

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4135980号
(P4135980)

(45) 発行日 平成20年8月20日(2008.8.20)

(24) 登録日 平成20年6月13日(2008.6.13)

(51) Int.Cl.	F 1
C08G 83/00	(2006.01) C08G 83/00
C08G 63/00	(2006.01) C08G 63/00
B29C 47/04	(2006.01) B29C 47/04
C08L 87/00	(2006.01) C08L 87/00
C08L 101/00	(2006.01) C08L 101/00

請求項の数 24 (全 31 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平9-542162
(86) (22) 出願日	平成9年5月21日(1997.5.21)
(65) 公表番号	特表2000-511219 (P2000-511219A)
(43) 公表日	平成12年8月29日(2000.8.29)
(86) 國際出願番号	PCT/SE1997/000822
(87) 國際公開番号	W01997/045474
(87) 國際公開日	平成9年12月4日(1997.12.4)
審査請求日	平成16年5月17日(2004.5.17)
(31) 優先権主張番号	9602019-3
(32) 優先日	平成8年5月28日(1996.5.28)
(33) 優先権主張国	スウェーデン(SE)

(73) 特許権者
ペルストルプ アーベー
スウェーデン王国 エス—284 80
ペルストルプ (番地なし)
(74) 復代理人
弁理士 川上 光治
(74) 代理人
弁理士 田中 浩
(74) 代理人
弁理士 莊司 正明
(72) 発明者
セレンセン, チエント
スウェーデン王国 エス—284 35
ペルストルプ リヨンベーゲン 4

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】熱可塑性化合物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも 1 つの反応性カルボキシル又は無水物基 (F₁) を有する少なくとも 1 つの直鎖又は分枝無水マレイン酸グラフト化ポリアルキレンポリマ又はコポリマからなり、前記基 (F₁) に対して、少なくとも 1 つの反応性エポキシ又はヒドロキシル基 (F₂) を有する超分枝樹枝状高分子が前記反応基 (F₁) と (F₂) の間の反応によって結合されており、

前記超分枝樹枝状高分子は、少なくとも 1 つの反応性エポキシ又は無水物基を有するモノマ又はポリマの核から構成されており、この核に対して、少なくとも 3 つの反応基を有する少なくとも 1 つのモノマ又はポリマ分枝連鎖延長剤から構成された 1 ~ 20 の分枝世代が付いており、前記少なくとも 3 つの反応基のうちの少なくとも 1 つがヒドロキシル基であり、少なくとも 1 つがカルボキシル基又は無水物基であり、

前記超分枝樹枝状高分子は、実質的にヒドロキシル基である末端連鎖延長剤官能基を有することを特徴とする、

熱可塑性化合物。

【請求項 2】

前記超分枝樹枝状高分子の前記核に対して 2 ~ 8 の分枝世代が付いていることを特徴とする、請求項 1 に記載の熱可塑性化合物。

【請求項 3】

前記超分枝樹枝状高分子中の分枝世代は、少なくとも 1 つのスペーサ連鎖延長剤を含む少

10

20

なくとも 1 つのスペーサ世代によってスペースが置かれており、前記スペーサ連鎖延長剤は 2 つの反応基を有し、その 1 つがヒドロキシル基であり、1 つがカルボキシル基又は無水物基であることを特徴とする、請求項 1 又は 2 に記載の熱可塑性化合物。

【請求項 4】

前記スペーサ連鎖延長剤は、少なくとも 1 つの脂肪族、脂環式又は芳香族モノヒドロキシ官能モノカルボン酸又は無水物であることを特徴とする、請求項 3 に記載の熱可塑性化合物。

【請求項 5】

前記スペーサ連鎖延長剤は、ヒドロキシ酢酸、ヒドロキシ吉草酸、ヒドロキシプロピオン酸及び / 又はヒドロキシピバル酸であることを特徴とする、請求項 3 又は 4 に記載の熱可塑性化合物。 10

【請求項 6】

前記超分枝樹枝状高分子は、少なくとも 1 つのモノマ又はポリマ連鎖停止剤を加えることによって完全に又は部分的に連鎖停止されることを特徴とする、請求項 1 乃至 5 のいずれかに記載の熱可塑性化合物。

【請求項 7】

前記連鎖停止剤は、1 ~ 2 4 個の炭素原子を有する少なくとも 1 つの脂肪族、脂環式又は芳香族飽和又は不飽和一官能カルボン酸又は無水物であることを特徴とする、請求項 6 に記載の熱可塑性化合物。

【請求項 8】

前記連鎖停止剤は、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、ヘキサン酸、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、ラウリン酸、アマニ脂肪酸、大豆脂肪酸、タル油脂肪酸、脱水ヒマシ脂肪酸、カプリン酸、カプリル酸、安息香酸、ベヘン酸、モンタン酸、p - t e r t . プチル安息香酸、アビエチン酸及び / 又はソルビン酸であることを特徴とする、請求項 6 又は 7 に記載の熱可塑性化合物。 20

【請求項 9】

前記超分枝樹枝状高分子中の前記核は、モノ、ジ、トリ又は多官能アルコール、又はモノ、ジ、トリ又は多官能アルコールと少なくとも 1 つのアルキレンオキシドとの反応生成物であることを特徴とする、請求項 1 乃至 8 のいずれかに記載の熱可塑性化合物。

【請求項 10】

前記アルキレンオキシドは、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド及び / 又はフェニルエチレンオキシドであることを特徴とする、請求項 9 に記載の熱可塑性化合物。 30

【請求項 11】

前記モノ、ジ、トリ又は多官能アルコールは、5 - エチル - 5 - ヒドロキシメチル - 1 , 3 - ジオキサン、5 , 5 - ジヒドロキシメチル - 1 , 3 - ジオキサン、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ベンタジオール、ネオペンチルグリコール、1 , 3 - プロパンジオール、2 - メチル - 2 - プロピル - 1 , 3 - プロパンジオール、2 - エチル - 2 - プチル - 1 , 3 - プロパンジオール、シクロヘキサンジメタノール、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、グリセロール、エリトリトール、アンヒドロエンヌア - ヘプチトール、ジトリメチロールプロパン、ジトリメチロールエタン、ペントエリトリトール、メチルグルコシド、ジベンタエリトリトール、トリベンタエリトリトール、グルコース、ソルビトール、エトキシレート化トリメチロールエタン、プロポキシレート化トリメチロールエタン、エトキシレート化トリメチロールプロパン、プロポキシレート化トリメチロールプロパン、エトキシレート化ベンタエリトリトール、又はプロポキシレート化ベンタエリトリトールであることを特徴とする、請求項 9 に記載の熱可塑性化合物。 40

【請求項 12】

前記超分枝樹枝状高分子の前記核は、モノ、ジ、トリ又は多官能エポキシドであることを特徴とする、請求項 1 乃至 8 のいずれかに記載の熱可塑性化合物。 50

【請求項 1 3】

前記エポキシドは、グリシジルエステル、グリシジルエーテル又はトリグリシジル置換イソシアヌレートであることを特徴とする、請求項 1 2 に記載の熱可塑性化合物。

【請求項 1 4】

前記超分枝樹枝状高分子の前記分枝連鎖延長剤は、少なくとも 1 つの脂肪族、脂環式又は芳香族ジ、トリ又はポリヒドロキシ官能飽和又は不飽和モノカルボン酸又は無水物であることを特徴とする、請求項 1 乃至 1 3 のいずれかに記載の熱可塑性化合物。

【請求項 1 5】

前記分枝連鎖延長剤は、2,2-ジメチロールプロピオン酸、- , - 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)吉草酸、- , - ビス(ヒドロキシ)プロピオン酸、3,5-ジヒドロキシ安息香酸、- , - ジヒドロキシプロピオン酸、ヘプトン酸、クエン酸、d-又はl-酒石酸、ジヒドロキシマロン酸及び/又はd-グルコン酸であることを特徴とする、請求項 1 4 に記載の熱可塑性化合物。10

【請求項 1 6】

前記ポリアルキレンポリマ又はコポリマは、ポリエチレン、ポリブチレン、又はポリプロピレンポリマ又はコポリマであることを特徴とする、請求項 1 乃至 1 5 のいずれかに記載の熱可塑性化合物。

【請求項 1 7】

請求項 1 乃至 1 6 のいずれかに記載の熱可塑性化合物からなる熱可塑性組成物を含み、前記組成物の重量の 0.001 ~ 75% の量の前記熱可塑性化合物と、それに加えて少なくとも 1 つのポリアルキレン、ポリ(ハロゲン化ビニル)、ポリ(ハロゲン化ビニリデン)、ポリアミド、ポリイミド、又はポリカーボネートポリマ又はコポリマを含むことを特徴とする前記熱可塑性組成物。20

【請求項 1 8】

前記熱可塑性化合物が、前記組成物の重量の 0.01 ~ 30% の量存在することを特徴とする、請求項 1 7 に記載の熱可塑性組成物。

【請求項 1 9】

前記熱可塑性化合物が、前記組成物の重量の 0.1 ~ 15% の量存在することを特徴とする、請求項 1 7 に記載の熱可塑性組成物。30

【請求項 2 0】

前記熱可塑性組成物は、さらに少なくとも 1 つの強化用の材料を含むことを特徴とする、請求項 1 7 乃至 1 9 のいずれかに記載の熱可塑性組成物。

【請求項 2 1】

前記強化用の材料が、ガラス粒子、ガラス纖維、カーボン又グラファイトファイバ、アラミドファイバ、スチールファイバ及び/又は熱可塑性ファイバであることを特徴とする、請求項 2 0 に記載の熱可塑性組成物。

【請求項 2 2】

前記熱可塑性組成物は、さらに少なくとも 1 つの顔料、充填剤、難燃用添加剤及び/又は潤滑用添加剤を含むことを特徴とする、請求項 1 7 乃至 2 1 のいずれかに記載の熱可塑性組成物。40

【請求項 2 3】

前記熱可塑性組成物は、さらにチョーク、マイカ又はグラファイトを含むことを特徴とする、請求項 1 7 乃至 2 2 のいずれかに記載の熱可塑性組成物。

【請求項 2 4】

前記成分は、同時押出、配合又は混練によって混合されることを特徴とする、請求項 1 7 乃至 2 3 のいずれかに記載の熱可塑性組成物。

【発明の詳細な説明】

この発明は、少なくとも 1 つの直鎖または分枝の熱可塑性ポリマ又はコポリマを少なくとも 1 つの超分枝樹枝状ポリエステル高分子と配合 (compounded) してなる新規な熱可塑性50

化合物に関するものである。直鎖または分枝の熱可塑性ポリマ又はコポリマは、少なくとも1つの反応部位又はグラフト可能な部位(F_1)を有するものであり、また、超分枝樹枝状高分子は、その連鎖延長剤の作用により、及び／または、随意選択的な連鎖停止及び／または随意選択的な官能化(functionalization)により、少なくとも1つの反応部位またはグラフト可能な部位(F_2)を有するものである。ここで、この反応部位またはグラフト可能な部位(F_2)は、上記反応部位又はグラフト可能な部位(F_1)に反応し、または、グラフト可能なものである。別の態様では、この発明は、少なくとも1つが上記熱可塑性化合物である、少なくとも2つの成分からなる熱可塑性組成物に関するものである。さらに別の態様では、この発明は、すくなくとも1つが上記熱可塑性化合物である、1以上の熱可塑性化合物又は組成物から作られた熱可塑性の物品に関するものである。

10

近年、接着性及び相溶性(compatibility)に関する現象は、種々のポリマのコンビネーション、混合物及びブレンドを含む、またはそれらからなる多くの化学的及び技術的分野において重要な問題となっている。例えば、種々の熱可塑性ポリマ間の接着性及び／または相溶性の改善の問題は、接合、表面コーティング、サンドウェイッチ構造、配合材料、及びポリマブレンド等の分野で顕著となっている。接着性は、機械的な連動(mechanical interlocking)、分子の絡み合い(molecular entanglement)、静電接着、かすがい作用(interlocking)、境界層、界面、吸着及び濡れ、相互拡散、及び化学結合の理論など、相補的(complementary)なだけでなく相反する理論から構成された複雑な一連のプロセスによって決まるものである。液体又は固体生成物の不混和相の相溶性の向上については、例えば、極性／非極性界面の安定化の原理により作用する界面活性剤の使用により影響を受けることが知られている。界面活性剤は、極性部分と非極性部分の両方を有する分子であるという特徴がある。界面活性剤は、その極性部分がある極性を有する生成物の面のほうに配向し、一方、その非極性部分が、非極性または極性が弱い方の生成物の面に配向することとなるものである。しかし、従来の界面活性剤は、熱可塑性ブレンド、複合材料、充填剤入熱可塑性プラスチック等において相溶性及び接着性をある程度向上させるものの、分子量が低いため、機械的性質の向上の点からは十分な効果を生じない。接着を最適化するためには、上記した全ての接着プロセスが寄与するものでなければならない。低分子の界面活性剤は、上記接着プロセスのうちのいくつかにしか良い影響を与える、他の接着プロセスに対しては妨害となるものさえありうる。したがって、全体的な効果としては、低分子の界面活性剤は、熱可塑性プラスチックの全体的な性能を損なう作用を及ぼす可塑剤として働くにすぎないということになりがちである。

20

新規な及び／又はより優れた熱可塑性プラスチック及び熱可塑性系に対する絶え間なく増大する需要を満たすために、異なる材料の性質を組合せ、新規かつ特定の分野に利用するための熱可塑性プラスチックを得るのに安価な方法として、様々なポリマ、及び、様々なポリマと充填剤及び／または強化材料のブレンド及び組合せ(combination)に関心が集まっている。多くの熱可塑性ポリマは、互いに、及び／または、充填及び強化材料等の種々の改質材料と不相溶性であるため、ブレンド及び組合せ物が機械的特性のよくないものとなる。相溶化剤(compatibiliser)及び改質剤等の添加剤が、例えば、様々な不相溶性又はほぼ不相溶性の熱可塑性ポリマ間の接着性及び／または相溶性を向上させるため、使用されることが多い。熱可塑性ブレンド、複合材料、充填剤入熱可塑性プラスチック等において接着性を良好なものとするためには、添加剤が、知られている接着プロセスの全てにおいて良い方向に寄与するように構成されていなければならない。そして、最終的な接着が非常に効果的であることが期待される。相溶化添加剤は、非極性面に対して接着するには、ポリオレフィン等の長鎖のポリマであって、かなり大きな分子量の後尾部を有するものであり、この後尾部が、非極性熱可塑性表面に引きつけられ、表面エネルギーが近いということ、分子の絡み合い及び相互拡散により接着しうるものであることが理想的である。また、相溶化剤は、極性表面にも接着しうるものでなければならず、理想としては、ヒドロキシル基等の極性反応部位又は官能基を多く有する、出来るだけ大きな極性面を持つものでなければならない。したがって、極性面への接着は、例えば強い水素結合を形成する静電引力や、多数の反応部位と極性表面との間の共有結合によるだけでなく、互いに反

