

(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2011-524449

(P2011-524449A)

(43) 公表日 平成23年9月1日(2011.9.1)

(51) Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)
CO8L 69/00	(2006.01)	CO8L 69/00	4J002
CO8L 67/00	(2006.01)	CO8L 67/00	
CO8L 51/08	(2006.01)	CO8L 51/08	
CO8L 57/00	(2006.01)	CO8L 57/00	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願2011-513909 (P2011-513909)	(71) 出願人	504037346
(86) (22) 出願日	平成21年6月4日 (2009.6.4)		バイエル・マテリアルサイエンス・アクチ エンゲゼルシャフト
(85) 翻訳文提出日	平成23年2月15日 (2011.2.15)		Bayer Material Science AG
(86) 国際出願番号	PCT/EP2009/003982		ドイツ連邦共和国デー 5 1 3 6 8 レーフ エルクーゼン
(87) 国際公開番号	W02009/152955	(74) 代理人	100100158
(87) 国際公開日	平成21年12月23日 (2009.12.23)		弁理士 鮫島 睦
(31) 優先権主張番号	102008028571.4	(74) 代理人	100068526
(32) 優先日	平成20年6月16日 (2008.6.16)		弁理士 田村 恭生
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)	(74) 代理人	100103115
			弁理士 北原 康廣

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐衝撃性改良ポリカーボネート組成物

(57) 【要約】

本発明は、耐老化性を有する耐衝撃性が改良されたポリカーボネート系の組成物および成形材料に関する。該組成物および成形材料は、以下の成分 A) ~ D) を含有する（ただし、成分 B および成分 C は、B : C の重量部比が 1 : 1.3 ~ 1 : 3.5 の範囲で存在し、該組成物は無機充填剤を含まない）：A) 芳香族ポリカーボネートおよび/または芳香族ポリエステルカーボネート；成分 A + 成分 B + 成分 C の合計量に基づき、60 ~ 86 重量部、B) 以下の成分 B.1) および B.2) を含有するグラフトポリマー；成分 A + 成分 B + 成分 C の合計量に基づき、4 ~ 12 重量部、[B.1) 少なくとも 1 種のビニルモノマーから成るグラフトシェル；グラフトポリマー B) に基づき 10 ~ 50 wt %、B.2) シリコーン - アクリレート複合ゴムから成るグラフト基材；グラフトポリマー B) に基づき 90 ~ 50 wt %]、C) ビニルモノマーに基づくポリマーまたはコポリマー；成分 A + 成分 B + 成分 C の合計量に基づき 10 ~ 30 重量部および D) ポリマー添加剤；0 ~ 20 重量部。また、該組成物は、多軸方向の低温安定性と流動性の改良されたバランスと、良好な染色適性および加熱下での高い寸法安定性により特徴づけられる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

以下の成分 A) ~ D) を含有する組成物 (ただし、成分 B および成分 C は、成分 B : 成分 C の重量部比が 1 : 1.3 ~ 1 : 3.5 の範囲で存在し、該組成物は無機充填剤を含まない) :

A) 芳香族ポリカーボネートおよび / または芳香族ポリエステルカーボネート ; 成分 A + 成分 B + 成分 C の合計量に基づき 60 ~ 86 重量部、

B) 以下の成分 B.1) および成分 B.2) を含有するグラフトポリマー ; 成分 A + 成分 B + 成分 C の合計量に基づき 4 ~ 12 重量部、

B.1) 少なくとも 1 種のビニルモノマーから成るグラフトシェル ; グラフトポリマー B に基づき 10 ~ 50 wt %、および

B.2) シリコーン - アクリレート複合ゴムから成るグラフト基材 ; グラフトポリマー B に基づき 90 ~ 50 wt %、

C) ビニルモノマーに基づくポリマーまたはコポリマー ; 成分 A + 成分 B + 成分 C の合計量に基づき 10 ~ 30 重量部、および

D) ポリマー添加剤 ; 0 ~ 20 重量部。

10

【請求項 2】

以下の成分 A) ~ 成分 D) を含有する請求項 1 に記載の組成物 (ただし、成分 B および成分 C は、成分 B : 成分 C の重量部比が 1 : 1.6 ~ 1 : 2.7 の範囲で存在する) :

A) 芳香族ポリカーボネートおよび / または芳香族ポリエステルカーボネート ; 成分 A + 成分 B + 成分 C の合計量に基づき 70 ~ 80 重量部、

B) グラフトポリマー ; 成分 A + 成分 B + 成分 C の合計量に基づき 6 ~ 10 重量部、

C) ビニルモノマーに基づくポリマーまたはコポリマー ; 成分 A + 成分 B + 成分 C の合計量に基づき 14 ~ 20 重量部、

D) ポリマー添加剤 ; 成分 A + 成分 B + 成分 C の合計量に基づき 0.2 ~ 5 重量部。

20

【請求項 3】

10 ~ 70 wt % のシリコーンゴムと 90 ~ 30 wt % のブチルアクリレートゴムとを含有する複合ゴムを、グラフト基材 B.2) として含有する請求項 1 または 2 に記載の組成物 (ただし、記載される wt % は、いずれの場合もグラフト基材 B.2 に基づく)。

【請求項 4】

20 ~ 60 wt % のシリコーンゴムと 80 ~ 40 wt % のブチルアクリレートゴムとを含有する混成ゴムを、グラフト基材 B.2) として含有する請求項 3 に記載の組成物 (ただし、記載される wt % は、いずれの場合もグラフト基材 B.2 に基づく)。

30

【請求項 5】

22000 ~ 32000 g / モルの重量平均分子量 (例えば、GPC、超遠心分離法または散乱光測定法で測定される M_w) を有する芳香族ポリカーボネートおよび / または芳香族ポリエステルカーボネートを、成分 A として含有する請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 6】

24000 ~ 28000 g / モルの重量平均分子量を有する芳香族ポリカーボネートおよび / または芳香族ポリエステルカーボネートを、成分 A として含有する請求項 5 に記載の組成物。

40

【請求項 7】

グラフト活性部位を有するシリコーン - アクリレート複合ゴムを、グラフト基材 B.2 として含有し、該複合ゴム内において、該シリコーンゴムと該アクリレートゴムが相互浸入することにより、これらのゴムが実質的に相互に分離されない請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 8】

メチルメタクリレートまたはスチレンとアクリロニトリルの混合物をグラフトシェル B.1 として含有する請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の組成物。

50

【請求項 9】

以下の成分 C. 1) および成分 C. 2) から成る (コ) ポリマーを成分 C として含有する請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の組成物 :

C. 1) ビニル芳香族化合物および / または環置換ビニル芳香族化合物および / または (メタ) アクリル酸の (C₁ - C₈) - アルキルエステル ; 50 ~ 99 重量部、および
C. 2) シアン化ビニルおよび / または (メタ) アクリル酸の (C₁ - C₈) - アルキルエステルおよび / または不飽和カルボン酸および / または不飽和カルボン酸の無水物および不飽和カルボン酸のイミド ; 1 ~ 50 重量部。

【請求項 10】

成分 C. 1 がスチレンであり成分 C. 2 がアクリロニトリルであるコポリマーを成分 C として含有する請求項 9 に記載の組成物。

10

【請求項 11】

ポリメチルメタクリレート (PMMA)、または成分 C に基づき少なくとも 70 重量部のメチルメタクリレートと、成分 C に基づき 30 重量部以下の、スチレン、n-ブチルアクリレート、tert-ブチルアクリレートおよびエチルアクリレートからなる群から選択される少なくとも 1 種のモノマーとを含有するビニルコポリマーを、成分 C として含有する請求項 9 に記載の組成物。

