

(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2012-512297

(P2012-512297A)

(43) 公表日 平成24年5月31日(2012.5.31)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8L 81/06 (2006.01)	CO8L 81/06	4J002
CO8L 71/10 (2006.01)	CO8L 71/10	
CO8L 81/02 (2006.01)	CO8L 81/02	
CO8K 5/1539 (2006.01)	CO8K 5/1539	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 31 頁)

(21) 出願番号	特願2011-541320 (P2011-541320)	(71) 出願人	508020155
(86) (22) 出願日	平成21年12月8日 (2009.12.8)		ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロッパ
(85) 翻訳文提出日	平成23年8月17日 (2011.8.17)		ア
(86) 国際出願番号	PCT/EP2009/066584		BASF SE
(87) 国際公開番号	W02010/069813		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22年6月24日 (2010.6.24)		D-67056 Ludwigshafen, Germany
(31) 優先権主張番号	08171958.5	(74) 代理人	100099483
(32) 優先日	平成20年12月17日 (2008.12.17)		弁理士 久野 琢也
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)	(74) 代理人	100061815
			弁理士 矢野 敏雄
		(74) 代理人	100112793
			弁理士 高橋 佳大

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カルボン酸無水物を含有する、ポリアリーレンエーテルとポリアリーレンスルフィドとからなる配合物

(57) 【要約】

本発明は、次の成分：(A) 少なくとも1つのポリアリーレンエーテル、(B) 少なくとも1つのポリアリーレンスルフィドおよび(C) 最大600 g/molの数平均分子量を有する多官能性カルボン酸の少なくとも1つの無水物を含有する組成物に関する。更に、本発明は、少なくとも1つのポリアリーレンエーテルおよび少なくとも1つのポリアリーレンスルフィドを含有する組成物中の多官能性カルボン酸の前記無水物の使用に関する。

。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

次の成分：

- (A) 少なくとも 1 つのポリアリーレンエーテル、
- (B) 少なくとも 1 つのポリアリーレンスルフィドおよび
- (C) 最大 600 g/mol の数平均分子量を有する多官能性カルボン酸の少なくとも 1 つの無水物を含有する組成物。

【請求項 2】

成分 (A) が成分 (A) の質量に対して OH 質量として計算した、少なくとも 0.04 質量 % のフェノール性末端基の含量を有する、請求項 1 記載の組成物。

10

【請求項 3】

成分 (A) が次の成分：

- (A1) 成分 (A1) の全質量に対して OH 質量として計算した、フェノール性末端基最大 0.01 質量 % を有する少なくとも 1 つのポリアリーレンエーテル、および
- (A2) 成分 (A2) の全質量に対して OH 質量として計算した、フェノール性末端基最大 0.1 質量 % を有する少なくとも 1 つのポリアリーレンエーテルを含む、請求項 1 または 2 記載の組成物。

【請求項 4】

成分 (A2) のポリアリーレンエーテルは、順序 a - b - c で次の工程；

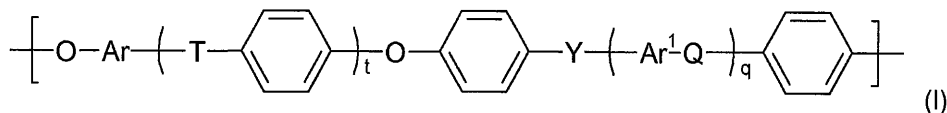
- (a) 主にフェノレート末端基を有する少なくとも 1 つのポリアリーレンエーテル (P) を溶剤 (L) の存在下に準備し、
- (b) 少なくとも 1 つの多官能性カルボン酸を添加し、かつ
- (c) 固体としての成分 (A2) のポリアリーレンエーテルを取得することを含む方法によって得られたものである、請求項 3 記載の組成物。

20

【請求項 5】

成分 (A) のポリアリーレンエーテルが、一般式 (I)：

【化 1】



30

〔式中、

t、q は、互いに独立に 0、1、2 または 3 を表わし、

Q、T、Y は、互いに独立にそれぞれ 1 つの化学結合または -O-、-S-、-SO₂-、S=O、C=O、-N=N- および -C^aR^aC^bR^b から選択された基を表わし、この場合 R^a および R^b は、互いに独立にそれぞれ水素原子、または C₁~C₁₂ アルキル基、C₁~C₁₂ アルコキシ基または C₆~C₁₈ アリール基を表わし、この場合 Q、T および Y からの少なくとも 1 つは、-O- とは異なり、Q、T および Y からの少なくとも 1 つは、-SO₂- を表わし、および

40

Ar、Ar¹ は、互いに独立に C₆~C₁₈ アリーレン基を表わす〕で示される構成単位から形成されている、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 6】

式 (I) 中の Q、T および Y が互いに独立に -O- および -SO₂- から選択され、Q、T および Y からの少なくとも 1 つが -SO₂- を表わす、請求項 5 記載の組成物。

【請求項 7】

式 (I) 中の Ar および Ar¹ が互いに独立に 1,4-フェニレン、1,3-フェニレン、ナフチレンおよび 4,4'-ビスフェニレンからなる群から選択されている、請求項 5 または 6 記載の組成物。

【請求項 8】

50

成分(A) 50～94.999質量%、成分(B) 5～49.7質量%および成分(C) 0.001～0.3質量%を含有し、この場合成分(A)、(B)および(C)の質量%の総和は、100質量%である、請求項1から7までのいずれか1項に記載の組成物。

【請求項9】

成分(B)のポリアリーレンスルフィドが、一般式 - Ar - S - [式中、- Ar - は、6～18個の炭素原子を有するアリーレン基を表わす]で示される繰返し単位30～100質量%から構成されている、請求項1から8までのいずれか1項に記載の組成物。

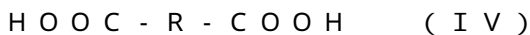
【請求項10】

成分(B)がポリフェニレンスルフィド、特にポリ(1,4-フェニレンスルフィド)である、請求項1から9までのいずれか1項に記載の組成物。

10

【請求項11】

成分(C)が、一般構造式IV:



[式中、Rは、場合により他の官能基、特にOHおよびCOOHから選択された官能基を含有する、2～20個の炭素原子を有する直鎖状または分枝鎖状の炭化水素基を表わす]で示される多官能性カルボン酸の少なくとも1つの無水物からなり、但し、この場合、全ての多官能性カルボン酸の少なくとも2個のCOOH基は、2または3個の炭素原子を介して互いに結合されている、請求項1から10までのいずれか1項に記載の組成物。

【請求項12】

成分(C)が無水コハク酸である、請求項1から11までのいずれか1項に記載の組成物。

20

【請求項13】

他の成分(D)として少なくとも1つの充填剤を含有する、請求項1から12までのいずれか1項に記載の組成物。

【請求項14】

成分(A)、(B)および(C)からなる混合物100質量部に対して成分(D)5～250質量部を含有する、請求項13記載の組成物。

【請求項15】

成分(G)がガラス繊維からなる、請求項13または14記載の組成物。

【請求項16】

剛性を向上させるため、引裂時の伸びを向上させるため、または衝撃強さを改善するための、少なくとも1つのポリアリーレンエーテルおよび少なくとも1つのポリアリーレンスルフィドを含有する組成物中での請求項1から15までのいずれか1項に定義されたような多官能性カルボン酸の無水物の使用。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、次の成分:

(A) 少なくとも1つのポリアリーレンエーテル、

(B) 少なくとも1つのポリアリーレンスルフィドおよび

(C) 最大600g/molの数平均分子量を有する多官能性カルボン酸の少なくとも1つの無水物を含有する組成物に関する。

40

【0002】

更に、本発明は、少なくとも1つのポリアリーレンエーテルおよび少なくとも1つのポリアリーレンスルフィドを含有する組成物中の多官能性カルボン酸の前記無水物の使用に関する。

【0003】

ポリアリーレンエーテルは、高性能熱可塑性樹脂の群に属し、高い熱変形安定性および耐化学薬品性のために、高度な要求が課された用途に使用されている。G. Blinne, M. Knoll, D. Mueller, K. Schlichting, Kunstst

50

offe 75, 219 (1985), E. M. Koch, H. - M. Walter, Kunststoffe 80, 1146 (1990) および D. Doering, Kunststoffe 80, 1149 (1990) 参照。

【0004】

ポリアリーレンエーテルは、非晶質であり、したがって、しばしば攻撃的媒体に対して不十分な安定性を有する。更に、またポリアリーレンエーテルは、高い溶融粘度を有し、このことは、特に射出成形による大型の成形部材への加工を損なう。また、高い溶融粘度は、高い充填物負荷量または繊維負荷量を有する成形材料の製造の際に不利である。

【0005】

欧州特許出願公開第673973号明細書の記載から、ポリアリーレンエーテルとポリフェニレンスルフィドとからなるポリマー混合物が改善された流動能および良好な耐化学薬品性を有することは、公知である。更に、英国特許第2113235号明細書の記載から、ポリフェニレンスルフィドと共に、ヒドロキシ基を有するポリアリーレンエーテルも含有する成形材料は、公知である。特開平1-299872号公報には、ポリアリーレンスルフィドのナトリウムイオン含量が僅かである場合に、ヒドロキシ末端基を有するポリアリーレンスルホンとポリアリーレンスルフィドとからなる混合物が改善された性質を有することが教示されている。

10

【0006】

本発明の課題は、上記の欠点を有さず、同時に良好な加工性の際に高い引裂き強さ、高いE弾性率および高い衝撃強さを有する成形材料を提供することであった。更に、この成形材料は、燃料に対する良好な安定性を有するはずである。

