

(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2006-519901****(P2006-519901A)**(43) 公表日 **平成18年8月31日(2006.8.31)**

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
<b>CO8L 69/00</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8L 69/00		4J002
<b>CO8L 51/04</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8L 51/04		4J029
<b>CO8G 64/06</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8G 64/06		

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2006-504557 (P2006-504557) (86) (22) 出願日 平成16年3月5日 (2004.3.5) (85) 翻訳文提出日 平成17年11月9日 (2005.11.9) (86) 国際出願番号 PCT/EP2004/002275 (87) 国際公開番号 W02004/081112 (87) 国際公開日 平成16年9月23日 (2004.9.23) (31) 優先権主張番号 10310284.1 (32) 優先日 平成15年3月10日 (2003.3.10) (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 Material Science AG ドイツ連邦共和国デー51368レーフ エルクーゼン (74) 代理人 100062144 弁理士 青山 稔 (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】 ポリカーボネートに基づいた組成物

(57) 【要約】

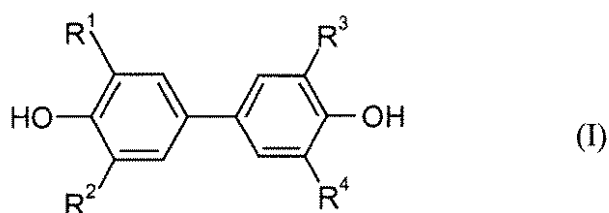
本発明は、特に良好な低温特性および特に良好なESC特性が必要な分野（例えば、自動車産業でまたは屋外使用のために）のための特に良好な低温特性および特に良好なESC特性を有する耐衝撃性変性ポリカーボネートの使用に関する。本発明はまた、前記新規な変性ポリカーボネート組成物およびそれからなる成形体および押出物に関する。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

ビスフェノールモノマー類として、式 (I) :

## 【化 1】

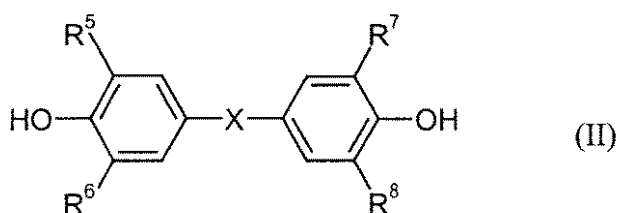


10

[ 式中、R<sup>1</sup> ~ R<sup>4</sup> は互いに独立して水素、C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub> アルキル、フェニル、置換フェニルまたはハロゲン、好ましくは水素、C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub> アルキルまたはハロゲンおよび特に好ましくはすべて同一の基、特に水素または t - ブチルを示す。 ]

で表される化合物 0 . 1 モル % ~ 46 モル %、好ましくは 11 モル % ~ 34 モル % および特に 26 モル % ~ 34 モル % および式 (II) :

## 【化 2】



20

[ 式中、R<sup>5</sup> ~ R<sup>8</sup> は互いに独立して水素、CH<sub>3</sub>、塩素または臭素を示し、および X はビスフェノールモノマーとして C<sub>1</sub> - C<sub>5</sub> アルキレン、C<sub>2</sub> - C<sub>5</sub> アルキリデン、C<sub>5</sub> - C<sub>6</sub> シクロアルキレン、C<sub>5</sub> - C<sub>10</sub> シクロアルキリデンを示す。 ]

で表される化合物の補足量、すなわち 99 . 9 モル % ~ 54 モル %、好ましくは 89 モル % ~ 66 モル % および特に 74 モル % ~ 66 モル %

30

から合成されるコポリカーボネート (A) 89 ~ 99 重量 %、およびポリブチルアクリレートコアシエル変性剤、オレフィン変性剤、ポリ (スチレン - b - エチレン - コブチレン - b - スチレン) 変性剤、少なくとも 1 つのビニルモノマーグラフトポリマーを有するゴムグラフトポリマーまたはそれらの変性剤の 2 種以上の混合物からなる群から選択される変性剤 (B) 11 ~ 1 重量 % を含有する組成物。

## 【請求項 2】

(A) が式 (I) のビスフェノールモノマー 34 ~ 26 モル % と式 (II) のビスフェノールモノマーの補足量から合成されることを特徴とする、請求項 1 記載の組成物。

## 【請求項 3】

式 (I) のモノマーがジヒドロキシジフェノールであり、式 (II) のモノマーがビスフェノール A であることを特徴とする、請求項 2 記載の組成物。

40

## 【請求項 4】

(A) の含量が 91 ~ 99 重量 % であり、(B) の含量が 9 ~ 1 重量 % であることを特徴とする、請求項 1 記載の組成物。

## 【請求項 5】

(B) がメチルメタクリレートでグラフトされたブチルアクリレートゴムまたはメチルメタクリレートでグラフトされたシリコンブチルアクリレートコンポジットゴムであることを特徴とする、請求項 1 記載の組成物。

## 【請求項 6】

50

本発明によるブレンドに対して純粋なビスフェノール A ポリカーボネートの 10 重量 % までが該ブレンドに添加されることを特徴とする、請求項 1 記載の組成物。

【請求項 7】

$M_w$  31,000 g / モルおよび  $r_{el}$  1.31 を有するポリカーボネートが、純粋なビスフェノール A ポリカーボネートとして使用されること特徴とする、請求項 7 記載の組成物。

【請求項 8】

成形部品および押出品を製造するための、請求項 1 記載の組成物の使用。

【請求項 9】

請求項 1 記載の組成物から製造された成形部品および押出品。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、特に良好な低温特性および特に良好な ESC 特性が必要な用途（例えば、自動車の構造または屋外用途のために）のための特に良好な低温特性および特に良好な ESC 特性を有する耐衝撃性変性ポリカーボネートの使用、これらの新規な変性されたポリカーボネート組成物およびこれらの変性ポリカーボネート組成物から製造した成形部品および押出物を提供する。

【0002】

一方では耐低温性、他方では高温安定性であって、できるだけ耐薬品性および好ましくは透明性であるポリカーボネートが長い間自動車の構造および他の外部用途のために求められてきた。

20

【0003】

4,4'-ジヒドロキシジフェニルおよび 2,2'-ビス(4-ヒドロキシジフェニル)プロパンに基づいたコポリカーボネートは JP-A 5117382 から既知であり、純粋なビスフェノールから製造された市販のポリカーボネート製品と比較して、同じ機械的性質および透明性を有する特に耐薬品性、耐熱性および非可燃性であるものとして EP-A 10544407、US-A 5470938、US-A 5532324 および US-A 5401826 に記載されている。

