

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2024年5月10日(10.05.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/095883 A1

(51) 国際特許分類:

C08L 101/00 (2006.01) C09F 1/00 (2006.01)
C08K 5/04 (2006.01) C09J 201/00 (2006.01)
C08L 93/04 (2006.01) C09K 3/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/038658

(22) 国際出願日: 2023年10月26日(26.10.2023)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2022-175830 2022年11月1日(01.11.2022) JP
特願 2023-093666 2023年6月7日(07.06.2023) JP

(71) 出願人: 荒川化学工業株式会社 (ARAKAWA CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5410046 大阪府大阪市中央区平野町1丁目3番7号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 伊藤 翼(ITO Tsubasa); 〒5380053 大阪府大阪市鶴見区鶴見1丁目1番9号 荒川化学工業株式会社研究所内 Osaka (JP). 川端 昭寛(KAWABATA Akihiro); 〒5410046 大阪府大阪市中央区平野町1丁目3番7号 Osaka (JP). 柴地 功基(SHIBAJI Koki); 〒5410046 大阪府大阪市中央区平野町1丁目3番7号 Osaka (JP). 柏原 徹也(KASHIHARA Tetsuya); 〒5380053 大阪府大阪市鶴見区鶴見1丁目1番9号 荒川化学工業株式会社研究所内 Osaka (JP). 芝原 遼(SHIBAHARA Ryo); 〒5380053 大阪府大阪市鶴見区鶴見1丁目1番9号 荒川化学工業株式会社研究所内 Osaka (JP). 中谷 隆(NAKATANI Takashi); 〒5380053 大阪府大阪市鶴見区鶴見1丁目1番9号 荒川化学工業株式会社研究所内 Osaka (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC,

EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: MODIFIER FOR THERMOPLASTIC RESIN, RESIN COMPOSITION, AND USE OF ROSIN RESIN

(54) 発明の名称: 熱可塑性樹脂用の改質剤、樹脂組成物及びロジン系樹脂の使用

(57) Abstract: A modifier for a thermoplastic resin that contains a rosin resin having a mass residual rate after heating for two hours at 300 ° C of 40 mass% or more and a mixed methylcyclohexane aniline cloud point (MMA P) of from -10 to 20°C.

(57) 要約: 300℃で2時間加熱後の質量残留率40質量%以上であり、混合メチルシクロヘキサンアニリン曇点(MMA P)が、-10〜20℃であるロジン系樹脂を含む、熱可塑性樹脂用の改質剤。



WO 2024/095883 A1

明 細 書

発明の名称：

熱可塑性樹脂用の改質剤、樹脂組成物及びロジン系樹脂の使用

技術分野

[0001] 本発明は、熱可塑性樹脂用の改質剤、樹脂組成物及びロジン系樹脂の使用に関する。

背景技術

[0002] 熱可塑性樹脂は、工業的に様々な分野で用いられており、その中でも、エンジニアリングプラスチックやスーパーエンジニアリングプラスチックは、その優れた耐熱性と、強度のバランスから自動車材料、電気電子機器材料、住宅・建材材料として幅広く利用されている。一方で、上記熱可塑性樹脂、特にエンジニアリングプラスチックやスーパーエンジニアリングプラスチックは、成形加工温度が高く、熔融流動性に劣るものが多いため、通常は、熱可塑性樹脂に滑剤等の添加剤を添加することにより、熔融時における見かけの流動粘度を低下させて、成形加工性を向上させている（特許文献 1、2）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開 2 0 1 2 - 0 0 9 7 5 4 号公報

特許文献2：特開 2 0 0 4 - 1 3 7 4 2 3 号公報

発明の開示

[0004] しかしながら、熱可塑性樹脂においては、従来の滑剤を用いた場合であっても、熔融時の流動性が未だに不十分であり、成形加工性に劣るものがある。また、熱可塑性樹脂、特にエンジニアリングプラスチックやスーパーエンジニアリングプラスチックにおいては、それらの融点が凡そ 2 0 0℃以上と高いため、高温下（2 5 0℃以上）にて熔融させるが、従来の滑剤を添加すると熔融の際に発煙が生じる場合がある。

[0005] そこで、本発明は、熱可塑性樹脂の熔融時の発煙を抑制し、熱可塑性樹脂の

成形加工性を向上し得る、新規な熱可塑性樹脂用の改質剤を提供することを目的とする。

[0006] 本発明者は、鋭意検討を重ねた結果、300℃で2時間加熱後の質量残留率が高く、特定の混合メチルシクロヘキサンアニリン曇点（MMA P）を有するロジン系樹脂を含む熱可塑性樹脂用の改質剤によって、上記課題を解決することを見出した。

[0007] なお、本発明は上述の課題の少なくとも一部を解決するためになされたものであり、以下の態様または適用例として実現することができる。

[0008] （項目1）

300℃で2時間加熱後の質量残留率が40質量%以上であり、混合メチルシクロヘキサンアニリン曇点（MMA P）が、-10～20℃である

ロジン系樹脂を含む、
熱可塑性樹脂用の改質剤。

[0009] （項目2）

項目1に記載の改質剤及び熱可塑性樹脂を含む、樹脂組成物。

[0010] （項目3）

前記熱可塑性樹脂が、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリフェニレンエーテル及びポリオレフィン系樹脂からなる群から選択される少なくとも1種を含む、項目2に記載の樹脂組成物。

[0011] （項目4）

更に、フィラーを含む、項目2又は3に記載の樹脂組成物。

[0012] （項目5）

前記フィラーが、ガラス繊維、カーボン粉末、炭酸カルシウム、セルロース粉末及びセルロース繊維からなる群より選ばれる少なくとも1種を含む、項目4に記載の樹脂組成物。

[0013] （項目6）

熱可塑性樹脂に用いる改質剤としての、項目1に記載のロジン系樹脂の使用

。

[0014] (項目 7)

前記熱可塑性樹脂が、更にフィラーを含む、項目 6 に記載の使用。

[0015] (項目 8)

熱可塑性樹脂を含む樹脂組成物を製造するための、項目 1 に記載のロジン系樹脂の使用。

[0016] (項目 9)

前記樹脂組成物が、更にフィラーを含む、項目 8 に記載の使用。

発明を実施するための最良の形態

[0017] 本開示の全体にわたり、各物性値、含有量等の数値の範囲は、適宜（例えば下記の各項目に記載の値から選択して）設定され得る。具体的には、数値 α の例示が A 3、A 2、A 1（ $A 3 > A 2 > A 1$ とする）である場合、数値 α の範囲は、例えば、A 3 以下、A 2 以下、A 3 未満、A 2 未満、A 1 以上、A 2 以上、A 1 より大きい、A 2 より大きい、A 1 ~ A 2（A 1 以上 A 2 以下）、A 1 ~ A 3、A 2 ~ A 3、A 1 以上 A 3 未満、A 1 以上 A 2 未満、A 2 以上 A 3 未満、A 1 より大きく A 3 未満、A 1 より大きく A 2 未満、A 2 より大きく A 3 未満、A 1 より大きく A 3 以下、A 1 より大きく A 2 以下、A 2 より大きく A 3 以下等が挙げられる。なお、本開示において「~」とは、その前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む意味で利用される。以下では、本開示の構成要素や製造方法等について詳細に説明する。

[0018] [熱可塑性樹脂用の改質剤]

本開示は、300℃で2時間加熱後の質量残留率（以下、質量残留率とも記す。）が40質量%以上であり、混合メチルシクロヘキサンアニリン曇点（MMA P）（以下、MMA Pとも記す。）が-10~20℃であるロジン系樹脂（以下、ロジン系樹脂とも記す）を含む、熱可塑性樹脂用の改質剤（以下、改質剤とも記す）に関する。

[0019] 上記改質剤は、熱可塑性樹脂に用いることにより、熱可塑性樹脂における溶融時の流動性を向上し得るように機能（流動性向上剤）する。

[0020] <ロジン系樹脂>

上記ロジン系樹脂は、質量残留率及びMMA Pが上記範囲であるものであれば、特に限定されず、各種公知のものを使用できる。上記ロジン系樹脂は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせても良い。

[0021] 上記ロジン系樹脂は、例えば、ロジンエステル類、ロジンポリオール等を含む。

[0022] (ロジンエステル類)

上記ロジンエステル類は、特に限定されず、各種公知のものを使用できる。上記ロジンエステル類は、例えば、未変性ロジンエステル、水素化ロジンエステル、不均化ロジンエステル、重合ロジンエステル、 α 、 β -不飽和カルボン酸変性ロジンエステル等が挙げられる。上記ロジンエステル類は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせても良い。

[0023] 未変性ロジンエステルは、天然ロジン、精製ロジン（以下、天然ロジンと精製ロジンをまとめて未変性ロジンともいう）にアルコール類を反応させて得られる。

[0024] 上記天然ロジンは、例えば、馬尾松（*Pinus massoniana*）、スラッシュ松（*Pinus elliottii*）、メルクシ松（*Pinus merkusii*）、カリビア松（*Pinus caribaea*）、思茅松（*Pinus kesiya*）、テーダ松（*Pinus taeda*）及び大王松（*Pinus palustris*）等に由来する天然ロジン（ガムロジン、トール油ロジン、ウッドロジン）が挙げられる。

[0025] 上記精製ロジンは、各種公知の手段を用いて得ることができる。具体的には、例えば、蒸留法、抽出法、再結晶法、吸着法等の各種公知の精製手段を用いて得ることができる。蒸留法は、例えば、上記天然ロジンを通常200～300℃程度の温度、0.01～3kPa程度の減圧下で蒸留する方法等が挙げられる。抽出法は、例えば、上記天然ロジンをアルカリ水溶液とし、不溶性の不ケン化物を各種の有機溶媒により抽出した後に水層を中和する方法等が挙げられる。再結晶法は、例えば、上記天然ロジンを良溶媒としての有

機溶媒に溶解し、ついで溶媒を留去して濃厚な溶液とし、更に貧溶媒としての有機溶媒を添加する方法等が挙げられる。良溶媒は、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素溶媒、クロロホルムなどの塩素化炭化水素溶媒、低級アルコール、アセトンなどのケトン類、酢酸エチルなどの酢酸エステル類等が挙げられる。貧溶媒は、例えば *n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、シクロヘキサン、イソオクタン等が挙げられる。吸着法は、例えば、溶融状態の上記天然ロジン又は有機溶媒に溶解させた溶液状の上記天然ロジンを、多孔質吸着剤に接触させる方法等が挙げられる。多孔質吸着剤は、例えば、活性炭、金属酸化物、たとえばアルミナ、ジルコニア、シリカ、モレキュラーシーブス、ゼオライト、微細孔の多孔質クレイ等が挙げられる。

[0026] また、上記精製ロジンとしては、得られた精製ロジンに、更に後述の不均化、後述の水素化の各操作を単独で、又は2種以上を組み合わせてもよい。

[0027] また、色調を向上させることを目的に、上記精製ロジンに対して、さらに脱水素化処理を行ってもよい。脱水素化処理は、特に限定されず、通常の方法を採用できる。脱水素化処理は、例えば、上記精製ロジンを脱水素化触媒の存在下、密閉容器中で水素初圧 10 kg/cm^2 未満、好ましくは 5 kg/cm^2 未満、反応温度 $100 \sim 300^\circ\text{C}$ 程度、好ましくは下限 200°C 、上限 280°C の範囲で行う。脱水素化触媒としては特に制限なく各種公知のものを使用できるが、好ましくはパラジウム系、ロジウム系、白金系の触媒を例示でき、通常シリカ、カーボンなどの担体に担持して使用される。また、該触媒の使用量は、上記精製ロジンに対して通常 $0.01 \sim 5$ 重量%程度、好ましくは下限 0.05 重量%、上限 3 重量%とされる。

[0028] 上記アルコール類としては、特に限定されず、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、ダイマージオール、ビスフェノールA、ビスフェノールF等の2価のアルコール類、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパンなどの3価のアルコール類、ペンタエリスリトール

ル、ジグリセリンなどの4価のアルコール類、ジペンタエリスリトールなどの6価のアルコール類等が挙げられる。1つの実施形態において、上記ロジン系樹脂における上記質量残留率が高い点から、好ましくは3つ以上の水酸基を有する多価アルコール類が挙げられ、より好ましくはグリセリン、ペンタエリスリトール、ジグリセリン、ジペンタエリスリトールが挙げられる。上記アルコール類は、1種を単独で、又は2種以上を併用しても良い。

[0029] 1つの実施形態において、上記アルコール類は、上記ロジン系樹脂における上記質量残留率が高い点から、好ましくは2価のアルコール類、3価のアルコール類、4価のアルコール類及び6価アルコール類からなる群より選択される2種以上を使用することが挙げられる。1つの実施形態において、上記2価のアルコール類は、同様の点から、好ましくはビスフェノールA、ビスフェノールFが挙げられる。

[0030] 上記未変性ロジンとアルコール類との反応条件は、特に限定されず、各種公知の反応条件を採用できる。上記未変性ロジンとアルコール類との反応条件は、例えば、該未変性ロジン及びアルコール類を溶媒の存在下又は不存在下に、必要によりエステル化触媒を加え、250～280℃程度で、1～8時間程度で行えば良い。

[0031] 上記エステル化触媒は、例えば、パラトルエンスルホン酸、酢酸、メタンスルホン酸、次亜リン酸、硫酸などの酸触媒；水酸化カルシウム、水酸化マグネシウムなどの金属水酸化物；酸化カルシウム、酸化マグネシウムなどの金属酸化物；塩化鉄、ギ酸カルシウム等の金属塩などが挙げられる。触媒は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。また、エステル化反応の結果、水が生成するので、該反応は生成した水を系外に除きながら進行させることができる。得られる未変性ロジンエステルの色調を考慮すれば、不活性ガス気流下で反応を行うことが望ましい。また、該反応は、必要があれば加圧下で行ってもよい。

[0032] 上記溶媒としては、例えば、ヘキサン、シクロヘキサン、トルエン、キシレンなどが挙げられる。なお、溶媒を使用した場合には、必要に応じて、溶媒

又は未反応の原料を減圧留去することができる。

[0033] 1つの実施形態において、上記未変性ロジン及びアルコール類の使用量は、アルコール類のOH基／未変性ロジン類のCOOH基（当量比）が0.2～8程度が挙げられ、上記ロジン系樹脂における上記質量残留率が高い点から、好ましくは0.8～8程度が挙げられ、より好ましくは0.8～3程度が挙げられる。

[0034] 水素化ロジンエステルは、上記未変性ロジンを水素化反応させて得られる水素化ロジンに、更にアルコール類を反応させてエステル化させたものである。

[0035] 上記水素化ロジンを得る方法としては、各種公知の手段を用いて得ることができる。具体的には、例えば、水素化触媒の存在下、水素加圧下で上記未変性ロジンを加熱して反応（水素化）させればよい。水素化触媒としては、担持触媒、金属粉末等、各種公知のものを使用することができる。担持触媒としては、パラジウム－カーボン、ロジウム－カーボン、ルテニウム－カーボン、白金－カーボン等が挙げられ、金属粉末としては、ニッケル、白金等が挙げられる。1つの実施形態において、該触媒の使用量は、原料となるロジン100質量部に対して通常0.01～5質量部程度が挙げられ、好ましくは0.01～2質量部程度が挙げられる。1つの実施形態において、水素圧は2～20MPa程度が挙げられ、好ましくは5～20MPa程度が挙げられる。1つの実施形態において、反応温度は100～300℃程度が挙げられ、好ましくは150℃～300℃程度が挙げられる。

[0036] 上記水素化は、必要に応じて、上記未変性ロジンを溶剤に溶解した状態で行ってもよい。使用する溶剤は特に限定されないが、反応に不活性で原料や生成物が溶解しやすい溶剤であればよい。具体的には、例えば、シクロヘキサン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、デカリン、テトラヒドロフラン、ジオキサン等を1種または2種以上を組み合わせ使用できる。溶剤の使用量は特に制限されないが、通常、上記未変性ロジンに対して固形分が10質量%以上、好ましくは10～70質量%程度の範囲となるように用いればよい。

- [0037] また、上記水素化ロジンとしては、得られた水素化ロジンに、更に上記精製、水素化、後述の不均化の各操作を単独で、又は2種以上を組み合わせてもよい。
- [0038] また、色調を向上させることを目的に、上記水素化ロジンに対して、さらに上記の脱水素化処理を行ってもよい。
- [0039] 上記水素化ロジンと、アルコール類との反応条件としては、上記未変性ロジンエステルと同様である。また、上記水素化ロジンをエステル化する際に用いるアルコール類も、上記同様である。さらに、上記水素化ロジンとアルコール類の使用量についても、上記同様である。
- [0040] なお、上記水素化反応と上記エステル化反応の順番は、上記に限定されず、エステル化反応の後に、水素化反応を行ってもよい。
- [0041] 不均化ロジンエステルは、上記未変性ロジンを不均化反応させて得られる不均化ロジンに、更にアルコール類を反応させてエステル化させたものである。
- [0042] 上記不均化ロジンを得る方法としては、各種公知の手段を用いて得ることができる。具体的には、例えば、上記未変性ロジンを不均化触媒の存在下に加熱して反応（不均化）させればよい。不均化触媒としては、パラジウム-カーボン、ロジウム-カーボン、白金-カーボン等の担持触媒、ニッケル、白金等の金属粉末、ヨウ素、ヨウ化鉄等のヨウ化物等、各種公知のものを例示しうる。1つの実施形態において、該触媒の使用量は、原料となるロジン100質量部に対して通常0.01～5質量部程度が挙げられ、好ましくは0.01～1質量部程度が挙げられる。1つの実施形態において、反応温度は100～300℃程度が挙げられ、好ましくは150℃～290℃程度が挙げられる。
- [0043] また、上記不均化ロジンとしては、得られた不均化ロジンに、更に上記精製、水素化、不均化の各操作を単独で、又は2種以上を組み合わせてもよい。
- [0044] また、色調を向上させることを目的に、上記不均化ロジンに対して、さら

に上記の脱水素化処理を行ってもよい。

[0045] 上記不均化ロジンと、アルコール類との反応条件としては、上記未変性ロジンエステルと同様である。また、上記不均化ロジンをエステル化する際に用いるアルコール類も、上記同様である。さらに、上記不均化ロジンとアルコール類の使用量についても、上記同様である。