40

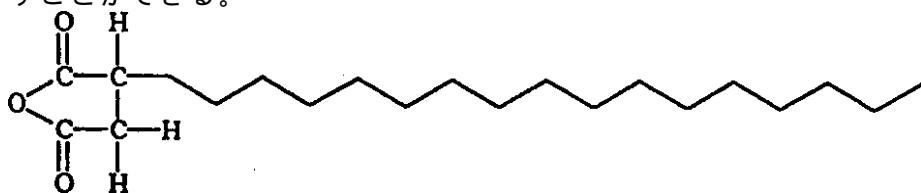
50

応する反応部位間の化学反応によっても起こりうる。さらに、相溶化添加剤は、機械的特性に悪影響を与えないような十分高い分子量を有すると同時に、相溶化される熱可塑性ブレンド、複合材料、充填剤入熱可塑性プラスチック等に対して最大の拡散速度を与えるような十分低い粘度を有するものでなければならない。

通常、相溶化剤及び改質剤として、主に2つのタイプのポリマ／コポリマが使用される。即ち、(a)結合される材料のブロックからなるブロックコポリマと(b)結合される材料間に化学結合を生ずるブロックコポリマである。2つめのタイプのものは、1つめのものよりもプロセスに関する要求が少ないという利点がある。さらに別のタイプの化合物で相溶化剤として有用であるとされているものが、WO 95 / 06081に開示されている。このような化合物としては、外側に求電子又は求核反応部分を有する硬質芳香族の反復単位からなる分枝フラクタル(fractal)多孔ポリマ、または、上記フラクタルポリマとその外側にグラフト化された直鎖窒素含有ポリマ部分とであるポリマコアからなるスターポリマがある。

相溶化剤又は改質剤が十分な作用をするためには、少なくとも2つの条件、すなわち、結合される材料間の界面エネルギーを低くすること及びその間に良好な結合を与えること、を満たすものでなければならない。グラフトポリマ／コポリマは、化学結合を形成する相溶化剤としてよく用いられ、例として、例えばその他の手段では不相溶性であるようなポリオレフィン類とポリアミド類との相溶化剤として商業的に使用される、無水マレイン酸グラフト化ポリオレフィン、例えばポリプロピレン等をあげることができる。無水マレイン酸グラフト化ポリオレフィンは、小さな極性基とわずかな反応部位を有する、現在公知であり商用化されている相溶化剤である。無水マレイン酸グラフト化ポリオレフィンのポリオレフィン部分は、ポリオレフィンとの相溶性があり、無水マレイン酸部分はポリアミドと結合を形成することができる。以下、ポリオレフィン、特にポリプロピレンとポリアミドとモデル種として使用する。

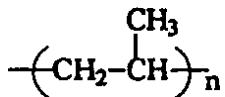
一つの末端形成(end standing)無水マレイン酸がポリオレフィン鎖にグラフト化されている無水マレイン酸グラフト化ポリオレフィンの構造は、以下の簡素化した式(I)で示すことができる。



ここで、



は例えば式(II)



(ポリプロピレン)のポリオレフィン鎖を表しており、nは重合度である。ポリアミドとポリオレフィンは、大規模使用される2種の重要な熱可塑性プラスチックである。ポリアミド類のうち、ポリアミド6は、その高い剛性と良好な耐熱性及び耐磨耗性のため、例えば自動車産業等においてエンジニアリングプラスチックをして一般に使用されている。ポリオレフィン類は、比較的安価なだけでなく、耐薬品性が高く、低密度で良好な機械特性を有するという利点がある。

ポリアミド類とポリオレフィン類の特性は、通常、互いに相補的である。従って、これらの材料を組み合わせて特定の用途に用いる熱可塑性組成物及び複合材料を生成することはかなり興味深いものである。材料を組合せることによりいずれかの材料単独の場合の欠点を解消するという具体的な例としては、例えば、強化ポリプロピレンから形成できる車体の部分があるが、その表面は粗く、塗装不可能である。しかし、ポリアミドの薄膜がポリプロピレン上にコーティングされれば、塗装可能な滑らかな表面が得られることとなる。

10

20

30

40

50

重大な問題は、これら 2 つのポリマを許容できるほどに結合させることができることが非常に難しいということである。別の制限として問題となるのは、ポリプロピレンに使用する強化材の選択である。例えば、非極性プロピレンとよく使用される極性強化材又は充填材とを組み合わせると、必ず機械的特性が劣悪になったり低減したりする。

不相溶性又はほぼ不相溶性の材料からなる熱可塑性組成物の最近の研究では、異なるポリマ間の結合を改善することに焦点があてられてきた。よく用いられる方法は、以前に開示された無水マレイン酸グラフト化ポリマの使用である。また、次第に重要となってきた別の欠点は、プラスチックのリサイクルにおいて、不相溶性の材料を分離することが困難または不可能であることである。そのため、不相溶性の材料を相溶性にする方法があれば、大いに有利となり、多くの混合ポリマのリサイクルを簡単にすることができます。10

この発明は、驚くほど優れた相溶化特性を与える新規な熱可塑性化合物を提供するものである。したがって、不相溶性または不混和性等の異なる熱可塑性ポリマ及び / 又は強化材、充填剤等からなるブレンドまたは混合組成物を、より簡単に調製することができる。また、熱可塑性プラスチックと熱硬化性プラスチックを組み合わせることもできる。この発明の熱可塑性化合物は、相溶化剤として使用することが適切かつ好ましいものであり、上述した、多数の極性及び / 又は反応部位または官能基を有する大きな極性面のような、相溶化剤に必要な特性を満たすものである。この熱可塑性化合物は、少なくとも 1 つの直鎖又は分枝熱可塑性ポリマと、少なくとも 1 つの、エステル又はポリエステル単位からなり、随意選択的にエーテル又はポリエーテル単位と組み合わされてなる超分枝樹枝状高分子とからなるものである。この発明の熱可塑性化合物は、主に改質剤及び / 又は相溶化剤として用いられるが、単独の熱可塑性材料としても使用できるという利点を有する。さらに、本発明は、機械的特性が改善された熱可塑性組成物及び熱可塑性の物品を提供する。この組成物と物品は、上記熱可塑性化合物からなり、この化合物はその特定の組成及び構造により上記特性が改善され、及び / または、他の手段では不相溶性である材料を使用できるようにすることによって、上記特性の改善に寄与するものである。20

この発明によれば、接着性及び相溶性は、高い極性及び / または反応性の導入によって驚くほど拡散速度を増大させたことによって向上している。これは、1 つ以上の熱可塑性ポリマに対して反応性のある又はグラフト可能な末端部位又は官能基を有する少なくとも 1 つの超分枝樹枝状高分子によって得られる。超分枝樹枝状高分子は、極性表面、したがって、極性又は反応部位又は官能基を与えるものである。また、実質的にポリエステル単位から構成された超分枝樹枝状高分子は、レオロジ改質性であって、高い或いは非常に高い分子量にもかかわらず低粘度の系を与えるものであることが知られている。末端官能基又は部位の性質及び種類は、例えば、他の手段では不相溶性である材料の結合を可能とするような反応性及び / または極性を付与するものである。したがって、実施例の熱可塑性化合物は、それぞれの末端官能基についての一般反応基準 (general reaction criteria) に応じて、種々の熱可塑性ポリマまたはコポリマによく含まれている多数の官能基又は部位に対して反応性を有するものであり、それによって、熱可塑性化合物と 1 以上の他の熱可塑性ポリマ又はコポリマ及び / または熱硬化性ポリマとの化学又は物理的結合を生ずるものである。例えば、末端エポキシ基は、ポリアミドの NH₂ 基と反応することができ、あるいは、非極性ポリマに極性を導入して、例えば、極性の違いから充填剤とポリマとの接着性が悪くなることにより機械的特性が失われるようなく、極性充填剤をポリオレフィンに導入することができる。末端カルボキシル基は、例えば、ヒドロキシ官能性又はエポキシ官能性熱可塑性ポリマ又はコポリマと反応可能である。この発明の熱可塑性化合物の実施例によれば、1 つの好ましくは末端形成の、例えばヒドロキシ官能性超分枝樹枝状高分子を有する非極性ポリマ又はコポリマ鎖は、1 つの極性端部と 1 つの非極性端部を呈し、極性及び非極性ポリマまたはコポリマとの相溶性を与えるものである。本発明の熱可塑性化合物は、例えばチョーク等の鉱物を高充填したポリオレフィンを均質化する効果を有するため、無機充填剤入ポリマに特有の欠点のない、あるいは、欠点が非常に少ない、優れた品質を呈する熱可塑性組成物及び製品が得られることとなる。また、この熱可塑性化合物は、レオロジ改質特性により、例えば種々の成形作業において向上した加工性304050

を示すものである。ダイラタンシ等を呈するポリマ又はポリマ組成物は、本発明の熱可塑性化合物で改質すると、ニュートン拳動を呈することが多い。

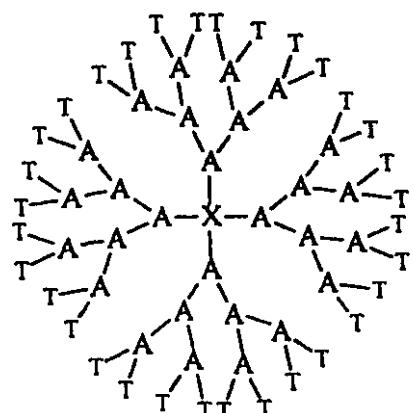
この発明の熱可塑性化合物は、少なくとも1つの反応部位又はグラフト可能な部位(F_1)を有し、かつ、実質的にエステル又はポリエステル単位から構成されていて随意選択的にエーテル又はポリエーテル単位と組み合わされている少なくとも1つの超分枝樹枝状高分子と配合された、少なくとも1つの直鎖又は分枝熱可塑性ポリマ又はコポリマからなる。これらの成分は例えば押出機において配合されるという利点がある。超分枝樹枝状高分子は、少なくとも1つの反応性エポキシ、ヒドロキシル、カルボキシル又は無水物基を有するモノマ又はポリマの核からなり、この核に、1~100、好ましくは1~20、最も好ましくは2~8の、少なくとも1つがヒドロキシル基で少なくとも1つがカルボキシル基又は無水物基である少なくとも3つの反応基を有する少なくとも1つのモノマ又はポリマ分枝連鎖延長剤からなる分枝世代(generation)が付いており、また、随意選択的に少なくとも1つのスペーサ連鎖延長剤(spacing chain extender)からなる少なくとも1つのスペーサ世代が付いている。スペーサ連鎖延長剤は、1つのヒドロキシル基と1つのカルボキシル基又は無水物基である2つの反応基を有する化合物であることが好ましく、あるいは、そのような化合物の、ラクトンのような分子内エーテルである。超分枝樹枝状高分子の末端連鎖延長剤官能基は、実質的に、ヒドロキシル、カルボキシル、又は無水物基であり、超分枝樹枝状高分子は、随意選択的に、少なくとも1つのモノマ又はポリマ連鎖停止剤によって完全に又は部分的に連鎖停止され、及び/または官能化される。この超分枝樹枝状高分子は、上記末端連鎖延長剤官能基により、及び/又は、上記随意選択的な連鎖停止及び/又は官能化により、上記反応又はグラフト可能部位(F_1)に対して反応性のある又はグラフト可能な少なくとも1つの反応又はグラフト可能部位(F_2)が付けられている。10

ポリマ又はコポリマの反応又はグラフト可能部位(F_1)は、熱可塑性化合物の好ましい実施例では、ヒドロキシル、エポキシ、カルボキシル、無水物、アミン、アミド、イミド、シアノ、スルホネート、ハロゲン化物、エステル、アルケニル又はアルキニル基である。上記反応又はグラフト可能部位(F_1)の別の実施例では、発生したラジカル部位及び引き抜き可能な水素がある。ラジカル部位は、化学的、光化学的、放射線、機械的混練、及び熱崩壊等の種々の方法により生じうる。高分子の反応又はグラフト可能な部位(F_2)は、同様に好ましい実施例では、ヒドロキシル、エポキシ、カルボキシル、無水物、アミン、アミド、イミド、シアノ、スルホネート、ハロゲン化物、エステル、アルケニル又はアルキニル基である。20

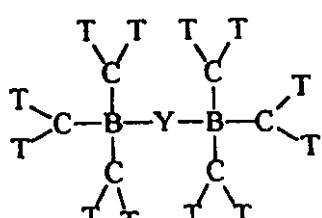
デンドリマ(dendrimer)等の超分枝樹枝状高分子は、一般的には、樹木状構造を有する3次元の非常に分枝した分子として示すことができる。デンドリマは、超分枝と称された同様の高分子がある程度非対称性を有する場合があるのに対して、非常に対称性が高いものであるが、なお非常に分枝した樹木構造を維持しているものである。デンドリマは、単分散または実質的に单分散の超分枝樹枝状高分子であることができる。通常、超分枝樹枝状高分子は、1以上の反応部位又は官能基を有する開始剤または核と、多数の分枝層と、随意選択的に1以上のスペーサ層と、及び/又は連鎖停止分子層とから構成されている。通常は、分枝層の連続した複製(replication)により、分枝の数が増大し、適用可能または所望の場合には、末端官能基の数が増大する。これらの層を世代と呼び、そして分枝をデンドロンとよぶことが多い。超分枝樹枝状高分子(デンドリマ)は、以下の簡素化した式(III)及び(IV)によって示すことができる。ここで、X及びYは、それぞれ4つ及び2つの反応性官能基を有する開始剤または核であり、A、B及びCは、3つの反応性官能基(A及びC)及び4つの反応性官能基(B)を有する分枝連鎖延長剤である。各分枝連鎖延長剤は、高分子中で1つの分枝世代を形成する。Tは、ヒドロキシル、カルボキシル又はエポキシ基等の適切な末端官能基又は部位、あるいは、末端化連鎖停止剤である。核に結合されたいわゆるデンドロンについては、式(III)の超分枝樹枝状高分子は4つの等しいデンドロンを、そして式(IV)の超分枝樹枝状高分子は2つの等しいデンドロンをそれぞれ有している。式(III)の高分子のデンドロンは、簡素化した式(V)304050

