

(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2008-539293

(P2008-539293A)

(43) 公表日 平成20年11月13日(2008.11.13)

| (51) Int.Cl. | F I | テーマコード (参考) |
|------------------------------|---------------|-------------|
| CO8J 5/18 (2006.01) | CO8J 5/18 CER | 4FO71 |
| CO8L 101/00 (2006.01) | CO8J 5/18 CEZ | 4F100 |
| CO8K 3/08 (2006.01) | CO8L 101/00 | 4J002 |
| B32B 27/18 (2006.01) | CO8K 3/08 | |
| B32B 9/00 (2006.01) | B32B 27/18 Z | |

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 38 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2008-508221 (P2008-508221)
 (86) (22) 出願日 平成18年4月26日 (2006.4.26)
 (85) 翻訳文提出日 平成19年12月26日 (2007.12.26)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2006/061844
 (87) 国際公開番号 W02006/114429
 (87) 国際公開日 平成18年11月2日 (2006.11.2)
 (31) 優先権主張番号 102005019923.2
 (32) 優先日 平成17年4月27日 (2005.4.27)
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)
 (31) 優先権主張番号 102005048178.7
 (32) 優先日 平成17年10月6日 (2005.10.6)
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)
 (31) 優先権主張番号 102005048122.1
 (32) 優先日 平成17年10月6日 (2005.10.6)
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(71) 出願人 508020155
 ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア
 BASF SE
 ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン (番地なし)
 D-67056 Ludwigshafen, Germany
 (74) 代理人 100100354
 弁理士 江藤 聡明
 (72) 発明者 シュナイダー, ノルベルト
 ドイツ, 67122, アルトリップ, マーデンブルクシュトラッセ, 5エフ

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 付形特性が改良された金属化用プラスチック製品

(57) 【要約】

本発明は、成分A、B、C及びDの合計に対して、
 a 成分Aとして、5～50質量%の熱可塑性ポリマーと、
 b 成分Bとして、0.01～100µmの平均粒径(明細書に規定される方法によって測定される。)を有する50～95質量%の金属粉末であって、前記金属の酸性溶液における標準電極電位が、銀の標準電極電位よりマイナスである金属粉末と、
 c 成分Cとして、0～10質量%の分散剤と、
 d 成分Dとして、0～40質量%の繊維質又は粒子状のフィラー又はその混合物と、
 を合計して100質量%となるように含む金属混合物から製造されるフォイル又はシートにおいて、

成分Aの破断点引張歪み(明細書に規定される方法によって測定される。)は、成分A、B及び適宜C及びDを含むプラスチック混合物の破断点引張歪み(明細書に規定される方法によって測定される。)より1.1～100倍大きく、そして

成分Aの引張強度(明細書に規定される方法によって測定される。)は、成分A、B及び適宜C及びDを含むプラスチック混合物の引張強度(明細書に規定される方法によって測定される。)より0.5～4倍大きいことを特徴とする金属化可能な(metalizable)フォイル又はシートに関する。

更に本発明は、かかる金属化可能なフォイル又はシートの製造に用いる熱可塑性成形用組成物、かかる熱可塑性成形用組成物を含むペレット化材料、層状化複合フォイル又は層状化複合シート、並びにかかる金属化可能なフォイル又はシートを含む成形品、かかるフ

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

成分 A、B、C 及び D の合計に対して、

a 成分 A として、5 ~ 50 質量%の熱可塑性ポリマーと、

b 成分 B として、0.01 ~ 100 μm の平均粒径（明細書に規定される方法によって測定される。）を有する 50 ~ 95 質量%の金属粉末であって、前記金属の酸性溶液における標準電極電位が、銀の標準電極電位よりマイナスである金属粉末と、

c 成分 C として、0 ~ 10 質量%の分散剤と、

d 成分 D として、0 ~ 40 質量%の繊維質又は粒子状のフィラー又はその混合物と、

を合計して 100 質量%となるように含むプラスチック混合物から製造されるフィルム又はシートにおいて、

成分 A の破断点引張歪み（明細書に規定される方法によって測定される。）は、成分 A、B 及び適宜 C 及び D を含むプラスチック混合物の破断点引張歪み（明細書に規定される方法によって測定される。）より 1.1 ~ 100 倍大きく、そして

成分 A の引張強度（明細書に規定される方法によって測定される。）は、成分 A、B 及び適宜 C 及び D を含むプラスチック混合物の引張強度（明細書に規定される方法によって測定される。）より 0.5 ~ 4 倍大きい、ことを特徴とするフィルム又はシート。

【請求項 2】

成分 A の破断点引張歪み（明細書に規定される方法によって測定される。）は、成分 A、B 及び適宜 C 及び D を含むプラスチック混合物の破断点引張歪み（明細書に規定される方法によって測定される。）より 1.2 ~ 50 倍大きく、そして成分 A の引張強度（明細書に規定される方法によって測定される。）は、成分 A、B 及び適宜 C 及び D を含むプラスチック混合物の引張強度（明細書に規定される方法によって測定される。）より 1 ~ 3 倍大きい請求項 1 に記載のフィルム又はシート。

【請求項 3】

成分 A として、耐衝撃性の芳香族ビニル共重合体、スチレンを基礎とする熱可塑性エラストマー、ポリオレフィン、ポリカーボネート、及び熱可塑性ポリウレタンからなる群から選択される 1 種以上のポリマーを使用する請求項 1 又は 2 に記載のフィルム又はシート。

【請求項 4】

成分 B として、カルボニル鉄粉末を使用する請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のフィルム又はシート。

【請求項 5】

プラスチック混合物は、

a 5 ~ 49.9 質量%の成分 A と、

b 50 ~ 94.9 質量%の成分 B と、

c 0.1 ~ 10 質量%の成分 C と、

d 0 ~ 40 質量%の成分 D と、

を含む請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のフィルム又はシート。

【請求項 6】

成分 A、B、C 及び D の合計に対して、

a 成分 A として、5 ~ 50 質量%の熱可塑性ポリマーと、

b 成分 B として、0.01 ~ 100 μm の平均粒径（明細書に規定される方法によって測定される。）を有する 50 ~ 95 質量%の金属粉末であって、前記金属の酸性溶液における標準電極電位が、銀の標準電極電位よりマイナスである金属粉末と、

c 成分 C として、0 ~ 10 質量%の分散剤と、

d 成分 D として、0 ~ 40 質量%の繊維質又は粒子状のフィラー又はその混合物と、

を合計して 100 質量%となるように含み、且つ

成分 A の破断点引張歪み（明細書に規定される方法によって測定される。）は、成分 A、B 及び適宜 C 及び D を含む当該熱可塑性成形用組成物の破断点引張歪み（明細書に規定

10

20

30

40

50

される方法によって測定される。)より1.1~100倍大きく、そして

成分Aの引張強度(明細書に規定される方法によって測定される。)は、成分A、B及び適宜C及びDを含む当該熱可塑性成形用組成物の引張強度(明細書に規定される方法によって測定される。)より0.5~4倍大きい、請求項1~5のいずれか1項に記載のフィルム又はシートの製造に用いる熱可塑性成形用組成物。

【請求項7】

請求項6に記載され、フィルム又はシートの製造に用いる熱可塑性成形用組成物を含むペレット化材料。

【請求項8】

外層として請求項1~5のいずれか1項に記載のフィルム又はシートと、1種以上の熱可塑性ポリマーから製造される少なくとも1層の支持体層と、を含む層状化複合フィルム又は層状化複合シート。

10

【請求項9】

請求項1~5のいずれか1項に記載のフィルム若しくはシート又は請求項8に記載の層状化複合フィルム若しくは層状化複合シートと、プラスチックからなり、射出成形、発泡、注型又は圧縮成形法によって材料が裏側に施される裏打ち層と、を含む成形品。

【請求項10】

請求項1~5のいずれか1項に記載のフィルム若しくはシート又は請求項8に記載の層状化複合フィルム若しくは層状化複合シート、又は請求項9に記載の成形品と、成分Bを含む層に対して無電流法によって蒸着することが可能であり、金属からなる少なくとも1層の層 M_9 と、を含み、且つ前記金属の酸性溶液における標準電極電位が、成分Bの標準電極電位よりプラスであり、そして M_9 が無電流法又は電気メッキ法によって蒸着される金属化ポリマー生成物。

20

【請求項11】

層 M_9 は銀及び/又は銅及び/又はニッケルからなり、そして成分Bは鉄である請求項10に記載の金属化ポリマー生成物。

【請求項12】

無電流法によって蒸着することが可能である金属層 M_9 に蒸着される1層以上の金属層 M_9 を含み、且つ M_9 が無電流法又は電気メッキ法によって蒸着される請求項10又は11に記載の金属化ポリマー生成物。

30

【請求項13】

1層以上の金属層 M_9 は、銅及び/又はクロム及び/又はニッケル及び/又は銀及び/又は金からなり、電気メッキ法によって蒸着される請求項12に記載の金属化ポリマー生成物。

【請求項14】

成分A、B及び適宜C及びDの溶融物又は押出物における混合によって請求項1~5のいずれか1項に記載のフィルム又はシートを製造する方法。

【請求項15】

層状化複合シート又は層状化複合フィルムにおける全ての層を相互に溶融状態にて共押出法で結合させる工程を含む請求項8に記載の層状化複合フィルム又は層状化複合シートの製造方法。

40

【請求項16】

層状化複合フィルム又は層状化複合シートにおける1層以上の層を相互に、加熱されたロールニップにおいて、積層法又はラミネーション法で結合させる工程を含む請求項8に記載の層状化複合フィルム又は層状化複合シートの製造方法。

【請求項17】

適宜、熱硬化法の後に、フィルム若しくはシート又は層状化複合フィルム若しくは層状化複合シートを、裏打ち成形用の金型に載置する工程と、熱可塑性成形用組成物を、射出成形、注型、又は圧縮成形法によって材料の裏側に施すか、又は熱硬化性成形用組成物を、発泡又は圧縮成形法によって材料の裏側に施す工程と、を含む請求項9に記載の成形品

50

の製造方法。

【請求項 18】

各々の最終付形処理の後、請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載のフォイル若しくはシート又は請求項 8 に記載の層状化複合フォイル若しくは層状化複合シート又は請求項 9 に記載の成形品を、酸性、中性又は塩基性の金属塩溶液と接触させる工程を含み、且つ前記金属の、対応の酸性、中性又は塩基性の溶液における標準電極電位は、成分 B の標準電極電位よりプラスである請求項 10 又は 11 に記載の金属化ポリマー生成物の製造方法。

【請求項 19】

各々の最終付形処理の後、請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載のフォイル若しくはシート又は請求項 8 に記載の層状化複合フォイル若しくは層状化複合シート又は請求項 9 に記載の成形品を、酸性、中性又は塩基性の金属塩溶液（但し、前記金属の、対応の酸性、中性又は塩基性の溶液における標準電極電位は、成分 B の標準電極電位よりプラスである。）と接触させる工程と、これを、次に、卑金属性が銀よりも低い金属の電気メッキ法による蒸着か、又は真空蒸着、ボンバードメント/噴霧、又はスパッタリングによる直接金属化によって起こる金属化処理に付する工程と、を含む請求項 12 又は 13 に記載の金属化ポリマー生成物の製造方法。

10

【請求項 20】

請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載のフォイル若しくはシート又は請求項 8 に記載の層状化複合フォイル若しくは層状化複合シート又は請求項 9 に記載の成形品を、EMI シールドシステム、例えば電磁放射線用の吸収材、アテニュエータ、又は反射材として、又は酸素スカベンジャーとして使用する方法。

20

【請求項 21】

請求項 10 又は 11 に記載の金属化ポリマー生成物を、導電性の構成部品、又は EMI シールドシステム、例えば電磁放射線用の吸収材、アテニュエータ、又は反射材として、又はガス障壁として使用する方法。

【請求項 22】

請求項 12 又は 13 に記載の金属化ポリマー生成物を、導電性の構成部品、又は EMI シールドシステム、例えば電磁放射線用の吸収材、アテニュエータ、又は反射材として、又はガス障壁又は装飾部品、特に、自動車分野、公衆衛生分野、玩具分野、家庭分野及びオフィス分野での装飾部品として使用する方法。

30

【請求項 23】

請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の押出フォイル若しくはシート又は請求項 8 に記載の層状化複合フォイル若しくは層状化複合シート又は請求項 9 に記載の成形品を含む、電磁放射線用の吸収材、アテニュエータ、又は反射材等の EMI シールドシステム、又は酸素スカベンジャー。

【請求項 24】

請求項 10～13 のいずれか 1 項に記載に記載の金属化ポリマー生成物を含む、導電性の構成部品、又は電磁放射線用の吸収材、アテニュエータ、又は反射材等の EMI シールドシステム、又はガス障壁。

【請求項 25】

請求項 12 又は 13 に記載の金属化ポリマー生成物を含む、電磁放射線用の吸収材、アテニュエータ、又は反射材等の EMI シールドシステム、ガス障壁、又は装飾部品、特に、自動車分野、公衆衛生分野、玩具分野、家庭分野及びオフィス分野での装飾部品。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、成分 A、B、C 及び D の合計に対して、

a 成分 A として、5～50 質量%の熱可塑性ポリマーと、

b 成分 B として、0.01～100 μm の平均粒径（明細書に規定される方法によって

50

測定される。)を有する50~95質量%の金属粉末であって、前記金属の酸性溶液における標準電極電位が、銀の標準電極電位よりマイナスである金属粉末と、

c成分Cとして、0~10質量%の分散剤と、

d成分Dとして、0~40質量%の繊維質又は粒子状のフィラー又はその混合物と、

を合計して100質量%となるように含む金属混合物から製造されるフォイル又はシートにおいて、

成分Aの破断点引張歪み(明細書に規定される方法によって測定される。)は、成分A、B及び適宜C及びDを含むプラスチック混合物の破断点引張歪み(明細書に規定される方法によって測定される。)より1.1~100倍大きく(1.1~100倍分大きく; 或いはファクター1.1~100分大きく)、そして

成分Aの引張強度(明細書に規定される方法によって測定される。)は、成分A、B及び適宜C及びDを含むプラスチック混合物の引張強度(明細書に規定される方法によって測定される。)より0.5~4倍大きいことを特徴とする金属化可能な(metalizable)フォイル又はシートに関する。

