PMR type polyimide varnish containing the compound of general formula (1), a tetracarboxylic acid dialkyl ester represented by general formula (2) (wherein R_1 represents a direct bond, CH_2 , O, CO, SO_2 , S or $C(CH_3)_2$, and X represents a (C_{1-4}) alkyl group) and a diamine represented by general formula (3) shows good storage stability and is particularly useful as a matrix resin to be compounded in fiber-reinforced composite materials.

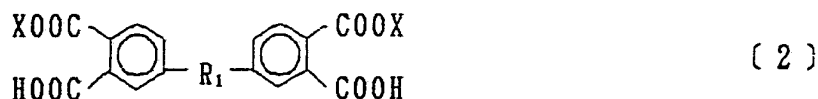
(57) 要約

一般式〔1〕：



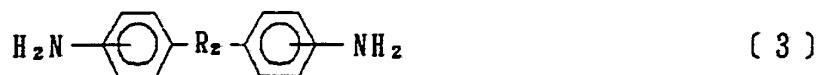
(式中を、 R_3 および R_4 は独立して水素および炭素数 1 ~ 4 のアルキル基の中から選ばれる。)

で表わされる化合物はポリイミド用末端封止剤として有用である。すなわち、この化合物と、一般式〔2〕：



(式中、 R_1 は直接結合、 CH_2 , 0, CO, SO_2 , S または $C(CH_3)_2$ であり、X は (C 1 ~ 4) アルキル基である。)

で表わされるテトラカルボン酸ジアルキルエステルと、一般式〔3〕：



で表わされるジアミンを含んでなる P M R 型ポリイミドワニス
は保存安定性が良好であって、特に繊維強化複合材料に配合すべきマトリックス樹脂として有用である。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AT オーストリア
AU オーストラリア
BB バルバドス
BE ベルギー
BF ブルキナ・ファソ
BG ブルガリア
BJ バナン
BR ブラジル
CA カナダ
CF 中央アフリカ共和国
CG コンゴ
CH スイス
CI コート・ジボアール
CM カメルーン
CS チェコスロヴァキア
CZ チェコ共和国
DE ドイツ
DK デンマーク
FI フィンランド
ES スペイン

FR フランス
GA ガボン
GB イギリス
GN ギニア
GR ギリシャ
HU ハンガリー
IE アイルランド
IT イタリア
JP 日本
KP 朝鮮民主主義人民共和国
KR 大韓民国
KZ カザフスタン
LI リヒテンシュタイン
LK スリランカ
LU ルクセンブルグ
MC モナコ
MG マダガスカル
ML マリ
MN モンゴル
MR モーリタニア

MW マラウイ
NL オランダ
NO ノルウェー
NZ ニュージーランド
PL ポーランド
PT ポルトガル
RO ルーマニア
RU ロシア連邦
SD スーダン
SE スウェーデン
SK スロヴァキア共和国
SN セネガル
SU ソビエト連邦
TD チャド
TG トーゴ
UA ウクライナ
US 米国
VN ヴェトナム

明 細 書

ポリイミド用末端封止剤、ポリイミドワニス、
及びそれを用いた繊維強化複合材料用中間素材

5

技 術 分 野

本発明は、保存安定性の優れたPMR型ポリイミドに関するものである。さらに詳しくは、ワニスの保存安定性が良好でかつ繊維強化複合材料の機械的物性が高いマトリックス樹脂として好適なPMR型ポリイミドに関するものである。

10

背 景 技 術

縮合重合型ポリイミドは重合度を増すにつれて有機溶媒に不溶となるため、複合材料のマトリックス樹脂として使用する場合は、脱水閉環する前のいわゆるアミド酸プレポリマの状態でn-メチルピロリドン(NMP)、ジメチルホルムアミド(DMF)のような高沸点溶媒に溶かして強化繊維に含浸する方法が採られてきた。しかしながら、この方法では、成形の際に閉環に伴って発生する縮合水や、高沸点溶媒の除去が困難であり、そのためこれらの揮発分が成形品に残り、
20 ボイドが生成して物性が低下するなどの問題点があった。

