

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3974972号
(P3974972)

(45) 発行日 平成19年9月12日(2007.9.12)

(24) 登録日 平成19年6月22日(2007.6.22)

(51) Int.C1.

F 1

C08L 55/00	(2006.01)	C08L 55/00
C08L 25/12	(2006.01)	C08L 25/12
C08L 67/00	(2006.01)	C08L 67/00
C08L 69/00	(2006.01)	C08L 69/00
F21S 8/10	(2006.01)	F21Q 1/00

K

請求項の数 4 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願平9-121351
(22) 出願日	平成9年5月12日(1997.5.12)
(65) 公開番号	特開平10-310676
(43) 公開日	平成10年11月24日(1998.11.24)
審査請求日	平成16年5月7日(2004.5.7)

(73) 特許権者	000006035 三菱レイヨン株式会社 東京都港区港南一丁目6番41号
(74) 代理人	100064908 弁理士 志賀 正武
(74) 代理人	100089037 弁理士 渡邊 隆
(74) 代理人	100091904 弁理士 成瀬 重雄
(72) 発明者	重光 英之 神奈川県川崎市多摩区登戸3816 三菱 レイヨン株式会社 東京技術・情報センター内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】熱板溶着用熱可塑性樹脂組成物およびこれを用いた自動車用ランプ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリブタジエンの外層に架橋ポリアクリル酸ブチルを設けてなる複合ゴム、ポリシロキサンゴムと架橋ポリアクリル酸ブチルゴムとの複合ゴムからなる群より選ばれた少なくとも一種のゴム質重合体(a)の存在下に、

シアン化ビニル単量体 (A - 1)

芳香族単量体 (A - 2)

(メタ)アクリル酸エステル単量体 (A - 3)

他のビニル単量体(単量体成分中40重量%未満) (A - 4)

から選ばれた少なくとも1種からなる単量体成分をグラフト重合して得られるグラフト重合体(A) 10 ~ 80 重量部と、 10

芳香族ビニル系単量体単位 (B - 1)

シアン化ビニル系単量体単位 (B - 2)

他のビニル系単量体単位(共重合体(B)中40重量%未満) (B - 3)

(ただし(B - 1) ~ (B - 3)成分の合計を100重量%とする。)

からなる共重合体(B) 0 ~ 90 重量部と、

ポリカーボネート樹脂(C) 20 ~ 90 重量部とからなることを特徴とする熱板溶着用熱可塑性樹脂組成物。

【請求項2】

ポリブタジエンの外層に架橋ポリアクリル酸ブチルを設けてなる複合ゴム、ポリシロキ

20

サンゴムと架橋ポリアクリル酸ブチルゴムとの複合ゴムからなる群より選ばれた少なくとも一種のゴム質重合体(a)の存在下に、

シアン化ビニル単量体 (A - 1)

芳香族単量体 (A - 2)

(メタ) アクリル酸エステル単量体 (A - 3)

他のビニル単量体 (単量体成分中 40 重量 % 未満) (A - 4)

から選ばれた少なくとも 1 種からなる単量体成分をグラフト重合して得られるグラフト重合体 (A) 10 ~ 80 重量部と、

芳香族ビニル系単量体単位 (B - 1)

シアン化ビニル系単量体単位 (B - 2)

他のビニル系単量体単位 (共重合体 (B) 中 40 重量 % 未満) (B - 3)

(ただし (B - 1) ~ (B - 3) 成分の合計を 100 重量 % とする。)

からなる共重合体 (B) 0 ~ 90 重量部と、

ポリカーボネート樹脂 (C) 10 ~ 80 重量部と、

ポリアルキレンテレフタレートを主体とするポリエステル樹脂 (D) 10 ~ 80 重量部からなることを特徴とする熱板溶着用熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 3】

少なくとも 50 重量 % がブタジエンから構成されるブタジエン系ゴム質重合体 (e) の存在下に、

シアン化ビニル単量体 (E - 1)

芳香族単量体 (E - 2)

他のビニル単量体 (E - 3)

から選ばれる少なくとも 1 種からなる単量体成分をグラフト重合して得られるグラフト重合体 (E) 10 ~ 90 重量部と、

芳香族ビニル系単量体単位 (B - 1)

シアン化ビニル系単量体単位 (B - 2)

他のビニル系単量体単位 (共重合体 (B) 中 40 重量 % 未満) (B - 3)

(ただし (B - 1) ~ (B - 3) 成分の合計を 100 重量 % とする。)

からなる共重合体 (B) 0 ~ 90 重量部と、

ポリカーボネート樹脂 (C) 10 ~ 80 重量部とからなり、

(E) と (B) と (C) の合計量 100 重量部に対して、

ポリブタジエンの外層に架橋ポリアクリル酸ブチルを設けてなる複合ゴム、ポリシロキサンゴムと架橋ポリアクリル酸ブチルゴムとの複合ゴムからなる群より選ばれた少なくとも一種のゴム質重合体 (a) の存在下に、

シアン化ビニル単量体 (A - 1)

芳香族単量体 (A - 2)

(メタ) アクリル酸エステル単量体 (A - 3)

他のビニル単量体 (単量体成分中 40 重量 % 未満) (A - 4)

から選ばれた少なくとも 1 種からなる単量体成分をグラフト重合して得られるグラフト重合体 (A) 10 ~ 80 重量部を添加してなることを特徴とする熱板溶着用熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 4】

レンズとランプハウジングとが熱板溶着法によって一体化された自動車用ランプであつて、ランプハウジングが請求項 1 ないし 3 のいずれかに記載の熱板溶着用熱可塑性樹脂組成物からなることを特徴とする自動車用ランプ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、自動車のテールランプ、ストップランプなどの自動車用ランプのハウジングなど構成する熱可塑性樹脂組成物に関し、ポリメチルメタクリレート樹脂、ポリカーボネ

