

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4469859号
(P4469859)

(45) 発行日 平成22年6月2日(2010.6.2)

(24) 登録日 平成22年3月5日(2010.3.5)

(51) Int.Cl. F I
CO8L 33/12 (2006.01) CO8L 33/12
CO8L 25/12 (2006.01) CO8L 25/12
CO8L 51/06 (2006.01) CO8L 51/06

請求項の数 9 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2006-544311 (P2006-544311)	(73) 特許権者	508020155
(86) (22) 出願日	平成16年12月14日(2004.12.14)		ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア
(65) 公表番号	特表2007-514046 (P2007-514046A)		ア
(43) 公表日	平成19年5月31日(2007.5.31)		BASF SE
(86) 国際出願番号	PCT/EP2004/014227		ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン (番地なし)
(87) 国際公開番号	W02005/059029		D-67056 Ludwigshafen, Germany
(87) 国際公開日	平成17年6月30日(2005.6.30)	(74) 代理人	100061815
審査請求日	平成18年8月4日(2006.8.4)		弁理士 矢野 敏雄
(31) 優先権主張番号	10359358.6	(74) 代理人	100094798
(32) 優先日	平成15年12月16日(2003.12.16)		弁理士 山崎 利臣
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)	(74) 代理人	100099483
			弁理士 久野 琢也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 改善された耐薬品性を有する熱可塑性成形材料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

次の成分

(A) 次の成分

(A1) メチルメタクリレート、(A) に対して90～100質量%と、

(A2) アクリル酸のC₁～C₈-アルキルエステル、(A) に対して0～10質量%とからなる混合物の重合により得られるメチルメタクリレート重合体、成分(A)、(B) 及び(C) の合計に対して30～69質量%と、

(B) 次の成分

(B1) ビニル芳香族モノマー、(B) に対して75～88質量%と、

(B2) シアン化ビニル、(B) に対して12～25質量%

とからなる混合物の重合により得られる共重合体、成分(A)、(B) 及び(C) の合計に対して30～69質量%と、

(C) 次の成分

(C1) 次の成分

(C11) 1,3-ジエン、(C1) に対して65～90質量%と、

(C12) ビニル芳香族モノマー、(C1) に対して10～35質量%

とからなるモノマー混合物の重合によって得られるコア、(C) に対して60～90質量%と、

(C2) 第1のグラフト被膜、(C) に対して5～20質量%と、

10

20

(C 3) 次の成分

(C 3 1) メタクリル酸の $C_1 \sim C_8$ -アルキルエステル、(C 3) に対して 70 ~ 98 質量%と、

(C 3 2) アクリル酸の $C_1 \sim C_8$ -アルキルエステル、(C 3) に対して 2 ~ 30 質量%

とからなるモノマー混合物の重合により得られる第2のグラフト被膜、(C) に対して 5 ~ 20 質量%

とから得られるグラフト共重合体、成分(A)、(B)及び(C)の合計に対して 1 ~ 40 質量%と、

(D) 場合により常用の添加剤、成分(A)、(B)及び(C)の合計に対して 20 質量%までの量とからなり、 10

但し(C 2)対(C 3)の質量比は 2 : 1 ~ 1 : 2 の範囲内にある混合物を含有する熱可塑性成形材料において、

第1のグラフト被膜(C 2)が

(C 2 1) ビニル芳香族モノマー、(C 2) に対して 30 ~ 39 質量%と、

(C 2 2) メタクリル酸の $C_1 \sim C_8$ -アルキルエステル、(C 2) に対して 61 ~ 70 質量%と、

(C 2 3) 架橋性モノマー、(C 2) に対して 0 ~ 3 質量%

とからなるモノマー混合物の重合により得られることを特徴とする、熱可塑性成形材料。

【請求項2】

20

第1のグラフト被膜(C 2)の屈折率($n_D - C_2$)は第2のグラフト被膜(C 3)の屈折率($n_D - C_3$)よりも大きく、かつ全体のグラフト被膜の屈折率($n_D - C_2 C_3$)はコア(C 1)の屈折率($n_D - C_1$)よりも小さく、かつ全体の成分(C)の屈折率($n_D - C$)の屈折率と成分(A)と(B)との全体のマトリックスの屈折率($n_D - A B$)との差は、0.02以下であり、その際、前記屈折率はそれぞれ明細書に記載された方法により測定されることを特徴とする、請求項1記載の熱可塑性材料。

【請求項3】

第1のグラフト被膜(C 2)が

(C 2 1) ビニル芳香族モノマー、(C 2) に対して 30 ~ 35 質量%と、

(C 2 2) メタクリル酸の $C_1 \sim C_8$ -アルキルエステル、(C 2) に対して 63 ~ 70 質量%と、 30

(C 2 3) 架橋性モノマー、(C 2) に対して 0 ~ 2 質量%

とからなるモノマー混合物の重合により得られることを特徴とする、請求項1又は2記載の熱可塑性成形材料。

【請求項4】

第1のグラフト被膜(C 2)が

(C 2 1) ビニル芳香族モノマー、(C 2) に対して 31 ~ 35 質量%と、

(C 2 2) メタクリル酸の $C_1 \sim C_8$ -アルキルエステル、(C 2) に対して 63 ~ 68 質量%と、

(C 2 3) 架橋性モノマー、(C 2) に対して 1 ~ 2 質量% 40

とからなるモノマー混合物の重合により得られることを特徴とする、請求項1から3までのいずれか1項記載の熱可塑性成形材料。

【請求項5】

グラフト共重合体Cの全体のグラフト被膜の屈折率($n_D - C_2 C_3$)とコア(C 1)の屈折率($n_D - C_1$)との差が、0.06より小さく、その際、前記屈折率はそれぞれ明細書に記載された方法により測定される、請求項1から4までのいずれか1項記載の熱可塑性成形材料。

【請求項6】

ビニル芳香族モノマーとしてスチレンを使用する、請求項1から5までのいずれか1項記載の熱可塑性成形材料。 50

【請求項 7】

(A) 次の成分

(A 1) メチルメタクリレート、(A) に対して 90～100 質量%と、

(A 2) アクリル酸の $C_1 \sim C_8$ -アルキルエステル、(A) に対して 0～10 質量%
とからなる混合物の重合により得られるメチルメタクリレート重合体、成分 (A)、(B)
) 及び (C) の合計に対して 30～69 質量%と、

