

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号
特許第3549941号
(P3549941)

(45) 発行日 平成16年8月4日(2004.8.4)

(24) 登録日 平成16年4月30日(2004.4.30)

(51) Int.Cl.⁷

CO8L 55/02

CO8K 5/521

CO8L 51/04

CO8L 67/02

F I

CO8L 55/02

CO8K 5/521

CO8L 51/04

CO8L 67/02

請求項の数 5 (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平7-106780	(73) 特許権者	390041542
(22) 出願日	平成7年5月1日(1995.5.1)		ゼネラル・エレクトリック・カンパニイ
(65) 公開番号	特開平8-41287		GENERAL ELECTRIC CO
(43) 公開日	平成8年2月13日(1996.2.13)		MPANY
審査請求日	平成14年4月30日(2002.4.30)		アメリカ合衆国、ニューヨーク州、スケネ
(31) 優先権主張番号	94201297:2		クタデイ、リバーロード、1番
(32) 優先日	平成6年5月9日(1994.5.9)	(74) 代理人	100093908
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)		弁理士 松本 研一
		(72) 発明者	ファーシド・タバンキア
			オランダ、4614、イーケー・ベルゲン
			・オブ・ズーム、カピッテルストラット、
			35番
		(72) 発明者	フランク・ロバート・ムーイユマン
			オランダ、4661、エヌエム・ハルステ
			レン、ヤコプスバード、38番
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリマー混合物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

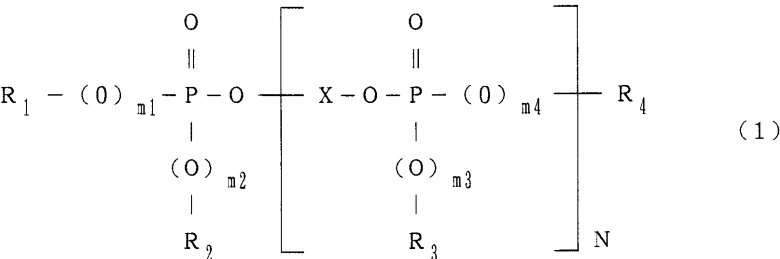
以下の成分A)～C)を含んで成るポリマー混合物。

A) ポリアルキレンフタレート、

B) a) スチレン、 - メチルスチレン、芳香核を1個又は複数個のハロゲン原子で又は有機基で置換したスチレン、又はこれらの混合物と、 b) アクリロニトリル、メタクリロニトリル、メタクリル酸メチル、無水マレイン酸、N - 置換マレインイミド、又はこれらの混合物とを c) ゴム基幹にグラフト結合させてなるビニル芳香族炭化水素 - (メタ)アクリロニトリル - ゴムに基づくグラフト共重合体、及び

C) 分子量10,000～300,000のポリカプロラクトンからなる直鎖状脂肪族ポリエステル、次式の有機リン酸エステル又は両者の混合物。

【化1】



(式中、R₁、R₂、R₃、R₄はそれぞれ、相互に独立して選択されたハロゲン原子で又は

アルキル基で置換され得るアリール基を表わし、Xはアリーレン基であり、m 1、m 2、m 3、m 4はそれぞれ、相互に独立して0又は1であり、Nは1、2、3、4の何れかの値を有する。)

【請求項2】

ポリアルキレンフタレートが、テレフタル酸及びブタン - 1, 4 - ジオールから誘導された単位を70モル%を超えて含む、請求項1のポリマー混合物。

【請求項3】

当該ポリマー混合物中の成分A)、B)及びC)の合計重量に基づいて、50～90重量%のポリアルキレンフタレート、10～40重量%のビニル芳香族炭化水素 - (メタ)アクリロニトリル - ゴムに基づくグラフト共重合体、及び1～10重量%の直鎖状脂肪族ポリエステルを含む、請求項1のポリマー混合物。

