

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7595780号
(P7595780)

(45)発行日 令和6年12月6日(2024.12.6)

(24)登録日 令和6年11月28日(2024.11.28)

(51)国際特許分類	F I
C 0 8 L 69/00 (2006.01)	C 0 8 L 69/00
C 0 8 L 55/02 (2006.01)	C 0 8 L 55/02
C 0 8 L 51/06 (2006.01)	C 0 8 L 51/06
C 0 8 L 23/30 (2006.01)	C 0 8 L 23/30
C 0 8 L 53/02 (2006.01)	C 0 8 L 53/02

請求項の数 6 (全30頁)

(21)出願番号	特願2023-549405(P2023-549405)	(73)特許権者	000003001 帝人株式会社 大阪府大阪市北区中之島三丁目2番4号
(86)(22)出願日	令和4年8月9日(2022.8.9)	(74)代理人	100099759 弁理士 青木 篤
(86)国際出願番号	PCT/JP2022/030481	(74)代理人	100123582 弁理士 三橋 真二
(87)国際公開番号	WO2023/047827	(74)代理人	100141977 弁理士 中島 勝
(87)国際公開日	令和5年3月30日(2023.3.30)	(74)代理人	100117019 弁理士 渡辺 陽一
審査請求日	令和5年9月26日(2023.9.26)	(74)代理人	100123593 弁理士 関根 宣夫
(31)優先権主張番号	特願2021-155453(P2021-155453)	(72)発明者	大西 庸介 大阪府大阪市北区中之島三丁目2番4号
(32)優先日	令和3年9月24日(2021.9.24)		最終頁に続く
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

(54)【発明の名称】 樹脂組成物およびその成形品

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A)ポリカーボネート樹脂(A成分)45~90重量部および(B)芳香族ビニル単量体、シアン化ビニル単量体およびジエン系ゴム質重合体を重合してなる共重合体(B成分)10~55重量部からなる成分100重量部に対し、(C)側鎖が芳香族ビニル単量体およびその他のビニル単量体を重合してなる共重合体であり、主鎖がエチレン-酢酸ビニル共重合体であるグラフト共重合体(C成分)を1~10重量部、(D)イソブチレンを主成分とする単量体およびイソブチレンを主成分としない単量体を重合してなるイソブチレン系ブロック共重合体(D成分)を1~10重量部含有することを特徴とする樹脂組成物。

【請求項2】

A成分およびB成分からなる成分100重量部に対し、(E)酸化ポリエチレンワックス(E成分)を0.05~1.5重量部含有することを特徴とする請求項1に記載の樹脂組成物。

【請求項3】

B成分がABS樹脂であることを特徴とする請求項1または2に記載の樹脂組成物。

【請求項4】

D成分がスチレン-イソブチレン-スチレンブロック共重合体であることを特徴とする請求項1~3のいずれかに記載の樹脂組成物。

【請求項5】

請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の樹脂組成物からなる成形品。

【請求項 6】

成形品が自動車用部材である請求項 5 に記載の成形品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は樹脂組成物とその成形品に関し、詳しくは優れた耐衝撃性、流動性、耐熱性、耐薬品性および良好な成形品外観を有し、かつ成形品を擦り合わせた際の異音の抑制効果が高い樹脂組成物およびその成形品に関する。

【背景技術】

10

【0002】

ポリカーボネート樹脂は、優れた機械特性、熱的特性を有しているため、自動車分野、OA 機器分野、電子電気機器分野などを中心に様々な用途で利用されている。また、ポリカーボネート樹脂に ABS 樹脂もしくは AS 樹脂を配合したアロイ樹脂は、優れた流動性を活かして、例えば自動車部品、プリンター部品、パソコン筐体、コンピューター部品などの用途で利用されている。近年、特に自動車分野においては、内装材料として、軽量化の目的で樹脂材料の採用が増加しており、樹脂から成る部品が自動車の駆動に伴って振動し、部品同士が擦り合った際に発生する異音が問題となっている。そのため、樹脂に異音抑制効果を付与する検討がなされてきた。樹脂材料に異音抑制効果を付与する方法としては、例えば、ポリカーボネート樹脂に ABS 樹脂を配合したアロイ樹脂に有機ケイ素化合物を配合する方法（特許文献 1 参照）、ABS 樹脂にシリコンオイルを配合する方法（特許文献 2 参照）およびポリカーボネート樹脂にシラン変性ポリエチレン樹脂を配合する方法（特許文献 3 参照）が挙げられる。しかしながら、これらの方法による異音の抑制効果は十分ではなく、また配合に伴い樹脂材料の機械特性および外観が損なわれる等の問題があった。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【文献】特公昭 63 - 56267 号公報

【文献】特許第 2798396 号公報

30

【文献】特開平 5 - 247236 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明の目的は、優れた耐衝撃性、流動性、耐熱性、耐薬品性および良好な成形品外観を有し、かつ成形品を擦り合わせた際の異音の抑制効果が高い樹脂組成物とその成形品を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明者らは、前記課題を解決するため鋭意検討した結果、ポリカーボネート樹脂と芳香族ビニル単量体、シアン化ビニル単量体およびジエン系ゴム質重合体を重合してなる共重合体からなる成分に、側鎖が芳香族ビニル単量体およびその他のビニル単量体を重合してなる共重合体であり、主鎖がエチレン - 酢酸ビニル共重合体であるグラフト共重合体およびイソブチレンを主成分とする単量体およびイソブチレンを主成分としない単量体を重合してなるイソブチレン系ブロック共重合体を添加することで、優れた耐衝撃性、流動性、耐熱性、耐薬品性および良好な成形品外観を有し、かつ成形品を擦り合わせた際の異音の抑制効果が高い樹脂組成物とその成形品が見出された。

40

【0006】

すなわち、本発明は下記のとおりである。

[1] (A) ポリカーボネート樹脂 (A 成分) 45 ~ 90 重量部および (B) 芳香族ビニ

50

ル単量体、シアン化ビニル単量体およびジエン系ゴム質重合体を重合してなる共重合体（B成分）10～55重量部からなる成分100重量部に対し、（C）側鎖が芳香族ビニル単量体およびその他のビニル単量体を重合してなる共重合体であり、主鎖がエチレン-酢酸ビニル共重合体であるグラフト共重合体（C成分）を1～10重量部、（D）イソブチレンを主成分とする単量体およびイソブチレンを主成分としない単量体を重合してなるイソブチレン系ブロック共重合体（D成分）を1～10重量部含有することを特徴とする樹脂組成物。

【0007】

[2] A成分およびB成分からなる成分100重量部に対し、（E）酸化ポリエチレンワックス（E成分）を0.05～1.5重量部含有することを特徴とする上記[1]に記載の樹脂組成物。

10

【0008】

[3] B成分がABS樹脂であることを特徴とする上記[1]または[2]に記載の樹脂組成物。

【0009】

[4] D成分がスチレン-イソブチレン-スチレンブロック共重合体であることを特徴とする上記[1]～[3]のいずれかに記載の樹脂組成物。

【0010】

[5] 上記[1]～[4]のいずれかに記載の樹脂組成物からなる成形品。

【0011】

[6] 成形品が自動車用部材である上記[5]に記載の成形品。

20

【発明の効果】

【0012】

本発明の樹脂組成物は、優れた耐衝撃性、流動性、耐熱性、耐薬品性および良好な成形品外観を有し、かつ成形品を擦り合わせた際の異音の抑制効果が高いため、自動車分野、OA機器分野、家電、電気・電子分野等の部材等として好適に使用でき、特に自動車用部材に適しており、その奏する産業上の効果は格別である。

【発明を実施するための形態】

【0013】

上記の本発明が解決しようとする課題は、（A）ポリカーボネート樹脂（A成分）45～90重量部および（B）芳香族ビニル単量体、シアン化ビニル単量体およびジエン系ゴム質重合体を重合してなる共重合体（B成分）10～55重量部からなる成分100重量部に対し、（C）側鎖が芳香族ビニル単量体およびその他のビニル単量体を重合してなる共重合体であり、主鎖がエチレン-酢酸ビニル共重合体であるグラフト共重合体（C成分）を1～10重量部、（D）イソブチレンを主成分とする単量体およびイソブチレンを主成分としない単量体を重合してなるイソブチレン系ブロック共重合体（D成分）を1～10重量部含有することを特徴とする樹脂組成物により達成される。

30

【0014】

以下、本発明の各構成成分の詳細について説明する。

（A成分：ポリカーボネート樹脂）

40

本発明において使用されるポリカーボネート樹脂は、二価フェノールとカーボネート前駆体とを反応させて得られるものである。反応方法の一例として界面重合法、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などを挙げることができる。

【0015】

ここで使用される二価フェノールの代表的な例としては、ヒドロキノン、レゾルシノール、4,4'-ビフェノール、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)プロパン(通称ビスフェノールA)、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、1,1-

50

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)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン、4,4'-(p-フェニレンジイソプロピリデン)ジフェノール、4,4'-(m-フェニレンジイソプロピリデン)ジフェノール、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-4-イソプロピルシクロヘキサン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)オキシド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホキシド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ケトン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)エステル、ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)スルフィド、9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンおよび9,9-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フルオレンなどが挙げられる。好ましい二価フェノールは、ビス(4-ヒドロキシフェニル)アルカンであり、なかでも耐衝撃性の点からビスフェノールAが特に好ましく、汎用されている。

10

【0016】

本発明では、汎用のポリカーボネートであるビスフェノールA系のポリカーボネート以外にも、他の2価フェノール類を用いて製造した特殊なポリカーボネートをA成分として使用することが可能である。

【0017】

例えば、2価フェノール成分の一部又は全部として、4,4'-(m-フェニレンジイソプロピリデン)ジフェノール(以下“BPM”と略称することがある)、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)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン(以下“Bis-TMC”と略称することがある)、9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン及び9,9-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フルオレン(以下“BCF”と略称することがある)を用いたポリカーボネート(単独重合体又は共重合体)は、吸水による寸法変化や形態安定性の要求が特に厳しい用途に相当である。これらのBPA以外の2価フェノールは、該ポリカーボネートを構成する2価フェノール成分全体の5モル%以上、特に10モル%以上、使用するのが好ましい。

20

【0018】

殊に、高剛性かつより良好な耐加水分解性が要求される場合には、樹脂組成物を構成するA成分が次の(1)~(3)の共重合ポリカーボネートであるのが特に好適である。

30

【0019】

(1) 該ポリカーボネートを構成する2価フェノール成分100モル%中、BPMが20~80モル%(より好適には40~75モル%、さらに好適には45~65モル%)であり、かつBCFが20~80モル%(より好適には25~60モル%、さらに好適には35~55モル%)である共重合ポリカーボネート。

【0020】

(2) 該ポリカーボネートを構成する2価フェノール成分100モル%中、BPAが10~95モル%(より好適には50~90モル%、さらに好適には60~85モル%)であり、かつBCFが5~90モル%(より好適には10~50モル%、さらに好適には15~40モル%)である共重合ポリカーボネート。

40

【0021】

(3) 該ポリカーボネートを構成する2価フェノール成分100モル%中、BPMが20~80モル%(より好適には40~75モル%、さらに好適には45~65モル%)であり、かつBis-TMCが20~80モル%(より好適には25~60モル%、さらに好適には35~55モル%)である共重合ポリカーボネート。

【0022】

これらの特殊なポリカーボネートは、単独で用いてもよく、2種以上を適宜混合して使用してもよい。また、これらを汎用されているビスフェノールA型のポリカーボネートと混合して使用することもできる。

【0023】

50

これらの特殊なポリカーボネートの製法及び特性については、例えば、特開平 6 - 1 7 2 5 0 8 号公報、特開平 8 - 2 7 3 7 0 号公報、特開 2 0 0 1 - 5 5 4 3 5 号公報及び特開 2 0 0 2 - 1 1 7 5 8 0 号公報等に詳しく記載されている。

【 0 0 2 4 】

なお、上述した各種のポリカーボネートの中でも、共重合組成等を調整して、吸水率及び T g (ガラス転移温度) を下記の範囲にしたものは、ポリマー自体の耐加水分解性が良好で、かつ成形後の低反り性においても格段に優れているため、形態安定性が要求される分野では特に好適である。

(i) 吸水率が 0 . 0 5 ~ 0 . 1 5 %、好ましくは 0 . 0 6 ~ 0 . 1 3 % であり、かつ T g が 1 2 0 ~ 1 8 0 であるポリカーボネート、あるいは