【請求項 12】

防炎加工剤、防炎相乗剤、滴下防止剤、滑剤および離型剤、成核剤、安定剤、帯電防止剤、並びに着色剤および顔料からなる群から選択される少なくとも 1 種のポリマー添加剤を、成分 D として含有する請求項 1 ~ 11 のいずれかに記載の組成物。

20

【請求項 13】

成形品の製造における、請求項 1 ~ 12 のいずれかに記載の組成物の使用。

【請求項 14】

請求項 1 ~ 12 に記載の組成物を含有する成形品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、多軸低温強度と流動性の改良されたバランスと、良好な染色適性および高い耐熱変形性により特徴づけられる、耐老化性を有する耐衝撃性が改良されたポリカーボネート系の組成物および成形材料に関する。

30

【背景技術】

【0002】

ポリカーボネート、ゴム状弾性材に基づくグラフトポリマー、耐老化性グラフト基材およびビニル芳香族コポリマーを含有する組成物は原則として既知である。

【0003】

例えば、独国特許出願公開第 4434965 号 A 明細書において、低温強度、剛性および流動挙動に関して改良されたバランスを有し、ポリカーボネート (A)、特定の粒度を有するゴム状弾性グラフト基材を含有するグラフトポリマー (B)、および熱可塑性ビニル芳香族 (コ) ポリマー (C) を含有する組成物が開示されている (ただし、C に対する B の相対的比率が限定されている)。該明細書において、ゴム状弾性を示すグラフト基材として、シリコーン-アクリレート複合ゴムは開示されていない。

40

【0004】

欧州特許出願公開第 0537014 号 A 明細書において、熱可塑性樹脂 (例えばポリカーボネート、ビニルポリマーまたはこれらの混合物) と、耐衝撃性を改良する量で添加される、ポリオルガノシロキサン / ポリビニルに基づく特定の多層グラフトポリマーとを含有し、改良された低温強度を有する組成物が開示されている。ポリカーボネートと、ビニルポリマーとグラフトポリマーとを含有し、また、特定の相対的比率でビニルポリマーとグラフトポリマーを含有する組成物は開示されていない。

【0005】

50

欧州特許出願公開第 0 4 8 6 8 5 3 号 A 明細書において、ポリオルガノシロキサン-ポリアルキル(メタ)アクリレート配合ゴムに基づく特定のグラフトポリマーと、必要に応じて更なる熱可塑性物質(例えば、ポリカーボネートなど)とを含有する顔料を用いることによって、改良された染色適性を示す組成物が開示されている。

【0006】

欧州特許出願公開第 0 4 3 0 1 3 4 号 A 明細書において、優れた衝撃強さ、表面硬度および表面品質を有し、ポリカーボネートと、グラフト基材としての複合ゴムに基づく特定のポリオルガノシロキサングラフトポリマーを含有し、また、該複合ゴムが 1 ~ 10 wt % のポリオルガノシロキサンゴムと 99 ~ 90 wt % のポリアルキル(メタ)アクリレートゴムを非分離状態で含有する組成物が開示されている。該明細書においては、該組成物が、ビニルモノマーに基づくホモポリマーまたはコポリマーを付加的に含むことができるということが開示されている。該明細書においては、これら 3 種類の成分を特定の混合比で使用するにより得られる組成物の性質に関連してもたらされる特別な利点に関する言及はない。

10

【0007】

欧州特許出願公開第 0 3 0 7 9 6 3 号 A 明細書において、良好な耐化学薬品性、耐候性、耐熱性および良好な衝撃強さを有する組成物であって、ポリカーボネートと、シリコーン-ブチルアクリレート複合ゴム基材に基づくグラフトポリマーと、ビニルコポリマーを含有する該組成物が開示されている。しかしながら、開示された組成物においては、ビニルコポリマーの含有量に対するグラフトポリマーの含有量の量比が好ましくない。これらの組成物を暗色および鮮明色に染色するためには、多量の顔料を必要とするので、得られる組成物の機械的特性の劣化が引き起こされる。

20

【0008】

欧州特許出願公開第 1 3 3 4 1 5 3 号 A 明細書において、熱老化に対する改良された安定性と、高い表面品質および良好な加工性を有する組成物であって、ポリカーボネートと、シリコーン-アクリレート複合ゴムに基づくグラフトポリマーと、ビニルコポリマーと、無機充填材(ガラス繊維)を含有する該組成物が開示される。これらの組成物は、多くの用途(特に低温下での用途)に対して、不十分な強度を示す。

【先行技術文献】

【特許文献】

30

【0009】

【特許文献 1】独国特許出願公開第 4 4 3 4 9 6 5 号 A 明細書

【特許文献 2】欧州特許出願公開第 0 5 3 7 0 1 4 号 A 明細書

【特許文献 3】欧州特許出願公開第 0 4 8 6 8 5 3 号 A 明細書

【特許文献 4】欧州特許出願公開第 0 3 0 7 9 6 3 号 A 明細書

【特許文献 5】欧州特許出願公開第 1 3 3 4 1 5 3 号 A 明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明の目的は、多軸低温強度と熔融流動性の改良されたバランスと、良好な染色適性および高い耐熱変形性を示すことにより特徴づけられる、耐老化性を有するポリカーボネート系の組成物および成形材料を提供することである。

40

【発明の効果】

【0011】

本発明の特定の目的は、ラッカー塗装されない自動車の内装部品および自動車のボディーフレームの部品を暗色および鮮明色に染色できる耐老化性ポリカーボネート組成物を提供することである。また、該組成物は、用途に関連する延性試験において、10 までの温度で破砕性の破壊を示さず、260 の温度および 1000 s⁻¹ の剪断速度で測定した場合に 250 Pa s 以下の熔融粘度を示し、ピカー B 120 法で測定した場合に少なくとも 125 の耐熱変形性を示す。

50

【課題を解決するための手段】

【0012】

驚くべきことに、所望の特性水準は、以下の成分A)～D)を含有する組成物によりもたらされることが判った(ただし、成分Bおよび成分Cは、B:Cの重量部比が1:1.3～1:3.5の範囲、好ましくは1:1.5～1:3.0、特に好ましくは1:1.6～1:2.7の範囲で存在し、該組成物は無機充填剤を含まず、また本明細書における全ての重量部単位は、該組成物中の成分A+成分B+成分Cの重量部単位の合計が100となるように調整される)：

A)芳香族ポリカーボネートおよび/または芳香族ポリエステルカーボネート；成分A+成分B+成分Cの合計量に基づき、60～86重量部、好ましくは65～80重量部、特に好ましくは70～80重量部、

B)以下の成分B.1)および成分B.2)を含有するグラフトポリマー；成分A+成分B+成分Cの合計量に基づき、4～12重量部、好ましくは5～10重量部、特に好ましくは6～10重量部、

B.1)少なくとも1種のビニルモノマーを含有するグラフトシェル；いずれの場合もグラフトポリマーBに基づき、10～50wt%。好ましくは20～40wt%、

B.2)シリコーン-アクリレート混成ゴムを含有する少なくとも1種のグラフト基材；いずれの場合もグラフトポリマーBに基づき、90～50wt%、好ましくは80～60wt%、

