

(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2009-529074

(P2009-529074A)

(43) 公表日 平成21年8月13日(2009.8.13)

(51) Int.Cl.  
C08G 69/26 (2006.01)F I  
C08G 69/26テーマコード (参考)  
4 J 0 0 1

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願2008-557719 (P2008-557719)	(71) 出願人	508020155
(86) (22) 出願日	平成19年2月28日 (2007.2.28)		ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア
(85) 翻訳文提出日	平成20年9月30日 (2008.9.30)		ア
(86) 国際出願番号	PCT/EP2007/051865		B A S F S E
(87) 国際公開番号	W02007/101809		ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン (番地なし)
(87) 国際公開日	平成19年9月13日 (2007.9.13)		D-67056 Ludwigshafen, Germany
(31) 優先権主張番号	06110815.5	(74) 代理人	100061815
(32) 優先日	平成18年3月8日 (2006.3.8)		弁理士 矢野 敏雄
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)	(74) 代理人	100094798
			弁理士 山崎 利臣
		(74) 代理人	100099483
			弁理士 久野 琢也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高い結晶性を有する部分芳香族コポリアミド

## (57) 【要約】

本発明は、A) a 1) テレフタル酸から誘導された構成単位 30 ~ 44 mol %、a 2) イソフタル酸から誘導された構成単位 6 ~ 20 mol %、a 3) ヘキサメチレンジアミンから誘導された構成単位 42 ~ 49.5 mol %、a 4) 炭素原子 6 ~ 30 個を有する芳香族ジアミンから誘導された構成単位 0.5 ~ 8 mol % からなるコポリアミド 40 ~ 100 質量%、その際、成分 a 1) ~ a 4) のモル百分率は、合わせて 100 % であり、かつ B) 繊維状又は粒状の充填剤 0 ~ 50 質量%、C) 弾性重合体 0 ~ 30 質量%、D) 他の添加剤及び加工助剤 0 ~ 30 質量% を含有し、その際、成分 A) ~ D) の質量百分率は、合わせて 100 % である、半芳香族の半結晶質熱可塑性ポリアミドの成形材料に関する。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

半芳香族の半結晶質の熱可塑性ポリアミドの成形材料であって、

- A) a 1) テレフタル酸から誘導した構成単位 30 ~ 44 mol %、  
 a 2) イソフタル酸から誘導した構成単位 6 ~ 20 mol %、  
 a 3) ヘキサメチレンジアミンから誘導した構成単位 42 ~ 49.5 mol %、  
 a 4) 炭素原子 6 ~ 30 個を有する芳香族ジアミンから誘導した構成単位 0.5 ~ 8 mol %、

からなるコポリアミド 40 ~ 100 質量 %、

その際、成分 a 1) ~ a 4) のモル百分率は、合わせて 100 % であり、かつ

- B) 繊維状又は粒状の充填剤 0 ~ 50 質量 %、  
 C) 弾性重合体 0 ~ 30 質量 %、  
 D) 他の添加剤及び加工助剤 0 ~ 30 質量 %、

を含有し、その際、成分 A) ~ D) の質量百分率は、合わせて 100 % である、半芳香族の半結晶質熱可塑性ポリアミドの成形材料。

10

## 【請求項 2】

前記のコポリアミド A) が、

- a 1) 32 ~ 40 mol %  
 a 2) 10 ~ 18 mol %  
 a 3) 45 ~ 48.5 mol %  
 a 4) 1.5 ~ 5 mol %

からなる、請求項 1 に記載のポリアミド成形材料。

20

## 【請求項 3】

前記の芳香族ジアミン a 4) が、

p - キシリレンジアミンもしくは  
 m - キシリレンジアミンもしくは  
 o - キシリレンジアミンもしくは  
 アルキル置換キシリレンジアミン  
 又はそれらの混合物

からなる、請求項 1 又は 2 に記載のポリアミド成形材料。

30

## 【請求項 4】

前記のコポリアミド A) が、トリアミン含有率 0.5 質量 % 未満を有する、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項に記載のポリアミド成形材料。

## 【請求項 5】

該コポリアミド A) が、20 % より高い結晶化度を有する、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項に記載のポリアミド成形材料。

## 【請求項 6】

繊維の、箔の、又は成形物の製造のための、請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項に記載のポリアミド成形材料の使用。

## 【請求項 7】

請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項に記載のポリアミド成形材料から得ることができる成形物。

40

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、

- A) a 1) テレフタル酸から誘導した構成単位 30 ~ 44 mol %、  
 a 2) イソフタル酸から誘導した構成単位 6 ~ 20 mol %、  
 a 3) ヘキサメチレンジアミンから誘導した構成単位 42 ~ 49.5 mol %、  
 a 4) 炭素原子 6 ~ 30 個を有する芳香族ジアミンから誘導した構成単位 0.5 ~ 8 mol %

50

0.1%、

からなるコポリアミド40～100質量%、

その際、成分a1)～a4)のモル百分率は、合わせて100%であり、かつ

B)繊維状又は粒状の充填剤0～50質量%、

C)弾性重合体0～30質量%、

D)他の添加剤及び加工助剤0～30質量%、

を含有し、その際、成分A)～D)の質量百分率は、合わせて100%である、半芳香族の半結晶質熱可塑性ポリアミドの成形材料に関する。

#### 【0002】

本発明は、さらに、繊維の、箔の、又は成形物の製造のための前記成形材料の使用に、及びまた本発明の成形材料から得ることができる成形物に関する。

10

#### 【0003】

テレフタル酸/イソフタル酸(I P S / T P S)及びヘキサメチレンジアミン(H M D)、並びにm-又はp-キシリレンジアミン(M X D / P X D)からなる透明な非結晶質ポリアミドは、US 5,028,462号及びGB-766927号から公知である。