(B) 次の成分

(B 1) ビニル芳香族モノマー、(B) に対して 75～88 質量%と、

(B 2) シアン化ビニル、(B) に対して 12～25 質量%

とからなる混合物の重合により得られる共重合体、成分 (A)、(B) 及び (C) の合計
に対して 30～69 質量%と、 10

(C) 次の成分

(C 1) 次の成分

(C 1 1) 1, 3-ジエン、(C 1) に対して 65～90 質量%と、

(C 1 2) ビニル芳香族モノマー、(C 1) に対して 10～35 質量%

とからなるモノマー混合物の重合によって得られるコア、(C) に対して 60～90 質量
%と、

(C 2) 次の成分

(C 2 1) ビニル芳香族モノマー、(C 2) に対して 30～39 質量%と、

(C 2 2) メタクリル酸の $C_1 \sim C_8$ -アルキルエステル、(C 2) に対して 61～
70 質量%と、 20

(C 2 3) 架橋性モノマー、(C 2) に対して 0～3 質量%

とからなるモノマー混合物の重合によって得られる第 1 のグラフト被膜、(C) に対して
5～20 質量%と、

(C 3) 次の成分

(C 3 1) メタクリル酸の $C_1 \sim C_8$ -アルキルエステル、(C 3) に対して 70～
98 質量%と、

(C 3 2) アクリル酸の $C_1 \sim C_8$ -アルキルエステル、(C 3) に対して 2～30
質量%

とからなるモノマー混合物の重合により得られる第 2 のグラフト被膜、(C) に対して 5
～20 質量% 30

とから得られるグラフト共重合体、成分 (A)、(B) 及び (C) の合計に対して 1～4
0 質量%と、

(D) 場合により常用の添加剤、成分 (A)、(B) 及び (C) の合計に対して 20 質
量%までの量、

但し (C 2) 対 (C 3) の質量比は 2 : 1～1 : 2 の範囲内にある、

を、溶融物の形で成分 (A)、(B)、(C) 及び場合により (D) を混合することを特
徴とする、請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項記載の熱可塑性成形材料の製造方法。

【請求項 8】

成形品を製造するための、請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項記載の熱可塑性成形材料
の使用。 40

【請求項 9】

請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項に記載の熱可塑性成形材料を有する成形品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、

(A) 次の成分

(A 1) メチルメタクリレート、(A) に対して 90～100 質量%と、

(A 2) アクリル酸の $C_1 \sim C_8$ -アルキルエステル、(A) に対して 0～10 質量% 50

とからなる混合物の重合により得られるメチルメタクリレート重合体、成分（Ａ）、（Ｂ）及び（Ｃ）の合計に対して３０～６９質量％と、

（Ｂ） 次の成分

（Ｂ１） ビニル芳香族モノマー、（Ｂ）に対して７５～８８質量％と、

（Ｂ２） シアン化ビニル、（Ｂ）に対して１２～２５質量％

とからなる混合物の重合により得られる共重合体、成分（Ａ）、（Ｂ）及び（Ｃ）の合計に対して３０～６９質量％と、

（Ｃ） 次の成分

（Ｃ１） 次の成分

（Ｃ１１） １，３－ジエン、（Ｃ１）に対して６５～９０質量％と、

（Ｃ１２） ビニル芳香族モノマー、（Ｃ１）に対して１０～３５質量％

とからなるモノマー混合物の重合によって得られるコア、（Ｃ）に対して６０～９０質量％と、

（Ｃ２） 第１のグラフト被膜、（Ｃ）に対して５～２０質量％と、

（Ｃ３） 次の成分

（Ｃ３１） メタクリル酸の $C_1 \sim C_8$ －アルキルエステル、（Ｃ３）に対して７０～９８質量％と、

（Ｃ３２） アクリル酸の $C_1 \sim C_8$ －アルキルエステル、（Ｃ３）に対して２～３０質量％

とからなるモノマー混合物の重合により得られる第２のグラフト被膜、（Ｃ）に対して５～２０質量％

とから得られるグラフト共重合体、成分（Ａ）、（Ｂ）及び（Ｃ）の合計に対して１～４０質量％と、

（Ｄ） 場合により常用の添加剤、成分（Ａ）、（Ｂ）及び（Ｃ）の合計に対して２０質量％までの量とからなり、

但し（Ｃ２）対（Ｃ３）の質量比は２：１～１：２の範囲内にある混合物を有する熱可塑性成形材料に関する。

【０００２】

さらに、本発明は、本発明による熱可塑性成形材料の製造方法、その使用及び前記熱可塑性成形材料から得られる成形品に関する。

【０００３】

WO 97/08241から、硬質メチルメタクリレート重合体と、硬質ビニル芳香族－シアン化ビニル重合体と、ゴム弾性のグラフトコアと、ビニル芳香族－アルキルメタクリレート重合体からなる第１のグラフト被膜と、アルキル（メタ）アクリレート重合体からなる第２のグラフト被膜を有する軟質グラフト重合体とから構成されている成形材料は公知である。前記成形材料は、良好な耐衝撃性、高い流動性、高い光透過率、わずかな散乱光割合及びわずかな縁部の黄色度を特徴とする。化学薬品又は溶剤の影響に対するその化学的及び物理的な耐性に関しては、前記成形材料は、多くの適用分野のために、例えば化粧品パッケージとして使用するためになお改善すべきである。

【０００４】

従って、本発明の根底をなす課題は、同等の機械特性、流動特性及び光学特性で、改善された耐薬品性、例えば耐溶剤性又は吸水性を示す、硬質メチルメタクリレート重合体と、硬質ビニル芳香族－シアン化ビニル重合体と、軟質グラフト共重合体とをベースとする熱可塑性成形材料を提供することであった。

