

(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2010-529242

(P2010-529242A)

(43) 公表日 平成22年8月26日(2010.8.26)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8L 33/06 (2006.01)	CO8L 33/06	4FO71
CO8L 25/12 (2006.01)	CO8L 25/12	4J002
CO8K 5/05 (2006.01)	CO8K 5/05	
CO8J 5/00 (2006.01)	CO8J 5/00 C E T	
	CO8J 5/00 C E Y	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 26 頁)		

(21) 出願番号 特願2010-510708 (P2010-510708)
 (86) (22) 出願日 平成20年4月9日(2008.4.9)
 (85) 翻訳文提出日 平成22年2月4日(2010.2.4)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2008/054278
 (87) 国際公開番号 W02008/148595
 (87) 国際公開日 平成20年12月11日(2008.12.11)
 (31) 優先権主張番号 102007026200.2
 (32) 優先日 平成19年6月4日(2007.6.4)
 (33) 優先権主張国 ドイツ(DE)

(71) 出願人 390009128
 エボニック レーム ゲゼルシャフト ミ
 ット ベシュレンクテル ハフツング
 Evonik Roehm GmbH
 ドイツ連邦共和国 ダルムシュタット キ
 ルシェンアレー (番地なし)
 Kirschenallee, D-642
 93 Darmstadt, German
 y
 (74) 代理人 100061815
 弁理士 矢野 敏雄
 (74) 代理人 100094798
 弁理士 山崎 利臣
 (74) 代理人 100099483
 弁理士 久野 琢也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高められた応力き裂抵抗性を有する組成物

(57) 【要約】

A) 少なくとも1種の(メタ)アクリラート(コ)ポリマー50.0質量%~99.5質量%、及び

B)

i. ビニル芳香族モノマー70質量%~92質量%、及び

ii. アクリルニトリル又はメタクリルニトリル又はその混合物8質量%~30質量%、

iii. 少なくとも1種の更なるモノマー0質量%~22質量%

からなるモノマー混合物の重合から得られる、少なくとも1種のコポリマー0.5質量%~50.0質量%を組成物の全質量に対してそれぞれ含有する組成物であって、

23 でASTM D1003に応じた曇り度2.0%未満及び40 でASTM D1003に応じた曇り度4.0%未満を有し、クロロホルム中で25 で(ISO1628

-第6部)で、55ml/gより大きい溶液粘度を有する少なくとも1種の(メタ)アクリラート(コ)ポリマーa)を含有する組成物。この組成物から得られる成形体は、改善された応力き裂抵抗性にとりわけ優れ、かつ、コーティング、塗料又はシートのために特に適する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

A) 少なくとも 1 種の (メタ) アクリラート (コ) ポリマー 50.0 質量% ~ 99.5 質量%、及び

B)

i. ビニル芳香族モノマー 70 質量% ~ 92 質量%、及び

ii. アクリルニトリル又はメタクリルニトリル又はその混合物 8 質量% ~ 30 質量%、

iii. 少なくとも 1 種の更なるモノマー 0 質量% ~ 22 質量%

からなるモノマー混合物の重合から得られる、少なくとも 1 種のコポリマー 0.5 質量% ~ 50.0 質量% を組成物の全質量に対してそれぞれ含有する組成物であって、

23 で ASTM D 1003 に応じた曇り度 2.0% 未満及び 40 で ASTM D 1003 に応じた曇り度 4.0% 未満を有し、クロロホルム中で 25 で (ISO 1628 - 第 6 部) で、55 ml/g より大きい溶液粘度を有する少なくとも 1 種の (メタ) アクリラート (コ) ポリマー a) を含有することを特徴とする、組成物。

10

【請求項 2】

(メタ) アクリラート (コ) ポリマー a) が、クロロホルム中で 25 で (ISO 1628 - 第 6 部) で 65 ml/g 以上の溶液粘度を有することを特徴とする、請求項 1 記載の組成物。

【請求項 3】

コポリマー B) が、

i. ビニル芳香族モノマー 75 質量% ~ 92 質量%、及び

ii. アクリルニトリル又はメタクリルニトリル又はその混合物 18 質量% ~ 25 質量% を含有するモノマー混合物の重合から得られることを特徴とする、請求項 1 又は 2 記載の組成物。

20

【請求項 4】

(メタ) アクリラート (コ) ポリマー a) が、メチルメタクリラート、スチレン及び無水マレイン酸からなるコポリマーであることを特徴とする、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項記載の組成物。

【請求項 5】

(メタ) アクリラート (コ) ポリマー a) が、メチルメタクリラート 50 質量% ~ 90 質量%、スチレン 10 質量% ~ 20 質量%、及び

無水マレイン酸 5 質量% ~ 15 質量% からなるコポリマーであることを特徴とする、請求項 4 記載の組成物。

30

【請求項 6】

(メタ) アクリラート (コ) ポリマー a) を、全ての (メタ) アクリラート (コ) ポリマーの全質量に対して少なくとも 75 質量% の量で含有することを特徴とする、請求項 4 又は 5 記載の組成物。

【請求項 7】

(メタ) アクリラート (コ) ポリマー a) が、メチルメタクリラート 少なくとも 80 質量% 及び場合によりメチルメタクリラートと共重合可能な更なるモノマー 20 質量% までからなるホモポリマー又はコポリマーであることを特徴とする、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項記載の組成物。

40

【請求項 8】

(メタ) アクリラート (コ) ポリマー a) が、メチルメタクリラート 95 質量% ~ 99.5 質量% 及びメチルアクリラート 0.5 質量% ~ 5 質量% からなるコポリマーであることを特徴とする、請求項 7 記載の組成物。

【請求項 9】

クロロホルム中で 25 で (ISO 1628 - 第 6 部) 55 ml/g 以下の溶液粘度を有する少なくとも 1 種の低分子量 (メタ) アクリラート (コ) ポリマー b) を更に含有す

50

ることを特徴とする、請求項 7 又は 8 記載の組成物。

【請求項 10】

(メタ)アクリラート(コ)ポリマー b) が、メチルメタクリラート、スチレン及び無水マレイン酸からなるコポリマーであることを特徴とする、請求項 9 記載の組成物。

【請求項 11】

(メタ)アクリラート(コ)ポリマー b) が、
メチルメタクリラート 50 質量% ~ 90 質量%、
スチレン 10 質量% ~ 20 質量%、及び
無水マレイン酸 5 質量% ~ 15 質量%

からなるコポリマーであることを特徴とする、請求項 10 記載の組成物。

10

【請求項 12】

(メタ)アクリラート(コ)ポリマー a) 及び b) が、(メタ)アクリラート(コ)ポリマーの全質量に対して、以下の量比：

a) 25 質量% ~ 75 質量%、

b) 25 質量% ~ 75 質量%

で存在することを特徴とする、請求項 9 から 11 までのいずれか 1 項記載の組成物。

【請求項 13】

助剤として滑剤が含有されていることを特徴とする、請求項 1 から 12 までのいずれか 1 項記載の組成物。

【請求項 14】

離型剤としてステアリルアルコールが含有されていることを特徴とする、請求項 13 記載の組成物。

20

【請求項 15】

組成物が、 $1.2 \text{ cm}^3 / 10 \text{ 分}$ より大きい、ISO 1133 に応じて 230 及び 3.8 kg で測定した体積-溶融指数 MVR を有することを特徴とする、請求項 1 から 14 までのいずれか 1 項記載の組成物。

【請求項 16】

顆粒の形態にあることを特徴とする、請求項 1 から 15 までのいずれか 1 項記載の組成物。

【請求項 17】

23 ても 40 ても、80%より大きい DIN 5033 / 7 に応じた光透過度 T_{D65} を有することを特徴とする、請求項 1 から 16 までのいずれか 1 項記載の組成物。

