

(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2011-518904
(P2011-518904A)

(43) 公表日 平成23年6月30日(2011.6.30)

(51) Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)
CO8L 69/00 (2006.01)		CO8L 69/00	4J002
CO8L 51/00 (2006.01)		CO8L 51/00	
CO8K 5/13 (2006.01)		CO8K 5/13	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 35 頁)

(21) 出願番号	特願2011-505408 (P2011-505408)	(71) 出願人	504037346 バイエル・マテリアルサイエンス・アクチ エンゲゼルシャフト Bayer Material Science AG ドイツ連邦共和国デー-51368レーフ エルターゼン
(86) (22) 出願日	平成21年4月17日 (2009.4.17)	(74) 代理人	100081422 弁理士 田中 光雄
(85) 翻訳文提出日	平成22年12月20日 (2010.12.20)	(74) 代理人	100101454 弁理士 山田 卓二
(86) 国際出願番号	PCT/EP2009/002811	(74) 代理人	100088801 弁理士 山本 宗雄
(87) 国際公開番号	W02009/129962	(74) 代理人	100126789 弁理士 後藤 裕子
(87) 国際公開日	平成21年10月29日 (2009.10.29)		
(31) 優先権主張番号	102008020437.4		
(32) 優先日	平成20年4月24日 (2008.4.24)		
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高い加水分解耐性と明るい本来の色を有する衝撃性が改良されたポリカーボネート組成物

(57) 【要約】

本発明は、A) 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、B) 少なくとも2つのグラフトポリマー分散体 B . 1 および B . 2 の混合物の共沈によって得られるグラフトポリマーであって、グラフトポリマー成分 B . 1 の製造は開始剤として少なくとも1つの酸化還元システムを用いて行われ、グラフトポリマー成分 B . 2 の製造は開始剤として少なくとも1つの過硫酸塩化合物を用いて行われることを特徴とし、C) 任意のビニル(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、D) 任意のリン含有難燃剤、E) 少なくとも1つのフェノール性酸化防止剤、F) 任意の中性のリンまたは硫黄含有共安定剤(協力剤)およびG) 任意の添加剤を含有し、良好な加水分解耐性および明るい本来の色の最適な組み合わせを特徴とするポリカーボネート組成物、および成形物本体を製造するためのポリカーボネート組成物の使用、および前記成形物本体に関する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

A) 芳香族ポリカーボネートおよび/または芳香族ポリエステルカーボネート、
 B) 少なくとも2つのグラフトポリマー分散体 B . 1 および B . 2 の混合物の共沈によって得られうるグラフトポリマーであって、グラフトポリマー成分 B . 1 の製造は開始剤として少なくとも1つの酸化還元システムを用いて行われ、グラフトポリマー成分 B . 2 の製造は開始剤として少なくとも1つの過硫酸塩化合物を用いて行われることを特徴とし、
 および
 E) フェノール性酸化防止剤、
 を含有する組成物であって、
 塩基性または酸性の官能基を含有する安定剤 (成分 E) および協力剤 (成分 F) を含有しない組成物。

10

【請求項 2】

A) 10 ~ 99 重量部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、
 B) 1 ~ 50 重量部の、少なくとも2つのグラフトポリマー分散体 B . 1 および B . 2 の混合物の共沈によって得られうるグラフトポリマーであって、グラフトポリマー成分 B . 1 の製造は開始剤として少なくとも1つの酸化還元システムを用いて行われ、グラフトポリマー成分 B . 2 の製造は開始剤として少なくとも1つの過硫酸塩化合物を用いて行われることを特徴とし、
 C) 0 ~ 40 重量部のビニル (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、
 D) 成分の合計 A + B + C に基づいて、0 ~ 50 重量部のリン含有難燃剤、
 E) 成分の合計 A + B + C に基づいて、0 . 005 ~ 1 重量部の少なくとも1つのフェノール性酸化防止剤、
 F) 成分の合計 A + B + C に基づいて、0 ~ 4 重量部の中性のリンまたは硫黄含有共安定剤 (以後協力剤とも呼ぶ) および
 G) 成分の合計 A + B + C に基づいて、0 ~ 50 重量部の添加剤
 を含有する請求項 1 による組成物。

20

【請求項 3】

(成分の合計 A + B + C に基づいて) 0 . 01 ~ 2 重量部の成分 F を含有する請求項 2 による組成物。

30

【請求項 4】

(各場合、成分の重量部の合計 A + B + C に基づいて) 0 . 02 ~ 0 . 3 重量部の成分 E と 0 . 05 ~ 0 . 5 重量部の成分 F とを含有する請求項 2 または 3 による組成物。

【請求項 5】

成分 B は、2つのグラフトポリマー分散体 B . 1 および B . 2 の混合物の共沈によって製造されるグラフトポリマーであって、B . 1 および B . 2 はそれぞれ

i) 15 ~ 60 重量%の少なくとも1つのビニルモノマーが、
 ii) < 10 のガラス転移温度を有する 85 ~ 40 重量%の1以上の骨格上にある
 ポリマーの水における分散体である請求項 1 ~ 4 の1つによる組成物。

40

【請求項 6】

成分 B の pH は 3 ~ 9 の値を有する請求項 1 ~ 5 の1つによる組成物。

【請求項 7】

成分 B の骨格は 0 . 2 ~ 0 . 4 μm の平均粒子サイズ (d₅₀ 値) を有する請求項 1 ~ 6 の1つによる組成物。

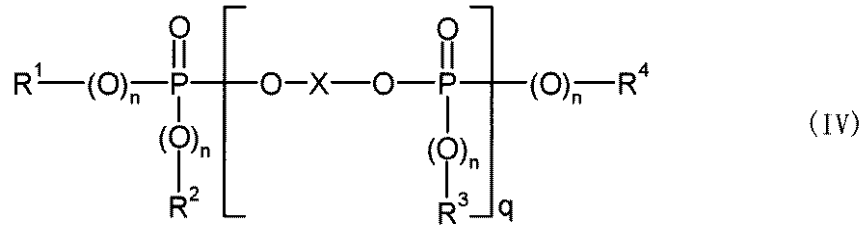
【請求項 8】

(成分の重量部の合計 A + B + C に基づいて) 2 ~ 30 重量部の成分 D によるリン含有難燃剤を含有する請求項 1 ~ 7 の1つによる組成物。

【請求項 9】

50

成分 D として、一般式 (IV) のモノマー状およびオリゴマー状リン化合物、
【化 1】



10

(ここで、

R¹、R²、R³ および R⁴ は互いに独立して、それぞれ任意にハロゲン化された C₁ ~ C₈ アルキル、各場合任意にアルキルおよび / またはハロゲン置換された C₅ ~ C₆ シクロアルキル、C₆ ~ C₂₀ アリールまたは C₇ ~ C₁₂ アラルキルを示し、
n は互いに独立して 0 または 1 を示し、

q は 0 ~ 30 を示し、かつ

X は 6 ~ 30 個の C 原子を有する単核または多核芳香族基、または 2 ~ 30 個の C 原子を有する線形または分岐脂肪族基を示し、これは OH 置換されてもよく、8 個までのエーテル結合を含有してもよい)

20

を含有する請求項 8 による組成物。

【請求項 10】

成分 E は、

2, 6 - ジ - tert - ブチルフェノール、2, 6 - ジ - tert - ブチルクレゾール、

テトラキス [メチレン - (3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシシナマート)] メタン、

2, 2' - メチレンビス (4 - メチル - 6 - tert - ブチルフェノール)、

ベンゼンプロピオン酸 - 3, 5 - ビス (1, 1 - ジメチルエチル) - 4 - ヒドロキシ - 1, 1' - (チオジ - 2, 1 - エタンジイル) エステル、

30

1, 1, 3 - トリ (3 - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシ - 6 - メチルフェニル) ブタン、

オクタデシル - 3 - (3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート、

4, 4' - ブチリデンビス (6 - tert - ブチル - 3 - メチルフェノール)、

1, 3, 5 - トリス (2, 6 - ジメチル - 4 - tert - ブチル - 3 - ヒドロキシベンジル) イソシアヌレート、

1, 3, 5 - トリス (3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) - s - トリアジン - 2, 4, 6 (1H, 3H, 5H) - トリオン、

1, 3, 5 - トリス [2 - [3 - (3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオニルオキシ] - エチル] - s - トリアジン - 2, 4, 6 (1H, 3H, 5H) - トリオン、

40

1, 3, 5 - トリス (3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル - メチル) - 2, 4, 6 - トリメチルベンゼン、

4, 4' - チオビス [2 - tert - ブチル - 5 - メチルフェノール]、および

2, 2' - メチレンビス (6 - シクロヘキシル - 4 - メチルフェノール) から成る群から選択される 1 以上の化合物である請求項 1 ~ 9 の 1 つによる組成物。

【請求項 11】

(各場合、成分の重量部の合計 A + B + C に基づいて) 0.01 ~ 2 重量部の中性のリンまたは硫黄含有共安定剤であって、成分 F として塩基性官能基も酸性官能基も含有しな

50

い共安定剤を含有する請求項 1 ~ 10 の 1 つによる組成物。

【請求項 12】

成分 F は、

トリス(ノニルフェニル)-ホスフィット、

トリス(2,4-tert-ブチルフェニル)ホスフィット、

ペンタエリスリトールビス(ステアリルホスフィット)、

ペンタエリスリトールビス(2,6-ジ-tert.-ブチルフェノールホスフィット)、

テトラキス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)[1,1'-ビフェニル]-4,

4'-ジイルビスホスホニト、

ジラウリルチオジプロピオネート、および

ジステアリルチオジプロピオネート

から成る群から選択される 1 以上の化合物である請求項 11 による組成物。

【請求項 13】

成形物を製造するための請求項 1 ~ 12 による組成物の使用。

【請求項 14】

請求項 1 ~ 12 の 1 つによる組成物を含有する成形物。

【請求項 15】

成形物が、自動車、鉄道列車、飛行機または船の部品または何らかのタイプのフィルム、異形材またはハウジング部品であることを特徴とする請求項 14 による成形物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、特別に製造されワークアップされたグラフトポリマーを用いた、衝撃性が改良された熱可塑性ポリカーボネート組成物(成形組成物)、その製造方法およびそこから製造される成形部品に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリカーボネートと ABS ポリマーを含有する熱可塑性成形組成物は長く公知である。たとえば、ドイツ特許公開第 DE - A 1 170 141 号公報は、ポリカーボネートと、アクリロニトリルおよび芳香族ビニル炭化水素のモノマー混合物のポリブタジエンにおけるグラフトポリマーとを含有する、容易に処理可能な成形組成物を記載する。

【0003】

ドイツ特許公開第 DE - A 1 810 993 号公報では、-メチルスチレンに基づく ABS グラフトポリマーまたはコポリマーと混合することで、ポリカーボネートの耐熱性が改良されることが力説されている。

【0004】

ドイツ特許公開第 DE - A 22 59 565 号公報および DE - A 23 29 548 号公報の主題は、PC / ABS 成形組成物のフローライン強度が改良されることであり、両明細書では、特定の粒子サイズのグラフトポリマーを ABS 成分の構成要素として使用している。欧州特許公開第 EP - A 0 704 488 号公報は、熱可塑性成形組成物が 0.20 ~ 0.35 μm の粒子直径を有することを開示する。

