

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6161539号  
(P6161539)

(45) 発行日 平成29年7月12日 (2017.7.12)

(24) 登録日 平成29年6月23日 (2017.6.23)

(51) Int. Cl. F I  
**CO8L 69/00 (2006.01)** CO8L 69/00  
**CO8L 33/12 (2006.01)** CO8L 33/12  
**CO8J 5/00 (2006.01)** CO8J 5/00 C F D

請求項の数 10 (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2013-546393 (P2013-546393)	(73) 特許権者	590002035
(86) (22) 出願日	平成23年12月21日 (2011.12.21)		ローム アンド ハース カンパニー
(65) 公表番号	特表2014-501306 (P2014-501306A)		ROHM AND HAAS COMPAN Y
(43) 公表日	平成26年1月20日 (2014.1.20)		アメリカ合衆国 19106-2399
(86) 国際出願番号	PCT/US2011/066636		ペンシルバニア州 フィラデルフィア, イ
(87) 国際公開番号	W02012/088345		ンディペンデンス モール ウェスト 1
(87) 国際公開日	平成24年6月28日 (2012.6.28)		OO
審査請求日	平成26年10月9日 (2014.10.9)	(74) 代理人	100092783
(31) 優先権主張番号	61/425,998		弁理士 小林 浩
(32) 優先日	平成22年12月22日 (2010.12.22)	(74) 代理人	100120134
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 大森 規雄
		(74) 代理人	100104282
			弁理士 鈴木 康仁

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱可塑性組成物、その生産方法およびそれから作製される物品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

60重量パーセントから90重量パーセントの1またはそれ以上のポリカーボネート、および

40重量パーセントから少なくとも20重量パーセントの、架橋されたメチルメタクリレートポリマーを含む添加剤

を含む熱可塑性組成物であって、前記架橋された(メタ)クリレートポリマーがメチルメタクリレート単位に由来する少なくとも99.5重量パーセントおよび1またはそれ以上の多官能性架橋モノマーに由来する0超から0.5重量パーセント以下を含み、

前記架橋された(メタ)クリレートポリマーの体積平均粒子サイズが185~237nmであり、そして、前記架橋された(メタ)クリレートポリマーが90~115のTg(DSCにより測定、2回目の加熱)を有し、前記架橋された(メタ)クリレートポリマーが鎖移動剤を含まず、ならびに

前記熱可塑性組成物から生産される物品の硬度がFより高い、熱可塑性組成物。

【請求項 2】

1またはそれ以上のポリカーボネートを選択すること、

架橋された(メタ)クリレートポリマーを含む添加剤であって、前記架橋された(メタ)クリレートポリマーがメチルメタクリレート単位に由来する少なくとも99.5重量パーセントおよび1またはそれ以上の多官能性架橋モノマーに由来する0超から0.5重量パーセント以下を含む添加剤を選択すること、

10

20

添加剤を1またはそれ以上の熱可塑性ポリマー中に溶融混練すること、  
それによって熱可塑性組成物を生産することを含む熱可塑性組成物の生産方法であって

前記熱可塑性組成物が前記熱可塑性組成物の総重量を基準として60から90重量パーセントの1またはそれ以上の熱可塑性ポリマーおよび40から少なくとも20重量パーセントの添加剤を含み、前記架橋された(メタ)クリレートポリマーの体積平均粒子サイズが185~237nmであり、そして、前記架橋された(メタ)クリレートポリマーが90~115のTg(DSCにより測定、2回目の加熱)を有し、前記架橋された(メタ)クリレートポリマーが鎖移動剤を含まず、ならびに前記熱可塑性組成物から生産される物品の硬度がFより高い、生産方法。

10

【請求項3】

60から90重量パーセントの1またはそれ以上のポリカーボネートと40から少なくとも20重量パーセントの、架橋された(メタ)クリレートポリマーを含む添加剤との溶融混合産物を含む熱可塑性組成物

を含む物品であって、前記架橋された(メタ)クリレートポリマーがメチルメタクリレート単位に由来する少なくとも99.5重量パーセントおよび1またはそれ以上の多官能性架橋モノマーに由来する0超から0.5重量パーセント以下を含み、

前記架橋された(メタ)クリレートポリマーの体積平均粒子サイズが185~237nmであり、そして、前記架橋された(メタ)クリレートポリマーが90~115のTg(DSCにより測定、2回目の加熱)を有し、前記架橋された(メタ)クリレートポリマーが鎖移動剤を含まず、ならびに物品の硬度がFより高い、物品。

20

【請求項4】

60から90重量パーセントの1またはそれ以上の熱可塑性ポリマーと40から少なくとも20重量パーセントの、架橋された(メタ)クリレートポリマーを含む添加剤

との溶融混合産物を含む熱可塑性組成物であって、

前記架橋された(メタ)クリレートポリマーがメチルメタクリレート単位に由来する少なくとも99.5重量パーセントおよび1またはそれ以上の多官能性架橋モノマーに由来する0超から0.5重量パーセント以下を含み、

前記架橋された(メタ)クリレートポリマーの体積平均粒子サイズが185~237nmであり、そして、前記架橋された(メタ)クリレートポリマーが90~115のTg(DSCにより測定、2回目の加熱)を有し、前記架橋された(メタ)クリレートポリマーが鎖移動剤を含まず、熱可塑性組成物を選択すること、ならびに

30

前記熱可塑性組成物を硬度がFより高い物品へと形成すること  
を含む物品の形成方法。

【請求項5】

前記架橋された(メタ)クリレートポリマーが実質的にモノマーを含まない、請求項1に記載の熱可塑性組成物。

【請求項6】

前記架橋された(メタ)クリレートポリマーが乳化重合反応により得られる、請求項1に記載の熱可塑性組成物。

40

【請求項7】

前記架橋された(メタ)クリレートポリマーが連鎖移動剤を含まない、請求項1に記載の熱可塑性組成物。

【請求項8】

前記添加剤が(A)0超から0.5重量パーセント以下のEGDMA、または(B)0超から0.1重量パーセント以下のTMPTAを含む、請求項1に記載の熱可塑性組成物。

【請求項9】

前記架橋された(メタ)クリレートポリマーのMwが $2.7 \times 10^5$ から $1.5 \times 10^6$  g/molである、請求項1に記載の熱可塑性組成物。

50

## 【請求項 10】

前記熱可塑性組成物の硬度がHまたはそれより高い、請求項1に記載の熱可塑性組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は熱可塑性組成物、その生産方法およびそれから作製される物品に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

熱可塑性樹脂および熱可塑性樹脂のブレンドは、軽量、良好な機械的強度、熱安定性および寸法安定性が必要とされる電子および光学物品の生産において用いられる。そのようなものとして、熱可塑性物、例えばポリカーボネート（PC）など、ならびにポリカーボネートのブレンド、例えばPC/ABSおよびPC/PBTなどは、広範囲の用途において有用性が見出されている。

10

## 【0003】

いくつかのかかる熱可塑性樹脂は、しかしながら、鉛筆硬度Bグレードという低さの、乏しい耐ひっかき性を呈する。乏しい耐ひっかき性はしばしば、少なくともF、好ましくは少なくともHの鉛筆硬度が必要とされる光学、自動車および電子産業における用途を包含する多くの用途において、かかる樹脂の使用を制限する。ポリカーボネートの鉛筆硬度を高めるための方法が開発されており、この方法は、例えばポリカーボネート系物品の表面上でアクリルコーティングを硬化させることを包含する。成功裡に鉛筆硬度を高めるものの、この方法は、高価で制御が難しいことが多い付加的な工程を必要とする。鉛筆硬度を改良するための別の方法は、ポリカーボネートと（メタ）クリレートとの、好ましくはポリメチルメタクリレート（PMMA）とのアロイを用いる。ポリメチルメタクリレートの鉛筆硬度は2Hであるが、PMMAは全ての加工条件下でポリカーボネートに適合するわけではない。そのうえ、比較的高いレベルのポリ（メタ）クリレートポリマーおよび/またはコポリマーが、ポリカーボネートに鉛筆硬度スケール上で少なくとも3レベルの硬度上昇を与えるのに必要とされる。（メタ）クリレートコポリマーの使用を通じて適合性を改良するための努力は適合性および透明性の向上をもたらしたが、耐ひっかき性の向上は不十分であった。

