

(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2008-542082
(P2008-542082A)

(43) 公表日 平成20年11月27日(2008.11.27)

(51) Int.Cl.

B32B 15/08 (2006.01)

F 1

B 32 B 15/08

Z

テーマコード(参考)

4 F 1 O O

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 30 頁)

(21) 出願番号 特願2008-515093 (P2008-515093)
 (86) (22) 出願日 平成18年5月27日 (2006.5.27)
 (85) 翻訳文提出日 平成20年2月12日 (2008.2.12)
 (86) 國際出願番号 PCT/EP2006/005093
 (87) 國際公開番号 WO2006/131229
 (87) 國際公開日 平成18年12月14日 (2006.12.14)
 (31) 優先権主張番号 102005026484.0
 (32) 優先日 平成17年6月9日 (2005.6.9)
 (33) 優先権主張国 ドイツ(DE)
 (31) 優先権主張番号 102006018602.8
 (32) 優先日 平成18年4月21日 (2006.4.21)
 (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
 B a y e r M a t e r i a l S c i e n
 c e A G
 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】耐燃被覆成形ポリカーボネート物品

(57) 【要約】

本発明は、第一の層が赤外領域において光学的に密な層であり、第二の層がポリマー(プラスチック)を基材として含む多層製品(複合材料)に関する。本発明は、更にポリマー成形物品の耐燃性の改良方法、前記多層製品の製造方法、および前記多層製品を備える部品にも関する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

第一の層が赤外領域において光学的に密である層であり、かつ第二の層がポリマーを基材として含む、多層製品。

【請求項 2】

該第一の層が周期表の主族 1 ~ 5 または亜族 1 ~ 8 から選択される金属であるかまたは、これらの金属の少なくとも二種類の合金またはステンレス鋼である、請求項 1 に記載の多層製品。

【請求項 3】

該第一の層がフィルム厚 3 nm ~ 1 0 0 0 0 nm である、請求項 1 または請求項 2 に記載の多層製品。 10

【請求項 4】

該第一の層がカップリング層 (H)、機能層 (F) および任意に保護層 (S) で構成されており、層の順序が基材に続く層から開始して前記順序に対応する、請求項 1 に記載の多層製品。

【請求項 5】

前記カップリング層 (H) が金属、例えば、クロム、ニッケル、ニッケル／クロム合金またはステンレス鋼から成り、該機能層 (F) が周期表の主族 1 ~ 5 または亜族 1 ~ 8 から選択される金属または前記金属の少なくとも二種類の合金またはステンレス鋼または硬質層であり、かつ該保護層 (S) が SiO_2 、 TiO_2 、 Al_2O_3 および硬質層から成る群から選択される少なくとも一種類の成分から成る、請求項 4 に記載の多層製品。 20

【請求項 6】

該カップリング層 (H) の厚さが 1 nm ~ 2 0 0 nm になり、該機能層 (F) の厚さが 3 nm ~ 1 0 0 0 0 nm であり、かつ該保護層 (S) の厚さが 1 0 nm ~ 1 0 0 0 nm である、請求項 4 または請求項 5 に記載の多層製品。

【請求項 7】

熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、またはゴムを第二の層のポリマーとして使用する、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の多層製品。

【請求項 8】

ポリスチレン、ポリウレタン、ポリアミド、ポリエステル、ポリアセタール、ポリアクリレート、ポリカーボネート、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン／アクリロニトリルまたは前記ポリマーに基づくコポリマーからなる群から選択される少なくとも一種類のポリマーが第二の層のポリマーとして使用される、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の多層製品。 30

【請求項 9】

ポリカーボネートを含む少なくとも一種類のポリマーを第二の層のポリマーとして使用する、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の多層製品。

【請求項 10】

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、40 ~ 1 0 0 重量部、 40

B) ビニル (コ) ポリマー、ゴム変性ビニル (コ) ポリマーおよびポリエステルからなる群から選択されるポリマー、0 ~ 4 0 重量部、

C) フッ素化ポリオレフィン、0 ~ 5 重量部、但し、この量は、凝固物、プレコンパウンドまたはマスター バッチを使用する場合、純粋なフッ素化ポリオレフィンに相当し、

D) 難燃添加剤、0 ~ 2 0 重量部、および

E) 別のポリマーおよび／またはポリマー添加剤、0 ~ 2 5 重量部を含むポリカーボネート組成物を第二の層のポリマーとして使用する、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の多層製品。

【請求項 11】

第二の層のポリマーを第一の層 (S 1) で被覆するのに、PVD (物理蒸着)、ECD 50

(電着塗装)、CVD(化学蒸着)法またはゾル・ゲル法を使用することを特徴とする、請求項1～10のいずれか一項に記載の多層製品の製造方法。

【請求項12】

難燃性を改良するポリマー成形品用コーティングとしての赤外領域において光学的に密である金属層の使用。

【請求項13】

成形品を製造するための請求項1～10に記載の多層製品の使用。

【請求項14】

請求項1～10のいずれか一項に記載の多層製品を含有する成形品。

【請求項15】

該多層製品がフィルム、プロファイル、あらゆる種類のケーシング部品、シート、チューブ、電気ダクト、建設分野用プロファイル、屋内備品および屋外適用；電気工学分野の部品、例えばスイッチおよびコネクタ、鉄道車両における天井または壁飾り、または自動車、鉄道車両、航空機または水上輸送手段(water-borne vehicle)用内装または外装部品であることを特徴とする、請求項14に記載の成形品。

【請求項16】

成形品を赤外領域において光学的に密である金属の層でフィルム厚3nm～10000nmにおいて被覆することを特徴とする、ポリマーから作られる成形品の耐燃性改良方法。

【請求項17】

該ポリマーがポリカーボネートを含むことを特徴とする、請求項16に記載の方法。

【請求項18】

該ポリマーが

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、40～100重量部、

B) ビニル(コ)ポリマー、ゴム変性ビニル(コ)ポリマーおよびポリエステルからなる群から選択されるポリマー、0～40重量部、

C) フッ素化ポリオレフィン、0～5重量部、但し、この量は、凝固物、プレコンパウンドまたはマスター バッチを使用する場合、純粋なフッ素化ポリオレフィンに相当し、

D) 難燃添加剤、0～20重量部、および

E) 別のポリマーおよび/またはポリマー添加剤、0～25重量部

を含むポリカーボネート組成物であることを特徴とする、請求項16に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、第一の層が赤外領域において光学的に密である層であり、かつ第二の層がポリマー(プラスチック)を基材として含む多層製品(複合材料)に関連する。本発明は、更に、ポリマーから作られる成形品の耐燃性改良方法および多層製品製造方法並びに上記多層製品を含む部品に関連する。

【背景技術】

【0002】

易燃性材料、例えば、プラスチック(ポリマー)および関連材料、例えば、木材、紙等の防炎化に関する多数の技術的解決方法が存在する。反応的変性マトリックスシステムと同様に添加剤が広く使用される。いくつかの用途において、発泡性防炎ペイントまたは発泡性防炎ゲルコーティングを含有するコーティングを使用して材料を変性せずに防炎化を達成する。

【0003】

これらの材料のクラスに限定するわけではないが、特に防炎物質を混合できない材料、例えば、木材、熱硬化性樹脂、鋼、の場合にコーティングを使用する。効果的なシステムは、主として泡沸の原理に基づく。すなわち、高温においてコーティングが膨張して熱的

10

20

30

40

50

かつ機械的に安定な多泡断熱チャーを形成する。断熱コーティングもまた存在する。これら全てのシステムは断熱原理に基づく。

【0004】

前記解決方法の特定の欠点は、好ましくない価格／性能関係、環境的に問題のある難燃剤の使用および新規出願におけるポリマー使用に関する不充分な範囲特性である。新しい防火要求および規定の導入により、防火システムを更に発達させ、その達成のための新しい計略を明らかにする一定の要求がある。現在、以下の要求が重要視されるべきである。a) ハロゲンフリーの防炎化、b) 難燃剤の最小必要量を使用する効果的な防炎化、およびc) 高レベル外部放射熱への曝露における防炎化の達成。

10

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明の目的は、改良された耐燃性を有するポリマーを提供することであり、防炎化がハロゲンフリーかつできるだけ効果的であること、すなわち最小必要量の難燃剤を使用することが意図され、更に高レベル外部放射熱への曝露において防炎化を可能にすることが意図される。多層構造を有する複合材料の場合、これらの層は、よく付着するかまたは低い機械的ストレスを示さなければならず、かつ要すれば表面に配置される層が基材の表面組織を良好に再現しなければならない。

