

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2006 年 6 月 29 日 (29.06.2006)

PCT

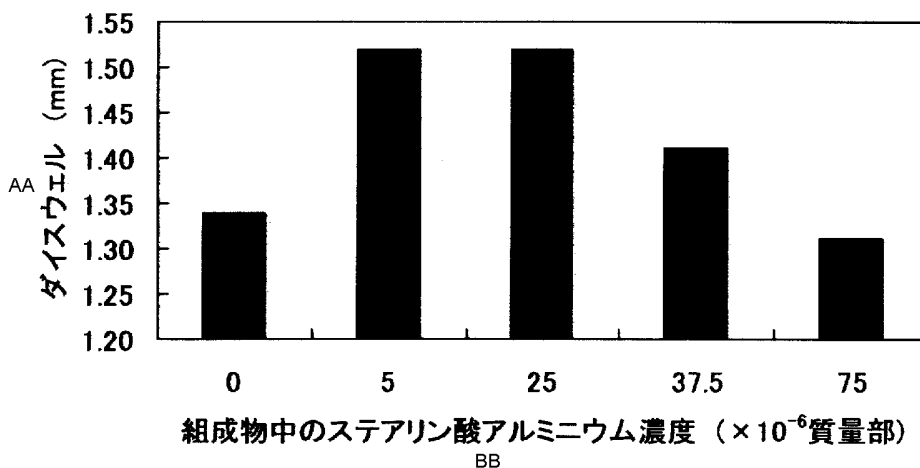
(10) 国際公開番号
WO 2006/068193 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 101/00 (2006.01) *C08G 59/00* (2006.01)
C08L 67/00 (2006.01) *C08J 3/22* (2006.01)
C08L 25/08 (2006.01) *C08K 5/098* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/023519
- (22) 国際出願日: 2005 年 12 月 21 日 (21.12.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
 特願 2004-373265
 2004 年 12 月 24 日 (24.12.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東亜合成株式会社 (TOAGOSEI CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1058419 東京都港区西新橋一丁目 1 4 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 古田 円 (FURUTA, Madoka) [JP/JP]; 〒4550027 愛知県名古屋市港区船見町 1 番地の 1 東亜合成株式会社内 Aichi (JP).
- (74) 代理人: 恩田 博宣 (ONDA, Hironori); 〒5008731 岐阜県岐阜市大宮町 2 丁目 1 2 番地の 1 Gifu (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

/ 続葉有 /

(54) Title: THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION AND MOLDED ARTICLE

(54) 発明の名称: 熱可塑性樹脂組成物および成形品



AA.. DIE SWELL (mm)

BB.. ALUMINUM STEARATE CONCENTRATION IN COMPOSITION (× 10⁻⁶ PARTS BY MASS)

(57) **Abstract:** Disclosed is a thermoplastic resin composition containing a thermoplastic resin (A) having a functional group reactive with epoxy groups, a polymer (B) having an epoxy group and a catalyst (C) for accelerating reactions of the functional group reactive with epoxy groups and the epoxy group. The content of the polymer (B) is set at 0.1-5 parts by mass per 100 parts by mass of the thermoplastic resin (A), while the content of the catalyst (C) is set at from 1.0×10^{-6} to 50×10^{-6} parts by mass per 100 parts by mass of the thermoplastic resin (A). Also disclosed is a molded article obtained by molding, for example extrusion molding the thermoplastic resin composition.

(57) **要約:** 本発明の熱可塑性樹脂組成物は、エポキシ基との反応性を備える官能基を有する熱可塑性樹脂 (A) と、エポキシ基を有する重合体 (B) と、エポキシ基との反応性を備える官能基およびエポキシ基の反応を促進する触媒 (

/ 続葉有 /



WO 2006/068193 A1



(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

C)とを含有する。重合体(B)の含有量は、熱可塑性樹脂(A)100質量部当たり $0.1 \sim 5$ 質量部に設定されている。触媒(C)の含有量は、熱可塑性樹脂(A)100質量部当たり $1.0 \times 10^{-6} \sim 50 \times 10^{-6}$ 質量部に設定されている。本発明の成形品は、前記熱可塑性樹脂組成物の成形、例えば押出成形により得られる。

明 細 書

熱可塑性樹脂組成物および成形品

技術分野

- [0001] 本発明は、ポリエステル樹脂等の縮合重合体を主成分とする熱可塑性樹脂組成物およびその成形品に関し、より詳しくは、優れた寸法安定性を発揮する成形品を与える熱可塑性樹脂組成物、及びその成形品に関する。

背景技術

- [0002] ポリエステル樹脂を代表とする縮合重合体は、優れた機械的強度を発揮することから、ボトル、シート、フィルム等の多様な分野で用いられている。特にポリエステル樹脂は、優れた透明性および衛生性を発揮することから、ボトル、ブリスターパック等の食品包装材料として広く用いられている。近年、環境負荷の低減への配慮から、廃棄される樹脂を回収、及び再利用する動きが活発になっており、特にポリエチレンテレフタレート(以下、PETという。)樹脂ボトルの回収量、及び再利用量が年々増加している。再生PET樹脂製品の主な需要は、卵パック用のシート、衣服およびカーペット用の繊維である。しかしながら、再生PET樹脂の回収量が増加する一方で、シート、繊維等の再利用製品の需要の増加は停滞しつつある。
- [0003] そこで現在、再生PET樹脂製品の需要を拡大すべく、新たな製品の開発が求められている。本来、PET樹脂は、その熔融粘度および熔融張力が低いことから、繊維等の小径を有する成形品、及びフィルム等の小断面積を有する成形品に適している。しかしながら、PET樹脂は、その熔融張力が過剰に低く、成形の際にドローダウン現象が発生して所望の寸法の成形品が得られないことから、大径または大断面積を有する成形品、特に押出成形品に適していない。更に、PET樹脂は、真空成形の際に、ドローダウン現象に起因する偏肉が発生し易い。そのため、PET樹脂が本来有している低粘度および低熔融張力が、新たな製品の開発の障壁となっている。更に、再生PET樹脂は多くの熱履歴を有しており、再生PET樹脂の加水分解が進行していることから、再生PET樹脂の熔融粘度および熔融張力はヴァージンPET樹脂に比べて低い。そのため、再生PET樹脂を用いた新規の製品の開発は極めて難しい。

[0004] PET樹脂と再生PET樹脂との熔融粘度および熔融張力を高める方法として、特許文献1及び特許文献2には、エポキシ基を有する重合体をPET樹脂に配合する方法が開示されている。また、特許文献3及び特許文献4には、エポキシ基を含有する化合物と、有機アルカリ金属塩とをPET樹脂に配合する方法が開示されている。

[0005] 特許文献1及び特許文献2に記載された方法によれば、ポリエステル樹脂の熔融粘度および熔融張力を高めることができ、成形時のポリエステル樹脂のドローダウンを改良することができる。しかしながら、これらの方法においては、エポキシ基を含有する重合体とポリエステル樹脂との反応条件によっては、それらの反応が不十分となる場合がある。そのため、エポキシ基を含有する重合体を熱可塑性樹脂組成物中に大量に添加する必要がある。この場合、例えば押出成形機における熔融混練の際に、ポリエステル樹脂とエポキシ基を含有する重合体との架橋物が生成されることから、得られる成形品にフィッシュアイ等の外観不良が発生し易いという問題があった。

[0006] 特許文献3及び特許文献4に記載された方法によれば、エポキシ基を含有する化合物と有機アルカリ金属塩とを併用することにより、それらとポリエステル樹脂との反応性を高めることができる。しかしながら、エポキシ基を含有する化合物および有機アルカリ金属塩とポリエステル樹脂との反応条件によっては、熱可塑性樹脂組成物の粘度が低下するという問題があった。

