

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5100937号
(P5100937)

(45) 発行日 平成24年12月19日 (2012.12.19)

(24) 登録日 平成24年10月5日 (2012.10.5)

(51) Int. Cl. F I
CO8L 27/00 (2006.01) CO8L 27/00
CO8K 3/00 (2006.01) CO8K 3/00
CO8K 3/22 (2006.01) CO8K 3/22
CO8K 3/26 (2006.01) CO8K 3/26
CO8K 5/00 (2006.01) CO8K 5/00

請求項の数 8 (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2001-244452 (P2001-244452)
 (22) 出願日 平成13年8月10日 (2001.8.10)
 (65) 公開番号 特開2003-55561 (P2003-55561A)
 (43) 公開日 平成15年2月26日 (2003.2.26)
 審査請求日 平成20年8月7日 (2008.8.7)

(73) 特許権者 590002035
 ローム アンド ハース カンパニー
 ROHM AND HAAS COMPAN Y
 アメリカ合衆国 19106-2399
 ペンシルバニア州 フィラデルフィア、イ
 ンディペンデンス モール ウェスト 1
 00
 (74) 代理人 110000589
 特許業務法人センダ国際特許事務所
 (74) 代理人 100117570
 弁理士 近藤 実
 (72) 発明者 坂部 宏
 茨城県北茨城市平潟町907-31

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プレートアウトの少ない熱可塑性樹脂組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

熱可塑性樹脂 A と、コロイド状無機物 B を担持した熱可塑性樹脂微粒子 C とからなり、
 B が A、B および C の合計量に対し、0.05～0.3 重量% 含まれ、及び前記熱可塑性
 樹脂 A が塩化ビニル樹脂を含むことを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 2】

熱可塑性樹脂微粒子 C が凝集体構造を有する請求項 1 の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 3】

コロイド状無機物 B が、主として熱可塑性樹脂微粒子凝集体 C の表面に付着する形態で
 担持されている請求項 2 に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 4】

コロイド状無機物 B を担持した熱可塑性樹脂微粒子凝集体 C が、熱可塑性樹脂微粒子凝
 集体 C を構成する重合体のラテックスの凝集体分散液（スラリー）と、コロイド状無機物
 B とを混合後、乾燥することにより得られたものである請求項 3 に記載の熱可塑性樹脂組
 成物。

【請求項 5】

コロイド状無機物 B が、主として熱可塑性樹脂微粒子凝集体 C の内部に包接される形態
 で担持されている請求項 2 に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 6】

コロイド状無機物 B を担持した熱可塑性樹脂微粒子凝集体 C が、熱可塑性樹脂微粒子凝

集体Cを構成する重合体のラテックスとコロイド状無機物Bとを混合後、該重合体ラテックスを凝集させ、乾燥することにより得られたものである請求項5に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項7】

(イ)コロイド状無機物Bが、Ca、Mg、Ba、Zn、Al、SiおよびTiからなる群より選ばれる少なくとも一種の金属の酸化物および炭酸塩の少なくとも一種からなり、かつ平均粒子径が2～100nmの微粒子であり、(ロ)熱可塑性樹脂微粒子Cが、ジエン系単量体、芳香族ビニル系単量体、(メタ)アクリル酸エステル系単量体およびニトリル系単量体よりなる群から選ばれる少なくとも一種の単量体の重合体微粒子であり、熱可塑性樹脂A100重量部に対し、0.05～50重量部の割合で含まれる請求項1～6のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物。

10

【請求項8】

熱可塑性樹脂Aが塩化ビニル系樹脂であり、更にPb、Cd、Ca、Zn、Sn、Ba、MgおよびAlよりなる群から選ばれる少なくとも一種の金属元素を含む安定剤が添加されている請求項1～7のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、加工時にプレートアウトを起すことの少ない熱可塑性樹脂組成物に関する。

