

(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2006-528566
(P2006-528566A)**

(43) 公表日 平成18年12月21日(2006.12.21)

(51) Int.CI.

F 1

テーマコード(参考)

B32B 27/42 (2006.01)
C08G 65/38 (2006.01)
B32B 27/36 (2006.01)

B 32 B 27/42
C 08 G 65/38
B 32 B 27/36

1 O 1
4 J 005
1 O 2

4 F 1 O O

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 37 頁)

(21) 出願番号 特願2006-521436 (P2006-521436)
 (86) (22) 出願日 平成16年7月13日 (2004.7.13)
 (85) 翻訳文提出日 平成18年3月23日 (2006.3.23)
 (86) 國際出願番号 PCT/EP2004/007712
 (87) 國際公開番号 WO2005/012405
 (87) 國際公開日 平成17年2月10日 (2005.2.10)
 (31) 優先権主張番号 10333927.2
 (32) 優先日 平成15年7月25日 (2003.7.25)
 (33) 優先権主張国 ドイツ(DE)

(71) 出願人 504037346
 バイエル・マテリアルサイエンス・アクチ
 エンゲゼルシャフト
 B a y e r M a t e r i a l S c i e
 n c e A G
 ドイツ連邦共和国デー—5 1 3 6 8 レーフ
 エルクーゼン
 (74) 代理人 100062144
 弁理士 青山 葵
 (74) 代理人 100083356
 弁理士 柴田 康夫
 (74) 代理人 100104592
 弁理士 森住 憲一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ポリカーボネート上の共押出保護層としてのポリホルマール

(57) 【要約】

本発明は、熱可塑性プラスチックを含有する少なくとも一つの層と、ポリホルマールまたはコポリホルマールに基づく熱可塑性プラスチックを含有する少なくとも一つの層を含んでなる、多層生成物、特にウェブプレートまたは固体プレートに関する。また、ポリホルマールまたはコポリホルマールと、UV吸収剤を含有する組成物も開示する。

【特許請求の範囲】

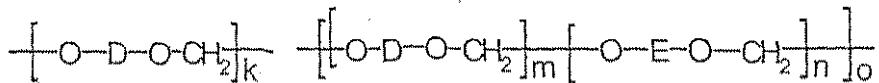
【請求項 1】

少なくとも一つの任意の種類の熱可塑性プラスチックを含有する層と、熱可塑性プラスチックとしてポリホルマールまたはコポリホルマールを含有する層を含んでなる、多層生成物。

【請求項 2】

少なくとも一つの共押出層中に、一般式(1a)または(1b)：

【化 1】



1a

1b

10

[式中、基O-D-OおよびO-E-Oは、任意のジフェノラート基を意味し、ここで-D-および-E-は、必要に応じてヘテロ原子を含有する一以上の芳香族または縮合芳香族核を含有していてもよく、必要に応じてC₁~C₁₂アルキル基またはハロゲンで置換され、および架橋連結基として脂肪族基、脂環族基、芳香族核またはヘテロ原子を含有していてもよい、6~40個の炭素原子を有する芳香族基であり、

kは、1~1500の自然数を意味し、

mは、分数z/oを意味し、

nは、分数(o-z)/oを意味し、

ここでzは、0~oの数を意味する。]

20

で示されるポリホルマールまたはコポリホルマールを含有することを特徴とする、請求項1に記載の多層生成物。

【請求項 3】

ベース層は、ポリカーボネート、コポリカーボネート、ポリエステル、コポリエステル、ポリエステルカーボネート、ポリカーボネート-ポリエステルブレンドまたはポリメチルメタクリレートを含んでなる、請求項1に記載の多層生成物。

【請求項 4】

ベースポリマーは、ビスフェノールAに基づくホモポリカーボネート、1,1-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサンに基づくホモポリカーボネート、二つのモノマー、ビスフェノールAおよび1,1-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサンに基づくコポリカーボネート、および二つのモノマー、ビスフェノールAおよび4,4'-ジヒドロキシジフェニルに基づくコポリカーボネートからなる群から選択される、請求項1に記載の多層生成物。

30

【請求項 5】

被覆物は、さらに1~20重量%のUV吸収剤を含有する、請求項1に記載の多層生成物。

【請求項 6】

被覆物は、10~500μmの厚みである、請求項1に記載の多層生成物。

40

【請求項 7】

共押出による、請求項1~9のいずれかに記載の多層生成物の製造方法。

【請求項 8】

請求項1~7のいずれかに記載の多層生成物を含有する生成物。

【請求項 9】

請求項1に記載のポリホルマールまたはコポリホルマールと、UV吸収剤を含有する、組成物。

【請求項 10】

共押出材料としての請求項11に記載の組成物の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

50

【0001】

本発明は、少なくとも一つの透明熱可塑性プラスチックを含有する層と、少なくとも一つのポリホルマールまたはコポリホルマールに基づく透明熱可塑性プラスチックを含有する層を含んでなる、多層生成物、特に多層シートまたは固体シート、ならびにポリホルマールまたはコポリホルマールと、UV吸収剤を含有する組成物に関する。

さらに、本発明は、このような多層生成物、例えば、多層シートまたは固体シートの製造方法、ならびに上記多層多層シートまたは固体シートを含有する他の生成物に関する。

【背景技術】**【0002】**

多層シートには、一般に、それらを紫外光による損傷(例えば、黄変)から保護するために、例えば、一つまたは二つの側面の外側上にUV共押出層または層が提供される。しかしながら、他の多層生成物も、このように、紫外光による損傷から保護される。

【0003】

多層生成物に関する先行技術を、以下にまとめる。

欧洲特許公開EP-A 0 110 221は、ポリカーボネートの二層シートを開示する。ここで一層は、少なくとも3重量%のUV吸収剤を含有する。これらのシートは、欧洲特許公開EP-A 0 110 221にしたがって共押出により製造することができる。

【0004】

欧洲特許公開EP-A 0 320 632は、熱可塑性プラスチック材料、好適にはポリカーボネートの二層の成型体を開示する。ここで一層は、特別に置換されたベンゾトリアゾールをUV吸収剤として含有する。また、欧洲特許公開EP-A 0 320 632は、共押出によるこれらの成型体の製造を開示する。

【0005】

欧洲特許公開EP-A 0 247 480は、多層シートを開示する。ここには熱可塑性プラスチック材料の層に加えて分枝状ポリカーボネートの層が存在し、ポリカーボネートの層は、特別に置換されたベンゾトリアゾールをUV吸収剤として含有する。また、共押出によるこれらのシートの製造も開示される。

【0006】

欧洲特許公開EP-A 0 500 496は、特別のトリアジンによって紫外光に対して安定化されたポリマー組成物、および多層系における外層としてのそれらの使用を開示する。ポリカーボネート、ポリエステル、ポリアミド、ポリアセタール、ポリフェニレンオキシドおよびポリフェニレンスルフィドがポリマーとして指定されている。

【0007】

しかしながら、先行技術から既知の全ての生成物は、あらゆる点で、特に紫外光に対する長期安定性に関して満足する結果を産み出していない。

【発明の開示】**【発明が解決しようとする課題】****【0008】**

したがって、先行技術に基づいて、本目的は、先行技術よりも良好な特性、例えば、紫外光に対する改善された長期安定性、および熱老化特性および耐加水分解性における改善を有する多層シートを提供することにある。

これが本発明の目的である。

この目的は、驚くべきことに、特定のポリホルマールまたはコポリホルマールをポリマーベースとして含有する被覆物によって達成される。

ポリホルマールまたはコポリホルマールに基づく生成物の被覆物は、驚くべきことに、UV耐性に関して、および特に明らかにより大きい耐加水分解性に関して、先行技術よりも優れている。

【0009】

これは、特に驚くべきことである。なぜなら、ポリホルマールは、当業者の現在の学説上の意見によれば、少なくとも酸環境において加水分解の影響を高度に受けやすい、完全

10

20

30

40

50

なアセタールと考えられるからである。しかしながら、これに関して、ポリホルマールの被覆物は、酸溶液に対してさえも加水分解安定性であり、より高い温度でさえも安定性のままである。

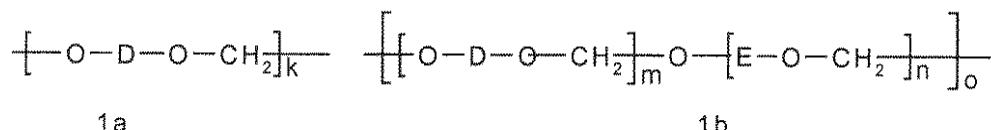
【課題を解決するための手段】

【0010】

したがって、本出願は、一般式(1a)および/または(1b)：

【0011】

【化1】



10

【0012】

[式中、基O-D-OおよびO-E-Oは、任意のジフェノラート基を意味し、ここで-D-および-E-は、必要に応じてヘテロ原子を含有する1以上の芳香族または縮合芳香族核を含有していてもよく、必要に応じてC₁～C₁₂アルキル基またはハロゲンで置換され、および架橋連結基として脂肪族基、脂環族基、芳香族核またはヘテロ原子を含有していてもよい、6～40個の炭素原子(好適にはC₆～C₂₁個の炭素原子)を有する芳香族基であり、

20

kは、1～1500、好適には2～1000、特に好適には2～700および最も特に好適には5～500および特に5～300の自然数を意味し、

oは、1～1500、好適には1～1000、特に好適には1～700および最も特に好適には1～500および特に1～300の数を意味し、

mは、分数z/oを意味し、

nは、分数(o-z)/oを意味し、

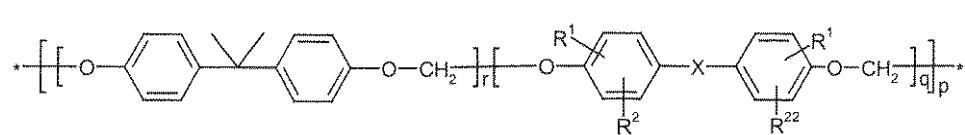
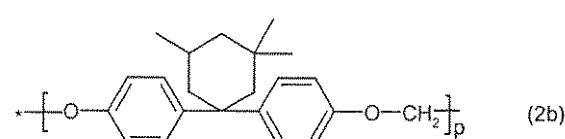
ここでzは、0～oの数を意味する。]

で示されるポリホルマールまたはコポリホルマールを含有する被覆物を提供する。

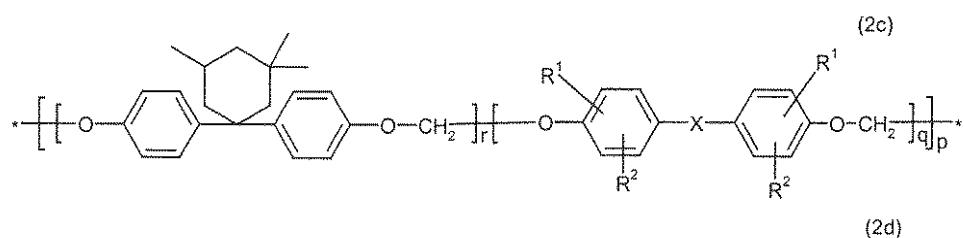
【0013】

【化2】

30



40



50

【0014】

本発明によるポリホルマークおよびコポリホルマークの好適な構造要素は、一般構造式(2a)、(2b)、(2c)および(2d)に由来する。ここで角括弧は、ベースを形成するジフェノラート基を示す。式中、R¹およびR²は、互いに独立して、H、直鎖状または分枝状C₁～C₁₈アルキル-またはアルコキシ基、ハロゲン(例えば、C₁またはBr)、または必要に応じて置換されたアリール-またはアラルキル基、好適にはHまたは直鎖状または分枝状C₁～C₁₂アルキル基、特に好適にはHまたはC₁～C₈アルキル基および最も特に好適にはHまたはメチルを意味し、

Xは、単結合、C₁～C₆アルキレン-、C₂～C₅アルキリデン、C₅～C₆シクロアルキリデン基(これらはC₁～C₆アルキル基、好適にはメチル-またはエチル基で置換されていてもよい)、またはC₆～C₁₂アリーレン基(これは必要に応じて、ヘテロ原子を含有するさらなる芳香環と縮合していてもよい)を意味し、

pは、1～1500、好適には2～1000、特に好適には2～700および最も特に好適には5～500および特に5～300の自然数を意味し、

pは、1～1500、好適には1～1000、特に好適には1～700、最も特に好適には1～500および特に1～300の数を意味し、

qは、分数z/pを意味し、

rは、分数(p-z)/pを意味し、

ここでzは、0～pの数を意味する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

式(1)および(2)中のビスフェノラート基は、特に好適には、以下に指定した適当なビスフェノールに由来する。

【0016】

一般式(1)のベースを形成するビスフェノールの例は、ハイドロキノン、レゾルシノール、ジヒドロキシビフェニル、ビス-(ヒドロキシフェニル)-アルカン、ビス-(ヒドロキシフェニル)-シクロアルカン、ビス-(ヒドロキシフェニル)-スルフィド、ビス-(ヒドロキシフェニル)-エーテル、ビス-(ヒドロキシフェニル)-ケトン、ビス-(ヒドロキシフェニル)-スルホン、ビス-(ヒドロキシフェニル)-スルホキシド、'，'-ビス-(ヒドロキシフェニル)-ジイソプロピルベンゼン、ならびにそれらのコア-アルキル化およびコア-ハロゲン化化合物、ならびに'，'-ビス-(ヒドロキシフェニル)-ポリシロキサンである。

