

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2014-533770

(P2014-533770A)

(43) 公表日 平成26年12月15日(2014.12.15)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8L 59/04 (2006.01)	CO8L 59/04	4J002
CO8L 33/00 (2006.01)	CO8L 33/00	4J100
CO8F 8/32 (2006.01)	CO8F 8/32	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 27 頁)

(21) 出願番号	特願2014-543486 (P2014-543486)	(71) 出願人	390023674 イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・ アンド・カンパニー E. I. DU PONT DE NEMO URS AND COMPANY アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイルミ ントン、マーケット・ストリート 100 7
(86) (22) 出願日	平成24年11月7日 (2012.11.7)	(74) 代理人	110001243 特許業務法人 谷・阿部特許事務所
(85) 翻訳文提出日	平成26年5月23日 (2014.5.23)	(72) 発明者	シーエン セレン ファン アメリカ合衆国 19702 デラウェア 州 ニューアーク ディアボーン トレイ ル 38
(86) 国際出願番号	PCT/US2012/063921		
(87) 国際公開番号	W02013/081785		
(87) 国際公開日	平成25年6月6日 (2013.6.6)		
(31) 優先権主張番号	13/306,806		
(32) 優先日	平成23年11月29日 (2011.11.29)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		
(31) 優先権主張番号	13/306,757		
(32) 優先日	平成23年11月29日 (2011.11.29)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 イミド化アクリル樹脂でのポリオキシメチレンの改質

(57) 【要約】

(a) 数平均分子量 65,000 ~ 250,000 g / モルのポリオキシメチレン 92 ~ 99 重量%; (b) アクリルポリマーをモノアルキルアミンで処理することによって得られるイミド化アクリル樹脂 1 ~ 8 重量%; を含む組成物であって、a および b の重量% はそれらの合計重量に対する% であり、かつモノアルキル基が炭素原子 1 ~ 5 個を有し、イミド化度が 20% ~ 100% であり、かつ酸レベルがイミド化アクリル樹脂に対して 0 ~ 約 2 重量% である組成物が本明細書に記載される。この組成物は、純粋なポリオキシメチレンよりも著しく高い加熱撪み温度を有する。(a) と (b) をブレンドすることによって、本明細書に記載の POM 組成物の加熱撪み温度を増加する方法であって、得られる溶融混合組成物が、(b) を欠く同一溶融混合組成物と比較して、クリープひずみ 5% までの時間の 200% 以上の増加を有する、方法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) 酸レベルと、
イミド化度を有し、かつ

モノアルキル基を有するモノアルキルアミンでアクリルポリマーを処理することによって得られる、イミド化アクリル樹脂 1 ~ 8 重量% ;

(b) 数平均分子量 50,000 ~ 250,000 g / モルを有するポリオキシメチレン 92 ~ 99 重量% ;

(c) 任意選択で、1 種または複数種の他の添加剤 ;

を溶融混合して、溶融混合組成物が形成される工程を含む方法であって、

(a) および (b) の重量% がそれぞれ、(a) と (b) の合計重量を基準とし、
前記モノアルキル基が炭素原子 1 ~ 5 個を有し、

前記イミド化度が 20% ~ 100% であり、

前記酸レベルが、前記イミド化アクリル樹脂の 0 ~ 2 重量% であり ; かつ

ISO 899 - 1 によって決定される、前記溶融混合組成物のクリーブひずみ 5% までの時間が、(a) を欠く同一組成物のそれよりも 200% 以上長い、方法。

10

【請求項 2】

ISO 75 - 1 / - 2 によって決定される加熱撻み温度の増加が、(a) を欠く同一組成物のそれよりも 20% 以上高い、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記イミド化アクリル樹脂が、環状イミド単位を含む、請求項 1 または 2 に記載の方法。

20

【請求項 4】

前記イミド化アクリル樹脂が、1 ~ 5 重量% の量で前記溶融混合組成物中に存在する、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 5】

前記イミド化アクリル樹脂が、

ポリ(メチルメタクリレート) ; ポリ(メチルアクリレート) ; メチルアクリレートと、スチレン、アクリロニトリル、酢酸ビニル、エチレン、ブタジエンまたはメチルビニルエーテルから選択される少なくとも 1 つの追加のコモノマーとのコポリマー ; 並びに、メチルメタクリレートと、スチレン、アクリロニトリル、酢酸ビニル、エチレン、ブタジエンまたはメチルビニルエーテルから選択される少なくとも 1 つの追加のコモノマーとのコポリマー ; からなる群から選択されるアクリルポリマーを、メチルアミンで処理することによって得られる、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の方法。

30

【請求項 6】

前記ポリオキシメチレンが、数平均分子量 50,000 ~ 80,000 g / モルを有する、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 7】

前記ポリオキシメチレンが、ホモポリマー、コポリマー、およびこれらの混合物からなる群から選択される、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の方法。

40

【請求項 8】

前記イミド化度が、60 ~ 100%、好ましくは 80 ~ 100%、またはさらに好ましくは 90 ~ 100% である、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 9】

(a) 数平均分子量 20,000 ~ 250,000 g / モルを有するポリオキシメチレンを (a) と (b) の合計重量に基づいて 92 ~ 99 重量% ; 及び

(b) アクリルポリマーをモノアルキルアミンで処理することによって得られるイミド化アクリル樹脂を (a) と (b) の合計重量に基づいて約 1 ~ 約 8 重量% ;

含む熱可塑性組成物であって、

前記モノアルキル基が炭素原子 1 ~ 5 個を有し、前記イミド化度が 20% ~ 100% で

50

あり、かつ前記酸レベルが前記イミド化アクリル樹脂の0～2重量%である、熱可塑性組成物。

【請求項10】

前記イミド化アクリル樹脂が、環状イミド単位を含む、請求項9に記載の組成物。

【請求項11】

前記ポリオキシメチレンが、数平均分子量50,000～100,000g/mol、好ましくは50,000～80,000g/molを有する、請求項9または10に記載の組成物。

【請求項12】

前記イミド化アクリル樹脂が、アクリルポリマーをメチルアミンで処理することによって得られ、前記アクリルポリマーが、

ポリ(メチルメタクリレート)；ポリ(メチルアクリレート)；メチルアクリレートと、スチレン、アクリロニトリル、酢酸ビニル、エチレン、ブタジエンまたはメチルビニルエーテルから選択される少なくとも1つの追加のコモノマーとのコポリマー；及び、メチルメタクリレートと、スチレン、アクリロニトリル、酢酸ビニル、エチレン、ブタジエンまたはメチルビニルエーテルから選択される少なくとも1つの追加のコモノマーとのコポリマー；からなる群から選択される、請求項9～11のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項13】

前記イミド化度が、60%～100%、好ましくは80%～100%、さらに好ましくは90%～100%である、請求項9～12のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項14】

前記イミド化アクリル樹脂が、1～5重量%の量で前記組成物中に存在する、請求項9～13のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項15】

ASTM D-648に準拠して決定される加熱撓み温度が、比較標準物品の当該加熱撓み温度を超える物品であって、前記比較標準物品が、イミド化アクリル樹脂を含まないポリオキシメチレン組成物から製造されていることを除いては、成形物品および前記比較標準物品が同一形状および構造を有する、請求項9～14のいずれか一項に記載の物品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、その高温特性を向上させる、ポリオキシメチレンの改質剤としてのイミド化アクリル樹脂の使用に関する。

【0002】

ポリオキシメチレン[POM]組成物は、ホルムアルデヒドのホモポリマーまたはトリオキサンなどのホルムアルデヒドの環状オリゴマー、および/またはホルムアルデヒドのコポリマーまたはホルムアルデヒドの環状オリゴマーを含む。POMホモポリマーは、エステル化またはエーテル化によって末端キャップされた末端基を有する。POMコポリマーにおいて、オキシアルキレン基は、主鎖に少なくとも2つの隣接する炭素原子を有し、その末端基は、エステル化またはエーテル化によって末端化または末端キャップ化されたヒドロキシルであり得る。コモノマーの割合は20重量%までであり得る。

【0003】

比較的高い分子量、つまり50,000～100,000のPOMを有するPOM組成物を使用して、熱可塑性材料で一般に使用される技術のいずれか、例えば圧縮成形、射出成形、押出し成形、吹込み成形、溶融紡糸、打抜きおよび熱成形によって物品を製造することができる。このような比較的高い分子量のPOM組成物から製造される物品は、剛性、強度、靱性、寸法安定性および耐溶剤性など、望ましい物理的性質を有する。

【0004】

POM組成物は、商品名Delrin(登録商標)でDuPontから市販されており、自動車、工業製品、電子製品、および消費財産業において使用されている。

【 0 0 0 5 】

未改質 P O M は、約 9 7 ~ 1 0 0 の加熱撓み温度 [H D T] および約 3 0 0 0 メガパスカル [M P a] の曲げモジュラスを有する。多くの工業的用途では、これらの 2 つの特性の高さは十分ではない。P O M の剛性および H D T を高める従来の方法は、ガラス繊維を添加する方法であった。H D T は高くなるが、ガラス繊維を添加すると重量が増え、外観の低下、成形の難しさ、および収縮などの異方性が促進され、靱性が低下する。