そこで上記の問題を解決するために付加硬化型ポリイミドが開発された。付加硬化型ポリイミドは、分子量1500程度のオリゴマで末端に付加反応性のナジック酸を有するものであり、アミド酸プレポリマを経てポリイミドポリマとなり、
25 いで末端のナジック酸の開環付加反応により架橋する熱硬化

性樹脂である。しかしながら、付加硬化型ポリイミドもNMP, DMF等の高沸点溶媒にしか溶解しないという問題点を有していた。

そこで、溶解性を向上させる研究が進められた結果、無水
5 カルボン酸型のモノマをアルコールでエステル化し、アルコールを溶媒として使用するPMR型ポリイミド(in-situ Polymerization of Monomeric Reactants)が米国ティールダブリュー システムズ (TRW Systems)社で開発された
〔ジャーナル オブ アプライド ポリマーサイエンス
10 (J.Appl.Polym.Sci.),16,(1972),905〕。すなわち、PMR型ポリイミドは、従来のポリイミドがアミド酸プレポリマを高沸点溶媒に溶解してワニス調製するのに対してモノマを低沸点溶媒に溶解してワニス調製する点に特徴がある。たとえば、PMR型ポリイミドの中で代表的な樹脂であるPMR-
15 15はモノマとして3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸ジメチルエステル(BTDE)、ナジック酸モノメチルエステル(NE)および4,4'-ジアミノジフェニルメタン(DDM)を直接メタノールに溶解してワニス調製するものであって、このワニスを用いて湿式法にてプリプレグ
20 を製造している。しかしながら、NEはBTDEのような芳香族のテトラカルボン酸ジエステルと比べるとDDMのようなジアミンとの反応性が高く、そのためワニスの保存中にNEとDDMとの反応が優先的に進行し、低分子量のビスナジイミド(BNI)が生成するという問題点を有していた〔エー
25 -エス オーガニックコーティングス アンド プラスチック

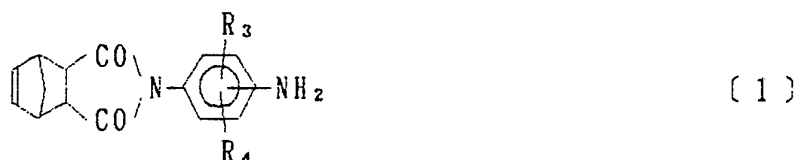
クス (ACS Organic Coatings and Plastics), 40, (1979), 935:
 ジャーナル オブ アプライド ポリマー サイエンス
 (J. Appl. Polym. Sci.), 27, (1982), 4295)。このように、調製
 した樹脂溶液中のモノマ組成が保存中に変化するため、品質
 の安定したプリプレグを製造することが著しく困難であった。

BNI が多量に生成すると残されたモノマが高分子量のオリ
 ゴマを形成するため樹脂全体の分子量分布を変化させ、成
 形中の流動性の低下など成形性を悪化させていた。また、こ
 のようにして得られた複合材料は層間せん断強度や曲げ強度
 などの機械的物性を低下させ、さらには熱分解温度の低下な
 ど耐熱性にも悪影響を及ぼしていた〔ナショナル サンペ
 シンポジウム (National SAMPE Symposium), 26, (1981), 89〕。

発明の開示

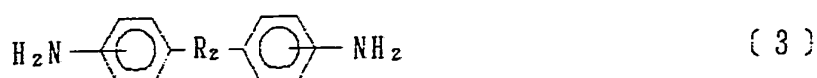
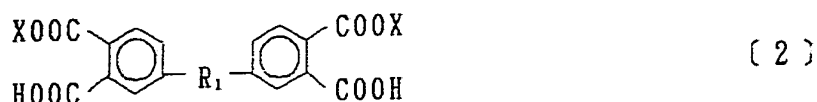
本発明の目的は、上記欠点のない保存安定性に優れた P M
 R 型ポリイミドワニス、そのようなワニスの調製に用いる末
 端封止剤、およびそのようなワニスを含浸せしめた繊維材料
 強化複合材料用中間素材を提供するにある。