【0002】

更に本発明は、かかる金属化可能なフォイル又はシートの製造に用いる熱可塑性成形用組成物、かかる熱可塑性成形用組成物を含むペレット化材料、層状化複合フォイル又は層状化複合シート、並びにかかる金属化可能なフォイル又はシートを含む成形品、かかるフォイル若しくはシート、又は層状化複合フォイル若しくは層状化複合シート、及び成形品を含む金属化ポリマー生成物、かかる製品の製造方法、かかる製品の使用方法、そして更に、かかる製品を含むEMIシールドシステム、例えば電磁放射線用の吸収材、アテニュエータ、又は反射材、酸素スカベンジャー、導電性の構成部品、ガス障壁、及び装飾部品に関する。

【背景技術】

【0003】

金属粉末を含むプラスチック組成物は、知られており、広範な利用分野にて使用され、そしてかかる組成物は、金属化プラスチックフォイル又は金属化プラスチック成形品に利用する。

【0004】

例えば、特許文献1では、電磁放射線用の吸収材として、金属粉末が充填されるポリマーフォイルを記載している。特許文献2では、単層及び多層の、金属充填ポリマーフォイルを酸素スカベンジャーとして開示している。特許文献3では、好適なレーダー吸収材として、金属粉末が充填される多層プラスチックフォイルを記載している。

【0005】

更に、金属粉末を含むプラスチック製品を、無電流及び/又は電気メッキ法によって金属化することが可能である。この種の金属化プラスチック製品は、導電性であるので、例えば電機部品として使用され得る。金属化プラスチック製品は、特に、装飾分野において更に広く用いられる。なぜなら、かかる製品は、金属から全体として製造される製品と比較して、低い質量及び低い製造コストを有すると共に、その外観が同一だからである。

【0006】

特許文献4、特許文献5及び特許文献6では、鉄含有バインダー組成物及び鉄含有ラッカー組成物をプラスチック生成物に施すことについて開示し、次に、銅が無電流法によって蒸着され、その後、電気メッキ法によって金属化される。特許文献7では、銅の層又はニッケルの層を金属充填の、射出成形ポリマー成形品に対して無電流法によって蒸着する方法について教示する。

【0007】

上記の利用分野、そして緊密で且つ強固に接着する金属層の形成に関して、プラスチックにおける金属粉末の含有量を最大にするのが一般的に望ましい。しかしながら、フィラーの水準が上昇すると、プラスチック混合物の機械特性を関連して損なうのが一般的であるので、高いフィラー水準条件下では、例えば不十分な韌性、曲げ強度、及び成形性が得

10

20

30

40

50

られる。従って、フォイル等の高充填半仕上げプラスチック生成物からの構成部品の複雑な成形に關与する製造に用いる付形法を使用するのは、屢々、制限されるか、又は全く不可能である。

【0008】

また、金属粉末がプラスチック中に必ずしも含まれないプラスチックを金属化する公知の方法が存在する。かかる方法では、高いフィラー水準によって、プラスチックの機械特性に対する不利な損傷を実質的に回避するものの、金属化製品の製造は、粗化又はエッチング加工における化学又は物理処理、及び/又はプライマー又は接着促進剤として作用し、貴金属を含む層(かかる層は、本質的に、緊密で且つ強固の結合する金属層の蒸着に用いられる。)の塗布によってプラスチックの表面に対して必要とされる複雑な予備処理の点において不都合である。

10

【0009】

バイエル社からの出版物"Raemliche spritzgegossene Schaltungstraeger" [Three-dimensionally injection-molded circuit mounts] (2000年7月31日付、KU21131-0007d,e/5672445として記載される)(非特許文献1)では、例えば、触媒として有機金属化合物を含むプライマーが印刷によって所定のポリマー支持体に施される方法を開示している。その後、無電流法及び適宜、電気メッキ法による金属化が行われる。その後、金属化支持体を成形過程に付することが可能であり、そして最終的に、プラスチックを、射出成形法によって材料の裏側に施すことが可能である。

20

【0010】

【特許文献1】JP - A 2003 - 193103

【特許文献2】WO 03 / 10226

【特許文献3】US 5 147718

【特許文献4】WO 86 / 02882

【特許文献5】DE - A 1521152

【特許文献6】DE - A 1615786

【特許文献7】US 6410847

【非特許文献1】"Raemliche spritzgegossene Schaltungstraeger"

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

30

【0011】

本発明の目的は、公知の金属化可能なプラスチック部品と比較して、機械特性、特に靱性、曲げ強度、及び成形性が改良され、更に、例えば構成部品の複雑な成形に關与する製造の形成方法における加工特性が改良され、プラスチック表面を特に予備処理することなく金属化可能であると共に、例えば、無電流又は電気メッキ法による金属化性、電磁放射線の吸収、減衰、及び反射、又は酸素の吸収に關して比較的良好な使用特性を有する金属化可能なプラスチック部品を提供することにある。

【0012】

従って、冒頭に記載されたフォイル又はシートは、成分A、B、C及びDの合計に対して、

40

a 成分Aとして、5～50質量%の熱可塑性ポリマーと、

b 成分Bとして、0.01～100µmの平均粒径(明細書に規定される方法によって測定される。)を有する50～95質量%の金属粉末であって、前記金属の酸性溶液における標準電極電位が、銀の標準電極電位よりマイナスである金属粉末と、

c 成分Cとして、0～10質量%の分散剤と、

d 成分Dとして、0～40質量%の繊維質又は粒子状のフィラー又はその混合物と、を合計して100質量%となるように含む金属混合物から製造され、且つ

成分Aの破断点引張歪み(明細書に規定される方法によって測定される。)は、成分A、B及び適宜C及びDを含むプラスチック混合物の破断点引張歪み(明細書に規定される方法によって測定される。)より1.1～100倍大きく、そして成分Aの引張強度(明

50

細書に規定される方法によって測定される。)は、成分A、B及び適宜C及びDを含むプラスチック混合物の引張強度(明細書に規定される方法によって測定される。)より0.5~4倍大きい。

【0013】

更に本発明は、かかるフォイル又はシートの製造に用いる熱可塑性成形用組成物を提供し、かかる熱可塑性成形用組成物を含むペレット化材料を提供し、層状化複合フォイル又は層状化複合シートを提供し、かかるフォイル又はシートを含む成形品を提供し、かかるフォイル若しくはシート、又は層状化複合フォイル若しくは層状化複合シート、及び成形品を含む金属化ポリマー生成物を提供し、かかる製品の製造方法を提供し、かかる製品の使用法を提供し、そして更に、かかる製品を含む、EMIシールドシステム、例えば電磁放射線用の吸収材、アテニューエータ、又は反射材、酸素スカベンジャー、導電性の構成部品、ガス障壁、及び装飾部品を提供する。

10

【0014】

公知の金属化可能なプラスチック部品と比較する場合、本発明のフォイル又はシートは、機械特性、特に韌性、曲げ強度、及び成形性が改良され、更に、例えば構成部品の複雑な成形に關与する製造方法の形成における加工特性が改良され、そしてプラスチック表面を特に予備処理することなく金属化可能であると共に、例えば、無電流又は電気メッキ法による金属化性、電磁放射線の吸収、減衰、及び反射、又は酸素の吸収に關して比較的良好的な使用特性を有する。

20

【0015】

本発明のフォイル又はシートを以下に説明すると共に、更に本発明の製品、処理方法、及び使用法についても説明する。

【0016】

フォイル又はシート：

本発明の一の実施の形態において、本発明のフォイル又はシートは、成分A、B、C及びDの合計質量に対して、

a 5~50質量%、好ましくは10~40質量%、特に好ましくは20~30質量%の成分Aと、

b 50~95質量%、好ましくは60~90質量%、特に好ましくは70~80質量%の成分Bと、

30

c 0.1~10質量%、好ましくは0~8質量%、特に好ましくは0~5質量%の成分Cと、

d 0~40質量%、好ましくは0~30質量%、特に好ましくは0~10質量%の成分Dと、

を合計100質量%となるように含むプラスチック混合物を基礎とする。

【0017】

本発明の一の好ましい実施の形態において、本発明のフォイル又はシートは、成分A、B、C及びDの合計質量に対して、

a 5~49.9質量%、好ましくは10~39.5質量%、特に好ましくは20~29質量%の成分Aと、

40

b 50~94.9質量%、好ましくは60~89.5質量%、特に好ましくは70~79質量%の成分Bと、

c 0.1~10質量%、好ましくは0.5~8質量%、特に好ましくは1~5質量%の成分Cと、

d 0~40質量%、好ましくは0~29.5質量%、特に好ましくは0~9質量%の成分Dと、

を合計100質量%となるように含むプラスチック混合物を基礎とする。

【0018】

本発明の重要な特徴は、プラスチック混合物において記載した質量%によって規定される金属粉末含有量(成分B)の他に、成分Aの破断点引張歪みが、成分A、B及び適宜C

50

及びDを含むプラスチック混合物の破断点引張歪みより1.1~100倍、好ましくは1.2~50倍、特に好ましくは1.3~10倍大きいのと同時に、成分Aの引張強度が、成分A、B及び適宜C及びDを含むプラスチック混合物の引張強度より0.5~4倍、好ましくは1~3倍、特に好ましくは1~2.5倍大きく(但し、1より小さい係数は、成分Aの引張強度が成分A、B及び適宜C及びDを含むプラスチック混合物の引張強度より小さいことを意味する。);

かかる引張強度の値及び破断点引張歪み並びに本願に記載の他の全ては、1BA型の試験片(記載される基準の補遺A:"small test specimens")に対してISO 527-2:1996による引張試験において測定される。

【0019】

本発明のフォイル又はシートの厚さ全体は、10 μ m~5mmであるのが一般的であり、10 μ m~3mmであるのが好ましく、20 μ m~1.5mmであるのが特に好ましく、特に100~300 μ mである。

【0020】

本発明のフォイル又はシートは、以下の成分を含むプラスチック混合物から製造される。

【0021】

[成分A]

原則として、任意の熱可塑性ポリマーが成分Aとして好適であり、特に、破断点引張歪みが10~1000%の範囲、好ましくは20~700%の範囲、特に好ましくは50~500%の範囲である熱可塑性ポリマーである。

【0022】

成分Aの適例は、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(耐衝撃性又は非耐衝撃性)、ABS(アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン)、ASA(アクリロニトリル-スチレン-アクリレート)、MABS(透明なABS、メタクリレート単位を含む)、スチレン-ブタジエンブロック共重体(例、BASF社製のStyroflex(登録商標)又はStyrolux(登録商標)、CPC社製のK-ResinTM)、ポリアミド、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエチレンテレフタレートグリコール(PETG)、ポリブチレンテレフタレート(PBT)、脂肪族-芳香族コポリエステル(例、BASF社製のEcoflex(登録商標))、ポリカーボネート(例、バイエル社製のMakrolon(登録商標))、ポリメチルメタクリレート(PMMA)、ポリ(エーテル)スルホン、及びポリフェニレンオキシド(PPO)である。

【0023】

成分Aとして、耐衝撃性の芳香族ビニル共重合体、スチレンを基礎とする熱可塑性エラストマー、ポリオレフィン、脂肪族-芳香族コポリエステル、ポリカーボネート、及び熱可塑性ポリウレタンからなる群から選択される1種以上のポリマーを使用するのが好ましい。

【0024】

同様に好ましい成分Aとして、ポリアミドを使用することが可能である。

【0025】

[耐衝撃性の芳香族ビニル共重合体]

好ましい耐衝撃性の芳香族ビニル共重合体は、芳香族ビニルモノマーと、ビニルシアニド(SAN)と、からなる耐衝撃性共重合体である。好ましい耐衝撃性SANとして、ASAポリマー及び/又はABSポリマー、又は(メタ)アクリレート-アクリロニトリル-ブタジエン-スチレンポリマー("MABS"、透明なABS)、又はSAN、ABS、ASA及びMABSと、他の熱可塑性樹脂、例えばポリカーボネート、ポリアミド、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、PVC、又はポリオレフィンと、のブレンドを使用するのが好ましい。

【0026】

成分Aとして使用され得るASA及びABSの破断点引張歪みは、一般に10~300

10

20

30

40

50

%であり、15～250%であるのが好ましく、20～200%であるのが特に好ましい。

【0027】

ABSポリマーは、一般に耐衝撃性SANポリマーであり、これは、ポリアルキルアクリレートゴムに対して、特に、スチレン及び/又は -メチルスチレン及びアクリロニトリルからなる共重合体マトリックス中において、芳香族ビニル化合物、特にスチレンと、ビニルシアニド、特にアクリロニトリルと、のエラストマーのグラフト共重合体を含む。

【0028】

フィルム又はシートがASAポリマーを含む一の好ましい実施の形態において、成分Aにおけるエラストマーのグラフト共重合体A^Rは、

a1 1～99質量%、好ましくは55～80質量%、特に55～65質量%の、ガラス転移温度が0未満である粒子状のグラフトベースA1と、

a2 1～99質量%、好ましくは20～45質量%、特に35～45質量%の、以下のモノマーからなるグラフトA2であって、A2に対して、

a21 成分A21として、40～100質量%、好ましくは65～85質量%の、スチレン、置換スチレン、又は(メタ)アクリレートの単位、又はかかる単位の混合物、特にスチレン及び/又は -メチルスチレンの単位と、

a22 成分A22として、60質量%以下、好ましくは15～35質量%の、アクリロニトリル又はメタクリロニトリル、特にアクリロニトリルの単位と、

からなるグラフトA2と、から構成される。

【0029】

本発明の場合、グラフトA2は、少なくとも1種のグラフトシェルからなる。

【0030】

本発明の場合、成分A1は、以下のモノマーからなる：

a11 成分A11として、80～99.9質量%、好ましくは95～99.9質量%の少なくとも1種のC₁～C₈アルキルアクリレート、好ましくはn-ブチルアクリレート及び/又はエチルヘキシルアクリレート、

a12 成分A12として、0.01～20質量%、好ましくは0.1～5.0質量%の少なくとも1種の多官能性の架橋モノマー、好ましくはジアリルフタレート及び/又はDCPA。

【0031】

本発明の一の実施の形態によると、成分A^Rの平均粒径は、一モード分布にて50～1000nmである。

【0032】

本発明の他の実施の形態において、成分A^Rの平均粒径は二モードであり、成分A^Rの合計質量に対して、50～200nmの平均粒径を有する60～90質量%と、50～400nmの平均粒径を有する10～40質量%と、である。

