

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2014-515424
(P2014-515424A)

(43) 公表日 平成26年6月30日(2014.6.30)

(51) Int.Cl.

C08L 77/00 (2006.01)
C08L 79/08 (2006.01)
C08K 5/16 (2006.01)
C08K 5/49 (2006.01)
C08K 3/02 (2006.01)

F 1

C08L 77/00
C08L 79/08
C08K 5/16
C08K 5/49
C08K 3/02

テーマコード(参考)

4 J 002
4 J 043

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 35 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2014-513105 (P2014-513105)
(86) (22) 出願日 平成24年5月16日 (2012.5.16)
(85) 翻訳文提出日 平成26年1月24日 (2014.1.24)
(86) 國際出願番号 PCT/EP2012/059106
(87) 國際公開番号 WO2012/163680
(87) 國際公開日 平成24年12月6日 (2012.12.6)
(31) 優先権主張番号 11167954.4
(32) 優先日 平成23年5月27日 (2011.5.27)
(33) 優先権主張国 歐州特許庁 (EP)

(71) 出願人 508020155
ビーエースエフ ソシエタス・ヨーロピ
ア
B A S F S E
ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフ
エン (番地なし)
D - 6 7 0 5 6 L u d w i g s h a f e
n, G e r m a n y
(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 100099483
弁理士 久野 琢也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】熱可塑性成形コンパウンド

(57) 【要約】

本発明は、以下の成分、すなわち A) 20 ~ 98 . 99 質量% の少なくとも 1 のポリアミドと、 B) 0 . 01 ~ 40 質量% の少なくとも 1 の分岐鎖状ポリイミドであって、 b 1) 1 分子当たり平均 2 個超のイソシアネート基を有する少なくとも 1 のポリイソシアネートまたは b 2) 1 分子当たり平均 2 個超のアミノ基を有する少なくとも 1 のポリアミンおよび b 3) 1 分子当たり少なくとも 3 個の COOH 基を有する少なくとも 1 のポリカルボン酸またはその無水物 [0] の縮合物から選択された分岐鎖状ポリイミドと、 C) 1 ~ 5 9 質量% の少なくとも 1 の難燃剤であって、 c 1) リン含有難燃剤、 c 2) 室素含有難燃剤およびそれらの混合物からなる群から選択された難燃剤と、 D) 0 ~ 50 質量% の他の添加剤とを含んだ熱可塑性成形コンパウンド (その際、前記質量比率の合計は成形コンパウンドを基準にして 100 質量% である) に関する。 10

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

以下

- A) 20 ~ 98 . 99 質量 % の少なくとも 1 のポリアミドと、
- B) 0 . 01 ~ 40 質量 % の少なくとも 1 の分岐鎖状ポリイミドであって、
- b 1) 1 分子当たり平均 2 個超のイソシアネート基を有する少なくとも 1 のポリイソシアネートまたは
- b 2) 1 分子当たり平均 2 個超のアミノ基を有する少なくとも 1 のポリアミンおよび
- b 3) 1 分子当たり少なくとも 3 個の COOH 基を有する少なくとも 1 のポリカルボン酸またはその無水物 [0]

10

の縮合物から選択された分岐鎖状ポリイミドと、

- C) 1 ~ 59 質量 % の少なくとも 1 の難燃剤であって、

c 1) リン含有難燃剤、

c 2) 窒素含有難燃剤

およびそれらの混合物からなる群から選択された難燃剤と、

- D) 0 ~ 50 質量 % のその他の添加剤と

を含んだ熱可塑性成形コンパウンド（この場合、前記質量比率の合計は成形コンパウンドを基準として 100 質量 % である）。

【請求項 2】

ポリカルボン酸（b 3 ）として、1 分子当たり少なくとも 4 個の COOH 基を有するポリカルボン酸または当該無水物が選択される、請求項 1 に記載の熱可塑性成形コンパウンド。

20

【請求項 3】

ポリイソシアネート（b 1 ）は、オリゴマー・ヘキサメチレンジイソシアネート、オリゴマー・テトラメチレンジイソシアネート、オリゴマー・イソホロンジイソシアネート、オリゴマージフェニルメタンジイソシアネート、トライマー・トルイレンジイソシアネートおよび前記ポリイソシアネートの混合物から選択されている、請求項 1 または 2 に記載の熱可塑性成形コンパウンド。

【請求項 4】

ポリイミド（B ）は分子量 M_w 1 . 000 ~ 200 . 000 を有するポリイミドから選択される、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の熱可塑性成形コンパウンド。

30

【請求項 5】

ポリイミド（B ）は少なくとも 1 . 4 の多分散性 M_w / M_n を有する、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の熱可塑性成形コンパウンド。

【請求項 6】

ポリイミド（B ）は 10 ~ 99 . 9 % の分岐度を有する、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の熱可塑性成形コンパウンド。

【請求項 7】

窒素含有難燃剤 c 2) として、少なくとも 1 の窒素原子を含んだヘテロ環式化合物が使用される、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の熱可塑性成形コンパウンド。

40

【請求項 8】

請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の熱可塑性成形コンパウンドの、コーティング剤としての使用。

【請求項 9】

請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の熱可塑性成形コンパウンドの、繊維、シートまたは成形体の製造のための使用。

【請求項 10】

請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の熱可塑性成形コンパウンドを含んだ繊維、シートまたは成形体。

【発明の詳細な説明】

50

【技術分野】

【0001】

本発明は、以下の成分すなわち

- A) 20~98.99質量%の少なくとも1のポリアミドと、
- B) 0.01~40質量%の少なくとも1の分岐鎖状ポリイミドであって、
- b1) 1分子当たり平均2個超のイソシアネート基を有する少なくとも1のポリイソシアネートまたは
- b2) 1分子当たり平均2個超のアミノ基を有する少なくとも1のポリアミンおよび
- b3) 1分子当たり少なくとも3個のCOOH基を有する少なくとも1のポリカルボン酸またはその無水物^[0]

10

の縮合物から選択された分岐鎖状ポリイミドと、

- C) 1~59質量%の少なくとも1の難燃剤であって、

- c1) リン含有難燃剤、

- c2) 窒素含有難燃剤

およびそれらの混合物からなる群から選択された難燃剤と、

- D) 0~50質量%のその他の添加剤と

を含んだ熱可塑性成形コンパウンド（その際、上記質量比率の合計は成形コンパウンドを基準にして100質量%である）に関する。

【0002】

さらに、本発明は、上記熱可塑性成形コンパウンドを、コーティング剤として、纖維、シートまたは成形体の製造に使用することならびに、上記熱可塑性成形コンパウンドを、この種の熱可塑性成形コンパウンドを含んだ纖維、シートまたは成形体の製造に使用することに関する。

20

【0003】

好ましい実施形態は、請求項の記載および以下の説明から看取されよう。好ましい実施形態のコンビネーションも本発明の範囲に含まれる。

【0004】

難燃性成形コンパウンドのニーズに対する関心はますます高まっており、その際、溶融体での優れた加工性を有する成形コンパウンドに特に关心が寄せられている。さらに、耐熱成形コンパウンドの重要性も増している。

30

【0005】

たとえば、欧州公開第0547809号は、ハロゲン化難燃剤、シリケート充填剤、ネオアルコキシチタネート化合物およびポリエーテルイミドエステルを含んだ難燃性ポリエステル成形コンパウンドを開示している。

【0006】

欧州公開第0921161号文献もまた、ポリエーテルイミド、芳香族ポリカーボネットおよび官能ポリシロキサンを含んだ難燃性成形コンパウンドを開示している。

【0007】

本発明の課題は、非常に優れた難燃特性を有する熱可塑性成形コンパウンドを提供することであった。さらに、この成形コンパウンドは優れた熱的安定性を有することが必要であった。特に、この成形コンパウンドのポリアミドはエステル交換反応に対して安定化されることが必要であった。ポリアミドのエステル交換反応は、なかんずく、機械的特性の悪化を招来することになる。

40

ただし、この成形コンパウンドはハロゲンフリー、特に臭素および塩素フリーであることが必要であった。また、この成形コンパウンドは、とりわけこの成形コンパウンドが燃焼時に急速に炭化して、高温時に滴下しないようにし得る高い比率の芳香族炭化水素を有することが必要であった。

【0008】

この場合、特に、ハロゲン無含有の難燃剤を含んだ成形コンパウンドを提供することが必要であり、特に、塩素および臭素無含有の成形コンパウンドが関心の対象である。リン

50

含有難燃剤については、高いリン安定性を有するものが求められている。さらに、水解安定性を有する成形コンパウンドを供することも必要であった。

【0009】

加えてさらに、この成形コンパウンドは、優れた機械的特性と溶融体での優れた加工性を有していなければならない。

【0010】

それゆえに、冒頭に画定した熱可塑性成形コンパウンドが見出された。

【0011】

これに関連して、ハロゲンフリーとは、ハロゲンフリー材料として可能な限り塩素および臭素フリーな材料が理解される"International Electronic 10
al Commission"の定義(IEC 61249-2-21)および"Japan Printed Circuit Association"の定義(JPCA-ES-01-1999)に従って理解されることとする。

【0012】

本発明による熱可塑性成形コンパウンドの成分A)はポリアミドである。

【0013】

この場合、ポリアミドはホモポリマーまたはコポリマーであつてよい。本発明の趣旨により、ポリアミドとして、少なくとも1の直鎖状ポリアミドならびに主として分岐鎖状のポリアミドのいずれもが使用可能である。直鎖状ポリアミドとは、ジカルボン酸とジアミンから製造可能なそれが理解されることとする。主として分岐鎖状のポリアミドとは、またも、アミンとカルボン酸から製造可能な、モノマーが2個超の酸基および/またはアミン基を含んでいてよいために分岐位が生じ得るそれが理解されることとする。 20

【0014】

本発明による熱可塑性成形コンパウンドのポリアミドは、ISO 307に準拠し、25
にて、96質量%の硫酸中0.5質量%の溶液にて測定して、一般に30~350ml
/g、好ましくは40~200ml/gの粘度数を有していてよい。

【0015】

たとえば米国特許第2071250号、同第2071251号、同第2130523号
、同第2130948号、同第2241322号、同第2312966号、同第2512
606号および同第3393210号明細書に記載されているタイプの少なくとも5.0
00の分子量(重量平均値)を有する半結晶性または非晶質の樹脂が好ましい。 30

【0016】

上記に関する例は、7~13員環のラクタムから誘導されるポリアミド、たとえばポリカプロラクタム、ポリカブリラクタムおよびポリラウリンラクタムならびに、ジカルボン酸とジアミンとの反応によって得られるポリアミドである。

【0017】

ジカルボン酸としては、6~12個とくに6~10個の炭素原子を有するアルカンジカルボン酸および芳香族ジカルボン酸が使用可能である。ここではもっぱら、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸およびテレフタル酸および/またはイソフタル酸を酸としてあげておくこととする。 40