30

【請求項 18】

40 で ASTM D 1003 に応じた曇り度 3.0%未満を有することを特徴とする、請求項 1 から 17 までのいずれか 1 項記載の組成物。

【請求項 19】

60 で ASTM D 1003 に応じた曇り度 6.0%未満を有することを特徴とする、請求項 1 から 18 までのいずれか 1 項記載の組成物。

【請求項 20】

請求項 1 から 19 までのいずれか 1 項記載の組成物を成形することを特徴とする、成形体の製造方法。

40

【請求項 21】

組成物を押出又は射出成形することを特徴とする、請求項 20 記載の方法。

【請求項 22】

23 で ASTM D 1003 に応じた曇り度 2.0%未満を、かつ、40 で ASTM D 1003 に応じた曇り度 4.0%未満を有することを特徴とする、請求項 20 又は 21 記載の方法により製造可能な成形体。

【請求項 23】

40% ~ 93% の範囲内の DIN 5033 / 7 に応じた光透過度 T_{D65} 及び DIN 6167 に応じた黄色値 6 未満を有することを特徴とする、請求項 22 記載の成形体。

50

【請求項 24】

次の特性：

- a . I S O 3 0 6 - B 5 0 に応じたビカー軟化温度少なくとも 1 0 9 、
 - b . I S O 5 2 7 に応じた名目上の破断伸び少なくとも 3 . 0 % 及び / 又は
 - c . 3 2 0 0 M P a より大きい I S O 5 2 7 に応じた弾性率
- の 1 又は複数を有することを特徴とする、請求項 2 2 又は 2 3 記載の成形体。

【請求項 25】

1 % の外側繊維伸びで 3 0 分後に E S C R 法に応じた応力き裂抵抗性試験で 0 . 8 0 より大きい標準化した応力き裂抵抗係数を有することを特徴とする、請求項 2 2 から 2 4 までのいずれか 1 項記載の成形体。

10

【請求項 26】

半製品、コーティング、塗料又はシートとしての請求項 2 2 から 2 5 までのいずれか 1 項記載の成形体の使用。

【請求項 27】

家庭用装置、通信用装置、ホビー用具又はスポーツ用具の部品としての及び自動車構造物、船舶構造物又は飛行機構造物におけるボディ部分としての又はボディ部分の部品としての請求項 2 6 記載の使用。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

20

本発明は、高められた応力き裂抵抗性を有する組成物並びにその使用に関する。

【0002】

先行技術

ポリメチルメタクリレート (P M M A) 組成物は、自動車領域において、特にテールライトカバー及び計器カバーとして長い間使用される。近年では、この材料は半透明に着色された成形部品のためにもますます使用されている。ここでの適用は、特にスポイラー、柱外装材、窓ガラス案内縁、外部ミラー及び外部ミラー基部である。

【0003】

この P M M A 組成物は通常は押出、共押出、射出成形又は多成分 - 射出成形を介して外部領域のための成形品へと加工される。従って、これらの適用では少なくともこの最も外側層が P M M A からなる。これは、P M M A の耐候性及び表面硬度のためにこの下にあるマトリックスの保護を引き起こす。

30

【0004】

成形体はしばしば褐色に着色されているので (P M M A 層自体又はこの下にある層)、これらは太陽光のもとで強力に加熱される。従って、高い耐熱変形性は P M M A 組成物に関する要求であり、これにより成形品は相応する気候試験に耐え、成形品の軟化は生じない。

【0005】

この他に成形体は、高い応力亀裂抵抗性及び高い耐化学薬品性を有しなくてはならず、というのはこの適用はしばしば清浄剤、ガソリン及び他の攻撃性の薬剤と接触するからである。

40

【0006】

更に、P M M A 組成物又は P M M A 成形体の公知の特性、例えば加工性及び機械的特性は維持されなくてはならない。

【0007】

EP 0 508 173 B1は、P M M A 5 5 質量% ~ 9 8 質量%、スチレン - アクリロニトリルコポリマー (S A N) 2 質量% ~ 4 5 質量% 及び場合により更なる加工助剤からなるポリマーブレンドの様々な成形部品の製造のための使用を記載する。P M M A は、発明の詳細な説明によれば、少なくとも 8 0 質量% のメチルメタクリレート (M M A) 単位を含有する。この実施例においては、応力亀裂形成が、2 . 1 ~ 5 . 5 分間後に観察される。しか

50

しながらこの値はESCR試験に応じたこの結果と比較可能でない。例示的なPMMA-SAN-ポリマーブレンドのビカー軟化温度は106である。

【0008】

同様に、EP0627461B1は、PMMA49質量%～99質量%及びSAN0.95質量%～50質量%並びに特定の安定化剤バック0.05質量%～1質量%からなる耐候性ブレンドを開示する。ここでも、PMMAはMMA単位少なくとも80質量%を含有する。この実施例においては、応力亀裂形成が、680s～750s後に観察される。しかしながらこの値はESCR試験に応じたこの結果と比較可能でない。この耐熱変形性の改善は記載されていない。

【0009】

JP03-217446A2は、芳香族ビニルモノマー及び(メタ)アクリル酸のコポリマー、PMMA及びSANからなるブレンドに関する。このブレンドは、比較的高い耐熱変形性の値(114)を有する。但し、この成形体の透過度は84%のみである。

【0010】

JP02-272050A2は、

a) MMA40質量%～90質量%、無水マレイン酸5質量%～20質量%、スチレン5質量%～40質量%及びC₁～₄アルキルアクリレート1質量%～15質量%のコポリマー、

b) アクリルニトリル及び芳香族ビニル化合物のコポリマー又はMMA-C₁～₄-アルキルアクリレート-コポリマー、

c) アクリルニトリル及び芳香族ビニル化合物でグラフトされたゴムからなる衝撃強さ改善剤からなる、良好な耐熱変形性及び耐衝撃性を有するブレンドを記載する。

【0011】

成分a)及びb)の混合物並びに成分c)の間のこの屈折率の差は、高くとも0.005であるべきである。にもかかわらず、この種の組成物は、光学的特性、特に透明性及び/又は色印象(Farbeindruck)の、温度に対する高い依存性を示す。

【0012】

WO2005/047392A1号出願は、以下の成分：

a) 25でクロロホルム中で(ISO1628-第6部)で55ml/g以下の溶液粘度により特徴付けられる低分子量(メタ)アクリレート(コ)ポリマー、

b) 架橋したポリ(メタ)アクリレートを基礎とする衝撃強さ改善剤、

c) 25でクロロホルム中で(ISO1628-第6部)で65ml/g以上の溶液粘度により特徴付けられる高分子量(メタ)アクリレート(コ)ポリマー、及び/又は、

d) 25でクロロホルム中で(ISO1628-第6部)で50～55ml/gの溶液粘度により特徴付けられるa)とは異なる更なる(メタ)アクリレート(コ)ポリマー、を含有するポリマー混合物を開示し、その際成分a)、b)、c)及び/又はd)は、考慮した場合にそれぞれ個々のポリマーとしてもまた同様にポリマーの混合物としても理解されることができ、

その際a)、b)、c)及び/又はd)は、100質量%まで加算され、

その際このポリマー混合物は慣用の添加物、助剤及び/又は充填剤を含有することができる。このポリマー混合物から製造される試験体は、イソプロパノールでの表面の湿潤の際に、0.39%の一定の外側繊維伸び(Randfaserdehnung)では、1800sより長い破断時間を、そして0.50%の一定の外側繊維伸びでは700sより長い破断時間を示す。但し、やはり、光学的特性、特に透明性及び/又は色印象の、高い温度依存性が観察されるべきである。更に、特に改善された応力亀裂抵抗性及びより良好な加工性が所望される。

【0013】

課題および解決手段

本発明は、組成物及び成形体の応力亀裂抵抗性の改善のための手段を示すとの課題を基礎とした。同時に、可能な限り高い耐熱変形性及び可能な限り良好な光学的特性が達成さ

10

20

30

40

50

れることが望ましい。特に、組成物及び成形体の光学的外観の可能な限り少ない温度依存性が所望された。更に、可能な限り良好な機械的特性、可能な限り良好な加工性並びに可能な限り高い長時間安定性及び耐候性が実現されることが望ましい。特に目的に適った、この新規の組成物及び成形体の製造方法並びに特に有利な適用の可能性は、同様に挙げられる。

