

(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2013-507513

(P2013-507513A)

(43) 公表日 平成25年3月4日(2013.3.4)

(51) Int.Cl.

C08L 101/00 (2006.01)
C08K 3/36 (2006.01)
C08F 2/44 (2006.01)
C08F 291/00 (2006.01)

F 1

C08L 101/00
C08K 3/36
C08F 2/44
C08F 291/00

テーマコード(参考)

4 J 002
4 J 011
4 J 026

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 26 頁)

(21) 出願番号 特願2012-533653 (P2012-533653)
(86) (22) 出願日 平成22年10月18日 (2010.10.18)
(85) 翻訳文提出日 平成24年5月17日 (2012.5.17)
(86) 國際出願番号 PCT/EP2010/065633
(87) 國際公開番号 WO2011/045438
(87) 國際公開日 平成23年4月21日 (2011.4.21)
(31) 優先権主張番号 09013117.8
(32) 優先日 平成21年10月16日 (2009.10.16)
(33) 優先権主張國 歐州特許庁 (EP)

(71) 出願人 512098430
エフオニク ナノレズinz ゲーエムペ
ーハー
ドイツ国 21502 ゲーストハフト,
シュルロッテンブルガー シュトラーセ
9
(74) 代理人 100078282
弁理士 山本 秀策
(74) 代理人 100062409
弁理士 安村 高明
(74) 代理人 100113413
弁理士 森下 夏樹
(72) 発明者 シオール, ヴェルナー
ドイツ国 64297 ダルムシュタット
, ゲルデレルヴェーク 17
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ポリマーおよびナノ粒子から作製されるハイブリッド粒子

(57) 【要約】

本発明は、少なくとも2種類のビニルポリマー(ビニルポリマーAおよびビニルポリマーB)を含むハイブリッド粒子であって、ビニルポリマーAが平均粒径1nm~150nmのコロイド状SiO₂粒子を含み、そしてビニルポリマーBがハイブリッド粒子を相互に架橋することができる、ハイブリッド粒子に関する。本発明は、ナノスケールSiO₂粒子および少なくとも2種類の異なるビニルポリマーに基づくハイブリッド粒子、前記ハイブリッド粒子を含む分散液、およびまたそれから得ることができるポリマー材料に関する。

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

少なくとも 2 種類のビニルポリマー（ビニルポリマー A およびビニルポリマー B）を含むハイブリッド粒子であって、ビニルポリマー A が平均粒径 1 nm ~ 150 nm のコロイド状 SiO₂ 粒子を含み、そしてビニルポリマー B がハイブリッド粒子を相互に架橋することができる、ハイブリッド粒子。

【請求項 2】

ビニルポリマー A およびビニルポリマー B が、相互に、その化学的構成、その化学的不均一性、その粘着性、そのガラス転移温度、その分子量、および / またはその架橋度の点で異なる、請求項 1 に記載のハイブリッド粒子。

10

【請求項 3】

ビニルポリマー A が化学的に架橋しており、そしてビニルポリマー B が化学的に架橋していない、請求項 1 または 2 に記載のハイブリッド粒子。

【請求項 4】

前記 SiO₂ 粒子が、非反応性基および / または反応性基で表面修飾されている、請求項 1 ~ 3 の 1 つまたは複数に記載のハイブリッド粒子。

【請求項 5】

a) 反応性を有するように修飾された SiO₂ 粒子を介して化学的に架橋されたビニルモノマーのポリマー（ビニルポリマー A）と、
b) 化学的に架橋されていないビニルモノマーのポリマー（ビニルポリマー B）と
を含む、請求項 1 ~ 4 の 1 つまたは複数に記載のハイブリッド粒子。

20

【請求項 6】

前記ビニルモノマーが、イソプレンまたはブタジエンなどのジエン、塩化ビニルなどのハロゲン化ビニル、酢酸ビニルおよび - 分枝モノカルボン酸のビニルエステルなどのビニルエステル、スチレンおよび置換スチレン、アクリル酸およびメタクリル酸およびその誘導体、例えば、(メタ)アクリル酸のエステル、(メタ)アクリロニトリル、および(メタ)アクリル酸無水物からなる群から、ならびに特に好ましくは、前記ビニルエステル、スチレンおよび置換スチレン、およびアクリル酸誘導体およびメタクリル酸誘導体からなる群から、ならびにさらに特に好ましくは、前記ビニルエステル、スチレン、およびアクリル酸およびメタクリル酸、およびそのエステルからなる群から選択される、請求項 1 ~ 5 の 1 つまたは複数に記載のハイブリッド粒子。

30

【請求項 7】

ビニルポリマー A 対ビニルポリマー B の重量比が、10 : 1 ~ 1 : 2、好ましくは 5 : 1 ~ 1 : 1 の範囲、特に好ましくは 3 : 1 ~ 1 . 5 : 1 の範囲である、請求項 1 ~ 6 の 1 つまたは複数に記載のハイブリッド粒子。

【請求項 8】

平均粒径が、100 nm ~ 5000 nm、好ましくは 150 nm ~ 2000 nm、特に好ましくは 200 nm と 1500 nm の間である、請求項 1 ~ 7 の 1 つまたは複数に記載のハイブリッド粒子。

40

【請求項 9】

前記ハイブリッド粒子が、少なくとも 10 個の SiO₂ 粒子、好ましくは少なくとも 25 個の SiO₂ 粒子、特に好ましくは少なくとも 50 個の SiO₂ 粒子を含む、請求項 1 ~ 8 の 1 つまたは複数に記載のハイブリッド粒子。

【請求項 10】

前記 SiO₂ 粒子が、少なくとも 50 %、好ましくは少なくとも 70 %、より好ましくは少なくとも 80 %、より好ましくは少なくとも 90 % の、集合または凝集していない別々の一次粒子からなる、請求項 1 ~ 9 の 1 つまたは複数に記載のハイブリッド粒子。

【請求項 11】

SiO₂ 粒子の含量が、1 重量 % ~ 40 重量 %、好ましくは 1 重量 % ~ 30 重量 %、より好ましくは 1 重量 % ~ 15 重量 %、特に好ましくは 2 重量 % ~ 8 重量 % である、請求項

50

1～10の1つまたは複数に記載のハイブリッド粒子。

【請求項12】

前記アクリレートが、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、またはアクリル酸エチルヘキシルである、請求項1～11の1つまたは複数に記載のハイブリッド粒子。

【請求項13】

ビニルポリマーAおよびビニルポリマーBが、アクリレートとメタクリレートとのコポリマーである、請求項1～12の1つまたは複数に記載のハイブリッド粒子。

【請求項14】

ビニルポリマーAおよびビニルポリマーBが、メタクリル酸メチルと、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、および／またはアクリル酸エチルヘキシルとのコポリマーである、請求項1～13の1つまたは複数に記載のハイブリッド粒子。 10

【請求項15】

請求項1～14の1つまたは複数に記載のハイブリッド粒子を生成する方法であって、a) 第1の重合段階で、1つまたは複数のビニルモノマーを、平均粒径1nm～150nmのコロイド状SiO₂粒子の存在下で重合させ、

b) 第2の重合段階で、1つまたは複数のビニルモノマーを、前記第1の重合段階で得られた前記ビニルポリマーの存在下で重合させる、方法。 20

【請求項16】

前記第1の重合段階の前記SiO₂粒子が、水中で乳化された非水性相、詳細には前記ビニルモノマー中に分散している、請求項15に記載の方法。 20

【請求項17】

請求項1～14の1つまたは複数に記載のハイブリッド粒子を含む水性ポリマー分散液。 20

【請求項18】

少なくとも2種類のビニルポリマー(ビニルポリマーAおよびビニルポリマーB)を含む架橋ハイブリッド粒子を含むポリマー材料であって、ビニルポリマーAが平均粒径1nm～150nmのコロイド状SiO₂粒子を含み、そしてビニルポリマーBが前記ハイブリッド粒子を相互に架橋する、ポリマー材料。 30

【請求項19】

前記ビニルポリマーBが、前記ビニルポリマーAの相の間に実質的に連続した相を形成する、請求項18に記載のポリマー材料。 30

【請求項20】

請求項17に記載のポリマー分散液から水を除去することによって得ることができるポリマー材料。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ナノスケールSiO₂粒子および少なくとも2種類の異なるビニルポリマーに基づくハイブリッド粒子、前記ハイブリッド粒子を含む分散液、およびまたそれから得ることができるポリマー材料に関する。 40

【背景技術】

【0002】

ポリアクリレートおよびポリメタクリレートは、従来技術の分野で長い歴史を有する。 それらは、例えば、プレキシガラスまたはいわゆるアクリレートゴムを製造するために使用される。

【0003】

化学的に架橋した純粋なポリアクリレートは、比較的低い強度しか示さない。ポリマーの機械的特性は、フィラーを使用することによって改善することができる。アクリレート 50

基は、比較的容易に加水分解されるので、ポリアクリレートと共に使用できるフィラーは少ししか存在せず、一例がカーボンブラックである。しかし、これによって、ポリアクリレートに対してしばしば望まれる透明性が損なわれる。

【0004】

特許文献1には、粒子の水性分散液を生成する方法であって、粒子がポリマーおよび微細な無機固体からなる方法が記載されている。

【0005】

特許文献2には、それぞれの場合にSiO₂粒子を包むポリマーマトリックスからなる複合粒子が記載されている。非特許文献1には、官能基化および非官能基化SiO₂粒子の存在下でアクリル酸エチルを乳化重合させることによるラテックス粒子の生成が記載されている。10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】欧州特許第1216262号明細書