20

30

## 【0004】

改変された熱可塑性組成物、とりわけ改変されたポリカーボネート系組成物であって、改変されていない熱可塑性の、とりわけポリカーボネート系の組成物に対して鉛筆硬度スケール上での硬度レベルが3またはそれ以上上昇している組成物へのニーズが存在するが、これは、かかる改変された熱可塑性ポリカーボネート系樹脂をより幅広い範囲の用途において用いることができるようにするためである。

## 【発明の概要】

## 【課題を解決するための手段】

## 【0005】

本発明は、改良された耐ひっかき性を有する熱可塑性組成物、その生産方法およびそれから作製される物品を提供する。

40

## 【0006】

1つの実施形態において、本発明は、60重量パーセントから99重量パーセントの1またはそれ以上の熱可塑性ポリマーおよび40重量パーセントから1重量パーセントの、架橋された（メタ）クリレートポリマーを含む添加剤を含む熱可塑性組成物であって、架橋された（メタ）クリレートポリマーがメチルメタクリレート単位に由来する少なくとも99.5重量パーセントおよび1またはそれ以上の多官能性架橋モノマーに由来する0超から0.5重量パーセント未満を含み、架橋された（メタ）クリレートポリマーの体積平均粒子サイズが1.0ミクロン以下であり、ならびに耐ひっかき性のある熱可塑性組成物から生産される物品の硬度がFより高い、熱可塑性組成物を提供する。

50

## 【0007】

本発明の別の実施形態は、1またはそれ以上の熱可塑性ポリマーを選択すること、架橋された(メタ)クリレートポリマーを含む添加剤であって、架橋された(メタ)クリレートポリマーがメチルメタクリレート単位に由来する少なくとも99.5重量パーセントおよび1またはそれ以上の多官能性架橋モノマーに由来する0超から0.5重量パーセント未満を含む添加剤を選択すること、添加剤を熱可塑性ポリマー中に熔融混練すること、それによって熱可塑性組成物を生産することを含む熱可塑性組成物の生産方法であって、熱可塑性組成物が熱可塑性組成物の総重量を基準として60から99重量パーセントの1またはそれ以上の熱可塑性ポリマーおよび40から1重量パーセントの添加剤を含み、架橋された(メタ)クリレートポリマーの体積平均粒子サイズが1.0ミクロン以下であり、  
10  
ならびに耐ひっかき性のある熱可塑性組成物から生産される物品の硬度がFより高い、生産方法を提供する。

## 【0008】

本発明の別の実施形態は、60から99重量パーセントの1またはそれ以上の熱可塑性ポリマーと40から1重量パーセントの、架橋された(メタ)クリレートポリマーを含む添加剤との熔融混合産物を含む熱可塑性組成物を含む物品であって、架橋された(メタ)クリレートポリマーがメチルメタクリレート単位に由来する少なくとも99.5重量パーセントおよび1またはそれ以上の多官能性架橋モノマーに由来する0超から0.5重量パーセント未満を含み、架橋された(メタ)クリレートポリマーの体積平均粒子サイズが1.0ミクロン以下であり、  
20  
ならびに物品の硬度がFより高い、物品を提供する。

## 【0009】

本発明の別の実施形態は、60から99重量パーセントの1またはそれ以上の熱可塑性ポリマーと40から1重量パーセントの、架橋された(メタ)クリレートポリマーを含む添加剤との熔融混合産物を含む熱可塑性組成物であって、架橋された(メタ)クリレートポリマーがメチルメタクリレート単位に由来する少なくとも99.5重量パーセントおよび1またはそれ以上の多官能性架橋モノマーに由来する0超から0.5重量パーセント未満を含み、架橋された(メタ)クリレートポリマーの体積平均粒子サイズが1.0ミクロン以下である、熱可塑性組成物を選択すること、  
30  
ならびに前記熱可塑性組成物を硬度がFより高い物品へと形成させることを含む、物品の形成方法を提供する。

## 【0010】

別の実施形態において、本発明は、60重量パーセントから99重量パーセントの1またはそれ以上のポリカーボネートポリマーおよび40重量パーセントから1重量パーセントの、架橋された(メタ)クリレートポリマーを含む添加剤を含むポリカーボネート組成物であって、架橋された(メタ)クリレートポリマーがメチルメタクリレート単位に由来する少なくとも99.5重量パーセントおよび1またはそれ以上の多官能性架橋モノマーに由来する0超から0.5重量パーセント未満を含み、架橋された(メタ)クリレートポリマーの体積平均粒子サイズが1.0ミクロン以下であり、  
40  
ならびに耐ひっかき性のあるポリカーボネート組成物から生産される物品の硬度がFより高い、ポリカーボネート組成物を提供する。

## 【0011】

本発明の別の実施形態は、1またはそれ以上のポリカーボネートポリマーを選択すること、架橋された(メタ)クリレートポリマーを含む添加剤であって、架橋された(メタ)クリレートポリマーがメチルメタクリレート単位に由来する少なくとも99.5重量パーセントおよび1またはそれ以上の多官能性架橋モノマーに由来する0超から0.5重量パーセント未満を含む添加剤を選択すること、  
50  
添加剤を1またはそれ以上のポリカーボネートポリマー中に熔融混練すること、それによってポリカーボネート組成物を生産することを含むポリカーボネート組成物の生産方法であって、ポリカーボネート組成物がポリカーボネート組成物の総重量を基準として60から99重量パーセントの1またはそれ以上のポリカーボネートポリマーおよび40から1重量パーセントの添加剤を含み、架橋された(メタ)クリレートポリマーの体積平均粒子サイズが1.0ミクロン以下であり、ならび

に耐ひっかき性のある熱可塑性組成物から生産される物品の硬度がFより高い、生産方法を提供する。

【0012】

本発明の別の実施形態は、60から99重量パーセントの1またはそれ以上のポリカーボネートポリマーと40から1重量パーセントの、架橋された(メタ)クリレートポリマーを含む添加剤との熔融混合産物を含むポリカーボネート組成物を含む物品であって、架橋された(メタ)クリレートポリマーがメチルメタクリレート単位に由来する少なくとも99.5重量パーセントおよび1またはそれ以上の多官能性架橋モノマーに由来する0超から0.5重量パーセント未満を含み、架橋された(メタ)クリレートポリマーの体積平均粒子サイズが1.0ミクロン以下であり、ならびに物品の硬度がFより高い、物品を提供する。

10

【0013】

本発明の別の実施形態は、60から99重量パーセントの1またはそれ以上のポリカーボネートポリマーと40から1重量パーセントの、架橋された(メタ)クリレートポリマーを含む添加剤との熔融混合産物を含むポリカーボネート組成物であって、架橋された(メタ)クリレートポリマーがメチルメタクリレート単位に由来する少なくとも99.5重量パーセントおよび1またはそれ以上の多官能性架橋モノマーに由来する0超から0.5重量パーセント未満を含み、架橋された(メタ)クリレートポリマーの体積平均粒子サイズが1.0ミクロン以下である、ポリカーボネート組成物を選択すること、ならびに前記ポリカーボネート組成物を硬度がFより高い物品へと形成させることを含む、物品の形成方法を提供する。