20

【0007】

前記課題は、本発明による組成物によって解決される。好ましい実施態様は、特許請求の範囲および次の明細書中に記載から確認することができる。好ましい実施態様の組合せは、本発明の範囲を逸脱するものではない。

【0008】

本発明による組成物は、次の成分：

(A) 少なくとも1つのポリアリーレンエーテル、

(B) 少なくとも1つのポリアリーレンスルフィドおよび

(C) 最大600 g/molの数平均分子量を有する多官能性カルボン酸の少なくとも1つの無水物を含有する。

30

【0009】

特に好ましくは、本発明による組成物は、それぞれ成分(A)、(B)および(C)の総和に対して、成分(A)50~94.999質量%、成分(B)5~49.7質量%および成分(C)0.001~0.3質量%を含有し、この場合成分(A)、(B)および(C)の質量%の総和は、100質量%である。

【0010】

特に好ましくは、本発明による組成物は、それぞれ成分(A)、(B)および(C)の総和に対して、成分(A)55~89.995質量%、成分(B)10~44.9質量%および成分(C)0.005~0.1質量%を含有し、この場合成分(A)、(B)および(C)の質量%の総和は、100質量%である。

40

【0011】

本発明の組成物は、好ましくは熱可塑性成形材料である。個々の成分は、次に詳説される。

【0012】

成分A

成分(A)の末端基を制御することは、好ましいことが証明された。通常、ポリアリーレンエーテルは、フェノール末端基、ハロゲン末端基および/またはエーテル末端基を有する。成分(A)が部分的にフェノール性末端基を有することは、本発明にとって多大に有利である。

50

【0013】

それに応じて、成分(A)は、成分(A)の質量に対してOH質量として計算した、少なくとも0.04質量%、特に有利に少なくとも0.05質量%、殊に少なくとも0.08質量%のフェノール性末端基の含量を有する。

【0014】

フェノール性末端基は、本発明の範囲内で、芳香核に結合したヒドロキシ基である。

【0015】

フェノール性末端基の割合は、特に電位差滴定によって測定される。このために、ポリマーは、ジメチルホルムアミド中に溶解され、トルエン/メタノール中のテトラブチルアンモニウムヒドロキシドの溶液で滴定される。最終点の検出は、電位差計を用いて行なわれる。他の選択可能な方法によれば、それぞれ末端基の割合の測定は、¹³C核磁気共鳴分光法により行なうことができる。

10

【0016】

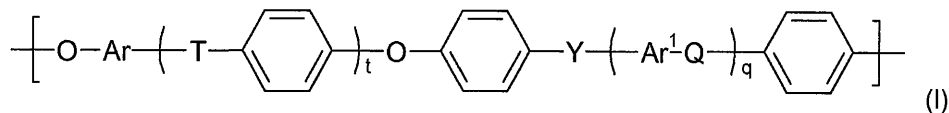
末端基を同時に制御する際のポリアリーレンエーテルの製造は、当業者に公知であり、更に下記に詳細に記載される。公知のポリアリーレンエーテルは、通常、ハロゲン基、殊に-Fまたは-Cl、またはフェノール性OH末端基またはフェノラート末端基を有し、この場合最後のフェノラート末端基は、それ自体存在していてもよい、または反応された形、殊に-OCH₃末端基の形で存在していてもよい。

【0017】

成分(A)の好ましいポリアリーレンエーテルは、一般式(I)：

20

【化1】



〔式中、

t、qは、互いに独立に0、1、2または3を表わし、

Q、T、Yは、互いに独立にそれぞれ1つの化学結合または-O-、-S-、-SO₂-、S=O、C=O、-N=N-および-CR^aR^bから選択された基を表わし、この場合R^aおよびR^bは、互いに独立にそれぞれ水素原子、またはC₁~C₁₂アルキル基、C₁~C₁₂アルコキシ基またはC₆~C₁₈アリール基を表わし、この場合Q、TおよびYからの少なくとも1つは、-O-とは異なり、Q、TおよびYからの少なくとも1つは、-SO₂-を表わし、および

30

Ar、Ar¹は、互いに独立に6~18個の炭素原子を有するアリーレン基を表わす〕で示される構成単位から形成されている。

【0018】

Q、TおよびYが上記の前提条件下で1つの化学結合である場合には、左側に隣接した基と右側に隣接した基とは、直接互いに1つの化学結合により結合して存在するものと理解すべきである。

40

【0019】

しかし、好ましくは、式(I)中のQ、TおよびYは、互いに独立に-O-および-SO₂-から選択され、但し、この場合Q、TおよびYからなる群からの少なくとも1つは、-SO₂-を表わす。

【0020】

Q、TおよびYが-CR^aR^b-である場合には、R^aおよびR^bは、互いに独立にそれぞれ水素原子、またはC₁~C₁₂アルキル基、C₁~C₁₂アルコキシ基またはC₆~C₁₈アリール基を表わす。

【0021】

好ましいC₁~C₁₂アルキル基は、1~12個の炭素原子を有する直鎖状および分枝鎖

50

状の飽和アルキル基を含む。殊に、次の基を挙げることができる：

$C_1 \sim C_6$ アルキル基、例えばメチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、第二ブチル、2-または3-メチル-ペンチルおよび長鎖状基、例えば非分枝鎖状ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ラウリルおよびこれらのモノまたはポリ分枝鎖状類似体。

【0022】

前記の使用可能な $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基中のアルキル基としては、さらに上記に定義された、1~12個の炭素原子を有するアルキル基がこれに該当する。特に使用可能なシクロアルキル基は、殊に $C_3 \sim C_{12}$ シクロアルキル基、例えばシクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル、シクロプロピルメチル、シクロプロピルエチル、シクロプロピルプロピル、シクロブチルメチル、シクロブチルエチル、シクロペンチルエチル、-プロピル、-ブチル、-ペンチル、-ヘキシル、シクロヘキシルメチル、-ジメチル、-トリメチルを含む。

10

【0023】

Ar および Ar^1 は、互いに独立に $C_6 \sim C_{18}$ アリーレン基を意味する。更に、下記された出発生成物から出発して、 Ar は、特に求電子攻撃に対して直ちに影響を受ける芳香族物質に由来し、この芳香族物質は、好ましくはヒドロキノン、レゾルシン、ジヒドロキシナフタリン、殊に2,7-ジヒドロキシナフタリンおよび4,4'-ビスフェノールからなる群から選択される。特に、 Ar^1 は、置換されていない C_6 アリーレン基または C_{12} アリーレン基である。

20

【0024】

$C_6 \sim C_{18}$ アリーレン基 Ar および Ar^1 としては、殊にフェニレン基、例えば1,2-フェニレン、1,3-フェニレンおよび1,4-フェニレン、ナフチレン基、例えば1,6-、1,7-、2,6-および2,7-ナフチレン、ならびにアントラセン、フェナントレンおよびナフトセンに由来するアリーレン基がこれに該当する。

【0025】

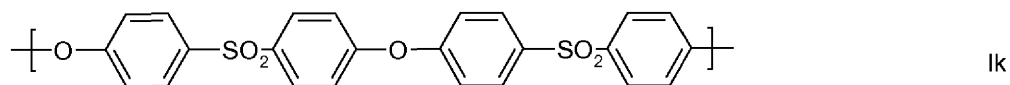
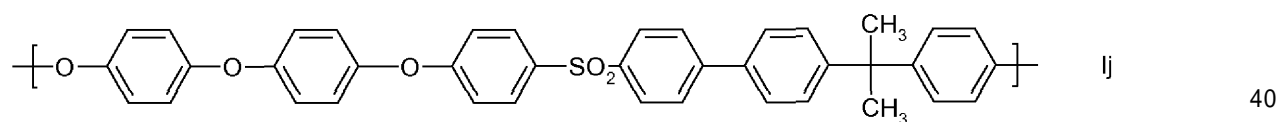
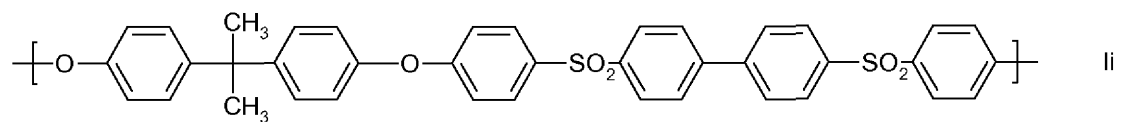
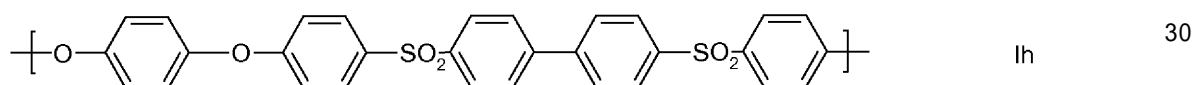
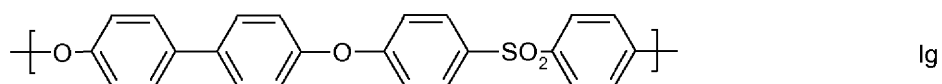
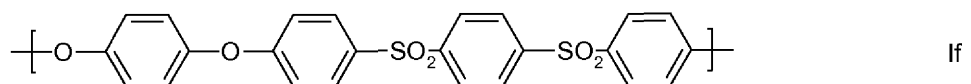
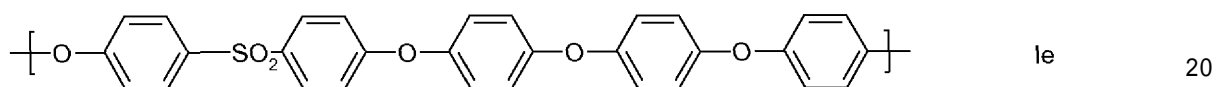
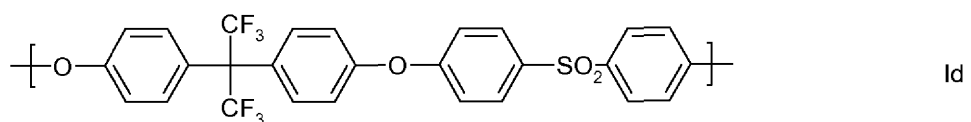
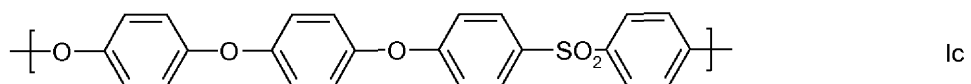
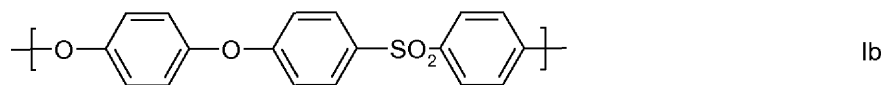
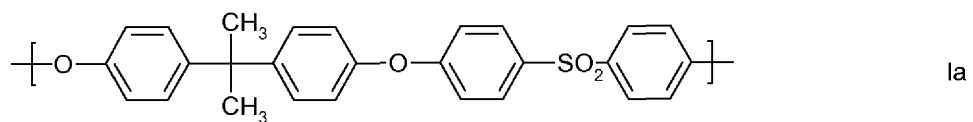
特に、 Ar および Ar^1 は、式(I)による好ましい実施態様において、互いに独立に1,4-フェニレン、1,3-フェニレン、ナフチレン、殊に2,7-ジヒドロキシナフタリンおよび4,4'-ビスフェニレンからなる群から選択される。

