

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2017 年 10 月 12 日(12.10.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/175789 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 69/00 (2006.01) C08L 55/02 (2006.01)
C08G 63/193 (2006.01) C08L 67/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/014201
- (22) 国際出願日: 2017 年 4 月 5 日(05.04.2017)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2016-076837 2016 年 4 月 6 日(06.04.2016) JP
- (71) 出願人: 株式会社カネカ (KANEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒5308288 大阪府大阪市北区中之島二丁目 3 番 18 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 吉原 秀輔 (YOSHIHARA, Shusuke); 〒5660072 大阪府摂津市鳥飼西 5-1-1 株式会社カネカ大阪工場内 Osaka (JP). 服部 圭香 (HATTORI, Keika); 〒5660072 大阪府摂津市鳥飼西 5-1-1 株式会社カネカ大阪工場内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 H A R A K E N Z O W O R L D P A T E N T & T R A D E M A R K (HARAKENZO WORLD PATENT & TRADE-

MARK); 〒5300041 大阪府大阪市北区天神橋 2 丁目北 2 番 6 号 大和南森町ビル Osaka (JP).

- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: RESIN COMPOSITION, MOULDED ARTICLE, AND PLATED MOULDED ARTICLE

(54) 発明の名称: 樹脂組成物、成形品およびメッキ成形品

(57) Abstract: A resin composition according to the present invention includes: a fluidity improver comprising a polyester obtained as a result of the polycondensation of a bisphenol, a dicarboxylic acid, and an optional biphenol, in a specific ratio; an engineering resin; and a graft copolymer. Accordingly, melt fluidity is improved without impairing the excellent plating properties of the graft copolymer, and the excellent properties of the engineering resin.

(57) 要約: 本発明に係る樹脂組成物は、ビスフェノールおよびジカルボン酸、並びに、任意でビフェノールを特定の比率で重縮合したポリエステルからなる流動性向上剤と、エンジニアリング樹脂と、グラフト共重合体を含有しており、グラフト共重合体の優れたメッキ性、および、エンジニアリング樹脂の優れた特性を損なうことなく、熔融流動性が改良されている。



WO 2017/175789 A1

明 細 書

発明の名称：樹脂組成物、成形品およびメッキ成形品

技術分野

[0001] 本発明は、新規な樹脂組成物、それを成形して得られる成形品およびメッキ成形品に関する。

背景技術

[0002] A B S樹脂等のグラフト共重合体は、優れた加工性、耐衝撃性、機械特性、および耐薬品性を有することから、車両分野、家電分野、および建材分野等の広範な分野において使用されている。近年、車両分野では、A B S樹脂の優れた二次加工性、特にメッキ性および塗装性が着目されて、ドアミラーおよびラジエーターグリル等の自動車外装用途に使用されている。

[0003] また、A B S樹脂とエンジニアリング樹脂との樹脂組成物は、A B S樹脂の強度を改良し、エンジニアリング樹脂の耐熱性および耐衝撃性等の優れた特性を有することから、多くの成形材料分野に使用されている。しかしながら、近年、射出成形品の形状が複雑となってきたこと、リブもしくはボス等の凸凹が成形品に形成されること、または成形品が薄肉化すること等の理由から、さらなる溶融流動性の向上が求められている。

[0004] 特許文献1には、A B S樹脂とポリカーボネート樹脂とアクリレート／芳香族ビニル／シアン化ビニル共重合体とを含有する樹脂組成物がメッキ性および耐衝撃性を損なうことなく溶融流動性を改良できることが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：日本国公開特許公報「特開2009-292921号公報（2009年12月17日公開）」

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、特許文献 1 に記載の技術では、上記共重合体がポリカーボネート樹脂と相溶しないので、ABS樹脂を多量に使用しないと樹脂組成物の衝撃強度を維持することができないという問題がある。

[0007] 本発明の目的は、グラフト共重合体（ABS樹脂等）の優れたメッキ性、および、エンジニアリング樹脂の優れた特性（耐熱性および耐衝撃性等）を損なうことなく、熔融流動性が改良された樹脂組成物、それを成形して得られる成形品およびメッキ成形品を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、鋭意検討を重ねた結果、ビスフェノール成分および脂肪族ジカルボン酸成分、並びに、任意でビフェノール成分を特定の比率で重縮合したポリエステルからなる流動性向上剤を用い、この流動性向上剤とエンジニアリング樹脂とグラフト共重合体とを熔融混練することによって、上記課題を克服した樹脂組成物、成形品およびメッキ成形品を提供できることを見出し、本発明を完成させるに至った。即ち、本発明は、下記＜1＞～＜8＞で示される発明を包含する。

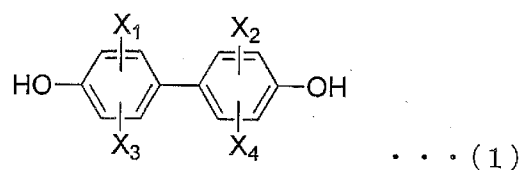
[0009] ＜1＞ エンジニアリング樹脂（I）と、流動性向上剤（II）と、グラフト共重合体（III）とを含有し、

上記グラフト共重合体（III）は、ゴム質重合体（a-1）と、芳香族ビニル単量体およびシアン化ビニル単量体を含む単量体（a-2）とのグラフト共重合体であり、

上記流動性向上剤（II）は、

下記一般式（1）

[化1]

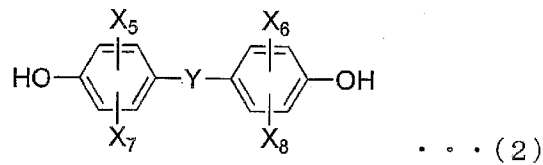


（式中、 $X_1 \sim X_4$ は各々同一であっても異なってもよい、水素原子、ハロゲン原子、または炭素数 1 ～ 4 のアルキル基を示す。）

で表されるビフェノール（A）を0～55モル％、

下記一般式（2）

[化2]



（式中、 $X_5 \sim X_8$ は各々同一であっても異なってもよい、水素原子、ハロゲン原子、または炭素数1～4のアルキル基を示す。Yはメチレン基、イソプロピリデン基、環状のアルキリデン基、アリアル置換アルキリデン基、アリーレンジアルキリデン基、 $-S-$ 、 $-O-$ 、カルボニル基または $-SO_2-$ を示す。）

で表されるビスフェノール（B）を5～60モル％、

下記一般式（3）



（式中、 R_1 は主鎖原子数2～18で分岐を含んでもよい2価の直鎖状置換基を示す。）

で表されるジカルボン酸（C）を40～60モル％含むモノマー混合物（ただし、当該モル％は、（A）、（B）、（C）の合計を100モル％とした場合の数値である。）の重縮合物であるポリエステルからなる、樹脂組成物。

[0010] <2> 上記エンジニアリング樹脂（I）がポリカーボネート樹脂である、<1>に記載の樹脂組成物。

[0011] <3> 上記流動性向上剤（II）の数平均分子量が2000～30000である、<1>または<2>に記載の樹脂組成物。

[0012] <4> 上記一般式（3）中の R_1 が直鎖の飽和脂肪族炭化水素鎖である、<1>～<3>のいずれか1つに記載の樹脂組成物。

[0013] <5> 上記流動性向上剤（II）の末端の一部が一官能性の低分子化合物で封止されており、上記流動性向上剤（II）の上記一官能性の低分子化

合物による末端の封止率が60%以上である、＜1＞～＜4＞のいずれか1つに記載の樹脂組成物。

[0014] ＜6＞ 上記エンジニアリング樹脂（I）を40～90質量%、上記流動性向上剤（II）を1～20質量%、上記グラフト共重合体（III）を10～60質量%（ただし、当該質量%は、（I）、（II）、（III）の合計を100質量%とした場合の数値である。）含有する、＜1＞～＜5＞のいずれか1つに記載の樹脂組成物。

[0015] ＜7＞ ＜1＞～＜6＞のいずれか1つに記載の樹脂組成物を成形してなる成形品。

[0016] ＜8＞ ＜7＞に記載の成形品をメッキ処理してなるメッキ成形品。

発明の効果

[0017] 本発明の樹脂組成物によれば、グラフト共重合体（ABS樹脂等）の優れたメッキ性、および、エンジニアリング樹脂の優れた特性（耐熱性または耐衝撃性等）を損なうことなく、熔融流動性が改良される。なお、本特許出願明細書でいう「損なう」とは、樹脂組成物としての要求特性を満たさないほどに悪くなることをいう。すなわち、本発明における流動性向上剤を添加することにより、グラフト共重合体とエンジニアリング樹脂とを含有する樹脂組成物の一部の特性が低下した場合でも、当該樹脂組成物が用いられている用途における要求特性を満たす限り、当該樹脂組成物の特性が損なわれたわけではない。上記の記載は、「グラフト共重合体（ABS樹脂等）の優れたメッキ性、および、エンジニアリング樹脂の優れた特性（耐熱性または耐衝撃性等）を実質的に損なうことなく」と言い換えることができる。

発明を実施するための形態

[0018] 本発明の一実施形態について以下に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。本発明は、以下に説明する各構成に限定されるものではなく、特許請求の範囲に示した範囲で種々の変更が可能であり、異なる実施形態や実施例にそれぞれ開示された技術的手段を適宜組み合わせて得られる実施形態や実施例についても本発明の技術的範囲に含まれる。また、本明細書

中に記載された学術文献および特許文献の全てが、本明細書中において参考文献として援用される。なお、本明細書において特記しない限り、数値範囲を表す「A～B」は、「A以上、B以下」を意味する。

[0019] [1. 樹脂組成物]