【0014】

前述の並びに前述の考察から必然的に誘導されるか又は直接的に生じる更なる課題は、請求項1に記載の特徴を有する組成物により解決された。この請求項を引用する下位請求項は、この組成物の特に目的に適った実施形態を記載し、そしてこの更なる請求項はこの組成物の特に有利な適用に関する。

10

【0015】

A) 少なくとも1種の(メタ)アクリラート(コ)ポリマー50質量%~99.5質量%、及び

B)

i. ビニル芳香族モノマー70質量%~92質量%、及び

ii. アクリルニトリル又はメタクリルニトリル又はその混合物8質量%~30質量%、

iii. 少なくとも1種の更なるモノマー0質量%~22質量%

からなるモノマー混合物の重合から得られる、少なくとも1種のコポリマー0.5質量%~50.0質量%

を組成物の全質量に対してそれぞれ含有し、

20

その際、23 でASTM D1003に応じた曇り度2.0%未満及び40 でASTM D1003に応じた曇り度4.0%未満を有し、そして、この組成物が、25 でクロロホルム中(ISO1628-第6部)で55ml/gより大きい溶液粘度を有する少なくとも1種の(メタ)アクリラート(コ)ポリマーa)を含有する組成物を準備することにより、容易に予期可能でないことに、改善された応力亀裂抵抗性を有する成形体の製造のために傑出して適する組成物を生じることがうまくいった。この際、この組成物は比較的簡単に、特に比較的少ないエネルギー的な消費でもって製造可能かつ加工可能であり、かつ、要求の多い部品幾何学の実現をも可能にする。

【0016】

同時に、この組成物から製造可能な物品は、有利な特性の組み合わせにより優れている

30

> この物品は極めて良好な光学的特性、特に高い透明性又は色恒常性を有し、かつ、温度に対する光学的外観の比較的少ない依存性を示す。

> この物品は、極めて高い耐熱変形性を有する。

> この物品は、傑出した機械的特性、特に高い弾性率及び比較的高いビカー軟化温度を示す。

> この成形体の長期安定性及び耐候性は、同様に傑出している。

【0017】

発明の実施態様

(メタ)アクリラート(コ)ポリマーA)

40

本発明は、少なくとも1種の(メタ)アクリラート(コ)ポリマーA)を含有する成形材料に関する。この際、この(メタ)アクリラート(コ)ポリマーは個々のポリマーとしてもまた同様に複数のポリマーの混合物としても存在することができる。

【0018】

(メタ)アクリラート(コ)ポリマーA)の特性

1種又は複数種の(メタ)アクリラート(コ)ポリマーは、その量割合において、そしてこの組成において有利には、1種又は複数種の(メタ)アクリラート(コ)ポリマーから製造可能な試験体が同時に以下の特性を有するように選択される：

I. 少なくとも2600MPa、有利には少なくとも2750MPa、特に有利には少なくとも2850MPa、とりわけ少なくとも3000MPaの引張弾性率(ISO527

50

)、

II . 少なくとも 109 、有利には少なくとも 110 、特に有利には少なくとも 112 、とりわけ $110 \sim 125$ の範囲内のビカー軟化温度 VET (ISO 306 - B 50)、

III . 少なくとも 17 kJ/m^2 、有利には少なくとも 18 kJ/m^2 、特に有利には少なくとも 20 kJ/m^2 、特にとりわけ少なくとも 25 kJ/m^2 、とりわけ少なくとも 30 kJ/m^2 の衝撃強さ (ISO 179 - 2 D、フラット式)、

IV . 少なくとも $1.5 \text{ cm}^3/10$ 分、有利には少なくとも $1.65 \text{ cm}^3/10$ 分、特に有利には少なくとも $2.0 \text{ cm}^3/10$ 分、とりわけ少なくとも $3.0 \text{ cm}^3/10$ 分の溶融指数 MVR (ISO 1133、 $23 / 3.8 \text{ kg}$)。 10

【0019】

慣用の添加物、助剤及び/又は充填剤は目的に応じて、この前述の特性プロファイルが可能な限り損なわれないか又は最高でもとるに足らない程度で損なわれるように選択される。

【0020】

更なる特性

更に、1種又は複数種の(メタ)アクリラート(コ)ポリマーは、その量割合において、そしてこの組成において有利には、1種又は複数種の(メタ)アクリラート(コ)ポリマーから製造可能な試験体が少なくとも幾つかの以下の特性を有するように存在する：

固有色 (Eigenfarbe) 20

少なくとも 50% 、有利には少なくとも 55% の DIN 5033 / 7 に応じた光透過度 T_{D65}

黄色値

DIN 6167 に応じて測定可能な黄色値 (光種類 D 65、 10° 、 3 mm の層厚) は、有利には 20 未満、特に有利には 17 未満であることが望ましい。

応力き裂抵抗性 (ESCR - 法)

一定の外側繊維伸びでのイソプロパノールでの表面の湿潤の際の破断時間は、次のとおりである：

0.39% : $> 1800 \text{ s}$

0.50% : $> 700 \text{ s}$ 30

表面光沢

R (60°) : $> 48\%$ 、有利には $> 50\%$ 。

【0021】

本発明により、この組成物は特に、クロロホルム中で 25° で 55 ml/g より大きい、有利には 65 ml/g 以上、特に $68 \text{ ml/g} \sim 75 \text{ ml/g}$ の範囲内にある溶液粘度 (ISO 1628 - 第6部) を有する少なくとも1種の(メタ)アクリラート(コ)ポリマー a) を含有することにより特徴付けられる。

【0022】

これは、 160000 g/mol (較正標準としてのポリメチルメタクリレートに関連するゲル透過クロマトグラフィーによる M_w の測定) の分子量 M_w (質量平均) に相当しうる。この分子量 M_w の測定は、例えば、ゲル浸透クロマトグラフィー又は散乱光法により行うことができる (例えば、H. F. Mark et al., Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 2nd. Edition, Vol. 10, 第1頁~, J. Wiley, 1989を参照のこと)。 40

【0023】

第1の特に有利な本発明の変形の範囲内において、この(メタ)アクリラート(コ)ポリマー a) は、メチルメタクリラート、スチレン及び無水マレイン酸からなるコポリマーである。

【0024】

適当な量割合は、例えば次のものであることができる：

メチルメタクリラート 50 質量% ~ 90 質量%、有利には 70 質量% ~ 80 質量%、 50

スチレン 10 質量% ~ 20 質量%、有利には 12 質量% ~ 18 質量%、及び
無水マレイン酸 5 質量% ~ 15 質量%、有利には 8 質量% ~ 12 質量%。

【0025】

相応するコポリマーは、自体公知の方法でラジカル重合によって得ることができる。欧州特許出願公開第 264590 号明細書には、例えばメチルメタクリレート、ビニル芳香族化合物、無水マレイン酸からなるモノマー混合物ならびに場合によっては低級アルキルアクリレートから成形材料を製造するための方法が記載されており、この場合重合は、50%の変換率になるまで重合不可能な有機溶剤の存在下または不在下で実施され、重合は、少なくとも 50%の変換率から 75 ~ 150 の温度範囲内で有機溶剤の存在下で少なくとも 80%の変換率になるまで継続され、引続き低分子量の揮発性成分は、蒸発される。

10

【0026】

特開昭 60 - 147417 号公報には、高熱変形安定性のポリメタクリレート成形材料の製造法が記載されており、この場合メチルメタクリレートと無水マレイン酸と少なくとも 1 つのビニル芳香族化合物とからなるモノマー混合物は、溶液重合または塊状重合に適している重合反応器中に 100 ~ 180 の温度で供給され、重合される。ドイツ連邦共和国特許出願公開第 4440219 号明細書には、もう 1 つの製造方法が記載されている。

