

(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2017-502143

(P2017-502143A)

(43) 公表日 平成29年1月19日 (2017.1.19)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
C08K 3/20 (2006.01)	C08K 3/20	4 J 0 0 2
C08G 18/73 (2006.01)	C08G 18/73	4 J 0 3 4
C08L 19/00 (2006.01)	C08L 19/00	5 G 3 0 3
C08K 5/52 (2006.01)	C08K 5/52	5 G 3 0 5
H01B 3/30 (2006.01)	H01B 3/30	B 5 G 3 1 5
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 27 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2016-541594 (P2016-541594)
 (86) (22) 出願日 平成26年12月3日 (2014.12.3)
 (85) 翻訳文提出日 平成28年8月19日 (2016.8.19)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2014/076338
 (87) 国際公開番号 W02015/090953
 (87) 国際公開日 平成27年6月25日 (2015.6.25)
 (31) 優先権主張番号 13199092.1
 (32) 優先日 平成25年12月20日 (2013.12.20)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(71) 出願人 508020155
 ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア
 BASF SE
 ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン (番地なし)
 D-67056 Ludwigshafen, Germany
 (74) 代理人 100100354
 弁理士 江藤 聡明
 (72) 発明者 ヘンツェ, オリファー シュテッフェン
 ドイツ, 49448 レムフェルデ, ホル
 ストマンリング 34

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 難燃の熱可塑性ポリウレタン

(57) 【要約】

本発明は、脂肪族ジイソシアネートをベースとする少なくとも1種の熱可塑性ポリウレタンTPU-1、少なくとも1種の金属水酸化物及び少なくとも1種の含リン難燃剤を含む組成物、特に芳香族ジイソシアネートをベースとする少なくとも1種の熱可塑性ポリウレタンTPU-2をさらに含む組成物に関する。さらに、本発明は、ケーブルシースの製造に該組成物を使用する方法に関する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

脂肪族ジイソシアネートをベースとする少なくとも 1 種の熱可塑性ポリウレタン TPU-1、少なくとも 1 種の金属水酸化物及び少なくとも 1 種の含リン難燃剤を含む組成物。

【請求項 2】

前記組成物が、芳香族ジイソシアネートをベースとする少なくとも 1 種の熱可塑性ポリウレタン TPU-2 をさらに含む、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】

前記組成物中の前記熱可塑性ポリウレタン TPU-2 の割合が、全体組成物に基づいて 0.1%~65% の範囲である、請求項 2 に記載の組成物。

10

【請求項 4】

前記熱可塑性ポリウレタン TPU-1 が、DIN ISO 7619-1 に従って測定された 85A~65D の範囲のショア硬度を有する、請求項 2 又は 3 に記載の組成物。

【請求項 5】

前記熱可塑性ポリウレタン TPU-1 が、ヘキサメチレンジイソシアネート及びジ（イソシアナートシクロヘキシル）メタンからなる群から選択された脂肪族ジイソシアネートの少なくとも 1 種をベースとする、請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 6】

前記熱可塑性ポリウレタン TPU-1 が、100000Da~400000Da の範囲の分子量を有する、請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の組成物。

20

【請求項 7】

前記熱可塑性ポリウレタン TPU-2 がジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）をベースとする、請求項 2 から 6 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 8】

前記熱可塑性ポリウレタン TPU-2 が、DIN ISO 7619-1 に従って測定された 80A~95A の範囲のショア硬度を有する、請求項 2 から 7 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 9】

前記可塑性ポリウレタン TPU-2 が、50000Da~150000Da の範囲の分子量を有する、請求項 1 から 8 のいずれか一項に記載の組成物。

30

【請求項 10】

前記金属水酸化物が、水酸化アルミニウム、酸化水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム及びこれらの水酸化物の 2 種以上の混合物からなる群から選択される、請求項 1 から 9 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 11】

前記金属水酸化物が水酸化アルミニウムである、請求項 1 から 10 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 12】

前記金属水酸化物がシェルにより少なくとも部分的に囲まれる、請求項 1 から 11 のいずれか一項に記載の組成物。

40

【請求項 13】

前記含リン難燃剤が、リン酸の誘導体、ホスホン酸の誘導体、ホスフィン酸の誘導体及びこれらの誘導体の 2 種以上の混合物からなる群から選択される、請求項 1 から 12 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 14】

前記含リン難燃剤が、レゾルシノールビス（リン酸ジフェニル）（RDP）、ビスフェノール A ビス（リン酸ジフェニル）（BDP）、及びリン酸ジフェニルクレシル（DPK）からなる群から選択される、請求項 1 から 13 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 15】

前記組成物中の前記熱可塑性ポリウレタン TPU-1 の割合が、全体組成物に基づいて

50

5 %～35 %の範囲である、請求項1から14のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項16】

前記組成物中の前記熱可塑性ポリウレタンTPU-2の割合が、全体組成物に基づいて15 %～65 %の範囲である、請求項2から15のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項17】

前記組成物中の前記金属水酸化物の割合が、全体組成物に基づいて25 %～65 %の範囲である、請求項1から16のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項18】

前記含リン難燃剤の割合が、全体組成物に基づいて2 %～20 %の範囲である、請求項1から17のいずれか一項に記載の組成物。

10

【請求項19】

請求項1から18のいずれか一項に記載の組成物をケーブルシースの製造に使用する方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、脂肪族ジイソシアネートをベースとする少なくとも1種の熱可塑性ポリウレタンTPU-1、少なくとも1種の金属水酸化物及び少なくとも1種の含リン難燃剤を含む組成物、特に芳香族ジイソシアネートをベースとする少なくとも1種の熱可塑性ポリウレタンTPU-2をさらに含む組成物に関する。さらに、本発明は、ケーブルシースの製造に該組成物を使用する方法に関する。

20

【背景技術】

【0002】

PVCから製造されたケーブルは、燃焼で有毒ガスを放出するという欠点を有する。従って、低い排煙(smoke gas)濃度及び低い排煙毒性を有し、優れた機械的特性、耐摩耗性及び柔軟性を有し、熱可塑性ポリウレタンをベースとする製品が開発されている。可燃性性能が不十分である理由で、様々な難燃剤を含む熱可塑性ポリウレタンをベースとする組成物が開発されている。

【0003】

これらの場合、ハロゲン化難燃剤も無ハロゲン難燃剤も熱可塑性ポリウレタン(TPU s)に添加することが可能である。一般的には、無ハロゲン難燃剤を含む熱可塑性ポリウレタンは、燃焼される場合、より少ない毒性及びより少ない腐食性排煙を放出するという利点を有する。無ハロゲンの難燃性TPUsは、例えばEP 0 617 079 A2、WO 2 006/121549 A1又はWO 03/066723 A2に記載されている。

30

【0004】

また、無ハロゲンの形態で難燃の熱可塑性ポリウレタンを提供するために、金属水酸化物を単独で又は含リン難燃剤及び／又は層状ケイ酸塩(sheet silicates)と組み合わせて使用することが可能である。

【0005】

EP 1 167 429 A1は、ケーブルシース用の難燃性熱可塑性ポリウレタンに関する。該組成物は、ポリウレタン、好ましくはポリエーテルをベースとするポリウレタン、水酸化アルミニウム又は水酸化マグネシウム、及びリン酸エステルを含む。また、US 2 013/0059955 A1には、リン酸塩をベースとする難燃剤を含む無ハロゲンのTPU組成物が開示されている。

40

【0006】

DE 1 03 43 121 A1には、金属水酸化物、特に水酸化アルミニウム及び／又は水酸化マグネシウムを含む難燃性熱可塑性ポリウレタンが開示されている。該熱可塑性ポリウレタンはそれらの分子量を特徴としている。さらに、該組成物がリン酸塩又はホスホン酸塩を含むことが可能である。熱可塑性ポリウレタンを合成するための出発物質について、公開されたイソシアネート反応性の化合物は、ポリエステルオール及びポリエーテ

50

ルオール、並びに、ポリカーボネートジオールであり、好ましくはポリエーテルポリオールである。ポリカーボネートジオールの実施例は記載されていない。また、DE 103 43 121 A1によれば、1種のポリオールでなく、異なるポリオールの混合物を使用することも可能である。さらに、充填剤の高いレベル、換言すれば、熱可塑性ポリウレタンの機械的特性の悪化をもたらす金属水酸化物及び他の固体組成物の高い割合が開示されている。

【0007】

燃焼試験に所要の充填剤の高いレベルの結果としてよく発生する困難性を低下させ、所要の機械的特性、排煙濃度及び排煙毒性を実現するために、さらなる添加剤がよく添加される。

10

【0008】

例えば、WO 2011/072458 A1には、熱可塑性ポリウレタン、約5質量%～約50質量%のオレフィンブロックコポリマー（OBC）及び約30質量%～約70質量%の難燃剤を含む柔軟な無ハロゲンの難燃性組成物が開示されている。これらの系は単相性又は二相性であることが可能である。

