

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5299092号  
(P5299092)

(45) 発行日 平成25年9月25日(2013.9.25)

(24) 登録日 平成25年6月28日(2013.6.28)

(51) Int.Cl.

F I

B 3 2 B 33/00 (2006.01)

B 3 2 B 27/20 (2006.01)

B 3 2 B 27/00 (2006.01)

C O 8 L 101/00 (2006.01)

C O 8 K 7/06 (2006.01)

B 3 2 B 33/00

B 3 2 B 27/20

B 3 2 B 27/00

C O 8 L 101/00

C O 8 K 7/06

Z

E

請求項の数 7 (全 30 頁)

(21) 出願番号 特願2009-130216 (P2009-130216)  
 (22) 出願日 平成21年5月29日(2009.5.29)  
 (65) 公開番号 特開2010-274560 (P2010-274560A)  
 (43) 公開日 平成22年12月9日(2010.12.9)  
 審査請求日 平成24年3月27日(2012.3.27)

(73) 特許権者 000003159  
 東レ株式会社  
 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号  
 (72) 発明者 日高 慎介  
 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東  
 レ株式会社名古屋事業場内  
 (72) 発明者 服部 公彦  
 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東  
 レ株式会社名古屋事業場内  
 (72) 発明者 真鍋 功  
 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株  
 式会社滋賀事業場内  
 (72) 発明者 清水 信彦  
 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東  
 レ株式会社名古屋事業場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 加飾成形品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) 非晶性樹脂を50を超え95重量部以下含む熱可塑性樹脂100重量部に対し、(B) 炭素繊維1~220重量部を配合してなる樹脂組成物からなる成形品の表面に、(C) 加飾用フィルムとして、厚みが3~200 $\mu$ mであり、延伸倍率が1.5~4.0倍である二軸延伸フィルムが密接に一体化していることを特徴とする加飾成形品。

【請求項2】

上記(C) 加飾用フィルムの厚みが3~100 $\mu$ mであることを特徴とする請求項1記載の加飾成形品。

【請求項3】

上記(C) 加飾用フィルムがポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ナイロン、アクリル、およびポリカーボネートから選ばれる樹脂からなるフィルムであることを特徴とする請求項1または2記載の加飾成形品。

【請求項4】

上記(A) 熱可塑性樹脂が、非晶性樹脂とその他熱可塑性樹脂からなり、構造周期0.001~1 $\mu$ mの両相連続構造、または粒子間距離0.001~1 $\mu$ mの分散構造を有することを特徴とする請求項1~3のいずれか記載の加飾成形品。

【請求項5】

上記(A) 熱可塑性樹脂の非晶性樹脂がポリカーボネートであり、その他熱可塑性樹脂がポリブチレンテレフタレートであることを特徴とする請求項1~4のいずれか記載の加飾

成形品。

【請求項 6】

上記 (B) 炭素繊維の比弾性率が  $100000 \sim 400000 \text{ cm}$  であり、かつ熱膨張係数が  $-1.3 \sim 0.0 \times 10^{-6} /$  であることを特徴とする請求項 1 ～ 5 のいずれか記載の加飾成形品。

【請求項 7】

上記樹脂組成物に、炭素繊維以外の無機充填材を配合することを特徴とする請求項 1 ～ 6 のいずれか記載の加飾成形品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は樹脂組成物からなる成形品の表面にフィルムを一体化させた加飾成形品に関し、特に成形収縮性に優れ、剛性、軽量化表面外観品質に優れた主に自動車内外装部品などの用途に好適に用いられる加飾成形品に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、環境意識の高まりにより自動車内外装部品などで、CO<sub>2</sub> 削減、軽量化、溶剤レス塗装、メッキ代替、さらには塗装レスなどの要望が高まり、高剛性、軽量化を両立するため、炭素繊維で強化することが提案されている。しかしながら炭素繊維を使用することで表面凹凸が大きくなり、表面外観品質を良好にするためフィルム加飾による隠蔽は困難である。

20

【0003】

そのような中、フィルム加飾成形品としていくつかの提案がされている。例えば、繊維含有溶融樹脂と繊維非含有樹脂と加飾フィルムの組み合わせによる加飾成形品が提案されている (特許文献 1 参照)。しかし、この提案の加飾成形品では、表面外観品質は優れているものの、異なる樹脂を複数回射出するため、工程時間を要すると共に、繊維非含有樹脂の存在が物性の低下につながり問題である。

【0004】

また、結晶性熱可塑性ポリマーと非晶性熱可塑性ポリマーからなる樹脂組成物について、寸法安定性、衝撃強度に優れた樹脂射出成形品、殊に強化フィラーで強化された射出成形品に関する提案がなされているが (特許文献 2 参照)、これらの樹脂はエラストマー成分を含有しているため線膨張係数が高く、フィルムインサート、インモールド成形が可能との記載がなされているが、実際にフィルムと一体化させた場合に、繊維との成形収縮差が大きくなるため、樹脂表面の凹凸をフィルムで隠蔽することは困難である。また、結晶性樹脂成分が非晶性樹脂成分に対して同等量含まれ、成形収縮性の低い結晶性ポリマーが多く含有することにより強化繊維との成形収縮差が大きくなるため、樹脂表面の凹凸をフィルムで隠蔽することは困難と考えられる。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

40

【特許文献 1】特許 4060966 号公報

【特許文献 2】特開 2007 - 69622 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明の目的は上記の従来技術の問題を背景になされたものであり、剛性、軽量化を達成しつつ、かつ表面特性や装飾性に優れた樹脂組成物とフィルムの加飾成形品を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

50

本発明は、以下の構成を有する。すなわち、

(1) (A) 非晶性樹脂を50を超え95重量部以下含む熱可塑性樹脂100重量部に對し、(B) 炭素繊維1~220重量部を配合してなる樹脂組成物からなる成形品の表面に、(C) 加飾用フィルムとして、厚みが3~200  $\mu\text{m}$ であり、延伸倍率が1.5~4.0倍である二軸延伸フィルムが密接に一体化していることを特徴とする加飾成形品。

(2) 上記(C) 加飾用フィルムの厚みが3~100  $\mu\text{m}$ であることを特徴とする(1)記載の加飾成形品。

(3) 上記(C) 加飾用フィルムがポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ナイロン、アクリル、およびポリカーボネートから選ばれる樹脂からなるフィルムであることを特徴とする(1)または(2)記載の加飾成形品。

(4) 上記(A) 熱可塑性樹脂が、非晶性樹脂とその他熱可塑性樹脂からなり、構造周期0.001~1  $\mu\text{m}$ の両相連続構造、または粒子間距離0.001~1  $\mu\text{m}$ の分散構造を有することをすることを特徴とする(1)~(3)のいずれか記載の加飾成形品。

(5) 上記(A) 熱可塑性樹脂の非晶性樹脂がポリカーボネートであり、その他熱可塑性樹脂がポリブチレンテレフタレートであることを特徴とする(1)~(4)のいずれか記載の加飾成形品。

(6) 上記(B) 炭素繊維の比弾性率が100000~400000  $\text{cm}$ であり、かつ熱膨張係数が $-1.3 \sim 0.0 \times 10^{-6} /$ であることを特徴とする(1)~(5)のいずれか記載の加飾成形品。

(7) 上記樹脂組成物に、炭素繊維以外の無機充填材を配合することを特徴とする(1)~(6)のいずれか記載の加飾成形品。

【発明の効果】

【0008】

本発明は樹脂組成物からなる成形品の表面にフィルムを一体化させた加飾成形品に関し、特に成形収縮性に優れ、剛性、軽量化表面外観品質に優れていることから主に自動車内外装部品などの用途に好適に用いることができる。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】実施例、比較例で評価した加飾成形品の形状を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0010】

まず本発明である加飾成形品を構成する熱可塑性樹脂組成物について述べる。本発明で用いられる(A) 熱可塑性樹脂には非晶性樹脂が50を超え95重量部以下配合されることが必要である。上記の非晶性樹脂として、一般的に熱可塑性を有するものであれば特に制限されないが、そのガラス転移温度が100以上であるものが好ましく、120以上がより好ましい。かかる熱的性質を有することにより高い寸法安定性が達成できる。一方、成形加工性を考慮するとガラス転移温度は250以下が好ましく、200以下が更に好ましい。尚、かかるガラス転移温度は、JIS K 7121に準拠し、DSC装置を用いて室温から20/minの昇温速度により昇温して測定された値である。尚、上記ガラス転移温度は全体として把握される温度であり、例えば非晶性樹脂としてポリフェニレンエーテルおよびポリスチレンが含まれる場合は、かかるポリマーアロイにおけるガラス転移温度をいう。かかる非晶性樹脂としては、例えば芳香族ポリカーボネート、ポリフェニレンエーテル、ポリアリレート、アクリロニトリル-スチレン共重合(AS)樹脂、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合(ABS)樹脂、アクリロニトリル-エチレン-スチレン共重合(AES)樹脂、アクリルゴム-アクリロニトリル-スチレン共重合(AAS)樹脂、アクリロニトリル-塩素化ポリエチレン-スチレン共重合(ACS)樹脂などのスチレン系ポリマー、ポリエーテルスルホン、および環状ポリオレフィンなどを挙げることができる。

【0011】

その中でも芳香族ポリカーボネート、ポリフェニレンエーテル、ポリアリレート、およ

10

20

30

40

50

びスチレン系ポリマーから選択される少なくとも 1 種の非晶性熱可塑性ポリマーがより好ましく挙げられる。芳香族ポリカーボネートは良好な耐衝撃性を有する。ポリフェニレンエーテルはガラス転移温度が高く寸法安定性の点で有利である一方、ポリスチレンなどとの相溶性に優れ、広範な特性制御が可能である。ポリアリレートは耐衝撃性とガラス転移温度の特性において、芳香族ポリカーボネートとポリフェニレンエーテルとの中間的な性質を有している。スチレン系ポリマーは良好な成形加工性を有し、上記の非晶性ポリマーとの相溶性が良好である。特に好ましくは耐衝撃性の点で芳香族ポリカーボネートである。

#### 【0012】

次に本発明に用いられる (A) 熱可塑性樹脂には上記の非晶性樹脂の他に結晶性樹脂を配合する。その結晶性樹脂として、ガラス転移温度が 20 以上である重合体あるいはその共重合体が好ましく用いられる。かかる結晶性樹脂としては例えばポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリプロピレンテレフタレート (PPT)、ポリブチレンテレフタレート (PBT)、ポリエチレンナフタレート (PEN) などのポリエステル、ナイロン 6 (PA6)、ナイロン 66 (PA66) などのポリアミド、ポリアミドイミド (PAI)、ポリスルホン (PSF)、ポリアセタール (POM)、ポリフェニレンスルフィド (PPS)、ポリエーテルイミド (PEI)、ポリエーテルスルホン (PES)、ポリエーテルケトン (PEK) やこれらのブレンド、アロイ系などが挙げられるが、その中でも特にポリブチレンテレフタレートが好ましい。

#### 【0013】

本発明の (A) 熱可塑性樹脂としては芳香族ポリカーボネートとポリブチレンテレフタレートのポリマーアロイ材が好適に用いられる。

#### 【0014】

本発明である加飾成形品の (A) 熱可塑性樹脂中の非晶性樹脂として好適に用いられる芳香族ポリカーボネート樹脂とは、ビスフェノール A、つまり 2, 2' - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) プロパン、4, 4' - ジヒドロキシジフェニルアルカンあるいは 4, 4' - ジヒドロキシジフェニルスルホン、4, 4' - ジヒドロキシジフェニルエーテルから選ばれた 1 種以上を主原料とするものが好ましく挙げられ、なかでもビスフェノール A、つまり 2, 2' - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) プロパンを主原料として製造されたものが好ましい。具体的には、上記ビスフェノール A などをジヒドロキシ成分として用い、エステル交換法あるいはホスゲン法により得られたポリカーボネート樹脂であることが好ましい。さらに、ビスフェノール A の一部、好ましくは 10 モル % 以下を、4, 4' - ジヒドロキシジフェニルアルカンあるいは 4, 4' - ジヒドロキシジフェニルスルホン、4, 4' - ジヒドロキシジフェニルエーテルなどで置換したものも好ましく用いられる。