(i i) T g が 1 6 0 ~ 2 5 0、好ましくは 1 7 0 ~ 2 3 0 であり、かつ吸水率が 0 . 1 0 ~ 0 . 3 0 %、好ましくは 0 . 1 3 ~ 0 . 3 0 %、より好ましくは 0 . 1 4 ~ 0 . 2 7 % であるポリカーボネート。

【 0 0 2 5 】

ここで、ポリカーボネートの吸水率は、直径 4 5 m m、厚み 3 . 0 m m の円板状試験片を用い、I S O 6 2 - 1 9 8 0 に準拠して 2 3 の水中に 2 4 時間浸漬した後の水分率を測定した値である。また、T g (ガラス転移温度) は、J I S K 7 1 2 1 に準拠した示差走査熱量計 (D S C) 測定により求められる値である。

【 0 0 2 6 】

カーボネート前駆体としてはカルボニルハライド、炭酸ジエステルまたはハロホルメートなどが使用され、具体的にはホスゲン、ジフェニルカーボネートまたは二価フェノールのジハロホルメートなどが挙げられる。

【 0 0 2 7 】

前記二価フェノールとカーボネート前駆体を界面重合法によって芳香族ポリカーボネート樹脂を製造するに当たっては、必要に応じて触媒、末端停止剤、二価フェノールが酸化するのを防止するための酸化防止剤などを使用してもよい。また本発明の芳香族ポリカーボネート樹脂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、芳香族または脂肪族 (脂環式を含む) 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、二官能性アルコール (脂環式を含む) を共重合した共重合ポリカーボネート樹脂、並びに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を含む。また、得られた芳香族ポリカーボネート樹脂の 2 種以上を混合した混合物であってもよい。

【 0 0 2 8 】

分岐ポリカーボネート樹脂は、本発明の樹脂組成物に、ドリップ防止性能などを付与できる。かかる分岐ポリカーボネート樹脂に使用される三官能以上の多官能性芳香族化合物としては、フロログルシン、フロログルシド、または 4 , 6 - ジメチル - 2 , 4 , 6 - トリス (4 - ヒドロキシフェニル) ヘプテン - 2、2 , 4 , 6 - トリメチル - 2 , 4 , 6 - トリス (4 - ヒドロキシフェニル) ヘプタン、1 , 3 , 5 - トリス (4 - ヒドロキシフェニル) ベンゼン、1 , 1 , 1 - トリス (4 - ヒドロキシフェニル) エタン、1 , 1 , 1 - トリス (3 , 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル) エタン、2 , 6 - ビス (2 - ヒドロキシ - 5 - メチルベンジル) - 4 - メチルフェノール、4 - { 4 - [1 , 1 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) エチル] ベンゼン } - , - ジメチルベンジルフェノール等のトリスフェノール、テトラ (4 - ヒドロキシフェニル) メタン、ビス (2 , 4 - ジヒドロキシフェニル) ケトン、1 , 4 - ビス (4 , 4 - ジヒドロキシトリフェニルメチル) ベンゼン、またはトリメリット酸、ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸およびこれらの酸クロライド等が挙げられ、中でも 1 , 1 , 1 - トリス (4 - ヒドロキシフェニル) エタン、1 , 1 , 1 - トリス (3 , 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル) エタンが好ましく、特に 1 , 1 , 1 - トリス (4 - ヒドロキシフェニル) エタンが好ましい。

【 0 0 2 9 】

分岐ポリカーボネートにおける多官能性芳香族化合物から誘導される構成単位は、2 価

10

20

30

40

50

フェノールから誘導される構成単位とかかる多官能性芳香族化合物から誘導される構成単位との合計100モル%中、好ましくは0.01~1モル%、より好ましくは0.05~0.9モル%、さらに好ましくは0.05~0.8モル%である。

【0030】

また、特に溶融エステル交換法の場合、副反応として分岐構造単位が生ずる場合があるが、かかる分岐構造単位量についても、2価フェノールから誘導される構成単位との合計100モル%中、好ましくは0.001~1モル%、より好ましくは0.005~0.9モル%、さらに好ましくは0.01~0.8モル%であるものが好ましい。なお、かかる分岐構造の割合については¹H-NMR測定により算出することが可能である。

【0031】

脂肪族の二官能性のカルボン酸は、 C_{10} - ジカルボン酸が好ましい。脂肪族の二官能性のカルボン酸としては例えば、セバシン酸（デカン二酸）、ドデカン二酸、テトラデカン二酸、オクタデカン二酸、イコサン二酸などの直鎖飽和脂肪族ジカルボン酸、並びにシクロヘキサンジカルボン酸などの脂環族ジカルボン酸が好ましく挙げられる。二官能性アルコールとしては脂環族ジオールがより好適であり、例えばシクロヘキサンジメタノール、シクロヘキサンジオール、およびトリシクロデカンジメタノールなどが例示される。

【0032】

本発明のポリカーボネート樹脂の製造方法である界面重合法、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などの反応形式は、各種の文献および特許公報などで良く知られている方法である。

【0033】

本発明の樹脂組成物を製造するにあたり、ポリカーボネート樹脂の粘度平均分子量(M)は、特に限定されないが、好ましくは $1.8 \times 10^4 \sim 4.0 \times 10^4$ であり、より好ましくは $2.0 \times 10^4 \sim 3.5 \times 10^4$ 、さらに好ましくは $2.2 \times 10^4 \sim 3.0 \times 10^4$ である。粘度平均分子量が 1.8×10^4 未満のポリカーボネート樹脂では、良好な機械的特性が得られない場合がある。一方、粘度平均分子量が 4.0×10^4 を超えるポリカーボネート樹脂から得られる樹脂組成物は、射出成形時の流動性に劣る点で汎用性に劣る。

【0034】

なお、前記ポリカーボネート樹脂は、その粘度平均分子量が前記範囲外のものを混合して得られたものであってもよい。殊に、前記範囲(5×10^4)を超える粘度平均分子量を有するポリカーボネート樹脂は、樹脂のエントロピー弾性が向上する。その結果、強化樹脂材料を構造部材に成形する際に使用されることのあるガスアシスト成形、および発泡成形において、良好な成形加工性を発現する。かかる成形加工性の改善は前記分岐ポリカーボネートよりもさらに良好である。より好適な態様としては、A成分が粘度平均分子量 $7 \times 10^4 \sim 3 \times 10^5$ のポリカーボネート樹脂(A-1-1成分)、および粘度平均分子量 $1 \times 10^4 \sim 3 \times 10^4$ の芳香族ポリカーボネート樹脂(A-1-2成分)からなり、その粘度平均分子量が $1.6 \times 10^4 \sim 3.5 \times 10^4$ であるポリカーボネート樹脂(A-1成分)(以下、“高分子量成分含有ポリカーボネート樹脂”と称することがある)も使用できる。

【0035】

かかる高分子量成分含有ポリカーボネート樹脂(A-1成分)において、A-1-1成分の分子量は $7 \times 10^4 \sim 2 \times 10^5$ が好ましく、より好ましくは $8 \times 10^4 \sim 2 \times 10^5$ 、さらに好ましくは $1 \times 10^5 \sim 2 \times 10^5$ 、特に好ましくは $1 \times 10^5 \sim 1.6 \times 10^5$ である。またA-1-2成分の分子量は $1 \times 10^4 \sim 2.5 \times 10^4$ が好ましく、より好ましくは $1.1 \times 10^4 \sim 2.4 \times 10^4$ 、さらに好ましくは $1.2 \times 10^4 \sim 2.4 \times 10^4$ 、特に好ましくは $1.2 \times 10^4 \sim 2.3 \times 10^4$ である。

【0036】

高分子量成分含有ポリカーボネート樹脂(A-1成分)は前記A-1-1成分とA-1-2成分を種々の割合で混合し、所定の分子量範囲を満足するよう調整して得ることがで

10

20

30

40

50

きる。好ましくは、A - 1 成分 100 重量%中、A - 1 - 1 成分が 2 ~ 40 重量%の場合であり、より好ましくは A - 1 - 1 - 1 成分が 3 ~ 30 重量%であり、さらに好ましくは A - 1 - 1 成分が 4 ~ 20 重量%であり、特に好ましくは A - 1 - 1 成分が 5 ~ 20 重量%である。

【0037】

また、A - 1 成分の調製方法としては、(1) A - 1 - 1 成分と A - 1 - 2 成分とを、それぞれ独立に重合しこれらを混合する方法、(2) 特開平 5 - 306336 号公報に示される方法に代表される、GPC 法による分子量分布チャートにおいて複数のポリマーピークを示す芳香族ポリカーボネート樹脂を同一系内において製造する方法を用い、かかる芳香族ポリカーボネート樹脂を本発明の A - 1 成分の条件を満足するよう製造する方法、および(3)かかる製造方法((2)の製造法)により得られた芳香族ポリカーボネート樹脂と、別途製造された A - 1 - 1 成分および/または A - 1 - 2 成分とを混合する方法などを挙げることができる。

10

【0038】

本発明でいう粘度平均分子量は、まず、次式にて算出される比粘度(SP)を 20 で塩化メチレン 100 ml にポリカーボネート 0.7 g を溶解した溶液からオストワルド粘度計を用いて求め、

$$\text{比粘度} (SP) = (t - t_0) / t_0$$

[t_0 は塩化メチレンの落下秒数、 t は試料溶液の落下秒数]

求められた比粘度(SP)から次の数式により粘度平均分子量 M を算出する。

$$SP / c = [\quad] + 0.45 \times [\quad]^2 c \quad (\text{但し} [\quad] \text{ は極限粘度})$$

$$[\quad] = 1.23 \times 10^{-4} M^{0.83}$$

$$c = 0.7$$

20

【0039】

尚、本発明の樹脂組成物におけるポリカーボネート樹脂の粘度平均分子量の算出は次の要領で行なわれる。すなわち、該組成物を、その 20 ~ 30 倍重量の塩化メチレンと混合し、組成物中の可溶分を溶解させる。かかる可溶分をセライト濾過により採取する。その後得られた溶液中の溶媒を除去する。溶媒除去後の固体を十分に乾燥し、塩化メチレンに溶解する成分の固体を得る。かかる固体 0.7 g を塩化メチレン 100 ml に溶解した溶液から、上記と同様にして 20 における比粘度を求め、該比粘度から上記と同様にして粘度平均分子量 M を算出する。

30

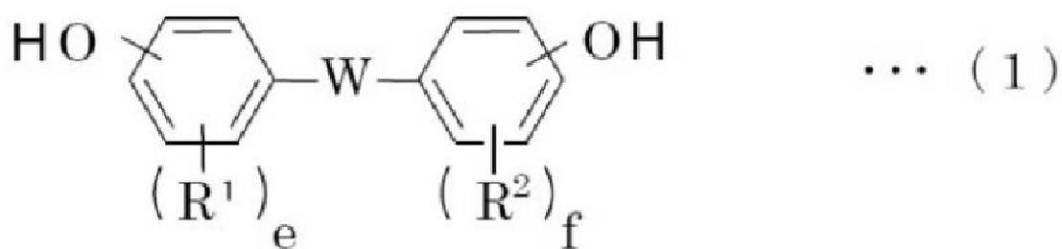
【0040】

本発明のポリカーボネート樹脂(A成分)としてポリカーボネート - ポリジオルガノシロキサン共重合樹脂を使用することも出来る。ポリカーボネート - ポリジオルガノシロキサン共重合樹脂とは下記一般式(1)で表される二価フェノールおよび下記一般式(3)で表されるヒドロキシアール末端ポリジオルガノシロキサンを共重合させることにより調製される共重合樹脂であることが好ましい。

【0041】

【化1】

40



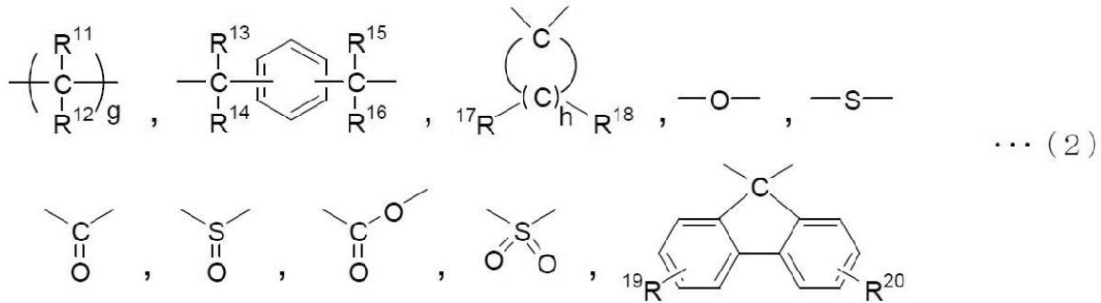
[上記一般式(1)において、 R^1 及び R^2 は夫々独立して水素原子、ハロゲン原子、炭

