

(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2016-500400

(P2016-500400A)

(43) 公表日 平成28年1月12日 (2016.1.12)

(51) Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)
CO8L 101/00	(2006.01)	CO8L 101/00	4 J 0 0 2
CO8K 3/22	(2006.01)	CO8K 3/22	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 28 頁)

(21) 出願番号 特願2015-548390 (P2015-548390) (86) (22) 出願日 平成25年12月13日 (2013.12.13) (85) 翻訳文提出日 平成27年7月30日 (2015.7.30) (86) 国際出願番号 PCT/EP2013/076576 (87) 国際公開番号 W02014/095648 (87) 国際公開日 平成26年6月26日 (2014.6.26) (31) 優先権主張番号 12197724.3 (32) 優先日 平成24年12月18日 (2012.12.18) (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)	(71) 出願人 510191986 ミツビシ ケミカル ヨーロッパ ゲーエ ムペーハー ドイツ, デー ー 4 0 5 4 9 デュッセル ドルフ, ウィルスタッターシュトラッセ 3 0 (74) 代理人 110000109 特許業務法人特許事務所サイクス (72) 発明者 シュラウベン ベルナルドゥス アントニ ウス ヘラルドゥス オランダ国 エヌエール 5 5 9 5 シーエ ル レーンデ カッテストラート 1 8
---	---

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱可塑性組成物

(57) 【要約】

本発明は、a) a 1) 熱可塑性樹脂と a 2) ケイ素含有ゴム及び / 又は、b) ポリシロキサン - ポリカーボネート共重合体と ; c) DIN ISO 9277 : 2010 に準じて測定した BET 表面積が少なくとも 10 である金属 (オキシ) 水酸化物を含有する熱可塑性組成物に関する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

- a) a 1) 熱可塑性樹脂と a 2) ケイ素含有ゴム及び / 又は
 b) ポリシロキサン - ポリカーボネート共重合体と ;
 c) DIN ISO 9277 : 2010 に準じて測定した BET 表面積が少なくとも 10 である金属 (オキシ) 水酸化物を含有する熱可塑性組成物。

【請求項 2】

前記ケイ素含有ゴム a 2) がケイ素含有エラストマー成分を含むグラフト共重合体である請求項 1 に記載の熱可塑性組成物。

【請求項 3】

10

前記金属 (オキシ) 水酸化物 c) が一般式 $M_a(OH)_b$ 又は $M_aO(OH)_b$ により表される化合物であり、前記式中、M は Li、Na、K、Mg、Ca、Al、Zn 及び Fe から構成される群から選択され、a は 1 又は 2 であり、b は 1、2 又は 3 である請求項 1 又は 2 に記載の熱可塑性組成物。

【請求項 4】

前記金属 (オキシ) 水酸化物 c) が一般式 $M_aO(OH)_b$ により表される金属オキシ水酸化物、好ましくは $AlO(OH)$ 、好ましくは $\gamma-AlO(OH)$ である請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の熱可塑性組成物。

【請求項 5】

20

前記組成物が更に、d) 難燃剤、好ましくはアルカリ又はアルカリ土類スルホン酸塩、スルホンアミド塩、パーフルオロ硼酸塩、ハロゲン化合物及びリン含有有機化合物から選択される難燃剤を含有する請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の熱可塑性組成物。

【請求項 6】

前記組成物が更に、e) 銅クロム酸化物スピネル、銅モリブデン酸化物スピネル及び銅クロムマンガン酸化物スピネル等の銅含有スピネル ; スズアンチモン酸化物、スズビスマス酸化物、スズアルミニウム酸化物及びスズモリブデン酸化物等のスズ含有酸化物から選択される金属酸化物を含有する請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の熱可塑性組成物。

【請求項 7】

30

前記組成物が更に、f) TiO_2 、ZnO 及び $BaSO_4$ から選択される白色顔料を含有する請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載の熱可塑性組成物。

【請求項 8】

前記熱可塑性樹脂 a) がポリカーボネート系樹脂である請求項 1 から 7 のいずれか一項に記載の熱可塑性組成物。

【請求項 9】

40

前記熱可塑性組成物が、

- a) a 1) 熱可塑性樹脂 50 ~ 98 重量 % と、a 2) Si 含有ゴム 1 ~ 20 重量 % と、
 b) ポリシロキサン - ポリカーボネート共重合体 0 ~ 48 % と、
 c) 金属 (オキシ) 水酸化物 1 ~ 20 重量 % と、
 d) 難燃剤 0 ~ 15 重量 % と、
 e) 金属酸化物 0 ~ 25 重量 % と、
 f) TiO_2 、ZnO 及び $BaSO_4$ から選択される白色顔料 0 ~ 25 重量 % を含有する請求項 1 から 8 のいずれか一項に記載の熱可塑性組成物。

【請求項 10】

前記組成物の成形部品が 1.6 mm 厚で UL 94 等級 V2、好ましくは等級 V1、より好ましくは等級 V0 である請求項 1 から 9 のいずれか一項に記載の熱可塑性組成物。

【請求項 11】

請求項 1 から 10 のいずれか一項に記載の熱可塑性組成物を含む成形部品。

【請求項 12】

請求項 11 に記載の成型部品を準備する工程と ; 導電路を形成しようとする前記部品の領域にレーザー光を照射する工程と ; 続いて照射領域を金属化する工程を含み、

50

前記熱可塑性樹脂組成物は、1～25重量%の、e)銅クロム酸化物スピネル、銅モリブデン酸化物スピネル及び銅クロムマンガン酸化物スピネル等の銅含有スピネル；スズアンチモン酸化物、スズビスマス酸化物、スズアルミニウム酸化物及びスズモリブデン酸化物等のスズ含有酸化物を含有する、回路基板の製造方法。

【請求項13】

請求項12に記載の方法により得られうる回路基板。

【請求項14】

熱可塑性樹脂とSi含有ゴムを含有する熱可塑性組成物における難燃性の改善用として、DIN ISO 9277：2010に準じて測定したBET表面積が少なくとも10である金属（オキシ）水酸化物の使用。

10

【請求項15】

熱可塑性樹脂とSi含有ゴムを含有する熱可塑性組成物における加水分解安定性の改善用としての金属（オキシ）水酸化物の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は耐衝撃性があり、難燃性がある熱可塑性組成物及び前記組成物から製造された製品に関する。本発明はレーザーダイレクトストラクチャリング法における前記組成物の使用にも関する。

【背景技術】

20

【0002】

耐衝撃性があり、難燃性がある熱可塑性組成物は、例えば、欧州第2336247号公報に記載されている。欧州第2336247号公報は、少なくともポリカーボネート樹脂（A）と、有機スルホン酸金属塩（B）と、フルオロポリマー（C）と、平均粒径0.6～5μmのポリアルキルシルセスキオキサン粒子（D）と、ブタジエン含有率が50%以上のグラフト共重合体（E）を含有するポリカーボネート樹脂組成物を開示している。欧州第2336247号公報は、この組成物の難燃性が非常に高く、耐衝撃性と表面外観にも優れると述べている。

米国第7985788号公報はポリアルキレンフランジカルボキシレートと、芳香族ポリカーボネートと、ホスファゼン化合物と、含フッ素化合物と、シリコン・アクリル系コアシェルゴムを含有する難燃性樹脂組成物を開示している。米国第7985788号公報はこの組成物が耐衝撃性と難燃性の両面で優れると述べている。

30

【0003】

WO1110365号パンフレットは（i）芳香族ポリカーボネート又は芳香族ポリエステルカーボネートと、（ii）塊状重合により製造された、ケイ素を含まないグラフト（共）重合体と、（iii）コアシェル形態を有する、ケイ素含有グラフト（共）重合体と、（iv）オリゴマー芳香族リン化合物と、（v）ポリテトラフルオロエチレンポリマー、フルオロサーモプラスチ、又はその混合物と、（vi）熱可塑性ビニル（共）重合体、（iii）以外の耐衝撃性改良剤、フィラー、強化材、安定剤、顔料、染料、離型剤、滑剤、又は静電防止剤の1種以上から構成される、耐着火性カーボネートポリマー組成物を開示している。WO1110365号パンフレットはこの組成物が耐着火性に優れ、特に燃焼時間が短く、機械的性質が良好で、耐熱性が高いと述べている。

40

WO09024496号パンフレットは、a）芳香族ポリカーボネート30～97質量%と、b）電磁放射線により活性化されて金属元素核を形成することが可能な金属化合物0.5～20質量%と、c）少なくとも1種のゴム様ポリマー2.5～50質量%（但し、a）～c）の合計を100%とする）を含有するポリマー組成物を開示している。前記ゴムとしてはシロキサン系ゴムが挙げられる。レーザーダイレクトストラクチャリング法に使用することができ、芳香族ポリカーボネートの分解を抑制するポリマー組成物を提供している。

公知組成物は状況によっては満足できるが、良好な難燃性と良好な衝撃強さを示す熱可

50

塑性組成物が依然として必要とされている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】欧州2336247号公報

【特許文献2】米国7985788号公報

【特許文献3】WO1110365号パンフレット

【特許文献4】WO09024496号パンフレット

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0005】

本発明の目的は良好な難燃性と良好な衝撃強さを示す熱可塑性組成物を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0006】

この目的は熱可塑性組成物に、

a) a1) 熱可塑性樹脂とa2) Si含有ゴム及び/又は

b) ポリシロキサン-ポリカーボネート共重合体と；

c) DIN ISO 9277:2010に準じて測定したBET表面積が少なくとも10である金属(オキシ)水酸化物

20

を含有することにより達成される。

前記熱可塑性組成物は成分a)及びc)、b)及びc)、又はa)、b)及びc)を含有する。

【発明の効果】

【0007】

驚くべきことに、Si含有成分と金属(オキシ)水酸化物を併用すると、即ち成分a2)及びc)又はb)及びc)を併用すると、良好な難燃性と良好な衝撃強さが得られることが判明した。