10

【請求項4】

当該ポリマー混合物中の成分A)、B)及びC)の合計重量に基づいて、60～80重量%のポリアルキレンフタレート、20～30重量%のビニル芳香族炭化水素 - (メタ)アクリロニトリル - ゴムに基づくグラフト共重合体、及び2～8重量%の直鎖状脂肪族ポリエステルを含む、請求項1のポリマー混合物。

【請求項5】

R₁、R₂、R₃、R₄がフェニル基であり、m 1、m 2、m 3、m 4が全て1であり、Xがフェニレン基であり、Nが1である、請求項1のポリマー混合物。

【発明の詳細な説明】

20

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、ポリアルキレンフタレートと、ビニル芳香族炭化水素 - (メタ)アクリロニトリル - ゴムに基づくグラフト共重合体と、直鎖状脂肪族ポリエステル又は有機リン酸エステル又はこのポリエステルとリン酸エステルとの混合物と、を含んで成るポリマー混合物に関する。なお本明細書で「(メタ)アクリロニトリル」と表記された場合は「メタクリロニトリル及び/又はアクリロニトリル」を意味するものとする。

【0002】

【従来の技術】

ポリアルキレンフタレートと、ビニル芳香族炭化水素 - (メタ)アクリロニトリル - ゴムに基づくグラフト共重合体と、を含んで成るポリマー混合物は広く知られている。EPO公開特許第 0 0 2 2 2 1 6号は、ポリアルキレンフタレート、即ちポリブチレンテレフタレートと、ビニル芳香族炭化水素 - (メタ)アクリロニトリル - ゴムに基づくグラフト共重合体、即ちABSの特殊型と、を含んで成る耐衝撃性ポリマー混合物を記載する。

30

【0003】

本発明は、ポリアルキレンフタレートとビニル芳香族炭化水素 - (メタ)アクリロニトリル - ゴムに基づくグラフト共重合体との公知配合物と比較して優れた諸特性を有する、ポリアルキレンフタレートとビニル芳香族炭化水素 - (メタ)アクリロニトリル - ゴムに基づくグラフト共重合体とを含んで成るポリマー混合物を扱う。

40

【0004】

また本発明は、曲げ弾性率がより低く、低温衝撃強さ及び耐熱性に優れたポリマー混合物を扱う。

本発明のポリマー混合物は、上述のポリアルキレンフタレート及びビニル芳香族炭化水素 - (メタ)アクリロニトリル - ゴムに基づくグラフト共重合体のほか、特有のものとして選択された第三の成分、即ち直鎖状脂肪族ポリエステル又は有機リン酸エステルを含んで成る。

【0005】

英国特許第 2 1 4 6 6 4 8号は、ポリエチレンテレフタレートを主成分とする組成物中での、エポキシ化不飽和トリグリセリド可塑剤とポリカプロラクトンとの併用法を記

50

載する。この併用により、可塑剤の単独使用の場合とは逆に衝撃強さが向上するとされる。このことは、英国特許第 2 1 4 6 6 4 8 号に於て、室温での衝撃強さの測定により証明されている。

【 0 0 0 6 】

本発明では、ポリアルキレンフタレートとビニル芳香族炭化水素 - (メタ) アクリロニトリル - ゴムに基づくグラフト共重合体とを含んで成る組成物中に、例えばポリカプロラク톤のような直鎖状脂肪族ポリエステル、又は、有機リン酸エステルを含めると、広い温度範囲に亘って衝撃強さに悪影響を及ぼすことなく、曲げ弾性率を低下させることが判明した。本発明のポリマー混合物では、英国特許第 2 1 4 6 6 4 8 号に記載されたようなエポキシ化不飽和トリグリセリド可塑剤を含ませずに、上記の効果が達成された。