特許文献1:特許第2675718号公報

特許文献2:国際公開第03/066704号パンフレット

特許文献3:再公表特許WO01/094443号公報

特許文献4:特開2004-155968号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は、高い熔融粘度および熔融張力を有する熱可塑性樹脂組成物であって、優れた寸法安定性を発揮する成形品を与える熱可塑性樹脂組成物を提供することを目的とする。また、本発明は、優れた寸法安定性を発揮する成形品を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0008] 本発明の一態様では、熱可塑性樹脂組成物が提供される。その熱可塑性樹脂組成物は、エポキシ基との反応性を備える官能基を有する熱可塑性樹脂(A)と、エポキシ基を有する重合体(B)と、エポキシ基との反応性を備える官能基およびエポキシ基の反応を促進する触媒(C)とを含有する。重合体(B)の含有量は、熱可塑性樹脂(A) 100質量部当たり0.1～5質量部に設定されている。触媒(C)の含有量は、熱可塑性樹脂(A) 100質量部当たり 1.0×10^{-6} ～ 50×10^{-6} 質量部に設定されている。
- [0009] 熱可塑性樹脂(A)は、好ましくはポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアミド樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、及びポリ乳酸樹脂からなる群から選ばれる少なくとも一種である。
- [0010] 重合体(B)は、好ましくはエポキシ基を有するビニル重合体である。重合体(B)が有するエポキシ基の個数の平均は、好ましくは重合体(B) 1分子当たり1.2個以上であり、重合体(B)の数平均分子量は、好ましくは300～30000である。
- [0011] 触媒(C)は、好ましくはカルボン酸金属塩化合物であり、より好ましくは安息香酸金属塩化合物またはステアリン酸金属塩化合物である。
- [0012] 熱可塑性樹脂組成物は、1個のカルボキシル基を有するとともに、熱可塑性樹脂(A)とは異なる化合物(D)を更に含有し、化合物(D)の含有量は、熱可塑性樹脂(A) 100質量部当たり 0.3×10^{-6} ～ 10×10^{-6} 質量部に設定されていることが好ましい。
- [0013] 化合物(D)は、好ましくは安息香酸またはステアリン酸である。
- [0014] 本発明の一態様では、熱可塑性樹脂組成物がマスターバッチを有し、そのマスターバッチは、熱可塑性樹脂(A)の一部、重合体(B)、触媒(C)、及び化合物(D)を含有し、そのマスターバッチと熱可塑性樹脂(A)の残部との混合により熱可塑性樹脂組成物が調製されることが好ましい。この場合、マスターバッチ中の熱可塑性樹脂(A)、重合体(B)、触媒(C)、及び化合物(D)の含有量の合計100質量部当たり、熱可塑性樹脂(A)の含有量が30～85質量部に設定され、且つ重合体(B)、触媒(C)、及び化合物(D)の含有量の合計が15～70質量部に設定されていることが好ましい。
- [0015] 本発明の一態様では、熱可塑性樹脂組成物が熱可塑性樹脂(A)とは異なる熱可

塑性樹脂(E)を更に含有し、熱可塑性樹脂(A)及び(E)の内、熱可塑性樹脂(A)のみがエポキシ基との反応性を備える官能基を有し、熱可塑性樹脂はマスターバッチを有することが好ましい。この場合、マスターバッチは、重合体(B)、触媒(C)、化合物(D)、及び熱可塑性樹脂(E)を含有し、そのマスターバッチと熱可塑性樹脂(A)との混合により熱可塑性樹脂組成物が調製されることが好ましい。更に、マスターバッチ中の重合体(B)、触媒(C)、化合物(D)、及び熱可塑性樹脂(E)の含有量の合計100質量部当たり、重合体(B)、触媒(C)、及び化合物(D)の含有量の合計が15～70質量部に設定され、且つ熱可塑性樹脂(E)の含有量が30～85質量部に設定されていることが好ましい。

- [0016] 熱可塑性樹脂(E)は、好ましくはポリオレフィン樹脂およびポリスチレン樹脂からなる群から選ばれる少なくとも一種である。
- [0017] 本発明の別の態様では、上記熱可塑性樹脂組成物の成形により得られる成形品が提供される。
- [0018] 本発明の更に別の態様では、上記熱可塑性樹脂組成物の押出成形により得られる成形品が提供される。

図面の簡単な説明

- [0019] [図1]実施形態に係る熱可塑性樹脂組成物中の触媒(C) (ステアリン酸アルミニウム)の濃度と成形性(ダイスウェル評価)との関係を示すグラフ。

発明を実施するための最良の形態

- [0020] 以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。本発明において、アクリルおよびメタクリルを併せて(メタ)アクリルという。
- [0021] 本実施形態に係る熱可塑性樹脂組成物は、エポキシ基との反応性を備える官能基を有する熱可塑性樹脂(A)と、エポキシ基を有する重合体(B)と、エポキシ基との反応性を備える官能基およびエポキシ基の反応を促進する触媒(C)とを含有している。
- [0022] 熱可塑性樹脂(A)は熱可塑性樹脂組成物の主要成分であり、該熱可塑性樹脂組成物の成形により得られる成形品の基本的な性能を担う。エポキシ基との反応性を備える官能基の具体例としては、カルボキシル基、水酸基、アミド基、及びアミノ基が

挙げられる。熱可塑性樹脂(A)の例としては、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリ乳酸樹脂、ポリカプロラクトン樹脂、ポリブチレンサクシネート樹脂、ポリ(ブチレンサクシネート/アジペート)樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、ポリエーテルケトン樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、セルロース樹脂、カルボン酸変性ポリオレフィン樹脂、カルボン酸変性スチレン・ブタジエン・スチレン(SBS)樹脂、及びカルボン酸変性スチレン・エチレン・ブタジエン・スチレン(SEBS)樹脂が挙げられる。熱可塑性樹脂(A)は、熱可塑性樹脂の廃棄物が回収、及び再利用されたもの、即ち再生熱可塑性樹脂でもよい。熱可塑性樹脂(A)は、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアミド樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、及びポリ乳酸樹脂からなる群から選ばれるすくなくとも一種が好ましく、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアミド樹脂、ポリ乳酸樹脂、及びこれらの再生樹脂がより好ましく、ポリエステル樹脂(再生ポリエステル樹脂を含む)が更に好ましい。

[0023] ポリエステル樹脂の具体例としては、ジカルボン酸単位およびジオール単位を構成単位とする縮合型の重合体または共重合体が挙げられる。ジカルボン酸単位を形成するために使用される原料の具体例としては、芳香族ジカルボン酸、及びそのジアルキルエステル化物またはジアリルエステル化物が挙げられる。芳香族ジカルボン酸の具体例としては、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、ナフタレン1, 4-ジカルボン酸、ナフタレン2, 6-ジカルボン酸、ビス(p-カルボキシフェニル)メタン、アントラセンジカルボン酸、4, 4'-ジフェニルジカルボン酸、及び4, 4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸が挙げられる。これらとともに、脂肪族ジカルボン酸、又はそのジアルキルエステル化物もしくはジアリルエステル化物が原料として使用されてもよい。脂肪族ジカルボン酸の具体例としては、グルタル酸、アジピン酸、セバシン酸、シュウ酸、及びコハク酸が挙げられる。

[0024] ジオール単位を形成するために使用される原料の具体例としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、デカメチレングリコール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリエチレングリコール、ポリ-1, 3-プロピレングリコール、及びポリテトラメチレングリコールが挙

げられる。

[0025] ポリエステル樹脂は、好ましくは結晶性ホモポリエチレンテレフタレート樹脂または結晶性コポリエステル樹脂であり、結晶性ホモポリエチレンテレフタレート樹脂および結晶性コポリエステル樹脂は、ジカルボン酸単位としてテレフタル酸単位および／またはイソフタル酸単位を含み、ジオール単位としてエチレングリコール単位を含む。また、ポリエステル樹脂は、好ましくは非結晶性コポリエステル樹脂であり、非結晶性コポリエステル樹脂は、ジカルボン酸単位としてテレフタル酸単位を含み、ジオール単位としてエチレングリコール単位および1, 4-シクロヘキサンジメタノール単位を含む。更に、ポリエステル樹脂は、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレン-2, 6-ナフタレート等の芳香族ポリエステル樹脂、ポリ乳酸樹脂等の脂肪族ポリエステル樹脂、又は生分解性ポリエステル樹脂でもよい。これらは単独でポリエステル樹脂を構成してもよいし、二種以上が組み合わされてポリエステル樹脂を構成してもよい。

