

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4398871号
(P4398871)

(45) 発行日 平成22年1月13日(2010. 1. 13)

(24) 登録日 平成21年10月30日(2009. 10. 30)

(51) Int. Cl.	F I
CO8L 69/00 (2006.01)	CO8L 69/00
CO8L 51/04 (2006.01)	CO8L 51/04
CO8L 51/08 (2006.01)	CO8L 51/08

請求項の数 10 (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2004-556161 (P2004-556161)	(73) 特許権者	504037346
(86) (22) 出願日	平成15年11月20日(2003. 11. 20)		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
(65) 公表番号	特表2006-509065 (P2006-509065A)		Bayer Material Science AG
(43) 公表日	平成18年3月16日(2006. 3. 16)		ドイツ連邦共和国デー51368レーフ エルクーゼン
(86) 国際出願番号	PCT/EP2003/012994		
(87) 国際公開番号	W02004/050755	(74) 代理人	100062144
(87) 国際公開日	平成16年6月17日(2004. 6. 17)		弁理士 青山 稔
審査請求日	平成18年11月9日(2006. 11. 9)	(74) 代理人	100088801
(31) 優先権主張番号	10256316.0		弁理士 山本 宗雄
(32) 優先日	平成14年12月3日(2002. 12. 3)	(74) 代理人	100126789
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)		弁理士 後藤 裕子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリカーボネート成形組成物

(57) 【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/またはポリエステルカーボネート40~99.5重量部、

B) ポリブタジエンゴムと異なるグラフトベースを有するグラフトポリマー0.5~60重量部、

C) 任意の少なくとも1つのハロゲン・フリー難燃剤、

D) 任意のアンチドリップ剤、および

E) 熱安定剤、加水分解安定剤、光安定剤、流動性助剤、加工性助剤、型油剤、離型剤、UV吸収剤、酸化防止剤、静電防止剤、防腐剤、カップリング剤、染料、顔料、成核剤、発泡剤、他の難燃性添加剤および煤煙削減剤からなる群から選択される、任意の少なくとも1つのさらなるポリマー添加剤

からなる組成物であって、

ポリカーボネートまたはポリエステルカーボネートが、分岐剤であるイサチンビスクレゾールによって分岐した、分岐状ポリマーであることを特徴とする、組成物。

【請求項 2】

Bが、エマルジョン重合によって製造される粒状形態のグラフトポリマーである、請求項1記載の組成物。

【請求項 3】

Bが、EPDMゴム、シリコンゴム、アクリレートゴムおよびシリコン・アクリレート

10

20

コンポジットゴムの群から選択されるグラフトベースを有するグラフトポリマーである、請求項 2 記載の組成物。

【請求項 4】

ハロゲン - フリー難燃剤が、リン、シリコン、窒素および硫黄化合物からなる群から選択される、請求項 1 記載の組成物。

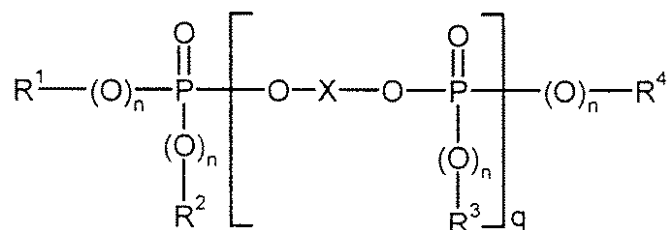
【請求項 5】

ハロゲン - フリー難燃剤が、リン酸エステルおよびホスホン酸エステル、ホスファゼン、ホスホロアミドおよびホスホネートアミンからなる群から選択される、少なくとも 1 つのハロゲン - フリー、リン - ベース難燃剤である、請求項 1 記載の組成物。

【請求項 6】

一般式：

【化 1】



[式中、

R¹、R²、R³ および R⁴ は、互いに独立して、いずれの場合も、C₁ ~ C₈ - アルキル、C₅ ~ C₆ - シクロアルキル、C₆ ~ C₂₀ - アリールまたは C₇ ~ C₁₂ - アラルキルを意味し、それぞれアルキルで置換されていてもよく、

n は互いに独立して 0 または 1 を示し、

q は 0.5 ~ 30 を意味し、かつ

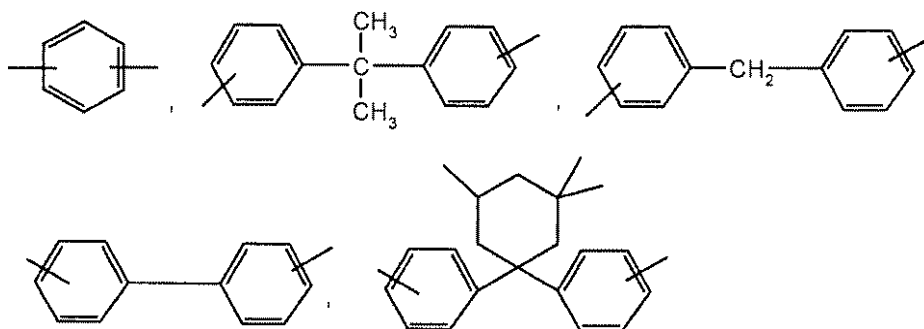
X は炭素原子 6 ~ 30 個を有する単核または多核芳香族基、または炭素原子 2 ~ 30 個を有する直鎖状または分岐状脂肪族基を示し、これらは OH - 置換されてもよく、8 個以下のエーテル結合を含有してもよい。]

で表される少なくとも 1 つのリン酸エステルまたはホスホン酸エステルを含有する、請求項 5 記載の組成物。

【請求項 7】

X が

【化 2】



からなる群から選択される、請求項 6 記載の組成物。

【請求項 8】

アンチ - ドリップ剤が、フッ素化ポリオレフィン、シリコンおよびアラミドファイバーの群から選択される、請求項 1 記載の組成物。

【請求項 9】

成形部品の製造のための、請求項 1 記載の組成物の使用。

【請求項 10】

請求項 1 記載の組成物を含有する成形部品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、分岐状ポリカーボネートおよびグラフトベースとしてポリブタジエンゴムに基づいていない特定のグラフトポリマーに基づいた耐衝撃性を改良した組成物に関し、それらは化学薬品の影響下で応力亀裂耐性に関して特有の利点を有する。特に、本発明は、ハロゲン - フリーリン化合物によって提供された難燃性を有する前記組成物に関する。

