

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4257688号
(P4257688)

(45) 発行日 平成21年4月22日(2009.4.22)

(24) 登録日 平成21年2月13日(2009.2.13)

(51) Int.Cl.	F 1
CO8L 69/00	(2006.01) CO8L 69/00
CO8L 67/00	(2006.01) CO8L 67/00
CO8L 51/04	(2006.01) CO8L 51/04
CO8L 55/02	(2006.01) CO8L 55/02
CO8K 5/51	(2006.01) CO8K 5/51

請求項の数 4 (全 18 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2000-506270 (P2000-506270)	(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 (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
(86) (22) 出願日	平成10年7月29日(1998.7.29)	(74) 代理人	110000741 特許業務法人小田島特許事務所
(65) 公表番号	特表2001-512766 (P2001-512766A)	(74) 代理人	100103311 弁理士 小田嶋 平吾
(43) 公表日	平成13年8月28日(2001.8.28)	(72) 発明者	エツケル, トマス ドイツ連邦共和国デー-41540ドルマ ゲン・ブファウエンシュトラーセ51 最終頁に続く
(86) 國際出願番号	PCT/EP1998/004733		
(87) 國際公開番号	W01999/007779		
(87) 國際公開日	平成11年2月18日(1999.2.18)		
審査請求日	平成17年5月25日(2005.5.25)		
(31) 優先権主張番号	197 34 663.4		
(32) 優先日	平成9年8月11日(1997.8.11)		
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)		

(54) 【発明の名称】耐燃性、耐熱性ポリカーボネートABS成形材料

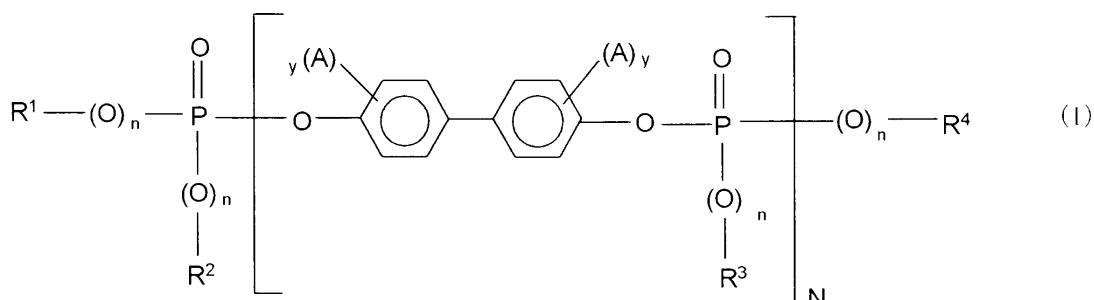
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

- A 芳香族ポリカーボネート又はポリエステルカーボネートを5ないし95重量部、
 B B . 2 1 0 より下のガラス転移温度及び、0.05ないし5μmの平均粒度(d₅₀値)をもつ1種類以上のグラフト基材5ないし95重量%の存在下、
 B . 1 1種類以上のビニルモノマー5ないし95重量%を重合することにより得られる
 グラフトポリマーを1ないし60重量部、
 C 熱可塑性ビニル(コ)ポリマーを0ないし50重量部、
 D 一般式(I)

【化1】

10



20

【式中、

A は、相互に独立して、ハロゲン又は $C_1 - C_8$ アルキル、 $C_6 - C_{10}$ アリール、 $C_7 - C_{12}$ アラルキル基を表し、

R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は相互に独立して、それぞれ場合によってはハロゲン及び / 又は $C_1 - C_4$ アルキル基により置換されている、場合によってはハロゲン化された $C_1 - C_8$ アルキル基、又は $C_5 - C_6$ シクロアルキル、 $C_6 - C_{20}$ アリール、又は $C_7 - C_{12}$ アラルキル基を表し、

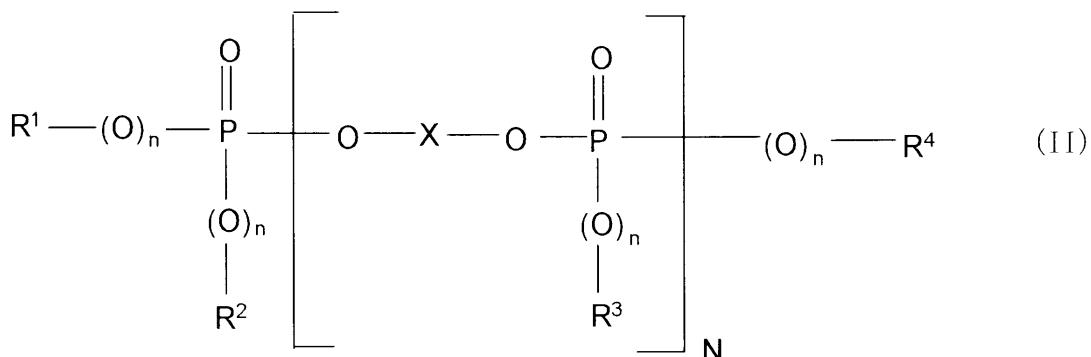
y は、それぞれ独立して 0、1、2、3 又は 4 であり、

n は、それぞれ独立して 0 又は 1 であり、

N は、0.3 ないし 3.0 である】、

のリン化合物並びに、場合によっては、式 (II)

【化 2】



10

20

【式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 n 及び N は前記に定義されており、そして

X は、ジフェニルを除く、6 ないし 30 個の炭素原子をもつ单核又は多核芳香族基を表す】

の 1 種類以上の更なるリン化合物を、合計で 0.5 ないし 2.0 重量部、

E フッ素化ポリオレフィンを、0.05 ないし 5 重量部、

を含み、成形材料中のすべての成分の重量部の合計が 1.00 である、

耐燃性の熱可塑性の成形材料。

30

【請求項 2】

式 (I) 及び、場合によっては式 (II) のリン化合物が 0.5 ないし 1.0 の N の平均値をもつリン化合物の混合物である、請求項 1 に記載の成形材料。

【請求項 3】

酸素、硫黄、ホウ素、炭素、リン、窒素、水素及びケイ素の群から選択された少なくとも 1 個の元素を含む、元素の周期系の 1 ~ 15 族からの元素の、200 nm 未満の平均粒子直径を有する微細に粉碎された化合物を含む、請求項 1 または 2 に記載の成形材料。

【請求項 4】

請求項 1 ないし 3 のうちの 1 項記載の成形材料から製造された成形製品。

【発明の詳細な説明】

40

【0001】

(技術分野)

本発明は、リン化合物により耐燃性にされ、そして著しい機械的特性、なかでも高い耐熱性を有する、ポリカーボネート / ABS 成形材料に関する。

【0002】

欧洲特許公開第 0 640 655 号は、モノマー及び / 又はオリゴマーのリン化合物を使用して耐燃性にことができる芳香族ポリカーボネート、スチレン含有コポリマー及びグラフトポリマーからなる成形材料につき記載している。