【0009】

US 2013/0081853 A1は、TPUポリマー、ポリオレフィン、リンをベースとする難燃剤及び他の添加剤を含む組成物、好ましくは無ハロゲンの難燃性組成物に関する。US 2013/0081853 A1によれば、該組成物は良好な機械的特性を有する。

20

【0010】

US 4,381,364には、ハロゲン化ポリビニル樹脂及びジエノーニトリル共重合体ゴムを有する熱可塑性ポリウレタンの混合物を含む熱可塑性組成物が開示されている。同様に、ケーブルシースとしての使用方法も開示されている。

【0011】

また、US 2012/0202061 A1には、熱可塑性ポリウレタン、水和金属及びリンをベースとする難燃剤を含む難燃組成物が開示されている。該組成物は、良好な難燃特性及び高い絶縁抵抗を特徴とする。

【0012】

しかしながら、先行技術から知られた組成物は、十分な機械的特性を示さなく、又は、ただ不十分な燃焼特性、例えば排煙濃度を有する。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0013】

【特許文献1】EP 0 617 079 A2

【特許文献2】WO 2006/121549 A1

【特許文献3】WO 03/066723 A2

【特許文献4】EP 1 167 429 A1

【特許文献5】US 2013/0059955 A1

【特許文献6】DE 103 43 121 A1

40

【特許文献7】WO 2011/072458 A1

【特許文献8】US 2013/0081853 A1

【特許文献9】US 4,381,364

【特許文献10】US 2012/0202061 A1

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0014】

したがって、先行技術から続き、本発明の目的は、優れた機械的特性を有し、優れた難燃性を示し、同時に優れた機械的及び化学的安定性を有する難燃の熱可塑性ポリウレタンを提供することである。

50

【課題を解決するための手段】

【0015】

本発明により、この目的は、脂肪族ジイソシアネートをベースとする少なくとも1種の熱可塑性ポリウレタンTPU-1、少なくとも1種の金属水酸化物及び少なくとも1種の含リン難燃剤を含む組成物により実現される。

【発明を実施するための形態】

【0016】

本発明の組成物は、脂肪族ジイソシアネートをベースとする少なくとも1種の熱可塑性ポリウレタン、少なくとも1種の金属水酸化物及び少なくとも1種の含リン難燃剤を含む。驚いたことに、先行技術から知られた組成物と比較して、本発明の組成物が向上された特性を有することは発現された。特に、本発明の組成物は、排煙濃度に関する優れた特性、及び優れた機械的特性を有する。機械的特性の測定の一例は、老化する前に本発明の組成物から製造された成形品の引張強度又は破断点伸びである。引張強度はDIN 53504に従って測定される。

10

【0017】

好ましくは、本発明の組成物は、TPU-1だけでなく、芳香族ジイソシアネートをベースとするTPU-2も更に含む。好ましくは、本発明の組成物は、全体組成物に基づいて、0.1～65%の範囲の量のTPU-2を含む。

【0018】

したがって、他の実施態様において、本発明は、上記の組成物に関し、ここでは、前記組成物中の前記熱可塑性ポリウレタンTPU-2の割合が、全体組成物に基づいて、0.1～65%の範囲である。

20

【0019】

本発明により、本発明の組成物中のTPU-1の量及びTPU-2の量は広い範囲内で変化してもよい。例えば、本発明の組成物中のTPU-1の割合は、全体組成物に基づいて、5～35%の範囲である。本発明の組成物中のTPU-2の割合は、全体組成物に基づいて、15～65%の範囲である。

【0020】

好ましくは、本発明の組成物は、いずれの場合にも全体組成物に基づいて、15質量%～35質量%の範囲、好ましくは10質量%～25質量%の範囲、さらに好ましくは12質量%～20質量%の範囲、特に好ましくは14質量%～18質量%の範囲の量の少なくとも1種の熱可塑性ポリウレタンTPU-1を含む。

30

【0021】

好ましくは、本発明の組成物は、いずれの場合にも全体組成物に基づいて、15質量%～65質量%の範囲、好ましくは18質量%～55質量%の範囲、さらに好ましくは20質量%～45質量%の範囲、特に好ましくは25質量%～35質量%の範囲の量の少なくとも1種の熱可塑性ポリウレタンTPU-2を含む。

【0022】

したがって、他の実施態様において、本発明は、上記の組成物に関し、ここでは、前記組成物中の前記熱可塑性ポリウレタンTPU-1の割合が、全体組成物に基づいて、5%～35%の範囲である。

40

【0023】

したがって、他の実施態様において、本発明は、上記の組成物に関し、ここでは、前記組成物中の前記熱可塑性ポリウレタンTPU-2の割合が、全体組成物に基づいて、15%～65%の範囲である。

【0024】

少なくとも1種の可塑性ポリウレタンTPU-1、少なくとも1種の金属水酸化物及び少なくとも1種の含リン難燃剤だけでなく、本発明の組成物がさらなる添加剤を含んでもよい。

【0025】

50

熱可塑性ポリウレタン

一般的には、熱可塑性ポリウレタンは公知である。典型的には、熱可塑性ポリウレタンは、任意に少なくとも1種の(d)触媒及び／又は(e)通例の補助剤及び／又は添加剤の存在下で、成分(a)イソシアネート、(b)イソシアネート反応性化合物、及び任意に(c)鎖延長剤の反応により製造される。成分(a)イソシアネート、(b)イソシアネート反応性化合物、及び任意に(c)鎖延長剤は、単独で又は共同で構成成分とも称される。

【0026】

本発明の組成物は、脂肪族ジイソシアネートをベースとする少なくとも1種の熱可塑性ポリウレタンTPU-1を含む。好ましくは、本発明の組成物は、脂肪族ジイソシアネートをベースとする少なくとも1種の熱可塑性ポリウレタンTPU-2をさらに含む。よって、TPU-1は、成分(a)としての脂肪族イソシアネートを用いて製造され、TPU-2は芳香族イソシアネートを用いて製造される。

10

【0027】

特に本発明の組成物中のTPU-1の高い割合によって、低い排煙濃度を実現する可能性が見出された。TPU-1もTPU-2も含む好ましい組成物において、排煙濃度及び燃焼特性だけでなく、さらに機械的特性も最適化された。

【0028】

好ましくは、TPU-1の製造に使用された有機イソシアネート(a)は、脂肪族又は脂環式イソシアネートであり、より好ましくはトリ-、テトラ-、ペンタ-、ヘキサ-、ヘプタ-及び／又はオクタメチレンジイソシアネート、2-メチルペンタメチレン1,5-ジイソシアネート、2-エチルブチレン1,4-ジイソシアネート、ペンタメチレン1,5-ジイソシアネート、ブチレン1,4-ジイソシアネート、1-イソシアナート-3,3,5-トリメチル-5-イソシアナートメチルシクロヘキサン(イソホロンジイソシアネート、IPDI)、1,4-及び／又は1,3-ビス(イソシアナートメチル)シクロヘキサン(HXDI)、シクロヘキサン1,4-ジイソシアネート、1-メチルシクロヘキサン2,4-及び／又は2,6-ジイソシアネート、及び／又はジシクロヘキシルメタン4,4'-、2,4'-及び2,2'-ジイソシアネートである。

20

【0029】

したがって、他の実施態様において、本発明は、上記の組成物に関し、ここでは、前記熱可塑性ポリウレタンTPU-1が、ヘキサメチレンジイソシアネート及びジ(イソシアナートシクロヘキシル)メタンからなる群から選択された脂肪族ジイソシアネートの少なくとも1種をベースとする。

30

【0030】

好ましくは、TPU-2の製造に使用された有機イソシアネート(a)は、脂肪族及び／又は芳香族イソシアネートであり、より好ましくはジフェニルメタン2,2'-、2,4'-及び／又は4,4'-ジイソシアネート(MDI)、ナフチレン1,5-ジイソシアネート(NDI)、トリレン2,4-及び／又は2,6-ジイソシアネート(TDI)、ジフェニルメタンジイソシアネート、3,3'-ジメチルジフェニルジイソシアネート、1,2-ジフェニルエタンジイソシアネート及び／又はフェレンジイソシアネートである。特に好ましくは、4,4'-MDIの使用である。

40

【0031】

したがって、他の実施態様において、本発明は、上記の組成物に関し、ここでは、前記熱可塑性ポリウレタンTPU-2がジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)をベースとする。

【0032】

本発明により、イソシアネートに対して反応性であり使用された化合物(b)は、原則としてイソシアネートに対して反応性の官能基を有する任意の化合物であってもよく、当業者に公知である。イソシアネート反応性化合物(b)として、好ましくはTPU-1及びTPU-2にポリカーボネートジオール又はポリテトラヒドロフランポリオールを使用

