

(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2012-508803

(P2012-508803A)

(43) 公表日 平成24年4月12日(2012.4.12)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 8 F 220/10 (2006.01)	C O 8 F 220/10	4 J 1 0 0
C O 8 F 220/54 (2006.01)	C O 8 F 220/54	

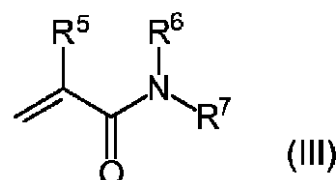
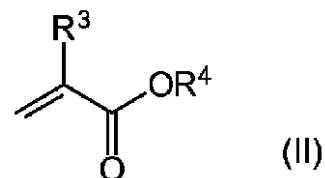
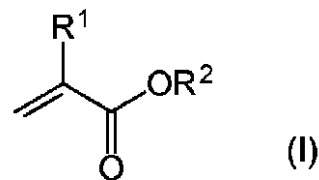
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 21 頁)

(21) 出願番号 特願2011-535952 (P2011-535952) (86) (22) 出願日 平成21年10月15日 (2009.10.15) (85) 翻訳文提出日 平成23年6月15日 (2011.6.15) (86) 国際出願番号 PCT/EP2009/063443 (87) 国際公開番号 W02010/054909 (87) 国際公開日 平成22年5月20日 (2010.5.20) (31) 優先権主張番号 102008057438.4 (32) 優先日 平成20年11月14日 (2008.11.14) (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)	(71) 出願人 390009128 エボニック レーム ゲゼルシャフト ミ ット ベシュレンクテル ハフツング Evonik Roehm GmbH ドイツ連邦共和国 ダルムシュタット キ ルシェンアレー (番地なし) Kirschenallee, D-642 93 Darmstadt, German y (74) 代理人 100099483 弁理士 久野 琢也 (74) 代理人 100061815 弁理士 矢野 敏雄 (74) 代理人 100112793 弁理士 高橋 佳大 最終頁に続く
---	--

(54) 【発明の名称】 熱変形安定性の成形体を成形材料または注型透明シートから製造するための共重合体

(57) 【要約】

A) R^1 が、水素またはメチルであり、 R^2 が、1～8個の炭素原子を有する直鎖状または分枝鎖状アルキル基を表わす式(I)の1つ以上のエチレン系不飽和エステル化合物、B) R^3 が、水素またはメチルであり、 R^4 が、8～30個の炭素原子を有する環式基を表わす式(II)の1つ以上のエチレン系不飽和エステル化合物、C) R^5 が水素またはメチルを表わし、 R^6 および R^7 がそれぞれ互いに独立に水素または1～40個の炭素原子を有する直鎖状または分枝鎖状基を表わすような式(III)の1つ以上のエチレン系不飽和エステル化合物を共重合させることによって得られた、それぞれ高められた熱変形安定性を有する成形体を製造するための成形材料または注型透明シートを製造するための共重合体。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

A) 式 (I)

【化 1】



10

〔式中、 R^1 は、水素またはメチルであり、 R^2 は、1～8個の炭素原子を有する直鎖状または分枝鎖状のアルキル基を表わす〕で示される1つ以上のエチレン系不飽和エステル化合物、

B) 式 (II)

【化 2】



20

〔式中、 R^3 は、水素またはメチルであり、 R^4 は、8～30個の炭素原子を有する環式基を表わす〕で示される1つ以上のエチレン系不飽和エステル化合物、

C) 式 (III)

【化 3】



30

〔式中、 R^5 は、水素またはメチルであり、 R^6 および R^7 は、それぞれ互いに独立に水素または1～40個の炭素原子を有する直鎖状または分鎖状基を表わす〕で示される1つ以上のエチレン系不飽和アミド化合物を共重合させることによって得られた、高められた熱変形安定性を有する成形材料または注型透明シートを製造するための共重合体。

【請求項 2】

R^1 、 R^3 および R^5 がメチルである、請求項 1 記載の共重合体。

【請求項 3】

R^1 、 R^3 および R^5 が水素である、請求項 1 記載の共重合体。

【請求項 4】

R^2 が1～4個の炭素原子を有する直鎖状または分枝鎖状のアルキル基である、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項に記載の共重合体。

40

【請求項 5】

R^2 がメチルである、請求項 4 記載の共重合体。

【請求項 6】

R^4 が脂環式炭化水素基である、請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項に記載の共重合体。

【請求項 7】

R^4 が少なくとも二環式の基である、請求項 6 記載の共重合体。

【請求項 8】

50

R⁴がイソボルニルを表わす、請求項 7 記載の共重合体。

【請求項 9】

R⁶および R⁷が水素である、請求項 1 から 8 までのいずれか 1 項に記載の共重合体。

【請求項 10】

R⁶が水素であり、R⁷が 1 ~ 20 個の炭素原子を有する炭化水素基を表わす、請求項 1 から 8 までのいずれか 1 項に記載の共重合体。

【請求項 11】

R⁷が 1 ~ 4 個の炭素原子を有する炭化水素基を表わす、請求項 10 記載の共重合体。

【請求項 12】

R⁷がイソプロピルを表わす、請求項 11 記載の共重合体。

10

【請求項 13】

A) 式 (I) の 1 つ以上のエチレン系不飽和エステル化合物 40.0 質量% ~ 92.0 質量%、

B) 式 (II) の 1 つ以上のエチレン系不飽和エステル化合物 4.0 質量% ~ 30.0 質量%および

C) 式 (III) の 1 つ以上のエチレン系不飽和エステル化合物 4.0 質量% ~ 30.0 質量%を共重合させることによって得られた、請求項 1 から 12 までのいずれか 1 項に記載の共重合体。

【請求項 14】

A) 式 (I)

20

【化 4】



〔式中、R¹は、水素またはメチルであり、R²は、1 ~ 8 個の炭素原子を有する直鎖状または分枝鎖状のアルキル基を表わす〕で示される 1 つ以上のエチレン系不飽和エステル化合物、

30

B) 式 (II)

【化 5】



〔式中、R³は、水素またはメチルであり、R⁴は、8 ~ 30 個の炭素原子を有する環式基を表わす〕で示される 1 つ以上のエチレン系不飽和エステル化合物、

40

C) 式 (III)

【化 6】



〔式中、R⁵は、水素またはメチルであり、R⁶および R⁷は、それぞれ互いに独立に水素または 1 ~ 40 個の炭素原子を有する直鎖状または分鎖状基を表わす〕で示される 1 つ以