本発明に係る樹脂組成物は、

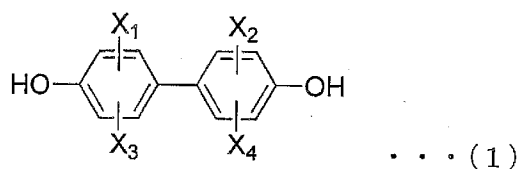
エンジニアリング樹脂 (I) と、流動性向上剤 (II) と、グラフト共重合体 (III) とを含有し、

上記グラフト共重合体 (III) は、ゴム質重合体 (a-1) と、芳香族ビニル単量体およびシアン化ビニル単量体を含む単量体 (a-2) とのグラフト共重合体であり、

上記流動性向上剤 (II) は、

下記一般式 (1)

[0020] [化3]

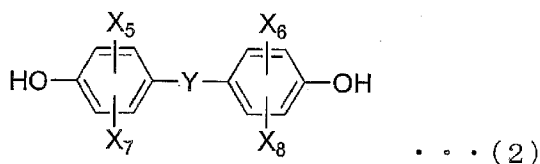


(式中、 $X_1 \sim X_4$ は各々同一であっても異なってもよい、水素原子、ハロゲン原子、または炭素数1～4のアルキル基を示す。)

で表されるビフェノール (A) を0～55モル%、

下記一般式 (2)

[化4]



(式中、 $X_5 \sim X_8$ は各々同一であっても異なってもよい、水素原子、ハロゲン原子、または炭素数1～4のアルキル基を示す。Yはメチレン基、イソプロピリデン基、環状のアルキリデン基、アリール置換アルキリデン基、アリーレンジアルキリデン基、-S-、-O-、カルボニル基または-SO₂

ーを示す。)

で表されるビスフェノール (B) を 5 ~ 60 モル%、

下記一般式 (3)



(式中、 R_1 は主鎖原子数 2 ~ 18 で分岐を含んでいてもよい 2 価の直鎖状置換基を示す。)

で表されるジカルボン酸 (C) を 40 ~ 60 モル% 含むモノマー混合物 (ただし、当該モル% は、(A)、(B)、(C) の合計を 100 モル% とした場合の数値である。) の重縮合物であるポリエステルからなる。

[0021] <エンジニアリング樹脂 (I)>

本発明におけるエンジニアリング樹脂 (I) は、特に制限はなく、公知のエンジニアリング樹脂であり得、例えば、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル、ポリフェニレンエーテル、シンジオタクチックポリスチレン、ポリアミド、ポリアリレート、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、ポリアセタール等が挙げられる。これらは、1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。これらの中では、耐衝撃性の点から、ポリカーボネート樹脂が好ましい。

[0022] ポリカーボネート樹脂としては、特に制限はなく、種々の構造単位を有するポリカーボネート樹脂を用いることができる。例えば、2 価のフェノールとハロゲン化カルボニルとを界面重縮合させる方法や、2 価のフェノールと炭酸ジエステルとを溶融重合 (エステル交換) させる方法等によって製造したポリカーボネート樹脂を用いることができる。

[0023] 上記ポリカーボネート樹脂の原料である 2 価のフェノールとしては、例えば、4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、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) プロパン、2, 2'-ビス (3-メチル-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、2, 2'-ビス (3, 5-ジメチル-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) シクロヘキサン、ビス(4-ヒドロキシフェニル) エーテル、ビス(4-ヒドロキシフェニル) スルフィド、ビス(4-ヒドロキシフェニル) スルホン、ビス(4-ヒドロキシフェニル) スルホキシド、ビス(4-ヒドロキシフェニル) ケトン、ハイドロキノン、レゾルシン、カテコール等が挙げられる。これら2価のフェノールのなかでも、ビス(ヒドロキシフェニル) アルカン類が好ましく、さらに、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル) プロパンを主原料とした2価のフェノールが特に好ましい。また、カーボネート前駆体としては、カルボニルハライド、カルボニルエステル、ハロホルメート等が挙げられる。具体的には、ホスゲン；2価のフェノールのジハロホルメート、ジフェニルカーボネート、ジトリールカーボネート、ビス(クロロフェニル) カーボネート、m-クレジルカーボネート等のジアリールカーボネート；ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジイソプロピルカーボネート、ジブチルカーボネート、ジアミルカーボネート、ジオクチルカーボネート等の脂肪族カーボネート化合物等が挙げられる。

[0024] また、上記ポリカーボネート樹脂は、そのポリマー鎖の分子構造が直鎖構造である樹脂の他、これに分岐構造を有している樹脂でもよい。このような分岐構造を導入するための分岐剤としては、1, 1, 1-トリス(4-ヒドロキシフェニル) エタン、 α , α' , α'' -トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 3, 5-トリイソプロピルベンゼン、フロログルシン、トリメリット酸、イサチンビス(o-クレゾール)等が挙げられる。また、分子量調節剤として、フェノール、p-t-ブチルフェノール、p-t-オクチルフェノール、p-クミルフェノール等を用いることができる。

[0025] さらに、本発明に用いるポリカーボネート樹脂は、上記2価のフェノールのみを用いて製造された単独重合体の他、ポリカーボネート構造単位とポリオルガノシロキサン構造単位とを有する共重合体、またはこれら単独重合体と共重合体とからなる樹脂組成物であってもよい。また、テレフタル酸等の二官能性カルボン酸やそのエステル形成誘導体等のエステル前駆体の存在下

で2価のフェノール等の重合反応を行うことによって得られるポリエステル-ポリカーボネート樹脂であってもよい。

[0026] ポリカーボネート樹脂の分子量は、高い耐衝撃性を有する樹脂組成物を得る観点から、溶媒として塩化メチレンを用い、温度25℃で測定された溶液粘度より換算した粘度平均分子量で、12000～40000であることが好ましく、15000～30000であることがより好ましく、18000～28000であることがさらに好ましく、20000～25000であることが特に好ましい。

[0027] さらに、種々の構造単位を有するポリカーボネート樹脂を溶融混練して得られる樹脂組成物を用いることもできる。ポリカーボネート樹脂を含む樹脂材料として、ポリカーボネート樹脂と後述の他の樹脂またはエラストマーとを組み合わせたポリカーボネート系ポリマーアロイを用いてもよい。

[0028] 本発明の樹脂組成物には、エンジニアリング樹脂(1)が本来有する優れた耐衝撃性、耐熱性、寸法安定性、自己消火性(難燃性)等を損なわない範囲、具体的にはエンジニアリング樹脂(1)100質量部に対して50質量部以下の範囲で、他の樹脂またはエラストマーを配合してもよい。

[0029] エラストマーとしては、イソブチレン-イソプレンゴム；ポリエステル系エラストマー；スチレン-ブタジエンゴム、ポリスチレン-ポリブタジエン-ポリスチレン(SBS)、ポリスチレン-ポリ(エチレン-ブチレン)-ポリスチレン(SEBS)、ポリスチレン-ポリイソプレン-ポリスチレン(SIS)、ポリスチレン-ポリ(エチレン-プロピレン)-ポリスチレン(SEPS)等のスチレン系エラストマー；エチレン-プロピレンゴム等のポリオレフィン系エラストマー；ポリアミド系エラストマー；アクリル系エラストマー；ジエン系ゴム、アクリル系ゴム、シリコン系ゴム等を含有する、メタクリル酸メチル-ブタジエン-スチレン樹脂(MBS樹脂)、メタクリル酸メチル-アクリロニトリル-スチレン樹脂(MAS樹脂)に代表されるコアシェル型の耐衝撃性改良剤等が挙げられる。

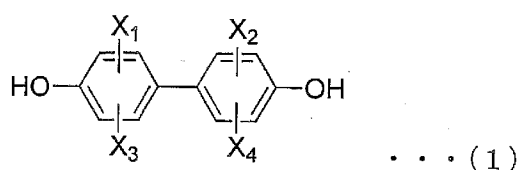
[0030] <流動性向上剤(11)>

本発明における流動性向上剤（ⅠⅠ）は、下記一般式（２）で表されるビスフェノール（Ｂ）および下記一般式（３）で表される脂肪族ジカルボン酸（Ｃ）、並びに、任意で下記一般式（１）で表されるビスフェノール（Ａ）を特定の比率で含むモノマー混合物の重縮合物であるポリエステルからなる。

[0031] より詳細には、本発明における流動性向上剤（ⅠⅠ）は、その主鎖構造において、

下記一般式（１）

[化5]

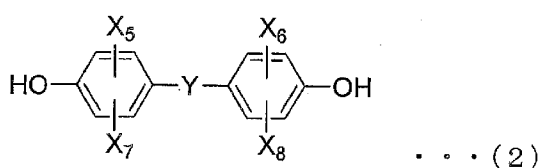


（式中、 $X_1 \sim X_4$ は各々同一であってもよく、異なってもよい、水素原子、ハロゲン原子、または炭素数１～４のアルキル基を示す。）

で表されるビスフェノール成分（Ａ）に由来する部分を０～５５モル％、

下記一般式（２）

[化6]



（式中、 $X_5 \sim X_8$ は各々同一であっても異なってもよい、水素原子、ハロゲン原子、炭素数１～４のアルキル基を示す。Ｙはメチレン基、イソプロピリデン基、環状のアルキリデン基、アリール置換アルキリデン基、アリーレンジアルキリデン基、－Ｓ－、－Ｏ－、カルボニル基または－ＳＯ_２－を示す。）

で表されるビスフェノール成分（Ｂ）に由来する部分を５～６０モル％、

下記一般式（３）



（式中、 R_1 は主鎖原子数２～１８で分岐を含んでもよい２価の直鎖状置

換基を示す。)

で表されるジカルボン酸成分 (C) に由来する部分を 40～60 モル%含む (ただし、(A)～(C) の合計を 100 モル%とする) ポリエステル (重縮合物) からなる。

