

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4906190号
(P4906190)

(45) 発行日 平成24年3月28日 (2012. 3. 28)

(24) 登録日 平成24年1月20日 (2012. 1. 20)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 J 3/12 (2006. 01)

C O 8 J 3/12 Z

C O 8 J 5/00 (2006. 01)

C O 8 J 5/00 C E R

C O 8 F 253/00 (2006. 01)

C O 8 J 5/00 C E Z

C O 8 F 279/00 (2006. 01)

C O 8 F 253/00

C O 8 K 3/00 (2006. 01)

C O 8 F 279/00

請求項の数 7 (全 22 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-581090 (P2000-581090)
 (86) (22) 出願日 平成11年10月28日 (1999. 10. 28)
 (65) 公表番号 特表2002-529564 (P2002-529564A)
 (43) 公表日 平成14年9月10日 (2002. 9. 10)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP1999/008182
 (87) 国際公開番号 W02000/027918
 (87) 国際公開日 平成12年5月18日 (2000. 5. 18)
 審査請求日 平成18年10月25日 (2006. 10. 25)
 (31) 優先権主張番号 198 51 676.2
 (32) 優先日 平成10年11月10日 (1998. 11. 10)
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(73) 特許権者 504419760
 ランクセス ドイチュラント ゲゼルシャ
 フト ミット ベシュレンクテル ハフツ
 ング
 Lanxess Deutschland
 GmbH
 ドイツ連邦共和国 レーファークーゼン (番地なし)
 D-51369 Leverkusen,
 Germany
 (74) 代理人 100081422
 弁理士 田中 光雄
 (74) 代理人 100101454
 弁理士 山田 卓二

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱可塑性ポリマーおよびそれを含む成形用組成物と成形体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

モノー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、シアン化ビニル、無水マレイン酸、N-置換マレイミド、クロロプレン、 C_1-C_8 -アルキルアクリレートおよびメタクリレートから成る群から選択される少なくとも1種のエチレン性不飽和モノマーのゴム含有グラフトポリマーであって、 $200 \sim 500 \mu m$ の平均粒子直径を有する粗い粒子を100 ppm未満含み、 $0.04 \sim 1 \mu m$ の平均粒子直径を有するグラフトポリマー。

【請求項 2】

$100 \sim 200 \mu m$ の平均粒子直径を有する粗い粒子を1000 ppm以下含む請求項1に記載のグラフトポリマー。

10

【請求項 3】

$50 \sim 100 \mu m$ の平均粒子直径を有する粗い粒子を5000 ppm以下含む請求項1または2に記載のグラフトポリマー。

【請求項 4】

請求項1～3のいずれかに記載のグラフトポリマーを含むことを特徴とする熱可塑性成形用組成物。

【請求項 5】

熱可塑性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を含む請求項4に記載の熱可塑性成形用組成物。

20

【請求項 6】

難燃剤を含む請求項 4 または 5 に記載の熱可塑性成形用組成物。

【請求項 7】

請求項 4 ～ 6 のいずれかに記載の成形用組成物から得られる成形体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

(技術分野)

本発明は、ホモーおよび／またはコポリマー、改良された機械的性質を有する熱可塑性成形用組成物並びにそれらの使用に関する。

【0002】

(背景技術)

熱可塑性成形用組成物、特に 1 種またはそれ以上のエチレン性不飽和モノマーのホモーおよび／またはコポリマー、ポリカーボネート並びにポリエステルを含む組成物は、多数の刊行物から知られている。ABS ポリマーの使用については特にそうである。例として、以下の文献を参照することができる：DE-A-1 961 696 8、WO 97/40092、EP-A-7 288 11、EP-A-3 158 68 (=US-A-4 937 285)、EP-A-0 174 493 (=US-A-4 983 658)、US-A-5 030 675、JA-5 920 2240、EP-A-0 363 608 (=US-A-5 204 394)、EP-A-0 767 204、EP-A-0 611 798、WO 96/27600、EP-A-0 754 531。

【0003】

不純物または粗い粒子を除去するためにポリマーラテックスを濾過することは、先行技術から知られている。例えば、Houben Weyl XIV/1, Makromolekulare Stoffe 1, 348-356 頁 (Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1961) 並びに DE-A-4 126 483 および US-A-4 747 959 は、ゴムラテックスの濾過を記載している。先行技術からは、機械的性質との関係は知られていない。

【0004】

0.20 ～ 0.35 μm の粒子径を有する熱可塑性成形用組成物が、EP-A-0 704 488 から知られている。破断時伸び、熱安定性、自然色調およびノッチ付き衝撃強さの関係は、この先行技術には記載されていない。

【0005】

(発明の開示)

(発明が解決しようとする技術的課題)

そこで、本発明の目的は、改良された機械的性質、特に破断時伸び、熱安定性、自然色調およびノッチ付き衝撃強さ、並びに一貫した製品品質により特徴付けられるホモーおよび／またはコポリマーを提供することである。

【0006】

(その解決方法)

この目的は、モノーまたはポリ不飽和オレフィン (例えば、エチレン、プロピレン、1,3-ブタジエン、イソプレン)、酢酸ビニル、スチレン、 α -メチルスチレン、核置換スチレン、シアン化ビニル (例えば、アクリロニトリル、メタクリロニトリル)、無水マレイン酸、N-置換マレイミド、クロロプレン、 C_1-C_8 -アルキルアクリレートおよびメタクリレート (例えば、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル) から成る群から選択される少なくとも 1 種のエチレン性不飽和モノマーのゴム含有グラフトポリマーであって、200 ～ 500 μm の平均粒子直径を有する粗い粒子を 100 ppm 未満含み、0.04 ～ 1 μm の平均粒子直径を有するグラフトポリマーにより達成される。とりわけ、粗い粒子の含有量は、 ≤ 50 ppm、特に ≤ 10 ppm である。

【0007】

(発明を実施するための最良の形態)

100 ～ 200 μm の粒子直径を有する グラフト ポリマーの粗い粒子の割合は、好まし

10

20

30

40

50

くは1000ppm以下であり、とりわけ ≤ 500 ppm、特に ≤ 100 ppmである。 ≤ 50 ppmの割合が特に好ましい。

【0008】

50～100 μm の平均粒子直径の場合、グラフトポリマーの粗い粒子の割合は、好ましくは ≤ 10000 ppmである。このような平均粒子直径の場合、 ≤ 5000 ppm、さらに ≤ 1000 ppmの粗い粒子の割合がとりわけ好ましい。 ≤ 500 ppmの粗い粒子の割合が非常に好ましい。

【0009】

使用されるグラフトポリマーの平均粒子直径は、好ましくは0.04～1 μm 、より好ましくは0.1～0.6 μm である。

10

【0010】

平均粒子直径 d_{50} （粒子径とも呼ばれる）は、それ以上およびそれ以下にそれぞれ50重量%の粒子が存在する直径である。この値は、超遠心測定により決定することができる（W. Scholtan, H. Lange, Kolloid, Z. und. Z. Polymere 250 (1972), 782-796）。

【0011】

本発明によれば、上記のエチレン性不飽和モノマーのグラフトポリマーが使用される。種々のグラフトポリマーの混合物も適している。

【0012】

以下のものが特に適している：

- ・ゴム不含有ビニルポリマー（A.1）
- ・ゴム含有ビニルポリマー、例えば、ゴムへのビニルモノマーのグラフトポリマー（A.2）
- ・ゴム不含有ビニルポリマー（A.1）とゴム含有ビニルポリマー（A.2）との混合物。