【特許文献2】欧州特許出願公開第0505230号明細書

【非特許文献】

【0007】

【非特許文献1】Angewandte Makromolekulare Chemie 242巻(1996年)105~122頁20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、ハイブリッド粒子であって、用途が広く、それから製造できるポリマー材料に良好な機械的特性をもたらすハイブリッド粒子を提供するという課題に基づいている。

【課題を解決するための手段】

【0009】

したがって、本発明の主題は、少なくとも2種類のビニルポリマー(ビニルポリマーAおよびビニルポリマーB)を含むハイブリッド粒子であって、ビニルポリマーAが平均粒径1nm~150nmのコロイド状SiO₂粒子を含み、そしてビニルポリマーBが本発明のハイブリッド粒子を相互に架橋することができる、ハイブリッド粒子である。30

【発明を実施するための形態】

【0010】

ビニルポリマーAおよびビニルポリマーBは、相互に異なる。それらは、例えば、その化学的構成、その化学的不均一性、その粘着性、そのガラス転移温度、その分子量、および/またはその架橋度について相互に異なっていてもよい。ビニルポリマーAおよびビニルポリマーBは、好ましくは、そのモノマー組成の点で異なる。したがって、ビニルポリマーは、存在するモノマーの点で、または、同じモノマーがそれぞれの場合に存在するという条件で、各々のモノマーの割合の点で相互に異なっていてもよい。

【0011】

ビニルポリマーという表現は、ビニルモノマーの重合を介して得ることができるポリマーを意味し、こうしたポリマーは、好ましくは、フリーラジカル重合を介して得られる。ビニルポリマーは、ホモポリマーであってもコポリマーであってもよく、好ましくは、コポリマーである。アクリル酸およびメタクリル酸のエステルに基づくホモポリマーおよびコポリマーは、格別に重要である。40

【0012】

ビニルモノマーは、好ましくは末端にあるエチレン性不飽和C-C結合を含むモノマーとして理解される。ビニルモノマーは、好ましくは、フリーラジカル重合することができる。

【0013】

10

20

30

40

50

使用できるビニルモノマーの例は、イソブレンまたはブタジエンなどのジエン、塩化ビニルなどのハロゲン化ビニル、酢酸ビニルおよび - 分枝モノカルボン酸のビニルエステルなどのビニルエステル、スチレンおよび置換スチレン、アクリル酸およびメタクリル酸およびその誘導体、例えば、(メタ)アクリル酸のエステル、(メタ)アクリロニトリル、および(メタ)アクリル酸無水物である。アクリル酸エステルおよびメタクリル酸エステルは、好ましくは、アルキル鎖中に1～18個の炭素原子、より好ましくは、1～12個の炭素原子を有する。アルキル鎖は、直鎖であっても分枝であってもよく、他の官能基、例えば、アミノ基またはアルコール基を有することができる。

【0014】

ビニルモノマーの例は、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸sec-ブチル、アクリル酸tert-ブチル、アクリル酸n-ヘキシル、アクリル酸エチルヘキシル、アクリル酸イソボルニル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸tert-ブチル、メタクリル酸n-ヘキシル、メタクリル酸イソボルニル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、スチレン、1,3-ブタジエン、1,2-ブタジエン、イソブレン、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、アクリル酸、メタクリル酸、アクリルアミド、メタクリルアミド、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシプロピル、プロピレングリコールメタクリレート、ブタンジオールモノアクリレート、エチルジグリコールアクリレート、アクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、N-(3-ジメチルアミノプロピル)メタクリルアミド、アクリル酸ジエチルアミノエチル、メタクリル酸tert-ブチルアミノエチル、2-クロロアクリロニトリル、N-ヒドロキシメチルアクリルアミド、N-ヒドロキシメチルメタクリルアミド、メタクリル酸2-スルホエチル、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、フマル酸、マレイン酸、クロトン酸、イタコン酸、メタクリル酸グリジル、ジアセトンアクリルアミド、ジアセトンメタクリルアミド、アクリルアミドグリコール酸、メチルアクリルアミドグリコールメチルエーテルである。

【0015】

特に好ましいアクリレートモノマーは、アクリル酸メチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸エチル、およびアクリル酸エチルヘキシルである。特に好ましいメタクリレートモノマーは、メタクリル酸メチル(MMA)である。また、特に重要であるのは、PVCおよびスチレンとアクリロニトリルとのコポリマー(SAN)である。スチレンは、コモノマーとして使用することによってポリマーAまたはポリマーBの屈折率を変えることができる。

【0016】

ビニルポリマーAおよびビニルポリマーBは、好ましくは、イソブレンまたはブタジエンなどのジエン、塩化ビニルなどのハロゲン化ビニル、酢酸ビニルおよび - 分枝モノカルボン酸のビニルエステルなどのビニルエステル、スチレンおよび置換スチレン、アクリル酸およびメタクリル酸およびその誘導体、例えば、(メタ)アクリル酸のエステル、(メタ)アクリロニトリル、および(メタ)アクリル酸無水物に基づくポリマーの群から選択される。特に好ましいポリマーは、アクリル酸およびメタクリル酸のエステルのポリマーである。

【0017】

ビニルポリマーAは、好ましくは、共重合パラメータ $r_1 > 1$ である第1のモノマー、および共重合パラメータ $r_2 < 0.8$ である第2のモノマーから作製されたコポリマーである。

【0018】

別の好ましい実施形態では、ビニルポリマーAは、酢酸ビニル、またはアクリル酸およびメタクリル酸のエステルの単位を含むコポリマー、詳細には、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチルおよび / またはアクリル酸エチルヘキシルに基づくコポ

10

20

30

40

50

リマー、格別に好ましくは、1つまたは複数の前記モノマーとMMAとのコポリマーである。

【0019】

ビニルポリマーAは、より好ましくは、アクリル酸ブチル-メタクリル酸メチルコポリマーである。アクリル酸ブチル単位対メタクリル酸メチル単位の重量比は、コポリマーAにおいて10:1~1:2の範囲である。

【0020】

ビニルポリマーBは、好ましくは、共重合パラメータ $r_1 > 1$ である第1のモノマー、および共重合パラメータ $r_2 < 0.8$ である第2のモノマーから作製されたコポリマーである。

10

【0021】

別の好ましい実施形態では、ビニルポリマーBは、MMA、詳細には、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチルおよび/またはアクリル酸エチルヘキシルと組み合わせたMMAに基づくポリマーである。コポリマーB中のアクリレート単位対メタクリル酸メチル単位の重量比は、好ましくは、2:1~1:100の範囲である。ビニルポリマーBが、補助的な量の極性ビニルモノマー、例えば、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチル、および(メタ)アクリル酸ヒドロキシプロピルを含み、例えば、ビニルポリマーBが、0.1重量%~5重量%、好ましくは、0.5重量%~2重量%の量の(メタ)アクリル酸単位を含むことが同様に好ましい。いくつかの用途で重要な他のビニルポリマーBは、塩化ビニルに基づくものである。

20

【0022】

好ましくは、本発明によるハイブリッド粒子は、例えば、相互に異なるガラス転移温度 T_g を有する、アクリル酸のエステル、メタクリル酸のエステル、スチレン、および/またはビニルエステルのうちの、少なくとも2種類のビニルポリマー(ビニルポリマーAおよびビニルポリマーB)を含む。ビニルポリマーAのガラス転移温度 T_g は、一般に、-100~-+100の範囲、好ましくは、-80~-+50の範囲である。対照的に、ビニルポリマーBのガラス転移温度 T_g (Fox式から計算した、または測定した)は、好ましくは、ビニルポリマーAより少なくとも20高い。

20

【0023】

ガラス転移温度 T_g という表現は、本発明によるハイブリッド粒子中に存在するポリマーのガラス転移温度に関連するものである。任意のホモポリマーのガラス転移温度は、公知であり、例えば、J. Brandrup, E. H. Immergut, Polymer Handbook 第1版、J. Wiley, New York, 1975年に列挙されている。コポリマーのガラス転移温度は、いわゆるFox式から計算することができる($T_g = \frac{w_1 T_{g1} + w_2 T_{g2}}{w_1 + w_2}$)。ガラス転移温度は、通常、DSC(示差走査型熱量計)またはDMTA(動機械的熱分析)によって測定される。

30

【0024】

ビニルポリマーAおよびビニルポリマーBが、少なくともある程度まで相溶性である、すなわち、少なくともある程度まで混和性である場合、特別の利点が得られる。これは、例えば、少なくとも1種類のビニルモノマーを共通に含むビニルポリマーAおよびビニルポリマーBの場合である。例は、一般に、 $r_1 > 2$ および $r_2 < 0.6$ である共重合パラメータを有する、メタクリル酸エステル(モノマー1)およびアクリル酸エステル(モノマー2)から作製されたコポリマーAおよびBである。ある程度まで相溶性であるコポリマーAおよびBの例は、30重量%MMAおよび70重量%のアクリル酸ブチルを含むビニルポリマーA(バッチ重合)；および50重量%のMMAおよび50重量%のアクリル酸ブチルを含むビニルポリマーB(フィード重合)からなる組成物である。本発明の目的では、ビニルポリマーAおよびビニルポリマーBが、ある程度まで、物理的に相互に浸透することが好ましい。