【 背景技術 】

【 0 0 0 6 】

米国特許第 2 , 1 4 6 , 2 0 9 号明細書 ; 米国特許第 3 , 2 8 4 , 4 2 5 号明細書 ; 米国特許第 4 , 1 6 9 , 9 2 4 号明細書および米国特許第 4 , 2 4 6 , 3 7 4 号明細書には、イミド化アクリルポリマーまたはポリアクリル酸のイミドとしても知られる、ポリグルタルイミドが開示されている。米国特許第 4 , 2 4 6 , 3 7 4 号明細書および米国特許第 4 , 2 1 7 , 4 2 4 号明細書には、イミド化アクリルポリマーと、耐衝撃性改良剤、顔料、繊維、安定剤、潤滑剤等の他の材料との組み合わせが記述されている。米国特許第 4 , 2 5 5 , 3 2 2 号明細書 ; 米国特許第 4 , 5 9 5 , 7 2 7 号明細書および米国特許第 5 , 5 0 2 , 1 1 1 号明細書には、加熱撓み温度が向上した、ポリグルタルイミドと P V C とのブレンドが開示されている。

10

【 0 0 0 7 】

イミド化アクリル樹脂は、ポリアミドを改質してそのメルトフロー、熔融強度、引張り強さ、およびモジュラスを改善するために使用されている。ポリアミドとイミド化アクリル樹脂との相溶性ポリマーブレンドは、純粋なイミド化アクリル樹脂と比較して、向上した耐衝撃性および延性を有する。高い使用温度のイミド化アクリル樹脂を低い使用温度のナイロンに添加すると、ナイロンの使用温度が向上する。イミド化アクリル樹脂と、ナイロンおよび従来の耐衝撃性改良剤との相溶性ポリマーブレンドは、等量の従来の耐衝撃性改良剤で改質されたイミド化アクリル樹脂と比べて向上した衝撃応答を示す (米国特許第 4 , 4 1 5 , 7 0 6 号明細書および米国特許第 4 , 8 7 4 , 8 1 7 号明細書参照) 。

20

【 0 0 0 8 】

イミド化アクリル酸樹脂は、P O M と熱可塑性ポリウレタンを含む組成物とブレンドされて、成形縮みが改善されると同時に、剛性、伸び、および靱性などの特性の有用なバランスが維持される (米国特許第 5 , 3 1 8 , 8 1 3 号明細書および欧州特許第 0 4 2 4 7 5 5 号明細書参照) 。米国特許第 4 , 7 2 7 , 1 1 7 号明細書 ; 米国特許第 4 , 9 5 4 , 5 7 4 号明細書 ; 米国特許第 5 , 0 0 4 , 7 7 7 号明細書 ; および米国特許第 5 , 2 6 4 , 4 8 3 号明細書には、P O M とイミド化アクリル酸樹脂との 5 0 / 5 0 ブレンドが開示されている。日本特許出願公開番号第 1 9 9 0 - 0 1 5 5 8 5 号公報には、ポリグルタルイミドの熱変形温度を維持しながら、耐衝撃性および流動性を提供する、ポリグルタルイミドとポリアセタールとのブレンドが開示されている。独国特許出願第 4 1 3 2 6 3 8 号明細書には、P O M とイミド化アクリル樹脂とのブレンドが開示されている。

30

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 9 】

加熱撓み温度の増加、室温およびポリオキシメチレンの融点未満の高温での剛性 / モジュラスの増加、所定の剛性での上限使用温度の増加および高温での長期クリープの低減を有するポリオキシメチレン組成物の開発が望まれる。向上した耐熱性、高温での耐分解性を有するこれらの特性を有する組成物の開発もまた望まれている。

40

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 1 0 】

(a) (a) と (b) の合計重量に基づいて、数平均分子量 2 0 , 0 0 0 ~ 2 5 0 , 0 0 0 g / モルを有するポリオキシメチレン約 9 2 ~ 約 9 9 重量 % ;

(b) (a) と (b) の合計重量に基づいて、アクリルポリマーをモノアルキルアミンで処理することによって得られるイミド化アクリル樹脂約 1 ~ 約 8 重量 % ;

50

含む、から本質的になる、またはから製造される熱可塑性組成物であって、モノアルキル基が炭素原子1～5個を有し、イミド化度が20%～100%であり、かつ酸のレベルがイミド化アクリル樹脂の0～約2重量%である、熱可塑性組成物が本明細書に記載される。注目すべきことには、この組成物は熱可塑性ポリウレタンを実質的に含有しない。好ましくは、イミド化アクリル樹脂は、ポリメチルメタクリレートをメチルアミンで処理することによって得られる。好ましくは、イミド化アクリル樹脂は、約1～約5重量%の量で組成物中に存在する。

【0011】

本明細書に記載の組成物を含む物品もまた、本明細書で記述される。この物品は、ASTM D-648に準拠して決定される加熱撓み温度を有し、この温度は、比較標準物品の該加熱撓み温度を超えており、その成形物品および比較標準物品は、比較標準物品がイミド化アクリル樹脂を含有しないポリオキシメチレン組成物から製造されていることを除いては、同じ形状および構造を有する。

10

【0012】

(1) 第1ポリオキシメチレン組成物をイミド化アクリル樹脂と溶融ブレンドして、上述の溶融熱可塑性組成物を提供する工程であって、第1ポリオキシメチレン樹脂が上記の成分(a)で記述されるとおりであり、イミド化アクリル樹脂が上記の成分(b)で記述されるとおりである、工程；

(2) 溶融組成物を目的の形状へと形成する工程；

(3) 溶融組成物を冷却して、成形物品が得られる工程；

を含む、組成物を含む成形物品を製造する方法であって、成形物品が、ASTMD-648に準拠して決定される加熱撓み温度を有し、この温度は比較標準物品の該加熱撓み温度を超えており、その成形物品および比較標準物品は、比較標準物品がイミド化アクリル樹脂を含有しない第1ポリオキシメチレン組成物から製造されていることを除いては、同じ形状および構造を有する、方法も本明細書において記述される。

20

【0013】

(a) 酸レベルと

イミド化度を有し、かつ

モノアルキル基を有するモノアルキルアミンでアクリルポリマーを処理することによって得られる、イミド化アクリル樹脂1～8重量%；

30

(b) 数平均分子量50,000～250,000g/molを有するポリオキシメチレン92～99重量%；

(c) 任意選択で、1種または複数種の他の添加剤；

を溶融混合して、溶融混合組成物が形成される工程を含む、加熱撓み温度を増加する方法であって、

(a) および(b)の重量%がそれぞれ、(a)と(b)の合計重量を基準とし、

モノアルキル基が炭素原子1～5個を有し、

イミド化度が20%～100%であり、

酸レベルが、イミド化アクリル樹脂の0～約2重量%であり；かつ

ISO 899-1によって決定される、溶融混合組成物のクリープひずみ5%までの時間が、(a)を欠く同じ組成物と比較して200%以上長い、方法も本明細書において記述される。

40

【発明を実施するための形態】

【0014】

定義および略語

以下の定義および略語は、明細書および特許請求の範囲に記載の用語の意味を解釈するために使用される。

【0015】

本明細書で使用される、「1つ」とは、1つおよび1つ超を示し、その対象名詞を単数に必ずしも限定しない。

50

【0016】

本明細書で使用される、「約」および「にて (at) または約」という用語は、問題の量/値が、指定される値、またはほぼもしくはおよそ同じである他の値であり得ることを意味する。この用語は、同様な値が、特許請求の範囲に記載の等しい結果または効果を促進することを意味することが意図される。

【0017】

本明細書で使用される、「含む (comprises)」、「含んでいる (comprising)」、「含有する」、「含有している」、「有する (has)」、「有している (having)」、「から本質的になる」、および「からなる」、またはこれらの他のいずれかのバリエーションは、非排他的包含または排他的包含のいずれかを意味し得る。これらの用語が非排他的包含を意味する場合、要素のリストを含むプロセス、方法、物品、または装置は、リストの要素に限定されないが、特に挙げられていない、または固有であり得る他の要素も含み得る。さらに、それと反対に特に指定がない限り、「または」は、排他的ではなく包含的なまたは、を意味する。例えば、条件 A または B は、以下の：A は真であり (または存在する) かつ B は偽である (または存在しない)、A は偽であり (または存在しない) かつ B は真である (または存在する)、A と B のどちらも真である (または存在する) のいずれか 1 つによって満たされる。

10

【0018】

これらの用語がより排他的な包含を意味する場合、これらの用語は、記載の本発明の新規な要素に実質的に影響する、記載の材料および工程に、請求の範囲を限定する。

20

【0019】

これらの用語が完全に排他的な包含を意味する場合には、これらの用語は請求項に特に記載されていない要素、工程または成分を除外する。

【0020】

本明細書において使用される「物品」という用語は、未完成または完成品、物、物体、あるいは未完成または完成品、物または物体の要素または特徴を意味する。物品が未完成品である場合に、本明細書において使用される「物品」という用語は、完成品に含まれる、かつ/または完成品にするために更なる加工を受ける、品物、物、物体、要素、デバイス等を意味し得る。物品が未完成品である場合に、本明細書で使用される「物品」という用語は、特定の用途/目的に適するように、加工を受けて完成している、品物、物、物体、要素、デバイス等を意味する。

30

【0021】

物品は、部分的に完成しており、かつ更なる加工を待つ 1 つまたは複数の要素またはアセンブリ、あるいは完成品を共に含む他の要素/アセンブリを有するアセンブリを含み得る。さらに、本明細書で使用される、「物品」という用語は、物品のシステムまたは構成を意味し得る。