【0003】

欧洲特許公開第 0 363 608 号は、耐燃性添加剤としての、芳香族ポリカーボネー

50

ト、スチレン含有コポリマー又はグラフトコポリマー並びにオリゴマーホスファートからなる耐燃性ポリマー混合物につき記載している。これらの混合物の耐熱性はしばしば、例えば住宅内の成形製品のような数々の用途に対して適切ではない。

【0004】

従って、本発明の目的は、要求される高い耐燃性に加えて著しい耐熱性を有する、耐燃性ポリカーボネート／A B S成形材料を提供することである。

【0005】

驚くべきことには、今や、本発明に従うモノ-及び／又はオリゴ-リン化合物を使用することにより、非常に良好な機械的特性及び著しい耐熱性をもつ成形製品を製造する耐燃性成形材料を得ることができることが見いだされた。

10

【0006】

従って、本発明は、

A 芳香族ポリカーボネート又はポリエステルカーボネートを5ないし95、好ましくは10ないし90重量部、なかでも20ないし80重量部、

B B . 2 10 、好ましくは0 より下の、なかでも<-20 のガラス転移温度及び、0 . 0 5ないし5 μm、好ましくは0 . 2 0ないし0 . 3 5 μm、なかでも0 . 2 5ないし0 . 3 0 μmの平均粒度(d₅₀値)をもつ、1種類以上のグラフト基材を5ないし95、好ましくは40ないし80重量%の上の、

B . 1 1種類以上のビニルモノマーを5ないし95、好ましくは20ないし60重量%、

20

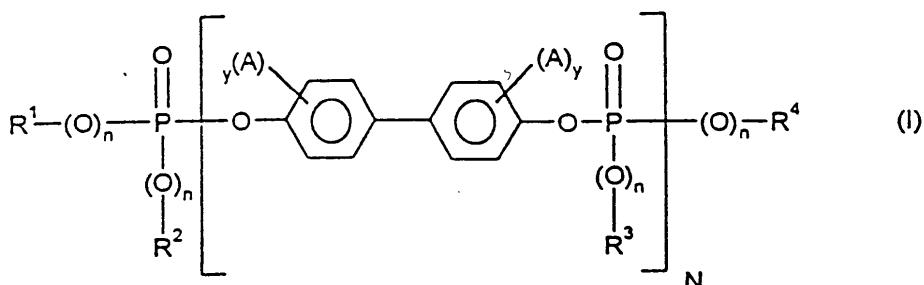
の、少なくとも1種類のグラフトポリマーを1ないし60、好ましくは1ないし40重量部、なかでも2ないし30重量部、

C 熱可塑性ビニル(コ)ポリマーを0ないし50、好ましくは1ないし30、なかでも2ないし25重量部、

D 一般式(I)

【0007】

【化3】



【0008】

[式中、

Aは、相互に独立して、ハロゲン、好ましくは塩素及び／又は臭素、C₁ - C₈アルキル、好ましくはC₁ - C₄アルキル、なかでもメチル、C₆ - C₁₀アリール、好ましくはフェニル、又はC₇ - C₁₂アラルキル、好ましくはフェニル-C₁ - C₄アルキル、なかでもベンジル、基を表し、

40

R₁、R₂、R₃及びR₄は相互に独立して、それぞれ場合によってはハロゲン及び／又はC₁ - C₄アルキル基により置換されている、場合によってはハロゲン化されたC₁ - C₈アルキル基、又はC₅ - C₆シクロアルキル、C₆ - C₂₀アリール、又はC₇ - C₁₂アラルキル基を表し、

yは、それぞれ独立して0、1、2、3又は4であり、

nは、それぞれ独立して0又は1、好ましくは1であり、

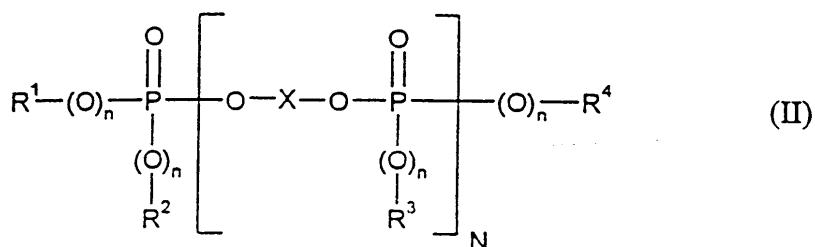
Nは、0 . 3ないし30である]、

の少なくとも1種類のリン化合物並びに、場合によっては、以下の式(II)

50

【0009】

【化4】



10

【0010】

[式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 n 及び N は前記に定義されており、そして X は、ジフェニルを除いて、6ないし30個の炭素原子をもつ单核又は多核芳香族基を表す]

の更なるリン化合物(類)を、0.5ないし20重量部、好ましくは1ないし18重量部、なかでも2ないし15重量部、

E フッ素化ポリオレフィンを、0.05ないし5重量部、好ましくは0.1ないし1重量部、なかでも0.1なかでも0.5重量部、

を含み、すべての成分 $\text{A} + \text{B} + \text{C} + \text{D} + \text{E}$ の重量部の合計が100である、耐燃性の熱可塑性の成形材料を提供する。

20

成分A

本発明に従って適切な成分 A に従う芳香族ポリカーボネート及び/又は芳香族ポリエステルカーボネートは文献から知られるか又は、文献から知られる方法により調製することができる(芳香族ポリカーボネートを調製するためには、例えば Schneel "Chemistry and Physics of Polycarbonates" Interscience Publishers 1964 並びにドイツ特許第1 495 626号、ドイツ特許出願公開第2 232 877号、同第2 703 376号、同第2 714 544号、同第3 000 610号、同第3 832 396号を、そして芳香族ポリエステルカーボネートを調製するためには、例えばドイツ特許出願公開第3 077 934号を参照されたい)。

30

【0011】

芳香族ポリカーボネートは例えば、相の界面法により、場合により、連鎖停止剤、例えばモノフェノールを使用することにより、そして場合によっては、3個以上の官能基をもつ分枝形成剤、例えばトリフェノール又はテトラフェノールを使用することにより、ジフェノールを、炭酸ハロゲン化物、好ましくはホスゲンと、そして/又は芳香族ジカルボン酸ニハロゲン化物、好ましくはベンゼンジカルボン酸ニハロゲン化物と反応させることにより調製される。

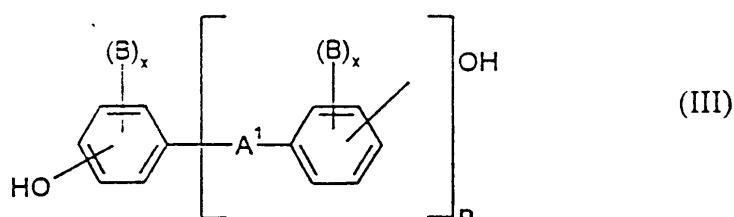
【0012】

芳香族ポリカーボネート及び/又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好ましくは、式(III)