#### 【0015】

上記ポリカーボネート樹脂は、優れた耐衝撃性と成形性の観点から、好ましい粘度平均分子量 (M<sub>v</sub>) としては 10000 ~ 60000、より好ましくは 20000 ~ 50000、さらに好ましくは 30000 ~ 45000 である。ここで、粘度平均分子量 (M<sub>v</sub>) は、ポリカーボネート樹脂を塩化メチレンに溶解し、20 での塩化メチレン溶液の極限粘度 [η] を測定して、

$$[\eta] = 1.23 \times 10^{-4} \times M_v^{0.83}$$

より、算出した値である。

#### 【0016】

ポリカーボネートに代表される非晶性樹脂の配合量は、(A) 熱可塑性樹脂の合計 100 重量部に対し、50 重量部を超え 95 重量部以下であることが必要である。より好ましくは 55 ~ 85 重量部であり、さらに好ましくは 60 ~ 80 重量部である。50 重量部以下の場合には、耐衝撃性が著しく低下し、かつ (A) 熱可塑性樹脂、および強化フィラーとの線膨張係数差、および成形収縮による体積変化量差が大きくなるため、熱可塑性樹脂組成物表面の凹凸をフィルムにて隠蔽することが困難であり不適である。また 95 重量部よりも多い場合は、熱可塑性樹脂組成物の成形時の流動性が著しく低下する傾向があるた

10

20

30

40

50

め不適である。

【0017】

また、本発明である加飾成形品の(A)熱可塑性樹脂中の結晶性樹脂として好適に用いられるポリブチレンテレフタレート樹脂とは、テレフタル酸あるいはそのエステル形成性誘導体と1,4-ブタンジオールあるいはそのエステル形成性誘導体とを主成分とし重縮合反応によって得られる重合体であって、特性を損なわない範囲において共重合成分を含んでも良い。

【0018】

これら重合体および共重合体の好ましい例としては、ポリブチレンテレフタレート、ポリブチレン(テレフタレート/イソフタレート)、ポリブチレン(テレフタレート/アジペート)、ポリブチレン(テレフタレート/セバケート)、ポリブチレン(テレフタレート/デカンジカルボキシレート)、ポリブチレン(テレフタレート/ナフタレート)ポリ(ブチレン/エチレン)テレフタレート等が挙げられ、単独で用いても2種以上混合して用いても良い。

【0019】

またこれら重合体および共重合体は、成形性、機械的特性の観点からo-クロロフェノール溶媒を用いて25で測定したときの固有粘度が0.36~1.60、特に0.52~1.50の範囲にあるものが好適であり、さらには0.60~1.40の範囲にあるものが最も好ましい。

【0020】

ポリブチレンテレフタレート樹脂に代表される結晶性樹脂の配合量は、(A)熱可塑性樹脂の合計100重量部に対し、5重量部以上50重量部未満であることが必要である。より好ましくは15~45重量部であり、さらに好ましくは20~40重量部である。5重量部未満の場合には、耐衝撃性が低下する傾向がある。また50重量部以上の場合には、結晶性樹脂配合による線膨張係数、および成形収縮による体積変化量が大きくなる傾向があり、フィルムと一体化させた場合に加飾成形品の表面外観が悪くなるため好ましくない。

【0021】

本発明においては、(A)熱可塑性樹脂の非晶性樹脂とその他結晶性樹脂のポリマーアロイが構造周期0.001~1μm、または粒子間距離0.001~1μmの分散構造を有する両相連続構造を有することが好ましい。

【0022】

かかる構造周期をもつ樹脂組成物を得るためには、非晶性樹脂とその他結晶性樹脂が一旦相溶解し、後述のスピノーダル分解によって構造形成せしめることが好ましい。さらにこの構造形成の実現のためには、非晶性樹脂とその他結晶性樹脂が、後述の部分相溶系や、剪断場依存型相溶解・相分解する系や、反応誘発型相分解する系であることが好ましい。

【0023】

一般に、2成分の樹脂からなるポリマーアロイには、相溶系、非相溶系および半相溶系がある。相溶系は、平衡状態である非剪断下において、ガラス転移温度以上、熱分解温度以下の実用的な温度の全領域において相溶な系である。非相溶系は、相溶系とは逆に、全領域で非相溶となる系である。半相溶系は、ある特定の温度および組成の領域で相溶し、別の領域で非相溶となる系である。さらにこの半相溶系には、その相分離状態の条件によってスピノーダル分解によって相分離するものと、核生成と成長によって相分離するものがある。

【0024】

さらに3成分以上からなるポリマーアロイの場合は、3成分以上のいずれもが相溶する系、3成分以上のいずれもが非相溶である系、2成分以上のある相溶した相と、残りの1成分以上の相が非相溶な系、2成分が部分相溶系で、残りの成分がこの2成分からなる部分相溶系に分配される系などがある。本発明においては、非晶性樹脂とその他結晶性樹

10

20

30

40

50

脂以外の3成分以上からなるポリマーアロイの場合、3成分目が、非晶性樹脂とその他結晶性樹脂の少なくともいずれかに分配される系であることが好ましい。この場合ポリマーアロイの構造は、2成分からなる非相溶系の構造と同等になる。以下2成分の樹脂からなるポリマーアロイで代表して説明する。

#### 【0025】

スピノーダル分解による相分離とは、異なる2成分の樹脂組成および温度に対する相図においてスピノーダル曲線の内側の不安定状態で生じる相分離のことを指し、また核生成と成長による相分離とは、該相図においてバイノーダル曲線の内側であり、かつスピノーダル曲線の外側の準安定状態で生じる相分離のことを指す。

#### 【0026】

かかるスピノーダル曲線とは、組成および温度に対して、異なる2成分の樹脂を混合した場合、相溶した場合の自由エネルギーと相溶しない2相における自由エネルギーの合計との差 ( $G_{mix}$ ) を濃度 ( ) で二回偏微分したもの ( $\partial^2 G_{mix} / \partial^2$ ) が0となる曲線のことであり、またスピノーダル曲線の内側では、 $\partial^2 G_{mix} / \partial^2 < 0$  の不安定状態であり、外側では  $\partial^2 G_{mix} / \partial^2 > 0$  である。

#### 【0027】

またかかるバイノーダル曲線とは、組成および温度に対して、系が相溶する領域と相分離する領域の境界の曲線のことである。

#### 【0028】

ここで本発明における相溶する場合とは、分子レベルで均一に混合している状態のことであり、具体的には異なる2成分の樹脂を主成分とする相がいずれも  $0.001 \mu m$  以上の相構造を形成していない場合を指し、また、非相溶の場合とは、相溶状態でない場合のことであり、すなわち異なる2成分の樹脂を主成分とする相が互いに  $0.001 \mu m$  以上の相構造を形成している状態のことを指す。相溶するか否かは、例えば Polymer Alloys and Blends, Leszek A Utracki, Hanser Publishers, Munich Vienna New York, P64 に記載の様に、電子顕微鏡、示差走査熱量計 (DSC)、その他種々の方法によって判断することができる。

#### 【0029】

詳細な理論によると、スピノーダル分解では、一旦相溶領域の温度で均一に相溶した混合系の温度を、不安定領域の温度まで急速にした場合、系は共存組成に向けて急速に相分離を開始する。その際濃度は一定の波長に単色化され、構造周期 (  $m$  ) で両分離相が共に連続して規則正しく絡み合った両相連続構造を形成する。この両相連続構造形成後、その構造周期を一定に保ったまま、両相の濃度差のみが増大する過程をスピノーダル分解の初期過程と呼ぶ。

#### 【0030】

さらに上述のスピノーダル分解の初期過程における構造周期 (  $m$  ) は熱力学的に下式のような関係がある。

$$m \sim [ T_s - T / T_s ]^{-1/2} \quad (\text{ここで } T_s \text{ はスピノーダル曲線上の温度})$$

#### 【0031】

スピノーダル分解では、このような初期過程を経た後、波長の増大と濃度差の増大が同時に生じる中期過程、濃度差が共存組成に達した後、波長の増大が自己相似的に生じる後期過程を経て、最終的には巨視的な2相に分離するまで進行するが、本発明で規定する構造を得るには、この最終的に巨視的な2相に分離する前の所望の構造周期に到達した段階で構造を固定すればよい。

#### 【0032】

また中期過程から後期過程にかける波長の増大過程において、組成や界面張力の影響によっては、片方の相の連続性が途切れ、上述の両相連続構造から分散構造に変化する場合もある。この場合には所望の粒子間距離に到達した段階で構造を固定すればよい。

#### 【0033】

10

20

30

40

50

本発明でいう、両相連続構造とは、混合する樹脂の両成分がそれぞれ連続相を形成し、互いに三次元的に絡み合った構造を指す。この両相連続構造の模式図は、例えば「ポリマーアロイ基礎と応用（第2版）（第10．1章）」（高分子学会編：東京化学同人）に記載されている。

【0034】

また、本発明にいう分散構造とは、片方の樹脂成分が主成分であるマトリックスの中に、もう片方の樹脂成分が主成分である粒子が点在している、いわゆる海島構造のことをさす。

【0035】

本発明の（A）熱可塑性樹脂は、構造周期0．001～1μmの範囲の両相連続構造、または粒子間距離0．001～1μmの範囲の分散構造に構造制御されたものである必要がある。構造周期0．001～0．5μmの範囲の両相連続構造、または粒子間距離0．001～0．5μmの範囲の分散構造に制御することが好ましく、さらには、構造周期0．005～0．2μmの範囲の両相連続構造、または粒子間距離0．005～0．2μmの範囲の分散構造に制御することがより好ましい。

【0036】

構造周期0．001μm未満、あるいは粒子間距離0．001μm未満の場合、耐熱性などの特性が低下することがあり、構造周期1μmを超える場合、または粒子間距離1μmを超える場合においては、落球衝撃強度が低下し、線膨張係数が大きくなることがある。

【0037】

一方、上述の準安定領域での相分離である核生成と成長では、その初期から海島構造である分散構造が形成されてしまい、それが成長するため、本発明の様な規則正しく並んだ構造周期0．001～1μmの範囲の両相連続構造、または粒子間距離0．001～1μmの範囲の分散構造を形成させることは困難である。

【0038】

上記スピノーダル分解を実現させるためには、各熱可塑性樹脂を相溶状態とした後、スピノーダル曲線の内側の不安定状態とすることが必要である。

【0039】

まずこの2成分以上からなる樹脂で相溶状態を実現する方法としては、共通溶媒に溶解後、この溶液から噴霧乾燥、凍結乾燥、非溶媒物質中の凝固、溶媒蒸発によるフィルム生成等の方法により得られる溶媒キャスト法や、部分相溶系を、相溶条件下で熔融混練による熔融混練法が挙げられる。中でも溶媒を用いないドライプロセスである熔融混練による相溶化が、実用上好ましく用いられる。

【0040】

熔融混練により相溶化させるには通常の出機が用いられるが、2軸出機を用いることが好ましい。また、樹脂の組み合わせによっては射出成形機の可塑化工程で相溶化できる場合もある。相溶化のための温度は、部分相溶系の樹脂が相溶する条件である必要がある。

【0041】

次に上記熔融混練により相溶状態とした樹脂組成物をスピノーダル曲線の内側の不安定状態として、スピノーダル分解せしめるに際し、不安定状態とするための温度、その他の条件は、樹脂の組み合わせによっても異なり一概にはいえないが、相図に基づき、簡単な予備実験をすることにより設定することができる。

【0042】

スピノーダル分解による構造生成物を固定化する方法としては、急冷等による短時間で相分離相の一方または両方の成分の構造固定や、一方が熱硬化する成分である場合、熱硬化性成分の相が反応によって自由に運動できなくなることを利用した構造固定や、さらに一方が結晶性樹脂である場合、結晶性樹脂相を結晶化によって自由に運動できなくなることを利用した構造固定が挙げられる。

10

20

30

40

50

## 【0043】

本発明の(A)熱可塑性樹脂において非晶樹脂である芳香族ポリカーボネート樹脂とその他結晶性樹脂であるポリエステル樹脂とを上記スピノーダル分解により相分離させて本発明の熱可塑性樹脂組成物とするには、前述したように部分相溶系や、剪断場依存型相溶解・相分解する系や、反応誘発型相分解する系である樹脂を組み合わせることが好ましい。

