

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4294227号
(P4294227)

(45) 発行日 平成21年7月8日(2009.7.8)

(24) 登録日 平成21年4月17日(2009.4.17)

(51) Int.Cl.

F 1

C08L 69/00 (2006.01)

C08L 69/00

C08K 5/521 (2006.01)

C08K 5/521

C08L 51/04 (2006.01)

C08L 51/04

請求項の数 8 (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願2000-608684 (P2000-608684)
 (86) (22) 出願日 平成12年3月14日 (2000.3.14)
 (65) 公表番号 特表2002-540276 (P2002-540276A)
 (43) 公表日 平成14年11月26日 (2002.11.26)
 (86) 國際出願番号 PCT/EP2000/002241
 (87) 國際公開番号 WO2000/058394
 (87) 國際公開日 平成12年10月5日 (2000.10.5)
 審査請求日 平成17年11月17日 (2005.11.17)
 (31) 優先権主張番号 199 14 139.8
 (32) 優先日 平成11年3月27日 (1999.3.27)
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(73) 特許権者 591063187
 バイエル アクチエンゲゼルシャフト
 B a y e r A k t i e n g e s e l l s
 c h a f t
 ドイツ連邦共和国 レーフエルクーゼン
 カイザーヴィルヘルムアレー (番地なし)
 D - 5 1 3 6 8 L e v e r k u s e n ,
 G e r m a n y
 (74) 代理人 100062144
 弁理士 青山 蔦
 (74) 代理人 100088801
 弁理士 山本 宗雄

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】グラフトポリマー変性された熱可塑性ポリカーボネート成形用組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

A) 芳香族ポリカーボネートおよび / またはポリエステルカーボネート 40 ~ 99 重量部、

B) グラフトポリマーであって、

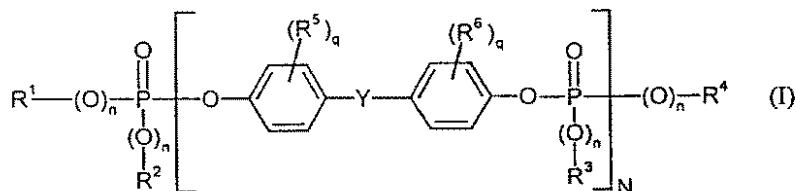
B . 1) 1種以上のビニルモノマー 5 ~ 95 重量 % の、

B . 2) 平均粒径 (d_{50} 値) が 0 . 10 ~ 0 . 6 μm であり、ゲル含量が少なくとも 40 重量 % であり、ガラス転移温度が 10 未満の 1種以上のグラフト化主鎖 95 ~ 5 重量 % へのグラフトポリマー 0 . 5 ~ 60 重量部、

C) ビニル (コ) ポリマーおよびポリアルキレンテレフタレートから成る群より選択される少なくとも 1種の熱可塑性ポリマー 0 ~ 45 重量部、

D) 式 (I) :

【化1】



(式中、

10

—R¹、R²、R³およびR⁴は、互いに独立して、C₁ - C₈アルキルまたはこの任意にハロゲン置換されたもの、C₅ - C₆シクロアルキル、C₆ - C₁₀アリールまたはC₇ - C₁₂アラルキル、あるいはこれらの任意にハロゲンおよび/またはアルキル置換されたものであり、

—nは、互いに独立して、0または1であり、

—qは、互いに独立して、0、1、2、3または4であり、

—Nは、1 ~ 1.15であり、

—R⁵およびR⁶は、互いに独立して、C₁ - C₄アルキルまたはハロゲンを表し、

—Yは、イソプロピリデン、C₅ - C₁₂シクロアルキレン、C₅ - C₁₂シクロアルキリデン、-O-、-S-、-SO-または-CO-を表す。)

20

で表されるりん化合物0.5 ~ 20重量部、および

E) フッ素化ポリオレフィン0.05 ~ 3重量部、

を含有する、成形用組成物。

【請求項2】

式(I)中のNが、1.06 ~ 1.15を表す請求項1記載の成形用組成物。

【請求項3】

スチレン、-メチルスチレン、ハロ-またはアルキル-環置換スチレン、C₁ - C₈アルキルメタクリレート、C₁ - C₈アルキルアクリレート、またはこれら化合物の混合物50 ~ 95重量部と、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、C₁ - C₈アルキルアクリレート、無水マレイン酸、C₁ - C₄アルキル-もしくはフェニル-N-置換マレミド、またはこれら化合物の混合物5 ~ 50重量部との混合物5 ~ 95重量部の、ガラス転移温度が-10以下のゴム5 ~ 95重量部へのグラフトポリマーを含有する請求項1または2記載の成形用組成物。

30

【請求項4】

A) 芳香族ポリカーボネートおよび/またはポリエステルカーボネート40 ~ 99重量部、

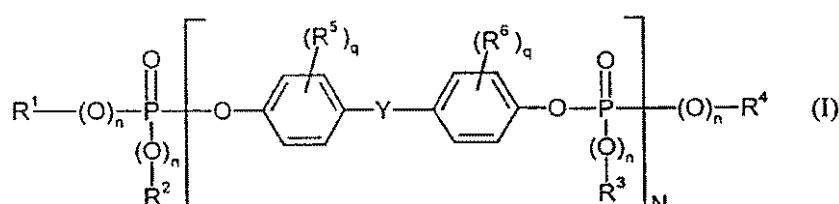
B) 上記グラフトポリマー0.5 ~ 60重量部、

C) ビニル(コ)ポリマーおよびポリアルキレンテレフタレートから成る群より選択される少なくとも1種の熱可塑性ポリマー0 ~ 45重量部、

D) 式(I)で表されるりん化合物0.5 ~ 20重量部、

40

【化2】



E) フッ素化ポリオレフィン0.05 ~ 3重量部、および

50

F) 潤滑剤、離型剤、核形成剤、帯電防止剤、安定化剤、フィラー、強化材料、染料および顔料からなる群から選択される少なくとも 1 種の添加剤
からなる請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の成形用組成物。

【請求項 5】

前記式 (I) 中の

Y が、イソプロピリデンを表し、

R¹、R²、R³ および R⁴ が、フェニルであり、

n が、1 であり、

q が、互いに独立して、0、1 または 2 であり、

R⁵ および R⁶ が、互いに独立して、メチルまたは臭素を表す、

請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の成形用組成物。

10

【請求項 6】

前記グラフト化主鎖の平均粒径 (d₅₀ 値) が 0.20 ~ 0.40 μm である、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の成形用組成物。

【請求項 7】

成形品の製造のための請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の成形用組成物の使用。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の成形用組成物から製造される成形品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