40

【0013】

【化5】



【0014】

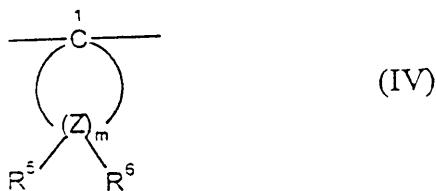
50

[式中、

A¹は、場合によってはヘテロ原子、又は式

【0015】

【化6】



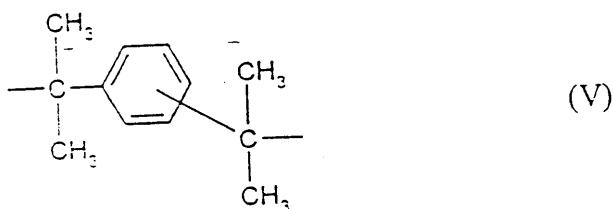
10

【0016】

の基又は式(V)

【0017】

【化7】



20

【0018】

の基を含む可能性がある、更なる芳香環に縮合することができる、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、-O-、-SO-、-CO-、-S-、-SO₂-又はC₆ - C₁₂アリーレン基を表し、

Bは、相互に独立して、C₁ - C₈アルキル、好ましくはC₁ - C₄アルキル、なかでもメチル、ハロゲン、好ましくは塩素及び/又は臭素、C₆ - C₁₀アリール、好ましくはフェニル、C₇ - C₁₂アラルキル、又はフェニル - C₁ - C₄アルキル、好ましくはベンジル、基を表し、

xは、それぞれ独立して、0、1又は2であり、

30

pは、1又は0であり、そして、

R⁵及びR⁶が両方とも少なくとも1個のZ原子上のアルキル基であると仮定すると、

R⁵及びR⁶は、別々に、各Zに対して選択することができ、相互に独立して、水素又はC₁ - C₆アルキル基、好ましくは水素、メチル及び/又はエチルを表し、

Zは炭素であり、そして

mは、4ないし7、好ましくは4又は5の整数である】

のものである。

【0019】

好ましいジフェノールは、それらの環 - 臭素化及び/又は環 - 塩素化誘導体のような、ヒドロキノン、レソルシノール、4,4' - デヒドロキシジフェニル、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、-、-ビス - (ヒドロキシフェニル) - ジイソプロピル - ベンゼンである。

40

【0020】

特に好ましいジフェノールは、4,4' - デジフェニルフェノール、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' - デジヒドロキシジフェニルスルフィド、4,4' - デジヒドロキシジフェニル - スルホン及び、例えば2,2 - ビス - (3 - クロ

50

口 - 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) - プロパン又は2 , 2 - ビス - (3 , 5 - ジブロモ - 4 - ヒドロキシフェニル) - プロパンのような、それらのジ - 及びテトラ臭素化又は塩素化誘導体である。

【 0 0 2 1 】

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)が特に好みしい。

【 0 0 2 2 】

ジフェノールは個別に又はあらゆる混合物として使用することができる。

【 0 0 2 3 】

ジフェノールは文献から知られるか又は文献から知られる方法を使用して得ることができる。

【 0 0 2 4 】

熱可塑性芳香族ポリカーボネートを調製するのに適切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、又は2 , 4 , 6 - トリブロモフェノール、であるが、また、ドイツ特許出願公開第2 842 005号に従う、4 - (1 , 3 - テトラメチルブチル) - フェノールのような長鎖のアルキルフェノール又は、3 , 5 - ジ - tert - ブチルフェノール、p - イソオクチルフェニル、p - tert - オクチルフェノール、p - ドデシルフェノール及び2 - (3 , 5 - ジメチルヘプチル) - フェノール及び4 - (3 , 5 - ジメチルヘプチル) - フェノールのような、アルキル置換体に合計8ないし20個の炭素原子を有するモノアルキルフェノール又はジアルキルフェノールである。使用することができる連鎖停止剤の量は概略的に、使用される具体的なジフェノールのモル総量に対して0 . 5と10モル%の間である。

【 0 0 2 5 】

熱可塑性芳香族ポリカーボネートは10 , 000ないし200 , 000、好ましくは20 , 000ないし80 , 000の重量平均分子量(M_w 、例えば超遠心機又は光散乱測定により決定)を有する。

【 0 0 2 6 】

熱可塑性芳香族ポリカーボネートは既知の方法で、実際的には、3個以上の官能基をもつ化合物、例えば3個以上のフェノール基をもつものを、使用されたジフェノールの総量に対して0 . 05ないし2 . 0モル%の取り込みにより、枝分かれさせることができる。

【 0 0 2 7 】

ホモポリカーボネート又はコポリカーボネートが適している。本発明に従うコポリカーボネートを調製するためには、成分Aとして、ヒドロキシ - アリールオキシ末端基をもつポリジオルガノシロキサンを、1ないし25重量%、好ましくは2 . 5ないし25重量%(使用されるジフェノールの総量に対して)を使用することもできる。これらは既知であるか(例えば米国特許第3 419 634号を参照されたい)又は、文献から知られる方法を使用して調製することができる。ポリジオルガノシロキサン - 含有コポリカーボネートの調製は例えば、ドイツ特許出願公開第3 334 782号に記載されている。

【 0 0 2 8 】

ビスフェノール - Aホモポリカーボネートに加えて、別の場所で好みしい又は特に好みしい化合物として挙げられたジフェノール以外の好みしいポリカーボネートは、なかでも2 , 2 - ビス - (3 , 5 - ジブロモ - 4 - ヒドロキシフェニル) - プロパンを、ジフェノールの総モル量に対して15モル%までを含むビスフェノール - Aのコポリカーボネートである。

【 0 0 2 9 】

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みしくは、イソフタル酸、テレフタル酸、ジフェニルエーテル - 4 , 4 ' - ジカルボン酸及びナフタレン - 2 , 6 - ジカルボン酸の二酸の二塩化物である。

【 0 0 3 0 】

10

20

30

40

50

1:20と20:1の間の比率の、イソフタル酸及びテレフタル酸の二酸の二塩化物の混合物が特に好ましい。

【0031】

ポリエステルカーボネートを調製する時には、炭酸ハロゲン化物、好ましくはホスゲンもまた二官能性の酸誘導体として使用することができる。

【0032】

既に述べられたモノフェノールに加えて、芳香族ポリエステルカーボネートを調製するのに適する連鎖停止剤は、場合によっては、C₁ - C₂₂アルキル基により又はハロゲン原子及び更に脂肪族C₂ - C₂₂モノカルボン酸塩化物により置換することができる、芳香族モノカルボン酸のそれらの塩素化カーボネート及び酸塩化物である。