【0004】

DE-A 10047483 は、特に良好な低温特性を示す 4,4'-ジヒドロキシジフェニルおよび 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) から製造されたコポリカーボネートを開示する。

30

【0005】

DE-A 10135465 は、ビスフェノール A ポリカーボネートと比較して著しく改善した低温特性を有する 4,4'-ジヒドロキシジフェニルおよび 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) から製造されたポリカーボネートと純粋な 2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンから製造されたコポリカーボネートとのブレンドを開示する。

【0006】

DE-A 10105714 は、特に良好な ESC 特性および低温特性を示す、4,4'-ジヒドロキシジフェニルおよび 2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)および 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) から製造されたコポリカーボネートと ABS グラフトポリマーとのブレンドを開示する。しかしながら、それらの ABS 含量は、これらのブレンドが純粋なコポリカーボネートと比較してより悪い温度安定性、耐熱性および耐熱性およびより悪い耐候性(UV 光照射下での ABS ポリマーの架橋)を有することを意味する。

40

【0007】

したがって、目的は 4,4'-ジヒドロキシジフェニルおよび 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) から製造されたコポリカーボネートについて知られた特に良好な低温特性を保持し、かつ熱的安定性、耐熱性および耐候性をより

50

長くするが、4, 4' - ジヒドロキシジフェニルおよび 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) から製造されたコポリカーボネートの E S C 特性を改善することであった。

【0008】

驚くべきことに、ビスフェノール A に加えて、モノマーとして特定のジヒドロキシジアリール、例えば 4, 4' - ジヒドロキシジフェニルを含むコポリカーボネートは、良好な低温特性、および良好な熱的安定性および耐熱性をともに 4, 4' - ジヒドロキシジフェニルおよび 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) から製造した純粋なコポリカーボネートと比較して改良した E S C 特性を達成するためにポリブチルアクリレートコアシエル変性剤またはオレフィン変性剤を、最終生成物の量に対して、少量の量で、あるいはポリ(スチレン - b - エチレン - コブチレン - b - スチレン)変性剤またはシリコンアクリル性ゴム変性剤で変性され得ることが解った。

10

【0009】

変性ポリカーボネートの製造において、変性したポリカーボネートが一般的に最終的にどの特性を表示するかを予測することは不可能であるので、これは完全に例外的である。開始ポリマーおよび変性剤の特性は強化し、消滅し、(いずれの方向でも)変化し、ある場合には開始ポリマーおよび変性剤はもはや均質的に混和などしないかもしれない。要するに予測はされ得ず、例えばここに示された結果は全く容易ではなく、逆に非常に驚くべきである。

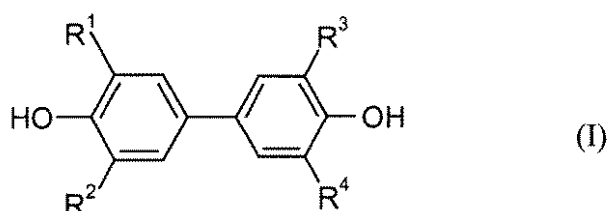
【0010】

したがって、本発明は式(I)：

20

【0011】

【化1】



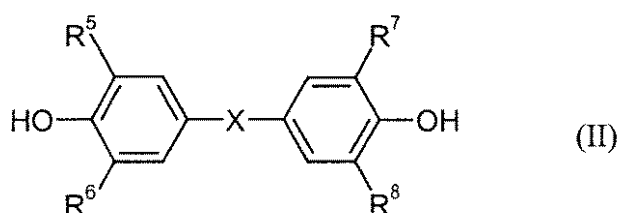
30

[式中、 $R^1 \sim R^4$  は互いに独立して水素、 $C_1 - C_4$  アルキル、フェニル、置換フェニルまたはハロゲン、好ましくは水素、 $C_1 - C_4$  アルキルまたはハロゲンおよび特に好ましくはすべて同一の基、特に水素または *t* - ブチルを示す。]

で表される化合物 0.1 モル% ~ 46 モル%、好ましくは 1.1 モル% ~ 34 モル% および特に 2.6 モル% ~ 3.4 モル% および式(II)：

【0012】

【化2】



40

[式中、 $R^5 \sim R^8$  は互いに独立して水素、 $CH_3$ 、塩素または臭素を示し、および X はビスフェノールモノマーとして  $C_1 - C_5$  アルキレン、 $C_2 - C_5$  アルキリデン、 $C_5 - C_6$  シクロアルキレン、 $C_5 - C_{10}$  シクロアルキリデンを示す。]

で表される化合物の補足量、すなわち 99.9 モル% ~ 54 モル%、好ましくは 8.9 モ

50

ル%～66モル%および特に74モル%～66モル%

から合成されるコポリカーボネート(A)89～99重量%、およびポリブチルアクリレートコアシェル変性剤、オレフィン変性剤、ポリ(スチレン-b-エチレン-コブチレン-b-スチレン)変性剤、少なくとも1つのビニルモノマーグラフトポリマーを有するゴムグラフトポリマーまたはそれらの変性剤の2種以上の混合物からなる群から選択される変性剤(B)11～1重量%を含有する組成物に関する。コポリマー(A)とそれに対応する変性剤(B)との好ましい混合物は、(A)91～99重量%、最も特に好ましくは(A)93～99重量%と変性剤(B)の補足量である。

#### 【0013】

本発明はまた、特に良好なESC特性および低温特性、耐熱性および熱的安定性が必要な領域の材料として本発明による組成物の使用を提供する。

#### 【0014】

本発明によるポリカーボネート組成物に好適な変性剤(B)は、(B1)ポリブチルアクリレートコアシェル変性剤(例えば、US 3,562,235(コラム1、28行～コラム4、72行)、US 3,808,180(コラム3、21行～コラム10、55行)またはUS 3,859,389(コラム2、58行～コラム5、15行およびコラム5、35行～コラム6、54行)に開示されている)、(B2)ポリエチレン、ポリプロピレンおよびプロペンおよびエテンのコポリマーを有する群からのオレフィンポリマー(例えばUS 3,431,224、コラム2、48-72行およびコラム3、1-7行に開示されているものすべて)、(B3)ASTM-D412による伸張強度20Mpa以上50Mpa以下および300%弾性率1～10Mpa(ASTM-D412)、破断点伸び400～1500%(ASTM-D412)、ASTM-D2240による硬度30～100ショアA、密度0.85～1.0g/m<sup>3</sup>およびスチレン含量12～35重量%を有するポリ(スチレン-b-エチレン-コブチレン-b-スチレン)変性剤または(B4)分離できないインターロック仕上げ(interlocking fashionにおいて)総量100重量%においてポリオルガノシロキサンゴム10～90重量%およびポリアルキル(メタ)アクリレートゴム10～90重量%を含有する、ゴム上で少なくとも1つのビニルモノマーのグラフト重合によって得られ得る非分離性インターロック仕様および平均粒径0.08～0.6μmのゴムグラフトポリマー(US 4,888,388(コラム3、68行～コラム7、6行)に開示されている)、または(B5)(B4)に記載されてたビニルモノマーとのグラフトコポリマーゴムコンパウンドの混合物(同様にUS 4,888,388(コラム7、7行～コラム7、65行)に開示されている)であると理解される。

