

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5781761号
(P5781761)

(45) 発行日 平成27年9月24日 (2015. 9. 24)

(24) 登録日 平成27年7月24日 (2015. 7. 24)

(51) Int. Cl.

F I

CO8L 69/00	(2006.01)	CO8L 69/00
CO8L 51/04	(2006.01)	CO8L 51/04
CO8L 51/06	(2006.01)	CO8L 51/06
CO8L 55/02	(2006.01)	CO8L 55/02
CO8L 33/12	(2006.01)	CO8L 33/12

請求項の数 13 (全 25 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2010-510890 (P2010-510890)
 (86) (22) 出願日 平成20年6月5日 (2008. 6. 5)
 (65) 公表番号 特表2010-529248 (P2010-529248A)
 (43) 公表日 平成22年8月26日 (2010. 8. 26)
 (86) 国際出願番号 PCT/GB2008/050415
 (87) 国際公開番号 W02008/149156
 (87) 国際公開日 平成20年12月11日 (2008. 12. 11)
 審査請求日 平成23年5月13日 (2011. 5. 13)
 (31) 優先権主張番号 0711017.4
 (32) 優先日 平成19年6月8日 (2007. 6. 8)
 (33) 優先権主張国 英国 (GB)

前置審査

(73) 特許権者 500460209
 ルーサイト インターナショナル ユーケ
 ー リミテッド
 イギリス国 SO15 2BG ハンプシ
 ャー サザンプトンカンバーランド プ
 レイス 15-17 カンバーランド ハ
 ウス
 (74) 代理人 100105957
 弁理士 恩田 誠
 (74) 代理人 100068755
 弁理士 恩田 博宣
 (74) 代理人 100142907
 弁理士 本田 淳

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 重合体組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(i) 30重量%以上かつ90重量%以下の芳香族ポリカーボネートと、
 (ii) 0.5重量%以上かつ60重量%以下の、ポリアクリロニトリルを含むグラフト
共重合体と、
 (iii) 3重量%以上かつ25重量%以下の非架橋型アクリル重合体であって、25,
000ダルトン (Da) 以上かつ50,000 (Da) 以下の重量平均分子量 (Mw) を
有する非架橋型アクリル重合体 (ただし、重量平均分子量 50,000 を除く) と、
 の混合物を含む組成物。

【請求項 2】

前記非架橋型アクリル重合体が、60～100重量%のメチルメタクリレート単量体およ
 び0～40重量%の1つまたは複数のアルキル (アルク) アクリレート共単量体の重合に
 よって得られる重合体を含む、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】

前記非架橋型アクリル重合体が、60～99.9重量%のメチルメタクリレート単量体お
 よび0.1～40重量%の1つまたは複数のアルキル (アルク) アクリレート共単量体の
 重合によって得られるアクリル共重合体を含む、請求項 1 または 2 に記載の組成物。

【請求項 4】

前記芳香族ポリカーボネートが、ビスフェノールから得られる、請求項 1～3 のいずれか
 一項に記載の組成物。

10

20

【請求項 5】

前記芳香族ポリカーボネートが 2, 2 - ビス - (4 - ヒドロキシフェニル) - プロパン (ビスフェノール A) である、請求項 4 に記載の組成物。

【請求項 6】

衝撃強度改質剤をさらに含む、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 7】

溶融加工用途において使用するための、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 6 のいずれか一項において定義されるような芳香族ポリカーボネート、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項において定義されるようなポリアクリロニトリルを含むグラフト共重合体、および請求項 1 ~ 6 のいずれか一項において定義されるような非架橋型アクリル重合体を混合することを含む、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項において定義されるような組成物を製造するプロセス。

10

【請求項 9】

請求項 1 ~ 7 のいずれか一項において定義されるような組成物を含む物品。

【請求項 10】

請求項 1 ~ 7 のいずれか一項において定義されるような組成物を溶融して型に加えること、溶融組成物を型の中で固結させて物品を形成すること、および型から物品を取り出すことを含む、物品を製造する方法。

【請求項 11】

請求項 1 ~ 7 のいずれか一項において定義されるような組成物を射出成形することを含む、物品を形成する方法。

20

【請求項 12】

請求項 1 ~ 7 のいずれか一項において定義されるような芳香族ポリカーボネート、および請求項 1 ~ 7 のいずれか一項において定義されるようなポリアクリロニトリルを含むグラフト共重合体を含み、任意で衝撃強度改質剤または強化繊維、あるいはその両方を含む、混合物のメルトフローレート向上のための添加剤としての、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項において定義されるような非架橋型アクリル重合体の使用方法。

【請求項 13】

請求項 1 ~ 7 のいずれか一項において定義されるような芳香族ポリカーボネート、および請求項 1 ~ 7 のいずれか一項において定義されるようなポリアクリロニトリルを含むグラフト共重合体を含み、任意で衝撃強度改質剤または強化繊維、あるいはその両方を含む、混合物の成形用途における加工サイクル時間を減少させるための添加剤としての、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項において定義されるような非架橋型アクリル重合体の使用方法。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、香族ポリカーボネート組成物、芳香族ポリカーボネート組成物を製造するプロセス、物品、および芳香族ポリカーボネート組成物から物品を形成する方法に関する。限定されるものではないが、本発明はより詳細には、射出成形用途などの溶融加工用途において典型的には望ましい短サイクル時間を示す芳香族ポリカーボネート組成物に関する。

40

【背景技術】

【0002】

熱可塑性芳香族ポリカーボネートは、電気的用途、工学的用途および自動車用途などの多数の用途において利用することができる。典型的には、高分子量芳香族ポリカーボネート (例えば 20,000 ~ 50,000 Da の Mw) は、比較的高い強度、高い耐衝撃性、耐高温性および耐火性の特性があるために、電気的用途および工学的用途において利用される。しかしながら、高分子量ポリカーボネートは、典型的にはそれらの用途を限定する相対的に低いメルトフロー特性を示す。特に、高分子量芳香族ポリカーボネートは典

50

型的には比較的低いメルトフローレートを示す。従って、そのような芳香族ポリカーボネートから、複雑な成形部品および残留応力が低レベルである成形品を形成することは、典型的にはより困難である。芳香族ポリカーボネートの用途を限定しうるさらなる短所は、これらの重合体のコストが比較的高いことである。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

芳香族ポリカーボネートに関連するいくつかの短所を克服する試みにおいて、他の高分子樹脂とのポリカーボネートのブレンドが利用されてきた。例えば、芳香族ポリカーボネートおよびアクリロニトリル - ブタジエン - スチレン (ABS) のブレンドは、原材料コストを減少させ、ポリカーボネートのメルトフローを向上させるために使用されてきた。しかしながら、芳香族ポリカーボネートおよびABSのブレンドのメルトフローが向上したにもかかわらず、成形物を形成するために長時間ブレンドを冷却し、成形物または型、あるいはその両方を損なうことなく成形物が型から取り出されるようにすることが必要なので、一般的に、熔融加工用途 (例えば射出成形用途) における加工サイクル時間は増加する。加工サイクル時間 (すなわち射出成形加工によって物品を形成する時間) の増加は、コストを増加させ、射出成形手順の効率を低下させる。芳香族ポリカーボネートおよびABSのブレンドに由来しうるさらなる短所として、芳香族ポリカーボネート単独と比較して、ピカット軟化点の低下および耐衝撃性の低下が挙げられる。

【0004】

したがって、本発明は、芳香族ポリカーボネートおよび他の重合体のブレンド (特に芳香族ポリカーボネートおよび他の重合体の熱可塑性ブレンド) の加工に関連した前述のいくつかの技術的問題を解決しようとするものである。

【課題を解決するための手段】

【0005】

したがって、第1の態様に従って、本発明は、
(i) 芳香族ポリカーボネートと、
(ii) ポリアクリロニトリルを含むグラフト共重合体と、
(iii) 65,000ダルトン (Da) 以下の重量平均分子量 (Mw) を有する非架橋型アクリル重合体と、
の混合物を含む組成物を提供する。

【0006】

かかる組成物は、以下、本発明の組成物と呼ぶことができる。好ましくは、本発明の組成物は重合体ブレンドである。

芳香族ポリカーボネート (i)、およびポリアクリロニトリルを含むグラフト共重合体 (ii) の混合物中のポリアクリロニトリルを含むグラフト共重合体 (ii) のうちのいくらかが、比較的低分子量の非架橋型アクリル重合体 (iii) で置換される場合、混合物のピカット軟化温度は、典型的には本質的に変わらないことが見出された。しかしながら、予想外に、射出成形用途における加工サイクル時間は典型的には著しく減少する。熱拡散率の変化の非存在下における、ピカット軟化温度の上昇などの耐熱性の増加が、射出成形部品の冷却時間の減少のために必要であることを従来の理論は示唆するので、このことは意外である。さらに、芳香族ポリカーボネート (i)、およびポリアクリロニトリルを含むグラフト共重合体 (ii) の混合物中のポリアクリロニトリルを含むグラフト共重合体 (ii) のうちのいくらかが、比較的低分子量の非架橋型アクリル重合体 (iii) で置換される場合、混合物のメルトフローレートが典型的には上昇することが見出された。本発明の組成物のメルトフローレートの向上により、低分子アクリル重合体 (iii) を含まない同等の組成物よりも、より複雑な造形品および残留応力がより低レベルである物品の形成が可能となる。適切には、本発明の組成物は、典型的には射出成形用途などの熔融加工用途において著しい長所をもたらす。