[0032] 以下の説明では、本発明における上記ポリエステルにおいて、一般式 (1) で表されるビフェノール (A) に由来する部分をビフェノール成分 (A) と称し、一般式 (2) で表されるビスフェノール (B) に由来する部分をビスフェノール成分 (B) と称し、一般式 (3) で表されるジカルボン酸 (C) に由来する部分をジカルボン酸成分 (C) と称する。

[0033] 本発明における流動性向上剤 (I I) は、一般式 (1) で表されるビフェノール (A) を 0～55 モル%、一般式 (2) で表されるビスフェノール (B) を 5～60 モル%、一般式 (3) で表されるジカルボン酸 (C) を 40～60 モル%含むモノマー混合物を重縮合することによって調製され得る (ただし、ビフェノール (A)、ビスフェノール (B) およびジカルボン酸 (C) の含有率の合計を 100 モル%とする)。

[0034] 流動性向上剤 (I I) は低分子化合物ではないことから、流動性向上剤 (I I) を含有する樹脂組成物を成形するときに、ブリードアウトが発生することを抑制することができる。

[0035] 流動性向上剤 (I I) 中に含まれるビフェノール成分 (A) の含有率は、ビフェノール成分 (A)、ビスフェノール成分 (B) およびジカルボン酸成分 (C) の含有率の合計を 100 モル%とした場合に、0～55 モル%であり、好ましくは 10～40 モル%、より好ましくは 20～30 モル%である。ビスフェノール成分 (B) の含有率は、ビフェノール成分 (A)、ビスフェノール成分 (B) およびジカルボン酸成分 (C) の含有率の合計を 100 モル%とした場合に、5～60 モル%であり、好ましくは 10～50 モル%であり、より好ましくは 20～30 モル%である。ジカルボン酸成分 (C) の含有率は、ビフェノール成分 (A)、ビスフェノール成分 (B) およびジカルボン酸成分 (C) の含有率の合計を 100 モル%とした場合に、40～

60モル%であり、好ましくは45～55モル%である。なお、上記含有率は、流動性向上剤(11)であるポリエステルを重縮合するとき用いるモノマー混合物における、ビフェノール(A)、ビスフェノール(B)、ジカルボン酸(C)の各モノマーの含有率(ただし、ビフェノール(A)、ビスフェノール(B)およびジカルボン酸(C)の合計を100モル%とする)に相当する。また、上記各成分は、それぞれ、1種類でもよいし、2種類以上でもよい。上記各成分の含有率は、各成分が2種類以上である場合には、その2種類以上の成分の合計である。

[0036] 流動性向上剤(11)中に含まれるジオール成分は、ビスフェノール成分(B)および任意のビフェノール成分(A)からなる。上記ジオール成分が、ビフェノール成分(A)およびビスフェノール成分(B)からなる場合には、(A)成分と(B)成分とのモル比((A)/(B))は、好ましくは1/9～9/1であり、より好ましくは1/7～7/1であり、さらに好ましくは1/5～5/1であり、最も好ましくは1/3～3/1である。(A)/(B)が1/9以上となるように(A)成分を多く含有する場合は、上記ポリエステル自体が完全に非晶性となり、ガラス転移温度が低くなることを阻害し、貯蔵時における流動性向上剤(11)のペレット同士の融着を引き起こすことを防ぐことができる面において好ましい。(A)/(B)が9/1以下となるように(B)成分を多く含有する場合には、エンジニアリング樹脂(1)との相溶性が十分であり、エンジニアリング樹脂(1)に流動性向上剤(11)を添加して得られる樹脂組成物を4mm以上の厚肉の成形品に成形したときに、徐冷される途中に厚みの中心部分で相分離が起こることを阻害し、エンジニアリング樹脂(1)の各種物性が低下することを防ぐことができる面において好ましい。

[0037] 一般式(1)中の $X_1 \sim X_4$ は各々同一であっても異なってもよい、水素原子、ハロゲン原子、または炭素数1～4のアルキル基を示す。流動性向上剤(11)自体の結晶性を高め、ペレット貯蔵時の融着を防ぐ等の取り扱い性を良くするために、 $X_1 \sim X_4$ は全て水素原子であることがより好ましい。

。

[0038] 一般式(2)中の $X_5 \sim X_8$ は各々同一であっても異なってもよい、水素原子、ハロゲン原子、または炭素数1～4のアルキル基を示す。芳香族ポリカーボネート系樹脂との相溶性を高めるために、 $X_5 \sim X_8$ は全て水素原子であることがより好ましい。Yはメチレン基、イソプロピリデン基、環状のアルキリデン基、アリール置換アルキリデン基、アリーレンジアルキリデン基、 $-S-$ 、 $-O-$ 、カルボニル基または $-SO_2-$ を示す。

[0039] 一般式(2)で表されるビスフェノール成分としては、特に、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン〔通称：ビスフェノールA〕が芳香族ポリカーボネート系樹脂との相溶性が高まる点で好適である。ビスフェノールA以外の二価フェノールとしては、例えば、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-1-メチルフェニル)プロパン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシ-t-ブチルフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-ブromo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(4-ヒドロキシ-3-クロロフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジクロロフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジブromoフェニル)プロパン等のビス(ヒドロキシアリール)アルカン類；2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ナフチルメタン等のビス(ヒドロキシアリール)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, 5, 5-トリメチルシクロヘキサン等のビス(ヒドロキシアリール)シクロアルカン類；4, 4'-ジヒドロキシフェニルエーテル、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルフェニルエーテル等のジヒドロキシ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等の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等の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等のジヒドロキシジアリールスルホン類；4, 4'-ジヒドロキシジフェニル等のジヒドロキシジフェニル類等が挙げられる。これらのビスフェノール成分は、それぞれ単独で用いてもよいし、本発明の効果を失わない範囲で2種以上を混合して用いてもよい。

[0040] 本発明における流動性向上剤(11)の末端構造は特に限定されないが、特にエンジニアリング樹脂(1)とのエステル交換を抑制し、エンジニアリング樹脂(1)およびグラフト共重合体(111)に流動性向上剤(11)を添加して得られる樹脂組成物の黄変を抑制するため、および加水分解を抑制し長期安定性を確保するために、一官能性の低分子化合物で封止されていることが好ましい。

[0041] また、分子鎖の全末端に対する封止率は、好ましくは60%以上であり、より好ましくは80%以上であり、さらに好ましくは90%以上であり、最も好ましくは95%以上である。

[0042] 流動性向上剤(11)の末端封止率は、封止された末端官能基および封止されていない末端官能基の数をそれぞれ測定し、下記式(4)により求めることができる。上記末端封止率の具体的な算出方法としては、¹H-NMRを用いて、各末端基に対応する特性シグナルの積分値から各末端基の数を求め、その結果に基づいて、下記式(4)を用いて上記末端封止率を算出する方法が、精度、簡便さの点で好ましい。

$$\text{末端封止率(\%)} = \{ [\text{封止された末端官能基数}] / ([\text{封止された末端官能基数}] + [\text{封止されていない末端官能基数}]) \} \times 100 \quad \cdots (4)$$

[0043] 封止に用いる一官能性の低分子化合物としては、一価のフェノール、炭素数 1 ～ 20 のモノアミン、脂肪族モノカルボン酸、カルボジイミド、エポキシまたはオキサゾリンなどが挙げられる。一価のフェノールの具体例としては、フェノール、p-クレゾール、p-tert-ブチルフェノール、p-tert-オクチルフェノール、p-クミルフェノール、p-ノニルフェノール、p-tert-アミルフェノール、4-ヒドロキシビフェニル、およびこれらの任意の混合物等が挙げられる。脂肪族モノカルボン酸の具体例としては、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、カプリル酸、ラウリン酸、トリデカン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ピバリン酸、イソ酪酸等の脂肪族モノカルボン酸、およびこれらの任意の混合物等が挙げられる。これらのなかでも、高沸点であり、重合の際の高温条件下でも末端封止剤が揮発しにくいことから、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸が好ましい。モノアミンの具体例としては、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ヘキシルアミン、オクチルアミン、デシルアミン、ステアリルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン等の脂肪族モノアミン、およびこれらの任意の混合物等が挙げられる。カルボジイミドの例としてはジシクロヘキシルカルボジイミド、ジイソプロピルカルボジイミド、ジメチルカルボジイミド、ジイソブチルカルボジイミド、ジオクチルカルボジイミド、tert-ブチルイソプロピルカルボジイミド、ジフェニルカルボジイミド、ジ-tert-ブチルカルボジイミド、ジ-β-ナフチルカルボジイミド、ビス-2, 6-ジイソプロピルフェニルカルボジイミド、ポリ(2, 4, 6-トリイソプロピルフェニレン-1, 3-ジイソシアネート)、1, 5-(ジイソプロピルベンゼン)ポリカルボジイミド、2, 6, 2', 6'-テトライソプロピルジフェニルカルボジイミドおよびこれらの任意の混合物等が挙げられる。エポキシの例としては、エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、トリエチロールプロパンポリグリシジルエーテル、グリセロールジグリシジルエーテル、

グリセロールトリグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル、ビスフェノールA-ジグリシジルエーテル、水添ビスフェノールA-グリシジルエーテル、4, 4'-ジフェニルメタンジグリシジルエーテル、テレフタル酸ジグリシジエステルの、イソフタル酸ジグリシジエステルの、メタクリル酸グルシジエステルの、メタクリル酸グルシジエステルポリマー、メタクリル酸グルシジエステルポリマー含有化合物およびこれらの任意の混合物等が挙げられる。オキサゾリンの例としては、スチレン・2-イソプロペニル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-2-オキサゾリン、1, 3-フェニレンビス(2-オキサゾリン) およびこれらの混合物等が挙げられる。

[0044] 成分(C)において、下記一般式(3)