40

【0025】

50

ポリマーAは、好ましくは、ポリマーネットワークを形成する。このポリマーAネットワークは、ナノスケール SiO_2 粒子を含むが、この粒子は、物理的に含まれているか（この場合は、化学的架橋剤として低分子量の従来型架橋剤を用いて架橋を行うことができる）、または架橋剤の形態で化学的に結合されているかいずれかである。 SiO_2 粒子表面上でメタクリレート基または他の重合性基、例えば、メタクリレート基を用いた架橋が好ましい。この場合、従来型の架橋剤を全く使用しないことが好ましい。

【0026】

従来型の架橋剤という表現は、直鎖または分枝の高分子ネットワークに最初に結合することによって3次元ポリマーネットワークを形成し得る少なくとも2つの重合性二重結合を有する低分子量（好ましくは、モノマー性の）分子を意味する。従来型の架橋剤は、例えば、Roempf Chemie-Lexikon [Roempf 化学百科事典]、10版、6巻、4836頁に定義されている。かかる架橋剤の例は、アクリル酸アリル、メタクリル酸アリル、エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ブタンジオールジアクリレート、ヘキサンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、トリシクロデカニルジアクリレート、トリシクロデカニルジメタクリレート、N,N-メチレンビスマクリルアミドおよびN,N-メチレンビスマタクリルアミドである。

10

【0027】

架橋作用を有する SiO_2 粒子を使用する場合、ポリマーAの生成では、好ましくは、従来型の架橋剤分子を全く使用しない、または多くとも少量（多くとも2重量%）の、好ましくは、多くとも1重量%、より好ましくは、多くとも0.5重量%、より好ましくは、多くとも0.2重量%の従来型の架橋剤分子を使用する。好ましい実施形態では、重合性のバルクは、技術的に意味のある量の従来型の架橋剤分子を含まない。架橋剤の機能は、もっぱら SiO_2 粒子の表面基によるものと仮定されている。本発明の目的では、この他に、非常に少量の従来型の架橋剤、好ましくは、メタクリル酸アリルなどのグラフト連結剤を使用することによってネットワークを修飾することも可能である。

20

【0028】

ポリマーネットワークが、均一に分布したナノスケール SiO_2 粒子を含むこと、すなわち、単位体積当り（または断面の顕微鏡写真では：単位面積当り）の SiO_2 粒子数が、ビニルポリマーAを含むハイブリッド粒子のこうした領域内で実質的に同一であることも好ましい。この場合、調査した材料の寸法は、一般に、 SiO_2 粒径の少なくとも8倍である。したがって、ネットワーク内の大部分の SiO_2 粒子は、ドメインを形成しない。こうしたドメインの例は、 SiO_2 粒子をほとんど含まないか全く含まないポリマーCの周囲の SiO_2 粒子、またはポリマーに囲まれ、それらの間に存在する SiO_2 粒子が全くか少ししか存在しない SiO_2 粒子の集合体からなるシェルである。こうした型の集合体では、個々の SiO_2 粒子が、非凝集のおよび/または非集合の形態で存在することも可能である。

30

【0029】

ビニルポリマーAは、架橋なしの場合さえある一般的には高分子量のポリマーである。架橋点から架橋点までのノード間長は、架橋分子対ビニルモノマーAの定量的な比で制御することができ、鎖長は、開始剤の量で制御することができる。一般的な規則は：架橋剤または開始剤の量が減少すると、ノード間長が増加するか、ポリマー鎖がより長くなる；ノード間距離が増加すると、ネットワークがより伸長性になることである。

40

【0030】

ビニルポリマーBは、本発明によるハイブリッド粒子を相互に架橋することができる。このためには、化学的および/または物理的架橋が必要である。架橋とは、3次元ネットワークの構築を意味する（Roempf Chemie-Lexikon [Roempf 化学百科事典]、9版、6巻（1992年）、4898頁）。

50

【0031】

ハイブリッド粒子が架橋される場合、多数の個々の粒子がビニルポリマーBによって相互に結合を形成し、ネットワークがもたらされる。この例は、例えば、分散剤の除去を介しての、ハイブリッド粒子の分散液からのフィルムの形成、または、例えば、押出成型を介しての、粉末、または個々のハイブリッド粒子の分散液からのワークピースの生成である。

【0032】

化学的架橋の例は、共有結合、配位結合またはイオン結合の形成である。ハイブリッド粒子の物理的架橋の場合、ネットワークの形成は、ポリマーネットワーク内のドメインによって行われる。かかるドメインは、ガラス転移温度未満で結晶性領域であっても非晶質領域であってもよい。架橋が非晶質ドメインによって行われることが好ましい。物理的架橋は、例えば、ハイブリッド粒子を相互に直接接触させることによって（例えば、ハイブリッド粒子の水性分散液からの水の除去を介して）生成することができ、多様なハイブリッド粒子のビニルポリマーBのポリマー鎖は、相互に物理的に浸透し（例えば、いわゆる浸透ネットワーク）、こうして安定な結合がもたらされる。ポリマー材料内の物理的架橋は、実質的にSiO₂粒子を含まず、その位置がSiO₂粒子を含むポリマーAのドメイン間である連続ポリマー相の存在によって識別することができる。好ましくは架橋プロセスに適したビニルポリマーBは、良好なフィルム形成特性を有する。

10

【0033】

ハイブリッド粒子の物理的架橋および化学的架橋は組み合わせることができる。ビニルポリマーB内に反応性基を組込むことによって、例えば、物理的架橋を介して材料を形成した後に追加的に化学的架橋を実施することが可能である。ビニルポリマーB中の適切なコモノマーの例は、縮合によって架橋できるN-メチロールアクリルアミドおよびN-メチロールメタクリルアミド、または塩形成によって架橋できる（メタ）アクリル酸である。

20

【0034】

物理的架橋が好ましい。化学的架橋を実施する意図がある場合、物理的架橋で始めることが好ましい。

【0035】

ビニルポリマーBが、単離ハイブリッド粒子中で架橋されない、詳細には、化学的架橋されないことが好ましい。ビニルポリマーBは、好ましくは、10,000~5,000,000 g/molの範囲、好ましくは、50,000~1,000,000 g/molの範囲のモル質量M_wを有するポリマーである。さらには、ビニルポリマーBの少なくとも>30重量%が、高モル質量（例えば、>50000 g/mol、好ましくは、>100,000 g/mol）であり、架橋していないことが好ましい。ビニルポリマーBが、ビニルポリマーA内に浸透しない場合は、ビニルポリマーBは、実質的に、SiO₂粒子を含まない。

30

【0036】

鎖移動剤を使用することによってビニルポリマーAおよびビニルポリマーBの、詳細には、ビニルポリマーBの分子量を調整することができ、例は、アルカンチオール、またはチオグリコール酸のエステル、例えば、チオグリコール酸2-エチルヘキシルである。

40

【0037】

好ましい実施形態では、本発明は、

- a) 平均粒径が1nm~150nmの、反応的に表面修飾されたコロイド状SiO₂粒子によって化学的に架橋されたビニルポリマーAと、
- b) 化学的に架橋されず、ハイブリッド粒子を相互に架橋することができる、好ましくは、物理的に架橋することができるビニルポリマーBとを含むハイブリッド粒子を提供する。

【0038】

ビニルポリマーA対ビニルポリマーBの重量比が、10:1~1:2の範囲、好ましく

50

は、5:1~1:1、特に好ましくは、3:1~1.5:1の範囲であることが好ましい。

【0039】

ビニルポリマーBの水の吸収が、ビニルポリマーAより大きいことが好ましい。ビニルポリマーBが、0.1重量%~5重量%の親水性基、例えば、メタクリル酸の塩および/またはアクリル酸ヒドロキシエチルおよび/または接着媒介基、または水溶性開始剤からの親水性部分、例えば、 $K_2S_2O_8$ 中の- SO_4H を含むことが好ましい。

【0040】

本発明のハイブリッド粒子中に含まれる SiO_2 粒子の平均粒径は、一般に、1nm~150nmである。 SiO_2 粒子の平均径に対する好ましい下限は、2nm、3nm、4nm、および5nmである。好ましい上限は、100nm、75nm、50nm、30nmおよび25nmである。

【0041】

SiO_2 粒径は、高くとも10重量%の粒子濃度でHoriba company製の「Dynamic Light Scattering Particle Size Analyzer LB-550」で動的光散乱によって溶液中で測定することができ、分散液の25での最大許容動粘度は、3mPasである。この場合の粒径は、粒径分布のメジアン(D50値)である。

【0042】

固相では、 SiO_2 粒径は、透過型電子顕微鏡によって測定することができる。このために、少なくとも100個の SiO_2 粒子が測定され、粒径分布が構築される。

【0043】

SiO_2 粒子は、コロイド状形態で存在する、すなわち、ナノスケール二酸化ケイ素は、一般に、少なくとも50%の別々の非集合および非凝集の一次粒子として存在する。集合物および凝集物と異なり、一次粒子は、球状形態を有する。他の好ましい下限は、70%、80%、90%、95%および98%である。こうしたパーセンテージは、重量%である。したがって、本発明は、好ましくは、実質的に、 SiO_2 粒子の集合物および/または凝集物を含まないハイブリッド粒子を提供する。