【0002】

20

【従来の技術】

熱可塑性樹脂は、その優れた成形性および着色性からカレンダー加工、射出成形、押出成形等、さまざまな成形加工法に供され、広汎かつ多様な成形品を製造するために使用されている。通常、熱可塑性樹脂には、熱可塑性樹脂の種類や用途によって、熱安定剤、抗酸化剤、難燃剤、紫外線吸収剤、滑剤、可塑剤、フィラー、顔料、制電剤、耐衝撃強化剤、加工性改質剤、発泡剤等様々な添加剤が添加され、熱可塑性樹脂組成物として成形加工に供される。成形加工にあたっては、このようにして添加された助剤が、カレンダーロール、エンボスロール、金型、押出ダイス等の成型加工機の金属部材面に、分離析出して堆積する「プレートアウト」という現象が生ずることがある。また、析出した堆積物も「プレートアウト」と呼ばれる。また、これら助剤の析出以外にも、熱可塑性樹脂中の不純物成分や低分量成分が析出—堆積してプレートアウトを生成することもある。また両者が複合して、更には他の要因も複合して、プレートアウトを生成することもある。すなわち、本明細書においては、成型加工機の金属部材表面に熱可塑性樹脂組成物中の成分が堆積する「現象」および「堆積物」を包括的に「プレートアウト」と称する。

30

【0003】

プレートアウトが生じると成型物の表面が荒れたり、成型物の寸法精度が落ちたりする等の不良品を発生させる。また、プレートアウトを除去するために運転を停止し、掃除する必要が生じるので、生産性を落とし、手間もかかる。多くの場合、プレートアウトを防止するために、配合成分の種類や量を調整したり、加工温度などの加工条件を調整したりして対処するが、プレートアウトの原因によって対処すべき方法も異なるため試行錯誤をせざるを得ない。

40

【0004】

塩化ビニル樹脂の加工においては、Handbook of Polyvinyl Chloride Formulating (Edited by Edward J. Wickson, John Wiley & Sons (1993))、Plastics Additives and Modifiers Handbook (Edited by Jesse Edenbaum, Van Nostrand Reinhold (1993))に記載されているように、粉体の二酸化珪素がプレートアウト防止剤として使用でき、その表面積の広さのためにプレートアウトとなりうる物質を掻き取り、吸収する作用があるとされている。また、二酸化珪素粉体のグレードにもよるが、塩化

50

ビニルコンパウンドに対して0.3-2%の添加でプレートアウト防止の効果を発揮するとされている。

【0005】

しかしながら、1重量%前後もの二酸化珪素粉体を塩化ビニルコンパウンドに対して添加すると、耐衝撃性に悪影響を及ぼし、特に透明用途においては透明性の低下をきたす。

【0006】

また、市販の二酸化珪素粉体は、微粉末で、嵩密度が非常に小さく、粉体の取扱性に劣る。熱可塑性樹脂に二酸化珪素粉体を配合した樹脂組成物を空送する際、微粉末である二酸化珪素は、サイクロンやバグフィルター等の微粉回収装置で捕捉しづらいので系外に出やすく、不経済であるばかりか、環境面での懸念もある。

10

【0007】

特公平5-61302号公報には、グラフト共重合体ラテックスの凝固により得られた合成樹脂粉末に、Si等の酸化物等の微粉体を添加して、流動性・耐ブロッキング性に優れる合成樹脂粉末を得る方法が開示されている。しかしながら、該公報には、プレートアウトに関する記述がないばかりでなく、本発明者らの検討にすれば、このようにして粉体混合により加えられたSi等の酸化物等の微粉体はプレートアウト防止効果が著しく低い。

