



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類7 B29B 17/00, C08J 11/06, C08L 101/00, 21/00</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO00/53384</p> <p>(43) 国際公開日 2000年9月14日(14.09.00)</p>						
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP00/01426</p> <p>(22) 国際出願日 2000年3月9日(09.03.00)</p> <p>(30) 優先権データ</p> <table border="0"> <tr> <td>特願平11/64133</td> <td>1999年3月10日(10.03.99)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平11/228135</td> <td>1999年8月12日(12.08.99)</td> <td>JP</td> </tr> </table> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 鈴鹿富士ゼロックス株式会社 (SUZUKA FUJI XEROX CO., LTD.)[JP/JP] 〒519-0393 三重県鈴鹿市伊船町1900番地 Mie, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および</p> <p>(75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 鈴木康公(SUZUKI, Yasuhiro)[JP/JP] 〒519-0393 三重県鈴鹿市伊船町1900番地 鈴鹿富士ゼロックス株式会社内 Mie, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 高橋克彦(TAKAHASHI, Katsuhiko) 〒458-0815 愛知県名古屋市緑区徳重1丁目802番3 SAF徳重1階 Aichi, (JP)</p>		特願平11/64133	1999年3月10日(10.03.99)	JP	特願平11/228135	1999年8月12日(12.08.99)	JP	<p>(81) 指定国 JP, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書 不利にならない開示又は発明の新規性の喪失の例外に関する陳述。</p>
特願平11/64133	1999年3月10日(10.03.99)	JP						
特願平11/228135	1999年8月12日(12.08.99)	JP						
<p>(54)Title: METHOD OF RECYCLING MOLDED RESIN</p> <p>(54)発明の名称 樹脂成形品のリサイクル方法</p> <p>(57) Abstract A method of recycling a molded resin consisting mainly of a thermoplastic resin which comprises adding as a recycling aid a rubbery material (material) which is compatible with the thermoplastic resin as the main component of the molded resin, is moldable after having been mixed with the resin, and has the property of improving impact strength. By this method, impact strength and flame retardancy are recovered or improved.</p>								

(57)要約

熱可塑性樹脂が主成分である樹脂成形品をリサイクルする樹脂成形品のリサイクル方法において、リサイクル助材として、前記樹脂成形品の主成分である前記熱可塑性樹脂に対して相容（溶）性を持ち混ぜ合わせて成形可能であるとともに、衝撃強度を向上させる性質を備えたゴム状材料（材料）を添加することにより、衝撃強度および難燃性を回復向上させる樹脂成形品のリサイクル方法。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AG	アンティグア・バーブーダ	DZ	アルジェリア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AL	アルバニア	EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AU	オーストラリア	FR	フランス	LS	レソト	SK	スロヴァキア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BE	ベルギー	GE	グルジア	MA	モロッコ	TD	チャード
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MC	モナコ	TG	トーゴ
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BJ	ベナン	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BR	ブラジル	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR	トルコ
BY	ベラルーシ	GW	ギニア・ビサオ		共和国	TT	トリニダード・トバゴ
CA	カナダ	HR	クロアチア	ML	マリ	TZ	タンザニア
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
CH	スイス	IE	アイルランド	MW	マラウイ	US	米国
CI	コートジボアール	IL	イスラエル	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CM	カメルーン	IN	インド	MZ	モザンビーク	VN	ヴェトナム
CN	中国	IS	アイスランド	NE	ニジェール	YU	ユーゴスラヴィア
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NL	オランダ	ZA	南アフリカ共和国
CU	キューバ	JP	日本	NO	ノールウェー	ZW	ジンバブエ
CY	キプロス	KE	ケニア	NZ	ニュー・ジーランド		
CZ	チェッコ	KG	キルギスタン	PL	ポーランド		
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	PT	ポルトガル		
DK	デンマーク	KR	韓国	RO	ルーマニア		

明 細 書

樹脂成形品のリサイクル方法

技術分野

本発明は、熱可塑性樹脂が主成分である樹脂成形（型）品をリサイクルする樹脂成形品のリサイクル方法において、リサイクル助材として、前記樹脂成形品の主成分である前記熱可塑性樹脂に対して相容（溶）性をもち混ぜ合わせて成形可能であるとともに、衝撃強度を向上させる性質を備えたゴム状材料を添加することにより、物性回復（例えば衝撃強度の回復、難燃性の付与など）および向上を可能にする樹脂成形品のリサイクル方法に関する。

背景技術

熱可塑性樹脂を主成分とする樹脂成形品のリサイクルは、成形品を回収し、洗浄し、粉碎し、ペレット化して再び再成形する、いわゆる「マテリアル・リサイクル」を実施する際に、有機物であるプラスチックは熱によって分解をする。特に前記「マテリアル・リサイクル」の場合には、ペレット化、再成形加工と言った様に、プラスチックは繰り返し加熱され、冷却固化され、また再び加熱され、冷却固化される過程の中において、樹脂の分子結合が切れて低分子化してしまったり、衝撃値や伸びなどの物性を向上させるためにゴム状の成分〔ゴム成分、ゴム状材料、ゴム状弾性体、ゴム状重合体、ゴム状共重合体、ゴム含有（の）グラフト共重合（ゴム状重合体（共重合体））〕が添加されている様な樹脂、例えば、ABS樹脂、HIPS樹脂、変性PPE樹脂などは、ゴム成分が酸化劣化（ゲル化）してしまって衝撃強度の低下が起こる。

難燃剤の様にリサイクル時の加熱溶融の段階で、分解したり、液化から気化、あるいは昇華することにより、樹脂の難燃性が低下してしまうものもある。

また、プラスチックには後述する様に、様々な添加剤（材）が配合されているが、中にはプラスチックとは相容（溶）性を示さないものも多くある。例えば、プラスチックの着色、彩色（カラーリング）するために添加される例えば、酸化チタン、カーボンブラック、酸化鉄などの顔料や染料、剛性をあげるために添加される硝子繊維（以下、「GF」と略す）、硝子ビーズ（以下、「GB」と略す）、炭素繊維（以下、「CF」と略す）、タルプや炭酸カルシウムなどの無機物（無機フィラー）は前記樹脂との相容（溶）性は乏しい。リサイクルを繰り返すことにより、この様な物質が多くなると樹脂の物性値は低下する。

例えば、市場から回収した成形品を、材質ごとに仕分けして、さらに色ごとに仕分けして、十分に洗浄して、粉碎して、補色、再調色して、ペレット化して、得られたリサイクル材にさらに、異物やコンタミ、あるいは色ぶれを補正することを目的として、前記リサイクル材と同種類、同質のバージン材を一定量加えプラスチックをリサイクルする場合には、補色、再調色の段階でリサイクル材、あるいはバージン材に余分に顔料、染料が添加され、結果、前記のリサイクル材とバージン材とのブレンド材料の中に含まれる前記顔料の配合割合が多くなり、結果衝撃強度の低下を招くことがあった。

あるいは上述した前記マテリアル・リサイクルのシステム（WO 97 38838）においては、面倒な色ごとの仕分けはしないで混色のまま粉碎し、ペレット化して、成形加工した成形品（混色、あるいは雑色の成形品）に、成形品の主成分である熱可塑性樹脂と相容（溶）性をもつ熱可塑性樹脂を主成分とする塗料で塗装し色合わせをして、リサイクルする手法の記載がある。

この場合、何回も繰り返してリサイクルを実施するクローズドループでのリサイクルを行うには、ペレット化の段階、再成形加工の段階で前記成形品の表面に塗布された塗膜は、熱可塑性樹脂が主成分であるためために、成形品の主成分である熱可塑性樹脂と共に熔融して、成形品の主成分である熱可塑性樹脂中に分散して、相容（溶）する。

この段階において、塗膜中に含まれていた、顔料、染料などの添加剤は、成形品の主成分である熱可塑性樹脂中に移行（移動）し、結果として成形品の主成分である熱可塑性樹脂中の顔料、染料の割合（コンテンツ）が増える。前記塗膜中

の顔料、および染料は、上述した様に成形品の主成分である熱可塑性樹脂と相容（溶）性を示さない場合が多いので、リサイクル材の物性値（特に衝撃値、流動性など）の低下の原因となる。

着色された成形材料（バージン材（V材、バージンペレット））に含まれている顔料、および染料は、0ないし1.5wt%程度であるのに対して、乾燥塗膜中（クリアー塗膜ではなく、カラーリングされた塗膜）に含まれている顔料、および染料は、30ないし70wt%（それ以外の場合もあるが・・・）であり、前記バージン成形材料と比べて多い。

今ケーススタディとして、板厚が3mm、縦、横の大きさが500mmの成形品の片面に乾燥膜厚における顔料、および染料のコンテンツが、60wt%であることを想定した時、前記成形用材料（バージン材に含まれる顔料、および染料の量は0.3wt%と仮定する）の重量×顔料、および染料のコンテンツの積は、 $500\text{mm} \times 500\text{mm} \times 3\text{mm} \times 1$ （比重） $\times 0.3\text{wt}\% = 2.25 \times 105$ となる。

同様にして乾燥塗膜の場合には、 $500\text{mm} \times 500\text{mm} \times 0.015\text{mm}$ （片面だけ塗装した場合） $\times 1$ （比重） $\times 60\text{wt}\% = 2.25 \times 105$ である。結果として上述した様に塗装をもちいてリサイクルを実施した場合、1回のリサイクルで成形材中の顔料、および染料の量は、約2倍になってしまい、リサイクル樹脂中には成形品の主成分である熱可塑性樹脂中に顔料、および染料の割合が増える結果、前記塗膜中の顔料、および染料と、樹脂とは相容（溶）性が乏しいため、成形材料の物性は低下してしまう（表1と表2との比較）。

表1には、ABS樹脂（旭化成工業（株）製のABS樹脂、商品名、およびグレード；スタイラック191F）をもちいて射出成形加工した成形品に、成形品の主成分であるABS樹脂と相容（溶）性をもつスチレン変性アクリル樹脂を主成分とした塗料0001（塗料の配合は表3に記載）で塗装を施し、塗装成形品の塗膜は分離、剝離させずに塗膜付きのままに粉砕し、ペレット化して再成形加工をすること（1ターン、1サイクル）を、3回繰り返した場合のそれぞれの物性値を示し、比較例として塗装を施さずにリサイクルを繰り返した場合について表2に示した。

表1、および表2から明らかな様に、塗装を施した場合は、塗装を施さなかった場合に比べてIZOD (I z o d) 衝撃強度が低下しているのがわかる。これは塗膜中の顔料、および染料の影響によるものであると判断される。

塗装を施す場合、あるいは塗装を施さない場合のいずれ場合においても、材料の物性値（特に衝撃強度）は低下する。これはABS樹脂中に添加されているゴム成分（ABS樹脂の場合は主にAnSt-g-PBDである）が、リサイクルを繰り返すことによって劣化してゴムとしての性質が失われてしまった結果と判断される。

ABS樹脂と同様な種類のゴム状成分が配合された樹脂、例えばHIPS、変性PPE (O) 樹脂などもリサイクルを繰り返した場合に、樹脂が繰り返し加熱溶解された結果、樹脂中に添加されているゴム状材料が劣化する。その結果として、樹脂の衝撃強度は低下してしまう（参考例3他参照）。

上述した様に、「マテリアル・リサイクル」において、リサイクルを繰り返したとき、樹脂の衝撃強度の低下は、以下の様な理由による。

(1) 塗装をもちいてリサイクルを行う場合は、塗膜中の顔料、および染料が、成形品の主成分である熱可塑性樹脂中にリサイクル時の加熱溶解の段階で移行して、その結果成形品の主成分である熱可塑性樹脂と相容（溶）性を示さない顔料、および染料の成分が増えてしまうことで衝撃強度は低下してしまう。

(2) 塗装を施さない場合でも、成形品の主成分である熱可塑性樹脂は有機物であるので、リサイクルにより加熱溶解を繰り返すことと、分子が低分子化すること、特に衝撃強度を維持するために添加されているゴム状成分が熱劣化、および酸化劣化してしまうことで衝撃強度は低下してしまう。

リサイクルによって低下した物性を回復させる方法として、以下に示す様なものが提案されている。

特開平5-4228においては、1種類以上の廃プラスチックに互いに性質の異なるが相溶性をもつ少なくとも2種類以上の重合体成分よりなる改質剤を加え、一方の重合体成分中に他方が分散して0.0001~10 μ mにて分散し、それぞれの重合体は化学的な結合をし、多相構造体をもたせ、廃プラスチックの耐衝撃性、曲げ弾性、外観などを回復させる記載がある。

特開平5-92430には、塗装されたオレフィン系樹脂製自動車部品の廃材を粉砕し、該粉砕物にオレフィン系樹脂、オレフィン系エラストマー、および末端に水酸基があるジエンポリマー、またはその水素添加剤をブレンドして耐衝撃性の改善をはかる方法の記載がある。しかしこの場合、添加する樹脂（リサイクル助剤）の種類によっては、リサイクル材をもちいて成形加工した成形品に再塗装する場合に、塗膜の密着性が低下してしまうことがある。

特開平6-298991には、廃プラスチックの利用に関して、ゴム状重合体を共重合、あるいはグラフト重合させた材料の添加の記載がある。しかしこの場合でも、添加する樹脂（リサイクル助剤）の種類によっては、リサイクル材をもちいて成形加工した成形品に再塗装する場合に、塗膜の密着性が低下してしまうことがある。

特開平5-310987には、発泡性スチレン系樹脂発泡体のリサイクルにおいて、リサイクル材に難燃付与剤を添加することが記されている。

添加する難燃付与剤には発泡ポリスチレン系樹脂と相溶する臭素化合物であることが記載されているが、臭素化合物だけでは難燃性を高めることができず、三酸化アンチモンなどの難燃助剤の併用を必要とする。

また、リン酸エステルをもちいての難燃化は可能である。

特開平7-290454には、難燃性ポリスチレン樹脂のリサイクルにおいて、含ハロゲン系リン酸エステル、臭素化合物、リン酸エステルの難燃剤と三酸化アンチモンの添加によって難燃性の回復をはかる記載があるが、ABS樹脂、変性PPE樹脂、PC/ABS樹脂などに関する記載はない。

特開平8-245756には、リサイクル材にエポキシ化（部分水添）ジエン系重合体を添加して衝撃強度の回復をはかることに関する記載があるが、成形品の主成分である熱可塑性樹脂との相容（溶）性に関する記載はなく、また、成形品の主成分である熱可塑性樹脂と相容（溶）性をもたせるための手法としての成形品の主成分である熱可塑性樹脂モノマーとのグラフト共重合、あるいは共重合に関する記載はない。

さらに、リサイクルによって衝撃強度が低下することのデータも示されておらず、繰り返しリサイクルすることに関する記載もない。

成形材料がリサイクルによって物性の低下する原因の提示もない。

衝撃強度を回復させるのにもちいるゴム状成分に関しての例示はされてはいるが、発明の詳細な説明や実施例から、ゴム状成分を添加し、衝撃強度の回復をはかることのみが言及されているにすぎない。

特開平7-228722には、変性PPE樹脂とポリアミド樹脂のアロイに成形品の主成分である熱可塑性樹脂とは相容(溶)性を示さない塗料をもちいて塗装した塗装成形品を塗膜付きのまま粉碎し、水素添加スチレン-ブタジエン-ブロック共重合体を添加し、リサイクルと相容(溶)性のない塗膜の混入によって低下した衝撃強度の回復をはかることが示されている。水素添加スチレン-ブタジエン-ブロック共重合体を添加量が多くなると塗膜の付着性の低下が想定される。

また、ゴム状成分についての詳細な記載はなく、難燃剤、難燃助剤を添加し難燃性をもたせたり、回復させることに関しての記載もない。

特開平10-204207、特開平10-168357、特開平10-168343などにはリサイクル材にバージン(ヴァージン)材を加えることに関しての記載があるが、バージン材によって物性の回復をおこなうには、相当量を添加しなければならず決して経済的ではない。また高いリサイクル材の使用率は望めない。

本発明は、熱可塑性樹脂が主成分である樹脂成形品をリサイクルする樹脂成形品のリサイクル方法において、上記従来のリサイクル技術における問題点である衝撃強度、および難燃性の低下の問題点を解消し、衝撃強度、および難燃性を回復向上させること、または添加するリサイクル助剤によっても塗膜の付着性を低下させないことを課題とする。

発明の開示

そこで本発明者は、熱可塑性樹脂が主成分である樹脂成形品をリサイクルする樹脂成形品のリサイクル方法において、リサイクル助材として、前記樹脂成形品の主成分である前記熱可塑性樹脂に対して相容(溶)性をもち混ぜ合わせて成形

可能であるとともに、衝撃強度を向上させる性質を備えたゴム状材料を添加する、また難燃性をもつ材料を添加するという本発明の技術的思想に着眼し、さらに研究開発を重ねた結果、衝撃強度、および難燃性を回復向上させ、また塗膜の付着性を十分に保つという目的を達成する本発明に到達した。

本発明（請求項 1 に記載の第 1 発明）の樹脂成形品のリサイクル方法は、熱可塑性樹脂が主成分である樹脂成形品をリサイクルする樹脂成形品のリサイクル方法において、

リサイクル材の物性を回復するために添加するリサイクル助材として、前記樹脂成形品の主成分である前記熱可塑性樹脂に対して相容（溶）性をもち混ぜ合わせて成形可能であるとともに、熱可塑性を示すゴム状材料を添加するものである。

本発明（請求項 2 に記載の第 2 発明）の樹脂成形品のリサイクル方法は、前記第 1 発明において、前記ゴム状材料は、その分子構造に 2 重結合を有するものである。

本発明（請求項 3 に記載の第 3 発明）の樹脂成形品のリサイクル方法は、前記第 1 発明において、前記ゴム状材料は、その分子構造に 2 重結合を有しないものである。

本発明（請求項 4 に記載の第 4 発明）の樹脂成形品のリサイクル方法は、前記第 2 発明において、前記 2 重結合が、分子構造の直鎖に配されているものである。

本発明（請求項 5 に記載の第 5 発明）の樹脂成形品のリサイクル方法は、前記第 3 発明において、前記 2 重結合が、分子構造の側鎖に配されているものである。

本発明（請求項 6 に記載の第 6 発明）の樹脂成形品のリサイクル方法は、前記第 4 発明において、

前記ゴム状材料は、ポリブタジエンを主成分とするものである。

本発明（請求項 7 に記載の第 7 発明）の樹脂成形品のリサイクル方法は、前記第 5 発明において、

前記ゴム状材料は、エチレン-プロピレンターポリマーを主成分とするものである。

本発明（請求項 8 に記載の第 8 発明）の樹脂成形品のリサイクル方法は、前記第 3 発明において、

前記ゴム状材料は、エチレン-プロピレンゴム、またはアクリルゴムを主成分とするものである。

本発明（請求項 9 に記載の第 9 発明）の樹脂成形品のリサイクル方法は、前記第 1 発明において、

前記ゴム状材料は、前記樹脂成形品の主成分である熱可塑性樹脂と同一（あるいは共通）または類似の樹脂骨格を有するものである。

本発明（請求項 10 に記載の第 10 発明）の樹脂成形品のリサイクル方法は、前記第 9 発明において、

前記樹脂成形品の主成分である熱可塑性樹脂が、A S 樹脂、A B S 樹脂、またはこれらの樹脂を主成分とするポリマーアロイ、あるいはポリマーブレンドであって、

前記ゴム状材料に付加する樹脂骨格がアクリロニトリル（略号；A n）とスチレン（略号；S t）であるものである。

本発明（請求項 11 に記載の第 11 発明）の樹脂成形品のリサイクル方法は、前記第 9 発明において、

前記樹脂成形品の主成分である熱可塑性樹脂が、P S 樹脂、H I P S 樹脂、P P E 樹脂、またはこれらの樹脂を主成分とするポリマーアロイ、あるいはポリマーブレンドであって、

前記ゴム状材料に付加する樹脂骨格がスチレン（略号；S t）であるものである。

本発明（請求項 1 2 に記載の第 1 2 発明）の樹脂成形品のリサイクル方法は、前記第 1 0 発明において、

前記ゴム状材料は、アクリロニトリル（略号；A n）とスチレン（略号；S t）とをグラフト重合（グラフト共重合）させた 3 元共重合体〔ブタジエン系ゴム含有（の）アクリロニトリル（と）スチレン（との）3 元グラフト共重合体（略号；A n S t - g - P B, A n S t - g - P B R, あるいは A n S t - g - P B (D, R) }〕であるものである。

本発明（請求項 1 3 に記載の第 1 3 発明）の樹脂成形品のリサイクル方法は、前記第 1 0 発明において、

前記ゴム状材料は、エチレン-プロピレンターポリマーにアクリロニトリル（略号；A n）とスチレン（略号；S t）とをグラフト重合（グラフト共重合）させた 3 元グラフト共重合体〔エチレン-プロピレンターポリマー含有（の）アクリロニトリル（と）スチレン（との）3 元グラフト共重合体（略号；A n S t - g - E P D M）〕であるものである。

本発明（請求項 1 4 に記載の第 1 4 発明）の樹脂成形品のリサイクル方法は、前記第 1 0 発明において、

前記ゴム状材料は、エチレン-プロピレンゴムにアクリロニトリル（略号；A n）とスチレン（略号；S t）とをグラフト重合（グラフト共重合）させた 3 元グラフト共重合体〔エチレン-プロピレンゴム含有（の）アクリロニトリル（と）スチレン（との）3 元グラフト共重合体（略号；A n S t - g - E P M）〕であるものである。

本発明（請求項 1 5 に記載の第 1 5 発明）の樹脂成形品のリサイクル方法は、前記第 1 0 発明において、

前記ゴム状材料は、アクリルゴムにアクリロニトリル（略号；A n）とスチレン（略号；S t）とをグラフト重合（グラフト共重合）させた 3 元共重合体〔ア

クリルゴム含有（の）アクリロニトリル（と）スチレン（との）3元グラフト共重合体（略号；A n S t - g - A N M）} である

ものである。

本発明（請求項16に記載の第16発明）の樹脂成形品のリサイクル方法は、前記第11発明において、

前記ゴム状材料は、アクリルゴムにスチレン（略号；S t）とをグラフト重合（グラフト共重合）させた共重合体 {アクリルゴム含有（の）スチレン（との）グラフト共重合体（略号；S t - g - A N M）} である

ものである。

本発明（請求項17に記載の第17発明）の樹脂成形品のリサイクル方法は、前記第11発明において、

前記ゴム状材料は、ブタジエンにスチレン（略号；S t）とをグラフト重合（グラフト共重合）させたブタジエン系ゴム含有（の）スチレン（との）グラフト共重合体 {略号；S t - g - P B、S t - g - P B R、あるいはS t - g - P B（D、R）} } である

ものである。

本発明（請求項18に記載の第18発明）の樹脂成形品のリサイクル方法は、前記第11発明において、

前記ゴム状材料は、エチレン-プロピレンターポリマーにスチレン（略号；S t）とをグラフト重合（グラフト共重合）させた共重合体 {エチレン-プロピレンターポリマー含有（の）スチレン（との）グラフト共重合体 {略号；S t - g - E P D M）} } である

ものである。

本発明（請求項19に記載の第19発明）の樹脂成形品のリサイクル方法は、前記第11発明において、

前記ゴム状材料は、エチレン-プロピレンゴムにスチレン（略号；S t）とをグラフト重合（グラフト共重合）させた共重合体 {エチレン-プロピレンゴム含有（の）スチレン（との）グラフト共重合体 {略号；S t - g - E P M）} } である

ものである。

本発明（請求項 20 に記載の第 20 発明）の樹脂成形品のリサイクル方法は、
前記第 1 発明において、

前記ゴム状材料は、乳化重合または溶液重合あるいはスラリー重合あるいはス
ラリー重合によって製造された
ものである。

本発明（請求項 21 に記載の第 21 発明）の樹脂成形品のリサイクル方法は、
前記第 20 発明において、

前記乳化重合または溶液重合によって製造された前記ゴム状材料のゴム成分の
含有量が、20 重量%以上である
ものである。

本発明（請求項 22 に記載の第 22 発明）の樹脂成形品のリサイクル方法は、
前記第 20 発明において、

前記乳化重合または溶液重合によって製造された前記ゴム状材料のグラフト率
は、30 重量%以上である
ものである。

本発明（請求項 23 に記載の第 23 発明）の樹脂成形品のリサイクル方法は、
前記第 1 発明において、

前記ゴム状材料は、前記樹脂成形品の主成分である熱可塑性樹脂と加熱溶融し
該熱可塑性樹脂中に微分散したときの粒径が $0.05 \mu\text{m} \sim 50 \mu\text{m}$ で、かつア
スペクト比（縦と横の比）が 0.1 以上である
ものである。

本発明（請求項 24 に記載の第 24 発明）の樹脂成形品のリサイクル方法は、
前記第 1 発明において、

前記ゴム状材料は、走査型視差熱分析機（器）をもちいて測定したガラス転移
点温度（略号； T_g ）が 200°C 以下である
ものである。

本発明（請求項 25 に記載の第 25 発明）の樹脂成形品のリサイクル方法は、
前記第 1 発明において、

前記ゴム状材料はその分子構造に、単独のあるいは２種以上弾性を持つ異なる分子構造を含んでいる

ものである。

本発明（請求項２６に記載の第２６発明）の樹脂成形品のリサイクル方法は、前記第１発明において、

前記添加されるゴム状材料は、１種類の単品または２種類以上を混合したものである

ものである。

本発明（請求項２７に記載の第２７発明）の樹脂成形品のリサイクル方法は、前記第１発明において、

前記添加されるゴム状材料は、粒径の異なる材料を混合したものであるものである。

上記構成より成る第１発明の樹脂成形品のリサイクル方法は、リサイクル材の物性を回復するために添加するリサイクル助材として、前記樹脂成形品の主成分である前記熱可塑性樹脂に対して相容（溶）性をもち混ぜ合わせて成形可能であるとともに、熱可塑性を示すゴム状材料を添加するので、衝撃強度、伸びなどの物性を回復向上させるという効果を奏する。

上記構成より成る第２発明の樹脂成形品のリサイクル方法は、前記第１発明において、前記ゴム状材料は、その分子構造に２重結合を有するので、分子構造に２重結合をもつゴム状材料はゴム弾性をもっているため、前記ゴム状材料の添加によってリサイクルによって低下する衝撃強度や伸びなどの物性を向上、あるいは回復させるという効果を奏する。

上記構成より成る第３発明の樹脂成形品のリサイクル方法は、前記第１発明において、前記ゴム状材料は、その分子構造に２重結合を有しないが、分子構造に２重結合をもたないゴム状材料も２重結合をもったゴム状材料と同様にゴム弾性をもっているため、前記ゴム状材料の添加によってリサイクルによって低下する衝撃強度や伸びなどの物性を回復させるという効果を奏する。

上記構成より成る第４発明の樹脂成形品のリサイクル方法は、前記第２発明に

において、直鎖に2重結合をもったゴム状材料では、ゴム弾性が大きいのでリサイクル助剤としての添加量を少なくすることができ、リサイクル助剤としてのゴム状材料の添加量を少なくできるという効果を奏する。

上記構成より成る第5発明の樹脂成形品のリサイクル方法は、前記第3発明において、側鎖に2重結合をもつゴム状材料の場合には、リサイクルを繰り返し実施した場合、ゴム状材料の劣化が少なく、混ぜ合わせて繰り返しリサイクルする時に添加するリサイクル助剤としてのゴム状材料の添加量を少なくできるという効果を奏する。

上記構成より成る第6発明の樹脂成形品のリサイクル方法は、前記第4発明において、前記ゴム状材料は、ポリブタジエンを主成分とするので、ゴム弾性が大きいのでリサイクル助剤としての添加量を少なくすることができ、リサイクル助剤としてのゴム状材料の添加量を少なくできるという効果を奏する。

上記構成より成る第7発明の樹脂成形品のリサイクル方法は、前記第5発明において、前記ゴム状材料は、エチレン-プロピレンターポリマーを主成分とするので、リサイクルを繰り返し実施した場合、ゴム状材料の劣化が少なく、混ぜ合わせて繰り返しリサイクルする時に添加するリサイクル助剤としてのゴム状材料の添加量を少なくできるという効果を奏する。

上記構成より成る第8発明の樹脂成形品のリサイクル方法は、前記第3発明において、前記ゴム状材料は、エチレン-プロピレンゴム、またはアクリルゴムを主成分とするので、2重結合をもったゴム状材料と同様にゴム弾性をもっているため、前記ゴム状材料の添加によってリサイクルによって低下する衝撃強度や伸びなどの物性を回復させるという効果を奏する。

上記構成より成る第9発明の樹脂成形品のリサイクル方法は、前記第1発明において、前記ゴム状材料は、前記樹脂成形品の主成分である熱可塑性樹脂と同一または類似の樹脂骨格を有するので、添加するリサイクル助材には、成形品、および、または塗膜の主成分である熱可塑性樹脂と相容（溶）性をもたせてあるので、リサイクル助材の添加によって物性の低下や、塗装を実施する場合には、塗膜の付着性の低下などの不具合を解消するとともに、リサイクルによって低下する衝撃強度や伸びなどの物性を回復させるという効果を奏する。

上記構成より成る第10発明の樹脂成形品のリサイクル方法は、前記第9発明において、前記樹脂成形品の主成分である熱可塑性樹脂が、AS樹脂、ABS樹脂、またはこれらの樹脂を主成分とするポリマーアロイ、あるいはポリマーブレンドであって、前記ゴム状材料に付加する樹脂骨格がアクリロニトリル（略号；An）とスチレン（略号；St）であるので、塗装を実施する場合には、塗膜の付着性の低下などの不具合を解消するとともに、リサイクルによって低下する衝撃強度や伸びなどの物性を回復させるという効果を奏する。

上記構成より成る第11発明の樹脂成形品のリサイクル方法は、前記第9発明において、前記樹脂成形品の主成分である熱可塑性樹脂が、PS樹脂、HIPS樹脂、PPE樹脂、またはこれらの樹脂を主成分とするポリマーアロイ、あるいはポリマーブレンドであって、前記ゴム状材料に付加する樹脂骨格がスチレン（略号；St）であるので、熱可塑性を示し、しかも前記樹脂成形品の主成分である熱可塑性樹脂とは相容（溶）性を備えているので、前記リサイクル時の加熱溶解の段階で、前記熱可塑性樹脂と共に融けて、前記熱可塑性樹脂中に相容（溶）し、海島構造、またはその他の構造をもち、リサイクルによって低下する衝撃強度を回復させる効果を奏する。