熱可塑性組成物の衝撃強さを改善すると、一般には難燃性が大幅に低下する。耐衝撃性改良剤としてSi成分を使用すると、ブタジエン系等の他の型の耐衝撃性改良剤を添加した場合に比較して難燃性の低下が抑えられる。しかし、Si成分の使用により衝撃強さを改善した組成物はゴムを使用しない組成物に比較するとやはり難燃性が低下する。

30

驚くべきことに、耐衝撃性改良剤としてSi成分を含有する組成物にBET表面積が少なくとも10の金属(オキシ)水酸化物を添加することにより、高い難燃性が得られた。金属(オキシ)水酸化物の寸法が難燃性の改善を達成するのに重要な因子であることが分かった。

本発明の組成物では良好な耐候性/耐紫外線性も認められた。

なお、リン系難燃剤を含有する難燃性ポリカーボネート組成物中に金属水酸化物を使用することは、欧州2468820号公報に記載されている。欧州2468820号公報はこの組成物が難燃性の改善と共に良好な流動性も示すと述べている。しかし、欧州2468820号公報は金属水酸化物のBET表面積については述べていない。

40

【発明を実施するための形態】

【0008】

組成物全体に対するa)とb)の合計の比は75~99重量%とするのが好ましい。a)とb)の合計に対するa)の比は0~100重量%、1~99重量%、5~95重量%、10~90重量%、25~75重量%又は40~60重量%とすることができる。

組成物全体に対するa1)とb)の合計の比は75~99重量%とするのが好ましい。a1)とb)の合計に対するa1)の比は0~100重量%、1~99重量%、5~95重量%、10~90重量%、25~75重量%又は40~60重量%とすることができる。

。

50

【 0 0 0 9 】

特性

好ましくは、前記組成物の成形部品は 1 . 6 mm 厚で U L 9 4 等級 V 2、好ましくは等級 V 1、より好ましくは等級 V 0 である。より好ましくは、前記組成物の成形試料は 0 . 8 mm 厚で等級 V 2、好ましくは等級 V 1、より好ましくは等級 V 0 である。

U L 9 4 V は、残炎時間とドリップ特性から難燃性を評価する方法である。U L 試験用の所定寸法の試料片を温度制御下の室内に維持し、難燃性を評価することができる。

本発明の組成物は加水分解安定性が良好である。好ましくは、組成物をオートクレーブに入れて温度 1 2 0、相対湿度 1 0 0 % 及び圧力 2 パールで 5 0 時間処理し、組成物を真空 - N₂ オープンで 1 2 0 にて 4 時間乾燥する加水分解暴露試験後に熔融温度 3 0 0

にて 1 . 2 k g の荷重下で I S O 1 1 3 3 に準じて測定したメルトフローインデックス (M F I) を第 2 のメルトフローインデックスとし、前記加水分解暴露試験前に熔融温度 3 0 0 にて 1 . 2 k g の荷重下で I S O 1 1 3 3 に準じて測定したメルトフローインデックス (M F I) を第 1 のメルトフローインデックスとしたとき、本発明の組成物は第 2 のメルトフローインデックス (M F I) と第 1 のメルトフローインデックス (M F I) の比が最大で 3 であり、好ましくは最大で 2 . 5、より好ましくは 2 . 0 である。

本発明の組成物は、例えば、ノッチ付きアイゾット衝撃強さで表した衝撃強さの値が大きい。好ましくは、前記熱可塑性組成物の成形部品の - 2 0 におけるノッチ付きアイゾット衝撃強さ (3 . 2 mm の試料厚みで I S O 1 8 0 / 4 A に準じて測定) は 2 5 k J / m² よりも高い数値である。好ましくは、前記熱可塑性組成物の成形部品の室温におけるノッチ付きアイゾット衝撃強さ (3 . 2 mm の試料厚みで I S O 1 8 0 / 4 A に準じて測定) は 4 0 k J / m² よりも高い数値である。

【 0 0 1 0 】

成分 a)

所定の好ましい実施形態において、前記熱可塑性組成物は a 1) 熱可塑性樹脂と、a 2) S i 含有ゴムを含有する。熱可塑性樹脂は前記組成物の主成分として使用され、S i 含有ゴムは熱可塑性樹脂の耐衝撃性改良剤として添加される。前記熱可塑性組成物は更に b) ポリシロキサン - ポリカーボネート共重合体を含有していてもよいし、含有していなくてもよい。

本発明者は、S i 含有ゴムを熱可塑性樹脂に添加すると前記組成物の加水分解安定性が低下するが、成分 c) を添加すると S i 含有ゴムの添加に起因するこの耐加水分解性の低下が最小限になることを見いだした。

【 0 0 1 1 】

成分 a 1)

本発明の組成物における熱可塑性樹脂 a 1) の濃度は組成物全体の重量に対して 5 0 重量 % ~ 9 8 重量 % が好ましく、7 0 重量 % ~ 9 7 重量 % がより好ましい。

本発明の組成物に含有することができる熱可塑性樹脂の例としては、限定されないが、ポリカーボネート、特に、芳香族ポリカーボネート、ポリアミド、ポリエステル、ポリエステルアミド、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート又はこのような樹脂の組合せが挙げられる。前記樹脂は単独重合体でも共重合体でもその混合物でもよく、分岐でも非分岐でもよい。当然のことながら、熱可塑性樹脂 a 2) はポリシロキサン - ポリカーボネートを含まない。

適切なポリアミド (P A) の例は、場合により分岐鎖ポリアミドでもよい P A 6、P A 4 6、P A 6 6、P A 6 / 6 6、P A 1 1、P A 1 2 等の脂肪族ポリアミド、M X D 6、P A 6 I / 6 T、P A 6 6 / 6 T、P A 4 T 等の半芳香族ポリアミド、全芳香族ポリアミド並びに上記ポリアミドの共重合体及びブレンドである。適切なポリエステルの例はポリエチレンテレフタレート (P E T)、ポリブチレンテレフタレート (P B T)、ポリプロピレンテレフタレート (P P T)、ポリエチレンナフタノエート (P E N)、ポリブチレンナフタノエート (P B N) である。好ましいポリエステルはポリエチレンテレフタレートとポリブチレンテレフタレートである。

10

20

30

40

50

好ましい実施形態において、前記熱可塑性樹脂はポリカーボネート系樹脂を含む。ポリカーボネート系樹脂はポリカーボネート又はポリカーボネートを含む樹脂ブレンドから選択することができる。ポリカーボネートは単独重合体でも共重合体でもその混合物でもよく、分岐でも非分岐でもよい。適切なポリカーボネート系樹脂は例えば本願に援用する米国2009/0292048明細書に記載されている。

芳香族カーボネート鎖単位を含むポリカーボネートとしては、式(I)：



の構造単位を有する組成物が挙げられ、上記式中、 R^1 基は芳香族、脂肪族又は脂環族基である。 R^1 は芳香族有機基が有利であり、別の実施形態では式(II)：



の基であり、上記式中、 A^1 及び A^2 は各々単環の二価のアリール基であり、 Y^1 は A^1 を A^2 から分離する原子数が0、1又は2の架橋基である。典型的な一実施形態において、 A^1 を A^2 から分離する原子数は1である。この種の基の具体例は $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-S(O)-$ 、 $-S(O_2)-$ 、 $-C(O)-$ 、メチレン、シクロヘキシルメチレン、2-[2,2,1]-ビスシクロヘプチリデン、エチリデン、イソプロピリデン、ネオペンチリデン、シクロヘキシリデン、シクロペンタデシリデン、シクロドデシリデン、アダマンチリデン等である。別の実施形態において、 A^1 を A^2 から分離する原子数は0であり、一例を挙げるとビスフェノールである。架橋基 Y^1 はメチレン、シクロヘキシリデン又はイソプロピリデン等の炭化水素基又は飽和炭化水素基とすることができる。

適切な芳香族ポリカーボネートとしては、例えば広く知られている界面重合法又は溶融重合法により少なくとも二価のフェノールとカーボネート前駆体から製造されるポリカーボネートが挙げられる。利用可能な適切な二価のフェノールは芳香環を構成する炭素原子と各々直接結合した2個のヒドロキシ基を含む芳香環を1個以上有する化合物である。このような化合物の例は、4,4'-ジヒドロキシビフェニル、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)、2,2'-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)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、2,2'-ビス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,4'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-2-メチルブタン、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、4,4'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘプタン、ビス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1,1'-ビス-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、2,2'-(3,5,3',5'-テトラクロロ-4,4'-ジヒドロキシジフェニル)プロパン、2,2'-(3,5,3',5'-テトラプロモ-4,4'-ジヒドロキシジフェニル)プロパン、(3,3'-ジクロロ-4,4'-ジヒドロキシフェニル)メタン、ビス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス-4-ヒドロキシフェニルスルホン、ビス-4-ヒドロキシフェニルスルフィドである。

カーボネート前駆体としては、ハロゲン化カルボニル、ハロゲン化ギ酸エステル又は炭酸エステルが挙げられる。ハロゲン化カルボニルの例は塩化カルボニルと臭化カルボニルである。適切なハロゲン化ギ酸エステルの例はヒドロキノン等の二価のフェノールやエチレングリコール等のグリコールのビスハロゲン化ギ酸エステルである。適切な炭酸エステルの例は炭酸ジフェニル、炭酸ジ(クロロフェニル)、炭酸ジ(プロモフェニル)、炭酸ジ(アルキルフェニル)、炭酸フェニルトリル等とその混合物である。他のカーボネート前駆体を使用してもよいが、ハロゲン化カルボニル、特に塩化カルボニル(別称ホスゲン)を使用することが好ましい。