【0002】

WO 99/57198における成形組成物は、混合物中のフッ素含量が 0.1 重量%を超えない条件付で、芳香族ポリカーボネート、ゴム - 変性グラフトコポリマーおよびリン - 含有難燃剤を含有する。直鎖状および分岐状のポリマーは、ともにポリカーボネート成分としてここに記載された組成物中で使用され得る。分岐状タイプの使用に起因する際立った利点、特にブタンジエン - フリーグラフトポリマーとの組み合わせで、は記載されていない。

【0003】

DE-A 3149812は、分岐剤としてテトラカルボン酸二無水物に基づいた分岐状ポリカーボネートおよび A B S、A E S および A S A タイプのグラフトポリマーを含有する、改良された加工性を有する熱可塑性成形組成物を開示する。同等の A B S 含有配合物 (formulations) と比較した A S A - および A E S - 含有組成物の利点については記載されていない。

【0004】

EP-A 496258は、特定のトリフェノール化合物および他のポリマー成分、例えばスチレン樹脂、ポリアミド、ポリオレフィンおよびラバータイプエラストマーを用いて分岐したポリカーボネートを含有する組成物について開示している。EP-A 496258は、良好な溶融流動性、耐溶媒性および強靱性を有するポリカーボネート組成物を提供することを目的としている。

【0005】

US-A 5087663およびUS-A 5068285には、良好なブロー - 成形および熱形成特性を有する、A B S または A S A ポリマーおよび M B S ポリマーと混合した直鎖状ポリカーボネートを含有する分岐状ポリカーボネートまたはそれらの混合物について開示している。

【0006】

JP-A 50109247およびJP-A 58098354には、さらなる成分として液体パラフィンオイルまたは可塑性添加剤を包含する A E S を有するポリカーボネートブレンドについて開示している。分岐状ポリカーボネートの使用による特別な利点は、この特許明細書には記載されていない。

【0007】

本発明の目的は、化学薬品の影響下での応力亀裂耐性を改良した組成物を提供することである。特に本発明はまた、ハロゲン - フリー難燃性添加物を含有する難燃性組成物に関する。

【0008】

驚くべきことに、グラフトベースとしてポリブタジエンゴムに基づいてない特別の分岐状ポリカーボネートおよびエマルジョングラフトポリマーからなる成形組成物は、化学薬品の影響下で直鎖状ポリカーボネートを含む比較できる成形組成物より良好な応力亀裂耐性を有することが解った。ポリブタジエンゴム (A B S) に基づいた分岐状ポリカーボネートとエマルジョングラフトポリマーとの組成物が化学薬品の影響下で直鎖状ポリカーボネートを含有する組成物と比較してより低い応力亀裂耐性を有することが解ったことは、特に驚くべきことである。

【0009】

本発明による組成物は、耐候性であり、特に、押出における加工、深絞り成形およびブ

10

20

30

40

50

ロー成形プロセスのために、非常に好適である。

【0010】

本発明は

A) 3官能性または4官能性フェノール性分岐剤に基づいた分岐状芳香族ポリカーボネートまたはポリエステルカーボネート(これらはまた、活性官能性基としてアミン官能性を含んでもよく、この場合アミド結合によって分岐が達成される) 40~99.5重量部、好ましくは50~99重量部、特に55~98重量部および、

B) ポリブタジエンゴムと異なるグラフトベースを有するグラフトポリマー、好ましくは粒状のエマルジョングラフトポリマー、0.5~60重量部、好ましくは1~50重量部、特に2~45重量部

を含有する組成物に関する。

【0011】

好ましい成形組成物は、特にリンベースの化合物に基づく、好ましくは有機リン酸エステル、特にオリゴマー性リン酸エステルに基づく、ハロゲン-フリー難燃剤を含有するものであり、このリン化合物は好ましくはフッ素化ポリオレフィンとの組合せにおいて使用される。

【0012】

成分A

本発明の成分Aにより好適な分岐状芳香族ポリカーボネートおよび/または分岐状芳香族ポリエステルカーボネートは文献によって知られているか、文献によって知られている製造方法によって製造してもよい(芳香族ポリカーボネートの製造については、例えば(Schnell、「ポリカーボネートの化学と物理(Chemistry and Physics of Polycarbonates)」、Interscience Publishers、1964年)およびDE-AS 1495626、DE-A 2232877、DE-A 2703376、DE-A 2714544、DE-A 3000610、DE-A 3832396であり、芳香族ポリエステルカーボネートの製造については、例えばDE-A 3077934参照)。

【0013】

芳香族ポリ(エステル)カーボネートは、例えばジフェノールと炭酸ハライド、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を、界面プロセスによって、要すれば連鎖停止剤、例えばモノフェノールを用い、および3官能または4官能性フェノール性分岐剤を用いて反応することによって製造され、それらはまた、活性官能性基としてアミン官能性物を含んでもよく、この場合アミド結合によって分岐が達成される。例えばトリフェノールまたはテトラフェノールは、好適な分岐剤であり、縮合反応に好適な段階反応性の少なくとも3つの官能性基を含有するフェノール分岐剤はまた好ましい。

【0014】

イサチンビスクレゾールが分岐剤として特に好ましい。

【0015】

ポリ(エステル)カーボネート中のジフェノールおよび分岐剤の総量に基づいて分岐剤は0.01~5モル%、好ましくは0.02~2モル%、特に0.05~1モル%、最も好ましくは0.1~0.5モル%の量で使用される。

【0016】

本発明による好適な分岐状ポリカーボネートはまた、前述の分岐剤および連鎖停止剤を用いてジフェノール性化合物とジフェニルカーボネートとを反応することによる既知の熔融重合法によっても製造され得る。

