

(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2012-533642
(P2012-533642A)

(43) 公表日 平成24年12月27日(2012.12.27)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
CO8J 3/20 (2006.01)	CO8J 3/20 CESZ	4FO7O
CO8L 67/00 (2006.01)	CO8J 3/20 CFC	4J002
CO8L 63/00 (2006.01)	CO8J 3/20 CFD	
CO8L 51/00 (2006.01)	CO8L 67/00	
	CO8L 63/00	A

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 20 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2012-520072 (P2012-520072)	(71) 出願人	505005522 アルケマ フランス フランス国エフ92700コロンブ、リュ ・デスティエンヌ・ドルブ、420
(86) (22) 出願日	平成22年7月13日 (2010.7.13)	(74) 代理人	100092277 弁理士 越場 隆
(85) 翻訳文提出日	平成24年3月6日 (2012.3.6)	(74) 代理人	100155446 弁理士 越場 洋
(86) 國際出願番号	PCT/FR2010/051473	(72) 発明者	キネベシュ、セバスチアン フランス国 27300 ベルネー リュ アルベール パリゾ 8
(87) 國際公開番号	W02011/007093	(72) 発明者	コルツエンコ、アレクサンドル フランス国 64000 アヴニュ ジェ ネラル ドゥ ゴール 44
(87) 國際公開日	平成23年1月20日 (2011.1.20)		
(31) 優先権主張番号	0954956		
(32) 優先日	平成21年7月17日 (2009.7.17)		
(33) 優先権主張国	フランス (FR)		
(31) 優先権主張番号	1051020		
(32) 優先日	平成22年2月15日 (2010.2.15)		
(33) 優先権主張国	フランス (FR)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 改良された衝撃特性を有するポリエステル組成物の製造方法

(57) 【要約】

【課題】ポリエステル樹脂(c)と、-オレフィンとエポキシ官能基を有する不飽和エチレンモノマーとのコポリマー(a)とコア-シェル化合物(b)との混合物とを含む熱可塑性組成物の製造方法。

【解決手段】本発明製造方法は、コポリマー(a)が溶融状態である温度かつ60~180の最高温度で(a)と(b)の混合物を押出しで製造する第1段階と、第1段階で製造した(a)と(b)の混合物をポリエステル樹脂(c)と一緒に押出すか、混合して熱可塑性組成物を製造する第2段階とを有する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記(1)と(2)：

(1) ポリエステル樹脂(c)、

(2) (a) -オレフィンとエポキシ官能基を有する不飽和エチレンモノマーとのコポリマーと(b)コア-シェル化合物の混合物、

を含む熱可塑性組成物の製造方法において、

下記段階を含むことを特徴とする方法：

コポリマー(a)が溶融する温度かつ60～180の最高温度で(a)と(b)の混合物を押し出す第1段階；

第1段階で得られた(a)と(b)の混合物をポリエステル樹脂(c)と一緒に押出されか、混合して熱可塑性組成物を製造する第2段階。

【請求項 2】

(a)と(b)の混合物を製造する第1段階を、最高温度が70～140になるように実施する請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

(a)と(b)の混合物を製造する第1段階を一軸押出機で実施する請求項1または2に記載の方法。

【請求項 4】

(a)と(b)の混合物を製造する第1段階の滞留時間を10～300秒にする請求項1～3のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 5】

ポリエステル樹脂(c)との混合物を製造する第2段階を、混合物温度が180～320になるように実施する請求項1～4のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 6】

(a)/(b)比を1/9～9/1にする請求項1～5のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 7】

(a)/(b)比を1/4～1.5/1にする請求項1～6のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 8】

組成物が、組成物の全質量に対して20～99質量%のポリエステル樹脂(c)と、1～80質量%の(a)と(b)の混合物とを含む請求項1～7のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 9】

ポリエステル樹脂(c)を、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリブチレンテレフタレート(PBT)およびエチレングリコールとシクロヘキサンジメタノールとテレフタル酸とのコポリエステル(PEG)の中から選択する請求項1～8のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 10】

ポリエステル樹脂(c)を、ポリヒドロキシアルカノエート(PHA)およびポリ乳酸(PLA)の中から選択する請求項1～9のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 11】

樹脂(c)のポリエステルの一部をポリカーボネートで置換する請求項1～10のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 12】

衝撃改質剤を製造する段階の前に、コポリマー(a)と化合物(b)とを低温で予混合する請求項1～11のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 13】

コア-シェル化合物(b)のシェル部分が重合した状態で下記(1)～(3)を含む請求項1～12のいずれか一項に記載の方法：

10

20

30

40

50

- (1) アルキル鎖が1～12、好ましくは1～4の炭素原子を含むアルキルメタクリレート、および/または、
 (2) 6～12の炭素原子を含む芳香族ビニル有機化合物、例えばスチレン、および/または
 (3) アクリロニトリル、
 (このシェル部分は架橋していてもよい)

【請求項14】

コア-シェル化合物(b)のコア部分が重合した状態で下記(1)または(2)を含む請求項1～13のいずれか一項に記載の方法：

- (1) 4～12、好ましくは4～8の炭素原子を含む共役ジエン、または、
 (2) アルキル鎖が1～12、好ましくは1～8の炭素原子を含むアルキルアクリレート。

【請求項15】

コア-シェル化合物(b)を下記(1)～(3)の中から選択する請求項1～14のいずれか一項に記載の方法：

- (1) ブタジエンを含むコアと、メチルメタクリレートまたはメチルメタクリレートとスチレンとの混合物を含むシェルとを有する化合物、
 (2) 2-エチルヘキシリルアクリレートを含むコアと、メチルメタクリレートまたはメチルメタクリレートとスチレンとの混合物を含むシェルとを有する化合物、
 (3) ブタジエンを含むコアと、アクリロニトリルとスチレンとの混合物を含むシェルとを有する化合物。