20

【0014】

代替的实施形態において、本発明は、熱可塑性またはポリカーボネート性の組成物、その生産方法、それから作製される物品およびかかる物品の作製方法を、架橋された(メタ)クリレートポリマーの体積平均粒子サイズが50から1000nmであることを除いて前述の実施形態のいずれかに従って、提供する。

【0015】

代替的实施形態において、本発明は、熱可塑性またはポリカーボネート性の組成物、その生産方法、それから作製される物品およびかかる物品の作製方法を、架橋された(メタ)クリレートポリマーの体積平均粒子サイズが100から700nmであることを除いて前述の実施形態のいずれかに従って、提供する。

30

【0016】

代替的实施形態において、本発明は、熱可塑性またはポリカーボネート性の組成物、その生産方法、それから作製される物品およびかかる物品の作製方法を、架橋された(メタ)クリレートポリマーの体積平均粒子サイズが150から600nmであることを除いて前述の実施形態のいずれかに従って、提供する。

【0017】

代替的实施形態において、本発明は、熱可塑性またはポリカーボネート性の組成物、その生産方法、それから作製される物品およびかかる物品の作製方法を、架橋された(メタ)クリレートポリマーのTgが90 から115 (DSCにより測定、2回目の加熱)であることを除いて前述の実施形態のいずれかに従って、提供する。

40

【0018】

代替的实施形態において、本発明は、熱可塑性またはポリカーボネート性の組成物、その生産方法、それから作製される物品およびかかる物品の作製方法を、架橋された(メタ)クリレートポリマーのTgが105 から115 (DSCにより測定、2回目の加熱)であることを除いて前述の実施形態のいずれかに従って、提供する。

【0019】

代替的实施形態において、本発明は、熱可塑性またはポリカーボネート性の組成物、その生産方法、それから作製される物品およびかかる物品の作製方法を、架橋された(メタ)クリレートポリマーのTgが100 から130 (DSCにより測定、2回目の加熱

50

)であることを除いて前述の実施形態のいずれかに従って、提供する。

【0020】

代替的实施形態において、本発明は、熱可塑性またはポリカーボネート性の組成物、その生産方法、それから作製される物品およびかかる物品の作製方法を、架橋された(メタ)クリレートポリマーのTgが100 から125 (DSCにより測定、2回目の加熱)であることを除いて前述の実施形態のいずれかに従って、提供する。

【0021】

代替的实施形態において、本発明は、ポリカーボネート組成物、その生産方法、それから作製される物品およびかかる物品の作製方法を、架橋された(メタ)クリレートポリマーが乳化重合反応により得られることを除いて前述の実施形態のいずれかに従って、提供

10

【0022】

代替的实施形態において、本発明は、熱可塑性またはポリカーボネート性の組成物、その生産方法、それから作製される物品およびかかる物品の作製方法を、架橋モノマーがジビニルベンゼン；ビニル基を含有するモノマーならびにアリル(メタ)クリレート、ジアリルフマレート、ジアリルフタレート、ジアリルアクリルアミド、トリアリル(イソ)シアヌレートおよびトリアリルトリメリテートを包含するアリル化合物；1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)クリレート、(ポリ)エチレングリコールジ(メタ)クリレート、(ポリ)プロピレングリコールジ(メタ)クリレート、(ポリ)テトラメチレングリコールジ(メタ)クリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)クリレート、ペンタエリス

20

【0023】

代替的实施形態において、本発明は、熱可塑性またはポリカーボネート性の組成物、その生産方法、それから作製される物品およびかかる物品の作製方法を、熱可塑性またはポリカーボネート性の組成物が難燃剤、抗菌剤、潤滑剤、熱安定化剤、酸化防止剤、光安定

30

【0024】

代替的实施形態において、本発明は、熱可塑性またはポリカーボネート性の組成物、その生産方法、それから作製される物品およびかかる物品の作製方法を、架橋された(メタ)クリレートポリマーが連鎖移動剤を含まないことを除いて前述の実施形態のいずれかに従って、提供する。

【0025】

代替的实施形態において、本発明は、熱可塑性またはポリカーボネート性の組成物、その生産方法、それから作製される物品およびかかる物品の作製方法を、1またはそれ以上の熱可塑性またはポリカーボネート性のポリマーがポリカーボネート、ポリカーボネートのブレンド、例えばPC/ABSおよびPC/PBTなど、ポリエステル(PET、PBT)、ポリアミド、ポリスチレン、ポリ乳酸、これらのブレンドならびにこれらの組み合わせからなる群より選択されることを除いて前述の実施形態のいずれかに従って、提供

40

【0026】

代替的实施形態において、本発明は、熱可塑性またはポリカーボネート性の組成物、その生産方法、それから作製される物品およびかかる物品の作製方法を、熱可塑性またはポ

50

リカーボネート性の組成物が70から90重量パーセントの1またはそれ以上の熱可塑性またはポリカーボネートのポリマーおよび10から30重量パーセントの添加剤を含むことを除いて前述の実施形態のいずれかに従って、提供する。

【0027】

代替的实施形態において、本発明は、熱可塑性またはポリカーボネート性の組成物、その生産方法、それから作製される物品およびかかる物品の作製方法を、添加剤が0超から0.5重量パーセント以下のEGDMAを含むことを除いて前述の実施形態のいずれかに従って、提供する。

【0028】

代替的实施形態において、本発明は、ポリカーボネート性または熱可塑性の組成物、その生産方法、それから作製される物品およびかかる物品の作製方法を、添加剤が0超から0.1重量パーセント以下のTMPTAを含むことを除いて前述の実施形態のいずれかに従って、提供する。

【0029】

代替的实施形態において、本発明は、60重量パーセントから99重量パーセントの1またはそれ以上の熱可塑性またはポリカーボネート性のポリマーおよび40重量パーセントから1重量パーセントの、架橋された(メタ)クリレートポリマーを含む添加剤から本質的になる熱可塑性またはポリカーボネート性の組成物であって、架橋された(メタ)クリレートポリマーがメチルメタクリレート単位に由来する少なくとも99.5重量パーセントおよび1またはそれ以上の多官能性架橋モノマーに由来する0超から0.5重量パーセント未満を含み、架橋された(メタ)クリレートポリマーの体積平均粒子サイズが1.0ミクロン以下であり、ならびに耐ひっかき性のある熱可塑性組成物から生産される物品の硬度がFより高い、熱可塑性またはポリカーボネート性の組成物を提供する。

【0030】

代替的实施形態において、本発明は、60重量パーセントから99重量パーセントの1またはそれ以上の熱可塑性またはポリカーボネート性のポリマーおよび40重量パーセントから1重量パーセントの、架橋された(メタ)クリレートポリマーから本質的になる添加剤を含む熱可塑性またはポリカーボネート性の組成物であって、架橋された(メタ)クリレートポリマーがメチルメタクリレート単位に由来する少なくとも99.5重量パーセントおよび1またはそれ以上の多官能性架橋モノマーに由来する0超から0.5重量パーセント未満を含み、架橋された(メタ)クリレートポリマーの体積平均粒子サイズが1.0ミクロン以下であり、ならびに耐ひっかき性のある熱可塑性組成物から生産される物品の硬度がFより高い、熱可塑性またはポリカーボネート性の組成物を提供する。