【0017】

分岐状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のためのジフェノールは、好ましくは式(I)：

【0018】

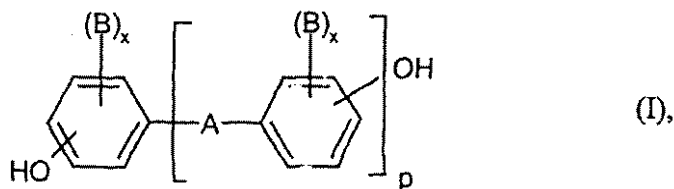
10

20

30

40

【化 1】

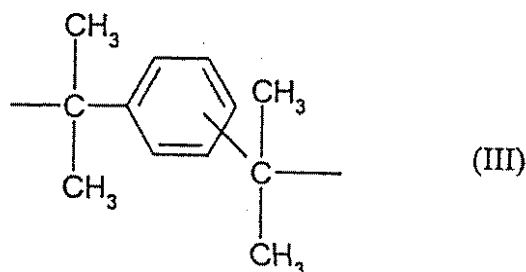
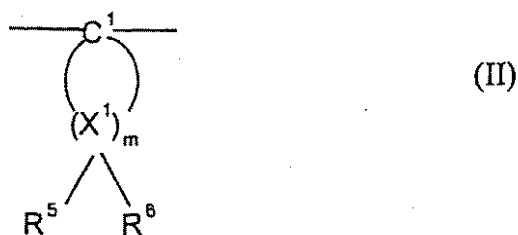


〔式中、Aは単結合、 $C_1 \sim C_5$ -アルキレン、 $C_2 \sim C_5$ -アルキリデン、 $C_5 \sim C_6$ -シクロアルキリデン、 $-O-$ 、 $-SO-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $C_6 \sim C_{12}$ -アリーレンであり、それらはさらなる芳香環、要すればヘテロ原子含有芳香環を含み、縮合されていてよく、

または式(II)または(III)で表される基：

【0019】

【化 2】



Bはいずれの場合も、 $C_1 \sim C_{12}$ -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はいずれの場合も互いに独立して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 に対してそれぞれ選択されてもよく、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を示し、

X^1 は炭素を示し、および

mは4～7の整数、好ましくは4または5であるが、少なくとも1つの X^1 原子上で、 R^5 および R^6 はともにアルキルである。]

のジフェノールである。

【0020】

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sid、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、およびそれらの環-臭素化および/または環-塩素化した誘導体である。

【0021】

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

10

20

30

40

50

、 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。 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。

【 0 0 2 2 】

ジフェノールは単独でまたは所望の混合物で使用され得る。ジフェノールは文献から知られており、文献から知られている方法で得てもよい。

【 0 0 2 3 】

熱可塑性、芳香族分岐状ポリカーボネートの製造に好適な連鎖停止剤は、例えばフェノール、p - クロロフェノール、p - t - ブチルフェノールまたは 2, 4, 6 - トリプロモフェノール、並びに長鎖アルキルフェノール、例えば DE-A 2842005 による 4 - (1, 3 - テトラメチルブチル) - フェノールまたはアルキル置換基に炭素原子の総量 8 ~ 20 個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、例えば 3, 5 - ジ - t - ブチルフェノール、p - イソオクチルフェノール、p - t - 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、ジフェノールの総モル量に基づいて、通常 0.5 モル % ~ 10 モル % である。

【 0 0 2 4 】

上記のモノフェノールに加えて、それら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クロリド (要すれば $C_1 \sim C_{22}$ アルキル基またはハロゲン原子で置換されてもよい) 並びに脂肪族 $C_2 \sim C_{22}$ モノカルボン酸クロリドもまた、芳香族ポリエステルカーボネートの製造のための連鎖停止剤であってよい。

【 0 0 2 5 】

連鎖停止剤の量はいずれの場合も 0.1 ~ 10 モル % で、フェノール性連鎖停止剤の場合はジフェノール 1 モルあたりの量に基づき、かつ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ジクロリド 1 モルあたりの量に基づく。

【 0 0 2 6 】

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

【 0 0 2 7 】

熱可塑性芳香族ポリエステルカーボネートにおける、カーボネート構造単位の割合は任意に変化し得る。カーボネート基の割合は、好ましくはエステル基およびカーボネート基の総量に対して、100 モル % 以下、特に 80 モル % 以下、最も好ましくは 50 モル % 以下である。芳香族ポリエステルカーボネートのエステル成分およびカーボネート成分は、縮合重合物中でブロック型またはランダムに配置された方法の形態で存在され得る。

【 0 0 2 8 】

熱可塑性、芳香族、分岐状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所望の混合物で使用され得る。

【 0 0 2 9 】

本発明による好適なポリ (エステル)カーボネートの相対溶液粘度 (25 および濃度 0.5 g / 100 ml での CH_2Cl_2 中で測定した) は、1.20 ~ 1.50、好ましくは 1.24 ~ 1.40、特に 1.25 ~ 1.35 である。

【 0 0 3 0 】

成分 B

成分 B によるグラフトポリマーのために好適なグラフトベースは、例えば EP (D) M

10

20

30

40

50

ゴム、すなわちエチレン/プロピレンに基づいて、さらにアクリレート - 、ポリウレタン - 、シリコン - 、エチレン/ビニルアセテートゴムおよびシリコン - アクリレートコンポジットゴムである。

【0031】

EPDMゴム、シリコンゴム、アクリレートゴムおよびシリコン - アクリレートコンポジットゴムは好ましい。

【0032】

シリコン - アクリレートコンポジットゴムは特に好ましい。

【0033】

グラフトベースは通常、平均粒径 (d_{50} 値) $0.05 \sim 5 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.1 \sim 2 \mu\text{m}$ 、特に $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ を有する。 10

【0034】

平均粒径 d_{50} は、それより上と下にそれぞれ 50 重量%の粒子が存在する粒径である。それは超遠心分離器測定を用いて決定され得る (W.Scholtan、H.Lange、Kolloid-ZおよびZ. Polymere 250 (1972年)、782-1796頁)。

【0035】

これらのグラフトベースのゲル含量は、好ましくは少なくとも 30 重量%、特に少なくとも 40 重量% (トルエン中で測定した) である。

【0036】

ゲル含量は、好適な溶媒中で 25 で決定した (M. Hoffmann、H. Kroemer、R. Kuhn、Polymeranalytik I und II、Georg Thieme-Verlag、Stuttgart 1977年)。 20