【0033】

これにより得られる平均粒径及び粒径分布は、累積質量分布から決定される寸法である。本発明による平均粒径は、全ての場合において、粒径の質量平均である。これらの決定は、分析用超遠心器を用いて、W. Scholtan and H. Lange, Kolloid-Z. und Z.-Polymere 250 (1972), 782-796頁の方法に基づいている。超遠心器による測定によって、試験片における粒径の累積質量分布を得る。これから、粒子の質量%のどれくらいが粒径と同一又は小さいな直径を有しているかを導き出すことができる。累積質量分布におけるd₅₀とも称される平均粒径は、本発明の場合、粒子の50質量%が対応のd₅₀より小さな直径を有する粒径と定義される。同時に、50質量%の粒子は、d₅₀より大きな直径を有する。ゴム粒子の粒径分布の幅を説明するために、累積質量分布によって得られるd₁₀及びd₉₀値を、d₅₀値(平均粒径)に加えて利用する。累積質量分布のd₁₀及びd₉₀値は、d₅₀と同様に定義され、これらの値は、それぞれ10及び90質量%の粒子に基づいている点において異なる。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 4 】

下式：

【 0 0 3 5 】

【 数 1 】

$$(d_{90} - d_{10})/d_{50} = Q$$

が、粒径分布における幅の基準である。エラストマーのグラフト共重合体 A^Rは、0.5 未満、特に 0.35 未満の Q を有しているのが好ましい。

【 0 0 3 6 】

アクリレートゴム A 1 は、1 種以上の C₁ ~ C₈ アルキルアクリレート、好ましくは C₄ ~ C₈ アルキルアクリレートからなるアルキルアクリレートゴムであるのが好ましく、好ましくは少なくとも数種類のブチル、ヘキシル、オクチル、又は 2 - エチルヘキシルアクリレート、特に n - ブチルアクリレート及び 2 - エチルヘキシルアクリレートを使用する。かかるアルキルアクリレートゴムは、モノマーとして、30 質量%以下の硬質ポリマー形成性モノマー、例えば酢酸ビニル、(メタ)アクリロニトリル、スチレン、置換スチレン、メチルメタクリレート、ビニルエーテルを含んでいても良い。

【 0 0 3 7 】

また、アクリレートゴムは、0.01 ~ 20 質量%、好ましくは 0.1 ~ 5 質量%の多官能性架橋モノマー(架橋モノマー)を含む。その例示は、共重合可能な 2 個以上の二重結合を含むモノマーであり、1, 3 - 共役ではないのが好ましい。

【 0 0 3 8 】

架橋モノマーの適例は、ジビニルベンゼン、ジアリルマレエート、ジアリルフマレート、ジアリルフタレート、ジエチルフタレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリシクロデセニルアクリレート、ジヒドロジシクロペンタジエニルアクリレート、トリアリルホスフェート、アリルアクリレート、アリルメタクリレートである。ジシクロペンタジエニルアクリレート(DCPA)が、特に好適な架橋モノマーであることが判明した(DE-C1260135を参照されたい)。

【 0 0 3 9 】

成分 A^Rは、グラフト共重合体である。かかるグラフト共重合体 A^Rは、50 ~ 1000 nm、好ましくは 50 ~ 800 nm、特に好ましくは 50 ~ 600 nm の平均粒径 d₅₀ を有する。このような粒径は、使用されるグラフトベース A 1 が 50 ~ 800 nm、好ましくは 50 ~ 500 nm、特に好ましくは 50 ~ 250 nm の粒径を有する場合に達成される場合がある。グラフト共重合体 A^Rは、1 段階以上を有するのが一般的であり、すなわち、ポリマーは、コアと、1 種以上のシェルと、から構成される。ポリマーは、第 1 段階(グラフトコア) A 1 と、第 1 段階にグラフトされ、グラフト段階又はグラフトシェルとして知られている 1 種又は好ましくはそれ以上の段階 A 2 (グラフト)と、から構成される。

【 0 0 4 0 】

単一のグラフト又は多段階のグラフトを使用して、1 種以上のグラフトシェルをゴム粒子に対して施しても良く、そして各々のグラフトシェルは、異なる構成を有していても良い。また、グラフトモノマーに加えて、多官能性の架橋モノマー又は反応性基を含むモノマーは、グラフト処理に含まれていても良い(例えば、EP-A230282、DE-B3601419、EP-A269861を参照されたい)。

【 0 0 4 1 】

一の好ましい実施の形態において、成分 A^Rは、2 段階以上で構築されるグラフト共重合体からなり、グラフト段階は、樹脂形成性モノマーから調製され、30 を超え、好ましくは 50 を超えるガラス転移温度 T_g を有するのが一般的である。2 段階以上を有する構造は、特に、ゴム粒子 A^R (部分的に)熱可塑性マトリックスに適合させるために働く。

10

20

30

40

50

【0042】

グラフト共重合体 A^R に用いられる調製法の例示は、以下に列挙される少なくとも1種のモノマー A₂ を、上記に列挙される少なくとも1種のグラフトベース又はグラフトコアにグラフトさせることである。

【0043】

本発明の一の実施の形態において、グラフトベース A₁ は、15 ~ 99 質量%のアクリレートゴム、0.1 ~ 5 質量%の架橋剤、及び0 ~ 49.9 質量%の上述したいずれかの多のモノマー又はゴムからなる。

【0044】

グラフト A₂ の形成に好適なモノマーは、スチレン、 α -メチルスチレン、(メタ)アクリレート、アクリロニトリル、及びメタクリロニトリル、特にアクリロニトリルである。

10

【0045】

本発明の一の実施の形態において、0 未満のガラス転移温度を有する架橋されるアクリレートポリマーは、グラフトベース A₁ として働く。架橋されるアクリレートポリマーは、-20 未満、特に-30 未満のガラス転移温度を有するのが好ましい。

【0046】

一の好ましい実施の形態において、グラフト A₂ は、少なくとも1種のシェルからなり、その最も外側のグラフトシェルは、30 を超えるガラス転移温度を有し、一方、グラフト A₂ のモノマーから形成されるポリマーは、80 を超えるガラス転移温度を有するであろう。

20

【0047】

グラフト共重合体 A^R に好適な製造方法は、エマルジョン、溶液、塊状、又は懸濁重合である。グラフト共重合体 A^R は、20 ~ 90 の条件下、水溶性又は油溶性開始剤、例えばペルオキシジスルフェート又はベンゾイルペルオキシドを使用するか、又はレドックス開始剤によって、成分 A₁ の格子の存在下にフリーラジカルエマルジョン重合によって調製されるのが好ましい。また、レドックス開始剤は、20 未満の重合にも好適である。

【0048】

好適なエマルジョン重合法は、DE - A 2 8 2 6 9 2 5、3 1 4 9 3 5 8 及び DE 1 2 6 0 1 3 5 に記載されている。

30

【0049】

グラフトシェルは、DE - A 3 2 2 7 5 5 5、3 1 4 9 3 5 7、3 1 4 9 3 5 8 及び 3 4 1 4 1 1 8 に記載されているエマルジョン重合法にて構築されるのが好ましい。本発明の粒径の50 ~ 1000 nmへの規定の設定は、DE 1 2 6 0 1 3 5 及び DE - A 2 8 2 6 9 2 5、並びにApplied Polymer Science, 第9巻 (1965), 2929頁に記載の方法によって行われる。異なる粒径を有するポリマーを使用するのは、例えば、DE - A 2 8 2 6 9 2 5 及び US 5 1 9 6 4 8 0 から知られている。

【0050】

DE 1 2 6 0 1 3 5 に記載の方法は、20 ~ 100、好ましくは50 ~ 80、の条件下、公知の方法において、本発明の一の実施の形態で用いられるアクリレート及び多官能性の架橋モノマー、適宜、他のコモノマーと一緒に、水性懸濁液中での重合によってグラフトベース A₁ を調製することによって開始する。通常、乳化剤、例えばアルカリ金属アルキル-又はアルキルアール-スルホネート、アルキルスルフェート、脂肪アルコールスルホネート、炭素原子数10 ~ 30の高級脂肪酸の塩又は樹脂石けんを使用しても良い。アルキルスルホネート又は炭素原子数10 ~ 18の脂肪酸のナトリウム塩を使用するのが好ましい。一の実施の形態において、乳化剤の使用量は、グラフトベース A₁ の調製で使用されるモノマーに対して、0.5 ~ 5 質量%、特に1 ~ 2 質量%である。モノマーに対する水の割合が質量換算にて2 : 1 ~ 0.7 : 1の範囲で、操作を行うのが一般的である。重合開始剤として、特に、一般的に使用されるペルスルフェート、例えば過硫酸カ

40

50

リウムを使用する。しかしながら、レドックス組成物を使用しても良い。開始剤の一般的な使用量は、グラフトベース A 1 の調製で使用されるモノマーに対して、0.1 ~ 1 質量%である。重合中に使用されても良い他の重合助剤は、6 ~ 9 の範囲の好ましい pH を設定可能である一般的な緩衝物質であり、例えば、炭酸水素ナトリウム及びピロリン酸ナトリウムであり、そして更に 0 ~ 3 質量%の分子量調節剤、例えばメルカプタン、テルピノール、又はダイマーの -メチルスチレンである。正確な重合条件、特に乳化剤の性質、供給パラメータ、及び量は、これにより得られる、架橋アクリレートポリマーのラテックスが約 50 ~ 800 nm、好ましくは 50 ~ 500 nm、特に好ましくは 80 ~ 250 nm の範囲の d_{50} を有するように上述の範囲内にて個々に決定される。本発明の場合、ラテックスの粒径分布は、狭くする意図であるのが好ましい。

10

【0051】

本発明の一の実施の形態において、架橋アクリレートポリマーの得られたラテックスの存在下で以下の工程においてグラフトポリマー A^R を調製するために、スチレンと、アクリロニトリルと、からなるモノマー混合物が重合され、そして本発明の一の実施の形態において、モノマー混合物中におけるアクリロニトリルに対するスチレンの質量割合は、100 : 0 ~ 40 : 60 の範囲であり、63 : 35 ~ 85 : 15 の範囲であるのが好ましい。スチレン及びアクリロニトリルをブラフトベースとして働く架橋ポリアクリレートポリマーに対してこのようにグラフト共重合するのは、更に、上述の一般的な条件下、水性エマルジョン中にて有利に行われる。グラフト共重合は、グラフトベース A 1 を調製するためにエマルジョン重合に用いられる系にて有利に行われても良いが、この際に、更に乳化剤及び開始剤が必要により添加されても良い。本発明の一の実施の形態においてグラフトされるスチレン及びアクリロニトリルの混合物は、重合中に、反応混合物に対して、一度に全て、1 段階を超えて数回に分けて、又は好ましくは連続的に添加されても良い。科学アクリレートポリマーの存在下におけるスチレン及びアクリロニトリルの混合物のグラフト共重合は、グラフト共重合体 A^R において、成分 A^R の合計質量に対して、1 ~ 99 質量%、好ましくは 20 ~ 45 質量%、特に 35 ~ 45 質量%のグラフト度を得るように行われる。かかるグラフト共重合におけるグラフト収率は 100 % ではないので、グラフト共重合で使用されたスチレン及びアクリロニトリルの混合物の量は、所望のグラフト度に相当する量よりも少し多い。グラフト共重合におけるグラフト収率を制御して、最終グラフト共重合体 A^R のグラフト度を制御するのは、当業者であれば熟知している主題である。例えば、モノマーの計量導入速度又は調節剤の添加によって達成され得る (Chauvel, Daniel, ACS Polymer Preprints 15 (1974), 329頁以降)。エマルジョングラフト共重合により、グラフト共重合体に対して、約 5 ~ 15 質量%の、遊離の、未グラフトスチレン - アクリロニトリル共重合体を得るのが一般的である。グラフト共重合において得られる重合生成物中のグラフト共重合体 A^R の割合は、上述の方法によって測定される。また、エマルジョン法によってグラフト共重合体 A^R を調製することにより、上述した技術的処理の利点の他に、例えば、粒径を少なくとも所定の程度に亘って凝集させて、より大きな粒子を得ることによって、粒径の実現可能な変更が可能となる。これは、異なる粒径のポリマーについてもグラフト共重合体 A^R 中に含まれていても良いことを意味する。グラフトベースと、グラフトシェルと、からなる成分 A^R は、特に粒径に関して、代表的な用途に対して特に理想的に適合され得る。

20

30

40

【0052】

グラフト共重合体 A^R は、グラフト共重合体全体に対して、1 ~ 99 質量%、好ましくは 55 ~ 80 質量%、特に好ましくは 55 ~ 65 質量%のグラフトベース A 1 及び 1 ~ 99 質量%、好ましくは 20 ~ 45 質量%、特に好ましくは 35 ~ 45 質量%のグラフト A 2 を含むのが一般的である。

【0053】

ABS ポリマーは、ジエンポリマー、特にポリ - 1, 3 - ブタジエンを、特にスチレン及び / 又は -メチルスチレン、及びアクリロニトリルの共重合体マトリックス中に含む耐衝撃性 SAN ポリマーであると理解される。

50

【0054】

一の好ましい実施の形態において、フィルム又はシートがABSポリマーを含む場合、成分Aのエラストマーのグラフト共重合体A^{R'}は、

a1' 10～90質量%の、0未満のガラス転移温度を有する少なくとも1種のエラストマーのグラフトベースであって、A1'に対して、

a11' 60～100質量%、好ましくは70～100質量%の少なくとも1種の共役ジエン及び/又はC₁～C₁₀アルキルアクリレート、特にブタジエン、イソプレン、n-ブチルアクリレート及び/又は2-エチルヘキシルアクリレート、

a12' 0～30質量%、好ましくは0～25質量%の少なくとも1種の他のモノエチレン性不飽和モノマー、特にスチレン、-メチルスチレン、n-ブチルアクリレート、メチルメタクリレート、又はこれらの混合物、そして最後に指定されたものの中で、特にブタジエン-スチレン共重合体及びn-ブチルアクリレート-スチレン共重合体、及び

a13' 0～10質量%、好ましくは0～6質量%の少なくとも1種の架橋モノマー、好ましくはジビニルベンゼン、ジアリルマレエート、アリル(メタ)アクリレート、ジヒドロジシクロペンタジエニルアクリレート、ジカルボン酸、例えばコハク酸及びアジピン酸のジビニルエステル、そして二官能性アルコール、例えばエチレングリコール又はブタン-1,4-ジオールのジアリル及びジビニルエステル、の重合によって得られるエラストマーのグラフトベースと、

a2' 10～60質量%、好ましくは15～55質量%のグラフトA2'であって、A2'に対して、

a21' 50～100質量%、好ましくは55～90質量%の少なくとも1種の芳香族ビニルモノマー、好ましくはスチレン及び/又は-メチルスチレン、

a22' 5～35質量%、好ましくは10～30質量%のアクリロニトリル及び/又はメタクリロニトリル、好ましくはアクリロニトリル、

a23' 0～50質量%、好ましくは0～30質量%の少なくとも1種の他のモノエチレン性不飽和モノマー、好ましくはメチルメタクリレート及びn-ブチルアクリレート、からなるグラフトA2'と、