20

【0013】

好ましいビニルポリマーA.1は、スチレン、 α -メチルスチレン、核置換スチレンまたはこれらの混合物（A.1.1）と、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、（メタ）アクリル酸の C_1-C_8 アルキルエステル、無水マレイン酸、N-置換マレイミドまたはこれらの混合物（A.1.2）とのコポリマーである。

好ましくは、コポリマーは、50～98質量%のA.1.1および50～2質量%のA.1.2を含むことができる。

30

【0014】

特に好ましいコポリマーA.1は、スチレン、アクリロニトリルおよび所望によりメタクリル酸メチルのコポリマー、 α -メチルスチレン、アクリロニトリルおよび所望によりメタクリル酸メチルのコポリマー、並びにスチレン、 α -メチルスチレンおよび所望によりメタクリル酸メチルのコポリマーである。

【0015】

もっともよく知られているのは、スチレン-アクリロニトリルコポリマーであり、これは、ラジカル重合、特に乳化、懸濁、溶液または塊状重合により調製することができる。好ましくは、ポリマーA.1は、15000～200000の分子量 M_w （重量平均分子量；光散乱または沈降により測定）を有する。

40

【0016】

その他の好ましいポリマーA.1は、スチレンおよび無水マレイン酸のランダムコポリマーであり、これは、対応するモノマーから、例えば不完全転化連続塊状または溶液重合により調製することができる。その組成は、広い範囲で変えることができる。好ましくは、このコポリマーは、5～25質量%の無水マレイン酸単位を含む。

【0017】

これらのポリマーは、スチレンに代えて、核置換スチレン、例えばp-メチルスチレン、ビニルトルエン、2,4-ジメチルスチレン、および他の置換スチレン、例えば α -メチルスチレンを含むことができる。

【0018】

50

ゴム含有ビニルポリマーA. 2は、例えば、弾性特性を有するグラフト（コ）ポリマーを含み、これは、以下のモノマーの少なくとも2種から実質的に得ることができる：クロロブレン、1,3-ブタジエン、イソブレン、スチレン、 α -メチルスチレン、アクリロニトリル、エチレン、プロピレン、酢酸ビニル、 C_1-C_8 -アルキルアクリレートおよびメタクリレート。このようなポリマーは、例えば、Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl), Vol. 14/1, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, 393-406頁、およびC.B. Bucknall, "Toughened Plastics", Appl. Science Publishers, London 1977に記載されている。一般に、ポリマーA. 2は、部分的に架橋され、通常20質量%超、好ましくは40質量%超のゲル含量を有する

【0019】

好ましいゴム状ポリマーA. 2は、

A. 2. 1 下記A. 2. 1. 1とA. 2. 1. 2の混合物5～95質量部、好ましくは30～80質量部：

A. 2. 1. 1 スチレン、 α -メチルスチレン、ハロゲンまたはメチルにより核置換されたスチレン、（メタ）アクリル酸の C_1-C_8 アルキルエステル、またはこれらの混合物50～95質量部、

A. 2. 1. 2 アクリロニトリル、メタクリロニトリル、（メタ）アクリル酸の C_1-C_8 アルキルエステル、無水マレイン酸、 C_1-C_4 アルキルまたはフェニルによりN-置換されたマレイミド、若しくはこれらの混合物5～50質量部、

および

A. 2. 2 -10°C 未満のガラス転移点を有するゴムポリマー5～95質量部、好ましくは20～70質量部

のグラフトポリマーである。

【0020】

好ましいグラフトポリマーA. 2は、例えば、スチレンおよび／またはアクリロニトリルおよび／またはアルキルアクリレート若しくはメタクリレートにより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およびアクリレートゴム；すなわち、例えばDE-OS-1694173（＝US-A-3564077）に記載された種類のコポリマー；DE-OS-2348377（＝US-A-3919353）に記載されているような、アクリル酸またはメタクリル酸のアルキルエステル、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によりグラフトされたポリブタジエン、またはブタジエン／アクリロニトリルコポリマー、ポリイソブテンである。

【0021】

特に好ましいポリマーA. 2は、例えばDE-OS-2035390（＝US-A-3644574）およびDE-OS-2248242（＝GE-B-1409275）に記載されているような、ABSポリマーである。

本発明では、とりわけ、少なくとも50質量%、好ましくは少なくとも55質量%のゴム含量を有するグラフトポリマーが望ましい。

【0022】

特に好ましいグラフトポリマーA. 2は、

α . アクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステル10～70質量%、好ましくは15～50質量%、特に20～40質量%（グラフトポリマーA. 2に基づき）、またはアクリロニトリル、アクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステル10～50質量%、好ましくは20～35質量%（混合物に基づき）とスチレンまたは核置換スチレン50～90質量%、好ましくは65～80質量%（混合物に基づき）との混合物10～70質量%、好ましくは15～50質量%、特に20～40質量%、またはこれらの混合物（グラフト成分A. 2. 1として）を、 β . 少なくとも50質量%（ β に基づき）のブタジエン基を有するブタジエンポリマー30～90質量%、好ましくは50～85質量%、特に60～80質量%（グラフトポリマーA. 2に基づき）に

グラフト重合して得られる。

【0023】

一般に、グラフトベース β のゲル含量は少なくとも 20 質量% (トルエン中で測定) であり、グラフト率 G は 0.15 ~ 0.55 である。

【0024】

アクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステル α は、アクリル酸またはメタクリル酸と、炭素原子数 1 ~ 8 の 1 価アルコールとのエステルである。特に好ましいのは、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、アクリル酸 n -ブチル、アクリル酸 t -ブチル、メタクリル酸 t -ブチルである。

【0025】

ブタジエンポリマー β は、ブタジエン基に加え、(β に基づき) 50 質量% までの他のエチレン性不飽和モノマー (例えば、スチレン、アクリロニトリル、アクリル酸またはメタクリル酸の $C_1 - C_4$ -アルキルエステル (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、メタクリル酸エチルなど)、ビニルエステルおよび/またはビニルエーテル) の基を含むことができる。

10

【0026】

グラフト重合においては、グラフトモノマーは完全にはグラフトベース上に重合しないことが知られているが、本発明によれば、グラフトポリマー A.2 は、グラフトベースの存在下にグラフトモノマーを重合して得られる生成物を含む。

【0027】

他の特に好ましいポリマー A.2 は、

20

τ . グラフトベースとしての、 -20°C 未満のガラス転移点を有するアクリレートゴム 20 ~ 90 質量% (A.2 に基づき)、および

δ . グラフトモノマー A.2.1 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 10 ~ 80 質量% (A.2 に基づき)

のグラフトポリマーである。

【0028】

ポリマー A.2 のアクリレートゴムは、好ましくは、所望により 40 質量% まで (τ に基づき) の他の重合性エチレン性不飽和モノマーを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には、 $C_1 - C_{12}$ -アルキルエステル、好ましくは $C_1 - C_8$ -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；ハロアルキルエステル、好ましくはハロー $C_1 - C_8$ -アルキルエステル、例えばクロロエチルアクリレート、並びにこれらモノマーの混合物が含まれる。

30

【0029】

架橋のために、2 以上の重合性二重結合を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、炭素原子数 3 ~ 8 の不飽和モノカルボン酸のエステルと、炭素原子数 3 ~ 12 の不飽和 1 価アルコールまたは 2 ~ 4 個の OH 基および 2 ~ 20 個の炭素原子を有する飽和ポリオールとのエステル (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)；ポリ不飽和複素環化合物 (例えば、トリビニルおよびトリアリルシアヌレート)；多官能性ビニル化合物 (例えば、ジ-およびトリ-ビニルベンゼン)；並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。