中の R_1 は、主鎖原子数2～18で分岐を含んでいてもよい2価の直鎖状置換基を表す。ここで主鎖原子数とは主鎖骨格の原子の数であり、例えば $-\text{R}_1-$ が $-(\text{CH}_2)_8-$ である場合には、主鎖原子数は炭素原子の数であり「8」となる。流動性向上剤(11)自体の溶融粘度が低くなることから、 R_1 は、分岐を含まない直鎖状置換基であることが好ましく、さらには分岐を含まない直鎖の脂肪族炭化水素鎖であることが好ましい。また、 R_1 は飽和でも不飽和でもよいが、飽和脂肪族炭化水素鎖であることが好ましい。不飽和結合を含む場合には、流動性向上剤(11)が屈曲性を十分に得られないことがあり、流動性向上剤(11)自体の溶融粘度の増加を招く場合がある。流動性向上剤(11)の重合の容易さ、およびガラス転移点の向上を両立することができる点で、 R_1 は炭素数2～18の直鎖の飽和脂肪族炭化水素鎖であることが好ましく、炭素数4～16の直鎖の飽和脂肪族炭化水素鎖であることがより好ましく、炭素数8～14の直鎖の飽和脂肪族炭化水素鎖であることがさらに好ましく、炭素数8の直鎖の飽和脂肪族炭化水素鎖であることが最も好ましい。流動性向上剤(11)のガラス転移点の向上は、エンジニアリング樹脂(1)およびグラフト共重合体(111)に流動性向上剤(11)を

添加して得られる樹脂組成物の耐熱性の向上につながる。流動性向上剤（ⅠⅠ）自体の熔融粘度が低下する点で、 R_1 の主鎖原子数は偶数であることが好ましい。以上の点から、 R_1 は特に $-(CH_2)_8-$ 、 $-(CH_2)_{10}-$ 、 $-(CH_2)_{12}-$ から選ばれる１種であることが好ましい。ジカルボン酸成分は、単独で用いてもよいし、本発明の効果を失わない範囲で２種類以上を混合して用いてもよい。

[0045] 本発明における流動性向上剤（ⅠⅠ）は、その効果を失わない程度に他のモノマーを共重合しても構わない。他のモノマーとしては、例えば、芳香族ヒドロキシカルボン酸、芳香族ジカルボン酸、芳香族ジオール、芳香族ヒドロキシアミン、芳香族ジアミン、芳香族アミノカルボン酸またはカプロラクタム類、カプロラクトン類、脂肪族ジカルボン酸、脂肪族ジオール、脂肪族ジアミン、脂環族ジカルボン酸、および脂環族ジオール、芳香族メルカプトカルボン酸、芳香族ジチオールおよび芳香族メルカプトフェノール等が挙げられる。

[0046] 流動性向上剤（ⅠⅠ）を構成する上記他のモノマーの含有率は、流動性向上剤（ⅠⅠ）全体のモル数に対して、５０モル％未満であり、好ましくは３０モル％未満であり、より好ましくは１０モル％未満であり、最も好ましくは５モル％未満である。上記他のモノマーの含有率が、流動性向上剤（ⅠⅠ）全体のモル数に対して、５０モル％未満であることは、流動性向上剤（ⅠⅠ）のエンジニアリング樹脂（Ⅰ）に対する相溶性が良好であり、流動性向上剤（ⅠⅠ）がエンジニアリング樹脂（Ⅰ）と相溶する面において好ましい。

[0047] 芳香族ヒドロキシカルボン酸の具体例としては、４-ヒドロキシ安息香酸、３-ヒドロキシ安息香酸、２-ヒドロキシ安息香酸、２-ヒドロキシ-６-ナフトエ酸、２-ヒドロキシ-５-ナフトエ酸、２-ヒドロキシ-７-ナフトエ酸、２-ヒドロキシ-３-ナフトエ酸、４'-ヒドロキシフェニル-４-安息香酸、３'-ヒドロキシフェニル-４-安息香酸、４'-ヒドロキシフェニル-３-安息香酸、およびそれらのアルキル、アルコキシまたはハ

ロゲン置換体等が挙げられる。

[0048] 芳香族ジカルボン酸の具体例としては、テレフタル酸、イソフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、1, 6-ナフタレンジカルボン酸、2, 7-ナフタレンジカルボン酸、4, 4'-ジカルボキシビフェニル、3, 4'-ジカルボキシビフェニル、4, 4''-ジカルボキシターフェニル、ビス(4-カルボキシフェニル)エーテル、ビス(4-カルボキシフェノキシ)ブタン、ビス(4-カルボキシフェニル)エタン、ビス(3-カルボキシフェニル)エーテル、ビス(3-カルボキシフェニル)エタン、およびそれらのアルキル、アルコキシまたはハロゲン置換体等が挙げられる。

[0049] 芳香族ジオールの具体例としては、ピロカテコール、ハイドロキノン、レゾルシン、2, 6-ジヒドロキシナフタレン、2, 7-ジヒドロキシナフタレン、1, 6-ジヒドロキシナフタレン、3, 3'-ジヒドロキシビフェニル、3, 4'-ジヒドロキシビフェニル、4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、4, 4'-ジヒドロキシビフェノールエーテル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2, 2'-ジヒドロキシビナフチル、およびそれらのアルキル、アルコキシまたはハロゲン置換体等が挙げられる。

[0050] 芳香族ヒドロキシアミンの具体例としては、4-アミノフェノール、N-メチル-4-アミノフェノール、3-アミノフェノール、3-メチル-4-アミノフェノール、4-アミノ-1-ナフトール、4-アミノ-4'-ヒドロキシビフェニル、4-アミノ-4'-ヒドロキシビフェニルエーテル、4-アミノ-4'-ヒドロキシビフェニルメタン、4-アミノ-4'-ヒドロキシビフェニルスルフィド、2, 2'-ジアミノビナフチル、およびそれらのアルキル、アルコキシまたはハロゲン置換体等が挙げられる。

[0051] 芳香族ジアミンおよび芳香族アミノカルボン酸の具体例としては、1, 4-フェニレンジアミン、1, 3-フェニレンジアミン、N-メチル-1, 4-フェニレンジアミン、N, N'-ジメチル-1, 4-フェニレンジアミン、4, 4'-ジアミノフェニルスルフィド(チオジアニリン)、4, 4'-ジアミノビフェニルスルホン、2, 5-ジアミノトルエン、4, 4'-エチ

レンジアニリン、4, 4'-ジアミノビフェノキシエタン、4, 4'-ジアミノビフェニルメタン（メチレンジアニリン）、4, 4'-ジアミノビフェニルエーテル（オキシジアニリン）、4-アミノ安息香酸、3-アミノ安息香酸、6-アミノ-2-ナフトエ酸、7-アミノ-2-ナフトエ酸、およびそれらのアルキル、アルコキシまたはハロゲン置換体等が挙げられる。

[0052] 脂肪族ジカルボン酸の具体例としては、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、テトラデカン二酸、フマル酸、マレイン酸等が挙げられる。

[0053] 脂肪族ジアミンの具体例としては、1, 2-エチレンジアミン、1, 3-トリメチレンジアミン、1, 4-テトラメチレンジアミン、1, 6-ヘキサメチレンジアミン、1, 8-オクタジアミン、1, 9-ノナンジアミン、1, 10-デカンジアミン、および1, 12-ドデカンジアミン等が挙げられる。

[0054] 脂環族ジカルボン酸、脂肪族ジオールおよび脂環族ジオールの具体例としては、ヘキサヒドロテレフタル酸、トランス-1, 4-シクロヘキサンジオール、シス-1, 4-シクロヘキサンジオール、トランス-1, 4-シクロヘキサンジメタノール、シス-1, 4-シクロヘキサンジメタノール、トランス-1, 3-シクロヘキサンジオール、シス-1, 2-シクロヘキサンジオール、トランス-1, 3-シクロヘキサンジメタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 2-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 10-デカンジオール、1, 12-ドデカンジオール、ネオペンチルグリコール等の直鎖状または分鎖状脂肪族ジオール、およびそれらの反応性誘導体等が挙げられる。

[0055] 芳香族メルカプトカルボン酸、芳香族ジチオールおよび芳香族メルカプトフェノールの具体例としては、4-メルカプト安息香酸、2-メルカプト-6-ナフトエ酸、2-メルカプト-7-ナフトエ酸、ベンゼン-1, 4-ジ

チオール、ベンゼン-1, 3-ジチオール、2, 6-ナフタレンジチオール、2, 7-ナフタレンジチオール、4-メルカプトフェノール、3-メルカプトフェノール、6-メルカプト-2-ヒドロキシナフタレン、7-メルカプト-2-ヒドロキシナフタレン、およびそれらの反応性誘導体等が挙げられる。

[0056] 本発明における流動性向上剤(11)は、良好な色調の樹脂組成物が得られる点で、ホスファイト系酸化防止剤を予め含有していてもよい。その理由は、流動性向上剤(11)自体の変色を防止するため、および、流動性向上剤(11)の重合に使用される重合触媒を失活させ、流動性向上剤(11)とエンジニアリング樹脂(1)とを混合するときには発生するおそれのある、流動性向上剤(11)とエンジニアリング樹脂(1)とのエステル交換や加水分解反応による変色を防止することができるためであると考えられる。これによりエンジニアリング樹脂(1)の分子量の減少をより効果的に抑制することができるため、流動性向上剤(11)を含有する樹脂組成物は、エンジニアリング樹脂(1)本来の特性を損なうことなく、流動性のみを向上させることができる。流動性向上剤(11)中のホスファイト系酸化防止剤の含有量は、流動性向上剤(11)の重量に対して0.005～5質量%であることが好ましく、0.01～2質量%であることがより好ましく、0.01～1質量%であることがさらに好ましく、0.02～0.05質量%であることが最も好ましい。ホスファイト系酸化防止剤の含有量が0.005質量%以上であることは、ホスファイト系酸化防止剤によって、エンジニアリング樹脂(1)およびグラフト共重合体(111)に流動性向上剤(11)を配合したときの着色の発生を阻害する面において好ましい。また、ホスファイト系酸化防止剤の含有量が5質量%以下であることは、エンジニアリング樹脂(1)およびグラフト共重合体(111)に流動性向上剤(11)を添加して得られる樹脂組成物の衝撃強度の面において好ましい。