20

本発明は、優れた耐燃性、非常に良好な機械特性、そして高い耐熱性を示す、りん化合物を含有する耐燃性グラフトポリマー変性されたポリカーボネート成形用組成物に関する。

【0002】

ジホスフェートは、難燃性添加物として公知である。特開昭59-202240号公報には、りんオキシクロライド、ヒドロキノンまたはビスフェノールAなどのジフェノール類、およびフェノールまたはクレゾールなどのモノフェノール類からのジホスフェートの製造が開示されている。ジホスフェートは、難燃剤としてポリアミドまたはポリカーボネート中でも使用されることがある。しかし、前記公報には、ホスフェートオリゴマーをポリカーボネート成形用組成物に添加したために改良された耐熱性が言及されていない。

【0003】

30

欧州特許出願公開第363608号公報には、難燃剤としてのホスフェートオリゴマーと共にスチレンを含有する、芳香族ポリカーボネート、コポリマーまたはグラフトコポリマーから調製された難燃性ポリマーブレンドが開示されている。

【0004】

欧州特許出願公開第767204号公報には、難燃性ポリフェニレンオキサイド (PPO)、または (ビスフェノールA (BPA) オリゴホスフェート系の) オリゴホスフェートとモノホスフェートとの混合物を難燃剤として含むポリカーボネート混合物が開示されている。難燃剤の高い含有量は、不利な機械特性や低い耐熱性を引き起こす。

【0005】

欧州特許出願公開第611798号公報および国際特許出願公開第W096/27600号公報には、ポリカーボネート以外に、BPA系の末端アルキル化りん酸エステルオリゴマーを含有する成形用組成物が開示されている。アルキル化に起因して、有効な難燃性を達成するためには高い含有量が要求される。このことは、多くの応用特性 (機械特性や耐熱性) にとって非常に不利益である。

40

【0006】

欧州特許出願公開第754531号公報には、精密部品に適した強化PC/ABS成形用組成物が開示されている。使用される難燃剤としては、特にBPA系オリゴホスフェートが挙げられる。高いフィラー含有量は、機械特性に非常に不利な影響を及ぼす。

【0007】

欧州特許出願公開第771851号公報には、芳香族ポリカーボネート、ジエンゴム系グラフト

50

ポリマー / SAN コポリマー、ホスフェートおよびテトラフルオロエチレンポリマーを含有する成形用組成物が開示されている。この組成物において、ポリカーボネートは異なる分子量を有する。衝撃強さの低下に対する耐性や、熱および水分に対する耐性が長所として挙げられる。

【0008】

欧洲特許出願公開第755977号公報には、芳香族ポリカーボネート、ゴム含量が25%未満のグラフトコポリマーから調製されたポリマーブレンド、および添加量が8%未満かつN値が1~35の難燃剤としてのホスフェートオリゴマーから調製されるポリマーブレンドが開示されている。前記公報には、高いフィラー顔料での加工性やウェルドライン強度についていずれも言及されていない。

10

【0009】

欧洲特許出願公開第747424号公報には、分子量が約500~2000のホスフェート化合物と、分子量が約2300~11000のホスフェート化合物を難燃剤として含有する熱可塑性樹脂が開示されており、多数の熱可塑性樹脂が列挙されている。高い分子量のりん化合物は、成形用組成物の流動性を明らかに悪くする。

【0010】

本発明の目的は、非常に優れた機械特性、高い難燃性、そして火炎特性における低い燃焼時間を特徴とする、難燃性のグラフトポリマー変性されたPC成形用組成物を提供することである。その結果、本発明の組成物は、複雑な外形のハウジング部品の製造に適している。

20

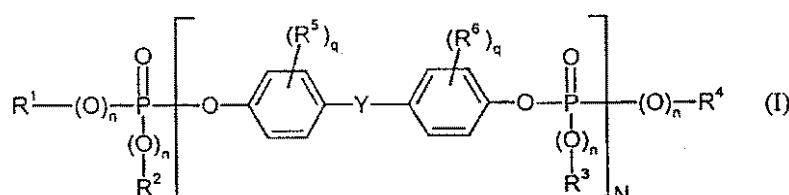
【0011】

選択された数の繰り返し単位を有するりん化合物を含有するグラフトポリマー変性されたポリカーボネート成形用組成物は、所望の範囲の特性を発現することが分かった。

【0012】

すなわち、本発明は、下記の式(I)のりん化合物を含有するグラフトポリマー変性されたポリカーボネート成形用組成物を提供する。

【化3】



30

(式中、R¹、R²、R³およびR⁴は、互いに独立して、C₁~C₈アルキルまたはこの任意にハロゲン置換されたもの、C₅~C₆シクロアルキル、C₆~C₁₀アリールまたはC₇~C₁₂アラルキル、あるいはこれらの任意にハロゲンおよび/またはアルキル置換されたものであり、nは、互いに独立して、0または1であり、qは、互いに独立して、0、1、2、3または4であり、Nは、0.6~4、好ましくは0.9~2.5、特に1~1.15であり、R⁵およびR⁶は、互いに独立して、C₁~C₄アルキル、好ましくはメチル、またはハロゲン、好ましくは塩素および/または臭素を表し、Yは、C₁~C₇アルキリデン、C₁~C₇アルキレン、C₅~C₁₂シクロアルキレン、C₅~C₁₂シクロアルキリデン、-O-、-S-、-SO-、-SO₂-または-CO-を表す。)

40

【0013】

熱可塑性成形用組成物は、りん化合物(I)またはその混合物を、好ましくは0.5~20重量部、特に好ましくは1~18重量部、特に2~16重量部含有する。

【0014】

好ましい熱可塑性成形用組成物は、以下の成分を含有するものである。

A) 芳香族ポリカーボネートおよび/またはポリエステルカーボネート 40~99重量部

50

、好ましくは 60 ~ 98.5 重量部、

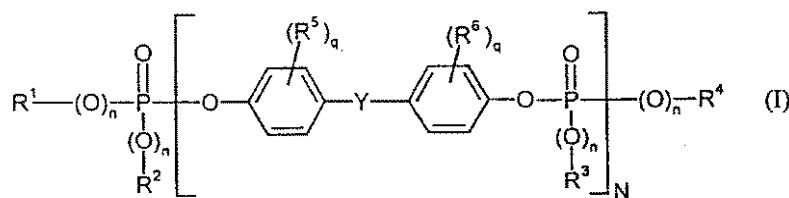
B) B . 1) 5 ~ 95 重量%、好ましくは 30 ~ 80 重量% の 1 種以上のビニルモノマーの、

B . 2) 95 ~ 5 重量%、好ましくは 20 ~ 70 重量% の、ガラス転移温度が 10 未満、好ましくは 0 未満、特に好ましくは -20 未満の 1 種以上のグラフト化主鎖へのグラフトポリマー 0.5 ~ 60 重量部、好ましくは 1 ~ 40 重量部、特に 2 ~ 25 重量部、

C) ビニル (コ) ポリマーおよびポリアルキレンテレフタレートから成る群より選択される少なくとも 1 種の熱可塑性ポリマー 0 ~ 45 重量部、好ましくは 0 ~ 30 重量部、特に好ましくは 2 ~ 25 重量部、