50

することである。好適なポリテトラヒドロフランポリオールは、例えば、500～5000、好ましくは500～2000、より好ましくは800～1200の範囲の分子量を有する。

【0033】

本発明により、好ましくは、少なくとも1種のポリカーボネートジオール、好ましくは脂肪族ポリカーボネートジオールの使用である。好適なポリカーボネートジオールは、例えば、アルカンジオールをベースとするポリカーボネートジオールである。好適なポリカーボネートジオールは、完全に二官能価OH-官能性のポリカーボネートジオール、好ましくは完全に二官能価OH-官能性の脂肪族ポリカーボネートジオールである。好適なポリカーボネートジオールは、例えば、ブタンジオール、ペンタンジオール又はヘキサジオール、特にブタン-1, 4-ジオール、ペンタン-1, 5-ジオール、ヘキサン-1, 6-ジオール、3-メチルペンタン-1, 5-ジオール、又はそれらの混合物をベースとする。この明細書において、好ましくは、ブタンジオール及びヘキサジオールをベースとするポリカーボネートジオール、ペンタンジオール及びヘキサジオールをベースとするポリカーボネートジオール、ヘキサジオールをベースとするポリカーボネートジオール、並びに、これらのポリカーボネートジオールの2種以上の混合物を使用することである。

【0034】

好ましくは、使用されたポリカーボネートジオールは、GPCにより測定された500～4000の範囲、好ましくはGPCにより測定された650～3500の範囲、より好ましくはGPCにより測定された800～3000の範囲の数平均分子量Mnを有する。

【0035】

また、他の実施態様において、本発明は上記の組成物にも関し、ここでは、前記少なくとも1種のポリカーボネートジオールが、ブタンジオール及びヘキサジオールをベースとするポリカーボネートジオール、ペンタンジオール及びヘキサジオールをベースとするポリカーボネートジオール、ヘキサジオールをベースとするポリカーボネートジオール、並びに、これらのポリカーボネートジオールの2種以上の混合物からなる群から選択され、前記ポリカーボネートジオールがGPCにより測定された500～4000の範囲の数平均分子量Mnを有する。

【0036】

より好ましくは、ペンタン-1, 5-ジオール及びヘキサン-1, 6-ジオールをベースとし、好ましくは2000 g/molの分子量Mnを有するコポリカーボネートジオールである。

【0037】

好ましくは、使用された鎖延長剤(c)は、0.05 kg/mol～0.499 kg/molの分子量を有する脂肪族、芳香脂肪族、芳香族及び／又は脂環式化合物、好ましくは二官能価化合物(例えば、アルキレンラジカルに2個～10個の炭素原子を有するジアミン及び／又はアルカンジオール)、3個～8個の炭素原子を有するジ-、トリ-、テトラ-、ペンタ-、ヘキサ-、ヘプタ-、オクタ-、ノナ-及び／又はデカアルキレングリコール、特に1, 2-エチレングリコール、プロパン-1, 3-ジオール、ブタン-1, 4-ジオール、ヘキサン-1, 6-ジオール、好ましくは対応するオリゴ-及び／又はポリプロピレングリコールであってもよく、ここでは、鎖延長剤の混合物を使用することも可能である。化合物(c)は、第1級ヒドロキシル基しかを有しないことが好ましく、最も好ましくはブタン-1, 4-ジオールである。

【0038】

好ましい実施態様において、ジイソシアネート(a)のNCO基と、イソシアネート反応性を有する化合物(b)のヒドロキシル基と、鎖延長剤(c)との反応を特に促進する触媒(d)は、3級アミン、特にトリエチルアミン、ジメチルシクロヘキシルアミン、N-メチルモルホリン、N, N'-ジメチルピペラジン、2-(ジメチルアミノエトキシ)エタノール、ジアザビスシクロ[2.2.2]オクタンである。もう1つの好ましい実施態

様において、これらは、有機金属化合物、例えばチタン酸エステル、鉄化合物、好ましくは鉄（I I I）アセチルアセトネート、スズ化合物、好ましくはスズ二酢酸、スズジオクトエート、スズジラウレート又は脂肪族カルボン酸のジアルキルスズ塩、好ましくは二酢酸ジブチルスズ、ジブチルスズジラウレート、又は好ましくは2又は3、特に3の酸化状態で存在しているビスマス塩である。好ましくはカルボン酸である。好ましくは、使用されるカルボン酸は、6個～14個の炭素原子、より好ましくは8個～12個の炭素原子を有するカルボン酸である。好適なビスマス塩の例は、ネオデカン酸ビスマス（I I I）、2-エチルヘキサン酸ビスマス及びオクタン酸ビスマスである。

【0039】

好ましくは、触媒（d）は、イソシアネート反応性化合物（b）の100質量部に対して、0.0001質量部～0.1質量部の量で使用される。好ましくは、スズ触媒、特にスズジオクトエートである。

【0040】

また、触媒（d）だけでなく、通例の補助剤（e）も構成成分（a）～（c）に添加することが可能である。例としては、表面活性物質、充填剤、難燃剤、核形成剤、酸化安定剤、潤滑剤及び離型剤、染料及び顔料、及び加水分解、光、熱又は変色などに対しての任意の安定剤、有機及び／又は無機の充填剤、強化剤、並びに、可塑剤を含む。好適な補助剤及び添加剤は、例えば、Kunststoffhandbuch [プラスチック添加剤ハンドブック]，第7章，Vieweg and Hochtlen出版，Carl Hanser Verlag，Munich，1966（103～113頁）に見出される。

【0041】

熱可塑性ポリウレタンの好適な製造方法は、例えば、EP 0922552 A1、DE 10103424 A1又はWO 2006/072461 A1に記載されている。典型的には、この製造は、ベルトシステム又は反応押出機で行われるが、実験室規模、例えば手動キャスティング法でも行われる。成分の物理的特性により、それらは互いに直接に混合され、又は、個々成分は予混合され又は予反応されてプレポリマーを提供し、ただその後、重付加を受ける。他の実施態様において、まず、熱可塑性ポリウレタンは、任意に触媒と共に、補助剤も任意に組み込まれる構成成分から製造される。その場合、少なくとも1種の難燃剤は、この材料に導入され、均一に分散される。好ましくは、該均一的分散系は、押出機で、好ましくは二軸式押出機（twin-shaft extruder）で行われる。TPU-1又はTPU-2の硬度を調整するために、典型的に鎖延長剤（c）の含有量の増大に伴って硬度を増大することで、構成成分（b）及び（c）の使用量を、相対的に広いモル比の範囲内で変化し得る。

【0042】

例えば、95未満、好ましくは95～80ショアA、より好ましくは約85AのショアA硬度を有する熱可塑性ポリウレタンを製造するために、生成する構成成分（b）及び（c）の混合物が200を超え、特に230～450のヒドロキシル当量を有するように、基本的に二官能価のポリヒドロキシル化合物（b）、及び、有利に1：1～1：5、好ましくは1：1.5～1：4.5のモル比の鎖延長剤を使用することは可能であり、一方で、より硬いTPUs、例えば98を超え、好ましくは55～75ショアDの硬度を有するものを製造するために、得た（b）及び（c）の混合物が110～200、好ましくは120～180のヒドロキシル当量を有するように、（b）：（c）のモル比が1：5.5～1：15、好ましくは1：6～1：12の範囲である。

【0043】

本発明により、好ましくはTPU-1は、DIN ISO 7619-1に従って測定された85A～65Dの範囲、より好ましくはDIN ISO 7619-1に従って測定された90A～60Dの範囲の硬度を有する。

【0044】

本発明により、好ましくはTPU-2は、DIN ISO 7619-1に従って測定された80A～95Aの範囲、より好ましくはDIN ISO 7619-1に従って測定さ

10

20

30

40

50

れた 85 A ~ 90 A の範囲の硬度を有する。

【0045】

したがって、他の実施態様において、本発明は、上記の組成物に関し、ここでは、前記熱可塑性ポリウレタン TPU-1 が、DIN ISO 7619-1 に従って測定された 85 A ~ 65 D の範囲のショア硬度を有する。

【0046】

したがって、他の実施態様において、本発明は、上記の組成物に関し、ここでは、前記熱可塑性ポリウレタン TPU-2 が、DIN ISO 7619-1 に従って測定された 80 A ~ 95 A の範囲のショア硬度を有する。

【0047】

本発明の熱可塑性ポリウレタンを製造するために、好ましくは、構成成分 (a)、(b) 及び (c) は、触媒 (d) 及び任意の補助剤及び／又は添加剤 (e) の存在下で、ジイソシアネート (a) の NCO 基の当量と構成成分 (b) 及び (c) のヒドロキシル基の総量との比が 0.9 ~ 1.1 : 1、好ましくは 0.95 ~ 1.05 : 1、特に約 0.96 ~ 1.0 : 1 であるような量で、反応される。