【0031】

本発明の別の実施形態は、1またはそれ以上の熱可塑性またはポリカーボネート性のポリマーを選択すること、架橋された(メタ)クリレートポリマーを含む添加剤であって、架橋された(メタ)クリレートポリマーがメチルメタクリレート単位に由来する少なくとも99.5重量パーセントおよび1またはそれ以上の多官能性架橋モノマーに由来する0超から0.5重量パーセント未満を含む添加剤を選択すること、添加剤を1またはそれ以上の熱可塑性またはポリカーボネート性のポリマー中に溶融混練すること、それによって熱可塑性またはポリカーボネート性の組成物を生産することから本質的になる熱可塑性またはポリカーボネート性の組成物の生産方法であって、熱可塑性またはポリカーボネート性の組成物が熱可塑性またはポリカーボネート性の組成物の総重量を基準として60から99重量パーセントの1またはそれ以上の熱可塑性またはポリカーボネート性のポリマーおよび40から1重量パーセントの添加剤を含み、架橋された(メタ)クリレートポリマーの体積平均粒子サイズが1.0ミクロン以下であり、ならびに耐ひっかき性のある熱可塑性またはポリカーボネート性の組成物から生産される物品の硬度がFより高い、生産方法を提供する。

【0032】

本発明の別の実施形態は、1またはそれ以上の熱可塑性またはポリカーボネート性のポ

10

20

30

40

50

リマーを選択すること、架橋された(メタ)クリレートポリマーから本質的になる添加剤であって、架橋された(メタ)クリレートポリマーがメチルメタクリレート単位に由来する少なくとも99.5重量パーセントおよび1またはそれ以上の多官能性架橋モノマーに由来する0超から0.5重量パーセント未満を含む添加剤を選択すること、添加剤を1またはそれ以上のポリカーボネートポリマー中に溶融混練すること、それによって熱可塑性またはポリカーボネート性の組成物を生産することを含む熱可塑性またはポリカーボネート性の組成物の生産方法であって、熱可塑性またはポリカーボネート性の組成物が熱可塑性またはポリカーボネート性の組成物の総重量を基準として60から99重量パーセントの1またはそれ以上の熱可塑性またはポリカーボネート性のポリマーおよび40から1重量パーセントの添加剤を含み、架橋された(メタ)クリレートポリマーの体積平均粒子サイズが1.0ミクロン以下であり、ならびに耐ひっかき性のある熱可塑性またはポリカーボネート性の組成物から生産される物品の硬度がFより高い、生産方法を提供する。

10

## 【0033】

本発明の別の実施形態は、60から99重量パーセントの1またはそれ以上の熱可塑性またはポリカーボネート性のポリマーと40から1重量パーセントの、架橋された(メタ)クリレートポリマーを含む添加剤との溶融混合産物を含む熱可塑性またはポリカーボネート性の組成物から本質的になる物品であって、架橋された(メタ)クリレートポリマーがメチルメタクリレート単位に由来する少なくとも99.5重量パーセントおよび1またはそれ以上の多官能性架橋モノマーに由来する0超から0.5重量パーセント未満を含み、架橋された(メタ)クリレートポリマーの体積平均粒子サイズが1.0ミクロン以下であり、ならびに物品の硬度がFより高い、物品を提供する。

20

## 【0034】

本発明の別の実施形態は、60から99重量パーセントの1またはそれ以上の熱可塑性またはポリカーボネート性のポリマーと40から1重量パーセントの、架橋された(メタ)クリレートポリマーを含む添加剤との溶融混合産物から本質的になる熱可塑性またはポリカーボネート性の組成物を含む物品であって、架橋された(メタ)クリレートポリマーがメチルメタクリレート単位に由来する少なくとも99.5重量パーセントおよび1またはそれ以上の多官能性架橋モノマーに由来する0超から0.5重量パーセント未満を含み、架橋された(メタ)クリレートポリマーの体積平均粒子サイズが1.0ミクロン以下であり、ならびに物品の硬度がFより高い、物品を提供する。

30

## 【0035】

本発明の別の実施形態は、60から99重量パーセントの1またはそれ以上の熱可塑性またはポリカーボネート性のポリマーと40から1重量パーセントの、架橋された(メタ)クリレートポリマーを含む添加剤との溶融混合産物を含む熱可塑性またはポリカーボネート性の組成物を含む物品であって、架橋された(メタ)クリレートポリマーがメチルメタクリレート単位に由来する少なくとも99.5重量パーセントおよび1またはそれ以上の多官能性架橋モノマーに由来する0超から0.5重量パーセント未満から本質的になり、架橋された(メタ)クリレートポリマーの体積平均粒子サイズが1.0ミクロン以下であり、ならびに物品の硬度がFより高い、物品を提供する。

40

## 【0036】

本発明の別の実施形態は、60から99重量パーセントの1またはそれ以上の熱可塑性またはポリカーボネート性のポリマーと40から1重量パーセントの、架橋された(メタ)クリレートポリマーを含む添加剤との溶融混合産物を含む熱可塑性またはポリカーボネート性の組成物であって、架橋された(メタ)クリレートポリマーがメチルメタクリレート単位に由来する少なくとも99.5重量パーセントおよび1またはそれ以上の多官能性架橋モノマーに由来する0超から0.5重量パーセント未満を含み、架橋された(メタ)クリレートポリマーの体積平均粒子サイズが1.0ミクロン以下である、熱可塑性またはポリカーボネート性の組成物を選択すること、ならびに前記ポリカーボネート組成物を硬度がFより高い物品へと形成させることから本質的になる、物品の形成方法を提供する。

## 【0037】

50



本発明の別の実施形態は、60から99重量パーセントの1またはそれ以上の熱可塑性またはポリカーボネート性のポリマーと40から1重量パーセントの、架橋された(メタ)クリレートポリマーを含む添加剤との溶融混合産物から本質的になる熱可塑性またはポリカーボネート性の組成物であって、架橋された(メタ)クリレートポリマーがメチルメタクリレート単位に由来する少なくとも99.5重量パーセントおよび1またはそれ以上の多官能性架橋モノマーに由来する0超から0.5重量パーセント未満を含み、架橋された(メタ)クリレートポリマーの体積平均粒子サイズが1.0ミクロン以下である、熱可塑性またはポリカーボネート性の組成物を選択すること、ならびに前記熱可塑性またはポリカーボネート性の組成物を硬度がFより高い物品へと形成させることを含む、物品の形成方法を提供する。

10

**【0038】**

本発明の別の実施形態は、60から99重量パーセントの1またはそれ以上のポリカーボネートポリマーと40から1重量パーセントの、架橋された(メタ)クリレートポリマーから本質的になる添加剤との溶融混合産物を含む熱可塑性またはポリカーボネート性の組成物であって、架橋された(メタ)クリレートポリマーがメチルメタクリレート単位に由来する少なくとも99.5重量パーセントおよび1またはそれ以上の多官能性架橋モノマーに由来する0超から0.5重量パーセント未満を含み、架橋された(メタ)クリレートポリマーの体積平均粒子サイズが1.0ミクロン以下である、熱可塑性またはポリカーボネート性の組成物を選択すること、ならびに前記ポリカーボネート組成物を硬度がFより高い物品へと形成させることを含む、物品の形成方法を提供する。