【0018】

ジアミンとしては、6~12個とくに6~8個の炭素原子を有するアルカンジアミンならびに、m-キシレンジアミン、ジ-(4-アミノフェニル)メタン、ジ-(4-アミノシクロヘキシル)-メタン、2,2-ジ-(4-アミノフェニル)-プロパン、2,2-ジ-(4-アミノシクロヘキシル)-プロパンまたは1,5-ジアミノ-2-メチル-ペニタンが特に適している。

【0019】

好ましいポリアミドは、ポリヘキサメチレンアジピン酸アミド、ポリヘキサメチレンセバシン酸アミドおよびポリカプロラクタムならびに、特に5~95質量%の比率のカプロラクタム単位を有するコポリアミド6/66である。 50

【0020】

さらに、適切なポリアミドは、 $\text{--}\text{アミノアルキルニトリル}$ 、たとえばアミノカプロニトリル(PA6)と、ヘキサメチレンジアミンを有するアジポニトリル(PA66)とから、たとえばドイツ公開第10313681号、欧州公開第1198491号および欧州特許第922065号に記載されているように、たとえば、水の存在におけるいわゆる直接重合によって得られる。

【0021】

その他なお、たとえば、高温下での1,4-ジアミノブタンとアジピン酸との縮合によって得られるポリアミド(ポリアミド4,6)にも触れておくこととする。この構造のポリアミドの製造方法は、たとえば、欧州公開第38094号、欧州公開第38582号および欧州公開第39524号に開示されている。10

【0022】

さらに、上記の2つまたは3つ以上のモノマーの共重合によって得られるポリアミドまたは複数のポリアミドの混合物(この場合、混合比は任意である)も適している。さらに、半芳香族コポリアミド、たとえばPA6/6TおよびPA66/6T、特に、そのトリアミン含有量が0.5質量%未満、好ましくは0.3質量%未満のそれも特に有利であることが判明した(欧州公開第299444号参照)。

【0023】

トリアミン含有量の低い好ましい半芳香族コポリアミドの製造は、欧州公開第129195号および同第129196号に開示の方法によって実施可能である。20

【0024】

好ましい半芳香族コポリアミドA)は、成分a₁)として、テレフタル酸およびヘキサメチレンジアミンから誘導される40~90質量%の単位を含んでいる。使用された芳香族ジカルボン酸全体の好ましくは10%以下という低い比率のテレフタル酸は、イソフタル酸またはその他の芳香族ジカルボン酸、好ましくは、カルボキシル基がパラ位にあるものによって置換可能である。

【0025】

半芳香族コポリアミドは、テレフタル酸およびヘキサメチレンジアミンから誘導される単位の他に、 $\text{--}\text{カプロラクタム}$ から誘導される単位(a₂)および/またはアジピン酸およびヘキサメチレンジアミンから誘導される単位(a₃)を含んでいる。30

【0026】

-カプロラクタムから誘導される単位の比率は、最大50質量%、好ましくは20~50質量%、特に25~40質量%であり、他方、アジピン酸およびヘキサメチレンジアミンから誘導される単位の比率は60質量%まであり、好ましくは30~60質量%、特に35~55質量%である。

【0027】

コポリアミドは、 $\text{--}\text{カプロラクタム}$ に由来する単位も、アジピン酸およびヘキサメチレンジアミンに由来する単位も含んでいてよい。この場合、芳香族基フリーの単位の比率は、少なくとも10質量%、好ましくは少なくとも20質量%であることに注意しなければならない。この場合、 $\text{--}\text{カプロラクタム}$ から誘導される単位とアジピン酸およびヘキサメチレンジアミンから誘導される単位との比に特別な制限はない。40

【0028】

テレフタル酸およびヘキサメチレンジアミンから誘導される50~80質量%、特に60~75質量%の単位(単位a₁))と、 $\text{--}\text{カプロラクタム}$ から誘導される20~50質量%、好ましくは25~40質量%の単位(単位a₂))とを有するポリアミドが多いの使用目的にとって特に有利であることが判明した。

【0029】

半芳香族ポリアミドは、上述した単位a₁)~a₃)の他なお、下位量の、好ましくは15質量%以下、特に10質量%以下の、他のポリアミドから知られている類の他のポリアミド構成要素(a₄)を含んでいてよい。これらの構成要素は、4~16個50

の炭素原子を有するジカルボン酸および、4～16個の炭素原子を有する脂肪族または脂環式ジアミンならびに、7～12個の炭素原子を有するアミノカルボン酸ないし当該ラクタムから誘導可能である。これらのタイプの適切なモノマーとして、ここではもっぱら、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸またはイソフタル酸をジカルボン酸の代表として、1,4-ブタンジアミン、1,5-ペンタンジアミン、ピペラジン、4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、2,2-(4,4'-ジアミノジシクロヘキシル)プロパンまたは3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタンをジアミンの代表として、カブリルラクタム、エナントラクタム、-アミノウンデカン酸およびラウリルラクタムをラクタムないしアミノカルボン酸の代表として挙げておくこととする。

【0030】

10

半芳香族コポリアミドA)の融点は、260から300を越えるまでの範囲内にあり、その際、この高い融点は、通例75を上回る、特に85を上回る高いガラス転移温度と結びついている。

【0031】

テレフタル酸、ヘキサメチレンジアミンおよび-カブロラクタムをベースとした二元コポリアミドは、テレフタル酸およびヘキサメチレンジアミンから誘導される単位の含有量が約70質量%の場合、300の範囲の融点および110を越えるガラス転移温度を有する。

【0032】

20

テレフタル酸、アジピン酸およびヘキサメチレンジアミン(HMD)をベースとした二元コポリアミドは、テレフタル酸およびヘキサメチレンジアミンから誘導される単位の含有量が約55質量%という低い含有量の場合すでに300以上の融点を達成するが、その際、ガラス転移温度は、アジピン酸ないしアジピン酸/HMDに代えて-カブロラクタムを含んだ二元コポリアミドの場合ほど必ずしも高いわけではない。

【0033】

以下のリスト(完全な枚挙というわけではない)は、上記ならびに本発明の趣旨のその他のポリアミドA)とそれに含まれているモノマーを挙げたものである。

【0034】

30

A B ポリマー：

P A 4 ピロリドン
 P A 6 -カブロラクタム
 P A 7 エタノラクタム
 P A 8 カブリルラクタム
 P A 9 9-アミノペラルゴン酸
 P A 11 11-アミノウンデカン酸
 P A 12 ラウリンラクタム
 A A / B B ポリマー

40

P A 4 6 テトラメチレンジアミン、アジピン酸
 P A 6 6 ヘキサメチレンジアミン、アジピン酸
 P A 6 9 ヘキサメチレンジアミン、アゼライン酸
 P A 6 1 0 ヘキサメチレンジアミン、セバシン酸
 P A 6 1 2 ヘキサメチレンジアミン、デカンジカルボン酸
 P A 6 1 3 ヘキサメチレンジアミン、ウンデカンジカルボン酸
 P A 1 2 1 2 1,12-ドデカンジアミン、デカンジカルボン酸
 P A 1 3 1 3 1,13-ジアミノトリデカン、ウンデカンジカルボン酸
 P A 6 T ヘキサメチレンジアミン、テレフタル酸、
 P A 9 T ノニルジアミン/テレフタル酸
 P A M X D 6 m-キシリジアミン、アジピン酸
 P A 6 I ヘキサメチレンジアミン、イソフタル酸
 P A 6 - 3 - T トリメチルヘキサメチレンジアミン、テレフタル酸

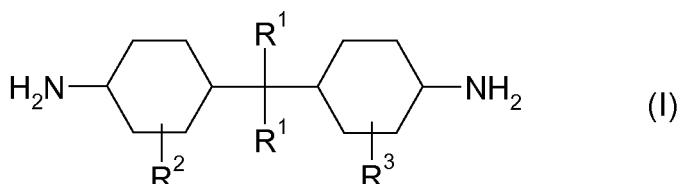
50

P A 6 / 6 T (P A 6 および P A 6 T 参照)
 P A 6 / 6 6 (P A 6 および P A 6 6 参照)
 P A 6 / 1 2 (P A 6 および P A 1 2 参照)
 P A 6 6 / 6 1 0 (P A 6 6 、 P A 6 および P A 6 1 0 参照)
 P A 6 I / 6 T (P A 6 I および P A 6 T 参照)
 P A P A C M 1 2 ジアミノジシクロヘキシルメタン、ラウリンラクタム
 P A 6 I / 6 T / P A C M P A 6 I / 6 T に同じ + ジアミノジシクロヘキシルメタン
 P A 1 2 / M A C M I ラウリンラクタム、ジメチル - ジアミノジシクロヘキシルメタン
 、イソフタル酸
 P A 1 2 / M A C M I ラウリンラクタム、ジメチル - ジアミノジシクロヘキシルメタン
 、テレフタル酸
 P A P D A - T フェニレンジアミン、テレフタル酸
 ただし、上記ポリアミドの混合物も使用可能である。

【 0 0 3 5 】

また、環式ジアミン、たとえば一般式(I)

【 化 1 】



10

20

[式中、

R¹は、水素またはC₁ - C₄ - アルキル基を意味し、

R²は、C₁ - C₄ - アルキル基または水素を意味し、

R³は、C₁ - C₄ - アルキル基または水素を意味する] のそれもモノマーとして考えられる。

【 0 0 3 6 】

特に好ましいジアミン(I)は、ビス - (4 - アミノシクロヘキシル) - メタン、ビス - (4 - アミノ - 3 - メチルシクロヘキシル) - メタン、ビス - (4 - アミノシクロヘキシル) - 2 , 2 - プロパンまたはビス - (4 - アミノ - 3 - メチルシクロヘキシル) - 2 , 2 - プロパンである。さらにその他のジアミン(I)として、1 , 3 - または1 , 4 - シクロヘキサンジアミンまたはイソホロンジアミンが挙げられる。

【 0 0 3 7 】

この場合、特に好ましいのは、非晶質ポリアミドとその他の非晶質ポリアミドまたは半結晶性ポリアミドとの混合物であり、半結晶性成分の比率は、100質量%のA)を基準として、0 ~ 50質量%、好ましくは1 ~ 35質量%であってよい。

【 0 0 3 8 】

本発明による熱可塑性成形コンパウンドは、その他に、

分岐鎖状であって、

b 1) 1分子当たり平均2個超のイソシアネート基を有する少なくとも1のポリイソシアネートまたは

b 2) 1分子当たり平均2個超のアミノ基を有する少なくとも1のポリアミンおよび

b 3) 1分子当たり少なくとも3個のCOOH基を有する少なくとも1のポリカルボン酸またはその無水物^[0]