から構成される。

【0055】

他の好ましい実施の形態において、フィルム又はシートがABSを含む場合、成分A^R'は、二モードの粒径分布を有し、A^{R'}に対して、

a1" 40～90質量%、好ましくは45～85質量%のエラストマーの粒子状グラフトベースA1"であって、A1"に対して、

a11" 70～100質量%、好ましくは75～100質量%の少なくとも1種の共役ジエン、特にブタジエン及び/又はイソプレン、

a12" 0～30質量%、好ましくは0～25質量%の少なくとも1種の他のモノエチレン性不飽和モノマー、特にスチレン、-メチルスチレン、n-ブチルアクリレート、又はこれらの混合物、の重合によって得られるエラストマーの粒子状グラフトベースA1"と、

a2" 10～60質量%、好ましくは15～55質量%のグラフトA2"であって、A2"に対して、

a21" 65～95質量%、好ましくは70～90質量%の少なくとも1種の芳香族ビニルモノマー、好ましくはスチレン、

a22" 5～35質量%、好ましくは10～30質量%のアクリロニトリル、

a23" 0～30質量%、好ましくは0～20質量%の少なくとも1種の他のモノエチレン性不飽和モノマー、好ましくはメチルメタクリレート及びn-ブチルアクリレート、からなるグラフトA2"と、

から構成されるグラフトゴムである。

【0056】

一の好ましい実施の形態において、フィルム又はシートが成分AとしてABSポリマー

を含む場合、成分 A における硬質マトリックス A^M は、芳香族ビニルモノマーから誘導する単位を含み、そして芳香族ビニルモノマーから誘導する単位の全質量に対して、0 ~ 100 質量%、好ましくは 40 ~ 100 質量%、特に好ましくは 60 ~ 100 質量%の、
 - メチルスチレンから誘導する単位と、0 ~ 100 質量%、好ましくは 0 ~ 60 質量%、特に好ましくは 0 ~ 40 質量%の、スチレンから誘導する単位と、を含む少なくとも 1 種の硬質の共重合体であって、 A^M に対して、

a^{M1} 成分 A^{M1} として、40 ~ 100 質量%、好ましくは 60 ~ 85 質量%の芳香族ビニル単位と、

a^{M2} A^{M2} 成分として、60 質量%以下、好ましくは 15 ~ 40 質量%の、アクリロニトリル又はメタクリロニトリル、特にアクリロニトリルの単位と、

からなる少なくとも 1 種の硬質の共重合体である。

【0057】

一の好ましい実施の形態において、フォイル又はシートが成分 A として ABS ポリマーを含む場合、成分 A における硬質マトリックス $A^{M'}$ は、芳香族ビニルモノマーから誘導する単位を含み、そして芳香族ビニルモノマーから誘導する単位の全質量に対して、0 ~ 100 質量%、好ましくは 40 ~ 100 質量%、特に好ましくは 60 ~ 100 質量%の、
 - メチルスチレンから誘導する単位と、0 ~ 100 質量%、好ましくは 0 ~ 60 質量%、特に好ましくは 0 ~ 40 質量%の、スチレンから誘導する単位と、を含む少なくとも 1 種の硬質の共重合体であって、 $A^{M'}$ に対して、

$a^{M1'}$ 50 ~ 100 質量%、好ましくは 55 ~ 90 質量%の芳香族ビニルモノマーと、

$a^{M2'}$ 0 ~ 50 質量%のアクリロニトリル又はメタクリロニトリル、又はこれらの混合物と、

$a^{M3'}$ 0 ~ 50 質量%の少なくとも 1 種の他のモノエチレン性不飽和モノマー、例えばメチルメタクリレート及び N - アルキル - 又は N - アリールマレイミド、例えば N - フェニルマレイミドと、

からなる少なくとも 1 種の硬質の共重合体である。

【0058】

他の好ましい実施の形態において、フォイル又はシートが成分 A として ABS を含む場合、成分 $A^{M'}$ は、50 ~ 120 ml / g の粘度数 VN (ジメチルホルムアミドの 0.5 質量%濃度溶液中、25 °C にてドイツ工業規格 53726 に準拠して測定される。) を有し、芳香族ビニルモノマーから誘導する単位を含み、そして芳香族ビニルモノマーから誘導する単位の全質量に対して、0 ~ 100 質量%、好ましくは 40 ~ 100 質量%、特に好ましくは 60 ~ 100 質量%の、
 - メチルスチレンから誘導する単位と、0 ~ 100 質量%、好ましくは 0 ~ 60 質量%、特に好ましくは 0 ~ 40 質量%の、スチレンから誘導する単位と、を含む少なくとも 1 種の硬質の共重合体であって、 $A^{M'}$ に対して、

$a^{M1''}$ 69 ~ 81 質量%、好ましくは 70 ~ 78 質量%の芳香族ビニルモノマーと、

$a^{M2''}$ 19 ~ 31 質量%、好ましくは 22 ~ 30 質量%のアクリロニトリルと、

$a^{M3''}$ 0 ~ 30 質量%、好ましくは 0 ~ 28 質量%の少なくとも 1 種の他のモノエチレン性不飽和モノマー、例えばメチルメタクリレート又は N - アルキル - 又は N - アリールマレイミド、例えば N - フェニルマレイミドと、

からなる少なくとも 1 種の硬質の共重合体である。

【0059】

一の実施の形態において、ABS ポリマーは、別のものと同時に、粘度数 VN が少なくとも 5 個の単位 (ml / g) だけ異なり、そしてアクリロニトリル含有量が 5 個の単位 (質量%) だけ異なる成分 $A^{M'}$ を含む。最終的に、成分 $A^{M'}$ 及び他の実施の形態の他に、

- メチルスチレンと無水マレイン酸又はマレイミド、
 - メチルスチレンとマレイミド及びメチルメタクリレート又はアクリロニトリル、或いは
 - メチルスチレンとマレイミド、メチルメタクリレート、及びアクリロニトリルの共重合体が存在していても良い。

10

20

30

40

50

【0060】

これらのABSポリマーにおいて、グラフトポリマーA^R'は、エマルジョン重合によって得られるのが好ましい。グラフトポリマーA^R'と成分A^M'、及び適宜、他の添加剤との混合は、実質的に溶融されたポリマー混合物を製造する混合装置中で行われるのが一般的である。溶融されたポリマー混合物を極めて迅速に冷却するのが有利である。

【0061】

他の点に関して、上述のABSポリマーの調製方法及び一般的な実施の形態、並びに特定の実施の形態は、ドイツ特許出願DE-A19728629に詳細に記載され、これを参照することによって表現上、本願の内容に組み込まれる。上述のABSポリマーは、他の一般的な助剤及びフィラーを含んでいても良い。かかる物質の例示は、滑剤又は離型剤、ワックス、顔料、染料、難燃剤、酸化防止剤、光安定剤、又は帯電防止剤である。

10

【0062】

本発明の一の好ましい実施の形態によると、成分Aにおける硬質マトリックスA^M及びA^M'の粘度数は、それぞれ50~90の範囲であり、60~80の範囲であるのが好ましい。

【0063】

成分Aにおける硬質マトリックスA^M及びA^M'は、それぞれ非晶質ポリマーであるのが好ましい。本発明の一の実施の形態によると、スチレンとアクリロニトリルの共重合体と、 α -メチルスチレンとアクリロニトリルからなる共重合体と、の混合物を、成分Aにおける硬質マトリックスA^M及びA^M'としてそれぞれ使用する。硬質マトリックスにおけるこれらの共重合体のアクリロニトリル含有量は、硬質マトリックスの全質量に対して、0~60質量%、好ましくは15~40質量%である。また、成分Aにおける硬質マトリックスA^M及びA^M'は、それぞれ、成分A^R及びA^R'をそれぞれ調製するためのグラフト共重合反応中に製造される遊離の、未グラフトの α -メチルスチレン-アクリロニトリル共重合体を含む。成分A^R及びA^R'をそれぞれ調製するためのグラフト共重合反応中に選択される条件に応じて、硬質マトリックスにおいて十分な割合が形成された後に、グラフト共重合反応を終了させることが可能である。しかしながら、一般的には、グラフト共重合反応中に得られる生成物を、追加の、別個に調製された硬質マトリックスとブレンドする必要があるだろう。

20

【0064】

追加の、別個に調製され、成分Aにおける硬質マトリックスA^M及びA^M'は、従来の方法によって得ることが可能である。例えば、本発明の一の実施の形態によると、スチレン及び/又は α -メチルスチレンとアクリロニトリルの共重合反応は、塊状、溶液、懸濁液又は水性エマルジョン中で行われても良い。成分A^M及びA^M'の粘度数は、それぞれ40~100の範囲であるのが好ましく、50~90の範囲であるのが好ましく、特に60~80の範囲である。本発明の場合、粘度数は、0.5gの物質を100mLのジメチルホルムアミドに溶解し、ドイツ工業規格53726によって測定される。

30

【0065】

成分A^R(及びA^R'のそれぞれ)及びA^M(及びA^M'のそれぞれ)の混合は、公知の方法によって所望の手法にて行われても良い。例えば、これらの成分をエマルジョン重合によって調製した場合、これにより得られるポリマー分散液を相互に混合し、その後、ポリマーと一緒に沈殿させ、そしてポリマー混合物を後処理することが可能である。しかしながら、これらの成分については、これらの成分と一緒に圧延し又は混練し又は押し出すことによってブレンドするのが好ましいが、これらの成分は、必要により、重合反応中に得られる水性分散液又は水溶液から予め単離される。水性分散液において得られるグラフト共重合生成物を、部分的にのみ脱水し、そして湿潤小片の形で、硬質マトリックスと混合し、これによりグラフト共重合体を混合処理中に完全に乾燥させても良い。

40

【0066】

[スチレンを基礎とする熱可塑性エラストマー]

スチレンを基礎とする熱可塑性エラストマー(S-TPE)としては、破断点引張歪み

50

が300%を超え、特に好ましくは500%を超え、特に500~600%を超えるエラストマーであるのが好ましい。特に好ましく混合されるS-TPEは、外部ポリスチレンブロックSと、これの間に配置され、ランダムスチレン/ブタジエン分布 $(S/B)_{random}$ か、又はスチレン勾配 $(S/B)_{taper}$ を有するスチレン-ブタジエン共重合体ブロックと、を有する直鎖又は星形のスチレン-ブタジエンブロック共重合体を含む(例、BAS F社製のStyroflex(登録商標)又はStyrolux(登録商標)、CPC社製のK-ResinTM)。

【0067】

ブタジエン含有量の合計は、15~50質量%であるのが好ましく、25~40質量%であるのが特に好ましく、そしてスチレン含有量の合計は、50~85質量%であるのが好ましく、60~75質量%であるのが特に好ましい。

10

【0068】

スチレン-ブタジエンブロック (S/B) は、30~75質量%のスチレンと、25~70質量%のブタジエンと、からなるのが好ましい。 (S/B) ブロックは、35~70質量%のブタジエン含有量及び30~65質量%のスチレン含有量を有するのが好ましい。

【0069】

ポリスチレンブロックSの含有量は、ブロック共重合体全体に対して、5~40質量%の範囲であるのが好ましく、特に25~35質量%の範囲である。共重合体ブロックS/Bの含有量は、60~95質量%の範囲であるのが好ましく、特に65~75質量%の範囲である。

20

【0070】

一般式 $S-(S/B)-S$ で表され、2個のSブロックの間には、ランダムスチレン/ブタジエン分布を有する1個以上の $(S/B)_{random}$ ブロックが配置された直鎖のスチレン-ブタジエンブロック共重合体が特に好ましい。この種のブロック共重合体は、例えばW095/35335又はW097/40079に記載されているように、極性共溶剤又はカリウム塩を添加し、非極性溶剤中におけるアニオン重合によって得られる。

【0071】

ビニル含有量は、1,2-及び1,4-*cis*並びに1,4-*trans*結合の全体に対して、ジエン単位における1,2-結合の相対的含有量である。スチレン/ブタジエン共重合体ブロック (S/B) における1,2-ビニル含有量は、20%未満であるのが好ましく、特に10~18%の範囲であり、12~16%の範囲であるのが特に好ましい。

30

【0072】

[ポリオレフィン]

成分Aとして使用され得るポリオレフィンは、一般に、10~600%、好ましくは15~500%、特に好ましくは20~400%の破断点引張歪み値を有する。

【0073】

成分Aの適例は、半結晶ポリオレフィン、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、又は4-メチル-1-ペンテンの単独重合体又は共重合体、又は酢酸ビニル、ビニルアルコール、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、又はメタクリレートとのエチレン共重合体である。成分Aとして、高密度ポリエチレン(HDPE)、低密度ポリエチレン(LDPE)、直鎖の低密度ポリエチレン(LLDPE)、ポリプロピレン(PP)、エチレン-酢酸ビニル共重合体(EVA)、又はエチレン-アクリル系共重合体を使用するのが好ましい。特に好ましい成分Aは、ポリプロピレンである。

40

【0074】

[ポリカーボネート]

成分Aとして使用され得るポリカーボネートは、一般に、20~300%、好ましくは30~250%、特に好ましくは40~200%の破断点引張歪み値を有する。

【0075】

50

成分 A として好適なポリカーボネートのモル質量（質量平均 M_w 、ポリスチレン標準に対してテトラヒドロフラン中におけるゲル透過クロマトグラフィによって測定される。）は、10000～60000 g / モルの範囲であるのが好ましい。例えば、ポリカーボネートは、界面重縮合による DE - B 1300266 の方法又はジフェニルカーボネートとビスフェノールとの反応による DE - A 1495730 の方法によって得られる。好ましいビスフェノールは、2, 2 - ジ (4 - ヒドロキシフェニル) プロパンであり、一般に、更に以下において、ビスフェノール A と称される。