【0007】

メルトフローレートは、所定の温度および負荷でオリフィスを通した熱可塑性物質の押出率を測定する。メルトフローレートはメルトフローインデックスとも呼ばれる。射出成形用途における加工サイクル時間は、可視欠陥のない成形品を作製するためにかかる合計時間である。加工サイクルは、(a)型の中に熔融重合体を射出することと、(b)保持相および冷却相(保持相の間に熔融重合体に圧力を加え、したがって型の中の冷却重合体が収縮するように型の全体に充填する。いったんゲートが凝固すれば(すなわち、これ以上の材料が型穴の中への充填されないように型の入口点の重合体が冷却されると)圧力を取り除き、排出プロセスに耐えられるほど十分に硬くなるまで型の中でその部品を冷却する)と、(c)射出装置スクリュウを後退させることと、(d)型を開くことと、(e)部品を排出することと、(f)再使用することができるよう型を閉じることと、を含む。典型的には、工程(b)および工程(c)は同時に行なわれる。通常は、保持相および冷却相(工程b)は加工サイクル時間を左右する。従って、この工程における時間の減少(例えば熔融重合体が冷却および固結するための時間の減少)は、成形手順の全体の加工サイクル時間を減少させるだろう。

【0008】

重合体または重合体ブレンドのピカット軟化温度は、重合体/重合体ブレンドの試料が急速に軟化し始める温度である。典型的には、ピカット軟化温度は、特定の負荷の下で、平先針により1mmの深さに試料が貫通される温度である。ピカット軟化温度は、材料が高温用途において使用される場合に予想される軟化点を反映している。本発明の組成物のピカット軟化温度は、低分子量アクリル重合体を含まない、未変性芳香族ポリカーボネートおよびアクリロニトリルグラフト共重合体混合物と、本質的に同等である。便宜的には、本発明の組成物は、芳香族ポリカーボネートおよびABSのブレンドとして、電気的用途など、同様の高温用途において使用することができる。ピカット軟化温度を測定する適切な方法は、ISO 306 B: 1987第2版である。

【0009】

適切には、本発明の組成物は熱可塑性組成物であり、すなわち、組成物は、加熱に際して軟化および「可塑的」になり、冷却した場合固くなる。適切には、本発明の組成物は、射出成形、熔融押出およびブロー成形などの熔融加工技術によって造形品へと形成することができる。

【0010】

好ましくは、非架橋型アクリル重合体は、60~100重量%のメチルメタクリレート単量体、および0~40重量%の1つまたは複数のアルキル(アルク)アクリレート共単量体を重合することによって得られる重合体を含む。適切には、非架橋型アクリル重合体は、60重量%以上のメチルメタクリレート、および40重量%以下の1つまたは複数のアルキル(アルク)アクリレート共単量体を含む、メチルメタクリレートのホモ重合体または共重合体を含む。最も好ましくは、非架橋型アクリル重合体は本明細書において定義されるような共重合体を含む。

【0011】

非架橋型アクリル重合体が共重合体を含む場合、共重合体は本質的にランダム共重合体である。用語「ランダム共重合体」によって、鎖中のいずれかの任意の部位で任意の単量体単位を見出す可能性が隣接した単位の性質に依存しない巨大分子からなる共重合体を意味する。適切には、ランダム共重合体は本質的に直鎖状ランダム共重合体である。

【0012】

本明細書において使用されるように、用語「アルキル(アルク)アクリレート」は、対応するアクリレートエステルまたはアルクアクリレートエステルを指し、それらは通常対応するアクリル酸またはアルクアクリル酸からそれぞれ形成される。言い換えれば、用語「アルキル(アルク)アクリレート」は、アルキルアルクアクリレートまたはアルキルアクリレートのいずれかを指す。非架橋型アクリル重合体が非架橋型アクリル共重合体を含む場合、用語アルキル(アルク)アクリレートがメチルメタクリレートを包含しないことが理解されるだろう。

【 0 0 1 3 】

好ましくは、1つまたは複数のアルキル(アルク)アクリレートは、($C_1 - C_{22}$)アルキル($(C_1 - C_{10})$ アルク)アクリレートである。前段落において言及されるように、($C_1 - C_{22}$)アルキル($(C_1 - C_{10})$ アルク)アクリレートは、 C_1 アルキル(C_1 アルク)アクリレート(すなわちメチルメタクリレート)を含んでいない。アルキル(アルク)アクリレートの $C_1 - C_{22}$ アルキル基の例は、メチル、エチル、*n*-プロピル、*n*-ブチル、イソ-ブチル、*tert*-ブチル、イソ-プロピル、ペンチル、ヘキシル、シクロヘキシル、2-エチルヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、イソデシル、ウンデシル、ドデシル、トリデシル、テトラデシル、ペンタデシル、ヘキサデシル、ヘプタデシル、オクタデシル、ノナデシル、エンコシル、ベヘニルおよびその異性体を含む。アルキル基は、直鎖または分岐鎖でありえる。 $(C_1 - C_{22})$ アルキル基は、好ましくは上で定義されるような($C_1 - C_8$)アルキル基、より好ましくは上で定義されるような($C_1 - C_6$)アルキル基、さらにより好ましくは上で定義されるような($C_1 - C_4$)アルキル基を表わす。アルキル(アルク)アクリレートの $C_1 - C_{10}$ アルク基の例は、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソ-プロピル、*n*-ブチル、イソ-ブチル、*tert*-ブチル、ペンチル、ヘキシル、シクロヘキシル、2-エチルヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシルおよびその異性体を含む。アルク基は、直鎖または分岐鎖でありえる。 $(C_1 - C_{10})$ アルク基は、好ましくは上で定義されるような($C_1 - C_6$)アルク基、より好ましくは上で定義されるような($C_1 - C_4$)アルク基、さらにより好ましくはメチル基を表わす。

【 0 0 1 4 】

好ましくは、1つまたは複数のアルキル(アルク)アクリレートは、($C_1 - C_8$)アルキル($(C_1 - C_4)$ アルク)アクリレート、さらにより好ましくは($C_1 - C_8$)アルキル(メタ)アクリレート、最も好ましくは($C_1 - C_4$)アルキル(メタ)アクリレートである。用語($C_1 - C_8$)アルキル(メタ)アクリレートは、($C_1 - C_8$)アルキルアクリレートまたは($C_1 - C_8$)アルキルメタクリレートのいずれかを指すことが理解されるだろう。 $(C_1 - C_8)$ アルキル(メタ)アクリレートの例は、アルキルメタクリレート：エチルメタクリレート(EMA)、*n*-プロピルメタクリレート(PMA)、イソプロピルメタクリレート(IPMA)、*n*-ブチルメタクリレート(BMA)、イソブチルメタクリレート(IBMA)、*tert*-ブチルメタクリレート(TBMA)、オクチルメタクリレート(OMA)およびアルキルアクリレート：メチルアクリレート(MA)、エチルアクリレート(EA)、*n*-プロピルアクリレート(PA)、*n*-ブチルアクリレート(BA)、イソプロピルアクリレート(IPA)、イソブチルアクリレート(IBA)、*tert*-ブチルアクリレート(TBA)、オクチルアクリレート(OA)およびその組合せを含む。好ましくは、1つまたは複数のアルキル(アルク)アクリレートは、本明細書において定義されるようなアルキルアクリレート(特に単一のアルキルアクリレート)を含む。

【 0 0 1 5 】

上述したように、非架橋型アクリル重合体は、好ましくは非架橋型アクリル共重合体である。適切には、非架橋型アクリル共重合体は、本明細書において定義されるような、60重量%以上のメチルメタクリレート単量体、および40重量%以下の1つまたは複数のアルキル(アルク)アクリレート共単量体を重合することによって得られる。より好ましくは、非架橋型アクリル共重合体は、本明細書において定義されるような、60重量%以上のメチルメタクリレート単量体、および40重量%以下の1つまたは複数のアルキルアクリレート共単量体を重合することによって得られる。好適には前記アクリル共重合体のアルキル(アルク)アクリレート共単量体が、アルキルアクリレート共単量体を含む。好ましいアルキルアクリレート共単量体は、メチルアクリレート、エチルアクリレート、*n*-プロピルアクリレート、イソ-プロピルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、イソ-ブチルアクリレート、*tert*-ブチルアクリレート、ペンチルアクリレート、*n*-ヘキシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、

ヘプチルアクリレートおよびオクチルアクリレートを含む、 $C_1 - C_8$ アルキルアクリレート共単量体を含む。好適には前記 1 つまたは複数の C_1 から C_8 のアルキルアクリレート共単量体が、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレートおよびその混合物からなる群から選択される。さらなる好ましいアルキルアクリレート共単量体は、 $C_1 - C_4$ アルキルアクリレート共単量体およびエチルヘキシルアクリレートを含む。最も好ましいアルキルアクリレート共単量体は、メチルアクリレート、エチルアクリレート、 n - プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、 n - ブチルアクリレート、イソ - ブチルアクリレートおよび *tert* - ブチルアクリレートなどの $C_1 - C_4$ アルキルアクリレート共単量体、特にメチルアクリレート、エチルアクリレート、 n - プロピルアクリレートおよび n - ブチルアクリレートを含む。