[0046] なお、上記不均化反応と上記エステル化反応の順番は、上記に限定されず、エステル化反応の後に、不均化反応を行ってもよい。

[0047] 重合ロジンエステルは、重合ロジンにアルコール類を反応させて得られる。重合ロジンとは、二量化された樹脂酸を含むロジン誘導体である。

[0048] 上記重合ロジンを製造する方法としては、公知の方法を採用することができる。具体的には、例えば、原料として、上記未変性ロジンを硫酸、フッ化水素、塩化アルミニウム、四塩化チタン等の触媒を含むトルエン、キシレン等の溶媒中、反応温度40～160℃程度で、1～5時間程度反応させる方法等が挙げられる。

[0049] また、上記重合ロジンとしては、得られた重合ロジンに、上記精製、水素化、不均化、並びに、後述するアクリル化、マレイン化及びフマル化等の α ， β －不飽和カルボン酸変性等の各種処理を施したものを使用しても良い。また、各種処理は、単独であっても2種以上を組み合わせても良い。

[0050] 上記重合ロジンと、アルコール類との反応条件としては、上記未変性ロジンエステルと同様である。また、上記重合ロジンとアルコール類の使用量についても、上記同様である。さらに、上記重合ロジンに、更に上記未変性ロジンを併用して、それらをアルコール類と反応させてもよい。

[0051] 重合ロジンをエステル化する際に用いるアルコール類は上記同様である。

[0052] なお、上記重合反応と上記エステル化反応の順番は、上記に限定されず、エステル化反応の後に、重合反応を行ってもよい。

[0053] α ， β －不飽和カルボン酸変性ロジンエステルは、 α ， β －不飽和カルボン酸変性ロジンにアルコール類を反応させて得られる。

[0054] 上記 α ， β －不飽和カルボン酸変性ロジンは、上記未変性ロジン、水素化

ロジン又は不均化ロジンに α 、 β －不飽和カルボン酸を付加反応させて得られる。

[0055] 上記 α 、 β －不飽和カルボン酸としては、特に限定されず、各種公知のものを使用できる。具体的には、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、ムコン酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、無水ムコン酸等が挙げられる。1つの実施形態において、上記 α 、 β －不飽和カルボン酸は、好ましくはアクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸が挙げられる。1つの実施形態において、 α 、 β －不飽和カルボン酸の使用量は、乳化性に優れる点から、通常は、上記未変性ロジン100質量部に対して1～20質量部程度が挙げられ、好ましくは1～3質量部程度が挙げられる。上記 α 、 β －不飽和カルボン酸は1種を単独で、又は2種以上を併用しても良い。

[0056] 上記 α 、 β －不飽和カルボン酸変性ロジンの製造方法としては、特に限定されないが、例えば、加熱下で溶融させた上記未変性ロジン又は不均化ロジンに、上記 α 、 β －不飽和カルボン酸を加えて、温度180～240℃程度で、1～9時間程度で反応させることが挙げられる。また、上記反応は、密閉した反応系内に窒素等の不活性ガスを吹き込みながら行っても良い。さらに上記反応では、例えば、塩化亜鉛、塩化鉄、塩化スズ等のルイス酸や、パラトルエンスルホン酸、メタンスルホン酸等のブレンステッド酸等の公知の触媒を使用してもよい。これら触媒の使用量は、上記未変性ロジンに対して通常0.01～10質量%程度である。

[0057] また、上記 α 、 β －不飽和カルボン酸変性ロジンとしては、 α 、 β －不飽和カルボン酸変性ロジンに、さらに上記水素化を施したものを使用しても良い。

[0058] 上記 α 、 β －不飽和カルボン酸変性ロジンと、アルコール類との反応条件としては、特に限定されないが、例えば、加熱下で溶融させた α 、 β －不飽和カルボン酸変性ロジンに、アルコールを加えて、温度250～280℃程度で、15～20時間程度で反応させることが挙げられる。また、上記反応

は、密閉した反応系内に窒素等の不活性ガスを吹き込みながら行っても良く、前述の触媒を使用してもよい。

[0059] α 、 β －不飽和カルボン酸変性ロジンをエステル化する際に用いるアルコール類は上記同様である。また、上記 α 、 β －不飽和カルボン酸変性ロジンとアルコール類の使用量についても、上記同様である。

[0060] また、上記未変性ロジンエステル、上記水素化ロジンエステル、上記不均化ロジンエステル、上記重合ロジンエステル及び上記 α 、 β －不飽和カルボン酸変性ロジンエステルとしては、得られたそれらロジンエステルに対して、更に上記精製、水素化、不均化、脱水素処理等の各種処理を施したものを使用しても良い。また、各種処理は、単独であっても2種以上を組み合わせても良い。

[0061] 1つの実施形態において、上記ロジンエステル類は、上記質量残留率が高い点から、好ましくは水素化ロジンエステル及び不均化ロジンエステルからなる群より選択される少なくとも1種が挙げられる。

[0062] (ロジンポリオール)

ロジンポリオールは、ロジン類及びエポキシ樹脂を含む反応成分の反応物である。

[0063] 上記ロジン類は、特に限定されず、各種公知のものを使用できる。上記ロジン類は、例えば、上記未変性ロジン、水素化ロジン、不均化ロジン等が挙げられる。

[0064] 上記エポキシ樹脂は、特に限定されず、各種公知のものを使用できる。上記エポキシ樹脂は、例えば、ビスフェノール型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、レゾルシノール型エポキシ樹脂、フェノールアラルキル型エポキシ樹脂、ナフトールアラルキル型エポキシ樹脂、脂肪族ポリエポキシ化合物、脂環式エポキシ化合物、グリシジルアミン型エポキシ化合物、グリシジルエステル型エポキシ化合物、モノエポキシ化合物、ナフタレン型エポキシ化合物、ビフェニル型エポキシ化合物、エポキシ化ポリブタジエン、エポキシ化スチレンーブタジエンースチレンブロック共重合体、エポキシ基含有ポ

リエステル樹脂、エポキシ基含有ポリウレタン樹脂、エポキシ基含有アクリル樹脂、スチルベン型エポキシ化合物、トリアジン型エポキシ化合物、フルオレン型エポキシ化合物、トリフェノールメタン型エポキシ化合物、アルキル変性トリフェノールメタン型エポキシ化合物、ジシクロペンタジエン型エポキシ化合物、アリールアルキレン型エポキシ化合物、トリヒドロキシビフェニルトリグリシジルエーテル、1, 1, 2, 2-テトラ(4-ヒドロキシフェニル)エタンテトラグリシジルエーテル等が挙げられる。

[0065] 上記ビスフェノール型エポキシ樹脂は、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールE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、ビスフェノールAD型エポキシ樹脂、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂、水添ビスフェノールF型エポキシ樹脂、水添ビスフェノールAD型エポキシ樹脂、テトラブロモビスフェノールA型エポキシ樹脂、3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ジヒドロキシビフェニルジグリシジルエーテル、2, 2-ビス(4-(β -ヒドロキシプロポキシ)フェニル)プロパンジグリシジルエーテル等が挙げられる。

[0066] 上記ノボラック型エポキシ樹脂は、例えば、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、 α -ナフトールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型ノボラック型エポキシ樹脂、臭素化フェノールノボラック型エポキシ樹脂等が挙げられる。

[0067] 上記脂肪族ポリエポキシ化合物は、例えば、エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、1, 4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1, 6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル、グリセロールジグリシジルエーテル、グリセロールトリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ジグリセロールトリグリシジルエーテル、

ソルビトールテトラグリシジルエーテル、ジグリシジルエーテル等が挙げられる。

[0068] 上記脂環式エポキシ化合物は、例えば、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3', 4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル-5, 5-スピロ-3, 4-エポキシ)シクロヘキサン-メタジオキサン、ビス(3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペート、ビス(3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル)アジペート、3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシル-3', 4'-エポキシ-6'-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、メチレンビス(3, 4-エポキシシクロヘキサン)、ジシクロペンタジエンジエポキサイド、エチレングリコールジ(3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル)エーテル、エチレンビス(3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート)、ラクトン変性3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3', 4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、2, 2-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパンジグリシジルエーテル等が挙げられる。

[0069] 上記グリシジルアミン型エポキシ化合物は、例えば、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、トリグリシジルパラアミノフェノール、トリグリシジルメタアミノフェノール、テトラグリシジルメタキシリレンジアミン等が挙げられる。

[0070] 上記グリシジルエステル型エポキシ化合物は、例えば、ジグリシジルフタレート、ジグリシジルヘキサヒドロフタレート、ジグリシジルテトラヒドロフタレート、トリグリシジルトリメリット等が挙げられる。

[0071] 上記エポキシ樹脂の重量平均分子量(M_w)は、特に限定されない。上記エポキシ樹脂の重量平均分子量は、例えば、100、150、200、300、400、500、600、700、800、900、1,000、1,100、1,200、1,300、1,400、1,500、1,600、1,700、1,800、1,900、2,000、2,100、2,200、2,300、2,400、2,500、2,600、2,700、2,8

00、2、900、3、000、3、100、3、200、3、300、3、400、3、500、3、600、3、700、3、800、3、900、4、000、4、100、4、200、4、300、4、400、4、500、4、600、4、700、4、800、4、900、5、000、5、100、5、200、5、300、5、400、5、500、5、600、5、700、5、800、5、900、6、000、6、100、6、200、6、300、6、400、6、500、6、600、6、700、6、800、6、900、7、000、7、100、7、200、7、300、7、400、7、500、7、600、7、700、7、800、7、900、8、000、8、100、8、200、8、300、8、400、8、500、8、600、8、700、8、800、8、900、9、000、9、100、9、200、9、300、9、400、9、500、9、600、9、700、9、800、9、900、10、000等
が挙げられる。1つの実施形態において、上記エポキシ樹脂の重量平均分子量は、上記ロジン系樹脂における上記質量残留率が高い点から、好ましくは150以上が挙げられる。上記エポキシ樹脂の重量平均分子量が高い程、上記質量残留率は高い傾向にある。1つの実施形態において、上記エポキシ樹脂の重量平均分子量は、熱可塑性樹脂の溶融時における流動性をより向上させる点から、好ましくは150～10,000程度が挙げられ、より好ましくは150～2,000程度が挙げられる。なお、重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）法によるポリスチレン換算値である。

[0072] 上記エポキシ樹脂のエポキシ当量（g／eq）は、特に限定されない。上記エポキシ樹脂のエポキシ当量は、例えば、100g／eq、150g／eq、180g／eq、200g／eq、300g／eq、400g／eq、500g／eq、600g／eq、700g／eq、800g／eq、900g／eq、1,000g／eq、1,100g／eq、1,200g／eq、1,300g／eq、1,400g／eq、1,500g／eq、1,6

00 g/e q、1, 700 g/e q、1, 800 g/e q、1, 900 g/e q、2, 000 g/e q、2, 100 g/e q、2, 200 g/e q、2, 300 g/e q、2, 400 g/e q、2, 500 g/e q、2, 600 g/e q、2, 700 g/e q、2, 800 g/e q、2, 900 g/e q、3, 000 g/e q、3, 100 g/e q、3, 200 g/e q、3, 300 g/e q、3, 400 g/e q、3, 500 g/e q、3, 600 g/e q、3, 700 g/e q、3, 800 g/e q、3, 900 g/e q、4, 000 g/e q、4, 100 g/e q、4, 200 g/e q、4, 300 g/e q、4, 400 g/e q、4, 500 g/e q、4, 600 g/e q、4, 700 g/e q、4, 800 g/e q、4, 900 g/e q、5, 000 g/e q等が挙げられる。1つの実施形態において、上記エポキシ樹脂のエポキシ当量 (g/e q) は、上記ロジン系樹脂の上記質量残留率が高い点から、好ましくは100 g/e q以上が挙げられ、より好ましくは150 g/e q以上が挙げられ、さらに好ましくは180 g/e q以上が挙げられる。上記エポキシ樹脂のエポキシ当量が高い程、上記質量残留率は高い傾向にある。1つの実施形態において、上記エポキシ樹脂のエポキシ当量は、熱可塑性樹脂の溶融時における流動性をより向上させる点から、好ましくは100～5,000 g/e q程度が挙げられ、より好ましくは150～1,000 g/e q程度が挙げられ、さらに好ましくは180～500 g/e q程度が挙げられる。

[0073] 上記反応成分は、上記ロジン類及びエポキシ樹脂以外に、アルコール類を含み得る。当該アルコール類は、例えば、上記ロジンエステル類におけるアルコール類等が挙げられる。1つの実施形態において、上記アルコール類は、ロジンポリオールの上記質量残留率が高い点から、好ましくは2価のアルコール類、3価のアルコール類、4価のアルコール類及び6価アルコール類からなる群より選択される2種以上が挙げられる

[0074] 上記ロジンポリオールの製造方法は、特に限定されず、各種公知の方法を採用できる。具体的には、例えば、触媒存在下又は不存在下に、窒素気流下に

において、上記ロジン類とエポキシ樹脂とを120～300℃で開環付加反応させる方法が挙げられる。

[0075] 上記触媒としては、例えばトリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、ベンジルジメチルアミン、ピリジン、2-メチルイミダゾールなどのアミン系触媒、ベンジルトリメチルアンモニウムクロライドなどの第4アンモニウム塩、ルイス酸、ホウ酸エステル、有機金属化合物、有機金属塩、トリアルキルホスフィン類、トリアリールホスフィン類等が挙げられる。

[0076] 上記開環付加反応においては、必要に応じて、溶剤を使用してもよい。溶剤は、特に限定されないが、反応に不活性で原料や生成物が溶解しやすい溶剤であればよい。具体的には、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族系炭化水素；n-ヘキサン等の脂肪族系炭化水素；シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサンなどの脂環族系炭化水素等が挙げられる。

[0077] 1つの実施形態において、上記ロジン類及び上記エポキシ樹脂の使用量については、通常、上記エポキシ樹脂中の1個のエポキシ基をOH基2個に相当するとして、エポキシ樹脂のOH基（エポキシ基及びエポキシ樹脂中に存在するOH基の合計）／ロジン類のCOOH基（当量比）が0.8～2.2程度が挙げられ、上記ロジン系樹脂における上記質量残留率が高い点から、好ましくは0.8～1.0程度が挙げられる。

[0078] 1つの実施形態において、上記ロジン系樹脂は、熱可塑性樹脂の溶融時における発煙を抑制し、熱可塑性樹脂の溶融時における流動性を向上させる点から、好ましくは上記ロジンエステル類及び上記ロジンポリオールからなる群から選択される少なくとも1種が挙げられ、同様の点から、より好ましくは上記ロジンエステル類が挙げられる。

[0079] （ロジン系樹脂の物性）

上記ロジン系樹脂の上記質量残留率は、例えば、100質量%、99質量%、98質量%、97質量%、96質量%、95質量%、94質量%、93質量%、92質量%、91質量%、90質量%、89質量%、88質量%、8

7 質量%、8 6 質量%、8 5 質量%、8 4 質量%、8 3 質量%、8 2 質量%、8 1 質量%、8 0 質量%、7 9 質量%、7 8 質量%、7 7 質量%、7 6 質量%、7 5 質量%、7 4 質量%、7 3 質量%、7 2 質量%、7 1 質量%、7 0 質量%、6 9 質量%、6 8 質量%、6 7 質量%、6 6 質量%、6 5 質量%、6 4 質量%、6 3 質量%、6 2 質量%、6 1 質量%、6 0 質量%、5 9 質量%、5 8 質量%、5 7 質量%、5 6 質量%、5 5 質量%、5 4 質量%、5 3 質量%、5 2 質量%、5 1 質量%、5 0 質量%、4 9 質量%、4 8 質量%、4 7 質量%、4 6 質量%、4 5 質量%、4 4 質量%、4 3 質量%、4 2 質量%、4 1 質量%、4 0 質量%等が挙げられる。1つの実施形態において、上記ロジン系樹脂の上記質量残留率は、熱可塑性樹脂の溶融時における発煙を抑制し得る点から、好ましくは40質量%以上が挙げられ、より好ましくは70質量%以上であるのが挙げられ、さらに好ましくは80質量%以上が挙げられ、さらに好ましくは90質量%以上であるのが挙げられ、特に好ましくは100質量%であるのが挙げられる。上記ロジン系樹脂の上記質量残留率が高い程、熱可塑性樹脂の溶融時における発煙をより抑制し得る。

[0080] なお、本開示において、上記質量残留率は、後述の実施例に記載の方法で測定されるものである。

[0081] 熱可塑性樹脂、特にエンジニアリングプラスチックやスーパーエンジニアリングプラスチックにおいては、それらの成形加工温度は250℃以上である場合が多い。本発明者らは、熱可塑性樹脂にロジン系樹脂を含む改質剤を用いて、その溶融時において発煙する場合、当該ロジン系樹脂が成形加工温度において揮発し得る成分及び熱分解し得る構造を多く有しているために、その揮発成分及び熱分解物により発煙が生じると推察した。そして、本発明者らは、ロジン系樹脂について、成形加工温度と同等又はそれ以上の温度（300℃）で、且つ長時間（2時間）加熱する過酷な条件下での質量残留率を評価し、その質量残留率が40%以上のものは、そのような成分や構造が少ないために、熱可塑性樹脂の成形加工において使用しても発煙が抑制されることを見出した。