#### 【0004】

J P - A 0 8 / 3 3 1 2 号は、非常に難しい方法で、T P S の非常に高い割合を開示している。

#### 【0005】

それらの明細書の技術教示によると、公知の非結晶質コポリアミドは、透明であり、かつ非常に小さな結晶部分のみを呈する。

20

#### 【0006】

これは、成形物の薬品に対する抵抗又は透過性が必要条件である適用のために有利であるが、非結晶質ポリアミドが、適用、例えば高い周囲温度での耐久性を要求するエンジンコンパートメントの区分などの用途において欠点を呈する。種々の他の構造部分を有するテレフタル/イソフタル酸構成単位からなる半芳香族コポリアミドは、とりわけ、E P - A 1 2 1 9 8 4 号、E P - A 2 9 1 0 9 6 号、U S 4,607,073号、E P - A 2 1 7 9 6 0 号、及びE P - A 2 9 9 4 4 4 号から公知である。

#### 【0007】

ヘキサメチレンジアミン/テレフタル酸の高い割合は、結晶化度を改良し、かつガラス転移温度を極めて増加するが、しかしながら、それらの構成単位の含量の増加は、加工性(主に320、又は350より高い、充填されたポリアミドのための温度)及びこのタイプのポリアミドの調製(R. D. Chapman et al., Textile Research Journal 1981, 564頁を参照)を損なう。

30

#### 【0008】

本発明の課題は、十分に高い融点を有する高い結晶化度及び高いガラス転移温度を有する、半結晶質の半芳香族コポリアミドの成形材料を提供し、コポリアミドのよりよい加工性を与えることであった。同時に、その意図は、該コポリアミドが、よりよい機械的特性(特に多軸の耐衝撃性)及び繊維強化成形物の表面品質を呈することである。

#### 【0009】

従って、冒頭に定義された成形材料は、見出されている。

40

#### 【0010】

好ましい実施態様は、従属形式請求項において与えられる。

#### 【0011】

本発明の半芳香族の半結晶質熱可塑性ポリアミドの成形材料は、成分A)として、

a 1)テレフタル酸から誘導した構成単位30～44mol%、有利には32～40mol%、及び特に32～38mol%、

a 2)イソフタル酸から誘導した構成単位6～20mol%、有利には10～18mol%、及び特に12～18mol%、

50

a 3) ヘキサメチレンジアミンから誘導した構成単位 42 ~ 49 . 5 mol %、有利には 45 ~ 48 . 5 mol %、及び特に 46 . 5 ~ 48 mol %、

a 4) 炭素原子 6 ~ 30 個、有利には 6 ~ 29 個、及び特に 6 ~ 17 個を有する芳香族ジアミンから誘導した構成単位 0 . 5 ~ 8 mol %、有利には 1 . 5 ~ 5 mol %、及び特に 2 ~ 3 . 5 mol %、

からなるコポリアミド 40 ~ 100 質量%、有利には 50 ~ 100 質量%、及び特に 70 ~ 100 質量%を含有し、その際、成分 a 1) ~ a 4) のモル百分率は、合わせて 100 %である。

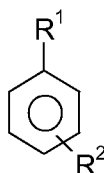
#### 【0012】

ジアミン構成単位 a 3) 及び a 4) は、有利には、等分子的にジカルボン酸構成単位 a 1) 及び a 2) と反応させる。

#### 【0013】

好適なモノマー a 4) は、有利には、式

#### 【化1】



[ 式中、R<sup>1</sup>は、NH<sub>2</sub>又はNHR<sup>3</sup>であり、  
R<sup>2</sup>は、R<sup>1</sup>に対してm - 位、o - 位、又はp - 位にあり、かつNH<sub>2</sub>又はNHR<sup>3</sup>であり、  
その際、R<sup>3</sup>は、炭素原子 1 ~ 6 個、有利には炭素原子 1 ~ 4 個を有するアルキル基である ] で示される環状ジアミンである。

#### 【0014】

特に好ましいジアミンは、p - 及び / 又は m - キシリレンジアミン、もしくはそれらの混合物である。

#### 【0015】

挙げられる他のモノマー a 4) は、o - キシリレンジアミン及びアルキル置換されたキシリレンジアミンである。

#### 【0016】

半芳香族コポリアミド A) は、前記で記載された構成単位 a 1) ~ a 4) と共に、A) に対して、4 質量%まで、有利には 3 . 5 質量%までの他のポリアミド形成モノマー a 5) を含有することができ、その際、該モノマーは、他のポリアミドから公知である。

#### 【0017】

芳香族ジカルボン酸 a 5) は、炭素原子 8 ~ 16 個を有する。好適な芳香族ジカルボン酸の例は、置換されたテレフタル酸及びイソフタル酸、例えば 3 - tert - ブチルイソフタル酸、多核性ジカルボン酸、例えば 4, 4' - 及び 3, 3' - ジフェニルジカルボン酸、4, 4' - 及び 3, 3' - ジフェニルメタンジカルボン酸、4, 4' - 及び 3, 3' - ジフェニルスルホンジカルボン酸、1, 4 - 又は 2, 6 - ナフタレンジカルボン酸、並びにフェノキシテレフタル酸である。

#### 【0018】

他のポリアミド形成モノマー a 5) は、炭素原子 4 ~ 16 個を有するジカルボン酸から、及び炭素原子 4 ~ 16 個を有する脂肪族ジアミンから、或いは、炭素原子 7 ~ 12 個を有するアミノカルボン酸又は相応するラクタムから誘導することができる。それらのタイプのわずかな好適なモノマーは、脂肪族ジカルボン酸の代表としてスベリン酸、アゼライン酸又はセバシン酸、ジアミンの代表として 1, 4 - ブタンジアミン、1, 5 - ペンタンジアミン又はピペラジン、並びにラクタムもしくはアミノカルボン酸の代表としてカプロラクタム、カプリロラクタム、エナントラクタム、アミノウンデカン酸及びラウロラクタムを本明細書で挙げるができる。