【0008】

特開平8-81605号公報には、塩化ビニル樹脂100重量部に対して、0.1-0.5 μ mの炭酸カルシウム微粉末を0.1-1重量部添加することでプレートアウトが防止されることが開示されている。該公報によると、0.1 μ m未満の炭酸カルシウム微粉末では、プレートアウト防止効果が悪くなるとされている。また、該公報実施例1、2では、それぞれ0.1、1重量部の炭酸カルシウム微粉末を添加した例が示されており、実施例2では十分なプレートアウト防止効果が得られているのに対して、実施例1ではその効果が不十分と認められる。これは炭酸カルシウム微粉末の添加部数が少ないためであると解釈できる。該公報では触れられていないが、該公報中で使用されているような炭酸カルシウム微粉末は粉立がひどく、作業環境の面から好ましいものではない。また、該公報はその実施例から不透明の用途を対象としたものであり、透明用途に応用した場合、透明性の低下が不可避と解される。

20

【0009】

WO96/34036号公報には、水性重合体ラテックスにコロイダルシリカ水分散液を添加し、凝集させることによりコロイダルシリカの一次粒子を取り込んだ重合体微粒子凝集体が得られ、これを成形することにより、高濃度のコロイダルシリカを分散させて剛性・靱性・耐熱性が改善された成形体を得ることが開示されている。該公報によれば、重合体100重量部に対するコロイダルシリカの配合量は1-500重量部が好ましいとされ、実施例においては25-150重量部の範囲が用いられている。すなわち該公報においては、上記のようにして得られたコロイダルシリカ粒子を取り込んだ重合体微粒子凝集体を、更に他の熱可塑性樹脂に配合することにより得られる、より低い濃度のコロイダルシリカを含む熱可塑性樹脂組成物の加工性能、特にプレートアウト防止能に関しては何ら示唆するところがない。

30

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、プレートアウト防止剤として機能する無機物微粒子を、従来よりも少量で且つ粉体の取扱性を含む他の諸物性に悪影響の少ない状態で、配合することにより、効果的にプレートアウトを抑制した熱可塑性樹脂組成物を提供することを主要な目的とする。

40

【0011】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意研究した結果、熱可塑性樹脂組成物を構成する主たる熱可塑性樹脂（後記熱可塑性樹脂A）に、プレートアウト防止剤として機能する無機物微粒子を直接配合するのではなく、別途調製した粉体特性のよい熱可塑性樹脂微粒子（あるいはその凝集体）に該無機物微粒子を担持させた後、添加することにより、粉体

50

特性はもとより、透明性、耐衝撃性等の諸物性に悪影響を与えることなく、有効なプレートアウト防止性を有する熱可塑性樹脂組成物が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0012】

すなわち、本発明により、熱可塑性樹脂Aと、コロイド状無機物Bを担持した熱可塑性樹脂微粒子Cとからなり、BがA、BおよびCの合計量に対し、0.01～0.8重量%含ま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。

【0013】

【発明の実施の形態】

本発明の熱可塑性樹脂組成物を構成する主たる熱可塑性樹脂成分である熱可塑性樹脂Aの種類は特に制限されるものではないが、塩化ビニル系樹脂、塩素化塩化ビニル系樹脂、塩化ビニリデン系樹脂、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリアミド系樹脂等を例示することができる。これらのうち、Pb、Cd、Ca、Zn、Sn、Ba、MgおよびAlよりなる群から選ばれる少なくとも1種類の金属元素を含む安定剤が添加されている塩化ビニル系樹脂の場合、プレートアウト防止効果が特に大きく好ましい。

【0014】

本発明でプレートアウト防止剤として使用されるコロイド状無機物Bは、Ca、Mg、Ba、Zn、Al、SiおよびTiからなる群より選ばれる1種あるいは2種以上の金属の酸化物および炭酸塩の少なくとも1種からなり、分散平均粒子径（一次粒子径）が200nmのものが好ましく使用される。これらのうち、Si、Tiの酸化物およびCaの炭酸塩が好ましい。無機物微粒子表面に何らかの化学的あるいは物理的修飾がされていても良い。分散平均粒子径が大きいと同一添加量では無機物の全表面積が減り、プレートアウト防止効果が劣るばかりでなく、熱可塑性樹脂組成物として使用する際、無機物の分散不良による表面不良が起きやすくなるので好ましくなく、5～50nmのものが特に好ましい。