## 【0044】

一般に部分相溶系には、同一組成において低温側で相溶しやすくなる低温相溶型相図を有するものや、逆に高温側で相溶しやすくなる高温相溶型相図を有するものが知られている。この低温相溶型相図における相溶と非相溶の分岐温度で最も低い温度を、下限臨界共溶温度(lower critical solution temperature略してLCST)と呼び、高温相溶型相図における相溶と非相溶の分岐温度で最も高い温度を、上限臨界共溶温度(upper critical solution temperature略してUCST)と呼ぶ。

## 【0045】

部分相溶系を用いて相溶状態となった2成分以上の樹脂は、低温相溶型相図の場合、LCST以上の温度かつスピノーダル曲線の内側の温度にすることで、また高温相溶型相図の場合、UCST以下の温度かつスピノーダル曲線の内側の温度にすることでスピノーダル分解を行わせることができる。

## 【0046】

またこの部分相溶系によるスピノーダル分解の他に、非相溶系においても熔融混練によってスピノーダル分解を誘発すること、例えば熔融混練時等の剪断下で一旦相溶し、非剪断下で再度不安定状態となり相分解するいわゆる剪断場依存型相溶解・相分解によってもスピノーダル分解による相分離が可能であり、この場合においても、部分相溶系の場合と同じくスピノーダル分解様式で分解が進行し規則的な両相連続構造を有する。さらにこの剪断場依存型相溶解・相分解は、スピノーダル曲線が剪断場により変化し、不安定状態領域が拡大するため、スピノーダル曲線が変化しない部分相溶系の温度変化による方法に比べて、その同じ温度変化幅においても実質的な過冷却度( $T_s - T$ )が大きくなり、その結果、上述の関係式におけるスピノーダル分解の初期過程における構造周期を小さくすることが容易となるためより好ましく用いられる。かかる熔融混練時の剪断下により相溶化させるには、通常の出機が用いられるが、2軸出機を用いることが好ましい。また、樹脂の組み合わせによっては射出成形機の可塑化工程で相溶化できる場合もある。この場合における相溶化のための温度、初期過程を形成させるための熱処理温度、および初期過程から構造発展させる熱処理温度や、その他の条件は、樹脂の組み合わせによっても異なり一概にはいえないが、種々の剪断条件下での相図に基づき、簡単な予備実験をすることにより条件を設定することができる。また上記射出成形機の可塑化工程での相溶化を確実に実現させる方法として、予め2軸出機で熔融混練し相溶化させ、吐出後氷水中などで急冷し相溶化状態で構造を固定させたものを用いて射出成形する方法などが好ましい例として挙げられる。

## 【0047】

また、本発明を構成する熱可塑性樹脂組成物に、さらにポリマーアロイを構成する成分を含むブロックコポリマーやグラフトコポリマーやランダムコポリマーなどのコポリマーである第3成分を添加することは、相分解した相間における界面の自由エネルギーを低下させるため、両相連続構造における構造周期や、分散構造における分散粒子間距離の制御を容易にするため好ましく用いられる。この場合通常、かかるコポリマーなどの第3成分は、それを除く2成分の樹脂からなるポリマーアロイの各相に分配されるため、2成分の樹脂からなるポリマーアロイ同様に扱うことができる。

## 【0048】

本発明の(A)熱可塑性樹脂は非晶性樹脂とその他結晶性樹脂とが、構造周期0.001~1.0 $\mu\text{m}$ の両相連続構造、または粒子間距離0.001~1 $\mu\text{m}$ の分散構造である

10

20

30

40

50



ことが好ましく、その測定法としてはヨウ素染色法により非晶成分を染色後、超薄切片を切り出したサンプルについて、透過型電子顕微鏡にて観察し、構造の観察が可能な箇所を任意で100箇所選び出し、それぞれの構造周期または粒子間距離を測定した上で、平均値を計算して得られる。

#### 【0049】

スピノーダル分解を実現させるためには、2成分以上の樹脂を、一旦相溶状態とした後、スピノーダル曲線の内側の不安定状態とすることが必要である。一般的な半相溶系におけるスピノーダル分解においては、相溶条件下で熔融混練後、非相溶域に温度ジャンプさせることによって、スピノーダル分解を生じさせ得る。一方、上記剪断場依存型スピノーダル分解においては、非相溶系において、熔融混練時の剪断速度100～10000sec<sup>-1</sup>の範囲の剪断下で相溶化しているため、非剪断下とすることのみでスピノーダル分解を生じさせ得る。

10

#### 【0050】

本発明の非晶性樹脂とその他結晶性樹脂とを配合してなるポリマーアロイは、上記剪断場依存型スピノーダル分解に属し、熔融混練時の剪断速度100～10000sec<sup>-1</sup>の範囲の剪断下で相溶化するため、非剪断下とすることのみでスピノーダル分解を生じさせ得る。なお、上記において剪断速度は、例えば平行円盤型剪断賦与装置を用いる場合、所定の温度に加熱し熔融状態とした樹脂を平行円盤間に投入し、中心からの距離(r)、平行円盤間の間隔(h)、回転の角速度( )から、 $\omega r / h$ として求めることが可能である。

20

#### 【0051】

かかるポリマーアロイの具体的な製造方法としては、上記剪断場依存型スピノーダル分解を利用する方法が好ましい例として挙げられ、熔融混練時の相溶化を実現させる方法として、非晶性樹脂とその他結晶性樹脂とを、2軸押出機のニーディングゾーンにおいて、高剪断応力下で熔融混練する方法が好ましい方法として挙げられる。

#### 【0052】

かかる2軸押出機を用いる場合、ニーディングブロックを多用したスクリュアレンジにしたり、樹脂温度を下げたり、スクリュア回転数を高くしたり、使用ポリマーの粘度を上げることによってより高剪断応力状態を形成することにより、適宜調節することができる。

30

#### 【0053】

かかる両相連続構造、もしくは分散構造を得るためには、ポリブチレンテレフタレート樹脂とポリカーボネート樹脂のエステル交換反応により生成するブロック共重合体の生成量を制御することが重要であり、そのためにはポリブチレンテレフタレート樹脂に含まれるエステル交換反応触媒を失活させることが必要である。本発明では、ポリブチレンテレフタレート樹脂に含まれるエステル交換反応触媒を失活させる添加剤として、エステル交換防止剤を配合する。エステル交換防止剤としては、ポリブチレンテレフタレート樹脂に含まれるエステル交換反応触媒を失活する化合物であれば特に制限なく用いることができるが、ホスファイト系化合物やホスフェート系化合物が好ましく用いられる。

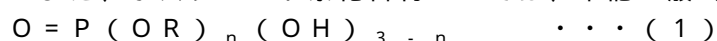
#### 【0054】

40

ホスファイト系化合物の具体例としては、ビス(2,4-ジ-t-ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、トリス(2,4-ジ-t-ブチルフェニル)ホスファイト、ビス(2,4,6-トリ-t-ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト、およびテトラキス(2,4-ジ-t-ブチルフェニル)-4,4'-ビフェニレンジホスファイトなどが挙げられる。

#### 【0055】

また、ホスフェート系化合物としては、下記一般式(1)



(式中、Rは炭素数1～30のアルキル基であり、nは1あるいは2である)で表される

50

化合物が挙げられる。

【0056】

具体的には、モノ - あるいはジ - メチルアシッドホスフェート、モノ - あるいはジ - エチルアシッドホスフェート、モノ - あるいはジ - ブチルアシッドホスフェート、ジ - 2 - エチルヘキシルホスフェート、モノ - あるいはジ - ラウリルアシッドホスフェート、モノ - あるいはジ - ステアリルアシッドホスフェート、モノ - あるいはジ - オレイルアシッドホスフェートなどが挙げられる。好ましくは、モノ - あるいはジ - ステアリルアシッドホスフェートである。これらホスフェート系化合物は単独あるいは2種以上を併用して用いられる。

【0057】

ホスフェート系化合物は、ホスファイト系化合物よりも、エステル交換反応触媒の失活速度が速いため、より好ましく用いられる。

【0058】

また、エステル交換防止剤の添加量は、ポリブチレンテレフタレート樹脂に含まれるエステル交換触媒の量によって変化させることが必要であり、通常ポリブチレンテレフタレート樹脂100重量部に対して、0.001重量部以上1重量部以下配合することが好ましい。

【0059】

本発明で用いる(B)炭素繊維はチョップドタイプを用いることが好ましく、アクリロニトリル系、ピッチ系などの公知の炭素繊維が使用できる。また、チョップド炭素繊維の前駆体である炭素繊維ストランドのフィラメント数は1,000~150,000本が好ましい。フィラメント数が1,000本未満であると、製造コストが上昇し、150,000本を越えると製造コストが上昇するとともに、生産工程における安定性が大きく損なわれることがある。ただし、(B)炭素繊維の形態はチョップドタイプに限定されず、長繊維状タイプのものも使用することができ、マット、織物、編物の形で使用することが可能である。また、強化繊維の配列構造は単一方向、2方向、ランダム方向などが挙げられる。

【0060】

本発明で用いる(B)炭素繊維は比弾性率の値が100000~400000cmであり、かつ線膨張係数が $-1.3 \sim 0.0 \times 10^{-6}/$ であることが好ましい。比弾性率は公知の手法で測定された炭素繊維の引張弾性率と密度の値において引張弾性率を密度で割ることにより算出される。また、線膨張係数も公知の手法により測定することが可能である。100000cm以下では高剛性、軽量化の両立は困難であるため好ましくない。また線膨張係数は $-1.3 \times 10^{-6}/$ 以下では樹脂との間の線膨張係数による体積変化量差が大きくなることで樹脂表面の凹凸が大きくなり、表面品位が悪くなるため好ましくなく、また0以上では樹脂組成物全体の線膨張係数が増大し寸法安定性が悪くなるため好ましくない。

【0061】

また本発明で用いる(B)炭素繊維のサイジング剤にはエポキシ樹脂、ウレタン変性エポキシ樹脂、エポキシ変性ウレタン樹脂、フェノール樹脂、ポリアミド樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリイミド樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ビスマレイミド樹脂、ポリサルホン樹脂、ポリエーテルサルホン樹脂、ポリビニルピロリドン樹脂、ポリアクリル樹脂、及びポリウレタン樹脂からなる群から選ばれる少なくとも1種の樹脂成分からなるものである。本発明では、かかる樹脂成分の中でも、エポキシ樹脂とポリウレタン樹脂を含むものが、汎用性の観点からサイジング剤として好適に用いられる。エポキシ樹脂としては、アミン、フェノール、又は炭素炭素二重結合から選ばれる官能基を有する化合物を前駆体とするエポキシ樹脂が挙げられる。

【0062】

アミンを官能基として有する化合物を前駆体とするエポキシ樹脂の具体例としては、トラグリシジルジアミンジフェニルメタン、トリグリシジル - p - アミノフェノール、ト

10

20

30

40

50

リグリシジル - m - アミノフェール、及びトリグリシジルアミノクレゾールからなる群から選ばれる少なくとも１種のエポキシ樹脂が挙げられる。

【 0 0 6 3 】

フェノールを官能基として有する化合物を前駆体とするエポキシ樹脂の具体例としては、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、ビスフェノール F 型エポキシ樹脂、ビスフェノール S 型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、及びレゾルシノール型エポキシ樹脂からなる群から選ばれる少なくとも１種のエポキシ樹脂が挙げられる。

【 0 0 6 4 】

炭素炭素二重結合を有する化合物を前駆体とするエポキシ樹脂の具体例としては、グリシジルメタクリレートなどが挙げられる。

【 0 0 6 5 】

また、エポキシ樹脂は、室温 25℃、1 気圧で液体状のエポキシ樹脂と、室温 25℃、1 気圧で固体状のエポキシ樹脂を併用するのが好ましい。

【 0 0 6 6 】

また、本発明で用いる ( B ) 炭素繊維のストランドにサイジング剤を付与し、さらにチョップド炭素繊維とする方法としては、例えば特公昭 62 - 9541 号公報におけるガラス繊維チョップドストランドで採用されている方法や、例えば特開昭 62 - 244606 号公報や、特開平 5 - 261729 号公報などの方法を適用することができる。