【0048】

好ましくは、TPU-1 が 100000 Da を超える分子量を有し、TPU-2 が 50000 ~ 150000 Da の範囲の分子量を有する。一般的には、熱可塑性ポリウレタンの数平均分子量の上限は、加工性及び特性の所望のスペクトルにより測定される。

【0049】

したがって、他の実施態様において、本発明は、上記の組成物に関し、ここでは、前記熱可塑性ポリウレタン TPU-1 が 100000 Da ~ 400000 Da の範囲の分子量を有する。したがって、他の実施態様において、本発明は、上記の組成物に関し、ここでは、前記熱可塑性ポリウレタン TPU-2 が 50000 ~ 150000 Da の範囲の分子量を有する。

【0050】

本発明の組成物は、いずれの場合にも全体組成物に基づいて、15 質量% ~ 65 質量% の範囲、好ましくは 20 質量% ~ 55 質量% の範囲、より好ましくは 23 質量% ~ 45 質量% の範囲、特に好ましくは 26 質量% ~ 35 質量% の範囲の量の少なくとも 1 種の熱可塑性ポリウレタンを含む。

【0051】

一実施態様において、本発明の組成物を製造するために、ポリマー、熱可塑性ポリウレタン及び難燃剤は 1 つの工程で加工される。もう 1 つの好ましい実施態様において、本発明の組成物を製造するために、まず、反応押出機、ベルトシステム又は他の好適な装置は、使用され、その後さらに TPU 及び他の難燃剤が少なくとも 1 つの他の工程又は 2 つ以上の工程で任意に導入される熱可塑性ポリウレタン（好ましくはペレットの形態で）を製造される。

【0052】

好ましくは密閉式混練機 (internal kneader) 又は押出機、好ましくは二軸式押出機である混合ユニットで、熱可塑性ポリウレタンをポリマー、少なくとも 1 種の難燃剤、特に少なくとも 1 種の金属水酸化物、及び少なくとも 1 種の含リン難燃剤を混合する。好ましくは、金属水酸化物が水酸化アルミニウムである。好ましい実施態様において、少なくとも 1 つの他の工程で混合ユニットに導入された難燃剤は、液体形態、換言すれば、21 °C の温度で液体形態である。押出機の使用方法のもう 1 つの好ましい実施態様において、押出機の材料注入の流れ方向での投入点 (intake point) の後ろに存在する温度で、導入された難燃剤は液体である。

【0053】

金属水酸化物

本発明の組成物は少なくとも 1 種の金属水酸化物を含む。燃える際には、金属水酸化物は、水だけを排出し、従って、任意の有毒又は腐食性の排煙生成物も生成しない。さらに

10

20

30

40

50

、これらの水酸化物は、燃える際に、排煙濃度を低下させることが可能である。しかしながら、ある場合には、これらの物質は、熱可塑性ポリウレタンの加水分解を促進し、また、ポリウレタンの酸化老化に影響を及ぼすという欠点を有する。

【0054】

この明細書において、好ましくは、好ましい水酸化物が、マグネシウム、カルシウム、亜鉛及び／又はアルミニウムの水酸化物又はそれらの混合物である。より好ましくは、金属水酸化物は水酸化アルミニウム、酸化水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム及びこれらの水酸化物の2種以上の混合物からなる群から選択される。

【0055】

したがって、他の実施態様において、本発明は上記の組成物に関し、ここでは、前記金属水酸化物が水酸化アルミニウム、酸化水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム及びこれらの水酸化物の2種以上の混合物からなる群から選択される。

【0056】

好ましくは、水酸化アルミニウムと水酸化マグネシウムとの混合物である。特に好ましくは、水酸化マグネシウム又は水酸化アルミニウムである。最も好ましくは水酸化アルミニウムである。

【0057】

したがって、他の実施態様において、本発明は上記の組成物にも関し、ここでは、前記金属水酸化物が水酸化アルミニウムである。

【0058】

好ましくは、本発明の組成物中の少なくとも1種の金属水酸化物の割合は、25質量%～65質量%の範囲である。より高い充填剤レベルで、対応のポリマー材料の機械的特性が受け入れない手段で悪化させる。より好ましくは、ケーブル絶縁に対して重要である引張強度及び破断点伸びが許容できないほど低下される。好ましくは、本発明の組成物における金属水酸化物の割合は、いずれの場合にも全体組成物に基づいて、40質量%～62質量%の範囲、より好ましくは50質量%～60質量%の範囲、特に好ましくは55質量%～58質量%の範囲である。

【0059】

したがって、他の実施態様において、本発明は上記の組成物にも関し、ここでは、前記組成物の性金属水酸化物の割合が全体組成物に基づいて、25質量%～65質量%の範囲である。

【0060】

典型的には、本発明において使用された金属水酸化物が $2\text{ m}^2/\text{g} \sim 150\text{ m}^2/\text{g}$ の比表面積を有するが、該比表面積は、好ましくは $2\text{ m}^2/\text{g} \sim 9\text{ m}^2/\text{g}$ の間、より好ましくは $3\text{ m}^2/\text{g} \sim 8\text{ m}^2/\text{g}$ の間、最も好ましくは $3\text{ m}^2/\text{g} \sim 5\text{ m}^2/\text{g}$ の間である。比表面積は、D I N I S O 9277:2003-05に従うB E T法により、窒素で測定される。

【0061】

被覆された金属水酸化物

本発明において、金属水酸化物の表面は、少なくとも部分的に外膜(envelope)とも称されるシェル(shell)により、少なくとも部分的に囲まれてもよい。シェルは、コーティング又は表面処理(surface treatment)という通常に使用される用語と同一視される。シェルは、ぴったり合う又はファンデルワールス力(van der Waals forces)の結果として純粋に物理的な手段で金属水酸化物に付着し、又は、化学的に金属水酸化物と結合する。これは、主に共有結合性相互作用(covalent interaction)により達成される。

【0062】

本発明の金属水酸化物、特に水酸化アルミニウムの全体を包み込むシェルをもたらし表面処理又は表面改質(surface modification)は、文献に幅広く記載されている。好適な材料及びコーティング技術が記載されている参考文献は、「粒子充填のポリマー複合材料」(第2版)、R o t h o n, R o g e r N. 編, 2003年, S m i t h e r s R a

10

20

30

40

50

pra Technologyである。特に、第4章が関連性を有する。相応の材料は、例えばベルグハイムでもドイツでもNabaltec、Schwandorf又はMartinswerkeから、市販されている。

【0063】

好ましいコーティング材料は、酸度関数 (acid function) を有し、好ましくは少なくとも1種のアクリル酸又は酸無水物、好ましくは無水マレイン酸を有する飽和又は不飽和ポリマーであり、それは、それらが特に有効な手段で金属水酸化物の表面に付加するからである。

【0064】

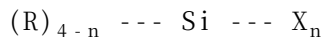
ポリマーは、1種のポリマー又はポリマーの混合物、好ましくは1種のポリマーである。好ましいポリマーは、モノー及びジオレフィンのポリマー、それらの混合物、もう1種又は他のビニルモノマーを有するモノー及びジオレフィンのコポリマー、ポリスチレン、ポリ(p-メチルスチレン)、ポリ(アルファ-メチルスチレン)、ジエン又はアクリロイル誘導体を有するスチレン又はアルファ-メチルスチレンのコポリマー、スチレン又はアルファ-メチルスチレンのグラフトコポリマー、ハロゲン化ポリマー、アルファ、ベター不飽和酸及びそれらの誘導体に由来するポリマー、並びに、これらのモノマーと互い又はこれらのモノマーと他の不飽和モノマーとのコポリマーである。

【0065】

同様に好ましいコーティング材料は、単量体有機酸及びそれらの塩であり、好ましくは飽和脂肪酸である；不飽和酸が常用されていない。好ましい脂肪酸は、10個～30個の炭素原子、好ましくは12個～22個、特に16個～20個の炭素原子を含む；それらは、脂肪族であり、好ましくは二重結合を有しない。より特に好ましくはステアリン酸である。好ましい脂肪酸誘導体は、それらの塩、好ましくはカルシウム、アルミニウム、マグネシウム又は亜鉛の塩である。特に好ましくはカルシウムであり、特にステアリン酸カルシウムの形態である。

【0066】

金属水酸化物、好ましくは水酸化アルミニウムを包み込むシェル形成する他の好ましい物質は、下記の構造を有する有機シラン化合物であり、

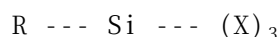


式中、 $n = 1, 2$ 又は 3 、

Xは、金属水酸化物の表面と反応する、カップリング基とも称される加水分解性基である。好ましくは、Rラジカルは、ヒドロカルビル基であり、有機シラン化合物が熱可塑性ポリウレタンとの優れた混合性を有するように選択される。Rラジカルが、加水分解に安定な炭素-ケイ素結合によりケイ素と結合され、反応性又は不活性であってもよい。好ましくは不飽和ヒドロカルビルラジカルである反応性ラジカルの一例は、アリルラジカルである。好ましくは、Rラジカルは、不活性であり、さらに好ましくは2個～30個の炭素原子、好ましくは6個～20個の炭素原子、より好ましくは8個～18個の炭素原子を有する飽和ヒドロカルビルラジカルである；さらに好ましくは、それは分岐状又は直鎖である脂肪族ヒドロカルビルラジカルである。