40

【0030】

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、トリアリルベンゼンである。

【0031】

架橋モノマーの量は、グラフトベース τ に基づき、好ましくは 0.02 ~ 5 質量%、特に

50

0.05～2質量%である。

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場合、その量をグラフトベースの1質量%未満に制限するのが有利である。

【0032】

アクリル酸エステルに加えて所望によりグラフトベースの製造に用いられる、好ましい「他の」重合性エチレン性不飽和モノマーは、例えば、アクリロニトリル、スチレン、 α -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。グラフトベースとして好ましいアクリレートゴムは、少なくとも60質量%のゲル含有量を有する乳化重合ポリマーである。

【0033】

A.2.2として適している他のグラフトベースは、例えばDEOS-3704657、DEOS-3704655、DEOS-3631540およびDEOS-3631539に記載されているような、グラフト活性サイトを有するシリコンゴムである。

【0034】

グラフトベースA.2.2のゲル含量は、ジメチルホルムアミド中、25℃で測定される(M. Hoffmann, H. Kroemer, R. Kuhn, Polymeranalytik I und II, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart 1977)。

グラフトポリマーA.2は、既知の方法、例えば塊状、懸濁、乳化または塊状-懸濁重合方法により調製することができる。

【0035】

本発明によれば、200 μ m以下の平均メッシュサイズを有するフィルターにより濾過するのが好ましい。150 μ m以下のメッシュサイズが特に好ましく、100 μ m以下のメッシュサイズが最も好ましい。

【0036】

また、平均メッシュサイズは50 μ mより小さくないことが好ましい。何故なら、メッシュサイズが小さすぎると、横断(横方向)力が高くなりすぎるからである。更に、濾過速度が遅くなって、時間消費が大きくなり、あるいは処理量が著しく低下する。

【0037】

フィルター材料としては、既知のあらゆる材料が使用できる。そのような材料には、例えば、あらゆる種類の金属または繊維が含まれる。

【0038】

上記の濾過により調製された本発明のグラフトポリマーは、機械的性質が研著に改良された点に特徴がある。特に、破断時伸び、熱安定性、自然色調およびノッチ付き衝撃強さが、予測できないほど改良される。更に、本発明のグラフトポリマーは、意外なほど一定した製品品質を有している。

【0039】

本発明によれば、記載したグラフトポリマーは、部分的に他の熱可塑性ポリマーにより置き換えることができる。他の熱可塑性ポリマーは、好ましくは、ポリカーボネート、ポリエステルカーボネート、ポリエステル(好ましくは、ポリアルキレンテレフタレート)および上記化合物A.1の常套の(コ)ポリマーからなる群から選択される少なくとも1種の熱可塑性ポリマー(ただし、本発明の粗い粒子を含まない)である。

【0040】

本発明の成形用組成物は、難燃剤、滴下防止剤、微粉碎無機化合物、充填剤および補強剤から選択される少なくとも1種の他の添加剤を含んでいてよい。

【0041】

熱可塑性成形用組成物は、好ましくは、

A. 本発明のグラフトポリマー0.5～60質量部、好ましくは1～40質量部、

B. 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質量部、好ましくは50～95質量部、

C. スチレン、 α -メチルスチレン、核置換スチレンまたはこれらの混合物と、アクリロ

10

20

30

40

50

で示される基を表す。

置換基Bは、それぞれ、 C_1-C_{12} -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／または臭素を表す。

xは、それぞれ独立に、0、1または2である。

pは、0または1である。

R^1 および R^2 は、各 X^1 について個別に選択され、それぞれ独立に、水素または C_1-C_6 -アルキル、好ましくは水素、メチルまたはエチルを表す。

X^1 は、炭素原子を表す。

mは、4～7の整数、好ましくは4または5である。ただし、少なくとも1つの原子 X^1 において、 R^1 および R^2 は同時にアルキルである。) 10

で示されるジフェノールである。

【0045】

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)- C_1-C_5 -アルカン、ビス(ヒドロキシフェニル)- C_5-C_6 -シクロアルカン、ビス(ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(ヒドロキシフェニル)スフホキシド、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 α, α -ビス(ヒドロキシフェニル)ジイソプロピルベンゼン、並びに核が臭素化または塩素化されたこれらの誘導体である。

【0046】

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、およびこれらのジ-およびテトラ-臭素化または塩素化誘導体、例えば、2,2-ビス(3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル)-プロパン、2,2-ビス(3,5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル)-プロパンまたは2,2-ビス(3,5-ジブromo-4-ヒドロキシフェニル)-プロパンである。

特に好ましいのは、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) である。

【0047】

ジフェノールは、単独で、または所望の混合物として使用することができる。

ジフェノールは、文献から既知であるか、または文献から既知の方法により得ることができる。

【0048】

熱可塑性芳香族ポリカーボネートの調製に用いる適当な連鎖停止剤は、例えば、フェノール、p-クロロフェノール、p-tert-ブチルフェノール、または2,4,6-トリブromoフェノールであり、また、長鎖アルキルフェノール、例えば、DEOS-2842005に記載の4-(1,3-テトラメチルブチル)-フェノール、またはアルキル基中に合計で8～20個の炭素原子を有するモノアルキルフェノール若しくはジアルキルフェノール、例えば、3,5-ジ-tert-ブチルフェノール、p-イソオクチルフェノール、p-tert-オクチルフェノール、p-ドデシルフェノールおよび2-(3,5-ジメチルヘプチル)-フェノール並びに4-(3,5-ジメチルヘプチル)-フェノールである。

使用される連鎖停止剤の量は、ある場合に使用されるジフェノールの合計モルに対して、一般に0.5～10モル%である。

【0049】

熱可塑性芳香族ポリカーボネートは、10000～200000、好ましくは20000～80000の重量平均分子量(Mw、例えば、超遠心または光散乱法により測定)を有する。

【0050】

熱可塑性芳香族ポリカーボネートは、既知の方法により、好ましくは、使用されるジフェ 50

ノール合計に基づき0.05～2モル%の、3またはそれ以上の官能性を有する化合物（例えば、3個またはそれ以上のフェノール性基を有する化合物）を組み合わせることにより、分岐されている。

【0051】

ホモおよびコポリマーの両方が適している。本発明のコポリマーを調製するために、末端ヒドロキシアリアルオキシ基を有するポリジオルガノシロキサン1～25質量%、好ましくは2.5～25質量%（使用されるジフェノールの合計量に基づく）を使用することもできる。この化合物は、既知である（例えば、US-A-3419634参照）か、または文献から既知の方法により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は、例えばDE-OS-3334782に記載されている。

10

【0052】

ビスフェノールAのホモポリカーボネートに加えて、好ましいポリカーボネートは、先に好ましいとして記載したものまたは特に好ましい2,2-ビス(3,5-ジブromo-4-ヒドロキシフェニル)-プロパン以外のジフェノールを（ジフェノールの合計モル量に基づき）15モル%まで有するビスフェノールAのコポリカーボネートである。

【0053】

芳香族ポリエステルカーボネートの調製のための芳香族ジカルボン酸ジハライドは、好ましくは、イソフタル酸、テレフタル酸、ジフェニルエーテル4,4'-ジカルボン酸およびナフタレン-2,6-ジカルボン酸の二酸ジハライドである。

