

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2008-24863

(P2008-24863A)

(43) 公開日 平成20年2月7日(2008.2.7)

|                                |               |             |
|--------------------------------|---------------|-------------|
| (51) Int.Cl.                   | F I           | テーマコード (参考) |
| <b>C O 8 L 69/00 (2006.01)</b> | C O 8 L 69/00 | 4 J O O 2   |
| <b>C O 8 L 67/02 (2006.01)</b> | C O 8 L 67/02 |             |
| <b>C O 8 K 3/00 (2006.01)</b>  | C O 8 K 3/00  |             |

審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全 25 頁)

|           |                              |          |                                          |
|-----------|------------------------------|----------|------------------------------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2006-200536 (P2006-200536) | (71) 出願人 | 594137579                                |
| (22) 出願日  | 平成18年7月24日 (2006.7.24)       |          | 三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社                    |
|           |                              |          | 東京都中央区京橋一丁目1番1号                          |
|           |                              | (74) 代理人 | 100084320                                |
|           |                              |          | 弁理士 佐々木 重光                               |
|           |                              | (72) 発明者 | 本間 賢                                     |
|           |                              |          | 神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社内 |
|           |                              | (72) 発明者 | 中野 博                                     |
|           |                              |          | 神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社内 |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱可塑性樹脂組成物

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 特に耐衝撃性や低温耐衝撃性に優れ、かつ、剛性、流動性、および滞留熱安定性などにも優れた無機フィラーを含有する熱可塑性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 芳香族ポリカーボネート樹脂 (A 1 成分) 10 ~ 90 重量%と、熱可塑性ポリエステル樹脂 (A 2 成分) 90 ~ 10 重量%の合計 100 重量%よりなる樹脂成分 (A 成分) 40 ~ 99 重量部に対し、無機フィラー (B 成分) 1 ~ 60 重量部、および、ポリオルガノシロキサンとポリアルキル (メタ) アクリレートとを含む複合ゴム (C 成分) 1 ~ 35 重量部を含有し、A 成分、B 成分および C 成分の合計 100 重量部に対して、下記一般式 (I) で表されるアルキルシラン化合物 (D 成分) を 0.01 ~ 3 重量部含有する熱可塑性樹脂組成物。



【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

芳香族ポリカーボネート樹脂（A 1 成分）10～90重量％と、熱可塑性ポリエステル樹脂（A 2 成分）90～10重量％の合計100重量％よりなる樹脂成分（A 成分）40～99重量部に対し、無機フィラー（B 成分）1～60重量部、および、ポリオルガノシロキサンとポリアルキル（メタ）アクリレートとを含む複合ゴム（C 成分）1～35重量部を含有し、A 成分、B 成分およびC 成分の合計100重量部に対して、下記一般式（I）で表されるアルキルシラン化合物（D 成分）を0.01～3重量部含有する、ことを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。



10

【一般式（I）において、 $R^1$ は炭素原子数4～30のアルキル基を示し、 $R^2$ は炭素原子数1～4のアルキル基を示し、 $m$ は1～3の整数を示し、 $R^1$ および／または $R^2$ が複数の場合には、 $R^1$ および $R^2$ は、各々、同一でも異なってもよい。】

## 【請求項 2】

樹脂成分（A 成分）が、芳香族ポリカーボネート樹脂（A 1 成分）50～85重量％と、熱可塑性ポリエステル樹脂（A 2 成分）50～15重量％（合計100重量％）とよりなるものである、請求項 1 に記載の熱可塑性樹脂組成物。

## 【請求項 3】

熱可塑性ポリエステル樹脂（A 2 成分）100重量部中に、A 2 成分としてポリエチレンテレフタレート樹脂を10重量部以上含有するものである、請求項 1 または請求項 2 に記載の熱可塑性樹脂組成物。

20

## 【請求項 4】

無機フィラー（B 成分）が珪酸塩化合物である、請求項 1 ないし請求項 3 のいずれか一項に記載の熱可塑性樹脂組成物。

## 【請求項 5】

無機フィラー（B 成分）が、無機フィラー（B 成分）100重量部に対し0.05～5重量部のアルキルシラン化合物（D 成分）によって予め表面処理されたものである、請求項 1 ないし請求項 4 のいずれか一項に記載の熱可塑性樹脂組成物。

## 【請求項 6】

無機フィラー（B 成分）が、水または有機溶媒で希釈されたアルキルシラン化合物（D 成分）によって予め表面処理されたものである、請求項 5 に記載の熱可塑性樹脂組成物。

30

## 【請求項 7】

ポリオルガノシロキサンとポリアルキル（メタ）アクリレートとを含む複合ゴム（C 成分）が、ビニル系単量体をグラフトしたポリオルガノシロキサンとポリアルキル（メタ）アクリレートとを含む複合ゴムグラフト共重合体である、請求項 1 ないし請求項 6 のいずれか一項に記載の熱可塑性樹脂組成物。

## 【請求項 8】

ビニル系単量体が、エポキシ基含有ビニル系単量体である、請求項 7 に記載の熱可塑性樹脂組成物。

40

## 【請求項 9】

ビニル系単量体が、アクリル酸系単量体および／または（メタ）アクリル酸エステル系単量体である、請求項 7 に記載の熱可塑性樹脂組成物。

## 【請求項 10】

エポキシ基含有ビニル系単量体をグラフトしたポリオルガノシロキサンとポリアルキル（メタ）アクリレート複合ゴムグラフト共重合体（C 1 成分）のエポキシ基含有ビニル系単量体成分の比率が、0.1～10重量％である、請求項 8 に記載の熱可塑性樹脂組成物。

## 【請求項 11】

ポリオルガノシロキサンとポリアルキル（メタ）アクリレートとを含む複合ゴムの重量

50

平均粒子径が、 $0.1\mu\text{m} \sim 1.0\mu\text{m}$ である請求項1ないし請求項10のいずれか一項に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項12】

A成分、B成分およびC成分の合計100重量部に対して、さらにリン系化合物（E成分）を0.005～1重量部含有する、請求項1ないし請求項11のいずれか一項に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、無機フィラーを含有してなる熱可塑性樹脂組成物に関する。さらに詳しくは、耐衝撃性、剛性、低温耐衝撃性に優れ、かつ、流動性および滞留熱安定性などにも優れた、無機フィラーを含有する熱可塑性樹脂組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

芳香族ポリカーボネート樹脂は、汎用エンジニアリングプラスチックとして透明性、耐衝撃性、耐熱性、寸法安定性などに優れ、これらの優れた特性から、電気・電子・OA機器部品、機械部品、車輛用部品などの幅広い分野で使用されている。さらに、芳香族ポリカーボネート樹脂と熱可塑性ポリエステル樹脂からなるポリマーアロイは、芳香族ポリカーボネート樹脂の上記優れた諸特性を活かしつつ、芳香族ポリカーボネート樹脂の欠点である耐薬品性や成形加工性が改良された成形材料であり、車輛内装・外装部品、各種ハウジング部材およびその他多くの製品・部品製造用樹脂材料として使用されている。

【0003】

芳香族ポリカーボネート樹脂と熱可塑性ポリエステル樹脂からなるポリマーアロイの剛性、寸法安定性などを向上させる方法としては、基体樹脂に無機フィラーを配合する手法が採用されている。特に、車輛内装・外装部品など美しい外観が要求される分野においては、この無機フィラーとして、珪酸塩系無機物の粉碎物や、合成ウイスカ・などが使用されている。しかし無機フィラーが配合された熱可塑性樹脂組成物は、衝撃強度や成形加工性（流動性）が低下するという問題があった。

【0004】

特に近年、車輛内装・外装部品では、これら部品を薄肉化し同時に高剛性化するという要請が強く、基体樹脂に多量の無機フィラーを配合しても、なお高い耐衝撃性を発揮する樹脂材料が要求されている。高い耐衝撃性を発揮させるには、樹脂組成物にさらにゴム性重合体を配合する必要があるが、ゴム性重合体の配合量が多くなると、樹脂組成物の剛性が低下するという問題が生じるので、無機フィラーが配合されていても剛性のみならず、優れた耐衝撃性を発揮する熱可塑性樹脂組成物が切望されていた。

【0005】

耐衝撃性、剛性、熱安定性などに優れた熱可塑性樹脂組成物として、ポリカーボネート樹脂、芳香族ポリエステル樹脂、ゴム状弾性体、表面処理されたタルク、および/または、表面処理されたマイカからなる樹脂組成物が提案されている（例えば、特許文献1参照）。さらに、熱安定性、色相に優れた樹脂組成物として、ポリカーボネート樹脂、ポリアルキレンテレフタレート樹脂、中和処理されたウォラストナイトからなる樹脂組成物が提案されている（例えば、特許文献2参照）。しかし本発明者らの実験によれば、これら樹脂組成物でも耐衝撃性や流動性において十分に満足できる特性を発揮しないことが分かった。

【0006】

表面外観が良好で、耐薬品性、疲労特性、剛性などの機械的特性に優れた熱可塑性樹脂組成物として、ポリカーボネート樹脂（a成分）、ポリエステル樹脂（b成分）、アスペクト比（L/D）が3～50のウォラストナイト（c成分）、カルボキシ基および/またはカルボン酸無水物基を含有するオレフィン系ワックス（d成分）、ならびに、ポリオルガノシロキサンゴムとポリアルキル（メタ）アクリレートゴム成分とが、相互に絡み合

10

20

30

40

50

った構造を有している複合弾性重合体などのゴム質重合体（e成分）からなるポリカーボネート樹脂組成物が提案されている（特許文献3）。また、特に低温での耐衝撃性、着色性および耐候性の特性をバランス良く兼備する樹脂組成物として、架橋アクリル酸エステル系ゴム状重合体（A）およびポリオルガノシロキサン（S）に、（メタ）アクリル酸エステルと架橋剤および／またはグラフト交叉剤を必須成分とする単量体混合物（B）を重合させた複合ゴム状重合体（R）に、さらにビニル系単量体を重合させて得られるグラフト共重合体（G）、かかるグラフト共重合体（G）とポリカーボネート樹脂やポリエステル樹脂からなる熱可塑性樹脂組成物が提案されている（特許文献4）。

#### 【0007】

さらに、低温における耐衝撃特性、耐候性などの優れた熱可塑性樹脂組成物として、ポリオルガノシロキサン（S）と、ポリ（メタ）アクリル酸エステル（M）とからなる複合ゴム状重合体（R）に、ビニル系重合体がグラフトさせた第一のグラフト共重合体（A）、質量平均粒子径が $0.6\mu\text{m} \sim 30\mu\text{m}$ のゴム状重合体（G）に、ビニル系重合体がグラフトさせた第二のグラフト共重合体（B）、およびポリカーボネート樹脂やポリエステル樹脂などの熱可塑性樹脂からなる樹脂組成物が提案されている（特許文献5）。しかしながら、本発明者らの実験によれば、特許文献3～特許文献5に記載の樹脂組成物は、耐衝撃性、低温耐衝撃性、剛性、流動性、および滞留熱安定性などのいずれかの特性は優れているが、これらの特性のすべてにおいてバランスしたものはなかった。