によって示された通りである。

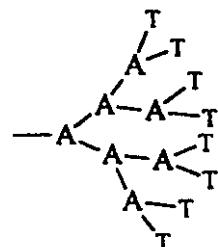
式(III)



式(IV)



式(V)

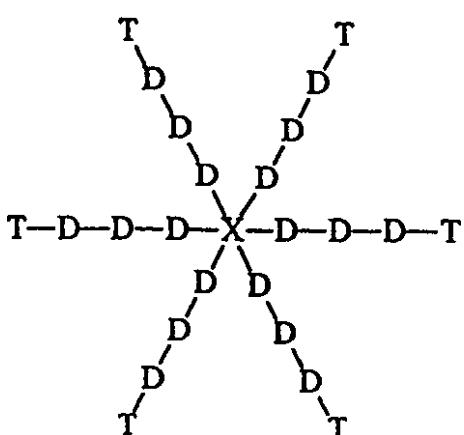


10

デンドロンは、予め生成しておいてから核に付けることができる。デンドロンは、例えば、1以上のヒドロキシ官能性カルボン酸を通常のエステル化温度で縮合させたり、モノ、ジ、トリ又は多官能カルボン酸を、モノ、ジ、トリ又は多官能アルコール又はエポキシドとエステル結合させたり、エステル結合、エーテル結合又はその他の化学結合を生ずる簡単な方法を行うことによって、生成できる。デンドロン生成に使用する原料は、核又は開始剤と反応させるための少なくとも1つの末端反応部位ができるように選ばなければならない。

超分枝樹枝状高分子は、周知の普通の直鎖又は分枝分子又は高分子と区別されるものであり、同様に、周知のいわゆるスター又はスター分枝分子とも区別される。式(III)、(IV)及び(VI)に示すような超分枝樹枝状高分子は、分子構造の点でも化学的及び/又は物理的特性の点でも、上記周知の分子と全く比較することができない。超分枝樹枝状高分子においては分枝の複製が増大することにより、分枝密度が増大し、所望の場合には末端官能基又は部位の数が増加するが、上記周知及び普通の分子は、これらの顕著な特性のいずれも呈さない。また、スター又はスター分枝分子又は高分子において分枝の複製が増大しても、上記分枝密度は増大せず、また、末端官能基または部位の数も増えない。スター又はスター分枝高分子は、以下の簡素化した式(VI)によって表すことができる。ここで、Xは6つの反応部位を有する核であり、Dは2つの反応部位を有する直鎖又は分枝連鎖延長剤であり、Tは連鎖末端又は適切な末端官能基又は部位である。

式(VII)



20

30

40

本発明による熱可塑性化合物の熱可塑性ポリマ又はコポリマは、少なくとも1つの不飽和モノマーが熱可塑性ポリマ又はコポリマにグラフト化されてなり、それによって上記ポリマ又はコポリマに少なくとも1つの好ましくは末端形成の反応部位(F₁)が与えられるも

50

のであるような熱可塑性グラフトポリマ又はコポリマであることが好ましい。これらの実施例では、モノマは、少なくとも1つのC=C結合と、少なくとも1つの、反応性ヒドロキシル、エポキシ、カルボキシ、無水物、アミン、アミド、イミド、シアノ又はスルホネート基、例えばアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、無水マレイン酸、フマル酸、ヒドロキシアルキルアクリレート、ヒドロキシアルキルメタクリレート又はアクリロニトリル等を有する不飽和化合物であることが好ましい。

様々な好ましい実施例においては、熱可塑性ポリマ又はコポリマは、分子量が1000～100000又は5000～50000等、分子量500～500000であり、以下のものからなるポリマ群、すなわち、

i)	ポリアルキレン	10
i i)	ポリ(アルキレンオキシド)	
i i i)	ポリ(オキシアルキレン)	
i v)	ポリ(ハロアルキレン)	
v)	ポリ(アルキレンフタレート又はテレフタレート)	
v i)	ポリ(フェニル又はフェニレン)	
v i i)	ポリ(フェニレンオキシド又はスルフィド)	
v i i i)	ポリ(ビニルアセテート)	
i x)	ポリ(ビニルアルコール)	
x)	ポリ(ハロゲン化ビニル)	
x i)	ポリ(ハロゲン化ビニリデン)	20
x i i)	ポリ(ビニルニトリル)	
x i i i)	ポリアミド	
x i v)	ポリイミド	
x v)	ポリカーボネート	
x v i)	ポリシロキサン	
x v i i)	ポリ(アクリル酸又はメタクリル酸)	
x v i i i)	ポリ(アクリレート又はメタクリレート)	
x i x)	セルロース又はその誘導体等の天然ポリマ、及び	
x x)	合成ゴム等の合成ポリマ	

から選択されるか、あるいは、上記ポリマに含まれるいずれかのモノマと同一である少なくとも1つのモノマからなる熱可塑性コポリマである。

上記ポリマの適当な例としては、セルロースアセテート、セルロースプロピオネート、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートプロピオネート、カルボキシメチルセルロース、セルロースニトレーント、アルキルセルロース、ポリアミド、ポリブチレン、ポリ(ブチレンテレフタレート)、ポリエチレン、ポリ(エチレンオキシド)、ポリ(クロロトリフルオロエチレン)、ポリ(ジアリルフタレート)、ポリ(エチレンテレフタレート)、ポリイソブチレン、ポリ(メチルメタクリレート)、ポリ(4-メチルペンチレン)、ポリ(オキシメチレン)、ポリプロピレン、ポリ(プロピレンオキシド)、ポリ(フェニレンスルホン)、ポリスチレン、ポリ(テトラフルオロエチレン)、ポリ(ビニルアセテート)、ポリ(ビニルアルコール)、ポリ(ビニルブチラール)、ポリ(塩化ビニル)、ポリ(塩化ビニリデン)、ポリ(フッ化ビニリデン)、ポリ(フッ化ビニル)、ポリ(ビニルホルマール)、ポリ(ビニルカルバゾール)、ポリ(ビニルピロリドン)、ポリ(アクリロニトリルブタジエンスチレン)、ポリ(アクリロニトリルメチルメタクリレート)、ポリ(アクリロニトリルスチレンアクリレート)、ポリ(エチレンエチルアクリレート)、ポリ(エチレンプロピレン)、ポリ(エチレンビニルアセテート)、ポリ(テトラフルオロエチレンヘキサフルオロプロピレン)、ポリ(スチレンブタジエン)、ポリ(スチレン- -メチルスチレン)、ポリ(塩化ビニルエチレン)、ポリ(塩化ビニルエチレンメタクリレート)、ポリ(塩化ビニルメチルアクリレート)、ポリ(塩化ビニルビニルアセテート)、ポリ(塩化ビニル塩化ビニリデン)、ポリ(ジアリルイソフタレート)をあげることができる。

この発明による熱可塑性化合物に含まれる超分枝樹枝状高分子の核は、モノ、ジ、トリ、又は多官能アルコールであるか、あるいは、モノ、ジ、トリ、又は多官能アルコールとエチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド及び／またはフェニルエチレンオキシド等のアルキレンオキシドとの反応生成物である、そのアルコキシレートであることが最も好ましい。適当なアルコール及びアルコキシレートとしては、5 - エチル - 5 - ヒドロキシメチル - 1 , 3 - ジオキサン、5 , 5 - ジヒドロキシメチル - 1 , 3 - ジオキサン、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1 , 3 - プロパンジオール、2 - メチル - 2 - プロピル - 1 , 3 - プロパンジオール、2 - エチル - 2 - ブチル - 1 , 3 - プロパンジオール、シクロヘキサンジメタノール、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、グリセロール、エリトリトール、アンヒドロエンヌア (anhydoroennea) - ヘプチトール、ジトリメチロールプロパン、ジトリメチロールエタン、ペンタエリトリトール、メチルグルコシド、ジペンタエリトリトール、トリペンタエリトリトール、グルコース、ソルビトール、エトキシレート化トリメチロールエタン、プロポキシレート化トリメチロールエタン、エトキシレート化トリメチロールプロパン、プロポキシレート化トリメチロールプロパン、エトキシレート化ペンタエリトリトール、及び、プロポキシレート化ペンタエリトリトールがある。

別の好ましい実施例においては、超分枝樹枝状高分子の核は、モノ、ジ、トリ又は多官能エポキシドであり、好ましくは、以下のものからなる群、すなわち

- i) 1 ~ 2 4 個の炭素原子を有する一官能カルボン酸のグリシジルエステル
- i i) 1 ~ 2 4 個の炭素原子を有する一官能アルコールのグリシジルエーテル
- i i i) ジ、トリ又は多官能アルコールのグリシジルエーテル
- i v) モノ、ジまたはトリグリシジル置換イソシアヌレート
- v) 少なくとも 1 つのフェノールと少なくとも 1 つのアルデヒドとの縮合生成物またはそのような縮合生成物のオリゴマのグリシジルエーテル
- v i) 少なくとも 1 つのフェノールと少なくとも 1 つのケトンとの縮合生成物またはそのような縮合生成物のオリゴマのグリシジルエーテル、及び
- v i i) 少なくとも 1 つのモノ、ジ、トリ又は多官能アルコールとエチレン、プロピレン、ブチレン及び／又はフェニルエチレンオキシドとの反応生成物のグリシジルエーテル

から選択される。

さらに別の実施例においては、超分枝樹枝状高分子の核は、カルボキシ官能化合物であって、好ましくは、以下のものからなる群、すなわち、

- i) モノ、ジ、トリ又は多官能飽和カルボン酸又は無水物
- i i) モノ、ジ、トリ又は多官能不飽和カルボン酸又は無水物
- i i i) モノ、ジ、トリ又は多官能飽和カルボン酸又は無水物のカルボキシ官能アダクト、及び／または、
- i v) モノ、ジ、トリ又は多官能不飽和カルボン酸又は無水物のカルボキシ官能アダクト

から選択されるものである。

別の適当な、また、ある実施例において好ましい核としては、モノ、ジ、トリ又はポリヒドロキシ官能カルボン酸又は無水物があり、例えば、2 , 2 - ジメチロールプロピオン酸、, , - 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)吉草酸、, , - ビス(ヒドロキシ)プロピオン酸、3 , 5 - ジヒドロキシ安息香酸、又は、, , - ジヒドロキシプロピオン酸がある。これらの核には、ヒドロキシ官能カルボン酸又は無水物から生成される 1 以上のデンドロンを付加することができ、また、反応させて、超分枝樹枝状高分子を単一のモノマ種からなるものとすることができる。

好ましい実施例において、超分枝樹枝状高分子の分枝連鎖延長剤は、以下のものからなる群、すなわち、

10

20

30

40

50

- i) 脂肪族ジ、トリ又はポリヒドロキシ官能飽和又は不飽和モノカルボン酸または無水物
 i i) 脂環式ジ、トリ又はポリヒドロキシ官能飽和又は不飽和モノカルボン酸または無水物
 i i i) 芳香族ジ、トリ又はポリヒドロキシ官能モノカルボン酸または無水物
 i v) 脂肪族モノヒドロキシ官能飽和又は不飽和ジ、トリ又はポリカルボン酸または無水物
 v) 脂環式モノヒドロキシ官能飽和又は不飽和ジ、トリ又はポリカルボン酸または無水物
 v i) 芳香族モノヒドロキシ官能ジ、トリ又はポリカルボン酸または無水物、及び、
 v i i) 上記ヒドロキシ官能カルボン酸または無水物の2以上の中から生成されたエステル
 から選択される少なくとも1つの化合物である。
 分枝連鎖延長剤として特に好ましいのは、ヒドロキシ官能酸であり、適當な例として、2, 2 - ジメチロールプロピオン酸、, , - 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)吉草酸、, , - ビス(ヒドロキシ)プロピオン酸、3, 5 - ジヒドロキシ安息香酸、, , - ジヒドロキシプロピオン酸、ヘプトン酸、クエン酸、d - 又は1 - 酒石酸、ジヒドロキシマロン酸、及び / 又は、d - グルコン酸をあげることができる。
 超分枝樹枝状高分子の随意選択的に使用されるスペーサ連鎖延長剤として適當かつ好ましいのは、脂肪族、脂環式または芳香族モノヒドロキシ官能モノカルボン酸又は無水物であり、あるいは、ラクトンのようなモノヒドロキシ官能モノカルボン酸の分子内エーテルである。スペーサ連鎖延長剤には、ヒドロキシ酢酸、ヒドロキシ吉草酸、ヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシピバル酸、グリコリド、-バレロラクトン、-プロピオラクトン及び - カブロラクトン等の化合物がある。
 さらに、分枝又はスペーサ連鎖延長剤は、少なくとも1つのジ、トリ又はポリカルボン酸又は無水物と、少なくとも1つのエポキシド、好ましくは、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート及びアリルグリシジルエーテル等の、少なくとも1つのアルケニル基からなるグリシジルエステル又はエーテルとの反応生成物であることが適當である。
 上記超分枝樹枝状高分子の随意選択的な連鎖停止は、1 ~ 2 4 個の炭素原子を有する連鎖停止剤を用いて行うことが好ましい。この随意選択的な連鎖停止剤は、以下のものからなる群、すなわち、
 i) 脂肪族又は脂環式飽和又は不飽和一官能カルボン酸または無水物
 i i) 飽和又は不飽和脂肪酸または無水物
 i i i) 芳香族一官能カルボン酸または無水物
 i v) デイソシアネート、そのオリゴマ又はアダクト
 v) 一官能カルボン酸または無水物のグリシジルエステル
 v i) 一官能アルコールのグリシジルエーテル
 v i i) 脂肪族又は脂環式飽和又は不飽和モノ、ジ、トリ又は多官能カルボン酸または無水物のアダクト
 v i i i) 芳香族モノ、ジ、トリ又は多官能カルボン酸または無水物のアダクト
 i x) 3 ~ 2 4 個の炭素原子を有する不飽和モノカルボン酸の、または、これに
 対応するトリグリセリドのエポキシド
 x) 脂肪族又は脂環式飽和又は不飽和一官能アルコール
 x i) 芳香族一官能アルコール
 x i i) 脂肪族又は脂環式飽和又は不飽和モノ、ジ、トリ又は多官能アルコールの
 アダクト、及び / または、
 x i i i) 芳香族モノ、ジ、トリ又は多官能アルコールのアダクト
 から適当地選択される。

