

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4221146号  
(P4221146)

(45) 発行日 平成21年2月12日(2009.2.12)

(24) 登録日 平成20年11月21日(2008.11.21)

(51) Int.Cl.	F I
C O 8 L 69/00 (2006.01)	C O 8 L 69/00
C O 8 K 3/00 (2006.01)	C O 8 K 3/00
C O 8 K 5/52 (2006.01)	C O 8 K 5/52
C O 8 L 55/02 (2006.01)	C O 8 L 55/02

請求項の数 4 (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2000-506282 (P2000-506282)	(73) 特許権者	591063187
(86) (22) 出願日	平成10年7月29日 (1998.7.29)		バイエル アクチエンゲゼルシャフト
(65) 公表番号	特表2001-512774 (P2001-512774A)		Bayer Aktiengesellschaft
(43) 公表日	平成13年8月28日 (2001.8.28)		ドイツ連邦共和国 レーフェルクーゼン (
(86) 国際出願番号	PCT/EP1998/004731		番地なし)
(87) 国際公開番号	W01999/007791		D-51368 Leverkusen,
(87) 国際公開日	平成11年2月18日 (1999.2.18)		Germany
審査請求日	平成17年6月3日 (2005.6.3)	(74) 代理人	110000741
(31) 優先権主張番号	197 34 666.9		特許業務法人小田島特許事務所
(32) 優先日	平成9年8月11日 (1997.8.11)	(74) 代理人	100103311
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		弁理士 小田嶋 平吾
		(72) 発明者	エツケル, トマス
			ドイツ連邦共和国デー-41540ドルマ
			ゲン・ブフアウエンシュトラーセ51
			最終頁に続く

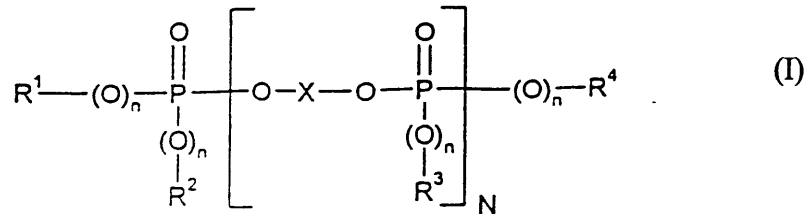
(54) 【発明の名称】 耐炎性ポリカーボネートABS成形材料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

- A 5～95重量部の、異なる溶液粘度を有する2種の芳香族ポリカーボネート類A.1およびA.2の混合物であって、
- A.1の相対溶液粘度が1.18～1.24であり、
  - A.2の相対溶液粘度が1.24～1.34でありそして
  - A.1およびA.2の相対溶液粘度の間の差が0.06に等しいかまたはそれより大きく、
- 1種もしくはそれより多い別のポリカーボネートをA.1およびA.2の混合物に加えてもよいような混合物、
- B 0～50重量部の、1種もしくは少なくとも2種のエチレン系不飽和単量体よりなる(共)重合体、
- C 0.5～60重量部の、クロロブレン、1,3-ブタジエン、イソブレン、スチレン、アクリロニトリル、エチレン、プロピレン、酢酸ビニルおよびアルコール部分中の炭素数が1～18の(メタ)アクリル酸エステル類よりなる群から選択される少なくとも2種の単量体のグラフト重合により得られるグラフト重合体、
- D 0.5～20重量部の、式(I)

## 【化 1】



[ 式中、

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ および $R^4$ は、互いに独立して、場合によりハロゲン化されていてもよい $C_1$  -  $C_8$ アルキル基、または各々が場合によりハロゲンおよび/もしくは $C_1$  -  $C_4$ アルキル基により置換されていてもよい $C_5$  -  $C_6$ シクロアルキル、 $C_6$  -  $C_{20}$ アリールもしくは $C_7$  -  $C_{12}$ アラルキル基を表し、

$n$ は各々が独立して、0または1を表し、

$N$ は0 ~ 30でありそして

$X$ は炭素数が6 ~ 30の単 - または多核芳香族基を表す]

の燐化合物、

$E$  0.05 ~ 5重量部の、弗素化されたポリオレフィン、

$F$   $TiN$ 、 $TiO_2$ 、 $SnO_2$ 、 $WC$ 、 $ZnO$ 、 $Al_2O_3$ 、 $AlO(OH)$ 、 $ZrO_2$ 、 $Sb_2O_3$ 、 $SiO_2$ 、ホウ酸亜鉛、 $Na_2SO_4$ 、 $BaSO_4$ 、酸化バナジウムおよび/または珪酸バナジウムから選択され、100重量部の $A \sim E$ 当たり0.01 ~ 50重量部の、200nmより小さいかまたはそれに等しい平均粒子直径を有する非常に微細に分割された無機化合物

を含有する耐炎性熱可塑性成形組成物。

【請求項 2】

式(I)における $N$ が0.3 ~ 20の値を有することを特徴とする、請求項1に記載の成形組成物。

【請求項 3】

式(I)において、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ および $R^4$ が、互いに独立して、 $C_1$  -  $C_4$ アルキル基または各々が場合によりハロゲンおよび/もしくはアルキル基で置換されていてもよいフェニル、ナフチルもしくはフェニル -  $C_1$  -  $C_4$ アルキル基を表し、そして $X$ が場合により塩素化または臭素化されていてもよいビスフェノール - A、レゾルシノールまたはヒドロキノンから選択されるジフェノール類から誘導される、請求項1 ~ 2のいずれか1項に記載の成形組成物。

【請求項 4】

請求項1 ~ 3のいずれか1項に記載の成形組成物から製造される成形された品物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、燐化合物で耐炎性にされており、機械的性質の優れた組み合わせ、特に応力亀裂に対する優れた耐性、を有しており、且つ耐炎性であるポリカーボネート/ABS成形組成物に関する。

【0002】

EP - A 0 1 7 4 4 9 3は、芳香族ポリカーボネート、スチレン - 含有グラフト共重合体、モノホスフェート類および特定のポリテトラフルオロエチレン調合物よりなる耐炎性のハロゲンを含有する重合体混合物を記載している。これらの混合物は適切な耐火性および機械的性質を有するが、成形された品物の表面性質は高い加工温度を使用する時には損なわれるかもしれない。成形された品物は応力亀裂耐性においてもいくつかの欠点を示す。

【0003】

10

20

30

40

50

EP - A 0 3 6 3 6 0 8 は、芳香族ポリカーボネート、スチレン - 含有共重合体またはグラフト共重合体および耐炎性添加剤としてのオリゴマー状ホスフェート類よりなる重合体混合物を記載している。薄壁のハウジング部品の製造を可能にするにはこれらの混合物の応力亀裂耐性はしばしば不充分である。

【 0 0 0 4 】

EP - A 7 7 1 8 5 1 は、芳香族ポリカーボネート、ジエンゴムを基にしたグラフト共重合体、SAN 共重合体、ホスフェートおよびテトラフルオロエチレン重合体を含有する成形組成物を記載しており、ここでポリカーボネートは種々の分子量を有する。しかしながら、非常に微細に分割された無機化合物は成形組成物の成分として記載されていない。

【 0 0 0 5 】

本発明の目的は、優れた応力亀裂耐性並びに良好な加工性質を有し且つ薄壁のハウジング部品を製造するのに特に適する耐炎性ポリカーボネート / ABS 成形組成物を提供することである。

【 0 0 0 6 】

驚くべきことに、非常に微細に分割された無機化合物と組み合わせられた各々が明らかに異なる溶液粘度を有するポリカーボネート類の特定の混合物を使用することにより大いに改良された応力亀裂耐性を有するポリカーボネート / ABS 成形組成物が製造されることが見いだされた。

【 0 0 0 7 】

従って、本発明は

A 5 ~ 9 5、好ましくは 1 0 ~ 9 0、特に 2 0 ~ 8 0 重量部の、異なる溶液粘度を有する 2 種の芳香族ポリカーボネート類 A . 1 および A . 2 の混合物であって、

- 1 . A . 1 の相対溶液粘度が 1 . 1 8 ~ 1 . 2 4 であり、
  - 2 . A . 2 の相対溶液粘度が 1 . 2 4 ~ 1 . 3 4 でありそして
  - 3 . A . 1 および A . 2 の相対溶液粘度の間の差が 0 . 0 6 に等しいかまたはそれより大きく、
- 1 種もしくはそれより多い別のポリカーボネートを A . 1 および A . 2 の混合物に加えてもよいような混合物、