- [0082] そして、ロジン系樹脂においては、成形加工温度において揮発し得る成分や熱分解し得る構造について、その詳細は多岐にわたり特定するのは困難であるため、本発明者らは、上記質量残留率でロジン系樹脂を規定することにより、熱可塑性樹脂の溶融時における発煙を抑制し得るものを特定している。
- [0083] なお、上記質量残留率において加熱温度が300℃より低い場合、及び／又は、加熱時間が2時間より短い場合、加熱条件が温和なために、ロジン系樹脂においては、熱可塑性樹脂の溶融時における発煙の傾向を適切に評価することが困難となる。また、熱可塑性樹脂の溶融時に発煙する場合、発煙による装置汚れ・金型汚れが発生するが、加熱時間が2時間より短いと、実際の成形加工における装置汚れ・金型汚れを反映できないため、それら汚れ具合を適切に評価することが困難となる。
- [0084] 上記ロジン系樹脂の上記質量残留率が40質量%未満である場合は、熱可塑性樹脂に使用すると、その溶融時において発煙が多く発生する傾向にある。
- [0085] 上記ロジン系樹脂のMMAPは、例えば、20℃、19℃、18℃、17℃、15℃、14℃、13℃、12℃、11℃、10℃、9℃、8℃、7℃、6℃、5℃、4℃、3℃、2℃、1℃、0℃、-1℃、-2℃、-3℃、-4℃、-5℃、-6℃、-7℃、-8℃、-9℃、-10℃等が挙げられる。1つの実施形態において、上記ロジン系樹脂のMMAPは、熱可塑性樹脂の溶融時における流動性を向上させる点から、好ましくは-10～20℃が挙げられ、より好ましくは-8～18℃であるのが挙げられる。
- [0086] なお、本開示において、上記MMAPは、後述の実施例に記載の方法で測定されるものである。
- [0087] 上記ロジン系樹脂のMMAPが-10℃未満である場合、又は、MMAPが20℃超である場合、熱可塑性樹脂の溶融時における流動性が低下する傾向にある。
- [0088] 上記ロジン系樹脂は、上記質量残留率及びMMAP以外の物性は特に限定されない。上記ロジン系樹脂の色調は、例えば、400ハーゼン、350ハーゼン、300ハーゼン、250ハーゼン、200ハーゼン、150ハーゼン

、１００ハーゼン、９５ハーゼン、９０ハーゼン、８５ハーゼン、８０ハーゼン、７５ハーゼン、７０ハーゼン、６５ハーゼン、６０ハーゼン、５５ハーゼン、５０ハーゼン、４５ハーゼン、４０ハーゼン、３５ハーゼン、３０ハーゼン、２５ハーゼン、２０ハーゼン、１５ハーゼン、１０ハーゼン、５ハーゼン等が挙げられる。１つの実施形態において、上記ロジン系樹脂の色調は、着色が抑制される点から、好ましくは１０～４００ハーゼン程度が挙げられ、より好ましくは１０～２００ハーゼン程度が挙げられる。なお、本開示において、色調は、ハーゼン単位はＪＩＳ Ｋ ００７１－１に準拠して、ガードナー単位はＪＩＳ Ｋ ００７１－２に準拠して測定されたものである。

[0089] 上記ロジン系樹脂の酸価（ mg KOH/g ）は、例えば、 200 mg KOH/g 、 195 mg KOH/g 、 190 mg KOH/g 、 185 mg KOH/g 、 180 mg KOH/g 、 175 mg KOH/g 、 170 mg KOH/g 、 165 mg KOH/g 、 160 mg KOH/g 、 155 mg KOH/g 、 150 mg KOH/g 、 145 mg KOH/g 、 140 mg KOH/g 、 135 mg KOH/g 、 130 mg KOH/g 、 125 mg KOH/g 、 120 mg KOH/g 、 115 mg KOH/g 、 110 mg KOH/g 、 105 mg KOH/g 、 100 mg KOH/g 、 95 mg KOH/g 、 90 mg KOH/g 、 85 mg KOH/g 、 80 mg KOH/g 、 75 mg KOH/g 、 70 mg KOH/g 、 65 mg KOH/g 、 60 mg KOH/g 、 55 mg KOH/g 、 50 mg KOH/g 、 49 mg KOH/g 、 48 mg KOH/g 、 47 mg KOH/g 、 46 mg KOH/g 、 45 mg KOH/g 、 44 mg KOH/g 、 43 mg KOH/g 、 42 mg KOH/g 、 41 mg KOH/g 、 40 mg KOH/g 、 39 mg KOH/g 、 38 mg KOH/g 、 37 mg KOH/g 、 36 mg KOH/g 、 35 mg KOH/g 、 34 mg KOH/g 、 33 mg KOH/g 、 32 mg KOH/g 、 31 mg KOH/g 、 30 mg KOH/g 、 29 mg KOH/g 、 28 mg KOH/g 、 27 mg KOH/g 、 26 mg KOH/g 、 25 mg KOH/g 、 24 mg K

OH/g、23 mg KOH/g、22 mg KOH/g、21 mg KOH/g、20 mg KOH/g、19 mg KOH/g、18 mg KOH/g、17 mg KOH/g、16 mg KOH/g、15 mg KOH/g、14 mg KOH/g、13 mg KOH/g、12 mg KOH/g、11 mg KOH/g、10 mg KOH/g、9 mg KOH/g、8 mg KOH/g、7 mg KOH/g、6 mg KOH/g、5 mg KOH/g、4 mg KOH/g、3 mg KOH/g、2 mg KOH/g、1 mg KOH/g、0.9 mg KOH/g、0.8 mg KOH/g、0.7 mg KOH/g、0.6 mg KOH/g、0.5 mg KOH/g、0.4 mg KOH/g、0.3 mg KOH/g、0.2 mg KOH/g、0.1 mg KOH/g、0 mg KOH/g等が挙げられる。1つの実施形態において、上記ロジン系樹脂の酸価は、熱可塑性樹脂の熔融時における発煙をより抑制する点から、好ましくは200 mg KOH/g以下が挙げられ、より好ましくは50 mg KOH/g以下が挙げられ、さらに好ましくは20 mg KOH/g以下が挙げられ、さらに好ましくは15 mg KOH/g以下が挙げられ、さらに好ましくは10 mg KOH/g以下が挙げられ、さらに好ましくは0.1 mg KOH/g以下が挙げられ、特に好ましくは0 mg KOH/gが挙げられる。なお、本開示において、酸価は、JIS K0070により測定した値である。

[0090] 上記ロジン系樹脂の酸価が低い程、高温時におけるロジン系樹脂の脱炭酸が抑制される傾向にあるため、上記質量残留率は高い傾向にある。また、同様の点から、上記ロジン系樹脂に含まれるカルボキシル基(COOH)のモル数が少ない程、上記質量残留率は高い傾向にある。

[0091] 上記ロジン系樹脂の酸価が高い程、上記MMA Pは低い傾向にある。また、上記ロジン系樹脂に含まれるカルボキシル基(COOH)のモル数が多い程、MMA Pは低い傾向にある。

[0092] 上記ロジン系樹脂の重量平均分子量は、例えば、4,000、3,900、3,800、3,700、3,600、3,500、3,400、3,300、3,200、3,100、3,000、2,900、2,800、2,

700、2,600、2,500、2,400、2,300、2,200、2,100、2,000、1,900、1,800、1,700、1,600、1,500、1,400、1,300、1,200、1,100、1,000、900、800、700、600等が挙げられる。1つの実施形態において、上記ロジン系樹脂の重量平均分子量は、熱可塑性樹脂の溶融時における発煙をより抑制する点から、好ましくは600以上が挙げられ、より好ましくは700以上が挙げられる。1つの実施形態において、上記ロジン系樹脂の重量平均分子量は、熱可塑性樹脂の溶融時における発煙をより抑制し、熱可塑性樹脂の溶融時における流動性をより向上させる点から、好ましくは600～4,000程度が挙げられ、より好ましくは600～3,000程度が挙げられ、さらに好ましくは600～2,500程度が挙げられ、特に好ましくは700～2,500程度が挙げられる。なお、本開示において、重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）法によるポリスチレン換算値である。

[0093] 上記ロジン系樹脂の重量平均分子量が高い程、上記質量残留率は高い傾向にある。また、上記ロジン系樹脂の重量平均分子量が高い程、上記MMA Pは高い傾向にあり、当該重量平均分子量が低い程、当該MMA Pは低い傾向にある。

[0094] 1つの実施形態において、上記ロジン系樹脂は、本発明の効果を損なわない限りにおいて、任意で、各種公知の添加剤を含み得る。添加剤は、例えば、脱水剤、耐候剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、熱安定剤、光安定剤等が挙げられる。上記添加剤は、1種を単独で、又は2種以上を併用して用いる事が出来る。

[0095] （添加剤）

1つの実施形態において、上記改質剤は、本発明の効果を損なわない限りにおいて、任意で、各種公知の添加剤を含み得る。添加剤は、例えば、脱水剤、耐候剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、熱安定剤、光安定剤等が挙げられる。上記添加剤は、1種を単独で、又は2種以上を併用して用いる事が出来る。

。1つの実施形態において、上記添加剤の含有量は、上記ロジン系樹脂100質量部に対して、好ましくは0.5～100質量部が挙げられる。

[0096] (熱可塑性樹脂用の改質剤の使用)

上記改質剤は、各種公知の熱可塑性樹脂に対して用いることができる。熱可塑性樹脂は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせても良い。熱可塑性樹脂は、例えば、後述のものが挙げられる。

[0097] 1つの実施形態において、上記改質剤は、溶融時における流動性をより向上させる点から、好ましくはポリアミド、ポリカーボネート、ポリフェニレンエーテル及びポリオレフィン系樹脂からなる群から選択される少なくとも1種を含む熱可塑性樹脂に使用され、より好ましくはポリアミド66、ポリアミド6、ポリカーボネート、変性ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリエチレン及びポリプロピレンからなる群から選択される少なくとも1種を含む熱可塑性樹脂に使用される。

[0098] 1つの実施形態において、上記改質剤は、上記ロジン系樹脂を含むため、好ましくは成形加工温度の高い熱可塑性樹脂、特に好ましくは、エンジニアリングプラスチックやスーパーエンジニアリングプラスチックに用いられる。

[0099] 上記改質剤の使用量は、特に限定されない。上記改質剤の使用量は、例えば、熱可塑性樹脂100質量部に対して、20質量部、19質量部、18質量部、17質量部、16質量部、15質量部、14質量部、13質量部、12質量部、11質量部、10質量部、9質量部、8質量部、7質量部、6質量部、5質量部、4質量部、3質量部、2質量部、1質量部、0.9質量部、0.8質量部、0.7質量部、0.6質量部、0.5質量部、0.4質量部、0.3質量部、0.2質量部、0.1質量部等が挙げられる。1つの実施形態において、上記改質剤の使用量は、熱可塑性樹脂の溶融時における流動性を向上させる点から、熱可塑性樹脂100質量部に対して、好ましくは0.1質量部以上が挙げられ、熱可塑性樹脂の溶融時における流動性を向上させ、熱可塑性樹脂の溶融時における発煙を抑制する点から、熱可塑性樹脂100質量部に対して、好ましくは20質量部以下が挙げられる。1つの実施

形態において、上記改質剤の使用量は、熱可塑性樹脂の溶融時における流動性を向上させ、熱可塑性樹脂の溶融時における発煙を抑制する点から、好ましくは0.1～20質量部程度が挙げられ、より好ましくは0.1～10質量部程度が挙げられ、さらに好ましくは0.5～5質量部程度が挙げられる。

[0100] また、熱可塑性樹脂に後述するフィラーが併用される場合、上記改質剤の使用量は、例えば、熱可塑性樹脂100質量部に対して、20質量部、19質量部、18質量部、17質量部、16質量部、15質量部、14質量部、13質量部、12質量部、11質量部、10質量部、9質量部、8質量部、7質量部、6質量部、5質量部、4質量部、3質量部、2質量部、1質量部、0.9質量部、0.8質量部、0.7質量部、0.6質量部、0.5質量部、0.4質量部、0.3質量部、0.2質量部、0.1質量部等が挙げられる。1つの実施形態において、熱可塑性樹脂に後述するフィラーが併用される場合、上記改質剤の使用量は、熱可塑性樹脂の溶融時における流動性を向上させる点から、熱可塑性樹脂100質量部に対して、好ましくは0.1質量部以上が挙げられ、熱可塑性樹脂の溶融時における流動性を向上させ、熱可塑性樹脂の溶融時における発煙を抑制する点から、熱可塑性樹脂100質量部に対して、好ましくは20質量部以下が挙げられる。1つの実施形態において、熱可塑性樹脂に後述するフィラーが併用される場合、上記改質剤の使用量は、熱可塑性樹脂の溶融時における流動性を向上させ、熱可塑性樹脂の溶融時における発煙を抑制する点から、好ましくは0.1～20質量部程度が挙げられ、より好ましくは0.5～15質量部程度が挙げられ、さらに好ましくは5～10質量部程度が挙げられる。

[0101] また、上記改質剤は、後述するフィラーを含む熱可塑性樹脂に使用した場合、上記改質剤を使用しない場合に比べて、熱可塑性樹脂の成形体の機械的特性を向上し得る。その詳細は不明だが、上記改質剤が熱可塑性樹脂と当該フィラーとの界面密着性を改善することにより、成形体の機械的特性を向上せると推察される。

[0102] 上記改質剤の使用方法は、特に限定されない。上記改質剤の使用方法は、例えば、混合機に、熱可塑性樹脂と共に改質剤を添加し、当該混合機で熔融混練する方法等が挙げられる。上記混合機は、例えば、バンバリーミキサー、ロール、ブラベンダー、単軸混練押出機、二軸混練押出機、ニーダー等が挙げられる。当該熔融混練の温度は、特に制限されないが、通常、熱可塑性樹脂の融点 -30°C ～融点 $+30^{\circ}\text{C}$ の範囲である。

[0103] [樹脂組成物]

本開示は、上記改質剤（又は上記ロジン系樹脂）及び熱可塑性樹脂を含む樹脂組成物に関する。

[0104] <熱可塑性樹脂>

上記熱可塑性樹脂は、特に限定されず、各種公知のものを使用できる。上記熱可塑性樹脂は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせても良い。

[0105] 上記熱可塑性樹脂は、例えば、ポリオレフィン系樹脂、スチレン系樹脂、ABS樹脂、ポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアセタール、フェノキシ樹脂、ポリメチルメタクリレート樹脂、ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンサルファイド、ポリアミドイミド、ポリイミド、ポリエーテルイミド、液晶ポリマー、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルスルホン、ポリスルホン、ポリアリレート、フッ素樹脂等が挙げられる。

[0106] (ポリオレフィン系樹脂)

上記ポリオレフィン系樹脂は、特に限定されず、各種公知のものを使用できる。上記ポリオレフィン系樹脂は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせても良い。

[0107] 上記ポリオレフィン系樹脂は、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン等の炭素数2～8程度の α -オレフィンの単独重合体；前記 α -オレフィンの二元又は三元の（共）重合体；前記 α -オレフィンと、炭素数9～18程度の α -オレフィン、共役ジエン、非共役ジエン、不飽和カルボン酸、（メタ）アクリル酸エステル及び酢酸ビニル等との二元又は三元の（共）重合体等が挙げられる。

[0108] 上記炭素数2～18程度の α -オレフィンは、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-オクタデセン等が挙げられる。上記共役ジエン、非共役ジエンは、例えば、ブタジエン、イソプレン、エチリデンノルボルネン、ジシクロペンタジエン、1,5-ヘキサジエン等が挙げられる。上記不飽和カルボン酸は、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸等が挙げられる。また、上記不飽和カルボン酸は、塩基等により中和されていてもよい。上記(メタ)アクリル酸エステルは、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸n-ヘキシル、(メタ)アクリル酸イソオクチル等が挙げられる。これら α -オレフィン、共役ジエン、非共役ジエン、不飽和カルボン酸、(メタ)アクリル酸エステルは、2種以上を用いてもよい。

[0109] 上記ポリオレフィン系樹脂は、例えば、ポリエチレン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-1-ブテン共重合体、エチレン-プロピレン-1-ブテン共重合体、エチレン-4-メチル-1-ペンテン共重合体、エチレン-1-ヘキセン共重合体、エチレン-1-ヘプテン共重合体、エチレン-1-オクテン共重合体等のエチレン系樹脂；ポリプロピレン、プロピレン-エチレン共重合体、プロピレン-エチレン-1-ブテン共重合体、プロピレン-エチレン-4-メチル-1-ペンテン共重合体、プロピレン-エチレン-1-ヘキセン共重合体等のプロピレン系樹脂；1-ブテン単独重合体、1-ブテン-エチレン共重合体、1-ブテン-プロピレン共重合体等の1-ブテン系樹脂；4-メチル-1-ペンテン単独重合体、4-メチル-1-ペンテン-エチレン共重合体等の4-メチル-1-ペンテン系樹脂等が挙げられ

る。

[0110] (スチレン系樹脂)

上記スチレン系樹脂は、特に限定されず、各種公知のものを使用できる。上記スチレン系樹脂は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせても良い。

[0111] 上記スチレン系樹脂は、例えば、ゴム質重合体存在下又は非存在下で、スチレン系化合物と必要に応じてこれらと共重合可能な他の化合物とを重合して得られる樹脂等が挙げられる。上記スチレン系化合物は、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、 o -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、ビニルキシレン、エチルスチレン、ジメチルスチレン、 p - t - e - r - t -ブチルスチレン、ビニルナフタレン、メトキシスチレン、モノブロムスチレン、ジブロムスチレン、フルオロスチレン、トリブロムスチレン等が挙げられる。上記スチレン系化合物と共重合可能な他の化合物は、例えば、シアン化ビニル化合物、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、エポキシ基含有メタクリル酸エステル、マレイミド系化合物、 α 、 β -不飽和カルボン酸及びその無水物等が挙げられる。上記ゴム質重合体は、例えば、ポリブタジエン、ポリイソプレン、ジエン系共重合体、エチレンと α -オレフィンとの共重合体、エチレンと不飽和カルボン酸エステルとの共重合体、エチレンとプロピレンと非共役ジエンターポリマー、アクリル系ゴム等が挙げられる。上記スチレン系化合物、上記スチレン系化合物と共重合可能な他の化合物及び上記ゴム質重合体は、1種を単独で、又は2種以上を併用してもよい。1つの実施形態において、上記スチレン系樹脂は、好ましくはポリスチレンが挙げられる。

[0112] (ポリアミド)

上記ポリアミドは、特に限定されず、各種公知のものを使用できる。上記ポリアミドは、1種を単独で又は2種以上を組み合わせても良い。

[0113] 上記ポリアミドは、アミド結合を有する高分子からなる樹脂のことであり、アミノ酸、ラクタムあるいはジアミンとジカルボン酸を主たる原料とするものである。上記ポリアミドは、これら原料から誘導されるポリアミドホモ

ポリマーまたはコポリマーを各々単独または混合物の形で用いることができる。また、これら原料は2種以上を併用してもよい。

[0114] 上記アミノ酸は、例えば、6-アミノカプロン酸、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸、パラアミノメチル安息香酸等が挙げられる。