イソフタル酸およびテレフタル酸の二酸ジハライドの1:20～20:1の比の混合物が特に好ましい。

20

ポリエステルカーボネートの調製において、更に炭酸ハライド、好ましくはホスゲンを、二官能性酸誘導体として、付随的に使用できる。

【0054】

芳香族ポリエステルカーボネートの調製のための連鎖停止剤として、既に記載したモノフェノールに加えて、そのクロロカルボン酸エステルおよび芳香族モノカルボン酸（これは、 C_1-C_{22} -アルキル基またはハロゲン原子により置換されている）並びに脂肪族 C_1-C_{22} -モノカルボン酸クロリドの酸クロリドを挙げることができる。

【0055】

それぞれの場合の連鎖停止剤の量は、フェノール連鎖停止剤の場合はジフェノールのモル量に基づき、モノカルボン酸クロリド連鎖停止剤の場合はジカルボン酸クロリドのモル量に基づいて、0.1～10モル%である。

30

【0056】

芳香族ポリエステルカーボネートは、それに組み込まれた芳香族ヒドロキシカルボン酸も含んでよい。

芳香族ポリエステルカーボネートは、知られているように、直鎖または分岐状のいずれであってもよい（DE-OS-2940024およびDE-OS-3007934参照）。

【0057】

分岐剤として、例えば、3またはそれ以上の官能性を有するカルボン酸クロリド（例えば、トリメシン酸トリクロリド、シアヌール酸トリクロリド、3,3',4,4'-ベンゾフェノン-тетラカルボン酸テトラクロリド、1,4,5,8-ナフタレン-тетラカルボン酸テトラクロリドまたはピロメリット酸テトラクロリド）を（使用するジカルボン酸ジクロリドに基づき）0.01～1.0モル%の量で、若しくは3またはそれ以上の官能性を有するフェノール（例えば、フロログルシノール、4,6-ジメチル-2,4,6-トリ(4-ヒドロキシフェニル)-ヘプト-2-エン、4,4-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

40

50

ンジル)ー4ーメチルフェノール、2ー(4ーヒドロキシフェニル)ー2ー(2,4ージヒドロキシフェニル)ープロパン、テトラー(4ー[4ーヒドロキシフェニルーイソプロピル]ーフェノキシ)ーメタン、1,4ービス[4,4'ージヒドロキシトリフェニル)ーメチル]ーベンゼン)を(使用するジフェノールに基づき)0.01~1.0モル%の量で、使用することができる。フェノール分岐剤は、最初にジフェノールと共に使用し、酸クロリド分岐剤は、酸ジクロリドと共に添加することができる。

【0058】

熱可塑性芳香族ポリエステルカーボネートに含まれるカーボネート構造単位の量は、所望どおりに変えることができる。カーボネート基の含有量は、エステル基およびカーボネート基の合計量に基づき、好ましくは100モル%まで、特に80モル%まで、とりわけ50モル%までである。芳香族ポリエステルカーボネートに含まれるエステルおよびカーボネートの両方は、ブロックまたはランダム配列で、重縮合生成物中に存在できる。

10

【0059】

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溶液相対粘度(η_{rel})は、1.18~1.4の範囲、好ましくは1.22~1.3の範囲である(粘度は、塩化メチレン100ml中ポリカーボネートまたはポリエステルカーボネート0.5gの溶液について、25℃で測定)。

【0060】

熱可塑性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、またはそれら相互の所望の混合物として使用することができる。

20

ポリカーボネートは、部分的にポリエステルで置き換えてもよい。

【0061】

好ましいポリエステルはポリアルキレンテレフタレートである。これは、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または無水物)と、脂肪族、脂環式または芳香脂肪族ジオールの反応生成物、またはそのような反応生成物の混合物である。

【0062】

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(またはその反応性誘導体)、および2~10個の炭素原子を有する脂肪族並びに脂環式ジオールから、既知の方法により調製することができる(Kunststoff-Handbuch, Volume VIII, 695頁以降, Carl Hanser Verlag, Munich 1973)。

30

【0063】

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基づき80~100モル%、好ましくは90~100モル%のテレフタル酸基、およびジオール成分に基づき80~100モル%、好ましくは90~100モル%のエチレングリコール並びに/または1,4ーブタンジオール基を含む。ポリアルキレンテレフタレートは、テレフタル酸基に加えて、8~14個の炭素原子を有する他の芳香族ジカルボン酸の基または4~12個の炭素原子を有する脂肪族ジカルボン酸の基(例えば、フタル酸、イソフタル酸、ナフタレンー2,2ージカルボン酸、4,4'ー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、アゼライン酸またはシクロヘキサンジ酢酸の基)を0~20モル%含んでいてもよい。ポリアルキレンテレフタレートは、エチレングリコールおよび/または1,4ーブタンジオール基に加えて、3~12個の炭素原子を有する他の脂肪族ジオールの基または6~12個の炭素原子を有する脂環式ジオールの基(例えば、1,5ーペンタンジオール、1,6ーヘキサンジオール、1,4ーシクロヘキサンジメタノール、3ーメチルー1,3ーおよびー1,6ーペンタンジオール、2ーエチル1,3ーヘキサンジオール、2,2ージエチルー1,3ープロパンジオール、2,5ーヘキサンジオール、1,4ージ(βーヒドロキシエトキシフェニル)ープロパン、2,4ージヒドロキシー1,1,3,3ーテトラメチルシクロブタン、2,2ービス(3ーβーヒドロキシエトキシフェニル)ープロパンおよび2,2ービス(4ーヒドロキシプロポキシフェニル)ープロパン(DE-OS-2407647, 2407776, 2715932)の基)を0~20モル%含んでいてもよい。

40

50

【0064】

ポリアルキレンテレフタレートは、DE-O-S-1900270およびUS-A-3692744に記載されているように、比較的少量の3価または4価アルコール若しくは3塩基性または4塩基性カルボン酸の配合により、分岐されていてもよい。好ましい分岐剤の例は、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プロパン、並びにペンタエリスリトールである。酸成分に基づき1モル%を越えない量の分岐剤を使用するのが望ましい。

【0065】

テレフタル酸（またはその反応性誘導体、例えばそのジアルキルエステル）とエタンジオールおよび／または1,4-ブタンジオール若しくはそれらの混合物のみから調製されたポリアルキレンテレフタレートが特に好ましい。

10

【0066】

上記ジオールの少なくとも2種から調製されたコポリマーも、好ましいポリアルキレンテレフタレートである。特に好ましいコポリエステルは、ポリ(エチレングリコール/1,4-ブタンジオール)テレフタレートである。種々のジオール基は、ブロックまたはランダム配列で、コポリマー中に存在してよい。

【0067】

ポリアルキレンテレフタレートは、一般に、0.4~1.4dl/g、好ましくは0.5~1.3dl/g、特に0.6~1.2dl/gの極限粘度を有する。この粘度は、フェノール/ο-ジクロロベンゼン(1:1重量部)中、25℃で測定される値である。

20

【0068】

本発明の熱可塑性成形用組成物は、難燃剤も含んでいてよい。ハロゲン含有化合物およびハロゲン不含有化合物の両方が難燃剤として適している。難燃剤は、成分A~Dの合計に基づき、一般に0.1~35質量部、好ましくは0.5~30質量部の量で添加される。

【0069】

適当なハロゲン含有化合物は、腐蝕性ガスが放出されず、その結果有効性が低下しないように、本発明の成形用組成物の製造および加工中に安定である、有機塩素および／または臭素化合物である。