【特許文献1】特開平8-127711号公報

【特許文献2】特開2005-232298号公報

【特許文献3】特開平9-12846号公報

【特許文献4】特開2003-160624号公報

【特許文献5】特開2005-307074号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

#### 【0008】

本発明の目的は、上記従来技術の欠点を解消した熱可塑性樹脂組成物を提供することにある。すなわち、本発明の目的は、次のとおりである。

1. 耐衝撃性、低温耐衝撃性、剛性および耐薬品性などに優れた、無機フィラーを含有する熱可塑性樹脂組成物を提供すること。

2. 流動性、および滞留熱安定性などにも優れた無機フィラーを含有する熱可塑性樹脂組成物を提供すること。

【課題を解決するための手段】

#### 【0009】

上記目的を達成するために、本発明では、芳香族ポリカーボネート樹脂（A1成分）10～90重量％と、熱可塑性ポリエステル樹脂（A2成分）90～10重量％の合計100重量％よりなる樹脂成分（A成分）40～99重量部に対し、無機フィラー（B成分）1～60重量部、および、ポリオルガノシロキサンとポリアルキル（メタ）アクリレートを含む複合ゴム（C成分）1～35重量部を含有し、A成分、B成分およびC成分の合計100重量部に対して、下記一般式（I）で表されるアルキルシラン化合物（D成分）を0.01～3重量部含有する、ことを特徴とする熱可塑性樹脂組成物を提供する。

#### 【0010】

【化1】



{一般式（I）において、 $R^1$ は炭素原子数4～30のアルキル基を示し、 $R^2$ は炭素原子数1～4のアルキル基を示し、 $m$ は1～3の整数を示し、 $R^1$ および／または $R^2$ が複数の場合には、 $R^1$ および $R^2$ は、各々、同一でも異なってもよい。}

【発明の効果】

#### 【0011】

10

20

30

40

50

本発明に係る熱可塑性樹脂組成物は、つぎのような特別に有利な効果を奏し、その産業上の利用価値は極めて大である。

１．本発明に係る熱可塑性樹脂組成物は、耐衝撃性、低温耐衝撃性、剛性および耐薬品性などに優れている。

２．本発明に係る熱可塑性樹脂組成物は、流動性、および滞留熱安定性などにも優れている。

３．本発明に係る熱可塑性樹脂組成物からは、優れた外観の成形品が得られるので、車輛外装・外板部品、車輛内装部品をはじめとして、電気・電子・ＯＡ機器部品、機械部品などの各種製品・部品の製造用材料に適している。

【発明を実施するための最良の形態】

10

【００１２】

以下、本発明を更に詳細に説明する。

〔１〕芳香族ポリカーボネート樹脂（Ａ１成分）

本発明における芳香族ポリカーボネート樹脂（以下、「Ａ１成分」と略記することがある。）は、例えば、芳香族ジヒドロキシ化合物とカーボネート前駆体とを、または、これらに併せて少量のポリヒドロキシ化合物などを反応させて得られる、直鎖または分岐の熱可塑性芳香族ポリカーボネート重合体、または共重合体である。この芳香族ポリカーボネート樹脂（Ａ１成分）の製造法は、特に限定されるものではなく、従来から知られている方法によって製造することができる。製造方法としては、界面重合法、熔融エステル交換法、ピリジン法、環状カーボネート化合物の開環重合法、プレポリマーの固相エステル交換法などを挙げることができる。

20

【００１３】

原料として使用される芳香族ジヒドロキシ化合物としては、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）、２，２ - ビス（３，５ - ジプロモ - ４ - ヒドロキシフェニル）プロパン（＝テトラプロモビスフェノールＡ）、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、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（４ - ヒドロキシ - ３ - メチルフェニル）プロパン、１，１ - ビス（３ - ｔ - ブチル - ４ - ヒドロキシフェニル）プロパン、２，２ - ビス（４ - ヒドロキシ - ３，５ - ジメチルフェニル）プロパン、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 - ジクロロ - ４ - ヒドロキシフェニル）プロパン、２，２ - ビス（３ - フェニル - 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（４ - ヒドロキシフェニル） - １ - フェニルエタン、ビス（４ - ヒドロキシフェニル）ジフェニルメタン、２，２ - ビス（４ - ヒドロキシフェニル） - １，１，１ - トリクロロプロパン、２，２ - ビス（４ - ヒドロキシフェニル） - １，１，１，３，３，３ - ヘキサクロロプロパン、２，２ - ビス（４ - ヒドロキシフェニル） - １，１，１，３，３，３ - ヘキサフルオロプロパンなどで例示されるビス（ヒドロキシアリール）アルカン類；１，１ - ビス（４ - ヒドロキシフェニル）シクロペンタン、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などで例示されるビス（ヒドロキシアリーール）シクロアルカン類；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）フルオレンなどで例示されるカルド構造含有ビスフェノール類；４，４' - ジヒドロキシジフェニルエーテル、４，４' - ジヒドロキシ - ３，３' - ジメチルジフェニルエーテルなどで例示されるジヒドロキシジアリールエーテル類；４，４' - ジヒドロキシジフェニルスルフィド、４，４' - ジヒドロキシ - ３，３' - ジメチルジフェニルスルフィドなどで例示されるジヒドロキシジアリールスルフィド類；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 - ３，３' - ジメチルジフェニルスルホキシドなどで例示されるジヒドロキシジアリールスルホキシド類；４，４' - ジヒドロキシジフェニルスルホン、４，４' - ジヒドロキシ - ３，３' - ジメチルジフェニルスルホンなどで

30

40

50

例示されるジヒドロキシジアリールスルホン類；ハイドロキノン、レゾルシン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルなどが挙げられる。

【0014】

これらの中で好ましいのは、ビス(4-ヒドロキシフェニル)アルカン類であり、特に耐衝撃性の観点から好ましいのは、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。これらの芳香族ジヒドロキシ化合物は、一種類でも二種類以上を併用してもよい。

【0015】

芳香族ジヒドロキシ化合物と反応させるカーボネート前駆体としては、カルボニルハライド、カーボネートエステル、ハロホルメートなどが挙げられる。具体的にはホスゲン；ジフェニルカーボネート、ジトリルカーボネートなどのジアリールカーボネート類；ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどのジアルキルカーボネート類；二価フェノールのジハロホルメートなどが挙げられる。これらのカーボネート前駆体もまた、一種類でも二種類以上を併用してもよい。

10

【0016】

また、芳香族ポリカーボネート樹脂(A1成分)は、少量の三官能以上の多官能性芳香族化合物を存在させて共重合させた、分岐した芳香族ポリカーボネート樹脂であってもよい。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、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-2、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、2,6-ジメチル-2,4,6-トリ(4-ヒドロキシフェニル)ヘプテン-3、1,3,5-トリ(4-ヒドロキシフェニル)ベンゼン、1,1,1-トリ(4-ヒドロキシフェニル)エタンなどで例示されるポリヒドロキシ化合物類、または、3,3'-ビス(4-ヒドロキシアリール)オキシインドール(=イサチンビスフェノール)、5-クロロイサチン、5,7-ジクロロイサチン、5-ブロムイサチンなどが挙げられ、これらの中でも1,1,1-トリ(4-ヒドロキシフェニル)エタンが好ましい。多官能性芳香族化合物は、前記芳香族ジヒドロキシ化合物の一部を置換して使用することができ、その使用量は、芳香族ジヒドロキシ化合物に対して0.01~10モル%の範囲が好ましく、0.1~2モル%の範囲がより好ましい。

20

【0017】

次に、A1成分の製造方法について説明する。A1成分の製造方法のうち、まず界面重合法について説明する。この製造方法における重合反応は、反応に不活性な有機溶媒、アルカリ水溶液の存在下で、通常pHを9以上に保ち、芳香族ジヒドロキシ化合物、および、必要に応じて分子量調整剤(末端停止剤)、ならびに、芳香族ジヒドロキシ化合物の酸化を防止する目的で酸化防止剤を使用し、ホスゲンと反応させた後、第三級アミンまたは第四級アンモニウム塩などの重合触媒を添加し、界面重合を行うことによってポリカーボネートを得ることができる。分子量調節剤の重合系への添加時期は、ホスゲン化時から重合反応開始時までの間であれば特に限定されない。なお、反応温度は、例えば、0~40で、反応時間は、例えば、数分(例えば、10分)~数時間(例えば、6時間)である。

30

【0018】

界面重合法で使用される反応に不活性な有機溶媒としては、ジクロロメタン、1,2-ジクロロエタン、クロロホルム、モノクロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどの塩素化炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素などが挙げられる。また、アルカリ水溶液調製用のアルカリ化合物としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属の水酸化物が挙げられる。分子量調節剤としては、一価のフェノール性水酸基を有する化合物が挙げられる。一価のフェノール性水酸基を有する化合物としては、m-メチルフェノール、p-メチルフェノール、m-プロピルフェノール、p-プロピルフェノール、p-t-ブチルフェノールおよびp-長鎖アルキル置換フェノールなどが挙げられる。分子量調節剤の添加量は、芳香族ジヒドロキシ化合物100モルに対して、好ましくは0.5~50モル、より好ましくは1~30モルである。

40

50

## 【 0 0 1 9 】

重合触媒としては、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、トリプロピルアミン、トリヘキシルアミン、ピリジンなどの第三級アミン類：トリメチルベンジルアンモニウムクロライド、テトラメチルアンモニウムクロライド、トリエチルベンジルアンモニウムクロライドなどの第四級アンモニウム塩が挙げられる。

## 【 0 0 2 0 】

次に、溶融エステル交換法について説明する。この製造方法における重合反応は、例えば、炭酸ジエステルと芳香族ジヒドロキシ化合物とのエステル交換反応である。炭酸ジエステルとしては、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジ-*t*-ブチルカーボネートなどの炭酸ジアルキル化合物、ジフェニルカーボネートおよびジトリルカーボネートなどの置換ジフェニルカーボネートなどが挙げられる。炭酸ジエステルは、好ましいのはジフェニルカーボネートまたは置換ジフェニルカーボネートであり、より好ましいのはジフェニルカーボネートである。

10

## 【 0 0 2 1 】

この製造方法においては、一般的に、炭酸ジエステルと芳香族ジヒドロキシ化合物との混合比率を調整したり、反応時の減圧度を調整したりすることによって、所望の分子量および末端ヒドロキシル基量を有するポリカーボネート樹脂が得られる。より積極的な方法として、反応時に別途、末端停止剤を添加して調整することもできる。この際の末端停止剤としては、一価フェノール類、一価カルボン酸類、炭酸ジエステル類が挙げられる。末端ヒドロキシル基量は、A 1 成分である芳香族ポリカーボネート樹脂の熱安定性、加水分解安定性、色調などに大きな影響を及ぼす。用途にもよるが、実用的な物性を具備させるためには、好ましくは 1 0 0 0 p p m 以下であり、より好ましくは 7 0 0 p p m 以下である。また、エステル交換法で製造する芳香族ポリカーボネート樹脂では、末端ヒドロキシル基量 1 0 0 p p m 以上が好ましい。このような末端ヒドロキシル基量とすることにより、分子量の低下が抑制でき、色調もより良好なものとすることができる。従って、芳香族ジヒドロキシ化合物 1 モルに対して、炭酸ジエステルを等モル量以上、例えば、1 . 0 1 ~ 1 . 3 0 モルの量で使用するのがより好ましい。