#### 【0019】

10

20

30

40

50

特に利点を証明されている他の半芳香族コポリアミドは、そのトリアミン含有率が 0.5 質量%未満、有利には 0.3 質量%未満であるものである。

【0020】

大抵の公知の方法（US - A 4 603 166号を参照）によって製造された半芳香族コポリアミドのトリアミン含有率は、0.5 質量%より高く、かつこれは、生成物の品質の低下、及び連続製造方法における問題を導く。挙げられてよく、かつ特にそれらの問題を引き起こすトリアミンは、ジヘキサメチレントリアミンであり、それは製造方法において使用されるヘキサメチレンジアミンから形成する。

【0021】

低いトリアミン含有率を有するコポリアミドは、より高いトリアミン含有率を有する同一の構成の生成物と比較した場合に、低い溶融粘度を有するが、しかし同一の溶液粘度を有する。その結果は、加工性においてだけでなく、生成物の品質におけるかなりの改良である。

10

【0022】

半芳香族コポリアミドの融点は、290 ~ 340、有利には292 ~ 330 であり、かつこの融点は、通常、一般に120 より高い、特に130 より高い（乾燥状態で）、高いガラス転移温度と関連がある。

【0023】

本発明によると、半芳香族コポリアミドは、一般に、30%より多い、有利には35%より多い、及び特に40%より多い結晶化度を特徴とする。

20

【0024】

該結晶化度は、コポリアミドにおける結晶断片の割合の尺度であり、かつX線回折によって、又は間接的に  $H_{crist.}$  を測定することによって決定される。

【0025】

もちろん、半芳香族コポリアミドの混合物をあらゆる望ましい比において使用することも可能である。

【0026】

本発明のコポリアミドの好適な製造方法は、当業者に公知である。

【0027】

好ましい製造方法は、回分法である。これについて、モノマー水溶液を、圧力が10 ~ 50 bar、特に15 ~ 40 barに到達したままで、オートクレーブ中で、0.5 ~ 3時間、280 ~ 340 に加熱し、そしてこの圧力を、過剰な水蒸気を放出することによって2時間まで、できるだけ安定して保つ。そしてオートクレーブ中の圧力を、一定温度で、0.5 ~ 2時間の範囲内で、1 ~ 5 barの最終的な圧力に達するまで、放出する。そしてポリマー溶融物を、排出し、冷却し、かつ造粒する。

30

【0028】

他の方法は、EP - A 1 291 95号及び1 291 96号で記載されている方法に基づく。

【0029】

前記の方法によって、モノマー a 1) ~ a 4) と、適宜 a 5) のモノマー含有率 30 ~ 70 質量%、有利には 40 ~ 65 質量%を有するモノマー水溶液を、高圧下（1 ~ 10 bar）で、同時に水を蒸発させ、かつプレポリマーを形成させつつ、60 s 未満の範囲内で、280 ~ 330 の温度まで加熱し、そしてプレポリマー及び蒸気を連続して分離し、該蒸気を精留し、そして連行させたジアミンを戻す。最終的にそのプレポリマーを、縮重合域に通過し、そしてゲージ圧力 1 ~ 10 bar で、280 ~ 330 で、5 ~ 30 分の滞留時間で縮重合する。もちろん、反応器中の温度は、製造されたプレポリマーを溶融するためのそれぞれの水蒸気圧で要求された温度より高い。

40

【0030】

前記の短い滞留時間は、実質的に、トリアミンの形成を妨げる。

【0031】

50

記載された方法で得られ、かつ一般に、25 で96%の濃度の硫酸中の溶液の0.5質量%の濃度から測定された粘度数40~70 ml/g、有利には40~60 ml/gを有するポリアミドプレポリマーは、連続して縮合域から取り出される。

【0032】

1つの好ましい操作方法によると、得られたポリアミドプレポリマーを、溶融物として排出域を通して排出し、そして同時に、溶融物中に存在する残留の水を除去する。好適な排出域の例は、ベント式押出機である。そして水を除去した溶融物を、押出物に注型し、かつ造粒してよい。

【0033】

特に好ましい一実施態様において、成分B)と適宜、C)及び/又はD)を、その物質がベント式押出機を出る前に、成分A)のプレポリマーに添加することも可能である。この場合には、該ベント式押出機は、通常、好適な混合エレメント、例えば混練ブロックを有する。ここでさらに、これを、続いて押出、冷却、及び造粒してよい。

10

【0034】

それらのペレットは、不活性ガス下での固相中で、連続して又は回分式で、それらの融点未満で、例えば170~240 で、所望の粘度に縮合される。回分式の固相縮合の使用に関しては、例えば、回転乾燥機で製造されてよい。連続的な固相縮合に関して、熱い不活性ガス流を通す調整管が使用されてよい。使用される不活性ガスが、窒素又は、特に過熱蒸気、有利には塔の頂部で製造された蒸気を含む、連続的な固相縮合が好ましい。

20

【0035】

固相中での後縮合の後、又は前記の他の製造方法の後の粘度数は、一般に、25 で96%の濃度の硫酸中の0.5質量%の濃度の溶液から測定される100~500 ml/g、有利には110~200 ml/gである。

【0036】

本発明のコポリアミドは、他の構成成分として、繊維状もしくは粒状の充填剤(成分B))、又はそれらの混合物0~50質量%、有利には35質量%まで、特に15~35質量%を含む。

【0037】

好ましい繊維強化材は、炭素繊維、チタン酸カリウムウイスカ、アラミド繊維、及び特に有利にはガラス繊維である。ガラス繊維が使用される場合に、それは、熱可塑性ポリアミド(A)との適合性を改良するために、カップリング剤及びサイズ剤を備えていてよい。使用されるガラス繊維の直径は、一般に、6~20 µmの範囲内である。

30

【0038】

取り込まれるガラス繊維は、短いガラス繊維の形状をとるか、或いは連続フィラメントの束(粗紡)の形状をとるかのどちらかであってよい。完成射出成形品におけるガラス繊維の平均の長さは、有利には0.08~0.5 mmの範囲内である。

【0039】

好適な粒状の充填剤は、非結晶形質シリカ、炭酸マグネシウム(チョーク)、カオリン(特に焼成カオリン)、粉末石英、雲母、タルク、長石、及び特にケイ酸カルシウム、例えば珪灰石である。