【0017】

好適なビスフェノールは、例えば、4,4'-ジヒドロキシビフェニル(DOD)、2,2-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-プロパン(ビスフェノールA)、1,1-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン(ビスフェノールTMC)、1,1-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-シクロヘキサン、2,4-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-2-メチルブタン、1,1-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、1,4-ビス[2-(4-ヒドロキシフェニル)2-プロピル]ベンゼン、1,3-ビス[2-(4-ヒドロキシフェニル)-2-プロピル]-ベンゼン(ビスフェノールM)、2,2-ビス-(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロパン、2,2-ビス-(3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル)-プロパン、ビス-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-メタン、2,2-ビス-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロパン、ビス-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-スルホン、2,4-ビス-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-2-メチルブタン、2,2-ビス-(3,5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル)-プロパンおよび2,2-ビス-(3,5-ジブロモ-4-ヒドロキシフェニル)-プロパンである。

【0018】

特に好適なビスフェノールは、例えば、2,2-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-プロパン(ビスフェノールA)、4,4'-ジヒドロキシビフェニル(DOD)、1,3-ビス[2-(4-ヒドロキシフェニル)-2-プロピル]ベンゼン(ビスフェノールM)、2,2-ビス-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロパン、1,1-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-1-

10

20

30

40

50

エニルエタン、2,2-ビス-(3,5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル)-プロパン、2,2-ビス-(3,5-ジブロモ-4-ヒドロキシフェニル)-プロパン、1,1-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-シクロヘキサンおよび1,1-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン(ビスフェノールTMC)である。

【0019】

最も特に好適なものは、2,2-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-プロパン(ビスフェノールA)、4,4'-ジヒドロキシビフェニル(DOD)、1,3-ビス[2-(4-ヒドロキシフェニル)-2-プロピル]-ベンゼン(ビスフェノールM)および1,1-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン(ビスフェノールTMC)である。

【0020】

ビスフェノールは、単独または互いの混合物の状態の両方で使用することができる；ホモポリホルマールおよびコポリホルマールの両方が含まれる。ビスフェノールは、文献から既知であるか、文献から既知の方法によって製造することができる(例えば、H. J. Byschら、Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry、VCH、ニューヨーク、1991年、第5版、第19巻、第348頁を参照のこと)。

【0021】

ビスフェノール1モル当たり1～20モル%、好適には2～10モル%の量のフェノール(例えば、フェノール)、アルキルフェノール(例えば、クレゾールおよび4-tert-ブチルフェノール)、クロロフェノール、ブロモフェノール、クミルフェノールまたはそれらの混合物が、共押出被覆物において材料として使用されるポリホルマールのための連鎖停止剤として好適である。フェノール、4-tert-ブチルフェノールまたはクミルフェノールが好適である。

【0022】

式(1a)および(1b)または(2a～d)で示されるポリホルマールおよびコポリホルマールは、例えば、ビスフェノールおよび連鎖停止剤を、塩化メチレンまたは、-ジクロロトルエンと適当な高沸点溶媒(例えば、N-メチルピロリドン(NMP)、ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルスルホキシド(DMSO)、N-メチルカプロラクタム(NMC)、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼンまたはテトラヒドロフラン(THF)など)の均質混合物中の塩化メチレンまたは、-ジクロロトルエンと、塩基(好適には、水酸化ナトリウムまたは水酸化カリウム)の存在下、30～160の温度で反応させることを特徴とする、溶媒方法によって製造される。好適な高沸点溶媒は、NMP、DMF、DMSOおよびNMCであり、NMP、NMC、DMSOが特に好適であり、NMPおよびNMCが最も特に好適である。該反応は、幾つかの段階で行うことができる。必要に応じて要求される環状不純物の分離は、沈澱法による有機相の中性の洗浄後、環状化合物を溶解する溶媒(例えば、アセトン)を用いる未処理の生成物の分割混練によって行う。環状不純物は、溶媒中にほぼ完全に溶解し、分割混練によって、および、溶媒を変えることによって、ほぼ完全に分離除去することができる。例えば、約10Lのアセトン(これは、例えば、約6kgのポリホルマール量に対して、5つの部分に分けて添加される)を使用することによって、混練後、1%をはるかに下回る環含量を達成することができる。

【0023】

また、環状ポリホルマールおよびコポリホルマールは、所望のポリマーに対して非溶媒として作用し、所望されない環に対して溶媒として作用する適当な溶媒中、沈澱法によつても分離除去することができる。これらは、好適にはアルコールまたはケトンである。

【0024】

反応温度は、30～160、好適には40～100、特に好適には50～80および最も特に好適には60～80である。

【0025】

また、本発明は、多層生成物(例えば、多層シートのような共押出物)の製造について開示したポリホルマールおよびコポリホルマールの使用、これらの多層シート自身、さらに

、共押出によるこれらの多層シートの製造方法、ならびに、これらのポリホルマールまたはコポリホルマールと、UV吸収剤を含有する組成物を提供する。

【0026】

さらに、本発明は、上記多層シートを含有する生成物またはポリホルマールに基づく他の被覆生成物を提供する。例えば、上記多層シートを含有するこの生成物は、好適には窓ガラス、グリーンハウス、温室、ベランダ、カーポート、バス待合所、屋根、隔壁、売店、道路標識、広告板、ディスプレイ、照明要素、太陽光電池モジュールおよび太陽光集光装置からなる群から選択される。

【0027】

本発明による多層生成物は、多くの利点を有する。特に、ポリホルマールに基づくUV保護層は、長期耐性、特にUVおよび加水分解に対する耐性の著しい改善を達成するという利点を有する。また、該シートは、容易かつ安価に製造することができ、全ての出発材料は、入手可能で安価である。本発明による多層生成物において、ポリカーボネートの残りの肯定的特性、例えば、その良好な光学的特性および機械的特性は、損なわれないか、または無視できる程度しか損なわれない。

【0028】

さらに、本発明による多層生成物は、先行技術と比べて利点を有する。本発明による多層生成物は、共押出によって製造することができる。このことは、ラッカー塗りによって製造される生成物と比べて利点となる。したがって、ラッカー塗りの間に溶媒は蒸発するが、共押出しの間に溶媒は蒸発しない。

また、ラッカーの貯蔵安定性は限定される。共押出しは、この欠点をもたない。

また、ラッカーは、費用のかかる技術を必要とする。例えば、それらは、有機溶媒を使用する場合の爆発保護ユニット、溶媒のリサイクリングを必要とし、したがって、工場への高い投資を必要とする。共押出しは、この欠点をもたない。

【0029】

好適な本発明の実施態様は、いわゆる多層シートである。ここでベースシートは、ポリカーボネートおよび/またはコポリカーボネートおよび/またはポリエステルおよび/またはコポリエステルおよび/またはポリエステルカーボネートおよび/またはポリメチルメタクリレートおよび/またはポリアクリレート、および/またはポリカーボネートとポリエステルおよび/またはポリメチルメタクリレートのブレンドを含んでなり、および、共押出層は、ポリホルマールまたはコポリホルマールまたはこれらと(コ)ポリカーボネートおよび/または(コ)ポリエステルのブレンドを含んでなる。

【0030】

本発明によれば、共押出層が0～20%のUV吸収剤をさらに含有し、10～500μmの厚みである多層生成物が好適である。

【0031】

多層シートは、二層シート、三層シート、四層シートなどであり得る。また、多層シートは、異なるプロフィール、例えば、XプロフィールまたはXXプロフィールなどを有することができる。また、多層シートは、波形多層シートでもあり得る。

【0032】

好適な本発明の実施態様は、ポリカーボネートの層と、ポリホルマールまたはコポリホルマールまたはポリカーボネート-ポリホルマールブレンドの共押出層からなる二層シートである。

【0033】

さらに好適な本発明の実施態様は、ベース層としてのポリカーボネートの層と、その上の二つの共押出層からなる三層シートである。各々の共押出層は、同様のまたは様々なポリホルマールまたはコポリホルマールまたはポリカーボネート-ポリホルマールブレンドを含んでなる。

【0034】

特定の実施態様において、多層生成物は、透明である。

10

20

30

40

50

本発明による多層シートにおけるベース材料および共押出層の両方とも、添加剤を含有していてもよい。

共押出層は、特にUV吸収剤および離型剤を含有していてもよい。

【0035】

UV吸収剤またはそれらの混合物は、一般に、0～20重量%、好適には0.1～20重量%、特に好適には2～10重量%および最も特に好適には3～8重量%の濃度で存在する。これらの量は、一般に適用できるが、UV吸収剤に応じて少々のルーチン試験により当業者によって個々に特定されなければならない。また、二以上の共押出層が存在する場合、これらの層中のUV吸収剤の割合も異なり得る。

【0036】

同様に、本出願は、ポリホルマールまたはコポリホルマールと、UV吸収剤の対応する組成物を提供する。

また、上記で一般的に示した、以下で個々のUV吸収剤について示すUV吸収剤の濃度は、これらの組成物についても適用できる。

本発明に使用することができるUV吸収剤の例、および被覆物中のそれらの好適な濃度を以下に示す。

【0037】

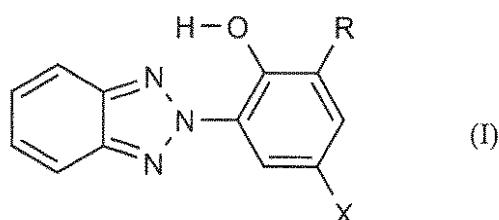
a)式(I)：

【0038】

【化3】

10

20



【0039】

で示されるベンゾトリアゾール誘導体。

式(I)中、RおよびXは、同一または異なって、Hまたはアルキルまたはアルキルアリールを意味する。

Tinuvin 329 [式中、X = 1,1,3,3-テトラメチルブチルおよびR = H]、

Tinuvin 350 [式中、X = tert-ブチルおよびR = 2-ブチル]、

Tinuvin 234 [式中、X = R = 1,1-ジメチル-1-フェニル]が好適である。

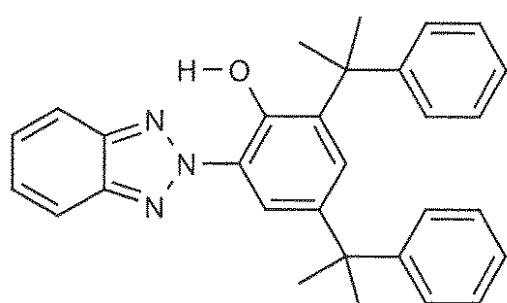
Tinuvin 234:

【0040】

【化4】

30

40



【0041】

好適な範囲：0.00001～1.5重量%から2～20重量%まで、特に好適には0.01～1.0重量%から3～10重量%まで、最も特に好適には0.1～0.5重量%から

50

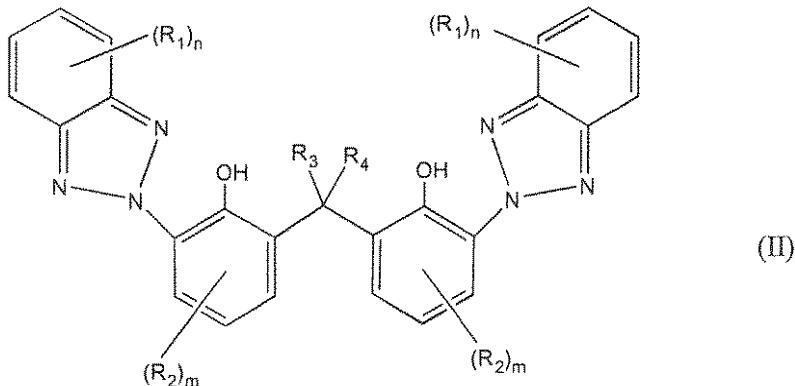
4 ~ 8 重量 % まで。

【 0 0 4 2 】

b) 式(II) :

【 0 0 4 3 】

【 化 5 】



【 0 0 4 4 】

で示される二量体ベンゾトリアゾール誘導体。

式(II)中、 R^1 および R^2 は、同一または異なって、H、ハロゲン、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル、 $C_5 \sim C_{10}$ シクロアルキル、 $C_7 \sim C_{13}$ アラルキル、 $C_6 \sim C_{14}$ アリール、 $-OR^5$ または-(コ)-O-R⁵ [式中、 $R^5 = H$ または $C_1 \sim C_4$ アルキル] を意味する。 20

また、式(II)中、 R^3 および R^4 は、同一または異なって、H、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_5 \sim C_6$ シクロアルキル、ベンジルまたは $C_6 \sim C_{14}$ アリールを意味する。

式(II)中、m は、1、2 または 3 を意味し、n は 1、2、3 または 4 を意味する。

Tinuvin 360 [式中、 $R^1 = R^3 = R^4 = H$; n = 4 ; $R^2 = 1,1,3,3$ -テトラメチルブチル ; m = 1] が好適である。