【請求項16】

シェルの質量とコアの質量との比が1：1～20：1である請求項1～15のいずれか一項に記載の方法。

【請求項17】

エポキシ官能基を有する不飽和エチレンモノマーがグリシジルメタクリレートである請求項1～16のいずれか一項に記載の方法。

【請求項18】

コポリマー(a)をエチレンとグリシジルメタクリレートとのコポリマーおよびエチレンとアルキル(メタ)アクリレートとグリシジルメタクリレートとのコポリマーの中から選択する請求項1～17のいずれか一項に記載の方法。

【請求項19】

請求項1～18のいずれか一項に記載の方法によって得られる組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、改良された衝撃特性を有するポリエステル組成物の製造方法に関するものである。本発明はさらに、上記方法で得られる新規なポリエステル組成物に関するものである。

【背景技術】

【0002】

ポリエステルは、包装材料、電気またはエレクトロニクスの分野で使用できる優れた寸法安定性、耐熱性または耐薬品性を有する。しかし、変形加工操作時にポリエステルの分子量が低下し、それによって、衝撃特性が低下することがある。

【0003】

衝撃特性を高くするためにエチレンと不飽和エポキシドのコポリマーのような衝撃改質剤が使用できる。例えば特許文献1(欧州特許第E P 9 6 3 4 1 2号公報)には特定のメルトフローインデックスを有するエチレンと不飽和エポキシドのコポリマーを含むポリエステルを用いた射出部品が開示されている。この部品は押出が容易な粘度を有する組成物から作られる。

10

20

30

40

50

【0004】

特許文献2（米国特許第5 854 346号明細書）にはエチレンと不飽和エポキシドのコポリマーと、コア-シェル衝撃改質剤とを含む芳香族ポリエステル組成物が開示されている。この特許に記載の方法では各成分がポリエステル中へ別々に導入されている。

【0005】

上記組成物は改良された衝撃特性を有するが、衝撃特性が不十分な場合がある。さらに、押出または射出用のポリエステル組成物は加工が容易な粘度特性を有する必要がある。また、コア-シェル化合物は微粉状であるため、プロセス条件によってはコア-シェル化合物が凝集するので、ポリエステル中への直接使用は実際には不可能である。

【0006】

さらに、上記組成物は高温すなわち180℃以上の温度で製造されるので、高温用の機器、例えば押出機を用い、一般に加工装置と接触しているホッパを介して各成分を連続的に供給する。しかし、供給ホッパが加工装置と接触していると、熱が押出機からホッパへ伝達されて、ホッパ中に存在する各種成分の温度が上昇する。その結果、上記のエチレンと不飽和エポキシドのコポリマーは粘着性になり、押出機の供給口が詰まることになる。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】欧州特許第E P 963412号公報

20

【特許文献2】米国特許第5 854 346号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

従って、上述の問題の少なくとも一つを解決できる方法を見出す必要がある。これがまさに本発明の目的である。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明の対象は、

ポリエステル樹脂(c)と、

-オレフィンとエポキシ官能基を有する不飽和エチレンモノマーとのコポリマー(a)と、

30

コア-シェル化合物(b)と、

を含む熱可塑性組成物の製造方法において、

下記段階から成ることを特徴とする方法にある：

コポリマー(a)が溶融する温度かつ60～180℃の最高温度で、(a)と(b)を含む混合物を押出で製造する第1段階と、

第1段階で得られた(a)と(b)の混合物をポリエステル樹脂(c)と一緒に押出されか、混合して熱可塑性組成物を製造する第2段階。

【発明の効果】

【0010】

本発明方法によって、ポリエステル組成物の衝撃挙動は上記第1混合段階を実施しない従来法の組成物と比較して驚くほど改良される。さらに、得られるポリエステル組成物の粘度が下がるためポリエステル組成物の変形加工、例えば射出による変形加工が容易になる。コポリマー(a)および/またはコア-シェル化合物(b)をポリエステル中へ直接導入した場合に生じる実施上の問題も解決される。

40

【発明を実施するための形態】

【0011】

本発明の別の対象は本発明方法および以下に示す本発明の実施形態で得られる組成物にある。下記実施形態は単独または互いに組み合わせて実施できる。

【0012】

50

第1段階の(a)と(b)の混合物を製造する段階は最高温度が70～140になるように実施するのが有利である。

【0013】

本発明の一実施例では、第1段階での(a)と(b)の混合物の製造段階を、共回転二軸押出機または逆回転二軸押出機またはコニーダまたはインターナルミキサまたは一軸押出機、好ましくは一軸押出機で、溶融状態で混合して実施する。(a)と(b)の混合物の製造段階は、溶融状態の混合を含めて、本明細書では全て「押出」とみなされる。

【0014】

第1段階の(a)と(b)の混合物の滞留時間は10～300秒であるのが好ましい。

【0015】

ポリエステル樹脂(c)との混合物を製造する第2段階は、混合物の温度が180～320になるように実施できる。この第2段階は、共回転二軸押出機または逆回転二軸押出機またはコニーダまたはインターナルミキサまたは一軸押出機、好ましくは共回転二軸押出機で、溶融状態で混合して実施する。

【0016】

(a)/(b)比は1/9～9/1、好ましくは1/4～1.5/1にするのが有利である。

【0017】

組成物は、組成物の全質量に対して20～99質量%、例えば50～97質量%のポリエステル樹脂(c)と、1～80質量%、例えば3～50質量%の(a)と(b)の混合物とを含むことができる。

【0018】

ポリエステル樹脂(c)は、本発明の第1変形例では、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリブチレンテレフタレート(PBT)およびエチレングリコールとシクロヘキサンジメタノールとテレフタル酸(PEG)とのコポリエステルの中から選択できる。

【0019】

ポリエステル樹脂(c)は、本発明の第2変形例では、ポリヒドロキシアルカノエート(PHA)およびポリ乳酸(PLA)の中から選択できる。

【0020】

本発明の一実施例では、樹脂(c)のポリエステルの一部をポリカーボネートで置換する。この実施形態では、「ポリエステル樹脂(c)」とはポリカーボネートとポリエスルとの混合物を意味する。