50

上のエチレン系不飽和アミド化合物を有する、熱変形安定性の成形材料または注型透明シート。

【請求項 15】

分子量 M_w 30000 g/mol ~ 250000 g/mol の質量平均を有する、請求項 14 記載の成形材料。

【請求項 16】

分子量 M_w 500000 g/mol ~ 5000000 g/mol の質量平均を有する、請求項 14 記載の注型透明シート。

【請求項 17】

分子量 M_w 30000 g/mol ~ 250000 g/mol の質量平均を有する、請求項 1 から 13 までのいずれか 1 項に記載の共重合体。

10

【請求項 18】

成形体を押出法または射出成形法で製造するための成形材料中の請求項 17 記載の共重合体の使用。

【請求項 19】

請求項 1 から 13 までのいずれか 1 項または 18 項に記載の共重合体を含有する熱変形安定性の成形体。

【請求項 20】

30 ml/g ~ 90 ml/g の範囲内の、ISO 1628 - 6 により測定した粘度数を有する、請求項 19 記載の成形体。

20

【請求項 21】

112 を上回る、ISO 306 により測定したビカー温度を有する、請求項 19 または 20 記載の成形体。

【請求項 22】

家庭用機器、通信装置、趣味用具または運動用具の部材として、自動車構造、船舶構造または航空機構造における車体製造部材または車体製造部材の一部として、照明具、標識板またはシンボル、小売りのアウトレットまたは化粧品カウンター、コンテナ、家庭用装飾アイテムまたはオフィス用装飾アイテム、家具調度品、シャワードアおよびオフィスドアのための部材として、または建設工業における部材として、壁として、または窓枠、ベンチシート、ランプカバー、ディフューザーシートとして、または LED レンズ、LED 体、LED 半導体カバーとして、またはソーラーモジュールにおいて、自動車ヘッドライトにおいて、レンズ、レフレクタ、ホルダまたはカバー、またはセンサーカバーとして、および / または自動車用グレージングとしての請求項 19 から 21 までのいずれか 1 項に記載の成形体の使用。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、熱変形安定性の成形材料または注型透明シートを製造するための共重合体に関する。

【0002】

高い透明、優れた光学的性質および少ない吸水率を有するプラスチック成形部材またはプラスチック板のためには、しばしばポリアルキルメタクリレート成形材料、殊にポリメチルメタクリレート (PMMA) 成形材料が使用される。この成形材料の熱変形安定性は、比較的低い。PMMA 成形材料には、重合温度に応じて 105 ~ 114 でビカー温度により定義した熱変形安定性が存在する。

40

【0003】

しばしば、PMMA 成形材料の重合は、アクリレートの存在下で実施される。アクリレートは、PMMA の熱変形安定性を向上させ、および流動特性を変えることにより、よりいっそう簡単な加工可能性を生じる。しかし、このアクリレートは、熱変形安定性をさらに低下するという欠点を有する。

50

【 0 0 0 4 】

それによって、ポリアルキルメタクリレート成形材料の可能な使用範囲は、殊に P M M A 成形材料によって制限されている。この場合、「使用温度」は、明らかに軟化温度より低く、したがって、例えば P M M A の場合には、9 5 を上回る任意の温度は、重合体の欠陥のある使用可能性を引き起こすと推測されうる。

【 0 0 0 5 】

従って、よりいっそう高い温度での使用のためには、別のプラスチックが使用されなければならない。このために、透明プラスチックとしては、例えば約 1 5 0 のビカー温度を有するポリカーボネートがこれに該当し、この場合、ポリカーボネートの使用温度は、同様に 1 5 0 の材料のビカー温度に到達するのではなく、約 2 0 低く、即ち約 1 3 0 である。ポリカーボネートは、P M M A と比較して極めて引掻感受性であり、および明らかに僅かな耐候性である。

10

【 0 0 0 6 】

他の選択可能な方法によれば、M M A を嵩張ったコモノマーと共重合させることによって、重合体鎖の運動の自由を減少させることは、公知である。この効果によって、P M M A の熱変形安定性は、向上する。

【 0 0 0 7 】

更に、コモノマーとしてのメタクリルアミドがメタクリレートとの重合において熱変形安定性の向上を導くことは、公知である。

【 0 0 0 8 】

即ち、中国公開特許第 1 3 1 4 4 2 3 号 A には、メチルメタクリレートを N - モノ置換されたメタクリルアミド、例えば N - イソボルニルメタクリルアミドと共重合することが提案されている。生じる共重合体の透明シート温度は、1 2 0 ~ 1 2 3 の範囲内にある。

20

【 0 0 0 9 】

同様に、欧州特許出願公開第 1 7 6 7 3 7 6 号明細書 A 1 には、末端基中に 7 ~ 1 9 個の炭素原子を有する脂環式（メタ）アクリレートと共重合可能な単量体とからなる共重合体を含む、インクジェット媒体用有機粒子が記載されている。

【 0 0 1 0 】

エステル基中に 7 ~ 1 9 個の炭素原子を有する脂環式（メタ）アクリレートとして、イソボルニルメタクリレートが挙げられる。

30

【 0 0 1 1 】

共重合可能な単量体の例として、なかんずくメチルメタクリレート、N - アミノアルキルアクリルアミドおよび N - アミノアルキルメタクリルアミドが挙げられる。更に、共重合可能な単量体として記載された化合物を単独で、または 2 つ以上の組合せとして選択しうるということが指摘される。

【 0 0 1 2 】

特殊な変法の範囲内で、2 つの共重合体からなる配合物が使用され、この場合第 1 の共重合体は、例えばメチルメタクリレートの単位およびイソボルニルメタクリレートの単位を含むことができ、第 2 の共重合体は、例えばメチルメタクリレートの単位およびメタクリルアミドの単位を含むことができる。

40

【 0 0 1 3 】

前記の問題解決の取り組み方は、原則的に P M M A 成形材料の熱変形安定性を向上させるのに適しているが、しかし、一連の問題解決の取り組み方を有する。一面で、生じる共重合体の吸水率は、（メタ）アクリルアミドの使用によって上昇される。更に、前記共重合体は、メタクリルアミドの窒素基に基づいて純粋なメチル（メタ）アクリレートエステルよりも明らかに高い黄変値を示す。最後に、必要とされるコモノマーも比較的高価である。

【 0 0 1 4 】

特開 2 0 0 8 - 0 2 4 8 4 3 号公報 A には、アクリルアミド - シクロヘキシルメタクリ

50

レート - 2 - エチルヘキシルアクリレート - グリシジルメタクリレート - メタクリル酸 - メチルメタクリレート共重合体が開示されている。

【 0 0 1 5 】

欧州特許出願公開第 7 1 6 3 4 4 号明細書 A 1 には、ベンジルメタクリレート - N - (p - ヒドロキシフェニル) メタクリルアミド - アクリルニトリル - メチルメタクリレート - メタクリル酸共重合体が記載されている。