10

20

30

40

50

ト樹脂などからなるレンズとハウジングとの接合が熱板溶着によって良好に行えるようにしたものである。

【0002】

【従来の技術】

これら自動車用ランプのハウジングとして、鋼板製、アルミニウム合金板製などの金属製のものから、ポリプロピレン、ABS樹脂などの樹脂製のものに、軽量化、生産性などの点で代替されつつある。

このような樹脂製ハウジングは、ポリメチルメタクリレート樹脂、ポリカーボネート樹脂などの透明樹脂からなるレンズと接合、一体化されて自動車用ランプとされる。

このハウジングとレンズとの接合には、従来ホットメルト接着剤が用いられていたが、生産効率を高めるため、熱板を用いた溶着法によって行われるようになった。 10

【0003】

この熱板による溶着は、図1に示すように、レンズ1の周縁端部1aとハウジング2の周縁端部2aとに、温度150～350の熱板3を押し当て、これら周縁端部1a、2aを数秒間加熱、溶融し、ついで熱板3を取り去ったのち、ただちに両者1a、2aを互に押圧し、溶着することにより、レンズ1とハウジング2とを接合、一体化するものである。

【0004】

この接合方法では、レンズ1とハウジング2とが直接溶着されるため、ハウジング2を構成する樹脂としてはポリメチルメタクリレート樹脂、ポリカーボネート樹脂などとの溶着が可能で、かつ良好に接合するものが選ばれなければならない。 20

さらに、レンズ1の周縁端部1aとハウジング2の周縁端部2aとから熱板3を取り去る際に、それぞれの周縁端部1a、2aが溶融し、その一部が熱板3に付着し、熱板3を離す際に糸を引く現象が生じることがあり、溶着作業がスムーズに進行しなくなることがある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

よって、本発明における課題は、ポリメチルメタクリレート樹脂、ポリカーボネート樹脂などからなるレンズとの溶着が良好かつ強固に行われ、溶着時に糸引き現象が生じないハウジングを構成することのできる組成物を得ることにある。 30

【0006】

【課題を解決するための手段】

かかる課題は、下記[1]～[3]の組成物を用いることで解決される。

[1]ポリブタジエンの外層に架橋ポリアクリル酸ブチルを設けてなる複合ゴム、ポリシロキサンゴムと架橋ポリアクリル酸ブチルゴムとの複合ゴムからなる群より選ばれた少なくとも一種のゴム質重合体(a)の存在下に、

シアン化ビニル単量体(A-1)

芳香族単量体(A-2)

(メタ)アクリル酸エステル単量体(A-3)

他のビニル単量体(単量体成分中40重量%未満)(A-4)

から選ばれた少なくとも1種からなる単量体成分をグラフト重合して得られるグラフト重合体(A)10～80重量部と、

芳香族ビニル系単量体単位(B-1)

シアン化ビニル系単量体単位(B-2)

他のビニル系単量体単位(共重合体(B)中40重量%未満)(B-3)

(ただし(B-1)～(B-3)成分の合計を100重量%とする。)

からなる共重合体(B)0～90重量部と、

ポリカーボネート樹脂(C)20～90重量部とからなることを特徴とする熱板溶着用熱可塑性樹脂組成物。

[2]ポリブタジエンの外層に架橋ポリアクリル酸ブチルを設けてなる複合ゴム、ポリ

50

シロキサンゴムと架橋ポリアクリル酸ブチルゴムとの複合ゴムからなる群より選ばれた少なくとも一種のゴム質重合体 (a) の存在下に、

シアン化ビニル単量体 (A - 1)

芳香族単量体 (A - 2)

(メタ) アクリル酸エステル単量体 (A - 3)

他のビニル単量体 (単量体成分中 40 重量 % 未満) (A - 4)

から選ばれた少なくとも 1 種からなる単量体成分をグラフト重合して得られるグラフト重合体 (A) 10 ~ 80 重量部と、

芳香族ビニル系単量体単位 (B - 1)

シアン化ビニル系単量体単位 (B - 2)

他のビニル系単量体単位 (共重合体 (B) 中 40 重量 % 未満) (B - 3)

(ただし (B - 1) ~ (B - 3) 成分の合計を 100 重量 % とする。)

からなる共重合体 (B) 0 ~ 90 重量部と、

ポリカーボネート樹脂 (C) 10 ~ 80 重量部と、

ポリアルキレンテレフタレートを主体とするポリエステル樹脂 (D) 10 ~ 80 重量部からなることを特徴とする熱板溶着用熱可塑性樹脂組成物。

[3] 少なくとも 50 重量 % がブタジエンから構成されるブタジエン系ゴム質重合体 (e) の存在下に、

シアン化ビニル単量体 (E - 1)

芳香族単量体 (E - 2)

他のビニル単量体 (E - 3)

から選ばれる少なくとも 1 種からなる単量体成分をグラフト重合して得られるグラフト重合体 (E) 10 ~ 90 重量部と、

芳香族ビニル系単量体単位 (B - 1)

シアン化ビニル系単量体単位 (B - 2)

他のビニル系単量体単位 (共重合体 (B) 中 40 重量 % 未満) (B - 3)

(ただし (B - 1) ~ (B - 3) 成分の合計を 100 重量 % とする。)

からなる共重合体 (B) 0 ~ 90 重量部と、

ポリカーボネート樹脂 (C) 10 ~ 80 重量部とからなり、

(E) と (B) と (C) の合計量 100 重量部に対して、

ポリブタジエンの外層に架橋ポリアクリル酸ブチルを設けてなる複合ゴム、ポリシロキサンゴムと架橋ポリアクリル酸ブチルゴムとの複合ゴムからなる群より選ばれた少なくとも一種のゴム質重合体 (a) の存在下に、

シアン化ビニル単量体 (A - 1)

芳香族単量体 (A - 2)