【0021】

混合物(a+b)を製造する段階の前に、コポリマー(a)と化合物(b)とを低温予混合できる。

【0022】

コア-シェル化合物(b)のシェル部分は重合状態で下記を含むことができる：

(1)アルキル鎖が1～12、好ましくは1～4の炭素原子を含むアルキルメタクリレート、および/または、

(2)6～12の炭素原子を含む芳香族ビニル有機化合物、例えばスチレン、および/または

(3)アクリロニトリル、

(このシェル部分は架橋されていてもよい)

【0023】

コア-シェル化合物(b)のコア部分は重合された状態で下記を含むことができる：

(1)4～12、好ましくは4～8の炭素原子を含む共役ジエン、または、

(2)アルキル鎖が1～12、好ましくは1～8の炭素原子を含むアルキルアクリレート。

【0024】

10

20

30

40

50

コア - シェル化合物 (b) は下記の中から選択するのが有利である :

- (1) ブタジエンを含むコアと、メチルメタクリレートまたはメチルメタクリレートとスチレンとの混合物を含むシェルとを有する化合物、
- (2) 2 - エチルヘキシルアクリレートを含むコアと、メチルメタクリレートまたはメチルメタクリレートとスチレンとの混合物を含むシェルとを有する化合物、
- (3) ブタジエンを含むコアと、アクリロニトリルとスチレンとの混合物を含むシェルとを有する化合物。

【0025】

本発明の一実施形態では、化合物 (b) はブタジエンを含むコアと、メチルメタクリレートまたはメチルメタクリレートとスチレンとの混合物を含むシェルとを有し、ポリエステル樹脂 (c) は PBT を含む。

本発明の別の実施形態では、化合物 (b) は 2 - エチルヘキシルアクリレートを含むコアと、メチルメタクリレートまたはメチルメタクリレートとスチレンとの混合物を含むシェルとを有し、ポリエステル樹脂 (c) は PLA を含む。

【0026】

シェルの質量とコアの質量との比は例えば 1 : 1 ~ 20 : 1 である。

【0027】

エポキシ官能基を有する不飽和エチレンモノマーはグリシジルメタクリレートであるのが好ましい。

コポリマー (a) はエチレンとグリシジルメタクリレートとのコポリマーおよびエチレンとアルキル (メタ) アクリレートとグリシジルメタクリレートとのコポリマーの中から選択するのが有利である。

【0028】

本発明のさらに別の対象は本発明方法によって得られる組成物にある。

本発明方法で得られる熱可塑性組成物は、コア - シェルタイプのエラストマー化合物およびエポキシ官能基を有するエチレンモノマーを含むオレフィンコポリマーを含むポリヒドロキシアルカン (PHA) 酸組成物で構成できる。

【0029】

熱可塑性組成物のその他の有利な特徴 (任意) は以下の通り :

(1) エポキシ官能基を有するエチレンモノマーがグリシジル (メタ) アクリレートである、

(2) オレフィンコポリマーが、アルキル鎖が 1 ~ 30 の炭素原子を含む、エチレンと、グリシジルメタクリレートと、任意成分のアルキル (メタ) アクリレートとのコポリマーである、

(3) 熱可塑性組成物が、エポキシ官能基を有するエチレンモノマーを含むオレフィンコポリマー以外の追加のオレフィンポリマーをさらに含む。この追加のオレフィンポリマーがエチレンとアルキル (メタ) アクリレートとのコポリマー、エチレンと酸またはアイオノマーのビニルエステルとのコポリマー、好ましくはエチレンとアルキル鎖が 1 ~ 20 のアルキルアクリレート、例えばメチルアクリレート、エチレンアクリレートまたは n - ブチルアクリレートとのコポリマーである、

(4) コア - シェル化合物のコアのポリマーはガラス遷移温度が 20 以下で、シェルのポリマーはガラス遷移温度が 20 以上である、

(5) コアの量がコア - シェル化合物の全質量の 60 ~ 95 % である、

(6) コア - シェル化合物の寸法が 50 ~ 600 nm (ナノメートル) である、

(7) PHA がポリ乳酸 (PLA) およびポリグリコール酸 (PGA) の中から選択される。

【0030】

本発明方法で得られた熱可塑性組成物を用いることで部品または物品、例えば包装材料の全部または一部を製造できる。この部品 / 物品は例えば射出、プレスまたはカレンダリングによって組成物を形成する段階で製造し、必要に応じてアニーリング段階を実施する

10

20

30

40

50

。

【0031】

本発明の対象は、-オレフィンとエポキシ官能基を有する不飽和エチレンモノマーとのコポリマー(a)と、コア-シェル化合物(b)と、ポリエステル樹脂(c)とを含む熱可塑性組成物の製造方法にある。

【0032】

コポリマー(a)

コポリマー(a)はその全質量に対して 99.9 ~ 40 質量%、有利には 83.5 ~ 55 質量% の - オレフィンを含むことができる。

コポリマー(a)はその全質量に対して 0.1 ~ 15 質量%、有利には 1.5 ~ 10 質量% のエポキシ官能基を有する不飽和エチレンモノマーを含むことができる。 10

本発明の一実施形態では、コポリマー(a)は - オレフィン以外にエポキシ官能基を有する不飽和エチレンモノマーを含む。コポリマー(a)はこのモノマーをコポリマー(a)の全質量に対して 0 ~ 45 質量%、有利には 15 ~ 35 質量% 含むことができる。

【0033】

本発明では、成分(a)および(b)中に存在する各種モノマーの量は ISO 規格 8985 を用いた赤外線分光法で測定できる。

- オレフィンの例としては 2 ~ 6 の炭素原子を含む - オレフィン、例えばエチレンまたはプロピレンが挙げられる。 - オレフィンとしてはエチレンが好ましい。

