

(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2006-507402

(P2006-507402A)

(43) 公表日 平成18年3月2日(2006.3.2)

(51) Int. Cl.		F I	テーマコード (参考)
CO8L 77/00	(2006.01)	CO8L 77/00	4J002
CO8K 3/04	(2006.01)	CO8K 3/04	
CO8L 51/04	(2006.01)	CO8L 51/04	
CO8L 61/10	(2006.01)	CO8L 61/10	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 22 頁)

(21) 出願番号 特願2005-510228 (P2005-510228) (86) (22) 出願日 平成15年11月13日 (2003.11.13) (85) 翻訳文提出日 平成17年7月22日 (2005.7.22) (86) 国際出願番号 PCT/EP2003/012692 (87) 国際公開番号 W02004/048474 (87) 国際公開日 平成16年6月10日 (2004.6.10) (31) 優先権主張番号 102 54 877.3 (32) 優先日 平成14年11月25日 (2002.11.25) (33) 優先権主張国 ドイツ (DE) (31) 優先権主張番号 102 57 077.9 (32) 優先日 平成14年12月6日 (2002.12.6) (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)	(71) 出願人 504419760 ランクセス ドイチュラント ゲゼルシャ フト ミット ベシュレンクテル ハフツ ング ドイツ連邦共和国 レーファークーゼン (番地なし) (74) 代理人 100061815 弁理士 矢野 敏雄 (74) 代理人 100094798 弁理士 山崎 利臣 (74) 代理人 100099483 弁理士 久野 琢也 (74) 代理人 100114890 弁理士 アインゼル・フェリックス＝ライ ンハルト 最終頁に続く
---	--

(54) 【発明の名称】 衝撃抵抗が改善されたポリマー組成物

(57) 【要約】

本発明は衝撃抵抗が改善されたポリアミド組成物、及び該組成物から製造され、特に成形体を予め導電性プライマー系で処理することなく直接的なオンライン塗装のために適している成形部材並びにオンライン塗装された成形部材に関する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリアミドと 0.1 ~ 8 質量部の導電性炭素粒子並びに 0.5 ~ 50 質量部のグラフト重合体を含有する組成物。

【請求項 2】

30 質量部までの無機粒子を含有する、請求項 1 記載の組成物。

【請求項 3】

相溶媒介剤、ビニル（共）重合体、ポリマー添加剤及びフェノール - ホルムアルデヒド樹脂の群から選択される少なくとも 1 種の他の成分を含有する、請求項 1 記載の組成物。

【請求項 4】

以下の

A) 40 ~ 90 質量部のポリアミド

B) 0.5 ~ 50 質量部のグラフト重合体

C) 0.1 ~ 30 質量部の無機粒子

D) 0.1 ~ 8 質量部の導電性炭素粒子

を含有する、請求項 1 記載の組成物。

【請求項 5】

ガラス転移温度 10 を有する少なくとも 1 種のグラフトベースに対して少なくとも 1 種のビニルモノマーからなる 1 種以上のグラフト重合体を含有する、請求項 1 記載の組成物。

【請求項 6】

ガラス転移温度 10 を有するグラフトベースに対する

B.1.1 スチレン、 - メチルスチレン、ハロゲン又はアルキルで核置換されたスチレン、（メタ）アクリル酸 - C₁ ~ C₈ - アルキルエステル、及び

B.1.2 不飽和ニトリル、（メタ）アクリル酸 - C₁ ~ C₈ - アルキルエステル及び不飽和カルボン酸の誘導体

から選択される少なくとも 1 種のモノマーのグラフト重合体を含有する、請求項 1 記載の組成物。

【請求項 7】

グラフトベースが、ジエンゴム、ジエンゴムの共重合体、アクリル酸ゴム、ポリウレタンシリコーンゴム、クロロプレングム及びエチレン / 酢酸ビニルゴムの群の少なくとも 1 種のゴムから選択される、請求項 5 記載の組成物。

【請求項 8】

グラフトベースが、ジエンゴム、ジエンゴムの共重合体及びアクリル酸ゴムからなるが、エチレン / プロピレングムを除く少なくとも 1 種のゴムから選択される、請求項 5 記載の組成物。

【請求項 9】

グラフトベースがポリブタジエンである、請求項 7 記載の組成物。

【請求項 10】

導電性炭素粒子が、カーボンブラック、グラファイト及びカーボンナノ繊維の群からの少なくとも 1 種から選択される、請求項 1 記載の組成物。

【請求項 11】

無機粒子が、タルク、雲母、粘土層鉱物、モンモリロナイト、カオリン、バーミキュライト、ウォラストナイトからの少なくとも 1 種から選択される、請求項 1 記載の組成物。

【請求項 12】

タルクを含有する、請求項 11 記載の組成物。

【請求項 13】

1 ~ 12 質量部のフェノール - ホルムアルデヒド樹脂を含有する、請求項 1 記載の組成物。

【請求項 14】

10

20

30

40

50

以下の

E . 1 ビニル芳香族モノマー、

E . 2 $C_2 \sim C_{12}$ - アルキルメタクリレート、 $C_2 \sim C_{12}$ - アルキルアクリレート、アクリルニトリル及びメタクリルニトリルの群から選択される少なくとも1種のモノマー、及び

E . 3 ジカルボン酸無水物を含有する少なくとも1種の , - 不飽和成分からの共重合体を含有する、請求項1又は4記載の組成物。

【請求項15】

成形部材の製造のための、請求項1記載の組成物の使用。

【請求項16】

請求項1記載の組成物から得られる成形部材。

【請求項17】

請求項1記載の組成物から得られるオンライン塗装された成形部材。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、衝撃抵抗が改善されたポリアミド組成物及び該組成物から製造される成形部材であって、特に事前に該成形部材を導電性ポリマー系で処理せずに直接的なオンライン塗装するのに適している成形部材並びにオンライン塗装された成形部材に関する。

【0002】

DE - A 1 0 1 0 1 9 2 2 5号は、一般的に、ポリアミドを含有するポリマー組成物、グラフト重合体、ビニル（共）重合体、相溶媒介剤（Verträglichkeitsvermittler）及び異方性粒子形状を有する微細な無機粒子を記載している。本発明による組成物は前記の開示に鑑みて選択されたものである。DE - A 1 0 1 0 1 9 2 2 5号では、またそこに記載される組成物がオンライン塗装できることが述べられていない。

【0003】

EP 0 2 0 2 2 1 4号Aから、ポリアミド、スチレン/アクリルニトリル共重合体及び相溶媒介剤からのポリマーブレンドが知られている。相溶媒介剤としては、ビニル芳香族モノマー及びアクリルニトリル、メタクリルニトリル、 $C_1 \sim C_4$ - アルキルメタクリレート又は $C_1 \sim C_4$ - アルキルアクリレートが質量比85:15~15:85であるコポリマーが使用される。相溶媒介剤の使用によって、衝撃抵抗が向上すると思われる。前記の文献に記載されるポリマーブレンドの欠点は、該ポリマーブレンドでは薄肉塗布のためには剛性が低すぎ、そして膨張係数が高すぎることである。

【0004】

JP 1 1 2 4 1 0 1 6号A2から、ポリアミド成形材料であって、ポリアミドの他にゴム変性されたスチレンポリマー、エチレン/プロピレンゴムを基礎とするグラフトポリマー及び粒径1~4 μm のタルクを含有する成形材料が知られている。

