(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3713285号
(P3713285)
(45)発行日　平成17年11月9日(2005.11.9)　(24)登録日　平成17年8月26日(2005.8.26)

(51)Int.Cl.[7]	F I
C08L 69/00	C08L 69/00
C08L 9/00	C08L 9/00
C08L 25/12	C08L 25/12
C08L 51/04	C08L 51/04
C08L 55/02	C08L 55/02

請求項の数 5　(全 8 頁)

(21)出願番号　特願平5-37835
(22)出願日　平成5年2月26日(1993.2.26)
(65)公開番号　特開平5-339487
(43)公開日　平成5年12月21日(1993.12.21)
審査請求日　平成9年11月19日(1997.11.19)
審判番号　不服2000-20382(P2000-20382/J1)
審判請求日　平成12年12月25日(2000.12.25)
(31)優先権主張番号　843127
(32)優先日　平成4年2月28日(1992.2.28)
(33)優先権主張国　米国(US)

(73)特許権者　390041542
ゼネラル・エレクトリック・カンパニイ
GENERAL ELECTRIC COMPANY
アメリカ合衆国、ニューヨーク州、スケネクタデイ、リバーロード、１番
(74)代理人　100093908
弁理士　松本　研一
(72)発明者　シュリパシィ・ヴィラセイガー
アメリカ合衆国、ウエスト・バージニア州、パーカースバーグ、ウエッジウッド・ドライブ、１０９番

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ヒドロキシ官能化グラフト共重合体を使用することによって得られる低光沢度のポリカーボネート／ＡＢＳ配合物

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
つぎの成分：
（ａ）芳香族ポリカーボネート重合体；
（ｂ）ジエンゴム基体にグラフト化されたヒドロキシ官能性硬質重合体部分からなるヒドロキシ官能性グラフト共重合体；
から基本的になる熱可塑性樹脂配合組成物であって、上記ヒドロキシ官能性硬質重合体部分がヒドロキシ官能性ビニル－ビニル芳香族－ビニルシアニド重合体である、熱可塑性樹脂配合組成物。
【請求項２】
該ヒドロキシ官能性硬質重合体部分が少なくとも一種のヒドロキシビニル単量体及び少なくとも一種のビニル芳香族単量体から誘導される請求項１記載の組成物。
【請求項３】
当該組成物がさらにスチレン－アクリロニトリル共重合体を含んでいて、該芳香族ポリカーボネート重合体が組成物の全重量に基づいて５０ないし７５重量％の割合で存在し、該スチレン－アクリロニトリル共重合体が組成物の全重量に基づいて１０ないし２５重量％の割合で存在し、該ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートグラフト共重合体が組成物の全重量に基づいて５ないし３５重量％の割合で存在する請求項１記載の組成物。
【請求項４】
つぎの成分：