【0005】

ドイツ特許公開第 DE - A 28 18 679 号公報は、ABS ポリマーが異なるグラフト程度を有する 2 つのグラフトコポリマーを含有する場合に、PC / ABS 混合物は特に高い低温強度を有することを教示している。

【0006】

さらに、衝撃改良剤、たとえば、ABS (アクリロニトリル - ブタジエン - スチレンターポリマー) の純度および添加剤含有量に依存して、グラフトポリマーを衝撃改良剤として含有するポリカーボネート組成物は、加水分解と熱負荷に対して異なる安定性を有する。そして、B. S. パティ (Patty), L. ノバク (Novak) および H. ファン (Phan)

10

20

30

40

50

(「ポリカーボネート/アクリロニトリル-ブタジエン-スチレンに基づく混合物の熱および加水分解安定性」にて)、ソサイエティ・オブ・オートモーティブ・エンジニアズ(Society of Automotive Engineers)、[特別刊行物]SP(2005)、SP-1960(アドバンシーズ・イン・プラスチック・コンポーネンツ、プロセス・アンド・テクノロジー(Advances in Plastic Components, Processes and Technologies)、145-151)は、エマルジョンABSを改良剤とする場合よりも、バルクのABSを改良剤として用いることで、ポリカーボネート組成物が、著しく良好な加水分解安定性と熱安定性を有することを記載している。ポリカーボネート/エマルジョンABS組成物と比べたポリカーボネート/バルクABS組成物の機能の違いは、ここではエマルジョンABSについての製造方法が、バルクABSに比べて、非常に多くの異なる化学物質を補助物質として、たとえば、乳化剤、流動性改良剤、安定剤、塩等として必要とし、これらの化学物質には、ポリカーボネートの変質につながり得る化学物質も含まれることに起因する。ポリカーボネート/バルクABS組成物の別の有益性は、特有の明るい固有色(本来の色)であり、これはこれらの組成物から成る成形物の着色に特に有益な効果を有する。

10

20

30

40

50

【0007】

エマルジョングラフトポリマーを衝撃改良剤として含有するある種のポリカーボネート組成物は、バルクABSを含有するポリカーボネート組成物に比べて、たとえば、表面仕上げ(光沢)に関して、いくつかの技術的有益性を有しており、いくつかの用途では、エマルジョングラフトポリマーを使用することが有益となる。高い加水分解安定性が必要なら、使用されるエマルジョングラフトポリマーには、たとえば、その純度、その製造におけるワークアップ方法、およびその製造である種の補助物質を除くといった、高い要求を出さねばならない。

【0008】

欧州特許公開第EP-A0900827号公報から、たとえば、エマルジョングラフトポリマーを含有する熱安定性が改良され、衝撃性が改良されたポリカーボネート組成物が公知であり、これにはポリカーボネートを劣化させる成分が実質的に含まれない。ポリカーボネートを劣化させる成分が実質的に含まれないエマルジョングラフトポリマーを得るためには、このような成分をエマルジョン処理の処理工程毎に全体的に取り除かねばならず、または製造されたエマルジョングラフトポリマーを適当なワークアップ方法によって、たとえば、グラフトエマルジョンの凝集後に洗浄することによって、これらの成分を完全に含まないようにせねばならない。特に、カルボキシレート含有補助物質(たとえば、乳化剤、緩衝溶液等)を使用することは、これらがポリカーボネートを劣化させるので、避けねばならない。欧州特許公開第EP-A0900827号公報から公知のポリカーボネート組成物は、MBSおよびABSタイプのエマルジョングラフトポリマーを含有し、これはスルフェートおよび/またはスルホネート含有乳化剤を用いて製造される。これらの乳化剤はしばしば成形組成物の不所望な変色につながる。

【0009】

国際特許公開第WO-A99/01489号公報から、ABSタイプのエマルジョングラフトポリマーは公知であり、これは幅広い種類の乳化剤を用いて製造される。共通のカルボキシレート含有乳化剤が、とりわけその製造に可能な乳化剤として述べられている。この特許明細書はまた、特に明るい色味のABS成形組成物を如何に製造することができるかを教示しており、ここでは製造およびグラフトポリマー内およびマトリックス成分(SAN樹脂)内におけるアクリロニトリル含有量が特に重要な役割を果たしている。国際特許公開第WO-A99/01489号公報から、何よりエマルジョンABSを含有する組成物は、特に黄色化または褐色化する傾向にあることが明らかである。この黄色化または褐色化は30以上~さらには50以上の黄色指数を特徴とする。ここでの黄色指数はいくつかの因子、たとえば、ABSのゴムおよびアクリロニトリル含有量、エマルジョン重合中およびグラフトポリマーのワークアップ時および恐らくは精製時の添加剤、および成形組成物の処理条件および成形物の製造時の条件に依存する。黄色化または褐色変色は、たとえば、射出成形による処理時、または押出し成形機内での化合の際の添加

剤との混合の間に生じる高温によって起こる。

【0010】

国際特許公開第WO-A 2004/050765号公報は、良好な表面品質（特に、いわゆる「フィッシュアイ」と呼ばれる欠陥の数が非常に少ない）、良好な流動特性および良好なストレスクラッキング耐性（ESC特性）の最適な特性の組み合わせを有する衝撃性が改良された組成物を提供することについて教示している。この目的を達成するために、エマルジョン重合法によって製造された共沈グラフトポリマーを用いており、ここでは、酸化還元開始によって製造された少なくとも1つのグラフトポリマーを、無機過硫酸塩開始剤によって製造された少なくとも1つの別のグラフトポリマーと、乳液の段階で（すなわち、ポリマー分散体として）混合し、次いで、ポリカーボネート、ポリエステルカーボネート、ポリアミドおよびポリオキシメチレンを含む熱可塑性プラスチックまたは熱可塑性プラスチックの混合物と共沈および溶融合合させる。加水分解安定性の改良および製造された組成物、特にポリカーボネート、ポリエステルカーボネートおよびポリエステルを含む組成物固有の色（本来の色）の改良を、国際特許公開第WO-A 2004/050765号公報は与えていない。

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明の目的は、良好な加水分解耐性および明るい本来の色の最適な組み合わせを特徴とする衝撃性が改良されたポリカーボネート組成物を提供することである。特に、本発明の目的は、良好な難燃性（1.5mmの壁厚についてV-0評価）を維持しながら、良好な加水分解耐性および明るい本来の色の最適な組み合わせを特徴とする衝撃性が改良されたポリカーボネート組成物を提供することである。

20

【課題を解決するための手段】

【0012】

驚くべきことに、

- A) 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、
- B) 少なくとも2つのグラフトポリマー分散体の混合物の共沈によって得られうるグラフトポリマーであって、グラフトポリマー成分B.1の製造は開始剤として少なくとも1つの酸化還元システムを用いて行われ、グラフトポリマー成分B.2の製造は開始剤として少なくとも1つの過硫酸塩化合物を用いて行われることを特徴とし、
- C) 任意のビニル(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、
- D) 任意のリン含有難燃剤、
- E) 少なくとも1つのフェノール性酸化防止剤、
- F) 任意の中性のリンまたは硫黄含有共安定剤(協力剤)および
- G) 任意の添加剤

30

を含有する組成物または成形組成物が、本発明による目的を達成することを新たに見出した。

【0013】

- A) 10~99重量部、好ましくは40~95重量部、特に好ましくは50~85重量部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、
- B) 1~50重量部、好ましくは4~30重量部、特に好ましくは12~25重量部の少なくとも2つのグラフトポリマー分散体B.1およびB.2の混合物の共沈によって得られうるグラフトポリマーであって、グラフトポリマー成分B.1の製造は開始剤として少なくとも1つの酸化還元システムを用いて行われ、グラフトポリマー成分B.2の製造は開始剤として少なくとも1つの過硫酸塩化合物を用いて行われることを特徴とし、
- C) 0~40重量部、好ましくは1~30重量部、特に好ましくは3~25重量部のビニル(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、
- D) 各場合、成分の重量部の合計A+B+Cに基づいて、0~50重量部、好ましくは2~30重量部、特に好ましくは10~20重量部のリン含有難燃剤、

40

50

E) 各場合、成分の重量部の合計 $A + B + C$ に基づいて、 $0.005 \sim 1$ 重量部、好ましくは $0.01 \sim 0.5$ 重量部、特に好ましくは $0.02 \sim 0.3$ 重量部の少なくとも1つのフェノール性酸化防止剤、

F) 各場合、成分の重量部の合計 $A + B + C$ に基づいて、 $0 \sim 4$ 重量部、好ましくは $0.01 \sim 2$ 重量部、特に好ましくは $0.05 \sim 0.5$ 重量部の中性のリンまたは硫黄含有共安定剤（以後協力剤とも呼ぶ）および

G) 各場合、成分の合計 $A + B + C$ に基づいて、 $0 \sim 50$ 重量部、好ましくは $0.5 \sim 25$ 重量部の添加剤

を含有する化合物が好ましく、本明細書での重量部に関する全てのデータは、組成物中の全ての成分の重量部を加えた合計 $A + B + C$ が 100 までであるように、標準化される。

【発明を実施するための形態】

【0014】

本発明による組成物に使用されてもよいこれらの構成要素および他の成分を実施例によって以下に説明する。

【0015】

(成分 A)

本発明に従って好適な成分 A による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、文献から公知であり、または文献から公知の方法によって製造され得る（たとえば、シュネル (Schnell), 「ポリカーボネートの化学と物理」, インターサイエンス・パブリッシャーズ (Interscience Publishers), 1964, さらにはドイツ特許公開第 DE - A 5 1 4 9 5 6 2 6 号公報、DE - A 2 2 3 2 8 7 7 号公報、DE - A 2 7 0 3 3 7 6 号公報、DE - A 2 7 1 4 5 4 4 号公報、DE - A 3 0 0 0 6 1 0 号公報、DE - A 3 8 3 2 3 9 6 号公報; 芳香族ポリエステルカーボネートの製造について、たとえば、ドイツ特許公開第 DE - A 3 0 7 7 9 3 4 号公報参照)。

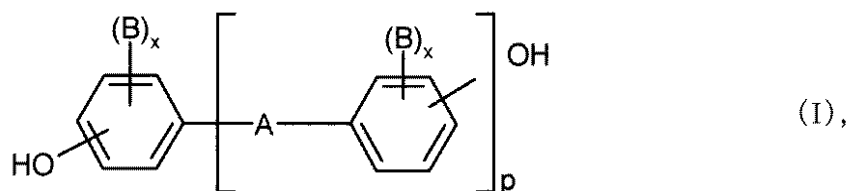
【0016】

芳香族ポリカーボネートの製造はたとえば、ジフェノールと炭酸ハライド、好ましくはホスゲンとを、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を、界面重縮合法によって、鎖重合停止剤、たとえば、モノフェノールを任意に使用して、かつ3官能性また3以上の官能性の分岐剤、たとえば、トリフェノールまたはテトラフェノールを任意に使用して、反応させることによって行われる。同様に、溶融重合法によって、ジフェノールを、たとえば、ジフェニルカーボネートと反応させることによってこれらを製造することもできる。

【0017】

芳香族ポリカーボネートおよび/または芳香族ポリエステルカーボネートの製造用のジフェノールは式 (I) のものが好ましく、

【化1】



ここで、

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、 $-O-$ 、 $-SO-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $C_6 \sim C_{12}$ アリーレンであり、これには任意にヘテロ原子を含有する他の芳香族環が縮合されてもよく、または式 (II) または (III) の基であり、