本発明は、その一面において、一般式〔1〕で表わされる
 ポリイミド用末端封止剤を提供する。



式中、R₃ および R₄ は独立して水素および炭素数 1 ~ 4
 のアルキル基からなる群の中から選ばれる。

本発明は、他の一面において、上記式〔１〕で表わされる末端封止剤、一般式〔２〕で表わされるテトラカルボン酸ジアルキルエステルおよび一般式〔３〕で表わされるジアミンを含んでなるPMR型ポリイミドワニスを提供する。



一般式〔２〕および〔３〕において、

R₁ は直接結合、CH₂, O, CO, SO₂, SまたはC(CH₃)₂ であり、

Xは炭素数１～４のアルキル基であり、

R₂ は直接結合、CH₂, O, CO, SO₂, SまたはC(CH₃)₂ である。

本発明は、さらに他の一面において、強化用繊維に上記ポリイミドワニスを含浸せしめた繊維強化複合材料用中間素材を提供する。

発明を実施するための最良の形態

一般式〔１〕で表わされる本発明の化合物は、ポリイミドの末端封止剤として用いられる。ポリイミドはPMR型に限定されるものではないが、以下に述べるようにPMR型ポリイミドの場合に特に有用である。

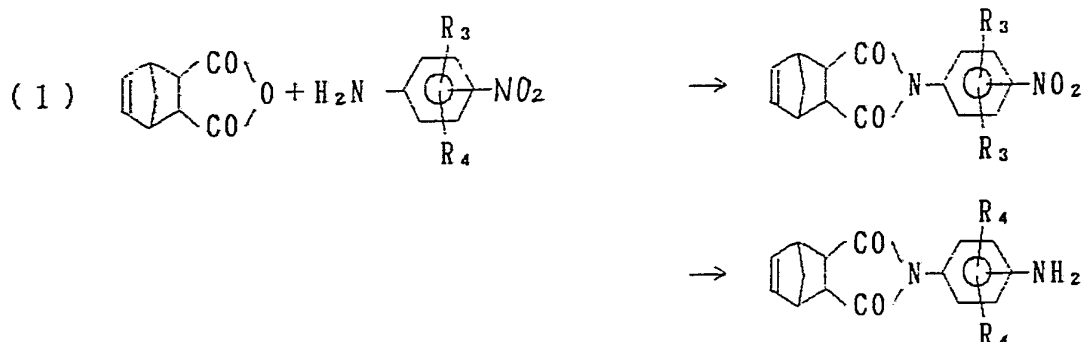
従来のナジック酸型末端封止剤であるナジック酸モノアルキルエステル（NE）が保存中にBNIを形成する原因について研究を行った結果、次の結論に到達した。すなわち、PMR型ポリイミドの主鎖を構成するモノマであるBTDEが芳

香族テトラカルボン酸ジアルキルエステルであるのに対して
NEが脂環族ジカルボン酸モノアルキルエステルであるとい
う化学構造上の違いを有することに根本的な原因があった。
芳香族ジカルボン酸モノアルキルエステルと芳香族アミンと
5 の反応が 100℃以上で始まるのに対して脂環族ジカルボン酸モ
ノアルキルエステルは反応性が高いため室温でも芳香族アミ
ンとの反応が容易に進行する。したがって、この問題を解決
するためには末端封止剤の反応性を低下させ、PMR型ポリ
イミドの主鎖を構造する他のモノマと同等の反応性にする必
10 要がある。〔1〕に示されるような、芳香族アミンを反応部
分にもつナジイミド型末端封止剤はコントロールされた反応
性を示し、上記の要求を満たす。すなわち、末端封止剤の反
応性部分として反応性の高い脂環族ジカルボン酸モノエステ
ルを使用するのに代えて芳香族アミンを導入することにより、
15 他のモノマと同等の反応性を与えることが可能となったので
ある。