（ａ）芳香族ポリカーボネート重合体；
（ｂ）ジエンゴム基体及び該基体にグラフトされたヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート官能化グラフト部分からなるヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート官能化グラフト共重合体；
から基本的になる熱可塑性樹脂配合組成物であって、上記ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート官能化グラフト共重合体が配合組成物の光沢を減少するに足る割合で存在し、しかも上記ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート官能化グラフト部分が少なくとも１種類のヒドロキシ官能性ビニル単量体と少なくとも１種類のビニル芳香族単量体と少なくとも１種類のビニルシアニド単量体からなる、熱可塑性樹脂配合組成物。
【請求項５】
該ジエンゴム基体がポリブタジエンゴムからなり、そして該グラフト部分がヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートースチレンーアクリロニトリル三元共重合体からなる請求項１記載の熱可塑性樹脂配合組成物。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【産業上の利用分野】
本発明は芳香族ポリカーボネート樹脂及びＡＢＳ樹脂の配合物、特にヒドロキシ官能化グラフト共重合体を含有する低光沢度の芳香族ポリカーボネート／ＡＢＳ樹脂配合物に関するものである。
【０００２】
【従来の技術】
ポリカーボネート樹脂及びＡＢＳ樹脂の配合物は既知である（たとえば、ドイツ国特許第１，１７０，１４１号明細書参照）。しかしながら、多くのポリカーボネート樹脂／ＡＢＳ樹脂配合物は高い光沢度を示すに対し、かゝる配合物は種々の用途において低い表面光沢を示すことが望まれている。
【０００３】
【発明の概要】
本発明は低い表面光沢度をもつポリカーボネート（ＰＣ）／ＡＢＳ樹脂配合物を提供するものである。本発明の配合物は芳香族ポリカーボネート樹脂、ヒドロキシ官能化グラフト共重合体、好ましくはヒドロキシ官能化ＡＢＳ樹脂を含有してなり、しかも該ＡＢＳ樹脂が配合物の光沢度を減少するに足る割合のヒドロキシ官能性単量体で官能化されているものである。
【０００４】
【発明の詳細な開示】
本発明の重合体配合組成物は芳香族ポリカーボネート樹脂及びヒドロキシ官能化グラフト共重合体を含有してなるものである。これらの配合物はヒドロキシ官能化グラフト共重合体を含まない同様の配合物と比較して比較的低い光沢度を示す。
【０００５】
本発明の重合体組成物中に含まれるポリカーボネート成分は当該技術において既知の任意の芳香族単独ポリカーボネート又は共ポリカーボネートであり得る。ポリカーボネート成分は当該技術において一般に既知である任意の方法に従って、たとえば界面重縮合法、均質相における重縮合法又はエステル交換法によって製造することができる。これらの方法及びそれに使用される反応剤、重合体、触媒、溶剤及び条件は当該技術において周知であり、たとえばこゝに参考文献として引用する米国特許第２，９６４，９７４号、同第２，９７０，１３７号、同第２，９９９，８３５号、同第２，９９９，８４６号、同第３，０２８，３６５号、同第３，１５３，００８号、同第３，１８７，０６５号、同第３，２１５，６６８号、同第３，２５８，４１４号及び同第５，０１０，１６２号明細書に記載されている。適当なポリカーボネートはたとえばつぎのビスフェノールの一種又はそれ以上、すなわちジヒドロキシジフェニル、ビス（ヒドロキシフェニル）アルカン、ビス（ヒドロキシフェニル）シクロアルカン、ビス（ヒドロキシフェニル）スルフィド、ビス（ヒド

ロキシフェニル）エーテル、ビス（ヒドロキシフェニル）ケトン、ビス（ヒドロキシフェニル）スルホキシド、ビス（ヒドロキシフェニル）スルホン、アルキルシクロヘキシリデンビスフェノール、ビス（ヒドロキシフェニル）ジイソプロピルベンゼン、及びそれらの核アルキル化及び核ハロゲン化誘導体、及びそれらの混合物、に基づくものである。

【０００６】

これらのビスフェノールの特定の例は４，４′－ジヒドロキシジフェニル、２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）プロパン、２，４－ビス（４－ヒドロキシフェニル）－２－メチルブタン、１，１－ビス（４－ヒドロキシフェニル）シクロヘキサン、α，α－ビス（４－ヒドロキシフェニル）ジイソプロピルベンゼン、２，２－ビス（３－メチル－４－ヒドロキシフェニル）プロパン、２，２－ビス（３－クロル－４－ヒドロキシフェニル）プロパン、２，２－ビス（３－クロル－４－ヒドロキシフェニル）プロパン、ビス（３，５－ジメチル－４－ヒドロキシフェニル）メタン、２，２－ビス（３，５－ジメチル－４－ヒドロキシフェニル）プロパン、ビス（３，５－ジメチル－４－ヒドロキシフェニル）スルホン、２，４－ビス（３，５－ジメチル－４－ヒドロキシフェニル）－２－メチルブタン、１，１－ビス（３，５－ジメチル－４－ヒドロキシフェニル）シクロヘキサン、α，α－ビス（３，５－ジメチル－４－ヒドロキシフェニル）－ｐ－ジイソプロピルベンゼン、２，２－ビス（３，５－ジクロル－４－ヒドロキシフェニル）プロパン及び２，２－ビス（３，５－ジブロム－４－ヒドロキシフェニル）プロパンである。特に好ましいビスフェノールは２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）プロパン、より普通にはビスフェノールＡとして知られるものである。これらのビスフェノールはホスゲンと反応させると芳香族ポリカーボネートを形成し得る。