上記構成より成る第12発明の樹脂成形品のリサイクル方法は、前記第10発明において、前記ゴム状材料は、アクリロニトリル（略号；An）とスチレン（略号；St）とをグラフト重合（グラフト共重合）させた3元共重合体〔ブタジエン系ゴム含有（の）アクリロニトリル（と）スチレン（との）3元グラフト共重合体（略号；AnSt-g-PB, AnSt-g-PBR, あるいはAnSt-g-PB(D, R)）〕であるので、添加するリサイクル助材には、成形品、および、または塗膜の主成分である熱可塑性樹脂と相容（溶）性をもたせてあるので、リサイクル助材の添加によって物性の低下や、塗装を実施する場合には、塗膜の付着性の低下などの不具合を解消するとともに、リサイクルによって低下する衝撃強度や伸びなどの物性を回復させるという効果を奏する。

上記構成より成る第13発明の樹脂成形品のリサイクル方法は、前記第10発明において、前記ゴム状材料は、前記3元グラフト共重合体（AnSt-g-E PDM）〕であるので、前記ゴム状材料は熱可塑性を示し、前記成形品の主成分

である熱可塑性樹脂と相容（溶）性を持ち、前記成形品の粉碎し、前記ゴム状材料をブレンドして、再ペレット化する際、あるいはペレット化しないで、リサイクル成形品にブレンドして再成形加工する時の加熱溶融の段階で、前記成形品の主成分である熱可塑性樹脂と共に融けて、前記熱可塑性樹脂中に微分散し、海島構造、またはその他の構造を呈し、互いに相容（溶）し、しかも、前記ゴム状材料は2重結合をもっていないか、あるいは2重結合をもっている分子構造の側鎖にもっていて、リサイクル時の加熱溶融の段階でも酸化劣化されにくい性質を持ち、リサイクルによって低下する衝撃強度を回復させるという効果を奏する。

また、前記ゴム状材料は酸化劣化されにくい性質をもつので、繰り返しリサイクルを実施できると言う効果を奏する。

さらには、再び加熱溶融しても酸化劣化されにくい性質をもつゴム状材料であるので、混ぜ合わせて繰り返しリサイクルを実施する場合でも添加量が少なく済み、経済的な効果を奏する。

上記構成より成る第14発明の樹脂成形品のリサイクル方法は、前記第10発明において、前記ゴム状材料は、前記3元グラフト共重合体（ $A_n S t - g - E P M$ ）であるので、リサイクル時の加熱溶融の段階でも酸化劣化されにくい性質を持ち、リサイクルによって低下する衝撃強度を回復させるという効果を奏する。

上記構成より成る第15発明の樹脂成形品のリサイクル方法は、前記第10発明において、前記ゴム状材料は、前記3元グラフト共重合体（ $A_n S t - g - A N M$ ）であるので、2重結合をもったゴム状材料と同様にゴム弾性をもっているため、前記ゴム状材料の添加によってリサイクルによって低下する衝撃強度や伸びなどの物性を回復させるという効果を奏する。

上記構成より成る第16発明の樹脂成形品のリサイクル方法は、前記第11発明において、前記ゴム状材料は、前記グラフト共重合体（ $S t - g - A N M$ ）であるので、2重結合をもったゴム状材料と同様にゴム弾性をもっているため、前記ゴム状材料の添加によってリサイクルによって低下する衝撃強度や伸びなどの物性を回復させるという効果を奏する。

上記構成より成る第17発明の樹脂成形品のリサイクル方法は、前記第11発明において、前記ゴム状材料は、前記グラフト共重合体〔AnSt-g-PB、AnSt-g-PBR、あるいはAnSt-g-PB(D、R)〕であるので、熱可塑性を示し、しかも前記樹脂成形品の主成分である熱可塑性樹脂とは相容（溶）性を備えているので、前記リサイクル時の加熱溶融の段階で、前記熱可塑性樹脂と共に融けて、前記熱可塑性樹脂中に相容（溶）し、海島構造、またはその他の構造をもち、リサイクルによって低下する衝撃強度を回復させる効果を奏する。

上記構成より成る第18発明の樹脂成形品のリサイクル方法は、前記第11発明において、前記ゴム状材料は、前記グラフト共重合体（St-g-EPDM）であるので、前記ゴム状材料は熱可塑性を示し、前記成形品の主成分である熱可塑性樹脂と相容（溶）性をもち、前記成形品の粉碎し、前記ゴム状材料をブレンドして、再ペレット化する際、あるいはペレット化しないで、リサイクル成形品にブレンドして再成形加工する時の加熱溶融の段階で、前記成形品の主成分である熱可塑性樹脂と共に融けて、前記熱可塑性樹脂中に微分散し、海島構造、またはその他の構造を呈し、互いに相容（溶）し、しかも、前記ゴム状材料は2重結合をもっていないか、あるいは2重結合をもっているとしてもその分子構造の側鎖にもっていて、リサイクル時の加熱溶融の段階でも酸化劣化されにくい性質をもち、リサイクルによって低下する衝撃強度を回復させるという効果を奏する。

上記構成より成る第19発明の樹脂成形品のリサイクル方法は、前記第11発明において、前記ゴム状材料は、前記グラフト共重合体（St-g-EPM）であるので、リサイクル時の加熱溶融の段階でも酸化劣化されにくい性質をもち、リサイクルによって低下する衝撃強度を回復させるという効果を奏する。

上記構成より成る第20発明の樹脂成形品のリサイクル方法は、前記第1発明において、乳化重合または溶液重合、あるいはスラリー重合によって製造された前記ゴム状材料をもちいるので、前記ゴム状材料のゴム成分の割合が多いため、前記ゴム状材料の添加量が少なくすみ、経済的であるとともに、リサイクルによって低下する衝撃強度の様な回復を可能にするという効果を奏する。

上記構成より成る第21発明の樹脂成形品のリサイクル方法は、前記第20発

明において、前記乳化重合または溶液重合によって製造された前記ゴム状材料のゴム成分の含有量が、20重量%以上であるので、前記ゴム状材料のゴム成分の割合が多いため、前記ゴム状材料の添加量が少なく済み、経済的であるとともに、リサイクルによって低下する衝撃強度の確実な回復を可能にするという効果を奏する。

上記構成より成る第22発明の樹脂成形品のリサイクル方法は、前記第20発明において、前記乳化重合または溶液重合によって製造された前記ゴム状材料のグラフト率は、30重量%以上であるので、前記ゴム状材料の前記樹脂成形品の主成分である熱可塑性樹脂との相容（溶）性を高めるとともに、リサイクルによって低下する衝撃強度の一樣かつ確実な回復を可能にするという効果を奏する。

上記構成より成る第23発明の樹脂成形品のリサイクル方法は、前記第1発明において、前記ゴム状材料は、前記樹脂成形品の主成分である熱可塑性樹脂と加熱溶解し該熱可塑性樹脂中に微分散したときの粒径が $0.05\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ で、かつアスペクト比（縦と横の比）が0.1以上であるので、高い衝撃吸収性が得られ、リサイクルされた前記樹脂成形品の外観を良くするとともに方向性が無いという効果を奏する。

上記構成より成る第24発明の樹脂成形品のリサイクル方法は、前記第1発明において、前記ゴム状材料は、走査型視差熱分析機（器）をもちいて測定したガラス転移点温度（略号； T_g ）が 200°C 以下であるので、前記ゴム状材料の一樣な微分散が得られるという効果を奏する。

上記構成より成る第25発明の樹脂成形品のリサイクル方法は、前記第1発明において、前記ゴム状材料はその分子構造に、単独のあるいは2種以上の弾性を持つ分子構造を含んでいるので、2種以上の弾性を持つ異なる分子構造を含んでいる場合はその組み合わせ効果により、高い衝撃強度が得られ、リサイクルされた前記樹脂成形品の良好な光沢が得られるという効果を奏する。

上記構成より成る第26発明の樹脂成形品のリサイクル方法は、前記第1発明において、前記添加されるゴム状材料は、1種類の単品または2種類以上を混合したものであるので、2種類以上を混合した場合は、その組み合わせ効果により

、高い衝撃強度が得られ、リサイクルされた前記樹脂成形品の良好な光沢が得られるという効果を奏する。

上記構成より成る第 2 7 発明の樹脂成形品のリサイクル方法は、前記第 1 発明、および第 2 6 発明において、前記添加されるゴム状材料は、粒径の異なる材料を混合したものであるので、粒径の異なる材料の組み合わせ効果により、高い衝撃強度が得られ、リサイクルされた前記樹脂成形品の良好な光沢が得られるという効果を奏する。

図面の簡単な説明

図 1 は、参考例 2 における樹脂成形品の主成分である熱可塑性樹脂中に添加させている、顔料、染料の状態を示す TEM 写真である。

図 2 は、第 2 実施例における成形品の主成分である熱可塑性樹脂と、衝撃強度を回復させるのに添加した熱可塑性エラストマーとが相容（溶）状態であることを示す TEM 写真である。

図 3 は、第 2 実施例における成形品の主成分である熱可塑性樹脂と、衝撃強度を回復させるのに添加した熱可塑性エラストマーとが相容（溶）状態であることを示す TEM 写真である。

図 4 は、臭素化エポキシを含む難燃 ABS 樹脂のページ塊が発熱反応を起こし、発煙を発している状態を示す写真である。

発明を実施するための最良の形態

以下本発明の実施の形態につき、詳細に説明する。

本実施形態は、樹脂成形品のリサイクル方法に関するものである。

最初に本発明の実施形態として採用される樹脂は熱可塑性を示す合成樹脂と、熱可塑性を示す天然型の樹脂が対象となる（文中では特に記述、あるいは言及しない限り、「熱可塑性樹脂」、あるいは単に「樹脂（レジン、ポリマー、プラス

チック）」とは、熱可塑性を示す合成樹脂と、天然型樹脂の両方を示す)。

前記熱可塑性樹脂には、多くの種類がある。本実施形態で使用する樹脂は、W O 9 7 / 3 8 8 3 8 に記載されたものや市販の「熱可塑性樹脂」ならば利用可能である。市販樹脂以外にEPM-AS、EPDM-AS、EPM-EPDM-AS、EPM-PS、EPDM-PS、EPM-EPDM-PS、EPM-PPE、EPDM-PPEと、EPM-EPDM-PPE、EPM-PS-PPE、EPDM-PS-PPE、EPM-EPDM-PS-PPE、ANM-AS、ANM-PS、ANM-PPE、ANM-PS-PPEなどが利用可能である。

さらに上記樹脂のポリマーアロイ、ポリマーブレンド(以下、ポリマーアロイ、ポリマーブレンドを総称して、「ブレンドポリマー」と言う)として、しはんのものが利用可能であるが、さらにその他のゴム状重合体(主にはオレフィン系ゴム状重合体、またはアクリル系ゴム状重合体)が配合された樹脂と、PC樹脂とのブレンドポリマーであるPC/EPM-AS、PC/EPDM-AS、PC/EPM-EPDM-AS、PC/EPM-PS、PC/EPDM-PS、PC/EPM-EPDM-PS、PC/EPM-PPE、PC/EPDM-PPE、PC/EPM-EPDM-PPE、PC/EPM-PS-PPE、PC/EPDM-PS-PPE、PC/ANM-AS、PC/ANM-PS、PC/ANM-PPE、PC/ANM-PS-PPEや、PCの代わりにPA、PET、PBT、PPS、ポリエーテルイミドなどとのブレンドポリマー、また、前記樹脂に制電効果をもたせる目的で、親水性ポリマー(例えばポリエーテルエステルアミド(PEEA)など)とのポリマーアロイも製造可能である。これらPC樹脂とのアロイ化には相容(溶)化剤を必要とする場合もあるが、特にPCとEPM-ASもしくはEPDM-ASとのポリマーブレンドを製造する場合には相容(溶)化剤の添加はあえて必要とはしない。

それ以外のブレンドポリマーも多数現在生産され、市販されており、利用可能な樹脂の組み合わせは数限りなく考えられることにより、今後の研究開発によってさらに増えていくと予想される。

ゴムにAnおよび/又はStがグラフト共重合、あるいは共重合されたされた

ゴム状材料の場合には、上述した樹脂と相容（溶）性を示す樹脂はA S、P S、P P E、P Cを主成分とする樹脂がある。

成形に用いる樹脂は、上記樹脂の混合（ブレンド）ばかりではなく、無機物、有機質のものとの複合化によってさらに化学的、物理的な性能の向上を狙った「複合材」と称しているものもある。

例えばコストを下げる目的で添加される「充填材（剤）」、あるいは強度を向上させる目的で添加される「補強材（剤）、または強化材（剤）」と称せられる無機質、有機質の物質、樹脂の熱的な性質、例えば、熱変形温度、脆化温度ビカット軟化点温度、融点などや、機械的な性質、例えば、引っ張り破断点強度（伸度）、引っ張り降伏点強度（伸度）、曲げ強度、曲げ弾性率、衝撃強度などを改善するために添加するものとして「補強材（剤）、または強化材」がある。

それらの代表的なもののみを例示すると、例えば、硝子繊維、炭素繊維や上述したゴム状材料などがある。

樹脂に難燃性を付与する目的で添加される物質が「難燃剤」、「難燃助剤」であり、難燃剤の代表的なものは、W O 9 7 / 3 8 8 3 8 やその他刊行物に記載されているものが利用可能である。

また、樹脂に配合して、柔軟性、弾性、加工性などを付与し、使用目的に適合させるためにもちいられる添加剤に「可塑剤」があり、装飾的な色付け、彩色、カラーリングを目的で配合する材料を「着色剤」と言う。これはリサイクル材を元の色に戻したり、あるいは別の色にする目的で添加されるので着色剤はリサイクル助剤の一種として利用可能である。

「リサイクル助材（剤）」とは、リサイクルにおいて、樹脂、もしくは樹脂の中の成分は、光による劣化や、成形加工時、再成形加工時、粉碎時、ペレット化工程時の段階の熱的な作用や、あるいはその他物理的、化学的な作用、また成形品の表面に成形品の主成分である樹脂と、塗膜を構成する樹脂とが、相容（溶）性を示す同質、または異質な樹脂によって構成されている塗料をもちいて塗装を施した塗装成形品をと塗膜の分離、剝離をせずに塗膜付きのままに粉碎し、ペレ

ット化し、あるいは粉碎のままでリサイクルする場合において、塗料中の溶剤などの作用によって、樹脂が劣化した場合、塗膜中の顔料、染料が成形用樹脂中に移行し、非相容（溶）性な顔料、染料が増えた場合、また、塗膜を構成する樹脂とが、相容（溶）性を示さない異質な樹脂によって構成されている塗料をもちいて塗装を施し、上述した様に塗膜の分離、剝離をせずに塗膜付きのままでリサイクルし、塗料用の樹脂が異質な物質として再生樹脂中の混入した場合などにおいて、樹脂の機械的（引っ張り強さ、伸び、衝撃強度など）、熱的（加熱変形温度、軟化点温度、流動性など）、電気的（誘電率など）、燃焼性、色などの物性（「特性」とも言う）は低下し、それら物性を回復させたり、あるいは他の物性に変えたり、再成形加工時の成形加工性を向上させたりなどするために添加する材料を総称であり、上述した樹脂添加剤も、樹脂の改質にもちいられるので広義のリサイクル助剤として取り扱うことができる。

リサイクルによって低下した衝撃強度や、引っ張り強度などを回復、あるいは向上させるリサイクル助剤として、成形品の主成分である熱可塑性樹脂と相容（溶）性をもつ熱可塑性、もしくは熱硬化性を示すゴム（エラスチ（ティ）ック、ラバー）や熱可塑性エラストマー（略号；TPE）などがある。

この様な物質を総称して本発明では衝撃強度、伸びなどの物性を回復、あるいは向上させるのに添加する材料、あるいは初めから（バージン材から）樹脂に弾性や衝撃強度を付与させる目的で配合されているゴム状の成分はゴム成分、ゴム状材料、ゴム状弾性体、ゴム状重合体、ゴム状共重合体、ゴム含有（の）グラフト共重合、（ゴム状重合体（共重合体））などとも言い、それらを総称して「ゴム状材料」と称する。

本実施形態におけるリサイクルによって低下した樹脂の衝撃強度を回復させるのに添加するゴム状材料に要求される特性（性質）は、

（１）熱可塑性を示すゴム状弾性体であること。即ち加熱溶融の段階（加熱溶融の段階とは、バージンペレットを作成するために押し出し機で加熱溶融混練する場合、リサイクルの再ペレット化の段階、再成形加工の段階など）で成形品の主成分である熱可塑性樹脂と共に融ける（熱可塑性を示す）こと。

（２）成形品の主成分である熱可塑性樹脂と、あるいは塗膜付きのままでリサ

イクルする場合は、それらの何れ共に相容（溶）性を示すことが望ましい。

（３）上述した様に熱可塑性を示すことから、加熱溶融の段階（ペレット化、成形加工時の加熱溶融の段階）で溶融して、成形品の主成分である熱可塑性樹脂中に微分散すること。

（４）ゴム含有量が多く、少量での添加で物性回復ができること（添加量が少量ですむので経済的であるなど）。

（５）加熱溶融の段階で、酸化劣化されにくい熱安定性に優れたゴム状材料であることは繰り返しリサイクルを実施した場合に添加量を少なくすることができる。

などの性質を持つことが要求される。

それらは上述した様な特性（熱可塑性や相容（溶）性）をもたせるために、熱可塑性樹脂を構成するモノマー（単量体）成分をゴムにグラフト共重合させたもの、あるいはゴム（ゴムを構成する単量体）とそれぞれのモノマーを交たい（交互体）、ブロック、ランダムなどの構造で共重合させたものがある。

また、交互体、ブロック、ランダムなどの構造で共重合させたものにさらに成形品の主成分である熱可塑性樹脂のモノマーをグラフト重合させたゴム状弾性体もある。

また、ゴムも１種類ではなく、２種類以上をもちいる場合もある。

ゴムが弾性をもつのは、その構造において２重結合をもっていること、分子構造が折りたたみ構造になっていたりすることである。２重結合をもつ場合にポリブタジエン（ブタジエン系ゴム）の様に分子構造の直鎖にもっているものと、エチレン-プロピレンターポリマーの様に側鎖にもっているものと、エチレン-プロピレンゴム、アクリル系ゴムなどの様に２重結合を待たないものがある。直鎖に２重結合をもっている場合は、酸化劣化しやすい性質をもち、リサイクル助剤としてもちいる場合には各ターンごとに添加をしなければならない。一方側鎖に２重結合をもっていたり、２重結合をもっていなかったり、あるいはクロロブレンゴムの様に酸素の攻撃をプロテクトするような分子設計がなされているようなゴムはリサイクル時加熱溶融の段階で酸素劣化されにくいので前記ポリブタジエンのようなゴムに比べてリサイクルの各ターンごとでの添加量を少なくす

ることができる。

この様なゴム状材料にはEPDM、EPM、ANMを主成分としたゴム状材料、例えば、AnSt-g-EPDM, AnSt-g-EPM, AnSt-g-ANM {これらは分子構造にAn, Stを有しているのでAS樹脂を主成分とするABS樹脂, AES樹脂, ASA樹脂, ACS樹脂などとは相容(溶)性を示す} や、St-g-EPDM, St-g-EPM, St-g-ANM {これらは分子構造にStを有しているのでPS樹脂を主成分とするHIPS樹脂, 変性PPE樹脂などとは相容(溶)性を示す} などがある。

上記のEPDM, ANMなど熱安定性の良いゴムを主成分としたゴム状材料を配した樹脂(例えばEPDM-AS, EPDM-PS, EPDM-PPE, ANM-AS, ANM-PS, ANM-PPEなど)はリサイクルを繰り返しても樹脂中のゴム状材料はゴム状材料弾性を喪失することが少ないので、リサイクルに適した材料(リサイクルを繰り返しても物性低下は少ない性質を持つ樹脂)である。

熱可塑性エラストマーにも同様に酸化劣化されやすい分子構造をもったものと酸化劣化されにくい分子構造をもったものとに大別させる。上述したことと同様に、直鎖に2重結合をもっている物より、側鎖に2重結合をもっている熱可塑性エラストマーの方が酸化劣化されにくいと考えられる。

この場合も前記ゴム状材料と同様に酸化劣化されにくい分子構造をもった熱可塑性エラストマーをリサイクル助剤としてもちいる場合には、それぞれのターンでの添加量を少なくすることができる。

衝撃強度を回復させるために添加するゴムが熱可塑性を示さずに熱硬化性のゴム状弾性体をもちいる場合には、リサイクル時加熱溶融の段階(ペレット化の段階)で、高(強)混練の2軸押し出し機やニーダーなどをもちいて細かく剪断し分散させる。この様に分散させたゴム状弾性体が成形品の主成分である熱可塑性樹脂とで相容(溶)性を示さない場合には後述する相容(溶)化剤を添加してから加熱溶融混練する。

上述した様にリサイクル助剤が成形用樹脂と非相容(溶)な場合には、相容(溶)化剤を添加して相容(溶)性をもたせるのが望ましい。

初めに本実施形態で使用するゴム状材料を構成するゴム類について説明する。本実施形態で言うゴム状材料（ゴム類）には、以下に例示するゴムを分子構造中に有する材料で、代表的なゴムを例示すると、天然ゴム（NR）、スチレンーブタジエンゴム（SBR）、ブタジエン系ゴム（ブタジエンゴム、ポリブタジエン（PB, PBD, PBR））、アクリロニトリルーブタジエンゴム（NBR）、水素化ニトリルゴム、シスポリブタジエンゴム（高シスーブタジエンゴム、低シスーブタジエンゴム）、ニトリルゴム、シンジオタクチック1, 2-ポリブタジエン、イソプレングム（IR）、シスポリイソプレングム、クロロプレングム（CR）、オレフィン系ゴム（例えばエチレン- α -オレフィン系ゴム；具体的には、エチレンープロピレングム（エチレン・プロピレン共重合体、エチレンープロピレンーメチレングム、（EPM））、エチレンープロピレンターポリマー（エチレン・プロピレン・ジエン三元（次）共重合体、エチレンープロピレンージエンメチレングム（EPDM））、エチレン・ブテン共重合体（EBM）、エチレン・ブテンン・ジエン三元（次）共重合体、エチレンーブテンージエンメチレングム、エチレン・ブテンターポリマー（EBDM）など）、プロピレングム、プロピレンオキサイドゴム、エチレンーアクリルゴム、アクリル系ゴム（ACM, ANM、例えばアクリル酸ブチルやアクリル酸ブチルとブタジエン、および／または α -オレフィン系ゴムとの共重合体なども含む）、塩素化ポリエチレン、クロロヒドリンゴム、ハロゲン化ブチルゴム、ブチルゴム（IIR）、クロロスルホン化ポリエチレン（CSM）、フッ素系ゴム（例えば、フッ化ビニリデンの二元系、あるいは三元系のフッ素系ゴム（FKM）、テトラフロロエチレン・プロピレン系のフッ素系ゴム、テトラフロロエチレン・パーフロロメチルビニルエーテル系のフッ素系ゴム（FFKM）、フロロシリコン系のフッ素系ゴム）、フッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレン、フッ化ビニリデンーテトラフルオロプロピレン、フッ化ホスファゼンゴム、エピドヒドリン系ゴム（ポリエーテルゴム）、チオコール（多硫化ゴム）、シリコンゴム及びシリコン系ゴム、ウレタンゴム（例えば分子構造にアルキル基やフェニルナフチル基をもったウレタンゴム）、塩素化ポリエチレン、クロロヒドリンゴム、水素化ニトリルゴム

、ハロゲン化ブチルゴム、エチレン酢ビポリマー、ポリノルボリネン、STR、CBR、IBR、IBBR、ポリエーテルゴム、クロロブチルゴム水素化ニトリルゴム、フッ素系ゴムのゴム製品やエチレン・酢酸ビニル共重合体、ソフトアクリル樹脂などがある。

ここでエチレン-プロピレンターポリマーとは、エチレン-プロピレンに第3成分であるエチリデン・ノンボネン（略号；ENB）、ジシクロペンタジエン（略号；DCP）、1,4-ヘキサジエン（略号；1,4-HD）などのモノマーユニットを共重合させたものである。文献によってはエチレン-プロピレンターポリマーもEPM（EPR）と記載している場合があるが、正確さを記するため本発明では、前記EPMと、EPDMとはあえて区別し取り扱う。

BRのような主鎖に炭素-炭素二重結合を含むゴムは耐オゾン性に劣るので、水素添加など、あるいは他のゴムの単量体（たとえばオレフィン系ゴム、アクリルゴムを構成する単量体など）との共重合によって二重結合濃度（不飽和度）を低くするような処理が施されることが望ましく、またエピクロルヒドリンゴムは苛酷条件下ではオゾン亀裂が発生するので、耐オゾン性を改良するためにエピクロルヒドリン（ECH）とエチレンオキサイド（EO）にさらにグリシジルアクリレートあるいはメタクリレートを共重合させることが望ましい。

上記ゴム類は配合予定の樹脂とは非相容（溶）な場合が多いので、一般的には配合予定の樹脂のモノマーユニットをグラフト重合させ相容（溶）性をもたせる。例えば配合予定の樹脂がスチレン系樹脂の場合にはスチレン系単量体の一種または二種以上あるいは他の単量体の一種または二種以上の混合物がグラフト重合されたゴム状重合体、例えばゴム類がPB、アクリル系ゴム、EPM、EBM、EPDM、EBDMなどにAn及び/またはStをグラフト重合させたゴム状重合体などを例示することができる。特にEPM、EBM、EPDM、EBDM、AnSt-g-EPM、AnSt-g-EPDM、St-g-EPM、St-g-EPDMなどに代表される α -オレフィン系ゴム及び α -オレフィン系ゴム状重合体、アクリル系ゴム及びアクリル系ゴムにAn及び/またはStをグラフト重合させたゴム状重合体は熱安定性が高く、長時間高温（例えば250℃、1時間程度）に曝されても、リサイクルを繰り返してもゴム弾性を失わない（低下が

少ない)優れたゴム、あるいはゴム状重合体である。

これらのゴムとして、耐オゾン性が低いもの、耐オゾン性に優れたものが利用可能である。

この様に、ゴムには耐オゾン性の優れたものがあり、これらは、主鎖の2重結合がない飽和炭化水素である場合(例えば、エチレン-プロピレンゴムやアクリル系ゴムなど)と、オゾンのアタックをプロテクトする様に分子設計(1例としては、立体的な分子設計)がなされているもの(例えば、エピクロヒドリン系ゴムやクロロプインゴムなど)とがあり、リサイクル助剤として好ましいゴムは後者の耐オゾン性が高いゴムである。

この様なゴムをリサイクルによって低下したリサイクル材の衝撃強度を回復させるにもちいた場合、リサイクルを繰り返しても加熱溶融の段階でゴムは酸化劣化されることが少なく、結果衝撃の低下は少ない。

発明者はPB、EPDM、EPM、EBM、EBDM、アクリル系ゴム、シリコンゴムを主成分とするゴム状材料を配した成形用樹脂を加熱溶融し、加熱溶融後の衝撃を測定することでEPDM、EPM、アクリル系ゴムを主成分とするゴム状材料はゴム状材料弾性が低下することが少ないことを見いだした。

またEPDMにおいては、上述した第3成分の違い(相異)によって加熱溶融(リサイクル)する時にゴム弾性の喪失率に差が生じることが推測される。

耐オゾン性のが劣るゴムも衝撃強度を高めるリサイクル助剤として利用可能であるが、リサイクルを繰り返し行くと、加熱溶融の段階で前記ゴムに一部は酸化劣化されてゴム弾性を失い、結果リサイクル材の衝撃強度が低下するので、リサイクルを繰り返す度に衝撃強度を回復させるためのリサイクル助剤としてのゴム成分を補給しなくてはならず、経済的とは言えないが、衝撃強度を回復させるのにはブタジエンゴムなどは有効な材料である。

以下に熱安定性に優れたゴム類であるアクリル系ゴム類、 α -オレフィン系ゴム類について説明する。アクリル系ゴム類、及び α -オレフィン系ゴム類は、その分子構造に2重結合をもたないもの、あるいは持っても分子の直鎖にもたず側鎖に持っているので、熱安定性には優れたゴム類である。

アクリルゴム（ポリアクリレートゴム、アクリル系ゴム）とは、アクリル酸アルキルエステル（ $\text{CH}_2=\text{CHCOOR}$ ）を主成分とするゴムで、アクリル酸アルキルエステルのホモポリマー、あるいは架橋点となる活性基をもった第二成分との共重合である。例えばアクリル酸エチル（EA）と2-クロロエチルビニルエーテルとの共重合、アクリル酸ブチル（BA）とアクリロニトリル（An）との共重合、アクリル酸ブチルとブタジエンとの共重合、EAとEBとの共重合、EAとBAとメトキシエチルアクリレート（MEA）との共重合、MEAとBAとの共重合、EAとエトキシエチルアクリレート（EEA）との共重合、EAとBAとMEAとの共重合、BAとMEAとAnとの共重合、エチレンとMAとの共重合、アクリル基アルキルエステルのアルキル基に極性基を導入したもの、アルコシアクリレートを含むアクリルゴム、アルコシチオアルキルアクリレートを含むアクリルゴム、BAとMEAとビニルクロルアセテートのターポリマー、BAとEAとMEAとビニルクロルアセテートとの四元重合体等が例示される。

ポリオレフィン系ゴム類とは、 α -オレフィンの一種または二種以上をラジカル開始剤、金属酸化物系触媒、チグラール・ナッタ触媒、カミンスキー触媒などを使用して重合することによって得られる樹脂（ゴム）であり、上記樹脂（ゴム）は二種以上混合されてもよい。