[0026] 重合体(B)は、熱可塑性樹脂組成物の溶融粘度および溶融張力を高める役割を担う。重合体(B)は二種類のビニル単量体の重合反応により得られ、二種類のビニル単量体の内、一方のビニル単量体のみがエポキシ基を有する。エポキシ基を有するビニル単量体の具体例としては、(メタ)アクリル酸グリシジル、シクロヘキセンオキシド構造を有する(メタ)アクリル酸エステル、及び(メタ)アリルグリシジルエーテルが挙げられる。エポキシ基を有するビニル単量体は、好ましくは(メタ)アクリル酸グリシジルである。

[0027] 前記二種類のビニル単量体の内、エポキシ基を有さないビニル単量体の具体例としては、炭素数が1～22であるアルキル基(アルキル基は直鎖でもよいし、分岐鎖でもよい)を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステル、(メタ)アクリル酸メトキシエチル、(メタ)アクリル酸ポリアルキレングリコールエステル、(メタ)アクリル酸アルコキシアルキルエステル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキルエステル、(メタ)アクリル酸ジアルキルアミノアルキルエステル、(メタ)アクリル酸ベンジルエステル、(メタ)アクリル酸フェノキシアルキルエステル、(メタ)アクリル酸イソボルニルエステル、及び(メタ)アクリル酸アルコキシシリルアルキルエステルが挙げられる。炭素数が1～22であるアルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステルの具体例としては、(メタ)アクリル酸

メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、及び(メタ)アクリル酸ステアシルが挙げられる。

[0028] エポキシ基を有さないビニル単量体は、(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリルジアルキルアミド、ビニルエステル類、ビニルエーテル類、(メタ)アリルエーテル類、又は芳香族系ビニル単量体でもよいし、 α オレフィンモノマーでもよい。ビニルエステル類の具体例としては酢酸ビニルが挙げられ、芳香族系ビニル単量体の具体例としては、スチレン及び α -メチルスチレンが挙げられる。 α オレフィンモノマーの具体例としては、エチレン及びプロピレンが挙げられる。これらは単独で使用されてもよいし、二種以上が組み合わされて使用されてもよい。

[0029] 重合体(B)中のビニル単量体の組成は、本発明の目的、及び熱可塑性樹脂組成物の成形品に要求される機能に応じて選択される。例えば、成形品に透明性が特に要求される場合、重合体(B)中のビニル単量体として、屈折率が熱可塑性樹脂(A)に近いビニル単量体を選択されることが好ましい。熱可塑性樹脂(A)がポリエチレンテレフタレート(屈折率 約1.565)である場合、エポキシ基を有さないビニル単量体として、屈折率が高い芳香族系ビニル単量体を選択されることが好ましい。この芳香族系ビニル単量体の具体例としては、スチレン及び α -メチルスチレンが挙げられる。成形品に柔軟性が特に要求される場合、エポキシ基を有さないビニル単量体として、低いガラス転移温度を有するビニル単量体を選択されることが好ましい。低いガラス転移温度を有するビニル単量体の具体例としては、(メタ)アクリル酸ブチル及び(メタ)アクリル酸エチルが挙げられる。重合体(B)が相容化剤としての機能を発揮する場合、例えば重合体(B)がポリエチレンテレフタレート/ポリオレフィンブレンド組成物、又はポリカーボネート/ポリオレフィンブレンド組成物である場合、エポキシ基を有さないビニル単量体として、オレフィン系ビニル単量体を選択されることが好ましい。オレフィン系ビニル単量体の具体例としては、エチレン、プロピレン、及びブタジエンが挙げられる。

[0030] 重合体(B)は、エポキシ基を有するビニル単量体単位を1~70質量%の割合で含有し、且つエポキシ基を有さないビニル単量体単位を30~99質量%の割合で含有

することが好ましく、エポキシ基を有するビニル単量体単位を5～60質量%の割合で含有し、且つエポキシ基を有さないビニル単量体単位を40～95質量%の割合で含有することがより好ましく、エポキシ基を有するビニル単量体単位を10～50質量%の割合で含有し、且つエポキシ基を有さないビニル単量体単位を50～90質量%の割合で含有することが更に好ましい。エポキシ基を有するビニル単量体単位の含有量が1質量%未満である場合、重合体(B)は熱可塑性樹脂組成物の溶融張力を十分に高めることができないことから、成形の際にドローダウン現象が発生して成形品を目的の形状に成形することができない場合がある。エポキシ基を有するビニル単量体単位の含有量が70質量%を超える場合、熱可塑性樹脂(A)と重合体(B)との過剰な架橋反応により、熱可塑性樹脂組成物が成形機内で架橋物となり、成形品を目的の形状に成形することができない場合がある。

[0031] 重合体(B)が有するエポキシ基の個数の平均は、重合体(B)1分子当たり1.2個以上が好ましく、1.5～100個がより好ましく、2.0～50個が更に好ましい。重合体(B)1分子当たりのエポキシ基の個数の平均は、下記式(1)により求められる。

[0032] エポキシ基の個数の平均 = $a \times b / 100c$ (1)

式(1)において、aは重合体(B)に含まれるエポキシ基を有するビニル単量体単位の割合(質量%)を表し、bは重合体(B)の数平均分子量を表し、cはエポキシ基を有するビニル単量体の分子量を表す。

[0033] 重合体(B)が有するエポキシ基の個数の平均が1.2個未満の場合、重合体(B)は熱可塑性樹脂組成物の溶融粘度および溶融張力を十分に高めることができないことから、成形の際に、ドローダウン現象の発生を抑制することができない場合がある。

[0034] 重合体(B)の数平均分子量は、300～30000が好ましく、350～25000がより好ましく、400～20000が更に好ましい。重合体(B)の数平均分子量が300未満の場合、重合体(B)が有するエポキシ基の個数の平均が低くなることから、重合体(B)は熱可塑性樹脂組成物の溶融粘度および溶融張力を十分に高めることができない場合がある。重合体(B)の数平均分子量が30000を超える場合、重合体(B)が有するエポキシ基の個数の平均が高くなることから、熱可塑性樹脂組成物が成形機内で過剰な架橋反応を起こして熱可塑性樹脂組成物の成形性が悪化する場合がある。

[0035] 重合体(B)は、塊状重合法、溶液重合法、及び乳化重合法等の任意の重合方法によって製造される。重合体(B)は、連続塊状重合法により製造されることが好ましく、高温連続塊状重合法により製造されることがより好ましい。重合体(B)の重合温度は130～350℃が好ましく、150～330℃がより好ましく、170～270℃が更に好ましい。上記重合温度の範囲内では、ラジカル重合開始剤もしくは連鎖移動剤を使用することなく、又はラジカル重合開始剤もしくは連鎖移動剤をごく少量使用することにより、目的とする分子量の重合体(B)を効率的に得ることができる。重合温度が130℃未満の場合、目的の分子量を得るためにはラジカル重合開始剤または連鎖移動剤を多量に必要とすることから、得られた重合体(B)中に不純物が多く含まれ易い。そのため、熱可塑性樹脂組成物および成形品に、着色、異臭等の問題が発生する場合がある。重合温度が350℃を超える場合、重合体(B)の熱分解が起こることから、重合体(B)を効率よく得ることができない場合がある。