D) 下式 (I) で表されるりん化合物 0.5 ~ 20 重量部、好ましくは 1 ~ 18 重量部、特に好ましくは 2 ~ 16 重量部、

【化 4】



10

(上記式中、R¹ ~ R⁶、Y、n、N および q は、前記の意味を表す。)

E) フッ素化ポリオレフィン 0 ~ 3 重量部、好ましくは 0.05 ~ 2 重量部、特に好ましくは 0.1 ~ 0.8 重量部。

【0015】

成分 A

本発明に好適な成分 A の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、文献から公知であるか、あるいは文献から公知の方法を用いて製造され得る (芳香族ポリカーボネートの製造に関しては、例えば、シュネル著、ケミストリー・アンド・フィジックス・オブ・ポリカーボネーツ、インターライエンス・パブリッシャーズ、1964 年、およびドイツ特許出願公開 (A S) 第1495626号公報、ドイツ特許 (O S) 第2232877号公報、同 (O S) 第2703376号公報、同 (O S) 第2714544号公報、同 (O S) 第3000610号公報、同 (O S) 第3832396号公報を参照し、芳香族ポリエステルカーボネートの製造については、例えばドイツ特許 (O S) 第3077934号公報を参照のこと)。

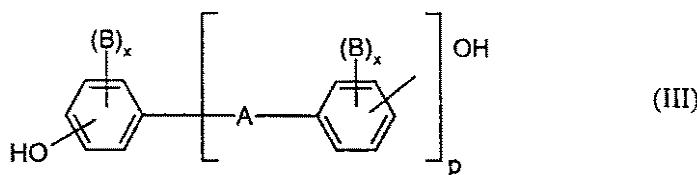
【0016】

芳香族ポリカーボネートは、例えばジフェノールをカルボン酸ハロゲン化物 (好ましくはホスゲン) および / または芳香族ジカルボン酸ジハロゲン化物 (好ましくはベンゼンジカルボン酸ジハロゲン化物) と、層間界面法により、場合により連鎖停止剤 (例えば、モノフェノール類) や 3 官能以上の枝分かれ剤 (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で製造される。

【0017】

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の製造に使用されるジフェノールは、好ましくは、下記式 (III) で表されるものである。

【化 5】



(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

20

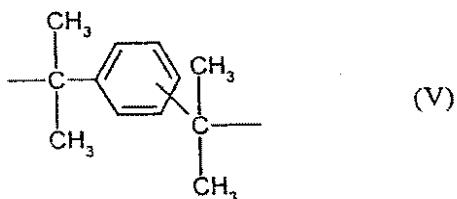
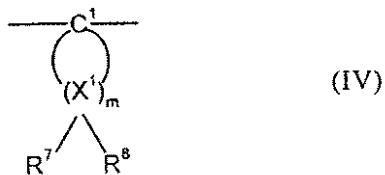
30

40

50

クロアルキリデン、-O-、-SO-、-CO-、-S-、-SO₂-、C₆-C₁₋₂アリーレン(それらには場合によりヘテロ原子を含有する芳香環が融合していてもよい)、あるいは下記の式(IV)または(V):

【化6】



の残基を表し、Bはそれぞれ、C₁-C₁₋₂アルキル(好ましくはメチル)、ハロゲン(好ましくは塩素および/または臭素)であり、Xはそれぞれ、互いに独立して、0、1または2であり、pは、1または0であり、そしてR⁷およびR⁸は、互いに独立して、各X'について別個に選択されるものであって、水素またはC₁-C₆アルキル、好ましくは水素、メチルまたはエチルを表し、X'は、炭素を表し、そしてmは、R⁷およびR⁸が少なくとも1個のX'原子について同時にアルキルであれば、4~7の整数、好ましくは4または5を表す。)

【0018】

好ましいジフェノールは、ヒドロキノン、レゾルシノール、ジヒドロキシジフェノール、ビス(ヒドロキシフェニル)-C₁-C₅-アルカン、ビス(ヒドロキシフェニル)-C₅-C₆-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(ヒドロキシフェニル)ジイソプロピルベンゼン、ならびにそれらの環臭素化および/または環塩素化誘導体である。

【0019】

特に好ましいジフェノールは、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、ならびにそれらのジ-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-ジブロモ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン)である。

【0020】

2,2-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(すなわち、ビスフェノールA)が特に好ましい。

【0021】

ジフェノール類も単独でまたは所望の混合物として使用してよい。

【0022】

ジフェノールは、文献から公知であり、あるいは文献から公知の方法を用いて入手可能である。

【0023】

熱可塑性芳香族ポリカーボネートの製造に適した連鎖停止剤は、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-トリブロモフェノール、ならびにドイツ特許第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、または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)フェノールや4-(3,5-ジメチルヘプチル)フェノールのように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などの長鎖アルキルフェノールである。使用される連鎖停止剤の量は、一般には、いずれの場合も、使用されるジフェノールの合計モル数に対して、0.5モル%~10モル%である。

【0024】

熱可塑性の芳香族ポリカーボネートは、重量平均分子量(M_w 、超遠心分離法または光散乱法によって測定されるもの)が10000~20000、好ましくは20000~80000である。 10

【0025】

熱可塑性の芳香族ポリカーボネートは、公知の方法で、好ましくは使用されるジフェノールの合計モル数に対して0.05~2.0モル%の3官能以上の化合物、例えば、フェノール基を3個以上有するものを組み込むことによって枝分かれされてよい。

【0026】

ホモポリカーボネートおよびコポリカーボネートが共に適している。本発明の成分Aのコポリカーボネートは、ヒドロキシ-アリーロ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合計重量に対して)1~25重量%、好ましくは2.5~25重量%用いることによっても生成できる。これは、公知であるか(例えば、米国特許第3419634号公報参照)、あるいは文献より公知の方法を用いて生成できる。ポリジオルガノシロキサンを含むコポリカーボネートの生成は、例えば、ドイツ特許第3334782号公報に開示されている。 20

【0027】

ビスフェノールAホモポリカーボネート以外の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数に対して15モル%までの、好ましいかまたは特に好ましいものとして前述の他のジフェノール、特に2,2-ビス-(3,5-ジブロモ-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である。 30

【0028】

芳香族ポリエステルカーボネートの製造に使用される芳香族ジカルボン酸ジハロゲン化物は、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2,6-ナフタレンジカルボン酸の二酸ジクロライドである。

【0029】

イソフタル酸の二酸ジクロライドとテレフタル酸の二酸ジクロライドとの比1:20~20:1の混合物が特に好ましい。

【0030】

ポリエステルカーボネートの生成では、カルボン酸ハライド、好ましくはホスゲンも2官能の酸誘導体として使用される。

【0031】

芳香族ポリエステルカーボネートの生成に使用できる連鎖停止剤は、前記モノフェノールの他に、そのクロロカルボン酸エステルや、芳香族モノカルボン酸の酸クロライド(これらは場合により、C₁-C_{2,2}アルキル基またはハロゲン原子で置換されていてよい)、ならびに脂肪族C₂-C_{2,2}モノカルボン酸クロライドである。 40