【 0 0 6 7 】

具体的には、まず、サイジング剤としてのエマルジョン液の付着率が、ストランド重量 100 重量% に対して 35 重量% 前後になるように、炭素繊維ストランドに付与し、次に、炭素繊維ストランドをロービングカッターによりカットしてチョップド炭素繊維とし、その後、振動乾燥機で 150 ~ 280℃ の条件で乾燥処理する方法である。ここで、カットする際の炭素繊維ストランドは、切断容易化のため、ガイドや張力規制によって、その幅が 5000 ~ 20000 デニール / mm 幅になるよう調整するのが好ましい。その他、振動、乾燥処理の温度、風速、乾燥時間などの諸条件は、炭素繊維の種類や使用する設備に応じて適宜調整することにより、サイジング剤の付着率を、繊維束の重量 100 重量% に対して 1.5 ~ 3.5 重量% とすることができるようになり、好ましい。サイジング剤の付着率が 1.5 重量% 未満であると、流動性が低下することがある。サイジング剤の付着率が 3.5 重量% を越えると、成形体内部において、チョップド炭素繊維の分散性が低下し、成形体の物性が悪化することがある。

【 0 0 6 8 】

また本発明で用いる ( B ) 炭素繊維の配合量としては、( A ) 非晶性樹脂が 50 を超え、95 重量部以下を含む熱可塑性樹脂 100 重量部に対し 1 ~ 220 重量部であり、5 ~ 100 重量部が好ましく、さらに 10 ~ 50 重量部がより好ましい。1 重量部未満の場合、剛性、軽量化を達成することが困難であるため好ましくなく、また 220 重量部を超えて用いる場合はフィルムと一体化させた加飾成形品の表面外観が悪くなるため好ましくない。

【 0 0 6 9 】

また、本発明の樹脂組成物には、( B ) 炭素繊維以外の無機充填材を配合することができる。本発明で用いる無機充填材としては、板状、棒状、球状などの非繊維状の無機充填材や繊維状または針状の無機充填材など特に制限はない。非繊維状無機充填材としてはワラステナイト、ゼオライト、セリサイト、カオリン、マイカ、クレー、パイロフィライト、ベントナイト、アスベスト、タルク、アルミナシリケートなどの珪酸塩、アルミナ、酸化珪素、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化鉄などの金属化合物、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ドロマイトなどの炭酸塩、硫酸カルシウム、硫酸バリウムなどの硫酸塩、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化アルミニウムなどの水酸化物、ガラスビーズ、セラミックビーズ、窒化ホウ素、炭化珪素およびシリカなどの充填材が挙げられ、これらは中空であってもよく、さらにはこれら充填材を 2 種類以上

併用することも可能である。これらのうち特に好ましい充填材は、タルク、ワラストナイトである。また、繊維状または針状の無機充填材としてはガラス繊維、チタン酸カリウスイスカ、酸化亜鉛ウスイスカ、繊維状炭酸カルシウム、繊維状ワラストナイトなどが挙げられ、これら充填材を二種以上併用することも可能である。これらのうち特に好ましい充填材はタルク、ワラストナイト、繊維状炭酸カルシウム、繊維状ワラストナイトが挙げられるが、繊維状の無機充填材は、成形品表面への浮きが目立ち安く、外観不良の原因となりやすいため、優れた外観を得るためには、無機充填材として非繊維状の無機充填材であるタルクを用いることが特に好ましい。

#### 【0070】

無機充填材の添加量には特に制限がないが、(A)非晶性樹脂が50を超え95重量部以下を含む熱可塑性樹脂100重量部に対し、5重量部以上50重量部以下とすることが好ましい。5重量部以上の場合には、線膨張係数の低減効果が発揮され好ましい。また、50重量部以下とすることで、耐衝撃性の低下を抑制することができる。

#### 【0071】

また、これらの無機充填材は公知のカップリング剤で予備処理して使用することも可能である。かかるカップリング剤としては、イソシアネート系化合物、有機シラン系化合物、有機チタネート系化合物、有機ボラン系化合物、エポキシ化合物などが挙げられる。

#### 【0072】

カップリング剤として好ましいのは、有機シラン系化合物(シランカップリング剤)であり、その具体例としては、  
- グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、  
- グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、  
- (3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランなどのエポキシ基含有アルコキシシラン化合物、  
- メルカプトプロピルトリメトキシシラン、  
- メルカプトプロピルトリエトキシシランなどのメルカプト基含有アルコキシシラン化合物、  
- ウレイドプロピルトリエトキシシラン、  
- ウレイドプロピルトリメトキシシラン、  
- (2-ウレイドエチル)アミノプロピルトリメトキシシランなどのウレイド基含有アルコキシシラン化合物、  
- イソシアナトプロピルトリエトキシシラン、  
- イソシアナトプロピルトリメトキシシラン、  
- イソシアナトプロピルメチルジメトキシシラン、  
- イソシアナトプロピルメチルジエトキシシラン、  
- イソシアナトプロピルエチルジメトキシシラン、  
- イソシアナトプロピルエチルジエトキシシラン、  
- イソシアナトプロピルトリクロロシランなどのイソシアナト基含有アルコキシシラン化合物、  
- (2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、  
- (2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、  
- アミノプロピルトリメトキシシランなどのアミノ基含有アルコキシシラン化合物、  
- ヒドロキシプロピルトリメトキシシラン、  
- ヒドロキシプロピルトリエトキシシランなどの水酸基含有アルコキシシラン化合物、  
- メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、  
- ビニルトリメトキシシラン、  
- N-(N-ビニルベンジルアミノエチル)-アミノプロピルトリメトキシシラン・塩酸塩等の炭素炭素不飽和基含有アルコキシシラン化合物などが挙げられる。特に、炭素炭素不飽和基含有アルコキシシラン化合物が好ましく用いられる。これらシランカップリング剤は単独で用いても、2種類以上を併用して用いても良い。

#### 【0073】

また本発明には種々のタイプの有機酸を使用することができ、例えば、炭素数6~30の脂肪酸が挙げられ、カプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、アラキジン酸、無水マレイン酸、酸変性のシロキサンなどが代表的な化合物として例示される。とりわけ無水マレイン酸、カプリン酸が好適に用いられる。

#### 【0074】

有機酸の配合量は、添加効果と流動性の点から、(A)非晶性樹脂が50を超え、95重量部以下を含む熱可塑性樹脂100重量部に対し、0.001~5重量部であり、0.005~2重量部であることが好ましく、0.05~1重量部であることがより好ましい。有機酸の配合量が0.001重量部以上配合することで熔融安定性の向上効果が発現するため好ましく、5重量部以下とすることで流動性、耐衝撃性を確保することができるた

10

20

30

40

50

め好ましい。

【0075】

このように無機充填材と有機酸とを所定量添加することにより、溶融安定性が向上し、耐衝撃性および外観に優れた成形品を得ることができる。有機酸が塩基性無機充填材中のアルカリ成分を中和し、(A)非晶性樹脂が50を超え、95重量部以下を含む熱可塑性樹脂の加水分解を抑制することによるものと考えられる。

【0076】

さらに、本発明では耐衝撃改良材を配合することができる。用いられる耐衝撃性改良材としては、ガラス転移温度が20以下、より好ましくは0以下、さらに好ましくは-10以下である重合体あるいはその共重合体が用いられる。ガラス転移温度は、周波数1Hz、昇温速度2/分、引張モードで粘弾性測定を行い、その損失弾性率のピークトップ温度から求めることができる。具体的には、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン/プロピレン共重合体、酸変性エチレン/プロピレン共重合体、エチレン/プロピレン/非共役ジエン共重合体、酸変性エチレン/プロピレン/非共役ジエン共重合体、エチレン/ブテン-1共重合体、酸変性エチレン/ブテン-1共重合体、エチレン/アクリル酸共重合体およびそのアルカリ金属塩(いわゆるアイオノマー)、エチレン/グリシジルアクリレート共重合体、エチレン/アクリル酸アルキルエステル共重合体(たとえば、エチレン/アクリル酸エチル共重合体、エチレン/アクリル酸ブチル共重合体)、ジエンゴム(たとえばポリブタジエン、ポリイソブレン、ポリクロロブレン)およびジエンとビニル単量体との共重合体(たとえばスチレン/ブタジエンランダム共重合体、スチレン/ブタジエンブロック共重合体、スチレン/ブタジエン/スチレンブロック共重合体、スチレン/イソブレンランダム共重合体、スチレン/イソブレンブロック共重合体、スチレン/イソブレン/スチレンブロック共重合体)、スチレン/エチレン/ブチレン/スチレン共重合体、メチルメタクリレート/ブタジエン/スチレン共重合体、メチルメタクリレート/アクリロニトリル/ブタジエン/スチレン共重合体、アクリロニトリル/スチレン共重合体、アクリロニトリル/ブタジエン/スチレン共重合体、ポリイソブチレンおよびイソブチレンとブタジエン又はイソブレンとの共重合体、天然ゴム、チオコールゴム、多硫化ゴム、アクリルゴム、ポリウレタンゴム、ポリエーテルゴム、エピクロロヒドリンゴムなどが挙げられる。

【0077】

本発明の効果を損なわない範囲で各種添加剤、例えば酸化防止剤や耐熱安定剤、耐候剤(レゾルシノール系、サリシレート系、ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系、ヒンダードアミン系等)、離型剤及び滑剤(脂肪族アルコール、脂肪族アミド、脂肪族ビスアミド、ビス尿素及びポリエチレンワックス等)、顔料(硫化カドミウム、フタロシアニン、カーボンブラック等)、染料(ニグロシン、アニリンブラック等)、可塑剤(p-オキシ安息香酸オクチル、N-ブチルベンゼンスルホンアミド等)、帯電防止剤(アルキルサルフェート型アニオン系帯電防止剤、4級アンモニウム塩型カチオン系帯電防止剤、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレートのような非イオン系帯電防止剤、ベタイン系両性帯電防止剤等)を任意の時点で添加することができる。

【0078】

特にポリカーボネート樹脂は熱劣化しやすく、成形時に、その熱劣化により生じた低分子化合物がガス化して成形品に膨れが発生することがあるため、酸化防止剤の添加は有効である。酸化防止剤としては、フェノール系、硫黄系、リン系化合物などが挙げられる。

【0079】

フェノール系酸化防止剤としては、2,4-ジメチル-6-t-ブチルフェノール、2,6-ジ-t-ブチルフェノール、2,6-ジ-t-ブチル-p-クレゾール、2,6-ジ-t-ブチル-4-エチルフェノール、4,4'-ブチリデンビス(6-t-ブチル-3-メチルフェノール)、2,2'-メチレン-ビス(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)、2,2'-メチレン-ビス(4-エチル-6-t-ブチルフェノール)、オクタデシル-3(3',5'-ジ-t-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート

、テトラキス〔メチレン - 3 - ( 3 , 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル ) プロピオネート〕メタン、1 , 1 , 3 - トリス ( 2 - メチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - ジ - t - ブチルフェニル ) ブタン、トリス ( 3 , 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル ) イソシアヌレート、トリエチレングリコール - ビス〔3 - ( 3 - t - ブチル - 5 - メチル - 4 - ヒドロキシフェニル ) プロピオネート〕、1 , 6 - ヘキサンジオール - ビス〔3 - ( 3 , 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル ) プロピオネート〕、2 , 4 - ビス - ( n - オクチルチオ ) - 6 - ( 4 - ヒドロキシ - 3 , 5 - ジ - t - ブチルアニリノ ) - 1 , 3 , 5 - トリアジン、2 , 2 - チオ - ジエチレンビス〔3 - ( 3 , 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル ) プロピオネート〕、N , N' - ヘキサメチレン - ビス ( 3 , 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシヒドロシナミド )、3 , 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジルフォスフォネート - ジエチルエステル、1 , 3 , 5 - トリメチル - 2 , 4 , 6 - トリス ( 3 , 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル ) ベンゼン、2 , 4 - ビス〔( オクチルチオ ) メチル〕- o - クレゾール、イソオクチル - 3 - ( 3 , 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル ) プロピオネートなどが挙げられる。

#### 【 0 0 8 0 】

硫黄系酸化防止剤としては、ジラウリルチオジプロピオネート、ジミリスチルチオジプロピオネート、ジステアリルチオジプロピオネート、ジトリデシルチオジプロピオネート、ペンタエリトリチル ( 3 - ラウリルチオプロピオネート )、2 - メルカプトベンズイミダゾールなどが挙げられる。

