(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2013-507458
(P2013-507458A)
(43)公表日　平成25年3月4日(2013.3.4)

(51)Int.Cl.		F I	テーマコード（参考）
C08F 279/02	***(2006.01)***	C08F 279/02	4J026
C08F 265/04	***(2006.01)***	C08F 265/04	
C08F 255/02	***(2006.01)***	C08F 255/02	
C08F 283/12	***(2006.01)***	C08F 283/12	

審査請求 未請求　予備審査請求 未請求　（全 20 頁）

(21)出願番号　特願2012-532488 (P2012-532488)
(86)(22)出願日　平成22年10月6日 (2010.10.6)
(85)翻訳文提出日　平成24年4月5日 (2012.4.5)
(86)国際出願番号　PCT/EP2010/006112
(87)国際公開番号　WO2011/042178
(87)国際公開日　平成23年4月14日 (2011.4.14)
(31)優先権主張番号　09172468.2
(32)優先日　平成21年10月7日 (2009.10.7)
(33)優先権主張国　欧州特許庁 (EP)

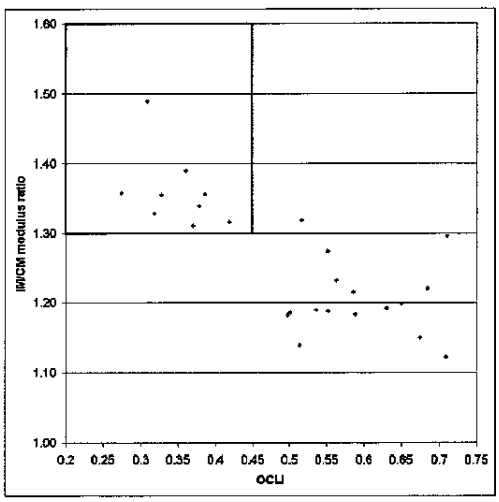
(71)出願人　510288530
スティロン　ヨーロッパ　ゲゼルシャフト　ミット　ベシュレンクテル　ハフツング
スイス国，ツェーハー－８８１０　ホルゲン，ツガーシュトラーセ　２３１
(74)代理人　100099759
弁理士　青木　篤
(74)代理人　100077517
弁理士　石田　敬
(74)代理人　100087413
弁理士　古賀　哲次
(74)代理人　100111903
弁理士　永坂　友康
(74)代理人　100102990
弁理士　小林　良博

最終頁に続く

(54)【発明の名称】低ゴム架橋を有する耐衝撃性改質モノビニリデン芳香族ポリマー

(57)【要約】
ポリマーのゴム含量を増加させることなく、および／または平均ゴム粒径を変化させることなく、ゴム改質ポリマーが、＜０．５の光学架橋指数（ＯＣＬＩ）および≧１．３の射出成形／圧縮成形（ＩＭ／ＣＭ）係数比を有するようにゴムを架橋する工程を含むプロセスによって、ゴム改質モノビニリデン芳香族ポリマー、例えば、ＨＩＰＳの延性／剛性バランスが増加される。
【選択図】図１

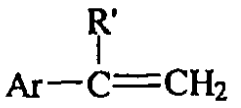
FIGURE 1



【特許請求の範囲】
【請求項１】
改質ポリマーが＜０．５の光学架橋指数（ＯＣＬＩ）および≧１．３の射出成形／圧縮成形（ＩＭ／ＣＭ）係数比を有するようにゴムが架橋されている、ゴム改質モノビニリデンポリマー。
【請求項２】
ポリマーがＨＩＰＳである、請求項１に記載のポリマー。
【請求項３】
ポリマーがＡＢＳである、請求項１に記載のポリマー。
【請求項４】
ＯＣＬＩが＜０．４５である、請求項２または３に記載のポリマー。
【請求項５】
ＯＣＬＩが＜０．４である、請求項２または３に記載のポリマー。
【請求項６】
ＩＭ／ＣＭ係数比が≧１．３２である、請求項４に記載のポリマー。
【請求項７】
ＩＭ／ＣＭ係数比が≧１．３５である、請求項５に記載のポリマー。
【請求項８】
先行する請求項のいずれかに記載のポリマーを含む物品。
【請求項９】
ゴム改質モノビニリデン芳香族ポリマーの延性／剛性バランスを改変するプロセスであって、前記プロセスは、ゴム改質ポリマーが、＜０．５のＯＣＬＩおよび≧１．３のＩＭ／ＣＭ係数比を有するようにゴムを架橋する工程を含む、プロセス。
【請求項１０】
ゴム改質モノビニリデン芳香族ポリマーのゴムが、前記ゴム改質モノビニリデン芳香族ポリマーが作られるプロセスの仕上げ工程の間に架橋される、請求項９に記載のプロセス。
【請求項１１】
仕上げ工程において、仕上げ工程温度またはゴム改質モノビニリデン芳香族ポリマーの滞留時間の少なくとも１つを制御することによってゴムが架橋される、請求項１０に記載のプロセス。
【請求項１２】
ゴムの構造を制御すること、またはポリマーのゴム相について選択性を示す１種以上のオイルでポリマーを希釈することのいずれかによってゴムが架橋される、請求項１０に記載のプロセス。
【請求項１３】
ゴム改質モノビニリデン芳香族ポリマーがＨＩＰＳである、請求項９－１２のいずれか１項に記載のプロセス。
【請求項１４】
仕上げ工程が、２３５℃から２４５℃の間の温度で操作される揮発分除去ユニットを通して、ゴム改質モノビニリデン芳香族ポリマーを通過させる工程を含む、請求項１３に記載のプロセス。
【請求項１５】
ゴム改質モノビニリデン芳香族ポリマーがポリ－α－オレフィンオイルを含む、請求項９に記載のプロセス。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
（関連出願の参照）
なし