の縮合物から選択される少なくとも1のポリイミド(B)を含んでいる。

【 0 0 3 9 】

ポリイミド(B)は、1 . 0 0 0 ~ 2 0 0 . 0 0 0 g / mol、好ましくは少なくとも2 . 0 0 0 g / molの分子量M_wを有していてよい。

30

40

50

【0040】

ポリイミド(B)は、1分子当たり少なくとも2個のイミド基、好ましくは1分子当たり少なくとも3個のイミド基を有していてよい。

【0041】

本発明の実施形態において、ポリイミド(B)は、1分子当たり1.000個までのイミド基、好ましくは1分子当たり660個までのイミド基を有していてよい。

【0042】

本発明の実施形態において、1分子当たりのイソシアネート基ないしCOOH基の表示はそれぞれ平均値(数平均)を表している。

【0043】

ポリイミド(B)は、構造および分子に関して、統一的な分子で構成されていてよい。ただし、ポリイミド(B)は、たとえば目視にて少なくとも1.4の多分散性M_w/M_n、好ましくは1.4~5.0、好ましくは1.5~1.0の多分散性M_w/M_nを有する、分子および構造の点で種々相違した分子の混合物であるのが好ましい。多分散性は公知の方法で測定可能であり、特に、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)によって測定可能である。適切な標準は、たとえば、ポリメチルメタクリレート(PMMA)である。

10

【0044】

本発明の実施形態において、ポリイミド(B)は、ポリマー骨格を形成するイミド基の他に、末端位または側位にさらに少なくとも3個、好ましくは少なくとも6個、より好ましくは少なくとも10個の末端位または側位官能基を有する。ポリイミド(B)の官能基は、好ましくは、無水物基または酸基および/または遊離またはキャップされたNCO基である。ポリイミド(B)は、好適には、500個以下、好ましくは100個以下の末端位または側位官能基を有する。

20

【0045】

アルキル基、たとえばメチル基は、したがって、ポリイミド(B)分子の分枝ではない。

【0046】

ポリイソシアネート(b1)は、平均1分子当たり2個超の、キャップされてまたは好ましくは遊離して存在していてよいイソシアネート基を有する任意のポリイソシアネートから選択可能である。トライマーまたはオリゴマージイソシアネート、たとえばオリゴマーヘキサメチレンジイソシアネート、オリゴマーイソホロンジイソシアネート、オリゴマートルイレンジイソシアネート、オリゴマージフェニルメタンジイソシアネート(いわゆるポリマーMDI)および上記ポリイソシアネートの混合物が好ましい。たとえば、いわゆるトライマーヘキサメチレンジイソシアネートは、多くの場合、純粋なトライマージイソシアネートとしては存在せず、1分子当たり平均官能価3.6~4のNCO基を有するポリイソシアネートとして存在する。これはオリゴマーテトラメチレンジイソシアネートおよびオリゴマーイソホロンジイソシアネートについても同様である。

30

【0047】

本発明の実施形態において、1分子当たり2個超のイソシアネート基を有するポリイソシアネートは、少なくとも1のジイソシアネートと、少なくとも1のトリイソシアネートまたは1分子当たり少なくとも4個のイソシアネート基を有する1ポリイソシアネートとからなる混合物である。

40

【0048】

本発明の実施形態において、ポリイソシアネート(b1)は、平均、1分子当たり2.2、好ましくは2.5、特に好ましくは少なくとも3.0個のイソシアネート基を有する。

【0049】

本発明の実施形態において、ポリイソシアネート(b1)は、オリゴマーヘキサメチレンジイソシアネート、オリゴマーイソホロンジイソシアネート、オリゴマージフェニルメタンジイソシアネートおよび上記ポリイソシアネートの混合物から選択される。

50

【0050】

ポリイソシアネート(b 1)は、ウレタン基の他に、1以上のその他の官能基、たとえば尿素基、アロファネート基、ビウレット基、カルボジイミド基、アミド基、エステル基、エーテル基、ウレトニミン基、ウレトジオン基、イソシアヌレート基またはオキサゾリジン基を有していてもよい。

【0051】

第2の態様において、米国特許第2010/009206号文献に開示された方法と同様に、ポリアミン(b 2)およびポリカルボン酸(b 3)および/またはポリカルボン酸エステル(b 3)は互いに反応可能である。

【0052】

ポリアミン(b 2)は、平均1分子当たり2個超の、キャップされてまたは好ましくは遊離して存在していてよいアミン基を有する任意のポリアミンから選択可能である。

【0053】

米国特許第2010/009206号文献に挙げられた化合物、たとえば3,5-ジ(4-アミノフェノキシ)アニリン、3,5-ジ(3-メチル-1,4-アミノフェノキシ)アニリン、3,5-ジ(2-メチル-4-アミノフェノキシ)アニリン、3,5-ジ(2-メトキシ-4-アミノフェノキシ)アニリン、3,5-ジ(3-エチル-4-アミノフェノキシ)アニリンおよび同等な物質もポリアミン(b 2)として適している。

【0054】

さらに、アミン、たとえば1,3,5-トリ(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,3,5-トリ(3-メチル-1,4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,3,5-トリ(3-メトキシ-4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,3,5-トリ(2-メチル-4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,3,5-トリ(3-エチル-4-アミノフェノキシ)ベンゼンが適当である。

【0055】

また、芳香族トリアミンとして、1,3,5-トリ(4-アミノフェニルアミノ)ベンゼン、1,3,5-トリ(3-メチル-4-アミノフェニルアミノ)ベンゼン、1,3,5-トリ(2-メチル-4-アミノフェニルアミノ)ベンゼン、1,3,5-トリ(2-メトキシ-4-アミノフェニルアミノ)ベンゼン、1,3,5-トリ(3-エチル-4-アミノフェニルアミノ)ベンゼン等も使用可能である。

【0056】

その他の芳香族トリアミンは、1,3,5-トリ(4-アミノフェニル)ベンゼン、1,3,5-トリ(3-メチル-1,4-アミノフェニル)ベンゼン、1,3,5-トリ(3-メトキシ-4-アミノフェニル)ベンゼン、1,3,5-トリ(2-メチル-4-アミノフェニル)ベンゼン、1,3,5-トリ(2-メトキシ-4-アミノフェニル)ベンゼン、1,3,5-トリ(3-エチル-4-アミノフェニル)ベンゼンおよび類似の化合物である。

【0057】

また、1,3,5-トリ(4-アミノフェニル)アミン、1,3,5-トリ(3-メチル-1,4-アミノフェニル)アミン、1,3,5-トリ(3-メトキシ-4-アミノフェニル)アミン、1,3,5-トリ(2-メチル-4-アミノフェニル)アミン、1,3,5-トリ(2-メトキシ-4-アミノフェニル)アミン、1,3,5-トリ(3-エチル-4-アミノフェニル)アミンおよび類似の化合物も適している。

【0058】

その他の例は、トリス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)メタン、トリス(4-(3-メチル-4-アミノフェノキシ)フェニル)メタン、トリス(4-(3-メトキシ-4-アミノフェノキシ)フェニル)メタン、トリス(4-(2-メチル-4-アミノ

10

20

30

40

50

フェノキシ)フェニル)メタン、トリス(4-(2-メトキシ-4-アミノフェノキシ)フェニル)メタン、トリス(4-(3-エチル-4-アミノフェノキシ)フェニル)メタンおよび同等な化合物である。

【0059】

また、トリス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)エタン、トリス(4-(3-メチル-1,4-アミノフェノキシ)フェニル)エタン、トリス(4-(3-メトキシ,4-アミノフェノキシ)フェニル)エタン、トリス(4-(2-メチル-4-アミノフェノキシ)フェニル)エタン、トリス(4-(2-メトキシ,4-アミノフェノキシ)フェニル)エタン、トリス(4-(3-エチル,4-アミノフェノキシ)フェニル)エタン等もアミンとして適している。

10

【0060】

さらに、米国公開第20060033225号に挙げられているポリアミンも使用可能である。たとえば、3,3,4,4-ビフェニルテトラアミン(TAB)、1,2,4,5-ベンゼンテトラアミン、3,3,4,4-テトラアミノジフェニルエーテル、3,3,4,4-テトラアミノジフェニルメタン、3,3,4,4-テトラアミノベンゾフェノン、3,3,4-トリアミノジフェニル、3,3,4-トリアミノジフェニルメタン、3,3,4-トリアミノベンゾフェノン、1,2,4-トリアミノベンゼン、それらの一、二、三または四酸塩、たとえば2,4,6-トリアミノピリミジン(TAP)も使用可能である。

20

【0061】

ポリカルボン酸(b3)としては、1分子当たり少なくとも3個のCOOH基を有する脂肪族または好ましくは芳香族ポリカルボン酸または、好ましくはそれらが低分子の形、したがって、非重合体の形で存在している場合、当該無水物が選択される。また、3個のCOOH基を有し、そのうち2個のカルボン酸基は無水物として存在し、第3の基は遊離カルボン酸として存在しているようなポリカルボン酸も共に含まれる。

【0062】

本発明の好ましい実施形態において、1分子当たり少なくとも4個のCOOH基を有するポリカルボン酸または当該無水物が、ポリカルボン酸(b3)として選択される。

【0063】

ポリカルボン酸(b3)およびそれらの無水物の例は、1,2,3-ベンゼントリカルボン酸および1,2,3-ベンゼントリカルボン酸二無水物、1,3,5-ベンゼントリカルボン酸(トリメシン酸)、好ましくは1,2,4-ベンゼントリカルボン酸(トリメリット酸)、トリメリット酸無水物および、特に、1,2,4,5-ベンゼントラカルボン酸(ピロメリット酸)および1,2,4,5-ベンゼントラカルボン酸二無水物(ピロメリット酸二無水物)、3,3,4,4-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、3,3,4,4-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、さらに、ベンゼンヘキサカルボン酸(メリット酸)およびメリット酸の無水物である。

30

【0064】

さらに、メロファン酸およびメロファン酸無水物、1,2,3,4-ベンゼントラカルボン酸および1,2,3,4-ベンゼントラカルボン酸二無水物、3,3,4,4-ビフェニルテトラカルボン酸および、3,4,4-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,2,3,3-ビフェニルテトラカルボン酸および2,2,3,3-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸および1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1,2,4,5-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2,3,6,7-ナフタレンテトラカルボン酸および2,3,6,7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1,4,5,8-デカヒドロナフタレンテトラカルボン酸および1,4,5,8-デカヒドロナフタレンテトラカルボン酸二無水物、4,8-ジメチル-1,2,3,5,6,7-ヘキサヒドロナフタレン-1,2,5,6-テトラカルボン酸および4,8-ジメチル-1,2,3,5,6,7-ヘキサヒドロナフタレン-1,2,5,6-テトラカルボ

