

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4823418号
(P4823418)

(45) 発行日 平成23年11月24日(2011.11.24)

(24) 登録日 平成23年9月16日(2011.9.16)

(51) Int.Cl.

F I

CO8L 69/00 (2006.01)
 CO8J 5/00 (2006.01)
 CO8K 5/51 (2006.01)
 CO8L 51/00 (2006.01)
 CO8L 67/00 (2006.01)

CO8L 69/00
 CO8J 5/00 C F D
 CO8K 5/51
 CO8L 51/00
 CO8L 67/00

請求項の数 7 (全 19 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-583995 (P2000-583995)
 (86) (22) 出願日 平成11年11月4日(1999.11.4)
 (65) 公表番号 特表2002-530499 (P2002-530499A)
 (43) 公表日 平成14年9月17日(2002.9.17)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP1999/008411
 (87) 国際公開番号 W02000/031173
 (87) 国際公開日 平成12年6月2日(2000.6.2)
 審査請求日 平成18年10月11日(2006.10.11)
 (31) 優先権主張番号 198 53 105.2
 (32) 優先日 平成10年11月18日(1998.11.18)
 (33) 優先権主張国 ドイツ(DE)

前置審査

(73) 特許権者 591063187
 バイエル アクチエンゲゼルシャフト
 Bayer Aktiengesellschaft
 ドイツ連邦共和国レーフェルクゼン(番
 地なし)
 D-51368 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
 (74) 代理人 100088801
 弁理士 山本 宗雄

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐燃性ポリカーボネートABS成形用材料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

成分 A ~ F :

A . 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40~99重量部、

B . バルク重合法、溶液重合法またはバルク懸濁重合法を用いて調製される、

B . 1 1 以上のモノマー50~99重量%の

B . 2 ガラス転移温度10 未満の1以上のグラフトベース50~1重量%へのグラフトポリマー0.5~60重量部であって、

該 B . 1 のモノマーが、

B . 1 . 1 スチレン、 -メチルスチレン、核においてハロゲンまたはアルキルで置換されたスチレン、p -メチルスチレン、p -クロロスチレン、(メタ)アクリル酸C₁~C₈ -アルキルエステル、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からなる群、および/または

B . 1 . 2 不飽和ニトリル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、(メタ)アクリル酸C₁~C₈ -アルキルエステル、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、不飽和カルボン酸のイミド、N -フェニル -マレイミドからなる群

から選択される、グラフトポリマー、

C . 熱可塑性ビニルコポリマーおよび/またはポリアルキレンテレフタレート0~4

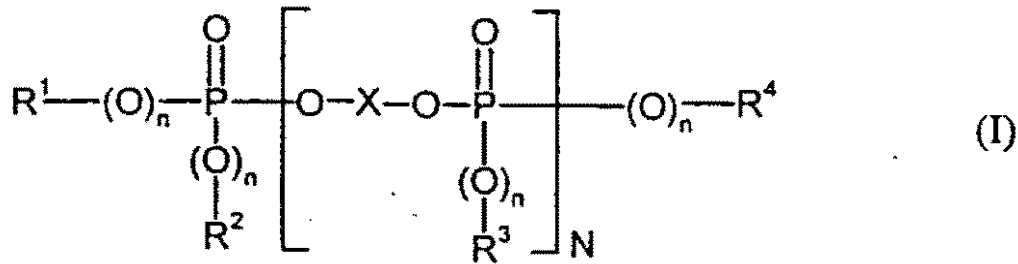
10

20

5 重量部、

D. 式 (I) :

【化 1】



10

(式中、

R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、それぞれ互いに独立して、任意にハロゲン化された $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ アルキルまたは $\text{C}_5 \sim \text{C}_6$ シクロアルキル、ハロゲンおよび / またはアルキルで置換されていてもよい $\text{C}_6 \sim \text{C}_{20}$ アリールまたは $\text{C}_7 \sim \text{C}_{12}$ アラルキルを表し、

n は、互いに独立して 0 または 1 を表し、

N は、0.3 ~ 20 を表し、そして

X は、炭素数 6 ~ 30 の単核-または多核の芳香族基を表す。)

20

のリン化合物 0.5 ~ 20 重量部、

E. フッ素化ポリオレフィン 0.05 ~ 5 重量部であって、

E. 1 グラフトポリマー B とテトラフルオロエチレンポリマーとの凝集混合物であって、フェノール酸化防止剤を含むもの、および

E. 2 平均粒子直径が 100 ~ 1000 μm である粉末テトラフルオロエチレンポリマー

からなる群から選択される形態のフッ素化ポリオレフィン、および

F. 安定化剤、顔料、離型剤および流動助剤からなる群から選択される少なくとも 1 の添加物

からなる熱可塑性成形用組成物。

30

【請求項 2】

グラフトベース B. 2 が、ジエンゴム、EP(D)M ゴム、およびアクリレートゴム、ポリウレタンゴム、シリコンゴム、クロロプレンゴムおよびエチレン / 酢酸ビニルゴムより成る群からの少なくとも 1 のゴムから選択される、請求項 1 に記載の成形用組成物。

【請求項 3】

式 (I) 中、 N が平均値 0.5 ~ 6 を有する、請求項 1 または 2 に記載の成形用組成物。

【請求項 4】

式 (I) のモノリン化合物として、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、ハロゲン置換された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サイドまたはトリクレシルホスフィンオキサイドを含有する、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の成形用組成物。

40

【請求項 5】

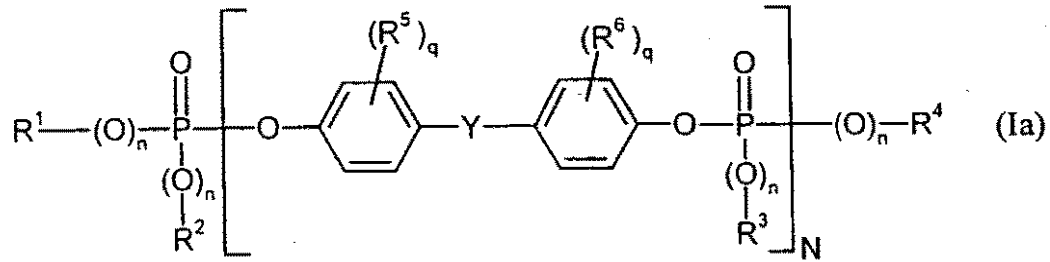
m-フェニレン-ビス(ジフェニルホスフェート)を成分 D として含有する、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の成形用組成物。

