

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4587568号
(P4587568)

(45) 発行日 平成22年11月24日 (2010.11.24)

(24) 登録日 平成22年9月17日 (2010.9.17)

(51) Int. Cl. F I
C O S L 69/00 (2006.01) C O S L 69/00

請求項の数 13 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2000-606676 (P2000-606676)	(73) 特許権者	392010599
(86) (22) 出願日	平成12年3月21日 (2000.3.21)		バイエル・コーポレーション
(65) 公表番号	特表2002-540241 (P2002-540241A)		BAYER CORPORATION
(43) 公表日	平成14年11月26日 (2002.11.26)		アメリカ合衆国ペンシルヴァニア州152
(86) 国際出願番号	PCT/US2000/007616		05 ピッツバーグ、バイエルロード10
(87) 国際公開番号	W02000/056816		0
(87) 国際公開日	平成12年9月28日 (2000.9.28)	(74) 代理人	100062144
審査請求日	平成19年3月1日 (2007.3.1)		弁理士 青山 稔
(31) 優先権主張番号	09/276, 215	(74) 代理人	100088801
(32) 優先日	平成11年3月25日 (1999.3.25)		弁理士 山本 宗雄
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(72) 発明者	ローラ・エル・スパングラ
			アメリカ合衆国01007マサチューセツ
			州ベルチャータウン、シーガー・レイン
			39番

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 改良された低温剛性を示す、ポリカーボネートとグラフト化ゴムとを含有する熱可塑性成型用組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

___ (i) ポリカーボネート樹脂 60 ~ 80 重量 % と

___ (i i) 少なくとも 2 種のグラフト化ゴムの混合物 20 ~ 40 重量 %

とのブレンドからなる熱可塑性成形用組成物であって、

___ ここで % 値は、前記ブレンドの総重量に対する割合であり、

___ 前記混合物 (i i) が、

___ (a) 重量平均粒径が 0 . 3 μ m 未満のグラフト化ゴムを含有するスモールモード成分と、

___ (b) 重量平均粒径が 0 . 35 ~ 0 . 65 μ m のグラフト化ゴムを含有するラージモード成分を含有し、かつ

___ スモールモード成分 (a) とラージモード成分 (b) とが前記ブレンド中に重量比 3 / 27 ~ 7 . 5 / 22 . 5 で含まれていることも特徴とする、熱可塑性成形用組成物。

【請求項 2】

___ 前記ブレンドが、ポリカーボネートを 65 ~ 75 重量 % および前記混合物を 25 ~ 35 重量 % 含有する請求項 1 記載の熱可塑性成形用組成物。

【請求項 3】

___ 前記混合物 (i i) において、スモールモード成分 (a) とラージモード成分 (b) との重量比が、3 / 27 ~ 5 / 25 である請求項 1 記載の熱可塑性成形用組成物。

【請求項 4】

スモールモード成分 (a) が、乳化重合生成物である請求項 1 記載の熱可塑性成形用組成物。

【請求項 5】

ラージモード成分 (b) が、塊重合生成物である請求項 1 記載の熱可塑性成形用組成物。

【請求項 6】

ラージモード成分 (b) が、連続塊重合生成物である請求項 1 記載の熱可塑性成形用組成物。

【請求項 7】

スモールモード成分 (a) の重量平均粒径が、 $0.15 \sim 0.28 \mu\text{m}$ である請求項 1 記載の熱可塑性成形用組成物。

10

【請求項 8】

スモールモード成分 (a) が、ゴムを 50 ~ 60 重量 % の量で含有する請求項 1 記載の熱可塑性成形用組成物。

【請求項 9】

スモールモード成分 (a) が、重合されるモノビニリデン芳香族炭化水素と、重合される不飽和ニトリルとが重量比 70 ~ 80 / 30 ~ 20 で含有されるグラフト化相を含む請求項 8 記載の熱可塑性成形用組成物。

【請求項 10】

スモールモード成分 (a) が、重合されるモノビニリデン芳香族炭化水素と、重合される不飽和ニトリルとが重量比 75 ~ 78 / 25 ~ 22 で含有されるグラフト化相を含む請求項 8 記載の熱可塑性成形用組成物。

20

【請求項 11】

ラージモード成分 (b) が、ゴムを 14 ~ 20 重量 % の量で含有する請求項 1 記載の熱可塑性成形用組成物。

【請求項 12】

ラージモード成分 (b) が、重合されるモノビニリデン芳香族炭化水素と、重合される不飽和ニトリルとが重量比 70 ~ 80 / 30 ~ 20 で含有されるグラフト化相を含む請求項 11 記載の熱可塑性成形用組成物。

【請求項 13】

ラージモード成分 (b) が、重合されるモノビニリデン芳香族炭化水素と、重合される不飽和ニトリルとが重量比 75 ~ 78 / 25 ~ 22 で含有されるグラフト化相を含む請求項 11 記載の熱可塑性成形用組成物。