【0070】

ハロゲン含有化合物の例は、以下の化合物である。

30

1. 塩素化または臭素化ジフェニル、例えば、オクタクロロジフェニル、デカクロロジフェニル、オクタブロモジフェニル、デカブロモジフェニル；

2. 塩素化または臭素化ジフェニルエーテル、例えば、オクターおよびデカクロロジフェニルエーテル、オクタおよびデカブロモジフェニルエーテル；

3. 塩素化または臭素化無水フタル酸およびその誘導体（例えば、フタルイミドおよびビスフタルイミド）、例えば、テトラクロロおよびテトラブロモ無水フタル酸、テトラクロロおよびテトラブロモフタルイミド、N,N'-エチレンビス-テトラクロロおよびテトラブロモフタルイミド、N-メチルテトラクロロおよびテトラブロモフタルイミド；

4. 塩素化または臭素化ビスフェノール、例えば、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2,2-ビス(3,5-ジブロモ-4-ヒドロキシフェニル)-プロパン；

40

5. 2~20の平均重縮合度を有する、2,2-ビス(3,5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル)-プロパンオリゴマーおよび2,2-ビス(3,5-ジブロモ-4-ヒドロキシフェニル)-プロパンオリゴマー。

【0071】

塩素化合物よりも臭素化合物が望ましく、これらよりもハロゲン不含有化合物が望ましい。

【0072】

難燃化に通常使用されている燐化合物も難燃剤として適している。特に、ホスフィンオキ

50

シドおよび燐の酸の誘導体、燐の酸および酸誘導体の塩が使用される。

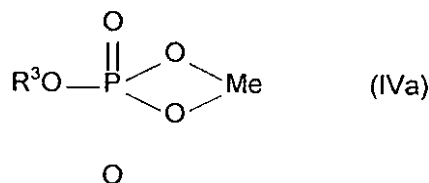
【0073】

燐の酸の誘導体（例えば、エステル）およびその塩が好ましく、燐の酸には、燐酸、ホスホン酸、ホスフィン酸、亜燐酸や、これらの無水形が含まれ、塩としては、これら酸のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩およびアンモニウム塩が好ましく、これらの誘導体（例えば、部分エステル）も含まれる。

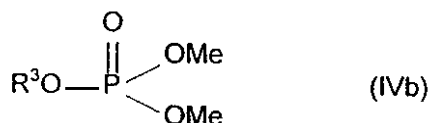
【0074】

燐化合物としては、例えば式（IVa）および式（IVb）の燐酸モノエステルの金属化合物、または式（V）の燐酸ジエステルの金属化合物が適している：

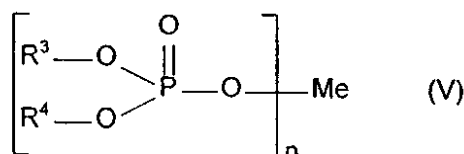
【化4】



【化5】



【化6】



（式中、

R^3 および R^4 は、互いに独立に、場合によりハロゲン化されていてよい C_1-C_{24} -アルキル；それぞれ場合によりハロゲンおよび／または C_1-C_{10} -アルキルにより置換されていてよい、 C_5-C_6 -シクロアルキル、 C_6-C_{20} -アリールまたは C_7-C_{12} -アララルキル；若しくは、式（V）の場合、 R^3 および R^4 は、共同してアルキル鎖を形成してよい。

Me は、周期律表の 1～3 主族および VIII、IB および IIB 亜族から選択される金属である。

n は金属イオンの価数により決定される数である。）

【0075】

R^3 および R^4 は、互いに独立に、場合によりハロゲン化（好ましくは塩素化および／または臭素化）されていてよい C_1-C_{15} -アルキル、特に C_1-C_{10} -アルキル；それぞれ場合によりハロゲン（好ましくは塩素および／または臭素）および／または C_1-C_6 -アルキル、特に C_1-C_4 -アルキル、とりわけメチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピルにより置換されていてよい、シクロペンチル、シクロヘキシル、フェニル、ナフチル、フェニル- C_1-C_4 -アルキル（例えば、ベンジル）である。

【0076】

金属 Me としては、2 および 3 主族並びに II 亜族の金属が好ましい。 Me として特に好ましいのは、 Mg 、 Ca 、 Ba 、 B 、 Al または Zn である。

【0077】

本発明における燐酸エステルの金属化合物の調製にとって、適している方法は、文献から既知であり、例えば、燐酸のトリエステルから出発するエステル交換法、または塩化ホスホリルから出発する酸ハライド法（EP-A-0801116；J. Org. Chem. 1978, Vo

10

20

30

40

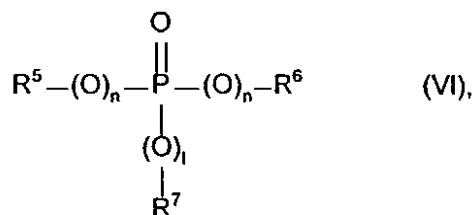
50

1. 43, No. 1, 24-31頁)がある。

【0078】

さらに、難燃剤として適しているのは、式(VI)：

【化7】



10

(式中、

R⁵、R⁶およびR⁷は、相互に独立して、場合によりハロゲン化されていてよいC₁－C₈－アルキル、場合によりハロゲン化および／またはアルキル化されていてよいC₅－C₆－シクロアルキル、場合によりハロゲン化および／またはアルキル化および／またはアラルキル化されていてよいC₆－C₃₀－アリールであり、nおよびlは、それぞれ0または1である。)

で示される燐化合物である。

【0079】

このような燐化合物は、一般に既知である(例えば、Ullmann, Enzyklopaedie der technischen Chemie, Volume 18, 301頁以降, 1979参照)。アルキル化燐化合物は、例えばD

20

【0080】

式(VI)における場合によりハロゲン化されていてよいC₁－C₈－アルキルは、モノーまたはポリハロゲン化されていてよい直鎖または分岐状アルキルであってよい。アルキル基の例は、クロロエチル、2－クロロプロピル、2,3－ジブロモプロピル、ブチル、メチルまたはオクチルである。

【0081】

式(VI)における場合によりハロゲン化および／またはアルキル化されていてよいC₅－C₆－シクロアルキルは、場合によりモノーまたはポリハロゲン化および／またはアルキル化されていてよいC₅－C₆－シクロアルキル、例えば、シクロペンチル、シクロヘキシル、3,3,5－トリメチルシクロヘキシルおよびパー塩素化シクロヘキシルである。

30

【0082】

式(VI)における場合によりハロゲン化および／またはアルキル化および／またはアラルキル化されていてよいC₆－C₃₀－アリール基は、単核または多核であって、場合によりモノーまたはポリハロゲン化および／またはアルキル化および／またはアラルキル化されていてよく、例えば、クロロフェニル、ブロモフェニル、ペンタクロロフェニル、ペンタブロモフェニル、フェニル、クレシル、イソプロピルフェニル、ベンジル－置換フェニルおよびナフチルである。

【0083】

R⁵、R⁶およびR⁷は、相互に独立して、好ましくはメチル、エチル、ブチル、オクチル、フェニル、クレシル、クミルまたはナフチルである。特に好ましくは、R⁵、R⁶およびR⁷は、相互に独立して、メチル、エチル、ブチル、場合によりメチルーおよび／またはエチルー置換されたフェニルである。

40

【0084】

本発明において使用することができる式(VI)の燐化合物は、例えば、トリブチルホスフェート、トリス(2－クロロエチル)ホスフェート、トリス(2,3－ジブロモプロピル)ホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレシルホスフェート、ジフェニルクレシルホスフェート、ジフェニルオクチルホスフェート、ジフェニルー2－エチルクレシルホスフェート、トリ－(イソプロピルフェニル)ホスフェート、トリス(p－クロロフェニル)ホスフェート、トリフェニルホスフィンオキシド、メチルホスホン酸ジメチルエステ