(メタ) アクリル酸エステル単量体 (A - 3)

他のビニル単量体 (単量体成分中 40 重量 % 未満) (A - 4)

から選ばれた少なくとも 1 種からなる単量体成分をグラフト重合して得られるグラフト重合体 (A) 10 ~ 80 重量部を添加してなることを特徴とする熱板溶着用熱可塑性樹脂組成物。

【0007】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳しく説明する。

まず、請求項 1 記載の熱板溶着用熱可塑性樹脂組成物について説明する。

請求項 1 の熱板溶着用熱可塑性樹脂組成物は、グラフト重合体 (A) 10 ~ 80 重量部と、共重合体 (B) 0 ~ 90 重量部と、ポリカーボネート樹脂 (C) 20 ~ 90 重量部とからなるブレンドポリマーである。

この組成物において、グラフト重合体 (A) をなすゴム質重合体 (a) としては、ポリブタジエンの外層に架橋ポリアクリル酸ブチルを設けてなる複合ゴム、ポリシロキサンゴムと架橋ポリアクリル酸ゴムとの複合ゴムからなる群より選ばれた少なくとも 1 種の複合

10

20

30

40

50

ゴムが用いられる。

【0008】

このゴム質重合体(a)には、以下の単量体成分がグラフト重合されて、グラフト重合体(A)が得られる。

すなわち、シアノ化ビニル単量体(A - 1)、芳香族単量体(A - 2)、(メタ)アクリル酸エステル単量体(A - 3)および他のビニル単量体(A - 4)から選ばれた少なくとも1種からなる単量体成分がグラフト重合に供される。

上記シアノ化ビニル単量体(A - 1)としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、エタクリロニトリルフマロニトリルなどが挙げられ、これらは単独または併用して使用することができる。
10

また、上記芳香族単量体(A - 2)としては、スチレン、-メチルスチレン、O-メチルスチレン、1,3-ジメチルスチレン、p-メチルスチレン、t-ブチルスチレン、ハロゲン化スチレン、p-エチルスチレン等が用いられ、これらは単独または併用して使用することができる。

【0009】

上記(メタ)アクリル酸エステル単量体(A - 3)としては、メタアクリル酸メチル、メタアクリル酸エチル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチルなどが挙げられるが、特にこれに制限されるものではない。これらは、単独または2種以上を併用して使用できる。

また、他のビニル単量体(A - 4)としては、N-フェニルマレイミドなどのマレイミド単量体、ピリジン単量体が挙げられるが、特にこれに限定されるものではない。この共重合可能な他のビニル単量体(A - 4)は、単量体成分中40重量%までの範囲で必要に応じて使用される。
20

また、シアノ化ビニル単量体(A - 1)の単量体成分中の割合は、0~40重量%であり、40重量%を越えると、成形性、熱安定性に劣る傾向にある。

【0010】

芳香族単量体(A - 2)の単量体成分中の割合は、0~85重量%であり、これらの範囲を外れる場合は、耐衝撃性が劣る傾向にある。

(メタ)アクリル酸エステル単量体(A - 3)の単量体成分中の割合は、0~100重量%である。
30

【0011】

このような単量体成分をゴム質重合体(a)にグラフト重合するには、公知のグラフト重合方法が用いられる。

このようにして得られたグラフト重合体(A)は、幹となるゴム質重合体(a)が15~90重量%を占め、単量体成分に由来する枝となるグラフト物が85~10重量%を占めるものとなっている。ゴム質重合体(a)が15重量%未満では得られる熱可塑性樹脂組成物の耐衝撃性が不十分となる傾向にあり、90重量%を越えるとグラフト重合による枝部分が不十分となり、グラフト重合体の凝集が生じ、耐衝撃性に劣る。

【0012】

また、共重合体(B)は、芳香族ビニル系単量体単位(B - 1)、シアノ化ビニル系単量体単位(B - 2)、他のビニル系単量体単位(B - 3)からなる重合体である。
40

芳香族ビニル系単量体単位(B - 1)は、上述の芳香族単量体(A - 2)と同様のものから由来する単位であり、共重合体(B)に占める割合は60~90重量%である。60重量%未満では成形性に劣り、90重量%を越えると耐衝撃性が不十分となる。

【0013】

シアノ化ビニル系単量体単位(B - 2)は、上述のシアノ化ビニル単量体(A - 1)と同様のものから由来する単位であり、共重合体(B)に占める割合は、10~45重量%であり、10重量%未満では、耐衝撃性が不十分となり、45重量%を越えると成形性に劣って不都合となる。

また、他のビニル系単量体単位(B - 3)は、上述の他のビニル単量体(A - 4)と同様
50

のものから由来する単位であり、共重合体（B）に占める割合は、40重量%未満とされ40重量%を越えると耐衝撃性、成形性のいずれか少なくとも一方が劣り好ましくない。この他のビニル系単量体（B-3）は必須成分ではなく、場合によっては不要のときもある。

【0014】

これらの単量体（B-1）、（B-2）、（B-3）は、ラジカル重合されて共重合体（B）とされる。ここでのラジカル重合は、溶液重合、懸濁重合、バルク重合などによって行われるが、なかでも懸濁重合、溶液重合によるものが好ましい。

【0015】

そして、請求項1の熱板溶着用熱可塑性樹脂組成物は、グラフト重合体（A）が10重量部未満では、耐衝撃性ならびに熱板溶着性が不十分となって不都合となる。 10

この熱可塑性樹脂組成物の調製方法として通常の樹脂のブレンドに用いられるヘンセルミキサーなどの高速ミキサー、タンブラー、ペレタイザーなどの混合混練装置を使用することができる。