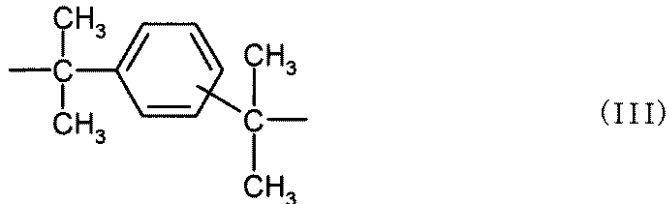
10

20

30

40

【化 2】



10

20

30

40

50

B は各場合、 $C_1 \sim C_{12}$ 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/または臭素であり、

x は各場合、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、かつ

R^5 および R^6 は X^1 毎に独立して選択されてもよく、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であり、

X^1 は炭素であり、かつ

m は 4 ~ 7、好ましくは 4 または 5 の整数であり、但し、 R^5 および R^6 は少なくとも 1 つの原子 X^1 上では同じアルキルである。

【0018】

好ましいジフェノールは、ヒドロキノン、レゾルシノール、ジヒドロキシジフェノール、ビス(ヒドロキシフェニル)- 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)スルホキシド、ビス(ヒドロキシフェニル)ケトン、ビス(ヒドロキシフェニル)スルホンおよび、-ビス(ヒドロキシフェニル)ジイソプロピルベンゼンさらにはその環-臭素化および/または環-塩素化誘導体である。

【0019】

特に好ましいジフェノールは、4,4'-ジヒドロキシジフェニル、ビスフェノール A、2,4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-2-メチルブタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンおよびその 2-および 4 臭素化または塩素化誘導体たとえば、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。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。

【0020】

ジフェノールは個別に使用されても、何らかの混合物として使用されてもよい。ジフェノールは文献から公知であり、または文献から公知の方法によって得ることができる。

【0021】

熱可塑性、芳香族ポリカーボネートの製造に好適な鎖重合停止剤はたとえば、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フェノールだけでなく、長鎖アルキルフェノール、たとえば、4-[2-(2,4,4-トリメチルペンチル)]フェノール、4-(1,3-テトラメチルブチル)フェノール(ドイツ特許公開第 DE-A 2 842 005 号公報による)またはアルキル置

換基に全部で8～20個の炭素原子を有するモノアルキルフェノールまたはジアルキルフェノール、たとえば、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。使用される鎖重合停止剤の量は一般的に、各場合使用されるジフェノールの全モルに基づいて、0.5mol%～10mol%の間である。

【0022】

熱可塑性芳香族ポリカーボネートは、10,000～200,000g/mol、好ましくは15,000～80,000g/mol、特に好ましくは24,000～32,000g/molの中程度の重量平均分子量（たとえば、GPC、遠心分離または散乱光測定によって測定されるMw）を有する。

10

【0023】

熱可塑性芳香族ポリカーボネートを公知の方法で、好ましくは使用されるジフェノールの合計に基づいて、0.05～2.0mol%の3官能性または3以上の官能性の化合物、たとえば、3以上のフェノール性基を有するものを導入することによって、分岐してもよい。

【0024】

ホモポリカーボネートもコポリカーボネートも共に好適である。本発明に従う成分Aによるコポリカーボネートの製造では、使用されるジフェノールの全量に基づいて、1～25重量%、好ましくは2.5～25重量%のヒドロキシアリールオキシ末端基を有するポリジオルガノシロキサンを使用することができる。これらは公知であり（米国特許第3419634号公報）、文献から公知の方法によって製造され得る。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製造はドイツ特許公開第DE-A3334782号公報に記載される。

20

【0025】

好ましいポリカーボネートは、ビスフェノールAホモポリカーボネート以外では、ジフェノールの全モルに基づいて、15mol%までの好ましいまたは特に好ましいと言われる他のジフェノール（特に2,2-ビス(3,5-ジプロモ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン）を有するビスフェノールAのコポリカーボネートである。

【0026】

芳香族ポリエステルカーボネートの製造用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2,6-ナフタレンジカルボン酸の二酸二塩化物である。

30

【0027】

イソフタル酸とテレフタル酸の二酸二塩化物の1:20～20:1の間の割合での混合物が特に好ましい。ポリエステルカーボネートの製造ではまた、炭酸ハライド、好ましくはホスゲンを2官能性酸誘導体として使用する。

【0028】

芳香族ポリエステルカーボネートの製造に好適な鎖重合停止剤は、既に述べたモノフェノール以外では、そのクロロ炭酸エステルおよび芳香族モノカルボン酸の酸塩化物であり、これらは任意にC₁～C₂₂アルキル基またはハロゲン原子によって置換されてもよく、さらには脂肪族C₂～C₂₂モノカルボン酸クロライドである。

40

【0029】

鎖重合停止剤の量は、フェノール性鎖重合停止剤の場合にはジフェノールのモルに基づいて、モノカルボン酸クロライド鎖重合停止剤の場合にはジカルボン酸ジクロライドのモルに基づいて、それぞれ0.1～10mol%である。

【0030】

芳香族ポリエステルカーボネートはまた、導入された芳香族ヒドロキシカルボン酸を含有してもよい。

【0031】

50

芳香族ポリエステルカーボネートは線形でも、公知の方法で分岐されても（ドイツ特許公開第DE-A 2 940 024号公報およびDE-A 3 007 934号公報参照）共によい。

【0032】

分岐剤として、たとえば、3官能性または多官能性アシルクロライド、たとえば、トリメシン酸トリクロライド、シアヌル酸トリクロライド、3,3'-、4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸テトラクロライド、1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸テトラクロライドまたはピロメリト酸テトラクロライドを（使用されるジカルボン酸ジクロライドに基づいて）0.01~1.0mol%の量で、または3官能性または多官能性フェノール、たとえば、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、4,6-ジメチル-2,4,6-トリ-（4-ヒドロキシフェニル）ヘプタン、1,3,5-トリ-（4-ヒドロキシフェニル）ベンゼン、1,1,1-トリ-（4-ヒドロキシフェニル）エタン、トリ-（4-ヒドロキシフェニル）-フェニルメタン、2,2-ビス[4,4-ビス（4-ヒドロキシフェニル）シクロヘキシル]プロパン、2,4-ビス（4-ヒドロキシフェニルイソプロピル）フェノール、テトラ-（4-ヒドロキシフェニル）メタン、2,6-ビス（2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル）-4-メチルフェノール、2-（4-ヒドロキシフェニル）-2-（2,4-ジヒドロキシフェニル）プロパン、テトラ-（4-[4-ヒドロキシフェニルイソプロピル]フェノキシ）メタン、1,4-ビス[4,4'-ジヒドロキシトリフェニル]-メチル]ベンゼンを、使用されるジフェノールに基づいて0.01~1.0mol%の量で使用することができる。フェノール性分岐剤をジフェノールと共に最初に充填してもよく、酸塩化物分岐剤を酸二塩化物と共に添加してもよい。

10

20

【0033】

熱可塑性芳香族ポリエステルカーボネートでは、カーボネート構造ユニットの割合は自在に変更してもよい。カーボネート基の割合は好ましくは、エステル基とカーボネート基の合計に基づいて、100mol%まで、特に80mol%まで、より好ましくは50mol%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部分は共に重縮合物中にブロックの形態で存在しても、ランダムに分布してもよい。

【0034】

芳香族ポリカーボネートおよびポリエステルカーボネートの相対溶液粘度（ η_{rel} ）は、1.18~1.4、好ましくは1.20~1.32（0.5gのポリカーボネートまたはポリエステルカーボネートの100ml塩化メチレン溶液について、25で測定）の範囲内である。

30

【0035】

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個別に使用されても、またはいずれかの混合物で使用されてもよい。

【0036】

（成分B）

成分Bは、少なくとも2つのグラフトポリマー分散体B.1およびB.2の混合物の共沈によって得られうるグラフトポリマーであって、B.1およびB.2はそれぞれ

40

i) 15~60重量%、好ましくは25~60重量%、特に好ましくは30~50重量%の少なくとも1つのビニルモノマーが、

ii) < 10 、好ましくは < 0 、特に好ましくは < -20 のガラス転移温度を有する85~40重量%、好ましくは75~40重量%、特に好ましくは70~50重量%の1以上の骨格上にある

ポリマーの水における分散体である。

【0037】

共沈によって得られうるグラフトポリマーの骨格は一般的に、0.05~5 μ m、好ましくは0.1~0.5 μ m、特に好ましくは0.2~0.4 μ mの平均粒子サイズ（ d_50 値）を有する。

50

【0038】

モノマー i) は好ましくは

i 1) 50 ~ 99 重量部のビニル芳香族および / または環 - 置換ビニル芳香族 (たとえば、スチレン、 α -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、 p -クロロスチレン) 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 (たとえば、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート) および

i 2) 1 ~ 50 重量部のビニルシアニド (不飽和ニトリル、たとえば、アクリロニトリルおよびメタクリロニトリル) 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 (たとえば、メチルメタクリレート、 n -ブチルアクリレート、 t -ブチルアクリレート) および / または不飽和カルボン酸の誘導体 (たとえば、無水物およびイミド) (たとえば、マレイン酸無水物および N -フェニルマレイミド)

の混合物である。

【0039】

好ましいモノマー i 1) は、モノマスチレン、 α -メチルスチレンおよびメチルメタクリレートの少なくとも1つのから選択され、好ましいモノマー i 2) は、モノマーアクリロニトリル、マレイン酸無水物およびメチルメタクリレートの少なくとも1つのから選択される。

【0040】

特に好ましいモノマーは、i 1) がスチレンおよび i 2) がアクリロニトリルである。

【0041】

グラフトポリマー B . 1 および B . 2 に好適な骨格 i i) はたとえば、ジエンゴム、EP (D) M ゴム、すなわち、エチレン / プロピレンと任意のジエンモノマーに基づくもの、およびさらにはアクリレート、ポリウレタン、シリコン、クロロプレンおよびエチレン / ビニルアセテートゴムである。

【0042】

好ましい骨格 i i) はジエンゴムである。本発明の意図する範囲内でジエンゴムという用語は、(たとえば、ブタジエン、イソプレン等に基づく) ジエンゴムまたはジエンゴムの混合物またはジエンゴムのコポリマーまたは他の共重合可能なモノマー (たとえば、i 1) および i 2) による) との混合物、好ましくは30重量%までのスチレンとの好ましくはブタジエン - スチレンコポリマーとして理解され、但し成分 i i) のガラス転移温度は < 10 、好ましくは < 0 、特に好ましくは < -20 である。

【0043】

純粋なポリブタジエンゴムが特に好ましい。

【0044】

ポリマー B . 1 および B . 2 の i i) に従って好適なアクリレートゴムは、好ましくは、任意に i i) に基づいて、40重量%までの他の重合可能なエチレン性不飽和モノマーを有するアルキルアクリレートのポリマーである。好ましい重合可能なアクリレートには、 $C_1 \sim C_8$ アルキルエステル、たとえば、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 - $C_1 \sim C_8$ - アルキルエステル、たとえば、クロロエチルアクリレートおよびこれらのモノマーの混合物がある。