【0037】

グラフトベースとして好適なシリコン - アクリレートコンポジットゴムは、ポリオルガノシロキサン成分 0 ~ 100 重量%、好ましくは 1 ~ 99 重量%、特に 10 ~ 99 重量%、最も好ましくは 30 ~ 99 重量%およびポリアルキル (メタ) アクリレートゴム成分 (ゴム成分の総量 = 100 重量%) 100 ~ 0 重量%、好ましくは 99 ~ 1 重量%、特に 90 ~ 1 重量%、最も好ましくは 70 ~ 1 重量%を含有する。

【0038】

使用するのに好ましいシリコン - アクリレートゴムは、その製造が JP 08259791-A、JP 07316409-AおよびEP-A 0315035で開示されているものである。それに開示の内容は、本明細書に組み入れられる。 30

【0039】

シリコン - アクリレートコンポジットゴムにおけるポリオルガノシロキサン成分は、エマルジョン重合におけるオルガノシロキサンと多官能性架橋剤との反応によって製造され得る。さらに、好適な不飽和オルガノシロキサンを添加することによって、ゴムにグラフト活性サイト (graft-active sites) を挿入させることも可能である。

【0040】

オルガノシロキサンは一般的に環状であり、環 - 構造は好ましくはケイ素原子 3 ~ 6 個を含有する。例えば、ヘキサメチルシクロトリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、ドデカメチルシクロヘキサシロキサン、トリメチルトリフェニルシクロトリシロキサン、テトラメチルテトラフェニルシクロテトラシロキサン、オクタフェニルシクロテトラシロキサン (これらは単独または 2 以上の化合物の混合物で使用してもよい) が挙げられる。オルガノシロキサン成分は、シリコン - アクリレートゴムのシリコン含有物の構造中に (シリコン - アクリレートゴム中のシリコン含量に対して)、少なくとも 50 重量%、好ましくは少なくとも 70 重量%の比で包含されるべきである。 40

【0041】

3 - または 4 - 官能性シラン化合物が、一般的に架橋剤として使用される。特に好ましいこれらの例は：トリメトキシメチルシラン、トリエトキシフェニルシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ - n - プロポキシシラン、テトラブトキシシ 50

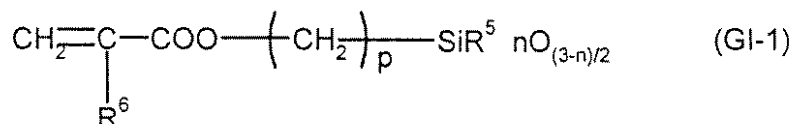
ランである。4官能性分岐剤、特にテトラエトキシシランである。分岐剤の量は一般的に（シリコン・アクリレートゴムのポリオルガノシロキサン成分に対して）、0～30重量％である。

【0042】

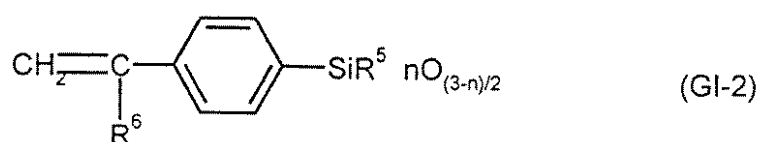
以下の構造の1つを有する化合物が、シリコン・アクリレートゴムのポリオルガノシロキサン成分中へグラフト活性サイトを導入するのに好ましく使用される：

【0043】

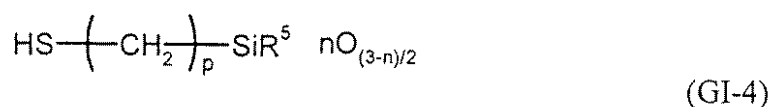
【化3】



10



20



[式中 R^5 はメチル、エチル、プロピルまたはフェニルを意味し、
 R^6 は水素またはメチルを意味し、
 n は0、1または2を意味し、かつ
 p は1～6の数を意味する。]

30

【0044】

（メタ）アクリロイルオキシシランは構造（GI-1）の形成に好適な化合物である。好ましい（メタ）アクリロイルオキシシランは、例えば、
 - メタクリロイルオキシエチルジメトキシメチルシラン、
 - メタクリロイル - オキシ - プロピルメトキシ - ジメチルシラン、
 - メタクリロイルオキシプロピル - ジメトキシ - メチルシラン、
 - メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシ - シラン、
 - メタクリロイルオキシ - プロピル - エトキシジエチル - シラン、
 - メタクリロイルオキシプロピル - ジエトキシメチル - シラン、
 - メタクリロイルオキシ - ブチル - ジエトキシ - メチル - シランが挙げられる。

40

【0045】

ビニルシロキサン、特にテトラメチル - テトラビニル - シクロテトラシロキサンは構造GI-2を形成することができる。

【0046】

p - ビニルフェニル - ジメトキシメチルシランは、例えば、構造GI-3を形成することができる。
 - メルカプトプロピルジメトキシ - メチルシラン、
 - メルカプトプロピルメトキシ - ジメチルシラン、
 - メルカプトプロピルジエトキシメチルシラン等は構造（GI-4）を形成することができる。

【0047】

50

これらの化合物の量は、(ポリオルガノシロキサン成分に対して) 0 ~ 10、好ましくは 0.5 ~ 5 重量%である。

【0048】

シリコン-アクリレートコンポジットゴムにおけるアクリレート成分は、アルキル(メタ)アクリレート、架橋剤およびグラフト活性モノマーユニットから製造されてもよい。

【0049】

好ましいアルキル(メタ)アクリレートの例は、アルキルアクリレート、例えば、メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-プロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレートおよびアルキルメタクリレート、例えば、ヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、n-ラウリルメタクリレートが挙げられ、特に好ましくはn-ブチルアクリレートである。

【0050】

多官能性化合物が架橋剤として使用される。これらの例は：エチレングリコールジメタクリレート、プロピレングリコールジメタクリレート、1,3-ブチレングリコールジメタクリレートおよび1,4-ブチレングリコールジメタクリレートである。

【0051】

例えば、以下の化合物が、グラフト活性サイトの導入のために、単独でまたは混合して使用され得る：アリルメタクリレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、アリルメタクリレート。アリルメタクリレートは、架橋剤として作用することもできる。これらの化合物は、シリコン-アクリレートコンポジットゴムにおけるアクリレートゴム成分に対して、0.1 ~ 20 重量%の量で使用される。