#### 【 0 0 8 1 】

またリン系酸化防止剤としては、トリフェニルフォスファイト、トリオクタデシルフォスファイト、トリスノニルフェニルフォスファイト、トリラウリルトリチオフォスファイト、ビス ( 2 , 4 - ジ - t - ブチルフェニル ) ペンタエリスリトール - ジフォスファイト、ビス ( 3 - メチル - 1 , 5 - ジ - t - ブチルフェニル ) ペンタエリスリトール - ジフォスファイト、トリス ( 2 , 4 - ジ - t - ブチルフェニル ) フォスファイト、ジステアリルペンタエリスリトールジフォスファイトがあり、好ましくはビス ( 2 , 4 - ジ - t - ブチルフェニル ) ペンタエリスリトール - ジフォスファイト、ビス ( 3 - メチル - 1 , 5 - ジ - t - ブチルフェニル ) ペンタエリスリトール - ジフォスファイト、トリス ( 2 , 4 - ジ - t - ブチルフェニル ) フォスファイトで、特にビス ( 2 , 4 - ジ - t - ブチルフェニル ) ペンタエリスリトール - ジフォスファイトが好ましい。

#### 【 0 0 8 2 】

これら酸化防止剤は、単独で使用してもよいし、2 種以上を組み合わせると相乗的な効果が得られることがあるので併用して使用してもよく、( A ) 非晶性樹脂 5 0 重量部を超え、9 5 重量部以下を含む熱可塑性樹脂 1 0 0 重量部に対し、0 . 0 0 1 ~ 5 重量部が好ましく、0 . 0 1 ~ 1 重量部がより好ましい。

#### 【 0 0 8 3 】

本発明の熱樹脂可塑性樹脂組成物はこれら配合成分が均一に分散されていることが好ましく、その配合方法は任意の方法を用いることができる。代表例として、非晶性樹脂、その他結晶性樹脂、無機充填材、エステル交換防止剤を溶融混練する方法が挙げられる。その混練方法には特に制限はなく、例えば単軸あるいは2 軸の押出機、バンバリーミキサー、ニーダーおよびミキシングロールなど公知の溶融混練機を用いて 2 0 0 ~ 3 5 0 の温度で溶融混練する方法を挙げることができるが、二軸押出機を用いることが好ましい。また各成分は、予め一括して混合しておき、それから溶融混練してもよい。なお、各成分に付着している水分は少ない方がよく、予め事前乾燥しておくことが望ましいが、必ずしも全ての成分を乾燥させる必要がある訳ではない。溶融混練時に発生する水分や低分子量の揮発成分を除去する目的で、ベント口を設けることも好んで用いられる。また、耐衝撃性改良剤を添加する場合は非晶性樹脂、その他結晶性樹脂、無機充填材、エステル交換防止剤を溶融混練している任意の時期に添加して混練すれば良い。

#### 【 0 0 8 4 】

本発明の熱可塑性樹脂組成物を製造する好ましい方法は、高剪断を付与することのでき

る二軸押出機内で、シリンダー温度150～300、好ましくは180～250において、配合した原料を該押出機に供給し、芳香族ポリカーボネート樹脂とポリエステル樹脂を一旦相溶化させ、剪断場依存型スピノーダル分解を利用し溶融混練する方法である。エステル交換反応を効率的に抑制するためには、ポリブチレンテレフタレート樹脂、無機充填材、エステル交換防止剤を予め溶融混練して得られる組成物を、ポリカーボネート樹脂と溶融混練する方法が、結晶性に優れるため好ましい。メインフィーダーにポリブチレンテレフタレート樹脂、無機充填材、エステル交換防止剤を添加し、サイドフィーダーからポリカーボネート樹脂を添加する方法も好ましく用いられる。ここで、メインフィーダーから吐出口までの距離をa、サイドフィーダーから吐出口の距離をbとすると、 $b/a = 1/6 \sim 5/6$ となるようにサイドフィーダーを設置することが好ましい。

10

#### 【0085】

また、本発明の樹脂組成物中の(B)炭素繊維はメインフィーダーから投入することもできるが、ニーディングゾーンにおける機械せん断による折れが発生することにより、本来の(B)炭素繊維の機械物性が保持されないため、サイドフィーダーから投入することもできる。

#### 【0086】

そこで上述特異的な相分離構造を実用的な成形加工条件下で安定して得るために、各成分を溶融混練することにより得られるが、溶融混練を樹脂圧力1.5～10MPaで行うことが好ましい。

#### 【0087】

20

本発明の製造方法における樹脂圧力とは、溶融混練装置に取り付けた樹脂圧力計で測定した値であり、ゲージ圧を樹脂圧力とする。

#### 【0088】

上記溶融混練時の樹脂圧力とは、一貫して1.5MPa以上が必要ではなく、少なくとも1カ所以上樹脂圧力が1.5MPa以上となる領域が存在すれば良く、押出機を用いて溶融混練する際には、通常最も樹脂圧力が高くなる箇所、例えば逆フルフライトやニーディングブロックによる樹脂滞留箇所では樹脂圧力が2MPa以上となるようにすることが好ましい。

#### 【0089】

溶融混練時の樹脂圧力は1.5MPa以上であれば機械的性能が許す限り特に制限はないが、好ましくは2～10MPaの範囲で用いられ、特に2～5MPaの範囲であれば、両相連続構造がより安定して得られやすく、樹脂の劣化が小さいため好ましく用いられる。

30

#### 【0090】

溶融混練時の樹脂圧力を調整する方法としては、特に制限はないが、例えば(イ)溶融混練温度の低下による樹脂粘度の向上、(ロ)目的の樹脂圧力になるような分子量のポリマーを選択する、(ハ)逆フルフライト、ニーディングブロック導入などのスクリュアレンジ変更による樹脂滞留、(ニ)原料供給速度の向上、ダイス部へのメッシュ導入によるバレル内のポリマー充填率を上げる、(ホ)スクリュ回転数を上げる、(ヘ)任意の添加剤を混合することによる樹脂粘度の向上、(ト)炭酸ガス導入などの超臨界状態などが挙げられる。

40

#### 【0091】

次に本発明の加飾成形品を構成する(C)加飾用フィルムについて説明する。(C)加飾用フィルムは樹脂組成物からなる加飾成形品の表面に存在する。(C)加飾用フィルムに使用される樹脂は、(A)熱可塑性樹脂と同様にポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)などのポリオレフィン、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリプロピレンテレフタレート(PPT)、ポリブチレンテレフタレート(PBT)、ポリエチレンナフタレート(PEN)などのポリエステル、ナイロン6(PA6)、ナイロン66(PA66)などのポリアミド、ポリアミドイミド(PAI)、ポリメタクリル酸メチル(PMMA)、ポリカーボネート(PC)、ポリスルホン(PSF)、ポリアセタール(PO

50

M)、ポリフェニレンエーテル(PPE)、ポリフェニレンスルフィド(PPS)、ポリアリレート(PAR)、ポリエーテルイミド(PEI)、ポリエーテルスルホン(PES)、ポリエーテルケトン(PEK)やこれらのブレンド、アロイ系などのほかに、AS樹脂、ABS樹脂、AES樹脂、AAS樹脂、ACS樹脂などの共重合樹脂などが挙げられる。その中でも特に、PET、PPT、PBT、PENなどのポリエステルフィルムが表面性、寸法安定性や強度の観点から好ましく用いられる。

【0092】

本発明の(C)加飾用フィルムのポリエステルを構成するポリエステル樹脂とは、主鎖中の主要な結合をエステル結合とする高分子化合物の総称であって、通常ジカルボン酸成分とグリコール成分を重縮合反応させることによって得ることができる。

10

【0093】

本発明のポリエステルに用いられるグリコール成分として、成形性、外観、耐熱性、経済性の点で、エチレングリコール成分60~100モル%より構成されていることが好ましい。本発明の成形用ポリエステルフィルムに含まれるグリコール成分としては、エチレングリコール以外に、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコールなどの脂肪族ジヒドロキシ化合物、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどのポリオキシアルキレングリコール、1,4-シクロヘキサジメタノールなどの脂環族ジヒドロキシ化合物、ビスフェノールA、ビスフェノールSなどの芳香族ジヒドロキシ化合物などが挙げられる。

20

【0094】

また、本発明のポリエステルに用いられる好ましいジカルボン酸成分としては、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェニルスルホンジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸、5-ナトリウムスルホンジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸、シュウ酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、ダイマー酸、マレイン酸、フマル酸などの脂肪族ジカルボン酸、1,4-シクロヘキサジカルボン酸などの脂環族ジカルボン酸、パラオキシ安息香酸などのオキシカルボン酸などを挙げることができる。また、ジカルボン酸エステル誘導体としては上記ジカルボン酸化合物のエステル化物、たとえばテレフタル酸ジメチル、テレフタル酸ジエチル、テレフタル酸2-ヒドロキシエチルメチルエステル、2,6-ナフタレンジカルボン酸ジメチル、イソフタル酸ジメチル、アジピン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、ダイマー酸ジメチルなどを挙げることができる。

30

【0095】

本発明のポリエステルフィルムは、成形性、耐熱性、透明性の点で、特にポリエステルフィルムを構成するグリコール成分の60~99モル%がエチレングリコール、1~30モル%が1,4-シクロヘキサジメタノールであることが好ましい。1,4-シクロヘキサジメタノールを1~30モル%含有させることで、高い融点を保持できるため耐熱性を維持でき、かつ成形時の配向結晶化を抑制することができるため成形性を向上させることができる。さらに、結晶性を適度に調整することが可能となるため、透明性にも優れたフィルムとなる。また、さらに成形性を向上させる点で、1,4-ブタンジオールおよび/または1,3-プロパンジオールを1~30モル%含むことが好ましい。1,4-ブタンジオールおよび/または1,3-プロパンジオールを1~30モル%含むことで、加熱時の分子運動性が向上し、成形時の応力を低下させることができるため、成形性を向上させることができる。より成形性を向上させ、耐熱性を維持するためには、ポリエステルフィルムを構成するグリコール成分の60~90モル%がエチレングリコール、2~25モル%が1,4-シクロヘキサジメタノール、10~35モル%が1,4-ブタンジオールおよび/または1,3-プロパンジオールであることが好ましい。エチレングリコールが60~80モル%、1,4-シクロヘキサジメタノールが3~20モル%、1,4-ブタンジオールおよび/または1,3-プロパンジオールが15~30モル%であるこ

40

50



とがさらに好ましい。

【0096】

また本発明の効果を阻害しない限りにおいて、共重合ポリエステルにトリメリット酸、トリメシン酸、トリメチロ-ルプロパン等の多官能化合物を共重合することができる。

【0097】

フィルムを構成するポリエステルに好ましく少量共重合される成分としては、ブタンジオール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、シクロヘキサンジメタノール、セバシン酸、ダイマー酸、イソフタル酸などがある。

【0098】

さらに(C)加飾用フィルムを構成するポリエステルには、成形性、耐熱性を重視する用途では、ナフタレンジカルボン酸成分を共重合してもよく、その場合には、好ましくは1~10モル%、特に生産性、融点に起因する耐熱性などの点では、さらに好ましくは1~4モル%共重合するのがよい。

【0099】

また本発明の(C)加飾用フィルムは、良好な耐熱性を発現する点、伸度の経時変化を抑制する点、成形加工時に金型等の治具への粘着防止の点等から、融点が245~265であることが好ましく、より好ましくは250~260である。

【0100】

ここでいう融点とは、示差走査熱量計を用いて、昇温速度20/分で測定を行った際の融解現象で発現する吸熱ピーク温度である。異なる組成のポリエステル樹脂をブレンドして使用し、フィルムとした場合には複数の融解に伴う吸熱ピークが現れる場合があるが、その場合、最も高温に現れる吸熱ピーク温度を融点とする。

【0101】

本発明の(C)加飾用フィルムは、耐熱性、耐薬品性の点で、エチレンテレフタレート単位及び/またはエチレンナフタレート単位を主たる構成成分とするポリエステルを二軸延伸化したものが好ましい。かかる二軸延伸の方法としては、同時二軸延伸、逐次二軸延伸、チューブラー延伸など、いずれの二軸延伸方法であってもよいが、二軸延伸フィルムに関する製造条件を鋭意検討した結果、同時二軸延伸あるいは縦、横の順に延伸を行う逐次二軸延伸が好ましく採用される。