C)ビニルモノマーに基づくポリマーまたはコポリマー；成分A+成分B+成分Cの合計量に基づき、10～30重量部、好ましくは12～25重量部、特に好ましくは14～20重量部、および

D)ポリマー添加剤；成分A+成分B+成分Cの合計量に基づき、0～20重量部、好ましくは0.1～10重量部、特に好ましくは0.2～5重量部。

【発明を実施するための形態】

【0013】

成分A

本発明において適する成分Aに係る芳香族ポリカーボネートおよび/または芳香族ポリエステルカーボネートは、関連文献に記載されており、または関連文献において記載されている方法により調製してもよい。芳香族ポリカーボネートの調製に関しては、例えば、シュネル著「ポリカーボネートの化学と物理」、インターサイエンスパブリッシャーズ、1964年、ならびに独国特許(DE-AS)1495626号明細書、独国特許出願公開第2232877号A明細書、および同2703376号A明細書、同2714544号A明細書、同3000610号A明細書および同3832396号A明細書を参照されたい。また、芳香族ポリエステルカーボネートの調製に関しては、例えば同3077934号A明細書が参照されたい。

【0014】

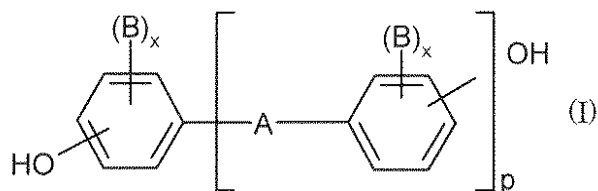
芳香族ポリカーボネートの調製は、例えば、ジフェノールと、炭酸ハロゲン化物(好ましくはホスゲン)および/または芳香族ジカルボン酸二ハロゲン化物(好ましくはベンゼンジカルボン酸二ハロゲン化物)を、界面重合法により、必要に応じて連鎖停止剤(例えばモノフェノール)を使用し、また必要に応じて、三官能性以上の分枝剤(例えばトリフェノールまたはテトラフェノール)を用いて反応させることによりおこなわれる。該ポリカーボネートは、ジフェノールと、例えばジフェニルカーボネートを反応させる溶融重合法により調製することも可能である。

【0015】

好ましくは、芳香族ポリカーボネートおよび/または芳香族ポリエステルカーボネートを調製するためのジフェノールは、以下の化学式(I)で表される：

【0016】

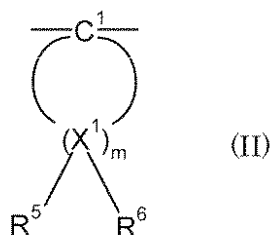
【化 1】



〔式中、Aは単結合、 $\text{C}_1 - \text{C}_5$ -アルキレン、 $\text{C}_2 - \text{C}_5$ アルキリデン、 $\text{C}_5 - \text{C}_6$ -シクロアルキリデン、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $\text{C}_6 - \text{C}_{12}$ -アリーレン（該アリーレンには、必要に応じてヘテロ原子を含有する更なる芳香族環を結合させてもよい）、あるいは、以下の式（II）若しくは（III）で表される基を示す；

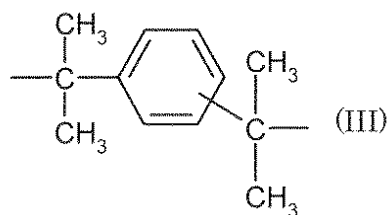
【0017】

【化 2】



【0018】

【化 3】



【0019】

式中、

Bは、いずれの場合も $\text{C}_1 - \text{C}_{12}$ -アルキル（好ましくはメチル）、ハロゲン原子（好ましくは塩素原子および/または臭素原子）を示し、

xは、いずれの場合も相互に独立して0、1または2を示し、

pは、1または0を示し、および

R^5 および R^6 は、各 X^1 に対して独立して選択され、相互に独立してハロゲンまたは $\text{C}_1 - \text{C}_6$ -アルキル、好ましくはハロゲン、メチル若しくはエチルから選択され、

X^1 は炭素原子を示し、

mは、4～7の整数、好ましくは4または5を示す（但し、少なくとも1つの X^1 原子上においては、 R^5 および R^6 は同時にアルキルを示す）。

【0020】

好ましいジフェノールとしては、以下のものが含まれる：ヒドロキノン、レソルシノール、ジヒドロキシジフェノール、ビス-（ヒドロキシフェニル）- $\text{C}_1 - \text{C}_5$ -アルカン、ビス-（ヒドロキシフェニル）- $\text{C}_5 - \text{C}_6$ -シクロアルカン、ビス-（ヒドロキシフェニル）エーテル、ビス-（ヒドロキシフェニル）スルホキシド、ビス-（ヒドロキシフェニル）ケトン、ビス-（ヒドロキシフェニル）-スルホンおよび、-ビス-（ヒドロキシフェ

10

20

30

40

50

ニル)-ジイソプロピルベンゼン、並びにこれらの化合物の誘導体であって、環が臭素化および/または塩素化した該誘導体。

【0021】

特に好ましいジフェノールとしては、以下のものが含まれる：4,4'-ジヒドロキシジフェニル、ビスフェノールA、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、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、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、およびこれらのジ-およびテトラ臭素化または塩素化誘導体、例えば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-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル)-プロパンまたは2,2-ビス-(3,5-ジブromo-4-ヒドロキシフェニル)-プロパンなど。2,2-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-プロパン(ビスフェノールA)が特に好ましい。ジフェノールを単独で使用してもよく、任意の混合物として使用してもよい。ジフェノールは文献において既知であり、または文献において既知の方法に従い得ることができる。

10

【0022】

熱可塑性の芳香族ポリカーボネート調製するために適当な連鎖停止剤は、例えば、フェノール、p-クロロフェノール、p-tert-ブチルフェノールまたは2,4,6-トリブromoフェノール、並びに長鎖アルキルフェノール、例えば4-[2-(2,4,4-トリメチルペンチル)]-フェノール、4-(1,3-テトラメチルブチル)-フェノール(独国特許出願公開第2842005号A明細書参照)など、またはアルキル置換基中に合計で8個~20個の炭素原子を有するモノアルキルフェノール若しくはジアルキルフェノール、例えば、3,5-ジ-tert-ブチルフェノール、p-イソオクチルフェノール、p-tert-オクチルフェノール、p-ドデシルフェノール、2-(3,5-ジメチルヘブチル)-フェノールおよび4-(3,5-ジメチルヘブチル)-フェノールである。使用される連鎖停止剤の量は、具体的に使用するジフェノールの合計モル数に基づいて、一般に0.5モル%~10モル%である。

20

【0023】

熱可塑性の芳香族ポリカーボネートは、既知の方法、好ましくは、使用するジフェノールの合計量に基づき0.05~2.0モル%の三官能価以上の化合物(例えば、3個以上のフェノール基を有する化合物)を組み込む方法により分枝化できる。

30

【0024】

ホモポリカーボネートおよびコポリカーボネートが適当である。本発明による成分Aのコポリカーボネートを調製するために、ヒドロキシアリアルオキシ末端基を有するポリジオルガノシロキサンを、使用されるジフェノールの全量に基づいて1~25wt%、好ましくは2.5~25wt%の量で使用することもできる。これらは、米国特許第3419634号明細書において既知であり、他の文献で既知の方法に従って調製してもよい。ポリジオルガノシロキサンを含有するコポリカーボネートの調製は、独国特許出願公開第3334782号A明細書に記載されている。