【0005】

EP - A 0 7 1 8 3 5 0号は、更なる工程で静電塗装される成形された熱可塑性の対象物の製造のための、晶質のポリマー及び非晶質もしくは半晶質のポリマーと2~7質量%の導電性炭素（カーボンブラック）からのポリマーブレンドを記載している。特に導電性仕上げが施された高温形状安定性のポリマーブレンドはここでは記載されていない。

【0006】

US - A 4 9 7 4 3 0 7号では、引き続き塗装される自動車車体を金属及びプラスチックから製造する方法が記載されている。それに加えて、成形材料及び該材料から製造され、ポリマー樹脂及び導電性材料からなる表面抵抗 $5 \times 10^2 \sim 1 \times 10^6 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ の成形体が記載されている。前記の高い導電性を達成するために導電性添加剤の添加量を高くする必要があるが、これらは相応のポリマー成形材料の流動性及び粘性に悪影響を及ぼす。

【0007】

一般的に、更に微細の無機材料を規定のポリマー組成物、特にポリカーボネート組成物

10

20

30

40

50

に使用することが知られている。その無機材料は、これらの組成物において、例えば剛性及び引張強さを高めるための強化材として、温度変動時の形状安定性の向上のため、表面特性の改善のため、又は（難燃性材料で耐炎相乗剤（Flammschutzsynergist）として使用される。無機材料も人工的に得られた材料もどちらも使用される。このように、US - A 5 7 1 4 5 3 7号では、例えば剛性と線形耐熱膨張性の改善のために規定の無機充填剤を含有するポリカーボネートブレンドが記載されている。

【0008】

EP 0 7 8 5 2 3 4号A 1から、相溶媒介剤としてスチレン、アクリルニトリル及び無水マレイン酸からのターポリマーを含有するゴム変性されたポリマー組成物が知られている。相溶媒介剤の添加により、機械的特性、特に低温での衝撃抵抗の改善がもたらされる。しかしながらその欠点は、その相溶媒介剤の添加によってポリマーの全特性プロフィール、特に射出成形における加工性が害されることである。

10

【0009】

WO 0 1 / 3 4 7 0 3号から、オンライン塗装に適した衝撃抵抗が改善されたポリエチレンテレフタレート／ポリカーボネートブレンドが知られている。ポリアミドブレンドは記載されていない。

【0010】

直接的に塗装可能な幾つかのオンライン／インライン用途のためには、ジェネラル・エレクトリック・プラスチック（General Electric Plastics）社のNoryl^(R) GTX（EP - A 6 8 5 5 2 7号を参照）が知られている。これは、ポリアミドとポリフェニレンエーテルを含有するブレンド（PA／PPOブレンド）である。

20

【0011】

プラスチック製の外装部材は一般に塗装されていなければならない。車両の色に着色されたプラスチックの場合には、該プラスチックから製造された車体取付部材は一般に1層又は複層の透明塗料で塗装される。車両の色に着色されていないプラスチックの場合には、該プラスチックから製造された車体取付部材は複層の塗装層で塗装され、その際、該層の少なくとも1層には付色されている（トップコート）。この場合、プラスチックの熱形状安定性に応じて、プラスチック取付部材を車体外装部材に取り付ける時点が異なる種々の方法の間で異なる。プラスチック取付部材も一緒に全塗装工程を終えるとき、一般に“オンライン”塗装と言われ、これには非常に高いプラスチックの熱形状安定性が要求される。いわゆる“インライン”塗装では、プラスチック取付部材はいわゆる陰極電着塗装（KTL）の後に車体外装部材に取り付けられ、そして塗装ラインに入れられる。いわゆる“オフライン”塗装では、全プラスチック取付部材は塗装路の外部で低温で塗装され、それに引き続いて初めて車体外装部材に取り付けられる。

30

【0012】

“オンライン”法が自動車工業で好ましいのは、作業工程が少なくなり、更にプラスチック及び金属板の色の適合が最高となるからである。この方法では205℃までの温度に達するので、成形部材には高い熱形状安定性が要求される。

【0013】

プラスチックが、導電性プライマー系で事前に処理することなく静電塗装で利用できるほど比抵抗が低いように改質することに成功すれば、1製造工程が回避される。

40

【0014】

プラスチック製の車体取付部材に課される付加的な要求は、良好な剛性、低い熱膨張性、良好な表面品質、良好な塗装能及び良好な耐化学薬品性である。更に、車両外装部材の製造に使用される成形材料は熔融状態で良好な流動性を有さねばならない。

【0015】

本発明の課題は、顕著な熱形状安定性及び低い熱膨張性を有する導電性のポリアミド成形材料を提供することであった。本発明による組成物は、更に高い引張強さと同時に良好な加工性を有する。

【0016】

50

従って本発明の対象は、ポリアミドと0.1～8質量部の導電性炭素粒子並びに0.5～50質量部のグラフト重合体を含有する組成物である。

【0017】

有利には

(A) 40～90質量部、有利には45～85質量部、特に有利には50～80質量部、特に55～70質量部のポリアミド

(B) 0.5～50質量部、有利には1～35質量部、特に有利には1～30質量部、特に5～25質量部のグラフト重合体

(C) 0.1～30質量部、有利には1～20質量部、特に有利には1.5～15質量部、特に2.5～13質量部の無機粒子

(D) 0.1～8質量部、有利には1～5質量部、特に有利には1.5～4.5質量部の導電性炭素粒子

を含有するポリマー組成物である。

【0018】

該組成物は更なる成分として、相溶媒介剤(成分E)及び/又はビニル(共)重合体(成分F)、ポリマー添加剤、例えば安定剤及びフェノール-ホルムアルデヒド樹脂(H)を含有してよい。

【0019】

更にまた本発明の対象は、前記の組成物から得られるオンライン塗装された成形部材である。

【0020】

前記の組成を有するプラスチックは顕著な熱形状安定性を示し、そしてそれに基づいて“オンライン”塗装法で使用するのに非常に適していることが判明した。更に本発明による組成物は高い弾性率並びにAクラスの表面、高い剛性及び優れた耐化学薬品性を有する。

【0021】

本発明により適当なポリマー組成物の成分を以下に例示して説明する。

【0022】

成分A

本発明により適当なポリアミド(成分A)は公知であるか、又は文献公知の方法により製造できる。

【0023】

本発明により適当なポリアミドは公知のホモポリアミド、コポリアミド及びこれらのポリアミドの混合物である。ポリアミドは部分晶質及び/又は非晶質のポリアミドであってよい。部分晶質のポリアミドとしては、ポリアミド-6、ポリアミド-6,6、これらの成分の混合物及び相応の共重合体が適している。更に、酸成分が全体的に又は部分的にテレフタル酸及び/又はイソフタル酸及び/又はコルク酸及び/又はセバシン酸及び/又はアゼライン酸及び/又はアジピン酸及び/又はシクロヘキサンジカルボン酸からなり、ジアミン成分が全体的に又は部分的にm-及び/又はp-キシリレンジアミン及び/又はヘキサメチレンジアミン及び/又は2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジアミン及び/又は2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジアミン及び/又はイソホロンジアミンからなり、かつ組成が原則的に公知である部分晶質のポリアミドが該当する。