【0026】

成分(A)の範囲内で、特に本発明による構成成分は、次に繰返構造単位Ia~Ioの中少なくとも1つを含有するものである：

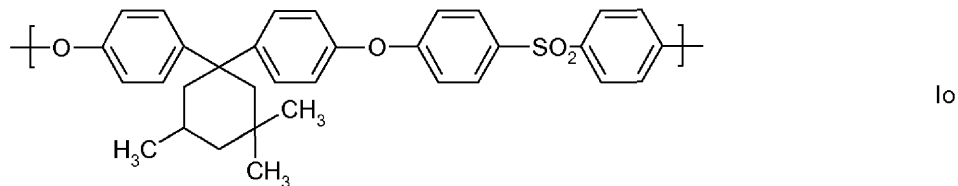
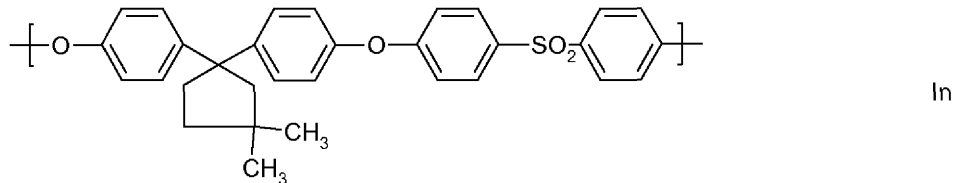
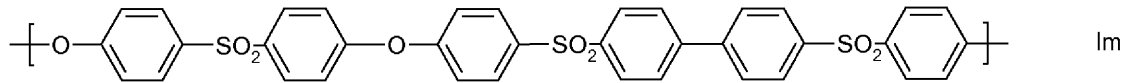
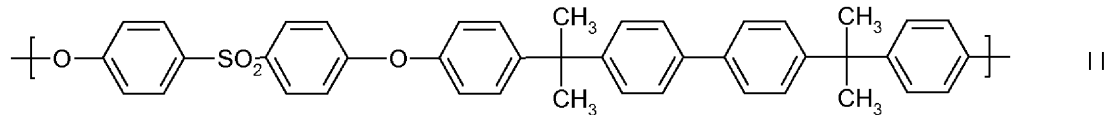
30

【化 2】



【 0 0 2 7 】

【化 3】



10

20

【0028】

好ましい本発明による構成単位 I a ~ I o に加えて、1つ以上の1,4-ジヒドロキシフェニル単位がレゾルシン単位またはジヒドロキシナフタリン単位によって代替されている構成単位は、好ましい。

【0029】

一般式 I の構成単位として、特に好ましいのは、構成単位 I a、I g および I k である。更に、成分 (A) のポリアリーレンエーテルが本質的に一般式 I の構成単位の1つのタイプ、殊に I a、I g および I k から選択された構成単位から形成されていることは、特

30

【0030】

一般に、好ましいポリアリーレンエーテル (A) は、5000 ~ 60000 g/mol の範囲内の平均分子量 M_n (数平均) および 0.20 ~ 0.95 dl/g の相対粘度を有する。相対粘度は、ポリアリーレンエーテルスルホンの溶解度に応じて、1質量%のN-メチルピロリドン溶液中、フェノールとジクロロベンゼンとからなる混合物中、または96%の硫酸中でそれぞれ20 または25 で測定される。

【0031】

本発明によるポリアリーレンエーテル (A) は、特にゲル浸透クロマトグラフィーにより、ジメチルアセトアミドの溶剤中で標準物質としての狭く分配されたポリメチルメタクリレートに対して測定した、10000 ~ 150000 g/mol、殊に15000 ~ 120000 g/mol、特に有利に18000 ~ 100000 g/mol の質量平均分子量 M_w を有する。

40

【0032】

前記のポリアリーレンエーテルを生じる製造方法は、当業者に公知である。

【0033】

成分 (A) のポリアリーレンエーテルは、特に2個のハロゲン置換基を有する少なくとも1つの芳香族化合物 (r1) と、前記のハロゲン置換基に対して反応性である、2個の官能基を有する少なくとも1つの芳香族化合物 (r2) とを反応させることによって製造される。

50

【 0 0 3 4 】

ポリアリーレンエーテルの製造に適した、モノマーとしての芳香族化合物 (r 1) および (r 2) は、当業者に公知であり、前記置換基が芳香族求核置換の範囲内で十分に反応性である場合には、原理的な制限を受けない。もう 1 つの前提条件は、溶剤中で十分に溶解性であることである。

【 0 0 3 5 】

適当な化合物 (M) は、殊にジハロゲンジフェニルスルホン、例えば 4 , 4 - ジクロロジフェニルスルホン、4 , 4 - ジフルオロジフェニルスルホン、4 , 4 - ジブロモジフェニルスルホン、ビス (2 - クロロフェニル) スルホン、2 , 2 - ジクロロジフェニルスルホンおよび 2 , 2 - ジフルオロジフェニルスルホンである。

10

【 0 0 3 6 】

好ましいのは、4 , 4 - ジハロゲンジフェニルスルホン、殊に 4 , 4 - ジクロロジフェニルスルホンまたは 4 , 4 - ジフルオロジフェニルスルホンから選択された、2 個のハロゲン置換基を有する芳香族化合物 (r 1) である。

【 0 0 3 7 】

前記のハロゲン置換に対して反応性の基は、殊にフェノール性 O H 基および O 基であり、この場合最後の官能基は、ジヒドロキシ化合物に由来し、公知方法でこのタイプの化合物から製造されうるかまたは中間体を生じる。従って、好ましい化合物 (r 2) は、2 個のフェノール性ヒドロキシ基を有するものである。

【 0 0 3 8 】

2 個のフェノール性ヒドロキシ基を有する好ましい化合物は、次の化合物から選択される：

20

ジヒドロキシベンゼン、殊にヒドロキノンおよびレゾルシン；

ジヒロキシナフタリン、殊に 1 , 5 - ジヒロキシナフタリン、1 , 6 - ジヒロキシナフタリン、1 , 7 - ジヒロキシナフタリンおよび 2 , 7 - ジヒロキシナフタリン；

ジヒドロキシビフェニル、殊に 4 , 4 - ビフェノールおよび 2 , 2 - ビフェノール；
ビフェニルエーテル、殊にビス (4 - ヒドロキシフェニル) エーテルおよびビス (2 - ヒドロキシフェニル) エーテル；

ビスフェニルプロパン、殊に 2 , 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) プロパン、2 , 2 - ビス (3 - メチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロパンおよび 2 , 2 - ビス (3 , 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロパン；

30

ビスフェニルメタン、殊にビス (4 - ヒドロキシフェニル) メタン；ビスフェニルスルホン、殊にビス (4 - ヒドロキシフェニル) スルホン；

ビスフェニルスルフィド、殊にビス (4 - ヒドロキシフェニル) スルフィド；

ビスフェニルケトン、殊にビス (4 - ヒドロキシフェニル) ケトン；

ビスフェニルヘキサフルオロプロパン、殊に 2 , 2 - ビス (3 , 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル) ヘキサフルオロプロパンおよびビスフェニルフルオレン、殊に 9 , 9 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) フルオレン。

【 0 0 3 9 】

好ましくは、前記の芳香族ジヒドロキシ化合物 (r 2) から出発し、該化合物のジカリウム塩またはジナトリウム塩が製造され、化合物 (M) と反応される。前記の化合物は、個別的に使用されてもよいし、前記化合物の 2 つまたはそれ以上の組合せが使用されてもよい。

40

【 0 0 4 0 】

ヒドロキノン、レゾルシン、ジヒドロキシナフタリン、殊に 2 , 7 - ジヒドロキシナフタリン、および 4 , 4 - ビスフェノールは、芳香族化合物 (r 1) のハロゲン置換基に対して反応性である、2 個の官能基を有する芳香族化合物 (r 2) として特に好ましい。