[0057] ホスファイト系酸化防止剤は各種の化合物が知られており、例えば大成社発行の「酸化防止剤ハンドブック」、シーエムシー出版発行の「高分子材料

の劣化と安定化」(235～242頁)等に記載された種々の化合物が挙げられるが、これらに限定されるわけではない。ホスファイト系酸化防止剤として、例えば、トリス(2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ホスファイト、ビス[2,4-ビス(1,1-ジメチルエチル)-6-メチルフェニル]エチルエステル亜リン酸、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(2,4-ジクミルフェニル)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等が挙げられる。商品名では、アデカスタブPEP-36、アデカスタブPEP-4C、アデカスタブPEP-8、アデカスタブPEP-8F、アデカスタブPEP-8W、アデカスタブPEP-11C、アデカスタブPEP-24G、アデカスタブHP-10、アデカスタブ2112、アデカスタブ260、アデカスタブP、アデカスタブQL、アデカスタブ522A、アデカスタブ329K、アデカスタブ1178、アデカスタブ1500、アデカスタブC、アデカスタブ135A、アデカスタブ3010、アデカスタブTPP(以上、いずれも株式会社アデカ製)、Irgafos 38、Irgafos 126、Irgafos 168、Irgafos P-EPQ(以上、いずれもBASF JAPAN Ltd. 製)等を例示することができる。これらのなかでも、特にエステル交換反応や加水分解反応を抑制する効果を顕著に示し得ること、酸化防止剤自体の融点が高く樹脂から揮発し難いこと等から、アデカスタブPEP-36、アデカスタブHP-10、アデカスタブ2112、アデカスタブPEP-24G、Irgafos 126等がより好ましい。

[0058] 本発明における流動性向上剤(11)は、良好な色調の樹脂組成物が得られる点で、ヒンダードフェノール系酸化防止剤を予め含有していてもよい。流動性向上剤(11)中のヒンダードフェノール系酸化防止剤の含有量は、流動性向上剤(11)の重量に対して0.005～5質量%であることが好ましく、0.01～2質量%であることがより好ましく、0.01～1質量%であることがさらに好ましく、0.02～0.05質量%であることが最

も好ましい。ヒンダードフェノール系酸化防止剤の含有量が0.005質量%以上であることは、ヒンダードフェノール系酸化防止剤によって、エンジニアリング樹脂(1)およびグラフト共重合体(111)に流動性向上剤(11)を配合したときの着色の発生を阻害する面において好ましい。ヒンダードフェノール系酸化防止剤の含有量が5質量%以下であることは、エンジニアリング樹脂(1)およびグラフト共重合体(111)に流動性向上剤(11)を添加して得られる樹脂組成物の衝撃強度の面において好ましい。

[0059] ヒンダードフェノール系酸化防止剤としては、例えば、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-エチルフェノール、モノ(またはジ、またはトリ)(α -メチルベンジル)フェノール、2,2'-メチレンビス(4-エチル-6-*t*-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4,4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4,4'-チオビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、2,5-ジ-*t*-ブチルハイドロキノン、2,5-ジ-*t*-アミルハイドロキノン、トリエチレングリコール-ビス-[3-(3-*t*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、1,6-ヘキサンジオール-ビス[3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、2,4-ビス-(*n*-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-*t*-ブチルアニリノ)-1,3,5-トリアジン、ペンタエリスリトール-テトラキス[3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、2,2-チオジエチレンビス[3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、オクタデシル-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、N,N'-ヘキサメチレンビス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシンナマミド)、3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-ベンジルホスフォネートジエチルエステル、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、ビス

(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル) カルシウム、トリス-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) イソシアヌレート、2, 4-ビス[(オクチルチオ)メチル] *o*-クレゾール、N, N'-ビス[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニル]ヒドラジン、トリス(2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ホスファイト、2-(5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-[2-ヒドロキシ-3, 5-ビス(α , α -ジメチルベンジル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3-*t*-ブチル-5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(3, 5-ジ-*t*-アミル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-*t*-オクチルフェニル)-ベンゾトリアゾール、メチル-3-[3-*t*-ブチル-5-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-ヒドロキシフェニル]プロピオネートとポリエチレングリコール(分子量約300)との縮合物、ヒドロキシフェニルベンゾトリアゾール誘導体、2-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2-*n*-ブチルマロン酸ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)、2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル-3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート等が挙げられる。

[0060] 商品名では、ノクラック２００、ノクラックＭ－１７、ノクラックＳＰ、ノクラックＳＰ－Ｎ、ノクラックＮＳ－５、ノクラックＮＳ－６、ノクラックＮＳ－３０、ノクラック３００、ノクラックＮＳ－７、ノクラックＤＡＨ（以上、いずれも大内新興化学工業株式会社製）、アデカスタブＡＯ－３０、アデカスタブＡＯ－４０、アデカスタブＡＯ－５０、アデカスタブＡＯ－６０、アデカスタブＡＯ－６１６、アデカスタブＡＯ－６３５、アデカスタブＡＯ－６５８、アデカスタブＡＯ－８０、アデカスタブＡＯ－１５、アデカスタブＡＯ－１８、アデカスタブ３２８、アデカスタブＡＯ３３０、アデ

カスタブAO-37（以上、いずれも株式会社アデカ製）、IRGANOX-245、IRGANOX-259、IRGANOX-565、IRGANOX-1010、IRGANOX-1024、IRGANOX-1035、IRGANOX-1076、IRGANOX-1081、IRGANOX-1098、IRGANOX-1222、IRGANOX-1330、IRGANOX-1425WL（以上、いずれもBASF JAPAN Ltd. 製）、SumilizerGA-80（以上、住友化学株式会社製）等が挙げられる。これらのなかでも、酸化防止剤自体が特に変色し難い点、およびホスファイト系酸化防止剤との併用によって樹脂の着色を効率よく抑制することができる点から、アデカスタブAO-60、IRGANOX-1010等がより好ましい。

[0061] さらにフェノール系酸化防止剤として、アクリレート基とフェノール基とを併せもつモノアクリレートフェノール系安定剤を用いることもできる。モノアクリレートフェノール系安定剤としては、例えば、2-*t*-ブチル-6-（3-*t*-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル）-4-メチルフェニルアクリレート（商品名：スミライザーGM）、2,4-ジ-*t*-アミル-6-[1-（3,5-ジ-*t*-アミル-2-ヒドロキシフェニル）エチル]フェニルアクリレート（商品名：スミライザーGS）等が挙げられる。

[0062] ホスファイト系酸化防止剤とヒンダードフェノール系酸化防止剤の組み合わせとしては、アデカスタブPEP-36、アデカスタブ2112やIrgafos126と、アデカスタブAO-60やIRGANOX-1010との組み合わせが、樹脂の着色を特に抑制することができる点で好ましい。

[0063] 本発明における流動性向上剤（I1）の数平均分子量とは、ポリスチレンを標準物質とし、*p*-クロロフェノールとトルエンとの体積比が3：8の混合溶媒に、本発明における樹脂を濃度が0.25質量%となるように溶解して調製した溶液を用いて、GPCにて80℃で測定した値である。本発明における上記ポリエステルの数平均分子量は、好ましくは2000～3000

0であり、より好ましくは3000～25000であり、さらに好ましくは4000～22000である。流動性向上剤(11)の数平均分子量が20000以上の場合には、エンジニアリング樹脂(1)およびグラフト共重合体(111)に流動性向上剤(11)を添加して得られる樹脂組成物を成形するとき等に、流動性向上剤がブリードアウトすることを防ぐ面において好ましい。また、流動性向上剤(11)の数平均分子量が30000以下の場合には、流動性向上剤(11)自体の熔融粘度が高くなり過ぎることを防ぎ、エンジニアリング樹脂(1)およびグラフト共重合体(111)に流動性向上剤(11)を添加して得られる樹脂組成物の成形加工時の流動性を効果的に向上させることができる面において好ましい。

[0064] 本発明における流動性向上剤(11)は、公知のいかなる方法で製造されていても構わない。製造方法の一例としては、モノマーの水酸基を無水酢酸等の低級脂肪酸を用いてそれぞれ個別に、または一括して低級脂肪酸エステルとした後、別の反応槽または同一の反応槽で、カルボン酸と脱低級脂肪酸重縮合反応させる方法が挙げられる。重縮合反応は、実質的に溶媒の存在しない状態で、通常、220～330℃、好ましくは240～310℃の温度で、窒素ガス等の不活性ガスの存在下、常圧または減圧下に、0.5～5時間行われる。反応温度が220℃よりも低い場合は反応の進行が遅く、330℃よりも高い場合は分解等の副反応が起こり易い。減圧下で反応させる場合は、段階的に減圧度を高くすることが好ましい。急激に高真空度まで減圧した場合には、ジカルボン酸モノマーや末端封止に用いる低分子化合物が揮発し、望む組成、または分子量の樹脂が得られない場合がある。到達真空度は、40 Torr以下が好ましく、30 Torr以下がより好ましく、20 Torr以下がさらに好ましく、10 Torr以下が特に好ましい。到達真空度が40 Torrよりも高い場合には、脱酸が十分に進まず、重合時間が長くなり、樹脂が着色することがある。重縮合反応は、多段階の反応温度を採用しても構わないし、場合により昇温中あるいは最高温度に達したら直ちに反応生成物を溶融状態で抜き出し、回収することもできる。得られたポリ