10

【0016】

好ましくは、非架橋型アクリル重合体はいかなるアクリル酸単量体またはメタクリル酸単量体も含まない。好ましくは、非架橋型アクリル重合体は、本発明の組成物中の芳香族ポリカーボネート (i) またはアクリロニトリルを含むグラフト共重合体 (ii)、あるいはその両方と反応させることができる、任意の官能基 (例えばヒドロキシル官能基またはアミン官能基) を含まない。最も好ましくは、非架橋型アクリル共重合体は、本明細書において定義されるような、60重量%以上のメチルメタクリレート単量体、および40重量%以下の1つまたは複数のアルキル(アルク)アクリレート共単量体から本質的になる。用語「～から本質的になる」によって、非架橋型アクリル共重合体が、本明細書において定義されるような、メチルメタクリレート単量体および1つまたは複数のアルキル(アルク)アクリレート共単量体のみから本質的に得られることを意味する。

20

【0017】

適切には、非架橋型アクリル共重合体は、非架橋型アクリル共重合体の全重量に基づいて、60重量%以上の、好ましくは70重量%以上の、より好ましくは80重量%以上の、最も好ましくは90重量%以上のメチルメタクリレートを含む。

【0018】

適切には、非架橋型アクリル共重合体は、非架橋型アクリル共重合体の全重量に基づいて、99.9重量%以下の、好ましくは99.5重量%以下の、より好ましくは99重量%以下の、より好ましくは98重量%以下の、最も好ましくは97重量%以下のメチルメタクリレートを含む。

30

【0019】

適切には、非架橋型アクリル共重合体は、非架橋型アクリル共重合体の全重量に基づいて、0.1重量%以上の、好ましくは0.5重量%以上の、より好ましくは1重量%以上の、より好ましくは2重量%以上の、最も好ましくは3重量%以上の本明細書において定義されるような1つまたは複数のアルキル(アルク)アクリレート共単量体を含む。

【0020】

適切には、非架橋型アクリル共重合体は、非架橋型アクリル共重合体の全重量に基づいて、40重量%以下の、好ましくは30重量%以下の、より好ましくは20重量%以下の、最も好ましくは10重量%以下の本明細書において定義されるような1つまたは複数のアルキル(アルク)アクリレート共単量体を含む。

40

好適には、前記アクリル共重合体が、80～99重量%、好ましくは90～99重量%のメチルメタクリレート単量体、および20～1重量%、好ましくは10～1重量%の1つまたは複数のアルキル(アルク)アクリレート共単量体を重合することによって得られる。

【0021】

予想外に、本明細書において定義されるような、比較的少ないアルキル(アルク)アクリレート共単量体含有量を有する非架橋型アクリル共重合体を利用することによって、許容される比較的高いピカット軟化温度を保持する一方で、所望の上昇したメルトフローレートを有する本発明の組成物が、典型的には提供されることが見出された。従って、かかる組成物は高温用途、例えば電氣的用途に適切でありうる。

50

【0022】

適切には、非架橋型アクリル重合体の重量平均分子量 (M_w) は、65,000ダルトン (Da) 以下、好ましくは60,000Da以下、より好ましくは55,000Da以下、さらにより好ましくは50,000Da以下である。

【0023】

適切には、非架橋型アクリル重合体の重量平均分子量 (M_w) は、25,000Da以上、好ましくは30,000Da以上、より好ましくは35,000Da以上である。

非架橋型アクリル共重合体の重量平均分子量 (M_w) は、当業者に周知の技術 (例えばゲル透過クロマトグラフィー) によって測定することができる。例示のゲル透過クロマトグラフィー法は、実施例において以下に説明する。本明細書において参照される M_w の値は、ポリメチルメタクリレート (PMMA) スタンダードまたはポリスチレンスタンダードのいずれかがゲル透過クロマトグラフィー装置のキャリブレーションに使用される場合に得られた値に相関させることができる。好ましい実施形態において、PMMAスタンダードが使用される。

10

【0024】

非架橋型アクリル重合体の重量平均分子量 (M_w) が65,000Daよりも大きいならば、好ましいレベルで好ましいアルキル (アルク) アクリレート共単量体を特に使用しても、本発明の組成物は、望ましいメルトフローレートの上昇および加工サイクル時間の減少という特色を示すことができないことが見出された。同様にかかる組成物は典型的には、効率的かつ経済的に複雑な造形品の形成に適していない。

20

【0025】

典型的には、非架橋型アクリル重合体の重量平均分子量 (M_w) が25,000Da未満であるならば、本発明の組成物の衝撃強度は望ましくない低下を示し、本発明の組成物は特定用途には脆弱でありうる。適切には、非架橋型アクリル重合体が25,000Da以上65,000Da以下の重量平均分子量 (M_w) を有するならば、これは、典型的には本発明の組成物に、流動的特性、機械的特性、および物理的特性の望ましいバランスを提供する。非常に好ましい非架橋型アクリル共重合体は、およそ35,000~45,000Da (特に40,000Da) の重量平均分子量 (M_w) を有する。

【0026】

好ましくは、非架橋型アクリル重合体は、本発明の組成物の全重量に基づいて、3重量%以上の、より好ましくは5重量%以上の、最も好ましくは7重量%以上の量で存在する。

30

【0027】

好ましくは、非架橋型アクリル重合体は、本発明の組成物の全重量に基づいて、25重量%以下の、より好ましくは23重量%以下の、最も好ましくは20重量%以下の量で存在する。

【0028】

予想外に、非架橋型アクリル重合体が上述の定義された範囲内で本発明の組成物に含まれているならば、満足なピカット軟化温度を維持する一方で、望ましいメルトフローレートの向上を示す組成物を提供できることが見出された。非架橋型アクリル重合体が25重量%以上の量で存在するならば、耐衝撃性の劣る組成物を生成しうる。適切には、非架橋型アクリル重合体が3重量%未満の量で存在するならば、メルトフローの満足な向上を示さない組成物を生成しうる。最も好ましくは、非架橋型アクリル重合体は、組成物の全重量に基づいて、7~20重量%の量で存在する。

40

【0029】

適切には、非架橋型アクリル重合体は、適切な開始剤および連鎖移動剤を使用して、当業者に周知の技術 (例えば乳化重合、バルク重合、溶液重合、懸濁重合) によって調製することができる。

【0030】

芳香族ポリカーボネートは、ホモポリカーボネート、コポリカーボネートおよびその混

50

合物を含む。典型的には芳香族ポリカーボネートは10,000Da以上の、より好ましくは20,000Da以上の重量平均分子量(Mw)を有する。好ましくは、芳香族ポリカーボネートは、200,000Da以下の、より好ましくは150,000Da以下の、さらにより好ましくは100,000Da以下の、最も好ましくは50,000Da以下の重量平均分子量(Mw)を有する。

【0031】

芳香族ポリカーボネートは、当業者に周知の技術によって(例えばホスゲンなどの炭酸誘導体とのジヒドロキシ芳香族化合物の重縮合によって)調製することができる(ドイツ公開特許公報(Offenlegungsschriften)第2,063,050号、第2,063,052号、第1,570,703号、第2,211,956号、第2,211,957号および第2,248,817号を参照)。

10

【0032】

ジヒドロキシ化合物の中で芳香族ポリカーボネートの調製に有用なものは、ヒドロキノン、レゾルシノール、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)-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-(ヒドロキシルフェニル)-スルフィド、ビス-(ヒドロキシフェニル)-スルホン、および、-ビス-(ヒドロキシルフェニル)-ジイソプロピルベンゼン、ならびにそれらのアルキル置換誘導体である。これらおよびさらなる適切な芳香族ジヒドロキシ化合物は、例えば米国特許第3,028,356号、第2,999,835号、第3,148,172号、第2,991,273号、第3,271,367号、および第2,999,846号に記載されている。

20

【0033】

適切なビスフェノールのさらなる例は、2,2-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-プロパン(ビスフェノールA)、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、'-ビス-(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-メチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロパン、2,2-ビス-(3-クロロ-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)-スルフィド、ビス-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-スルホキシド、ビス-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-スルホン、ジヒドロキシベンゾフェノン、2,4-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、'-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および4,4'-スルホニルジフェノールである。

30

【0034】

特に好ましい芳香族ビスフェノールの例は、2,2-ビス-(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)-プロパンおよび1,1-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-シクロヘキサンである。

【0035】

最も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(ビスフェノールA)である。

40

最も好ましい芳香族ポリカーボネートのいくつかは、ゼネラル・エレクトリック(General Electric)社(現「サビック(Sabik)」社)から入手可能なLexan(商標)、ダウ・ケミカル(The Dow Chemical)社から入手可能なCalibre(商標)およびバイエル(Bayer)社から入手可能なMakrolon(商標)を含む。