【0076】

ビスフェノール A に代えて、他の芳香族ジヒドロキシ化合物、特に 2, 2 - ジ (4 - ヒドロキシフェニル) ペンタン、2, 6 - ジヒドロキシナフタレン、4, 4' - ジヒドロキシジフェニルスルフェート、4, 4' - ジヒドロキシジフェニルエーテル、4, 4' - ジヒドロキシジフェニルジスルフィット、4, 4' - ジヒドロキシジフェニルメタン、1, 1 - ジ (4 - ヒドロキシフェニル) エタン、4, 4 - ジヒドロキシジフェニル、又はジヒドロキシジフェニルシクロアルカン、好ましくはジヒドロキシジフェニルシクロヘキサン、又はジヒドロキシシクロペンタン、特に 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、或いは上述のジヒドロキシ化合物の混合物を使用することも可能である。

10

【0077】

特に好ましいポリカーボネートは、ビスフェノール A を基礎とするか、又は 80 モル% 以下の上述した芳香族ジヒドロキシ化合物を合わせたビスフェノール A を基礎とするポリカーボネートである。

20

【0078】

成分 A として、特に良好な適合性を有するポリカーボネートは、レゾルシノールエステル又はアルキルレゾルシノールエステルから誘導する単位を含み、例えば WO 00 / 61664、WO 00 / 15718、又は WO 00 / 26274 に記載されている。かかるポリカーボネートは、例えば、General Electric社から販売され、SolIX (登録商標) という商標名である。

【0079】

US - A 3737409 によるコポリカーボネート、及びビスフェノール A を基礎とするコポリカーボネートを使用することも可能であり、そしてジ (3, 5 - ジメチルジヒドロキシフェニル) スルホン、本発明の場合、特に興味があり、高い耐熱性という特徴を有する。異なるポリカーボネートの混合物を使用することも可能である。

30

【0080】

本発明によると、ポリカーボネートの平均モル質量（質量平均 M_w 、ポリスチレン標準に対してテトラヒドロフラン中におけるゲル透過クロマトグラフィによって測定される。）は、10000～64000 g / モルの範囲である。平均モル質量は、15000～63000 の範囲であるのが好ましく、特に 15000～60000 g / モルの範囲である。これは、ポリカーボネートの相対溶液粘度が、25 の条件下にジクロロメタンにおける 0.5 質量% 濃度溶液中において測定され、1.1～1.3 の範囲であり、好ましくは 1.15～1.33 の範囲である。使用されるポリカーボネートにおける相対溶液粘度の間の差は、0.05 以下であるのが好ましく、特に 0.04 以下である。

40

【0081】

ポリカーボネートを使用する形は、リグラインド又はペレットであっても良い。

【0082】

[熱可塑性ポリウレタン]

芳香族又は脂肪族熱可塑性ポリウレタンは、一般に、成分 A として好適であり、透明な非晶質の脂肪族熱可塑性ポリウレタンは、好ましい適合性を有する。脂肪族熱可塑性ポリウレタン及びその調製法は、例えば、EP - B 1567883 又は DE - A 10321081 から当業者に知られており、そして例えばバイエル社の商標名 Texin (登録商標) 及び Desmopan (登録商標) にて市販されている。

50

【0083】

好ましい脂肪族熱可塑性ポリウレタンのショア硬度Dは、45～70であり、そしてその破断点引張歪みの値は、30～800%、好ましくは50～600%、特に好ましくは80～500%である。

【0084】

特に好ましい成分Aは、スチレンを基礎とする熱可塑性エラストマーである。

【0085】

[成分B]

平均粒径(Microtrac X100装置におけるレーザー回折測定によって測定される。)が0.01～100μm、好ましくは0.1～50μm、特にこのまは1～10μmである任意の金属粉末は、金属の、酸性溶液における標準電極電位が銀の標準電極電位よりマイナスである限りにおいて、成分Bとして好適である。

10

【0086】

Zn、Ni、Cu、Sn、Co、Mn、Fe、Mg、Pb、Cr、及びBiが好適な金属の例示である。金属を蒸着(析出)させる形は、本発明の場合、使用される金属の形又は種々の金属を使用する場合には、上述の金属相互の合金又は上述の金属と他の金属との合金の形であっても良い。合金の適例は、CuZn、CuSn、CuNi、SnPb、SnBi、SnCu、NiP、ZnFe、ZnNi、ZnCo、及びZnMnである。鉄粉末及び銅粉末、特に鉄粉末は、使用され得る好ましい金属粉末である。

20

【0087】

金属粉末の粒子は、原則として、所望の形状を有し、例えば、針状、層状、又は球形であっても良く、球形及び層状の金属粒子が好ましい。この種の金属粒子は、容易に入手可能な市販の製品であるか、又は公知の方法、例えば金属塩の溶液からの電気析出又は化学的還元か、又は例えば水素を用いる酸化物の粉末の還元か、又は熔融金属の、特に冷却流体、例えば気体又は水への噴霧によって容易に調製され得る。

【0088】

球形粒子の金属粉末、特にカルボニル鉄粉末を使用するのが特に好ましい。

【0089】

ペンタカルボニル鉄の熱分解によるカルボニル鉄粉末の調製法は、例えば、Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 第5版, 第A14巻, 599頁に記載されている。例えば、ペンタカルボニル鉄を、高温及び高圧の条件下、加熱可能な分解用装置において分解しても良く、かかる装置は、好ましくは垂直位置において、加熱装置によって包囲され、耐熱性材料、例えば石英ガラス又はV2Aスチールからなる管、例えば電熱テープ、電熱線、又は熱い流体が通過する加熱ジャケットからなる管を備える。

30

【0090】

蒸着を受けるカルボニル鉄粉末の平均粒径は、分解処理中の処理パラメータ及び反応条件によって広範にて制御可能であり、一般的には0.01～100μmであり、0.1～50μmであるのが好ましく、1～10μmであるのが特に好ましい。

【0091】

[成分C]

原則として、プラスチック混合物に使用するために従来技術に記載され、当業者に知られている任意の分散剤が、成分Cとして好適である。好ましい分散剤は、界面活性剤又は界面活性剤混合物、例えばアニオン性、カチオン性、両性又は非イオン性の界面活性剤である。

40

【0092】

カチオン性及びアニオン性の界面活性剤は、例えば、"Encyclopedia of Polymer Science and Technology", J. Wiley & Sons (1966), 第5巻, 816-818頁及び"Emulsion Polymerisation and Emulsion Polymers", P. Lovell及びM. El-Asser編, Verlag Wiley & Sons (1997), 224-226頁に記載されている。

【0093】

50

アニオン性界面活性剤の例示は、8～30個の炭素原子、好ましくは12～18個の炭素原子の鎖長を有する有機カルボン酸のアルカリ金属塩である。かかる界面活性剤は、一般にセッケンと称される。通常用いられる塩は、ナトリウム、カリウム、又はアンモニウム塩である。使用され得る他のアニオン性界面活性剤は、8～30個の炭素原子、好ましくは12～18個の炭素原子を有するアルキルスルフェート及びアルキル-又はアルキルアリアルスルホネートである。特に好適な化合物は、アルカリ金属ドデシルスルフェート、例えばナトリウムドデシルスルフェート又はカリウムドデシルスルフェート、 $C_{12} \sim C_{16}$ パラフィンスルホン酸のアルカリ金属塩である。他の好適な化合物は、ナトリウムドデシルベンゼンスルホネート及びナトリウムジオクチルスルホスクシネートである。

【0094】

カチオン性界面活性剤の適例は、アミン又はジアミンの塩、第四級アンモニウム塩、例えばヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド、そして更に、長鎖の環式置換アミン、例えばピリジン、モルホリン、ペペリジンである。特に、トリアルキルアミンの第四級アンモニウム塩、例えばヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミドを使用することが可能である。本発明の場合、アルキル基は、1～20個の炭素原子を有する。

【0095】

本発明によると、非イオン性界面活性剤は、特に、成分Cとして使用されても良い。非イオン性界面活性剤は、例えば、CD Roempp Chemie Lexikon- Version1.0, Stuttgart/New York: Georg Thieme Verlag 1995, keyword "Nichtionisch Tenside" [Nonionic surfactants]に記載されている。

【0096】

非イオン性界面活性剤の適例は、ポリエチレン-オキシド又はポリプロピレン-オキシドを基礎とする物質、例えばBASF社製のPluronic(登録商標)又はTetronic(登録商標)である。非イオン性界面活性剤として好適なポリアルキレングリコールは、1000～15000g/モルの範囲のモル質量M_nを有するのが一般的であり、2000～13000g/モルの範囲であるのが好ましく、4000～11000g/モルの範囲であるのが特に好ましい。好ましい非イオン性界面活性剤は、ポリエチレングリコールである。

【0097】

ポリアルキレングリコールは、それ自体公知であるか、又はそれ自体公知の方法、例えば、アルカリ金属水酸化物触媒、例えば水酸化ナトリウム又は水酸化カリウムを用いるか、又はアルカリ金属アルコキシド触媒、例えばナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウムエトキシド又はカリウムイソプロポキシドを用い、2～8個の反応性水素原子、好ましくは2～6個の反応性水素原子を含む少なくとも1種のスタータ分子を添加するアニオン重合、或いはルイス酸触媒、例えば五塩化アンチモン、フッ化ホウ素エーテル、又は漂白土を用いるカチオン重合によって調製されても良いが、出発材料は、アルキレン基に2～4個の炭素原子を有する1種以上のアルキレンオキシドである。

【0098】

アルキレンオキシドの適例は、テトラヒドロフラン、ブチレン1,2-又は2,3-オキシド、スチレンオキシド、及び特に好ましくはエチレンオキシド及び/又はプロピレン1,2-オキシドである。アルキレンオキシドを、個々に、次々と交互に、又は混合物として使用しても良い。使用され得るスタータ分子の例示は、以下のものである：水、有機ジカルボン酸、例えばコハク酸、アジピン酸、フタル酸、又はテレフタル酸、脂肪族又は芳香族で、アルキル基に1～4個の炭素原子を有する無置換又はN-モノ-若しくはN,N-若しくはN,N'-ジアルキル-置換ジアミン、例えば必要によりモノ-又はジアルキル-置換のエチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントetraアミン、1,3-プロピレンジアミン、1,3-又は1,4-ブチレンジアミン、又は1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5-又は1,6-ヘキサメチレンジアミン。

【0099】

使用され得る他のスタータ分子は、以下のものである：アルカノールアミン、例えばエタノールアミン、N-メチル-又はN-エチルエタノールアミン、ジアルカノールアミン

10

20

30

40

50

、例えばジエタノールアミン、及びN - メチル - 及びN - エチルジエタノールアミン、及びトリアルカノールアミン、例えばトリエタノールアミン、及びアンモニア。多価アルコール、特に2価又は3価のアルコール又は3より高い官能性のアルコール、例えばエタンジオール、1, 2 - プロパンジオール、1, 3 - プロパンジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 4 - ブタンジオール、1, 6 - ヘキサジオール、グリセロール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、スクロース、及びソルビトールを使用するのが好ましい。

【0100】

他の好適な成分Cは、エステル化ポリアルキレングリコール、例えば、上述のポリアルキレングリコールにおける末端OH基を有機酸、好ましくはアジピン酸又はテレフタル酸と、それ自体公知の方法で反応させることによって製造することができる上述のポリアルキレングリコールのモノ - 、ジ - 、トリ - 又はポリエステルである。ポリエチレングリコールアジペート又はポリエチレングリコールテレフタレートが成分Cとして好ましい。

10

【0101】

特に好適な非イオン性界面活性剤は、活性水素原子を有する化合物のアルコキシル化によって調製される物質、例えば、脂肪アルコール、オキソアルコール、又はアルキルフェノールに対するエチレンオキシドの付加体である。エチレンオキシド又は1, 2 - プロピレンオキシドをアルコキシル化反応に使用するのが好ましい。

【0102】

他の好ましい非イオン性界面活性剤は、アルコキシル化又は非アルコキシル化糖エステル又は糖エーテルである。

20

【0103】

糖エステルは、脂肪アルコールを糖と反応させることによって得られるアルキルグルコシドであり、糖エーテルは、糖を脂肪酸と反応させることによって得られる。かかる物質を調製するために必要とされる糖、脂肪アルコール、及び脂肪酸は、当業者に知られている。

【0104】

好適な糖類は、例えば、Beyer/Walter, Lehrbuch der organischen Chemie, S. Hirzel Verlag Stuttgart, 第19版, 1981, 392-425頁に記載されている。特に好適な糖類は、D - ソルビトール及びD - ソルビトールの脱水によって得られるソルビタンである。

30

【0105】

好適な脂肪酸は、6 ~ 26個の炭素原子、好ましくは8 ~ 22個の炭素原子、特に好ましくは10 ~ 20個の炭素原子を有する飽和又は一価若しくは多価不飽和の非分岐又は分岐カルボン酸、例えば、CD Roempp Chemie Lexikon-Version1.0, Stuttgart/New York: Georg Thieme Verlag 1995, keyword "Fettsaeuren" [Fatty acids]に記載されている。好ましい脂肪酸は、ラウリン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、及びオレイン酸である。

【0106】

好適な脂肪アルコールにおける炭素骨格は、好適な脂肪酸として記載の化合物の骨格と同一である。

【0107】

糖エーテル、糖エステル、及びこれらの製造方法は、当業者に知られている。好ましい糖エーテルは、上述の糖類を、上述の脂肪アルコールと反応させることによって公知の方法で調製される。好ましい糖エステルは、上述の糖類を、上述の脂肪酸と反応させることによって公知の方法で調製される。好ましい糖エステルは、ソルビタンと脂肪酸とのモノ - 、ジ - 、及びトリエステル、特にソルビタンモノラウレート、ソルビタンジラウレート、ソルビタントリラウレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタンジオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンジパルミテート、ソルビタントリパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンジステアレート、ソルビタントリステアレート、及びソルビタンセスキオレエート、ソルビタンモノオレエートとソルビタンジオレエートの混合物である。