20

## 【 0 0 2 2 】

溶融エステル交換法により芳香族ポリカーボネート樹脂を製造する際には、通常、エステル交換触媒が使用される。エステル交換触媒は、従来から使用されているものが特に制限されずに使用できる。具体的には、アルカリ金属化合物およびアルカリ土類金属化合物が挙げられる。また、補助的に、塩基性ホウ素化合物、塩基性リン化合物、塩基性アンモニウム化合物、アミン系化合物などの塩基性化合物を併用することもできる。上記原料を用いたエステル交換反応としては、通常、1 0 0 ~ 3 2 0 の温度で反応を行い、最終的には 2 m m H g 以下の減圧下、芳香族ヒドロキシ化合物などの副生成物を除去しながら溶融重縮合反応を行う方法が挙げられる。

30

## 【 0 0 2 3 】

溶融エステル交換法は、バッチ式または連続的に行うことができるが、最終的に得られる樹脂組成物の安定性などを勘案すると、連続式で行うのが好ましい。溶融エステル交換法により得られた芳香族ポリカーボネート樹脂中には、残存触媒が含まれ、この残存触媒が芳香族ポリカーボネート樹脂の成形時に熱安定性などに悪影響を及ぼすので、これを失活させる失活剤を添加するのが好ましい。失活剤には、使用した触媒を中和する化合物、例えば、イオウ含有酸性化合物またはそれより形成される誘導体が好ましい。このような触媒を中和する化合物は、使用した触媒が含有するアルカリ金属に対して、好ましくは 0 . 5 ~ 1 0 当量、より好ましくは 1 ~ 5 当量の範囲で添加する。さらに加えて、このような触媒を中和する化合物は、芳香族ポリカーボネート樹脂に対して、好ましくは 1 ~ 1 0 0 p p m、より好ましくは 1 ~ 2 0 p p m の範囲で添加する。

40

## 【 0 0 2 4 】

本発明において芳香族ポリカーボネート樹脂の分子量は、成形材料として使用できる範囲のものであれば特に制限はなく、溶液粘度から換算した粘度平均分子量 [ M v ] で、1

50

0000～50000の範囲のものが好ましい。芳香族ポリカーボネート樹脂の粘度平均分子量が10000以上であると、機械的強度が向上し、高い機械的強度が要求される用途に使用する場合により好適である。一方、粘度平均分子量が50000以下であると、流動性の低下を改善でき、成形加工性の観点から好ましい。粘度平均分子量のより好ましい範囲は、12000～40000であり、さらに好ましい範囲は14000～30000である。また、粘度平均分子量の異なる二種類以上の芳香族ポリカーボネート樹脂の混合物であってもよい。混合物が、分子量が異なる二種類以上の芳香族ポリカーボネート樹脂よりなる場合には、混合物の分子量が上記範囲内であれば、粘度平均分子量が上記範囲外の芳香族ポリカーボネート樹脂を含んでいてもよい。

#### 【0025】

ここで粘度平均分子量 $[M_v]$ とは、溶媒としてメチレンクロライドを使用し、ウペローデ粘度計を使用し、温度20℃での極限粘度 $[\eta]$ （単位 $dl/g$ ）を測定し、Schneellの粘度式、すなわち、 $\eta = 1.23 \times 10^{-4} M^{0.83}$ から算出される値を意味する。ここで極限粘度 $[\eta]$ とは、各溶液濃度 $[C]$ （ $g/dl$ ）での比粘度 $[\eta_{sp}]$ を測定し、下記式（A）により算出した値である。

#### 【0026】

##### 【数1】

$$\dots\dots (A)$$

#### 【0027】

本発明における芳香族ポリカーボネート樹脂（A1成分）は、成形品外観の向上や流動性の向上を図るため、芳香族ポリカーボネートオリゴマーを含有していてもよい。この芳香族ポリカーボネートオリゴマーの粘度平均分子量 $[M_v]$ は、好ましくは1500～9500であり、より好ましくは2000～9000である。芳香族ポリカーボネートオリゴマーは、A1成分の30重量%以下の範囲で含有させるのが好ましい。

#### 【0028】

芳香族ポリカーボネート樹脂（A1成分）は、いわゆるバージン原料だけでなく、使用済みの製品から再生された芳香族ポリカーボネート樹脂、いわゆるリサイクルされた芳香族ポリカーボネート樹脂であってもよい。使用済みの製品としては、光学ディスクなどの光記録媒体、導光板、自動車窓ガラス・自動車ヘッドランプレンズ・風防ガラスなどの車両透明部材、水ボトルなどの容器、メガネレンズ、防音壁・ガラス窓・波板などの建築部材、ヘルメット・防弾盾などの安全用具類が挙げられる。また、製品の不適合品、スプルー、ランナーなどから得られた粉碎品またはそれらを溶融して得たペレットであってもよい。再生された芳香族ポリカーボネート樹脂は、A1成分の80重量%以下が好ましく、より好ましくは50重量%以下である。

#### 【0029】

##### 〔2〕熱可塑性ポリエステル樹脂（A2成分）

本発明における熱可塑性ポリエステル樹脂（以下、「A2成分」と略記することがある。）は、ジカルボン酸類またはその反応性誘導体からなるジカルボン酸成分と、ジオール類またはそのエステル誘導体からなるジオール成分とを主成分とし、これらを縮合反応により得られる重合体または共重合体である。

#### 【0030】

熱可塑性ポリエステル樹脂（A2成分）の製造は、従来から知られている方法に従い、チタン、ゲルマニウム、アンチモンなどを含有する重縮合触媒の存在下に、加熱しながらジカルボン酸成分とジオール成分とを反応させ、副生する水または低級アルコールを反応系外に排出することによって行われる。製造方法は、エステル交換反応、重縮合反応とも、バッチ式でも、連続式でもよく、一方をバッチ式とし、他方を連続式として組み合わせた方法であってもよく、固相重合によって重合度を高めることもできる。

#### 【0031】

ジカルボン酸類としては、芳香族ジカルボン酸および脂肪族ジカルボン酸のいずれでも

10

20

30

40

50

よいが、最終的に得られる樹脂組成物からの成形品の耐熱性、寸法安定性などの観点から、芳香族ジカルボン酸が好ましい。芳香族ジカルボン酸としては、テレフタル酸、イソフタル酸、オルトフタル酸、1,5-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、4,4'-ビフェニルジカルボン酸、4,4'-ビフェニルエーテルジカルボン酸、4,4'-ビフェニルメタンジカルボン酸、4,4'-ビフェニルスルホンジカルボン酸、4,4'-ビフェニルイソプロピリデンジカルボン酸、1,2-ビス(フェノキシ)エタン-4,4'-ジカルボン酸、2,5-アントラセンジカルボン酸、2,6-アントラセンジカルボン酸、4,4'-p-ターフェニレンジカルボン酸、2,5-ピリジンジカルボン酸などが挙げられ、これらの置換体(例えば、5-メチルイソフタル酸などのアルキル基置換体など)や反応性誘導体(例えば、テレフタル酸ジメチル、テレフタル酸ジエチルなどのアルキルエステル誘導体など)なども挙げられる。

10

#### 【0032】

これらのうち、テレフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸およびこれらのアルキルエステル誘導体がより好ましく、テレフタル酸およびそのアルキルエステル誘導体が特に好ましい。これら芳香族ジカルボン酸は、一種類でも二種類以上を併用してもよい。これら芳香族ジカルボン酸と共に、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸などの脂肪族ジカルボン酸類、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類などの一種類または二種類以上を併用することもできる。

#### 【0033】

ジオール類としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、トリエチレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、デカメチレングリコール、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオールなどの脂肪族ジオール類；1,4-シクロヘキサンジメタノール、1,3-シクロヘキサンジメタノール、シクロヘキサジオール、トランス-またはシス-2,2,4,4-テトラメチル-1,3-シクロブタンジオールなどの脂環族ジオール類；p-キシレンジオール、ビスフェノールA、テトラプロモビスフェノールA、テトラプロモビスフェノールA-ビス(2-ヒドロキシエチルエーテル)などの芳香族ジオール類などが挙げられ、これらの置換体であってもよい。

20

#### 【0034】

これらのうち、最終的に得られる樹脂組成物からの成形品の耐熱性、寸法安定性などの観点から、エチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,4-シクロヘキサンジメタノールがより好ましく、エチレングリコールが特に好ましい。これらは一種類でも二種類以上を併用してもよい。また、ジオール成分として、分子量400~6,000の長鎖ジオール類、すなわち、ポリエチレングリコール、ポリ-1,3-プロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどの一種類以上を、上記ジオール類と併用することもできる。

30

#### 【0035】

また、本発明における熱可塑性ポリエステル樹脂(A2成分)は、A2成分の製造時に、少量の分岐剤を添加して分岐させることもできる。分岐剤は、熱可塑性ポリエステル樹脂製造時に従来から使用されているものであれば、その種類に制限はない。具体例としては、トリメシン酸、トリメリチン酸、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールなどが挙げられる。

40

#### 【0036】

本発明における熱可塑性ポリエステル樹脂(A2成分)は、上記熱可塑性ポリエステル樹脂のほか、他の熱可塑性ポリエステル樹脂であってもよい。他の熱可塑性ポリエステル樹脂としては、例えば、ラクトンの開環重合によるポピバロラクトン樹脂、ポリ(ε-カプロラクトン)樹脂などや、溶融状態で液晶を形成する液晶ポリマー(Thermotropic Liquid Crystal Polymer; T L C P)などが挙げられる。具体的には、市販されている液晶ポリエステル樹脂とし、三菱エンジニアリングプラ

50

スティックス社のノバキュレート（商品名）、イーストマンコダック社のX7G（商品名）、ダートコ社のXyday（ザイダー）（商品名）、住友化学社のエコノール（商品名）、セラニーズ社のベクトラ（商品名）などが挙げられる。

#### 【0037】

熱可塑性ポリエステル樹脂（A2成分）として好適なものとしては、ポリエチレンテレフタレート樹脂（PET）、ポリプロピレンテレフタレート樹脂（PPET）、ポリブチレンテレフタレート樹脂（PBT）、ポリヘキシレンテレフタレート樹脂、ポリエチレンナフタレート樹脂（PEN）、ポリブチレンナフタレート樹脂（PBN）、ポリ（1，4-シクロヘキサジメチレンテレフタレート）樹脂（PCT）、ポリシクロヘキシルシクロヘキシレート（PCC）などが挙げられる。中でもポリエチレンテレフタレート樹脂（PET）、ポリプロピレンテレフタレート樹脂（PPET）、ポリブチレンテレフタレート樹脂（PBT）が流動性、耐衝撃性の観点から好ましい。中でも、熱可塑性ポリエステル樹脂（A2成分）が、このA2成分100重量部中にポリエチレンテレフタレート樹脂（PET）を10重量部以上含有するものが好ましく、とりわけ好ましいのはPETを12～50重量部含有するものである。

10

#### 【0038】

本発明におけるA2成分として特に好適なポリエチレンテレフタレート樹脂は、ジカルボン酸成分としてテレフタル酸を主成分とし、かつ、ジオール成分としてエチレングリコールを主成分とし、これらの縮合反応によって得られる飽和ポリエステル重合体または共重合体であり、繰り返し単位としてエチレンテレフタレート単位を好ましくは70モル%以上、より好ましくは80モル%以上含む熱可塑性ポリエステル樹脂である。ポリエチレンテレフタレート樹脂中には、重合時の副反応生成物であるジエチレングリコールが含まれるが、このジエチレングリコールの量は、重合反応時に使用するジオール成分の全量100モル%中、0.5モル%以上が好ましく、通常6モル%以下、中でも5モル%以下が特に好ましい。