（連邦政府によって資金援助された研究または開発に関する言及）
なし
本発明はモノビニリデン芳香族ポリマーを含む組成物に関する。
【背景技術】
【０００２】
耐衝撃性改質ポリマー、例えば、ゴムと混合または共重合されたポリマーは、延性（衝撃抵抗性）と剛性（弾性率）の間のバランスを有する。延性を改善するための既知の方法は、改質ポリマーのゴム含量を増加させることである。しかし、バルクポリマー中のゴム含量が高くなるにつれて、そのポリマーはより堅くなくなる。あるレベルの剛性が必要とされる適用において、ゴム含量の増加は壁の厚さの増加を必要とし得る（荷重下であるレベルのたわみを維持するため）。次には、これは、物品を製造するためのより多くの材料を意味し、そして、次には、これは、物品を製造するためにより多くのコストを意味する。
【０００３】
ゴム改質ポリマーの延性／剛性バランスを最適化する１つの代替方法は、ゴム粒子の平均サイズを減少させることである。しかし、これは、ある適用のため、例えば、大きなゴム粒子が必要とされる、高い耐環境応力亀裂性（ＥＳＣＲ）適用における用途のために意図されるゴム改質ポリマーのためには望ましくない。
【０００４】
ポリマー中のゴムの量を増加させることなく、および／またはゴム粒子の平均粒径を減少させることなく、延性／剛性バランスが改善されているゴム改質ポリマー（図３を参照のこと）は、ゴム改質モノビニリデン芳香族ポリマーの製造業者にとっては興味深いものである。
【発明の概要】
【０００５】
１つの実施形態において、本発明は、ゴム改質モノビニリデン芳香族ポリマーの延性／剛性バランスを改質するプロセスであって、このプロセスは、ゴム改質ポリマーが、０．５未満（＜０．５）の光学架橋指数（ＯＣＬＩ）を有するようにゴムを架橋するステップを含む。１つの実施形態において、本発明のプロセスは、ゴム改質モノビニリデン芳香族ポリマー中のゴムの量を増加させない。１つの実施形態において、本発明のプロセスは、ゴム改質モノビニリデン芳香族ポリマー中のゴムの粒径を変化させない。
【０００６】
１つの実施形態において、本発明は、改質ポリマーが＜０．５のＯＣＬＩおよび１．３以上（≧１．３）の射出成形対圧縮成形（ＩＭ／ＣＭ）係数比を有するようにゴムが架橋されているゴム改質モノビニリデンポリマーである。
【０００７】
１つの実施形態において、本発明は、改質ポリマーが＜０．５のＯＣＬＩおよび≧１．３の係数比を有するようにゴムが架橋されているゴム改質モノビニリデンポリマーから製造される物品である。この物品は、任意の適切なプロセス、例えば、押し出し、射出成形、カレンダー加工、ロト成形、スラッシュ成形、ブロー成形、熱成形、および圧縮成形によって製造できる。
【図面の簡単な説明】
【０００８】
【図１】図１は、報告された実施例の引張係数比を、それらの光学架橋指数（ＯＣＬＩ）に対してプロットしているグラフである。
【図２】図２は、報告された実施例のノッチ付きアイゾッド値を、それらのＯＣＬＩに対してプロットしているグラフである。
【図３】図３は、報告された実施例のノッチ付きアイゾッド値を、それらのＩＭ引張係数に対してプロットしているグラフである。
【発明を実施するための形態】

【０００９】
逆のことが言及されない限り、文脈から黙示的に、または当該分野において慣用的に、すべての部またはパーセントは重量に基づいており、すべての試験方法は本開示の出願日の時点での現行版である。米国特許実務の目的のために、とりわけ、合成技術、定義（本開示に具体的に提供されるいかなる定義とも矛盾しない程度まで）、および当該分野における一般的知識の開示に関して、いかなる引用される特許、特許出願、または刊行物の内容もそれらの全体が参照により組み込まれる（またはその等価物であるＵＳ版が参照によりそのように組み込まれる）。
【００１０】
本開示の中の数値範囲は近似値であり、従って、他に示されない限り、その範囲の外側の値を含むかもしれない。数値範囲には、１増分単位で、下端および上端を含む、下端からおよび上端からのすべての値を包含し、但し、任意の低い値と任意の高い値の間に少なくとも２単位の間隔が存在するという条件である。１つの例として、例えば、分子量、粘度、メルトインデックスなど組成や物理的特性または他の特性が１００～１０００である場合、１００、１０１、１０２などのすべての個別の値、および１００～１４４、１５５～１７０、１９７～２００などの下位の範囲が明白に列挙されることが意図される。１より小さな値であるか、または１より大きな小数（例えば、１．１、１．５など）を含む範囲については、１単位が、必要に応じて、０．０００１、０．００１、０．０１、または０．１であると見なされる。１０よりも小さな単一の桁数（例えば、１～５）を含有する範囲については、典型的には、１単位は０．１であると見なされる。これらは具体的に意図されるものの単なる例であり、列挙されている下限値と上限値の間の数値のすべての可能な組み合わせが、本開示において明確に言及されることが意図される。数値範囲は、とりわけ、ゴム改質ポリマーの成分量ならびにＯＣＬＩ値およびＩＭ／ＣＭ値について本開示の中で提供される。
【００１１】
（モノビニリデン芳香族ポリマー）
モノビニリデン芳香族ホモポリマーおよびコポリマー（個別にかつ集合的に「ポリマー」または「コポリマー」と呼ばれる）は、ＵＳＰ ４，６６６，９８７、４，５７２，８１９、および４，５８５，８２５に開示されているものなどのモノビニリデン芳香族モノマーを重合することによって製造される。本発明の実施において使用されるポリマーおよびコポリマーを製造するために適切なモノビニリデン芳香族モノマーは、好ましくは、以下の化学式：
【化１】



のものであり、
ここで、Ｒ’は水素またはメチルであり、Ａｒは、アルキル、ハロ、またはハロアルキル置換を伴うかまたは伴わない、１～３個の芳香環を有する芳香族環構造であり、ここで、任意のアルキル基は１～６個の炭素原子を含有し、ハロアルキルとはハロ置換されたアルキル基をいう。好ましくは、Ａｒはフェニルまたはアルキルフェニル（ここでは、フェニル環のアルキル基は、１～１０個、好ましくは１～８個、より好ましくは１～４個の炭素原子を含有する）であり、フェニルが最も好ましい。使用することができる典型的なモノビニリデン芳香族モノマーには：スチレン、α－メチルスチレン、ビニルトルエンのすべての異性体、とりわけ、パラ－ビニルトルエン、エチルスチレンのすべての異性体、プロピルスチレン、ビニルビフェニル、ビニルナフタレン、ビニルアントラセンなど、およびこれらの混合物が挙げられ、スチレンが最も好ましい。
【００１２】
モノビニリデン芳香族モノマーは、一つ以上の範囲の他の共重合可能モノマーと共重合

できる。好ましいコモノマーには、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、およびフマロニトリルなどのニトリルモノマー；メチルメタクリレートまたはｎ－ブチルアクリレートなどの（メタ）アクリレートモノマー；無水マレイン酸および／またはＮ－フェニルマレイミドなどのＮ－アリールマレイミド、ならびに共役ジエンおよび非共役ジエンが挙げられる。代表的な共重合体には、スチレン－アクリロニトリル（ＳＡＮ）共重合体が挙げられる。典型的には、共重合体は、共重合体の重量に基づいて、少なくとも約１重量％、好ましくは、少なくとも約２重量％、より好ましくは少なくとも約５重量％のコモノマーに由来する単位を含有する。典型的には、コモノマーに由来する単位の最大量は、共重合体の重量に基づいて、約４０、好ましくは、約３５、より好ましくは約３０重量％である。

【００１３】

本発明の実施において使用されるモノビニリデン芳香族ポリマーの重量平均分子量は広範に変動できる。中でも、機械的強度の理由のため、典型的には、Ｍｗは少なくとも約１００、好ましくは少なくとも約１２０、より好ましくは少なくとも約１３０、最も好ましくは少なくとも約１４０ｋｇ／モルである。加工しやすさの理由のために、中でも、典型的には、Ｍｗは約４００ｋｇ／モル以下、好ましくは約３５０ｋｇ／モル以下、より好ましくは約３００ｋｇ／モル以下、最も好ましくは、約２５０ｋｇ／モル以下である。