50

ル、メタンホスホン酸ジフェニルエステルおよびフェニルホスホン酸ジエチルエステルである。

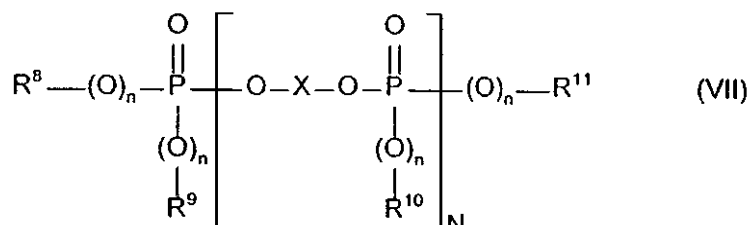
【0085】

さらに、適当な難燃剤は、例えばEP-A-0363608に記載されているような、ホスフェートダイマーまたはオリゴマーである。

【0086】

本発明の成形用組成物は、難燃剤として、式(VII)

【化8】



10

で示される燐化合物を含むこともできる。

式中、 R^8 、 R^9 、 R^{10} および R^{11} は、相互に独立して、 C_1 – C_8 –アルキル、 C_5 – C_6 –シクロアルキル、 C_6 – C_{20} –アリールまたは C_7 – C_{12} –アラルキルであり、それぞれは場合によりハロゲン化されていてよい。

【0087】

20

R^8 、 R^9 、 R^{10} および R^{11} は、相互に独立して、好ましくは C_1 – C_4 –アルキル、フェニル、ナフチルまたはフェニル– C_1 – C_4 –アルキルである。芳香族基 R^8 、 R^9 、 R^{10} および R^{11} は、ハロゲンおよび／またはアルキル基、好ましくは塩素、臭素および／または C_1 – C_4 –アルキルにより置換されていてよい。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、プロピルフェニルまたはブチルフェニル、および対応するそれらの臭素化並びに塩素化誘導体である。

【0088】

式(VII)中のXは、6～30個の炭素原子を有する単核または多核芳香族基である。好ましくは、この基は、式(I)のビスフェノールから誘導される。特に好ましいのは、ジフェニルフェノール、ビスフェノールA、レゾルシノールまたはヒドロキノン若しくはこれら

30

【0089】

式(VII)中のnは、相互に独立して、0または1であり、好ましくは1である。

Nは、0～30の数を表し、平均値は好ましくは0.3～20、特に0.5～10、とりわけ0.5～6である。

【0090】

また、少なくとも1種の式(VI)のモノ燐化合物およびEP-A-363608に記載されているようなオリゴマー燐化合物少なくとも1種またはオリゴマー燐化合物混合物10～90質量%、好ましくは12～40質量%（燐化合物全量に基づく）と、式(VII)の燐化合物10～90質量%、好ましくは60～88質量%（燐化合物全量に基づく）との混合物を使用することもできる。

40

【0091】

式(VI)のモノ燐化合物は、特に、トリブチルホスフェート、トリス(2-クロロエチル)ホスフェート、トリス(2,3-ジブロモプロピル)ホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレシルホスフェート、ジフェニルクレシルホスフェート、ジフェニルオクチルホスフェート、ジフェニル-2-エチルクレシルホスフェート、トリ-（イソプロピルフェニル）ホスフェート、ハロ-置換アリールホスフェート、メチルホスホン酸ジメチルエステル、メチルホスホン酸ジフェニルエステル、フェニルホスホン酸ジエチルエステル、トリフェニルホスフィンオキシドまたはトリクレシルホスフィンオキシドである。

【0092】

50

式 (VII) のモノマーまたはオリゴマー燐化合物の混合物では、N の平均値は、0.3 ~ 2.0、好ましくは 0.5 ~ 1.0、特に 0.5 ~ 0.6 である。

【0093】

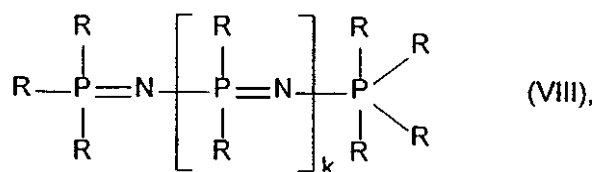
上述の燐化合物は既知である（例えば、EP-A-363608、EP-A-640655 参照）か、または既知の方法により類似の手法で調整することができる（例えば、Ullmann, Enzyklopaedie der technischen Chemie, Vol. 18, 301頁以降, 1979; Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Vol. 12/1, 43頁; Beilstein Vol. 6, 177頁参照）。

【0094】

本発明において使用することができる燐化合物には、式 (VIII) の直鎖ホスファゼンおよび式 (IX) の環式ホスファゼンが含まれる：

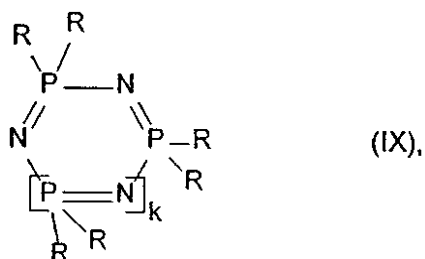
10

【化9】



【化10】

20



（式中、

置換基 R は、それぞれ同一または異なって、アミノ；C₁ - C₆ - アルキルまたは C₁ - C₈ - アルコキシ（これらはそれぞれ、場合によりハロゲン化、好ましくはフッ素化されてよい）；C₅ - C₆ - シクロアルキル、C₆ - C₂₀ - アリール、好ましくはフェニルまたはナフチル、C₆ - C₂₀ - アリールオキシ、好ましくはフェノキシ、ナフチルオキシ、または C₇ - C₁₂ - アラルキル、好ましくはフェニル - C₁ - C₄ - アルキル（これらはそれぞれ、場合によりアルキル、好ましくは C₁ - C₄ - アルキルおよび／またはハロゲン、好ましくは塩素または臭素により置換されていてよい）を表す。

30

k は、0 または 1 ~ 15 の数、好ましくは 1 ~ 10 の数を表す。）

【0095】

このような燐化合物としては、プロポキシホスファゼン、フェノキシホスファゼン、メチルフェノキシホスファゼン、アミノホスファゼンおよびフルオロアルキルホスファゼンが例示できる。フェノキシホスファゼンが好ましい。

40

【0096】

ホスファゼンは、単独で、または混合物として使用することができる。基 R は、常に同一であっても、あるいは式 (VIII) および (IX) 中で 2 つまたはそれ以上が異なってもよい。

ホスファゼンおよびその製造方法は、例えば、EP-A-728811、DE-A-1961668 および WO 97/40092 に記載されている。

【0097】

本発明の成形用組成物は、（全組成物に基づき）好ましくは 0.05 ~ 5 質量部、特に 0.1 ~ 1 質量部、とりわけ 0.1 ~ 0.5 質量部のフッ素化ポリオレフィンを含むことができる。適当なフッ素化ポリオレフィンは、高い分子量を有し、-30℃を越える、好ま

50

しくは100℃を越えるガラス転移温度を有する。フッ素化ポリオレフィンのフッ素含量は、好ましくは65～76質量%、特に70～76質量%である。その平均粒子直径d50は、一般に0.05～1000μm、好ましくは0.08～20μmである。一般に、フッ素化ポリオレフィンEは、1.2～2.3g/cm³の密度を有する。

【0098】

好ましいフッ素化ポリオレフィンは、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／ヘキサフルオロプロピレンコポリマー、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。