【0027】

全ての (メタ) アクリレート (コ) ポリマーの全質量に対する (メタ) アクリレート (コ) ポリマー a) の割合は、有利には少なくとも 75 質量%、有利には少なくとも 85 質量%、特に少なくとも 95 質量%である。

20

【0028】

第 2 の特にとりわけ有利な本発明の変形の範囲内において、(メタ) アクリレート (コ) ポリマー a) は、ホモポリマー又はコポリマーであって、80 質量% ~ 100 質量%、特に有利には 90 質量% ~ 99.5 質量% がラジカルにより重合されたメチルメタクリレート単位、及び、場合により 0 質量% ~ 20 質量%、有利には 0.5 質量% ~ 10 質量% が更なるラジカル重合可能なコモノマー、例えば $C_1 \sim C_4$ -アルキル(メタ)アクリレート、特にメチルアクリレート、エチルアクリレート又はブチルアクリレートからなる。

【0029】

特に有利には、コポリマーは、95 質量% ~ 99.5 質量% がメチルメタクリレート、0.5 ~ 5 質量%、有利には 1 質量% ~ 4 質量% がメチルアクリレートからなる。

30

【0030】

目的に応じて、この組成物は更に、クロロホルム中で 25 で 55 ml/g 以下、有利には 50 ml/g 以下、特に 45 ml/g ~ 55 ml/g の溶液粘性 (ISO 1628、第 6 部) を有する少なくとも 1 種の低分子量 (メタ) アクリレート (コ) ポリマー b) を含有する。

【0031】

これは、95000 g/mol (較正標準としてのポリメチルメタクリレートに関連するゲル透過クロマトグラフィーによる M_w の測定) の分子量 M_w (質量平均) に相当しうる。この分子量 M_w の測定は、例えば、ゲル浸透クロマトグラフィー又は散乱光法により行うことができる (例えば、H. F. Mark et al., Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 2nd. Edition, Vol. 10, 第 1 頁 ~ , J. Wiley, 1989 を参照のこと)。

40

【0032】

この (メタ) アクリレート (コ) ポリマー b) は、有利には、メチルメタクリレート、スチレン及び無水マレイン酸からなるコポリマーである。

【0033】

適当な量割合は、例えば次のものであることができる：
メチルメタクリレート 50 質量% ~ 90 質量%、有利には 70 質量% ~ 80 質量%、
スチレン 10 質量% ~ 20 質量%、有利には 12 質量% ~ 18 質量%、及び

50

無水マレイン酸 5 質量% ~ 15 質量%、有利には 8 質量% ~ 12 質量%。

【0034】

この種のコポリマーの製造のための有用な示唆は、特にEPA 264 590, JP-A 60-147 417 及びドイツ国公開公報44 40 219から取り出すことができる。

【0035】

(メタ)アクリラート(コ)ポリマーb)は、例えばメチルメタクリレート6355g とスチレン1271gと無水マレイン酸847gとからなるモノマー混合物に重合開始剤としての第三ブチルペルネオデカノエート1.9gおよび第三ブチルペルオキシ-3,5,5-トリメチルヘキサノエート0.85gおよび分子量調整剤としての2-メルカプトエタノール19.6gならびにパルミチン酸4.3gを添加することにより製造されうる。生じる混合物は、重合室中に充填され、例えば10分間、脱ガスさせることができる。その後、水浴中で、例えば水浴温度60で6時間、次に水浴温度55で30時間重合させることができる。約30時間後、重合混合物は、約126で最大温度を達成する。重合室を水浴から取り除いた後、ポリマーは、相応して重合室中でなお約7時間、例えば117で空気箱中で温度処理される。

10

【0036】

(メタ)アクリラート(コ)ポリマーa)及びb)は、有利には、以下の量比で存在し、これは有利には、全(メタ)アクリラート(コ)ポリマーの全質量に対して、少なくとも75質量%、有利には少なくとも90質量%、特に100質量%まで加算される。

【0037】

(メタ)アクリラート(コ)ポリマーa): 25質量% ~ 75質量%、有利には40質量% ~ 60質量%、特に45質量% ~ 55質量%、

20

(メタ)アクリラート(コ)ポリマーb) 25質量% ~ 75質量%、有利には40質量% ~ 60質量%、特に45質量% ~ 55質量%。

【0038】

コポリマーB)

(メタ)アクリラート(コ)ポリマーの他に本発明による成形材料は、少なくとも1種の更なるコポリマーB)(SANコポリマー)を含有し、このコポリマーは、

i. 少なくとも1種のビニル芳香族モノマー70質量% ~ 92質量%、有利には75質量% ~ 82質量%、特に78質量% ~ 81質量%、及び、

30

ii. アクリルニトリル又はメタクリルニトリル又はその混合物8質量% ~ 30質量%、有利には18質量% ~ 25質量%、特に19質量% ~ 22質量%、

iii. 少なくとも1種の更なるモノマー0質量% ~ 22質量%

からなるモノマー混合物を重合することにより得られる。

【0039】

ビニル芳香族モノマーとしては、特にスチレン、*tert*-メチルスチレン、*tert*-ブチルスチレン、モノクロロスチレン及びビニルトルエン、特に有利にはスチレン及び*tert*-メチルスチレンが適する。

【0040】

更に、分子量(重量平均値Mw)60000g/mol ~ 300000g/mol、有利には100000g/mol ~ 200000g/molを有するSANコポリマーが特に示され、これは有利には、GB-PS 14 72 195に記載された方法に応じて製造されたものである。この分子量の算出はこの際、自体公知の方法で、特に光散乱法により行われる。

40

【0041】

この成形材料の全質量に対する成分B)の量は、本発明によれば、0.5質量% ~ 50.0質量%、有利には20.0質量% ~ 40.0質量%である。

【0042】

成分A)及びB)の量は、有利には、この組成物の全質量に対して少なくとも75質量%まで、有利には少なくとも90質量%まで、特に100質量%まで加算される。

【0043】

50

成分B)の製造は、通常は公知の重合方法、例えば塊状重合、溶液重合、エマルジョン重合又はパール重合により実施される。このような方法は、例えばKunststoffhandbuch, Hrsg. Vieweg und Daumiller, 第V巻; Polystyrol, Carl Hanser Verlag, Muenchen 1969, 124頁～及びGB-PS 14 72 195に記載されている。

【0044】

通常の添加剤、助剤および/または充填剤

本発明による組成物は、本発明による組成物の特性がこれらの添加により不利に影響されない限りは、更なる慣用の添加剤、助剤及び/又は充填剤、例えば熱安定化剤、UV安定化剤、UV吸収剤、酸化防止剤、特に溶解性の又は不溶性の染料又は着色剤を含有することができる。

10

【0045】

UV安定剤及びラジカル捕捉剤

選択的に含有されるUV保護剤は、例えば、ベンゾフェノン誘導体であり、その置換基は、例えばヒドロキシ-及び/又はアルコキシ基であり、大抵は、2-及び/又は4位に見出される。ここでは、2-ヒドロキシ-4-n-オクトキシベンゾフェノン、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2,2',4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4,4'-ジメトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノンが挙げられる。更に、置換されたベンゾトリアゾールがUV保護添加剤として極めて適しており、ここには特に2-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)-ベンゾトリアゾール、2-[2-ヒドロキシ-3,5-ジ-(, -ジメチル-ベンジル)-フェニル]-ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3,5-ジ-t-ブチルフェニル)-ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3,5-ブチル-5-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3,5-ジ-t-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3,5-ジ-t-アミルフェニル)-ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-5-t-ブチルフェニル)-ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3-sec-ブチル-5-t-ブチルフェニル)-ベンゾトリアゾール、及び2-(2-ヒドロキシ-5-t-オクチルフェニル)-ベンゾトリアゾールが挙げられる。