40

50

ン酸二無水物、2,6-ジクロロナフタレン-1,4,5,8-テトラカルボン酸および2,6-ジクロロナフタレン-1,4,5,8-テトラカルボン酸二無水物、2,7-ジクロロナフタレン-1,4,5,8-テトラカルボン酸二無水物、2,3,6,7-テトラクロロナフタレン-1,4,5,8-テトラカルボン酸および2,3,6,7-テトラクロロナフタレン-1,4,5,8-テトラカルボン酸二無水物、1,3,9,10-フェナントレンテトラカルボン酸および1,3,9,10-フェナントレンテトラカルボン酸二無水物、3,4,9,10-ペリレンテトラカルボン酸および3,4,9,10ペリレンテトラカルボン酸二無水物、ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)メタンおよびビス(2,3-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)メタンおよびビス(3,4-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、1,1-ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)エタンおよび1,1-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)エタンおよび1,1-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、2,2-ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)プロパンおよび2,2-ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、2,3-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)プロパンおよび2,3-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、ビス-(3,4-カルボキシフェニル)スルホンおよびビス-(3,4-カルボキシフェニル)スルホン二無水物、ビス(3,4-カルボキシフェニル)エーテルおよびビス(3,4-カルボキシフェニル)エーテル二無水物、エチレンテトラカルボン酸およびエチレンテトラカルボン酸二無水物、1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸および1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸二無水物、1,2,3,4-シクロヘキサンテトラカルボン酸および1,2,3,4-シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物、2,3,4,5-ピロリジンテトラカルボン酸および2,3,4,5-ピロリジンテトラカルボン酸二無水物、2,3,5,6-ピラジンテトラカルボン酸および2,3,5,6-ピラジンテトラカルボン酸二無水物、2,3,4,5-チオフェンテトラカルボン酸および2,3,4,5-チオフェンテトラカルボン酸二無水物も適している。

【0065】

本発明の実施形態において、米国特許第2,155,687号または米国特許第3,277,117号から知られている無水物がポリイミド(B)の合成に使用される。

【0066】

成分(B)の製造は、以下の式に示した機構に依拠することができる。

【0067】

ポリイソシアネート(b1)とポリカルボン酸(b3)が、好ましくは触媒の存在において、互いに反応させられると、CO₂およびH₂Oの脱離下で、イミド基が形成される。ポリイソシアネート(b1)と当該無水物(b3)が互いに反応させられると、CO₂の脱離下でイミド基が形成される。

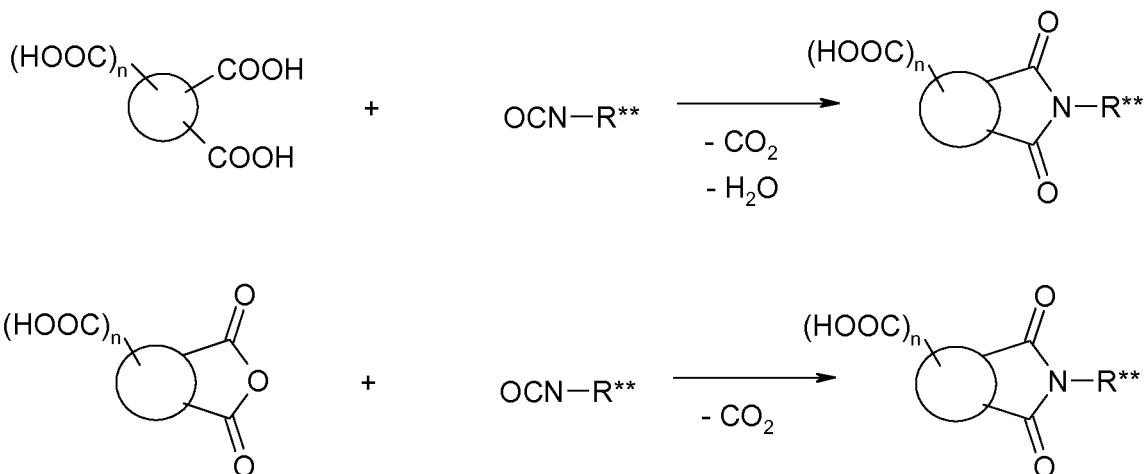
【0068】

10

20

30

【化2】



【0069】

上記式中、R^{**}は、式中において詳細には特定されていないポリイソシアネート(b2)基であり、nは1以上の数である。nがたとえば1であれば、トリカルボキシル酸であり、nが2の場合には、テトラカルボキシル酸である。(HOOC)_nは、C(=O)-O-C(=O)またはエステル基によって置換可能である。

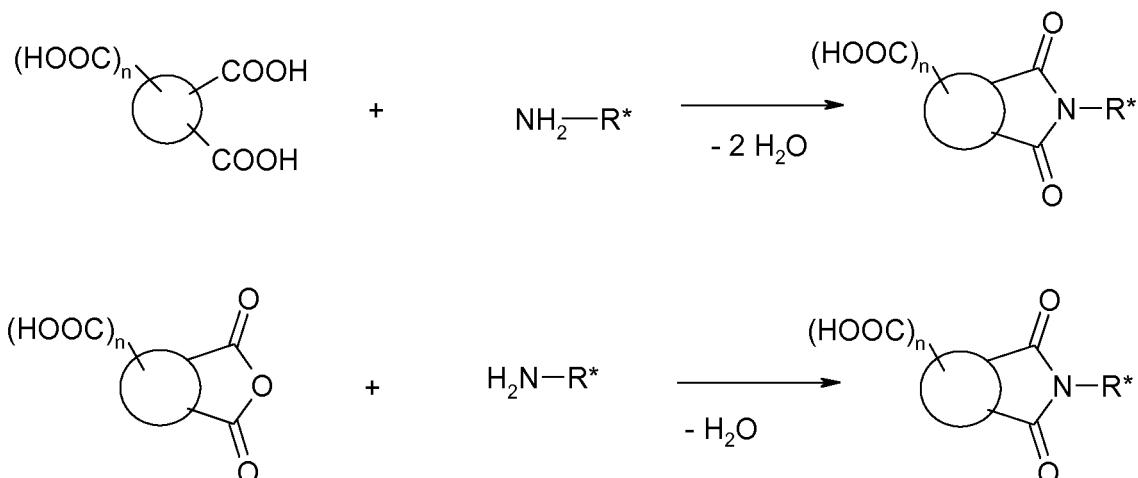
20

【0070】

ポリアミン(b2)とポリカルボン酸(b3)ないし当該無水物(b3)が、好ましくは触媒の存在において、反応させられると、水の脱離下でイミド結合が形成される。

【0071】

【化3】



【0072】

上記式中、R*は、式中において詳細には特定されていないポリアミン(b2)基である。nは1以上の数である。トリカルボキシル酸の場合、nは1であり、テトラカルボキシル酸の場合、nは2である。(HOOC)_nは、C(=O)-O-C(=O)基またはエステルによって置換可能である。

40

【0073】

成分B)は、たとえば、以下に述べる方法によって製造可能である。

【0074】

ポリイソシアネート(b1)とポリカルボン酸(b3)を好ましくは触媒の存在において互いに縮合させると、CO₂およびH₂Oの脱離下で、イミド基が形成される。ポリカルボン酸(b3)に代えて当該無水物を使用すると、CO₂の脱離下でイミド基が形成され

50

る。

【0075】

触媒としては、特に、水およびブレンステッド塩基、たとえばアルカリ金属アルコレート、特に、ナトリウムおよびカリウムのアルカノレート、たとえばナトリウムメタノレート、ナトリウムエタノレート、ナトリウムフェノレート、カリウムメタノレート、カリウムエタノレート、カリウムフェノレート、リチウムメタノレート、リチウムエタノレートおよびリチウムフェノレートが適している。

【0076】

触媒は、ポリイソシアネート(b 1)およびポリカルボン酸(b 3)ないしポリイソシアネート(b 1)および無水物(b 3)の総和を基準として、0.005~0.1質量%の範囲で使用可能である。好ましいのは、0.01~0.05質量%の触媒である。10

【0077】

ポリイソシアネート(b 1)は、少なくとも1のジイソシアネート、たとえばトルイレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートと混合してまたはイソホロンジイソシアネートと混合して使用可能である。特別な態様において、対応するジイソシアネートと混合されたポリイソシアネート(b 1)、たとえば、ヘキサメチレンジイソシアネートを有するトライマー-HDIまたはイソホロンジイソシアネートを有するトライマー-イソホロンジイソシアネートまたはジフェニルメタンジイソシアネートを有するポリマージフェニルメタンジイソシアネート(ポリマー-MDI)が使用される。

【0078】

ポリカルボン酸(b 3)は、少なくとも1のジカルボン酸または少なくとも1のジカルボン酸無水物と混合して、たとえばフタル酸またはフタル酸無水物と混合して使用可能である。20

【0079】

本発明の実施形態において、ポリイミド(B)として、超分岐ポリイミドが使用される。"超分岐"とは、本発明との関連で、分岐度(Degree of Branching 、 DB)すなわち1分子当たりの樹枝状結合の平均個数+末端基の平均個数を、樹枝状、直鎖状および末端結合の平均個数の和で除して、100を乗じたものが10~99.9%、好ましくは20~99%、特に好ましくは20~95%であることとして理解される。"デンドリマー"とは、本発明との関連で、分岐度が99.9~100%に達するものとして理解される。"Degree of Branching"の定義については、H. Frey et al., Acta Polym. 1997, 48, 30およびSunder et al., Chem. Eur. J. 2000, 6(14), 2499~2506を参照のこと。分岐度は"invers gated [逆ゲーテッド]"¹³NMRスペクトルによって算定可能である。30

【0080】

成分(B)は、ポリイソシアネート(b 1)とポリカルボン酸(b 3)ないし無水物(b 3)をNCO基とCOOH基とのモル比が1:3~3:1の範囲、好ましくは1:2~2:1の範囲にあるような量比で使用することにより製造可能である。その際、式CO-O-COの無水物基は2個のCOOH基のように数えられる。40

【0081】

一般に、成分B)は、50~200、好ましくは50~140、特に好ましくは50~100の温度にて製造される。

【0082】

化合物(B)は溶剤または溶剤混合物の存在において製造可能である。適切な溶剤の例は、N-メチルピロリドン、N-エチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホン、キシレン、フェノール、クレゾール、ケトン、たとえばアセトン、メチルエチルケトン(M E K)、メチルイソブチルケトン(M I B K)、アセトフェノン、さらにモノおよびジクロロベンゼン、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、および2つ以上の上記溶剤の混合物である。この50

