(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3765843号
(P3765843)
(45)発行日　平成18年4月12日(2006.4.12)　(24)登録日　平成18年2月3日(2006.2.3)

(51)Int.Cl.		F I	
C08L 55/02	(2006.01)	C08L	55/02
C08G 59/20	(2006.01)	C08G	59/20
C08L 25/12	(2006.01)	C08L	25/12
C08L 33/06	(2006.01)	C08L	33/06

請求項の数 4　(全 7 頁)

(21)出願番号　特願平6-321615
(22)出願日　平成6年11月30日(1994.11.30)
(65)公開番号　特開平8-151502
(43)公開日　平成8年6月11日(1996.6.11)
審査請求日　平成13年11月27日(2001.11.27)

(73)特許権者　000229117
日本ゼオン株式会社
東京都千代田区丸の内一丁目６番２号
(73)特許権者　000108214
ゼオン化成株式会社
東京都千代田区丸の内一丁目６番２号
(74)代理人　100070792
弁理士　内田　幸男
(72)発明者　斉藤　孝臣
神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目２番１号
日本ゼオン株式会社総合開発センター内
(72)発明者　藤野　昭夫
神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目２番１号
日本ゼオン株式会社総合開発センター内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】熱可塑性樹脂組成物

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
Ａ 熱可塑性樹脂９９～８０重量％と Ｂ エポキシ基またはカルボキシル基含有アクリルゴム１～２０重量％とからなる重合体成分（ただし、Ａ成分とＢ成分との合計は１００重量％である。）１００重量部、および、Ｃ 架橋剤０．０１～１０重量部とからなる樹脂組成物を加熱混練することによりＢ成分を動的加硫してなる熱可塑性樹脂組成物であって、
前記エポキシ基またはカルボキシル基含有アクリルゴムＢが、エチルアクリレート単位またはブチルアクリレート単位を主成分とし、架橋性単量体単位としてグリシジル（メタ）アクリレート単位または（メタ）アクリル酸単位を１～１５重量％含有する共重合体ゴムであり、かつ、
前記架橋剤Ｃは、Ｂ成分がエポキシ基含有アクリルゴムであるときは脂肪族多価カルボン酸、芳香族多価カルボン酸、多価アミンおよびその塩および四級アンモニウム塩の中から選ばれ、Ｂ成分がカルボキシル基含有アクリルゴムであるときは多価エポキシ基含有エポキシ樹脂原料、および多価アミンおよびその塩の中から選ばれることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。
【請求項２】
前記熱可塑性樹脂が、アクリロニトリルとスチレンまたはα－メチルスチレンとの共重合体樹脂、ポリブタジエン、ポリアクリレートまたはエチレン－プロピレン－ジエン共重合体にアクリロニトリル、スチレンまたはメチルメタアクリレートをグラフトした樹脂お