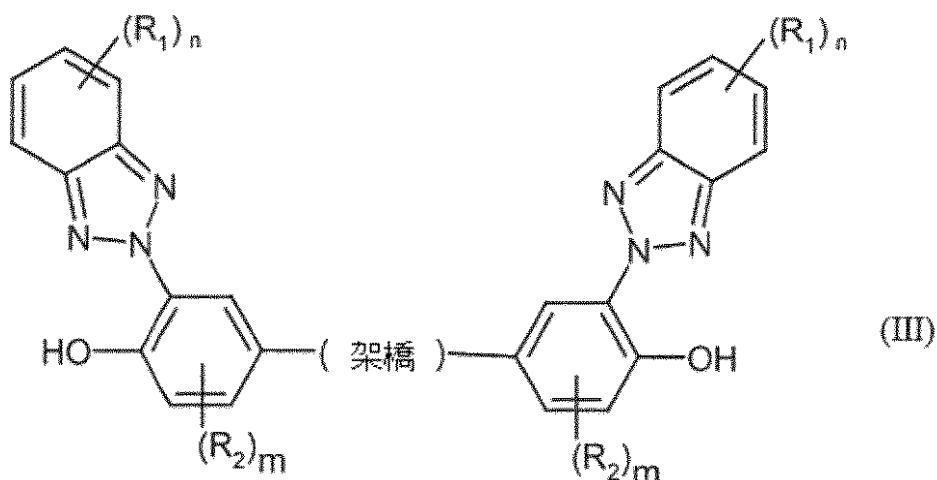
好適な範囲 : 0.00001 ~ 1.5 重量 % から 2 ~ 20 重量 % まで、特に好適には 0.01 ~ 1.0 重量 % から 3 ~ 10 重量 % まで、最も特に好適には 0.1 ~ 0.5 重量 % から 4 ~ 8 重量 % まで。

【 0 0 4 5 】

b 1) 式(III) :

【 0 0 4 6 】

【 化 6 】

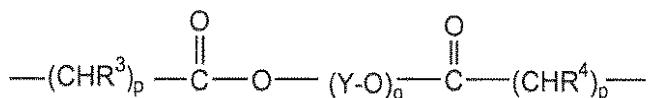


【0047】

[式中、架橋は、

【0048】

【化7】



【0049】

を意味し、

R^1 、 R^2 、 m および n は、式(II)についてのものと同義であり、

p は、0～3の自然数であり、

q は、1～10の自然数であり、

Y は、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、 $- (\text{CH}_2)_3-$ 、 $- (\text{CH}_2)_4-$ 、 $- (\text{CH}_2)_5-$ 、 $- (\text{CH}_2)_6-$ 、

または $\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$ であり、および

R^3 および R^4 は、式(II)についてのものと同義である。]

で示される二量体ベンゾトリアゾール誘導体。

Tinuvin 840 [式中、 $\text{R}^1 = \text{H}$ ； $n = 4$ ； $\text{R}^2 = \text{tert-ブチル}$ ； $m = 1$ ； R^2 は、OH基に対してオルト位に配置される； $\text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{H}$ ； $p = 2$ ； $\text{Y} = - (\text{CH}_2)_5-$ ； $q = 1$]が好適である。

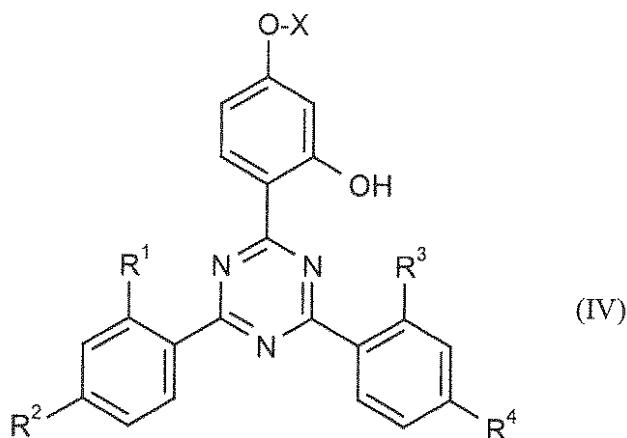
好適な範囲：0.00001～1.5重量%から2～20重量%まで、特に好適には0.01～1.0重量%から3～10重量%まで、最も特に好適には0.1～0.5重量%から4～8重量%まで。

【0050】

c)式(IV)：

【0051】

【化8】



【0052】

[式(IV)中の R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 は、同一または異なって、HまたはアルキルまたはCNまたはハロゲンであり、およびXは、アルキルである。]で示されるトリアジン誘導体。

Tinuvin 1577 [式中、 $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{H}$ ； $X = \text{ヘキシリル}$]が好適である。

Cyasorb UV-1164 [式中、 $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{メチル}$ ； $X = \text{オクチル}$]。

好適な範囲：0.00001～1.0重量%から1.5～10重量%まで、特に好適には0.01～0.8重量%から2～8重量%まで、最も特に好適には0.1～0.5重量%から3～7重量%まで。

【0053】

10

20

30

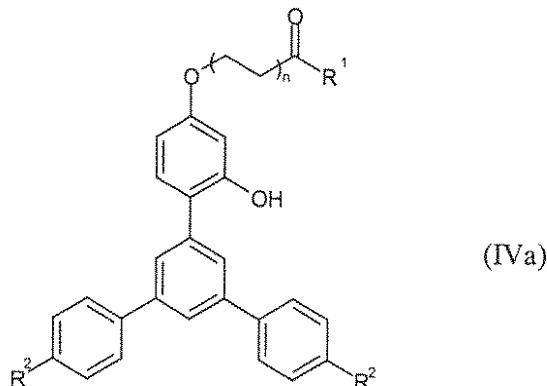
40

50

d)以下の式(IVa)：

【0054】

【化9】



【0055】

〔式中、R¹は、C₁アルキル～C₁₇アルキルを意味し、

R²は、HまたはC₁アルキル～C₄アルキルを意味し、

nは、0～20である。〕

で示されるトリアジン誘導体。

20

好適な範囲：0.00001～1.0重量%から1.5～10重量%まで、特に好適には0.01～0.8重量%から2～8重量%まで、最も特に好適には0.1～0.5重量%から3～7重量%まで。

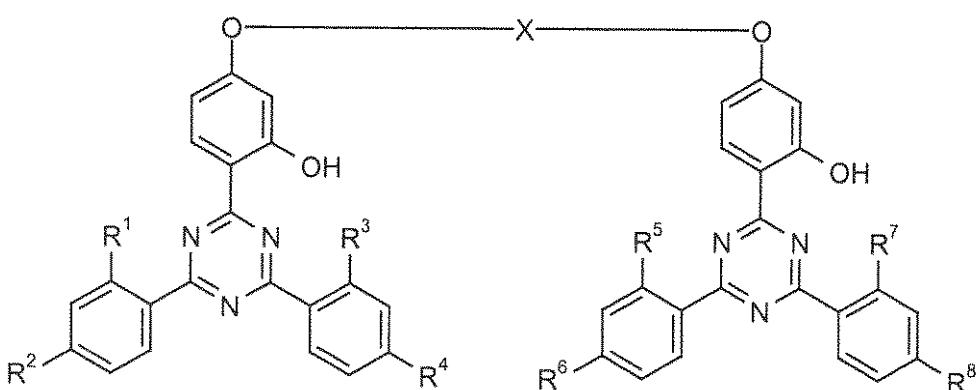
【0056】

e)式(V)：

【0057】

【化10】

30



(V)

40

【0058】

〔式(V)中のR¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸は、同一または異なってHまたはアルキルまたはCNまたはハロゲンであり得、および

Xは、アルキルまたは-(CH₂-CH₂-O-)_n-C(=O)-である。〕

で示される二量体トリアジン誘導体。

好適な範囲：0.00001～1.0重量%から1.5～10重量%まで、特に好適には0.01～0.8重量%から2～8重量%まで、最も特に好適には0.1～0.5重量%から3～7重量%まで。

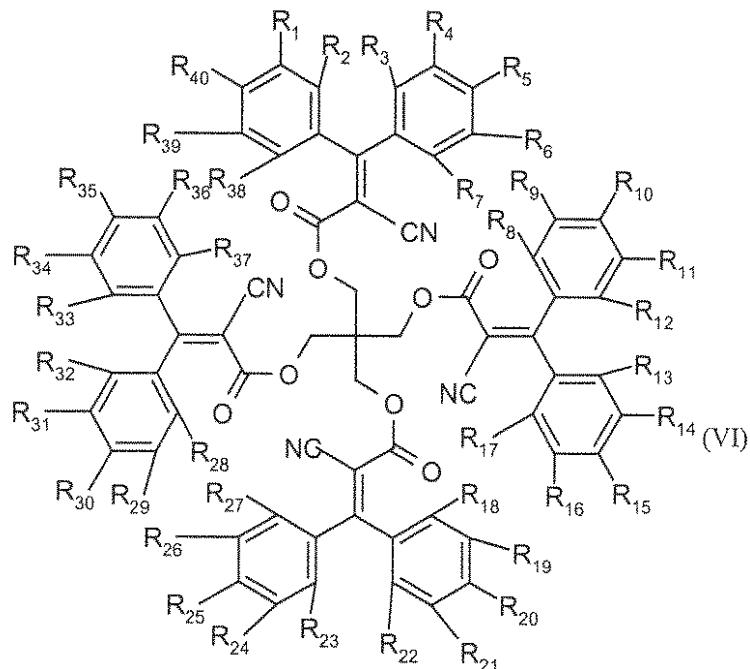
【0059】

f)式(VI)：

50

【0060】

【化11】



20

20

【0061】

[式中、R₁ ~ R₄₀ は、同一または異なって、H、アルキル、CN またはハロゲンであり得る。]

で示されるジアリールシアノアクリレート。

ここでUvinul 3030 [式中、R₁ ~ R₄₀ = H] が好適である。

好適な範囲：0.00001 ~ 1.5重量%から2 ~ 20重量%まで、特に好適には0.01 ~ 1.0重量%から3 ~ 10重量%まで、最も特に好適には0.1 ~ 0.5重量%から4 ~ 8重量%まで。

【0062】

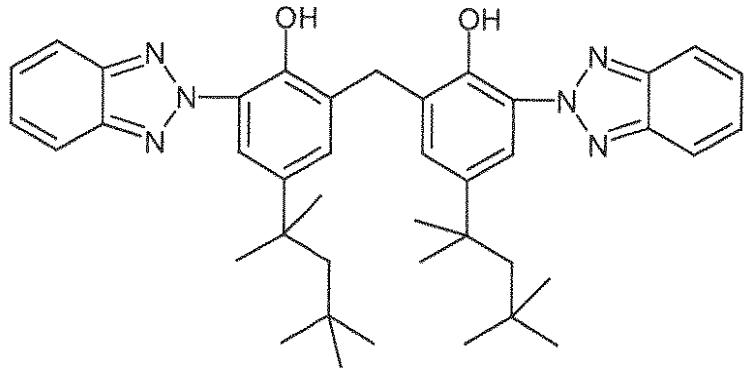
30

Tinuvin 360、Tinuvin 1577およびUvinul 3030からなる群から選択されるUV吸収剤が最も特に好適である。

Tinuvin 360:

【0063】

【化12】



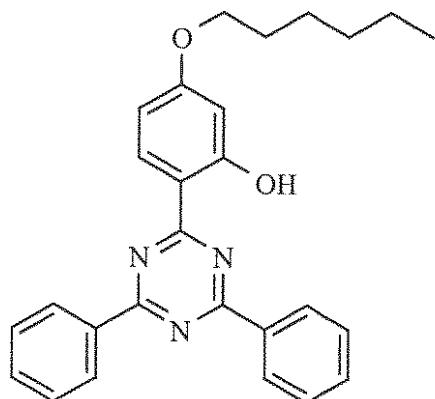
【0064】

Tinuvin 1577:

【0065】

50

【化13】



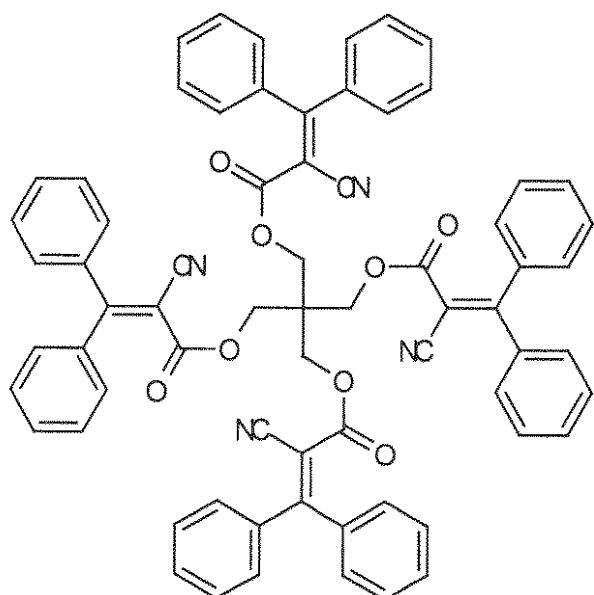
10

【0066】

Uvinul 3030:

【0067】

【化14】



20

30

【0068】

上記UV吸収剤は、市販されている。

【0069】

UV安定剤に加えて、層は、他の従来の加工補助物質、特に離型剤および流動促進剤、およびポリカーボネートに伝統的に使用される安定剤(特に熱安定剤)、ならびに、染料、蛍光増白剤および無機顔料を含有することができる。