【0032】

連鎖停止剤の量は、フェノール系連鎖停止剤の場合はジフェノールのモル数に対して、モノカルボン酸クロライド連鎖停止剤の場合はジカルボン酸ジクロライドのモル数に対して、それぞれ0.1~10モル%である。

【0033】

芳香族ポリエステルカーボネートは、組み込まれた芳香族ヒドロキシカルボン酸を含有し 50

ていてもよい。

【0034】

芳香族ポリエステルカーボネートは、直鎖であっても、あるいは公知の方法で分岐してもよい(これに関しては、ドイツ特許第2940024号公報および同第3007934号公報参照)。

【0035】

使用できる枝分かれ剤は、例えば、(使用されるジカルボン酸ジクロライドに対して)0.01~1.0モル%の量のトリメシン酸トリクロライド、シアヌール酸トリクロライド、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸テトラクロライド、1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸テトラクロライドまたはピロメリット酸テトラクロライドなどの3官能または多官能のカルボン酸クロライド、あるいは使用されるジフェノールに対して0.01~1.0モル%の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)-2-ヘプテン、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、1,4-ビス[4,4'-ジヒドロキシトリフェニル]メチル]ベンゼンなどの3官能または多官能フェノールである。フェノール系枝分かれ剤は、最初にジフェノール類と共に仕込んでよく、酸クロライド枝分かれ剤は、酸ジクロライドと共に仕込んでよい。

【0036】

熱可塑性の芳香族ポリエステルカーボネート中のカーボネート構造単位の割合は、所望により変更してよい。カーボネート基の割合は、エステル基とカーボネート基の合計に対して、好ましくは100モル%まで、特に80モル%まで、特に好ましくは50モル%までである。芳香族ポリエステルカーボネートのエステル画分とカーボネート画分は共に、重縮合生成物中に、ブロック形態でまたはランダムに含まれていてよい。

【0037】

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の相対溶液粘度(rel ; ポリカーボネートまたはポリエステルカーボネート 0.5 g の塩化メチレン 100 mL の溶液について 25 で測定したもの)は、1.18~1.4、好ましくは 1.22~1.3 である。

【0038】

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は、単独でまたはそれらの所望の混合物として使用される。

【0039】

成分 B

成分 B は、B.1 少なくとも 1 種のビニルモノマー 5~95 重量%、好ましくは 30~80 重量% の、B.2 ガラス転移温度が 10 未満、好ましくは 0 未満、特に -20 未満の 1 種以上のグラフト化主鎖 95~5 重量%、好ましくは 70~20 重量% へのグラフトポリマーを 1 種以上含んで成る。

【0040】

グラフト化主鎖 B.2 は、一般に、平均粒径 (d_{50} 値) が 0.05~5 μm 、好ましくは 0.10~0.6 μm 、特に好ましくは 0.1~0.5 μm 、最も好ましくは 0.20~0.40 μm である。

【0041】

モノマー B.1 は、好ましくは、

B.1.1 ビニル芳香族および/または環置換ビニル芳香族(例えば、スチレン、-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(C₁ - C₈)-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) 50 ~ 99 重量部と、

B . 1 . 2 ビニルシアニド(アクリロニトリルやメタクリロニトリルなどの不飽和ニトリル) および / または(メタ) アクリル酸(C₁ - C₈)-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、t-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の(無水物やイミドなどの) 誘導体(例えば、無水マレイン酸やN-フェニルマレイミドなど) 1 ~ 50 重量部

との混合物である。

【 0042 】

好みしいモノマー B . 1 . 1 は、スチレン、-メチルスチレンおよびメチルメタクリレートなどの少なくとも 1 種のモノマーから選択され、好みしいモノマー B . 1 . 2 は、アクリロニトリル、無水マレイン酸およびメチルメタクリレートなどの少なくとも 1 種のモノマーから選択される。

【 0043 】

特に好みしいモノマーはそれぞれ、B . 1 . 1 がスチレンで B . 1 . 2 がアクリロニトリルである。

【 0044 】

グラフトポリマー B に好適なグラフト化主鎖 B . 2 は、例えば、ジエンゴム、E P (D) M ゴム(すなわち、エチレン / プロピレンおよび任意にジエンをベースとするゴム)、アクリレート、ポリウレタン、シリコーン、クロロブレン、およびエチレン / 酢酸ビニルゴムである。

【 0045 】

好みしいグラフト化主鎖 B . 2 は、ジエンゴム(例えば、ブタジエン系、イソブレン系のものなど)、またはジエンゴムやジエンゴムのコポリマーの混合物、あるいは、成分 B . 2 のガラス転移温度が 10 未満、好みしくは 0 未満、特に好みしくは -10 であれば、それらと別の共重合可能なモノマーとの混合物(例えば、B . 1 . 1 や B . 1 . 2 など)である。

【 0046 】

ポリブタジエンゴム単独が特に好みしい。

【 0047 】

特に好みしいポリマー成分 B は、例えば、ドイツ特許第2035390号公報(= 米国特許第3644574号公報)、同第2248242号公報(= 英国特許第1409275号公報)またはウルマン著、エンジクロペディ・デル・テクニッشن・ヘミー、第19巻(1980年)、第280頁以降に記載されているような A B S ポリマー(A B S エマルション、塊および懸濁液)である。グラフト化主鎖 B . 2 のゲル含量は、少なくとも 30 重量 %、好みしくは少なくとも 40 重量 % である(トルエン中で測定した値)。

【 0048 】

グラフトコポリマー B は、遊離基重合法、例えば乳化重合、懸濁重合、溶液重合もしくは塊重合、好みしくは乳化重合もしくは塊重合で生成される。

【 0049 】

特に好適なグラフトゴムは、米国特許第4937285号公報に記載されているような、有機過酸化物、クメンヒドロペルオキシドまたは t-ブチルヒドロペルオキシドとアスコルビン酸とを含む開始剤系を用いたレドックス開始剤で生成される A B S ポリマーである。

【 0050 】

公知のように、グラフトモノマーは、グラフト化反応中、グラフト化主鎖に完全にグラフト化される必要がないことから、グラフトポリマー B は、本発明では、グラフト化主鎖の存在下でのグラフトモノマーの(共) 重合によって得られる生成物も包含するものとし、そして製造中に単離される。

【 0051 】

好適なポリマー成分 B のためのアクリレートゴム成分 B . 2 は、好みしくは、アクリル酸

10

20

30

40

50

アルキルエステルと、場合により B . 2 成分に対して 40 重量 % までの他の重合可能なエチレン性不飽和モノマーとから調製されるポリマーである。好ましい重合可能なアクリル酸エステルとしては、例えばメチル、エチル、ブチル、n-オクチルおよび2-エチルヘキシリエステルのような C₁ - C₈ アルキルエステル；ハロアルキルエステル、好ましくはクロロエチルアクリレートなどのハロ-C₁ - C₈ アルキルエステル；およびそれらモノマーの混合物が挙げられる。