【0067】

さらに好ましくは、有機シラン化合物は、Rラジカルのみを含み、且つ、一般式、



を有する。好ましくは、カップリング基Xは、ハロゲン、好ましくは塩素であり、したがって、カップリング剤はトリ-、ジ-又はモノクロロシランである。同様に好ましくは、カップリング基Xは、アルコキシ基、好ましくはメトキシ又はエトキシ基である。より好ましくは、該ラジカルは、好ましくはメトキシ又はエトキシカップリング基を有するヘキサデシルラジカルである；したがって、有機シランがヘキサデシルシランである。

【0068】

前記シランは、金属水酸化物の総量に基づいて、0.1質量%～5質量%、さらに好ましくは0.5質量%～1.5質量%、より好ましくは約1質量%の量で金属水酸化物に適

用される。カルボン酸及び誘導体は、金属水酸化物の総量に基づいて、0.1質量%～5質量%、さらに好ましくは1.5質量%～5質量%、より好ましくは3質量%～5質量%の量で金属水酸化物に適用される。

【0069】

好ましくは50%を超え、さらに好ましくは70%を超え、より好ましくは90%を超える金属水酸化物をシェルにより部分的に囲むものは、10 μm 未満、好ましくは5 μm 未満、より好ましくは3 μm 未満の最大寸法を有する。同時に、少なくとも50%、好ましくは少なくとも70%、さらに好ましくは少なくとも90%の粒子は、0.1 μm を超え、さらに好ましくは0.5 μm を超え、より好ましくは1 μm を超える少なくとも1つの最大寸法を有する。

10

【0070】

好ましくは、本発明の熱可塑性ポリウレタンの製造において、既に被覆された金属水酸化物が使用される。これのようにするだけで、熱可塑性ポリウレタンの成分を有するコーティング材料の不要な副反応が避けられ、熱可塑性ポリウレタンの酸化分解を防止するという利点を特に効果的に持つことになる。さらに好ましくは、金属水酸化物のコーティングは、ポリウレタンが押出機の下流部(downstream part)で添加される前に、押出機の投入領域でも行われる。

【0071】

したがって、他の実施態様において、本発明は上記の組成物にも関し、ここでは、前記金属水酸化物がシェルにより少なくとも部分的に囲まれる。

20

【0072】

含リン難燃剤

本発明の組成物は少なくとも1種の含リン難燃剤を含む。本発明により、原則として、熱可塑性ポリウレタンに対して任意の既知の含リン難燃剤を使用することが可能である。

【0073】

この明細書において、好ましくは、リン酸の誘導体、ホスホン酸の誘導体、ホスフィン酸の誘導体、又はこれらの誘導体の2種以上の混合物を使用することである。

【0074】

したがって、他の実施態様において、本発明は上記の組成物にも関し、ここでは、前記含リン難燃剤が、リン酸の誘導体、ホスホン酸の誘導体、ホスフィン酸の誘導体、又はこれらの誘導体の2種以上の混合物からなる群から選択される。

30

【0075】

他の好ましい実施態様において、含リン難燃剤は21℃で液体である。

【0076】

好ましくは、リン酸、ホスホン酸又はホスフィン酸の誘導体は、有機若しくは無機カチオンの塩、又は有機エステルを有する塩である。有機エステルは、リンに直接結合した酸素原子の少なくとも1つが有機ラジカルでエステル化された含リン酸の誘導体である。好ましい実施態様において、有機エステルは、アルキルエステルであり、別の好ましい実施態様において、アリールエステルである。より好ましくは、当該含リン酸の全てのヒドロキシル基がエステル化された。

40

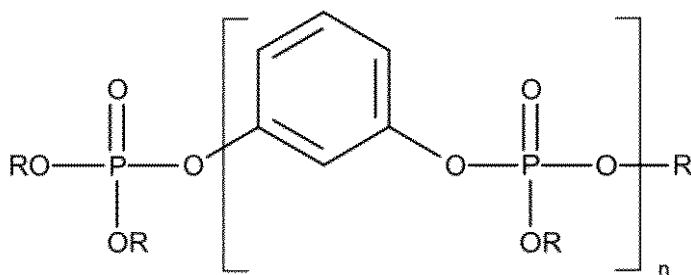
【0077】

好ましくは、有機リン酸エステル、特にリン酸のトリエステル、例えばリン酸トリアルキル及び特にリン酸トリアリール(例えばリン酸トリフェニル)である。

【0078】

本発明により、好ましくは、一般式(I)のリン酸エステルを、熱可塑性ポリウレタン用の難燃剤として使用することであり、

【化 1】



式中、Rは、任意に置換されたアルキル、シクロアルキル又はフェニル基を表し、nは1～15である。 10

【0079】

一般式（I）のRがアルキルラジカルである場合、1個～8個の炭素原子を有するアルキルラジカルが特に有用である。シクロアルキル基の一例はシクロヘキシルラジカルである。好ましくは、一般式（I）（式中、R＝フェニル又はアルキル置換のフェニル）のリン酸エステルを使用することである。一般式（I）のnは、特に1であり、又は好ましくは3～6の範囲である。一般式（I）のこの好ましいリン酸エステルの例は、フェニレン1,3-ビス（ジフェニル）リン酸、フェニレン1,3-ビス（ジキシレニル）リン酸、及びn＝3～6の平均オリゴマー化レベルを有する相応のオリゴマー生成物を含む。好ましいレゾルシノールは、典型的にオリゴマーに存在するレゾルシノールビス（リン酸ジフェニル）（RDP）である。 20

【0080】

他の好ましい含リン難燃剤は、典型的にオリゴマーの形態であるビスフェノールAビス（リン酸ジフェニル）（BDP）、及びリン酸ジフェニルクレシル（DPK）である。

【0081】

したがって、他の実施態様において、本発明は上記の組成物に関し、ここでは、前記含リン難燃剤が、レゾルシノールビス（リン酸ジフェニル）（RDP）、ビスフェノールAビス（リン酸ジフェニル）（BDP）及びリン酸ジフェニルクレシル（DPK）からなる群から選択される。

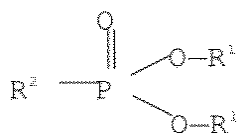
【0082】

したがって、他の実施態様において、本発明は上記の組成物に関し、ここでは、前記含リン難燃剤がレゾルシノールビス（リン酸ジフェニル）（RDP）である。

【0083】

有機ホスホン酸塩は、有機若しくは無機カチオンの塩又はホスホン酸エステルを有する塩である。好ましいホスホン酸エステルは、アルキル又はフェニルホスホン酸のジエステルである。本発明において難燃剤として使用されるホスホン酸エステルの例は、一般式（II）のホスホン酸塩を含み、

【化 2】



式中、

R¹は、任意に置換アルキル、シクロアルキル又はフェニル基を表し、ここでは、2つのR¹ラジカルは互いに結合して環状になってもよく、

R²は、任意に置換アルキル、シクロアルキル又はフェニル基である。

【0084】

特に好適であるのは、環状ホスホン酸塩であり、例えば、

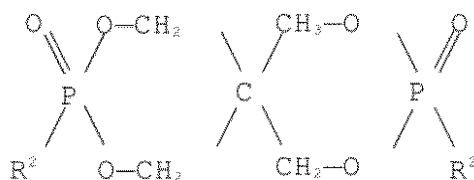
10

20

30

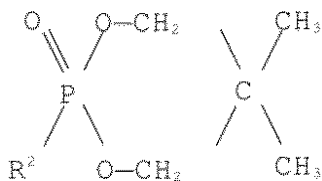
40

【化 3】



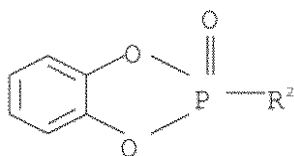
式中、 R^2 は、 CH_3 及び C_6H_5 であり、ペンタエリスリトールに由来し、又は、

【化 4】



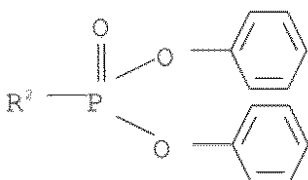
式中、 R^2 は、 CH_3 及び C_6H_5 であり、ネオペンチルグリコールに由来し、又は、