【０００５】

従って、上記に定義された熱可塑性成形材料であって、本発明の本質は、第１のグラフト被膜（Ｃ２）が

（Ｃ２１） ビニル芳香族モノマー、（Ｃ２）に対して３０～３９質量％と、

（Ｃ２２） メタクリル酸の $C_1 \sim C_8$ －アルキルエステル、（Ｃ２）に対して６１～７０質量％と、

10

20

30

40

50

(C 2 3) 架橋性モノマー、(C 2) に対して 0～3 質量%
とからなるモノマー混合物の重合により得られることにある熱可塑性成形材料が見出された。

【0006】

さらに、前記熱可塑性成形材料の製造方法、成形品の製造のための前記熱可塑性成形材料の使用、並びに本発明による熱可塑性成形材料を有する成形品が見出された。

【0007】

本発明による熱可塑性成形材料、方法、使用及び成形品を次に記載する。

【0008】

本発明による熱可塑性成形材料は、

10

(A) 次の成分

(A 1) メチルメタクリレート、(A) に対してそれぞれ 90～100 質量%、有利に 92～98 質量%と

(A 2) アクリル酸の $C_1 \sim C_8$ -アルキルエステル、(A) に対してそれぞれ 0～10 質量%、有利に 2～8 質量%

とからなる混合物の重合により得られるメチルメタクリレート重合体、成分 (A)、(B) 及び (C) の合計に対してそれぞれ 30～69 質量%、有利に 32.5～57.5 質量%と、

(B) 次の成分

(B 1) ビニル芳香族モノマー、(B) に対してそれぞれ 75～88 質量%、有利に 79～85 質量%と、

20

(B 2) シアン化ビニル、(B) に対してそれぞれ 12～25 質量%、有利に 15～21 質量%

とからなる混合物の重合により得られる共重合体、成分 (A)、(B) 及び (C) の合計に対してそれぞれ 30～69 質量%、有利に 32.5～57.5 質量%と、

(C) 次の成分

(C 1) 次の成分

(C 1 1) 1, 3-ジエン、(C 1) に対してそれぞれ 65～90 質量%、有利に 70～85 質量%と、

(C 1 2) ビニル芳香族モノマー、(C 1) に対してそれぞれ 10～35 質量%、有利に 15～30 質量%

30

とからなるモノマー混合物の重合により得られるコア、(C) に対してそれぞれ 60～90 質量%、有利に 70～80 質量%と、

(C 2) 次の成分

(C 2 1) ビニル芳香族モノマー、(C 2) に対してそれぞれ 30～39 質量%、有利に 30から35 質量%、特に有利に 31～35 質量%と、

(C 2 2) メタクリル酸の $C_1 \sim C_8$ -アルキルエステル、(C 2) に対してそれぞれ 61～70 質量%、有利に 63～70 質量%、特に有利に 63～68 質量%と、

(C 2 3) 架橋性モノマー、(C 2) に対してそれぞれ 0～3 質量%、有利に 0～2 質量%、特に 1～2 質量%

40

とからなるモノマー混合物の重合により得られる、第1のグラフト被膜、(C) に対してそれぞれ 5～20 質量%、有利に 10～15 質量%と、

(C 3) 次の成分

(C 3 1) メタクリル酸の $C_1 \sim C_8$ -アルキルエステル、(C 3) に対してそれぞれ 70～98 質量%、有利に 75～92 質量%と

(C 3 2) アクリル酸の $C_1 \sim C_8$ -アルキルエステル、(C 3) に対してそれぞれ 2～30 質量%、有利に 8～25 質量%

とからなるモノマー混合物の重合により得られる第2のグラフト被膜、(C) に対してそれぞれ 5～20 質量%、有利に 10～15 質量%、

とから得られるグラフト共重合体、成分 (A)、(B) 及び (C) の合計に対してそれぞ

50

れ1～40質量%、有利に10～35質量%と、

(D) 場合により常用の添加剤、成分(A)、(B)及び(C)の合計に対してそれぞれ20質量%まで、有利に0～10質量%の量とを有する。

【0009】

本発明による熱可塑性成形材料で使用されるメチルメタクリレート重合体(A)は、メチルメタクリレート(MMA)からなるホモポリマーであるか又は(A)に対して10質量%までアクリル酸のC₁～C₈-アルキルエステルを有するMMAからなるコポリマーである。

【0010】

アクリル酸のC₁～C₈-アルキルエステル(成分A2)として、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、n-ペンチルアクリレート、n-ヘキシルアクリレート、n-ヘプチルアクリレート、n-オクチルアクリレート及び2-エチルヘキシルアクリレート、並びにこれらの混合物、有利にメチルアクリレート、エチルアクリレート、n-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート又はこれらの混合物、特に有利にメチルアクリレートを使用することができる。

【0011】

メチルメタクリレート(MMA)重合体は、公知の方法による塊状重合、溶液重合、パール重合により製造することができ(例えばKunststoff-Handbuch, Band IX, "Polymethacrylate", Vieweg/Escher, Carl-Hanser Verlag 1975参照)かつ市販されている。有利に、重量平均分子量M_wが60000～300000g/mol(クロロホルム中での光散乱により測定)の範囲内にあるメチルメタクリレート重合体を使用される。

【0012】

成分(B)は、ビニル芳香族モノマー(B1)とシアン化ビニル(B2)とからなる共重合体である。

【0013】

ビニル芳香族モノマー(成分B1)として、スチレン、1～3個のC₁～C₈-アルキル基で置換されたスチレン、例えばp-メチルスチレン又はtert-ブチルスチレン並びにα-メチルスチレン、有利にスチレンを使用することができる。

【0014】

シアン化ビニル(成分B2)として、アクリルニトリル及び/又はメタクリルニトリル、有利にアクリルニトリルを使用することができる。

【0015】

上記の範囲外の成分(B)の組成は通常では240℃を超える加工温度で、ストリークを有する曇った成形材料が得られる。

【0016】

コポリマー(B)は公知の方法、例えば塊状重合、溶液重合、懸濁重合又は乳化重合により、有利に溶液重合により製造することができる(GB-A 14 72 195参照)。その際、ジメチルホルムアミド中で光散乱により測定して60000～300000g/molの分子量M_wを有する共重合体(B)が有利である。