40

【0070】

全ての既知のポリカーボネートの層は、ポリホルマールおよびコポリホルマール層に加えて、さらなる層として、特に本発明による多層生成物のベース層として適当である。

【0071】

適当なポリカーボネートは、例えば、ホモポリカーボネート、コポリカーボネートおよび熱可塑性プラスチック・ポリエステルカーボネートである。

【0072】

それらは、好適には、光散乱により較正された、ジクロロメタン中のまたはフェノール/o-ジクロロベンゼンの等重量混合物中の相対溶液粘度を測定することにより決定される、18,000~40,000、好適には26,000~36,000および特に28,0

50

00～35,000の平均分子量M_wを有する。

【0073】

ポリカーボネートの製造については、例えば、「Schnell, Chemistry and Physics of Polycarbonate, Polymer Reviews、第9巻、Interscience Publishers、ニューヨーク、ロンドン、シドニー、1964年」および「D.C. PREVORSEK、B.T. DEBONAおよびY. KESTEN、Corporate Research Center、Allied Chemical Corporation、モリストウン、ニュージャージー07960、「Synthesis of Poly(ester)carbonate Copolymers」、Journal of Polymer Science、Polymer Chemistry編、第19巻、第75～90頁(1980)」、「D. F. Reitag、U. Grigo、P.R. Mueller、N. Nouvertne、BAYER AG、「Polycarbonates」、Encyclopedia of Polymer Science and Engineering、第11巻、第2版、1988年、第648～718頁」、および「Dres. U. Grigo、K. KircherおよびP.R. Mueller 「Polycarbonate」、Becker/Braun、Kunststoff-Handbuch、第3/1巻、Polycarbonate, Polyacetal, Polyester, Celluloseester, Carl Hanser Verlag Munich、ウィーン1992年、第117～299頁」が参照される。10

【0074】

ポリカーボネートは、好適には、界面重縮合法または溶融エステル交換法によって製造される。以下、界面重縮合法の例によって製造を説明する。

【0075】

出発化合物として好適に使用される化合物は、一般式：



[式中、Zは、6～30個の炭素原子を有する二価有機基であり、これは一以上の芳香族基を含有する。]20

で示されるビスフェノールである。

【0076】

このような化合物の例は、ジヒドロキシジフェニル、ビス(ヒドロキシフェニル)アルカン、インダンビスフェノール、ビス(ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(ヒドロキシフェニル)ケトンおよび，'-ビス(ヒドロキシフェニル)-ジイソプロピルベンゼンの群に属するビスフェノールである。30

【0077】

上記化合物群に属する特に好適なビスフェノールは、ビスフェノールA、テトラアルキルビスフェノールA、1,3-ビス-[2-(4-ヒドロキシフェニル)-2-プロピル]ベンゼン(ビスフェノールM)、1,1-ビス-[2-(4-ヒドロキシフェニル)-2-プロピル]ベンゼン、1,1-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン(BP-TMC)、ならびに必要に応じてそれらの混合物である。30

【0078】

本発明に使用されるビスフェノール化合物は、好適には炭酸化合物(特にホスゲン)と反応するか、または溶融エステル交換法において、ジフェニルカーボネートまたはジメチルカーボネートと反応する。

【0079】

ポリエステルカーボネートは、好適には上記ビスフェノール、少なくとも一つの芳香族ジカルボン酸および必要に応じて炭酸等価物を反応させることにより得られる。適当な芳香族ジカルボン酸は、例えば、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、3,3'-または4,4'-ジフェニルジカルボン酸およびベンゾフェノンジカルボン酸である。ポリカーボネート中の幾らかの、80モル%までの、好適には20～50モル%のカーボネート基は、芳香族ジカルボン酸エステル基で置換することができる。40

【0080】

界面重縮合法に使用される不活性有機溶媒は、例えば、ジクロロメタン、種々のジクロロエタンおよびクロロプロパン化合物、テトラクロロメタン、トリクロロメタン、クロロベンゼンおよびクロロトルエンである；クロロベンゼンまたはジクロロメタンまたはジクロロメタンとクロロベンゼンの混合物が好適である。50

【0081】

界面重縮合反応は、触媒、例えば、第三級アミン、特にN-アルキルピペラジンまたはオニウム塩によって促進することができる。トリブチルアミン、トリエチルアミンおよびN-エチルピペラジンが好適に使用される。溶融エステル交換法においては、独国特許公開DE-A 4238123で指定された触媒が好適に使用される。

【0082】

ポリカーボネートは、意識的および制御された方法において少量の分岐剤を使用することによって分枝状とされていてもよい。幾つかの適當な分岐剤は、フロログルシノール、4,6-ジメチル-2,4,6-トリ-(4-ヒドロキシフェニル)-ヘプタン-2；4,6-ジメチル-2,4,6-トリ-(4-ヒドロキシフェニル)-ヘプタン；1,3,5-トリ-(4-ヒドロキシフェニル)-ベンゼン；1,1,1-トリ-(4-ヒドロキシフェニル)-エタン；トリ-(4-ヒドロキシフェニル)-フェニルメタン；2,2-ビス-[4,4-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-シクロヘキシリ]-プロパン；2,4-ビス-(4-ヒドロキシフェニル-イソプロピル)-フェノール；2,6-ビス-(2-ヒドロキシ-5'-メチル-ベンジル)-4-メチルフェノール；2-(4-ヒドロキシフェニル)-2-(2,4-ジヒドロキシフェニル)-プロパン；ヘキサ-(4-(4-ヒドロキシフェニル-イソプロピル)-フェニル)-オルトテレフタル酸エステル；テトラ-(4-ヒドロキシフェニル)-メタン；テトラ-(4-(4-ヒドロキシフェニル-イソプロピル)-フェノキシ)-メタン；，'，''-トリス-(4-ヒドロキシフェニル)-1,3,5-トリイソプロピルベンゼン；2,4-ジヒドロキシ安息香酸；トリメシン酸；塩化シアヌール；3,3-ビス-(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)-2-オキソ-2,3-ジヒドロインドール；1,4-ビス-(4',4''-ジヒドロキシトリフェニル)-メチル)-ベンゼンおよび特に1,1,1-トリ-(4-ヒドロキシフェニル)-エタンおよびビス-(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)-2-オキソ-2,3-ジヒドロインドールである。10
20

【0083】

また、使用されるジフェノールに対して0.05～2モル%の分岐剤または必要に応じて使用される分岐剤混合物を、ジフェノールと一緒に使用することができる。しかしながら、合成の後期段階で添加することもできる。20

【0084】

フェノール(例えば、フェノール)、アルキルフェノール(例えば、クレゾールおよび4-tert-ブチルフェノール)、クロロフェノール、プロモフェノール、クミルフェノールまたはそれらの混合物は、ビスフェノール1モル当たり1～20モル%、好適には2～10モル%の量で、連鎖停止剤として使用することができる。フェノール、4-tert-ブチルフェノールまたはクミルフェノールが好適である。30

【0085】

連鎖停止剤および分岐剤は、ビスフェノールと別々にあるいは一緒に合成系に添加することができる。

【0086】

溶融エステル交換法によるポリカーボネートの製造は、例えば、独国特許公開DE-A 42 38 123中に開示される。

好適なポリカーボネートは、ビスフェノールAに基づくホモポリカーボネート、1,1-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサンに基づくホモポリカーボネート、および二つのモノマー、ビスフェノールAおよび1,1-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサンに基づくコポリカーボネート、および二つのモノマー、ビスフェノールAおよび4,4'-ジヒドロキシジフェニル(DOD)に基づくコポリカーボネートである。40

ビスフェノールAに基づくホモポリカーボネートが、特に好適である。

【0087】

本発明による生成物に使用される全ての熱可塑性プラスチックは、安定剤を含有することができる。適當な安定剤は、例えば、ホスフィン、ホスファイトまたはSi含有安定剤および欧州特許公開EP-A 0 500 496中に開示された他の化合物である。その例は、トリフ50

エニルホスファイト、ジフェニルアルキルホスファイト、フェニルジアルキルホスファイト、トリス-(ノニルフェニル)ホスファイト、テトラキス-(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)-4,4'-ビフェニレン-ジホスホナイトおよびトリアリールホスファイトである。トリフェニルホスフィンおよびトリス-(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイトが特に好適である。

【0088】

これらの安定剤は、本発明による多層シートの全ての層中に存在してもよい。それは、いわゆるベース層中およびいわゆる共押出層中の両方であることを意味する。異なる添加剤および異なる濃度の添加剤が各層中に存在し得る。

【0089】

さらに、本発明による多層シートは、一価～六価アルコール(特にグリセリン、ペンタエリスリトールまたはゲルベアルコール)のエステルまたは部分エステルを、0.01～0.5重量%含有することができる。

【0090】

一価アルコールは、例えば、ステアリルアルコール、パルミチルアルコールおよびゲルベアルコールである。

二価アルコールは、例えば、グリコールである。

三価アルコールは、例えば、グリセリンである。

四価アルコールは、例えば、ペンタエリスリトールおよびメソエリスリトールである。

五価アルコールは、例えば、アラビトール、リビトールおよびキシリトールである。

六価アルコールは、例えば、マンニトール、グルシトール(ソルビトール)およびズルシトールである。

【0091】

該エステルは、好適には、モノエステル、ジエステル、トリエステル、テトラエステル、ペンタエステルおよびヘキサエステルまたはそれらの混合物、特に飽和脂肪族C₁₀～C₃₆モノカルボン酸および必要に応じてヒドロキシ-モノカルボン酸の統計学的混合物、好適には、飽和脂肪族C₁₄～C₃₂モノカルボン酸および必要に応じてヒドロキシ-モノカルボン酸とのモノエステル、ジエステル、トリエステル、テトラエステル、ペンタエステルおよびヘキサエステルまたはそれらの混合物である。

【0092】

市販の脂肪酸エステル(特に、ペンタエリスリトールおよびグリセリンの脂肪酸エステル)は、製造方法に依存して、<60%の異なる部分エステルを含有してもよい。

【0093】

10～36個の炭素原子を有する飽和脂肪族モノカルボン酸は、例えば、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ヒドロキシステアリン酸、アラキン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、セロチン酸およびモンタン酸である。

【0094】

14～22個の炭素原子を有する好適な飽和脂肪族モノカルボン酸は、例えば、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ヒドロキシステアリン酸、アラキン酸およびベヘン酸である。

【0095】

飽和脂肪族モノカルボン酸、例えば、パルミチン酸、ステアリン酸およびヒドロキシステアリン酸が特に好適である。

【0096】

飽和脂肪族C₁₀～C₃₆カルボン酸および脂肪酸エステルは、文献から自体既知であるか、文献から既知の方法によって製造することができるかのいずれかである。ペンタエリスリトール脂肪酸エステルの例は、上記に指定した特に好適なモノカルボン酸のものである。

【0097】

ペンタエリスリトールおよびグリセリンのステアリン酸およびパルミチン酸とのエス

10

20

30

40

50

ルが特に好適である。

【0098】

ゲルベアルコールおよびグリセリンのステアリン酸およびパルミチン酸および必要に応じてヒドロキシステアリン酸とのエステルが特に好適である。

【0099】

これらのエステルは、ベース層中および共押出層中の両方に存在することができる。異なる添加剤または濃度が各層中に存在し得る。

【0100】

本発明による多層シートは、帯電防止剤を含有してもよい。

帯電防止剤の例は、カチオン活性化合物、例えば、第四級アンモニウム-、ホスホニウム-またはスルホニウム塩、アニオン活性化合物、例えば、アルキルスルホネート、アルキルスルフェート、アルキルホスフェイト、アルカリまたはアルカリ土類金属塩の形態のカルボキシレート、非イオノゲン性化合物、例えば、ポリエチレングリコールエステル、ポリエチレングリコールエーテル、脂肪酸エステル、エトキシリ化脂肪アミンである。好適な帯電防止剤は、非イオノゲン性化合物である。

【0101】

これらの帯電防止剤は、ベース層中および共押出層中の両方に存在することができる。異なる添加剤または濃度が各層中に存在し得る。それらは、好適には共押出層中に使用される。

【0102】

本発明による多層シートは、有機染料、無機着色顔料、蛍光染料、および、特に好適には、蛍光増白剤を含有していてもよい。

【0103】

これらの染料は、ベース層中および共押出層中の両方に存在することができる。異なる添加剤または濃度が各層中に存在し得る。

【0104】

本発明による多層シートの製造に使用される全ての成形組成物、それらの供給原料および溶媒は、できる限りきれいな出発材料を用いることが目標とされるが、製造および貯蔵からの不純物で汚染されていてもよい。

【0105】

成形組成物の個々の成分は、既知の方法で、逐次的にまたは同時に、室温またはより高い温度のいずれかで混合することができる。

【0106】

添加剤、特にUV吸収剤および上記の他の添加剤は、好適には、既知の方法で、従来のユニット(例えば、内部混練機、単軸押出機および二軸押出機)中で約200~330の温度でポリマー粒状物を添加剤と混合することによって、例えば、溶融配合または溶融押し出しすることによって、または、既知の方法で、ポリマー溶液を添加剤溶液と混合し、次いで溶媒を蒸発させることによって、本発明によるシートのための成形組成物中に組み込まれる。成形組成物中の添加剤の割合は、広範囲に変化させることができ、そして成形組成物の所望の特性に依存する。成形組成物中の添加剤の合計の割合は、成形組成物の重量に対して、好適には約20重量%まで、好適には0.2~12重量%である。