【0045】

架橋では、1以上の重合可能な二重結合を有するモノマーを共重合させてもよい。架橋モノマーの好ましい例は、3 ~ 8 個のC原子を有する不飽和モノカルボン酸と3 ~ 12 個のC原子を有する不飽和一価アルコール、または2 ~ 4 個のOH基と2 ~ 20 個のC原子を有する飽和ポリオールとのエステル、たとえば、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; 多価不飽和複素環状化合物、たとえば、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、たとえば、ジ - およびトリビニルベンゼン; だけでなく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。

【0046】

10

20

30

40

50

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つのエチレン性不飽和基を含有する複素環状化合物である。

【0047】

特に好ましい架橋モノマーは、環状モノマーのトリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリアクリロイルヘキサヒドロ-s-トリアジン、トリアリルベンゼンである。架橋モノマーの量は好ましくは、骨格(i i)に基づいて、0.02~5、特に0.05~2重量%である。

【0048】

少なくとも3つのエチレン性不飽和基を有する環状架橋モノマーについて、骨格(i i)の1重量%以下に量を制限することは有益である。

10

【0049】

好ましい「他の」重合可能なエチレン性不飽和モノマーを、骨格(i i)の製造用のアクリレートに加えて任意に使用してもよく、このモノマーはたとえば、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、メチルメタクリレートおよびブタジエンである。骨格(i i)として好ましいアクリレートゴムは、少なくとも60重量%のゲル含有量を有するエマルジョンポリマーである。

【0050】

(i i)に従って好適な他の骨格は、ドイツ特許第DE-OS 3 704 657号公報、DE-OS 3 704 655号公報、DE-OS 3 631 540号公報およびDE-OS 3 631 539号公報に記載されるような、グラフト活性部位を有するシリコンゴムである。

20

【0051】

骨格(i i)のゲル含有量は25%で好適な溶媒(たとえば、トルエン)中で決定される(M. ホフマン(Hoffmann), H. クローマ(Kromer) R. クン(Kuhn), ポリマーアナリチック(Polymeranalytik) IおよびII, ゲオルグ・タイム・ベラゲ(Georg Thieme-Verlag), スツットガルト 1977)。

【0052】

中程度の重量平均粒子サイズ d_{50} は、粒子の50重量%が存在する前後の直径である。これは遠心分離測定によって決定されてもよい(W. ショルタン(Scholtan), H. ラング(Lange), コロイド-Z・ウント・Z・ポリマー(Kolloid-Z. und Z. Polymere) 250 (1972), 782-796)。

30

【0053】

特に好ましいポリマーB. 1およびB. 2はたとえば、ドイツ特許公開第DE-A 2 035 390号公報(=米国特許公開第US-A 3 644 574号公報)に、またはドイツ特許公開第DE-A 2 248 242号公報(=英国特許第GB-P S 1 409 275号公報)に、またはウルマン(Ullmann), エンサイクロペディエ・デア・テクニッシェン・ヘミー(Enzyklopadie der Technischen Chemie), vol. 19 (1980), pp. 280 ffに記載されるような、(好ましくはエマルジョン重合によって製造された)ABSポリマーである。骨格(i i)のゲル含有量は一般的に少なくとも30重量%、好ましくは少なくとも40重量%(トルエン中で測定)である。

40

【0054】

コア-シェル構造を有するグラフトポリマーが好ましい。

【0055】

グラフトコポリマーB. 1およびB. 2は、一般的にフリーラジカル重合によって、好ましくはエマルジョン重合によって製造される。

【0056】

本発明に従って使用されるグラフトポリマーB. 1は酸化還元開始によって製造される。

【0057】

50

本発明に従って好適な酸化還元開始剤システムは一般的に、反応媒体中に添加可能なら重金属イオンを存在させた、有機酸化剤と還元剤から成り；重金属イオンなしで作業するのが望ましい。

【0058】

本発明に従って好適な有機酸化剤は、たとえば、好ましくは、ジ-tert.-ブチルパーオキサイド、クメンヒドロパーオキサイド、ジシクロヘキシルパーカーボネート、tert.-ブチルヒドロパーオキサイド、p-メタンヒドロパーオキサイドまたはその混合物であり；クメンヒドロパーオキサイドおよびtert.-ブチルヒドロパーオキサイドは特に好ましい。有機酸化剤の代わりに、H₂O₂を酸化還元開始剤システムにおいて酸化剤として使用することもできる。

10

【0059】

本発明に従って使用することができる還元剤は好ましくは、還元作用に伴って水溶性の化合物であり、好ましくはスルフィン酸の塩、亜硫酸の塩、亜ジチオン酸ナトリウム、亜硫酸ナトリウム、次亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム、アスコルビン酸およびその塩、ロンガリット(Rongalit) (登録商標) C (ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート)、モノ-およびジヒドロキシアセトン、糖(たとえば、グルコースまたはデキストロース)の群から選択される。原則的に、たとえば、鉄(II)塩、たとえば、硫酸鉄(II)、錫(II)塩、たとえば、塩化錫(II)、チタン(III)塩、たとえば、硫酸チタン(III)を使用することもできるが；しかし、好ましくはこのタイプの非金属塩を使用する。

20

【0060】

特に好ましい還元剤はデキストロース、アスコルビン酸(塩)またはナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート(ロンガリット(登録商標)C)である。

【0061】

本発明に従って使用されるグラフトポリマーB.2を、過硫酸塩開始によって製造する。

【0062】

本発明に従って好適な過硫酸塩化合物はアンモニウムパーオキシジスルフェート、カリウムパーオキシジスルフェート、ナトリウムパーオキシジスルフェート、またはその混合物である。

30

【0063】

(共沈グラフトポリマーB.1およびB.2の製造)

本発明に従って使用されるグラフトポリマーの製造は、少なくとも1つの過硫酸塩化合物を開始剤として使用して乳液形態で製造された少なくとも1つのグラフトポリマーB.2を、少なくとも1つの酸化還元システムを開始剤として使用して乳液形態で製造された少なくとも1つのグラフトポリマーB.1と混合し、これらの乳液を均一に混合し、公知の方法を用いて、得られたグラフトポリマー混合生成物をワークアップすることによって行われる。

【0064】

好適なワークアップ方法の例は、たとえば、水性電解液、たとえば、塩の溶液(たとえば、硫酸マグネシウム、塩化カルシウム、塩化ナトリウム)、酸の溶液(たとえば、硫酸、リン酸、酢酸)またはその混合物の作用によってグラフトポリマー分散体混合物を沈殿させること、冷却(凍結凝集)作用によって沈殿させること、またはスプレー乾燥によって分散体混合物(乳液)から共沈生成物を直接回収することである。

40

【0065】

グラフトポリマー混合物の沈殿の場合には、(好ましくは水での)洗浄工程および(たとえば、流動床式ドライヤーまたはフラッシュドライヤーでの)乾燥工程を一般的に引き続き行う。

【0066】

成分BのpHは一般的に、3~9、好ましくは4~8および特に好ましくは5~7の値

50

を有する。成分 B の pH を決定するために、これを新たな蒸留水中で懸濁させて 10% (重量%) の懸濁液を形成する。

【0067】

グラフトポリマー B . 1 および B . 2 をいずれの混合比で共沈させてもよい。B . 1 : B . 2 の重量比は好ましくは 95 : 5 ~ 5 : 95、特に好ましくは 90 : 10 ~ 25 : 75 および最も特に好ましくは 85 : 15 ~ 50 : 50 である。

【0068】

別のワークアップ方法では、湿潤したグラフトポリマー混合物を、沈殿後に、混練反応器内で、熱可塑性樹脂溶融物 (成分 C) と混合する。このワークアップ方法の詳細は欧州特許公開第 EP - A 867 463 号公報に記載される。グラフトポリマー混合物と成分 C による熱可塑性樹脂から成る、このワークアップ方法によって得られた組成物を用いて、本発明による成形組成物を製造することができる。共沈グラフトポリマー B は好ましくは、ビニル (コ) ポリマー C . 1 (特にスチレン / アクリロニトリルコポリマー) のマトリックス中に分散した形態でここでは存在する。ここでの B : C . 1 の重量比 = 90 : 10 ~ 10 : 90、好ましくは 80 : 20 ~ 30 : 70 および特に好ましくは 70 : 30 ~ 40 : 60。

10

【0069】

原則的に、ポリカーボネートまたはポリエステルカーボネート成分 A、B . 1 および B . 2 の共沈によって得られたグラフトポリマー成分およびビニル (コ) ポリマー成分 C . 1 および / またはポリアルキレンテレフタレート成分 C . 2 および任意の添加剤を、常套の化合装置内で、化合工程において共に混合し、次いでこれらを他の成分と混合し、さらにこれらを常套の方法で処理することもできる。さらには、成分 B および C を別々に他の成分および添加剤と混合し、これらをさらに処理することもできる。

20

【0070】

(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。

【0071】

ビニル芳香族、ビニルシアニド (不飽和ニトリル)、(メタ) アクリル酸 (C₁ ~ C₈) 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 (たとえば、無水物およびイミド) の群から選択される少なくとも 1 つのモノマーのポリマーが、ビニル (コ) ポリマー C . 1 として好適である。

30

C . 1 . 1

50 ~ 99、好ましくは 60 ~ 80 重量部のビニル芳香族および / または環 - 置換ビニル芳香族、たとえば、スチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-クロロスチレンおよび / または (メタ) アクリル酸 (C₁ ~ C₈) アルキルエステル、たとえば、メチルメタクリレート、エチルメタクリレートと、

C . 1 . 2

1 ~ 50、好ましくは 20 ~ 40 重量部のビニルシアニド (不飽和ニトリル)、たとえば、アクリロニトリルおよびメタクリロニトリルおよび / または (メタ) アクリル酸 (C₁ ~ C₈) アルキルエステル、たとえば、メチルメタクリレート、*n*-ブチルアクリレート、*t*-ブチルアクリレート、および / または不飽和カルボン酸、たとえば、マレイン酸、および / または誘導体、たとえば、不飽和カルボン酸の無水物およびイミド、たとえば、マレイン酸無水物および *N*-フェニルマレイミドとの、

40

(コ) ポリマーが特に好適である。

【0072】

ビニル (コ) ポリマー C . 1 は樹脂性、熱可塑性でかつゴムを含まない。C . 1 . 1 がスチレンで C . 1 . 2 がアクリロニトリルのコポリマーが特に好ましい。

【0073】

C . 1 による (コ) ポリマーは公知であり、フリーラジカル重合によって、特にエマル

50

ジョン、懸濁液、溶液またはバルク重合によって製造されてもよい。(コ)ポリマーは好ましくは、15,000~200,000の間の平均分子量Mw(重量平均、散乱光または沈殿法によって決定される)を有する。

【0074】

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、たとえば、ジメチルエステルまたは無水物と、脂肪族、脂環族または芳香脂肪族(araliphatic)ジオールとの反応生成物、さらにはこれらの反応生成物の混合物である。

【0075】

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いて、少なくとも80重量%、好ましくは少なくとも90重量%のテレフタル酸基と、ジオール成分に基づいて、少なくとも80重量%、好ましくは少なくとも90mol%のエチレングリコールおよび/または1,4-ブタンジオール基とを含有する。

