

(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2011-506705

(P2011-506705A)

(43) 公表日 平成23年3月3日(2011.3.3)

(51) Int.Cl.

C08L 69/00 (2006.01)
C08L 67/02 (2006.01)
C08L 51/04 (2006.01)
C08K 5/5313 (2006.01)

F 1

C08L 69/00
C08L 67/02
C08L 51/04
C08K 5/5313

テーマコード(参考)

4 J O O 2

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 21 頁)

(21) 出願番号 特願2010-538436 (P2010-538436)
(86) (22) 出願日 平成20年12月16日 (2008.12.16)
(85) 翻訳文提出日 平成22年8月13日 (2010.8.13)
(86) 国際出願番号 PCT/EP2008/010695
(87) 国際公開番号 WO2009/080245
(87) 国際公開日 平成21年7月2日 (2009.7.2)
(31) 優先権主張番号 102007061759.5
(32) 優先日 平成19年12月20日 (2007.12.20)
(33) 優先権主張国 ドイツ(DE)

(71) 出願人 504037346
バイエル・マテリアルサイエンス・アクチ
エンゲゼルシャフト
Bayer MaterialScien
ce AG
ドイツ連邦共和国デーー51368レーフ
エルクーゼン
(74) 代理人 100081422
弁理士 田中 光雄
(74) 代理人 100101454
弁理士 山田 車二
(74) 代理人 100088801
弁理士 山本 宗雄
(74) 代理人 100126789
弁理士 後藤 裕子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】防炎性耐衝撃性改良ポリカーボネート組成物

(57) 【要約】

本発明は、(A)芳香族ポリカーボネートおよび/または芳香族ポリエステルカーボネート、50~99.4重量部、(B)エマルジョン重合法で製造されたゴム変性グラフトポリマー、0.5~20重量部、(C)ホスフィン酸の塩、0.1~30重量部(成分A、BおよびCのそれぞれの重量部は成分A+B+Cの重量部の合計に対する。)を含む耐衝撃性改良ポリカーボネート組成物に関する。このポリカーボネート組成物は、高い加熱撓み温度と、良好な耐薬品性と、良好な防炎性、特にIEC 60695-2-12に準拠するグローワイヤー試験における良好な防炎性、の最適な組み合わせを特徴とする。本発明は、更に、上記ポリカーボネート組成物の成形物品の製造への使用並びに前記成形物品にも関する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) 芳香族ポリカーボネートおよび／または芳香族ポリエステルカーボネート、50～99.4重量部(それぞれ、成分A+B+Cの重量部の合計に対する。)、

(B) エマルジョン重合法で製造されるゴム変性グラフトポリマー、0.5～20重量部(それぞれ、成分A+B+Cの重量部の合計に対する。)、

(C) ホスフィン酸の塩、0.1～30重量部(それぞれ、成分A+B+Cの重量部の合計に対する。)

を含有する組成物。

【請求項 2】

成分(B)のゴム変性グラフトポリマーを2～6重量部(それぞれ、成分A+B+Cの重量部の合計に対する。)含有する、請求項1に記載の組成物。

【請求項 3】

ホスフィン酸の塩を7～12重量部(それぞれ、成分A+B+Cの重量部の合計に対する。)含有する、請求項1または2に記載の組成物。

【請求項 4】

成分(D)としてゴムを含まないビニル(コ)ポリマーおよび／またはポリアルキレンテレフタレートを0～20重量部(成分A+B+Cの重量部の合計100に対する。)含有する、請求項1～3のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 5】

ゴムを含まないビニル(コ)ポリマーおよび／またはポリアルキレンテレフタレートを含まない、請求項1～3のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 6】

成分(B)として、

B.1 B.2上の少なくとも1種類のビニルモノマー、5～95wt.%、

B.2 ジエンゴム、EP(D)Mゴム(すなわち、エチレン／プロピレンおよび任意にジエンベースのゴム)およびアクリレート、ポリウレタン、シリコーン、シリコーン／アクリレート、クロロブレンおよびエチレン／酢酸ビニルゴムからなる群から選択される少なくとも1種類のグラフトベース、95～5wt.%

の1種類以上のグラフトポリマーを含有する、請求項1～5のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 7】

B.1として、

B.1.1 ビニル芳香族化合物および／または核置換ビニル芳香族化合物および／または(メタ)アクリル酸(C₁～C₈)-アルキルエステル、50～99重量部と、

B.1.2 ビニルシアニドおよび／または(メタ)アクリル酸(C₁～C₈)-アルキルエステルおよび／または不飽和カルボン酸の誘導体、1～50重量部と、の混合物を含有する、請求項6に記載の組成物。

【請求項 8】

有機ヒドロペルオキシドとアスコルビン酸との開始剤システムを用いるレドックス開始によるエマルジョン重合法で製造された成分(B)のグラフトポリマーを含有する、請求項1～7のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 9】

該グラフトポリマー(B)が平均粒度(d₅₀値)0.2～0.4μmのグラフトベースB.2を有する、請求項6に記載の組成物。

【請求項 10】

成分(C)として、金属カチオンがLi⁺、Na⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺、Sr²⁺、Ba²⁺、Al³⁺、Zn²⁺、Mn²⁺、Fe²⁺および／またはFe³⁺であるホスフィン酸の塩またはその混合物を含有する、請求項1～9のいずれか一項に記載の組成物。

10

20

30

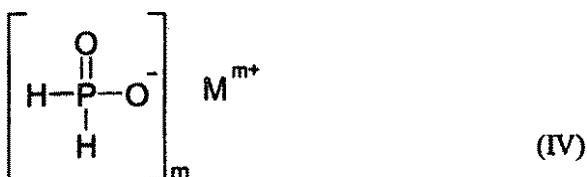
40

50

【請求項 1 1】

ホスフィン酸の塩またはその混合物として、式(IV)

【化 1】



〔式中、

M^{m+} は、周期表の第1主族（アルカリ金属；m=1）、第2主族（アルカリ土類金属；m=2）または第3主族（m=3）または第2、7もしくは8亜族（mは1～6の整数である。）の金属カチオンである。〕

のホスフィン酸の塩を含有する、請求項10に記載の組成物。

【請求項 1 2】

M^{m+} = Ca²⁺ および m = 2 であるかまたは M^{m+} = Al³⁺ および m = 3 である、請求項11に記載の組成物。

【請求項 1 3】

該ホスフィン酸塩（成分C）の平均粒度d₅₀が80μm未満である、請求項1～12のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 1 4】

該組成物が、モノマーおよびオリゴマーリン酸エステル、ホスホン酸エステル、ホスホネートアミンおよびホスファゼンの群から選択されるリン含有防炎加工剤を含まない、請求項1～13のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 1 5】

成分（E）としての添加剤を0～50重量部（それぞれ成分A+B+Cの重量部の合計100に対する。）含有する、請求項1～14のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 1 6】