50

素原子数 1 ~ 18 のアルキル基、炭素原子数 1 ~ 18 のアルコキシ基、炭素原子数 6 ~ 20 のシクロアルキル基、炭素原子数 6 ~ 20 のシクロアルコキシ基、炭素原子数 2 ~ 10 のアルケニル基、炭素原子数 6 ~ 14 のアリール基、炭素原子数 6 ~ 14 のアリールオキシ基、炭素原子数 7 ~ 20 のアラルキル基、炭素原子数 7 ~ 20 のアラルキルオキシ基、ニトロ基、アルデヒド基、シアノ基及びカルボキシル基からなる群から選ばれる基を表し、それぞれ複数ある場合はそれらは同一でも異なっていても良く、e 及び f は夫々 1 ~ 4 の整数であり、W は単結合もしくは下記一般式 (2) で表される基からなる群より選ばれる少なくとも一つの基である。]

【0042】

【化2】



10

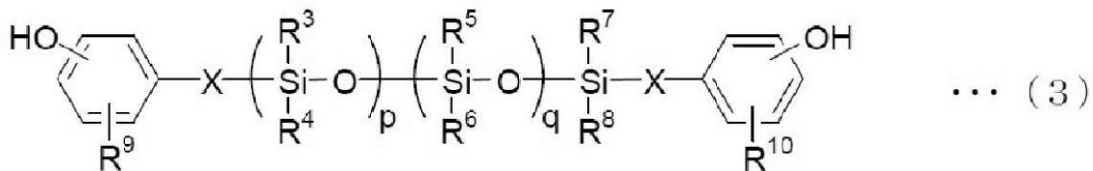
20

[上記一般式(2)において R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} , R^{16} , R^{17} 及び R^{18} は夫々独立して水素原子、炭素原子数 1 ~ 18 のアルキル基、炭素原子数 6 ~ 14 のアリール基及び炭素原子数 7 ~ 20 のアラルキル基からなる群から選ばれる基を表し、 R^{19} 及び R^{20} は夫々独立して水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数 1 ~ 18 のアルキル基、炭素原子数 1 ~ 10 のアルコキシ基、炭素原子数 6 ~ 20 のシクロアルキル基、炭素原子数 6 ~ 20 のシクロアルコキシ基、炭素原子数 2 ~ 10 のアルケニル基、炭素原子数 6 ~ 14 のアリール基、炭素原子数 6 ~ 10 のアリールオキシ基、炭素原子数 7 ~ 20 のアラルキル基、炭素原子数 7 ~ 20 のアラルキルオキシ基、ニトロ基、アルデヒド基、シアノ基及びカルボキシル基からなる群から選ばれる基を表し、複数ある場合はそれらは同一でも異なっていても良く、g は 1 ~ 10 の整数、h は 4 ~ 7 の整数である。]

30

【0043】

【化3】



[上記一般式(3)において、 R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 及び R^8 は、各々独立に水素原子、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基又は炭素数 6 ~ 12 の置換若しくは無置換のアリール基であり、 R^9 及び R^{10} は夫々独立して水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数 1 ~ 10 のアルキル基、炭素原子数 1 ~ 10 のアルコキシ基であり、p は自然数であり、q は 0 又は自然数であり、p + q は 10 ~ 300 の自然数である。X は炭素数 2 ~ 8 の二価脂肪族基である。]

40

【0044】

一般式(1)で表される二価フェノール(I)としては、例えば、4,4'-ジヒドロキシビフェニル、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、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、2,2-ビス(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-

50

メチルフェニル)プロパン、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、2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシ - 3, 3' - ビフェニル)プロパン、2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシ - 3 - イソプロピルフェニル)プロパン、2, 2 - ビス(3 - t - プチル - 4 - ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)ブタン、2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)オクタン、2, 2 - ビス(3 - プロモ - 4 - ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2 - ビス(3, 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル)プロパン、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(3 - シクロヘキシル - 4 - ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、ビス(4 - ヒドロキシフェニル)ジフェニルメタン、9, 9 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)フルオレン、9, 9 - ビス(4 - ヒドロキシ - 3 - メチルフェニル)フルオレン、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)シクロペンタン、4, 4' - ジヒドロキシジフェニルエ - テル、4, 4' - ジヒドロキシ - 3, 3' - ジメチルジフェニルエ - テル、4, 4' - スルホニルジフェノール、4, 4' - ジヒドロキシジフェニルスルホキシド、4, 4' - ジヒドロキシジフェニルスルフィド、2, 2' - ジメチル - 4, 4' - スルホニルジフェノール、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、4, 4' - ジヒドロキシ - 3, 3' - ジメチルジフェニルスルフィド、2, 2' - ジフェニル - 4, 4' - スルホニルジフェノール、4, 4' - ジヒドロキシ - 3, 3' - ジフェニルジフェニルスルホキシド、4, 4' - ジヒドロキシ - 3, 3' - ジフェニルジフェニルスルフィド、1, 3 - ビス{2 - (4 - ヒドロキシフェニル)プロピル}ベンゼン、1, 4 - ビス{2 - (4 - ヒドロキシフェニル)プロピル}ベンゼン、1, 4 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1, 3 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、4, 8 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン、4, 4' - (1, 3 - アダマンタンジイル)ジフェノール、1, 3 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル) - 5, 7 - ジメチルアダマンタン等が挙げられる。

【0045】

なかでも、1, 1 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル) - 1 - フェニルエタン、2, 2 - ビス(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 - メチルフェニル)プロパン、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) - 3, 3, 5 - トリメチルシクロヘキサン、4, 4' - スルホニルジフェノール、2, 2' - ジメチル - 4, 4' - スルホニルジフェノール、9, 9 - ビス(4 - ヒドロキシ - 3 - メチルフェニル)フルオレン、1, 3 - ビス{2 - (4 - ヒドロキシフェニル)プロピル}ベンゼン、1, 4 - ビス{2 - (4 - ヒドロキシフェニル)プロピル}ベンゼンが好ましく、殊に2, 2 - ビス(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)シクロヘキサン(BPZ)、4, 4' - スルホニルジフェノール、9, 9 - ビス(4 - ヒドロキシ - 3 - メチルフェニル)フルオレンが好ましい。中でも強度に優れ、良好な耐久性を有する2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)プロパンが最も好適である。また、これらは単独または二種以上組み合わせで用いてもよい。

【0046】

上記一般式(3)で表されるヒドロキシアリール末端ポリジオルガノシロキサンとしては、例えば下記に示すような化合物が好適に用いられる。

【0047】

10

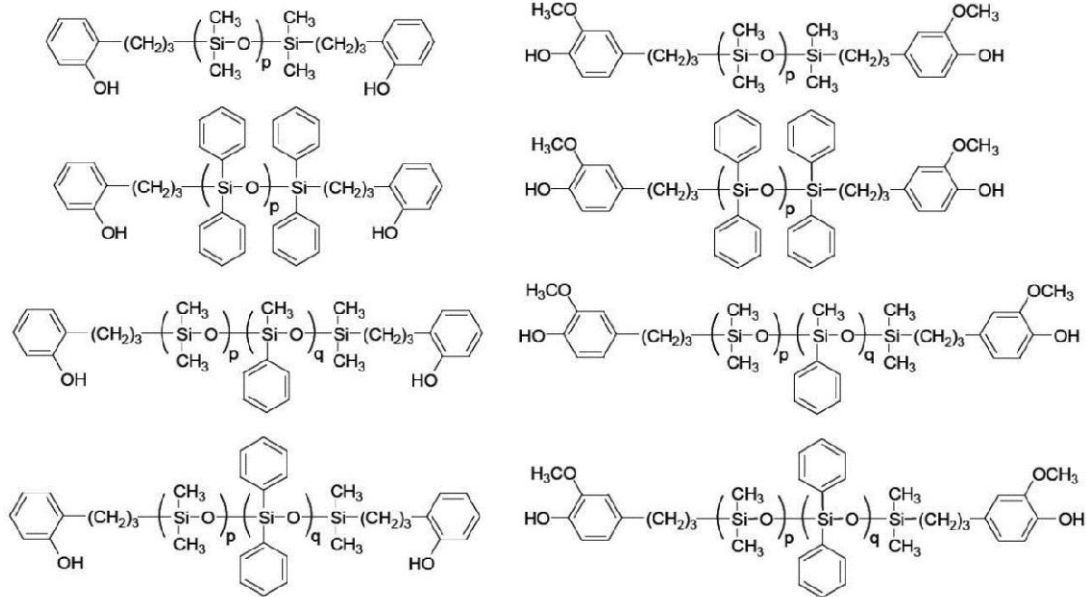
20

30

40

50

【化 4】



10

【0048】

ヒドロキシアリール末端ポリジオルガノシロキサン (II) は、オレフィン性の不飽和炭素 - 炭素結合を有するフェノール類、好適にはビニルフェノール、2 - アリルフェノール、イソプロペニルフェノール、2 - メトキシ - 4 - アリルフェノールを所定の重合度を有するポリシロキサン鎖の末端に、ハイドロシリレーション反応させることにより容易に製造される。なかでも、(2 - アリルフェノール) 末端ポリジオルガノシロキサン、(2 - メトキシ - 4 - アリルフェノール) 末端ポリジオルガノシロキサンが好ましく、殊に(2 - アリルフェノール) 末端ポリジメチルシロキサン、(2 - メトキシ - 4 - アリルフェノール) 末端ポリジメチルシロキサンが好ましい。ヒドロキシアリール末端ポリジオルガノシロキサン (II) は、その分子量分布 (M_w / M_n) が3以下であることが好ましい。さらに優れた高温成形時の低アウトガス性と低温衝撃性を発現させるために、かかる分子量分布 (M_w / M_n) はより好ましくは2.5以下であり、さらに好ましくは2以下である。かかる好適な範囲の上限を超えると高温成形時のアウトガス発生量が多く、また、低温衝撃性に劣る場合がある。

20

30

【0049】

また、高度な耐衝撃性を実現するためにヒドロキシアリール末端ポリジオルガノシロキサン (II) のジオルガノシロキサン重合度 ($p + q$) は10 ~ 300が適切である。かかるジオルガノシロキサン重合度 ($p + q$) は好ましくは10 ~ 200、より好ましくは12 ~ 150、更に好ましくは14 ~ 100である。かかる好適な範囲の下限未満では、ポリカーボネート - ポリジオルガノシロキサン共重合体の特徴である耐衝撃性が有効に発現せず、かかる好適な範囲の上限を超えると外観不良が現れる。

【0050】

A成分で使用されるポリカーボネート - ポリジオルガノシロキサン共重合樹脂全重量に占めるポリジオルガノシロキサン含有量は0.1 ~ 50重量%が好ましい。かかるポリジオルガノシロキサン成分含有量はより好ましくは0.5 ~ 30重量%、さらに好ましくは1 ~ 20重量%である。かかる好適な範囲の下限以上では、耐衝撃性や難燃性に優れ、かかる好適な範囲の上限以下では、成形条件の影響を受けにくい安定した外観が得られやすい。かかるポリジオルガノシロキサン重合度、ポリジオルガノシロキサン含有量は、 ^1H -NMR測定により算出することが可能である。

40

【0051】

本発明において、ヒドロキシアリール末端ポリジオルガノシロキサン (II) は1種のみを用いてもよく、また、2種以上を用いてもよい。

50

【 0 0 5 2 】

また、本発明の妨げにならない範囲で、上記二価フェノール（Ⅰ）、ヒドロキシアリアル末端ポリジオルガノシロキサン（Ⅱ）以外の他のモノマーを共重合体の全重量に対して10重量%以下の範囲で併用することもできる。

【 0 0 5 3 】

本発明においては、あらかじめ水に不溶性の有機溶媒とアルカリ水溶液との混合液中における二価フェノール（Ⅰ）と炭酸エステル形成性化合物の反応により末端クロロホルメート基を有するオリゴマーを含む混合溶液を調製する。

【 0 0 5 4 】

二価フェノール（Ⅰ）のオリゴマーを生成するにあたり、本発明の方法に用いられる二価フェノール（Ⅰ）の全量を一度にオリゴマーにしてもよく、又は、その一部を後添加モノマーとして後段の界面重縮合反応に反応原料として添加してもよい。後添加モノマーとは、後段の重縮合反応を速やかに進行させるために加えるものであり、必要のない場合には敢えて加える必要はない。