【 0 0 1 6 】

従って、本発明の課題は、ポリアルキル (メタ) アクリレート成形材料、殊に P M M A 成形材料の熱変形安定性を向上させるためのよりいっそう良好な方法を提示することであった。ポリアルキル (メタ) アクリレートの優れた性質 (透明度、耐候性、加工可能性) に関連して少なくとも等価であるが、しかし、熱変形安定性に関連して優れている高分子量出発材料を記載することを意図するものであった。更に、向上された熱変形安定性と共に射出成形および / または押出法において完成させることができるような新規のプラスチック材料は、注型法における成形体の製造またはプラスチック成形材料への加工に適していなければならない。更に、成形材料は、比較的僅かな吸水量を示し、および比較的僅かな変色を示すことを意図するものであった。

10

【 0 0 1 7 】

前記課題および詳細には記載されていない課題は、請求項 1 の全ての特徴を有する共重合体によって解決される。共重合体の特に好ましい実施態様は、従属請求項に記載されている。残りの請求項は、熱変形安定性の注型透明シート体、形成材料への共重合体の使用、本発明による共重合体を含有する熱変形安定性の成形体ならびに該成形体の使用を保護する。

20

【 0 0 1 8 】

意外なことに、短鎖状のアルキル (メタ) アクリレート、例えばメチルメタクリレートを (メタ) アクリルアミドおよび環式 (メタ) アクリレートエステルと共重合させた際に熱変形安定性は特に強く増大することが見い出された。三元重合体中での熱変形安定性の向上は、個々の共重合体の透明シート温度に基づいて予想しうるよりも明らかに顕著である。

【 0 0 1 9 】

A) 式 (I)

30

【 化 1 】



〔式中、 R^1 は、水素またはメチルであり、 R^2 は、1 ~ 8 個の炭素原子を有する直鎖状または分枝鎖状アルキル基を表わす〕で示される 1 つ以上のエチレン系不飽和エステル化合物、

40

B) 式 (II)

【 化 2 】



〔式中、 R^3 は、水素またはメチルであり、 R^4 は、8 ~ 30 個の炭素原子を有する環式基を表わす〕で示される 1 つ以上のエチレン系不飽和エステル化合物、

50

C) 式 (III)

【化 3】



〔式中、 R^5 は、水素またはメチルであり、 R^6 および R^7 は、それぞれ互いに独立に水素または 1 ~ 40 個の炭素原子を有する直鎖状または分鎖状基を表わす〕で示される 1 つ以上のエチレン系不飽和アミド化合物を共重合させることによって得られた共重合体を準備することにより、直ちに予測不可能な形式でポリアルキル(メタ)アクリレート成形材料の熱変形安定性を比較的簡単な方法で著しく改善することに成功する。

10

【0020】

この場合、こうして得られた共重合体は、明らかに改善された特性プロフィールを有する。この特性プロフィールは、一面で、ポリアルキル(メタ)アクリレートの優れた性質(透明度、耐候性、加工可能性)に関連して当該ポリアルキル(メタ)アクリレートに少なくとも等価であり、他面、明らかに高度な熱変形安定性を示す。この特性プロフィールは、射出成形および/または押出法において高められた熱変形安定性を有する成形体を完成させることができるような、注型法における成形体の製造またはプラスチック成形材料への加工に特に好適である。配合物とは異なり、望ましい熱変形安定性の達成のために共重合体中の成分 B) と C) との組合せに必要とされる(メタ)アクリルアミドの量は、僅かであるので、成形材料は、比較的低い吸水率を示し、明らかに高い色安定性を有する。

20

【0021】

本発明の目的のために、同一である基 R^1 、 R^3 および R^5 を選択することは、特に有効であることが証明された。従って、第 1 の特に好ましい実施態様の範囲内で R^1 、 R^3 および R^5 は、メチルである。第 2 の特に好ましい実施態様の範囲内で R^1 、 R^3 および R^5 は、水素である。

【0022】

式 (I) のエステル化合物の R^2 は、1 ~ 8 個の炭素原子、特に有利に 1 ~ 4 個の炭素原子を有する直鎖状または分枝鎖状のアルキル基、殊にメチルである。

30

【0023】

式 (I) のエステル化合物の例は、特に飽和アルコールに由来する(メタ)アクリレート、例えばメチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、 n -プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、 n -ブチル(メタ)アクリレート、 t -ブチル(メタ)アクリレート、ペンチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、ヘプチル(メタ)アクリレートおよびオクチル(メタ)アクリレートである。

【0024】

式 (II) のエステル化合物の R^4 は、8 ~ 30 個の炭素原子を有する環式基、有利に脂環式炭化水素基であり、これは、特に少なくとも二環式である。

40

【0025】

式 (II) のエステル化合物の例は、特に 1-ナフチル(メタ)アクリレート、2-ナフチル(メタ)アクリレート、1-デカリン(メタ)アクリレート、2-デカリン(メタ)アクリレート、3-デカリン(メタ)アクリレート、2,4,5-トリ- t -ブチル-3-ビニルシクロヘキシル(メタ)アクリレート、2,3,4,5-テトラ- t -ブチルシクロヘキシル(メタ)アクリレート、ボルニル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレートおよびアダマンチル(メタ)アクリレートである。

【0026】

イソボルニル(メタ)アクリレートは、本発明の範囲内で特に有利に使用される。

50

【 0 0 2 7 】

式 (I I I) のアミド化合物の R^6 および R^7 は、それぞれ互いに無関係に水素または 1 ~ 4 0 個の炭素原子、特に有利に 1 ~ 2 0 個の炭素原子、殊に 1 ~ 8 個の炭素原子を有する直鎖状または分枝鎖状の基、有利に脂肪族基である。

【 0 0 2 8 】

本発明の第 1 の好ましい実施態様の範囲内で、 R^6 および R^7 は、特に有利に水素である。

【 0 0 2 9 】

本発明の第 2 の好ましい実施態様の範囲内で、 R^6 は、水素であり、 R^7 は、1 ~ 2 0 個の炭素原子、特に有利に 1 ~ 8 個の炭素原子、殊に 1 ~ 4 個の炭素原子を有する炭化水素基である。

