

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4597378号
(P4597378)

(45) 発行日 平成22年12月15日(2010.12.15)

(24) 登録日 平成22年10月1日(2010.10.1)

(51) Int.Cl.		F I
CO8L 69/00	(2006.01)	CO8L 69/00
CO8F 291/00	(2006.01)	CO8F 291/00
CO8K 3/22	(2006.01)	CO8K 3/22
CO8L 51/00	(2006.01)	CO8L 51/00
CO8L 57/00	(2006.01)	CO8L 57/00

請求項の数 4 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2000-597353 (P2000-597353)	(73) 特許権者	591063187
(86) (22) 出願日	平成12年1月24日 (2000.1.24)		バイエル アクチエンゲゼルシャフト
(65) 公表番号	特表2002-536482 (P2002-536482A)		Bayer Aktiengesellschaft
(43) 公表日	平成14年10月29日 (2002.10.29)		ドイツ連邦共和国レーフェルクーゼン (番地なし)
(86) 国際出願番号	PCT/EP2000/000515		D-51368 Leverkusen, Germany
(87) 国際公開番号	W02000/046285	(74) 代理人	100062144
(87) 国際公開日	平成12年8月10日 (2000.8.10)		弁理士 青山 稔
審査請求日	平成19年1月17日 (2007.1.17)	(74) 代理人	100088801
(31) 優先権主張番号	199 04 392.2		弁理士 山本 宗雄
(32) 優先日	平成11年2月4日 (1999.2.4)	(72) 発明者	ミヒャエル・ツォベル
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		ドイツ連邦共和国デー-50823ケルン、シルマー・シュトラッセ18番
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 帯電防止特性が改良されたポリカーボネート成形用材料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

A. 芳香族ポリカーボネート40~99重量部、
 B. ビニルコポリマー0~50重量部、
 C. ゲル含量が20重量%以上のグラフトポリマー0.5~60重量部、
 D. 水酸化酸化アルミニウム0.1~30重量部、および
 E. 安定化剤、顔料、離型剤、帯電防止剤、ファイラーおよび強化材料より成る群からの少なくとも1種の任意の添加物、
 からなる熱可塑性成形用組成物。

【請求項2】

水酸化酸化アルミニウムの平均粒子直径が5nm~500nmである請求項1記載の熱可塑性成形用組成物。

【請求項3】

水酸化酸化アルミニウムの平均粒子直径が5nm~200nmである請求項1記載の熱可塑性成形用組成物。

【請求項4】

グラフトポリマーCが、
 I. 少なくとも1種の(メタ)アクリル酸エステル(グラフト化生成物に対して)10~70重量%、あるいは、(混合物の)10~50重量%のアクリロニトリルもしくは(メタ)アクリル酸エステルと(混合物の)50~90重量%のスチレンとの混合物(グラ

フト化生成物に対して) 10 ~ 70 重量%の

II. ブタジエンラジカルをこの成分IIに対して少なくとも50重量%有する、グラフトベースとしてのブタジエンポリマー(グラフト化生成物に対して) 30 ~ 90 重量%へのグラフト化反応によって得られるグラフトポリマーであり、

グラフトベースIIのゲル含量が少なくとも20重量%であり、前記グラフトポリマーのグラフト化度Gが0.15 ~ 0.55であり、平均粒子直径 d_{50} が0.05 ~ 2 μm である、請求項1記載の熱可塑性成形用組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、アルミニウム化合物を含有するポリカーボネート成形用組成物に関し、改良された機械特性と改良された帯電防止作用を有する。

10

【0002】

熱可塑性成形用組成物、特に1種以上のエチレン性不飽和モノマーのホモ-および/またはコ-ポリマー、ポリカーボネートおよびポリエステルを含有するものは、多数の文献から公知である。これは、特にABSポリマーの使用に該当する。例えば、以下の公報が参照される。ドイツ特許出願公開(A)第19616号公報、国際特許出願公開第W097/40092号公報、欧州特許出願公開(A)第728811号公報、同(A)第315868号公報(=米国特許第4937285号公報)、同(A)第0174493号公報(米国特許第4983658号公報)、米国特許第5030675号公報、特開昭59-202240号公報、欧州特許出願公開(A)第0363608号公報(=米国特許第5204394号公報)、同(A)第0767204号公報、同(A)第0611798号公報、国際特許出願公開第W096/27600号公報および欧州特許出願公開(A)第0754号公報。