【0044】

SiO_2 粒子は、表面修飾粒子であってもよく、非表面修飾粒子であってもよい。例えば、反応性または非反応性基で表面修飾された SiO_2 粒子が好ましい。表面上の反応性基として重合性基を有する表面官能基化 SiO_2 粒子が特に好ましい。 SiO_2 粒子の表面上の重合性基は、詳細には、ビニル基、アリル基、ヘキセニル基、アクリロイル基、および/またはメタクリロイル基を含むことができる。

【0045】

表面修飾の場合、対応する基は、例えば、適切なシラン化を介して SiO_2 粒子の表面に化学的に結合することができる。適切なシランは、好ましくは、式 $R^1_a SiX_{4-a}$ の有機シラン、式 $(R^1_3 Si)_b NR^1_{3-b}$ の有機シラン、および $R^1_n SiO_{(4-n)/2}$ の有機シロキサンからなる群から選択され、式中、 R^1 は、それぞれ独立に、炭素原子1~18個を有する炭化水素部分、または炭素原子1~18個を有する有機官能基化炭化水素部分から選択され、または水素原子であり、 X は、それぞれ独立に、選択され、加水分解性の基であり、 $a=0, 1, 2, \text{または} 3$ であり、 $b=1, 2, \text{または} 3$ であり、 n は、2から3以下の数である。加水分解性の基の例は、ハロゲン、アルコキシ、アルケノキシ、アシリオキシ、オキシミノ、およびアミノキシ基である。

【0046】

官能性で非加水分解性の基の例は、ビニル、アミノプロピル、クロロプロピル、アミノエチルアミノプロピル、グリシジルオキシプロピル、メルカプトプロピル、またはメタクリルオキシプロピル基である。例えば、アルコキシシラン、シラザン、およびハロシランが適切である。 SiO_2 粒子の表面に重合性の基を結合させるのに使用できるシランについて挙げ得る例は、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、メチルビニ

10

20

30

40

50

ルジメトキシシラン、メチルビニルジエトキシシラン、ビニルジメチルメトキシシラン、ビニルジメチルエトキシシラン、ジビニルジメトキシシラン、ジビニルジエトキシシラン、ビニルトリニアセトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、メチルビニルジクロロシラン、ジメチルビニルクロロシラン、ジビニルジクロロシラン、ビニルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン、ヘキセニルトリメトキシシラン、3-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリルオキシプロピルトリエトキシシラン、3-メタクリルオキシプロピルトリエトキシシラン、メタクリルオキシメチルトリエトキシシラン、(メタクリルオキシメチル)メチルジエトキシシラン、アクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、アクリルオキシプロピルトリエトキシシラン、3-メタクリルオキシプロピルトリクロロシラン、3-メタクリルオキシプロピルジメチルクロロシラン、ビニルベンジルエチレンジアミノプロピルトリメトキシシラン、ビニルベンジルエチレンジアミノプロピルトリメトキシシランヒドロクロリド、アリルエチレンジアミノプロピルトリメトキシシラン、アリルエチレンジアミノプロピルトリエトキシシラン、アリルトリクロロシラン、アリルメチルジクロロシラン、アリルジメチルクロロシラン、アリルトリメトキシシラン、アリルトリエトキシシラン、アリルメチルジメトキシシラン、アリルメチルジエトキシシラン、アリルジメチルメトキシシラン、アリルジメチルエトキシシラン、ジビニルテトラメチルジシラザン、ジビニルテトラメチルジシロキサン、トリメチルトリニルシクロトリシロキサン、テトラメチルテトラビニルシクロテトラシロキサン、ペンタメチルペンタビニルシクロペンタシロキサン、およびヘキサメチルヘキサビニルシクロヘキサシロキサンである。表面を修飾するのに使用できるシランについて挙げ得る例は、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン、ヘキサメチルジシロキサン、ヘキサメチルジシラザン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、3-アミノプロピルジメチルメトキシシラン、クロロプロピルトリメトキシシラン、クロロトリメチルシラン、ジメチルクロロシラン、メチルトリメトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、メチルヒドロジメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリニアセトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、ジイソプロピルジメトキシシラン、ジイソブチルジメトキシシラン、クロロプロピルトリメトキシシラン、クロロプロピルメチルジメトキシシラン、クロロイソブチルメチルジメトキシシラン、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、トリフルオロプロピルメチルジメトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、n-ブチルトリメトキシシラン、n-ブチルメチルジメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、トリフェニルシラノール、n-ヘキシルトリメトキシシラン、n-オクチルトリメトキシシラン、イソオクチルトリメトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、ヘキサデシルトリメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、シクロヘキシルエチルジメトキシシラン、ジシクロヘンチルジメトキシシラン、tert-ブチルエチルジメトキシシラン、tert-ブチルプロピルジメトキシシラン、ジシクロヘキシルジメトキシシラン、メルカプトプロピルトリメトキシシラン、ビス(トリエトキシシリルプロピル)ジスルフィド、ビス(トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド、メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、アミノプロピルトリメトキシシラン、m-アミノフェニルトリメトキシシラン、アミノプロピルメチルジエトキシシラン、フェニルアミノプロピルトリメトキシシラン、アミノエチルアミノプロピルトリメトキシシラン、アミノエチルアミノプロピルメチルジメトキシシラン、グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、エポキシシクロヘキシルエチルトリメトキシシランである。

【0047】

表面に重合性基を有するシラン化SiO₂粒子の生成は、原理的に、すでに従来の技術分野で公知である。例えば、SiO₂粒子は、シリカゾルから沈殿させることができ、次

10

20

30

40

50

いで、有機シラン、例えば、ビニルシランでシラン化することができる。沈殿シリカを用いるこの型の生成プロセスは、例えば、欧洲特許第0926170B1号に記載されている。他の例は、欧洲特許第1366112号、欧洲特許第2025722号、欧洲特許第08007625号、欧洲特許第08007580号、欧洲特許第08007581号、および欧洲特許第08007582号に見出されている。別の可能性は、J. Colloid Interface Sci. 26卷62(1968年)に記載されている。これは、かかるナノ粒子のいわゆるストーバー合成である。

【0048】

SiO_2 粒子表面の重合性基は、詳細には、ビニル基、アリル基、ヘキセニル基、アクリロイル基、および／またはメタクリロイル基を含むことができる。

10

【0049】

重合性基で表面官能基化した SiO_2 粒子は、ビニルポリマーAの生成中に架橋剤として働き、化学的架橋をもたらす。

【0050】

本発明の目的では、いかなる架橋ももたらさない SiO_2 粒子、例えば、非反応性基で表面修飾した SiO_2 粒子を使用することも可能である。こうした場合、ビニルポリマーAの生成中に従来型の架橋剤分子を使用することが好ましい。

20

【0051】

本発明の別の変形形態では、少なくとも2種類の異なる重合性基が、 SiO_2 粒子の表面に配置される。異なる重合性基は、好ましくは、一方では、メタクリロイル、アクリロイル、スチリル、またはイタコニル基であってよく、他方では、ビニル、アリル、アルケニル、またはクロトニル基であってよい。異なる重合性基はまた、詳細には、一方では、アクリロイルおよび／またはメタクリロイル基、他方では、ビニル、ヘキセニル、および／またはアリル基を含んでもよい。

20

【0052】

こうした型の二重表面修飾を生成するために、それぞれ対応するシランおよびシロキサンは、 SiO_2 粒子のシラン化中に混合物中でまたは順次反応することができる。

【0053】

重合性基による SiO_2 粒子の表面被覆度は、好ましくは、0.01基/ nm^2 ～6基/ nm^2 、より好ましくは、0.02基/ nm^2 ～4基/ nm^2 である。

30

【0054】

反応性基、例えば、重合性基により表面官能基化した SiO_2 粒子は、ビニルポリマーAの生成中に架橋剤として働き、化学的架橋をもたらすことができる。本発明の目的では、いかなる架橋ももたらさない SiO_2 粒子、例えば、非修飾 SiO_2 粒子、または非反応性基で表面修飾した SiO_2 粒子を使用することも可能である。こうした場合、ビニルポリマーAの生成中に従来型の架橋剤を使用することが好ましい。

40

【0055】

重合性基の他に、 SiO_2 粒子はまた、重合中に反応しない基を備えることもできる。詳細には、 SiO_2 粒子の修飾は、2相系、例えば、アクリル酸ブチル-水において、粒子がアクリル酸ブチル相に留まり、凝集しないようなものであるべきである。

【0056】

SiO_2 粒子の表面積は、球状粒子の場合、粒径から計算することができる。計算のために、粒径分布のメジアン(D50)が使用される。次いで、比表面積(A_0)は、粒子の密度(ρ)を使用することによって計算することができる：

$$A_0 = 6 / (\rho \times D_{50})$$

コロイド状二酸化ケイ素の密度は2.1g/ cm^3 である。

【0057】

単位表面積当りの反応性基の数(n_R^A)は、単位質量当りの反応性基の数(n_R^M)を比表面積で除した商から計算される：

$$n_R^A = (n_R^M / A_0)$$

50

単位質量当りの反応性基の数 n_R^M は、適切な分析法によって求めることができる。アルコキシ、アシリオキシ、アセトキシ、アルケノキシまたはオキシモシラン型のシランを使用することによって表面上に反応性基を導入する場合、シランの完全な加水分解を仮定することができる。これは、使用した基のすべてが SiO_2 粒子表面に存在することを意味する。

