

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5078876号
(P5078876)

(45) 発行日 平成24年11月21日 (2012.11.21)

(24) 登録日 平成24年9月7日 (2012.9.7)

(51) Int. Cl.	F I
B 3 2 B 27/30 (2006.01)	B 3 2 B 27/30 A
B 3 2 B 27/00 (2006.01)	B 3 2 B 27/00 E

請求項の数 31 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2008-507756 (P2008-507756)	(73) 特許権者	309001610
(86) (22) 出願日	平成18年4月13日 (2006.4.13)		サビック イノベティブ プラスチック
(65) 公表番号	特表2008-536730 (P2008-536730A)		ス イーパー ベスローテン フェンノー
(43) 公表日	平成20年9月11日 (2008.9.11)		トシャップ
(86) 国際出願番号	PCT/US2006/014199		オランダ国 ブイクス ベルヘン オブ
(87) 国際公開番号	W02006/115851		ソーム 4 6 1 2 プラスチックスラーン
(87) 国際公開日	平成18年11月2日 (2006.11.2)		1
審査請求日	平成19年10月22日 (2007.10.22)	(74) 代理人	100123788
(31) 優先権主張番号	11/111,560		弁理士 宮崎 昭夫
(32) 優先日	平成17年4月21日 (2005.4.21)	(74) 代理人	100106138
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 石橋 政幸
		(74) 代理人	100127454
			弁理士 緒方 雅昭

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 特別な視覚効果を有する多層物品を作製するための方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

順次、

(i) 厚さが 0 . 0 0 7 ~ 3 m m の範囲であるアクリル樹脂を含む第 1 層と ;

(i i) 厚さが 0 . 5 ~ 5 m m の範囲であり、(a) 9 5 ~ 5 0 p h r の範囲の量で存在し、衝撃改良剤をさらに含むことのあるアクリル樹脂と ; (b) 5 ~ 5 0 p h r の範囲の量で存在し、剛性熱可塑性相中に分散した不連続弾性相を含み、前記剛性熱可塑性相の少なくとも一部が前記弾性相にグラフト化され、前記熱可塑性相が少なくとも 1 つのビニル芳香族モノマーおよび少なくとも 1 つのモノエチレン性不飽和ニトリルモノマーから誘導される構造単位を含むゴム改質熱可塑性樹脂組成物と ; (d) 1 ~ 6 5 重量 % の範囲の量で存在し、顔料、ガラス系顔料、フィラー、鋳物片、鋳物繊維、雲母、アルミニウム片、セルロース片、セルロース繊維、および粒径が 0 . 1 5 ~ 3 m m の範囲である架橋樹脂粒子からなる群から選択される視覚効果用添加剤とを含む少なくとも 1 つの半透明の第 2 層 (p h r 値は第 2 層の樹脂成分に基づき、重量 % 値は第 2 層全体の重量に基づく) と ;

(i i i) アクリロニトリル - ブタジエン - スチレン (A B S) 樹脂を含み、A S T M D 2 5 6 に基づく衝撃抵抗が 3 5 0 N / m を超え、厚さが、2 ~ 3 . 8 m m の範囲または 3 . 8 ~ 1 2 m m の範囲である第 3 層と

を含む多層物品を作製するための方法であって、

(I) 前記第 2 層の成分を含む混合物を加工する前に、揮発分含有量が 0 . 0 3 重量 % 未満になるまで前記第 2 層の成分を個別にまたは組み合わせて、乾燥する工程と ;

10

20

(I I) 多層物品を形成するために、前記第 2 層および前記第 3 層を、前記第 1 層と共にあるいは別に、共押出しする工程と；

を含む方法。

【請求項 2】

前記第 1 層、および前記第 2 層の成分 (a) の両方が、メチルメタクリレートから誘導される構造単位を有するポリマーを含む請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記第 2 層の成分 (a) が、メチルメタクリレートがグラフトされたポリ (ブチルアクリレート) 衝撃改良剤をさらに含む請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記ゴム改質熱可塑性樹脂のエラストマー相が、25 未満のガラス転移温度を有するポリマーを含む請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

前記ゴム改質熱可塑性樹脂のエラストマー相が、メチルアクリレート、エチルアクリレートまたはブチルアクリレートから誘導される構造単位を有するポリマーを含む請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

前記エラストマー相が、前記ゴム改質熱可塑性樹脂の重量に対して 10 ~ 80 重量 % の量で存在する請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】

前記剛性熱可塑性相が、スチレンおよびアクリロニトリル；または α - メチルスチレンおよびアクリロニトリル；またはスチレン、 α - メチルスチレンおよびアクリロニトリル；から誘導される構造単位を含む請求項 1 に記載の方法。

【請求項 8】

前記剛性熱可塑性相が、少なくとも 1 つの ($C_1 \sim C_{12}$) アルキルまたはアリール (メタ) アクリレートモノマー から誘導される構造単位をさらに含む請求項 1 に記載の方法。

【請求項 9】

前記剛性熱可塑性相が、スチレン、アクリロニトリルおよびメチルメタクリレート；または α - メチルスチレン、アクリロニトリルおよびメチルメタクリレート；またはスチレン、 α - メチルスチレン、アクリロニトリルおよびメチルメタクリレート；から誘導される構造単位を含む請求項 8 に記載の方法。

【請求項 10】

アクリロニトリルに対するスチレン、 α - メチルスチレンまたはそれらの混合物の重量 / 重量比が、1.5 : 1 ~ 4 : 1 の範囲である請求項 8 に記載の方法。

【請求項 11】

ビニル芳香族モノマーおよびモノエチレン性不飽和ニトリルモノマーの合計に対するメチルメタクリレートの重量 / 重量比が、3 : 1 ~ 1 : 5 の範囲である請求項 8 に記載の方法。

【請求項 12】

前記剛性熱可塑性相の少なくとも一部が、別の重合工程で調製され、前記ゴム改質熱可塑性樹脂に加えられる請求項 1 に記載の方法。

【請求項 13】

別の重合工程で調製された前記剛性熱可塑性相の一部が、スチレンおよびアクリロニトリルから誘導される構造単位を含む請求項 12 に記載の方法。

【請求項 14】

別の重合工程で調製された前記剛性熱可塑性相の一部が、スチレン、アクリロニトリルおよびメチルメタクリレートから誘導される構造単位を含む請求項 12 に記載の方法。

【請求項 15】

別の重合工程で調製された前記剛性熱可塑性相の一部が、前記ゴム改質熱可塑性樹脂の重量に対して 5 ~ 80 重量 % の量で存在する請求項 12 に記載の方法。

10

20

30

40

50

【請求項 16】

前記第2層が、さらに、(i) アクリルコポリマー樹脂、(ii) スチレンおよびアクリロニトリル、またはスチレン、アクリロニトリルおよびメチルメタクリレートから誘導される構造単位を含む樹脂、ならびに(iii) 樹脂マトリックスに封入された、あるいは封入されていないフルオロポリマーからなる群から選択される少なくとも1つの材料を含む(c) レオロジー改質剤を0～5 phrの範囲で含む請求項1に記載の方法。

【請求項 17】

前記第2層の(c) レオロジー改質剤が、メチルメタクリレートおよび10～30重量%のブチルアクリレートから誘導される構造単位を含むアクリルコポリマー樹脂を含んでいる請求項16に記載の方法。