10

20

30

40

50

上記連鎖停止剤の適當な例としては、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、ヘキサン酸、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、ラウリン酸、アマニ脂肪酸、大豆脂肪酸、タル油脂肪酸、脱水ヒマシ脂肪酸、クロトン酸、カプリン酸、カプリル酸、アクリル酸、メタクリル酸、安息香酸、ベヘン酸、モンantan酸、p - t e r t . プチル安息香酸、アビエチン酸、ソルビン酸、1 - クロロ - 2 , 3 - エポキシプロパン、1 , 4 - ジクロロ - 2 , 3 - エポキシブタン、エポキシ化大豆脂肪酸、5 - メチル - 5 - ヒドロキシメチル - 1 , 3 - ジオキサン、5 - エチル - 5 - ヒドロキシメチル - 1 , 3 - ジオキサン、グリセロールジアリルエーテル、トリメチロールプロパンジアリルエーテルマレート、トリメチロールプロパンジアリルエーテル、ペンタエリトリートリオリルエーテル、ペンタエリトリートリオリルエーテル、ペンタエリトリートリエトキシレートトリアクリレート、トルエン - 2 , 4 - ジイソシアネート、トルエン - 2 , 6 - ジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、フェニルイソシアネートまたはイソホロンジイソシアネートがあげられる。

超分枝樹枝状高分子の反応又はグラフト可能部位 (F_2) は、超分枝樹枝状高分子の付加、酸化、エポキシ化及び / 又はアリル化等の官能化、及び / または、その随意選択的な連鎖停止により得るのがよい。この官能化は、エピクロロヒドリン等のエピハロヒドリン、塩化アリルや臭化アリル等のハロゲン化アリル、又は、少なくとも 1 つのシアノ基を与えるアクリロニトリルを用いて行うのが好ましい。別の適當かつ好ましい官能化としては、少なくとも 1 つの不飽和無水物の - Q⁻ や - N⁻ 等の求核末端基への付加、あるいは、少なくとも 1 つの無水マレイン酸等の不飽和無水物の、超分枝高分子の樹枝状部分内の不飽和部分へのマイクル (Michael) 付加、及び / または、その連鎖停止がある。酸化は好ましい官能化であり、ペルオキシ又はハロペルオキシ酸又は無水物等の酸化剤を用いて適当に行われる。なお、このような酸化剤の例としては、ペルオキシギ酸、ペルオキシ酢酸、ペルオキシ安息香酸、m - クロロペルオキシ安息香酸、トリフルオロペルオキシ酢酸、及び / または、これらの或いはこれらを用いた混合物をあげることができる。酸化によって、例えば、第二 (secondary) エポキシ基を得るようすることができる。

本発明の熱可塑性化合物の最も好ましい実施例は、少なくとも 1 つの反応性官能部位 (F_1)、好ましくは無水物基、が付いた直鎖又は分枝熱可塑性ポリマ又はコポリマである。この反応部位 (F_1) には、少なくとも 1 つの反応性官能部位 (F_2)、好ましくはヒドロキシル又はエポキシ基、が付いた超分枝樹枝状高分子が結合している。上記実施例にかかるものとして非常に適當なのは、少なくとも 1 つの反応性官能部位 (F_1) のついた直鎖又は分枝熱可塑性ポリマ又はコポリマであって、このポリマ又はコポリマに、少なくとも 1 つのアルケニル基である反応性官能部位 (F_2) がついた少なくとも 1 つの超分枝樹枝状高分子がグラフト化されたものである。グラフト化は、フリーラジカル誘導 (free-radical-induced) 加硫に密接に関連するフリーラジカル開始グラフト重合、ポリマ基幹における反応部位が放射エネルギーの吸収で生じる活性化グラフト化 (activation grafting)、及びトランスファーグラフト化 (transfer grafting) 等の周知のグラフト方法のいずれかにより適當に行われる。

上記最も好ましい実施例は、以下の簡素化された式 (VII) により例示することができる。式 (VII) においては、式 (I) の無水マレイン酸グラフト化ポリオレフィン鎖が、末端官能基としてヒドロキシル基を有する第 2 世代樹枝状高分子に結合している。核 X 及び連鎖延長剤 A 及び B は、式 (III) について定義した通りであり、



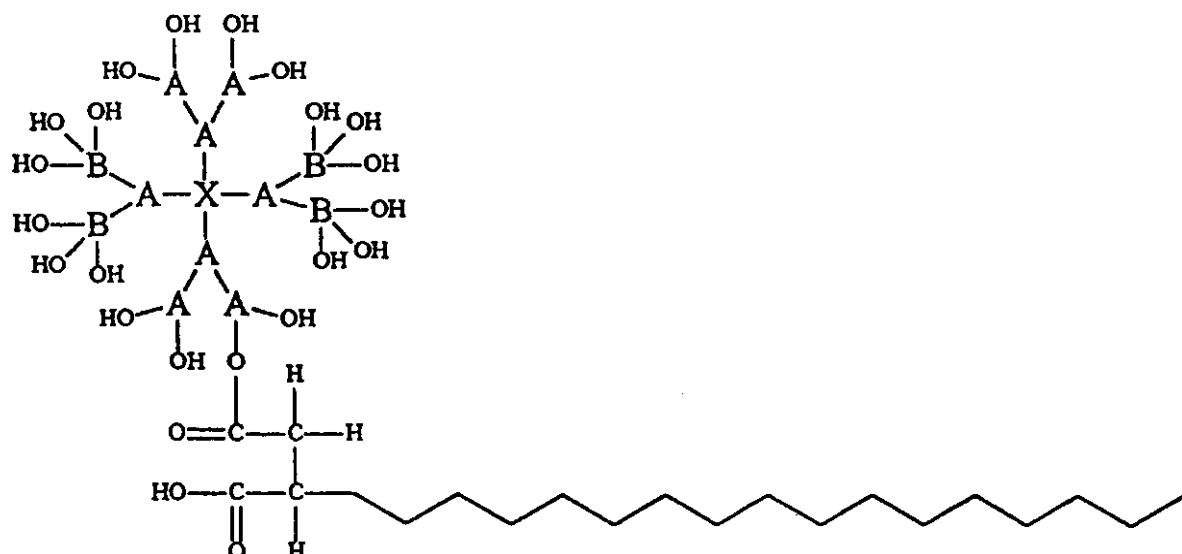
はポリオレフィン鎖を示すものである。

10

20

30

40



本発明で利用されているような、エステル又はポリエステル単位から構成され、随意選択的にエーテル又はポリエーテル単位と組合されてなる超分枝樹枝状高分子は、高分子量、高反応性、及び低粘度をあわせもつものである。これらは、相溶化剤又は相溶化剤の成分として高い能力を示すものであり、シェル化学 (shell chemistry) の改質によって様々な材料系において所望の性質が得られるようにすることができる。例えば熱可塑性複合材

料では、上記超分枝樹枝状高分子の練り込みによって、例えばマトリクス / 充填剤界面特性、充填剤の分散、粘度、及び纖維の濡れの制御が向上する。これらのパラメータを制御

すると機械的特性及び加工性を最適化することができる。

別の面から見ると、この発明は、2以上の中からなる熱可塑性組成物であって、少なくとも1つが好ましくは上記組成物重量の0.001~75%、例えば、0.01~30%

の量の上記したとおりの熱可塑性化合物である、熱可塑性組成物に関するものである。

この組成物は、好ましくは、上記熱可塑性化合物の他に、例えば少なくとも1つのメタクリルシラン及び/又はアミノシラン等のシランで適当に表面処理された、ガラス纖維やガラス粒子等の少なくとも1つの強化材料を含んでなる。さらに別の成分としては、以下の

ポリマ群、すなわち、
30

- i) ポリアルキレン
- i i) ポリ(アルキレンオキシド)
- i i i) ポリ(オキシアルキレン)
- i v) ポリ(ハロアルキレン)
- v) ポリ(アルキレンフタレート又はテレフタレート)
- v i) ポリ(フェニル又はフェニレン)
- v i i) ポリ(フェニレンオキシド又はスルフィド)
- v i i i) ポリ(ビニルアセテート)
- i x) ポリ(ビニルアルコール)
- x) ポリ(ハロゲン化ビニル)
- x i) ポリ(ハロゲン化ビニリデン)
- x i i) ポリ(ビニルニトリル)
- x i i i) ポリアミド
- x i v) ポリイミド
- x v) ポリカーボネート
- x v i) ポリシロキサン
- x v i i) ポリ(アクリル酸又はメタクリル酸)
- x v i i i) ポリ(アクリレート又はメタクリレート)
- x i x) セルロース又はその誘導体等の天然ポリマ、及び
- x x) 合成ゴム等の合成ポリマ

40

50

から選択された少なくとも 1 つのポリマ又はコポリマ、または、

上記ポリマのいずれかのモノマと同一である少なくとも 1 つのモノマからなる熱可塑性コポリマがある。したがって、本発明による熱可塑性化合物に含まれるポリマと別に加えるポリマとは同じであっても違うものであってもよい。

本発明の熱可塑性組成物には、種々の実施例において、少なくとも 1 つの顔料及び / 又は少なくとも 1 つの充填、改質、強化、難燃及び / 又は潤滑のための添加剤が含まれていてもよい。好ましい実施例において、これらの添加剤は、チョーク、マイカ又はグラファイト等の鉱物からなり、及び / または、セルロース、ガラス粒子、ガラス纖維、カーボンファイバ、アラミドファイバ、スチールファイバ及び / 又は熱可塑性ファイバからなる群から選択される。

この発明の熱可塑性組成物に含まれる熱可塑性成分は、ペレット、グラニュール、パウダ、ロッド、シート、ブロック等の形で個々に存在しうるものである。成分は、熱可塑性プラスチックも非熱可塑性プラスチックも、同時押出、配合、混練又はその他のブレンドを得るために処理技術により容易に混合されるものがよい。従って、特に好ましい実施例では、組成物は均質な材料又は均質なブレンドであり、ペレット、パウダ、グラニュール、ロッド、シート、ブロック等を形成するように適当に生成することができる。

さらに別の面から見ると、この発明は、少なくとも 1 つが上記した本発明の熱可塑性化合物であり、好ましくはこの化合物が 1 以上の直鎖又は分枝熱可塑性ポリマ又はコポリマと、及び / または、1 以上の直鎖又は分枝熱可塑性ポリマ又はコポリマからなる 1 以上の熱可塑性組成物と組み合わされたものである 1 以上の熱可塑性化合物から作られた熱可塑性樹脂製品に関するものである。この添加用ポリマ又はコポリマは、以下の群、すなわち、

- i) ポリアルキレン
- i i) ポリ(アルキレンオキシド)
- i i i) ポリ(オキシアルキレン)
- i v) ポリ(ハロアルキレン)
- v) ポリ(アルキレンフタレート又はテレフタレート)
- v i) ポリ(フェニル又はフェニレン)
- v i i) ポリ(フェニレンオキシド又はスルフィド)
- v i i i) ポリ(ビニルアセテート)
- i x) ポリ(ビニルアルコール)
- x) ポリ(ハロゲン化ビニル)
- x i) ポリ(ハロゲン化ビニリデン)
- x i i) ポリ(ビニルニトリル)
- x i i i) ポリアミド
- x i v) ポリイミド
- x v) ポリカーボネート
- x v i) ポリシロキサン
- x v i i) ポリ(アクリル酸又はメタクリル酸)
- x v i i i) ポリ(アクリレート又はメタクリレート)
- x i x) セルロース又はその誘導体等の天然ポリマ、及び
- x x) 合成ゴム等の合成ポリマ

から適当に選択されるか、あるいは、

上記ポリマのいずれかのモノマと同一である少なくとも 1 つのモノマからなる熱可塑性コポリマである。

本発明の熱可塑性樹脂製品は、セルロース、チョーク、マイカ、ガラス粒子、ガラス纖維、カーボン又はグラファイトファイバ、アラミドファイバ、スチールファイバ及び / 又は熱可塑性ファイバ等の、粒子及び / または纖維によって強化されることが好ましい。熱可塑性ファイバ材料は、上記添加用ポリマ及び / 又はコポリマと同じポリマ群から選択された少なくとも 1 つの熱可塑性ポリマ又はコポリマから適当に構成され又はこれを適当に含むものである。強化粒子及び纖維は、例えば少なくとも 1 つのメタクリルシラン及び / 又

10

20

30

40

50

はアミノシラン等のシランで表面処理されていることがよいガラス粒子又はガラスファイバであることがよい。

この熱可塑性化合物の性質により、種々の複合材料構造体等の多かれ少なかれ不相溶性の材料からなる物品の製造及び極性に関係なく強化材料を練り混むことが容易になる。したがって、この発明の熱可塑性樹脂製品は、

a) 例え上記に明示したポリマ及びコポリマ群から選択した少なくとも1つの熱可塑性ポリマ又はコポリマからなる少なくとも1つの付加用の熱可塑性化合物又は熱可塑性組成物との複合構造体が得られるように、積層されたり、シート成形されたり、又はその他の方法で利用されたりし、

b) オーバーレイ、下敷又は中間層として、銅、スズ、アルミニウム、ニッケル、クロム等の少なくとも1つの金属との複合構造体が得られるように、積層されたり、シート成形されたり、又はその他の方法で利用されたりし、

c) オーバーレイ、下敷又は中間層として、少なくとも1つのセルロース系基体との複合構造体が得られるように、積層されたり、シート成形されたり、又はその他の方法で利用されたりし、及び/または、

d) オーバーレイ、下敷又は中間層として、少なくとも1つの熱硬化性材料又は熱硬化性複合材料との複合構造体が得られるように、積層されたり、シート成形されたり、又はその他の方法で利用されたりするのがよい。

上記(d)において記載されたような熱硬化性材料又は熱硬化性複合材料は、以下のものからなる群、すなわち、

i) 例えエポキシ基、アミノ基、アルケニル基又は無水物基であり、好ましくは高分子の連鎖停止により得られる少なくとも1つの主または副反応部位を有するポリエステル型の連鎖停止された超分枝樹枝状高分子

i i) モノマ又はポリマエポキシド

i i i) ゴム改質モノマ又はポリマエポキシド

i v) 飽和又は不飽和エステル

v) 飽和又は不飽和ポリエステル

v i) ヒドロキシ官能性飽和又は不飽和エステル

v i i) ヒドロキシ官能性飽和又は不飽和ポリエスエル

v i i i) ポリアミン又はポリアミド

i x) ビスマレイミド

x) フェノール-ホルムアルデヒド樹脂

x i) フェノールアミノ樹脂

x i i) ポリイミド又はポリエーテルイミド

x i i i) メラミン-ホルムアルデヒド樹脂

x i v) ユリア-ホルムアルデヒド樹脂

x v) イソシアネート、及び

x v i) 官能基-OH、-COOH又は-NCOのいずれかを有するウレタン又はポリウレタン

から選択された少なくとも1つの熱硬化性樹脂であって、随意選択的に少なくとも1つの硬化剤、触媒、抑制剤及び/又は安定剤を含む熱可塑性樹脂からなるものであることが好ましい。