10

【0076】

好ましいポリアルキレンテレフタレートは、テレフタル酸基以外に、20mol%まで、好ましくは10mol%まで、8~14個のC原子を有する他の芳香族または脂環族ジカルボン酸、または4~12個のC原子を有する脂肪族ジカルボン酸の基を、たとえば、フタル酸、イソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、4,4'-ジフェニルジカルボン酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、シクロヘキサン二酢酸の基を含有してもよい。

20

【0077】

好まし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または1,4-ブタンジオール基以外に、20mol%まで、好ましくは10mol%まで、3~12個のC原子を有する他の脂肪族ジオール、または6~21個のC原子を有する脂環族ジオールの基を、たとえば、1,3-プロパンジオール、2-エチル-1,3-プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、3-エチル-2,4-ペンタンジオール、2-メチル-2,4-ペンタンジオール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール、2-エチル-1,3-ヘキサンジオール、2,2-ジエチル-1,3-プロパンジオール、2,5-ヘキサンジオール、1,4-ジ-(α -ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、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- α -ヒドロキシエトキシフェニル)プロパンおよび2,2-ビス(4-ヒドロキシプロポキシフェニル)-プロパンの基を含有してもよい(ドイツ特許公開第DE-A 2 407 674号公報、2 407 776号公報、2 715 932号公報)。

30

【0078】

ポリアルキレンテレフタレートを、たとえば、ドイツ特許公開第DE-A 1 900 270号公報および米国特許第US-PS 3 692 744号公報に従って、比較的少量の3または4価アルコールまたは3または4塩基性カルボン酸を導入することによって分岐してもよい。好ましい分岐剤の例は、トリメチン酸、トリメリト酸、トリメチロールエタンおよび-プロパン、およびペンタエリスリトールである。

40

【0079】

テレフタル酸およびその反応性誘導体(たとえば、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1,4-ブタンジオールからのみ形成されるポリアルキレンテレフタレート、およびこれらのポリアルキレンテレフタレートの混合物が特に好ましい。

【0080】

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

50

【0081】

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的に、0.4～1.5 dl/g、好ましくは0.5～1.2 dl/gの固有粘度を有し、これはフェノール/ο-ジクロロベンゼン(1:1重量部)中で、25℃で、ウッペローデ(Ubbelohde)粘度計で測定される。

【0082】

ポリアルキレンテレフタレートを公知の方法によって製造することができる(たとえば、クンストstoff-ハンドブック(Kunststoff-Handbuch), 第VIIII巻, pp. 695ff., カール-ハンサー-ベラグ(Carl-Hanser-Verlag), ムニッヒ(Munich) 1973参照)。

10

【0083】

(成分D)

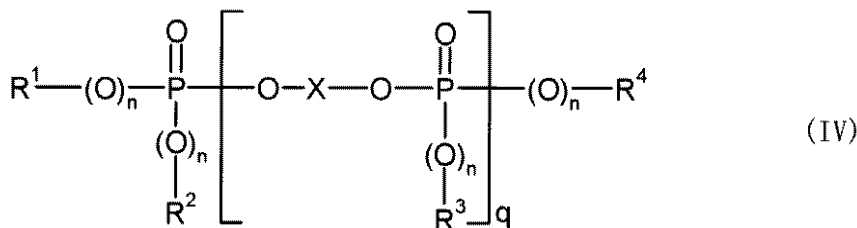
発明による意図の範囲内のリン含有難燃剤(成分D)は、好ましくは、モノマー状およびオリゴマー状リン酸およびホスホン酸エステル、ホスホネートアミンおよびホスファゼンの群から選択され、1または様々なこれらの群から選択されるいくつかの成分の混合物を難燃剤として使用することもできる。ここでは特に述べないが、他のハロゲンを含まないリン化合物を、個別にまたは他のハロゲンを含まないリン化合物との何らかの組み合わせで、使用することもできる。

【0084】

好ましいモノマー状およびオリゴマー状リン酸およびホスホン酸エステルは一般式(IV)のリン化合物であり、

20

【化3】



30

ここで、

R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は互いに独立して、それぞれ任意にハロゲン化された $C_1 \sim C_8$ アルキル、各場合アルキル、好ましくは $C_1 \sim C_4$ アルキルで、および/またはハロゲン、好ましくは塩素または臭素で任意に置換された $C_5 \sim C_6$ シクロアルキル、 $C_6 \sim C_{20}$ アリールまたは $C_7 \sim C_{12}$ アラルキルを示し、

n は互いに独立して0または1を示し、

q は0～30を示し、かつ

X は6～30個のC原子を有する単核または多核芳香族基、または2～30個のC原子を有する線形または分岐脂肪族基を示し、これはOH置換されてもよく、8個までのエーテル結合を含有してもよい。

40

【0085】

R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は互いに独立して、好ましくは $C_1 \sim C_4$ アルキル、フェニル、ナフチルまたはフェニル- $C_1 \sim C_4$ アルキルを示す。芳香族基 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、その部分について、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 $C_1 \sim C_4$ アルキルで置換されてもよい。特に好ましいアリール基は、クレジル、フェニル、キシレニル、プロピルフェニルまたはブチルフェニルおよび対応するその臭素化および塩素化誘導体である。

【0086】

式(IV)のXは好ましくは、6～30個のC原子を有する単核または多核芳香族基を示す。これは好ましくは式(I)のジフェノールから誘導される。

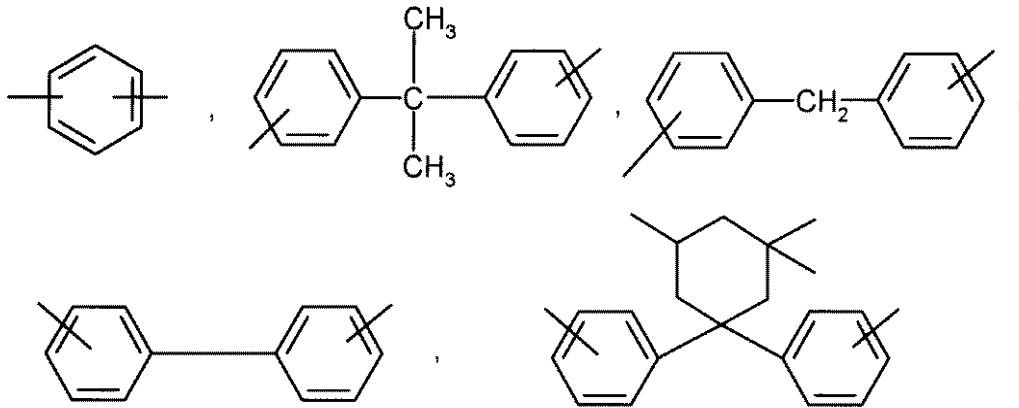
50

式 (IV) の n は互いに独立して 0 または 1 であってもよく ; n は好ましくは 1 に等しい。

q は 0 ~ 30、好ましくは 0.3 ~ 20、特に好ましくは 0.5 ~ 10、より特に好ましくは 0.5 ~ 6、最も特に好ましくは 1.1 ~ 1.6 の値を示す。

X は特に好ましくは、

【化 4】



10

またはその塩素化または臭素化誘導体を示し ; X は特にレゾルシノール、ヒドロキノン、ビスフェノール A またはジフェニルフェノールから誘導される。 X は特に好ましくはビスフェノール A から誘導される。

20

【0087】

本発明による成分 D として、異なるリン酸塩の混合物を使用することもできる。

【0088】

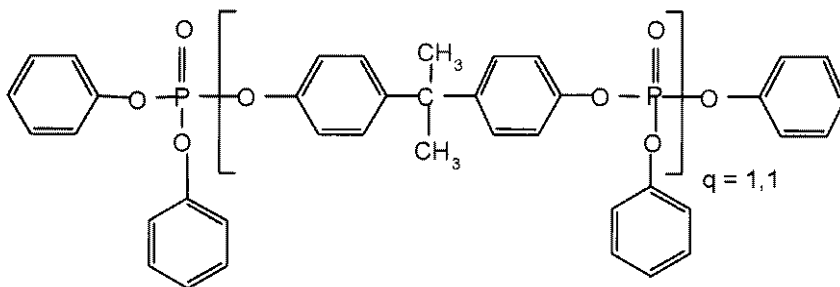
式 (IV) のリン化合物は特に、トリブチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、ジフェニルクレジルホスフェート、ジフェニルオクチルホスフェート、ジフェニル - 2 - エチルクレジルホスフェート、トリ (イソプロピルフェニル) ホスフェート、レゾルシノール架橋オリゴホスフェートおよびビスフェノール A 架橋オリゴホスフェートである。ビスフェノール A から誘導される式 (IV) のオリゴマー状リン酸エステルの使用が、特に好ましい。

30

【0089】

成分 D として、式 (IVa) によるビスフェノール A - ベースのリン化合物が最も好ましい。

【化 5】



(IVa)

40

【0090】

成分 D によるリン化合物は公知であり (たとえば、欧州特許公開第 EP - A 0 3 6 3 6 0 8 号公報、EP - A 0 6 4 0 6 5 5 号公報参照)、または公知の方法で同様に製造されてもよい (たとえば、ウルマンズ・エンサイクロペディア・デア・テクニッシェン・ヘミー (Ullmanns Enzyklopadie der technischen Chemie), v o l . 1 8 , p p . 3 0 1 f f . 1 9 7 9 ; ハウベン - ウェイル (Houben-Weyl), メソーデン・デア

50

・オルガニッセン・ヘミー (Methoden der organischen Chemie), v o l . 1 2 / 1 , p . 4 3 ; パイルスタイン (Beilstein) v o l . 6 , p . 1 7 7) 。

【 0 0 9 1 】

各種リン化合物の混合物を用いるなら、オリゴマー状リン化合物の場合には、与えられた q 値は平均 q 値である。平均 q 値は、好適な方法 (ガスクロマトグラフィー (G C) 、高圧液体クロマトグラフィー (H P L C) 、ゲル浸透クロマトグラフィー (G P C)) によってリン化合物の組成 (分子量分布) を決定し、そこから q の平均値を計算することによって決定されてもよい。

【 0 0 9 2 】

さらに、国際特許第 W O 0 0 / 0 0 5 4 1 号公報および W O 0 1 / 1 8 1 0 5 号公報に記載されるようなホスホネートアミンおよびホスファゼンを難燃剤として用いてもよい。

10

【 0 0 9 3 】

難燃剤は個別に使用されても、お互いに何らかの混合物で、または別の難燃剤との混合物で使用されてもよい。

【 0 0 9 4 】

(成分 E)

好適なフェノール性酸化防止剤は、立体障害型フェノール、ヒドロキノンおよびヒドロキノン類似体、置換化合物およびトコフェノールに基づく酸化防止剤およびその誘導体から成る群から選択される少なくとも 1 つの化合物である。

20

【 0 0 9 5 】

立体障害型フェノールは単核でも多核でもよい。さらに、立体障害型フェノールは置換されても、または置換基を介して架橋されてもよい。これらには、モノマー状とオリゴマー状の両方の化合物があり、いくつかのフェノール性原料から調合されてもよい。