20

**【発明を実施するための形態】****【0039】**

以下の略語が本明細書中で用いられる。

「EGDMA」はエチレングリコールジメタクリレートを意味し、

「TMPTA」はトリメチロールプロパントリ(メタ)クリレートを意味し、

「NaEDTA」はエチレンジアミンテトラ酢酸のナトリウム塩を意味し、

「MMA」はメチルメタクリレートを意味し、および

「(メタ)クリレート」はアクリレートまたはメタクリレートを意味する。

**【0040】**

本発明は熱可塑性組成物、その生産方法およびそれから作製される物品を提供し、この物品は耐ひっかき性が改良されている。

30

**【0041】**

本発明による熱可塑性組成物は、60重量パーセントから99重量パーセントの1またはそれ以上の熱可塑性ポリマーおよび40重量パーセントから1重量パーセントの、架橋された(メタ)クリレートポリマーを含む添加剤を含み、ここで架橋された(メタ)クリレートポリマーはメチルメタクリレート単位に由来する少なくとも99.5重量パーセントおよび1またはそれ以上の多官能性架橋モノマーに由来する0超から0.5重量パーセント未満を含み、架橋された(メタ)クリレートポリマーの体積平均粒子サイズは1.0ミクロン以下であり、ならびに耐ひっかき性のある熱可塑性組成物から生産される物品の硬度はFより高い。

40

**【0042】**

本明細書中で用いられるように、用語「熱可塑性ポリマー」は、ポリカーボネート、ポリカーボネートのブレンド(例えばPC/ABSおよびPC/PBTなど)、ポリエステル(例えばポリエチレンテレフタレート(PET)など)およびポリブチレンテレフタレート(PBT)、ポリアミド、ポリスチレン、ポリ乳酸、これらのブレンドおよびこれらの組み合わせからなる群より選択されるポリマーを意味する。

**【0043】**

本発明による熱可塑性組成物は、熱可塑性組成物の総重量を基準として60重量パーセントから99重量パーセントの、1またはそれ以上の熱可塑性ポリマーを含む。60から99パーセントまでの全ての個々の値および部分範囲は本明細書の中に包含され、開示さ

50

れる。例えば、1またはそれ以上の熱可塑性ポリマーの総重量パーセントは、熱可塑性組成物の総重量を基準として、下限の60、65、70、75、80、85、90または95重量パーセントから上限の65、70、75、80、85、90、95または99重量パーセントまでであることができる。例えば、1またはそれ以上の熱可塑性ポリマーの重量パーセントは、熱可塑性組成物の総重量を基準として60から99重量パーセントの範囲であってもよく、または代わりに、1またはそれ以上の熱可塑性ポリマーの重量パーセントは60から90重量パーセントの範囲であってもよく、または代わりに、1またはそれ以上の熱可塑性ポリマーの重量パーセントは65から75重量パーセントの範囲であってもよい。

#### 【0044】

本発明の熱可塑性組成物は、熱可塑性組成物の総重量を基準として1から40重量パーセントの、1またはそれ以上の架橋されたメチルメタクリレートポリマーを含む添加剤をさらに含み、ここでメチルメタクリレートポリマーはメチルメタクリレート単位に由来する少なくとも99.5重量パーセントを含む。1から40パーセントまでの全ての個々の値および部分範囲は本明細書の中に包含され、開示される。例えば、添加剤の重量パーセントは、熱可塑性組成物の総重量を基準として、下限の1、10、20、30または35重量パーセントから上限の10、20、30または40重量パーセントまでであることができる。例えば、添加剤の重量パーセントは、ポリカーボネート組成物の総重量を基準として1から40重量パーセントの範囲であってもよく、または代わりに、添加剤の重量パーセントは10から40重量パーセントの範囲であってもよく、または代わりに、添加剤の重量パーセントは25から35重量パーセントの範囲であってもよい。

#### 【0045】

添加剤は1またはそれ以上の架橋されたメチルメタクリレートポリマーを含み、ここで1またはそれ以上の架橋されたメチルメタクリレートポリマーはメチルメタクリレート単位に由来する少なくとも99.5重量パーセントを含む。少なくとも99.5重量パーセントからである全ての個々の値は本明細書の中に包含され、開示される。例えば、添加剤中のメチルメタクリレート単位の重量パーセントは、添加剤の総重量を基準として99.5、99.6、99.7、99.8または99.9重量パーセント以上であることができる。

#### 【0046】

添加剤は、1またはそれ以上の多官能性架橋モノマーに由来する0超および0.5パーセント以下をさらに含む。与えられる重量パーセント範囲は、1より多い架橋剤が存在する場合、全てのかかる架橋モノマーの組み合わせについてのものである。1またはそれ以上の架橋モノマーの重量パーセントは、添加剤の総重量を基準として、下限の0.0005、0.001、0.005、0.01、0.2、0.3、0.4または0.49重量パーセントから上限の0.001、0.01、0.1、0.2、0.3、0.4または0.5重量パーセントまでであることができる。例えば、1またはそれ以上の架橋モノマーの重量パーセントは、添加剤の総重量を基準として0.0005から0.5重量パーセントの範囲であってもよく、または代わりに、1またはそれ以上の架橋モノマーの重量パーセントは0.001から0.4重量パーセントの範囲であってもよく、または代わりに、1またはそれ以上の架橋モノマーの重量パーセントは0.005から0.2重量パーセントの範囲であってもよい。架橋モノマーは、重合反応に参加する能力がある2またはそれ以上の反応基を持つモノマーである。好例の架橋モノマーとしては、ジビニルベンゼン；ビニル基を含有するモノマーならびにアリル(メタ)クリレート、ジアリルフマレート、ジアリルフタレート、ジアリルアクリルアミド、トリアリル(イソ)シアヌレートおよびトリアリルトリメリテートを包含するアリル化合物；エチレングリコールジメタクリレート(EGDMA)、ジエチレングリコールジメタクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)クリレート、(ポリ)エチレングリコールジ(メタ)クリレート、(ポリ)プロピレングリコールジ(メタ)クリレート、(ポリ)テトラメチレングリコールジ(メタ)クリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)クリレート、ペンタエリスリトール

10

20

30

40

50

リ(メタ)クリレート、ペンタエリスリトールジ(メタ)クリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)クリレート(TMP TA)、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)クリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)クリレートおよびグリセロールトリ(メタ)クリレートを包含する(ポリ)アルキレングリコールジ(メタ)クリレート化合物ならびにこれらの混合物および組み合わせが挙げられるが、これらに限定されるものではない。1つの実施形態において、架橋モノマーはEGDMAである。代替的实施形態において、架橋モノマーはTMP TAである。

【0047】

添加剤のうちの架橋された(メタ)クリレートポリマーの体積平均粒子サイズは1.0ミクロン以下である。1.0ミクロン以下からである全ての個々の値および部分範囲は本明細書の中に包含され、開示される。例えば、架橋された(メタ)クリレートポリマーの体積平均粒子サイズは、下限の50、100または150nmから上限の600、700または1,000nmまでであることができる。例えば、架橋された(メタ)クリレートポリマーの体積平均粒子サイズは50から1000nmの範囲であってもよく、または代わりに、架橋された(メタ)クリレートポリマーの体積平均粒子サイズは100から700nmの範囲であってもよく、または代わりに、架橋された(メタ)クリレートポリマーの体積平均粒子サイズは150から600nmの範囲であってもよく、または代わりに、架橋された(メタ)クリレートポリマーの体積平均粒子サイズは150から250nmの範囲であってもよい。

【0048】

本発明のいくつかの実施形態において、架橋された(メタ)クリレートポリマーのガラス転移温度(Tg)は90 から130 (DSCにより測定、2回目の加熱)である。90 から130 までの全ての個々の値および部分範囲は本明細書の中に包含され、開示される。例えば、架橋された(メタ)クリレートポリマーのTg(DSCにより測定、2回目の加熱)は下限の90、95、100、105、110、115、120または125 から上限の95、100、105、110、115、120、125または130 までであることができる。例えば、架橋された(メタ)クリレートポリマーのTgは90から130 の範囲であってもよく、または代わりに、架橋された(メタ)クリレートポリマーのTgは95から125 の範囲であってもよく、または代わりに、架橋された(メタ)クリレートポリマーのTgは100から120 の範囲であってもよい。