30

【発明の詳細な説明】

【0001】

技術分野

本発明は、熱可塑性成型用組成物、特にポリカーボネートとグラフト化ゴムを含有する組成物に関する。

【0002】

発明の要旨

改良された特性、特に注目すべきは高い延性と低温での衝撃強度を有する成形物品の製造に適した熱可塑性成型用組成物が開示されている。前記組成物は、芳香族ポリカーボネートの樹脂ブレンドと、少なくとも 2 種のグラフト化ゴムの混合物を含有する。グラフト化ゴムの混合物は、重量平均粒径が $0.3 \mu\text{m}$ 未満の「スモールモード」成分と、重量平均粒径が $0.3 \mu\text{m}$ 以上の「ラージモード」成分を含有する。

【0003】

発明の技術背景

ABS などのグラフト化ゴムと、ポリカーボネート樹脂を含有する熱可塑性成形用組成物は公知である。前記組成物に基づく市販の製品、著名なものとしては、バイエル・コーレイション製のベイブレンド (Bayblend) 組成物は、長年信頼されて、広範な市場で享受さ

40

50

れている。米国特許第3,954,905号公報および同第4,560,725号公報は、関連組成物を開示していることを書き留めておく。ABS成分を包含する組成物も公知であり、そのゴム粒子は2つの寸法分布に適合する。前記技術分野には、米国特許第3,509,237号公報が包含されることに注意すべきである。この公報には、ゴム基剤およびモノビニリデン芳香族炭化水素と不飽和ニトリルとの共重合体の枝を有する第1および第2グラフトコポリマーを含有する組成物が開示されている。第1および第2グラフトコポリマーの数平均粒径はそれぞれ、 $0.8 \sim 2.0 \mu\text{m}$ および $0.01 \sim 0.25 \mu\text{m}$ である。第1グラフトコポリマーは、懸濁重合生成物であり、第2グラフトコポリマーは、乳化によって生成される。米国特許第4,677,162号公報は、そこに開示された組成物が、ポリカーボネート、グラフトコポリマーおよび衝撃変性剤を含有することについて言及している。グラフトコポリマーは平均 $0.75 \mu\text{m}$ 以上の粒子を意味するが、操作実施例で必要とされる衝撃変性剤は、本発明の関連する化学的性質と粒径を有する第2グラフトコポリマーを包含する。

10

【0004】

本発明の詳細な説明

本発明の組成物は、ポリカーボネートの樹脂ブレンド約 $60 \sim 80\%$ および少なくとも2種のグラフト化ゴムの混合物 $20 \sim 40\%$ を含有する。好ましい態様において、前記ブレンドは、ポリカーボネートを $65 \sim 75\%$ および前記混合物を $25 \sim 35\%$ 含有する。いずれの場合も、%は、ブレンドの総重量に対する値である。グラフト化ゴムの混合物は、重量平均粒径が $0.3 \mu\text{m}$ 未満、好ましくは約 $0.15 \sim 0.28 \mu\text{m}$ の「スモールモード」成分(ABS-s)と、重量平均粒径が少なくとも $0.3 \mu\text{m}$ 、好ましくは約 $0.35 \sim 0.65 \mu\text{m}$ の「ラージモード」成分(ABS-l)を含有する。混合物中のABS-s/ABS-lの重量比は、 $3/27 \sim 7.5/22.5$ 、好ましくは $3/27 \sim 5/25$ である。好ましい態様において、ABS-sは、周知の乳化重合生成物であり、ABS-lは、公知の塊重合法、より好ましくは連続塊重合法の生成物である。

20

【0005】

本発明において有用な芳香族ポリカーボネート樹脂は、ホモポリカーボネートおよびコポリカーボネートならびにそれらの混合物を包含する。好適なポリカーボネートは、重量平均分子量が $10,000 \sim 200,000$ 、好ましくは $20,000 \sim 80,000$ であり、ASTM D-1238における 300°C でのそのメルトフローインデックスが約 $1 \sim 約65 \text{ g}/10 \text{ 分}$ 、好ましくは約 $2 \sim 24 \text{ g}/10 \text{ 分}$ である。このような樹脂は、例えば、ホスゲンのような炭酸誘導体と、ジヒドロキシ化合物から公知の2相界面法によって、重縮合することによって調製できる(ドイツ特許出願公開第2,063,050号公報、同第2,063,052号公報、同第1,570,703号公報、同第2,211,956号公報、同第2,211,957号公報および同第2,248,817号公報；フランス特許第1,561,518号公報；およびエイチ・シュネル著の研究論文、「ケミストリー・アンド・フィジックス・オブ・ポリカーボネート」、インターサイエンス・パブリッシャーズ、ニューヨーク州ニューヨーク、1964年；いずれも内容をここに参照として挿入する)。