40

【0025】

ビスフェノールAに基づくホモポリカーボネートに加えて、好ましいポリカーボネートは、ビスフェノールAと、ジフェノールのモル総量に基づき15モル%以下の、上述した好ましい若しくは特に好ましいジフェノール、特に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である。

【0026】

芳香族ポリエステルカーボネートを調製するための芳香族ジカルボン酸二ハロゲン化物は、好ましくはイソフタル酸、テレフタル酸、ジフェニルエーテル-4,4'-ジカルボン酸およびナフタレン-2,6-ジカルボン酸の二酸二塩化物である。

【0027】

イソフタル酸のジ酸二塩化物とテレフタル酸の二酸二塩化物を1:20~20:1の割

50

合で混合させた混合物が特に好ましい。

【0028】

ポリエステルカーボネートを調製する場合、更に炭酸ハロゲン化物（好ましくはホスゲン）を、二官能性の酸誘導体として付随的に使用する。

【0029】

上述したモノフェノールの他に、芳香族ポリエステルカーボネートを調製するために適当な連鎖停止剤としては、以下のものが含まれる：

それらのクロロ炭酸エステルおよび芳香族モノカルボン酸の酸塩化物（必要に応じて、 $C_1 - C_{22}$ - アルキル基またはハロゲン原子で置換してもよい）、並びに脂肪族 $C_2 - C_{22}$ - モノカルボン酸塩化物。

10

【0030】

連鎖停止剤の量は、いずれの場合も 0.1 ~ 10 モル%である（なお、フェノール系の連鎖停止剤の場合ジフェノールのモル量に基づき、モノカルボン酸塩化物系の連鎖停止剤の場合、ジカルボン酸ジ酸二塩化物のモル量に基づく）。芳香族ポリエステルカーボネートは、芳香族ヒドロキシカルボン酸を組み込んでもよい。

【0031】

芳香族ポリエステルカーボネートは直鎖状であってもよく、既知の方法で分枝化させてもよい（独国特許出願公開第 2 9 4 0 0 2 4 号明細書および同 3 0 0 7 9 3 4 号 A 明細書の関連部分参照）。

【0032】

分枝剤としては、以下のものが使用できる：例えば、三官能性以上のカルボン酸塩化物、例えばトリメシン酸トリクロリド、シアヌル酸トリクロリド、3,3'-, 4,4'-ベンゾフェノン-テトラカルボン酸テトラクロリド、1,4,5,8-ナフタレン-テトラカルボン酸テトラクロリド若しくはピロメリット酸テトラクロリドなど、使用したジカルボン酸ジクロリドに基づき 0.01 ~ 1.0 mol % の量；または三官能性以上のフェノール、例えばフロログルシノール、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、1,3,5-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-ヒドロキシフェニル-イソプロピル)-フェノール、テトラ-(4-ヒドロキシフェニル)-メタン、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、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、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)-メタン若しくは1,4-ビス[4,4'-(ジヒドロキシトリフェニル)-メチル]-ベンゼンなど、使用するジフェノールに基づき 0.01 ~ 1.0 mol % の量。フェノール系分枝剤はジフェノールと共に反応器に導入でき、酸塩化物系分枝剤は酸二塩化物と共に導入できる。

20

30

【0033】

熱可塑性の芳香族ポリエステルカーボネートにおけるカーボネート構造単位の含有量は、所望に応じて変化させることができる。好ましくは、カーボネート基の含有量は、エステル基とカーボネート基の合計量に基づき、100 モル%以下、特に80 モル%以下、特に好ましくは50 モル%以下である。芳香族ポリエステルカーボネートに含有されるエステルおよびカーボネートは、ブロック状またはランダムに分布した状態で重縮合生成物中に存在できる。

40

【0034】

本発明における好ましい実施態様において、芳香族ポリカーボネートおよび芳香族ポリエステルカーボネートは、22000 ~ 32000 g / モル、特に好ましくは24000 ~ 28000 g / モルの重量平均分子量（例えば、GPC、超遠心分離法または散乱光測定法で測定される M_w ）を有する。

50

【 0 0 3 5 】

熱可塑性の芳香族ポリカーボネートおよびポリエステルカーボネートを単独で使用してもよく、任意に混合させて使用してもよい。

【 0 0 3 6 】

成分 B

一般に、グラフトコポリマー B は、ラジカル重合、例えば乳化重合、懸濁重合、溶液重合または塊重合、好ましくは乳化重合によって調製される。

【 0 0 3 7 】

適当な B . 1 モノマーは、ビニルモノマー、例えば、ビニル芳香族化合物および / または環置換ビニル芳香族化合物（例えばスチレン、*i*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-クロロスチレンなど）、メタクリル酸（ $C_1 - C_8$ ）-アルキルエステル（例えばメチルメタクリレート、エチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、アリルメタクリレート）、アクリル酸（ $C_1 - C_8$ ）-アルキルエステル（例えば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、*tert*-ブチルアクリレートなど）、有機酸（例えばアクリル酸、メタクリル酸など）および / またはシアン化ビニル（例えばアクリロニトリルおよびメタアクリロニトリル）および / または不飽和カルボン酸の誘導体（例えば無水物およびイミド）（例えば無水マレイン酸および*N*-フェニル-マレイミドなど）である。これらのビニルモノマーを単独で使用してもよく、あるいは、少なくとも2種類のモノマーの混合物として使用してもよい。

10

【 0 0 3 8 】

好ましいモノマー B . 1 は、スチレン、メチルメタクリレート、*n*-ブチルアクリレートおよびアクリロニトリルのうちの少なくとも1種から選択される。メチルメタクリレートまたはスチレンとアクリロニトリルの混合物が、モノマー B . 1 として特に好ましく使用される。

20

【 0 0 3 9 】

グラフト基材 B . 2 のガラス転移温度は10 未満、好ましくは0 未満、特に好ましくは-20 未満である。一般に、グラフト基材 B . 2 は、0.05 ~ 10 μm 、好ましくは0.06 ~ 5 μm 、特に好ましくは0.1 ~ 1 μm の平均粒度（ d_{50} 値）を有する。

【 0 0 4 0 】

平均粒度（ d_{50} 値）は、該値の上下の各々に50重量%の粒子が存在する値での粒径である。この値は、超遠心測定によって測定できる（W . スコルタン及びH . ランゲ、「コロイド-ツァイトシュリフト・ウント・ツァイトシュリフト・ヒュア・ポリマーレ（K o l l o i d , Z . u n d Z . P o l y m e r e ）、第250巻（1972年）、第782頁 ~ 第796頁参照）。

30

【 0 0 4 1 】

グラフト基材 B . 2) は、シリコーンゴムとアクリレートゴムの複合ゴムであり、これら2種類のゴムは、例えば物理的に混合された状態で存在するか、またはシリコーンゴムおよびアクリレートゴムは、例えば、これらの調製後に相互浸入網目構造を形成するか、あるいは例えば、シリコーンゴムおよびアクリレートゴムは、コア-シェル構造を有するグラフト基材を形成する。好ましいグラフト基材 B . 2) は、シリコーンゴムを10 ~ 70 wt %、特に好ましくは20 ~ 60 wt %含有し、ブチルアクリレートゴムを90 ~ 30 wt %、特に好ましくは80 ~ 40 wt %含有する混成ゴムである（記載したwt %は、いずれの場合もグラフト基材 B . 2 に基づく値である）。