【0049】

本発明のいくつかの実施形態において、架橋された(メタ)クリレートポリマーは乳化重合プロセスにより得られる。

【0050】

本発明の熱可塑性組成物から作製される物品の硬度はFより高い。Fより高い全ての個々の値および部分範囲は本明細書の中に包含され、開示される。例えば、硬度はFより高くてもよく、または代わりに、硬度はH以上であってもよく、または代わりに、硬度は2H以上であってもよい。本明細書中で用いられるように、用語「硬度」とは下記のように測定される鉛筆硬度をいう。

【0051】

熱可塑性組成物を生産するプロセスにおいて、1またはそれ以上の熱可塑性ポリマーおよび添加剤は、例えばHaakeミキサー、Banburyミキサーまたは押出機、例として2軸押出機によって熔融混練される。いくつかの実施形態において、添加剤は物理的に、および好ましくは均一に、1またはそれ以上の熱可塑性ポリマー中に分散される。

【0052】

本発明の熱可塑性組成物は1またはそれ以上の最終用途添加剤をさらに包含することができ、これら最終用途添加剤としては静電気防止剤、抗菌剤、カラーエンハンサー(color enhancer)、染料、着色料、潤滑剤、充填剤、難燃剤、熱安定化剤、顔料、一次酸化防止剤、二次酸化防止剤、加工助剤、UV安定化剤、界面活性剤、核化剤、カップリング剤、相溶化剤、スリップ剤、混和材(admixture)、ハードコーティング(hard coating)

10

20

30

40

50

、耐衝撃性改良剤ならびにこれらのブレンドおよびこれらの組み合わせが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【 0 0 5 3 】

本発明の熱可塑性組成物は任意の量の上記添加剤を含有することができる。本発明の熱可塑性組成物は、かかる添加剤を包含する本発明の熱可塑性組成物の重量を基準として、かかる添加剤の総重量で0から20パーセントを含むことができる。約0から約20重量パーセントまでの全ての個々の値および部分範囲は本明細書の中に包含され、開示される。例えば本発明の熱可塑性組成物は、かかる添加剤を包含する本発明の熱可塑性組成物の重量を基準として、添加剤の総重量で0から7重量パーセントを含んでもよく、または代わりに、添加剤の総重量は0から10重量パーセントの範囲であってもよく、または代わりに、添加剤の総重量は0から5重量パーセントの範囲であってもよく、または代わりに、添加剤の総重量は0から13重量パーセントの範囲であってもよく、または代わりに、添加剤の総重量は0から20重量パーセントの範囲であってもよく、または代わりに、添加剤の総重量は2から8重量パーセントの範囲であってもよく、または代わりに、添加剤の総重量は5から10重量パーセントの範囲であってもよい。

10

【 0 0 5 4 】

本明細書中で開示される熱可塑性組成物は、自動車、建設、医療、飲食品、電気器具、事務機器および消費者向けの市場用の耐久物品を製造するのに用いることが可能である。いくつかの実施形態において、熱可塑性組成物は、玩具、コンピュータのハウジング、コンピュータおよび/または電子デバイス、例えばハンドヘルド(handheld)の個人用デバイス、携帯音楽プレーヤー、ラップトップコンピュータなど、家庭用機器、動力工具のハウジング、自動車のバンパー、詰め替えのウォーターボトル、事務用品および台所用品から選択される耐久部品または耐久物品を製造するのに用いられる。加えて、本発明の熱可塑性組成物を消費材およびスポーツ用品に形成することもできる。

20

【 0 0 5 5 】

熱可塑性組成物は、公知のポリマープロセスを使用してこれらの耐久部品または耐久物品を調製するのに用いることが可能であり、このプロセスは例えば押出(例としてシート押出および異形押出)、成形(例として射出成形、回転成形およびブロー成形)ならびにブローフィルムプロセスおよびキャストフィルムプロセスなどである。一般的に、押出はポリマーが軸に沿って高温高圧領域を連続的に進むプロセスであって、この領域においてポリマーは溶融、圧縮され、最終的にダイ(die)を通じて押し出される。押出機は、単軸押出機、多軸押出機、ディスク押出機またはラム押出機であることが可能である。ダイはフィルムダイ、ブローフィルムダイ、シートダイ、パイプダイ、チュービングダイまたは異形押出ダイであることが可能である。

30

【 0 0 5 6 】

射出成形はまた、様々な用途のための種々のプラスチック部品を製造するのにも広く用いられる。一般的に、射出成形はポリマーが溶融されて高圧で鋳型中に射出されるプロセスであって、この鋳型は所望の形状が逆になったもので、所望の形状およびサイズの部品を形成するためのものである。鋳型は金属、例えば鋼鉄およびアルミニウムなどから作製可能である。

40

【 0 0 5 7 】

成形は一般にポリマーが溶融されて鋳型中に導かれるプロセスであって、この鋳型は所望の形状が逆になったもので、所望の形状およびサイズの部品を形成するためのものである。成形は無圧または圧力補助であることが可能である。

【 0 0 5 8 】

回転成形は、中空プラスチック製品を生産するのに一般に用いられるプロセスである。付加的な後成形(post-molding)操作を用いることにより、複合成分を他の成形および押出技術と同じように効果的に生産可能である。回転成形は、加熱、溶融、シェーピング(shaping)および冷却段階の全てがポリマーが鋳型中に設置された後に起こり、それ故に形成の間は外圧が適用されない点で他の加工方法と異なる。

50

## 【 0 0 5 9 】

ブロー成形は、中空プラスチック容器を作製するのに用いることが可能である。プロセスは、柔らかくしたポリマーを鋳型中央に設置すること、ブローピンを使用してポリマーを鋳型壁に対して膨張させること、および冷却することにより製品を固化させることを包含する。ブロー成形には3つの一般的なタイプがあり、これらは押出ブロー成形、射出ブロー成形および延伸ブロー成形である。射出ブロー成形は、押出できないポリマーを加工するのに用いることが可能である。延伸ブロー成形は、ブローが難しい結晶性ポリマーおよび結晶化可能なポリマー、例えばポリプロピレンなどに用いることが可能である。

## 【 0 0 6 0 】

本発明のいくつかの実施形態において、熱可塑性組成物は230以上の温度で加工される。230以上の全ての個々の値および部分範囲は本明細書の中に包含され、開示される。例えば、本発明の熱可塑性組成物は230以上の温度で加工されてもよく、または代わりに、本発明の熱可塑性組成物は250以上の温度で加工されてもよく、または代わりに、本発明の熱可塑性組成物は270以上の温度で加工されてもよく、または代わりに、本発明の熱可塑性組成物は290以上の温度で加工されてもよく、または代わりに、本発明の熱可塑性組成物は300以上の温度で加工されてもよい。例えば、熱可塑性組成物は230から300の温度で加工されてもよく、または代わりに、本発明の熱可塑性組成物は280から350の範囲の温度で加工されてもよく、または代わりに、本発明の熱可塑性組成物は280から325の範囲の温度で加工されてもよい。

## 【 実施例 】

## 【 0 0 6 1 】

以下の例は本発明を説明するが、本発明の範囲を限定することは意図されない。本発明の例は、本発明の組成物、改変されたポリカーボネート組成物が改変されていないポリカーボネートに対して耐ひっかき性を呈することを実証する。