場合、溶剤（単数／複数）は、合成の間中ずっと存在しても合成の一部の間のみ存在していてもよい。

【0083】

さらに、成分（B）は、不活性ガス雰囲気下、たとえばアルゴン雰囲気下または窒素雰囲気下で製造可能である。特に、水に敏感なブレンステッド塩基が触媒として使用される場合、不活性ガスおよび溶剤を乾燥させるのが好ましい。水を触媒として使用する場合、溶剤および不活性ガスの乾燥を行なわなくてよい。

【0084】

成分（B）は、b1)とb3)との反応と同様に、同一条件下で、b2)とb3)との反応によっても製造可能である。10

成分（B）は、米国特許第20060033225号文献に開示されているように、b2)とb3)との反応によっても製造可能である。

【0085】

成分（B）の1態様において、ポリイミド（B）のNCO末端基は、NCO基に対して反応性を有する化合物でブロックされている。この場合、たとえば、第二アミン（b4）が適切である。

第二アミン（b4）としては、式NHR₁R₂（式中、R₁およびR₂は脂肪族基および/または芳香族基であってよい）の化合物が適切である。脂肪族基は、直鎖状、環式および/または分岐鎖状であってよい。R₁およびR₂は同一であってよい。ただし、R₁およびR₂は水素原子ではない。20

たとえば、ジメチルアミン、ジ-n-ブチルアミンまたはジエチルアミンまたはそれらの混合物がアミン（b4）として適している。また、ジヘキシルアミン、ジ-(2-エチルヘキシル)アミン、ジシクロヘキシルアミンも適している。好ましいのは、ジエチルアミンとジブチルアミンである。

【0086】

また、成分（B）はアルコール（b5）でブロックされてもよい。この場合、第一アルコールまたはそれらの混合物が適している。第一アルコールの群のうち、特に、メタノール、エタノール、イソ-プロパノール、n-プロパノール、n-ブタノール、イソ-ブタノールが適切である。メタノールとイソ-ブタノールが好ましい。

【0087】

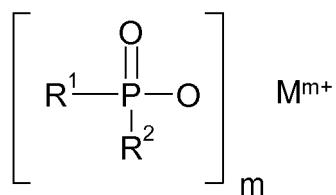
本発明の実施形態において、本発明による熱可塑性成形コンパウンドはさらに、（C）少なくとも1の難燃剤を含んでいてよい。30

【0088】

リン含有難燃剤の群のうち、式（I）のホスフィン酸塩または/および式（II）のジホスフィン酸塩またはそれらのポリマーが適している。

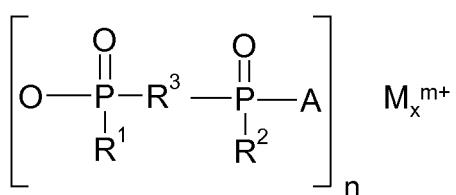
【0089】

【化4】



(I)

10



(II)

式中、

R¹、R²は、同一または相異しており、C₁ - C₆ - アルキル基、直鎖状または分岐鎖状および/またはアリール基を意味し；

R³は、C₁ - C₁₀ - アルキレン基、直鎖状または分岐鎖状、C₆ - C₁₀ - アリール基、C₆ - C₁₀ - アルキルアリール基またはC₆ - C₁₀ - アリールアルキレン基を意味し；

Mは、Mg、Ca、Al、Sb、Sn、Ge、Ti、Zn、Fe、Zr、Ce、Bi、Sr、Mn、Li、Na、Kおよび/またはプロトン化された窒素塩基を意味し；

mは、1 ~ 4、nは、1 ~ 4、xは、1 ~ 4を意味している。

20

【0090】

好ましくは、成分BのR¹、R²は、同一または相異しており、メチル基、エチル基、n - プロピル基、イソ - プロピル基、n - ブチル基、t - ブチル基、n - ペンチル基および/フェニル基を意味する。

30

【0091】

好ましくは、成分BのR³は、メチレン基、エチレン基、n - プロピレン基、イソ - プロピレン基、n - ブチレン基、t - ブチレン基、n - ペンチレン基、n - オクチレン基またはn - ドデシレン基、フェニレン基またはナフチレン基；メチル - フェニレン基、エチル - フェニレン基、t - ブチルフェニレン基、メチル - ナフチレン基、エチル - ナフチレン基またはt - ブチルナフチレン基；フェニル - メチレン基、フェニル - エチレン基、フェニル - プロピレン基またはフェニル - ブチレン基を意味する。

【0092】

特に好ましいのは、R¹、R²はメチル基、エチル基であり、M = Alである。

40

【0093】

また、リンも適しており、特に、赤リンまたは黒リンまたはそれらの混合物が使用可能である。

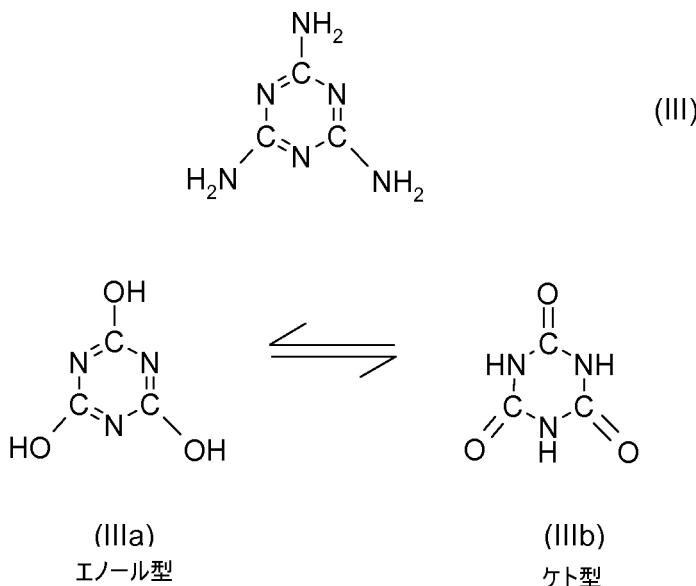
【0094】

本発明により、成分c2)として、窒素含有難燃剤が使用可能である。

好ましくも適しているのは、好ましくは等モル量のメラミン(式III)とシアヌル酸ないしイソシアヌル酸(式IIIaおよびIIIb)との反応生成物であるメラミンシアヌレートである。

【0095】

【化5】



【0096】

メラミンシアヌレートは、たとえば、出発化合物の水溶液の、90～100での反応によって得られる。市販の製品は、平均粒度 d_{50} が 1.5～7 μm の白色粉末である。

【0097】

その他の適切な化合物（しばしば、塩または付加化合物とも称される）は、メラミン、メラミンボレート、メラミンオキサレート、メラミン第一リン酸塩、メラミン第二リン酸塩およびメラミン第二ピロリン酸塩、ネオペンチルグリコールホウ酸メラミンならびにポリマー-メラミンリン酸塩（C A S - N o . 5 6 3 8 6 - 6 4 - 2 ）である。

【0098】

その平均縮合度数 n が 20～200 であって、リン原子 1 モル当たりの 1, 3, 5-トリアジン含有量が、メラミン、メラム、メレム、メロン、アメリン、アメリド、2-ウレイドメラミン、アセトグアナミン、ベンゾグアナミンおよびジアミンフェニルトリアジンからなる群から選択された 1, 3, 5-トリアジン化合物 1.1～2.0 モルである 1, 3, 5-トリアジン化合物のメラミンポリリン酸塩が好ましい。好ましくは、この種の塩の n 値は、一般に、40～150 であり、リン原子 1 モル当たりの 1, 3, 5-トリアジン化合物の比は、好ましくは、1.2～1.8 である。さらに、欧洲特許第 1095030 号に準拠して製造された、塩の 10 質量% 水性懸濁液の pH は、一般に、4.5 を上回り、好ましくは少なくとも 5.0 であろう。通例、塩 25 g と 25 の清浄水 225 g を 300 ml のビーカーに入れ、生じた水性懸濁液を 30 分間攪拌し、その後 pH を測定する。上記の n 値、数平均縮合度は、31P-NMR によって測定可能である。J. R. van Wazer, C. F. Callis, J. Shoolery und R. Jones, J. Am. Chem. Soc., 78, 5715, 1956 から、隣接するリン酸基の数は、オルトリリン酸塩、ピロリン酸塩およびポリリン酸塩の明確な区別を可能にする固有な化学シフトを表していることが知られている。欧洲特許第 1095030 号には、さらに、20～200 の n 値を有すると共に、その 1, 3, 5-トリアジン含有量が 1, 3, 5-トリアジン化合物 1.1～2.0 モルであるトリアジン化合物の所望のポリリン酸塩の製造方法が開示されている。この方法は、1, 3, 5-トリアジン化合物をオルトリリン酸によってそのオルトリリン酸塩に変換し、続いて、脱水と熱処理によって、オルトリリン酸塩を 1, 3, 5-トリアジン化合物のポリリン酸塩に変換することを含んでいる。この熱処理は、好ましくは少なくとも 300 の温度、好ましくは少なくとも 310 の温度にて実施される。さらに 1, 3, 5-トリアジン化合物のオルトリリン酸塩に加えて、たとえばオルトリリン酸塩とピロリン酸塩とからなる混合物を含む、他の 1, 3, 5-トリアジンリン酸塩も同じく使用可能である。

10

20

30

40

50

【0099】

適切なグアニジン塩は以下のとおりである：

【表1】

	CAS-No.	
G-炭酸塩	593-85-1	
G-第一シアヌル酸塩	70285-19-7	
G-第一リン酸塩	5423-22-3	
G-第二リン酸塩	5423-23-4	
G-第一硫酸塩	646-34-4	10
G-第二硫酸塩	594-14-9	
ペンタエリトリットホウ酸グアニジン	なし	
ネオペンチルグリコールホウ酸グアニジン	なし	
ならびに緑色尿素リン酸塩	4861-19-2	
尿素シアヌル酸塩	57517-11-0	
アメリン	645-92-1	
アメリド	645-93-2	
メレム	1502-47-2	
メロン	32518-77-7	20

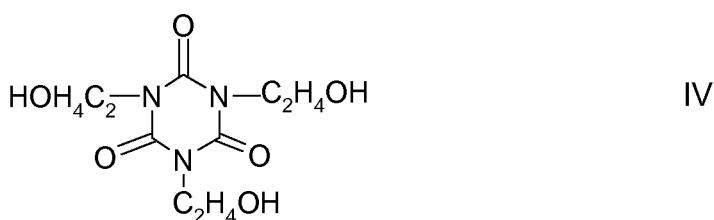
【0100】

たとえば、ベンゾグアナミン自体およびその付加化合物ないし塩類ならびに窒素置換された誘導体およびその付加化合物ないし塩類のいずれもが、本発明の趣旨の化合物として理解されることとする。