【0015】

上記したようなコロイド粒子径において、熱可塑性樹脂微粒子（凝集体）Cに良好な分散状態で担持される限りにおいて、コロイド状無機物Bの供給源は特に限定されるものではない。しかし、上述したコロイド粒子径での分散状態を熱可塑性樹脂微粒子（凝集体）Cに担持されるまで良好に維持するためには、水系または有機系分散媒体に分散されたコロイド粒子分散液として供給されることが好ましい。安全性、環境面から、水系分散液が特に好ましい。

【0016】

熱可塑性樹脂微粒子（凝集体）Cを構成する重合体Cは、ジエン系単量体、芳香族ビニル単量体、（メタ）アクリル酸エステル単量体、ニトリル系単量体よりなる群から選ばれる少なくとも1種類を含む単量体と要すればその他の共重合可能な単量体を重合してなる重合体であれば特に制限されるものではない。このような重合体として、ABS樹脂、MBS樹脂、AAS樹脂、アクリル系高分子耐衝撃性改質剤、高分子加工性改質剤等を例示することができる。重合体Cの使用量は、その添加目的によって大幅に異なり得るが一般に、熱可塑性樹脂A100重量部当り、0.05～50重量部、特に0.1～30重量部の範囲が好ましく用いられる。

【0017】

重合体Cの製造法も特に制限されるものではないが、乳化重合法、懸濁重合法、塊状重合法等、一般に合成樹脂の製造に用いられる重合法を用いることができる。これらのうち、コロイド状無機物を重合体ラテックスに添加する上で、乳化重合法が好ましい。乳化重合には、公知の各種乳化剤を使用することもできるし、無乳化剤乳化重合を行うこともできる。

【0018】

熱可塑性樹脂微粒子（凝集体）Cは、少なくともコロイド状無機物Bを担持する状態にお

10

20

30

40

50

いて、粉体取扱い性の良い粒子径、例えば $50\text{ }\mu\text{m}$ 以上、特に $70\sim 300\text{ }\mu\text{m}$ を有することが好ましい。従って、例えば懸濁重合法により十分な粒径の微粒子が形成されていれば、そのままコロイド状無機物Bの担持に用いることもできるが、より好ましい担持状態を与える重合体ラテックスを用いる場合は、ラテックスを構成する重合体微粒子が少なくともコロイド状無機物Bを担持する状態において、例えば凝析によりスラリー化して凝集体を形成していることが好ましい。

【0019】

このような熱可塑性樹脂微粒子（凝集体）Cによるコロイド状無機物Bの担持状態はいくつかの態様があるが、（イ）主として熱可塑性樹脂微粒子（凝集体）Cの表面に付着する形態で担持される場合と、（ロ）主として熱可塑性樹脂微粒子凝集体中に内包または包接（include）される形態で担持される場合と、がある。もちろん、両者の中間状態も有り得るが、本発明の目的の為には（ロ）の内包形態が優勢であることが好ましい。

10

【0020】

上述したような本発明で目的とする熱可塑性樹脂微粒子（凝集体）Cによるコロイド状無機物Bの担持状態は、多様な方法により形成し得るが、少なくとも熱可塑性樹脂微粒子（凝集体）Cとコロイド状無機物Bとの乾式混合（粉体混合）では得られるものではなく、少なくとも一方が分散液状で供給される湿式混合形態を経ることがほぼ必須である。いずれか一方ということになれば、コロイド状無機物Bを分散液として供給する方が好ましい。