10

【請求項 18】

前記第1層及び前記第3層のうちの少なくとも1つが、鉱物片、金属片、着色剤、染料、顔料、潤滑剤、安定剤、フィラー、架橋樹脂粒子、架橋アクリル粒子およびそれらの混合物からなる群から選択される添加剤をさらに含む請求項1に記載の方法。

【請求項 19】

前記第3層が、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ビスフェノールAポリカーボネート、ポリブチレンテレフタレート、メチルメタクリレートがグラフトされたABS、およびスチレンの代わりにα-メチルスチレンから誘導された構造単位を有するABSからなる群から選択される少なくとも1つの他の樹脂材料と組み合わせたABSを含む請求項1に記載の方法。

20

【請求項 20】

前記第3層が、前記多層物品に由来するリサイクル材料をさらに含む請求項1に記載の方法。

【請求項 21】

前記多層物品が、繊維強化または未繊維強化熱硬化性樹脂あるいはガラス充填ABSを含む、ISO178に基づく弾性率が少なくとも1000MPaである裏打層をさらに含む請求項1に記載の方法。

【請求項 22】

如何なる裏打層も存在せず、ABS樹脂を含む前記第3層の厚さが、3.8～12mmの範囲である請求項1に記載の方法。

30

【請求項 23】

如何なる裏打層も存在せず、前記第3層が、充填剤入りABS、ガラス充填ABS、α-メチルスチレンから誘導された構造単位を含む耐熱ABS、およびポリカーボネートとのABSブレンドからなる群から選択される請求項1に記載の方法。

【請求項 24】

前記第2層の光浸透深さの平均が、波長400～700nmの光に対して0.13～3.8mmである請求項1に記載の方法。

【請求項 25】

前記第2層が、メチルメタクリレートから誘導される構造単位を有するポリマー、またはメチルメタクリレートがグラフト化されたポリブチルアクリレート衝撃改良剤を含む少なくとも1つの追加層をさらに含む複合材である請求項1に記載の方法。

40

【請求項 26】

前記第2層の成分の混合物を、前記混合物中の主たる樹脂成分のガラス転移温度を超える温度で乾燥する請求項1に記載の方法。

【請求項 27】

第2層の成分の混合物を、前記混合物中で最も高いガラス転移温度を有する樹脂成分のガラス転移温度を超える温度で乾燥する請求項1に記載の方法。

【請求項 28】

前記第2および前記第3層を共押出しし、前記第2層の表面を溶融研磨してから前記第1層を前記表面に施用する請求項1に記載の方法。

50

【請求項 29】

前記多層物品を、熱成形、表面装飾、表面エッチング、塗装、塗装オープン内での焼付、金型内装飾、エンボス加工または捺印のうちの少なくとも1つの工程によってさらに加工する請求項1に記載の方法。

【請求項 30】

請求項1に記載の方法によって作製された物品。

【請求項 31】

請求項29に記載の方法によって作製された物品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

〔発明の背景〕

本発明は、特別な視覚効果を有する多層物品を作製するための方法に関する。花こう岩や石のような外観など特別な視覚効果特性を有する物品には、商業用途向けの需要が絶えず存在する。特別な視覚効果用添加剤を多層物品の1つまたは複数の層内に含ませることによって、熱可塑性物品中にそうした視覚効果を導入し得ることが多い。しかし、該特別な視覚効果の程度は、周囲の熱可塑性マトリックスおよび前記マトリックス中の揮発分の濃度などの要因によって決まり、適切な効果を実現するために視覚効果用添加剤の過剰な導入を必要とする場合がある。十分な機械性能とのバランスがとれた特別な視覚効果特性を有する多層物品を費用効率高く調製するための方法の探索は、継続している。

20

【0002】

〔発明の簡単な説明〕

本発明者らは、順次

(i) 厚さが約0.007ミリメートル～約3ミリメートルの範囲であるアクリル樹脂を含む第1層と、

(ii) 厚さが約0.5ミリメートル～約5ミリメートルの範囲であり、(a)樹脂100部に対し約95部(phr)～約50phrの範囲の量で存在し、衝撃改良剤を任意選択でさらに含むアクリル樹脂と

(b) 約5phr～約50phrの範囲の量で存在し、剛性熱可塑性相中に分散した不連続弾性相を含み、前記剛性熱可塑性相の少なくとも一部が前記弾性相にグラフト化され、前記熱可塑性相が少なくとも1つのビニル芳香族モノマーおよび少なくとも1つのモノエチレン性不飽和ニトリルモノマーから誘導される構造単位を含むゴム改質熱可塑性樹脂組成物と；(c) 0phr～約5phrの範囲の量で存在するレオロジー改質剤と；(d) 約1重量%～約65重量%の範囲の量で存在し、顔料、ガラス系顔料、フィラー、鋳物片、鋳物繊維、雲母、アルミニウム片、セルロース片、セルロース繊維、および粒径が0.15～3ミリメートルの範囲である架橋樹脂粒子からなる群から選択される視覚効果用添加剤とを含む少なくとも1つの半透明の第2層(phr値は第2層の樹脂成分に基づき、重量%値は第2層全体の重量に基づく)と；

30

(iii) アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン(ABS)樹脂を含み、ASTMD256に基づく衝撃抵抗が350ニュートン/メートルを超え、厚さが、約2ミリメートル～約3.8ミリメートルの範囲または約3.8ミリメートル～約12ミリメートルの範囲である第3層と；

40

を含む多層物品を作製するための方法であって、

(I) 前記成分を含む混合物を、加工して前記第2層を形成する前に、該混合物中の揮発分含有量が0.06重量%未満になるまで前記第2層の成分を個別にまたは組み合わせて乾燥する工程と；

(II) 多層物品を形成するために、前記第2層および前記第3層を、前記第1層と共にあるいは別に、共押し出す工程と；

を含む方法を発見した。

なお、(iv) 繊維強化または未強化熱硬化性ポリマー基材、またはガラス充填ABS

50

樹脂を含む、ISO 178に基づく弾性率が少なくとも1000MPaである裏打層が設けられていてもよい。

【0003】

他の実施形態では、本発明は、該方法によって作製された物品に関する。本発明の多様な他の特徴、態様および利点は、以下の説明および添付の特許請求の範囲を参照すればより明らかになる。

【0004】

〔発明の詳細な説明〕

以下の明細書、およびそれに続く特許請求の範囲では、多数の用語が参照されることになるが、それらは以下の意味を有するものと定義することにする。文脈中別段の明確な指示のない限り、単数形である「1つの(a)」、「1つの(an)」および「その(the)」には、複数の指示対象が含まれる。本文脈中の「特別な視覚効果」とは、本発明の方法によって組成物から形成された物品の示す花こう岩のような外観または石のような外観または両方の外観を指す。