【化 5】



式中、 R^2 は、 CH_3 及び C_6H_5 であり、カテコールに由来し、又は、

【化 6】



式中、 R^2 は、非置換又は置換フェニルラジカルである。

【0085】

ホスフィン酸エステルは、一般式 $R^1 R^2 (P=O) OR^3$ を有し、ここでは、有機基 R^1 、 R^2 及び R^3 が同一でも又は異なってもよい。 R^1 、 R^2 及び R^3 ラジカルは、脂肪族又は芳香族のものであり、1個～20個、好ましくは1個～10個、より好ましくは1個～3個の炭素原子を有する。好ましくは少なくとも1つの前記ラジカルが脂肪族のものであり、好ましくは全ての前記ラジカルが脂肪族のものであり、最も好ましくは R^1 及び R^2 がエチルラジカルである。また、さらに好ましくは、 R^3 がエチルラジカル又はメチルラジカルである。他の好ましい実施態様において、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、同時にエチルラジカル又はメチルラジカルである。

【0086】

好ましくは、ホスフィン酸塩、換言すれば、ホスフィン酸の塩である。 R^1 及び R^2 ラジカルは、脂肪族又は芳香族のものであり、1個～20個、好ましくは1個～10個、より好ましくは1個～3個の炭素原子を有する。好ましくは、好ましくは少なくとも1つの前記ラジカルが脂肪族のものであり、好ましくは全ての前記ラジカルが脂肪族のものであり、最も好ましくは R^1 及び R^2 がエチルラジカルである。ホスフィン酸の好ましい塩は、アルミニウム、カルシウム又は亜鉛塩である。好ましい実施態様はジエチルホスフィン酸アルミニウムである。

【0087】

含リン難燃剤、それらの塩及び／又はそれらの誘導体は、単独の物質として又は混合物として本発明の組成物に使用される。

【0088】

この明細書において、少なくとも1種の含リン難燃剤は好適な量で使用される。好まし

10

20

30

40

50

くは、少なくとも１種の含リン難燃剤は、いずれの場合にも全体組成物に基づいて、２質量％～２０質量％の範囲、より好ましくは２．５質量％～１０質量％の範囲、特に好ましくは３質量％～５質量％の範囲で存在する。

【００８９】

したがって、他の実施態様において、本発明は上記の組成物に関し、ここでは、前記含リン難燃剤の割合が、全体組成物に基づいて、２質量％～２０質量％の範囲である。

【００９０】

好ましい実施態様において、本発明の組成物は、含リン難燃剤としてのレゾルシノールビス（リン酸ジフェニル）（ＲＤＰ）を含む。他の好ましい実施態様において、発明の組成物は、含リン難燃剤としてのレゾルシノールビス（リン酸ジフェニル）（ＲＤＰ）及び水酸化アルミニウムを含む。

10

【００９１】

様々な難燃剤の組み合わせ、脂肪族ジイソシアネートをベースとする熱可塑性ポリウレタンＴＰＵ－１の組み合わせ、及び使用された芳香族ジイソシアネートをベースとする熱可塑性ポリウレタンＴＰＵ－２の組み合わせにより、機械的特性及び難燃性が特定の要求に対して最適化される。

【００９２】

本発明により、含リン難燃剤、特にリン酸エステル、ホスホン酸エステル及び／又はホスフィン酸エステル及び／又はそれらの塩は、少なくとも１種の難燃剤としての金属水酸化物との混合物で使用される。好ましくは、使用されたリン酸エステル、ホスホン酸エステル及び／又はホスフィン酸エステルの総質量と、本発明の組成物に使用された金属水酸化物の質量との質量比は、１：８～１：１２の範囲である。

20

【００９３】

また、本発明は、コーティング、減衰要素（damping elements）、ベローズ（bellows）、フィルム又は繊維、成形部品、建物及び輸送の床、不織物、好ましくはシール、ローラー、靴底、ホース、ケーブル、ケーブルコネクタ、ケーブルシース、クッション、ラミネート、プロファイル、ベルト、サドル、フォーム、プラグコネクタ、垂下ケーブル（trailing cables）、太陽電池モジュール、自動車のトリムの製造に、上記の難燃の熱可塑性ポリウレタンの少なくとも１種を含む本発明の組成物を使用する方法に関する。好ましくは、ケーブルシースの製造に使用することである。好ましくは、該製造は、ペレットから、本発明の組成物の射出成形、カレンダー、粉末焼結又は押出により、及び／又は本発明の組成物のさらなる発泡により行われる。

30

【００９４】

したがって、本発明は、上記のようにケーブルシースの製造に、脂肪族ジイソシアネートをベースとする少なくとも１種の熱可塑性ポリウレタンＴＰＵ－１、少なくとも１種の金属水酸化物及び少なくとも１種の含リン難燃剤を含む組成物を使用する方法に関する。脂肪族ジイソシアネートをベースとする少なくとも１種の熱可塑性ポリウレタンＴＰＵ－１、少なくとも１種の金属水酸化物及び少なくとも１種の含リン難燃剤を含む組成物において、ケーブルシースへの応用に対してさらに向上された特性が得られ、ここでは、該組成物が芳香族ジイソシアネートをベースとする少なくとも１種の熱可塑性ポリウレタンＴＰＵ－２をされに含む。

40

【００９５】

本発明の他の実施態様は、特許請求の範囲及び実施例から見出され得る。本発明の上述した又は以下に説明する主題／方法／使用方法の特徴は、各場合において述べた組み合わせだけでなく、本発明の範囲から逸脱しない限り他の組み合わせでも使用することができることは言うまでもない。したがって、例えば、好ましい特徴と特に好ましい特徴との組み合わせや、別に特徴化されていない特徴と特に好ましい特徴との組み合わせなどは、この組み合わせが明示的に記載されていない場合であっても、黙示的に含まれる。

【００９６】

本発明の例示的な実施態様が以下に記載されているが、これらは本発明に制限されない

50

。より特に、本発明は、従属参照及びしたがって下記に特定される組み合わせから生じる実施態様も含む。

【0097】

1. 脂肪族ジイソシアネートをベースとする少なくとも1種の熱可塑性ポリウレタンTPU-1、少なくとも1種の金属水酸化物及び少なくとも1種の含リン難燃剤を含む組成物。

【0098】

2. 前記組成物が、芳香族ジイソシアネートをベースとする少なくとも1種の熱可塑性ポリウレタンTPU-2をされに含む、実施態様1に記載の組成物。

【0099】

3. 前記組成物中の前記熱可塑性ポリウレタンTPU-2の割合が、全体組成物に基づいて0.1%~65%の範囲である、実施態様2に記載の組成物。

【0100】

4. 前記熱可塑性ポリウレタンTPU-1が、DIN ISO 7619-1に従って測定された85A~65Dの範囲のショア硬度を有する、実施態様2又は3に記載の組成物。

【0101】

5. 前記熱可塑性ポリウレタンTPU-1が、ヘキサメチレンジイソシアネート及びジ(イソシアナートシクロヘキシル)メタンからなる群から選択された脂肪族ジイソシアネートの少なくとも1種をベースとする、実施態様1から4のいずれか一項に記載の組成物。

【0102】

6. 前記熱可塑性ポリウレタンTPU-1が、100000Da~400000Daの範囲の分子量を有する、実施態様1から5のいずれか一項に記載の組成物。

【0103】

7. 前記熱可塑性ポリウレタンTPU-2がジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)をベースとする、実施態様2から6のいずれか一項に記載の組成物。

【0104】

8. 前記熱可塑性ポリウレタンTPU-2が、DIN ISO 7619-1に従って測定された80A~95Aの範囲のショア硬度を有する、実施態様2から7のいずれか一項に記載の組成物。

【0105】

9. 前記可塑性ポリウレタンTPU-2が、50000~150000Daの範囲の分子量を有する、実施態様1から8のいずれか一項に記載の組成物。

【0106】

10. 前記金属水酸化物が、水酸化アルミニウム、酸化水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム及びこれらの水酸化物の2種以上の混合物からなる群から選択される、実施態様1から9のいずれか一項に記載の組成物。

【0107】

11. 前記金属水酸化物が水酸化アルミニウムである、実施態様1から10のいずれか一項に記載の組成物。

【0108】

12. 前記金属水酸化物がシェルにより少なくとも部分的に囲まれる、実施態様1から11のいずれか一項に記載の組成物。

【0109】

13. 前記含リン難燃剤が、リン酸の誘導体、ホスホン酸の誘導体、ホスフィン酸の誘導体及びこれらの誘導体の2種以上の混合物からなる群から選択される、実施態様1から12のいずれか一項に記載の組成物。

【0110】

14. 前記含リン難燃剤が、レゾルシノールビス(リン酸ジフェニル)(RDP)、ビ

10

20

30

40

50

スフェノールAビス（リン酸ジフェニル）（BDP）、及びリン酸ジフェニルクレシル（DPK）からなる群から選択される、実施態様1から13のいずれか一項に記載の組成物。