10

発明の詳細な記載

本発明のポリマー混合物は、少なくとも以下の各成分を含んで成る。

【 0 0 0 7 】

A) ポリアルキレンフタレート

B) ビニル芳香族炭化水素 - (メタ) アクリロニトリル - ゴムに基づくグラフト共重合体

C) 直鎖状脂肪族ポリエステル又は有機リン酸エステル又は両者の混合物。

更に、本発明のポリマー混合物は、常用の添加物をも含み得る。

A. ポリアルキレンフタレート

本発明は、アルカンジオール及び芳香族ジカルボン酸から誘導された単位を有するポリアルキレンフタレートを含んで成るポリマー混合物に関する。このポリアルキレンフタレートは、1種又は複数種のアルカンジオール化合物から誘導された単位を含み得る。また、このポリアルキレンフタレートは、1種又は複数種の芳香族ジカルボン酸から誘導された単位をも含む。アルカンジオールに加えて、このポリアルキレンフタレートは、1種又は複数種の、その他のジオール化合物又はポリオール化合物から誘導された単位を含み得る。

20

【 0 0 0 8 】

ポリアルキレンフタレートは、通常、随意選択により存在するその他のジオール化合物又はポリオール化合物から誘導された単位に対し、過剰の、アルカンジオールから誘導された単位を含む。適切なアルカンジオール化合物は、例えば、エタンジオールやブタン - 1, 4 - ジオールである。また、このポリアルキレンフタレートは、芳香族ジカルボン酸から誘導された単位に加えて、その他のジカルボン酸又はポリカルボン酸から誘導された単位をも含み得る。しかし、酸から誘導された単位の大部分を、芳香族ジカルボン酸から誘導された単位とした方が好適である。適切な芳香族ジカルボン酸は、テレフタル酸とイソフタル酸であり、好適にはテレフタル酸である。

30

【 0 0 0 9 】

ポリアルキレンフタレートとして、好適には、テレフタル酸及びブタン - 1, 4 - ジオールから誘導された単位を 70 モル%を超えて含むポリアルキレンフタレートが使用される。また、2種以上の相異なるポリアルキレンフタレートの混合物を使用することもできる。

B. ビニル芳香族炭化水素 - (メタ) アクリロニトリル - ゴムに基づくグラフト共重合体

40

本発明のポリマー混合物は、ビニル芳香族炭化水素 - (メタ) アクリロニトリル - ゴムに基づくグラフト共重合体を含んで成る。このビニル芳香族炭化水素 - (メタ) アクリロニトリル - ゴムに基づくグラフト共重合体は、好適には、(1) スチレン及び/又は - メチルスチレン及び/又は芳香核を1個又は複数個のハロゲン原子で又は有機基で置換したスチレンと、(2) メチルアクリロニトリル及び/又はアクリロニトリル及び/又は無水マレイン酸及び/又は無水マレイン酸の誘導體及び/又はアクリルモノマーと、の混合物をゴム(3) 上にグラフト結合させることにより得られる生成物である。ゴムは好適にはブタジエンゴムである。

【 0 0 1 0 】

更に、本発明のポリマー混合物は、(1) スチレン及び/又は - メチルスチレン及び

50

／又は芳香核を１個又は複数個のハロゲン原子で又は有機基で置換したスチレンと、（２）メタクリロニトリル及び／又はアクリロニトリル及び／又は無水マレイン酸及び／又は無水マレイン酸の誘導体及び／又はアクリルモノマーと、で構成された共重合体をも含み得る。