【 0052 】

重合性 2 重結合を 1 個以上有するモノマーは、架橋目的のために共重合することもできる。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 値アルコールまたはOH基を 2 個 ~ 4 個有しつつ炭素数が 2 ~ 20 の飽和ポリオール（例えば、エチレングリコールジメタクリレート、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-ビニルベンゼンのような多官能ビニル化合物；ならびにトリアリルホスフェートおよびジアリルフタレートである。

【 0053 】

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、および少なくとも 3 個のエチレン性不飽和基を有する複素環式化合物である。

【 0054 】

特に好ましい架橋モノマーは環式モノマーであり、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が挙げられる。架橋モノマーの量は、グラフト化主鎖成分 B . 2 に対して、好ましくは 0 . 02 ~ 5 重量 % 、好ましくは 0 . 05 ~ 2 重量 % である。

【 0055 】

少なくとも 3 個のエチレン性不飽和基を有する環式架橋モノマーの量を、グラフト化主鎖成分 B . 2 の 1 重量 % 以下に制限するのが都合が良い。

【 0056 】

アクリル酸エステル以外に、グラフト化主鎖成分 B . 2 を生成するのに任意に使用できる好ましい「他の」重合可能なエチレン性不飽和モノマーとしては、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 C₁ - C₆ - アルキルエーテル、メチルメタクリレート、ブタジエンが挙げられる。グラフト化主鎖成分 B . 2 として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 % のエマルションポリマーである。

【 0057 】

それ以外の適したグラフト化主鎖成分 B . 2 は、活性なグラフト化部位を有するシリコーンゴムであり、これは、例えば、ドイツ特許第3704657号公報、同第3704655号公報、同第3631540号公報および同第3631539号公報に記載されている。

【 0058 】

グラフト化主鎖成分 B . 2 のゲル含量は、25において好適な溶媒中で決定される（エム・ホフマン、エイチ・クレマー、アール・クーン著、ポリマー・アナリティーエンおよび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）。

【 0059 】

平均粒径 d₅₀ は、粒子の 50 重量 % がそれ以上の直径を有し、かつ粒子の 50 重量 % がそれ以下の直径を有するような直径である。この値は、超遠心分離法によって測定できる（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 頁 ~ 第 1796 頁）。

【 0060 】

成分 C

成分 C は、1 種以上の熱可塑性のビニル(コ)ポリマー C . 1 および / またはポリアルキレ

10

20

30

40

50

ンテレフタレート C . 2 から成る。

【 0 0 6 1 】

好適なビニル(コ)ポリマー C . 1 は、ビニル芳香族、ビニルシアニド(すなわち、不飽和ニトリル)、(メタ)アクリル酸(C ₁ - C ₈)-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など)から成る群より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。特に好適な(コ)ポリマーは、C . 1 . 1 : ビニル芳香族および/または環置換ビニル芳香族(例えば、スチレン、-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(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)を 50 ~ 99 重量部、好ましくは 60 ~ 80 重量部と、
C . 1 . 2 : アクリロニトリルやメタクリロニトリルのようなビニルシアニド(すなわち、不飽和ニトリル)、および/または(メタ)アクリル酸(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、n-ブチルアクリレート、t-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/または不飽和カルボン酸の誘導体(例えば、無水物およびイミド、すなわち無水マレイン酸やN-フェニルマレイミドなど)を 1 ~ 50 重量部、好ましくは 20 ~ 40 重量部から調製されるものである。

10

【 0 0 6 2 】

(コ)ポリマー成分 C . 1 は、樹脂状の熱可塑性物質であって、ゴムを含まない。

【 0 0 6 3 】

成分 C . 1 . 1 としてのスチレンと、成分 C . 1 . 2 としてのアクリロニトリルとのコポリマーが特に好ましい。

20

【 0 0 6 4 】

(コ)ポリマー成分 C . 1 は、公知であり、遊離基重合法、特に乳化重合、懸濁重合、溶液重合または塊重合によって生成されてよい。(コ)ポリマーは、好ましくは、分子量

\overline{M}_w

(重量平均、光散乱法や沈降法で決定されるもの) 15000 ~ 200000 を有する。

【 0 0 6 5 】

成分 C . 2 のポリアルキレンテレフタレートは、芳香族ジカルボン酸またはその反応性誘導体(例えば、ジメチルエステルもしくは無水物)と、脂肪族、脂環式またはアラリファティックジオールとの反応生成物、ならびに前記反応生成物の混合物である。

30

【 0 0 6 6 】

好ましいポリアルキレンテレフタレートは、ジカルボン酸成分に対して少なくとも 80 重量%、好ましくは少なくとも 90 重量% のテレフタル酸残基と、ジオール成分に対して少なくとも 80 重量%、好ましくは少なくとも 90 モル% のエチレングリコールおよび/または 1,4-ブタンジオール残基を含有する。

【 0 0 6 7 】

テレフタル酸残基に加えて、好ましいポリアルキレンテレフタレートは、炭素数 8 ~ 14 の他の芳香族もしくは脂環式ジカルボン酸または炭素数 4 ~ 12 の脂肪族ジカルボン酸の残基を 20 モル% まで、好ましくは 10 モル% まで含有することができる。このような残基は、例えば、フタル酸、イソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、4,4'-ジフェニルジカルボン酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、シクロヘキサン二酢酸の残基である。

40

【 0 0 6 8 】

エチレングリコールもしくは 1,4-ブタンジオール以外に、好ましいポリアルキレンテレフタレートは、炭素数 3 ~ 12 の他の脂肪族ジオールまたは炭素数 6 ~ 21 の脂環式ジオールを 20 モル% まで、好ましくは 10 モル% まで含有することができる。このようなジオールは、例えば、1,3-プロパンジオール、2-エチル-1,3-プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,4-シクロヘキサンジメ

50

タノール、3-エチル-2,4-ペンタンジオール、2-メチル-2,4-ペンタンジオール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール、2-エチル-1,3-ヘキサンジオール、2,2-ジエチル-1,3-プロパンジオール、2,5-ヘキサンジオール、1,4-ジ-(-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、2,2-ビス-(4-ヒドロキシクロヘキシル)プロパン、2,4-ジヒドロキシ-1,1,3,3-テトラメチルシクロブタン、2,2-ビス-(4-ヒドロキシエトキシフェニル)プロパンおよび2,2-ビス-(4-ヒドロキシプロポキシフェニル)プロパンの残基である(ドイツ特許第2407674号公報、同第2407776号公報、同第2715932号公報参照)。

【0069】

ポリアルキレンテレフタレートは、比較的少量の3価もしくは4価のアルコールまたは3塩基性もしくは4塩基性カルボン酸(例えば、ドイツ特許第1900270号公報および米国特許第3692744号公報に記載されているようなもの)を組み込むことによって枝分かれされていてよい。別の好ましい枝分かれ剤の例としては、トリメシン酸、トリメリット酸、トリメチロールエタンおよびトリメチロールプロパン、ならびにペンタエリスリトールが挙げられる。