【００１４】

Ｍｗと同様に、本発明の実施において使用されるモノビニリデン芳香族ポリマーの数平均分子量（Ｍｎ）もまた、広範に変動できる。再度、機械的強度の理由のため、中でも、典型的には、Ｍｗは少なくとも約３０、好ましくは少なくとも約４０、より好ましくは少なくとも約５０、最も好ましくは少なくとも約６０ｋｇ／モルである。また、加工しやすさの理由のために、中でも、典型的には、Ｍｗは約１３０ｋｇ／モル以下、好ましくは約１２０ｋｇ／モル以下、より好ましくは約１１０ｋｇ／モル以下、最も好ましくは、約１００ｋｇ／モル以下である。

【００１５】

ＭｗおよびＭｎの値とともに、多分散性または分子量分布としてもまた知られるＭｗ／Ｍｎの比率は広範に変動できる。典型的には、この比率は少なくとも約２、好ましくは約２．３以上である。典型的には、この比率は、約４以下、好ましくは約３以下である。典型的には、ＭｗおよびＭｎは、較正のためにポリスチレン標準を使用するゲル浸透クロマトグラフィーによって決定される。

【００１６】

（ゴム）

ゴムは、ＡＳＴＭ　Ｄ－７５６－５２Ｔに従って決定されるような、約０℃を超えない、好ましくは約－２０℃を超えないガラス転移温度（Ｔｇ）を有する任意のゴムポリマーであり得る。Ｔｇは示差走査熱量測定（ＤＳＣ）によって決定できる。

【００１７】

本発明における使用のために適切なゴムは、約５～約３００ｃＰｓの範囲の溶液粘度（２０℃においてスチレン中５重量パーセント）および約５～約１００のムーニー粘度（ＭＬ　１＋４、１００℃）を有するものである。適切なゴムには、ジエンゴム、ジエンブロックゴム、ブチルゴム、エチレン－プロピレン（ＥＰ）ゴム、エチレン－プロピレン－ジエンモノマー（ＥＰＤＭ）ゴム、エチレンコポリマーゴム、アクリレートゴム、ハロゲン含有ゴム、シリコーンゴム、およびこれらのゴムの２種以上の混合物が挙げられるがこれらに限定されない。他の共重合可能なモノマーとのゴム形成モノマーのインターポリマーもまた適切である。適切なジエンゴムには、共役１，３－ジエン、例えば、ブタジエン、イソプレン、ピペリレン、クロロプレン、またはこれらのジエンの２種以上の混合物が挙げられるがこれらに限定されない。適切なゴムには、共役１，３－ジエンのホモポリマーおよび１種以上の共重合可能なモノエチレン性不飽和モノマー、例えば、イソブチレンおよびイソプレンの共重合体との共役１，３－ジエンのインターポリマーもまた挙げられる。

【００１８】
好ましいゴムは、ポリブタジエン、ポリイソプレン、ポリピペリレン、ポリクロロプレンなどのジエンゴム、またはジエンゴムの混合物、すなわち、１種以上の共役１，３－ジエンの任意のゴムポリマーであり、１，３－ブタジエンがとりわけ好ましい。このようなゴムには、上記のように、スチレンが好ましい、モノビニリデン芳香族ポリマーなどの１種以上の共重合可能なモノマーとの１，３－ブタジエンのホモポリマーおよび共重合体が挙げられる。好ましい１，３－ブタジエンの共重合体は、少なくとも約３０重量％、より好ましくは少なくとも約５０重量％、さらにより好ましくは少なくとも約７０重量％、なおより好ましくは少なくとも約９０重量％の１，３－ブタジエンゴム、および好ましくは約７０重量％まで、より好ましくは約５０重量％まで、さらにより好ましくは約３０重量％まで、なおより好ましくは約１０重量％までのモノビニリデン芳香族モノマーのブロックまたはテーパーブロックゴムであり、すべての重量は１，３－ブタジエン共重合体の重量に基づく。

【００１９】
典型的には、本発明のゴム改質ポリマーにおけるゴムは、ゴム改質ポリマーの重量に基づいて、約４０重量％以下、好ましくは、約２５重量％以下、より好ましくは、約２０重量％以下、さらにより好ましくは約１５重量％以下、最も好ましくは約１０重量％以下の量で存在する。典型的には、ＨＩＰＳ製品はＡＢＳ製品よりも少ないゴムを含有する。

【００２０】
（ゴムの架橋）
ゴムが最大レベルよりも下で、すなわち、＜０．５のＯＣＬＩまで架橋されている限り、最終製品中のゴムが架橋されている方法は本発明にとって決定的に重要なわけではない。１つの実施形態において、最小限の架橋は、プロセストレインの仕上げ部分、例えば、溶媒および未反応モノマーが生成物から除去される、トレインの揮発分除去（ｄｅｖｏｌａｔｉｚａｔｉｏｎ）または「デボ」部分において温度を制御することによって達成される。１つの実施形態において、最小限の架橋は、プロセストレインの仕上げ部分において生成物の滞留時間を制御することによって達成される。１つの実施形態において、最小限の架橋は、ゴムの構造（例えば、微小構造、分子量、および不飽和）を、それが架橋反応に対してより感受性でないようにするに制御することによって達成される。１つの実施形態において、最小限の架橋は、ゴム相への優先傾向を示す１種以上のオイルで生成物を希釈することによって達成される。１つの実施形態において、これらの方法の２種以上が互いと組み合わせて使用される。

【００２１】
最小限の架橋のための実際の温度および／または滞留時間は、当然、少なくとも部分的にはハードウェア（設備）およびプロセスの原料に依存する。典型的には、最小限の架橋が目的ではない生成物を製造するために、デボ操作の温度と滞留時間の一方またはその両方が、それが操作するものから減少される。例えば、従来的なＨＩＰＳ、すなわち、最小限の架橋を伴わず、ゴムがポリジエンゴムであるＨＩＰＳを製造するための商業的なプロセスにおいて、典型的には、１つのみの揮発分除去ユニットが利用され、これは、典型的には、２４５－２６０℃の範囲の温度で操作させる。典型的には、ユニット中のＨＩＰＳ生成物の滞留時間は、１０－４０分間の範囲である。同じＨＩＰＳであるが＜０．５のＯＣＬＩを有し、同じ設備を使用してＨＩＰＳを作製するために、デボユニット中のデボ温度と、生成物の滞留温度の一方または両方が減少され、例えば、デボ操作温度を２３５－２４５℃に減少させ、および／またはデボにおける生成物の滞留温度を２－１０分間に減少させる。

【００２２】
別の例として、従来的なＡＢＳ、すなわち、最小限の架橋を有さないＡＢＳを作製するための商業的なプロセスにおいて、典型的には、２つのデボユニットが連続して操作される。典型的には、第１のユニットは、第２のデボユニットよりも低い温度で操作され、例えば、第１のユニットは１８０－２００℃の範囲にあり、第２のユニットは２４５－２６

０℃の範囲にある。典型的には、第１のデボユニット中のＡＢＳ産物の滞留時間は１０－４０分間であり、第２のデボユニット中のＡＢＳ産物の滞留時間は同じである。同じＡＢＳ産物であるが＜０．５のＯＣＬＩを有し、同じ設備を使用してＡＢＳ産物を製造するために、デボユニットの一方または両方において温度および／またはＡＢＳ産物の滞留時間を操作することが減少される。典型的には、最も厳しい条件、例えば、最高温度および／または最長滞留時間で操作するデボユニットは２つのユニットの中の第２のユニットであり、大部分の架橋が起こるのはこのユニットの中である。この第２のユニットは、例えば、２３５－２４５℃まで、および／または２－１０分間まで、減少された温度および／または滞留時間で操作する。