【0099】

フッ素化ポリオレフィンは既知である (Schildknecht著 "Vinyl and Related Polymers", John Wiley & Sons, Inc., New York, 1962, 484-494頁; Wall著 "Fluoropolymers", Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, Inc., New York, Volume 13, 1970, 623-654頁; "Modern Plastics Encyclopedia", 1970-1971, Volume 47, No. 10A, October 1970, McGraw-Hill, Inc., New York, 134頁および774頁; "Modern Plastics Encyclopedia", 1975-1976, October 1975, Volume 52, No. 10A, McGraw-Hill, Inc., New York, 27, 28および472頁、並びにUS-A-3671487、3723373および3838092参照)。

10

【0100】

フッ素化ポリオレフィンは、既知の方法より調製することができる。例えば、ラジカルを生成する触媒、例えばナトリウム、カリウムまたはアンモニウムパーオキシジスルフェートを用い、水性媒体中、7～71kg/cm²の圧力下、0～200℃の温度、好ましくは20～100℃の温度で、テトラフルオロエチレンを重合することにより調製することができる (詳細は、例えばUS-A-2393967を参照)。フッ素化ポリオレフィンが使用される形態に応じて、その密度は、1.2～2.3g/cm³であってよく、平均粒子直径は0.05～1000μmであってよい。

20

【0101】

好ましいフッ素化ポリオレフィンは、テトラフルオロエチレンポリマーである。このポリマーは、0.05～20μm、好ましくは0.08～10μmの平均粒子直径、および1.2～1.9g/cm³の密度を有しており、好ましくは、テトラフルオロエチレンポリマーEのエマルジョンとグラフトポリマーCのエマルジョンの混合物の形で使用される。

30

【0102】

粉末状で可以使用できる適当なフッ素化ポリオレフィンは、100～1000μmの平均粒子直径および2.0～2.3g/cm³の密度を有するテトラフルオロエチレンポリマーである。

【0103】

本発明の熱可塑性成形用組成物は、微粉碎無機化合物を含んでいてよい。好ましくは、本発明の熱可塑性成形用組成物は、(全量に基づいて)0.1～50質量部、より好ましくは0.1～10質量部の無機化合物を含む。無機化合物は、好ましくは、周期律表の1～5主族または1～8亜族、好ましくは2～5主族または4～8亜族、特に3～5主族または4～8亜族の1種またはそれ以上の金属と、酸素、硫黄、ホウ素、燐、炭素、窒素、水素および珪素からなる群から選択される少なくとも1種の元素との化合物からなる。

40

【0104】

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、炭化物、硝酸塩、亜硝酸塩、窒化物、ホウ酸塩、珪酸塩、燐酸塩、水素化物、亜燐酸塩またはホスホン酸塩である。

【0105】

好ましい微粉碎無機化合物は、例えば、TiN、TiO₂、SnO₂、WC、ZnO、Al₂O₃、AlO(OH)、ZrO₂、Sb₂O₃、SiO₂、酸化鉄、Na₂SO₄、Si、BaSO₄、酸化バナジウム、ホウ酸亜鉛、珪酸塩 (例えば、珪酸アルミニウム)、珪酸マグネシウム、一次元、二次元および三次元珪酸塩であり、これらの混合物またはドーパされた化合物も同様に使用できる。更に、これらナノ

50

スケール粒子は、ポリマーに対する許容性を改善するために、有機分子により表面改質することができる。表面改質により、疎水性または親水性表面を形成することができる。

【0106】

無機化合物の平均粒子直径は、200nmまたはそれ以下、好ましくは150nmまたはそれ以下、特に1~100nmである。

粒子寸法および粒子直径は、平均粒子直径 d_{50} を意味し、これは、W. Scholtanら, Kolloid-Z. und Z. Polymere 250 (1972), 782-796頁に記載の超遠心測定により決定される。

【0107】

無機化合物は、粉末、ペースト、ゾル、分散液または懸濁液の形状であってよい。粉末は、沈澱により分散液、ゾルまたは懸濁液から得ることができる。

10

【0108】

粉末は、常套の方法、例えば成形用組成物の成分と微粉碎無機粉末との直接混練または押出により、熱可塑性プラスチックに配合することができる。好ましい方法は、例えば、難燃剤、他の添加剤、モノマー、溶媒中で、本発明の熱可塑性成形用組成物の上記成分を微粉碎無機化合物の分散液、懸濁液またはゾルと共に沈澱させて、マスターバッチを製造する方法である。

【0109】

本発明の成形用組成物は、常套の添加剤、例えば滑剤および離型剤、核剤、帯電防止剤、安定剤、充填剤および補強剤、さらに着色剤および顔料を含んでいてよい。

20

【0110】

充填または補強された成形用組成物は、充填または補強された成形用組成物に基づき、60質量%まで、好ましくは10~40質量%の、充填剤および/または補強剤を含むことができる。好ましい補強剤は、ガラス繊維である。補強効果も有し得る充填剤は、好ましくはガラスビーズ、雲母、珪酸塩、石英、タルク、二酸化チタン、珪灰石（ワラストナイト）などである。

【0111】

本発明の成形用組成物は、既知の方法で成分を混合し、混合物を、高温、好ましくは200~350℃で、常套の装置（例えば、ニーダー、押出機または二軸スクリュウ）により溶融混練または溶融押出することにより調製できる。成分は、逐次または同時に混合することができる。特別な場合、低分子量添加剤および珪酸マグネシウムアルミニウムから予備混合物を調製するのが有利である。

30

【0112】

本発明の熱可塑性組成物は、その非常に良好な機械的性質の故に、あらゆる種類の成形体、特に、耐破壊性の改良が求められている成形体の製造に適している。

【0113】

本発明の成形用組成物は、あらゆる種類の成形体の製造に使用できる。特に、成形体は、射出成形により製造することができる。製造される成形体の例は次の通りである：種々のケーシング部品、例えば、家庭用機器（例えば、ジュース搾り器、コーヒーマーカー、ミキサーなど）、事務機器（例えば、モニタ、プリンタ、複写機など）、または建築分野用カバープレート、および自動車分野用部品。加えて、本発明の成形用組成物は、非常に優れた電気的特性を有しているので、電気産業分野でも使用することができる。

40

【0114】

本発明の成形用組成物は、例えば、下記の成形体または成形品を製造するのに使用することもできる：

1. トラック（FR）の内装仕上用部品
2. ホイール（ハブ）キャップ
3. 小型トランスを含む電気機器のケーシング
4. 情報分配伝達用装置のケーシング
5. 医科用ケーシングおよびカバー

50

6. マッサージ装置およびそのケーシング

7. 子供用玩具乗物

8. 平面組立式壁面パネル

9. 保安装置用ケーシング

10. リアスポイラー

11. 断熱容器

12. 小動物保護または飼育用器具

13. 衛生および浴室（化粧室）調度類用成形品

14. 換気口カバー用格子（グリッド）

15. 庭園および工具小屋用成形品

16. 園芸器具用ケーシング。

10

【0115】

加工の他の形態は、あらかじめ製造したプレートまたはフィルムからの深絞り成形による成形体の製造である。

【0116】

以下、実施例を参照して本発明をより詳細に説明する。

（実施例）

成分A

A1（比較）

乳化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 $d_{50} = 0.3 \mu\text{m}$ ）60重量部へのスチレンおよびアクリロニトリル（73：27）のコポリマー40重量部のグラフトポリマー。