【0024】

更に、全体的に又は部分的に7～12個の炭素原子を環中に有するラクタムから、場合により1種又は複数種の前記の出発成分と一緒に使用して製造されるポリアミドが挙げられる。

【0025】

特に有利な部分晶質のポリアミドはポリアミド-6及びポリアミド-6,6及びその混合物である。非晶質のポリアミドとしては公知の製品を使用できる。該ポリアミドは、ジアミン、例えばエチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、2

10

20

30

40

50

、2、4 - 及び / 又は 2、4、4 - トリメチルヘキサメチレンジアミン、m - 及び / 又は p - キシリレンジアミン、ビス (4 - アミノシクロヘキシル) メタン、ビス (4 - アミノシクロヘキシル) プロパン、3、3 - ジメチル - 4、4 - ジアミノジシクロヘキシルメタン、3 - アミノメチル - 3、5、5 - トリメチルシクロヘキシルアミン、2、5 - 及び / 又は 2、6 - ビス (アミノメチル) ノルボルナン及び / 又は 1、4 - ジアミノメチルシクロヘキサノールとジカルボン酸、例えばシュウ酸、アジピン酸、アゼライン酸、デカンジカルボン酸、ヘプタデカンジカルボン酸、2、2、4 - 及び / 又は 2、4、4 - トリメチルアジピン酸、イソフタル酸及びテレフタル酸との重縮合によって得られる。

【 0 0 2 6 】

また複数種のモノマーの重縮合によって得られるコポリマーも適しており、更にアミノカルボン酸、例えば e - アミノカプロン酸、w - アミノウンデカン酸又は w - アミノラウリン酸又はそれらのラクタムを添加して製造されるコポリマーも適している。

【 0 0 2 7 】

特に適した非晶質のポリアミドは、イソフタル酸、ヘキサメチレンジアミン及び他のジアミン、例えば 4、4 - ジアミノジシクロヘキシルメタン、イソホロンジアミン、2、2、4 - 及び / 又は 2、4、4 - トリメチルヘキサメチレンジアミン、2、5 - 及び / 又は 2、6 - ビス (アミノメチル) ノルボルナンから、又はイソフタル酸、4、4 - ジアミノジシクロヘキシルメタン及び - カプロラクタムから、又はイソフタル酸、3、3 - ジメチル - 4、4 - ジアミノジシクロヘキシルメタン及びラウリンラクタムから、又はテレフタル酸及び 2、2、4 - 及び / 又は 2、4、4 - トリメチルヘキサメチレンジアミンからの異性体混合物から製造されるポリアミドである。

【 0 0 2 8 】

純粋な 4、4 - ジアミノジシクロヘキシルメタンの代わりに、組成が 70 ~ 99 モル % の 4、4 - ジアミノ異性体 1 ~ 30 モル % の 2、4 - ジアミノ異性体及び 0 ~ 2 モル % の 2、2 - ジアミノ異性体 場合に、工業的品質のジアミノジフェニルメタンの水素化により得られる、相応して高度に濃縮されたジアミン からなるジアミノジシクロヘキシルメタンの位置異性体混合物を使用してもよい。イソフタル酸は 30 % までがテレフタル酸によって交換されてよい。

【 0 0 2 9 】

該ポリアミドは、有利には比粘度 (25 で m - クレゾール中の 1 質量 % 溶液で測定される) 2.0 ~ 5.0、特に有利には 2.5 ~ 4.0 を有する。

【 0 0 3 0 】

該ポリアミドは単独でも又は互いの任意の混合物においても成分 A に含まれていてよい。

【 0 0 3 1 】

成分 B

成分 B には、1 種又は複数種のゴム変性されたグラフト重合体が含まれる。ゴム変性されたグラフト重合体 B には、ビニルモノマー B. 1、有利には B. 1. 1 及び B. 1. 2 並びにビニルモノマー、有利には B. 1. 1 及び B. 1. 2 とグラフトされたゴム B. 2 からのランダム (共) 重合体が含まれる。B の製造は公知のようにラジカル重合によって、例えば US - A 3 2 4 3 4 8 1 号、US - A 3 5 0 9 2 3 7 号、US - A 3 6 6 0 5 3 5 号、US - A 4 2 2 1 8 3 3 号及び US - A 4 2 3 9 8 6 3 号に記載されるように、乳化重合法、塊状重合法又は溶液重合法又は塊状懸濁重合法により実施される。また特に適したグラフトゴムは、US - A 4 9 3 7 2 8 5 号のように有機ヒドロペルオキシド及びアスコルビン酸からの開始剤系によるレッドックス開始によって得られる A B S 重合体である。

【 0 0 3 2 】

ガラス転移温度 < 10、有利には < - 10 を有する 95 ~ 5 質量 %、有利には 80 50

～ 10 質量%の1種又は複数種のグラフトベース B . 2 に対して 5 ～ 95 質量%、有利には 20 ～ 90 質量%の少なくとも1種のビニルモノマー B . 1 の1種又は複数種のグラフト重合体が有利である。

【0033】

有利なモノマー B . 1 . 1 は、スチレン、 α -メチルスチレン、ハロゲン又はアルキルで核置換されたスチレン、例えば p - メチルスチレン、p - クロロスチレン、(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及び t - ブチルアクリレートである。有利なモノマー B . 1 . 2 は、不飽和ニトリル、例えばアクリルニトリル、メタクリルニトリル、(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、t - ブチルアクリレート、不飽和カルボン酸の誘導体(例えば無水物及びイミド)、例えば無水マレイン酸及び N - フェニルマレインイミド又はその混合物である。

10

【0034】

特に有利なモノマー B . 1 . 1 は、スチレン、 α -メチルスチレン及びノ又はメチルメタクリレートであり、特に有利なモノマー B . 1 . 2 はアクリルニトリル、無水マレイン酸及びノ又はメチルメタクリレートである。

【0035】

特に有利なモノマーは B . 1 . 1 ではスチレン、そして B . 1 . 2 ではアクリルニトリルである。

【0036】

ゴム変性されたグラフト重合体 B に適したゴム B . 2 は、例えばジエンゴム、アクリル酸ゴム、ポリウレタンゴム、シリコーンゴム、クロロプレンゴム及びエチレンノ酢酸ビニルゴムである。同様に前記の種々のゴムからの複合物もグラフトベースとして適している。

20

【0037】

有利なゴム B . 2 は、ジエンゴム(例えばブタジエン、イソプレンなどを基礎とする)又はジエンゴム又はジエンゴムの共重合体又は他の共重合可能なビニルモノマー(例えば B . 1 . 1 及び B . 1 . 2)とのその混合物であるが、但し、成分 B . 2 のガラス転移温度は 10 未満、有利には - 10 未満である。純粋なポリブタジエンゴムが特に有利である。他の共重合可能なモノマーは、ゴムベース中に 50 質量%まで、有利には 30 質量%まで、特に 20 質量%まで(ゴムベース B . 2 に対して)含まれていてよい。

30

【0038】

重合体 B の B . 2 による適当なアクリル酸ゴムは、有利にはアクリル酸アルキルエステルからの、場合により B . 2 に対して 40 質量%まで他の重合可能なエチレン性不飽和モノマーを有する重合体である。有利な重合可能なアクリル酸エステルには、 $C_1 \sim C_8$ - アルキルエステル、例えばメチルエステル、エチルエステル、ブチルエステル、n - オクチルエステル及び 2 - エチルヘキシルエステル；ハロゲンアルキルエステル、有利にはハロゲン - $C_1 \sim C_8$ - アルキルエステル、例えばクロロエチルアクリレート並びにこれらのモノマーの混合物が該当する。