【0058】

SiO_2 粒子表面上の重合性基の数はまた、NMR 分光法または DSC (示差走査型熱量法) によっても決定することができる。こうした方法は、特に、反応性基を決定するのに利用できる適切な分析法（例えば、ビニル基の場合のヨウ素数の決定）が存在しない場合に特に使用することができる。DSC の場合、重合熱は、 SiO_2 粒子表面上の重合性基の数の評価基準として測定される。前記 DSC による決定の場合、規定量の表面修飾 SiO_2 粒子が、標準化過酸化物溶液で処理され、反応熱が測定される。この方法は、例えば、ドイツ国特許第 3632215 A1 号に記載されている。

10

【0059】

本発明によるハイブリッド粒子の平均径は、一般に、100 nm ~ 5000 nm、好ましくは、150 nm ~ 2000 nm、より好ましくは、200 nm ~ 1500 nm であり、その形状は、実質的に、球状である。ハイブリッド粒子の粒径分布に対する D50 / (D90 - D10) は、好ましくは、> 2 である。

20

【0060】

好ましいハイブリッド粒子は、基本的に、ビニルポリマー A および SiO_2 粒子からなる中心領域を有する。この場合、 SiO_2 粒子は、実質的に、ビニルポリマー A 中で均一な分布を有する。好ましいハイブリッド粒子の外側領域は、基本的に、ビニルポリマー B からなり、実質的に、 SiO_2 粒子を含まない。この場合、ビニルポリマー B は、例えば、ビニルポリマー A の周囲にシェルを形成することもでき、または、やはりビニルポリマー A の周囲に他の何らかの形状、例えば、「ラズベリー」構造で配置することもできる。ビニルポリマー B は、ある程度までビニルポリマー A 内に浸透することができ、したがって、詳細には、ビニルポリマー A によって形成される中心領域の周縁領域に、両方のビニルポリマーが相互に隣接して存在する領域がもたらされる。したがって、ビニルポリマー B によるハイブリッド粒子の続いての架橋（好ましくは、物理的架橋）によって特に強い結合が生成する。

30

【0061】

ハイブリッド粒子は、一般に、少なくとも 10 個の SiO_2 粒子、好ましくは、少なくとも 25 個の SiO_2 粒子、特に好ましくは、少なくとも 50 個の SiO_2 粒子を含む。 SiO_2 粒子の含量は、1 重量 % ~ 40 重量 %、好ましくは、1 重量 % ~ 30 重量 %、より好ましくは、1 重量 % ~ 15 重量 %、特に好ましくは、2 重量 % ~ 8 重量 % である。

【0062】

ハイブリッド粒子はまた、上述の成分の他に、好ましくは、ハイブリッド粒子の全重量に対して 0 重量 % ~ 5 重量 %、特に好ましくは、0.01 重量 % ~ 1 重量 % の濃度で、他の成分、例えば、UV 安定剤、抗酸化剤、潤滑剤、分離剤、粘着剤、接着促進剤、レベリング剤、溶媒、または有機物質に可溶な染料を含むことができる。

40

【0063】

ハイブリッド粒子は、特に良好な機械的特性を有する。ハイブリッド粒子は、特に大きな引張り強度および破断時の引張り歪みのみならず、優れた弾力も有する。さらには、ハイブリッド粒子の特性は、広い範囲にわたり調整することができる。

【0064】

ハイブリッド粒子の応用の一形態は、水性分散液である。前記分散液は、同様に、本発明の主題である。それぞれの場合、分散液の全重量に対して 20 重量 % ~ 70 重量 %、好ましくは、30 重量 % ~ 65 重量 %、特に好ましくは、40 重量 % ~ 60 重量 % のハイブリッド粒子含量を有する分散液が、通例である。分散液は、一般に、乳化剤、例えば、アニオン性、カチオン性、両性、または非イオン性乳化剤を含む。アニオン性および非イオ

50

ン性乳化剤が好ましく、アニオン性乳化剤が特に好ましい。アニオン性乳化剤は、脂肪酸およびスルホン酸のナトリウム、カリウムおよびアンモニウム塩；C₁₂～C₁₆-アルキルスルフェートのアルカリ金属塩；エトキシル化および硫酸化もしくはスルホン化脂肪アルコール；アルキルフェノールおよびスルホジカルボキシレートエステルを含む。非イオン性乳化剤は、エトキシル化脂肪アルコールおよび分子当たり2～150個のエチレンオキシド単位を有するアルキルフェノールを含む。カチオン性乳化剤は、例えば、1つまたは複数の長鎖アルキルからなる疎水部分を有するアンモニウム、ホスホニウム、およびスルホニウム化合物を含む。好ましい乳化剤は、アルキルベンゼンスルホネート、ジアルキルスルホスクシネート、C₁₄～C₁₆-アルキルスルホネートNa塩、およびドデシルスルフェートNa塩である。アルキルフェノールのエトキシル化および硫酸化を介して生成した乳化剤は、特に良好な適合性を有する。例は、5～10個のエチレンオキシド単位を有するノニルフェノールまたはトリイソブチルフェノールの誘導体、例えば、6倍のエトキシル化トリイソブチルフェノール、硫酸化Na塩である。加えて、分散液はまた、保護コロイド、染料、分離剤、潤滑剤、安定剤（抗酸化剤、UV）、溶媒、レベリング剤、接着促進剤、粘着剤および防腐剤を含むこともできる。

10

【0065】

ハイブリッド粒子はまた、TPEとして公知である、熱可塑的に加工可能なエラストマーとして使用することもできる。ハイブリッド粒子は、例えば、射出成型プロセスで加工することによってエラストマータイプを得ることができる。この場合に生成する成型物の特徴は、良好な機械的特性のみならず、特に心地よい触覚でもある。TPEの別の利点は、それがリサイクル可能であることである。

20

【0066】

ハイブリッド粒子はまた、コーティング剤として使用することもできる。この場合、ハイブリッド粒子は、（色）色素を含むのみでなく、塗料およびコーティングに典型的な添加剤、例えば、UV安定剤、抗酸化剤、レベリング剤、脱気剤、接着促進剤、および界面活性剤も含むフィルムを形成する。

30

【0067】

ハイブリッド粒子はまた、接着剤として使用することもできる。この場合、ハイブリッド粒子は、結合剤として機能することができ、無機フィラーを含まないが、やはり接着促進剤および接着剤に典型的な他の添加剤を含む。

【0068】

ハイブリッド粒子は、（メタ）アクリレート系のコーティング調合物で使用することによってじん性、触覚、および滑り特性および摩擦特性を改善することができる。

40

【0069】

ハイブリッド粒子は、ポッティング組成物、例えば、エポキシまたはシアネットエスター系のものの機械的特性を改善することができる。

【0070】

ハイブリッド粒子は、建築分野用のシーラントで使用することもできる。この場合、ハイブリッド粒子の他に、フィラー、色素、他のポリマー、UV安定剤および抗酸化剤、接着促進剤およびシーラントに典型的な他の成分を使用することができる。

【0071】

ハイブリッド粒子は、シーラント材料として使用することもできる。ハイブリッド粒子は、良好な機械的特性のみでなく、良好な耐油性および耐溶媒性も備えることができる。

【0072】

生成プロセス

本発明のハイブリッド粒子は、例えば、やはり本発明の主題である2段階重合プロセスを介して生成することができる。第1の重合段階で、1つまたは複数のビニルモノマーを、水不溶相中でナノスケールSiO₂粒子の存在下で重合させる生成プロセスが好ましい。SiO₂粒子は、水不溶相中で分散形態にある。重合プロセスで使用される水不溶相はまた、任意選択で、ビニルモノマーおよびSiO₂粒子の他に、開始剤や乳化剤など、有

50

機溶媒および他の成分を含むこともできる。一実施形態では、水不溶相は、実質的に、ビニルモノマーから、またはビニルモノマーと有機溶媒の混合物からなる。水不溶相が、実質的に、ビニルモノマーからなることが好ましい。

【0073】

第2の重合段階では、ビニルモノマーを、第1の重合段階で得られたポリマーの存在下、水媒体相で重合させることができる。重合混合物はまた、任意選択で、第1の重合段階からのポリマーおよびビニルモノマーの他に、有機溶媒、開始剤または乳化剤など他の成分を含むこともできる。

【0074】

両方の重合段階は、水および水不溶相から作製した2相系で実施され、この目的のために乳化剤を使用することが好ましい。重合は、好ましくは、フリーラジカル機構によって進行し、したがって、適切な開始剤を使用することが任意選択で可能である。鎖移動剤を使用することによって重合ステップ1および2、詳細には、重合ステップ2で分子量を調整することができ、この鎖移動剤の例は、アルカンチオール、またはチオグリコール酸のエステル、例えば、チオグリコール酸2-エチルヘキシルである。

【0075】

使用できる有機溶媒の例は、ケトン、アルデヒド、アルコール、エステル、エーテル、脂肪族、芳香族、およびハロゲン化炭化水素、ならびにまた可塑剤である。一実施形態では、溶媒は、プロセスの最後で除去することが容易であるように選択される。メタノール、エタノール、イソプロパノール、トルエン、キシレン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、およびメトキシプロパノールが好ましい。別の実施形態では、溶媒は、長鎖アルコールであり、これは、ハイブリッド粒子中に残存することができる。