【0052】

本発明による組成物中に好ましく使用されるシリコン-アクリレートコンポジットゴムを製造する方法およびこれらをモノマーとグラフトする方法は、例えばUS-A 4888388、JP 08259791 A2、JP 07316409AおよびEP-A 0315035に開示されている。シリコン成分とアクリレート成分がコア-シェル構造を形成するシリコン-アクリレートコンポジットゴム、およびアクリレート成分とシリコン成分が完全に相互貫入(interpenetrate each other)したネットワークを形成する(相互貫入ネットワーク)シリコン-アクリレートコンポジットゴムはともに、グラフトポリマーBに好適なグラフトベースであり得る。

【0053】

前述のグラフトベース上でのグラフト重合は、懸濁液、分散液またはエマルジョン中で行われ得る。連続または非連続エマルジョン重合が好ましい。このグラフト重合はラジカル開始剤(例えば、パーオキサイド、アゾ化合物、ヒドロペルオキサイド、ペルスルフェート、ペルホスフェート)とともに、要すればアニオン性乳化剤、例えば、カルボキソニウム塩、スルホン酸塩または有機スルフェートを用いて行われる。これは高いグラフト率を有するグラフトポリマーを形成する。即ち、グラフトモノマーのポリマーの大きな部分が、化学的にゴムに結合されるものである。

【0054】

ビニル芳香族および/または核-置換ビニル芳香族(例えばスチレン、-メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-クロロスチレン)および/または(メタ)アクリル酸-(C₁-C₈)-アルキルエステル(例えばメチルメタクリレート、エチルメタクリレート)50 ~ 99 重量部および

ビニルシアニド(不飽和ニトリル、例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(例えば、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(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

の混合物がグラフトポリマーBのグラフトシェルの形成に好ましく使用される。

【0055】

好ましいモノマーは、スチレン、-メチルスチレン、メチルメタクリレート、アクリ

10

20

30

40

50

ロニトリルおよび無水マレイン酸である。スチレンとアクリロニトリル、並びにメチルメタクリレートとの混合物は、グラフト化するためのモノマーとして特に好ましい。

【0056】

成分Bはフリー（free）の、すなわち要すれば核 - 置換ビニル芳香族、（メタ）アクリル酸 - （C₁ - C₈） - アルキルエステル、ビニルシアニドおよび / または不飽和カルボン酸の誘導体の非グラフト化（コ）ポリマーを含有し得る。それはそれ自身のグラフト化反応の間、または分離（separate）重合段階で製造され、グラフト重合の生成物と混合されるのどちらかで形成され、この混合はプレコンパウンド段階か、組成物全体の配合の間のどちらかに行われる。

【0057】

成分C

本発明によるポリマー組成物は、ハロゲン - フリー難燃剤を備えてもよい。リン、シリコン、窒素および / または硫黄化合物に基づいた難燃剤は、このために特に好適である。

【0058】

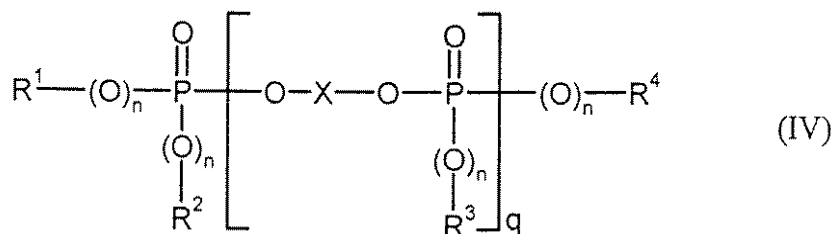
リン化合物は難燃剤、特にリン酸エステルおよびホスホン酸エステル、ホスファゼン、ホスホロアミデートおよびホスホネートアミンとして好ましい。

【0059】

式（IV）：

【0060】

【化4】



[式中、

R¹、R²、R³ および R⁴ は、互いに独立して、いずれの場合も、C₁ ~ C₈ - アルキル、C₅ ~ C₆ - シクロアルキル、C₆ ~ C₂₀ アリールまたは C₇ ~ C₁₂ - アラルキルを意味し、要すればいずれの場合もアルキル、好ましくは C₁ ~ C₄ - アルキルで置換されていてもよく、

n は互いに独立して 0 または 1 を示し、

q は 0.5 ~ 30 を意味し、かつ

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、または 2 ~ 30 個の炭素原子を有する直鎖状または分岐状脂肪族基を意味し、これらは OH - 置換されてもよく、8 個以下のエーテル結合を含有してもよい。]

を有するオリゴマー化リン酸またはホスホン酸エステルが FR 添加剤として特に好ましい。

【0061】

R¹、R²、R³ および R⁴ は互いに独立して、好ましくは C₁ ~ C₄ - アルキル、フェニル、ナフチルまたはフェニル - C₁ - C₄ - アルキルを表す。芳香族基 R¹、R²、R³ および R⁴ はそれら自身、アルキル基、好ましくは C₁ ~ C₄ - 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である。

【0062】

好ましくは式（IV）で 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。

【0063】

10

20

30

40

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である。

【0064】

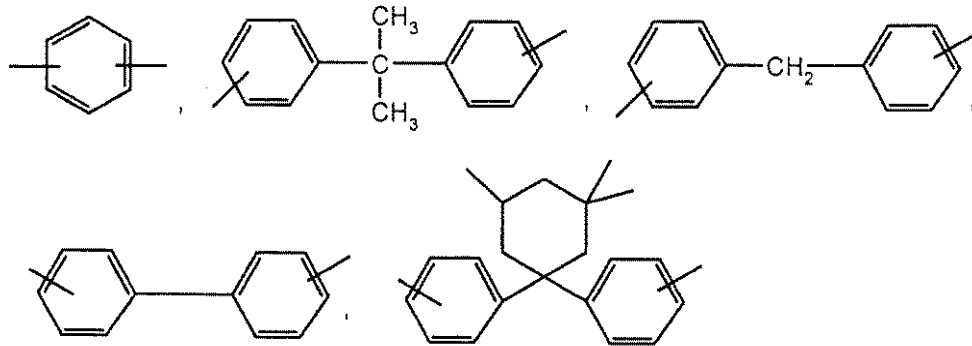
qは0.5~30、好ましくは0.8~15、特に好ましくは1~5、特に1~2の値を示す。