20

【0003】

前記先行技術に記載の熱可塑性成形用組成物は、その機械特性の改良が更に求められている。このことは、特に、例えば、自動車産業における安全関連部品中での前記成形用組成物の使用に該当する。前記安全関連部品には、破断時の伸び、ESC特性、ノッチ付き衝撃強さ、熱撓み温度および加工性について高い要求が課せられている。

【0004】

公知の成形用組成物の帯電防止作用も更に改良が求められている。

【0005】

驚くべきことに、ポリカーボネート成形用組成物は、アルミニウム化合物を添加すると、帯電防止作用と改良された機械特性を示すことが分かった。

30

【0006】

従って、本発明は、熱可塑性ポリカーボネートと、前記ポリカーボネート100重量部につき0.01 ~ 30重量部、好ましくは0.01 ~ 20重量部、より好ましくは0.01 ~ 10重量部の量でかつ平均粒子直径が1 nm ~ 20 μm 、好ましくは1 nm ~ 10 μm 、より好ましくは5 ~ 500 nm、特に好ましくは5 ~ 200 nmのアルミニウム化合物とを含有する熱可塑性成形用組成物を提供する。

【0007】

本発明は、特に、

A. 芳香族ポリカーボネートを40 ~ 99重量部、好ましくは50 ~ 95重量部、より好ましくは60 ~ 90重量部、

40

B. スチレン、 α -メチルスチレン、核置換スチレン、 C_1 - C_8 アルキルメタクリレートおよび C_1 - C_8 アルキルアクリレートから成る群より選択される少なくとも1種のモノマーと、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、 C_1 - C_8 アルキルメタクリレート、 C_1 - C_8 アルキルアクリレート、無水マレイン酸およびN-置換マレイミドから成る群より選択される少なくとも1種のモノマーとのビニル(コ)ポリマーを0 ~ 50重量部、好ましくは1 ~ 30重量部、

C. エチレン、プロピレン、クロロブレン、ブタジエンおよびイソブレンのようなモノ-またはポリ-不飽和オレフィン、酢酸ビニル、スチレン、 α -メチルスチレン、核置換スチレン、アクリロニトリルおよびメタクリロニトリルのようなシアン化ビニル、無水マレ

50

イン酸およびN-置換マレイミドから成る群より選択される少なくとも2種のモノマーを含むグラフトポリマーを0.5~60重量部、好ましくは1~40重量部、より好ましくは2~30重量部、および

D. 平均粒子直径が1nm~20μm、好ましくは1nm~10μm、より好ましくは5~500nm、特に好ましくは5~200nmのアルミニウム化合物を0.01~30重量部、好ましくは0.01~20重量部、より好ましくは0.01~10重量部

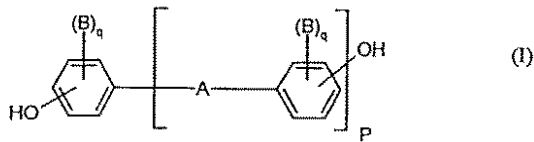
を含有する熱可塑性形成用組成物を提供する。ただし、A+B+C+Dの全重量部の和は100であり、前記各成分は混合物としても使用できる。

【0008】

成分A

本発明に好適な成分Aに係る熱可塑性芳香族ポリカーボネートは、下記の式(I)で表されるジフェノール系化合物：

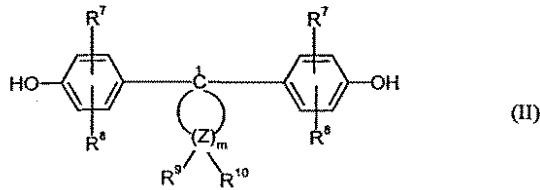
【化1】



(式中、Aは、単結合、C₁-C₅アルキレン、C₂-C₅アルキリデン、C₅-C₆シクロアルキリデン、-S-または-SO₂-であり、Bは、塩素または臭素であり、qは0、1または2であり、そしてpは1または0である。)

または下記の式(II)で表される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系化合物である。

【化2】



(式中、R⁷およびR⁸は、互いに独立して、それぞれが水素、ハロゲン(好ましくは塩素もしくは臭素)、C₁-C₈アルキル、C₅-C₆シクロアルキル、C₆-C₁₀アリール(好ましくはフェニル)、およびC₇-C₁₂アラルキル(好ましくはフェニル-C₁-C₄アルキル、特にベンジル)を表し、mは、4、5、6または7の整数、好ましくは4または5を表し、R⁹およびR¹⁰は、各Zに対して別個に選択でき、かつ互いに独立して、水素またはC₁-C₆アルキルを表し、そして少なくとも1個のZ原子におけるR⁹とR¹⁰が同時にアルキルを表すのであれば、Zは炭素を表す。)