【0022】

本明細書で使用される、分子またはポリマーを説明する用語は、2009年9月7日の IUPAC Compendium of Chemical Terminology version 2.15 (International Union of Pure and Applied Chemistry) における専門用語に従う。

40

【0023】

本明細書で使用される、「添加剤」という用語は、本明細書に記載のポリオキシメチレン組成物に添加される追加の成分であって、本明細書に記載のイミド化アクリル樹脂と異なる成分を意味する。

【0024】

特に指定がない限り、すべてのパーセンテージ、部、比、および量などは重量によって定義される。

【0025】

本明細書で使用される、「当業者に公知の」、「従来の」という表現または同義語また

50

は同義のフレーズは、材料、方法、および装置類が従来どおりの慣例であるか、または公知であること、あるいは当業者が、本出願を出願する時点で公知であると認識していることを表す説明を意味する。

【0026】

本明細書で使用される、「ポリマー」という用語は、オリゴマー、ホモポリマー、またはコポリマーなど、反復単位の数のみ異なる、高分子または高分子の集合を意味する。

【0027】

本明細書で使用される、「コポリマー」という用語は、複数のモノマーの共重合から得られる共重合単位を含むポリマーを意味する。例えば「エチレンと、アクリル酸18重量%と、を含むコポリマー」等、その構成モノマーによって、またはその構成モノマーの量によって、コポリマーは本明細書において記述され得る。コポリマーのかかる記述は、そのコポリマーが、指定のモノマーの共重合単位を（指定される場合に指定量で）含有することを示す。「ターポリマー」という用語は、3種のモノマーから本質的になるポリマーを意味する。

10

【0028】

本明細書で使用される、POMと略される「ポリオキシメチレン」、「ポリオキシメチレンポリマー」および「ポリアセタールポリマー」という用語は、反復単位 -CH₂O- を有する、1種または複数種のホモポリマー、コポリマー、およびこれらの混合物を意味する。水またはアルコールなどの開始、末端、または連鎖移動基によって、あるいはアセテート、アセチル、メチルおよびメトキシ基などのエステルまたはエーテル基が生じるような化学反応によって、これらのポリマーの末端基が誘導される。

20

【0029】

本明細書で使用される、「アクリル樹脂」という用語は、アクリル酸エステル（アルキルアクリレート）、またはメタクリル酸エステル（アルキルメタクリレート）のポリマー、またはこれらの組み合わせを意味する。

【0030】

本明細書で使用される、「イミド化アクリルポリマー」、「イミド化アクリル」および「ポリグルタリイミド」という用語は区別なく使用され、以下の化学構造を意味する：

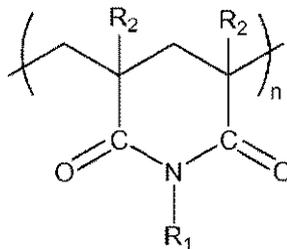
【0031】

構造I：イミド化アクリレートまたはメタクリレートポリマー：

30

【0032】

【化1】



40

【0033】

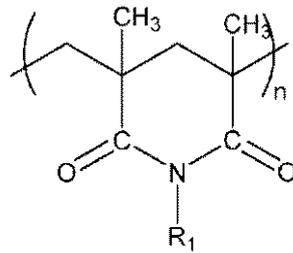
式中、R₁はC₁～C₅アルキルであり、
R₂はHまたはCH₃である。

【0034】

構造II：イミド化メタクリレートポリマー

【0035】

【化2】



【0036】

10

式中、 R_1 は $C_1 \sim C_5$ アルキルである。

【0037】

本明細書で使用される、「高酸イミド化アクリル [I A] 」という用語は、5 重量 % 以上の酸を有する I A を意味する。

【0038】

本明細書で使用される、「低酸 I A 」という用語は、4 重量 % 以下、好ましくは 1 重量 % 未満の酸を有する I A を意味する。

【0039】

本明細書で使用される、「重量平均分子量」という用語は、 M_w または M_w と略記される。本明細書で使用される、「数平均分子量」という用語は、 M_n または M_n と略記される。

20

【0040】

本明細書で使用される、「MFR」または「MFI」と略記される「ポリマーメルト質量流量」、「メルトフローレート」または「メルトフローインデックス」という用語は、ポリマー組成物の溶融物を含む熱可塑性ポリマー溶融物の流れの容易さの尺度を意味する。予め指定された選択的溫度にて、予め指定された選択的重量 (gravimetric weight) を介してかけられた圧力によって、特定の直径および長さのキャピラリーを 10 分間で流れるポリマーの質量 (グラム) として定義される。この方法は、標準 ASTM D 1238 - 04 c に記載されている。ポリマーメルト質量流量は、別段の指定がない限り、10 分当たりのグラム単位で報告され、 $190 / 2.16 \text{ kg}$ の条件で行われる。

30

【0041】

メルトフローレートは、分子量の間接的な尺度であり、高いメルトフローレートは低分子量に相当する。同時に、メルトフローレートは、圧力下での溶融材料の流れる能力の尺度である。メルトフローレートは、試験条件で溶融物の粘度に反比例するが、かかる材料の粘度は、かけられる力に応じて異なることを念頭に置いておくべきである。異なる重量での 1 種類の材料に関する 2 つのメルトフローレート値の比が、分子量分布の広さの尺度として使用されることが多い。

【0042】

本明細書で使用される、「熱可塑性ポリウレタンを実質的に含有しない」という表現は、組成物中の熱可塑性ポリウレタンが 1 重量 % 未満、好ましくは 0.5 重量 % 未満であることを意味する。

40

【0043】

本明細書で使用される、HDT と略記される「加熱撓み温度」、「加熱変形温度」という用語は、指定の荷重下にてポリマーまたはプラスチック試料が変形する温度を意味する。

【0044】

本明細書で使用される、本明細書に記載のイミド化アクリル樹脂の「イミド化度」という用語は、アミンと反応して環状イミド部位を形成する、エステル基のモル量を意味する。この用語は、得られたコポリマーにおける環状イミド基の重量 % に関しても記述される

50

。

【0045】

本明細書で使用される、「クリープ抵抗」、「クリープひずみ」および「クリープひずみX%までの時間」という用語は、クリープに耐える材料の能力の尺度である、同じ特性または等しい特性を意味する。具体的には、クリープは、応力の影響下にて固形材料がゆっくりと移動または永久的に変形する傾向であり、材料の降伏強さ未満である高いレベルの応力に長期間さらした結果として生じる。クリープは、常に温度と共に増加するため、長時間、融点に近い熱にさらされた材料でより激しい。したがって、「クリープひずみX%までの時間」という用語は、クリープひずみ5%または7%などのX%を材料が経験するまでにかかる期間の尺度であり、それ自体が二次的または定常状態クリープ段階でのクリープひずみ率の尺度である。

10

【0046】

本明細書で使用される、「貯蔵弾性率E」という用語は、粘性要素と対照的に、材料のモジュラスの弾性要素を意味する。

【0047】

本明細書で使用される、「MPa」、「mPA」、「mPa」という用語は、圧力の尺度、メガパスカル(megapascalまたはMegapascal)を意味する。本明細書で使用される、「kPa」、「kPA」、「kPa」という用語は、キロパスカル(kilopascalまたはkilopascal)を意味する。

20

【0048】

本明細書で使用される、「%」の記号はパーセントを意味する。

【0049】

本明細書で使用される、「in」、「m」、「cm」という用語はそれぞれ、インチ、メートル、およびセンチメートルを意味する。

【0050】

本明細書で使用される、「hr」、「min」、「sec」という用語はそれぞれ、時、分および秒を意味する。

【0051】

本明細書で使用される、「lb」、「oz」、「gm」、「kg」という用語はそれぞれ、ポンド、オンス、グラムおよびキログラムを意味する。

30

【0052】

本明細書で使用される、「Tg」という用語はガラス転移温度を意味する。

【0053】

本明細書で使用される、「CHN分析器」という用語は、試料の元素組成を決定し、かつデバイスによって測定された3つの主要元素：炭素(C)、水素(H)および窒素(N)からその名前を誘導する装置を意味する。硫黄(S)および酸素(O)もまた測定され得る。

【0054】

本明細書で使用される、「Std. Dev.」という用語は、標準偏差を意味する。

【0055】

範囲

明確に本明細書に記載される範囲は、特に明示されていない限り、その終点を含む。かかる対が本明細書に別々に開示されているかどうかにかかわらず、ある範囲としての、量、濃度、または他の値もしくはパラメータの記載は具体的に、範囲の上限と範囲の下限の対から形成されるすべての範囲を開示する。本明細書に記載の方法および物品は、明細書におけるある範囲の定義で開示される特定の値に限定されない。

40

【0056】

好ましい変形形態

本明細書に記載の方法、組成物および物品の好ましい変形形態として同定されていようと、そうでなかろうと、材料、方法、工程、値、および/または範囲等に関するいずれか

50

の変形形態の本明細書における開示内容は特に、かかる材料、方法、工程、値、範囲等のいずれの組み合わせも含む方法および物品を開示することが意図される。特許請求の範囲に正確かつ十分な支援を提供する目的で、このように開示されるいずれの組み合わせも、本明細書に記載の方法、組成物、および物品の好ましい変形形態であることが特に意図される。