【 0 0 9 6 】

フェノール性酸化防止剤として、2, 6 - ジ - tert - ブチルフェノール、2, 6 - ジ - tert - ブチルクレゾール (たとえば、BTH、イオノール (Ionol) 330 としても公知)、テトラキス [メチレン - (3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシシナマート)] メタン (イルガノックス (Irganox) (登録商標) 1010)、2, 2' - メチレン - ビス (4 - メチル - 6 - tert - ブチルフェノール) (シアノックス (Cyanox) (登録商標) 2246)、ベンゼンプロピオン酸 - 3, 5 - ビス (1, 1 - ジメチルエチル) - 4 - ヒドロキシ - 1, 1' - (チオジ - 2, 1 - エタンジール) エステル (イルガノックス (Irganox) (登録商標) 1035)、1, 1, 3 - トリ (3 - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシ - 6 - メチルフェニル) ブタン (トパノール (Topanol) (登録商標) CA)、オクタデシル - 3 - (3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート (イルガノックス (Irganox) (登録商標) 1076)、4, 4' - ブチリデンビス (6 - tert - ブチル - 3 - メチルフェノール) (サントホワイト (Santowhite) (登録商標) パウダー)、1, 3, 5 - トリス (2, 6 - ジメチル - 4 - tert - ブチル - 3 - ヒドロキシベンジル) イソシアヌレート (シアノックス (Cyanox) (登録商標) 1790)、1, 3, 5 - トリス (3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) - s - トリアジン - 2, 4, 6 (1H, 3H, 5H) - トリオン (グッドライト (Goodrite) (登録商標) 3114)、1, 3, 5 - トリス [2 - [3 - (3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオニルオキシ] - エチル] - s - トリアジン - 2, 4, 6 (1H, 3H, 5H) - トリオン (グッドライト (Goodrite) (登録商標) 3125)、1, 3, 5 - トリス (3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル - メチル) - 2, 4, 6 - トリメチルベンゼン (エタノックス (Ethanox) (登録商標) 330、イルガノックス (Irganox) (登録商標) 1330)、4, 4' - チオビス [2 - tert - ブチル - 5 - メチルフェノール] (サントノックス (Santonox) (登録商標) R)、2, 2' - メチレンビス (6 - シクロヘキシル - 4 - メチルフェノール) (バルカノックス (Vulkanox) (登録商標) ZKF) が

30

40

50

ら成る群から選択される 1 以上の化合物を使用することが好ましい。

【0097】

特に好ましい実施の形態では、オクタデシル - 3 - (3 , 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネートを、成分 E として使用する。

【0098】

(成分 F)

本発明に従って使用される中性リンまたは硫黄含有共安定剤は、特に塩基性官能基も酸性官能基も含まない化合物である。

【0099】

中性リンまたは硫黄含有協力剤として、トリス (ノニルフェニル) - ホスフィト (TNPP)、トリス (2 , 4 - tert - ブチルフェニル) ホスフィト (イルガフォス (Irgafos) (登録商標) 168)、ペンタエリスリトールビス - (ステアリルホスフィト) (ウェストン (Weston) (登録商標) 618)、ペンタエリスリトールビス (2 , 6 - ジ - tert - ブチルフェノールホスフィト) (ウルトラノックス (Ultrinox) (登録商標) 626)、テトラキス (2 , 4 - ジ - tert - ブチルフェニル) [1 , 1' - ビフェニル] - 4 , 4' - ジイルビスホスホニト (サンドスタブ (Sandostab) (登録商標) P - EPQ , イルガフォス (Irgafos) P - EPQ)、ジアルキルチオジプロピオネート、たとえば、ジラウリルチオジプロピオネート (DLTDP)、ジステアリルチオジプロピオネート (DSTDP) から成る群から選択される 1 以上の化合物を使用することが好ましい。

10

20

【0100】

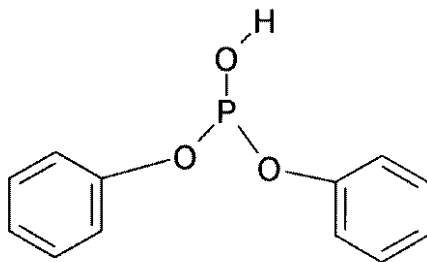
特に好ましい実施の形態では、イルガフォス (登録商標) 168 を成分 F として使用する。

【0101】

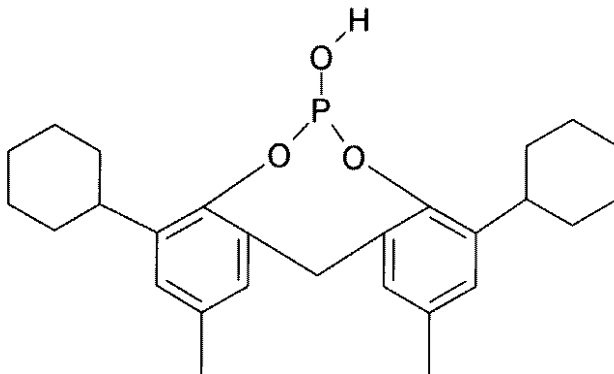
塩基性または酸性官能基を含有する安定剤 (すなわち、成分 E として) および協力剤 (すなわち、成分 F として)、たとえば、ジアルキルホスフィト、ジアリールホスフィト (たとえば、式 (V) によるジフェニルホスフィトまたは式 (IV) による 2 , 2' - メチレンビス (6 - シクロヘキシル - 4 - メチルフェニル) ホスフィトは、不適當である。

【化 6】

30



(V)



(VI)

40

【0102】

50

(成分 G)

組成物は、成分 G に従って他の常套の添加剤、たとえば、難燃協力剤、成分 B 以外のゴム変性グラフトポリマー、ドリッピング防止剤（たとえば、フッ素化ポリオレフィンの物質分類の化合物、たとえば、ポリテトラフルオロエチレン、シリコンおよびアラミドファイバ）、潤滑剤およびモールド剥離剤（たとえば、ペンタエリスリトールテトラステアレート）、核化剤、帯電防止剤（たとえば、導電性カーボンブラック、カーボンファイバ、カーボンナノチューブおよび有機帯電防止剤、たとえば、ポリアルキレンエーテル、アルキルスルホネートまたはポリアミド含有ポリマー）、酸、充填剤および補強材料（たとえば、ガラスまたはカーボンファイバ、マイカ、カオリン、タルク、 CaCO_3 およびガラスフレーク）、さらには染料および顔料を含有してもよい。

10

【0103】

成分 B 以外のグラフトポリマーを、フリーラジカル重合によって、たとえば、エマルジョン、懸濁液、溶液またはバルク重合によって製造する。溶液またはバルク重合によって製造された成分 B 以外のグラフトポリマーが好ましい。

【0104】

フッ素化ポリオレフィン は公知であり、たとえば、欧州特許公開第 EP - A 0 6 4 0 6 5 5 号公報に記載される。これらは、たとえば、デュポンによって商品名テフロン（登録商標）30N で販売されている。

【0105】

フッ素化ポリオレフィンは、純粋な形態で使用されてもよく、フッ素化ポリオレフィンのエマルジョンと、成分 B によるグラフトポリマーのエマルジョンとの、またはビニルモノマーベースの（コ）ポリマー、特にスチレン/アクリロニトリルまたはメチルメタクリレートに基づく（コ）ポリマーのエマルジョンとの凝集混合物の形態で使用されてもよく、フッ素化ポリオレフィンをエマルジョンとして、グラフトポリマーのエマルジョンまたはコポリマーのエマルジョンと混合し、次いで凝集させる。

20

【0106】

さらに、フッ素化ポリオレフィンを、グラフトポリマー成分 B または、好ましくはビニルモノマーベースのコポリマーとの予備化合物として使用してもよい。フッ素化ポリオレフィンをパウダーとして、グラフトポリマーまたはコポリマーのパウダーまたは粒剤と混合し、一般的に 200 ~ 330 で、常套の装置、たとえば、内部ミキサー、押出し成形機または二軸性押出し成形機内で溶融化合させる。

30

【0107】

フッ素化ポリオレフィンはマスターバッチの形態で使用されてもよく、これは、フッ素化ポリオレフィンの水分散体の存在中で、少なくとも 1 つのモノエチレン性不飽和モノマーをエマルジョン重合することによって製造される。好ましいモノマー成分は、スチレン、アクリロニトリル、メチルメタクリレートおよびその混合物である。このポリマーを、酸性沈殿およびその後の乾燥後に、自由に流動するパウダーとして使用する。

【0108】

この凝集物、予備化合物またはマスターバッチは一般的に 5 ~ 95 重量%、好ましくは 7 ~ 80 重量% のフッ素化ポリオレフィンの固形分含有量を有する。

40

【0109】

フッ素化ポリオレフィンは好ましくは、成分の重量部の合計 $A + B + C$ に基づいて、0 ~ 2 重量%、特に 0.1 ~ 0.5 重量% の濃度で使用され、凝集物、予備化合物またはマスターバッチを使用する場合には、これらの量的データは純粋なフッ素化ポリオレフィンに関する。

【0110】

(成形組成物および成形物の製造)

本発明による組成物は、それぞれの構成要素を公知の方法で混合し、これらを 200 ~ 300 の温度で、常套の装置、たとえば、内部ミキサー、押出し成形機または二軸性押出し成形機内で、溶融化合および溶融押出しすることによって製造される。

50

【 0 1 1 1 】

個々の構成要素の混合は公知の方法で、連続的にでも同時にでも、約 2 0 （室温）でもより高温でも行われてよい。

【 0 1 1 2 】

本発明による成形組成物はいずれのタイプの成形物の製造に使用されてもよい。これらは射出成形、押出し成形およびブロー成形法によって製造されてもよい。別の形態の方法は、予め製造されたシートまたはフィルムから熱形成することによって成形物を製造するもの、およびイン・モールド・デコレーション (in-mould decoration) (IMD) 法である。

【 0 1 1 3 】

これらの成形物の例は、フィルム、異形材、何らかのタイプの、たとえば、家庭用品、たとえば、ジュースプレス、コーヒーマーカー、ミキサー用の；オフィス装置、たとえば、モニター、プリンタ、複写機用のハウジング部品；内装および外装自動車部品；パネル、パイプ、電気設備チャンネル、窓、ドアおよび建築分野（内装設備および外装装置）用の他の異形材さらには、電気および電子部品、たとえば、スイッチ、プラグおよびソケットである。

【 0 1 1 4 】

特に、本発明による成形組成物をたとえば、以下の成形物の製造に用いてもよい：

鉄道列車、船、飛行機、バスおよび他の自動車用内装設備、自動車分野における外装本体部品、小型変圧器を含む電気装置のハウジング、情報処理および転送用装置のためのハウジング、医療装置用ハウジングおよび外装材、マッサージ装置およびそのためのハウジング、子供用のおもちゃの自動車、平坦な壁部品、セキュリティ装置用ハウジング、断熱性輸送コンテナ、小動物の保護および飼育装置、トイレおよび風呂設備用成形部品、換気窓用カバーグリッド、サマーハウスおよび小屋用成形部品および庭設備用ハウジング。

【 0 1 1 5 】

以下の実施例はさらに本発明を説明する役割を果たす。

【 0 1 1 6 】

したがって、本発明はまた、組成物の製造方法、および成形部品を製造するためのその使用、および成形部品自身を提供するものである。

【 実施例 】

【 0 1 1 7 】

(成分 A)

27500 g/mol (GPC によって CH_2Cl_2 中で 25 で測定) の重量平均分子量 M_w を有するビスフェノール A に基づく線形ポリカーボネート。

【 0 1 1 8 】

(成分 B)