【請求項 6】

50

下記の式 (I a) のリン化合物を成分 D として含有する請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の成形用組成物。

【化 2】



10

(式中、

R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 、 n および N は、請求項 1 と同義であり、

R^5 および R^6 は、互いに独立して、 $C_1 \sim C_4$ アルキルまたはハロゲンを表し、

q は、0 または 1 もしくは 2 の数を表し、および

Y は、 $C_1 \sim C_7$ アルキリデン、 $C_1 \sim C_7$ アルキレン、 $C_5 \sim C_{12}$ シクロアルキレン、 $C_5 \sim C_{12}$ シクロアルキリデン、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ または $-CO-$ を表す。)

【請求項 7】

20

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物品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、リン化合物で耐燃化处理され、そして機械特性の優れたプロフィール、特にかなり改良された破断時の伸び、顕著な引張弾性率および優れた加工性を有するポリカーボネート - ABS 成形用組成物に関する。

【0002】

欧州特許出願公開第0363608号公報には、芳香族ポリカーボネート、スチレン含有コポリマーまたはグラフトコポリマーと、防災加工添加剤としてのホスフェートオリゴマーとのポリマー混合物が記載されている。この混合物の機械特性と加工性のプロフィールは、しばしば特定の意図された目的には不向きである。

30

【0003】

欧州特許出願公開第0704488号公報には、芳香族ポリカーボネート、スチレン含有コポリマー、および特定の比率の特定のグラフトベースとのグラフトポリマーから成る成形用組成物が開示されている。この成形用組成物は、非常に良好なノッチ付き衝撃強度を有し、場合によりリン化合物で耐燃化处理されることがある。が、特性のプロフィールは、高い弾性の要求や所望の加工性の成形物品の製造には不適当である。

【0004】

米国特許第5061745号公報には、芳香族ポリカーボネート、グラフトポリマーおよびモノホスフェートから成る成形用組成物が記載されている。モノホスフェートの揮発性は、加工性の厳しい低下を引き起こすことがある。

40

【0005】

欧州特許出願公開第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ABSグラフトポリマーおよびホスフェートオリゴマーから成る成形用組成物が記載されている。良好な応力亀裂特性を得るためには、ホスフェート含量は8重量%を超えるべきではない。バルクABSおよび高いゴム含量のグラフトポリマーとSAN樹脂の混合物が同様の機械特性やレオロジー特性を有することも開示されている。適した防災性を達成するためには、使用される防災加工剤の量 最大8重量%は低すぎるかもしれない。

【0006】

本発明の目的は、溶接シーム強度と破断時の伸びのような優れた機械特性と、優れた加工

50

性（少ない表面欠陥、流動性、低い揮発成分含量）とを組み合わせた耐燃性ポリカーボネート A B S 成形用組成物を提供することである。この特性のプロフィールは、より薄く、かつそのため非常に軽量のハウジング部品の傾向と一致する。

【 0 0 0 7 】

成分 D（以降参照）のリン化合物と、バルク重合によって得られるグラフトポリマーとを含有する P C / A B S 成形用組成物は、機械特性の非常に良好なプロフィールを有する成形物品に加工できることが分かっている。

【 0 0 0 8 】

従って、本発明は、バルク重合法、溶液重合法またはバルク懸濁重合法を用いて調製されるグラフトポリマー、および防災加工剤としてのリン含有化合物を含有する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系の耐燃性熱可塑性成形用組成物を提供する。以降に成分 D として記載される式（ I ）のリン化合物は、リン含有化合物として使用される。

【 0 0 0 9 】

本発明は、好ましくは、

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 4 0 ~

9 9 重量部、好ましくは 6 0 ~ 9 8 . 5 重量部、

B. B . 1 1 以上のビニルモノマー 5 0 ~ 9 9 重量 %、好ましくは 6 5 ~ 9 8 重量 % の

B . 2 ガラス転移温度 1 0 未満、好ましくは 0 未満、特に好ましくは - 1 0 未満

の 1 以上のグラフトベース 5 0 ~ 1 重量 %、好ましくは 3 5 ~ 2 重量 % への

バルク重合法、溶液重合法またはバルク懸濁重合法を用いて調製されるグラ

フトポリマー 0 . 5 ~ 6 0 重量部、好ましくは 1 ~ 4 0 重量部、特に 2 ~ 2

5 重量部、

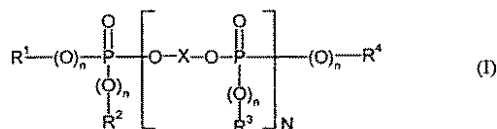
C. 熱可塑性ビニル（コ）ポリマーおよび / またはポリアルキレンテレフタレ

ート 0 ~ 4 5 重量部、好ましくは 0 ~ 3 0 重量部、特に好ましくは 2 ~ 2 5

重量部、

D. 式（ I ）：

【 化 4 】



（式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、互いに独立して、任意にハロゲン化された $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ アルキル、 $\text{C}_5 \sim \text{C}_6$ シクロアルキル、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{20}$ アリールまたは $\text{C}_7 \sim \text{C}_{12}$ アラルキルをそれぞれ表し、これらはそれぞれ任意にアルキル、好ましくは $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ 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で置換されていてよく、 n は、互いに独立して 0 または 1 を表し、 N は、0 ~ 3 0 を表し、そして X は、炭素数 6 ~ 3 0 の単核-または多核の芳香族基を表す。）

のリン化合物 0 . 5 ~ 2 0 重量部、好ましくは 1 ~ 1 8 重量部、特に好まし

くは 2 ~ 1 7 重量部、および

E. フッ素化ポリオレフィン 0 . 0 5 ~ 5 重量部、好ましくは 0 . 1 ~ 1 重量部

、特に好ましくは 0 . 1 ~ 0 . 5 重量部

を含有する耐燃性熱可塑性成形用組成物を提供する。

【 0 0 1 0 】

成分 A

本発明によれば、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または文献から既知の方法で調製できる（芳香族ポリカーボネートの調製については、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」、インターサイエンス・パブリッシャーズ、1964年、そしてドイツ特許出願公開（A S）第1495626号公報、同（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号公報および同（O S）第3832396号公報を参照し；芳香族ポリエステル-カーボネートの調製については、例えば、ドイツ特許出願公開（O S）第3077934号公報を参照のこと）。