【0005】

本発明の多様な実施形態で使用される「アルキル」という用語は、炭素原子および水素原子、ならびに炭素および水素以外の原子、例えば周期律表の15族、16族および17族から選択される原子を任意選択で含む、直鎖アルキル、分枝アルキル、アラルキル、シクロアルキル、ビシクロアルキル、トリシクロアルキルおよびポリシクロアルキル基を指すものとする。アルキル基は、飽和でも不飽和でもよく、例えばビニルまたはアリルを含んでもよい。「アルキル」という用語は、アルコキサイド基のアルキル部分をも包含する。多様な実施形態では、通常のおよび分枝のアルキル基は、炭素原子1~約32個を含むものであり、非限定的な例として、 $C_1 \sim C_{32}$ アルキル($C_1 \sim C_{32}$ アルキル、 $C_3 \sim C_{15}$ シクロアルキルまたはアリールから選択される1つまたは複数の基によって任意選択で置換されている)；および、 $C_1 \sim C_{32}$ アルキルまたはアリールから選択される1つまたは複数の基によって任意選択で置換されている $C_3 \sim C_{15}$ シクロアルキル；が挙げられる。非限定的な例として、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、sec-ブチル、tertiary-ブチル、ペンチル、ネオペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシルおよびドデシルが含まれる。シクロアルキルおよびビシクロアルキル基の非限定的な具体例として、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、メチルシクロヘキシル、シクロヘプチル、ビシクロヘプチルおよびアダマンチルが含まれる。多様な実施形態では、アラルキル基として、炭素原子7~約14個を含むものが挙げられ、このようなものとして、限定されないが、ベンジル、フェニルブチル、フェニルプロピルおよびフェニルエチルが含まれる。本発明の多様な実施形態で使用される「アリール」という用語は、環状炭素原子6~20個を含む置換または無置換アリール基を指すものとする。アリール基の非限定的な例として、 $C_1 \sim C_{32}$ アルキル、 $C_3 \sim C_{15}$ シクロアルキル、アリール、ならびに周期律表の15族、16族および17族から選択される原子を含む官能基から選択される1つまたは複数の基によって任意選択で置換されている $C_6 \sim C_{20}$ アリールが含まれる。アリール基の非限定的な具体例として、置換または無置換の、フェニル、ピフェニル、トリル、キシリル、ナフチルおよびピナフチルが含まれる。

【0006】

多様な実施形態では、本発明の多層物品は、最上層である第1層を含む。前記第1層は、可視光が実質的に透過するアクリル樹脂を含む。第1層は、少なくとも1つのUV吸収剤を任意選択で含み得る。ある特定の実施形態では、該アクリル樹脂には、ポリメチルメタクリレート樹脂が含まれる。前記第1層の厚さは、一実施形態では約0.007ミリメートル~約3ミリメートルの範囲、他の実施形態では約0.025ミリメートル~約0.25ミリメートルの範囲である。

【0007】

多層物品の第2層は半透明層であり、その厚さは、一実施形態では約0.5ミリメートル

10

20

30

40

50

ル～約5ミリメートルの範囲、他の実施形態では約0.25ミリメートル～約1ミリメートルの範囲である。いくつかの特定の実施形態では、第2層の光浸透深さの平均は、波長400～700ナノメートルの光に対して約0.13ミリメートル～約3.8ミリメートルである。光浸透深さとは、放射強度が入射強度の $1/e$ の値に減少するまでに光が進行した距離である。一実施形態では、例えば、分光光度計を用いて、厚さの分かっている試料中を透過する光量を測定し、次いで減衰係数を計算することによって光浸透深さを測定し得る。この場合、光浸透深さの値は、減衰係数の逆数である。

【0008】

第2層は、一実施形態では約95phr～約50phrの範囲の量、他の実施形態では約80phr～約60phrの範囲の量で存在するアクリル樹脂を一成分として含み、phr値は、第2層の樹脂成分に基づく。適切なアクリル樹脂は、メチルメタクリレートから誘導される構造単位を有するものである。適切なアクリル樹脂には、限定されないが、衝撃改良ポリメチルメタクリレートなどの衝撃改良されたものが任意選択で含まれる。アクリル樹脂成分中に存在し得る任意選択の衝撃改良剤の量は、アクリル樹脂および衝撃改良剤の全重量に対して、一実施形態では0%～約75%の範囲、他の実施形態では30%～約70%の範囲、さらなる他の実施形態では40%～約55%の範囲である。適切な衝撃改良剤は、アクリレートでグラフト化されたポリブチルアクリレートを含み、その例として、メチルメタクリレートでグラフト化されたポリブチルアクリレートが含まれる。

【0009】

第2層は、第2層中の樹脂成分に対して約5phr～約50phrの範囲の量で存在するゴム改質熱可塑性樹脂組成物を、第2成分としてさらに含む。該ゴム改質熱可塑性樹脂組成物は、剛性熱可塑性相中に分散した不連続弾性相を含み、剛性熱可塑性相の少なくとも一部が弾性相にグラフト化され、前記熱可塑性相が、少なくとも1つのビニル芳香族モノマーと少なくとも1つのモノエチレン性不飽和ニトリルモノマーとから誘導される構造単位を含む。該不連続弾性相は、剛性熱可塑性相の少なくとも一部がそれにグラフト化されたゴム基材を含む。ゴム基材に対する特別な制限は、それがグラフト化可能なモノマーの少なくとも一部によりグラフト化されやすいものであれば、全く存在しない。通常、ゴム基材のガラス転移温度 T_g は、一実施形態では25以下、他の実施形態では約0未満、他の実施形態では約-20未満、さらなる他の実施形態では約-30未満である。本明細書におけるポリマーの T_g とは、示差走査型熱量計(DSC;加熱速度20/分における変曲点が求める T_g 値である)によって測定されるポリマーの T_g 値である。

【0010】

一実施形態では、ゴム基材は、($C_1 \sim C_{12}$)アルキル(メタ)アクリレートモノマー、および少なくとも1つの前記モノマーを含む混合物から選択される少なくとも1つのモノエチレン性不飽和アルキル(メタ)アクリレートモノマーの周知の方法による重合から誘導される。本明細書で使用する「モノエチレン性不飽和」という用語は、1分子当たり1箇所のエチレン性不飽和部位を有することを意味し、「(メタ)アクリレートモノマー」という用語は、アクリレートモノマーとメタアクリレートモノマーとを集合的に指す。本明細書で使用する「($C_x \sim C_y$)」という用語は、例えば、化合物や化学の置換基などの特定の単位に対して適用する場合、かかる単位当たり「x」個の炭素原子から「y」個までの炭素原子を含有することを意味する。例えば、「($C_1 \sim C_{12}$)アルキル」とは、1つの基あたり1～12炭素原子を有する直鎖、分枝または環式アルキル置換基を意味する。適切な($C_1 \sim C_{12}$)アルキル(メタ)アクリレートモノマーとして、限定されないが、($C_1 \sim C_{12}$)アルキルアクリレートモノマーが挙げられ、その例として、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、イソペンチルアクリレート、n-ヘキシルアクリレートおよび2-エチルヘキシルアクリレートが含まれ;さらにそれらの($C_1 \sim C_{12}$)アルキルメタクリレート類似体が挙げられ、その例として、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、ブチルメタクリレート、ヘキシルメタクリレートおよびデシルメタクリレートが含まれる。本発明のある特定の実施形態では、ゴム基材は、メチルアクリレート、エチルアクリレートまたはn-

ブチルアクリレートから誘導される構造単位を含む。

【 0 0 1 1 】

多様な実施形態では、ゴム基材は、少なくとも1つのポリエチレン性不飽和モノマー、例えば、ゴム基材を調製するのに使用されるモノマーと共重合可能であるものから誘導される構造単位を微量、例えば、約5重量%までをも含んでいてもよい。本明細書で使用される「ポリエチレン性不飽和」という用語は、1分子当たり2個以上のエチレン性不飽和部位を有することを意味する。ポリエチレン性不飽和モノマーは、ゴム粒子を架橋させるために、および/またはグラフト化モノマーとその後反応させるためにゴム基材中に「グラフト結合用」の部位を用意するために用いることが多い。適切なポリエチレン性不飽和モノマーとして、限定されないが、ブチレンジアクリレート、ジビニルベンゼン、ブテンジ
10
オールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、アリルメタクリレート、ジアリルメタクリレート、ジアリルマレエート、ジアリルフマレート、ジアリルフタレート、トリアリルメタクリレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリシクロデセニルアルコールのアクリレート、および少なくとも1つのこうしたモノマーを含む混合物が挙げられる。ある特定の実施形態では、ゴム基材は、トリアリルシアヌレートから誘導される構造単位を含む。