【0039】

本発明のグラフト重合体は、特に有利にはエチレン - プロピレンゴム(EPR)又は、JP 11241016 号 A 2 に記載のようなエチレン - プロピレン及び非共役ジエンを基礎とするゴム(EPDM)を基礎とするグラフトベースを有さない。

40

【0040】

アクリル酸エステルの他に、場合によりグラフトベース B . 2 の製造のために用いることができる、有利な“別の”重合可能なエチレン性不飽和モノマーは、例えばアクリルニトリル、スチレン、 α -メチルスチレン、アクリルアミド、ビニル - $C_1 \sim C_6$ - アルキルエーテル、メチルメタクリレート、ブタジエンである。グラフトベース B . 2 として有利なアクリル酸ゴムは、少なくとも 60 質量%のゲル含有率を有する乳化重合体である。

【0041】

50

B . 2 による他の適当なグラフトベースは、DE - A 3 7 0 4 6 5 7 号、DE - A 3 7 0 4 6 5 5 号、DE - A 3 6 3 1 5 4 0 号及びDE - A 3 6 3 1 5 3 9 号に記載されるようなグラフト活性部位 (pfropfaktive Stelle) を有するシリコンゴムである。

【0042】

グラフトベース B . 2 のゲル含有率は、25 で好適な溶剤中で測定される (M. Hoffmann, H. Kroemer, R. Kuhn, Polymeranalytik I und II, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1977)。

【0043】

平均粒度 d_{50} は、それより大きい直径とそれより小さい直径がそれぞれ粒子の50質量%である直径である。平均粒度は、超遠心分離測定法 (W. Scholtan, H. Lange, Kolloid, Z. und Z. Polymere 250 (1972), 782-1796) によって測定できる。

【0044】

成分 B は、所望であれば、そしてそれによって成分 B . 2 のゴム特性が損なわれないのであれば、付加的に更に少量で、B . 2 に対して通常は5質量%未満、有利には2質量%未満の架橋作用性のエチレン性不飽和モノマーを含有してよい。かかる架橋作用性モノマーの例は、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の一価アルコール又は2 ~ 4 個のOH基及び2 ~ 20 個のC原子を有する不飽和ポリオールとのエステル、多不飽和の複素環式化合物、多官能性ビニル化合物、例えば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、トリビニルシアヌレート、トリアリルシアヌレート、アリル (メタ) アクリレート、ジアリルマレエート、ジアリルフマレート、トリアリルホスフェート及びジアリルフタレートである。

【0045】

有利な架橋性モノマーは、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及び少なくとも3個のエチレン性不飽和基を有する複素環式化合物である。

【0046】

ゴム変性されたグラフト重合体 B は、塊状重合又は溶液重合又は塊状懸濁重合の場合には、50 ~ 99 質量部、有利には60 ~ 95 質量部の B . 1 . 1 によるモノマーと1 ~ 50 質量部、有利には5 ~ 40 質量部の B . 1 . 2 によるモノマーとの混合物50 ~ 99 質量部、有利には65 ~ 98 質量部、特に有利には75 ~ 97 質量部を1 ~ 50 質量部、有利には2 ~ 35 質量部、特に有利には2 ~ 15 質量部、特に2 ~ 13 質量部のゴム成分 B . 2 の存在下にグラフト重合することによって得られる。

【0047】

グラフトされたゴム粒子の平均粒径 d_{50} は、一般に0.05 ~ 10 μm 、有利には0.1 ~ 5 μm 、特に有利には0.2 ~ 1 μm の値を有する。

【0048】

塊状重合法又は溶液重合法又は塊状懸濁重合法によって得られるグラフトされたゴム粒子の平均粒径 d_{50} (電子顕微鏡写真での計数によって測定) は一般に0.5 ~ 5 μm 、有利には0.8 ~ 2.5 μm の範囲である。

【0049】

グラフト共重合体は、単独でも又は互いの任意の混合物においても成分 B 中に含まれていてよい。

【0050】

成分 B は本発明によるポリマー組成物中に、有利には0.5 ~ 50 質量部、特に有利には1 ~ 35 質量部、殊に有利には5 ~ 25 質量部の量で含まれている。

【0051】

成分 C

本発明により適当な無機粒子は、鱗片状又は小板状の特性を有する無機材料、例えばタルク、雲母 / 粘土層鉱物 (Tonschichtmineral)、モンモリロナイトであり、モンモリロ

10

20

30

40

50

ナイトはまたイオン交換体によって変性された有機親和性形でもよく、更にカオリン及びバーミキュライトである。

【0052】

特にタルクが好ましい。タルクとは、天然に存在するタルク又は人工的に製造されたタルクを意味する。純粋なタルクは化学組成 $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ を有し、従って MgO 含有率は 31.9 質量%であり、 SiO_2 含有率は 63.4 質量%であり、化学的に結合された水の含有率は 4.8 質量%である。層状構造を有するケイ酸塩も重要である。

【0053】

特に高純度のタルク型が好ましい。これらタルク型は、例えば MgO 含有率 28 ~ 35 質量%、有利には 30 ~ 33 質量%、特に有利には 30.5 ~ 32 質量%であり、 SiO_2 含有率は 55 ~ 65 質量%、有利には 58 ~ 64 質量%、特に有利には 60 ~ 62.5 質量%である。有利なタルク型は、更に < 5 質量%、特に有利には < 1 質量%、特に < 0.7 質量%の Al_2O_3 含有率に優れている。

【0054】

更にまた、有利な無機粒子は異方性粒子形状を有する粒子である。異方性粒子形状を有する粒子とは、いわゆるアスペクト比（大きい方の粒子寸法と小さい方の粒子寸法の比）が 1 より大きい、有利には 2 より大きい、特に有利には約 5 より大きいことを意味する。かかる粒子は少なくとも最も広い意味では小板状又は繊維状である。そうした材料には、例えば層状又は繊維形状の規定のタルク及び規定の（アルミノ）ケイ酸塩、例えばベントナイト、ウォラストナイト、雲母（マイカ）、カオリン、ハイドロタルサイト、ヘクトライト又はモンモリロナイトが該当する。

【0055】

特にまた平均粒度 d_{50} が $< 10\text{ }\mu\text{m}$ 、有利には $< 5\text{ }\mu\text{m}$ 、特に有利には $< 2.5\text{ }\mu\text{m}$ 、殊に有利には $1.5\text{ }\mu\text{m}$ である微粉碎型の形状のタルクを使用することが好ましい。平均粒度 d_{50} が $350\text{ nm} \sim 1.5\text{ }\mu\text{m}$ であるタルクを使用することが特に好ましい。

【0056】

本発明の範囲においては粒度及び粒径は、W. Scholtan et al., Kolloid-Z. und Z. Polymere 250 (1972), S.782-796に従って超遠心分離測定法によって測定される平均粒径 d_{50} を意味する。

【0057】

更に、該無機粒子は、ポリマーとのより良好な相容性を達成するために、有機分子で表面変性、例えばシラン化されていてよい。前記のように、疎水性又は親水性の表面を作成することができる。