以下の実施例において、グラフトポリマーに関する全ての重量部の記載は、以下に与えられる各グラフトポリマー中の、骨格 (ポリブタジエン) の重量部とグラフトモノマー (スチレンおよびアクリロニトリル) の重量部の合計が 100 重量%までとなるように、標準化されたものである。水、乳化剤、開始剤および他の補助剤の量は、この骨格とグラフトモノマーの重量部の合計 (= 100 重量部) に基づく。

【 0 1 1 9 】

(ゴム骨格 B 2 . 3 の製造：)

第 1 工程では、ポリブタジエン乳液 B 2 . 1 および B 2 . 2 を、欧州特許公開第 EP - A 3 9 4 7 7 9 号公報に記載されるように、TCD 乳化剤のナトリウム塩の存在中で、ブタジエンをフリーラジカルエマルジョン重合することによって、それぞれ別々に製造する (実施例 1) (簡略化した式 (V I I) 参照)。

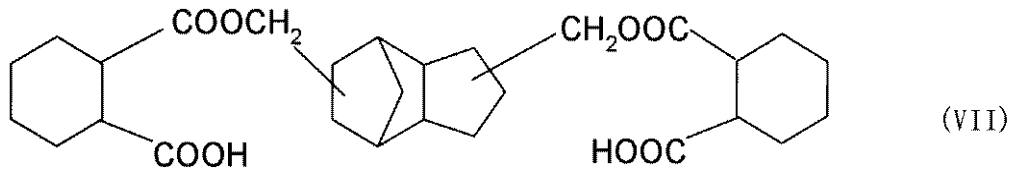
10

20

30

40

【化 7】



10

【 0 1 2 0 】

ポリブタジエン乳液 B 2 . 1 および B 2 . 2 の製造は、当業者に公知の方法で行われ、それぞれある種中程度の重量平均粒子サイズ d_{50} を有する：

B 2 . 1 : $d_{50} = 290 \text{ nm}$

B 2 . 2 : $d_{50} = 400 \text{ nm}$

【 0 1 2 1 】

乳液 B 2 . 1 および B 2 . 2 の固形分含有量は各場合 45 重量%である。

【 0 1 2 2 】

第 2 工程では、これらのポリブタジエン乳液 B 2 . 1 および B 2 . 2 を（固体のポリマーに基づいて）1 : 1 の重量比で互いに混合する。得られたポリブタジエンゴム骨格 B 2 . 3 は、 $d_{50} = 345 \text{ nm}$ の中程度の重量平均粒子サイズを有する二峰性粒子サイズ分布を有する。ポリブタジエンゴム骨格 B 2 . 3 の固形分含有量は 45 重量%である。

20

【 0 1 2 3 】

（一般仕様（I）（酸化還元開始））

（タイプ B - I のグラフトポリマーの製造）

60 重量部の B 2 . 3（固形分として計算）を、固形分含有量が 20 重量%まで水で希釈する。次に混合物を 60 に加熱し、0.3 重量部の tert. - ブチルヒドロパーオキサイド（20 重量部の水中に溶解）と 0.4 重量部のアスコルビン酸ナトリウム（20 重量部の水中に溶解）とを 8 時間以内に同時に計量添加する。次に、4 時間以内に、以下の成分を同時に計量添加するのだが、この時に 80 までこの 4 時間以内に段階的に反応温度を上げる：

30

a) 40 重量部のモノマー混合物（スチレン：アクリロニトリルの重量比 = 73 : 27）、および

b) 1.5 または 2.2 重量部の、NaOH を用いてアルカリ性（ $\text{pH} = 10 \sim 12$ ）に調節された不均衡樹脂酸のナトリウム塩（ドレシネート（Dresinate）（登録商標）731, アバイタ・ヘミー（Abieta Chemie）GmbH, ゲルストーフェン（Gersthofen）の水溶液（固形物質として計算；各場合使用される量は以下の成分および表から採用することができる））。

【 0 1 2 4 】

反応混合物を 80 で 2 時間（後反応期間）保持する。その後 1 重量部のフェノール性酸化防止剤を添加し混合する。

40

【 0 1 2 5 】

次に、32 重量%の固形分含有量を有する、得られたグラフトポリマー分散体をワークアップする（以下の対応する一般仕様参照）。

【 0 1 2 6 】

（一般仕様（II）（過硫酸塩開始））

（タイプ B - II のグラフトポリマーの製造）

60 重量部の B 2 . 3（固形分として計算）を、固形分含有量が 20 重量%まで水で希釈する。次に混合物を 60 に加熱し、0.5 重量部のカリウムパーオキシジスルフェート（25 重量部の水中に溶解）を添加する。

50

【0127】

次に、6時間以内に、以下の成分を同時に計量添加するのだが、この時も80℃までの6時間以内に段階的に反応温度を上げる：

a) 40重量部のモノマー混合物（スチレン：アクリロニトリルの重量比 = 73 : 27）

b) 0.1重量部のtert-ドデシルメルカプタンおよび

c) 1.0または1.4重量部の、NaOHを用いてアルカリ性（pH = 10 ~ 12）に調節された不均衡樹脂酸のナトリウム塩（ドレシネート（Dresinate）（登録商標）731，アバイタ・ヘミー（Abieta Chemie）GmbH，ゲルストーフエン（Gersthofen）の水溶液（固形物質として計算；各場合使用される量は以下の成分および表から採用することができる）。

10

【0128】

反応混合物を80℃で2時間（後反応期間）保持する。その後1重量部のフェノール性酸化防止剤を添加し混合する。

【0129】

次に、32重量%の得られたグラフトポリマー分散体をワークアップする（以下の対応する一般仕様参照）。

【0130】

（一般仕様（I）または（II）に従って製造されたグラフトポリマー分散体をワークアップする一般仕様）

20

【0131】

以下の実施例では、一般仕様（I）または（II）に従って製造されたグラフトポリマー分散体を、別個にワークアップするか、共沈反応としてワークアップするかを特定する。

【0132】

a) 別個に沈殿：

各グラフトポリマー分散体を、沈殿溶液（2重量部の硫酸マグネシウム、1重量部の酢酸および100重量部の水から成る）に、95℃で添加し、濾過除去し、得られたパウダーを、残留水分含有量が<0.5重量%に達するまで、70℃で真空中で乾燥する。このパウダーを新たな蒸留水に懸濁させて10%（重量%）の懸濁液を形成したところ、そのpHは6~7の間の値を有する。

30

【0133】

b) 共沈：

（固形分に基づいて）75重量部のグラフトポリマー分散体B-Iと（固形分に基づいて）25重量部のグラフトポリマー分散体B-IIとを共に混合し、次に沈殿溶液（2重量部の硫酸マグネシウム、1重量部の酢酸および100重量部の水から成る）に、95℃で添加し、濾過除去し、得られたパウダーを、残留水分含有量が<0.5重量%に達するまで、70℃で真空中で乾燥する。このパウダーを新たな蒸留水に懸濁させて10%（重量%）の懸濁液を形成したところ、そのpHは6~7の間の値を有する。

40

【0134】

（成分B1（1））

1.5部のドレシネート（Dresinate）（登録商標）731を用いて一般仕様（I）に従って製造され、別個に沈殿させることによってワークアップされたABSエマルジョングラフトポリマー。

【0135】

（成分B1（2））

2.2部のドレシネート（Dresinate）（登録商標）731を用いて一般仕様（I）に従って製造され、別個に沈殿させることによってワークアップされたABSエマルジョングラフトポリマー。

50

【0136】

(成分 B 2 (1))

1. 0部のドレシネート(Dresinate) (登録商標) 731を用いて一般仕様(II)に従って製造され、別個に沈殿させることによってワークアップされたABSエマルジョングラフトポリマー。

【0137】

(成分 B 2 (2))

1. 4部のドレシネート(Dresinate) (登録商標) 731を用いて一般仕様(II)に従って製造され、別個に沈殿させることによってワークアップされたABSエマルジョングラフトポリマー。

【0138】

10

(成分 B (1))

1. 5部のドレシネート(Dresinate) (登録商標) 731を用いて一般仕様(I)に従って製造されたグラフトポリマー分散体B-Iを、(固形分に基づいて)75重量部と

、
1. 0部のドレシネート(Dresinate) (登録商標) 731を用いて一般仕様(II)に従って製造されたグラフトポリマー分散体B-IIを、(固形分に基づいて)25重量部とを、

共沈によってワークアップすることによって製造されたABSエマルジョングラフトポリマー。

【0139】

20

(成分 B (2))

2. 2部のドレシネート(Dresinate) (登録商標) 731を用いて一般仕様(I)に従って製造されたグラフトポリマー分散体B-Iを、(固形分に基づいて)75重量部と

、
1. 4部のドレシネート(Dresinate) (登録商標) 731を用いて一般仕様(II)に従って製造されたグラフトポリマー分散体B-IIを、(固形分に基づいて)25重量部とを、

共沈によってワークアップすることによって製造されたABSエマルジョングラフトポリマー。

【0140】

30

(成分 C)

C-1: バルク重合法によって製造された130kg/molの重量平均分子量Mw(GPCによって決定)を有する75重量%のスチレンと25重量%のアクリロニトリルとのコポリマー。

C-2: バルク重合法によって製造された100kg/molの重量平均分子量Mw(GPCによって決定)を有する72重量%のスチレンと28重量%のアクリロニトリルとのコポリマー。

【0141】

(成分 D)

D-1: ビスフェノールAジフェニルジホスフェート、レオフォス(Reofos)BAPP, グレート・レイクス(Great Lakes)

D-2: トリフェニルホスフェート、ディスフレイモール(Disflamoll)TP, ランクセス(Lanxess)

【0142】

40

(成分 E)

E-1: オクタデシル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート(立体障害型フェノール、イルガノックス(Irganox) (登録商標) 1076, チバ・スペシャリテーテンヘミー(Ciba Spezialitätenchemie)

E-2: 2,2'-メチレンビス(6-シクロヘキシル-4-メチルフェニル)ホスフィト(酸性ホスフィト安定剤として)(比較例)

50

【 0 1 4 3 】

(成分 F)

F - 1 : トリス (2 , 4 - ジ - t e r t - ブチルフェニル) ホスフィット (イルガフォス (Irgafos) (登録商標) 1 6 8 , チバ・スペシャリテーテンヘミー (Ciba Spezialitatenc hemie))

F - 2 : D L T D P (ジラウリルチオジプロピオネート) (A B C R)

【 0 1 4 4 】

(成分 G)

G - 1 : ペンタエリスリトールテトラステアレート

G - 2 : ポリ (テトラフルオロエチレン) (P T F E , C F P 6 0 0 0 N , デュボン (DuPont)) 10

【 0 1 4 5 】

(成形組成物の製造および試験)

使用される成分と常套の処理助剤との混合は、Z S K 2 5 二軸性押出し成形機かまたは 1 . 3 リットル内部ミキサー内で行った。成形物を射出成形装置、アルバーグ (Arburg) 2 7 0 E モデルで、2 4 0 、 2 6 0 または 3 0 0 で製造する。

【 0 1 4 6 】

製造された成形組成物の組成は以下の表 1 ~ 4 から採用することができる。

【 0 1 4 7 】

固有の色 / 本来の色の評価は、A S T M 標準 E - 3 1 3 - 9 6 (光源 : C、観察者 : 2 °、測定開口 : 広域値) に従って、6 0 × 4 0 × 2 m m の寸法のカラーサンプルシートの黄色指数 (Y I) を、等式 $Y I = (1 2 8 X - 1 0 6 Z) / Y$ (ここで X , Y , Z = D I N 5 0 3 3 に従う色座標) に従って、決定することによって行った。成形物を射出成形装置で製造した際の温度に依存して、これを Y I / 2 6 0 または Y I / 3 0 0 として表に記載する。 20