【 0 0 5 5 】

このオリゴマー生成反応の方式は特に限定はされないが、通常、酸結合剤の存在下、溶媒中で行う方式が好適である。

【 0 0 5 6 】

炭酸エステル形成性化合物の使用割合は、反応の化学量論比（当量）を考慮して適宜調整すればよい。また、ホスゲン等のガス状の炭酸エステル形成性化合物を使用する場合、これを反応系に吹き込む方法が好適に採用できる。

【 0 0 5 7 】

前記酸結合剤としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等のアルカリ金属炭酸塩、ピリジン等の有機塩基あるいはこれらの混合物などが用いられる。酸結合剤の使用割合も、上記同様に、反応の化学量論比（当量）を考慮して適宜定めればよい。具体的には、オリゴマーの形成に使用する二価フェノール（Ⅰ）のモル数（通常1モルは2当量に相当）に対して2当量若しくはこれより若干過剰量の酸結合剤を用いることが好ましい。

【 0 0 5 8 】

前記溶媒としては、公知のポリカーボネートの製造に使用されるものなど各種の反応に不活性な溶媒を1種単独であるいは混合溶媒として使用すればよい。代表的な例としては、例えば、キシレン等の炭化水素溶媒、塩化メチレン、クロロベンゼンをはじめとするハロゲン化炭化水素溶媒などが挙げられる。特に塩化メチレン等のハロゲン化炭化水素溶媒が好適に用いられる。

【 0 0 5 9 】

オリゴマー生成の反応圧力は特に制限はなく、常圧、加圧、減圧のいずれでもよいが、通常常圧下で反応を行うことが有利である。反応温度は-20～50の範囲から選ばれ、多くの場合、重合に伴い発熱するので、水冷又は氷冷することが望ましい。反応時間は他の条件に左右され一概に規定できないが、通常、0.2～10時間で行われる。オリゴマー生成反応のpH範囲は、公知の界面反応条件と同様であり、pHは常に10以上に調製される。

【 0 0 6 0 】

本発明はこのようにして、末端クロロホルメート基を有する二価フェノール（Ⅰ）のオリゴマーを含む混合溶液を得た後、該混合溶液を攪拌しながら分子量分布（Mw/Mn）が3以下まで高度に精製された一般式（3）で表わされるヒドロキシアリアル末端ポリジオルガノシロキサン（Ⅱ）を二価フェノール（Ⅰ）に加え、該ヒドロキシアリアル末端ポリジオルガノシロキサン（Ⅱ）と該オリゴマーを界面重縮合させることによりポリカーボネート-ポリジオルガノシロキサン共重合体を得る。

【 0 0 6 1 】

10

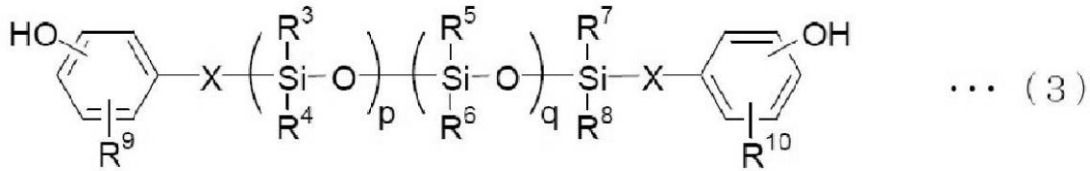
20

30

40

50

【化5】



[上記一般式(3)において、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^8 は、各々独立に水素原子、炭素数1～12のアルキル基又は炭素数6～12の置換若しくは無置換のアリール基であり、 R^9 及び R^{10} は夫々独立して水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～10のアルキル基、炭素原子数1～10のアルコキシ基であり、 p は自然数であり、 q は0又は自然数であり、 $p+q$ は10～300の自然数である。 X は炭素数2～8の二価脂肪族基である。]

【0062】

界面重縮合反応を行うにあたり、酸結合剤を反応の化学量論比(当量)を考慮して適宜追加してもよい。酸結合剤としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等のアルカリ金属炭酸塩、ピリジン等の有機塩基あるいはこれらの混合物などが用いられる。具体的には、使用するヒドロキシアリーール末端ポリジオルガノシロキサン(II)、又は上記の如く二価フェノール(I)の一部を後添加モノマーとしてこの反応段階に添加する場合には、後添加分の二価フェノール(I)とヒドロキシアリーール末端ポリジオルガノシロキサン(II)との合計モル数(通常1モルは2当量に相当)に対して2当量若しくはこれより過剰量のアルカリを用いることが好ましい。

【0063】

二価フェノール(I)のオリゴマーとヒドロキシアリーール末端ポリジオルガノシロキサン(II)との界面重縮合反応による重縮合は、上記混合液を激しく攪拌することにより行われる。

【0064】

かかる重合反応においては、末端停止剤或いは分子量調節剤が通常使用される。末端停止剤としては一価のフェノール性水酸基を有する化合物が挙げられ、通常のフェノール、*p*-tert-ブチルフェノール、*p*-クミルフェノール、トリプロモフェノールなどの他に、長鎖アルキルフェノール、脂肪族カルボン酸クロライド、脂肪族カルボン酸、ヒドロキシ安息香酸アルキルエステル、ヒドロキシフェニルアルキル酸エステル、アルキルエーテルフェノールなどが例示される。その使用量は用いる全ての二価フェノール系化合物100モルに対して、100～0.5モル、好ましくは50～2モルの範囲であり、二種以上の化合物を併用することも当然に可能である。

【0065】

重縮合反応を促進するために、トリエチルアミンのような第三級アミン又は第四級アンモニウム塩などの触媒を添加してもよい。

【0066】

かかる重合反応の反応時間は、好ましくは30分以上、更に好ましくは50分以上である。所望に応じ、亜硫酸ナトリウム、ヒドロサルファイドなどの酸化防止剤を少量添加してもよい。

【0067】

分岐化剤を上記の二価フェノール系化合物と併用して分岐化ポリカーボネート-ポリジオルガノシロキサンとすることができる。かかる分岐ポリカーボネート-ポリジオルガノシロキサン共重合樹脂に使用される三官能以上の多官能性芳香族化合物としては、フロログルシン、フロログルシド、または4,6-ジメチル-2,4,6-トリス(4-ヒドロキシフェニル)ヘプテン-2、2,4,6-トリメチル-2,4,6-トリス(4-ヒドロキシフェニル)ヘプタン、1,3,5-トリス(4-ヒドロキシフェニル)ベンゼン、

1, 1, 1 - トリス(4 - ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1, 1 - トリス(3, 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル)エタン、2, 6 - ビス(2 - ヒドロキシ - 5 - メチルベンジル) - 4 - メチルフェノール、4 - {4 - [1, 1 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン} - , - ジメチルベンジルフェノール等のトリスフェノール、テトラ(4 - ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(2, 4 - ジヒドロキシフェニル)ケトン、1, 4 - ビス(4, 4 - ジヒドロキシトリフェニルメチル)ベンゼン、またはトリメリット酸、ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸およびこれらの酸クロライド等が挙げられ、中でも1, 1, 1 - トリス(4 - ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1, 1 - トリス(3, 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル)エタンが好ましく、特に1, 1, 1 - トリス(4 - ヒドロキシフェニル)エタンが好ましい。分岐ポリカーボネート - ポリジオルガノシロキサン共重合樹脂中の多官能性化合物の割合は、芳香族ポリカーボネート - ポリジオルガノシロキサン共重合樹脂全量中、好ましくは0.001 ~ 1モル%、より好ましくは0.005 ~ 0.9モル%、さらに好ましくは0.01 ~ 0.8モル%、特に好ましくは0.05 ~ 0.4モル%である。なお、かかる分岐構造量については¹H - NMR測定により算出することが可能である。

10

【0068】

反応圧力は、減圧、常圧、加圧のいずれでも可能であるが、通常は、常圧若しくは反応系の自圧程度で好適に行い得る。反応温度は - 20 ~ 50 の範囲から選ばれ、多くの場合、重合に伴い発熱するので、水冷又は氷冷することが望ましい。反応時間は反応温度等の他の条件によって異なるので一概に規定はできないが、通常、0.5 ~ 10時間で行われる。

20

【0069】

場合により、得られたポリカーボネート - ポリジオルガノシロキサン共重合樹脂に適宜物理的処理(混合、分画など)及び/又は化学的処理(ポリマー反応、架橋処理、部分分解処理など)を施して所望の還元粘度[η_{sp}/c]のポリカーボネート - ポリジオルガノシロキサン共重合樹脂として取得することもできる。

【0070】

得られた反応生成物(粗生成物)は公知の分離精製法等の各種の後処理を施して、所望の純度(精製度)のポリカーボネート - ポリジオルガノシロキサン共重合樹脂として回収することができる。

30

【0071】

ポリカーボネート - ポリジオルガノシロキサン共重合樹脂成形品中のポリジオルガノシロキサンドメインの平均サイズは、1 ~ 60 nmの範囲が好ましい。かかる平均サイズはより好ましくは3 ~ 55 nm、更に好ましくは5 ~ 50 nmである。かかる好適な範囲の下限未満では、耐衝撃性や難燃性が十分に発揮されず、かかる好適な範囲の上限を超えると耐衝撃性が安定して発揮されない場合がある。これにより耐衝撃性および外観に優れた樹脂組成物が提供される場合がある。

【0072】

(B成分: 芳香族ビニル単量体、シアン化ビニル単量体およびジエン系ゴム質重合体を重合してなる共重合体)

40

本発明のB成分は、芳香族ビニル単量体、シアン化ビニル単量体およびジエン系ゴム質重合体を重合して得られる共重合体である。B成分は、好ましくは、芳香族ビニル単量体40 ~ 80重量%、シアン化ビニル単量体10 ~ 30重量%、ジエン系ゴム質重合体10 ~ 50重量%およびその他の単量体0 ~ 30重量%からなることが好ましい。

【0073】

芳香族ビニル単量体としては、スチレン、*m*-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*-*tert*-ブチルスチレン、ビニルナフタレン、メトキシスチレン、モノプロムスチレン、ジプロムスチレン、フルオロスチレン、トリプロムスチレン等が挙げられ、特にスチレンが好ましい。

50

【 0 0 7 4 】

芳香族ビニル単量体の B 成分中の割合は、B 成分 1 0 0 重量 % 中、下限はより好ましくは 4 5 重量 %、さらに好ましくは 5 0 重量 %、特に好ましくは 5 5 重量 % であり、上限はより好ましくは 7 5 重量 %、さらに好ましくは 7 0 重量 %、特に好ましくは 6 5 重量 % である。

【 0 0 7 5 】

シアン化ビニル単量体としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等が挙げられ、特にアクリロニトリルが好ましい。

【 0 0 7 6 】

シアン化ビニル単量体の B 成分中の割合は、B 成分 1 0 0 重量 % 中、下限はより好ましくは 1 2 重量 %、さらに好ましくは 1 4 重量 %、特に好ましくは 1 5 重量 % であり、上限はより好ましくは 2 8 重量 %、さらに好ましくは 2 6 重量 %、特に好ましくは 2 5 重量 % である。

10

【 0 0 7 7 】

ジエン系ゴム質重合体としては、例えば、ポリブタジエン、ポリイソプレン、スチレン - ブタジエン共重合体等のゴム成分が用いられ、ジエン系ゴム質重合体の B 成分中の割合は、B 成分 1 0 0 重量 % 中、下限はより好ましくは 1 3 重量 %、さらに好ましくは 1 4 重量 %、特に好ましくは 1 5 重量 % であり、上限はより好ましくは 4 5 重量 % である。

【 0 0 7 8 】

さらに、これらと共重合可能なその他の単量体を共重合したものでも良く、この場合、共重合可能な他のビニルモノマーとしては、例えば、マレイミド、N - メチルマレイミド、N - シクロヘキシルマレイミド、N - フェニルマレイミド等のマレイミド系モノマー、アクリルアミド、N - メチルアクリルアミド等のアクリルアミド系モノマー、無水マレイン酸、無水イタコン酸等の不飽和酸無水物、アクリル酸、メタクリル酸等の不飽和酸、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、アクリル酸 2 - ヒドロキシエチル、メタクリル酸 2 - ヒドロキシエチル、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート等が挙げられる。

20

【 0 0 7 9 】

その他の単量体の B 成分中の割合は、B 成分 1 0 0 重量 % 中、上限はより好ましくは 2 0 重量 %、さらに好ましくは 1 0 重量 % である。

30

【 0 0 8 0 】

B 成分の具体例としては、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 - ブタジエン - スチレン - N - メチ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 - N - フェニルマレイミド共重合体等が好ましく例示され、中でもアクリロニトリル - ブタジエン - スチレン共重合体が好ましい。これらの共重合体は、1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を混合して用いてもよい。