【００２３】

ゴムの構造を制御することによって、＜０．５のＯＣＬＩまで架橋が最小化される実施形態において、ゴムの中の架橋部位の数および型が、管理、例えば、最小化される。標準ポリブタジエンゴムは多くの二重結合を含有し、そのすべてが架橋反応のための潜在的な部位である。ポリブタジエンは３つの型の二重結合：シス、トランス、および１，２－ビニルを含有する。最も反応性の配置は１，２－ビニルである。もしあったとしても１，２－ビニル含量がわずかであるポリブタジエンを選択することによって、すなわち、分子の微小構造を制御することによって、分子が架橋する能力または傾向が減少される。高シスゴムは１，２－ビニル基の量が非常に少ないので、このようなものとして、本発明のプロセスは（低シスポリブタジエンと比較した場合に）高シスブタジエンの使用に有利である。

【００２４】

別の可能性は、例えば、部分的水素化によって、または共重合化後に飽和単位を与えるコモノマーの導入によって、ポリマー鎖の中の二重結合の数を減少させることである。典型的な例は、ＥＰゴムおよびエチレン－プロピレン－ジエンモノマー（ＥＰＤＭ）ゴムを製造するために使用されるようなエチレン（Ｅ）およびプロピレン（Ｐ）である。

【００２５】

ゴム構造の制御が選択肢ではないならば、不活性オイルを用いるゴムの希釈が架橋の反応速度を減少できる（ゴムが不活性オイルで希釈されない同様のプロセスと比較した場合に）。最も効率的なオイルは、マトリックスとは反対に、ゴム相に選択的に溶解するもの、例えば、ポリ－α－オレフィンオイルである。

【００２６】

本発明の目的は生成物のゴム成分の最小限の架橋であるので、架橋開始剤、例えば、過酸化物、および架橋補助剤は利用されない。モノビニリデン芳香族モノマーの重合反応を開始するために、最初にプロセスに導入される開始剤、例えば、過酸化物は、典型的には、重合生成物が仕上げ期、例えば、揮発分除去ユニットに達する時点までに消費される。

【００２７】

（架橋の程度）

本発明のゴム改質ポリマーは、限られた程度までのみ架橋される。架橋の程度の１つの尺度は、光学架橋指数（ＯＣＬＩ）である。本発明の目的のために、この指標は、Ｂｒｉｎｋｍａｎｎ　Ｉｎｓｔｒｕｍｅｎｔｓ　Ｉｎｃ．から利用可能な４５０ｎｍ波長フィルターを装着したＢｒｉｎｋｍａｎｎ　Ｍｏｄｅｌ　ＰＣ　８００プローブ比色計を使用して決定される。この機器を使用するための手順は以下の通りである：第１のバイアル中で、ゴム改質ポリマーの０．４グラム（ｇ）サンプルが４０ミリリットル（ｍＬ）のジメチルホルムアミド（ＤＭＦ）に溶解される。第１のバイアルから、５ｍＬの得られたＤＭＦ溶液が、４０ｍＬのＤＭＦを含有する第２のバイアルに加えられる。第１のバイアルから、５ｍＬの得られたＤＭＦ溶液が、２０ｍＬのジクロロメタン（ＤＣＭ）を含有する第３のバイアルに加えられる。プローブは純粋なＤＭＦ中でゼロ点調整される。第２のバイアル中のＤＭＦ溶液の吸収および第３のバイアル中のＤＣＭ溶液の吸収が測定される。光吸収比率が以下の方程式によって計算される：

ＯＣＬＩ＝（ＤＣＭ中のサンプルの吸収）／（ＤＭＦ中のサンプルの吸収）。

本発明の架橋ゴム改質ポリマーは０．５以下（＜０．５）、好ましくは、＜０．４５、より好ましくは＜０．４のＯＣＬＩを有する。

【００２８】

（引張係数比）

本発明の架橋ゴム改質ポリマーは、任意の充填剤の添加前に、１．３以上（≧１．３）、好ましくは≧１．３２、より好ましくは≧１．３５のＩＭ／ＣＭ係数比を有する。

【００２９】

ＩＭは、１ｍｍ／分の試験速度を使用してＡＳＴＭ　Ｄ－６３８（試験試料型１）に従って決定されるような射出成形サンプル（ＨＩＰＳ）についての引張係数であり、メガパスカル（ＭＰａ）で報告される。試験試料はＴｏｙｏ　２射出成形装置およびＡＳＴＭ　Ｔバーモールドを使用して調製される。装置温度（リア、センターリア、センター、センター－フロント、フロント、およびノズル）は２２１℃（４３０°Ｆ）であり、スクリューサイズは３２ミリメートル（ｍｍ）であり、１分間あたり６０回転（ｒｐｍ）で操作されて０．７ＭＰａの背圧を形成する。スロットサイズは２５立方メートル（ｃｃ）であり、減圧は０．５ｃｃであり、そして回復時間は１０．６秒である。型温度は（動的と静的の両方で）４６℃（１１５°Ｆ）である。型は１秒あたり１５ｃｃの速度で（ｃｃ／ｓ）１０３ＭＰａの射出圧で満たされる。移動およびクッションの量は、それぞれ、８ｃｃおよび４ｃｃである。充填時間は１．２秒である。充填は１２秒間の間、７５．８ＭＰａに保持される。冷却時間は２５秒間であり、サイクル時間は４４秒間である。試験試料は、試験前２４時間、２３℃および５０％相対湿度に条件付けされる。試験は、Ｚｗｉｃｋ　Ｒｏｅｌｌ　Ｇｒｏｕｐから利用可能であるＺｗｉｃｋ　Ｚ０１０機械的検査機を使用して、２３℃で実施される。

【００３０】

ＣＭはＡＳＴＭ　Ｄ６３８に従って決定されるような圧縮成形サンプルのための引張係数である。試験試料は、１０分間のプレヒート、２分間の硬化、および１０分間の冷却を伴い、３９０℃で作製する。

【００３１】

（充填剤および添加物）

本発明の組成物は、１種以上の充填剤および／または添加物をさらに含むことができる。これらの物質は、従来的な設備および技術を使用する既知の量で加えられる。代表的な充填剤には、タルク、炭酸カルシウム、有機クレイ、ガラス繊維、マーブルダスト、セメントダスト、長石、シリカまたはガラス、ヒュームドシリカ、ケイ酸塩、アルミナ、種々のリン酸化合物、臭化アンモニウム、三酸化アンチモン、三酸化アンチモン、酸化亜鉛、ホウ酸亜鉛、硫酸バリウム、シリコーン、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸カルシウム、酸化チタン、ガラス微粒子、チョーク、マイカ、クレイ、珪灰石、オクタモリブデン酸アンモニウム、膨張性化合物、拡張性グラファイト、およびこれらの物質の２種以上の混合物が挙げられる。充填剤は、シラン、脂肪酸などの種々の表面コーティングまたは処理を有するかまたは含有してもよい。さらに他の充填剤としては、ハロゲン化有機化合物などの難燃剤が挙げられる。