10

【 0 0 3 0 】

式 (I I I) のアミド化合物の例は、特に (メタ) アクリルアミド、メチル (メタ) アクリルアミド、ジメチル (メタ) アクリルアミド、エチル (メタ) アクリルアミド、ジエチル (メタ) アクリルアミド、 n - プロピル (メタ) アクリルアミド、ジ - n - プロピル (メタ) アクリルアミド、イソプロピル (メタ) アクリルアミド、ジ - イソプロピル (メタ) アクリルアミド、 n - ブチル (メタ) アクリルアミド、ジ - n - ブチル (メタ) アクリルアミド、 s - ブチル (メタ) アクリルアミド、ジ - s - ブチル (メタ) アクリルアミド、 t - ブチル (メタ) アクリルアミド、ジ - t - ブチル (メタ) アクリルアミド、ベンジル (メタ) アクリルアミド、 N - (3 - ジメチルアミノプロピル) (メタ) アクリルアミド、ヘキシル (メタ) アクリルアミドおよびジヘキシル (メタ) アクリルアミドである。

20

【 0 0 3 1 】

イソプロピル (メタ) アクリルアミドは、本発明の範囲内で特に有利に使用される。

【 0 0 3 2 】

本発明による共重合体中のモノマー単位の相対的割合は、比較的には重要ではない。しかし、この相対的割合は、共重合体の特性プロフィールに意図的に影響を及ぼすために利用されてよい。これに関連して、

A) 式 (I) の 1 つ以上のエチレン系不飽和エステル化合物 4 0 . 0 質量 % ~ 9 2 . 0 質量 %、

30

B) 式 (I I) の 1 つ以上のエチレン系不飽和エステル化合物 4 . 0 質量 % ~ 3 0 . 0 質量 % および

C) 式 (I I I) の 1 つ以上のエチレン系不飽和アミド化合物 4 . 0 質量 % ~ 3 0 . 0 質量 % を共重合させることによって得られる共重合体は、特に有効であることが証明され、この場合成分 A)、B) および C) の割合は、単量体組成物の質量に関連し、特に 1 0 0 . 0 質量 % の全体量を生じる。

【 0 0 3 3 】

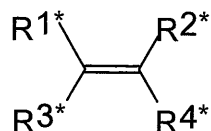
本発明の共重合体は、場合によっては他の繰返し単位を有することができ、この繰返し単位は、特に式 (I) および / または (I I) および / または (I I I) の化合物と共重合させることができる、エチレン系不飽和単量体に由来する。モノマーの割合は、本発明による共重合体を製造するための単量体組成物の質量に対して、有利に 0 ~ 4 0 質量 %、殊に 1 ~ 3 5 質量 %、特に有利に 5 ~ 3 0 質量 % の範囲内にある。

40

【 0 0 3 4 】

この場合には、本発明による重合のために、次の式 (I V) に相当するモノマーが特に好適である：

【化 4】



(IV)

【0035】

上記式中、 R^{1*} および R^{2*} は、水素、ハロゲン、 CN 、 $1 \sim (2n+1)$ 個のハロゲン原子で置換されていてよい、但し、この場合 n は、アルキル基の炭素原子の数であるもの（例えば、 CF_3 ）とし、 $1 \sim 20$ 個、特に $1 \sim 6$ 個、特に有利に $1 \sim 4$ 個の炭素原子を有する直鎖状または分鎖状のアルキル基、 $1 \sim (2n-1)$ 個のハロゲン原子、特に塩素で置換されていてよい、但し、この場合 n は、アルキル基の炭素原子の数であるもの、例えば、 $CH_2=CCl-$ とし、 $2 \sim 10$ 個、特に $2 \sim 6$ 個、特に有利に $2 \sim 4$ 個の炭素原子を有する α 、 β -不飽和の直鎖状または分鎖状のアルケニル基またはアルキニル基、 $1 \sim (2n-1)$ 個のハロゲン原子、特に塩素、および/または $1 \sim 6$ 個の炭素原子を有するアルキル基で置換されていてよい、但し、この場合 n は、アリール基の炭素原子の数であるものとし、 $6 \sim 24$ 個の炭素原子を有するアリール基；さらに R^{8*} 基、アリール基もしくはヘテロ環式基で四級化されていてよい、 $C(=Y^*)R^{5*}$ 、 $C(=Y^*)NR^{6*}R^{7*}$ 、 $Y^*C(=Y^*)R^{5*}$ 、 SOR^{5*} 、 SO_2R^{5*} 、 OSO_2R^{5*} 、 $NR^{8*}SO_2R^{5*}$ 、 PR^{5*}_2 、 $P(=Y^*)R^{5*}_2$ 、 $Y^*PR^{5*}_2$ 、 $Y^*P(=Y^*)R^{5*}_2$ 、 NR^{8*}_2 からなる群から互いに独立して選択され、この場合 Y^*NR^{8*} は、 S または O 、特に O であってよく； R^{5*} は、 $1 \sim 20$ 個の炭素原子を有するアルキル基、 $1 \sim 20$ 個の炭素原子を有するアルキルチオ、 OR^{15} （ R^{15} は、水素またはアルカリ金属である）、 $1 \sim 20$ 個の炭素原子のアルコキシ、アリールオキシまたはヘテロシクリルオキシであり； R^{6*} および R^{7*} は、独立して水素または $1 \sim 20$ 個の炭素原子を有するアルキル基であるか、または R^{6*} および R^{7*} は、一緒になって $2 \sim 7$ 個、特に $2 \sim 5$ 個の炭素原子を有するアルキレン基を形成し、この場合これら R^{6*} および R^{7*} は、 $3 \sim 8$ 員、特に $3 \sim 6$ 員の環を形成し、および R^{8*} は、水素、 $1 \sim 20$ 個の炭素原子を有する直鎖状または分枝鎖状のアルキル基またはアリール基であり；

10

20

30

R^{3*} および R^{4*} は、水素、ハロゲン（特に、弗素または塩素）、 $1 \sim 6$ 個の炭素原子を有するアルキル基および $COOR^{9*}$ からなる群から互いに独立して選択され、但し、この場合 R^{9*} は、水素、アルカリ金属または $1 \sim 40$ 個の炭素原子を有するアルキル基であるものとし、または R^{3*} および R^{4*} は一緒になって、 $1 \sim 2n'$ 個のハロゲン原子または $C_1 \sim C_4$ アルキル基で置換されていてよい式 $(CH_2)_n$ 、または n' が $2 \sim 6$ 、特に 3 または 4 であり、かつ Y^* が先に定義されたものと同様である式 $C(=O)-Y^*-C(=O)$ の基を形成し；およびこの場合、基 R^{1*} 、 R^{2*} 、 R^{3*} および R^{4*} の少なくとも 2 個は、水素またはハロゲンである。