[0115] 上記ラクタムは、例えば、 ϵ -カプロラクタム、 ω -ラウロラクタム等が挙げられる。

[0116] 上記ジアミンは、例えば、脂肪族ジアミン、芳香族ジアミン、脂環族ジアミン等が挙げられる。脂肪族ジアミンは、例えば、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、2-メチルペンタメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、5-メチルノナメチレンジアミン等が挙げられる。芳香族ジアミンは、例えば、メタキシレンジアミン、パラキシリレンジアミン等が挙げられる。脂環族ジアミンは、例えば、1, 3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1, 4-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1-アミノ-3-アミノメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキサン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン、ビス(3-メチル-4-アミノシクロヘキシル)メタン、2, 2-ビス(4-アミノシクロヘキシル)プロパン、ビス(アミノプロピル)ピペラジン、アミノエチルピペラジン等挙げられる。

[0117] 上記ジカルボン酸は、例えば、脂肪族ジカルボン酸、芳香族ジカルボン酸、脂環族ジカルボン酸等が挙げられる。脂肪族ジカルボン酸は、例えば、アジピン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸等が挙げられる。芳香族ジカルボン酸は、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、2-クロロテレフタル酸、2-メチルテレフタル酸、5-メチルイソフタル酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸等が挙げられる。脂環族ジカルボン酸は、例えば、ヘキサヒドロテレフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸等が挙げられる。

[0118] 上記ポリアミド樹脂は、例えば、ポリカプロアミド（ポリアミド6）、ポリヘキサメチレンアジパミド（ポリアミド66）、ポリペンタメチレンアジパミド（ポリアミド56）、ポリテトラメチレンアジパミド（ポリアミド46）、ポリヘキサメチレンセバカミド（ポリアミド610）、ポリペンタメチレンセバカミド（ポリアミド510）、ポリヘキサメチレンドデカミド（ポリアミド612）、ポリウンデカンアミド（ポリアミド11）、ポリドデカンアミド（ポリアミド12）、ポリノナンテレフタルアミド（ポリアミド9T）、ポリカプロアミド／ポリヘキサメチレンテレフタルアミドコポリマー（ポリアミド6／6T）、ポリヘキサメチレンアジパミド／ポリヘキサメチレンテレフタルアミドコポリマー（ポリアミド66／6T）、ポリヘキサメチレンアジパミド／ポリヘキサメチレンイソフタルアミドコポリマー（ポリアミド66／6I）、ポリヘキサメチレンアジパミド／ポリヘキサメチレンイソフタルアミド／ポリカプロアミドコポリマー（ポリアミド66／6I／6）、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド／ポリヘキサメチレンイソフタルアミドコポリマー（ポリアミド6T／6I）、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド／ポリドデカンアミドコポリマー（ポリアミド6T／12）、ポリヘキサメチレンアジパミド／ポリヘキサメチレンテレフタルアミド／ポリヘキサメチレンイソフタルアミドコポリマー（ポリアミド66／6T／6I）、ポリキシリレンアジパミド（ポリアミドXD6）、ポリメタキシリレンアジパミド（ポリアミドMXD6）、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド／ポリ-2-メチルペンタメチレンテレフタルアミドコポリマー（ポリアミド6T／M5T）、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド／ポリペンタメチレンテレフタルアミドコポリマー（ポリアミド6T／5T）およびこれらの混合物ないし共重合体などが挙げられる。

[0119] 1つの実施形態において、上記ポリアミドは、好ましくはポリアミド6、ポリアミド66、ポリアミド610、ポリアミド11、ポリアミド12、ポリアミド9T、ポリアミド6／66コポリマー、ポリアミド6／12コポリマーが挙げられ、同様の点から、より好ましくはポリアミド6、ポリアミド6

6、ポリアミド610、ポリアミド11、ポリアミド12、ポリアミド9Tが挙げられる。

[0120] (ポリエステル)

上記ポリエステルは、特に限定されず、各種公知のものを使用できる。上記ポリエステルは、1種を単独で又は2種以上を組み合わせても良い。

[0121] 上記ポリエステルは、多価カルボン酸（あるいは、そのエステル形成性誘導体）と多価アルコール（あるいはそのエステル形成性誘導体）とを主成分とする縮合反応により得られる重合体ないしは共重合体、あるいはこれらの混合物が挙げられる。また、多価カルボン酸及び多価アルコールは、それぞれ2種以上を併用してもよい。

[0122] 上記多価カルボン酸は、例えば、芳香族ジカルボン酸、脂肪族ジカルボン酸、脂環式ジカルボン酸、トリカルボン酸およびこれらのエステル形成性誘導体等が挙げられる。芳香族ジカルボン酸は、例えば、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、1,5-ナフタレンジカルボン酸、ビス(p-カルボキシフェニル)メタン、アントラセンジカルボン酸、4,4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸等が挙げられる。脂肪族ジカルボン酸は、例えば、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、ドデカンジオン酸等が挙げられる。脂環式ジカルボン酸は、例えば、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸等が挙げられる。トリカルボン酸は、例えば、トリメリット酸等が挙げられる。

[0123] 上記多価アルコールは、例えば、脂肪族グリコール、脂環式ジオール、芳香族ジオール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、グリセロールおよびこれらのエステル形成性誘導体等が挙げられる。上記脂肪族グリコールは、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、デカメチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリ-1,3-プロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等

が挙げられる。上記脂環式ジオールは、例えば、シクロペンタンジオール、シクロヘキサジオール、水素化ビスフェノールA等が挙げられる。上記芳香族ジオールは、例えば、ビスフェノールAエチレンオキシド（1モル～100モル）付加物、ビスフェノールAプロピレンオキシド（1モル～100モル）付加物、キシレングリコール等が挙げられる。

[0124] 上記ポリエステルは、例えば、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）、ポリブチレンナフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン（テレフタレート／イソフタレート）、ポリエチレン（テレフタレート／アジペート）、ポリエチレン（テレフタレート／5-ナトリウムスルホイソフタレート）、ポリブチレン（テレフタレート／5-ナトリウムスルホイソフタレート）、ポリエチレンナフタレート、ポリシクロヘキサジメチレンテレフタレート等が挙げられる。

[0125] 1つの実施形態において、上記ポリエステルは、好ましく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／アジペート）、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）、ポリブチレンナフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン（テレフタレート／アジペート）、ポリエチレンナフタレート、ポリシクロヘキサジメチレンテレフタレートが挙げられ、より好ましくは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が挙げられる。

[0126] （ポリカーボネート）

上記ポリカーボネートは、特に限定されず、各種公知のものを使用できる。上記ポリカーボネートは、1種を単独で又は2種以上を組み合わせても良い。

[0127] 上記ポリカーボネートは、例えば、芳香族ジヒドロキシ化合物とカーボネート前駆体とを反応させることにより得られるものが挙げられる。また、上

記ポリカーボネートは、直鎖状でもよく、分岐構造を有していても良い。

[0128] 上記芳香族ジヒドロキシ化合物は、例えば、ビス（ヒドロキシアリール）アルカン、ビス（ヒドロキシアリール）シクロアルカン、ジヒドロキシジアリールエーテル、ジヒドロキシジアリールスルフィド、ジヒドロキシジアリールスルホキシド、ジヒドロキシジアリールスルホン、ハイドロキノン、レゾルシン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニル、4, 4'-ジヒドロキシベンゾフェノン等が挙げられる。該芳香族ジヒドロキシ化合物は、1種を単独で、又は2種以上を併用してもよい。

[0129] 上記ビス（ヒドロキシアリール）アルカンは、例えば、2, 2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン（所謂ビスフェノールA）、テトラブロモビスフェノールA、ビス（4-ヒドロキシフェニル）メタン、1, 1-ビス（4-ヒドロキシフェニル）エタン、2, 2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）ブタン、2, 2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）ペンタン、2, 2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）-4-メチルペンタン、2, 2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）オクタン、1, 1-ビス（4-ヒドロキシフェニル）デカン、2, 2-ビス（4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル）プロパン、1, 1-ビス（3-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロパン、2, 2-ビス（4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル）プロパン、2, 2-ビス（3-ブromo-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、2, 2-ビス（3-フェニル-4-ヒドロキシフェニル）プロパン、2, 2-ビス（3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシフェニル）プロパン、1, 1-ビス（4-ヒドロキシフェニル）-1-フェニルエタン、ビス（4-ヒドロキシフェニル）フェニルメタン、ビス（4-ヒドロキシフェニル）ジフェニルメタン等が挙げられる。

[0130] 上記ビス（ヒドロキシアリール）シクロアルカンは、例えば、1, 1-ビス（4-ヒドロキシフェニル）シクロヘキサン（所謂ビスフェノールZ）、1, 1-ビス（4-ヒドロキシフェニル）シクロペンタン、1, 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、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)シクロオクタン、9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン等が挙げられる。

[0131] 上記ジヒドロキシジアリールエーテルは、例えば、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルジフェニルエーテル等が挙げられる。上記ジヒドロキシジアリールスルフィドは、例えば、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-3, 3'-ジメチルジフェニルスルフィド等が挙げられる。上記ジヒドロキシジアリールスルホキシドは、例えば、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホキシド、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルジフェニルスルホキシド等が挙げられる。上記ジヒドロキシジアリールスルホン、例えば、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-3, 3'-ジメチルジフェニルスルホン等が挙げられる。

[0132] 上記カーボネート前駆体は、例えば、カルボニルハライド、炭酸ジエステル等が挙げられる。該カーボネート前駆体は、1種を単独で、又は2種以上を併用してもよい。

[0133] 上記カルボニルハライドは、例えば、ホスゲン；ジヒドロキシ化合物のビスクロロホルメート体、ジヒドロキシ化合物のモノクロロホルメート体等のハロホルメート等が挙げられる。該カルボニルハライドは、1種を単独で、又は2種以上を併用してもよい。

[0134] 上記炭酸ジエステルは、例えば、ジフェニルカーボネート、ジトリールカーボネート、ビス(クロロフェニル)カーボネート、m-クレジルカーボネート、ジナフチルカーボネート等のジアリールカーボネート；ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジブチルカーボネート、ジ-tert-ブチルカーボネート、ジシクロヘキシルカーボネート等のジアルキルカーボネート；ジヒドロキシ化合物のビスカーボネート体、環状カーボネート等のジヒドロキシ化合物のカーボネート体等が挙げられる。該炭酸エステルは、

1 種を単独で、又は 2 種以上を併用してもよい。

[0135] 上記ポリカーボネートの製造方法は、例えば、界面重合法、溶融エステル交換法、カーボネートプレポリマーの固相エステル交換法、および環状カーボネート化合物の開環重合法等が挙げられる。

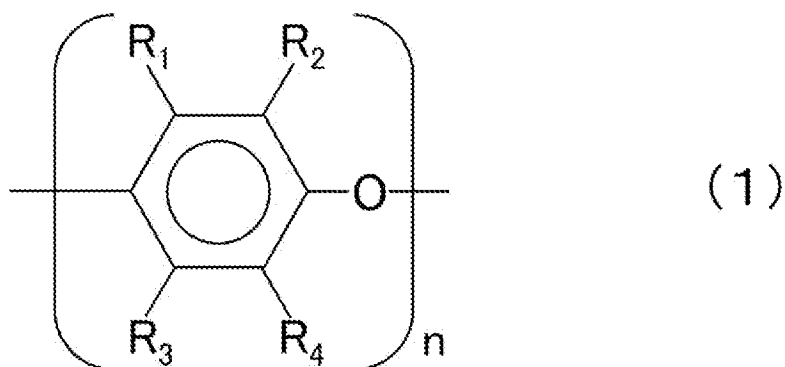
[0136] また、上記ポリカーボネートは、三官能以上の多官能性芳香族化合物を共重合した分岐ポリカーボネート樹脂であってもよいし、芳香族または脂肪族（脂環族を含む）の二官能性カルボン酸を共重合したポリエステルカーボネート樹脂であってもよいし、二官能性アルコール（脂環族を含む）を共重合した共重合ポリカーボネート樹脂であってもよいし、かかる二官能性カルボン酸および二官能性アルコールを共に共重合したポリエステルカーボネート樹脂であってもよい。これらポリカーボネートは、2 種以上を用いてもよい。

[0137] （ポリフェニレンエーテル）

上記ポリフェニレンエーテルは、特に限定されず、各種公知のものを使用できる。ポリフェニレンエーテルは、1 種を単独で又は 2 種以上を組み合わせても良い。

[0138] 上記ポリフェニレンエーテルは、例えば、下記一般式（1）で表される繰り返し単位からなる単独重合体、或いは共重合体等が挙げられる。

[0139] [化1]



（式（1）中、R 1、R 2、R 3、R 4 はそれぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有していても良いアルキル基、アルコキシ基又は置換基を有していても良いアリール基であり、n は繰り返し数である。）

- [0140] 上記一般式(1)で表される単独重合体としては、例えば、ポリ(2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-エチル-1, 4-フェニレン)エーテル、ポリ(2, 6-ジエチル-1, 4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-エチル-6-n-プロピル-1, 4-フェニレン)エーテル、ポリ(2, 6-ジ-n-プロピル-1, 4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-n-ブチル-1, 4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-エチル-6-イソプロピル-1, 4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-クロロエチル-1, 4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-ヒドロキシエチル-1, 4-フェニレン)エーテル、ポリ(2, 6-ジクロロ-1, 4-フェニレン)エーテル等が挙げられる。
- [0141] 又、共重合体としては、例えば、2, 6-ジメチルフェノールと2, 3, 6-トリメチルフェノールとの共重合体、2, 6-ジメチルフェノールとオークレゾールとの共重合体、2, 6-ジメチルフェノールと2, 3, 6-トリメチルフェノールとの共重合体等が挙げられる。
- [0142] 上記ポリフェニレンエーテルの製造方法は、特に限定されず、各種公知の手段を用いて得ることができる。具体的には、例えば、米国特許第3306874号明細書、同第3306875号明細書、同第3257357号明細書、同第3257358号明細書、特開昭50-51197号公報、特公昭52-17880号公報、及び同63-152628号公報等に記載された製造方法等が挙げられる。
- [0143] 上記ポリフェニレンエーテルは、本発明の効果を損なわない範囲において、他の種々のフェニレンエーテルユニットを部分構造として含んでもよい。前記フェニレンエーテルユニットとしては、例えば、2-(ジアルキルアミノメチル)-6-メチルフェニレンエーテルユニットや、2-(N-アルキル-N-フェニルアミノメチル)-6-メチルフェニレンエーテルユニット等が挙げられる。また、上記ポリフェニレンエーテル樹脂の主鎖中にジフェノキノン等が少量結合したものであっても良い。更には、マレイン酸、フ

マル酸、クロロマレイン酸、シス-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸及びこれらの酸無水物等やこれら不飽和ジカルボン酸の2個のカルボキシル基のうちの1個または2個がエステルになっているもの、アリルグリシジルエーテル、グリシジルアクリレート、グリシジルメタアクリレート、ステアリルアクリレート、スチレン、エポキシ化天然油脂等、アリルアルコール、4-ペンテン-1-オール、1, 4-ペンタジエン-3-オールなどの一般式 $C_nH_{2n-3}OH$ (n は正の整数)の不飽和アルコール、一般式 $C_nH_{2n-5}OH$ 、 $C_nH_{2n-7}OH$ (n は正の整数)等の不飽和アルコール等によって変性されているポリフェニレンエーテル樹脂であっても良い。これら変性されたポリフェニレンエーテル樹脂は、それぞれ単独で用いても良いし、2種以上を組み合わせ用いても良い。また、上記の変性されたポリフェニレンエーテル樹脂の融点は、示差熱走査型熱量計(DSC)の測定において、 $20^{\circ}C$ /分で昇温するとき得られる温度-熱流量グラフで観測されるピークのピークトップ温度で定義され、ピークトップ温度が複数ある場合にはその内の最高の温度で定義される。

[0144] 上記ポリフェニレンエーテルは、芳香族ビニル系重合体、ポリアミド等のポリフェニレンエーテル以外の樹脂成分を含有しても良い。芳香族ビニル系重合体としては、例えば、アタクティックポリスチレン、ハイインパクトポリスチレン、シンジオタクティックポリスチレン、スチレン-無水マレイン酸共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体及びアクリロニトリル-スチレン共重合体等が挙げられる。

[0145] 1つの実施形態において、上記ポリフェニレンエーテルが、ポリフェニレンエーテル及びポリスチレンを含む混合物（いわゆる変性ポリフェニレンエーテル樹脂）である場合、ポリフェニレンエーテルの含有量は、ポリフェニレンエーテルとポリスチレンとの合計量に対して、通常70質量%以上が挙げられ、好ましくは80質量%以上が挙げられる。

[0146] 上記変性ポリフェニレンエーテル樹脂の市販品は、例えば、三菱エンジニアリングプラスチックス（株）製「ユピエース」（登録商標）、SABIC社

製「NORYL」（登録商標）、旭化成（株）製「ザイロン」（登録商標）等が挙げられる。

[0147] （ポリフェニレンサルファイド）

上記ポリフェニレンサルファイドは、特に限定されず、各種公知のものを使用できる。上記ポリカーボネートは、1種を単独で又は2種以上を組み合わせても良い。

[0148] 上記ポリフェニレンサルファイドは、例えば、ポリハロゲン芳香族化合物とスルフィド化剤とを極性有機溶媒中で反応させて得られるものが挙げられる。

[0149] 上記ポリハロゲン芳香族化合物は、例えば、p-ジクロロベンゼン、m-ジクロロベンゼン、o-ジクロロベンゼン、1, 3, 5-トリクロロベンゼン、1, 2, 4-トリクロロベンゼン、1, 2, 4, 5-テトラクロロベンゼン、ヘキサクロロベンゼン、2, 5-ジクロロトルエン、2, 5-ジクロロ-p-キシレン、1, 4-ジブromoベンゼン、1, 4-ジヨードベンゼン、1-メトキシ-2, 5-ジクロロベンゼン等が挙げられ、好ましくはp-ジクロロベンゼンが用いられる。また、異なる2種以上のポリハロゲン芳香族化合物を組み合わせる共重合体とすることも可能であるが、p-ジハロゲン芳香族化合物を主要成分とすることが好ましい。