【0101】

さらに、nが約200～1000、好ましくは600～800のポリリン酸アンモニウム(NH_4PO_3)_nおよび、式IV

【化6】



のトリス(ヒドロキシエチル)イソシアヌレート(THIEIC)またはそれと芳香族カルボン酸Ar(COOH)_m(ここでArは単核、複核または3核の芳香族6環系を意味し、mは2、3または4である)との反応生成物が適しており、これらは場合により互いに混合されて存在しているよい。

【0102】

適切なカルボン酸は、たとえば、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、1,3,5-ベンゼントリカルボン酸、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸、ピロメリット酸、メロファン酸、プレナイト酸、1-ナフトエニ酸、2-ナフトエニ酸、ナフタレンジカルボン酸およびアントラセンカルボン酸である。

【0103】

欧州公開第584567号の方法に準拠して、トリス(ヒドロキシエチル)イソシアヌレートと酸、これらのアルキルエステルまたはこれらのハロゲン化物との反応によって製造される。

【0104】

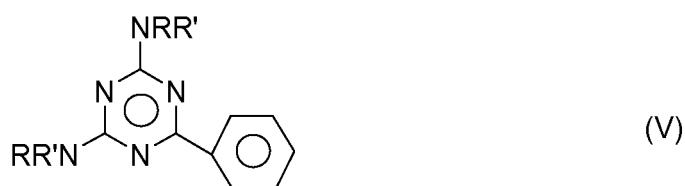
この種の反応生成物は、架橋されていてもよいモノマーおよびオリゴマーエステルの混

合物を表している。オリゴマー化度は、通例、2～約100、好ましくは2～20である。好ましくは、THEICおよび/またはそれとリン含有窒素化合物との反応生成物の混合物、特に、 $(\text{NH}_4\text{PO}_3)_n$ またはメラミンピロリン酸塩またはポリマーメラミンリン酸塩が使用される。たとえば $(\text{NH}_4\text{PO}_3)_n$ とTHEICとの混合比は、この種の成分B1)の混合物を基準として、好ましくは、90～50：10～50質量%、特に80～50：50～20質量%である。

【0105】

さらに、式V

【化7】



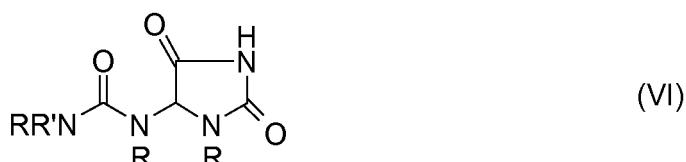
[式中、

R、R'は、1～10個のC原子を有する直鎖状または分岐鎖状アルキル基、好ましくは水素、特に、それらとリン酸、ホウ酸および/またはピロリン酸との付加化合物を意味する]のベンゾグアナミン化合物が適している。

【0106】

好ましいのは、さらに、式VI

【化8】



[式中、

R、R'は、式Vに記載した意味を有する]のアラントイン化合物ならびにそれとリン酸、ホウ酸および/またはピロリン酸との塩類ならびに式VII

【化9】



[式中、

Rは、式Vに挙げた意味を有する]のグリコリルまたはそれと上記の酸との塩類である。

【0107】

適切な製品は市販であるまたはドイツ公開第19614424号に準拠して得られる。

【0108】

本発明によって使用可能なシアングアニジン(式VIII)は、たとえば、石灰窒素(カルシウムシアナミド)を炭酸と反応させることによって得られ、その際、発生するシアナミドはpH9～10にて二量重合してシアングアニジンが形成される。

【0109】

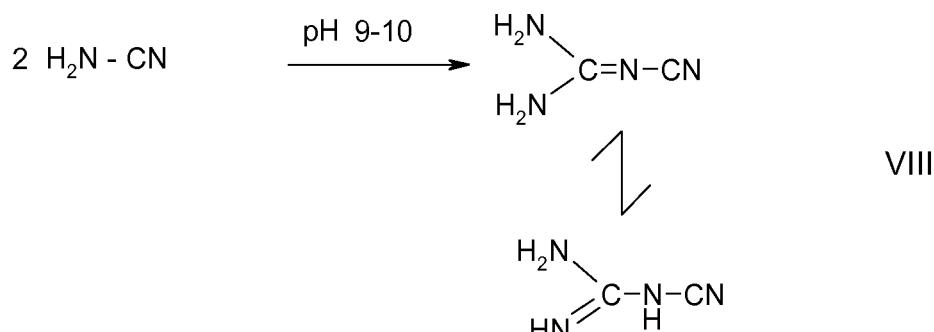
10

20

30

40

【化10】



【0110】

市販の製品は、融点 209 ~ 211 を有する白色粉末である。

【0111】

本発明による熱可塑性成形コンパウンドは、成分 D) として、通例の加工助剤、たとえば安定剤、酸化防止剤、熱分解防止剤および紫外光による分解防止剤、滑剤および離型剤、着色剤、たとえば染料および顔料、成核剤、軟化剤等を含んでいてよい。

【0112】

酸化防止剤および熱安定剤の例として、ヒンダードフェノールおよび / またはホスフィットおよびアミン (たとえば TAD) 、ヒドロキノン、芳香族第二アミン、たとえばジフェニルアミン、これらの群の置換されたさまざまな代表物およびこれらの混合物 (熱可塑性成形コンパウンドの質量を基準として、1 質量 %までの濃度で使用される) を挙げておくこととする。

【0113】

一般に、熱可塑性成形コンパウンドを基準として、2 質量 %までの量にて使用される UV 安定剤として、さまざまな置換されたレゾルシン、サリチレート、ベンゾトリニアゾールおよびベンゾフェノンを挙げておくこととする。

【0114】

無機顔料、たとえばカーボンブラック、さらに有機顔料、たとえばフタロシアニン、キナクリドン、ペリレンならびに染料、たとえばアントラキノンを着色剤として添加することが可能である。

【0115】

成核剤としては、フェニルホスフィン酸ナトリウム、酸化アルミニウム、二酸化ケイ素を使用することができる。

【0116】

さらに、ガラス纖維を含めた、さまざまな寸法のガラス粒子を使用することができる。

【0117】

本発明の実施形態において、本発明による熱可塑性成形コンパウンドは、20 ~ 98 . 99 質量 %、好ましくは 25 ~ 98 質量 %、特に好ましくは 30 ~ 88 質量 % のポリアミド (A) と、

0 . 01 ~ 40 質量 %、好ましくは 1 ~ 35 質量 %、特に好ましくは 5 ~ 30 質量 % のポリイミド (B) と、

1 ~ 59 質量 %、好ましくは 1 ~ 40 質量 %、特に好ましくは 2 ~ 20 質量 % の難燃剤 (C) と、

0 ~ 50 質量 %、好ましくは 0 ~ 30 質量 %、特に好ましくは 0 . 1 ~ 30 質量 % のその他の添加剤 (D) と

を含み、上記質量 % の総和は熱可塑性成形コンパウンドを基準として 100 質量 % である。

10

20

30

40

50

【0118】

以下の表から、若干例の本発明による適切な成形コンパウンドを看取することができよう。

【0119】

第1.1表：難燃剤c1)としてホスフィン酸塩を含んだ成形コンパウンド(Dは主として[すなわち、成分Dを基準として、50質量%を上回る比率が]ガラス纖維からなる)。

【0120】

【表2】

成形コンパウンド	A	B	C	D
1	70	10	20	0
2	60	20	20	0
3	50	30	20	0
4	80	10	10	0
5	70	20	10	0
6	60	30	10	0
7	45	10	20	25
8	65	20	20	25
9	25	30	20	25
10	55	10	10	25
11	45	20	10	25
12	35	30	10	25

【0121】

第1.2表：難燃剤c1)としてホスフィン酸塩を含んだ成形コンパウンド(Dは主として[すなわち、成分Dを基準として、50質量%を上回る比率が]ガラス纖維からなる)。

【0122】

10

20

30

【表3】

	FM13 (質量%)	FM14 (質量%)	FM15 (質量%)
A: ポリアミド6	20 – 98,99	25 - 98	30 – 88
B: ポリイミド M _w 2800 g/mol, M _n 1100 g/mol	0,01 - 40	1 - 35	5 – 30
C: DEPAL/MPP 1,5/1 ~ 3/1	1 - 59	1 - 40	2 – 20
D: ガラス繊維	0 - 50	0 - 30	0,1 - 30
	FM16 (質量%)	FM17 (質量%)	FM18 (質量%)
A: ポリアミド66	20 – 98,99	25 - 98	30 – 88
B: ポリイミド M _w 2800 g/mol, M _n 1100 g/mol	0,01 - 40	1 - 35	5 – 30
C: DEPAL/MPP 1,5/1 ~ 3/1	1 - 59	1 - 40	2 – 20
D: ガラス繊維	0 - 50	0 - 30	0,1 - 30

FM[成形コンパウンド]

【0123】

第2.1表；難燃剤c1)として赤リンを含んだ成形コンパウンド(Dは主として[すなわち、成分Dを基準として、50質量%を上回る比率が]ガラス繊維からなる)。

【0124】

【表4】

成形コンパウンド	A	B	C	D
19	70	10	7,5	0
20	60	20	7,5	0
21	50	30	7,5	0
22	80	10	15	0
23	70	20	15	0
24	60	30	15	0
25	45	10	7,5	25
26	65	20	7,5	25
27	65	30	7,5	25
28	65	10	15	25
29	25	20	15	25
30	55	30	15	25

【0125】

第2.2表；難燃剤c1)として赤リンを含んだ成形コンパウンド(Dは主として[すなわち、成分Dを基準として、50質量%を上回る比率が]ガラス繊維からなる)。

【0126】

10

20

30

40

【表5】

	FM31(質量%)	FM32(質量%)	FM33(質量%)
A: ポリアミド6	20 - 98,99	25 - 98	30 - 88
B: ポリイミド M_w 2800 g/mol, M_n 1100 g/mol	0,01 - 40	1 - 35	5 - 30
C: 赤リン	1 - 59	1 - 40	2 - 20
D: ガラス繊維および 衝撃韌性改質剤	0 - 50	0 - 30	0,1 - 30
	FM34(質量%)	FM35(質量%)	FM36(質量%)
A: ポリアミド66	20 - 98,99	25 - 98	30 - 88
B: ポリイミド M_w 2800 g/mol, M_n 1100 g/mol	0,01 - 40	1 - 35	5 - 30
C: 赤リン	1 - 59	1 - 40	2 - 20
D: ガラス繊維および 衝撃韌性改質剤	0 - 50	0 - 30	0,1 - 30

FM[成形コンパウンド]

10

20

30

【0127】

本発明による熱可塑性成形コンパウンドは公知の方法によって製造可能である。そのため、出発成分は、たとえば通例の混合装置、たとえばスクリュー押出し機、プラベンドーミルまたはバンバリーミルで混練され、続いて、押し出される。押し出し後に、押し出し品は冷却、粉碎される。また、個々の成分をあらかじめ混合しておき、次いで、残りの出発材料を個々におよび／または同じく混合して加えることができる。混練温度は、通例、240 ~ 265 である。この温度は押し出し機の温度に関係している。