【0102】

本発明の(C)加飾用フィルムは、面配向係数が0.08~0.16、成形性が特に必要な場合は、0.08~0.15が好ましく、0.09~0.13であればさらに好ましい。また、耐熱性が特に必要な場合は、0.1~0.16、さらに好ましくは0.12~0.16であることがさらに好ましい。さらに、各方向への追従性や、均一成形させる点から、面配向係数のばらつきが小さいことが望ましく、フィルムの長手方向または幅方向について、3cm間隔で10点測定した際の最大、最小の差が、0.02以下であることが好ましく、さらに好ましくは0.01以下、特に好ましくは0~0.005である。面配向係数は、ナトリウムD線(波長589nm)を光源として、アッペ屈折計を用いて、フィルムの長手方向の屈折率( $n_{MD}$ )、幅方向の屈折率( $n_{TD}$ )、厚み方向の屈折率( $n_{ZD}$ )を測定し、下記式から面配向係数( $f_n$ )を算出した。

$$f_n = (n_{MD} + n_{TD}) / 2 - n_{ZD}$$

【0103】

また本発明の(C)加飾用フィルムは、優れた蒸着性、印刷性等の表面加工特性を発現させるために、少なくとも片面の表面ヘーズが0~1.5%であることが好ましく、さらに好ましくは0~1%、特に好ましくは0~0.5%である。ヘーズについてはJISK7105(1985年)に基づいて、ヘーズメーター(スガ試験器社製HGM-2GP)を用いて測定でき、任意の3ヶ所の平均値を採用した。かかる表面ヘーズをコントロールする方法としては、添加粒子のコントロールや、特に延伸時の表面変形挙動を制御することがポイントであり、フィルム表面とロールが接触する面積を抑えることが好ましく、この点から言えば、同時二軸延伸が好ましいが、その場合においても、成形加工性を発

10

20

30

40

50

現するために、フィルムの配向を抑えたり、伸度向上、柔軟性向上させる条件での同時二軸延伸時に斑が発生する場合があるので、特にフィルム幅方向において、 $\pm 1$  以内、好ましくは $\pm 0.5$  以内の均一な温度コントロールを行うことが好ましい。

【0104】

また、逐次二軸延伸においては、縦延伸時のロール材質を非粘着タイプにすることが好ましく、この点から言えば、無機フィラーを添加したシリコン材質のロールを使用することが好ましい。中でも硬度が $50 \sim 90^\circ$ であることが好ましく、特に好ましくは $65 \sim 85^\circ$ である。

【0105】

本発明の(C)加飾用フィルムは、耐熱性、生産性、低溶出性の点で、ポリエステルの固有粘度が $0.5 \sim 1 \text{ dl/g}$ が好ましく、さらに好ましくは、 $0.55 \sim 0.7 \text{ dl/g}$ である。

【0106】

本発明において、加工時の熱寸法変化抑制と適度な自己張力負荷の点から $150$ 、 $30$ 分の熱収縮率は、長手方向、横方向のそれぞれ、 $-1 \sim -4\%$ であることが好ましく、更に好ましくは $0 \sim -3\%$ である。特に好ましくはフィルム長手方向では $0.1 \sim 2\%$ 、横方向には $0.1 \sim 2\%$ であるのがよい。

【0107】

本発明における二軸延伸フィルムの長手方向の破断伸度(FMD)と横方向の $25$ における破断伸度(FTD)の合計(FMD+FTD)は、 $340\% \sim 700\%$ であることが好ましく、特に好ましくは $360\% \sim 600\%$ である。

【0108】

また、成形加工性を各方向で均一良好にする上で、長手方向の破断伸度(FMD)と横方向の破断伸度(FTD)の差の絶対値が、 $0 \sim 50\%$ であることがさらに好ましく、特に好ましくは $0 \sim 40\%$ である。さらには長手方向から時計回りに $45$ 度傾いた方向の破断伸度(F $_{45}$ )と $135$ 度傾いた方向の破断伸度(F $_{135}$ )の合計が、 $340\% \sim 700\%$ であることが好ましく、より好ましくは $360 \sim 600\%$ である。

【0109】

本発明において、成形時の追従性、均一成形成等の点からフィルムの $25$ での弾性率は、 $2.5 \sim 3.5 \text{ GPa}$ が好ましく、特に好ましくは $3 \sim 3.5 \text{ GPa}$ である。

【0110】

本発明の(C)加飾用フィルムのポリエステルを製造する際には、反応触媒、着色防止剤を使用することができ、反応触媒としては、例えばアルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物、亜鉛化合物、鉛化合物、マンガン化合物、コバルト化合物、アルミニウム化合物、アンチモン化合物、チタン化合物等を使用することができ、着色防止剤としては、例えばリン化合物等を使用することができる。

【0111】

またかかる製造方法において、通常ポリエステルの製造が完結する以前の任意の段階において、重合触媒としてアンチモン化合物またはゲルマニウム化合物、チタン化合物を添加することは好ましく採用される。このような方法としては、例えば、ゲルマニウム化合物を例にすると、ゲルマニウム化合物粉体をそのまま添加する方法や、あるいは、特公昭 $54-22234$ 号公報に記載されているように、ポリエステルの出発原料であるグリコ-ル成分中にゲルマニウム化合物を溶解させて添加する方法等を採用することができる。かかるゲルマニウム化合物としては、例えば二酸化ゲルマニウム、結晶水含有水酸化ゲルマニウム、あるいはゲルマニウムテトラメトキシド、ゲルマニウムテトラエトキシド、ゲルマニウムテトラブトキシド、ゲルマニウムエチレングリコキシド等のゲルマニウムアルコキシド化合物、ゲルマニウムフェノレ-ト、ゲルマニウム-ナフトレ-ト等のゲルマニウムフェノキシド化合物、リン酸ゲルマニウム、亜リン酸ゲルマニウム等のリン含有ゲルマニウム化合物、酢酸ゲルマニウム等を使用することができる。中でも二酸化ゲルマニウムが好ましい。また、アンチモン化合物としては、例えば、三酸化アンチモンなどのア

10

20

30

40

50

ンチモン酸化物、酢酸アンチモンなどが使用することができる。さらにチタン化合物としては、テトラエチルチタネート、テトラブチルチタネートなどのアルキルチタネート化合物などが好ましく使用される。

【0112】

具体的な製造方法について、例えばポリエチレンテレフタレートを製造する際に、ゲルマニウム化合物として二酸化ゲルマニウムを添加する場合で説明する。

【0113】

まず、テレフタル酸成分とエチレングリコールをエステル交換またはエステル化反応せしめ、次いで二酸化ゲルマニウム、リン化合物を添加し、引き続き高温、減圧下で一定のジエチレングリコール含有量になるまで重縮合反応せしめ、ゲルマニウム元素含有重合体を10得る。さらに、好ましくは得られた重合体をその融点以下の温度において減圧下または不活性ガス雰囲気下で固相重合反応せしめ、アセトアルデヒドの含有量を減少させ、所定の固有粘度、カルボキシル末端基を得る方法等を挙げることができる。

【0114】

本発明の(C)加飾用フィルムのポリエステルは、好ましくはジエチレングリコール成分量が0.01~4%、さらに好ましくは0.01~3%、特に好ましくは0.01~2%であることが、衛生性、経時後や加工で熱履歴を受けても良好な衛生性を維持する上で望ましい。さらに酸化防止剤を0.0001~1%添加してもよい。また、特性を損ねない範囲でジエチレングリコールをポリマー製造時に添加してもよい。

【0115】

また、衛生性を良好にする上で、フィルム中のアセトアルデヒドの含有量は、好ましくは30ppm以下、さらに好ましくは25ppm以下、特に好ましくは20ppm以下が望ましい。フィルム中のアセトアルデヒドの含有量を30ppm以下とする方法は、例えばポリエステルを重縮反応等で製造する際の熱分解によって生じるアセトアルデヒドを除去するため、ポリエステルを減圧下あるいは不活性ガス雰囲気下において、ポリエステルの融点以下の温度で熱処理する方法、好ましくはポリエステルを減圧下あるいは不活性ガス雰囲気下において150℃以上、融点以下の温度で固相重合する方法、真空ペント式押出機を使用して熔融押出する方法、ポリマーを熔融押出する際に押出温度を高融点ポリマー側の融点+30℃以内、好ましくは融点+25℃以内で、短時間、好ましくは平均滞留時間1時間以内で押出す方法等により実施することができる。2030

【0116】

本発明の(C)加飾用フィルムとして二軸延伸ポリエステルフィルムを用いる場合、単層、積層いずれも使用できる。かかる二軸延伸フィルムの厚さは、粘着フィルムとして使用する任意の厚みに設定できるが、追従性の点から3~500μmであることが好ましく、さらに好ましくは10~250μmであり、特に好ましくは75~200μmである。3μm未満では樹脂組成物表面の凹凸を隠蔽することが困難であるため好ましくなく、また500μmを超える場合は樹脂組成物に一体化させるフィルムの腑形性が悪くなるため好ましくない。

【0117】

積層体の形で使用される場合には、熱可塑性ポリマー、熱硬化性ポリマーなどのポリマーを積層してもよく、特に接着性や追従性の点から、少なくとも片面に融点が180~260℃のポリエステルBを積層することが好ましく、特に融点が190~240℃のポリエステルBであることがフィルムの腰(スティッフネス)の柔軟化や接着性の点から好ましい。積層するポリエステルBとしては、例えば高分子量ポリエチレンテレフタレート、イソフタル酸共重合ポリエチレンテレフタレート、ブタンジオール、イソフタル酸残基骨格を有する共重合ポリエチレンテレフタレート、さらにジエチレングリコールを添加、共重合したポリエステルなどが好ましく使用できる。積層構成はB層を片面に積層する2層、両面に積層する3層、またポリエステルBに加えポリエステルC等を両面に積層する3層などが適用でき、特にポリエステルBの積層厚みは、接着性等の点から1~30μmであることが好ましく、より好ましくは2~20μmであり、片面、両面でも良く、更には4050

積層面の上に積層しても良い。

【0118】

本発明の(C)加飾用フィルムの製造方法としては、例えば各ポリエステルを必要に応じて乾燥した後、公知の溶融押出機に供給し、スリット状のダイからシート状に押出し、静電印加などの方式によりキャストイングドラムに密着させ冷却固化し未延伸シートを得る。延伸方式としては、同時二軸、逐次二軸延伸いずれでもよいが、該未延伸シートをフィルムの長手方向及び幅方向に延伸、熱処理し、目的とするフィルムを得る。好ましくはフィルムの品質の点でテンター方式によるものが好ましく、長手方向に延伸した後、幅方向に延伸する逐次二軸延伸方式、長手方向、幅方向をほぼ同時に延伸していく同時二軸延伸方式が望ましい。延伸倍率としてはそれぞれの方向に好ましくは1.5～4.0倍、さらに好ましくは1.8～4.0倍である。長手方向、幅方向の延伸倍率はどちらを大きくしてもよく、同一としてもよい。また、延伸速度は1000%/分～200000%/分であることが望ましく、延伸温度はポリエステルのガラス転移温度以上ガラス転移温度+80以下であれば任意の温度とすることができるが、通常は80～150が好ましい。更に二軸延伸の後にフィルムの熱処理を行うが、この熱処理はオーブン中、加熱されたロール上等、従来公知の任意の方法で行なうことができる。熱処理温度は好ましくは120以上245以下の任意の温度とすることができるが、さらに好ましくは120～240である。また熱処理時間は任意とすることができるが、通常1～60秒間行うのが好ましい。熱処理はフィルムをその長手方向および/または幅方向に弛緩させつつおこなってもよい。さらに、再延伸を各方向に対して1回以上行ってもよく、その後熱処理を行っても良い。