20

#### 【0039】

熱可塑性ポリエステル樹脂（A2成分）の固有粘度は、0.4～1.5dl/gの範囲が好ましい。固有粘度が0.4未満であると、得られる樹脂組成物の耐衝撃性が低下し、1.5を超えると流動性が低下し、いずれも好ましくない。固有粘度のより好ましい範囲は、0.5～1.3dl/gである。ここで固有粘度とは、フェノール/テトラクロロエタン=50/50（重量比）の混合溶媒で、温度30℃で測定される値を意味する。また、熱可塑性ポリエステル樹脂の末端カルボキシル基量は、好ましくは5～50μeq/gの範囲である。末端カルボキシル基量が5μeq/g未満の場合は、得られる樹脂組成物の耐熱性、耐衝撃性が低下し易く、50μeq/gを超える場合には耐湿熱性、熱安定性が不十分となり易く、いずれも好ましくない。末端カルボキシル基量のより好ましい範囲は、10～30μeq/gである。

30

#### 【0040】

本発明における熱可塑性ポリエステル樹脂（A2成分）は、いわゆるバージン原料だけでなく、使用済みの製品から再生された熱可塑性ポリエステル樹脂、いわゆるリサイクルされた熱可塑性ポリエステル樹脂であってもよい。使用済みの製品としては、主として、容器類、フィルム類、シート類、繊維類などが挙げられるが、より好適なものはPETボトルなどの容器類である。また、再生熱可塑性ポリエステル樹脂としては、製品の不適合品、スプルー、ランナーなどから得られた粉碎品、またはそれらを溶融して得たペレットであってもよい。

40

#### 【0041】

##### [3] 無機フィラー（B成分）

本発明における無機フィラー（以下、「B成分」と略記することがある。）は、固体の無機化合物である。固体の形態（外観）は任意であって、例えば、球状、板状、針状、繊維状、不定形などのいずれであってもよい。球状の形態のものは、真球状の形態を呈するものだけでなく、ある程度断面楕円状や略長円状のものも含み、好ましくはアスペクト比

50

(球状体の最長の直径/球状体の最小の直径)が0.5~2の範囲のものであり、1に近いものが好適である。板状の形態のものは、アスペクト比(板状粉の板状面における最長辺の長さ/板状体の厚さ)が2~100の範囲のものを示す。針状の形態を呈するものは、長さが100 $\mu$ m以下でアスペクト比(粒子長さ/粒子径)が2~20の範囲のものを意味する。繊維状の形態のものは、長さが100 $\mu$ mを超えるものを示す。無機フィラーの形態(外観)は、電子顕微鏡写真などにより、容易に判別することができる。最終的に得られる樹脂組成物の寸法安定性、剛性を向上させるためには、形態が板状、針状、繊維状のものが好ましい。

#### 【0042】

板状無機フィラーの具体例としては、タルクなどの珪酸マグネシウム、カオリナイト、クレー、マイカ、黒鉛、セリサイト、モンモリロナイト、板状炭酸カルシウム、板状アルミナ、ガラスフレークなどが挙げられる。針状無機フィラーの具体例としては、ウォラストナイトなどの珪酸カルシウム、モスハイジ、ゾノトライト、チタン酸カルシウム、硼酸アルミニウム、針状炭酸カルシウム、針状酸化チタン、テトラポット型酸化亜鉛などが挙げられ、また、繊維状無機フィラーとしては、ガラス繊維、炭素繊維、金属繊維、鉱物繊維、セラミックスウイスキーなどが挙げられる。

10

#### 【0043】

無機フィラー(B成分)が板状、針状無機フィラーの場合には、その平均粒子径は、成形品に付与すべき物性に応じて、適宜選択して決定すればよく、0.1~25 $\mu$ mの範囲で選ばれる。平均粒子径が小さすぎると補強効果が不十分となり易く、逆に大きすぎると製品外観に悪影響を及ぼし易く、さらに耐衝撃性も不十分となる場合がある。平均粒子径は、上記範囲の中でも0.3~15 $\mu$ mの範囲、特に0.5~10 $\mu$ mが好ましい。ここで平均粒子径とは、X線透過による液相沈降方式で測定された $D_{50}$ をいう。このような測定ができる装置としては、Sedigraph粒子径分析器(Micromeritics社製、型式:モデル5100)が挙げられる。

20

#### 【0044】

また、無機フィラー(B成分)が繊維状無機フィラーの場合には、その平均繊維径は、成形品に付与すべき物性に応じて、1~20 $\mu$ mの範囲で適宜選択することができる。繊維径が1 $\mu$ m未満では補強効果が不十分となり、15 $\mu$ mを超えると製品外観に悪影響を及ぼす。繊維径のより好ましい範囲は2~17 $\mu$ mであり、特に好ましいのは3~15 $\mu$ mである。なお、繊維状フィラーの繊維径は、電子顕微鏡写真により容易に測定することができる。

30

#### 【0045】

無機フィラー(B成分)の中で、最終的に得られる熱可塑性樹脂組成物の剛性、流動性、耐衝撃性、製品外観などのバランスの観点から好ましいのは、珪酸塩化合物である。珪酸塩化合物とは、少なくとも、金属酸化物成分と $SiO_2$ 成分とからなるものであり、化学構造は、オルトシリケート、ジシリケート、環状シリケート、鎖状シリケート、層状シリケートなど、珪酸塩化合物が取りうるいずれの構造であってもよい。また、本発明における珪酸塩化合物は、結晶状態を呈するものであり、結晶の形態も、繊維状や板状などの形態から適宜選択すればよい。さらに、珪酸塩化合物は、天然鉱物および人工合成物のいずれでもよい。人工合成物としては、従来から知られている各種の製造方法によって得られるものがそのまま使用できる。また、珪酸塩化合物は、粉碎および分級により、所望の粒径、繊維長に調整して使用することもできる。

40

#### 【0046】

B成分として好ましい珪酸塩化合物は、化学式が次の一般式、すなわち、 $xMO \cdot ySiO_2 \cdot zH_2O$ 、で表されるものが好適である。この一般式において、xおよびyは自然数を表し、zは0以上の整数を表し、MOは金属酸化物成分を表し、複数の金属酸化物成分であってもよい。金属酸化物MOにおける金属Mは、カリウム、ナトリウム、リチウム、バリウム、カルシウム、亜鉛、マンガン、鉄、コバルト、マグネシウム、ジルコニウム、アルミニウム、チタンなどが挙げられる。金属酸化物MOとして好ましいのは、Ca

50

O または  $MgO$  のいずれかを実質的に含むものである。珪酸塩化合物は、 $Fe_2O_3$  を 0.3 ~ 1.5 重量% 含有するものが好ましく、 $Fe_2O_3$  が 0.3 重量% 未満では、最終的に得られる熱可塑性樹脂組成物の耐衝撃性が不足することがあり、1.5 重量% を越えると滞留熱安定性や色相が低下するので好ましくない。珪酸塩化合物のより好まし  $Fe_2O_3$  含有率は、0.51 ~ 1.0 重量% である。

#### 【0047】

B 成分として好ましい珪酸塩化合物の具体例としては、ウォラストナイト、タルク、マイカ、ゾノトライト、セピオライト、アタパルジャイト、カオリナイト、モンモリロナイト、ベントナイト、スメクタイトなどが挙げられる。最終的に得られる熱可塑性樹脂組成物の剛性、耐衝撃性、外観の観点から好ましいのはウォラストナイト、タルク、マイカであり、中でも耐衝撃性改良の観点からウォラストナイトが特に好ましい。

10

#### 【0048】

B 成分として好ましいウォラストナイトは、針状結晶をもつ白色鉱物であり、化学式は  $CaO \cdot SiO_2$  で表される。通常、 $SiO_2$  を約 50 重量%、 $CaO$  を約 46 重量%、その他  $Fe_2O_3$ 、 $Al_2O_3$  などを含含有しており、比重は 2.9 である。このようなウォラストナイトとしては、例えば、川鉄鉱業社から PH330 (商品名)、PH450 (商品名) として、ナイコミネラルズ社からナイグロス 4 (商品名)、ナイグロス 5 (商品名)、キンセイマテック社から SH1250 (商品名)、SH1800 (商品名) などとして市販されているものが挙げられ、平均アスペクト比が 3 以上のものが好ましい。特に好適なウォラストナイトは、原料鉱物由来の  $Fe_2O_3$  を含含有してもよく、その量は、最終的に得られる熱可塑性樹脂組成物の耐衝撃性改良の観点から、ウォラストナイト中に 0.3 ~ 1.5 重量%、中でも 0.51 ~ 1 重量% の範囲で含むものが好ましい。

20

#### 【0049】

B 成分として好ましいタルクは、層状構造を持つ含水ケイ酸マグネシウムであって、化学式は  $4SiO_2 \cdot 3MgO \cdot H_2O$  で表され、通常、 $SiO_2$  を 58 ~ 66 重量%、 $MgO$  を 28 ~ 35 重量%、 $H_2O$  を約 5 重量% 含んでいる。その他少量成分として、 $Fe_2O_3$  を 0.03 ~ 1.2 重量%、 $Al_2O_3$  を 0.05 ~ 1.5 重量%、 $CaO$  を 0.05 ~ 1.2 重量%、 $K_2O$  を 0.2 重量% 以下、 $Na_2O$  を 0.2 重量% 以下、などを含含有しており、比重は約 2.7 である。タルクの平均粒子径は、0.3 ~ 15  $\mu m$  の範囲のものが好ましく、より好ましくは 0.5 ~ 10  $\mu m$  のものである。

30

#### 【0050】

B 成分として好ましいマイカは、アルミニウム、カリウム、マグネシウム、ナトリウム、鉄などを含んだケイ酸塩鉱物の粉碎物である。マイカには白雲母 { マスコバイト、化学式:  $K(AlSi_3O_{10})(OH)_2Al_4(OH)_2(AlSi_3O_{10})K$  }、金雲母 { フロゴバイト、化学式:  $K(AlSi_3O_{10})(OH)_2Mg_6(OH)_2(AlSi_3O_{10})K$  }、黒雲母 { バイオタイト、化学式:  $K(AlSi_3O_{10})(OH)_2(Mg, Fe)_6(OH)_2(AlSi_3O_{10})K$  }、人造雲母 { フッ素金雲母、化学式:  $K(AlSi_3O_{10})(OH)_2F_2Mg_6F_2(AlSi_3O_{10})K$  } などが挙げられる。本発明ではいずれのマイカも使用できるが、中でも好ましいのは白雲母である。また、マイカの粉碎法としては、乾式粉碎法および湿式粉碎法のいずれの方法で粉碎されたものであってもよいが、湿式粉碎法によって粉碎されてものが、マイカをより薄く細かく粉碎することができ、その結果、熱可塑性樹脂組成物の補強効果がより高くなるので好ましい。

40

#### 【0051】

[4] ポリオルガノシロキサンとポリアルキル (メタ) アクリレートとを含む複合ゴム (C 成分)