該成分（E）の市販の添加剤が防炎相乗剤、成分（B）と異なるゴム変性グラフトポリマーE^{*}、アンチドリップ剤、滑剤および離型剤、成核剤、安定剤、帯電防止剤、酸、充填剤および強化物質および染料および顔料である、請求項1～15のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 1 7】

該組成物が成分Bと異なるグラフトポリマーE^{*}を含まない、請求項1～16のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 1 8】

成形物品の製造への、請求項1～17に記載の組成物の使用。

【請求項 1 9】

請求項1～18のいずれか一項に記載の組成物を含有する成形物品。

【請求項 2 0】

該成形物品が乗用車、鉄道車両、航空機もしくは水中の乗物の部品またはフィルム、プロファイルもしくはあらゆるタイプのハウジング部品であることを特徴とする、請求項19に記載の成形物品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、エマルジョン重合法で製造されたグラフトポリマーおよびホスフィン酸の塩を含有する耐衝撃性改良ポリカーボネート組成物、このポリカーボネート組成物の成形物品の製造への使用、並びに成形物品そのものに関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

10

20

30

40

50

WO - A 2005 / 044906 は、次リン酸の金属塩少なくとも 1 種類並びに芳香族ポリカーボネート樹脂および芳香族ポリカーボネート樹脂とゴム含量 5 ~ 15 % のスチレン含有グラフトコポリマー樹脂との混合物の少なくとも 1 種類を含有する熱可塑性成形組成物を開示している。スチレン含有グラフトコポリマーの含量は 10 ~ 40 wt. % である。得られる成形組成物は、良好な耐燃性、加工条件のもとでの高い熱安定性および良好な耐候性が認められている。低いゴム含量のために、他の特性、特に機械特性はレベルが低い。

【0003】

WO - A 1999 / 57192 は、ポリエステルまたはポリカーボネート 5 ~ 96 wt. %、ホスフィン酸塩および／またはジホスフィン酸塩および／またはそのポリマー 1 ~ 30 wt. %、少なくとも 1 種類のリン含有有機防炎加工剤 1 ~ 30 wt. %、並びに可能な別の添加剤を含有する熱可塑性成形組成物を開示している。10

【0004】

DE - A 102004049342 は、熱可塑性ポリマー 10 ~ 98 wt. %、高度分枝ポリカーボネートまたは高度分枝ポリエステルまたはそれらの混合物 0.01 ~ 50 wt. %、P 含有化合物または N 含有化合物または P - N 縮合体またはそれらの混合物の群から選択されるハロゲンを含まない防炎加工剤 1 ~ 40 wt. %、および可能な別の添加剤を含有する熱可塑性成形組成物を開示している。

【0005】

特開 2001 - 335699 は、スチレン樹脂、芳香族ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリカーボネート樹脂およびポリフェニレンエーテル樹脂から選択される 2 種類以上の熱可塑性樹脂並びに 1 種類以上の無機ホスフィン酸塩または有機ホスフィン酸塩、並びに可能な別の添加剤を含有する防炎加工樹脂組成物を記載している。20

【0006】

特開 2001 - 261973 (ダイセル化学工業株式会社) は、熱可塑性樹脂と無機または有機ホスフィン酸塩との組成物を開示している。PBT とホスフィン酸カルシウムと PTFE との組み合わせが実施例として挙げられている。

【0007】

特開 2002 - 161211 は、熱可塑性樹脂と防炎加工剤 (例えばホスフィン酸塩、リン酸塩およびそれらの誘導体) との組成物を開示している。PBT と ABS とポリオキシフェニレンとホスフィン酸カルシウムとオルガノホスフェートとグラスファイバーとの組み合わせが実施例として挙げられている。30

【0008】

ポリカーボネート / ABS ブレンドの先行技術で常套の防炎加工剤は、有機芳香族リン酸エステルである。有機芳香族リン酸エステルは低分子量の形態であっても、様々なオリゴマーの混合物の形態であってもオリゴマーと低分子量化合物との混合物の形態であってもよい (例えば WO - A 99 / 16828 および WO - A 00 / 31173)。防炎加工剤としての良好な活性は、不都合なことに上記化合物のポリマー成分における高い可塑化作用によって打ち消されるので、これらの成形組成物の加熱撓み温度は多くの用途に十分でない。40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明の目的は、高い加熱撓み温度と、良好な耐薬品性と、良好な防炎性、特に IEC 60695 - 2 - 12 に準拠するグローワイヤー試験における良好な防炎性、と、の最適な組み合わせを有する耐衝撃性改良ポリカーボネート成形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】

【0010】

意外なことに、(A) ポリカーボネート、(B) エマルジョン重合法によって製造され50

るゴム変性グラフトポリマーおよび(C)ホスフィン酸の塩を含有する成形組成物または組成物が所望の特性プロファイルを有することがわかった。

【0011】

意外なことに、

(A) 芳香族ポリカーボネートおよび/または芳香族ポリエステルカーボネート、50~99.4重量部、好ましくは73~98重量部、特に好ましくは82~91重量部(それぞれ、成分A+B+Cの重量部の合計に対する。)、

(B) エマルジョン重合法で製造されるゴム変性グラフトポリマー、0.5~20重量部、好ましくは1~12重量部、特に好ましくは2~6重量部(それぞれ、成分A+B+Cの重量部の合計に対する。)、

(C) ホスフィン酸の塩、0.1~30重量部、好ましくは1~15重量部、特に好ましくは7~12重量部(それぞれ、成分A+B+Cの重量部の合計に対する。)、

(D) ゴムを含まないビニル(C)ポリマーおよび/またはポリアルキレンテレフタレート、0~20重量部(成分A+B+Cの重量部の合計100に対する。)を含有し、好ましくは本発明の組成物はゴムを含まないビニル(C)ポリマーおよび/またはポリアルキレンテレフタレートを含まず、

(E) 添加剤、0~50重量部、好ましくは0.5~25重量部(それぞれ、成分A+B+Cの重量部の合計100に対する。)

(本明細書中の重量部は全て、組成物中の成分A+B+Cの重量部の合計が100になるように標準化されている。)

を含有する組成物が、上記技術的目標を達成することがわかった。

【0012】

成分A

【0013】

本発明に好適な成分Aの芳香族ポリカーボネートおよび/または芳香族ポリエステルカーボネートは文献で知られているかまたは文献で知られている方法によって製造できる(芳香族ポリカーボネートの製造に関しては、例えば、Schneel, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Interscience Publishers, 1964年およびDE-A 1 495 626、DE-A 2 232 877、DE-A 2 703 376、DE-A 2 714 544、DE-A 3 000 610およびDE-A 3 832 396参照。芳香族ポリエステルカーボネートの製造に関しては、例えばDE-A 3 077 934参照。)。