【0065】

Xは好ましくは、

【0066】

【化5】



10

を示し、特にXはレゾルシノール、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。

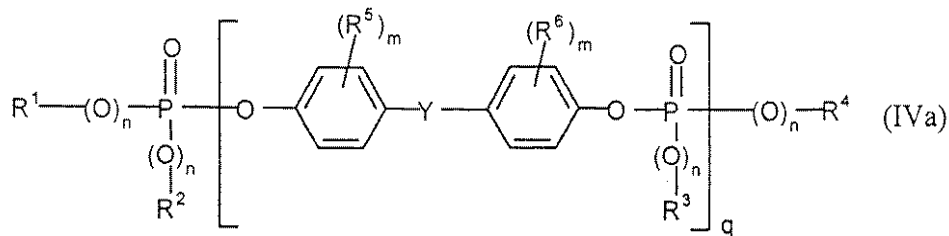
20

【0067】

その他の好ましいリン含有化合物は式(IVa)：

【0068】

【化6】



30

[式中、R¹、R²、R³、R⁴、nおよびqは式(IV)と同意義であり、

mは互いに独立して0、1、2、3または4を示し、

R⁵およびR⁶は互いに独立して、C₁~C₄-アルキル、好ましくはメチルまたはエチルを示し、かつ

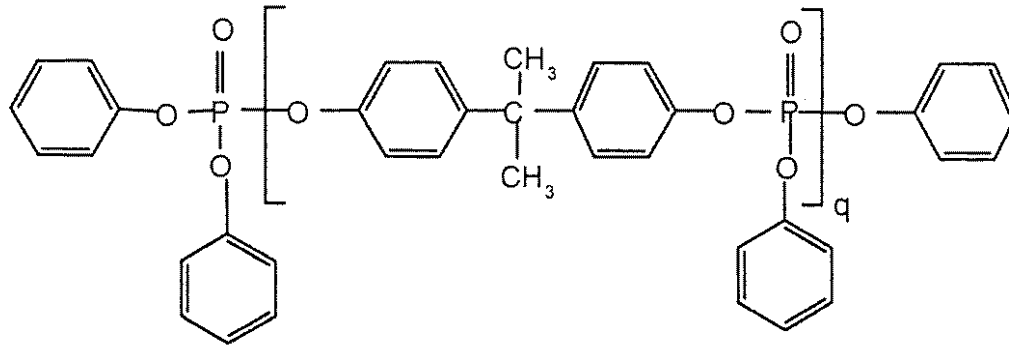
Yは、C₁~C₇-アルキリデン、C₁~C₇-アルキレン、C₅~C₁₂-シクロアルキレン、C₅~C₁₂-シクロアルキリデン、-O-、-S-、-SO₂-または-CO-、好ましくはイソプロピリデンまたはメチレンを示す。]

を有する化合物である。

40

【0069】

【化 7】



10

[ここで $q = 1 \sim 2$ は特に好ましい。]

【0070】

成分Cによるリン化合物は既知であり（例えば、EP-A 0363608、EP-A 0640655）、既知の方法（例えば、「Ullmanns Enzyklopaedie der technischen Chemie」、第18巻、第301頁以下、1979年、Houben-Weyl、「Methoden der organischen Chemie」、第12/1巻、第43頁、「Beilstein」第6巻、第177頁参照）と同様に製造され得る。

【0071】

平均 q 値は、好適な方法（ガスクロマトグラフィー（GC）、高圧液体クロマトグラフィー（HPLC）、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC））によってホスフェート混合物の組成（分子量分布）を測定し、これらから q の平均値を計算することによって同定され得る。

20

【0072】

成分Cによる難燃剤は一般的に（A + B 100重量部に対して）40重量%以下、好ましくは30重量%以下、特に25重量%以下の量で使用される。

【0073】

成分D

成分Cによる難燃剤はしばしば、いわゆるアンチドリップ剤（antidripping agents）と組合せて使用され、それらは火災時に燃焼する液滴を生じる材料の傾向を低減するものである。フッ素化ポリオレフィン、シリコン、およびアラミドファイバーを含有する物質群からの化合物がここに例示される。これらはまた、発明による組成物で使用され得る。フッ素化ポリオレフィンは、アンチドリップ剤として好ましい。

30

【0074】

フッ素化ポリオレフィンは知られており、例えばEP-A 0640655に開示されている。これらは例えば、デュポン社によって商品名テフロン（登録商標）30Nで市販されている。

【0075】

フッ素化ポリオレフィンは純粋な形態で使用することもでき、または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またはビニルモノマーベース（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）の（コ）ポリマーのエマルジョンとの凝固混合物の形態で使用する事ができ、この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またはコポリマーのエマルジョンと混合し、次いで凝固させる。

40

【0076】

さらにフッ素化ポリオレフィンは、グラフトポリマー成分Bまたはコポリマー（好ましくはビニルモノマーベース）とのプレコンパウンドとして用いることができる。フッ素化ポリオレフィンを、粉末として、グラフトポリマーまたはコポリマーの粉末または顆粒とともに混合し、一般的に200～330の温度で、常套の装置、例えば、インターナルニーダー、押出成形機または二軸押出機中で溶融コンパウンドする。

【0077】

フッ素化ポリオレフィンはまた、フッ素化ポリオレフィンの水性分散体の存在における

50

、少なくとも1つのモノエチレン性不飽和モノマーのエマルジョン重合によって製造されたマスターバッチの形態で使用され得る。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れらの混合物である。ポリマーは、酸沈殿 (acid precipitation) させ、乾燥させた後、流動性粉末として使用される。

【0078】

凝固、プレコンパウンドおよびマスターバッチは、一般的にフッ素化ポリオレフィンの固形分5～95重量%、好ましくは7～80重量%を含有する。

【0079】

フッ素化ポリオレフィン是一般的に、A + B 100重量部に対して、2重量%以下、好ましくは1重量%以下、特に0.5重量%の濃度で用いられ、これらの量は凝固物、プレコンパウンドまたはマスターバッチを使用する時に、純粋なフッ素化ポリオレフィンに対するものである。