【0036】

適切には、芳香族ポリカーボネートは、本発明の組成物の全重量に基づいて、30重量%以上の、好ましくは35重量%以上の、より好ましくは40重量%以上の、さらにより

50

好ましくは45重量%以上の、さらにより好ましくは50重量%以上の、最も好ましくは55重量%以上の量で存在する。

【0037】

適切には、芳香族ポリカーボネートは、本発明の組成物の全重量に基づいて、97重量%以下の、好ましくは95重量%以下の、より好ましくは90重量%以下の、より好ましくは85重量%以下の、より好ましくは80重量%以下の、さらにより好ましくは75重量%以下の量で存在する。

【0038】

適切には、芳香族ポリカーボネートの量が前述の範囲内であるならば、望ましいピカッ
ト軟化温度および望ましい耐衝撃性を持つ本発明の組成物を提供することができる。かかる組成物は、電気的用途、自動車用途および工学的用途における使用のために適切であり
える。

【0039】

用語「ポリアクリロニトリルを含むグラフト共重合体」によって、アクリロニトリル型
単量体の重合によって得られる重合体を含むグラフト共重合体を意味する。ポリアクリロ
ニトリルは、ポリ(1-シアノエチレン)と同義である。

【0040】

適切には、ポリアクリロニトリルを含むグラフト共重合体は、アクリル-スチレン-ア
クリロニトリル(A S A)重合体、アクリロニトリル-E P D M-スチレン(A E S)重
合体、オレフィン-スチレン-アクリロニトリル(O S A)重合体またはアクリロニトリ
ル-ブタジエン-スチレン(A B S)重合体を含む。より好ましくは、ポリアクリロニ
トリルを含むグラフト共重合体は、A S A重合体、A E S重合体またはA B S重合体を含む
。最も好ましくは、ポリアクリロニトリルを含むグラフト共重合体はA B S重合体を含む
。

【0041】

ポリアクリロニトリルを含む適切なグラフト共重合体は、共重合体の全重量に基づいて
、10重量%以上の、好ましくは15重量%以上の、より好ましくは20重量%以上の、
最も好ましくは25重量%以上のアクリロニトリル(すなわち1-シアノエチレン)を含
む。ポリアクリロニトリルを含む適切なグラフト共重合体は、共重合体の全重量に基づい
て、50重量%以下の、好ましくは45重量%以下の、より好ましくは40重量%以下の
、最も好ましくは35重量%以下のアクリロニトリル(すなわち1-シアノエチレン)を含
む。ポリアクリロニトリルを含む非常に好ましいグラフト共重合体は、約30重量%の
アクリロニトリル(すなわち1-シアノエチレン)を含む。

【0042】

ポリアクリロニトリルを含む適切なグラフト共重合体は、共重合体の全重量に基づいて
、40重量%以上の、好ましくは45重量%以上の、より好ましくは50重量%以上の、
さらにより好ましくは55重量%以上の、最も好ましくは60重量%以上のスチレン、ま
たは -メチルスチレンなどのその誘導体、を含む。ポリアクリロニトリルを含む適切な
グラフト共重合体は、共重合体の全重量に基づいて、80重量%以下の、好ましくは70
重量%以下の、より好ましくは65重量%以下のスチレン、または -メチルスチレンな
どのその誘導体を含む。好ましくは、ポリアクリロニトリルを含むグラフト共重合体はス
チレンを含む。

【0043】

ポリアクリロニトリルを含むグラフト共重合体がグラフト相およびグラフトベースを含
むことは当業者によって理解されるだろう。適切には、かかる重合体はゴム弾性特性を有
する。ポリアクリロニトリルを含む適切なグラフト共重合体は、(i)グラフト共重合体
の重量に対して、5~95重量%、好ましくは20~80重量%のグラフト相と、(ii)
(ii)グラフト共重合体の重量に対して、5~95重量%、好ましくは20~80重量%のグ
ラフトベースと、を含む。グラフト相は、(a)混合物の重量に対して、50~99重量
%のスチレン、 -メチルスチレン、環置換スチレン、C₁-C₈アルキル(メタ)アク

10

20

30

40

50

リレートまたはそれらの混合物と、(b)混合物の重量に対して、1～50重量%のアクリロニトリル、メタクリロニトリル、無水マレイン酸、N-置換マレイミドまたはそれらの混合物と、の重合混合物を含むことができる。適切には、グラフトベースは、特にジエンおよびアルキルアクリレートからなる群から選択される1つの架橋エラストマーを含む。

【0044】

ポリアクリロニトリルを含む特に好ましいグラフト共重合体は、ブタジエン重合体を含むグラフトベースの上に、グラフトされるベースとして少なくとも1つの(メタ)アクリレートまたはアクリロニトリルまたはスチレン、あるいはそのいずれかの組合せ(好ましくはスチレンおよびアクリロニトリル)をグラフトすることによって得られる。ブタジエン単位に加えて、グラフトベースは、スチレン、アクリロニトリル、またはC₁からC₄のアルキル(メタ)アクリレートなどの他のエチレン性不飽和モノマーを、ブタジエン単位の重量に基づいて、最大50重量%含むことができる。好ましいグラフトベースは、ポリブタジエン、ブタジエンおよびアクリロニトリルの共重合体、またはブタジエンおよびスチレンの共重合体を含む。

【0045】

ポリアクリロニトリルを含む適切なグラフト共重合体は、グラフトベースの存在下においてグラフト相を構成する単量体および共単量体のフリーラジカルグラフト共重合によって生成できる。適切なプロセスは、乳化重合、溶液重合、バルク重合または懸濁重合を含む。

【0046】

適切には、ポリアクリロニトリルを含むグラフト共重合体は、本発明の組成物の全重量に基づいて、0.5重量%以上の、好ましくは1重量%以上の、より好ましくは2重量%以上の、さらにより好ましくは5重量%以上の、さらにより好ましくは10重量%以上の量で存在する。

【0047】

適切には、ポリアクリロニトリルを含むグラフト共重合体は、本発明の組成物の全重量に基づいて、60重量%以下の、好ましくは55重量%以下の、より好ましくは50重量%以下の、さらにより好ましくは45重量%以下の、最も好ましくは40重量%以下の量で存在する。

【0048】

好ましくは、本発明の組成物中のポリアクリロニトリルを含むグラフト共重合体の重量に対する芳香族ポリカーボネートの重量比は、90:1～0.5:1、好ましくは40:1～0.75:1、より好ましくは10:1～1:1である。

【0049】

好ましい態様に従って、本発明の組成物は、組成物の靱性を向上させるための衝撃強度改質剤をさらに含む。適切な衝撃強度改質剤は、スチレン-ブタジエン共重合体(SBC)、機能性エチレン重合体、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体(EPM)、エチレン-酢酸ビニル共重合体(EVA)、ブタジエンベースの重合体、スチレン-オレフィン共重合体、メタクリレート-ブタジエン-スチレン(MBS)共重合体、およびアクリルベースの衝撃強度改質剤などのゴム状共重合体を含む。前記衝撃強度改質剤は、好適にはアクリルベースの衝撃強度改質剤またはメタクリレート-ブタジエン-スチレン(MBS)ベースの衝撃強度改質剤、好ましくはMBSベースの衝撃強度改質剤を含む。衝撃強度改質剤は、本発明の組成物中に存在する場合、ポリアクリロニトリルを含むグラフト共重合体、非架橋型アクリル重合体および芳香族ポリカーボネートとは、物理的および化学的に異なることが理解されるだろう。用語「ゴム状共重合体」によって、室温未満、好ましくは0℃以下の、より好ましくは-10℃以下の、さらにより好ましくは-20℃以下の、さらにより好ましくは-30℃以下の、さらにより好ましくは-40℃以下のガラス転移温度を有する材料を意味する。いくつかの実施形態において、材料は、-50℃以下の、好ましくは約-80℃以下のガラス転移温度を有することができる。

【 0 0 5 0 】

以下に検討するように、特定の成分は、1つ以上のガラス転移温度を示す成分の結果としてのガラス相およびゴム相の両方を示すことができる。ガラス相 T_g は、ゴム相 T_g よりも高い温度で観察される。錯誤回避のために詳述するならば、成分がガラス相およびゴム相の両方を示す事例において、上述の好ましいガラス転移温度は材料のゴム相に関連するが、ガラス相には関連しない。

【 0 0 5 1 】

適切には、衝撃強度改質剤は、粒子または粉末、あるいはその両方の形態である。好ましくは、衝撃強度改質剤の重量平均粒子径は50 nm以上、より好ましくは100 nm以上、さらにより好ましくは150 nm以上である。好ましくは、衝撃強度改質剤の重量平均粒子径は1000 nm以下、より好ましくは750 nm以下、さらにより好ましくは500 nm以下である。最も好ましくは、衝撃強度改質剤の重量平均粒子径は150 nm ~ 400 nm、特に200 ~ 350 nmである。用語「重量平均」によって、本明細書において参照されるように、体積/質量加重算術平均直径 $D(4, 3)$ を意味する。重量平均粒子径は、632.8 nmの一定波長による単色コヒーレントのヘリウムネオンレーザー、および分散媒として蒸留濾過水を使用して、ISO 13321:1996(E)に従って光子相関分光法によって測定することができる。