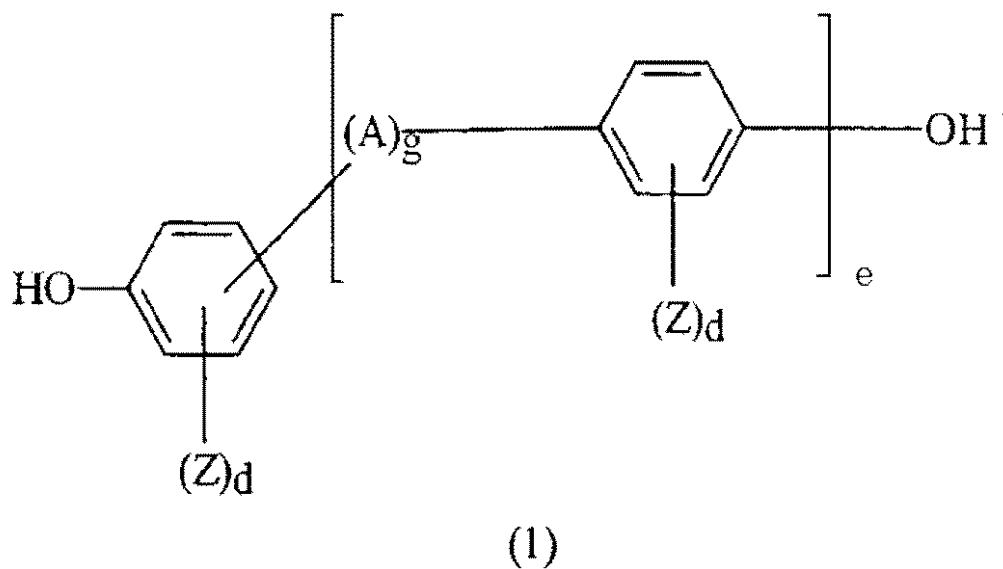
30

【0006】

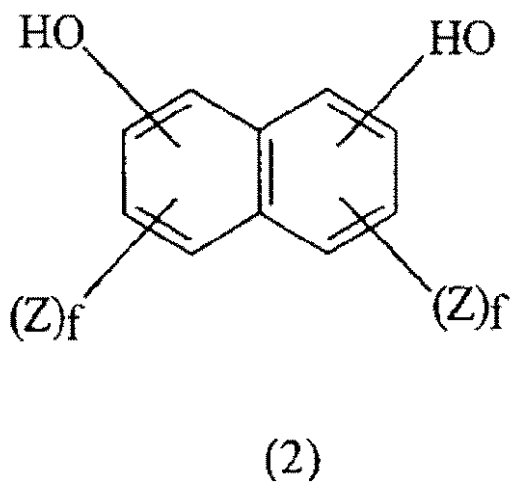
本発明において、本発明のポリカーボネートの調製に好適なジヒドロキシ成分は、下記の構造式(1)または(2)で表される。

40

【化1】



10

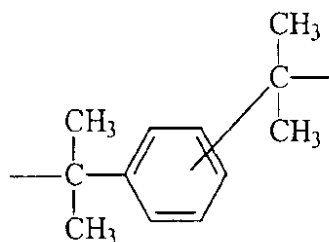


20

30

(式中、Aは、炭素数1～8のアルキレン基、炭素数2～8のアルキリデン基、炭素数5～15のシクロアルキレン基、炭素数5～15のシクロアルキリデン基、カルボニル基、酸素原子、硫黄原子、-SO-または-SO₂-、あるいは

【化2】



40

で表される基を表し、eおよびgは共に、0～1の数を表し、Zは、F、Cl、Br、C₁～C₄アルキルを表し、いくつかのZ基が一つのアリール基中の置換基であれば、それらは互いに同一または異なっていてよく、dは、0～4の整数を表し、そしてfは、0～3の整数を表す。)

【0007】

ジヒドロキシ化合物のうち、本発明の実施に有用なものは、ヒドロキノン、レゾルシノー

50

ル、ビス-(ヒドロキシフェニル)-アルカン、ビス-(ヒドロキシフェニル)-エーテル、ビス-(ヒドロキシフェニル)-ケトン、ビス-(ヒドロキシフェニル)-スルホキシド、ビス-(ヒドロキシフェニル)-スルフィド、ビス-(ヒドロキシフェニル)-スルホン、および、-ビス-(ヒドロキシフェニル)-ジイソプロピルベンゼン、ならびにそれらの核-アルキル化物である。前記のおよびさらに好適な芳香族ジヒドロキシ化合物は、例えば、米国特許第5,126,428号公報、同第5,104,723号公報、同第5,041,521、同第5,034,457号公報、同第3,028,356号公報、同第2,999,835号公報、同第3,148,172号公報、同第2,991,273、同第3,271,367号公報、同第2,999,846号公報に開示されている。これらの内容を全てここに参照として挿入する。