【0011】

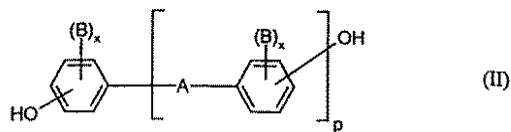
芳香族ポリカーボネートは、例えばジフェノールとカルボン酸ハライド（好ましくはホスゲン）および／または芳香族ジカルボン酸ジハライド（好ましくはベンゼンジカルボン酸ジハライド）との反応により、場合によって連鎖停止剤（例えば、モノフェノール）および場合により3官能以上の枝分かれ剤（例えば、トリフェノールまたはテトラフェノール）を用いた相境界法で調製される。

10

【0012】

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-カーボネートの調製のためのジフェノールは、好ましくは、下記の式（II）のものである。

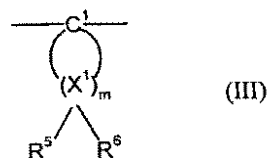
【化5】



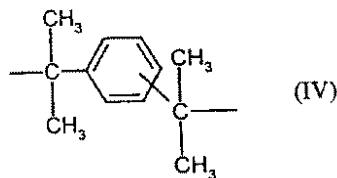
20

（式中、Aは、単結合、 $C_1 \sim C_5$ アルキレン、 $C_2 \sim C_5$ アルキリデン、 $C_5 \sim C_6$ シクロアルキリデン、 $-O-$ 、 $-SO-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ または $C_6 \sim C_{12}$ アリーレン（これらには、任意にヘテロ原子を含有する芳香環が融合できる）、または下式（III）または（IV）：

【化6】



30



の基であり、Bはそれぞれ、水素、 $C_1 \sim C_{12}$ 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）であり、xは、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、および R^5 および R^6 は、各 X^1 に関して独立して選択でき、かつ互いに独立して、水素または $C_1 \sim C_6$ アルキル、好ましくは水素、メチルまたはエチルを表し、 X^1 は炭素を表し、およびmは、少なくとも1個の原子 X^1 上において R^5 および R^6 が共にアルキルである場合には、4～7の整数、好ましくは4または5を表す。）

40

【0013】

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)- $C_1 \sim C_5$ -アルカン、ビス-(ヒドロキシフェニル)- $C_5 \sim C_6$ -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

50

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、および核上で臭素化されたおよび/または核上で塩素化されたそれらの誘導体である。

【0014】

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-(ヒドロキシフェニル)-2-メチルブタン、1,1-ビス-(ヒドロキシフェニル)-シクロヘキサン、1,1-ビス-(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、およびそれらの二-および四-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。

10

【0015】

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)が特に好ましい。

【0016】

ジフェノールは、個別にまたは所望の混合物として使用できる。

【0017】

ジフェノールは、文献から公知であるか、または文献より既知の方法で得ることができる。

【0018】

熱可塑性芳香族ポリカーボネートの調製に好適な連鎖停止剤の例は、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、およびドイツ特許出願公開(OS)第2842005号公報に記載の4-(1,3-テトラメチルブチル)-フェノールのような長鎖アルキルフェノール、またはアルキル置換基中に合計8~20個の炭素原子を有するモノアルキルフェノールもしくはジアルキルフェノール(例えば、3,5-ジ-tert-ブチル-フェノール、p-イソ-オクチルフェノール、p-tert-オクチルフェノール、p-ドデシルフェノールおよび2-(3,5-ジメチルヘプチル)-フェノールおよび4-(3,5-ジメチルヘプチル)-フェノール)である。使用される連鎖停止剤の量は、一般に、使用される特定のジフェノールの合計モルに対し0.5モル%~10モル%の間である。

20

【0019】

熱可塑性芳香族ポリカーボネートは、平均した重量平均分子量(M_w 、例えば超遠心分離または光散乱測定法によって測定されるもの)10,000~200,000、好ましくは20,000~80,000を有している。

30

【0020】

熱可塑性芳香族ポリカーボネートは、既知の方法で、特に好ましくは3官能以上の化合物(例えば、フェノール基3個以上を有するもの)を、使用されるジフェノールの合計に対して0.05~2.0モル%組み込むことによって枝分かれできる。

【0021】

ホモポリカーボネートとコポリカーボネートはいずれも適している。本発明によれば、成分Aに関するコポリカーボネートを調製するために、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(用いられるジフェノールの合計量に対して)1~25重量%、好ましくは2.5~25重量%使用することも可能である。これは、既知であるか(例えば、米国特許第3419634号公報 参照)または文献より公知の方法で調製できる。ポリジオルガノシロキサンを含有する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(OS)第3334782号公報に記載されている。

40

【0022】

ビスフェノールA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、好ましいかまたは特に好ましいと記載されている他のジフェノール、特に2,2-ビス(3,5-ジブromo-4-ヒドロキシフェニル)-プロパンを、ジフェノールの合計モルに対し15モル%まで有するビスフェノールAのポリカーボネートである。

【0023】

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

50

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トレン-2,6-ジカルボン酸の二酸ジクロライドである。

【0024】

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

【0025】

カルボン酸ハライド、好ましくはホスゲンも、ポリエステルカーボネートの調製において二官能の酸誘導体として同時使用される。

【0026】

芳香族ポリエステルカーボネートの調製に使用できる連鎖停止剤は、既に前述の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の酸クロライドであり、それらは $C_1 \sim C_{22}$ -アルキル基で、またはハロゲン原子、並びに脂肪族 $C_2 \sim C_{22}$ -モノカルボン酸クロライドで任意に置換され得る。

【0027】

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に対し、またモノカルボン酸クロライド系連鎖停止剤の場合は、ジカルボン酸ジクロライドのモルに対して、いずれの場合も 0.1 ~ 10 モル%である。

【0028】

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

【0029】

芳香族ポリエステルカーボネートは、既知の方法で直鎖および分岐され得る（これに関しては、ドイツ特許出願公開（OS）第2940024号公報および同（OS）第3007934号公報参照）。

【0030】

使用され得る枝分かれ剤は、例えば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-ナフトレン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のような3官能以上のカルボン酸クロライド（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%、または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)-メタンおよび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官能以上のフェノール（使用されるジフェノールに対して）0.01 ~ 1.0 モル%である。フェノール系枝分かれ剤は、反応容器にジフェノールと共に最初に導入でき、酸クロライド系枝分かれ剤は、酸ジクロライドと一緒に導入できる。

【0031】

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構造単位の含量は、所望の通りに変えることができる。カーボネート基の含量は、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およびカーボネート含量はいずれも、重縮合物中に塊の形態かまたはランダムに分布され得る。