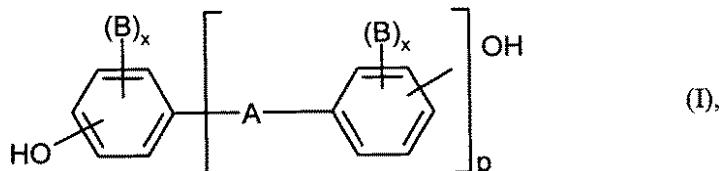
【0014】

芳香族ポリカーボネートは、例えばジフェノールと、炭酸ハロゲン化物、好ましくはホスゲン、および/または芳香族ジカルボン酸二ハロゲン化物、好ましくはベンゼンジカルボン酸二ハロゲン化物との、要すれば連鎖停止剤、例えばモノフェノールを使用し、要すれば三官能価以上の分枝剤、例えばトリフェノールもしくはテトラフェノールを使用する界面法による反応によって製造される。ジフェノールと、例えばジフェニルカーボネートとの反応による溶融重合法による製造も同様に可能である。

【0015】

芳香族ポリカーボネートおよび/または芳香族ポリエステルカーボネートの製造に好適なジフェノールは、式(I)

【化1】



[式中、

10

20

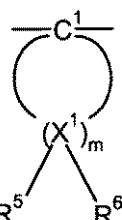
30

40

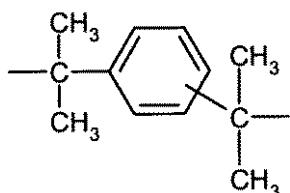
50

A は、単結合、C₁ ~ C₅ - アルキレン、C₂ ~ C₅ - アルキリデン、C₅ ~ C₆ - シクロアルキリデン、-O-、-SO-、-CO-、-S-、-SO₂-、任意にヘテロ原子を含んでいてもよい別の芳香環が縮合していてもよいC₆ ~ C₁₂ - アリーレン、または式(II)もしくは(III)

【化2】



(II)



(III)

の基であり、

B は、それぞれC₁ ~ C₁₂ - アルキル、好ましくはメチル、またはハロゲン、好ましくは塩素および／もしくは臭素であり、

x は、それぞれ互いに独立して0、1または2であり、

p は、1または0であり、

R⁵ およびR⁶ は、それぞれのX¹に対して個々に選択され、互いに独立して、水素またはC₁ ~ C₆ - アルキル、好ましくは水素、メチルまたはエチルであり、

X¹ は、炭素であり、

m は、4 ~ 7の整数、好ましくは4または5であり、但し少なくとも1つの原子X¹において、R⁵ およびR⁶ は同時にアルキルである。】

のジフェノールである。

【0016】

好ましいジフェノールは、ヒドロキノン、レソルシノール、ジヒドロキシジフェノール、ビス-(ヒドロキシフェニル)-C₁ ~ C₅ - アルカン、ビス-(ヒドロキシフェニル)-C₅ ~ C₆ - シクロアルカン、ビス-(ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス-(ヒドロキシフェニル)スルホキシド、ビス-(ヒドロキシフェニル)ケトン、ビス-(ヒドロキシルフェニル)スルホンおよび、-ビス-(ヒドロキシフェニル)-ジイソプロピル-ベンゼンおよびそれらの核臭素化および／または核塩素化誘導体である。

【0017】

特に好ましいジフェノールは、4,4'-ジヒドロキシジフェニル、ビスフェノールA、2,4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-2-メチルブタン、1,1-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-シクロヘキサン、1,1-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンおよびそれらの二-および四臭素化または塩素化誘導体、例えば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-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル)-プロパンまたは2,2-ビス-(3,5-ジブロモ-4-ヒドロキシフェニル)-プロパンである。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)が特に好ましい。

【0018】

ジフェノールは、単独で使用されても所望の混合物として使用されてもよい。ジフェノールは文献で知られているかまたは文献で知られている方法によって得られる。

【0019】

熱可塑性芳香族ポリカーボネートの製造に好適な連鎖停止剤は、例えば、フェノール、

p - クロロフェノール、p - t e r t - プチルフェノール、または2 , 4 , 6 - トリブロモフェノール、更に長鎖アルキルフェノール、例えば4 - [2 - (2 , 4 , 4 - トリメチルペンチル)] - フェノール、D E - A 2 8 4 2 0 0 5 に記載の4 - (1 , 3 - テトラメチルブチル) - フェノールまたはアルキル置換基中に全部で8 ~ 20個の炭素原子を有するモノアルキルフェノールもしくはジアルキルフェノール、例えば3 , 5 - ジ - t e r t - プチルフェノール、p - イソ - オクチルフェノール、p - t e r t - オクチルフェノール、p - ドデシルフェノールおよび2 - (3 , 5 - ジメチルヘプチル) - フェノールおよび4 - (3 , 5 - ジメチルヘプチル) - フェノールである。使用される連鎖停止剤の量は、一般的に、使用される特定のジフェノールのモルの合計に対して0 . 5 m o l % ~ 1 0 m o l % である。

10

【0020】

熱可塑性芳香族ポリカーボネートの平均重量平均分子量 (M_w 、例えばGPC、超遠心法または散乱光測定によって測定される。) は、10,000 ~ 200,000 g / mol、好ましくは15,000 ~ 80,000 g / mol、特に好ましくは24,000 ~ 32,000 g / molである。

【0021】

熱可塑性芳香族ポリカーボネートは既知の方法で、特に好ましくは、用いられるジフェノールの合計に対して0 . 0 5 ~ 2 . 0 m o l % の3官能価以上の化合物、例えば3以上のフェノール性基を有する化合物、の混和によって分枝されていてもよい。

20

【0022】

ホモポリカーボネートとコポリカーボネートの両方が好適である。ヒドロキシアリールオキシ末端基を有するポリジオルガノシロキサン、用いられるジフェノールの総量に対して1 ~ 25 w t . %、好ましくは2 . 5 ~ 25 w t . %、を本発明の成分Aのコポリカーボネートの製造に用いてもよい。これらは既知であり(U S 3 4 1 9 6 3 4)、文献で知られている方法によって製造されうる。ポリジオルガノシロキサンを含むコポリカーボネートの製造は、D E - A 3 3 3 4 7 8 2 に記載されている。

【0023】

好ましいポリカーボネートは、ビスフェノールAホモポリカーボネートに加えて、ビスフェノールAと、ジフェノールのモルの合計に対して15 m o l % 以下の好ましいか特に好ましいと言及されている別のジフェノール、特に2 , 2 - ビス (3 , 5 - ジブロモ - 4 - ヒドロキシフェニル) - ブロパン、とのコポリカーボネートである。

30

【0024】

芳香族ポリエステルカーボネートの製造用の芳香族ジカルボン酸二ハロゲン化物は、好ましくは、イソフタル酸、テレフタル酸、ジフェニルエーテル4 , 4' - ジカルボン酸およびナフタレン - 2 , 6 - ジカルボン酸の二酸二塩化物である。