また、この熱可塑性樹脂組成物の成形は、通常の射出成形、押出成形などによって行われる。

【0016】

さらに、この熱板溶着用熱可塑性樹脂組成物には、強化材、難燃化剤を配合することができる。

ここで配合される強化材としては、ガラス繊維、カーボン繊維等の無機繊維やウオラスナイト、タルク、マイカ粉、ガラス箇、チタン酸カリ等の無機フィラーから選ばれる一種以上のものである。強化材の配合量は、上記組成物100重量部に対して0～60重量部、好ましくは0～50重量部である。強化材が60重量部を越える場合は得られる組成物の耐衝撃性が劣るため本発明の目的とする組成物とならない。 20

また難燃化剤としては、通常ABS樹脂や熱可塑性ポリエステル樹脂の難燃化に用いられるハロゲン化合物やアンチモン化合物等の無機系難燃化剤が使用され、ハロゲン化合物としては、デガブロムジフェニルエーテル、オクタブロムジフェニルエーテル等のハロゲン化ジフェニルエーテルやハロゲン化ポリカーボネイトなどのハロゲン化合物がその一例に挙げられる。

無機系難燃化剤としては、三酸化アンチモン、四酸化アンチモン、五酸化アンチモン、ピロアンチモン酸ソーダ、水酸化アルミニウム等がその一例に挙げられるが、とくにこれらに制限されるものではない。ハロゲン化合物の配合量は上記樹脂組成物100重量部に対して0～35重量部、好ましくは0～30重量部であり、アンチモン化合物のそれは0～25重量部、好ましくは0～20重量部の範囲である。 30

さらに、この熱可塑性樹脂組成物には、必要に応じて改質剤、離型剤、光または熱に対する安定剤、染顔料等の種々の添加剤を適宜加えることも出来る。

【0017】

このような組成の熱板溶着用熱可塑性樹脂組成物にあっては、後述する実施例の記載からも明らかのように、自動車用ランプのハウジングとしたときのポリメチルメタクリレート樹脂、ポリカーボネート樹脂などからなるレンズとの熱板溶着性に優れるものとなり、しかも熱板との間での糸引き現象も生じにくいものとなる。 40

【0019】

ここで用いられるポリカーボネート樹脂（C）としては、ジヒドロキシジアリールアルカンから得られ、任意に枝別れしていても良い。このポリカーボネート樹脂は公知の方法により製造されるものであり、一般にジヒドロキシまたはポリヒドロキシ化合物をホスゲンまたは炭酸のジエステルと反応させることにより製造される。

適当なジヒドロキシジアリールアルカンは、ヒドロキシ基に関しオルトの位置にアルキル基、塩素原子または臭素原子を有するものである。ジヒドロキシジアリールアルカンの好ましい具体例としては、4、4-ジヒドロキシ2、2-ジフェニルプロパン（＝ビスフェノールA）、テトラメチルビスフェノールAおよびビス-（4-ヒドロキシフェニル）- 50

p-ジイソプロピルベンゼンなどが挙げられる。

また、分岐したポリカーボネートは、例えばジヒドロキシ化合物の一部、例えば0.2~2モル%をポリヒドロキシで置換することにより製造される。ポリヒドロキシ化合物の具体例としては、フロログリシノール、4,6-ジメチル-2,4,6-トリ-(4-ヒドロキシフェニル)-ヘプテン、4,6-ジメチル-2,4,6-トリ-(4-ヒドロキシフェニル)-ヘプタン、1,3,5-トリ-(4-ヒドロキシフェニル)-ベンゼンなどが挙げられる。

【0020】

ポリカーボネート樹脂(C)の配合量が20重量部未満では、組成物の耐熱性の向上が十分ではなく、90重量部を越えると成形性、熱板溶着時の糸ひき性が不十分となる。

10

共重合体(B)の配合量が90重量部を越えると、耐熱性、耐衝撃性が不十分となり、またグラフト重合体(A)の配合量が80重量部を越えると、耐熱性、成形性が不十分となる。

この熱板溶着用熱可塑性樹脂組成物にも、必要に応じて種々の強化剤、難燃剤、安定剤、改質剤を適宜添加することができ、その成形方法も先のものと同様である。

【0021】

このような組成の熱板溶着用熱可塑性樹脂組成物にあっては、熱板溶着性に優れ、糸引き現象がわずかであり、しかもポリカーボネート樹脂に起因して良好な耐熱性、耐衝撃性を示すものとなる。

【0022】

次に、請求項2記載の熱板溶着用熱可塑性樹脂組成物について説明する。このものは、請求項1記載の樹脂組成物に、ポリアルキレンテレフタレートを主体とするポリエステル樹脂(D)を添加したものである。すなわち、上記グラフト重合体(A)10~80重量部と、上記共重合体(B)0~90重量部と、ポリカーボネート樹脂(C)10~80重量部と、ポリアルキレンテレフタレートを主体とするポリエステル樹脂(D)10~80重量部とからなるブレンドポリマーである。

20

【0023】

ここで使用されるポリアルキレンテレフタレートを主体とするポリエステル樹脂(D)は、主として炭素数8~22個の芳香族ジカルボン酸と炭素数2~22個のアルキレングリコールあるいはシクロアルキレングリコールからなるものを50重量%以上含むものであり、所望により劣位置の脂肪族ジカルボン酸、例えばアジビン酸やセバチン酸などを構成単位として含んでいてもよく、またポリエチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等のポリアルキレングリコールを構成単位として含んでもよい。特に好ましいポリエステル樹脂としてはポリエチレンテレフタレート、ポリテトラメチレンテレフタレート等が挙げられる。これらのポリエステル樹脂は単独あるいは2種以上を混合して用いられる。

30

【0024】

このポリエステル樹脂(D)の配合量が10重量部未満であると、高温時の形状特性や、耐薬品性が不十分となり、80重量部を越えると耐衝撃性が不十分となって不都合となる。また、ポリカーボネート樹脂(C)の配合量が10重量部未満であると、耐熱性が不十分となり、80重量部を越えると成形性、熱板溶着時の糸ひき性が不十分となって不都合となる。また、共重合体(B)の配合量が90重量部を越えると耐熱性や成形性が不十分となって不都合となる。さらに、グラフト重合体(A)の配合量が10重量部未満では、耐衝撃性ならびに熱板溶着性が不十分となり、80重量部を越えると耐熱性、成形性が不十分となって不都合となる。