【0009】

前記式(I)の好適なジフェノールは、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)-プロパンおよび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。

【0010】

式(I)の好ましいジフェノールは、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。

【0011】

式(II)の好ましいジフェノールは、1,1-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-3,3-ジメチルシ

10

20

30

40

50

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および1,1-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-2,4,4-トリメチルシクロペンタンである。

【0012】

本発明の好適なポリカーボネートは、ホモポリカーボネートおよびコポリカーボネートの両者である。

【0013】

成分Aは、上述の熱可塑性ポリカーボネートの混合物であり得る。

【0014】

ポリカーボネートは、公知の方法で、ジフェノールとホスゲンから界面法によって、またはジフェノールとホスゲンとの均一な相中での方法（いわゆるピリジン法）により調製できる。得られるポリカーボネートの分子量は、対応する量の既知の連鎖停止剤によって公知の方法で調節することが可能である。

10

【0015】

好適な連鎖停止剤は、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-トリプロモフェノール、およびドイツ特許出願公開（OS）第2842005号公報に記載の4-(1,3-テトラメチルブチル)-フェノールのような長鎖アルキルフェノール、またはドイツ特許出願第3506472.2号に記載のアルキル置換基中の合計炭素数が8~20のモノアルキルフェノールも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および2-(3,5-ジメチルヘプチル)-フェノールおよび4-(3,5-ジメチルヘプチル)-フェノールなど）である。

20

【0016】

連鎖停止剤の量は、一般には、使用される式（I）および/または式（II）の特定のジフェノールの合計モル量に対し、0.5モル%~10モル%である。

【0017】

本発明の好適なポリカーボネートA成分は、平均分子量（重量平均

\overline{M}_w

、例えば、超遠心分離または光散乱測定法によって測定されるもの）が10,000~200,000、好ましくは20,000~80,000である。

30

【0018】

本発明の好適なポリカーボネートA成分は、既知の方法で、特に好ましくは、3官能価以上の化合物（例えばフェノール性基3個以上を有する化合物）を、使用されるジフェノールの合計モル量に対して0.05~2.0モル%組み込むことによって枝分かれすることができる。

【0019】

前記ビスフェノールAのホモポリカーボネート以外に、好ましいポリカーボネートは、ビスフェノールAと、ジフェノールの合計モル量に対して15モル%までの2,2-ビス(3,5-ジプロモ-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、およびビスフェノールAと、ジフェノールの合計モル量に対して605モル%までの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とのコポリカーボネートである。

40

【0020】

ポリカーボネートA成分は、芳香族ポリエステルカーボネートで部分的にまたは完全に置き換えることができる。成分Aの芳香族ポリカーボネートは、ポリシロキサンプロック体も含有し得る。その調製法は、例えば、ドイツ特許出願公開（OS）第3334872号公報および米国特許第3821325号公報に開示されている。

【0021】

成分B

本発明で使用できる成分Bのビニル(コ)ポリマーは、スチレン、 α -メチルスチレンおよび/または核置換スチレン、 C_1 - C_8 アルキルメタクリレートおよび C_1 - C_8 アルキル

50

アクリレートより成る群から選択される少なくとも1種のモノマーと、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、 $C_1 - C_8$ アルキルメタクリレート、 $C_1 - C_8$ アルキルアクリレート、無水マレイン酸および/またはN-置換マレイミドより成る群から選択される少なくとも1種のモノマー(B.2)とのビニル(コ)ポリマーである。

【0022】

$C_1 - C_8$ アルキルアクリレートおよび $C_1 - C_8$ アルキルメタクリレートはそれぞれ、アクリル酸およびメタクリル酸と、炭素数1~8の1価アルコールとのエステルである。メチル、エチルおよびプロピルメタクリレートが特に好ましい。メチルメタクリレートは、特に好ましいメタクリル酸エステルである。

【0023】

成分Bの組成を有する熱可塑性(コ)ポリマーは、特に大量のモノマーを少量のゴムにグラフト化するのであれば、成分Cを調製するためのグラフト重合中に副生物として形成され得る。しかし、本発明で使用される(コ)ポリマーB成分の量は、グラフト重合の副生物を含まない。