#### 【0015】

化合物のこれらの分類からの好ましい変性剤は、Paraloid EXL 2300(登録商標)および3300(登録商標)(Rohm & Haas)、Kraton G(登録商標) range(Shell)からの化合物、S range(登録商標)(三菱レイヨン)からのMetablensおよびポリプロピレン(Novolen Technology Holdings C.V.)である。

#### 【0016】

化合物のこれらの分類からの特に好ましい変性剤は、Paraloid EXL 2300(登録商標)(Rohm & Haas)、Kraton G 1651(登録商標)(Shell)、Metablen S2001(登録商標)(三菱レイヨン)およびNovolen 1100L(Novolen Technology Holdings C.V.)である。

#### 【0017】

Kraton G 1651(登録商標)、Metablen S2001(登録商標)およびNovolen 1100L(登録商標)は、最も特に好ましい。

#### 【0018】

グラフト重合体Bとして、好ましくはコアシェル構造を有するものである。好ましいグラフトベースB.11は、例えばアクリレートおよびシリコン-アクリレートコンポジットゴムである。

#### 【0019】

グラフトベースは、一般的に平均粒径(d<sub>50</sub>値)0.01～5μm、好ましくは0.

10

20

30

40

50

0.5 ~ 2  $\mu\text{m}$ 、特に 0.1 ~ 1  $\mu\text{m}$ を有する。

【0020】

平均粒径  $d_{50}$  は、それより上と下にそれぞれ 50 重量%の粒子が存在する粒径である。平均粒径は超遠心分離器測定によって決定され得る (W.Scholten、H.Lange、Kolloid Z. and Z. Polymere 250 (1972年) 782-1796頁)。

【0021】

グラフトベースのゲル分率は、少なくとも 30 重量%、好ましくは少なくとも 40 重量% (トルエン中で測定した) である。

【0022】

ゲル含量は、適当な溶液中 25 で測定される (M. Hoffmann、H. Kroemer、R. Kuhn、Polymeranalytik I and II、Georg Thieme-Verlag、シュトゥットガルト、1977年)。

10

【0023】

グラフトベース B. 1.1 として特に好ましくは、コアシェル構造 C を有するグラフトポリマーに好適なそれらのアクリレートゴムまたはシリコンアクリレートコンポジットゴムであり、ポリオルガノシロキサン成分 0 ~ 100 重量%、好ましくは 1 ~ 99 重量%、特に 10 ~ 99 重量%および特に好ましくは 30 ~ 99 重量%、およびポリアルキル (メタ) アクリレートゴム成分 100 ~ 0 重量%、好ましくは 99 ~ 1 重量%、特に 90 ~ 1 重量%および特に好ましくは 70 ~ 1 重量% (各ゴム成分の総量は 100 重量%) である。

【0024】

好ましいシリコン - アクリレートゴムとして、その製造が JP 08259791-A、JP 07316409-AおよびEP-A 0315035に開示されているものが使用されてもよい。これらの出願の各内容は本願で採用する。

20

【0025】

シリコンアクリレートコンポジットゴムにおけるポリオルガノシロキサン成分は、エマルジョン重合プロセスにおけるオルガノシロキサンと多官能性架橋剤との反応によって生成される。好適な不飽和オルガノシロキサンを加えることにより、ゴム中にグラフト活性サイト (graft-active sites) を導入することがさらに可能である。

【0026】

オルガノシロキサンは一般的に環状であり、環状構造は、好ましくは Si 原子 3 ~ 6 個を含有する。例としてはヘキサメチルシクロトリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、ドデカメチルシクロヘキサシロキサン、トリメチルトリフェニルシクロトリシロキサン、テトラメチルテトラフェニルシクロテトラシロキサン、オクタフェニルシクロテトラシロキサンが挙げられ、それらは独立してまたは 2 以上の成分の混合物として使用され得る。オルガノシロキサン成分は、シリコンアクリレートゴム成分におけるシリコン分の構造中において、前記シリコンアクリレートゴムにおけるシリコン分に関して少なくとも 50 重量%、好ましくは少なくとも 70 重量%を含むべきである。

30

【0027】

3 官能性または 4 官能性シラン化合物は一般的に架橋剤として使用される。例として特に好ましいものを以下に記載する：トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ - n - プロポキシシラン、テトラブチロキシシラン。4 - 官能性分岐剤、特にテトラエトキシシランは好ましい。分岐剤の量は、0 ~ 30 重量% (シリコンアクリレートゴムにおけるポリオルガノシロキサン成分に関して)。

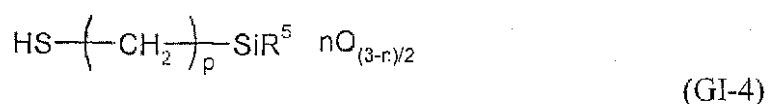
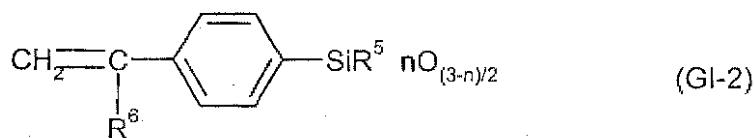
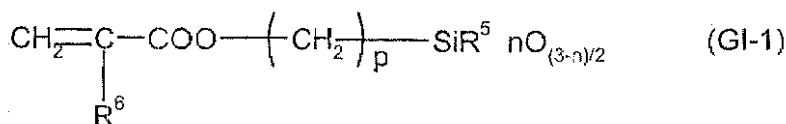
40