【 0 0 8 1 】

B 成分は、塊状重合、溶液重合、懸濁重合、乳化重合のいずれの重合法で製造したものであってもよく、共重合の方式は一段グラフトであっても多段グラフトであっても差し支えない。また製造の際に副生するグラフト成分のみのコポリマーとの混合物であってもよい。

40

【 0 0 8 2 】

B 成分の含有量は、A 成分および B 成分からなる成分 1 0 0 重量部中、1 0 ~ 5 5 重量部であり、好ましくは 1 5 ~ 4 5 重量部、より好ましくは 2 0 ~ 3 5 重量部である。B 成分の含有量が 1 0 重量部未満では十分な流動性が得られず、5 5 重量部を超えると耐衝撃性、耐熱性が低下する。

【 0 0 8 3 】

(C 成分：側鎖が芳香族ビニル単量体およびその他のビニル単量体を重合してなる共重合体であり、主鎖がエチレン - 酢酸ビニル共重合体であるグラフト共重合体)

本発明の C 成分は、側鎖が芳香族ビニル単量体およびその他のビニル単量体を重合して

50

なる共重合体であり、主鎖がエチレン - 酢酸ビニル共重合体であるグラフト共重合体である。

【 0 0 8 4 】

主鎖であるエチレン - 酢酸ビニル共重合体における酢酸ビニル単位の割合は、エチレン - 酢酸ビニル共重合体 1 0 0 重量 % 中、好ましくは 1 ~ 2 0 重量 % であり、より好ましくは 3 ~ 1 0 重量 % である。

【 0 0 8 5 】

側鎖に用いられる芳香族ビニル単量体としては、スチレン、*o*-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*-*tert*-ブチルスチレン、ビニルナフタレン、メトキシスチレン、モノプロムスチレン、ジプロムスチレン、フルオロスチレン、トリプロムスチレン等が挙げられ、特にスチレンが好ましい。

10

【 0 0 8 6 】

側鎖に用いられるその他のビニル単量体としては、シアン化ビニル単量体、アクリル酸もしくはメタクリル酸のグリシジルエステル、アクリル酸もしくはメタクリル酸のアルキルエステル等が挙げられる。シアン化ビニル単量体としては、アクリロニトリル又はメタクリロニトリル等が挙げられ、アクリロニトリルが特に好ましい。アクリル酸もしくはメタクリル酸のグリシジルエステルとしては、例えばアクリル酸グリシジルエステル、メタクリル酸グリシジルエステルなどが挙げられ、メタクリル酸グリシジルエステルが好ましい。アクリル酸もしくはメタクリル酸のアルキルエステルとしては、炭素数 1 ~ 8 のアルキルエステルが好ましく、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸 *n*-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸 *t*-ブチル、アクリル酸 2 - エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸 *n*-ブチル、メタクリル酸イソブチル等が挙げられる。

20

【 0 0 8 7 】

その他のビニル系単量体としては、上記の中でも、アクリル酸もしくはメタクリル酸のグリシジルエステル、シアン化ビニル単量体が好ましく、アクリル酸もしくはメタクリル酸のグリシジルエステルがより好ましく、特にメタクリル酸グリシジルエステルが好ましい。

【 0 0 8 8 】

芳香族ビニル単量体の含有量は、芳香族ビニル単量体とその他のビニル系単量体の合計 1 0 0 重量部中、5 0 ~ 1 0 0 重量部であることが好ましい。

30

【 0 0 8 9 】

また、側鎖の含有量は、主鎖であるエチレン - 酢酸ビニル共重合体 1 0 0 重量部に対し、1 0 ~ 5 0 重量部であることが好ましい。

【 0 0 9 0 】

C 成分は各種の公知の方法で製造することができる。その好適な方法としては、エチレン - 酢酸ビニル共重合体に懸濁剤を添加した水性懸濁液に、芳香族ビニル単量体およびその他のビニル単量体と、ラジカル重合性有機過酸化物を混合して加熱攪拌して、エチレン - 酢酸ビニル共重合体に上記成分を含浸させた後、さらに昇温して重合させることにより製造する方法が挙げられる。

40

【 0 0 9 1 】

また、C 成分は市販されており、例えば、日油株式会社の商品名「モディパー」シリーズの中から選択して入手することができる。

【 0 0 9 2 】

C 成分の含有量は、A 成分および B 成分からなる成分 1 0 0 重量部に対し、1 ~ 1 0 重量部であり、2 ~ 8 重量部が好ましく、2 ~ 6 重量部がより好ましい。C 成分の含有量が 1 重量部未満では十分な耐薬品性向上効果および異音の抑制効果が得られず、1 0 重量部を超えると耐衝撃性が低下し、成形品外観も悪化する。

【 0 0 9 3 】

50

(D成分：イソブチレンを主成分とする単量体およびイソブチレンを主成分としない単量体を重合してなるイソブチレン系ブロック共重合体)

本発明のD成分は、イソブチレンを主成分とする単量体およびイソブチレンを主成分としない単量体を重合してなるイソブチレン系ブロック共重合体であり、イソブチレンを主成分とする単量体からなる単位およびイソブチレンを主成分としない単量体からなる単位を有しているものであればとくに制限はなく、たとえば、直鎖状、分岐状、星状などの構造を有するブロック共重合体、ジブロック共重合体、トリブロック共重合体、マルチブロック共重合体などのいずれも選択可能である。なお、D成分として上記以外のブロック共重合体を使用した場合、十分な耐薬品性向上効果および異音の抑制効果が得られない。好ましいブロック共重合体としては、物性バランスおよび軟化剤の吸収能の点からイソブチレンを主成分としない単量体成分からなる単位 - イソブチレンを主成分とする単量体成分からなる単位 - イソブチレンを主成分としない単量体成分からなる単位からなるトリブロック共重合体、イソブチレンを主成分としない単量体成分からなる単位 - イソブチレンを主成分とする単量体成分からなる単位からなるジブロック共重合体、イソブチレンを主成分としない単量体成分からなる単位とイソブチレンを主成分とする単量体成分からなる単位からなるアームを3本以上有する星型ブロック共重合体などがあげられる。これらは所望の物性・成形加工性を得る為に1種または2種以上を組み合わせ使用可能である。

【0094】

イソブチレンを主成分としない単量体とは、イソブチレンの含有量が30重量%以下である単量体である。

【0095】

本発明におけるイソブチレンを主成分としない単量体成分中の、イソブチレン以外の単量体は、カチオン重合可能な単量体成分であればとくに限定されないが、脂肪族オレフィン類、芳香族ビニル類、ジエン類、ビニルエーテル類、シラン類、ビニルカルバゾール、
- ピネン、アセナフチレンなどの単量体が例示できる。これらは1種または2種以上組み合わせ使用される。

【0096】

脂肪族オレフィン系単量体としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、2-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、ペンテン、ヘキセン、シクロヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、ビニルシクロヘキサン、オクテン、ノルボルネンなどがあげられる。

【0097】

芳香族ビニル系単量体としては、スチレン、o-、m-またはp-メチルスチレン、
-メチルスチレン、
-メチルスチレン、2,6-ジメチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、
-メチル-o-メチルスチレン、
-メチル-m-メチルスチレン、
-メチル-p-メチルスチレン、
-メチル-o-メチルスチレン、
-メチル-m-メチルスチレン、
-メチル-p-メチルスチレン、2,4,6-トリメチルスチレン、
-メチル-2,6-ジメチルスチレン、
-メチル-2,4-ジメチルスチレン、
-メチル-2,6-ジメチルスチレン、
-メチル-2,4-ジメチルスチレン、o-、m-またはp-クロロスチレン、2,6-ジクロロスチレン、2,4-ジクロロスチレン、
-クロロ-o-クロロスチレン、
-クロロ-m-クロロスチレン、
-クロロ-p-クロロスチレン、
-クロロ-o-クロロスチレン、
-クロロ-m-クロロスチレン、
-クロロ-p-クロロスチレン、2,4,6-トリクロロスチレン、
-クロロ-2,6-ジクロロスチレン、
-クロロ-2,4-ジクロロスチレン、
-クロロ-2,6-ジクロロスチレン、
-クロロ-2,4-ジクロロスチレン、o-、m-またはp-t-ブチルスチレン、o-、m-またはp-メトキシスチレン、o-、m-またはp-クロロメチルスチレン、o-、m-またはp-プロモメチルスチレン、シリル基で置換されたスチレン誘導体、インデン、ビニルナフタレンなどがあげられる。

【0098】

ジエン系単量体としては、ブタジエン、イソプレン、ヘキサジエン、シクロペンタジエン、シクロヘキサジエン、ジシクロペンタジエン、ジビニルベンゼン、エチリデンノルボ

10

20

30

40

50

ルネンなどがあげられる。

【0099】

ビニルエーテル系単量体としては、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、(n-, イソ)プロピルビニルエーテル、(n-, sec-, tert-, イソ)ブチルビニルエーテル、メチルプロペニルエーテル、エチルプロペニルエーテルなどがあげられる。

【0100】

シラン化合物としては、ビニルトリクロロシラン、ビニルメチルジクロロシラン、ビニルジメチルクロロシラン、ビニルジメチルメトキシシラン、ビニルトリメチルシラン、ジビニルジクロロシラン、ジビニルジメトキシシラン、ジビニルジメチルシラン、1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン、トリビニルメチルシラン、
-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、
-メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシランなどがあげられる。

10

【0101】

本発明におけるイソブチレンを主成分としない単量体成分は、物性および重合特性などのバランスから、芳香族ビニル系単量体を主成分とする単量体成分であることが好ましい。本発明における芳香族ビニル系単量体は、芳香族ビニル系単量体の含有量が60重量%以上、好ましくは80重量%以上である単量体成分を示す。芳香族ビニル系単量体としては、スチレン、
-メチルスチレン、p-メチルスチレン、インデンからなる群から選ばれる1種以上の単量体を使用することが好ましく、コストの面からスチレンを用いることがとくに好ましい。

20

【0102】

また、イソブチレンを主成分とする単量体は、イソブチレン以外の単量体を含んでもよく、イソブチレン含有量が30重量%を超える単量体である。イソブチレン以外の単量体としてはカチオン重合可能な単量体であればとくに制限はないが、たとえば上記の単量体などがあげられる。

【0103】

イソブチレンを主成分とする単量体からなる単位とイソブチレンを主成分としない単量体からなる単位の割合に関しては、とくに制限はないが、各種物性の面から、イソブチレンを主成分とする単量体からなる単位が95~40重量%、イソブチレンを主成分としない単量体からなる単位が5~60重量%であることが好ましく、イソブチレンを主成分とする単量体からなる単位が85~50重量%、イソブチレンを主成分としない単量体からなる単位が15~50重量%であることより好ましい。

30

【0104】

またD成分の数平均分子量にもとくに制限はないが、流動性、加工性、物性などの面から、30000~500000であることが好ましく、50000~400000であることがより好ましい。D成分の数平均分子量が上記範囲よりも低い場合には軟化剤のブリードアウトが起こる傾向にあり機械的な物性が十分に発現されない場合があり、一方上記範囲を超える場合には流動性、加工性の面で不利である場合がある。

【0105】

D成分の製造方法についてはとくに制限はないが、たとえば、下記一般式(4)で表される化合物の存在下に、イソブチレンを主成分とする単量体およびイソブチレンを主成分としない単量体を重合させることにより得られる。

40

【0106】

【化6】



[式中Xはハロゲン原子、炭素数1~6のアルコキシ基またはアシロキシ基から選ばれる置換基、R¹、R²はそれぞれ水素原子または炭素数1~6の1価炭化水素基であり、同

50

一であっても異なっても良く、 R^3 は多価芳香族炭化水素基または多価脂肪族炭化水素基であり、 n は1～6の自然数を示す。]

【0107】

上記一般式(4)で表わされる化合物は開始剤となるものでルイス酸などの存在下炭素陽イオンを生成し、カチオン重合の開始点になると考えられる。本発明で用いられる一般式(4)の化合物としては、(1-クロル-1-メチルエチル)ベンゼン〔 $C_6H_5C(CH_3)_2Cl$ 〕、1,4-ビス(1-クロル-1-メチルエチル)ベンゼン〔1,4- $Cl(CH_3)_2CC_6H_4C(CH_3)_2Cl$ 〕、1,3-ビス(1-クロル-1-メチルエチル)ベンゼン〔1,3- $Cl(CH_3)_2CC_6H_4C(CH_3)_2Cl$ 〕、1,3,5-トリス(1-クロル-1-メチルエチル)ベンゼン〔1,3,5- $(ClC(CH_3)_2)_3C_6H_3$ 〕、1,3-ビス(1-クロル-1-メチルエチル)-5-(tert-ブチル)ベンゼン〔1,3- $(C(CH_3)_2Cl)_2-5-(C(CH_3)_3)C_6H_3$ 〕などがあげられる。