【００１１】

本発明のポリマー混合物は、上述のような、スチレン共重合体とスチレングラフト重合体との混合物をも含み得る。

C．直鎖状脂肪族ポリエステル又は有機リン酸エステル

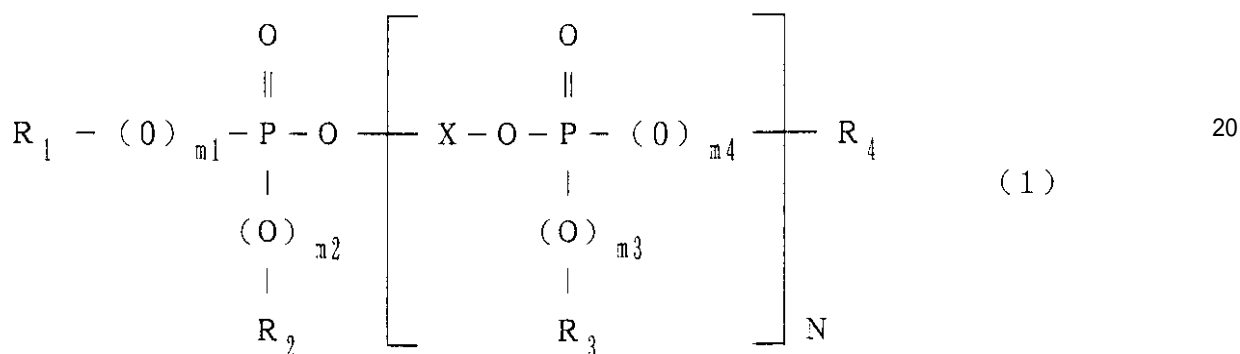
適切な直鎖状脂肪族ポリエステルは、例えば、英国特許第 2 1 4 6 6 4 8 号に記載されたようなポリカプロラクトン化合物である。斯かる化合物は、10,000～30,000の分子量（数平均）を有し得る。

【００１２】

特に適切な有機リン酸エステルは、下式を有する化合物である。

【００１３】

【化２】



【００１４】

式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 はそれぞれ、相互に独立して選択されたハロゲン原子で又はアルキル基で置換され得るアリール基を表わし、Xはアリーレン基であり、 m_1 、 m_2 、 m_3 、 m_4 はそれぞれ、相互に独立して0又は1であり、Nは0、1、2、3、4の何れかの値を有する。好適には、 $N = 1$ である。

本発明のポリマー混合物中での各成分A、B、Cの相対量は広範囲に互って変化し得る。本発明のポリマー混合物は、ポリアルキレンフタレート、好適には50～90重量%、更に好適には60～80重量%含み、ビニル芳香族炭化水素-（メタ）アクリロニトリル-ゴムに基づくグラフト共重合体を、好適には10～40重量%、更に好適には20～30重量%含み、直鎖状脂肪族ポリエステルを、好適には1～10重量%、更に好適には2～8重量%含む。上記の各量は、ポリマー混合物中のA、B、Cの合計重量による総含量に関して表記されている。

【００１５】

本発明のポリマー混合物は、ポリマー混合物の常用の調製法、例えば、熔融配合、押出し機中での配合等により調製され得る。

本発明のポリマー混合物は、酸化防止剤、充填剤、強化用充填剤、安定剤、染料及び顔料、可塑剤、離型剤、滑剤、帯電防止剤、難燃剤等のような常用の添加物を含み得る。

【００１６】

本明細書で触れた特許（及び出願中特許）は全て、参照により本願中に取り入れられる。

【００１７】

【実施例】

各実施例で、以下の各成分が使用された。

PAP：ブタンジオールと、テレフタル酸又はそのジメチルエステルと、から誘導され

た単位を 100 モル%で含み、フェノールと 1, 1, 2, 2 - テトラクロロエタンとの混合物 (60 : 40) 中で 25 に於て測定された固有粘度が 1.18 mL / g である、ポリブチレンフタレート。

V M G R : スチレン及びアクリロニトリルをグラフト結合させたブタジエンゴムで実質的に構成され、ゴム含有量が約 65 % である、A B S グラフト共重合体。L A P : 分子量 (数平均) が約 50,000 であるポリカプロラクトン。

D P : 式 (1) を有し、式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 がフェニル基を表わし、 m_1 、 m_2 、 m_3 、 m_4 が全て 1 であり、X がフェニレン基であり、N の平均値が約 1 である、リン酸エステルの混合物。

S T A B : 慣用の安定剤パッケージ。

10

【0018】

上述の諸成分は、平均温度設定を 240 とした二軸押出し機で同時に配合された。押出し物はペレット化された。

D I N 54811 に従って、260 及び剪断速度 1500 / 秒に於ける熔融粘度が測定された。

曲げ弾性率 (I S O 178 による)、及び、零下 20 に於けるアイゾット法ノッチ付き衝撃強さ (I S O 180 による) を測定するために、上記で得たペレットから試験用のプレート及び棒が射出成形された。