【００３２】

ゴム改質ポリマーはまた、本発明の組成物の所望の荷重および／または物理的もしくは機械的特性を妨害しない程度まで、例えば、抗酸化剤（例えば、Ｃｉｂａ　Ｓｐｅｃｉａｌｔｙ　Ｃｈｅｍｉｃａｌｓから利用可能であるＩＲＧＡＮＯＸ（商標）１０７６などのヒンダードフェノール）、離型剤、プロセス補助剤（オイル、ステアリン酸などの有機酸、有機酸の金属塩など）、着色料または色素などの添加物を含むこともできる。

【００３３】

製造物の物品

本発明のゴム改質ポリマーは、公知のゴム改質ポリマーと同じ様式で、冷蔵庫および他のライナー、ならびに食品および他のパッケージング適用において使用される。これらの製造物に加えて、本発明のゴム改質ポリマーは、ガスケット、衣服、履物、ホースおよび

チューブ、消費者用電子機器および器具の部品などであるがこれらに限定されない物品の製造において使用できる。これらのゴム改質ポリマーは、種々の充填剤および添加物を伴って、または伴わずに、公知のゴム改質モノビニリデン芳香族ポリマーと同じ様式で、例えば、押し出し、成形、熱成形などで使用される。

【００３４】

以下の実施例は、本発明の種々の実施形態を例証する。すべての部およびパーセンテージは、他に示されない限り、重量による。

【実施例】

【００３５】

（特定の実施形態）

（材料、設備、およびプロトコール）

２６の実施例が報告され、そのうち９例が本発明であり、そのうち１７例が比較例である。すべての組成物は、ポリスチレン（９０．５～８８．７重量％）、ゴム（６．５～７．３重量％）、およびポリ－α－オレフィンオイル（ＥｘｘｏｎＭｏｂｉｌから利用可能であるＳＰＥＣＴＲＡＳＹＮ　１０、４０、または１００）を含む高衝撃ポリスチレン（ＨＩＰＳ）である。成分の量の小さな違い以外では、最終生成物は、主として、ゴム成分が架橋している程度が互いに異なっている。すべての実施例において使用されるゴムはポリブタジエンであった（ゴム番号１は４２９ｋｇ／モルのＭｗおよび２２０ｋｇ／モルのＭｎを有し、ゴム番号２は４３５ｋｇ／モルのＭｗおよび２０１ｋｇ／モルのＭｎを有する）。ゴム番号１は、実施例１０ならびに比較例１８および１９以外は、すべての実施例および比較例において使用される。

【００３６】

スチレン、エチルベンゼン、ゴム、オイル、開始剤、および連鎖移動剤は、連続して操作される３つのパイロットプラントリアクターの最初のものに供給される。供給量は１４．７ｋｇ／ｈであり、生産量は１１ｋｇ／ｈである。第１のリアクターは１１０－１３５℃の温度および０．６９－１．３８ＭＰａの圧力で操作される。第１のリアクター中の反応物質の滞留時間は９０分間である。第１のリアクターの内容物は第２のリアクターに移され、これは１３０－１４５℃および０．６９－１．３８ＭＰａの圧力で操作される。第２のリアクター中の反応物質の滞留時間もまた９０分間である。第２のリアクターの内容物は第３のリアクターに移され、これは１４０－１７０℃および０．６９－１．３８ＭＰａの圧力で操作される。第３のリアクター中の滞留時間もまた９０分間である。

【００３７】

第３のリアクターの内容物は、揮発分除去（連続して操作される２つのパイロットプラントユニット）に移され、ここでは、溶媒および未反応のモノマーが除去される。これらのユニットは、それぞれ、６．２および０．０３～０．１ＭＰａの圧力で操作され、そして滞留時間（生成物が両方のユニットを通過する時間）は約６０分間である。最終生成物が回収され、サイズが測定され、そして保存される。

【００３８】

（生成物の特徴付け）

各サンプルの生成物は、重量平均分子量（Ｍｗ）、数平均分子量（Ｍｎ）、メルトフローレート（ＭＦＲ）、平均ゴム粒径、ＯＣＬＩ、ビカット軟化温度、アイゾッドノッチ付き衝撃、平均射出成形引張係数（ＩＭ）、および平均圧縮成形引張係数（ＣＭ）について分析された。計算値である引張係数比率（ＩＭ／ＣＭ）もまた報告される。

【００３９】

分子量（ＭｗとＭｎの両方）は、狭い分子量のポリスチレン標準、溶媒としてのテトラヒドロフラン、および標準積分ソフトウェアを使用して、ゲル浸透クロマトグラフィー（ＧＰＣ）によって計算される。ＵＶ検出器（２５４ｎｍ）、ダイオードアレイ検出器（可変波長であるが典型的には２５４ｎｍ）、および屈折率（ＲＩ）検出器のいずれか１つが使用できる。分子量はモルあたりのキログラム（ｋｇ／モル）で報告される。

【００４０】

メルトフローレート（ＭＦＲ）はＡＳＴＭ　Ｄ１２３８の手順を使用して測定される。ＨＩＰＳの温度および荷重は１０分間で２００℃／５ｋｇである。測定は、Ｚｗｉｃｋ　４１０６－２００可塑度計を使用して行われる。サンプルは試験前２時間８０℃で乾燥される。

【００４１】

平均（ａｖｅｒａｇｅ　ｏｒ　ｍｅａｎ）ゴム粒径は、電気感知技術およびＣｏｕｌｔｅｒ　Ｍｕｌｔｉｓｉｚｅｒ　ＩＩもしくはＩＩｅ、または同様の装置を使用して測定される。設定は変更でき、１つの受容可能な設定はＡＣＣＵＣＯＭＰ（商標）ソフトウェア、バージョン２．０１を使用する。ポリマーサンプルの３つの顆粒（３０－７０ミリグラム）が、１５－２０分間の間の超音波処理を使用して５ｍＬのＤＭＦに溶解される。１０ミリリットルの電解質溶液（ＤＭＦ中１％　NH_4SCN）が０．２ｍＬのサンプル溶液と混合される。適切なＣｏｕｌｔｅｒチューブ（２０または３０ミクロン口径）が較正物質とあわせて使用される。装置の一致レベルの指標は５－１０パーセントと読み取られるべきである。読み取りが１０パーセントよりも上の場合、サンプルはさらなる電解質溶液で希釈される。サンプルが５パーセントよりも下の場合、より多くのＤＭＦ中のポリマー溶液が加えられる。容積測定的な平均粒径はミクロン（μｍ）で報告される。

【００４２】

ビカット軟化温度はＡＳＴＭ　Ｄ１５２５（１０Ｎ、１２０℃／ｈ）に従って測定され、摂氏温度（℃）で報告される。ノッチ付きアイゾッド衝撃はＡＳＴＭ　Ｄ２５６に従って測定され、メートルあたりジュール（Ｊ／ｍ）で報告される。ＯＣＬＩ、ＩＭ、およびＣＭは上記のように測定される。

【００４３】

結果は表１および図１－３に要約されている。本発明の実施例および比較例の概説から容易に明白であるように、低架橋のゴムを有する本発明の実施例のみが（０．５未満のＯＣＬＩによって示される）、１．３０より大きい引張係数比を有する。このことは、本発明のサンプルが比較例のサンプルよりも高い延性を有するのみならず、すべてのサンプルが同じゴム含量を共有しているにも関わらず、本発明のサンプルはまた、比較例のサンプルよりも、良好とは言えないまでも、比較し得る引張特性も有することを意味する。このデータは図１にグラフで図示されている。