【0032】

芳香族ポリカーボネートおよび芳香族ポリエステルカーボネートの相対溶液粘度（ η_{rel} ）は、1.18 ~ 1.4 の範囲、好ましくは1.22 ~ 1.3 である（塩化メチレン溶液 1

10

20

30

40

50

0.0 mL 中の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 の溶液について 25 で測定した値)。

【0033】

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、単独でまたは互いの所望の混合物で使用する。

【0034】

成分 B

ゴム変性グラフトポリマー B は、B.1.1 および / または B.1.2 に係るモノマーのランダム(コ)ポリマーと、B.1.1 および / または B.1.2 のランダム(コ)ポリマーとグラフト化されたゴム B.2 を含有している。ここで、B の調製は、米国特許第3243481号公報、同第3509237号公報、同第3660535号公報、同第4221833号公報および同第4239863号公報に記載の如く、バルク重合法、溶液重合法またはバルク懸濁重合法により既知の方法で行なわれる。

【0035】

モノマー B.1.1 の例は、スチレン、*i*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレンや *p*-クロロスチレンのような核にハロゲンまたはアルキルで置換されたスチレン、およびメチルメタクリレート、*n*-ブチルアクリレートおよび *t*-ブチルアクリレートのような(メタ)アクリル酸 C₁ ~ C₈-アルキルエステルである。モノマー B.1.2 の例は、アクリロニトリルやメタクリロニトリルのような不飽和ニトリル、メチルメタクリレート、*n*-ブチルアクリレートおよび *t*-ブチルアクリレートのような(メタ)アクリル酸 C₁ ~ C₈-アルキルエステル、および無水マレイン酸や *N*-フェニル-マレイミドのような不飽和カルボン酸の誘導体(無水物およびイミド)あるいはそれらの混合物である。

【0036】

好ましいモノマー B.1.1 は、スチレン、*i*-メチルスチレンおよび / またはメチルメタクリレートであり、好ましいモノマー B.1.2 は、アクリロニトリル、無水マレイン酸および / またはメチルメタクリレートである。

【0037】

特に好ましいモノマーは、B.1.1 スチレンと B.1.2 アクリロニトリルである。

【0038】

ゴム変性グラフトポリマー B に好適なゴム B.2 は、例えば、ジエンゴム、EP(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)、およびアクリレートゴム、ポリウレタンゴム、シリコーンゴム、クロロプレンゴムおよびエチレン/酢酸ビニルゴムである。

【0039】

好ましいゴム B.2 は、成分 B.2 のガラス転移温度が 10 以下、好ましくは -10 以下である場合、ジエンゴム(例えば、ブタジエン系、イソプレン系など)またはジエンゴムもしくはジエンゴムのコポリマーの混合物あるいはそれらと更に共重合可能なモノマー(例えば、B.1.1 および B.1.2)との混合物である。単一のポリブタジエンゴムが特に好ましい。

【0040】

必要に応じ、そして成分 B.2 のゴム特性がそれによって損傷を受けないのであれば、成分 B は、少量の、通常は B.2 に対して 5 重量%未満、好ましくは 2 重量%未満の架橋作用を生じるエチレン性不飽和モノマーを更に含有することもある。架橋作用を生じさせるそのようなモノマーの例は、アルキレンジオールジ-(メタ)アクリレート、ポリエステルジ-(メタ)アクリレート、ジビニルベンゼン、トリビニルベンゼン、トリアリルシアヌレート、アリル(メタ)アクリレート、ジアリルマレートおよびジアリルフマレートである。

【0041】

ゴム変性グラフトポリマー B は、B.1.1 のモノマー 50 ~ 99 重量部、60 ~ 95 重量部と B.1.2 のモノマー 1 ~ 50 重量部、好ましくは 5 ~ 40 重量部の混合物 50 ~ 99 重量部、好ましくは 65 ~ 98 重量部、特に好ましくは 75 ~ 95 重量部を、ゴム成分 B

10

20

30

40

50

. 2 1 ~ 5 0 重量部、好ましくは 2 ~ 3 5 重量部、特に好ましくは 5 ~ 2 5 重量部の存在下でグラフト重合することによって得られる。グラフト重合は、バルク重合法、溶液重合法またはバルク懸濁重合法によって行なわれる。

【 0 0 4 2 】

ゴム変性グラフトポリマー B の調製において、ゴム成分 B . 2 は、モノマー B . 1 . 1 および / または B . 1 . 2 の混合物中でのグラフト重合前に、溶解した形態であることが必須である。そのため、ゴム成分 B . 2 は、B . 1 . 1 および / または B . 1 . 2 中の溶液が得られなくなるほど高度に架橋してはならず、または B . 2 は、グラフト重合の出発時に既に別々の粒子の形態であってはいけな

10

【 0 0 4 3 】

B . 1 . 1 および B . 1 . 2 のランダムコポリマーの一部は、通常、ゴム B . 2 上またはその中にグラフト化されたポリマー B 中に存在する。このグラフトコポリマーは、ポリマー B 中で別々の粒子を形成する。B . 1 . 1 および B . 1 . 2 のコポリマーにまたはその中にグラフト化されたコポリマーの B . 1 . 1 と B . 1 . 2 の合計コポリマー中での含量 - すなわち、グラフト化収率 (= 実際にグラフト化されたグラフト化モノマーと使用された合計グラフト化モノマーとの重量比 $\times 100$ 、% で表す) - は、2 ~ 4 0 %、好ましくは 3 ~ 3 0 %、特に好ましくは 4 ~ 2 0 % でなければならない。

20

【 0 0 4 4 】

得られるグラフト化ゴム粒子の平均粒子直径 (電子顕微鏡写真において計数することで決定されるもの) は、0 . 5 ~ 5 μm 、好ましくは 0 . 8 ~ 2 . 5 μm の範囲である。

【 0 0 4 5 】

バルク重合によって調製されるグラフトポリマーに加えて、本発明の成形用組成物は、乳化重合によって調製されるグラフトポリマーも含み得る。グラフトポリマーの説明は、好ましくはバルク重合で調製されたものにも該当するが、それらは乳化重合を用いて調製される。

【 0 0 4 6 】

エマルショングラフトポリマー中のグラフトベースの平均粒子直径 (d_{50} 値) は、一般には 0 . 0 5 ~ 5 μm 、好ましくは 0 . 1 0 ~ 0 . 5 μm 、特に好ましくは 0 . 2 0 ~ 0 . 4 0 μm である。グラフトベースのゲル含量は、少なくとも 3 0 重量 %、好ましくは少なくとも 4 0 重量 % である。