[0150] 上記スルフィド化剤は、例えば、アルカリ金属硫化物、アルカリ金属水硫化物、硫化水素等が挙げられる。上記アルカリ金属硫化物は、例えば、硫化リチウム、硫化ナトリウム、硫化カリウム、硫化ルビジウム、硫化セシウムおよびこれら2種以上の混合物を挙げることができ、なかでも硫化ナトリウムが好ましく用いられる。上記アルカリ金属水硫化物は、例えば、水硫化ナトリウム、水硫化カリウム、水硫化リチウム、水硫化ルビジウム、水硫化セシウムおよびこれら2種以上の混合物を挙げることができ、なかでも水硫化ナトリウムが好ましく用いられる。これらのアルカリ金属硫化物及び水硫化物は、水和物または水性混合物として、あるいは無水物の形で用いることができる。上記スルフィド化剤は、1種を単独で、又は2種以上を併用しても

よい。

[0151] また、上記スルフィド化剤は、アルカリ金属水硫化物とアルカリ金属水酸化物から調製されるアルカリ金属硫化物；水酸化リチウム、水酸化ナトリウムなどのアルカリ金属水酸化物と硫化水素から調製されるアルカリ金属硫化物等も用いることができる。

[0152] なお、上記スルフィド化剤と共に、アルカリ金属水酸化物および／またはアルカリ土類金属水酸化物を併用することも可能である。1つの実施形態において、アルカリ金属水酸化物は、好ましくは水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化ルビジウム、水酸化セシウムおよびこれら2種以上の混合物が挙げられ、アルカリ土類金属水酸化物は、例えば、水酸化カルシウム、水酸化ストロンチウム、水酸化バリウムなどが挙げられ、好ましくは水酸化ナトリウムが挙げられる。

[0153] 上記ポリフェニレンサルファイドは、回収および後処理することで、高収率で製造することができる。具体的には、特公昭45-3368号公報に記載される比較的分子量の小さな重合体を得る方法、あるいは特公昭52-12240号公報や特開昭61-7332号公報に記載される比較的分子量の大きな重合体を得る方法などによっても製造できる。前記の方法で得られたポリフェニレンスルフィド樹脂を空气中加熱による架橋／高分子量化、窒素などの不活性ガス雰囲気下あるいは減圧下での熱処理、有機溶媒、熱水、酸水溶液などによる洗浄、酸無水物、アミン、イソシアネート、官能基含有ジスルフィド化合物などの官能基含有化合物による活性化など種々の処理を施した上で使用することもできる。

[0154] 上記ポリフェニレンサルファイドの市販品は、例えば、東レ（株）製“トレリナ”（登録商標）、DIC（株）製“DIC. PPS”（登録商標）、ポリプラスチックス（株）製“ジュラファイド”（登録商標）等が挙げられる。

[0155] （液晶ポリマー）

上記液晶ポリマーは、特に限定されず、各種公知のものを使用できる。液晶

ポリマーは、1種を単独で又は2種以上を組み合わせても良い。

[0156] 上記液晶ポリマーは、例えば、液晶ポリエステル、液晶ポリエステルアミド等が挙げられる。液晶ポリエステルは、特に限定されないが、例えば、芳香族ポリエステル等が挙げられる。1つの実施形態において、液晶ポリエステルは、好ましくは原料モノマーとして芳香族化合物のみを用いて成る全芳香族ポリエステルが挙げられる。液晶ポリエステルアミドは、特に限定されないが、例えば、芳香族ポリエステルアミド等が挙げられる。1つの実施形態において、液晶ポリエステルアミドは、好ましくは原料モノマーとして芳香族化合物のみを用いて成る全芳香族ポリエステルアミドが挙げられる。また、上記液晶ポリマーとしては、芳香族ポリエステル又は芳香族ポリエステルアミドを同一分子鎖中に部分的に含むポリエステルを用いることもできる。

[0157] 上記芳香族ポリエステルは、特に限定されないが、例えば、

(1) 主として芳香族ヒドロキシカルボン酸及びその誘導体の1種又は2種以上からなるポリエステル；

(2) 主として

(a) 芳香族ヒドロキシカルボン酸及びその誘導体の1種又は2種以上と、

(b) 芳香族ジカルボン酸、脂環族ジカルボン酸、及びそれらの誘導体の1種又は2種以上とからなるポリエステル；

(3) 主として

(a) 芳香族ヒドロキシカルボン酸及びその誘導体の1種又は2種以上と、

(b) 芳香族ジカルボン酸、脂環族ジカルボン酸、及びそれらの誘導体の1種又は2種以上と、

(c) 芳香族ジオール、脂環族ジオール、脂肪族ジオール、及びそれらの誘導体の1種又は2種以上、とからなるポリエステル等、が挙げられる。

[0158] 上記芳香族ポリエステルアミドは、特に限定されないが、例えば、

(1) 主として

(a) 芳香族ヒドロキシカルボン酸及びその誘導体の1種又は2種以上と、

(b) 芳香族ヒドロキシアミン、芳香族ジアミン、及びそれらの誘導体の1

種又は2種以上と、

(c) 芳香族ジカルボン酸、脂環族ジカルボン酸、及びそれらの誘導体の1種又は2種以上、とからなるポリエステルアミド；

(2) 主として

(a) 芳香族ヒドロキシカルボン酸及びその誘導体の1種又は2種以上と、

(b) 芳香族ヒドロキシアミン、芳香族ジアミン、及びそれらの誘導体の1種又は2種以上と、

(c) 芳香族ジカルボン酸、脂環族ジカルボン酸、及びそれらの誘導体の1種又は2種以上と、

(d) 芳香族ジオール、脂環族ジオール、脂肪族ジオール、及びそれらの誘導体の1種又は2種以上、とからなるポリエステルアミド等、が挙げられる。さらに上記の構成成分に必要な応じ分子量調整剤を併用してもよい。

[0159] 上記芳香族ヒドロキシカルボン酸は、例えば、4-ヒドロキシ安息香酸、3-ヒドロキシ安息香酸、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、6-ヒドロキシ-1-ナフトエ酸等の芳香族ヒドロキシカルボン酸、または3-メチル-4-ヒドロキシ安息香酸、3,5-ジメチル-4-ヒドロキシ安息香酸、2,6-ジメチル-4-ヒドロキシ安息香酸、3-メトキシ-4-ヒドロキシ安息香酸、3,5-ジメトキシ-4-ヒドロキシ安息香酸、6-ヒドロキシ-5-メチル-2-ナフトエ酸、6-ヒドロキシ-5-メトキシ-2-ナフトエ酸、2-クロロ-4-ヒドロキシ安息香酸、3-クロロ-4-ヒドロキシ安息香酸、2,3-ジクロロ-4-ヒドロキシ安息香酸、3,5-ジクロロ-4-ヒドロキシ安息香酸、2,5-ジクロロ-4-ヒドロキシ安息香酸、3-ブromo-4-ヒドロキシ安息香酸、6-ヒドロキシ-5-クロロ-2-ナフトエ酸、6-ヒドロキシ-7-クロロ-2-ナフトエ酸、6-ヒドロキシ-5,7-ジクロロ-2-ナフトエ酸等の芳香族ヒドロキシカルボン酸のアルキル、アルコキシまたはハロゲン置換体等が挙げられる。

[0160] 上記芳香族ジオールは、例えば、4,4'-ジヒドロキシビフェニル、3,3'-ジヒドロキシビフェニル、4,4'-ジヒドロキシテルフェニル、ハイドロ

キノン、レゾルシン、2,6-ナフタレンジオール、4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、ビス(4-ヒドロキシフェノキシ)エタン、3,3'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、1,6-ナフタレンジオール、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン等の芳香族ジオール、またはクロロヒドロキノン、メチルヒドロキノン、tert-ブチルヒドロキノン、フェニルヒドロキノン、メトキシヒドロキノン、フェノキシヒドロキノン、4-クロロレゾルシン、4-メチルレゾルシン等の芳香族ジオールのアルキル、アルコキシまたはハロゲン置換体が挙げられる。

[0161] 上記芳香族ジカルボン酸は、例えば、テレフタル酸、4,4'-ビフェニルジカルボン酸、4,4'-トリフェニルジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルエーテル-4,4'-ジカルボン酸、ジフェノキシエタン-4,4'-ジカルボン酸、ジフェノキシブタン-4,4'-ジカルボン酸、ジフェニルエタン-4,4'-ジカルボン酸、イソフタル酸、ジフェニルエーテル-3,3'-ジカルボン酸、ジフェノキシエタン-3,3'-ジカルボン酸、ジフェニルエタン-3,3'-ジカルボン酸、1,6-ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸、またはクロロテレフタル酸、ジクロロテレフタル酸、ブロモテレフタル酸、メチルテレフタル酸、ジメチルテレフタル酸、エチルテレフタル酸、メトキシテレフタル酸、エトキシテレフタル酸等で代表される上記芳香族ジカルボン酸のアルキル、アルコキシまたはハロゲン置換体が挙げられる。

[0162] 上記芳香族ヒドロキシアミンは、例えば、4-アミノフェノール、N-メチル-4-アミノフェノール、3-アミノフェノール、3-メチル-4-アミノフェノール、2-クロロ-4-アミノフェノール、4-アミノ-1-ナフトール、4-アミノ-4'-ヒドロキシビフェニル、4-アミノ-4'-ヒドロキシジフェニルエーテル、4-アミノ-4'-ヒドロキシジフェニルメタン、4-アミノ-4'-ヒドロキシジフェニルスルフィド等が挙げられる。

上記芳香族ジアミンは、例えば、1,4-フェニレンジアミン、N-メチル-1,4-フェニレンジアミン、N,N'-ジメチル-1,4-フェニレンジアミン、4,4'-ジアミノフェニルスルフィド（チオジアニリン）、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、2,5-ジアミノトルエン、4,4'-エチレンジアニリン、4,4'-ジアミノジフェノキシエタン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン（メチレンジアニリン）、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル（オキシジアニリン）等が挙げられる。

[0163] 1つの実施形態において、上記芳香族ポリエステルは、より好ましくは上記芳香族ヒドロキシカルボン酸を構成成分として有する芳香族ポリエステルが挙げられる。1つの実施形態において、上記芳香族ポリエステルアミドは、より好ましくは上記芳香族ヒドロキシカルボン酸を構成成分として有する芳香族ポリエステルアミドが挙げられる。

[0164] 上記液晶ポリマーの製造方法は、特に限定されず、各種公知の手段を用いて得ることができる。具体的には、例えば、上述した原料モノマー化合物（又は原料モノマーの混合物）を用いて、直接重合法やエステル交換法を用いて、公知の方法で製造することができるが、通常は、熔融重合法、溶液重合法、スラリー重合法、固相重合法等、又はこれらの2種以上の組み合わせが用いられ、熔融重合法、又は熔融重合法と固相重合法との組み合わせが好ましく用いられる。エステル形成能を有する化合物である場合は、そのままの形で重合に用いてもよく、また、重合の前段階でアシル化剤等を用いて前駆体から該エステル形成能を有する誘導体に変性されたものを用いてもよい。アシル化剤としては、無水酢酸等の無水カルボン酸等を挙げることができる。

[0165] 上記重合に際しては、種々の触媒を使用してもよい。当該触媒は、例えば、酢酸カリウム、酢酸マグネシウム、酢酸第一錫、テトラブチルチタネート、酢酸鉛、酢酸ナトリウム、三酸化アンチモン、トリス（2,4-ペンタンジオナト）コバルト（III）等の金属塩系触媒、N-メチルイミダゾール、4-ジメチルアミノピリジン等の有機化合物系触媒が挙げられる。触媒の使用量は、通常はモノマーの全質量に対して、約0.001～1質量%であり、特

に、約0.01～0.2質量%が好ましい。

[0166] 1つの実施形態において、上記液晶ポリマーは、樹脂組成物の耐熱性及び高強度に優れる点から、好ましくは液晶ポリエステルが挙げられ、同様の点から、より好ましくは全芳香族ポリエステルが挙げられる。

[0167] 1つの実施形態において、上記樹脂組成物における熱可塑性樹脂としては、樹脂組成物の溶融時における流動性に優れる点から、好ましくはポリアミド、ポリカーボネート、ポリフェニレンエーテル及びポリオレフィン系樹脂からなる群から選択される少なくとも1種を含むことが挙げられ、より好ましくはポリアミド66、ポリアミド6、ポリカーボネート、変性ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリエチレン及びポリプロピレンからなる群から選択される少なくとも1種を含むことが挙げられる。

[0168] 上記樹脂組成物は、その成形温度が高い場合、例えば、熱可塑性樹脂としてエンジニアリングプラスチックやスーパーエンジニアリングプラスチックを使用した場合であっても、上記改質剤を含むことにより、溶融時における発煙が抑制され、且つ溶融時における流動性に優れている。

[0169] (フィラー)

1つの実施形態において、上記樹脂組成物は、任意で、フィラーを含み得る。フィラーは、特に限定されず、各種公知のものを使用できる。フィラーは、1種を単独で又は2種以上を組み合わせても良い。

[0170] 上記フィラーの形状は、例えば、球状、針状、繊維状、板状等が挙げられる。

[0171] 上記フィラーは、例えば、繊維、結晶質シリカ、溶融シリカ、ケイ酸カルシウム、ケイ砂、タルク、カオリン、マイカ、クレー、ベントナイト、セリサイト、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ガラスビーズ、ガラスフレーク、ガラスマイクロバルーン、二硫化モリブデン、ワラストナイト、ポリリン酸カルシウム、グラファイト、金属粉、金属フレーク、金属リボン、金属酸化物（アルミナ、酸化亜鉛、酸化チタン等）、セルロース粉末（セルロース粒子）、カーボン粉末、黒鉛、カーボンフレーク、鱗片状カーボン、カーボ

ンナノチューブ等が挙げられる。なお、金属粉、金属フレーク、金属リボンを構成する金属の具体例としては、銀、ニッケル、銅、亜鉛、アルミニウム、ステンレス、鉄、黄銅、クロム、錫などが例示できる。

[0172] 上記繊維は、特に限定されず各種公知のものを使用できる。上記繊維は、例えば、ガラス繊維；アルミナ繊維；ポリエステル繊維、ポリアミド繊維、ポリイミド繊維、ポリビニルアルコール変性繊維、ポリ塩化ビニル繊維、ポリオレフィン（ポリエチレン、ポリプロピレン）繊維、フッ素樹脂系繊維、ポリベンゾイミダゾール繊維、アクリル繊維、フェノール繊維、ポリアミド繊維、アラミド繊維、セルロース（ナノ）繊維、液晶ポリマー（液晶ポリエステル、液晶ポリエステルアミド）繊維、ポリエーテルケトン繊維、ポリエーテルスルホン繊維、ポリフェニレンエーテル繊維、ポリフェニレンサルファイド繊維等の有機繊維；鉄、金、銀、銅、アルミニウム、黄銅、ステンレスなどの金属からなる金属繊維等が挙げられる。上記繊維は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

[0173] 1つの実施形態において、上記繊維は、好ましくはガラス繊維及び有機繊維からなる群より選ばれる少なくとも1種を含むことが挙げられ、より好ましくはガラス繊維及びセルロース繊維からなる群より選ばれる少なくとも1種を含むことが挙げられる。

[0174] 1つの実施形態において、上記フィラーは、樹脂組成物の機械的特性に優れる点から、好ましくはガラス繊維、カーボン粉末、炭酸カルシウム、セルロース粉末及びセルロース繊維からなる群より選ばれる少なくとも1種を含むことが挙げられる。

[0175] 従来、上記フィラーを含む樹脂組成物においては、当該フィラーにより、樹脂組成物の溶融粘度が非常に高くなるため、成形加工性が極端に劣ってしまう場合があったが、本開示の樹脂組成物は、上記改質剤を用いることにより、上記フィラーを含む場合であっても、その溶融粘度が低くなるため、成形加工性に優れる。

[0176] また、上記樹脂組成物が上記フィラーを含む場合、上記改質剤を用いるこ

とにより、改質剤を使用しない場合に比べて、その成形体の機械的特性が向上する。その詳細は不明だが、上記改質剤により上記熱可塑性樹脂と上記フィラーとの界面密着性が改善し、成形体の機械的特性が向上することが推察される。

[0177] (添加剤)

1つの実施形態において、上記樹脂組成物は、本発明の効果を損なわない限りにおいて、任意で、添加剤を含んでいてもよい。添加剤は、例えば、難燃剤、導電付与剤、結晶核剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、制振剤、抗菌剤、防虫剤、防臭剤、着色防止剤、熱安定剤、離型剤、帯電防止剤、可塑剤、着色剤、染料、発泡剤、制泡剤、カップリング剤、無機顔料、有機顔料、上記ロジン系樹脂以外の流動性改良剤、光安定剤等が挙げられる。

[0178] (各成分の含有量)

上記樹脂組成物に上記フィラーが含まれない場合、上記樹脂組成物における上記改質剤の含有量は、特に限定されない。上記樹脂組成物における上記改質剤の含有量は、例えば、熱可塑性樹脂100質量部に対して、20質量部、19質量部、18質量部、17質量部、16質量部、15質量部、14質量部、13質量部、12質量部、11質量部、10質量部、9質量部、8質量部、7質量部、6質量部、5質量部、4質量部、3質量部、2質量部、1質量部、0.9質量部、0.8質量部、0.7質量部、0.6質量部、0.5質量部、0.4質量部、0.3質量部、0.2質量部、0.1質量部等が挙げられる。1つの実施形態において、上記樹脂組成物における上記改質剤の含有量は、樹脂組成物の溶融時における流動性により優れる点から、熱可塑性樹脂100質量部に対して、好ましくは0.1質量部以上が挙げられ、樹脂組成物の溶融時における流動性により優れ、樹脂組成物の溶融時における発煙がより抑制される点から、熱可塑性樹脂100質量部に対して、好ましくは20質量部以下が挙げられる。1つの実施形態において、上記樹脂組成物における上記改質剤の含有量は、樹脂組成物の溶融時における流動性により優れ、樹脂組成物の溶融時における発煙がより抑制される点から、好ま