40

【0025】

このような組成の熱板溶着用熱可塑性樹脂組成物にあっては、熱板溶着時に糸引き現象を生ずることが少なく、しかもポリカーボネート樹脂(C)に由来する良好な耐熱性とポリエステル樹脂(D)に由来する耐薬品性を有するものとなる。

【0026】

50

次に、請求項3に記載の熱板溶着用熱可塑性樹脂組成物について説明する。

請求項3に記載の熱板溶着用熱可塑性樹脂組成物は、グラフト重合体(E)10~90重量部と上記共重合体(B)0~90重量部とポリカーボネート樹脂(C)10~80重量部との合計量100重量部に対してグラフト重合体(A)10~80重量部を配合したものである。

この組成物において、グラフト重合体(E)を構成するブタジエン系ゴム質重合体(e)としては、ポリブタジエンゴム、ブタジエン単位を50重量%以上含有し、劣位量のスチレン単位、アクリロニトリル単位などを含有する共重合体、例えばスチレン-ブタジエン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体などが用いられる。

このブタジエン系ゴム質重合体(e)にグラフト重合されるシアノ化ビニル単量体(E-1)、芳香族単量体(E-2)、他のビニル系単量体(E-3)は、それぞれ、請求項1記載の樹脂組成物におけるシアノ化ビニル単量体(A-1)、芳香族単量体(A-2)、他のビニル系単量体(A-4)と同様なものであり、その説明は省略する。

【0027】

グラフト重合は、上記ブタジエン系ゴム質重合体(e)100重量部に対して、上記単量体(E-1)、(E-2)、(E-3)の混合物30~85重量部を加えて、ラジカル重合によって行われる。

【0028】

また、ここでの共重合体(B)は、請求項1ないし2に記載した共重合体(B)と同様のものであり、その説明は省略する。

さらに、ここで使用されるグラフト重合体(A)は、同様に請求項1ないし2に記載されたグラフト重合体(A)と同様のものであり、その説明は省略する。

【0030】

この熱板溶着用熱可塑性樹脂組成物によれば、熱板溶着時の糸引き現象が生ずることがなく、しかも、グラフト重合体(E)の配合によって得られる成形物の化学めっき性が良好となる。

【0031】

ここでのポリカーボネート樹脂(C)としては、先に説明したものと同様のものが使用される。

【0032】

本樹脂組成物において、グラフト重合体(E)の配合量が10重量部未満ではめっき性が不十分となり、90重量部を越えると耐熱性が不十分となる。また、共重合体(B)の配合量が90重量部を越えると耐衝撃性、耐熱性が不十分となる。ポリカーボネート樹脂(C)の配合量が10重量部未満では耐熱性が不十分となり、80重量部を越えると成形性、熱板溶着時の糸ひき性が不十分となる。さらに、グラフト重合体(A)の配合量が10重量部未満では熱板溶着時の糸ひき性が不十分となり、80重量部を越えるとめっき性、成形性、耐熱性の少なくとも一つが不十分となって不都合である。

【0033】

このような組成の熱板溶着用熱可塑性樹脂組成物にあっては、熱板溶着時の糸引き現象が生じにくく、めっき性が良好であり、しかも耐熱性にも優れたものとなる。

【0034】

請求項4記載の自動車用ランプは、そのハウジングを上記請求項1ないし3のいずれかに記載の熱板溶着用熱可塑性樹脂組成物で成形し、このハウジングとレンズとを熱板溶着法によって接合一体化したものである。

このものでは、熱板溶着時に糸引き現象を生じることがなく、外観に優れ且つ作業性が向上し、レンズとハウジングとの接合強度も十分なものとなる。また、請求項2記載の樹脂組成物を用いれば、これに加えて、耐熱性が付与され、自動車用ランプ自体の耐熱性が向上する。

【0035】

また、請求項2記載の樹脂組成物を用いたものでは、さらに耐薬品性が与えられる。請

10

20

30

40

50

求項3記載の樹脂組成物を用いたものでは、めっき膜の密着性も向上し、めっき性が向上するとともに耐熱性も向上する。

【0036】

以下、具体例を示す。本発明は、これら具体例に限定されるものではないことは言うまでもない。また、具体例での「部」および「%」は各々「重量部」および「重量%」を意味する。

- グラフト重合体1(グラフト重合体(A)に相当)の製造 -

オクタメチルテトラシクロシロキサン96部、-メタクリルオキシプロピルジメトキシメチルシラン2部およびエチルオルソシリケート2部を混合してシロキサン系混合物100部を得た。これにドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.67部を溶解した蒸留水300部を添加し、ホモミキサーにて10000回転/分で2分間攪拌した後、ホモジナイザーに300kg/cm²の圧力で1回通し、安定な予備混合オルガノシロキサンラテックスを得た。

一方、試薬注入容器、冷却管、ジャケット加熱器および攪拌装置を備えた反応器内に、ドデシルベンゼンスルホン酸2部と蒸留水98部とを注入し、2%のドデシルベンゼンスルホン酸水溶液を調製した。

この水溶液を85℃に加熱した状態で、予備混合オルガノシロキサンラテックスを4時間に亘って滴下し、滴下終了後1時間温度を維持し、冷却した。この反応液を室温で48時間放置した後、苛性ソーダ水溶液で中和した。

このようにして得られたラテックス(L-1)を170℃で30分間乾燥して固形分を求めたところ、17.3%であった。また、ラテックス中のポリオルガノシロキサンの重量平均粒子径は、0.08μmであった。ポリオルガノシロキサンのゲル含量は85%、トルエン溶媒中で測定した膨潤度は14.5であった。

