

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6570371号  
(P6570371)

(45) 発行日 令和1年9月4日(2019.9.4)

(24) 登録日 令和1年8月16日(2019.8.16)

(51) Int.Cl. F I  
**CO8L 69/00 (2006.01)** CO8L 69/00  
**CO8L 33/10 (2006.01)** CO8L 33/10

請求項の数 9 (全 25 頁)

(21) 出願番号	特願2015-164747 (P2015-164747)	(73) 特許権者	000000033
(22) 出願日	平成27年8月24日 (2015.8.24)		旭化成株式会社
(65) 公開番号	特開2016-79386 (P2016-79386A)		東京都千代田区有楽町一丁目1番2号
(43) 公開日	平成28年5月16日 (2016.5.16)	(74) 代理人	100079108
審査請求日	平成30年3月8日 (2018.3.8)		弁理士 稲葉 良幸
(31) 優先権主張番号	特願2014-209285 (P2014-209285)	(74) 代理人	100109346
(32) 優先日	平成26年10月10日 (2014.10.10)		弁理士 大貫 敏史
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国 (JP)	(74) 代理人	100117189
			弁理士 江口 昭彦
		(74) 代理人	100134120
			弁理士 内藤 和彦
		(72) 発明者	渡部 真大
			東京都千代田区神田神保町一丁目105番地 旭化成ケミカルズ株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱可塑性樹脂組成物、その製造方法及び成形体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

メタクリル系樹脂(A)と、ポリカーボネート(B)と、  
 を、含有する熱可塑性樹脂組成物(ポリアクリロニトリルを含むグラフト共重合体を含有する熱可塑性樹脂組成物を除く。)であって、

前記メタクリル系樹脂(A)は、GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)測定による重量平均分子量(Mw(PMMA))が20,000~50,000であり、メタクリル酸エステル単量体単位:80~100質量%と、当該メタクリル酸エステル単量体に共重合可能な少なくとも1種の他のビニル単量体単位:0~20質量%とからなるメタクリル系樹脂であり、

前記ポリカーボネート(B)のGPC測定による重量平均分子量(Mw(PC))と、前記メタクリル系樹脂(A)の重量平均分子量(Mw(PMMA))との比が、

$1.0 \leq Mw(PC) / Mw(PMMA) \leq 4.0$  であり、

前記メタクリル系樹脂(A)と、前記ポリカーボネート(B)との配合比率(質量比率)が、メタクリル系樹脂(A):ポリカーボネート(B)=5:95~49:51である

、  
 熱可塑性樹脂組成物。

【請求項2】

前記メタクリル系樹脂(A)は、芳香族環を含有しないメタクリル酸エステル単量体単位:80~100質量%と、当該メタクリル酸エステル単量体に共重合可能な少なくとも

1種の他のビニル単量体単位：0～20質量%とからなるメタクリル系樹脂である、請求項1に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項3】

前記メタクリル系樹脂(A)は、メタクリル酸エステル単量体単位：80～100質量%と、当該メタクリル酸エステル単量体に共重合可能な少なくとも1種の芳香族環を含有しない他のビニル単量体単位：0～20質量%とからなるメタクリル系樹脂である、請求項1に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項4】

前記メタクリル系樹脂(A)は、芳香族環を含有しないメタクリル酸エステル単量体単位：80～100質量%と、当該メタクリル酸エステル単量体に共重合可能な少なくとも1種の芳香族環を含有しない他のビニル単量体単位：0～20質量%とからなるメタクリル系樹脂である、請求項1に記載の熱可塑性樹脂組成物。

10

【請求項5】

熱可塑性樹脂組成物の、230、3.8kg荷重でのメルトフローレート(MFR)の値が、5.0g/10min以上である、請求項1乃至4のいずれか一項に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項6】

GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)測定による重量平均分子量(Mw(PMMA))が20,000～50,000であり、メタクリル酸エステル単量体単位：80～100質量%と、当該メタクリル酸エステル単量体に共重合可能な少なくとも1種の他のビニル単量体単位：0～20質量%とからなるメタクリル系樹脂(A)と、

20

ポリカーボネート(B)と、

を、

前記メタクリル系樹脂(A)と、前記ポリカーボネート(B)との配合比率(質量比率)が、メタクリル系樹脂(A)：ポリカーボネート(B)=5：95～49：51として混練する工程を有し、

前記ポリカーボネート(B)のGPC測定による重量平均分子量(Mw(PC))と、前記メタクリル系樹脂(A)の重量平均分子量(Mw(PMMA))との比が、

$1.0 \leq Mw(PC) / Mw(PMMA) \leq 4.0$ である、

熱可塑性樹脂組成物(ポリアクリロニトリルを含むグラフト共重合体を含有する熱可塑性樹脂組成物を除く。)の製造方法。

30

【請求項7】

請求項1乃至5のいずれか一項に記載の熱可塑性樹脂組成物を含む成形体。

【請求項8】

押出シートである請求項7に記載の成形体。

【請求項9】

車両用部材である請求項7に記載の成形体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、熱可塑性樹脂組成物、その製造方法、及び成形体に関する。

40

【背景技術】

【0002】

従来から、ポリカーボネートは、機械強度、耐熱性、電気特性、寸法安定性、難燃性、及び透明性等に優れているため、電気電子・OA機器、光メディア、自動車部品、建築部材等の材料として広く使用されている。

【0003】

一方において、芳香族ジヒドロキシ化合物としてビスフェノールAを用いて製造されるポリカーボネートの成形品は、用途によっては、未だ表面硬度が充分ではない場合がある。例えば、自動車ヘッドランプ、メガネレンズ、又はシート等のように、屋外で使用され