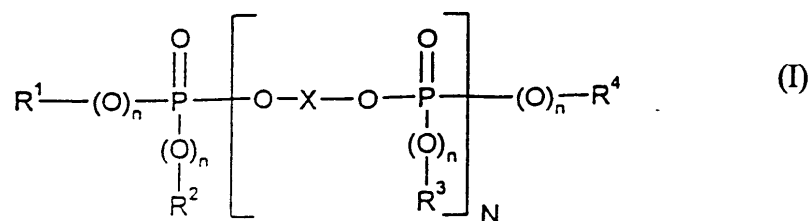
B 0 ~ 5 0、好ましくは 1 ~ 3 0、特に 2 ~ 2 5 重量部の、1 種もしくは少なくとも 2 種のエチレン系不飽和単量体よりなる ( 共 ) 重合体、

C 0 . 5 ~ 6 0、好ましくは 1 ~ 4 0、特に 2 ~ 3 0 重量部の、クロロブレン、ブタジエン、イソブレン、スチレン、アクリロニトリル、エチレン、プロピレン、酢酸ビニルおよびアルコール部分中の炭素数が 1 ~ 1 8 の ( メタ ) アクリル酸エステル類よりなる群から選択される少なくとも 2 種の単量体のグラフト重合により得られるグラフト重合体、

D 0 . 5 ~ 2 0 重量部の、好ましくは 1 ~ 1 8 重量部の、特に 2 ~ 1 5 重量部の、式 ( I )

【 0 0 0 8 】

【 化 2 】



【 0 0 0 9 】

[ 式中、

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  および  $R^4$  は、互いに独立して、場合によりハロゲン化されていてもよい  $C_1$  -  $C_8$  アルキル基、または各々が場合によりハロゲンおよび / もしくは  $C_1$  -  $C_4$  アルキル

10

20

30

40

50

基により置換されていてもよい  $C_5 - C_6$  シクロアルキル、 $C_6 - C_{20}$  アリールもしくは  $C_7 - C_{12}$  アラルキル基を表し、

$n$  は各々が独立して、0 または 1 を表し、

$N$  は 0 ~ 30 でありそして

$X$  は炭素数が 6 ~ 30 の単 - または多核芳香族基を表す ]

の燐化合物、

$E$  0.05 ~ 5 重量部の、好ましくは 0.1 ~ 1 重量部の、特に 0.1 ~ 0.5 重量部の、弗素化されたポリオレフィン、

$F$  100 重量部の  $A \sim E$  当たり 0.01 ~ 50 重量部の、好ましくは 0.1 ~ 10 重量部の、200 nm より小さいかまたはそれに等しい、好ましくは 150 nm より小さいかまたはそれに等しい、特に 100 nm より小さいかまたはそれに等しい、平均粒子直径を有する非常に微細に分割された無機化合物

を含有する耐炎性熱可塑性成形組成物を提供する。

【0010】

$A + B + C + D + E + F$  の全ての重量部の合計は 100 である。

【0011】

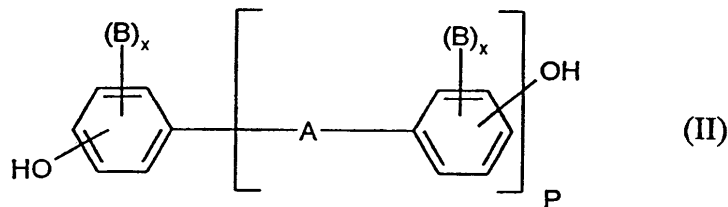
本発明に従う成形組成物は、それらの異例の耐炎性、応力亀裂耐性および非常に良好な加工性質のために、薄壁の成形された製品（データ処理装置用のハウジング部品）を製造するために特に適しており、そこでは高い加工温度および圧力が使用される材料にかなりの歪みをもたらす。

成分 A

本発明に従う成分 A としての使用に適する熱可塑性芳香族ポリカーボネート類は式 (II)

【0012】

【化 3】



【0013】

[ 式中、

$A$  は単結合または  $C_1 - C_5$  アルキレン、 $C_2 - C_5$  アルキリデン、 $C_5 - C_6$  シクロアルキリデン、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-O-$ 、 $-CO-$  もしくは  $C_6 - C_{12}$  アリーレン基を表し、

$B$  は塩素または臭素を表し、

$x$  は 0、1 または 2 でありそして

$p$  は 1 または 0 である ]

のジフェノール類または式 (III)

【0014】

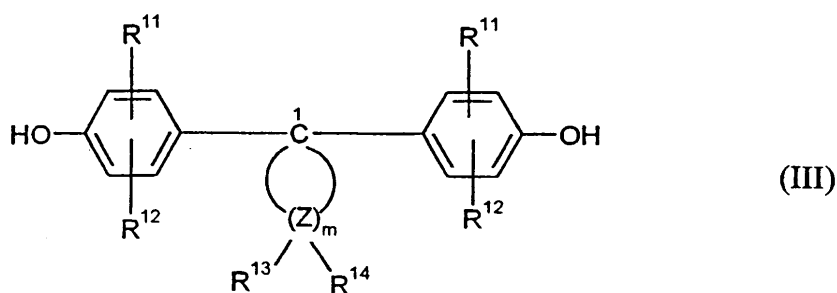
【化 4】

10

20

30

40



【 0 0 1 5 】

10

〔 式中、

$R^{11}$ および $R^{12}$ は、互いに独立して、各々が水素、ハロゲン、好ましくは塩素もしくは臭素、または $C_1 - C_8$ アルキル、好ましくは $C_1 - C_4$ アルキル、 $C_5 - C_6$ シクロアルキル、 $C_6 - C_{10}$ アリール、好ましくはフェニル、もしくは $C_7 - C_{12}$ アラルキル、好ましくはフェニル -  $C_1 - C_4$ アルキル、特にベンジル、基を表し、

$m$ は4 ~ 7の、好ましくは4または5の、整数であり、

$R^{13}$ および $R^{14}$ は各 $Z$ に関して個別に選択することができ、そして互いに独立して、水素または $C_1 - C_6$ アルキル基、好ましくは水素、メチルまたはエチル、を表し、

そして

$Z$ は炭素を表し、但し条件として、少なくとも1個の原子 $Z$ 上では、 $R^{13}$ および $R^{14}$ は同時にアルキル基を表す

20

のアルキル置換されたジヒドロキシフェニルシクロアルカン類を基にしたものである。

【 0 0 1 6 】

式(II)の適するジフェノール類は例えばヒドロキノン、レゾルシノール、4,4 - ジヒドロキシジフェニル、2,2 - ビス - (4 - ヒドロキシフェニル) - プロパン、2,4 - ビス - (4 - ヒドロキシフェニル) - 2 - メチルブタン、1,1 - ビス - (4 - ヒドロキシフェニル) - シクロヘキサン、2,2 - ビス - (3 - クロロ - 4 - ヒドロキシフェニル) - プロパン、2,2 - ビス - (3,5 - ジブromo - 4 - ヒドロキシフェニル) - プロパンである。

【 0 0 1 7 】

30

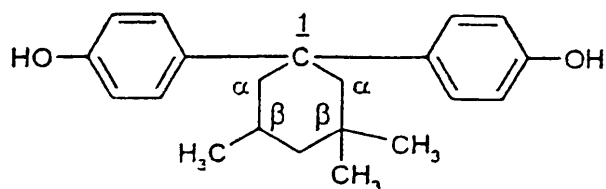
式(II)の好ましいジフェノール類は2,2 - ビス - (4 - ヒドロキシフェニル) - プロパン、2,2 - ビス - (3,5 - ジクロロ - 4 - ヒドロキシフェニル) - プロパンおよび1,1 - ビス - (4 - ヒドロキシフェニル) - シクロヘキサンである。

【 0 0 1 8 】

式(III)の好ましいジフェノール類は脂環式基中の環炭素数が5または6(式(III)において $m = 4$ または5)のジヒドロキシジフェニルシクロヘキサン類、例えば式