【0128】

本発明による熱可塑性成形コンパウンドは難燃効果を有している。難燃特性を検証するために成形品が製造されたが、これらは優れた加工性を背景として驚くべきことに等級V0またはV1にて燃焼試験UL94に合格した。

【0129】

したがって、本発明による熱可塑性成形コンパウンドは、工業的に製造される難燃材料の製造に適している。

【0130】

本発明による熱可塑性成形コンパウンドの機械的特性は、繊維、シートおよび／または成形品の製造へのこの熱可塑性成形コンパウンドの使用を好適化する。特に、この熱可塑性配合物は、工業目的またはユーザーフレンドリネスを目的とした。自動車および機器構造用の特別な成形品の製造に適している。たとえば、この熱可塑性成形コンパウンドは、電子部品、ケーシング、ケーシング部品、カバーフラップ、バンパー、spoiler、自動車ボディー部材、衝撃吸収体、ばね、グリップ、吸気管、自動車内装、たとえばインストルメントパネル、インストルメントパネル部品、インストルメントパネル支持体、カバー、空気流路、吸気グリル、サンルーフ支え、屋根フレーム、取付け部品とくにグローブボックスの一部としての中央コンソールあるいはまたタコメータキャリアの製造に使用可能である。

40

【0131】

本発明による熱可塑性成形コンパウンドは、繊維、シートおよび／または成形品のコーティング剤として使用可能である。成形品としては、熱可塑性配合物で保護被覆されるの

50

に適した三次元物体が理解される。この種のコーティングの厚さは、通常、0.1～3.0 cm、好ましくは0.1～2.0 cm、なかんずく好ましくは0.5～2.0 cmである。この種のコーティングは、当業者に公知の方法、たとえば積層、塗装、浸漬、吹付け、塗設によって実施可能である。

【0132】

本発明を実施例によって具体的に説明する。

【0133】

実施例

ISO 規格および方法

DIN ISO 307：プラスチック - ポリアミド - 粘度数の測定（2007）。

10

【0134】

DIN EN ISO 11909：コーティング用結合剤 - イソシアネート樹脂 - 一般的な試験方法（ISO 11909：2007）；ドイツ語版EN ISO 11909：2007。

【0135】

ISO 4589-2：プラスチック - 酸素指数による燃焼挙動の測定 - Teil 2：周囲温度時の検査（ISO 4539-2：1996+Amd. 1：2005）ドイツ語版EN ISO 4589-2：1999+A1：2006。

【0136】

UL 94 燃焼試験

20

ポリイソシアネートの分子量はゲル浸透クロマトグラフィー（検出器として屈折計を備えたGPC）によって測定した。標準として、ポリメチルメタクリレート（PMMA）を使用した。明文によって別段の記載がない限り、溶剤としてテトラヒドロフラン（THF）を使用した。

NCO含有量は、DIN EN ISO 11909に準拠して、滴定法で測定し、質量%にて表示した。

【0137】

一般的な付記

成分A）

ポリアミドA.1：150 ml/g の粘度数VZ - ISO 307に準拠し25にて96質量%の硫酸中0.5質量%の溶液として測定 - を有するポリアミド66。（BASF SEのUltramid [登録商標] A27を使用した）。

30

【0138】

ポリアミドA.2：145 ml/g の粘度数VZ - ISO 307に準拠し25にて96質量%の硫酸中0.5質量%の溶液として測定 - を有するポリアミド6。（BASF SEのUltramid [登録商標] B27を使用した）。

【0139】

成分B）

合成実施例：

40

材料

ポリイソシアネート（b1.1）：ポリマー-4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート（"ポリマー-MDI"）、1分子当たり2.7個のイソシアネート基、粘度：25にて195 mPa·s、Lupranat [登録商標] M20Wとして市販。

【0140】

ポリイソシアネート（b1.2）：ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート、1分子当たり平均3.6個のイソシアネート基、BASF SE社のBasonat [登録商標] HIとして市販。

【0141】

無水物（b3.1）：1,2,4,5-ベンゼンテトラカルボン酸二無水物

50

第二アミン（b4.1）：n-ジブチルアミン

第一アルコール(b 5 . 1) : メタノール
第一アルコール(b 5 . 2) : t - ブタノール

【 0 1 4 2 】

合成は、別段の記載がない限り、窒素雰囲気下で実施した。ナトリウムメタノレートを触媒として使用した場合には、乾燥窒素が選択された。

【 0 1 4 3 】

1) ポリイミド B . 1

100 g の無水物(b 3 . 1)(0 . 46 mol)を 1400 ml のアセトンに溶解した溶液を装入しておき、同溶液に 0 . 1 g の水を混入した。続いて、 20 °C にて、 308 g (0 . 46 mol)のポリイソシアネート(b 1 . 2)を加えた。この混合物を 55 °C に加熱した。さらに 12 時間後に過剰量のメタノール(b 5 . 1)を加え、さらに 2 時間にわたって再攪拌した。続いて、アセトン - メタノール混合物を分留した。蒸留の末期に、残渣を窒素でストリップした。分析データ ($M_w = 2100 \text{ g/mol}$ 、(溶剤 THF)、 $M_n = 600 \text{ g/mol}$ 、酸価 = 41 mg KOH/g) を有するポリイミド(B . 1)を得た。

【 0 1 4 4 】

2) ポリイミド B . 2

100 g の無水物(b 3 . 1)(0 . 46 mol)を 1400 ml のアセトンに溶解した溶液を装入しておき、同溶液に 0 . 1 g の水を混入した。続いて、 20 °C にて、 150 g (0 . 224 mol)のポリイソシアネート(b 1 . 2)を加えた。この混合物を 55 °C に加熱し、この温度に維持した。さらに 8 時間後に、 140 g の n - ジブチルアミン(b 4 . 1)を攪拌下で加え、さらに 2 時間再攪拌した。続いて、アセトンを分留した。蒸留の末期に、残渣を窒素でストリップした。分析データ ($M_w = 3800 \text{ g/mol}$ 、(溶剤 THF)、 $M_n = 500 \text{ g/mol}$ 、酸価 = 62 mg KOH/g) を有するポリイミド(B . 2)を得た。

【 0 1 4 5 】

3) ポリイミド B . 3

480 g の無水物(b 3 . 1)(2 . 20 mol)を 1400 ml の N - メチルピロリドンに溶解した溶液を装入しておき、そこに 0 . 1 g の水を混入した。この混合物を 80 °C に加熱した。 80 °C にて、 370 g (1 . 10 mol)のポリイソシアネート(b 1 . 1)を加えた。この混合物を 3 時間 80 °C にて攪拌した。続いて、過剰量の t - ブタノール(b 5 . 2)を 50 °C にて添加した。さらに 1 時間再攪拌した。この混合物を冷却し、室温にて水中に加えた。得られた粉末を 140 °C にて窒素雰囲気下で乾燥させた。分析データ ($M_w = 2800 \text{ g/mol}$ 、(溶剤 THF)、 $M_n = 1100 \text{ g/mol}$) を有するポリイミド(B . 3)を得た。

【 0 1 4 6 】

成分 C

C 1) 50 質量 % の粒子状赤リンと 50 質量 % の約 75 . 000 D の分子量 M_w を有するポリアミド 66 とかなる混合物。

【 0 1 4 7 】

C 2) 64 質量 % のアルミニウムジエチルホスフィネート(DEPAL)、 31 質量 % のメラミンポリホスフェート(MPP)、ホウ酸亜鉛(5 質量 %)からなる混合物。

【 0 1 4 8 】

成分 D

D 1) ポリアミド用の標準ガラス短纖維、長さ = 4 . 5 mm 、直径 = 10 μm 。

【 0 1 4 9 】

D 2) 59 . 8 質量 % のエチレン、 4 . 5 質量 % のアクリル酸、 35 質量 % の n - プチルアクリレートおよび 0 . 7 質量 % の無水マレイン酸からなるエチレンコポリマー。

【 0 1 5 0 】

D 3 a) ステアリン酸ステアリル。

10

20

30

40

50

【0151】

D 3 b) ステアリン酸亜鉛。

【0152】

D 3 c) ステアリン酸カルシウム。

【0153】

熱可塑性成形コンパウンドの製造

熱可塑性成形コンパウンドは、A) ~ D) の成分 20 g を 260 ~ 280 にて不連続押し出し加工して製造された。熱可塑性成形コンパウンドの押し出し機中滞留時間は 3 ~ 5 分であった。

【0154】

続いて、射出成形装置により、UL 94 および LOI 被験品への溶融体の成形を行なった。

【0155】

赤リン含有成形コンパウンドのリン安定性試験

赤リンは水と酸素の存在において不均化し、その際、水溶性リン化合物が形成される。リンの安定性の尺度として、リンを含有した成形コンパウンドの 50 × 6 × 4 mm のサイズの被験品（規格小片棒）を 60 にて水中に放置し、相応した放置時間後の水溶液のリン含有量を ICP-OES によって測定した。

【0156】

約 80 g の規格小片棒を 300 mL の PE カップに秤量して入れ、150 g の脱イオン水を満たして、水中に浸漬した。その後に、水位をカップにマーキングして、カップを閉じ、60 に加熱した。蒸発によって減少した水量は定期的に補充した。溶液中のリン含有量を測定するため、14 / 30 / 50 / 100 日間にわたる水中放置期間後に、試料を室温に冷却し、脱イオン水を正確に 150 g まで満たし、少し振った後に 10 mL を分析用に採取した。不足している水量を再び満たし、試料を相応してさらに 100 日間水中に放置した。水溶液中のリンの含有量は ICP-OES (inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy) で測定され、水中に存在するすべてのリン化合物が検出される。リン安定性は、水中放置期間と相關させて、mg/L P にてドキュメンテーションした。

【0157】

燃焼試験概略：

限界酸素指数 (Limiting Oxygen Index) (LOI)

LOI 試験は規格 ISO 4589-2 に準拠して実施される。酸素指数とはプラスチックの燃焼性の尺度である。というのも、この指数は、対象となる当該試料が燃焼するためには周囲大気中に少なくともどれほどの酸素が存在していなければならぬかを表すからである。したがって、LOI が高いプラスチックは燃えにくく、低い LOI は易燃性を表す指標である。LOI が 23 を越えるプラスチックは、燃焼に空気中に存在するよりも多くの酸素を必要とするために、難燃性に区分される。テストの実施は、高さ 450 ~ 500 mm、幅 75 ~ 100 mm のガラス管内で行なわれる。被験品としては、厚さ 1.6 mm の二等分された燃焼棒 (L/B : 125 mm / 6.5 mm) が使用される。管の底部において、窒素と酸素からなるガス流が導入され、他方、試料は管の上端で小さな火炎によって着火される。この試験の目的は、テスト棒が中断することなく少なくとも 3 分間燃焼し続けるまたは底部まで燃え尽きる際の最低酸素濃度を見出すことである。 (Fire Retardancy of polymeric materials; edited by Charles A. Wilkie and Alexander B. Morgan-2. Edition - Taylor and Francis Group, LLC 2010; Seite 356 f.).