【0111】

15. 前記組成物中の前記熱可塑性ポリウレタンTPU-1の割合が、全体組成物に基づいて5%～35%の範囲である、実施態様1から14のいずれか一項に記載の組成物。

【0112】

16. 前記組成物中の前記熱可塑性ポリウレタンTPU-2の割合が、全体組成物に基づいて15%～65%の範囲である、実施態様2から15のいずれか一項に記載の組成物。

【0113】

17. 前記組成物中の前記金属水酸化物の割合が、全体組成物に基づいて25%～65%の範囲である、実施態様1から16のいずれか一項に記載の組成物。

【0114】

18. 前記含リン難燃剤の割合が、全体組成物に基づいて2%～20%の範囲である、実施態様1から17のいずれか一項に記載の組成物。

【0115】

19. 実施態様1から18のいずれか一項に記載の組成物をケーブルシースの製造に使用する方法。

【0116】

20. 脂肪族ジイソシアネートをベースとする少なくとも1種の熱可塑性ポリウレタンTPU-1、少なくとも1種の金属水酸化物及び少なくとも1種の含リン難燃剤を含み、さらに芳香族ジイソシアネートをベースとする少なくとも1種の熱可塑性ポリウレタンTPU-2を含む組成物。

【0117】

以下の実施例は、本発明の説明になるが、本発明の対象に対して全く制限しない。

【実施例】

【0118】

実施例は、本発明の組成物の向上された難燃性、優れた機械的特性及び低い排煙濃度を示す。

【0119】

1. 原料

Elastollan 1185A10：1000の分子量を有するポリテトラヒドロフランポリオール（PTHF）、ブタン-1，4-ジオール及びMDIをベースとし、BASFPolyuretan GmbH, Elastogranstrasse 60, 49448 Lemfördeから入手したショア硬度85AのTPU。

【0120】

Elastollan 1160D10：1000の分子量を有するポリテトラヒドロフランポリオール（PTHF）、ブタン-1，4-ジオール及びH₁₂MDIをベースとし、BASFPolyuretan GmbH, Elastogranstrasse 60, 49448 Lemfördeからのショア硬度60DのTPU。

【0121】

Elastollan A：Ube（Eternacoll PH-200D）から入手したポリカーボネートジオール、ブタン-1，4-ジオール及びMDIをベースとし、実験材料であるショア硬度87AのTPU。

【0122】

Apural 40 HS1：Nabaltec AG, Alustrasse 50-52, D-92421 Schwandorfから入手し、Al（OH）₃含有量 [%] が約99.5であり、粒子サイズ（レーザー回折）[μm] D50が1.4であり、比表面積（BET）[m²/g] が3.5であり、約1%へのキサデシルシランをベースとする

10

20

30

40

50

疎水性表面コーティングを有する水酸化アルミニウム。

【0123】

Cloisite 5: Rockwood 粘土添加剤 GmbH, Stadtwaldstraße 44, D-85368 Moosburg から入手し、粉末であり、平均粒子サイズ D₅₀ が 40 μm (換言すれば、少なくとも 50% の粒子が 40 μm より小さい) であり、天然ベントナイトをベースとする有機的に変性されたナノ分散性層状ケイ酸塩。

【0124】

ETERNACOLL (登録商標) PH 200D: 約 2000 の分子量 M_n を有し、ペンタン-1, 5-ジオール及びヘキサン-1, 6-ジオールをベースとするコポリカーボネートジオール。

10

【0125】

Fyrolflex RDP: CAS # が 125997-21-9 であり、Supresta Netherlands B. V., Office Park De Hoef, Hoefseweg 1, 3821 AE Amersfoort, オランダから入手したレゾルシノールビス (リン酸ジフェニル)。

【0126】

Crodamide ER BEAD: CAS # が 112-84-5 であり、Croda Europe 有限会社, Cowick Hall, Snaithe, Goole, Yorkshire のイーストライディング, DN14 9AA, GB から入手したエルカ酸アミド。

20

【0127】

2. マニュアルキャストリングプロセスによる Elastollan A の製造

当該処方物 (表 1) に明記されているポリオール の量及び鎖延長剤の量を、計量してブリキ缶に入れ、窒素で簡単にブランケットする。前記缶を、蓋で密封し、加熱キャビネット内で 90 °C まで加熱する。

【0128】

スラブの熱処理のために更なる加熱キャビネットを 80 °C まで予熱する。テフロン (登録商標) 皿をホットプレートの上に置き、該ホットプレートを 125 °C に調整する。

【0129】

液体イソシアネートの計算量を、容積測定により測定した。このため、液体イソシアネート (MDI の容積測定は約 48 °C の温度で行う) を、PE コップ内で検量し、10 秒以内に PE コップに入れる。次に、このようにして空になったコップ自体の重さを量り、イソシアネートの計算量をコップに入れる。MDI の場合、コップを約 48 °C で加熱キャビネット内に保存する。

30

【0130】

室温で固体である加水分解安定剤及び酸化防止剤などの添加物は直接計量する。

【0131】

予熱したポリオールを、ラボジャッキの上に設置した攪拌器の下に置く。次に、攪拌器のパドルをポリオールに完全に浸すまで、ラボジャッキで反応容器を持ち上げる。

【0132】

攪拌器のモーターをオンにする前に、速度制御器が零点位置にあることをしっかりと確認する。次に、空気を混入して攪拌しなくても良好な混合を確保するように、速度を徐々に上げる。

40

【0133】

次に、添加剤、例えば酸化防止剤をポリオールに添加する。

【0134】

ホットエアガンで、反応混合物の温度を 80 °C まで慎重に調節する。

【0135】

イソシアネートを添加する前に、必要に応じて、マイクロシリンジにより反応混合物に触媒を計量して添加する。その後、80 °C で、イソシアネートを、10 秒以内に反応混合

50

物に、容積測定により事前に決めた量を導入することにより、添加する。その重量のチェックを再び量ることにより行う。処方物の量から ± 0.2 gの逸脱を記録した。イソシアネートの添加と同時に、ストップウォッチの作動を開始する。110℃まで達すると、125℃で予熱したテフロン（登録商標）皿に反応混合物を注入する。

【0136】

ストップウォッチを開始してから10分後、ホットプレートからスラブを取り除き、その後、80℃の加熱キャビネット内で15時間保存する。切削ミルで冷却したスラブを粉碎する。110℃でペレットを3時間乾燥させ、乾燥状態で保存する。

【0137】

原則として、この方法は反応押出機又はベルト法に適用し得る。

10

【0138】

【表1】

表1：Elastollan A及びBのための処方物

ポリカーボネートジオール	1000 g
Lupranat MET	460 g
ブタン-1, 4-ジオール	115 g
Elastostab H01	33 g
Irganox 1125	33 g

【0139】

Elastollan Aの製造について、使用したポリカーボネートジオールはUbeから入手したポリカーボネートジオール（Eternacol PH-200D）である。

20

【0140】

混合物の製造

下記の表2は、各成分を質量部で記載する組成物のリストである。混合物はそれぞれに、10個のバレル部に分け、35Dの軸長（screw length）を有する2軸押出機Berstoffs ZE 40 Aを用いて製造する。

【0141】

3. 機械的特性

混合部を有するスリーゾンスクリュー（three-zone screw）（スクリュー比1：3）を備えるArenz一軸式押出機を用いて混合物を押出し、厚さ1.6 mmのフィルムを得た。対応する試験試料のMFR、密度、ショア硬度、引張強度、引裂抵抗及び破断点伸びを測定した。

30

【0142】

本発明の混合物IIは、同じMFRで、大幅的より高い引張強度及びより強い引裂抵抗を有する。

【0143】

4. 難燃性

難燃性を評価するため、厚さ1.6 mmの試験試料をUL 94 V（装置及び電器部品のプラスチック材料の可燃性試験のUL安全基準）に従ってテストする。全ての混合物を、厚さ1.6 mmのV-0として分類した。しかし、違いが個々のアフターバーン時間において明らかであった。

40

【0144】

混合物IIにおいて、少しより長いアフターバーン時間を測定した。

【0145】

難燃性を評価するため、ケーブル絶縁及びケーブルシースの従来の押出ライン（45 mm直径の平滑管押出機）で、ケーブルを製造した。2.5：1の圧縮比を有する従来のスリーゾンスクリューを使用した。

【0146】

50

まず、0.3 mmの個々の混合物のチューブ法で個々の混合物で、コア（16本の単線からなる撚線）を絶縁した。絶縁コアの直径は1.8 mmであった。これらのコアの3つをより糸状にして、シェル（シェルの厚さが1 mmであり、間隙が2 mmである）を印刷法で押出により適用した。ケーブル全体の外径は6.3 mmであった。

【0147】

その後、VW1テスト（UL標準1581、§1080-VW-1（垂直試料）燃焼試験）をケーブルに対して行った。いずれの場合にも、試験を3つのケーブルに対して行った。