【0057】

概要

イミド化アクリルポリマー (IA) を含む POM 組成物が本明細書に記述される。低酸イミド化アクリルポリマーを添加することによって、比較的高い分子量の POM 組成物、つまり $M_n 50,000 \sim 250,000$ を有する POM 組成物のクリープ抵抗を高める方法も記述される。

10

【0058】

これらの組成物および方法は、加熱撻み温度の増加、ピカー温度の増加、室温および POM の融点未満の高温での剛性 / モジュラスの増加、所定の剛性での上限使用温度の増加など、向上した耐熱性を有する。IA はポリオキシメチレンよりもかなり高いガラス転移温度を有するため、IA とポリオキシメチレンのブレンドは、POM 組成物の耐熱性および機械的性質、例えば引張り強さおよび熱可塑性加工性などを向上させる。意外なことに、加熱撻み温度の向上および剛性 / モジュラスの増加の利点は、非常に低いレベルの IA を使用して達成される。

20

【0059】

ポリオキシメチレン [「POM」]

本明細書に記載の組成物中のポリオキシメチレンは、ホルムアルデヒドのホモポリマーまたはホルムアルデヒドの環状オリゴマーのホモポリマー (その末端基がエステル化またはエーテル化によって末端キャップされている)、およびホルムアルデヒドまたはホルムアルデヒドの環状オリゴマーと、主鎖に少なくとも 2 つの隣接炭素原子を有するオキシアルキレン基を与える他のモノマーとのコポリマー (そのコポリマーの末端基は、ヒドロキシル末端化されるか、またはエステル化またはエーテル化によって末端キャップ化され得る) を含む。

【0060】

ポリオキシメチレンは分岐状または直鎖状であることができ、一般に範囲 $20,000 \sim 250,000$ g / モルの数平均分子量 (M_n) を有する。本明細書に記載の組成物に有用な POM は、 $M_n 50,000 \sim 100,000$ 、さらに好ましくは $50,000 \sim 80,000$ を有する。数平均分子量約 $65,000$ のポリオキシメチレンが特に好ましい。ブレンドで使用される POM の重量平均分子量 (M_w) は、 $50,000 \sim$ 約 $150,000$ g / モル、好ましくは $100,000 \sim 150,000$ g / モルであり得る。

30

【0061】

分子量は好都合には、公称孔径 60 および 1000 オングストローム [] を有する二峰性カラムキットを使用して、160 にて m - クレゾール中でゲル浸透クロマトグラフィーによって測定することができる。

【0062】

数平均分子量の代わりとして、メルトフローレートもまた、本明細書で使用される POM を特徴付ける。本明細書に記載の組成物において適しているポリオキシメチレンは、ASTM - D - 1238 手順 A に準拠して、重量 2.16 kg を用いて 190 にて測定される、0.1 ~ 40 グラム / 10 分のメルトフローレートを有する。好ましくは、本明細書に記載の組成物における POM は、0.5 ~ 35 グラム / 10 分を有する。さらに好ましくは、本明細書で使用される POM は直鎖状であり、メルトフローレート約 1 ~ 20 グラム / 10 分を有する。メルトフローレート約 1 ~ 5 グラム / 10 分または約 10 ~ 20 グラム / 10 分を有する POM が特に好ましい。

40

【0063】

本明細書に記載の組成物における POM は、ホモポリマー、コポリマー、またはこれら

50

の混合物であり得る。その剛性および強度から、POMホモポリマーが好ましい。好ましいポリオキシメチレンホモポリマーは、その末端ヒドロキシル基が化学反応によって末端キャップされており、エステルまたはエーテル基、好ましくはそれぞれアセテートまたはメトキシ基を形成するポリマーを含む。米国特許第2,998,409号明細書に、アセテート末端キャップ化POMホモポリマーの製造方法が記述されている。

【0064】

POMコポリマーは、POM組成物の製造で一般に使用される1種または複数種のコモノマーを含有する。より一般的に使用されるコモノマーとしては、炭素原子2~12個のアルケンオキシド、およびホルムアルデヒドとのその環状付加生成物が挙げられる。本明細書に記載の組成物におけるコモノマーの量は、20重量%以下、好ましくは15重量%以下、最も好ましくは約2重量%である。エチレンオキシドが最も好ましい。

10

【0065】

本明細書に記載のPOM組成物は、ポリオキシメチレンに添加されることが一般的に知られている、添加剤、成分、および改質剤、例えば安定剤および酸化防止剤を含有し得る。

【0066】

イミド化アクリル樹脂

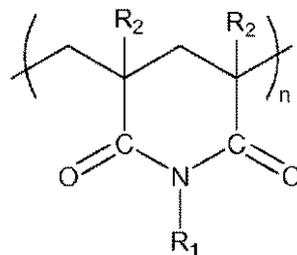
イミド化アクリルポリマーは以下の化学構造および式を有する：

構造I：イミド化アクリレートまたはメタクリレートポリマー

【0067】

20

【化3】



【0068】

30

式中、R₁はC₁~C₅アルキルであり、

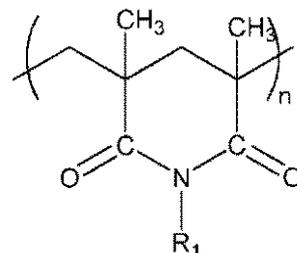
R₂はHまたはCH₃である。

【0069】

構造II：イミド化メタクリレートポリマー

【0070】

【化4】



40

【0071】

R₁はC₁~C₅アルキルである。例えば、米国特許第3,284,425号明細書；米国特許第4,246,374号明細書；米国特許第4,518,717号明細書；米国特許第4,727,117号明細書および米国特許第5,110号明細書を参照のこと。

【0072】

注目すべきことには、イミド化アクリル樹脂は、環状イミド単位を含む。イミド化アク

50

リルポリマーは、アンモニアまたは第1級アミンをアクリレートまたはメタクリレートエステル、例えばポリ(メチルメタクリレート)と反応させて、アクリルポリマーの隣接する2つのエステル基とのアミンの縮合から環状イミド基が形成されることによって製造される。アミンと反応して環状イミド部位を形成するエステル基のモル量は、イミド化度と呼ばれ、得られるコポリマーの環状イミド基の重量%で示すこともできる。

【0073】

上記のイミド化反応においてアクリルポリマーの処理に使用される、好ましい第1級アミンはメチルアミンであるが、より高級な脂肪族アミンを使用してもよい。他のアミンとしては、例えば、エチルアミン、イソプロピルアミン、およびブチルアミンが挙げられる。

10

【0074】

アクリルポリマーは、ポリ(メチルメタクリレート)またはポリ(メチルアクリレート)、好ましくはポリ(メチルメタクリレート)であり得る。ポリ(メチルメタクリレート)の代わりに、他のポリメタクリレートまたはポリアクリレートコポリマーを使用してもよいが、そのガラス転移温度[Tg]が低いため望ましくない。メタクリレートまたはアクリレートモノマーの他に、これらのポリマーは、それらと共重合される、少量の追加のエチレン性不飽和モノマーを有し得る。かかる追加のモノマーは、例えばスチレン、アクリロニトリル、酢酸ビニル、エチレン、ブタジエンおよびメチルビニルエーテルであり得る。イミド化アクリレートを製造するために使用する場合、メチルメタクリレートまたはメチルアクリレートと、スチレン、アクリロニトリル、酢酸ビニル、エチレン、ブタジエンまたはメチルビニルエーテルから選択される少なくとも1種類の異なるモノマーとのコポリマーは好ましくは、メタクリレートまたはアクリレート単位を少なくとも約40重量%、好ましくは少なくとも60重量%、さらに好ましくは少なくとも80重量%含有する。

20

【0075】

適切なイミド化ポリマーとしては、イミド化ポリ(メチルメタクリレート)またはポリ(メチルアクリレート)、メチルメタクリレートまたはメチルアクリレートと上記のようなモノマーとのイミド化コポリマーが挙げられ、好ましくはポリ(メチルメタクリレート)はメチルアミンと反応する。米国特許第4,255,322号明細書のPVCブレンドにおけるイミド化アクリル樹脂の、一般に100,000~200,000の分子量および20~60%のイミド化度と異なり、本明細書に記載の組成物は、20,000~200,000の好ましい分子量、および20~100%、好ましくは60~100%、さらに好ましくは80~100%、最も好ましくは90~100%のイミド化度を有するイミド化アクリル樹脂を有する。

30

【0076】

本明細書に記載のイミド化アクリルポリマーは、開始ポリマーのイミド化度に応じて、未転化エステル基、カルボン酸基、および末端キャップ化カルボン酸基を含有し得る。無水物基および酸基は、アンモニアまたは第1級アミンとの反応によって(メタ)アクリルポリマーの副生成物としてポリマー鎖上に形成され、イミド単位の形成における中間体であると報告される。イミド化度が95%を超え、かつ100%に近づくと、得られるイミド化生成物上に存在する酸および無水物単位の量が減少する。本明細書に記載のイミド化アクリルポリマーのイミド化度が95%以下である場合、反応の一般的な結果として、ポリマー鎖に存在する酸および無水物官能基の量は、ポリイミドの特性に対するその一般的な有害作用のために望ましくない。例えば、明細書に記載のイミド化アクリルポリマーの酸および無水物官能基は、他の熱可塑性ポリマーとのそのポリマーの混和性を変化させ得る。