【 0 0 4 1 】

使用すべき量比は、塩化水素の計算された量の除去を伴って進行する重縮合反応の化学量論的量からもたらされ、当業者によって公知方法で調節される。

50

【0042】

フェノール性末端基の数を制御するために、当業者には、種々の方法が利用可能である。

【0043】

ハロゲン末端基とフェノール性末端基との比を調節することは、例えばさらに下記に記載されているように、ポリアリーレンエーテルの製造の際にジヒドロキシ化合物の過剰量を意図的に調節することによって達成されうる。

【0044】

ヒドロキシ官能性を有するモノマーとハロゲン官能性を有するモノマーとのモル比は、0.9対1.1~1.1対0.9、有利に0.95対1.05~1.05対0.95、特に有利に1対1である。ヒドロキシ官能性またはハロゲン官能性を有する種々のモノマーが存在する場合には、それぞれのモル量は、全体量である。

10

【0045】

特に好ましいのは、無水アルカリ金属炭酸塩、殊に炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸カルシウムまたはその混合物の存在下で非プロトン性の極性溶剤中でのモノマーの反応であり、この場合炭酸カリウムは、殊に好ましく、特にN-メチルピロリドン中の懸濁液中で粒度測定機器を用いて測定した、100 μ m未満の体積平均粒径を有する炭酸カリウムが好ましい。特に好ましい組合せは、溶剤としてのN-メチルピロリドンと塩基としての炭酸カリウムである。

20

【0046】

適当なモノマーの反応は、80~250、有利に100~220の温度で実施される。この反応は、2~12時間、有利に3~8時間で実施される。重縮合の終結後に、反応混合物には、一官能性アルキルハロゲン化物またはアリールハロゲン化物、例えばC₁~C₆アルキルクロリド、C₁~C₆アルキルブロミドまたはC₁~C₆アルキルヨージド、有利に塩化メチル、または塩化ベンジル、臭化ベンジルまたは沃化ベンジル、またはこれらの混合物が添加されてよい。前記化合物は、高分子の末端でヒドロキシ基と反応し、それによって高分子の末端部分が形成される。

【0047】

溶融液中での反応は、同様に可能である。溶融液中での重縮合は、140~290、有利に150~280の温度で実施される。

30

【0048】

ポリアリーレンエーテルコポリマーは、当業者に公知の方法、例えば本発明によるポリアリーレンエーテルコポリマーの大部分が有利に不溶性である、適当な溶剤を用いての洗浄により精製される。

【0049】

1つの好ましい実施態様によれば、成分(A)が2つの異なるポリアリーレンエーテル(A1)および(A2)を含むことは、有利であることが証明された。

【0050】

従って、特に、本発明による組成物は、成分(A)として次の成分を含有する：
(A1)成分(A1)の全質量に対してOH質量として計算した、フェノール性末端基最大0.01質量%を有する少なくとも1つのポリアリーレンエーテル、および
(A2)成分(A2)の全質量に対してOH質量として計算した、フェノール性末端基最大0.1質量%を有する少なくとも1つのポリアリーレンエーテル。

40

【0051】

成分(A)または(A2)中のフェノール性末端基の含量に対するそれぞれの上限は、1分子当たりの有用な末端基の数(直鎖状ポリアリーレンエーテルの場合に2個)および鎖長からもたらされる。相応する計算は、当業者に公知である。

【0052】

特に、成分(A1)のフェノール性末端基の割合は、成分(A1)の全体量に対してOH0.01質量%未満、殊に0.001質量%未満である。

50

【0053】

特に、成分(A2)のフェノール性末端基の割合は、成分(A2)の全体量に対してOH少なくとも0.1質量%、殊に少なくとも0.15質量%、特に有利に少なくとも0.2質量%である。

【0054】

フェノール性末端基は、上記に記載されたように電位差滴定により測定される。

【0055】

特に好ましい実施態様において、成分(A)は、次の成分：

(A1)成分(A1)の質量に対してOH質量部として計算した、フェノール性末端基0.01質量%未満を有する少なくとも1つのポリアリーレンエーテル75~99質量%および

10

(A2)成分(A2)の質量に対してOH質量部として計算した、フェノール性末端基少なくとも0.1質量%を有する少なくとも1つのポリアリーレンエーテル1~25質量%。からなる混合物である

前記の好ましい実施態様において、成分(A)は、特に有利に前記成分(A1)80~98質量%、殊に85~97質量%および前記成分(A2)2~20質量%、殊に3~15質量%からなる。

【0056】

前記の好ましい実施態様によれば、ポリアリーレンエーテル(A1)および(A2)は、これらがなお互いに完全に混合可能である場合には、末端基を除いて、同一であってもよいし、異なる成分から形成されていてもよく、および/または異なる分子量を有していてもよい。

20

【0057】

しかし、成分(A1)および(A2)が実質的に構造的に類似し、殊に同一の構造単位から形成され、かつ同じ分子量を有することは、好ましい。

【0058】

成分(A2)のポリアリーレンエーテルを製造するのに好ましい方法は、次に記載され、順序a-b-cで次の工程：

(a)主にフェノラート末端基を有し、特に上記に定義したように一般式Iの構成単位から形成された、少なくとも1つのポリアリーレンエーテル(P)を溶剤(L)の存在下に準備し、

30

(b)少なくとも1つの酸、特に少なくとも1つの多官能性カルボン酸を添加し、かつ

(c)固体としての成分(A2)のポリアリーレンエーテルを取得することを含む。

【0059】

フェノラート末端基は、本発明の範囲内で、芳香核に結合された、末端基の形の負電荷を有する酸素原子である。この末端基は、プロトンの除去によってフェノール性末端基から誘導される。記載された芳香核は、特に1,4-フェニレン基である。本初笑みのポリアリーレンエーテル(P)は、一面でフェノラート末端基またはフェノール性OH末端基を有することができ、他面、ハロゲン末端基を有することができる。

【0060】

40

"主にフェノラート末端基"の概念は、存在する末端基の50%超がフェノラート末端基であると理解すべきである。相応して、"主にフェノール性末端基"の概念は、存在する末端基の50%超がフェノール型であると理解すべきである。

【0061】

フェノラート末端基の割合は、特にOH末端基を電位差滴定により測定し、有機結合したハロゲン末端基を原子吸光法により測定し、引続きそれぞれの数値的割合を%で算出することによって測定される。相応する方法は、当業者に公知である。他の選択可能な方法によれば、それぞれ末端基の割合の測定は、¹³C核磁気共鳴分光法により行なうことができる。

【0062】

50

この場合、ポリアリーレンエーテル (P) は、有利に溶剤 (L) 中の溶液の形で準備される。

【 0 0 6 3 】

主にフェノール性末端基を有するポリアリーレンエーテルは、以下、反応性ポリアリーレンエーテルと呼称される。

【 0 0 6 4 】

特に、ポリアリーレンエーテル (P) は、ゲル浸透クロマトグラフィーにより、ジメチルアセトアミドの溶剤中で標準物質としての狭く分配されたポリメチルメタクリレートに対して測定した、 $2000 \sim 60000 \text{ g/mol}$ 、殊に $5000 \sim 40000 \text{ g/mol}$ の範囲内の平均分子量 M_n (数平均) を有する。

10

【 0 0 6 5 】

特に、ポリアリーレンエーテル (P) は、 $0.20 \sim 0.95 \text{ dl/g}$ 、殊に $0.30 \sim 0.80 \text{ dl/g}$ の相対粘度を有する。相対粘度は、ポリアリーレンエーテルスルホンの溶解度に応じて、1 質量 % の N - メチルピロリドン溶液中、フェノールとジクロロベンゼンとからなる混合物中、または 96 % の硫酸中でそれぞれ 20 または 25 で測定される。

【 0 0 6 6 】

記載されたポリアリーレンエーテル (P) は、原理的に種々の方法で準備することができる。例えば、相応するポリアリーレンエーテル (P) は、直接に適当な溶剤と接触させることができ、直接に、即ち後反応なしに本発明による方法に使用されることができる。他の選択可能な方法によれば、ポリアリーレンエーテルのプレポリマーが使用されてよく、溶剤の存在下で反応にもたらされ、この場合記載されたポリアリーレンエーテル (P) は、溶剤の存在下で生じる。

20

【 0 0 6 7 】

しかし、工程 (a) において、主にフェノラート末端基を有する単数のポリアリーレンエーテルまたは複数のポリアリーレンエーテル (P) は、特に構造式 $X - Ar - Y$ で示される少なくとも 1 つの出発化合物 (s 1) と構造式 $HO - Ar^1 - OH$ で示される少なくとも 1 つの出発化合物 (s 2) とを、溶剤 (L) および塩基 (B) の存在下で反応させることによって準備され、この場合

30

Y は、ハロゲン原子であり、

X は、ハロゲン原子および OH から選択され、および

Ar および Ar^1 は、互いに独立に 6 ~ 18 個の炭素原子を有するアリーレン基を表わす。

【 0 0 6 8 】

ポリアリーレンエーテル (P) は、末端基の全体数に対して、特にフェノラート末端基少なくとも 60 %、特に有利に少なくとも 80 %、殊に少なくとも 90 % を有する。

【 0 0 6 9 】

この場合、(s 1) と (s 2) との比は、フェノール性末端基またはフェノラート末端基の数がハロゲン末端基の数を上廻るように選択される。

【 0 0 7 0 】

適当な出発化合物は、当業者に公知であるかまたは公知方法により製造されてよい。好ましい出発化合物 (s 1) または (s 2) は、成分 (A) の範囲内で上記の出発化合物 (r 1) または (r 2) と同一である。

40

【 0 0 7 1 】

ヒドロキノン、レゾルシン、ジヒドロキシナフタリン、殊に 2, 7 - ジヒドロキシナフタリンおよび 4, 4 - ビスフェノールは、出発化合物 (s 2) として特に好ましい。