本発明に係る熱可塑性樹脂組成物には、この熱可塑性樹脂組成物の耐衝撃性などの機械的特性を改良する目的で、ポリオルガノシロキサンとポリアルキル (メタ) アクリレートとを含む複合ゴムを含有させる。本発明におけるポリオルガノシロキサンゴム (S) とポリアルキル (メタ) アクリレートゴム (R) とを含む複合ゴムの製造法は、特開平 5 - 5

50

055号公報、特開2003-277450号公報、特開2006-28393号公報などに詳細に記載されている。

【0052】

ポリオルガノシロキサンとポリアルキル(メタ)アクリレートとを含む複合ゴムを構成するポリオルガノシロキサンゴム(S)は、オルガノシロキサンとポリオルガノシロキサンゴム用架橋剤、および、所望によりポリオルガノシロキサンゴム用グラフト交叉剤の存在下、乳化重合法によって重合させ、ラテックスから回収された微粒子として得られたものが挙げられる。ポリオルガノシロキサンゴムの調製に使用されるオルガノシロキサンとしては、3員環以上の環状オルガノシロキサンが挙げられ、中でも3~6員環のものが好ましい。このような環状オルガノシロキサンの例として、ヘキサメチルシクロトリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、ドデカメチルシクロヘキサシロキサン、トリメチルトリフェニルシクロトリシロキサン、テトラメチルテトラフェニルシクロテトラシロキサン、オクタフェニルシクロテトラシロキサンなどを挙げることができ、これらは単独でも、2種以上の混合物であってもよい。

10

【0053】

ポリオルガノシロキサンとポリアルキル(メタ)アクリレートとを含む複合ゴムを構成するポリアルキル(メタ)アクリレートゴム(R)は、以下に示すアルキル(メタ)アクリレート、ポリアルキル(メタ)アクリレートゴム用架橋剤、および、ポリアルキル(メタ)アクリレートゴム用グラフト交叉剤からなるアクリルゴム原料混合物を共重合することにより得られたものが挙げられる。アルキル(メタ)アクリレートとしては、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、n-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレートなどのアルキルアクリレート、および、ヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ドデシルメタクリレート、トリデシルメタクリレートなどのアルキルメタクリレートが挙げられる。これらは単独でも、2種以上の混合物であってもよい。これらの中では、n-ブチルアクリレートは特に好ましい。

20

【0054】

ポリオルガノシロキサンとポリアルキル(メタ)アクリレートとを含む複合ゴムとしては、ポリオルガノシロキサンゴム(S)とポリアルキル(メタ)アクリレートゴム(R)とからなり、ポリオルガノシロキサンゴム(S)とポリアルキル(メタ)アクリレートゴム(R)とが相互に絡み合った架橋網目構造を形成した複合ゴムが挙げられ、前述したポリオルガノシロキサンゴムラテックスの存在下に、前記アクリルゴム原料混合物を添加し、乳化重合法によって製造することができる。かかる複合ゴムを製造する際、ポリオルガノシロキサンゴムラテックスに、アルキル(メタ)アクリレート、架橋剤およびグラフト交叉剤からなるアクリルゴム原料混合物を添加する場合には、一括して添加する方法でもよく、連続的に添加する方法でもよい。重合の進行とともに、ポリアルキル(メタ)アクリレートゴム(R)成分がポリオルガノシロキサンゴム(S)成分と両者の界面において相互に絡み合った架橋網目を形成し、グラフト交叉剤の存在により、ポリオルガノシロキサンゴム成分へのポリアルキル(メタ)アクリレートゴム成分のグラフトも生じて、実質上相互に分離できない複合ゴムが、ラテックスの形態で得られる。

30

【0055】

ポリオルガノシロキサンとポリアルキル(メタ)アクリレートとを含む複合ゴムの組成は、ポリオルガノシロキサンゴム(S)成分が1~99質量%、ポリアルキル(メタ)アクリレートゴム(R)成分が99~1質量%{ポリオルガノシロキサンゴム(S)成分とポリアルキル(メタ)アクリレートゴム(R)成分との合計量が100質量%}のものが好ましい。ポリオルガノシロキサンゴム(S)成分が99質量%を越えると、最終的に得られる熱可塑性樹脂組成物から成形される成形品の表面外観が低下する傾向にあり、ポリアルキル(メタ)アクリレートゴム(R)成分が99質量%を越えると、最終的に得られる熱可塑性樹脂組成物の耐衝撃性が低下する傾向にあり、いずれも好ましくない。複合ゴムの組成は、ポリオルガノシロキサンゴム(S)成分が5~95質量%、ポリアルキル(メタ)アクリレートゴム(R)成分が95~5質量%のものがさらに好ましい。

40

50

## 【0056】

ポリオルガノシロキサンとポリアルキル（メタ）アクリレートとを含む複合ゴムの重量平均粒子径は、 $0.2\mu\text{m} \sim 1.0\mu\text{m}$ の範囲のものが好ましい。重量平均粒子径が $0.2\mu\text{m}$ 未満では、最終的に得られる熱可塑性樹脂組成物に含まれる複合ゴムの総表面積が増大するために、最終的に得られる熱可塑性耐衝撃性向上に必要なエポキシ基の量が増加し、熱可塑性樹脂組成物の流動性が低下する傾向にある。一方、 $1.0\mu\text{m}$ を超えると耐衝撃性発現に対するゴムの添加効率が低下する傾向にあり、いずれも好ましくない。ポリオルガノシロキサンとポリアルキル（メタ）アクリレートとを含む複合ゴムの重量平均粒子径のより好ましい範囲は、 $0.3\mu\text{m} \sim 0.7\mu\text{m}$ である。重量平均粒子径は、例えば、ラテックスを蒸留水で固形分濃度約3%に希釈したもの $0.1\text{ml}$ を試料とし、米国MATEC社製、CHDF2000型粒度分布計により、流速 $1.4\text{ml/min}$ 、圧力約 $2.76\text{MPa}$ （約 $4000\text{psi}$ ）、温度 $35^\circ\text{C}$ の条件下で粒子分離用キャピラリー式カートリッジ、およびキャリア液を用いて測定することができる。粒子径の検量線は、例えば、米国DUKE社製の粒子径既知の単分散ポリスチレンを標準粒子径物質として、 $0.02\mu\text{m}$ から $1.0\mu\text{m}$ の合計13点の粒子径を測定して作成することができる。

10

## 【0057】

本発明に係る熱可塑性樹脂組成物には、最終的に得られる熱可塑性組成物の耐衝撃性などの機械的特性を改良する目的で、ポリオルガノシロキサンとポリアルキル（メタ）アクリレートとを含む複合ゴムとして、ポリオルガノシロキサンとポリアルキル（メタ）アクリレートとを含む複合ゴムにビニル単量体をグラフト重合させてなる複合ゴムグラフト共重合体を用いるのが好ましい。ビニル単量体としては、エポキシ基含有ビニル単量体、アクリル酸系単量体、（メタ）アクリル酸系単量体、スチレン系単量体、アクリロニトリル系単量体などが挙げられる。これらの中で好ましいのは、エポキシ基含有ビニル単量体、アクリル酸系単量体、（メタ）アクリル酸系単量体などである。

20

## 【0058】

## [4-1] 複合ゴムグラフト共重合体（C1成分）

ポリオルガノシロキサンとポリアルキル（メタ）アクリレートとを含む複合ゴムに、ビニル単量体をグラフト重合させてなる複合ゴムグラフト共重合体としては、以下に記載する複合ゴムグラフト共重合体（C1成分）が好ましい。複合ゴムグラフト共重合体（C1成分）は、上記ポリオルガノシロキサンとポリアルキル（メタ）アクリレートとを含む複合ゴムに、少なくともエポキシ基含有ビニル系単量体を含む1種以上のビニル系単量体をグラフト重合させたものをいう。複合ゴムグラフト共重合体（C1成分）の製造法は、特開平5-5055号公報、特開2003-277450号公報などに詳細に記載されている。複合ゴムグラフト共重合体（C1成分）は、粉末状で得られる。

30

## 【0059】

ポリオルガノシロキサンとポリアルキル（メタ）アクリレートとを含む複合ゴムに、グラフト重合させるエポキシ基含有ビニル系単量体としては、グリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート、ビニルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートのグリシジルエーテル、ポリアルキレングリコール（メタ）アクリレートのグリシジルエーテル、グリシジルイタコネートなどが挙げられ、これらの中でもグリシジルメタクリレートがより好ましい。これら単量体は、単独でも2種以上の混合物であってもよい。グラフト共重合体（C1成分）全体に占めるエポキシ基含有ビニル系単量体成分の比率は、 $0.1 \sim 10$ 質量%の範囲とするのが好ましい。この比率が $0.1$ 質量%未満であると、最終的に得られる熱可塑性樹脂組成物の耐衝撃性が低下する傾向にあり、 $10$ 質量%を超えると最終的に得られる熱可塑性樹脂組成物の流動性が低下する傾向にあり、いずれも好ましくない。グラフト共重合体全体に占めるエポキシ基含有ビニル系単量体成分の比率は、より好ましくは $0.5$ 質量%～ $8$ 質量%の範囲である。

40

## 【0060】

C1成分において、ポリオルガノシロキサンとポリアルキル（メタ）アクリレートとを

50

含む複合ゴムに、グラフトさせるエポキシ基含有ビニル系単量体、または、エポキシ基含有ビニル系単量体を含有するビニル系単量体の量は、グラフト共重合体（Ｃ１成分）の質量を１００質量％としたときに、５～５０質量％の範囲で選ぶのが好ましく、中でも１０～３０質量％の範囲が特に好ましい。ポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体は、前述したポリオルガノシロキサンとポリアルキル（メタ）アクリレートとを含む複合ゴムラテックス存在下で、エポキシ基含有ビニル系単量体を含む１種以上のビニル系単量体を、一括仕込みまたは連続的に仕込み、乳化グラフト重合することにより得ることができる。なお、グラフト重合においては、グラフト共重合体の枝にあたる成分（ここではエポキシ基含有ビニル系単量体を含むビニル系単量体由来成分）が、幹成分（ここでは複合ゴム）にグラフトせずに、これら単量体のみで重合して得られる所謂フリーポリマーも副生し、グラフト共重合体とフリーポリマーの混合物として得られるが、本発明においてはこの両者を合わせてグラフト共重合体（Ｃ１成分）という。

10

#### 【００６１】

#### 〔４－２〕複合ゴムグラフト共重合体（Ｃ２成分）

ポリオルガノシロキサンとポリアルキル（メタ）アクリレートとを含む複合ゴムに、ビニル単量体にグラフト重合させてなる複合ゴムグラフト共重合体としては、以下に記載する複合ゴムグラフト共重合体（Ｃ２成分）が好ましい。複合ゴムグラフト共重合体（Ｃ２成分）は、上記ポリオルガノシロキサンとポリアルキル（メタ）アクリレートとを含む複合ゴムに、アクリル酸系単量体および／または（メタ）アクリル酸エステル系単量体を含む単量体混合物を、乳化重合法によってグラフト重合させる方法で製造できる。複合ゴムグラフト共重合体（Ｃ２成分）の製造法は、特開２００６－２８３９３号公報に詳細に記載されている。複合ゴムグラフト共重合体（Ｃ２成分）は、粉末状で得られる。