【 0 0 5 2 】

非常に好ましい衝撃強度改質剤は、MBS衝撃強度改質剤およびアクリルベースの衝撃強度改質剤(AIM)などのコアシェル型の衝撃強度改質剤を含む。前記衝撃強度改質剤は、好適にはコアシェル型重合体粒子の形態にある。MBS衝撃強度改質剤は、典型的にはスチレンおよびブタジエンのエラストマーコア、およびメチルメタクリレートホモ重合体またはメチルメタクリレート-スチレン共重合体を含む硬質シェルを含む。アクリルベースの衝撃強度改質剤は、典型的には、本明細書において定義されるような1つまたは複数のアルキル(アルク)アクリレートモノマーから得られる樹脂を含むコア、および同じく典型的には1つまたは複数のアルキル(アルク)アクリレートモノマーから得られる樹脂を含む硬質シェルを含む。アクリルベースの衝撃強度改質剤は、中間相もまた含むことができ、スチレンなどのスチレン型単量体の重合によって得られる樹脂を含む。アクリルベースの衝撃強度改質剤と比較して、MBS衝撃強度改質剤の含有は、典型的にはより低い温度(例えば-20)で耐衝撃性の向上をもたらす。

【 0 0 5 3 】

好ましいアクリルベースのコアシェル型衝撃強度改質剤は、本明細書において定義されるような1つまたは複数の C_1 から C_5 のアルキル(メタ)アクリレートから得られる樹脂を含む、コアおよび硬質外側シェルを含む。適切なコアシェル型アクリルベースの衝撃強度改質剤は、25 ~ 95重量パーセントのコア、および75 ~ 5重量パーセントの硬質シェルを含む。1つまたは複数の中間相は任意であり、例えば中間ステージは、スチレンから得られる樹脂を含む。適切には、アクリルベースの衝撃強度改質剤が2つのステージを含むならば、コアはエラストマー相を含む。アクリルベースの衝撃強度改質剤が1つまたは複数の中間相を含むならば、コアは非エラストマー相を含み、中間ステージはエラストマー相を含むことができる。好ましい粒子として、コア層および外部硬質シェルが、メチルメタクリレートのホモ重合体またはメチルメタクリレートのランダム共重合体(約88 ~ 99.9重量%)、および本明細書において定義されるような1つまたは複数の C_1 から C_4 のアルキルアクリレート(約0.1 ~ 12重量%)を含む樹脂を含む粒子が挙げられる。コア層または中間層(存在する場合には)は、架橋用単量体(例えばブチレンジアクリレート)またはグラフト結合単量体、あるいはその両方をさらに含む。グラフト結合単量体は、複数の追加の重合可能な反応基(例えばアリルアクリレート、ジアリルマレエート)を有するポリエチレン性不飽和モノマーである。グラフト結合単量体の機能は、エラストマー相中の不飽和度を残留レベルにすることである。適切なコアシェル型アクリルベースの衝撃強度改質剤は、米国特許第5,318,737号、第4,444,949号、および第4,260,693号に記載されるような当業者に周知の技術によって調製

10

20

30

40

50

することができる。非常に好ましいコアシェル型アクリルベースの衝撃強度改質剤は、米国特許第4,444,949号に開示されるようなエラストマーコアおよび硬質外側シェル（すなわち2相）を含む。

【0054】

適切には、衝撃強度改質剤は、本発明の組成物の全重量に基づいて、1重量%以上の、好ましくは2重量%以上の、より好ましくは3重量%以上の量で存在することができる。

適切には、衝撃強度改質剤は、本発明の組成物の全重量に基づいて、20重量%以下の、好ましくは15重量%以下の、より好ましくは10重量%以下の量で存在することができる。

【0055】

典型的には、溶融加工可能な組成物中に衝撃強度改質剤を含有することで、溶融加工がより困難な組成物となることが予想しうる。予想外に、本発明の組成物中に非架橋型アクリル重合体（*i i i*）を含有することで、本発明の組成物が衝撃強度改質剤を含む場合でさえ、典型的には射出成形用途における保持時間および冷却時間の総計を減少させる。さらに、衝撃強度改質剤を含む場合、芳香族ポリカーボネートおよびアクリロニトリルを含むグラフト共重合体のみを含む同等の組成物または非架橋型アクリル重合体（*i i i*）を含まない同等の組成物、あるいはその両方の組成物と比較して、本発明の組成物は、典型的にはメルトフローレートの向上を示す。衝撃強度改質剤を含まない同等の組成物と比較して、結果として得られた衝撃強度改質剤を含む本発明の組成物は、典型的には靱性の向上を示す。したがって、本発明の組成物中の非架橋型アクリル重合体（*i i i*）は、組成物が衝撃強度改質剤を含む場合でさえ、典型的には溶融加工用途における有意な利点を提供する。特に、非架橋型アクリル重合体および衝撃強度改質剤の濃度を変更して、本発明の組成物のメルトフローレートまたは耐衝撃性、あるいはその両方を向上させることが可能である。

【0056】

適切には、本発明の組成物の260でのメルトフローインデックス（MFI）（以下に検討するように5kg/cm³の負荷を使用してISO1133:1997に従って確立される）は、非架橋型アクリル重合体（*i i i*）を含まない芳香族ポリカーボネート（*i*）を同一のレベルで含み、非架橋型アクリル重合体（*i i i*）がポリアクリロニトリルを含む同一の量のグラフト共重合体（*i i*）で置換される、同等の組成物のMFI値よりも、少なくとも5%大きい、好ましくは少なくとも10%大きい、より好ましくは少なくとも15%大きい、さらにより好ましくは少なくとも20%大きい、さらにより好ましくは少なくとも30%大きい、さらにより好ましくは少なくとも40%大きい、最も好ましくは少なくとも50%大きい。

好適には、ISO1133:1997に従って測定されるような、5kg/cm³の負荷を適用する260での前記組成物のメルトフローインデックスが、同等レベルの芳香族ポリカーボネートを含みかつ非架橋型アクリル重合体を含まない、同等の組成物よりも少なくとも5%大きい。

【0057】

本明細書において定義されるような重合体材料のメルトフローインデックスは、ISO1133:1997に従って260で測定される。試験のための重合体材料は二軸スクリュウ押出機を使用して製造し、試験の前に真空オープン中で80で24時間プレコンディショニングした。260で加熱され直径2.095mmのダイを有するレオメーターのパレルの中へ材料をロードする。ロードしたレオメーターを10分間平衡化させ、次に5kg/cm³の負荷をピストンに付加した。MFIについての単位はg/10分で引用される。

【0058】

本発明の組成物は、1つまたは複数の強化繊維をさらに含むことができる。好ましい強化繊維は、ガラス繊維および炭素繊維を含む。予想外に、低分子量アクリル重合体を含まない同等の組成物と比較して、強化繊維を含む本発明の組成物は、典型的には射出成形用

途において、メルトフローレートの向上ならびに保持時間および冷却時間の総計の減少を示す。さらに、本発明の組成物中に強化繊維を含有することで、典型的には重合体組成物の剛性が向上する。強化繊維は、本発明の組成物の全重量に基づいて、40重量%以下の、より好ましくは30重量%以下の、さらにより好ましくは20重量%以下の量で存在することができる。

【0059】

本発明の組成物中に存在することができる他の任意の添加剤は、染料および色素などのカラーコンセントレート；潤滑剤；紫外線安定剤；熱安定剤；抗酸化剤；難燃剤；帯電防止剤；タルク、ガラスビーズ、二酸化チタンおよび炭酸カルシウムなどの微粒子フィラー；ナノクレイ、ナノオキサイド粒子およびカーボンナノチューブなどのナノフィラー；な

10

【0060】

本発明の第2の態様に従って、任意で衝撃強度改質剤または強化繊維、あるいはその両方の存在下において、芳香族ポリカーボネート(i)を、ポリアクリロニトリルを含むグラフト共重合体(ii)および非架橋型アクリル重合体(iii)と混合することを含む、本発明の組成物を製造するためのプロセスが提供される。

【0061】

好ましくは、混合は、芳香族ポリカーボネート、ポリアクリロニトリルを含むグラフト共重合体、および非架橋型アクリル重合体、任意で衝撃強度改質剤または強化繊維、あるいはその両方との熔融ブレンドによって実行される。好ましくは、熔融ブレンドは、200 ~ 300、より好ましくは200 ~ 260の間の温度で実行される。

20

【0062】

本発明の組成物は、シート、フィルム、粉末または顆粒/ペレットの形態でありえる。典型的には、本発明の組成物は、ペレットの形態で供給することができる。その後、ペレットは任意の後続用途のために熱加工することができる。適切な後続用途は、射出成形用途およびブロー成形用途などの熔融加工用途を含む。

【0063】

したがって、第3の態様に従って、本発明は、本発明の組成物を熔融すること、型に熔融組成物を加えること、熔融組成物を型の中で固結させて物品を形成すること、および型から物品を取り出すことを含む、物品を製造する方法を提供する。好ましくは、本方法は、熔融組成物が型の中に射出される射出成形用途を含む。好ましくは、物品は造形品を含む。

30

【0064】

あるいは、またはさらに、本発明の組成物がシートの形態(例えば押出シートまたは積層シート)であるならば、それは熱成形されるか、またはそうでなければ任意の適切な手段によって所望の形状へと成形することができる。