【0025】

イソフタル酸の二酸二塩化物とテレフタル酸の二酸二塩化物との、1 : 2 0 ~ 2 0 : 1 の比の混合物が特に好ましい。

【0026】

炭酸ハロゲン化物、好ましくはホスゲンを更にポリエステルカーボネートの製造における二官能性酸誘導体として併用する。

40

【0027】

芳香族ポリエステルカーボネートの製造に関する可能な連鎖停止剤は、既に言及したモノフェノールに加えて、更にそれらのクロロ炭酸エステルおよび芳香族モノカルボン酸の酸塩化物であって、任意にC₁ ~ C₂₂ - アルキル基またはハロゲン原子によって置換されていてもよいもの、および脂肪族C₂ ~ C₂₂ - モノカルボン酸塩化物である。

【0028】

連鎖停止剤の量は、フェノール系連鎖停止剤の場合はジフェノールのモルに対して、モノカルボン酸塩化物連鎖停止剤の場合はジカルボン酸二塩化物のモルに対して、それぞれ、0 . 1 ~ 1 0 m o l % である。

50

【0029】

芳香族ポリエステルカーボネートは、更に、混入芳香族ヒドロキシカルボン酸を含んでもよい。

【0030】

芳香族ポリエステルカーボネートは、直鎖であっても既知の方法で分枝されていてもよい(この関連で、D E - A 2 9 4 0 0 2 4 およびD E - A 3 0 0 7 9 3 4 参照。)。

【0031】

使用されうる分枝剤は、例えば、三官能価以上のカルボン酸塩化物、例えば、トリメシン酸三塩化物、シアヌル酸三塩化物、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸四塩化物、1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸四塩化物もしくはピロメリット酸四塩化物、0.01~1.0mol% (用いられるジカルボン酸二塩化物に対する。)、または三官能価以上のフェノール、例えばフロログルシノール、4,6-ジメチル-2,4,6-トリ-(4-ヒドロキシフェニル)-ヘプト-2-エン、4,6-ジメチル-2,4,6-トリ-(4-ヒドロキシフェニル)-ヘプタン、1,3,5-トリ-(4-ヒドロキシフェニル)-ベンゼン、1,1,1-トリ-(4-ヒドロキシフェニル)-エタン、トリ-(4-ヒドロキシフェニル)-フェニルメタン、2,2-ビス[4,4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-シクロヘキシリ] - プロパン、2,4-ビス(4-ヒドロキシフェニル-イソプロピル)-フェノール、テトラ-(4-ヒドロキシフェニル)-メタン、2,6-ビス(2-ヒドロキシ-5-メチル-ベンジル)-4-メチル-フェノール、2-(4-ヒドロキシフェニル)-2-(2,4-ジヒドロキシフェニル)-プロパン、テトラ-(4-[4-ヒドロキシフェニル-イソプロピル]-フェノキシ)-メタンまたは1,4-ビス[4,4'-ジヒドロキシトリフェニル]-メチル]-ベンゼン、用いられるジフェノールに対して0.01~1.0mol%である。フェノール系分枝剤は、最初に、ジフェノールと共に導入され、酸塩化物分枝剤は、酸二塩化物と共に導入される。

10

20

30

【0032】

熱可塑性芳香族ポリエステルカーボネート中のカーボネート構造単位の含量は、所望の通り変更されうる。好ましくは、カーボネート基の含量は、エステル基とカーボネート基との合計に対して、100mol%以下、特に80mol%以下、特に好ましくは50mol%以下である。芳香族ポリエステルカーボネートのエステル分とカーボネート分の両方が重縮合物中にロックの形態で存在してもランダムに分散されていてもよい。

40

【0033】

芳香族ポリカーボネートおよびポリエステルカーボネートの相対溶液粘度(η_{re})は、1.18~1.4、好ましくは1.20~1.32である(塩化メチレン溶液100mL中のポリカーボネートまたはポリエステルカーボネート0.5gの溶液において25において測定される。)。

【0034】

熱可塑性芳香族ポリカーボネートおよびポリエステルカーボネートは単独で使用されても所望の混合物で使用されてもよい。

40

【0035】

成分B

【0036】

成分Bは、

B.1 B.2上の少なくとも1種類のビニルモノマー、5~95wt.%、好ましくは30~90wt.%、

B.2 ジエンゴム、E P (D) Mゴム(すなわち、エチレン/プロピレンおよび任意にジエンベースのゴム)およびアクリレート、ポリウレタン、シリコーン、シリコーン/アクリレート、クロロブレンおよびエチレン/酢酸ビニルゴムからなる群から選択される少なくとも1種類のグラフトベース、95~5wt.%、好ましくは70~10wt.%

50

の1種類以上のグラフトポリマーを含む。

【0037】

グラフトベースB.2の平均粒度(d_{50})は、概して0.05~5μm、好ましくは0.1~0.8μm、特に好ましくは0.2~0.4μmである。

【0038】

モノマーB.1は、好ましくは、

B.1.1 ビニル芳香族化合物および/または核置換ビニル芳香族化合物(例えばスチレン、-メチルスチレン、p-メチルスチレンおよびp-クロロスチレン)および/または(メタ)アクリル酸(C₁~C₈)-アルキルエステル(例えばメチルメタクリレートおよびエチルメタクリレート)、50~99重量部と、

B.1.2 ビニルシアニド(不飽和ニトリル、例えばアクリロニトリルおよびメタクリロニトリル)および/または(メタ)アクリル酸C₁~C₈-アルキルエステル、例えばメチルメタクリレート、n-ブチルアクリレートおよびt-ブチルアクリレート、および/または不飽和カルボン酸の誘導体(例えば無水物およびイミド)、例えば無水マレイン酸およびN-フェニル-マレイミド、1~50重量部との混合物である。

【0039】

好ましいモノマーB.1.1は、スチレン、-メチルスチレンおよびメチルメタクリレートの少なくとも1種類のモノマーから選択され、好ましいモノマーB.1.2は、アクリロニトリル、無水マレイン酸およびメチルメタクリレートの少なくとも1種類のモノマーから選択される。特に好ましいモノマーは、B.1.1スチレンおよびB.1.2アクリロニトリルである。

【0040】

好ましいグラフトベースB.2は、ジエンゴム(例えばブタジエンおよびイソプレンベースのジエンゴム)またはジエンゴムの混合物である。本発明との関連でジエンゴムは、ジエンゴム同士またはジエンゴムと別の共重合性モノマー(例えばB.1.1およびB.1.2のモノマー。)との混合物のコポリマーを意味するとも理解される。グラフトベースB.2のガラス転移温度は、概して10未満、好ましくは0未満、特に好ましくは-10未満である。

【0041】

好ましくは、成分B.1とB.2とのグラフトポリマーは、コア-シェル構造を有し、成分B.1がシェル(更にケーシングとも云う。)を形成し、成分B.2がコアを形成する(例えばUllmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH-Verlag, 第A21巻, 1992年, 635頁および656頁参照。)。

【0042】

グラフトコポリマーBは、エマルジョン重合によるフリーラジカル重合によって製造される。エマルジョン重合法は、好ましくは、例えばUS 4 937 285に記載されているように、有機ヒドロペルオキシドとアスコルビン酸との開始剤システムを用いるレドックス開始によって行われる。