## 【 0 0 6 2 】

以下の乳化重合プロセスを、ポリカーボネート組成物発明実施例の調製において用いられる添加剤を調製するのに用いた。

## 【 0 0 6 3 】

発明実施例1において用いられる添加物の調製

1600グラムの脱イオン水、0.15グラムのNaEDTA（エチレンジアミンテトラ酢酸のナトリウム塩）および0.06グラムの硫酸鉄7水和物を5リットルの丸底ガラス反応器にチャージした。ガラス反応器中の混合物を窒素注入しながら30分間、100rpmで攪拌して75に加熱し、その後50グラム水中の0.6グラムのナトリウムジチオナイトを添加した。ガラス反応器中の混合物を75(±2)で維持した。(1)1500グラムのメチルメタクリレート、0.018グラムのエチレングリコールジメタクリレート(EGDMA)、および207グラムのナトリウムドデシルベンゼンスルホネート(10%溶液)を720グラムの水中で混合することにより調製されたモノマーのエマルジョンを、次いでガラス反応器中に4時間かけて供給した。発明実施例および比較例の場合、可変量のEGDMAまたはTMPTA架橋剤をこのモノマーエマルジョン混合物に添加した。同時に、(2)4.5グラムのナトリウムパーサルフェートを50グラムの水に溶解した溶液を、ガラス反応器中に5時間かけて供給した。すなわち、成分(2)の供給を、モノマーエマルジョンの供給終了後、1時間続けた。成分(1)および(2)の供給の間、ガラス反応器中の混合物の温度を75±2に維持した。成分(1)~(2)の全てをガラス反応器中に供給した後、ガラス反応器中の混合物、ラテックスの温度を60に低下させ、7.5グラムのIrganox 1076粉末を添加した。ラテックスをその温度で30分間保持し、その後40に冷却した。ラテックスのpHを次いで6.8から7.0に調整したが、これは最初に(総ポリマー量を基準として)0.2重量%のリン酸ナトリウム溶液(10%溶液)を、次いで(総ポリマー量を基準として)0.6重量%のリン酸二ナトリウム溶液(10%溶液)を、一滴ずつ、pHが所望の範囲内に至るまで添加することにより行った。ラテックスを次いで濾過し、含水量が<0.5重量

パーセントになるまで凍結乾燥することにより分離した。体積平均粒子サイズを動的光散乱によって測定し、152nmであることを見出した。発明実施例2～6は、表1中に詳細に示すようにEDMAの重量パーセントを変えた以外は、上記の一般的な方法を用いて調製した。発明実施例7～9は、TMPTAを架橋モノマーとして用い、表1中にまた詳細に示すように重量パーセントを変えた以外は、上記の一般的な方法を用いて調製した。

【0064】

発明実施例の各々は、添加剤をLEXAN 143 (SABIC Innovative Plasticsから入手可能であるビスフェノールA系のポリカーボネート樹脂)と、2軸押出機中、280 で熔融混合することにより調製した。結果として得られるストランド(strand)をペレット化し、290 で3mm厚の板(plaque)へと射出成形し、成形温度は90 を使用した。表1は、ポリカーボネート組成物発明実施例の各々についての組成および硬度、ならびに発明実施例の各々のうちの架橋されたメタクリレートポリマー成分の分子量(グラム/モルでのMw)および体積平均粒子サイズ(PS)を提供する。

10

【0065】

比較例1は、添加剤を伴わないLexan 143のみから形成される板である。比較例2は、20%のレベルでポリカーボネートとブレンドされた架橋されていないポリメチルメタクリレートポリマー(MW=14,000g/mol)から形成される板である。比較例3～4は架橋モノマーEGDMAを、比較例5は架橋モノマーTMPTAを、添加剤の総重量を基準として各々0.5重量パーセントより高レベルで包含する。ポリカーボネート組成物比較例の各々についての組成および硬度、ならびに比較例3～5の各々のうちの架橋された(メタ)クリレートポリマー成分の分子量(グラム/モルでのMw)および体積平均粒子サイズ(PS)を表2中に示す。

20

【表 1】

例	組成	硬度	Mw × 10 <sup>5</sup> (g/mol)	PS(nm)
発明実施例1	70重量パーセントのLexan 143および30重量パーセントの添加剤(0.0012重量パーセントのEGDMAで架橋された99.9988重量パーセントのMMA)	H	3.7	185
発明実施例2	80重量パーセントのLexan 143および20重量パーセントの添加剤(0.0012重量パーセントのEGDMAで架橋された99.9988重量パーセントのMMA)	H	12.0	200
発明実施例3	70重量パーセントのLexan 143および30重量パーセントの添加剤(0.0015重量パーセントのEGDMAで架橋された99.9985重量パーセントのMMA)	H	4.5	186
発明実施例4	70重量パーセントのLexan 143および30重量パーセントの添加剤(0.0005重量パーセントのEGDMAで架橋された99.9995重量パーセントのMMA)	H	3.9	209
発明実施例5	70重量パーセントのLexan 143および30重量パーセントの添加剤(0.005重量パーセントのEGDMAで架橋された99.995重量パーセントのMMA)	H	3.9	192
発明実施例6	70重量パーセントのLexan 143および30重量パーセントの添加剤(0.05重量パーセントのEGDMAで架橋された99.95重量パーセントのMMA)	2H	4.6	191
発明実施例7	70重量パーセントのLexan 143および30重量パーセントの添加剤(0.5重量パーセントのEGDMAで架橋された99.5重量パーセントのMMA)	2H	3.0	237
発明実施例8	70重量パーセントのLexan 143および30重量パーセントの添加剤(0.0005重量パーセントのTMPTAで架橋された99.9995重量パーセントのMMA)	2H	4.3	197
発明実施例9	70重量パーセントのLexan 143および30重量パーセントの添加剤(0.005重量パーセントのTMPTAで架橋された99.995重量パーセントのMMA)	H	4.1	200
発明実施例10	70重量パーセントのLexan 143および30重量パーセントの添加剤(0.1重量パーセントのTMPTAで架橋された99.9重量パーセントのMMA)	H	4.4	197

10

20

30

【表 2】

例	組成	硬度	Mw × 10 <sup>-5</sup> (g/mol)	PS(nm)
比較例1	100重量パーセントのLEXAN 143	B	-	-
比較例2	80重量パーセントのLEXAN 143および20重量パーセントの添加剤(100重量パーセントのMMA)	F	0.145	237
比較例3	70重量パーセントのLEXAN 143および30重量パーセントの添加剤(4重量パーセントのEGDMAで架橋された96重量パーセントのMMA)	F	0.73	243
比較例4	70重量パーセントのLEXAN 143および30重量パーセントの添加剤(10重量パーセントのTMPTAで架橋された90重量パーセントのMMA)	F	可溶性画分 なし	219

10

## 【0066】

## 試験方法

## 硬度

本明細書中で用いられる硬度とは、ASTM D3363-05「Standard Test Method for Film Hardness by Pencil Test」およびISO15184に従って決定される硬度をいう。ASTM D3363法のため、Wolf Wilborne鉛筆ひっかき硬度キット(フロリダ州ポンパノビーチにあるGardcoから入手可能である)。鉛筆ホルダーの重量は2000グラムであって、鉛筆は850グラムの力を及ぼす。KUMの自動ロングポイント鉛筆削りを使用して削った三菱鉛筆を用いた。3×50×50mmの寸法を有する板の形状をした射出成形の試験検体上で行った以外は、この標準試験に従った。鉛筆を45°の角度で保持し、板の表面を横切ってオペレータから引き離れたが、これは最も軟らかい鉛筆から始めた。基材の硬度は、表面にひっかき傷を作らなかった最も硬い鉛筆の硬度として報告される。