[0036] 重合体(B)の高温連続重合は、例えば特表昭57-502171号公報、特開昭59-6207号公報、又は特開昭60-215007号公報に開示された公知の方法に従って行われる。例えば、重合体(B)は、加圧可能な反応器を加圧下で所定温度に設定した後、各ビニル単量体と、必要に応じて重合溶媒とからなるビニル単量体の混合物を一定の供給速度で反応器に供給し、ビニル単量体の混合物の供給量に等しい量の重合反応液を回収することにより製造される。ビニル単量体の混合物には、必要に応じて重合開始剤を配合してもよい。重合開始剤の配合量は、ビニル単量体の混合物100質量部(質量%)当たり0.001～2質量部が好ましい。重合体(B)の製造の際の圧力は、反応温度と、使用するビニル単量体の混合物、及び溶媒の沸点とに依存しており、圧力は反応に影響を及ぼさないことから、前記反応温度を維持することができる圧力であればよい。ビニル単量体の混合物の反応器内での滞留時間は、1～60分が好ましく、2～40分がより好ましい。滞留時間が1分未満の場合、ビニル単量体が十分に反応しないおそれがある。滞留時間が60分を越える場合、重合体(B)の生産性が悪化する場合がある。

[0037] 熱可塑性樹脂組成物中の重合体(B)の含有量は、熱可塑性樹脂(A)100質量部当たり0.1～5質量部であり、0.3～3質量部が好ましく、0.5～2質量部がより好ま

しい。重合体(B)の含有量が0.1質量部未満の場合、重合体(B)は熱可塑性樹脂組成物の熔融張力を十分に高めることができないことから、成形品の寸法安定性が低い。重合体(B)の含有量が5質量部を超える場合、熱可塑性樹脂組成物の成形時に架橋物が生成されることから、成形品の光沢が低下して成形品が不透明になる。

- [0038] 触媒(C)は、エポキシ基との反応性を備える官能基およびエポキシ基の反応を促進する役割を担う。触媒(C)の具体例としては、上記役割を担う化合物であれば特に限定されず、好ましくは金属塩化合物である。金属塩化合物の具体例としては、有機脂肪酸金属塩、芳香族カルボン酸金属塩、酸性ピロリン酸塩、リン酸金属塩、酸性リン酸エステルの金属塩、及び金属の塩化物が挙げられる。
- [0039] 有機脂肪酸金属塩の具体例としては、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸鉛、ステアリン酸カドミウム、ステアリン酸リチウム、ステアリン酸バリウム、ラウリン酸亜鉛、リシノール酸亜鉛、2-エチルヘキソイン酸亜鉛、12-ヒドロキシステアリン酸アルミニウム、及び12-ヒドロキシステアリン酸亜鉛が挙げられる。芳香族カルボン酸金属塩の具体例としては、安息香酸ナトリウム、安息香酸カルシウム、安息香酸マグネシウム、及び安息香酸アルミニウムが挙げられる。酸性ピロリン酸塩の具体例としては、ピロリン酸ナトリウム、ピロリン酸カリウム、ピロリン酸アルミニウム、及びピロリン酸2水素ナトリウムが挙げられる。リン酸金属塩の具体例としては、リン酸ナトリウム、リン酸アルミニウム、及びリン酸カルシウムが挙げられる。酸性リン酸エステルの金属塩の具体例としては、ナトリウムステアリルフォスファイト、カルシウムステアリルフォスファイト、アルミニウムステアリルフォスファイト、及び亜鉛ステアリルフォスファイトが挙げられる。金属の塩化物の具体例としては、塩化ナトリウム、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、塩化亜鉛等の塩化物が挙げられる。
- [0040] 触媒(C)は、熱可塑性樹脂(A)への相溶性が良好であることから、好ましくは有機脂肪酸金属塩、芳香族カルボン酸金属塩、又は酸性リン酸エステルの金属塩であり、特に好ましくはステアリン酸亜鉛、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸バリウム、又は安息香酸ナトリウムである。

- [0041] 熱可塑性樹脂組成物中の触媒(C)の含有量は、熱可塑性樹脂(A)100質量部当たり $1.0 \times 10^{-6} \sim 50 \times 10^{-6}$ 質量部(1.0~50質量ppm)であり、 $2.0 \times 10^{-6} \sim 35 \times 10^{-6}$ 質量部(2.0~35質量ppm)がより好ましい。触媒(C)の含有量が 1.0×10^{-6} 質量部未満の場合、熱可塑性樹脂組成物の熔融張力が十分に高められないことから、成形品の寸法安定性が低い。触媒(C)の含有量が 50×10^{-6} 質量部を超える場合、かえって熱可塑性樹脂組成物の熔融張力および熔融粘度が低下することから、成形品の寸法安定性が低い。したがって、触媒(C)の含有量は本発明にとって極めて重要な条件である。
- [0042] 熱可塑性樹脂組成物は、前記(A)~(C)の各成分以外に、1個のカルボキシル基を有するとともに、前記熱可塑性樹脂(A)とは異なる化合物(D)(以下、カルボキシル化合物(D)という。)を好ましくは更に含有している。
- [0043] カルボキシル化合物(D)は、熱可塑性樹脂組成物の熔融粘度および熔融張力を調節し、熱可塑性樹脂組成物の成形前または成形中に熱可塑性樹脂組成物がゲル化することによって引き起こされる成形の不具合の発生を防止する役割を担う。ここで、カルボキシル化合物(D)は、1個のカルボキシル基を有する熱可塑性樹脂(A)、例えばカルボキシル基および水酸基を末端基とするポリエステル樹脂を含まない。
- [0044] カルボキシル化合物(D)が有するカルボキシル基は、成形の際の不具合の発生を十分に防止することができることから、その全部または一部が金属と塩を形成していないことが好ましい。即ち、カルボキシル基の少なくとも一部は酸の状態であることが好ましい。金属の具体例としては、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、及びカルシウムが挙げられる。
- [0045] カルボキシル化合物(D)の具体例としては、低級脂肪族カルボン酸化合物、高級脂肪族カルボン酸化合物、及び芳香族カルボン酸化合物が挙げられる。低級脂肪族カルボン酸化合物の具体例としては、酢酸、酪酸、イソ酪酸、ペンタン酸、及びイソペンタン酸が挙げられる。高級脂肪族カルボン酸化合物の具体例としては、デカン酸、ウンデカン酸、ラウリン酸、パルミチン酸、オレイン酸、及びステアリン酸が挙げられる。芳香族カルボン酸化合物の具体例としては、安息香酸、メチル安息香酸、4-エチル安息香酸、2,4-ジメチル安息香酸、o-トリル酢酸、m-トリル酢酸、p-トリル

ル酢酸、2-フェニル酪酸、4-フェニル酪酸、1-ナフトエ酸、及び2-ナフトエ酸が挙げられる。カルボキシル化合物(D)は、好ましくは安息香酸またはステアリン酸である。単官能カルボン酸の無水物、例えば無水安息香酸、無水酪酸、無水ヘキサ酸、及び無水プロピオン酸は、加水分解によりカルボキシル基を1個有する化合物に転化されることから、カルボキシル化合物(D)に含まれる。2価カルボン酸の無水物、例えば無水フタル酸、及び無水マレイン酸は、加水分解によりカルボキシル基を2個有する化合物に転化されることから、カルボキシル化合物(D)に含まれない。

[0046] カルボキシル化合物(D)は、好ましくは炭素数が5以上であるカルボン酸化合物であり、より好ましくは芳香族カルボン酸化合物である。カルボキシル化合物(D)が芳香族カルボン酸化合物である場合、カルボキシル化合物(D)は、熱可塑性樹脂組成物の成分である熱可塑性樹脂(A)および重合体(B)の相溶性を良好にさせて成形品を均質にし易い。

[0047] カルボキシル化合物(D)の沸点は、100℃以上が好ましく、150℃以上がより好ましく、200℃以上が更に好ましい。カルボキシル化合物(D)の沸点が100℃未満である場合、熱可塑性樹脂組成物の製造における加熱溶融過程中にカルボキシル化合物(D)が気散し易い。そのため、熱可塑性樹脂組成物中のカルボキシル化合物(D)の含有量の制御が困難になるとともに、作業環境が不適正になる場合がある。