【0024】

成分Bの(コ)ポリマーは、樹脂状の熱可塑性であって、かつゴムを含まない。

【0025】

特に好ましい(コ)ポリマーB成分は、スチレン(B1)とアクリロニトリルおよび場合によりメチルメタクリレート(B2)との(コ)ポリマー、 α -メチルスチレン(B1)とアクリロニトリルおよび場合によりメチルメタクリレート(B2)との(コ)ポリマー、またはスチレン(B1)および α -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チルメタクリレート(B2)との(コ)ポリマーである。

【0026】

熱可塑性(コ)ポリマーBは、B1を50~99重量部、好ましくは60~95重量部、そしてB2を50~2重量部、好ましくは40~5重量部含有する。

【0027】

成分Bのスチレン/アクリロニトリル(コ)ポリマーは、公知であり、遊離基重合によって、特に乳化、懸濁、溶液もしくはバルク重合によって調製することができる。成分Bの(コ)ポリマーは、好ましくは分子量が(重量平均

\overline{M}_w

、例えば、光散乱測定法もしくは沈降法によって測定されるもの)15,000~200,000の間である。

【0028】

本発明の特に好ましいコポリマーB成分は、スチレンと無水マレイン酸からランダムに構成されたコポリマーでもあり、対応するモノマーから、不完全な転化率の連続バルクもしくは溶液重合によって調製できる。

【0029】

本発明において好適な、ランダムに構成されたスチレン/無水マレイン酸コポリマーの前記2成分の含量は、広い範囲で変更できる。無水マレイン酸の好ましい含量は、5~25重量%である。

【0030】

本発明において好適な、成分Bのランダムに構成されたスチレン/無水マレイン酸コポリマーの分子量(数平均

\overline{M}_n

)は、広い範囲に互って変更できる。60,000~200,000の範囲が好ましい。極限粘度0.3~0.9が前記生成物には好ましい(ジメチルホルムアミド中、25において測定されるもの;これに関しては、ホフマン、クレーマー、クーン著のポリマーアナリティックI、シュトゥットガルト1977年、第136頁以降を参照のこと)。

10

20

30

40

50

【0031】

スチレンの代わりに、ビニル(コ)ポリマー B 成分は、p-メチルスチレン、ビニルトルエンおよび2,4-ジメチルスチレンのような核置換スチレン、および -メチルスチレンのようなその他の置換スチレンを含有することができ、前記各化合物は、任意にハロゲン化されていてよい。

【0032】

成分 C

成分 C のグラフトポリマーは、例えば、以下のモノマーのうち少なくとも2種から実質上に得られるゴム弾性を有するグラフト(コ)ポリマーを含有する。クロロプレン、1,3-ブタジエン、イソプレン、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、およびアルコール成分中に炭素原子を1~18個有する(メタ)アクリル酸エステル。これは、ハウベン-ヴェイル著、「メトーデン・デル・オルガニッシェン・ヘミー」、第14/1巻、ゲオルグ・ティエメ-フェルラーク、シュトゥットガルト1961年、第393~406頁、およびシー・ビー・バックネル著、「タフンド・プラスチック」、アプライド・サイエンス・パブリッシャーズ、ロンドン1977年に記載されているようなポリマーである。好ましいポリマー C 成分は、部分架橋されており、ゲル含量が20重量%以上、好ましくは40重量%以上、特に60重量%以上である。

【0033】

好ましいグラフトポリマー C 成分は、

C₁ - C₁₈ スチレン、 -メチルスチレン、ハロゲンまたはメチルで核置換されたスチレン、C₁ - C₈ アルキルメタクリレート(特にメチルメタクリレート)、もしくはC₁ - C₈ アルキルアクリレート(特にメチルメタクリレート)、または前記化合物との組み合わせ50~95重量部と

C₁ - C₂ アクリロニトリル、メタクリロニトリル、C₁ - C₈ アルキルメタクリレート(特にメチルメタクリレート)、C₁ - C₈ アルキルアクリレート(特にメチルアクリレート)、無水マレイン酸またはC₁ - C₄ アルキル-もしくはフェニル-N-置換マレイミド、あるいは前記化合物のとの組み合わせ5~50重量部