40

【0077】

イミド化アクリルポリマー上の酸基および無水物基の数の低減は公知であり、例えば米国特許第4,727,117号明細書；米国特許第4,954,574号明細書；米国特許第5,004,777号明細書；米国特許第5,110,877号明細書；米国特許第

50

5, 264, 483号明細書；および米国特許第5, 548, 033号明細書および米国特許出願公開第2007/0055017号明細書で論述されている。米国特許第4, 727, 117号明細書には、残留する酸基および無水物基を、それを非酸基または非無水物基へと転化することができ、イミド単位と反応することができない試剤で処理する、方法が開示されている。これらの試剤としては、アルキル化剤およびエステル化剤、例えばオルトギ酸トリアルキルまたはカルボン酸ジメチルが挙げられる。ポリマー中に存在する酸基（メタクリル酸単位など）の重量%によって示される酸レベルは、0～10重量%、好ましくは0～2重量%である。

【0078】

Rohm and Haas Company (Philadelphia, PA) によって、PVCとブレンドされるPARALOID（登録商標）HT-510グレード、および他のエンジニアリング樹脂とブレンドされる、PARALOID（登録商標）EXL-4000グレード、より高いガラス転移温度（Tg）を有する樹脂のファミリーなど、数種類のイミド化アクリル樹脂が予め提供された。開始アクリルポリマーのイミド化度に応じて、イミド化アクリル樹脂のTgは変化し、イミド化度が増加するに従って増加する。PARALOID（登録商標）HT-510はかなり低いTg、約130を有する。PARALOID（登録商標）EXL-4000ファミリーは、140～170のTgを有すると報告されている。PARALOID（登録商標）樹脂は、ナイロン6、ポリカーボネート、アクリロニトリル/スチレン/ブタジエンおよびスチレン/アクリロニトリル樹脂、およびポリ（エチレンテレフタレート）とブレンドされて、得られた組成物の耐熱性または溶融強度を高め、光学的性質を改善し、または顔料および他の添加剤の担体としての役割を果たしている。

【0079】

PARALOID（登録商標）EXL-4000グレード樹脂は、カルボン酸基1%未満～約10%を有し；一部は、少量の無水物基も含有し得る。上述のように、カルボン酸基は明らかに、イミド化反応中に形成され、おそらく避けることができない。しかしながら、これらの樹脂の一部のグレードは、おそらくエステル化によってキャップ化されたカルボン酸基を有する。

【0080】

添加剤

本明細書に記載の組成物は、POMおよびイミド化アクリルポリマーに加えて、他の添加剤、改質剤、および安定剤および補助安定剤など、一般にポリマー分野で使用される成分、米国特許第3, 960, 984号明細書；米国特許第4, 098, 843号明細書；米国特許第4, 766, 168号明細書；米国特許第4, 814, 397号明細書；米国特許第5, 011, 890号明細書；および米国特許第5, 063, 263号明細書に開示される成分など、酸化防止剤、顔料、着色剤、紫外線安定剤、強化剤、核剤、ガラス、鋳物、潤滑剤、繊維、補強剤、および充填剤を含んでもよい。一部の顔料および着色剤は、ポリオキシメチレン組成物の安定性に悪影響を及ぼし得るが、その物理的性質にはほとんど影響しない。好ましい熱安定剤は、米国特許第5, 011, 890号明細書に記載されており、ポリアクリルアミドが最も好ましい。

【0081】

加熱撓み温度を高める方法

クリープ抵抗の増加は、ポリオキシメチレンの加熱撓み温度の増加を示す。クリープ抵抗の増加は、低酸IAの添加に応じて異なる。したがって、低酸IAを添加すると、クリープ抵抗が向上し、かつ、加熱撓み温度が高くなる。

【0082】

着実な温度の上昇を課しながら、長方形試験片に定荷重をかけることによって、熱可塑性材料の加熱撓み温度が測定される。屈曲下で荷重がかけられた杆（beam）のたわみがプリセット値に達した温度が、加熱撓み温度（HDT）と呼ばれる。これらの試験条件下で試料によって経験された実際のひずみは通常1%未満であり、本質的に曲げ（fle

10

20

30

40

50

x u r a l) ひずみである。加熱撓み温度の増加は、組成物の温度に対する剛性保持の向上に一致する。

【 0 0 8 3 】

P O M 組成物のクリープ抵抗を向上するには、剛性の向上も必要である。したがって、着実に上昇する温度にさらされる間、P O M 組成物の剛性が向上し、それによって加熱撓み温度の上昇およびクリープ抵抗の向上の両方が示される。

【 0 0 8 4 】

以下に示す引張クリープ測定は、高温および高い荷重、90 および 25 M P a にて行った。これらの条件下での変形の低減は、加熱撓み温度の測定中に観察されるものと同様に、剛性がより良く保持されることに相当する。

【 0 0 8 5 】

しかしながら、H D T 測定と対照的に、クリープ抵抗は、本明細書においてより厳しい引張りモードで測定され、試料の断面全体が同じ荷重にかけられた。さらに、合計累積ひずみが少なくとも7%に達するまで試験を行った。これは、H D T 試験で一般に確認されるよりもかなり大きなひずみである。したがって、本明細書におけるクリープ抵抗の測定は、剛性保持のより厳しい試験を反映し、したがって、本明細書に記載の組成物についてのH D T の増加により強く影響する。

【 0 0 8 6 】

本明細書に記載の加熱撓み温度を増加する方法は、

(a) 酸レベル

イミド化度を有し、かつ

モノアルキル基を有するモノアルキルアミンでアクリルポリマーを処理することによって得られる、イミド化アクリル樹脂1~8重量%；

(b) 数平均分子量50,000~250,000 g / モルを有するポリオキシメチレン92~99重量%；

(c) 任意選択で、1種または複数種の他の添加剤；

を溶融混合して、溶融混合組成物が形成される工程を含み、

(a) および (b) の重量%がそれぞれ、(a) と (b) の合計重量を基準にし、

モノアルキル基が炭素原子1~5個を有し、

酸レベルが、イミド化アクリル樹脂に基づいて0~約2重量%であり；かつ

I S O 8 9 9 - 1 によって決定される、溶融混合組成物のクリープひずみ5%までの時間が、(a) を欠く同一組成物のそれと比較して200%以上長い。

【 0 0 8 7 】

上記のパラグラフに記載のクリープ5%までの時間を示すことに加えて、これらのプロセスは、(a) を欠く同一組成物と比較して、I S O - 7 5 1 / - 2 によって決定される、20%以上高い加熱撓み温度も示し得る。さらに、本明細書に記載の方法のいずれかにおいて、イミド化アクリル樹脂は、環状イミド単位を含み、かつ/または溶融混合組成物中に1~5重量%の量で存在し得る。

【 0 0 8 8 】

さらに、本明細書に記載の方法のいずれかにおいて、イミド化アクリル樹脂は、ポリ(メチルメタクリレート)；ポリ(メチルアクリレート)；メチルアクリレートと、スチレン、アクリロニトリル、酢酸ビニル、エチレン、ブタジエンまたはメチルビニルエーテルから選択される少なくとも1種類の追加のコモノマーと、のコポリマー；メチルメタクリレートと、スチレン、アクリロニトリル、酢酸ビニル、エチレン、ブタジエンまたはメチルビニルエーテルから選択される少なくとも1種類の追加のコモノマーと、のコポリマーからなる群から選択されるアクリルポリマーをメチルアミンで処理することによって得られる。これらのプロセスにおいて、好ましいアクリルポリマーは、ポリ(メチルメタクリレート)であり、かつ/またはイミド化アクリル樹脂は、メチルアミンポリ(メチルメタクリレート)で処理することによって得ることができる。

【 0 0 8 9 】

10

20

30

40

50

さらに、本明細書に記載の方法のいずれかにおいて、ポリオキシメチレンは数平均分子量50,000~80,000g/molを有し、かつホモポリマー、コポリマー、およびこれらの混合物からなる群から選択され得る。さらに本明細書に記載の方法のいずれかにおいて、イミド化度は、60%~100%、好ましくは80~100%、さらに好ましくは90~100%の範囲であり得る。

【0090】

本明細書に記載のPOM組成物の製造

本明細書に記載のPOM組成物は、好ましくは個々の成分のペレットまたは同様な物を互いに混転または混合することによって製造される。どのように混合されるかにかかわらず、個々の成分は、ポリマーブレンド成分の軟化点を超え、かつ著しい劣化の発生ポイントを下回る温度範囲内で高せん断を生じさせることができる混合デバイスによって溶融ブレンドされるべきである。かかるデバイスの例としては、ラバーミル、「Banbury」および「Brabander」ミキサーなどの密閉式混合機、外部から、または摩擦によって加熱されるキャピティを有する単一または複数ブレードの密閉式混合機、「Kneader」、マルチパレルミキサー、例えば「Farrell」連続ミキサー、射出成形機、および押出機（一軸および二軸両方、共回転または逆回転のいずれか）が挙げられる。これらのデバイスは、単独で、または静的ミキサー、混合トローバードおよび/または内部圧力および/または混合の強さを高めるための様々なデバイス、例えばこの目的のために設計されたバルブ、ゲート、またはスクリュウと併せて使用することができる。