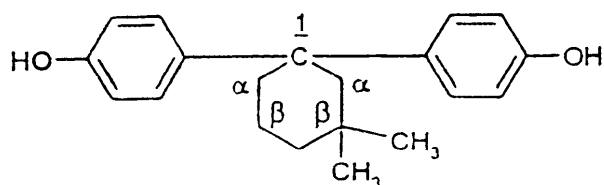
【 0 0 1 9 】

【 化 5 】



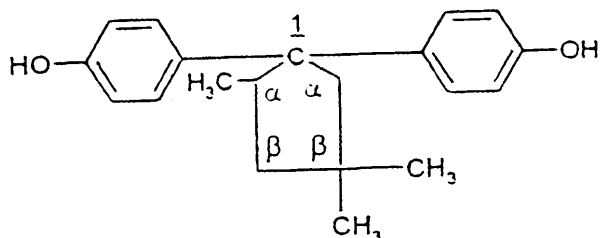
(IIIa)

10



(IIIb) および

20



(IIIc)

30

## 【 0 0 2 0 】

を有するジフェノール類であり、ここで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 ( 式 ( III a ) ) が特に好ましい。

## 【 0 0 2 1 】

本発明に従う成分 A としての使用に適するポリカーボネート類は既知の方法で、すなわち好ましくは使用するジフェノール類の合計に関して 0 . 0 5 ~ 2 . 0 モル % の 3 - 官能性または 3 - 官能性より大きい官能性の化合物、例えば 3 個もしくは 3 個より多いフェノール基を有するもの、例えば

フロログルシン、

40

4 , 6 - ジメチル - 2 , 4 , 6 - トリ - ( 4 - ヒドロキシフェニル ) - ヘプト - 2 - エン、

4 , 6 - ジメチル - 2 , 4 , 6 - トリ - ( 4 - ヒドロキシフェニル ) - ヘプタン、

1 , 3 , 4 - トリ - ( 4 - ヒドロキシフェニル ) - ベンゼン、

1 , 1 , 1 - トリ - ( 4 - ヒドロキシフェニル ) - エタン、

トリ - ( 4 - ヒドロキシフェニル ) - フェニルメタン、

2 , 2 - ビス - ( 4 , 4 - ビス - ( 4 - ヒドロキシフェニル ) - シクロヘキシル ) - プロパン、

2 , 4 - ビス - ( 4 , 4 - ビス - ( 4 - ヒドロキシフェニル ) - イソプロピル ) - フェノール、

2 , 6 - ビス - ( 2 - ヒドロキシ - 5 - メチルベンジル ) - 4 - メチル - フェノール、

50

2 - (4 - ヒドロキシフェニル) - 2 - (2,4 - ジヒドロキシフェニル) - プロパン、  
 オルトテレフタル酸ヘキサ - (4 - (4 - ヒドロキシフェニルイソプロピル) - フェニル)  
 )、  
 テトラ - (4 - ヒドロキシフェニル) - メタン、  
 テトラ - (4 - (4 - ヒドロキシフェニルイソプロピル) フェノキシ) - メタンおよび  
 1,4 - ビス - ((4 - , 4 - ジヒドロキシトリフェニル) - メチル) - ベンゼン、  
 の導入により、枝分かれさせてもよい。

#### 【0022】

いくつかの他の3官能性化合物は2,4 - ジヒドロキシ安息香酸、トリメシン酸、塩化シアヌルおよび3,3 - ビス - (3 - メチル - 4 - ヒドロキシフェニル) - 2 - オキソ - 2,3 - ジヒドロインドールである。

10

#### 【0023】

好ましいポリカーボネート類は、ビスフェノール - A ホモポリカーボネートの他に、ビスフェノール - A とジフェノール類のモル合計に関して15モル%までの2,2 - ビス - (3,5 - ジブromo - 4 - ヒドロキシフェニル) - プロパンとのコポリカーボネート類である。

#### 【0024】

成分A中の芳香族ポリカーボネート類の一部は芳香族ポリエステルカーボネート類と交換されていてもよい。

#### 【0025】

20

成分A中の芳香族ポリカーボネート類はポリシロキサブロックを含有してもよい。これらの製造は、例えば、DE - OS 33 34 872およびUS - PS 3 821 325に記載されている。

#### 【0026】

成分Aに従う芳香族ポリカーボネート類および/または芳香族ポリエステルカーボネート類は文献から既知であるかまたは文献から既知である方法により製造することができる(芳香族ポリカーボネート類を製造するためには、例えば、Schnell "Chemistry and Physics of Polycarbonates" Interscience Publishers 1964 およびDE - AS 1 495 626、DE - OS 2 232 877、DE - OS 2 703 376、DE - OS 2 714 544、DE - OS 3 000 610、DE - OS 3 832 396を参照のこと；芳香族ポリエステルカーボネート類を製造するためには、例えばDE - OS 3 077 934を参照のこと)。

30

#### 【0027】

芳香族ポリカーボネート類および/またはポリエステルカーボネート類は、例えば、ジフェノール類を炭酸ハライド類、好ましくはホスゲンと、および/または芳香族ジカルボン酸ジハライド類、好ましくはベンゼンジカルボン酸ハライド類と、相界面方法により、場合により連鎖停止剤を使用してそして場合により3官能性または3官能性より大きい官能性の枝分かれ剤を使用して、反応させることにより製造される。

#### 【0028】

ポリカーボネート類A.1およびA.2は好ましくは同じ構造を有しており、すなわちそれらは同じ単量体から構成される。

40

#### 【0029】

特に好ましくは、両方のポリカーボネート類A.1およびA.1並びに場合により別に加えられるポリカーボネートAは同じ単量体から構成され、すなわちそれらは同じ化学構造を有する。

#### 【0030】

別のポリカーボネートは好ましくは(A.1およびA.2の量に関して)30重量%までの量で加えられる。

#### 【0031】

ポリカーボネート類A.1およびA.2の混合物に関しては、A.1の重量割合は5 ~ 95

50

、好ましくは10～75重量%、特に10～35重量%であり、そしてA.2の重量割合は95～5、好ましくは90～25重量%、特に90～65重量%である。

【0032】

ポリカーボネート類A.1およびA.2の混合物は、A.1の相対溶液粘度が1.18～1.24であること、A.2の相対溶液粘度が1.24～1.34であること、並びにA.1およびA.2の相対溶液粘度の間の差が0.06より大きいかもしれないもしくはそれに等しい、特に0.09より大きいかもしれないもしくはそれに等しいこと、すなわち(A.2)の相対溶液粘度マイナス(A.1)の相対溶液粘度が $\geq 0.06$ 、特に $\geq 0.09$ 、であることにより特徴づけられる。相対溶液粘度は溶媒としての $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ の中で25℃において、0.5 g / 100 mlの濃度で測定される。

10

【0033】

混合物中の一方または両方のポリカーボネート成分A.1またはA.2は再循環されたポリカーボネートであってもよい。再循環されたポリカーボネート類は、すでに1回の処理および寿命サイクルを経ておりそしてさらなる使用にそれらを適するようにするために付着している不純物が特殊な処理方法によりそこから充分良く除去されているような生成物であると理解される。

成分B

熱可塑性重合体Bは1種または少なくとも2種のエチレン系不飽和単量体(ビニル単量体)、例えばスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、環-置換された(例えばハロゲンおよび/またはアルキルで環-置換された)スチレン類、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、メタクリル酸メチル、無水マレイン酸、N-置換されたマレイン酸イミドおよびアルコール部分中の炭素数が1～18の(メタ)アクリル酸エステル類の(共)重合体を含んでなる。

20

【0034】

成分Bに従う(共)重合体は樹脂状であり、熱可塑性であり且つゴムを含まない。成形組成物は異なる(共)重合体Bを含有してもよい。

【0035】

好ましいビニル(共)重合体Bは、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、環-置換されたスチレンおよび/またはメタクリル酸メチルよりなる組からの少なくとも1種の単量体(B.1)とアクリロニトリル、メタクリロニトリル、メタクリル酸メチル、無水マレイン酸および/またはN-アリール置換されたマレイン酸イミドよりなる組からの少なくとも1種の単量体(B.2)よりなるものである。