エステル樹脂はそのまま使用してもよいし、未反応原料を除去する、または、物性を向上させる意図でさらに固相重合を行うこともできる。固相重合を行う場合には、得られたポリエステル樹脂を粒径 3 mm 以下、好ましくは 1 mm 以下の粒子に機械的に粉碎し、固相状態のまま 100～350℃で窒素ガス等の不活性ガス雰囲気下、または減圧下に 1～30 時間処理することが好ましい。ポリエステル樹脂の粒子の粒径が 3 mm 以下であることは、十分な処理を行い、物性上の問題の発生を防ぐ観点から好ましい。固相重合時の処理温度や昇温速度は、ポリエステル樹脂粒子同士が融着を起こさないように選ぶことが好ましい。

[0065] 本発明における流動性向上剤 (I) の製造に用いられる低級脂肪酸の酸無水物としては、炭素数 2～5 の低級脂肪酸の酸無水物、例えば無水酢酸、無水プロピオン酸、無水モノクロル酢酸、無水ジクロル酢酸、無水トリクロル酢酸、無水モノブrom酢酸、無水ジブrom酢酸、無水トリブrom酢酸、無水モノフルオロ酢酸、無水ジフルオロ酢酸、無水トリフルオロ酢酸、無水酪酸、無水イソ酪酸、無水吉草酸、無水ピバル酸等が挙げられる。このうち、無水酢酸、無水プロピオン酸、無水トリクロル酢酸が特に好適に用いられる。低級脂肪酸の酸無水物の使用量は、用いるモノマーおよび末端封止剤が有する水酸基等の官能基の合計に対し 1.01～1.5 倍当量、好ましくは 1.02～1.2 倍当量である。低級脂肪酸の酸無水物の使用量が 1.01 倍当量未満である場合には、低級脂肪酸の酸無水物が揮発することによって、水酸基等の官能基が低級脂肪酸の無水物と反応しきらないことがあり、低分子量の樹脂が得られることがある。

[0066] 本発明における流動性向上剤 (I) の製造には重合触媒を使用してもよい。重合触媒としては、従来からポリエステルの重合触媒として公知の触媒を使用することができ、例えば、酢酸マグネシウム、酢酸第一錫、テトラブチルチタネート、酢酸鉛、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、三酸化アンチモン等の金属塩触媒、N,N-ジメチルアミノピリジン、N-メチルイミダゾール等の有機化合物触媒が挙げられる。なかでも、流動性向上剤 (I) 自

体の変色を防止することができること、本発明の樹脂組成物の変色を防止することができることから、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸マグネシウムがより好ましい。

[0067] 上記重合触媒の添加量は、少ないほど、エンジニアリング樹脂（Ⅰ）の分子量低下や黄変を抑制することができる。従って、上記重合触媒の添加量は、ポリエステル樹脂の総重量に対し、通常、 $0 \sim 100 \times 10^{-2}$ 質量%、好ましくは $0.5 \times 10^{-3} \sim 50 \times 10^{-2}$ 質量%である。

[0068] 本発明における流動性向上剤（Ⅱ）の形状に関しては特に制限はなく、例えば、ペレット状、フレーク状、パウダー状等が挙げられる。その粒子径は、エンジニアリング樹脂（Ⅰ）およびグラフト共重合体（ⅡⅡ）と熔融混練する押出機に投入することができる程度に小さければよく、6 mm以下であることが好ましい。

[0069] <グラフト共重合体（ⅡⅡⅡ）>

本発明におけるグラフト共重合体（ⅡⅡⅡ）は、ゴム質重合体（a-1）と、芳香族ビニル単量体およびシアン化ビニル単量体を含有する単量体（a-2）とのグラフト共重合体である。即ち、グラフト共重合体（ⅡⅡⅡ）は、ゴム質重合体（a-1）の存在下で、芳香族ビニル単量体およびシアン化ビニル単量体を含む単量体（a-2）を重合して得られる。

[0070] ゴム質重合体（a-1）としては、例えば、ポリブタジエン等のジエン系ゴム、ブチルアクリルゴム等のアルキル（メタ）アクリレート系ゴム、エチレン-プロピレンゴム等のエチレン-プロピレン系共重合体ゴム、ポリオルガノシロキシサン系ゴム、ジエン/アルキル（メタ）アクリレート系複合ゴム、ポリオルガノシロキシサン/アルキル（メタ）アクリレート系複合ゴム、ポリオルガノシロキシサン/ジエン系複合ゴム等が挙げられる。ゴム質重合体（a-1）は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。ゴム質重合体（a-1）は、メッキ性をより良好に保つ観点から、ポリブタジエン等のジエン系ゴム、ジエン/アルキル（メタ）アクリレート系複合ゴム、ポリオルガノシロキシサン/ジエン系複合ゴムであることが好まし

い。

[0071] 単量体 (a-2) が含有する芳香族ビニル単量体としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、パラメチルスチレン、ブロムスチレン等が挙げられる。これらの中では、スチレンが好ましい。芳香族ビニル単量体は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0072] 単量体 (a-2) が含有するシアン化ビニル単量体としては、例えば、アクリロニトリル、メタクリロニトリルが挙げられる。これらの中では、アクリロニトリルが好ましい。シアン化ビニル単量体は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0073] 単量体 (a-2) における芳香族ビニル単量体およびシアン化ビニル単量体の含有率は、特に限定されず、例えば、公知の含有率とすればよい。

[0074] 単量体 (a-2) は、必要に応じて、芳香族ビニル単量体およびシアン化ビニル単量体以外の、その他の単量体を含有してもよい。その他の単量体としては、例えば、メチルメタクリレート、メチルアクリレート等の(メタ)アクリレート；N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド等のマレイミド化合物；アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、フマル酸等の不飽和カルボン酸化合物等が挙げられる。その他の単量体は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0075] グラフト共重合体 (I I I) (但し、(a-1) と (a-2) の合計を 100 質量%とする) 中のゴム質重合体 (a-1) の含有率は、特に限定されないが、本発明の効果をより得やすいという観点において、30~85 質量%であることが好ましい。

[0076] さらに、本発明の樹脂組成物の溶融流動性および成形品の耐衝撃性を向上させ、グラフト共重合体 (I I I) の微粉の発生を抑制するとともに、ブロッキングを防止するという観点において、グラフト共重合体 (I I I) 中のゴム質重合体 (a-1) の含有率は、45~80 質量%であることがより好ましく、50~80 質量%であることがさらに好ましい。

[0077] グラフト共重合体 (I I I) は、公知の重合方法によって製造することが

できる。例えば、ゴム質重合体（a-1）のラテックスと、単量体（a-2）の一部または全量とを混合することによって、単量体（a-2）をゴム質重合体（a-1）に含浸させ、その後、重合する方法が挙げられる。この重合方法によれば、樹脂組成物の大型成形性と耐衝撃性等の物性とのバランスが良好になる。

[0078] グラフト共重合体（I I I）の具体的な製造方法としては、乳化重合で製造されたゴム質重合体（a-1）のラテックスを、ジャケットおよび攪拌装置を備えた反応器内に投入し、次いで、単量体（a-2）の一部または全量を一括添加または連続滴下し、攪拌しながら40～70℃で放置する。放置時間（含浸時間）は5～60分程度が好ましい。次いで、開始剤を添加し、前工程で単量体（a-2）の一部を使用した場合には、残りの単量体（a-2）を添加する。

[0079] 開始剤の添加前に添加した単量体（a-2）は、ゴム質重合体（a-1）に含浸し、ゴム質重合体（a-1）内で重合して重合体になる。

[0080] 本発明に係る樹脂組成物において、エンジニアリング樹脂（I）と流動性向上剤（I I）とグラフト共重合体（I I I）との含有比率は、特に限定されない。一例において、本発明に係る樹脂組成物は、エンジニアリング樹脂（I）を40～90質量%、流動性向上剤（I I）を1～20質量%、グラフト共重合体（I I I）を10～60質量%（ただし、（I）～（I I I）の合計を100質量%とする）含有することが好ましい。

[0081] エンジニアリング樹脂（I）の含有率は、樹脂組成物の耐熱性や耐衝撃性を維持し、成形時の流動性を向上させるために、（I）～（I I I）の合計を100質量%とした場合に、50～80質量%であることがより好ましく、60～70質量%であることがさらに好ましい。

[0082] 流動性向上剤（I I）の含有率は、樹脂組成物の耐熱性の大きな低下なしに流動性を向上させるために、（I）～（I I I）の合計を100質量%とした場合に、3～15質量%であることがより好ましく、5～10質量%であることがさらに好ましい。本発明における流動性向上剤（I I）は、ガラ

ス転移温度が低いため、20質量%以下とすることにより樹脂組成物のガラス転移点が大きく低下するのを防ぐことができる。

[0083] グラフト共重合体(111)の含有率は、樹脂組成物の耐熱性や耐衝撃性の大きな低下なしに、メッキ性を確保するために、(1)～(111)の合計を100質量%とした場合に、20～50質量%であることがより好ましく、30～40質量%であることがさらに好ましい。

[0084] 本発明に係る樹脂組成物は、流動性向上剤(11)にホスファイト系酸化防止剤が予め含まれているかどうかにかかわらず、さらにホスファイト系酸化防止剤を別途含んでいてもよい。樹脂組成物の強度低下を引き起こさずに熱劣化を防止するために、上記ホスファイト系酸化防止剤の含有量は、樹脂組成物100質量部に対して、0.005～5質量部であることが好ましく、0.01～2質量部であることがより好ましく、0.01～1質量部であることがさらに好ましく、0.02～0.05質量部であることが最も好ましい。