【0008】

好適なビスフェノール類の別の例は、2,2-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-プロパン(ビスフェノールA)、2,4-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-2-メチルブタン、1,1-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-シクロヘキサン、'-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-p-ジイソプロピルベンゼン、2,2-ビス-(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロパン、2,2-ビス-(3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル)-プロパン、ビス-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-メタン、2,2-ビス-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロパン、ビス-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-スルフィド、ビス-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-スルホキシド、ビス-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-スルホン、ジヒドロキシベンゾフェノン、2,4-ビス-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-シクロヘキサン、'-ビス-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-p-ジイソプロピル-ベンゼン、および4,4'-スルホニルジフェノールである。

【0009】

特に好ましい芳香族ビスフェノール類の例は、2,2-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-プロパン、2,2-ビス-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロパンおよび1,1-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-シクロヘキサンである。

【0010】

最も好ましいビスフェノールは、2,2-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-プロパン(ビスフェノールA)である。

【0011】

本発明のポリカーボネートは、その構造中に、1種以上の好適なビスフェノールから誘導される単位を含んでいてよい。

【0012】

前記樹脂のうち、本発明の実施において好適なものとしては、フェノールフタレイン系ポリカーボネート、コポリカーボネートおよびターポリカーボネートが挙げられる。それらは、例えば、米国特許第3,036,036号公報および同第4,210,741号公報に開示されている。これらの内容をここに参照として挿入する。

【0013】

本発明のポリカーボネートは、少量(例えば、ビスフェノールに対して0.05~2.0モル%)のポリヒドロキシ化合物を縮合することによって枝分かれされていてよい。

【0014】

この種のポリカーボネートは、例えば、ドイツ特許出願公開第1,570,533号公報、同第2,116,974号公報および同第2,113,374号公報; 英国特許第885,442号公報および同第1,079,821号公報および米国特許第3,544,514号公報に開示されている。以下の化合物は、このために使用できるポリヒドロキシ化合物の例である。フロログルシノール、4,6-ジメチル-2,4,6-トリ-(4-ヒドロキシフェニル)-ヘプタン、1,3,5-トリ-(4-ヒドロキシフェニル)-ベンゼン、1,1,1-トリ-(4-ヒドロキシフェニル)-エタン、トリ-(4-ヒドロキシフェニル)-フェニルメタン、2,2-ビス-[4,4-(4,4'-ジヒドロキシジフェニル)]-シクロヘキシル-プロパン、2,4-ビス-(4-ヒドロキシ-1-イソプロピリジン)-フェノール、2,6-ビス-(2'-ジヒドロキシ-5'-メチルベンジル)-4-メチル-フェノール、2,4-ジヒドロキシ安息香酸、2-(4-ヒドロキシフェニル)-2-(2,4-ジヒドロキシフェニル)-プロパンおよび1,4-ビス(4,4'-ジヒドロ

キシトリフェニルメチル)-ベンゼン。他の多官能化合物の例は、2,4-ジヒドロキシ安息香酸、トリメシン酸、シアヌール酸クロライド、および3,3'-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-2-オキソ-2,3-ジヒドロインドールである。

【0015】

上記重縮合以外の、本発明のポリカーボネートの他の調製方法は、均一相での重縮合およびエステル交換である。好適な方法は、米国特許第3,028,365号公報、同第2,999,846号公報、同第3,153,008号公報および同第2,991,273号公報に開示されており、これらの内容をここに参照として挿入する。

【0016】

ポリカーボネートの好ましい調製方法は、界面重縮合法である。

10

【0017】

本発明のポリカーボネートを形成する他の合成方法は、例えば、米国特許第3,912,688号公報に開示されており、その内容をここに参照として挿入する。

【0018】

好適なポリカーボネート樹脂は、例えば商品名マクロロン2400、マクロロン2600、マクロロン2800およびマクロロン3100として市販されている。これらはいずれも、分子量がそれぞれ異なるビスフェノール系ホモポリカーボネート樹脂であり、ASTM D-1238によるそれらのメルトフローインデックス(MFR)がそれぞれ、約16.5~24g/10分、13~16g/10分、7.5~13.0g/10分、および3.5~6.5g/10分である。これら樹脂は、ペンシルバニア州ピッツバーグのバイエル・コーポレーションの製品である。

20

【0019】

本発明の実施に好適なポリカーボネート樹脂は、公知であり、その構造と調製方法は、例えば、米国特許第3,030,331号公報、同第3,169,121号公報、同第3,395,119号公報、同第3,729,447号公報、同第4,255,556号公報、同第4,260,731号公報、同第4,369,303号公報および同第4,714,746号公報に開示されており、これらの内容をすべてここに参照として挿入する。