【０００７】

ヒドロキシ官能化グラフト共重合体はジエンゴム基体上にグラフト化されたヒドロキシ官能化硬質重合体を含んでなるものである。ヒドロキシ官能性硬質重合体はヒドロキシ官能性ビニル単量体及びビニルシアニド単量体に基づくものであり、より好ましくはさらに芳香族ビニル単量体に基づくものである。適当なヒドロキシ官能性ビニル単量体はアリルアルコール及びカルボン酸とアルコールとの反応によって得られるカルボン酸のヒドロキシ官能性エステルを包含する。適当なカルボン酸はアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、アコン酸及びアコニット酸を包含する。適当なアルコールは１－６０個のアルキレンオキシ反復単位をもつポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコール、グリセリン、ペンタエリトリット、セルロース、ソルビタン、それらのヒドロキシアルキル誘導体、ポリビニルアルコール及びそれらの重合体及び共重合体、ビニルベンジルアルコール、イソプロペニルベンジルアルコール、ビニルフェノール及びイソプロペニルフェノールを包含する。ビニルシアニド単量体の例はアクリロニトリル及びメタクリロニトリルである。芳香族ビニル化合物の例はスチレン、α－メチルスチレン、ジメチルスチレン及びビニルトルエンである。好ましいヒドロキシ官能性単量体はエチルアルコールとメタクリル酸との反応によって得られるヒドロキシエチルメタクリレートであるヒドロキシ官能性硬質重合体の例は後記に示す。好ましい一実施態様においては、ヒドロキシ官能性グラフト重合体はヒドロキシビニル単量体、スチレン及びアクリロニトリルとジエンゴム基体とから形成される。ジエンゴム基体は好ましくはポリブタジエンゴム及びスチレン－ブタジエンゴムから選定される。しかしながら、ヒドロキシ官能性グラフト重合体は好ましくはポリブタジエン基体上にグラフト化された２－ヒドロキシエチルメタクリレート、スチレン及びアクリロニトリルを含んでなるヒドロキシ官能性ＡＢＳ樹脂であることが特記される。この好ましい実施態様においては、官能化ＡＢＳ樹脂の硬質グラフト部分においてスチレン対アクリロニトリルの重量比は、該グラフト部分に含まれるスチレンの割合がアクリロニトリルの割合に等しいか又はそれより大であるように、約１：１ないし約１０：１の範囲内であることがさらに好ましい。ヒドロキシ官能性グラフト重合体成分はＡＢＳ樹脂の製造のために当該技術において周知の方法、たとえば塊状、懸濁又は乳化重合法、好ましくは乳化重合法、に従って製造し得る。ヒドロキシ官能性ＡＢＳ樹脂の製造法は官能化ＡＢＳグラフト樹脂、非官能化グラフト樹脂

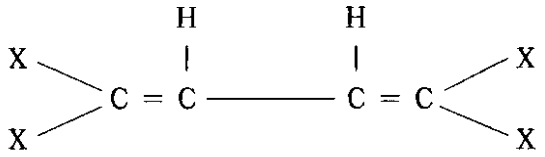
、非グラフト化スチレン－アクリロニトリル共重合体及び非グラフト化、非官能化スチレン－アクリロニトリル共重合体の混合物を含んでなる生成物を与え得る。これらの混合物もまた本発明における使用に適当である。本発明の組成物は種々の割合の非官能化ＡＢＳ樹脂を含むことができ、その場合非官能化ＡＢＳ樹脂は官能化ＡＢＳ樹脂と同様の方法で、たゞしヒドロキシビニル単量体成分を使用せずに、製造することができる。