【0034】

エポキシ官能基を有する不飽和エチレンモノマーの例としては下記のものが挙げられる：脂肪族グリシジルエステルおよびエーテル、例えばアリルグリシジルエーテル、ビニルグリシジルエーテル、グリシジルマレートおよびイタコネート、グリシジル(メタ)アクリレートおよび脂環式グリシジルエステルおよびエーテル、例えば 2 - シクロヘキセン - 1 - グリシジルエーテル、シクロヘキセン - 4 , 5 - ジグリシジルカルボキシレート、シクロヘキセン - 4 - グリシジルカルボキシレート、5 - ノルボルネン - 2 - メチル - 2 - グリシジルカルボキシレートおよびエンドシス - ビシクロ - (2 . 2 . 1) - 5 - ヘプテン - 2 , 3 - ジグリシジルジカルボキシレート。

【0035】

エポキシ官能基を有する不飽和エチレンモノマーはグリシジルメタクリレートであるのが好ましい。 - オレフィン以外でエポキシ官能基を有していない不飽和エチレンモノマーは、24 以下の炭素原子を含むことができる。このモノマーの例としては飽和カルボン酸ビニルエステル、例えば酢酸ビニル、ジエンおよびアルキルアクリレートまたはアルキルメタクリレートが挙げられる。後者は本明細書ではアルキル(メタ)アクリレートという用語でまとめられる。

【0036】

- オレフィン以外でエポキシ官能基を有しない不飽和エチレンモノマーはアルキル(メタ)アクリレートであるのが有利である。アルキル鎖が 1 ~ 12 、有利には 1 ~ 6 、さらには 1 ~ 4 の炭素原子を含むものが好ましい。アルキル(メタ)アクリレートは n - プチルアクリレート、イソブチルアクリレート、2 - エチルヘキシルアクリレート、エチルアクリレートおよびメチルアクリレートであるのが有利である。アルキル(メタ)アクリレートは n - プチルアクリレート、エチルアクリレートおよびメチルアクリレートであるのが好ましい。メチルアクリレートであるのが最も好ましい。

【0037】

本発明のコポリマー(a)のメルトフローインデックス(ASTM 規格 D 1238 に従って 190 、 2 . 16 kg で測定)は例えば 1 ~ 500 g / 10 分にすることができる。

【0038】

コポリマー(a)は各種モノマーのラジカル共重合で得られる。通常 200 ~ 2500 バールの圧力で運転する「ラジカル重合」プロセスを使用できる。このプロセスは主とし

10

20

30

40

50

て2つのタイプの反応装置すなわちオートクレーブタイプの反応装置または管状タイプの反応装置を用いて工業的に実施される。この重合プロセスは当業者に周知であり、例えば下記文献に記載のプロセスを使用できる。

【特許文献3】フランス国特許第2 4 9 8 6 0 9号公報

【特許文献4】フランス国特許第2 5 6 9 4 1 1号公報

【特許文献5】フランス国特許第2 5 6 9 4 1 2号公報

【0039】

コア - シェル化合物 (b)

コア - シェル化合物 (b) は一般に $1 \mu\text{m}$ 以下の粒径、有利には $200 \sim 500 \text{ nm}$ の粒径を有するエラストマーコアと少なくとも一つの熱可塑性のシェルとを有する微粉末の形をしている。

【0040】

コアの例としては、イソブレンのホモポリマーまたはブタジエンのホモポリマー、イソブレンと30モル%以下のイソブレン以外のビニルモノマーとのコポリマー、ブタジエンと30モル%以下のブタジエン以外のビニルモノマーとのコポリマーが挙げられる。ビニルモノマーは例えばイソブレン、ブタジエン、スチレン、アルキルスチレン、アクリロニトリルまたはアルキルメタクリレートにすることができる。

【0041】

コアの別のファミリはアルキルアクリレートのホモポリマーおよびアルキルアクリレートと30モル%以下のアルキルアクリレート以外のビニルモノマー、例えばスチレン、アルキルスチレン、アクリロニトリル、ブタジエンまたはイソブレンとのコポリマーで形成される。アクリレートのアルキル鎖は一般に2 ~ 20の炭素原子を含む。アルキルアクリレートはブチルアクリレートまたは2 - エチルヘキシルアクリレートであるのが有利である。

【0042】

コア - シェル化合物 (b) のコアは完全または部分的に架橋されていてもよい。架橋に必要なことはコアの製造時に少なくとも二官能性モノマーを加えることだけであり、そのモノマーはポリオールのポリ(メタ)アクリル酸エステル、例えばブチレンジ(メタ)アクリレートおよびトリメチロールプロパントリメタクリレートの中から選択できる。他の二官能性モノマーの例はジビニルベンゼン、トリビニルベンゼン、ビニルアクリレートおよびビニルメタクリレートである。重合中にコモノマーとして無水不飽和カルボン酸、不飽和カルボン酸および不飽和エポキシドのような官能性不飽和モノマーを導入するか、グラフトによってコアを架橋できる。例としては無水マレイン酸、(メタ)アクリル酸およびグリシジルメタクリレートを挙げることができる。

【0043】

シェルは一般にスチレンのホモポリマー、アルキルスチレンのホモポリマーまたはアルキルメタクリレート、例えばメチルメタクリレートのホモポリマーで構成される。シェルはさらに、少なくとも70モル%のこれらのモノマーの一つと、30モル%以下のその他の上記モノマーの中から選択される少なくとも一つの別のコモノマーとのコポリマー、酢酸ビニルおよびアクリロニトリルで構成される。スチレンを含むシェルを有するコア - シェル化合物 (b) またはメチルメタクリレートを含むシェルを有するコア - シェル化合物 (b) を用いるのが好ましい。