【0070】

特に好ましいポリアルキレンテレフタレートは、テレフタル酸およびその反応性誘導体(例えば、そのジアルキルエステルなど)と、エチレングリコールおよび/または1,4-ブタンジオールから単に生成されるものや、前記ポリアルキレンテレフタレートの混合物である。

【0071】

ポリアルキレンテレフタレートの混合物は、1~50重量%、好ましくは1~30重量%のポリエチレンテレフタレートと、50~99重量%、好ましくは70~99重量%のポリブチレンテレフタレートを含有する。

【0072】

好ましく使用されるポリアルキレンテレフタレートは、一般には、固有粘度が0.4~1.5dL/g、好ましくは0.5~1.2dL/gである。これは、フェノール/o-ジクロロベンゼン(重量比1:1)中、25において、ウベローデ粘度計で測定される。

【0073】

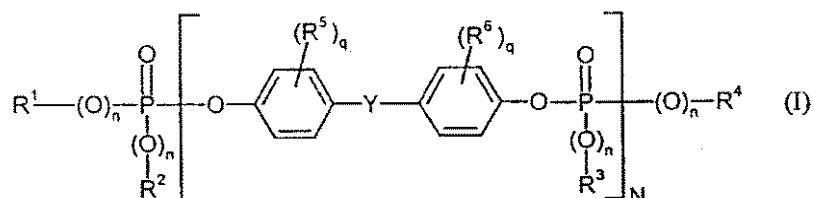
ポリアルキレンテレフタレートは、公知の方法を用いて生成できる(例えば、クンシュトトップフ-ハンドブック、第VIII巻、第695頁以降、カール・ハンサー・フェルラーク、ミュンヘン1973年を参照のこと)。

【0074】

成分D

本発明の成形用組成物は、難燃剤として式(I)のりん化合物を含有する。

【化7】



(式中の残基は、前述と同じ意味を示す。)

【0075】

本発明において好適な成分Dのりん化合物は、一般には公知である(例えば、ウルマンズ・エンジクロペディ・デル・テクニッشن・ヘミー、第18巻、第301頁以降、1979年;ホウベン-ヴェイル著、メトーデン・デル・オルガニッشن・ヘミー、第12/1巻、第43頁;バイルシュタイン、第6巻、第177頁を参照のこと)。

【0076】

10

20

30

40

50

好ましい置換基 R^1 ~ R^4 は、メチル、ブチル、オクチル、クロロエチル、2-クロロプロピル、2,3-ジブロモプロピル、フェニル、クレジル、クミル、ナフチル、クロロフェニル、ブロモフェニル、ペンタクロロフェニルおよびペンタブロモフェニルを包含する。メチル、エチル、ブチル、フェニルおよびナフチルが特に好ましい。

【0077】

芳香族基である R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 は、ハロゲンおよび / または C_1 - C_4 アルキルで置換されていてもよい。特に好ましいアリール残基は、クレジル、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、ならびにそれらの臭素化および塩素化誘導体である。

【0078】

R^5 および R^6 は、互いに独立して、メチルまたは臭素を好ましく表す。

10

【0079】

Y は、好ましくは、 C_1 - C_7 アルキレンを表し、特にイソプロピリデンまたはメチレン、最も好ましくはイソプロピリデンである。

【0080】

前記式 (I) 中の n は、互いに独立して、0 または 1 であってよく、好ましくは 1 である。

【0081】

q は、0、1、2、3 または 4 であってよく、好ましくは 0、1 または 2 である。

【0082】

N は、0.5 ~ 4、好ましくは 0.9 ~ 2.5、特に 1 ~ 1.15 の値であってよい。種々のホスフェートの混合物を、本発明の成分 D として使用してもよい。いずれの場合も、 N は平均値である。モノリん化合物 (N が 0 のもの) も、前記混合物の中に含まれていてよい。

20

【0083】

平均 N 値は、ホスフェート混合物の組成 (分子量分布) を決定するためには好適な方法 [ガスクロマトグラフィー (G C)、高速液体クロマトグラフィー (H P L C)、ゲル浸透クロマトグラフィー (G P C)] を用い、そしてその値から N に関する平均値を算出することによって決定できる。

【0084】

30

成分 E

フッ素化ポリオレフィンは、別の成分として添加されてよい。

【0085】

フッ素化ポリオレフィン E は、高分子量で、ガラス転移温度が -30 を超え、一般には 100 を超え、そしてフッ素含量が好ましくは 65 ~ 76 重量%、特に 70 ~ 76 重量% で、平均粒径 d_{50} が 0.05 ~ 1000 μm 、好ましくは 0.08 ~ 20 μm のものである。フッ素化ポリオレフィン E は、一般には密度が 1.2 ~ 2.3 g / cm^3 である。好ましいフッ素化ポリオレフィン E は、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン / ヘキサフルオロエチレンコポリマーおよびエチレン / テトラフルオロエチレンコポリマーである。フッ素化ポリオレフィンは、公知のものである (シルトクネヒト著、ヴィニル・アンド・リレイテッド・ポリマーズ、ジョン・ワiley・アンド・サンズ・インコーポレーテッド、ニューヨーク 1962 年、第 484 頁 ~ 第 494 頁; ウォール著、フルオロポリマーズ、ワiley-インターサイエンス、ジョン・ワiley・アンド・サンズ・インコーポレーテッド、ニューヨーク、第 13 卷、1970 年、第 623 頁 ~ 第 654 頁; メトーデン・プラスチックス・エンサイクロペディア、1970 年 ~ 1971 年、第 47 卷、第 10 A 号、1970 年 10 月、マグロー-ヒル・インコーポレイテッド、ニューヨーク、第 134 頁 および 第 774 頁; メトーデン・プラスチックス・エンサイクロペディア、1975 年 ~ 1976 年、1975 年 10 月、第 52 卷、第 10 A 号、マグロー-ヒル・インコーポレイテッド、ニューヨーク、第 27 頁、第 28 頁 および 第 472 頁、ならびに米国特許第 3671487 号公報、同第 3723373 号公報および同第 3838092 号公報を参照のこと)。

40

50

【0086】

前記フッ素化ポリオレフィンは、公知の方法を用いて生成できる。すなわち、テトラフルオロエチレンを、遊離基形成触媒（例えば、ナトリウム、カリウムまたはアルミニウムペルオキシジスルフェートなど）を含む水性媒体中、7～71 kg / cm² の圧力下、0～200、好ましくは20～100 の温度で重合することによって生成できる（例えば、更に詳細には、米国特許第2393967号公報を参照のこと）。使用される形態に依存して、前記材料の密度は1.2～2.3 g / cm³ であり、平均粒径は0.5～1000 μm であってよい。