【0076】

第1の重合段階は、好ましくは、懸濁重合、特に好ましくは、微細懸濁である。例えば、ビニルモノマー、モノマー可溶性開始剤、および SiO_2 粒子は、水中に懸濁させ、重合させることができる。乳化は、好ましくは、乳化剤を使用することによって、および高せん断力の作用下で、例えば、高速ミキサを介して行われる。いったん乳化が完了すると、同じ速度で、または好ましくは、より遅い速度で攪拌を継続してもよい。重合は、一般に、20 ~ 150、好ましくは、30 ~ 100 の範囲、特に好ましくは、50 ~ 90 で、例えば、フィード重合またはバッチ重合で実施される。バッチ重合が好ましい。

【0077】

重合の前および重合中に SiO_2 粒子を水不溶相、例えば、有機溶媒および/またはビニルモノマー中で分散させることができ、 SiO_2 粒子をビニルモノマー中で分散させることが特に好ましい。

【0078】

好ましい実施形態では、第1段階のビニルモノマー、コロイド状 SiO_2 粒子、および前記モノマーに可溶性の開始剤からなる水不溶相が、高せん断力の作用下で乳化剤によって水で乳化されることによって微細粒子の水中油型エマルジョンが得られる。油滴径は、一般に、100 nm ~ 5000 nm、好ましくは、150 nm ~ 2000 nm、特に好ましくは、200 nmと1500 nmの間の範囲、例えば、約0.5 μmである。この場合、 SiO_2 粒子は、水不溶相中に存在する。生成エマルジョンは、重合温度にされ、小せん断力のみの作用下で重合する。この場合、重合温度は、一般に、20 ~ 150 の範囲、好ましくは、30 ~ 100 の範囲、特に好ましくは、50 と 90 の間である。

【0079】

この場合のモノマー可溶開始剤の選定は、選択される重合温度、および使用されるモノマーに依存する。熱で分解する開始剤、例えば、有機過酸化物およびアゾ化合物、例えば

10

20

30

40

50

、過ケタール、過酸化物および過エステルが好ましい：

t e r t - ブチルペルオキシピバレート $_{1 / 2} = 1$ 時間 (74 で)

t e r t - ブチルペルオキシ - 2 - エチルヘキサノエート $_{1 / 2} = 1$ 時間 (92 で)

ジラウロイルペルオキシド $_{1 / 2} = 1$ 時間 (80 で)

アゾ化合物の例は、アゾビスイソブチロニトリル (A I B N) である。

【 0080 】

開始剤としてのジラウロイルペルオキシドおよび(メタ)アクリレートエステルを用いた約 80 での第 1 段階の重合が好ましい。重合は、特に気相モノマーを使用する場合、高圧で実施される。

10

【 0081 】

使用できる乳化剤の例は、アニオン性、カチオン性、両性、および非イオン性乳化剤である。アニオン性および非イオン性乳化剤が好ましく、アニオン性乳化剤が特に好ましい。アニオン性乳化剤は、脂肪酸およびスルホン酸のナトリウム、カリウムおよびアンモニウム塩 ; C₁₂ ~ C₁₆ - アルキルスルフェートのアルカリ金属塩；エトキシリ化および硫酸化もしくはスルホン化脂肪アルコール；アルキルフェノールおよびスルホジカルボキシレートエステルを含む。非イオン性乳化剤は、エトキシリ化脂肪アルコールおよび分子当り 2 ~ 150 個のエチレンオキシド単位を有するアルキルフェノールを含む。カチオン性乳化剤は、例えば、1つまたは複数の長鎖アルキルからなる疎水部分を有するアンモニウム、ホスホニウム、およびスルホニウム化合物を含む。好ましい乳化剤は、アルキルベンゼンズルホネート、ジアルキルスルホスクシネート、C₁₄ ~ C₁₆ - アルキルスルホネート Na 塩、およびドデシルスルフェート Na 塩である。アルキルフェノールのエトキシリ化および硫酸化を介して生成した乳化剤は、特に良好な適合性を有する。例は、5 ~ 10 個のエチレンオキシド単位を有するノニルフェノールまたはトリイソブチルフェノールの誘導体、例えば、6倍のエトキシリ化トリイソブチルフェノール、硫酸化 Na 塩である。乳化剤は、通常、ビニルモノマーに対して、0.02 重量 % と 5 重量 % の間の、好ましくは、0.1 重量 % ~ 2 重量 % の濃度で使用される。

20

【 0082 】

第 1 の重合段階では、一般的に、水中に懸濁したポリマー粒子、およびその中に含まれた SiO₂ 粒子を含む懸濁液が得られる。次いで、第 1 の重合段階で得られたビニルポリマーは、第 2 の重合段階で使用される。その場合、第 1 段階で得られた重合混合物は、好ましくは、例えば、第 2 の重合段階の成分を、第 1 の重合段階の重合混合物が存在する反応容器に直接添加することによって、直接、さらなる使用に供される。

30

【 0083 】

一実施形態では、第 1 の重合段階のポリマーは、そこで水不溶相を形成し、この水不溶相はまた、任意選択で、第 2 段階のモノマーの他に有機溶媒、および開始剤または乳化剤などの他の成分を含むこともできる。

【 0084 】

一実施形態では、第 2 の重合段階は、乳化重合である。例えば、ビニルモノマー、乳化剤、および任意選択で、水溶性開始剤を含む水性エマルジョンは、第 1 の重合段階で得られたポリマーに添加することができる。重合は、フィード重合(半連続重合)、または、单一のまたは複数のバッチ式添加が可能であるバッチ重合の形態で行うことができる。フィード重合が好ましい。

40

【 0085 】

別の実施形態では、高せん断力の作用下で、ビニルモノマー、水、水溶性開始剤、乳化剤から生成できるエマルジョンが、第 1 の重合段階で得られた懸濁液に重合温度で添加される。供給量は、好ましくは、それぞれの場合において、少量のビニルモノマーのみが反応混合物中に存在するような方式で、すなわち、いわゆるフィード重合になるように、制御される。

【 0086 】

50

別の実施形態では、第2の重合段階のビニルモノマーは、追加の開始剤なしで、反応容器中に存在し、かつ第1の重合段階から得られた重合混合物中に計量供給され、第1の重合段階で依然として存在する残留開始剤の存在下で重合する。第1の重合段階のビニルモノマーの80重量%～95重量%のみが重合したときに、第2の重合段階のビニルモノマーの添加を開始することが、やはり有利であり得る。

【0087】

開始剤が、第2の重合段階に対して添加される場合、水溶性開始剤は、一般に、この目的のために使用される。水溶性開始剤の例は、アルカリ金属過硫酸塩、過硫酸アンモニウム、および過酸化水素である。開始剤としてペルオキソジスルフェートを使用することが好ましく、その例は、カリウムペルオキソジスルフェートである。レドックス開始剤も使用することができる。これらは、酸化成分、例えば、アンモニウムペルオキソジスルフェートの他に、例えば、ビスルファイト、ロンガリット、または第三級芳香族アミンなどの還元剤を含む。開始剤の量は、好ましくは、ビニルモノマーに対して0.01重量%～2重量%の範囲である。

10

【0088】

第2の重合段階用に使用できる乳化剤の例は、アニオン性、カチオン性、両性または非イオン乳化剤である。アニオン性および非イオン性乳化剤が好ましく、アニオン性乳化剤が特に好ましい。アニオン性または非イオン性乳化剤が、第1の重合段階で使用される場合、アニオン性または非イオン性乳化剤が、第2の重合段階でも使用されることが特に好ましい。第1の重合段階と同じクラスの乳化剤を使用することがさらに好ましい。好ましい乳化剤は、アルキルベンゼンスルホネート、ジアルキルスルホスクシネート、C₁₋₄-アルキルスルホネートNa塩、ドデシルスルフェートNa塩である。アルキルフェノールのエトキシリ化および硫酸化を介して生成した乳化剤は、特に良好な適合性を有する。例は、5～10個のエチレンオキシド単位を有するノニルフェノールまたはトリイソブチルフェノールの誘導体、例えば、6倍のエトキシリ化トリイソブチルフェノール、硫酸化Na塩である。乳化剤は、通常、ビニルモノマーに対して0.02重量%～5重量%、好ましくは、0.1重量%～2重量%の濃度で使用される。

20

【0089】

アニオン性または非イオン性乳化剤が、第1の重合段階で使用される場合、アニオン性または非イオン性乳化剤が、第2の重合段階でも使用されることが特に好ましい。第1の重合段階と同じクラスの乳化剤を第2の重合段階でも使用すること、例えば、両方の段階でアニオン性乳化剤を使用することが特に好ましい。

30

【0090】

第2の重合段階の重合が実施される温度は、一般に、20～150、好ましくは、30～100の範囲、特に好ましくは、50～90である。重合は、特に、気相モノマーが使用される場合、高温で実施される。

【0091】

分散液

本発明による方法は、ハイブリッド粒子の水性分散液を得るのに適している。生成分散液がいかなる凝固剤にしてもそれを含む場合、その量が少量のみ、好ましくは、1重量%未満、特に好ましくは、0.1重量%未満であることが好ましい。次いで、本発明による方法を介して得られた分散液は、普通の精製ステップ、例えば、ろ過に供することができる。したがって、本発明は、20重量%～70重量%、好ましくは、30重量%～65重量%、特に好ましくは、40重量%～60重量%の本発明によるハイブリッド粒子を含む水性分散液をさらに提供する。