上記 α -オレフィンは、 α 位に重合性の二重結合を有する直鎖状・分岐状あるいは環状オレフィンであって、通常端素数2～8のものが選ばれる。

上記 α -オレフィンの具体例としてはエチレン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、ブテン-1、ヘキセン-1、ペンテン-1、オクテン-1、4-メチル-1-ペンテン、3, 3-ジメチル-1-ブテン、4, 4-ジメチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ヘキセン、4-メチル-1-ヘキセン、4, 4-ジメチル-1-ヘキセン、5-メチル-1-ヘキセン、アリルシクロペンタン、アリルシクロヘキサン、3-シクロヘキシル-1-ブテン、ビニルシクロプロパン、ビニルシクロヘキサンなどがある。

また α -オレフィンと共重合可能な他の単量体が共重合されてもよい。

他の単量体としてはアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、ア

クリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、無水マレイン酸、アリールマレイン酸イミド、アルキルマレイン酸イミドなどの $\alpha-\beta$ 不飽和有機酸またはその誘導体；酢酸ビニル、酪酸ビニルなどのビニルエステル；スチレン、メチルスチレンなどの芳香族ビニル化合物；ビニルトリメチルメトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシランなどのビニルシランがあり、さらに1, 4-ヘキサジエン、4-メチル-1, 4-ヘキサジエン、5-4-メチル-1, 4-ヘキサジエン、ジシクロペンタジエン、エチリデンノルボルネン（4-エチリデン-2-ノルボルネン）などの非共役ジエンを少量共重合させてもよい。

本実施形態において、リサイクル助剤として使用されるゴム状重合体は、前記アクリル系ゴム、または α -オレフィン系ゴムの内で、ANM、EPM、EBM、EPDM、EBDMを主成分とするグラフト重合体であり、前記ゴム類にAnおよび/またはStとをグラフト重合させた三元グラフト共重合体（AnSt-g-ANM、AnSt-g-EPM、AnSt-g-EBM、AnSt-g-EPDM、AnSt-g-EBDMなど）であり、またオレフィン系ゴム状重合体の内でエチレン- α -オレフィン系共重合体において、共重合単量体として使用される α -オレフィンとは、炭素数が3~12の α -オレフィンであり、具体的にはプロピレン、ブテン-1、4メチルペンテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1などがある。

前記 α -オレフィンの一種または二種以上の重合体、あるいは該 α -オレフィンの一種または二種以上と共重合可能な他の単量体の一種または二種以上との共重合体であり、特にエチレンと他の α -オレフィンの一種または二種以上との共重合体あるいはさらにそれらと共重合可能な他の単量体、特に非共役ジエン化合物との共重合体である。

前記該非共役ジエン化合物としては、例えばジシクロペンタジエン、トリシクロペンタジエン、トリシクロペンタキエン、5-メチル-2, 5-ノルボルナジエン、5-メチレン-2-ノルボルネン、5-ビニル-2-ノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-イソプロピリデン-2-ノルボルネン、5

ーイソプロペニルー2ーノルボルネン、5ー(1ーブテニル)ー2ーノルボルネン、5ー(2ープロペニル)ー2ーノルボルネン、5ー(5ーヘキセニル)ー2ーノルボルネン、4, 7, 8, 9ーテトラヒドロインデン、及びイソプロピリデンテトラヒドロインデン、シクロオクタジエン、ビニルシクロヘキセン、1, 5, 9ーシクロドデカトルエン、6ーメチルー4, 7, 8, 9ーテトラヒドロインデン、2, 2'ージシクロペンテニル、トランスー1, 2ージビニルシクロブタン、1, 4ーヘキサジエン、2ーメチルー1, 4ヘキサジエン、1, 6ーオクタジエン、1, 7ーオクタジエン、1, 8ーノナジエン、1, 9ーデカジエン、3, 6ージメチルー1, 7ーオクタジエン、4, 5ージメチルー1, 7ーオクタジエン、1, 4, 7ーオクタトリエン、5ーメチルー1, 8ーノナジエンなどがある。

これら非共役ジエン化合物の中で、特に5ーエチリデンー2ーノルボルネン(ENB)、または/及びジシクロペンタジエン(DCP)が好ましい。さらに好ましくはジシクロペンタジエンである。5ーエチリデンー2ーノルボルネンをもちいたオレフィン系ゴム状重合体とAS、またはPSとの混合樹脂では外観が良好になる。

本実施形態に使用されるオレフィン系ゴム状重合体におけるエチレンー α ーオレフィン、及び必要に応じて使用される非共役ジエン化合物の使用割合は、モル分率で好ましくは、エチレン/ α ーオレフィン/非共役ジエン化合物=0.2~0.8/0.2~0.8/0~0.1/、さらに好ましくは、0.2~0.7/0.25~0.75/0~0.05である。

また本実施形態において使用されるエチレンー α ーオレフィン系共重合体(ゴム)のムーニー粘度は、(ML₁₊₁, 100℃)は、好ましくは5~150、さらに好ましくは、10~70である。

上記オレフィン系ゴムの代表的なものは、エチレン・プロピレン共重合ゴム(EPM)、エチレン・プロピレン・非共役ジエン化合物三元共重合ゴム(EPDM)、エチレン・ブテン共重合ゴム(EBM)、エチレン・ブテン・非共役ジエン化合物三元共重合ゴム(EBDM)があり、エチレン・プロピレン・ジエン三元共重合体とは、エチレン・プロピレンに第3成分(D)にエチリデン・ノンボ

ーネン（ENB）、ジシクロペンタジエン（DCP、あるいはDCPD）、1, 4-ヘキサジエン（1, 4-HD）などのモノマーユニット（第3成分）を共重合させたものでDの含有量は5wt%程度／あるいは以下である。EPM, EPDMにおいて、エチレン（E）の含有率は50～95%、プロピレン（P）の含有率は5～50%好ましく、さらに好ましくは、エチレンは60～90%、プロピレンは10～35%が好ましい。またエチレンと α -オレフィンのプロピレンとを共重合させる以外にはブテン-1などをもちいたエチレン-ブテン共重合体（EBM）、エチレン-ブテン-ジエン三元共重合体（EBDM）共重合体もあり、EBDMの第3成分はEPDMと同様にENB、DCP、1, 4-HDである。またEBM, EBDMにおいて、エチレン（E）の含有率は50～95%、ブテン（B）の含有率は5～50%好ましく、さらに好ましくは、エチレンは60～90%、ブテンは10～35%が好ましい。

ここにおいて前記エチレン- α -オレフィン系共重合体、ANM、PBなどのゴム類をスチレン系樹脂と相容（溶）性をもたせるためにグラフト共重合させるスチレン系単量体ないしニトリル系単量体などとしてスチレン、 α -アルキルモノビニリデン芳香族単量体（例えば α -メチルスチレン、 α -エチルスチレン、 α -メチルビニルトルエン、 α -メチルジアルキルスチレンなど）、環置換アルキルスチレン（例えばo-m、及びp-ビニルトルエン、o-エチルスチレン、p-エチルスチレン、2, 4-ジメチルスチレン、p-第3級ブチルスチレンなど）、環置換ハロスチレン（例えばo-クロロスチレン、p-クロロスチレン、o-プロモスチレン、2, 4-ジクロロスチレンなど）、環-アルキル、環ハロー置換スチレン（たとえば2-クロロ-4-メチルスチレン、2, 6-ジクロロスチレンなど）ビニルナフタレン、ビニルアントラセンの一種、または混合物がもちいられる。

また一般にアルキル置換基は1～4個の炭素原子を有し、そしてイソプロピル及びイソブチル基を含む。この内モノビニリデン芳香族単量体の一種、もしくは混合物が好ましい。またアクリロニトリル系単量体としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、エタクリロニトリル、フマロニトリル及びこれらの混合物があげられる。

他の単量体（他の成分）とはスチレン、アクリロニトリルと共重合可能な単量体であれば特に限定しないが、一般にはメチルメタクリレート、エチルメタクリレートなどのアクリレート類や、N-フェニルマレイミド、マレイミド、N-メチルマレイミド、N-エチルマレイミド、（p-ブロモフェニル）マレイミドメタクリレート、メチルメタクリレート、シクロヘキシルマレイミドなどのマレイミド類、無水マレイン酸、メタクリロニトリルなどの不飽和ニトリル化合物類などがあげられる。

AS樹脂、もしくはPS樹脂、PPE樹脂（変性PPE樹脂、変性PPE系樹脂を含む）とに相容（溶）性をもたせるために、上記ゴム状材料のEPM、EPDM、EBM、EBDM、ANM、PBなどのゴム類の存在下にグラフト重合可能な単量体混合物中の必須成分である、グラフト共重合させた、上記グラフト共重合体、または共重合体中の芳香族ビニル（スチレン系単量体）とは、スチレン、 α -アルキルモノビニリデン芳香族単量体（例えば α -メチルスチレン、 α -エチルスチレン、ビニルトルエン（例えば α -メチルビニルトルエンなど）、 α -メチルジアルキルスチレンなど）、環置換アルキルスチレン（例えばパラメチルスチレン、o-m、及びp-ビニルトルエン、o-エチルスチレン、p-エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、p-第3級ブチルスチレンなど）、環置換ハロゲン化（ハロ）スチレン（例えばo-クロロスチレン、p-クロロスチレン、p-ブロモスチレン、o-プロモスチレン、2,4-ジクロロスチレン、2,4,5-トリブロモスチレンなど）、環-アルキル、環ハロ-置換スチレン（例えば2-クロロ-4-メチルスチレン、2,6-ジクロロスチレンなど）、ビニルナフタレン、ビニルアントラセンの一種、または混合物がもちいられる。特にスチレンが好ましいが、スチレンを主体に上記他の芳香族ビニル単量体を含むしてもよい。

また一般にアルキル置換基は1~4個の炭素原子を有し、そしてイソプロピル及びイソブチル基を含む。この内モノビニリデン芳香族単量体の一種、もしくは混合物が好ましい。またアクリロニトリル系単量体（シアン化ビニル系単量体）としてはアクリロニトリル、メタクリロニトリル、エタクリロニトリル、 α -ハロゲン化アクリロニトリル、フマロニトリル及びこれらの混合物があげられる。

特にアクリロニトリルがよい。

メタクリル酸エステルとしては炭素数1～4のアルキルエステル、特にメタクリレートがよい。芳香族モノビニル化合物としてはスチレン、ハロゲン化スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、ビニルナフタレンなどが例示され、特にスチレンがよい。シアン化ビニル化合物としてはアクリロニトリル、メタクリルニトリル、 α -ハロゲン化アクリロニトリルが例示され、特にアクリロニトリルがよい。

尚、芳香族ビニルや、シアン化ビニルの一部を他のビニル化合物、例えば(メタ)アクリル酸エステル類、酢酸ビニル、塩化ビニルなど、特に(メタ)アクリル酸エステル類で置換したものが好ましい。

また、ゴム変性スチレン系樹脂の成分として必要に応じ、芳香族ビニル単量体と共重合可能な単量体成分を一種類以上導入することができる。

上記オレフィン系ゴム、ANM、PBなどは、上記スチレン系樹脂、PPE系樹脂、PCとのブレンドポリマー(PC/ABS、PC/AES、PC/ASA、PC/HIPS、PC/EPM-AS、PC/EPDM-AS、PC/EPM-PS、PC/EPDM-PSなど)、ポリオレフィン系樹脂などの成形用熱可塑性樹脂にリサイクル助剤として添加されるが、該オレフィン系ゴム状重合体、ANM、PBなどがリサイクル助剤として使用され得るためには、上記熱可塑性樹脂と相容(溶)性を有することが必要である。

該オレフィン系ゴムはポリオレフィン系樹脂とは単量体もしくは構成単位と同一または類似の単量体をもっているのものでそのまま該熱可塑性樹脂とは良好な相容(溶)性を示すが、その他の熱可塑性樹脂に対しては相容(溶)性を改良するために、該熱可塑性樹脂の単量体もしくは構成単位と同一または類似の単量体をグラフト重合させる。ここにグラフト重合とは上記オレフィン系ゴム、ANM、PBなどのゴム存在下に上記単量体を前記した油溶性あるいは水溶性開始剤または/及び紫外線、電子線などの高エネルギー線によって重合させる重合方式を指し、重合方式としては塊状重合、懸濁重合、溶液重合、乳化重合、スラリー重合などの一般的方法が適用される。グラフト重合によって得られるグラフト重合体は、オレフィン系ゴム、ANM、PBなどのゴムを幹とし上記単量体の重合鎖を

枝とする狭義のグラフト重合体を主成分とし、場合によって該狭義のグラフト重合体にオレフィン系ゴム、ANM、PBなどのゴムまたは／及び上記単量体からなる重合体がミクロブレンドされているものである。

以下に各熱可塑性樹脂に適したオレフィン系ゴム、ANM、PBのグラフト重合体について説明する。

PS（あるいはHIPS、EPM-PS、EPDM-PSなど）に対しては、スチレンまたは／及びスチレンと類似な他のスチレン系単量体の一種または二種以上をグラフト重合したオレフィン系ゴム状重合体（オレフィン系ゴム含有のスチレンまたは／及びスチレンと類似な単量体とのグラフト共重合体で、以下スチレングラフトオレフィン系ゴム状重合体という）、アクリル系ゴム状重合体（アクリル系ゴム含有のスチレンまたは／及びスチレンと類似な単量体とのグラフト共重合体で、以下スチレングラフトアクリル系ゴム状重合体という）、ブタジエン系ゴム状重合体（ブタジエン系ゴム含有のスチレンまたは／及びスチレンと類似な単量体とのグラフト共重合体で、以下スチレングラフトブタジエン系ゴム状重合体という）が使用される。

該スチレングラフトオレフィン系ゴム状重合体、スチレングラフトアクリル系ゴム状重合体、スチレングラフトブタジエン系ゴム状重合体はPSと略同一なソルビリティパラメーターを有するスチレン系単量体の重合鎖を枝としているので、PSに対して良好な相容（溶）性を示す。

AS（あるいはABS、EPM-AS、EPDM-AS、ANM-ASなど）に対しては、スチレンまたは／及び他のスチレン系単量体の一種または二種以上と、アクリロニトリルまたは／及び他のニトリル系単量体の一種または二種以上をグラフト重合したオレフィン系ゴム状重合体（オレフィン系ゴム含有のスチレンまたは／及び他のスチレン系単量体と、アクリロニトリルまたは／及び他のニトリル系単量体とのグラフト共重合体で、以下スチレンニトリルグラフトオレフィン系ゴム状重合体という）、アクリル系ゴム状重合体（アクリル系ゴム含有のスチレンまたは／及びスチレンと類似な単量体、アクリロニトリルまたは／及び他のニトリル系単量体とのグラフト共重合体で、以下スチレンニトリルグラフト

アクリル系ゴム状重合体という)、ブタジエン系ゴム状重合体(ブタジエン系ゴム含有のスチレンまたは/及びスチレンと類似な単量体、アクリロニトリルまたは/及び他のニトリル系単量体とのグラフト共重合体で、以下スチレンニトリルグラフトブタジエン系ゴム状重合体という)が使用される。

上記単量体以外にオレフィン系ゴム、アクリル系ゴム、ブタジエン系ゴムには上記単量体と共重合可能な他の単量体がグラフト共重合されてもよい。

上記スチレンニトリルグラフトオレフィン系ゴム状重合体、スチレンニトリルグラフトアクリル系ゴム状重合体、スチレンニトリルグラフトブタジエン系ゴム状重合体はAS(あるいはABS)と略同一なソルビリティパラメーターを有するスチレンニトリル共重合鎖を枝としているので、AS(あるいはABS)に対して良好な相容(溶)性を示す。

上記グラフトオレフィン系ゴム状重合体、グラフトアクリル系ゴム状重合体、グラフトブタジエン系ゴム状重合体においては、オレフィン系ゴム、アクリル系ゴム、ブタジエン系ゴムは単独または二種以上の混合ゴムがもちいられてよいが、該オレフィン系ゴム、アクリル系ゴム、ブタジエン系ゴムの含有量が5~80重量%、望ましくは10~50重量%、グラフトされている単量体の含有量(グラフト率)が合計95~20重量%、望ましくは90~25重量%であり、スチレンニトリルグラフトオレフィン系ゴム状重合体、スチレンニトリルグラフトアクリル系ゴム状重合体、スチレンニトリルグラフトブタジエン系ゴム状重合体の場合にはスチレン系単量体が5~95重量%、ニトリル系単量体が95~5重量%の範囲が望ましい。この範囲で上記グラフトオレフィン系ゴム状重合体などは熱可塑性樹脂に対する相容(溶)性と、該熱可塑性樹脂に対する物性向上の効果、リサイクル性に向上効果即ちリサイクルの際の耐衝撃性の低下防止効果とがバランスする。

前記グラフトオレフィン系ゴム状重合体、グラフトアクリル系ゴム状重合体、グラフトブタジエン系ゴム状重合体は、ゴム状成分がコア、グラフト部分がシェルであるにコア・シェル構造をもっているため、グラフト率が高い該グラフトオレフィン系ゴム状重合体などを該成形用熱可塑性樹脂に混合して使用する限りにおいて塗膜の付着性の低下など問題は起こらない。もともとオレフィン系ゴムは

、塗料の付着性は低く、グラフト率が低い該グラフトオレフィン系ゴム状重合体を混合した場合は該熱可塑性樹脂成形品への塗膜、及びインク膜の付着性が低下し好ましくはない。T P Eの場合には、相容（溶）性があっても塗膜、及びインク膜の付着性が乏しい物があった。

また上記グラフトオレフィン系ゴム状重合体、グラフトアクリル系ゴム状重合体、グラフトブタジエン系ゴム状重合体の粒子径は完全分子レベルで混ざり合うことすなわち相溶する0.0から相容して海島構造をもつ場合（0.1～5 μm ）、もしくはその他の構造をもつ18 μm の範囲が望ましく、さらに0.001～100 μm の範囲が可能である。この粒子径範囲において前記グラフトオレフィン系ゴム状重合体などのリサイクル性改良効果は特に大きくなる。ゴム粒径が異なるグラフトオレフィン系ゴム状重合体を数種類使用すること、あるいはグラフトアクリル系ゴム状重合体、グラフトブタジエン系ゴム状重合体とを併用すると、さらに物性を向上させるので、前記グラフトオレフィン系ゴム状重合体ないしグラフトアクリル系ゴム状重合体、グラフトブタジエン系ゴム状重合体の添加量を少なくすることができる。

さらに上記グラフトオレフィン系ゴム状重合体は、分子量の尺度であるトルエン可溶分の還元粘度 η_{sp}/c （0.5 g/dl、トルエン溶液、30℃測定）が0.30～1.00 g/dlの範囲にあることが望ましく、0.50～0.80 g/dlの範囲にあることがさらに望ましい。

上記リサイクル助剤として使用されるグラフトオレフィン系ゴム状重合体、グラフトアクリル系ゴム状重合体、グラフトブタジエン系ゴム状重合体は、前記したように種々の方法で製造されるが、特に望ましい方法はゴム含有量が高くなる、乳化重合法、溶液重合法、スラリー重合法で、オレフィン系ゴム、またはアクリル系ゴム、またはブタジエン系ゴムと、単量体との混合物及び重合開始剤、さらに所望れば連鎖移動剤よりなる均一な重合原液を攪拌機付き連続多段式塊状重合反応機に供給し、連続的に重合、脱気する重合法である。上記塊状重合法によるグラフトオレフィン系ゴム状重合体などを製造する場合、還元粘度 η_{sp}/c の制御は、重合温度、重合開始剤の種類と量、溶剤及び連鎖移動剤量によって行うことができる。また共重合組成の制御は、仕込み単量体組成によっておこなう

ことができる。そしてオレフィン系ゴム状重合体、アクリル系ゴム状重合体、ブタジエン系ゴム状重合体の粒子径の制御は、攪拌回転数でおこない、小粒子化は回転数を上げ、大粒子化は回転数を下げることによる。

上記グラフトオレフィン系ゴム状重合体の具体例を示せば $S t - g - E P M$ 、 $S t - g - E P D M$ 、 $S t - g - E P M \cdot E P D M$ 、 $A n S t - g - E P M$ 、 $A n S t - g - E P D M$ 、 $A n S t - g - E P M \cdot E P D M$ 、 $S t - g - E B M$ 、 $S t - g - E B D M$ 、 $S t - g - E B M \cdot E B D M$ 、 $A n S t - g - E B M$ 、 $A n S t - g - E B D M$ 、 $A n S t - g - E B M \cdot E B D M$ などがあり、グラフトアクリル系ゴム状重合体の具体例を示せば $S t - g - A N M$ 、 $A n S t - g - A N M$ があり、ブタジエン系グラフト重合体の具体例を示せば $S t - g - P B$ 、 $A n S t - g - P B$ があり、これらグラフトオレフィン系ゴム状重合体、グラフトアクリル系ゴム状重合体、グラフトブタジエン系ゴム状重合体はスチレン系樹脂と良好な相容（溶）性を示し、該グラフトオレフィン系ゴム状重合体、グラフトアクリル系ゴム状重合体、グラフトブタジエン系ゴム状重合体を該スチレン系樹脂に混合すれば、該グラフトオレフィン系ゴム、グラフトアクリル系ゴム、グラフトブタジエン系ゴムは該スチレン系樹脂に微分散し、海島構造または／及びその他の微分散構造を形成し、分離を起こすことなく安定に混合され、該スチレン系樹脂の物性を回復し、リサイクル性を改良する。

本発明の実施形態においては、 $A S$ と $A n S t - g - E P M$ の混合樹脂を $E P M - A S$ 、 $A n S t - g - E P D M$ との混合樹脂を $E P D M - A S$ と、 $A n S t - g - E P M$ 及び $A n S t - g - E P D M$ との混合樹脂を $E P M - E P D M - A S$ と、 $A S$ と $A n S t - g - A N M$ の混合樹脂を $A N M - A S$ と、 $P S$ と $S t - g - E P M$ の混合樹脂を $E P M - P S$ 、 $S t - g - E P D M$ との混合樹脂を $E P D M - P S$ と、 $S t - g - E P M$ 及び $S t - g - E P D M$ との混合樹脂を $E P M - E P D M - P S$ と、 $P S$ と $S t - g - A N M$ の混合樹脂を $A N M - P S$ とを称する。

$P P E$ 系樹脂用グラフト重合体としては、 $P P E$ 系樹脂と相容（溶）性をもたせるために上記 $S t$ がグラフト共重合させた $S t - g - E P M$ 、 $S t - g - E P D M$ 、 $S t - g - E P M \cdot E P D M$ 、 $S t - g - E B M$ 、 $S t - g - E B D M$ 、

S t - g - E B M ・ E B D M のようなスチレングラフトオレフィン系ゴム状重合体、S t - g - A N M のようなスチレングラフトアクリル系ゴム状重合体、S t - g - P B のようなスチレングラフトブタジエン系ゴム状重合体を選択されることが望ましい。該グラフトオレフィン系ゴム状重合体、アクリル系ゴム状重合体、ブタジエン系ゴム状重合体は P P E と近似したソルビリティパラメーターを有するスチレン重合鎖を枝として有し、P P E 系樹脂と良好な相容（溶）性を有するので、該グラフトオレフィン系ゴム状重合体は P P E 系樹脂に分離を起こすことなく安定に混合され、該 P P E 系樹脂のリサイクル助剤として使用可能である。

本実施形態においては、P P E とグラフトオレフィン系ゴム状重合体 S t - g - E P M の混合樹脂を E P M - P P E 、S t - g - E P D M との混合樹脂を E P D M - P P E と、S t - g - E P M 及び S t - g - E P D M との混合樹脂を E P M - E P D M - P P E 、P S と E P M - P P E との混合樹脂 E P M - P S - P P E と、E P D M - P P E との混合樹脂を E P D M - P S - P P E と、S t - g - E P M 及び S t - g - E P D M との混合樹脂を E P M - E P D M - P S - P P E と、P P E と S t - g - A N M の混合樹脂を A N M - P P E と、P S と A N M - P P E との混合樹脂 A N M - P S - P P E と称する。

上述したゴムは、成形品の主成分である熱可塑性樹脂とは相容（溶）性が乏しく、熱可塑性を示さないものが多いので、これらのゴムに、前記成形品の主成分である熱可塑性樹脂と同一の、共通の、類似の分子骨格をグラフト共重合、共重合、ブロック共重合、ランダム共重合などをして熱可塑性をもたせることと、成形品の主成分である熱可塑性樹脂とは相容（溶）性とをもたせる（これらは一種の「変性」である）。

これらゴム状材料は成形品の主成分である熱可塑性樹脂と相容（溶）性をもたせ、しかも、熱可塑性をもたせることでリサイクル粉碎材と混ぜ合わせてペレット化する時、あるいはリサイクル成形品の粉碎材と混ぜ合わせペレット化はせずにそのまま再成形加工する場合、加熱溶融の段階で前記成形用樹脂を共に融けて微分散する。

しかも、上述した様に変性されたゴム状材料は、熱可塑性を示す様になるので

、熱可塑性樹脂と同様な装置をもちいてペレット化することもできる。

熱硬化性のゴムをリサイクル助剤としてもちいる場合には、成形品、及び塗膜の主成分である熱可塑性樹脂と相容（溶）性をもたない場合（例えばグラフト化しないゴムをもちいる場合など）には、相容（溶）化剤を添加し相容（溶）性をもたせる。

熱硬化性のゴムの場合には、成形品の主成分である熱可塑性樹脂中に熔融混練の段階で微分散しにくいので、熔融粘度が高い樹脂を添加し、その樹脂の剪断力を利用して微分散させる。

その一部を例示すると、ABS樹脂中の衝撃強度を向上させるために添加（配合、ブレンド）されるAnSt-g-PBは、ブタジエン系ゴムにAn、およびStをグラフト共重合（記号；-g-で表現した）させて、熱可塑性をもたせ、しかもABS樹脂の主成分であるAS樹脂と相容（溶）性をもたせたものである（同一の樹脂骨格をもたせてある）。

HIPS樹脂や変性PPE樹脂、あるいはPPE樹脂などの場合には、St-g-PBであり、熱可塑性を示し、HIPS樹脂の主成分であるPS樹脂と相容（溶）性をもつ（同一の樹脂骨格をもたせてある）。ブタジエン系ゴムの代わりに、 α -オレフィン系のEPM、ないしEPDM、あるいはANMにAn、およびStをグラフト共重合させたAnSt-g-EPM、AnSt-g-EPDM、AnSt-g-ANMなどは、グラフト化して、変性することで熱可塑性をもち、しかもこれらは、ABS樹脂や、AS樹脂、またはそれに類する樹脂（例えば、ASA（AAS）樹脂、AES樹脂、ACS樹脂や、ABSなどを主成分とするポリマーアロイ（例えば、PC/ABS樹脂など）などとは相容（溶）性を示す。

同様にして、前記EPMやEPDM、およびANMにStをグラフト共重合させたSt-g-EPDM、St-g-ANMなどは、HIPS樹脂や、PS樹脂、またはそれに類する樹脂、ポリマーアロイ（例えば、PC/HIPS樹脂、PC/PS樹脂など）、変性PPE樹脂やそれに類する樹脂やそれらの樹脂をもちいたポリマーブレンド、ポリマーアロイ（例えば、変性PPE樹脂/PAなど）とは同一の樹脂骨格をもたせてあるので相容（溶）性を示す。

特にEPM、EPDM、ANMを主成分としてグラフト化させたゴム状材料は熱可塑性を示し、しかも熱安定性が良いことから前記樹脂の最適なりサイクル助剤として有効に活用できる。

この様なゴム状材料は成形品の主成分である熱可塑性樹脂と相容（溶）性があり、しかも、熱可塑性を示すのでリサイクル粉碎材と混ぜ合わせてペレット化する時、あるいはリサイクル成形品の粉碎材と混ぜ合わせペレット化はせずにそのまま再成形加工する場合、またペレット化したリサイクル材に混ぜ合わせ使用する場合に加熱溶融の段階で前記成形用樹脂を共に融けて前記成形樹脂中に微分散する。

上述したゴム状共重合体の内で、ゴム成分に、オレフィン系ゴム（例えばEPM、EPDM）、ANMなどを主成分としてもちいたゴム状材料は加熱溶融の段階で酸化劣化を受けにくい。

結果この様な熱安定性の良いゴム状材料を主成分として配した成形材料、例えば、AS樹脂と、AnSt-g-EPM、AnSt-g-EPDM、AnSt-g-ANMとからなる成形用樹脂、PS樹脂とPS樹脂と相容（溶）性のある、St-g-EPM、St-g-EPDM、St-g-ANMとからなる成形用樹脂などはリサイクルを繰り返しても配合されているゴム状重合体は酸化劣化されにくいことから、リサイクルを繰り返してもゴム状材料の酸化劣化による衝撃強度の低下は少ない。PPE樹脂の変性に上記熱安定性の良いゴム状重合体または、前記熱安定性の良いゴム状重合体を配合した樹脂をもちいることで、リサイクル性が高い変性PPE系樹脂を製造することができる。

この様な熱安定性の良いゴム状材料を配した材料（例えばEPM-PS、EPDM-PS、ANM-PS、EPM-AS、EPDM-AS、ANM-ASなど）は、リサイクル性に向く材料としてではなく、耐候（光）性の高い材料でもある。

発明者はゴム状重合体でSt-g-EPDM（EPDMにおいて、エチレンは約75%、プロピレンは約20%、第三成分としてDCPが約5%）において、ゴム含有量が約38%、ゴムの平均の粒径が1.0 μ m、スチレンのグラフト率が約35%と約55%のそれぞれのゴム状重合体（St-g-EPDM）（ゴム

状重合体 0 0 0 2（スチレンのグラフト率が 3 5 %）、およびゴム状重合体 0 0 0 3（スチレンのグラフト率が 5 5 %）} を P S 樹脂（三菱モンサント化成（株）製 P S 樹脂（G P P S）7 5 重量部に対して前記ゴム状重合体 0 0 0 2、およびゴム状重合体 0 0 0 3 を 2 5 重量部それぞれ混ぜ合わせてペレット化した高衝撃ポリスチレン樹脂の I Z O D 衝撃強度を測定したところ、グラフト率が約 3 5 % の物では 3 . 5 k g - c m / c m であるのに対して、グラフト率が約 5 5 % の物では、5 . 8 k g - c m / c m を示した。