【0044】

化合物 (b) は2つ以上のシェルを含むことができる。

コポリマー (b) とその製造方法の例は下記特許文献に記載されている：

【特許文献6】米国特許第US 4 180 494号明細書

【特許文献7】米国特許第US 3 808 180号明細書

【特許文献8】米国特許第US 4 096 202号明細書

【特許文献9】米国特許第US 4 260 693号明細書

【特許文献10】米国特許第US 3 287 443号明細書

10

20

30

40

50

【特許文献 11】米国特許第US 3 657 391号明細書

【特許文献 12】米国特許第US 4 299 928号明細書

【特許文献 13】米国特許第US 3 985 704号明細書

【0045】

好ましい化合物 (b) として、コア - シェル化合物 (b) は下記の中から選択される：
(1) ブタジエンを含むコアと、モル比 (M) / (S) が 2.33 以上であるのが好ましいメチルメタクリレートまたはメチルメタクリレート (M) とスチレン (S) との混合物を含むシェルとを有する化合物、

(2) アルキルアクリレート、好ましくは 2 - エチルヘキシルアクリレートおよび n - ブチルアクリレートの中から選択されるアルキルアクリレートを含むコアと、メチルメタクリレートまたはモル比 (M) / (S) が 2.33 以上であるメチルメタクリレートとスチレンとの混合物を含むシェルとを有する化合物、

(3) ブタジエンを含むコアと、モル比 (A) / (S) が 2.33 以上であるのが好ましいアクリロニトリル (A) とスチレンとの混合物を含むシェルとを有する化合物。

【0046】

コアは化合物 (b) の 60 ~ 90 質量 %、シェルは 40 ~ 10 質量 % にするのが有利である。

重合中にコモノマーとして無水不飽和カルボン酸、不飽和カルボン酸および不飽和エポキシドのような官能性不飽和モノマーを導入するか、グラフトしてシェルを官能化することもできる。例としては無水マレイン酸、(メタ)アクリル酸、グリシジルメタクリレートが挙げられる。

【0047】

ポリエステル樹脂 (c)

ポリエステル樹脂 (c) はエステルタイプの反復単位を含むポリマーを意味する。このポリマーは、グリコールとジカルボン酸またはその誘導体との縮合反応またはヒドロキシ酸またはその誘導体、例えばそのダイマーの反応で得られる飽和生成物である。

このポリマーは、8 ~ 14 の炭素原子を含む芳香族ジカルボン酸と、式 $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ (ここで、n は 2 ~ 10 の整数であるのが好ましい) の少なくとも一つの脂肪族環式または脂環式グリコールとの縮合生成物を含むことができる。

【0048】

ポリエステルは複数の二酸および / または複数のグリコールから合成できるので、以降、コポリエステルとよぶ。

50 モル % 以下の芳香族ジカルボン酸を、少なくとも一つの別の芳香族ジカルボン酸によって置換でき、および / または、20 モル % 以下の芳香族ジカルボン酸を例えば 2 ~ 12 の炭素原子を含む脂肪族ジカルボン酸によって置換できる。

【0049】

ポリエステルは下記 (1) と (2) から得られるエステルを含むことができる：

(1) 芳香族ジカルボン酸、例えばテレフタル酸、イソフタル酸、重安息香酸、ナフタレンジカルボン酸、4,4'-ジフェニレンジカルボン酸、ビス (p - カルボキシフェニル) メタン酸、エチレンビス (p - 安息香酸)、1,4 - テトラメチレンビス (p - オキシ安息香酸)、エチレンビス (パラ - オキシ安息香酸) および / または 1,3 - トリメチレンビス (p - オキシ安息香酸)；

(2) グリコール、例えばエチレングリコール、1,3 - トリメチレングリコール、1,4 - テトラメチレングリコール、1,6 - ヘキサメチレングリコール、1,3 - プロピレングリコール、1,8 - オクタメチレングリコール、1,10 - デカメチレングリコール、ネオペンチルグリコールおよび / またはシクロヘキサンジメタノール。

【0050】

ポリエステルはポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリ (1,4 - ブチレン) テレフタレート (PBT)、1,4 - シクロヘキシレンジメチレンテレフタレート (PCT)、ポリトリメチレンテレフタレート (PTT) または 1,4 - シクロヘキシレンジメチ

10

20

30

40

50

レンイソフタレートにすることができる。

【0051】

コポリエステルの例としては、ポリエチレン(テレフタレート-*c*o-イソフタレート)、ポリ(1,4-ブチレンテレフタレート-*c*o-イソフタレート)、1,4-シクロヘキシレンジメチレン(テレフタレート-*c*o-イソフタレート)およびエチレングリコールとシクロヘキサンジメタノールとテレフタル酸とのコポリエステル(PETGとして知られる)が挙げられる。

【0052】

ポリエステル樹脂(*c*)は、下記の再生可能な材料を起源とするポリエステルすなわち動植物または非石油化学起源の出発材料から得られるポリエステルを含むまたはこのポリエステルで構成できる：

(1) ポリ乳酸：例えば乳酸のポリマーおよびコポリマー(PLA)またはグリコール酸のポリマーおよびコポリマー(PGA)、または

(2) ポリ(ヒドロキシアルカノエート)ホモポリマーまたはコポリマー(PHA)、すなわち例えばPHBポリ(ヒドロキシブチレート)、PHBV(ヒドロキシブチレート-バレート、例えばポリ(3-ヒドロキシブチレート)-ポリ(3-ヒドロキシバレート)のコポリマー)、PHBHV(ヒドロキシブチレート-ヘキサンオエートのコポリマー)、PHBO(ヒドロキシブチレート-ヘキサンオエートコポリマー)。

【0053】

再生可能な材料起源のポリエステルの中で、PLAはCargill社から商品名Natureworks(登録商標)の製品、Toyota社の商品名Ecoplastic(登録商標)の製品またはMitsui Chemical社の商品名Lacea(登録商標)の製品の中から選択できる。さらに、再生可能資源から得られるポリマーの中で、PHBVはZeneca社の商品名Biopol(登録商標)(例えばBiopol(登録商標)D600G)の製品、Biomer社の製品またはMetabolix社の製品の中から選択できる。