【 0 0 7 2 】

しかし、三官能性化合物を使用することも可能である。この場合には、分枝鎖状構造が生じる。三官能性出発化合物 (s 2) が使用される場合には、1, 1, 1 - トリス (4 - ヒドロキシフェニル) エタンが好ましい。

50

【0073】

使用すべき量比は、原理的に塩化水素の計算された量の除去を伴って進行する重縮合反応の化学量論的量からもたらされ、当業者によって公知方法で調節される。しかし、フェノール性OH末端基の数を上昇させるために、(s2)の過剰量は、好ましい。

【0074】

特に好ましくは、前記の実施態様におけるモル比(s2)/(s1)は、1.005~1.2、殊に1.01~1.15、殊に有利に1.02~1.1である。

【0075】

他の選択可能な方法によれば、XがハロゲンでありかつYがOHである出発化合物(s1)が使用されてもよい。この場合には、出発化合物(s2)を添加することによってヒドロキシ基の過剰量は、調節される。この場合には、使用されたフェノール性末端基とハロゲンとの比は、特に1.01~1.2、殊に1.03~1.15、殊に有利に1.05~1.1である。

10

【0076】

特に、重縮合の場合の変換率は、少なくとも0.9であり、それによって十分に高い分子量が保証される。ポリアリーレンエーテルの前駆体としてプレポリマーが使用される場合には、重合度は、実際のモノマーの数に関連する。

【0077】

好ましい溶剤(L)は、非プロトン性の極性溶剤である。更に、適当な溶剤は、80~320、殊に100~280、有利に150~250の範囲内の沸点を有する。適当な非プロトン性の極性溶剤は、例えば高沸点エーテル、エステル、ケトン、不斉ハロゲン化炭化水素、アニソール、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、スルホランおよびN-メチル-2-ピロリドンである。

20

【0078】

特に、出発化合物(s1)および(s2)の反応は、記載された非プロトン性の極性溶剤(L)中、殊にN-メチル-2-ピロリドン中で行なわれる。

【0079】

当業者にとって、フェノール性OH基の反応が特に塩基(B)の存在下で行なわれ、出発化合物(s1)のハロゲン置換基に対して反応性が上昇させることは、自体公知である。

30

【0080】

特に、塩基(B)は、無水である。適当な塩基は、殊に無水アルカリ金属炭酸塩、特に炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸カルシウムまたはこれらの混合物であり、この場合には、炭酸カリウム、殊にN-メチル-2-ピロリドン中の懸濁液中で粒度測定機器で測定した、100μm未満の体積平均粒径を有する炭酸カリウムが特に好ましい。

【0081】

特に好ましい組合せは、溶剤(L)としてのN-メチルピロリドンと塩基(B)としての炭酸カリウムである。

【0082】

適当な出発化合物(s1)と(s2)との反応は、80~250、有利に100~220の温度で実施され、この場合この温度の上限は、溶剤の沸点によって制限される。

40

【0083】

反応は、特に2~12時間、殊に3~8時間の時間間隔で行なわれる。

【0084】

工程(a)に続いて、および工程(b)の実施前に、ポリマー溶液の濾過を実施することは、好ましいことが証明された。それによって、重縮合の際に形成される塩含量ならびに場合により形成されるゲル体は、除去される。

【0085】

その上、工程(a)の範囲内でポリアリーレンエーテル(P)と溶剤(L)との混合物の全体量に対してポリアリーレンエーテル(P)の量が、10~70質量%、特に15~

50

50質量%に調節されることは、好ましいことが証明された。

【0086】

工程(b)の範囲内で、少なくとも1つの酸、特に少なくとも1つの多官能性カルボン酸は、工程(a)からのポリアリーレンエーテル(P)、特に溶剤(L)中のポリアリーレンエーテル(P)の溶液に添加される。

【0087】

"多官能性"とは、少なくとも2の官能価を意味する。この官能価は、1分子当たりのCOOHの(場合によっては平均)数である。多官能性とは、2またはそれ以上の官能性を意味する。本発明の範囲内で、好ましいカルボン酸は、二官能性カルボン酸および三官能性カルボン酸である。

10

【0088】

多官能性カルボン酸は、種々の方法で、殊に固体または液体の形、または特に溶剤(L)と混合しうる溶剤中での溶液の形で添加される。

【0089】

特に、多官能性カルボン酸は、最大1500g/mol、殊に最大1200g/molの数平均分子量を有する。同時に、多官能性カルボン酸は、特に少なくとも90g/molの数平均分子量を有する。

【0090】

適当な多官能性カルボン酸は、殊に一般構造式II:



20

[式中、Rは、2~20個の炭素原子を有する炭化水素基を表わし、この炭化水素基は、場合によっては特にOHおよびCOOHから選択された他の官能基を含有する]で示されるものである。

【0091】

好ましい多官能性カルボン酸は、C₄~C₁₀ジカルボン酸、殊に琥珀酸、グルタル酸、アジピン酸およびトリカルボン酸、殊にクエン酸である。

【0092】

特に好ましい多官能性カルボン酸は、琥珀酸およびクエン酸である。

【0093】

フェノール性末端基へのフェノラート末端基の十分な変換を保証するために、使用される多官能性カルボン酸または多官能性カルボン酸の量をフェノラート末端基の量に対して調節することは、好ましいことが証明された。

30

【0094】

工程(b)において多官能性カルボン酸をフェノラート末端基またはフェノール性末端基の物質質量に対してカルボキシル基25~200モル%、特にカルボキシル基50~150モル%、特に有利にカルボキシル基75~125モル%の量で添加することは、好ましい。

【0095】

添加される酸の量が少なすぎる場合には、ポリマー溶液の沈殿挙動は、不十分であり、他方、添加される量が顕著に多すぎる場合には、後加工中に生成物の変色が起こりうる。

40

【0096】

一方で、フェノラート末端基またはフェノール性末端基のモル量は、フェノール性OH基の電位差滴定により測定され、他方、有機結合したハロゲン末端基は、原子吸光法により測定され、このことから、当業者は、数平均分子量および存在するフェノラート末端基またはフェノール性末端基のモル量を測定する。

【0097】

工程(c)において、ポリアリーレンエーテル(A2)は、固体として取得される。

【0098】

原則的に固体として取得するための種々の方法が当てはまる。しかし、好ましいのは、沈殿によるポリマー組成物の取得である。

50

【0099】

好ましい沈殿は、殊に溶剤(L)を低品質の溶剤(L')と混合することによって行なうことができる。低品質の溶剤は、重合組成物が溶解しない溶剤である。このような低品質の溶剤は、特に非溶剤と1つの溶剤との混合物である。好ましい非溶剤は、水である。溶剤と非溶剤との好ましい混合物(L')は、特に溶剤(L)、殊にN-メチル-4-ピロリドンと水との混合物である。工程(b)からのポリマー溶液を低品質の溶剤(L')に添加することは、好ましく、このことは、ポリマー組成物の沈殿を生じる。この場合には、特に過剰量の低品質の溶剤が使用される。特に好ましくは、工程(a)からのポリマー溶液は、微細に分配される形、殊に液滴の形で添加される。

【0100】

低品質の溶剤(L')として、溶剤(L)、殊にN-メチル-2-ピロリドンと非溶剤、殊に水との混合物を使用する場合には、溶剤：非溶剤の混合比は、1：2～1：100、殊に1：3～1：50が好ましい。

【0101】

低品質の溶剤(L')としては、水とN-メチル-2-ピロリドン(NMP)との混合物が溶剤(L)としてのN-メチル-2-ピロリドンとの組合せで好ましい。1：3～1：50、殊に1：30の比のNMP/水混合物は、低品質の溶剤(L')として特に好ましい。

【0102】

ポリマー組成物と溶剤(L)との混合物の全体量に対して溶剤(L)中のポリマー組成物の含量が10～50質量%、特に15～35質量%である場合に、沈殿は、特に効率的に行なわれる。

【0103】

成分(A2)は、特に最大600ppmのカリウム含量を有する。カリウム含量は、原子吸光法により測定される。

【0104】

成分B

本発明による成形材料は、成分(B)として少なくとも1つのポリアリーレンスルフィドを含有する。成分(B)としては、原理的に全てのポリアリーレンスルフィドがこれに該当する。

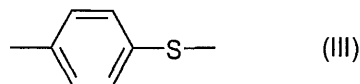
【0105】

特に、成分(B)のポリアリーレンスルフィドは、一般式-Ar-S-〔式中、-Ar-は、6～18個の炭素原子を有するアリーレン基を表わす〕で示される繰返し単位30～100質量%を含有する。

【0106】

好ましいのは、繰返し単位(III)：

【化4】



を少なくとも30質量%、殊に少なくとも70質量%含有するポリアリーレンスルフィドである。適当な他の繰返し単位は、例えば

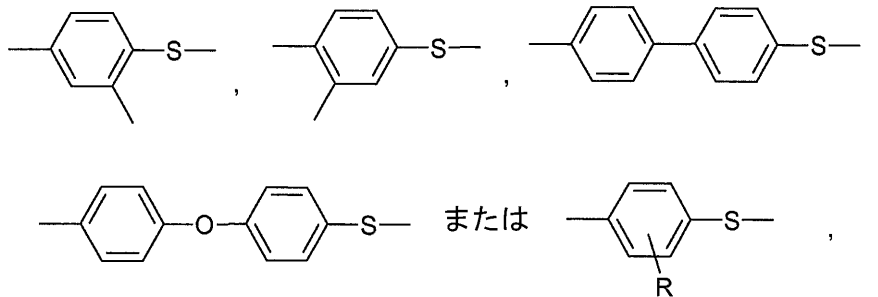
10

20

30

40

【化5】



10

であり、上記式中、Rは、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル、有利にメチルを意味する。ポリアリーレンスルフィドは、ランダムコポリマーならびにブロックコポリマーであることができる。殊に好ましいポリアリーレンスルフィドは、一般式(III)の単位を100モル%含有する。従って、特に好ましくは、成分(B)は、ポリフェニレンスルフィド、殊にポリ(1,4-フェニレンスルフィド)である。