30

【0036】

(共)重合体中の単量体B.1の濃度は好ましくは50～99、特に60～95重量%であり、単量体B.2のものは好ましくは1～50、特に5～40重量%である。

【0037】

特に好ましい(共)重合体Bは、スチレンとアクリロニトリルおよび場合によりメタクリル酸メチル、 $\alpha$ -メチルスチレンとアクリロニトリルおよび場合によりメタクリル酸メチル、またはスチレンおよび $\alpha$ -メチルスチレンとアクリロニトリルおよび場合によりメタクリル酸メチルよりなるものである。

40

【0038】

成分Bに従う(共)重合体は既知でありそしてラジカル重合により、特に乳化、懸濁、溶液または塊状重合により、製造することができる。成分Bに従う(共

【0039】

【外1】

)重合体は好ましくは15,000～200,000の間の分子量 $\bar{M}_w$ (重量平均

【0040】

、光拡散または沈降により測定される)を有する。

50



## 【 0 0 4 1 】

本発明に従う特に好ましい（共）重合体 B は、好ましくは連続的な塊状または溶液重合により対応する単量体の不完全な転化率で製造されるスチレンおよび無水マレイン酸から構成されるランダム共重合体でもある。

## 【 0 0 4 2 】

本発明に従うスチレンおよび無水マレイン酸から構成される適当なランダム共重合体中の 2 種の成分の割合は広い範囲内で変動してよい。無水マレイン酸の好ましい濃度は 5 ~ 25 重量%である。

## 【 0 0 4 3 】

スチレンの代わりに、重合体は環 - 置換されたスチレン類、例えば p - メチルスチレン、2, 4 - ジメチルスチレン、および他の置換されたスチレン類、例えば - メチルスチレン、を含有してもよい。

10

## 【 0 0 4 4 】

成分 B に従うスチレンおよび無水マレイン酸から構成される本発明に従うラン

## 【 0 0 4 5 】

## 【 外 2 】

ダム共重合体の分子量（数平均  $\bar{M}_n$ ）は広い範囲にわたり変動してよい。範囲は

## 【 0 0 4 6 】

好ましくは 60, 000 ~ 200, 000 である。これらの生成物の固有粘度は好ましくは 0.3 ~ 0.9 である（ジメチルホルムアミド中で 25 °C において測定される；Hoffmann, Kroemer, Kuhn, Polymeranalytik I, Stuttgart 1977, pages 316 et seq を参照のこと）。

20

成分 C

本発明に従う成分 C はグラフト重合体である。これらは、下記の単量体：クロロブレン、1, 3 - ブタジエン、イソブレン、スチレン、アクリロニトリル、エチレン、プロピレン、酢酸ビニルおよびアルコール部分中の炭素数が 1 ~ 18 の（メタ）アクリル酸エステル類の少なくとも 2 種から実質的に得られるゴム - 弾性性質を有するグラフト共重合体、すなわち例えば "Methoden der Organischen Chemie" (Houben-Weyl), Volume 14/1, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1961, pages 393-406 および C.B.Bucknal "Toughened Plastics", Appl. Science Publishers, London 1977 に記載されているような重合体を包含する。好ましい重合体 C は部分的に架橋結合されそして 20 重量%より多い、好ましくは 40 重量%より多い、特に 60 重量%より多い、ゲル含有量を有する。

30

## 【 0 0 4 7 】

好ましいグラフト重合体 C は、

C. 1 5 ~ 95、好ましくは 30 ~ 80、重量部の

C. 1. 1 50 ~ 99 重量部のスチレン、 - メチルスチレン、ハロゲンもしくはメチルで環 - 置換されたスチレン類、メタクリル酸メチルまたはこれらの化合物の混合物と

C. 1. 2 1 ~ 50 重量部のアクリロニトリル、メタクリロニトリル、メタクリル酸メチル、無水マレイン酸、C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>アルキル - もしくはフェニル - N - 置換されたマレイン酸イミド類またはこれらの化合物の混合物

40

の混合物を、

C. 2 5 ~ 95、好ましくは 20 ~ 70、重量部の - 10 より低いガラス転移温度を有するジエンおよび / またはアクリル酸アルキルエステルを基にした重合体上に含んでなる。

## 【 0 0 4 8 】

好ましいグラフト重合体 C は例えばスチレンおよび / またはアクリロニトリルおよび / または（メタ）アクリル酸アルキルエステル類でグラフト化された基質 C. 2、例えばポリブタジエン類、ブタジエン / スチレン共重合体およびアクリル酸エステルゴム類、すなわ

50

ちDE - OS 1 6 9 4 1 7 3 (= US - PS 3 5 6 4 0 7 7)に記載されているタイプの共重合体;またはアクリル酸アルキルエステル類もしくはメタクリル酸アルキルエステル類、酢酸ビニル、アクリロニトリル、スチレンおよび/またはアルキルスチレン類でグラフト化されたポリブタジエン類、ブタジエン/スチレンまたはブタジエン/アクリロニトリル共重合体、ポリイソブテン類またはポリイソプレン類、例えばDE - OS 2 3 4 8 3 7 7 (= US - PS 3 9 1 9 3 5 3)に記載されたもの、である。

【0049】

特に好ましい重合体Cは例えばDE - OS 2 0 3 5 3 9 0 (= US - PS 3 6 4 4 5 7 4)またはDE - OS 2 2 4 8 2 4 2 (= GB - PS 1 4 0 9 2 7 5)に記載されたもののようなABS重合体である。

10

【0050】

特に好ましいグラフト重合体Cは、

グラフトC.1として適用される、グラフト重合体Cに関して、10~70、好ましくは15~50、特に20~40重量%の少なくとも1種の(メタ)アクリル酸エステル、または10~70、好ましくは15~50、特に20~40重量%の、混合物に関して10~50、好ましくは20~35重量%のアクリロニトリルまたは(メタ)アクリル酸エステルと混合物に関して50~90、好ましくは65~80重量%のスチレンとの混合物の

グラフト基質C.2としての、グラフト重合体Cに関して、30~90、好ましくは50~85、特に60~80重量%の、 に関して少なくとも50重量%のブタジエン基を有するブタジエン重合体

20

上でのグラフト化反応により得られ、ここでグラフト基質 中のゲル分率は好ましくは(トルエン中で測定して)少なくとも70重量%であり、グラフト化度Gは0.15~0.55でありそしてグラフト重合体C.2の平均粒子直径 $d_{50}$ は0.05~2  $\mu\text{m}$ 、好ましくは0.1~0.6  $\mu\text{m}$ 、である。

【0051】

(メタ)アクリル酸エステル類 はアクリル酸またはメタクリル酸と炭素数が1~18の1価アルコール類とのエステル類である。メタクリル酸メチル、エチルおよびプロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸t-ブチルおよびメタクリル酸t-ブチルが特に好ましい。

30

【0052】

グラフト基質 は、ブタジエン基の他に、 に関して50重量%までの他のエチレン系不飽和単量体、例えばスチレン、アクリロニトリル、アルコール部分中の炭素数が1~4のアクリル酸またはメタクリル酸のエステル類(例えばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル)、ビニルエステル類および/またはビニルエーテル類、からの基を含有してもよい。好ましいグラフト基質 は純粋なポリブタジエンよりなる。

【0053】

グラフト化度Gはグラフト化された単量体対グラフト基質の重量比でありそして無次元である。

40

【0054】

平均粒子寸法 $d_{50}$ は、粒子直径の50%がその上および下にあるような直径である。それは超遠心測定により測定できる(W. Scholtan, H. Lange, Kolloid, Z. und Z. Polymere 250 (1972) 782-796)。

【0055】

特に好ましい重合体Cは、例えば

成分Cに関して、20~90重量%の、グラフト基質C.2としての-20より低いガラス転移温度を有するアクリル酸エステルゴムおよび

成分Cに関して、10~80重量%の、グラフト単量体C.1としての少なくとも1種の重合可能なエチレン系不飽和単量体

50

のグラフト重合体でもある。

【 0 0 5 6 】

重合体 C 中のアクリル酸エステルゴム は好ましくは、場合により に関して 4 0 重量 % までの他の重合可能なエチレン系不飽和単量体を有していてもよいアクリル酸アルキルエステル類の重合体である。好ましい重合可能なアクリル酸エステル類は、 $C_1 - C_8$  アルキルエステル類、例えばメチル、エチル、ブチル、 $n$  - オクチルおよび 2 - エチルヘキシルエステル類；ハロゲン化されたアルキルエステル類、好ましくはハロゲン化された  $C_1 - C_8$  アルキルエステル類、例えばアクリル酸クロロエチル、およびこれらの単量体の混合物を包含する。