この発明の熱可塑性樹脂製品は、以下のもの、すなわち、

i) 航空用品

i i) 船舶用品

i i i) 家庭用品

i v) 内装及び外装建材及び用品

v) 自動車用コーティング及び製品

v i) スポーツ用品

v i i) レジャー用品及び日用品、及び、

10

20

30

40

50

v i i) 電気及び電子製品

からなる群から選択された半製品又は完成品として利用できる。

これらの及びその他の目的及びそれに付随する利点は、実施例 1 ~ 3 3 に関連した以下の詳細な記載からより十分に理解されよう。さらに詳細な説明がなくても、当業者であれば上記の記載からこの発明を最も十分に利用できると思われる。そのため、以下の好ましい具体的な実施例は、単に説明のためのものとして解釈されるべきものであり、どんな態様であれこの発明の真の意図及び範囲を制限するものではない。例 1 ~ 1 3 の記載については以下のとおりである。

例 1 : 第 2 世代超分枝樹脂状ポリエステル高分子

例 2 : 例 1 の高分子と無水マレイン酸グラフト化ポリプロピレンからなる熱可塑性化合物 10

例 3 : 例 1 の高分子と無水マレイン酸グラフト化ポリプロピレンからなる熱可塑性化合物

例 4 : 例 2 と同様の熱可塑性化合物からなる熱可塑性組成物

例 5 : 例 3 と同様の熱可塑性化合物からなる熱可塑性組成物

例 6 : 比較用熱可塑性組成物

例 7 : 例 4 の組成物からなる混合熱可塑性組成物

例 8 : 例 5 の組成物からなる混合熱可塑性組成物

例 9 : 例 6 の組成物からなる混合熱可塑性組成物

例 1 0 : 例 7 ~ 9 の組成物及び純ポリアミドの射出成形 20

例 1 1 : 例 1 0 で生成された試験片の引張弾性率

例 1 2 : 例 1 0 で生成された試験片のラミネート化と得られたラミネートの臨界歪エネルギー解放率 (critical strain energy release rate) の決定

例 1 3 : 例 2 及び 3 と同様の熱可塑性化合物と無機充填剤入ポリプロピレンからなる熱可塑性組成物。配合 (compounding) は 1 回実行された。

例 1 4 : 例 1 3 と同様。配合は 2 回実行された。

例 1 5 : 無機充填剤入ポリプロピレンからなる比較用熱可塑性組成物

例 1 6 : 例 1 3 ~ 1 5 の組成物の射出成形

例 1 7 : 例 1 6 で生成された試料片の引張弾性率及び降伏強さ

例 1 8 : 無水マレイン酸グラフト化ポリプロピレン及び例 1 の高分子からなる熱可塑性化合物 30

例 1 9 : 例 1 8 の熱可塑性化合物とポリプロピレンとガラスファイバからなる熱可塑性組成物

例 2 0 : 無水マレイン酸グラフト化ポリプロピレンとポリプロピレンとガラスファイバからなる比較用熱可塑性組成物

例 2 1 : ポリプロピレンとガラスファイバからなる比較用熱可塑性組成物

例 2 2 : 例 1 9 ~ 2 1 の組成物から生成した試料片の降伏強さ及びシャルビ衝撃強さ

例 2 3 : 第 3 世代超分枝樹枝状ポリエステル高分子

例 2 4 : 例 2 3 の第 3 世代超分枝樹枝状ポリエステル高分子の連鎖停止

例 2 5 : 例 2 4 の連鎖停止超分枝樹枝状ポリエステル高分子の官能化 40

例 2 6 : 純ポリプロピレン、ポリプロピレンと無水マレイン酸グラフト化ポリプロピレンとからなるブレンド、及び、ポリプロピレンと無水マレイン酸グラフト化ポリプロピレンと少量の例 2 5 の官能化された連鎖停止超分枝樹枝状高分子とからなるブレンドについてのレオロジ挙動の比較

例 2 7 : 本発明による界面促進剤を含むブレンドを使用した際のポリプロピレン及びポリアミド相間の界面張力の低減

例 2 8 : 例 2 5 で得られたエポキシ官能生成物と無水マレイン酸グラフト化ポリプロピレンとの結合

例 2 9 : ガラスマット熱成形 (G M T) 材料に対するクラッキング後の引張強さ及び残留強度に対する効果 50

例 3 0 : ポリプロピレンブレンドとポリ(メチルメタクリレート)との界面特性

例 3 1 : 超分枝樹枝状高分子と配合されたポリプロピレンを含むポリプロピレンブレンドと含まないポリプロピレンブレンドとの接着

例 3 2 : 例 2 3 によるヒドロキシ官能超分枝樹枝状ポリエステルと反応基を含む部分分解ポリプロピレンとの反応

例 3 3 : 本発明による熱可塑性組成物を含むポリプロピレンブレンドの圧縮成形プラックとポリアミドブラックの臨界歪エネルギー解放率

例 1

超分枝樹枝状ポリエステル高分子をエトキシレート化ペントエリトリトールおよび 2 , 2 -ジメチロールプロピオン酸から調製した。 10

攪拌器、圧力計、冷却機および受け器が設けられた四頸の反応フラスコに 3 0 8 . 9 g (0 . 8 5 モル) のペントエリトリトールペントエトキシレート (ポリオール (Polyol) PP 50 、スウェーデン国、ペルストルプポリオールス (Perstorp Polyols) 社製) 、 4 6 0 . 5 g (3 . 4 2 モル) の 2 , 2 -ジメチロールプロピオン酸 (Bis-MPA 、スウェーデン国、ペルストルプポリオールス社製) 、および 0 . 4 6 g (0 . 0 0 4 モル) の H₂S O₄ (9 6 % - w / w) を入れた。温度を 1 2 0 に上昇させると、その温度で 2 , 2 -ジメチロールプロピオン酸が溶解し始め、エステル化水が形成された。その後温度を 2 0 分間で 1 4 0 に上昇させたところ、透明な溶液が得られた。なお、このとき 3 0 ~ 5 0 m m Hg の減圧状態にしていた。攪拌しながら 4 時間反応を継続させ、その後酸価を求めたところ、 7 . 0 m g KOH / g であった。その後、 4 6 0 . 5 g (6 . 8 4 モル) の 2 , 2 -ジメチロールプロピオン酸と 0 . 7 g (0 . 0 0 7 モル) の H₂S O₄ (9 6 % - w / w) を 1 5 分かけて反応混合物に加えた。仕込んだ 2 , 2 -ジメチロールプロピオン酸が溶解するとき 3 0 ~ 5 0 m m Hg の減圧状態にした。さらに 4 時間反応を継続させたところ最終酸価は約 1 0 m g KOH / g となった。 20

得られた第 2 世代超分枝樹枝状高分子は次の諸特性を示した。

酸価	m g KOH / g	1 0 . 2
----	-------------	---------

ヒドロキシル価	m g KOH / g	5 0 0
---------	-------------	-------

分子量	g / モル	1 8 2 4
-----	--------	---------

例 2

無水マレイン酸グラフト化ポリプロピレンと例 1 で得られた超分枝樹枝状高分子とから熱可塑性化合物を調製した。

例 1 の超分枝樹枝状高分子 4 0 g を、無水マレイン酸 (重量比で 0 . 4 6 %) でグラフト化され且つ 7 1 0 9 0 の分子量をもった市販のポリプロピレン 3 7 0 0 g と混合した。混合物を、温度 1 8 0 及びスクリュ速度 5 0 r p m にて二軸スクリュ押出機で配合 (compounded) した。押し出し期間中にポリプロピレンの無水マレイン酸基と超分枝樹枝状高分子のヒドロキシル基との反応が起こり、これによってグラフト化ポリプロピレンは上記高分子に結合された。押出物は最終的にペレット化された。化合物は、押し出し期間中あるいはペレット化期間中何の処理上の問題も生じなかった。 40

例 3

例 1 の超分枝樹枝状高分子を 5 0 g 使用したこと以外は例 2 と同じ調製を行った。化合物は、押し出し期間中あるいはペレット化期間中何の処理上の問題も生じなかった。

例 4

無水マレイン酸グラフト化ポリプロピレンと例 1 で得られた超分枝樹枝状高分子とポリプロピレンとから熱可塑性組成物を調製した。

例 1 の超分枝樹枝状高分子 4 0 g と、無水マレイン酸 (0 . 4 6 重量 %) でグラフト化され且つ 7 1 0 9 0 の分子量をもった市販のポリプロピレン 3 7 0 0 g と、ポリプロピレン (アップリル 3 0 5 0 M N 1 、スイス国、エルファトケム社製 (Appryl 3050 MNI, Elf Atochem SA, Switzerland)) 1 6 3 0 5 g を混合した。混合物を、温度 1 8 0 及びス 50

クリュ速度 50 rpm にて二軸スクリュ押出機で配合した。押出し期間中にグラフト化ポリプロピレンの無水マレイン酸基と超分枝樹枝状高分子のヒドロキシル基との反応が起こり、これによってグラフト化ポリプロピレンは上記高分子に結合され、例 2 の化合物と同様な熱可塑性化合物とポリプロピレンとからなる熱可塑性組成物が得られた。押出物は最終的にペレット化された。組成物については、押出し期間中あるいはペレット化期間中、何の処理上の問題も生じなかった。

例 5

例 1 の超分枝樹枝状高分子を 50 g、ポリプロピレンを 6305 g 使用した点以外は例 4 と同じ調製を行った。その結果、例 3 の化合物と同様な熱可塑性化合物とポリプロピレンとからなる熱可塑性組成物が得られた。組成物は、押出し期間中あるいはペレット化期間中、何の処理上の問題も生じなかった。10

例 6 (比較例)

無水マレイン酸グラフト化ポリプロピレンとポリプロピレンとから熱可塑性組成物を調製した。

無水マレイン酸 (0.46 重量 %) でグラフト化され且つ 71090 の分子量を有する市販のポリプロピレン 739 g を、ポリプロピレン (アクリル 3050 MN 1、スイス国、エルファートケム社製) 3261 g と混合した。混合物を、温度 180 及びスクリュ速度 50 rpm で配合し、これによって無水マレイン酸グラフト化ポリプロピレンとポリプロピレンとからなる熱可塑性組成物が得られた。押出物は最終的にペレット化された。押出し期間中反応は生じなかった。組成物は、押出し期間中あるいはペレット化期間中、何の処理上の問題も生じなかった。20

例 7

例 4 で得られたポリプロピレン組成物とポリアミドとから 3 つの熱可塑性混合組成物を調製した。

例 4 による組成物 3500 g を、重量で 35 g (1 w / w - %)、184 g (5 w / w - %)、および 617 g (15 w / w - %) のポリアミド 6 (オーガアミド レスノ、スイス国、エルファートケム社製 (Orgamide Resno, Elf Atochem SA, Switzerland)) とそれぞれ混合した。混合物を、温度 220 及びスクリュ速度 40 rpm にて二軸スクリュ押出機で配合し、それによって本発明による熱可塑性化合物とポリプロピレンとポリアミドとからなる混合熱可塑性組成物が得られた。押出物は最終的にペレット化された。組成物は、押出し期間中あるいはペレット化期間中、何の処理上の問題も生じなかった。組成物は押出し期間中あるいはペレット化期間中、何の処理上の問題も生じなかった。30

例 8

例 4 による組成物を 3500 g 使用する代わりに例 5 による組成物を 3500 g を使用したこと以外は例 7 と同じ調製を行った。組成物は、押出し期間中あるいはペレット化期間中、何の処理上の問題も生じなかった。

例 9 (比較例)

例 4 による組成物 3500 g を使用する代わりに例 6 による組成物を 3500 g 使用した点以外は例 7 と同じ調製を行った。組成物は、押出し期間中あるいはペレット化期間中、何の処理上の問題も生じなかった。40

例 10

例 7 ~ 9 の組成物と純粋なポリアミド 6 をそれぞれ射出成形して試験片を形成した。射出成形は、深さが 4 mm の 51 × 51 mm の長方形の型を具えたバトラー 10/90 ハイテック成形装置 (Butler 10/90 Hi Tech molding tool) を使用して行った。射出温度は 230 であり、得られた試験片の厚さを変えるために型内にインサートを入れた。例 7 ~ 9 の組成物から生成された試験片の厚さは 3.1 mm で、純粋なポリアミド 6 から生成された対応する試験片の厚みは 1.2 mm であった。射出成形された試験片は例 7 ~ 9 の上記組成物が呈する引張弾性率を評価するために使用され、また上記組成物で作られた試験片と純粋のポリアミドで作られた試験片との積層物を生成するために使用された。

例 11

例 1 0 で生成された試験片の引張弾性率を測定した。

例 7 ~ 9 の組成物から例 1 0 で生成されたような射出成形試験片から $10 \times 50 \times 3.1$ mm の寸法をもったサンプルを射出方向に切り出した。サンプルを 80 にて真空炉中で 72 時間乾燥させた。1 kN のロードセルを具えた U T C 装置で引張試験を行った。各組成物について試験を 5 回行った。下に示す数値は上記 5 回の試験の平均である。

引張弾性率

ポリアミド 6 の割合	1 %	5 %	15 %
例 7 による組成物、引張弾性率、GPa	1.46	1.60	1.67
例 8 による組成物、引張弾性率、GPa	1.55	1.63	1.75
例 9 による組成物、引張弾性率、GPa	1.37	1.46	1.60