[0085] 本発明に係る樹脂組成物は、流動性向上剤(11)にヒンダードフェノール系酸化防止剤が予め含まれているかどうかにかかわらず、さらにヒンダードフェノール系酸化防止剤を別途含んでいてもよい。樹脂組成物の強度低下を引き起こさずに熱劣化を防止するために、上記ヒンダードフェノール系酸化防止剤の含有量は、樹脂組成物100質量部に対して、0.005～5質量部であることが好ましく、0.01～2質量部であることがより好ましく、0.01～1質量部であることがさらに好ましく、0.02～0.05質量部であることが最も好ましい。

[0086] 本発明の樹脂組成物には、その他の成分として、さらに目的に応じて他のいかなる成分、例えば、補強剤、増粘剤、離型剤、カップリング剤、難燃剤、耐炎剤、顔料、着色剤、その他の助剤等の添加剤、あるいは充填剤等を、本発明の効果を失わない範囲で、添加することができる。これらの添加剤の使用量は、樹脂組成物100質量部に対し、合計で0～100質量部の範囲であることが好ましい。

[0087] 難燃剤の使用量は、本発明の樹脂組成物 100 質量部に対して、7～80 質量部であることがより好ましく、10～60 質量部であることがさらに好ましく、12～40 質量部であることが特に好ましい。難燃剤は各種の化合物が知られており、例えばシーエムシー出版発行の「高分子難燃化の技術と応用」（149～221 頁）等に記載された種々の化合物が挙げられるが、これらに限定されるわけではない。これら難燃剤のなかでも、リン系難燃剤、ハロゲン系難燃剤、無機系難燃剤を好ましく用いることができる。

[0088] リン系難燃剤としては、具体的には、リン酸エステル、含ハロゲンリン酸エステル、縮合リン酸エステル、ポリリン酸塩、赤リン等が挙げられる。これらのリン系難燃剤は、単独で使用してもよく、2 種類以上を混合して使用してもよい。

[0089] ハロゲン系難燃剤としては、具体的には、臭素化ポリスチレン、臭素化ポリフェニレンエーテル、臭素化ビスフェノール型エポキシ系重合体、臭素化スチレン無水マレイン酸重合体、臭素化エポキシ樹脂、臭素化フェノキシ樹脂、デカブロモジフェニルエーテル、デカブロモビフェニル、臭素化ポリカーボネート、パークロロシクロペンタデカン、臭素化架橋芳香族重合体等が挙げられる。なかでも、臭素化ポリスチレン、臭素化ポリフェニレンエーテルが特に好ましい。これらのハロゲン系難燃剤は、単独で使用してもよく、2 種類以上を混合して使用してもよい。また、これらのハロゲン系難燃剤のハロゲン元素含量は、15～87%であることが好ましい。

[0090] 本発明の樹脂組成物に対して、機械的強度、寸法安定性等を向上させるために、あるいは、増量を目的として、無機充填剤をさらに添加してもよい。

[0091] 上記無機充填剤としては、例えば、硫酸亜鉛、硫酸水素カリウム、硫酸アルミニウム、硫酸アンチモン、硫酸エステル、硫酸カリウム、硫酸コバルト、硫酸水素ナトリウム、硫酸鉄、硫酸銅、硫酸ナトリウム、硫酸ニッケル、硫酸バリウム、硫酸マグネシウム、硫酸アンモニウム等の硫酸金属化合物；酸化チタン等のチタン化合物；炭酸カリウム等の炭酸塩化合物；水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム等の水酸化金属化合物；合成シリカ、天然シ

リカ等のシリカ系化合物；アルミン酸カルシウム、2水和石膏、ホウ酸亜鉛、メタホウ酸バリウム、ホウ砂；硝酸ナトリウム等の硝酸化合物、モリブデン化合物、ジルコニウム化合物、アンチモン化合物およびその変性物；二酸化珪素および酸化アルミニウムニウムの複合体微粒子等が挙げられる。

[0092] また、上記以外の無機充填剤として、例えば、チタン酸カリウムウイスキー、鉱物繊維（ロックウール等）、ガラス繊維、炭素繊維、金属繊維（ステンレス繊維等）、ホウ酸アルミニウムウイスキー、窒化ケイ素ウイスキー、ボロン繊維、テトラポット状酸化亜鉛ウイスキー、タルク、クレー、カオリンクレー、天然マイカ、合成マイカ、パールマイカ、アルミニウム箔、アルミナ、ガラスフレーク、ガラスビーズ、ガラスバルーン、カーボンブラック、黒鉛、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、ケイ酸カルシウム、酸化チタン、酸化亜鉛、シリカ、アスベスト、石英粉等も挙げられる。

[0093] これらの無機充填剤は、無処理であってもよく、化学的または物理的な表面処理を予め施しておいてもよい。その表面処理に用いる表面処理剤としては、例えば、シランカップリング剤系、高級脂肪酸系、脂肪酸金属塩系、不飽和有機酸系、有機チタネート系、樹脂酸系、ポリエチレングリコール系等の化合物が挙げられる。

[0094] 本発明に係る樹脂組成物の製造方法は、特に限定されない。樹脂組成物は、例えば、ヘンシェルミキサー、バンバリーミキサー、単軸スクリュウ押出機、二軸スクリュウ押出機、2本ロール、ニーダー、ブラベンダー等の装置を用いて、成分（1）～（111）を配合し、溶融混練する公知の方法によって製造される。流動性向上剤（11）とエンジニアリング樹脂（1）とのエステル交換反応、およびエンジニアリング樹脂（1）の熱劣化等による樹脂組成物の黄変を抑制する目的で、溶融混練の温度はできるだけ低温であることが好ましい。

[0095] [2. 成形品]

本発明に係る成形品は、本発明に係る樹脂組成物を成形してなる。

[0096] 本発明に係る樹脂組成物を各種押出成形することにより、本発明に係る成

形品として、例えば、各種異形押出成形品、押出成形によるシート、フィルム等の形状に成形することができる。上記各種押出成形としては、コールドランナー方式、ホットランナー方式の成形法はもとより、さらには射出圧縮成形、射出プレス成形、ガスアシスト射出成形、発泡成形（超臨界流体の注入による場合を含む）、インサート成形、インモールドコーティング成形、断熱金型成形、急速加熱冷却金型成形、二色成形、サンドイッチ成形、および超高速射出成形等の射出成形法が挙げられる。また、シート、フィルムの成形には、インフレーション法や、カレンダー法、キャストリング法等も用いることができる。さらに、特定の延伸操作をかけることにより、熱収縮チューブとして成形することも可能である。また、本発明に係る樹脂組成物を回転成形やブロー成形等で成形することにより、中空成形品とすることも可能である。

[0097] [3. メッキ成形品]

本発明に係るメッキ成形品は、本発明に係る成形品をメッキ処理してなる。

[0098] 本発明に係る成形品をメッキ処理する方法は、特に限定されず、例えば公知の方法を用いることができる。

[0099] 本発明の樹脂組成物は、大型の自動車部品等の成形材料として、その工業的な実用価値は極めて大きく、ドアミラーやラジエーターグリル等の自動車外装用途のメッキ成形材料として極めて有用である。

実施例

[0100] 次に、本発明に係る樹脂組成物について、実施例および比較例を挙げてさらに詳細に説明するが、本発明はかかる実施例のみに制限されるものではない。なお、以下に挙げる各試薬は、特記しない限り、和光純薬工業株式会社製の試薬を精製せずに用いた。

[0101] <評価方法>

 [数平均分子量の測定方法]

 本発明の流動性向上剤（ポリエステル）を、p-クロロフェノール（東京

化成工業株式会社製)とトルエンとの体積比が3:8の混合溶媒に、濃度が0.25質量%となるように溶解して試料溶液を調製した。標準物質はポリスチレンとし、同様の試料溶液を調製した。そして、高温GPC (Viscotek社製: 350 HT-GPC System)を用いて、カラム温度80℃、流速1.00 mL/分の条件で測定した。検出器は、示差屈折計 (RI)を使用した。

[0102] [流動性の測定方法]

樹脂組成物のスパイラルフロー (mm)を、射出成形機 (IS-100、東芝機械株式会社製)を用いて評価した。樹脂組成物は成形温度280℃、金型温度100℃、射出圧力200 MPaとした。そして、成形品の肉厚は1 mm、幅は10 mmとした。

[0103] [荷重たわみ温度の測定方法]

耐熱性を評価するため、HOT TESTER S-3 (株式会社東洋精機製作所製)を用いて、JIS K 7191に準拠して(試験条件: 荷重1.8 MPa、昇温速度120℃/時間)、樹脂組成物の荷重たわみ温度(℃)を測定した。

[0104] [引張降伏強度の測定方法]

ISO 527-1、ISO 527-2に準拠して23℃で測定した。

[0105] [衝撃強度の測定方法]

ASTM D-256に準拠して1/8インチ、ノッチ付、23℃で測定した。

[0106] <使用材料>

[エンジニアリング樹脂 (I)]

(I-1) ポリカーボネート、パンライト L1225Y (帝人株式会社製)

[グラフト共重合体 (III)]

(III-1) ABS樹脂、スタイラック ABS191 (旭化成ケミカルズ株式会社)

[酸化防止剤]

ホスファイト系酸化防止剤：PEP36（株式会社アデカ製）

ヒンダードフェノール系酸化防止剤：AO60（株式会社アデカ製）

〔流動性向上剤（I I）〕

〔製造例1〕

還流冷却器、温度計、窒素ガス導入管および攪拌棒を備え付けた密閉型反応器に、4，4'-ジヒドロキシビフェニル、ビスフェノールA、セバシン酸を、モル比率にて20：30.02：50の割合で仕込み、モノマー中のフェノール性水酸基に対して1.05当量の無水酢酸および、酸化防止剤としてAO330（株式会社アデカ製）を加えた。常圧、窒素ガス雰囲気下で145℃にてモノマーを反応させて均一な溶液を得た後、生じた酢酸を留去しながら2℃/分で240℃まで昇温し、240℃で2時間攪拌した。引き続きその温度を保ったまま、約60分間かけて5 Torrまで減圧した後、その減圧状態を維持した。減圧開始から3時間後、密閉型反応器内を窒素ガスで常圧に戻し、反応器から流動性向上剤を取り出した。得られた流動性向上剤の数平均分子量は22,000であり、末端にカルボン酸成分がなく、100%アセチル基で封止されていることをNMRで確認した。得られた流動性向上剤を（I I-1）とする。