40

【0036】

好ましいモノマーには、特にビニルハロゲン化物、例えば塩化ビニル、弗化ビニル、塩化ビニリデンおよび弗化ビニリデン；ビニルエステル、例えばビニルアセテート；

スチレン、側鎖中にアルキル置換基を有する置換スチレン、例えば α -メチルスチレンおよび α -エチルスチレン、環上にアルキル置換基を有する置換スチレン、例えばビニルトルエンおよび p -メチルスチレン、ハロゲン化スチレン、例えばモノクロロスチレン、ジクロロスチレン、トリブロモスチレンおよびテトラブロモスチレン；

ヘテロ環式ビニル化合物、例えば2-ビニルピリジン、3-ビニルピリジン、2-メチル-5-ビニルピリジン、3-エチル-4-ビニルピリジン、2,3-ジメチル-5-ビニルピリジン、ビニルピリミジン、ビニルペリジン、9-ビニルカルバゾール、3-ビニルカルバゾール、4-ビニルカルバゾール、1-ビニルイミダゾール、2-メチル-1

50

- ビニルイミダゾール、N - ビニルピロリドン、2 - ビニルピロリドン、N - ビニルピロリジン、3 - ビニルピロリジン、N - ビニルカプロラクタム、N - ブチルカプロラクタム、ビニルオキサラン、ビニルフラン、ビニルオキサゾールおよび水素化ビニルオキサゾール；

ビニルエーテルおよびイソプレニルエーテル；

マレイン酸およびマレイン酸誘導体、例えば無水マレイン酸、メチル無水マレイン酸、マレインイミド、メチルマレインイミド；

フマル酸およびフマル酸誘導体；アクリル酸およびメタクリル酸；ジエン、例えばジビニルベンゼン；

アリール（メタ）アクリレート、例えばベンジルメタクリレートまたはフェニルメタクリレート、この場合前記アリール基は、それぞれ置換されていないかまたは一置換ないし四置換されていてよく；

ハロゲン化アルコールのメタクリレート、例えば2, 3 - ジブロモプロピルメタクリレート、4 - ブロモフェニルメタクリレート、1, 3 - ジクロロ - 2 - プロピルメタクリレート、2 - ブロモエチルメタクリレート、2 - ヨードエチルメタクリレート、クロロメチルメタクリレート；

ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート、例えば3 - ヒドロキシプロピルメタクリレート、3, 4 - ジヒドロキシブチルメタクリレート、2 - ヒドロキシエチルメタクリレート、2 - ヒドロキシプロピルメタクリレート、2, 5 - ジメチル - 1, 6 - ヘキサジオール（メタ）アクリレート、1, 10 - デカンジオール（メタ）アクリレート、カルボニル含有メタクリレート、例えば2 - カルボキシエチルメタクリレート、カルボキシメチルメタクリレート、オキサゾリジニルエチルメタクリレート、N - （メタクリロイルオキシ）ホルムアミド、アセチルメタクリレート、N - メタクリロイルモルホリン、N - メタクリロイル - 2 - ピロリジノン、N - （2 - メタクリロイルオキシエチル） - 2 - ピロリジノン、N - （3 - メタクリロイルオキシプロピル） - 2 - ピロリジノン、N - （2 - メタクリロイルオキシペンタデシル） - 2 - ピロリジノン、N - （3 - メタクリロイルオキシヘプタデシル） - 2 - ピロリジノン；

グリコールジメタクリレート、例えば1, 4 - ブタンジオールメタクリレート、2 - ブトキシエチルメタクリレート、2 - エトキシエトキシメチルメタクリレート、2 - エトキシエチルメタクリレート；

エーテルアルコールのメタクリレート、例えばテトラヒドロフルフリルメタクリレート、ビニルオキシエトキシエチルメタクリレート、メトキシエトキシエチルメタクリレート、1 - ブトキシプロピルメタクリレート、1 - メチル - （2 - ビニルオキシ）エチルメタクリレート、シクロヘキシルオキシメチルメタクリレート、メトキシメトキシエチルメタクリレート、ベンジルオキシメチルメタクリレート、フルフリルメタクリレート、2 - ブトキシエチルメタクリレート、2 - エトキシエトキシメチルメタクリレート、2 - エトキシエチルメタクリレート、アリルオキシメチルメタクリレート、1 - エトキシブチルメタクリレート、メトキシメチルメタクリレート、1 - エトキシエチルメタクリレート、エトキシメチルメタクリレートおよび有利に1 ~ 20個、殊に2 ~ 8個のエトキシ基を有するエトキシ化（メタ）アクリレート；

アミノアルキル（メタ）アクリレート、例えばジメチルアミノプロピルメタクリレート、3 - ジエチルアミノペンチルメタクリレート、3 - ジブチルアミノヘキサデシル（メタ）アクリレート；

（メタ）アクリル酸のニトリルおよび別の窒素含有メタクリレート、例えばN - （メタクリロイルオキシエチル）ジイソブチルケチミン、N - （メタクリロイルオキシエチル）ジヘキサデシルケチミン、メタクリロイルアミドアセチルニトリル、2 - メタクリロイルオキシエチルメチルシアナミド、シアノメチルメタクリレート；ヘテロ環式（メタ）アクリレート、例えば2 - （1 - イミダゾリル）エチル（メタ）アクリレート、2 - （4 - モルホリニル）エチル（メタ）アクリレートおよび1 - （2 - メタクリロイルオキシエチル） - 2 - ピロリドン；

10

20

30

40

50

オキシラニルメタクリレート、例えば 2, 3 - エポキシブチルメタクリレート、3, 4 - エポキシブチルメタクリレート、10, 11 - エポキシウンデシルメタクリレート、2, 3 - エポキシシクロヘキシルメタクリレート、10, 11 - エポキシヘキサデシルメタクリレート；グリシジルメタクリレートが属する。

【0037】

前記単量体は、個別的にかまたは混合物として使用されてよい。

【0038】

共重合体を得るための重合は、自体公知の方法で行なうことができる。ラジカル重合の方法、殊に塊状重合、溶液重合、懸濁重合および乳化重合は、特に有効であることが証明された。このために、一般に重合開始剤ならびに連鎖移動剤が使用される。