30

【 0 0 4 7 】

A B S グラフトポリマーは、特に好ましくは「エマルショングラフトポリマー」である。

【 0 0 4 8 】

バルク重合を用いて調製される本発明の成分 B に係るグラフトポリマーと、乳化重合を用いて調製されるグラフトポリマーとの重量比は、1 0 0 : 0 ~ 5 0 : 5 0、好ましくは 8 0 : 2 0 ~ 6 0 : 4 0 である。

【 0 0 4 9 】

40

成分 C

成分 C は、1 以上の熱可塑性ビニル (コ) ポリマー C . 1 および / またはポリアルキレンテレフタレート C . 2 を含有する。

【 0 0 5 0 】

好適なビニル (コ) ポリマー C . 1 は、ビニル芳香族類、ビニルシアン化物 (不飽和ニトリル)、(メタ) アクリル酸 ($C_1 \sim C_8$) - 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) より成る群からの少なくとも 1 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 ビニル芳香族類および / または核で置換されたビニル芳香族類 (例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレンおよび p-クロロ

50

スチレンなど)および/またはメタクリル酸($C_1 \sim C_8$)-アルキル
 エ

ステル(例えば、メチルメタクリレートおよびエチルメタクリレートな
 ど)50~99重量部、好ましくは60~80重量部と、

C.1.2 アクリロニトリルおよびメタクリロニトリルのようなビニルシアン化
 物(不飽和ニトリル)および/または(メタ)アクリル酸($C_1 \sim C_8$)-
 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
 ートおよびt-ブチルアクリレートなど)および/または(マレイン酸の
 ような)不飽和カルボン酸および/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)(例えば、無水マレイン酸およびN-フェ
 ニル-マレイミド)1~50重量部、好ましくは20~40重量部
 から成るである。

【0051】

(コ)ポリマーC.1は、樹脂様で、熱可塑性であり、かつゴムを含まない。

【0052】

C.1.1 スチレンとC.1.2 アクリロニトリルのコポリマーが特に好ましい。

【0053】

C.1の(コ)ポリマーは既知であり、遊離基重合によって、特に乳化重合、懸濁重合、溶
 液重合またはバルク重合によって調製できる。(コ)ポリマーは、好ましくは分子量

\overline{M}_w

(重量平均、光散乱または沈降によって決定されるもの)15,000~200,000を
 有する。

【0054】

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(ジメチルエステルまたは無水物など)と、脂肪族、脂環式またはアラリファティッ
 ク(アリアル脂肪族)ジオールとの反応生成物、およびこれらの反応生成物の混合物であ
 る。

【0055】

好ましいポリアルキレンテレフタレートは、テレフタル酸基を、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%、およびエチレングリコール
 基および/またはブタン-1,4-ジオール基を、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重量%含有する。

【0056】

好ましいポリアルキレンテレフタレートは、テレフタル酸基に加えて、炭素数8~14の
 他の芳香族または脂環式ジカルボン酸あるいは炭素数4~12の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-2,6-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、アゼライン酸およびシクロヘキサン二
 酢酸の基など)を20モル%まで、好ましくは10モル%まで含有し得る。

【0057】

エチレングリコール基またはブタン-1,4-ジオール基に加えて、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(例えば、プロパン-1,3-ジオール、2-エチルプロパン-1,3-ジオール、ネオペン
 チルグリコール、ペンタン-1,5-ジオール、ヘキサン-1,6-ジオール、シクロヘキサン-1,4
 -ジメタノール、3-エチルペンタン-2,4-ジオール、2-メチルペンタン-2,4-ジオール、2,2
 ,4-トリメチルペンタン-1,3-ジオール、2-エチルヘキサン-1,3-ジオール、2,2-ジエチル
 プロパン-1,3-ジオール、ヘキサン-2,5-ジオール、1,4-ジ-(-ヒドロキシエトキシ)-ペ
 ンゼン、2,2-ビス-(4-ヒドロキシシクロヘキシル)-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)を20モル%まで、好ま

10

20

30

40

50

しくは10モル%まで含有し得る(ドイツ特許出願公開(OS)第2407674号公報、同第2407776号公報および同第2715932号公報)。

【0058】

ポリアルキレンテレフタレートは、例えば、ドイツ特許出願公開(OS)第1900270号公報および米国特許第3692744号明細書に記載の、3価もしくは4価アルコールまたは3塩基性もしくは4塩基性カルボン酸を比較的少量組み込むことによって枝分かれできる。好ましい枝分かれ剤の例は、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。

【0059】

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)とエチレングリコールおよび/またはブタン-1,4-ジオールのみから調製されたもの、およびこのポリアルキレンテレフタレートの混合物である。

10

【0060】

ポリアルキレンテレフタレートの混合物は、ポリエチレンテレフタレートを1~50重量%、好ましくは1~30重量%、そしてポリブチレンテレフタレートを50~99重量%、好ましくは70~99重量%含有している。

【0061】

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、固有粘度0.4~1.5 dL/g、好ましくは0.5~1.2 dL/gを有する。ここで、固有粘度はフェノール/o-ジクロロベンゼン(重量部比 1:1)中、25℃においてウペローデ粘度計で測定される。

20

【0062】

ポリアルキレンテレフタレートは、既知の方法で調製できる(例えば、クンシュトstoff-ハンドブッフ、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)。

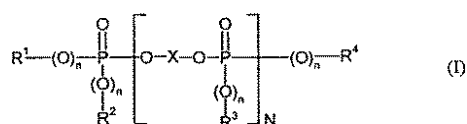
【0063】

成分D

成分Dは、式(I)のリン化合物である。

【化7】

30



式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、上述の意味を表す。好ましくは R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、互いに独立して、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキル、フェニル、ナフチルまたはフェニル- $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ -アルキルを表す。芳香族基 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、更にハロゲンおよび/またはアルキル基、好ましくは塩素、臭素および/または $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキルで置換され得る。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、プロピルフェニルまたはブチルフェニル、およびその対応する臭素化および塩素化誘導体である。

40

【0064】

式(I)中、Xは、炭素数6~30の単核-または多核の芳香族基を表す。これは、式(II)のジフェノールから誘導される。好ましいジフェノールは、例えば、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、またはそれらの塩素化もしくは臭素化誘導体である。