【0043】

グラフトベースB.2のゲル含量は少なくとも40wt.%、好ましくは少なくとも70wt.%である(トルエン中で測定。)。

【0044】

特に好ましいグラフトポリマーBは、ABSポリマー(エマルジョンABS)であり、好ましくはシェルが構成成分スチレン(B.1.1)とアクリロニトリル(B.2.1)とから構成されており、ポリブタジエンのコアを有するコア-シェル構造を有するABSポリマーである。そのようなABSポリマーは当業者に既知であり、例えば、Ullmann's Encyclopaedia der Technischen Chemie, 第19巻(1980年), 280頁以降に記載されている。

10

20

30

40

50

【0045】

知られているように、グラフトモノマーはグラフト反応中にグラフトベース上に必ずしも完全にグラフトする必要がないので、本発明によると、グラフトポリマーBは、グラフトベースの存在下におけるグラフトモノマーの(共)重合によって製造される生成物および更にワークアップ中に得られる生成物を意味するとも理解される。

【0046】

ポリマーBのB.2の好適なアクリレートゴムは、好ましくは、アクリル酸アルキルエステルと、要すれば別の重合性エチレン性不飽和モノマー、B.2に対して40wt.%以下、とのポリマーである。好ましい重合性アクリル酸エステルとしては、C₁~C₈-アルキルエステル、例えばメチル、エチル、ブチル、n-オクチルおよび2-エチルヘキシルエステル、ハロアルキルエステル、好ましくはハロ-C₁~C₈-アルキルエステル、例えばクロロエチルアクリレート、およびこれらのモノマーの混合物が挙げられる。
10

【0047】

架橋のために、1よりも多くの重合性二重結合を有するモノマーを共重合させてもよい。架橋モノマーの好ましい例は、C原子を3~8個有する不飽和モノカルボン酸とC原子を3~12個有する不飽和一価アルコールまたはOH基2~4個およびC原子2~20個を有する飽和ポリオールとのエステル、例えばエチレングリコールジメタクリレートおよびアリルメタクリレート；多価不飽和複素環化合物、例えばトリビニルおよびトリアリルシアヌレート；多官能性ビニル化合物、例えばジビニルベンゼンおよびトリビニルベンゼン；更にトリアリルホスフェートおよびジアリルフタレートである。好ましい架橋モノマーは、アリルメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジアリルフタレートおよび少なくとも3つのエチレン系不飽和基を含む複素環化合物である。特に好ましい架橋モノマーは、環状モノマー、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリアクリロイルヘキサヒドロ-s-トリアジンおよびトリアリルベンゼンである。架橋モノマーの量は、グラフトベースB.2に対して好ましくは0.02~5wt.%、特に0.05~2wt.%である。少なくとも3つのエチレン系不飽和基を有する環状架橋モノマーの場合、量をグラフトベースB.2の1wt.%未満に制限することが有利である。
20

【0048】

アクリル酸エステルに加えて任意にグラフトベースB.2の製造に役立ちうる好ましい「別の」重合性エチレン系不飽和モノマーは、例えば、アクリロニトリル、スチレン、-メチルスチレン、アクリルアミド、ビニルC₁~C₆-アルキルエーテル、メチルメタクリレートおよびブタジエンである。グラフトベースB.2として好ましいアクリレートゴムは、ゲル含量少なくとも60wt.%のエマルジョンポリマーである。
30

【0049】

B.2の好適なシリコーンゴムは、例えばU.S.2891920およびU.S.3294725に記載されているように、エマルジョン重合によって製造することができる。B.2の別の好適なグラフトベースは、例えばD.E.-O.S.3704657、D.E.-O.S.3704655、D.E.-O.S.3631540およびD.E.-O.S.3631539に記載されているように、グラフト活性部位を有するシリコーンゴムである。
40

【0050】

本発明によると、シリコーン/アクリレートゴムもまたグラフトベースB.2として好適である。上記シリコーン/アクリレートゴムは、シリコーンゴム分10~90wt.%およびポリアルキル(メタ)アクリレートゴム分90~10wt.%を含むグラフト活性部位を有するコンポジットゴムであり、上記2種類のゴム成分はコンポジットゴム中で互いに浸透して実質的に互いに分離できない。コンポジットゴム中のシリコーンゴム成分の含量が高すぎると、完成樹脂組成物は表面特性が不利であり、あまり容易に着色できない。一方、コンポジットゴム中のポリアルキル(メタ)アクリレートゴム成分の含量が高すぎると、完成樹脂組成物の衝撃強さが悪影響を受ける。シリコーン/アクリレートゴムは既知であり、例えばU.S.5,807,914、E.P.430134およびU.S.488

10

20

30

40

50

8388に記載されている。B.1メチルメタクリレートとB.2シリコーン／アクリレートコンポジットゴムとのエマルジョン重合において製造されるグラフトポリマーが好ましく使用される。

【0051】

グラフトベースB.2のゲル含量は、好適な溶媒中で25において決定される(M. Hoffmann, H. Kroemer, R. Kuhn, Polymeranalytik I und II, Georg Thieme-Verlag, シュトゥットガルト1977年)。

【0052】

平均粒度 d_{50} はその上下にそれぞれ50wt.%の粒子が存在する直径である。これは、超遠心測定によって決定されうる(W. Scholtan, H. Lange, Koloid, Z. und Z. Polymere 250(1972年), 782~1796)。

【0053】

成分C

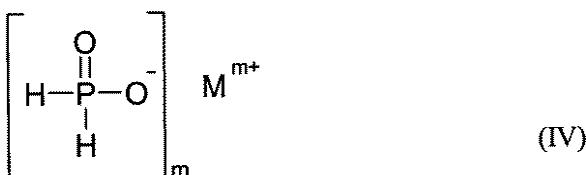
【0054】

本発明との関連で、ホスフィン酸の塩(成分C)は、ホスフィン酸と所望の金属カチオンとの塩を意味すると理解されるべきである。金属カチオンが異なる塩の混合物を使用してもよい。金属カチオンは、周期表の第1主族の金属のカチオン(アルカリ金属、好ましくはLi⁺、Na⁺、K⁺)、第2主族の金属のカチオン(アルカリ土類金属；好ましくはMg²⁺、Ca²⁺、Sr²⁺、Ba²⁺、特に好ましくはCa²⁺)または第3主族の金属のカチオン(ホウ素族の元素；好ましくはAl³⁺)および/または第2、7もしくは8亜族の金属のカチオン(好ましくはZn²⁺、Mn²⁺、Fe²⁺、Fe³⁺)である。

【0055】

好ましくは、式(IV)

【化3】



[式中、

M^{m+} は、周期表の第1主族の金属カチオン(アルカリ金属； $m=1$)、第2主族の金属カチオン(アルカリ土類金属； $m=2$)または第3主族の金属カチオン($m=3$)または第2、7もしくは8亜族の金属カチオン(m は1~6の整数、好ましくは1~3の整数、特に好ましくは2または3である。)である。]