【００４４】

（結果の考察）

実施例および比較例は、プロセスの種々のパラメーター、特に、デボユニットの操作温度ならびにオイルの型および量に対する変化に伴うゴム架橋に対する効果を報告する。実施例１において、オイル（仕込みの３．４重量％）はＳＰＥＣＴＲＡＳ　ＹＮ　４０（Ｓ４０）およびＳＰＥＣＴＲＡＳＹＮ　１０（Ｓ１０）の５０：５０重量ブレンドであり、デボ操作温度は比較的低く、例えば、第１のユニットにおいて１７０℃、第２のユニットにおいて２３９℃であった。回収されたＨＩＰＳは０．３６のＯＣＬＩおよび１．３９のＩＭ／ＣＭを有する。比較例１は、デボユニットの操作温度がそれぞれ２００℃および２５５℃であり、そしてＨＩＰＳのＯＣＬＩおよびＩＭ／ＣＭがそれぞれ０．５５および１．１９である以外は実施例１の反復であり、従って、仕上げ温度の増加がより多くの架橋を生じることを示した。

【００４５】

比較例２は、オイルブレンドの量が２．８重量％に減少されていること以外は比較例１と同じである。ＨＩＰＳ生成物のＯＣＬＩおよびＩＣ／ＣＭはそれぞれ０．６７および１．１５であり、オイルの減少が高デボユニット温度に対する対抗作用を有さないことを示す。比較例３は、デボ温度がそれぞれ１７０℃および２４９℃に減少されている以外はＣ２の反復であり、０．５０のＯＣＬＩおよび１．１８のＩＭ／ＣＭを有するＨＩＰＳ生成物を作り出す。この変化は明白に架橋の程度に影響を与えるが、係数比にはほとんど効果がない。

【００４６】

実施例２は、デボ温度がそれぞれ１７０℃および２３９℃に減少されている以外はＣ３の反復であり、０．３１のＯＣＬＩおよび１．４９のＩＭ／ＣＭを有するＨＩＰＳ生成物を作り出す。この変化は、非常に望ましい程度の最小限の架橋および係数比を有する生成物（実施例１と同様であるがオイルがより少ない）を作り出す。実施例３は、オイルの量が再度減少されており（今回は２．２重量％まで）、そして再度、ＨＩＰＳ生成物が非常に望ましい０．３９のＯＣＬＩおよび１．３６のＩＭ／ＣＭを有する以外は実施例２の反復である。ここでもまた、仕上げ温度は、最終生成物中のオイルの量よりも、最終生成物のＯＣＬＩおよびＩＭ／ＣＭにより大きな影響を有する。

【００４７】

ＣＩおよびＣＩは、デボユニットの温度がＣＩにおいて１７０℃および２４９℃に、ＣＩにおいて２００℃および２５５℃まで上昇されている以外は、実施例３の反復である。両方のＨＩＰＳ生成物のＯＣＬＩおよびＩＭ／ＣＭは、ＣＩ生成物については０．５５および１．２７、ＣＩ生成物については０．６８および１．２２に悪化し、再度、ゴム架橋に対する仕上げ温度の重要性を示す。ＣＩは、オイルブレンドが３０：７０重量のＳ４０：Ｓ１０であり、オイルの量が２．８重量％まで増加されている以外はＣＩの反復である。高デボユニット温度は、再度、１．１６のＩＭ／ＣＭを有するＨＩＰＳ生成物を作り出す架橋の程度を左右する。ＣＩは、デボユニット温度が１７０℃および２４９℃まで低下されている以外はＣＩの反復であり、これは、ＯＣＬＩを０．５４に、ＩＭ／ＣＭを１．１９に改善する。

【００４８】

実施例４は、デボ温度が再度、今回は１７０℃および２３９℃まで低下されていること以外はＣＩの反復であり、これは、０．３３のＯＣＬＩおよび１．３５のＩＭ／ＣＭを有するＨＩＰＳ生成物を作り出す。実施例５は、オイルがＳ１０のみである以外は実施例４の反復である。ＨＩＰＳ生成物は０．２７のＯＣＬＩおよび１．３６のＩＭ／ＣＭを有する。ＣＩおよびＣＩは、デボユニットの温度が、ＣＩにおいては１７０℃および２４９℃まで、ＣＩにおいては２００℃および２５５℃まで上昇されていること以外は実施例５の反復である。両方のＨＩＰＳのＯＣＬＩおよびＩＭ／ＣＭは、ＣＩ生成物については０．５９および１．１８に、ＣＩ生成物については０．７１および１．２９に悪化する。これらの結果は、実施例３ならびにＣＩおよびＣＩについて報告された結果と一貫している。

【００４９】

ＣＩは、オイルがＳ４０／Ｓ１０の１０：９０ブレンドである以外はＣＩの反復であり、ＨＩＰＳ生成物は０．５６のＯＣＬＩおよび１．２０のＩＭ／ＣＭを有し、オイルの組成物は、仕上げ温度が高い場合には、ゴムの架橋に対して、もしあるとしても、わずかな効果しかないことを示す。ＣＩは、このことを、仕上げ温度が低い（第１にユニットについて１７０℃、第２のユニットについて２４９℃）以外はＣＩの反復として示し、より良好なＯＣＬＩおよびＩＭ／ＣＭ、すなわち、それぞれ、０．５９および１．２２を有するＨＩＰＳ生成物を作り出して補足する。

【００５０】

実施例６および７は、両方のデボユニット温度が１７０℃および２３９℃であること以外はＣＩの反復であり、各々が、それぞれ０．３７および０．４２のＯＣＬＩ、ならびに１．３１および１．３２のＩＭ／ＣＭを有する最小限の架橋ゴムを作り出す。実施例７のオイルは、Ｓ１００およびＳ１０の１０：９０重量ブレンドであった。ＣＩおよびＣＩは、デボユニットの温度が、ＣＩにおいては１７０℃および２４９℃に、ＣＩにおいては２００℃および２５５℃に上昇されること以外は実施例７の反復である。両方のＨＩＰＳ生成物のＯＣＬＩおよびＩＭ／ＣＭは、ＣＩ生成物について０．５６および１．２３に、ＣＩ生成物については０．６３および１．１９に悪化する。

【００５１】

ＣＩは、オイルがＳ４０／Ｓ１０の５０：５０重量ブレンドであり、５．４重量％ではなく４．９重量％ゴムが使用されている以外はＣＩの反復である。ＨＩＰＳ生成物は、０．６５のＯＣＬＩおよび１．２０のＩＭ／ＣＭを有した。ＣＩは、仕上げ温度が低

下されている（第１のデボユニットにおいては１７０℃、第２のデボユニットにおいては２４９℃）以外はＣ１４の反復である。これは、ＯＣＬＩおよびＩＭ／ＣＭの改善を、それぞれ、０．５２および１．３２まで生じた。