【0028】

シリコンアクリレートゴムのポリオルガノシロキサン成分へグラフト活性サイトを導入するために、次の構造の 1 つを有する化合物が好ましく用いられる：

【0029】

## 【化 3】



10

[ 式中、 $\text{R}^5$  はメチル、エチル、プロピルまたはフェニルを示し、 $\text{R}^6$  は水素またはメチルを示し、 $n$  は 0、1 または 2 であり、かつ  $p$  は 1 ~ 6 の数である ]。

20

## 【0030】

(メタ) アクリロイロシロキサンは、構造 (GI-1) の形成に好ましい化合物である。好ましい (メタ) アクリロイロシロキサンは、例えば -メタクリロイルオキシエチルジメトキシ-メチルシラン、-メタクリロイルオキシプロピルジメトキシ-ジメチルシラン、-メタクリロイルオキシプロピルジメトキシ-メチルシラン、-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、-メタクリロイルオキシプロピルエトキシ-ジエチルシラン、-メタクリロイルオキシプロピルジエトキシ-メチルシラン、-メタクリロイルオキシブチルジエトキシ-メチルシランである。

## 【0031】

ビニルシロキサン、特にテトラメチル-テトラビニル-シクロテトラシロキサンは構造 GI-2 を形成することができる。

30

## 【0032】

例えば、 $p$ -ビニルフェニル-ジメトキシ-メチルシランは構造 GI-3 を形成することができる。-メルカプトプロピルジメトキシ-メチルシラン、-メルカプトプロピルジメトキシジメチルシラン、-メルカプトプロピルジエトキシメチルシラン等は構造 (GI-4) を形成することができる。

## 【0033】

これらの化合物の量は、0 ~ 10 重量%、好ましくは 0.5 ~ 5 重量%である (ポリオルガノシロキサン成分に関して)。

## 【0034】

アクリレート成分 (グラフトベース) は、アルキル (メタ) アクリレート、架橋剤およびグラフト活性モノマーユニット (最後のものは特にシリコーン-アクリレートコンポジットゴムの場合) から製造されてもよい。

40

## 【0035】

アルキル (メタ) アクリレートとして、例として好ましくはアルキルアクリレート、例えばメチルアクリレート、エチルアクリレート、 $n$ -プロピルアクリレート、 $n$ -ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレートおよびアルキルメタクリレート、例えばヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、 $n$ -ラウリルメタクリレートおよび特に好ましくは、 $n$ -ブチルアクリレートが挙げられる。

## 【0036】

50

多官能性化合物は、架橋剤として使用され得る。以下は例として：エチレングリコールジメタクリレート、プロピレングリコールジメタクリレート、1,3-ブチレングリコールジメタクリレートおよび1,4-ブチレングリコールジメタクリレートが挙げられる。

【0037】

例えば、以下の化合物が単独または混合物として、グラフト活性サイトに導入するために用いられ得る：アリルメタクリレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、アリルメタクリレートが挙げられる。アリルメタクリレートはまた、架橋剤として作用する。これらの化合物は、シリコンアクリレートコンポジットゴムにおいてアクリレートゴム成分に関して0.1~20重量%の量で使用され得る。

【0038】

本発明による組成物において好ましく使用されるシリコンアクリレートコンポジットゴムの製造方法、並びにモノマーを用いたそれらのグラフト化は、例えばUS-A 4888388、JP 08259791 A2、JP 07316409AおよびEP-A 0315035に開示している。グラフトポリマーCのためにグラフトベースC.1として好適なものは、シリコンおよびアクリレート成分がコアシェル構造を形成するそれらのシリコンアクリレートコンポジットゴム、並びにアクリレートおよびシリコン成分が互いに完全に貫入するネットワーク（相互貫入ネットワーク）を形成するものである。

【0039】

前記グラフトベース上のグラフト重合は、懸濁、分散またはエマルション中で行われ得る。連続的または非連続的エマルション重合が好ましい。このグラフト重合はフリーラジカル開始剤（例えばペルオキシド、アゾ化合物、ヒドロペルオキシド、ペルスルフェート、ペルホスフェート）を用いておよび要すればアニオン性乳化剤（例えば、カルボキソニウム塩、スルホン酸塩または有機スルフェート）を用いて行われる。この方法において、高いグラフト収率でグラフトポリマーは形成され、すなわちグラフトモノマーのポリマーの大部分は、ゴムと化学的に結合される。

【0040】

グラフトシェルC.2は（メタ）アクリル酸（C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>）アルキルエステル、好ましくはメチルメタクリレート、n-ブチルアクリレートおよび/またはt-ブチルアクリレートから形成される。

【0041】

特に好ましくはグラフトシェルは、いくつかの純粋な（メタ）アクリル酸（C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>）アルキルエステル、特に純粋なメチルメタクリレートのひとつまたは混合物からなる。

【0042】

特に好ましくは、メチルメタクリレートにグラフト化したブチルアクリレートゴムまたはメチルメタクリレートにグラフト化したシリコンブチルアクリレートコンポジットゴムである。

【0043】

好適な化合物として記載された2以上の変性剤（B）の混合物も、変性剤（B）として主に使用され得る。

【0044】

最も特に好ましく、かつ本発明によって提供されたそれら自身は、コポリカーボネート（A）と変性剤（B）との混合物であり、この場合コポリカーボネート（A）は式（I）のビスフェノールモノマー34-26モル%、特に33-27モル%、より特に32-28モル%、最も特に31-29モル%およびその中でも最も特に30モル%（各場合式（II）のビスフェノールモノマーの補足量によって補完される）から合成される。

【0045】

ビスフェノールモノマーの所定のパーセントは100%として定義されるポリカーボネート中のビスフェノールの総量をいう。したがって、純粋なビスフェノールAポリカーボネートは、100%ビスフェノールAからなる。カルボン酸エステルまたはハライドから誘導したカーボネート含量は、ここでは考慮に入れない。

10

20

30

40

50



## 【0046】

好ましい、特に好ましいまたは最も特に好ましいとして挙げた組成を有する組成物が好ましい、特に好ましいまたは最も特に好ましい。

## 【0047】

しかしながら、一般的な用語または優先的な範囲において説明中に引用された、定義、割合および説明はまた、互いにいかなる方法でも結合され得る。すなわち個々の範囲および優先的な範囲を超えて組合わされ得る。したがって、それらは最終生成物および予備生成物および中間生成物に適用する。