【0054】

ポリエステルはさらに、コポリエーテルエステルにすることもできる。これはポリエスルブロックとポリエーテルブロックとを含むコポリマーである。ポリエーテル単位は、ポリエーテルジオール、例えばポリエチレングリコール(PEG)、ポリプロピレングリコール(PPG)またはポリテトラメチレングリコール(PTMG)、ジカルボン酸単位、例えばテレフタル酸および短鎖延長剤のジオール単位、例えばグリコール(エタンジオール)または1,4-ブタンジオールから得られる。ポリエーテルおよび二酸の配列によってフレキシブルセグメントを形成し、一方で、グリコールまたはブタンジオールおよび二酸の配列によってリジッドセグメントを形成する。

【0055】

種々のポリエステルの混合物を用いることもできる。

PBTまたはPLAは、ポリエステル樹脂(*c*)として本発明方法で使用できるのが有利である。

【0056】

本発明の一実施例では、ポリエステルの一部をポリカーボネートで置換する。この実施形態では、「ポリエステル樹脂(*c*)」とはポリカーボネートとポリエステルとの混合物を意味する。

【0057】

ポリエステル樹脂(*c*)のメルトフローインデックス(250、2.16kg下で測定)は2~100、有利には10~80にすることができる。

【0058】

第1段階：

(a)と(b)の混合物の製造

製造の第1段階は、コポリマー(a)が溶融状態にある温度かつ60~180、好ましくは70~140の最高温度で、(a)と(b)を含む混合物を押出して行う。

10

20

30

40

40

50

コポリマー(a)の融点はISO 11357-03方法でDSCで測定できる。

押出によって実施するこの段階では、混合物は基本的にポリエステル樹脂(c)を全く含まない。押出は材料を連続混合および変形加工する方法である。混合物を押出すには温度調整されたシースとその内部で回転する少なくとも一つのスクリューとを有する機械にコポリマー(a)と化合物(b)とを供給する。このスクリューは顆粒をブレンドし、ダイへ向かって運搬し、熱と剪断の作用で均一な溶融混合物を製造する。ダイによってプラスチック物に所望形状を与える。押出機出口で造粒装置を用いることができる。押出による混合中の滞留時間は10~300秒、好ましくは30~240秒であるのが好ましい。

例えば、二軸押出機または一軸押出機を使用できる。押出には例えば一軸タイプの押出機を用いて低剪断のスクリュープロファイルを用いるのが好ましい。

10

【0059】

第2段階：

熱可塑性組成物の製造

コポリマー(a)、化合物(b)およびポリエステル樹脂(c)を含む熱可塑性組成物の製造は、一軸または二軸押出機、ブレンダーまたはBuss(登録商標)Ko-Kneaderタイプの装置で熱可塑性ポリマーを加工して行う。組成物の最高温度は180~320にすることができ、用いるポリエステルに依存する。

製造の第2段階は二軸または一軸の押出機で実施するのが好ましい。

【0060】

(a)と(b)との混合物は供給ホッパを介して連続的に導入できる。

20

驚くことに、本発明方法を使用すると、良好な衝撃強度特性を有する熱可塑性組成物が得られる。理論に縛られるものではないが、本発明方法による組成物のこの良好な衝撃特性は熱可塑性組成物中への(a)および(b)の良好な分布によって説明できると本発明者は考える。

【0061】

さらに、本発明方法によって微粉末の化合物をポリエステル中で直接使用する時の問題が解決する。さらに、(a)と(b)との混合物はコポリマー(a)単独より粘着性が低いので、加工装置供給口での問題も解決する。

【0062】

本発明熱可塑性組成物は、その特性の一部を改良する添加剤、例えば滑剤、粘着防止剤、酸化防止剤、紫外線安定剤または充填剤をさらに含むことができる。充填剤はガラス纖維、難燃剤、タルクまたはチョークにすることができる。これらの添加剤は製造の第1または第2段階で組成物に添加できる。

30

【実施例】

【0063】

本発明の組成物および構造物を製造するために下記化合物を用いた：

(a) 25重量%のアクリレートと8重量%のグリシジルメタクリレートとを含むエチレン-メチルアクリレート-グリシジルメタクリレートコポリマー(DSC(ISO 11357-03)で測定した融点は65)

(b 1)ブタジエン、メチルメタクリレートおよびスチレンを含むコア-シェル化合物(アルケマ社からClearstrength(登録商標)E920で市販)

(b 2)2-エチルヘキシルアクリレートおよびメチルメタクリレートを含むコア-シェル化合物(アルケマ社からDurastrength(登録商標)D440で市販)

40

ポリエステル(c 1)：ポリブチレンテレフタレート、

ポリエステル(c 2)：ポリ乳酸。

【0064】

本発明の組成物(1)、(2)および比較組成物(1bis)、(2bis)は成分(a)、(b 1)、(b 2)、(c 1)および(c 2)を[表1]に示す比率で含む。

組成物(1)は2段階で調製した：

第1段階で成分(a)および(b 1)を[表1]に示す比率で押出によって混合する。

50

押出は直径が 60 mm で L / D 比が 28 の一軸タイプの押出機で実施する。混合物の最高温度は 133 である。

第2段階で、得られた混合物を [表1] に示す比率でポリエステル (c1) と一緒に押し出す。

【0065】

組成物 (1bis) も2段階で調製した：

第1段階で成分 (a) および (b1) を [表1] に示す比率で押出によって混合する。押出は組成物 (1) の場合と同じ押出機で実施するが、ここでは最高混合物温度を 198 にする。

第2段階では、得られた混合物を [表1] に示す比率でポリエステル (c1) と一緒に押し出す。 10

【0066】

組成物 (1) および (1bis) と同じ成分を同じ比率で含む組成物 (1ter) を、組成物 (1) および (1bis) の製造の第2段階と同じ条件下で成分 (a)、(b1) および (c1) を混合して一段階で調製した。

組成物 (2) も2段階で調製した：

第1段階で成分 (a) および (b2) を [表1] に示す比率で混合する。混合は組成物 (1) の混合の第1段階と同じ押出条件下で押出して実施する。最高混合物温度は 105 である。