【0091】

最大の効率、コンシステンシーおよび均一性と共に、ブレンド成分の密接混合を達成するために連続混合デバイスを使用することが好ましい。高い処理量、可能なモジュラー構造および組み立ての容易さ、多くの混合スクリュウの選択肢、およびプロセス温度の制御およびメンテナンスの容易さのため、使用するのに押出機が最も簡便である。二軸スクリュウ押出機、特に、逆ピッチ要素および混練要素など、高強度の混合セクションを組み込んだ押出機が特に好ましい。

【0092】

本明細書に記載のPOM組成物を含む物品

本明細書に記載のPOM組成物を含む成形物品は、圧縮成形、射出成形、押し出し成形、吹込み成形、溶融紡糸、キャストフィルムまたはブロー成形フィルム技術などの皮膜形成、および熱成形など、いくつかの一般的な方法のいずれかによって製造することができる。成形物品の例としては、シート、異形材(profiles)、棒材、フィルム、フィラメント、繊維、ストラップ、テープ、管材料、パイプおよび複雑な形状の物品、例えば機械またはエンジン部品などが挙げられる。かかる成形物品は、それが最初に造形された後に、配向、延伸、コーティング、焼きなまし、塗装、ラミネートおよびめっきによって処理することができる。ブレンドは熱可塑性材料であるため、物品を粉砕し、再成形することができる。

【0093】

本明細書に記載のPOM組成物は増加した上限使用温度を有し、純粋なPOMと比較して高い温度で垂れ下がりなくクリープに耐えることができることから、特に定期的により高い温度にさらされる自動車用途のギア、電子デバイスなどの部品を製造するために、かつ高い延性保持および良好な耐熱性が望まれる用途において使用することができる。他の特に有用な用途としては、食品、包装または未包装の食物摂取製品、栄養補助食品、薬剤等を取り扱うコンベヤシステムの部品が挙げられる。

【実施例】

【0094】

以下の実施例ではさらに、本明細書に記述され、かつ特許請求の範囲に記載される組成物が例示される。

【0095】

材料

10

20

30

40

50

POM - 500 : Mn 約 30,000 および重量 2.16 kg を用いて、190 で測定されたメルトフローレート 15 g / 10 分を有する、商品名 DELRIN (登録商標) 500 P で DuPont から市販されている汎用非衝撃改良 POM 樹脂。

【0096】

POM - 100 : Mn 約 65,000 および重量 2.16 kg を用いて、190 で測定されたメルトフローレート 2.5 g / 10 分を有する、商品名 DELRIN (登録商標) 100 P で DuPont から市販されている汎用非衝撃改良 POM 樹脂。

【0097】

Plexiglas (登録商標) V920 : 重量 3.8 kg を用いて 230 で ASTM D1238 準拠して測定されたメルトフローレート 8.0 g / 10 分を有する PMMA アクリル樹脂。

10

【0098】

Ultraform (登録商標) E3320 : BASF から市販のターポリマーポリアセタール。

【0099】

Denka Boron Nitride SP-3 : Denki Kagaku Kogyo から市販の微粒子窒化ホウ素。

【0100】

Irganox (登録商標) 1098 : Ciba から市販の分子量 637 g / モルを有する立体障害フェノール系酸化防止剤。

20

【0101】

アラントイン : 式 $C_4H_6N_4O_3$ を有し、International Specialty Products, Wayne NJ から市販されている。

【0102】

装置 :

配合用の押出機 : 混合および溶融域を有し、直径 0.187 インチの 2 穴ストランドダイを備え、Coperion Corporation, Ramsey, NJ USA から市販されている 30 mm 同時回転二軸スクリュウ押出機

射出成形 : Nissei Corporation, Japan から市販されている 6 オンスの往復スクリュウ射出成形ユニット。

30

【0103】

試験方法

イミド化アクリル [IA] ポリマーに関して

どちらも「実験室規模」で製造された 2 種類の IA ポリマー : 「高酸」IA および「低酸」IA を研究に使用した。本明細書で使用される、高酸 IA は、5 重量% 以上の酸を有し、低酸 IA は、4 重量% 以下、好ましくは 1 重量% 未満の酸を有する。以下の手順を用いて IA を製造した :

【0104】

直径 25 mm の一軸スクリュウ押出機を使用して、開始樹脂を溶融し、長さ 15 メートル、直径 12.5 mm のステンレス鋼トランスファーライン管に計量しながら供給した。トランスファーライン末端のポリマーバルブを用いて、トランスファーラインの圧力を調節した。ストランドダイにポリマーをポンプ供給し、ストランドをペレットに切断する前に、余分なアミンおよび反応副生成物を除去するために使用される 2 つの真空孔ポートを備えた 25 mm 二軸スクリュウ押出機がポリマーバルブから下流にあった。トランスファーラインの最初でデュアルシリンジポンプシステムを使用して、アミン源をポリマーメルトに注入した。二軸スクリュウ押出機において IA が製造され、揮発性物質が除去された後、IA 生成物は、イミド基に加えて、カルボン酸基、無水物基、および一部の未反応エステルを含有した。最初に製造された IA は一般に、酸基を 5 重量% 以上有する。IA の「低酸」バージョンは、最初に製造された IA を 2 度目に押出機内に通し、炭酸ジメチルを添加して、ポリマー鎖の酸基をエステル化することによって製造される。

40

50

【0105】

IA試料は、P M M A樹脂供給速度97g/分およびモノメチルアミン注入速度43ml/分に相当すると推定される、毎分回転数50[rpm]の一軸スクリュウ押出機のスクリュウ回転数を用いて、P l e x i g l a s (登録商標) V 9 2 0をモノメチルアミンと反応させることによって製造された。トランスファーライン周囲のジャケットのオイル温度設定値は280であり、ポリマー溶融温度測定値は260であった。ポリマーバルブへの吐出圧力は800~900psig(5.5~6.2MPa)に制御された。メチルアミン注入圧力は900~1200psig(6.2~8.3MPa)と記録された。二軸スクリュウ押出機において、ベントポートでの真空は17(Hg)または58kPaであると記録された。二軸スクリュウ押出機のペレット化ダイで記録されたポリマーの溶融温度は245であった。D S Cおよび窒素分析によって、Tgは163であり、窒素含有率は7.5重量%であると決定された。同じ公称条件下にて実施されたいくつかの小さなバッチを互いにブレンドして、I A - H A - 1などの高酸I A'を生成した。

10

【0106】

低酸I A (I A - L A - 1など)は、上述の公称条件下にて製造された乾燥高酸材料(吸着式ホッパー乾燥機)内で設定ポイント100で一晩乾燥させた)を再び押し出し、炭酸ジメチルで処理することによって製造された。一軸スクリュウ押出機スクリュウ回転数は74rpmであり、約140g/分の供給速度に相当すると推定される。シリンジポンプを炭酸ジメチルで満たし、トランスファーラインに速度14ml/分で注入して、ポリマーに存在する酸の量を減らした。トランスファーラインをジャケットするオイルを加熱するオイルヒーターの設定ポイントは280に設定された。トランスファーライン末端の放出圧力は、250~440psig(1.7~3MPa)に制御された。シリンジポンプの注入圧力は640~880psig(4.4~6MPa)であった。一軸スクリュウ押出機とトランスファーラインの間のアダプターで記録された高酸ポリマーの溶融温度は270であった。二軸スクリュウ押出機のペレット化ダイでの低酸I Aの溶融温度は235~265であった。D S Cおよび窒素分析によって、低酸材料のTgは151であり、窒素含有率は7.5重量%であると決定された。いくつかの小さなバッチを互いに合わせて、低酸I Aが得られた。

20

【0107】

イミド化アクリル材料の小さなバッチを合わせたブレンドを分析し、その結果を以下の表Aに示す。

30

【0108】

IAポリマーの窒素の重量%としての窒素数は、C H N分析器、C a r l o E r b a M o d e l 1 1 0 8を使用して標準燃焼法によって決定した。ポリマーのイミド化パーセント(重量)は、窒素数をベースにして計算された。モノメチルアミンを使用して製造された100%イミド化P M M A樹脂の窒素数は8.4である。アミン源の分子量が上がるにしたがって、100%イミド化の窒素数は下がる。

【0109】

IAポリマーにおけるメタクリル酸の重量%は、滴定し、中和された酸のモル量からメタクリル酸の量を計算することによって決定された。エステル基の重量%は、イミド重量%および酸重量%を100から引くことによって計算することができる。I Rによって無水物を検出することができなかつたため、無水物の量は無視してよいと見なされた。

40

【0110】

IAポリマーのガラス転移温度[「Tg」]が、0で平衡化し、200に加熱し、0に冷却し、再び10/分で200に加熱して、A S T M D 3 4 1 8 (0~200)に準拠して示差走査熱量測定{「D S C」}によって決定され、2番目の加熱中にTgが記録された。

【0111】

【表 1】

	窒素数	イミド(%)	酸(%)	Tg (°C)
IA-HA-1	8.0	93	6.92	168
IA-LA-1	7.8	93	0.5	155
IA-HA-2	7.5	90	5.6	162
IA-LA-2	7.7 - 7.8	92	0.38	152
IA-LA-3	7.5	89	0.17	150