との混合物5~95重量部、好ましくは30~80重量部の、

C₂ ガラス転移温度 - 10 以下のポリマー5~95重量部、好ましくは20~70重量部

へのグラフトポリマーを包含する。

【0034】

好ましいグラフトポリマー C は、例えば、ポリブタジエン、ブタジエン/スチレンコポリマー、およびスチレンおよび/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でグラフト化されたアクリレートゴム(すなわち、ドイツ特許出願公開(OS)第1694173号公報(米国特許第3564077号公報)に記載されている種類のコポリマー);そしてドイツ特許出願公開(OS)第2348377号公報(=米国特許第3919353号公報)に記載されているような、ポリブタジエン、ブタジエン/スチレンまたはブタジエン/アクリロニトリルコポリマー、アクリル酸もしくはメタクリル酸アルキルエステル、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でグラフト化されたポリイソブテンまたはポリイソブレンである。

【0035】

特に好ましいポリマー C 成分は、例えば、ドイツ特許出願公開(OS)第2035390号公報(=米国特許第3644574号公報)または同(OS)第2248242号公報(=英国特許(B)第1409275号公報)に記載されているようなABSポリマーである。

【0036】

特に好ましいグラフトポリマー C 成分は、

I . 少なくとも1種の(メタ)アクリル酸エステル(グラフト化生成物に対して)10~

10

20

30

40

50

70重量%、好ましくは15~50重量%、特に20~40重量%、または(混合物全体の)10~50重量%、好ましくは20~35重量%のアクリロニトリルもしくは(メタ)アクリル酸エステルと(混合物全体の)50~90重量%、好ましくは65~80重量%のスチレンとの混合物(グラフト化生成物に対して)10~70重量%、好ましくは15~50重量%、特に20~40重量%の

II. ブタジエンラジカルをこの成分IIに対して少なくとも50重量%有する、グラフトベースとしてのブタジエンポリマー(グラフト化生成物に対して)30~90重量%、好ましくは50~85重量%、特に60~80重量%

へのグラフト化反応によって得られるグラフトポリマーである。ここで、グラフトベースIIのゲル含量は、好ましくは少なくとも20重量%、特に好ましくは少なくとも40重量%であり(いずれもトルエン中での測定値)、グラフト化度Gは0.15~0.55であり、グラフトポリマーの平均粒子直径 d_{50} は0.05~2 μm 、好ましくは0.1~0.6 μm である。

【0037】

(メタ)アクリル酸エステルIは、アクリル酸またはメタクリル酸と、炭素数1~18の1価アルコールとのエステルである。メチル、エチルおよびプロピルメタクリレートが特に好ましい。

【0038】

ブタジエンラジカル以外に、グラフトベースIIは、スチレン、アクリロニトリル、アルコール成分中の炭素数が1~4のアクリル酸またはメタクリル酸のエステル(例えば、メチルアクリレート、エチルアクリレート、メチルメタクリレートおよびエチルメタクリレート)、ビニルエステルおよび/またはビニルエーテルなどの他のエチレン性不飽和モノマーのラジカルを、グラフトベースIIに対して50重量%まで含有することができる。好ましいグラフトベースIIは、純粋なブタジエンから成る。

【0039】

グラフト化度Gは、グラフト化されるグラフトモノマーとグラフトベースとの重量比を表し、次元を有しない。

【0040】

平均粒子寸法 d_{50} は、粒子の50重量%がそれ以上の直径を有しかつ残りの50重量%がそれより小さい直径を有するものである。これは、超遠心分離測定によって決定できる(ダブリュー・ショルタン、エイチ・ランゲ著、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・フュール・ポリマー-250(1972年)、第782~796頁参照)。

【0041】

特に好ましいポリマーC成分は、例えば、

(a)グラフトベースとしてのガラス転移温度-20以下のアクリレートゴムを前記ポリマーC成分に対して20~90重量%と

(b)グラフトモノマーとしての少なくとも1種の重合性エチレン性不飽和モノマー(前記C.1参照)を前記ポリマーC成分に対して10~80重量%

から成るグラフトポリマーである。

【0042】

前記ポリマーC成分のアクリレートゴム(a)は、好ましくは、前記(a)に対して40重量%までの他の重合性エチレン性不飽和モノマーを任意に有するアクリル酸アルキルエステルのポリマーである。好ましい重合性アクリル酸エステルとしては、 C_1-C_8 アルキルエステル、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;ハロゲンアルキルエステル、好ましくはクロロエチルアクリレートのようなハロゲン- C_1-C_8 アルキルエステル;そして前記モノマーの混合物が挙げられる。