これはグラフト率が高い方が P S 樹脂とは相容（溶）性が良いことの結果であると推測される。

A S 樹脂と塩素化ポリエチレンからなる A C S 樹脂中の前記塩素化ポリエチレンも酸化劣化されにくい弾性を示す材料であるが、塩素化ポリエチレンは成形加工時、ペレット化の加熱溶融の段階で塩素ガス、塩化水素を遊離して成形機、金型を腐食する事が懸念される。

又、塩素化合物であることから焼却（サーマルリサイクル）する場合にダイオキシンの発生について考慮する必要がある。

なお、熱可塑性樹脂にグラフト重合させたゴム状材料を添加した樹脂組成物は知られている（特開昭 5 7 - 1 3 9 1 4 0 号公報第 2 ページ（P P E 樹脂）、特開平 1 - 1 9 0 7 4 1 号公報第 2 ページ（スチレン系樹脂）、特開平 7 - 1 1 8 5 1 8 号公報第 3 ページ（P P E 樹脂））。しかし、かかるゴム状材料を添加してリサイクルする方法については記載がない。

ゴムの多くは単独では熱硬化性を示し、樹脂とは非相容（溶）であるが、上述した様に熱可塑性樹脂のモノマーを公知の方法によってグラフト共重合などをさせることによって相容（溶）性をもち、熱可塑性を示す様になる。ゴムを構成するモノマーと、樹脂モノマーとを共重合（ランダム、ブロックなど）などをさせる方法などによって製造された樹脂に熱可塑性エラストマーがある。この熱可塑性エラストマーもリサイクル材の衝撃強度を回復させたり、向上させたりする性質をもつ。熱可塑性エラストマーは、弾性をもつソフトセグメントの部分と、可塑性を示すハードセグメントの部分とが分子構造中に存在し、それらのいずれかの部分（ソフトセグメント、あるいはハードセグメントの一部、あるいは総ての

部分)が成形品の主成分である熱可塑性樹脂と相容(溶)性を示す様な分子設計が成されている。該熱可塑性エラストマーとしては、ウレタン系、スチレン系、ビニル系、アミド系、エステル系などがあり、これらの具体例はWO 9 7 3 8 8 3 8 や文献などに示されている。

この様に熱可塑性エラストマーは、ハードセグメントとソフトセグメントとの組み合わせによっては今後さらに研究開発が進みその数や種類は増加すると予想される。

前記熱可塑性エラストマーは前記グラフトゴム状重合体とは異なり塗膜や、成形品の主成分である熱可塑性樹脂と同一の、共通の、類似の分子骨格をもたせて相容(溶)性を示す場合でも、塗膜の付着性を低下させる事があるので、リサイクル助剤として使用するに当たり塗膜性能を評価しておく必要がある。

EPDM(あるいはEPM)とAn、Stを共重合させたAnSt-b-EPDM、AnSt-b-EPM、St-b-EPDM、St-b-EPMもAnSt(あるいはSt)-g-EPDMなどのゴム状材料と同様に熱安定性に優れ、熱可塑性をもち、AS、あるいはPS樹脂を主成分とする樹脂とは相容(溶)性を示し、リサイクル助剤として使用できると推測される。

その他の樹脂改質を目的に添加するリサイクル助剤としては、低温特性、耐寒脆性、成形加工性、2次加工性、耐折り曲げ性、折り曲げ白化性の改良、耐衝撃性向上、熔融樹脂の流動性の向上などを改良する目的として添加するサージングの防止、フィッシュアイの減少、ロングラン性の向上、成形品への光沢付与や反対の艶消し効果、成形品のスリップ性の付与、ブロッキング性の減少、さらに、シート真空成形、シート圧空成形時の深絞り性の付与、滑性をもち成形加工性の改良、押し出し成形、カレンダーリング、中空成形、射出成形などの成形品の外観を向上させるゲル化促進のための加工助剤、シート真空成形、シート圧空成形時の伸びの改良を与えるための助剤、金属からの剝離性の向上、プレートアウトの防止、寸法安定性の向上、外観を向上させゲル化促進と成形性のバランス向上、耐候性向上、樹脂の流動性、引裂き強度、タイストレスクラック性の改良、制振性、樹脂のガラス転移点温度、軟化点温度を上昇させるなどの作用をもつものがあ

る。

また、H I P S樹脂や変性P P E樹脂の改質にもちいるポリフェニレンエーテル（オキサイド）樹脂やP C樹脂、P A樹脂、P E T樹脂、P B T樹脂なども衝撃強度や、耐油性を改善するのに添加するリサイクル助剤としてあげられる。

上述した様なゴム状材料をリサイクル材などその他の材料に添加すると衝撃強度が向上するが、一方で剛性の低下が認められる場合には、剛性の高い材料、例えば、A B S樹脂に対して、相容（溶）性のあるA S樹脂（例えば、分子量の大きなもの）、H I P S樹脂の対して、P S樹脂（例えば、分子量の大きなもの）などをさらに添加して、物性のバランスを取る。

難燃性の樹脂で、リサイクルを繰り返すと難燃剤の分解や、蒸発、昇華などによって難燃効果が喪失した時に添加するリサイクル助剤は、明細書に記載された難燃剤や難燃助剤などが難燃性を付与するためのリサイクル助剤である。熱可塑性樹脂成形品は様々な色に彩色（着色，カラーリング）されているので、熱可塑性樹脂製品を彩色する顔料，染料などもリサイクル助材に含まれることは上述した。

これらの物質（添加するリサイクル助剤）が成形品の主成分である熱可塑性樹脂、あるいは塗膜を構成する熱可塑性樹脂とで相容（溶）性を示さない場合には、第3の成分として相容（溶）化剤や樹脂改質剤（以下「相容（容）化剤」と総称する）を添加し相容（溶）性をもたせる様にする。

例えば、ポリブタジエンゴム（ブタジエン系ゴム 略号；P B R，P B D，P B）は、A B S樹脂、H I P S樹脂に衝撃性を付与するのに有効な材料であるが、前記樹脂とは相容（溶）性が乏しいので、P B Rと相容（溶）化剤を添加して、2軸の高（強）混練押し出し機で、P B Rを細かく剪断して、成形用樹脂中に微分散させ相容（溶）させるなどの手法を用いることもある。

相容（溶）化剤の代表的なものはW O 9 7 3 8 8 3 8やその他文献に例示されている。

この様に、リサイクル材の衝撃強度の回復にはゴム状材料を添加することが有効的ではあるが、ゴム状材料を多く添加してしまうと、衝撃強度は回復するが、剛性や曲げ、引っ張りの弾性率の低下を招いてしまう。この様な場合には例えば

、ABS樹脂にはAS樹脂や、ゴム状材料の少ないABS樹脂を、また、HIPS樹脂や変性PPE樹脂の場合には、PS樹脂や、ゴム状材料の少ないHIPS樹脂、ポリフェニレンエーテル（オキサイド）樹脂（略号；PPE（O））などを添加して物性のバランスをはかる必要があることは上述した。

材料メーカーの化学プラントによって製造された樹脂は必要に応じて上述した様な添加剤を添加して、ペレット化して成形加工用の材料として市販されている。

材料中に添加された顔料、染料は、前記成形品の主成分である熱可塑性樹脂とは相容（溶）性を示さないものが多いので、顔料、染料などを添加して彩色（「カラーリング」、「着色」などとも言う）を施した場合は、彩色しなかった場合に比べて衝撃強度などの物性は低下することが多い。

実際にABS樹脂（旭化成工業（株）製ABS樹脂 商品名、およびグレード；スタイラック191）で材料に白色（主に酸化チタン）で着色したものと着色がしていないナチュラルカラー（自然色）とのIZOD衝撃強度（測定温度；23℃，測定方法；ASTM-D256に準拠して測定）は、前者の着色されたものは14.9 kg-cm/cm、後者は17.6 kg-cm/cmの結果を得た。

この様に、着色された成形材料の衝撃強度が低下するのは、添加されている顔料、染料と成形品の主成分である熱可塑性樹脂とが相容（溶）していない結果である。

ABS樹脂やHIPS樹脂、変性PPE樹脂、ゴム成分を添加したPP樹脂（主に自動車部品のバンパー材などに使用しているゴムで変性されたPP樹脂）などの樹脂材料を、成形加工して、塗装を施して、あるいは塗装は施さずに、粉碎して、ペレット化して再成形加工を繰り返すリサイクルを繰り返していくと、成形樹脂中に配合されているゴム状材料は、加熱溶融の段階で熱分解し、あるいは酸化劣化し、ゴムとしての弾性を失っていくことは上述した通りであり、参考例1などによっても確かめられた。

特に、樹脂中に添加されたゴム状材料でその分子中の直鎖に2重結合をもっている様ゴム（例えばAnSt-g-PBなど）の場合は顕著である。一方AnSt-g-EPDM、AnSt-g-ANMなどは2重結合をもたないか、あるいは

は側鎖に2重結合をもったゴム状材料の場合には前記直鎖の2重結合をもったゴム状材料よりは、酸化劣化が少ないことが参考例3によって確認された。

分子中に2重結合をもたない飽和のアクリル系ゴムを主成分としたSt-g-ANMなどは2重結合をもっていない飽和のゴム状材料であるのでさらに酸化劣化されにくいと推測してAnSt-g-ANMの熱安定性試験を実施したところ熱安定性の高いことが確認された(実施例11)。

リサイクルによって衝撃強度が低下したりリサイクル材の衝撃強度の回復には、リサイクル材と相容(溶)性をもつゴム状材料の添加が有効であることは後述する第1実施例などの結果から明かである。スチレン系樹脂の限定をすれば、この時に添加するゴム状材料の粒径は0.001 μ m以上ないし100 μ m以下のものである。0.001 μ m以下の場合には、ゴム状材料の添加による成形品の外観光沢の低下は少ないが、添加量を多くしない衝撃強度の回復は望めない。ゴム状材料の粒径が100 μ m以上の場合では、成形品の主成分である熱可塑性樹脂中にゴム状材料が偏在してしまい成形品の全体を見た時に衝撃強度や引っ張り強度が高い部分と低い部分とが発生してしまうことが起こる。また、成形加工時の溶融樹脂の流動性の低下原因にもなってしまう。リサイクル材に衝撃強度や引っ張り強度を向上させたり回復させたりするために添加するゴム状材料の粒径は上述した様に0.001 μ m以上ないし100 μ m以下のものであることが望ましく、成形品の成形加工性や、成形品の外観(光沢や艶斑、ウエルドの発生など)を考慮すると、ゴム状材料の粒径は0.1 μ mないし60 μ m、望ましくは0.1 μ mないし18 μ m、最も望ましいゴムの粒径は0.1 μ m以上ないし5 μ m以下である。この粒径のゴム状材料をもちいる場合最小の添加量で最大の衝撃強度や引っ張り強度の回復が望める。このゴム状材料の粒径は、初めから成形用樹脂に添加されているものと同等である。

また、数種類の粒径の異なるゴム状材料を添加したり、あるいは、数種類のゴムを添加して物性の回復をはかることもある。また、後述する成形品の主成分である熱可塑性樹脂と相容(溶)性をもつ熱可塑性エラストマーとを併用することもあり、熱可塑性エラストマーを単独で使用する場合もある。また、熱可塑性エラストマーの単用の場合と、複数の種類を併用して使用する場合とがある。さら

に、ゴム状材料と熱可塑性エラストマーとを併用する場合もある。

リサイクル助剤が添加予定のリサイクル樹脂と相容（溶）性をもつことが望ましく、相容（溶）性の評価にはWO 9 7 3 8 8 3 8などに記載された公知の方法がもちいられる。本発明者は、成形用樹脂とリサイクル助剤との相容（溶）性の評価を、上述した方法の中で、（１）折り曲げ試験（金型によって加工された平板や円筒形状などや押し出し機より得られたストランドなどの破壊テストなど）、（２）ゴバン目試験（それぞれの樹脂混ぜ合わせ、加熱溶融して、射出成形加工した成形品に、J I S K 5 4 0 0 8. 5. 2に準拠して実施する。）、および切片フィルムの透過型電子顕微鏡（TEM）による分散状態とそれぞれの樹脂界面、境界領域の観察を実施し相容（溶）、非相容（溶）を評価した。

成形品の主成分である熱可塑性樹脂のバージン樹脂ペレットと、リサイクル助剤とを一定の重量割合（例えば、成形品の主成分である熱可塑性樹脂／リサイクル助材＝9 0 / 1 0 ～ 1 0 / 9 0）で混合し、単軸押し出し機をもちいて加熱溶融して、冷却固化させたペレタイザーをもちいてペレット化して成形品の主成分である熱可塑性樹脂とリサイクル助剤との混合樹脂ペレットを得る。得られた混合樹脂ペレットをもちいて成形品を成形加工し、得られた成形品にJ I S K 5 4 0 0 8. 5. 2に準拠して碁盤目試験をおこない、剥がれ落ちた碁盤目の数が1 0 以下の場合は、相容（溶）性をもつと評価する。

また、前記混合樹脂ペレットをマイクロームをもちいて薄い切片を作成し、酸化ルテニウム（ RhO_4 ）、あるいは酸化オスミウム（ OsO_4 ）によって染色した検体を、透過型電子顕微鏡（以下、「TEM」と称する）によって樹脂の構造や形態（モルフォロジー）や界面、境界領域での剥がれや欠落を観察し、海島構造、またはWO 9 7 / 3 8 8 3 8に記載されたその他の構造や、あるいは複数の構造が入り交じったものがある。

それら分散したものの形態は、球形の場合が最も望ましく、縦横比（アスペクト比）が1 から0. 1の場合でも使用は可能であり、0. 1以下の形状の場合においても再成形加工し、使用する部品によっては使用が可能であるが、アスペクト比が0. 1以下でしかも、一定の方向に整列してしまった場合には、成形品の

強度に方向性が見られるので好ましくはなく、その様な場合には、互いに積層し配向を相殺する様な工夫が必要となる。

また、それらの分散の大きさは、上述した範囲が望ましく、粉碎してペレット化するとき、例えば、単軸の押し出し機加熱筒の熱によって熔融され、物理的な力によって、細かく分散（さらに細かく分散させる場合は、ニーダーや、2軸の押し出し機などの様に高（強）混練性をもつ押し出し機の使用が望ましい）され、上述した様に結合する。

後者の相溶性とは、前記成形品の主成分である熱可塑性樹脂と、リサイクル助材とが加熱熔融の段階において分子レベルで混ざり合い、溶（解，融）け合う場合を定義する。

本実施形態においては、WO 97 / 3 8 8 3 8 に記載された成型加工法および塗装方法、塗料が採用可能である。

リサイクル助剤の添加は、（１）成形品を粉碎した粉碎材にブレンド（混合）して使用する場合、（２）粉碎材とリサイクル助剤をブレンドした混合物を押し出し機をもちいて加熱熔融して、ペレット化して使用する場合、（３）成形品を粉碎した粉碎材を押し出し機をもちいて加熱熔融して、ペレット化して得られたリサイクルペレットにリサイクル助剤をブレンドして使用する場合、（４）さらにリサイクルペレットと、リサイクル助剤をブレンドした混合樹脂ペレットを押し出し機をもちいて加熱熔融して、再ペレット化して使用する場合、（５）この様にして得られたリサイクル助剤と加熱熔融してペレット化したペレットに、前記成形品の粉碎材やリサイクル助剤をブレンドしたりするなどの方法がある。

上記の（１）の「成形品を粉碎した粉碎材にブレンドする」場合は、タンブラーなどの混合機をもちいて容易に混合できるので経済的であるが、粉碎材とリサイクル助剤との大きさが異なる場合には、均一に混ざり合わないことが懸念されるので粉碎材の大きさを十分に小さくする必要がある。一般的には粉碎材の大きさは1.5 mm角程度以下が望ましい。（２）の「粉碎材とリサイクル助剤をブレンドした混合物が押し出し機をもちいて加熱熔融され、ペレット化して使用する」場合は加熱熔融混練されるので成形樹脂中にリサイクル助剤が均一の混ざり合

った品質の良いペレットをえることができる。(3)の「成形品を粉碎した粉碎材を押し出し機をもちいて加熱溶融して、ペレット化して得られたリサイクルペレットにリサイクル助剤をブレンドして使用する」方法では、リサイクルペレットと、リサイクル助剤の混合比を任意に変えることができることと、さらに双方がペレットである場合には、均一に混合することができる。この方法は、数種類のリサイクル助剤をもちいる場合など、再生樹脂の生産量が少量を取り扱う場合など際には効果的である。(4)の「リサイクルペレットと、リサイクル助剤をブレンドした混合樹脂ペレットを押し出し機をもちいて加熱溶融して、再ペレット化して使用する」場合は、均一なペレットがえられる。上述した様にブレンドしたペレットをもちいて成形加工した場合、成形機加熱筒内で十分加熱溶融されずに均一に分散されない材料や溶融温度の異なる材料、例えば、再生のABS樹脂ペレットに衝撃強度を快復させるためにPC樹脂ペレットをもちいてモールドブレンドする時には双方の溶融温度が異なるのでサージングをおこして、食い込みが悪かったりする。得られた成形品に溶融されなかった樹脂ペレットが現れたりする。この様な場合には事前にペレット化しておく必要がある。(5)の「混合再生樹脂ペレットにさらにリサイクル助剤を添加するのは、再生樹脂ペレットをさらに改質する場合などにもちいる。例えば、再生樹脂ペレットに、難燃剤を加えて難燃化する場合などがそれに当たる。

リサイクル助剤が粉体、バルクなどの形態をもつ場合には、押し出し機などをもちいて事前にペレット化しておく場合がある。リサイクル助剤が数種類の場合にはペレット化しておいてもちいる。例えば、ABS、HIPS樹脂の衝撃強度を回復させるのにもちいるゴム状材料(AnSt-g-PB、St-g-PB、AnSt-g-EPDM、St-g-EPDMなど)の製造工程での形態はパウダーであるので押し出し機をもちいて樹脂と同様なペレットの形態とした方が取り扱いが容易である。難燃剤として有機ハロゲン化物をもちいる場合、難燃助剤として三酸化アンチモンの併用が必要となる。前記三酸化アンチモンは、元々の性状は白色の粉末で、しかも劇物であることから取り扱いには十分な注意が必要となる。そのために、前記有機ハロゲン化物、あるいは樹脂(再生樹脂、バージン樹脂、その他樹脂やゴム状重合体など)とのペレット化をはかりマスターバツ

チを製造して使用する方が取り扱いは容易である。

リサイクル助剤のマスターバッチや、前記粉砕材のペレットを製造するには、単軸押し出し機、多軸押し出し機、あるいはブスニダー（ブスコニダー）、パンバリーミキサー、スーパーミキサー、ロール、ブラベンダープラストグラフなどによって加熱溶融し、押し出し、ペレタイザーなどをもちいてペレット化する。粉砕材のペレット化も同様な装置をもちいて実施可能である。

（第1実施形態）

本第1実施形態の樹脂成形品のリサイクル方法は、前記第1発明において、前記リサイクル助材を構成する前記ゴム状材料は、ポリブタジエン（略号；PB，PBR，PBD）、ブタジエン系ゴム（略号；PBR）、エチレン-プロピレンゴム（略号；EPM，EPR）、エチレン-プロピレンターポリマー（エチレン-プロピレン-ジエンゴム，エチレン-プロピレン-ジエンモノマー、略号；EPDM）に代表されるオレフィン系ゴム、アクリル系ゴム、その他のいずれかを主成分とする単品、あるいは、2種類以上のもの（すなわち少なくとも1種類のもの）を混合して使用されるものである。

上記構成より成る第1実施形態の樹脂成形品のリサイクル方法は、前記第1発明において、前記リサイクル助材を構成する前記ゴムが、ポリブタジエン、ブタジエン系ゴム、エチレン-プロピレンゴム、エチレン-プロピレンターポリマーに代表されるオレフィン系ゴム、アクリル系ゴム、その他のいずれかを主成分とする単品、あるいは、2種類以上のものを混合して使用されるので、リサイクルによって低下する衝撃強度や伸びなどの物性を向上、あるいは回復させるという効果を奏する。

（第2実施形態）

本第2実施形態の樹脂成形品のリサイクル方法は、前記第1実施形態において、前記リサイクル助材を構成する前記ゴム状材料が、ブタジエン系ゴムやエチレン-プロピレンターポリマーなどの様にその分子構造に2重結合を備えているものによって構成されているものである。

上記構成より成る第2実施形態の樹脂成形品のリサイクル方法は、前記第1実施形態において、前記リサイクル助材を構成する前記ゴム状材料が、ブタジエン系ゴムやエチレン-プロピレンターポリマーなどの様にその分子構造に2重結合を備えているものによって構成されているので、分子構造に2重結合をもつゴム状材料はゴム弾性をもっているので、前記ゴム状材料の添加によってリサイクルによって低下する衝撃強度や伸びなどの物性を向上、あるいは回復させるといった効果を奏する。

(第3実施形態)

本第3実施形態の樹脂成形品のリサイクル方法は、前記第1実施形態において、前記リサイクル助材を構成する前記ゴム状材料が、アクリル系ゴムやエチレン-プロピレンゴムなどの様にその分子構造に2重結合を備えていないものによって構成されているものである。

上記構成より成る第3実施形態の樹脂成形品のリサイクル方法は、前記第1実施形態において、前記リサイクル助材を構成する前記ゴム状材料が、その分子構造に2重結合を備えていないものによって構成され、分子構造に2重結合をもたないゴム状材料も2重結合をもったゴム状材料と同様にゴム弾性をもっているので、前記ゴム状材料の添加によってリサイクルによって低下する衝撃強度や伸びなどの物性を回復させるといった効果を奏する。

(第4実施形態)

本第4実施形態の樹脂成形品のリサイクル方法は、前記第2実施形態において、前記ゴムの分子構造中に存在する2重結合が、ブタジエン系ゴムなどの様に分子構造中の直鎖に配されているものである。

上記構成より成る第4実施形態の樹脂成形品のリサイクル方法は、前記第2実施形態において、直鎖に2重結合をもったゴム状材料では、ゴム弾性が大きいのでリサイクル助剤としての添加量を少なくすることができ、リサイクル助剤としてのゴム状材料の添加量を少なくできるという効果を奏する。

(第5実施形態)

本第5実施形態の樹脂成形品のリサイクル方法は、前記第2実施形態において、前記ゴム状材料の分子構造中に存在する2重結合が、エチレン-プロピレンターポリマーなどの様に分子構造中の側鎖に配されているものである。

上記構成より成る第5実施形態の樹脂成形品のリサイクル方法は、前記第2実施形態において、側鎖に2重結合をもつゴム状材料の場合には、リサイクルを繰り返し実施した場合、ゴム状材料の劣化が少なく、混ぜ合わせて繰り返しリサイクルする時に添加するリサイクル助剤としてのゴム状材料の添加量を少なくできると言う効果を奏する。

(第6実施形態)

本第6実施形態の樹脂成形品のリサイクル方法は、前記第3実施形態において、前記樹脂成形品の主成分である前記熱可塑性樹脂が、A S樹脂、A B S樹脂、あるいはそれらの樹脂を主成分とするポリマーアロイ、あるいはポリマーブレンド、あるいはそれらに類する樹脂であり、前記リサイクル助材が、前記樹脂成形品の主成分である前記熱可塑性樹脂と相容(溶)性を示すゴム状材料によって構成されている。

また、前記樹脂成形品の主成分である熱可塑性樹脂と相容(溶)性をもたせるために、前記ゴム状材料は、公知の重合方法によって前記樹脂成形品の主成分である熱可塑性樹脂と同一の分子骨格がもたせてあるゴム状材料によって構成されているものである。

上記構成より成る第6実施形態の樹脂成形品のリサイクル方法は、前記第3実施形態において、A S樹脂、A B S樹脂、あるいはそれらの樹脂を主成分とするポリマーアロイ、あるいはポリマーブレンド、あるいはそれらに類する樹脂に相容(溶)性を示すゴムを添加することでリサイクルによって低下する衝撃強度を回復させる作用を奏するとともに、添加するリサイクル助材には、成形品、および、または塗膜の主成分である熱可塑性樹脂と相容(溶)性をもたせてあるので、リサイクル助材の添加によって物性の低下や、塗装を実施する場合には、塗膜の付着性の低下などの不具合を解消するとともに、リサイクルによって低下す

る衝撃強度や伸びなどの物性を回復させるという効果を奏する。

(第7実施形態)

本第7実施形態の樹脂成形品のリサイクル方法は、前記第4実施形態において、前記リサイクル助材を構成する前記ゴム状材料がAS樹脂、ABS樹脂、あるいはそれらの樹脂を主成分とするポリマーアロイ、あるいはポリマーブレンド、あるいはそれらに類する樹脂と相容(溶)性をもたせたAnSt-g-PBである。

上記構成より成る第7実施形態の樹脂成形品のリサイクル方法は、前記第4実施形態において、前記リサイクル助材を構成する前記ゴム状材料が、AnSt-g-PBであるので、熱可塑性を示し、しかも前記樹脂成形品の主成分である熱可塑性樹脂とは相容(溶)性を備えているので、前記リサイクル時の加熱溶融の段階で、前記熱可塑性樹脂と共に融けて、前記熱可塑性樹脂中に相容(溶)し、海島構造、またはその他の構造をもち、リサイクルによって低下する衝撃強度を回復させる効果を奏する。

(第8実施形態)

本第8実施形態の樹脂成形品のリサイクル方法は、前記第6実施形態において、前記リサイクル助材を構成する前記ゴム状材料がAS樹脂、ABS樹脂、あるいはそれらの樹脂を主成分とするポリマーアロイ、あるいはポリマーブレンド、あるいはそれらに類する樹脂と相容(溶)性をもたせたAnSt-g-EPDM、またはAnSt-g-EPDMである。

上記構成より成る第8実施形態の樹脂成形品のリサイクル方法は、前記第6実施形態において、前記リサイクル助材を構成する前記ゴム状材料が、AnSt-g-EPDM、またはAnSt-g-EPDMであるので、前記ゴム状材料は熱可塑性を示し、前記成形品の主成分である熱可塑性樹脂と相容(溶)性をもち、前記成形品の粉碎し、前記ゴム状材料をブレンドして、再ペレット化する際、あるいはペレット化しないで、リサイクル成形品にブレンドして再成形加工する時の加熱溶融の段階で、前記成形品の主成分である熱可塑性樹脂と共に融けて、前記

熱可塑性樹脂中に微分散し、海島構造、またはその他の構造を呈し、互いに相容（溶）し、しかも、前記ゴム状材料は2重結合をもっていないか、あるいは2重結合をもっているとしてもその分子構造の側鎖にもっている、リサイクル時の加熱溶解の段階でも酸化劣化されにくい性質をもち、リサイクルによって低下する衝撃強度を回復させると言う効果を奏する。

また、前記ゴム状材料は酸化劣化されにくい性質をもつので、繰り返しリサイクルを実施できるという効果を奏する。

さらには、再び加熱溶解しても酸化劣化されにくい性質をもつゴム状材料であるので、混ぜ合わせて繰り返しリサイクルを実施する場合でも添加量が少なくて済み、経済的な効果を奏する。

（第9実施形態）

本第9実施形態の樹脂成形品のリサイクル方法は、前記第2実施形態において、前記リサイクル助材を構成する前記ゴム状材料が、アクリル系ゴムのアクリロニトリル（と）スチレン（との）3元グラフト共重合体（略号；AnSt-g-ANM）でその分子構造に2重結合を備えていないものによって構成されているものである。

上記構成より成る第9実施形態の樹脂成形品のリサイクル方法は、前記第2実施形態において、前記リサイクル助材を構成する前記ゴム状材料が、その分子構造に2重結合を備えていないものによって構成され、分子構造に2重結合をもたないゴム状材料も2重結合をもったゴム状材料と同様にゴム弾性をもっているのので、前記ゴム状材料の添加によってリサイクルによって低下する衝撃強度や伸びなどの物性を回復させるという効果を奏する。

（第10実施形態）

本第10実施形態の樹脂成形品のリサイクル方法は、前記第5実施形態において、前記樹脂成形品の主成分である前記熱可塑性樹脂が、PS樹脂、HIPS樹脂、あるいはそれらの樹脂を主成分とするポリマーアロイ、あるいはポリマーブレンド、あるいはそれらに類する樹脂であり、前記リサイクル助材が、前記樹脂

成形品の主成分である前記熱可塑性樹脂と相容（溶）性を示すゴム状材料によって構成されている。

また、前記樹脂成形品の主成分である熱可塑性樹脂と相容（溶）性をもたせるために、前記ゴム状材料は、通常のコ合方法によって前記樹脂成形品の主成分である熱可塑性樹脂と同一の分子骨格がもたせてあるゴム状材料によって構成されているものである。

上記構成より成る第10実施形態の樹脂成形品のリサイクル方法は、前記第5実施形態において、AS樹脂、ABS樹脂、あるいはそれに類する樹脂に相容（溶）性を示すゴムを添加することでリサイクルによって低下する衝撃強度を回復させる作用を奏するとともに、添加するリサイクル助材には、成形品、および塗膜の主成分である熱可塑性樹脂との相容（溶）性をもたせてあるので、リサイクル助材の添加によって物性の低下や、塗装を実施する場合には、塗膜の付着性の低下などの不具合を解消するとともに、リサイクルによって低下する衝撃強度や伸びなどの物性を回復させるという効果を奏する。

（第11実施形態）

本第11実施形態の樹脂成形品のリサイクル方法は、前記第4実施形態において、前記リサイクル助材を構成する前記ゴム状材料がPS樹脂、HIPS樹脂、あるいはそれらの樹脂を主成分とするポリマーアロイ、あるいはポリマーブレンド、あるいはそれらに類する樹脂と相容（溶）性をもたせたSt-g-PBである。

上記構成より成る第11実施形態の樹脂成形品のリサイクル方法は、前記第4実施形態において、前記リサイクル助材を構成する前記ゴム状材料が、St-g-PBであるので、熱可塑性を示し、しかも前記樹脂成形品の主成分である熱可塑性樹脂とは相容（溶）性を備えているので、前記リサイクル時の加熱溶融の段階で、前記熱可塑性樹脂と共に融けて、前記熱可塑性樹脂中に相容（溶）し、海島構造、またはその他の構造をもち、リサイクルによって低下する衝撃強度を回復させる効果を奏する。

(第12実施形態)