【 0 0 1 2 】

いくつかの実施形態では、ゴム基材は、微量の他の不飽和モノマー、例えば、ゴム基材を調製するのに使用されるモノマーと共重合可能であるものから誘導される構造単位を任意選択で含んでいてもよい。いくつかの特定の実施形態では、ゴム基材は、(メタ)アクリレートモノマー、ビニル芳香族モノマーおよびモノエチレン性不飽和二トリルモノマーから選択される1つまたは複数のモノマーから誘導される構造単位を約25重量% (「重量%」) まで任意選択で含んでいてもよい。適切な共重合可能(メタ)アクリレートモノマーとして、限定されないが、 $C_1 \sim C_{12}$ アリールもしくはハロアリール置換アクリレート、 $C_1 \sim C_{12}$ アリールもしくはハロアリール置換メタクリレート、またはそれらの混合物、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸などのモノエチレン性不飽和カルボン酸；グリシジル(メタ)アクリレート、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、例えば、ヒドロキシエチルメタクリレートなどのヒドロキシ($C_1 \sim C_{12}$)アルキル(メタ)アクリレート；例えば、シクロヘキシルメタクリレートなどの($C_4 \sim C_{12}$)シクロアルキル(メタ)アクリレートモノマー；例えば、アクリルアミド、メタクリルアミドおよびN置換アクリルアミドまたはN置換メタクリルアミドなどの(メタ)アクリルアミドモノマー；例えば、マレイミド、N-アルキルマレイミド、N-アリールマレイミドおよびハロアリール置換マレイミドなどのマレイミドモノマー；マレイン酸無水物；ビニルメチルエーテル、例えば、酢酸ビニルおよびプロピオン酸ビニルなどのビニルエステルが挙げられる。本明細書で使用される「(メタ)アクリルアミド」という用語は、アクリルアミドおよびメタクリルアミドを集合的に指す。適切なビニル芳香族モノマーとして、限定されないが、例えば、スチレン、および置換スチレン(芳香族環に結合した、1つまたは複数の、アルキル、アルコキシ、ヒドロキシ、またはハロ置換基を有するもの；限定されないが、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、3,5-ジエチルスチレン、4-n-プロピルスチレン、ビニルトルエン、 α -メチルビニルトルエン、ビニルキシレン、トリメチルスチレン、ブチルスチレン、t-ブチルスチレン、クロロスチレン、 α -クロロスチレン、ジクロロスチレン、テトラクロロスチレン、プロモスチレン、 α -プロモスチレン、ジプロモスチレン、p-ヒドロキシスチレン、p-アセトキシスチレン、メトキシスチレン、および、例えば、ビニルナフタレン、ビニルアントラセンなどのビニル置換縮合芳香族環構造体を含む)などのビニル芳香族モノマー；ならびにビニル芳香族モノマーと、例えば、アクリロニトリル、エタクリロニトリル、メタクリロニトリル、 α -プロモアクリロニトリルおよび α -クロロアクリロニトリルなどのモノエチレン性不飽和二トリルモノマーとの混合物が挙げられる。芳香族環上に混合した置換基を有する置換スチレンも適している。本明細書で使用される「モノエチレン性不飽和二トリルモノマー」という用語は、1分子当たり、単一のニトリル基および1箇所のエチレン性不飽和部位を含むアクリ
20
30
40
50

ル化合物を意味し、その例として、限定されないが、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、 α -クロロアクリロニトリルなどが挙げられる。

【0013】

ある特定の実施形態では、ゴム基材は、1つまたは複数の($C_1 \sim C_{12}$)アルキルアクリレートモノマー、より好ましくは、エチルアクリレート、ブチルアクリレートおよびn-ヘキシルアクリレートから選択される1つまたは複数のモノマーから誘導される繰り返し単位を40~95重量%含む。

【0014】

ゴム基材は、本発明の組成物のゴム改質熱可塑性樹脂部分において、一実施形態では、ゴム改質熱可塑性樹脂の重量に対して、約4重量%~約94重量%の濃度で、他の実施形態では、約10重量%~約80重量%の濃度で、他の実施形態では、約15重量%~約80重量%の濃度で、他の実施形態では、約35重量%~約80重量%の濃度で、他の実施形態では、約40重量%~約80重量%の濃度で、他の実施形態では、約25重量%~約60重量%の濃度で、さらなる他の実施形態では、約40重量%~約50重量%の濃度で存在し得る。他の実施形態では、ゴム基材は、本発明の組成物中において、ゴム改質熱可塑性樹脂の重量に対して、約5重量%~約50重量%の濃度で、約8重量%~約40重量%の濃度で、または約10重量%~約30重量%の濃度で存在し得る。

【0015】

ゴム基材の粒径分布についての特定の制限は全く存在しない(以後、グラフト化されたゴム基材と区別するために最初のゴム基材と呼称する場合がある)。いくつかの実施形態では、最初のゴム基材は、大きさが約50nm~約1000nmの範囲である粒子を有する広い粒径分布を有することがある。他の実施形態では、最初のゴム基材の平均粒径は、約100nm未満でよい。さらなる他の実施形態では、最初のゴム基材の平均粒径は、約80nm~約500nmの範囲でよい。さらなる他の実施形態では、最初のゴム基材の平均粒径は、約200nm~約750nmの範囲でよい。他の実施形態では、最初のゴム基材の平均粒径は、約400nmより大きくてよい。さらなる他の実施形態では、最初のゴム基材は、少なくとも2つの平均粒径分布を有する粒径の混合物である粒子を含む。ある特定の実施形態では、最初のゴム基材は、それぞれが約80nm~約500nmの範囲である2つの平均粒径分布を有する粒径の混合物である粒子を含む。

【0016】

ゴム基材は、周知の方法に従って作製し得る。一実施形態では、ゴム基材は、遊離ラジカル開始剤、例えば、アゾニトリル開始剤、有機過酸化物開始剤、過硫酸開始剤またはレドックス開始剤系の存在下、および任意選択で連鎖移動剤、例えば、アルキルメルカプタンの存在下で水性エマルジョン重合によって作製し、凝固することによってゴム基材粒子が形成される。

【0017】

ゴム改質熱可塑性樹脂の剛性熱可塑性樹脂相は、1つまたは複数の熱可塑性ポリマーを含む。本発明の一実施形態では、モノマーは、ゴム基材の存在下で重合することによって剛性熱可塑性相を形成し、該剛性熱可塑性相の少なくとも一部は、エラストマー相に化学的にグラフト化している。ゴム基材に化学的にグラフト化した剛性熱可塑性相の一部は、以後グラフト化コポリマーと呼称する場合がある。剛性熱可塑性相は、一実施形態では、ガラス転移温度(T_g)が約25を超え、他の実施形態では、90以上、さらなる他の実施形態では、100以上を示す熱可塑性ポリマーまたはコポリマーを含む。