[0048] 熱可塑性樹脂組成物中のカルボキシル化合物(D)の含有量は、熱可塑性樹脂(A)100質量部当たり $0.3 \times 10^{-6} \sim 10 \times 10^{-6}$ 質量部(0.3~10質量ppm)が好ましく、 $0.5 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-6}$ 質量部(0.5~5質量ppm)がより好ましい。カルボキシル化合物(D)の含有量が 0.3×10^{-6} 質量部未満の場合、熱可塑性樹脂組成物の成形時に架橋物が生成されることから、成形品の光沢が低下して成形品が不透明になるおそれがある。カルボキシル化合物(D)の含有量が 10×10^{-6} 質量部を超える場合、熱可塑性樹脂組成物の溶融張力および溶融粘度が低下することから、成形品の寸法安定性が低下するおそれがある。

[0049] 熱可塑性樹脂組成物は、熱可塑性樹脂(A)、重合体(B)、触媒(C)、及び必要に応じてカルボキシル化合物(D)以外に、体質顔料、着色顔料、可塑剤、流動性調整剤、結晶核剤、その他熱可塑性樹脂に配合可能な公知の成分を含有してもよい。

- [0050] 熱可塑性樹脂組成物は、熱可塑性樹脂(A)、重合体(B)、触媒(C)および必要に応じてカルボキシル化合物(D)を任意の方法によって混合させることにより得られる。例えば、熱可塑性樹脂組成物は、押出成形機またはニーダーによって各原料が混合されることにより得られる。押出成形機の具体例としては、単軸押出機、噛合い形同方向平行軸二軸押出機、噛合い形異方向平行軸二軸押出機、噛合い形異方向斜軸二軸押出機、非噛合い形二軸押出機、不完全噛合い形二軸押出機、コニーダー形押出機、プラネタリギヤ形押出機、トランスファミックス押出機、ラム押出機、及びローラ押出機が挙げられる。また、上記混合に先立って、各原料は、例えばヘンシェルミキサーまたはタンブラーによって予備混合されてもよい。熱可塑性樹脂組成物の各原料の形状は、ペレット形状でもよいし、パウダー形状でもよいし、液状でもよい。
- [0051] 重合体(B)、触媒(C)、及び必要に応じてカルボキシル化合物(D)が予め一定量の熱可塑性樹脂と混合されたマスターバッチとして調製され、該マスターバッチと熱可塑性樹脂(A)との混合によって熱可塑性樹脂組成物が製造されてもよい。以下、この製造方法をマスターバッチ法という。マスターバッチ法は、比較的少量の成分である触媒(C)およびカルボキシル化合物(D)が熱可塑性樹脂組成物中に均一に混合され易いことから好ましい。マスターバッチの調製に使用される熱可塑性樹脂は、熱可塑性樹脂(A)の一部でもよいし、熱可塑性樹脂組成物(A)とは異なる熱可塑性樹脂(E)でもよいし、熱可塑性樹脂(A)の一部および熱可塑性樹脂(E)の両方でもよい。マスターバッチの調製に使用される熱可塑性樹脂が熱可塑性樹脂(E)を含有する場合、熱可塑性樹脂組成物は、熱可塑性樹脂(E)を更に含有する。そして、熱可塑性樹脂(A)及び(E)の内、熱可塑性樹脂(A)のみがエポキシ基との反応性を備える官能基を有する。
- [0052] マスターバッチの調製およびマスターバッチと熱可塑性樹脂(A)の残部との混合による熱可塑性樹脂組成物の製造は、上記に例示した押出機またはニーダーを使用して行われてもよい。
- [0053] マスターバッチの調製に使用される熱可塑性樹脂が熱可塑性樹脂(A)の一部である場合、マスターバッチの調製工程では、最終的に熱可塑性樹脂組成物に配合される熱可塑性樹脂(A)の全量の内の一部が使用される。マスターバッチ中の熱可塑性

樹脂(A)の含有量は、マスターバッチ中の熱可塑性樹脂(A)、重合体(B)、触媒(C)、及び必要に応じてカルボキシル化合物(D)の含有量の合計100質量部当たり30～85質量部が好ましく、40～80質量部がより好ましく、45～75質量部が更に好ましい。一方、マスターバッチ中の重合体(B)、触媒(C)、及び必要に応じてカルボキシル化合物(D)の含有量の合計は、マスターバッチ中の熱可塑性樹脂(A)、重合体(B)、触媒(C)及び必要に応じてカルボキシル化合物(D)の含有量の合計100質量部当たり15～70質量部が好ましく、20～60質量部がより好ましく、25～55質量部が更に好ましい。

[0054] このようなマスターバッチを使用することにより、熱可塑性樹脂組成物の熔融粘度および熔融張力が特に高くなり、その結果、優れた寸法安定性を発揮する成形品が得られる。

[0055] 熱可塑性樹脂(A)の一部を含有するマスターバッチの使用によって熱可塑性樹脂組成物が製造される場合、マスターバッチと混合される熱可塑性樹脂(A)の残部の量は、最終的に熱可塑性樹脂組成物に含有される熱可塑性樹脂(A)の全量から、マスターバッチの調製に供された熱可塑性樹脂(A)の量を減ずることにより求められる。

[0056] マスターバッチの調製に使用される熱可塑性樹脂が熱可塑性樹脂(E)である場合、マスターバッチ中の熱可塑性樹脂(E)の含有量は、マスターバッチ中の熱可塑性樹脂(E)、重合体(B)、触媒(C)、及び必要に応じてカルボキシル化合物(D)の含有量の合計100質量部当たり30～85質量部が好ましく、40～80質量部がより好ましく、45～75質量部が更に好ましい。一方、マスターバッチ中の重合体(B)、触媒(C)、及び必要に応じてカルボキシル化合物の含有量の合計は、マスターバッチ中の熱可塑性樹脂(E)、重合体(B)、触媒(C)、及び必要に応じてカルボキシル化合物(D)の含有量の合計100質量部当たり15～70質量部が好ましく、20～60質量部がより好ましく、25～55質量部が更に好ましい。

[0057] このようなマスターバッチを使用することにより、熱可塑性樹脂組成物の熔融粘度および熔融張力が特に高くなり、その結果、優れた寸法安定性を発揮する成形品が得られる。

- [0058] 熱可塑性樹脂(A)の代わりに熱可塑性樹脂(E)を含有するマスターバッチの使用によって熱可塑性樹脂組成物が製造される場合、マスターバッチと混合される熱可塑性樹脂(A)の量は、熱可塑性樹脂組成物中に含有される熱可塑性樹脂(A)の全量と等しい。
- [0059] マスターバッチの調製に使用される熱可塑性樹脂が熱可塑性樹脂(A)の一部および熱可塑性樹脂(E)の両方である場合、マスターバッチ中の熱可塑性樹脂(A)及び(E)の含有量の合計は、前記各マスターバッチ中の熱可塑性樹脂(A)又は(E)の含有量と等しい。マスターバッチの調製に使用される熱可塑性樹脂は、熱可塑性樹脂組成物の前記特性を特に高めることができることから、その一部または全部が熱可塑性樹脂(A)であることが好ましい。
- [0060] マスターバッチの調製に使用される熱可塑性樹脂(E)の具体例としては、ポリオレフィン樹脂、スチレン樹脂、及びアクリル樹脂が挙げられる。ポリオレフィン樹脂の具体例としては、低密度ポリエチレン樹脂、高密度ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、エチレン・プロピレン共重合体、エチレン酢酸ビニル共重合体、及びポリエチレン・アクリル酸エチル共重合体が挙げられる。スチレン樹脂の具体例としては、ポリスチレン樹脂、アクリロニトリル・スチレン共重合体、メタクリル酸メチル・スチレン共重合体、及びアクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体が挙げられる。アクリル樹脂の具体例としてはポリメタクリル酸メチル樹脂が挙げられる。熱可塑性樹脂(E)は、好ましくはポリオレフィン樹脂またはポリスチレン樹脂である。
- [0061] 熱可塑性樹脂組成物は、押出成形機または射出成形機によって各種成形品の製造に供される。熱可塑性樹脂組成物から得られる成形品としては、例えばシート、フィルム等の押出成形品、カレンダー成形品、パイプ、巾木等の異形押出成形品、射出成形品、ボトル等のブロー成形品、発泡成形品、及び絞り成形品が挙げられる。
- [0062] 熱可塑性樹脂組成物は優れた耐ドローダウン性を発揮することから、押出成形により熱可塑性樹脂組成物から成形品を製造する方法は、熱可塑性樹脂組成物の特徴を有効に利用することから好ましい。押出成形により得られる成形品の具体例としては、透明シート、透明フィルム、及び異形成形品が挙げられる。
- [0063] 以下に本発明の実施例および比較例を説明するが、本発明は以下の実施例に限