【0080】

成分E (別の添加剤)

本発明による組成物はさらに、別のポリマー類および/または常套のポリマー添加剤 (A + B 100重量部に対して) 50重量%以下、好ましくは30重量%以下、特に15重量%以下で含有してもよい。

【0081】

他のポリマーの例は、特にポリエステル、好ましくは芳香族ポリエステル、特にポリエチレンテレフタレートおよびポリブチレンテレフタレート、並びに火災時に安定なカーボンレイヤー (carbon layer) の形成を促進することによって相乗効果を有し得るポリマー化合物である。これらは好ましくはポリフェニレンオキシドおよびスルフィド、エポキシドおよびフェノール性樹脂、ノボラックおよびポリエーテルである。

【0082】

使用できる可能なポリマー添加剤は、熱安定剤、加水分解安定剤、光安定剤、流動性 - および加工性助剤、型油および離型剤、UV吸収剤、酸化防止剤、静電防止剤、防腐剤、カップリング剤、ファイバー - 、薄膜 - または粒子状フィラーおよび強化剤 (例えば、ガラスファイバー、カーボンファイバー、タルク、ウォレストナイトおよびナノスケール無機材料)、染料、顔料、成核剤、発泡剤、他の難燃性添加剤および煤煙 - 削減剤 (smoke-reducing agent) および上記添加剤の混合物が挙げられる。

【0083】

本発明による組成物は、種々の成分を既知の方法で混合し、200 ~ 300 の温度で、常套の装置、例えば、インターナルニーダー、押出成形機または二軸押出成形機中で、溶融コンパウンドおよび溶融押出することによって製造される。

【0084】

個々の成分は、既知の方法で、連続的にまたは同時に、かつ約20 (室温) でまたはより高温で混合してもよい。

【0085】

本発明による組成物は、種々の成形部品の製造に用いられ得る。これらは例えば、射出成形、押出成形およびブロー成形法によって製造され得る。さらなる製造の形態は、予め製造されたシ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。

【0086】

本発明による組成物は、押出、ブロー成形および深絞り成形に特に好適である。

【0087】

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の製造のためのその使用、並びに成形部品それ自体を提供する。

【0088】

そのような成形部品の例は、シート、プロファイル、すべてのタイプのハウジング部品、例えば、家電用、例えば、ジュース、コーヒーマシン、フードミキサー; オフィス装置用、例えば、モニター、プリンター、複写機; またシート、チューブ、電気導入 (inst

10

20

30

40

50

allations)ダクト、建物、内装および外部用途用のプロファイル；電気装置領域用の部品、例えば、スイッチおよびプラグ、および内外自動車部品である。

【0089】

本発明による組成物は、以下の成形部品を製造するのに使用され得る、例えば：列車、船、飛行機、バスおよび自動車用の内部要素、ハブキャップ、小さい変圧器を有する電気装置用のハウジング、情報処理および通信のために使用される装置用のハウジング、医療目的のケース(cases)およびライニング(linings)ハウジング、マッサージ装置およびそのためのハウジング、子供用おもちゃの自動車、シート状のウォールエレメント(wall elements)、安全装置用のケース、リアスポイラー、自動車本体部品、断熱輸送コンテナ、小動物を捕獲または飼育するための装置、洗面所および浴室用成形部品、換気口用のカバー格子、庭の納屋および道具格納庫用の成形部品、ガーデニング用品用のケースが挙げられる。

10

【0090】

以下の実施例は本発明をより詳細に説明するものである。

【実施例】

【0091】

実施例

表1に示し、以下に簡単に説明した成分をZSK-25で、260で熔融コンパウンドした。試験体をArburg 270E射出成形機で260で製造した。

【0092】

20

成分

成分A1

ビスフェノールAおよびイサチンビスクレゾールの総量に対してイサチンビスクレゾール0.3モル%を用いて分岐した相対溶液粘度(25および濃度0.5g/100mlの溶媒としてCH₂Cl₂中で測定した) $r_{el} = 1.31$ を有するビスフェノールAに基づく分岐状ポリカーボネート。

【0093】

成分A2

相対溶液粘度(25および濃度0.5g/100mlの溶媒としてCH₂Cl₂中で測定した) $r_{el} = 1.31$ を有するビスフェノールAに基づいた直鎖状ポリカーボネート。

30

【0094】

成分A3

相対溶液粘度(25および濃度0.5g/100mlの溶媒としてCH₂Cl₂中で測定した) $r_{el} = 1.28$ を有する、ビスフェノールAおよびイサチンビスクレゾールの総量に対して、イサチンビスクレゾール0.3モル%を用いて分岐したビスフェノールAに基づいた分岐状ポリカーボネート。

【0095】

成分A4

相対溶液粘度(25および濃度0.5g/100mlの溶媒としてCH₂Cl₂中で測定した) $r_{el} = 1.28$ を有するビスフェノールAに基づいた直鎖状ポリカーボネート。

40

【0096】

成分B1

エマルジョン重合により製造した架橋ポリブタジエンゴム60重量部においてスチレン/アクリロニトリルの比が73:27のコポリマー40重量部からなるグラフトポリマー(平均粒径 $d_{50} = 0.3 \mu m$)。

【0097】

成分B2

Blendex(登録商標)WX270：スチレンとアクリロニトリルでグラフト化したEPDMゴ

50

ム (UMG ABS Ltd.、日本国、東京製)。

【 0 0 9 8 】

成分 B 3

Metablen (登録商標) S2001、メチルメタクリレートでグラフト化したシリコン - ブチルアクリレートコンポジットゴム (三菱レイヨン株式会社、日本国、東京製)。

【 0 0 9 9 】

成分 B 4

スチレン / アクリロニトリルの重量比が 7 2 : 2 8 および固有粘度 (20 でジメチルホルムアミドで測定した) 0 . 5 5 d l / g であるスチレン / アクリロニトリルコポリマー。