よびポリカーボネート樹脂、ならびにこれらの樹脂のブレンド樹脂から選ばれるものである請求項１に記載された熱可塑性樹脂組成物。
【請求項３】
前記熱可塑性樹脂が、アクリロニトリルとスチレンまたはα－メチルスチレンとの共重合体樹脂およびＡＢＳ樹脂、ならびにこれらの樹脂のブレンド樹脂から選ばれるものである請求項１に記載された熱可塑性樹脂組成物。
【請求項４】
Ａ 熱可塑性樹脂、Ｂ エチルアクリレート単位またはブチルアクリレート単位を主成分とし、架橋性単量体単位としてグリシジル（メタ）アクリレート単位または（メタ）アクリル酸単位を１～１５重量％含有する共重合体ゴムである、エポキシ基含有またはカルボキシル基含有アクリルゴム、および、 Ｃ 架橋剤として、Ｂ成分がエポキシ基含有アクリルゴムであるときは脂肪族多価カルボン酸、芳香族多価カルボン酸、多価アミンおよびその塩および四級アンモニウム塩の中から選ばれる架橋剤、Ｂ成分がカルボキシル基含有アクリルゴムであるときは多価エポキシ基含有エポキシ樹脂原料、および多価アミンおよびその塩の中から選ばれる架橋剤の混合物を１５０～２８０℃にて混練するか、または、エポキシ基またはカルボキシル基含有アクリルゴムＢを４０～６０重量％含有する熱可塑性樹脂Ａ、エポキシ基またはカルボキシル基含有アクリルゴムＢおよび架橋剤Ｃの混合物を１５０～２８０℃にて混練し、さらに追加量の熱可塑性樹脂Ａを加えて混練することを特徴とする請求項１に記載された熱可塑性樹脂組成物の製造方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【産業上の利用分野】
本発明は艶消し性に優れた熱可塑性樹脂組成物に関する。
【０００２】
【従来の技術】
ＡＳ樹脂、ＡＢＳ樹脂、ポリカーボネート樹脂およびポリエステル樹脂はその優れた機械的性質のため、ＯＡ機器、家電機器、カメラのハウジングや自動車の内装材などとして多量に使用されている。これらの成形体に、上品で落ち着いた視覚感を持たせるため艶消し外観を持つことがしばしば要求される。従来このような要求に応えるために、これらの樹脂に無機フィラー、ゴムまたは部分架橋ポリ塩化ビニルをブレンドしたり（特開昭６１－１２６１７３）、または、ＡＳ系樹脂にジエン系ゴムをブレンドした後、ゴムを架橋すること（特開昭６３－２２１１４８）が試みられている。
しかしながら、無機フィラーのブレンドは耐衝撃性や加工性を低下させ、部分架橋ポリ塩化ビニルのブレンドは加工性を低下させ、艶消しむらが出易く、またジエン系ゴムのブレンド物は着色し易い欠点がある。
【０００３】
【発明が解決しようとする課題】
上記のような事情に鑑み、本発明の目的は、熱可塑性樹脂が本来有する良好な機械的性質その他の特性を実質的に損なうことなく、艶消し性に優れて、上品で落ち着いた視覚感を有し、しかも、明色性に優れた熱可塑性樹脂組成物を提供することにある。
【０００４】
【課題を解決するための手段】
かくして本発明によれば、Ａ 熱可塑性樹脂９９～８０重量％と Ｂ エポキシ基またはカルボキシル基含有アクリルゴム１～２０重量％とからなる重合体成分（ただし、Ａ成分とＢ成分との合計は１００重量％である。）１００重量部、および、Ｃ 架橋剤０．０１～１０重量部とからなる樹脂組成物を加熱混練することによりＢ成分を動的加硫してなる熱可塑性樹脂組成物であって、
前記エポキシ基またはカルボキシル基含有アクリルゴムＢが、エチルアクリレート単位またはブチルアクリレート単位を主成分とし、架橋性単量体単位としてグリシジル（メタ）アクリレート単位または（メタ）アクリル酸単位を１～１５重量％含有する共重合体ゴム

であり、かつ、
前記架橋剤Ｃは、Ｂ成分がエポキシ基含有アクリルゴムであるときは脂肪族多価カルボン酸、芳香族多価カルボン酸、多価アミンおよびその塩および四級アンモニウム塩の中から選ばれ、Ｂ成分がカルボキシル基含有アクリルゴムであるときは多価エポキシ基含有エポキシ樹脂原料、および多価アミンおよびその塩の中から選ばれることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物が提供される。

さらに、本発明によれば、Ａ 熱可塑性樹脂、Ｂ エチルアクリレート単位またはブチルアクリレート単位を主成分とし、架橋性単量体単位としてグリシジル（メタ）アクリレート単位または（メタ）アクリル酸単位を１～１５重量％含有する共重合体ゴムである、エポキシ基含有またはカルボキシル基含有アクリルゴム、および、 Ｃ 架橋剤として、Ｂ成分がエポキシ基含有アクリルゴムであるときは脂肪族多価カルボン酸、芳香族多価カルボン酸、多価アミンおよびその塩および四級アンモニウム塩の中から選ばれる架橋剤、Ｂ成分がカルボキシル基含有アクリルゴムであるときは多価エポキシ基含有エポキシ樹脂原料、および多価アミンおよびその塩の中から選ばれる架橋剤の混合物を１５０～２８０℃にて混練するか、または、エポキシ基またはカルボキシル基含有アクリルゴムＢを４０～６０重量％含有する熱可塑性樹脂Ａ、エポキシ基またはカルボキシル基含有アクリルゴムＢおよび架橋剤Ｃの混合物を１５０～２８０℃にて混練し、さらに追加量の熱可塑性樹脂Ａを加えて混練することを特徴とする上記熱可塑性樹脂組成物の製造方法が提供される。

【０００５】

本発明で使用される熱可塑性樹脂はエポキシ基またはカルボキシル基含有アクリルゴムと相溶性をもつならば格別限定されるものではなく、代表的な熱可塑性樹脂としてはＡＳ樹脂と称されるアクリロニトリルとスチレンまたはα－メチルスチレンとの共重合体樹脂、ＡＢＳ樹脂、ＡＡＳ樹脂、ＡＥＳ樹脂、ＭＢＳ樹脂と称されるポリブタジエン、ポリアクリレート、エチレン－プロピレン－ジエン共重合体などの幹ポリマー成分にアクリロニトリル、スチレン、メチルメタアクリレートなどのモノマーをグラフトした樹脂、ポリメチルメタアクリレート樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂およびポリ塩化ビニル樹脂、ならびにこれらの樹脂のブレンド樹脂が含まれる。これらの中でもＡＳ樹脂およびＡＢＳ樹脂が好ましい。