本第12実施形態の樹脂成形品のリサイクル方法は、前記第3、または第5実施形態において、前記リサイクル助材を構成する前記ゴム状材料が、P S樹脂、H I P S樹脂、あるいはそれらの樹脂を主成分とするポリマーアロイ、あるいはポリマーブレンド、あるいはそれらに類する樹脂と相容(溶)性をもたせたS t - g - E P M、またはS t - g - E P D Mである。

上記構成より成る第12実施形態の樹脂成形品のリサイクル方法は、前記第3、または5実施形態において、前記リサイクル助材を構成する前記ゴム状材料が、S t - g - E P M、またはS t - g - E P D Mであるので、前記ゴム状材料は熱可塑性を示し、前記成形品の主成分である熱可塑性樹脂と相容(溶)性を持ち、前記成形品の粉碎し、前記ゴム状材料をブレンドして、再ペレット化する際、あるいはペレット化しないで、リサイクル成形品にブレンドして再成形加工する時の加熱溶融の段階で、前記成形品の主成分である熱可塑性樹脂と共に融けて、前記熱可塑性樹脂中に微分散し、海島構造、またはその他の構造を呈し、互いに相容(溶)し、しかも、前記ゴム状材料は2重結合をもっていないか、あるいは2重結合をもっているもその分子構造の側鎖にもっている、リサイクル時の加熱溶融の段階でも酸化劣化されにくい性質をもち、リサイクルによって低下する衝撃強度を回復させるという効果を奏する。

また、前記ゴム状材料は酸化劣化されにくい性質をもつので、繰り返しリサイクルを実施できると言う効果を奏する。

さらには、再び加熱溶融しても酸化劣化されにくい性質をもつゴム状材料であるので、混ぜ合わせて繰り返しリサイクルを実施する場合でも添加量が少なく済み、経済的な効果を奏する。

(第13実施形態)

本第13実施形態の樹脂成形品のリサイクル方法は、前記第3実施形態において、前記リサイクル助材を構成する前記ゴム状材料が、アクリル系ゴム(と)スチレン(との)2元グラフト共重合体(略号; S t - g - A N M)でその分子構造に2重結合を備えていないものによって構成されているものである。

上記構成より成る第 1 3 実施形態の樹脂成形品のリサイクル方法は、前記第 3 実施形態において、前記リサイクル助材を構成する前記ゴム状材料が、その分子構造に 2 重結合を備えていないものによって構成され、分子構造に 2 重結合をもたないゴム状材料も 2 重結合をもったゴム状材料と同様にゴム弾性をもっているため、前記ゴム状材料の添加によってリサイクルによって低下する衝撃強度や伸びなどの物性を回復させるという効果を奏する。

(第 1 4 実施形態)

本第 1 4 実施形態の樹脂成形品のリサイクル方法は、前記第 5 実施形態において、前記樹脂成形品の主成分である前記熱可塑性樹脂が、P P E 樹脂、あるいはそれらの樹脂を主成分とするポリマーアロイ、あるいはポリマーブレンド、あるいはそれらに類する樹脂であり、前記リサイクル助材が、前記樹脂成形品の主成分である前記熱可塑性樹脂と相容（溶）性を示すゴム状材料によって構成されている。

また、前記樹脂成形品の主成分である熱可塑性樹脂と相容（溶）性をもたせるために、前記ゴム状材料は、公知の重合方法（溶液重合、スラリー重合、乳化重合など）によって前記樹脂成形品の主成分である熱可塑性樹脂と同一の分子骨格がもたせてあるゴム状材料によって構成されているものである。

グラフト率を高める場合には、一度グラフト反応させたゴム含有（の）グラフト共重合 {ゴム状重合体（共重合体）} をさらにグラフト反応をさせることで高グラフト率のゴム状材料を得ることが可能であった。

グラフト率を高めることで、成形品の主成分である熱可塑性樹脂などとの相容（溶）性が良く、結果分散の形態が容易になる。ゴムの含有量とゴム粒径は同じで、グラフト率の高い物と低い物とをもちいて衝撃強度を回復させた結果では、同量の添加量でグラフト率の高いゴム状材料をもちいた方が回復は良い結果を得た。

リサイクルによって低下した衝撃強度を回復させる目的で添加するゴム状材料はゴムの含有量の多い物をもちいた方が添加量が少なくて経済的である。

ゴム含有量が多いゴム状重合体の合成は乳化重合、スラリー重合と言った手法

がもちいられる。

上記構成より成る第14実施形態の樹脂成形品のリサイクル方法は、前記第5実施形態において、PPE樹脂、あるいはそれに類する樹脂に相容（溶）性を示すゴムを添加することでリサイクルによって低下する衝撃強度を回復させる作用を奏するとともに、添加するリサイクル助材には、成形品、および塗膜の主成分である熱可塑性樹脂と相容（溶）性をもたせてあるので、リサイクル助材の添加によって物性の低下や、塗装を実施する場合には、塗膜の付着性の低下などの不具合を解消するとともに、リサイクルによって低下する衝撃強度や伸びなどの物性を回復させるという効果を奏する。

（第15実施形態）

本第15実施形態の樹脂成形品のリサイクル方法は、前記第4実施形態において、前記リサイクル助材を構成する前記ゴム状材料が、前記樹脂成形品の主成分である前記PPE樹脂、あるいはそれらの樹脂を主成分とするポリマーアロイ、あるいはポリマーブレンド、あるいはそれらに類する樹脂と相容（溶）性をもたせるために、スチレン（略号；St）をグラフト重合（グラフト共重合）させた2元共重合体〔ブタジエン系ゴム含有（の）スチレン（との）2元グラフト共重合体（略号；St-g-PB, St-g-PBR, あるいはSt-g-PB(D, R)）〕であるものである。

上記構成より成る第15実施形態の樹脂成形品のリサイクル方法は、前記第4実施形態において、前記リサイクル助材を構成する前記ゴム状材料が、前記樹脂成形品の主成分である前記PPE樹脂、あるいはそれらの樹脂を主成分とするポリマーアロイ、あるいはポリマーブレンド、あるいはそれらに類する樹脂と相容（溶）性をもたせるために、スチレン（略号；St）をグラフト重合（グラフト共重合）させた2元共重合体〔ブタジエン系ゴム含有（の）スチレン（との）2元グラフト共重合体（略号；St-g-PB, St-g-PBR, あるいはSt-g-PB(D, R)）〕であるので、熱可塑性を示し、しかも前記樹脂成形品の主成分である熱可塑性樹脂とは相容（溶）性を備えているので、前記リサイクル時の加熱溶融の段階で、前記熱可塑性樹脂と共に融けて、前記熱可塑性樹脂中

に相容（溶）し、海島構造、またはその他の構造をもち、リサイクルによって低下する衝撃強度を回復させる効果を奏する。

（第16実施形態）

本第16実施形態の樹脂成形品のリサイクル方法は、前記第4実施形態において、前記リサイクル助材を構成する前記ゴム状材料がPPE樹脂、あるいはそれらの樹脂を主成分とするポリマーアロイ、あるいはポリマーブレンド、あるいはそれらに類する樹脂と相容（溶）性をもたせたSt-g-PBであるものである。

上記構成より成る第16実施形態の樹脂成形品のリサイクル方法は、前記第4実施形態において、前記リサイクル助材を構成する前記ゴム状材料が、St-g-PBであるので、熱可塑性を示し、しかも前記樹脂成形品の主成分である熱可塑性樹脂とは相容（溶）性を備えているので、前記リサイクル時の加熱溶融の段階で、前記熱可塑性樹脂と共に融けて、前記熱可塑性樹脂中に相容（溶）し、海島構造、またはその他の構造をもち、リサイクルによって低下する衝撃強度を回復させる効果を奏する。

（第17実施形態）

本第17実施形態の樹脂成形品のリサイクル方法は、前記第5実施形態において、前記リサイクル助材を構成する前記ゴム状材料がPPE樹脂、あるいはそれらの樹脂を主成分とするポリマーアロイ、あるいはポリマーブレンド、あるいはそれらに類する樹脂と相容（溶）性をもたせたSt-g-EPDM、またはSt-g-EPDMであるものである。

上記構成より成る第17実施形態の樹脂成形品のリサイクル方法は、前記第5実施形態において、前記リサイクル助材を構成する前記ゴム状材料が、St-g-EPDM、またはSt-g-EPDMであるので、前記ゴム状材料は熱可塑性を示し、前記成形品の主成分である熱可塑性樹脂と相容（溶）性をもち、前記成形品の粉碎し、前記ゴム状材料をブレンドして、再ペレット化する際、あるいはペレット化しないで、リサイクル成形品にブレンドして再成形加工する時の加熱溶

融の段階で、前記成形品の主成分である熱可塑性樹脂と共に融けて、前記熱可塑性樹脂中に微分散し、海島構造、またはその他の構造を呈し、互いに相容（溶）し、しかも、前記ゴム状材料は2重結合をもっていないか、あるいは2重結合をもっているとしてもその分子構造の側鎖にもっている、リサイクル時の加熱溶融の段階でも酸化劣化されにくい性質をもち、リサイクルによって低下する衝撃強度を回復させるという効果を奏する。

また、前記ゴム状材料は酸化劣化されにくい性質をもつので、繰り返しリサイクルを実施できるという効果を奏する。

さらには、再び加熱溶融しても酸化劣化されにくい性質をもつゴム状材料であるので、混ぜ合わせて繰り返しリサイクルを実施する場合でも添加量が少なくても済み、経済的な効果を奏する。

（第18実施形態）

本第18実施形態の樹脂成形品のリサイクル方法は、前記第3実施形態において、前記リサイクル助材を構成する前記ゴム状材料が、アクリル系ゴム（と）スチレン（との）2元グラフト共重合体（略号；St-g-ANM）でその分子構造に2重結合を備えていないものによって構成されているものである。

上記構成より成る第18実施形態の樹脂成形品のリサイクル方法は、前記第3実施形態において、前記リサイクル助材を構成する前記ゴム状材料が、その分子構造に2重結合を備えていないものによって構成され、分子構造に2重結合をもたないゴム状材料も2重結合をもったゴム状材料と同様にゴム弾性をもっているため、前記ゴム状材料の添加によってリサイクルによって低下する衝撃強度や伸びなどの物性を回復させるという効果を奏する。

（第19実施形態）

本第19実施形態の樹脂成形品のリサイクル方法は、樹脂成形品の主成分である熱可塑性樹脂に対して相容（溶）性をもち混ぜ合わせて成形可能なスチレン変性アクリル樹脂、あるいは熱可塑性アクリル樹脂の塗料が塗装された樹脂成形品を粉碎してえられる塗膜付き樹脂片を粉碎のままで、あるいは溶融混練してペレ

ット化してリサイクルする樹脂成形品のリサイクル方法において、リサイクル助材として、前記樹脂成形品の主成分である前記熱可塑性樹脂に対して相容（溶）性をもち混ぜ合わせて成形可能であるとともに、衝撃強度や伸びなどの物性を向上、あるいは回復させる性質を備えたゴム状材料を、難燃性を付与させるのに難燃材、および難燃助剤を添加するものである。

上記構成より成る第19実施形態の樹脂成形品のリサイクル方法は、樹脂成形品の主成分である熱可塑性樹脂に対して相容（溶）性をもち混ぜ合わせて成形可能な熱可塑性樹脂の塗料が塗装された樹脂成形品を粉碎してえられる塗膜付き樹脂片を熔融混練してリサイクルする樹脂成形品のリサイクル方法において、リサイクル助材として、前記樹脂成形品の主成分である前記熱可塑性樹脂に対して相容（溶）性をもち混ぜ合わせて成形可能であるとともに、衝撃強度を向上させる性質を備えたゴム状材料を添加するので、塗料が塗装された樹脂成形品を粉碎した塗膜付き樹脂片を熔融混練するリサイクルによって低下する衝撃強度を回復させる衝撃強度を向上、あるいは回復させるとともに、難燃剤、および難燃助剤を添加することで難燃性を向上、あるいは回復させるという効果を奏する。

実施例および参考例

以下本発明の実施例および参考例につき、図面を用いて説明する。

（参考例1）

参考例1は、塗膜付き成形品のI Z O D衝撃強度の低下原因を調査したものである。

A B S樹脂（旭化成工業（株）製 A B S樹脂 商品名、およびグレード；スタイラック191H（色；ナチュラルカラー））（配合されているゴム状重合体はA n S t - g - P B D）をもちいて射出成形加工した成形品（大きさ；縦；450mm，横；400mm，高さ30mm肉厚3mmの箱形状）の表面（片面；箱形状の外側のみ）に、表3，4，5記載の配合によって製造した塗料0001（白色の塗料），塗料0002（塗料0001から顔料，染料を取る除いたク

リヤー塗料), 塗料 0 0 0 3 {塗料 0 0 0 2 からワニス (樹脂成分) を取り除いた塗料; 実際には溶剤と添加剤だけの塗料} をもちいて、それぞれ塗装した塗装成形品を、塗膜の分離、剝離をせずに塗膜付きのまま粉碎し、単軸押し出し機 (オーエヌ機械 (株) 製 型式; H E M 7 5) で押し出して、ストランドを引いて、冷却固化後、ペレタイザー (オーエヌ機械 (株) 製 型式; G T S 2) をもちいてペレット化した。得られた再生樹脂ペレットをもちいて、A S T M - D 4 6 8 に準拠して、I Z O D 衝撃強度の試験片を成形加工した。

得られた試験片を同じく A S T M - D 4 6 8 に準拠して I Z O D 衝撃強度の測定を実施した。得られた結果を表 6 に示す。尚、比較例として前記 A B S 樹脂のバージン材と、前記成形品に塗装を施さずに前記の場合と同様な装置、方法をもちいて粉碎し、ペレット化した場合の I Z O D 衝撃強度の結果も並記した。

表 6 中からは、塗装した成形品を塗膜の分離、剝離をせずにリサイクルした場合、衝撃強度の低下の要因に塗膜の分離、剝離をせずに中の顔料、染料が影響していることがわかる。塗料の配合に、顔料、染料などの物質を入れないクリアー塗料を用いた場合、成形用樹脂中 (再生樹脂) に塗膜を構成する熱可塑性樹脂が混入しても I Z O D 衝撃強度の低下には大きく寄与しないことがわかる。

また、溶剤の影響による衝撃強度の低下は少ない様子であった。

(参考例 2)

参考例 2 は、顔料、染料が相容 (溶) 性を示すかどうか観察したものである。

本参考例 2 は、変性 P P E 樹脂 (X Y R O N 2 2 0 Z) に塗料 0 0 0 1 をもちいて塗装した塗装成形品を塗膜の分離、剝離をせずに、塗膜付きのまままで粉碎して、ペレット化した。

前記塗膜を構成する熱可塑性樹脂が、成形品の主成分である熱可塑性樹脂と相容 (溶) 性を示すか、塗料中に添加された顔料、染料 (本実施例の場合は、酸化チタンなど) が成形品の主成分である熱可塑性樹脂、あるいは塗膜を構成する熱可塑性樹脂と相容 (溶) 性を示すか否かを T E M をもちいて評価したものである。

図 1 に示される T E M 写真による観察結果から、成形品の主成分である熱可塑

性樹脂〔本参考例でもちいた成形品の主成分である熱可塑性樹脂は、旭化成工業（株）製のスチレン変性ポリフェニレンエーテル樹脂（略号；変性PPE）商品名、およびグレード；XYRON N220Z〕（配合されているゴム状重合体はAnst-g-PBD）と、塗膜を構成する熱可塑性樹脂（スチレン変性アクリル樹脂）との界面、境界領域では剥がれや欠落は観察されていないので、互いに相容（溶）性をもっている。一方成形品の主成分である熱可塑性樹脂（変性PPE）と、成形用樹脂中、および塗料中に配合されている顔料、染料との界面、境界領域では剥がれや欠落が観察されるので、それぞれは相容（溶）性がないと判断される。

上記参考例1および参考例2により塗膜付き成形品をリサイクルすると、塗膜中の顔料、染料が成形品の主成分である熱可塑性樹脂中に移行して、相容（溶）性は示さず、樹脂中の顔料、染料に量が増えることで、衝撃強度の低下を招く原因と判断される。

（参考例3）

参考例3は、リサイクルを繰り返した時の物性変化の原因を調査したものである。

本参考例3は、リサイクルを繰り返した時に変化する物性の中で、衝撃強度低下の原因が何であるのかを調査した結果である。

評価方法は、成形品の主成分である熱可塑性樹脂を射出成形機加熱筒内で加熱溶解（溶解樹脂温度 250°C ）させ、一定時間加熱溶解させ、一定時間滞留させた加熱溶解樹脂を、ページしてページ塊とし、前記ページ塊はページ後の空気中の酸素による酸化劣化を防止するために水中没し、水中で十分に冷却固化後取り出し、乾燥させ、粉碎機をもちいて粉碎し、再度粉碎した粉碎材を脱湿乾燥し検体を得た。

この様にして得られた検体を参考例1と同様の装置、方法をもちいてIZOD衝撃強度を測定した結果を表7、8、9、10、34、35に示した。

表7には、住化エービーエス・ラテックス（株）製ABS樹脂〔商品名、およびグレード；クララスチック MVF-1K1；住化エービーエス・ラテックス

(株) が市販している A B S 樹脂の中でゴム状材料〔ゴム状重合体 0 0 0 1 {A n S t - g - P B ; 重合方法は乳化重合、グラフト率は約 4 0 % (ただし A n / S t の比は約 2 5 / 7 5) ゴム含有量は約 5 0 %、平均ゴム粒径は 0. 4 μ m} 〕の多い A B S 樹脂 (ハイラバー A B S 樹脂) 〕のナチュラルカラーをもちいた場合に結果を示した。

表 8 は、A B S 樹脂を構成する 1 成分である A S 樹脂の場合の結果を示した。評価にもちいた A S 樹脂 (ゴム状材料が配されていない材料) は、住化エービーエス・ラテックス (株) 製 A S 樹脂 [商品名、およびグレード; クララスチック K - 1 1 5 8 {住化エービーエス・ラテックス (株) の社内管理番号}] である。

表 9 は、樹脂として、ゴム状重合体 0 0 0 1 [A n S t - g - P B D (A B S 樹脂中のゴム状材料) 〔住化エービーエス・ラテックス (株) A n S t - g - P B D {商品名、およびグレード; クララスチック S - 3 7 1 0 {住化エービーエス・ラテックス (株) の社内管理番号} 〕を用いた場合の結果である。

表 1 0 は、樹脂として A B S 樹脂 [住化エービーエス・ラテックス (株) 製 A B S 樹脂 [A B S 樹脂のマザーポリマー [ゴム状重合体 0 0 0 1 (A n S t - g - P B) と A S 樹脂 (K - 1 1 5 8) とのブレンドをした A B S 樹脂で、これに難燃剤や難燃助剤、滑剤などの樹脂添加剤を添加して A B S 樹脂を製造する時のもちいる出発樹脂である (本発明の明細書ではこの様な樹脂の出発樹脂のことを「マザーポリマー」と総称する) (商品名、およびグレード; クララスチック K - 2 5 4 0 {住化エービーエス・ラテックス (株) の社内管理番号})]] をもちいた場合の結果である。

表 1 1 は、ゴム状重合体 0 0 0 4 [{分子中のエチレン (E) の含有量が約 7 5 %、プロピレン (P) の約 2 0 %、第 3 成分として D C P が約 5 % 程度の E P D M に、に公知の方法 (スラリー重合) によって S t (スチレン) と A n (アクリロニトル) とグラフト重合させたゴム状重合体で、グラフト率は約 4 5 % {A n / S t 比は約 2 5 / 7 5 程度, ゴム (E P D M) 含有率は約 5 0 %, 平均ゴム粒径 1 μ m 程度} を押し出し機を用いて形態はペレット状にしたものと、前記 A S 樹脂 (クララスチック K - 1 1 5 8) ペレットとを重量比で A S / A n S t

—g—EPDM=75/25でタンプラーで混ぜ合わせ、前記参考例1と同様な押し出し機、及びペレタイザーを用いて、AS樹脂にゴム状重合体のAnSt—g—EPDMが配合された樹脂〔EPDM—AS（樹脂0004）〕を得た。このようにして得たEPDM—AS樹脂（樹脂0004）を前記と同一の条件、および方法を用いて、樹脂の熱安定性を評価した、その結果を表11に示す。

表7, 8, 9, 10, 11から、加熱溶融させた場合、ABS樹脂やABS樹脂中の成分であるAnSt—g—PBDは加熱によって衝撃強度の低下が認められるが、ABS樹脂中の一方の成分であるとAS樹脂は、加熱溶融されても衝撃強度に低下は認められない。

上記表11, 33, 35から明かなように、側鎖に2重結合をもったAnSt—g—EPDM（第3成分はDCP）、あるいは2重結合をもたない、AnSt—g—EPM、AnSt—g—ANMを配したEPDM—AS樹脂（樹脂0004）などの場合には熱による劣化は殆ど認められないので、本発明者は、熱可塑性樹脂が主成分である樹脂成形品をリサイクルする樹脂成形品のリサイクルにおいて、リサイクル助材（剤）としてかかる材料を添加することにより、リサイクルにおいて低下する衝撃強度を回復向上させることができる、またAnSt—g—EPDM（ゴム状重合体0004）、AnSt—g—EPM、AnSt—g—ANMは、熱安定性に優れているゴム状重合体なので、リサイクル助剤として添加した前記AnSt—g—EPDM、AnSt—g—EPM、AnSt—g—ANMはリサイクルを繰り返してもゴム弾性は失わないので、リサイクルを繰り返す度添加するリサイクル助剤の添加量を低減可能であるとの知見に到達したものである。

（参考例4）

参考例4は、熱可塑性エラストマーによって、成形材料の衝撃強度を向上させる回復剤として使用できるかどうか検証を実施したものである。

成形品の主成分である熱可塑性樹脂にABS樹脂（宇部サイコン（株）製ABS樹脂 商品名、およびグレード；サイコラックZFJ5（94UL；HB））バージン材の衝撃強度向上させるのに、ABS樹脂と相容（溶）性をもつ、各種

熱可塑性エラストマーを添加量を変えてもちいた。

評価方法は、前記ABS樹脂の物性の初期値（バージン材での初期値）を測定し、バージン材に後述する熱可塑性エラストマーをそれぞれ添加して物性の変化を測定し、熱可塑性エラストマーの添加によって衝撃強度を向上させることが可能であるかの確認をした。

評価にもちいたエラストマーは、全部で5種類、それらは、東洋紡績（株）製熱可塑性エラストマー 商品名、およびグレード；ペルプレンス2002，ペルプレンスP40H，ペルプレンスP70B，ペルプレンスP150B，ペルプレンスP75Mである。

これらをそれぞれ、前記ABS樹脂に5wt%ないし30wt%添加した。

表15ないし表19には、前記ABS樹脂に、上述の熱可塑性エラストマーを添加した場合の物性の変化の結果を示した。

表15ないし表19から明かな様に、いずれの熱可塑性エラストマーを添加しても衝撃強度を向上させることが可能であるので、本発明者は、熱可塑性樹脂が主成分である樹脂成形品をリサイクルする樹脂成形品のリサイクルにおいて、リサイクル助材（剤）としてかかる材料を添加することにより、リサイクルにおいて低下する衝撃強度を回復向上させることができるとの知見に到達したものである。

（第1実施例）

本第1実施例は、ABS樹脂（旭化成工業（株）製ABS樹脂、商品名、およびグレード；スタイラック191F（ゴム状重合体はAnSt-g-PBD））に前記第1実施例の塗料0001で塗装して、そのまま粉砕、ペレット化した、リサイクル1ターンの再生（リサイクル）樹脂に、衝撃強度を回復させる目的で、リサイクル助材として、ゴム状重合体0001〔AnSt-g-PBD；An、及びStのグラフト重合方法は乳化重合で、グラフト率は約40%（An/St比は約25/75程度，ゴム（PBD）含有率は約50%，平均ゴム粒径0.4μm程度）（材料メーカーのプラントから供給されたAnSt-g-PBは粉

体であるので取り扱いを容易にするために、前記参考例 1 と同様の押し出し機をもちいて溶融混練しペレット化したもの）、ABS樹脂のマザーポリマー〔住化エービーエス・ラテックス（株）製ABS樹脂（ABS樹脂のマザーポリマー（商品名、およびグレード；クララスチック K-2540 {住化エービーエス・ラテックス（株）の社内管理番号}、前記ゴム状重合体 0001 を含む〕、前記樹脂 0004〔ゴム状重合体と AnSt-g-EPDM（第 3 成分は DCP）〕をそれぞれ添加し、IZOD 衝撃強度を回復させた結果を、表 12、13、14 に示した。

それぞれのゴム状材料やゴム状材料の多い樹脂ペレットを添加した結果、リサイクルによって低下したABS樹脂の衝撃強度の回復ができることが確認できた。

（第 2 実施例）

本第 2 実施例は、前記参考例 4 の結果から、衝撃強度は向上し、他の物性（伸び、曲げ強度など）に余り影響を与えない熱可塑性エラストマー〔東洋紡績（株）製熱可塑性エラストマー（商品名、およびグレード；ペルプレン P70B）〕を選定し、ABS樹脂〔旭化成工業（株）製ABS樹脂（商品名、およびグレード；スタイラック 190（ナチュラルカラー））〕をもちいて射出成形加工した成形品に、ABS樹脂と相容（溶）性をもつ塗料 0001（配合は表 3 に記載）を用いて塗装を施し、前記塗装成形品の塗膜の分離、剝離をせずに塗膜付きのまま、粉碎し、ペレット化してリサイクルして、リサイクル材のペレットを得た。

前記リサイクルしたABS樹脂（塗膜を構成する樹脂は熱可塑性樹脂が混入したもの）のリサイクル材（1 ターンのもの）に、リサイクル助材としての前記熱可塑性エラストマー〔東洋紡績（株）製熱可塑性エラストマー（商品名、およびグレード；ペルプレン P70B）〕をそれぞれ 8%、10% 添加し、リサイクルによって低下した衝撃強度の回復と、他の物性値の変化を測定した（表 20）。

表 20 には、比較のために、バージン材、およびリサイクル材（1 ターンのもの

の)をもちいて物性測定した結果も示した。

表20から、前記熱可塑性エラストマーの添加によって、前記ABS樹脂の熱的特性に関しては殆ど変化がなく、エラストマーの添加によって加熱変形温度が著しく低下する様なことは無かった。

機械的特性でエラストマーの添加によって、強度が若干低下することが確認されるが、使用上に問題が無ければ、そのまま成形材料とした使用可能である。

熱可塑性エラストマーの添加によって得られた結果をもう少し解析してみると以下の様な解析結果が得られる。

リサイクルによって低下した衝撃強度を回復させるのに熱可塑性エラストマーをリサイクル助剤としてもちいた場合、衝撃強度と、伸びは向上した。その結果エネルギー(強度×伸び; S-Sカーブの面積で表わされる)は良好な結果を得た。特に23℃でのIZOD衝撃強度はバージン材以上の結果が得られ良好である。

衝撃強度の向上(回復)は、熱可塑性エラストマーを添加することで解決されたが、引っ張り、曲げなどの強度低下が見られた。これらの強度を回復させるには第3の成分(他の成分例えばAS樹脂、無機物等)の添加が必要となり、その検討結果を表21に示した。

表20、および表21からABS樹脂に熱可塑性エラストマーを添加し、衝撃強度の回復させる場合に、変化する強度の回復には、総合的に判断してABS樹脂と相容(溶)性をもつAS樹脂の添加が有効であると思われる。

HIPS樹脂や変性PPE樹脂などの場合に、リサイクルによって衝撃強度が低下してしまったHIPS樹脂や変性PPE樹脂とに相容(溶)性をもつ熱可塑性エラストマーやゴム状材料を添加すると衝撃強度は回復するが、曲げ強度などの物性が低下した時には、前記ABS樹脂にAS樹脂などを添加するのと同様に、PS樹脂やPPE樹脂(HIPSはPPEと相容(溶)性をもっているのでHIPS樹脂にPPEをもちいることも、また、変性PPE樹脂にPS樹脂をもちいることも可能である)を添加しバランスをとる必要もある。

この様に熱可塑性エラストマーだけでなく、上述した様にABS樹脂と相容(溶)性のあるゴム状材料(Anst-g-PB)を添加して衝撃強度の回復をは

かった場合にも、前記熱可塑性エラストマーの場合と同様に強度低下が認められるので、A S樹脂の併用によって衝撃強度の回復と、その他引っ張り、曲げなどの強度回復がはかれる。この様に併用する場合には、熱可塑性エラストマーや、ゴム状重合体の添加と、A S樹脂などの添加とは相反するので、使用の目的に合わせてそれぞれの添加量のバランスを取る必要がある。

成形品の主成分である熱可塑性樹脂（ここではA B S樹脂）と、衝撃強度の回復にもちいた前記熱可塑性エラストマー（東洋紡績（株）製 熱可塑性エラストマー（商品名、およびグレード；ペルプレンP 7 0 B））とが、A B S樹脂と相容（溶）性を示すかの評価をT E Mをもちいて評価を実施した。

評価方法は、成形品の主成分である熱可塑性樹脂〔前記A B S樹脂（旭化成工業（株）製 A B S樹脂（商品名、およびグレード；スタイラック1 9 0（ナチュラルカラー））〕を重量部で9 0部と、前記熱可塑性エラストマー（東洋紡績（株）製 熱可塑性エラストマー（商品名、およびグレード；ペルプレンP 7 0 B））を重量部で1 0部混ぜ合わせた混合樹脂を1軸の押し出し機をもちいて加熱溶融し、A B S樹脂／熱可塑性エラストマーの混合樹脂ペレットを得た。得られた混合樹脂ペレットをマイクロームをもちいて薄い切片を作成し、それぞれの界面、境界領域での剥がれや欠落を観察した。

T E Mの観察結果を示す図2、および図3の観察の結果、それぞれの樹脂の界面、境界領域では剥がれや欠落は観察されず、十分に相容（溶）性をもっていると判断される。

（第3実施例）

本第3実施例は、リサイクル材の製造方法、塗膜性能評価を示したものである。

前記第1実施例では、粉碎材に衝撃強度を回復させる目的で、A n S t - g - P Bをブレンドして、物性の回復をはかった。

本第3実施例は、前記粉碎材と、リサイクル助剤（ゴム状重合体0 0 0 1）1 5 w t %をブレンドして、前記押し出し機と、ペレタイザーを用いてリサイクル材にリサイクル助剤が微分散したリサイクル助剤で物性を回復させたリサイクル