10

【0033】

連鎖停止剤の量は、フェノール連鎖停止剤の場合にはジフェノールのモル数に対して、又はモノカルボン酸塩化物の連鎖停止剤の場合にはジカルボン酸二塩化物のモル数に対して0.1ないし10モル%である。

【0034】

芳香族ヒドロキシカルボン酸はまた芳香族ポリエステルカーボネート中に取り入れることができる。

【0035】

芳香族ポリエステルカーボネートは既知の方法で（ドイツ特許出願公開第2 940 024号及び同第3 007 934号もまた参考されたい）線状にも、また分枝状にもさせることができる。

20

【0036】

分枝形成剤としては以下の物質を以下の量で使用することができる、三塩化トリメシン酸、三塩化シアヌル酸、四塩化3、3' - 4, 4' - ベンゾフェノンテトラカルボン酸、四塩化1, 4, 5, 8 - ナフタレンテトラカルボン酸又は四塩化ピロメリチン酸のような3個以上の官能基をもつカルボン酸塩化物を0.01ないし1.0モル%（使用ジカルボン酸二塩化物に対して）又は、フロログルシン、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, 4 - 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) - シクロヘキシリ] - 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] - ベンゼンのような3個以上の官能基をもつフェノールを、使用されるジフェノールに対して0.01ないし1.0モル%の量である。フェノール分枝形成剤は最初に、ジフェノールとともに導入することができ、酸塩化物分枝形成剤は酸二塩化物と一緒に導入することができる。

30

【0037】

熱可塑性芳香族ポリエステルカーボネート中のカーボネートの構造単位の割合は何か価値をもつかも知れない。

【0038】

カーボネート群の割合は好ましくは、エステル群及びカーボネート群の総量に対して、100モル%まで、なかでも80モル%まで、特には50モル%までである。

【0039】

芳香族ポリエステルカーボネート中のエステル及びカーボネート分画はブロックの形態又は、重縮合物中にランダムに分配された形態で存在することができる。

【0040】

40

50

芳香族ポリエステルカーボネートの相対的溶液粘度(η_{rel})は1.18ないし1.4、好ましくは1.22ないし1.3の範囲内にある(25において塩化メチレン溶液100m1中ポリエステルカーボネート0.5gの溶液中で測定)。

【0041】

熱可塑性芳香族ポリカーボネート及びポリエステルカーボネートは個々にでも又は相互のあらゆる混合物中でも使用することができる。

成分B

本発明に従う成分Bはグラフトポリマーである。これらは、実質的に、以下のモノマー、クロロブレン、1,3-ブタジエン、イソブレン、スチレン、アクリロニトリル、エチレン、プロピレン、酢酸ビニル及び、アルコール成分中に1ないし18個の炭素原子を有する(メタ)クリラート、の少なくとも2種から得ることができるゴム-弾性の特性をもつグラフトコポリマー、すなわち、例えば“Methoden der Organischen Chemie”(Houben-Weyl), Volume 14/1, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1961, pages 393-406及びC.B.Bucknall “Toughened Plastics”, Applied Science Publishers, London 1977に記載されているようなポリマー、を含む。好ましいポリマーBは部分的に架橋されており、20重量%より多い、好ましくは40重量%より多い、なかでも60重量%より多いゲル含量を有する。

【0042】

好ましいグラフトポリマーBは、

B.2 - 10 より下のガラス転移温度をもつ、ジエン及び/又はアクリル酸アルキルに基づいたポリマーを、5ないし95、好ましくは20ないし70重量部上、

B.1

B.1.1 スチレン、-メチルスチレン、ハロゲン又はメチル環置換スチレン、メタクリル酸メチル又はこれらの化合物の混合物を50ないし99重量部及び

B.1.2 アクリロニトリル、メタクリロニトリル、メタクリル酸メチル、無水マレイイン酸、C₁-C₄アルキル-又はフェニル-N-置換マレイイン酸イミド又はこれらの化合物の混合物を、1ないし50重量部、

の混合物を、5ないし95、好ましくは30ないし80重量部、

のグラフトポリマーである。

【0043】

好ましいグラフトポリマーBは例えば、スチレン及び/又はアクリロニトリル及び/又は(メタ)クリル酸アルキルとグラフトされたポリブタジエン、ブタジエン/スチレンコポリマー及びアクリラートゴムのような基材B.2、すなわちドイツ特許出願公開第1 6 9 4 1 7 3 (=米国特許第3 5 6 4 0 7 7号)に記載の種類のコポリマー、あるいは、例えばドイツ特許出願公開第2 3 4 8 3 7 7号(=米国特許第3 9 1 9 3 5 3号)に記載されたような、アクリル酸アルキル又はメタクリル酸アルキル、酢酸ビニル、アクリロニトリル、スチレン及び/又はアルキルスチレンとグラフトされた、ポリブタジエン、ブタジエン/スチレン又はブタジエン/アクリロニトリルコポリマー、ポリイソブテン又はポリイソブレンである。

【0044】

特に好ましいポリマーBは例えば、例えばドイツ特許出願第2 0 3 5 3 9 0号(=米国特許第3 6 4 4 5 7 4号)又はドイツ特許出願公開第2 2 4 8 2 4 2号(=英国特許第1 4 0 9 2 7 5号)に記載のようなABSポリマーである。

【0045】

特に好ましいグラフトポリマーBは、

グラフト基材B.2として、に対して少なくとも50重量%のブタジエン群を含むブタジエンポリマーを、グラフトポリマーBに対して30ないし90、好ましくは50ないし85、なかでも60ないし80重量%上の、

10

20

30

40

50

少なくとも 1 種類の (メタ) クリラートを、グラフトポリマー B に対して 10ないし 70、好ましくは 15ないし 50、なかでも 20ないし 40 重量%、あるいは、混合物に対して 10ないし 50、好ましくは 20ないし 35 重量%のアクリロニトリル又は (メタ) クリラートと、適用されたグラフト B . 1 として、混合物に対して 50ないし 90、好ましくは 65ないし 80 重量%のスチレン、との混合物を、10ないし 70、好ましくは 15ないし 50、なかでも 20ないし 40 重量%、のグラフト反応により得ることができ、

ここで、グラフト基材 のゲル分画は好ましくは、少なくとも 70 重量% (トルエン中で測定された) であり、グラフトの度合 G は 0 . 15ないし 0 . 55 であり、そしてグラフトポリマー B . 2 の平均粒子直径 d_{50} は 0 . 05ないし 2 μm 、好ましくは 0 . 1ないし 0 . 6 μm である。 10

【 0046 】

(メタ) クリラート は、1ないし 18 個の炭素原子を有する一価アルコールとアクリル酸又はメタクリル酸とのエステルである。メタクリル酸メチル、エチル及びプロピル、アクリル酸 n - ブチル、アクリル酸 t - ブチル及びメタクリル酸 t - ブチルが特に好ましい。