例 7 および 8 による組成物は実行したすべての試験で例 9 (比較例) に比して引張弾性率が増大したことを示している。

例 1 2

例 7 ~ 9 の組成物から例 1 0 で得られた試験片と、同様に例 1 0 で得られたポリアミド 6 の試験片とから積層物を生成した。例 7 ~ 9 による組成物から作られた 1 つの試験片とポリアミド 6 から作られた 1 つの試験片との積層物をインターラーケン シリーズ 3300 (Interlaken Series 3300) の装置で生成した。まず、各試験片を型に適合するように 49.5 × 49.5 × 3.1 mm の寸法に機械加工し、次いでアセトンで洗浄した。型の上面および底面に接触する各面にカプトン離型フィルム (Kapton release film) を施し、またクラック開始材 (crack initiator) として作用する 15 mm の幅のカプトンフィルム片を積層される 2 つの試験片間に配置した。次いで試験片を型内に配置して 10 kN の圧力及び 220 の温度で積層した。10 分後加熱を停止させて冷却を開始した。上型の温度が 30 になるまで圧力を維持した。次いで圧力を開放して型を開き、得られた積層物を取り出した。

得られた積層物から 10 mm の幅のサンプルを切り出し、220 グリッドのサンドペーパで滑らかになるまで研磨した。サンプルを 80 で真空炉中で 72 時間乾燥させた。カプトン離型フィルムからなるクラック開始材をメスを使って取り除いた。0.45 mm の厚みの楔を 2 mm / 分の速さで界面に押し込むことによりクラックが生長した。楔試験は U T S 装置で行った。クラックの生長をビデオテープに記録してコンピュータにより解析し、臨界歪エネルギー解放率 (Gc) を求めた。以下の数値は 5 回の試験の平均である。

臨界歪エネルギー解放率 (Gc)

ポリアミド 6 の割合	1	5	15
例 7 による組成物、Gc、J/m ²	190	220	360
例 8 による組成物、Gc、J/m ²	490	660	690
例 9 による組成物、Gc、J/m ²	160	205	230

例 7 および 8 による組成物は例 9 (比較例) による組成物に比して Gc - 値がそれぞれ 56%、300% と相當に増大したことを示した。ポリプロピレンとポリアミド 6 との間の接着強さは、非改質および無水マレイン酸改質ポリプロピレンと比べると、本発明による熱可塑性化合物によりかなり改善されている。

例 1 3

無水マレイン酸グラフト化ポリプロピレンと、例 1 で得られた超分枝樹枝状高分子と、無機充填剤入ポリプロピレンとから熱可塑性組成物を調製した。

10

20

30

40

50

例1の超分枝樹枝状高分子10gと、無水マレイン酸(0.46重量%)でグラフト化され且つ71090の分子量をもった市販のポリプロピレン1990gと、高(60重量%)無機(チヨーク)充填剤入ポリプロピレン2000gとを混合した。混合物を、温度220及びスクリュ速度40r/minにて二軸スクリュ押出機で配合した。押し出し期間中グラフト化ポリプロピレンの無水マレイン酸基と超分枝樹枝状高分子のヒドロキシル基との間の反応が生じ、それによってグラフト化ポリプロピレンは上記高分子に結合し、例2および3の熱可塑性化合物と同様な熱可塑性化合物と無機充填剤入ポリプロピレンとからなる熱可塑性組成物が得られた。押出物は最終的にペレット化された。この組成物は、押し出し期間中あるいはペレット化期間中、何の処理上の問題も生じなかった。

例 1 4

10

組成物を、温度220及びスクリュ速度40r/minの二軸スクリュ押出機で1回ではなく2回配合した以外は例13と同じ調製を行った。

例 1 5 (比較例)

無水マレイン酸グラフト化ポリプロピレンと無機充填剤入ポリプロピレンとから熱可塑性組成物を調製した。

無水マレイン酸(0.46重量%)でグラフト化され且つ71090の分子量を有する市販のポリプロピレン2000gと高(60重量%)無機(チヨーク)充填剤入ポリプロピレン2000gとを混合した。混合物を、温度220及びスクリュ速度40r/minにて二軸スクリュ押出機で配合した。それによって無水マレイン酸グラフト化ポリプロピレンと無機充填剤入ポリプロピレンとからなる熱可塑性組成物が得られた。押出物は最終的にペレット化された。押し出し期間中反応は生じなかった。この組成物は、押し出し期間中あるいはペレット化期間中、何の処理上の問題も生じなかった。

20

例 1 6

例13～15の組成物を例10に従って射出成形して51×51×4mmの寸法の試験片を形成した。例15による組成物の射出成形は非ニュートン挙動により困難であった。このため型に完全に充填するために標準条件を使用することが殆ど困難であった。例13及び14による組成物は射出成形が容易で、これらの組成物については射出期間中何の問題もなかった。例13および14による組成物はいずれもニュートン挙動を呈し、可視的な欠点のない滑らかな表面をもった高品質の試験片が得られた。

例 1 7

30

例16で生成された試験片の引張弾性率および降伏強さを測定した。

例16で生成された射出成形試験片から10×50mmの寸法をもったサンプルを射出方向に切り出し、引張弾性率を測定するために例11に従って処理し、試験した。各組成物について試験を5回行った。以下に示す数値は5回の試験の平均である。

結果

組成物	引張弾性率 (M Pa)	降伏強さ (M Pa)
例13による組成物	2601	26.8
例14による組成物	2714	29.8
例15による組成物	2499	25.2

40

例13および14による組成物の引張弾性率および降伏強さは例15(比較例)に比し著しく増大している。

例 1 8

50

例 1 の超分枝樹枝状高分子 35.0 g と無水マレイン酸でグラフト化されたポリプロピレン 2843.6 g を使用した点以外は例 2 と同じ調製を行った。化合物は、押出期間中あるいはペレット化期間中何の処理上の問題も生じなかった。

例 19

例 18 の熱可塑性化合物とポリプロピレンとガラス纖維とから熱可塑性組成物を調製した。

例 18 の熱可塑性化合物 81 g と、ポリプロピレン（アクリル 3050 MN1、イス国、エルフアトケム社製）819 g と、メタクリルシランおよびアミノシランで表面処理されたガラス纖維（纖維長 3 mm）10 g とを混合した。混合物を、温度 220 及びスクリュ速度 30 rpm にて二軸スクリュ押出機で 2 回配合した。押出物は最終的にペレット化された。組成物は、押出し期間中あるいはペレット化期間中、何の処理上の問題も生じなかった。

10

例 20（比較例）

無水マレイン酸グラフト化ポリプロピレンとポリプロピレンとガラス纖維とから熱可塑性組成物を調製した。

無水マレイン酸（0.46 重量 %）でグラフト化され且つ 71090 の分子量をもった市販のポリプロピレン 81 g と、ポリプロピレン（アクリル 3050 MN1、イス国、エルフアトケム社製）819 g と、メタクリルシランおよびアミノシランで表面処理されたガラス纖維（纖維長 3 mm）10 g とを混合した。混合物を、温度 220 及びスクリュ速度 30 rpm にて二軸スクリュ押出機で 2 回配合した。押出物は最終的にペレット化された。組成物は、押出し期間中あるいはペレット化期間中、何の処理上の問題も生じなかった。

20

例 21（比較例）

ポリプロピレンとガラス纖維とから熱可塑性組成物を調製した。

ポリプロピレン（アクリル 3050 MN1、イス国、エルフアトケム社製）900 g と、メタクリルシランおよびアミノシランで表面処理されたガラス纖維（纖維長 3 mm）10 g とを混合した。混合物を、温度 220 及びスクリュ速度 30 rpm にて二軸スクリュ押出機で 2 回配合した。押出物は最終的にペレット化された。組成物は、押出し期間中あるいはペレット化期間中、何の処理上の問題も生じなかった。

例 22

30

例 19～21 の組成物を例 10 に従って射出成形して 51 × 51 × 4 mm の寸法の試験片を形成し、このようにして生成された試験片の降伏強さおよびシャルピ衝撃強さを測定した。

降伏強さを測定するために 1 kN のロードセルを具えた UTS 装置で三点曲げ試験を行った。この試験は各組成物について 10 回実行された。以下に示す数値は 10 回の試験の平均である。

ノッチ付シャルピ衝撃試験を、0.5 J の振り子を有する標準シャルピ試験装置（型 53565、カールフランク社（Karl Frank GmbH）製）で行った。この試験は各組成物について 10 回実行された。以下に示す数値は 10 回の試験の平均である。

結果

組成物	降伏強さ (M P a)	シャルピ衝撃強さ (k J / m ²)	
例 1 9 による組成物	3 6 . 8	3 . 4 9	
例 2 0 による組成物	3 1 . 7	2 . 7 5	
例 2 1 による組成物	2 2 . 1	2 . 7 3	10

例 1 9 による組成物の降伏強さおよびシャルピ衝撃強さは、例 2 0 および 2 1 (いずれも比較例) に比して増大または相当に増大した。ポリプロピレン / 短纖維複合材料の降伏強さおよび衝撃強さは、非改質および無水マレイン酸改質ポリプロピレンに比べると、本発明による熱可塑性化合物によりかなり改善されている。

例 2 3

例 1 の生成物に第 3 世代を加えることによって第 3 世代超分枝樹枝状ポリエステル高分子を調製した。

例 1 により得られた第 2 世代超分枝樹枝状高分子 6 0 0 . 0 g と、 2 , 2 - ジメチロールプロピオン酸 7 1 7 . 0 g (5 . 3 5 モル) と、 H₂S O₄ (9 6 % - w / w) 0 . 7 g (0 . 0 0 7 モル) とを、攪拌器、圧力計、冷却機および受け器を備えた四頸反応フラスコに仕込んだ。温度を 1 2 0 に上昇させると、その温度で 2 , 2 - ジメチロールプロピオン酸が溶解し始め、エステル化水が形成された。その後温度を 2 0 分間 1 4 0 に上昇させたところ、透明な溶液が得られた。なお、このとき 3 0 ~ 5 0 m m H g の減圧状態にしていた。攪拌しながら 5 時間反応を継続させたところ、最終的に酸価が約 1 0 m g K O H / g となった。

得られた第 3 世代超分枝樹枝状高分子は次の諸特性を示した。

酸価 m g K O H / g 1 0 . 6

ヒドロキシル価 m g K O H / g 4 9 3

分子量 g / モル 3 3 1 1

例 2 4

例 2 3 によって得られた第 3 世代超分枝樹枝状ポリエステル高分子の連鎖停止。

例 2 3 の超分枝樹枝状高分子 3 6 2 . 6 4 g と、 1 0 - ウンデセン酸 (フランス国、エルファートケム (Elf Atochem) 社製) 5 6 2 . 9 5 g と、キシレン 4 6 g とを、攪拌器、ディーン - スターク (Dean Stark) 分離器、窒素流入口、および冷却機を備えた四頸反応フラスコに仕込んだ。温度を 2 5 0 分間で 1 8 5 に上昇させた。 1 6 6 で反応水が共沸的に蒸発しはじめた。反応混合物を、 1 3 . 1 m g K O H / g の酸価になるまで 1 8 5 の温度に維持した。

得られた連鎖停止超分枝樹枝状高分子は次の諸特性を示した。

酸価 m g K O H / g 1 3 . 1

分子量 g / m モル ≈ 7 0 0 0

ブルックフィールド粘度 2 3 °C 、 m P a s 5 9 3 0

例 2 5

例 2 4 により得られた連鎖停止超分枝樹枝状高分子を官能化し、官能化によりエポキシ基を与え、現場での (in situ) 酸および過酸化物によるペルオキシ酸の形によって酸化す

10

20

30

40

50

る。

例24による生成物207.28gと、キシレン134.73gと、陽イオン交換体8.29gとを攪拌器、滴下漏斗、窒素流入口、および冷却機を備えた四頸反応フラスコに仕込んだ。溶液を60℃に加熱し、その温度で酢酸31.77gを入れ、次にて1.97gの過酸化水素(5.0%、aq.)を15分間徐々に添加した。さらに11時間反応を継続させ、その後濾過によって反応溶液からイオン交換体を取り除いた。次いで濾液を遠心分離機にかけて有機相から水相を分離した。過剰の過酸化物および酢酸を含む水相を取り除いた後、有機相を水を使って3回抽出したのち遠心分離を行った。ロール蒸発器によって溶媒を除くことによって最終生成物を回収した。これによって透明な黄色がかった低粘度の液体が得られた。

10

得られた官能化された連鎖停止超分枝樹枝状高分子は次の諸特性を示した。

エポキシ当量	g / eq	380
分子量	g / モル	8663
酸価	m g KOH / g	8.2
非揮発性分	%	98.1
ブルックフィールド粘度 23°C、mPa s		6900

例 26

20

純粋なポリプロピレンと、ポリプロピレンと無水マレイン酸グラフト化ポリプロピレンとからなるブレンド(ブレンド1)と、ポリプロピレンと無水マレイン酸グラフト化ポリプロピレンと少量の例25の官能化連鎖停止超分枝樹枝状高分子とからなるブレンド(ブレンド2)との間のレオロジ挙動の比較。

すべての材料およびブレンドは同じ態様で処理、すなわち例2で述べた手順より配合及びペレット化された。

ブレンド1：95% - w/w のポリプロピレン(アクリル 3050 MN1、スイス国、エルファトケム社製)と、5% - w/w の無水マレイン酸グラフト化ポリプロピレン(PP-ML、スイス国、エルファトケム社製)とを混合し、配合し、ペレット化した。

ブレンド2：94.4% - w/w のポリプロピレン(アクリル 3050 MN1、スイス国、エルファトケム社製)と、5% - w/w の無水マレイン酸グラフト化ポリプロピレン(PP-ML、スイス国、エルファトケム社製)と、0.06% - w/w の例1による生成物とを混合し、配合し、ペレット化した。