40

【0040】

充填剤の好適な組合せの例は、ガラス繊維20質量%と珪灰石15質量%、及びガラス繊維15質量%と珪灰石15質量%である。

【0041】

他の添加剤C)の例は、30質量%まで、有利には1~40質量%、特に10~15質量%の量の弾性重合体(しばしば強化剤、エラストマー又はゴムとも呼ばれる)である。

【0042】

有利には、少なくとも2つの次のモノマー:エチレン、プロピレン、ブタジエン、イソブテン、イソプレン、クロロブレン、ビニルアセテート、スチレン、アクリロニトリル、

50

並びにアルコール成分中で炭素原子 1 ~ 18 個を有するアクリレート及び / 又はメタクリレートからなる、非常に一般的なコポリマーがある。

【0043】

このタイプのポリマーは、例えば、Houben - Weyl、Methoden der organischen Chemie、14 / 1 巻 (Georg - Thieme - Verlag、Stuttgart、1961)、392 ~ 406 頁において、及び C. B. Bucknall による研究論文、"Toughened Plastics" (Applied Science Publishers、London、1977) において記載されている。

【0044】

前記エラストマーのいくつかの好ましいタイプを、以下に記載する。

【0045】

好ましいエラストマーは、エチレン - プロピレン (EPM) 及びエチレン - プロピレン - ジエン (EPDM) ゴムとして公知である。

【0046】

一般に、EPM ゴムは、残存の二重結合を殆ど有さないのに対して、EPDM ゴムは、炭素原子 100 個につき二重結合 1 ~ 20 個を有してよい。

【0047】

EPDM ゴムのためのジエンモノマーの挙げられる例は、共役ジエン、例えばイソプレン及びブタジエン、炭素原子 5 ~ 25 個を有する非共役ジエン、例えば 1, 4 - ペンタジエン、1, 4 - ヘキサジエン、1, 5 - ヘキサジエン、2, 5 - ジメチル - 1, 5 - ヘキサジエン及び 1, 4 - オクタジエン、環状ジエン、例えばシクロペンタジエン、シクロヘキサジエン、シクロオクタジエン及びジシクロペンタジエン、並びにアルキルノルボルネン、例えば 5 - エチリデン - 2 - ノルボルネン、5 - ブチリデン - 2 - ノルボルネン、2 - メタリル - 5 - ノルボルネン及び 2 - イソプロペニル - 5 - ノルボルネン、並びにトリシクロジエン、例えば 3 - メチル - トリシクロ (5.2.1.0.2.6) - 3, 8 - デカジエン、並びにそれらの混合物である。1, 5 - ヘキサジエン、5 - エチリデンノルボルネン及びジシクロペンタジエンが好ましい。前記の EPDM ゴムのジエン含有率は、ゴムの全質量に対して、有利には 0.5 ~ 50 質量%、特に 1 ~ 8 質量%である。

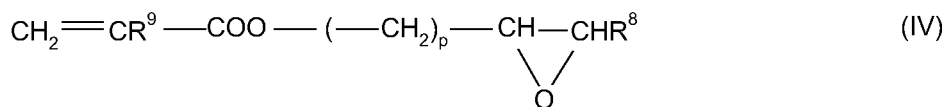
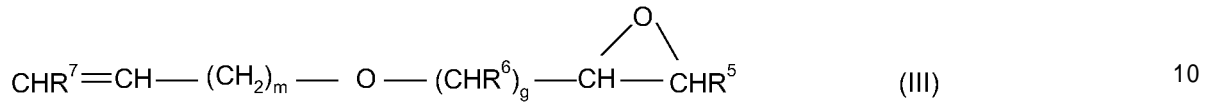
【0048】

EPM 及び EPDM ゴムは、有利には、反応性カルボン酸で、又はそれらの誘導体でグラフトされてもよい。それらの例は、アクリル酸、メタクリル酸及びそれらの誘導体、例えばグリシジル (メタ) アクリレート、並びに無水マレイン酸である。

【0049】

アクリル酸及び / 又はメタクリル酸を有し、並びに / 又はそれら酸のエステルを有するエチレンのコポリマーは、好ましいゴムの他の群である。該ゴムは、ジカルボン酸、例えばマレイン酸及びフマル酸、又はそれら酸の誘導体、例えばエステル及び無水物、並びに / 又はエポキシ基を含有するモノマーを含有してもよい。ジカルボン酸誘導体を含有し、かつ / 又はエポキシ基を含有するそれらのモノマーは、有利には、モノマー混合物に、ジカルボン酸基及び / 又はエポキシ基を含有し、かつ一般式 I、II、III 又は IV :

## 【化 2】



〔式中、 $R^1 \sim R^9$ は、水素基、又は炭素原子 1 ～ 6 個を有するアルキル基であり、及び  $m$  は、0 ～ 20 の整数であり、 $g$  は、0 ～ 10 の整数であり、かつ  $p$  は、0 ～ 5 の整数である〕を有するモノマーを添加することによって、ゴムに取り込まれる。

## 【0050】

$R^1 \sim R^9$ は、有利には、水素であり、その際、 $m$ は、0 又は 1 であり、かつ  $g$  は、1 である。相応の化合物は、マレイン酸、フマル酸、無水マレイン酸、アリルグリシジルエーテル及びビニルグリシジルエーテルである。

20

## 【0051】

式 I、II 及び IV の好ましい化合物は、マレイン酸、無水マレイン酸、並びにエポキシ基を含有する（メタ）アクリレート、例えばグリシジルアクリレート及びグリシジルメタクリレート、並びに第三級アルコールを有するエステル、例えば *tert*-ブチルアクリレートである。後者は遊離カルボキシ基を有さないが、それらの性質は遊離酸の性質に近く、かつ従ってそれらは、潜在性のカルボキシ基を有するモノマーと呼ばれる。

## 【0052】

コポリマーは、有利には、エチレン 50 ～ 98 質量%、エポキシ基及び / 又はメタクリル酸を含有するモノマー並びに / 又は無水物基を含有するモノマーの 0.1 ～ 20 質量% からなり、その際、残量は、（メタ）アクリレートである。