【0021】

すなわち、本発明で意図するコロイド状無機物Bを担持した熱可塑性樹脂微粒子（凝集体）Cを形成するための方法は、多様であるが、好ましくは分散液状のコロイド状無機物Bを、一旦乾燥した重合体Cの粉末に添加混合した後乾燥する方法、重合体Cのスラリーに添加したのち脱水・乾燥する方法、重合体Cのスラリーを脱水して得た重合体Cウェット・ケーキに添加混合した後乾燥する方法、重合体Cのラテックスに添加混合したのち分離乾燥する方法等を挙げることができる。これらのうち、熱可塑性樹脂微粒子凝集体C内部にコロイド状無機物Bの粒子を実質的に内包する構造としうる点、乾燥粉体中の微粉末が少なく取扱性に優れる点、プレートアウト防止効果に優れる点から、重合体ラテックスCとコロイド状無機物Bとの混合液から固形分を分離する方法が好ましい。重合体ラテックスCとコロイド状無機物Bとの混合液から固形分を分離する方法は特に制限されず、噴霧乾燥法、酸性雰囲気中に噴霧して共凝析したのち脱水乾燥する方法、酸・塩によって共凝析したのち脱水乾燥する方法、凍結乾燥法等を例示することができる。乾燥あるいは凝析の過程でラテックスを構成する重合体Cの微粒子は、必然的に、コロイド状無機物Bを内包した凝集体を形成する。なかでも共凝析後、脱水・乾燥する方法がコロイド状無機物Bの内包度を上げる上で最も好ましい。

20

【0022】

重合体Cには、熱安定剤、抗酸化剤、紫外線吸収剤、ブロッキング防止剤等を適宜添加することができるが、これらはラテックスに混合しても良いし、スラリーや粉体とした後に添加してもよい。

30

【0023】

熱可塑性樹脂Aと、コロイド状無機物Bを担持した熱可塑性樹脂微粒子Cとを、BがA、BおよびCの合計量に対し、 $0.01\sim 0.8$ 重量%、好ましくは $0.05\sim 0.3$ 重量%となるように混合することにより、本発明の熱可塑性樹脂組成物が得られる。混合に際しては、ヘンシェルミキサー、パンバリーミキサー等の混合機を用いることができる。また、混合の際、適宜、耐衝撃性改質剤、加工性改質剤、熱安定剤、抗酸化剤、難燃剤、紫外線吸収剤、可塑剤、滑剤、制電剤、抗菌剤、フィラー、顔料、発泡剤等を添加することができる。得られた熱可塑性樹脂組成物は、カレンダー加工、押出成形、ブロー成形、射出成形等さまざまな成形加工に供される。本発明において、プレートアウトの語は、単にカレンダーロール面へのプレートアウトのみを意味するものではなく、広義にプレートアウトに起因するダイスの目やにや射出金型内のデポジット等も意味するものである。

40

50

【0024】

以下、実施例によって本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら制限されるものではない。例中の「部」は、特に断らない限り「重量部」を意味する。

【0025】

<測定法>

なお、本明細書に記載する各物性は以下の方法による測定値に基づくものである。

コロイド粒子の平均粒子径

水性分散液中のコロイド粒子の平均粒子径は動的光散乱法（N4SD；コールター製）による測定値。ただし、乾燥コロイド粒子の平均粒子径はカタログ値。

10

乾燥粉体平均粒子径および微粉量

粉体50gに0.5gのカーボンブラックを添加した後、目開き各850、500、355、300、250、212、150、106、45 μ mの篩で篩分し、各篩上の粉体重量の全粉体に対する重量百分率をロジン＝ラムラー線図上にプロットし、累積50重量%となる粒子径を求めて、粉体の平均粒子径とした。また、目開き45 μ mパスの粉体重量の全粉体重量に対する百分率を微粉量とした。

プレートアウト

熱可塑性樹脂組成物を直径150mm幅400mmのテストロールを用い、ロールギャップ0.25mm、198℃、13rpmの条件にて2分間混練後、ロール表面の光沢を目視で判定した。プレートアウトによるロール表面の曇りのないものをA、プレートアウトによりロール表面の曇りがひどいものをE、とする5段階で評価した。