【0017】

成分(C)として、コア(C1)と前記コアに塗布された2種のグラフト皮膜(C2)及び(C3)とからなるグラフト重合体を使用される。

【0018】

コア(C1)はグラフト基体であり、室温中でトルエン中での膨潤測定により測定して、15～50、特に20～40の膨潤係数Q_Iを有する。

【0019】

グラフト共重合体(成分C)のコアの1,3-ジエン(成分C11)として、ブタジエン及び/又はイソプレンを使用することができる。

【0020】

ビニル芳香族モノマー(成分C12)として、スチレン又は有利に核に、有利にα位で

10

20

30

40

50

、1個の又は複数の $C_1 \sim C_8$ -アルキル基、有利にメチル基で置換されたスチレンを使用することができる。

【0021】

有利に、グラフト共重合体のコアは、 0°C より低いガラス転移温度を有する。コアの平均粒子サイズは、 $30 \sim 250\text{ nm}$ の範囲内、特に有利に $50 \sim 180\text{ nm}$ の範囲内にある。通常では、前記コアは乳化重合によって製造される（例えばEncyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 1, p. 401 ff参照）。

【0022】

コア（C1）には、グラフト被膜（C2）が塗布され、前記グラフト被膜はモノマー（C21）、（C22）及び場合により（C23）を含有する。

10

【0023】

ビニル芳香族モノマー（成分C21）として、スチレン又は有利に核に、有利に α 位で、1個の又は複数の $C_1 \sim C_8$ -アルキル基、有利にメチル基で置換されたスチレンを使用することができる。

【0024】

メタクリル酸の $C_1 \sim C_8$ -アルキルエステル（成分C22）として、本発明の場合に、メチルメタクリレート（MMA）、エチルメタクリレート、*n*-、*i*-プロピルメタクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、*sec*-ブチルメタクリレート、*tert*-ブチルメタクリレート、ペンチルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、ヘプチルメタクリレート、オクチルメタクリレート又は2-エチルヘキシルメタクリレート（その際、メチルメタクリレートが特に有利である）並びに前記モノマーの混合物が使用される。

20

【0025】

モノマー（C23）として、通常の架橋性モノマーを使用することができる、つまり主に二官能性又は多官能性のコモノマー、特にアルキレングリコールジ（メタ）アクリレート、例えばエチレンー、プロピレンー及びブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、アリルメタクリレート、グリセリンの（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパン、ペンタエリトリット又はビニルベンゼン、例えばジー又はトリビニルベンゼンを使用することができる。有利に、ブチレングリコールジメタクリレート、ブチレングリコールジアクリレート及び異性体混合物の形のジヒドロジシクロペンタジエニルアクリレート、特に有利に異性体混合物の形のジヒドロジシクロペンタジエニルアクリレートが使用される。

30

【0026】

グラフト被膜（C2）上には、また、モノマー（C31）と（C32）とを有する、更なるグラフト被膜（C3）が塗布されていてもよい。前記モノマー（C31）はメタクリル酸の $C_1 \sim C_8$ -アルキルエステルであり、前記モノマー（C32）はアクリル酸の $C_1 \sim C_8$ -アルキルエステルである。

【0027】

メタクリル酸の $C_1 \sim C_8$ -アルキルエステル（モノマーC31）として、本発明の場合にはメチルメタクリレート（MMA）、エチルメタクリレート、*n*-、*i*-プロピルメタクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、*sec*-ブチルメタクリレート、*tert*-ブチルメタクリレート、ペンチルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、ヘプチルメタクリレート、オクチルメタクリレート又は2-エチルヘキシルメタクリレート（その際、メチルメタクリレートが特に有利である）、並びに前記モノマーの混合物が使用される。

40

【0028】

アクリル酸の $C_1 \sim C_8$ -アルキルエステル（モノマーC32）として、メチルアクリレート（MA）、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、*sec*-ブチルアクリレート、*tert*-ブチルアクリレート、ペンチルアクリレート、ヘキシルアクリレート、ヘプチルアクリレート、オクチルアクリレート又は2-エチルヘキシルアクリレート（その際、メチルアクリレートが特に有利

50

である)、並びに前記モノマーの相互の混合物を使用することができる。

【0029】

両方のグラフト被膜(C2)及び(C3)の製造は、コア(C1)の存在で文献公知の方法により、特に乳化重合により行われる(Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 1, p. 401 ff.)。この場合適用されるいわゆるシード法(Saatfahrweise)により、両方のグラフト被膜の製造の際に新規の粒子は形成されない。さらに、前記シード法は両方のグラフト工程において粒子の数及び種類を使用された乳化剤の量及び種類によって決定することができる。前記乳化重合は通常では重合開始剤によって開始される。

【0030】

前記乳化重合においてイオノゲン及び非イオノゲンの乳化剤を使用することができる。

【0031】

適当な乳化剤は、例えばジオクチルナトリウムスルホスクシナート、ナトリウムラウリルスルファート、ナトリウムドデシルベンゼンスルホナート、アルキルフェノキシポリエチレンスルホナート及び長鎖カルボン酸及びスルホン酸の塩である。

【0032】

非イオノゲンの乳化剤として、例えば脂肪アルコールポリグリコールエーテル、アルキルアリールポリグリコールエーテル、脂肪酸モノエタノールアミド並びにエトキシ化脂肪酸アミド及びアミンが適している。

【0033】

乳化グラフト共重合体の全体の質量に対して、乳化剤の全体量は有利に0.05～5質量%である。

【0034】

重合開始剤として、ペルオキシ二硫酸アンモニウム及びアルカリ金属ペルオキシ二硫酸塩、例えばペルオキシ二硫酸カリウム並びに開始剤組合せ系、例えば過硫酸ナトリウム、次亜硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシラート及びペルオキシ二硫酸カリウム、亜二チオン酸ナトリウム-鉄-III-硫酸塩を使用することができ、その際、重合温度は熱により活性化するペルオキシ二硫酸アンモニウム及びアルカリ金属ペルオキシ二硫酸塩の場合には50～100℃であり、レドックス系として作用する開始剤組合せ系の場合には、それより下で約20～50℃の範囲内にあることができる。

【0035】

全体の開始剤量は、完成した乳化重合体に対して0.02～1.0質量%にあるのが有利である。

【0036】

基体段階の、つまりコア(C1)の製造の場合でも、両方のグラフト段階の、つまり両方のグラフト被膜(C2)及び(C3)の製造の場合でも、さらに重合調節剤を使用することができる。重合調節剤として、特にアルキルメルカプタン、例えばn-又はtert-ドデシルメルカプタンが利用される。重合調節剤は、それぞれの段階に対して、通常では0.01～1.0質量%の量で使用される。