材（リサイクルは1ターン）を得た。

この様にして得られたリサイクルペレットをもちいて試験片を成形加工して、前記塗料0001を用いて塗装した。

表22から明らかな様に塗装適性は問題なく、塗膜性能は該樹脂のバージンペレットを用いて塗装を施した場合と差異は認められなかった。

前記リサイクルペレットの衝撃値を測定した結果を表23に示した。前記粉碎材にリサイクル助剤（ゴム状重合体0001）をブレンドした場合に比べて、衝撃強度（IZOD衝撃強度）の低下（表12のIZOD衝撃強度 18.8 kg-cm/cmが16.7 kg-cm/cm）が認められるのは、ペレット化することで余分に熱履歴が加えられ、添加したリサイクル助剤と、当初ABS樹脂に配合されていたAnsteg-PBとが酸化劣化したことと推測される。

酸化劣化を避けるためには、押し出し機での加熱溶融の段階、成形加工の段階それぞれにおいて、窒素ガスなどの不活性ガスを押し出し機、成形機加熱筒内に導入して酸素濃度を下げ、ゴム状材料の酸化劣化を少なくすることができると思われる。

また、CO、CO₂などや、メタン、エタンなどの炭化水素ガスを成形加工の加熱溶融の段階で、成形機加熱筒内の圧力を高めて（例えばシャットオフノズル付き成形機で成形機加熱筒内の背圧を高めて）前記ガスを超臨界状態で加圧溶解させることによって溶融樹脂の流動性を高め、成形加工性を向上させることができる。

この様な場合には前記溶融樹脂（ガスが加圧溶解された）を金型内に射出成形すると成形品表面にスワールマーク（表面発泡）が発生するのでガスカウンタープレッシャー（圧気）等の方法が必要である。

（第4実施例）

第4実施例は難燃性を示すABS樹脂（旭化成工業（株）製 難燃ABS樹脂 商品名、およびグレード；スタイラックVA58）をもちいて射出成形加工した。前記成形品に成形品の主成分である熱可塑性樹脂と相容（溶）性をもつスチレン変性アクリル樹脂を主成分とした塗料0001をもちいて塗装した塗装成形品

を得た。その塗装成形品を塗膜の分離，剝離剝離をせずに塗膜付きのままに粉碎して、ペレット化して塗膜が混入した難燃ABS樹脂の再生ペレットを得た（リサイクル1ターン 表24中の検体2）。同様にして、塗装を施さないで成形して、粉碎、ペレット化したもの（リサイクル1ターン 表24中の検体3）も得た。

この様にして得られたそれぞれのリサイクル材の物性（燃焼性、および機械的な性質）を評価して、バージン材（表24中の検体1）との比較をおこなった。

表24から明らかな様にリサイクルを行うと、塗装を施したもの（表24中の検体2）、施さなかったもの（表24中の検体3）共にバージン材（表24中の検体1）と比較して燃焼性と、衝撃強度の低下が認められた。

リサイクル材1ターンのもの（表24中の検体2）は衝撃強度の低下が認められるので、衝撃強度の回復剤として熱可塑性エラストマー（東洋紡績（株）製

熱可塑性エラストマー（商品名、およびグレード；ペルプレンP70B）を前記リサイクル材100重量部に対して、10重量部を加え衝撃強度の回復をはかった。熱可塑性エラストマーを添加することで、衝撃強度の回復は見られたが、反面、熱可塑性エラストマーを添加することで燃焼性が低下した。前記の衝撃強度を回復した材料（表24中の検体4）に、燃焼性を付与するために、エポキシ当量が20000程度の臭素化エポキシ（テトラブロモビスフェノールA-テトラブロモビスフェノールA・ジグリシジルエーテルコポリマー（阪本薬品工業（株）製 臭素化エポキシ樹脂 商品名、及びグレード；SR-T20000（数平均分子量は約30000、重量平均分子量は約70000、臭素含有量は52wt%））；臭素化エポキシのパウダーを前記参考例1の押し出し機と、ペレタイザーをもちいてペレット化した材料）を添加した。

それぞれの評価結果を表24に示した。表中の検体1は、前記難燃ABS樹脂樹脂のバージン材、検体2は、前記バージン材を成形加工し、塗装して、粉碎、ペレット化した塗膜が混入のリサイクル1ターンの材料、検体3は塗装をせずに、粉碎し、ペレット化したリサイクル1ターンの材料、検体4は前記検体2のペレットに、衝撃強度を回復させる目的で前記熱可塑性エラストマー（ペルプレン

P70B）のペレットをブレンドした混合樹脂、検体5は前記検体4にさらに

前記難燃剤の臭素化エポキシ（SR-T20000）のペレットをブレンドした混合樹脂ペレットである。

表24中から、リサイクルをすると、衝撃強度と難燃性が低下する。熱可塑性エラストマーを加え衝撃強度の向上をはかるととさらに難燃性が低下する。

難燃性と衝撃強度を共に向上させるには、弾性をもつゴム状材料（ゴム状重合体、熱可塑性エラストマーなど）など衝撃強度の高い材料と難燃剤との併用が有効である。

表24中では、難燃性を回復させるのに臭素化エポキシだけをもちいたが、さらに三酸化アンチモンを併用すれば、なお難燃性は向上する。

難燃性を付与するために添加する臭素化エポキシ（ハロゲン化エポキシ）は、活性水素化合物、例えば、酸性、アルカリ性の物質、アミン化合物、前記塗膜の成分樹脂であるスチレン変性アクリル樹脂が分解して遊離して来るアクリル酸などがあると、前記臭素化エポキシの末端部は反応性が高いので、前記の臭素化エポキシは発熱重合反応をおこし、図4に示されるように発煙を発し、炭化することになる。

この問題を解決するためには、前記臭素化エポキシの末端を、不活性なラジカル（基）によって封止する様な方法が講じられている。

臭素化エポキシを難燃剤としてもちいる理由は、前記臭素化エポキシは樹脂に難燃性を付与するためのハロゲンを含むことと、他の有機臭素化合物の難燃剤より耐候（光）性が比較的高いことによって現在市販されているスチレン系の樹脂の多くに使用されている。

例えば塗料0001のような塗料を用いて成形品に塗装を施す場合には、耐候（光）性は塗膜によって維持されるので、あえて反応性に富む臭素化エポキシの使用は必要なく、難燃剤として安価で、難燃効果の高い（臭素含有量が）テトラブロムビスフェノールA（略号；TBBA）、デカブロモベンゼンなどを添加して難燃性を付与すれば十分である。

（参考例5）

前記ゴム状重合体0004（AnSt-g-EPDM）の主成分であるEPD

Mに公知の方法によってスチレンをグラフト重合させたゴム状重合体〔ゴム状重合体0002 {St-g-EPDM (第3成分はAnSt-g-EPDMと同様にDCP)}, 製造方法はスラリー重合をもちいた, 平均ゴム粒径は1.0 μ m, ゴム含有率は約38%, スチレンのグラフト率が約35%}〕と、PS樹脂 {エー・アンドエムポリスチレン (株) 製PS樹脂 商品名、及びグレード; A&M polystyrene HF77} を重量比でPS/ゴム状重合体0002 = 75/25混ぜあわせ、前記参考例1と同様の装置をもちいてペレット化して、EPDM-PS樹脂 (樹脂0002) を得た。

(参考例6)

参考例5のゴム状重合体0002をさらに、参考例5と同様な方法 (スラリー重合) をもちいてスチレンをグラフトしてゴム状重合体 {St-g-EPDM (第3成分はDCP)} ゴム状重合体0003 平均ゴム粒径は1.0 μ m, ゴム含有率は約38%, スチレンのグラフト率が約55%} を得た。

前記ゴム状重合体0003とPS樹脂 (A&M polystyrene HF77) とを重量比PS/ゴム状重合体0003 = 75/25を混ぜ合わせ、前記参考例5と同様にEPDM-PS樹脂 (樹脂0003) を製造した。

(参考例7)

前記樹脂0002、及び樹脂0003を前記参考例3と同様に、成形機加熱筒内で加熱溶融させ、滞留させてゴム状重合体0002、及びゴム状重合体0003の熱安定性の評価を実施した。

評価結果を表25-1, 25-2に示した。

EPDMを主成分としたゴム状重合体0002、及び0003は前記ゴム状重合体0004と同様に、熱安定性に優れていた。

(参考例8)

熱安定性に優れたゴム状重合体0003であるSt-g-EPDM (スチレンのグラフト率は55wt%, EPDM含有率は38wt%, 第3成分はDCP)

ペレットを25wt%と、PS樹脂（A&M polystyrene HF77）ペレット75wt%の混合樹脂ペレット50wt%に、米国特許4,788,227号明細書（特願昭62-77570号）に記載されている方法にしたがって、ジブチルアミンの存在下に2,6キシレノールを酸化カップリング重合して製造して得られたPPE樹脂を50wt%とをタンブラーを用いて混ぜ合わせ、前記参考例3と同様な装置でペレット化し、St-g-EPDM、及びPS樹脂によって変性された変性PPE（EPDM-PS-PPE（樹脂0005））ペレットを得た。

（参考例9）

前記樹脂0004、樹脂0003、樹脂0005を用いて前記参考例1と同様の方法、及び装置（金型、成形機、押し出し機、ペレタイザーなど）によって、3ターンのリサイクルを繰り返した結果を表26-1, 26-2, 26-3に示した。

本参考例9から熱安定性のよいEPDMを主成分としたゴム状重合体が配合された成形用樹脂では、リサイクルを繰り返しても衝撃強度の低下が認められない。樹脂0003ではリサイクルを繰り返すと衝撃強度に向上が認められたが、これは製造時ゴム状重合体0003の相転換〔合成（スラリー重合）したゴム状重合体St-g-EPDMは、内部はStで外側がEPDMとなっている。このような材料は、相転換（温度と圧力を掛けること内（St）と外（EPDM）を逆にして、相容（溶）性をもたせることを相転換と言う〕して使用する〕が十分ではなく押し出し機をもちいて温度と圧力を掛けリサイクルを繰り返すことで、さらに相転換が進行し、内と外とが入れ替わり、さらに相容（溶）性が向上したゴム状重合体（St-g-EPDM）となった結果である（AnSt-g-EPDM、AnSt-g-PBD、St-g-PBDの場合も同様である）。

（参考例10）

参考例10は、前記参考例9それぞれの成形品に、塗料0001を用いて各ターンごと15 μ m塗装し、塗膜付きのまま粉碎ペレット化を3ターン繰り返した

場合の I Z O D 衝撃強度の測定結果を示した。(表 2 7 - 1, 2 7 - 2, 2 7 - 3)

前記表 2 6 - 1, 2 6 - 2, 2 6 - 3 の I Z O D 衝撃強度の値(塗装無しのケース)と比較すると衝撃強度において低下が認められた。これは上述したように塗膜中の顔料, 染料がリサイクル時加熱溶融の段階で樹脂中に移行し、樹脂中に非相容(溶)な顔料, 染料が増えた結果である。

(実施例 5)

本実施例 5 は、前記参考例 1 0 の各ターンごとそれぞれの樹脂ペレットの衝撃強度の回復を目的のゴム状重合体 0 0 0 4、ゴム状重合体 0 0 0 3 を加え、A S T M - D 4 6 8 に準拠して、I Z O D 衝撃強度の試験片を成形加工した、I Z O D 衝撃強度を測定した(表 2 8 - 1, 2 8 - 2, 2 8 - 3)。

表 2 8 - 1, 2 8 - 2, 2 8 - 3 から、塗膜の混入によって衝撃強度が低下したそれぞれの樹脂は、相容(溶)性のあるゴム状重合体〔ゴム状重合体 0 0 0 4 {A S 樹脂と相容(溶)性}〕, ゴム状重合体 0 0 0 3 {P S 樹脂、および P P E 系樹脂と相容(溶)性}〕を添加することで回復可能であった。削除

(実施例 6)

本実施例 6 は、前記参考例 1 0 うちで樹脂 0 0 0 5 のものを、衝撃強度をゴム状重合体 0 0 0 6 (リサイクル助剤用に、乳化重合によってゴム含有率を高めたゴム状重合体で、P B D に S t をグラフト共重合させたゴム状重合体で、S t のグラフト率は約 6 0 %、ゴム含有率は約 5 0 %、平均ゴム粒径は 0. 4 μ m のゴム状重合体)をもちいて回復させた例である。

前記ゴム状重合体 0 0 0 1 と同様 P B D を主成分とする S t - g - P B D を用いても衝撃強度を回復できた(表 2 8 - 4)。

また、前記ゴム状重合体 0 0 0 3 と、ゴム状重合体(S t - g - P B D ; 塊状重合によって製造された S t のグラフト率は約 4 0 %、ゴム含有率は 8 ~ 1 0 %、平均ゴム粒径 1 μ m 程度、このゴム状重合体は、H I P S 樹脂、変性 P P E 樹脂バージン材などに衝撃強度を付与させるのに初めから用いられている一般のゴ

ム状重合体性状である。)とが混ざり合った変性PPE樹脂の成形加工性は、同様な樹脂、例えばXYRON 220Zや樹脂0004と同じで、2種類のゴム状重合体が混ざり合った事での不具合は認められない。

(実施例7)

本実施例7においては、前記実施例5の樹脂0001のリサイクル1ターンのリサイクル樹脂ペレットに難燃剤、及び難燃助剤として、臭素化エポキシ樹脂〔テトラブロモビスフェノールA-テトラブロモビスフェノールA・ジグリシジルエーテルコポリマー(阪本薬品工業・製 臭素化エポキシ樹脂 商品名、及びグレード;SR-T20000(数平均分子量は約30000、重量平均分子量は約70000、臭素含有量は52wt%)〕〕と、三酸化アンチモンをと添加し難燃化した。

前記リサイクル樹脂ペレットに表29に示す1~6の配合割合でタンブラーを用いて混ぜ合わせ、押し出し機を用いて熔融混練し、ペレット化し、前記ペレットを用いて難燃性を評価する試験片を成形加工し、難燃性を評価した。合わせてIZOD衝撃強度を評価する試験片も成形加工し、難燃剤を添加する事による衝撃強度の低下を招くかどうかを確認した。

表29からEPDM-ASは臭素化エポキシと、三酸化アンチモンにより難燃化が可能で有り、然も本実施例7記載の難燃剤、難燃助剤(三酸化アンチモン)の添加によってもそれ程は衝撃強度が低下しない事が確認された。

本実施例7は、難燃剤(難燃助剤含む)を難燃化予定の樹脂と混ぜ合わせ、熔融混練してペレット化したが、他の実施例として、前記臭素化エポキシ(SR-T20000)は熱可塑性を示す事が確認されているので、SR-T20000をペレット化し、また別にSR-T20000と三酸化アンチモンとを混ぜ合わせた物(例えば混合比は重量比で70/30など)とをペレット化し、難燃剤マスターバッチを作り、前記難燃剤マスターバッチペレット(SR-T20000のペレット、及びSR-T20000と三酸化アンチモンとを混ぜ合わせたペレット)と難燃化予定の樹脂ペレットとをタンブラーなどの混合装置を用いて混ぜ合わせて得られた混合樹脂ペレットを用いる事も可能である。

(参考例 11)

AS樹脂を熱可塑性エラストマー {東レ・デュポン (株) 製ポリエステル系エラストマー 商品名、及びグレード; ハイトレル (Hytrell) 4057, 5557, 7247、及び東洋紡績 (株) 製ポリエステル系エラストマー商品名、及びグレード; ペルプレネ (Pelprene) P70B, P75M, P150B, P40H, S2002 をもちいて変性した熱可塑性エラストマー変性AS樹脂 (略号TPE-AS) 成形品に表4に示す塗料0001を用いて塗装した結果を表30-1, 表30-2に示した。使用した熱可塑性エラストマーはリサイクルによって低下した衝撃強度の回復は可能であるが、いずれも塗膜の付着性を低下させてしまう問題点があった。

(実施例 8)

本実施例8においては、リサイクルによって衝撃強度が低下する原因、並びにその回復にはゴム状重合体の添加が有効であり、また難燃性の回復や、難燃性の付与 (樹脂の改質) には難燃剤 {例えばハロゲン化合物 (臭素化エポキシ)、及び三酸化アンチモン} の添加によって可能であった。

実施例8はそれぞれのリサイクル助剤が添加された、リサイクル材使用の成形品への塗料0001の付着性は十分であることを確認した (表31-1, 表31-2)。塗装適性、及び塗膜性能は問題無く十分に使用に耐えるだけの性能を有していた。

(実施例 9)

本実施例9においては、発泡スチロールを減容化し、ペレット化した発泡スチロールの再生樹脂ペレット75重量部に、前記ゴム状重合体0003を25重量部を混ぜ合わせ混合樹脂ペレットを得た。この混合樹脂ペレットをASTM-D468に準拠して、IZOD衝撃強度の試験片を成形加工し、IZOD衝撃強度を測定したところ、 $5.3 \text{ kg} \cdot \text{cm} / \text{cm}$ の結果であった。

前記発泡スチロールの再生樹脂とゴム状重合体0003 (混合比は発泡スチロ

ールの再生樹脂／ゴム状重合体 0 0 0 = 7 5 / 2 5) の混合樹脂ペレットを前記参考例 1 と同様な装置、方法をもちいて、ペレット化し、発泡スチロールを主原料にもちいたゴム状重合体 0 0 0 3 含有の H I P S (樹脂 0 0 0 7) 樹脂をえた。

この様にして得られた H I P S 樹脂 (樹脂 0 0 0 7) の I Z O D 衝撃強度は、前記混合ペレットの場合ほぼ同じ値の 5. 5 k g - c m / c m であった。

本実施例 9 において、発泡スチロールの場合を例示したが、その他変性 P P E 樹脂に断熱材、防音材などを目的に発泡スチロール、若しくは H I P S 樹脂のブロー成形品が A S S Y された (例えば、張り合わされた成形品) を材質ごとの分離、剥離をせずにそのまま粉碎し、ペレット化したリサイクル材は衝撃強度が低下する。このように低下したリサイクル材に、ゴム状重合体 (例えばゴム状重合体 0 0 0 3, 4, 6 など) を添加することで、リサイクル材の改質が可能である。

(実施例 1 0)

本実施例 1 0 は、前記実施例 9 においては発泡スチロールや、A S S Y 品のリサイクル方法について記したが、A B S 樹脂成形品に、断熱材 (材質は A S 樹脂の発泡スチロールのような発泡成形品) が張り合わされた製品 (例えば、冷蔵庫の内張り (現在の冷蔵庫の内張りは、A B S の真空成形品に断熱材がウレタンフォームを使用しているので、リサイクル時にウレタンフォームとは分離しなくてはならないが、A B S と A S のフォーム (発泡体) にすれば、互いの樹脂は相容 (溶) 性があるので、分離しないため、そのままでリサイクルが可能である。

但し、A S 樹脂には A B S の様なゴム状重合体 (例えば A n S t - g - P B D) が配合されていないので、混ぜ合わせリサイクルすると、衝撃強度などの物性が低下する。

このような場合には、前記リサイクル材に、ゴム状重合体 (A n S t - g - E P D M、あるいは / 及び A n S t - g - P B D など) を添加し、樹脂改質をはかる。

A B S (使用樹脂はスタイラック 1 9 1 F) 樹脂成形品 5 0 重量部と、A S 樹

脂（使用樹脂はK-1158）を窒素ガスを用いて2倍に発泡させた発泡成形品50重量部とを混ぜ合わせ、前記参考例1と同様の装置をもちいてペレット化した。

前記再生ペレットのIZOD衝撃強度は9.2kg-cm/cmであった。この再生ペレットに、ゴム状重合体0005（形態はペレット）を5重量部加え、物性改質した結果、IZOD衝撃強度は17.5kg-cm/cmであった。

（実施例11）

本実施例11は、アクリロニトリル・スチレン共重合体に、アクリル系ゴム（アクリル酸ブチル-ブタジエン共重合体）にAnとStをグラフト重合したアクリル系ゴム含有のアクリロニトリルとスチレンとの共重合体（AnSt-g-ANM-BP）とのブレンドポリマー（ANM-B-AS/AS）〔三菱レイヨン（株）製ASA樹脂、商品名、及びグレード；ダイヤラックS710A（色；ナチュラルカラー）〕を前記参考例3と同様な方法を用いて前記ゴム状重合体の熱安定性を評価し、結果を表33に示した。

前記ゴム状重合体のゴム成分が、アクリル酸ブチルと、ブタジエンとの共重合体であるので、加熱溶融試験の結果、PB部分が熱劣化し、ゴム弾性を喪失し、物性低下が認められたが、AnSt-g-PBDのものとは熱安定性に優れていた。実施例11の結果から、ブタジエンを含有しない飽和のアクリルゴムは、熱安定性に優れたゴムであると推測される。

（実施例12）

本実施例12は、エチレン-プロピレンゴムにAn、及びStをグラフト共重合させたゴム状重合体（AnSt-g-EPM）と、AS樹脂とのブレンドポリマー〔（株）テクノポリマーの樹脂；テクノAES160（EPM-AS；樹脂0008）〕を上記実施例11と同様の方法で熱安定性を評価し、評価結果を表34に示した。前記AnSt-g-EPMは、前記AnSt-g-ANMと熱安定性がよいゴム状重合体であると判断された。

上述の実施形態および実施例は、説明のために例示したもので、本発明としてはそれらに限定されるものではなく、特許請求の範囲、発明の詳細な説明、および図面の記載から当業者が認識することができる本発明の技術的思想に反しない限り、変更、および付加が可能である。

産業上の利用可能性

樹脂成形品のリサイクル方法において、リサイクル助材として、前記樹脂成形品の主成分である前記熱可塑性樹脂に対して相容（溶）性をもち混ぜ合わせて成形可能であるとともに、衝撃強度を向上させる性質を備えたゴム状材料、あるいは難燃剤を添加することにより、物性回復（例えば衝撃強度の回復、難燃性の付与など）および向上を可能にする

表 1

リサイクルによる物性の変化を示した表(塗装成形品)

評価項目	測定法	単位	Blank(ウエア シンの場 合)	リサイクルのターン数			
				1ターン	2ターン	3ターン	
1. 材料の 熱的な性 質	加熱変形温度(18.6kg荷 重)	ASTM-D648	°C	82.9	83.6	82.6	86.3
	Vicat軟化点温度	ASTM-D1525	°C	106.4	106.2	106.6	107.3
	メルト・フローレート	250°C 10kg	g/10min.	24.9	26.3	27.3	27.3
	破断点伸度	ASTM-D638	%	16	17	18	17
2. 材料の 機械的な 性質	引っ張り破断点強度	ASTM-D638	kg/cm ²	433	430	432	431
	曲げ強度	ASTM-D790	kg/cm ²	714	720	733	734
	曲げ弾性率(モジュラス)	ASTM-D790	kg/cm ²	26400	26400	26700	25700
3. その他	Izod衝撃強度(23°C)	ASTM-D256	kg-cm/ cm	14.9	12.8	12.6	10.9
	密度	JIS K6911 5. 2	kg/cm ³	1.067	1.071	1.074	1.072

記事)

成形用樹脂:旭化成工業(株)製 ABS樹脂(商品名、及びグレード;スタイラック191F

色 ;クオーツ・ホワイト(C/A Spec. 99-0400)

塗料 ;塗料0001 色;クオーツ・ホワイト(C/A Spec. 99-0400)で塗装

工程は、射出成形加工→塗装→粉碎・ペレタイズ...で3ターンをリサイクル)

表 2

リサイクルによる物性の変化を示した表(成形品:塗装無し)

評価項目	測定法	単位	Blank (ヴァージン材の場合)	リサイクルのターン数		
				1ターン	2ターン	3ターン
1. 材料の熱的な性質	加熱変形温度 (18.6kg荷重)	°C	82.9	84.4	84.4	86.6
	Vicat軟化点温度	°C	106.4	106.7	106.6	106.9
	メルト・フローレート	g/10min.	24.9	26.3	27	25.8
	破断点伸度	%	16	19	18	19
2. 機械的な性質	引っ張り破断点強度	kg/cm ²	433	432	431	427
	曲げ強度	kg/cm ²	714	710	725	730
	曲げ弾性率(モジュラス)	kg/cm ²	26400	26400	26500	25200
	Izod衝撃強度(23°C)	kg-cm/cm	14.9	13.9	13.1	11.4
3. その他	密度	JIS K6911 5.2	1.067	1.068	1.069	1.069

記事)

成形用樹脂:旭化成工業(株)製 ABS樹脂(商品名、及びグレード;スタイラック191F

色 ;クオーツ・ホワイト(C/A Spec. 99-0400)

塗料 ;塗装無し(射出成形加工→粉碎・ペレタイズ→成形加工……で3ターンをリサイクル)

表 3

塗料#0001の配合表

番号	原材料	配合量(wt%)
1	スチレン変性アクリル樹脂 ワニス	31.1
2	酸化チタン	10.8
3	体質顔料	11.3
4	トルエン	16
5	キシレン	14
6	イソプロピルアルコール	6
7	イソブタノール	10.6
8	添加剤	0.2

記事)

番号1のスチレン変性アクリル樹脂はABS、HiPS、変性PPE樹脂等のスチレン系樹脂と相容(溶)性を示す塗料用の樹脂で、大日本インキ化学工業(株)製のスチレン変性アクリル樹脂商品名はアクリディクA-157である。

表 4

塗料#0002の配合表

番号	原材料	配合量(wt%)
1	スチレン変性アクリル樹脂 ワニス	40
2	酸化チタン	0
3	体質顔料	0
4	トルエン	20.5
5	キシレン	18
6	イソプロピルアルコール	8
7	イソブタノール	13.3
8	添加剤	0.2

記事)

番号1のスチレン変性アクリル樹脂はABS、HiPS、変性PPE樹脂等のスチレン系樹脂と相容(溶)性を示す塗料用の樹脂で、大日本インキ化学工業(株)製のスチレン変性アクリル樹脂商品名はアクリディクA-157である。

表 5

塗料#0003の配合表

番号	原材料	配合量(wt%)
1	スチレン変性アクリル樹脂ワニス	0
2	酸化チタン	0
3	体質顔料	0
4	トルエン	34.2
5	キシレン	30
6	イソプロピルアルコール	13
7	イソブタノール	22.6
8	添加剤	0.2

記事)
番号1のスチレン変性アクリル樹脂はABS、HiPS、変性PPE樹脂等のスチレン系樹脂と相容(溶)性を示す塗料用の樹脂で、大日本インキ化学工業(株)製のスチレン変性アクリル樹脂商品名はアクリディクA-157である。

表 6

塗膜の影響を調査した結果

番号	検体の作成方法	記事		
		Izod衝撃強度の実測値	熱履歴の回数	塗装の回数
1	ヴァージン材(V材)→試験片の成形加工	21.2	1回(試験片の成形加工時)	無し
2	V材→成形加工→粉碎→試験片の成形加工	19.7	2回(成形加工時1回と、試験片の作成時に1回)	無し
3	V材成形品に塗料#0001で塗装して粉碎→試験片の成形加工	15.8	2回(成形加工時1回と、試験片の作成時に1回)	1回
4	V材成形品に塗料#0002で塗装して粉碎→試験片の成形加工	19.5	2回(成形加工時1回と、試験片の作成時に1回)	1回
5	V材成形品に塗料#0003で塗装して粉碎→試験片の成形加工	19.4	2回(成形加工時1回と、試験片の作成時に1回)	1回

記事)

- 1) 成形材料; 旭化成工業(株)製ABS樹脂 商品名及びグレード; スタイラック191H
- 2) Izod衝撃強度の単位; kg-cm/cm
- 3) 乾燥塗膜厚 = 15 μm (但し、この膜厚は塗料0001, 表中番号3の場合で、塗料0002, 3, 表中番号4, 5, に関しては塗装条件(塗料粘度、塗装時間等)は塗料0001, 表中番号3の場合と同じにした。)

表 7

番号	検体の作成方法	記事	
		Izod衝撃強度の実測値	熱履歴の回数
1	ヴァージン材(V材)	20.3	1回(試験片の成形加工時)
2	V材を成形加工し、粉碎した検体	11.8	2回(成形加工時1回と、試験片の作成時に1回)
3	V材を250°C 0.5時間加熱した	11.4	加熱筒内の滞留と、成形加工時1回と、試験片の作成時に1回
4	V材を250°C 1時間加熱した	9.2	加熱筒内の滞留と、成形加工時1回と、試験片の作成時に1回

記事)

- 1)ヴァージン材(V材);住化エービーエス・ラテックス(株)製ABS樹脂
商品名、及びグレード;クララスチック M V F - I K I
2)Izod衝撃強度の単位;kg-cm/cm

表 8

番号	検体の作成方法	記事	
		Izod衝撃強度の実測値	熱履歴の回数
1	ヴァージン材(V材)	11.4	1回(試験片の成形加工時)
2	V材を成形加工し、粉碎した検体	9.9	2回(成形加工時1回と、試験片の作成時に1回)
3	V材を250°C 0.5時間加熱した	8.8	加熱筒内の滞留と、成形加工時1回と、試験片の作成時に1回
4	V材を250°C 1時間加熱した	11.3	加熱筒内の滞留と、成形加工時1回と、試験片の作成時に1回

記事)

- 1)ヴァージン材(V材);住化エービーエス・ラテックス(株)製AS樹脂
商品名、及びグレード;K-1158
2)Izod衝撃強度の単位;kg-cm/cm
3)ノッチ無し

表 9

番号	検体の作成方法	記事	
		Izod衝撃強度の実測値	熱履歴の回数
1	ヴァージン材(V材)	29.6	1回(試験片の成形加工時)
2	V材を成形加工し、粉碎した検体	26.9	2回(成形加工時1回と、試験片の作成時に1回)
3	V材を250℃ 0.5時間加熱した	23.3	加熱筒内の滞留と、成形加工時1回と、試験片の作成時に1回
4	V材を250℃ 1時間加熱した	24.4	加熱筒内の滞留と、成形加工時1回と、試験片の作成時に1回

記事)

- 1)ヴァージン材(V材);住化エービーエス・ラテックス(株)製ABS樹脂に添加されているゴム(AS-g-PBR) 商品名、及びグレード;
クララスチックS3710(ゴム状重合体0001)
- 2)Izod衝撃強度の単位;kg-cm/cm