第2段階では、得られた混合物を [表1] に示す比率でポリエステル (c2) と一緒に押し出す。 20

【0067】

組成物 (2bis) は2段階で調製した。第1段階で成分 (a) および (b2) を [表1] に示す比率で混合する。混合は組成物 (1bis) の混合の第1段階と同じ条件下で押し出して実施する。最高混合物温度は 175 である。

第2段階では、得られた混合物を [表1] に示す比率でポリエステル (c2) と一緒に押し出す。 20

【0068】

組成物 (2ter) も同様に2段階で調製した。第1段階で成分 (a) および (b2) を [表1] に示す比率で混合する。混合は最高混合物温度が 72 になるような条件下で押し出して実施する。 30

第2段階では、得られた混合物を [表1] に示す比率でポリエステル (c2) と一緒に押し出す。

組成物 (2)、(2bis) および (2ter) と同じ成分を同じ比率で含む組成物 (2qua) を、組成物 (2)、(2bis) および (2ter) の製造の第2段階と同じ押出条件下で成分 (a)、(b2) および (c2) を混合して一段階で調製した。

【0069】

「シャルピーノッチ付き衝撃」特性は ISO 規格 179 : 2000 に従って測定した。シャルピー衝撃値が高ければ高いほど衝撃強度は良い。この特性は室温 (23) および低温条件下 (-20 または -40) で測定した。得られた値は [表1] にまとめた。 40

【0070】

【表1】

組成物	第1段階の混合物の最高温度(°C)	質量 % (a)+(b)/ (a)+(b)+(c)	質量比 (a)/(b)	シャルピー衝撃 23°C	シャルピー衝撃 -20°C	シャルピー衝撃 -40°C
(1)	133	20%	(3)/(7)	93	75	測定せず
(1bis)	198	20%	(3)/(7)	43	12	測定せず
(1ter)	適用せず	20%	(3)/(7)	86	44	測定せず
(2)	105	15%	(1)/(1)	63	測定せず	6
(2bis)	175	15%	(1)/(1)	47	測定せず	5
(2ter)	72	1.5%	(1)/(1)	59	測定せず	6
(2qua)	適用せず	15%	(1)/(1)	32	測定せず	4

【0071】

本発明方法で製造した組成物は従来法を用いて得られたものと比較して改良された衝撃特性を有する。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No PCT/FR2010/051473															
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. B29B7/38 C08L67/02 ADD.																	
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) B29B C08L																	
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched																	
Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data																	
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Category*</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align: center; padding: 2px;">X</td> <td style="text-align: left; padding: 2px;">EP 1 104 784 A1 (ATOFINA [FR]) 6 June 2001 (2001-06-06) page 3, paragraph 14 page 7, paragraph 37 claims 1,9</td> <td style="text-align: center; padding: 2px;">1-19</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; padding: 2px;">X</td> <td style="text-align: left; padding: 2px;">EP 1 104 785 A1 (ATOFINA [FR]) 6 June 2001 (2001-06-06) page 3, paragraph 14 page 7, paragraph 41 claims 1,10</td> <td style="text-align: center; padding: 2px;">1-19</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; padding: 2px;">X</td> <td style="text-align: left; padding: 2px;">WO 01/38437 A1 (ATOFINA [FR]; LACROIX CHRISTOPHE [FR]; BOUILLOUX ALAIN [FR]; GRANEL CL) 31 May 2001 (2001-05-31) claims 1,2 page 13, line 20 - line 22</td> <td style="text-align: center; padding: 2px;">1-19</td> </tr> <tr> <td></td> <td style="text-align: center; padding: 2px;">-/-</td> <td></td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	EP 1 104 784 A1 (ATOFINA [FR]) 6 June 2001 (2001-06-06) page 3, paragraph 14 page 7, paragraph 37 claims 1,9	1-19	X	EP 1 104 785 A1 (ATOFINA [FR]) 6 June 2001 (2001-06-06) page 3, paragraph 14 page 7, paragraph 41 claims 1,10	1-19	X	WO 01/38437 A1 (ATOFINA [FR]; LACROIX CHRISTOPHE [FR]; BOUILLOUX ALAIN [FR]; GRANEL CL) 31 May 2001 (2001-05-31) claims 1,2 page 13, line 20 - line 22	1-19		-/-	
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.															
X	EP 1 104 784 A1 (ATOFINA [FR]) 6 June 2001 (2001-06-06) page 3, paragraph 14 page 7, paragraph 37 claims 1,9	1-19															
X	EP 1 104 785 A1 (ATOFINA [FR]) 6 June 2001 (2001-06-06) page 3, paragraph 14 page 7, paragraph 41 claims 1,10	1-19															
X	WO 01/38437 A1 (ATOFINA [FR]; LACROIX CHRISTOPHE [FR]; BOUILLOUX ALAIN [FR]; GRANEL CL) 31 May 2001 (2001-05-31) claims 1,2 page 13, line 20 - line 22	1-19															
	-/-																
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		<input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.															
* Special categories of cited documents: 'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance 'E' earlier 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																	
Date of the actual completion of the International search		Date of mailing of the international search report															
20 December 2010		28/12/2010															
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2230 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Mill, Sibe1															

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2010/051473

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 491 985 A1 (GEN ELECTRIC [US]) 1 July 1992 (1992-07-01) claims 1,11 -----	1-19
A	WO 99/33917 A1 (ATOCHIM-ELF SA [FR]; PERRET PATRICE [FR]; KOMORNICKI JACQUES [FR]; MIY) 8 July 1999 (1999-07-08) cited in the application * abstract -----	1-19
A	US 5 854 346 A (MEYER JEAN-PHILIPPE GAETAN [FR] ET AL) 29 December 1998 (1998-12-29) cited in the application column 3, line 14 - line 15 claim 1 -----	1-19