【 0 0 5 7 】

生成物を架橋結合するためには、1 つより多い重合可能な二重結合を有する単量体を共重合してもよい。架橋結合性単量体の好ましい例は、炭素数が 3 ~ 8 の不飽和モノカルボン酸類と炭素数が 3 ~ 1 2 の不飽和 1 価アルコール類または 2 ~ 4 個の OH 基を有する炭素数が 2 ~ 2 0 の飽和ポリオール類とのエステル類、例えばジメタクリル酸エチレングリコール、メタクリル酸アリル；ポリ不飽和複素環式化合物、例えば、シアヌル酸トリビニルおよびトリアリル；多官能性ビニル化合物、例えばジビニル - およびトリビニルベンゼン；並びに燐酸トリアリルおよびフタル酸ジアリルである。

【 0 0 5 8 】

好ましい架橋結合性単量体はメタクリル酸アリル、ジメタクリル酸エチレングリコール、フタル酸ジアリルおよび少なくとも 3 個のエチレン系不飽和基を含有する複素環式化合物である。

【 0 0 5 9 】

特に好ましい架橋結合性単量体は環式単量体であるシアヌル酸トリアリル、イソシアヌル酸トリアリル、シアヌル酸トリビニル、トリアクリロイルヘキサヒドロ - s - トリアジン、トリアリルベンゼン類である。

【 0 0 6 0 】

架橋結合性単量体の量は、グラフト基質 に関して、好ましくは 0 . 0 2 ~ 5 、特に 0 . 0 5 ~ 2 重量 % である。

【 0 0 6 1 】

少なくとも 3 個のエチレン系不飽和基を有する環式の架橋結合性単量体の場合には、量をグラフト基質 の 1 重量 % より少なく制限することが有利である。

【 0 0 6 2 】

場合によりグラフト基質 を製造するために使用してもよい好ましい「他の」重合可能なエチレン系不飽和単量体は、アクリル酸エステル類の他に、例えばアクリロニトリル、スチレン、 - メチルスチレン、アクリルアミド、ビニル  $C_1 - C_6$  アルキルエーテル類、メタクリル酸メチル、ブタジエンである。グラフト基質 としての使用に好ましいアクリル酸エステルゴムは、少なくとも 6 0 重量 % のゲル含有量を有する乳化重合体である。

【 0 0 6 3 】

C . 2 に従う別の適するグラフト基質は、例えば DE - OS 3 7 0 4 6 5 7、DE - OS 3 7 0 4 6 5 5、DE - OS 3 6 3 1 5 4 0 および DE - OS 3 6 3 1 5 3 9 に記載されているようなグラフト - 活性部位を有するシリコーンゴム類である。

【 0 0 6 4 】

グラフト基質 C . 2 のゲル含有量は 2 5 においてジメチルホルムアミド中で測定される (M. Hoffmann, H. Kroemer, R. Kuhn, Polymeranalytik I and II, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1977)。

【 0 0 6 5 】

グラフト重合体 C は既知の方法、例えば塊状、懸濁、乳化または塊状 - 懸濁方法、により製造してよい。

【 0 0 6 6 】

既知のように、グラフト化単量体はグラフト化反応中にグラフト化基質上に完全に且つ無

10

20

30

40

50

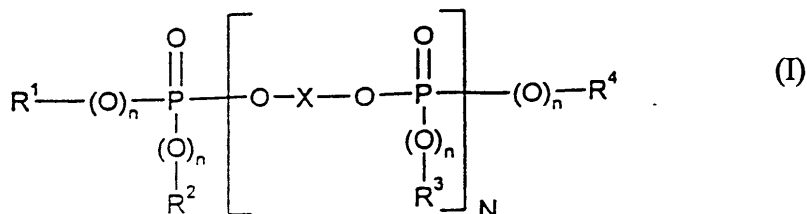
条件にグラフト化することはできないため、本発明に従うグラフト重合体Cはグラフト基質の存在下におけるグラフト単量体の重合により得られる生成物であることも理解される。

#### 成分D

本発明に従う成形組成物は、耐炎剤として、少なくとも1種の式(I)の有機燐化合物または有機燐化合物の混合物を含有する。

【0067】

【化6】



10

【0068】

式において、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ および $\text{R}^4$ は以上で示されたものと同じ方法で定義される。 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ および $\text{R}^4$ は好ましくは $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ アルキル基またはフェニル、ナフチルもしくはフェニル- $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ アルキル基を表す。これらの部分に関する芳香族基 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ および $\text{R}^4$ はハロゲンおよび/またはアルキル基（好ましくは $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ アルキル基）により置換されていてもよい。特に好ましいアリール基はクレシル、フェニル、キシレニル、プロピルフェニルまたはブチルフェニル並びにそれらの対応する臭素化されたおよび塩素化された誘導体である。

20

【0069】

式(I)におけるXは炭素数が6~30の単-または多核の芳香族基を表す。これは好ましくは式(II)に従うジフェニル類、例えばビスフェノール-A、レゾルシノールもしくはヒドロキノンまたはそれらの塩素化されたもしくは臭素化された誘導体から誘導される。

【0070】

式(I)におけるnは、各々独立して、0または1であってよく、nは好ましくは1である。

30

【0071】

Nは0~30のいずれの値であってもよい。

【0072】

燐化合物の混合物の場合には、Nは0~30の平均値、好ましくは0.3~20、特に0.5~10、特別には0.5~6の平均値を有してよい。モノ燐化合物および/またはオリゴマー状燐化合物がこの混合物中に含有されていてもよい。N=0である場合には、式(I)はモノ燐化合物を記載する。

【0073】

式(I)の燐化合物は好ましくは燐酸トリブチル、燐酸トリス-(2-クロロエチル)、燐酸トリス-(2,3-ジブロモプロピル)、燐酸トリフェニル、燐酸トリクレシル、燐酸ジフェニルクレシル、燐酸ジフェニルオクチル、燐酸ジフェニル-2-エチルクレシル、燐酸トリ-(イソプロピルフェニル)、ハロゲン置換された燐酸アリール類、メチルホスホン酸ジメチル、メチルホスホン酸ジフェニル、フェニルホスホン酸ジエチル、酸化トリフェニルホスフィンおよび/または燐酸m-フェニレン-ビス(ジフェニル)である。

40

【0074】

0.5~10、特に0.5~6、のN値を有する式(I)の燐化合物の混合物が好ましい。

【0075】

式(I)の単量体状およびオリゴマー状燐化合物は好ましくは混合物中で、相乗効果が生

50

ずるよう選択される。混合物は一般的には10～90重量%の二量体および/またはオリゴマー並びに90～10重量%のモノ燐化合物、好ましくは式(I)のモノホスフェート化合物、よりなる。モノ燐化合物は好ましくは12～50、好ましくは14～40、特に15～40重量%の範囲内で、補足量のオリゴマー状燐化合物と混合される。

#### 【0076】

成分Dに従う燐化合物は既知であるか(例えばEP-A 363 608、EP-A 640 655を参照のこと)または既知の方法により同様なやり方で製造することができる(例えば、Ullmanns Encyklopaedie der technischen Chemie, Vol. 18, page 301 et seq 1979; Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Vol. 12/1, p. 43; Beilstein Vol. 6, p. 177)。

10

#### 成分E

弗素化されたポリオレフィンEは高分子量化合物でありそして-30より上の、一般的には100より上の、ガラス転移温度、65～76、特に70～76重量%の弗素含量、0.05～1.000、好ましくは0.08～2.0μmの平均粒子直径 $d_{50}$ を有する。一般的には、弗素化されたポリオレフィンEは1.2～2.3g/cm<sup>3</sup>の密度を有する。

#### 【0077】

好ましい弗素化されたポリオレフィンEはポリテトラフルオロエチレン、ポリ弗化ビニリデン、テトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン共重合体およびエチレン/テトラフルオロエチレン共重合体である。