表 10

番号	検体の作成方法	記事	
		Izod衝撃強度の実測値	熱履歴の回数
1	ヴァージン材(V材)*1)	21.2	1回(試験片の成形加工時)
2	V材を成形加工し、粉碎した検体	19.55	2回(成形加工時1回と、試験片の作成時に1回)
3	V材を250℃ 0.5時間加熱した	12.9	加熱筒内の滞留と、成形加工時1回と、試験片の作成時に1回
4	V材を250℃ 1時間加熱した	9.8	加熱筒内の滞留と、成形加工時1回と、試験片の作成時に1回

記事)

- 1)ヴァージン材(V材);住化エービーエス・ラテックス(株)製ABS樹脂のマザーポリマー 商品名、及びグレード K-2540
- 2)Izod衝撃強度の単位;kg-cm/cm

表 1 1

番号	検体の作成方法	記事	
		Izod衝撃強度の実測値	熱履歴の回数
1	ヴァージン材(V材)	39	1回(試験片の成形加工時)
2	V材を成形加工し、粉碎した検体	38.2	2回(成形加工時1回と、試験片の作成時に1回)
3	V材を250°C 0.5時間加熱した	40.8	加熱筒内の滞留と、成形加工時1回と、試験片の作成時に1回
4	V材を250°C 1時間加熱した	39.6	加熱筒内の滞留と、成形加工時1回と、試験片の作成時に1回

記事)

1)ヴァージン材(V材); 樹脂 0 0 0 4

2)Izod衝撃強度の単位; kg-cm/cm

表 1 2

添加量=ABS樹脂 / ゴム状重合体 0 0 0 1	Izod衝撃強度
100 / 0(添加無し)	11.3
95 / 5	14
90 / 10	16
85 / 15	18.8
80 / 20	20.4
75 / 25	22.9

記事)

1)リサイクル助剤はゴム状重合体 0 0 0 1

2)Izod衝撃強度の単位; kg-cm/cm

表 1 3

添加量=ABS樹脂/ABS樹脂(マザーポリマー)	Izod衝撃強度
100/0(添加無し)	11.3
95/5	12.7
90/10	13.8
85/15	14.4
80/20	15

記事)

1)リサイクル助剤はゴム状重合体0001を含む

[住化エービーエス・ラテックス(株)

のK-2540]

2)Izod衝撃強度の単位;kg-cm/cm

表 1 4

添加量=ABS樹脂/樹脂0004	Izod衝撃強度
100/0(添加無し)	11.3
95/5	13.1
90/10	13.6
85/15	13.8
80/20	未実施

記事)

1)リサイクル助剤は樹脂0004

2)Izod衝撃強度の単位;kg-cm/cm

表 1 5

熱可塑性エラストマー：ペルブレンS2002

評価項目	測定法	単位	パーソン材	5wt%	10wt%	20wt%
1. 熱的な性質	1) 荷重たわみ温度 (18.6kg荷重)	°C	80	79	79	78
	2) 破断点伸度	%	2.9	2.7	2.6	3.4
2. 機械的な性質	3) 引っ張り破断点強度	kg/cm ²	356	365	361	321
	4) 引っ張り降伏点強度	kg/cm ²	398	382	380	368
	5) 引っ張り弾性率	kg/cm ²	21400	20400	20200	17200
	6) 曲げ降伏点強度	kg/cm ²	643	582	569	528
	7) 曲げ弾性率	kg/cm ²	22500	18500	18200	14600
	8) Izod衝撃強度(23°C)	kg-cm/cm	27	26.7	29.6	25.8
	9) Izod衝撃強度(0°C)	kg-cm/cm	32.1	35.7	39.3	46.7

表 1 6

熱可塑性エラストマー：ペルブレンP40H

評価項目	測定法	単位	パーソン材	5wt%	10wt%	20wt%	30wt%
1. 熱的な性質	1) 荷重たわみ温度 (18.6kg荷重)	°C	80	80	80	80	80
	2) 破断点伸度	%	2.9	3.2	3.7	6.9	21.1
2. 機械的な性質	3) 引っ張り破断点強度	kg/cm ²	356	334	319	247	222
	4) 引っ張り降伏点強度	kg/cm ²	398	374	374	306	239
	5) 引っ張り弾性率	kg/cm ²	21400	20300	19100	16000	12000
	6) 曲げ降伏点強度	kg/cm ²	643	593	578	520	431
	7) 曲げ弾性率	kg/cm ²	22500	20500	19900	17600	14400
	8) Izod衝撃強度(23°C)	kg-cm/cm	27	38.8	41.4	44.6	35.8
	9) Izod衝撃強度(0°C)	kg-cm/cm	32.1	29	30.9	35.2	33.9

表 1 7

熱可塑性エラストマー：ペルブレンP70B

評価項目	測定法	単位	ハーシマン材	5wt%	10wt%	20wt%	30wt%
1. 熱的な性質	1) 荷重たわみ温度 (18.6kg荷重)	°C	80	80	80	80	80
	2) 破断点伸度	%	2.9	3.2	3.8	5.8	33.8
2. 機械的な性質	3) 引つ張り破断点強度	kg/cm ²	356	359	353	304	264
	4) 引つ張り降伏点強度	kg/cm ²	398	406	393	347	302
	5) 引つ張り弾性率	kg/cm ²	21400	20100	19800	16600	14100
	6) 曲げ降伏点強度	kg/cm ²	643	626	602	550	505
	7) 曲げ弾性率	kg/cm ²	22500	21100	20200	18100	16300
	8) Izod衝撃強度(23°C)	kg-cm/cm	27	41.1	46.1	54.2	53.6
	9) Izod衝撃強度(0°C)	kg-cm/cm	32.1	29.7	31.6	38.9	38

表 1 8

熱可塑性エラストマー：ペルブレンP150B

評価項目	測定法	単位	ハーシマン材	5wt%	10wt%	20wt%	30wt%
1. 熱的な性質	1) 荷重たわみ温度 (18.6kg荷重)	°C	80	83	82	82	82
	2) 破断点伸度	%	2.9	4.5	3.4	3.8	5
2. 機械的な性質	3) 引つ張り破断点強度	kg/cm ²	356	268	182	173	162
	4) 引つ張り降伏点強度	kg/cm ²	398	268	198	198	185
	5) 引つ張り弾性率	kg/cm ²	21400	16100	10800	9900	9000
	6) 曲げ降伏点強度	kg/cm ²	643	623	610	584	543
	7) 曲げ弾性率	kg/cm ²	22500	21700	19900	18900	17300
	8) Izod衝撃強度(23°C)	kg-cm/cm	27	35.8	29.7	19.8	15.6
	9) Izod衝撃強度(0°C)	kg-cm/cm	32.1	20.2	17.1	16.5	15.8

表 19

熱可塑性エラストマー；ペルブレンP75M

評価項目	測定法	単位	パーソン材	5wt%	10wt%	20wt%	30wt%
1. 熱的な性質	1) 荷重たわみ温度 (18.6kg荷重)	°C	80	79	79	78	76
	2) 破断点伸度	%	2.9	4.4	3.8	5.7	9.4
	3) 引っ張り破断点強度	kg/cm ²	356	343	343	304	257
2. 機械的な性質	4) 引っ張り降伏点強度	kg/cm ²	398	410	400	355	279
	5) 引っ張り弾性率	kg/cm ²	21400	20500	20100	18100	14000
	6) 曲げ降伏点強度	kg/cm ²	643	620	599	537	468
	7) 曲げ弾性率	kg/cm ²	22500	21600	20300	17800	15100
	8) Izod衝撃強度(23°C)	kg-cm/cm	27	39.8	49.5	52	54
	9) Izod衝撃強度(0°C)	kg-cm/cm	32.1	28.7	35.5	40.2	40.1

表 20

評価項目	測定法	単位	パーソン材	リサイクル材(1ターン)	ペルブレンP70 B 8%添加	ペルブレンP70 B 10%添加
1. 熱的な性質	1) 荷重たわみ温度 (18.6kg荷重)	°C	82	84	82	83
	2) 破断点伸度	%	4.5	5.9	5.6	5.4
	3) 引っ張り破断点強度	kg/cm ²	193	190	179	173
2. 機械的な性質	4) 引っ張り降伏点強度	kg/cm ²	201	188	172	169
	5) 引っ張り弾性率	kg/cm ²	22400	23100	20800	19900
	6) 曲げ降伏点強度	kg/cm ²	721	745	731	650
	7) 曲げ弾性率	kg/cm ²	24600	25700	22800	21900
	8) Izod衝撃強度(23°C)	kg-cm/cm	14.5	10.6	18.3	20.3
	9) Izod衝撃強度(0°C)	kg-cm/cm	10.2	7.9	9.2	10.3

表 2 1

添加剤 (リサイクル助剤)	強度(曲げ, 引っ張り等)	衝撃強度	伸び	耐熱性	成形加工 性	表面性
GF(硝子繊維)	↑↑	↓	↓	↑↑	→	↓↓
無機フィラー	↑	↓	↓	↑	→	↓
AS樹脂	→	→	→	→	→	→

表 2 3

添加量=ABS樹脂/ ゴム状重合体 0 0 0 1	Izod衝撃強度
100/0(添加無し)	11.3
85/15	16.7

記事)

- 1)リサイクル助剤はゴム状重合体 0 0 0 1
- 2)Izod衝撃強度の単位; kg-cm/cm

表 2 2

項目	試験項目	試験方法	単位	塗料0001		
				ハーション材	1サイクル	
1.塗装適性	1)外観	JIS K5400 7.1に準ずる。		良好	良好	
	1) 塗膜の乾燥膜厚	ハーマスコープによる。	μm	15以上	15以上	
		2) 鉛筆硬度	JIS K5400 8.4.2に準ずる。		H以上	H以上
	2.塗膜品質	3) 90° 基盤目試験	JIS K5400 5.2に準ずる。		100/100	100/100
		4) 斜め30° 基盤目試験	JIS K5400 5.3に準ずる。		100/100	100/100
		5) 30° クロスカット試験	JIS K5400 5.3に準ずる。	mm	1mm以下	1mm以下
	6) 耐湿性試験		JIS K5400 9.2.2に準ずる。 (98%RT×50°C×24時間)	mm	塗膜 : 異常無し 付着性: 100/100 剥離巾: 1mm以下	塗膜 : 異常無し 付着性: 100/100 剥離巾: 1mm以下
塗膜 : 異常無し 付着性: 100/100 剥離巾: 1mm以下					塗膜 : 異常無し 付着性: 100/100 剥離巾: 1mm以下	
7) 耐水性試験		JIS K5400 8.9.1に準ずる。 (40°C×24時間)	mm	塗膜 : 異常無し 付着性: 100/100 剥離巾: 1mm以下	塗膜 : 異常無し 付着性: 100/100 剥離巾: 1mm以下	

表 2 4

項目	検体1	検体2	検体3	検体4	検体5
材料	100	—	—	—	—
ABS樹脂(ウァージン材)	—	100	—	100	100
ABS樹脂(リサイクル材)	—	—	100	—	—
ABS樹脂(リサイクル材)	—	—	—	10	10
衝撃強度回復剤 (熱可塑性エラストマー)	—	—	—	—	3
難燃剤(臭素化エポキシ)	—	—	—	—	—
残炎時間(秒)	1~2	1~9	1~13	5~26	1~13
残炎時間合計(秒)	14	37	54	111	37
残じん時間(秒)	2~18	16~33	20~44	0~45	1~26
平均残じん時間(秒)	9.4	22.8	34.6	24.4	14.8
滴下率	0/5	0/5	0/5	2/5	0/5
綿の発火率	0/5	0/5	0/5	2/5	0/5
総合評価	V-0	V-1	V-1	V-2	V-1
残炎時間(秒)	1~6	1~6	1~4	0~14	2~13
残炎時間合計(秒)	28	30	20	57	51
残じん時間(秒)	0~3	1~32	6~27	0	0~17
平均残じん時間(秒)	0.6	10	16.6	0	4.2
滴下率	0/5	0/5	0/5	5/5	2/5
綿の発火率	0/5	0/5	0/5	5/5	1/5
総合評価	V-0	V-1	V0	V-2	V-2
引っ張り強度(kg/cm ²)	363	365	367	345	354
降伏伸び率(%)	2.4	2.4	2.5	2.9	2.9
破断伸び率(%)	11.4	11.5	8.3	10.9	10.6
Izod衝撃強度(kg-cm/cm)	11.3	10.2	11.6	12.4	11.9

記事)

1. 試験片の作成方法

- 1) 樹脂乾燥時間: 80°C 3時間
- 2) 成型時の樹脂温度: 220°C
- 3) 試験片の状態調節: 温度23°C, 湿度50%雰囲気中で24時間放置。

2. 試験方法

- 1) 燃焼試験: 燃焼性規格UL-94に従う。
- 2) 引っ張り試験: JIS K 7113に準拠する。
- 3) 曲げ強度: JIS K 7203に準拠する。
- 4) 衝撃試験: JIS K 7110に準拠する。

表25-1
樹脂0002の場合

検体	Izod衝撃強度
バージン材	5.8
ページ品	5.9
0.5時間加熱溶融滞留品	未実施
1時間加熱溶融滞留品	5.8

単位; kg-cm/cm

Izod衝撃強度の測定方法; ASTM-D256

表25-2
樹脂0003の場合

検体	Izod衝撃強度
バージン材	9.6
ページ品	9.9
0.5時間加熱溶融滞留品	未実施
1時間加熱溶融滞留品	9.6

単位; kg-cm/cm

Izod衝撃強度の測定方法; ASTM-D256

表26-1
EPDM-AS(樹脂0004)/塗装無し

評価項目	測定法	単位	バージン材	1ターン	2ターン	3ターン
1. 熱的な性質	ASTM-D468	°C	86.1	86.2	86.7	87.7
1) 荷重たわみ温度 (18.6kg荷重)						
2. 機械的な性質						
1) 破断点強度	ASTM-D638	kg/cm ²	489.6	492.2	493.5	469.4
2) 引つ張り破断点伸度	ASTM-D638	%	16.6	15.3	15.4	14.8
3) 曲げ降伏点強度	ASTM-D790	kg/cm ²	760.6	767.7	765.3	765.2
4) 曲げ弾性率	ASTM-D790	kg/cm ²	27600	27600	27500	27800
5) Izod衝撃強度	ASTM-D256	kg-cm/cm	18.8	18.8	18.7	18.9
3. その他	FOM120時間照射	色差(ΔE)	0.3	0.3	0.4	0.3

表26-2
EPDM-PS(樹脂0003)/塗装無し

評価項目	測定法	単位	バージン材	1ターン	2ターン	3ターン
1. 熱的な性質	ASTM-D468	°C	85.0	85.6	85.9	85.5
1) 荷重たわみ温度 (18.6kg荷重)						
2. 機械的な性質						
1) 破断点強度	ASTM-D638	kg/cm ²	222.5	229.2	239.0	242.9
2) 引つ張り破断点伸度	ASTM-D638	%	72.1	39.6	47.2	47.3
3) 曲げ降伏点強度	ASTM-D790	kg/cm ²	340.5	339.5	338.6	342.2
4) 曲げ弾性率	ASTM-D790	kg/cm ²	20399	20760	20861	20907
5) Izod衝撃強度	ASTM-D256	kg-cm/cm	6.20	6.40	6.45	6.90
3. その他	FOM120時間照射	色差(ΔE)	0.4	0.3	0.3	0.3

表26-3
EPDM-PS-PPE(樹脂0005)/塗装無し

評価項目	測定法	単位	バージン材	1ターン	2ターン	3ターン
1. 熱的な性質	ASTM-D468	°C	87.7	89.6	90.4	89.7
1) 荷重たわみ温度 (18.6kg荷重)						
2. 機械的な性質						
1) 破断点強度	ASTM-D638	kg/cm ²	35.0	34.4	41.2	36.7
2) 引つ張り破断点伸度	ASTM-D638	%	468	473	479	508
3) 曲げ降伏点強度	ASTM-D790	kg/cm ²	755	778	788	787
4) 曲げ弾性率	ASTM-D790	kg/cm ²	22200	22600	22900	22600
5) Izod衝撃強度	ASTM-D256	kg-cm/cm	11.1	11.1	10.8	10.9

表27-1

EPDM-AS(樹脂0004)/塗装(塗料0001 15 μ m)有り

評価項目		測定法	単位	ハージン材	1ターン	2ターン	3ターン
2. 機械的 な性質	5) Izod衝撃強度(23°C)	ASTM-D256	kg-cm/cm	18.8	17.4	16.0	15.1

表27-2

EPDM-PS(樹脂0003)/塗装(塗料0001 15 μ m)有り

評価項目		測定法	単位	ハージン材	1ターン	2ターン	3ターン
2. 機械的 な性質	5) Izod衝撃強度(23°C)	ASTM-D256	kg-cm/cm	6.5	6.3	6.1	5.8

表27-3

EPDM-PS-PPE(樹脂0005)/塗装(塗料0001 15 μ m)有り

評価項目		測定法	単位	ハージン材	1ターン	2ターン	3ターン
2. 機械的 な性質	5) Izod衝撃強度(23°C)	ASTM-D256	kg-cm/cm	13.3	12.7	12.0	11.9

表28-1

EPDM-AS(樹脂0001)/AnSt-g-EPDM(ゴム状重合体0005)

リサイクル助剤(ゴム状重合体0001)添加量(wt%)	バージン材	1ターン	2ターン	3ターン
添加無し	18.8	17.4	16.0	15.1
1wt%	—	18.4	17.0	15.5
3wt%	—	20.3	19.0	17.7
5wt%	—	21.6	20.9	18.7
7wt%	—	未実施	21.5	19.8
9wt%	—	未実施	未実施	20.8

表28-2

EPDM-PS(樹脂0002)/St-g-EPDM(ゴム状重合体0003)

リサイクル助剤(ゴム状重合体0002)添加量(wt%)	バージン材	1ターン	2ターン	3ターン
添加無し	6.5	6.3	6.1	5.8
1wt%	—	6.9	6.2	6.3
3wt%	—	7.3	7.2	7.1
5wt%	—	7.7	7.5	7.7
7wt%	—	8.2	未実施	7.9
9wt%	—	8.9	未実施	8.7

表28-3

EPDM-PS-PPE(樹脂0004)/St-g-EPDM(ゴム状重合体0003)

リサイクル助剤(ゴム状重合体0002)添加量(wt%)	バージン材	1ターン	2ターン	3ターン
添加無し	13.3	12.7	12.0	11.9
1wt%	—	12.9	12.5	12.2
3wt%	—	14.5	14.3	12.4
5wt%	—	16.8	15.7	14.2
7wt%	—	17.6	18.0	16.5
9wt%	—	20.1	19.7	17.7

表28-4

EPDM-PS-PPE(樹脂0004)/St-g-PBD(ゴム状重合体0006)

リサイクル助剤(ゴム状重合体0006)添加量(wt%)	バージン材	1ターン	2ターン	3ターン
添加無し	13.3	12.7	12.0	11.9
1wt%	—	15.7	未実施	14.2
3wt%	—	24.7	23.9	19.9
5wt%	—	未実施	未実施	26.7
7wt%	—	未実施	未実施	31.4
9wt%	—	未実施	未実施	31.3

表29

項目	配合1	配合2	配合3	配合4	配合5	配合6
配合割合 (wt%)	100	100	100	100	100	100
EPDM-AS	100	100	100	100	100	100
臭素化エポキシ樹脂	0	25	28	30	33	36
三酸化アンチモン	0	6	7	8	8	9
臭素含有量 (wt%)	8.4	10.0	10.9	11.4	12.3	13.0
1回目残炎時間(秒)	30~58	18~33	3~30	3~18	<1	≤1
2回目残炎時間(秒)	0~10	0~13	1~9	1~3	≤1	1~3
残炎時間合計(秒)	223	140	117	73	≤5	10
残じん時間(秒)	7~20	14~77	22~49	0~41	0~12	0~17
滴下率	5/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5
綿の発火率	5/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5
総合評価	可燃	HB(≡V-1)	V-1	V-1	V-0	V-0
1回目残炎時間(秒)	18~46	>1~55	1~26	1~9	≤1	≤1
2回目残炎時間(秒)	—	>0~53	2~23	2~19	1~2	1~2
残炎時間合計(秒)	>248	>187	124	64	10	11
残じん時間(秒)	>18~28	3~34	14~25	7~29	6~29	7~30
滴下率	5/5	3/5	2/5	0/5	0/5	0/5
綿の発火率	5/5	2/5	1/5	0/5	0/5	0/5
総合評価	可燃	HB	V-2	V-1	V-0	V-0
Izod衝撃強度(単位: kg-cm/cm)	18.8	18.3	17.2	17.8	17.8	17.8

表30-1

評価項目	試験方法、及び条件		判定基準	ハイトレル		
	基板目セロテープ試験	クロスカット試験		4057	5557	7247
付着性	基板目セロテープ試験 (1mm x 1mm, 100個)	クロスカット試験	100/100	100/10 0	100/10 0	100/10 0
耐湿性	40°C, 90%RH中120hr. 試験	外観	剥離巾1mm以下	5	5	5
耐温水性	40°C, 120時間浸漬	基板目セロテープ試験 (1mm x 1mm, 100個)	膨れなど無きこと	一部ブリスター	一部ブリスター	異常無し
		クロスカット試験	100/100	50/100	50/100	50/100
耐温水性	40°C, 120時間浸漬	外観	剥離巾1mm以下	2	2	3
		クロスカット試験	膨れなど無きこと	一部ブリスター	一部ブリスター	異常無し
耐温水性	40°C, 120時間浸漬	基板目セロテープ試験 (1mm x 1mm, 100個)	100/100	90/100	95/100	100/100
		クロスカット試験	剥離巾1mm以下	2	3	4

表30-2

評価項目	試験方法、及び条件		判定基準	パールブレン					
	基板目セロテープ試験	クロスカット試験		P70B	P75M	P150B	P40H	S2002	
付着性	基板目セロテープ試験 (1mm x 1mm, 100個)	クロスカット試験	100/100	100/10 0	100/10 0	100/10 0	100/10 00	100/10 00	
耐湿性	40°C, 90%RH中120hr. 試験	外観	剥離巾1mm以下	5	5	5	5	5	
		クロスカット試験	膨れなど無きこと	一部ブリスター	一部ブリスター	一部ブリスター	一部ブリスター	一部ブリスター	
耐温水性	40°C, 120時間浸漬	基板目セロテープ試験 (1mm x 1mm, 100個)	100/100	50/100	50/100	50/100	50/100	50/100	
		クロスカット試験	剥離巾1mm以下	2	2	3	2	2	
耐温水性	40°C, 120時間浸漬	外観	剥離巾1mm以下	2	2	3	2	2	
		クロスカット試験	膨れなど無きこと	一部ブリスター	一部ブリスター	一部ブリスター	一部ブリスター	一部ブリスター	
耐温水性	40°C, 120時間浸漬	基板目セロテープ試験 (1mm x 1mm, 100個)	100/100	90/100	95/100	100/100	90/100	90/100	
		クロスカット試験	剥離巾1mm以下	2	3	4	3	3	

記事)クロスカット試験の評価基準; 5=異常無し, 4=わずかに剥離, 3=少し剥離, 2=かなり剥離, 1=全面剥離

表31-1

評価項目	試験方法、及び条件	判定基準	リサイクル材:ABS樹脂(スタイラック191H)			リサイクル材:HIPS樹脂(スタイロン492)		
			リサイクル助剤:ゴム状重合体0001を5重量%添加	リサイクル助剤:ゴム状重合体0005を5重量%添加	リサイクル助剤:SR-T2000010重量%、及び三酸化アンチモンを3重量%添加	リサイクル助剤:ゴム状重合体0002を5重量%添加	リサイクル助剤:ゴム状重合体0006を5重量%添加	リサイクル助剤:SR-T2000010重量%、及び三酸化アンチモンを3重量%添加
付着性	碁盤目セロテープ試験 (1mm x 1mm, 100個)	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	
	クロスカット試験	剥離巾1mm以下	1mm以下	1mm以下	1mm以下	1mm以下	1mm以下	
耐湿性	外観	膨れなど無きこ	異常無し	異常無し	異常無し	異常無し	異常無し	
	碁盤目セロテープ試験 (1mm x 1mm, 100個)	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	
耐温水性	クロスカット試験	剥離巾1mm以下	1mm以下	1mm以下	1mm以下	1mm以下	1mm以下	
	外観	膨れなど無きこ	異常無し	異常無し	異常無し	異常無し	異常無し	
耐温水性	碁盤目セロテープ試験 (1mm x 1mm, 100個)	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	
	クロスカット試験	剥離巾1mm以下	1mm以下	1mm以下	1mm以下	1mm以下	1mm以下	

表31-2

評価項目	試験方法、及び条件	判定基準	リサイクル材:変性PPE樹脂(XYRON 100Z)			リサイクル材:変性PPE樹脂(XYRON 220Z)		
			リサイクル助剤:ゴム状重合体0002を5重量%添加	リサイクル助剤:ゴム状重合体0006を5重量%添加	リサイクル助剤:SR-T2000010重量%、及び三酸化アンチモンを3重量%添加	リサイクル助剤:ゴム状重合体0002を5重量%添加	リサイクル助剤:ゴム状重合体0006を5重量%添加	リサイクル助剤:SR-T2000010重量%、及び三酸化アンチモンを3重量%添加
付着性	碁盤目セロテープ試験 (1mm x 1mm, 100個)	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	
	クロスカット試験	剥離巾1mm以下	1mm以下	1mm以下	1mm以下	1mm以下	1mm以下	
耐湿性	外観	膨れなど無きこ	異常無し	異常無し	異常無し	異常無し	異常無し	
	碁盤目セロテープ試験 (1mm x 1mm, 100個)	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	
耐温水性	クロスカット試験	剥離巾1mm以下	1mm以下	1mm以下	1mm以下	1mm以下	1mm以下	
	外観	膨れなど無きこ	異常無し	異常無し	異常無し	異常無し	異常無し	
耐温水性	碁盤目セロテープ試験 (1mm x 1mm, 100個)	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	
	クロスカット試験	剥離巾1mm以下	1mm以下	1mm以下	1mm以下	1mm以下	1mm以下	

表32

ANM-AS(S710A)	IZOD衝撃強度
バージン材	29.5
ページ品	28.2
0.5時間加熱溶融滞留品	23.7
1時間加熱溶融滞留品	22.7

単位; kg-cm/cm

IZOD衝撃強度の測定方法; ASTM-D256

表33

樹脂0008	IZOD衝撃強度
バージン材	41.5
ページ品	40.5
0.5時間加熱溶融滞留品	未実施
1時間加熱溶融滞留品	36.5

単位; kg-cm/cm

IZOD衝撃強度の測定方法; ASTM-D256

請求の範囲

1. 熱可塑性樹脂が主成分である樹脂成形品をリサイクルする樹脂成形品のリサイクル方法において、

リサイクル材の物性を回復するために添加するリサイクル助材として、前記樹脂成形品の主成分である前記熱可塑性樹脂に対して相容（溶）性をもち混ぜ合わせて成形可能であるとともに、熱可塑性を示すゴム状材料を添加することを特徴とする樹脂成形品のリサイクル方法。

2. 前記ゴム状材料は、その分子構造に2重結合を有することを特徴とする請求項1記載の樹脂成形品のリサイクル方法。

3. 前記ゴム状材料は、その分子構造に2重結合を有しないことを特徴とする請求項1記載の樹脂成形品のリサイクル方法。

4. 前記2重結合が、分子構造の直鎖に配されていることを特徴とする請求項2記載の樹脂成形品のリサイクル方法。

5. 前記2重結合が、分子構造の側鎖に配されていることを特徴とする請求項3記載の樹脂成形品のリサイクル方法。

6. 前記ゴム状材料は、ポリタジエンを主成分とすることを特徴とする請求項4記載の樹脂成形品のリサイクル方法。

7. 前記ゴム状材料は、エチレン-プロピレンターポリマーを主成分とすることを特徴とする請求項5記載の樹脂成形品のリサイクル方法。

8. 前記ゴム状材料は、エチレン-プロピレンゴム、またはアクリルゴムを主成分とすることを特徴とする請求項3記載の樹脂成形品のリサイクル方法。

9. 前記ゴム状材料は、前記樹脂成形品の主成分である熱可塑性樹脂と同一または類似の樹脂骨格を有することを特徴とする請求項1記載の樹脂成形品のリサイクル方法。

10. 前記樹脂成形品の主成分である熱可塑性樹脂が、A S樹脂、A B S樹脂、またはこれらの樹脂を主成分とするポリマーアロイ、あるいはポリマーブレ

ンドであって、

前記ゴム状材料に付加する樹脂骨格がアクリロニトリル（略号；A n，）とスチレン（略号；S t）である

ことを特徴とする請求項 9 記載の樹脂成形品のリサイクル方法。

1 1. 前記樹脂成形品の主成分である熱可塑性樹脂が、P S樹脂、H I P S樹脂、P P E樹脂、またはこれらの樹脂を主成分とするポリマーアロイ、あるいはポリマーブレンドであって、

前記ゴム状材料に付加する樹脂骨格がスチレン（略号；S t）であることを特徴とする請求項 9 記載の樹脂成形品のリサイクル方法。

1 2. 前記ゴム状材料は、アクリロニトリル（略号；A n）とスチレン（略号；S t）とをグラフト重合（グラフト共重合）させた 3 元共重合体〔ブタジエンゴム含有（の）アクリロニトリル（と）スチレン（との）3 元グラフト共重合体（略号；A n S t - g - P B，A n S t - g - P B R，あるいはA n S t - g - P B（D，R））〕である

ことを特徴とする請求項 1 0 記載の樹脂成形品のリサイクル方法。

1 3. 前記ゴム状材料は、エチレン-プロピレンターポリマーにアクリロニトリル（略号；A n）とスチレン（略号；S t）とをグラフト重合（グラフト共重合）させた 3 元グラフト共重合体（エチレン-プロピレンターポリマー含有（の）アクリロニトリル（と）スチレン（との）3 元グラフト共重合体（略号；A n S t - g - E P D M））である