【0018】

ある特定の実施形態では、剛性熱可塑性相は、ビニル芳香族モノマーおよびモノエチレン性不飽和ニトリルモノマーからなる群から選択される1つまたは複数のモノマーから誘導される構造単位を有するポリマーを含む。適切なビニル芳香族ポリマーは、1つまたは複数のビニル芳香族モノマーから誘導される構造単位を少なくとも約20重量%含む。一実施形態では、剛性熱可塑性相は、1つまたは複数のビニル芳香族モノマーから誘導される第1の構造単位と、1つまたは複数のモノエチレン性不飽和ニトリルモノマーから誘導

10

20

30

40

50

される第2の構造単位とを有するビニル芳香族ポリマーを含む。こうしたビニル芳香族ポリマーの例として、限定されないが、スチレン/アクリロニトリルコポリマー、 α -メチルスチレン/アクリロニトリルコポリマーまたは α -メチルスチレン/スチレン/アクリロニトリルコポリマーが挙げられる。他の特定の実施形態では、剛性熱可塑性相は、1つまたは複数のビニル芳香族モノマーから誘導される第1の構造単位と、1つまたは複数のモノエチレン性不飽和ニトリルモノマーから誘導される第2の構造単位と、($C_1 \sim C_{12}$)アルキルおよびアリール(メタ)アクリレートモノマーからなる群から選択される1つまたは複数のモノマーから誘導される第3の構造単位とを有するビニル芳香族ポリマーを含む。こうしたビニル芳香族ポリマーの例として、限定されないが、スチレン/アクリロニトリル/メチルメタクリレートコポリマー、 α -メチルスチレン/アクリロニトリル/メチルメタクリレートコポリマーおよび α -メチルスチレン/スチレン/アクリロニトリル/メチルメタクリレートコポリマーが挙げられる。適切なビニル芳香族ポリマーのさらなる例として、スチレン/メチルメタクリレートコポリマー、スチレン/マレイン酸無水物コポリマー、スチレン/アクリロニトリル/マレイン酸無水物コポリマーおよびスチレン/アクリロニトリル/アクリル酸コポリマーが挙げられる。このようなコポリマーは、個別または混合物として剛性熱可塑性相用に使用し得る。

【0019】

コポリマー中の構造単位が、1つまたは複数のモノエチレン性不飽和ニトリルモノマーから誘導される場合、グラフトコポリマーと、剛性熱可塑性相を含むコポリマーを形成するために次いで添加するニトリルモノマーの量は、グラフトコポリマーと剛性熱可塑性相を含むコポリマーを形成するために添加するモノマーの全重量に対して、一実施形態では、約5重量%~約40重量%の範囲、他の実施形態では、約5重量%~約30重量%の範囲、他の実施形態では、約10重量%~約30重量%の範囲、さらなる他の実施形態では、約15重量%~約30重量%の範囲でよい。

【0020】

いくつかの特定の実施形態では、モノエチレン性不飽和ニトリルモノマーに対するビニル芳香族モノマーの重量/重量比は、一実施形態では、約1:1~約6:1の範囲、他の実施形態では、約1.5:1~約4:1の範囲、さらなる他の実施形態では、約2:1~約3:1の範囲、さらなる他の実施形態では、約2.5:1~約3:1の範囲である。

【0021】

コポリマー中の構造単位が、1つまたは複数の($C_1 \sim C_{12}$)アルキルおよびアリール(メタ)アクリレートモノマーから誘導される場合、グラフトコポリマーと、剛性熱可塑性相を含むコポリマーを形成するために次いで添加する前記モノマーの量は、グラフトコポリマーと剛性熱可塑性相を含むコポリマーを形成するために添加するモノマーの全重量に対して、一実施形態では、約5重量%~約50重量%の範囲、他の実施形態では、約5重量%~約45重量%の範囲、他の実施形態では、約10重量%~約35重量%の範囲、さらなる他の実施形態では、約15重量%~約35重量%の範囲でよい。

【0022】

ゴム基材と剛性熱可塑性相を含むモノマーとの間で行われるグラフト化の量は、ゴム相の相対的な量および組成とともに変わる。一実施形態では、ゴム改質熱可塑性樹脂中の剛性熱可塑性相の全量に対して約10重量%を超える剛性熱可塑性相が、ゴムに対して化学的にグラフト化される。他の実施形態では、ゴム改質熱可塑性樹脂中の剛性熱可塑性相の全量に対して約15重量%を超える剛性熱可塑性相が、ゴムに対して化学的にグラフト化される。さらなる他の実施形態では、ゴム改質熱可塑性樹脂中の剛性熱可塑性相の全量に対して約20重量%を超える剛性熱可塑性相が、ゴムに対して化学的にグラフト化される。特定の実施形態では、ゴムに対して化学的にグラフト化される剛性熱可塑性相の量は、ゴム改質熱可塑性樹脂中の剛性熱可塑性相の全量に対して約5重量%~約90重量%の範囲、約10重量%~約90重量%の範囲、約15重量%~約85重量%の範囲、約15重量%~約50重量%の範囲、または約20重量%~約50重量%の範囲でよい。さらなる他の実施形態では、剛性熱可塑性相の約40重量%~90重量%が遊離である、すなわち

、非グラフト化である。

【 0 0 2 3 】

剛性熱可塑性相は、ゴム改質熱可塑性樹脂中で、ゴム改質熱可塑性樹脂の全重量に対して、一実施形態で約 8 5 重量% ~ 約 6 重量% の濃度、他の実施形態で約 6 5 重量% ~ 約 6 重量% の濃度、他の実施形態で約 6 0 重量% ~ 約 2 0 重量% の濃度、他の実施形態で約 7 5 重量% ~ 約 4 0 重量% の濃度、さらに他の実施形態で約 6 0 重量% ~ 約 5 0 重量% の濃度で存在してよい。他の実施形態では、剛性熱可塑性相は、ゴム改質熱可塑性樹脂の全重量に対して、約 9 0 重量% ~ 約 3 0 重量% の範囲で存在してよい。

【 0 0 2 4 】

剛性熱可塑性相は、ゴム基材の存在下で実施される重合のみによって、または 1 つもしくは複数の別に合成した剛性熱可塑性ポリマーをゴム改質熱可塑性樹脂に加えることによって、または両方のプロセスの組合せによって形成し得る。いくつかの実施形態では、別に合成した剛性熱可塑性ポリマーは、ゴム改質熱可塑性樹脂を含む剛性熱可塑性相の構造単位と基本的に同一の構造単位を含む。いくつかの特定の実施形態では、別に合成した剛性熱可塑性ポリマーは、スチレン - アクリロニトリルコポリマーまたはスチレン - アクリロニトリル - メチルメタクリレートコポリマーのうちの少なくとも 1 つを含む。別に合成した剛性熱可塑性ポリマーの少なくとも一部をゴム改質熱可塑性樹脂に加える場合、次いで加える前記別に合成した剛性熱可塑性ポリマーの量は、ゴム改質熱可塑性樹脂の重量に対して約 5 重量% ~ 約 8 0 重量% の範囲の量である。

【 0 0 2 5 】

剛性熱可塑性相は、周知のプロセス、例えば、塊状重合、エマルジョン重合、懸濁重合またはそれらの組合せに従って作製することができ、剛性熱可塑性相の少なくとも一部が、ゴム相中に存在する不飽和部位との反応を介してゴム相に化学結合、すなわち、「グラフト化」する。グラフト化反応は、バッチ、連続または準連続法において実施し得る。代表的な手順として、限定されないが、米国特許第 3 9 4 4 6 3 1 号、および 1 9 9 7 年 1 0 月 3 1 日に出願の米国特許出願第 0 8 / 9 6 2 , 4 5 8 号の教示する手順が挙げられる。ゴム相中の不飽和部位は、例えば、グラフト結合性モノマーから誘導されたゴムの構造単位中の不飽和部位によって供給される。