【課題を解決するための手段】

【0006】

驚くべきことに、ポリマー、特に熱可塑性樹脂に基づくポリマーから作られる成形品の耐燃性が、以下に記述する赤外領域において光学的に密である金属層を有するコーティングによって決定的に改良され得ることがわかった。

20

【0007】

ECD（電着塗装）、PVD（物理蒸着）およびCVD（化学蒸着）法を用いてポリマー材料に適用される金属コーティングが多くの利用分野において昔から知られている。

【0008】

これは、特に、ポリマー（シートまたはフィルム）における導電層（例えば、銅）にあてはまる。この分野において、金属層は数十年間（プリント回路基板）または約十年間（多層PCB）工業規模において使用してきた。非被覆基材に存在しない物理的に関連した特性は、導電率である。

30

【0009】

ポリマーにおける金属層は更に光学用途に関しても数十年間大量生産されてきた（例えばヘッドライト反射鏡用アルミニウム層）。非被覆基材に存在しない物理的に関連する特性は、スペクトルの可視領域における（より大きな）反射性である。

【0010】

同じことが金属のバリア層に、場合によっては別の層（光および水蒸気を通さない方法（light-and water vapour-tight manner）におけるシールパッケージ材料（例えば、ポリマーフィルム）との組み合わせ（例えば、フリーズドライコーヒー用食品包装）において当てはまる。非被覆基材に存在しない物理的に関連する特性は、スペクトルの可視領域における低い透過率およびより良好な水蒸気遮断作用である。

40

【0011】

ポリマー材料に適用される金属層は、更に電磁遮蔽の分野における使用（例えば携帯電話のケーシング）も提供する。非被覆基材に存在しない物理的に関連する特性は、電磁波遮断作用である。

【0012】

防火加工または防炎化の分野において金属コーティングに関する出願は知られていない。

【0013】

50

従って、本発明は、第一の層（S1）が赤外領域において光学的に密である層であり、かつ第二の層（S2）がポリマー（プラスチック）を基材として含む、多層製品（複合材料）を提供する。本発明は、更に、ポリマーからつくられる成形品の耐燃性改良方法、これらの多層製品の製造方法および上記多層製品を含む部品にも関する。

【0014】

防炎化改良に関する金属コーティングは、防炎化に関連する放射領域（NIR～IR、0.5～10 μm 波長）の反射を増加させる原理に基づく。このように、典型的には、熱源の熱放射に関して、防炎化目的に関して変性されていない非被覆ポリマー材料に対して吸収されるエネルギーの60%未満、好ましくは5%未満への減少を達成することが可能である。

10

【0015】

第一の層（S1）の構造

本発明との関連で、赤外領域において光学的に密である層は、1300K黒体ラジエータ（black body radiator）を想定するとスペクトルの0.5 μm～10 μm領域にわたる全体反射率35%超、好ましくは40%超、特に好ましくは95%超を示す層と理解されるべきである。

【0016】

層S1は、好ましくは金属または別の充分全体的にIR反射性材料で構成されている。そのような層S1に関する金属として、いずれの金属も原則として好適であり、層S1の金属は特に周期表の主族1～5または亜族1～8、好ましくは主族2～5または亜族1～8、特に好ましくは主族3～5または亜族1、6または8から選択され、銅、アルミニウム、金、銀、クロムおよびニッケルが好ましく、特に銅、アルミニウムおよびクロムが好ましい。上記金属の少なくとも二種類の合金または更にステンレス鋼もまた使用され得る。層S1を構成する別の充分にIR反射性である材料は、硬質材料層の群、例えば好ましくはTiN（窒化チタン）である。

20

【0017】

層S1は赤外領域において光学的に密でなければならず、典型的には、完全に同質の全体IR反射に基づく防炎作用を達成するために、フィルム厚3 nm～10000 nm、好ましくは5 nm～1000 nm、特に好ましくは5 nm～600 nmを必要とする。

30

【0018】

層S1でのポリマーの好適なコーティング方法は、直接コーティングおよび貼り合わせまたは付着によって取り付けられるコーティングフィルムまたはシート両方に關して、薄膜技術に關係する全クラスの方法、すなわち、PVD（物理蒸着）、ECD（電着塗装）、CVD（化学蒸着）およびゾル・ゲル法、特に蒸着、スパッター（カソードスパッター）、浸漬、遠心およびスプレーコーティングである。好ましい好適な方法は、PVD（物理蒸着）プロセス、またはECD（電着塗装）法である。PVD（物理蒸着）法が特に好ましく、特に電子ビーム蒸着およびPVDスパッター、電子ビーム蒸着が最も好ましい。

【0019】

使用における（特に接着強さ、防炎機能性、環境の影響に対する抵抗、耐引抜き性に関する）厳しい要求を満たすために、コーティングを好ましくは多段処理またはコーティングプロセスにおいて行う。従って、本発明によるコーティングは、好ましい態様において、カップリング層（H）、機能層（F）および任意に保護層（S）を含み、以下の層構造を生じる。

40

保護層 (S) (任意) }
 機能層 (F) } 層 S 1
 カップリング層 (H) }

基材 (ポリマー) } 層 S 2

【 0 0 2 0 】

カップリング層 (H) は、金属、例えば、クロム、ニッケル、ニッケル／クロム合金またはステンレス鋼から成り、好ましくはクロムから成る。カップリング層 (H) は、フィルム厚 $1 \text{ nm} \sim 200 \text{ nm}$ 、好ましくは $3 \text{ nm} \sim 150 \text{ nm}$ 、特に好ましくは $5 \text{ nm} \sim 100 \text{ nm}$ である。比較的大きなフィルム厚の場合、カップリング層はそれ自体更に機能性であってもよい。好ましくは、基材表面の活性化と組み合わせて（特に連続プロセス順序において）、次の機能層 (F) の基材への充分な定着をカップリング層 (H) によって達成する。

【 0 0 2 1 】

機能層 (F) は、可能な最良熱反射材料、例えば好ましくは金属または別の充分全体的に IR 反射性である材料から成る。特に、機能層材料は、周期表の主族 1 ~ 5 または亜族 1 ~ 8 の金属、好ましくは主族 2 ~ 5 または亜族 1 ~ 8 、特に好ましくは主族 3 ~ 5 または亜族 1 、6 または 8 からの金属から選択され、アルミニウム、銅、金、銀、クロムおよびニッケルが特に好ましく、銅が最も好ましい。上記金属の少なくとも二種類の合金、特にニッケル／クロム合金、並びにステンレス鋼および硬質層、例えば窒化チタン (TiN) も更に好適である。機能層は、赤外領域において光学的に密でなければならず、全体わたくて同質である防炎作用を達成するために、典型的には、フィルム厚 $3 \text{ nm} \sim 1000 \text{ nm}$ 、好ましくは $5 \text{ nm} \sim 1000 \text{ nm}$ 、特に好ましくは $5 \text{ nm} \sim 600 \text{ nm}$ を要求する。スペクトルの $0.5 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$ 領域にわたる 35% 超、好ましくは 40% 超、特に好ましくは 95% 超（熱源として 1300 K 黒体ラジエータを想定。）の全体反射率を達成するための正確なフィルム厚要求は、機能層に使用される金属の特定の反射特性によって変化する。銅の場合、例えば、フィルム厚 5 nm は全体反射率 38%（カップリング層 (H) として 5 nm 厚クロム層使用。）をもたらす。銅の場合、フィルム厚 500 nm は反射率 96.8%（カップリング層 (H) として 100 nm 厚クロム層使用。）をもたらす（実施例参照）。金を機能層 (F) 用金属として使用すると、フィルム厚 5 nm が対応する全体反射率 49%（カップリング層 (H) として 5 nm 厚クロム層使用。）をもたらし、金フィルム厚 500 nm が反射率 97.6%（カップリング層 (H) として 100 nm 厚クロム層使用。）をもたらす。

【 0 0 2 2 】

本発明によるコーティングは、任意に好ましくは保護層 (S)（好ましくは酸化物材料または金属酸化物または硬質層に基づく。）を備える。保護層 (S) は、好ましくは、 SiO_2 、 TiO_2 、 Al_2O_3 および硬質層、例えば窒化チタン (TiN) から成る群から選択される少なくとも一種類の成分から成る。保護層は、特に好ましくは、 SiO_2 から成る。保護層は、典型的には、フィルム厚 $10 \text{ nm} \sim 1000 \text{ nm}$ 、好ましくは $15 \text{ nm} \sim 500 \text{ nm}$ 、特に好ましくは $50 \text{ nm} \sim 150 \text{ nm}$ を有する。保護層は、コーティングに長期悪影響（例えば金属の腐蝕）を防ぐ利点を提供するかまたは高耐引抜き性を達成し、従って、複合材料の表面に長期悪影響を防ぐ利点を提供するかまたは高耐引抜き性を達成する。保護層は、機能層が崩壊（例えば銅の場合、とりわけ緑青の形成）に関して自己保護性 (self-passivation) でなく、耐引抜き性でもない金属（これは例えば銅である）で構成される場合、特に有利である。