10

【0112】

以下の様々な試料のすべての成分を最初に、必要な割合でドライブレンドし、次いで二軸スクリー押出機に供給して、均一に熔融混合された試料が得られた。具体液には、18 mm Coperion二軸スクリー押出機において熔融ブレンドすることによって、POM-500またはPOM-100のいずれかにIA試料を別々に組み込んだ。2つの別個のフィーダを使用して、IAおよびPOM成分を押出機の後部に供給した。ブレンド前に、IAペレットを100で5時間乾燥させた。比較的強いスクリーデザインを用いて、目的の量のせん断および混合を行った。押出機ダイから出たら、現れたストランドを水浴で急冷し、次いで、従来のストランドカッターで長さ3 mmのペレットに切断した。次いで、ペレットを80で一晩乾燥させ、1.5オンスのArburg射出成形機で射出成形して試験片を形成した。

20

【0113】

純粋なIAポリマーから作製された試験片が非常に脆いことを除いては、配合および射出成形プロセスは苦勞することなくスムーズに行われた。

【0114】

ASTM試験法を用いて、機械的および熱試験を行った。曲げモジュラスをASTM D-790に準拠して決定した。ノッチ付きアイゾッド衝撃強さをASTM D-256に準拠して決定した。シャルピー衝撃強さを23でISO179に準拠して決定した。温度上昇速度2.0 /分、力10ニュートンおよび針入1 mmで、ピカー温度をASTM D1525に準拠して決定した。ASTM D-648に準拠して、それぞれの場合において264 psi (1.8 MPa)にて加熱撓み温度(HDT)を決定した。動的機械分析(DMA)を行って、高温でのモジュラスの増加および一定剛性での上限使用温度の増加を評価した。

30

【0115】

表1は、POM-500と、高酸IAおよび低酸IAとのブレンドの加熱撓み温度を示す。

【0116】

【表 2】

表 1

40

例	POM-500 (重量%)	IA (重量%)	HDT (°C)	標準偏差	HDT 変化(°C)
C1	100	-- (0)	99	1	0
C2	95	IA-HA-1 (5)	97.8		-1.2
1	95	IA-LA-1 (5)	101.8		+2.8

【0117】

50

POM-500 (比較例C2)におけるIA-HA-1 (高酸) 5重量%にて、純粋なPOM-500と比較してHDTはいくらか低下した。低酸IA-LA-1の場合には、ごくわずかであるがHDTが増加した。

【0118】

表2は、種々のPOM-100ブレンドおよび種々のIAの加熱撈み温度を示す。IA-LA-1は非常に脆く、HDT試験の試験片を製造することができず、IA-LA-1のHDTはそのTgに基づいて推定された。

【0119】

【表3】

10

表 2

例	IA	重量%	°C	HDT		
				標準偏差	増加 (°C)	増加 (%)
			97.6			
C3		0	(4つの試料の平均値)	1	欠測	欠測
C4	IA-LA-1	100	145-150 (推定値)		欠測	欠測
2	IA-LA-1	1.25	105.7	0.6	8	8
3	IA-LA-1	2.5	123.7	0.6	26	27
4	IA-LA-1	3.75	116.3	1.5	19	19
5	IA-LA-1	5	128.3	3.5	31	31
6	IA-LA-1	6.25	124	1	26	27
7	IA-LA-1	7.5	123.7	1.5	26	27
C5	IA-HA-2	5	101.5		4	4
8	IA-LA-2	5	126		28.4	29
9	IA-LA-3	5	120		22.4	23
C6	IA-LA-3	10	123.3		25.7	26
C7	IA-LA-3	15	123		25.4	26
C8	IA-LA-3	20	124		26.4	27
C9	IA-LA-3	25	123		25.4	26
C10	IA-LA-3	40	124.5		28.4	29

20

30

【0120】

5重量%の高酸IA-HA-2で改質されたPOM-100のHDTは、ごく小さな改善を示した(比較例C3と比べて比較例C5)。しかしながら、例えば約5重量%までの低酸IA-LA-1を使用すると、HDTは著しく増加した。POMとIAの合計量に基づいて約1~約8重量%の低酸IA添加率で、そのHDTは、純粋なPOM組成物と比較して約5%から約35%に増加した。

40

【0121】

表2に示されるように、低酸IAをわずか2.5重量%および5重量%でブレンドすることによって、対照試料の97.6 から、それぞれ124 および128 へとHDTが増加した;つまり、それぞれ26 および31 の増加、または27%および31%の増加である。低酸IA約8重量%までの実施例は、更なる向上を示さなかった。

【0122】

IA-LA-2を添加率5重量%で使用した場合には、HDTの同様な増加が認められた。IA-LA-3を使用した一連の試料から、IA添加率5~10重量%でHDTの最大の増加が達成されることが分かった。10~40重量%の量でIA-LA-3を有する

50

試料のHDTは本質的に同じであった(比較例C6~C10)。IA-LA-3におけるイミドの重量%は、そのTgと同様にIA-LA-1よりも低かった。特定の理論に束縛されることなく、IA-LA-3の添加レベル5重量%で確認される、より低いHDTは、これらの要因によって説明され得る。

【0123】

一般に、表2の結果から、ごく少量のIA、特に低酸IAを組み込んだことによる、本明細書に記載のPOM組成物の耐熱性の顕著かつ意外な向上が実証されている。IA添加率約1~約40重量%でHDTは増加するが；その効果は、添加率1~8重量%、特に約2~約5重量%で最も明らかである。IA約8~約40重量%を添加することによって達成されるHDTの増加は特に著しくはない。IAが約40重量%を超えると、特にIA50~100重量%では、ブレンドにおける連続相が、POMからIAと変化する可能性があり、次にブレンドの主要な特性が変化する。具体的には、ブレンドのIAが多くなると、HDTは、純粋なIAのHDTまで再び増加する可能性がある。約2重量%を超える酸レベルのIA試料は、5重量%のレベルよりもかなり少ないHDT増加を示した。

10

【0124】

実施例1および5を比較すると、低分子量POM-500に低酸IAを添加しても、高分子量POM-100に同様な低酸IAを添加した場合ほどの著しい向上が得られなかったことが分かる。

【0125】

POM-100の剛性も、約1重量%~約8重量%の添加率で増加した。表3および4から、IA範囲2.5~7.5重量%の場合には、室温での曲げモジュラス(小さなひずみの下)および割線モジュラス(小さなひずみの下)の両方が約30%増加したことが分かる。IAが約8重量%を超え約40重量%までの場合、曲げモジュラスの更なる向上はほとんどなかった。

20

【0126】

【表4】

表3

	IA	IA 添加率 (重量%)	23 °Cでの曲げモジュラス			5%ひずみでの応力		
			MPa	標準偏差	増加 (%)	MPa	標準偏差	増加 (%)
C3	--	0	2829	203.1	NA	92.6	3.8	欠測
2	IA-LA-1	1.25	3473	67.3	23	112.4	1.19	21
3	IA-LA-1	2.5	3637	83.2	29	119.0	1.51	29
4	IA-LA-1	3.75	3643	84.1	29	120.6	1.57	30
5	IA-LA-1	5	3689	98.6	30	122.6	1.96	32
6	IA-LA-1	6.25	3689	77.9	30	122.8	1.54	33
7	IA-LA-1	7.5	3782	67.2	34	125.2	0.98	35
C8	IA-LA-3	20	3728	98.1	32			
C10	IA-LA-3	40	3967	98.3	40			

30

40

【0127】

【表 5】

表 4

	IA	IA 添加率 (重量 %)	23 °C での割線モジュラス MPa	標準偏差	増加 (%)
C3	--	0	3135	61	NA
2	IA-LA-1	1.25	3376	75	8
3	IA-LA-1	2.5	3477	152	11
4	IA-LA-1	3.75	3542	66	13
5	IA-LA-1	5	3593	192	15
6	IA-LA-1	6.25	3687	189	18
7	IA-LA-1	7.5	3823	104	22

10

【0128】

IA の添加は引張り強さに悪影響を及ぼさなかった。それと反対に、表 5 は、IA 5 重量%までで、引張り強さがわずかに増加したことを示している。表 5 は、低いレベルの伸びの減少を示しているが、その結果から、最終用途の要求を満たす適度に良好な延性を試料がまだ維持していることが示されている。特に、IA 20 重量%以上の試料は、これらの引張り試験において降伏せず、破断ひずみが著しく低減された。

20

【0129】

【表 6】

表 5

	IA	IA 添加率 (重量 %)	降伏点引張強さ		破壊強さ		破断ひずみ	
			MPa	標準偏差	MPa	標準偏差	%	標準偏差
C3	--	0	67.7	0.4	70.9	1.4	35.7	4.0
2	IA-LA-1	1.25	76.1	0.5	70.9	0.9	36.8	4.0
3	IA-LA-1	2.5	77	0.4	71.1	0.5	31.8	2.7
4	IA-LA-1	3.75	78.1	0.6	72.1	1.5	33.1	5.6
5	IA-LA-1	5	78.1	0.5	73.3	1.7	27.6	5.0
6	IA-LA-1	6.25	77.8	0.4	72.2	1.4	31.6	4.8
7	IA-LA-1	7.5	77.7	0.4	72.4	0.6	27.5	2.1
C8	IA-LA-3	20	70.74*	0.76	70.74	0.76	3.17	0.08
C10	IA-LA-3	40	55.88*	1.52	55.88	1.52	1.69	0.12

30

*破断点引張強さ (降伏は確認されず)