10

【0108】

これらの中でもとくに好ましいのはビス(1-クロル-1-メチルエチル)ベンゼン〔 $C_6H_4(C(CH_3)_2Cl)_2$ 〕、トリス(1-クロル-1-メチルエチル)ベンゼン〔 $(ClC(CH_3)_2)_3C_6H_3$ 〕である、なお、ビス(1-クロル-1-メチルエチル)ベンゼンは、ビス(-クロロイソプロピル)ベンゼン、ビス(2-クロロ-2-プロピル)ベンゼンあるいはジクミルクロライドとも呼ばれ、トリス(1-クロル-1-メチルエチル)ベンゼンは、トリス(-クロロイソプロピル)ベンゼン、トリス(2-クロロ-2-プロピル)ベンゼンあるいはトリクミルクロライドとも呼ばれる。

20

【0109】

D成分を重合により製造する際に、さらにルイス酸触媒を共存させることもできる。このようなルイス酸としてはカチオン重合に使用できるものであれば良く、 $TiCl_4$ 、 $TiBr_4$ 、 BCl_3 、 BF_3 、 $BF_3 \cdot OEt_2$ 、 $SnCl_4$ 、 $SbCl_5$ 、 SbF_5 、 WCl_6 、 $TaCl_5$ 、 VCl_5 、 $FeCl_3$ 、 $ZnBr_2$ 、 $AlCl_3$ 、 $AlBr_3$ などの金属ハロゲン化物； Et_2AlCl 、 $EtAlCl_2$ などの有機金属ハロゲン化物を好適に使用することができる。中でも触媒としての能力、工業的な入手の容易さを考えた場合、 $TiCl_4$ 、 BCl_3 、 $SnCl_4$ が好ましい。ルイス酸の使用量は、とくに限定されないが、使用する単量体の重合特性あるいは重合濃度などを鑑みて設定することができる。通常は一般式(4)で表される化合物に対して0.1～100モル当量使用することができる、好ましくは1～50モル当量の範囲である。

30

【0110】

D成分の重合に際しては、さらに必要に応じて電子供与体成分を共存させることもできる。この電子供与体成分は、カチオン重合に際して、成長炭素カチオンを安定化させる効果があるものと考えられており、電子供与体の添加によって分子量分布の狭い構造が制御された重合体が生成する。使用可能な電子供与体成分としてはとくに限定されないが、たとえば、ピリジン類、アミン類、アミド類、スルホキシド類、エステル類、または金属原子に結合した酸素原子を有する金属化合物などをあげることができる。

40

【0111】

D成分の重合は必要に応じて有機溶媒中で行うことができ、有機溶媒としてはカチオン重合を本質的に阻害しなければとくに制約なく使用することができる。具体的には、塩化メチル、ジクロロメタン、クロロホルム、塩化エチル、ジクロロエタン、 n -プロピルクロライド、 n -ブチルクロライド、クロロベンゼンなどのハロゲン化炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、プロピルベンゼン、ブチルベンゼンなどのアルキルベンゼン類；エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカンなどの直鎖式脂肪族炭化水素類；2-メチルプロパン、2-メチルブタン、2,3,3-トリメチルペンタン、2,2,5-トリメチルヘキサンなどの分岐式脂肪族炭化水素類；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環式脂肪族炭化水素類；石油留分を水添精製したパラフィン油などをあげることができる。

50

【0112】

これらの溶媒は、D成分を構成する単体の重合特性および生成する重合体の溶解性などのバランスを考慮して単独または2種以上を組み合わせ使用される。

【0113】

上記溶媒の使用量は、得られる重合体溶液の粘度や除熱の容易さを考慮して、重合体の濃度が1～50重量%、好ましくは5～35重量%となるように決定される。

【0114】

実際の重合を行うに当たっては、各成分を冷却下たとえば-100以上0未満の温度で混合する。エネルギーコストと重合の安定性を釣り合わせるために、とくに好ましい温度範囲は-30～-80である。

【0115】

D成分の含有量は、A成分およびB成分からなる成分100重量部に対し、1～10重量部であり、2～8重量部が好ましく、2～6重量部がより好ましい。D成分の含有量が1重量部未満では十分な耐薬品性向上効果および異音の抑制効果が得られず、10重量部を超えると耐衝撃性が低下し、成形品外観も悪化する。

【0116】

(E成分：酸化ポリエチレンワックス)

本発明において使用される酸化ポリエチレンワックスは、特に限定するものではないが、例えば、低圧重合法によって製造されたポリエチレンワックスの酸化物、高圧重合法によって製造されたポリエチレンワックスの酸化物および高密度ポリエチレンポリマーの酸化物が挙げられる。これらの酸化ポリエチレンワックスは1種類を単独で用いても2種類以上を併用してもよい。

【0117】

酸化ポリエチレンワックスの滴点は、100以上、140以下が好ましく、より好ましくは110以上、130以下である。滴点は、ASTM D127に準拠した方法により測定することができる。

【0118】

酸化ポリエチレンワックスの酸価は、10mg KOH/g以上、50mg KOH/g以下が好ましく、より好ましくは15mg KOH/g以上、40mg KOH/g以下である。酸価は、JIS K3504に準拠した方法により測定することができる。酸化ポリエチレンワックスの数平均分子量は、500以上、5000以下が好ましく、より好ましくは1000以上、4000以下である。

【0119】

E成分の含有量は、A成分およびB成分からなる成分100重量部に対し、0.05～1.5重量部であることが好ましい。E成分をこのような範囲の量で含有することにより、特に離型性を向上し異音を抑制させることができる場合がある。D成分の含有量の下限は、より好ましくは0.3重量部、さらに好ましくは0.5重量部、上限は好ましくは1.3重量部、さらに好ましくは1.0重量部である。

【0120】

(その他の成分)

本発明の樹脂組成物には、リン系安定剤、ヒンダードフェノール系安定剤、離型剤、紫外線吸収剤、衝撃改質剤、染顔料(カーボンブラック、酸化チタン等)等を配合することもできる。

【0121】

(i) リン系安定剤・ヒンダードフェノール系安定剤・その他熱安定剤

本発明の樹脂組成物には各種の熱安定剤が配合されることが好ましい。かかる熱安定剤としてリン系安定剤が好適である。リン系安定剤としては、亜リン酸、リン酸、亜ホスホン酸、ホスホン酸およびこれらのエステル、並びに第3級ホスフィンなどが例示される。かかるリン系安定剤は、1種のみならず2種以上を混合して用いることができる。ホスファイト化合物としては、例えば、トリデシルホスファイトの如きトリアルキルホスファイ

10

20

30

40

50

ト、ジデシルモノフェニルホスファイトの如きジアルキルモノアリアルホスファイト、モノブチルジフェニルホスファイトの如きモノアルキルジアリアルホスファイト、トリフェニルホスファイトおよびトリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイトの如きトリアリアルホスファイト、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2,4-ジクミルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、およびビス(2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイトなどのペンタエリスリトールホスファイト、並びに2,2-メチレンビス(4,6-ジ-tert-ブチルフェニル)オクチルホスファイトおよび2,2'-メチレンビス(4,6-ジ-tert-ブチルフェニル)(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイトなどの環状ホスファイトが例示される。ホスフェート化合物としては、トリブチルホスフェート、トリメチルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリエチルホスフェート、ジフェニルクレジルホスフェート、ジフェニルモノオルソキセニルホスフェート、トリプトキシエチルホスフェート、およびジイソプロピルホスフェートなどが例示され、好ましくはトリフェニルホスフェート、トリメチルホスフェートである。ホスホナイト化合物としては、テトラキス(ジ-tert-ブチルフェニル)-ピフェニレンジホスホナイト、およびビス(ジ-tert-ブチルフェニル)-フェニル-フェニルホスホナイトが好ましく例示され、テトラキス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)-ピフェニレンジホスホナイト、およびビス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)-フェニル-フェニルホスホナイトがより好ましい。かかるホスホナイト化合物は上記アルキル基が2以上置換したアリアル基を有するホスファイト化合物との併用可能であり好ましい。ホスホネイト化合物としては、ベンゼンホスホン酸ジメチル、ベンゼンホスホン酸ジエチル、およびベンゼンホスホン酸ジプロピル等が挙げられる。第3級ホスフィンとしては、例えばトリフェニルホスフィンが例示される。

【0122】

かかるリン系安定剤の含有量は、A成分およびB成分からなる成分100重量部に対し、0.001~3.0重量部が好ましく、0.01~2.0重量部がより好ましく、0.05~1.0重量部がさらに好ましい。

【0123】

ヒンダードフェノール系安定剤としては、通常樹脂に配合される各種の化合物が使用できる。かかるヒンダードフェノール系安定剤としては、例えば、トコフェロール、ブチルヒドロキシトルエン、シナピルアルコール、ビタミンE、オクタデシル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、2-tert-ブチル-6-(3'-tert-ブチル-5'-メチル-2'-ヒドロキシベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート、2,6-ジ-tert-ブチル-4-(N,N-ジメチルアミノメチル)フェノール、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホネートジエチルエステル、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)、4,4'-メチレンビス(2,6-ジ-tert-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-シクロヘキシルフェノール)、2,2'-ジメチレン-ビス(6-メチル-ベンジル-p-クレゾール)、2,2'-エチリデン-ビス(4,6-ジ-tert-ブチルフェノール)、2,2'-ブチリデン-ビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4,4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、トリエチレングリコール-N-ビス-3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオネート、1,6-ヘキサンジオールビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、ビス[2-tert-ブチル-4-メチル-6-(3-tert-ブチル-5-メチル-2-ヒドロキシベンジル)フェニル]テレフタレート、3,9-ビス{2-[3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ]}-1,1-ジメチルエチル}-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5,5]ウンデカン、4,

10

20

30

40

50

4'-チオビス(6-tert-ブチル-m-クレゾール)、4,4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2,2'-チオビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、ビス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)スルフィド、4,4'-ジ-チオビス(2,6-ジ-tert-ブチルフェノール)、4,4'-トリ-チオビス(2,6-ジ-tert-ブチルフェノール)、2,2-チオジエチレンビス-[3-(3,5-ジ-tert-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-tert-ブチルアニリノ)-1,3,5-トリアジン、N,N'-ヘキサメチレンビス-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシンナミド)、N,N'-ビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニル]ヒドラジン、1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)イソシアヌレート、トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、1,3,5-トリス(4-tert-ブチル-3-ヒドロキシ-2,6-ジメチルベンジル)イソシアヌレート、1,3,5-トリス2[3(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ]エチルイソシアヌレート、テトラキス[メチレン-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、トリエチレングリコール-N-ビス-3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオネート、トリエチレングリコール-N-ビス-3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)アセテート、3,9-ビス[2-{3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)アセチルオキシ}-1,1-ジメチルエチル]-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5,5]ウンデカン、テトラキス[メチレン-3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオネート]メタン、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)ベンゼン、およびトリス(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)イソシアヌレートなどが例示される。上記化合物の中でも、本発明においてはテトラキス[メチレン-3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオネート]メタン、オクタデシル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、および3,9-ビス[2-{3-(3-t-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ}-1,1-ジメチルエチル]-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5,5]ウンデカンが好ましく利用される。特に3,9-ビス[2-{3-(3-t-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ}-1,1-ジメチルエチル]-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5,5]ウンデカンが好ましい。上記ヒンダードフェノール系酸化防止剤は、単独でまたは2種以上を組合せて使用することができる。

10

20

30

【0124】

ヒンダードフェノール系安定剤の含有量は、A成分およびB成分からなる成分100重量部に対し、0.001~3.0重量部が好ましく、0.01~2.0重量部がより好ましく、0.05~1.0重量部がさらに好ましい。

40

【0125】

本発明の樹脂組成物には、上記のリン系安定剤およびヒンダードフェノール系安定剤以外の他の熱安定剤を配合することもできる。かかるその他の熱安定剤は、これらの安定剤および酸化防止剤のいずれかと併用されることが好ましく、特に両者と併用されることが好ましい。かかる他の熱安定剤としては、例えば3-ヒドロキシ-5,7-ジ-tert-ブチル-フラン-2-オンとo-キシレンとの反応生成物に代表されるラクトン系安定剤(かかる安定剤の詳細は特開平7-233160号公報に記載されている)が好適に例示される。かかる化合物はIrganox HP-136(商標、CIBA SPECIA