【 0 0 2 3 】

実際の防炎機能に加えて、別の特性、例えばカップリング、ハーメチックシールの供給

10

20

30

40

50

、バリア効果の提供、耐引抜き性および装飾効果を個々の層または多層複合物によって達成し得る。

【0024】

基材（ポリマー）をカップリング層（H）、機能層（F）および任意に保護層（S）で被覆する好適なコーティング方法は、直接コーティングおよび貼り合わせまたは付着によって取り付けられるコーティングフィルムまたはシート両方に関して、薄膜技術に関する全クラスの方法、すなわち、PVDおよびCVD法およびゾル・ゲル法であり、詳しくは、特に蒸着、スパッター（カソードスパッター）、浸漬、遠心およびスプレーコーティングである。特に厚い層および純粋な金属被覆に関して、ECD法に関連するクラスの方法が更に好適であると言及するに値する。PVD（物理蒸着）法が好ましく、特に電子ビーム蒸着およびPVDスパッター、電子ビーム蒸着が特に好ましい。

10

【0025】

コーティングそれ自体は、いずれの場合もベース材料およびその形態（成形品またはフィルム）に従わなければならない。これに関して、以下に更に記述される実施例は可能な形態の一つに対応し、一連の要求をカバーする。

【0026】

好ましく提供される工程は、適切なコーティング前に、基材表面のクリーニングまたは活性化をもたらす。この基材表面のクリーニングまたは活性化は、好ましくは、Ar/O₂混合物中におけるイオン・アシスト活性化によってまたはプラズマ・活性化プロセスによってまたは湿式化学活性化工程によって進む。この基材表面のクリーニングまたは活性化は、特に好ましくは、Ar/O₂混合物中におけるイオン・アシスト活性化によって進む。

20

【0027】

第二の層（S2）、「基材」の構造

基材として、全てのポリマー、すなわち熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂および更にゴムが原則として本発明による方法に好適である。本発明により使用され得るポリマーは、例えば、Saechtling, Kunststoff-Taschenbuch, 第26版, Carl Hanser Verlag, ミュンヘン, ウィーン, 1995年に列挙されている。

30

【0028】

熱可塑性樹脂の可能な例は、ポリスチレン、ポリウレタン、ポリアミド、ポリエステル、ポリアセタール、ポリアクリレート、ポリカーボネート、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン/アクリロニトリルおよび上記ポリマーに基づくコポリマーおよび上記ポリマーおよびコポリマーまたは別のポリマーとの混合物中である。

【0029】

好適なゴムタイプのポリマーは、例えば、ポリイソプレン、ポリクロロブレン、スチレン・ブタジエンゴム、ゴム状ABSポリマーおよびエチレンとビニルアセテート、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステルおよびプロピレンから成る群から選択される少なくとも一種類の化合物とのコポリマーである。

【0030】

加えて、使用されるポリマーは、更に樹脂、例えば不飽和ポリエステル、エポキシ樹脂組成物、アクリレート、ホルムアルデヒド樹脂の形態をとってもよい。

40

【0031】

第二の層（基材）を構成するのに好ましく使用されるのは、熱可塑性樹脂、特にポリカーボネートに基づく、すなわちポリカーボネートを含むかまたはそれから成る熱可塑性樹脂である。

【0032】

特に好ましい熱可塑性樹脂は、芳香族ポリカーボネートおよび/または芳香族ポリエスチルカーボネートを成分Aとして、およびビニル（コ）ポリマー、ゴム変性ビニル（コ）ポリマーおよびポリエスチルから成る群から選択される少なくとも一種類の別のポリマー

50

を成分Bとして含む組成物である。

【0033】

好みの態様において、層S2は、従って、

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、40
~100重量部、好みは60~95重量部、特に好みは65~85重量部、

B) ビニル(コ)ポリマー、ゴム変性ビニル(コ)ポリマーおよびポリエステルから
成る群から選択されるポリマー、0~40重量部、好みは2~30重量部、特に好み
は4~25重量部、

C) フッ素化ポリオレフィン、0~5重量部、0~1重量部、特に好みは0.1
~0.5重量部、特別好みは0.2~0.5重量部(これらの量は凝固物、プレコン
パウンドまたはマスターバッチを使用する場合、純粋なフッ素化ポリオレフィンに相当す
る。)、

D) 難燃添加剤、0~20重量部、好みは5~17重量部、特に好みは8~
15重量部、および

E) 別のポリマーおよび/またはポリマー添加剤、0~25重量部、好みは0.
01~20、特に好みは0.1~5重量部、

(本願において記述される全ての重量部は、組成物中の全成分の重量部の合計が100に
なるように基準化されている)を含むポリカーボネート組成物である。

【0034】

成分A

本発明による熱可塑性樹脂として好適な熱可塑性樹脂は、例えば好みは、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である。これらは、文献
で知られているかまたは文献で知られている方法、例えば、相界面法または溶融重合法、
を使用して製造され得る(芳香族ポリカーボネートの製造に関しては、例えばSchne
11著，“Chemistry and Physics of Poly carbon
ates”，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、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。)。

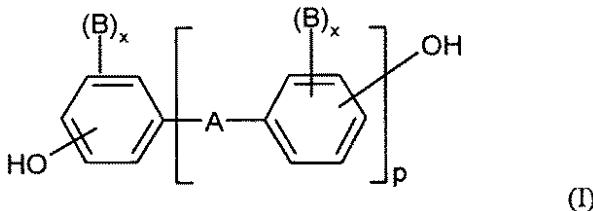
【0035】

芳香族ポリカーボネートの製造は、例えば、ジフェノールと炭酸ハロゲン化物、好み
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、好みはベンゼンジ
カルボン酸二ハロゲン化物とを反応させることによって、任意に連鎖停止剤、例えばモノ
フェノール、を使用してもよく、任意に三官能性または三官能性超の分枝剤、例えばトリ
フェノールまたはテトラフェノール、を使用してもよい相界面法によって進む。

【0036】

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製造用ジフェ
ノールは、好みは式(I)

【化1】



(式中、

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)

10

20

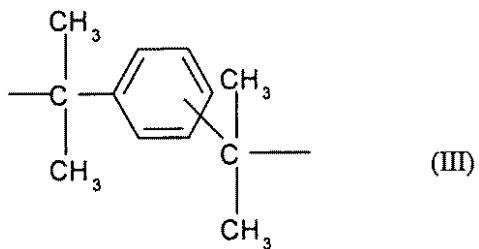
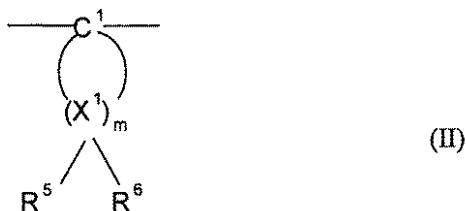
30

40

50

) または (I I I)

【化 2】



10

20

30

40

50

の残基であり、

B はいずれも C₁ ~ C₁₂ アルキル、好ましくはメチル、ハロゲン、好ましくは塩素および / または臭素であり、

x はいずれも互いに独立して 0、1 または 2 であり、

p は 1 または 0 であり、かつ

R⁵ および R⁶ は各 X¹ に関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、かつ

m は 4 ~ 7 の整数、好ましくは 4 または 5 である（但し、少なくとも一種類の原子 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。

【0037】

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並びにそれらの核 - 臭素化および / または核 - 塩素化誘導体である。

【0038】

特に好ましいジフェノールは、4, 4' -ジヒドロキシフェニル、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。

【0039】

ジフェノールは個々にまたは所望の混合物として使用され得る。これらのジフェノールは、文献で知られているかまたは文献で知られている方法を使用して得られ得る。

【0040】

熱可塑性芳香族ポリカーボネット(成分A)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 - tert - プチルフェノールまたは2, 4, 6

- トリブロモフェノール、および更に長鎖アルキルフェノール、例えば D E - A 2 8 4 2 0 0 5 による 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 C 原子を有するモノアルキルフェノールまたはジアルキルフェノール、例えば、3 , 5 - ジ - t e r t . - ブチルフェノール、p - i s o - 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、各々使用されるジフェノールの総モル数に対して合計 0 . 5 m o l % ~ 1 0 m o l % になる。

【 0 0 4 1 】

熱可塑性芳香族ポリカーボネートは既知の方法で、好ましくは使用されるジフェノールの合計に対して三官能性以上の化合物、例えば三以上のフェノール基を有する化合物、0 . 0 5 ~ 2 . 0 m o l % を混合することによって分枝され得る。