40

50

【 0 1 0 8 】

極めて好適な成分 C は、上述の糖エーテル及び糖エステルのアルコキシル化によって得られるアルコキシル化糖エーテル及び糖エステルである。好ましいアルコキシル化試薬は、エチレンオキシド及びプロピレン 1, 2 - オキシドである。アルコキシル化度は、一般に 1 ~ 20 であり、好ましくは 2 ~ 10 であり、特に好ましくは 2 ~ 6 である。特に好ましいアルコキシル化糖エステルは、上述のソルビタンエステルのエトキシル化によって得られるポリソルベートであり、例えば、CD Roempp Chemie Lexikon-Version1.0, Stuttgart/New York: Georg Thieme Verlag 1995, keyword "Polysorbates" [Polysorbates]に記載されている。特に好ましいポリソルベートは、ポリエトキシソルビタンラウレート、ステアレート、パルミテート、トリステアレート、オレエート、トリオレエートであり、特に、例えばICI America社からTween (登録商標) 60として得られるポリエトキシソルビタンステアレートである(例えば、CD Roempp Chemie Lexikon-Version1.0, Stuttgart/New York: Georg Thieme Verlag 1995, keyword "Tween (登録商標)"に記載されている)。

10

【 0 1 0 9 】

[成分 D]

foil又はシートは、成分 D として、繊維質又は粒子状のフィラー又はその混合物を含む。これは、市販の生成物であるのが好ましく、例えば炭素フィラー及びガラスフィラーである。使用され得るガラスフィラーは、E、A又はCガラスからなり、好ましくは、サイズ剤及びカップリング剤で処理されても良い。連続フィラメント繊維(ロービング)又は長さが 1 ~ 10 mm、好ましくは 3 ~ 6 mm のガラス短繊維(短繊維)を使用することが可能である。

20

【 0 1 1 0 】

フィラー又は補強材、例えばガラスビーズ、鉱物繊維、ウイスキー、酸化アルミニウム繊維、ミカ、粉末石英、及びケイ炭石を添加することも可能である。

【 0 1 1 1 】

本発明のfoil又はシートが基礎とされるプラスチック混合物は、更に、プラスチック混合物に特有で且つ一般的である他の添加剤を含んでも良い。

【 0 1 1 2 】

かかる添加剤の例示として、以下のものが特記に値する場合がある：すなわち、染料、顔料、着色剤、帯電防止剤、酸化防止剤、耐熱性改良用の安定剤、光に対する耐性を高める安定剤、加水分解及び化学物質に対する耐性を上昇させる安定剤、熱による分解に遭遇させる試薬、及び特に、成形品の製造に有利な滑剤。このような他の添加剤は、製造方法の任意の段階で計量導入されても良いが、添加剤の安定効果(又は他の特定の効果)を早い段階で利用可能とするために、早い時点で計量導入されるのが好ましい。熱安定剤又は酸化遅延剤は、元素周期表の第 I 族の金属から誘導される通常の金属ハライド(塩化物、臭化物、ヨウ化物)である(例、Li、Na、K、Cu)。

30

【 0 1 1 3 】

好適な安定剤は、一般的な立体障害フェノールだけではなく、ビタミン E 又は類似構造の化合物である。HALS 安定剤(立体障害アミン光安定剤)、ベンゾフェノン、レゾルシノール、サリチレート、ベンゾトリアゾール、例えばTinuvinRP(CIBA社のUV吸収剤の2-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-メチルフェノール)、及び他の化合物についても好適である。

40

【 0 1 1 4 】

好適な滑剤及び離型剤は、ステアリン酸、ステアリルアルコール、ステアリン酸エステル、そして一般的な高級脂肪酸、その誘導体、そして対応の、12 ~ 30 個の炭素原子を有する脂肪酸混合物である。かかる添加剤の量は、0.05 ~ 1 質量%の範囲である。

【 0 1 1 5 】

シリコン油、オリゴマーのイソブチレン、又は同様の物質を、添加剤として使用しても良く、そして使用量は、0.05 ~ 5 質量%である。顔料、染料、着色光沢剤(color

50

brightener)、例えばウルトラマリーナブルー、フタロシアニン、二酸化チタン、硫化カドミウム、ペリレンテトラカルボン酸の誘導体を使用することも可能である。

【0116】

加工助剤及び安定剤、例えばUV安定剤、滑剤、及び帯電防止剤の、通常用いられる量は、0.01～5質量%である。

【0117】

[押出フィルム又はシートの製造方法]

成分A、B及び適宜C及びDからなる本発明のフィルム又はシートの製造に用いられる熱可塑性成形用組成物は、当業者に公知の方法、例えば、当業者に公知の装置を用い、使用されるポリマーAの性質に応じ、通常は150～300、特に200～280である温度条件下、溶融物の各成分を混合することによって調製される。本発明の場合、各々の成分は、純粋な形で混合装置に供給されても良い。しかしながら、個々の成分、例えばA及びBを予備混合することによって開始し、その後、これらを、更に成分A又はBか、又は他の成分、例えばC及びDと混合することも可能である。一の実施の形態において、濃縮物、例えば成分B、C、又はDの濃縮物を、成分Aにおいて最初に調製し（これらは、添加マスターバッチとして知られている。）、その後、所望量の残りの成分と混合する。プラスチック混合物を、当業者に公知の方法によって処理して、ペレットを形成し、その後、加工処理して、本発明のフィルム又はシートを、例えば押出、カレンダー成形、又は圧縮成形によってその後形成しても良い。しかしながら、プラスチック混合物を、特に、混合処理後に直接押し出すか、又は混合処理での単一の操作（すなわち、溶融物中での混合と好ましくは押出を、好ましくはスクリュウ押出器を用いて同時に行う。）において、加工処理して、本発明のフィルム又はシートを形成しても良い。

10

20

【0118】

押出を用いる本発明の方法における一の好ましい実施の形態において、スクリュウ押出器の設計は、少なくとも1つの、分散混合スクリュウ素子を有する一軸押出器の設計である。

【0119】

本発明の方法における他の好ましい実施の形態において、スクリュウ押出器の設計は、少なくとも1つの、分散混合スクリュウ素子を有する二軸押出器の設計である。

【0120】

本発明のフィルム又はシートを押し出す方法は、従来技術に記載され、当業者に公知の方法、例えば、アダプター共押出又はダイ共押出の形のスロット押出によって、又は従来技術に記載され、当業者に公知の装置を用いて行われても良い。

30

【0121】

成分Aとして使用されるポリマーに応じて、他の成分の性質及び量は、成分A、B及び適宜C及びDを含むプラスチック混合物が、本発明により、以下の範囲内の最終的な引張強度の値を有するように選択される：すなわち、

10～1000%、好ましくは20～700%、好ましくは50～500%（成分AとしてのS-TPE及びポリエチレンの場合）、

10～300%、好ましくは12～200%、好ましくは15～150%（成分Aとしてのポリプロピレンの場合）、

20～300%、好ましくは30～250%、特に好ましくは40～200%（成分Aとしてのポリカーボネートの場合）、

10～300%、好ましくは15～250%、特に好ましくは20～200%（成分Aとしてのスチレンポリマー及びPVCの場合）。

40

【0122】

[層状化複合シート又は層状化複合フィルム]

本発明のフィルム又はシートは、多層の層状化複合シート又は多層の層状化複合フィルムの外層（3）として特に好適であり、外層の他に、少なくとも1層の、熱可塑性樹脂からなる支持体層（1）を有する。他の実施の形態において、層状化複合シート又は層状化

50

複合フィルムは、外層（３）と支持体層（１）の間に配置される追加の層（２）、例えば着色層、接着促進層、又は中間層を含んでいても良い。

【 0 1 2 3 】

支持体層（１）は、原則として、任意の熱可塑性樹脂から構成されていても良い。支持体層（１）は、フィルム又はシートに関して上述した以下の材料から製造されるのが好ましい：すなわち、耐衝撃性の芳香族ビニル共重合体、スチレンを基礎とする熱可塑性エラストマー、ポリオレフィン、ポリカーボネート、及び熱可塑性ポリウレタン、又はこれらの混合物、特に好ましくはASA、ABS、SAN、ポリプロピレン、及びポリカーボネート、及びこれらの混合物。

【 0 1 2 4 】

層（２）は、層（１）及び（３）と異なる。なぜなら、ポリマーの構成が、これらの層と異なり及び/又は添加剤、例えば着色剤又は特定効果の顔料の含有量がこれらの層と違うからである。例えば、層（２）は、当業者に知られている以下の材料を含むのが好ましい場合がある着色層であっても良い：すなわち、染料、着色顔料、又は特定効果の顔料、例えばミカ又はアルミニウムのフレーク。しかしながら、層（２）は、層状化複合シート又は層状化複合フィルムの機械安定性を改良するためにも働くか、又は層（１）と（３）の間の接着を促進するためにも働いても良い。

【 0 1 2 5 】

本発明の一の実施の形態により、上述の支持体層（１）と、外層（３）と、これらの間に配置され、脂肪族の熱可塑性ポリウレタン、耐衝撃性のポリメチルメタクリレート（PMMMA）、ポリカーボネート、又はSAN等のスチレン（共）重合体であって、耐衝撃性処理されても良く、例えばASA又はABS、又はかかるポリマーの混合物であるスチレン（共）重合体からなる中間層（２）と、から構成される層状化複合シート又は層状化複合フィルムを提供する。

【 0 1 2 6 】

脂肪族の熱可塑性ポリウレタンを中間層（２）の材料として使用する場合、上述の脂肪族の熱可塑性ポリウレタンを層（３）に対して使用することが可能である。

【 0 1 2 7 】

ポリカーボネートを中間層（２）として使用する場合、上述のポリカーボネートを層（３）に対して使用することが可能である。

【 0 1 2 8 】

耐衝撃性PMMMA（耐衝撃性PMMMA又はHIPMMA）は、好適な添加剤によって耐衝撃性とされたポリメチルメタクリレートである。耐衝撃性PMMMAの適例は、M. Stickler, T. Rhein等によって、Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry 第A21巻、473-486頁、VCH Publishers Weinheim, 1992に、そしてH. Domininghaus, Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften [Plastics and their properties], VDI-Verlag, Duesseldorf, 1992に記載されている。

【 0 1 2 9 】

上述した層状化複合シート又は層状化複合フィルムの層厚は、15 ~ 5000 μm であるのが一般的であり、30 ~ 3000 μm であるのが好ましく、50 ~ 2000 μm であるのが特に好ましい。

【 0 1 3 0 】

本発明の一の好ましい実施の形態において、層状化複合シート又は層状化複合フィルムは、支持体層（１）と、外層（３）と、からなり、以下の層厚を有する：すなわち、支持体層（１）が50 μm ~ 1.5 mmの範囲；外層（３）が10 ~ 500 μm の範囲。

【 0 1 3 1 】

本発明の他の好ましい実施の形態において、層状化複合シート又は層状化複合フィルムは、支持体層（１）と、中間層（２）と、外層（３）と、から構成される。層状化複合シート又は層状化複合フィルムは、支持体層（１）と、中間層（２）と、外層（３）と、から構成され、好ましくは以下の層厚を有する：すなわち、支持体層（１）が50 μm ~ 1

10

20

30

40

50

． 5 m m の 範 囲 ； 中 間 層 (2) が 5 0 ~ 5 0 0 μ m の 範 囲 ； 外 層 (3) が 1 0 ~ 5 0 0 μ m の 範 囲 。

【 0 1 3 2 】

また、本発明の層状化複合シート又は層状化複合フィルムは、上述の層に加えて、外層 (3) から離れて対向する支持体層 (1) との面に対して、他の層、好ましくは接着促進層を有していても良く、これは、以下に説明されるように残る裏打ち層に対して、層状化複合シート又は層状化複合フィルムの良好に接着させるために働く。この種の接着促進層は、ポリオレフィンに相当する材料、例えば S E B S (スチレン - エチレン - ブタジエン - スチレン共重合体、例えば、Karton (登録商標) という商標名で市販されている。) から製造されるのが好ましい。この種の接着促進層が含まれる場合、その厚さは、 1 0 ~ 3 0 0 μ m であるのが好ましい。

10

【 0 1 3 3 】

層状化複合シート又は層状化複合フィルムは、従来技術において公知であり且つ記載された方法 (例えば、 W O 0 4 / 0 0 9 3 5) によって、例えば、アダプター押出若しくは共押出又は層相互のラミネーション若しくは積層によって製造されても良い。共押出法において、個々の層を形成する成分は、押出器中で可撓性とされ、そして特定の装置を用いて、相互に接触させて、上述した層の順序を有する層状化複合シート又は層状化複合フィルムを形成する。例えば、各成分を、スロットダイ又は共押出ダイに通過させて共押出することが可能である。 E P - A 2 0 2 2 5 5 0 0 では、かかる処理について説明している。

20

【 0 1 3 4 】

これらは、 1 9 9 6 年 1 0 月 8 日及び 9 日、VDI-Verlag Duesseldorfでの押出技術会議の会報、特に、Dr. Netziによる論文に記載のようにして、アダプタ共押出法によって製造されても良い。共押出を用いる場合には、このような費用効率の高い方法を必ず使用するのが一般的である。

【 0 1 3 5 】

また、本発明の層状化複合シート又は層状化複合フィルムは、加熱可能なニップ中においてフィルム又はシートの相互ラミネーション又は相互積層によって製造されても良い。本発明の場合、フィルム又はシートは、最初、上述の層に相当するように別々に製造される。この場合、公知の方法を使用することが可能である。その後、所望の層の順序を、フィルム又はシートの適当な相互重層によって形成され、その後、例えば、これらをロールの間における加熱可能なニップに通過させ、そして圧力及び熱に曝しつつ結合させて、層状化複合シート又は層状化複合フィルムを形成する。

30

【 0 1 3 6 】

特に、アダプタ共押出法の場合には、個々の成分の流動特性を適合させることは、層状化複合シート又は層状化複合フィルムにおいて各層を均一に形成する場合に有利である。

【 0 1 3 7 】

[成形品]

フィルム又はシート及び本発明のフィルム又はシートを含む層状化複合シート又は層状化複合フィルムを使用して、成形品を製造することが可能である。本発明の場合、所望の成形品が入手可能であり、シート状の成形品、特に表面積の広い成形品が好ましい。かかるフィルム又はシート及び層状化複合シート又は層状化複合フィルムは、極めて良好な靱性、極めて良好な、個々の層相互の接着性、及び良好な寸法安定性が重要となり、これにより、例えば、表面の剥離による破損を最小限にする成形品の製造に使用されるのが特に好ましい。特に好ましい成形品は、モノフィルム、又は本発明のフィルム又はシートを含む層状化複合シート又は層状化複合フィルム、又は射出成形、発泡、注型、又は圧縮成形法によって材料の裏側に施されるプラスチックからなる裏打ち層を有する。