20

【0046】

更に使用可能なUV保護剤は、2-シアノ-3,3-ジフェニルアクリル酸エチルエステル、2-エトキシ-2'-エチルシュウ酸ビスアニリド、2-エトキシ-5-t-ブチル-2'-エチルシュウ酸ビスアニリド及び置換された安息香酸フェニルエステルである。

30

【0047】

このUV保護剤は、低分子量化合物として、例えば前述したような低分子量化合物として、安定化すべきポリメタクリレート材料中に含有されていることができる。しかしながら、UV吸収性の基は、マトリックスポリマー分子中に、重合可能なUV吸収化合物、例えばベンゾフェノン誘導体又はベンゾトリアゾール誘導体のアクリル-、メタクリル-又はアリル誘導体との共重合後に、共有結合されていることもできる。

40

【0048】

化学的に異なるUV保護剤の混合物であることもできるUV保護剤の割合は、通常は、本発明によるポリメタクリレート樹脂の全成分の全量に対して、0.01質量%～1.0質量%、特に0.01質量%～0.5質量%、特に0.02質量%～0.2質量%であることができる。

【0049】

ラジカルスカベンジャー/UV安定剤の例として、ここで、HALS(障害アミン光安定剤Hindered Amine Light Stabilizer)の名称で公知である立体障害アミンが挙げられる。これは、塗料及びプラスチック、とりわけポリオレフィンプラスチックの老化プロセスの阻害のために使用することができる(Kunststoffe, 74(1984)10, 第620～623頁; F

50

arbe + Lack, 第96巻, 9/1990, 第689~693頁)。HALS化合物の安定化作用の要因は、該化合物に含まれるテトラメチルピペリジン基である。この化合物クラスは、ピペリジン窒素で非置換であるかまた同様にアルキル基又はアシル基で置換されていることもできる。立体障害アミンはUV範囲内で吸収しない。該立体障害アミンは形成されたラジカルを捕捉するが、UV吸収剤はこれを行うことができない。

【0050】

混合物として使用されてもよい、安定化作用を有するHALS化合物の例は、以下のものである：

ビス-(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)-セバケート、8-アセチル-3-ドデシル-7,7,9,9-テトラメチル-1,3,8-トリアザスピロ(4,5)-デカン-2,5-ジオン、ビス-(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)-スクシネート、ポリ-(N-ヒドロキシエチル-2,2,6,6-テトラメチル-4-ヒドロキシピペリジン-コハク酸エステル)及びビス-(N-メチル-2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)-セバケート。

10

【0051】

本発明による組成物中でラジカル捕捉剤/UV安定剤として適用されるのは、全成分の全体に対して0.01質量%~1.5質量%の量、特に0.02質量%~1.0質量%の量、特に0.02質量%~0.5質量%の量である。

【0052】

滑剤又は離型剤

20

射出成形法には、殊に射出成形用金型への成形材料の付着をできるだけ回避させることができるかまたは全く回避させることができる、滑剤または離型剤が重要である。

【0053】

それに従って、助剤として、例えば C_{20} 個未満、有利に $C_{16} \sim C_{18}$ 個の炭素原子を有する飽和脂肪酸または C_{20} 未満、有利に $C_{16} \sim C_{18}$ 個の炭素原子を有する飽和脂肪アルコールの群から選択された滑剤が含有されていてよい。好ましくは、成形材料に対して最大で0.25質量%、例えば0.05~0.2質量%の僅かな量含分が含有されている。

【0054】

例えば、ステアリン酸、パルミチン酸、ステアリン酸とパルミチン酸との工業用混合物が適している。更に、例えばn-ヘキサデカノール、n-オクタデカノール、ならびにn-ヘキサデカノールとn-オクタデカノールとの工業用混合物が適している。

30

【0055】

特に好ましい滑剤または離型剤は、ステアリルアルコールである。

【0056】

更なる添加剤、助剤および/または充填剤

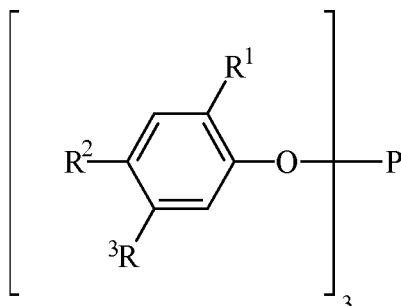
本発明の範囲内で、成分 c_1)、 c_2)、 c_3)及び/又は c_4)の添加剤も特にとりわけ適する。

【0057】

成分 c_1)は、一般式(I)

【化1】

40



(I)

[式中、 R^1 及び R^2 は、 $C_1 \sim C_{12}$ -アルキル、例えばメチル、エチル、プロピル、1-

50

メチルエチル、*n*-ブチル、1-メチルプロピル、2-メチルプロピル、1,1-ジメチルエチル、*n*-ペンチル、1-メチルブチル、2-メチルブチル、3-メチルブチル、1,2-ジメチルプロピル、1,1-ジメチルプロピル、2,2-ジメチルプロピル、1-エチルプロピル、*n*-ヘキシル、1-メチルペンチル、2-メチルペンチル、3-メチルペンチル、4-メチルペンチル、1,2-ジメチルブチル、1,3-ジメチルブチル、2,3-ジメチルブチル、1,1-ジメチルブチル、2,2-ジメチルブチル、3,3-ジメチルブチル、1,1,2-トリメチルプロピル、1,2,2-トリメチルプロピル、1-エチルブチル、2-エチルブチル、1-エチル-2-メチルプロピル、*n*-ヘブチル、1-メチルヘキシル、2-メチルヘキシル、3-メチルヘキシル、4-メチルヘキシル、5-メチルヘキシル、1-エチルペンチル、2-エチルペンチル、1-プロピルブチル、
 オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル及びドデシル、有利には1位で分枝したC₃~C₁₂-アルキル残基、特にC₃~C₇-アルキル残基、例えば1-メチルエチル、1-メチルプロピル、1,1-ジメチルエチル、1-メチルブチル、1,2-ジメチルプロピル、1,1-ジメチルプロピル、1-エチルプロピル、1-メチルペンチル、1,2-ジメチルブチル、1,3-ジメチルブチル、1,1-ジメチルブチル、1,1,2-トリメチルプロピル、1,2,2-トリメチルプロピル、1-エチルブチル、1-エチル-2-メチルプロピル、1-メチルヘキシル、1-エチルペンチル及び1-プロピルブチル並びに1,1,3,3-テトラメチルブチル、1,1,2,2,5,5-ヘキサメチルヘキシル、
 C₅~C₈-シクロアルキル、例えばシクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘブチル及びシクロオクチル、有利にはシクロヘキシル、
 C₆~C₁₀-アリーール及びC₆~C₁₀-アリーール-C₁~C₄-アルキル、その際このアルキル残基は3個までC₁~C₄-アルキルで置換されていることができ、例えばフェニル、ナフチル又は2,2-ジメチルベンジルであり、かつ、R³は、水素及びC₁~C₄-アルキル、例えばメチル、エチル、*n*-、*i*-プロピル、*n*-、*i*-、*sec*-、及び*tert*-ブチル、有利には水素及びメチルを意味する]のトリアリーールホスフィットである。

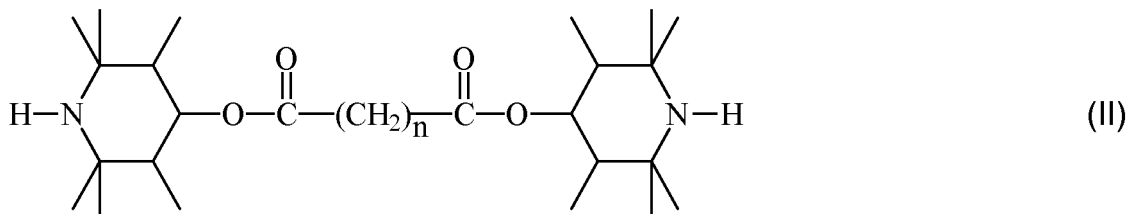
【0058】

本発明に関して特に重要な化合物(I)の例は、市販されているトリス-(2,4-ジ-*tert*-ブチルフェニル)ホスフィット(Irgafos™ 168, Ciba-Geigy)及びトリス(ノニルフェニル)ホスフィット、有利にはトリス-(2,4-ジ-*tert*-ブチルフェニル)-ホスフィットである。