【0065】

したがって第4の態様に従って、本発明は、本発明の組成物を含む物品(特に造形品)を提供する。

40

適切には、本発明の組成物を含む物品は、自動車分野または電気分野または工学分野で使用されるコンポーネントを含む。コンポーネントは射出成形によって形成されるか、またはシートから、例えば熱成形によって製作することができる。続いてコンポーネントは、例えば塗装によってまたは装飾を施すことによって装飾することができる。

【0066】

前記コンポーネントは、バルク材または共押出ラミネートの両方として、車両の建造において、または他の自動車用途において使用することができる。かかる用途として、装飾的な外装品、内装品、車両運転台成形物、バンパー(フェンダー)、ルーバー、リヤパネル、サイドパネル、クォーターパネルなどが挙げられるが、これらに限定されない。

【0067】

50

前記コンポーネントは、電気的用途（例えば携帯電話、パソコンおよびテレビなどの物品のための筐体）において使用することができる。

前記コンポーネントは、工学的用途（例えば変圧器およびスイッチ装置のための筐体）において使用することができる。

【0068】

さらに本発明は、本明細書において定義されるような芳香族ポリカーボネートおよび本明細書において定義されるようなポリアクリロニトリルを含むグラフト共重合体を含み、任意で本明細書において定義されるような衝撃強度改質剤または強化繊維、あるいはその両方を含む、混合物の射出成形用途において、加工サイクル時間を減少させるための添加剤としての本明細書において定義されるような非架橋型アクリル重合体の使用に及ぶ。

10

【0069】

さらに本発明は、本明細書において定義されるような芳香族ポリカーボネートおよび本明細書において定義されるようなポリアクリロニトリルを含むグラフト共重合体を含み、任意で衝撃強度改質剤または強化繊維、あるいはその両方を含む、混合物のメルトフローレート向上のための添加剤としての本明細書において定義されるような非架橋型アクリル重合体の使用に及ぶ。

【0070】

さらに本発明は、本明細書において定義されるような芳香族ポリカーボネート、本明細書において定義されるようなポリアクリロニトリルを含むグラフト共重合体を含み、任意で衝撃強度改質剤または強化繊維、あるいはその両方を含む、混合物のメルトフローレートを向上させる方法であって、本明細書において定義されるような非架橋型アクリル重合体を混合物と混合すること、好ましくは溶融ブレンドすることを含む方法に及ぶ。

20

【0071】

さらに本発明は、本明細書において定義されるような芳香族ポリカーボネート、本明細書において定義されるようなポリアクリロニトリルを含むグラフト共重合体を含み、任意で衝撃強度改質剤または強化繊維、あるいはその両方を含む、混合物から射出成形用途において物品を形成するための加工サイクル時間を減少させる方法であって、非架橋型アクリル重合体を混合物と混合し、得られた混合物から射出成形手順によって物品を形成することを含む方法に及ぶ。

【0072】

30

さらに本発明は、本明細書において定義されるような65,000ダルトン以下の重量平均分子量（ M_w ）を有する非架橋型アクリル重合体に及ぶ。

【図面の簡単な説明】

【0073】

【図1】組成物の耐衝撃性を組成物のメルトフローレートに対してプロットしたグラフ。

【図2】射出成形用途における様々な組成物の最小冷却時間を組成物のメルトフローレートに対してプロットしたグラフ。

【発明を実施するための形態】

【0074】

本発明を以下の実施例を参照してさらに説明する。

40

以下の実施例において、重合体材料のメルトフローインデックスは、レオメーターのピストン上で5 kg/cm³の負荷を使用して、ISO 1133:1997に従って260で測定される。サンプルは二軸スクリュウ押出によって調製し、真空オーブン中で80で24時間プレコンディショニングした。260まで加熱して直径2.095 mmのダイを取り付けたレオメーターのパレルの中に材料をロードする。試験の前にロードしたレオメーターを10分間平衡化する。

【0075】

重合体材料の耐衝撃性（ノッチ付きアイゾット）はISO-180Aに従って測定される。試験試料は、エンドタブを切り取った多目的タイプ1Aである。得られた試験試料の大きさは、80×10×4 mmである。試料のノッチ下の深さは8 mmである。温度低下

50

試験のために、試験試料を所望の試験温度に設定したフリーザー中で6時間プレコンディショニングする。典型的には、試料をフリーザーから取り出してから衝撃までの経過時間は5秒である。

【0076】

重合体材料のピカットB軟化温度は、ISO 306 B: 1987第2版に従って測定される。

重合体材料のMwは、以下のようにゲル透過クロマトグラフィーを使用することによって測定される。重合体の希釈溶液(30mgの重合体を10mlのクロロホルム中で溶解した)は、HPLCポンプ(ポリマー・ラボラトリーズ・リミテッド(Polymer Laboratories Ltd)(英国)、LC1120HPLCポンプ)を使用して、1ml/分の流速で、溶媒としてクロロホルムにより、30に保持されたオープン(ポリマー・ラボラトリーズ・リミテッド(英国)、505LCカラム・オープン)の中で、カラム(2x、ポリマー・ラボラトリーズ・リミテッド(英国)、2xPLgel 10µm MIXED-B/300x7.5mm/部品番号1110-6100)を通す。

10

【0077】

カルボニル吸収(5.90マイクロメートル)に調整した赤外線検出器(フォックスボロ(Foxboro)社Miran-1A C VF汎用IR検出器)をカラムの出口に取り付け、これはクロロホルム中の可溶性アクリル重合体のルーチンの分子量測定のために使用する。

20

【0078】

キャリブレーションは、PMMAスタンダード、例えばポリマー・ラボラトリーズ・リミテッド(英国)の約5000~1500000の分子量範囲をカバーするものを使用して実行する。

【0079】

図1は、組成物の耐衝撃性を組成物のメルトフローレートに対してプロットした図である。

図2は、射出成形用途における様々な組成物の最小冷却時間を組成物のメルトフローレートに対してプロットした図である。

30

【0080】

(実施例1 - メチルメタクリレートおよびエチルアクリレート(97:3)を含む非架橋型アクリル重合体の調製)

攪拌機および加熱/冷却ジャケットを装備した150リットルのステンレス鋼オートクレーブを、室温で攪拌して、54リットルの脱イオン水、30kgのメチルメタクリレート(97重量%)、928gのエチルアクリレート(3重量%)、1259gのポリメタクリル酸(PMA - 単量体の合計量に基づいて4.07重量%)、260gのリン酸水素二ナトリウム無水物(単量体の合計量に基づいて0.84重量%)、62gの2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)-(AIBN)(単量体の合計量に基づいて0.2重量%)、および343gのドデシルメルカプタン(単量体の合計量に基づいて1.11重量%)により装填する。オートクレーブを密閉して、窒素によりパージした。密閉したオートクレーブを、6psiに気圧調節し、次に82に加熱する。反応が進行する間に反応混合物を攪拌し、反応発熱が静まり始めるまで82で維持し、その後に反応混合物を20分間95で加熱して、残存する単量体レベルを低下させ、任意の残存する開始剤を分解する。次に反応混合物を室温まで冷却し、内容物をオートクレーブから取り出して濾過した。次に濾過した重合体を脱イオン水で洗浄し、トレーの上に広げ、エアオープンの中で80の温度で48時間乾燥して、ゲル透過クロマトグラフィーによって測定した45,000Daの重量平均分子量(Mw)を有する、97重量%のメチルメタクリレートおよび3重量%のエチルアクリレートを含むアクリル共重合体を得た。

40

【0081】

(実施例2 - メチルメタクリレートおよびエチルアクリレート(97:3)を含む非架

50

橋型アクリル重合体の調製)

247.5 g のドデシルメルカプタン (単量体の合計量に基づいて 0.8 重量%) を使用する以外は、実施例 1 を繰り返した。これにより、ゲル透過クロマトグラフィーによって測定した 50,000 Da の重量平均分子量 (Mw) を有する、97 重量% のメチルメタクリレートおよび 3 重量% のエチルアクリレートを含むアクリル共重合体を得た。

【0082】

(実施例 3 - メチルメタクリレートおよびエチルアクリレート (97:3) を含む非架橋型アクリル重合体の調製)

618.5 g のドデシルメルカプタン (単量体の合計量に基づいて 2.0 重量%) を使用する以外は、実施例 1 を繰り返した。これにより、ゲル透過クロマトグラフィーによって測定した 30,000 Da の重量平均分子量 (Mw) を有する、97 重量% のメチルメタクリレートおよび 3 重量% のエチルアクリレートを含むアクリル共重合体を得た。

【0083】

(実施例 4 - メチルメタクリレートおよびエチルアクリレート (93.5:6.5) を含む非架橋型アクリル重合体の調製)

28.918 kg のメチルメタクリレート (93.5 重量%) および 2010 g のエチルアクリレート (6.5 重量%) を使用する以外は、実施例 1 を繰り返した。これにより、およそ 45,000 Da の重量平均分子量を有する、93.5 重量% のメチルメタクリレートおよび 6.5 重量% のエチルアクリレートを含むアクリル共重合体を得た。