【 0 0 2 6 】

本発明のいくつかの実施形態では、モノマーをゴム基材にグラフト化すると同時に剛性熱可塑性相を形成することは、少なくとも 1 つの第 1 のモノマーをゴム基材にグラフト化した後、前記第 1 のモノマーと異なる少なくとも 1 つの第 2 のモノマーをグラフト化する段階において任意選択で実施し得る。ゴム基材への段階的なモノマーのグラフト化の代表的な手順として、限定されないが、2 0 0 3 年 1 2 月 3 0 日出願の米国特許出願第 1 0 / 7 4 8 , 3 9 4 号の教示する手順が挙げられる。

【 0 0 2 7 】

ある特定の実施形態では、ゴム改質熱可塑性樹脂は、アクリレート / スチレン / アクリロニトリル (A S A) 樹脂を含むが、剛性熱可塑性相は、スチレン / アクリロニトリルコポリマーまたはスチレン / アクリロニトリル / メチルメタクリレートコポリマーを含む。剛性熱可塑性相としてスチレン / アクリロニトリル / メチルメタクリレートコポリマーを含む A S A 樹脂は、メチルメタクリレート変性 A S A と呼称されることもある (M M A - A S A と略称する場合もある)。他の特定の実施形態では、第 2 層は、第 2 層中の樹脂成分に対して約 2 0 p h r ~ 約 4 0 p h r の範囲の量で存在するゴム改質熱可塑性樹脂組成物として A S A 樹脂を含む。

【 0 0 2 8 】

第 2 層は、第 2 層中の樹脂成分に対して 0 p h r ~ 約 5 p h r の範囲の量で存在する第 3 成分としてレオロジー改質剤を任意選択で含み得る。該レオロジー改質剤が存在する場合、それは、一実施形態で第 2 層中の樹脂成分に対して約 0 . 5 p h r ~ 約 5 p h r の範囲の量、他の実施形態で約 1 p h r ~ 約 3 p h r の範囲の量で存在してよい。適切なレオロジー改質剤は、加工の際の第 2 層の溶融強度を改良する。ある特定の実施形態では、レ

オロジー改質剤が存在する場合、それは加工の際の第2層の溶融強度を改良するのに十分な量で存在する。溶融強度は、当業者に周知の方法によって測定し得る。一実施形態では、枠内に材料の成形試料を固定することによってそのエッジを支持し、オープン中で周囲圧下220で20分間加熱しながら該試料を自重下で垂れ下がらせることによって溶融強度を測定する。所定の時間後、異なる組成の対応する試料と比較して試料の孔または裂け目を調べる。例示的なレオロジー改質剤は、(i)アクリルゴム改質アクリル樹脂、例えば、Mitsubishi Rayon Co.から入手できるMETABLEN(登録商標)改質剤などのアクリルコポリマー樹脂と、(ii)スチレンおよびアクリロニトリルおよび任意選択でメチルメタクリレートから誘導される構造単位を含む樹脂、特に高分子量樹脂、例えば、GE Specialty Chemicalsから入手できるBLENDEX(登録商標)改質剤と、(iii)限定されないが、任意選択で樹脂マトリックス中に封入されたポリテトラフルオロエチレンなどの、その例として、例えば、米国特許第5,962,587号で記載されている、スチレンおよびアクリロニトリルおよび任意選択でメチルメタクリレートから誘導される構造単位を含む樹脂が挙げられるフルオロポリマーと、(iv)類似の材料とを含む。

10

【0029】

第2層は、第2層全体の重量に対して約1重量%~約65重量%の範囲の量で存在する少なくとも1つの特別な視覚効果用添加剤をさらに含む。適切な添加剤は、色彩または金属的な輝き、金属光沢または金属色効果、角度メタメリズム効果、真珠光沢効果、石材または花こう岩のような外観、または類似の効果のうちの少なくとも1つを与える添加剤を含む。例示的で特別な視覚効果用添加剤は、顔料、ガラス系顔料、フィラー、鉱物片、鉱物繊維、雲母、アルミニウム片、セルロース片、セルロース繊維、および粒径が0.15~3ミリの範囲である架橋樹脂粒子からなる群から選択される。

20

【0030】

本発明のいくつかの実施形態では、第2層は、少なくとも2つの層、例えば、副層2aおよび2bを含む複合材として存在してもよい。前記副層の1つは、本明細書で上記した前記第2層で使用するのに適した材料を含む。前記副層のもう1つは、メチルメタクリレートから誘導される構造単位を有するポリマーを含み、前記ポリマーは、メチルメタクリレートがグラフト化されたポリブチルアクリレート衝撃改良剤を任意選択で含む。いくつかの実施形態では、副層2aは、多層物品の第1または最上層と接触する層であり、副層2a自体は、半透明であり、本明細書で上記したような光浸透深さの値を有する。副層2aと多層物品の第3層の両方に接触する副層2bは、より小さい光浸透深さの値もしくは異なる視覚組織、またはその両方を有する。いくつかの実施形態では、副層2aおよび2bの両方は、同じ樹脂マトリックス材料を含むが、異なる視覚効果用添加剤、例えば、副層2a中のアルミニウム片および副層2b中のガラス繊維を含む。他の特定の実施形態では、副層2aおよび2bは、異なる樹脂マトリックス材料を含み、異なる視覚効果用添加剤、例えば、副層2aまたは2bのいずれかにおいてメチルメタクリレート変性ASA、および他方の副層中にメチルメタクリレートでグラフト化されたポリブチルアクリレートゴムで変性したPMMAを含み、さらに、副層2a中に真珠光沢添加剤および副層2b中にカーボンブラックを含む。

30

40

【0031】

本発明の多層物品は、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン(ABS)樹脂を含む第3層を含み、前記層の衝撃抵抗は、ASTM D256に従って、350ニュートン/メートルを超え、前記層の厚さは、約2ミリメートル~約3.8ミリメートルの範囲、または約3.8ミリメートル~約12ミリメートルの範囲のいずれかである。第3層は、多層物品の全体、または1つまたは複数の層から生ずるリサイクル材料を任意選択で含んでもよい。

【0032】

いくつかの実施形態では、第3層は、少なくとも1つの他の樹脂材料を含むABSブレンドを含んでもよい。本文脈における適切な樹脂材料として、ポリ塩化ビニル、ポリカー

50

ボネート、特定のビスフェノール A ポリカーボネート、ポリブチレンテレフタレート、メチルメタクリレートでグラフト化された A B S、またはスチレンの代わりに α -メチルスチレンから誘導された構造単位を有する A B S が挙げられる。

【 0 0 3 3 】

本発明の多層物品は、第 3 層と接触した裏打層または支持層を任意選択で含み得る。特定の実施形態では、前記裏打層が存在する場合、それは、任意選択で繊維強化され、I S O 1 7 8 に基づく弾性率が少なくとも 1 0 0 0 メガパスカル (M P a) である熱硬化性ポリマー基材を含む。任意選択の裏打層として使用するのに適した例示的な熱硬化性樹脂として、繊維強化プラスチック (F R P) または熱硬化性ポリウレタンが挙げられる。いくつかの特定の実施形態では、裏打層が存在せず、A B S 樹脂を含む第 3 層の厚さは、約 3 . 8 ミリメートル ~ 約 1 2 ミリメートルの範囲である。他の特定の実施形態では、裏打層が存在せず、第 3 層は、充填材入りの A B S、ガラス充填 A B S、 α -メチルスチレンから誘導される構造単位を含む高熱用 A B S、およびポリカーボネートとの A B S ブレンドからなる群から選択される。