【０００８】

本発明の組成物中に含まれるヒドロキシ官能性グラフト共重合体はゴム基体及び該ゴム基体上にグラフトされたヒドロキシ官能性硬質重合体部分を含んでなる。ゴム基体は式：

【０００９】

【化１】



【００１０】

（式中、Ｘは水素、１－５個の炭素原子を含むアルキル基、塩素及び臭素からなる群から選んだ原子又は基である）の少なくとも一種のジエン単量体から製造される。ジエン単量体の例はブタジエン、イソプレン、１，３－ヘプタジエン、メチル－１，３－ペンタジエン、２－エチル－１，３－ペンタジエン、それらの混合物等を包含する。好ましくは、ジエン単量体はブタジエンからなり、その場合ゴム基体はポリブタジエン基体からなる。別の場合には、ゴム基体中にスチレンのような少なくとも一種の別のビニル単量体を含むことができ、それによってたとえばスチレン－ブタジエンゴム基体を形成し得る。ヒドロキシ官能性グラフト共重合体はゴム基体及びグラフト化部分を任意所望の比率で含み得るが、ゴム基体は官能化グラフト共重合体の全重量に基づいて少なくとも１０重量％の割合、より好ましくは少なくとも４０重量％の割合、たとえば４０－７５重量％の割合で存在することが好ましい。好ましい一実施態様においては、官能化ＡＢＳ樹脂はグラフト共重合体の全重量に基づいて約５０ないし約７５重量％のジエンゴム基体、より好ましくは約４５ないし約５５重量％のジエンゴム基体を含んでなる。ゴム基体は基体の全重量に基づいて少なくとも５０重量％の１，３－ブタジエンを含むことが好ましい。

【００１１】

グラフト共重合体の硬質グラフト重合体部分は好ましくはヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート単量体、少なくとも一種のビニル芳香族単量体及び少なくとも一種の別の単量体から形成される。この少なくとも一種のビニル芳香族単量体はスチレン、置換スチレン単量体又はそれらの混合物からなることができる。置換スチレン単量体は芳香族部分及び／又はビニル部分上に置換基を含むことができ、好ましい置換基は１－５個の炭素原子をもつアルキル基及び塩素及び臭素のようなハロゲン原子からなる群から選んだものである。好ましいビニル芳香族単量体は非置換スチレン、α－メチルスチレン、ジブロムスチレン、及びそれらの混合物を包含する。グラフト化部分の形成に使用される前記少なくとも一種の別の単量体は好ましくはアクリロニトリル、メタクリロニトリル、アルキル（メタ）アクリレート、無水マレイン酸、マレイミド、アルキルマレイミド及びアリールマレイミドからなる群から選ばれる。好ましい一実施態様においては、グラフト化部分はヒドロキシエチルメタクリレート、スチレン単量体及びアクリロニトリルから形成され、その際スチレン及びアクリロニトリルは９：１ないし１：９の重量比、好ましくは５：１ないし１：１の重量比で使用される。

【００１２】

ヒドロキシ官能性グラフト共重合体はＡＢＳグラフト共重合体の製造のために当該技術において周知の任意の方法によって製造することができる。たとえば、官能化グラフト共重合体はヒドロキシアルキルメタクリレート、少なくとも一種のスチレン単量体及び少なく

とも一種の別の単量体をゴム基体の存在下で乳化重合により重合させることによって製造し得る。かゝる方法は該官能化グラフト共重合体のほかにヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート、少なくとも一種のスチレン単量体及び少なくとも一種の別の単量体の別の共重合体ーこの共重合体はゴム基体を含有しないものであるーを形成し得る。本明細書において、用語“ヒドロキシ官能性グラフト共重合体”は該官能化グラフト共重合体及びこれらグラフト用単量体から形成される別の共重合体のかゝる混合物を包含するものである。