【0119】

また、本発明の(C)加飾用フィルムの取扱い性、加工性と表面ヘーズを両立させるために、平均粒子径0.01～5μmの内部粒子、無機粒子および/または有機粒子などの外部粒子の中から任意に選定される粒子が0.01～10重量%含有されていることが好ましい。特に好ましくは平均粒子径0.1～5μmの内部粒子、無機粒子および/または有機粒子が0.01～0.2重量%含有されていることがよい。内部粒子の析出方法としては、例えば特開昭48-61556号公報、特開昭51-12860号公報、特開昭53-41355号公報、特開昭54-90397号公報などに記載の技術が挙げられる。さらに特開昭55-20496号公報、特開昭59-204617号公報などの他の粒子との併用も行うことができる。10μmを越える平均粒子径を有する粒子を使用するとフィルムの欠陥が生じ易くなるので好ましくない。無機粒子および/または有機粒子としては、例えば湿式および乾式シリカ、コロイダルシリカ、珪酸アルミ、酸化チタン、炭酸カルシウム、リン酸カルシウム、硫酸バリウム、アルミナ、マイカ、カオリン、クレ-等の無機粒子およびスチレン、シリコーン、アクリル酸類等を構成成分とする有機粒子等を挙げることができる。なかでも湿式および乾式コロイド状シリカ、アルミナ等の無機粒子およびスチレン、シリコーン、アクリル酸、メタクリル酸、ポリエステル、ジビニルベンゼン等を構成成分とする有機粒子等を挙げることができる。これらの内部粒子、無機粒子および/または有機粒子は二種以上を併用してもよい。特に表面ヘーズをコントロールする点から球状粒子が好ましく、特にシリカ、アルミナが好ましい。

【0120】

また、フィルムにコロナ放電処理などの表面処理を施すことにより接着性を向上させることはさらに特性を向上させる上で好ましい。その際、処理強度としては好ましくは5～50W・min/m<sup>2</sup>、さらに好ましくは10～45W・min/m<sup>2</sup>である。

【0121】

本発明の(C)加飾用フィルムには、帯電防止剤、熱安定剤、酸化防止剤、結晶核剤、耐候剤、紫外線吸収剤、顔料、染料などの添加剤を本発明の目的を損なわない程度において用いることができる。また、エンボス加工、サンドマット加工などの表面凹凸加工、あるいはコロナ放電処理、プラズマ処理、アルカリ処理などの表面処理を必要に応じて施してもよい。さらに、本発明の柔軟性ポリエステルフィルムに易接着処理剤、帯電防止剤、

水蒸気・ガスバリア剤（ポリ塩化ビニリデンなど）、離型剤、粘着剤、接着剤、難燃剤、紫外線吸収剤、マット化剤、顔料、染料などのコーティングや印刷を行なってもよく、アルミニウム、酸化アルミニウム、酸化珪素、パラジウムなどの金属やその化合物を遮光、水蒸気・ガスバリア、表面導電性、赤外線反射などの目的で真空蒸着してもよく、その目的、方法については上記に限定されない。

#### 【 0 1 2 2 】

本発明では前述の樹脂組成物と（Ｃ）加飾用フィルムを一体化させ、加飾成形品とする。

#### 【 0 1 2 3 】

本発明である加飾成形品の製造方法は、フィルムインサート成形、フィルムインモールド成形、真空成形、圧空成形、真空圧空成形などのフィルムとの任意の一体化成形方法により、所望の形状に成形できるものであれば良く、特に上記製造方法に限定されるものではなく公知の方法を使用することができ、主に自動車部品などに好適に使用することができる。

#### 【 0 1 2 4 】

自動車部品の例として、オルタネーターターミナル、オルタネーターコネクタ、ＩＣレギュレーター、ライトディヤール用ポテンシオメーターベース、エアインテークノズルスノーケル、インテークマニホールド、エアフロメーター、エアポンプ、燃料ポンプ、エンジン冷却水ジョイント、サーモスタットハウジング、キャブレターメインボディー、キャブレタースペーサー、エンジンマウント、イグニッションホビン、イグニッションケース、クラッチボビン、センサーハウジング、アイドルスピードコントロールバルブ、パキュームスイッチングバルブ、ＥＣＵハウジング、パキュームポンプケース、インヒビタースイッチ、回転センサー、加速度センサー、ディストリビューターキャップ、コイルベース、ＡＢＳ用アクチュエーターケース、ラジエータタンクのトップ及びボトム、クーリングファン、ファンシュラウド、エンジンカバー、シリンダーヘッドカバー、オイルキャップ、オイルパン、オイルフィルター、フューエルキャップ、フューエルストレーナー、ディストリビューターキャップ、ベーパーキャニスターハウジング、エアクリナーハウジング、タイミングベルトカバー、ブレーキブスター部品、各種ケース、燃料関係・排気系・吸気系等の各種チューブ、各種タンク、燃料関係・排気系・吸気系等の各種ホース、各種クリップ、排気ガスバルブ等の各種バルブ、各種パイプ、排気ガスセンサー、冷却水センサー、油温センサー、ブレーキパットウェアセンサー、ブレーキパッド摩耗センサー、スロットルポジションセンサー、クランクシャフトポジションセンサー、エアコン用サーモスタットベース、エアコンパネルスイッチ基板、暖房温風フローコントロールバルブ、ラジエーターモーター用ブラッシュホルダー、ウォーターポンプインペラー、タービンペイン、ワイパーモーター関係部品、ステップモーターローター、ブレーキピストン、ソレノイドボビン、エンジンオイルフィルター、点火装置ケース、トルクコントロールレバー、スタータースイッチ、スターターリレー、安全ベルト部品、ドアロックハウジング、ドアロックプロテクター等のドアロック部品、レジスターブレード、ウオッシャーレバー、ウインドレギュレーターハンドル、ウインドレギュレーターハンドルのノブ、パッシングライトレバー、デユストリビューター、サンバイザーブラケット、各種モーターハウジング、ルーフレール、フェンダー、ガーニッシュ、バンパー、ドアミラーステー、ホーンターミナル、ウインドウウォッシャーノズル、スポイラー、フードルーバー、ホイールカバー、ホイールキャップ、グリルエプロンカバーフレーム、ランプリフレクター、ランプソケット、ランプハウジング、ランプベゼル、ドアハンドル、ワイヤーハーネスコネクタ、ＳＭＪコネクタ、ＰＣＢコネクタ、ドアグロメットコネクタ、ヒューズ用コネクタなどの各種コネクタなどが挙げられる。

#### 【 0 1 2 5 】

本発明は樹脂組成物からなる成形品の表面にフィルムを一体化させた加飾成形品に関し、特に成形収縮性に優れ、剛性、軽量化表面外観品質に優れた主に自動車内外装部品などの用途に好適に用いられる加飾成形品に関するものである。

## 【実施例】

## 【0126】

以下に実施例を挙げて更に詳細に説明するが、なお、特性は以下の方法により測定、評価したが、本発明はこれらに限定されるものではない。

## 【0127】

実施例および比較例の評価方法を次に示す。なお特に断りがない限り、「部」は「重量部」「%」は「wt%」を示す。

## 【0128】

「参考例」

実施例1～7、比較例1～3

表1の組成となるように原料を配合し、ドライブレンドした。その際に添加剤としてエステル交換防止剤「PEP8」、ADEKA製を0.04%、有機酸「CRYSTALMAN AB」、日油(株)製を0.1%、酸化防止剤「IR1010」、チバスペシャルティケミカルズ製を0.25%、滑剤「7000FP」、三井化学株(製)を0.3%配合した。シリンダー温度を220、スクリー回転数を200rpmに設定した、3ヶ所のニーディングブロック部を有するTEX30二軸押出機(日本製鋼所製)でダイ部の樹脂圧力が2～5MPaとなるよう熔融混練し、ダイスから吐出されたストランドを冷却バス内で冷却した後、ストランドカッターにてペレット化した。得られた各ペレットは、110の熱風乾燥機で8時間乾燥した。乾燥したペレットを各種材料に対応したシリンダー温度260、金型温度80、成形下限圧+10MPaに設定し、後述の通り各種樹脂組成物の物性評価を実施した。

## 【0129】

実施例8～18 比較例7～9

さらに表1で作成した樹脂組成物を表2、3に示すフィルムとの組み合わせにより、フィルムインサート成形用金型を使用し、上記の実施例1～7、および比較例1～3のシリンダー温度、金型温度、成形下限圧+10MPaに設定しフィルムインモールド成形を実施した。得られた各種樹脂組成物の加飾成形品(図1参照)は、後述する表面品位評価を実施し比較した。

## 【0130】

比較例4～6

表1の組成となるように原料を配合し、ドライブレンドした後、シリンダー温度を260、スクリー回転数を120rpmに設定した、3ヶ所のニーディングブロック部を有するZSK-57二軸押出機(ウェルナー社製)で熔融混練し、ダイスから吐出されたストランドを冷却バス内で冷却した後、ストランドカッターにてペレット化した。ドライブレンド時に添加剤として滑剤0.3%を配合した。得られた各ペレットは、110の熱風乾燥機で8時間乾燥した。乾燥したペレットをシリンダー温度270、金型温度80、成形下限圧+10MPaに設定し、後述の通り、各種樹脂組成物の物性評価を実施した。

## 【0131】

比較例10～12

さらに表1で作成した樹脂組成物を表3に示すフィルムとの組み合わせにより、フィルムインサート成形用金型で上記の比較例4～6のシリンダー温度、金型温度、成形下限圧+10MPaに設定し、フィルムインモールド成形を実施した。得られた各種樹脂組成物の加飾成形品(図1参照)は、後述する表面品位評価を実施し比較した。

## 【0132】

なお、樹脂組成物の原材料として以下に示すものを使用した。

(A)熱可塑性樹脂

A-1:芳香族ポリカーボネート樹脂;商品名「タフロンA1900」、出光興産(株)製、粘度均分子量19,000

A-2:ポリブチレンテレフタレート樹脂;商品名「トレコン1100M」、東レ(株)

製、融点 225

A - 3 : ポリエチレンテレフタレート樹脂 ; 「 T S B 9 0 0 」 、東レ (株) 製、253

(B) 炭素繊維

B - 1 : 炭素繊維 : 商品名「 T S - 1 5 」、東レ (株) 製 比弾性率 ; 135000 cm、線膨張係数 ;  $0.7 \times 10^{-6} /$

B - 2 : ガラス繊維 : 商品名「 C S 3 J - 9 4 8 S J 」、日東紡 (株) 製

(D) 無機充填剤

D - 1 : タルク ; 商品名「 H T - 7 0 0 0 」、ハリマ化成 (株) 製

加飾用フィルムの原材料として以下に示すものを使用した。

(C) 加飾用フィルム

10

製膜に供したポリエステル樹脂は以下のように準備した。

【 0 1 3 3 】

(PET)

テレフタル酸ジメチル 100 質量部、およびエチレングリコール 70 質量部の混合物に、0.09 質量部の酢酸マグネシウムと 0.03 質量部の三酸化アンチモンとを添加して、徐々に昇温し、最終的には 220 でメタノールを留出させながらエステル交換反応を行った。ついで、該エステル交換反応生成物に、0.020 質量部のリン酸 85% 水溶液を添加した後、重縮合反応釜に移行した。重合釜内で加熱昇温しながら反応系を徐々に減圧して 1 hPa の減圧下、290 で重縮合反応を行い、固有粘度 0.65、副生したジエチレングリコールが 2 モル% 共重合されたポリエチレンテレフタレート樹脂を得た。

20

【 0 1 3 4 】

(粒子マスター)

上記ポリエステルを製造する際、エステル交換反応後に平均粒子径 2.4  $\mu\text{m}$  の凝集シリカ粒子のエチレングリコールスラリーを添加してから重縮合反応を行い、ポリマー中の粒子濃度 2 質量% の粒子マスターを作製した。

【 0 1 3 5 】

(PET-G)

テレフタル酸ジメチルを 100 質量部、エチレングリコール 60 質量部、1,4-シクロヘキサジメタノール 20 質量部の混合物に、酢酸マンガン 0.04 質量部を加え、徐々に昇温し、最終的には 220 メタノールを留出させながらエステル交換反応を行った。次いで、リン酸 85% 水溶液 0.045 質量部、二酸化ゲルマニウム 0.01 質量部を添加して、徐々に昇温、減圧し、最終的に 275、1 hPa まで昇温、減圧し、極限粘度が 0.67 となるまで重縮合反応を行い、その後ストランド状に吐出、冷却し、カッティングして 1,4-シクロヘキサジメタノールを 8 モル% 共重合したポリエチレンテレフタレート樹脂を得た。該ポリマーを 3 mm 径の立方体に切断し、回転型真空重合装置を用いて、1 hPa の減圧下、225 で極限粘度が 0.8 になるまで固相重合を行った。