【 0047 】

グラフト基材 は、ブタジエン群に加えて、スチレン、アクリロニトリルのような他のエチレンによる不飽和モノマー、アルコール成分中に 1ないし 4 個の炭素原子をもつアクリル酸又はメタクリル酸のエステル (アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸メチルのような)、ビニルエステル及び / 又はビニルエーテル、からの群を、 に対して 50 重量%まで含むことができる。 20

【 0048 】

グラフトの度合 G はグラフト基材に対するグラフトモノマーの重量比であり、ディメンションをもたない。

【 0049 】

平均粒度 d_{50} は、粒子直径の 50 % がその上下に位置するような直径である。それは超遠心機測定により決定することができる (W . S c h o l t a n , H . L a n g e , K o l l o i d , Z . u n d Z . P o l y m e r e 250 (1972) 782 - 796)。 30

【 0050 】

特に好ましいポリマー B はまた、例えば

グラフト基材 B . 2 として - 20 より下のガラス転移温度をもつアクリラートゴムを、成分 B に対して 20ないし 90 重量%、並びに

グラフトモノマー C . 1 として、少なくとも 1 種類の重合性エチレンによる不飽和モノマーを、成分 B に対して 10ないし 80 重量%、のグラフトポリマーである。

【 0051 】

ポリマー B 中のアクリラートゴム は好ましくは、場合によっては、その他の重合性エチレンを含む不飽和モノマーを、 に対して 40 重量%までのアクリル酸アルキルのポリマーである。好ましい重合性アクリラートは、C₁ - C₈ アルキルエステル、例えばメチル、エチル、ブチル、n - オクチル及び 2 - エチルヘキシリルエステル、ハロゲン化アルキルエステル、好ましくは、アクリル酸クロロエチルのようなハロゲン化 C₁ - C₈ アルキルエステル、並びにこれらのモノマーの混合物を含む。 40

【 0052 】

製品を架橋させるためには、1 個を越える重合性二重結合をもつモノマーを共重合させることができる。架橋モノマーの好ましい例は、例えばジメタクリル酸エチレングリコール、メタクリル酸アリルのような、3ないし 8 個の炭素原子をもつ不飽和モノカルボン酸と、3ないし 12 個の炭素原子をもつ不飽和一価アルコール又は 2ないし 4 OH 基及び 2ないし 20 個の炭素原子をもつ飽和ポリオールとのエステル、例えばシアヌル酸トリビニル及びトリアリルのような多不飽和複素環式化合物、ジビニル - 及びトリビニルベンゼンの 50

ような多官能性ビニル化合物、しかしまリソ酸トリアリル及びフタル酸ジアリルである。

【0053】

好ましい架橋モノマーは、メタクリル酸アリル、ジメチルアクリル酸エチレングリコール、フタル酸ジアリル及び、少なくとも3個のエチレンによる不飽和基を含む複素環式化合物である。

【0054】

特に好ましい架橋モノマーは、環式モノマーのシアヌル酸トリアリル、イソシアヌル酸トリアリル、シアヌル酸トリビニル、トリアクリロイルヘキサヒドロ-s-トリアジン、トリアリルベンゼンである。

10

【0055】

架橋モノマーの量は好ましくは、グラフト基材に対して0.02ないし5、なかでも0.05ないし2重量%である。

【0056】

少なくとも3個のエチレンによる不飽和基をもつ環式架橋モノマーの場合には、その量を、グラフト基材の1重量%未満に限定することが好都合である。

【0057】

グラフト基材を調製するために場合によって使用することができる、アクリラートとは別の、好ましい「その他の」重合性エチレンによる不飽和モノマーは、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、メタクリル酸メチル、ブタジエンである。グラフト基材としての使用に好ましいアクリラートゴムは、少なくとも60重量%のゲル含量を有するエマルションポリマーである。

20

【0058】

B.2に従う更なる適切なグラフト基材は、ドイツ特許出願公開第3 704 657号、同第3 704 655号、同第3 631 540号及び同第3 631 539号に記載のようなグラフト活性部位を有するシリコーンゴムである。

【0059】

グラフト基材B.2のゲル含量はジメチルホルムアミド中で25で決定される(M. H. offmann, H. Kroemer, R. Kuhn, Polymeranalytik I and II, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1977)。

30

【0060】

グラフトポリマーBは、バルク、懸濁物、エマルション又はバルク-懸濁物法のような既知の方法で調製することができる。

【0061】

既知のように、グラフトモノマーは、グラフト反応期間中は完全にそして絶対的にはグラフト基材上にグラフトすることはできないので、本発明に従うグラフトポリマーBはまた、グラフト基材の存在下でのグラフトモノマーの重合により得られるそれらの生成物であるとも理解される。

40

【0062】

平均粒度d₅₀は粒子直径の50%がその上下に位置している直径である。それは超遠心機測定により決定することができる(W. Scholten, H. Lange, Kolloid Z. und Z. Polymere 250 (1972) 782-1796)。

【0063】

既知のように、グラフトモノマーは、グラフト反応期間中は完全にそして絶対的にはグラフト基材上にグラフトすることはできないので、本発明に従うグラフトポリマーBはまた、グラフト基材の存在下でのグラフトモノマーの(共)重合により得られ、あらゆる仕上げ法後にも存在するそれらの生成物であるとも理解される。

成分Cは少なくとも1種の熱可塑性ビニル(コ)ポリマーを含んでなる。

【0064】

(コ)ポリマーCとしての使用に適するポリマーは、ビニル芳香族化合物、不飽和ニトリルのようなシアノ化ビニル、(メタ)クリル酸C₁ - C₈ - アルキル、不飽和カルボン酸及び、不飽和カルボン酸の無水物及びイミドのような誘導体の群からの少なくとも1種のモノマーから製造されているものである。

【0065】

C.1 例えば、スチレン、-メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-クロロスチレンのようなビニル芳香族化合物及び/又は環置換ビニル芳香族化合物、及び/又は、例えばメタクリル酸メチル、メタクリル酸エチルのようなメタクリル酸(C₁ - C₄) - アルキルを50ないし99重量部、並びに

C.2 不飽和ニトリル、例えばアクリロニトリル及びメタクリロニトリルのようなシアノ化ビニル及び/又は(メタ)クリル酸(C₁ - C₈) - アルキル、例えばメタクリル酸メチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸t-ブチル、及び/又は、マレイン酸のような不飽和カルボン酸及び/又は例えば、無水マレイン酸及びN-フェニルマレイン酸イミドのような不飽和カルボン酸の無水物及びイミドのような誘導体を、1ないし50重量部、から製造されている(コ)ポリマーが特に適している。

【0066】

(コ)ポリマーCは樹脂状の、熱可塑性で、ゴムを含まないものである。

【0067】

C.1のスチレン及びC.2のアクリロニトリルのコポリマーが特に好ましい。

【0068】

Cに従う(コ)ポリマーは知られており、ラジカルの重合により、なかでもエマルション、懸濁物、溶液又はバルク重合により調製することができる。成分Cに従う(コ)ポリマーは好ましくは15,000と200,000の間の分子量M_w(光散乱又は沈降法により決定された重量の平均)を有する。