【0020】

本発明の組成物に包含される混合物は、重量平均粒径が0.3μm未満、好ましくは0.15~0.28μmの「スモールモード」成分(ABS-s)、および重量平均粒径が少なくとも0.3μm、好ましくは0.35~0.65μmの「ラージモード」成分(ABS-l)を含有する。混合物中のABS-s/ABS-lの重量比は、3/27~7.5/22.5、好ましくは3/27~5/25である。

30

【0021】

本発明の混合物のグラフト化ゴム成分中のグラフト化相は、モノビニリデン芳香族炭化水素と不飽和ニトリルを含有する。前記モノマーは、少なくとも50.0重量%、好ましくは少なくとも75重量%のグラフト化相を含んでいる。最も望ましくは、前記モノマーは、少なくとも90重量%のグラフト化相を含有する。少量、好ましくは10%未満の他のコモノマーが包含されていてよい。グラフト化相の調製に使用され得るモノビニリデン芳香族炭化水素の例としては、スチレン、 α -アルキルモノビニリデンモノ芳香族化合物(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、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 -ブロモスチレン、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-4-メチルスチレンなど)、そしてビニルナフタレン、ビニリアントラセンなどが挙げられる。アルキル置換体は、一般には、炭素数1~4であり、イソプロピル基およびイソブチル基を包含する。所望により、前記モノビニリデン芳香族モノマーの混合物も使用してよい。

40

【0022】

50

単独でまたは互い組み合わせて、グラフト化相の調整に使用できる不飽和ニトリルの例としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリルおよびエタクリロニトリルが挙げられる。

【0023】

グラフト化相中に少量で共重合され得る別のモノマーの例としては、共役1,3-ジエン（例えば、ブタジエン、イソプレンなど）； -または -不飽和モノ塩基酸およびその誘導体（例えば、アクリル酸、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、メタクリル酸および対応するそのエステル、アクリルアミド、メタクリルアミド）；ハロゲン化ビニル（塩化ビニル、臭化ビニルなど）；塩化ビニリデン、臭化ビニリデンなど；酢酸ビニル、ビニルプロピオネートなどのビニルエステル；ジメチルマレート、ジエチルマレート、ジブチルマレートまたは対応するフマレートなどのジアルキルマレートまたはフマレート、等が挙げられる。

10

【0024】

グラフト化相を形成する重合性モノマー混合物は、モノビニリデン芳香族モノマーを、前記混合物の少なくとも20重量%、好ましくは少なくとも50重量%の量で含有する。そして前記混合物は、不飽和ニトリルを、前記混合物の少なくとも5重量%、好ましくは少なくとも10重量%の量で含有する。非常に有利な産業状の実施の観点から、モノマー配合物は、ビニリデン芳香族炭化水素を20～95重量%、好ましくは60～85重量%、そして不飽和ニトリルを80～5重量%、好ましくは40～15重量%含有する。

【0025】

グラフト化相が重合過程にその存在下でグラフト化されるグラフト化ゴム成分中のゴム基剤は、ジエンゴムである。これは、ブタジエン、イソプレン、クロロプレンなどの1種以上の共役1,3-ジエンから生成される。前記ゴムは、共役1,3-ジエンのホモポリマー、および共役1,3-ジエンと等量までの1種以上の共重合性モノエチレン性不飽和モノマーとの共重合体を包含する。共重合性モノエチレン性不飽和モノマーは、例えば、モノビニリデン芳香族炭化水素（例えば、スチレン；o-、m-およびp-メチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、ar-エチルスチレン、p-tert-ブチルスチレンなどのアルキル-スチレン； -メチルスチレン、 -エチルスチレン、 -メチル-p-エチルスチレンなどの -アルキルスチレン；ビニルナフタレンなど）；arハロモノビニリデン芳香族炭化水素（例えば、o-、m-およびp-クロロスチレン、2,4-ジブROMOSチレン、2-メチル-4-クロロスチレンなど）；アクリロニトリル；メタクリロニトリル；アルキルアクリレート（例えば、メチルアクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレートなど）、対応するアルキルメタクリレート；アクリルアミド（例えば、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-ブチルアクリルアミドなど）；不飽和ケトン（例えば、ビニルメチルケトン、メチルイソプロペニルケトンなど）； -オレフィン（例えば、エチレン、プロピレンなど）；ピリジン；ビニルエステル類（例えば、酢酸ビニル、ステアリン酸ビニルなど）；ハロゲン化ビニルおよびハロゲン化ビニリデン（例えば、塩化および臭化ビニルおよびビニリデンなど）、等である。

20

30

【0026】

ゴム基剤は、重合性混合物中で、ゴム形成モノマーに対して約2重量%までの汎用の架橋剤（例えば、ジビニルベンゼン、ジアリルマレート、ジアリルフマレート、ジアリルアジペート、アリルアクリレート、アリルメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレートのような、多価アルコールのジアクリレートおよびジメタクリレート）の添加により架橋され得る。