40

【 0 0 4 2 】

好ましくは、シリコーン-アクリレートゴムは、グラフト活性部位を有する複合ゴムであり、シリコーンゴムおよびアクリレートゴムは複合ゴム内で相互浸入することにより、実質的に相互に分離できない。

【 0 0 4 3 】

シリコーン-アクリレートゴムは既知であり、例えば米国特許第5807914号明細書、欧州特許出願第430134号明細書および米国特許第4888388号明細書に記

50

載されている。

【 0 0 4 4 】

好ましくは、成分 B . 2 に係るシリコーン-アクリレートゴムにおけるシリコーンゴム成分は、シロキサンモノマー構造単位と、架橋剤若しくは分枝剤 (I V) および所望によるグラフト剤 (V) を使用する乳化重合によって調製される。

【 0 0 4 5 】

シロキサンモノマー構造単位として使用される化合物の好ましい例としては、以下のものが含まれる：ジメチルシロキサン、または少なくとも 3 つの環員、好ましくは 3 ~ 6 の環員を有する環状オルガノシロキサン、例えば、好ましくは、ヘキサメチルシクロトリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、ドデカメチルシクロヘキサシロキサン、トリメチル - トリフェニル - シクロトリシロキサン、テトラメチル - テトラフェニル - シクロテトラシロキサン、オクタフェニルシクロテトラシロキサン。

10

【 0 0 4 6 】

オルガノシロキサンモノマーは単独で使用してもよく、または 2 種以上のモノマーの混合物として使用してもよい。好ましくは、シリコーンゴムは、シリコーンゴム成分の総重量に基づいて、好ましくは 5 0 w t % 以上、特に好ましくは 6 0 w t % 以上のオルガノシロキサンを含む。

【 0 0 4 7 】

好ましくは、架橋剤または分枝剤 (I V) として、3 官能性または 4 官能性 (特に好ましくは 4 官能性) のシランに基づく架橋剤が使用される。言及される好ましい例としては、以下のものが含まれる：トリメトキシメチルシラン、トリエトキシフェニルシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ - n - プロポキシシランおよびテトラブトキシシラン。架橋剤は単独で使用してもよく、または 2 種以上の架橋剤の混合物として使用してもよい。テトラエトキシシランが特に好ましい。

20

【 0 0 4 8 】

架橋剤は、シリコーンゴム成分の総重量に基づいて 0 . 1 ~ 4 0 w t % の量で使用される。架橋剤の量は、トルエン中で測定されたシリコーンゴムの膨潤度が 3 ~ 3 0 、好ましくは 3 ~ 2 5 、特に好ましくは 3 ~ 1 5 となるように選択される。膨潤度は、2 5 のトルエンで飽和させた、シリコーンゴムにより吸収されたトルエンの重量と、乾燥状態のシリコーンゴムの重量の重量比として定義される。膨潤度測定法に関する詳細は、欧州特許第 2 4 9 9 6 4 号明細書に記載されている。

30

【 0 0 4 9 】

上述した範囲内で膨潤度をより簡単に調整できるので、三官能性の分枝剤よりも、四官能性の分枝剤が好ましい。

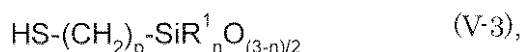
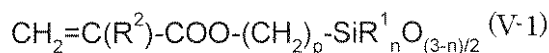
【 0 0 5 0 】

適当なグラフト剤 (V) は、以下の式で表される構造を形成することができる化合物である：

【 0 0 5 1 】

【 化 4 】

40



式中、

R¹ は、C₁ ~ C₄ - アルキル (好ましくはメチル、エチルもしくはプロピル) またはフェニルを示し、

50

R^2 は、水素原子はメチルを示し、
 n は、0、1または2であり、および
 p は、1～6の整数である。

【0052】

アクリロイル - またはメタクリロイル - オキシシランは、上記構造 (V - 1) を形成するために特に適しており、また、高いグラフト効率を有する。これにより、効率的にグラフト鎖を形成することが保証されるので、得られる樹脂組成物の衝撃強さが増加する。言及される好ましい例としては、以下のものが含まれる： - メタクリロイルオキシ - エチルジメトキシメチル - シラン、 - メタクリロイルオキシ - プロピルメトキシ - ジメチル - シラン、 - メタクリロイルオキシ - プロピルジメトキシメチル - シラン、 - メタクリロイルオキシ - プロピルトリメトキシ - シラン、 - メタクリロイルオキシ - プロピルエトキシジエチル - シラン、 - メタクリロイルオキシ - プロピルジエトキシメチル - シラン、 - メタクリロイル - オキシ - ブチルジエトキシメチル - シランまたはこれらの混合物。

10

【0053】

シリコーンゴムの総重量に基づいて、好ましくは0～20wt%のグラフト剤が使用される。

【0054】

例えば米国特許第2891920号明細書および同3294725号明細書に開示されているようにして、乳化重合によりシリコーンゴムを調製できる。この方法により、シリコーンゴムは水性ラテックス形態で得られる。これを得るために、オルガノシロキサン、架橋剤および所望によるグラフト剤を含有する混合物を、好ましい実施態様においてはスルホン酸に基づく乳化剤（例えば、アルキルベンゼンスルホン酸またはアルキルスルホン酸など）の存在下において、例えばホモジナイザーを使用して剪断力を加えながら水と混合させることによって、この混合物は完全に重合してシリコーンゴムラテックスを生成する。アルキルベンゼンスルホン酸は、乳化剤としてだけでなく、重合開始剤としても機能するので特に適当である。この場合、該スルホン酸とアルキルベンゼンスルホン酸の金属塩またはアルキルスルホン酸の金属塩との組み合わせが有利である。なぜならば、これに続くグラフト重合の間に、これらによってポリマーが安定化されるからである。

20

【0055】

重合の後、アルカリ水溶液、例えば水酸化ナトリウム水溶液、水酸化カリウム水溶液、または炭酸ナトリウム水溶液を添加して反応混合物を中和させることにより、反応を終了させる。

30

【0056】

成分B.2に係るシリコーン - アクリレートゴムにおける適当なポリアルキル（メタ）アクリレートゴム成分は、メタクリル酸アルキルエステルおよび/またはアクリル酸アルキルエステル、架橋剤 (VI) およびグラフト剤 (VII) から調製できる。好ましいメタクリル酸アルキルエステルおよび/またはアクリル酸アルキルエステルの例には、以下のものが含まれる： C_1 - C_8 アルキルエステル、例えば、メチル、エチル、 n -ブチル、 $tert$ -ブチル、 n -プロピル、 n -ヘキシル、 n -オクチル、 n -ラウリルおよび2-エチルヘキシルエステル；ハロアルキルエステル、好ましくはハロ- C_1 - C_8 -アルキルエステル、例えばクロロエチルアクリレートなど、およびこれらのモノマーの混合物。 n -ブチルアクリレートが特に好ましい。