20

200～500 μm の粒子直径を有する粗い粒子部分は、3800ppmであった（篩分けおよびその後の粗い粒子部分の重量測定により決定）。

【0117】

A2（比較）

乳化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 $d_{50} = 0.35 \mu\text{m}$ ）60重量部へのスチレンおよびアクリロニトリル（73：27）のコポリマー40重量部のグラフトポリマー。

200～500 μm の粒子直径を有する粗い粒子部分は、4100ppmであった（篩分けおよびその後の粗い粒子部分の重量測定により決定）。

30

【0118】

A3

乳化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 $d_{50} = 0.3 \mu\text{m}$ ）60重量部へのスチレンおよびアクリロニトリル（73：27）のコポリマー40重量部のグラフトポリマー。

200～500 μm の粒子直径を有する粗い粒子部分は、50ppmであった（篩分けおよびその後の粗い粒子部分の重量測定により決定）。

【0119】

A4

乳化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 $d_{50} = 0.35 \mu\text{m}$ ）60重量部へのスチレンおよびアクリロニトリル（73：27）のコポリマー40重量部のグラフトポリマー。

200～500 μm の粒子直径を有する粗い粒子部分は、50ppmであった（篩分けおよびその後の粗い粒子部分の重量測定により決定）。

40

【0120】

成分B

1. 252の溶液相対粘度を有する、ビスフェノールAに基づく直鎖ポリカーボネート（相対粘度は、溶媒 CH_2Cl_2 中、濃度 $0.5 \text{ g}/100 \text{ ml}$ で、25℃で測定）。

【0121】

50

成分 C

72 : 28 のスチレン / アクリロニトリル比および 0.55 dl / g の極限粘度を有するスチレン / アクリロニトリルコポリマー（極限粘度は、ジメチルホルムアミド中 20 °C で測定）。

【0122】

本発明による成形用組成物の調製および試験

3 リットルニーダーを用いて成分 A ~ C を混合する。成形体は、Arburg270E 射出成型機を用い、260 °C で製造する。

【0123】

ノッチ付き衝撃強さは、80 × 10 × 4 mm のロッドを用い、25 °C で、ISO 1801 A に従って測定する。 10

破断時伸び DR は、F3 ショルダーロッドを用い、ISO 527 に従って引張における弾性率の測定の際に決定する。

黄色度指数は、ASTM D 1925 に従って決定する。

【0124】

熱安定性の場合、試料プレート（60 × 40 × 2 mm）は、装置温度 80 °C および組成物温度 260 ~ 300 °C で、射出成型により製造する。組成物温度まで、10 °C ずつ段階的に加熱する。シリンダ中での組成物の滞留時間は 6 分間である。

【0125】

表面の目視評価は、以下の基準により行なう 20

符号 評 価

0 試験せず

1 i.o., 平滑表面、クラックなし

2 分解の痕跡、平滑表面、ようやく見えるほどの小さいクラック

3 極微細な分解、平滑表面、5 個までのブリスター化クラック

4 僅かな分解、平滑表面、5 ~ 10 個のブリスター化クラック

5 中程度の分解、亀裂ブリスター化表面、ほぼ半分はなお平滑

6 激しい分解、亀裂表面、平滑な部分が見られる

7 非常に激しい分解、発泡状態

8 発泡形成、ノズルから飛び散り、射出成型できず。 30

【0126】

【表 1】

ABS 成形用組成物の組成および性質

実施例	1 (比較)	2	3 (比較)	4
成分(重量部)				
A 1	2 4.0	—	—	—
A 2	—	—	2 4.0	—
A 3	—	2 4.0	—	—
A 4	—	—	—	2 4.0
B	4 3.0	4 3.0	4 3.0	4 3.0
C	3 3.0	3 3.0	3 3.0	3 3.0
性質				
a_k (ISO 1801A) kJ/m ²	8 1.1	9 0.0	7 2.1	9 2.8
DR (ISO 527)%	3 5.5	8 0.2	1 5.8	7 9.5
黄色度指数 YI			3 9.4 0	3 8.8 4
熱安定性 260℃			2	1
熱安定性 270℃			2	2
熱安定性 280℃			3	2
熱安定性 290℃			4	4
熱安定性 300℃			6	5

10

20

30

【 0 1 2 7 】

【表 2】

ABS成形用組成物の組成および性質

実施例	1	2 (比較)	3	4 (比較)
成分(重量部)				
A 1	—	4 0	—	—
A 2	—	—	—	4 0
A 3	4 0	—	—	—
A 4	—	—	4 0	—
C	6 0	6 0	6 0	6 0
性質				
a_k (ISO 1801A) kJ/m ²	1 9 . 0	1 4 . 6	2 1 . 1	1 9 . 5
a_k (ISO 1801A) kJ/m ²	1 1 0	7 9	1 5 5	8 4
DR (ISO 527)%	1 7 . 4	8 . 6	9 . 6	6 . 7
黄色度指数 YI	3 7 . 3	3 8 . 4	3 5 . 6	3 8 . 0

10

20

フロントページの続き

- (51)Int.Cl. F I
- | | | | | |
|---------|-------|-----------|---------|-------|
| C 0 8 K | 5/00 | (2006.01) | C 0 8 K | 3/00 |
| C 0 8 L | 51/04 | (2006.01) | C 0 8 K | 5/00 |
| C 0 8 L | 57/00 | (2006.01) | C 0 8 L | 51/04 |
| C 0 8 L | 67/00 | (2006.01) | C 0 8 L | 57/00 |
| C 0 8 L | 69/00 | (2006.01) | C 0 8 L | 67/00 |
| | | | C 0 8 L | 69/00 |
- (74)代理人 100083356
弁理士 柴田 康夫
- (74)代理人 100104592
弁理士 森住 憲一
- (72)発明者 ミヒャエル・ツォベル
ドイツ連邦共和国デー 5 0 8 2 3 ケルン、シルマー・シュトラッセ 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、エルンストールルートヴィッヒークルヒナーシュトラッセ 4 1 番
- (72)発明者 ヘルベルト・アイヒェナウアー
ドイツ連邦共和国デー 4 1 5 3 9 ドルマゲン、グスタフ・ハイネマンシュトラッセ 3 番
- (72)発明者 アルフレート・アイテル
オーストリア、アー 8 2 2 2 ザンクト・ヨハン、ジーガースドルフ 7 6 番
- (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ッセ 5 1 番
- (72)発明者 ベルント・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
- (72)発明者 ハンス・ベルンハルト・ハウアートマン
ドイツ連邦共和国デー 4 1 5 3 9 ドルマゲン、コルンブルーメンヴェーク 1 番
- (72)発明者 ドロティ・ローゼ
ドイツ連邦共和国デー 4 1 5 3 9 ドルマゲン、イム・ダウベンタル 3 番

審査官 阪野 誠司

- (56)参考文献 特開平 0 8 - 2 5 3 6 5 7 (J P, A)
特開平 1 0 - 2 2 6 7 4 8 (J P, A)
特開平 1 0 - 1 2 0 8 9 3 (J P, A)
特開平 0 5 - 1 5 6 1 4 1 (J P, A)
特開平 0 7 - 2 2 8 7 0 5 (J P, A)
特開平 0 6 - 2 9 8 9 6 1 (J P, A)
特開昭 6 2 - 0 8 9 7 1 1 (J P, A)
特表 2 0 0 2 - 5 1 9 4 6 2 (J P, A)
特開平 0 2 - 3 1 1 5 6 0 (J P, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., D B 名)

C08L 1/00-101/00
C08J 3/00
C08K 3/00
C08K 5/00