## 【0048】

驚くべきことに、本発明によるポリカーボネート組成物は、良好な低温特性および良好な熱安定性および耐熱性を有するとともに4, 4'-ジヒドロキシジフェニルおよび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)から製造したコポリカーボネートと比較して、改良したESC特性を示すことが解った。

## 【0049】

したがって、変性ポリカーボネートは今まで知られているポリカーボネートの一般的な特性が不十分である成形部品、特に例えば電氣的分野、防護クロージング分野、特に安全ヘルメットおよびバイザー、および建設分野、被膜または艶出し用、特に自動車分野、フィルム、シート、装備品またはハウジング部品としてのみならず、光学分野、レンズおよびデータ記憶媒体、およびより特に良好な低温特性と組合せた改良した熱安定性または耐薬品性が必要である消費材に用いられ得る。さらにそれらはまた、一般のポリカーボネートがそれらの不十分な低温特性のためにまだ使用されていない用途において他の材料と取り替えてもよい。

## 【0050】

本発明によれば、用語「良好な低温特」は、限定的ではなく、例示的であって、良好な低温衝撃強度を意味すると理解される。なぜならば常套のポリカーボネートが低温で脆く、破碎および亀裂する傾向があるからである。

## 【0051】

本発明によれば、低温は0℃以下、特に好ましくは-10℃以下、最も特に好ましくは-20℃以下、特に好ましくは-30℃以下およびとりわけ-40℃以下の温度である。

## 【0052】

本発明によれば、良好なESC特性は、i-オクタン/トルエン1/1において、22で1時間貯蔵後にDIN 53449/3(ベントストリップテスト)に従って荷重下での良好な耐薬品性を限定的ではなく例示的に意味すると理解される。

## 【0053】

本発明によれば、良好な熱安定性は、材料加工温度290℃以上、好ましくは300℃以上で本発明による組成物の色および衝撃強度に関する安定性を限定的ではなく例示的に意味すると理解される。

## 【0054】

本発明によれば、良好な耐熱性は、140℃以上、好ましくは150℃以上の材料の寸法安定性を限定的ではなく例示的に意味すると理解される。

## 【0055】

式(I)の好ましい化合物は、4, 4'-ジヒドロキシジフェニル(DOD)および4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3', 5, 5'-テトラ(t-ブチル)ジフェニル、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3', 5, 5'-テトラ(n-ブチル)ジフェニルおよび4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3', 5, 5'-テトラ(メチル)ジフェニルが挙げられ、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルが特に好ましい。

## 【0056】

式(II)の好ましい化合物は、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、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および1, 3-ビス[2-(4-ヒドロキシフェニル)-2-プロピル]ベンゼン、1, 1'-ビ

10

20

30

40

50

ス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-シクロヘキサン、特に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)および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(ビスフェノールTMC)、最も特に好ましくは、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)である。

【0057】

コポリカーボネート(A)は、式(I)の1つの化合物および式(I)のいくつかの化合物両方を含み得る。

【0058】

同様に(A)は、式(II)の1つの化合物および式(II)のいくつかの化合物両方を含み得る。

10

【0059】

(コ)ポリカーボネートの製造は、一般的に文献公知である。

【0060】

界面縮合法または溶融エステル交換法によるポリカーボネートの製造に関して、参考として例えばシュネル(Schnell)著、「Chemistry and Physics of Polycarbonates」、Polymer Reviews、第9巻、Interscience Publishers、ニューヨーク、ロンドン、シドニー、1964年、33頁以下および「Polymer Reviews」、第10巻、「Condensation Polymers by Interfacial and Solution Methods」、Paul W. Morgan著、「Interscience Publishers」、ニューヨーク、1965年、VIII章、325頁およびEP-A 971790が挙げられる。

20

【0061】

DE-A 2119779によれば、式(I)のモノマーを導入するコポリカーボネートの製造は、特に溶液中で、より特に界面重合法および均質相のプロセスによって好ましくは行なわれる。さらにそれらは、溶融中において既知のポリカーボネート生成プロセス(いわゆるエステル交換法)によって製造してもよく、例えばDE-A 19646401またはDE-A 4238123に例示されている。エステル交換法(アセテート法およびフェニルエステル法)はまたUS-A 3494885、4386186、4661580、4680371および4680372、EP-A 26120、26121、26684、28030、39845、91602、97970、79075、146887、156103、234913、240301およびDE-A 1495626および2232977も開示されている。

30

【0062】

本発明による変性剤(B)は、好ましくは市販の原料または、前記特許出願明細書によって製造される。

【0063】

ポリマー(A)および変性剤(B)は、合成プロセスの結果として不純物を含有し得る。高純度が望ましく、しかしながら高純度を目的とするので、それらはできるだけ高純度で変性コポリカーボネートの製造に用いられる。

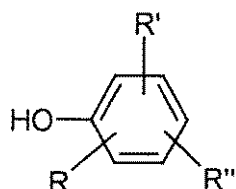
【0064】

本発明による変性コポリカーボネートは、種々の末端基を含み得る。これらは連鎖停止剤から誘導される。本発明の意味内の連鎖停止剤は式(III)：

40

【0065】

【化4】



(III)

[ 式中、R、R' および R'' は互いに独立して水素、要すれば分岐状 C<sub>1</sub> - C<sub>34</sub> - アルキル/シクロアルキル、C<sub>7</sub> - C<sub>34</sub> - アルカリルまたは C<sub>6</sub> - C<sub>34</sub> アリール、例えばブチルフェノール、トリチルフェノール (tritylphenol)、クミルフェノール、フェノール、オクチルフェノール、好ましくはブチルフェノールまたはフェノールである。]

コポリカーボネート (A) は、ビスフェノール A ポリカーボネート (B) からと同一または異なる末端基を含んでもよい。

#### 【0066】

コポリカーボネート (A) は、少量の分岐剤 (ジヒドロキシ化合物に関して) 0.02 ~ 3.6 モル% を含み得る。好適な分岐剤は、3 以上の官能基を有するポリカーボネート生成に好適な化合物、好ましくは 3 以上のフェノール性 OH 基を有するもの、例えば 1, 1, 1 - トリ - (4 - ヒドロキシフェニル) エタンおよびイサチンビスクレゾールである。