【0087】

本発明で好ましいポリオレフィンEは、平均粒径が0.05～20 μm、好ましくは0.08～10 μm および密度が1.2～1.9 g / cm³ のテトラフルオロエチレンポリマーであって、テトラフルオロエチレンポリマー成分Eのエマルションとグラフトポリマー成分Bのエマルションとの凝集混合物の形態で好ましく使用される。好適なテトラフルオロエチレンポリマーエマルションは、市販品であって、デュポン社（米国デラウェア州ウィルミントン）からテフロン[®] 30N として市販されている。

【0088】

粉末形態で使用可能な好適なフッ素化ポリオレフィン成分Eは、平均粒径が100～1000 μm でかつ密度が2.0 g / cm³ ～2.3 g / cm³ のテトラフルオロエチレンポリマーであり、これは、デュポン社からテフロンとして、そしてダイネオン・ゲゼルシャフトミットベシュレンクテル社（ドイツ、ブルグキッヘン）から商品名ホスタフロン(Hos 20 tafion)[®] PTFE として販売されている。

【0089】

本発明の成形用組成物は、潤滑剤や離型剤（例えば、ペンタエリスリトールテトラステアレート）、核形成剤、帯電防止剤、安定化剤、フィラーおよび強化材料、および染料および顔料のような少なくとも1種の汎用の添加物を含有していてよい。

【0090】

充填または強化された成形用組成物は、充填または強化された成形用組成物に対して、フィラーおよび/または強化材料を60重量%まで、好ましくは10～40重量%まで含有していてよい。好ましい強化材料は、ガラス纖維である。好ましいフィラーは、強化作用も発揮し得るものであり、ガラスピーブ、マイカ、珪酸塩、石英、タルク、二酸化チタン、珪灰石である。

【0091】

本発明の成形用組成物は、その成形用組成物全体に対して35重量%までの別の任意の相乗効果を生み出す難燃剤を含有していてよい。考えられ得る別の難燃剤の例は、デカブロモビスフェニルエーテルやテトラブロモビスフェノールなどの有機ハロゲン化合物；臭化アンモニウムなどの無機のハロゲン化合物；メラミン、メラミン/ホルムアルデヒド樹脂などの窒素化合物；水酸化マグネシウムや水酸化アルミニウムなどの無機の水酸化物；酸化アンチモン、バリウムメタボレート、ヒドロキソアンチモネート、酸化ジルコニウム、水酸化ジルコニウム、酸化モリブデン、アンモニウムモリブデート、ホウ酸亜鉛、ホウ酸アンモニウム、バリウムメタボレート、タルク、珪酸塩、酸化ケイ素および酸化錫などの無機化合物；およびシロキサン化合物である。モノホスフェート化合物、ホスフェートオリゴマー化合物またはそれらの混合物も難燃剤として使用できる。そのようなりん化合物は、欧州特許出願公開第363608号公報、同第345522号公報およびドイツ特許第19721628号公報に開示されている。

【0092】

成分A～E、および場合により、安定化剤、染料、顔料、潤滑剤および離型剤、核形成剤、および帯電防止剤、フィラーおよび強化材料のような別の公知の添加物を含有する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、そしてそれを200～300において、内部ニーダー、押出成形機および二軸スクリュー押出機などの常套の装置で溶融コンパウンド化および溶融押出成形することによって製造される。ここで、成分Eは、

10

20

30

40

50

前述の凝集混合物の形態で好ましく使用される。

【0093】

個々の成分は、公知の方法で、連続的に混合されても、同時に混合されてもよく、そしてその混合は、約20の温度（すなわち、室温）でも、より高温であってもよい。

【0094】

従って、本発明は、前記成形用組成物の製造方法も提供する。

【0095】

その優れた難燃性（特に短い燃焼時間）と良好な機械特性および高い耐熱性のために、本発明の熱可塑性成形用組成物は、どのような種類の成形品、特に機械特性に関する高い要件に付されるものの製造に適している。

10

【0096】

本発明の成形用組成物は、どのような種類の成形品の製造にも使用できる。成形品は、特に射出成形によって製造される。製造できる成形品の例は、ジューサー、コーヒーメーカーおよびフードミキサーのような家庭用用途およびモニター、プリンターそしてコピー機などの事務用機器、あるいは建築部門における外装シートや自動車部品に関するあらゆる種類のケーシングである。前記成形品は非常に良好な電気特性を有しているので、電気工学分野でも使用できる。

【0097】

本発明の成形用組成物は、例えば、以下の成形品または成形物品を製造するのにも使用できる。

20

1. 列車用室内建具類

2. ハブキャップ

3. 小型変圧器を含む電気部品用のケーシング

4. データ伝達および移送用の装置のためのケーシング

5. 医療目的用のケーシングおよびクラッド

6. 通信装置およびそのためのケーシング

7. 子供用のおもちゃの乗り物

8. 平坦な壁構成要素

9. 安全装置用ケーシング

10. 車体後部のスパイラー

30

11. 断熱輸送容器

12. 小動物の飼育または保護のための装置

13. サニタリーおよび風呂付属品のための成形品

14. 換気孔のためのカバー格子

15. サマーハウスや納屋のための成形品

16. 園芸用途のためのケーシング

【0098】

もう一つの加工方法は、予め製造されたシートまたはフィルムを加熱成形することによる成形品の製造である。

【0099】

従って、本発明は、あらゆる種類の成形物品、好ましくは前記のものの製造のための本発明の成形用組成物の使用や、本発明の成形用組成物から作られる成形品も提供する。

40

【0100】

実施例

成分A

相対溶液粘度1.255のビスフェノールA系ポリカーボネート。相対溶液粘度は、塩化メチレン中、25において0.5g/100mLの濃度で測定したもの。

【0101】

成分B

乳化重合法で調製される、スチレンとアクリロニトリルの比が73:27のもの40重量

50

部を、粒状の架橋ポリブタジエンゴム（平均粒径 $d_{50} = 0.28 \mu\text{m}$ ）60重量部へ、
t-ブチルヒドロペルオキシドとアスコルビン酸から調製されるレドックス開始剤を用いて
グラフト化したグラフトポリマー。

【0102】

B.2：シリコーングラフトゴム

1. シリコーングラフトゴムエマルションの生成

オクタメチルシクロテトラシロキサン38.4重量部、テトラメチルテトラビニルシクロテトラシロキサン1.2重量部およびメルカブト-プロピルメチルジメトキシシラン1重量部を合わせて攪拌する。ドデシルベンゼンスルホン酸0.5重量部を加えた後、1時間以内に水58.4重量部を添加する。この操作中は、激しく攪拌する。プレエマルションを、高圧乳化装置を用いて、200バールで2回ホモゲナイスする。ドデシルベンゼンスルホン酸を更に0.5重量部添加する。エマルションを85で2時間、そして20で36時間攪拌する。5N水酸化ナトリウムで中和する。固体分が約36重量%の安定なエマルションが得られる。ポリマーは、トルエン中で測定されるゲル含量が82重量%であり、平均粒径 d_{50} が300 μm である。