30

【 0 1 3 6 】

(PBT)

テレフタル酸 100 質量部、および 1,4-ブタンジオール 110 質量部の混合物を、窒素雰囲気下で 140 まで昇温して均一溶液とした後、オルトチタン酸テトラ-n-ブチル 0.054 質量部、モノヒドロキシブチルスズオキサイド 0.054 質量部を添加し、エステル化反応を行った。次いで、オルトチタン酸テトラ-n-ブチル 0.066 質量部を添加して、減圧下で重縮合反応を行い、固有粘度 0.88 のポリブチレンテレフタレート樹脂を作製した。その後、140、窒素雰囲気下で結晶化を行い、ついで窒素雰囲気下で 200、6 時間の固相重合を行い、固有粘度 1.22 のポリブチレンテレフタレート樹脂とした。

40

【 0 1 3 7 】

(PTT)

テレフタル酸ジメチル 100 質量部、1,3-プロパンジオール 80 質量部を窒素雰囲気下でテトラブチルチタネートを触媒として用い、140 から 230 まで徐々に昇温

50

し、メタノールを留出しつつエステル交換反応を行った。さらに、250 温度一定の条件下で3時間重縮合反応を行い、極限粘度[ ]が0.86のポリトリメチレンテレフタレート樹脂を得た。

#### 【0138】

##### 加飾用フィルムの製法

PETとPET-Gと粒子マスターを質量比58:40:2で混合し、真空乾燥機にて180 4時間乾燥し、水分を十分に除去した後、単軸押出機に供給、280 で熔融し、異物の除去、押出量の均整化を行った後、Tダイより25 に温度制御した冷却ドラム上にシート状に吐出した。その際、直径0.1mmのワイヤー状電極を使用して静電印加し、冷却ドラムに密着させ未延伸フィルムを得た。

10

#### 【0139】

次いで、長手方向への延伸前に加熱ロールにてフィルム温度を上昇させ、予熱温度を110 、延伸温度を105 で長手方向に3.3倍延伸し、すぐに40 に温度制御した金属ロールで冷却化した。次いでテンター式横延伸機にて予熱温度95 、延伸温度120 で幅方向に3.0倍延伸し、そのままテンター内にて幅方向に4%のリラックスを掛けながら温度240 で5秒間の熱処理を行い、フィルム厚み100 μmの二軸配向ポリエステルフィルム(C-1)を得た。

#### 【0140】

PETとPBTと粒子マスターを質量比68:30:2で混合し、長手方向に3.0倍延伸した以外は、実施例1と同様にしてフィルム厚み100 μmの二軸配向ポリエステルフィルム(C-2)を得た。

20

#### 【0141】

PETとPBTとPTTと粒子マスターを質量比68:15:15:2で混合し、長手方向に3.0倍延伸した以外は、実施例1と同様にしてフィルム厚み100 μmの二軸配向ポリエステルフィルム(C-3)を得た。

#### 【0142】

##### 樹脂組成物からなる成形品の評価方法

##### (1) 剛性(曲げ弾性率)

1/2インチ(12.7mm)×5インチ(127mm)×1/8インチ(3.2mm)の棒状試験片を用い、ASTM D790に従って測定を行った。

30

#### 【0143】

##### (2) 比重

ASTM D792に基づき、得られた試験片をセットしてn=3で行い、平均値で評価を行った。

#### 【0144】

##### (3) 線膨張係数

縦80mm、横80mm、厚み3mmの成形品から樹脂の流動方向、および流動に対して直角方向に縦5mm、横3mm、高さ10mmの大きさに切り出した試験片を紙ヤスリで表面を研磨した。測定はセイコー電子(株)製のSSC-5200およびTMA-120Cを用いて行い、測定条件は、窒素雰囲気下、-30 で10分間保持した後、-30 から90 の範囲を昇温速度5 /分で昇温し、-30~90 の範囲の線膨張係数を算出した。

40

#### 【0145】

##### (4) アルミ比剛性を考慮した軽量化率の計算

アルミの比重2.70g/cm<sup>3</sup>、曲げ弾性率70GPa、成形品厚み1mmとしたときの各材料の比重( )、曲げ弾性率(E)の値から、アルミ同等の剛性を出すための成形品厚みを算出することが可能となり、アルミに対する軽量化率を下記式1、2で算出した。

( $E_{\text{アルミ}} / E_{\text{樹脂材料}}$ )<sup>1/3</sup> = 樹脂材料における必要厚みt・・・式1

(樹脂材料必要厚みt × 樹脂材料 / 1 × アルミ) × 100 = 軽量化率・・・式2

50



## 【 0 1 4 6 】

## ( 5 ) 構造周期または粒子間距離の測定

上記で作成した角板から、厚み  $100\text{ }\mu\text{m}$  の切片を切り出し、ヨウ素染色法によりポリカーボネートを染色後、超薄切片を切り出したサンプルについて、透過型電子顕微鏡にて1万倍に拡大して観察を行い、構造の観察が可能な箇所を任意で100箇所選び出し、それぞれの構造周期を測定した上で、平均値を計算した。

## 【 0 1 4 7 】

## フィルム加飾成形品の評価方法

## ( 6 ) 表面粗さ

上記図1の箱型のフィルム加飾成形品について、ACCURETECH(株)東京精密社製表面粗さ計HANDYSURF E-35Bを用いて、ISO4287-1997準拠のJIS B 0601-2001の規格に従い算術平均粗さ(Ra)、最大高さ(Ry)を測定した。測定長は4mm、カットオフ値は0.8mm、測定レンジは $160\text{ }\mu\text{m}$ で測定を行った。測定は加飾成形品のフィルムの任意の3点以上で行い、その平均値で表面外観の評価を行った。

10

## 【 0 1 4 8 】

## ( 7 ) ウェブスキャン

上記図1の箱型のフィルム加飾成形品の $50\times 150\text{ mm}$ の平面部分においてマイクロウェブスキャンT((株)東洋精機製作所)を用いて加飾成形品表面の凹凸、うねりの測定を行った。W1: $>2.4\text{ mm}$ 、W4: $<0.3\text{ mm}$ の値で各数値が減少するに従い表面の凹凸が小さくなる。測定は $n=3$ で行い、その平均値を採用した。

20

## 【 0 1 4 9 】

## ( 8 ) フィルム密着性

JIS K5400-8.5(JIS D0202)試験方法に従い、 $5\times 5=25$ マスで碁盤目試験を実施した。

## 【 0 1 5 0 】

## 実施例1～7 実施例8～18

表1に示す組成で得られた樹脂組成物の物性評価を実施した。その結果、全てにおいて低線膨張係数で、かつ曲げ弾性率、比重から算出したアルミ同等剛性時の軽量化が達成されていることがわかった。さらに表2に示す組み合わせで得られた加飾成形品について、表面品位、フィルム密着性が良好であることがわかった。

30

## 【 0 1 5 1 】

## 比較例1～6 比較例7～12

表1に示す組成で得られた樹脂組成物に対し、物性評価を実施したところ、比較例1については線膨張係数が高く、かつ構造周期が増大し、ナノアロイ化されていないことがわかった。また2～5についてはアルミに対する軽量化が達成されないことがわかった。また表3に示す組み合わせで得られた加飾成形品について、比較例7、および9～12については表面品位が悪く、比較例6の樹脂組成物を使用した比較例12についてはフィルム密着性も悪いことがわかった。

## 【 0 1 5 2 】

40

【表 1】

表 1		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
原料	芳香族ポリカーボネート	70	60	80	70	60	80	70	30	70	70	-	-	-
	ポリブチレンテフタレート	30	40	20	30	40	20	30	70	30	30	64	50	64
	ポリエチレンテフタレート	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	36	50	36
	炭素繊維	14	14	14	21	21	21	25	25	-	-	14	14	42
	ガラス繊維	-	-	-	-	-	-	-	-	-	25	-	-	-
	塩基性無機充填材	28	28	28	21	21	21	-	-	42	-	28	28	-
	D-1	11	12	10	12	13	11	9	10	6	6	11	11	16
評価	曲げ弾性率	1.41	1.42	1.40	1.40	1.41	1.39	1.28	1.38	1.45	1.38	1.52	1.55	1.44
	比重	2.5	2.8	2.4	2.1	2.4	2.0	2.3	4.2	3.8	3.2	3.6	3.4	2.1
	線膨張係数	97	95	99	93	92	95	94	98	122	116	104	106	87
	アルミ比同等の剛性を考慮した軽量化率	20	30	15	30	35	20	30	3000	20	20	-	-	-
構造	構造周期	nm												

10

20

30

40

【 表 2 】

表2

材料	樹脂組成物	実施例番号	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18
			実施例1	実施例1	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例4	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
評価	フィルム種	-	C-1	C-2	C-3	C-1	C-1	C-1	C-2	C-3	C-1	C-1	C-1
	表面粗さ(Ra)	μm	0.04	0.05	0.03	0.05	0.03	0.05	0.06	0.03	0.06	0.04	0.06
	表面粗さ(Ry)	μm	0.22	0.28	0.19	0.29	0.20	0.23	0.29	0.20	0.28	0.21	0.31
	ウェブスキャン(W1)	-	23.3	25.4	19.8	25.0	18.9	25.6	27.1	20.3	27.3	24.2	29.3
	ウェブスキャン(W4)	-	6.5	7.2	6.0	6.8	6.2	7.1	7.6	6.7	7.9	6.9	7.2
	フィルム密着性	x/10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10

【表 3】

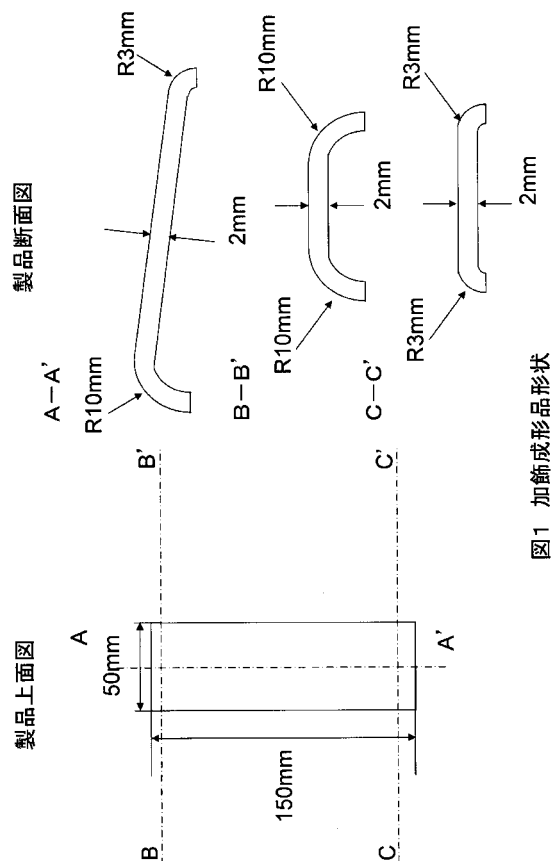
表3

		比較例7	比較例8	比較例9	比較例10	比較例11	比較例12	
材料	樹脂組成物	実施例番号	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	
	フィルム種	-	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	
評価	表面粗さ(Ra)	μm	0.1	0.04	0.18	0.10	0.13	0.14
	表面粗さ(Ry)	μm	0.38	0.21	0.54	0.36	0.40	0.41
	ウェブスキャン(W1)	-	34.3	22.4	54.3	35.2	41.0	60.5
	ウェブスキャン(W4)	-	7.1	7.0	11.2	7.2	7.6	12.6
	フィルム密着性	x/10	10	10	6	10	10	6

## 【 0 1 5 5 】

本発明は樹脂組成物からなる成形品の表面にフィルムを一体化させた加飾成形品に関し、特に成形収縮性に優れ、剛性、軽量化、さらに表面外観品質に優れており、主に自動車内外装部品などに好適に用いられる。

【 図 1 】



---

フロントページの続き

審査官 岸 進

(56)参考文献 特開2002-240566(JP,A)  
特開2005-298552(JP,A)  
特開2000-034398(JP,A)  
特開2005-336409(JP,A)  
特開2006-328287(JP,A)  
特開2007-258864(JP,A)  
特許第4060966(JP,B2)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B32B 1/00 - 43/00  
C08K 3/00 - 13/08  
C08L 1/00 - 101/16  
B29C45/00 - 45/84