#### 【0078】

弗素化されたポリオレフィンEは既知である("Vinyl and Related Polymers" by Schildknecht, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1962, pp 484-494; "Fluoropolymers" by Wall, Wiley-Interscience, John Wiley & Sons Inc., New York, Vol. 13, 1970, pp 623-654; "Modern Plastics Encyclopedia" 1970 to 1971, Vol. 47, No. 10A, October 1970, McGraw-Hill, Inc., New York, pp 134 and 774; "Modern Plastics Encyclopedia" 1975 to 1976, October 1975, Vol. 52, No. 10A, McGraw-Hill, Inc., New York, pp 27, 28 and 472 並びにUS-PS 3 671 487、3 723 373および3 838 092を参照のこと)。

20

#### 【0079】

それらは既知の方法により、例えば水性媒体中でのフリーラジカル-生成触媒、例えばペルオキシ二硫酸ナトリウム、カリウムまたはアンモニウム、を用いる7～71kg/cm<sup>2</sup>の圧力および0～200の温度、好ましくは20～100の温度、におけるテトラフルオロエチレンの重合により、製造することができる(さらなる詳細に関しては例えば米国特許第2 393 967号を参照のこと)。実際に使用する形態により、これらの物質の密度は1.2～2.3g/cm<sup>3</sup>であってよく、そして平均粒子寸法は0.05～1000μmであってよい。

30

#### 【0080】

本発明に従う好ましい弗素化されたポリオレフィンEはテトラフルオロエチレン重合体でありそして0.05～20μm、好ましくは0.08～10μm、の平均粒子直径および1.2～1.9g/cm<sup>3</sup>の密度を有し、そして好ましくはテトラフルオロエチレン重合体Eの乳化液とグラフト重合体Cの乳化液との凝固した混合物の形態で使用される。

40

#### 【0081】

適するテトラフルオロエチレン重合体乳化液は市販の生成物でありそして例えばデュポン(DuPont)によりテフロン(Teflon)<sup>®</sup> 30Nとして販売されている。

#### 【0082】

粉末形態で使用することができる適する弗素化されたポリオレフィンEは100～1000μmの平均粒子直径および2.0g/cm<sup>3</sup>～2.3g/cm<sup>3</sup>の密度を有するテトラフルオロエチレン重合体である。

#### 【0083】

CおよびEの凝固した混合物を製造するためには、0.05～2μm、特に0.1～0.6

50

$\mu\text{m}$ 、の平均ラテックス粒子直径を有するグラフト重合体 C の水性乳化液（ラテックス）を最初に  $0.05 \sim 20 \mu\text{m}$ 、特に  $0.08 \sim 10 \mu\text{m}$ 、の平均粒子直径を有するテトラフルオロエチレン重合体 E の水中の微細に分割された乳化液と混合する。適するテトラフルオロエチレン重合体乳化液は一般的には  $30 \sim 70$  重量%、特に  $50 \sim 60$  重量%、の固体含有量を有する。

【0084】

グラフト重合体 C の水性乳化液は  $25 \sim 60$  重量%、好ましくは  $30 \sim 45$  重量%、特に  $30 \sim 35$  重量%、の固体含有量を有する。

【0085】

成分 C の記述において量に関して示されたデータはグラフト重合体および弗素化されたポリオレフィン類の凝固した混合物中のグラフト重合体の割合は含まない。

10

【0086】

乳化混合物中では、グラフト重合体 C 対テトラフルオロエチレン重合体 E の重量比は  $95 : 5 \sim 60 : 40$  である。乳化混合物は既知の方法で、例えば噴霧乾燥、凍結乾燥または無機もしくは有機塩類、酸類、塩基類または例えばアルコール類もしくはケトン類の如き有機の水 - 混和性溶媒を、好ましくは  $20 \sim 150$ 、特に  $50 \sim 100$ 、の温度において加えることによる凝固により、凝固させる。必要なら、乾燥を  $50 \sim 200$ 、好ましくは  $70 \sim 100$ 、で行ってもよい。

成分 F

成分 F に従う非常に微細に分割された無機化合物はメンデレーエフの元素の周期系中の  $1A \sim 5A$  および  $1B \sim 8$  族、好ましくは  $2A \sim 5A$  および  $4B \sim 8$  族、特に  $3A \sim 5A$  および  $4B \sim 8$ 、からの 1 種もしくはそれより多い金属と酸素、硫黄、ホウ素、燐、炭素、窒素、水素または珪素よりなる群から選択される少なくとも 1 種の元素との化合物よりなる。

20

【0087】

好ましい化合物は例えば酸化物、水酸化物、水和酸化物、硫酸塩、亜硫酸塩、硫化物、炭酸塩、炭化物、硝酸塩、亜硝酸塩、窒化物、ホウ酸塩、珪酸塩、燐酸塩、水素化物、亜燐酸塩またはホスホン酸塩である。

【0088】

好ましい非常に微細に分割された無機化合物は例えば  $\text{TiN}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{WC}$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{AlO}(\text{OH})$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、酸化鉄類、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{BaSO}_4$ 、酸化バナジウム類、ホウ酸亜鉛、珪酸塩類、例えば珪酸アルミニウム類、珪酸マグネシウム類、および一次元、二次元または三次元珪酸塩類である。混合物および添加剤入り化合物を使用してもよい。さらに、これらのナノ - 規模の粒子をマトリックスとのより良好な相容性を生ずるために有機分子で表面 - 改質してもよい。疎水性または親水性有機表面をこの方法で形成することができる。

30

【0089】

平均粒子直径は  $200 \text{ nm}$  より小さいかもしくはそれに等しく、好ましくは  $150 \text{ nm}$  より小さいかもしくはそれに等しく、特に  $1 \sim 100 \text{ nm}$  である。

【0090】

粒子寸法および粒子直径は、W. Scholtan et al. Kolloid-Z und Z. Polymere 250 (1972), pp 782-796 に従い超遠心測定により測定される平均粒子直径  $d_{50}$  をさす。

40

【0091】

無機化合物は粉末、ペースト、ゾル、分散液または懸濁液として使用してよい。粉末は分散液、ゾルまたは懸濁液からの沈澱により得ることができる。

【0092】

粉末は熱可塑性プラスチック中に従来法を使用して、例えば成形組成物中の成分および非常に微細に分割された有機粉末の直接的な混和または押し出しにより、加えることができる。好ましい方法はマスターバッチの製造、例えば耐炎性添加剤、他の添加剤、単量体、溶媒または熱プラスチック A 中での成分 B または C の分散液と非常に微細に分割された無

50

機物質の分散液、懸濁液、ペーストまたはゾルとの共沈澱、である。

【0093】

本発明に従う成形組成物は従来の添加剤、例えば潤滑剤および型抜き剤、核生成剤、帯電防止剤、安定剤並びに染料および顔料、の少なくとも1種を含有してもよい。

【0094】

本発明に従う成形組成物は式(I)のものとは異なる耐炎性化合物を20重量部までの量で含有してもよい。相乗性耐炎剤が好ましい。下記のものが別の耐炎剤の例として挙げられる：有機のハロゲン化された化合物、例えばデカブロモビスフェニルエーテル、テトラブロモビスフェノール、無機ハロゲン化合物、例えば臭化アンモニウム、窒素化合物、例えばメラミン、メラミン-ホルムアルデヒド樹脂またはシロキサン化合物。本発明に従う成形組成物は場合により無機化合物Fとは異なる無機物質、例えば無機水酸化物化合物、例えば水酸化マグネシウムおよびアルミニウム、無機化合物、例えば酸化アルミニウム、酸化アンチモン、メタホウ酸バリウム、ヒドロキシアンチモン酸塩、酸化ジルコニウム、水酸化ジルコニウム、酸化モリブデン、モリブデン酸アンモニウム、ホウ酸亜鉛、ホウ酸アンモニウムおよび酸化錫、を含有してもよい。

10

【0095】

成分A~Fおよび場合により別の既知の添加剤、例えば安定剤、染料、顔料、潤滑剤および型抜き剤、核生成剤および帯電防止剤、を含有する本発明に従う成形組成物は、特定成分を既知の方法で混合しそして200~300の温度で一般的な装置、例えば内部混和器、押し出し器および二軸スクリー、の中で溶融-混和および溶融-押し出しをすることにより製造され、ここで成分Eは好ましくは上記の凝固した混合物の形態で使用される。