本発明の組成物における芳香族ポリカーボネートは触媒と、酸受容体と、分子量調節用化合物を使用して製造することができる。

触媒の例は、トリエチルアミン、トリプロピルアミン及びN,N-ジメチルアニリン等の第三級アミン類、テトラエチルアンモニウムプロミド等の第四級アンモニウム化合物、並びにメチルトリフェニルホスホニウムプロミド等の第四級ホスホニウム化合物である。

有機酸受容体の例はピリジン、トリエチルアミン、ジメチルアニリン等である。無機酸受容体の例はアルカリ金属又はアルカリ土類金属の水酸化物、炭酸塩、重炭酸塩及びリン酸塩である。

分子量調節用化合物の例は、フェノール、p-アルキルフェノール及びパラプロモフェノール等の一価のフェノール類と、第二級アミン類である。

【0012】

成分a2)

成分a2)はSiを含有するエラストマー成分を含むグラフト共重合体が好ましい。前記グラフト共重合体はSiを含有するエラストマー成分をこれに共重合可能な単量体成分とグラフト共重合することにより形成される。前記エラストマー成分は一般にガラス転移温度が最大で0であり、好ましくは最大で-20、より好ましくは-30である。

本発明で使用するグラフト共重合体としては、Siを含有するエラストマー成分をコアとするコアシェル型グラフト共重合体が好ましい。Siを含有するエラストマー成分としてはポリオルガノシロキサンが好ましい。

成分a2)は、例えば、米国2005/0143520号明細書に記載されているように、ポリオルガノシロキサン粒子(II)40~95重量部の存在下にビニル系単量体(I)5~60重量部((I)及び(II)合わせて100重量部)を重合することにより好ましく製造されるポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体が好ましい。ビニル系単量体(I)の例としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、パラメチルスチレン及びパラブチルスチレン等の芳香族ビニル系単量体；アクリロニトリル及びメタクリロニトリル等のシアン化ビニル系単量体；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸グリシジル、アクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシブチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸グリシジル、及びメタクリル酸ヒドロキシエチル等の(メタ)アクリル酸エステル系単量体；並びにイタコン酸、(メタ)アクリル酸、フマル酸及びマレイン酸等のカルボキシル基含有ビニル系単量体が挙げられる。ビニル系単量体(a-1)には、必要に応じて1分子当たり重合性不飽和結合を少なくとも2つ含む多官能性単量体を含めてもよい。前記多官能性単量体の例としては、メタクリル酸アリル、シアヌル酸トリアリル、イソシアヌル酸トリアリル、フタル酸ジアリル、ジメタクリル酸エチレングリコール、ジメタクリル酸1,3-ブチレングリコール、及びジビニルベンゼンが挙げられる。ビニル系単量体(I)は単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。ポリオルガノシロキサン粒子(II)は構成成分の乳化重合により製造することが好ましい。前記グラフト共重合には通常のシード乳化重合が適用でき、ポリオルガノシロキサン粒子(II)のラテックス中でビニル系単量体(I)をラジカル重合することにより実施することができる。

ポリオルガノシロキサンを含むこれらのグラフト共重合体は例えばカネカ社からカネエースMR01及びカネエースMR02が市販されている。

成分a2)として適切な他の材料としては、三菱レイヨン製メタブレンS-2001、メタブレンS-2200及びメタブレンSX05が挙げられる。

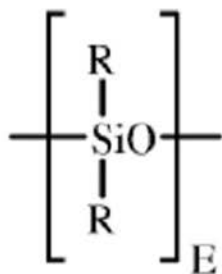
好ましくは、前記熱可塑性組成物はSi含有ゴム1~20重量%、好ましくは2~15重量%、より好ましくは3~10重量%を含有する。本発明の熱可塑性組成物は他の種類のゴム、特にブタジエン系ゴムを実質的に含まないことが好ましい。

【0013】

成分b)：

前記熱可塑性組成物はポリシロキサン-ポリカーボネート共重合体を組成物の主成分としてもよい。熱可塑性樹脂a1)では衝撃強さをSi含有ゴムa2)により改善しているが、ポリシロキサン-ポリカーボネート共重合体では前記共重合体にポリシロキサンプロックを存在させることにより衝撃強さを改善している。ポリシロキサン-ポリカーボネート共重合体の例は例えば本願に援用する米国5380795号公報及びWO09/040772号パンフレットに記載されており、以下の通りである。

前記共重合体のポリシロキサン（別称「ポリジオルガノシロキサン」）ブロックは式（１）：
【化１】



10

(1)

の繰り返しシロキサン単位（別称「ジオルガノシロキサン単位」）を含み、上記式中、Rは各々同一又は異なり、炭素数１～１３の一価の有機基である。例えば、Rは独立してC₁-C₁₃アルキル基、C₁-C₁₃アルコキシ基、C₂-C₁₃アルケニル基、C₂-C₁₃アルケニルオキシ基、C₃-C₆シクロアルキル基、C₃-C₆シクロアルコキシ基、C₆-C₁₄アリール基、C₆-C₁₀アリールオキシ基、C₇-C₁₃アリールアルキル基、C₇-C₁₃アリールアルコキシ基、C₇-C₁₃アルキルアリール基、又はC₇-C₁₃アルキルアリールオキシ基とすることができる。上記基はフッ素、塩素、臭素もしくはヨウ素又はその組合せで全部又は一部がハロゲン化されていてもよい。同一共重合体中で上記R基の組合せを使用することができる。

20

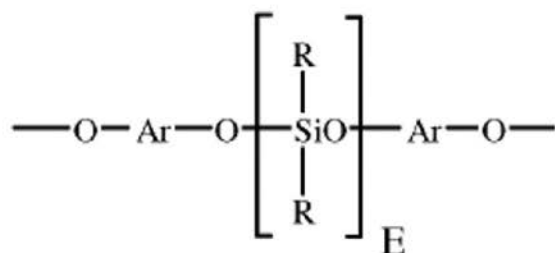
式（１）におけるEの数値は前記熱可塑性組成物中の各成分の種類と相対量、前記組成物の望ましい特性等の因子に応じて広い範囲を取ることができる。一般に、Eは平均値２～１，０００、特定的には２～５００、より特定的には５～１００とすることができる。一実施形態において、Eは平均値１０～７５であり、更に別の実施形態において、Eは平均値２０～６０である。Eの値が小さい場合、例えば４０未満の場合には、Si含有ゴムを併用することが望ましいと思われ、多量に併用することが望ましい場合もある。例えば、前記ポリシロキサン-ポリカーボネート共重合体を含有する組成物は少量の前記熱可塑性樹脂と多量の前記Si含有ゴムを含有することができる。逆に、Eの値が大きい場合、例えば４０を上回る場合には、前記ポリシロキサン-ポリカーボネート共重合体を含有する組成物は多量の前記熱可塑性樹脂と少量の前記Si含有ゴムを含有することが望ましいと思われる。

30

第１の共重合体のEの平均値が第２の共重合体のEの平均値よりも小さくなるように、第１及び第２（又は３種以上）のポリシロキサン-ポリカーボネート共重合体を併用してもよい。

一実施形態において、前記ポリジオルガノシロキサンプロックは式（２）：

【化２】



(2)

40

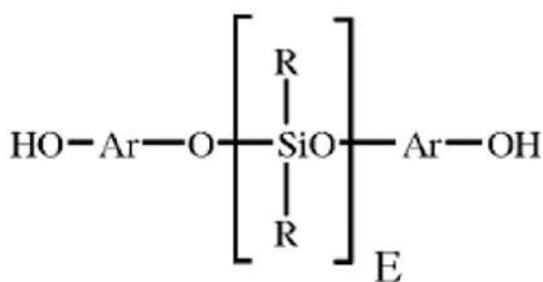
の繰り返し構造単位より構成され、上記式中、Eは上記と同義であり；Rは各々独立して同一でも異なってもよく、上記と同義であり；Arは各々独立して同一でも異なってもよく、置換又は非置換のC₆-C₃₀アリーレン基であり、結合は芳香族部分と直

50

接連結している。式(2)における有用なAr基はC₆-C₃₀ジヒドロキシアリーレン化合物、例えばジヒドロキシアリーレン化合物に由来することができる。上記ジヒドロキシアリーレン化合物の少なくとも1種を含む組合せも使用できる。ジヒドロキシアリーレン化合物の具体例は1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)オクタン、1,1-ビス(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)n-ブタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-1-メチルフェニル)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、ビス(4-ヒドロキシフェニルスルフィド)、及び1,1-ビス(4-ヒドロキシ-t-ブチルフェニル)プロパンである。上記ジヒドロキシ化合物の少なくとも1種を含む組合せも使用できる。

10

式(2)の単位は式(3)：

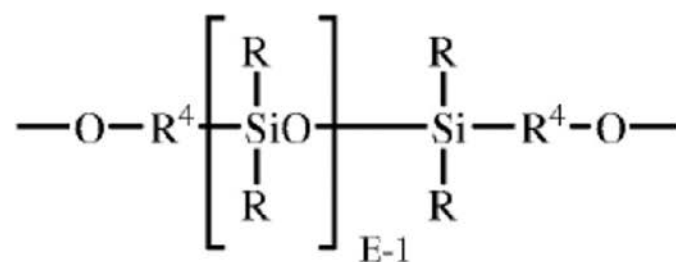


(3)

20

の対応するジヒドロキシ化合物に由来することができ、上記式中、R、Ar、及びEは上記と同義である。式(3)の化合物はジヒドロキシアリーレン化合物を例えばα,ω-ビスアセトキシポリジオルガノシロキサンと相転移条件下で反応させることにより得ることができる。