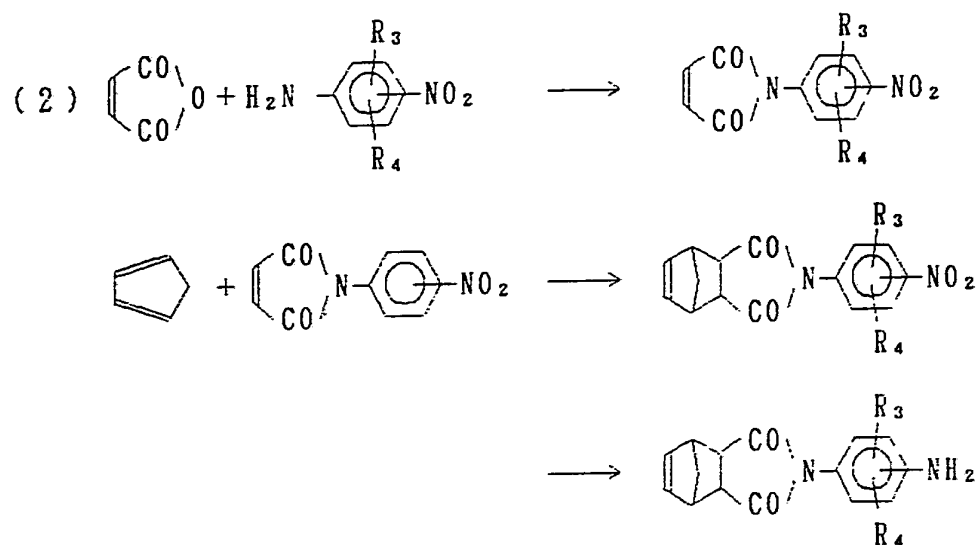
一般式〔1〕で表わされる化合物の具体例としては、1-
アミノ-4-ナジイミドベンゼン、1-アミノ-2-メチル
-4-ナジイミドベンゼンおよび1-アミノ-2,6-ジメ
20 チル-4-ナジイミドベンゼンが挙げられる。

本発明による末端封止剤は、新規化合物であって、次の方
法によって合成できる。その第1の方法は、ナジック酸無水
物とニトロアニリンまたはそのアルキル置換体とをアセトア
ミド溶液中で反応させて、中間体としてナジイミドニトロベ
25 ンゼンを合成し、次いでこれを塩化第一スズを用いて還元す

る下記 (1) の反応式に示す方法である。



第2の方法は、マレイミドニトロベンゼン化合物を合成し、次いで、この化合物にシクロペンタジエンを付加させ、最後にニトロ基を還元する、(2) の反応式に示す方法である。



本発明のPMR型ポリイミドワニスは、一般式〔1〕で表わされる末端封止剤、一般式〔2〕で表わされるテトラカルボン酸ジアルキルおよび任意成分として一般式〔3〕で表わされるジアミン、ならびに任意成分として有機溶剤を含む。

一般式〔2〕で表わされるテトラカルボン酸ジアルキルの具体例としては、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテト

ラカルボン酸ジメチルエステルおよび 3, 3', 4, 4' -
ベンゾフェノンテトラカルボン酸ジエチルエステルが挙げら
れる。

一般式〔3〕で表わされるジアミンの具体例としては、4,
5 4' -ジアミノジフェニルエーテル、3, 3' -ジアミノジ
フェニルエーテル、4, 4' -ジアミノジフェニルメタン、
3, 3' -ジアミノジフェニルメタン、4, 4' -ジアミノ
ジフェニルスルホンおよび 3, 3' -ジアミノジフェニルス
ルホンが挙げられる。

10 本発明のPMR型ポリイミドワニス中における上記3成分
の割合は、モル比で〔1〕：〔2〕：〔3〕＝2：(m' +
1)：m (但し、mおよびm' は0～10の数、より好まし
くは0.4～2の数であって、 $m \geq 1$ のとき $m' / m = 0.6 \sim$
1.4であり、 $m < 1$ のとき $(m - m') = -0.4 \sim +0.4$ で
15 ある)であることが望ましい。