式(I)中、nは、互いに独立して、0または1であり、好ましくは1である。

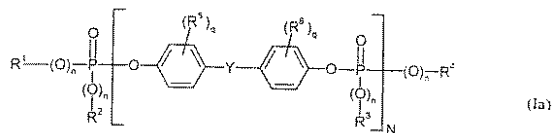
Nは、0~30の値、好ましくは平均値0.3~20、特に好ましくは0.5~10、特に0.5~6を表す。

50

【 0 0 6 5 】

式 (I a) の化合物も好ましいリン化合物である。

【 化 8 】

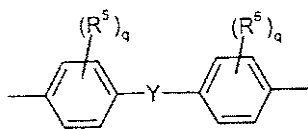


(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 、 n および N は、前記式 (I) の場合に示した意味を表し、 R^5 および R^6 は、互いに独立して、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、好ましくはメチル、またはハロゲン、好ましくは塩素および/または臭素を表し、 Y は、 $C_1 \sim C_7$ アルキリデン、 $C_1 \sim C_7$ アルキレン、 $C_5 \sim C_{12}$ シクロアルキレン、 $C_5 \sim C_{12}$ シクロアルキリデン、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ または $-CO-$ を表し、そして q は、0 または 1 もしくは 2 の数を表し、および Y は、好ましくは $C_1 \sim C_7$ アルキリデン、特にイソプロピリデンまたはメチレンを表す。)

【 0 0 6 6 】

式 (I a) における以下の基は、式 (I) 中の基 X に対応する。

【 化 9 】



【 0 0 6 7 】

モノホスフェート ($N = 0$)、オリゴホスフェート ($N = 1 \sim 30$) またはモノホスフェートとオリゴホスフェートとの混合物が、本発明の成分 D として使用できる。

【 0 0 6 8 】

化合物 D は、好ましくは本発明の成形用組成物中に、式 (I) の少なくとも 1 のモノリン化合物 10 ~ 90 重量%、好ましくは 12 ~ 40 重量%と、式 (I) の少なくとも 1 のオリゴリン化合物 10 ~ 90 重量%、好ましくは 60 ~ 88 重量% (いずれもリン化合物の合計量に対する量) との混合物として存在し、前記混合物は、平均 N 値 0.3 ~ 2.0、好ましくは 0.5 ~ 1.0、特に好ましくは 0.5 ~ 6 を有する。

【 0 0 6 9 】

式 (I) のモノリン化合物は、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、ハロゲン置換された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サイドまたはトリクレシルホスフィンオキサイドである。

【 0 0 7 0 】

特定の用途において、特に高い耐燃性要求が課される場合には、8 重量%以上、好ましくは 8.5 ~ 17 重量部のリン化合物 D の含量が必要である。

【 0 0 7 1 】

成分 D に係るリン化合物は、既知であるか (例えば、欧州特許出願公開第 363608 号公報および同第 640655 号公報 参照)、または既知の方法 (例えば、ウルマン著、エンサイクロペディー・デル・テクニッシェン・ヘミー、第 18 巻、第 301 頁以降、1979 年; ホウベン・ヴェイル著、メトードン・デル・オルガニッシェン・ヘミー、第 12 / 1 巻、第 43 頁; バイルシュタイン第 6 巻、第 177 頁) と類似の方法で調製できる。

【 0 0 7 2 】

成分 E

フッ素化ポリオレフィン E は、高分子量でかつ 30 を超え、大抵は 100 を超えるガラス転移温度、好ましくは $65 \sim 76$ 重量%、特に $70 \sim 76$ 重量%のフッ素含量そして平均粒子直径 d_{50} $0.05 \sim 1,000 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.08 \sim 20 \mu\text{m}$ を有する。一般に、フッ素化ポリオレフィン E は、 $1.2 \sim 2.3 \text{ g/cm}^3$ 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、ポリビニリデンフルオリド、そしてテトラフルオロエチレン/ヘキサ-フルオロプロピレンおよびエチレン/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 E は、公知である（シルトクネヒト著「ビニル・アンド・リレイテッド・ポリマーズ」、ジョン・ワイリー・アンド・サンズ・インコーポレイテッド、ニューヨーク、1962年、第484～494頁；ウォール著「フルオロポリマーズ」、ワイリー・インターサイエンス、ジョン・ワイリー・アンド・サンズ・インコーポレイテッド、ニューヨーク、第13巻、1970年、第623～654頁；「モダン・プラスチック・エンサイクロペディア」、1970～1971年、第47巻、第10A号、1970年10月、マクグロー-ヒル・インコーポレイテッド、ニューヨーク、第134および774頁；「モダン・プラスチック・エンサイクロペディア」、1975～1976年、1975年10月、第52巻、第10A号、マクグロー-ヒル・インコーポレイテッド、ニューヨーク、第27、28および472頁、および米国特許第3671487号明細書、同第3723373号明細書および同第3838092号明細書 参照）。

10

【0073】

フッ素化ポリオレフィン E は、既知の方法、すなわち例えば、遊離基を形成する触媒（例えば、ナトリウムペルオキシジスルフェート、カリウムペルオキシジスルフェートまたはアンモニウムペルオキシジスルフェート）を含む水性媒体中、 $7 \sim 71 \text{ kg/cm}^2$ の圧力下、 $0 \sim 200$ の温度、好ましくは $20 \sim 100$ の温度でのテトラフルオロエチレンの重合により調製できる。（更なる詳細については、米国特許第2393967号公報 参照）使用形態に依存して、この材料の密度は、 $1.2 \sim 2.3 \text{ g/cm}^3$ であり得、また平均粒子寸法は、 $0.5 \sim 1,000 \mu\text{m}$ であり得る。

20

【0074】

本発明によれば、好ましいフッ素化ポリオレフィン E は、平均粒子直径 $0.05 \sim 20 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.08 \sim 10 \mu\text{m}$ および密度 $1.2 \sim 1.9 \text{ g/cm}^3$ のテトラフルオロエチレンポリマーであり、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 B のエマルジョンとの凝集混合物の形態で好ましく用いられる。

30

【0075】

粉末の形態で使用できる好適なフッ素化ポリオレフィン E は、平均粒子直径 $100 \sim 1,000 \mu\text{m}$ および密度 $2.0 \text{ g/cm}^3 \sim 2.3 \text{ g/cm}^3$ のテトラフルオロエチレンポリマーである。