【0043】

架橋するために、重合性二重結合を1個以上有するモノマーを共重合することができる。架橋モノマーの好ましい例は、炭素数3~8の不飽和モノカルボン酸と、炭素数3~12の不飽和の1価アルコールまたはOH基を2~4個有しかつ炭素数が2~20の不飽和ポ

10

20

30

40

50

リオール（例えば、エチレングリコールジメタクリレートやアリルメタクリレートなど）とのエステル；トリビニルおよびトリアリルシアヌレートなどのポリ不飽和複素環式化合物；ジ-およびトリ-ビニルベンゼンなどの多官能ビニル化合物；およびトリアリルホスフェートやジアリルフタレートである。

【0044】

好ましい架橋モノマーは、アリルメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジアリルフタレート、およびエチレン性不飽和基を少なくとも3個有する複素環式化合物である。

特に好ましい架橋モノマーは、環式モノマーであるトリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリビニルシアヌレート、トリアクリロイルヘキサヒドロ-s-トリアジンおよびトリアリルベンゼンである。

10

【0045】

架橋モノマーの量は、好ましくはグラフトベース(a)に対して0.02～5重量%、特に0.05～2重量%である。

【0046】

エチレン性不飽和基を少なくとも3個有する環式架橋モノマーの場合、グラフトベース(a)は1重量%未満の量に制限することが有利である。

【0047】

アクリル酸エステル以外に、グラフトベース(a)を調製するのに任意に使用できる好ましい「他の」重合性エチレン性不飽和モノマーは、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C₁-C₆-アルキルエーテル、メチルメタクリレートおよびブタジエンである。グラフトベース(a)としての好ましいアクリレートゴムは、ゲル含量が少なくとも60重量%のエマルジョンポリマーである。

20

【0048】

さらに適したグラフトベースは、ドイツ特許出願公開(OS)第3704657号、同第3704655号、同第3631540号および同第3631539号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ンゴムである。

【0049】

グラフトベース(a)のゲル含量は、25においてジメチルホルムアミド中で決定される（エム・ホフマン、エイチ・クレーマー、アール・クーン著、ポリマーアナリティックIおよびII、ゲオルグ・ティエメ-フェルラーク、シュトゥットガルト1977年）。

30

【0050】

公知のように、グラフトモノマーは、グラフト化反応中にグラフトベースに完全にグラフト化される必要はないことから、本発明のグラフトポリマーC成分は、グラフトベースの存在下でのグラフトモノマーの重合によって得られる生成物であるとも解される。

【0051】

成分D

周期律表の主分類第1～5類および副分類第1～8類の金属、好ましくは主分類第2～5類および副分類第4～8類の金属、特に好ましくは主分類第3～5類および副分類第4～8類の金属を1種以上有するアルミニウム化合物、あるいは酸素元素、炭素元素、窒素元素、水素元素、硫黄元素およびケイ素元素を有する化合物が成分Dとして適している。

40

【0052】

アルミニウムの酸化物、含水酸化物、リン酸塩、硫酸塩、硫化物、水酸化物、ホウ酸塩およびボロホスフェートが本発明では使用できる。水酸化酸化アルミニウム、アルミニウムホスフェートおよびアルミニウムボレートが特に好ましい。水酸化酸化アルミニウムが特に好ましい。

【0053】

本発明によれば、前記化合物の粒子寸法は、10 μm以下、好ましくは5 μm以下である。

【0054】

50

水酸化酸化アルミニウムのような含水化合物が好ましい。

【0055】

粒子寸法と粒子直径は常に、ダブリュー・ショルタンら著のコロイド・ツァイトシュリフト・ウント・ツァイトシュリフト・フュール・ポリマー-250(1972年)、第782~796頁に記載の方法による超遠心分離測定によって決定される平均粒子直径 d_{50} を意味する。

【0056】

アルミニウム化合物は、粉末、ペースト、ゾル、分散体または懸濁液の形態であり得る。粉末は、分散体、ゾルまたは懸濁液からの沈降によって得られる。

【0057】

粉末は、例えば、成型用組成物の成分と非常に細かな粒状の無機粉末を直接混練するかまたは押出成形することによる、通常使用される方法で熱可塑性材料に組み込むことができる。好ましい方法は、防炎加工添加物、他の添加物、モノマー、溶媒中もしくは成分A中でのマスターバッチ調製法、または成分BもしくはCの分散体と非常に細かな粒状の無機材料の分散体、懸濁液、ペーストもしくはゾルとの共沈である。