30

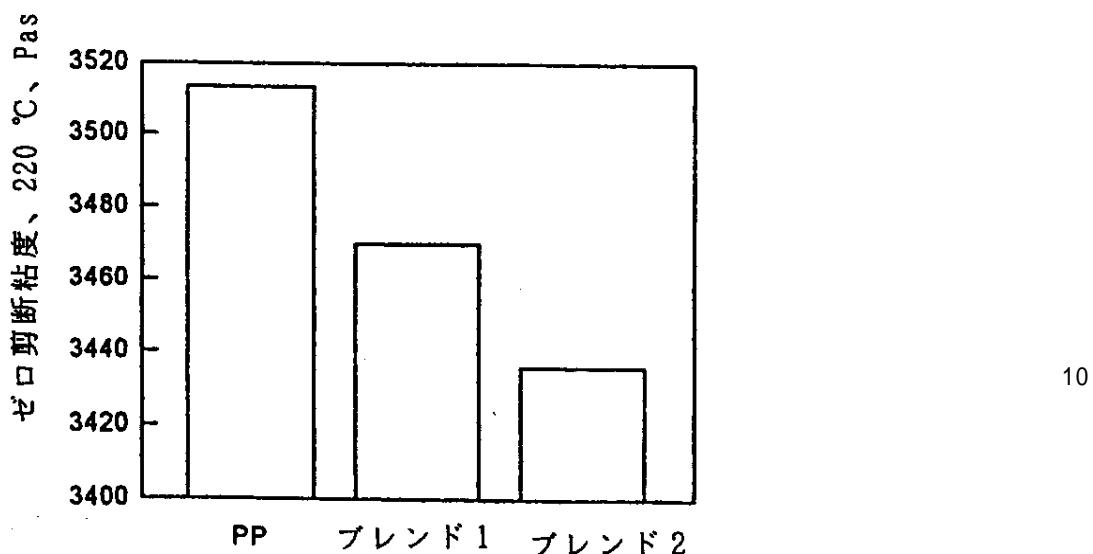
その後、3つの材料、すなわち純粋なポリプロピレン(PP)、ブレンド1、ブレンド2について、各サンプルのペレットを回転動的解析機(rotational dynamic analyser)(レオメトリクス(Rheometrics)社製、RDA)の平行な2枚のプレートの間に入れることによりゼロ剪断粘度(zero-shear viscosity)を記録し、次いでサンプルの温度を220℃に上昇させ、1~0.01 rad/sの周期で粘度/剪断率/剪断応力の相互依存性を記録した。ゼロ剪断率粘度は次の式(1)に示すカリュ(Carreau)の式から導き出すことができる。

40

$$\eta = \eta_1 = \eta_0 [1 + (\dot{\gamma}/\dot{\gamma}_0)^2]^{n-1/2} \quad (式1)$$

ここで、 η は剪断応力、 $\dot{\gamma}_1$ は測定された粘度、 $\dot{\gamma}$ は剪断率、 η_0 はゼロ剪断率粘度、 n は非線形状態(non-linear regime)の開始を決定する時定数である。

得られた結果を下のグラフ1に示す。



グラフ1： 純粹なポリプロピレンに対する超分枝樹枝状ポリエステル部分で
グラフト化されたポリプロピレンブレンドについてのレオロジ挙動の結果

上のグラフ1から明らかなように、無水マレイン酸グラフト化ポリプロピレンとその場で反応する、極めて少量の例1による樹枝状ポリエステル(0.06% - w / w)は、上述のような熱可塑性ブレンドのレオロジ挙動に関してかなり影響を及ぼしている。従って、例26は熱可塑性ブレンド又は複合材料の処理特性の向上に直接転化できる低処理粘度に関する利点を示している。向上した処理特性は、熱可塑性樹脂製品の生産性を改善するために工業上極めて重要である。

例 27

例1および例25によるヒドロキシルまたはエポキシ官能樹枝状ポリエステルのいずれかに結合された無水マレイン酸グラフト化ポリプロピレンをベースとする本発明による界面促進剤を含むブレンドを使用したときのポリプロピレン相とポリアミド相との間の界面張力の減少について検討する。

すべての材料およびブレンドについて、例2で述べたと同じ処理条件を使用して同じ態様で処理、すなわち混合、配合および押出しを行った。

ブレンド1：95% - w / wのポリプロピレン(アクリル 3050 MN1、イス国、エルファトケム社製)と、5% - w / wの無水マレイン酸官能ポリプロピレン(PP - ML、イス国、エルファトケム社製)とを混合し、配合し、押出した。

ブレンド2：94.4% - w / wのポリプロピレン(アクリル 3050 MN1、イス国、エルファトケム社製)と、5% - w / wの無水マレイン酸グラフト化ポリプロピレン(PP - ML、イス国、エルファトケム社製)と、0.06% - w / wの例1による生成物とを混合し、配合し、押出した。

ブレンド3：94.85% - w / wのポリプロピレン(アクリル 3050 MN1、イス国、エルファトケム社製)と、5% - w / wの無水マレイン酸グラフト化ポリプロピレン(PP - ML、エルファトケム社製)と、0.15% - w / wの例25による生成物とを混合し、配合し、押出した。

ブレンド4：69.28% - w / wのポリプロピレン(アクリル 3050 MN1、イス国、エルファトケム社製)と、30% - w / wの無水マレイン酸グラフト化ポリプロピレン(PP - ML、エルファトケム社製)と、0.72% - w / wの例1による生成物とを混合し、配合し、押出した。

ブレンド5：69.1% - w / wのポリプロピレン(アクリル 3050 MN1、イス国、エルファトケム社製)と、30% - w / wの無水マレイン酸グラフト化ポリプロピレン(PP - ML、エルファトケム社製)と、0.9% - w / wの例25による生成物とを混合し、配合し、押出した。

純粋のポリプロピレンと 5 つの異なるブレンドから得られた押出物を、厚さ 0.5 mm のフィルムになるようにプレスした。その後ポリアミドの粒子（オーガアミド（Orgamide）RMNO、スイス国、エルファトケム社製）を各サンプルのフィルムの 2 枚のシート間に配置し、0.7 mm の厚みのフィルムにプレスした。次いで、ポリアミド含有フィルムを $5 \times 5 \text{ mm}^2$ の寸法にカットし、2 枚の顕微鏡用ガラススライド間に挟んだ。サンプルを保持したガラススライドを、8 ビット CCD カメラを具えた光学顕微鏡の下の加熱台に設置された金属ガイド中に挿入した。次にサンプルを加熱台で 220¹⁰ に加熱したところ、その温度でポリアミドのサンプルは溶解した。埋め込まれたポリアミドの粒子は表面張力により球形になった。上側のガラススライドを取り除き、剪断力を加えたところ、橢円形状の液滴体（drop）が得られ、ある緩和時間後その球形を保持した。橢円形状から球形への回復時間は、式 2 および式 3 によるポリアミド相（液滴体）と周囲のポリオレフィンマトリクス（周囲のフィルム）との間の界面張力（エイ・ルシアーノ（A.Luciano）、現在発行されていないが、1997 年発行のため J.Polymer Sci. より入手可能）に直接関係している。

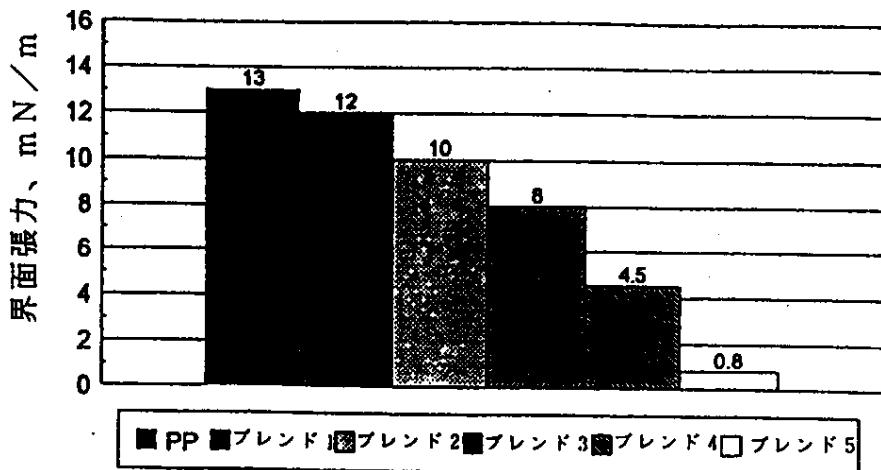
$$=_{\text{eq}} R_0 / \quad (\text{式 } 2)$$

ここで、 τ は緩和時間、 γ は界面張力係数、 η_{eq} は式 3 による等価粘度（equivalent viscosity）である。

$$\tau_{\text{eq}} = \eta_m (2 + 3) (19 + 16) / (40 (+ 1)) \quad (\text{式 } 3)$$

また、 $\eta = \eta_d / \eta_m$ であり、 η_d と η_m は液滴体とマトリクスのそれぞれのゼロ剪断粘度である。²⁰

測定および計算は上記により行なわれ、得られた結果を下のグラフで示す。



グラフ 2：ヒドロキシル官能樹枝状ポリエステルおよびエポキシ官能樹枝状ポリエステルの双方に結合された無水マレイン酸グラフト化ポリプロピレンを含むポリプロピレンのブレンドとポリアミドとの間の界面張力

得られた結果は、本発明による界面促進剤を使用した場合に界面張力が著しく減少することを示している。ブレンド 5 で 1 以下の値が得られ、このことにより、ポリアミドとポリオレフィンのブレンドとの間に非常に強い共有結合があることを示している。界面張力が著しく低下したことにより通常は互に接着不可能な材料間の界面特性が著しく向上したことがわかる。⁴⁰

例 28

無水マレイン酸グラフト化ポリプロピレンと例 25 によるエポキシ官能生成物との結合。無水マレイン酸グラフト化ポリプロピレン（PP-ML、スイス国、エルファトケム社製）と例 25 による生成物との反応の程度を、回転動的解析機（RDA、レオメトリクス社製）における時間の関数としての粘度の増加を記録することにより検討した。一方が無水マレイン酸グラフト化ポリプロピレンであり他方が 97% - w/w の無水マレイン酸グラ

10

20

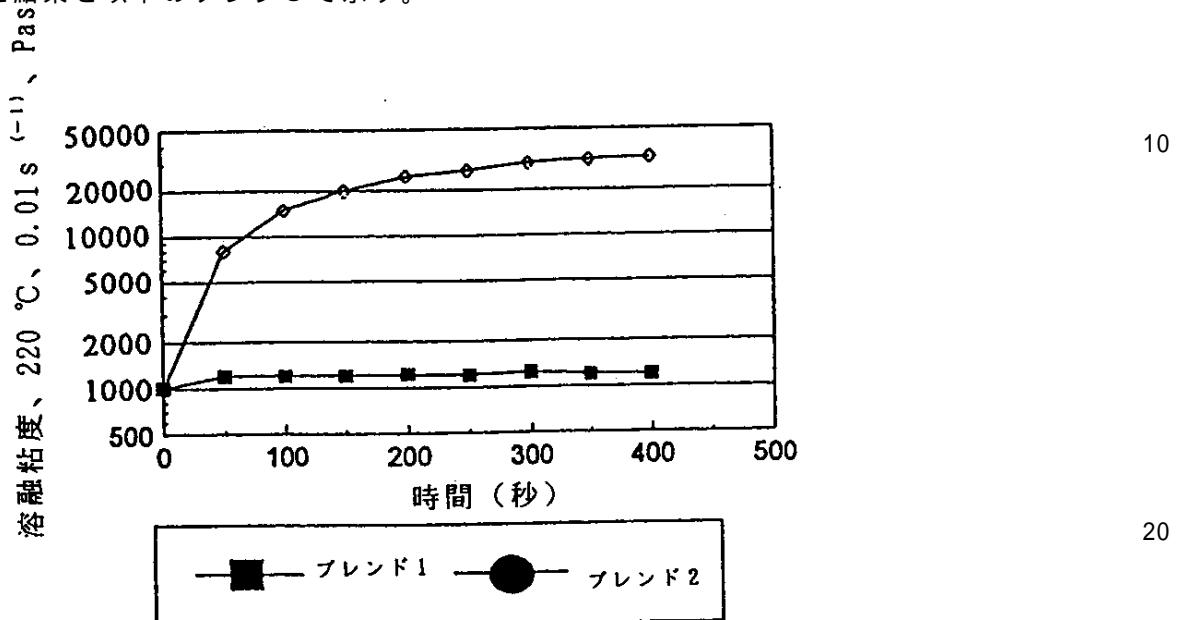
30

40

50

フト化ポリプロピレンと3 % - w / wの例25の超分枝樹枝状高分子からなるブレンドである、2つのサンプルについて検討した。後者については例2に従って混合し、配合し、ペレット化した。

少量の各サンプルをRDAの平行なプレート間に配置し、ついで220 °Cで定常状態になるまで加熱した。その後、時間の関数としての粘度を0.01 s⁻¹の剪断率で記録した。得られた結果を以下のグラフ3で示す。



グラフ3：無水マレイン酸グラフト化ポリプロピレンと例25による樹枝状エポキシ官能ポリエステルとの反応の程度の概算

上のグラフは無水マレイン酸グラフト化ポリプロピレンと例25による超分枝樹枝状エポキシ官能ポリエステルとが急速に結合することを示している。時間の関数としての粘度の増加は結果として生じる界面促進剤の分子量の増加に直接関連している。もちろん、上に示したと同様な挙動は、ヒドロキシル官能樹枝状ポリエステル等についても期待される。

例 29

ガラスマット熱成形(GMT)材料のクラック形成後の引張強さおよび残留強度に対する効果。

2つのポリプロピレンのブレンドを調製した。

ブレンド1：97.3 % - w / wのポリプロピレンコポリマー(EPL 31UA モンテル(Montel)社製)と2.7 % - w / wの無水マレイン酸グラフト化ポリプロピレン(PP-ML、スイス国、エルファトケム社製)とを例2に記載の手順に従って混合し、配合し、ペレット化した。

ブレンド2：97.3 % - w / wのポリプロピレンコポリマー(EPL 31UA モンテル社製)と、97 % - w / wの無水マレイン酸グラフト化ポリプロピレン(PP-ML、エルファトケム社製)と3 % - w / wの例1による生成物とを含むブレンド2.7 % - w / wとを例2に記載の手順に従って混合し、配合し、ペレット化した。

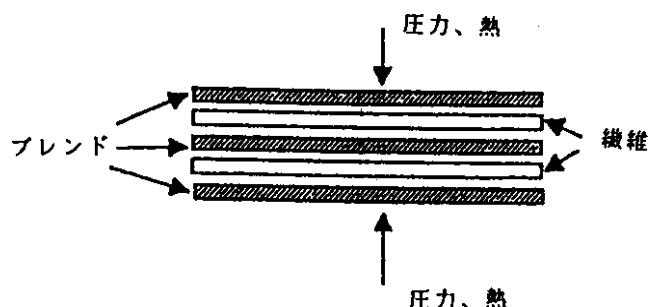
上記ブレンドは、第1ステップで圧縮成形されて150 × 150 mmの寸法のシートにされ、第2ステップでこの成形シートを、下のイラストに従って同じ寸法のガラスマット(5 mmのランダム纖維、ステッチド纖維マット)のシート間にサンドイッチ状の層の形に配置した。