【0107】

UV吸収剤は、UV吸収剤溶液および必要に応じて上記の他の添加剤を、適当な有機溶媒(例えば、CH₂Cl₂、ハロゲンアルカン、ハロゲン芳香族化合物、クロロベンゼンおよびキシレン)中のプラスチック溶液と混合することによって、成形組成物に組み込むことができる。次いで、材料混合物は、好適には既知の方法で押し出しによって均質化される；溶液混合物は、好適には既知の方法で溶媒を蒸発除去することによって除かれ、続いて押し出し(例えば、コンパウンド化)される。

【0108】

本発明による多層シートを、例えば、絞り加工、または、例えば、スクランチ耐性ラッ

10

20

30

40

50

カーや撥水層などを付与する表面加工などによって加工することもでき、また、これらの加工によって製造された生成物も本発明により提供される。

【0109】

共押出し自体は、文献から既知である(例えば、欧州特許公開EP-A 0 110 221および欧州特許公開EP-A 0 110 238を参照のこと)。この場合、該方法は、好適には以下のように行う。コア層および最上層の製造のための押出機を、共押出アダプターに接続する。該アダプターを、最上層を形成する溶融物が薄層でコア層の溶融物と結合するように構成させる。次いで、かくして製造された多層溶融ストランドを、その背後に接続されたノズル中で所望される(多層または固体シート)ように成形する。次いで、溶融物を、制御された条件下、既知の方法で、カレンダリング(固体シート)によって、または真空サイジング(多層シート)によって冷却し、次いで、所定の長さに切断する。サイジング後、必要に応じて焼き戻しオーブンを使用して応力を除去してもよい。ノズルの前方にアダプターを取り付ける代わりに、溶融物がそこで合わさるように、ノズル自身を設計することもできる。

【0110】

以下の実施例によって、本発明の範囲を制限すことなく本発明をさらに説明する。本発明による実施例は、好適な本発明の実施態様を示す。

【実施例】

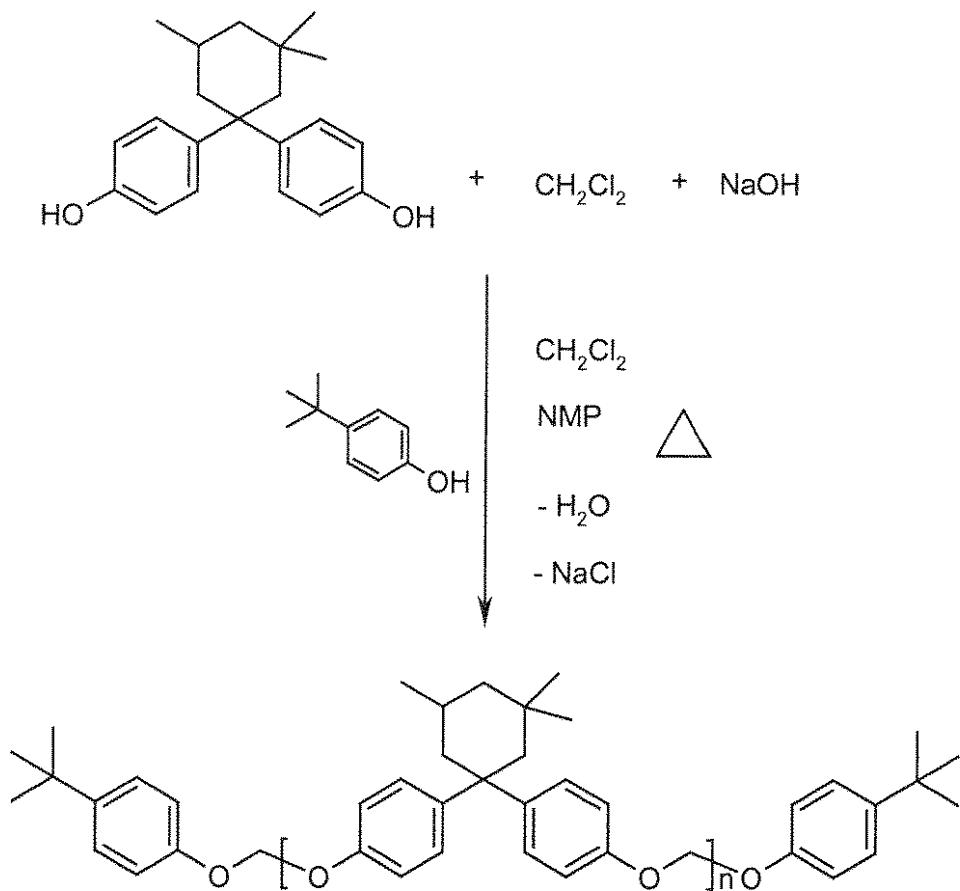
【0111】

【実施例1】

ビスフェノールTMCからのホモポリホルマールの合成：

【0112】

【化15】



【0113】

500mlの塩化メチレン中の7kg(22.55モル)のビスフェノールTMC、2.255kg(56.38モル)の水酸化ナトリウムペレットおよび51.07g(0.34モル)の細粒化p-tert-ブチルフェノール(Aldrich)を、窒素保護ガス下、攪拌しながら28.7

10

20

30

40

50

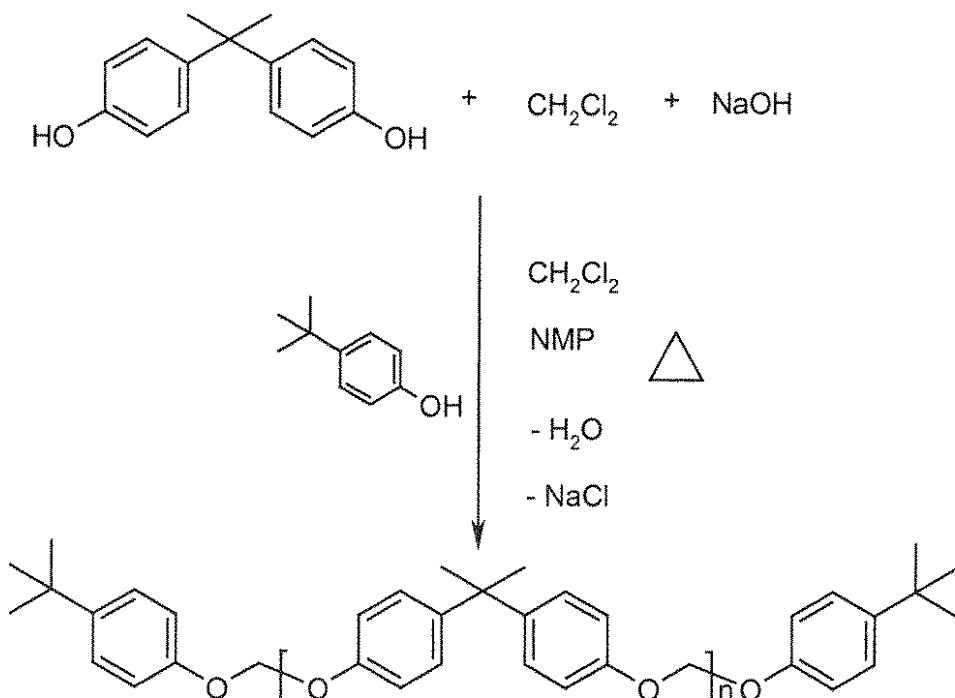
$k\text{ g}$ の塩化メチレンと 40.18 k g の N-メチル-2-ピロリドン(NMP)の溶媒混合物に添加する。均質化後、該混合物を還流(78℃)し、そしてこの温度で1時間攪拌する。25℃に冷却後、該反応充填物を 351 ml の塩化メチレンおよび 201 ml の脱塩水で希釈する。該充填物を、分離器中、中性および塩非含有(伝導度 $< 15 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)になるまで水で洗浄する。分離器からの有機相を分離除去し、そして蒸発タンク中、塩化メチレンをクロロベンゼンと溶媒置換する。次いで、該材料を、ZSK 32蒸発押出機中、温度 270°C で押し出し、次いで顆粒化する。この合成手順を二度行う。最初のランニングを処分した後、合計 9.85 k g のポリホルマールを透明顆粒として得る。これは、まだ不純物として低分子環状ホルマールを含有する。該材料を二つの部分に分け、各々を約 5 l のアセトンを用いて終夜膨張させたままにする。次いで、得られた組成物を、さらなる環が検出できなくなるまで、幾つかの部分の新鮮なアセトンを用いて混練する。清浄化材料を組み合わせ、クロロベンゼン中に溶解した後、それを蒸発押出機中 280°C で再度押し出す。最初のランニングを処分した後、合計 7.31 k g のポリホルマールを透明顆粒として得る。

【分析】

- ・ GPC(ポリカーボネートに対して較正)による分子量 $M_w = 38345$ 、 $M_n = 20138$ 、 $D = 1.90$
- ・ ガラス転移温度 $T_g = 170.8$
- ・ 塩化メチレン中の相対溶液粘度($0.5\text{ g} / 100\text{ ml}$ 溶液) = 1.234
- ・ GPCによって示されるポリマー中の環(低分子範囲のオリゴマー)の非存在およびMALDI-TOF(開環類似物のモル質量と比べた環のモル質量)

【0114】

【化16】



【0115】

【実施例2】

ビスフェノールAからのホモポリホルマール：

500 ml の塩化メチレン中の 7 k g (30.66 mol)のビスフェノールA(Bayer AG)、 3.066 k g (76.65 mol)の水酸化ナトリウムペレットおよび 69.4 g (0.462 mol)の細粒化 p-tert-ブチルフェノール(Aldrich)を、窒素保護ガス下、攪拌しながら 28.7 k g の塩化メチレンと 40.18 k g のN-メチル-2-ピロリドン(NMP)の溶媒混合物に添加する。均質化後、該混合物を還流(78℃)し、そしてこの温度で1時間攪拌

10

20

30

40

50

する。25に冷却後、該反応充填物を201の塩化メチレンおよび201の脱塩水で希釈する。該充填物を、分離器中、中性および塩非含有(伝導度<15 μ S·cm⁻¹)になるまで水で洗浄する。分離器からの有機相を分離除去し、そして蒸発タンク中、塩化メチレンをクロロベンゼンと溶媒置換する。次いで、該材料を、ZSK 32蒸発押出機中、温度200で押し出し、次いで顆粒化する。この合成手順を二度行う。最初のランニングを処分した後、合計11.99kgのポリホルマールを透明顆粒として得る。

【0116】

〔分析〕

・G P C(ポリカーボネートに対して較正)による分子量Mw=31732、Mn=3465。ここで環は、分離されない。アセトンで材料を膨張させることができないので、環の分離もできない。

・ガラス転移温度Tg=89

・塩化メチレン中の相対溶液粘度(0.5g/100ml溶液)=1.237/1.239(二回測定)

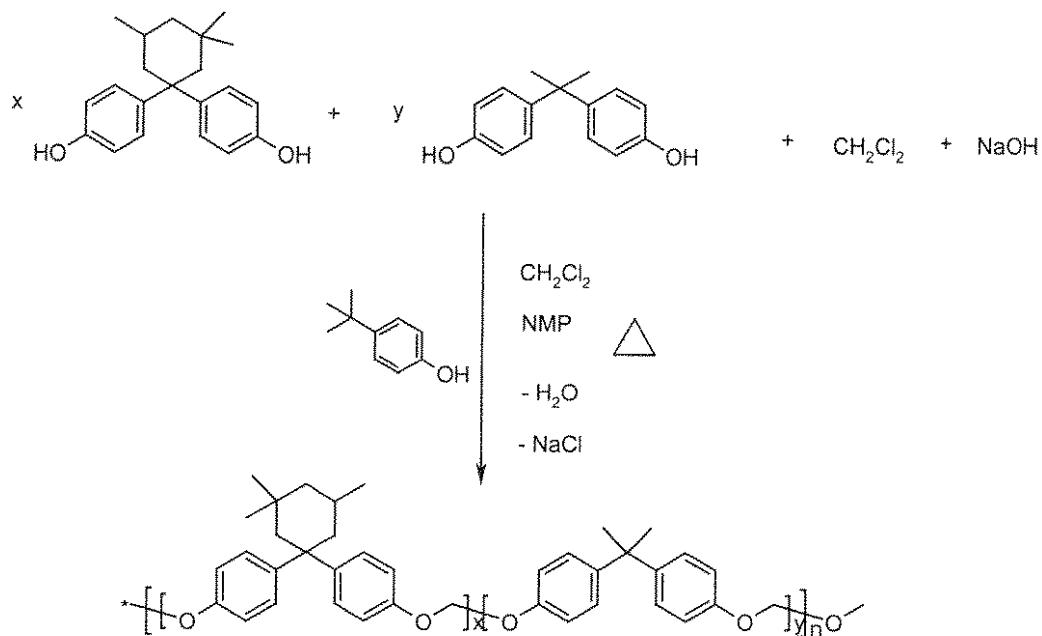
【0117】

〔実施例3〕

ビスフェノールTMCおよびビスフェノールAからのコポリホルマールの合成：

【0118】

【化17】



【0119】

500mlの塩化メチレン中の5.432kg(17.5モル)のビスフェノールTMC($x=70\text{モル\%}$)、1.712kg(7.5モル)のビスフェノールA($y=30\text{モル\%}$)、2.5kg(62.5モル)の水酸化ナトリウムペレットおよび56.33g(0.375モル)の細粒化p-tert-ブチルフェノール(Aldrich)を、窒素保護ガス下、攪拌しながら28.7kgの塩化メチレンと40.18kgのN-メチル-2-ピロリドン(NMP)の溶媒混合物に添加する。均質化後、該混合物を還流(78)し、そしてこの温度で1時間攪拌する。25に冷却した後、該反応充填物を351の塩化メチレンおよび201の脱塩水で希釈する。該充填物を、分離器中、中性および塩非含有(伝導度<15 μ S·cm⁻¹)になるまで水で洗浄する。分離器からの有機相を分離除去し、そして蒸発タンク中、塩化メチレンをクロロベンゼンと溶媒置換する。次いで、該材料を、ZSK 32蒸発押出機中、温度200で押し出し、次いで顆粒化する。最初のランニングを処分した後、合計5.14kgのコポリホルマールを透明顆粒として得る。これは、まだ不純物として低分子環を含有する。該