【００１３】

スチレンの全部又は一部はα－メチルスチレン、クロルスチレン、ブロムスチレン、ｐ－メチルスチレン及びビニルトルエンのような他のビニル芳香族単量体と交換することができる。ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートは好ましくはヒドロキシエチルメタクリレートであり、官能化ＡＢＳ樹脂中に配合物の光沢を減少するに足る割合で含まれる。適当なヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート単量体はヒドロキシエチルメタクリレートを包含する。ヒドロキシエチルメタクリレートは好ましくは官能化ＡＢＳ樹脂の全重量に基づいて１－２５重量％の割合で存在させる。ヒドロキシエチルメタクリレート成分の全部又は一部はC_1－C_6のアルキル鎖長をもつ別のヒドロキシアルキルメタクリレート及びヒドロキシアルキルアクリレート単量体と交換することができる。アクリロニトリル成分の全部又は一部はメタクリロニトリル、又は他の（メタ）アクリル酸エステル単量体と交換することができる。

【００１４】

ヒドロキシ官能性グラフト共重合体は好ましくは該ヒドロキシ官能性グラフト共重合体の全重量に基づいて２０－５０重量％、より好ましくは２５－４５重量％、もっとも好ましくは３０－４０重量％のビニル芳香族単量体を含み；好ましくは該ヒドロキシ官能性グラフト共重合体の全重量に基づいて５－９０重量％、より好ましくは２０－７０重量％、もっとも好ましくは４０－６０重量％のジエンゴム基体を含み；好ましくは該ヒドロキシ官能性グラフト共重合体の全重量に基づいて５－３０重量％、より好ましくは５－２５重量％、もっとも好ましくは１０－２０重量％のアクリロニトリルを含み；そして好ましくは該ヒドロキシ官能性グラフト共重合体の全重量に基づいて１－２０重量％、より好ましくは２－１０重量％、もっとも好ましくは３－５重量％のヒドロキシビニル単量体を含有する。

【００１５】

本発明の組成物は好ましくは組成物の全重量に基づいて１５－８０重量％、より好ましくは５０－７５重量％、もっとも好ましくは６０－７０重量％の芳香族ポリカーボネートを含み；好ましくは組成物の全重量に基づいて５－６０重量％、より好ましくは１０－３５重量％のヒドロキシ官能性グラフト共重合体を含有する。全ジエンゴム含量は好ましくは組成物の全重量に基づいて少なくとも５重量％、より好ましくは５－５０重量％である。本発明の組成物はまた、ある割合、たとえば組成物の全重量に基づいて５－４０重量％のスチレンーアクリロニトリル共重合体を含むことができ；さらに組成物の全重量に基づいて０－５０重量％、たとえば１－４５重量％の非官能化ＡＢＳ樹脂を含んでいてもよく、あるいは非官能化ＡＢＳ樹脂を含んでいなくてもよい。

本発明の組成物としては、たとえば、芳香族ポリカーボネート重合体が組成物の全重量に基づいて５０ないし７５重量％の割合で存在し、スチレンーアクリロニトリル共重合体が組成物の全重量に基づいて１０ないし２５重量％の割合で存在し、そしてヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートグラフト共重合体が組成物の全重量に基づいて５ないし３５重量％の割合で存在するものがある。

【００１６】

本発明の熱可塑性組成物は慣用の混合及び配合処理装置、たとえば一軸及び二軸スクリュー押出機、混合用ロール及び密閉式ミキサー、を用いて慣用の方法に従って製造することができる。本発明の熱可塑性組成物はさらに種々の慣用の添加剤、たとえば安定化剤、滑剤、流動助剤、離型剤、酸化防止剤、帯電防止剤、充填剤、ガラス繊維、顔料等を含んでいてもよく又は含んでいなくてもよい。ポリメチルメタクリレートを本発明の組成物に添

加してその溶融強度を改善することができ、その場合ポリメチルメタクリレートは該組成物の全重量に基づいてたとえば５－２５重量％の割合で添加し得る。

【００１７】

【実施例の記載】

つぎに本発明の熱可塑性樹脂組成物を実施例によってさらに説明する。実施例中、特に示さない限り部及びパーセント（％）は組成物の全重量に基づくものである。

実施例

実施例Ｎｏ.	Ａ	１	２	３
ポリカーボネート	６４．０	６４．０	６４．０	６４．０
ＳＡＮ１	２０．０	２０．０	２０．０	２０．０
ｎｆＡＢＳ	１６．０			
ＡＢＳ－Ｈ３*		１６．０		
ＡＢＳ－Ｈ５*			１６．０	８．０
アイゾット衝撃強さ（ft-lb/in）、１／８インチノッチ				
室温	１１．５	１３．４	１５．５	１４．７
－２０°Ｆ	１１．６	１１．０	１１．８	１２．６
４０°Ｆ	４．５	５．７	８．９	９．６
ガードナー光沢度、６０°	９２	２７	２７	４０