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/FR2010/051473

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
EP 1104784	A1	06-06-2001	CA FR JP US	2325784 A1 2801598 A1 2001181484 A 6809151 B1	26-05-2001 01-06-2001 03-07-2001 26-10-2004
EP 1104785	A1	06-06-2001	CA FR JP US	2325785 A1 2801597 A1 2001181485 A 7119152 B1	26-05-2001 01-06-2001 03-07-2001 10-10-2006
WO 0138437	A1	31-05-2001	AT AU BR CA CN DE EP ES FR JP US	316118 T 4610801 A 0015828 A 2392392 A1 1399663 A 60025652 T2 1252234 A1 2256089 T3 2801596 A1 2003514974 T 7022768 B1	15-02-2006 04-06-2001 30-07-2002 31-05-2001 26-02-2003 30-11-2006 30-10-2002 16-07-2006 01-06-2001 22-04-2003 04-04-2006
EP 0491985	A1	01-07-1992	AU AU DE DE ES JP JP WO	661499 B2 2237192 A 69033599 D1 69033599 T2 2148138 T3 2971136 B2 6505301 T 9325618 A1	27-07-1995 04-01-1994 07-09-2000 11-01-2001 16-10-2000 02-11-1999 16-06-1994 23-12-1993
WO 9933917	A1	08-07-1999	AT AU CA CN DE DE EP ES JP US	269882 T 1971599 A 2282688 A1 1248991 A 69824700 D1 69824700 T2 0963412 A1 2224458 T3 2001514699 T 6476145 B1	15-07-2004 19-07-1999 08-07-1999 29-03-2000 29-07-2004 30-06-2005 15-12-1999 01-03-2005 11-09-2001 05-11-2002
US 5854346	A	29-12-1998	US	5652306 A	29-07-1997

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR2010/051473

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. B29B7/38 C08L67/02
ADD.

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
B29B C08L

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 1 104 784 A1 (ATOFINA [FR]) 6 juin 2001 (2001-06-06) page 3, alinéa 14 page 7, alinéa 37 revendications 1,9	1-19
X	EP 1 104 785 A1 (ATOFINA [FR]) 6 juin 2001 (2001-06-06) page 3, alinéa 14 page 7, alinéa 41 revendications 1,10	1-19
X	WO 01/38437 A1 (ATOFINA [FR]; LACROIX CHRISTOPHE [FR]; BOUILLOUX ALAIN [FR]; GRANEL CL) 31 mai 2001 (2001-05-31) revendications 1,2 page 13, ligne 20 - ligne 22	1-19
		-/-

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

A document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

E document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

L document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

O document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

P document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

T document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

X document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

Y document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

& document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
20 décembre 2010	28/12/2010
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5016 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3018	Fonctionnaire autorisé Mills, Sibei

Formulaire PCT/ISA210 (deuxième feuille) (avril 2006)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR2010/051473

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents.	no. des revendications visées
A	EP 0 491 985 A1 (GEN ELECTRIC [US]) 1 juillet 1992 (1992-07-01) revendications 1,11 -----	1-19
A	WO 99/33917 A1 (ATOCHEM ELF SA [FR]; PERRET PATRICE [FR]; KOMORNICKI JACQUES [FR]; MIY) 8 juillet 1999 (1999-07-08) cité dans la demande * abrégé -----	1-19
A	US 5 854 346 A (MEYER JEAN-PHILIPPE GAETAN [FR] ET AL) 29 décembre 1998 (1998-12-29) cité dans la demande colonne 3, ligne 14 – ligne 15 revendication 1 -----	1-19

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°
PCT/FR2010/051473

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication		Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
EP 1104784	A1	06-06-2001	CA FR JP US	2325784 A1 2801598 A1 2001181484 A 6809151 B1		26-05-2001 01-06-2001 03-07-2001 26-10-2004
EP 1104785	A1	06-06-2001	CA FR JP US	2325785 A1 2801597 A1 2001181485 A 7119152 B1		26-05-2001 01-06-2001 03-07-2001 10-10-2006
WO 0138437	A1	31-05-2001	AT AU BR CA CN DE EP ES FR JP US	316118 T 4610801 A 0015828 A 2392392 A1 1399663 A 60025652 T2 1252234 A1 2256089 T3 2801596 A1 2003514974 T 7022768 B1		15-02-2006 04-06-2001 30-07-2002 31-05-2001 26-02-2003 30-11-2006 30-10-2002 16-07-2006 01-06-2001 22-04-2003 04-04-2006
EP 0491985	A1	01-07-1992	AU AU DE DE ES JP JP WO	661499 B2 2237192 A 69033599 D1 69033599 T2 2148138 T3 2971136 B2 6505301 T 9325618 A1		27-07-1995 04-01-1994 07-09-2000 11-01-2001 16-10-2000 02-11-1999 16-06-1994 23-12-1993
WO 9933917	A1	08-07-1999	AT AU CA CN DE DE EP ES JP US	269882 T 1971599 A 2282688 A1 1248991 A 69824700 D1 69824700 T2 0963412 A1 2224458 T3 2001514699 T 6476145 B1		15-07-2004 19-07-1999 08-07-1999 29-03-2000 29-07-2004 30-06-2005 15-12-1999 01-03-2005 11-09-2001 05-11-2002
US 5854346	A	29-12-1998	US	5652306 A		29-07-1997

フロントページの続き

(51) Int.Cl.

F I

テーマコード(参考)

C 0 8 L 51/00

(81) 指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,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,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,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,PE,PG,PH,PL,PT,RO,RS,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,ZA,ZM,ZW

(72) 発明者 ブイユ , アラン

フランス国 2 7 3 0 0 サン - レジエ ドゥ ロテ ルウト デュ ビゴベール 8

(72) 発明者 ジロワ , ステファン

フランス国 6 9 5 3 0 ブリニエ アレ デュ オ ガレル 7

F ターム(参考) 4F070 AA06 AA32 AA46 AA47 AB08 AC87 AD07 FA03 FA17 FB06

FB07 FC05

4J002 BN12X BN15X BN16X CD19Y CF07W CF19W GG02