20

30

40

50

材料を、約5lのアセトンで終夜膨張させたままにする。得られた組成物を、さらなる環が検出できなくなるまで、幾つかの部分の新鮮なアセトンを用いて混練する。清浄化材料をクロロベンゼン中に溶解し、そして蒸発押出機中270℃で再度押し出す。最初のランニングを処分した後、3.11kgのポリホルマールを透明顆粒として得る。

【0120】

〔分析〕

- ・GPC(ポリカーボネートに対して較正)による分子量Mw = 39901、Mn = 19538、D = 2.04。
- ・ガラス転移温度Tg = 148.2
- ・塩化メチレン中の相対溶液粘度(0.5g / 100ml溶液) = 1.244 / 1.244 (顆粒)
- ・CDC13中での¹H-NMRは、期待されたモノマーTMC/BPAの取込比率 = 0.7 / 0.3を示す(メチル基(BPA)に対する環状脂肪族基(TMC)の化学シフトの積分)

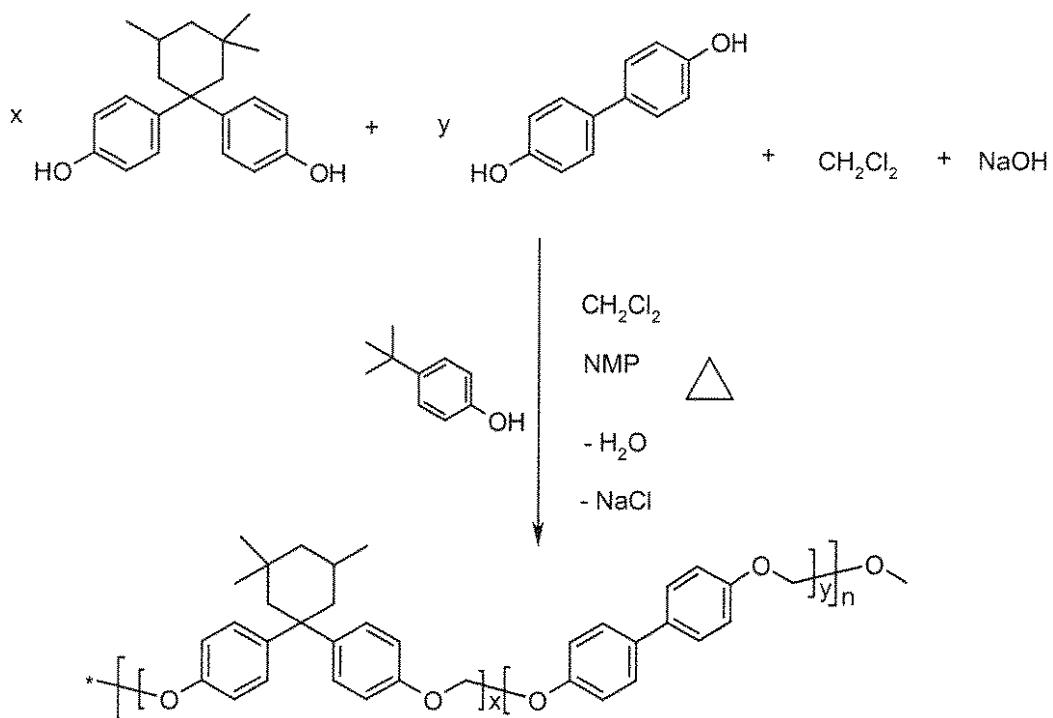
【0121】

〔実施例4〕

ビスフェノールTMCおよび4,4'-ジヒドロキシビフェニル(DOD)からのコポリホルマールの合成：

【0122】

【化18】



20

30

40

【0123】

200mlの塩化メチレン中の3.749kg(12.07モル)のビスフェノールTMC(x = 90モル%)、0.2497kg(1.34モル)の4,4'-ジヒドロキシビフェニル(DOD)(y = 10モル%)、1.339kg(33.48モル)の水酸化ナトリウムペレットおよび20.12g(0.134モル)の細粒化p-tert-ブチルフェノール(Aldrich)を、窒素保護ガス下、攪拌しながら12.01の塩化メチレンと22.25kgのN-メチル-2-ピロリドン(NMP)の溶媒混合物に添加する。均質化後、該混合物を還流(78℃)し、そしてこの温度で1時間攪拌する。25℃に冷却後、該反応充填物を35lの塩化メチレンおよび20lの脱塩水で希釈する。該充填物を、分離器中、中性および塩非含有(伝導度<15μS·cm⁻¹)になるまで水で洗浄する。分離器からの有機相を分離除去し、そし

50

て蒸発タンク中、塩化メチレンをクロロベンゼンと溶媒置換する。次いで、該材料を、ZSK 32蒸発押出機中、温度280で押し出し、次いで顆粒化する。最初のランニングを処分した後、合計2.62kgのコポリホルマールを透明顆粒として得る。これは、まだ不純物として低分子環を含有する。該材料を、約5lのアセトンで終夜膨張させたままにする。得られた組成物を、さらなる環が検出できなくなるまで、幾つかの部分の新鮮なアセトンを用いて混練する。清浄化材料を、クロロベンゼン中に溶解し、再度蒸発押出機中240で押し出す。最初のランニングを処分した後、ポリホルマールを透明顆粒として得る。

【0124】

〔分析〕

10

- GPC(ポリカーボネートに対して較正)による分子量Mw = 44287、Mn = 17877、D = 2.48

- ガラス転移温度Tg = 167

【0125】

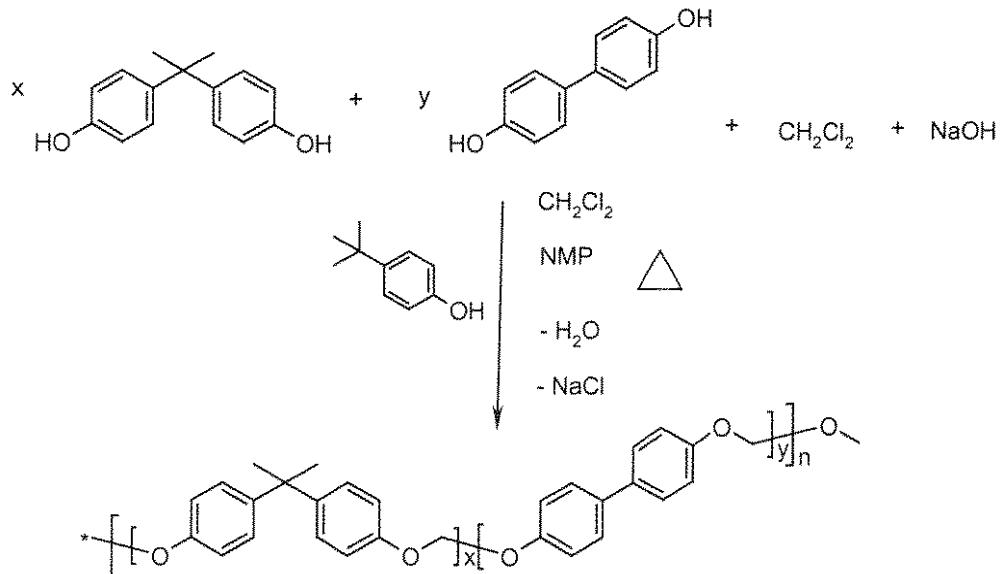
〔実施例5〕

ビスフェノールAおよび4,4'-ジヒドロキシビフェニル(DOD)からのコポリホルマールの合成:

【0126】

【化19】

20



30

【0127】

22.37g(0.0098モル)のビスフェノールA(x=70モル%)、7.82g(0.0042モル)の4,4'-ジヒドロキシビフェニル(DOD)(y=30モル%)、14.0g(0.35モル)の水酸化ナトリウムペレットおよび0.21g(0.0014モル)の細粒化p-tert-ブチルフェノール(Aldrich)を、窒素保護ガス下、攪拌しながら125mlの塩化メチレンと225mlのN-メチル-2-ピロリドン(NMP)の溶媒混合物に添加する。均質化後、該混合物を還流(78)し、そしてこの温度で1時間攪拌する。25に冷却後、該反応充填物を塩化メチレンおよび脱塩水で希釈する。次いで、それを、分離器中、中性および塩非含有(伝導度<15μS·cm⁻¹)になるまで水で洗浄する。該有機相を分離除去する。該ポリマーをメタノール中に沈澱させることによって単離する。該生成物を水およびメタノールで洗浄し、80で乾燥した後、ポリホルマールをポリマー糸として得る。

40

【0128】

〔分析〕

50

・ G P C (ポリカーボネートに対して較正)による分子量 $M_w = 19057$ 、 $M_n = 4839$ 、 $D = 3.94$

【0129】

[実施例6]

実施例2からのBPAポリホルマールの加水分解試験：

加水分解試験を、以下の加水分解媒体／温度条件を負荷し、塩化メチレン(0.5g / 100mL溶液)中の相対溶液粘度を測定することにより分子量変化を時間依存的に決定することによって行う。

加水分解媒体：0.1N HCl / 80
0.1N NaOH / 80
蒸留水 / 約100

10

【0130】

21日間の総負荷時間まで、結果は以下のようになる(いずれの場合も複数測定)。

a) 加水分解媒体：0.1N HCl / 80

【0131】

【表1】

時間[日数]	相対溶液粘度 η_{rel}
0	1.237/1.239(ゼロサンプル)
7	1.237/1.238/1.236/1.237/1.237/1.238
14	1.237/1.237/1.236/1.237/1.237/1.237
21	1.236/1.239/1.235/1.236/1.235/1.235

20

【0132】

a) 加水分解媒体：0.1N NaOH / 80

【0133】

【表2】

時間[日数]	相対溶液粘度 η_{rel}
0	1.237/1.239(ゼロサンプル)
7	1.237/1.238/1.237/1.237/1.236/1.237
14	1.237/1.237/1.236/1.236/1.236/1.236
21	1.236/1.236/1.236/1.236/1.236/1.235

30

【0134】

a) 加水分解媒体：蒸留水 / 約100

【0135】

【表3】

時間[日数]	相対溶液粘度 η_{rel}
0	1.237/1.239(ゼロサンプル)
7	1.238/1.237/1.238/1.237/1.237/1.237
14	測定せず
21	1.238/1.237/1.237/1.237/1.237/1.235

40

【0136】

[実施例7]

実施例3からのTMC / BPAコポリホルマール(70/30)の加水分解試験：

加水分解試験を、以下の加水分解媒体／温度条件を負荷し、塩化メチレン(0.5g / 100mL溶液)中の相対溶液粘度を測定することにより分子量変化を時間依存的に決定す

50

ることによって行う。

加水分解媒体 : 0.1 N HCl / 80
0.1 N NaOH / 80
蒸留水 / 約 100

【0137】

21日間の総負荷時間まで、結果は以下のようになる(いずれの場合も複数測定)。

a) 加水分解媒体 : 0.1 N HCl / 80

【0138】

【表4】

時間[日数]	相対溶液粘度 η_{rel}
0	1.242/1.242(ゼロサンプル ; 80x10x4バールに射出成形後)
7	1.242/1.242/1.243/1.243/1.242/1.243
14	1.240/1.241/1.240/1.242/1.241/1.241
21	1.243/1.243/1.243/1.242/1.243/1.243

10

【0139】

a) 加水分解媒体 : 0.1 N NaOH / 80

【0140】

【表5】

時間[日数]	相対溶液粘度 η_{rel}
0	1.242/1.242(ゼロサンプル)
7	1.243/1.242/1.243/1.243/1.243/1.243
14	1.240/1.241/1.241/1.241/1.242/1.242
21	1.242/1.242/1.243/1.242/1.243/1.242

20

【0141】

a) 加水分解媒体 : 蒸留水 / 約 100

【0142】

30

【表6】

時間[日数]	相対溶液粘度 η_{rel}
0	1.242/1.242(ゼロサンプル)
7	1.242/1.243/1.242/1.243/1.243/1.242
14	1.241/1.241/1.241/1.242/1.241/1.241
21	1.242/1.243/1.242/1.241/1.244/1.243

【0143】

〔実施例8〕

TMCポリホルマール(実施例1と類似するが、より大きい分子量を有する)の加水分解試験 :