＊ＡＢＳ－Ｈ３及びＡＢＳ－Ｈ５は官能性ＡＢＳグラフト共重合体の全重量に基づいてそれぞれ３及び５重量％のＨＥＭＡを含むＡＢＳ高ゴム含量グラフト共重合体を示す。

ＡＢＳ－Ｈ３はポリブタジエンゴム基体及びその上にグラフト化されたＨＥＭＡ－ＳＡＮ硬質グラフト共重合体を含んでなるＨＥＭＡ－ＳＡＮ－ＰＢＤグラフト共重合体である。このＡＢＳ－Ｈ３は官能化グラフト共重合体の全重量に基づいて５０重量％の割合で存在するポリブタジエンゴム基体及び該官能化グラフト共重合体の全重量に基づいて５０重量％の割合で存在するＨＥＭＡ－ＳＡＮグラフト部分を含有するものであった。スチレンは官能化グラフト共重合体の全重量に基づいて３５重量％の割合で存在し；アクリロニトリルは官能化グラフト共重合体の全重量に基づいて１２重量％の割合で存在し；そしてヒドロキシエチルメタクリレートは官能化グラフト共重合体の全重量に基づいて３重量％の割合で存在した。

【００１８】

ＡＢＳ－Ｈ５はポリブタジエンゴム基体とその上にグラフト化されたＨＥＭＡ－ＳＡＮ硬質グラフト共重合体を含んでなるＨＥＭＡ－ＳＡＮ－ＰＢＤグラフト共重合体である。このＡＢＳ－Ｈ５は官能化グラフト共重合体の全重量に基づいて５０重量％の割合で存在するポリブタジエンゴム基体及び官能化グラフト共重合体の全重量に基づいて５０重量％の割合で存在するＨＥＭＡ－ＳＡＮグラフト部分を含有するものであった。スチレンは官能化グラフト共重合体の全重量に基づいて３３重量％の割合で存在し；アクリロニトリルは官能化グラフト共重合体の全重量に基づいて１２重量％の割合で存在し；そしてヒドロキ

シエチルメタクリレートは官能化グラフト共重合体の全重量に基づいて５重量％の割合で存在した。

【００１９】

上記の実施例において、ポリカーボネートはビスフェノール－Ａとホスゲンとの反応生成物であり、実施例Ａの非官能化ＡＢＳ樹脂（ｎｆＡＢＳ）は全重量に基づいて５０重量％の割合で存在するポリブタジエンゴム粒子上にグラフト化された５０重量％のスチレン－アクリロニトリル共重合体（Ｓ：ＡＮの重量比７５：２５）を含むグラフト共重合体である。ガードナー光沢度はＡＳＴＭ試験法Ｄ２４５７によって測定する。実施例Ａ、１、２及び３はチバ－ガイギー社から供給される商標“イルガノックス（ＩＲＧＡＮＯＸ）”３１１４のフェノール系酸化防止剤０．１重量％及び商標“クアンタム（ＱＵＡＮＴＵＭ）”３００８として販売されるポリオレフィン系滑剤添加剤１．０重量％を使用した。

【００２０】

実施例Ａ、１、２及び３の配合物を３４㎜の“ライシュトリッツ（Ｌｅｉｓｔｒｉｔｚ）”１０Ｒ型二軸スクリュー押出機上で５５０°Ｆ、２００rpm の条件で配合処理し、ついで乾燥した配合物を金型温度１５０°Ｆ、５５０°Ｆで射出成形した。

フロントページの続き

合議体
審判長　井出　隆一
審判官　佐野　整博
審判官　藤原　浩子

(56)参考文献　米国特許第４５２６９２６（ＵＳ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
C08L69/00