40

【 0 1 3 8 】

例えば W O 0 4 / 0 0 9 3 5 によって知られ、そして記載される方法を、フィルム又はシート又は層状化複合シート又は層状化複合フィルムから本発明の成形品を製造する場合

50

に使用することが可能である（層状化複合シート又は層状化複合フィルムを更に処理する方法を以下に説明するが、かかる方法は、本発明のフィルム又はシートを更に処理する場合にも使用することが可能である。）。材料を、射出成形、発泡、注型、又は圧縮成形法によって、更に処理段階を用いることなく、層状化複合シート又は層状化複合フィルムの裏側に施すことが可能である。特に、上述の層状化複合シート又は層状化複合フィルムを使用することにより、予め熱成形することなく、僅かに三次元の構成部品であっても製造することが可能となる。しかしながら、層状化複合シート又は層状化複合フィルムを、事前の熱成形処理に付しても良い。

【0139】

例えば、支持体層、中間層、及び外層からなる三層構造か、支持体層及び外層からなる二層構造の層状化複合シート又は層状化複合フィルムを熱成形して、比較的複雑な構成部品を製造することが可能である。本発明の場合、ポジティブ又はネガティブな熱成形法を使用することが可能である。好適な方法は、当業者に知られている。本発明の場合、層状化複合シート又は層状化複合フィルムを、熱成形法にて配向させる。層状化複合シート又は層状化複合フィルムの表面の品質及び金属化性は、高い配向比、例えば1:5以下での配向と共に低下しないので、熱成形法における考え得る配向に関して、殆ど制限されない。熱成形法の後、層状化複合シート又は層状化複合フィルムを、更に別の付形工程、例えばプロフィール・カットに付することが可能である。

10

【0140】

本発明の成形品を、適宜、上述の熱成形法の後、射出成形、発泡、注型、又は圧縮成形法によって層状化複合シート又は層状化複合フィルムの裏側に材料を施すことによって製造することが可能である。これらの方法は、当業者に知られており、例えば、DE-A 1 1 0 0 5 5 1 9 0 又は DE-A 1 1 9 9 3 9 1 1 1 に記載されている。

20

【0141】

本発明の成形品は、射出成形、発泡、注型、又は圧縮成形法によって層状化複合フィルムの裏側にプラスチック材料を施すことによって得られる。かかる射出成形、圧縮成形、又は注型法で施されるプラスチック材料は、ASAポリマー又はABSポリマー、SANポリマー、ポリ(メタ)アクリレート、ポリエーテルスルホン、ポリブチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリプロピレン(PP)、又はポリエチレン(PE)か、或いはASAポリマー又はABSポリマーと、ポリカーボネート又はポリブチレンテレフタレートとからなるブレンド、そしてポリカーボネート及びポリブチレンテレフタレートのブレンドを基礎とする熱可塑性成形用組成物を含み、そしてPP及び/又はPEを本発明において使用する場合、接着促進層によって支持体層を形成するのは明らかに可能である。特に好適な材料は、非晶質の熱可塑性樹脂及びそのブレンドである。射出成形法によって材料の裏側に施す場合に使用されるのが好ましいプラスチック材料は、ABSポリマー又はSANポリマーである。別の好ましい実施の形態において、当業者に知られている熱硬化性成形用組成物は、発泡又は圧縮成形法によって材料の裏側に施す場合に使用される。一の好ましい実施の形態において、かかる組成物は、ガラス繊維強化プラスチック材料であり、そして好適な変体は、特にDE-A 1 1 0 0 5 5 1 9 0 に記載されている。発泡法によって材料の裏側に施す場合、ポリウレタンフォーム、例えばDE-A 1 1 9 9 3 9 1 1 1 に記載されているフォームを使用するのが好ましい。

30

40

【0142】

本発明の成形品を製造する一の好ましい方法において、層状化複合シート又は層状化複合フィルムを熱成形し、その後、裏打ち成形用の金型に配置し、そして熱可塑性成形用組成物を、射出成形、注型、又は圧縮成形法によって材料の裏側に施すか、又は熱硬化性成形用組成物を、発泡又は圧縮成形法によって材料の裏側に施す。

【0143】

熱成形後で且つ裏打ち成形用の金型に配置する前に、層状化複合シート又は層状化複合フィルムをプロフィール・カットに付しても良い。また、プロフィール・カットを、裏打ち成形用の金型から取り除いた後まで遅らせることも可能である。

50

【 0 1 4 4 】

[金属化ポリマー生成物]

本発明のフォイル若しくはシート、又は層状化複合フォイル若しくは層状化複合シート、及び成形品は、フォイル若しくはシート、又は層状化複合フォイル若しくは層状化複合シート及び成形品の表面に対する特定の予備処理を必要とすることなく金属化ポリマー生成物の製造に特に好適である。

【 0 1 4 5 】

原則として、本発明の金属化ポリマー生成物を製造する好適な方法は、無電流又は電気メッキ法によってプラスチックの表面に蒸着させる場合、文献に記載され、当業者に知られている方法である（例えば、Harold Ebneth等著., Metallisieren von Kunststoffen: Praktische Erfahrungen mit physikalisch, chemisch und galvanisch metallisierten Hochpolymeren [Metalizing of plastics: Practical experience with high polymer metalized by physical, chemical, and electroplating methods], Expert Verlag, Rellingen-Malmsheim, 1995, ISBN3-8169-1037-8; Kurt-Heymann等著., Kunststoffmetallisierung: Handbuch fuer Theorie und Praxis [Metalization of plastics: Manual of the ory and practice], No.22 in series entitled Galvanotechnik und Oberflaechenbehandlung [Electroplating technology and surface treatment], Saulgau: Leuze, 1991; Mittal, K. L. (ed.), Metallized Prastics Three: Fundamental and Applied Aspects, Third Electrochemical Society Symposium on Metallized Plastics: Preceedings, Phoenix, Arizona, October 13-18, 1991, New York, Plenum Pressを参照されたい。)。

10

20

【 0 1 4 6 】

各最終付形処理後、本発明のフォイル若しくはシート、又は層状化複合フォイル若しくは層状化複合シート、又は成形品を、酸性、中性又は塩基性の塩溶液と、無電流又は電気メッキ法によって接触させ、且つかかる金属塩溶液の金属の、対応の酸性、中性又は塩基性溶液における標準電極電位は、成分Bの標準電極電位よりプラスである。酸性、中性又は塩基性溶液における標準電極電位が成分Bの標準電極電位よりプラスである好ましい金属は、金及び銀（成分Bが銅の場合）、又は銅、ニッケル、及び銀、特に銅（成分Bが鉄の場合）である。これにより、層M_gが、本発明のフォイル若しくはシート、本発明の層状化複合フォイル若しくは層状化複合シート、又は成形品の、成分Bを含む層に対して、無電流又は電気メッキ法によって蒸着される。好ましい層M_gは、金の層及び銀の層（成分Bが銅の場合）、又は銅の層、ニッケルの層、又は銀の層、特に銅の層（成分Bが鉄の場合）である。

30

40

【 0 1 4 7 】

無電流法によって蒸着され得る層M_gの厚さは、当業者によって知られている通常範囲内であり、本発明の場合に重要ではない。

【 0 1 4 8 】

文献に記載され、当業者に知られている方法を使用して、1層以上の金属層M_gを、好ましくは電気メッキ法によって、すなわち外部ポテンシャル及び電流の通路を利用して、無電流法によって蒸着され得る層M_gに対して施すことが可能である。銅層、クロム層、銀層、金層、及び/又はニッケル層を電気メッキ法によって蒸着させるのが好ましい。電気メッキ法によって、アルミニウムからなる層M_gを蒸着するのも好ましい。その他に、当業者に知られている方法による真空蒸着、ボンパードメント/噴霧、又はスパッタリングを用いる直接金属化によって施すことも考えられる。

【 0 1 4 9 】

蒸着される1層以上の層M_gの厚さは、当業者に知られている一般的な範囲であり、本発明の場合に重要ではない。

【 0 1 5 0 】

導電性の構成部品、特にプリント回路板として使用する場合に極めて好ましい金属化ポリマー生成物は、無電流法によって蒸着される銅層と、電気メッキ法によって蒸着される1層以上の他の層と、を有する。

50

【0151】

装飾分野で使用する場合に極めて好ましい金属化ポリマー生成物は、無電流法によって蒸着される銅層と、銅層に対して、電気メッキ法によって蒸着されるニッケル層と、その層に対して蒸着されるクロム層、銀層、又は金層と、を有する。

【0152】

成分Bを含む本発明のフォイル若しくはシート、層状化複合フォイル若しくは層状化複合シート、及び成形品は、その後に金属化することなく、EMIシールドシステム（すなわち、電磁相互作用として知られていることを回避するための遮蔽）、例えば電磁放射線用の吸収材、アテニュエータ、又は反射材として、又は酸素スカベンジャーとして好適である。

10

【0153】

無電流法によって蒸着され得る金属層 M_s を含む本発明の金属化ポリマー生成物は、更に金属層 M_g を蒸着させることなく、導電性の構成部品、特にプリント回路基板、トランスポンダのアンテナ、スイッチ、センサ、及びMID、そしてEMIシールドシステム、例えば電磁放射線用の吸収材、アテニュエータ、又は反射材として、又はガス障壁として好適である。

【0154】

無電流法によって蒸着され得る金属層 M_s と、少なくとも1層の蒸着金属層 M_g と、を含む金属化ポリマー生成物は、導電性の構成部品、特にプリント回路基板、トランスポンダのアンテナ、スイッチ、センサ、及びMID、そしてEMIシールドシステム、例えば電磁放射線用の吸収材、アテニュエータ、又は反射材、又はガス障壁、又は装飾部品、特に自動車分野、公衆衛生分野、玩具分野、家庭分野及びオフィス分野の装飾部品として好適である。

20

【0155】

これらの使用例は、以下のものである：コンピュータの場合、電機部品の場合、軍事及び非軍事用の遮蔽装置、シャワーの器具、洗面台の器具、シャワーヘッド、シャワーレール、及びシャワーの把持部、金属化ドアのハンドル及びドアノブ、トイレトペーパーのロール保持部、浴槽の握り部、家具及び鏡の金属化装飾握り部、シャワーの間仕切り用の枠。

【0156】

以下のものが特記に値する場合がある：すなわち、自動車分野における金属化プラスチック面、例えば装飾片、外部ミラー、ラジエータグリル、前部の金属化、エアロフォイル面、外部車体部品、ドア枠、トレッドプレートの代用品、装飾用ホイールカバー。

30

【0157】

特に、これまで金属から所定の程度又は全体的に製造された部品を、プラスチックから製造することが可能である。本発明の場合、以下のものが特記に値する：工具、例えばプライヤー、ネジ回し、ドリル、ドリルチャック、鋸刃、リングスパナ及びオープンジョースパナ。

【0158】

金属化ポリマー生成物は、金属化可能な金属を含む場合、金属化可能な機能部品、例えば磁気パネル、磁気式遊び道具、例えば冷蔵庫のドアにおける磁気領域の分野においても使用される。また、かかる生成物は、良好な熱伝導率が有利な分野、例えば加熱シート、加熱フロア、断熱材用のフォイルに対して使用される。

40

【0159】

公知の金属化可能なプラスチック部品と比較した場合、本発明の金属化可能なプラスチック部品は、機械特性、特に靱性、曲げ強度、及び成形性が改良され、更に、例えば構成部品の複雑な成形に関与する製造の形成方法における加工特性が改良され、そして、本発明の金属化可能なプラスチック部品は、プラスチック表面を特に予備処理することなく金属化可能であると共に、例えば、無電流又は電気メッキ法による金属化性、電磁放射線の吸収、減衰、及び反射、又は酸素の吸収に関して比較的良好的な使用特性を有する。

50

【 0 1 6 0 】

以下の実施例を用いて、本発明を更に説明する。

【 実施例 】

【 0 1 6 1 】

使用される成分 A は、

A 1 . Styroflex (登録商標) 2G66、B A S F 社製の S - T P E であり、その破断点引張歪みが 4 8 0 % であり、引張強度が 1 3 . 9 M P a であり、

A 2 . ポリプロピレン、穏やかな流動性を有する市販のポリプロピレン単独重合体、

A 3 . B A S F 社製の Styrolux (登録商標) 3G55、

A 4 . Ecoflex (登録商標) FBX7011、B A S F 社製の脂肪族 - 芳香族コポリエステルであり、その破断点引張歪みが 5 6 0 % 及び 7 1 0 % (選択方向に対して、それぞれ平行及び垂直) であり、引張強度が 2 9 . 8 M P a であり、

を含んでいた。

10

【 0 1 6 2 】

使用される成分 B は、

B 1 . B A S F 社製のカルボニル鉄粉末 (S Q 型)、その全ての粉末粒子の直径が 1 ~ 8 μ m であり、

を含んでいた。

【 0 1 6 3 】

[実施例系 1]

20

この場合、プラスチック混合物は、1 4 0 ~ 1 9 0 の条件下、混練器 (I K A V I S C M K D H 6 0 実験室用混練器) 中において、それぞれ 1 質量部の A 1 及び 1 7 質量部の B 1 並びに 1 質量部の A 2 及び 1 7 質量部の B 1 から調製された。各々の場合、易流動性粉末を得て、その後、十分な成分 A 3 と一緒に D S M ミニ押出器中において混ぜ合わせて、プラスチック混合物の全質量に対して、8 9 質量 % の成分 B 1 を形成した。

【 0 1 6 4 】

その後、各々のプラスチック混合物を 2 2 0 で射出成形して、試験片を得て、そして破断点引張歪みの値及び引張強度の値を、1 B A 型の試験片に対して I S O 5 2 7 - 2 : 1 9 9 6 による引張試験において測定した (記載される基準の補遺 A : "small test specimens")。

30

【 0 1 6 5 】

各々のプラスチック混合物から、圧縮フォイルを、2 0 0 の温度条件下に厚さ 1 0 0 μ m にて得たが、その際に、圧縮器の圧力は 2 0 0 バールであった。これにより得られたフォイルを射出成形用の金型 (6 0 × 6 0 × 2 m m の、フィルム保持枠を有するブランク) に配置し、そして Styrolux (登録商標) 3G55 を、2 0 0 の条件下、射出成形法によって材料の裏側に施した (半自動制御式の Netstal 社のインモールドコーティング射出成形機、スクリーの直径 3 2 m m 、ニードルバルブノズル、スプルーゲート、厚さ 4 m m 及び面積 2 0 0 × 1 0 0 m m のブランク用の金型、スクリーの回転速度 1 0 0 r p m 、スクリーの進行速度 : 5 0 m m / 秒、サイクル時間 : 5 0 秒、射出時間 : 2 秒、圧力保持時間 : 1 0 秒、冷却時間 : 3 0 秒、可塑化時間 : 1 8 秒、シリンダーの温度 : 2 0 0 ~ 2 2 0 、金型の表面温度 : それぞれ、A 2 を含むプラスチック混合物の場合に 3 4 及び A 1 を含むプラスチック混合物の場合に 4 5) 。