定されない。

実施例

[0064] (重合体1の製造)

オイルジャケットを備えた加圧式の攪拌槽型反応器(容量:1リットル)のオイルジャケットを、200℃まで昇温した。一方、69質量部のスチレン(以下、Stという。)、30質量部のグリシジルメタクリレート(以下、GMAという。)、1質量部のメチルメタクリレート(以下、MMAという。)、15質量部のキシレン15質量部、及び重合開始剤としての0.5質量部のジターシャリーブチルパーオキシド(以下、DTBPという。)からなる単量体混合液を調製した後、原料タンク内に加えた。次いで、単量体混合液を原料タンクから反応器に連続供給し、反応器の内容液の質量が約580gで一定となるように、反応液を反応器の出口から連続的に回収した。連続供給時の単量体混合液の供給速度を48g/分に設定するとともに、単量体混合液の滞留時間を12分に設定した。更に、連続供給時の反応器内の温度を約210℃で保持した。

[0065] 反応器内の温度が安定してから36分経過した後、回収した反応液から揮発成分を除去して、揮発成分をほとんど含まない重合体1の回収を開始した。反応液からの揮発成分の除去は薄膜蒸発機を用いて行い、薄膜蒸発機の減圧度を30kPaで保持するとともに、温度を250℃で保持した。反応液からの揮発成分の除去を180分間行い、約7kgの重合体1を回収した。

[0066] ゲルパーミエーションクロマトグラフ(以下、GPCという。)より求めたポリスチレン換算による重合体1の数平均分子量(以下、Mnという。)は2900であり、重合体1の重量平均分子量(以下、Mwという。)は9900であった。重合体1分子当たりに含まれるエポキシ基の個数の平均(以下、Fnという。)は、6.1であった。

(重合体2の製造)

38質量部のSt、8質量部のアクリル酸ブチル(以下、BAという。)、25質量部のGMA、29質量部のMMA、15質量部のキシレン、及び0.3質量部のDTBPからなる単量体混合液を用いた以外は、重合体1と同様の方法によって重合体2を製造した。GPCより求めたポリスチレン換算による重合体2のMnは2900であり、Mwは10800であった。重合体2のFnは5.1であった。

(重合体3および4の製造)

単量体の組成を下記表1に示すように変更した以外は、重合体1と同様の方法によって重合体3及び4を製造した。重合体3及び4のMn、Mw、及びFnを表1に示す。

[0067] [表1]

重合体	重合体組成(質量部)				GPC測定結果		Fn (個/分子)
	GMA	St	BA	MMA	Mn	Mw	
重合体1	30	69		1	2,900	9,900	6.1
重合体2	25	38	8	29	2,900	10,800	5.1
重合体3	20	74	6		3,800	9,800	4.5
重合体4	20		80		1,700	3,000	2.4

[0068] (マスターバッチ1～17の調製)

マスターバッチ用熱可塑性樹脂(以下、ビヒクルともいう。)として、非結晶性コポリエステル樹脂であるイーストマンケミカル社製イースター6763(以下、PET-Gという。)を用いた。69.927質量部のPET-Gに、30質量部の重合体1、0.075質量部のステアリン酸亜鉛を加えた後、ヘンシェルミキサーを用いて均一に予備混合した。次いで、同方向平行軸2軸押出機(プラスチック工学研究所製 ST-40)を用いて各成分を熔融混練し、マスターバッチ1を調製した。また、原料の種類および量を下記表2に示すように変更した以外は、マスターバッチ1と同様の方法によってマスターバッチ2～17を調製した。

[0069] [表2]

マスター パッチ	熱可塑性樹脂 (A)		重合体 (B)		触媒 (C-1)		触媒 (C-2)		カルボキシル化合物 (D)	
	種類	使用量 (質量部)	種類	使用量 (質量部)	種類	使用量 (質量部)	種類	使用量 (質量部)	種類	使用量 (質量部)
1	PET-G	69.925	重合体1	30	St-Al	0.075	—	—	—	—
2	PET-G	69.97	重合体1	30	St-Al	0.03	—	—	—	—
3	PET-G	69.99	重合体1	30	St-Al	0.01	—	—	—	—
4	PET-G	69.97	重合体1	30	St-Zn	0.03	—	—	—	—
5	PET-G	69.95	重合体1	30	安-Na	0.05	—	—	—	—
6	PET-G	69.99	重合体1	30	安-Na	0.01	—	—	—	—
7	PET-G	69.96	重合体1	30	安-Na	0.03	St-Zn	0.003	安-酸	0.007
8	PET-G	64.96	重合体2	35	安-Na	0.03	St-Zn	0.003	St-酸	0.007
9	PET-G	64.964	重合体2	35	安-Na	0.03	St-Zn	0.003	St-酸	0.003
10	PET-G	64.967	重合体3	35	安-Na	0.03	St-Zn	0.003	—	—
11	PET-G	64.957	重合体3	35	安-Na	0.03	St-Zn	0.003	St-酸	0.01
12	PET-G	69.977	重合体1	30	安-Na	0.02	St-Zn	0.003	—	—
13	PET-G	65	重合体1	35	—	—	—	—	—	—
14	PET-G	65	重合体2	35	—	—	—	—	—	—
15	PET-G	65	重合体3	35	—	—	—	—	—	—
16	PET-G	69.997	重合体1	30	St-Zn	0.003	—	—	—	—
17	PET-G	69.85	重合体1	30	St-Al	0.15	—	—	—	—

PET-G : イーストマンケミカル社 非結晶性コポリエステル樹脂 イースター6763

St-Al : ステアリン酸アルミニウム 堺化学工業㈱製 SA

St-Zn : ステアリン酸亜鉛 堺化学工業㈱製 SZ

安-Na : 安息香酸Na 伏見製薬所㈱製

安-酸 : 安息香酸 伏見製薬所㈱製

St-酸 : 粉末ステアリン酸

[0070] (熱可塑性樹脂組成物の製造1)

同方向平行軸2軸押出機を使用して、下記表3に示すように配合された実施例1～14の熱可塑性樹脂組成物、及び下記表4に示されるように配合された比較例1～7の熱可塑性樹脂組成物を280℃で調製した。表3及び表4において、“数量($\times 10^{-6}$ 質量部)”は、当該欄に該当する成分の数量が同欄中の各数値 $\times 10^{-6}$ 質量部であることを示す。

[0071] [表3]

実施例	熱可塑性樹脂組成物の配合				熱可塑性樹脂組成物の内容						
	熱可塑性樹脂		マスターバッチ		熱可塑性樹脂	重合体 (B)		触媒 (C)		カルボキシル化合物 (D)	
	種類および 名称	数量 (質量部)	種類	数量 (質量部)	数量 (質量部)	種類	数量 (質量部)	種類	数量 ($\times 10^{-6}$ 質量部)	種類	数量 ($\times 10^{-6}$ 質量部)
1	R-PET	95.0	マスターバッチ1	5.0	98.50	重合体1	1.5	St-Al	37.5	-	-
2	R-PET	95.0	マスターバッチ2	5.0	98.50	重合体1	1.5	St-Al	25.0	-	-
3	R-PET	95.0	マスターバッチ3	5.0	98.50	重合体1	1.5	St-Al	5.0	-	-
4	R-PET	95.0	マスターバッチ4	5.0	98.50	重合体1	1.5	St-Zn	15.0	-	-
5	R-PET	95.0	マスターバッチ5	5.0	98.50	重合体1	1.5	安-Na	25.0	-	-
6	R-PET	95.0	マスターバッチ6	5.0	98.50	重合体1	1.5	安-Na	5.0	-	-
7	R-PET	95.0	マスターバッチ7	5.0	98.50	重合体1	1.5	安-Na/St-Zn	15.0/1.5	安-酸	3.5
8	R-PET	95.0	マスターバッチ8	5.0	98.25	重合体2	1.8	安-Na/St-Zn	15.0/1.5	St-酸	3.5
9	R-PET	95.0	マスターバッチ9	5.0	98.25	重合体2	1.8	安-Na/St-Zn	15.0/1.5	St-酸	1.5
10	R-PET	95.0	マスターバッチ10	5.0	98.25	重合体3	1.8	安-Na/St-Zn	15.0/1.5	-	-
11	R-PET	95.0	マスターバッチ11	5.0	98.25	重合体3	1.8	安-Na/St-Zn	15.0/1.5	St-酸	5.0
12	R-PET	97.0	マスターバッチ12	3.0	99.10	重合体1	0.9	安-Na/St-Zn	6.0/0.9	-	-
13	R-PET	-	-	-	98.50	重合体4	1.5	安-Na	10.0	-	-
14	R-PET	-	-	-	98.50	重合体4	1.5	安-Na	25.0	-	-