しくは0.1～20質量部程度が挙げられ、より好ましくは0.1～10質量部程度が挙げられ、さらに好ましくは0.5～5質量部程度が挙げられる。

[0179] 上記樹脂組成物に上記フィラーが含まれる場合、上記樹脂組成物における上記改質剤の含有量は、特に限定されない。上記樹脂組成物における上記改質剤の含有量は、例えば、熱可塑性樹脂100質量部に対して、20質量部、19質量部、18質量部、17質量部、16質量部、15質量部、14質量部、13質量部、12質量部、11質量部、10質量部、9質量部、8質量部、7質量部、6質量部、5質量部、4質量部、3質量部、2質量部、1質量部、0.9質量部、0.8質量部、0.7質量部、0.6質量部、0.5質量部、0.4質量部、0.3質量部、0.2質量部、0.1質量部等が挙げられる。1つの実施形態において、上記樹脂組成物に上記フィラーが含まれる場合、上記樹脂組成物における上記改質剤の含有量は、樹脂組成物の溶融時における流動性により優れる点から、熱可塑性樹脂100質量部に対して、好ましくは0.1質量部以上が挙げられ、樹脂組成物の溶融時における流動性により優れ、樹脂組成物の溶融時における発煙がより抑制される点から、熱可塑性樹脂100質量部に対して、好ましくは20質量部以下が挙げられる。1つの実施形態において、上記樹脂組成物における上記改質剤の含有量は、樹脂組成物の溶融時における流動性により優れ、樹脂組成物の溶融時における発煙がより抑制される点から、好ましくは0.1～20質量部程度が挙げられ、より好ましくは0.5～15質量部程度が挙げられ、さらに好ましくは2～10質量部程度が挙げられる。

[0180] 上記樹脂組成物に上記フィラーが含まれない場合、上記樹脂組成物における上記ロジン系樹脂の含有量は、特に限定されない。上記樹脂組成物における上記ロジン系樹脂の含有量は、例えば、熱可塑性樹脂100質量部に対して、20質量部、19質量部、18質量部、17質量部、16質量部、15質量部、14質量部、13質量部、12質量部、11質量部、10質量部、9質量部、8質量部、7質量部、6質量部、5質量部、4質量部、3質量部、

2質量部、1質量部、0.9質量部、0.8質量部、0.7質量部、0.6質量部、0.5質量部、0.4質量部、0.3質量部、0.2質量部、0.1質量部等が挙げられる。1つの実施形態において、上記樹脂組成物における上記ロジン系樹脂の含有量は、樹脂組成物の溶融時における流動性により優れる点から、熱可塑性樹脂100質量部に対して、好ましくは0.1質量部以上が挙げられ、樹脂組成物の溶融時における流動性により優れ、樹脂組成物の溶融時における発煙がより抑制される点から、熱可塑性樹脂100質量部に対して、好ましくは20質量部以下が挙げられる。1つの実施形態において、上記樹脂組成物における上記ロジン系樹脂の含有量は、樹脂組成物の溶融時における流動性により優れ、樹脂組成物の溶融時における発煙がより抑制される点から、好ましくは0.1～20質量部程度が挙げられ、より好ましくは0.1～10質量部程度が挙げられ、さらに好ましくは0.5～5質量部程度が挙げられる。

[0181] 上記樹脂組成物に上記フィラーが含まれる場合、上記樹脂組成物における上記ロジン系樹脂の含有量は、特に限定されない。上記樹脂組成物における上記ロジン系樹脂の含有量は、例えば、熱可塑性樹脂100質量部に対して、20質量部、19質量部、18質量部、17質量部、16質量部、15質量部、14質量部、13質量部、12質量部、11質量部、10質量部、9質量部、8質量部、7質量部、6質量部、5質量部、4質量部、3質量部、2質量部、1質量部、0.9質量部、0.8質量部、0.7質量部、0.6質量部、0.5質量部、0.4質量部、0.3質量部、0.2質量部、0.1質量部等が挙げられる。1つの実施形態において、上記樹脂組成物に上記フィラーが含まれる場合、上記樹脂組成物における上記ロジン系樹脂の含有量は、樹脂組成物の溶融時における流動性により優れる点から、熱可塑性樹脂100質量部に対して、好ましくは0.1質量部以上が挙げられ、樹脂組成物の溶融時における流動性により優れ、樹脂組成物の溶融時における発煙がより抑制される点から、熱可塑性樹脂100質量部に対して、好ましくは20質量部以下が挙げられる。1つの実施形態において、上記樹脂組成物にお

ける上記ロジン系樹脂の含有量は、樹脂組成物の溶融時における流動性により優れ、樹脂組成物の溶融時における発煙がより抑制される点から、好ましくは0.1～20質量部程度が挙げられ、より好ましくは0.5～15質量部程度が挙げられ、さらに好ましくは2～10質量部程度が挙げられる。

[0182] 上記樹脂組成物に上記フィラーが含まれる場合、上記樹脂組成物におけるフィラーの含有量は、特に限定されない。上記樹脂組成物におけるフィラーの含有量は、例えば、熱可塑性樹脂100質量部に対して、150質量部、140質量部、130質量部、120質量部、110質量部、100質量部、95質量部、90質量部、85質量部、80質量部、75質量部、70質量部、65質量部、60質量部、55質量部、50質量部、45質量部、40質量部、35質量部、30質量部、25質量部、20質量部、15質量部、10質量部、5質量部、1質量部、0質量部等が挙げられる。1つの実施形態において、上記樹脂組成物におけるフィラーの含有量は、樹脂組成物の溶融時における流動性により優れる点から、熱可塑性樹脂100質量部に対して、好ましくは150質量部以下が挙げられ、より好ましくは120質量部以下が挙げられる。

[0183] 上記樹脂組成物における上記添加剤の含有量は、特に限定されない。上記樹脂組成物における上記添加剤の含有量は、例えば、上記樹脂組成物100質量部に対して、100質量部、95質量部、90質量部、85質量部、80質量部、75質量部、70質量部、65質量部、60質量部、55質量部、50質量部、45質量部、40質量部、35質量部、30質量部、25質量部、20質量部、15質量部、10質量部、5質量部、1質量部、0.5質量部、0.1質量部、0.05質量部、0.01質量部、0.005質量部、0.001質量部等が挙げられる。1つの実施形態において、上記樹脂組成物における上記添加剤の含有量は、上記樹脂組成物100質量部に対して、好ましくは0.001質量部以上が挙げられ、より好ましくは0.005質量部以上が挙げられ、さらに好ましくは0.01質量部以上が挙げられる。1つの実施形態において、上記樹脂組成物における上記添加剤の含有量は

、上記樹脂組成物 100 質量部に対して、好ましくは 100 質量部以下が挙げられ、より好ましくは 50 質量部以下が挙げられる。

[0184] (樹脂組成物の製造方法)

上記樹脂組成物の製造方法は、特に限定されず、各種公知の方法を採用できる。上記樹脂組成物の製造方法は、例えば、上記改質剤（又は上記ロジン系樹脂）、上記熱可塑性樹脂、並びに必要なに応じて上記フィラー及び上記添加剤を、タンブラーミキサーやヘンシェルミキサーなどの各種混合機を用い予め混合した後、バンバリーミキサー、ロール、ブラベンダー、単軸混練押出機、二軸混練押出機、ニーダーなどの混合機で熔融混練する方法が挙げられる。当該熔融混練の温度は、特に制限されないが、通常、上記熱可塑性樹脂の融点−30℃〜融点+30℃の範囲である。

[0185] 上記樹脂組成物の製造においては、上記改質剤又は上記ロジン系樹脂を使用することにより、樹脂組成物の熔融混練時における流動性が高くなるため、生産性に優れる。また、従来、フィラーを含む樹脂組成物の製造においては、フィラーによって樹脂組成物の熔融粘度が非常に高くなるため、熔融混練時における流動性が極端に低下するが、上記改質剤又は上記ロジン系樹脂を使用すると、フィラーを含む樹脂組成物の製造においても、熔融混練時における流動性が高くなる。

[0186] また、上記樹脂組成物の製造においては、上記改質剤又は上記ロジン系樹脂を使用しても、熔融混練時における発煙が抑制されている。

[0187] [成形体]

本開示の成形体は、各種公知の成形法により、上記樹脂組成物を成形して得られる。成形体の形状としては、特に制限はなく、成形体の用途、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、板状、プレート状、ロッド状、シート状、フィルム状、円筒状、環状、円形状、楕円形状、多角形状、異形品、中空品、棒状、箱状、パネル状のもの等が挙げられる。

[0188] 上記成形体を成形する方法としては、特に制限されず、従来公知の成形法を採用できる。具体的には、例えば、射出成形法、射出圧縮成形法、押出成

形法、延伸フィルム成形、インフレーション成形、異形押出法、トランスファー成形法、中空成形法、ガスアシスト中空成形法、ブロー成形法、押出ブロー成形、IMC（インモールドコーティング成形）成形法、プレス成形法、回転成形法、多層成形法、2色成形法、インサート成形法、サンドイッチ成形法、発泡成形法、加圧成形法等が挙げられる。中でも、成形は射出成形法により行われることが好ましい。射出成形機としては、超高速射出成形機、射出圧縮成形機等の公知の射出成形機等が挙げられる。

[0189] 上記成形体は、自動車部品、電気・電子部品、建築部材、各種容器、日用品、生活雑貨および衛生用品など各種用途に利用することができる。

[0190] [熱可塑性樹脂用の改質剤としての使用]

上記ロジン系樹脂は、熱可塑性樹脂に用いる改質剤として使用することができる。上記ロジン系樹脂を熱可塑性樹脂に使用すると、熱可塑性樹脂の溶融時における流動性を向上させる。熱可塑性樹脂は、特に限定されず、例えば、前述のものが挙げられる。

[0191] 1つの実施形態において、上記ロジン系樹脂は、溶融時における流動性をより向上させる点から、好ましくはポリアミド、ポリカーボネート、ポリフェニレンエーテル及びポリオレフィン系樹脂からなる群から選択される少なくとも1種を含む熱可塑性樹脂に用いる改質剤として使用され、より好ましくはポリアミド66、ポリアミド6、ポリカーボネート、変性ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリエチレン及びポリプロピレンからなる群から選択される少なくとも1種を含む熱可塑性樹脂に用いる改質剤として使用される。

[0192] 1つの実施形態において、上記ロジン系樹脂は、好ましくは成形加工温度が高い熱可塑性樹脂、特に好ましくはエンジニアリングプラスチックやスーパーエンジニアリングプラスチックに用いる改質剤として使用される。

[0193] 熱可塑性樹脂に用いる改質剤としての上記ロジン系樹脂の使用量は、特に限定されない。当該ロジン系樹脂の使用量は、例えば、上述した上記改質剤の使用量等が挙げられる。

[0194] また、上記ロジン系樹脂は、フィラーを含む熱可塑性樹脂に用いる改質剤と

して使用する場合、上記ロジン系樹脂を使用しない場合に比べて、熱可塑性樹脂の成形体の機械的特性を向上し得る。その詳細は不明だが、上記ロジン系樹脂が熱可塑性樹脂と当該フィラーとの界面密着性を改善することにより、成形体の機械的特性を向上させると推察される。

[0195] 本開示により以下の項目が提供される。

(項目 A 1)

300℃で2時間加熱後の質量残留率が40質量%以上であり、混合メチルシクロヘキサンアニリン曇点(MMAP)が、-10～20℃である、ロジン系樹脂を含む、熱可塑性樹脂用の改質剤。

(項目 A 2)

前記ロジン系樹脂が、ロジンエステル類及びロジンポリオールからなる群から選択される少なくとも1種である、上記項目の熱可塑性樹脂用の改質剤。

(項目 A 3)

前記ロジンエステル類が、3つ以上の水酸基を有する多価アルコール類を原料とするロジンエステル類である、上記項目の熱可塑性樹脂用の改質剤。

(項目 A 4)

前記ロジンエステル類が、水素化ロジンエステル及び不均化ロジンエステルからなる群より選択される少なくとも1種である、上記項目のいずれかの熱可塑性樹脂用の改質剤。

(項目 A 5)

前記ロジンポリオールが、重量平均分子量が150～2,000であるエポキシ樹脂を原料とするロジンポリオールである、上記項目のいずれかの熱可塑性樹脂用の改質剤。

(項目 A 6)

前記ロジン系樹脂の300℃で2時間加熱後の質量残留率が、70質量%以上である、上記項目のいずれかの熱可塑性樹脂用の改質剤。

(項目 A 7)

前記ロジン系樹脂の混合メチルシクロヘキサンアニリン曇点 (MMA P) が、 $-8 \sim 18^{\circ}\text{C}$ である、上記項目のいずれかの熱可塑性樹脂用の改質剤。

(項目 A 8)

前記ロジン系樹脂の色調が、 $10 \sim 200$ ハーゼンである、上記項目のいずれかの熱可塑性樹脂用の改質剤。

(項目 A 9)

前記ロジン系樹脂の酸価が、 200 mg KOH/g 以下である、上記項目のいずれかの熱可塑性樹脂用の改質剤。

(項目 A 10)

前記ロジン系樹脂の酸価が、 50 mg KOH/g 以下である、上記項目のいずれかの熱可塑性樹脂用の改質剤。

(項目 A 11)

前記ロジン系樹脂の酸価が、 20 mg KOH/g 以下である、上記項目のいずれかの熱可塑性樹脂用の改質剤。

(項目 A 12)

前記ロジン系樹脂の酸価が、 15 mg KOH/g 以下である、上記項目のいずれかの熱可塑性樹脂用の改質剤。

(項目 A 13)

前記ロジン系樹脂の酸価が、 10 mg KOH/g 以下である、上記項目のいずれかの熱可塑性樹脂用の改質剤。

(項目 A 14)

前記ロジン系樹脂の酸価が、 0.1 mg KOH/g 以下である、上記項目のいずれかの熱可塑性樹脂用の改質剤。

(項目 A 15)

前記ロジン系樹脂の重量平均分子量が、 $600 \sim 4,000$ である、上記項目のいずれかの熱可塑性樹脂用の改質剤。

(項目 A 16)

前記ロジン系樹脂の重量平均分子量が、600～3,000である、上記項目のいずれかの熱可塑性樹脂用の改質剤。

(項目A17)

前記ロジン系樹脂の重量平均分子量が、600～2,500である、上記項目のいずれかの熱可塑性樹脂用の改質剤。

(項目A18)

前記ロジン系樹脂の重量平均分子量が、700～2,500である、上記項目のいずれかの熱可塑性樹脂用の改質剤。

(項目A19)

上記項目のいずれかの改質剤及び熱可塑性樹脂を含む、樹脂組成物。

(項目A20)

前記熱可塑性樹脂が、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリフェニレンエーテル及びポリオレフィン系樹脂からなる群から選択される少なくとも1種を含む、上記項目の樹脂組成物。

(項目A21)

更に、フィラーを含む、上記項目のいずれかの樹脂組成物。

(項目A22)

前記フィラーが、ガラス繊維、カーボン粉末、炭酸カルシウム、セルロース粉末及びセルロース繊維からなる群より選ばれる少なくとも1種を含む、上記項目の樹脂組成物。

(項目A23)

前記改質剤の含有量が、熱可塑性樹脂100質量部に対して、0.1～10質量部である、上記項目のいずれかの樹脂組成物。

(項目A24)

前記改質剤の含有量が、熱可塑性樹脂100質量部に対して、0.5～15質量部であり、前記フィラーの含有量が、熱可塑性樹脂100質量部に対して、120質量部以下である、上記項目のいずれかの樹脂組成物。

(項目A25)

上記項目のいずれかの樹脂組成物を成形して得られる、成形体。

(項目 A 2 6)

熱可塑性樹脂に用いる改質剤としての、上記項目のいずれかのロジン系樹脂の使用。

(項目 A 2 7)

前記熱可塑性樹脂が、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリフェニレンエーテル及びポリオレフィン系樹脂からなる群から選択される少なくとも 1 種を含む、項目 A 2 6 の使用。

(項目 A 2 8)

前記熱可塑性樹脂が、更にフィラーを含む、上記項目 A 2 6 又は項目 A 2 7 の使用。

(項目 A 2 9)

前記フィラーが、ガラス繊維、カーボン粉末、炭酸カルシウム、セルロース粉末及びセルロース繊維からなる群より選ばれる少なくとも 1 種を含む、上記項目 A 2 8 の使用。

(項目 A 3 0)

前記ロジン系樹脂の使用量が、前記熱可塑性樹脂 1 0 0 質量部に対して、0.1 ~ 1 0 質量部である、上記項目 A 2 6 ~ A 2 9 のいずれかの使用。

(項目 A 3 1)

前記ロジン系樹脂の使用量が、熱可塑性樹脂 1 0 0 質量部に対して、0.5 ~ 1 5 質量部であり、前記フィラーの含有量が、熱可塑性樹脂 1 0 0 質量部に対して、1 2 0 質量部以下である、上記項目 A 2 8 ~ A 3 0 のいずれかの使用。

(項目 A 3 2)

熱可塑性樹脂を含む樹脂組成物を製造するための、上記項目のいずれかのロジン系樹脂の使用。

(項目 A 3 3)

前記熱可塑性樹脂が、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリフェニレンエー

テル及びポリオレフィン系樹脂からなる群から選択される少なくとも１種を含む、項目Ａ３２の使用。

（項目Ａ３４）

前記樹脂組成物が、更にフィラーを含む、上記項目Ａ３２又は項目Ａ３３の使用。

（項目Ａ３５）

前記フィラーが、ガラス繊維、カーボン粉末、炭酸カルシウム、セルロース粉末及びセルロース繊維からなる群より選ばれる少なくとも１種を含む、上記項目Ａ３４の使用。

（項目Ａ３６）

前記ロジン系樹脂の使用量が、前記熱可塑性樹脂１００質量部に対して、０．１～１０質量部である、上記項目Ａ３２～Ａ３５のいずれかの使用。

（項目Ａ３７）

前記ロジン系樹脂の使用量が、熱可塑性樹脂１００質量部に対して、０．５～１５質量部であり、前記フィラーの含有量が、熱可塑性樹脂１００質量部に対して、１２０質量部以下である、上記項目Ａ３４～Ａ３６のいずれかの使用。