【0076】

B と E の凝集混合物を調製するために、グラフトポリマー B の水性エマルジョン（ラテックス）は、最初にテトラエチレンポリマー E の細かく分割されたエマルジョンと混合される。ここで、好適なテトラフルオロエチレンポリマーエマルジョンは、固形分 $30 \sim 70$ 重量%、特に $50 \sim 60$ 重量%、好ましくは $30 \sim 35$ 重量%である。

40

【0077】

成分 B の説明に記載の量は、グラフトポリマーとフッ素化ポリオレフィンとの凝集混合物におけるグラフトポリマーの含量を包含することがある。

【0078】

エマルジョン混合物中のグラフトポリマー B とテトラフルオロエチレンポリマー E との当量比は、 $95 : 5 \sim 60 : 40$ である。エマルジョン混合物は、その後、既知の方法で、例えば、噴霧乾燥、凍結乾燥または別の無機もしくは有機塩、酸または塩基、またはアルコールもしくはケトンのような水混和性有機溶媒の添加による凝集によって、好ましくは $20 \sim 150$ 、特に $50 \sim 100$ の温度において凝集される。必要に応じて、生成物を $50 \sim 200$ 、好ましくは $70 \sim 100$ で乾燥することもある。

50

【0079】

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、市販の製品であって、例えば、デュ・ボン社からテフロン（登録商標）30Nとして入手可能である。

【0080】

本発明の成形用組成物は、潤滑剤や離型剤、核形成剤、静電気防止剤、安定化剤、および染料および顔料のような通常使用されている添加物を少なくとも1つ含有し得る。

【0081】

本発明の成形用組成物は、非常に細かく分割された無機粉末も50重量部まで、好ましくは20重量部、特に0.5～10重量部の量で更に含み得る。

【0082】

非常に細かく分割された無機化合物は、周期表の主要分類1～5または副分類1～8、好ましくは主要分類2～5または副分類4～8、特に好ましくは主要分類3～5または副分類4～8の1以上の金属と、酸素、硫黄、ホウ素、リン、炭素、窒素、水素およびケイ素から成る群より選択される少なくとも1の元素との化合物である。

【0083】

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

【0084】

好ましい非常に細かく分割された無機化合物は、例えば、 TiN 、 TiO_2 、 SnO_2 、 WC 、 ZnO 、 Al_2O_3 、 $AlO(OH)$ 、 ZrO_2 、 Sb_2O_3 、 SiO_2 、酸化鉄、 Na_2SO_4 、 $BaSO_4$ 、酸化バナジウム、ホウ酸亜鉛、およびケイ酸アルミニウム、ケイ酸マグネシウムおよび1次元、2次元および3次元ケイ酸塩のようなケイ酸塩である。混合物およびドーピングされた化合物も使用できる。この非常に小さな粒子は、ポリマーとのより優れた相溶性を達成するために、表面を有機分子で更に改質することもできる。疎水性または親水性表面がこの方法で得られる。

【0085】

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

【0086】

粒子寸法および粒子直径は、常に、ダブリュー・ショルタンら著、コロイド・ツァイトシュリフト・ウント・ツァイトシュリフト・フュール・ポリマー250（1972年）、第782～796頁の方法によって、超遠心分離測定により決定される平均粒子直径 d_{50} を意味する。

【0087】

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

【0088】

粉末は、従来の方法で、例えば、成形用組成物の成分と非常に細かく分割された無機粉末との直接混練または押出によって熱可塑性物質中に組み込むことができる。好ましい方法は、例えば、防炎性添加物、他の添加物、モノマー、溶媒、成分A中でのマスターバッチの調製、あるいはグラフトゴムの分散体と、非常に細かく分割された無機物質の分散体、懸濁液、ペーストまたはゾルとの同時沈降である。

【0089】

本発明の成形用組成物は、場合により共同作用を発揮する別の防炎加工剤を、成形用組成物の総量に対して35重量%まで含有することができる。例として挙げられる別の防炎加工剤は、デカブロモビスフェニルエーテルおよび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、アンモニウムプロマイドのような無機ハロゲン化合物、メラミンおよびメラミンホルムアルデヒド樹脂のような窒素化合物、 Mg および Al ヒドロキシドのような無機ヒドロキシド化合物、および酸化アンチモン、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

10

20

30

40

50

モニウムモリブデート、ホウ酸亜鉛、ホウ酸アンモニウムおよび酸化錫並びにシロキサン化合物のような無機化合物である。

【0090】

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、核形成剤および静電気防止剤のような更に既知の添加物を含む本発明の成形用組成物は、特定の成分を既知の方法で混合し、そしてその混合物を、内部ニーダー、押出機および2軸押出機のような通常使用される装置において200～300の温度で溶融コンパウンド化および溶融押出に付することによって調製される。ここで、成分Eは、前記凝集混合物の形態で用いられる。

【0091】

別個の成分の混合は、連続しておよび同時に、特に約20（室温）および高温の両方で、既知の方法で行なうことができる。

【0092】

この優れた耐燃性、良好な加工性および非常に良好な機械特性（特に、その顕著な剛性）に基づいて、本発明の熱可塑性成形用組成物は、全ての種類の成形物品、特に高い耐破壊性要求を有するものの製造に適している。

【0093】

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

【0094】

本発明の成形用組成物は、例えば、以下の成形物品の製造または成形品にも使用できる。

- 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ハウジング
- 4．データ伝達および移送用の装置のためのハウジング
- 5．医療目的用のハウジングおよびライニング
- 6．通信部品およびそのためのハウジング
- 7．子供用のおもちゃの車体
- 8．平坦な壁構成要素
- 9．安全装置用のハウジング
- 10．リアスポイラー
- 11．断熱輸送容器
- 12．小動物の囲い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．庭および備品納屋のための成形品
- 16．園芸部品用のハウジング

【0095】

加工のもう一つの様式は、予め製造されたシートまたはフィルムからの加熱成形による成形物品の製造である。

【0096】

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

【0097】

実施例

10

20

30

40

50

成分 A

A . 1

相対溶液粘度1.272のビスフェノール A 系直鎖ポリカーボネート。ここで、粘度は、溶媒としての塩化メチレン中、25 °C において0.5g/100m L の濃度で測定した。

A . 2

相対溶液粘度1.202のビスフェノール A 系直鎖ポリカーボネート。ここで、粘度は、溶媒としての塩化メチレン中、25 °C において0.5g/100m L の濃度で測定した。

【 0 0 9 8 】

成分 B

B . 1

バルク重合法で調製される、スチレンとアクリロニトリルとの比73 : 27のコポリマー-84重量部の、架橋ポリブタジエンゴム16重量部へのグラフトポリマー。

B . 2 (比較)