【0107】

末端基としては、例えばハロゲン、チオールまたはヒドロキシ、有利にハロゲンがこれに該当する。

【0108】

ポリアリーレンスルフィドは、分枝鎖状であってもよいし、非分枝鎖状であってもよい。好ましいポリアリーレンスルフィドは、 $1000 \sim 1000000 \text{ g/mol}$ の質量平均モル質量を有する。

20

【0109】

この種のポリアリーレンスルフィドは、自体公知であるか、または公知方法により入手可能である。例えば、このポリアリーレンスルフィドは、米国特許第2513188号明細書の記載と同様に、ハロゲン芳香族化合物を硫黄または金属硫化物と反応させることによって製造されてよい。同様に、ハロゲン置換されたチオフェノールの金属塩を加熱することは、可能である(英国特許第962941号明細書参照)。ポリアリーレンスルフィドの好ましい合成には、例えば米国特許第3354129号明細書の記載から確認することができるように、溶液中でのアルカリ金属硫化物とハロゲン芳香族化合物との反応が含まれる。他の方法は、米国特許第3699087号明細書、米国特許第4645826号明細書およびJ. P. Critchley et al., "Heat Resistant Polymer", 第151~160(1983), Plenum Press, New York中に記載されている。

30

【0110】

成分C

本発明による組成物は、最大 600 g/mol 、特に $90 \text{ g/mol} \sim 500 \text{ g/mol}$ 、殊に $90 \text{ g/mol} \sim 400 \text{ g/mol}$ の数平均分子量を有する多官能性カルボン酸の少なくとも1つの無水物を含有する。

【0111】

本発明による組成物は、最大 600 g/mol 、特に $90 \text{ g/mol} \sim 500 \text{ g/mol}$ 、殊に $90 \text{ g/mol} \sim 400 \text{ g/mol}$ の数平均分子量を有する多官能性カルボン酸の少なくとも1つの無水物を、上記の記載と同様に成分(A)および(B)に添加することによって得ることができる。含有する。

40

【0112】

好ましい無水物(C)は、僅かな揮発性を有し、殆ど毒性でなく、理想的に非毒性である。

【0113】

使用される無水物は、成分(A)または(B)中のフェノール性末端基に対して反応性であり、したがって、本発明による組成物中で無水物として全く存在しないかまたは全く

50

存在しないわけではなく、反応された形で完全にかまたは部分的に存在する。

【0114】

しかし、成分(C)の無水物が本発明の組成物中に存在する形は、ポリマー鎖中に組み込まれた形ではないか、グラフト化された形か、または別のコポリマーの形ではなく、その代わりに反応性末端基との反応後に存在しうる添加剤として存在する。従って、本発明により使用される無水物は、共重合された無水物を含有するポリマーおよび/またはコポリマーと区別することができる。

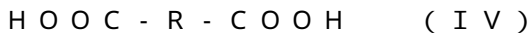
【0115】

この官能価は、1分子当たりのCOOHの(場合によっては平均)数である。多官能性とは、2またはそれ以上の官能性を意味する。本発明の範囲内で、好ましい無水物は、官能価が2または3である、カルボン酸を基礎に形成されている無水物である。

10

【0116】

特に、成分(C)は、一般構造式IV:



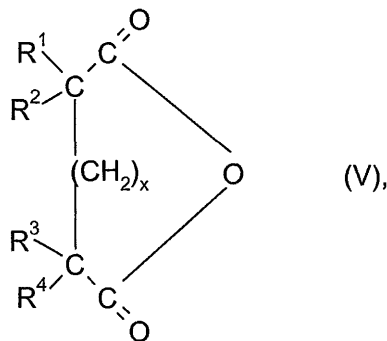
[式中、Rは、場合により他の官能基、特にOHおよびCOOHから選択された官能基を含有する、2~20個の炭素原子を有する直鎖状または分枝鎖状の炭化水素基を表わす]で示される多官能性カルボン酸の少なくとも1つの無水物からなり、但し、この場合、多官能性カルボン酸は、殊に少なくとも2個のCOOH基が2または3個の炭素原子を介して互いに結合することにより、無水物、特に環状無水物を形成することができる。

【0117】

20

従って、脂環式ジカルボン酸無水物、殊に1,2-シクロヘキサジカルボン酸無水物は、同様に好ましい。脂環式ジカルボン酸を基礎とする好ましい無水物は、次の構造式(V):

【化6】



30

[式中、R¹~R⁴は、互いに独立にHおよび1~10個の炭素原子を有する直鎖状または分枝鎖状のアルキル鎖から選択され、好ましくは、Hであり、xは、0または1である]を有する。

【0118】

好ましい無水物は、殊にC₄~C₁₀脂肪族ジカルボン酸無水物である。カルボン酸無水物としては、次のものが好ましい:コハク酸無水物、アルキルコハク酸無水物、無水フタル酸、無水トリメリット酸、テトラヒドロフタル酸無水物、ヘキサヒドロフタル酸無水物、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸無水物、ノルボルナンカルボン酸無水物および無水グルタル酸。特に好ましいのは、無水コハク酸、無水グルタル酸および無水アジピン酸である。

40

【0119】

更に、ジカルボン酸無水物を含有しかつエチレン系不飽和基を含有する化合物を使用すること自体は、可能であり、この場合1つの例は、無水マレイン酸である。しかし、特に反応性二重結合を有しない無水物が使用される。

【0120】

無水コハク酸は、成分(C)として特に好ましい。

50

【0121】

成分D

本発明の好ましい実施態様において、本発明による組成物は、他の成分(D)として、少なくとも1つの充填剤を、成分(A)、(B)および(C)の100質量部に対して成分(D)5~250質量部、特に有利に20~100質量部の量で含有する。

【0122】

本発明による成形材料は、殊に粒子状または繊維状の添加剤を含有することができる。

【0123】

好ましい繊維状の充填剤または強化剤は、炭素繊維、チタン酸カリウムホイスカー、アラミド繊維および特に有利にガラス繊維である。ガラス繊維を使用する場合、このガラス繊維は、マトリックス材料との相容性を改善するために、サイズ剤、好ましくはポリメタンサイズ剤および付着助剤を備えていてよい。一般に、使用される炭素繊維およびガラス繊維は、6~20 μm の範囲内の直径を有する。

10

【0124】

成分(D)は、特にガラス繊維からなる。

【0125】

ガラス繊維の混和は、短いガラス繊維の形ならびに連続ストランド(ローピング)の形で行なうことができる。完成された射出成形品において、ガラス繊維の平均長さは、特に0.08~0.5mmの範囲内にある。

【0126】

炭素繊維またはガラス繊維は、織物、マットまたはガラスシルクローピングの形で使用されてもよい。

20

【0127】

粒子状充填剤としては、非晶質珪酸、カーボネート、例えば炭酸マグネシウム(白亜)、粉末状石英、雲母、多種多様の珪酸塩、例えば粘土、白雲母、黒雲母、錫マレタイト(tin maletite)、タルク、緑泥岩、金雲母、長石、珪酸カルシウム、例えば珪灰石、または珪酸アルミニウム、例えばカオリン、特に焼成カオリンが適している。

【0128】

特に好ましい実施態様によれば、粒子の少なくとも95質量%、特に少なくとも98質量%が完成製品について測定した、直径(最大寸法)および完成製品について測定した、1~25の範囲内、有利に2~20の範囲内のいわゆるアスペクト比を有する、粒子状充填剤が使用される。

30

【0129】

この場合、粒径は、例えばポリマー混合物の薄手の断面を電子顕微鏡撮影し、少なくとも25個、有利に少なくとも50個の充填剤粒子を評価のために採用することによって、測定されてよい。同様に、粒径の測定は、Transactions of ASAE, 第491頁(1983)に従い、沈降分析により行なうことができる。40 μm 未満である充填剤の質量による割合は、篩分析により測定されてもよい。アスペクト比は、粒径と厚さとの比(最大寸法と最小寸法)である。

【0130】

特に好ましいのは、粒子状充填剤として、タルク、カオリン、例えば焼成カオリンまたは珪灰石、またはこれらの充填剤の2つまたは全部からなる混合物である。これらの中で、それぞれ完成製品について測定した、40 μm 未満の直径および1.5~25のアスペクト比を有する粒子少なくとも95質量%の割合を有するタルクは、特に好ましい。カオリンは、有利にそれぞれ完成製品について測定した、20 μm 未満の直径および1.2~20のアスペクト比を有する粒子少なくとも95質量%の割合を有する。

40

【0131】

更に、組成物は、他の成分Eを含有してよい。

【0132】

成分E

50

本発明による成形材料は、他の成分（E）として、助剤、殊に加工助剤、顔料、安定剤、難燃剤または異なる添加剤の混合物を含有することができる。通常の添加剤は、例えば酸化遅延剤、熱分解および紫外線による分解に抗する薬剤、滑剤および離型剤、染料および可塑剤でもある。

【0133】

本発明による成形材料中の成分（E）の割合は、殊に、成分A～Eの全質量に対して0質量%から30質量%まで、特に0質量%から20質量%まで、殊に0ないし15質量%である。成分Eが安定剤を含む場合には、この安定剤の割合は、通常、成分（A）～（E）の質量%の総和に対して2質量%まで、特に0.01～1質量%、殊に0.01～0.5質量%である。