40

【0092】

本発明による分散液は、さらなる成分、例えば、ポリマーまたは界面活性剤、乳化剤、色素、無機フィラー、染料、安定剤(UV、抗酸化剤)、レベリング剤、脱気剤、防腐剤、保護コロイド、および分散液で使用されるさらなる典型的な添加剤を含むことができる。これらは、本発明による生成プロセス、またはその後で、詳細には、可能な精製ステッ

50

プ後に添加することができる。

【0093】

本発明による分散液は、多様で有利な特性、例えば、一般に、30未満、好ましくは、20未満である好ましいフィルム形成温度を示す。

【0094】

本発明による分散液は、多様な用途、例えば、接着剤として（例えば、鋼材用、アルミニウム用、ガラス用、建設材料（石膏ボード）のためのプラスチック（PVC、PE、PP、ポリウレタン）用、石材用、皮革用、ゴム用、ガラスファイバー複合材用、またはカーボンファイバー複合材用）、あるいはシーラントとして（例えば、建設産業における、またはD.I.Y.分野における）、適している。別の応用は、コーティングによって提供される。

10

【0095】

ポリマー材料

本発明は、本発明による分散液から水を除去することによって得ることができるポリマー材料をさらに提供する。これは、分散液を濃縮するために乾燥によって、例えば、室温または高温での乾燥によって容易に実施することができる。材料を20～80で乾燥することが好ましい。残留水は、例えば、焼なますことによって、例えば、80～140、好ましくは、100～130の温度で除去することができる。減圧で乾燥することも可能である。ポリマー材料を生成するための別のオプションは、例えば、ドイツ国特許第4417559号に記載のものと同様な押出成型機で本発明による分散液を圧縮することである。その場合、分散液は押出成型機で分離されて水性相およびポリマー溶融物が得られる。これは、特に純粋な生成物をもたらす。その理由は、水中に溶解した補助成分がすべて、水性相と一緒に除去されるからである。ポリマー材料を生成するための別のオプションは、例えば、凍結凝固や、例えばアルミニウムイオンなどの多価イオンを使用する化学凝固などの通例の凝固プロセスによって、本発明による分散液を凝固させることである。分散液のスプレー乾燥も同様に可能である。

20

【0096】

本発明によるポリマー材料は、架橋形態、好ましくは、物理的架橋形態のハイブリッド粒子を含む。物理的架橋とは、固相が化学結合の形成なしで構築されることを意味する。その場合、ビニルポリマーBが、ビニルポリマーAの相間で、実質的に、連続である相を形成することがこの場合好ましい。したがって、ビニルポリマーAおよびSiO₂粒子からなるハイブリッド粒子の領域が、ポリマーBから作製した連続相内に埋め込まれる。前記連続相は、実質的に、SiO₂粒子を含まない。好ましくは、材料においてビニルポリマーAおよびSiO₂粒子を含む領域間の平均距離は、20nm～250nmである。

30

【0097】

水を除去した後、ハイブリッド粒子は、一般に、さらに加工できる形態、例えば、粉末または顆粒である。前記粉末または顆粒を使用することによって、フィルム、ボード、および構成部材などのポリマー成型物をさらなる加工によって生成することができる。

【0098】

本発明によるポリマー材料は、一般に、>200%、好ましくは、>300%である好ましい破断時の引張り歪み、一般に、>4MPa、好ましくは、>5MPaである引張り強度、0.3MPa～3MPaのE-弹性率、および20ショアA～90ショアAであるショア硬度など、多様で有利な特性を有する。

40

【0099】

ポリマー材料は、多様な用途で、例えば、熱可塑性エラストマーとして、ガスケットとして、箔として、接着箔として、構成部材用の材料として、およびキャリアフィルムとして使用することができる。

【実施例】

【0100】

本発明は、本発明によるものであるものの、限定的作用を一切持たないいくつかの実施

50

例によって以下で説明される。第1に、以下で使用される試験方法を最初に説明する。

【0101】

分散液の固体含量を120で2時間の乾燥の前後における質量差を測定することによって決定した。

【0102】

引張り特性(破断時の引張り歪み、引張り強度、E-弾性率(引張り歪み100%で)をZwick company製の引張り試験機でDIN53504/ISO37(S2)に基づく供試体を使用する方法によって決定した。試験速度は20mm/分であった。

【0103】

評価のために、少なくとも3個の供試体を試験し、平均値を計算した。

【0104】

ショア硬度をDIN53505に従って決定した。

【0105】

ガラス転移温度Tgを、低温デバイスおよび固体クランプを備えたHaake Mars IIレオメータのDMTAによって決定した。周波数1Hzで一定振幅で(材料および供試体厚さに応ずるが、線形粘弹性領域で)ねじりを系内に導入した。

【0106】

SiO_2 粒径を、最大10重量%の粒子濃度でHoriba company製の「Dynamic Light Scattering Particle Size Analyzer LB-550」で動的光散乱によって液相で決定した。分散液の動粘度は、25で<3mPasであった。この場合の粒径は、粒径分布のメジアン(D50値)である。

【0107】

(実施例1)

微細粒子エマルジョンを、過酸化ジラウロイル0.43g、アクリル酸ブチル46g、コロイド状 SiO_2 粒子の分散液25g(アクリル酸ブチル中30重量%、25nm球状粒子、凝集体なし、非反応的に修飾された表面、表面上の二重結合なし)、メタクリル酸アリル0.5g、C₁₄~C₁₆-アルカンスルホン酸のナトリウム塩0.3g、および水58gから24,000rpmで15秒間の乳化によってUltraTurraxで生成する。次いで、80まで加熱され、水150g中の上記の乳化剤0.1gから作製された水性相を含む反応器内に生成エマルジョンを移し、不活性ガス下で80でゆっくり搅拌する。重合は1時間後に完了する。次いで、メタクリル酸0.44g、MMA21.2g、アクリル酸ブチル21.2g、カリウムペルオキソジスルフェート0.075g、C₁₄~C₁₆-アルカンスルホン酸のナトリウム塩0.04g、および水30.5gからなり、UltraTurraxにおいて24,000rpmで15秒間乳化することによって生成したエマルジョンを1時間以内に滴下する。次いで、搅拌を80で1時間継続し、混合物を25%アンモニウム溶液0.4gを添加することによって中和する。冷却およびろ過によって固体含量が31%である安定な水性分散液を得る。生成ハイブリッド粒子の径は、約1μmである。分散液は、室温でフィルム形成特性を有する。

【0108】

フィルムを生成するために、分散液を皿に注ぎ、室温で5日間乾燥した。フィルムを120で2時間焼なました。フィルムは以下の機械的特性を示す:

【0109】

10

20

30

40

【表1】

引張り強度 [MPa]	5.69
破断時引張り歪み [%]	386
E-弾性率 [MPa]	0.34
ショアA硬度	62

(実施例2)

微細粒子エマルジョンを、過酸化ジラウロイル0.44g、アクリル酸ブチル46g、コロイド状SiO₂粒子の分散液25g（アクリル酸ブチル中30重量%、25nm球状粒子、凝集体なし、C₁₄～C₁₆-アルカンスルホン酸のナトリウム塩0.3g、および水58gから24,000rpmで15秒間のエマルジョン化によってUltraturraxで生成する。 10

【0110】

次いで、80まで加熱しておき、水150g中の上記の乳化剤0.1gから作製された水性相を含む反応器内に生成エマルジョンを移し、不活性ガス下で80でゆっくり攪拌する。重合は1時間後に完了する。次いで、メタクリル酸0.44g、MMA21.2g、アクリル酸ブチル21.2g、カリウムペルオキソジスルフェート0.075g、C₁₄～C₁₆-アルカンスルホン酸のナトリウム塩0.04g、および水30.5gになり、Ultraturraxにおいて24,000rpmで15秒間乳化することによって生成したエマルジョンを1時間以内に滴下する。次いで、攪拌を80で1時間継続し、混合物を25%アンモニウム溶液0.4gを添加することによって中和する。冷却およびろ過によって固体含量が31%である安定な水性分散液を得る。生成ハイブリッド粒子の径は、約0.5μmである。分散液は、室温でフィルム形成特性を有する。 20

【0111】

フィルムを生成するために、分散液を皿に注ぎ、室温で5日間乾燥した。フィルムを120で2時間焼なました。フィルムは以下の機械的特性を示す： 30

【0112】

【表2】

引張り強度 [MPa]	6.04
破断時引張り歪み [%]	403
E-弾性率 [MPa]	0.54
ショアA硬度	50

(実施例3)

微細粒子エマルジョンを、過酸化ジラウロイル2.15g、MMA77.42g、アクリル酸ブチル115.48g、コロイド状SiO₂粒子の分散液163.6g（アクリル酸ブチル中30重量%、25nm球状粒子、凝集体なし、C₁₄～C₁₆-アルカンスルホン酸のナトリウム塩1.6g、および水282.5gから乳化（Ultraturraxで24,000rpmで60秒間）によって生成する。このエマルジョンを、80で予熱しておいた水750g、およびC₁₄～C₁₆-アルカンスルホン酸のナトリウム塩0.5gからなる当初の装入物に添加し、ゆっくりした攪拌下で80で60分以内に重合させる。次いで、メタクリル酸2.15g、MMA106g、アクリル酸ブチル106g、C₁₄～C₁₆-アルカンスルホン酸のナトリウム塩0.2g、カリウムペルオキソジスル 40