40

【 0 1 6 6 】

インモールドコーティング法での各々のプラスチック混合物により、手動にて薄片に裂け得なかった複合体を得た (これは、5 人の試験スタッフによってフォイルに働かされた引張により剥離に至らなかったことを意味する。)。その後、容易に認識可能な C u 層が、複合体において、それぞれ、無電流法によって 5 時間内にて硫酸銅溶液に浸漬するか、又は 1 0 分内にて 1 ~ 2 V の電圧を施すことによって形成された。

【 0 1 6 7 】

[実施例系 2]

50

表 1 に示される成分 A 1 及び B 1 の定量的割合（質量 % 単位のデータであり、成分 A 1 及び B 1 全体に基づいている）を、DSM ミニ押出器中において、200 の条件下に混ぜ合わせた。表 1 は、単体の銅が酸性の $CuSO_4$ 水溶液中において、得られた各々の混合物の浸漬の際に蒸着したのかどうかについて示している（pH 4）：

【 0 1 6 8 】

【 表 1 】

表 1:

| 実施例番号* | A1 質量% | B1 質量% | 銅の蒸着 |
|--------|--------|--------|------|
| 1 (比較) | 100 | 0 | なし |
| 2 | 50 | 50 | なし |
| 3 | 30 | 70 | 有り |
| 4 | 20 | 80 | 有り |
| 5 | 10 | 90 | 有り |
| 6** | 5 | 95 | - |

10

20

【 0 1 6 9 】

* : compによって示される実施例は、本願の実施例ではなく、比較用である

** : 配合限界を超える

【 0 1 7 0 】

実施例 4 で得られた混合物を、180 及び 200 パールの条件下で圧縮して、表 2 に示される厚さのシートを形成した。これにより得られたシートの品質についても同様に、表 2 に示す。

【 0 1 7 1 】

【 表 2 】

表 2:

| 実施例番号 | シートの厚さ | シートの品質 |
|--------|-------------|--------|
| 7 (比較) | 5 μm | 穴 |
| 8 | 20 μm | 穴なし |
| 9 | 100 μm | 穴なし |
| 10 | 260 μm | 穴なし |
| 11 | 500 μm | 穴なし |

30

40

【 0 1 7 2 】

* : compによって示される実施例は、本願の実施例ではなく、比較用である

層状化複合シートを製造するために、以下の射出成形法を用いて、実施例 8、9、10、及び 11 で得られたシートの裏側に材料を施した。

【 0 1 7 3 】

各々のシートを射出成形用の金型（60 × 60 × 2 mm の、フィルム保持枠を有するブラーク）に配置し、そして Styrolux（登録商標）3G55 を、200 の条件下、射出成形法によって材料の裏側に施した（半自動制御式の Netstal 社のインモールドコーティング射

50

出成形機、スクリーンの直径32mm、ニードルバルブ、スプルーゲート、厚さ4mm及び面積200×100mmのブランク用の金型、スクリーンの回転速度100rpm、スクリーンの進行速度：50mm/秒、サイクル時間：50秒、射出時間：2秒、圧力保持時間：10秒、冷却時間：30秒、可塑化時間：18秒、シリンダーの温度：200～220、金型の表面温度：45）。

【0174】

実施例8、9、及び10のシートから製造された層状化複合シートは、手動にて薄片に裂け得ず、これは、材料を射出成形法で裏側に施した後、これにより得られたシートから材料を引き離すことが不可能であったことを意味していた。実施例11のシートから製造された層状化複合シートは、手動にて薄片に裂けることが可能であった。

10

【0175】

実施例8、9、10、及び11のシートから製造された層状化複合シートを、その後、23の条件下、5質量%濃度のCuSO₄溶液における層状化複合シートの浸漬によって銅をかぶせた；この場合、銅を、1分以内にて認識可能に蒸着した。

【0176】

[実施例系3]

実施例12：

均一な混合物を、180～190の温度条件下、二軸混練器中において、16.4質量部の成分A4、82.2質量部の成分B1、及び1.4質量部の、成分CとしてのPluronic(登録商標)PE6800(50モル%のエチレンオキシド単位と、50モル%のプロピレンオキシド単位と、からなるBASF社製のブロック共重合体)から調製した。かかる混合物から製造される試験片の破断点引張歪みは11.8%であり、その引張強度は11.0MPaであり、これを、市販の銅-電気メッキ槽において金属化することが可能であった。

20

【0177】

実施例13：

均一な混合物を、180の温度条件下、二軸混練器中において、19.8質量部の成分A1、79.0質量部の成分B1、及び1.2質量部の、成分CとしてのEmulan(登録商標)EL(ひまし油のエトキシレート)から調製した。かかる混合物から製造される試験片の破断点引張歪みは371%であり、その引張強度は5.4MPaであり、これを、市販の銅-電気メッキ槽において金属化することが可能であった。

30

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

| | | | | | |
|---|---|----------|--|-----------|---|
| | | | | | International application No PCT/EP2006/061844 |
| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER | | | | | |
| INV. | C08K13/02 | C08K3/08 | C08L101/00 | C08K5/134 | C08J7/04 |
| | C23C18/54 | C25D5/56 | C08J5/18 | H05K9/00 | B44C5/04 |
| | B32B27/32 | B32B5/18 | | | |
| According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC | | | | | |
| B. FIELDS SEARCHED | | | | | |
| Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08K C08J C23C C25D H05K B44C 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 | | | | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | | | | |
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | | | | Relevant to claim No. |
| X | EP 0 265 839 A (CALP CORPORATON) 4 May 1988 (1988-05-04) page 3, lines 1-25; claims 1,2,16; examples 1,15,37,39; table 1 page 8, line 1 - page 9, line 37 | | | | 1-25 |
| X | GB 2 171 410 A (* MITSUBISHI PETROCHEMICAL COMPANY LIMITED) 28 August 1986 (1986-08-28) page 4, line 61; examples 1,7-11; table 2 page 1, lines 49-51 | | | | 1-25 |
| X | EP 0 287 045 A (KISHIMOTO SANGYO COMPANY LTD) 19 October 1988 (1988-10-19) page 4, lines 10-13,22-24; claims 1,8; examples 1,2; table 3 page 2, lines 33-40 | | | | 1-25 |
| | -/- | | | | |
| <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 *Z* document member of the same patent family | | |
| Date of the actual completion of the international search 19 März 2008 | | | Date of mailing of the international search report 02/04/2008 | | |
| Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentplan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016 | | | Authorized officer Jansen, Reinier 29. 5. 2008 | | |

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

60800290024



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2006/061844

| C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
|--|--|-----------------------|
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| X | US 3 692 722 A (CLARKE EDGAR W) 19 September 1972 (1972-09-19) column 7, lines 1-3; figure 1; table 1; compounds IV, VI column 12, lines 15-17 | 1-25 |

3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2006/061844

| Patent document cited in search report | | Publication date | | Patent family member(s) | Publication date |
|--|---|------------------|----|-------------------------|------------------|
| EP 0265839 | A | 04-05-1988 | JP | 63225657 A | 20-09-1988 |
| GB 2171410 | A | 28-08-1986 | DE | 3602373 A1 | 07-08-1986 |
| | | | US | 4776979 A | 11-10-1988 |
| | | | US | 4680140 A | 14-07-1987 |
| EP 0287045 | A | 19-10-1988 | JP | 63258952 A | 26-10-1988 |
| US 3692722 | A | 19-09-1972 | DE | 2107726 A1 | 24-02-1972 |
| | | | FR | 2078862 A5 | 05-11-1971 |
| | | | GB | 1319201 A | 06-06-1973 |

4

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/061844

| A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES | | | | | |
|--|--|----------------------------------|--|-----------------------|----------------------|
| INV. | C08K13/02 C23C18/54 B32B27/32 | C08K3/08 C25D5/56 B32B5/18 | C08L101/00 C08J5/18 | C08K5/134 H05K9/00 | C08J7/04 B44C5/04 |
| Nach der internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC | | | | | |
| B. RESEARCHIERTE GEBIETE | | | | | |
| Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole) | | | | | |
| C08K C08J C23C C25D H05K B44C B32B | | | | | |
| 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 | | | | | |
| C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN | | | | | |
| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | | | Betr. Anspruch Nr. | |
| X | EP 0 265 839 A (CALP CORPORATON) 4. Mai 1988 (1988-05-04) Seite 3, Zeilen 1-25; Ansprüche 1,2,16; Beispiele 1,15,37,39; Tabelle 1 Seite 8, Zeile 1 - Seite 9, Zeile 37 | | | 1-25 | |
| X | GB 2 171 410 A (* MITSUBISHI PETROCHEMICAL COMPANY LIMITED) 28. August 1986 (1986-08-28) Seite 4, Zeile 61; Beispiele 1,7-11; Tabelle 2 Seite 1, Zeilen 49-51 | | | 1-25 | |
| X | EP 0 287 045 A (KISHIMOTO SANGYO COMPANY LTD) 19. Oktober 1988 (1988-10-19) Seite 4, Zeilen 10-13,22-24; Ansprüche 1,8; Beispiele 1,2; Tabelle 3 Seite 2, Zeilen 33-40 | | | 1-25 | |
| -/- | | | | | |
| <input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie | | | | | |
| <p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen</p> <p>*A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>*E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>*L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>*O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>*P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>*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</p> <p>*X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindertischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>*Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindertischer 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</p> <p>*Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> | | | | | |
| Datum des Abschlusses der internationalen Recherche | | | Absenddatum des internationalen Recherchenberichts | | |
| 19. März 2008 | | | 02/04/2008 | | |
| 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 Jansen, Reinier | | |

5

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2006/061844

| C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN | | |
|---|--|---------------------|
| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Beitr. Anspruch Nr. |
| X | US 3 692 722 A (CLARKE EDGAR W) 19. September 1972 (1972-09-19) Spalte 7, Zeilen 1-3; Abbildung 1; Tabelle 1; Verbindungen IV,VI Spalte 12, Zeilen 15-17 | 1-25 |

61

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/061844

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| EP 0265839 A | 04-05-1988 | JP 63225657 A | 20-09-1988 |
| GB 2171410 A | 28-08-1986 | DE 3602373 A1 | 07-08-1986 |
| | | US 4776979 A | 11-10-1988 |
| | | US 4680140 A | 14-07-1987 |
| EP 0287045 A | 19-10-1988 | JP 63258952 A | 26-10-1988 |
| US 3692722 A | 19-09-1972 | DE 2107726 A1 | 24-02-1972 |
| | | FR 2078862 A5 | 05-11-1971 |
| | | GB 1319201 A | 06-06-1973 |

フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I テーマコード(参考)
C 0 8 K 7/00 (2006.01) B 3 2 B 9/00 A
 C 0 8 K 7/00

(31) 優先権主張番号 102005059324.0
 (32) 優先日 平成17年12月9日(2005.12.9)
 (33) 優先権主張国 ドイツ(DE)

(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, LR, 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 リペルト, ゲラルト
 ドイツ、6 8 6 2 3、ラムペルトハイム、ラインゴルトシュトラッセ、8アー
 (72) 発明者 ロホトマン, レネ
 ドイツ、6 8 1 6 1、マンハイム、2、エム、7
 (72) 発明者 マース, ハイコ
 ドイツ、6 8 1 6 5、マンハイム、アム、オーベレン、ルイーゼンパルク、16アー
 (72) 発明者 ブフィスター, ユルゲン
 ドイツ、6 7 3 4 6、シュパイア、ザンクト - クラウラ - クロスター - ヴェーク、62ベー
 (72) 発明者 ゾボトカ, ベッティーナ
 ドイツ、6 8 1 6 7、マンハイム、シュペルツェンシュトラッセ、11
 (72) 発明者 ヴァーグナー, ノルベルト
 ドイツ、6 7 1 1 2、ムターシュタット、フランケンシュトラッセ、6
 (72) 発明者 ニースナー, ノルベルト
 ドイツ、6 7 1 5 9、フリーデルスハイム、イム、ハーク、17
 (72) 発明者 シャイビッツ, マティアス
 ドイツ、6 5 7 7 9、ケルクハイム、フェルトベルクシュトラッセ、15
 (72) 発明者 ダールケ, ミヒャエル
 ドイツ、6 7 0 6 3、ルートヴィヒスハーフェン、マリーエンシュトラッセ、18
 (72) 発明者 ヴァルツェラン, フォルカー
 ドイツ、6 7 2 7 3、ヴァイゼンハイム、ズュートチローラー、リング、32

Fターム(参考) 4F071 AA13 AA15 AA20 AA22 AA24 AA33 AA45 AA46 AA50 AA51
 AA64 AB06 AB18 AB28 AB30 AC10 AD01 AD02 AE17 AE18
 AH07 AH12 AH19 BA01 BB11 BC01 BC02 BC10 BC12
 4F100 AB01A AB01B AB02A AB13C AB16C AB17C AK01A AK01C AK03A AK12A
 AK45A AK51A AK74A AL09A DE01A DG01A EH31C EH36C EH66B EH71B
 JD03 JD08 JG01 JG01B JK02A JK08A
 4J002 AA011 AC081 BB011 BB031 BB121 BC021 BC031 BC061 BD041 BG061
 BN141 BN151 BP011 CF061 CF071 CF101 CG011 CH022 CH071 CK021
 CL001 CN031 DA066 DE148 DJ008 DJ018 DJ058 DL008 EL067 EL087
 FA048 FA088 FD018 FD020 FD030 FD160 FD170 FD202 GF00 GG02
 GN00 GQ00 GR01

【要約の続き】

オイル若しくはシート、又は層状化複合フィルム若しくは層状化複合シート、及び成形品を含む金属化ポリマー生成物、かかる製品の製造方法、かかる製品の用法、そして更に、かかる製品を含むEMIシールドシステム、例えば電磁放射線用の吸収材、アテニューエータ、又は反射材、酸素スカベンジャー、導電性の構成部品、ガス障壁、及び装飾部品に関する。

【選択図】なし