【0069】

成分Cに従う(コ)ポリマーはしばしば、成分Bのグラフト重合中の副生物として、なかでも大量のモノマーB.1が少量のゴムB.2上にグラフトされる時に生じる。場合によつてはまた、本発明に従つて使用されるCの量は、Bのグラフト重合からのこれらの副生物を含まない。

【0070】

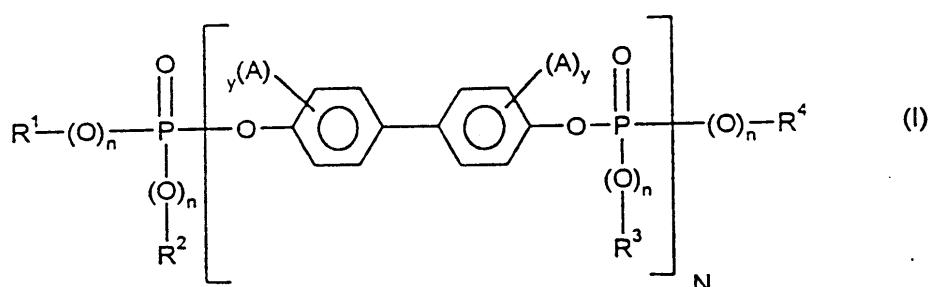
成分Cが成形材料中に存在する場合は、特定の目的のための所望の機械的特性を達成するための成分B対Cの重量比は2:1と1:4の間、好ましくは1:1と1:2の間、である。

成分D

耐燃性物質としての、本発明に従う成形材料は、少なくとも1種類の、式(I)

【0071】

【化8】



【0072】

の、有機リン化合物である。式中、基R¹、R²、R³、R⁴及びA並びにn及びyは前記と

10

20

30

40

50

同様に定義される。芳香族の基 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 並びに A は、それらの一部を、ハロゲン及び / 又はアルキル基、好ましくは塩素、臭素及び / 又は C_1 - C_4 アルキル基により置換することができる。特に好ましいアリール基はクレシル、フェニル、キシレニル、ブロピルフェニル又はブチルフェニル及びそれらの対応する臭素化及び塩素化誘導体である。

【0073】

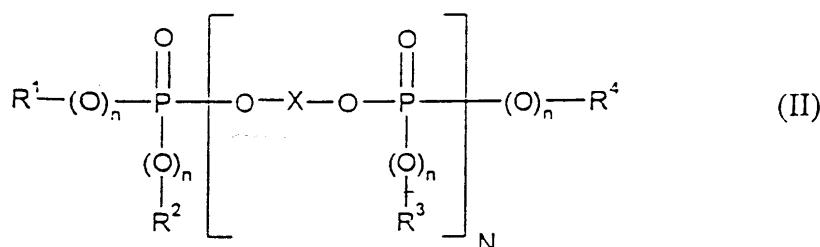
N は 0.3 ないし 3.0 の値、好ましくは 0.3 ないし 2.0 の平均値、特に好ましくは 0.5 ないし 1.0、最も好ましくは 0.5 ないし 6 の値を有する可能性がある。リン化合物の混合物が存在する時には、 N は前記の平均値を有する可能性がある。一リン化合物及び / 又はオリゴマーのリン化合物をこの混合物中に含むことができる。 $N = 0$ の場合には、式 (I) は一リン化合物を表す。

【0074】

幾つかの化合物 D は、式 (I) の化合物とは異なり、その基 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 n 及び N が前記と同様に定義され、そして、 X が、ジフェニルを除く 6 ないし 30 個の炭素原子をもつ单核又は多核芳香族基を表す、式 (II)

【0075】

【化9】



【0076】

の、少なくとも 1 種類の一リン - 及び / 又はオリゴ - 及び / 又は多リン化合物により置き換える（最大で 75 重量 %）ことができる。その基は例えば、ビスフェノール A、レソルシノール又はヒドロキノン又はそれらの塩素化又は臭素化誘導体のような式 (III) に従うジフェニル類から誘導される。

【0077】

0.5 ないし 1.0、なかでも 0.5 ないし 6 の N 値を有する、式 (I) のリン化合物の混合物、好ましくは式 (I) の、モノ - 及び / 又はオリゴマー ホスファートが好ましくは成分 D として使用される。

【0078】

混合物中の式 (I) のモノマー及びオリゴマーのリン化合物は好ましくは、相乗効果がもたらされるように選択される。混合物は概略的には、オリゴマーを 1.0 ないし 9.0 重量 % 及び式 (I) の一リン化合物を 9.0 ないし 1.0 重量 % からなる。モノマーのリン化合物及び / 又はモノホスファート化合物は好ましくは、補完的な量のオリゴマーのホスファート化合物と、1.2 ないし 5.0、好ましくは 1.4 ないし 4.0、なかでも 1.5 ないし 4.0 重量 % の範囲内で混合される。

【0079】

適切な一リン化合物、すなわち $N = 0$ は、リン酸トリブチル、リン酸トリス - (2 - クロロエチル)、リン酸トリス - (2, 3 - ジブロモプロピル)、リン酸トリフェニル、リン酸トリクレシル、リン酸ジフェニルクレシル、リン酸ジフェニルオクチル、リン酸ジフェニル - 2 - エチルクレシル、リン酸トリ - (イソプロピルフェニル)、ハロゲンで置換されたリン酸アリール、メチルリン酸ジメチル、メチルリン酸ジフェニル、フェニルリン酸ジエチル、酸化トリフェニルホスフィン及び / 又は酸化トリクレシルホスフィン、である。

【0080】

10

20

30

40

50

成分Dに従うリン化合物は概括的に、既知の有機化合物であるか又は、類似の様態の既知の方法により調製することができる（例えば、Ullmann's Encyclopädie der technischen Chemie, Vol. 18, page 301 et seq 179, Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Vol. 12/1, p. 43, Beistein Vol. 6, p. 177を参照されたい）。

成分E

フッ素化ポリオレフィンEは高分子化合物であり、-30、一般的には100より上のガラス転移温度、好ましくは65ないし76、なかでも70ないし76重量%のフッ素含量、0.05ないし1000、好ましくは0.08ないし20μmの平均粒子直径d₅₀を有する。概して、フッ素化ポリオレフィンEは1.2ないし2.3g/cm³の密度を有する。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、フッ化ポリビニリデン、テトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレンのコポリマー及びエチレン/テトラフルオロエチレンのコポリマーである。フッ素化ポリオレフィンは知られている（“Vinyl and Related Polymers” by Schildknecht, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1962, pp 484-494、“Fluoropolymers” by Wall, Wiley-Interscience, John Wiley & Sons Inc., New York, Vol. 13, 1970, pp. 623-564、“Modern Plastics Encyclopedia” 1970 to 1971, Vol. 4 10 7, No. 10A, October 1970, McGraw-Hill, Inc., New York, pp 134 and 774、“Modern Plastics Encyclopedia” 1975 to 1976, October 1975, Vol. 52, No. 10A, MacGraw-Hill, Inc., New York, pp 27, 28 and 472及び米国特許第3 671 487号、同第3 723 20 373号及び同第3 838 092号を参照されたい）。