10

#### 【0067】

補助材料および強化材料は、本発明組成物中に、それぞれの特性を改良するために添加され得る。好適な例はとりわけ、熱および UV 安定剤、流動制御剤、離型剤、難燃剤、顔料、微細無機物、繊維材料、例えば、アルキルおよびアリールホスフィット、ホスフェート、ホスファン、低分子量のカルボン酸エステル、ハロゲン化合物、塩、チョーク、石英粉末 (silica flour)、ガラス繊維およびカーボンファイバー、顔料およびそれらの組合せを包含する。そのような化合物は、例えば W0 99/55772、15-25 頁および「Plastics Additives」、R. Gaechter and H. Mueller、Hanser Publishers、1983 年に記載されている。

20

#### 【0068】

さらに、他のポリマー (例えば、別のポリカーボネート、ポリオレフィン、ポリウレタン、ポリエステル、およびポリスチレン) を、本発明による変性コポリカーボネートに添加してもよい。

#### 【0069】

ビスフェノール A ポリカーボネートは、好ましくは本発明による変性コポリカーボネートに添加され得る。Makrolon 3108 は、特に好ましくは本発明による変性コポリカーボネートに添加され得る。

#### 【0070】

本発明による変性コポリカーボネートに対して、Makrolon 3108 10 重量% 以下が好ましく、特に好ましくは 5 重量% 以下が使用される。

30

#### 【0071】

Makrolon 3108 は、平均分子量  $M_w$  31000 g/mol を有するビスフェノール A に基づいた非分岐ホモポリカーボネートである。

#### 【0072】

これらの材料は、好ましくは従来の装置における完成したポリカーボネートに加えることができるが、必要に応じて製造方法の別の段階でも添加され得る。

#### 【0073】

使用されるコポリカーボネート (A) は、分子量  $M_w$  (重量平均分子量) 10,000 ~ 60,000、好ましくは  $M_w$  20,000 ~ 55,000 (ジクロロメタン中またはフェノール/o-ジクロロベンゼンの等しい重量の混合物中で相対溶液粘度を測定し、光散乱法により検量によって測定) を有し得る。それは既に本発明によるブレンドに添加しても良い添加剤または安定剤を含んでもよい。

40

#### 【0074】

本発明はまた、本発明自身による変性コポリカーボネートも提供する。

#### 【0075】

本発明による変性コポリカーボネートは、240 ~ 380、好ましくは 260 ~ 360 の温度で常套の手段によって溶融プロセス可能である。成型部品およびフィルムの種類はすべて、既知の射出成形または押出しによって製造することができる。

50

## 【 0 0 7 6 】

本発明による変性コポリカーボネートは、例えば塩素化炭化水素、例えばメチレンクロリドのような溶媒中で容易に可溶であるので、既知の手段でキャストフィルムへ処理され得る。

## 【 0 0 7 7 】

特性の組合せ（例えば耐熱性、熱安定性、良好な低温特性および耐薬品性）は、本発明による変性コポリカーボネートが幅広い使用範囲に好適であることを意味する。ここで限定的ではなく、例示的に挙げられる本発明によるブレンドの可能な用途は、例えば以下の通りである：

1．建築、車両および航空機、並びにヘルメット用バイザーの多数の分野で必需品であると知られている安全ガラス、

2．フィルム、特にスキー用フィルムの製造、

3．ブロー成形品（例えばUS-A 2964794参照）、例えば1～5ガロンの水タンクの製造

、  
4．建物、例えば駅や温室を覆うためおよび照明装置のための、半透明シート、特に二壁（twin-wall）シートの製造、

5．光学記憶媒体の製造、

6．交通照明ハウジングまたは交通信号の製造用、

7．発泡製品の製造用（DE-B 1031507参照）、

8．糸およびワイヤー（DE-B 1137167およびDE-A 1785137参照）の製造用、

9．光アプリケーション用のガラスファイバーを含む半透明プラスチック（DE-A 1554020）、

10．光透過性および光散乱性成形部品の製造用、硫酸バリウムおよび/または二酸化チタンおよび/または酸化ジルコニウムまたは有機ポリマーアクリレートゴムを含む半透明プラスチック（EP-A 0634445、EP-A 0269324）、

## 【 0 0 7 8 】

11．精密射出成形部品、例えばレンズホルダー（lens holder）の製造用；これに関して要すればガラスファイバー、および要すればMoS<sub>2</sub>含量（前記成形用組成物全体に対して）1～10重量%を有するポリカーボネートをこの目的のために使用する、

12．光学装置部品、特にカメラ用のレンズおよびフィルムカメラ（DE-A 2701173参照の製造用）、

13．光伝導媒体、特に光学ケーブル（EP-A1 0089801参照）、

14．電気ケーブルおよびコネクタシェルおよびプラグインコネクタのための、電気絶縁材料、

15．香水、アフターシェーブおよび発汗に対して改善した耐性を有する携帯電話ケーシングの製造、

16．ネットワークインターフェースデバイス、

17．有機光伝導体のためのサポート、

18．ランプ、例えばヘッドランプ、拡散または内部レンズの製造用、

19．医療用用途、例えば人工肺および透析装置用。

20．食品用途、例えばボトル、陶器（crocery）およびチョコレートモールド用。

## 【 0 0 7 9 】

21．燃料および潤滑剤と接触が起こり得る自動車分野における用途、例えばバンパー、要すればABSまたは好適なゴムとの好適なブレンドの形状で、

22．スポーツ製品、例えばスラロームポールおよびスキーブーツ留め具用、

23．家庭用用途、例えばキッチンシンク（sink）およびレターボックス用、

24．ハウジング、例えば電気配電キャビネット用、

25．電動歯ブラシ用ケーシング、ヘアドライヤーケーシング、

26．合成洗剤に対して改善した抵抗を有する透明な洗濯機通気口、

27．防護めがね、光学矯正めがね、

28. 台所蒸気、特にオイル蒸気に対して改善した耐性を有する台所用品用ランプカバー、

29. 製剤用梱包フィルム、

30. チップボックスおよびチップキャリア、

31. 防護服、例えば安全ヘルメットおよびバイザー、

32. その他の用途、例えば安定なドアまたは動物の檻。

#### 【0080】

本発明による組成物は、互いに独立して、防護服、光学用途で、医学および食物用途、フィルム、自動車分野、外部用途および電気的分野において使用するのに特に好適である。

10

#### 【0081】

特にフィルムは、本発明による高分子量、芳香族、変性コポリカーボネートから製造され得る。そのフィルムは、好ましくは厚さ  $1 \sim 1500 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは厚さ  $10 \sim 900 \mu\text{m}$  を有する。