【００５２】

実施例８は、デボ温度が再度、今回は、１７０℃および２３９℃まで低下される以外はＣ１５の反復であり、これは、０．３２のＯＣＬＩおよび１．３３のＩＭ／ＣＭを有するＨＩＰＳ生成物を作り出す。実施例９は、ゴム番号２がゴム番号１の代わりに置き換えられている以外は実施例８の反復である。ＨＩＰＳ生成物は０．３８のＯＣＬＩおよび１．３４のＩＭ／ＣＭを有する。Ｃ１６およびＣ１７は、デボユニットの温度が、Ｃ１６では１７０℃および２４９℃に、Ｃ１７では２００℃および２５５℃に上昇されている以外は実施例９の反復である。両方のＨＩＰＳ生成物のＯＣＬＩおよびＩＭ／ＣＭは、Ｃ１６生成物については０．５０および１．１９に、Ｃ１７生成物については０．５１および１．１４に悪化する。これらの結果は、実施例３およびＣ４およびＣ５、実施例５およびＣ８およびＣ９、ならびに実施例７およびＣ１２およびＣ１３について報告された結果と一貫している。

【００５３】

（ノッチ付きアイゾッド値）

さらに、本発明のサンプルは、比較例のサンプルが示すよりもより大きなノッチ付きアイゾッド値を示す。このデータは図２および３においてグラフで図示されている。図２において、グラフの左上の象限にある直線の左上部分の上またはその付近の９個の点が本発明の実施例である。図３において、グラフの右上の象限にある直線の右上部分の上またはその付近の９個の点が本発明の実施例であり、これは、より高い剛性と組み合わせた、より高い延性の所望の効果を明確に図示している。

【００５４】

【表１】

表

ＨＩＰＳである本発明のサンプルおよび比較例のサンプルの特性および計算値

	実施例番号							
特性	1	C1	C2	C3	2	3	C4	C5
MFR (g／10分間)	2．58	2．47	2．03	2．32	2．35	2．11	2．17	2．15
Mw (kg／モル)	223．6	217．3	250．4	219．7	221．9	224．1	220．5	221．2
Mn (kg／モル)	87．6	86．9	97．4	92．0	86．7	87．0	91．8	88．7
平均ゴム粒径 (μm)	3．8	4．0	4．4	4．3	4．1	4．3	4．5	4．4
ビカット (℃)	101．9	101．8	102．6	102．2	102．9	102．6	102．8	102．3
アイゾッド (J／m)	193	146	133	148	176	164	135	126
IM (MPa)	1925	1548	1546	1695	1972	1944	1678	1633
CM (MPa)	1386	1303	1345	1434	1324	1434	1317	1338
IM／CM	1．39	1．19	1．15	1．18	1．49	1．36	1．27	1．22
OCLI	0．36	0．55	0．67	0．50	0．31	0．39	0．55	0．68

【００５５】

【表２】

表（続き）
ＨＩＰＳである本発明のサンプルおよび比較例のサンプルの特性および計算値

特性	Ｃ６	Ｃ７	４	５	Ｃ８	Ｃ９
ＭＦＲ（ｇ／１０分間）	２．１９	２．４５	２．４９	３．１１	２．７	２．６１
Ｍｗ（ｋｇ／モル）	２１９．３	２１８．３	２２２．６	２１９．４	２１８．２	２１８．６
Ｍｎ（ｋｇ／モル）	９３．１	９０．８	８７．０	８５．７	９４．６	９２．１
平均ゴム粒径（μｍ）	４．５	４．４	４．４	４．６	４．４	４．７
ビカット（℃）	１０１．１	１０１．３	１０１．８	１００	９９．３	９９．８
アイゾッド（Ｊ／ｍ）	１２８	１４５	１７７	１６４	１３０	１２０
ＩＭ（ＭＰａ）	１５４８	１６３３	１８７８	１７７８	１５８３	１５３６
ＣＭ（ＭＰａ）	１３３８	１３７２	１３８６	１３１０	１３３８	１１８６
ＩＭ／ＣＭ	１．１６	１．１９	１．３５	１．３６	１．１８	１．２９
ＯＣＬＩ	ＮＡ	０．５４	０．３３	０．２７	０．５９	０．７１

ＮＡ－利用不可

【００５６】

【表３】

表（続き）
ＨＩＰＳである本発明のサンプルおよび比較例のサンプルの特性および計算値

特性	Ｃ１０	Ｃ１１	6	7	Ｃ１２
ＭＦＲ（ｇ／１０分間）	２．５０	２．６１	２．７８	２．７５	２．８８
Ｍｗ（ｋｇ／モル）	２１８．４	２１８．６	２１７．７	２１８．７	ＮＡ
Ｍｎ（ｋｇ／モル）	９２．１	９３．２	７０．５	８３．１	ＮＡ
平均ゴム粒径（μｍ）	３．５	４．７	４．６	４．６	４．６
ビカット（℃）	９９．７	１００．２	１００．３	１００．３	９９．９
アイゾッド（Ｊ／ｍ）	１２３	１３７	１６２	１６４	１３４
ＩＭ（ＭＰａ）	１４９４	１６３５	１８３４	１８２３	１７０８
ＣＭ（ＭＰａ）	１３３１	１３４５	１４００	１３８６	１３８６
ＩＭ／ＣＭ	１．１２	１．２２	１．３１	１．３２	１．２３
ＯＣＬＩ	０．７１	０．５９	０．３７	０．４２	０．５６

【００５７】

【表４】

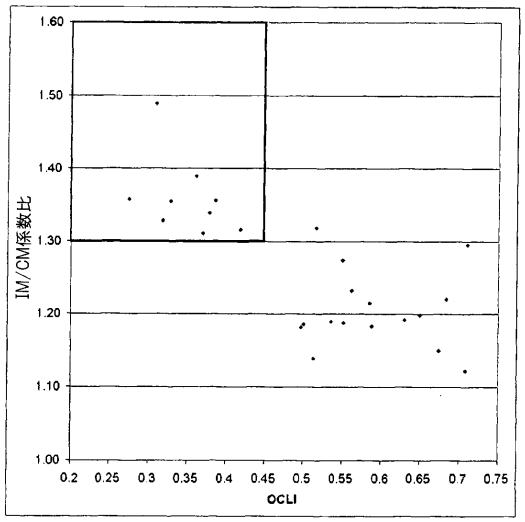
表（続き）
ＨＩＰＳである本発明のサンプルおよび比較例のサンプルの特性および計算値

	実施例番号						
特性	Ｃ１３	Ｃ１４	Ｃ１５	８	９	Ｃ１６	Ｃ１７
ＭＦＲ（ｇ／１０分間）	２．５３	２．３６	２．３９	２．４６	２．３２	２．２５	２．２３
Ｍｗ（ｋｇ／モル）	ＮＡ	２１５．８	２２１．４	２１８．５	２１８．０	２１４．５	２１５．０
Ｍｎ（ｋｇ／モル）	ＮＡ	８９．５	１１２．８	８８．５	８６．３	９４．３	９０．２
平均ゴム粒径（μｍ）	４．７	５．９	５．８	５．７	４．３	ＮＡ	４．６
ビカット（℃）	１００．１	１０１．３	１０１．８	１０１．９	１０１．９	１０１．８	１０１．８
アイゾッド（Ｊ／ｍ）	１２１	ＮＡ	ＮＡ	ＮＡ	１６８	１４４	１３１
ＩＭ（ＭＰａ）	１５９５	１６６１	１８３６	１９９６	１８５６	１６０３	１５５６
ＣＭ（ＭＰａ）	１３３８	１３８６	１３９３	１５０３	１３８６	１３５２	１３６６
ＩＭ／ＣＭ	１．１９	１．２０	１．３２	１．３３	１．３４	１．１９	１．１４
ＯＣＬＩ	０．６３	０．６５	０．５２	０．３２	０．３８	０．５０	０．５１