10

20

30

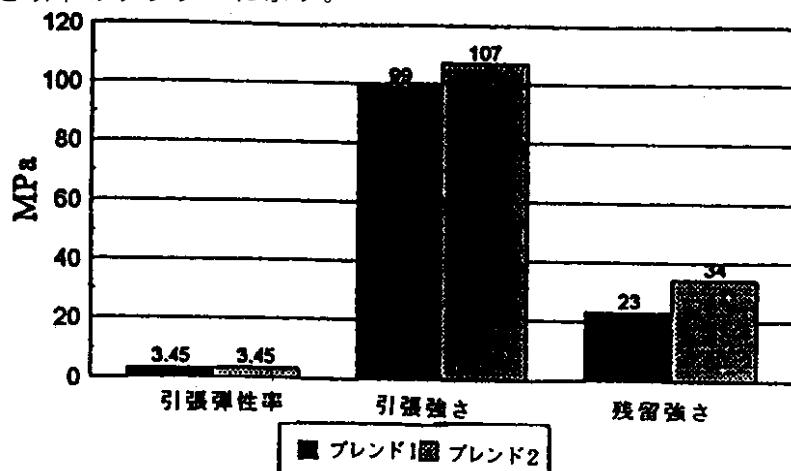
40



次いでGMTサンドイッチ構造を220、3バールで4分間圧縮成形(シュバベンタン(Schwabenthan))した。次いで得られた材料を4枚の同じ大きさのシートに切断し、各シートを互いに上面に重ねて210、3バールで4分間圧縮成形した。次いで、最後の圧縮成形ステップを、70、80バールで1分間行ってGMT材料の成形加工を仕上げた。

得られたGMT材料は2日間室温で状態調節されてから、三点曲げ試験(手順は例22で詳細に説明)により試験を行った。試験された機械的特性はクラック生成後の引張弾性率、引張強さ、および残留強度である。

得られた結果を以下のグラフ4に示す。



グラフ4：請求項に係る発明についてのGMT材料の特性の向上

上のグラフから明らかなように、無水マレイン酸グラフト化ポリプロピレンを含むブレンド(ブレンド1)のみを使用した場合に対して、ポリプロピレン鎖を配合した超分枝樹枝状ポリエステルを含むブレンド(ブレンド2)を使用した場合は、クラック生成後の引張強さおよび残留強度が共に大幅に向上した。

例 30

ポリプロピレンブレンドとポリ(メチルメタクリレート)との間の界面特性。

2つのブレンドを調製した。

ブレンド1：95% - w / w のポリプロピレン(アクリル 3050 MN1、イス国、エルファトケム社製)と、5% - w / w のマレイン酸グラフト化ポリプロピレン(PP-ML、イス国、エルファトケム社製)とを例2に記載の手順に従って混合し、配合し、ペレット化した。

ブレンド2：95% - w / w のポリプロピレン(アクリル 3050 MN1、イス国、エルファトケム社製)と、97% - w / w のマレイン酸グラフト化ポリプロピレン(PP-ML、イス国、エルファトケム社製)と3% - w / w の例25による製品とを含むブレンド5% - w / w を例2で述べた処理に従って混合し、配合し、ペレット化した。

各ブレンドの粒子をポリ(メチルメタクリレート)の2枚のプレート間に配置し、例27で述べた方法と同じ方法で界面張力を記録した。

10

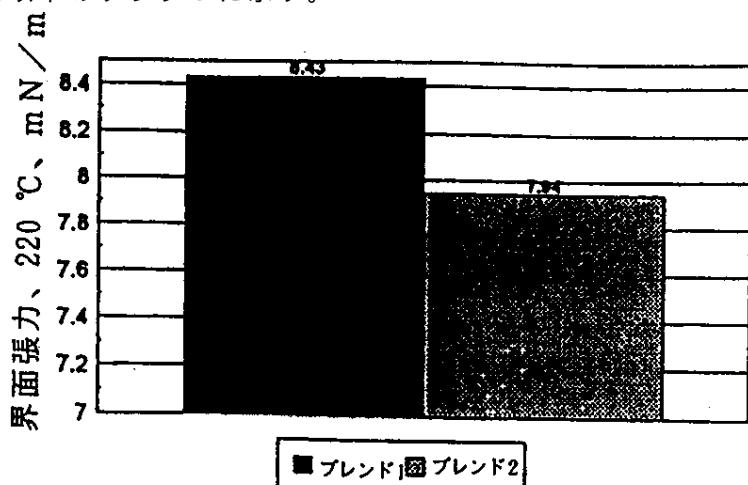
20

30

40

50

得られた結果を以下のグラフ 5 に示す。



10

グラフ 5 : 本発明による熱可塑性化合物を含むブレンドを使用したときの界面張力の低下

上の結果は、ポリプロピレンブレンドと他のより高い極性の基体、すなわちこの場合、広く使用されているアモルファス熱可塑性ポリ(メチルメタクリレート)との間の界面張力を減少させる際に本発明を適用できることを示している。

20

例 3 1

超分枝樹枝状ポリエステルと配合されたポリプロピレンを有しないポリプロピレンブレンドとこれを有するポリプロピレンブレンドとの間の接着性。2つのブレンドを調製した。ブレンド1: 44.5% - w / w のポリプロピレン(アクリル 3050 MN1、イス国、エルファトケム社製)と、0.46% - w / w の無水マレイン酸による無水マレイン酸グラフト化ポリプロピレン 55.5% - w / w を例2に記載の手順に従って混合し、配合し、ペレット化した。

ブレンド2: 44.5% - w / w のポリプロピレン(アクリル 3050 MN1、イス国、エルファトケム社製)と、0.46% - w / w の無水マレイン酸による無水マレイン酸グラフト化ポリプロピレンと例1による生成物を 2 : 1 のモル比で含んでなるブレンド 55.5% - w / w を例2に記載の手順に従って混合し、配合し、ペレット化した。

30

第2ステップで上記のブレンドを、バトラ・ミニインジェクション・ユニット(Butler mini injection unit)で 50 × 50 mm のブラック(plaques)に成形した。次いで、得られたブラックを、表面処理されたガラス板上にインターレーケン(Interlaken)液圧プレスで 200 、 5 kN の力で 10 分間圧縮成形した。

ガラス板の表面処理

1.5% のシランを含む水槽中に清浄なガラス板を 1 時間浸漬してシラン、A-1100(OSI)を塗布した。次いで処理されたガラス板に全く水分が残存しなくなるまで炉で 80 で乾燥させた。

40

ブレンド1: ガラスとポリマブラックとの間に多少の接着性があるが、ガラス板をポリマのブラックから手で分離することができた。

ブレンド2: ガラスとポリマのブラックとの間に非常に強い接着性があるため、ポリマのブラックをガラス板から手で分離することはできなかった。界面に機械的負荷を与えるとガラス板内に凝集破壊が生じた。

上記の結果より、ガラスとポリプロピレンとの間の界面促進剤として本発明を適用できることがわかる。ここでは示されていないが、上記の発明による界面促進剤をガラス纖維に適用してGMT材料等の熱可塑性複合材料に非常に有効なガラス纖維の効果的な表面処理を行うために上述の原理を利用することが適当とされる。

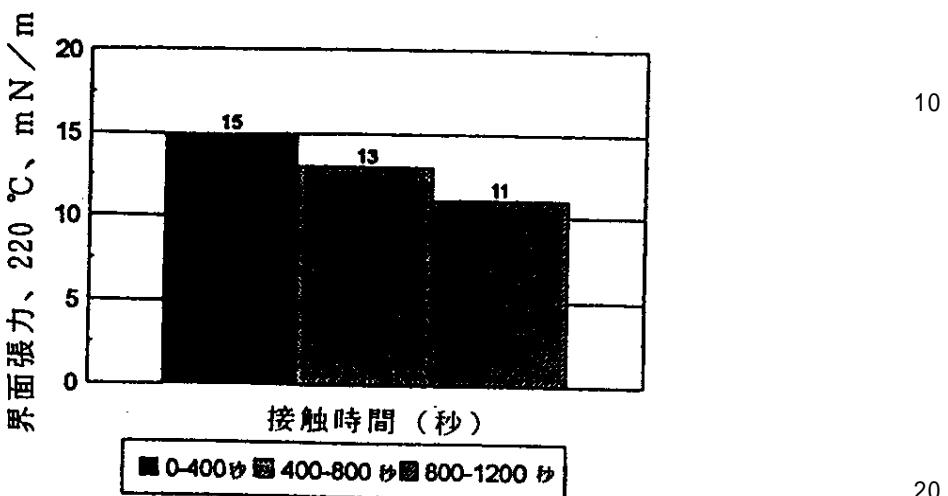
50

例 3 2

例 2 3 によるヒドロキシ官能超分枝樹枝状ポリエステルと R - C O O H 等の反応基を含む部分分解ポリプロピレン間の反応。

例 2 3 による生成物の粒子を例 2 7 に記載の手順によりポリプロピレン製の 2 枚のプレート間に配置した。

2 相間の接触時間の関数として界面張力を記録した。得られた結果を下のグラフ 6 に示す。



グラフ 6：ヒドロキシ官能超分枝樹枝状ポリエステルと部分分解ポリプロピレンとの反応による界面張力の減少

上の結果はヒドロキシル官能超分枝樹枝状ポリエステルと部分分解ポリプロピレンとが結合反応していることを示している。サンプルの温度 (220 °C) によりある程度の分解が生じ、また空気の存在と高温の組合せにより連鎖分断が生じ、また、分断したポリプロピレンに反応基がある程度取り込まれる。その後、これらは樹枝状ポリエステルの利用可能なヒドロキシル基と反応することができ、これによって 2 相間の界面張力を低下させ、親和性を増大させる。

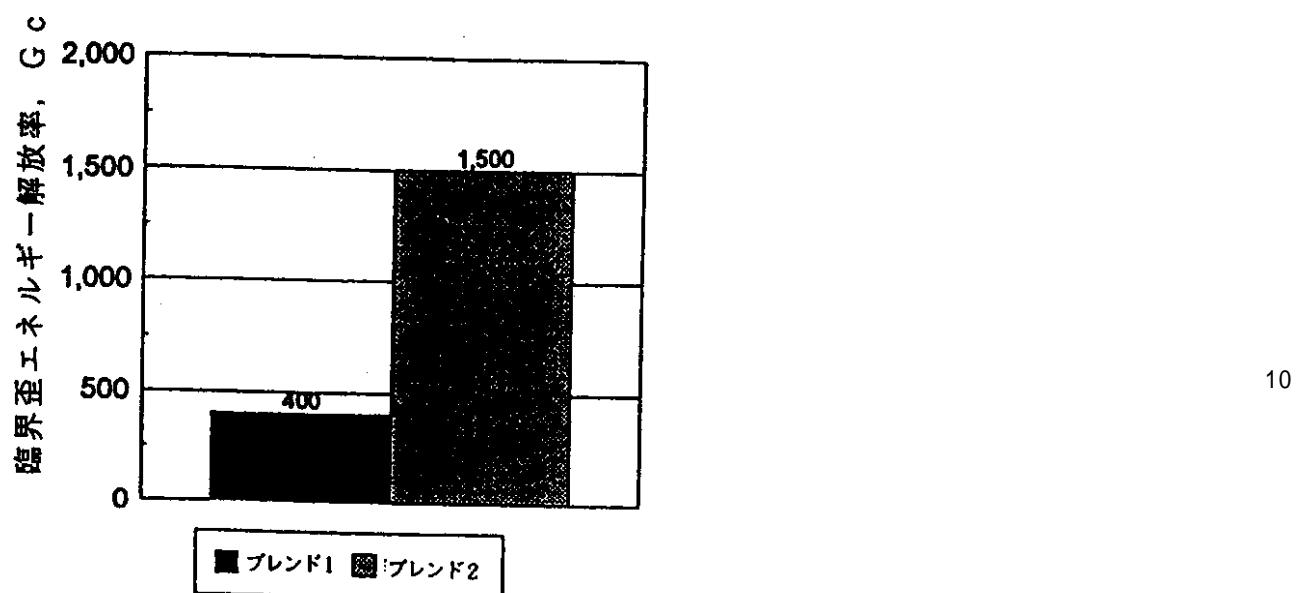
例 3 3

本発明による熱可塑性組成物とポリアミドブラックとを含むポリプロピレンブレンドの圧縮成形されたブラックにおける臨界歪エネルギー解放率。2 つのブレンドを調製した。

ブレンド 1：無水マレイン酸含有ポリプロピレンブレンド（オレバック（Orevac）PP-C、スイス国、エルファトケム社製）90% - w/w と、10% - w/w のポリアミド 6（オーガアミド レスノ、スイス国、エルファトケム社製）とを例 7 に記載の手順に従って混合し、配合し、ペレット化した。

ブレンド 2：無水マレイン酸含有ポリプロピレンブレンド（オレバック PP-C、スイス国、アトケム社製）99.77% - w/w と 0.23% - w/w の例 1 による生成物とを含むブレンド 90% - w/w と、10% - w/w のポリアミド 6（オーガアミド レスノ、エルファトケム社製）とを例 7 に記載の手順により混合し、配合し、ペレット化した。

この 2 つのブレンドについて、臨界歪エネルギー解放率 (G_{1c}) を例 1 2 に記載の手順により求めた。得られた結果を下のグラフ 7 に示す。



グラフ 7：臨界歪エネルギー解放率

上のグラフから明らかなように、本発明による熱可塑性組成物を極少量使用すると接着強度に著しい改善（375%）が見られた。著く向上させるために必要な量が少ないので、コストに与える影響は無視し得る程度であり、従って産業利用可能な材料の価格対性能も極めて良い。

フロントページの続き

(51)Int.CI. F I
C 0 8 K 3/00 (2006.01) C 0 8 K 3/00
C 0 8 K 5/00 (2006.01) C 0 8 K 5/00
C 0 8 K 7/14 (2006.01) C 0 8 K 7/14

(72)発明者 ペテルソン, ブー
スウェーデン王国 エス 224 72 ルンド イーリオングレンデン 223
(72)発明者 ブフ, ルイ
スイス連邦 セー・アツシユ 1023 クリシエシュマン・デュ・モン ブラン 9
(72)発明者 モンソン, ヤン アンデルス エドビン
スイス連邦 セー・アツシユ 1812 リバーズ シュル・ル・ロツク (番地なし)

審査官 佐々木 秀次

(56)参考文献 国際公開第96/012754 (WO, A1)
国際公開第96/07688 (WO, A1)
国際公開第96/19537 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.CI., DB名)
C08G 63/00 - 63/91
C08G 81/00 - 85/00
C08L 1/00 - 101/16