#### 【0082】

得られたフィルムは、既知の方法で好ましくは  $1 : 1.5 \sim 1 : 5$  の比率で一軸 (monoxially) または二軸 (biaxially) 延伸され得る。

#### 【0083】

フィルムは、フィルム生成の既知のプロセス、ポリマー溶融のスロットダイを通じる押出、フィルムブローマシン上でブロー、熱形成またはキャストイングによって製造され得る。それらのフィルムはそれら自身を用いることも可能である。それらは常套のプロセスにより他のプラスチックフィルムとのコンポジットフィルムを製造するために用いてもよく、全ての既知のフィルムが、コンポジットフィルムの所望の用途および最終特性に依存して、原則としてパートナーとして好適に用いられ得る。コンポジットは2以上のフィルムから製造され得る。

20

#### 【0084】

さらに、本発明による変性コポリカーボネートはまた、他のラミネートシステム、例えば共押出シートにおいて用いられ得る。

#### 【0085】

以下の実施例は、限定することなく、本発明を説明することを意図する：

30

#### 【実施例】

#### 【0086】

##### 実施例

使用したポリカーボネートは、溶融において既知の製造プロセス (例えばDE-A 4238123に開示している) によっておよび界面重縮合プロセス (例えばSchneil著、「Chemistry and Physics of Polycarbonates, Polymer Reviews」、第9巻、Interscience Publishers、ニューヨーク、ロンドン、シドニー、1964年、33頁以下) によって合成された。

#### 【0087】

実施例1において、30モル%ジヒドロキシジフェニル (DOD) および70モル%ビスフェノールAを有するポリカーボネートを、コポリカーボネート (A) として製造した。t-ブチルフェノールを連鎖停止剤として用いた。粒子は、相対溶液粘度  $1.30$  および平均分子量  $M_w 20,000 \text{ g/mol}$  を有している。

40

#### 【0088】

市販の化合物Paraloid<sup>(登録商標)</sup> EXL 2300 (メチルメタクリレートでグラフト化したブチルアクリレートゴム)、Kraton<sup>(登録商標)</sup> G 1651、Metablen<sup>(登録商標)</sup> S2001 (メチルメタクリレートでグラフト化したシリコンブチルアクリレートコンポジットゴム) およびNovolen<sup>(登録商標)</sup> 1100Lを、変性剤 (B) として用いた。

#### 【0089】

実施例2～7において、分子量  $31,000 \text{ g/mol}$ 、相対溶液粘度 ( $\eta_{rel}$ )  $1.31$  を示すビスフェノールAポリカーボネートをさらに用いた。

50

## 【 0 0 9 0 】

比較例 1 において、ジヒドロキシジフェニル ( D O D ) 3 0 モル % およびビスフェノール A 7 0 モル % を有するコポリカーボネートを製造した。粒子は、相対溶液粘度 1 . 3 0 を有する。

## 【 0 0 9 1 】

比較例 2 において、分子量 3 1 , 0 0 0 g / モル、相対溶液粘度 ( r e l ) 1 . 3 1 を示すビスフェノール A ポリカーボネートを用いた。

## 【 0 0 9 2 】

比較例 3 ( DE-A 10105714 ) において、Mw 2 5 6 2 0 g / モルを有するジヒドロキシジフェニル ( D O D ) 3 0 モル % およびビスフェノール A 7 0 モル % を有するコポリカーボネート 7 0 モル % と、粒子形態において架橋ポリブタジエンゴム ( d <sub>50</sub> = 0 . 2 8 μ m ) 6 0 重量 % 上での比 7 3 : 3 7 におけるスチレンおよびアクリロニトリルのコポリマー 4 0 重量 % のグラフトポリマー 1 3 モル % とを、エマルジョン重合によって生成し、スチレン / アクリロニトリル比 7 2 : 2 8 およびジメチルホルムアミド中 2 0 で測定した固有粘度 0 . 5 5 d l / g を有するスチレン / アクリロニトリルコポリマー 1 7 モル % でブレンドした。

## 【 0 0 9 3 】

相対溶液粘度を、2 5 、ジクロロメタン中濃度 5 g / l で決定した。

## 【 0 0 9 4 】

衝撃強度を決定するために ISO 180/4A による曲げ衝撃試験を用いた。1 0 の試験体を各場合に測定した。大多数の試験体によって表示された値を表 1 に与える。

## 【 0 0 9 5 】

イソオクタン / トルエン 1 / 1 における DIN 53449/3 ( ベントストリップテスト ) による荷重下の耐薬品性は、E S C 特性を決定するために行なう。

## 【 0 0 9 6 】

サンプルの熱安定性を、2 9 0 および 3 0 0 で測定する。試験片は種々の温度で射出成形によって生成し、次いで視覚的に評価した。

## 【 0 0 9 7 】

ブレンドにコンパウンドすることは、3 0 0 で、かつ 1 0 k g / 時間のスループット ( throughput ) で ZSK 32 ( 二軸押出機、Werner & Pfleiderer、Stuttgart ) 上で行った。

## 【 0 0 9 8 】

組成物を表 1 に示し、値は組成物の重量 % で与えられる。

## 【 0 0 9 9 】

表 1 ( 組成物重量 % における規定量 )

## 【 0 1 0 0 】

【 表 1 】

実施例	1	2	3	4	5	6	比較例 1	比較例 2
成分 A	95	92	87	95	92	95	100	-
BPA-PC	-	3	3	3	3	-	-	100
Paraloid EXL 2 300	5	-	-	-	-	-	-	-
Kraton G1651	-	5	10	-	-	-	-	-
Novolen 1100L	-	-	-	2	5	-	-	-
Metablen S2001	-	-	-	-	-	5	-	-

10

20

30

40

50

【 0 1 0 1 】

表 2：荷重下での低温度衝撃強度および体薬品性の結果

【 0 1 0 2 】

【表 2】

実施例	ベントストリップ試験 0%	ベントストリップ試験 0.6%	ベントストリップ試験 1.0%	ISO 180/4A によるノッチ衝撃耐性 [kJ/m <sup>2</sup> ]					
				0℃	-20℃	-30℃	-40℃	-50℃	-60℃
実施例 1	nf	5 nf	46b	-	47d	44d	8x37d、2x25b	-	-
実施例 2	nf	3xnf、90d	74d	-	41d	-	41d	10x20b	-
実施例 3	nf	nf	81d	-	36d	-	34d	10x19b	-
実施例 4	nf	3xnf、73d	54*b	-	54d	-	54d	52d	5x43d、5x30b
実施例 5	nf	4x84d	54d	-	43d	-	37d	7x34d、3x29b	-
実施例 6	nf	2xnf、65d	35*b	-	43d	-	38d	36d	5x35d、5x28b
比較例 1	nf	8b	7b	-	54d	-	-	51d	47d
比較例 2	nf	8b	8b	95d	d/b	15b	-	-	-

nf: 亀裂なし、d: 延性、b: 脆性破壊

\* エッジ亀裂

\*\* 横収縮亀裂

「5 nf」: 結果「nf」= 亀裂なしを有する試験体 5

「3 x nf、(90z)」は、秤量添加した試験体 4、結果「nf」を有する試験体 3、ノッチ耐衝撃性 90kJ/m<sup>2</sup> (ノッチ耐衝撃性) を有する試験体 1、z = 延性