このPMR型ポリイミドワニスは、一般式〔1〕で表わさ
れる末端封止剤および一般式〔2〕で表わされるテトラカル
ボン酸ジアルキルエステルおよび一般式〔3〕で表わされる
ジアミンを有機溶剤に溶解させることによって調製できる。
20 有機溶剤としては、一般式R'OH (式中、R' は炭素数1～
4のアルキル基)で表わされるアルコール (例えば、メタノ
ール、エタノール) およびジメチルホルムアミド等が用いら
れる。溶剤の量はポリイミドワニスの定量に基づき0～20
重量%である。〔1〕, 〔2〕および〔3〕の3成分を含ん
25 でなる組成物が適度な粘度を有する液体であるときは有機溶

剤は用いなくともよい。

上記のPMR型ポリイミドワニスから得られるポリイミドオリゴマは、オリゴマ化したときの繰返し単位数 n をとすると、末端封止剤：テトラカルボン酸ジアルキルエステル：ジアミンのモル比が、 $2 : (n + 1) : n$ になるように調整することによって、任意の平均分子量を持たせることができる。

また、本発明によるPMR型ポリイミドワニスでは、ジアミン型モノマとテトラカルボン酸ジアルキルエステル型モノマの化学構造やオリゴマ化したときの平均分子量をコントロールすることによって、耐熱性や物性、成形性等の異なる樹脂が得られる。

PMR型ポリイミドワニスから得られる樹脂はオリゴマ化したときの平均分子量が大きくなるほど機械的特性は向上するが、耐熱性や成形性が低下する。そのため、オリゴマ化したときの平均繰返し単位数 n は0～10の範囲が適しており特に n が0.4～2の範囲が耐熱性、成形性、物性の点でバランスがとれておりPMR型ポリイミドワニスとして好適である。

本発明のPMR型ポリイミドワニスには、必要に応じて、その粘度および粘稠性を調整したり、このワニスから得られる硬化物の靱性、弾性率、伸度その他の力学的性質を向上することを目的として、ポリエーテルスルホン、ポリスルホン、熱可塑性ポリイミド等の熱可塑性重合体、エポキシ樹脂、ならびにジアリルビスフェノールAその他の反応性稀釈剤を適当量添加することができる。通常、これらの添加成分の量は、

有機溶剤を除くポリアミドワニスの合計重量に基づき40重量%以下である。

本発明によるPMR型ポリイミドワニスは強化繊維に含浸したとき、プリプレグのタックやドレープ性が良好であり優れた成形性を有するうえ、これを硬化して得られる樹脂は優れた耐熱性と機械的特性を有するため、繊維強化複合材料用マトリックス樹脂として優れている。このほか、接着剤や成形材料としても好適である。

本発明によるPMR型ポリイミドワニスを繊維強化複合材料として用いる場合には、強化繊維としては炭素繊維、黒鉛繊維、アラミド繊維、炭化珪素繊維、アルミナ繊維、ボロン繊維、ガラス繊維等が用いられる。これらの中でも高強度の炭素繊維が特に好ましい。また、種類の異なった繊維を混合使用してもさしつかえない。繊維の形態も長繊維、織物、編物、マット、カットファイバーなど何れの形態であってもさしつかえない。

繊維強化複合材料中の強化用繊維とPMR型ポリイミドワニスの割合は、前者30~80重量%に対して後者70~20重量%（有機溶剤を除く）であることが好ましい。

以下の実施例によって本発明をさらに詳細に説明する。

実施例 1

1-アミノ-4-ナジイミドベンゼンの合成

a. 1-ニトロ-4-ナジイミドベンゼン

1-アミノ-4-ニトロベンゼン 138 g をジメチルアセトアミド 500 ml に溶解し、これに 164 g のナジック酸無水物を

500 ml のジメチルアセトアミドに溶解させた溶液を室温でかくはんしながら滴下した。滴下終了後、1 時間室温で攪拌したのち 150 ml のトリエチルアミンと 150 ml のベンゼンを添加し、140℃で 3 時間反応させた。反応終了後、一昼夜室温で
5 放置した。水に投入し、オレンジ色の沈殿物を濾過し水で洗い真空乾燥した。