10

【 0 0 3 4 】

本発明の多層物品の層は、限定されないが、当技術分野で周知の添加剤、例えば、限定されないが、色安定剤、熱安定剤、光安定剤、酸化防止剤、U V 遮蔽剤、U V 吸収剤などの安定剤を任意選択で含み得る。前記多層物品の層は、限定されないが、遅延剤、ドリップ防止剤、潤滑剤、流動促進剤および他の加工補助剤；可塑剤、帯電防止剤、離型剤、衝撃改良剤、フィラー、ならびに有機、無機または有機金属でもよい染料、顔料などの着色剤；ならびに類似の添加剤など、当技術分野で周知の添加剤をも任意選択で含み得る。本発明の組成物中には複数の添加剤を含ませる場合が多く、いくつかの実施形態では、1 つの種類の添加剤を複数含む。ある特定の実施形態では、第 1 層、第 2 層または第 3 層の少なくとも 1 層は、鋳物片、金属片、着色剤、染料、顔料、潤滑剤、安定剤、フィラー、架橋樹脂粒子、架橋アクリル粒子、およびこれらの混合物からなる群から選択される添加剤をさらに含む。

20

【 0 0 3 5 】

本発明の組成物を含む物品を作製するための方法は、揮発分含有量が 0 . 0 6 重量 % 未満になるまで第 2 層の成分を個別にまたは組み合わせて乾燥させてから、前記成分を含む混合物を加工することによって前記第 2 層を形成するという少なくとも 1 つの工程を含む。乾燥条件が、残留揮発分の所望の濃度が実現していないような場合、空気との界面、または多層物品の半透明な第 1 層との界面での第 2 層の外観は許容可能ではなく、縞および粗さが見られる。本文脈における揮発分には、水、および場合により存在する恐れのある任意の有機成分 (V O C) が含まれる。ある特定の実施形態では、揮発分含有量が 0 . 0 3 重量 % 未満になるまで第 2 層の成分を個別にまたは組み合わせて乾燥させてから、前記成分を含む混合物を加工することによって前記第 2 層を形成する。他の特定の実施形態では、第 2 層の成分の混合物を、前記混合物中の主たる樹脂成分のガラス転移温度を超える温度で乾燥させる。さらなる他の特定の実施形態では、第 2 層の成分の混合物を、前記混合物中で最も高いガラス転移温度を有する樹脂成分のガラス転移温度を超える温度で乾燥させる。乾燥は、限定されないが、オープン、強制空気通風オープン、真空オープン、供給ホッパー付乾燥機および類似の方法を含めた当技術分野で周知の方法を用いて実施し得る。

30

40

【 0 0 3 6 】

多様な実施形態では、本発明の物品は、少なくとも 2 層を共押し出しすることによって作製し得る。いくつかの実施形態では、任意の層の成分は、押出して層にする前に当技術分野で周知の方法を用いて任意選択で予備混合してもよい。本発明の組成物を含む物品を作製するための方法は、第 2 層および第 3 層、および任意選択で第 1 層を共押し出して多層物品を形成するという少なくとも 1 つの工程をも含む。ある特定の実施形態では、第 2 および第 3 層を共押し出し、第 2 層の表面を溶融研磨してから第 1 層を前記表面に施用する。押し出し層の表面を溶融研磨するための方法は、当技術分野で周知であり、押し出し層の

50

表面を1つまたは複数の研磨要素に接触させる工程を一般に含み、その接触によって、前記押出し層の表面が平滑になる。第2および第3層を含む複合構造に前記第1層を施用することは、限定されないが、積層などの当技術分野で周知の技法によって実施し得る。

【0037】

本発明の組成物を含む物品は、多層物品を加工する周知の技法によってさらに加工し得る。特定の実施形態では、前記物品を、熱成形、表面装飾、表面エッチング、塗装、塗装オープン内での焼付、金型内装飾、エンボス加工または捺印のうちの少なくとも1つの工程によってさらに加工し得る。

【0038】

本発明の方法の実施形態によって作製された物品は、本発明の実施形態でもある。前記物品として、限定されないが、特別な視覚効果特性を必要とする用途において通常使用される物品が挙げられる。いくつかの特定の適切な物品として、屋外および屋内標識、および高速道路標識が挙げられる。本発明の方法によって作製し得るその他の物品として、限定されないが、屋外車両および屋外用デバイス(OVAD)用途向けの物品；パネル、クォーターパネル、パーティカルパネル、水平パネル、トリム、ピラー、センターポスト、ドア、デッキリッド、トランクリッド、フード、ボンネット、ルーフ、ダッシュボード、ピラーアプリーケ、クラディング、ボディサイドモールディング、ホイールカバー、窓枠および免許証プレート入れを含めた、自動車、トラック、軍用車両および緊急車両(自動車および水上車両を含めて)、スクータおよび原動機付自転車用の外装および内装構成要素；筐体、ハウジング、パネル、ならびに屋外車両および屋外用デバイス用の部品；電気および電気通信用デバイス向け筐体；屋外用家具；航空機部品；トリム、筐体およびハウジングを含めた、ボートおよび海上器具；船外モーターハウジング；測深器用ハウジング、プール；温泉；浴槽；階段；階段覆い；フェンス、屋根などの建築および建設向け用途；羽目板、特にビニル羽目板用途；窓、飾り窓装備用品または処理用品；壁パネルおよびドア；現金自動支払機(ATM)向け筐体、ハウジング、パネルおよび部品；芝および庭用用具を含めた芝および庭用トラクター、芝刈機、および道具用の筐体、ハウジング、パネルおよび部品；窓およびドアトリム；玩具；RV車両のパネルおよび構成要素向け筐体、ハウジング、パネルおよび部品；遊園地装具；プラスチック-木材組合せ材料から作製した物品；ゴルフコース標識；共用ピットカバー；携帯電話ハウジング；ラジオ送信機ハウジング；ラジオ受信機ハウジング；照明器具；照明装置；反射装置；ネットワークインターフェースデバイスハウジング；変圧器ハウジング；空調機ハウジング；公共輸送機関用クラディングまたは座席；列車、地下鉄またはバス用クラディングまたは座席；メーターハウジング；アンテナハウジング；衛生放送受信アンテナ用クラディング；ならびに類似の用途が挙げられる。

【0039】

さらなる詳細な説明なしで、当業者なら本明細書の説明事項を用いて本発明を最大限利用できると考えられる。以下の実施例を含めることによって、請求された本発明を実施する際の追加の指示を当業者に提供するものである。提供された実施例は、本出願の教示に役立つ作業の典型に過ぎない。従って、このような実施例は、添付した特許請求の範囲に定義された本発明をいかなる意味においても制限するものではない。

【0040】

以下の実施例および比較例では、多様な成分として、(i) CYRO Industries, Rockaway, New Jersey から得られるポリメチルメタクリレート(PMMA; ACRYLITE (登録商標) H-12)；(ii) General Electric Plastics, Pittsfield, Massachusetts から得られるメチルメタクリレート変性アクリロニトリル-スチレン-アクリレート樹脂(略称してMMA-ASA)；(iii) Mitsubishi Rayon Co. から得られる、メチルメタクリレートおよび約10~30重量%のブチルアクリレートから誘導される構造単位を含むアクリルゴム変性アクリル樹脂(METABLEN (登録商標) P-552)；(iv) Atofina から得られる、ASTM D1238に