10

【0039】

使用可能な開始剤には、とりわけ、当工業界において広く知られたアゾ開始剤、例えば AIBN および 1, 1 - アゾビスシクロヘキサノカルボニトリル、ならびにペルオキシ化合物、例えばメチルエチルケトンペルオキシド、アセチルアセトンペルオキシド、ジラウリルペルオキシド、t - ブチルペル - 2 - エチルヘキサノエート、ケトンペルオキシド、t - ブチルペルオクトエート、メチルイソブチルケトンペルオキシド、シクロヘキサノペルオキシド、過酸化ジベンゾイル、t - ブチルペルオキシベンゾエート、t - ブチルペルオキシイソプロピルカーボネート、2, 5 - ビス(2 - エチルヘキサノイル - ペルオキシ) - 2, 5 - ジメチルヘキサノ、t - ブチルペルオキシ - 2 - エチルヘキサノエート、t - ブチルペルオキシ - 3, 5, 5 - トリメチルヘキサノエート、ジクミルペルオキシド、1, 1 - ビス(t - ブチルペルオキシ)シクロヘキサノ、1, 1 - ビス(t - ブチルペルオキシ)3, 3, 5 - トリメチルシクロヘキサノ、クミルヒドロペルオキシド、t - ブチルヒドロペルオキシド、ビス(4 - t - ブチルシクロヘキシル)ペルオキシジカーボネート、2つまたはそれ以上の前記化合物相互の混合物ならびに前記化合物と、同様にラジカルを形成することができる挙げられていない化合物との混合物が属する。

20

【0040】

連鎖移動剤としては、自体公知である、硫黄不含化合物および硫黄含有化合物が適している。硫黄不含の化合物には、例えばそれによって制限が行なわれることなしに、二量体の α - メチルスチレン(2, 4 - ジフェニル - 4 - メチル - 1 - ペンテン)、脂肪族および/または脂環式アルデヒドのエノールエーテル、テルペン、 α - テルピン、テルピノール、1, 4 - シクロヘキサジエン、1, 4 - ジヒドロナフタリン、1, 4, 5, 8 - テトラヒドロナフタリン、2, 5 - ジヒドロフラン、2, 5 - ジメチルフランおよび/または3, 6 - ジヒドロ - 2H - ピランが属し、好ましいのは、二量体の α - メチルスチレンである。

30

【0041】

硫黄含有化合物には、例えばそれによって制限が行なわれることなしに、チオグリコール酸、2 - メルカプトエタノール、2 - エチルヘキシルチオグリコラート、n - ブチルメルカプタン、オクチルメルカプタン、n - ドデシルメルカプタン、t - ドデシルメルカプタン、メチル - 3 - メルカプトプロピオネートが属する。

【0042】

40

この連鎖移動剤は、市販されている。しかし、この連鎖移動剤は、当業者に公知の方法で製造されてもよい。即ち、二量体の α - メチルスチレンの製造は、ドイツ連邦共和国特許第 9 6 6 3 7 5 号明細書中に記載されている。脂肪族および/または脂環式アルデヒドのエノールエーテルは、ドイツ連邦共和国特許第 3 0 3 0 3 7 3 号明細書中に開示されている。テルペンの開示は、欧州特許第 8 0 4 0 5 号明細書中に説明されている。特開昭 5 3 - 1 2 1 8 9 1 号公報および特開昭 5 3 - 1 2 1 8 9 0 号公報には、 α - テルピン、テルピノール、1, 4 - シクロヘキサジエン、1, 4 - ジヒドロナフタリン、1, 4, 5, 8 - テトラヒドロナフタリンの製出が説明されている。2, 5 - ジヒドロフラン、2, 5 - ジメチルフランおよび 3, 6 - ジヒドロ - 2H - ピランの製造は、ドイツ連邦共和国特許出願公開第 2 5 0 2 2 8 3 号明細書中に開示されている。

50

【0043】

単量体の重合は、常圧、減圧または超過圧で実施されてよい。また、重合温度は、重要ではない。しかし、一般に、重合温度は、 $-20 \sim 200$ 、特に $0 \sim 160$ 、特に有利に $70 \sim 130$ の範囲内にある。

【0044】

重合は、溶剤中で実施されてもよいし、溶剤なしで実施されてもよい。本明細書中で、溶剤の概念は、幅広く解釈されてよい。

【0045】

更に、ラジカル重合についての情報は、技術文献、例えばUllmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 第6版の記載から確認することができる。塊状重合についての有用な情報は、例えばHouben-Weyl第E20巻, 第2部(1987), 第1145頁以降に見出すことができる。また、懸濁重合についての有用な情報は、刊行物Houben-Weyl第E20巻, 第2部(1987), 第1149頁以降に記載されている。

10

【0046】

共重合体の組成と共に、共重合体の分子量は、熱変形安定性の成形体を製造するための共重合体の後加工のために或る程度の役を演じる。即ち、可能な後の加工法は、分子量を意図的に調節することによって支持されうる。

【0047】

この場合には、一面で本発明の範囲内で、実際の共重合プロセスにおいて、引続く熱変形が不可能であるような高さに分子量を調節することが可能である。他面、さらに熱的プロセスにおいて引続き変形可能である共重合体が得られるように比較的低い分子量を選択することが可能である。

20

【0048】

即ち、本発明によるモノマーを押出法または射出成形法で加工することが望ましい場合には、本発明による共重合体にとって $30000 \text{ g/mol} \sim 250000 \text{ g/mol}$ 、有利に $60000 \text{ g/mol} \sim 200000 \text{ g/mol}$ の比較的低い分子量 M_w が好ましい。この種の共重合体は、原理的に熱可塑的に加工可能な熔融液中に加熱することによって変換可能である。

【0049】

30

分子量は、公知方法により測定することができる。例えば、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)が使用されてよい。同様に、浸透圧測定法、例えば分子量を測定するための「蒸気相浸透圧測定法」が使用可能である。挙げられた方法は、例えば次のものに記載されている: P. J. Flory, "Principles of Polymer Chemistry" Cornell University Press (1953), 第VII章, 266-316ならびに"Macromolecules, an Introduction to Polymer Science", F. A. Bovey and F. H. Winslow 編, Academic Press (1979), 296-312ならびにW. W. Yau, J. J. Kirkland and D. D. Bly, "Modern Size Exclusion Liquid Chromatography", John Wiley and Sons, New York, 1979。ここで提示された重合体の分子量を測定するために、ゲル浸透クロマトグラフィーを使用することは、好ましい。使用される標準は、有利にポリメチルアクリレート標準またはポリアクリレート標準であるべきである。

40

【0050】

原則的に、本発明の共重合体は、改善された熱変形安定性を有する成形体を製造するための当業者に公知の全ての成形法に適合させることができる。

【0051】

本発明による共重合体は、有利に加工され、プラスチック成形材料をペレットの形で生じる。更に、この成形材料のペレットは、押出または射出成形による後加工に特に好適で

50

ある。成形材料のペレットは、例えば重合体シロップまたはビーズ形として生じたプラスチックを押出または造粒によって製造し、この場合重合体の低分子量の随伴物質は、押出機中での脱ガスによって分離される。この種の方法は、例えば *Handbuch der Kunststoff-Extrusionstechnik*, 第 I 巻および第 II 巻 (編者: F. Heusen, W. Kappe, H. Potente; Hauser Verlag 1986 および 1989) 中に記載されている。