10

【0058】

本発明の成型用組成物は、非常に細かな粒状の無機化合物、潤滑剤および離型剤、核形成剤、帯電防止剤、安定化剤、フィラーおよび強化材料、そして染料および顔料のような通常使用される添加物を含有し得る。このような加工助剤は、通常使用される量で添加される。

【0059】

無機化合物としては、周期律表の主分類第1~5類または副分類第1~8類の金属、好ましくは主分類第2~5類または副分類第4~8類の金属、特に好ましくは主分類第3~5類または副分類第4~8類の金属1種以上と、酸素元素、硫黄元素、ホウ素元素、リン元素、炭素元素、窒素元素、水素元素および/またはケイ素元素との化合物が挙げられる。

20

【0060】

好ましい化合物は、例えば、酸化物、水酸化物、含水酸化物、硫酸塩、亜硫酸塩、硫化物、炭酸塩、カーバイド、硝酸塩、亜硝酸塩、窒化物、ホウ酸塩、珪酸塩、リン酸塩、水素化物、亜リン酸塩またはホスホン酸塩である。

【0061】

好ましい非常に細かな粒状の無機化合物は、例えば、 TiN 、 TiO_2 、 SnO_2 、 WC 、 ZnO 、 ZrO_2 、 Sb_2O_3 、 SiO_2 、酸化鉄、 $NaSO_4$ 、 $BaSO_4$ 、酸化バナジウム、ホウ酸亜鉛、および珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウムおよび1元系、二元系および3元系珪酸塩のような珪酸塩である。混合物およびドーピングされた化合物も使用できる。更に、前記ナノスケールの粒子は、ポリマーとのより高い相溶性を達成するために、有機分子で表面変性され得る。この方法では疎水性または親水性表面を発現することができる。

30

【0062】

平均粒子直径は、200nm未満、好ましくは150nm未満、特に1~100nmである。

【0063】

粒子寸法と粒子直径は常に、ダブリュー・ショルタンら著のコロイド・ツァイトシュリフト・ウント・ツァイトシュリフト・フュール・ポリマー-250(1972年)、第782~796頁に記載の方法による超遠心分離測定によって決定される平均粒子直径 d_{50} を意味する。

40

【0064】

無機化合物は、粉末、ペースト、ゾル、分散体または懸濁液の形態であり得る。粉末は、分散体、ゾルまたは懸濁液からの沈降によって得られる。

【0065】

成型用組成物は、無機化合物を(全成形用組成物に対して)25重量部まで含有し得る。

【0066】

粉末は、成型用組成物の成分と非常に細かな粒状の無機粉末を直接混練するかまたは押出

50

成形することによる、通常使用される方法で熱可塑性材料に組み込むことができる。好ましい方法は、防炎加工添加物、他の添加物、モノマー、溶媒中もしくは成分 A 中でのマスターバッチ調製法、または成分 B もしくは C の分散体と非常に細かな粒状の無機材料の分散体、懸濁液、ペーストもしくはゾルとの共沈である。

【0067】

熱可塑性成形用組成物は、（任意に切断もしくは粉碎された）ガラス繊維、ガラスビーズ、ガラス玉、栓球状の強化材料（例えば、カオリン、タルク、雲母、珪酸塩、石英、タルク、二酸化チタン、珪灰石、雲母、炭素繊維）などの無機フィラーおよび強化材料、またはそれらの混合物を含有できる。切断もしくは粉碎されたガラス繊維は、強化材料として好ましく使用できる。

10

【0068】

好ましいフィラーは、強化作用も有するものであって、ガラスビーズ、雲母、珪酸塩、石英、タルク、二酸化チタンおよび珪灰石である。

【0069】

フィラーまたは強化材料含量を有する成型用組成物は、フィラーおよび/または強化物質を、フィラーまたは強化材料含量を有する成型用組成物に対して60重量%まで、好ましくは10~40重量%含有し得る。

【0070】

本発明の成形用組成物は、特定の成分を公知の方法で混合し、その混合物を、内部ニードラー、押出形成機および二軸スクリュウ押出機のような通常使用される装置内において200~300の温度で熔融コンパウンド化または熔融押出することによって調製される。フッ素化ポリオレフィン、前述の凝集混合物の形態で好ましく使用される。