別の実施形態において、ポリジオルガノシロキサンプロックは式(4)：



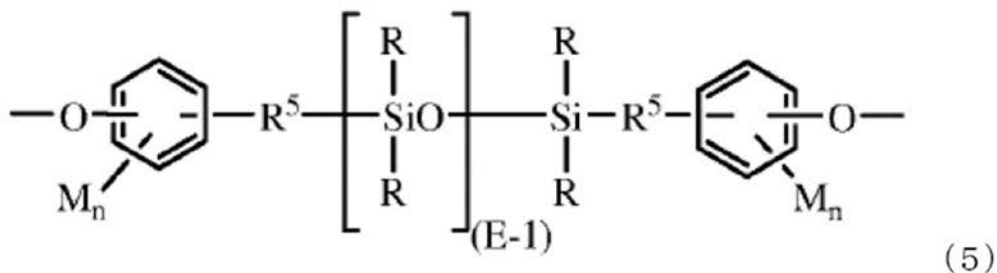
(4)

30

の単位を含み、上記式中、R及びEは上記と同義であり、Rは各々独立してC₁-C₃₀二価のアルキレン基であり、重合ポリシロキサン単位はその対応するジヒドロキシ化合物の反応残基である。特定の一実施形態において、ポリジオルガノシロキサンプロックは式(5)：

40

【化 5】



10

の繰り返し構造単位により構成され、上記式中、R 及び E は上記と同義である。式 (5) における R⁵ は各々独立して C₂ - C₈ 二価の脂肪族基である。式 (5) における M は各々同一でも異なってもよく、ハロゲン、シアノ基、ニトロ基、C₁ - C₈ アルキルチオ基、C₁ - C₈ アルキル基、C₂ - C₈ アルコキシ基、C₂ - C₈ アルケニル基、C₂ - C₈ アルケニルオキシ基、C₃ - C₈ シクロアルキル基、C₃ - C₈ シクロアルコキシ基、C₆ - C₁₀ アリール基、C₆ - C₁₀ アリールオキシ基、C₇ - C₁₂ アリールアルキル基、C₇ - C₁₂ アリールアルコキシ基、C₇ - C₁₂ アルキルアリール基、又は C₇ - C₁₂ アルキルアリールオキシ基とすることができ、n は各々独立して 0、1、2、3、又は 4 である。

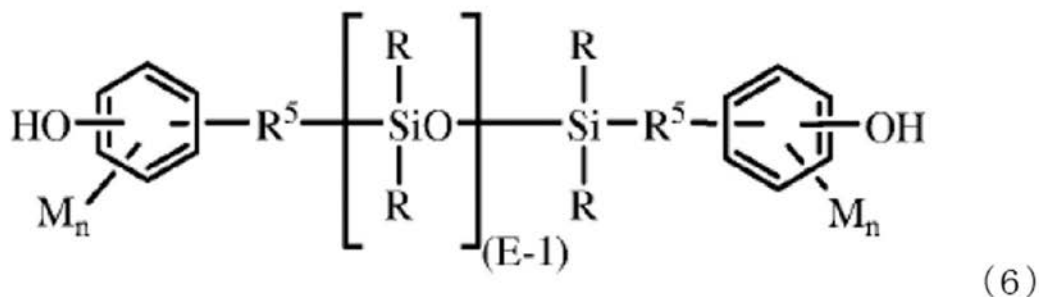
一実施形態において、M はプロモ基もしくはクロロ基、メチル基、エチル基もしくはプロピル基等のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基もしくはプロポキシ基等のアルコキシ基、又はフェニル基、クロロフェニル基もしくはトリル基等のアリール基であり；R⁵ はジメチレン基、トリメチレン基又はテトラメチレン基であり；R は C_i - s アルキル基、トリフルオロプロピル基等のハロアルキル基、シアノアルキル基、又はフェニル基、クロロフェニル基もしくはトリル基等のアリール基である。別の実施形態において、R はメチル基、又はメチル基とトリフルオロプロピル基の混合基、又はメチル基とフェニル基の混合基である。更に別の実施形態において、M はメトキシ基であり、n は 1 であり、R⁵ は C₁ - C₃ 二価の脂肪族基であり、R はメチル基である。

20

式 (5) の単位は対応するジヒドロキシポリジオルガノシロキサン (6) :

【化 6】

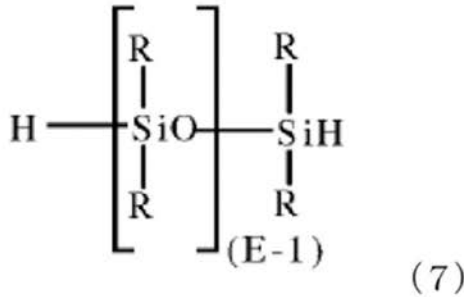
30



に由来することができ、上記式中、R、E、M、R⁵、及び n は上記と同義である。このようなジヒドロキシポリシロキサンは式 (7) :

40

【化 7】



10

(式中、R 及び E は上記と同義である。) の水素化シロキサンと脂肪族不飽和一価のフェノールの白金触媒付加反応を実施することにより製造することができる。有用な脂肪族不飽和一価のフェノールとしては、例えば、オイゲノール、2-アリルフェノール、4-アリル-2-メチルフェノール、4-アリル-2-フェニルフェノール、4-アリル-2-プロモフェノール、4-アリル-2-t-ブトキシフェノール、4-フェニル-2-フェニルフェノール、2-メチル-4-プロピルフェノール、2-アリル-4,6-ジメチルフェノール、2-アリル-4-プロモ-6-メチルフェノール、2-アリル-6-メトキシ-4-メチルフェノール及び2-アリル-4,6-ジメチルフェノールが挙げられる。上記の少なくとも1種を含む混合物も使用できる。

20

【0014】

典型的な一実施形態において、前記ポリシロキサンプロックはポリ(ジメチルシロキサン)(PDMS)ブロックである。

前記ポリシロキサン-ポリカーボネートはカーボネート単位85~99重量%とシロキサン単位1~15重量%を含むことができる。この範囲内で前記ポリシロキサン-ポリカーボネート共重合体はカーボネート単位88重量%、90重量%、92重量%、94重量%、96重量%、又は98重量%と、これに相応してシロキサン単位2重量%、4重量%、6重量%、8重量%、10重量%、又は12重量%を含むことができる。特定の一実施形態において、前記ポリシロキサン-ポリカーボネートはカーボネート単位85~98重量%とシロキサン単位2~15重量%を含む。別の特定の実施形態において、前記ポリシロキサン-ポリカーボネートはカーボネート単位90~98重量%とシロキサン単位2~

30

一実施形態において、前記ポリシロキサン-ポリカーボネートはポリシロキサン単位と、ビスフェノールAに由来するカーボネート単位を含むことができる。架橋スチレン-ジビニルベンゼンカラムを使用して1mg/mlの試料濃度でゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定し、ポリカーボネート標準品を用いて校正した場合に、ポリシロキサン-ポリカーボネートは重量平均分子量2,000~100,000、特定的には5,000~50,000を取り得る。

前記ポリシロキサン-ポリカーボネートは300にて1.2kgの荷重下で測定したメルトポリウムフローレイトを10分当たり1~50cm³(cc/10分)、特定的には2~30cc/10分とすることができる。流動性の異なるポリシロキサン-ポリカーボネートの混合物を使用して所望の総流動性にすることができる。一実施形態において、典型的なポリシロキサン-ポリカーボネートはSabic Innovative Plastics社から商品名LEXAN(R)EXLポリカーボネートとして市販されている。

40

一実施形態において、前記熱可塑性組成物は前記熱可塑性組成物の総重量に対して2重量%以下、特定的には0.1~2重量%、より特定的には0.1~1.5重量%、更に特定的には0.1~1.0重量%の量の式(1)のシロキサン単位を含有する。

Eの値が小さい場合、例えば40未満の場合には、成分(a1)及び(b)の合計に対する成分(b)の重量比を例えば少なくとも50%とすればよく、100%でもよい。例えば、前記組成物は(a1)前記熱可塑性樹脂0~50重量%と、(a2)前記Si含有

50

ゴム 1 ~ 20 重量%と、(b) 前記ポリシロキサン - ポリカーボネート共重合体 50 ~ 99 重量%を含有することができる。

E の値が小さい場合、例えば 40 未満の場合には、成分 (a1) 及び (b) の合計に対する成分 (b) の重量比を好ましくは例えば 50 % 未満とすればよい。例えば、前記組成物は (a1) 前記熱可塑性樹脂 50 ~ 98 重量%と、(a2) 前記 Si 含有ゴム 1 ~ 20 重量%と、(b) 前記ポリシロキサン - ポリカーボネート共重合体 1 ~ 49 重量%を含有することができる。

【0015】

成分 c)

本願において金属 (オキシ) 水酸化物なる用語は金属水酸化物と金属オキシ水酸化物の両方を意味するものとする。

前記金属 (オキシ) 水酸化物は一般式 $M_a(OH)_b$ 又は $M_aO(OH)_b$ により表される化合物であることが好ましく、前記式中、M は Li、Na、K、Mg、Ca、Al、Zn 及び Fe から構成される群から選択され、a は 1 又は 2 であり、b は 1、2 又は 3 である。M は Mg 又は Al が好ましい。Al を主成分とする金属 (オキシ) 水酸化物は温度安定性が高いので、M は Al が最も好ましい。

前記金属 (オキシ) 水酸化物は一般式 $M_aO(OH)_b$ で表される金属オキシ水酸化物が好ましく、前記式中、a は 1 又は 2 であり、b は 1、2 又は 3 である。好ましくは、a は 1 であり、b は 2 である。