30

## 【0053】

エチレン 50 ～ 98.9 質量%、特に 55 ～ 95 質量%、グリシジルアクリレート及び / 又はグリシジルメタクリレート、（メタ）アクリル酸、並びに / 又は無水マレイン酸 0.1 ～ 40 質量%、特に 0.3 ～ 20 質量%、かつ *n*-ブチルアクリレート及び / 又は 2-エチルヘキシルアクリレート 1 ～ 45 質量%、特に 5 ～ 40 質量% のコポリマーが、特に好ましい。

## 【0054】

他の好ましい（メタ）アクリレートは、メチル、エチル、プロピル、イソブチル及び *tert*-ブチルエステルである。

40

## 【0055】

それらに加えて、使用されてよいモノマーは、ビニルエステル及びビニルエーテルである。

## 【0056】

前記に記載されているエチレンコポリマーは、それ自体公知の方法によって、有利には、高圧及び高温でのランダム共重合によって製造されてよい。適切な方法は、よく知られている。

## 【0057】

他の好適なエラストマーは、エマルションポリマーであり、その製造は、例えば、B 1

50



ackleyによる研究論文"Emulsion Polymerization"中で記載されている。使用されてよい乳化剤及び触媒は、それ自体公知である。

【0058】

原則として、均一的に構築されたエラストマー、或いは殻構造を有するエラストマーを使用することができる。殻タイプの構造は、個々のモノマーの添加の順序によって決定される。ポリマーの形態は、この添加の順序によっても影響される。

【0059】

単なる例として、エラストマーのゴム断片の製造のための、本明細書で挙げられるモノマーは、メタクリレート、ブタジエン及びイソプレンに対応する、アクリレート、例えば  $n$ -ブチルアクリレート及び2-エチルヘキシルアクリレート、並びにそれらの混合物である。それらのモノマーは、他のモノマー、例えばスチレン、アクリロニトリル、ビニルエーテルで、及び他のアクリレート又はメタクリレート、例えばメチルメタクリレート、メチルアクリレート、エチルアクリレートもしくはプロピルアクリレートで共重合されてよい。

【0060】

エラストマーの軟質の又はゴムの相（0未満のガラス転移温度を有する）は、中核、外被又は中間の殻（2より多くの殻を有するエラストマーの構造の場合において）であってよい。1つより多くの殻を有するエラストマーは、ゴム相からなる1つより多くの殻を有してもよい。

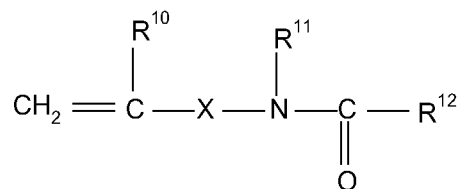
【0061】

1つ以上の硬質成分（20より高いガラス転移温度を有する）が含まれる場合に、ゴム相に加えて、エラストマーの構造において、一般に、重合によって、主なモノマー、スチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $p$ -メチルスチレン、又はアクリレートもしくはメタクリレート、例えばメチルアクリレート、エチルアクリレートもしくはメチルメタクリレートとして製造される。それらに加えて、他のモノマーの比較的小さい割合を使用することが可能でもある。

【0062】

有利には、いくつかの場合において、それらの表面で反応性基を有するエマルションポリマーを使用することが証明されてきた。このタイプの基の例は、エポキシ基、カルボキシ基、潜在性カルボキシ基、アミノ基及びアミド基、並びに一般式

【化3】



[式中、置換基は、次のように定義されてよい:]

$\text{R}^{10}$ は、水素、又は $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ のアルキル基であり、

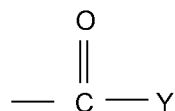
$\text{R}^{11}$ は、水素、又は $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ のアルキル基もしくはアリール基、特にフェニルであり、

$\text{R}^{12}$ は、水素、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ のアルキル基、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{12}$ のアリール基、又は $-\text{OR}^{13}$ であり、

$\text{R}^{13}$ は、適切な場合に、 $\text{O}$ -もしくは $\text{N}$ -を含有する基による置換を有する、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ のアルキル基又は $\text{C}_6 \sim \text{C}_{12}$ のアリール基であり、

$\text{X}$ は、化学結合、又は $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ のアルキレン基、又は $\text{C}_6 \sim \text{C}_{12}$ のアリーレン基、又は

【化4】



であり、

$\text{Y}$ は、 $\text{O}-\text{Z}$ 又は $\text{NH}-\text{Z}$ であり、かつ

Z は、 $C_1 \sim C_{10}$  のアルキレン基又は  $C_6 \sim C_{12}$  のアリーレン基である ] で示されるモノマーの併用によって導入されてよい官能基でもある。

【 0 0 6 3 】

E P - A 2 0 8 1 8 7 号において記載されているグラフトモノマーは、表面での反応性基を導入するためにも適している。

【 0 0 6 4 】

挙げられる他の例は、アクリルアミド、メタクリルアミド、並びに置換されたアクリレート又はメタクリレート、例えば ( N - t e r t - ブチルアミノ ) エチルメタクリレート、( N , N - ジメチルアミノ ) エチルアクリレート、( N , N - ジメチルアミノ ) メチルアクリレート及び ( N , N - ジエチルアミノ ) エチルアクリレートである。

10

【 0 0 6 5 】

ゴム相の粒子は、架橋されていてもよい。架橋性モノマーの例は、1, 3 - ブタジエン、ジビニルベンゼン、ジアリルフタレート、及びジヒドロジシクロペンタジエニルアクリレート、並びに E P - A 5 0 2 6 5 号において記載されている化合物である。