10

【0134】

顔料および染料は、一般に成分（A）～（E）の質量%の総和に対して0～6質量%、有利に0.05～5質量%、殊に0.1～3質量%の量で含有されている。

【0135】

熱可塑性樹脂を着色するための顔料は、一般に公知である。例えば、R. Gaechter und H. Mueller, Taschenbuch der Kunststoffe additive, Carl Hanser Verlag, 1983, 第494～510頁参照。顔料の第1の好ましい群としては、白色顔料、例えば酸化亜鉛、硫化亜鉛、鉛白 $[2PbCO_3 - Pb(OH)_2]$ 、リトポン、アンチモン白および二酸化チタンを挙げることができる。二酸化チタンの2つの常用の結晶変態（ルチル型およびアナターゼ型）の中から、殊に本発明による成形材料の白色の着色のためにルチル型が使用される。本発明により使用されてよい黒色の有色顔料は、酸化鉄黒 (Fe_3O_4) 、スピネル黒 $[Cu(Cr, Fe)_2O_4]$ 、マンガ黒（二酸化マンガと二酸化珪素と酸化鉄とからなる混合物）、コバルト黒およびアンチモン黒ならびに特に有利には多くの場合にファースカーボンブラックまたはガスカーボンブラックの形で使用されるカーボンブラックである。このために、G. Benzing, Pigmente fuer Anstrichmittel, Expert-Verlag (1988), 第78頁以降参照のこと。

20

【0136】

特定の色調に調節するために、無機有彩顔料、例えば酸化クロム緑または有機有彩顔料、例えばアゾ顔料またはフタロシアニンが使用されてよい。この種の顔料は、一般に市場で入手可能である。

30

【0137】

本発明による熱可塑性材料に添加することができる、酸化遅延剤および熱安定剤は、例えば周期律表の第I族の金属のハロゲン化物、例えばナトリウムハロゲン化物、カリウムハロゲン化物、リチウムハロゲン化物、例えば塩化物、臭化物または沃化物である。更に、弗化亜鉛および塩化亜鉛が使用されてよい。更に、立体障害フェノール、ヒドロキノン、前記群の置換された代表例、第二芳香族アミン、場合によっては燐含有酸またはその塩との化合物で、および前記化合物の混合物は、特に成分（A）～（E）の質量%の総和に対して、特に1質量%の濃度で使用可能である。

【0138】

UV安定剤の例は、種々の置換レゾルシン、サリチレート、ベンゾトリアゾールおよびベンゾフェノンであり、これらは、一般に2質量%までの量で使用される。

40

【0139】

一般に成分（A）～（E）の質量%の総和に対して1質量%までの量で添加される、滑剤および離型剤は、ステアリールアルコール、ステアリン酸アルキルエステルおよびステアリン酸アルキルアミドならびにペンタエリトリットと長鎖状脂肪酸とのエステルである。ジアルキルケトン、例えばジステアリールケトンが使用されてもよい。

【0140】

本発明による成形材料は、好ましい成分として（成分（A）～（E）の質量%の総和に対して）ステアリン酸および/またはステアレート0.1～2質量%、有利に0.1～1

50

、75質量%、特に有利に0.1~1.5質量%、殊に0.1~0.9質量%を含有する。原理的に、別のステアリン酸誘導体、例えばステアリン酸のエステルが使用されてもよい。

【0141】

ステアリン酸は、好ましくは脂肪を加水分解することによって製造される。この場合に得られる生成物は、通常、ステアリン酸とパルミチン酸との混合物である。従って、このような生成物は、生成物の組成に応じて、例えば50~70の幅広い軟化範囲を有する。好ましくは、20質量%を上廻る、特に有利に25質量%を上廻るステアリン酸含量を有する生成物が使用される。純粋なステアリン酸(98%超)が使用されてもよい。

【0142】

更に、成分(E)は、ステアレートを含んでいてもよい。ステアレートは、相応するナトリウム塩と金属塩溶液(例えば、CaCl₂、MgCl₂、アルミニウム塩)との反応によって製造されてよいか、または脂肪酸と金属水酸化物とを直接に反応させることによって製造されてよい(例えば、Baerlocher Additives, 2005)。好ましくは、アルミニウムトリステアレートが使用される。

【0143】

更に、添加剤として、いわゆる成核剤、例えばタルクが使用されてもよい。

【0144】

組成物の製造

成分(A)~(E)が混合される順序は、任意である。

【0145】

本発明に用成形材料は、自体公知の方法、例えば押出法により製造されてよい。本発明による成形材料は、例えば出発成分を常用の混合装置中、例えばスクリュウ押出機、特に二軸押出機、ブラベンダーミキサーまたはバンパリーミキサーならびに混練機中で混合され、引続き押出される。押出の後に、この押出物を冷却され、および粉碎される。前記成分を混合する順序は、変動させることができ、即ち、2つまたは場合により3つの成分は、予め混合されることができ、しかし、全ての成分と一緒に混合されてもよい。

【0146】

できるだけ均質な混合を得るために、強力な混合が好ましい。このために、一般に280~380、有利に290~370の温度で0.2~30分間の平均混合時間が必要とされる。押出の後に、この押出物は、冷却され、および粉碎される。

【0147】

本発明による成形材料は、良好な機械的性質、公知技術水準と比較して改善された流動能および改善された応力亀裂安定性を示す。

【0148】

本発明による成形材料は、同時に改善された靱性の際に良好な流動能、なかんずく引裂時の伸びおよびノッチ付衝撃強さを示す。従って、本発明による成形材料は、家庭用品のための成形品、電気的または電子的構成部品ならびに自動車分野のための成形部品の製造に適している。

【0149】

本発明による熱可塑性成形材料は、好ましくは成形品の製造に使用されてよい。

【0150】

更に、本発明の対象は、剛性を向上させるため、または引裂時の伸びを向上させるため、または衝撃強さを改善するための、少なくとも1つのポリアリーレンエーテルおよび少なくとも1つのポリアリーレンスルフィドを含有する組成物中での成分(C)の目的のために記載されたような多官能性カルボン酸の無水物の使用である。

【0151】

次の実施例は本発明を詳細に説明するが、それにより本発明は制限されるものではない。

【実施例】

10

20

30

40

50

【0152】

実施例

試料のE弾性率および引裂時の伸びを、ISO 527による引張試験においてダンベル形試験片につき測定した。

【0153】

製品の衝撃強さをISO 179 1eUによるISO試験片につき測定した。

【0154】

流動能を溶融粘度につき評価した。溶融液安定性を細管レオメーターにより測定した。この場合、350での見掛け上の粘度を剪断速度の関数として測定した。1000Hzで測定された値を記載した。

10

【0155】

応力亀裂安定性をDIN EN ISO 22088-3により2mmの厚さの試験体につき測定した。1.32%の曲げ時の伸びの際に、試験媒体を種々の長さで作用させ、引続き試験体の状態を目視的に評価した。

【0156】

燃料に対する安定性を、燃料FAM Bを80で7日間作用させることによって測定した。

【0157】

引続き、試験片の状態を目視的に評価した：

- +：変わらず
- + / -：僅かな表面老化、確認できない亀裂
- ：強い表面老化、明らかに確認できる亀裂
- -：試験片の破壊

20

老化した位置を光学顕微鏡で亀裂について試験した。

【0158】

成分A

成分A-1として、49.0ml/gの粘度数を有するポリエーテルスルホン(BASF SE社のUltrason(登録商標)E 1010)を使用した。使用された生成物は、Cl末端基0.16質量%およびOCH₃末端基0.21質量%を有していた。OH末端基は、検出限界の下方にあった。

30

【0159】

成分A-2として、55.6ml/gの粘度数を有するポリエーテルスルホンを使用し、このポリエーテルスルホンは、OH末端基0.20質量%およびCl末端基0.02質量%を有していた。

【0160】

成分B

成分B-1として、330で145Pa*sの溶融粘度および1000Hzの剪断速度を有するポリフェニレンスルフィドを使用した。

【0161】

成分C

成分C-1として、無水コハク酸を使用した。

40

【0162】

成分D

成分D-1として、4.5mmのステーブル長さおよび10μmの繊維直径を有するチョップトグラスファイバーを使用し、このチョップトグラスファイバーは、ポリウレタンサイズ剤を備えていた。

【0163】

【表 1】

第 1 表：

試験	V1	V2	V3	4	5	6	7	8
成分 A-1	70	41	36	36	36	30	33	36
成分 B-1		14	14	13,99	13,995	19,99	11,99	13,85
成分 A-2			5	5	5	5	5	5
成分 C-1				0,01	0,005	0,01	0,01	0,15
成分 D-1	30	45	45	45	45	45	50	45
E 弾性率 [GPa]	9,40	16,5	16,4	16,5	16,5	17,2	18,9	16,4
引裂時の伸び [%]	2,4	1,4	1,6	1,8	1,8	1,7	1,6	1,3
ISO 179 1eU [kJ/m ²]	48	41	43	47	46	44	42	37
10Hz での 粘度 [350°C]	690	551	563	560	565	491	625	564
25°Cでの FAM B に対す る安定性	+/-	+	+	+	+	+	+	+

10

20

【 0 1 6 4 】

組成物は、質量部で記載されている。

【 0 1 6 5 】

本発明による成形材料は、高い剛性、良好な靱性、低い粘度および燃料に対する良好な安定性からなる組合せを示す。

【 手続補正書 】

【 提出日 】平成22年8月5日(2010.8.5)