[0107] 〔実施例1、比較例1〕

エンジニアリング樹脂（I）、流動性向上剤（I I）、グラフト共重合体（I I I）、および安定剤（PEP36（株式会社アデカ製、A-1）とAO60（株式会社アデカ製、A-2）をそれぞれ0.2部ずつ）、表1に示す割合（重量部）で配合して二軸押出機に供給し、260℃で熔融混練して樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物の各種物性を合わせて表1に示す。

[0108] また引張降伏強度測定用のダンベル型成形体の表面を次の（1）～（15）の手順でメッキ処理し、メッキ処理表面を肉眼で観察したところ、実施例1、比較例1の樹脂組成物ともにメッキ性は良好であった。これはグラフト共重合体（I I I）を含有することに由来し、さらに流動性向上剤（I I）がメッキ性を低下させないことがわかった。

- [0109] (1) 脱脂工程 (60℃×3分)、
 (2) 水洗、
 (3) エッチング (CrO₃: 400g/LとH₂SO₄: 200cc/Lの混合液を用い、65℃、15分の条件でエッチングを行なった。)、
 (4) 水洗、
 (5) 酸処理 (常温×1分)、
 (6) 水洗、
 (7) 触媒化処理 (25℃×3分)、
 (8) 水洗、
 (9) 活性化処理 (40℃×5分)、
 (10) 水洗、
 (11) 化学Niメッキ (40℃×5分)、
 (12) 水洗、
 (13) 電気銅メッキ (膜厚35μm、20℃×60分)、
 (14) 水洗、
 (15) 乾燥。

[0110] [表1]

			実施例	比較例
			1	1
配合 (重量部)	エンジニアリング樹脂	(I-1)	65	70
	流動性向上剤	(II-1)	5	0
	グラフト共重合体	(III-1)	30	30
	安定剤	(A-1)	0.2	0.2
		(A-2)	0.2	0.2
評価結果	スパイラルフロー (mm)		335	285
	荷重たわみ温度 (℃)		116	124
	引張降伏強度 (MPa)		60	59
	衝撃強度 (J/m)		380	420

- [0111] 表1に記載したとおり、実施例1で製造された樹脂組成物と、比較例1で製造された樹脂組成物とは、流動性向上剤を含有すること以外は同一の組成を備え、同様の方法によって製造された樹脂組成物である。ここで、両者の樹脂組成物の物性の評価結果を比較すると、耐熱性、引張降伏強度、衝撃強度において、ほぼ同等であり、かつ、樹脂の流動性 (スパイラルフロー) に

において、実施例 1 で製造された樹脂組成物の方がより優れていることが分かった。

- [0112] 即ち、本発明に係る、流動性向上剤およびグラフト共重合体を含有する樹脂組成物は、流動性向上剤を含有しない従来のグラフト共重合体を含有する樹脂組成物に対して、耐熱性、引張降伏強度、衝撃強度が低下しておらず、樹脂の流動性（スパイラルフロー）が向上していることが分かった。

産業上の利用可能性

- [0113] 本発明の樹脂組成物によれば、耐衝撃性、メッキ性に優れるとともに、熔融流動性（成形加工性）に優れるものである。また、本発明の樹脂組成物を用いることにより、各種物性に優れると共に、複雑な形状や薄型の成形品を含む任意の形状の成形品を容易、かつ安定に成形することが可能となり、工業的に非常に有益である。
- [0114] 本発明の樹脂組成物を成形して得られる成形品は、熔融流動性を従来の樹脂組成物に対して飛躍的に向上させると共に、耐衝撃性が高く、メッキ性に優れるため、ドアミラーやラジエーターグリル等の自動車外装用途等に使用することができる。

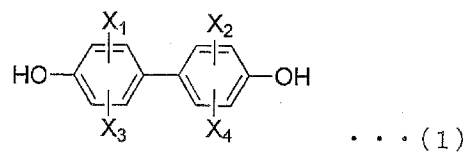
請求の範囲

[請求項1] エンジニアリング樹脂 (I) と、流動性向上剤 (II) と、グラフト共重合体 (III) とを含有し、

上記グラフト共重合体 (III) は、ゴム質重合体 (a-1) と、芳香族ビニル単量体およびシアン化ビニル単量体を含む単量体 (a-2) とのグラフト共重合体であり、

上記流動性向上剤 (II) は、
下記一般式 (1)

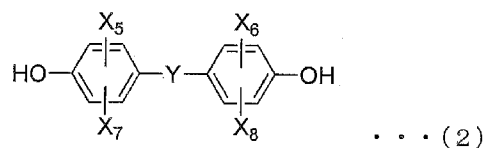
[化1]



(式中、 $X_1 \sim X_4$ は各々同一であっても異なってもよい、水素原子、ハロゲン原子、または炭素数1～4のアルキル基を示す。)
で表されるビフェノール (A) を0～55モル%、

下記一般式 (2)

[化2]



(式中、 $X_5 \sim X_8$ は各々同一であっても異なってもよい、水素原子、ハロゲン原子、または炭素数1～4のアルキル基を示す。Yはメチレン基、イソプロピリデン基、環状のアルキリデン基、アリール置換アルキリデン基、アリーレンジアルキリデン基、-S-、-O-、カルボニル基または-SO₂-を示す。)

で表されるビスフェノール (B) を5～60モル%、

下記一般式 (3)



(式中、 R_1 は主鎖原子数2～18で分岐を含んでもよい2価の直鎖状置換基を示す。)

で表されるジカルボン酸(C)を40～60モル%含むモノマー混合物(ただし、当該モル%は、(A)、(B)、(C)の合計を100モル%とした場合の数値である。)の重縮合物であるポリエステルからなる、樹脂組成物。

[請求項2] 上記エンジニアリング樹脂(I)がポリカーボネート樹脂である、請求項1に記載の樹脂組成物。

[請求項3] 上記流動性向上剤(II)の数平均分子量が2000～30000である、請求項1または2に記載の樹脂組成物。

[請求項4] 上記一般式(3)中の R_1 が直鎖の飽和脂肪族炭化水素鎖である、請求項1～3のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

[請求項5] 上記流動性向上剤(II)の末端の一部が一官能性の低分子化合物で封止されており、

上記流動性向上剤(II)の上記一官能性の低分子化合物による末端の封止率が60%以上である、請求項1～4のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

[請求項6] 上記エンジニアリング樹脂(I)を40～90質量%、上記流動性向上剤(II)を1～20質量%、上記グラフト共重合体(III)を10～60質量%(ただし、当該質量%は、(I)、(II)、(III)の合計を100質量%とした場合の数値である。)含有する、請求項1～5のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

[請求項7] 請求項1～6のいずれか1項に記載の樹脂組成物を成形してなる成形品。

[請求項8] 請求項7に記載の成形品をメッキ処理してなるメッキ成形品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/014201

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L69/00(2006.01)i, C08G63/193(2006.01)i, C08L55/02(2006.01)i, C08L67/02(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08L69/00, C08G63/00-63/91, C08L55/00-55/04, C08L67/00-67/03

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII), CAplus/REGISTRY(STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2009-292921 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 17 December 2009 (17.12.2009), entire text (Family: none)	1-8
A	JP 10-46019 A (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), 17 February 1998 (17.02.1998), entire text (Family: none)	1-8
A	JP 8-269313 A (GE Plastics Japan, Ltd.), 15 October 1996 (15.10.1996), entire text (Family: none)	1-8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
21 April 2017 (21.04.17)Date of mailing of the international search report
09 May 2017 (09.05.17)Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/014201

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2006-299061 A (Toray Industries, Inc.), 02 November 2006 (02.11.2006), entire text (Family: none)	1-8
A	JP 9-59364 A (Unitika Ltd.), 04 March 1997 (04.03.1997), entire text (Family: none)	1-8
A	JP 2000-273160 A (Unitika Ltd.), 03 October 2000 (03.10.2000), entire text (Family: none)	1-8
A	JP 5-70674 A (GE Plastics Japan, Ltd.), 23 March 1993 (23.03.1993), entire text & US 5306767 A1 entire text & EP 533441 A1 & DE 69227813 C & DE 69227813 D & ES 2124719 T	1-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08L69/00(2006.01)i, C08G63/193(2006.01)i, C08L55/02(2006.01)i, C08L67/02(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08L69/00, C08G63/00-63/91, C08L55/00-55/04, C08L67/00-67/03

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII), CPlus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2009-292921 A (三菱レイヨン株式会社) 2009.12.17, 文献全体 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 10-46019 A (出光石油化学株式会社) 1998.02.17, 文献全体 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 8-269313 A (日本ジーイープラスチックス株式会社) 1996.10.15, 文献全体 (ファミリーなし)	1-8

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

21.04.2017

国際調査報告の発送日

09.05.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

岡▲崎▼ 忠

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4 J

4515

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2006-299061 A (東レ株式会社) 2006. 11. 02, 文献全体 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 9-59364 A (ユニチカ株式会社) 1997. 03. 04, 文献全体 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2000-273160 A (ユニチカ株式会社) 2000. 10. 03, 文献全体 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 5-70674 A (日本ジーイープラスチックス株式会社) 1993. 03. 23, 文献全体 & US 5306767 A1, 文献全体 & EP 533441 A1 & DE 69227813 C & DE 69227813 D & ES 2124719 T	1-8