[0196] 本開示で提供する熱可塑性樹脂用の改質剤は、熱可塑性樹脂に用いることにより、その熔融時の流動性を向上させて、成形加工性を向上し得る。また、上記改質剤は、熱可塑性樹脂に用いても、その熔融時における発煙を抑制し得る。

実施例

[0197] 以下、本発明の実施例を示し、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、例中の「部」および「％」とあるのは、それぞれ「質量部」および「質量％」を表す。

[0198] ＜ロジン系樹脂の製造＞

製造例 1

温度計、攪拌機、還流冷却器、窒素導入管および減圧装置を備えた反応装置に、中国産ガムロジン（酸価170.0 mg KOH/g、軟化点74℃、色調7 ガードナー）1000部、触媒としてパラジウムカーボン（パラジウム担持量5%、含水率50%）0.3部を仕込み、窒素シール下、275℃で5時間攪拌して不均化反応を行ない、酸価155.0 mg KOH/g、色調7 ガードナーの不均化ロジンを得た。次に、該不均化ロジンを窒素シール下に5 mmHgの減圧下で蒸留し、得られた主留を精製不均化ロジンとした。

[0199] 温度計、攪拌機、還流冷却器、窒素導入管および減圧装置を備えた反応装置に、上記精製不均化ロジン（酸価180.0 mg KOH/g、軟化点84℃、色調4 ガードナー）500部を仕込み、窒素シール下で185℃に昇温し、溶融攪拌下、200℃でグリセリン57部を加えたのち、280℃まで昇温し、同温度で14時間エステル化反応を行い、酸価2.8 mg KOH/g、色調5 ガードナーの精製不均化ロジンエステル522部を得た。

[0200] 振とう式オートクレーブに、上記精製不均化ロジンエステル200部とパラジウムカーボン2.5部を仕込み、系内の酸素を除去した後、系内を水素にて100 kg/cm²に加圧し260℃まで昇温し、同温度で3.5時間水素添加反応を行い、酸価13.3 mg KOH/g、重量平均分子量730の水素化ロジンエステルを得た。

[0201] 製造例 2

中国水添ロジン（広西梧州日成林産化工有限公司製）200 g、5%パラジウムアルミナ粉末（エヌ・イー ケムキャット社製）2.5 g、及びシクロヘキサン200 gを1 Lオートクレーブに仕込み、系内の酸素を除去した後、系内を水素にて7 MPaに加圧後、210℃まで昇温した。温度到達後、系内を再加圧し、9 MPaを保ち、5時間水素添加反応を行い、溶剤ろ別後、減圧下にてシクロヘキサンを除去し、酸価172.0 mg KOH/gのロジン191 gを得た。次いで、攪拌装置、冷却管および窒素導入管を備えた反応装置にロジン180 gを仕込み、200℃まで溶融した後、グリセリン2

2 g を仕込み、280℃で12時間反応させて、酸価10.7 mg KOH/g のロジンエステル173 g を得た。得られたロジンエステルを1 L オートクレープに170 g、5%パラジウムカーボン（含水率50%）を1.3 g、シクロヘキサンを170 g 仕込み、系内の酸素を除去した後、系内を水素にて7 MPaに加圧後、200℃まで昇温した。温度到達後、系内を再加圧し、9 MPaを保ち、5時間水素添加反応を行い、溶剤を別後、減圧下にてシクロヘキサンを除去し、酸価10.6 mg KOH/g、重量平均分子量780の水素化ロジンエステルを得た。

[0202] 製造例3

温度計、攪拌機、還流冷却器、窒素導入管および減圧装置を備えた反応装置に、酸価172.0 mg KOH/g、軟化点74℃、色調ガードナー6の中国産ガムロジンを窒素シール下に5 mmHgの減圧下で蒸留し、酸価175.0 mg KOH/g、色調ガードナー4の一般恒数を有する主留を精製ロジンとした。

[0203] 温度計、攪拌機、還流冷却器、窒素導入管および減圧装置を備えた反応装置に、上記精製ロジン600 gを仕込み、窒素シール下に185℃に昇温し、溶融攪拌下に200℃でグリセリン70 gおよび不均化触媒として5%パラジウムカーボン（含水率50%）0.2 gを加えたのち280℃まで昇温し、同温度で11時間不均化およびエステル化反応を同時に行ない、酸価2.9 mg KOH/g、色調ガードナー4の反応生成物をえた。

[0204] 上記反応生成物200 gと5%パラジウムカーボン（含水率50%）1.2 gを1リットル振とう式オートクレープに仕込み、系内の酸素を除去した後、系内を水素にて0.5 Kg/cm²に加圧し280℃まで昇温し、同温度で4時間脱水素化反応を行ない、酸価9.0 mg KOH/g、重量平均分子量720の不均化ロジンエステルを得た。

[0205] 製造例4

攪拌機、温度計、還流冷却器及び窒素ガス導入管・水蒸気導入管を備えた反応容器に、中国産ガムロジン100部、無水マレイン酸5部を仕込んだ後、

窒素ガス気流下に220℃にて2時間反応させた後、ペンタエリスリトール13.8部を仕込んで280℃まで昇温し同温度で14時間反応させ、エステル化を完了させた。その後、反応容器内を減圧して水分等を除去し、酸価42.0 mg KOH/g、重量平均分子量2,470のマレイン酸変性ロジンエステルを得た。

[0206] 製造例5

温度計、攪拌機、還流冷却器、窒素導入管および減圧装置を備えた反応装置に、酸価172.0 mg KOH/g、軟化点74℃、色調ガードナー6の中国産ガムロジンを窒素シール下に5 mmHgの減圧下で蒸留し、酸価175.0 mg KOH/g、色調ガードナー4の一般恒数を有する主留を精製ロジンとした。

[0207] 温度計、攪拌機、還流冷却器、窒素導入管および減圧装置を備えた反応装置に、上記精製ロジン100部、ペンタエリスリトール13.3部を仕込み、窒素ガス気流下に250℃にて2時間反応させた後、275℃まで昇温し同温度で15時間反応させ、エステル化を完了させた。その後、反応容器内を減圧して水分等を除去し、精製ロジンエステルを得た。

[0208] 振とう式オートクレーブに、上記精製ロジンエステル200部とパラジウムカーボン1部を仕込み、系内の酸素を除去した後、系内を水素にて100 kg/cm²に加圧し260℃まで昇温し、同温度で3時間水素添加反応を行い、酸価12.8 mg KOH/g、重量平均分子量1,000の水素化ロジンエステルを得た。

[0209] 製造例6

攪拌装置、還流冷却器、温度計および窒素導入管・水蒸気導入管を備えた反応容器に、ロジン100部（酸価172 mg KOH/g、軟化点77℃）を仕込み、160℃で熔融させた。次いで、フマル酸18部を仕込み、225℃まで昇温し、同温度で2時間反応させた。その後、グリセリン6部を仕込んだ後、215℃まで昇温し、同温度で3.5時間反応させ、酸価191.0 mg KOH/g、重量平均分子量3,220のフマル酸変性ロジンエステ

ルを得た。

[0210] 製造例 7

攪拌装置、還流冷却器、温度計および窒素導入管・水蒸気導入管を備えた反応容器に、

重合ロジン 68 部（酸価 150 mg KOH/g、軟化点 142℃）、ロジン 32 部（酸価 172 mg KOH/g、軟化点 77℃）を仕込み、215℃で溶融させた。次いで、ペンタエリスリトール 11.5 部を仕込んだ後、250℃に昇温し、同温度で 3 時間反応させた後、さらに 275℃まで昇温し、同温度で 9 時間反応させた。その後、4 時間減圧処理することにより、酸価 6.6 mg KOH/g、重量平均分子量 2,400 の重合ロジンエステルを得た。

[0211] 製造例 8

温度計、攪拌装置、還流冷却器および窒素導入管を備えた反応装置に、不均化ロジン 200 部を仕込み、窒素気流下で加熱し完全に溶融させた後、ビスフェノール A 型高分子エポキシ樹脂（エポキシ当量 170）113 部を攪拌しながら投入し、150℃にて 2-メチルイミダゾール 0.1 部を添加し、160℃にて 4 時間反応させることにより、酸価 0.1 mg KOH/g、重量平均分子量 860 のロジンポリオールを得た。

[0212] 製造例 9

温度計、攪拌装置、冷却管および窒素導入管を備えた反応装置に、不均化ロジン 300 部を仕込み、窒素気流下で加熱し完全に溶融させた後、ビスフェノール A 型高分子エポキシ樹脂（エポキシ当量 170）113 部を攪拌しながら投入し、150℃にて 2-メチルイミダゾール 0.1 部を添加し、160℃にて 4 時間反応させることにより、酸価 45.2 mg KOH/g、重量平均分子量 720 のロジンポリオールを得た。

[0213] 比較製造例 1

温度計、攪拌機、還流冷却器、窒素導入管および減圧装置を備えた反応装置に、酸価 172.0 mg KOH/g、色調ガードナー 6 の中国産ガムロジン

を窒素シール下に5 mmHgの減圧下で蒸留し、酸価175.0 mg KOH/g、色調ガードナー4の一般恒数を有する主留を精製ロジンとした。

[0214] 攪拌機、温度計、還流冷却器及び窒素ガス導入管・水蒸気導入管を備えた反応容器に、上記精製ロジン100部、フマル酸26部を仕込んだ後、窒素ガス気流下に225℃にて3時間反応させた後、エチレングリコール1.5部およびペンタエリスリトール7.5部を仕込んで250℃で13時間反応させ、酸価203.0 mg KOH/g、重量平均分子量1,240のフマル酸変性ロジンエステルを得た。

[0215] 比較製造例2

中国産ガムロジン（酸価170、軟化点74℃、色調6ガードナー）1000部とキシレン500部をコルベンに入れ、加熱溶解させた後キシレンを350部程度留去し、次いでシクロヘキサン350部を入れ、室温まで冷却した。冷却により結晶約100部が生じたところで上澄み液を別のコルベンに移し、さらに室温で再結晶させた後、上澄み液は取り除き、シクロヘキサン100部で洗浄後、溶媒を留去し、精製ロジン700部を得た。

[0216] 次に、反応容器に上記精製ロジン660部とアクリル酸100部を仕込み、窒素気流下に攪拌しながら220℃で4時間反応を行い、ついで減圧下に未反応物を除去することにより付加反応生成物720部を得た。さらに、得られた付加反応生成物500部と5%パラジウムカーボン（含水率50%）5.0部を1リットル回転式オートクレーブに仕込み、系内の酸素を除去した後、系内を水素にて1.0 MPaに加圧し220℃まで昇温し、同温度で3時間水素化反応を行い、酸価240 mg KOH/g、重量平均分子量360のアクリル酸変性ロジンの水素化物を得た。

[0217] 比較製造例3

温度計、攪拌装置、冷却管および窒素導入管を備えた反応装置に、不均化ロジン500部を仕込み、窒素気流下で加熱し完全に溶融させた後、ビスフェノールA型高分子エポキシ樹脂（エポキシ当量170）113部を攪拌しながら投入し、150℃にて2-メチルイミダゾール0.1部を添加し、16

0℃にて4時間反応させることにより、酸価86.0mg KOH/g、重量平均分子量550のロジンポリオールを得た。

[0218] 比較製造例4

中国産ガムロジン（酸価170、軟化点74℃、色調6ガードナー）1000部とキシレン500部をコルベンに入れ、加熱溶解させた後キシレンを350部程度留去し、次いでシクロヘキサン350部を入れ、室温まで冷却した。冷却により結晶約100部が生じたところで上澄み液を別のコルベンに移し、さらに室温で再結晶させた後、上澄み液は取り除き、シクロヘキサン100部で洗浄後、溶媒を留去し、精製ロジン700部を得た。

[0219] 次に、反応容器に上記精製ロジン660部とアクリル酸100部を仕込み、窒素気流下に攪拌しながら220℃で4時間反応を行い、ついで減圧下に未反応物を除去させた後、グリセリンを5部加えて、280℃まで昇温し同温度で4時間反応させ、エステル化を完了させた。その後、反応容器内を減圧して水分等を除去することにより、アクリル酸変性ロジンエステル725部を得た。さらに、得られたアクリル酸変性ロジンエステル500部と5%パラジウムカーボン（含水率50%）5.0部を1リットル回転式オートクレーブに仕込み、系内の酸素を除去した後、系内を水素にて10MPaに加圧し220℃まで昇温し、同温度で3時間水素化反応を行い、酸価226.5mg KOH/g、重量平均分子量430のアクリル酸変性ロジンエステルの水素化物を得た。

[0220] 比較製造例5

中国水添ロジン（広西梧州日成林産化工有限公司製）100部、メタノール300部を1Lオートクレーブに仕込み、系内の酸素を除去した後、290℃まで昇温した。オートクレーブの内圧は最大で14MPaまで到達した。20分毎に内容物をブローしながら2時間反応させた。得られた反応液をロータリーエバポレーターにて濃縮後、水酸化カルシウムを5部加え、単蒸留を行った。液温150～270℃、圧力0.4kPa条件下で、初留分6部を除去した後、主留分として、酸価1.0mg KOH/g、重量平均分子

量 240 のロジンメチルエステルを 65 部得た。

[0221] (重量平均分子量 (Mw) の測定)

製造例 1～9 及び比較製造例 1、3～5 のロジン系樹脂の重量平均分子量 (Mw) は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) 法により、標準ポリスチレンの検量線から求めた、ポリスチレン換算値として算出した。なお、GPC 法は以下の条件で測定した。結果を表 1 に示す。

分析装置：HLC-8320 (東ソー (株) 製)

カラム：TSK gel Super HM-L×3 本

溶離液：テトラヒドロフラン

注入試料濃度：5 mg/mL

流量：0.6 mL/min

注入量：40 μ L

カラム温度：40℃

検出器：RI

[0222] 比較製造例 2 のロジン系樹脂の重量平均分子量 (Mw) は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) 法により、標準ポリスチレンの検量線から求めた、ポリスチレン換算値として算出した。なお、GPC 法は以下の条件で測定した。結果を表 1 に示す。

分析装置：HLC-8320 (東ソー (株) 製)

カラム：TSK guard column H-H、TSK-GEL SUPER HM-L×3 本のカラムを連結

溶離液：テトラヒドロフラン

注入試料濃度：5 mg/mL

流量：0.6 mL/min

注入量：40 μ L

カラム温度：40℃

検出器：RI、UV (254 nm)

[0223] (酸価の測定)

製造例 1 ～ 9 及び比較製造例 1 ～ 5 のロジン系樹脂の酸価は、J I S K 0 0 7 0 により測定した。結果を表 1 に示す。

[0224] (3 0 0℃で 2 時間加熱後の質量残留率 (%))

製造例 1 ～ 9 及び比較製造例 1 ～ 5 のロジン系樹脂の 3 0 0℃で 2 時間加熱後の質量残留率 (%) は、示差熱・重量同時測定装置 ((株) 日立ハイテクサイエンス製、装置名「S T A 7 2 0 0」) を使用して、窒素雰囲気下、サンプル質量 1 0 m g、窒素流量 2 5 0 m l / 分の条件にて、3 0℃から 3 0 0℃まで 1 0℃/ 分で昇温し、3 0 0℃で 2 時間加熱した後のサンプル質量を測定して、(加熱後サンプル質量) / (加熱前サンプル質量) × 1 0 0 (%) から算出した。結果を表 1 に示す。

[0225] 熱重量示差熱分析 (T G / D T A) や熱重量分析 (T G A) を使用して測定される加熱減量としては、昇温速度 5℃/ 分、1 0℃/ 分等の条件における 1 %、3 %、5 % 重量減少時の温度 (1 % 重量減少温度、3 % 重量減少温度、5 % 重量減少温度) を測定する方法もあるが、本発明者らが検討した結果、それら重量減少温度では、ロジン系樹脂の熱可塑性樹脂の熔融時における発煙の傾向を十分に評価できないことがわかった。

[0226] 例えば、製造例 5 のロジン系樹脂の 5 % 重量減少温度は 2 6 7℃であるが、比較製造例 2 のロジン系樹脂の 5 % 重量減少温度は 2 5 6℃であり、両者に大きな差は無いが、表 1 より、3 0 0℃で 2 時間加熱後の質量残留率 (%) は、製造例 5 のロジン系樹脂が 8 6 % であるのに対し、比較製造例 2 のロジン系樹脂は 1 0 % と大きく差が開いている。そして、後述の表 2 より、製造例 5 のロジン系樹脂を使用したペレットでは発煙が抑制されているが、比較製造例 2 のロジン系樹脂を使用したペレットでは発煙が多く生じている。

[0227] なお、製造例 5 及び比較製造例 2 のロジン系樹脂の 5 % 重量減少温度は、示差熱・重量同時測定装置 ((株) 日立ハイテクサイエンス製、装置名「S T A 7 2 0 0」) にて、窒素雰囲気下、サンプル量 1 0 m g、測定温度 3 0 ～ 5 0 0℃、昇温速度：1 0℃/ 分、窒素流量 2 5 0 m l / 分にて、サンプル重量が 5 % 減少した温度を測定したものである。

[0228] (混合メチルシクロヘキサンアニリン曇点 (°C) (MMA P) の測定)

製造例 1 ～ 9 及び比較製造例 1 ～ 5 のロジン系樹脂の混合メチルシクロヘキサンアニリン曇点 (°C) (MMA P) は、それぞれの成分 1 g、メチルシクロヘキサン 1 mL 及びアニリン 2 mL の加熱された均一な溶液を冷却し、溶液に濁りが生じたときの温度を測定した。結果を表 1 に示す。

[0229]

[表1]

	製造例1	製造例2	製造例3	製造例4	製造例5	製造例6	製造例7	製造例8	製造例9	比較 製造例1	比較 製造例2	比較 製造例3	比較 製造例4	比較 製造例5
重量平均分子量	730	780	720	2470	1000	3220	2400	860	720	1240	360	550	430	240
酸価 (mgKOH/g)	133	106	9.0	42.0	12.8	191.0	6.6	0.1	42.5	203.0	240.0	86.0	226.5	1.0
質量残留率※ (%)	84	85	86	82	86	43	91	93	78	43	10	57	20	1>
MMap (°C)	3	16	-7	-4	0	13	13	18	2	22	-20	-12	-13	-8

[0230] 表 1 中の注釈は、以下の通りである。

※ 300℃で2時間加熱後の質量残留率

[0231] [樹脂組成物及び成形体の調製]