【0058】

更に本発明による組成物において使用するために特に適当な異方性粒子形状を有する微細な無機粒子は US - A 5 7 1 4 5 3 7 号及び US - A 5 0 9 1 4 6 1 号に記載される無機材料である。

【0059】

その無機材料は、数平均粒度 $10\text{ }\mu\text{m}$ 及び平均直径対厚みの比（ D/T ）4 ~ 30 を有するタルク、クレー又は類似型の材料である。多くの種類のタルク充填材料及びクレー充填材料が特に適していると判明している。

【0060】

US - A 5 0 9 1 4 6 1 号に記載されるように、小繊維状又は球状の充填剤と比較して、特に所定の小粒子を有する縦長又は小板状の材料が適している。US - A 5 7 1 4 5 3 7 号に記載されるように測定される平均直径/厚みの比（ D/T ）が少なくとも 4、有利には少なくとも 6、より有利には少なくとも 7 である粒子を含有するそうした組成物が特に有利である。比 D/T のための最大値に関しては、30 以下、有利には 24 以下、より有利には 18 以下、更により有利には 13 以下、最も有利には 10 以下の値を有することが望ましいことが判明した。

【0061】

無機粒子は、粉末、ペースト、ゾル分散液又は懸濁液として存在してよい。沈殿によって、分散液、ゾル又は懸濁液から粉末を得ることができる。

【0062】

これらの材料は通常の方法に従って、例えば成形材料と微細な無機粉末の直接的な混練又は押出によって熱可塑性成形材料中に導入することができる。有利な方法は、例えばモノマー又は溶剤中における難燃添加剤及び本発明による成形材料の少なくとも1成分中のマスターバッチの製造又は、例えば水性エマルジョン及び場合により微細な無機材料の分散液、懸濁液、ペースト又はゾルの形の微細な無機粉末の共沈による熱可塑性成分と微細な無機粉末の共沈である。

10

【0063】

本発明により有利には無機粒子として使用可能な物質のための例は、Quarzwerk GmbH社（ドイツのフレッヒェン在）のTremi^(R)n 939-300EST（平均針径3 µmを有するアミノシラン被覆ウォラストナイト）、Omya GmbH社（ドイツのケルン在）のFinn^(R)tal c M30SL（粒度 $d_{50} = 8.5 \mu\text{m}$ を有する未被覆タルク）、Omya GmbH社（ドイツのケルン在）のWic^(R)ro ll 40PA（粒度 $d_{50} = 1.3 \mu\text{m}$ を有するシラン化されたウォラストナイト）並びにOmya GmbH社（ドイツのケルン在）のBurg^(R)ess 2211（粒度 $d_{50} = 1.3 \mu\text{m}$ を有するアミノシラン被覆ケイ酸アルミニウム）、Naintsch A3（実施例参照、成分C）、NYCO Minerals Inc社（米国、ニューヨーク、Willboro在）のNyg^(R)los 4-10013（粒度 $d_{50} = 4.8 \mu\text{m}$ を有するシラン化ウォラストナイト）である。

20

【0064】

成分Cの無機粒子は、本発明による組成物中に、有利には30質量部まで、特に有利には20質量部まで、含有するのであれば、有利には1.5~15質量%の量で含まれていてよい。

【0065】

成分D

成分D)として、本発明による組成物は粒子状の炭素化合物、例えば導電性状態にするために適しており当業者によっても導電性カーボンブラックと呼ばれるカーボンブラック、グラファイト粉末及び/又はカーボンナノ繊維を含有する。

30

【0066】

本発明によればグラファイト粉末は微細化されたグラファイトである。グラファイトとは、当業者には、例えばA.F. Hollemann, E. Wieberg, N. Wieberf, "Lehrbuch der anorganischen Chemie", 第91版~第100版、第701~702頁に記載されるような炭素の変態であると理解される。グラファイトは平坦な炭素層が重なり合って配置されたものである。

【0067】

グラファイトは本発明によれば、例えば粉碎によって微細化できる。粒度は、0.1 µm~1 mm、有利には1~300 µm、最も有利には2~20 µmの範囲にある。

40

【0068】

本発明による導電性カーボンブラックの場合には、一次粒度は0.005~0.2 µm、有利には0.01~0.1 µmである。導電性カーボンブラックのジブチルフタレート吸収量は、カーボンブラック100 gあたり40~1000 ml、有利にはカーボンブラック100 gあたり90~600 mlである。カーボンブラック表面上に、多くの酸素含有基、例えばカルボキシル基、ラクツール基、フェノール基、キノイドカルボニル基及び/又はピロン構造が存在していてよい。

【0069】

導電性カーボンブラックは、例えばアセチレン、合成ガスから又はファーネス法によりオイル、キャリアガス及び空気から製造できる。製造方法は、例えば導電性プラスチック

50

ク (Elektrisch leitende Kunststoffe)、編集: H.J. Mair, S. Roth、第2版、カール
ハンザー出版、1989年、ミュンヘン、ウィーン、第21~36頁におけるR.G. Gilg,
"Russ fuer leitfaehige Kunststoffe"及びそこに引用される文献に記載されている。

【0070】

本発明によるカーボンブラック及び/又はグラファイトの添加は、モノマーの重合の前、その間、又はその後に成分A)の熱可塑性樹脂に対して行ってもよい。本発明によるカーボンブラック及び/又はグラファイトの添加を重合の後に行うのであれば、その添加は、有利には押出機又は混練機中で熱可塑性樹脂溶融物に対して添加することによって行われる。本発明によれば、カーボンブラック及び/又はグラファイトは、有利には成分A)として使用される熱可塑性樹脂の群から選択される熱可塑性樹脂中の高濃縮マスターバッチとしても供給できる。該マスターバッチ中のカーボンブラック及び/又はグラファイトの濃度は、マスターバッチに対して5~70質量%、有利には8~50質量%、特に有利には12~30質量%の範囲にある。カーボンブラック及び/又はグラファイトは、供給性をより良くするために、バインダー、例えばワックス、脂肪酸エステル又はポリオレフィンと混合してもよい。これらは、付加的なバインダーを用いるか又は用いずに、例えば圧縮法又は加圧法によってペレット化又は造粒することもでき、これは同様により良い供給性に寄与する。

10

【0071】

本発明によるカーボンナノ繊維は、一般にグラファイト層から形成されるチューブの形状を有する。これらのグラファイト層は、円筒軸の周りに同心円状に配置されている。

20

【0072】

カーボンナノ繊維は、長さ対直径比が少なくとも5、有利には少なくとも100、特に有利には少なくとも1000である。ナノ繊維の直径は、一般に0.003~0.5 μm 、有利には0.005~0.08 μm 、特に有利には0.006~0.05 μm の範囲にある。カーボンナノ繊維の長さは、一般に0.5~1000 μm 、有利には0.8~100 μm 、特に有利には1~10 μm である。カーボンナノ繊維は、グラファイト層が形式的に巻かれている中空円筒状のコアを有する。この中空室は、一般に直径0.001~0.1 μm 、有利には直径0.008~0.015 μm を有する。カーボンナノ繊維の典型的な実施形では、中空室の周りの繊維壁は、例えば8層のグラファイト層からなる。この場合にカーボンナノ繊維は、複数のナノ繊維からなる1000 μm までの直径、有利には500 μm までの直径の凝集体として存在してもよい。その凝集体は、鳥の巣形状、すき系形状又は開放網状構造を有する。