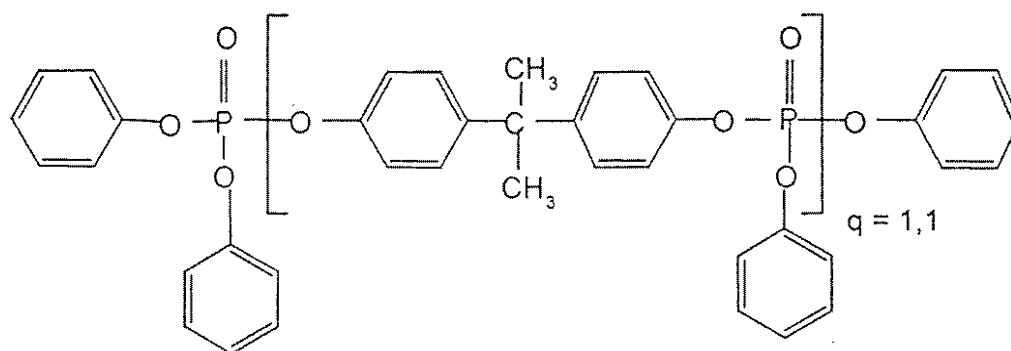
【 0 1 0 0 】

成分 C

ビスフェノール A - ベースのオリゴホスフェート

【 0 1 0 1 】

【 化 8 】



【 0 1 0 2 】

成分 D 1

水中の上記成分 B 1 による 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固混合物としてテトラフルオロエチレンポリマー。混合物中のグラフトポリマー B 1 / テトラフルオロエチレンポリマーの重量比は 9 0 重量 % / 1 0 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含量 6 0 重量 %、平均粒径 0 . 0 5 ~ 0 . 5 μ m を有する。S A N グラフトポリマーエマルジョンは固形分含量 3 4 重量 % および平均粒径 $d_{50} = 0 . 3 \mu m$ を有する。

【 0 1 0 3 】

テトラフルオロエチレンポリマー (Teflon (登録商標) 30N) のエマルジョンを S A N グラフトポリマーのエマルジョンと混合し、フェノール性酸化防止剤 (anti-oxidants) のポリマー固形分に対して 1 . 8 重量 % で安定化した。混合物を $MgSO_4$ (エプソム塩) の水性溶液および pH 4 ~ 5 の酢酸を用いて 8 5 ~ 9 5 で凝固し、ろ過および洗浄して電解質を実質的にすべて除去した ; 次いで大部分の水を遠心分離によって除去し、混合物をパウダー状になるまで 1 0 0 で乾燥した。

【 0 1 0 4 】

成分 D 2

Blendex (登録商標) : スチレン - アクリロニトリルコポリマー 5 0 重量 % および P T F E 5 0 重量 % を含有するテフロンマスターバッチ (GE Specialty Chemicals、ベルヘン・オフ・ゾーム (オランダ))。

【 0 1 0 5 】

成分 E 1 / E 2

型油 / 離型剤としてペンタエリスリトールテトラステアレート (E 1)

ホスフィット安定剤 (E 2)。

【 0 1 0 6 】

化学薬品の影響下での応力亀裂特性（ESC特性）を、ISO 4599による80 mm × 10 mm × 4 mmの試験片で試験した。難燃性組成物のために、トルエン60体積%とイソプロパノール40体積%との混合物を試験媒体として使用した。この混合物を、積極的（aggressive）洗浄剤／脱脂剤のモデルとして提供する。非難燃性組成物のために、イソオクタン50体積%とトルエン50体積%との混合物を使用した。この混合物をガソリンのモデルとして提供する。試験体を弓型の治具を用いてプレストレイン（pre-strained）し、プレストレインの関数として、各々の溶媒中での破断時間を測定した。5分以内に破断が起こる最小のプレストレインが測定された。

【0107】

燃焼特性を12.7 mm × 12.7 mm × 1.5 mmの測定用試験片においてUL-Subj. 9 10
4Vで測定した。

【0108】

本発明による組成物、またはそれらから得られた試験片の特性の概要を表1および表2に示す。

【0109】

【表 1】

表 1: 難燃性成形組成物およびそれらの特性

	V1*	1	2	V2*	V3*	V4*
成分 [重量部]						
A1	84.8	84.7	84.7			
A2				84.8	84.7	84.7
B1	3.5			3.5		
B2		4.7			4.7	
B3			4.7			4.7
C		10.1	10.1	10.1	10.1	10.1
D1	1.3	-	-	1.3	-	-
D2	-	0.2	0.2	-	0.2	0.2
E1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
E2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
BおよびDからのグラフト変性剤						
	4.7	4.8	4.8	4.7	4.8	4.8
Dからの PTFE						
	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
特性						
ESC (限界繊維ストレイン %)	1.2	2.2	2.0	1.4	1.0	1.6
UL94 V 値	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
* 比較試験						

【表 2】

表 2: 非難燃性成形組成物およびそれらの特性

		3	4	V5	V6
成分 [重量部]					
A3	PC (分岐状)	56.5	56.5	-	-
A4	PC (直鎖状)	-	-	56.5	56.5
B2	AES	24.8	-	24.8	-
B3	A(Si+A)S	-	24.8	-	24.8
B4	SAN	17.8	17.8	17.8	17.8
E1	PETS	0.7	0.7	0.7	0.7
E2	ホスフィット安定剤	0.2	0.2	0.2	0.1
特性					
ESC (限界繊維ストレイン %)		2.4	>2.4	2.0	2.4

10

20

【0111】

表 1 および表 2 における実施例および比較例は、組成物が難燃剤を含有するかどうかにかかわらず、分岐状ポリカーボネートに基づくブタジエン - フリーグラフトポリマーを含有するポリカーボネート組成物が、同一の溶液粘度の直鎖状ポリカーボネートを含有する同等の組成物よりも良好な ESC 特性を有することを示す。ポリブタジエンゴム - ベースのグラフトポリマーを含有する PC + ABS 組成物を用いると逆の特性が観測される。すなわち、ESC 特性はここでは直鎖状ポリカーボネートを用いるときにより良好である (V1 と V2 を比較)。

フロントページの続き

- (72)発明者 アンドレアス・ザイデル
ドイツ連邦共和国デー - 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 ホルガー・ヴァルト
ドイツ連邦共和国デー - 4 1 5 3 9 ドルマゲン、ボンメルンアレー 1 8 番

審査官 吉 澤 英一

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

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
C08L 1/00-101/16