【0081】

それらは、既知の方法により、例えば、7ないし71kg/cm²の圧力で、0ないし200の温度で、好ましくは20ないし100の温度で、フリーラジカル形成触媒、例えば、ナトリウム、カリウム又はアンモニウムペルオキシジスルファートを含む水性溶媒中でのテトラフルオロエチレンの重合により調製することができる。（より詳細については例えば、米国特許第2 393 967号を参照されたい）。実際に使用される形態に応じて、これらの物質の密度は、1.2と2.3g/cm³の間、そして平均粒度は0.5と1000μmの間にある可能性がある。

【0082】

本発明に従う好ましいフッ素化ポリオレフィンEは、テトラフルオロエチレンポリマーであり、0.05ないし20μm、好ましくは0.08ないし10μmの平均粒子直径、及び1.2ないし1.9g/cm³の密度をもち、そして好ましくは、グラフトポリマーBのエマルションとのテトラフルオロエチレンポリマーEのエマルションの凝固混合物の形態で使用される。

【0083】

粉末形態で使用することができる適切なフッ素化ポリオレフィンEは100ないし1000μmの平均粒子直径及び2.0g/cm³ないし2.3g/cm³の密度をもつテトラフルオロエチレンポリマーである。

【0084】

B及びEの凝固混合物を調製するためには、グラフトポリマーBの水性エマルション（ラテックス）を最初に、フッ素化ポリオレフィンEの微粉碎エマルションと混合し、フッ素化ポリオレフィンの適切なエマルションは概括的に30ないし70重量%、好ましくは50ないし60重量%、なかでも30なかでも35重量%の固体含量を有する。

【0085】

10

20

30

40

50

成分 B の説明における量に与えられたデータは、グラフトポリマー及びフッ素化ポリオレフィンの凝固混合物中のグラフトポリマーの割合を含まない。

【 0 0 8 6 】

エマルション混合物中では、グラフトポリマー B の、フッ素化ポリオレフィン E に対する重量比は 9 5 : 5 ないし 6 0 : 4 0 である。エマルションの混合は、好ましくは 2 0 ないし 1 5 0 、なかでも 5 0 ないし 1 0 0 の温度で、既知の方法で、例えば、噴霧乾燥、凍結乾燥、あるいは、無機又は有機塩、酸、塩基あるいは、アルコール又はケトンのような有機の水混和性溶媒を添加することにより凝固させることにより、凝固される。必要な場合は、乾燥は 5 0 ないし 2 0 0 、好ましくは 7 0 ないし 1 0 0 で実施することができる。

10

【 0 0 8 7 】

適切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の製品であり、例えば DuPont 社により Teflon 30N として提供されている。

【 0 0 8 8 】

本発明に従う成形材料は、潤滑剤、成形離型剤、成核剤、静電気抑制剤、安定剤及び染料、顔料及び／又は強化物質のような通常の添加剤の少なくとも 1 種類を含むことができる。適切な無機の強化物質は、場合により粉碎又は微粉碎されたガラス纖維、ガラスピーブ、ガラス球、カオリン、タルク、雲母、炭素纖維のような小板の形態の強化物質である。好ましくは、1 ないし 4 0 重量部の量で、1 ないし 1 0 mm の長さ及び、2 0 μ m 未満の直径をもつ粉碎又は微粉碎ガラス纖維が強化物質として好ましく、そのガラス纖維は好ましくは表面処理されている。

20

【 0 0 8 9 】

本発明に従う成形材料はまた、非常に微細に粉碎された無機粉末として、酸素、硫黄、ホウ素、炭素、リン、窒素、水素及びケイ素の群から選択される少なくとも 1 個の元素を含む、周期系の 1 A から 5 A 及び 1 B から 8 族からの少なくとも 1 個の金属の少なくとも 1 個の極性化合物を含む可能性がある。酸化物又は水酸化物、好ましくは TiO_2 、 SiO_2 、 SnO_2 、 ZnO 、ベイマイト、 ZrO_2 、 Al_2O_3 、酸化鉄、それらの混合物及びドープ化合物、なかでも、2 0 0 nm 未満、好ましくは 0.1 ないし 1 0 0 nm、なかでも 1 ないし 5 0 nm の平均粒子直径を有するベイマイト又は TiO_2 が好ましくは、極性化合物として使用される。

30

【 0 0 9 0 】

本発明に従う成形材料は、1 種類以上の、更なる、場合により使用される相乗的耐燃性物質を含むことができる。更なる耐燃性物質としての例により、以下の物質、デカブロモビスフェニルエーテル、テトラブロモビスフェノール、のような有機ハロゲン化合物、臭化アンモニウムのような無機ハロゲン化合物、メラミン、メラミン-ホルムアルデヒド樹脂のような窒素化合物、Mg 又は Al 水酸化物のような無機水酸化物化合物、酸化アンチモン、メタホウ酸バリウム、ヒドロキシアンチモン酸塩、酸化ジルコニウム、水酸化ジルコニウム、酸化モリブデン、モリブデン酸アンモニウム、ホウ酸亜鉛、ホウ酸アンモニウム及び酸化錫のような無機化合物並びにシロキサン化合物、を挙げることができる。これらの耐燃性物質は概略的に 2 0 重量 %までの量（総成形材料に対して）を添加される。

40

【 0 0 9 1 】

成分 A ないし E 及び、安定剤、染料、顔料、潤滑剤及び成形離型剤、成核剤、ナノ粒子及び静電気抑制剤及び強化物質及び耐燃剤のような、場合により使用されるその他の既知の添加剤を含む、本発明に従う成形材料は、その中で成分 E が好ましくは前記の凝固混合物の形態で使用される、密閉式配合機、押し出し機及び双軸スクリューのような通常の機器中で、2 0 0 ないし 3 0 0 の温度における、既知の方法及び溶融配合又は溶融押し出しにおいて具体的な成分を混合することにより調製される。

【 0 0 9 2 】

個々の成分を混合することは、既知の方法で、実際的には約 2 0 （室温）又はそれより高い温度のどちらでも、連続して又は同時に実施することができる。

50

【0093】

本発明に従う成形材料はあらゆる種類の成形製品を製造するために使用することができる。成形製品は特に射出成形により製造することができる。製造することができる成形製品の例は、あらゆる種類の住居用の部品、例えば、ジュース抽出機、コーヒーマシン、ミキサーのような家庭用機器、モニター、印刷機又はコピー機のような事務用機器、又は建物部門のための外装用シート及び自動車部門のための部品、である。それらはまた、非常に良好な電気的特性を有するので電子工学分野にも使用することができる。