R-PET : 再生PET へのベトリサイクル㈱製 YPRクリアベレット

St-Al : ステアリン酸アルミニウム 堺化学工業㈱製 SA

St-Zn : ステアリン酸亜鉛 堺化学工業㈱製 SZ

安-Na : 安息香酸Na 伏見製薬所㈱製

安-酸 : 安息香酸 伏見製薬所㈱製

St-酸 : 粉末ステアリン酸

[0072] [表4]

比較例	比較用樹脂組成物の配合				比較用樹脂組成物の内容						
	熱可塑性樹脂		マスターバッチ		熱可塑性樹脂	重合体 (B)		触媒 (C)		カルボキシル化合物 (D)	
	種類および 名称	数量 (質量部)	種類	数量 (質量部)	数量 (質量部)	種類	数量 (質量部)	種類	数量 ($\times 10^{-6}$ 質量部)	種類	数量 ($\times 10^{-6}$ 質量部)
1	R-PET	100.0	—	—	100.0	—	—	—	—	—	—
2	R-PET	95.0	マスターバッチ13	5.0	98.3	重合体1	1.8	—	—	—	—
3	R-PET	95.0	マスターバッチ14	5.0	98.3	重合体2	1.8	—	—	—	—
4	R-PET	95.0	マスターバッチ15	5.0	98.3	重合体3	1.8	—	—	—	—
5	R-PET	95.0	マスターバッチ16	5.0	98.5	重合体1	1.5	St-Zn	0.9	—	—
6	R-PET	95.0	マスターバッチ17	5.0	98.5	重合体1	1.5	St-Al	75.0	—	—
7	R-PET	—	—	—	98.5	重合体4	1.5	—	—	—	—

R-PET : 再生PET へのペトリサイクル樹脂 YPRクリアベレット

St-Al : ステアリン酸アルミニウム 堺化学工業所製 SA

St-Zn : ステアリン酸亜鉛 堺化学工業所製 SZ

安-Na : 安息香酸Na 伏見製薬所製

安-酸 : 安息香酸 伏見製薬所製

St-酸 : 粉末ステアリン酸

[0073] (熱可塑性樹脂組成物の成形性評価1)

キャピラリーレオメータ(東洋精機株式会社製 キャピログラフ1C型)を用いて、実施例1～14及び比較例1～7の各熱可塑性樹脂組成物の溶融粘度とダイスウェルとを測定した。この測定では、孔径が1mmであるとともに厚さが10mmであるダイスを用いるとともに、測定温度を280℃に設定し、且つせん断速度を 182sec^{-1} に設定した。ダイスウェルはダイスの孔から押出された熱可塑性樹脂組成物の太さを示し、この値が大きいほど寸法安定性がよい成形品が製造され易い。実施例1～14及び比較例1～7の各熱可塑性樹脂組成物の溶融粘度およびダイスウェルの測定結果を下記表5に示す。

[0074] [表5]

	粘度 (Pa·s)	ダイスウェル (mm)
実施例1	617	1.41
実施例2	1279	1.52
実施例3	664	1.52
実施例4	939	1.63
実施例5	1475	1.67
実施例6	1003	1.71
実施例7	1118	1.76
実施例8	1001	1.90
実施例9	1212	1.96
実施例10	380	1.09
実施例11	392	1.15
実施例12	696	1.37
実施例13	393	1.02
実施例14	472	1.04
比較例1	183	0.82
比較例2	338	1.34
比較例3	812	1.79
比較例4	316	1.04
比較例5	610	1.20
比較例6	653	1.31
比較例7	325	1.00

[0075] 表5に示すように、実施例1～3は、それらのダイスウェルが比較例1に比べて大きいことから、比較例1に比べて溶融張力が増大したことが確認された。また、図1に示すように、重合体(B)として重合体1が使用された実施例1～3並びに比較例1及び6において、触媒(C)としてのステアリン酸アルミニウムの濃度が 5×10^{-6} 質量部である実施例1、同濃度が 25×10^{-6} 質量部である実施例2、及び同濃度が 37.5×10^{-6} 質量部である実施例3のダイスウェルは、同濃度が 0×10^{-6} 質量部である比較例2及び同濃度が 75×10^{-6} 質量部である比較例6に比べて大きいことが確認された。図1において、“($\times 10^{-6}$ 質量部)”は、ステアリン酸アルミニウムの各濃度が図1中の横軸の各数値 $\times 10^{-6}$ 質量部であることを示す。

[0076] 実施例5～7及び12において、触媒(C)としてステアリン酸亜鉛、安息香酸ナトリウム、又は安息香酸ナトリウムとステアリン酸亜鉛とが用いられても、実施例1と同様の顕著な増粘効果が確認された。

[0077] 重合体(B)として重合体2が使用された実施例8及び9は、同様に重合体2が使用された比較例3に比べて、触媒添加による増粘効果が向上されていることが確認され

た。

[0078] 重合体(B)として重合体3が使用された実施例10及び11は、同様に重合体3が使用された比較例4に比べて、触媒添加による増粘効果が向上されていることが確認された。

[0079] 重合体(B)として重合体4が使用された実施例13及び14は、同様に重合体4が使用された比較例7に比べて、触媒添加による増粘効果が向上されていることが確認された。

(熱可塑性樹脂組成物の製造2)

同方向平行軸2軸押出機を使用し、下記表6に示すように配合された実施例15並びに比較例8及び9の熱可塑性樹脂を200℃で調製した。

(熱可塑性樹脂組成物の成形性評価2)

キャピラリーレオメータ(東洋精機株式会社製 キャピログラフ1C型)を用いて、実施例15並びに比較例8及び9の各熱可塑性樹脂組成物の溶融粘度とダイスウェルとを測定した。この測定では、孔径が1mmであるとともに厚さが10mmであるダイスを用いるとともに、測定温度を200℃に設定し、且つせん断速度を 182sec^{-1} に設定した。実施例15並びに比較例8及び9の各熱可塑性樹脂組成物の溶融粘度およびダイスウェルの測定結果を下記表6に示す。

[0080] [表6]

	熱可塑性樹脂組成物の内容						成形性評価	
	熱可塑性樹脂 (A)		重合体 (B)		触媒 (C)		粘度 (Pa·s)	ダイス ウェル (mm)
	種類及び 名称	数量 (質量部)	種類	数量 (質量部)	種類	数量 (質量部)		
実施例15	PLA	99.2	重合体1	0.8	St-Zn	40×10^{-6}	1396	2.02
比較例8	PLA	100.0	—	—	—	—	642	1.06
比較例9	PLA	99.2	重合体1	0.8	—	—	1264	1.64

PLA : ポリ乳酸樹脂 豊田自動車㈱製 PLA#5403

St-Zn: ステアリン酸亜鉛 堺化学工業㈱製 SZ

[0081] 表6に示すように、重合体1及び触媒(C)としてのステアリン酸亜鉛を含有する実施例15の溶融粘度は、重合体1及び触媒(C)を含有しない比較例8と、重合体1を含有するものの触媒(C)を含有しない比較例9とに比べて高いことが確認された。