【 0 0 6 6 】

グラフト結合モノマーとして公知のモノマー、すなわち、重合中に種々の比で反応する2つ以上の重合可能な二重結合を有するモノマーを使用することも可能である。少なくとも1つの反応性基は、他のモノマーとほぼ同一の比で重合するが、一方で他の1つ又は複数の反応性基は、例えば、極めてよりゆっくりと重合する、このタイプの化合物の使用が好ましい。種々の重合比は、ゴム中の不飽和二重結合の一定の割合を引き起こす。そして他の相がこのタイプのゴム上にグラフトされる場合に、ゴム中に存在する少なくともいくつかの二重結合が、グラフトモノマーと反応して、化学結合を形成する。すなわち、グラフトされた相は、グラフト基材に対する化学結合の少なくともいくつかの割合を有する。

20

【 0 0 6 7 】

このタイプのグラフト結合モノマーの例は、アリル基を含有するモノマー、特にエチレン性不飽和カルボン酸のアリルエステル、例えばアリルアクリレート、アリルメタクリレート、ジアリルマレエート、ジアリルフマレート及びジアリルイタコネート、並びにそれらジカルボン酸の相応するモノアリル化合物である。それらに加えて、広く様々な他の好適なグラフト結合モノマーがある。さらなる詳細については、ここでは、例えば U S - A 4 1 4 8 8 4 6 号を参照できる。

30

【 0 0 6 8 】

強化ポリマー中のそれら架橋モノマーの割合は、一般に、強化ポリマーに対して、5 質量 % まで、有利には 3 質量 % 以下である。

【 0 0 6 9 】

いくつかの好ましいエマルションポリマーは、以下で挙げられている。最初に、本明細書で、中核を有し及び少なくとも1つの外殻を有し、かつ以下の構成を有するグラフトポリマーが挙げられる：

【表 1】

タイプ	中核のためのモノマー	外被のためのモノマー
I	1,3-ブタジエン、イソピレン、n-ブチル アクリレート、エチルヘキシルアクリレート、 又はそれらの混合物	スチレン、アクリロニトリル、 メチルメタクリレート
II	Iと同様に、しかし架橋剤の併用で	Iと同様
III	I又はIIと同様	n-ブチルアクリレート、エチル アクリレート、メチルアクリレート、 1,3-ブタジエン、イソピレン、 エチルヘキシルアクリレート
IV	I又はIIと同様	I又はIIIと同様に、しかし本明細書で記 載されているような、反応性基を有するモ ノマーの併用で
V	スチレン、アクリロニトリル、メチル メタクリレート、又はそれらの混合物	中核のためのI及びIIの下で記載されてい るようなモノマーからなる最初の外被、 外被のためのI又はIVの下で記載されてい るような第二の外被

10

20

## 【0070】

1つ以上の殻を有する構造のグラフトポリマーの代わりとして、1,3-ブタジエン、イソピレン、及びn-ブチルアクリレートからなる、又はそれらからのコポリマーからの、均一の、すなわち単殻のエラストマーを使用することも可能である。それらの生成物も、架橋性モノマーの又は反応性基を有するモノマーの併用によって製造されてよい。

## 【0071】

好ましいエマルションポリマーの例は、n-ブチルアクリレート-(メタ)アクリル酸コポリマー、n-ブチルアクリレート-グリシジルアクリレートもしくはn-ブチルアクリレート-グリシジルメタクリレートコポリマー、n-ブチルアクリレートからなり、もしくはブタジエンを基礎とする内殻を有し、かつ前記のコポリマーからなる外被を有するグラフトポリマーであり、他の例は、反応性基を供給するコモナーを有するエチレンのコポリマーである。

30

## 【0072】

記載されているエラストマーは、例えば懸濁重合を介した他の従来の方法によって製造することもできる。

## 【0073】

DE-A 37 25 576号、EP-A 235 690号、DE-A 38 00 60 3号、及びEP-A 319 290号において記載されているようなシリコンゴムが、同様に好ましい。

## 【0074】

もちろん、前記で挙げられたゴムのタイプの混合物を使用することも可能である。

40

## 【0075】

本発明の成形材料は、必須の成分A)と一緒に、適宜、B)及びC)、他の添加剤、並びに加工助剤D)を含有することができる。それらの割合は、一般に、成分(A)~(D)の総量に対して、30質量%まで、有利には15質量%である。

## 【0076】

通常の添加物の例は、安定剤及び酸化防止剤、熱分解及び紫外線を介した分解を妨げるための作用剤、滑剤及び離型剤、染料、顔料、並びに可塑剤である。

## 【0077】

その材料は、一般に、顔料及び染料の4質量%まで、有利には0.5~3.5質量%、

50

及び特に 0.5 ~ 3 質量 % の量を含む。

【0078】

顔料着色熱可塑性樹脂のための顔料は、よく知られている（例えば、R. Gaechter 及び H. Mueller、Taschenbuch der Kunststoffe additive [Plastic additives handbook]、Carl Hanser Verlag、1983、494 ~ 510 頁を参照）。まず好ましい顔料の群は、白色顔料、例えば酸化亜鉛、硫化亜鉛、鉛白 ( $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ )、リトポン、アンチモンホワイト及び二酸化チタンの群である。二酸化チタンの最も一般に生じる結晶形（ルチル及びアナターゼ）の2つの中では、特にルチル形が、本発明の成形材料の白い着色のために使用される。

10

【0079】

本発明によって使用されうる黒色顔料は、黒色酸化鉄 ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )、スピネルブラック ( $\text{Cu}(\text{Cr}, \text{Fe})_2\text{O}_4$ )、マンガンブラック（二酸化マンガン、二酸化ケイ素及び酸化鉄からなる混合物）、コバルトブラック、及びアンチモンブラック、並びに特に有利には主にファーンズブラック又はガスブラックの形で使用されるカーボンブラック（G. Benzing、Pigmente fuer Anstrichmittel [Pigments for paints]、Expert-Verlag (1988)、78 頁以下参照）である。

【0080】

もちろん、本発明によって、特に無機有機顔料、例えば酸化クロムグリーン、又は有機有機顔料、例えばアゾ顔料又はフタロシアニンを使用することによって色彩を得ることもできる。このタイプの顔料は、広く市販されている。