【 0 1 4 8 】

そして、製造された組成物の加水分解耐性の測定としては、M V R における変化を用いており、I S O 1 1 3 3 に従って、(難燃剤なしの組成物の場合には) 2 6 0 で、(難燃剤を含有する組成物の場合には) 2 4 0 で、5 k g の搭載量で、難燃剤なしのポリカーボネート組成物の場合には、9 5 で 1 0 0 % の相対湿度での粒剤の 7 日間の貯蔵期間 (「 F W L 貯蔵」) について、難燃剤を含有するポリカーボネート組成物の場合には、9 5 で 1 0 0 % の相対湿度での粒剤の 2 日間の貯蔵期間 (「 F W L 貯蔵」) について、測定する。相応の貯蔵前の M V R 値と比べた M V R 値の増加を、以下の式によって規定される M V R (加水分解) として計算する。 30

【数 1】

$$\Delta M V R (\text{加水分解}) = \frac{M V R (\text{FWL 貯蔵後}) - M V R (\text{貯蔵前})}{M V R (\text{貯蔵前})} \cdot 1 0 0 \%$$

【 0 1 4 9 】

難燃剤の特性の特徴付けは U L 9 4 V に従って (1 2 7 × 1 2 . 7 × 1 . 5 m m の寸法のバーにおいて) 行う。 40

【表 1】

難燃剤なしの組成物の特性
第1シリーズ-ZSK 25二軸性押し出し成形機での成形組成物の製造

組成	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
	(Cp.)	(Cp.)	(Cp.)	(Cp.)	(Cp.)	(Cp.)	(Cp.)	(Cp.)	(Cp.)	(Cp.)	(Cp.)	(Cp.)
A	58	58	58	58	58	58	58	58	58	58	58	58
B(1)	18									18		
B(2)		18									18	
B1(1)			18		13.5			18				13.5
B1(2)						18						
B2(1)				18	4.5				18			
B2(2)							18					4.5
C-1	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24
E-1	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13					
E-2								0.12	0.12	0.12	0.12	0.12
F-1	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09					
G-1	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
特性												
ΔMVR(加水分解)	105	112	100	95	92	140	82	282	167	191	228	274
YI / 260°C	19	19	28	37	29	32	30	42	40	33	29	38
YI / 300°C	25	25	30	37	29	36	34	45	43	38	32	41

【表 2】

難燃剤なしの組成物の特性

第2シリーズ-1. 3リットルの内部ミキサーでの成形組成物の製造

組成		13	14	15	16	17 比較例
A	重量部	58	58	58	58	58
B(2)	重量部	18	18	18	18	18
C-1	重量部	24	24	24	24	24
E-1	重量部	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13
E-2	重量部					0.12
F-1	重量部		0.09		0.09	
F-2	重量部			0.09	0.09	
G-1	重量部	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
特性						
Δ MVR(加水分解)	[%]	109	121	126	128	212
YI / 260°C		29	28	31	31	36
YI / 300°C		34	32	32	33	42

10

20

【 0 1 5 1 】

【表 3】

難燃剤を有する組成物の特性
ZSK 25 二軸性押出し成形機での成形組成物の製造

組成		18	19 比較例
A	重量部	80.3	80.3
B(2)	重量部	12.5	12.5
C-1	重量部	7.2	7.2
D-1	重量部	12.8	12.8
D-2	重量部	4.2	4.2
E-1	重量部	0.02	
E-2	重量部		0.12
F-1	重量部	0.09	
G-1	重量部	0.5	0.5
G-2	重量部	0.5	0.5
特性			
ΔMVR(加水分解)	[%]	150	350
YI / 260°C		14	22
YI / 300°C		26	29

10

20

【 0 1 5 2 】

【表 4】

難燃剤を有する組成物の特性
Z S K 25 二軸性押出し成形機での成形組成物の製造

組成		20	21	22	23 比較例
A	重量部	79.0	79.0	79.0	79.0
B(2)	重量部	13.4	13.4	13.4	13.4
C-1	重量部	7.6	7.6	7.6	7.6
D-1	重量部	17.1	17.1	17.1	17.1
E-1	重量部	0.02	0.02	0.02	
E-2	重量部				0.12
F-1	重量部		0.09		
F-2	重量部			0.12	
G-1	重量部	0.5			0.5
G-2	重量部	0.5			0.5
特性					
ΔMVR(加水分解)	[%]	167	155	153	462
YI / 260°C		45	39	41	49
YI / 300°C		44	42	43	49
UL94V / 1.5mm	評価	V-0	V-0	V-0	V-0
後焼成時間	[秒]	10	11	11	13

10

20

【0153】

30

上で挙げた実施例から、本発明によるエマルジョングラフトポリマー（ABS）を衝撃改良剤として含有する衝撃性が改良されたポリカーボネート成形組成物は、任意に協力剤、たとえば、中性有機ホスフィット（F-1）またはチオ化合物（F-2）を用い、フェノール性酸化防止剤（E-1）を用いて安定化させた場合に、良好な本来の色と良好な加水分解耐性を有することが、明らかである。本発明によるエマルジョングラフトポリマー（ABS）は、酸化還元開始によって重合する一方成分と、無機過硫酸塩開始によって重合する他方成分の2つの成分から成り、両成分をグラフトポリマー分散体の段階で乳液として共に混合し、乳液混合物として共沈させている。

【0154】

40

詳しくは、本発明による組成物1および2は、良好な加水分解耐性（MVR（加水分解））=105%または112%と、非常に明るい本来の色（260の溶融温度で80の成形温度での射出成形後のYIは19、または300の溶融温度で80の成形温度での射出成形後のYIは25）の両方を示す。他方で、エマルジョンABSとして個別の成分（すなわち、B1（1）、B1（2）またはB2（2））の1つを含有する比較例3、4、6および7の組成物、および（B1（1）およびB2（1））の混合物を含有し、これらの成分は、本発明とは対照的に、グラフトポリマー分散体の段階ではなく、共にパウダーとして混合される）比較例5の組成物は、良好な加水分解耐性を示すが、これらは著しく劣悪な本来の色を示す（各場合：260の溶融温度で80の成形温度での射出成形後でさえ、YI > 28）。

【0155】

50

上で説明されるこれらの結果は第2の試験シリーズ(表2)にも反映されるが、より過酷な処理条件のために、全体的に本来の色のレベルがより劣悪となっており、これは、押出し成形機より内部ミキサーでの組成物の滞留時間がより長いことで、説明することができる。したがって、表2で示される結果も、本発明による組成物は良好な本来の色と同時に高い加水分解安定性を特徴とすることを照明するものである。

【0156】

酸性ホスフィット安定剤E-2を含有する組成物(比較例)は全て、対照的に、中性フェノール性酸化防止剤E-1と任意に協力剤として中性有機ホスフィットF-1またはチオ化合物F-2を含有する本発明による組成物よりも、劣悪な加水分解耐性と著しく劣悪な本来の色を両方示す(表3および4参照)。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2009/002811

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C08L69/00		
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.
Y	WD 2004/050765 A1 (BAYER AG [DE]; EICHENAUER HERBERT [DE]; URBANNECK BERND [DE]; ECKEL TH) 17 June 2004 (2004-06-17) cited in the application claims examples	1-10, 13-15
Y	DE 196 32 701 A1 (BAYER AG [DE]) 18 September 1997 (1997-09-18) claims	1-10, 13-15
A	EP 0 702 019 A1 (GEN ELECTRIC [US]) 20 March 1996 (1996-03-20) claims 1-4 page 3, lines 27-36	11-12
<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 29 July 2009		Date of mailing of the international search report 12/08/2009
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Schlicke, Benedikt

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.
PCT/EP2009/002811

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2004050765 A1	17-06-2004	AT 384770 T	15-02-2008
		AU 2003296577 A1	23-06-2004
		BR 0316689 A	18-10-2005
		CA 2507623 A1	17-06-2004
		CN 1717453 A	04-01-2006
		DE 10255824 A1	09-06-2004
		EP 1567596 A1	31-08-2005
		ES 2299762 T3	01-06-2008
		JP 2006508219 T	09-03-2006
		KR 20050084013 A	26-08-2005
		MX PA05005604 A	27-07-2005
		US 2004132905 A1	08-07-2004
DE 19632701 A1	18-09-1997	NONE	
EP 0702019 A1	20-03-1996	JP 8176173 A	09-07-1996

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/002811

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. CO8L69/00		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RESEARCHIERTE GEBIETE		
Recherchiertes 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.
Y	WO 2004/050765 A1 (BAYER AG [DE]; EICHENAUER HERBERT [DE]; URBANNECK BERND [DE]; ECKEL TH) 17. Juni 2004 (2004-06-17) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche Beispiele	1-10, 13-15
Y	DE 196 32 701 A1 (BAYER AG [DE]) 18. September 1997 (1997-09-18) Ansprüche	1-10, 13-15
A	EP 0 702 019 A1 (GEN ELECTRIC [US]) 20. März 1996 (1996-03-20) Ansprüche 1-4 Seite 3, Zeilen 27-36	11-12
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen		
A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen 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
E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist		*X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
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)		*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
O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht		*Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist
P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
29. Juli 2009		12/08/2009
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040. Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Schlicke, Benedikt

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/002811

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2004050765 A1	17-06-2004	AT 384770 T	15-02-2008
		AU 2003296577 A1	23-06-2004
		BR 0316689 A	18-10-2005
		CA 2507623 A1	17-06-2004
		CN 1717453 A	04-01-2006
		DE 10255824 A1	09-06-2004
		EP 1567596 A1	31-08-2005
		ES 2299762 T3	01-06-2008
		JP 2006508219 T	09-03-2006
		KR 20050084013 A	26-08-2005
		MX PA05005604 A	27-07-2005
		US 2004132905 A1	08-07-2004
DE 19632701 A1	18-09-1997	KEINE	
EP 0702019 A1	20-03-1996	JP 8176173 A	09-07-1996

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

(72)発明者 エヴゲニ・アフトモノフ
ドイツ 5 1 3 7 3 レーフエルクーゼン、リヒシュトラーセ 2 1 番

(72)発明者 アンドレアス・ザイデル
ドイツ 4 1 5 4 2 ドルマゲン、ビルネンヴェーク 5 番

(72)発明者 トーマス・エッケル
ドイツ 4 1 5 4 0 ドルマゲン、プファウエンシュトラーセ 5 1 番

(72)発明者 エックハルト・ヴェンツ
ドイツ 5 0 9 9 6 ケルン、キルヒシュトラーセ 8 番

Fターム(参考) 4J002 BC063 BC093 BD155 BG043 BN06X BN12X BN14X BN15X BN16X CF063
CF073 CG01W CG04W CH025 CL005 CL065 CP035 CQ014 DA019 DA039
DE239 DJ039 DJ049 DJ059 DL009 EJ026 EJ036 EJ066 EU186 EV078
EW047 EW068 EW137 EW157 FA049 FD019 FD038 FD076 FD099 FD109
FD134 FD137 GC00 GL00 GN00 GQ00