40

【0027】

ゴムの好ましい群は、ブタジエンを75～100重量%、および/またはモノビニリデン芳香族炭化水素（例えば、スチレン）および不飽和ニトリル（例えば、アクリロニトリル）あるいはそれらの混合物から成る群より選択されるモノマーを25重量%まで含有する。特に有用な基剤は、ブタジエンホモポリマー、またはブタジエン90～95重量%とアクリロニトリルもしくはスチレン5～10重量%との共重合体である。

50

【 0 0 2 8 】

好ましくは、本発明の A B S - s 成分は、公知の乳化重合法で製造される。そのゴム基剤量は、約 5 0 ~ 6 0 重量%であり、グラフト化相は、重合されるモノビニリデン芳香族炭化水素と重合される不飽和ニトリルとの重量比が 7 0 ~ 8 0 / 3 0 ~ 2 0、好ましくは 7 5 ~ 7 8 / 2 5 ~ 2 2であることを特徴とする。

【 0 0 2 9 】

乳化重合法では、モノマーとゴム基剤は、水中で好適な乳化剤（例えば、脂肪酸石鹸、高分子量アルキルもしくはアルカリールスルフェートおよびスルホネートのアルカリ金属もしくはアンモニウム石鹸、長鎖脂肪族アミンの鉱酸塩等）を用いて乳化される。特に有利に提供される乳化剤は、オレイン酸ナトリウム、パルミチン酸ナトリウム、ステアリン酸案トリウムおよびその他のナトリウム石鹸である。一般に、乳化剤は、モノマー 1 0 0 重量部につき約 1 ~ 1 5 重量部の量で供給され、そして水は、モノマーの約 1 ~ 4 重量部の量で供給されるが、より高度な希釈が望まれる場合は、もっと大量に供給される。

【 0 0 3 0 】

所望により、ゴム基剤の乳化重合において形成される水性ラテックスは、別の乳化剤などと共にまたはそれらを含まずにモノマーを組み込んだ水性媒体を提供してもよい。しかし、ゴムは、モノマーや乳化される混合物中に溶解されても、あるいはそのラテックスが別個に調製されてもよい。

【 0 0 3 1 】

種々の水性の遊離基重合開始剤は、汎用のペルオキシおよびペラゾ触媒を包含するゴムモノマーの乳化重合において通常使用され、得られるラテックスは、共重合モノマーを混ぜ込んだ水性媒体として使用できる。この方法では、ゴム重合用触媒は、グラフト重合のための触媒として全体または部分的に作用し得る。しかし、別の触媒は、グラフト重合時に添加されてよい。好適なペルオキシ触媒の例は、アルカリ金属過酸化物、過硫酸塩、過ホウ酸塩、過酢酸塩および過炭酸塩および過酸化水素である。所望により、触媒は、活性化されてレドックス系を形成してもよい。加えて、塊-乳化重合法についての以下に示すような油性触媒を包含することが有利であることがある。しかし、化学線のように、他の遊離基を発生させる触媒も使用してもよい。

【 0 0 3 2 】

連鎖移動剤および他の重合変性剤は、所望により含まれていてよく、tert-ドデシルメルカプタンなどのより高度なアルキルメルカプタンを組み込むことが一般には有利である。これは、促進剤および調整剤の両方の作用をする。加えて、酸化防止剤や安定化剤（例えば、アルキル化フェノール）を添加してもよい。

【 0 0 3 3 】

その後、乳化混合物は、2 0 ~ 1 0 0 の温度において不活性雰囲気下、攪拌しながら重合される。1 ~ 1 0 0 ポンド/平方インチの圧力を用いてよく、そしてモノマーおよび/または別の触媒を、反応サイクル部分全体に徐々にまたは連続して添加してよい。重合は、モノマーの実質上全て（すなわち、9 0 %以上）が反応するまで続ける。次に、残りのモノマーと他の揮発性成分をラテックスから溜去し、その後、脱水して乾燥する。

【 0 0 3 4 】

本発明の組成物の A B S - l 成分は、好ましくは公知の塊重合法、より好ましくは連続塊重合法で製造される。このグラフトコポリマー中のゴムは、好ましくはブタジエンまたはブタジエン/スチレンコポリマー（重量比 9 0 / 1 0）であり、ゴム含量は、グラフトコポリマーの重量に対して約 1 4 ~ 2 0 重量%である。グラフト化相は、重合されるモノビニリデン芳香族炭化水素と重合される不飽和ニトリルとの重量比が 7 3 ~ 8 0 / 2 7 ~ 0、好ましくは 7 5 ~ 7 8 / 2 5 ~ 2 2であることを特徴とする。

【 0 0 3 5 】

連続塊重合法において、ゴム基剤は、最初、モノマーと溶液の中に溶解し、開始剤や溶媒などの他の任意成分は、攪拌されているかまたは攪拌されていない反応容器に連続して仕込まれる。反応容器は、混合物と全体的に実質上均一な組成物との重合を含む連続した重