【0084】

(実施例 5 - メチルメタクリレートおよびブチルアクリレート (97:3) を含む非架橋型アクリル重合体の調製)

928 g の n - ブチルアクリレート (3 重量%) をエチルアクリレートの代わりに使用する以外は、実施例 1 を繰り返した。

【0085】

(実施例 6 - メチルメタクリレートおよびブチルアクリレート (93.5:6.5) を含む非架橋型アクリル重合体の調製)

2010 g の n - ブチルアクリレート (6.5 重量%) をエチルアクリレートの代わりに使用する以外は、実施例 4 を繰り返した。

【0086】

(実施例 7 - 芳香族ポリカーボネート、ABS およびアクリル重合体を含む組成物の調製)

空気循環オーブンの中で 120 °C で 4 時間予備乾燥した Lexan 103 (ゼネラル・エレクトリック社 (現「サビック」社) から入手可能な芳香族ポリカーボネート) (7.2 kg)、ポリラック (Polylac) PA-709 (チーメイ (Chi-Mei) 社から入手可能な高衝撃 ABS) (1.3 kg)、および空気循環オーブンの中で 80 °C で 4 時間予備乾燥した実施例 1 のアクリル重合体 (1.5 kg) の混合物を、高密度ポリエチレン袋に入れ、内容物を 1 分間手によって混和した。次に混合物を、30 mm の共回転スクリーを 2 つ装備したヴェルナー・フライデラー (Werner Pfleiderer) 社 ZSK 30 二軸押出機のフィードホッパーの中へスターブフィードした。ホッパーからダイへの押出機の 6 つの温度制御可能ゾーンは、240 °C、255 °C、255 °C、255 °C、255 °C および 255 °C にそれぞれ設定した。押出機のゾーン 5 とゾーン 6 の間のベント部に真空 (Hg で 20 mm) を適用した (ゾーン 6 がダイに最も近い)。両方の共回転スクリーを 276 rpm で稼動し、混合物のスループットは 11.8 kg/時間であった。円形断面の押出物を室温の水を含む 5 メーター長のウォーターバスの中へ送る。次に冷却された押出物を、ストランドペレット化装置への一連のガイド上を通過させて、長さ 6 mm であるペレットの形態の組成物を得た。

【0087】

(実施例 8 - 芳香族ポリカーボネート、ABS およびアクリル重合体を含む組成物の調製)

Lexan 103 (5.5 kg)、ポリラック PA-709 (3.0 kg) および実施例 4 のアクリル重合体 (1.5 kg) を使用して実施例 7 の手順を繰り返し、長さが 6 mm であるペレットの形態の組成物を得た。

【0088】

(実施例 9 - 芳香族ポリカーボネート、ABS およびアクリル重合体を含む組成物の調製)

Lexan 103 (7.0 kg)、ポリラック PA-709 (2.5 kg) および実施例 3 (0.5 kg) のアクリル重合体を使用して実施例 7 の手順を繰り返し、長さが 6 mm であるペレットの形態の組成物を得た。

【0089】

(芳香族ポリカーボネート、ポリアクリロニトリルを含むグラフト重合体、アクリル重合体および衝撃強度改質剤を含む組成物の調製のための一般的な手順)

空気循環オープンの中で 120 で 4 時間予備乾燥した芳香族ポリカーボネート、ならびにポリアクリロニトリルを含むグラフト重合体、65,000 Da 以下の重量平均分子量を有する非架橋型アクリル重合体、および衝撃強度改質剤 (これらのすべては空気循環オープンの中で 80 で 4 時間予備乾燥した) の混合物を、高密度ポリエチレン袋に入れ、内容物を 1 分間手によって混和した。次に混合物を、30 mm の共回転スクリーを 2 つ装備したヴェルナー・フライデラー社の ZSK 30 二軸押出機のフィードホッパーの中へスターブフィードした。ホッパーからダイへの押出機の 6 つの温度制御可能ゾーンは、240、255、255、255、255 および 255 にそれぞれ設定した。押出機のゾーン 5 とゾーン 6 の間のベント部に真空 (Hg で 20) を適用した (ゾーン 6 がダイに最も近い)。両方の共回転スクリーを 276 rpm で稼動し、混合物のスループットは 11.8 kg / 時間であった。円形断面の押出物を室温の水を含む 5 メーター長のウォーターバスの中へ送る。次に冷却された押出物を、ストランドペレット化装置への一連のガイド上を通過させて、長さが 6 mm であるペレットの形態の組成物を得た。

【0090】

(実施例 10 ~ 16)

表 1 において詳述されるような実施例 10 ~ 16 の組成物は、上で詳述されるような一般的な手順に従って調製される。Lexan 103 は、ゼネラル・エレクトリック社 (現「サビック」社) から入手可能な芳香族ポリカーボネートであり、ポリラック PA-709 はチーメイ社から入手可能な高衝撃 ABS であり、KM 355 は MBS ベースのコアシェル型衝撃強度改質剤粒子 (200 nm の重量平均粒子径を有し、Tg はおよそ -45) で、ローム・アンド・ハース (Rohm & Haas) 社から入手可能であり、クリアストレンクス (Clear strength) E920 は、MBS ベースのコアシェル型衝撃強度改質剤粒子 (300 nm の重量平均粒子径を有し、Tg はおよそ -80) で、アルケマ (Arkema) 社から入手可能である。

【0091】

(比較例 A ~ F)

表 2 において詳述されるような比較例 A ~ F の組成物は、上で詳述されるような一般的な手順に従って調製されるが、非架橋型アクリル重合体、または非架橋型アクリル重合体および衝撃強度改質剤の両方を省いた。

【0092】

以下のことは表 1 および 2 において示される結果から明白である。

(a) ポリカーボネートおよび ABS のブレンド中のポリカーボネートの量を増加させることは、ブレンドのメルトフローレートを低下させ (MFI を参照)、ブレンドの耐衝撃性を増大させ (ノッチ付きアイゾットを参照)、ブレンドのピカット軟化温度を上昇させる (表 2 の実施例 A ~ D を参照)。

【0093】

(b) ポリカーボネート / ABS / 衝撃強度改質剤のブレンド中の衝撃強度改質剤の量を増加させることは、ブレンドのメルトフローレートを低下させ、耐衝撃性を増大させる

10

20

30

40

50

(表2の実施例B、EおよびFを参照)。

【0094】

(c) 任意で衝撃強度改質剤を含むポリカーボネートおよびABSのブレンドのメルトフローレート(MFI)の低下は、典型的にはブレンドの耐衝撃性(23でのノッチ付きアイゾット)の増大をもたらす(表2の実施例A~Dを参照)。

【0095】

(d) ポリカーボネート/ABS/衝撃強度改質剤のブレンドに対してABSを減らして非架橋型アクリル重合体を加えることは、ブレンドのメルトフローレートを著しく上昇させる。表2の実施例F(260でのMFI、8.6g/10分)を表1の実施例10(260でのMFI、14.5g/10分)と比較し、表2の実施例E(260でのMFI、10.7g/10分)を表1の実施例11(260でのMFI、25.6g/10分)と比較。

10

【0096】

(e) 本発明の組成物は、任意で衝撃強度改質剤を含むポリカーボネートおよびABSのブレンドと同等のピカット軟化温度を有する。(表1の実施例10~16のピカットBを表2の実施例A~Fと比較)。

【0097】

(f) 本発明の組成物において非架橋型アクリル重合体の量を増加させて衝撃強度改質剤の量を減少させることは、組成物の耐衝撃性を損なうことなくメルトフローレートの上昇をもたらすことができる(実施例13および14ならびに実施例15および16についての、260でのMFI(g/10分)および23でのノッチ付きアイゾット(kJ/m²)を比較)。

20

【0098】

【表 1】

実施例	重量%					E920	KM355	アクリルポリマー	Polylac PA 709 (ABS)	Lexan 103 (PC)	MFI@260 °C g/10 min	撓曲率 GPa	ノッチ付アイソッド 23 °C kJ/m ²	ノッチ付アイソッド -20 °C kJ/m ²	Vicat B °C
10	65	15	(実施例4) 10	10	-	2.3	14.5	90	-	129					
11	65	15	(実施例4) 15	5	-	2.3	25.6	45	-	127					
12	65	17.5	(実施例1) 10	7.5	-	2.09	11.4	82	20	129					
13	65	17.5	(実施例1) 10	-	7.5	2.07	15	50	39	129					
14	65	17.5	(実施例1) 12.5	-	5	2.15	17	55	41	129					
15	80	2.5	(実施例1) 10	-	7.5	2.1	12.7	54	44	138					
16	80	2.5	(実施例1) 12.5	-	5	2.18	14.6	64	20	138					

【 0 0 9 9 】

10

20

30

40

【表 2】

比較例	重量%			撓曲率 GPa	MFI@260 °C g/10 min	ノッチ付アイソッド 23 °C kJ/m ²	ノッチ付アイソッド -20 °C kJ/m ²	Vicat B °C
	Lexan 103 (PC)	Polyac PA 709 (ABS)	KM355					
A	50	50	-	2.1	12.5	41	39	116
B	65	35	-	2.19	12.4	46	39	127
C	72.5	27.5	-	2.2	11.8	51	34	133
D	80	20	-	2.24	11.3	60	52	138
E	65	30	5	2.2	10.7	81	-	128
F	65	25	10	2.1	8.6	93	-	128