収量 236 g (83%)

元素分析結果 (重量%、カッコ内は計算値)

C;63.98(63.38) H;4.11(4.23) N;10.02(9.86)

10 b. 1-アミノ-4-ナジイミドベンゼン

1-ニトロ-4-ナジイミドベンゼン 200 g をアセトニトリルに溶解し、850 g の塩化第 2 スズ二水和物を加えて 60℃で 2 時間反応させた。室温まで冷却後、反応溶液を水に投入し炭素ナトリウムで中和した。沈殿物を濾過し、真空乾燥
15 後、アセトニトリルでソックスレー抽出した。アセトニトリルを減圧留去し、白色の固体を得た。

収量 130 g (75%)

元素分析結果 (重量%、カッコ内は計算値)

C;70.32(70.87) H;5.68(5.51) N;10.87(11.02)

20 実施例 2

3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸にエタノールを加え、3 時間沸点還流させることにより完全に溶解させ、ジエステル化物(BTDE)の溶液を得た。次に、この溶液に末端封止剤の 1-アミノ-4-ナジイミドベンゼン
25 (ANB) と 4, 4'-ジアミノジフェニルメタン (DDM)

を溶解させた。この時、 ANB : BTDE : DDM のモル比は 2 : 3 : 2 になるよう添加した。この溶液から過剰のエタノールを減圧留去して P M R 型ポリイミドワニスを得た。

このワニスを 20℃で保存しながら経時的に高速液体クロマトグラフィー分析を行ったところ、60日、経過した後もその成分に全く変化はなく保存安定性は良好であった。

20℃で60日保存したワニスと炭素繊維（東レ株式会社製“トレカ”T400）を用いてホットメルト法でプリプレグを作成した。得られたプリプレグの樹脂含有量は39.6%であった。そこで得られたプリプレグを長さ30cm、巾20cmに切断し、これを積層してオートクレーブ中で160℃で14kg/cm²に加圧したのち290℃まで昇温し、2時間保持した後室温まで冷却してからオートクレーブから成形品を取り出した。得られた成形品を316℃で6時間アフターキュアーして成形品を得た。得られた成形品中の炭素繊維の体積含有量は60.2%で、DSC法で測定したガラス転移温度は332℃で良好な耐熱製を有していることが分かった。

次に得られた成形品からASTM, D-790 に準じて試験片を切出して曲げ特性の測定を行なったところ、曲げ強度 190 kg/cm²、曲げ弾性率13.8 t/cm² で優れた機械特性を有していた。

比較のために、末端封止剤としてナジック酸モノメチルエステル（NE）を使用し、NE : BTDE : DDM のモル比を 2 : 2 : 3 にした以外は上記と同様の方法で P M R 型ポリイミドワニスを調製した。

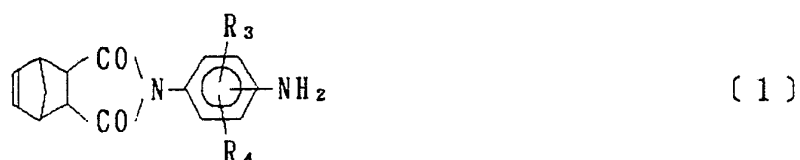
- このワニスを20℃で保存しながら経時的に高速液体クロマトグラフィー分析を行ったところ、60日、経過した後は13%のビスナジイミドが生成しておりワニスの組成が変化していた。このワニスを用いて上記と同様の方法でプリブレグを作成し、成形して複合材料の曲げ特性の測定を行ったところ曲げ強度 $162 \text{ kg} / \text{cm}^2$ 、曲げ弾性率 $13.6 \text{ t} / \text{cm}^2$ であり低い物性を示した。