のホスフィン酸の塩またはその混合物を使用する。

【0056】

特に好ましくは、式(IV)において、

$m=1$ の場合、金属カチオン M^+ は、Li⁺、Na⁺、K⁺であり、

$m=2$ の場合、金属カチオン M^{2+} は、Mg²⁺、Ca²⁺、Sr²⁺、Ba²⁺であり、

$m=3$ の場合、金属カチオン M^{3+} は、Al³⁺であり、

Ca²⁺($m=2$)およびAl³⁺($m=3$)が非常に好ましい。

【0057】

好ましい態様では、ホスフィン酸塩(成分C)の平均粒度 d_{50} は80μm未満、好ましくは60μm未満であり、 d_{50} は特に好ましくは10μm~55μmである。平均粒度 d_{50} は、その上下にそれぞれ50wt.%の粒子が存在する直径である。平均粒度 d_{50} が異なる塩の混合物を使用してもよい。

10

20

30

40

50

【0058】

ホスフィン酸塩の粒度 d_{50} へのこれらの要求は、それぞれ、ホスフィン酸塩の防炎性を増加させる技術的効果に関連する。

【0059】

ホスフィン酸塩は、単独で使用しても別のリン含有防炎加工剤との組み合わせで使用してもよい。本発明による組成物は、好ましくは、モノマーおよびオリゴマーリン酸エステル、ホスホン酸エステル、ホスホネートアミンおよびホスファゼンの群から選択されるリン含有防炎加工剤を含まない。これらの別のリン含有防炎加工剤、例えばモノマーおよびオリゴマーリン酸エステルおよびホスホン酸エステル、は、ホスフィン酸塩と比較して、成形組成物の加熱撓み温度を低下させるという欠点を有する。

10

【0060】

成分D

【0061】

成分Dは、1種類以上の熱可塑性ビニル(コ)ポリマーD.1および/またはポリアルキレンテレフタレートD.2を含む。

【0062】

好適なビニル(コ)ポリマーD.1は、ビニル芳香族化合物、ビニルシアニド(不飽和ニトリル)、(メタ)アクリル酸($C_1 \sim C_8$) - アルキルエステル、不飽和カルボン酸および不飽和カルボン酸の誘導体(例えば無水物およびイミド)の群からの少なくとも1種類のモノマーのポリマーである。特に好適な(コ)ポリマーは、

20

D.1.1 ビニル芳香族化合物および/または核置換ビニル芳香族化合物、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、 p -メチルスチレンおよび p -クロロスチレン、および/または(メタ)アクリル酸($C_1 \sim C_8$) - アルキルエステル、例えばメチルメタクリレートおよびエチルメタクリレート、50~99重量部、好ましくは60~80重量部と、

D.1.2 ビニルシアニド(不飽和ニトリル)、例えばアクリロニトリルおよびメタクリロニトリル、および/または(メタ)アクリル酸($C_1 \sim C_8$) - アルキルエステル、例えばメチルメタクリレート、 n -ブチルアクリレートおよび t -ブチルアクリレート、および/または不飽和カルボン酸、例えばマレイン酸、および/または不飽和カルボン酸の誘導体(例えば無水物およびイミド)(例えば無水マレイン酸およびN-フェニルマレイミド)、1~50重量部、好ましくは20~40重量部と

30

の(コ)ポリマーである。

【0063】

ビニル(コ)ポリマーD.1は、樹脂状であり、熱可塑性であり、ゴムを含まない。D.1.1スチレンとD.1.2アクリロニトリルとのコポリマーが特に好ましい。

【0064】

D.1の(コ)ポリマーは、既知であり、フリーラジカル重合、特にエマルジョン、サスペンション、溶液またはバルク重合によって製造されうる。上記(コ)ポリマーは、好ましくは平均分子量 M_w (重量平均、光散乱または沈殿法によって測定される。)が15,000~200,000である。

40

【0065】

成分D.2のポリアルキレンテレフタレートは、芳香族ジカルボン酸またはその反応性誘導体、例えばジメチルエステルまたは無水物、と、脂肪族、脂環式または芳香脂肪族ジオールとの反応生成物および反応生成物の混合物である。

【0066】

好ましいポリアルキレンテレフタレートは、ジカルボン酸成分に対して少なくとも80wt.%、好ましくは少なくとも90wt.%のテレフタル酸基と、ジオール成分に対して少なくとも80wt.%、好ましくは少なくとも90wt.%のエチレングリコールおよび/またはブタン-1,4-ジオールの基と、を含む。

【0067】

好ましいポリアルキレンテレフタレートは、テレフタル酸基に加えて、C原子を8~1

50

4個有する別の芳香族もしくは脂環式ジカルボン酸、またはC原子を4～12個有する脂肪族ジカルボン酸の基、例えばフタル酸、イソフタル酸、ナフタレン-2,6-ジカルボン酸、4,4'-ジフェニルジカルボン酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸およびシクロヘキサン二酢酸の基を、20mol%以下、好ましくは10mol%以下含んでいてもよい。

【0068】

好ましいポリアルキレンテレフタレートは、エチレングリコールもしくはブタン-1,4-ジオールの基に加えて、C原子を3～12個有する別の脂肪族ジオールまたはC原子を6～21個有する脂環式ジオールの基、例えばプロパン-1,3-ジオール、2-エチルプロパン-1,3-ジオール、ネオペンチルグリコール、ペンタン-1,5-ジオール、ヘキサン-1,6-ジオール、シクロヘキサン-1,4-ジメタノール、3-エチルペンタン-2,4-ジオール、2-メチルペンタン-2,4-ジオール、2,2,4-トリメチルペンタン-1,3-ジオール、2-エチルヘキサン-1,3-ジオール、2,2-ジエチルプロパン-1,3-ジオール、ヘキサン-2,5-ジオール、1,4-ジ-(
-ヒドロキシエトキシ)-ベンゼン、2,2-ビス-(4-ヒドロキシシクロヘキシル)-プロパン、2,4-ジヒドロキシ-1,1,3,3-テトラメチル-シクロブタン、2,2-ビス-(4-ヒドロキシエトキシ-フェニル)-プロパンおよび2,2-ビス-(4-ヒドロキシプロポキシフェニル)-プロパン(D E - A 2 4 0 7 6 7 4、2 4 0 7 7 7 6 および2 7 1 5 9 3 2)の基を20mol%以下、好ましくは10mol%以下含んでいてもよい。

10

20

【0069】

ポリアルキレンテレフタレートを、例えばD E - A 1 9 0 0 2 7 0 およびU S 3 6 9 2 7 4 4による比較的少量の3-もしくは4-価アルコールまたは3-もしくは4-塩基カルボン酸、の混和によって分枝してもよい。好ましい分枝剤の例は、トリメシン酸、トリメリット酸、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパンおよびペンタエリトリトールである。

30

【0070】

テレフタル酸およびその反応性誘導体(例えばジアルキルエステル)とエチレングリコールおよび/またはブタン-1,4-ジオールとのみから製造されたポリアルキレンテレフタレートおよびこれらのポリアルキレンテレフタレートの混合物が特に好ましい。