フェート 0 . 2 5 g、および水 1 5 2 . 5 g から生成したエマルジョンを 8 0 で 9 0 分間以内にただちに混合物に添加する。次いで、攪拌を 8 0 で 1 時間継続する。最後に、分散液を 2 5 % アンモニウム溶液 2 g を添加することによって中和する。これによって固体含量が 3 2 % である水性分散液を得る。分散液は、室温でフィルム形成特性を有する。

【 0 1 1 3 】

フィルムを生成するために、分散液を皿に注ぎ、室温で 5 日間乾燥した。一部分では、生成フィルムの特性を直接試験し、一部分では、フィルムを試験の前に 1 2 0 で 2 時間焼なました。フィルムは、2 つのガラス転移温度、および以下の機械的特性を示す：

【 0 1 1 4 】

【表 3】

	焼なましなし	焼なましあり
引張り強度 [MPa]	8.0	7.8
破断時引張り歪み [%]	382	397
E-弾性率 [MPa]	0.60	0.53
ショアA硬度	41	37
T _g 1 [°C]	-2.2	-1.5
T _g 2 [°C]	37.5	37.8

10

20

30

(実施例 4)

微細粒子エマルジョンを、過酸化ジラウロイル 2 . 1 5 g、M M A 7 7 . 4 2 g、アクリル酸ブチル 1 1 5 . 4 8 g、コロイド状 S i O₂ 粒子の分散液 1 6 3 . 6 0 g (アクリル酸ブチル中 3 0 重量%、2 5 nm 球状粒子、凝集体なし、3 - メタクリルオキシプロピルトリメトキシシランで反応的に修飾された表面)、C₁~C₁ - アルカンスルホン酸のナトリウム塩 1 . 6 g、および水 2 8 2 . 5 g から U l t r a T u r r a x で、2 4 , 0 0 0 r p m で 6 0 秒間の乳化によって生成する。このエマルジョンを、水 4 0 0 g、および C₁~C₁ - アルカンスルホン酸のナトリウム塩 0 . 5 g からなる当初の装入物に添加し、8 0 で 6 0 分以内に重合させ、微細懸濁液が得られる。次いで、メタクリル酸 2 . 1 5 g、M M A 1 0 6 g、アクリル酸ブチル 1 0 6 g、C₁~C₁ - アルカンスルホン酸のナトリウム塩 0 . 2 g、カリウムペルオキソジスルフェート 0 . 2 5 g、および水 1 5 2 . 5 g から生成したエマルジョンを 8 0 で 9 0 分間以内にただちに混合物に添加する。次いで、攪拌を 8 0 で 1 時間継続する。最後に、分散液を 2 5 % アンモニウム溶液 2 g を添加することによって中和する。これによって固体含量 4 0 . 3 % の水性分散液がもたらされる。分散液は、室温でフィルム形成特性を有する。

【 0 1 1 5 】

フィルムを生成するために、分散液を皿に注ぎ、室温で 5 日間乾燥した。フィルムは以下の機械的特性を示す：

【 0 1 1 6 】

【表 4】

引張り強度 [MPa]	6.1
破断時引張り歪み [%]	382
E-弾性率 [MPa]	0.43
ショアA硬度	34

40

50

(実施例 5)

微細粒子エマルジョンを、過酸化ジラウロイル 2 . 1 5 g、MMA 1 5 3 . 7 6 g、アクリル酸ブチル 3 9 . 2 4 g、コロイド状 SiO₂ 粒子の分散液 1 6 3 . 6 g（アクリル酸ブチル中 3 0 重量%、25 nm 球状粒子、凝集体なし、3 - メタクリルオキシプロピルトリメトキシシランで反応的に修飾された表面）、C₁₄ ~ C₁₆ - アルカンスルホン酸のナトリウム塩 1 . 6 g、および水 2 8 2 . 5 g から乳化（UltraTurrax で、24,000 rpm で 60 秒間）によって生成する。このエマルジョンを、水 7 5 0 g、および C₁₄ ~ C₁₆ - アルカンスルホン酸のナトリウム塩 0 . 5 g からなる当初の装入物に添加し、80 で 60 分以内に重合させ、微細懸濁液が得られる。次いで、メタクリル酸 2 . 1 9 g、MMA 1 0 6 g、アクリル酸ブチル 1 0 6 g、C₁₄ ~ C₁₆ - アルカンスルホン酸のナトリウム塩 0 . 2 g、カリウムペルオキソジスルフェート 0 . 2 5 g、および水 1 5 2 . 5 g から生成したエマルジョンを 80 で 90 分間以内にただちに混合物に添加する。次いで、攪拌を 80 で 1 時間継続する。最後に、分散液を 2 5 % アンモニウム溶液 2 g を添加することによって中和する。これによって固体含量 3 2 % の水性分散液がもたらされる。この分散液は、室温でフィルム形成特性を有する。

10

【0117】

フィルムを生成するために、分散液を皿に注ぎ、室温で 5 日間乾燥した。フィルムは以下の機械的特性を示す：

【0118】

【表 5】

引張り強度 [MPa]	15.8
破断時引張り歪み [%]	290
E-弾性率 [MPa]	2.57
ショアA硬度	71

20

（実施例 6）

微細粒子エマルジョンを、過酸化ジラウロイル 2 . 2 g、アクリル酸ブチル 1 7 0 g、スチレン 6 0 g、コロイド状 SiO₂ 粒子の分散液 1 3 2 g（アクリル酸ブチル中 3 0 重量%、25 nm 球状粒子、凝集体なし、3 - メタクリルオキシプロピルトリメトキシシランで反応的に修飾された表面）、C₁₄ ~ C₁₆ - アルカンスルホン酸のナトリウム塩 1 . 6 g、および水 2 8 1 g から乳化（UltraTurrax で、24,000 rpm で 60 秒間）によって生成する。前記エマルジョンを、80 に加熱しておいた水 8 0 5 g 中の C₁₄ ~ C₁₆ - アルカンスルホン酸のナトリウム塩 0 . 5 g からなる当初の装入物に添加し、不活性ガス下で 80 で 60 分以内に重合させる。次いで、MMA 2 0 0 g、アクリル酸ブチル 4 . 2 g、チオグリコール酸 2 - エチルヘキシル 0 . 4 5 g、C₁₄ ~ C₁₆ - アルカンスルホン酸のナトリウム塩 0 . 1 5 g、ナトリウムペルオキソジスルフェート 0 . 4 3 g、および水 1 5 3 g から、UltraTurrax で、24,000 rpm で 30 秒間乳化することによって生成したエマルジョンを 80 で 60 分間以内にただちに混合物に添加する。次いで、攪拌を 80 で 1 時間継続する。これによって、粒径約 0 . 5 μm で固体含量 3 0 % の分散液がもたらされる。

30

【0119】

分散液は、PE ボトル内に充填され、-25 で凍結される。融解後、それぞれの PE ボトル内に、白色の弾性ブロックが得られ、このブロックから圧縮によって水を除去することができる。乾燥によって白色のプラスチック体がもたらされ、これは、150 で成形して、透明でじん性のあるプラスチックシートにすることができる。

40

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2010/065633

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C08L33/12 C08F20/06 C08F20/14 C08F20/18 ADD.

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08L C08F
--

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.
A	US 2006/122332 A1 (YANG SHIJUN [US] ET AL YANG SHIJUN [US] ET AL) 8 June 2006 (2006-06-08) examples 1-4 -----	1-20
X	EP 0 703 192 A1 (UBE NITTO KASEI CO [JP]) 27 March 1996 (1996-03-27) example 3 -----	1-14

<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 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 18 February 2011	Date of mailing of the international search report 25/02/2011
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 Schmidt, Helmut

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2010/065633

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 2006122332	A1	08-06-2006		NONE
EP 0703192	A1	27-03-1996	CN	1126984 A 17-07-1996
			WO	9527680 A1 19-10-1995
			JP	3703487 B2 05-10-2005
			US	5750258 A 12-05-1998

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP2010/065633

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C08L33/12 C08F20/06 C08F20/14 C08F20/18 ADD.
--

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C08L C08F

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 2006/122332 A1 (YANG SHIJUN [US] ET AL YANG SHIJUN [US] ET AL) 8. Juni 2006 (2006-06-08) Beispiele 1-4 -----	1-20
X	EP 0 703 192 A1 (UBE NITTO KASEI CO [JP]) 27. März 1996 (1996-03-27) Beispiel 3 -----	1-14

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* Alters Dokument, 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 Recherchebericht 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 anderen 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 18. Februar 2011	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 25/02/2011
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 Schmidt, Helmut

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2010/065633

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2006122332	A1 08-06-2006	KEINE	
EP 0703192	A1 27-03-1996	CN 1126984 A WO 9527680 A1 JP 3703487 B2 US 5750258 A	17-07-1996 19-10-1995 05-10-2005 12-05-1998

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,R,S,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KM,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PE,PG,PH,PL,PT,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

(72)発明者 ランゲルバインス , クラウス

ドイツ国 21502 ゲーストハフト , トウヴィーテ 7

(72)発明者 キュナー , ウーヴェ ディートリヒ

ドイツ国 20457 ハンブルク , アム カイザーカイ 17

F ターム(参考) 4J002 BD03X BG04W BG05W BG06X DJ016 FB096 FD016 FD140 GH00 GJ00

HA06

4J011 AB02 AB09 DB05 DB12 PA13 PB16 PB22 PC02

4J026 AA45 AA46 BA19 BA25 BA27 BB04 DA04 DA13 DB04 DB17

DB32