【０００６】

本発明の熱可塑性樹脂組成物中の熱可塑性樹脂Ａの量は、ＡおよびＢ両成分の合計量に基づき９９～８０重量％、好ましくは９７～８５重量％、より好ましくは９５～９０重量％である。熱可塑性樹脂の量がこの範囲より少いと、熱可塑性樹脂が本来有する良好な機械的性質、硬さその他の特性が損われ、またその量がこの範囲より多いと艶消し効果が小さく、上品な視覚感に乏しく、明色性に劣る樹脂組成物となる。

【０００７】

本発明で使用されるエポキシ基またはカルボキシル基含有アクリルゴムＢは、エチルアクリレート単位またはブチルアクリレート単位を主成分とし、架橋性単量体としてグリシジル（メタ）アクリレートまたは（メタ）アクリル酸を１～１５重量％含有し、さらに、所望により、これら単量体と共重合可能な単量体を含有する単量体混合物から導かれるアクリルゴムであり、共重合可能な単量体としてはアクリロニトリルが特に好ましい。

【０００８】

エポキシ基またはカルボキシル基含有アクリルゴムＢの配合量は、ＡおよびＢ両成分の合計量に基づき１～２０重量％、好ましくは３～１５重量％、より好ましくは５～１０重量％である。エポキシ基またはカルボキシル基含有アクリルゴムの配合量が過大であると熱可塑性樹脂が本来有する良好な機械的性質、硬さその他の特性が損われ、また、配合量が過小であると十分な艶消し効果が得られない。

【０００９】

本発明で使用される架橋剤としては、Ｂ成分がエポキシ基含有アクリルゴムであるときは、脂肪族多価カルボン酸、芳香族多価カルボン酸、多価アミンおよびその塩および四級アンモニウム塩の中から選ばれる架橋剤が用いられる。代表的な具体例としてはアジピン酸

、アゼライン酸、セバチン酸、ブタンテトラカルボン酸などの脂肪族多価カルボン酸、フタル酸、トリメリト酸、ピロメリット酸などの芳香族多価カルボン酸、ヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、テトラメチレンテトラミン、ヘキサメチレンジアミンカーバメート、フェニレンジアミンなどの多価アミンおよび多価アミン炭酸塩、アンモニウムベンゾエート、各種四級アンモニウム塩などがあげられる。Ｂ成分がカルボキシル基含有アクリルゴムであるときは、多価エポキシ基含有エポキシ樹脂原料、および多価アミンおよびその塩の中から選ばれる架橋剤が用いられる。代表的な具体例としては、ビスフェノールＡのジグリシジルエーテルなどの多価エポキシ基含有エポキシ樹脂原料、ヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、テトラメチレンテトラミン、ヘキサメチレンジアミンカーバメート、フェニレンジアミンなどの多価アミンおよび多価アミン炭酸塩などが挙げられる。

【００１０】

架橋剤Ｃの使用量は、前記ＡおよびＢ両成分の合計１００重量部に基づき０．０１～１０重量部、好ましくは０．１～５重量部である。架橋剤の量が過小であると動的架橋が十分に行なわれず、また、過大であると耐衝撃性が低下する。

【００１１】

本発明の熱可塑性樹脂組成物は上記した熱可塑性樹脂、エポキシ基またはカルボキシル基含有アクリルゴムおよび架橋剤を樹脂の溶融温度以上で混練し、エポキシ基またはカルボキシル基含有アクリルゴムを動的加硫することによって得られる。動的加硫における温度、時間などの条件は使用する熱可塑性樹脂、アクリルゴムおよび架橋剤の種類などにより変るが、通常１５０～２８０℃、５～３０分の条件で行われる。混練はミキシングロール、スクリュー式押出機などを用いて行うことができる。

【００１２】

熱可塑性樹脂、エポキシ基またはカルボキシル基含有アクリルゴムおよび架橋剤それぞれの所要量を一度に高温で混練してもよいし、または、エポキシ基またはカルボキシル基含有アクリルゴムが４０～６０重量％の高濃度となるように熱可塑性樹脂および架橋剤と高温で混練して動的加硫を行い、しかる後追加量の熱可塑性樹脂で希釈して本発明の熱可塑性樹脂組成物とすることができる。