20

耐衝撃強度

上記ロール後の樹脂シートを200℃で熱プレスし、3mm厚のプレス成形体を作成し、JIS K-7110に準じて、23℃での耐衝撃強度を測定した。透視性

上記ロール後の樹脂シートを200℃で熱プレスし、3mm厚のプレス成形体を作成し、ヘイズメーターによって23℃での曇価を測定した。

【0026】

<重合体Cの合成>

[合成例a] ジエン系ゴム含有グラフト重合体の重合

攪拌機付耐圧容器に

30

蒸留水	200	部
ピロリン酸四ナトリウム塩	1.5	部
硫酸第一鉄	0.002	部
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩	0.005	部
デキストローズ	1	部
オレイン酸カリウム	1	部
ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシサイド	0.4	部

を仕込み、窒素置換した後で、

ブタジエン	75	部
スチレン	25	部
t-ドデシルメルカプタン	0.3	部

40

を添加し、攪拌しながら60℃で8時間反応させ、平均粒子径0.12 μ mのジエン系ゴムラテックスを得た；

このゴムラテックス210部（固形分70部）に、

蒸留水	60	部
ホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウム	0.6	部
メタクリル酸メチル	15	部
クメンハイドロパーオキシサイド	0.2	部

の混合物を1時間かけて滴下し、その後3時間保持した。その後、

50

ホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウム 0.6 部

を添加して、70℃に保持しながら、

スチレン 1.5 部

クメンハイドロパーオキシド 0.2 部

の混合物を1時間かけて滴下し、その後3時間保持して重合を終了させ、平均粒子径0.

13 μmの重合体ラテックスaを得た。

[合成例b] アクリル系共重合体の重合

攪拌機付耐圧容器に

蒸留水 200 部

ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 2 部

10

過硫酸カリウム 0.1 部

を仕込み、窒素置換した後、攪拌しながら70℃に保持し、

メタクリル酸メチル 60 部

メタクリル酸n-ブチル 40 部

の混合物を5時間かけて滴下し、その後2時間保持して重合を終了させ、重合体ラテックスbを得た。

[合成例c] アクリルゴム含有グラフト重合体の重合

攪拌機付耐圧容器に

蒸留水 200 部

ホウ酸 0.45 部

20

無水炭酸ナトリウム 0.045 部

オレイン酸カリウム 2 部

過硫酸カリウム 0.15 部

を仕込み、窒素置換した後、攪拌しながら70℃に保持し、

アクリル酸n-ブチル 49.8 部

ジビニルベンゼン 0.2 部

の混合物を3時間かけて滴下し、その後1時間保持した。その後、

過硫酸カリウム 0.15 部

を添加して、70℃に保持しながら、

アクリル酸n-ブチル 4.9 部

30

アクリル酸アリル 1 部

の混合物を3時間かけて滴下し、その後1時間保持し、平均粒子径0.24 μmのアクリルゴムラテックスを得た；

このゴムラテックス210部（固形分70部）に、

蒸留水 60 部

過硫酸カリウム 0.15 部

を添加して、70℃に保持しながら、

メタクリル酸メチル 2.5 部

スチレン 5 部

の混合物を2時間かけて滴下し、その後2時間保持して重合を終了させ、重合体ラテックスcを得た。

40

【0027】

[実施例1]

重合体ラテックスa100重量部（固形分）と、無機物粒子として平均粒子径50nmで固形分濃度40重量%のコロイダルシリカ水性分散液（スノーテックスST-XL；日産化学工業製）2.5重量部（固形分1重量部）を混合した。混合物の平均粒子径は0.13 μmであり、重合体ラテックスa中の平均粒子径と比較して大きくなることはなかった。混合物に更にブチル化ヒドロキシトルエン0.5重量部を添加したうえで、攪拌しながら40℃に保持している0.5重量%硫酸水溶液1000重量部にゆっくりと投入した。

10重量%水酸化カリウム水溶液で中和し、90℃まで昇温して熱処理した上で、脱水・

50

乾燥して無機物含有重合体粉体（平均粒子径＝約150 μm）を得た。なお、脱水の際の濾液は透明であった。また、この無機物含有重合体粉末の断面積を電子顕微鏡で観察すると、無機物粒子が重合体の内部に取り込まれ、実質的に内包された形態を持っていた。無機物含有重合体粉体は、微粉量4.5重量%を示し、粉立ちの少ない粉体であった。