前記金属 (オキシ) 水酸化物の具体例としては、 $AlO(OH)$ 、 $Al(OH)_3$ 、 $Mg(OH)_2$ 、 $Mg_2O(OH)_2$ が挙げられる。好ましくは、前記金属オキシ水酸化物は $AlO(OH)$ であり、好ましくは $\gamma-AlO(OH)$ である。

前記金属 (オキシ) 水酸化物は好ましくは BET 表面積が少なくとも 12 であり、より好ましくは少なくとも 15 である。

好ましくは、前記熱可塑性組成物は 1 ~ 20 重量%、好ましくは 2 ~ 15 重量%、より好ましくは 3 ~ 10 重量%の前記金属 (オキシ) 水酸化物を含有する。

本発明の熱可塑性組成物の特に好ましい例としては、成分 a2) としてポリオルガノシロキサンと成分 c) として $AlO(OH)$ をコアに含むコアシェル構造のグラフト共重合体が挙げられる。

【0016】

成分 d) : 難燃剤

本発明の熱可塑性組成物は更に難燃剤を含有していてもよい。難燃性が更に改善される。難燃剤は、公知のものが使用される。難燃剤の適切な例は、所定のアルカリ又はアルカリ土類スルホン酸塩 (例えばパーフルオロブタンスルホン酸カリウム)、スルホンアミド塩、パーフルオロ硼酸塩、ハロゲン化合物、特に臭素化芳香族化合物、並びにリン含有有機化合物、特にリン酸トリフェニル等のリン酸エステル及びリン - 窒素結合を含む有機化合物である。適切なリン含有化合物は例えばドイツ 19828535A 1 号公報 (成分 E)、欧州 0640655A 2 号公報 (成分 D) 及び欧州 0363608A 1 号公報 (成分 C) に記載されている。難燃性化合物としては、レゾルシノールジフェニルホスフェート (RDP)、ビスフェノール A ジフェニルホスフェート (BDP)、トリフェニルホスフェート又はその混合物等のリン系難燃剤を使用することが好ましい。リン系難燃剤は金属水酸化物と併用した場合に難燃性が著しく改善されるので好ましい。

前記熱可塑性組成物は 0 ~ 15 重量%の難燃剤 d) を含有することが好ましい。難燃剤の量の更に適切な範囲は 0.1 ~ 10 重量%又は 1 ~ 5 重量%である。

【0017】

成分 e) : 着色剤 / LDS 添加剤

所定の実施形態において、前記組成物は更に e) 銅クロム酸化物スピネル、銅モリブデン酸化物スピネル及び銅クロムマンガン酸化物スピネル等の銅含有スピネル; 並びにスズアンチモン酸化物、スズビスマス酸化物、スズアルミニウム酸化物及びスズモリブデン酸化物等のスズ含有酸化物から選択される添加剤を含有する。

これらの添加剤は例えば顔料として機能し得る。上記に加えて、又は上記の代わりに、これらの添加剤をレーザーダイレクトストラクチャリング（LDS）添加剤として使用してもよい。

「レーザーダイレクトストラクチャリング添加剤」ないし「LDS添加剤」なる用語は公知であり、例えば、欧州2291290B1号公報、米国2005064711号公報、WO2005/103113号パンフレット及びWO2009/024496号パンフレットで使用されている。レーザーダイレクトストラクチャリング法では、熱可塑性樹脂とレーザーダイレクトストラクチャリング添加剤を含有する熱可塑性組成物を準備し、導電路を形成しようとする前記熱可塑性組成物の領域にレーザー光を照射する。続いて照射領域を選択的に金属化し、導電路を形成する。レーザー光を照射していない領域に金属化は生じない。金属化は例えば銅メッキ法等の標準無電解メッキ法により実施することができる。

10

理論に拘泥するものではないが、レーザーダイレクトストラクチャリング添加剤はレーザー光により活性化されて金属元素粒子を形成することができると考えられる。これらの金属粒子は標準無電解銅メッキ法で銅堆積の核として作用し、導電路形成の基礎となると考えられる。レーザー光はレーザーダイレクトストラクチャリング添加剤には直接吸収されず、他の物質に吸収された後に、吸収されたエネルギーをレーザーダイレクトストラクチャリング添加剤に移動させ、金属元素を遊離させるとも考えられる。

レーザー光は紫外光（波長100～400nm）、可視光（波長400～800nm）、又は赤外光（波長800～25000nm）を利用できる。他の好ましい放射線種はX線、ガンマ線、及び粒子ビーム（電子ビーム、 α 粒子ビーム、及び β 粒子ビーム）である。レーザー光は赤外線が好ましく、波長1064nmがより好ましい。

20

前記添加剤としては、銅クロム酸化物スピネル、銅マンガン酸化物スピネル及び銅モリブデン酸化物スピネル等の銅含有スピネルを利用できる。銅含有スピネルは黒色顔料として機能することができる。銅含有スピネルは更にレーザーダイレクトストラクチャリング（LDS）添加剤として機能することもできる。このため、良好な衝撃強さと良好な難燃性を備え、LDS法に使用可能な組成物が得られる。

【0018】

従って、本発明は、a) a1) 熱可塑性樹脂及びa2) Si含有ゴムと、c) DIN ISO 9277:2010に準じて測定したBET表面積が少なくとも10である金属（オキシ）水酸化物と、e) 銅含有スピネルを含有する熱可塑性組成物を提供する。本発明は更に、b) ポリシロキサン-ポリカーボネート共重合体と、c) DIN ISO 9277:2010に準じて測定したBET表面積が少なくとも10である金属（オキシ）水酸化物と、e) 銅含有スピネルを含有する熱可塑性組成物を提供する。

30

【0019】

前記添加剤としては、スズアンチモン酸化物、スズビスマス酸化物、スズアルミニウム酸化物及びスズモリブデン酸化物等のスズ含有酸化物を利用できる。スズ含有酸化物はほぼ白からライトグレーまでの色であり、ライトグレー等の対応する色を付与するための顔料として機能することができる。スズ含有酸化物は更にレーザーダイレクトストラクチャリング（LDS）添加剤として機能することができる。成分c)を添加せずに成分b)とアンチモンスズ酸化物を併用すると、難燃性と加水分解安定性の低下がより大きくなることが判明した。成分c)を添加すると、難燃性のこの大きな低下が抑制され、その結果、良好な衝撃強さと、良好な難燃性と、良好な加水分解安定性を備え、LDS法に使用可能な組成物が得られる。

40

従って、本発明は、a) a1) 熱可塑性樹脂及びa2) Si含有ゴムと、c) DIN ISO 9277:2010に準じて測定したBET表面積が少なくとも10である金属（オキシ）水酸化物と、e) スズ含有酸化物を含有する熱可塑性組成物を提供する。本発明は更に、b) ポリシロキサン-ポリカーボネート共重合体と、c) DIN ISO 9277:2010に準じて測定したBET表面積が少なくとも10である金属（オキシ）水酸化物と、e) スズ含有酸化物を含有する熱可塑性組成物を提供する。

50

【0020】

前記添加剤 e) は本発明の組成物に良好な機械的強度を付与するように小寸法であることが好ましい。

好ましくは、前記添加剤 e) は粒径 D₉₀ が最大で 10 μm であり、より好ましくは最大で 8 μm である。更に好ましくは、前記金属酸化物は粒径 D₉₀ が最大で 6 μm であり、より好ましくは最大で 4 μm、より好ましくは最大で 2.5 μm である。

好ましくは、前記添加剤 e) は粒径 D₅₀ が最大で 6 μm であり、より好ましくは最大で 5 μm である。更に好ましくは、前記添加剤 e) は粒径 D₅₀ が最大で 3 μm であり、より好ましくは最大で 1 μm である。

粒径は例えばマイクロトラックフルレンジ粒度分析計 (FRA) 又はマルバーンマスターサイザー粒度分析計を使用して光散乱技術により測定することができる。

本発明の組成物中に存在する成分 e) の濃度は組成物全体の重量に対して 0 重量% ~ 25 重量% が好ましく、1 ~ 20 重量% がより好ましく、3 重量% ~ 15 重量% が更に好ましく、5 重量% ~ 10 重量% までが特に好ましい。

【0021】

成分 f) 白色顔料

所定の実施形態において、前記組成物は更に TiO₂、ZnO 及び BaSO₄ から選択される白色顔料を含有する。これにより白色又は淡色の熱可塑性組成物を得ることができる。白色顔料は、組成物の望ましい性質を妨げないような量であれば、望ましい色を付与するために他の色の顔料又は染料を添加できるという点で有利である。熱可塑性組成物に望ましい色を付与するための他の顔料及び染料は当業者に公知であり、市販されている。公知顔料としては、Ferro、The Shepherd Color Company、Heubach、Rockwood Pigments、Tomatec 及び Broll-Buntpigmente 等の業者から市販されている金属酸化物が挙げられる。

耐衝撃性改良剤と TiO₂ を併用すると難燃性の低下がより大きくなることが判明した。このため、難燃性の良好な白色又は淡色組成物を得るのは難燃性の良好な黒色又は暗色組成物を得るよりも難しい。成分 b) を添加すると、難燃性のこの大きな低下が抑制され、その結果、良好な衝撃強さと良好な難燃性を備える所望の色の組成物が得られる。