【0103】

グラフト化シリコーンゴムの生成

最初に、以下の成分を反応容器に入れる。

前記1で得たシリコーングラフトゴムエマルション 2107重量部、および
水1073重量部。

【0104】

カリウムペルオキシジスルフェート7.5重量部の水195重量部の溶液を用いて65で反応を開始した後、以下の溶液をそれぞれ4時間以内で均一に配分して、グラフトゴムを生成する。

溶液1：スチレン540重量部、および

アクリロニトリル210重量部、

溶液2：水375重量部、および

C₁₄-C₁₈アルキルスルホン酸ナトリウム塩15重量部

【0105】

次いで、重合を65で6時間内で完了するように行う。固体分が約33重量%のラテックスが得られる。

【0106】

塩化マグネシウム／酢酸水溶液を用いて凝集させて、ろ過し、真空乾燥させることによって、白色粉末形態のグラフトポリマーが得られる。

【0107】

B.3 アクリレートグラフトゴム

スチレン-アクリロニトリル比72:28のコポリマー40重量部を、乳化重合によって生成された粒状の架橋ポリアクリレートゴム60重量部にグラフト化したグラフトポリマー。

【0108】

B.4：EPMグラフトゴム

スチレン-アクリロニトリル比72:28のコポリマー50重量部を、架橋EPMゴムとしてのユニロイヤル・ケミカル・カンパニー社製の商品名ロイヤルタフ(Royaltuf)372 P20 50重量部にグラフト化したグラフトポリマー。

【0109】

成分C

スチレン/アクリロニトリル比が72:28でかつ固有粘度（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。

【0110】

成分D

10

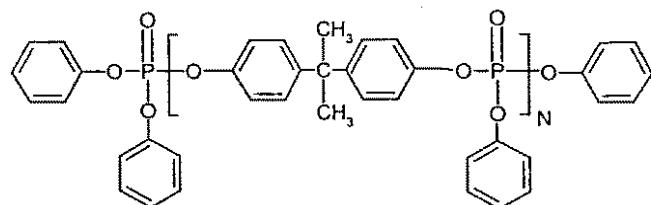
20

30

40

50

【化 8】



D . 1 N = 0 . 5

D . 2 N = 0 . 8

D . 3 N = 1 . 0 6

D . 4 N = 1 . 1 0

D . 5 N = 1 . 1 3

D . 6 N = 1 . 7

【01111】

平均N値は、最初にホスフェートモノマーとホスフェートオリゴマーとの割合をHPLC測定によって決定することで求めた。

カラムタイプ : Liクロソープ(Chrosorp) RP-8

溶離剤とそのグラジエント : アセトニトリル / 水を 50 : 50 ~ 100 : 0

濃縮濃度 : 50 mg / mL

数 - 重量平均は、その後、モノ-およびオリゴ-ホスフェートの各成分の割合から公知の方法で決定される。

【01112】

成分E

E . 1 (比較)

デュポン社(米国デラウェア州ウィルミントン)製テフロン^R30N。

【01113】

本発明の成形用組成物の製造および試験

各成分を、ZSK32型二軸スクリュー押出成形機で、通常使用される加工助剤と混合する。成形品は、アルブルグ(Arburg)270 E型射出成形機において260で製造する。

【01114】

Vicat B軟化点は、寸法が 80 × 10 × 4 mm³ のバーを用い、DIN53 460に準拠して求める。

【01115】

ウェルドライン強度は、DIN53 453に準拠して求める。

【01116】

引張り強さは、ISO527 / DIN53 457に準拠して求める。

【01117】

難燃性は、UL94Vに準拠して求める。

【01118】

表1成形用組成物の組成および特性

【表1】

10

20

20

30

40

	1. 比較	2	3	4	5	6	7	8	9
成分 [重量部]									
A	68.4	68.4	68.4	68.4	68.4	68.4	68.4	68.4	68.4
B.1	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6			
B.2	10.6						10.6		
B.3	10.6							10.6	
B.4	10.6								10.6
C	9.3	9.3	9.3	9.3	9.3	9.3	9.3	9.3	9.3
D.1 (比較)	12.0	-	-	-	-	-			
D.2	-	12.0	-	-	-	-			
D.3	-	-	12.0	-	-	-	12.0	12.0	12.0
D.4	-	-	-	12.0	-	-			
D.5	-	-	-	-	12.0	-			
D.6	-	-	-	-	-	12.0			
E	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
PETS*	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
特性									
Vicat B 120 [°C]	93	98	102	103	104	106	102	103	103
引張り強さ [N/mm ²]	54.2	57.8	58.0	58.3	58.5	55.5	57.5	58.7	58.3
UL 94 V 1.6 mm									
合計燃焼時間 [秒]	21	28	36	36	38	65	20	35	38
評価	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-1	V-0	V-0	V-0
ウェルドライン強度 [kJ/m ²]	5.8	6.2	7.9	8.6	8.8	8.3	7.3	9.4	9.0

表中の * P E T S は、ペンタエリスリトールテトラステアレートである。

【 0 1 1 9 】

表 1 からは、本発明の成形用組成物のみが、耐熱性、引張り弾性率、流動特性および難燃性の好適な組み合わせを表すことが自明である。難燃剤として用いるホスフェートがより低い縮合度を有すると、流動特性と難燃性は実際にはより好ましいが、耐熱性とウェルドライン強度が、多数の用途に必要とされるレベルを達成しない。

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 ミヒヤエル・ツオベル
　　ドイツ連邦共和国デー - 5 0 8 2 3 ケルン、シルマー・シュトラーセ 1 8 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 レーフエルクーゼン、エルンスト・ルートヴィッヒ・キルヒナ
　　- - シュトラーセ 4 1 番
- (72)発明者 トルステン・デーア
　　ドイツ連邦共和国デー - 4 1 5 4 2 ドルマゲン、ヨハン・ヘンデル・シュトラーセ 1 5 番
- (72)発明者 マンフレート・エーラー
　　ドイツ連邦共和国デー - 4 7 8 0 9 クレーフェルト、リンゴフェンヴェーク 6 0 番

審査官 吉澤 英一

- (56)参考文献 国際公開第 9 9 / 0 0 7 7 8 2 (WO, A 1)
　　国際公開第 9 6 / 0 2 7 6 0 0 (WO, A 1)
　　特開平 0 9 - 1 0 0 4 0 5 (JP, A)
　　特開平 0 9 - 0 9 5 6 1 0 (JP, A)
　　特開平 0 5 - 2 1 4 2 3 1 (JP, A)
　　米国特許第 0 5 8 6 4 0 0 4 (US, A)
　　特開平 1 0 - 0 6 0 2 4 6 (JP, A)
　　特開平 1 1 - 3 1 0 6 9 5 (JP, A)
　　特開 2 0 0 0 - 0 3 8 5 0 1 (JP, A)
　　特開 2 0 0 0 - 0 5 8 4 0 2 (JP, A)
　　特開平 0 6 - 1 0 0 7 6 0 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.CI., DB名)

C08L 1/00-101/16