20

【0071】

各成分は、公知の方法で、連続してかつ同時に、特に約20（室温）およびそれ以上の温度で混合できる。

【0072】

本発明の成形用組成物は、あらゆる種類の成形物品の製造に使用できる。特に、成形物品は、射出成形によって製造され得る。製造できる成形物品の例としては、ジュース、コーヒーメーカーおよびミキサーのような家庭用途、またはコンピュータ、プリンターおよびモニターのような事務用機器に関するあらゆる種類のハウジング部品、あるいは建築分野におけるカバーシート、および自動車分野に関する部品である。これは、非常に優れた電気特性を有するので、電気工学分野にも使用できる。

30

【0073】

成形用組成物は、薄肉成形品（例えば、データテクノロジー用ハウジング部品）の製造であって、特に、用いられるプラスチックのノッチ付き衝撃強度や応力-クラック耐性に関して高い要求が課される場合に特に適している。

【0074】

もう一つの加工形態は、予め製造されたシートもしくはフィルムからのブロー成形または加熱成形による成形物品の製造である。

【0075】

実施例

成分 A

塩化メチレン中、25において濃度0.5g/100mLで測定された相対溶液粘度が1.252のビスフェノール A 系のポリカーボネート。

【0076】

成分 B

スチレン/アクリロニトリルの比が72:28で、極限粘度（ジメチルホルムアミド中、20で測定したもの）が0.55dL/gのスチレン/アクリロニトリルコポリマー。

【0077】

成分 C

40

50

エマルション重合法で調製される、スチレンとアクリロニトリルを比73：27で40重量部と、粒状の架橋ポリブタジエンゴム60重量部とのグラフトポリマー（平均粒子直径 $d_{50} = 0.3 \mu\text{m}$ ）。

【0078】

成分D

プーラル（Pural）200 水酸化酸化アルミニウム（コンデア社製、ドイツ・ハンブルグ）を無機化合物として用いる。この材料の平均粒径は約20～40nmである。

【0079】

本発明の成型用組成物の調製および試験

前記成分A～Dを3リッターの内部ニーダーで混合する。成形物品は、射出成形機アルブルグ（Arburg）270E型で260において製造される。

10

【0080】

伸び弾性率Eは、ISO527の方法に準拠して測定する。

【0081】

破断時の伸びDRは、F3ダンベルバーにおいてISO527の方法に準拠して、伸び弾性率Eを決定するために測定される。

【0082】

粉像試験によって帯電防止作用が決定される。この試験では、円形のシートに綿布で静電荷を付与した後、アルミニウム粉末を振りかける。目視観察により帯電防止作用を評価する。

20

【0083】

熱撓み温度Vicat Bは、DIN53460に準拠して決定される。

【0084】

試験した材料の組成と得られたデータを表1にまとめる。

【0085】

【表1】

表 1

実施例	1	2
	比較	
成分 : [%]		
A	42.60	42.18
B	32.70	32.38
C	23.80	23.57
D	-	0.99
添加物 (加工助剤)	0.90	0.88
特性		
Vicat B 120 [°C]	111	111
粉像試験	-	+
伸び弾性率 E [N/mm ²]	1,982	2,143
破断時の伸び [%]	44.6	62.5
MUR (260°C/5 kg) [ccm/10分]	8.3	12.2
a _k アイゾット 260°C/23°C [kJ/m]	61.9	66.6

10

20

30

フロントページの続き

- (72)発明者 トーマス・エッケル
ドイツ連邦共和国デー - 4 1 5 4 0ドルマゲン、プファウエンシュトラーセ 5 1 番
- (72)発明者 ディーター・ヴィットマン
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 - ルートヴィッヒ - キルヒナー - シュトラーセ 4 1 番
- (72)発明者 ベルト・ケラー
ドイツ連邦共和国デー - 4 7 6 0 8ゲルデルン、イム・ヴィンケル 3 4 番

審査官 小出 直也

- (56)参考文献 特開平 1 0 - 1 4 7 7 0 2 (J P , A)
特開平 1 0 - 2 9 8 4 2 3 (J P , A)
特開昭 6 4 - 0 6 6 2 7 1 (J P , A)
特許第 4 2 3 4 3 2 6 (J P , B 2)
特許第 4 2 6 3 3 6 0 (J P , B 2)
国際公開第 9 8 / 0 5 1 7 3 7 (W O , A 1)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
C08L 1/00-101/14