10

20

30

40

50

## 【 0 1 0 3 】

表 2 から明らかなように、比較例で引用された未変性のポリカーボネートと比較して、変性ポリカーボネートは驚くほど明確に改善された耐薬品性を示す。これはエッジファイバーストレイン (edge fibre strain) 下でのベントストリップテストにおいて、それらが未変性のポリカーボネートの場合よりも著しく大きな力にさらされた時でも破砕されな  
 いか接触下のみ破壊することを意味する。驚いたことに、変性サンプル (例 2、3、5) のほとんどは、エッジファイバーストレイン 1.0 % でさえ延性挙動を示す。対照的に、比較例は、最も小さな負荷下でのエッジファイバーストレインのもとで望ましくない脆性破壊を示す。等しく印象的なことは、それらの良好な耐薬品性にもかかわらず、変性サンプルのノッチ耐衝撃性における延性 / 脆性遷移は、- 40 および - 50 の温度で起こり、試験片 4 および 6 の例の場合、- 60 程度の低さでさえ起こる。比較例 1 は - 60 以下で延性 / 脆性遷移を示すが、耐薬品性はより劣る。

10

## 【 0 1 0 4 】

表 3 : 熱安定性結果

## 【 0 1 0 5 】

【表 3】

実施例	1	2	3	4	5	6	比較例 3
290°C <sup>1)</sup>	1	1	1	1	1	1	3
300°C <sup>1)</sup>	1	1	1	1	1	1	2

20

## 【 0 1 0 6 】

<sup>1)</sup> 射出成形温度

温度安定性は視覚的に評価される (スコア : 1、2、3)

## 【 0 1 0 7 】

スコア (数) がより大きければ大きい程、試験体がよりひどく損傷を受け、それが表面上の欠損を示す。スコア 1 は表面欠損または縦筋成形 (streak formation) を示さず、2 は小さな表面欠損または縦筋成形を示す。スコア 3 は重大な表面欠損または縦筋成形を示す。本発明による成形組成物すべてが比較例 3 より良好な熱的安定性を有することが理解され得る。

30

## 【 0 1 0 8 】

したがって、実施例は良好な低温特性および耐熱性を組合せた著しく優れた耐薬品性を示す本発明による変性ポリカーボネートの驚くべき優位性を明確に実証する。



## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2004/002275

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 7 C08L69/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C08L		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 101 05 714 A (BAYER AG) 6 June 2002 (2002-06-06) cited in the application claims 1,3,9-15; examples; tables	1-4,8,9
X	DE 101 35 465 A (BAYER AG) 6 February 2003 (2003-02-06) cited in the application paragraph '0028!; claims	1-4,6-9
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in 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  16 June 2004		Date of mailing of the international search report  25/06/2004
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer  Lohner, P

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No  
PCT/EP2004/002275

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 10105714	A	06-06-2002	DE 10105714 A1	06-06-2002
			AU 8773201 A	08-04-2002
			BR 0114145 A	29-07-2003
			CA 2423012 A1	21-03-2003
			CN 1476468 T	18-02-2004
			WO 0226886 A1	04-04-2002
			EP 1325080 A1	09-07-2003
			JP 2004510025 T	02-04-2004
			US 2002123567 A1	05-09-2002
DE 10135465	A	06-02-2003	DE 10135465 A1	06-02-2003
			BR 0202839 A	20-05-2003
			CN 1398920 A	26-02-2003
			EP 1277800 A2	22-01-2003
			JP 2003049062 A	21-02-2003
			SG 99403 A1	27-10-2003
			US 2003040586 A1	27-02-2003

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/002275

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C08L69/00

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

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08L

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, PAJ, CHEM ABS Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 101 05 714 A (BAYER AG) 6. Juni 2002 (2002-06-06) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1,3,9-15; Beispiele; Tabellen	1-4,8,9
X	DE 101 35 465 A (BAYER AG) 6. Februar 2003 (2003-02-06) in der Anmeldung erwähnt Absatz '0028!; Ansprüche	1-4,6-9

☐ 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 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

16. Juni 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

25/06/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Lohner, P

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2004/002275

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 10105714 A	06-06-2002	DE 10105714 A1	06-06-2002
		AU 8773201 A	08-04-2002
		BR 0114145 A	29-07-2003
		CA 2423012 A1	21-03-2003
		CN 1476468 T	18-02-2004
		WO 0226886 A1	04-04-2002
		EP 1325080 A1	09-07-2003
		JP 2004510025 T	02-04-2004
		US 2002123567 A1	05-09-2002
DE 10135465 A	06-02-2003	DE 10135465 A1	06-02-2003
		BR 0202839 A	20-05-2003
		CN 1398920 A	26-02-2003
		EP 1277800 A2	22-01-2003
		JP 2003049062 A	21-02-2003
		SG 99403 A1	27-10-2003
		US 2003040586 A1	27-02-2003

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, 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, IT, LU, 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, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 メラニー・メトラト

ドイツ連邦共和国デー - 4 0 2 2 7デュッセルドルフ、アポリナリスシュトラッセ 1 7 番

(72)発明者 ミハエル・エアケレンツ

ドイツ連邦共和国デー - 4 7 2 3 9デュースブルク、リングシュトラッセ 2 3 番

(72)発明者 クラウス・ホルン

ドイツ連邦共和国デー - 4 1 5 3 9ドルマゲン、バーンホーフシュトラッセ 1 3 番

F ターム(参考) 4J002 BB152 BN122 BN212 BN222 BP012 CG011 CG031 GN00

4J029 AA09 AB01 AE01 BB09A BB09B BB10A BB10B BB12A BB12B BB13A

BB13B BB13C BD09A BD09B HC01 HC03 KB03