- ・GPC(ポリカーボネートに対して較正)による分子量 $M_w = 50311$ 、 $M_n = 21637$ 、 $D = 2.32$
- ・ガラス転移温度 $T_g = 172$
- ・塩化メチレン中の相対溶液粘度($0.5\text{ g} / 100\text{ ml}$ 溶液) = $1.288 / 1.290$

【0144】

加水分解試験を、以下の加水分解媒体 / 温度条件を負荷し、塩化メチレン($0.5\text{ g} / 100\text{ ml}$ 溶液)中の相対溶液粘度を測定することにより分子量変化を時間依存的に決定することによって行う。

40

50

加水分解媒体 : 0.1 N HCl / 80
 0.1 N NaOH / 80
 蒸留水 / 約 100

【0145】

21日間の総負荷時間まで、結果は以下のようになる(いずれの場合も複数測定)。

a) 加水分解媒体 : 0.1 N HCl / 80

【0146】

【表7】

時間[日数]	相対溶液粘度 η_{rel}	
0	1.288/1.290(ゼロサンプル ; 80x10x4パールに射出成形後)	10
7	1.291/1.290/1.289/1.288/1.288/1.290	
14	1.288/1.288/1.289/1.289/1.288/1.288	
21	1.288/1.288/1.289/1.289/1.289/1.289	

【0147】

a) 加水分解媒体 : 0.1 N NaOH / 80

【0148】

【表8】

時間[日数]	相対溶液粘度 η_{rel}	
0	1.288/1.290(ゼロサンプル)	20
7	1.289/1.289/1.290/1.290/1.289/1.289	
14	1.287/1.289/1.288/1.289/1.286/1.287	
21	1.287/1.288/1.294/1.288/1.288	

【0149】

a) 加水分解媒体 : 蒸留水 / 約 100

【0150】

【表9】

時間[日数]	相対溶液粘度 η_{rel}	
0	1.288/1.290(ゼロサンプル)	30
7	1.285	
14	1.281	
21	1.284	

【0151】

〔実施例9〕

ポリカーボネートMakrolon(登録商標) 2808、Bayer AGの加水分解試験(参考実験) :

加水分解試験を、以下の加水分解媒体 / 温度条件を負荷し、塩化メチレン(0.5 g / 100 ml 溶液)中の相対溶液粘度を測定することにより分子量変化を時間依存的に決定することによって行う。

加水分解媒体 : 0.1 N HCl / 80
 0.1 N NaOH / 80
 蒸留水 / 約 100

【0152】

21日間の総負荷時間まで、結果は以下のようになる(いずれの場合も複数測定)。

a) 加水分解媒体 : 0.1 N HCl / 80

【0153】

40

30

10

20

40

50

【表10】

時間[日数]	相対溶液粘度 η_{rel}
0	1.284/1.289(ゼロサンプル；80x10x4バールに射出成形後)
7	1.282/1.280/1.281/1.283/1.278/1.280
14	1.280/1.281/1.278/1.279/1.280/1.280
21	1.275/1.276/1.276/1.276/1.277/1.277

【0154】

a) 加水分解媒体：0.1N NaOH / 80

10

【0155】

【表11】

時間[日数]	相対溶液粘度 η_{rel}
0	1.284/1.289(ゼロサンプル)
7	1.279/1.280/1.279/1.279/1.280/1.280
14	1.277/1.277/1.277/1.277/1.279/1.279
21	1.277/1.277/1.274/1.274/1.279/1.282

【0156】

a) 加水分解媒体：蒸留水 / 約100

20

【0157】

【表12】

時間[日数]	相対溶液粘度 η_{rel}
0	1.284/1.289(ゼロサンプル)
7	1.272
14	1.273
21	1.273

30

【0158】

ポリカーボネートの溶液粘度は、ポリホルマールの場合よりも、加水分解負荷後、さらに低下することが明らかである。これは、ポリカーボネートが、ポリホルマールよりも、より容易に分解され得、したがって、安定性が低いことを意味する。このように、ポリホルマールの共押出層は、シートの早過ぎる損傷に対して保護層として作用する。

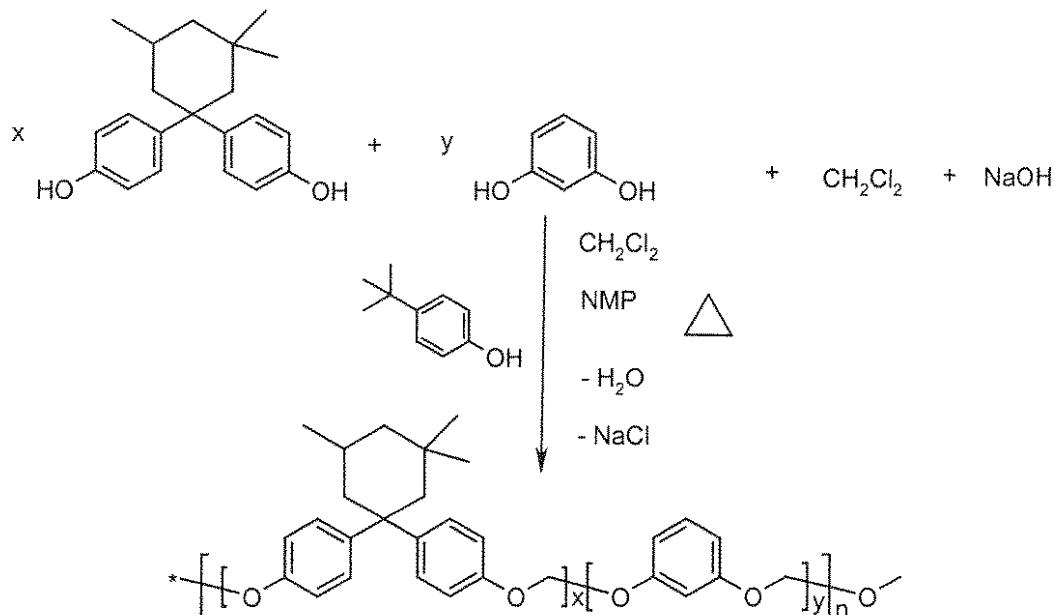
【0159】

〔実施例10〕

ビスフェノールTMCおよびレゾルシノールからのコポリホルマールの合成：

【0160】

【化20】



【0161】

20

39.1 g (0.126モル)のビスフェノールTMC ($x = 90$ モル%)、1.542 g (0.014モル)のレゾルシノール ($y = 10$ モル%)、14.0 g (0.35モル)の水酸化ナトリウムペレットおよび0.21 g (0.0014モル)の細粒化p-tert-ブチルフェノール (Aldrich)を、窒素保護ガス下、攪拌しながら125 mlの塩化メチレンと225 mlのN-メチル-2-ピロリドン (NMP) の溶媒混合物に添加する。均質化後、該混合物を還流(78)し、そしてこの温度で1時間攪拌する。25℃に冷却後、該反応充填物を塩化メチレンおよび脱塩水で希釈する。次いで、それを中性および塩非含有(伝導度<15 μS·cm⁻¹)になるまで水で洗浄する。該有機相を分離除去する。該ポリマーをメタノール中に沈澱させることによって単離する。生成物を水およびメタノールで洗浄し、環をアセトンで分離除去し、80℃で乾燥した後、ポリホルマールを白色ポリマー糸として得る。

30

【0162】

〔分析〕

- GPC (ポリカーボネートに対して較正)による分子量 $M_w = 32008$ 、 $M_n = 12251$ 、 $D = 2.6$

- ガラス転移温度 $T_g = 163$

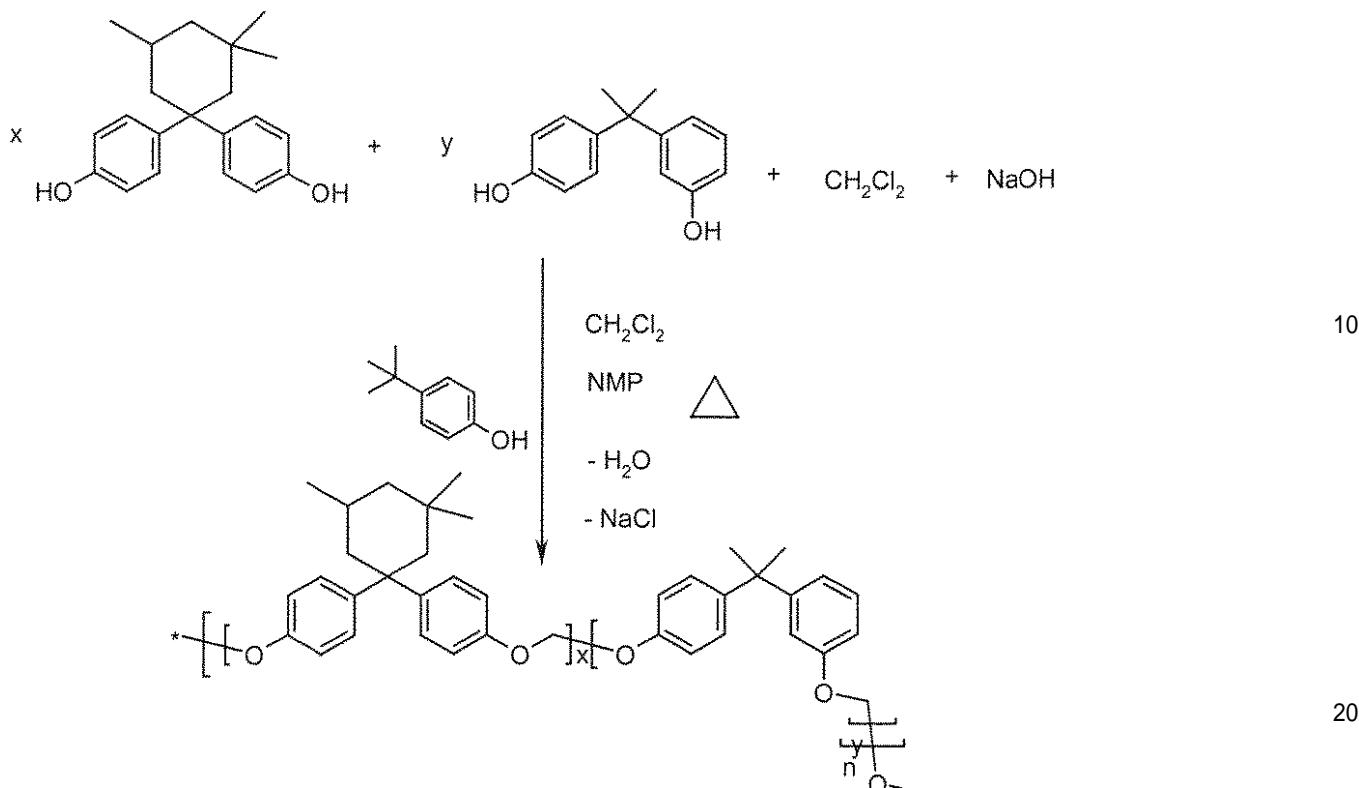
【0163】

〔実施例11〕

ビスフェノールTMC およびm-p-ビスフェノールAからのコポリホルマールの合成：

【0164】

【化21】



【0165】

14.84 g (0.065モル)のビスフェノールTMC ($x = 50$ モル%)、20.18 g (0.065モル)のm,p-ビスフェノールA (3,4-イソプロピリデンジフェノール)($y = 50$ モル%)、14.0 g (0.35モル)の水酸化ナトリウムペレットおよび0.21 g (0.0014モル)の細粒化p-tert-ブチルフェノール(Aldrich)を、窒素保護ガス下、攪拌しながら125mlの塩化メチレンと225mlのN-メチル-2-ピロリドン(NMP)の溶媒混合物に添加する。均質化後、該混合物を還流(78)し、そしてこの温度で1時間攪拌する。25に冷却後、該反応充填物を塩化メチレンおよび脱塩水で希釈する。次いで、それを中性および塩非含有(伝導度<15 $\mu S \cdot cm^{-1}$)になるまで水で洗浄する。該有機相を分離除去する。該ポリマーをメタノール中に沈澱させることによって単離する。生成物を水およびメタノールで洗浄し、環をアセトンで分離除去し、80で乾燥した後、ポリホルマールを白色ポリマー糸として得る。

30

【0166】

〔分析〕

- ・GPC(ポリカーボネートに対して較正)による分子量 $M_w = 28254$ 、 $M_n = 16312$ 、 $D = 1.73$
- ・ガラス転移温度 $T_g = 92$