【0037】

その他に、本発明により使用される乳化グラフト共重合体は、モノマー、架橋剤、乳化剤、開始剤、調節剤及び緩衝剤系からなる水性混合物を窒素で不活性化された反応器中に装入し、低温で撹拌しながら不活性化し、次いで15～120分の経過で重合温度にもたらしことにより製造される。引き続き、少なくとも90%の転化率まで重合させる。モノマー、架橋剤、乳化剤、開始剤及び調節剤は、完全に又は部分的に水性装入物の供給物として供給することもできる。

【0038】

場合により、15～120分の後反応時間の後に、段階(C2)及び(C3)は、既に形成された段階(C1)の存在でモノマーを添加しながら乳化重合させることにより製造

10

20

30

40

50

される。

【0039】

得られたラテックスからの乳化グラフト共重合体の単離は、公知の方法で、沈殿、濾過及び引き続き乾燥により行う。沈殿のために、例えば無機塩、例えば塩化ナトリウム、硫酸ナトリウム、硫酸マグネシウム及び塩化カルシウムの水溶液、ギ酸塩、例えばギ酸マグネシウム、ギ酸カルシウム及びギ酸亜鉛の水溶液、無機酸、例えば硫酸及びリン酸の水溶液並びにアンモニア水溶液及びアミン水溶液並びに他のアルカリ性水溶液、例えば水酸化ナトリウム及び水酸化カリウムの水溶液を使用することができる。しかしながら、前記沈殿は物理的方法、例えば凍結による沈殿、剪断による沈殿、蒸発による沈殿によって行うこともできる。

10

【0040】

前記乾燥は、例えば凍結乾燥、噴霧乾燥、流動層乾燥及び循環空気乾燥によって行うことができる。

【0041】

沈殿された乳化グラフト重合体は乾燥せずにさらに加工することもできる。

【0042】

グラフト共重合体(C)は、有利に10~40、特に12~35の膨潤係数QIを有する。膨潤係数は、この場合、室温でトルエン中での膨潤の測定により決定される。

【0043】

常用の添加剤(D)として、成分(A)、(B)及び(C)中に良好に溶解する、もしくは前記成分と良好に混合可能である全ての物質が挙げられる。適当な添加剤は、特に着色剤、安定剤、潤滑剤及び帯電防止剤である。

20

【0044】

成分(A)、(B)、(C)及び所望の場合に(D)からなる本発明による成形材料の製造は、当業者に公知の方法により、例えば溶融した形での成分の混合により、当業者に公知の装置を用いて、200~300℃、特に200~280℃の範囲内の温度で行われる。

【0045】

本発明による熱可塑性成形材料は、さらに、特に第1のグラフト被膜(C2)対第2のグラフト被膜(C3)の質量比が2:1~1:2の範囲内にあることにより特徴付けられる。

30

【0046】

本発明による熱可塑性成形材料は、有利な実施態様の場合に、第1のグラフト被膜(C2)の屈折率(n_D-C_2)が第2のグラフト被膜(C3)の屈折率(n_D-C_3)よりも大きいことにより特徴付けられる。有利に、第1のグラフト被膜(C2)の屈折率(n_D-C_2)は、第2のグラフト被膜(C3)の屈折率(n_D-C_3)よりも少なくとも2%、特に少なくとも3%大きい。

【0047】

さらに有利な実施多様の場合には、本発明による熱可塑性成形材料は、全体のグラフト被膜の屈折率($n_D-C_2C_3$)が、コア(C1)の屈折率(n_D-C_1)よりも小さいことにより特徴付けられる。有利に、全体のグラフト被膜の屈折率($n_D-C_2C_3$)は、コア(C1)の屈折率(n_D-C_1)よりも少なくとも0.1%、特に少なくとも1.0%小さい。

40

【0048】

さらに有利な実施態様の場合には、本発明による熱可塑性成形材料は、全体の成分(C)の屈折率(n_D-C)と、成分(A)及び(B)の全体のマトリックスの屈折率(n_D-AB)との差が0.02以下、特に0.015以下であることにより特徴付けられる。

【0049】

他の有利な実施多様の場合には、本発明による成形材料はさらに、グラフト共重合体Cの全体のグラフト被膜の屈折率($n_D-C_2C_3$)とコア(C1)の屈折率(n_D-C_1)と

50

の差が0.06より低いことにより特徴付けられる。この実施態様による成形材料は、特に低い縁部の黄色度により特徴付けられる。

【0050】

前記屈折率は、それぞれ次に記載する方法（実施例参照）により測定される。

【0051】

本発明による熱可塑性成形材料から、主に射出成形又はブロー成形により成形品を製造することができる。前記熱可塑性成形材料は、しかしながら、プレス成形、カレンダー成形、押出成形又は真空成形することもできる。本発明による熱可塑性プラスチックは、特に良好な機械特性、流動特性及び光学特性により、並びに改善された耐薬品性、例えば耐溶剤性及び吸水性により特徴付けられる。

10

【0052】

実施例

次の本発明による実施例及び比較例において、それぞれ熱可塑性成形材料を製造しかつその特性を測定した：

屈折率 n_D [無次元]：

屈折率 ($n_D - C_1$)、($n_D - C$) 及び ($n_D - AB$) をシートに関して測定し、前記シートはそれぞれポリマーコア (C_1)、ポリマー (C) 又は成分 (A) と (B) とのポリマー混合物から IWK プレス装置中で 200°C で、かつ $3 \sim 5 \text{ bar}$ の圧力で2分間予備プレスし、引き続き 200°C 及び 200 bar で3分間後プレスされた。この測定は、 200°C でアッペ屈折計で、固体の場合の屈折率の測定方法によって実施した (Ullmanns Encyklopaedie der technischen Chemie, Band 2/1, p. 486, E. Foerst編; Urban & Schwarzenberg, Muenchen-Berlin 1961参照)。

20

【0053】

この屈折率 ($n_D - C_2$) は次の式によりインクリメンタルに計算された：

【数1】

$$(n_D - C_2) = \frac{\sum_{i=1}^n [x_i^{C2} * (nD - M_i^{C2})]}{\sum_{i=1}^n [x_i^{C2}]}$$