30

【0073】

カーボンナノ繊維の添加は、モノマーの重合の前、その間又はその後に成分A)の熱可塑性樹脂に対して行ってもよい。カーボンナノ繊維の添加を重合の後に行うのであれば、その添加は、有利には押出機又は混練機中で熱可塑性樹脂溶融物に対して添加することによって行われる。混練機又は押出機中での配合過程によって、特に既に記載した凝集体を十分に又は全く完全に微粉碎し、そして該カーボンナノ繊維を熱可塑性樹脂基材中に分散させてよい。

【0074】

有利な実施形では、カーボンナノ繊維は、有利には成分A)として使用される熱可塑性樹脂の群から選択される熱可塑性樹脂中の高濃縮マスターバッチとしても供給できる。該マスターバッチ中のカーボンナノ繊維の濃度は、マスターバッチに対して5~50質量%、有利には8~30質量%、特に有利には12~22質量%の範囲にある。マスターバッチの製造は、例えばUS-A 5,643,502号に記載されている。マスターバッチの使用によって、特に凝集体の微粉碎を改善できる。カーボンナノ繊維は成形材料もしくは成形体において、成形材料もしくは成形体への加工により制限されるが、本来使用されるより短い長さ分布を有する。

40

【0075】

有利な実施形では、個々の成分からなる混合物を使用してもよい。

50

【0076】

本発明による導電性カーボンブラックは、例えばアクゾノーベル社からKetjenblack^(R)という名称で、Cabot社からVulcan^(R)という名称で、又はデグサ社からPrintex^(R)という名称で購入できる。

【0077】

本発明によるグラファイトは、粉末として、例えばVogel & Prentner Nachf社(ドイツのヴィースバーデン在)から購入できる。

【0078】

カーボンナノ繊維は、例えばHyperion Catalysis社又はApplied Sciences Inc社から提供される。カーボンナノ繊維の合成は、例えば炭素含有ガス及び金属触媒を含有する反応器中で、US-A5,643,502号に記載されるように行われる。

【0079】

成分E

成分E)による相溶媒介剤としては、有利には極性基を有する熱可塑性ポリマーが使用される。

【0080】

本発明によれば、

E.1 ビニル芳香族モノマー、

E.2 C₂ ~ C₁₂-アルキルメタクリレート、C₂ ~ C₁₂-アルキルアクリレート、メタクリルニトリル及びアクリルニトリルの群から選択される少なくとも1種のモノマー、及び

E.3 ジカルボン酸無水物を含有する、-不飽和成分を含有するポリマーが使用される。

【0081】

ビニル芳香族モノマーE.1としてはスチレンが特に好ましく、成分E.2としてはアクリルニトリルが特に好ましく、ジカルボン酸無水物を含有する、-不飽和成分E.3としては無水マレイン酸が特に好ましい。

【0082】

有利には、成分E.1、E.2及びE.3としては、前記のモノマーのターポリマーが使用される。従って、有利にはスチレン、アクリルニトリル及び無水マレイン酸のターポリマーが使用される。これらのターポリマーは、特に機械的特性、例えば引張強さ及び破断点伸びの改善のために役立つ。ターポリマー中の無水マレイン酸の量は、広範な範囲で変動してよい。有利にはその量は0.2~5モル%である。

【0083】

特に有利にはその量は0.5~1.5モル%である。前記の範囲では、引張強さ及び破断点伸びに関して特に良好な機械的特性が達成される。

【0084】

ターポリマーは自体公知のように製造できる。好適な一方法は、好適な溶剤、例えばメチルエチルケトン(MEK)中にターポリマーのモノマー成分、例えばスチレン、無水マレイン酸又はアクリルニトリルを溶解させることである。この溶液に、1種又は場合により複数種の化学的開始剤を添加する。好適な開始剤は、例えばペルオキシドである。更に該混合物を複数時間にわたり高められた温度で重合させる。引き続き溶剤及び未反応のモノマーを自体公知のように除去する。

【0085】

ターポリマー中の成分E.1(ビニル芳香族モノマー)と成分E.2、例えばアクリルニトリルモノマーとの間の比は、有利には80:20~50:50である。ターポリマーとグラフトコポリマーBとの混和性を改善するために、有利にはグラフトコポリマーB中のビニルモノマーB.1の量に相当するビニル芳香族モノマーE.1の量が選択される。

【0086】

10

20

30

40

50

本発明により使用可能な相溶媒介剤 E のための例は、EP - A 7 8 5 2 3 4 号及び EP - A 2 0 2 2 1 4 号に記載されている。本発明によれば、特に EP - A 7 8 5 2 3 4 号に挙げられるポリマーが好ましい。

【0087】

相溶媒介剤は、単独でも又は互いの任意の混合物においても成分 E に含まれていてよい。

【0088】

相溶媒介剤として特に有利な他の物質は、質量比 2 : 1 : 1 のスチレンとアクリルニトリルとの 1 モル % の無水マレイン酸を含有するターポリマーである。

【0089】

本発明によるポリマー組成物中の成分 E の量は、0.5 ~ 30 質量部、特に 1 ~ 20 質量部、特に有利には 2 ~ 10 質量部である。最も有利には 3 ~ 7 質量部の量である。

【0090】

成分 F

成分 F は 1 種又は複数種の熱可塑性のビニル (共) 重合体を含む。

【0091】

適当なビニル (共) 重合体は、ビニル芳香族化合物、シアン化ビニル (不飽和ニトリル) 、 (メタ) アクリル酸 - C₁ ~ C₈ - アルキルエステル、不飽和カルボン酸並びに不飽和カルボン酸の誘導体 (例えば無水物及びイミド) の群からの少なくとも 1 種のモノマーの重合体である。特に、

F . 1 50 ~ 99 質量部、有利には 60 ~ 80 質量部のビニル芳香族化合物及び / 又は核置換されたビニル芳香族化合物 (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) 及び / 又はメタクリル酸 - 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) 及び

F . 2 1 ~ 50 質量部、有利には 20 ~ 40 質量部のシアン化ビニル (不飽和ニトリル) 、例えばアシルニトリル及びメタクリルニトリル及び / 又は (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) 及び / 又は不飽和カルボン酸のイミド (例えば N - フェニルマレインイミド)

からの (共) 重合体が適している。

【0092】

(共) 重合体 F は、樹脂状、熱可塑性及びゴム不含である。

【0093】

特に F . 1 がスチレンであり、F . 2 がアクリルニトリルである共重合体が好ましい。

【0094】

(共) 重合体 F は公知であり、かつラジカル重合、特に乳化重合、懸濁重合、溶液重合又は塊状重合によって製造できる。それらの (共) 重合体は、有利には平均分子量 M_w (質量平均、光散乱又は沈降によって測定される) 15000 ~ 200000 を有する。

【0095】

これらのビニル (共) 重合体は、単独でも又は互いの任意の混合物においても成分 F 中に含まれていてよい。

【0096】

成分 F は、ポリマー組成物中に、有利には 0 ~ 30 質量部、特に 0 ~ 25 質量部、特に有利には 0 ~ 20 質量部、特に 0 ~ 10 質量部の量で含まれている。

【0097】

成分 G

本発明によるポリマー組成物は、成分 C とは異なる慣用の添加剤、例えば難燃剤、垂れ防止剤、潤滑剤及び離型剤、核化剤、静電防止剤、安定剤、充填剤及び強化剤並びに染料及び顔料及び疎水化剤、例えばフェノール - ホルムアルデヒド樹脂を含有してよい。