エマルジョン重合法で調製される、スチレンとアクリロニトリルとの比73 : 27のコポリマー-40重量部の、架橋ポリブタジエンゴム60重量部へのグラフトポリマー (平均粒子直径 $d_{50} = 0.28 \mu m$)。

【 0 0 9 9 】

成分 C

スチレン / アクリロニトリル重量比72 : 28および限界粘度 (ジメチルホルムアミド中、20 °C で測定したもの) 0.55 d L / g のスチレン / アクリロニトリルコポリマー。

【 0 1 0 0 】

成分 D

D . 1 比較としてのトリフェニルホスフェート (T P P)。

D . 2 m - フェニレン - ビス (ジ - フェニルホスフェート) (アクゾ社製フィロールフレックス (Fyrolflex登録商標) R D P) とトリフェニルホスフェート (T P P) との重量比 3 : 1 の混合物。

D . 3 m - フェニレン - ビス (ジ - フェニルホスフェート)、アクゾ社製フィロールフレックス (登録商標) R D P。

【 0 1 0 1 】

成分 E

水中の前記成分 B の S A N グラフトポリマーエマルジョンと、水中のテトラフルオロエチレンポリマーエマルジョンとの凝集混合物としてのテトラフルオロエチレンポリマー。グラフトポリマー B とテトラフルオロエチレンポリマー E との重量比は、90重量 % : 10重量 % である。テトラフルオロエチレンポリマーエマルジョンは、固形分60重量 % であり、平均粒子直径は、0.05 ~ 0.5 μm である。S A N グラフトポリマーエマルジョンは、固形分34重量 % および平均ラテックス粒子直径 $d_{50} = 0.28 \mu m$ である。

【 0 1 0 2 】

E の調製

テトラフルオロエチレンポリマー (デュ・ポン社製テフロン30N) のエマルジョンを、S A N グラフトポリマー B のエマルジョンと混合し、その混合物を、フェノール酸化防止剤をポリマー固形分に対し1.8重量 % 用いて安定化する。混合物を、硫酸マグネシウム水溶液 (エプソム塩) と酢酸を用いて85 ~ 95 °C において p H 4 ~ 5 で凝集させ、濾過して、残渣を、電解質を事実上含まなくなるまで洗浄し、その後、遠心分離により水を殆どなくした後、100 °C で粉末まで乾燥する。次に、この粉末は、前記装置内で別の成分とコンパウンド化することができる。

【 0 1 0 3 】

本発明の成形用組成物の調製および試験

成分を3リッターの内部ニーダーで混合する。アーブルグ (Arburg) 270 E 型射出成形機により、260 °C で成形物品を製造する。

【 0 1 0 4 】

10

20

30

40

50

ヴァイキャット(Vicat) B 熱撓み温度は、寸法 $80 \times 10 \times 4 \text{ mm}^3$ の棒により、D I N 53460 (I S O 306) に従って決定する。

【 0 1 0 5 】

引張弾性率は、D I N 53457 / I S O 527により決定する。

【 0 1 0 6 】

破断時の伸びは、I S O 527により決定する。

【 0 1 0 7 】

溶接シーム強度を決定するために、D I N 53453に従って、寸法 $170 \times 10 \times 4 \text{ mm}$ の射出成形試験片の溶接線における両側面で衝撃強度を測定する(加工温度 260°C)。

【 0 1 0 8 】

重量損失は、顆粒について、熱分解分析装置(T G A)で決定する。測定条件：動力学、加熱速度 $10 \text{ K} / \text{分}$ 。不活性ガスとしての窒素。 280°C での値を、揮発成分含量や加工中の安定性の測定として使用する。

【 0 1 0 9 】

加工中の安定性を決定するには、寸法 $80 \times 10 \times 4 \text{ mm}^3$ の試験片を 260°C 、 280°C および 300°C で更に製造する。加工中の安定性は、表面の品質から評価する。

【 0 1 1 0 】

【表 1】

ポリカーボネート-ABS成形用組成物の組成および特性

実施例 成分 [重量部]	1	2 (比較)	3	4 (比較)	5
A. 1	69.7	69.7	48.7	48.7	42.2
A. 2	—	—	29.8	29.8	26.2
B. 1	14.3	—	9.5	—	16.1
B. 2	—	7.6	—	4.5	—
C	—	6.7	—	5.0	—
D. 1	11.3	11.3	—	—	—
D. 2	—	—	8.0	8.0	—
D. 3					10.8
E	4.2	4.2	3.6	3.6	4.2

【表 2】

10

20

30

40

特性					
Vicat B 120[°C]	92	91	109	107	98
a _n 溶接シーム [kJ/m ²]	8.7	7.3	44.9	39.2	9.2
MVR(240/5)／ ISO1133 [cm ³ /10分]	19.3	15.7	19.6	19.4	24.2
UL94V1.6mm	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
引張弾性率 [N/mm ²]	2458	2319	2657	2635	2678
破断時の伸び [%]	87.5	55.2	90.5	43.9	83.4
重量損失 TGA280°C[%]	3.5	4.1	0.9	1.2	0.4
加工安定性					
260°C	+	+	+	+	+
280°C	+	+／－	+	+／－	+
300°C	+	－	+	－	+

10

20

30

符号の意味：＋ 表面欠陥無し

＋／－ 小さな表面欠陥

－ 激しい表面欠陥

【0111】

本発明の実施例 1、3 および 5 は、破断時の伸びや溶接シーム強度のような機械特性の明らかな改善、より高い弾性率およびかなり高い加工中の安定性を示している。このこと自身は、試験片における 280 °C での低い重量損失（TGA）と表面欠陥が殆どないことにも現れている。ABS 塊（成分 B）とエマルジョン ABS（成分 E を介して導入されたもの）の両者を含むポリカーボネート - ABS 成形用組成物は、ここでは、特に均衡のとれた特性の組み合わせを表している。

40

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 8 L 27/00 (2006.01) C 0 8 L 27/00

(74)代理人 100126789

弁理士 後藤 裕子

(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 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 ベルト・ケラー

ドイツ連邦共和国デー - 4 7 6 0 8 ゲルダーン、イム・ヴィンケル 3 4 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 - キルヒナー - シュトラッセ 4 1 番

審査官 阪野 誠司

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

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C08L 69/00
 C08J 5/00
 C08K 5/00
 C08L 27/00
 C08L 51/00
 C08L 67/00