30

式中、 x_i^{C2} は、グラフト被膜 (C_2) を構成するモノマー成分 M_i^{C2} の質量部であり、($nD - M_i^{C2}$) はグラフト被膜 (C_2) を構成するモノマー成分 M_i^{C2} の屈折率増分であり、 n はグラフト被膜 (C_2) を構成する相互に異なるモノマー成分の数である。

【0054】

この屈折率 ($n_D - C_3$) は次の式によりインクリメンタルに計算された：

【数2】

$$(n_D - C_3) = \frac{\sum_{i=1}^n [x_i^{C3} * (nD - M_i^{C3})]}{\sum_{i=1}^n [x_i^{C3}]}$$

40

式中、 x_i^{C3} は、グラフト被膜 (C_3) を構成するモノマー成分 M_i^{C3} の質量部であり、($nD - M_i^{C3}$) はグラフト被膜 (C_3) を構成するモノマー成分 M_i^{C3} の屈折率増分であり、 n はグラフト被膜 (C_3) を構成する相互に異なるモノマー成分の数である。

【0055】

グラフト被膜 (C_2) もしくは (C_3) を構成するモノマー成分 M_i^{C2} もしくは M_i^{C3} の屈折率増分 ($nD - M_i^{C2}$) もしくは ($nD - M_i^{C3}$) として次のような値

スチレン： 1.594

メチルメタクリレート： 1.495

ブチルメタクリレート： 1.419

50

ジヒドロジシクロペンタジエニルアクリラート： 1. 4 9 7

ブタンジオールジアクリラート： 1. 4 1 9

ブテングリコールジメタクリラート： 1. 4 1 9

を使用した。

【0056】

全体のグラフト被膜の屈折率 ($n_D - C_2 C_3$) は次の式により計算された：

【数3】

$$(n_D - C_2 C_3) = [y^{C2} * (n_D - C_2) + y^{C3} * (n_D - C_3)] / [y^{C2} + y^{C3}]$$

10

式中、 y^{C2} もしくは y^{C3} は、全体のグラフト被膜を構成する第1のグラフト被膜 (C_2) もしくは第2のグラフト被膜 (C_3) のそれぞれの質量部であり、屈折率 ($n_D - C_2$) 及び ($n_D - C_3$) が前記のように測定された。

【0057】

膨潤係数 Q_I [無次元]：

グラフトコア重合体 (C_1) の膨潤係数 Q_I をシートに関して測定し、前記シートは次になお記載されたゴムコア (C_1) の製造の際に生じる分散液を 50°C で、 $700 \sim 800 \text{ mbar}$ で一晩中乾燥することにより得られた。

20

【0058】

グラフト重合体 (C) の膨潤係数 Q_I をシートに関して測定し、前記シートはグラフト共重合体 (C) から IWK プレス装置中で 200° で $3 \sim 5 \text{ bar}$ の圧力で2分間予備プレスし、引き続き 200°C で 200 bar で3分間後プレスした。

【0059】

それぞれのシート片をトルエンと混合した。24時間後にデカントし、膨潤したシートを得た。膨潤したシートを真空中で 120°C まで一定重量になるまで乾燥させ、再び秤量した。前記膨潤係数は、膨潤したシートの質量と乾燥したシートの質量とからの商として生じる。

【0060】

30

耐衝撃性 a_n [kJ/m^2]：

耐衝撃性 a_n は $ISO 179-2/1eU$ により 23°C で測定した。

【0061】

ノッチ付き耐衝撃性 a_k [kJ/m^2]：

ノッチ付き耐衝撃性 a_k は $ISO 179-2/1eA(F)$ により 23°C で測定した。

【0062】

破壊抵抗 DS [Nm]：

破壊抵抗 DS は $ISO 6603-2/40/20/C$ により 23°C で、 2 mm の厚さのプレートに関して測定した。

【0063】

40

流動性 MVR [$\text{ml}/10 \text{ min}$]：

この流動性の尺度として、 $DIN EN ISO 1133$ によるメルトボリュームレート MVR $20/10$ を測定した。

【0064】

熱形状安定性ビカー $B50$ [$^\circ\text{C}$]：

熱形状安定性ビカー $B50$ は $ISO 306: 1994$ により測定した。

【0065】

透過率 [%]：

透過率は、 $DIN 53236$ によって 2 mm の厚さのプレートに関して測定した。

【0066】

50

曇り [%] :

この曇りの尺度として、ASTM D 1003によるヘーズ値を2 mmの厚さの試験体に関して測定した。

【0067】

黄色度指数 Y I [無次元] :

黄色度 (Gelbstich) 又は黄色度指数 Y I を ASTM D 1925-70 C/10° により測定した。

【0068】

粒度 D_{50} もしくは D_{90} [nm] :

グラフト共重合体ーコア (C1) の平均粒子サイズ及び粒子サイズ分布は積分質量分布から測定した。平均粒子サイズとは、どのような場合でも、例えば W. Scholtan 及び H. Lange 著, Kolloid-Z, und Z.-Polymere 250 (1972), p. 782 - 796, の方法による分析的超遠心を用いて測定された、粒子サイズの重量平均である。この超遠心測定法は、試料の粒子直径の積分質量分布を提供する。このことから、粒子のどのくらいの質量パーセントが測定されたサイズ以下の直径を有するかが推知される。積分質量分布の D_{50} 値として表される平均粒子直径は、この場合、粒子の50質量%が D_{50} 値に相当する直径よりも小さな直径を有する場合の粒子直径として定義される。同様に、粒子の50質量%は、 D_{50} 値よりも大きな直径を有する。 D_{90} 値は、粒子の90質量%が、 D_{90} 値に相当する直径よりも小さな直径を有する場合の粒子直径として定義される。

10

【0069】

吸水性 :

20

成形材料から試験体を製造し、これを20℃で16時間もしくは70℃で6時間水中に貯蔵する。試験体の光学的外観像を引き続き視覚的に評価し、「極めて良い」(++)、「良い」(+)、「十分」(0)、「悪い」(-)、「極めて悪い」(--) のカテゴリーに分類した。

【0070】

耐薬品性 :

成形材料から成形品を製造し、これを多様な媒体 (エタノール、イソプロパノール、オリーブ油ーオレイン酸混合物又はジーイソードデシルフタレート) 中に貯蔵する。試験体に関して、それぞれ貯蔵の前及び後で応力亀裂特性 (ISO 4600-1992、方法 B、球押し込み試験により測定) 並びに強度、剛性及び破断点伸び (引張試験 ISO 527、破断点伸び) を測定した。貯蔵により引き起こされる、測定された特性のそれぞれの変化を評価し、「極めて良い」(++)、「良い」(+)、「十分」(0)、「悪い」(-)、「極めて悪い」(--) のカテゴリーに分類した。