【0158】

UL 94 試験

ここに述べる試験は、試料垂直配置による UL 94 試験である。使用される被験品は 1

10

20

30

40

50

25 × 13 mm の寸法を有し、射出成形により、3種の異なった厚さ（0.4 mm、0.8 mm および 1.6 mm）にて製造される。これらの試料は、試験前に、48時間 23 / 50 % 相対湿度の標準気候条件に曝露されまたは 168 時間にわたり 70 °C にて放置され、続いて、乾燥器中で冷される。

【0159】

試験には、それぞれ 5 本のテスト棒による測定シリーズが使用される。テスト棒は、密閉されたテストチャンバ内に配置された懸架装置に架設される。テスト棒の下端より 300 mm 下方には、50 mm × 50 mm × 6 mm の寸法の燃焼綿が水平に配置されている。テスト棒は、高さ 20 mm の非発光火炎で燃焼するブンゼンバーナーで着火される。着火は 2 回 10 秒間行なわれ、着火された試料が消えた場合には直ちに第 2 回の着火が開始される。（Werkstoff-Führer Kunststoffe；Hrsg. von Walter Hellerich, Gunther Harsch und Siegfried Haenle - 9. Auflage - Hanser Verlag München Wien 2004；Seite 259ff.）。

10

【0160】

UL 94 テスト結果の分類：

【表 6】

等級94V-0	着火終了後 10 秒以内に消炎する；10回におよぶ着火（試料 5 個）時の消炎時間の合計は 50 秒を越えない；燃焼滴下ないし燃焼綿の発火は生じない；試料が完全に燃え尽きることはない；試料のアフターグローは着火終了後 30 秒を越えない。
等級94V-1	着火終了後 30 秒以内に消炎する；10回におよぶ着火（試料 5 個）時の消炎時間の合計は 250 秒を越えない；燃焼滴下ないし底部綿の発火は生じない；試料が完全に燃え尽きることはない；試料のアフターグローは着火終了後 60 秒を越えない
等級94V-2	燃焼滴下による綿の発火は生じない；着火終了後 30 秒以内に消炎する；10回におよぶ着火（試料 5 個）時の消炎時間の合計は 250 秒を越えない；試料が完全に燃え尽きることはない；試料のアフターグローは着火終了後 60 秒を越えない
等級94V--	上記の基準のいずれも満たさない。

20

30

【0161】

燃焼試験

UL 94 燃焼試験は、規格に準拠して、厚さ 1.6 cm の試料で実施された。

40

【0162】

第 3 表：燃焼試験の結果：赤リンを含有する成形コンパウンド

【表7】

	実施例1	比較実施例1.1
成分A	45,33% PA-66	65,33% PA-66
成分B	20% ポリイミド B.2	-
成分c1	3,25%	3,25%
成分c2	-	-
成分D1	25% ガラス繊維	25% ガラス繊維
成分D2	6% エチレンコポリマー	6% エチレンコポリマー
成分D3a	0,07	0,07
成分D3c	0,35	0,35
UL94燃焼試験	V0	V1

【0163】

第4表：燃焼試験の結果：リン含有化合物を含んだ成形コンパウンド（Exolit
OP 1312）

【表8】

	実施例 2	実施例 3	比較実施例 2.2
成分 A	44,65% PA-66	44,65% PA-66	64,65% PA-66
成分 B	20% ポリイミド B.2	20% ポリイミド B.1	
成分 c1			
成分 c2	10%	10%	10%
成分 D1	25% ガラス繊維	25% ガラス繊維	25% ガラス繊維
成分 D3b	0,35	0,35	0,35
UL94燃焼試験	V1	V1	V--

10

20

30

	実施例 4	実施例 5
成分 A	59,65% PA-66	49,65% PA-66
成分 B	15% ポリイミド B.3	15% ポリイミド B.3
成分 c1	-	
成分 c2	-	10
成分 D1	25%	25%
成分 D3c	0,35	0,35
UL94燃焼試験	V2	V1

	実施例 6	実施例 7	比較実施例 6.2
成分 A	59,65% PA-6	49,65% PA-6	64,65% PA-6
成分 B	15% ポリイミド B.3	15% ポリイミド B.3	-
成分 c1	-	-	-
成分 c2	-	10%	10%
成分 D1	25%	25%	25% (GF)
成分 D3b	0,35	0,35	0,35
UL94燃焼試験	V2	V0	V--

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/059106

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C08L77/02 C08L77/06
 ADD. C08L79/08 C08K3/00 C08K3/02 C08K5/00 C08K5/3492
 C08K5/5313

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 practicable, 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	<p>WO 2005/118698 A1 (GEN ELECTRIC [US]; PEREGO CARLO [IT]; MERCX FRANCISCUS PETRUS MARIA [N] 15 December 2005 (2005-12-15) page 2, paragraph 2 - paragraph 3 page 4, paragraph 2 - paragraph 4 page 5, paragraph 4 - page 8, paragraph 1 page 11, paragraph 1 - page 13, paragraph 1 page 20, paragraph 3 - page 21, paragraph 2 example 11, claims 1,5-8,11,12,18-24,27 ----- -/-</p>	1-10

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 application or patent but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

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

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

31 July 2012

06/08/2012

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Binder, Rudolf

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2012/059106

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>WO 2009/036018 A2 (SABIC INNOVATIVE PLASTICS IP [NL]; GALLUCCI ROBERT R [US]; MISHRA SANJ) 19 March 2009 (2009-03-19) paragraph [0001] - paragraph [0005] paragraph [0035] paragraph [0044] - paragraph [0055] examples claims 1,4,8,11,17,19 -----</p> <p>-----</p>	1-10
A	<p>WO 2004/072032 A2 (NASA [US]; VASQUEZ JUAN M [US]; CANO ROBERTO J [US]; JENSEN BRIAN J [U] 26 August 2004 (2004-08-26) paragraph [0003] paragraph [0008] paragraph [0011] paragraph [0014] - paragraph [0015] examples claims 1,5,10,11,16,20-24,36-41,50,51 -----</p>	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/059106

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 2005118698	A1 15-12-2005	CN EP JP JP KR US WO	1980988 A 1749052 A1 4809331 B2 2007536401 A 20070019726 A 2006058432 A1 2005118698 A1	13-06-2007 07-02-2007 09-11-2011 13-12-2007 15-02-2007 16-03-2006 15-12-2005
WO 2009036018	A2 19-03-2009	CN EP US WO	101821338 A 2188339 A2 2009068432 A1 2009036018 A2	01-09-2010 26-05-2010 12-03-2009 19-03-2009
WO 2004072032	A2 26-08-2004	US US WO	2004249002 A1 2006063848 A1 2004072032 A2	09-12-2004 23-03-2006 26-08-2004

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP2012/059106

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. C08L77/02 C08L77/06

ADD. C08L79/08 C08K3/00 C08K3/02 C08K5/00 C08K5/3492
C08K5/5313

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole)

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.
A	WO 2005/118698 A1 (GEN ELECTRIC [US]; PEREGO CARLO [IT]; MERCX FRANCISCUS PETRUS MARIA [N] 15. Dezember 2005 (2005-12-15) Seite 2, Absatz 2 - Absatz 3 Seite 4, Absatz 2 - Absatz 4 Seite 5, Absatz 4 - Seite 8, Absatz 1 Seite 11, Absatz 1 - Seite 13, Absatz 1 Seite 20, Absatz 3 - Seite 21, Absatz 2 Beispiel 11, Ansprüche 1,5-8,11,12,18-24,27 ----- -/-	1-10

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :	
A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen 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
E frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	*X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchebericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)	*Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht	*&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Rechercheberichts
31. Juli 2012	06/08/2012
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchebehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Binder, Rudolf

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP2012/059106

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>WO 2009/036018 A2 (SABIC INNOVATIVE PLASTICS IP [NL]; GALLUCCI ROBERT R [US]; MISHRA SANJ) 19. März 2009 (2009-03-19) Absatz [0001] - Absatz [0005] Absatz [0035] Absatz [0044] - Absatz [0055] Beispiele Ansprüche 1,4,8,11,17,19 -----</p> <p>WO 2004/072032 A2 (NASA [US]; VASQUEZ JUAN M [US]; CANO ROBERTO J [US]; JENSEN BRIAN J [U]) 26. August 2004 (2004-08-26) Absatz [0003] Absatz [0008] Absatz [0011] Absatz [0014] - Absatz [0015] Beispiele Ansprüche 1,5,10,11,16,20-24,36-41,50,51 -----</p>	1-10
A		1-10

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/059106

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2005118698 A1	15-12-2005	CN 1980988 A EP 1749052 A1 JP 4809331 B2 JP 2007536401 A KR 20070019726 A US 2006058432 A1 WO 2005118698 A1	13-06-2007 07-02-2007 09-11-2011 13-12-2007 15-02-2007 16-03-2006 15-12-2005
WO 2009036018 A2	19-03-2009	CN 101821338 A EP 2188339 A2 US 2009068432 A1 WO 2009036018 A2	01-09-2010 26-05-2010 12-03-2009 19-03-2009
WO 2004072032 A2	26-08-2004	US 2004249002 A1 US 2006063848 A1 WO 2004072032 A2	09-12-2004 23-03-2006 26-08-2004

フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I テーマコード(参考)
C 08 G 73/10 (2006.01) C 08 G 73/10

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

(72) 発明者 アンナ ミュラー - クリストドーロ
ドイツ連邦共和国 ヘッペンハイム テオドア - ホイス シュトラーセ 8

(72) 発明者 アレクサンダー ケーニヒ
ドイツ連邦共和国 ブルフザール ウンテラー プリューガー 1

(72) 発明者 ミヒヤエル ロート
ドイツ連邦共和国 ラウタータール フアルトアヴェーク 5

F ターム(参考) 4J002 BB083 CL011 CL031 CM042 DA057 DK009 DL006 EG030 EG040 EW048
EW137 FA046 FD016 FD137 FD138 FD139 GH00 GK01 GN00 GQ00
4J043 PA04 PA05 PB08 PB21 QB31 QB58 RA34 SA06 SA11 SA12
SA47 SB01 SB03 TA22 TA71 TB01 UA041 UA131 UA141 UA672
UA761 UB011 WA02 WA17 XA01 XA19 ZB03 ZB47 ZB51