【 0 0 4 2 】

ホモポリカーボネートおよびコポリカーボネートの両方が好適である。本発明による成分 A によるコポリカーボネートを製造するために、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 1 ~ 25 w t . % 、好ましくは 2 . 5 ~ 25 w t . % (使用されるジフェノールの総量に対して) を使用することも更に可能である。これらは既知 (例えば、U S - A 3 4 1 9 6 3 4) であるかまたは文献で既知の方法を使用して製造され得る。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、例えば、D E - A 3 3 3 4 7 8 2 に記述されている。

【 0 0 4 3 】

ビスフェノール A ホモポリカーボネートに加えて、好ましいポリカーボネートは、ビスフェノール A とジフェノールの総モル数に対して好ましいまたは特に好ましいと記述されたジフェノール以外のジフェノール 15 m o l % までとのコポリカーボネートである。

【 0 0 4 4 】

芳香族ポリエステルカーボネートの製造に関する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、4 , 4 - ジフェニルエーテルジカルボン酸および 2 , 6 - ナフタレンジカルボン酸の二酸二塩化物である。

【 0 0 4 5 】

芳香族ジカルボン酸二ハロゲン化物の混合物も更に使用され、イソフタル酸およびテレフタル酸の二酸二塩化物の 1 : 20 ~ 20 : 1 の比における混合物が特に好ましい。

【 0 0 4 6 】

ポリエステルカーボネートの製造時、炭酸ハロゲン化物、好ましくはホスゲンを二官能性酸誘導体として更に使用する。

【 0 0 4 7 】

既に述べたモノフェノールに加えて、芳香族ポリエスエルカーボネートの製造に好適な連鎖停止剤は、前記モノフェノールのクロロ蟻酸エステル並びに任意に C₁ ~ C₂ 2 アルキル基またはハロゲン原子で置換されていてもよい芳香族モノカルボン酸の酸塩化物、および脂肪族 C₂ ~ C₂ 2 モノカルボン酸塩化物である。

【 0 0 4 8 】

連鎖停止剤の量は、フェノール性連鎖停止剤の場合、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、ジカルボン酸二塩化物のモルに対して、いずれの場合も合計 0 . 1 ~ 1 0 m o l % になる。

【 0 0 4 9 】

更に芳香族ヒドロキシカルボン酸を芳香族ポリエステルカーボネートに混合してもよい。

【 0 0 5 0 】

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も良い (この点において、更に D E - A 2 9 4 0 0 2 4 および D E - A 3 0 0 7 9 3 4 も参照。) 。

10

20

30

40

50

【0051】

使用される分枝剤は、例えば、三-または多官能性カルボン酸塩化物、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またはピロメリット酸四塩化物0.01~1.0mol%の量(使用されるジカルボン酸二塩化物に対して)または三-または多官能性フェノール、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, 4 - ジ - メチル-2, 4, 6 - 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)シクロヘキシル]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、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、使用されるジフェノールに対して0.01~1.0mol%の量である。フェノール性分枝剤を最初にジフェノールと導入し、酸塩化物分枝剤を酸二塩化物と共に導入してもよい。

10

【0052】

熱可塑性芳香族ポリエステルカーボネートにおけるカーボネート構造単位の割合を所望の通り変化させ得る。カーボネート基の割合は、好ましくは、エステル基およびカーボネート基の総数に対して合計100mol%まで、特に80mol%まで、特に好ましくは50mol%までになる。芳香族ポリエステルカーボネートのエステルおよびカーボネート部分両方が重縮合生成物中にブロックの形態においてまたはランダムに分散して存在し得る。

20

【0053】

熱可塑性芳香族ポリ(エステル)カーボネートは、平均重量平均分子量(M_w 、例えば超遠心分離機にかけるか、光散乱測定またはゲル透過クロマトグラフィーによって測定される)10,000~200,000、好ましくは15,000~80,000、特に好ましくは17,000~40,000を有する。

30

【0054】

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を単独でまたは所望の混合物において使用し得る。

【0055】

成分B

好ましいゴム変性ビニル(コ)ポリマーは、グラフト主鎖としてガラス転移温度10未満を有する少なくとも一種類のゴム上にグラフトした少なくとも一種類のビニルモノマーを含有するグラフトポリマー、特に

B. 1 B. 2 上にグラフトした以下に記述するモノマーB. 1. 1 およびB. 1. 2
B. 1. 1 ビニル芳香族および/または核置換ビニル芳香族(例えば、スチレン、-メチルスチレン、p - メチルスチレン、p - クロロスチレン)および/またはメタクリル酸($C_1 \sim C_8$) - アルキルエステル(例えば、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート)、50~99wt.%、好ましくは50~90wt.%、特に好ましくは55~85wt.%、より特に好ましくは60~80wt.%および

40

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($C_1 \sim C_8$) - 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、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、マレイン酸無水物およびN - フェニルマレイミド)、1~50wt.%、好ましくは10~50wt.%、特に好ましくは15~45wt.%、より特に好ましくは20~40wt%

50

. %、

の混合物、5 ~ 95 wt. %、好ましくは10 ~ 90 wt. %、特に20 ~ 70 wt. %

B. 2 グラフト主鎖としてガラス転移温度10 未満、好ましくは0 未満、特に好ましくは-20 未満を有する一種類以上のゴム、95 ~ 5 wt. %、好ましくは90 ~ 10 wt. %、特に80 ~ 30 wt. %

を含有するグラフトポリマーである。

【0056】

グラフト主鎖は、一般的に、平均粒径(d_{50} 値)0.05 ~ 10 μm 、好ましくは0.1 ~ 5 μm 、特に好ましくは0.2 ~ 1 μm を有する。

10

【0057】

平均粒径 d_{50} は、いずれの場合もその上下に50 wt. %の粒子が位置する直徑である。これは超遠心測定により決定され得る(W. Scholtan, H. Lange, K. Oloid, Z. und Z. Polymere 250 (1972年) 782 ~ 1796)。

【0058】

好ましいモノマーB. 1. 1は、少なくとも一種類のモノマースチレン、-メチルスチレンおよびメチルメタクリレートから選択され、好ましいモノマーB. 1. 2は、少なくとも一種類のモノマーアクリロニトリル、マレイン酸無水物およびメチルメタクリレートから選択される。

20

【0059】

特に好ましいモノマーは、スチレンおよびアクリロニトリルである。

【0060】

グラフトポリマーに好適であるグラフト主鎖B. 2は、例えば、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に基づくゴム、アクリレート、ポリウレタン、シリコーン、クロロブレンおよびエチレン/ビニルアセテートゴムおよび上記システムの二種類以上から成るコンポジットゴムである。

【0061】

好ましいグラフト主鎖は、ジエンゴムである。本発明の目的に関するジエンゴムは、例えば、ブタジエン、イソブレン等に基づくジエンゴムまたはジエンゴム混合物またはジエンゴムまたはそれらと別の共重合性モノマーとの混合物のコポリマー、例えばブタジエン/スチレンコポリマーである(但し、グラフト主鎖のガラス転移温度は10 未満、好ましくは0 未満、特に好ましくは-10 未満である。)。

30

【0062】

純粋なポリブタジエンゴムが特に好ましい。

【0063】

特に好ましいグラフトポリマーは、例えばDE-A 2 035 390 (=米国特許第3644574号)またはDE-A 2 248 242 (=英国特許第1409275号)またはUllmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie, 第19巻(1980年), 280頁以降に記述されるよう、例えば、ABSポリマー(エマルジョン、バルクおよびサスペンションABS)である。グラフト主鎖のゲル部分は、好ましくは合計少なくとも30 wt. %、特に少なくとも40 wt. %になる。

40

【0064】

グラフト主鎖のゲル含量を25 においてトルエン中で決定する(M. Hoffmann, H. Kroemer, R. Kuhn, Polymeranalytik I and II, Georg Thieme-Verlag, シュトゥットガルト1977年)。

【0065】

グラフトコポリマーをフリーラジカル重合によって、例えば、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し得る。それらは好ましくは、エマルジョン

50

またはバルク重合によって製造される。

【0066】

別の特に好適なグラフトゴムは、U.S.-A. 4 937 285による開始システムが有機ヒドロペルオキシドおよびアスコルビン酸を含有するレドックス開始によって製造されるA B Sポリマーである。

【0067】

グラフト主鎖として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のポリマー、任意に更にグラフト主鎖に対して別の重合性エチレン性不飽和モノマー40 wt. %までとのコポリマーである。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。