【0098】

10

20

30

40

50

本発明による組成物は、一般に全組成物に対して 0.01 ~ 20 質量部の難燃剤を含有してよい。例えば、難燃剤としては、有機ハロゲン化合物、例えばデカブロモビスフェニルエーテル、テトラブロモビスフェノール、無機ハロゲン化合物、例えば臭化アンモニウム、窒素化合物、例えばメラミン、メラミン - ホルムアルデヒド樹脂、無機水酸化物化合物、例えば Mg - Al 水酸化物、無機化合物、例えば酸化アルミニウム、二酸化チタン、酸化アンチモン、メタホウ酸バリウム、ヒドロキソアンチモン酸塩、酸化ジルコニウム、水酸化ジルコニウム、酸化モリブデン、モリブデン酸アンモニウム、ホウ酸スズ、ホウ酸アンモニウム及び酸化スズ並びにシロキサン化合物が挙げられる。

【0099】

難燃性化合物として、更に例えば EP - A 3 6 3 6 0 8 号、EP - A 3 4 5 5 2 2 号及び / 又は EP - A 6 4 0 6 5 5 号に記載されるリン化合物を使用できる。 10

【0100】

他の充填材料及び強化材料としては、成分 C) とは異なる材料が該当する。例えば、場合により切断又は粉碎されたガラス繊維、ガラスビーズ、ガラス球、ケイ酸塩、石英及び二酸化チタン又はそれらの混合物が適している。有利には強化剤としては、切断された又は粉碎されたガラス繊維が使用される。

【0101】

好適な疎水化剤は、例えばフェノール - ホルムアルデヒド樹脂である。該樹脂は、フェノールとアルデヒド、有利にはホルムアルデヒドとの縮合反応、この場合に得られる縮合物の誘導体化又は不飽和化合物、例えばアセチレン、テルペンなどへのフェノールの付加 20 によって製造される。縮合はこの場合に酸性又は塩基性で行うことができ、そしてアルデヒドとフェノールとのモル比は 1 : 0.4 ~ 1 : 2.0 である。この場合に、モル質量 150 ~ 5000 g / モルのオリゴマーもしくはポリマーが生ずる。有利には該成形材料は、一般に 15 質量部まで、有利には 1 ~ 12 質量部、特に 2 ~ 8 質量部の量で添加されフェノール - ホルムアルデヒド樹脂を含有する。

【0102】

本願における全ての質量部の記載は、全ての成分の質量部の合計を 100 に設定して規格化したものである。

【0103】

本発明による組成物は、それぞれの成分を公知のように混合し、そして温度 200 ~ 300 30 00 で通常の装置、例えば内部混練機、押出機及び二軸スクリュウ中で熔融配合及び熔融押出することによって製造され、その際、離型剤は凝集混合物の形で使用される。

【0104】

個々の成分の混合は、公知のように連続的にも、また同時に実施でき、しかも約 20 (室温) でも、より高い温度でも実施できる。

【0105】

本発明によるポリマー組成物は、どの種類の成形部材の製造のためにも使用できる。特に成形部材は射出成形によって製造できる。成形部材のための例は、以下の通りである：あらゆる種類のケーシング部材、例えば家庭用機器、例えば電気カミソリ機器、フラット 40 スクリーン、モニタ、プリンタ、コピー機のためのケーシング部材、又は建築分野のためのカバープレート及び車両及び鉄道車両のための部材。更に該成形部材は電子工学の分野にも使用できる。それというのも該部材は非常に良好な電気的特性を有するからである。

【0106】

本発明によるポリマー組成物は、例えば以下の成形部材の製造のためにも使用できる：鉄道車両、船舶、バス、別の車両及び航空機のための内装仕上げ部材 (Innenausbauteil) 、ホイールキャップ、小型変圧器を有する電子機器のケーシング、情報配信及び情報伝達用の装置のためのケーシング、平坦な隔壁部、安全装置のためのケーシング、リヤスポイラ及び車両用の別の車体部品、断熱輸送容器、小動物の保持又は世話のための装置、送風機開口部のためのグリッドカバー、別荘及び物置のための成形部材、園芸機器のためのケーシング。

【0107】

更なる加工の形態は、予め製造されたプレート又はシートからの深絞りによる成形部材の製造である。

【0108】

従って本発明の更なる対象はまた、有利には前記のあらゆる種類の成形部材並びに本発明による組成物製の成形部材の製造のための本発明による組成物の使用である。

【0109】

優れたオンライン塗装能に基づいて、オンライン塗装された成形部材、有利にはオンライン塗装された車両外装部材、例えばホイールボックス、フェンダ、外部ミラーのケーシングなども同様に本発明の対象である。

10

【0110】

以下の実施例により本発明を更に詳説する。

【0111】

実施例

第1表のデータに相応して、組成物を製造し、更に試験体に加工し、そして試験する。

【0112】

成分 A 1

ポリアミド 6, 6 (Ultramid^(R) A 3、BASF 社、ドイツのルートヴィヒスハーフェン在)

成分 A 2

Noryl^(R) GTX 974 (ジェネラル・エレクトリック・プラスチック社、オランダのBergen op Zoomen在)

20

成分 B

スチレンとアクリルニトリルからなる比 73 : 27 の共重合体 40 質量部の、乳化重合により製造された粒子状に架橋されたポリブタジエンゴム (平均粒径 $d_{50} = 0.28 \mu m$) 60 質量部に対するグラフト重合体

成分 C

Naintsch A 3 (Naintsch Mineralwerke GmbH 社、オーストリアのグラーツ在)

製造元のデータによれば平均粒径 (d_{50}) $1.2 \mu m$ を有するタルク

30

成分 D

Ketjenblack^(R) EC 600 (アクゾノーベル社、デュレン販売支社、ドイツのデュレン 52349) (導電性カーボンブラック)

成分 E

スチレンとアクリルニトリルの質量比が 2 : 1 : 1 であり 1 モル % の無水マレイン酸を含有するターポリマー

成分 F

スチレン / アクリルニトリル質量比 72 : 28 を有し、かつ極限粘度数 $0.55 dl / g$ (20 でジメチルホルムアミド中で測定) を有するスチレン / アクリルニトリル共重合体

40

成分 G

添加剤 G. 1 及び G. 2 は第 1 表を参照のこと

G. 3 : Rhenosin^(R) RB (フェノール - ホルムアルデヒド樹脂)、Rhein Chemie Rheinau GmbH 社、マンハイム在

本発明による成形材料の製造及び試験

組成物の成分の混合は 31 の内部混練機で行う。成形体は Arburg 280 E 型の射出成形機で 260 において製造する。

【0113】

熱形状安定性 HDT の測定は ISO R 75 に従って行う。

【0114】

50

長手方向の膨張係数 ($10^{-4} \times K^{-1}$) の測定は A S T M E 8 3 1 に従って行う。

【 0 1 1 5 】

光学的収縮率測定の測定のために、 $60 \times 60 \times 2$ mmのプレートを材料温度 280 、圧力 500 パール及び工具温度 80 で射出する。このプレートを次いで直ちに縦横方向で測定し、引き続き 80 で 1 時間熱処理し、次いで再び測定する。長さ測定での差を長さ収縮率もしくは幅収縮率として % で示す。この方法を 5 回繰り返す、平均値をとる。