10

20

30

40

50

合領域を提供する。複数の反応容器を用いて直列させて、重合が必要な転化率まで進められる連続形態で操作してもよい。重合が所望の転化率まで進んだ後、残りのモノマーをポリマーから取り除く。脱蔵操作はワイプトフィルムまたは落下ストランド脱蔵装置などの別の装置内で連続して行われ、これは、1個の重合反応容器を用いる場合もまたは一連の重合反応容器を用いる場合も同じである。

【0036】

塊重合によるグラフト化ゴムの連続製造に関する通常の先行技術のプロセスは、米国特許第3,243,481号公報、同第3,337,750号公報、同第3,511,895号公報および同第4,417,030号公報に開示されており、最後の公報に記載の内容をここに参照として挿入する。

【0037】

重合は、遊離基を発生する開始剤で開始され、これはグラフト化を促進し、予期される反応温度で活性化される。好適な開始剤は、汎用のモノマー溶解性ペルオキシおよびペラゾ化合物を包含する。開始剤の例は、t-ブチル-ペルオキシ-ネオデカノエート、t-ブチル-ペルオキシ-2-エチルヘサノエート、1-t-ブチル-アゾ-1-シアノシクロヘキサン、ジ-tert-ブチルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシドラウロイルパーオキシド、オレイルパーオキシド、トルイルパーオキシド、ジ-tert-ブチルジパーフタレート、tert-ブチルパーアセテート、tert-ブチルパーベンゾエート、ジクミルパーオキシド、tert-ブチルパーオキシドイソプロピルカーボネート、2,5-ジメチル-2,5-ジ-(tert-ブチルペルオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ-(tert-ブチルペルオキシ)-ヘキシン-3、tert-ブチルヒドロパーオキシド、ブメンヒドロパーオキシド、p-メタンヒドロパーオキシド、シクロペンタン、過酸化水素、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキシド、p-tert-ブチルクメンヒドロパーオキシド、ペナントヒドロパーオキシド、2,5-ジメチルヘキサン-2,5-ジヒドロパーオキシド、ならびにtert-ブチル-2-エチルヘキシル-モノペルオキシカーボネートなどの過炭酸塩化合物、およびそれらの混合物である。

【0038】

開始剤は、一般に、モノマーや所望の重合サイクルに依存して、重合性材料の0.001~1.0重量%、好ましくは0.005~0.5重量%の範囲内で包含される。

【0039】

メルカプタン、ハロゲン化物およびテルペンなどの分子量制御剤を、比較的少量で、重合性材料の0.001~1.0重量%程度で組み込むことは、しばしば望ましい。加えて、比較的少量の酸化防止剤または安定化剤（例えば、汎用のアルキル化フェノールなど）を含むことが望ましいことがある。あるいは、重合中または重合後にこれらを添加してもよい。配合物は、可塑剤、潤滑剤、着色剤、および適当なまたは分散し得る非反応性機能性ポリマー材料などの別の添加物を含有していてもよい。

【0040】

溶媒または希釈剤は、攪拌反応器内での攪拌に必要な力が過度でない点まで反応混合物を希釈するのに使用され得る。前記希釈剤のいくつかまたは全ては、モノマー溶液中にゴムといっしょに、添加される成分として、あるいは好適な溶媒に既に溶解されたゴムを用いて導入できる。希釈剤は、1個以上の反応器に分けて添加されてもよい。

【0041】

希釈剤は、炭素数6~10の液体の芳香族炭化水素（例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、パラシメン、クメンまたはこれらの混合物）であってよい。例えば、ヘキサン、シクロヘキサン、シクロペンタンおよび炭素数が5~7のものなどの飽和脂肪族炭化水素；メチルエチルケトン、メチルシクロペンタン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサンもしくはメチルプロピルケトンなどのケトンのような他の有機溶媒も使用できる。メチルエチルケトンが好ましい。

【0042】

非グラフト化マトリックスコポリマーを別々に調製するための好ましい連続塊重合法は、米国特許第3,813,369号公報に開示されており、この内容をここに参照として挿入する。

10

20

30

40

50

要約すると、モノマーを、液相および蒸気相を含む、壁が連結された重合反応領域に連続して仕込む。液相には、モノマー組成物から形成されたコポリマーが溶解される溶媒としてのモノマー組成物が含まれている。液相上の蒸気層には、モノマー組成物が含まれている。液体および蒸気は、反応領域から連続して除去され、モノマーが重合されて取り除かれる速度とほぼ等しい速度で添加することによって補給される。取り除かれた蒸気層は、還流冷却器で凝縮されて、反応領域に仕込まれたモノマー組成物の一部として反応領域に戻されてよい。取り出されたポリマーおよびモノマーの混合物は、1以上の上述の脱蔵装置に通過させて、ポリマーを分離する。その後、熱溶解物を汎用の装置でペレット化すると同時に、分離されたモノマーを凝縮して、反応領域に戻す。連鎖移動剤と液体溶媒、開始剤、および連続塊グラフト重合法について先に記載した他の添加物は、モノマー組成物と共にまたはそれとは別に、連続して反応領域に仕込まれてよい。