20

#### 【００６２】

ポリオルガノシロキサンとポリアルキル（メタ）アクリレートとを含む複合ゴムに、グラフトさせるグラフト原料成分は、アクリル酸系単量体、（メタ）アクリル酸エステル系単量体、これら単量体と共重合可能な他のビニル系単量体との単量体混合物が挙げられる。アクリル酸系単量体、（メタ）アクリル酸エステル系単量体の具体例としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸－*n*－ブチル、（メタ）アクリル酸－２－エチルヘキシルなどが挙げられる。これらの中でも、Ｃ２成分の粉体特性の改良、微粒子割合の低減に高い効果を示すことから、アクリル酸、メタクリル酸、（メタ）アクリル酸メチル、アクリル酸エチルが特に好ましい。これら単量体と共重合可能な他のビニル系単量体の具体例としては、芳香族ビニル化合物、シアン化ビニル化合物などが挙げられる。芳香族ビニル化合物としては、例えば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエンなどが挙げられ、シアン化ビニル化合物としては、例えば、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどが挙げられる。これらの中でも、得られる熱可塑性樹脂組成物または成形品の耐衝撃性の観点から、スチレンとアクリロニトリルとの組み合わせが好ましい。

30

#### 【００６３】

ポリオルガノシロキサンとポリアルキル（メタ）アクリレートとを含む複合ゴムに、グラフト原料成分をグラフトさせる際、両者の質量比は、特に限定されないが、ポリオルガノシロキサンとポリアルキル（メタ）アクリレートとを含む複合ゴムの割合を１０～８０質量％、グラフト原料成分の割合を９０～２０質量％とすることが好ましい。中でも、ポリオルガノシロキサンとポリアルキル（メタ）アクリレートとを含む複合ゴムの割合を３０～７０質量％、グラフト原料成分の割合を７０～３０質量％とするのが、特に好ましい。このような質量比でグラフト重合させると、最終的に得られる熱可塑性樹脂組成物は、耐衝撃性や流動性に優れたものとなる。

40

#### 【００６４】

グラフト原料成分１００質量％中に占めるアクリル酸系単量体および／または（メタ）アクリル酸エステル系単量体の割合は、１～４０質量％の範囲が好ましい。グラフト原料成分１００質量％中に占めるアクリル酸系単量体および／または（メタ）アクリル酸エス

50

テル系単量体の割合が1～40質量%であると、ラテックスから凝固・回収されるグラフト共重合体の微粒子および粗粒子の割合が小さく、このC2成分を配合した熱可塑性樹脂組成物は、優れた耐衝撃性を発揮する。これに対し、この割合が1質量%未満では、ラテックスから凝固・回収されるグラフト共重合体は微粒子が多くなり易く、また、40質量%を超えるとラテックスから凝固・回収されるグラフト共重合体は粗粒子が増加し、しかも粉体の嵩比重が低下する。グラフト原料成分100質量%中に占めるアクリル酸系単量体および/または(メタ)アクリル酸エステル系単量体のより好ましい割合は、2～30質量%範囲であり、中でも3～20質量%の範囲が特に好ましい。

#### 【0065】

##### [5] アルキルシラン化合物(D成分)

本発明におけるアルキルシラン化合物{以下、「D成分」と略記することがある}は、前記一般式(I)で表されるアルキルシラン化合物である。前記一般式(I)において、 $R^1$ は、炭素原子数4～30のアルキル基であり、 $R^1$ の炭素原子数が4以下のアルキル基では、最終的に得られる熱可塑性樹脂組成物の耐衝撃性、流動性、滞留熱安定性が十分ではなく、炭素原子数が30を超えるアルキル基では、樹脂組成物の耐衝撃性、流動性、滞留熱安定性が十分でないので、いずれも好ましくない。 $R^1$ は、より好ましいのは炭素原子数5～15のアルキル基であり、特に好ましいのは炭素原子数6～12のアルキル基である。また、 $R^1$ は直鎖状、分岐状、および環状などのいずれ構造のものでもよいが、直鎖状または分岐状がより好ましく、直鎖状がさらに好ましい。直鎖状アルキル基は、樹脂組成物に優れた熱安定性を付与するので好適である。

#### 【0066】

一方、前記一般式(I)において、 $OR^2$ は、水と反応しシラノール基となって無機フィラー(B成分)表面のOH基と結合する。 $R^2$ は、炭素原子数1～4のアルキル基である。 $R^2$ の炭素原子数が4を超えるアルキル基の場合、無機フィラー(B成分)表面のOH基との反応性に劣り、最終的に得られる樹脂組成物の耐衝撃性が十分でないので好ましくない。 $R^2$ は、より好ましくは、メチル基、エチル基であり、それぞれ同一であっても異なってもよい。なお、 $R^1$ および/または $R^2$ が複数ある場合には、 $R^1$ および $R^2$ は、各々、同一でも異なってもよい。

#### 【0067】

好適なアルキルシラン化合物(D成分)の例としては、ヘプチルメチルジメトキシシラン、オクチルトリメトキシシラン、ノニルトリメトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、デシルメチルジメトキシシラン、ドデシルトリメトキシシラン、オクタデシルトリメトキシシランなどが挙げられ、アルキルシラン化合物のメトキシ基をエトキシ基に置換したものであってもよい。

#### 【0068】

##### [6] 表面処理

本発明に係る熱可塑性樹脂組成物を調製する際には、熱可塑性樹脂組成物の耐衝撃性、流動性、滞留熱安定性の観点から、無機フィラー(B成分)はA成分(樹脂成分)と配合する前に、アルキルシラン化合物(D成分)によって表面処理するのが好ましい。表面処理の方法としては、例えば、(1)ヘンシェルミキサー、ボールミル、アドマイザーコロイドミル、パンバリーミキサーなどの各種混合機を使用して、無機フィラー(B成分)を攪拌しつつ、アルキルシラン化合物(D成分)を噴霧、滴下する方法、(2)無機フィラー(B成分)をアルキルシラン化合物(D成分)によって湿潤させる方法、(3)無機フィラー(B成分)をアルキルシラン化合物(D成分)に浸漬する方法、などが挙げられる。上記(1)～(3)の方法によって、D成分とB成分とを混合・接触させる前に、D成分を水または溶媒によって希釈することができる。溶媒としては、有機溶媒、水/有機溶媒の混合液などが挙げられる。D成分とB成分とを混合・接触させた後は、温度が80以上、より好ましくは100以上、さらに好ましくは120以上に達するまで攪拌混合を継続するのが好ましい。攪拌混合時間は、使用する混合機にもよるが、15分から1.5時間の範囲で選ばれる。攪拌混合することによって、B成分の表面をD成分によって

被覆し、反応させ、溶媒を飛散（揮発）させる。

【 0 0 6 9 】

B成分を表面処理する際に、D成分を水で希釈する場合は、D成分と水を酸成分の存在下で予備混合し、アルキルシラン化合物（D成分）のアルコキシ基を加水分解させシラノール基にさせるのが好ましい。酸成分としては、乳酸、酢酸など従来から知られている各種酸が使用できる。その量は、水溶液のPHが2～6程度になるような量が好ましく、水に対して中に0.05～2重量%の範囲で選ばれる。

【 0 0 7 0 】

B成分をD成分によって表面処理する際に使用できる有機溶媒としては、メタノール、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール系溶媒、トルエン、ヘキサン、ヘプタンなどの炭化水素系溶媒、ジオキサン、テトラヒドロフラン（THF）などのエーテル系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル系溶媒、メチルイソブチルケトン（MIBK）、アセトンなどのケトン系溶媒、塩化メチレン、クロロホルムなどのハロゲン化炭化水素系溶媒などが挙げられる。また、アルキルシラン化合物が常温で固体のものや粘調液体の場合には、必要に応じて加熱して溶解させ、粘度を小さくして取り扱うこともできる。

10

【 0 0 7 1 】

[ 7 ] リン系化合物（E成分）

本発明におけるリン系化合物（以下、「E成分」と略記することがある。）は、最終的に得られる熱可塑性樹脂組成物の滞留熱安定性を向上させて、ガス発生や変色および機械的強度の低下を防止するように機能する。リン系化合物（E成分）は、従来から樹脂添加剤として知られている各種リン化合物、例えば、有機ホスフェート化合物、有機ホスファイト化合物、または有機ホスホナイト化合物が挙げられる。有機ホスフェート化合物としては、次の一般式（II）で表される化合物、有機ホスファイト化合物としては、次の一般式（III）で表される化合物、有機ホスホナイト化合物としては、次の一般式（IV）で表される化合物が好ましい。リン系化合物（E成分）は、一種類または二種類以上を併用することもできる。

20

【 0 0 7 2 】

【 化 2 】



30

{一般式（II）において、 $\text{R}^3$ はアルキル基またはアリール基であり、 $\text{R}^3$ が複数ある場合には、 $\text{R}^3$ は各々、同一であっても異なってもよく、 $n$ は0～2の整数を示す。}

【 0 0 7 3 】

上記一般式（II）において、 $\text{R}^3$ は、好ましくは、炭素原子数1～30のアルキル基または炭素原子数6～30のアリール基であり、より好ましくは、炭素原子数2～25のアルキル基である。 $m$ は好ましくは1または2である。炭素原子数1～30のアルキル基の具体例としては、オクチル基、2-エチルヘキシル基、イソオクチル基、ノニル基、イソノニル基、デシル基、イソデシル基、ドデシル基、トリデシル基、イソトリデシル基、テトラデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、エイコシル基、トリアコンチル基などが挙げられる。

40

【 0 0 7 4 】

【 化 3 】



{一般式（III）において、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ および $\text{R}^6$ はそれぞれ水素原子、炭素数1～30の脂肪族基または炭素数6～30の芳香族基であり、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ および $\text{R}^6$ のうちの少なくとも1つは炭素数6～30の芳香族基である。}

50

## 【 0 0 7 5 】

一般式 (III) で表される有機ホスファイト化合物の具体例としては、トリス ( 2 , 4 - ジ - t - ブチルフェニル ) ホスファイト、ビス ( 2 , 4 - ジ - t - 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 , 6 - ジ - t - 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、2 , 2 - メチレンビス ( 4 , 6 - ジ - t - ブチルフェニル ) オクチルホスファイト、4 - 4 ' - ブチリデン - ビス ( 3 - メチル - 6 - t - ブチルフェニルジトリデシル ) ホスファイト、1 , 1 , 3 - トリス ( 2 - メチル - 4 - ジトリデシルホスファイト - 5 - t - ブチルフェニル ) ブタン、トリス ( ミックスモノおよびジノニルフェニル ) ホスファイト、トリス ( ノニルフェニル ) ホスファイト、4 , 4 ' - イソプロピリデンビス ( フェニル - ジアルキルホスファイト ) などが挙げられ、トリス ( 2 , 4 - ジ - t - ブチルフェニル ) ホスファイト、2 , 2 - メチレンビス ( 4 , 6 - ジ - t - ブチルフェニル ) オクチルホスファイト、ビス ( 2 , 6 - ジ - t - 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が挙げられる。

10

## 【 0 0 7 6 】

## 【 化 4 】



{一般式 (IV) において、 $R^7$ 、 $R^8$ および $R^9$ はそれぞれ水素原子、炭素数1~30の脂肪族基または炭素数6~30の芳香族基であり、 $R^7$ 、 $R^8$ および $R^9$ のうちの少なくとも1つは炭素数6~30の芳香族基である。}