【0037】

試薬注入容器、冷却管、ジャケット加熱器および攪拌装置を備えた反応器内に、ポリオルガノシロキサンラテックス(L-1)119.5部、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸ナトリウム(花王(株)社製エマールNC-35)0.8部を採取し、蒸留水203部添加混合した後、n-ブチルアクリレート53.2部、アリルメタクリレート0.21部、1,3-ブチレングリコールジメタクリレート0.11部およびターシャリーブチルハイドロパーオキサイド0.13部からなる混合物を添加した。

この反応器に窒素気流を通じることによって、雰囲気の窒素置換を行い、60℃まで昇温した。内部の液温が60℃となった時点で、硫酸第一鉄0.0001部、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩0.0003部およびロンガリッド0.24部を蒸留水10部に溶解させた水溶液を添加し、ラジカル重合を開始せしめた。アクリレート成分の重合により、液温は78℃まで上昇した。1時間この状態を維持し、アクリレート成分の重合を完結させポリオルガノシロキサンとブチルアクリレートゴムとの複合ゴムのラテックスを得た。

【0038】

反応器内部の液温が60℃に低下した後、ロンガリッド0.4部を蒸留水10部に溶解した水溶液を添加し、次いでアクリロニトリル11.1部、スチレン33.2部およびターシャリーブチルハイドロパーオキサイド0.2部の混合液を約1時間に亘って滴下し重合した。滴下終了後1時間保持した後、硫酸第一鉄0.0002部、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩0.0006部およびロンガリッド0.25部を蒸留水10部に溶解させた水溶液を添加し、次いでアクリロニトリル7.4部、スチレン22.2部およびターシャリーブチルハイドロパーオキサイド0.1部の混合液を約40分間に亘って滴下し重合した。滴下終了後1時間保持した後冷却し、ポリオルガノシロキサンとブチルアクリレートゴムとからなる複合ゴムに、アクリロニトリル-スチレン共重合体をグラフトさせたグラフト共重合体のラテックスを得た。動的光散乱法で求めたラテックス中のグラフト共重合体の重量平均粒子径は、0.13μmであった。

次いで、酢酸カルシウムを5%の割合で溶解した水溶液150部を60℃に加熱し攪拌し

10

20

30

40

50

た。この中へグラフト共重合体のラテックス 100 部を徐々に滴下し凝固した。次いで析出物を分離、洗浄したのち、乾燥し、グラフト重合体 1を得た。

【0039】

- グラフト重合体 2 (グラフト重合体 (A) に相当) の製造 -

テトラエトキシシラン 2.0 部、 - メタクリロイルピロピルジメトキシメチルシラン 0.5 部およびオクタメチルテトラシクロシロキサン 97.5 部を混合し、混合シロキサン 100 部を得た。ドデシルベンゼンスルホン酸およびドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムをそれぞれ 1.0 部を溶解した蒸留水 200 部に混合シロキサン 100 部を加え、ホモミキサーにて 10,000 r. p. m で予備攪拌した後、ホモジナイザーにより 300 kg / cm² の圧力で乳化、分散させ、オルガノシロキサンラテックスを得た。この混合液を、コンデンサーおよび攪拌翼を備えたセパラブルフラスコに移し、攪拌混合しながら 80 度 5 時間加熱した後 20 度放置し、48 時間後に水酸化ナトリウム水溶液でこのラテックスの pH を 6.9 に中和し、重合を完結しポリオルガノシロキサンゴムラテックスを得た。得られたポリオルガノシロキサンゴムの重合率は 89.7 % であり、ポリオルガノシロキサンゴムの平均粒子径は 0.16 μm であった。

【0040】

このポリオルガノシロキサンゴムラテックス 100 部 (固体分 30 %) を採取し、攪拌機を備えたセパラブルフラスコに入れ、蒸留水 120 部を加え窒素置換をしてから 50 度に昇温し、アクリル酸 n - ブチル 37.5 部、メタクリル酸アリル 2.5 部および t e r t - ブチルヒドロペルオキシド 0.3 部の混合液を仕込み 30 分間攪拌し、この混合液をポリオルガノシロキサンゴム粒子に浸透させた。次いで、硫酸第 1 鉄 0.0003 部、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩 0.001 部、ロンガリッド 0.17 部および蒸留水 3 部の混合液を仕込みラジカル重合を開始させ、その後内温 70 度で 2 時間保持し重合を完了して複合ゴムラテックスを得た。このラテックスを一部採取し、複合ゴムの平均粒子径を測定したところ 0.19 μm であった。また、このラテックスを乾燥し、混合物を得、トルエンで 90 度、12 時間抽出しゲル含量を測定したところ 90.3 % であった。この複合ゴムラテックスに、 t e r t - ブチルヒドロペルオキシド 0.3 部、アクリロニトリル 9 部およびスチレン 21 部との混合液を 70 度にて 45 分間にわたり滴下し、その後 70 度で 4 時間保持し、複合ゴムへのグラフト重合を完了した。

得られたグラフト重合体の重合率は 98.6 % であった。得られたグラフト重合体ラテックスを塩化カルシウム 5 % の熱水中に滴下することにより凝固、分離し、洗浄した後、75 度で 16 時間乾燥し、グラフト重合体 2を得た。

【0041】

- グラフト重合体 3 (グラフト重合体 (A) に相当) の製造 -

固体分含量が 35 %、平均粒子径 0.08 μm のポリブタジエンラテックス 20 部 (固体分として) にアクリル酸 n - ブチル単位 85 %、メタクリル酸単位 15 % から成る平均粒子径 0.08 μm の共重合体ラテックス 0.4 部 (固体分として) を攪拌しながら添加し、30 分間攪拌を続け平均粒子径 0.28 μm の肥大化ジエン系ゴムラテックスを得た。得られた肥大化ジエン系ゴムラテックス 20 部 (固体分) を反応釜に移し、不均化ロジン酸カリウム 1 部、イオン交換水 150 部を加え、窒素置換を行い、70 度 (内温) に昇温した。これに 10 部のイオン交換水に 0.12 部の過硫酸カリウムを溶解した溶液を加え、下記の窒素置換された单量体混合物を 2 時間にわたって連続的に滴下した。