【0068】

架橋に関して、一超の重合性二重結合を有するモノマーを共重合し得る。架橋モノマーの好ましい例は、3 ~ 8個のC原子を有する不飽和モノカルボン酸と3 ~ 12個のC原子を有する不飽和一価アルコール、または2 ~ 4個のOH基および2 ~ 20個のC原子を有する不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、アリルメタクリレート；ポリ不飽和ヘテロ環化合物、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、二-および三ビニルベンゼン；および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。

【0069】

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三つのエチレン性不飽和基を有するヘテロ環化合物である。

【0070】

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、トリアリルベンゼンである。架橋モノマーの量は、好ましくは、グラフト主鎖に対して合計0.02 ~ 5、特に0.05 ~ 2 wt. %になる。

【0071】

少なくとも三つのエチレン性不飽和基を有する環状架橋モノマーの場合、グラフト主鎖の1 wt. %未満の量に限定することが有利である。

【0072】

アクリル酸エステルに加えて任意にグラフト主鎖を製造するのに役立つ、好ましい「別の」重合性エチレン性不飽和モノマーは、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、ブタジエンである。グラフト主鎖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60 wt. %のエマルジョンポリマーである。

【0073】

別の好適なグラフト主鎖は、例えば、D E - A 3 704 657、D E - A 3 704 655、D E - A 3 631 540およびD E - A 3 631 539に記述されているような活性グラフト部位を有するシリコーンゴムである。

【0074】

好ましい好適なビニル(コ)ポリマーは、ビニル芳香族、ビニルシアニド(不飽和ニトリル)、(メタ)アクリル酸(C₁ ~ C₈)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一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、

ビニル芳香族および/または核置換ビニル芳香族(例えば、スチレン、-メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-クロロスチレン)および/またはメタクリル酸(C₁ ~

10

20

30

40

50

C_8) - アルキルエステル (例えば、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート) 、 50 ~ 99 、好ましくは 60 ~ 80 w t . % 、および

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 ~ 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、 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、マレイン酸無水物および N - フェニルマレイミド) 、 1 ~ 50 、好ましくは 20 ~ 40 w t . % を含有する (コ) ポリマーである。

【 0075 】

10

これらの (コ) ポリマーは樹脂または熱可塑性樹脂である。

【 0076 】

ポリメチルメタクリレートおよびスチレンおよびアクリロニトリルのコポリマーが特に好ましい。

【 0077 】

これらの (コ) ポリマーは、既知であり、フリーラジカル重合によって、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得る。これらの (コ) ポリマーは、好ましくは平均分子量 M_w (重量平均、光散乱または沈降法によって決定される) 15,000 ~ 20,000 を有する。

【 0078 】

20

好ましい好適なポリエステルは、芳香族ポリエステル、特にポリアルキレンテレフタレートである。これらは、芳香族ジカルボン酸またはそれらの反応性誘導体、 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これらの反応生成物の混合物を包含する。

【 0079 】

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テレフタル酸残基、少なくとも 80 w t . % 、好ましくは少なくとも 90 w t . % およびジオール成分に対してエチレングリコールおよび / または 1,4 - ブタンジオール残基、少なくとも 80 w t . % 、好ましくは少なくとも 90 w t . % を含む。

【 0080 】

30

テレフタル酸残基に加えて、好ましいポリアルキレンテレフタレートは、 8 ~ 14 個の C 原子を有する別の芳香族または脂環式ジカルボン酸または 4 ~ 12 個の C 原子を有する脂肪族ジカルボン酸の残基、 例えばフタル酸、イソフタル酸、 2,6 - ナフタレンジカルボン酸、 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、シクロヘキサン二酢酸の残基、 20 mol % 以下、好ましくは 10 mol % 以下を含み得る。

【 0081 】

エチレングルコールまたは 1,4 - ブタンジオール残基に加えて、好ましいポリアルキレンテレフタレートは、 3 ~ 12 個の C 原子を有する別の脂肪族ジオールまたは 6 ~ 21 個の C 原子を有する脂環式ジオール、 例えば 1,3 - プロパンジオール、 2 - エチル - 1,3 - プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、 1,5 - ペンタンジオール、 1,6 - ヘキサンジオール、 1,4 - シクロヘキサンジメタノール、 3 - エチル - 2,4 - ペンタンジオール、 2 - メチル - 2,4 - ペンタンジオール、 2,2,4 - トリメチル - 1,3 - ペンタンジオール、 2 - エチル - 1,3 - ヘキサンジオール、 2,2 - ジエチル - 1,3 - プロパンジオール、 2,5 - ヘキサンジオール、 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) プロパンの残基、 20 mol % 以下、好ましくは 10 mol % 以下を含み得る (D E - A 2 407 674, 2 407 776, 2 715 932) 。

50

【0082】

ポリアルキレンテレフタレートは、比較的少量の三価もしくは四価アルコールまたは三-もしくは四塩基カルボン酸の混合によって分枝され得る（例えば、D E - A 1 9 0 0 2 7 0 および米国特許第3 6 9 2 7 4 4号による。）。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。

【0083】

特に好ましいポリアルキレンテレフタレートは、専らテレフタル酸およびそれらの反応性誘導体（例えば、それらのジアルキルエステル）およびエチレングリコールおよび/または1,4-ブタンジオール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である。

10

【0084】

好ましいポリアルキレンテレフタレートの混合物は、ポリブチレンテレフタレート0~50wt.%、好ましくは0~30wt.%、およびポリエチレンテレフタレート50~100wt.%、好ましくは70~100wt.%を含む。ポリエチレンテレフタレートが特に好ましい。

【0085】

好ましく使用されるポリアルキレンテレフタレートは、一般的に固有粘度0.4~1.5dl/g、好ましくは0.5~1.2dl/gを有する（フェノール/o-ジクロロベンゼン（1:1重量部）中、Ubbelohde粘度計において25にて測定。）。

20

【0086】

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得る（例えば、Kunstsstoff-Handbuch、第VIII卷、p.695以降、Carl Hanser Verlag、ミュンヘン、1973年）。

【0087】

成分C

フッ素化ポリオレフィン（成分C）を、任意にポリカーボネート組成物中でいわゆる防滴剤（これは材料が火災の際に燃焼液滴を滴下させる傾向を減少させる）として使用してもよい。

【0088】

フッ素化ポリオレフィンは既知であり、例えばEP-A 0 6 4 0 6 5 5に記述されている。それらは、例えばDuPontによって商標名Teflon（登録商標）30Nで市販されている。

30

【0089】

フッ素化ポリオレフィンは、純粋な形態および好ましくはスチレン/アクリロニトリルまたはポリメチルメタクリレートに基づくグラフトポリマーのエマルジョンまたはコポリマー（成分Bによる）のエマルジョンとフッ素化ポリオレフィンエマルジョンとの凝固混合物の形態両方で使用され得る。ここで、フッ素化ポリオレフィンはエマルジョンとしてグラフトポリマーまたはコポリマーのエマルジョンと混合され、次に凝固される。

【0090】

更に、フッ素化ポリオレフィンは、グラフトポリマーまたはコポリマー、好ましくはスチレン/アクリロニトリルまたはポリメチルメタクリレートに基づく、とのプレコンパウンドとして使用され得る。フッ素化ポリオレフィンをパウダーとしてグラフトポリマーまたはコポリマーのパウダーまたはグラニュールと混合し、一般的に温度200~330

40

において常套のユニット、例えば内部ミキサー、押出機または二軸押出機、中で溶融状態において配合する。

【0091】

フッ素化ポリオレフィンは、更にマスターbatch、フッ素化ポリオレフィンの水性分散体の存在下における少なくとも一種類のモノエチレン性不飽和モノマーのエマルジョン重合によって製造される、の形態で使用され得る。好ましいモノマー成分は、スチレン、ア

50

クリロニトリル、メチルメタクリレートおよびそれらの混合物である。ポリマーをさらさらのパウダーとして使用する前に酸沈殿および次に乾燥する。

【0092】

通常、凝固物、プレコンパウンドまたはマスター・パッチは、フッ素化ポリオレフィン含量5~95wt.%、好ましくは7~80wt.%、特に8~60wt.%を有する。上記成分Cの慣例の濃度は、フッ素化ポリオレフィンに相当する。

【0093】

成分D

ポリカーボネート組成物は、難燃添加剤を成分Dとして含み得る。

【0094】

考えられる難燃添加剤は、特に好ましくは、既知のリン含有化合物、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、ホスホン酸アミン、ホスホアミデートおよびホスファゼン、シリコーンおよび任意にフッ素化アルキル-またはアリールスルホン酸塩である。