従って3.8キログラムの錘を用いて230 で測定した場合のメルトフローレートが1グラム/10分であり、ASTM D790に従って測定した場合の曲げ弾性率が1860MPaである、メチルメタクリレートがグラフト化されたポリブチルアクリレートゴムによって変性したPMMAを含む衝撃改良アクリル樹脂(DR-101);(v)Atofinaから得られる、架橋アクリル粒子を含む黒色花こう岩外観の顆粒(CS-3124);並びに(vi)Atofinaから得られる、架橋アクリル粒子を含む白色花こう岩外観の顆粒(CS-3125);を含む。架橋アクリル粒子を含む花こう岩外観の顆粒については、例えば、欧州特許出願0991724 B1に記載がある。平均粒径は、Coulter LS230型粒度分析器を用いて多重角度光散乱によって分析した。phr値は、第2層の樹脂成分を基準とする。相対重量%値について注記した以外は、重量%値はすべて、組成物全体の重量を基準とする。以下の実施例における層番号の指定(例えば、第2層、第3層)は、本明細書で上記した層の順序に従う。

10

【0041】

(実施例1)

PMMA80phr、メチルメタクリレート変性ASA20phr、アクリルゴム変性アクリル樹脂からなるレオロジー改質剤2phr、エチレンビスステアラミド1phr、黒色花こう岩顆粒5phr、白色花こう岩顆粒5phrおよびカーボンブラック0.002phrを含む、多層物品の第2層用の組成物を調製する。該組成物は、多様な安定剤1.4phrおよび顔料0.2phrをも含む。該組成物を混合してペレットを形成する。該ペレットを、揮発分含有量が0.03重量%未満になるまで乾燥してから、ABS樹脂を含む第3層と組み合わせて共押出しして2層複合構造体を形成する。物品の第2層の外観には縞および粗さが基本的に存在せず、許容可能である。次いで、アクリル樹脂含有第1層を前記複合構造体に施用して前記第2層に接触させ、多層物品を形成する。

20

【0042】

(比較例1)

第2層の組成物を揮発分含有量が0.03重量%を超える量になるまで乾燥してから、共押出しおよび第1層の施用により前記物品を作製する点を除いては、実施例1と同様にして、実施例1の組成物を第2層として含む多層物品を作製する。物品の第2層の外観は縞および粗さを示しており、許容不可である。

【0043】

(実施例2)

アクリル樹脂を含む第1層を第2層および第3層と一緒に共押出しして多層物品を作製する点を除いては、実施例1と同様にして、実施例1の組成物を第2層として含む多層物品を作製する。物品の第2層の外観には縞および粗さが基本的に存在せず、許容可能である。

30

【0044】

(実施例3~6)

表1に示すphrの量の成分を含む、それぞれの多層物品の第2層用の組成物を調製する。各組成物は、エチレンビスステアラミド1phr、黒色花こう岩顆粒4phr、白色花こう岩顆粒4phrおよび多様な安定剤1.4phrをも含む。各組成物を混合してペレットを形成する。各場合において、該ペレットを、揮発分含有量が0.03重量%未満になるまで乾燥してから、ABS樹脂を含む第3層の成分と組み合わせて共押出しして2層複合構造体を形成する。各場合において、共押出し工程では、第2層の表面を溶融研磨する。各場合において、物品の第2層の外観には縞および粗さが基本的に存在せず、許容可能である。さらに、実施例3の組成物を用いて第2層を作製する場合、第2層と空気との界面の表面光沢は、角度20度で測定する場合で27である。次いで、各場合において、前記複合構造体を、前記第2層と接触するように置いたアクリル樹脂含有第1層に積層して、多層物品を形成する。

40

【0045】

【表 1】

表 1

成分	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6
PMMA	80	80	--	--
DR-101	--	--	80	80
MMA-ASA	20	20	20	20
METABLEN	2	--	2	--

【0046】

10

(比較例 2)

第 2 層の組成物を揮発分含有量が 0.03 重量%を超える量になるまで乾燥してから、共押出しにより前記物品を作製する点を除いては、実施例 3 に記載したのと同様にして、実施例 3 の組成物を第 2 層として含む多層物品を作製する。物品の第 2 層の外観は縞および粗さを示しており、許容不可である。さらに、第 2 層と空気との界面の表面光沢は、角度 20 度で測定する場合で 19 に減少する。

【0047】

(実施例 7 ~ 10)

表 1 に示す成分を含む、それぞれの多層物品の第 2 層用の組成物を調製する。各組成物は、エチレンビスステアラミド 1 phr、黒色花こう岩顆粒 4 phr、白色花こう岩顆粒 4 phr および多様な安定剤 1.4 phr をも含む。各組成物を混合してペレットを作製する。各場合において、該ペレットを、ABS 樹脂を含む第 3 層の成分と組み合わせて共押出しして 2 層複合構造体を形成する。各場合において、共押出し工程では、第 2 層の表面を溶融研磨する。各場合において、物品の第 2 層の外観には縞および粗さが基本的に存在せず、許容可能である。次いで、各場合において、前記複合構造体を、前記第 2 層と接触するように置いたアクリル樹脂含有第 1 層に積層して、多層物品を形成する。

20

【0048】

(比較例 3 ~ 6)

表 1 に示す成分を含む、それぞれの多層物品の第 2 層用の組成物を調製する。各組成物は、エチレンビスステアラミド 1 phr、黒色花こう岩顆粒 4 phr、白色花こう岩顆粒 4 phr および多様な安定剤 1.4 phr をも含む。各組成物を混合してペレットを作製する。各場合において、該ペレットを、ABS 樹脂を含む第 3 層の成分と組み合わせて共押出しして 2 層複合構造体を形成する。各場合において、共押出し工程では、第 2 層の表面を溶融研磨しない。各場合において、物品の第 2 層の外観は縞および粗さを示しており、許容不可である。

30

【0049】

本発明について典型的な実施形態を例示し説明したが、本発明を示された詳細に限定するものではない。本発明の思想からいずれの点からも逸脱することなく、多様な改変形態および代替形態を作製することができるからである。従って、当業者であれば日常そのものである実験を使用して、本明細書において開示された本発明のさらなる改変形態および等価形態をもたらしことができ、かかる改変形態および等価形態のすべては、以下の特許請求の範囲に記載された本発明の思想および範囲内にあるものと考えられる。本明細書において引用された特許および特許出願のすべては、参照により本明細書に組み込まれている。

40

フロントページの続き

(72)発明者 ダワン, サンディーブ

アメリカ合衆国、26105、ウエスト・バージニア州、ヴィエナ、グリーンモント・ヒルズ・ドライブ、1407番

(72)発明者 ハウウィ, ダグラス・ダブリュー, ジュニア

アメリカ合衆国、26101、ウエスト・バージニア州、パーカーズバーグ、ワシントン・アベニュー、1435番

審査官 横島 隆裕

(56)参考文献 特開平10-291282(JP, A)

特開2003-245994(JP, A)

特開2004-137299(JP, A)

射出成形事典 編集委員会, 射出成形事典, 日本, 産業調査会 事典出版センター, 2002年4月27日, 初版第1刷, 第65頁~第67頁

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B32B 1/00-43/00