50

L T Y C H E M I C A L S 社製)として市販され、該化合物を利用できる。更に該化合物と各種のホスファイト化合物およびヒンダードフェノール化合物を混合した安定剤が市販されている。例えば上記社製の I r g a n o x H P - 2 9 2 1 が好適に例示される。本発明においてもかかる予め混合された安定剤を利用することもできる。ラクトン系安定剤の配合量は、A成分およびB成分からなる成分100重量部に対し、好ましくは0.005~0.05重量部、より好ましくは0.001~0.03重量部である。

【0126】

またその他の安定剤としては、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリトールテトラキス(3-ラウリルチオプロピオネート)、およびグリセロール-3-ステアリルチオプロピオネートなどのイオウ含有安定剤が例示される。かかる安定剤は、樹脂組成物が回転成形に適用される場合に特に有効である。かかるイオウ含有安定剤の配合量は、A成分およびB成分からなる成分100重量部に対し、好ましくは0.001~0.1重量部、より好ましくは0.01~0.08重量部である。

【0127】

(ii) 離型剤

本発明の樹脂組成物には、本発明の効果を妨げない範囲において、その成形時の生産性向上や成形品の歪みの低減を目的として、E成分以外の離型剤を配合することができる。かかる離型剤としては公知のものが使用できる。例えば、飽和脂肪酸エステル、不飽和脂肪酸エステル、シリコン化合物、フッ素化合物(ポリフルオロアルキルエーテルに代表されるフッ素オイルなど)、パラフィンワックス、蜜蝋などを挙げることができる。中でも好ましい離型剤として脂肪酸エステルが挙げられる。かかる脂肪酸エステルは、脂肪族アルコールと脂肪族カルボン酸とのエステルである。かかる脂肪族アルコールは1価アルコールであっても2価以上の多価アルコールであってもよい。また該アルコールの炭素数としては、3~32の範囲、より好適には5~30の範囲である。かかる一価アルコールとしては、例えばドデカノール、テトラデカノール、ヘキサデカノール、オクタデカノール、エイコサノール、テトラコサノール、セリルアルコール、およびトリアコンタノールなどが例示される。かかる多価アルコールとしては、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、ポリグリセロール(トリグリセロール~ヘキサグリセロール)、ジトリメチロールプロパン、キシリトール、ソルビトール、およびマンニトールなどが挙げられる。本発明の脂肪酸エステルにおいては多価アルコールがより好ましい。一方、脂肪族カルボン酸は炭素数3~32であることが好ましく、特に炭素数10~22の脂肪族カルボン酸が好ましい。該脂肪族カルボン酸としては、例えばデカン酸、ウンデカン酸、ドデカン酸、トリデカン酸、テトラデカン酸、ペンタデカン酸、ヘキサデカン酸(パルミチン酸)、ヘプタデカン酸、オクタデカン酸(ステアリン酸)、ノナデカン酸、ベヘン酸、イコサン酸、およびドコサン酸などの飽和脂肪族カルボン酸、並びにパルミトレイン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、エイコセン酸、エイコサペンタエン酸、およびセトレイン酸などの不飽和脂肪族カルボン酸を挙げることができる。上記の中でも脂肪族カルボン酸は、炭素原子数14~20であるものが好ましい。なかでも飽和脂肪族カルボン酸が好ましい。特にステアリン酸およびパルミチン酸が好ましい。ステアリン酸やパルミチン酸など上記の脂肪族カルボン酸は通常、牛脂や豚脂などに代表される動物性油脂およびパーム油やサンフラワー油に代表される植物性油脂などの天然油脂類から製造されるため、これらの脂肪族カルボン酸は、通常炭素原子数の異なる他のカルボン酸成分を含む混合物である。したがって本発明の脂肪酸エステルの製造においてもかかる天然油脂類から製造され、他のカルボン酸成分を含む混合物の形態からなる脂肪族カルボン酸、殊にステアリン酸やパルミチン酸が好ましく使用される。脂肪酸エステルは、部分エステルおよび全エステル(フルエステル)のいずれであってもよい。しかしながら部分エステルでは通常水酸基価が高くなり高温時の樹脂の分解などを誘発しやすいことから、より好適にはフルエステルである。本発明の脂肪酸エステルにおける酸価は、熱安定性の点から好ましく20以下、より好ましくは4~20の範囲、更に好ましくは4~1

10

20

30

40

50

2の範囲である。尚、酸価は実質的に0を取り得る。また脂肪酸エステルの水酸基価は、0.1~30の範囲がより好ましい。更にヨウ素価は、10以下が好ましい。尚、ヨウ素価は実質的に0を取り得る。これらの特性はJIS K 0070に規定された方法により求めることができる。

【0128】

離型剤の含有量は、A成分およびB成分からなる成分100重量部に対し、好ましくは0.01~4.0重量部、より好ましくは0.05~3.0重量部、更に好ましくは0.1~2.5重量部である。

【0129】

(iii) 紫外線吸収剤

本発明の樹脂組成物は紫外線吸収剤を含有することができる。ベンゾフェノン系では、例えば、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-ベンジロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-5-スルホキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-5-スルホキシトリハイドライドレイトベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2,2',4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4,4'-ジメトキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4,4'-ジメトキシ-5-ソジウムスルホキシベンゾフェノン、ビス(5-ベンゾイル-4-ヒドロキシ-2-メトキシフェニル)メタン、2-ヒドロキシ-4-n-ドデシルオキシベンゾフェノン、および2-ヒドロキシ-4-メトキシ-2'-カルボキシベンゾフェノンなどが例示される。ベンゾトリアゾール系では、例えば、2-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-5-tert-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3,5-ジクミルフェニル)フェニルベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2,2'-メチレンビス[4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)-6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェノール]、2-(2-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-アミルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-5-tert-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-4-オクトキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2,2'-メチレンビス(4-クミル-6-ベンゾトリアゾールフェニル)、2,2'-p-フェニレンビス(1,3-ベンゾオキサジン-4-オン)、および2-[2-ヒドロキシ-3-(3,4,5,6-テトラヒドロフタルイミドメチル)-5-メチルフェニル]ベンゾトリアゾール、並びに2-(2'-ヒドロキシ-5-メタクリロキシエチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾールと該モノマーと共重合可能なビニル系モノマーとの共重合体や2-(2'-ヒドロキシ-5-アクリロキシエチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾールと該モノマーと共重合可能なビニル系モノマーとの共重合体などの2-ヒドロキシフェニル-2H-ベンゾトリアゾール骨格を有する重合体などが例示される。ヒドロキシフェニルトリアジン系では、例えば、2-(4,6-ジフェニル-1,3,5-トリアジン-2-イル)-5-ヘキシルオキシフェノール、2-(4,6-ジフェニル-1,3,5-トリアジン-2-イル)-5-メチルオキシフェノール、2-(4,6-ジフェニル-1,3,5-トリアジン-2-イル)-5-エチルオキシフェノール、2-(4,6-ジフェニル-1,3,5-トリアジン-2-イル)-5-プロピルオキシフェノール、および2-(4,6-ジフェニル-1,3,5-トリアジン-2-イル)-5-ブチルオキシフェノールなどが例示される。さらに2-(4,6-ビス(2,4-ジメチルフェニル)-1,3,5-トリアジン-2-イル)-5-ヘキシルオキシフェノールなど、上記例示化合物のフェニル基が2,4-ジメチルフェニル基となった化合物が例示される。環状イミノエステル系では、例えば2,2'-p-フェニレンビス(3,1-ベン

10

20

30

40

50

ゾオキサジン - 4 - オン)、2, 2' - (4, 4' - ジフェニレン)ビス(3, 1 - ベンゾオキサジン - 4 - オン)、および2, 2' - (2, 6 - ナフタレン)ビス(3, 1 - ベンゾオキサジン - 4 - オン)などが例示される。

【0130】

シアノアクリレート系では、例えば1, 3 - ビス - [(2' - シアノ - 3', 3' - ジフェニルアクリロイル)オキシ] - 2, 2 - ビス[(2 - シアノ - 3, 3 - ジフェニルアクリロイル)オキシ]メチル)プロパン、および1, 3 - ビス - [(2 - シアノ - 3, 3 - ジフェニルアクリロイル)オキシ]ベンゼンなどが例示される。

【0131】

さらに上記紫外線吸収剤は、ラジカル重合が可能な単量体化合物の構造をとることにより、かかる紫外線吸収性単量体および/またはヒンダードアミン構造を有する光安定性単量体と、アルキル(メタ)アクリレートなどの単量体とを共重合したポリマー型の紫外線吸収剤であってもよい。上記紫外線吸収性単量体としては、(メタ)アクリル酸エステルのエステル置換基中にベンゾトリアゾール骨格、ベンゾフェノン骨格、トリアジン骨格、環状イミノエステル骨格、およびシアノアクリレート骨格を含有する化合物が好適に例示される。

10

【0132】

紫外線吸収剤の含有量は、A成分およびB成分からなる成分100重量部に対し、好ましくは0.01~2.0重量部、より好ましくは0.02~1.5重量部、さらに好ましくは0.03~1.0重量部である。

20

【0133】

(iv) 他の樹脂・エラストマー

本発明の樹脂組成物には、他の樹脂またはエラストマーを本発明の効果を発揮する範囲において、少割合使用することもできる。かかる他の樹脂としては、例えばポリプロピレン樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリウレタン樹脂、シリコン樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリメタクリレート樹脂、フェノール樹脂、フッ素樹脂等の樹脂が挙げられる。また、エラストマーとしては、例えばイソブチレン/イソブレンゴム、スチレン/ブタジエンゴム、エチレン/プロピレンゴム、アクリル系エラストマー、ポリエステル系エラストマー、ポリアミド系エラストマー、コアシェル型のエラストマーであるMBS(メタクリル酸メチル/スチレン/ブタジエン)ゴム、MB(メタクリル酸メチル/ブタジエン)ゴム、MAS(メタクリル酸メチル/アクリロニトリル/スチレン)ゴム等が挙げられる。

30

【0134】

(v) 染顔料

本発明の樹脂組成物は更に各種の染顔料を含有し多様な意匠性を発現する成形品を提供できる。蛍光増白剤やそれ以外の発光をする蛍光染料を配合することにより、発光色を生かした更に良好な意匠効果を付与することができる。また極微量の染顔料による着色、かつ鮮やかな発色性を有する樹脂組成物もまた提供可能である。

本発明で使用する蛍光染料(蛍光増白剤を含む)としては、例えば、クマリン系蛍光染料、ベンゾピラン系蛍光染料、ペリレン系蛍光染料、アンスラキノ系蛍光染料、チオインジゴ系蛍光染料、キサントン系蛍光染料、キサントン系蛍光染料、チオキサントン系蛍光染料、チオキサントン系蛍光染料、チアジン系蛍光染料、およびジアミノスチルベン系蛍光染料などを挙げることができる。これらの中でも耐熱性が良好でポリカーボネート樹脂の成形加工時における劣化が少ないクマリン系蛍光染料、ベンゾピラン系蛍光染料、およびペリレン系蛍光染料が好適である。

40

【0135】

上記ブルーイング剤および蛍光染料以外の染料としては、ペリレン系染料、クマリン系染料、チオインジゴ系染料、アンスラキノ系染料、チオキサントン系染料、紺青等のフェロシアン化物、ペリノン系染料、キノリン系染料、キナクリドン系染料、ジオキサジン

50

系染料、イソインドリノン系染料、およびフタロシアニン系染料などを挙げることができる。更に本発明の樹脂組成物はメタリック顔料を配合してより良好なメタリック色彩を得ることもできる。メタリック顔料としては、各種板状フィラーに金属被膜または金属酸化物被膜を有するものが好適である。