【0094】

成形材料は、使用されるプラスチックの耐熱性に対して特に高い規格が要求される場合の成形部品を製造するのに特に適している。

10

【0095】

加工のもう1種の形態は以前に製造されたシート又はフィルムから熱成形により成形製品を製造することである。

【0096】

本発明はまた、あらゆる種類の成形製品、好ましくは前記のもの、及び本発明に従う成形材料から製造された成形製品を製造するための、本発明に従う成形材料の使用法を提供する。

【0097】

【実施例】

成分A

20

0.5g / 100ml の濃度で 25 度、溶媒として CH_2Cl_2 中で測定された、1.252 の相対的溶液粘度をもつビスフェノール-Aに基づいた線状ポリカーボネート。

成分B

エマルション重合により調製された、粒状架橋ポリブタジエンゴム（平均粒子直径 $d_{50} = 0.4 \mu\text{m}$ ）55重量部上に、72:28重量比のスチレン及びアクリロニトリルのコポリマーを45重量部のグラフトポリマー。

成分C

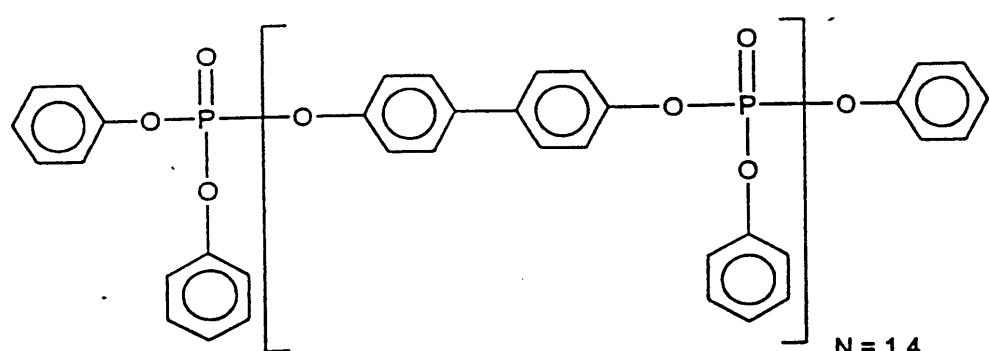
72:28のスチレン/アクリロニトリル重量比及び、0.55dl/g (20) におけるジメチルホルムアミド中で測定）の固有粘度をもつスチレン/アクリロニトリルのコポリマー。

30

成分DD1

【0098】

【化10】



【0099】

D2 (対照として)

リン酸m-フェニレンビスジフェニルに基づいた Alzo Co., 社からの Fyrol f1ex RDP^(R)。

成分E

50

水中の成分 C に従う S A N グラフトポリマーエマルション及び水中のテトラフルオロエチレンポリマーエマルションから形成された凝固混合物としてのテトラフルオロエチレンポリマー。混合物中のグラフトポリマー C 対テトラフルオロエチレンポリマー E の重量比は 90 重量% 対 10 重量% である。テトラフルオロエチレンポリマーエマルションは 60 重量% の固体含量を有し、平均粒子直径は 0.05 と 0.5 μm の間である。S A N グラフトポリマーエマルションは 34 重量% の固体含量及び 0.4 μm の平均ラテックス粒子直径を有する。

E の調製

テトラフルオロエチレンポリマー (DuPont 社からの Teflon 30N) のエマルションを S A N グラフトポリマー C のエマルションと混合し、フェノール性抗酸化剤を 10 ポリマーの固体に対して 1.8 重量% で安定化させる。混合物を pH 4 ないし 5 の Ms SO_4 (Epsom 塩) 及び酢酸の水溶液を使用して、85 ないし 95 で凝固させ、濾過し、実質的に電解質がなくなるまで洗浄する。次いで遠心分離により大部分の水分を除去し、100 で製品を粉末に乾燥させる。次いで、前記の機器中でこの粉末をその他の成分と配合することができる。

発明に従う成形材料の調製及び試験

成分 A ないし E を 3 リッターの密閉式配合機上で混合する。成形製品を射出成形機、タイプ Arbburg 270 E 中で、260 で調製する。

【0100】

室温で、ディメンション $80 \times 10 \times 4 \text{ mm}^3$ を有するロッドを使用して、ISO 180 20 1A 法に従い、ノッチ付き衝撃抵抗を決定する。

【0101】

ビカーブ軟化点を DIN 53 460 に従い、決定する。

【0102】

応力亀裂特徴を、260 のバルク温度で、ディメンション $80 \times 10 \times 4 \text{ mm}^3$ をもつロッドを使用してテストする。60 容量% のトルエン及び 40 容量% のイソプロパノールの混合物をテスト溶媒として使用する。試料を、円弧の形態をもつ型板を使用して前伸長し、テスト溶媒中で室温で 5 又は 10 分間一緒に保存される。前伸長度 α は 0.2 ないし 2.4 % である。応力亀裂特徴は、前伸長度の関数としての亀裂又は破損の生成により評価される。

【0103】

テストされた物質の組成及び得られたデータを次の表に要約する。

【0104】

【表 1】

ポリカーボネート／A B S成形材料の組成及び特性

実施例	1 (対照)	2	3	
成分 (重量部)				
A	66.7	66.7	66.7	
B	7.3	7.3	7.3	
C	9.4	9.4	9.4	10
D 1	—	12.0	14.0	
D 2	12.0	—	—	
E	4.2	4.2	4.2	
成形離型剤	0.4	0.4	0.4	
特性				
ビカーベ ₁₂₀ (°C)	94	115	112	
ノッチ付き衝撃抵抗 (k J/m ²)	42	59	60	20
E S C - 動態				
10分/2.4%			破損なし	
5分/2.4%		BR5:00		
5分/1.6%	BR5:00			

【0105】

表から、本発明に従う成形材料は、機械的特性の非常に良好な組み合わせ、なかでも応力亀裂抵抗、ノッチ付き衝撃抵抗及び耐熱性の改善を有することが認められる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 08 J 5/00 (2006.01) C 08 J 5/00 C F D

(72)発明者 ピットマン, デイーター
ドイツ連邦共和国デー - 51375レーフエルクーゼン・エルンスト・ルートビヒ・キルヒナー -
シユトラーセ41
(72)発明者 ツオペル, ミヒヤエル
ドイツ連邦共和国デー - 40547デュッセルドルフ・リニヒヤーシュトラーセ10
(72)発明者 アルペルツ, ハインリヒ
ドイツ連邦共和国デー - 51519オーデンタール・シユルシユトラーセ1アーハー

審査官 藤本 保

(56)参考文献 特開平09-188808(JP, A)
特開平07-082466(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08L1/00-101/16
C08K3/00-13/08
C08J5/00