【0052】

実際の重合プロセスにおいて引続く熱的後加工が困難であるような高い分子量が設定された場合には、本発明によれば、既に重合プロセス前に、有利に適当な金型内で重合が行なわれるように配慮すべきである。

10

【0053】

1つの好ましい本発明による実施態様において、本発明の共重合体は、例えば溶剤中または単量体それ自体中での溶液重合によって製造され、重合体シロップの使用目的に応じて脱ガスされる。また、懸濁重合は、共重合体を製造するための十分に普通の経路である。注型透明シートとしての重合体の使用も同様に可能である。注型透明シートの生産において、重合体シロップは、1つまたは2つの金属とそれぞれガラス板との間で重合される。

【0054】

従って、本発明の対象は、

A) 式 (I)

20

【化5】



〔式中、 R^1 は、水素またはメチルであり、 R^2 は、1～8個の炭素原子を有する直鎖状または分枝鎖状のアルキル基を表わす〕で示される1つ以上のエチレン系不飽和エステル化合物、

30

B) 式 (II)

【化6】



〔式中、 R^3 は、水素またはメチルであり、 R^4 は、8～30個の炭素原子を有する環式基を表わす〕で示される1つ以上のエチレン系不飽和エステル化合物、

40

C) 式 (III)

【化7】



〔式中、 R^5 は、水素またはメチルであり、 R^6 および R^7 は、それぞれ互いに独立に水素または1～40個の炭素原子を有する直鎖状または分鎖状基を表わす〕で示される1つ以

50

上のエチレン系不飽和アミド化合物を有する特に熱変形安定性の成形材料でもある。

【0055】

1つの好ましい実施態様において、成形材料は、特に500000g/mol～5000000g/molの平均分子量 M_w を有する注型透明シートとして存在する。

【0056】

こうして得られた成形体は、特に次の性質を示す：

この成形体は、特に30ml/g～90ml/gの範囲内の、ISO 1628-6により測定した粘度数を有する。

【0057】

この成形体は、特に112を上廻る、殊に115を上廻る、ISO 306により測定したビカー温度を有する。 10

【0058】

本発明による成形体は、殊に家庭用機器、通信装置、趣味用具または運動用具の部材として、自動車構造、船舶構造または航空機構造における車体製造部材または車体製造部材の一部として、照明具、標識板またはシンボル、小売りのアウトレットまたは化粧品カウンター、コンテナ、家庭用装飾アイテムまたはオフィス用装飾アイテム、家具調度品、シャワードアおよびオフィスドアのための部材として、または他に、部材として、殊に建設工業におけるシート、殊に消音壁としての壁として、または窓枠、ベンチシート、ランプカバー、ディフューザーシートとして、またはLEDレンズ、LED体、LED半導体カバーとして、またはソーラーモジュールにおいて、自動車ヘッドライトにおいて、レンズ、レフレクタ、ホルダまたはカバー、またはセンサーカバーとして、および/または自動車用グレーディングとして使用されてよい。典型的な自動車部材は、例えばスポイラー、パネル、ルーフモジュールまたは外部ミラーハウジングである。 20

【0059】

以下、本発明を実施例につきさらに詳説するが、それによって、本発明の概念は、制限されるものではない。

【0060】

実施例および比較例において使用された、物質のための略符号の一覧：

MMA：メチルメタクリレート、

MAA：メタクリルアミド、 30

IBOMA：イソボルニルメタクリレート、

NIPMA：N-イソプロピルメタクリルアミド、

TBPND：第三ブチルペルオキシネオデカノエート、

TBPEH：第三ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート、

DDM：n-ドデシルメルカプタン、

MMP：メチル-3-メルカプトプロピオネート。

【0061】

別記しない限り、「百分率」および「部」は、常に質量%および質量部に関連する。

【0062】

共重合のための条件を総括的に示す、以下の明細書中の例および表中で重合体の特性決定に使用される性質の決定には、次の分析方法が使用された： 40

ISO 306によるミニビカー (Mini Vicat)

ISO 1628-6による粘度数

熱重量分析法による熱安定性 (質量損失2%、加熱速度5K/分；窒素雰囲気)。

【実施例】

【0063】

1) MMA / IBOMA 共重合体の製造

攪拌型反応器中に単量体80%およびn-ドデシルメルカプタンを装入した。溶剤の存在下で80で300分間重合し、この場合この時間に亘って残りの単量体含分、第三ブチルペルオキシネオデカノエートおよび他の溶剤を第1表および第2表の記載と同様に供 50

給した。この供給に引き続いて、95 でなお120分間、第三ブチルペルオキシ - 2 - エチルヘキサノエートの添加後に後反応させた。最終変換率は、93%であった。引続き、重合体を溶剤の抽出によって250 および20ミリバールで脱ガス押出機中で単離した。得られた重合体について、粘度数、熱安定性およびミニビカーを測定した。生成物の性質は、第3表中に記載されている。

【0064】

2) MMA / MAA 共重合体の製造

攪拌型反応器中に全ての単量体およびn - ドデシルメルカプタンを装入した。溶剤の存在下で80 で360分間重合し、この場合この時間に亘って第三ブチルペルオキシネオデカノエートおよび他の溶剤を第1表および第2表の記載と同様に供給した。この供給に引き続いて、87 でなお120分間、第三ブチルペルオキシ - 2 - エチルヘキサノエートの添加後に後反応させた。最終変換率は、99%であった。引続き、重合体を溶剤の抽出によって270 および20ミリバールで脱ガス押出機中で単離した。得られた重合体について、粘度数、熱安定性およびミニビカーを測定した。生成物の性質は、第3表中に記載されている。

10

【0065】

3) MMA / MAA / IBOMA 共重合体の製造

攪拌型反応器中に単量体70%およびメチル - 3 - メルカプトプロピオネートを装入した。溶剤の存在下で80 で360分間重合し、この場合この時間に亘って残りの単量体含分、第三ブチルペルオキシネオデカノエートおよび他の溶剤を第1表および第2表の記載と同様に供給した。この供給に引き続いて、85 でなお120分間、第三ブチルペルオキシ - 2 - エチルヘキサノエートの添加後に後反応させた。最終変換率は、95%であった。引続き、重合体を溶剤の抽出によって260 および20ミリバールで脱ガス押出機中で単離した。得られた重合体について、粘度数、熱安定性およびミニビカーを測定した。生成物の性質は、第3表中に記載されている。