【0028】

塩化ビニル樹脂（S9008；呉羽化学工業製）100重量部、上記無機物含有重合体粉体15重量部、Ca-Zn系安定剤2.5重量部（Irgastab CZ122；Witco製）、ステアリン酸0.25重量部、脂肪族アミドワックス0.3重量部（Henkel Loxiol EBS；Henkel製）、エポキシ化大豆油2.5重量部、アクリル系高分子加工性改質剤（Paraloid K-130P；呉羽化学工業製）2.0重量部とをヘンシェルミキサーで混合して熱可塑性樹脂組成物を調製した。

10

【0029】

この熱可塑性樹脂組成物のプレートアウト、耐衝撃強度、ヘーズを評価した。結果を、後記例で得られた熱可塑性樹脂組成物の結果とともに表1に示す。

【0030】

[実施例2]

重合体ラテックスaにコロイダルシリカを添加することなく重合体スラリーとし、その重合体スラリーに平均粒子径50 nmのコロイダルシリカ水性分散液（スノーテックスST-XL；日産化学工業製）1重量部（固形分）を混合した以外、実施例1と同様にして熱可塑性樹脂組成物を調製した。

20

【0031】

[実施例3]

重合体ラテックスaを、コロイダルシリカを添加することなく、そのまま乾燥して粉体とし、その重合体粉体（平均粒子径＝約150 μm）に、平均粒子径50 nmのコロイダルシリカ水性分散液（スノーテックスST-XL；日産化学工業製）1重量部（固形分）を添加混合した後再度乾燥した以外、実施例1と同様にして熱可塑性樹脂組成物を調製した。

【0032】

[実施例4]

コロイダルシリカ水性分散液を、平均粒子径15 nmで固形分濃度40重量%のコロイダルシリカ水性分散液（スノーテックスST-40；日産化学工業製）に変更し、添加量を0.2重量部（固形分＝0.08重量部）とした以外、実施例1と同様にして熱可塑性樹脂組成物を調製した。

30

【0033】

[比較例1]

コロイダルシリカ水性分散液を添加しなかった以外は、実施例1と同様にして熱可塑性樹脂組成物を調製した。

【0034】

[比較例2]

重合体ラテックスaを、コロイダルシリカを添加することなくそのまま乾燥して粉体とし、その重合体粉体に、一次粒子の平均粒子径が30 nmである微粉状シリカ（AEROSIL 50；日本アエロジル製）1重量部（固形分）を添加混合した以外、実施例1と同様にして熱可塑性樹脂組成物を調製した。

40

【0035】

[比較例3、4]

表1に記載されている添加量のコロイダルシリカ水性分散液を添加した以外は、実施例1と同様にして、熱可塑性樹脂組成物を調製した。

【0036】

[実施例5]

表1に示すとおり、重合体ラテックスaの代りに重合体ラテックスbを用い、コロイダル

50

シリカ水性分散液を5重量部（固形分）とするとともに、凝析剤を70℃に保った1重量%の硫酸アルミニウム水溶液に変更し、中和を行わずに得られた無機物含有重合体を塩化ビニル樹脂100重量部に対し2重量部添加したこと、およびアクリル系高分子加工性改質剤2重量部の代わりに塩化ビニル樹脂用耐衝撃強化剤（BTA712；呉羽化学工業製）を20重量部添加したこと以外は、実施例1と同様にして熱可塑性樹脂組成物を調製した。

【0037】

〔実施例6〕

重合体ラテックスaの代りに重合体ラテックスcを用いる以外は、実施例1と同様にして熱可塑性樹脂組成物を調製した。ただし、成形体が外観上不透明であったので、ヘーズ値の測定を行わなかった。

10

【0038】

表1に示した通り、実施例1～4は、本発明によってコロイド状無機物を添加した無機物含有重合体を含む熱可塑性樹脂組成物の例であり、無機物を添加しなかった比較例1よりも明らかにプレートアウトが低減されている。また、粉立ちも少なく、他の諸物性も低下していない。