【0148】

混合物I及びIIにおいて、試験を3回合格した。

【0149】

5. 排煙濃度

排煙濃度を評価するため、ASTM E 662に従う測定を厚さ1.6 mmの試験試料に行った。混合物I及びIIにおいて、同程度の排煙濃度を測定した。

【0150】

【表2】

表2：

混合物			I*	II
Elastollan A			30	25
L1160D10				14.85
Apyral HS1			55	55
Chrodamide ER BEAD			0.15	0.15
Elvax 260A			9.85	
Fyrolflex RDP			5	5
機械的特性				
MFR 180°C/5 kg	[g/10分]		4	4
濃度	[g/cm ³]	DIN EN ISO 183-1, A	1.57	1.59
ショアA硬度	[A]	DIN 53505	91	92
引張強度	[MPa]	DIN EN ISO 527	11	19
破断点伸び	[%]	DIN EN ISO 527	460	420
引裂伝播抵抗	[kN/m]	DIN ISO 34-1, B(b)	29	42
燃焼試験				
行った/合格したVW1テスト		UL標準1581, §1080 t	3/3	3/3
アフターバーン時間1/ アフターバーン時間2	[s]	UL 94V, 1.6 m	0/3	0/0
排煙濃度				
比排煙濃度の修正最大値		ASTM E 662	189	183

*が比較例である。

【0151】

混合物I及びIIにおいて、同じ排煙濃度及び同じ難燃性を測定した。しかし、混合物IIは、大幅的より高い引張強度及び引裂抵抗を有する。

【手続補正書】

【提出日】平成27年10月15日(2015.10.15)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

脂肪族ジイソシアネートをベースとする少なくとも 1 種の熱可塑性ポリウレタン TPU-1、少なくとも 1 種の金属水酸化物及び少なくとも 1 種の含リン難燃剤を含む組成物であって、

前記組成物が、芳香族ジイソシアネートをベースとする少なくとも 1 種の熱可塑性ポリウレタン TPU-2 をさらに含むことを特徴とする組成物。

【請求項 2】

前記組成物中の前記熱可塑性ポリウレタン TPU-2 の割合が、全体組成物に基づいて 0.1%～65% の範囲である、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】

前記熱可塑性ポリウレタン TPU-1 が、DIN ISO 7619-1 に従って測定された 85A～65D の範囲のショア硬度を有する、請求項 1 又は 2 に記載の組成物。

【請求項 4】

前記熱可塑性ポリウレタン TPU-1 が、ヘキサメチレンジイソシアネート及びジ（イソシアナートシクロヘキシル）メタンからなる群から選択された脂肪族ジイソシアネートの少なくとも 1 種をベースとする、請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 5】

前記熱可塑性ポリウレタン TPU-1 が、100000Da～400000Da の範囲の分子量を有する、請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 6】

前記熱可塑性ポリウレタン TPU-2 がジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）をベースとする、請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 7】

前記熱可塑性ポリウレタン TPU-2 が、DIN ISO 7619-1 に従って測定された 80A～95A の範囲のショア硬度を有する、請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 8】

前記可塑性ポリウレタン TPU-2 が、50000Da～150000Da の範囲の分子量を有する、請求項 1 から 7 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 9】

前記金属水酸化物が、水酸化アルミニウム、酸化水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム及びこれらの水酸化物の 2 種以上の混合物からなる群から選択される、請求項 1 から 8 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 10】

前記金属水酸化物が水酸化アルミニウムである、請求項 1 から 9 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 11】

前記金属水酸化物がシェルにより少なくとも部分的に囲まれる、請求項 1 から 10 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 12】

前記含リン難燃剤が、リン酸の誘導体、ホスホン酸の誘導体、ホスフィン酸の誘導体及びこれらの誘導体の 2 種以上の混合物からなる群から選択される、請求項 1 から 11 のい

ずれか一項に記載の組成物。

【請求項 13】

前記含リン難燃剤が、レゾルシノールビス（リン酸ジフェニル）（RDP）、ビスフェノールAビス（リン酸ジフェニル）（BDP）、及びリン酸ジフェニルクレシル（DPK）からなる群から選択される、請求項1から12のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 14】

前記組成物中の前記熱可塑性ポリウレタンTPU-1の割合が、全体組成物に基づいて5%～35%の範囲である、請求項1から13のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 15】

前記組成物中の前記熱可塑性ポリウレタンTPU-2の割合が、全体組成物に基づいて15%～65%の範囲である、請求項1から14のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 16】

前記組成物中の前記金属水酸化物の割合が、全体組成物に基づいて25%～65%の範囲である、請求項1から15のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 17】

前記含リン難燃剤の割合が、全体組成物に基づいて2%～20%の範囲である、請求項1から16のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 18】

請求項1から17のいずれか一項に記載の組成物をケーブルシースの製造に使用する方法。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2014/076338

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C08G18/48 C08G18/66 C08G18/75 C08G18/76 C08G18/32 C08L75/06 H01B3/30 H01B7/295 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 C08L H01B 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.
X	WO 2011/150567 A1 (DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC [US]; TAI XIANGYANG [CN]; CHEN JING GIVEN) 8 December 2011 (2011-12-08) claims 1-10 paragraph [0016] examples 1-5	1-19
X	US 2013/245169 A1 (HENZE OLIVER STEFFEN [DE] ET AL) 19 September 2013 (2013-09-19) claims 1-20 paragraph [0070] examples 1-5	1-19
A	DE 103 43 121 A1 (BASF AG [DE]) 7 April 2005 (2005-04-07) cited in the application claims 1-17 examples 1-6	1-19
☐ 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
30 January 2015		10/02/2015
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 Pouilley, Delphine

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2014/076338

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2011150567 A1	08-12-2011	CA 2798955 A1 CN 102939338 A EP 2576695 A1 EP 2784121 A1 JP 5625108 B2 JP 2013533332 A KR 20130111210 A TW 201207040 A US 2013059955 A1 WO 2011150567 A1	08-12-2011 20-02-2013 10-04-2013 01-10-2014 12-11-2014 22-08-2013 10-10-2013 16-02-2012 07-03-2013 08-12-2011
US 2013245169 A1	19-09-2013	US 2013245169 A1 US 2013245170 A1	19-09-2013 19-09-2013
DE 10343121 A1	07-04-2005	DE 10343121 A1 WO 2005033205 A1	07-04-2005 14-04-2005

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2014/076338

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
INV.	C08G18/48 C08L75/06	C08G18/66 H01B3/30
	C08G18/75 H01B7/295	C08G18/76 C08G18/32
ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C08G C08L H01B		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2011/150567 A1 (DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC [US]; TAI XIANGYANG [CN]; CHEN JING GIVEN) 8. Dezember 2011 (2011-12-08) Ansprüche 1-10 Absatz [0016] Beispiele 1-5	1-19
X	US 2013/245169 A1 (HENZE OLIVER STEFFEN [DE] ET AL) 19. September 2013 (2013-09-19) Ansprüche 1-20 Absatz [0070] Beispiele 1-5	1-19
A	DE 103 43 121 A1 (BASF AG [DE]) 7. April 2005 (2005-04-07) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-17 Beispiele 1-6	1-19
☐ 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 "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Abschließdatum des internationalen Recherchenberichts
30. Januar 2015		10/02/2015
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040 Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Pouilley, Delphine

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2014/076338

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2011150567 A1	08-12-2011	CA 2798955 A1	08-12-2011
		CN 102939338 A	20-02-2013
		EP 2576695 A1	10-04-2013
		EP 2784121 A1	01-10-2014
		JP 5625108 B2	12-11-2014
		JP 2013533332 A	22-08-2013
		KR 20130111210 A	10-10-2013
		TW 201207040 A	16-02-2012
		US 2013059955 A1	07-03-2013
		WO 2011150567 A1	08-12-2011

US 2013245169 A1	19-09-2013	US 2013245169 A1	19-09-2013
		US 2013245170 A1	19-09-2013

DE 10343121 A1	07-04-2005	DE 10343121 A1	07-04-2005
		WO 2005033205 A1	14-04-2005

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
<i>H 0 1 B</i>	<i>3/00</i>	<i>(2006.01)</i>	H 0 1 B 3/00	A 5 G 3 2 7
<i>H 0 1 B</i>	<i>13/24</i>	<i>(2006.01)</i>	H 0 1 B 13/24	Z
<i>H 0 1 B</i>	<i>7/295</i>	<i>(2006.01)</i>	H 0 1 B 7/295	

(81) 指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,ST,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,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

(72)発明者	ミューレン, オリファー	
	ドイツ、49565	ブラームシェ、ゾンネンブルーメンヴェーク 15
(72)発明者	ルドルフ, ハンス	
	ドイツ、49152	バート エッセン ハルペンフェルト、アム バインカー 5
(72)発明者	ローゼンボーム, ディルク	
	ドイツ、32369	ラーデン、ドローネヴェーク 14

[illegible]