【0136】

上記の染顔料の含有量は、A成分およびB成分からなる成分100重量部に対し、0.00001～1重量部が好ましく、0.00005～0.5重量部がより好ましい。

【0137】

(vi) 難燃剤

本発明の樹脂組成物には従来、熱可塑性樹脂、特にポリカーボネート系樹脂の難燃剤として知られる各種の化合物が適用できるが、より好適には、(i)ハロゲン系難燃剤(例えば、臭素化ポリカーボネート化合物など)(ii)リン系難燃剤(例えば、モノホスフェート化合物、ホスフェートオリゴマー化合物、ホスホネートオリゴマー化合物、ホスホニトリルオリゴマー化合物、ホスホン酸アミド化合物、およびホスファゼン化合物など)、(iii)金属塩系難燃剤(例えば有機スルホン酸アルカリ(土類)金属塩、ホウ酸金属塩系難燃剤、および錫酸金属塩系難燃剤など)、(iv)シリコン化合物からなるシリコン系難燃剤である。尚、難燃剤として使用される化合物の配合は難燃性の向上のみならず、各化合物の性質に基づき、例えば帯電防止性、流動性、剛性、および熱安定性の向上などがもたらされる。

【0138】

難燃剤の含有量は、A成分およびB成分からなる成分100重量部に対し、好ましくは0.01～30重量部であり、より好ましくは0.05～28重量部、さらに好ましくは0.08～25重量部である。難燃剤の含有量が0.01重量部未満の場合、十分な難燃性が得られない場合があり、30重量部を超えた場合、機械特性の低下が大きい場合がある。

【0139】

(vii) 光高反射用白色顔料

本発明の樹脂組成物には、光高反射用白色顔料を配合して光反射効果を付与することができる。かかる白色顔料としては硫化亜鉛、酸化亜鉛、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、焼成カオリンなどが挙げられる。かかる光高反射用白色顔料の含有量は、A成分およびB成分からなる成分100重量部に対し、1～30重量部が好ましく、3～25重量部がより好ましい。尚、光高反射用白色顔料は2種以上を併用することができる。

【0140】

(viii) その他の添加剤

その他、本発明の樹脂組成物には、成形品に種々の機能の付与や特性改善のために、それ自体知られた添加物を少割合配合することができる。これら添加物は本発明の目的を損なわない限り、通常の配合量である。かかる添加剤としては、摺動剤(例えばPTFE粒子)、着色剤(例えばカーボンブラックなどの顔料、染料)、光拡散剤(例えばアクリル架橋粒子、シリコン架橋粒子、極薄ガラスフレーク、炭酸カルシウム粒子)、蛍光染料、無機系蛍光体(例えばアルミン酸塩を母結晶とする蛍光体)、帯電防止剤、結晶核剤、無機および有機の抗菌剤、光触媒系防汚剤(例えば微粒子酸化チタン、微粒子酸化亜鉛)、ラジカル発生剤、赤外線吸収剤(熱線吸収剤)、およびフォトクロミック剤などが挙げられる。

【0141】

(樹脂組成物の調製方法)

本発明の樹脂組成物は、上記各成分を同時に、または任意の順序でタンブラー、V型ブレンダー、ナウターミキサー、バンバリーミキサー、混練ロール、押出機等の混合機により混合することにより調製する。混合器としては、2軸押出機による熔融混練が好ましく、必要に応じて、任意の成分をサイドフィーダー等を用いて第2供給口より、熔融混合された他の成分中に供給することが好ましい。上記の如く押出された樹脂は、直接切断して

ペレット化するか、またはストランドを形成した後かかるストランドをペレタイザーで切断してペレット化される。ペレット化に際して外部の埃などの影響を低減する必要がある場合には、押出機周囲の雰囲気的清浄化することが好ましい。得られたペレットの形状は、円柱、角柱、および球状など一般的な形状を取り得るが、より好適には円柱である。かかる円柱の直径は好ましくは1～5mm、より好ましくは1.5～4mm、さらに好ましくは2～3.5mmである。一方、円柱の長さは好ましくは1～30mm、より好ましくは2～5mm、さらに好ましくは2.5～4mmである。

【0142】

(本発明の製造方法で得られた樹脂組成物からなる成形品について)

本発明の製造方法で得られた樹脂組成物は、通常上述の方法で得られたペレットを射出成形して各種製品を製造することができる。かかる射出成形においては、通常の成形方法だけでなく、適宜目的に応じて、射出圧縮成形、射出プレス成形、ガスアシスト射出成形、発泡成形(超臨界流体の注入によるものを含む)、インサート成形、インモールドコーティング成形、断熱金型成形、急速加熱冷却金型成形、二色成形、サンドイッチ成形、および超高速射出成形などの射出成形法を用いて成形品を得ることができる。これら各種成形法の利点は既に広く知られるところである。また成形はコールドランナー方式およびホットランナー方式のいずれも選択することができる。

10

【実施例】

【0143】

以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。また、以下“部”は特に断りのない限り“重量部”を、%は“重量%”を示す。

20

【0144】

(1)樹脂組成物の作成

(1-1)使用原料

(A成分)

A-1: 下記製法により得られた分子量19,800のポリカーボネート樹脂パウダー
 バッフル付反応容器に、三段六枚羽根の攪拌機および還流冷却管を取り付けた。この反応容器に、ビスフェノールA 45.6部、p-tert-ブチルフェノールをビスフェノールAに対して2.78モル%、ジクロロメタン 265部及び水 200部を入れ、反応容器内の酸素を除去する為に窒素パージを行った。尚、かかる段階で反応容器中の内容物は、容器容量の8割弱であった。次に、上記懸濁液にナトリウムヒドロサルファイト 0.09部および水酸化ナトリウム 21.8部を供給するための水溶液約80部を供給し、15分でビスフェノールAを溶解した。攪拌下、この混合物にホスゲン 23.35部を30分間で供給した。その後、トリエチルアミン 0.016部(ビスフェノールAに対して0.08モル%)を添加して60分間攪拌し、反応を終結させた。その後、反応混合物を静置し、有機相を分液した。得られたポリカーボネート樹脂のジクロロメタン溶液に塩化メチレンを加えて14重量%の濃度の溶液とし、更に多孔板付遠心抽出機(川崎エンジニアリング(株)製KCC遠心抽出機)を用いて0.5%水酸化ナトリウム水溶液を流量1,000ml/min、有機相を流量1,000ml/minの速度で供給し、3,500rpmの条件で処理した後、有機相を塩酸酸性とし、その後水洗を繰り返し、水相の導電率がイオン交換水と殆ど同じになったところで塩化メチレンを蒸発してポリカーボネート樹脂パウダーを得た。

30

40

【0145】

(B成分)

B-1: ABS樹脂(TRISEO HOLDINGS ASIA PTE. LTD. 製MAGNUM A156)

【0146】

(C成分)

C-1: 側鎖がアクリロニトリルおよびスチレンを含有するビニル共重合体であり、主鎖がエチレン-酢酸ビニル共重合体であるグラフト共重合体(日油(株)製モディパーAS

50

100)

【0147】

(D成分)

D-1: スチレン-イソブチレン-スチレンブロック共重合体((株)カネカ製SIBS TAR103T)

D-2(比較例): スチレン-エチレン・プロピレン-スチレンブロック共重合体((株)クラレ製セプトン2104)

D-3(比較例): コアがブタジエンゴム、シェルがメチルメタクリレートとスチレンであるコアシェル構造を有するグラフト共重合体((株)カネカ製 カネエースM-701)

【0148】

(E成分)

E-1: 酸化ポリエチレンワックス(三井化学(株)製ハイワックス310MP)

【0149】

(その他の成分)

F-1: 離型剤(脂肪酸エステル 理研ビタミン(株)製リケスターEW-400)

F-2: リン系安定剤((株)アデカ製アデカスタブ2112)

F-3: ヒンダードフェノール系安定剤((株)アデカ製アデカスタブAO-50)

F-4: カーボンブラック(越谷化成(株)製: ROYAL BLACK RB90003S(製品名))

【0150】

(1-2) 樹脂組成物の作成

表1に記載の各成分を記載の割合で混合し、混合物を押し出し機の第1供給口から供給した。かかる混合物はV型ブレンダーで混合して得た。押し出し径30mmのベント式二軸押し出し機((株)日本製鋼所TEX30-38.5BW-3V)を使用し、スクリー回転数230rpm、吐出量25kg/h、ベントの真空度3kPaで熔融混練しペレットを得た。なお、押し出し温度については、第1供給口からダイス部分まで260℃で実施した。

【0151】

(2) 試験片作成

(2-1) シャルピー衝撃強度測定用試験片作成方法

得られたペレットを110℃で6時間熱風循環式乾燥機にて乾燥した後、射出成形機[東芝機械(株)製EC130XII-4Y]により、シリンダー温度260℃、金型温度70℃の条件でISO曲げ試験片を成形した。

【0152】

(2-2) 成形品外観評価用および耐薬品性評価用試験片作成方法

得られたペレットを110℃で6時間熱風循環式乾燥機にて乾燥した後、射出成形機[東芝機械(株)製EC130XII-4Y]により、シリンダー温度260℃、金型温度70℃の条件で幅100mm×長さ100mm×厚さ2mmの板を成形した。

【0153】

(2-3) 異音評価用試験片作成方法

得られたペレットを110℃で6時間熱風循環式乾燥機にて乾燥した後、射出成形機[東芝機械(株)製EC130XII-4Y]により、シリンダー温度260℃、金型温度70℃の条件で幅100mm×長さ100mm×厚さ1mmの板を成形した。

【0154】

(3) 評価項目

(3-1) シャルピー衝撃強度

上記の方法で得られたISO曲げ試験片を用いて、温度23℃および相対湿度50%RHの雰囲気下においてISO179に従い、ノッチ付きのシャルピー衝撃強度の測定を実施した。本発明の樹脂組成物はシャルピー衝撃強度を40J/m²以上にする必要がある。

【0155】

(3-2) 成形品外観

10

20

30

40

50

上記の方法で作製して得られた幅100mm×長さ100mm×厚さ2mmの板の外観について、目視で評価した。なお、評価は下記の基準で実施した。

：外観不良が見られないもの

×：成形品の白化やシルバー等の外観不良が発生しているもの

【0156】

(3-3) 耐薬品性

上記の方法で作製して得られた幅100mm×長さ100mm×厚さ2mmの板を用いて、成形品中央部に自動車用消臭・芳香剤〔ファブリーズ プレミアムクリップ アクアワルツ（P&Gジャパン合同会社製）〕を0.5g塗布し、指で全面に均一に伸ばしたのち、80℃に保温した恒温槽内で4時間保持した。その後、成形品を恒温槽から取り出し、水洗したのち、成形品の外観を目視で評価した。なお、評価は下記の基準で実施した。

：薬品塗布部に白化が見られない。

×：薬品塗布部に白化が見られる。

【0157】

(3-4) 異音

(株)オリエンテック製往復動摩擦摩耗試験機AFT-15Mを用いて、異音評価を実施した。上記の方法で作製して得られた幅100mm×長さ100mm×厚さ1mmの板から幅20mm×長さ20mm×厚さ1mmの試験片を切り出し、切り出した試験片を、上記の方法で作製して得られた相手材となる幅100mm×長さ100mm×厚さ1mmの板に対して垂直に当てて、荷重5N、速度0.5mm/s及び荷重10N、速度0.5mm/sの2つの条件で擦り合わせて、下記の基準で評価を実施した。本発明の樹脂組成物は荷重5N、速度0.5mm/sの条件において「○」であることが必要である。

：試験中に異音が聞こえない（80dB以上の音が発生しなかった場合）

×：試験中に異音が聞こえる（80dB以上の音が発生した場合）

【0158】

(3-5) 耐熱性

上記の方法で得られたISO曲げ試験片を用いて、ISO75-1.2に従い、HDT/VICAT試験機〔(株)東洋精機製作所製 ヒートデステーションテスター)6M-2〕により、荷重1.8MPaの条件で荷重たわみ温度(HDT)の測定を実施した。

【0159】

(3-6) 流動性

得られたペレットを110℃で6時間熱風循環式乾燥機にて乾燥した後、セミオートメルトインデクサー〔(株)東洋精機製作所製 セミオートメルトインデクサー2A〕により温度250℃、加重5000gの条件でメルトポリリュームレート(MVR)の測定を実施した。

【0160】

10

20

30

40

50

フロントページの続き

帝人株式会社内

審査官 古妻 泰一

- (56)参考文献 国際公開第92/014790(WO, A1)
特開平10-158409(JP, A)
特開2002-194224(JP, A)
特開2001-220506(JP, A)
特開2001-220505(JP, A)
特開2018-141078(JP, A)
特開2004-203929(JP, A)
特開2002-167492(JP, A)
特開2003-137946(JP, A)
特開2017-014447(JP, A)
中国特許出願公開第102807725(CN, A)
中国特許出願公開第109354852(CN, A)
中国特許出願公開第110028721(CN, A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
C08L 69/00
C08L 55/02
C08L 51/06
C08L 23/30
C08L 53/02