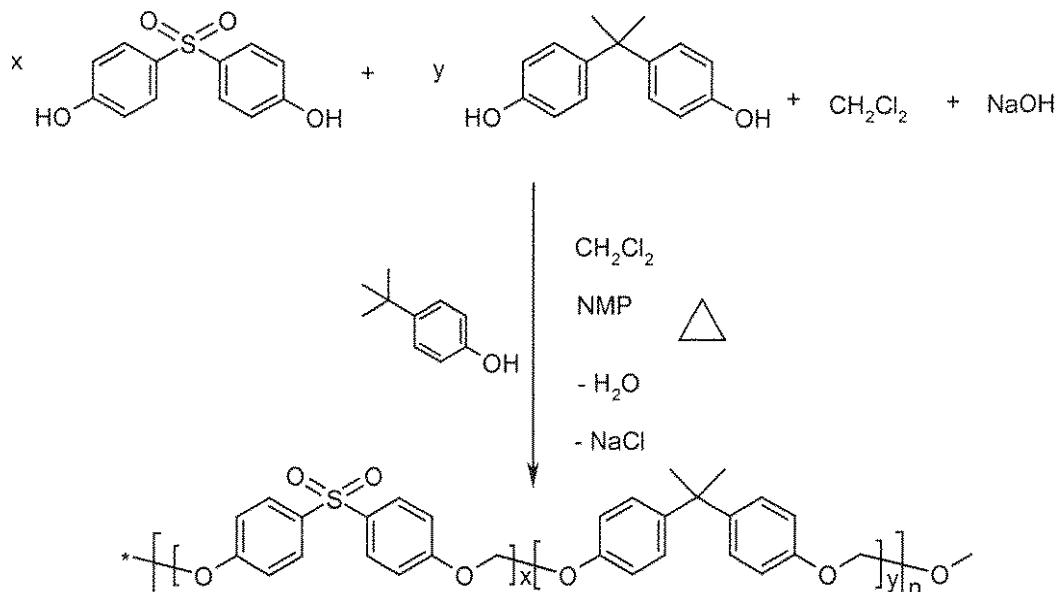
40

【0167】

〔実施例12〕
ビスフェノールAおよび4,4'-スルホンジフェノールからのコポリホルマールの合成：

【0168】

【化22】



【0169】

36.29 g (0.145モル)の4,4'-スルホンジフェノール($x = 50$ モル%)、33.46 g (0.145モル)のビスフェノールA ($y = 50$ モル%)、28.8 g (0.72モル)の水酸化ナトリウムペレットおよび0.436 g (0.0029モル)の細粒化p-tert-ブチルフェノール(Aldrich)を、窒素保護ガス下、攪拌しながら300mlの塩化メチレンと570mlのN-メチル-2-ピロリドン(NMP)の溶媒混合物に添加する。均質化後、該混合物を還流(78℃)し、そしてこの温度で1時間攪拌する。25℃に冷却後、該反応充填物を塩化メチレンおよび脱塩水で希釈する。次いで、それを中性および塩非含有(伝導度<15μS·cm⁻¹)になるまで水で洗浄する。該有機相を分離除去する。該ポリマーをメタノール中に沈澱させることによって単離する。生成物を水およびメタノールで洗浄し、環をアセトンで分離除去し、80℃で乾燥した後、ポリホルマールを白色ポリマーとして得る。

20

30

【0170】

〔分析〕

- GPC(ポリカーボネートに対して較正)による分子量 $M_w = 21546$ 、 $M_n = 7786$ 、 $D = 2.76$

- ガラス転移温度 $T_g = 131$

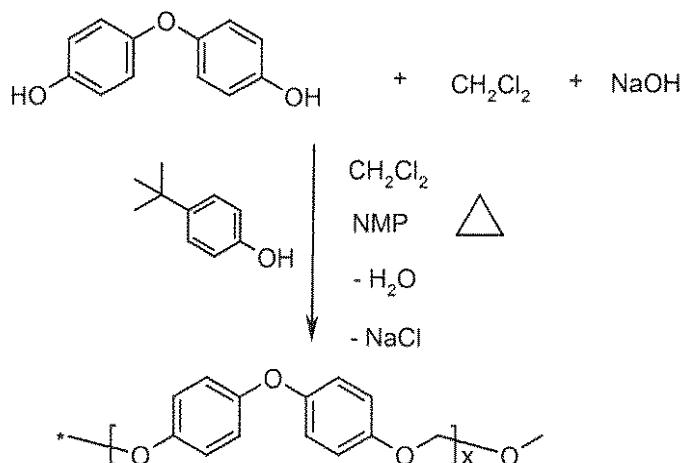
【0171】

〔実施例13〕

4,4'-ジヒドロキシフェニルエーテルからのポリホルマールの合成：

【0172】

【化23】



【0173】

28.30 g (0.14モル)の4,4'-ジヒドロキシフェニルエーテル(Bayer AG)、14.0 g (0.35モル)の水酸化ナトリウムペレットおよび0.21 g (0.0014モル)の細粒化p-tert-ブチルフェノール(Aldrich)を、窒素保護ガス下、攪拌しながら125m1の塩化メチレンと225m1のN-メチル-2-ピロリドン(NMP)の溶媒混合物に添加する。均質化後、該混合物を還流(78℃)し、そしてこの温度で1時間攪拌する。25℃に冷却後、該反応充填物を塩化メチレンおよび脱塩水で希釈する。それを中性および塩非含有(伝導度<15μS·cm⁻¹)になるまで水で洗浄する。該有機相を分離除去する。該ポリマーをメタノール中に沈澱させることによって単離する。生成物を水およびメタノールで洗浄し、環をアセトンで分離除去し、80℃で乾燥した後、ポリホルマールを白色ポリマーとして得る。

【0174】

〔分析〕

・GPC(ポリカーボネートに対して較正)による分子量Mw = 24034、Mn = 976
9、D = 2.46

・ガラス転移温度Tg = 57

【0175】

〔実施例14〕

固体シート：

3mmの厚みの共押出固体シートA～Dを、以下の組成物(成形組成物)から得た。

Makrolon(登録商標)3103[Bayer AG(レバークーゼン、独国)からの直鎖状ビスフェノールAホモポリカーボネート；300、1.2kg荷重でのメルトフロー率(MFR)6.5g/10分(ISO 1133にしたがって測定)]を、シートA～Dのためのベース材料として使用した。Makrolon(登録商標)3103は、UV吸収剤を含有する。

溶液粘度1.234および1.237を有するTMCポリホルマールまたはBPAポリホルマールに基づく、表に示す組成物を有するポリホルマールA～Dを、共押出層として使用した。

共押出層は、いずれの場合も約50μmの厚みであった。

以下の表に、シートの組成をまとめた。

【0176】

10

20

30

40

【表13】

シート	共押出層
A	5重量% Tinuvin 360 ^{*)} を含有する TMC ポリホルマール
B	TMC ポリホルマール
C	5重量% Tinuvin 360を含有する BPA ポリホルマール
D	BPA ポリホルマール

【0177】

¹⁰ *) Tinuvin(登録商標) 360は、2,2'-メチレン-ビス[4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)-6-ベンゾトリアゾリルフェノール]であり、Ciba Spezialitaetenchemie(ランベルトハイム、独国)からTinuvin(登録商標) 360として市販されている。

【0178】

〔実施例15〕

7重量%のTinuvin 360を、実施例2からのポリホルマールに添加する。50μmの厚みのフィルムを、この混合物から製造する(キャストフィルム)。同様に、7重量%のTinuvin 360を有するMakrolon 3108からフィルムを製造する(参考試料1)。

これらのフィルムを、保護層として、プレーティングによって4mmの厚みのMakrolon 2600のポリカーボネートシートに付与した。他の保護層を有しないMakrolon 2600のポリカーボネートシートを、さらなる参考試料2として供する。

UV吸収剤含有ポリホルマール試料ならびに参考試料1および2を、以下の条件下、Xenon WOM (Atlas)の風化に曝す。

雨による風化：サイクル102:18

放射線強度：1400W/m²(300~800nm)

3.3W/m²(420nm)

0.9W/m²(340nm)

ブラックパネル温度：85

内部温度：67

以下の結果は、2000時間の風化後に得られる。

【0179】

【表14】

試料	T [%] 0 時間	T [%] 2000 時間	YI 0 時間	YI 2000 時間	Tr [%] 0 時間	Tr [%] 2000 時間
UV吸収剤を有するポリホルマール	87	86.5 86.5	7	7 7	3	12 12
UV吸収剤を有しないポリカーボネート	87.5	54 64	7	33.5 34.5	1	69 80
UV吸収剤を有するポリカーボネート	87	86 86.5	7	7.5 9.5	3	19.5 20

T=透過率

YI=黄変指数

Tr=Truebung [曇り]

【0180】

また、プランク試料において、非常に高い程度のクラック形成を、顕微鏡下の観察によ

10

20

30

40

50

っても決定することができる。これと比べて、ポリホルマール試料においては、クラックは観察されない。

【0181】

多層固体シートの製造に使用した機械および装置を以下に示す。

以下のものからなる装置：

- ・ガス抜きを備えた、スクリュー長33Dおよび直径60mmを有する主押出機
- ・共押出アダプター(フィードブロック系)
- ・表層を付与するためのスクリュー長25Dおよび直径30mmを有する共押出機
- ・特別のフラットシートダイ350mm幅
- ・ポリッシングローラー
- ・ローラートレイン
- ・テイクオフ装置
- ・切断装置(ソー)
- ・受取テーブル

10

【0182】

ベース材料のポリカーボネートを、主押出機の充填ホッパーに添加し、共押出材料を共押出機の充填ホッパーに添加した。各材料の溶融および供給は、各々の可塑化系(シリンドラー/スクリュー)で行った。両方の材料溶融物を、共押出機アダプター中で組み合わせ、ノズルから出し、カレンダーで冷却した後、複合構造を形成させた。他の装置は、共押出シートを輸送し、所定の長さに切断し、受け取るのに供した。

20

次いで、得られたシートを、視覚的に検査した。記載した用途に適当な透明シートが得られる。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No PCT/EP2004/007712
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08J7/04 B32B27/00		
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) IPC 7 C08J B32B		
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, PAJ, COMPENDEX		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 163 833 A (JOHNSON DONALD S) 7 August 1979 (1979-08-07) claim 1 -----	1
A	EP 0 110 221 A (ROEHM GMBH) 13 June 1984 (1984-06-13) cited in the application claim 1 -----	1,3-5,9
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in 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 *&* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the International search report	
26 October 2004	03/11/2004	
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 Hillebrand, G	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP2004/007712

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
US 4163833	A	07-08-1979	CA	1132587 A1		28-09-1982
EP 0110221	A	13-06-1984	DE	8233007 U1		24-03-1983
			AT	26420 T		15-04-1987
			DE	3370772 D1		14-05-1987
			EP	0110221 A2		13-06-1984
			ES	8500585 A1		16-01-1985
			JP	3054626 B		20-08-1991
			JP	59101360 A		11-06-1984
			NO	833920 A ,B,		28-05-1984

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/007712

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08J7/04 B32B27/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBiete

Recherchierte Mindestprästoff (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole)
IPK 7 C08J B32B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprästoff 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, PAJ, COMPENDEX

C. ALS WESENTLICH ANGEGEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^a	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 4 163 833 A (JOHNSON DONALD S) 7. August 1979 (1979-08-07) Anspruch 1	1
A	EP 0 110 221 A (ROEHM GMBH) 13. Juni 1984 (1984-06-13) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 1	1,3-5,9

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

^b 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 das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchebericht 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

"S" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Rechercheberichts
26. Oktober 2004	03/11/2004
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) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Hillebrand, G

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen PCT/EP2004/007712

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 4163833	A	07-08-1979	CA	1132587 A1		28-09-1982
EP 0110221	A	13-06-1984	DE	8233007 U1	24-03-1983	
			AT	26420 T	15-04-1987	
			DE	3370772 D1	14-05-1987	
			EP	0110221 A2	13-06-1984	
			ES	8500585 A1	16-01-1985	
			JP	3054626 B	20-08-1991	
			JP	59101360 A	11-06-1984	
			NO	833920 A ,B,	28-05-1984	

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,IT,LU,MC,NL,PL,PT,RO,SE,SI,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CZ,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,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,M,A,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NA,NI,NO,NZ,OM,PG,PH,PL,PT,RO,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZM,ZW

- (72)発明者 ヘルムート・ヴェルナー・ホイヤー
　　ドイツ連邦共和国デー - 47829クレーフェルト、カスタニーエンシュトラーセ7番
- (72)発明者 ロルフ・ヴェーアマン
　　ドイツ連邦共和国デー - 47800クレーフェルト、シャイブラー・シュトラーセ101番
- (72)発明者 ジルヴィア・プラウン
　　ドイツ連邦共和国デー - 47239デュースブルク、キルヒシュトラーセ20番
- (72)発明者 クラウス・リューディガー
　　ドイツ連邦共和国デー - 47798クレーフェルト、クロスター・シュトラーセ42番
- (72)発明者 マルコ・レーロフス
　　ドイツ連邦共和国デー - 47807クレーフェルト、キンプラーシュトラーセ13番
- (72)発明者 ヴォルフガング・ニジング
　　ドイツ連邦共和国デー - 53757ザンクト・アウグスティン、マインシュトラーセ4番
- (72)発明者 ジークフリート・アンデルス
　　ドイツ連邦共和国デー - 51147ケルン、フンペルディンクシュトラーセ3番
- (72)発明者 ユルゲン・レーナー
　　ドイツ連邦共和国デー - 51069ケルン、プラムバッハ・シュトラーセ86番
- (72)発明者 リューディガー・ゴルニー
　　アメリカ合衆国15108ペンシルベニア州ムーン・タウンシップ、サウス・ジェイムズタウン・ロード122番
- F ターム(参考) 4F100 AK01A AK25C AK33B AK41C AK45A AK45B AK45C AL01B AL01C AL05A
　　AL05B AL05C BA02 BA03 BA04 BA05 CA07A CA07B CA07C EH20
　　JB16A JB16B JL00 JL09 YY00A YY00B YY00C
　　4J005 AA26