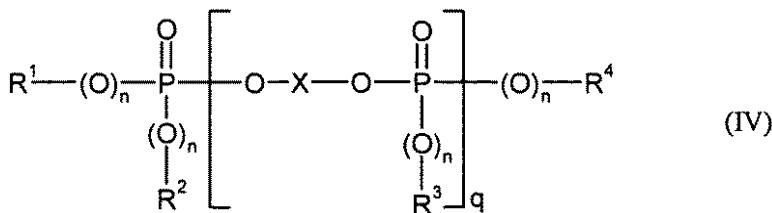
【0095】

本発明の目的に関するリン含有難燃剤Dは、好ましくはモノ-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、ホスホン酸アミンおよびホスファゼンの群から選択され、これらの群の一種以上から選択されるいくつかの成分の混合物も更に難燃剤として使用され得る。ここで別段言及されない別のハロゲンフリーのリン化合物が単独でまたは別のハロゲンフリーのリン化合物と所望の組み合わせで使用され得る。

【0096】

好ましいモノ-およびオリゴマーリン酸エステルおまたはホスホン酸エステルは、一般式(I V)

【化3】



10

20

30

(式中、

R¹、R²、R³およびR⁴は互いに独立していずれの場合も任意にハロゲン化されてもよく、いずれの場合も任意にアルキル、好ましくはC₁~C₄アルキル、および/またはハロゲン、好ましくは塩素、臭素で置換されてもよいC₁~C₈アルキル、C₅~C₆シクロアルキル、C₆~C₂₀アリールまたはC₇~C₁₂アラルキルである。

nは互いに独立して0または1であり、

qは0~30であり、

Xは6~30個のC原子を有する単核または多核芳香族残基、または2~30個のC原子を有するOH置換されていても8個以下のエーテル結合を含んでいてもよい直鎖または分枝脂肪族残基である。)

のリン化合物である。

【0097】

好ましくは、R¹、R²、R³およびR⁴は、互いに独立して、C₁~C₄アルキル、フェニル、ナフチルまたはフェニル-C₁~C₄アルキルである。芳香族基R¹、R²、R³およびR⁴に関しては、ハロゲンおよび/またはアルキル基、好ましくは塩素、臭素および/またはC₁~C₄アルキルで置換されてもよい。特に好ましいアリール残基は、クレシル、フェニル、キシレニル、プロピルフェニルまたはブチルフェニルおよび対応するそれらの臭素化誘導体および塩素化誘導体である。

【0098】

40

50

式(IV)中のXは、好ましくは6~30個のC原子を有する単核または多核芳香族残基である。これは、好ましくは式(I)のジフェノールから誘導される。

【0099】

式(IV)中のnは、互いに独立して0または1であり、好ましくはnは1である。

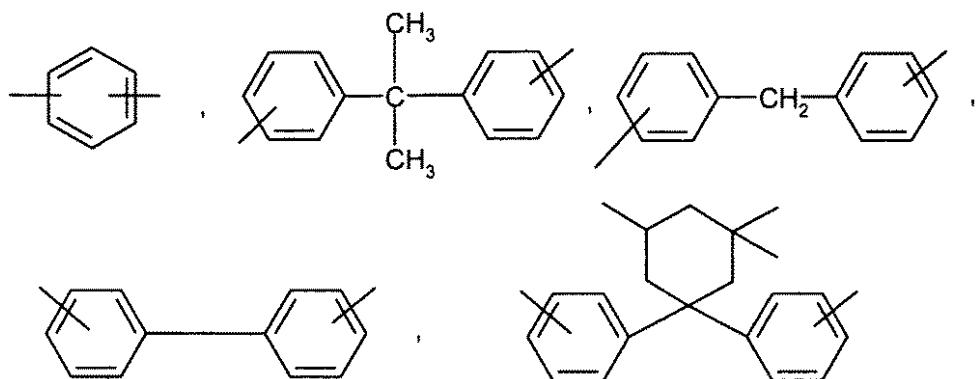
【0100】

qは、値0~30、好ましくは0.3~20、特に好ましくは0.5~10、特に0.5~6、より特に好ましくは1.1~1.6である。

【0101】

Xは、特に好ましくは

【化4】



10

20

またはそれらの塩素化または臭素化誘導体であり、特に、Xはレソルシノール、ヒドロキノン、ビスフェノールAまたはジフェニルフェノールから誘導される。特に好ましくは、XはビスフェノールAから誘導される。

【0102】

種々のホスフェートの混合物を更に本発明による成分Dとして使用してもよい。

【0103】

式(IV)のリン化合物は、特にトリブチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレシルホスフェート、ジフェニルクレシルホスフェート、ジフェニルオクチルホスフェート、ジフェニル-2-エチルクレシルホスフェート、トリ(イソプロピルフェニル)ホスフェート、レソルシノール架橋ジホスフェートおよびビスフェノールA架橋ジホスフェートである。式(IV)のオリゴマーリン酸エステル(ビスフェノールAから誘導される)の使用が特に好ましい。

30

【0104】

成分Dによるリン化合物は既知である(例えば、EP-A 0 363 608、EP-A 0 640 655参照。)かまたは既知の方法と同様の方法で製造され得る(例えば、Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie、第18巻、301頁以降、1979年; Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie、第12/1巻、43頁; Beilstein第6巻、177頁。)。

40

【0105】

平均q値は、好適な方法(ガスクロマトグラフィー(GC)、高圧液体クロマトグラフィー(HPLC)、ゲル透過クロマトグラフィー(GPC))を使用してホスフェート混合物の組成(分子量分布)を決定し、そこからqに関する平均値を計算することによって決定され得る。

【0106】

WO 00/00541およびWO 01/18105に記述されているホスホネートアミンおよびホスファゼンを更に耐燃剤として使用し得る。

【0107】

これらの耐燃剤を単独で使用しても互いに所望の混合物において使用しても別の耐燃剤との混合物において使用してもよい。

50

【0108】

成分E

ポリカーボネート組成物は別のポリマーおよび/またはポリマー添加剤を成分Eとして含み得る。

【0109】

別のポリマーの例は、特に火災の際に安定な炭素層の形成を手伝うことによって相乗作用を示し得るポリマーである。ポリフェニレンオキシドおよびスルフィド、エポキシおよびフェノール性樹脂、ノボラックおよびポリエーテルが好ましい。

【0110】

使用され得るポリマー添加剤は、安定剤(例えば、熱安定剤、加水分解安定剤、光安定剤)、流動加工助剤、スリップ剤および離型剤(例えば、ペンタエリトリトールテトラステアレート)、紫外線吸収剤、酸化防止剤、帯電防止剤、防腐剤、カップリング剤、纖維状または粒子状充填材および強化剤(例えば、シリケート、例えばタルクまたはウォラストナイト)、染料、顔料、成核剤、耐衝撃剤、発泡剤、加工助剤、微粉(すなわち、平均粒径1~200nm)無機添加剤、別の難燃添加剤および発煙減少剤(agents for reducing smoke development)および上記添加剤の混合物である。

10

【0111】

本発明による成形品の層S2(基材)を、各成分A~Eを既知の方法で混合し、それらの溶融配合および溶融押し出しを温度200~300において常套のユニット、例えば内部ミキサー、押出機および二軸押出機、において行うことによって製造する。個々の成分の混合が既知の方法で、実際に例えば20(室温)またはより高温において、連続的にまたは同時にどちらかで進行し得る。次に、このように製造される組成物を使用して全てのタイプの成形品を製造する。これらは、例えば射出成形、押し出しおよび吹込成形工程によって製造され得る。別のタイプの処理は、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品の製造である。

20

【0112】

そのような成形品の例は、フィルム、プロファイル、あらゆる種類のケーシング部品(例えば、屋内電気器具、例えば果汁絞り器、コーヒーマシン、ミキサー;事務機器、例えばモニタ、プリンタ、コピー機用ケーシング部品)、更にシート、チューブ、電気ダクト、建設分野用プロファイル、内装備品および屋外適用;電気工学分野の部品、例えばスイッチおよびコネクタ、および自動車内装および外装部品である。

30

【0113】

特に、本発明による組成物は、例えば以下の成形品の製造に使用され得る:

鉄道車両、船、航空機、バスおよび車用屋内備品、小型変圧器を含む電気器具用ケーシング、放送および情報送信装置用ケーシング、医療機器用ケーシングおよびカバー、マッサージ器およびそれらのケーシング、広範囲壁体要素(large-area wall element)、安全装置用ケーシング、衛生器具および浴室備品用成形品、および園芸用品用ケーシング。

40

【0114】

以下の実施例は、単に本発明を更に説明するだけである。

【実施例】

【0115】

実施例

種々のポリマーの成形品(層S2、基材)をPVD法(電子ビーム蒸着)によって表1に説明される多層システム(層S1)で被覆した。Ar/O₂混合物中における鉄補助活性化によって基材表面のクリーニングまたは活性化を行った。