産業上の利用可能性

- 10 本発明の一般式〔1〕で表わされる末端封止剤は、PMR型ポリイミドワニス中に配合すべき、ポリイミド用末端封止剤として有用である。このPMR型ポリイミドワニスは保存安定性が良好であるという特性を有し、繊維強化複合材料に配合すべき、機械的物性が高いマトリックス樹脂として特に
- 15 有用である。

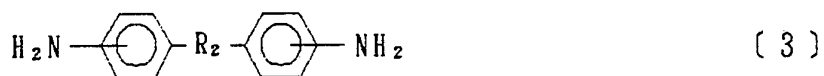
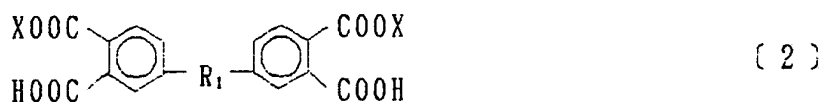
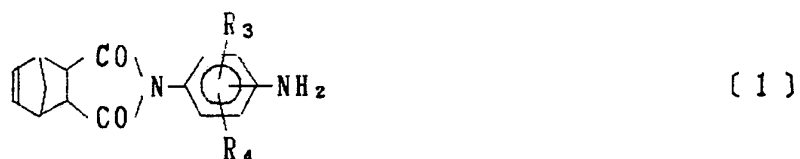
請求の範囲

1. 一般式〔1〕で表わされるポリイミド用末端封止剤。



式中、 R_3 および R_4 は独立して水素および炭素数 1 ~ 4 のアルキル基からなる群の中から選ばれる。

2. 一般式〔1〕で表わされる末端封止剤、一般式〔2〕で表わされるテトラカルボン酸ジアルキルエステルおよび一般式〔3〕で表わされるジアミンを含んでなる P M R 型ポリイミドワニス。



一般式〔1〕，〔2〕および〔3〕において、

R_3 および R_4 は独立して水素および炭素数 1 ~ 4 のアルキル基からなる群の中から選ばれ、

R_1 は直接結合、 CH_2 、 O 、 CO 、 SO_2 、 S または $C(CH_3)_2$ であり、

X は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基であり、

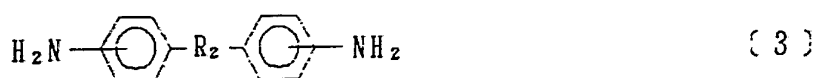
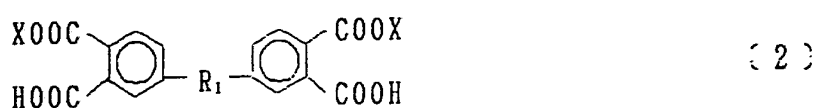
R_2 は直接結合、 CH_2 、 O 、 CO 、 SO_2 、 S または $C(CH_3)_2$ である。

3. 一般式〔1〕，〔2〕および〔3〕で表わされる成分の割合が、モル比で〔1〕：〔2〕：〔3〕＝2：（ $m' + 1$ ）： m （但し、 m および m' は0～10の数であり、 $m \geq 1$ のとき $m' / m = 0.6 \sim 1.4$ 、 $m < 1$ のとき $(m - m')$ ＝ $-0.4 \sim +0.4$ である。）である請求の範囲第2項記載のワニス。

4. m および m' が0.4～2の数である請求の範囲第3項記載のワニス。

5. ポリイミドワニスの重量に基づき、20重量％以下の有機溶剤を含む請求の範囲第2項記載のワニス。

6. 一般式〔1〕で表わされる末端封止剤、一般式〔2〕で表わされるテトラカルボン酸ジアルキルエステルおよび一般式〔3〕で表わされるジアミンを含んでなるPMR型ポリイミドワニスを強化用繊維に含浸させてなる繊維強化複合材料用中間素材。