【0059】

成分c₂)は、一般式(II)

【化2】



[式中、*n*は2~10、有利には2~8の数である]

のアミンである。この種の化合物は、HALS(hindered amine light stabilizer)の名称で公知であり、かつ市販されている。

【0060】

本発明に関して特に重要である化合物(II)の一例は、ビス-(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)-セバカート(名称Tinuvin™ 770 DF(Ciba Geigy)で市販されている)。

【0061】

成分c₃)は、一般式(III)

10

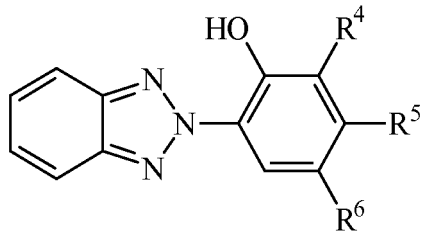
20

30

40

50

【化3】



(III)

[式中、 R^4 、 R^5 及び R^6 は、 R^1 の意味合いを有する] のベンゾトリアゾールである。

10

【0062】

本発明に関して特に重要である化合物(III)の例は、2-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)-ベンゾトリアゾール(名称Tinuvin TM P (Ciba Geigy)で市販されている)、又は2-(2-ヒドロキシ-3-ドデシル-5-メチル-フェニル)ベンゾトリアゾールである。

【0063】

成分 c_4)は、一般式(IV)

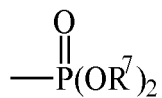
$A B_k$ (IV)

[式中、 $k = 1, 2$ 又は 4 を意味し、

$k = 1$ である場合には、 $A = -COOR^7$ 、 $-CONHR^7$ 、

20

【化4】



であり、

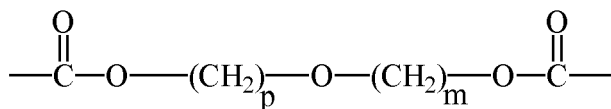
その際、 R^7 は $C_1 \sim C_{21}$ -アルキルを意味し、

$k = 2$ である場合には、

$A = -CONH-(CH_2)_n-CONH-$ 、

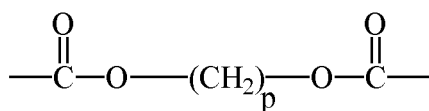
30

【化5】



又は

【化6】

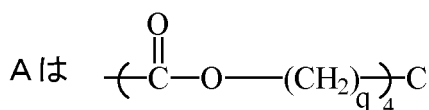


40

であり、その際、 p 及び m は、 $1 \sim 10$ の整数を意味し、

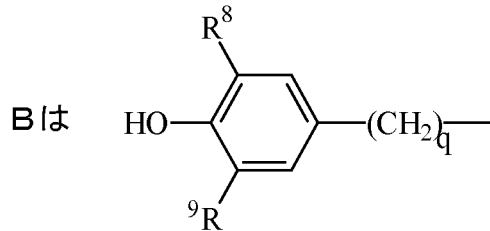
$k = 4$ である場合には、

【化7】



であり、その際 q は、 $1 \sim 4$ の整数を意味し、かつ、

【化 8】



であり、その際、 R^8 及び R^9 は、水素、メチル又はtert-ブチルである]のフェノールである。

10

【0064】

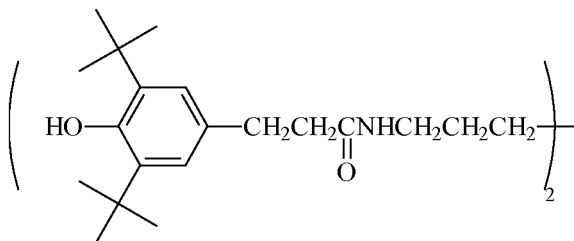
成分 c_4)の添加は、幾つかの場合には、屋外暴露後の応力き裂抵抗性の更なる改善を生じることができる。

【0065】

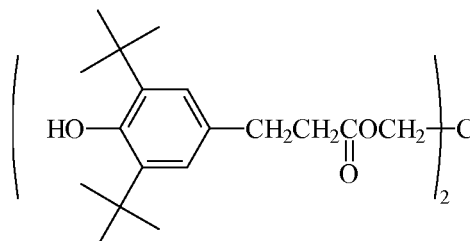
本発明に関して特に重要である化合物(IV)の例は、オクタデシル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオナート(名称Irganox TM 1076 (Ciba Geigy)で市販されている)並びに次の化合物である:

【化 9】

IRGANOX 1098

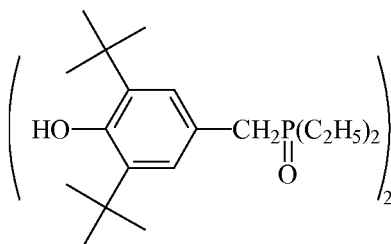


IRGANOX 1010

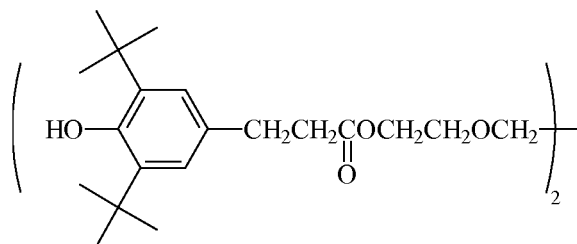


20

IRGANOX 1222

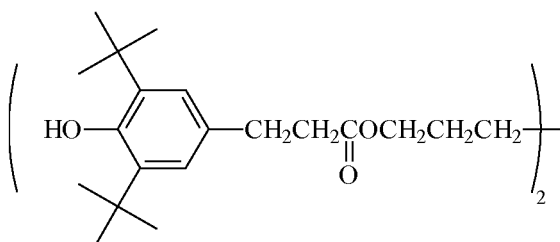


IRGANOX 245



30

IRGANOX 259



40

【0066】

有利には、 c_1)、 c_2)及び c_3)は、屋外暴露後の応力き裂抵抗性の改善に関して相乗作用を達成するために、混合して使用される。

50

【0067】

成分 c_1) ~ c_3) の有利な量はそれぞれ、成分 c_1) ~ c_3) の量の合計に対して、1 質量% ~ 50 質量%、有利には 30 質量% ~ 50 質量% であり、その際この個々の量は 100 まで加算される。

【0068】

成分 c_4) の量は、成分 c_1) ~ c_3) の全量に対して、有利には 0 質量% ~ 25 質量%、有利には 10 質量% ~ 25 質量% の範囲内で選択される。

【0069】

成分 c_1) ~ c_4) の全量は、この組成物の全質量に対して、有利には 0.05 質量% ~ 1 質量%、特に 0.1 質量% ~ 0.5 質量% である。

10

【0070】

組成物の半透明性 (曇り度)

本発明により、組成物は、23 で ASTM D1003 に応じた曇り度 2.05 未満、有利には 1.5% 未満、特に 1.2% 未満を、そして 40 で ASTM D1003 に応じた曇り度 4.0% 未満、有利には 3.5% 未満、特に 3.0% 未満を有する。60 での ASTM D1003 に応じた曇り度は、目的に応じて、6.0% 未満、有利には 5.5% 未満、特に 5.0% 未満である。

【0071】

ポリマーマトリックスと比較して、屈折率の温度挙動が顕著に異なる添加剤、例えば耐衝撃改善剤の添加は、可能な限り回避すべきであり、というのは、さもなければ光学的な外観像の顕著な温度依存性が観察されるからである。

20

【0072】

組成物の透明度

更に、この組成物は、有利には 23 でもまた同様に 40 でも、80% より大きい、有利には 83% より大きい、特に 85% より大きい DIN 5033/7 に応じた光透過度 T_{D65} を有する。