【００５８】
本発明は、先の詳細な実施形態を通してある詳細を用いて説明されてきたが、この詳細は、第一には例示の目的のためである。以下の特許請求の範囲に記載されるような本発明の技術思想および範囲から逸脱することなく、多くのバリエーションおよび改変が当業者によって行なわれ得る。

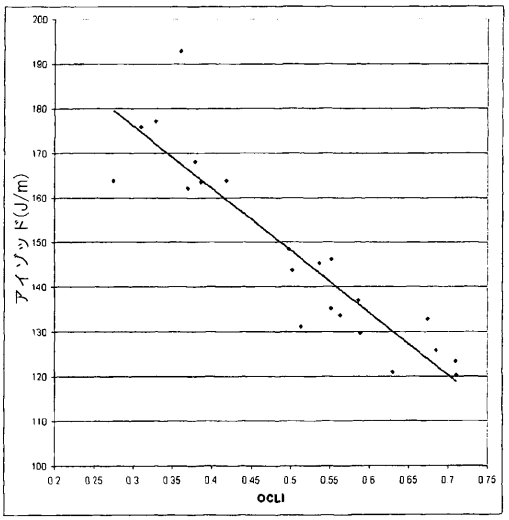
【図１】

FIGURE 1



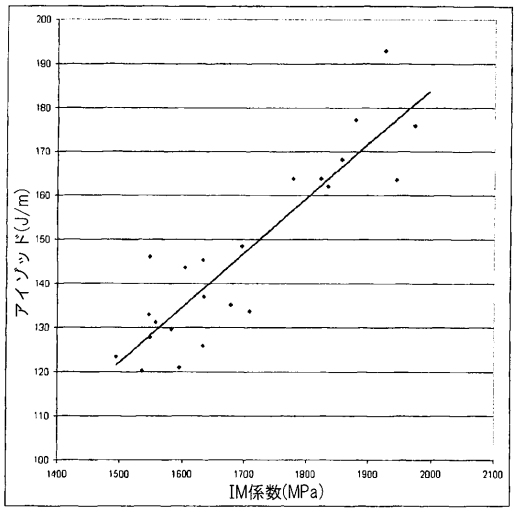
【図２】

FIGURE 2



【図３】

FIGURE 3



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2010/006112

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08F257/02 C08F279/02 C08F279/04 C08L51/00 C08L51/04 C08L55/02
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)
C08F C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2002/156183 A1 (NAGATA NORIO [JP] ET AL) 24 October 2002 (2002-10-24) paragraph [0001] paragraph [0016] paragraph [0026] paragraphs [0014] - [0016] * abstract paragraph [0022] paragraphs [0026] - [0031] -----	1-9,11, 13
X	US 5 576 385 A (TIEFENSEE KRISTIN [DE] ET AL) 19 November 1996 (1996-11-19) column 5, line 34 - line 41 column 5, line 26 - line 33 column 4, line 41 - line 63 column 3, line 44 - line 58 -----	1-9,11, 13

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C. [X] 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 document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
24 November 2010	01/12/2010

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Hammond, Andrew

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2010/006112

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 2006/135692 A1 (SHIBATA TAKAO [JP] ET AL) 22 June 2006 (2006-06-22) * abstract paragraphs [0002] - [0003] paragraph [0032] paragraphs [0061] - [0066]	1-9,11, 13
A	US 2007/066708 A1 (GOLDACKER THORSTEN [DE] ET AL) 22 March 2007 (2007-03-22) claims 1-12 paragraphs [0021] - [0025]	1-15
A	US 6 187 862 B1 (CHANG MOH CHING OLIVER [DE] ET AL) 13 February 2001 (2001-02-13) * abstract column 2, line 15 - column 7, line 47	1-15
A	US 2008/207830 A1 (WEBER MARTIN [DE] ET AL) 28 August 2008 (2008-08-28) * abstract claims 1-20	1-15

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2010/006112

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2002156183 A1	24-10-2002	AU 6946001 A	21-01-2002
		CA 2381445 A1	17-01-2002
		CN 1386127 A	18-12-2002
		DE 60113858 T2	20-07-2006
		EP 1312641 A1	21-05-2003
		WO 0204559 A1	17-01-2002
		JP 2002020566 A	23-01-2002
		TW 538087 B	21-06-2003
US 5576385 A	19-11-1996	CN 1130656 A	11-09-1996
		DE 4431732 A1	07-03-1996
		EP 0700966 A1	13-03-1996
		ES 2109043 T3	01-01-1998
		JP 8073686 A	19-03-1996
US 2006135692 A1	22-06-2006	EP 1634923 A1	15-03-2006
		WO 2004111125 A1	23-12-2004
		JP 4553842 B2	29-09-2010
US 2007066708 A1	22-03-2007	AT 383391 T	15-01-2008
		CA 2546412 A1	09-06-2005
		CN 1863849 A	15-11-2006
		DE 10354379 A1	23-06-2005
		DK 1685186 T3	28-04-2008
		EP 1685186 A1	02-08-2006
		WO 2005052038 A1	09-06-2005
		ES 2298803 T3	16-05-2008
		HK 1096980 A1	17-07-2009
		JP 2007513221 T	24-05-2007
		KR 20060119994 A	24-11-2006
US 6187862 B1	13-02-2001	AU 3766699 A	23-11-1999
		BR 9910096 A	26-12-2000
		CA 2329985 A1	11-11-1999
		CN 1299381 A	13-06-2001
		DE 69923449 D1	03-03-2005
		DE 69923449 T2	29-12-2005
		EP 1084166 A1	21-03-2001
		ES 2235482 T3	01-07-2005
		JP 2002513825 T	14-05-2002
		TW 402622 B	21-08-2000
		WO 9957168 A1	11-11-1999
US 2008207830 A1	28-08-2008	AT 417894 T	15-01-2009
		DE 102005047463 A1	05-04-2007
		EP 1937772 A1	02-07-2008
US 2008207830 A1		WO 2007036495 A1	05-04-2007
		ES 2317585 T3	16-04-2009
		KR 20080068037 A	22-07-2008

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,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,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,RO,RS,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,ZA,ZM,ZW

(74)代理人 100093665
弁理士 蛯谷 厚志
(72)発明者 ギルバート セー．エー．ブーケット
ベルギー国，ベー－９０００ ヘント，エスタフェッテベーク １４
(72)発明者 フレデリクス スリーケルマン
オランダ国，テルヌーゼン，エヌエル－４５３３ エーエー，メールクト ２

Ｆターム(参考) 4J026 AA06 AA12 AA13 AA17 AA44 AA45 AA67 AA68 AA69 AA71
AA72 AB44 AC01 AC02 AC10 AC31 AC32 AC36 BA05 BB01
BB02 DB02 DB05 DB11 GA01