20

## 【 0 0 7 7 】

一般式 (IV) で表される有機ホスホナイト化合物の具体例としては、テトラキス ( 2 , 4 - ジ - t - ブチルフェニル ) - 4 , 4 ' - ビフェニレンホスホナイトが挙げられる。リン系化合物 ( E 成分 ) として、特に好ましいのは、上記一般式 (II) で表される有機ホスフェート化合物である。

## 【 0 0 7 8 】

本発明に係る熱可塑性樹脂組成物としては、芳香族ポリカーボネート樹脂 ( A 1 成分 ) 10 ~ 90 重量 % と、熱可塑性ポリエステル樹脂 ( A 2 成分 ) 90 ~ 10 重量 % の合計 100 重量 % よりなる樹脂成分 ( A 成分 ) 40 ~ 99 重量部に対し、無機フィラー ( B 成分 ) 1 ~ 60 重量部、ポリオルガノシロキサンとポリアルキル ( メタ ) アクリレートとを含む複合ゴム ( C 成分 ) 1 ~ 35 重量部を含有し、A成分、B成分およびC成分の合計 100 重量部に対して、アルキルシラン化合物 ( D 成分 ) を 0 . 01 ~ 3 重量部とリン系化合物 ( E 成分 ) を 0 . 005 ~ 1 重量部含有するのが好ましい。

30

## 【 0 0 7 9 】

A 1 成分と A 2 成分の含有比率は、A 1 成分および A 2 成分の合計 100 重量 % に占める A 1 成分の量は、10 ~ 90 重量 % の範囲で選ばれる。A 1 成分が 10 重量 % 未満では、最終的に得られる熱可塑性樹脂組成物の耐衝撃性が十分ではなく、90 重量部を超える、最終的に得られる熱可塑性樹脂組成物の流動性や耐薬品性、滞留熱安定性に劣り、いずれも好ましくない。上記範囲で好ましいのは 30 ~ 90 重量 % 、より好ましくは 50 ~ 85 重量 % 、特に好ましくは 55 ~ 80 重量 % であり、A 2 成分は 90 ~ 10 重量 % 、好ましくは 10 ~ 70 重量 % 、より好ましくは 15 ~ 50 重量 % 、特に好ましくは 20 ~ 45 重量 % である。

40

## 【 0 0 8 0 】

B 成分は、A 成分、B 成分および C 成分の合計 100 重量部に対して、1 ~ 60 重量部の範囲で選ばれる。B 成分が 1 重量部未満であると、最終的に得られる熱可塑性樹脂組成物の剛性が不十分であり、60 重量部を超えると最終的に得られる熱可塑性樹脂組成物の剛性と耐衝撃性のバランスや流動性も劣り好ましくない。B 成分の量は、好ましくは 2 ~ 55 重量部であり、より好ましくは 5 ~ 50 重量部である。また、C 成分の量は、1 ~ 3

50

5重量部の範囲で選ばれ、好ましい量は2～30重量部であり、より好ましい量は3～25重量部である。

【0081】

D成分は、A成分、B成分およびC成分の合計100重量部に対して、0.01～3重量部の範囲で選ばれる。D成分が0.01重量部未満では、最終的に得られる熱可塑性樹脂組成物の耐衝撃性や流動性が十分でなく、D成分が3重量部を超えても最終的に得られる熱可塑性樹脂組成物の耐衝撃性や滞留熱安定性が悪化し、いずれも好ましくない。D成分の好ましい量は0.03～2.5重量部であり、より好ましい量は0.05～2重量部である。

【0082】

E成分は、A成分、B成分およびC成分の合計100重量部に対して、0.005～1重量部の範囲で選ばれる。E成分が0.005重量部未満では、最終的に得られる熱可塑性樹脂組成物の熱安定性および滞留熱安定性が十分でなく、E成分が1重量部を超えても最終的に得られる熱可塑性樹脂組成物の熱安定性や滞留熱安定性の悪化の原因になり、他の性能に悪影響を及ぼすことがあり好ましくない。E成分の好ましい量は0.01～0.7重量部であり、さらに好ましい量は0.03～0.5重量部である。

【0083】

本発明に係る熱可塑性樹脂組成物には、必要に応じて本発明の目的を損なわない範囲で、上記A成分～E成分のほかに、他の樹脂(F)および各種の樹脂添加剤(G)を配合することができる。他の樹脂(F)としては、例えば、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂などのポリオレフィン系樹脂、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、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、エポキシ樹脂などが挙げられる。また、樹脂添加剤(G)としては、酸化防止剤、離型剤、染料、熱安定剤、耐候性改良剤、帯電防止剤、防曇剤、滑剤・アンチブロッキング剤、流動性改良剤、可塑剤、分散剤、防菌剤などが挙げられる。これらは、一種類でも二種類以上を併用してもよい。

【0084】

本発明に係る熱可塑性樹脂組成物は、従来から知られている方法により調製することができる。具体的には、前記A成分～E成分および必要に応じて配合される添加成分を所定量秤量し、タンブラーやヘンシェルミキサーなどの各種混合機を用いて予め混合した後、バンバリーミキサー、ロール、ブラベンダー、単軸混練押出機、二軸混練押出機、ニーダーなどで熔融混練する方法が挙げられる。また、各成分を予め混合せずに、または、一部の成分のみ予め混合し、フィダーを用いて押出機の途中で押出機に供給して、熔融混練して樹脂組成物を調製することもできる。さらに、B成分が熔融混練により破壊しやすい無機フィラーであるときは、B成分以外の成分を押出機の上流部分に一括投入し、押出機の中流以降でB成分を添加し樹脂成分と熔融混練する方法も、得られる樹脂組成物の機械物性の観点から好ましい。

【0085】

本発明に係る熱可塑性樹脂組成物は、各種製品(成形品)の製造(成形)用樹脂材料として使用される。成形方法は、熱可塑性樹脂材料から成形品を成形する従来から知られている方法が、制限なく適用できる。具体的には、一般的な射出成形法、超高速射出成形法、射出圧縮成形法、二色成形法、ガスアシストなどの中空成形法、断熱金型を用いた成形法、急速加熱金型を用いた成形法、発泡成形(超臨界流体も含む)、インサート成形、インモールドコーティング(IMC)成形法、押出成形法、シート成形法、熱成形法、回転成形法、積層成形法、プレス成形法などが挙げられる。

【実施例】

【0086】

以下に本発明を実施例によって詳しく説明するが、本発明はこれらの範囲内に限定されるものではない。なお、以下の実施例および比較例において、配合量は重量部を意味する

10

20

30

40

50

。また、実施例および比較例において使用した樹脂組成物の構成成分は、次の特性を有する。

【0087】

< A 1 成分 >

(1) PC - 1 : 粘度平均分子量が 28000 のビスフェノール A 型芳香族ポリカーボネート (三菱エンジニアリングプラスチックス社製、商品名 : ユーピロン E - 2000FN) である。

< A 2 成分 >

(2) PET - 1 : 固有粘度が 0.76 dl / g のポリエチレンテレフタレート樹脂 (三菱化学社製、商品名 : ノバペックス GG500) である。なお、A 2 成分の固有粘度は、フェノールとテトラクロロエタンとの 1 対 1 (重量比) 混合液に、1 重量 % の濃度に溶解し、温度 30 で測定しものである。

(3) PBT - 1 : 固有粘度が 1.20 dl / g のポリブチレンテレフタレート樹脂 (三菱エンジニアリングプラスチックス社製、商品名 : ノバデュラン 5020、) である。

(4) PBT - 2 : 固有粘度が 0.85 dl / g のポリブチレンテレフタレート樹脂 (三菱エンジニアリングプラスチックス社製、商品名 : ノバデュラン 5008) である。

【0088】

< B 成分 >

(5) B - 1 : 平均粒子径が 3.4  $\mu\text{m}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  の含有量が 0.77 重量 % のウォラストナイト (ナイコミネラルズ社製、商品名 : ナイグロス 4) である。

(6) B - 2 : 平均粒子径が 7.3  $\mu\text{m}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  の含有量が 0.77 重量 % のウォラストナイト (ナイコミネラルズ社製、商品名 : ナイグロス 8) である。

【0089】

< C 成分 > (7) C - 1 : 特開 2003 - 277450 号公報の参考例 1 に記載されている方法において、ポリオルガノシロキサン / ポリアルキル (メタ) アクリレート複合ゴムにグラフトさせる単量体を、グリシジルメタクリレート を 3 重量 % に変更したほかは、同例に記載の手順によってグラフト共重合体させた複合ゴムである。得られた複合ゴムの重量平均粒子径は、0.2 ~ 0.3  $\mu\text{m}$  であった。

(8) C - 2 : 特開 2003 - 277450 号公報の参考例 1 に記載されている方法において、ポリオルガノシロキサン / ポリアルキル (メタ) アクリレート複合ゴムにグラフトさせる単量体を、メタクリル酸メチルを 3 重量 % に変更したほかは、同例に記載の手順によってグラフト共重合体させた複合ゴムである。得られた複合ゴムの重量平均粒子径は、0.2 ~ 0.3  $\mu\text{m}$  であった。

(9) C - 3 : ポリオルガノシロキサン / ポリアルキル (メタ) アクリレート複合ゴム (三菱レーヨン社製、商品名 : S - 2001) である。

(10) C - 4 : ポリブタジエン (コア) / アクリル酸アルキル・メタクリル酸アルキル共重合体 (シェル) からなるコア / シェル型グラフト共重合体 (ローム・アンド・ハース・ジャパン社製、商品名 : EXL2603) である。

【0090】

< D 成分 >

(11) D - 1 : デシルトリメトキシシラン (信越化学工業社製、商品名 : KBM3103) である。

【0091】

< B 成分・D 成分 (表面処理品) >

(12) BD - 1 : 乳酸 (湘南和光純薬社製、試薬) 0.3 重量 % を、イオン交換水 1500 g に溶解した水溶液に、D - 1 成分 1000 g を添加・攪拌して、水分散液を得た。つぎに、容量 300 L のヘンシェルミキサー (カワタ社製、スーパーミキサー、型式 : Z - 3SP) に、上記 B - 1 成分 100 g を仕込み、400 rpm で予備攪拌しながら、D - 1 成分の水分散液を数分間かけて添加した。ついで 750 rpm で攪拌・混合しながら、内部温度が 120 になるまで攪拌・混合を続け、表面処理された BD - 1 成分を得た

10

20

30

40

50

。

(13) BD-2: 上記(12) BD-1成分の調製例において、D-1成分を750gに変更したほかは、同例におけると同様の手順で水分散液を添加し、表面処理されたBD-2成分を得た。

(14) BD-3: 上記(12) BD-1成分の調製例において、D-1成分を500gに変更したほかは、同例におけると同様の手順で水分散液を添加し、表面処理されたBD-3成分を得た。

(15) BD-4: 上記(12) BD-1成分の調製例において、B-1成分をB-2成分に変更したほかは、同例におけると同様の手順で水分散液を添加し、表面処理されたBD-4成分を得た。

【0092】

< E成分 >

(16) E-1: 式  $O = P(OH)_n \cdot (OC_{18}H_{37})_{3-n}$  で表される物質 ( $n$  が1と2の混合物; 旭電化工業社製、商品名: アデカスタブAX-71) である。

【0093】

[樹脂組成物の調製]

[実施例1~実施例9、比較例1~比較例13]