実施例 1

ローラミキサ型混練装置（（株）東洋精機製作所製、装置名「ラボプラス
トミル モデル 10C100」）に、変性ポリフェニレンエーテル樹脂（
グローバルポリアセタール（株）製、商品名「ユピエースAH40」）を1
00部及び改質剤として製造例1のロジン系樹脂を3部投入し、ローラ回転
数40rpm、温度250℃で10分間混練した。その後、得られた混練物
（樹脂組成物）を当該混練装置から取り出し、250℃で熱プレスして、厚
さ1.0mmのシート状に成形し、裁断機で5mm×5mmに裁断すること
でペレットを得た。

[0232] 実施例 2

実施例 1 において、改質剤として、製造例 1 のロジン系樹脂を 5 部使用し
た以外は、実施例 1 と同様に調製を行い、ペレットを得た。

[0233] 実施例 3～10

実施例 1 において、改質剤として、製造例 1 のロジン系樹脂を製造例 2～
9 のロジン系樹脂に変えた以外は、実施例 1 と同様に調製を行い、ペレット
を得た。

[0234] 比較例 1

ローラミキサ型混練装置（（株）東洋精機製作所製、装置名「ラボプラス
トミル モデル 10C100」）に、変性ポリフェニレンエーテル樹脂（グ
ローバルポリアセタール（株）製、商品名「ユピエースAH40」）を10
0部投入し、ローラ回転数40rpm、温度250℃で10分間混練した。
その後、得られた混練物（樹脂組成物）を当該混練装置から取り出し、25
0℃で熱プレスして、厚さ1.0mmのシート状に成形し、裁断機で5mm
×5mmに裁断することでペレットを得た。

[0235] 比較例 2～6

実施例 1 において、改質剤として、製造例 1 のロジン系樹脂を比較製造例 1 ～ 5 のロジン系樹脂に変えた以外は、実施例 1 と同様に調製を行い、ペレットを得た。

[0236] (発煙の評価)

実施例 1 ～ 10 及び比較例 1 ～ 6 のペレットをハンドトゥルーダ M-1 ((株) 東洋精機製作所製、卓上手動式射出成形機・ペレタイザー) を用いて 290℃ で射出成形した際、成形時における発煙を目視にて評価し、以下の基準にて発煙を評価した。結果を表 2 に示す。

○：ほとんど発煙が無い。

△：発煙が少し生じる。

×：発煙が多い。

[0237] (MFR の評価)

JIS K 7210 に準拠して、実施例 1 ～ 10 及び比較例 1 ～ 6 のペレットを温度 300℃、荷重 21.2 N (2.16 kg) の条件下にて、各ペレットの MFR を測定した。

[0238] そして、比較例 1 (ブランク) の MFR に対する、実施例 1 ～ 10 及び比較例 2 ～ 6 のペレットの MFR の上昇率を、以下の基準にて評価した。結果を表 2 に示す。MFR の上昇率が大きいほど、成形加工性に優れており、評価が ○ であれば実用上問題なく使用できる。

○：ブランク対比で MFR の上昇率が 30% 以上

△：ブランク対比で MFR の上昇率が 10% 以上 30% 未満

×：ブランク対比で MFR の上昇率が 10% 未満

[0239]

[表2]

	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	実施例8	実施例9	実施例10	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
製造例1	3															
製造例2		5	3													
製造例3				3												
製造例4					3											
製造例5						3										
製造例6							3									
製造例7								3								
製造例8									3							
製造例9										3						
比較製造例1												3				
比較製造例2													3			
比較製造例3														3		
比較製造例4															3	
比較製造例5																3
mPPE	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
発煙	○	○	○	○	○	○	△	○	○	○	○	△	×	○	×	×
MFR	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	△	×	※

[0240] 表2の配合量は、質量部の値である。表2中の略語及び注釈は、以下の通りである。

※発煙が多く、ペレットの調製が出来なかったため、MFRは測定しなかった。

mPPE：変性ポリフェニレンエーテル樹脂、商品名「ユピエースAH40」、グローバルポリアセタール（株）製、

[0241] [樹脂組成物及び成形体の調製]

実施例10

ローラミキサ型混練装置（（株）東洋精機製作所製、装置名「ラボプラストミル モデル 10C100」）に、ポリアミド（旭化成（株）製、商品名「レオナ1700S」）を100部、及び改質剤として製造例1のロジン系樹脂を5部投入し、ローラ回転数40rpm、温度290℃で10分間混練した。その後、得られた混練物（樹脂組成物）を当該混練装置から取り出し、290℃で熱プレスして、厚さ1.0mmのシート状に成形し、裁断機で5mm×5mmに裁断することでペレットを得た。

[0242] 実施例11

実施例10において、改質剤として、製造例1のロジン系樹脂を8部使用した以外は、実施例10と同様に調製を行い、ペレットを得た。

[0243] 実施例12～17

実施例10において、改質剤として、製造例1のロジン系樹脂を製造例2～4、6及び8～9のロジン系樹脂に変えた以外は、実施例10と同様に調製を行い、ペレットを得た。

[0244] 比較例7

ローラミキサ型混練装置（（株）東洋精機製作所製、装置名「ラボプラストミル モデル 10C100」）に、ポリアミド（旭化成（株）製、商品名「レオナ1700S」）を100部投入し、ローラ回転数40rpm、温度290℃で10分間混練した。その後、得られた混練物（樹脂組成物）を当該混練装置から取り出し、290℃で熱プレスして、厚さ1.0mmのシー

ト状に成形し、裁断機で5 mm×5 mmに裁断することでペレットを得た。

[0245] 比較例 8

実施例 10 において、改質剤として、製造例 1 のロジン系樹脂を比較製造例 5 のロジン系樹脂に変えた以外は、実施例 10 と同様に調製を行い、ペレットを得た。

[0246] (発煙の評価)

実施例 10～17 及び比較例 7～8 のペレットをハンドトゥルーダ M-1 (株) 東洋精機製作所製、卓上手動式射出成形機・ペレタイザー) を用いて 290℃で射出成形した際、成形時における発煙を目視にて評価し、以下の基準にて発煙を評価した。結果を表 3 に示す。

○：ほとんど発煙が無い。

△：発煙が少し生じる。

×：発煙が多い。

[0247] (MFR の評価)

JIS K 7210 に準拠して、実施例 10～17 及び比較例 7～8 のペレットを温度 290℃、荷重 21.2 N (2.16 kg) の条件下にて、各ペレットの MFR を測定した。

[0248] そして、比較例 7 (ブランク) の MFR に対する、実施例 10～17 及び比較例 8 のペレットの MFR の上昇率を、以下の基準にて評価した。結果を表 3 に示す。MFR の上昇率が大きいほど、成形加工性に優れている。

○：ブランク対比で MFR の上昇率が 300% 以上

△：ブランク対比で MFR の上昇率が 150% 以上 300% 未満

×：ブランク対比で MFR の上昇率が 150% 未満

[0249]

[表3]

	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	比較例7	比較例8
製造例1	5	8								
製造例2			5							
製造例3				5						
製造例4					5					
製造例6						5				
製造例8							5			
製造例9								5		
比較製造例5										5
PA	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
発煙	○	○	○	○	○	△	○	○	○	×
MFR	○	○	○	○	○	○	○	○	×	—※

[0250] 表3の配合量は、質量部の値である。表3中の略語及び注釈は、以下の通りである。

※発煙が多く、ペレットの調製が出来なかったので、MFRは測定しなかった。

PA：ポリアミド、商品名「レオナ１７００Ｓ」、旭化成（株）製

[0251] [樹脂組成物及び成形体の調製]

実施例１８

ローラミキサ型混練装置（（株）東洋精機製作所製、装置名「ラボプラス
トミル モデル １０Ｃ１００」）に、ポリプロピレン（サンアロマー（株）
製、商品名「PMB６０Ａ」）を７０部、セルローズ繊維（レッテンマイ
ヤー社製、商品名「アーボセルBC１０００」）を３０部、及び改質剤とし
て製造例３のロジン系樹脂を５部投入し、ローラ回転数４０ｒｐｍ、温度１
９０℃で１０分間混練した。その後、得られた混練物（樹脂組成物）を当該
混練装置から取り出し、２００℃で熱プレスして、厚さ１．０ｍｍのシート
状に成形し、裁断機で５ｍｍ×５ｍｍに裁断することでペレットを得た。

[0252] 実施例１９～２１

実施例１８において、改質剤として、製造例３のロジン系樹脂を製造例６
、８～９のロジン系樹脂に変えた以外は、実施例１８と同様に調製を行い、
ペレットを得た。

[0253] 比較例９

ローラミキサ型混練装置（（株）東洋精機製作所製、装置名「ラボプラスト
ミル モデル １０Ｃ１００」）に、ポリプロピレン（サンアロマー（株）
製、商品名「PMB６０Ａ」）を７０部、セルローズ繊維（レッテンマイヤ
ー社製、商品名「アーボセルBC１０００」）を３０部投入し、ローラ回転
数４０ｒｐｍ、温度１９０℃で１０分間混練した。その後、得られた混練物
（樹脂組成物）を当該混練装置から取り出し、２００℃で熱プレスして、厚
さ１．０ｍｍのシート状に成形し、裁断機で５ｍｍ×５ｍｍに裁断すること
でペレットを得た。

[0254] 比較例１０～１１

実施例１８において、改質剤として、製造例３のロジン系樹脂を比較製造例
１、５のロジン系樹脂に変えた以外は、実施例１８と同様に調製を行い、ペ
レットを得た。

[0255] (発煙の評価)

実施例 18～21 及び比較例 9～11 のペレットをハンドトゥルーダ M-1 ((株) 東洋精機製作所製、卓上手動式射出成形機・ペレタイザー) を用いて 200℃ で射出成形した際、成形時における発煙を目視にて評価し、以下の基準にて発煙を評価した。結果を表 4 に示す。

○：ほとんど発煙が無い。

△：発煙が少し生じる。

×：発煙が多い。

[0256] (MFR の評価)

JIS K 7210 に準拠して、実施例 18～21 及び比較例 9～11 のペレットを温度 190℃、荷重 49.0N (5kg) の条件下にて、各ペレットの MFR を測定した。

[0257] そして、比較例 9 (ブランク) の MFR に対する、実施例 18～21 及び比較例 10～11 のペレットの MFR の上昇率を、以下の基準にて評価した。結果を表 4 に示す。MFR の上昇率が大きいほど、成形加工性に優れている。

○：ブランク対比で MFR の上昇率が 100% 以上

△：ブランク対比で MFR の上昇率が 50% 以上 100% 未満

×：ブランク対比で MFR の上昇率が 50% 未満

[0258] (曲げ応力の評価)

実施例 18～21 及び比較例 9～11 の樹脂組成物をハンドトゥルーダー ((株) 東洋精機製作所製) を使用して樹脂溶融温度が 200℃、金型温度が 50℃ で射出成形して短冊形試験片 (長さ 80mm×幅 10mm×厚み 4mm) を作成した。作成した短冊形試験片を JIS K 7171 に準拠した方法で、テンシロン万能試験機 (製品名「RTG-1210」、(株) エー・アンド・デイ製) を用いて、支点間距離 64mm、試験速度 2mm/min、温度 23℃、50%RH 環境下で曲げ応力 (MPa) を測定した。結果を表 4 に示す。

[0259] [表4]

	実施例18	実施例19	実施例20	実施例21	比較例9	比較例10	比較例11
製造例3	5						
製造例6		5					
製造例8			5				
製造例9				5			
比較製造例1						5	
比較製造例5							5
PP	70	70	70	70	70	70	70
セルロース	30	30	30	30	30	30	30
発煙	○	△	○	○	○	△	×
MFR	○	○	○	○	×	×	…※
曲げ応力(MPa)	43	40	44	—	38	—	—

[0260] 表4の配合量は、質量部の値である。表4中の略語及び注釈は、以下の通りである。

※発煙が多く、ペレットの調製が出来なかったため、MFRは測定しなかった。

PP：ポリプロピレン、商品名「PMB60A」、サンアロマー（株）製

セルロース：セルロース繊維、商品名「アーボセルBC1000」、レッテンマイヤー社製

請求の範囲

- [請求項1] 300℃で2時間加熱後の質量残留率が40質量%以上であり、混合メチルシクロヘキサンアニリン曇点（MMA P）が、-10～20℃である
ロジン系樹脂を含む、
熱可塑性樹脂用の改質剤。
- [請求項2] 請求項1に記載の改質剤及び熱可塑性樹脂を含む、樹脂組成物。
- [請求項3] 前記熱可塑性樹脂が、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリフェニレンエーテル及びポリオレフィン系樹脂からなる群から選択される少なくとも1種を含む、請求項2に記載の樹脂組成物。
- [請求項4] 更に、フィラーを含む、請求項2又は3に記載の樹脂組成物。
- [請求項5] 前記フィラーが、ガラス繊維、カーボン粉末、炭酸カルシウム、セルロース粉末及びセルロース繊維からなる群より選ばれる少なくとも1種を含む、請求項4に記載の樹脂組成物。
- [請求項6] 熱可塑性樹脂に用いる改質剤としての、請求項1に記載のロジン系樹脂の使用。
- [請求項7] 前記熱可塑性樹脂が、更にフィラーを含む、請求項6に記載の使用。
- [請求項8] 熱可塑性樹脂を含む樹脂組成物を製造するための、請求項1に記載のロジン系樹脂の使用。
- [請求項9] 前記樹脂組成物が、更にフィラーを含む、請求項8に記載の使用。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/038658

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L 101/00(2006.01)i; **C08K 5/04**(2006.01)i; **C08L 93/04**(2006.01)i; **C09F 1/00**(2006.01)i; **C09J 201/00**(2006.01)i;
C09K 3/00(2006.01)i

FI: C08L101/00; C09F1/00; C08L93/04; C08K5/04; C09K3/00 R; C09J201/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08L101/00; C08K5/04; C08L93/04; C09F1/00; C09J201/00; C09K3/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2017/171025 A1 (ZEON CORPORATION) 05 October 2017 (2017-10-05)	1-9
A	WO 2020/066791 A1 (ZEON CORPORATION) 02 April 2020 (2020-04-02)	1-9
A	JP 9-328524 A (HERCULES INC) 22 December 1997 (1997-12-22)	1-9
A	JP 2003-530471 A (EASTMAN CHEMICAL RESINS, INC.) 14 October 2003 (2003-10-14)	1-9
A	JP 2002-503737 A (HERCULES INC) 05 February 2002 (2002-02-05)	1-9
A	WO 2010/104144 A1 (ARAKAWA CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 16 September 2010 (2010-09-16)	1-9
P, X	JP 2022-173091 A (ARAKAWA CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 17 November 2022 (2022-11-17) comparative example 8, etc.	1-9



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 “E” earlier application or patent 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

20 November 2023

Date of mailing of the international search report

05 December 2023

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/038658

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)		Publication date (day/month/year)
WO	2017/171025	A1	05 October 2017	US	2019/0100612	A1
				EP	3438137	A1
				CN	108779195	A
				KR	10-2018-0132642	A

WO	2020/066791	A1	02 April 2020	CN	112703236	A

JP	9-328524	A	22 December 1997	US	6106939	A
				EP	794202	A1
				CN	1165829	A
				KR	10-1997-0065575	A

JP	2003-530471	A	14 October 2003	US	6605680	B1
				US	2004/0171778	A1
				EP	1200493	A1
				CN	1383434	A

JP	2002-503737	A	05 February 2002	US	6218588	B1
				EP	936229	A1
				KR	10-2001-0040882	A

WO	2010/104144	A1	16 September 2010	US	2011/0288208	A1
				CN	102348766	A
				KR	10-2011-0128191	A

JP	2022-173091	A	17 November 2022	CN	115304889	A
				TW	202311428	A

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08L 101/00(2006.01)i; C08K 5/04(2006.01)i; C08L 93/04(2006.01)i; C09F 1/00(2006.01)i; C09J 201/00(2006.01)i; C09K 3/00(2006.01)i FI: C08L101/00; C09F1/00; C08L93/04; C08K5/04; C09K3/00 R; C09J201/00		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C08L101/00; C08K5/04; C08L93/04; C09F1/00; C09J201/00; C09K3/00		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2023年 日本国実用新案登録公報 1996-2023年 日本国登録実用新案公報 1994-2023年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2017/171025 A1（日本ゼオン株式会社）05.10.2017（2017-10-05）	1-9
A	WO 2020/066791 A1（日本ゼオン株式会社）02.04.2020（2020-04-02）	1-9
A	JP 9-328524 A（ハーキュリーズ・インコーポレーテッド）22.12.1997（1997-12-22）	1-9
A	JP 2003-530471 A（イーストマン・ケミカル・レジンス・インコーポレーテッド）14.10.2003（2003-10-14）	1-9
A	JP 2002-503737 A（ハーキュリーズ・インコーポレーテッド）05.02.2002（2002-02-05）	1-9
A	WO 2010/104144 A1（荒川化学工業株式会社）16.09.2010（2010-09-16）	1-9
P, X	JP 2022-173091 A（荒川化学工業株式会社）17.11.2022（2022-11-17） 比較例 8 等	1-9
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリ “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 20.11.2023		国際調査報告の発送日 05.12.2023
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 中落 臣諭 4J 1202 電話番号 03-3581-1101 内線 3457

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/038658

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2017/171025	A1	05.10.2017	US	2019/0100612	A1	
				EP	3438137	A1	
				CN	108779195	A	
				KR	10-2018-0132642	A	
WO	2020/066791	A1	02.04.2020	CN	112703236	A	
JP	9-328524	A	22.12.1997	US	6106939	A	
				EP	794202	A1	
				CN	1165829	A	
				KR	10-1997-0065575	A	
JP	2003-530471	A	14.10.2003	US	6605680	B1	
				US	2004/0171778	A1	
				EP	1200493	A1	
				CN	1383434	A	
JP	2002-503737	A	05.02.2002	US	6218588	B1	
				EP	936229	A1	
				KR	10-2001-0040882	A	
WO	2010/104144	A1	16.09.2010	US	2011/0288208	A1	
				CN	102348766	A	
				KR	10-2011-0128191	A	
JP	2022-173091	A	17.11.2022	CN	115304889	A	
				TW	202311428	A	