40

【0057】

シリコーン-アクリレートゴムにおけるポリアルキル（メタ）アクリレートゴム成分に対する架橋剤 (VI) として、少なくとも1つの重合性二重結合を有するモノマーを使用できる。架橋モノマーの好ましい例としては、以下のものが含まれる：3個～8個の炭素原子を有する不飽和モノカルボン酸のエステルおよび3個～12個の炭素原子を有する不飽和一価アルコールのエステル、または2個～4個のOH基と2～20個の炭素原子を有する飽和ポリオール、例えば、エチレングリコールジメタクリレート、プロピレングリコール

50

ジメタクリレート、1,3-ブチレングリコールジメタクリレートおよび1,4-ブチレングリコールジメタクリレートなど。架橋剤は単独で使用するか、または少なくとも2種類の架橋剤の混合物として使用することができる。

【0058】

好ましいグラフト剤(VII)の例には、アリルメタクリレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレートまたはこれらの混合物が含まれる。アリルメタクリレートは、架橋剤(VI)としても使用できる。グラフト剤は単独で使用するか、または少なくとも2種類のグラフト剤の混合物として使用できる。

【0059】

架橋剤(VI)とグラフト剤(VII)の量は、シリコーンアクリレートゴムにおけるポリアルキル(メタ)アクリレートゴム成分の総重量に基づき、0.1~20wt%である。

【0060】

シリコーン-アクリレートゴムは、まず、成分B.2.1におけるシリコーンゴムを水性のラテックス形態で調製することにより調製される。次いで、該ラテックスに、使用されるメタクリル酸アルキルエステルおよび/またはアクリル酸アルキルエステル、架橋剤(VI)およびグラフト剤(VII)を添加し、重合をおこなう。好ましくは、乳化重合は、ラジカル、例えば過酸化物開始剤、アゾ開始剤またはレドックス開始剤により開始される。レドックス系開始剤、特に、硫酸鉄、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム、ロンガリット(rongalite)およびヒドロペルオキシドの組合せにより調製されたスルホキシル酸塩系の開始剤を使用することが特に好ましい。

【0061】

シリコーンゴムの調製において使用されるグラフト剤(V)は、シリコーンゴム成分に対してポリアルキル(メタ)アクリレートゴム成分を共有結合させる効果をもたらす。重合に際して、二種類のゴム成分は相互侵入するので、重合後、構成成分であるシリコーンゴム成分とポリアルキル(メタ)アクリレートゴム成分とに分離できない複合ゴムが形成される。

【0062】

前述の成分B)としてのシリコーン-アクリレートグラフトポリマーBを調製するために、ゴム基材B.2にモノマーB.1をグラフトさせる。

【0063】

該グラフトポリマーBを調整するためには、例えば欧州特許第249964号明細書、同430134号明細書および米国特許第4888388号明細書に記載される重合法を使用することができる。

【0064】

例えば、グラフト重合は以下に記載の重合法に従っておこなわれる：ラジカルにより開始される単段式または多段式の乳化重合の場合、水性ラテックス形態で存在するグラフト基材上で、所望のビニルモノマーB.1を重合させる。この場合のグラフト効率、可能な限り高くすべきであり、好ましくは10%以上である。グラフト効率は、使用されるグラフト剤(V)または(VII)に大きく依存する。シリコーン(アクリレート)グラフトポリマーへの重合の後、水性ラテックスを、金属塩(例えば塩化カルシウムまたは硫酸マグネシウムなど)を予め溶解させた温水に添加する。シリコーン(アクリレート)グラフトゴムを凝固させて、その後、分離させることができる。

【0065】

成分C

ビニル(コ)ポリマーCとして適当なものは、以下の群から選択される少なくとも1種のモノマーのポリマーである：ビニル芳香族化合物、シアン化ビニル(不飽和ニトリル)、(メタ)アクリル酸の(C₁-C₈)-アルキルエステル、不飽和カルボン酸および不飽和カルボン酸の誘導体(例えば、無水物およびイミド)。以下の成分C.1)および成分C.2)を含有する(コ)ポリマーが特に適当である：

C.1) ビニル芳香族化合物および/または環置換ビニル芳香族化合物(例えばスチレ

10

20

30

40

50

ン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-クロロスチレンなど)、および/または(メタ)アクリル酸の(C_1-C_8)-アルキルエステル(例えばメチルメタクリレート、エチルメタクリレートなど);成分Cに基づき、50~99重量部、好ましくは60~80重量部、特に72~78重量部、および

C.2)シアン化ビニル(不飽和ニトリル)(例えばアクリロニトリルおよびメタアクリロニトリルなど)および/または(メタ)アクリル酸の(C_1-C_8)-アルキルエステル(例えばメチルメタクリレート、*n*-ブチルアクリレート、*tert*-ブチルアクリレートなど)および/または不飽和カルボン酸(例えば、マレイン酸など)、および/または無水物およびイミドのような不飽和カルボン酸の誘導体、例えば無水マレイン酸および*N*-マレイミドなど;成分Cに基づき、1~50重量部、好ましくは20~40重量部、特に22~28重量部。

【0066】

ビニル(コ)ポリマーCは、樹脂様の熱可塑性ポリマーであり、ゴムを含まない。成分Cとして特に好ましいものは、ポリメチルメタクリレート(PMMA)、または成分Cに基づき少なくとも70重量部のメチルメタクリレートと、成分Cに基づき30重量部以下の、スチレン、*n*-ブチルアクリレート、*tert*-ブチルアクリレートおよびエチルアクリレートからなる群から選択される少なくとも1種のコモノマーとを含有するビニルコポリマーである。また、成分C.1がスチレンであり、成分C.2がアクリロニトリルであるコポリマーも、好ましいビニルコポリマーCである。

【0067】

成分Cとしての(コ)ポリマーは既知であり、ラジカル重合、特に乳化重合、懸濁重合、溶液重合および塊重合により調製できる。好ましくは、(コ)ポリマーは、15000~200000の平均分子量Mw(光散乱法および沈降法により測定される重量平均分子量)を有する。

【0068】

成分D

上記の組成物は、市販されているポリマー添加剤、例えば防炎加工剤、防炎相乗剤、滴下防止剤(例えばフッ素化ポリオレフィン系化合物、シリコン系化合物およびアラミド繊維)、滑剤および離型剤(例えば、ペンタエリトリールテトラステアレート)、成核剤、安定剤、帯電防止剤(例えば導電性ブラック、炭素繊維、カーボンナノチューブおよび有機帯電防止剤、例えばポリアルキレンエーテル、アルキルスルホネートまたはポリアミド含有ポリマー)、並びに着色剤および顔料等を更に含有することができる。これらの添加剤は、組成物の機械的性質を損なわずに目標とする特性水準(-10で破粉性の破壊を生じない特性)を満たす範囲の量で添加される。

【0069】

使用される防炎加工剤としては、好ましくはリン含有防炎加工剤、特に、モノマー性およびオリゴマー性のリン酸エステル、ホスホン酸エステル、ホスホネートアミンおよびホスファゼンの群から選択される防炎加工剤が挙げられ、1種以上のこれらの群から選択される複数種の混合物を防炎加工剤として使用してもよい。また、本明細書には特に記載しないその他のハロゲン不含リン化合物を単独で使用するか、または、他の化合物(好ましくはハロゲンを含有しない含リン化合物)と任意に組合せて使用することもできる。適当な含リン化合物の例としては、以下のものが含まれる:トリブチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレシルホスフェート、ジフェニルクレシルホスフェート、ジフェニルオクチルホスフェート、ジフェニル-2-エチルクレシルホスフェート、トリ-(イソプロピルフェニル)ホスフェート、レソルシノールと架橋したジ-またはオリゴ-ホスフェートおよびビスフェノールAと架橋したジ-またはオリゴ-ホスフェート。ビスフェノールAから誘導されるリン酸エステルオリゴマーを使用することが特に好ましい。防炎加工剤として適当な含リン化合物は既知であり(例えば、欧州特許出願公開第0363608号A明細書、同0640655号A明細書参照)、また、該含リン化合物は既知の方法を用いて同様に調製することができる(例えば、ウルマンズ工業化学百科事典、第