20

## 【0067】

## 粒子サイズ

体積平均粒子サイズを、非常に薄い濃度のラテックス(0.001%固形分に希釈)上で、動的光散乱(15°および90°の散乱角)およびレーザー光源を利用したBI90(Brookhaven Instruments、ホルツビル、ニューヨーク州)粒子サイズ検出器を使用して測定した。シグナルをフォトダイオードアレイにより検出し、データを内蔵の相関器を使用して分析する。結果として得られるラテックスの体積平均粒子サイズを125~300nmの範囲内で測定した。

30

## 【0068】

## GPC分子量

本明細書中で用いられる用語「分子量」とは、狭分子量のポリスチレン標準物質に対する、テトラヒドロフラン溶媒中、25℃でのゲル浸透クロマトグラフィーにより、Polymer Laboratoriesのデータ操作ソフトウェアを用いて決定されるピーク平均分子量をいう。

40

## 【0069】

本発明はその趣旨および本質的な特質から逸脱することなく他の形式で実施され得るものであり、したがって、参照は、前述の明細書よりむしろ、本発明の範囲を示す添付の特許請求の範囲に対してなされるべきである。

本願は以下の発明に係るものである。

## (1)

60重量パーセントから99重量パーセントの1またはそれ以上の熱可塑性ポリマー、

50



および

40重量パーセントから1重量パーセントの、架橋されたメチルメタクリレートポリマーを含む添加剤

を含む熱可塑性組成物であって、前記架橋された(メタ)クリレートポリマーがメチルメタクリレート単位に由来する少なくとも99.5重量パーセントおよび1またはそれ以上の多官能性架橋モノマーに由来する0超から0.5重量パーセント未満を含み、

前記架橋された(メタ)クリレートポリマーの体積平均粒子サイズが1.0ミクロン以下であり、ならびに

前記熱可塑性組成物から生産される物品の硬度がFより高い、熱可塑性組成物。

10

(2)

1またはそれ以上の熱可塑性ポリマーを選択すること、

架橋された(メタ)クリレートポリマーを含む添加剤であって、前記架橋された(メタ)クリレートポリマーがメチルメタクリレート単位に由来する少なくとも99.5重量パーセントおよび1またはそれ以上の多官能性架橋モノマーに由来する0超から0.5重量パーセント未満を含む添加剤を選択すること、

添加剤を1またはそれ以上の熱可塑性ポリマー中に溶融混練すること、

それによって熱可塑性組成物を生産すること

を含む熱可塑性組成物の生産方法であって、

前記熱可塑性組成物が前記熱可塑性組成物の総重量を基準として10から99重量パーセントの1またはそれ以上の熱可塑性ポリマーおよび80から1重量パーセントの添加剤を含み、前記架橋された(メタ)クリレートポリマーの体積平均粒子サイズが1.0ミクロン以下であり、ならびに前記熱可塑性組成物から生産される物品の硬度がFより高い、生産方法。

20

(3)

10から99重量パーセントの1またはそれ以上の熱可塑性ポリマーと80から1重量パーセントの、架橋された(メタ)クリレートポリマーを含む添加剤

との溶融混合産物を含む熱可塑性組成物

を含む物品であって、前記架橋された(メタ)クリレートポリマーがメチルメタクリレート単位に由来する少なくとも99.5重量パーセントおよび1またはそれ以上の多官能性架橋モノマーに由来する0超から0.5重量パーセント未満を含み、

前記架橋された(メタ)クリレートポリマーの体積平均粒子サイズが1.0ミクロン以下であり、ならびに物品の硬度がFより高い、物品。

30

(4)

10から99重量パーセントの1またはそれ以上の熱可塑性ポリマーと80から1重量パーセントの、架橋された(メタ)クリレートポリマーを含む添加剤

との溶融混合産物を含む熱可塑性組成物であって、

前記架橋された(メタ)クリレートポリマーがメチルメタクリレート単位に由来する少なくとも99.5重量パーセントおよび1またはそれ以上の多官能性架橋モノマーに由来する0超から0.5重量パーセント未満を含み、

前記架橋された(メタ)クリレートポリマーの体積平均粒子サイズが1.0ミクロン以下である、熱可塑性組成物を選択すること、ならびに

前記熱可塑性組成物を硬度がFより高い物品へと形成すること

を含む物品の形成方法。

40

(5)

前記架橋された(メタ)クリレートポリマーの体積平均粒子サイズが50から1000nmである、上記(1)から(4)のいずれか一項に記載の熱可塑性組成物、生産方法、物品または形成方法。

(6)

前記架橋された(メタ)クリレートポリマーの体積平均粒子サイズが100から700

50

nmである、上記(1)から(5)のいずれか一項に記載の熱可塑性組成物、生産方法、物品または形成方法。

(7)

前記架橋された(メタ)クリレートポリマーが実質的にモノマーを含まない、上記(1)から(6)のいずれか一項に記載の熱可塑性組成物、生産方法、物品または形成方法。

(8)

前記架橋された(メタ)クリレートポリマーのTgが90 から115 (DSCにより測定、2回目の加熱)である、上記(1)から(7)のいずれか一項に記載の熱可塑性組成物、生産方法、物品または形成方法。

10

(9)

前記架橋された(メタ)クリレートポリマーのTgが100 から130 (DSCにより測定、2回目の加熱)である、上記(1)から(8)のいずれか一項に記載の熱可塑性組成物、生産方法、物品または形成方法。

(10)

前記架橋された(メタ)クリレートポリマーが乳化重合反応により得られる、上記(1)から(9)のいずれか一項に記載の熱可塑性組成物、生産方法、物品または形成方法。

(11)

前記架橋された(メタ)クリレートポリマーが連鎖移動剤を含まない、上記(1)から(10)のいずれか一項に記載の熱可塑性組成物、生産方法、物品または形成方法。

20

(12)

前記添加剤が(A)0超から0.5重量パーセント以下のEGDMA、または(B)0超から0.1重量パーセント以下のTMPTAを含む、上記(1)から(11)のいずれか一項に記載の熱可塑性組成物、生産方法、物品または形成方法。

(13)

前記架橋された(メタ)クリレートポリマーの体積平均粒子サイズが150から300nmである、上記(1)から(12)のいずれか一項に記載の熱可塑性組成物、生産方法、物品または形成方法。

(14)

前記架橋された(メタ)クリレートポリマーのMwが $2.7 \times 10^5$ から $1.5 \times 10^6$  g/molである、上記(1)から(13)のいずれか一項に記載の熱可塑性組成物、生産方法、物品または形成方法。

30

(15)

前記熱可塑性組成物の硬度がHまたはそれより高い、上記(1)から(14)のいずれか一項に記載の熱可塑性組成物、生産方法、物品または形成方法。

## フロントページの続き

- (72)発明者 ネリアバン, ヴェーラ, ディー.  
アメリカ合衆国 ペンシルベニア州 19454, ノース ウェールズ, メドウブルック ロード  
84
- (72)発明者 ルンドクイスト, エリック, ジー.  
アメリカ合衆国 ペンシルベニア州 19454, ノース ウェールズ, チャーチル サークル  
107
- (72)発明者 セイント - ゲラルド, ヤニック  
フランス国 ロックフォール - レ - ピンズ エフ - 06330, シデックス 429, シュマン  
デュ ガガイ, 106

審査官 松元 洋

- (56)参考文献 特開2006 - 131833 (JP, A)  
特表2002 - 504179 (JP, A)  
特開平06 - 032955 (JP, A)  
特開平03 - 143950 (JP, A)  
特表2009 - 533520 (JP, A)

## (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L 1/00 - 101/16  
CA/REGISTRY (STN)