【0116】

層S1-IまたはS1-IIをVON ARDENNE Anlagen technikによって製造されたクラスターコーティング装置において電子ビーム蒸着(プラズマフ

50

リーパーヴィド法)によって圧力約 $2 \cdot 0 \cdot 10^{-6}$ mbar、蒸着速度 $0 \cdot 5 \sim 1 \cdot 0$ nm/sにおいて蒸着した。各コーティング適用を基材表面のアルゴンおよび酸素イオンでの簡潔な前処理/活性化直後に真空を遮断したり基材を冷却したりせずに行った。

【0117】

表1:複合成形品の層S1の構造

層S1の構造	S1-I		S1-II	
	組成物	厚さ	組成物	厚さ
保護層(S)	SiO ₂	100nm	—	—
機能層(F)	Cu	500nm	Ni	27μm
カップリング層(H)	Cr	100nm	Cr	60nm
使用	実施例2、4、6、8、10、12、14、15、16および18		比較例17	

10

【0118】

使用される成形品を以下に列挙されるポリマー材料で構成した。(比較)例5~18のPC/ABS組成物の場合、それらを二軸押出機(ZSK-25)(Werner & Pfleiderer)において製造するために、表3に列挙される供給材料を配合し、機械温度260°、回転速度225rpm、処理量20kg/hにおいて粗碎し、次に完成グラニュールを射出成形機において処理して対応する試料(溶融温度260°、金型温度80°、流頭粘度240mm/s)を得た。

【0119】

成分A1

相対溶液粘度 $\eta_{re1} = 1 \cdot 275$ (溶媒としてCH₂Cl₂中、25°、濃度0.5g/100mlにおいて測定)のビスフェノールAに基づく直鎖ポリカーボネート。

【0120】

成分A2

相対溶液粘度 $\eta_{re1} = 1 \cdot 34$ (溶媒としてCH₂Cl₂中、25°、濃度0.5g/100mlにおいて測定)のビスフェノールAとイサチンビスクレゾールの合計に対してイサチンビスクレゾール0.3mol%を使用して分枝されたビスフェノールAに基づく分枝ポリカーボネート。

【0121】

成分A3

相対溶液粘度 $\eta_{re1} = 1 \cdot 20$ (溶媒としてCH₂Cl₂中、25°、濃度0.5g/100mlにおいて測定)のビスフェノールAに基づく直鎖ポリカーボネート。

【0122】

成分A4

相対溶液粘度 $\eta_{re1} = 1 \cdot 288$ (溶媒としてCH₂Cl₂中、25°、濃度0.5g/100mlにおいて測定)のビスフェノールAに基づく直鎖ポリカーボネート。

【0123】

成分B1

粒状に架橋されたポリブタジエンゴム(平均粒径 $d_{50} = 0 \cdot 35 \mu\text{m}$)、ABSポリマーに対して57wt.%の存在下における、アクリロニトリル27wt.%とスチレン73wt.%との混合物、ABSポリマーに対して43wt.%、のエマルジョン重合によって製造されるABSポリマー。

【0124】

成分B2

スチレン/アクリロニトリル重量比72:28かつ固有粘度0.55d1/g(ジメチルホルムアミド中20°において測定)のスチレン/アクリロニトリルコポリマー。

【0125】

成分B3

スチレン含量26wt.%のポリブタジエン-スチレンブロックコポリマーゴム、AB

20

30

40

50

Sポリマーに対して18wt.%の存在下における、アクリロニトリル24wt.%とスチレン76wt.%との混合物、ABSポリマーに対して82wt.%のバルク重合によって製造されるABSポリマー。ABSポリマー中のフリーSANコポリマー部分の重量平均分子量 w が80000g/mol(THF中、GPCによって測定。)になる。ABSポリマーのゲル含量は24wt.% (アセトン中において測定。)になる。

【0126】

成分C1

ポリテトラフルオロエチレンパウダー、CFP6000、DuPont。

【0127】

成分C2

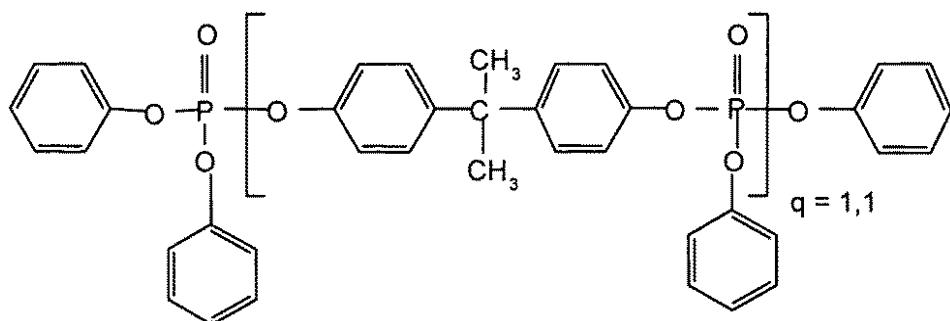
スチレン/アクリロニトリルコポリマー50wt.%およびPTFE50wt.%から成るテフロンマスターbatch(オランダ国ベルヘンオプソームのGE Speciality Chemicals製のBlendedex(登録商標)449)。

【0128】

成分D1

ビスフェノールAに基づくオリゴホスフェート

【化5】



【0129】

成分D2

トリフェニルホスフェート、ドイツ国のLanxess GmbH製のDisflamol 111 TP(登録商標)。

【0130】

成分E1

ペンタエリトリトールテトラステアレート

【0131】

成分E2

ホスフィット安定剤、Ciba Speciality ChemicalsのIrganox(登録商標)B900。

【0132】

成分E3

水酸化酸化アルミニウム、平均粒径 d_{50} 約20~40nm(Purral(登録商標)200、Sasol、ハンブルク)。

【0133】

成分E4

タルク、Luzenac Naintsch Mineralwerke GmbH製のMgO含量32wt.%、SiO₂含量61wt.%およびAl₂O₃含量0.3wt.%のLuzenac(登録商標)A3C。

【0134】

本発明によって被覆される成形品および対応する非被覆成形品の以下の表2および3において述べられる性質「点火時間」およびFIGRA(熱放出速度のピーク/熱放出速度のピークの時間)はコーン熱量計(Cone Calorimeter)において50k

10

20

30

40

50

$\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$ においてISO 5660に従って決定された。

【0135】

再生精度を、異なる列理 (grain) および輪郭を有する型押ししたシートを使用して視覚的に評価する。この目的を達成するために、以下の評価スキームを適用した。

高：非常に細かい列理および輪郭の検出が容易である

中：非常に細かい列理および輪郭が見えない

低：表面構造の差の検出が困難である

【0136】

引掻き試験をDIN EN 1071-3に従って行った（装置パラメータ：Rockwell Cタイプ圧子、円錐角120°、先端の曲率半径0.2mm；操作モード：常用負荷増加（最大90N））。評価基準として、この試験において離層が起きたかどうかを示す。

【0137】

表2 非被覆試料と比較する被覆ポリマーの易燃性：点火時間および高レベル外部放熱への曝露における火炎拡散

組成物	1 (比較)	2	3 (比較)	4
層S1	—	S1-I	—	S1-II
基材： ポリマー	ポリカーボネート、 Bayer Material Science AG製の Makrolon ^(登録商標) 2605	ポリカーボネート、 Bayer Material Science AG製の Makrolon ^(登録商標) 2605	BASF AG製の PA 66 Ultramid (登録商標) A(非強化)、A3	BASF AG製の PA 66 Ultramid (登録商標) A(非強化)、A3
性質				
点火時間[s]	88s	643s	53s	511s
FIGRA [kW·m ⁻² ·s ⁻¹]	2.34	1.60	3.26	1.57

PA:ポリアミド

【0138】

10

20

30

表3 ポリマーが添加剤で防炎された場合のコーティングの影響：点火時間および高レベル外部放射熱への暴露における火炎拡散

組成物	5 (比較)	6 (比較)	7 (比較)	8 (比較)	9 (比較)	10 (比較)	11 (比較)	12 (比較)	13 (比較)	14 (比較)
層S1	-	S1-I	-	S1-I	-	S1-I	-	S1-I	-	S1-I
基材：以下のもので構成されるポリマー										
A1	41.7	41.7	51.4	51.4	-	-	52.3	52.3	69.5	69.5
A2	-	-	-	84.8	84.8	-	-	-	-	-
A3	24.0	24.0	12.4	12.4	-	-	16.0	16.0	24.3	24.3
B1	11.1	11.1	9.0	9.0	4.7	4.7	9.8	9.8	3.0	3.0
B2	7.5	7.5	10.4	10.4	-	-	7.5	7.5	-	-
C1	0.4	0.4	0.5	0.5	0.1	0.1	0.4	0.4	0.4	0.4
D1	14.0	14.0	15.0	15.0	10.1	10.1	10.1	10.1	2.3	2.3
D2	-	-	-	-	-	-	3.4	3.4	-	-
E1	0.4	0.4	0.4	0.4	0.2	0.2	0.4	0.4	0.4	0.4
E2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
E3	0.8	0.8	0.8	0.8	-	-	-	-	-	-
性質										
点火時間 [s]	54	241	54	232	76	351	60	282	71	333
FIGRA [kW·m ⁻² ·s ⁻¹]	1.96	0.70	1.89	0.73	2.10	0.76	1.21	0.62	2.24	0.63