10

20

30

40

50

18巻、第301頁以降、1979年；フーベン-ヴェイル著「有機化学研究法」第12／1巻、第43頁；「パイルシュタイン」第6巻、第177頁参照）。

【0070】

成形材料と成形体の製造

本発明による熱可塑性成形材料は、既知の方法で前記の成分を混合し、次いで、該混合物を、常套の装置、例えば密閉式ニーダー、押出機および二軸スクリーなどを使用して、200 ～ 340 、好ましくは240 ～ 300 の温度で溶融配合した後、溶融押出することにより調製される。

【0071】

各成分の混合は約20（室温）若しくはこれよりも高温において、既知の方法でおこなうことができ、連続的または同時におこなうことができる。

【0072】

また、本発明は成形材料の調製法と、成形体の製造における該成形材料の使用を提供する。

【0073】

本発明による成形材料は、任意の種類の成形体の製造において使用できる。該成形体は、例えば、射出成型法、押出成型法およびブロー成型法により製造できる。別の加工態様は、予め製造したシートまたはフィルムを深絞りすることによって、成形体を製造する態様である。

【0074】

このような成形体の例としては以下のものが含まれる：フィルム、異形材、任意の種類の外被部品、例えば家庭用電気器具（例えば、果汁搾り機、コーヒーマーカーおよびミキサーなど）、事務機器（例えば、モニター、フラットスクリーン、ノートパソコン、プリンターおよびコピー機など）、電気設備用のシート、チューブおよび導管、窓、ドアおよびその他の建築領域の異形材（屋内備品および屋外用品）、並びに電気部品および電子部品（例えば、スイッチ、プラグおよびソケット）、並びに市販の車両（特に自動車）のボディーフレームおよび内装品。

【0075】

また、本発明による成型材料は、例えば、以下の成形体または成形品の製造においても使用できる：鉄道車両、船舶、航空機、バスおよびその他の動力車用の内部設備品、小型変圧器を具備する電気装置の外装、情報の処理および伝達用装置の外装、医療機器、マッサージ機器およびこれらの外装用の外装および被覆品、子供用乗物玩具、組立壁板、安全装置用の外装、断熱性輸送コンテナ、衛生器具用の成形品および浴室用装備品、換気口用の被覆格子および園芸設備用の外装。

【0076】

本発明による成型材料は、ラッカー塗装されない自動車用の内装品とボディーフレームであって、光、熱および随意的屋外暴露に対して耐性を示さなければならない該内装品とボディーフレーム部品を製造するために特に適している。

【0077】

以下の実施例によって、本発明を更に説明する。

【実施例】

【0078】

成分A1

GPCを用いて測定した重量平均分子量（Mw）が25000g／molである、ビスフェノールAに基づく直鎖状ポリカーボネート。

【0079】

成分B1

72wt％の、コアとしてのグラフト基材（該基材は46wt％のシリコンゴムおよび54wt％のブチルアクリレートゴムから成る）と、28wt％のシェルとしてのスチレン-アクリロニトリルコポリマー（該コポリマー中のアクリロニトリルに対するスチレン

10

20

30

40

50

の割合は 71 : 29 である) から成るグラフトポリマー (該グラフトポリマーは乳化重合により調製した)。

【0080】

成分 B2 (比較例)

60 wt % のコアとしての粒子状グラフト基材 (該基材は純粋なポリブタジエンゴムからなる) と、40 wt % のシェルとしてのスチレン-アクリロニトリルコポリマー (該コポリマー中のアクリロニトリルに対するスチレンの割合は 72 : 28 である) から成るグラフトポリマー (該グラフトポリマーは乳化重合により調製した)。

【0081】

成分 B3 (比較例)

61 wt % のコアとしてのグラフト基材 (該基材はブチルアクリレートゴムから成る) と、39 wt % のシェルとしてのスチレン-アクリロニトリルコポリマーから成るグラフトポリマー (該グラフトポリマーは乳化重合により調製した)。

【0082】

成分 B4 (比較例)

60 wt % の、コアとしてのシリコンゴムグラフト基材と、40 wt % のシェルとしてのスチレン-アクリロニトリルコポリマー (該コポリマー中のアクリロニトリルに対するスチレンの割合は 76 : 24 である) から成るグラフトポリマー (該グラフトポリマーは乳化重合により調製した)。

【0083】

成分 C

スチレン / アクリロニトリルの重量比が 76 : 24 であり、20 においてジメチルホルムアミドを使用して GPC で測定した重量平均分子量 Mw が 100000 g / モルであるスチレン / アクリロニトリルコポリマー。

【0084】

成分 D

D1 : 滑剤 / 離形剤としてのペンタエリトリールテトラステアレート

D2 : 熱安定剤としてのイルガノックス (Irganox) (登録商標) B900 (チバ・スペシャリティー・ケミカルズ社製)

D3 : 紫外線安定剤としてのチヌビン (Tinuvin) 329 (チバ・スペシャリティー・ケミカルズ社製)

D4 : ブラックパールズ 800 [キャボットヨーロッパ G.I.E 社 (スレスネス、フランス) 製]

【0085】

成型材料の調製および試験

表 1 に記載した成分を、二軸押出機 (ZSK-25) (ヴェルナー・ウント・ブライデラー社製) を用いて、100 mm bar で真空脱気下、260 の熔融温度、20 kg / 時の処理速度および 225 rpm の速度条件下で配合させ、次いで、配合物を造粒した。得られた粒状体を、射出成型機 (熔融温度 260 、金型温度 80) により対応する試験片に加工した。

【0086】

試験片の特性評価は、以下の方法を使用しておこなう。

【0087】

多軸針入度試験における挙動を、破壊試験における低温延性に関する実用的で適切な、尺度として使用する。針入度試験は、温度 -10 において、寸法が 60 mm x 60 mm x 2 mm の試験片について、ISO 6603-2 に従っておこなう。この試験において、最大エネルギー吸収を測定すると共に、特に、合計 10 個の試験片の破壊パターンの評価を、試験の大部分 (少なくとも 90 %) 、すなわち 10 回の試験のうち少なくとも 9 回の試験において破碎を伴わない挙動が生じたかどうかによっておこなう。

【0088】

10

20

30

40

50

寸法が 80 mm × 10 mm × 4 mm の試験片について、ISO 306 に従って測定されたビカー B 120 値を、耐熱変形性の尺度として使用する。

【0089】

260 で剪断速度 1000 s⁻¹ の条件下において、熔融粘度を、熔融流動性の尺度として使用する。

【0090】

DIN 6174 に従って、0.75 重量部のカーボンブラックを含有する組成物に関する反射で測定された L 値を、染色適性の尺度として使用する。

【0091】

表 1 における実験例によると、グラフトポリマー B およびビニルコポリマー C を本発明によって規定される割合で含有すると共に、グラフト基材としてのシリコン-アクリレート複合ゴムに基づくグラフトポリマーをグラフトポリマー B として含有する組成物のみが、本発明の目的に係る特性に関する利点をもたらすことが判る（本発明による実施例 2 および 3 参照）。グラフトポリマー B の許容含有量を超過した場合、低い染色適性と高い熔融粘度を有する（即ち、加工挙動が不十分な）成形材料がもたらされる（比較例 4 参照）。また、グラフトポリマー B を極めて少量で使用する場合、不十分な多軸低温延性が得られる（比較例 1 参照）。