【0073】

成形材料の体積溶融指数 MVR

本発明の範囲内では、この組成物は有利には、ISO 1133 に応じて 230 及び 3.8 kg で測定して、 $1.2 \text{ cm}^3 / 10 \text{ 分}$ より大きい、有利には $1.5 \text{ cm}^3 / 10 \text{ 分}$ より大きい、特に $1.7 \text{ cm}^3 / 10 \text{ 分} \sim 4.0 \text{ cm}^3 / 10 \text{ 分}$ の範囲内の体積溶融指数 MVR を有する。

30

【0074】

組成物の製造

この組成物は、粉末、粒子又は有利には顆粒として存在することができる成分の乾燥混合により、製造されることができる。

【0075】

この組成物は、個々の成分を溶融し、溶融液状態で混合するかまたは個々の成分の乾燥した前混合物を溶融することによって直ちに使用される成形材料に加工されてもよい。これは、例えば一軸押出機または二軸押出機中で行なうことができる。引続き、得られた押出品は、造粒されてよい。常用の添加剤、助剤および/または充填剤は、直接に混入されてもよいし、最終消費者によって必要に応じて後で添加されてもよい。

40

【0076】

成形体への加工

本発明による組成物は、改善された耐化学薬品性及び応力き裂抵抗性を有する成形体の製造のための出発材料として適する。この組成物の成形は、公知の様式で、例えば、粘性状態を介しての加工により、即ち、ニーダー、ローラー処理、カレンダー処理、押出又は射出成形により、行われることができ、その際押出及び射出成形、特に射出成形が本発明により特に有利である。

【0077】

50

この組成物の射出成形は、公知のように 220 ~ 260 (材料温度) 及び型温度有利には 60 ~ 90 で行われることができる。

【0078】

この押出は有利には、220 ~ 260 の温度で実施される。

【0079】

成形体

このようにして得られる成形体は、23 で ASTM D1003 に応じた曇り度 2.0% 未満、有利には 1.5% 未満、特に 1.2% 未満を、そして 40 で ASTM D1003 に応じた曇り度 4.0% 未満、有利には 3.5% 未満、特に 3.0% 未満を有することにより特徴付けられる。60 での ASTM D1003 に応じた曇り度は、目的に応じて、6.0% 未満、有利には 5.5% 未満、特に 5.0% 未満である。

10

【0080】

更に、この成形体は、有利には、40% ~ 93% の範囲内、特に 70% ~ 92% の範囲内の DIN 5033 / 7 に応じた光透過度 T_{D65} を有する。

【0081】

この成形体は、DIN 6167 に応じて測定可能な黄色値 (光種類 D65、10°、3mm の層厚で)、有利には 6 未満、特に有利には 7 未満を有することが望ましい。

【0082】

この成形体のビカー軟化温度は、ISO 306 - B50 によれば、有利には、少なくとも 109、特に有利には 112 である。

20

【0083】

この成形体の基準の破断伸びは、ISO 527 に応じて、有利には少なくとも 3.0%、特に有利には 3.2% であることが望ましい。

【0084】

この成形体の弾性率は、ISO 527 によれば、有利には 3200 MPa より大きく、有利には 3500 MPa より大きい。

【0085】

更に、特に適した成形体は、ESCR 法に応じた応力き裂抵抗性試験で 30 分間後に、外側繊維伸び 1% で、基準の応力き裂抵抗性指数 0.80 より大である。

【0086】

30

使用

本発明による成形体は、特にコーティング、塗料又はシートとして使用されることができる。射出成形された成形体は、家庭用装置、通信用装置、ホビー用具又はスポーツ用具の部品として及び自動車構造、船舶構造又は飛行機構造におけるボディ部分としての又はボディ部分の部品として使用されることができる。車体部材または自動車の車体部材の一部分の典型的な例は、例えばスポイラー、ブラインド、屋根モジュールまたは外側ミラーケーシングである。

【図面の簡単な説明】

【0087】

【図 1】図 1 は、ESCR 試験における 3 点曲げ配置を示す図である。

40

【図 2】図 2 は、ESCR 試験装置を示す図である。

【0088】

実施例

以下においては本発明を実施例により詳細に説明するが、これにより本発明の思想が制限されるべきでない。

【0089】

ポリマーマトリックスのために以下の成分 a 1)、a 2)、b) 及び / 又は c) を使用した。

【0090】

成分 a 1) として以下のものを使用した：メチルメタクリレート 75 質量%、スチレン

50

1.5質量%及び無水マレイン酸10質量%からなる、ISO 1628-6に依じた、2.5、クロロホルムでの溶液粘度数、68 ml/gを有する、市販のコポリマー。

【0091】

成分a2)として以下のものを使用した：メチルメタクリレート9.9質量%とメチルアクリレート1質量%とからなる、2.5、クロロホルム中での溶液粘度(ISO 1628-第6部)約72 ml/gを有する、市販のコポリマー。

【0092】

成分b)の製造

メチルメタクリレート63.55g、スチレン127.1gおよび無水マレイン酸84.7gからなるモノマー混合物に重合開始剤としての第三ブチルペルネオデカノエート1.9gおよび第三ブチルペルオキシ-3,5,5-トリメチルヘキサノエート0.85gおよび分子量調整剤としての2-メルカプトエタノール19.6gならびにパルミチン酸4.3gを添加する。

10

【0093】

生じる混合物を重合室中に充填し、10分間脱ガスする。その後、水浴中で、水浴温度60で6時間、次に水浴温度55で30時間重合させる。約30時間後、重合混合物は、126で最大温度を達成する。重合室を水浴から除去した後、ポリマーを重合室中でなお117で7時間、空気箱中で温度処理する。

【0094】

生じるコポリマーは、透明で殆んど無色であり、48.7 ml/gのV.N.(ISO 1628-6による溶液粘度、2.5、クロロホルム)を有する。このコポリマーの流動能をISO 1133により230および3.8 kgでMVR = 3.27 cm³/10分間で測定した。

20

【0095】

この成分b)は、従って、メチルメタクリレート7.5質量%、スチレン1.5質量%および無水マレイン酸10質量%からなるコポリマーである。

【0096】

成分c)として以下のものを使用した：約53 ml/gの2.5でクロロホルム中での溶液粘度(ISO 1628-第6部)を有する、メチルメタクリレート9.9質量%とメチルアクリレート1質量%とからなる市販のコポリマー。

30

【0097】

SANコポリマーとして、Dow Plastics社の^(R)TYRIL 905UVを使用した。

【0098】

個々の成分からタンブルミキサーを使用してドライブレンドを製造し、これを次いで二軸押出機Leistritz LSM 30/34で配合化した。

【0099】

この個々の例の組成は第1表に示してある。

【0100】

第1表：

【表 1】

	ポリマーマトリックス ([質量-%])	®TYRIL 905UV [質量-%]
実施例 B1	成分 a1) (70)	30
比較例 VB1	成分 a1) (100)	
実施例 B2	成分 a2) (35)	30
	成分 b) (35)	
比較例 VB2	成分 b) (50)	
	成分 c) (50)	
比較例 VB3	成分 b) (35)	30
	成分 c) (35)	

10

【0101】

体積 - 流動指数 MVR (試験規定 ISO 1133 : 1997) を測定した。

20

【0102】

射出成形機械 Battenfeld BA 350 CD で全ての材料から引張ロッド及び射出成形プレートを製造し、その特性について以下の方法により試験した：

ビカー (16 h / 80)：

ビカーの測定

軟化温度 (試験規定 DIN ISO 306、1994年8月)

弾性率：弾性率の測定 (試験規定 ISO 527 - 2)

引張強度：破断点伸びの測定 (試験規定 ISO 527)

光透過度 $T_{D65, 23}$ で DIN 5033 / 7 に応じて

黄色値：DIN 6167 に応じて (光種類 D65、10°、3mm の層厚で、23)