【 手続補正 1 】

【 補正対象書類名 】特許請求の範囲

【 補正対象項目名 】全文

【 補正方法 】変更

【 補正の内容 】

【 特許請求の範囲 】

【 請求項 1 】

次の成分：

(A) 少なくとも 1 つのポリアリーレンエーテル、

(B) 少なくとも 1 つのポリアリーレンスルフィドおよび

(C) 最大 600 g/mol の数平均分子量を有する多官能性カルボン酸の少なくとも 1 つの無水物を含有し、この場合成分 (A) は、次の成分：

(A1) 成分 (A1) の全質量に対して OH 質量として計算した、フェノール性末端基最大 0.01 質量% を有する少なくとも 1 つのポリアリーレンエーテル、および

(A2) 成分 (A2) の全質量に対して OH 質量として計算した、フェノール性末端基最大 0.1 質量% を有する少なくとも 1 つのポリアリーレンエーテルを含む組成物。

【 請求項 2 】

成分 (A) が成分 (A) の質量に対して OH 質量として計算した、少なくとも 0.04 質量% のフェノール性末端基の含量を有する、請求項 1 記載の組成物。

【 請求項 3 】

成分 (A2) のポリアリーレンエーテルは、順序 a - b - c で次の工程；

(a) 主にフェノレート末端基を有する少なくとも 1 つのポリアリーレンエーテル (P)

を溶剤 (L) の存在下に準備し、

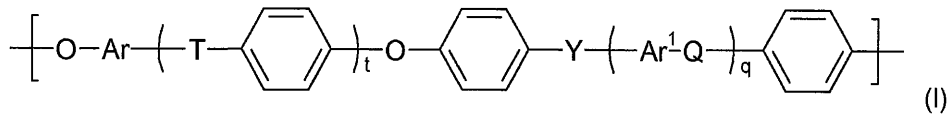
(b) 少なくとも1つの多官能性カルボン酸を添加し、かつ

(c) 固体としての成分 (A 2) のポリアリーレンエーテルを取得することを含む方法によって得られたものである、請求項 1 または 2 記載の組成物。

【請求項 4】

成分 (A) のポリアリーレンエーテルが、一般式 (I) :

【化 1】



〔式中、

t、q は、互いに独立に 0、1、2 または 3 を表わし、

Q、T、Y は、互いに独立にそれぞれ 1 つの化学結合または - O -、- S -、- S O₂ -、S = O、C = O、- N = N - および - C R^a R^b から選択された基を表わし、この場合 R^a および R^b は、互いに独立にそれぞれ水素原子、または C₁ ~ C₁₂ アルキル基、C₁ ~ C₁₂ アルコキシ基または C₆ ~ C₁₈ アリール基を表わし、この場合 Q、T および Y からの少なくとも 1 つは、- O - とは異なり、Q、T および Y からの少なくとも 1 つは、- S O₂ - を表わし、および

Ar、Ar¹ は、互いに独立に C₆ ~ C₁₈ アリーレン基を表わす〕で示される構成単位から形成されている、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 5】

式 (I) 中の Q、T および Y が互いに独立に - O - および - S O₂ - から選択され、Q、T および Y からの少なくとも 1 つが - S O₂ - を表わす、請求項 4 記載の組成物。

【請求項 6】

式 (I) 中の Ar および Ar¹ が互いに独立に 1, 4 - フェニレン、1, 3 - フェニレン、ナフチレンおよび 4, 4' - ビスフェニレンからなる群から選択されている、請求項 4 または 5 記載の組成物。

【請求項 7】

成分 (A) 50 ~ 94 . 999 質量%、成分 (B) 5 ~ 49 . 7 質量% および成分 (C) 0 . 001 ~ 0 . 3 質量% を含有し、この場合成分 (A)、(B) および (C) の質量% の総和は、100 質量% である、請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 8】

成分 (B) のポリアリーレンスルフィドが、一般式 - Ar - S - 〔式中、- Ar - は、6 ~ 18 個の炭素原子を有するアリーレン基を表わす〕で示される繰返し単位 30 ~ 100 質量% から構成されている、請求項 1 から 7 までのいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 9】

成分 (B) がポリフェニレンスルフィド、特にポリ (1, 4 - フェニレンスルフィド) である、請求項 1 から 8 までのいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 10】

成分 (C) が、一般構造式 I V :



〔式中、R は、場合により他の官能基、特に OH および COOH から選択された官能基を含有する、2 ~ 20 個の炭素原子を有する直鎖状または分枝鎖状の炭化水素基を表わす〕で示される多官能性カルボン酸の少なくとも 1 つの無水物からなり、但し、この場合、全ての多官能性カルボン酸の少なくとも 2 個の COOH 基は、2 または 3 個の炭素原子を介して互いに結合されている、請求項 1 から 9 までのいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 11】

成分 (C) が無水コハク酸である、請求項 1 から 10 までのいずれか 1 項に記載の組成

物。

【請求項 1 2】

他の成分 (D) として少なくとも 1 つの充填剤を含有する、請求項 1 から 1 1 までのいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 1 3】

成分 (A)、(B) および (C) からなる混合物 100 質量部に対して成分 (D) 5 ~ 250 質量部を含有する、請求項 1 2 記載の組成物。

【請求項 1 4】

成分 (G) がガラス繊維からなる、請求項 1 2 または 1 3 記載の組成物。

【請求項 1 5】

剛性を向上させるため、引裂時の伸びを向上させるため、または衝撃強さを改善するための、少なくとも 1 つのポリアリーレンエーテルおよび少なくとも 1 つのポリアリーレンスルフィドを含有する組成物中での請求項 1 から 1 4 までのいずれか 1 項に定義されたような多官能性カルボン酸の無水物の使用。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No PCT/EP2009/066584
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C08L71/00		
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) 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		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 214 083 A (KODAIRA TETSUJI [JP] ET AL) 25 May 1993 (1993-05-25) claim 1; examples 1-3 column 5, line 21 - line 22	1-16
X	GB 2 218 996 A (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO [JP]) 29 November 1989 (1989-11-29) claim 1; example 1 polyphenylene ether contains residual carboxylic acid anhydride	1-16
X	EP 0 394 933 A (TORAY INDUSTRIES [JP]) 31 October 1990 (1990-10-31) claim 3; examples 14-17 claim 3; examples 14-17 polyphenylene sulfide contains residual carboxylic acid anhydride	1-16
----- -/-		
<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		"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
"E" earlier document but published on or after the international filing date		"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
"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)		"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.
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		"G" document member of the same patent family
"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 2 Februar 2010		Date of mailing of the international search report 15/02/2010
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5618 Patentaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Kositza, Matthias

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2009/066584

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 44 20 643 A1 (BASF AG [DE]) 21 December 1995 (1995-12-21) claims 1-7	1-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2009/066584

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5214083	A	25-05-1993	NONE
GB 2218996	A	29-11-1989	DE 3917026 A1 30-11-1989 JP 2049023 A 19-02-1990 US 5028656 A 02-07-1991 US 5026764 A 25-06-1991
EP 0394933	A	31-10-1990	DE 69031009 D1 14-08-1997 DE 69031009 T2 30-10-1997 HK 1009603 A1 07-04-2000 JP 2283763 A 21-11-1990 JP 2707714 B2 04-02-1998
DE 4420643	A1	21-12-1995	NONE

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/066584

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C08L71/00		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C08L		
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.
X	US 5 214 083 A (KODAIRA TETSUJI [JP] ET AL) 25. Mai 1993 (1993-05-25) Anspruch 1; Beispiele 1-3 Spalte 5, Zeile 21 - Zeile 22 -----	1-16
X	GB 2 218 996 A (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO [JP]) 29. November 1989 (1989-11-29) Anspruch 1; Beispiel 1 polyphenylene ether contains residual carboxylic acid anhydride -----	1-16
X	EP 0 394 933 A (TORAY INDUSTRIES [JP]) 31. Oktober 1990 (1990-10-31) Anspruch 3; Beispiele 14-17 Anspruch 3; Beispiele 14-17 polyphenylene sulfide contains residual carboxylic acid anhydride ----- -/-	1-16
<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 naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche		Abschließdatum des internationalen Recherchenberichts
2. Februar 2010		15/02/2010
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel (+31-70) 340-2040, Fax (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Kositza, Matthias

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2009/066584

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 44 20 643 A1 (BASE AG [DE]) 21. Dezember 1995 (1995-12-21) Ansprüche 1-7	1-16

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/066584

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5214083	A	25-05-1993	KEINE
GB 2218996	A	29-11-1989	DE 3917026 A1 30-11-1989 JP 2049023 A 19-02-1990 US 5028656 A 02-07-1991 US 5026764 A 25-06-1991
EP 0394933	A	31-10-1990	DE 69031009 D1 14-08-1997 DE 69031009 T2 30-10-1997 HK 1009603 A1 07-04-2000 JP 2283763 A 21-11-1990 JP 2707714 B2 04-02-1998
DE 4420643	A1	21-12-1995	KEINE

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, 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, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(74)代理人 100114292

弁理士 来間 清志

(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 100156812

弁理士 篠 良一

(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

(72)発明者 マーティン ヴェーバー

ドイツ連邦共和国 マイカマー ディーデスフェルダー シュトラーセ 2 6

(72)発明者 クリティアン マレツコ

ドイツ連邦共和国 アルトリープ ルドルフ - フィルヒョー - シュトラーセ 8

(72)発明者 アレクサンダー クヴォロスト

ロシア国 モスクワ ウダルツォヴァ 7 7 ダブリューエイチジー . 9

(72)発明者 リューディガー ブルーム

ドイツ連邦共和国 リンブルガーホーフ アルベルト - アインシュタイン - アレー 3 9

(72)発明者 ズザンネ ツァイアー

ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン アルベルト - ハウアイゼン - リング 3

Fターム(参考) 4J002 CL063 CN01X CN03W DA017 DE187 DJ007 DJ037 DJ047 DL007 EF126

FA043 FA047 FD017 FD146 GC00 GN00 GQ00