20

【0096】

個別成分の混合は既知の方法で、連続的にまたは同時に、実際には約20(室温)またはそれより高い温度で、行うことができる。

【0097】

本発明における成形組成物はいずれのタイプの成形された品物を製造するために使用してもよい。成形された品物は特に射出成形により製造することができる。製造することができる成形された品物の例は、いずれかの種類のハウジング部品、例えば家庭用装置用では例えばジュース抽出機、コーヒー機、ミキサー、オフィス機械用では例えばコンピューター、プリンター、モニターもしくはコピー機、または建築分野用の積層シートおよび自動車分野用の部品である。それらは非常に良好な電気性質を有するためそれらは電気工学分野で使用してもよい。

30

【0098】

成形組成物は薄壁の成形された品物(例えばデータ処理装置用のハウジング用部品)を製造するために特に適しており、そこでは使用されるプラスチックの流動性能および応力亀裂耐性に関する高い仕様が要求される。

【0099】

別の形態の処理は予め製造したシートまたはフィルムからの熱成形による成形された品物の製造である。

40

【0100】

本発明は、従って、いずれかのタイプの成形された品物、好ましくは上記のもの、を製造するための本発明に従う成形組成物の使用、並びに本発明に従う成形組成物から製造される成形された品物も提供する。

【0101】

【実施例】

成分A

A

溶媒としての $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ の中で25においてそして0.5g/100mlの濃度で測定された1.252の相対溶液粘度を有するビスフェノール-Aを基にした線状ポリカーボ

50

ネート。

A.1

溶媒としての  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  の中で 25 においてそして  $0.5 \text{ g} / 100 \text{ ml}$  の濃度で測定された 1.284 の相対溶液粘度を有するビスフェノール - A を基にした線状ポリカーボネート。

A.2

溶媒としての  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  の中で 25 においてそして  $0.5 \text{ g} / 100 \text{ ml}$  の濃度で測定された 1.200 の相対溶液粘度を有するビスフェノール - A を基にした線状ポリカーボネート。

成分 B

72 : 28 のスチレン / アクリロニトリル比および (ジメチルホルムアミド中で 20 において測定された)  $0.55 \text{ dl} / \text{g}$  の固有粘度を有するスチレン / アクリロニトリル共重合体。

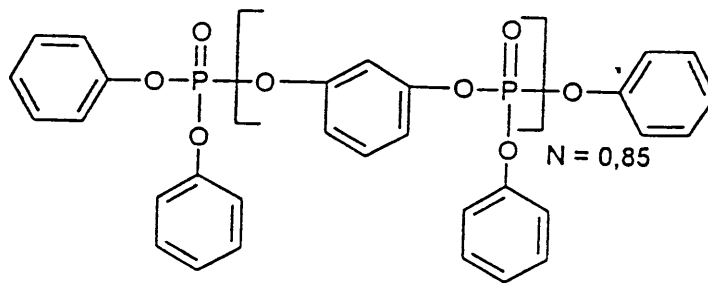
成分 C

乳化重合により製造される、55 重量部の粒状の架橋結合されたポリブタジエンゴム (平均粒子直径  $d_{50} = 0.4 \mu\text{m}$ ) 上の 45 重量部の比 72 : 28 のスチレンおよびアクリロニトリルの共重合体のグラフト重合体。

成分 D

【0102】

【化7】



【0103】

成分 E

成分 C に従う SAN グラフト重合体の水中乳化液とテトラフルオロエチレン重合体の水中乳化液から製造される凝固した混合物状のテトラフルオロエチレン重合体。混合物中のグラフト重合体 C 対テトラフルオロエチレン重合体 E の重量比は 90 重量% 対 10 重量% である。テトラフルオロエチレン重合体乳化液は 60 重量% の固体含有量を有し、平均粒子直径は  $0.05 \sim 0.5 \mu\text{m}$  の間である。SAN グラフト重合体乳化液は 34 重量% の固体含有量および  $0.4 \mu\text{m}$  の平均ラテックス粒子直径を有する。

E の製造

テトラフルオロエチレン重合体 (デュポン (Du Pont) からのテフロン (Teflon) 30N) の乳化液を SAN グラフト重合体 C の乳化液と混合し、そして重合体固体分に関して 1.8 重量% のフェノール系酸化防止剤で安定化させる。混合物を 85 ~ 95 において  $\text{MgSO}_4$  (エプソム塩類) の水溶液および酢酸を用いて pH 4 ~ 5 で凝固させ、濾過しそして事実上電解質を含まなくなるまで洗浄する。次に水の大部分を遠心により除去しそして生成物を 100 において乾燥して粉末とする。この粉末を次に上記の装置中で他の成分と混和することができる。

成分 F

オキシ水酸化アルミニウムであるプラル (Pural) 200 (ドイツ、ハンブルグのコンデア・カンパニー (Condea Co.)) が非常に微細に分割された無機化合物として使用される。生成物の平均粒子寸法は約  $50 \text{ nm}$  である。

本発明に従う成形組成物の製造および試験



成分 A ~ F を 3 リットル内部混和器上で混合する。成形された品物は射出成形機であるアルブルグ (Arburg) 2 7 0 E タイプの中で 2 6 0 で製造される。

【 0 1 0 4 】

切り欠き衝撃耐性は I S O 1 8 0 1 A 方法に従い  $80 \times 10 \times 4 \text{ mm}^3$  の寸法を有する棒を使用して室温で測定される。

【 0 1 0 5 】

バイカット B 軟化点は D I N 5 3 4 6 0 に従い測定される。

【 0 1 0 6 】

応力亀裂特性は  $80 \times 10 \times 4 \text{ mm}^3$  の寸法を有する棒を使用して 2 6 0 の見掛け温度において試験される。60 容量 % のトルエンおよび 40 容量 % のイソプロパノールの混合物が試験媒体として試用される。標本を円弧中で成形された鋳型を用いて予備 - 延伸しそして一緒に 5 分間にわたり室温において試験媒体中に貯蔵する。予備 - 延伸度  $\epsilon_x$  は 0.2 ~ 2.4 % である。応力亀裂特性は予備 - 延伸度の関数としての亀裂または破壊の生成により評価される。

10

【 0 1 0 7 】

試験した材料の組成および得られたデータは以下の表 1 にまとめられてある。

【 0 1 0 8 】

本発明に従う成形組成物は機械的性質の非常に良好な組み合わせ、特に非常に微細に分割された無機粉末 (成分 F) を含有しない成形組成物と比べての応力亀裂耐性における予期せぬ改良および良好な耐炎性、を有することが表からわかる。

20

【 0 1 0 9 】

【 表 1 】

表1 ポリカーボネート/ABS成形組成物の組成および性質

実施例	1 比較	2 比較	3 本発明に 従う
成分 (重量部)			
A	79	-	-
A1	-	49	49
A2	-	30	30
B	5	5	5
C	5	5	5
D	5.5	5.5	5.5
E	3	3	3
F	-	-	1.0
型抜き剤	0.5	0.5	0.5
$\eta_{red}$	1.252	1.252	1.252
性質: ハイクット/B <sub>120</sub> (°C)	114	115	115
切り欠き衝撃耐性: (kJ/m <sup>2</sup> )	44	46	46
ESCスクリーニング 5分/1.0%			BR 5:00
ESCスクリーニング 5分/0.8%		BR 5:00	KR + OR
ESCスクリーニング 5分/0.6%	BR 3:14	KR + OR	
ESCスクリーニング 5分/0.4%	KR		
MVI 240°C/5 kg mL/10分	16.0	16.4	16.6
火炎 UL 94 V (1.6 mm)	V-2	nb*	V-0

\*nb = 耐性でない  
 KR = 端部における亀裂  
 OR = 表面における亀裂  
 ESC = 応力亀裂挙動  
 BR 5:00 = 5分後の試験片の破壊  
 BR 3:14 = 3分14秒後の試験片の破壊  
 ESCスクリーニング 5分/1.0% = 予備延伸度1%において試験媒体中  
 試験片を5分間予備延伸する