20

【0081】

例えばカーボンブラックと銅フタロシアニンとの混合物において挙げられた顔料又は染料を使用することも好ましいこともある。それというのも、結果として、一般に、熱可塑性樹脂中で色がより容易に分散するからである。

【0082】

本発明による熱可塑性物質に添加されてよい酸化防止剤及び熱安定剤の例は、元素の周期表の第 I 族の金属のハロゲン化物、例えばハロゲン化ナトリウム、ハロゲン化カリウム及びハロゲン化リチウム、適宜、ハロゲン化銅 (I) との、例えば塩化、臭化又はヨウ化との組み合わせである。特に、第一銅のハロゲン化物は、高電子 p - 配位子も含有することできる。例えばトリフェニルホスフィンとのハロゲン化 Cu 複合体は、それらの第一銅複合体の例として挙げられてよい。フッ化亜鉛及び塩化亜鉛を使用することもできる。立体障害フェノール、ヒドロキノン、置換された代表的なこの群、芳香族第二級アミン、適宜、リン含有酸との組合せ、又はそれらの塩、及びそれら化合物の混合物を、有利には混合物の質量に対して、1 質量 % までの濃度で使用することもできる。

30

【0083】

UV 安定剤の例は、種々の置換されたレソルシノール、サリチレート、ベンゾトリアゾール及びベンゾフェノンであり、その際、使用される量は、一般に 2 質量 % までである。

【0084】

滑剤及び離型剤は、一般に熱可塑性材料の 1 質量 % までの量で使用され、ステアリン酸、ステアリルアルコール、ステアリン酸アルキル、及びステアラミド、並びに長鎖脂肪酸を有するペンタエリトリールのエステルである。カルシウムの、亜鉛の、もしくはアルミニウムのステアレート、或いはジアルキルケトンを使用することも可能である。

40

【0085】

添加剤の中には、水分及び大気酸素の存在下で赤リンの分解を阻害する安定剤もある。挙げられてよい例は、カドミウムの、亜鉛の、アルミニウムの、スズの、マグネシウムの、マンガンの、及びチタンの化合物である。特に好適な化合物の例は、挙げられた金属の酸化物、及びカーボネート、もしくはオキシカーボネート、水酸化物、或いは有機酸のもしくは無機酸の塩、例えば酢酸塩もしくはリン酸塩、又はリン酸水素塩でもある。

50

## 【 0 0 8 6 】

本明細書で挙げられるであろう唯一の難燃剤は、赤リン、及びポリアミドとしてそれ自体知られている他の難燃剤である。

## 【 0 0 8 7 】

成分 B ) ~ D ) が存在する場合に、本発明の熱可塑性成形材料を、それ自体知られている方法によって、通常の混合装置、例えばスクリュウ押出機、ブラベンダーミキサー、又はバンバリーミキサー中で出発成分を混合し、そしてそれらを押出すことによって製造することができる。その押出物は、冷却され、そして微粉碎される。

## 【 0 0 8 8 】

本発明の成形材料は、比較的高い耐熱性、良好な多軸の耐衝撃性、並びに高いガラス転移温度及び高い結晶化度と共に十分に高い融点を特徴とする。特に、それらは、容易な熱可塑処理を与え、かつ従って、繊維の、箔の、又は成形物の製造のために好適である。繊維強化成形物は、非常に良好な表面を有し、かつ従って、車両構造における用途のために、並びに電氣的な及び電子工学の用途のために、特に好適である。

10

## 【 0 0 8 9 】

実施例

一般の製造の仕様

HMD 溶液 ( 水中で濃度 7 0 % ) X 2 g と、メタキシリレンジアミン X 3 g と、テレフタル酸 X 4 g と、イソフタル酸 X 5 g と、プロピオン酸 X 6 g とを、 9 0 で、プラスチック容器中で、水 X 1 g と混合した。

20

## 【 0 0 9 0 】

得られた溶液を、 1 . 5 l のオートクレーブに移した。オートクレーブの操作時間は 6 0 分であり、外側の温度は 3 4 0 であり、回転速度は 4 0 r p m であり、そして圧力は 2 0 b a r ( 絶対圧 ) であった。

## 【 0 0 9 1 】

そして、その混合物を、圧力 2 b a r まで 6 0 分間減圧した。

## 【 0 0 9 2 】

得られた P A ポリマーを造粒した。

## 【 0 0 9 3 】

次の測定を行った。

30

## 【 0 0 9 4 】

熱分析 ( D S C ) を、 D I N 5 3 7 6 5 ( T A I - Q 1 0 0 0 装置を使用して ) に応じて、  $T_m$ 、 $T_g$ 、 $T_{kk}$  及び  $H$  について実施した。第二の加熱曲線を測定した ( 加熱曲線及び冷却曲線に対して 2 0 K / m i n ) 。

## 【 0 0 9 5 】

VN を、 I S O 3 0 7 に応じて測定した。

## 【 0 0 9 6 】

成形材料の構成及び測定の結果は、表中に見られる。

## 【 0 0 9 7 】

【表 2】

第 1 表

実施例	6T /6I MXDA T [ 質量 %]	X1 水 g	X2 HMD g ( 水中で 70.8 % )	X3 MXDA g	X4 T g	X5 I g	X6 IPrCOOH g	Tm °C	Tg °C	Tkk °C	$\Delta H$ J/g	VN
1	70/25/5	381.06	255.1 ( 水中で 70.8 % )	10.14	197.71	66.20	0.9	310	136	255	53	127
2	68/25/7	382.52	249.93 ( 水中で 70.78 % )	14.19	197.36	66.2	0.9	300	125	257	59	81
3	68/22/10	381.45	245.45 ( 水中で 69.81 % )	20.27	204.78	58.25	0.9	298	133	246	51	93
4	65/30/5	381.06	255.1 ( 水中で 70.8 % )	10.14	183.47	79.44	0.9	295	125	250	49	130
比較例 1	55/25/20	490.69	218.91 ( 水中で 69.81 % )	40.53	195.10	66.20	0.9	280	138	215	16	115