30

曇り度：ASTM D1003 に応じて

応力き裂形成 (ESCR)：

試験前に全ての試料を少なくとも 24 時間 23 / 50 % の相対湿度で貯蔵した。

【0103】

Bledzki 教授 (A. Bledzki, C. Barth, Materialpruefung 40, 10 (1998)) による ESCR 試験の際には、時間的に一定の外側繊維伸びが 3 点曲げ配置を用いて課せられる。試験体 (寸法 80 mm × 20 mm × d、厚さ d = 4 mm) は、L = 64 mm の間隔にある 2 つの支持体上で平らに配置される。

【0104】

この具体的な試験装置は図 1 及び 2 に示され、図 1 は、ESCR 試験における 3 点曲げ配置を図示する。図 2 は、ESCR 試験装置を示す (図 1 からの配置は、ここでは上下逆である)。この円柱状の支持体並びに押圧端部 (Druckfinne) は、10 mm の半径を有する。

40

【0105】

必要なたわみ s の算出は、所定の外側繊維曲げ (試験体の真ん中で、押圧端部に対して逆側で) で、ISO 178 に記載されたのと同様に行われ、以下の式に応じる：

【数 1】

$$(1) \quad \varepsilon = \frac{6sd}{L^2}$$

【0106】

このたわみ s を、ぎざぎざが付いているねじを用いて調節した。は、1%の値に調節した。外側繊維伸び(時間点 T_0)で開始した後に、2分間の維持時間待機し、第1の緩和現象を待機した。 $T = T_1 = 2$ 分間では、既に前もって真ん中に重ねられた、寸法 $50 \times 10 \text{ mm}^2$ を有する濾紙を、媒体(イソプロパノール)で湿潤した。 T_1 まで、外側繊維伸びの維持のために必要であった力を、時間の関数として測定した。

10

【0107】

この濾紙を、測定の経過において媒体で常に湿潤したままにした。この測定を、試験体の破断(力 = 0)でもって、遅くとも30分間に終了した。

【0108】

この工程を、3つの試験体について繰り返した。比較のためにこの力の経過を、試験体のためにも記録し、この試験体は、即ち、媒体無しに同じ外側繊維伸びに曝したものである。媒体の影響なしの試料では、測定された力の値がゆっくりと減少し、その一方で、媒体の影響下で試験した試料は、抵抗に依存してより迅速な力の減少を示した。

【0109】

応力き裂抵抗性 E_T^{norm} の時間依存的な測定は、この実験の際に、外側繊維伸びの維持のために必要な力、媒体の影響あり F_T^{mM} と、媒体の影響なし F_T^{oM} との間の比から生じる：

20

【数 2】

$$(2) \quad E_T^{norm} = \frac{F_T^{mM} \cdot F_{T1}^{oM}}{F_{T1}^{mM} \cdot F_T^{oM}}$$

【0110】

この際、力は更に T_1 でのその値に関し、この結果時間点 T_1 で： $E_T^{norm} = 1$ 。図中の3つの曲線が得られ、この個々の試験体は媒体の影響有りである。それぞれの場合の参照は、媒体の影響無しの試験体のためと同じ測定である。1に近い基準となるESCR係数は、良好なESCR抵抗性を、時間 T にわたる強力に減少する E_T^{norm} の値は劣悪な抵抗性を示す。

30

【0111】

混合物及び相応する成形部品に対する試験の結果は、第2表から見る事ができる。

【0112】

第2表：

【表 2】

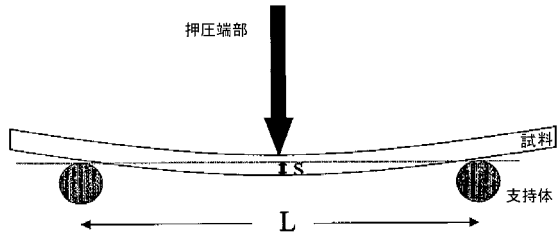
	B1	VB1	B2	VB2	VB3
ビカー [°C]	115,5	119	113,2	115	110,3
MVR [ml/10分]	1,9	1,9	2,9	4,5	5,2
ESCR [分]	破断無し - 連続的な 減少 0,92 30分で	> 40	破断無し - 連続的な 減少 0,85 30分で	0,08 - 0,42	2,6 - 3,9
弾性率 [MPa]		3600	3702	3500	
破断伸び [%]		3,5	3,4	3,1	
T _{D65} [%]		90	89,4	91	
黄色値 []		-0,4	5,49	0,08	
曇り度 [%]		1,61	0,61	0,54	

10

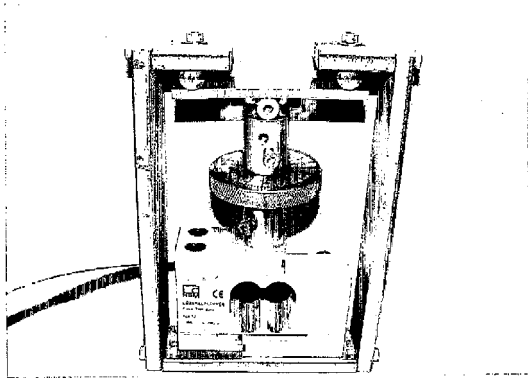
20

30

【 図 1 】



【 図 2 】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2008/054278

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
INV. C08L33/08 C08L33/10 C08L25/12		
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, 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	EP 0 627 461 A (BASF AG [DE]) 7 December 1994 (1994-12-07) cited in the application claims; examples	1-27
X	EP 0 508 173 A (BASF AG [DE]) 14 October 1992 (1992-10-14) cited in the application examples	1-27
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 4 Juni 2008		Date of mailing of the international search report 17/06/2008
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentaan 2 NL - 2260 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Simmerl, Reinhold

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2008/054278

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0627461	A	07-12-1994	DE 4318077 A1	08-12-1994
			ES 2112444 T3	01-04-1998
			US 5489633 A	06-02-1996
EP 0508173	A	14-10-1992	AT 144273 T	15-11-1996
			DE 4111282 A1	19-11-1992
			ES 2092587 T3	01-12-1996

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/054278

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. CO8L33/08 CO8L33/10 CO8L25/12

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
CO8L

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, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 627 461 A (BASF AG [DE]) 7. Dezember 1994 (1994-12-07) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche; Beispiele	1-27
X	EP 0 508 173 A (BASF AG [DE]) 14. Oktober 1992 (1992-10-14) in der Anmeldung erwähnt Beispiele	1-27

 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 erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer 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

4. Juni 2008

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

17/06/2008

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3018

Bevollmächtigter Bediensteter

Simmerl, Reinhold

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/054278

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0627461 A	07-12-1994	DE 4318077 A1	08-12-1994
		ES 2112444 T3	01-04-1998
		US 5489633 A	06-02-1996
EP 0508173 A	14-10-1992	AT 144273 T	15-11-1996
		DE 4111282 A1	19-11-1992
		ES 2092587 T3	01-12-1996

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, 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, 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, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(74)代理人 100110593

弁理士 杉本 博司

(74)代理人 100112793

弁理士 高橋 佳大

(74)代理人 100128679

弁理士 星 公弘

(74)代理人 100135633

弁理士 二宮 浩康

(74)代理人 100114890

弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト

(72)発明者 クラウス シュルテス

ドイツ連邦共和国 ヴィースバーデン プラッター シュトラッセ 5 1

(72)発明者 ヴェルナー ヘス

中華人民共和国 上海 ルオシュウ ロード レーン 1 9 8 0 ナンバー 4 6 ルーム 3 0 2

(72)発明者 ニルス メーラー

ドイツ連邦共和国 プレンスバッハ イン デア ホール 5

Fターム(参考) 4F071 AA22 AA22X AA33 AA33X AA34X AA36X AA80 AC05 AE11 AF02Y

AF14Y AF16Y AF30Y AF43Y BA01 BB05 BB06

4J002 BC062 BG041 BG051 BG061 EC066 FD166 FD176 GC00 GN00 GQ00