従って、本発明は、a) a1) 熱可塑性樹脂及び a2) Si 含有ゴムと、c) DIN ISO 9277 : 2010 に準じて測定した BET 表面積が少なくとも 10 である金属 (オキシ) 水酸化物と、f) TiO₂ を含有する熱可塑性組成物を提供する。本発明は更に、b) ポリシロキサン - ポリカーボネート共重合体と、c) DIN ISO 9277 : 2010 に準じて測定した BET 表面積が少なくとも 10 である金属 (オキシ) 水酸化物と、f) TiO₂ を含有する熱可塑性組成物を提供する。本発明は更に、a) a1) 熱可塑性樹脂及び a2) Si 含有ゴムと、c) DIN ISO 9277 : 2010 に準じて測定した BET 表面積が少なくとも 10 である金属 (オキシ) 水酸化物と、e) 銅含有スピネル及びスズ含有酸化物から選択される添加剤と、f) TiO₂ を含有する熱可塑性組成物を提供する。本発明は更に、b) ポリシロキサン - ポリカーボネート共重合体と、c) DIN ISO 9277 : 2010 に準じて測定した BET 表面積が少なくとも 10 である金属 (オキシ) 水酸化物と、e) 銅含有スピネル及びスズ含有酸化物から選択される添加剤と、f) TiO₂ を含有する熱可塑性組成物を提供する。

本発明の組成物中に存在する成分 f) の濃度は組成物全体の重量に対して 0 重量% ~ 25 重量% が好ましく、0.1 ~ 20 重量% がより好ましく、0.5 重量% ~ 10 重量% が更に好ましく、1 重量% ~ 5 重量% までが特に好ましい。

【0022】

その他の添加剤

本発明の熱可塑性組成物は更に組成物の総重量に対して 0 ~ 25 重量% までの 1 種以上の他の添加剤を含有してもよい。これらの添加剤としては、熱又は熱酸化分解安定剤、加水分解安定剤、光、特に紫外線による分解及び / 又は光酸化分解に対する安定剤、滴下防止剤 (例えば PTFE)、加工助剤 (例えば離型剤及び滑剤)、着色剤 (例えば顔料

10

20

30

40

50

及び染料)等の常用添加剤が挙げられる。このような添加剤の適切な例とその一般的な添加量は上記 K u n s t s t o f f H a n d b u c h , 3 / 1 に記載されている。

好ましくは、a) ~ f) の合計は組成物全体の少なくとも90重量%、少なくとも95重量%、少なくとも98重量%又は少なくとも99重量%である。a) ~ f) の合計は組成物全体の100重量%でもよい。

【0023】

好ましい実施形態において、本発明の組成物は、

- a) a 1) 熱可塑性樹脂50 ~ 98重量%と、a 2) S i 含有ゴム1 ~ 20重量%と、
- b) ポリシロキサン - ポリカーボネート共重合体0 ~ 48重量%と、
- c) 金属(オキシ)水酸化物1 ~ 20重量%と、
- d) 難燃剤0 ~ 15重量%と、
- e) 銅含有スピネル及びスズ含有酸化物から選択される添加剤0 ~ 25重量%と、
- f) 白色顔料0 ~ 25重量%を含有する。

10

更に好ましい実施形態において、本発明の組成物は、

- a) a 1) 熱可塑性樹脂0 ~ 49重量%と、a 2) S i 含有ゴム0 ~ 20重量%と、
- b) ポリシロキサン - ポリカーボネート共重合体50 ~ 99重量%と、
- c) 金属(オキシ)水酸化物1 ~ 20重量%と、
- d) 難燃剤0 ~ 15重量%と、
- e) 銅含有スピネル及びスズ含有酸化物から選択される添加剤0 ~ 25重量%と、
- f) 白色顔料0 ~ 25重量%を含有する。

20

更に好ましい実施形態において、本発明の組成物は、

- a) a 1) 熱可塑性樹脂1 ~ 98重量%と、a 2) S i 含有ゴム1 ~ 20重量%と、
- b) ポリシロキサン - ポリカーボネート共重合体1 ~ 97重量%と、
- c) 金属(オキシ)水酸化物1 ~ 20重量%と、
- d) 難燃剤0 ~ 15重量%と、
- e) 銅含有スピネル及びスズ含有酸化物から選択される添加剤0 ~ 25重量%と、
- f) 白色顔料0 ~ 25重量%を含有しており、
- a 1) と b) の合計は組成物全体の50 ~ 99重量%である。

好ましい実施形態において、本発明の組成物は、

- a) a 1) 熱可塑性樹脂50 ~ 97重量%と、a 2) S i 含有ゴム1 ~ 20重量%と、
- b) ポリシロキサン - ポリカーボネート共重合体0 ~ 47重量%と、
- c) 金属(オキシ)水酸化物1 ~ 20重量%と、
- d) 難燃剤0 ~ 15重量%と、
- e) 銅含有スピネル及びスズ含有酸化物から選択される添加剤1 ~ 25重量%と、
- f) 白色顔料0 ~ 25重量%を含有する。

30

【0024】

更に好ましい実施形態において、本発明の組成物は、

- a) a 1) 熱可塑性樹脂0 ~ 48重量%と、a 2) S i 含有ゴム0 ~ 20重量%と、
- b) ポリシロキサン - ポリカーボネート共重合体50 ~ 98重量%と、
- c) 金属(オキシ)水酸化物1 ~ 20重量%と、
- d) 難燃剤0 ~ 15重量%と、
- e) 銅含有スピネル及びスズ含有酸化物から選択される添加剤1 ~ 25重量%と、
- f) 白色顔料0 ~ 25重量%を含有する。

40

更に好ましい実施形態において、本発明の組成物は、

- a) a 1) 熱可塑性樹脂1 ~ 97重量%と、a 2) S i 含有ゴム1 ~ 20重量%と、
- b) ポリシロキサン - ポリカーボネート共重合体1 ~ 96重量%と、
- c) 金属(オキシ)水酸化物1 ~ 20重量%と、
- d) 難燃剤0 ~ 15重量%と、
- e) 銅含有スピネル及びスズ含有酸化物から選択される添加剤1 ~ 25重量%と、
- f) 白色顔料0 ~ 25重量%を含有しており、

50

a 1) と b) の合計は組成物全体の 50 ~ 97 重量%である。

好ましい実施形態において、本発明の組成物は、

- a) a 1) 熱可塑性樹脂 50 ~ 97 重量%と、a 2) Si 含有ゴム 1 ~ 20 重量%と、
- b) ポリシロキサン - ポリカーボネート共重合体 0 ~ 47 重量%と、
- c) 金属 (オキシ) 水酸化物 1 ~ 20 重量%と、
- d) 難燃剤 0 ~ 15 重量%と、
- e) 銅含有スピネル及びスズ含有酸化物から選択される添加剤 0 ~ 25 重量%と、
- f) 白色顔料 1 ~ 25 重量%を含有する。

更に好ましい実施形態において、本発明の組成物は、

- a) a 1) 熱可塑性樹脂 0 ~ 48 重量%と、a 2) Si 含有ゴム 0 ~ 20 重量%と、
- b) ポリシロキサン - ポリカーボネート共重合体 50 ~ 98 重量%と、
- c) 金属 (オキシ) 水酸化物 1 ~ 20 重量%と、
- d) 難燃剤 0 ~ 15 重量%と、
- e) 銅含有スピネル及びスズ含有酸化物から選択される添加剤 0 ~ 25 重量%と、
- f) 白色顔料 1 ~ 25 重量%を含有する。

10

【0025】

更に好ましい実施形態において、本発明の組成物は、

- a) a 1) 熱可塑性樹脂 1 ~ 97 重量%と、a 2) Si 含有ゴム 1 ~ 20 重量%と、
- b) ポリシロキサン - ポリカーボネート共重合体 1 ~ 96 重量%と、
- c) 金属 (オキシ) 水酸化物 1 ~ 20 重量%と、
- d) 難燃剤 0 ~ 15 重量%と、
- e) 銅含有スピネル及びスズ含有酸化物から選択される添加剤 0 ~ 25 重量%と、
- f) 白色顔料 1 ~ 25 重量%を含有しており、

20

a 1) と b) の合計は組成物全体の 50 ~ 97 重量%である。

好ましい実施形態において、本発明の組成物は、

- a) a 1) 熱可塑性樹脂 50 ~ 96 重量%と、a 2) Si 含有ゴム 1 ~ 20 重量%と、
- c) 金属 (オキシ) 水酸化物 1 ~ 20 重量%と、
- d) 難燃剤 0 ~ 15 重量%と、
- e) 銅含有スピネル及びスズ含有酸化物から選択される添加剤 1 ~ 25 重量%と、
- f) 白色顔料 1 ~ 25 重量%を含有する。

30

更に好ましい実施形態において、本発明の組成物は、

- a) a 1) 熱可塑性樹脂 0 ~ 47 重量%と、a 2) Si 含有ゴム 0 ~ 20 重量%と、
- b) ポリシロキサン - ポリカーボネート共重合体 50 ~ 97 重量%と、
- c) 金属 (オキシ) 水酸化物 1 ~ 20 重量%と、
- d) 難燃剤 0 ~ 15 重量%と、
- e) 銅含有スピネル及びスズ含有酸化物から選択される添加剤 1 ~ 25 重量%と、
- f) 白色顔料 1 ~ 25 重量%を含有する。

更に好ましい実施形態において、本発明の組成物は、

- a) a 1) 熱可塑性樹脂 1 ~ 96 重量%と、a 2) Si 含有ゴム 1 ~ 20 重量%と、
- b) ポリシロキサン - ポリカーボネート共重合体 1 ~ 95 重量%と、
- c) 金属 (オキシ) 水酸化物 1 ~ 20 重量%と、
- d) 難燃剤 0 ~ 15 重量%と、
- e) 銅含有スピネル及びスズ含有酸化物から選択される添加剤 1 ~ 25 重量%と、
- f) 白色顔料 1 ~ 25 重量%を含有しており、