【0019】

高温たるみは、『ポリマー工学と科学』 (Polymer Engineering and Science) 、1993 年 2 月、第 33 巻、第 4 号、第 248 ~ 252 頁の、J. T. Kempthorn 「ポリプロピレンの耐熱性を測定するためのオーブン高温たるみ法の使用」 (The Use of Oven Heat Sag to Determine Heat Resistance in Polypropylene) に概説された一般的原理に従って決定された。測定用試験棒は、I S O / D i s 3167 方式に従って射出成形された。棒は、自由張り出し部分が 140 mm となるようにして、その門形の側部がクランプで固定された。棒及びクランプは、120 の熱風循環炉内に 1 時間放置された。15 分間冷却した後、棒の先端の変位量がミリメートル単位で測定された。各サンプルについてこの試験を 2 回ずつ行ない、それらの平均値を「高温たるみ」として報告する。

20

30

【0020】

試験された組成物、及び、得られた結果を以下の表 A に記す。

表 A

実験番号	1	2	3	
組成物 (重量部)				
・PAP	74	69	69	
・VMGR	25	25	25	
・LAP	--	5	--	
・DP	--	--	5	10
・STAB	1	1	1	
特 性				
・高温たるみ (mm)	7.4	8.3	7.5	
・曲げ弾性率 (MPa)	1630	1260	1300	
・アイゾット法ノッチ付き 衝撃強さ (kJ/m ²)	62	64	55	
・熔融粘度 (Pa・s)	306	257	259	20

実験番号 1 及び 2 のポリマー混合物は、溶剤型塗料又は水性塗料系の何れかの塗装を必要とする物品の製造にも（下塗り剤なしの場合でも）適していた。塗料は兩種別とも、上記の両物品に対し良好な接着性を示した。実験番号 3 の組成物は適性に劣る。

【0021】

上述のポリアルキレンフタレートとビニル芳香族炭化水素 - (メタ) アクリロニトリル - ゴムに基づくグラフト共重合体とを含むが、直鎖状脂肪族ポリエステルを含まないポリマー混合物中で、他の公知の市販可塑剤を多数試験した。

試験したのは以下のものである。ポリ - オレフィン、四安息香酸ペンタエリトリトール、極性改質低分子量ポリプロピレン。ポリ - オレフィンを含ませた組成物を使用すると、高温たるみが約 10 mm と大きく、不適當であった。四安息香酸ペンタエリトリトールを含ませた組成物は、高温たるみが約 10 mm で、曲げ弾性率は 1620 と高かった。ポリプロピレンを含ませた組成物は、曲げ弾性率が 1522 であった（過度に高い）。 30

【0022】

試験された上記の各可塑剤の中で、直鎖状ポリエステル又はリン酸エステルを使用した場合と同様の、諸特性の良好な組み合わせを提供した可塑剤はなかった。

直鎖状脂肪族ポリエステルを使用することにより、前記の実験番号 2 の組成物に示されたように、高温たるみが小さく、曲げ弾性率が低く、低温でのアイゾット衝撃強さに優れ、熔融粘度が良好で、且つ、塗装性に優れたポリマー混合物を得ることができる。

【0023】

有機リン酸エステルを使用することにより、高温たるみが小さく、曲げ弾性率が低く、低温衝撃強さに優れたポリマー混合物が得られる。 40

フロントページの続き

(72)発明者 ロエロフ・ヴァン・デル・ミアー
オランダ、4 6 6 1、ジェーイー・ハルステレン、ガストヒュイスストラット、1 1 番

審査官 中島 庸子

(56)参考文献 特開昭55-073751(JP,A)
特開昭60-240754(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

C08L 55/02

C08L 51/04

C08L 67/02

C08K 5/521