表4 ポリマーが添加剤で防炎された場合のコーティングの影響:点火時間、高レベル外部放射熱への曝露における火炎拡散、接着および再生精度

組成物	15	16	17 (比較)	18
層S1	S1-I	S1-I	S1-II	S1-I
基材:以下のもので構成されるポリマー				
A1	58.0	77.3	77.3	-
A4	-	-	-	70.6
B1	9.7	7.7	7.7	6.0
B2	3.0	3.5	3.5	-
B3	-	-	-	8.4
C1	-	0.4	0.4	-
C2	0.8	-	-	0.9
D1	13.0	9.8	9.8	13.0
E1	0.4	0.4	0.4	-
E2	0.1	0.1	0.1	0.2
E3	-	0.8	0.8	0.9
E4	15.0	-	-	-
性質				
点火時間[s]		613		392
FIGRA [$\text{kW} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$]		0.31		0.37
コーティングの再生精度	高	高	中	高
DIN EN ISO 1071による離層引掻き試験		×	○	

【 0 1 4 0 】

防炎機能を行い、任意にIR領域において密であってもよい中間金属保護層（金属ミラー）に加えて、低いカップリング層またはバリア効果を示し各基材に対して最適化を必要とする低い層および環境作用、例えば酸化および物理的なダメージに対する保護を提供するトップ層を適用する蒸着によって製造される三層システムの例を使用して点火時間および火炎拡散（FIGRA）に関して、保護作用の大きな増加をISO 5660によるコーン熱量計試験によって測定した。中間金属層は、本発明の目的に関する防火を提供する実際の機能層である。点火時間は、5~10倍に延ばされ、FIGRAは1/2~1/4倍にされる。本発明による層S1で、高い再生精度が達成され得る。すなわち、異なる列理および輪郭を有する基材として使用される型押ししたシートの表面における非常に細かい輪郭も容易に検出される。比較に使用されるより厚い層S1-IIの場合、コーティング後、基材表面の非常に細かい列理および輪郭がなくなる。より厚い層S1-IIの付着は本発明による要求をどちらも満たさない。DIN EN 1071-3による引掻き試験において層S1-IIは基材からの離層を受ける（比較例17）。対照的に、本発明による層S1-Iはこの引掻き試験中、離層しない（実施例16）。

【 0 1 4 1 】

一般的に、本発明による解決（充分な全体IR反射の機能原則）が、赤外領域において光学的に密であり、フィルム厚の増加に伴い（とりわけフィルム厚10000nm超の場合）増加する不適応の問題を避ける層を要求することに注目すべきである。典型的には、より厚いフィルム厚（10000nm以上）で、表面特性の再生精度が悪くなり、層ストレスが増加し、層付着および機械的ストレスプロフィールが悪くなり、ここで、後者は特にポリマーの場合常に考慮され、それ自体複合材料の曲げまたは伸長における層の剥離において現れる可撓性または曲げ性および伸長性に関して明らかになる。

10

20

30

40

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2006/005093

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. B32B27/00

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) B32B

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.
X	US 5 275 882 A (CONLEY DOUGLAS J [US]) 4 January 1994 (1994-01-04) claims 1-3,15,19,20 examples	1-18
X	DE 103 42 401 A1 (SCHOTT AG [DE]) 7 April 2005 (2005-04-07) claims 1,4 paragraph [0065] examples	1-18

<input checked="" 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 9 January 2007	Date of mailing of the International search report 22/01/2007
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5816 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Hillebrand, Gerhard

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2006/005093

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE WPI Week 200309 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 2003-101389 XP002413768 & RU 2 192 500 C2 (TEKHNOKAK SCI PRODN ENTERP CO LTD) 10 November 2002 (2002-11-10) abstract -----	1-18
X	DATABASE WPI Week 200061 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 2000-638448 XP002413769 & WO 00/59787 A1 (NIHON YAMAMURA GLASS CO LTD) 12 October 2000 (2000-10-12) abstract -----	1-18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2006/005093

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
US 5275882	A	04-01-1994	NONE			
DE 10342401	A1	07-04-2005	NONE			
RU 2192500	C2	10-11-2002	NONE			
WO 0059787	A1	12-10-2000	AU 3328700 A JP 2000344269 A		23-10-2000 12-12-2000	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP2006/005093

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. B32B27/00
--

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprästoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
B32B

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 ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 275 882 A (CONLEY DOUGLAS J [US]) 4. Januar 1994 (1994-01-04) Ansprüche 1-3, 15, 19, 20 Beispiele	1-18
X	DE 103 42 401 A1 (SCHOTT AG [DE]) 7. April 2005 (2005-04-07) Ansprüche 1, 4 Absatz [0065] Beispiele	1-18 -/-

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* älteres 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 Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenlegung, 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 nahelegend ist
- *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts
9. Januar 2007	22/01/2007
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.O. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl Fax: (+31-70) 340-3015	Bevollmächtigter Bediensteter Hillebrand, Gerhard

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Altenzichen PCT/EP2006/005093
--

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN	
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile Betr. Anspruch Nr.
X	DATABASE WPI Week 200309 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 2003-101389 XP002413768 & RU 2 192 500 C2 (TEKHOVAK SCI PRODN ENTERP CO LTD) 10. November 2002 (2002-11-10) Zusammenfassung ----- 1-18
X	DATABASE WPI Week 200061 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 2000-638448 XP002413769 & WO 00/59787 A1 (NIHON YAMAMURA GLASS CO LTD) 12. Oktober 2000 (2000-10-12) Zusammenfassung -----

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/005093

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 5275882	A	04-01-1994	KEINE		
DE 10342401	A1	07-04-2005	KEINE		
RU 2192500	C2	10-11-2002	KEINE		
WO 0059787	A1	12-10-2000	AU 3328700 A JP 2000344269 A	23-10-2000 12-12-2000	

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,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,NL,PL,PT,RO,SE,SI,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KM,KN,KP,KR,KZ,LC,LK,L,R,LS,LT,LU,LV,LY,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PG,PH,PL,PT,RO,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 エクハルト・ヴェンツ

ドイツ連邦共和国デー - 5 0 6 7 9 ケルン、ジューフェンシュトラーセ 5 番

(72)発明者 トーマス・エッケル

ドイツ連邦共和国デー - 4 1 5 4 0 ドルマゲン、ブファウエンシュトラーセ 5 1 番

(72)発明者 ベルンハルト・シャルテル

ドイツ連邦共和国デー - 1 4 1 6 7 ベルリン、ハンプシュテアトシュトラーセ 9 番

(72)発明者 ウヴェ・ベック

ドイツ連邦共和国デー - 1 4 6 1 2 ファルケンゼー、フレーベルシュトラーセ 4 2 / 4 4 番

(72)発明者 アンドレアス・ハルトヴィッヒ

ドイツ連邦共和国デー - 1 2 2 0 3 ベルリン、ガルデシュツツェンヴェーク 1 1 ベー番

(72)発明者 マティアス・ヴァイゼ

ドイツ連邦共和国デー - 1 3 1 8 7 ベルリン、ヴォルフスハーゲナー・シュトラーセ 8 3 番

(72)発明者 ヨハネス・シュトリュンプフェル

ドイツ連邦共和国デー - 0 1 3 2 4 ドレスデン、ヴォルフヒューゲルシュトラーセ 1 6 番

(72)発明者 エッケハルト・ラインホルト

ドイツ連邦共和国デー - 0 1 4 6 5 ランゲブリュック、ノイルスハイマーシュトラーセ 4 3 番

F ターム(参考) 4F100 AA19C AA20C AA21C AB01A AB01D AB04A AB04D AB10A AB10D AB13A

AB13D AB16A AB16D AB17A AB17D AB24A AB24D AB25A AB25D AK01B

AK03B AK04B AK07B AK12B AK15B AK25B AK27B AK45B AK46B AK51B

AK54B AL01B AN00B BA02 BA04 BA07 EH66 GB07 GB31 GB32

GB41 JB13B JB16B JD10 JJ07 JM01 YY00A YY00B YY00D