本発明の熱可塑性樹脂には必要に応じて安定剤、滑剤、可塑剤、染料、顔料、充填剤などを配合することができる。

【００１３】

【実施例】

以下、実施例および比較例を挙げて本発明を具体的に説明する。実施例および比較例において、部および％は特に断わらない限り重量基準である。

実施例１～４、比較例１～４

まず最初に熱可塑性樹脂Ａ、エポキシ基またはカルボキシル基含有アクリルゴムＢおよび架橋剤Ｃをラボプラストミル（東洋精機製）で２００℃にて１５分間溶融混合した（得られた混合物をＥとする）。次いでＥを熱可塑性樹脂A_2またはA_3で２４０℃にて混合希釈し、ペレットとした。このペレットから射出成形機を用いて２５０℃にて各種試験片を成形し評価に供した。

【００１４】

Ｅ樹脂組成物の組成およびＥ樹脂組成物の構成成分は以下のとおりである。

Ｅ樹脂組成物の組成（重量比）

$E_1 = A_1 / B_1 / C_1 = 50 / 50 / 1$

$E_2 = A_1 / B_2 / C_2 = 50 / 50 / 5$

$E_3 = A_1 / B_3 / C_2 = 50 / 50 / 5$

$E_4 = A_1 / B_4 / C_2 = 50 / 50 / 5$

$E_5 = A_1 / B_5 / C_3 = 50 / 50 / 1$

【００１５】

Ｅ樹脂組成物の構成成分

A_1：　ＡＳ樹脂（三菱モンサント化成（株）製、サンレックスＳＡＮ－Ｃ
A_2：　ＡＢＳ樹脂（三菱レーヨン（株）製、ダイヤペットＴＳ－３５）
A_3：　ポリカーボネート樹脂／ＡＢＳ樹脂（住友ダウ（株）製、Ｔ－１０５）
Ｂ：　アクリルゴム、ＮＢＲ
B_1：　ＥＡ／ＧＭＡ（９５／５）　　ＭＬ（１＋４）：　５１
B_2：　ＢＡ／ＭＭＡ（９７／３）　　ＭＬ（１＋４）：　４２
B_3：　ＢＡ／ＡＮ／ＭＭＡ（９０／１０／３）ＭＬ（１＋４）：　４８
B_4：　ＢＡ／ＡＮ（９０／１０）　　ＭＬ（１＋４）：　５２
B_5：　ＮＢＲ（日本ゼオン（株）製、ニポール１０４３）
C_1：　ブタンテトラカルボン酸
C_2：　ビスフェノールＡのジグリシジルエーテル
C_3：　ジクミルパーオキサイド
ここでＥＡ：エチルアクリレート、ＢＡ：ブチルアクリレート、ＧＭＡ：グリシジルメタアクリレート、ＭＭＡ：メタクリル酸、ＡＮ：アクリロニトリル

【００１６】

評価項目および評価方法は以下のとおりである。
１）アイゾット衝撃強度
ＡＳＴＭＤ－２５６により測定した。
２）ロックウェル硬度（Ｒ）
ＡＳＴＭＤ－７８５（Ｒスケール）に従い測定した。
３）光沢度（グロス値）
ＪＩＳＫ７１０５により測定した。グロス値が小さいほど艶消し性が良好である。
４）色調は目視によりおこなった。
Ｅ樹脂組成物と熱可塑性樹脂A_2またはA_3との配合比（％）および評価結果を表１に示す。

【００１７】

【表１】

	配合比		特性			
	E樹脂(%)	樹脂A(%)	グロス値	硬さ（ロックウェル）	アイゾット衝撃強度(kg･cm/cm)	色調
実施例						
1	E1 20	A2 80	23	103	10	乳白色
2	E2 20	A2 80	25	104	10	乳白色
3	E3 20	A2 80	19	104	11	乳白色
4	E3 20	A3 80	22	100	48	乳白色
比較例						
1	E4 20	A2 80	55	100	15	乳白色
2	E1 0	A2 100	90	108	10	乳白色
3	E3 0	A3 100	90	115	45	乳白色
4	E5 20	A2 80	24	95	15	黄褐色

【００１８】

表１にみられるとおり本発明の熱可塑性樹脂組成物（実施例１～４）は衝撃強度を低下させず、良好な艶消し性と色調を有する組成物を提供するが、架橋性官能基を含まないもの（比較例２、比較例３）は艶消し性に劣り、またエポキシ基またはカルボキシル基含有アクリルゴムに代えてジエン系ゴムを使用したもの（比較例４）は鮮明なものではない。