一般式〔1〕，〔2〕および〔3〕において、

R_3 および R_4 は独立して水素および炭素数1～4のアルキル基からなる群の中から選ばれ、

R_1 は直接結合、 CH_2 、 O 、 CO 、 SO_2 、 S または $C(CH_3)_2$ であり、

X は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基であり、

R_2 は直接結合、 CH_2 、 O 、 CO 、 SO_2 、 S または $C(CH_3)_2$ である。

7. PMR型ポリイミドワニス中の一般式〔1〕、〔2〕

5 および〔3〕で表わされる成分の割合が、モル比で〔1〕：
〔2〕：〔3〕 = 2 : ($m' + 1$) : m (但し、 m および
 m' は 0 ~ 10 の数であり、 $m \geq 1$ のとき $m' / m = 0.6 \sim$
1.4、 $m < 1$ のとき $(m - m') = -0.4 \sim +0.4$ である。) である請求の範囲第6項記載のワニス複合材料用中間素材。

10 8. m および m' が0.4 ~ 2の数である請求の範囲第7項
記載の複合材料用中間素材。

9. ポリイミドワニスがその重量に基づき、20重量%以下
の有機溶剤を含む請求の範囲第6項記載の複合材料用中間
素材。

15 10. 強化用繊維とPMR型ポリイミドワニスの割合が、前
者30~80重量%、後者70~20重量%である請求の範囲第6項
記載の複合材料用中間素材。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/JP88/00027

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) ³		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int. Cl. ⁴ C08G73/10, C08J5/24		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁴		
Classification System	Classification Symbols	
IPC	C08G73/06-73/10, C08J5/24	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁵		
Jitsuyo Shinan Koho	1926 - 1988	
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971 - 1988	
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ¹⁴		
Category *	Citation of Document, ¹⁶ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹⁷	Relevant to Claim No. ¹⁸
A	JP, B1, 50-15516 (General Electric Co.) 5. June. 1975 (05. 06. 75) Column 3, line 3 to column 15, line 27 & CA, A1, 941,990	1-10
A	JP, A, 61-130341 (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.) 18. June. 1986 (18. 06. 86) Page 1, lower left column, line 1 to page 2, upper left column, line 15 (Family: none)	1-10
P	JP, A, 62-29584 (Sumitomo Chemical Co., Ltd.) 7. February. 1987 (07. 02. 87) Page 1, lower left column, line 1 to page 2, lower left column, line 6 (Family: none)	1-10
* Special categories of cited documents: ¹⁵ "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 "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 "G" document member of the same patent family		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search ¹		Date of Mailing of this International Search Report ²
April 5, 1988 (05. 04. 88)		April 18, 1988 (18. 04. 88)
International Searching Authority ¹		Signature of Authorized Officer ²⁰
Japanese Patent Office		

国 際 調 査 報 告

国際出願番号PCT/JP 88/ 00027

I. 発明の属する分野の分類		
国際特許分類 (IPC) Int. Cl. C08G73/10, C08J5/24		
II. 国際調査を行った分野		
調 査 を 行 っ た 最 小 限 資 料		
分 類 体 系	分 類 記 号	
IPC	C08G73/06-73/10, C08J5/24	
最小限資料以外の資料で調査を行ったもの		
日本国実用新案公報 1926-1988年 日本国公開実用新案公報 1971-1988年		
III. 関連する技術に関する文献		
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	請求の範囲の番号
A	JP, B1, 50-15516 (ゼネラル・エレクトリック・カンパニー) 5. 6月, 1975 (05. 06. 75) 第3欄第3行-第15欄第27行 & CA, A1, 941,990	1-10
A	JP, A, 61-130341 (三井東圧化学株式会社) 18. 6月, 1986 (18. 06. 86) 第1頁左下欄第1行-第2頁左上欄第15行 (ファミリーなし)	1-10
P	JP, A, 62-29584 (住友化学工業株式会社) 7. 2月, 1987 (07. 02. 87) 第1頁左下欄第1行-第2頁左下欄第6行 (ファミリーなし)	1-10
※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」 先行文献ではあるが、国際出願日以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の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の文献		
IV. 認 証		
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日	
05. 04. 88	18.04.88	
国際調査機関	権限のある職員	4 J 8 0 1 6
日本国特許庁 (ISA/JP)	特許庁審査官 小 林	