20

【0066】

4) MMA / NIPMA 共重合体の製造

攪拌型反応器中に単量体60%およびメチル - 3 - メルカプトプロピオネートを装入した。溶剤の存在下で80 で360分間重合し、この場合この時間に亘って残りの単量体含分、第三ブチルペルオキシネオデカノエートおよび他の溶剤を第1表および第2表の記載と同様に供給した。この供給に引き続いて、95 でなお120分間、第三ブチルペルオキシ - 2 - エチルヘキサノエートの添加後に後反応させた。最終変換率は、89%であった。引続き、重合体を溶剤の抽出によって270 および20ミリバールで脱ガス押出機中で単離した。得られた重合体について、粘度数、熱安定性およびミニビカーを測定した。生成物の性質は、第3表中に記載されている。

30

【0067】

5) MMA / NIPMA / IBOMA 共重合体の製造

攪拌型反応器中に単量体60%およびメチル - 3 - メルカプトプロピオネートを装入した。溶剤の存在下で80 で360分間重合し、この場合この時間に亘って残りの単量体含分、第三ブチルペルオキシネオデカノエートおよび他の溶剤を第1表および第2表の記載と同様に供給した。この供給に引き続いて、95 でなお120分間、第三ブチルペルオキシ - 2 - エチルヘキサノエートの添加後に後反応させた。最終変換率は、98%であった。引続き、重合体を溶剤の抽出によって250 および20ミリバールで脱ガス押出機中で単離した。得られた重合体について、粘度数、熱安定性およびミニビカーを測定した。生成物の性質は、第3表中に記載されている。

40

【0068】

【表 1】

第 1 表：単量体成分の概要

例 No.	1	2	3	4	5
MMA	85	90	80	85	76
MAA	---	10	10	---	---
IBOMA	15	---	10	---	12
NIPMA	---	---	---	15	12

10

【0069】

【表 2】

第 2 表：濃度および助剤

例 No.	1	2	3	4	5
TBPND	0.38	0.30	0.30	0.30	0.30
TBPEH	0.05	0.10	0.10	0.10	0.10
DDM	0.40	0.30	---	---	---
MMP	---	---	0.22	0.16	0.16
n-ブチルアセテート[%]	50	---	---	30	30
1-プロパノール / 水 4:1 [%]	---	20	20	---	---

20

【0070】

【表 3】

第 3 表：重合体の性質の概要

例 No.	1	2	3	4	5	PMMA
VSP [°C]	116	132	139	121	129	115
V.N. [ml/g]	53	55	53	63	45	52
T _d [°C]	286	287	286	276	データなし	データなし

30

【0071】

6) MMA / NIPMA / IBOMA 配合物の製造

共重合により製造された重合体 5) と比較して、同じ組成を有する配合物を試験した。これは、MMA および IBOMA (75 - 25) から構成された共重合体と MMA および NIPMA (75 - 25) から構成された共重合体とを同じ割合で混練機中で配合することによって得られた。

40

【0072】

得られた重合体は、三元重合体 5) と比較して 1 2 3 の V S T を有しているにすぎなかった。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2009/063443

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C08F220/10 C08F220/18 C08F220/56		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08F		
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 5 824 452 A (NOZAKI KOJI [JP] ET AL) 20 October 1998 (1998-10-20) the whole document	1-22
A	EP 0 431 903 A2 (DOW CHEMICAL CO [US]) 12 June 1991 (1991-06-12) the whole document	1-22
A	EP 1 806 614 A1 (SEED CO LTD [JP]) 11 July 2007 (2007-07-11) the whole document	1-22
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ 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. "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
21 December 2009		19/01/2010
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 Rouault, Yannick

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2009/063443

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
US 5824452	A	20-10-1998	JP	8262717 A	11-10-1996
EP 0431903	A2	12-06-1991	CA	2031783 A1	09-06-1991
			CN	1052312 A	19-06-1991
			JP	3195710 A	27-08-1991
EP 1806614	A1	11-07-2007	WO	2006035611 A1	06-04-2006
			JP	2006126797 A	18-05-2006
			US	2008094570 A1	24-04-2008

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/063443

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
INV. C08F220/10 C08F220/18 C08F220/56		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) 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 5 824 452 A (NOZAKI KOJI [JP] ET AL) 20. Oktober 1998 (1998-10-20) das ganze Dokument	1-22
A	EP 0 431 903 A2 (DOW CHEMICAL CO [US]) 12. Juni 1991 (1991-06-12) das ganze Dokument	1-22
A	EP 1 806 614 A1 (SEED CO LTD [JP]) 11. Juli 2007 (2007-07-11) das ganze Dokument	1-22
☐ 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 "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 21. Dezember 2009		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 19/01/2010
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 Rouault, Yannick

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/063443

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 5824452	A	20-10-1998	JP	8262717 A	11-10-1996
EP 0431903	A2	12-06-1991	CA	2031783 A1	09-06-1991
			CN	1052312 A	19-06-1991
			JP	3195710 A	27-08-1991
EP 1806614	A1	11-07-2007	WO	2006035611 A1	06-04-2006
			JP	2006126797 A	18-05-2006
			US	2008094570 A1	24-04-2008

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LS,MW,MZ,NA,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,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,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,ZA,ZM,ZW

(74)代理人 100114292

弁理士 来間 清志

(74)代理人 100128679

弁理士 星 公弘

(74)代理人 100135633

弁理士 二宮 浩康

(74)代理人 100156812

弁理士 篠 良一

(74)代理人 100114890

弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト

(72)発明者 ゲラルト ディートリヒ

ドイツ連邦共和国 アルスバッハ - ヘーンライン イム シェーフアースガーテン 3 6

(72)発明者 リューディガー カルロフ

ドイツ連邦共和国 ダルムシュタット マルフエンヴェーク 2 9

(72)発明者 ヴィルヘルム カーンブロック

ドイツ連邦共和国 ベンスハイム ブライヒシュトラッセ 3

(72)発明者 ヨアヒム クネーベル

ドイツ連邦共和国 アルスバッハ - ヘーンライン アルスバッハー シュトラッセ 1 1

(72)発明者 ジョン シェン

中華人民共和国 上海 ジュウチェン ロード 9 9 ナンバー 1 3 - 6 0 2

(72)発明者 チュウ - チャン ハウ

台湾 台北市 ネイファー タ フ シャン チュアン ストリート ナンバー 2 レーン 1 6
8 3 エフ

F ターム(参考) 4J100 AL03P AL04P AL08Q AM15R BC08Q CA05 DA01 DA09 DA22 DA23

DA62 JA32 JA33 JA43 JA57