【 0 1 1 6 】

個々の試験の結果を第 1 表にまとめる。

【 0 1 1 7 】

第 1 表

【 0 1 1 8 】

【表 1】

実施例 / 成分		比較 1	2
A1	ポリアミド 6,6		60,09
A2	Noryl® GTX 974	100	
B	グラフト重合体		18,28
C	タルク		3,93
D	カーボンブラック		3,93
E	相溶媒介剤		4,71
F	スチレン/アクリルニトリルコポリマ		2,59
G1	消泡剤		0,24
G2	安定剤		1,29
H	フェノール-ホルムアルデヒド樹脂		4,91
特性			
弾性率	[MPa]	2200	3100
HDT B	[°C]	167	170
収縮	[%]	1,3	1,16
熱膨張率 ¹⁾	10 ⁻⁴ /K	0,99/1,00	0,88/0,96
表面		i.O. ²⁾	i.O
表面抵抗 ³⁾	[Ω]	2,5 E+8	3,8 E+7

1) 縦 / 横

2) i.O. = 許可 (クラス A)

3) DIN IEC 60 167 に従う

【 0 1 1 9 】

本発明による実施例 1 と同様に比較例 1 も、E S T A (静電的) 塗装装置における塗膜の品質については、誤差限界内で鋼に匹敵する 11 μm で評価され、従って i . O . (許可) として評価される。

【 0 1 2 0 】

塗布された塗料層の品質が同じであっても、本発明による成形材料は剛性 (弾性率) が極めて高く、収縮挙動がより良く、そして熱膨張率がより良いことが示される。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No
 PCT/EP 03/12692

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08L77/00 C08K3/04		
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) IPC 7 C08L C08K		
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, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 99 45069 A (BASF AG ;GRUTKE STEFAN (DE); GOETZ WALTER (DE); GOTTSCHALK AXEL (D) 10 September 1999 (1999-09-10) claims; examples page 14, line 42 -page 15, line 6	1-17
A	US 6 469 093 B1 (KOEVOETS CHRISTIAAN H ET AL) 22 October 2002 (2002-10-22) column 12, line 31 -column 12, line 39; claims; examples; table 1	1-17
A	WO 01 90241 A (QUAAS GERWOLF ;BAYER AG (DE); WARTH HOLGER (DE); WITTMANN DIETER () 29 November 2001 (2001-11-29) claims; examples	1-17
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in 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. *&* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
11 March 2004		18/03/2004
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer
		Kolitz, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No
 PCT/EP 03/12692

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9945069	A	10-09-1999	AU 9340898 A
		WO 9945069 A1	20-09-1999
US 6469093	B1	22-10-2002	CN 1420911 T
			EP 1232218 A1
			JP 2003528941 T
			WO 0136536 A1
			US 2002183435 A1
			US 2003166762 A1
			US 2002115778 A1
WO 0190241	A	29-11-2001	DE 10024935 A1
			DE 10024933 A1
			DE 10109225 A1
			AU 5482901 A
			AU 5839401 A
			AU 6028201 A
			BR 0110823 A
			BR 0110853 A
			BR 0110873 A
			CA 2409011 A1
			CA 2409012 A1
			CA 2409013 A1
			CN 1429250 T
			CN 1429254 T
			CN 1430647 T
			WO 0190241 A1
			WO 0190246 A1
			WO 0190247 A1
			EP 1287067 A1
			EP 1287074 A1
			EP 1287075 A1
			JP 2003534429 T
			JP 2003534432 T
			JP 2003534433 T
			US 2003181591 A1
			US 2003181582 A1
			US 2003153677 A1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

 Internationaler Aktenzeichen
 PCT/EP 03/12692

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C08L77/00 C08K3/04		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C08L C08K		
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, PAJ		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 99 45069 A (BASF AG ;GRUTKE STEFAN (DE); GOETZ WALTER (DE); GOTTSCHALK AXEL (D) 10. September 1999 (1999-09-10) Ansprüche; Beispiele Seite 14, Zeile 42 -Seite 15, Zeile 6	1-17
A	US 6 469 093 B1 (KOEVOETS CHRISTIAAN H ET AL) 22. Oktober 2002 (2002-10-22) Spalte 12, Zeile 31 -Spalte 12, Zeile 39; Ansprüche; Beispiele; Tabelle 1	1-17
A	WO 01 90241 A (QUAAS GERWOLF ;BAYER AG (DE); WARTH HOLGER (DE); WITTMANN DIETER) 29. November 2001 (2001-11-29) Ansprüche; Beispiele	1-17
<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 *E* Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 11. März 2004		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 18/03/2004
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 851 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Kolitz, R

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/12692

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9945069	A	10-09-1999	AU 9340898 A
		WO 9945069 A1	20-09-1999
US 6469093	B1	22-10-2002	CN 1420911 T
		EP 1232218 A1	28-05-2003
		JP 2003528941 T	21-08-2002
		WO 0136536 A1	30-09-2003
		US 2002183435 A1	25-05-2001
		US 2003166762 A1	05-12-2002
		US 2002115778 A1	04-09-2003
			22-08-2002
WO 0190241	A	29-11-2001	DE 10024935 A1
			22-11-2001
			DE 10024933 A1
			22-11-2001
			DE 10109225 A1
			05-09-2002
			AU 5482901 A
			03-12-2001
			AU 5839401 A
			03-12-2001
			AU 6028201 A
			03-12-2001
			BR 0110823 A
			11-02-2003
			BR 0110853 A
			11-02-2003
			BR 0110873 A
			11-02-2003
			CA 2409011 A1
			15-11-2002
			CA 2409012 A1
			15-11-2002
			CA 2409013 A1
			15-11-2002
			CN 1429250 T
			09-07-2003
			CN 1429254 T
			09-07-2003
			CN 1430647 T
			16-07-2003
			WO 0190241 A1
			29-11-2001
			WO 0190246 A1
			29-11-2001
			WO 0190247 A1
			29-11-2001
			EP 1287067 A1
			05-03-2003
			EP 1287074 A1
			05-03-2003
			EP 1287075 A1
			05-03-2003
			JP 2003534429 T
			18-11-2003
			JP 2003534432 T
			18-11-2003
			JP 2003534433 T
			18-11-2003
			US 2003181591 A1
			25-09-2003
			US 2003181582 A1
			25-09-2003
			US 2003153677 A1
			14-08-2003

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, 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, HU, IE, IT, LU, MC, NL, 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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(74)代理人 230100044

弁護士 ラインハルト・アインゼル

(72)発明者 マルク ファートハウアー

ドイツ連邦共和国 ケルン マックス - ペヒシュタイン - シュトラーセ 1 8

(72)発明者 ゲルヴォルフ クアース

ドイツ連邦共和国 ケルン ビルハルツシュトラーセ 1 1

(72)発明者 トーマス ブライク

ドイツ連邦共和国 デュッセルドルフ ゾマースシュトラーセ 7

(72)発明者 デートレフ ヨアヒーミ

ドイツ連邦共和国 クレーフェルト シャイプラーシュトラーセ 1 0 3

F ターム(参考) 4J002 BN12X BN14X BN15X BN17X CC043 CL01W CL03W DA026 DA036 DJ007

DJ037 DJ047 DJ057 FD017 FD116 FD130 GT00