40

a 1) と b) の合計は組成物全体の 50 ~ 96 重量%である。

【0026】

当然のことながら、本願の記載は各成分の量が各成分の詳細に関するセクションで好ましいと記載した範囲である上記各種組成物を開示するものである。

【0027】

上記のような成分 a) ~ f) 及びその他の添加剤を単軸又は二軸押出機等の適切な混合

50

装置により混合すればよく、二軸押出機を使用することが好ましい。従って、本発明は更に、成分 a) ~ c) 及びその他の成分を溶融混合することにより、本発明の熱可塑性組成物を製造する方法に関する。

本発明は更に、本発明の熱可塑性組成物を含む成形部品に関する。本発明は特に本発明の組成物の射出成形により製造された成形部品に関する。

成形品の例としては、電気・電子機器部品、OA機器部品、情報端末機器部品、機械部品、家電、車両部品、建材、各種容器、レジャー用品/雑貨、照明器具、計器等が挙げられる。このうち、特に、成形品は電気・電子機器、OA機器、情報端末機器、家電、照明器具等の部品に好適に使用され、特に電気・電子機器部品に好適に使用される。

電気・電子機器の例としては、パソコン、ゲーム機、テレビ等のディスプレイ装置、プリンター、コピー機、スキャナー、ファックス、電子手帳及びPDA、電卓、電子辞書、カメラ、ビデオカメラ、携帯電話、バッテリーパック、記録媒体の駆動装置及び読取装置、マウス、テンキーパッド、CDプレーヤー、MDプレーヤー、ポータブルラジオ/オーディオプレーヤー等が挙げられる。

成形品は任意の公知方法により製造することができる。その例としては、射出成形法、超高速射出成形法、射出圧縮成形法、二色成形法、ガスアシスト成形法等の中空成形法、断熱金型を使用した成形法、急速加熱金型を使用した成形法、発泡成形法（超臨界流体も含む）、インサート成形法、IMC（インモールドコーティング）成形法、押出成形法、シート成形法、熱成形法、回転成形法、積層成形法、プレス成形法等が挙げられる。また、ホットランナー方式を使用した成形法を利用することもできる。

【0028】

本発明は更に、上記のようなLDS添加剤として機能する成分を含有する本発明の組成物から製造された成形部品を含む製品、特に回路基板に関する。一実施形態において、このような回路基板はアンテナを製造するために使用される。

本発明は更に、このような回路基板の製造方法にも関し、前記方法は本発明の熱可塑性組成物を含む成形部品を準備する工程と、導電路を形成しようとする前記部品の領域にレーザー光を照射する工程と、続いて照射領域を金属化する工程を含む。好ましい一実施形態では、レーザー照射を使用して接着促進表面を形成しながら金属核を放出させると同時に部品のアブレーションを実施する。こうすると、堆積された金属導電路に優れた接着強度を簡単に達成できる。レーザーの波長は248nm、308nm、355nm、532nm、1064nm、更には10600nmが有利である。レーザー光により生成された金属核に更に金属を堆積するにはメッキ法を利用することが好ましい。成形部品を少なくとも1種の無電解メッキ浴に浸漬させて成形部品の照射領域に導電路を形成することにより前記金属化を実施することが好ましい。無電解メッキ法の非限定的な例としては、銅メッキ法、金メッキ法、ニッケルメッキ法、銀メッキ法、亜鉛メッキ法及びスズメッキ法が挙げられる。

【0029】

本発明の別の側面はレーザーダイレクトストラクチャリング法で使用するための前記熱可塑性組成物に関する。

本発明は更に、熱可塑性樹脂とSi含有ゴムを含有する熱可塑性組成物における難燃性の改善用として、DIN ISO 9277:2010に準じて測定したBET表面積が少なくとも10である金属（オキシ）水酸化物の使用に関する。

本発明は更に、熱可塑性樹脂とSi含有ゴムを含有する熱可塑性組成物における加水分解安定性の改善用としての金属（オキシ）水酸化物の使用に関する。本発明は更に、熱可塑性樹脂とSi含有ゴムを含有する熱可塑性組成物における加水分解安定性の改善用として、DIN ISO 9277:2010に準じて測定したBET表面積が少なくとも10である金属（オキシ）水酸化物の使用に関する。

【0030】

以上、例示の目的で本発明を詳細に説明したが、当然のことながら、以上の詳細な説明はこの目的に過ぎず、特許請求の範囲に記載する本発明の趣旨と範囲を逸脱しない限り、

当業者が変更を加えることができる。

更に、本発明は本願に記載する構成要素の可能な全組合せにも関し、特許請求の範囲に記載する構成要素の組合せが特に好ましい。特に、本発明は本願に記載する範囲の要素の可能な全組合せに関する。

更に、「含む」なる用語は他の要素の存在を排除しない。但し、当然のことながら、所定の要素を含む製品に関する記載はこれらの要素から構成される製品も開示するものである。同様に、当然のことながら、所定の工程を含む方法に関する記載はこれらの工程から構成される方法も開示するものである。

以下、実施例と比較実験により本発明を更に詳細に説明する。

【実施例】

10

【0031】

比較実験 C E x 1 ~ 1 1 及び実施例 E x 1 ~ E x 5 の組成物を表 1 に示すような成分から製造した。その他、加工及び安定化用添加剤も添加した。これらの添加剤は離型剤 (C o g n i s 製品 L o x i o l P 8 6 1 / 3 . 5) と熱安定剤 (B A S F 製品 I r g a f o s 1 6 8) を含む。

【表 1】

材料	品名	メーカー
ポリカーボネート(PC)	LVN (ISO 1628/4)=47.5~52.5ml/g	MEP
Si 共重合体	カネエース MR-02	カネカ
A100H1	Actilox B60	Nabaltec AG
A100H2	Actilox B60 HS1	Nabaltec AG
A100H3	Actilox 200 SM	Nabaltec AG
A100H4	Actilox 200 HS1	Nabaltec AG
チタンホワイト	Kronos 2233 (二酸化チタン)	Kronos
ピグメントブラック 28	Black 1G (銅クロム酸化物スピネル)	Shepherd
スズグレー	Stanostat CP5C (アンチモンズズ酸化物)	Keeling & Walker
滴下防止剤	Teflon TE3875-N	Dupont
難燃剤	RM65 (パーフルオロブタンスルホン酸カリウム)	Miteni

20

30

【0032】

40

表 2 は使用した金属水酸化物材料の特定の性質を示す。金属水酸化物粒子の B E T は D I N I S O 9 2 7 7 : 2 0 1 0 に準じて測定した。A 1 0 0 H 1 及び A 1 0 0 H 2 と記した金属水酸化物材料は A 1 0 0 H 2 に表面コーティングを付けた以外は同様の材料であり、実施例の組成物の難燃性に影響はなかった。同様に、A 1 0 0 H 3 及び A 1 0 0 H 4 と記した金属水酸化物材料は A 1 0 0 H 4 に表面コーティングを付けた以外は同様の材料であり、実施例の組成物の難燃性に影響はなかった。

粒度分布値 (D 1 0 、 D 5 0 及び D 9 0) はメーカーによる測定値である。メーカーの情報によると、マルバーンマスターサイザー粒度分析計 2 0 0 0 を使用して材料 A 1 0 0 H 1 ~ 4 の粒度分布を測定している。

【表 2】

材料 (メーカー情報)	A100H1	A100H2	A100H3	A100H4
比表面積				
DIN ISO 9277 による BET [m^2/g]	6	6	18	18
代表粒径				
D10% [μm]	0.4	0.4	0.2	0.2
D50% [μm]	0.9	0.9	0.35	0.35
D90% [μm]	1.7	1.7	0.6	0.6
その他				
表面コーティング(メーカー既製型)	無	有	無	有

10

【0033】

表 3 ～ 7 に示す量に従って全試料組成物を調製した。全ての量は重量％で表す。実験の各々において、同方向回転二軸押出機で温度 280 ° にて試料を押出した。押出物を粒状化し、粒状物を集めて温度 110 ° にて 4 時間乾燥後、約 290 ～ 300 の溶融温度を使用して 127 × 12.7 × 1.6 mm の U L 試験バー状に射出成形した。

20

U L 94 試験法に従って難燃性を測定した。

粒状材料をオートクレーブに入れて温度 120 °、相対湿度 100 % 及び圧力 2 バールで 50 時間処理した加水分解暴露試験 (H T) 前後の材料のメルトフローインデックス (M F I) を測定することにより化合物の加水分解安定性を判定した。M F I は溶融温度 300 ° にて 1.2 kg の荷重下で I S O 1133 に準じて測定した。M F I 試験前に、粒状物を真空 - N 2 オープンで 120 ° にて 4 時間乾燥した。

【0034】

実施例 1 ～ 5 及び比較実験 1 ～ 7

表 3 において、C E x 1、C E x 2、C E x 3、E x 1 及び E x 2 は S i ゴム、二酸化チタン及び A T O を含有する P C 組成物における A l O O H の効果を示す。C E x 1 を C E x 2 及び C E x 3 を比較すると、寸法の大きい A l O O H は組成物の難燃性を改善しないことが明らかであり、C E x 1 を E x 1 及び E x 2 を比較すると、寸法の小さい A l O O H は組成物の難燃性を著しく改善することが明らかである。A l O O H グレードの相違が難燃性の相違に実質的に結び付かないことも明らかである。C E x 1 を C E x 2、C E x 3、E x 1 及び E x 2 と比較すると、A l O O H を添加しない組成物の加水分解安定性は A l O O H の添加により著しく改善されることが明らかである。C E x 1 では、加水分解暴露試験後に M F I は 9 倍に増加したが、A l O O H を添加した実験では、M F I の増加は最大で 2.2 であった。