30

【0071】

成形材料の製造 :

成分 A として、メチルメタクリレート 95.5 質量% 及びメチルアクリレート 4.5 質量% からなる、粘度数 $VZ = 70 \text{ ml/g}$ を有する共重合体を使用した (DIN 53727 により 23℃ でジメチルホルムアミド中で 0.5 質量% の溶液として測定)。

【0072】

成分 B として、スチレン 81 質量% 及びアクリルニトリル 19 質量% からなる、粘度数 $VZ = 60 \text{ ml/g}$ を有する共重合体を使用した (DIN 53727 により 23℃ でジメチルホルムアミド中で 0.5 質量% の溶液として測定)。

40

【0073】

成分 C を次のように製造した :

第1の段階において、それぞれ水 186 質量部、炭酸水素ナトリウム 0.36 質量部、ペルオキシ二硫酸カリウム 0.30 質量部 及びステアリン酸カリウム 0.55 質量部 からなる溶液をまず窒素で不活性化し、70℃で熱処理することによりグラフトコア C1 を製造した。引き続き、5 時間の間攪拌しながら、tert-ブチルメルカプタン 1 質量部と、ブタジエンとスチレンとからなる混合物 100 質量部とからなる混合物を添加した (ブタジエンー スチレン混合物のそれぞれの組成は表 1 に記載)。少なくとも 95% の転化

50

率まで重合させた。

【0074】

ブタジエン73質量%とスチレン27質量%とから得られたこのグラフトコアC1は、130nmの平均粒子直径 D_{50} 及び23の膨潤係数QIを有していた。

【0075】

ブタジエン70質量%とスチレン30質量%とから得られたこのグラフトコアC1は、140nmの平均粒子直径 D_{50} 及び31の膨潤係数QIを有していた。

【0076】

成形材料V4（表1参照）のために、W001/46317の教示に従った記載されたグラフトコアC1の製造方法を、複峰性の粒度分布を有するグラフトコアが形成され、粒度分布の最大値を80～150nmとするように変更した。 10

【0077】

第1の段階で得られた、グラフトコアC1を有する反応混合物から、第2の工程のグラフト共重合によりそれぞれ次に記載する工程でグラフト共重合体Cを製造した。

【0078】

その際、次の省略記号

Bu ブタジエン、

MA メチルアクリレート、

S スチレン、

BDDA ブタンジオールジアクリレート、 20

MMA メチルメタクリレート、

BA ブチルアクリレート、

BGDMA ブチレングリコールジメタクリレート、

DCPA ジヒドロジシクロペンタジエニルアクリレート

を使用した。

【0079】

それぞれ表1中に記載した質量部のグラフトコアC1を有する反応混合物を装入し、窒素で不活性化した。引き続き、それぞれステアリン酸カリウム0.1質量部及びペルオキシ二硫酸カリウム0.04質量部を水10質量部に添加した。前記混合物に、それぞれ70℃で1.5時間、表1に記載された質量部の、第1のグラフト被膜C2を構成するモノマーの混合物を添加し、その際、後に挙げた混合物は、それぞれ表1に記載された質量部のS、MMA、DCPA、BDDA及びBGDMAからなる。供給の後に、第1のグラフト被膜C2の構築のための重合を15分間継続した。 30

【0080】

こうして得られた反応混合物に、それぞれ1.5時間、表1に記載された質量部の、第2のグラフト被膜C3を構成するモノマーの混合物を添加し、その際、後に挙げた混合物は、それぞれ表1に記載された質量部のMMA及びBAからなる。この重合は、第2のグラフト被膜C3の構築のために、引き続き60分間継続した。引き続き、それぞれさらにペルオキシ二硫酸カリウム0.04質量%を水10質量部中に添加し、1.5時間後重合させた。 40

【0081】

こうして得られたグラフト共重合体Cをその後で、1質量%の硫酸マグネシウム溶液で沈殿により単離し、水で洗浄した後に60℃で真空中で24時間乾燥させた。

【0082】

表1に記載された質量部の成分A、B、C及びそれぞれ0.2質量部のステアリン酸カルシウムから、250℃で熔融した形で、表1に記載された本発明による成形材料1～4及び比較のために使用される成形材料V1～V4を製造した。

【0083】

【表 1】

表 1

成形材料	A*	B*	C*	組 成 C				組 成 C3***
				C1**	組 成 C1***	C2**	組 成 C2***	C3*
1	35,4	37,4	27	80	73 Bu - 27 S	10	32,7 S - 65,3 MMA - 2 DCPA	10
2	34,8	38,0	27	80	70 Bu - 30 S	10	30 S - 68 MMA - 2 DCPA	10
3	36,5	34,8	28,5	75	73 Bu - 27 S	15	30,7 S - 67,3 MMA - 2 DCPA	10
4	35,5	34,3	30	70	70 Bu - 30 S	15	35 S - 63 MMA - 2 DCPA	15
V1	34,9	37,9	27	80	73 Bu - 27 S	10	52 S - 47 MMA - 1 BDDA	10
V2	34,9	37,9	27	80	73 Bu - 27 S	10	51,5 S - 46,5 MMA - 2 DCPA	10
V3	35,0	37,8	27	80	73 Bu - 27 S	10	51,5 S - 46,5 MMA - 2 BDDA	10
V4****	34,4	38,4	27	80	70 Bu - 30 S	10	40 S - 58 MMA - 2 BGDMA	10

* 成分 A、B 及び C の質量部、成形材料はこれらの成分（各成形材料はさらにステアリン酸カルシウム 0.2 質量部を含有する）から構成されていて、その際、A、B、C 及びステアリン酸カルシウムの質量部の合計は 100 になる。