【0071】

ポリアルキレンテレフタレートの混合物は、ポリエチレンテレフタレート1～50wt.%、好ましくは1～30wt.%およびポリブチレンテレフタレート50～99wt.%、好ましくは70～99wt.%を含む。

【0072】

一般的に好ましく使用されるポリアルキレンテレフタレートの極限粘度は0.4～1.5dL/g、好ましくは0.5～1.2dL/gである(フェノール/o-ジクロロベンゼン(1:1重量部)中で25においてUbbelohde粘度計において測定。)。

【0073】

ポリアルキレンテレフタレートは既知の方法によって製造されうる(例えば、Kunstsstoff-Handbuch, 第VII卷, 695頁以降, Carl-Hanser-Verlag, ミュンヘン1973年参照。)。

40

【0074】

成分E

【0075】

本発明の組成物は、更に、成分(E)の市販の添加剤、例えば防炎性相乗剤、成分(B)と異なるゴム変性グラフトポリマーE*、アンチドリップ剤(例えばフッ素化ポリオレフィン、シリコーンおよびアラミド繊維の物質クラスの化合物)、滑剤および離型剤(例えばペンタエリトリトールテトラステアレート)、成核剤、安定剤、帯電防止剤(例えば導電性カーボンブラック、カーボンファイバー、カーボンナノチューブおよび有機帯電防

50

止剤、例えばポリアルキレンエーテル、アルキルスルホネートまたはポリアミド含有ポリマー)、酸、充填剤および強化物質(例えばグラスファイバーまたはカーボンファイバー、マイカ、カオリン、タルク、CaCO₃およびガラスフレーク)および染料および顔料を含有していてもよい。

【0076】

成分Bと異なるグラフトポリマーE^{*}は、バルク、サスペンションまたは溶液重合によって製造される。本発明による組成物は、好ましくは成分Bと異なるグラフトポリマーE^{*}を含まない。

【0077】

成形組成物および成形物品の製造

10

【0078】

本発明による熱可塑性成形組成物は、特定の成分を既知の方法で混合し、この混合物を240～300の温度で常套のユニット、例えば内部ニーダー、押出機および二軸押出機、において溶融配合し、溶融押出することによって製造される。

【0079】

個々の成分の混合は、既知の方法で連続的にまたは同時に、特に約20(室温)においてまたは高温において行われうる。

【0080】

同様に、本発明は、成形組成物の製造方法およびこの成形組成物の成形物品の製造への使用および成形品そのものも提供する。

20

【0081】

本発明による成形組成物はあらゆるタイプの成形物品の製造に使用されうる。上記成形物品は、射出成形法、押出成形法およびブロー成形法によって製造されうる。別の加工形態は、予め製造されたシートまたはフィルムからの熱成形による成形物品の製造である。

【0082】

そのような成形物品の例は、フィルム、プロファイル、あらゆるタイプのハウジング部品、例えば屋内電気器具、例えばテレビ、果汁圧搾機、コーヒーマシンおよびミキサー用のハウジング部品；オフィス機器、例えばモニタ、フラットスクリーン、ノートパソコン、プリンタおよびコピー機用のハウジング部品；シート、チューブ、電気設備コンジット、ウインドウ、ドアおよび建築部門用の別のプロファイル(例えば屋内仕上げ材および屋外用途)および電気部品および電子部品(例えばスイッチ、プラグおよびソケット)、および実用車用の、特に自動車分野用の、車体または屋内部品である。

30

【0083】

本発明による成形組成物は、更に、特に、例えば下記成形物品または成形品の製造にも使用できる：鉄道車両、船舶、航空機、バスおよび別の自動車用の屋内仕上げ部品、小型変圧器を含む電気設備のハウジング、情報の処理および伝達用の装置のハウジング、医療機器のハウジングおよびライニング、マッサージ器具およびそのハウジング、子供用乗物玩具、平壁要素(planar wall elements)、安全装置およびテレビ用のハウジング、断熱輸送容器、衛生設備および浴室用の成形品、通気口用のカバー格子および園芸用品用ハウジング。

40

【0084】

下記実施例は、本発明を更に説明するのに役立つ。

【実施例】

【0085】

成分A-1

相対溶液粘度_{r e 1}=1.28(溶媒としてのCH₂Cl₂中で25において濃度0.5g/100mLで測定。)のビスフェノールAベースの直鎖ポリカーボネート。

【0086】

成分A-2

相対溶液粘度_{r e 1}=1.20(溶媒としてのCH₂Cl₂中で25において濃度

50

0.5 g / 100 mL で測定。) のビスフェノール A ベースの直鎖ポリカーボネート。

【0087】

成分 B

【0088】

アクリロニトリル 27 wt. % とスチレン 73 wt. % との混合物、ABS ポリマーに對して 43 wt. % の、粒子の形態で架橋されたポリブタジエンゴム (平均粒度 $d_{50} = 0.35 \mu\text{m}$)、ABS ポリマーに對して 57 wt. % の存在下におけるエマルジョン重合によって製造されたコア - シェル構造を有する ABS グラフトポリマー。

【0089】

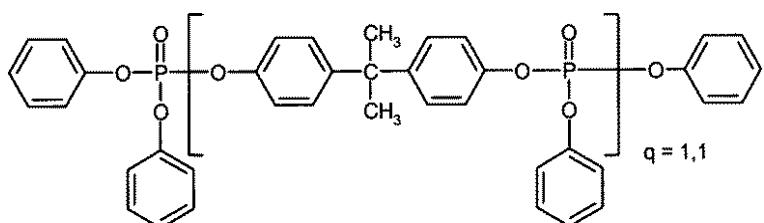
成分 C

【0090】

成分 C - 1 (比較)

ビスフェノール A ベースのオリゴホスフェート

【化4】



10

20

【0091】

成分 C - 2

平均粒度 $d_{50} = 50 \mu\text{m}$ のホスフィン酸カルシウム

【0092】

成分 E

【0093】

成分 E - 1 : ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)

成分 E - 2 : ペンタエリトリトルテトラステアレート

成分 E - 3 : Irganox B900 (製造業者: スイス国バーゼル在 Ciba Specialty Chemicals Inc.)