【0039】

比較例2は、重合体Cの乾燥後に、微粉体シリカを粉体混合した例であるが、同じ無機物含有量でもプレートアウト改善効果に乏しいばかりでなく、粉立ち、透明性、耐衝撃強度の点でもやや劣る。

20

【0040】

比較例3は、多量のコロイダルシリカ水性分散液を添加した例であるが、凝析しきれず系外に排出されるコロイド状無機物があるばかりでなく、微粉が多量に発生して取扱性が悪い。

【0041】

比較例4は、コロイダルシリカ水性分散液の添加量が少ない例であり、プレートアウトの改善効果が小さい。

【0042】

実施例5は、重合体Cとして高分子加工性改質剤を用いた熱可塑性樹脂組成物の例であり、優れたプレートアウト防止効果を示し、透明性を維持すると共に耐衝撃強化剤による強度発現を阻害していない。

30

【0043】

実施例6は、重合体Cとしてアクリル系耐衝撃強化剤を用いた熱可塑性樹脂組成物の例であり、同様に耐衝撃性改質能を阻害せずにプレートアウトを防いでいる。

【0044】

【表1】

表 1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	実施例 5	実施例 6
重合体Cラテックス	a	a	a	a	a	a	a	a	b	c
無機物Bの種類 *1	SiO ₂ (C)	SiO ₂ (C)	SiO ₂ (C)	SiO ₂ (C)	—	SiO ₂ (P)	SiO ₂ (C)	SiO ₂ (C)	SiO ₂ (C)	SiO ₂ (C)
無機物の平均粒子径[nm]*2	50	50	50	15	—	30	50	50	50	50
無機物量(固形分)[重量部]	1	1	1	0.08	—	1	10	0.01	5	1
無機物B添加時の重合体C の状態	ラテッ クス	スラリ ー	粉体	ラテッ クス	—	粉体	ラテッ クス	ラテッ クス	ラテッ クス	ラテッ クス
濾液の状態	透明	透明	—	透明	透明	—	白濁	透明	透明	透明
微粉量[重量%]	4.5	4.8	4.9	3.8	3.8	5.3	8.4	4.4	5.1	4.2
粉立ち	少ない	少ない	少ない	少ない	少ない	あり	ひどい	少ない	少ない	少ない
無機物含有重合体[重量部]	15	15	15	15	15	15	15	15	2	15
BTA712 添加量[重量部]	—	—	—	—	—	—	—	—	20	—
K-130P 添加量[重量部]	2	2	2	2	2	2	2	2	—	2
無機物含有量 B / (A + B + C) [重量%]	0.13	0.13	0.13	0.010	0	0.13	1.3	0.0013	0.078	0.13
プレートアウト	A	A	B	B	E	D	A	E	A	A
ヘーズ[%]	3.6	3.5	3.9	3.2	3.2	6.5	17.8	3.4	3.2	—
衝撃強度 [kJ/m ²]	124	126	122	130	130	109	32	124	132	126

*1 : SiO₂(C)は水性分散液として加えたコロイダルシリカを表し、SiO₂(P)は乾燥微粉体として加えたコロイダルシリカを表す。

*2 : SiO₂(P)の平均粒子径は、一次粒子径のカタログ値である。

【0045】

【発明の効果】

以上説明した通り、本発明によれば、プレートアウト防止効果を有するコロイド状無機物

10

20

30

40

50

を、少量且つ良好な分散状態で配合することにより、熱可塑性樹脂本来の諸特性を損うことなく、プレートアウトが効果的に防止された、熱可塑性樹脂組成物が得られる。

フロントページの続き

(72)発明者 樋口 敦宏
福島県いわき市勿来町酒井出蔵46

審査官 久保 道弘

(56)参考文献 特開昭58-179254 (JP, A)
特開昭56-036537 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08L 1/00-101/14
C08K 3/00-3/40
C08K 5/00-5/59