** 成分 C 1、C 2 及び C 3 の質量部、グラフト共重合体 C はこれらの成分から構成され

10

20

30

40

50

ていて、その際、C 1、C 2 及び C 3 の質量部の合計は 1 0 0 になる。

*** モノマーの質量部及び種類、これらのモノマーからそれぞれの成分 C 1、C 2 及び C 3 が構成されていて、その際、モノマーのそれぞれの合計は 1 0 0 になる（Bu = 1, 3-ブタジエン、MA = メチルアクリラート、S = スチレン、BDDA = ブタンジオールジアクリラート、MMA = メチルメタクリラート、BA = ブチルアクリラート、BGDMA = ブチレングリコールジメタクリラート、DCPA = ジヒドロジシクロペンタジエニルアクリラート）。

**** 複峰性の粒度分布を有するグラフト共重合体コア C 1

***** V で表される成形材料は本発明によるものではなく、比較のために使用される。

【0084】

10

成分（A）及び（B）は成形材料のマトリックスを形成し、成分（C）はゴムである。

【0085】

次の表 2 中では、本発明による成形材料 1 ～ 4 及び比較のために使用される成形材料 V 1 ～ V 4 について、（C 2）：（C 3）の質量部のそれぞれの割合、第 1 のグラフト被膜（C 2）の屈折率（ $n_D - C_2$ ）、第 2 のグラフト被膜（C 3）の屈折率（ $n_D - C_3$ ）、全体のグラフト被膜の屈折率（ $n_D - C_2 C_3$ ）並びにコア（C 1）の屈折率（ $n_D - C_1$ ）、及び全体の成分（C）の屈折率（ $n_D - C$ ）を記載した。全体の成分（C）の屈折率（ $n_D - C$ ）と成分（A）と（B）との全体のマトリックスの屈折率（ $n_D - AB$ ）とのそれぞれの差異は、全ての成形材料 1 ～ 4 及び V 1 ～ V 4 に対して 0.02 より小さい。

【0086】

20

【表 2】

成形材料 *****	(C2):(C3)	(n_D -C ₂)	(n_D -C ₃)	(n_D -C ₂ C ₃)	(n_D -C ₁)	(n_D -C)
1	10/10	1,5274	1,4836	1,5055	1,5403	1,5340
2	10/10	1,5247	1,4836	1,5042	1,5426	1,5351
3	15/10	1,5254	1,4798	1,5072	1,5403	1,5311
4	15/15	1,5297	1,4874	1,5085	1,5426	1,5329
V1	10/10	1,5457	1,4798	1,5128	1,5403	1,5336
V2	10/10	1,5460	1,4798	1,5129	1,5403	1,5353
V3	10/10	1,5445	1,4798	1,5121	1,5403	1,5355
V4	10/10	1,5331	1,4798	1,5064	1,5426	1,5342

***** Vで表される成形材料は本発明によるものではなく、比較のために使用される。

【0087】

次の表3中には、本発明による成形材料1～4並びに比較のために使用される成形材料V1～V4について、機械特性、流動特性及び光学特性並びに耐薬品性が記載されている。

【0088】

10

20

30

40

【表 3】

表 3

成形材料	1	2	3	4	V1	V2	V3	V4
a_n [kJ/m ²]	103,5	99,8	117,0	123,0	103,2	107,5	101,5	84,2
a_k [kJ/m ²]	14,6	15,9	16,3	15,3	9,7	10,7	12,6	8,3
破壊抵抗 DS [Nm]	16,6	17,6	16,2	18,7	16,0	13,4	10,4	16,5
MVR [ml/10 min]	14,6	10,1	11,0	12,1	10,5	12,5	11,3	10,7
ビカー B50 [°C]	95,4	94,2	92,0	90,8	91,3	93,4	92,1	91,1
透過率 [%]	87,3	85,5	87,7	86,4	84,1	85,3	85,4	82,4
曇り [%]	6,3	8,4	7,8	8,7	8,9	8,1	9,3	15,2
黄色度 YI	6,9	8,2	9,4	9,8	10,2	9,4	10,7	17,7
水中貯蔵 20°C 16h *	+	+	+	+	o	o	o	o
水中貯蔵 70°C 6h *	o	o	o	o	o	o	o	-
耐薬品性 エタノール *	++	++	++	+	o	o	o	o
耐薬品性 イソプロパノール *	++	++	++	+	-	o	o	o
耐薬品性 オリーブ油／オレイン酸 *	++	++	++	+	--	-	-	-
耐薬品性 ジ-イソ-ドデシルフタレート*	++	++	++	+	-	-	-	-

* ++ 極めて良い、+ 良い、o 十分、- 悪い、-- 極めて悪い。

【0089】

この実施例は、本発明による熱可塑性成形材料が公知の成形材料と比較して、同等の機械特性、流動特性及び光学特性で、改善された耐薬品性、例えば耐溶剤性又は吸水性を有することを証明する。

10

20

30

フロントページの続き

- (74)代理人 100114890
弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト
- (74)代理人 230100044
弁護士 ラインハルト・アインゼル
- (72)発明者 マーティン シュトルク
ドイツ連邦共和国 マンハイム アウグストーベール＝シュトラッセ 8 5
- (72)発明者 マーティン ヴェーバー
ドイツ連邦共和国 マイカマー ディーデスフェルダー シュトラッセ 2 6
- (72)発明者 アクセル ゴットシャルク
ドイツ連邦共和国 ノイシュタット ヒルシュホルンリング 5 3
- (72)発明者 スヴェン リーヒャース
ドイツ連邦共和国 シュパイアー オットー＝ヘス＝シュトラッセ 3 9
- (72)発明者 ノルベルト ギュンターベルク
ドイツ連邦共和国 シュパイアー ナハティガレンヴェーク 4 4
- (72)発明者 ヴォルフガング フィッシャー
ドイツ連邦共和国 ヴアルドルフ シュテファン＝ツヴァイク＝シュトラッセ 1 2
- (72)発明者 ルートガー レーバー
ドイツ連邦共和国 ダンシュタット＝シャウエルンハイム ノルトリング 4 3
- (72)発明者 ペーター イッテマン
ドイツ連邦共和国 ランペルトハイム ザントトルファーヴェーク 3 4
- (72)発明者 シュテファン ユンクリング
ドイツ連邦共和国 マンハイム ナーエシュトラッセ 1 1

審査官 久保田 英樹

- (56)参考文献 特表平11-511492 (JP, A)
特表平11-510196 (JP, A)
特開平08-073685 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08L 1/00-101/16
CAplus(STN)
REGISTRY(STN)