10

【0092】

純粋なアクリレートゴムに基づくグラフトポリマーを使用する場合も、不十分な多軸低温延性が得られる（比較例 6 参照）。純粋なシリコンゴムに基づくグラフトポリマーを使用する場合、不十分な染色適性がもたらされる（比較例 7 参照）。a) 純粋なアクリレートゴムに基づくグラフトポリマーと b) 純粋なシリコンゴムに基づくグラフトポリマーの 2 種類のグラフトポリマーの混合物を使用する場合も、不十分な多軸低温延性が得られる（比較例 8 参照）。ブタジエンゴムに基づくグラフトポリマーを使用する場合、良好な延性、流動性および染色適性が得られるが（比較例 5 参照）、該ゴム基材は不飽和であるために酸化の影響を受けやすく、熱、光および屋外暴露に係る組成物の耐老化性は、多くの用途に対して必然的に不十分となる。

20

【0093】

【表 1】

表1:各種の組成物とこれらの特性

組成物	1	2	3	4	5	6	7	8
[重量部]	(比較例)			(比較例)	(比較例)	(比較例)	(比較例)	(比較例)
A-1	75	75	75	75	75	75	75	75
B-1	4	7	9	12				
B-2					7			
B-3						7		3.5
B-4							7	3.5
C-1	21	18	16	13	18	18	18	18
D-1	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
D-2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
D-3	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
D-4	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
B:Cの重量比	1:5.25	1:2.57	1:1.78	1:1.08	1:2.57	1:2.57	1:2.57	1:2.57
二重結合不含ゴム成分の存否	有	有	有	有	無	有	有	有
特性								
−10℃における破砕性破壊挙動	有	無	無	無	無	有	無	有
−10℃におけるエネルギー吸収[J]	39	42	38	39	38	28	41	41
溶融粘度 (260℃/1000 s ⁻¹) [Pas]	214	227	230	260	230	210	228	228
ビカール B120 [°C]	132	132	132	132	132	131	132	132
反射における L 値	28.6	29.8	29.8	30.3	27.9	27.4	31.6	29.2

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP2009/003982

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08L25/12 C08L51/08 C08L69/00

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)

C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 196 35 078 A1 (BASF AG [DE]) 5 March 1998 (1998-03-05) examples 1-5, V3; table 1	1-14
X	EP 0 663 425 A2 (GEN ELECTRIC [US]) 19 July 1995 (1995-07-19) example 1; table 1	1-10, 12-14
X,P	WO 2008/086961 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]; SEIDEL ANDREAS [DE]; FELDERMANN ACHIM []) 24 July 2008 (2008-07-24) examples 2,3,11-14; table	1-10, 12-14

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

Z document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 September 2009

Date of mailing of the international search report

23/09/2009

Name and mailing address of the ISA/
European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Lohner, Pierre

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2009/003982

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19635078	A1	05-03-1998	AT 190639 T 15-04-2000
		AU 4380497 A 19-03-1998	
		BR 9711239 A 17-08-1999	
		CA 2263103 A1 05-03-1998	
		CN 1228799 A 15-09-1999	
		WO 9808900 A1 05-03-1998	
		EP 0922073 A1 16-06-1999	
		ES 2144879 T3 16-06-2000	
		HU 9904126 A2 28-04-2000	
		JP 2001501227 T 30-01-2001	
		KR 20000035951 A 26-06-2000	
		PL 331890 A1 16-08-1999	
		SK 22799 A3 10-04-2000	
		US 6232397 B1 15-05-2001	
EP 0663425	A2	19-07-1995	CN 1110695 A 25-10-1995
		DE 69516552 D1 08-06-2000	
		DE 69516552 T2 04-01-2001	
		ES 2145211 T3 01-07-2000	
		JP 7207085 A 08-08-1995	
		US 5602201 A 11-02-1997	
WO 2008086961	A1	24-07-2008	DE 102007002925 A1 24-07-2008
		US 2008176988 A1 24-07-2008	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/003982

A. KLASSTIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. C08L25/12 C08L51/08 C08L69/00

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C08L

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Bez. Anspruch Nr.
X	DE 196 35 078 A1 (BASF AG [DE]) 5. März 1998 (1998-03-05) Beispiele 1-5, V3; Tabelle 1	1-14
X	EP 0 663 425 A2 (GEN ELECTRIC [US]) 19. Juli 1995 (1995-07-19) Beispiel 1; Tabelle 1	1-10, 12-14
X, P	WO 2008/086961 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]; SEIDEL ANDREAS [DE]; FELDERMANN ACHIM [DE]) 24. Juli 2008 (2008-07-24) Beispiele 2, 3, 11-14; Tabelle	1-10, 12-14

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

14. September 2009

Abschließdatum des internationalen Recherchenberichts

23/09/2009

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5616 Patentkanal 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Beauftragter

Lohner, Pierre

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/003982

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19635078 A1	05-03-1998	AT 190639 T	15-04-2000
		AU 4380497 A	19-03-1998
		BR 9711239 A	17-08-1999
		CA 2263103 A1	05-03-1998
		CN 1228799 A	15-09-1999
		WO 9808900 A1	05-03-1998
		EP 0922073 A1	16-06-1999
		ES 2144879 T3	16-06-2000
		HU 9904126 A2	28-04-2000
		JP 2001501227 T	30-01-2001
		KR 20000035951 A	26-06-2000
		PL 331890 A1	16-08-1999
		SK 22799 A3	10-04-2000
		US 6232397 B1	15-05-2001
EP 0663425 A2	19-07-1995	CN 1110695 A	25-10-1995
		DE 69516552 D1	08-06-2000
		DE 69516552 T2	04-01-2001
		ES 2145211 T3	01-07-2000
		JP 7207085 A	08-08-1995
		US 5602201 A	11-02-1997
WO 2008086961 A1	24-07-2008	DE 102007002925 A1	24-07-2008
		US 2008176988 A1	24-07-2008

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 アヒム・フェルダーマン

ドイツ 4 0 4 7 7 デュッセルドルフ、フェンローア・シュトラッセ 1 1 アー番

(72)発明者 アンドレアス・ザイデル

ドイツ 4 1 5 4 2 ドルマゲン、ビルネンヴェーク 5 番

(72)発明者 エックハルト・ヴェンツ

ドイツ 5 0 9 9 6 ケルン、キルヒシュトラッセ 8 番

F ターム(参考) 4J002 BC023 BC083 BC093 BC113 BD124 BG043 BG053 BG063 BG093 BG103

BH023 BN172 CG011 CG021 CG031 CG041 CH024 CL004 CL064 DA016

DA036 EH046 EV246 EW046 EW126 EW156 FA046 FD036 FD096 FD104

FD106 FD134 FD136 FD166 FD176 FD206 GB01 GC00 GL00 GM00

GN00 GQ00