【００１９】

【発明の効果】
本発明の熱可塑性樹脂組成物は、グロス値の低い艶消し性を有し、上品で落ち着いた視覚感を示し、従来の艶消し成形材にみられた機械的特性の低下などの問題がないので、落ち着いた高級感のあるＯＡ機器、家電機器などのハウジング、自動車の内装材などとして有用である。
【００２０】
発明の実施態様
【課題を解決するための手段】
本発明の熱可塑性樹脂組成物、すなわち、Ａ 熱可塑性樹脂９９～８０重量％と Ｂ エポキシ基またはカルボキシル基含有アクリルゴム１～２０重量％とからなる重合体成分（ただし、Ａ成分とＢ成分との合計は１００重量％である。）１００重量部、および、Ｃ 架橋剤０．０１～１０重量部とからなる樹脂組成物を加熱混練することによりＢ成分を動的加硫してなる熱可塑性樹脂組成物であって、前記エポキシ基またはカルボキシル基含有アクリルゴムＢが、エチルアクリレート単位またはブチルアクリレート単位を主成分とし、架橋性単量体単位としてグリシジル（メタ）アクリレート単位または（メタ）アクリル酸単位を１～１５重量％含有する共重合体ゴムであり、かつ、前記架橋剤Ｃは、Ｂ成分がエポキシ基含有アクリルゴムであるときは脂肪族多価カルボン酸、芳香族多価カルボン酸、多価アミンおよびその塩および四級アンモニウム塩の中から選ばれ、Ｂ成分がカルボキシル基含有アクリルゴムであるときは多価エポキシ基含有エポキシ樹脂原料、および多価アミンおよびその塩の中から選ばれることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物の好ましい実施態様をまとめると以下のとおりである。
【００２１】
（１）熱可塑性樹脂が、アクリロニトリルとスチレンまたはα－メチルスチレンとの共重合体樹脂；ＡＢＳ樹脂、ＡＡＳ樹脂、ＡＥＳ樹脂、ＭＢＳ樹脂と称されるポリブタジエン、ポリアクリレートまたはエチレン－プロピレン－ジエン共重合体にアクリロニトリル、スチレンまたはメチルメタアクリレートをグラフトした樹脂、ポリメチルメタアクリレート樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂およびポリ塩化ビニル樹脂、ならびにこれらの樹脂のブレンド樹脂から選ばれる。
（２）熱可塑性樹脂が、アクリロニトリルとスチレンまたはα－メチルスチレンとの共重合体樹脂およびＡＢＳ樹脂、ならびにこれらの樹脂のブレンド樹脂から選ばれる。
【００２２】
（３）エポキシ基またはカルボキシル基含有アクリルゴムＢが、エチルアクリレートまたはブチルアクリレート、およびグリシジル（メタ）アクリレートまたは（メタ）アクリル酸の他に、さらに、所望によりこれら単量体と共重合可能な単量体を含む単量体混合物から導かれる共重合体ゴムである。
【００２３】
（４）Ａ、Ｂ両成分の量が、これら両成分の合計量に基づき、Ａ成分９７～８５重量％、Ｂ成分３～１５重量％であり、Ｃ成分の量が（Ａ＋Ｂ）１００重量部に対して０．１～５重量部である。
【００２４】
（５）本発明の熱可塑性樹脂組成物は、熱可塑性樹脂Ａ、エポキシ基含有またはカルボキシル基含有アクリルゴムＢおよび架橋剤Ｃのそれぞれ所要量全体の混合物を１５０～２８０℃にて混練するか、または、エポキシ基またはカルボキシル基含有アクリルゴムＢを４０～６０重量％含有する熱可塑性樹脂Ａ、エポキシ基またはカルボキシル基含有アクリルゴムＢおよび架橋剤Ｃの混合物を１５０～２８０℃にて混練し、さらに追加量の熱可塑性樹脂を加えて混練することにより調製される。

フロントページの続き

(72)発明者　荻原　学
神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目２番１号　ゼオン化成株式会社川崎研究所内

審査官　橋本　栄和

(56)参考文献　特開平０５－１７９１２５（ＪＰ，Ａ）
特公昭４４－０２８５８５（ＪＰ，Ｂ１）
特開昭６１－０２８５５２（ＪＰ，Ａ）
特開平０４－２４９５８１（ＪＰ，Ａ）
特開平０８－０６００００（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－００３１６９（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－００３１１４（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－３４５９３４（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C08L　1/00-101/16
C08G 59/00- 59/72