【 0 0 9 8 】

10

20

30

40

【表 3】

第2表

		70/25/5	68/25/7	68/22/10	65/30/5	
		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1
ヘキサメチレン ジアミン	mol %	47.7	47.7	45.3	47.7	40.5
	質量 %	39.1	39.1	37.0	39.1	32.9
テレフタル酸	mol %	37.5	36.5	38.9	35.0	37.33
	質量 %	43.9	42.8	45.5	41.0	43.35
イソフタル酸	mol %	12.5	13.5	11.1	15.1	12.67
	質量 %	14.7	15.9	12.9	17.7	14.71
m-キシリレンジアミン	mol %	2.3	2.3	4.7	2.3	9.46
	質量 %	2.25	2.25	4.5	2.25	9.01
$\Delta H_{\text{crst.}}$	[J/g]	53	52	50	49	16
VN	[ml/g]	127	81	93	130	115
Tm		308	303	298	295	280
Tg		133	129	132	128	138
Tkk		255	252	250	248	215

## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2007/051865

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
INV. C08G69/26

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)  
C08G

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**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 43 29 676 A1 (INVENTA AG [CH]) 10 March 1994 (1994-03-10) page 2, line 41 - line 42 page 2, line 55 - line 65 page 3, line 2 - line 4 example 4 claims 1,13,14	1-7
A	EP 0 536 681 A (EMS-INVENTA AG [CH]) 14 April 1993 (1993-04-14) page 2, line 1 - line 5 page 3, line 29 - line 48 page 4, line 14 - line 30 example 2 claims 1,3-5,7	1-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step 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.

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 October 2007

Date of mailing of the international search report

15/10/2007

Name and mailing address of the ISA/  
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Binder, Rudolf



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2007/051865

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 3 379 695 A (WOLFGANG WOLFES ET AL) 23 April 1968 (1968-04-23) column 1, line 30 - line 35 column 1, line 61 - column 2, line 5 column 3, line 15 - line 25 example 13 claims 1,3-6 -----	1-7

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No  
PCT/EP2007/051865

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 4329676	A1	10-03-1994 CH 684893 A5	31-01-1995
EP 0536681	A	14-04-1993 JP 5305702 A	19-11-1993
US 3379695	A	23-04-1968 AR 142945 A1	11-02-1965
		AT 251882 B	25-01-1967
		BE 657202 A	16-04-1965
		CH 448521 A	31-12-1967
		DE 1495336 A1	27-02-1969
		DE 1495376 A1	04-06-1969
		DK 108696 C	29-01-1968
		FI 42378 B	31-03-1970
		FR 1416844 A	05-11-1965
		GB 1021608 A	02-03-1966
		NL 6412435 A	18-06-1965
		SE 309325 B	17-03-1969

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2007/051865

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C08G69/26		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C08G		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 43 29 676 A1 (INVENTA AG [CH]) 10. März 1994 (1994-03-10) Seite 2, Zeile 41 - Zeile 42 Seite 2, Zeile 55 - Zeile 65 Seite 3, Zeile 2 - Zeile 4 Beispiel 4 Ansprüche 1,13,14	1-7
A	EP 0 536 681 A (EMS-INVENTA AG [CH]) 14. April 1993 (1993-04-14) Seite 2, Zeile 1 - Zeile 5 Seite 3, Zeile 29 - Zeile 48 Seite 4, Zeile 14 - Zeile 30 Beispiel 2 Ansprüche 1,3-5,7	1-7
----- -/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist "G" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche  2. Oktober 2007		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts  15/10/2007
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3010		Bevollmächtigter Bediensteter  Binder, Rudolf

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2007/051865

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beitr. Anspruch Nr.
A	US 3 379 695 A (WOLFGANG WOLFES ET AL) 23. April 1968 (1968-04-23) Spalte 1, Zeile 30 - Zeile 35 Spalte 1, Zeile 61 - Spalte 2, Zeile 5 Spalte 3, Zeile 15 - Zeile 25 Beispiel 13 Ansprüche 1,3-6 -----	1-7

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2007/051865

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 4329676	A1	10-03-1994	CH	684893 A5	31-01-1995
EP 0536681	A	14-04-1993	JP	5305702 A	19-11-1993
US 3379695	A	23-04-1968	AR	142945 A1	11-02-1965
			AT	251882 B	25-01-1967
			BE	657202 A	16-04-1965
			CH	448521 A	31-12-1967
			DE	1495336 A1	27-02-1969
			DE	1495376 A1	04-06-1969
			DK	108696 C	29-01-1968
			FI	42378 B	31-03-1970
			FR	1416844 A	05-11-1965
			GB	1021608 A	02-03-1966
			NL	6412435 A	18-06-1965
			SE	309325 B	17-03-1969

## フロントページの続き

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

(74)代理人 100110593

弁理士 杉本 博司

(74)代理人 100128679

弁理士 星 公弘

(74)代理人 100135633

弁理士 二宮 浩康

(74)代理人 100114890

弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト

(74)代理人 230100044

弁理士 ラインハルト・アインゼル

(72)発明者 フィリップ デボア

ドイツ連邦共和国 エディンゲン - ネッカーハウゼン エディシュトラッセ 2 2

(72)発明者 ゲルト ブリンネ

ドイツ連邦共和国 ポーベンハイム イム ヴォークタル 7

(72)発明者 ラルフ ノイハウス

ドイツ連邦共和国 ハイデルベルク シュテファニー - ペリシエール - シュトラッセ 1

(72)発明者 ハーゲン シュタヴィツキ

ドイツ連邦共和国 カールスルーエ エトリンガー シュトラッセ 1 7

(72)発明者 ハンス - ヨアヒム ヴァイス

ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン オスレア ヴェーク 3 8

F ターム(参考) 4J001 DA01 DB02 DB04 DC14 EA06 EB36 EB37 EB46 EB56 EB60

EC08 EC47 EC48 EC86 EC87 EE02E EE08E EE09E EE18E FB06

FC06 FD01 GA13 GB02 GB03 GC04 JA01 JA05 JA07 JA10

JB06 JB07 JB08 JC02