本発明の好適な実施の態様は次のとおりである。

1. A 5 ~ 95 重量部の、異なる溶液粘度を有する2種の芳香族ポリカーボネート類 A.1 および A.2 の混合物であって、
  1. A.1 の相対溶液粘度が 1.18 ~ 1.24 であり、
  2. A.2 の相対溶液粘度が 1.24 ~ 1.34 でありそして
  3. A.1 および A.2 の相対溶液粘度の間の差が 0.06 に等しいかまたはそれより大きく

10

20

30

40

50

1 種もしくはそれより多い別のポリカーボネートを A . 1 および A . 2 の混合物に加えてもよいような混合物、

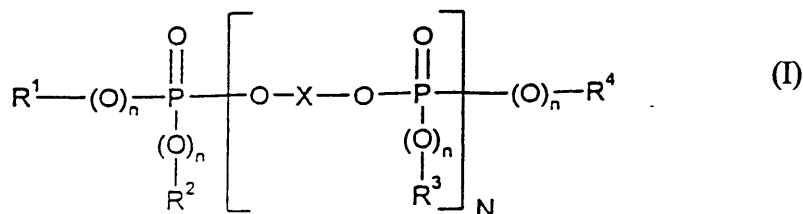
B 0 ~ 5 0 重量部の、1 種もしくは少なくとも 2 種のエチレン系不飽和単量体よりなる ( 共 ) 重合体、

C 0 . 5 ~ 6 0 重量部の、クロロブレン、1 , 3 - ブタジエン、イソブレン、スチレン、アクリロニトリル、エチレン、プロピレン、酢酸ビニルおよびアルコール部分中の炭素数が 1 ~ 1 8 の ( メタ ) アクリル酸エステル類よりなる群から選択される少なくとも 2 種の単量体のグラフト重合により得られるグラフト重合体、

D 0 . 5 ~ 2 0 重量部の、式 ( I )

【化 1】

10



[ 式中、

R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>および R<sup>4</sup>は、互いに独立して、場合によりハロゲン化されていてもよい C<sub>1</sub> - C<sub>8</sub>アルキル基、または各々が場合によりハロゲンおよび / もしくは C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>アルキル基により置換されていてもよい C<sub>5</sub> - C<sub>6</sub>シクロアルキル、C<sub>6</sub> - C<sub>20</sub>アリールもしくは C<sub>7</sub> - C<sub>12</sub>アラルキル基を表し、

n は各々が独立して、0 または 1 を表し、

N は 0 ~ 3 0 でありそして

X は炭素数が 6 ~ 3 0 の単 - または多核芳香族基を表す ]

の燐化合物、

E 0 . 0 5 ~ 5 重量部の、弗素化されたポリオレフィン、

F 1 0 0 重量部の A ~ E 当たり 0 . 0 1 ~ 5 0 重量部の、2 0 0 nm より小さいかまたはそれに等しい平均粒子直径を有する非常に微細に分割された無機化合物を含有する耐炎性熱可塑性成形組成物。

2 . 式 ( I ) における N が 0 . 3 ~ 2 0 の値を有することを特徴とする、上記 1 に記載の成形組成物。

3 . 成分 B がスチレン、 - メチルスチレン、環 - 置換されたスチレン類、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、メタクリル酸メチル、無水マレイン酸、N - 置換されたマレイン酸イミドおよびアルコール部分中の炭素数が 1 ~ 1 8 の ( メタ ) アクリル酸エステル類から選択される 1 種もしくは少なくとも 2 種のエチレン系不飽和単量体の ( 共 ) 重合体である、上記 1 または 2 に記載の成形組成物。

4 . 式 ( I ) において、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>および R<sup>4</sup>が、互いに独立して、C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>アルキル基または各々が場合によりハロゲンおよび / もしくはアルキル基で置換されていてもよいフェニル、ナフチルもしくはフェニル - C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>アルキル基を表し、そして X が場合により塩素化または臭素化されていてもよいビスフェノール - A、レゾルシノールまたはヒドロキノンから選択されるジフェノール類から誘導される、上記 1 ~ 3 のいずれかに記載の成形組成物。

5 . 式 ( I ) の燐化合物が燐酸トリブチル、燐酸トリス ( 2 - クロロエチル )、燐酸トリス - ( 2 , 3 - ジブロモプロピル )、燐酸トリフェニル、燐酸トリクレシル、燐酸ジフェニルクレシル、燐酸ジフェニルオクチル、燐酸ジフェニル - 2 - エチルクレシル、燐酸トリ - ( イソプロピルフェニル )、ハロゲン - 置換された燐酸アリール、メチルホスホン酸ジメチル、メチルホスホン酸ジフェニル、ホスホン酸ジエチルフェニル、酸化トリフェニルホスフィン、酸化トリクレシルホスフィンおよび / または燐酸 m - フェニレン -

20

30

40

50

ビス（ジフェニル）から選択される、上記 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の成形組成物。

6 . ポリテトラフルオロエチレン、ポリ弗化ピリデン、テトラフルオロエチレン / ヘキサフルオロプロピレンおよび / またはエチレン / テトラフルオロエチレン共重合体が弗素化されたポリオレフィン E として使用される、上記 1 に記載の成形組成物。

7 . 成分 F として、元素の周期系の 1 A ～ 5 A および 1 B ～ 8 からの元素と酸素、硫黄、ホウ素、炭素、燐、窒素、水素または珪素よりなる群から選択される少なくとも 1 種の元素との化合物を含有する、上記 1 に記載の成形組成物。

8 . 成分 F が  $TiN$ 、 $TiO_2$ 、 $SnO_2$ 、 $WC$ 、 $ZnO$ 、 $Al_2O_3$ 、 $AlO(OH)$ 、 $ZrO_2$ 、 $Sb_2O_3$ 、 $SiO_2$ 、ホウ酸亜鉛、 $Na_2SO_4$ 、 $BaSO_4$ 、酸化バナジウムおよび / または珪酸バナジウムから選択される、上記 1 ～ 7 のいずれかに記載の成形組成物。

10

9 . 成分 F の平均粒子直径が 150 nm より小さいかまたはそれに等しい、上記 1 ～ 8 のいずれかに記載の成形組成物。

10 . それらが全成形組成物に関して 0.01 ～ 20 重量 % の成分 D とは異なる少なくとも 1 種の別の耐炎剤を含有することを特徴とする、上記 1 ～ 9 のいずれかに記載の成形組成物。

11 . 10 ～ 90 重量部の成分 A )、場合により 2 ～ 30 重量部の成分 B )、1 ～ 40 重量部の成分 C ) および 1 ～ 18 重量部の成分 D )、0.1 ～ 1 重量部の E ) および 0.1 ～ 10 重量部の F ) を含有する、上記 1 ～ 10 のいずれか 1 項に記載の成形組成物。

20

12 . グラフト基質 C.2 として、ジエンゴム、アクリル酸エステルゴム、シリコーンゴムまたはエチレン / プロピレン / ジエンゴムを含有する、上記 1 ～ 11 のいずれか 1 項に記載の成形組成物。

13 . 安定剤、顔料、型抜き剤、流動促進剤および / または帯電防止剤の群からの少なくとも 1 種の添加剤を含有する、上記 1 ～ 12 のいずれか 1 項に記載の成形組成物。

14 . 成形された品物を製造するための、上記 1 ～ 13 のいずれか 1 項に記載の成形組成物の使用。

15 . 上記 1 ～ 13 のいずれか 1 項に記載の成形組成物から製造される成形された品物。

---

フロントページの続き

- (72)発明者 ビットマン, デイーター  
ドイツ連邦共和国デー - 5 1 3 7 5 レーフェルクーゼン・エルンスト・ルートビヒ・キルヒナー -  
シユトラーセ 4 1
- (72)発明者 ケラー, ベルント  
ドイツ連邦共和国デー - 4 7 6 0 8 ゲルデルン・イムピンケル 3 4
- (72)発明者 アルベルツ, ハインリヒ  
ドイツ連邦共和国デー - 5 1 5 1 9 オーデンタール・シユルシユトラーセ 1 アー

審査官 吉 澤 英一

- (56)参考文献 特表 2 0 0 1 - 5 1 2 7 6 5 ( J P , A )  
特開平 0 6 - 1 2 8 4 3 6 ( J P , A )  
特開平 0 7 - 0 8 2 4 6 6 ( J P , A )

- (58)調査した分野(Int.Cl., D B 名)  
C08L 1/00-101/16