ことを特徴とする請求項 1 0 記載の樹脂成形品のリサイクル方法。

1 4. 前記ゴム状材料は、エチレン-プロピレンゴムにアクリロニトリル（略号；A n）とスチレン（略号；S t）とをグラフト重合（グラフト共重合）させた 3 元グラフト共重合体（エチレン-プロピレンゴム含有（の）アクリロニトリル（と）スチレン（との）3 元グラフト共重合体（略号；A n S t - g - E P M））であることを特徴とする請求項 1 0 記載の樹脂成形品のリサイクル方法。

1 5. 前記ゴム状材料は、アクリルゴムにアクリロニトリル（略号；A n）とスチレン（略号；S t）とをグラフト重合（グラフト共重合）させた 3 元共重合体（アクリルゴム含有（の）アクリロニトリル（と）スチレン（との）3 元グ

ラフト共重合体（略号；A n S t - g - A N M）} である

ことを特徴とする請求項 1 0 記載の樹脂成形品のリサイクル方法。

1 6. 前記ゴム状材料は、アクリルゴムにスチレン（略号；S t）とをグラフト重合（グラフト共重合）させた共重合体 {アクリルゴム含有（の）スチレン（との）グラフト共重合体（略号；S t - g - A N M）} である

ことを特徴とする請求項 1 1 記載の樹脂成形品のリサイクル方法。

1 7. 前記ゴム状材料は、ブタジエンにスチレン（略号；S t）とをグラフト重合（グラフト共重合）させたポリブタジエン含有（の）スチレン（との）グラフト共重合体 {略号；S t - g - P B、S t - g - P B R、あるいはS t - g - P B（D、R）} } である

ことを特徴とする請求項 1 1 記載の樹脂成形品のリサイクル方法。

1 8. 前記ゴム状材料は、エチレン-プロピレンターポリマーにスチレン（略号；S t）とをグラフト重合（グラフト共重合）させた共重合体 {エチレン-プロピレンターポリマー含有（の）スチレン（との）グラフト共重合体 {略号；S t - g - E P D M）} } である

ことを特徴とする請求項 1 1 記載の樹脂成形品のリサイクル方法。

1 9. 前記ゴム状材料は、エチレン-プロピレンゴムにスチレン（略号；S t）とをグラフト重合（グラフト共重合）させた共重合体 {エチレン-プロピレンゴム含有（の）スチレン（との）グラフト共重合体 {略号；S t - g - E P M）} } である

ことを特徴とする請求項 1 1 記載の樹脂成形品のリサイクル方法。

2 0. 前記ゴム状材料は、乳化重合または溶液重合、あるいはスラリー重合によって製造された

ことを特徴とする請求項 1 記載の樹脂成形品のリサイクル方法。

2 1. 前記乳化重合または溶液重合によって製造された前記ゴム状材料のゴム成分の含有量が、2 0 重量%以上である

ことを特徴とする請求項 2 0 記載の樹脂成形品のリサイクル方法。

2 2. 前記乳化重合または溶液重合によって製造された前記ゴム状材料のグラフト率は、3 0 重量%以上である

ことを特徴とする請求項 20 記載の樹脂成形品のリサイクル方法。

23. 前記ゴム状材料は、前記樹脂成形品の主成分である熱可塑性樹脂と加熱溶融し該熱可塑性樹脂中に微分散したときの粒径が $0.05\ \mu\text{m} \sim 50\ \mu\text{m}$ で、かつアスペクト比（縦と横の比）が 0.1 以上である

ことを特徴とする請求項 1 記載の樹脂成形品のリサイクル方法。

24. 前記ゴム状材料は、走査型視差熱分析機（器）をもちいて測定したガラス転移点温度（略号； T_g ）が 200°C 以下である

ことを特徴とする請求項 1 記載の樹脂成形品のリサイクル方法。

25. 前記ゴム状材料はその分子構造に、単独のあるいは 2 種以上の弾性を持つ分子構造を含んでいる

ことを特徴とする請求項 1 記載の樹脂成形品のリサイクル方法。

26. 前記添加されるゴム状材料は、1 種類の単品または 2 種類以上を混合したものである

ことを特徴とする請求項 1 記載の樹脂成形品のリサイクル方法。

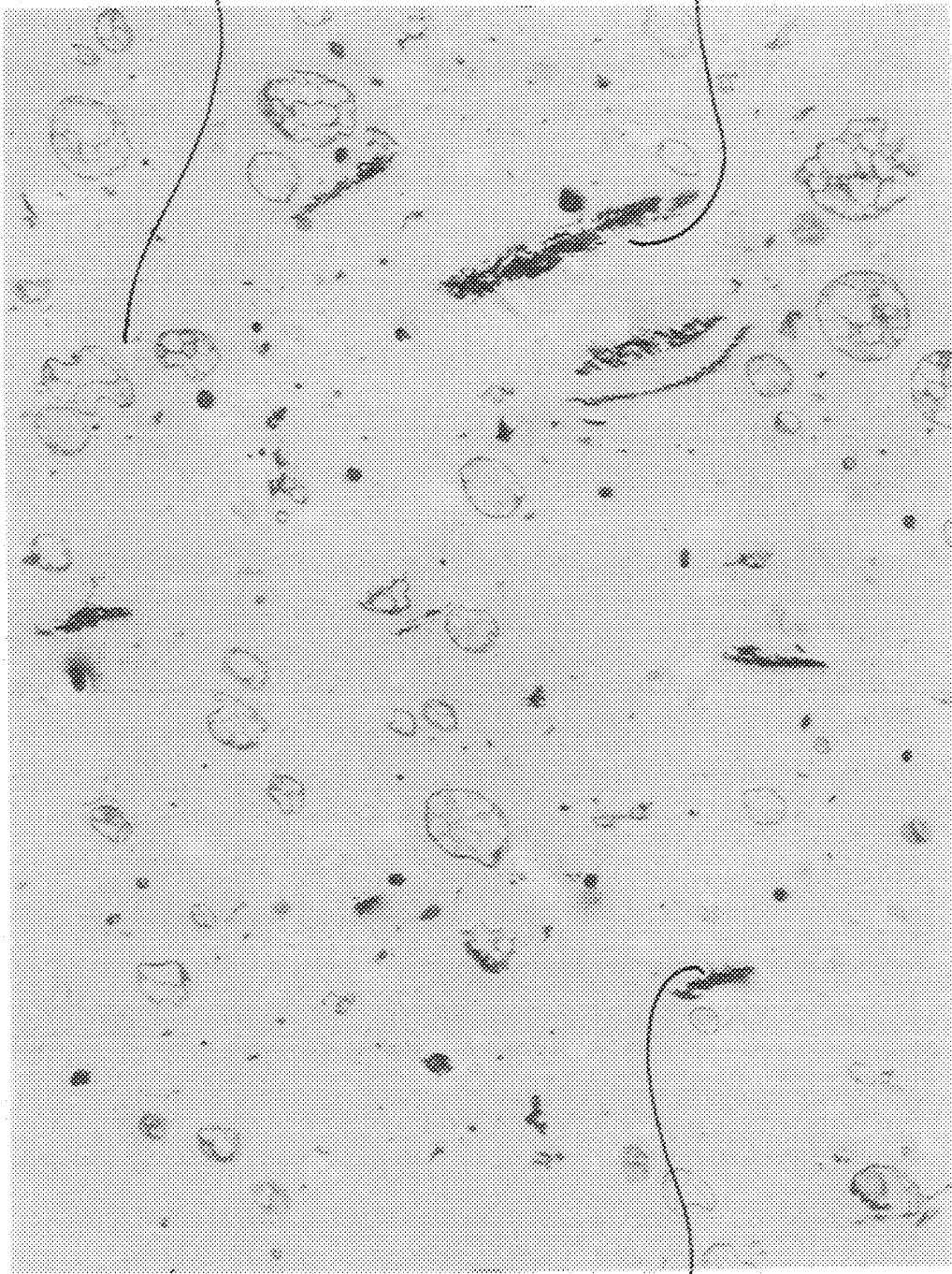
27. 前記添加されるゴム状材料は、粒径の異なる材料を混合したものである

ことを特徴とする請求項 1 および 26 記載の樹脂成形品のリサイクル方法。

図1

剥がれ、欠落
(塗料中の顔料)

剥がれ、欠落
(樹脂中の顔料)



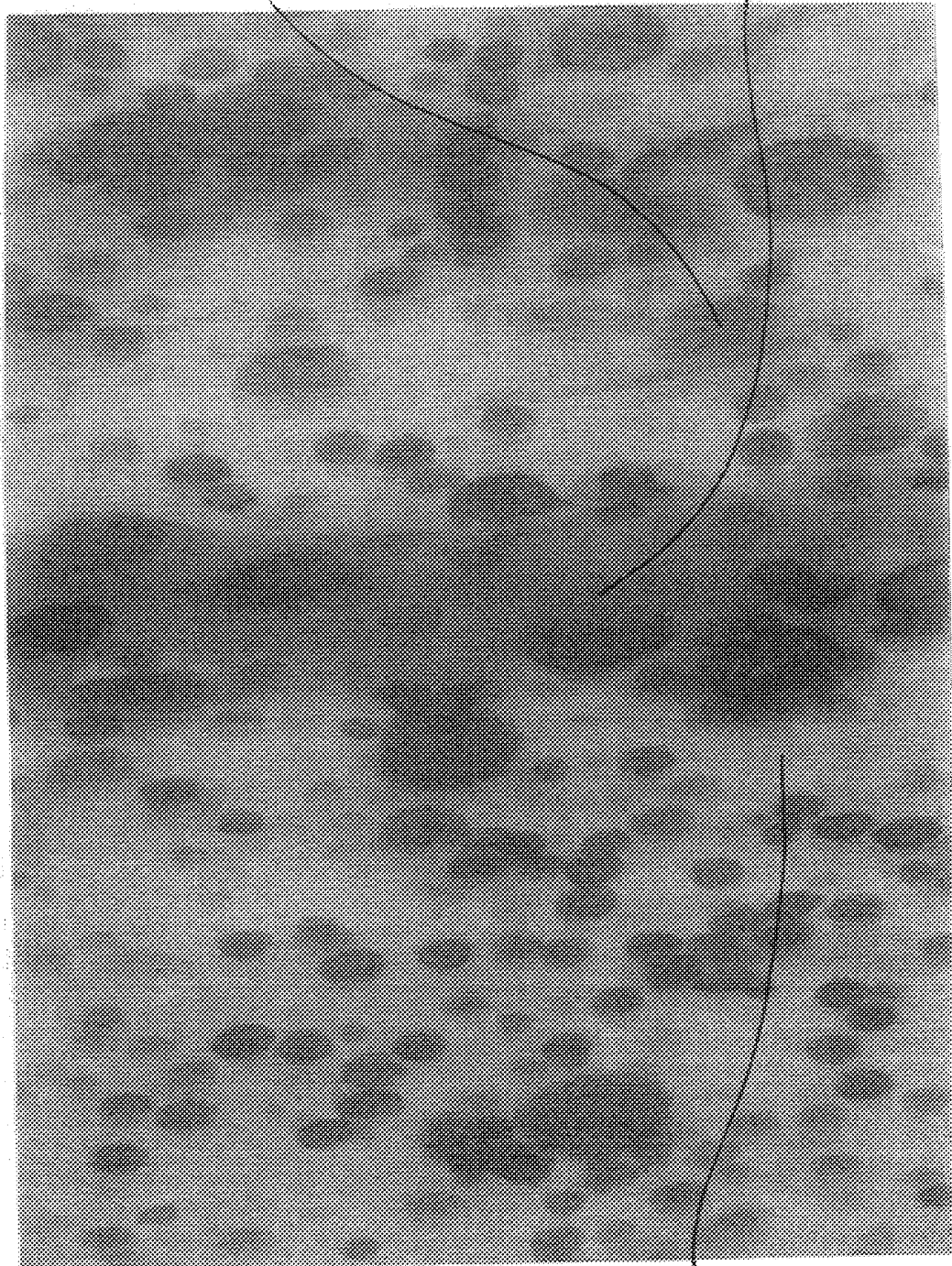
×10,000 1 cm = 1 μm

剥がれ、欠落
(樹脂中の顔料)

図2

ABS樹脂中のゴム成分

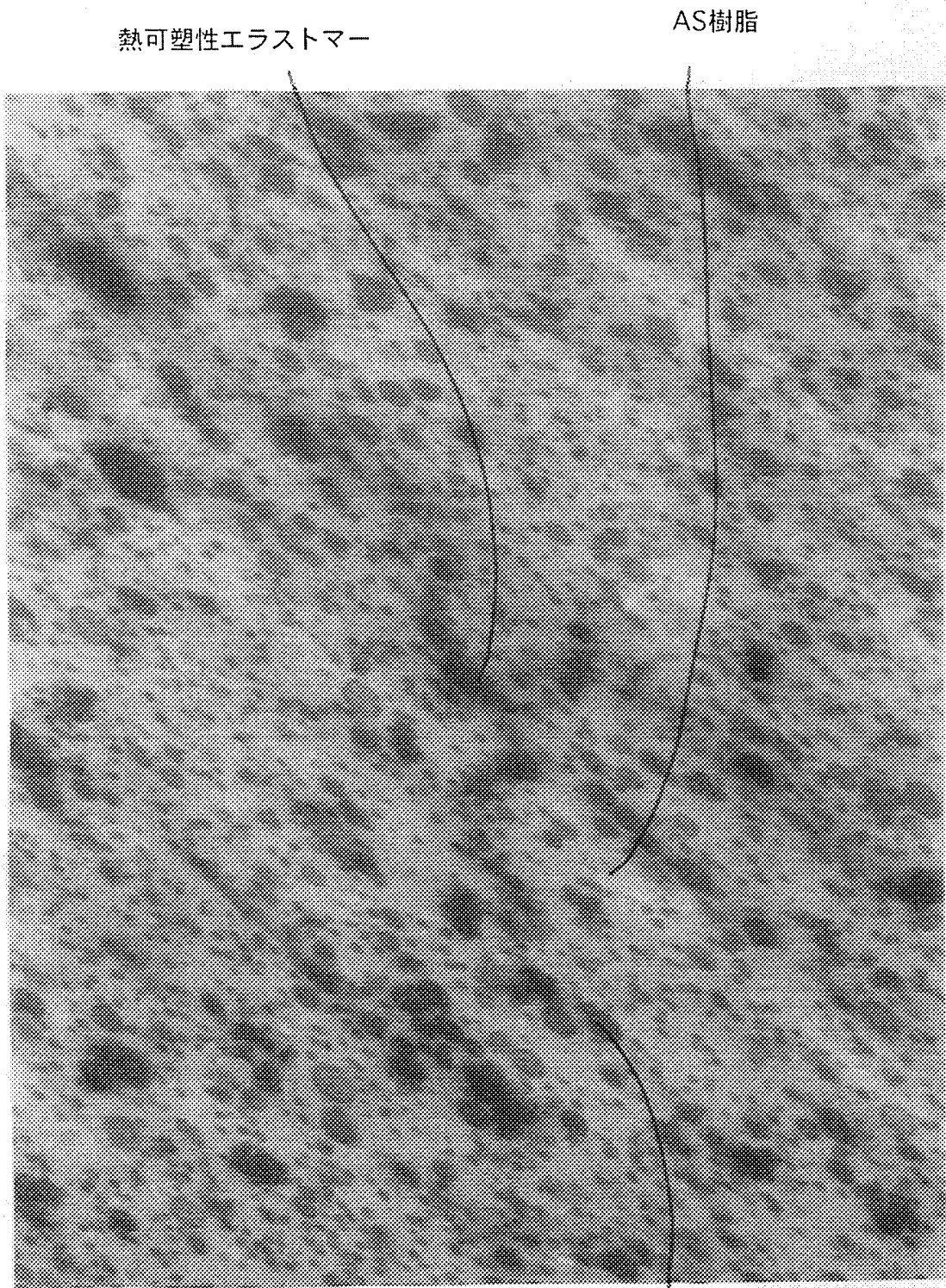
熱可塑性エラストマー



2.5cm=500nm

AS樹脂

図3



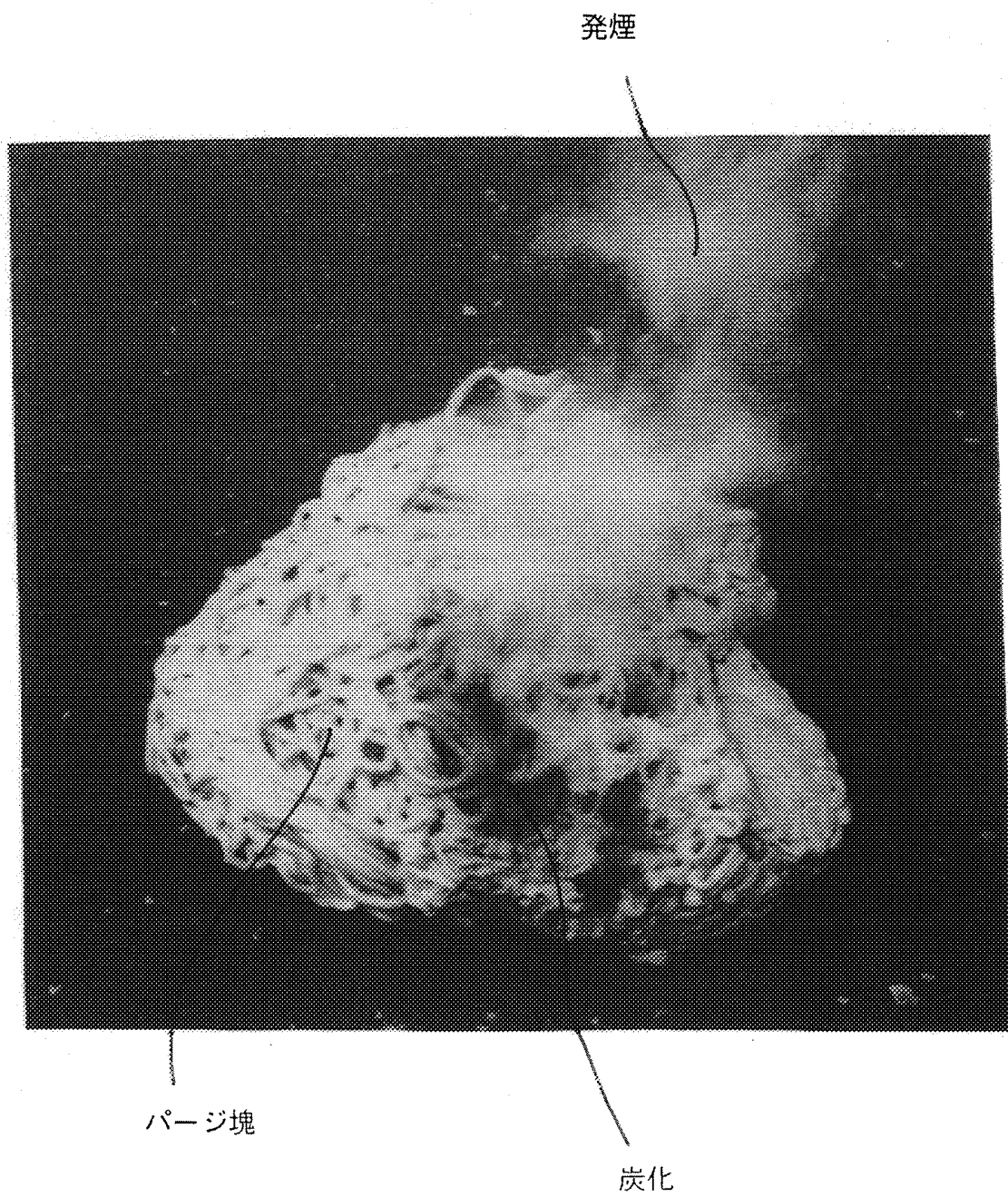
熱可塑性エラストマー

AS樹脂

2.5cm = 2 μm

ABS樹脂中のゴム成分

図4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/01426

<p>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl⁷ B29B17/00, C08J11/06, C08L101/00, C08L21/00</p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>																	
<p>B. FIELDS SEARCHED</p> <p>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl⁷ B29B17/00, C08J11/06, C08L101/00, C08L21/00</p> <p>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000</p> <p>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) WPI (DIALOG)</p>																	
<p>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP, 07-228722, A (GE Plastics Japan Ltd.), 29 August, 1995 (29.08.95), Claim 1; Par. Nos. [0027], [0028], [0029] & EP, 668312, A & CN, 1113499, A</td> <td>1-9, 17, 20-22, 24-26</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP, 08-245756, A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 24 September, 1996 (24.09.96), Claims 1, 2, 3, 4, 11, 12, 13; Par. Nos. [0008], [0014], [0025], [0026] & WO, 96028514, A & EP, 761763, A</td> <td>1-12, 20-22, 24-26</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP, 06-192570, A (Bayer Aktiengesellschaft), 12 July, 1994 (12.07.94), Claim 1; Par. Nos. [0041], [0042], [0043], [0044] & FI, 933254, A & DE, 4223864, A & EP, 583595, A & DE, 4310850, A & ES, 2086832, T & DK, 583595, T</td> <td>1-9, 20, 21, 24-26</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP, 11-35760, A (DENKI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA), 09 February, 1999 (09.02.99), Claim 1, Claim 2; Par. Nos. [0028], [0029], [0030], [0031], [0032], [0049] (Family: none)</td> <td>1-26</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	JP, 07-228722, A (GE Plastics Japan Ltd.), 29 August, 1995 (29.08.95), Claim 1; Par. Nos. [0027], [0028], [0029] & EP, 668312, A & CN, 1113499, A	1-9, 17, 20-22, 24-26	X	JP, 08-245756, A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 24 September, 1996 (24.09.96), Claims 1, 2, 3, 4, 11, 12, 13; Par. Nos. [0008], [0014], [0025], [0026] & WO, 96028514, A & EP, 761763, A	1-12, 20-22, 24-26	X	JP, 06-192570, A (Bayer Aktiengesellschaft), 12 July, 1994 (12.07.94), Claim 1; Par. Nos. [0041], [0042], [0043], [0044] & FI, 933254, A & DE, 4223864, A & EP, 583595, A & DE, 4310850, A & ES, 2086832, T & DK, 583595, T	1-9, 20, 21, 24-26	Y	JP, 11-35760, A (DENKI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA), 09 February, 1999 (09.02.99), Claim 1, Claim 2; Par. Nos. [0028], [0029], [0030], [0031], [0032], [0049] (Family: none)	1-26
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.															
X	JP, 07-228722, A (GE Plastics Japan Ltd.), 29 August, 1995 (29.08.95), Claim 1; Par. Nos. [0027], [0028], [0029] & EP, 668312, A & CN, 1113499, A	1-9, 17, 20-22, 24-26															
X	JP, 08-245756, A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 24 September, 1996 (24.09.96), Claims 1, 2, 3, 4, 11, 12, 13; Par. Nos. [0008], [0014], [0025], [0026] & WO, 96028514, A & EP, 761763, A	1-12, 20-22, 24-26															
X	JP, 06-192570, A (Bayer Aktiengesellschaft), 12 July, 1994 (12.07.94), Claim 1; Par. Nos. [0041], [0042], [0043], [0044] & FI, 933254, A & DE, 4223864, A & EP, 583595, A & DE, 4310850, A & ES, 2086832, T & DK, 583595, T	1-9, 20, 21, 24-26															
Y	JP, 11-35760, A (DENKI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA), 09 February, 1999 (09.02.99), Claim 1, Claim 2; Par. Nos. [0028], [0029], [0030], [0031], [0032], [0049] (Family: none)	1-26															
<p><input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.</p>																	
<p>* 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 document 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</p>		<p>"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</p>															
<p>Date of the actual completion of the international search 25 April, 2000 (25.04.00)</p>		<p>Date of mailing of the international search report 02.05.00</p>															
<p>Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office</p>		<p>Authorized officer</p>															
<p>Facsimile No.</p>		<p>Telephone No.</p>															

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/01426

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 10-338794, A (DENKI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA), 22 December, 1998 (22.12.98), Claim 1, Par. Nos. [0001], [0013], [0014], [0017], [0020] (Family: none)	1-26
Y	JP, 10-298375, A (KIMEI IND. CO. LTD.), 10 November, 1998 (10.11.98), Claim 1, Claim 2; Par. Nos. [0001], [0012]; Par. Nos. [0015], [0016] & TW, 322492, A	1-27
Y	JP, 11-29618, A (TECHNO POLYMER K.K.), 02 February, 1999 (02.02.99), Claim 1, Claim 2; Par. Nos. [0007], [0044], [0017], [0020] (Family: none)	1-27
Y	JP, 10-338794, A (DENKI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA), 22 December, 1998 (22.12.98), Claim 1; Par. Nos. [0001], [0013], [0014], [0017]; [0020] (Family: none)	1-27
Y	JP, 5-17677, A (Teijin Limited), 26 January, 1993 (26.01.93), Claim 1; Par. Nos. [0001], [0010], [0011], [0014], [0017] (Family: none)	1-5, 7, 8, 13, 14, 18-22, 24-26
Y	JP, 6-49145, A (MONSANT KASEI K.K.), 22 February, 1994 (22.02.94), Claim 1; Par. Nos. [0001], [0009], [0010], [0011]; [0014] (Family: none)	1, 2, 4, 9-11, 17, 20-26
Y	JP, 5-320273, A (MONSANT KASEI K.K.), 03 December, 1993 (03.12.93), Claim 1, Claim 2; Par. Nos. [0007], [0008], [0010], [0013], [0040], [0041], [0042], [0043], [0044] (Family: none)	1, 2, 4, 5, 15, 16, 20-27
Y	JP, 6-93153, A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 05 April, 1994 (05.04.94), Claim 1, Claim 5; Par. Nos. [0001], [0010], [0015] & EP, 587100, A & US, 5418275, A & AT, 141632, E & DE, 69304164, C	1-5, 6-9, 13, 14, 17-26

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int. Cl⁷ B29B17/00, C08J11/06, C08L101/00, C08L21/00

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. Cl⁷ B29B17/00, C08J11/06, C08L101/00, C08L21/00

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 1971-2000年
 日本国登録実用新案公報 1994-2000年
 日本国実用新案登録公報 1996-2000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)
 WPI (DIALOG)


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 請求の範囲の番号
X	JP, 07-228722, A (日本ジーイープラスチック株式会社) 29. 08月. 1995 (29. 08. 95) 段落番号【請求項1】 , 【0027】 , 【0028】 , 【0029】 & EP, 668312, A & CN, 1113499, A	1-9, 17, 20-22, 24-26
X	JP, 08-245756, A (ダイセル化学工業株式会社) 24. 09月. 1996 (24. 09. 96) 段落番号【請求項1】 , 【請求項2】 , 【請求項3】 , 【請求項4】 , 【請求項11】 , 【請求項12】 , 【請求項13】 , 【0008】 , 【0014】 , 【0025】 , 【0026】 & WO, 96028514, A & EP, 761763, A	1-12, 20-22, 24-26

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	の日の後に公表された文献
「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	「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
「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	「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
「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)	「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
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 25. 04. 00	国際調査報告の発送日 02.05.00
--------------------------	------------------------

国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 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) 山田 泰之 	4D 8720	電話番号 03-3581-1101 内線 6420
--	---	---------	---------------------------

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 請求の範囲の番号
X	JP, 06-192570, A (バイエル・アクチエンゲゼルシャフト) 12. 07月. 1994(12. 07. 94) 段落番号【請求項1】 , 【0041】 , 【0042】 , 【0043】 , 【0044】 & FI, 933254, A & DE, 4223864, A & EP, 583595, A & DE, 4310850, A & ES, 2086832, T & DK, 583595, T	1-9, 20, 21, 24-26
Y	JP, 11-35760, A (電気化学工業株式会社) 09. 02月. 1999(09. 02. 99) 段落番号【請求項1】 , 【請求項2】 , 【0028】 , 【0029】 , 【0030】 , 【0031】 , 【0032】 , 【0049】 (ファミリーなし)	1-26
Y	JP, 10-338794, A (電気化学工業株式会社) 22. 12月. 1998(22. 12. 98) 段落番号【請求項1】 , 【0001】 , 【0013】 , 【0014】 , 【0017】 , 【0020】 (ファミリーなし)	1-26
Y	JP, 10-298375, A (奇美実業股分有限公司) 10. 11月. 1998(10. 11. 98) 段落番号【請求項1】 , 【請求項2】 , 【0001】 , 【0012】 , 【0015】 , 【0016】 & TW, 322492, A	1-27
Y	JP, 11-29618, A (テクノポリマー株式会社) 02. 02月. 1999(02. 02. 99) 段落番号【請求項1】 , 【請求項2】 , 【0007】 , 【0044】 , 【0017】 , 【0020】 (ファミリーなし)	1-27
Y	JP, 10-338794, A (電気化学工業株式会社) 22. 12月. 1998(22. 12. 98) 段落番号【請求項1】 , 【0001】 , 【0013】 , 【0014】 , 【0017】 , 【0020(ファミリーなし)】	1-27
Y	JP, 5-17677, A (帝人株式会社) 26. 01月. 1993(26. 01. 93) 段落番号【請求項1】 , 【0001】 , 【0010】 , 【0011】 , 【0014】 , 【0017】 (ファミリーなし)	1-5, 7, 8, 13, 14, 18-22, 24-26
Y	JP, 6-49145, A (モンサント化成株式会社) 22. 02月. 1994(22. 02. 94) 段落番号【請求項1】 , 【0001】 , 【0009】 , 【0010】 , 【0011】 , 【0014(ファミリーなし)】	1, 2, 4, 9-11, 17, 20-26
Y	JP, 5-320273, A (モンサント化成株式会社) 03. 12月. 1993 (03. 12. 93) 段落番号【請求項1】 , 【請求項2】 , 【0007】 , 【0008】 , 【0010】 , 【0013】 , 【0040】 , 【0041】 , 【0042】 , 【0043】 , 【0044】 (ファミリーなし)	1, 2, 4, 5, 15, 16, 20-27
Y	JP, 6-93153, A (出光興産株式会社) 05. 04月. 1994(05. 04. 94) 段落番号【請求項1】 , 【請求項5】 , 【0001】 , 【0010】 , 【0015】 & EP, 587100, A & US, 5418275, A & AT, 141632, E & DE, 69304164, C	1-5, 6-9, 13, 1 4, 17-26