10

【0043】

ゴムグラフトコポリマー（すなわち、ゴム基剤とそのコポリマーとの共重合体）の平均粒径は、各ゴムグラフトコポリマー成分中の種々の寸法の粒子の平均に基づいている。粒径は、グラヴス・エム・ジェイら著、「サイズ・アナリシス・オブ・サブミクロン・パワーズ・ユージング・ア・セントリフュージアル・フォトセジメントメーター」、プリティッシュ・ケミカル・エンジニアリング、9、第742～744頁（1964年）に記載の手順により、光電子沈殿法を用いて測定される。あるいは、電子顕微鏡を用いてもよい。

【0044】

本発明の組成物は、当業者には周知である手段および以下の手順により、常套の方法で調製されかつ加工され得る。

20

【0045】

実施例

本発明を表す組成物を製造し、その特性を決定した。以下の表に評価結果をまとめる。組成物を調製するには、以下の成分を用いた。

ポリカーボネート：ビスフェノールA系ホモポリカーボネート、メルトフローインデックス約11g/m/10分（ASTM D-1238に従って決定したもの）。

ABS-1(a)：ブタジエン/スチレン（重量比90/10）ゴムを16%含有し、S/AN比が77/23で、重量平均の粒径が0.64μmのグラフトコポリマー。

ABS-1(b)：ブタジエン/スチレン（重量比90/10）ゴムを16%含有しかつS/AN比が77/23で、重量平均の粒径が0.35μmのグラフトコポリマー。

30

ABS-s：ブタジエンゴムを53%含有し、かつS/AN比が73/27で、重量平均の粒径が0.28μmのグラフトコポリマー。

SAN：スチレン/アクリロニトリルの比が72.5/27.5のコポリマー相。

【0046】

Vicat温度は、ASTM 1525に準拠して；Izod衝撃強度はASTM D256に準拠して；そして多軸衝撃強度はASTM D3763に準拠して測定した（試験速度6.7m/秒；ハンマーの質量は、衝撃中の速度損失を最小限にするように選択する）。延性（以下の表に示す実施例に関する延性率の定義）は、ジェネラル・モーターズ・エンジニアリング標準GMP・ABS+PC.002に基づいている。多軸衝撃試験を用い、試験片への穴あけが、衝撃点の中心部分の下に10mm以下のクラックによって達成されれば、試験片は延性不足を示すものと考えられる。下記表中の延性率は、試験した15個の試験片から、この方法で延性であった試験片の割合を示している。

40

【0047】

組成物は、離型剤と酸化防止剤も通常使用される量で含有していたが、これは本発明には全く重要ではない。（実施例2および4で表される）本発明の組成物は、対応する組成物である比較例5と比較してまとめている。比較例5は、対応する量のゴムを含有して、ほぼ等しいかまたはそれ以上のVicat特性とIzod衝撃強度を示すが、典型的には、本発明の組成物よりも低温度における脆性に優れている。

【0048】

50

【表 1】

	1 製造例	2	3 製造例	4	5 比較例
ポリカーボネート	70	70	70	70	70
A B S - 1 (a)	30	27			
A B S - 1 (b)			30	27	
A B S - s		3		3	13
S A N					17
合計ゴム量	4.8	5.91	4.8	5.91	6.89

10

【表 2】

特性					
Vicat温度 (°C)	144	144.9	144.2	144.3	145
毎時120°Cの速度につき1Kg					
衝撃強度、I z o d (フィート・ポンド／インチ)					
23°Cで1／8''	11.7	10.9	10.9	11	11.5
-30°Cで1／8''	5.3	7.1	5.7	7.8	9
-30°Cでの多軸衝撃強度 (J)					
(E 最大値)	50	56	52	51	46
(E 落第値)	55	60	56	56	48
脆性／延性	9/6	1/14	10/5	2/13	10/0
延性率	40	93	33	87	0

20

30

【0049】

本発明は、例示目的で上記に詳述しているが、これは、単にそのためであって、本発明の精神および範囲を逸脱しない限り、特許請求の範囲で限定されたことを除いて、変更が可能であることが当業者には自明であると解されるべきである。

40

フロントページの続き

(72)発明者 ベンカタラヤルー・ジャナルタナン
インド 390 020 グジャラート、パドダラ、タンダルジャ・ロード、グリーン・パーク・ソサイエティ 15

審査官 繁田 えい子

(56)参考文献 特開平 08 - 193157 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08L 69/00