アクリル酸 n - ブチル	80 部
メタクリル酸アリル	0.32 部
ジメタクリル酸エチレングリコール	0.16 部

【0042】

滴下終了と同時に内温の上昇はなくなるが、更に 80 度に昇温し 1 時間反応を続けると、重合率は、98.8 % に達し、肥大化ジエン系ゴムを内部に含む多層構造アクリル系ゴムを得た。この多層構造アクリル系ゴムの膨潤度 (メチルエチルケトン中、30 度 24 時間浸せき静置後の膨潤重量と絶乾重量の比) は 6.4、ゲル含有量は 93.0 %、粒子径は

0.28 μm であった。

多層構造アクリル系ゴムラテックス 50 部（固形分）を反応釜に取り、イオン交換水 140 部を加え希釈し、70 に昇温した。別にアクリロニトリル / スチレン = 29 / 71（重量比）からなるグラフト重合体混合物を 50 部調整し、ベンゾイルパーオキサイド 0.35 部を溶解した後、窒素置換した。この単量体混合物を 15 部 / 時間の速度で定量ポンプを使用し、上記反応系内に加えた。全モノマーの注入終了後、系内温度を 80 に昇温し 30 分攪拌を続けグラフト重合体ラテックスを得た。重合率は 99 % であった。

【0043】

ラテックスの一部に希硫酸を加えて凝固乾燥した粉末をメチルエチルケトン還流下で抽出を行い、抽出部の $s p / C$ をジメチルホルムアミドを溶媒として 25 で測定したところ、0.67 であった。

上記のようにして製造したラテックスを、全ラテックスの 3 倍量の塩化アルミニウム ($A 1 C 1_3 \cdot 6 H_2 O$) 0.15 % 水溶液 (90) 中に攪拌しながら投入し、凝固させた。全ラテックスの添加終了後、凝固槽内の温度を 93 に昇温し、このまま 5 分間放置した。これを冷却後、遠心脱水機により脱液、洗浄を行い乾燥し、グラフト重合体 3 の乾燥粉末を得た。

【0044】

- グラフト重合体 4 (グラフト重合体 (E) に相当する) の製造 -

固形分含量が 35 %、平均粒子径 0.08 μm のポリブタジエンラテックス 50 部（固形分として）にアクリル酸 n - ブチル単位 85 %、メタクリル酸単位 15 % からなる平均粒子径 0.08 μm の共重合体ラテックス 1 部（固形分として）を攪拌しながら添加し、30 分間攪拌を続け平均粒子径 0.28 μm の肥大化ゴムラテックスを得た。

得られた肥大化ゴムラテックスを反応容器に加え、更に蒸留水 50 部、ウッドロジン乳化剤 2 部、デモール N (商品名、花王(株)製、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物) 0.2 部、水酸化ナトリウム 0.02 部、デキストローズ 0.35 部を添加して攪拌しながら、昇温させて内温 60 の時点で硫酸第一鉄 0.05 部、ピロリン酸ナトリウム 0.2 部、亜ニチオン酸ナトリウム 0.03 部を加えた後、アクリロニトリル 15 部、スチレン 35 部、クメンハイドロパーオキサイド 0.2 部および tert - ドデシルメルカプタン 0.5 部の混合物を 90 分間にわたり連続的に滴下した後 1 時間保持して冷却した。得られたグラフト重合体ラテックスを希硫酸で凝析したのち、洗浄、濾過、乾燥してグラフト重合体 4 を得た。

【0045】

- 共重合体 1 (共重合体 (B) に相当) の製造 -

アクリロニトリル単位 29 %、スチレン単位 71 % の組成の共重合体を懸濁重合法によって得た。この共重合体の 25 での還元粘度 ($s p / C$) は 0.62 であった (0.2 % ジメチルホルムアミド溶液での測定値)。

- 共重合体 2 (共重合体 (B) 相当) の製造 -

アクリロニトリル単位 20 %、スチレン単位 55 %、N - フェニルマレイミド単位 20 % の組成の共重合体をメチルエチルケトン溶液中で重合することによって得た。この共重合体の 25 での還元粘度 ($s p / C$) は 0.52 であった (0.2 % ジメチルホルムアミド溶液での測定値)。

【0046】

- ポリカーボネート樹脂 (C) -

ポリカーボネート樹脂 (C) には、三菱エンジニアリングプラスチック (株) 製の「ノバレックス 7025 A」(商品名) を使用した。

- ポリアルキレンテレフタレートを主体とするポリエステル樹脂 (D) -

このポリエステル樹脂 (D) には、三菱レイヨン (株) 製の「タフペット PBTN1100」(商品名、ポリブチレンテレフタレート樹脂) を使用した。

【0047】

以上のグラフト重合体等の重合体を表 1 および表 2 の配合組成に従って配合し、ヘンシェ

ルミキサーにて5分間混合し、ペレタイザーにてペレット化し、さらにこのペレットを射出成形機に投入して厚さ3mmのシート(100×100mm)に射出成形し、試験用シートとした。

この試験用シートについて、1 耐熱性、2 熱板溶着性、3 めっき膜密着性、4 めっき膜耐久性について評価した。これらの結果を表1および表2に示す。

【0048】

1 耐熱性はASTMD-648に準拠し、応力18.56kg/cm²で測定した。

2 熱板溶着性は、テフロン(商標)加工した鉄板を表面温度300に加熱しておき、この鉄板に試験用シート(30mm×100mm×3mm)を30秒接触させ、その後垂直に引き上げ、その際の糸引き長さを求める方法で実施し、糸引き長さが1mm未満のものを印とし、1mm以上5mm未満のものを印とし、5mm以上のものを×印とした。