40

【0130】

動的機械分析 (DMA) の結果から、貯蔵弾性率 (剛性) の著しい向上が示された。貯蔵弾性率 E' は、粘性要素とは対照的に、材料のモジュラスの弾性要素を表す。表 6 から、70、80、90、および 100 の温度範囲で、IA 5 重量%を有する実施例 5 が、同じ試験温度での対照の貯蔵弾性率の 24 ~ 34% の貯蔵弾性率の増加範囲を有したことが分かる。IA 5 ~ 8 重量%の範囲を有する試料はわずかな更なる向上を示した。

【0131】

【表 7】

表 6

例	IA 添加率(重量 %)	70 °C	80 °C	90 °C	100 °C
C3	0	1732	1502	1310	1136
2	1.25	1960	1721	1518	1334
3	2.5	2031	1791	1586	1399
4	3.75	2046	1815	1614	1428
5	5	2150	1918	1713	1526
6	6.25	2185	1948	1745	1563
7	7.5	2173	1952	1758	1578

10

【0132】

表 7 から、ガラス繊維強化 POM - 100 (C11) と比較した IA 改質ブレンドについて：(1) 伸びパーセントは維持され；(2) シャルピー衝撃の減少は少なかったことが分かる。

【0133】

【表 8】

表 7

例	IA 添加率(重量 %)	伸び(%)	シャルピー衝撃 (KJ/m ²)
C3	0	35.7	14.0
2	1.25	36.8	
3	2.5	33.1	6.6
4	3.75	31.8	
5	5	27.6	6.0
6	6.25	31.6	
7	7.5	27.5	
C11	ガラス繊維 10 重量%	4	5

20

30

【0134】

表 8 から、2 MPa の力を用いて 90 にて 60 分間実施された長期間の高温クリープ試験において、IA 2.5 重量% および 5 重量% で改質された POM - 100 を含む POM 組成物は、未改質 POM と比較して約 20 重量% のクリープの低減を示したことが分かる。

【0135】

【表 9】

表 8

例	IA 添加率(重量パーセント)	クリープコンプライアンス(1/MPa)
C3	0	3.26×10^{-3}
3	2.5	2.64×10^{-3}
5	5	2.6×10^{-3}

40

【0136】

表 9 は、試験試料の熱重量分析 [「TGA」] から、本明細書に記載の POM 組成物に IA を含有させることによって、その熱安定性が向上することが分かったことを表す。成

50

形試料試験片を窒素雰囲気中で10 /分にて30 から230 に加熱し、続いて230 で60分間維持する。赤外分光法を用いて、昇温中に発生したガスを検出した。オフガス物質を収集し、全加熱時間のホルムアルデヒドの発生について分析した。TGAの結果から、純粋なPOMと比較して、試料の総重量損失が少なく、ホルムアルデヒドの発生が少ないことを表9に示す。

【0137】

【表10】

表9

発生したホルムアルデヒド

例	IA 添加率(重量 %)	(mg/g 試料)	総重量損失(%)
C3	0	73.8	6.1
3	2.5	33.1	3.6
5	5	20.1	2.2

10

【0138】

表10は、本明細書に記載の更なるPOM組成物のクリープ抵抗の向上についての試験結果を示す。クリープ抵抗は、クリープひずみX%までの時間に等しい用語である。表10における試料のすべての成分を最初に、必要な割合でドライブレンドし、次いで二軸スクリープ押し出し機に供給して、均一に熔融混合された試料が得られた。バレル温度200~210 および150rpmでの処理量30ポンド/時を用いて組成物を配合した。得られた熔融押し出し物を25 の水浴で急冷し、長さ約0.25インチ[1cm]、直径0.125インチ[0.5cm]の円柱状ペレットにペレット化した。次いで、真空下にて80 で4時間、ペレットを乾燥させた。

20

【0139】

乾燥後に、ペレットを射出成形ユニットに供給し、そのバレルを200~210 に加熱した。金型を90 に加熱した。ISO527-2/1Aで規定されている形状の挿入金型を使用した。試験前に、得られた試験片を23、相対湿度50%で48時間平衡化した。

30

【0140】

ISO899-1に準拠して、引張クリープ試験を行った。引張クリープ試験は90 および初期応力25MPaで実施した。伸び計を使用して、試料の引張ひずみを測定した。すべての試料が引張ひずみ約10%まで変形した。

【0141】

表10において、C-12、C-13、およびC-14は比較例であり、Ex-8およびEx-9は本明細書に記載のPOM組成物の実施例である。表10から、低酸IA2.5重量%を有する実施例8は、高分子量POMを有するが、IAは含まず、窒化ホウ素SP-30.1重量%およびアラントイン0.05重量%を有するPOM組成物であるC-14と比較して、クリープひずみ5%までの時間として本明細書で報告される、クリープ抵抗の208%の増加を示したことが分かる。具体的な結果は：720秒(C-14)に対して2220秒(Ex-8)であった。低IA5重量%を有する実施例9は、C-14と比較して劇的なクリープ抵抗の300%の増加を示した。重要なことには、おそらく窒化ホウ素およびアラントインを添加したため、C-14は、試験された3つの比較例の中で最も高いクリープ抵抗を有する比較例であった。したがって、実施例Ex-8およびEx-9をC-14と比較すると、クリープ抵抗の最も小さな向上が例証される。

40

【0142】

適切には、C-12に対してEx-8のクリープひずみ5%までの時間を比較すると、1750%の増加、つまり120~2220秒の増加が示される。C-12に対してEx-9は、クリープ5%までの時間の2450%の増加、つまり120~3060秒の増加を示す。

50

【0143】

同様に、C-13とEx-8およびEx-9のクリープひずみ5%までの時間の比較において、すばらしい結果が達成された。C-13は、105のHDTを有すると報告されているUltraform(登録商標)3320を2重量%含み、C-12と比較してそのクリープ抵抗を高めている可能性がある。Ex-8は、240~2220秒の増加、825%の増加を有した。Ex-9は、240~3060秒の増加、1175%の増加を有した。

【0144】

クリープ抵抗は、クリープひずみ7%までの時間として測定することもできる。クリープ抵抗の測定値を用いる場合、C-12に対するEx-8およびEx-9の向上はそれぞれ、1463%および2000%である。C-13に対するEx-8およびEx-9のクリープひずみ7%までの時間の増加はそれぞれ、681%および950%である。C-14に対してEx-8およびEx-9のクリープひずみ7%までの時間の増加はそれぞれ、191%および291%である。

【0145】

【表11】

表 10

例	C-12	C-13	C-14	Ex-8	Ex-9
組成(重量パーセント)					
Delrin® 100 Fluff	99.375	97.375	99.225	96.875	94.375
MAP 1070	0.475	0.475	0.475	0.475	0.475
Irganox® 1098	0.150	0.15	0.15	0.15	0.15
Ultraform® E3320		2.000			
窒化ホウ素 SP-3			0.1		
アラントイン			0.05		
IA-LA			0	2.5	5
合計	100.00	100.0	100.0	100.0	100.0
クリープひずみ 5% までの時間					
[秒]					
ISO 899-1	120	240	720	2220	3060
クリープひずみ 7% までの時間					
[秒]					
ISO 899-1	480	960	2580	7500	10080
HDT [°C]					
ISO 75-1/-2 [1.8 MPa]	93	99	100	120	121

10

20

30

40

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US 12/63921
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC(8) - C08F 22/40 (2012.01) USPC - 526/262 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) USPC - 526/262 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched USPC - 526/262; 525/329.9, 525/366, 525/330.2 (see search terms below) Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) *** Databases: WEST; Patbase; Google *** Search Terms Used: Fan, Ratnagin, thermoplastic, imidized acrylic polymer, polyglutarimide, polyacrylic acid imides, polyoxymethylene, Formagene, Marvosan, Metaformaldehyde, Paraformaldehyde, Triformol, Trioxan, Trioxane, Trioxymethylen, Trioxymethylene, monomethylamine, cyclic imide,		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X - Y	US 2004/0228971 A1 (Scaramuzziono et al.) 18 November 2004 (18.11.2004), especially para [0004], [0016], [0034], [0044], [0063]-[0064], [0067].	1-2, 9 and 11 ----- 3 and 10
Y	US 5,318,813 A (Flexman) 07 June 1994 (07.06.1994), especially col 4, ln 20-22; col 17, ln 63-64; col 18, ln 1-30	3 and 10
P/X	US 2012/0088882 A1 (FAN) 12 April 2012 (12.04.2012), entire document	1-3 and 9-11
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/>		
* 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 27 December 2012 (27.12.2012)		Date of mailing of the international search report 17 JAN 2013
Name and mailing address of the ISA/US Mail Stop PCT, Attn: ISA/US, Commissioner for Patents P.O. Box 1450, Alexandria, Virginia 22313-1450 Facsimile No. 571-273-3201		Authorized officer: Lee W. Young PCT Helpdesk: 571-272-4300 PCT OSP: 571-272-7774

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US 12/63921

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. Claims Nos.: 4-8 and 12-15
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

- Remark on Protest**
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC

(72)発明者 ラマバードラ ラトナギリ

アメリカ合衆国 19810 デラウェア州 ウィルミントン ワインウッド ロード 2301

Fターム(参考) 4J002 BG042 BG052 BG062 BG122 CB001 EJ066 GC00 GN00 GQ00 GT00

4J100 AA02Q AB02Q AE03Q AG04Q AL03P AM02Q AS02Q DA42 HA45 HC43

HE17 JA28 JA43 JA57