30

【0094】

成形組成物の製造および試験

【0095】

表1に示される出発物質を、二軸押出機 (ZSK-25) (Werner und Pfleiderer) において回転速度 225 rpm および処理量 20 kg / 時間でマシン温度 260 °C において配合し、グラニュール化する。

【0096】

完成グラニュールを射出成形マシーンにおいて処理して対応試験片を生じる (溶融温度 260 °C、金型温度 80 °C、メルトフロント速度 240 mm / 秒)。

【0097】

DIN ISO 306 (ビカーラ化温度、50 N の負荷および加熱速度 120 K / 時間を用いる方法 B)、ISO 4599 (トルエン : イソプロパノール 60 : 40 に対する、エッジファイバー伸び率 2.4 % および 0.8 % における環境応力亀裂 (ESCC) 試験。表中、破断が開始するまでの時間である。)、UL 94 V (寸法 127 × 12.7 × 1.5 mm のバーにおいて測定。) および IEC 60695-2-12 (グローワイヤー試験; 厚さ 2.0 mm におけるグローワイヤー燃焼性指数 GWF1 を開始する。) に準拠して同定を行う。

【0098】

表1から、ポリカーボネートと、エマルジョン ABS と、ホスフィン酸カルシウムとの組み合わせを有する実施例 2 の組成物のみが本発明の目的を達成すること、すなわち、高

40

50

い熱撓み温度と、良好な耐薬品性と、UL 94 V 試験およびIEC 60695-2-1
2に準拠する試験における良好な性能との組み合わせを提供することが分かる。

【0099】

【表1】

表1：組成物およびその特性

組成物		1 (比較例)	2
A - 1	重量部	70. 2	70. 2
A - 2	重量部	24. 5	24. 5
B	重量部	3. 0	3. 0
C - 1	重量部	2. 3	
C - 2	重量部		2. 3
E - 1	重量部	0. 4	0. 4
E - 2	重量部	0. 4	0. 4
E - 3	重量部	0. 1	0. 1
特性			
ビカーブ120 (DIN ISO 306)	°C	100	102
ESC特性/[2. 4 %]	分：秒	10	19
ESC特性/[0. 8 %]	分：秒	220	265
UL 94 V 1. 5 mm/ 2日[評価]		V1	V0
UL 94 V 1. 5 mm/ 2日[合計ABT]	秒	33	6
厚さ2. 0 mmにおけるグローワイヤー燃焼性指数GWF I		800	960

ABT = あと燃え時間

10

20

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP2008/010695

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C08K3/32 C08K5/5313 C08L55/02 C08L69/00			
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC			
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08K 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			
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	
Y	US 2007/082995 A1 (COSTANZI SILVESTRO [IT] ET AL) 12 April 2007 (2007-04-12) claims 1,2,6,10,11,15,18; tables 1,3	1-20	
Y	EP 1 624 015 A (CLARIANT GMBH [DE]) 8 February 2006 (2006-02-08) paragraphs [0005], [0143] - [0149]; claims 1,8,12,41	1-20	
A	DE 102 34 420 A1 (BAYER AG [DE]) 12 February 2004 (2004-02-12)		
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		<input checked="" type="checkbox"/> 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 doubt 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			
Date of the actual completion of the International search 24 März 2009		Date of mailing of the International search report 01/04/2009	
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5816 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel (+31-70) 340-2040, Fax (+31-70) 340-5016		Authorized officer Lohner, Pierre	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/EP2008/010695

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2007082995	A1	12-04-2007	AT 398651 T AU 2003278444 A1 CN 1878829 A EP 1680466 A1 ES 2307988 T3 WO 2005044906 A1	15-07-2008 26-05-2005 13-12-2006 19-07-2006 01-12-2008 19-05-2005
EP 1624015	A	08-02-2006	DE 102004035508 A1 JP 2006037100 A US 2006020064 A1	16-02-2006 09-02-2006 26-01-2006
DE 10234420	A1	12-02-2004	AT 356171 T AU 2003250988 A1 BR 0305683 A CA 2494351 A1 CN 1694922 A WO 2004013228 A1 EP 1527137 A1 ES 2280803 T3 HK 1085231 A1 JP 2005534756 T KR 20050032100 A MX PA05001110 A	15-03-2007 23-02-2004 19-10-2004 12-02-2004 09-11-2005 12-02-2004 04-05-2005 16-09-2007 14-03-2008 17-11-2005 06-04-2005 28-04-2005

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP2008/010695

A. KLASSEFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C08K3/32 C08K5/5313 C08L55/02 C08L69/00			
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC			
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierte Mindestprästoff (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole) C08K C08L			
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprästoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen			
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data			
C. ALS WESENTLICH ANGEGEHENE UNTERLAGEN			
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.	
Y	US 2007/082995 A1 (COSTANZI SILVESTRO [IT] ET AL) 12. April 2007 (2007-04-12) Ansprüche 1,2,6,10,11,15,18; Tabellen 1,3	1-20	
Y	EP 1 624 015 A (CLARIANT GMBH [DE]) 8. Februar 2006 (2006-02-08) Absätze [0005], [0143] - [0149]; Ansprüche 1,8,12,41	1-20	
A	DE 102 34 420 A1 (BAYER AG [DE]) 12. Februar 2004 (2004-02-12)		
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie			
<p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <p>*A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>*E* Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmelddatum veröffentlicht worden ist</p> <p>*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: ausgetilft)</p> <p>*O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benützung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>*P* Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmelddatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>*T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmelddatum 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</p> <p>*X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>*Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist</p> <p>*&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>			
Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche	Absendetermin des Internationalen Recherchenberichts		
24. März 2009	01/04/2009		
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5018 Patentaanla 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Belehrer Lohner, Pierre		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen PCT/EP2008/010695

im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 2007082995	A1	12-04-2007	AT	398651 T	15-07-2008	
			AU	2003278444 A1	26-05-2005	
			CN	1878829 A	13-12-2006	
			EP	1680466 A1	19-07-2006	
			ES	2307988 T3	01-12-2008	
			WO	2005044906 A1	19-05-2005	
EP 1624015	A	08-02-2006	DE	102004035508 A1	16-02-2006	
			JP	2006037100 A	09-02-2006	
			US	2006020064 A1	26-01-2006	
DE 10234420	A1	12-02-2004	AT	356171 T	15-03-2007	
			AU	2003250988 A1	23-02-2004	
			BR	0305683 A	19-10-2004	
			CA	2494351 A1	12-02-2004	
			CN	1694922 A	09-11-2005	
			WO	2004013228 A1	12-02-2004	
			EP	1527137 A1	04-05-2005	
			ES	2280803 T3	16-09-2007	
			HK	1085231 A1	14-03-2008	
			JP	2005534756 T	17-11-2005	
			KR	20050032100 A	06-04-2005	
			MX	PA05001110 A	28-04-2005	

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LS,MW,MZ,NA,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MT,NL,NO,PL,PT,RO,SE,SI,SK,T
R),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,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,D0,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,K
G,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,PG,PH,PL,PT
,RO,RS,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 トーマス・エッケル
ドイツ41540ドルマゲン、ブファウエンシュトラーセ51番

(72)発明者 ヴェラ・タシュナー
ドイツ50823ケルン、ルーカスシュトラーセ16アーヴ

(72)発明者 エックハルト・ヴェンツ
ドイツ50679ケルン、ジューフェンシュトラーセ5番

(72)発明者 ディーター・ヴィットマン
ドイツ51375レーフエルクーゼン、エルнст - ルートヴィヒ - キルヒナー - シュトラーセ4
1番

Fターム(参考) 4J002 BD154 BN153 CG011 CG012 EH047 EW136 FD038 FD136 GC00 GL00
GN00