請求の範囲

- [1] エポキシ基との反応性を備える官能基を有する熱可塑性樹脂(A)と、エポキシ基を有する重合体(B)と、エポキシ基との反応性を備える官能基およびエポキシ基の反応を促進する触媒(C)とを含有し、重合体(B)の含有量は、熱可塑性樹脂(A)100質量部当たり0.1～5質量部に設定され、触媒(C)の含有量は、熱可塑性樹脂(A)100質量部当たり 1.0×10^{-6} ～ 50×10^{-6} 質量部に設定されている熱可塑性樹脂組成物。
- [2] 前記熱可塑性樹脂(A)は、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアミド樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、及びポリ乳酸樹脂からなる群から選ばれる少なくとも一種である請求項1に記載の熱可塑性樹脂組成物。
- [3] 前記重合体(B)は、エポキシ基を有するビニル重合体である請求項1に記載の熱可塑性樹脂組成物。
- [4] 前記重合体(B)が有するエポキシ基の個数の平均は、重合体(B)1分子当たり1.2個以上である請求項1に記載の熱可塑性樹脂組成物。
- [5] 前記重合体(B)の数平均分子量は300～30000である請求項1に記載の熱可塑性樹脂組成物。
- [6] 前記触媒(C)は、カルボン酸金属塩化合物である請求項1に記載の熱可塑性樹脂組成物。
- [7] 前記触媒(C)は、安息香酸金属塩化合物またはステアリン酸金属塩化合物である請求項6に記載の熱可塑性樹脂組成物。
- [8] 前記熱可塑性樹脂組成物は、1個のカルボキシル基を有するとともに、前記熱可塑性樹脂(A)とは異なる化合物(D)を更に含有し、化合物(D)の含有量は、熱可塑性樹脂(A)100質量部当たり 0.3×10^{-6} ～ 10×10^{-6} 質量部に設定されている請求項1に記載の熱可塑性樹脂組成物。
- [9] 前記化合物(D)は、安息香酸またはステアリン酸である請求項8に記載の熱可塑性樹脂組成物。
- [10] 前記熱可塑性樹脂組成物はマスターバッチを有し、そのマスターバッチは、前記熱可塑性樹脂(A)の一部、重合体(B)、触媒(C)、及び化合物(D)を含有し、そのマス

ターバッチと前記熱可塑性樹脂(A)の残部との混合により前記熱可塑性樹脂組成物が調製され、

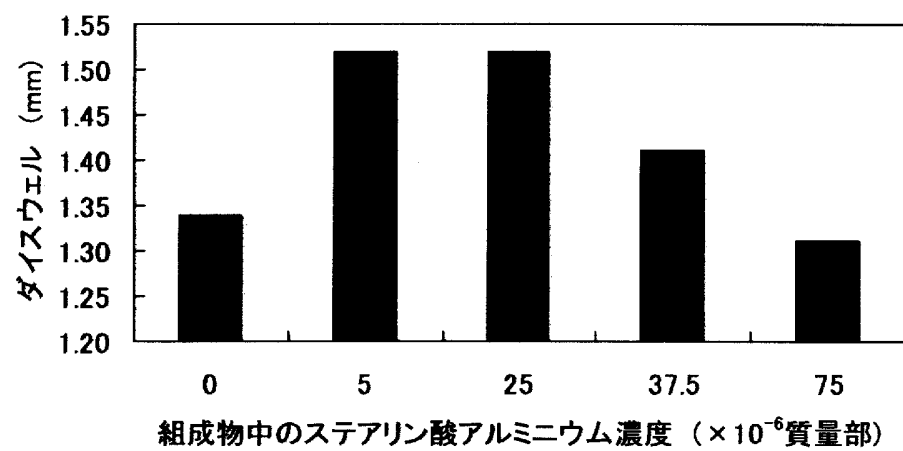
マスターバッチ中の熱可塑性樹脂(A)、重合体(B)、触媒(C)、及び化合物(D)の含有量の合計100質量部当たり、熱可塑性樹脂(A)の含有量が30～85質量部に設定され、且つ重合体(B)、触媒(C)、及び化合物(D)の含有量の合計が15～70質量部に設定されている請求項8に記載の熱可塑性樹脂組成物。

- [11] 前記熱可塑性樹脂組成物は、前記熱可塑性樹脂(A)とは異なる熱可塑性樹脂(E)を更に含有し、前記熱可塑性樹脂(A)及び(E)の内、熱可塑性樹脂(A)のみがエポキシ基との反応性を備える官能基を有し、熱可塑性樹脂組成物はマスターバッチを有し、そのマスターバッチは、前記重合体(B)、触媒(C)、化合物(D)、及び熱可塑性樹脂(E)を含有し、そのマスターバッチと前記熱可塑性樹脂(A)との混合により熱可塑性樹脂組成物が調製され、

マスターバッチ中の重合体(B)、触媒(C)、化合物(D)、及び熱可塑性樹脂(E)の含有量の合計100質量部当たり、重合体(B)、触媒(C)、及び化合物(D)の含有量の合計が15～70質量部に設定され、且つ熱可塑性樹脂(E)の含有量が30～85質量部に設定されている請求項8に記載の熱可塑性樹脂組成物。

- [12] 前記熱可塑性樹脂(E)は、ポリオレフィン樹脂およびポリスチレン樹脂からなる群から選ばれる少なくとも一種である請求項11に記載の熱可塑性樹脂組成物。
- [13] 請求項1～12のいずれか一項に記載の熱可塑性樹脂組成物の成形により得られる成形品。
- [14] 請求項1～12のいずれか一項に記載の熱可塑性樹脂組成物の押出成形により得られる成形品。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/023519

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L101/00 (2006.01), **C08L67/00** (2006.01), **C08L25/08** (2006.01), **C08G59/00** (2006.01), **C08J3/22** (2006.01), **C08K5/098** (2006.01)

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08L1/00-101/16, C08K3/00-13/08, C08G59/00-59/72, C08J3/00-3/28

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2006	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2006

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 63-128059 A (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), 31 May, 1988 (31.05.88), Claims; page 2, lower left column, lower right column (Family: none)	1-14
A	WO 2001/094443 A1 (FTEX, Inc.), 13 December, 2001 (13.12.01), Claims & US 2003/0135015 A1 & EP 1293527 A1	1-14
A	JP 2004-155968 A (Hitachi Zosen Corp., Kabushiki Kaisha Tahara), 03 June, 2004 (03.06.04), Claims (Family: none)	1-14

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

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search
10 February, 2006 (10.02.06)

Date of mailing of the international search report
28 February, 2006 (28.02.06)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/023519

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	JP 2005-105059 A (Mikuni Purasuchikkusu Kabushiki Kaisha, DAICEL POLYMER LTD.), 21 April, 2005 (21.04.05), Claims (Family: none)	1-14

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08L101/00 (2006.01), C08L67/00 (2006.01), C08L25/08 (2006.01), C08G59/00 (2006.01), C08J3/22 (2006.01), C08K5/098 (2006.01)

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08L 1/00-101/16, C08K 3/00-13/08, C08G 59/00-59/72, C08J 3/00-3/28

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	1971-2006年
日本国実用新案登録公報	1996-2006年
日本国登録実用新案公報	1994-2006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

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
A	JP 63-128059 A (三井石油化学工業株式会社) 1988.05.31, 特許請求の範囲、第2頁左下欄、右下欄 (ファミリーなし)	1-14
A	WO 2001/094443 A1 (エフテックス有限会社) 2001.12.13, 特許請求の範囲 & US 2003/0135015 A1 & EP 1293527 A1	1-14
A	JP 2004-155968 A (日立造船株式会社、株式会社タハラ) 2004.06.03, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-14

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

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

の日の後に公表された文献

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

国際調査を完了した日

10.02.2006

国際調査報告の発送日

28.02.2006

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

吉宗 亜弓

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4 J

3347

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
P, A	JP 2005-105059 A (三国プラスチック株式会社、ダイセルポリマー株式会社) 2005. 04. 21, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-14