A1成分、A2成分、C成分、E成分を表-1、表-2および表に示す割合(単位:重量部)で秤量し、タンブラーミキサーによって均一に混合して混合物を得た。得られた混合物を、二軸押出機(日本製鋼所社製、型式:TEX30XCT、L/D=42、バレル数12)を使用して、シリンダー温度270、スクリー回転数250rpmの条件下、バレル1より押出機にフィードし溶融・混練し、更にバレル7よりB成分またはB成分・D成分(表面処理品)を表-1、表-2および表-3に示す割合にて押出機に途中フィードし、さらに溶融・混練することによって樹脂組成物のペレットを作製した。

【0094】

[試験片の作製]

得られたペレットを、温度120に設定した熱風乾燥機によって4時間以上乾燥した後、射出成形機(名機製作所製、型式:M150AII-SJ)を使用して、シリンダー温度280、金型温度80、成形サイクル55秒の条件下で、ASTM試験に準拠した試験片を成形した。

【0095】

[評価方法]

(1)流動性(Q値)(単位:  $\times 10^{-2} \text{ cc/s}$ ): 高化式フローテスター(島津製作所製)を使用して、温度280、荷重160kgf/cm<sup>2</sup>の条件下で、乾燥したペレット状の樹脂組成物について、単位時間あたりの流出量Q値を測定した。この際使用したオリフィスは、直径1mm×長さ10mmのものである。Q値が高いほど、流動性に優れていることを意味する。

(2)剛性(曲げ弾性率)(単位:MPa): ASTM D790に準拠して、厚さ6.4mmの試験片について、23の温度で曲げ弾性率を測定した。数値が大きいほど、剛性が優れていることを意味する。

【0096】

(3)耐衝撃性(アイゾット衝撃強度)(単位:J/m): ASTM D256に準拠して、厚さ3.2mmのノッチ付き試験片について、23および-30でアイドット衝撃強度(単位:J/m)を測定した。数値が大きいほど、耐衝撃性が優れていることを意味する。

(4)滞留熱安定性: 上記ASTM試験に準拠した試験片を成形する際に、滞留時間を1サイクル5分として成形し、それぞれ5ショット目以降の試験片について、表面外観を目視観察して評価した。試験片表面に、シルバーストリークによる肌荒れが全く観察されなかったものを「」、シルバーストリークによる肌荒れのあるものを×として評価した。

【0097】

10

20

30

40

50

【表 1】

表-1

| 番 号                        | 実施例1 | 比較例1 | 比較例2 | 実施例2 | 比較例3 | 実施例3 | 比較例4 |
|----------------------------|------|------|------|------|------|------|------|
| PC-1                       | 49   | 49   | 49   | 49   | 49   | 49   | 49   |
| PBT-1                      | 21   | 21   | 21   | 21   | 21   | 21   | 21   |
| PET-1                      | 5    | 5    | 5    | 5    | 5    | 5    | 5    |
| BD-1                       | 20   | —    | 20   | —    | —    | —    | —    |
| BD-2                       | —    | —    | —    | 20   | 20   | —    | —    |
| BD-3                       | —    | —    | —    | —    | —    | 20   | 20   |
| B-1                        | —    | 20   | —    | —    | —    | —    | —    |
| C-1                        | 5    | 5    | —    | 5    | —    | 5    | —    |
| C-2                        | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —    |
| C-4                        | —    | —    | 5    | —    | 5    | —    | 5    |
| E-1                        | 0.1  | 0.1  | 0.1  | 0.1  | 0.1  | 0.1  | 0.1  |
| Q値( $\times 10^{-2}$ cc/s) | 13.5 | 7.4  | 10.4 | 13.2 | 10.3 | 13.0 | 10.0 |
| 曲げ弾性率 (MPa)                | 4710 | 4930 | 4920 | 4750 | 4900 | 4780 | 4940 |
| 耐衝撃強度 (J/m)、23℃            | 610  | 57   | 380  | 590  | 395  | 560  | 350  |
| 耐衝撃強度 (J/m)、0℃             | 130  | 38   | 75   | 測定せず | 測定せず | 測定せず | 測定せず |
| 滞留熱安定性                     | ◎    | ×    | ◎    | ◎    | ◎    | ×    | ◎    |

10

20

【0098】

【表 2】

表-2

| 番 号                        | 実施例4 | 比較例5 | 実施例5 | 比較例6 | 実施例6 | 比較例7 | 実施例7 | 比較例8 | 比較例9 |
|----------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| PC-1                       | 49   | 49   | 49   | 49   | 49   | 49   | 55   | 55   | 55   |
| PBT-1                      | 21   | 21   | 21   | 21   | 21   | 21   | 17   | 17   | 17   |
| PBT-2                      | —    | —    | —    | —    | —    | —    | 7    | 7    | 7    |
| PET-1                      | 5    | 5    | 5    | 5    | 5    | 5    | 6    | 6    | 6    |
| BD-1                       | 20   | —    | 20   | —    | —    | —    | 10   | —    | 10   |
| BD-4                       | —    | —    | —    | —    | 20   | 20   | —    | —    | —    |
| B-1                        | —    | 20   | —    | 20   | —    | —    | —    | 10   | —    |
| C-1                        | —    | —    | —    | —    | 5    | —    | 5    | 5    | —    |
| C-2                        | 5    | 5    | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —    |
| C-3                        | —    | —    | 5    | 5    | —    | —    | —    | —    | —    |
| C-4                        | —    | —    | —    | —    | —    | 5    | —    | —    | 5    |
| E-1                        | 0.1  | 0.1  | 0.1  | 0.1  | 0.1  | 0.1  | 0.1  | 0.1  | 0.1  |
| Q値( $\times 10^{-2}$ cc/s) | 15.5 | 9.2  | 12.1 | 7.0  | 15.8 | 10.2 | 16.5 | 9.5  | 12.8 |
| 曲げ弾性率 (MPa)                | 4700 | 4930 | 4800 | 4950 | 4870 | 5050 | 3010 | 3220 | 3140 |
| 耐衝撃強度 (J/m)、23℃            | 600  | 55   | 500  | 52   | 500  | 310  | 730  | 80   | 530  |
| 耐衝撃強度 (J/m)、0℃             | 125  | 36   | 97   | 35   | 測定せず | 測定せず | 測定せず | 測定せず | 測定せず |
| 滞留熱安定性                     | ◎    | ×    | ◎    | ×    | ◎    | ◎    | ◎    | ×    | ◎    |

30

40

【0099】

【表 3】

表- 3

| 番 号                        | 実施例8 | 比較例10 | 比較例11 | 実施例9 | 比較例12 | 比較例13 |
|----------------------------|------|-------|-------|------|-------|-------|
| 項 目                        |      |       |       |      |       |       |
| PC-1                       | 49   | 49    | 49    | 43   | 43    | 43    |
| PBT-1                      | 15   | 15    | 15    | 13   | 13    | 13    |
| PBT-2                      | 6    | 6     | 6     | 5    | 5     | 5     |
| PET-1                      | 5    | 5     | 5     | 5    | 5     | 5     |
| BD-1                       | 20   | —     | 20    | 30   | —     | 30    |
| BD-2                       | —    | —     | —     | —    | —     | —     |
| B-1                        | —    | 20    | —     | —    | 30    | —     |
| C-1                        | 5    | 5     | —     | 5    | 5     | —     |
| C-2                        | —    | —     | —     | —    | —     | —     |
| C-4                        | —    | —     | 5     | —    | —     | 5     |
| E-1                        | 0.1  | 0.1   | 0.1   | 0.1  | 0.1   | 0.1   |
| Q値( $\times 10^{-2}$ cc/s) | 14.5 | 8.8   | 11.2  | 12.7 | 6.8   | 9.1   |
| 曲げ弾性率(MPa)                 | 4750 | 4980  | 4930  | 5980 | 6050  | 6160  |
| 耐衝撃強度(J/m)、23℃             | 570  | 60    | 350   | 270  | 30    | 180   |
| 耐衝撃強度(J/m)、0℃              | 120  | 40    | 70    | 測定せず | 測定せず  | 測定せず  |
| 滞留熱安定性                     | ◎    | ×     | ◎     | ◎    | ×     | ◎     |

10

20

## 【0100】

表- 1～表- 3より、次のことが明らかとなる。

1．請求項1で規定する特性を有するA成分（樹脂成分）、B成分（無機フィラー）、C成分（複合ゴム）、およびD成分（アルキルシラン化合物）の四成分を、請求項1で規定する量含む本発明に係る熱可塑性樹脂組成物（実施例1～実施例5参照）は、流動性、耐衝撃性、低温耐衝撃性、滞留熱安定性（表面外観）ともに優れている（実施例1～実施例9参照）。

2．これに対して、B成分（無機フィラー）を含んでいてもD成分で処理されていない比較例1、比較例5、比較例6、比較例8の樹脂組成物は、樹脂組成物の流動性、耐衝撃性、低温耐衝撃性、成形品の外観などが劣る（実施例1と比較例1、実施例2と比較例3、実施例3と比較例4、実施例4と比較例5、実施例5と比較例6、実施例7と比較例8、実施例8と比較例10、実施例9と比較例13参照）。

3．また、請求項1で規定したゴム性重合体を含まない樹脂組成物は、流動性、耐衝撃性、低温耐衝撃性などが劣る（実施例1、比較例2、実施例2と比較例3、実施例3と比較例4、実施例6と比較例7、実施例7と比較例9、実施例8と比較例11、実施例9と比較例13参照）。

## 【産業上の利用可能性】

## 【0101】

本発明は、以上詳細に説明したとおりであり、本発明に係る熱可塑性樹脂組成物は、各種製品（成形品）の製造（成形）用樹脂材料として使用される。成形方法は、熱可塑性樹脂材料から成形品を成形する従来から知られている成形方法が、制限なく適用できる。具体的には、一般的な射出成形法、超高速射出成形法、射出圧縮成形法、二色成形法、ガスアシストなどの中空成形法、断熱金型を用いた成形法、急速加熱金型を用いた成形法、発泡成形（超臨界流体も含む）、インサート成形、インモールドコーティング（IMC）成形法、押出成形法、シート成形法、熱成形法、回転成形法、積層成形法、プレス成形法などが挙げられる。

## 【0102】

各種製品（成形品）としては、電気・電子機器部品、OA機器、機械部品、車輛外装・外板部品、車輛内装部品、建築部材、各種容器、レジャー・用品・雑貨類、携帯電話などの

30

40

50

各種ハウジングなどが挙げられる。車輛外装・外板部品としては、アウトードアハンドル、バンパー、フェンダー、ドアパネル、トランクリッド、フロントパネル、リアパネル、ルーフパネル、ボンネット、ピラー、サイドモール、ガーニッシュ、ホイールキャップ、フードバルジ、フューエルリッド、各種スポイラー、モーターバイクのカウルなどが挙げられる。車輛内装部品としては、インナードアハンドル、センターパネル、インストルメンタルパネル、コンソールボックス、ラゲッジフロアボード、カーナビゲーションなどのディスプレイハウジングなどが挙げられる。

【手続補正書】

【提出日】平成18年7月24日(2006.7.24)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0026

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0026】

【数 1】

$$\eta = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{sp} / c$$

..... (A)

---

フロントページの続き

F ターム(参考) 4J002 BG043 BG053 CF03X CF04X CG00W CP033 DJ006 DJ036 EX037 FD016  
GG00 GG01 GQ00