【 0 1 0 0 】

(g) ポリカーボネート / A B S のブレンド中の非架橋型アクリル重合体および衝撃強

10

20

30

40

50

度改質剤の組合せは、典型的にはブレンドの耐衝撃性またはメルトフローレート、あるいはその両方の改善を可能にする。この点において、表 1 の実施例 11 は、ポリカーボネート / A B S (6 5 : 3 5) のブレンドと同等の 23 で 45 kJ/m^2 のノッチ付きアイゾットを有し (実施例 B を参照) 、しかも実施例 11 のメルトフローレートは 260 で 25.6 g/10分 であるが、実施例 B のメルトフローレートは 12.4 g/10分 である。同様に、表 1 の実施例 10 は、実施例 B のメルトフローレート (260 で 12.4 g/分) よりも高いものの、それに同等の 260 で 14.5 g/分 のメルトフローレートを有するが、実施例 10 は実施例 B (23 で 46 kJ/m^2 のノッチ付きアイゾット) よりも著しく高い耐衝撃性 (23 で 90 kJ/m^2 のノッチ付きアイゾット) を有する。非架橋型アクリル重合体および衝撃強度改質剤の組合せを使用するポリカーボネート / A B S のブレンドの耐衝撃性またはメルトフローレート、あるいはその両方の改善は、図 1 において図解で示される。

10

【 0 1 0 1 】

(一般的な射出成形手順)

重合体材料を成形の前に空気循環オーブンの中で 80 で 3 時間乾燥する。射出成形装置は、一対の平行棒型に熔融重合体材料を搬送する直径 28 mm の回転スクリーを装備したデマーグ (D e m a g) D 40 マシンからなる。各棒型は $120 \times 10 \times 4 \text{ mm}$ の寸法を有しており、直径 2 mm の円形ゲート (型のための入口点) を含む。マシンバレルは、260 で加熱されるノズルの方向に 240 、 250 、 250 および 260 で加熱される。型の表面は 80 で加熱される。熔融重合体材料を型の中へ射出し、圧力を型に加え、したがって熔融重合体材料は型の全体に充填される (保持相) 。いったんゲートが凝固すれば、圧力を取り除き、排出プロセスに耐えられるほど十分に硬くなるまで型の中で成形物を冷却する (冷却相) 。次に成形物を型から取り出す。

20

【 0 1 0 2 】

各々の重合体の組成物について、ゲート凝固時間および最小冷却相時間を測定した。ゲート凝固時間は以下のように測定した。未変性の P C / A B S のブレンドについての保持圧力は、型表面にひけマークを観察しない最小の圧力に調整した。保持時間は低い値で開始して (すなわち短時間の最小保持圧力を加える) 、得られた成形物の重量を量った。次に、保持圧力に対する成形物重量のプロットがプラトーに達するまで、保持時間を 1 秒間隔で増加させた。プラトーの開始に対応する時間はゲート凝固時間を表わす。最小冷却相時間は、ゲート凝固時間よりも 1 秒間長く保持圧力を加えてから過度に長い冷却期間で開始することによって測定し、自動排出システムにより成形品を完全に排出することができなくなるまで、連続した成形物について、冷却期間を徐々に減少させた。次に、最小合計冷却時間は、最小冷却相時間を加えたゲート凝固時間として計算した。

30

【 0 1 0 3 】

表 3 において詳述されるような以下の組成物に上で詳述されるような射出成形手順を行い、ゲート凝固時間および最小合計冷却時間を測定した。

【 0 1 0 4 】

【表 3】

実施例	MFI @ 260 °C g/10 min	ゲート凝固時間(秒)	最小合計冷却時間(秒)
比較例A	12.5	20	51
比較例B	12.4	19	40
比較例C	11.8	20	38
比較例D	11.3	18	30
12	11.4	23	30
13	15	20	39
14	17	20	30
15	12.7	19	22
16	14.6	17	26

10

【0105】

表 3 からわかるように、典型的にはポリカーボネートおよび A B S のブレンドのメルトフローレートの上昇は、射出成形手順で物品を作製するための最小合計冷却時間の増加をもたらす（実施例 A ～ D を比較）。しかしながら、組成物中に非架橋型アクリル重合体を含有することで、典型的にはポリカーボネートおよび A B S のブレンドのメルトフローレートの上昇および最小合計冷却時間の減少を可能にする（実施例 12 ～ 16 の M F I 値および最小合計冷却時間を実施例 A ～ D と比較）。本発明（実施例 12 ～ 16）の組成物および標準的なポリカーボネート / A B S のブレンド（実施例 A ～ D）の M F I に対する冷却時間を、図 2 において図示する。

20

【0106】

有利には、本発明の組成物を使用して、メルトフローレートの改善により、より複雑な造形品および残留応力のより少ない物品を形成することができる。さらに、本発明の組成物は、標準的なポリカーボネート / A B S のブレンドと比較して最小合計冷却時間が減少しているため、射出成形手順の加工サイクル時間を減少させる。

30

【0107】

（実施例 17 および 18 - 繊維強化材）

表 4 において詳述されるような実施例 17 および 18 の組成物を、ガラス強化繊維（P P G の H P 3 7 8 6 短ガラス繊維）がポリマー混合物に混合された以外は、本明細書において詳述されるような「芳香族ポリカーボネート、アクリロニトリルを含むグラフト共重合体、アクリル重合体および衝撃強度改質剤を含む組成物の調製のための一般的な手順」に従って調製した。比較組成物 G および H を同様の方法で調製した。

【0108】

表 4 において詳述された組成物の特性から明白なように、強化繊維を含む本発明の組成物は、満足な耐衝撃性および同等のピカット B 軟化温度を維持している一方で、強化繊維を含まない同等の組成物と比較して、メルトフローレートの向上を示す（実施例 17 を比較例 G と比較し、実施例 18 を比較例 H と比較）。

40

【0109】

【表 4】

実施例	重量%						Vicat B °C
	Lexan 103 (PC)	Polyac PA 709 (ABS)	アクリルポリマー	KM355	ガラス繊維	MFI@260 °C g/10 min	
17	58.5	13.5	(実施例4) 13.5	4.5	10	21.8	127
比較例G	58.5	31.5	-	-	10	12.4	131
18	52	12	(実施例4) 12	4	20	18.5	130
比較例H	52	28	-	-	20	10.9	133

10

20

30

40

【図 1】

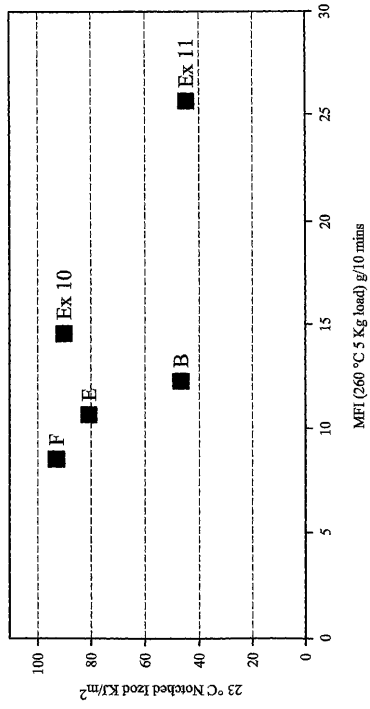


FIG. 1

【図 2】

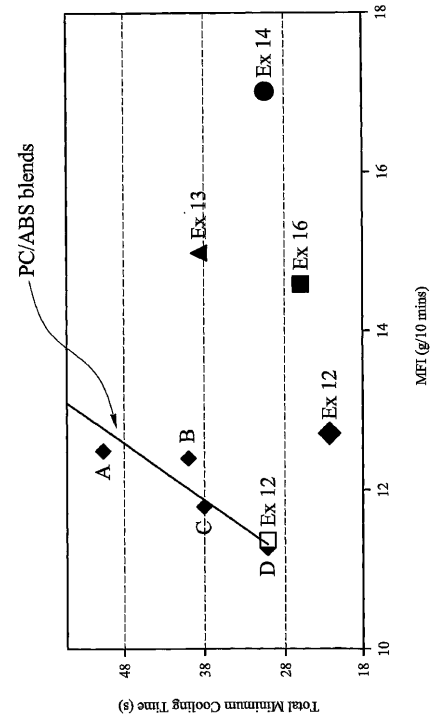


FIG. 2

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 8 K 7/04 (2006.01) C 0 8 K 7/04

(72)発明者 デイビス、マーク
イギリス国 T S 1 0 4 R F クリーブランド レッドカー ウィルトン ウィルトン センタ
ー ルーサイト インターナショナル ユーケー リミテッド

審査官 松元 洋

(56)参考文献 特開平 0 8 - 0 8 5 7 4 9 (J P , A)
特開平 0 8 - 1 5 7 7 0 6 (J P , A)
国際公開第 2 0 0 7 / 0 0 4 7 6 2 (W O , A 1)
特開平 1 0 - 2 2 6 7 4 8 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
C 0 8 L 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 6
C A / R E G I S T R Y (S T N)