10

【0049】

3 めっき膜密着性

下記に示す工程でめっき用平板(100mm×100mm×3mm(厚さ)、1個所タブ付)にめっきを行い、荷重測定器上でめっき膜を垂直方向に引き剥してその強度を測定した。

めっき工程：

(1) 脱脂(60×3分) (2) 水洗 (3) エッティング(CrO₃ 400g/l、H₂SO₄ 200cc/l 170×20分) (4) 水洗 酸処理(常温1分) (5) 水洗 触媒化処理(25×3分) (6) 水洗 活性化処理(40×5分) (7) 水洗 (8) 化学Niめっき(40×5分) (9) 水洗 (10) 電気銅めっき(膜厚35μm 20×60分) (11) 乾燥。

20

【0050】

4 めっき膜耐久性

下記に示す工程でめっき用平板(100mm×100mm×3mm(厚さ)、1個所タブ付)にめっきを行い、[-40×1時間 80×1時間]を1サイクルとして、5サイクルを行いめっき膜の状態を観察し、下記の判定基準により評価した。

めっき工程：

(1) 脱脂(60×3分) (2) 水洗 (3) エッティング(CrO₃ 400g/l、H₂SO₄ 200cc/l 170×20分) (4) 水洗 酸処理(常温1分) (5) 水洗 触媒化処理(25×3分) (6) 水洗 活性化処理(40×5分) (7) 水洗 (8) 化学Niめっき(40×5分) (9) 水洗 (10) 電気銅めっき(膜厚20μm 20×20分) (11) 水洗 (12) 電気Niめっき(膜厚10μm 55×15分) (13) 水洗 (14) 電気Crめっき(膜厚0.3μm 45×2分)

30

判定基準

：変化なし

×：タブ近傍部のみ膨れ

××：タブ近傍部以外にも膨れ

40

×××：全面膨れ

【0051】

【表1】

	参考例 1	参考例 2	参考例 3	参考例 4	参考例 1	実施例 2	実施例 3	参考例 5	参考例 6	実施例 3
(A) グラフト重合体 1	4 0	4 0			4 0	4 0	1 0			1 0
(A) グラフト重合体 2			3 0							
(A) グラフト重合体 3				4 0					1 0	
(E) グラフト重合体 4								2 5	2 5	2 5
(B) 共重合体 1	6 0		7 0	6 0	1 0			6 5	6 5	1 5
共重合体 2		6 0								
(C) ポリカーボネート樹脂					5 0	3 0				5 0
(D) ポリエスチル樹脂						3 0				
耐熱性	8 3	1 0 0	8 4	8 3	1 0 3	7 8	8 5	8 5	1 0 4	
熱板溶着性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	○	
めつき膜密着性(kg/cm)	0. 8	—	—	0. 6	—	—	1. 8	1. 6	1. 1	
めつき膜耐久性	×××	—	—	××	—	—	○	○	○	

—は未測定

【0052】

【表2】

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7
(A) グラフト重合体	グラフト重合体 1						
	グラフト重合体 2						
	グラフト重合体 3						
(E) グラフト重合体	4	40	40	40	40	35	35
	60		10			6.5	1.5
(B) 共重合体	1						
	2	60					
(C) ポリカーボネート樹脂			50	30		5.0	
(D) ポリエスチル樹脂			30				
耐熱性	87	103	98	102	104	103	
熱板溶着性		×	×	×	×	×	
めつき膜密着性(kg/cm)	2.1	1.7	1.2	—	1.9	1.1	
めつき膜耐久性	○	○	○	—	○	○	

—は未測定

10

20

30

40

【0053】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明の請求項1記載の熱板溶着用熱可塑性樹脂組成物にあっては、これを用いて自動車用ランプのハウジングとし、このハウジングとポリメチルメタクリレート樹脂やポリカーボネート樹脂などからなるレンズとを熱板溶着する際に、糸引き現象が生じることがなく、溶着作業が円滑に行われる。また、これに加えて良好な耐熱性が得られる。

【0054】

また、請求項2記載の樹脂組成物を用いれば、良好な耐熱性および耐薬品性が得られ、請求項3記載の樹脂組成物を用いれば、良好なめつき性と耐熱性が得られる。

したがって、請求項4記載の自動車ランプは、その製造に際して、効率よく生産でき、しかも耐熱性、耐薬品性、めつき性にも富む優れたものとなる。

【図面の簡単な説明】

【図1】ハウジングとレンズとを熱板溶着する方法を示す構成図である。

【符号の説明】

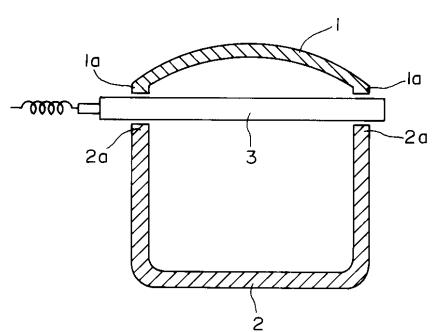
1 レンズ

2 ランプハウジング

50

3 热板

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 酒井 比呂志

神奈川県川崎市多摩区登戸3816 三菱レイヨン株式会社 東京技術・情報センター内

審査官 中島 庸子

(56)参考文献 特開平09-087472 (JP, A)

特開平07-196882 (JP, A)

特開平07-331025 (JP, A)

特開平10-298419 (JP, A)

特開平10-287802 (JP, A)

特開平07-207103 (JP, A)

特開平07-207104 (JP, A)

特開平07-282602 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F 285/00

C08L 55/00

C08L 69/00