30

【表 3】

試料		CEx1	CEx2	CEx3	Ex1	Ex2
成分	単位					
PC	%	85.35	80.35	80.35	80.35	80.35
Si ゴム	%	5	5	5	5	5
AlOOH1	%		5			
AlOOH2	%			5		
AlOOH3	%				5	
AlOOH4	%					5
チタンホワイト	%	5	5	5	5	5
スズグレー	%	4	4	4	4	4
滴下防止剤	%	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
その他の添加剤	%	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35
合計	%	100	100	100	100	100
FR 性能 1.6mm						
UL94 (48 時間-23°C-50%RH)	—	NC	NC	NC	V-1	V-1
FOT (48 時間-23°C-50%RH)	秒	235	259	350	101	54
UL94 (168 時間-70°C)	—	NC	NC	NC	V-1	V-1
FOT (168 時間-70°C)	秒	276	325	349	88	64
加水分解安定性						
HT 前 MFI (300°C/1.2kg)	dg/分	3.2	1.0	2.6	4.3	3.0
HT 後 MFI (300°C/1.2kg)	dg/分	28.9	2.2	4.0	7.9	5.2

【 0 0 3 5 】

表 4 において、C E x 4、C E x 5、E x 3 及び E x 4 は S i ゴムと二酸化チタンを含有する P C 組成物における A l O O H の効果を示す。C E x 4 を C E x 5 と比較すると、寸法の大きい A l O O H は組成物の難燃性を改善しないことが明らかであり、C E x 4 を E x 3 及び E x 4 と比較すると、寸法の小さい A l O O H は組成物の難燃性を著しく改善することが明らかである。A l O O H グレードの相違が難燃性の相違に実質的に結び付かないことも明らかである。C E x 4 を C E x 5、E x 3 及び E x 4 と比較すると、A l O O H を添加しない組成物の加水分解安定性は A l O O H の添加により著しく改善されることが明らかである。

【表 4】

試料		CEx4	CEx5	Ex3	Ex4
成分	単位				
PC	%	89.35	84.35	84.35	84.35
Si ゴム	%	5	5	5	5
AlOOH1	%		5		
AlOOH3	%			5	
AlOOH4	%				5
チタンホワイト	%	5	5	5	5
滴下防止剤	%	0.3	0.3	0.3	0.3
その他の添加剤	%	0.35	0.35	0.35	0.35
合計	%	100	100	100	100
FR 性能 1.6mm					
UL94 (48 時間-23°C-50%RH)	—	NC	NC	V-1	V-1
FOT (48 時間-23°C-50%RH)	秒	318	267	60	50
UL94 (168 時間-70°C)	—	NC	NC	V-1	V-1
FOT (168 時間-70°C)	秒	207	224	52	27
加水分解安定性					
HT 前 MFI (300°C/1.2kg)	dg/分	3.8	2.9	4.4	2.8
HT 後 MFI (300°C/1.2kg)	dg/分	12.5	4.9	7.2	5.2

【 0 0 3 6 】

表 5 において、C E x 6、C E x 7 及び E x 5 は S i ゴムと A T O を含有する P C 組成物における A l O O H の効果を示す。C E x 6 を C E x 7 と比較すると、寸法の大きい A l O O H は組成物の難燃性を改善しないことが明らかであり、C E x 6 を E x 5 と比較すると、寸法の小さい A l O O H は組成物の難燃性を著しく改善することが明らかである。

【表 5】

試料		CEx6	CEx7	Ex5
成分	単位			
PC	%	90.35	85.35	85.35
Si ゴム	%	5	5	5
AlOOH1	%		5	
AlOOH4	%			5
スズグレー	%	4	4	4
滴下防止剤	%	0.3	0.3	0.3
その他の添加剤	%	0.35	0.35	0.35
合計	%	100	100	100
FR 性能 1.6mm				
UL94 (48 時間-23°C-50%RH)	—	NC	NC	V-1
FOT (48 時間-23°C-50%RH)	秒	184	228	70

10

20

【 0 0 3 7 】

表 6 において、C E x 8 及び E x 6 は S i ゴムと C u C r ₂ O ₄ を含有する P C 組成物における A l O O H の効果を示す。C E x 8 を E x 6 と比較すると、寸法の小さい A l O O H は組成物の難燃性を著しく改善することが明らかである。

【表 6】

試料		CEx8	Ex6
成分	単位		
PC	%	86.35	81.35
Si ゴム	%	5	5
AlOOH4	%		5
ピグメントブラック 28	%	8	8
滴下防止剤	%	0.3	0.3
その他の添加剤	%	0.35	0.35
合計	%	100	100
FR 性能 1.6mm			
UL94 (48 時間-23°C-50%RH)	—	NC	V-1
FOT (48 時間-23°C-50%RH)	秒	165	53

10

20

表 3 ～ 6 から、他の添加剤に関係なく、S i 含有ゴムを含有する P C 組成物における A l O O H の効果は明白である。

【 0 0 3 8 】

表 7 は S i 含有ゴムを含有しない P C 組成物における小寸法の A l O O H の効果を示す。C E x 9 を C E x 1 0 と比較すると、S i 含有ゴムの存在下では難燃性を改善する小寸法の A l O O H が組成物の難燃性を改善していないことが明らかである。S i 含有ゴムと A l O O H の併用の相乗効果が裏付けられる。C E x 1 1 を C E x 1 2 と比較すると、A l O O H 単独では難燃性が低下する場合もあることが明らかである。

30

【表 7】

試料		CEx9	CEx10	CEx11	CEx12
成分	単位				
PC	%	99.53	94.53	99.45	94.45
Al00H4	%		5		5
難燃剤	%	0.12	0.12		
滴下防止剤	%			0.2	0.2
その他の添加剤	%	0.35	0.35	0.35	0.35
合計	%	100	100	100	100
FR 性能 1.6mm					
UL94 (48 時間-23°C-50%RH)	－	V-2	V-2	V-0	V-2
FOT (48 時間-23°C-50%RH)	秒	65	45	26	43
UL94 (168 時間-70°C)	－	V-2	V-2	V-0	V-2
FOT (168 時間-70°C)	秒	42	52	21	79

10

20

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2013/076576

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C08G77/448 C08K3/20 C08G64/04 C08G64/18
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G C08K

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.
T	WO 2013/067678 A1 (LANXESS DEUTSCHLAND GMBH [DE]; HOCH MARTIN [CN]; HAN TAO [CN]; ROOS AN) 16 May 2013 (2013-05-16) page 10, paragraph 3 - page 11, paragraph 4	
X	DE 10 2006 012990 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]) 27 September 2007 (2007-09-27) paragraphs [0010], [0026] paragraph [0103] - paragraph [0108]; claims; examples	1-15
X	DE 198 28 536 A1 (BAYER AG [DE]) 30 December 1999 (1999-12-30) boehmite = AlOOH, page 10: explication of UL94 classifications V-0, V-1, V-2, N.B.; page 10, line 24 - line 33; claims 1, 14	1-15
-/--		

☒ 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

12 May 2014

Date of mailing of the international search report

30/05/2014

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

Kolitz, Roderich

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2013/076576

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2012/083558 A1 (BAYER ANDREAS [CH] ET AL) 5 April 2012 (2012-04-05) actilox 400 SM (boehmite); paragraph [0167] - paragraph [0184]; claims; tables 1,2 -----	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2013/076576

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2013067678 A1	16-05-2013	WO 2013067678 A1 WO 2013068420 A1	16-05-2013 16-05-2013
DE 102006012990 A1	27-09-2007	AT 473853 T AT 474017 T BR P10709054 A2 BR P10709066 A2 CA 2646708 A1 CA 2646719 A1 CN 101405127 A CN 101405344 A DE 102006012990 A1 EP 1998951 A1 EP 1999210 A1 ES 2347374 T3 ES 2347375 T3 JP 5100743 B2 JP 2009530138 A JP 2009530455 A KR 20080104326 A KR 20080104328 A RU 2008141446 A RU 2008141447 A TW 200804505 A TW 200804506 A US 2007225412 A1 US 2007225413 A1 WO 2007107252 A1 WO 2007107253 A1	15-07-2010 15-07-2010 28-06-2011 21-06-2011 27-09-2007 27-09-2007 08-04-2009 08-04-2009 27-09-2007 10-12-2008 10-12-2008 28-10-2010 28-10-2010 19-12-2012 27-08-2009 27-08-2009 02-12-2008 02-12-2008 27-04-2010 27-04-2010 16-01-2008 16-01-2008 27-09-2007 27-09-2007 27-09-2007 27-09-2007
DE 19828536 A1	30-12-1999	AR 016994 A1 AU 4771799 A BR 9911576 A CA 2335948 A1 CN 1307611 A DE 19828536 A1 DK 1095100 T3 EP 1095100 A1 ES 2203154 T3 JP 4263360 B2 JP 2002519461 A WO 0000541 A1	01-08-2001 17-01-2000 20-03-2001 06-01-2000 08-08-2001 30-12-1999 22-12-2003 02-05-2001 01-04-2004 13-05-2009 02-07-2002 06-01-2000
US 2012083558 A1	05-04-2012	CN 102459444 A EP 2438113 A1 JP 2012528904 A KR 20130069279 A TW 201120140 A US 2012083558 A1 WO 2010139369 A1	16-05-2012 11-04-2012 15-11-2012 26-06-2013 16-06-2011 05-04-2012 09-12-2010

フロントページの続き

(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, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, 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, IR, IS, JP, KE, KG, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

Fターム(参考) 4J002 BN212 BN222 CG001 CG011 CG021 CL011 CL031 CL051 DE076 DE098
DE146 DE188 DK007 EB137 EV257 EV277 EW047 EW157 FD098 FD137