50

ることを想定すると、ポリカーボネートの成形品は表面硬度が不十分であるため、例えば表面にハードコート層を設けることにより表面の硬度を補っている。

【0004】

しかしながら、前記ハードコート層は、ポリカーボネートの成形後に、塗装等により設ける必要があるため、成形工程数が増加してコスト高を招来したり、用途に応じた十分な表面硬度が得られなかったり、透明性を損ねたりする場合があるという問題を有している。

また、一般的にポリカーボネートは、成形流動性が悪い上、高温条件下での成形加工を必要とするため、成形サイクルが長くなり、製造コストが高くなる傾向にある。

【0005】

かかる事情に鑑み、ポリカーボネートの表面硬度及び成形流動性を向上させる方法として、特定の分子量のアクリル樹脂を配合し、表面硬度と流動性を付与する方法が提案されている（例えば、特許文献1参照）。

また、アクリル樹脂とポリカーボネートとの相容性向上のため、特定の分子量を有するポリメチルメタクリレートと、ポリ芳香族（メタ）アクリレートとを配合し、ポリカーボネートの表面硬度と透明性を向上させる方法の提案もなされている（例えば、特許文献2参照）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開昭62-131056号公報

【特許文献2】特開2010-13607号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、特許文献1に記載されている技術においては、流動性は改良されるものの、配合されているポリメチルメタクリレート（アクリル樹脂）の分子量が適当でなく、十分な表面硬度と透明性、及び耐熱性と耐衝撃性のバランスをとることが困難であるという問題を有している。

また、特許文献2に記載されている技術においては、耐熱性や流動性に関しては検討がなされておらず、相溶性向上のために配合しているポリ芳香族（メタ）アクリレートが高分子量のため、良好な流動性が得られないという問題を有している。

従って、ポリカーボネート本来の耐衝撃性、耐熱性及び難燃性を有し、かつ流動性が良好で、アクリル樹脂の有する高い表面硬度と透明性を併せ持った、より高い物性バランスを有する材料が切望されている。

【0008】

そこで本発明においては、高い表面硬度及び透明性を有し、さらには良好な流動性、耐衝撃性、耐熱性、難燃性を併せ持ち、かつこれらの特性バランスに優れた熱可塑性樹脂組成物、その製造方法、及びこれを用いた成形体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】

【0009】

本発明者らは上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、驚くべきことに特定の重量平均分子量を有するメタクリル系樹脂がポリカーボネートと高レベルで相容することを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は以下の通りである。

【0010】

〔1〕

メタクリル系樹脂（A）と、ポリカーボネート（B）と、を、含有する熱可塑性樹脂組成物（ポリアクリロニトリルを含むグラフト共重合体を含有する熱可塑性樹脂組成物を除く。）であって、

10

20

30

40

50

前記メタクリル系樹脂 (A) は、GPC (ゲルパーミエーションクロマトグラフィー) 測定による重量平均分子量 (Mw (PMMA)) が 20,000 ~ 50,000 であり、メタクリル酸エステル単量体単位：80 ~ 100 質量%と、当該メタクリル酸エステル単量体に共重合可能な少なくとも 1 種の他のビニル単量体単位：0 ~ 20 質量%とからなるメタクリル系樹脂であり、

前記ポリカーボネート (B) の GPC 測定による重量平均分子量 (Mw (PC)) と、前記メタクリル系樹脂 (A) の重量平均分子量 (Mw (PMMA)) との比が、

$1.0 \leq Mw(PC) / Mw(PMMA) \leq 4.0$  であり、

前記メタクリル系樹脂 (A) と、前記ポリカーボネート (B) との配合比率 (質量比率) が、メタクリル系樹脂 (A) : ポリカーボネート (B) = 5 : 95 ~ 49 : 51 である、熱可塑性樹脂組成物。

10

[ 2 ]

前記メタクリル系樹脂 (A) は、芳香族環を含有しないメタクリル酸エステル単量体単位：80 ~ 100 質量%と、当該メタクリル酸エステル単量体に共重合可能な少なくとも 1 種の他のビニル単量体単位：0 ~ 20 質量%とからなるメタクリル系樹脂である、前記 [ 1 ] に記載の熱可塑性樹脂組成物。

[ 3 ]

前記メタクリル系樹脂 (A) は、メタクリル酸エステル単量体単位：80 ~ 100 質量%と、当該メタクリル酸エステル単量体に共重合可能な少なくとも 1 種の芳香族環を含有しない他のビニル単量体単位：0 ~ 20 質量%とからなるメタクリル系樹脂である、前記 [ 1 ] に記載の熱可塑性樹脂組成物。

20

[ 4 ]

前記メタクリル系樹脂 (A) は、芳香族環を含有しないメタクリル酸エステル単量体単位：80 ~ 100 質量%と、当該メタクリル酸エステル単量体に共重合可能な少なくとも 1 種の芳香族環を含有しない他のビニル単量体単位：0 ~ 20 質量%とからなるメタクリル系樹脂である、前記 [ 1 ] に記載の熱可塑性樹脂組成物。

[ 5 ]

熱可塑性樹脂組成物の、230、3.8 kg 荷重でのメルトフローレート (MFR) の値が、5.0 g / 10 min 以上である、前記 [ 1 ] 乃至 [ 4 ] のいずれか一に記載の熱可塑性樹脂組成物。

30

[ 6 ]

GPC (ゲルパーミエーションクロマトグラフィー) 測定による重量平均分子量 (Mw (PMMA)) が 20,000 ~ 50,000 であり、メタクリル酸エステル単量体単位：80 ~ 100 質量%と、当該メタクリル酸エステル単量体に共重合可能な少なくとも 1 種の他のビニル単量体単位：0 ~ 20 質量%とからなるメタクリル系樹脂 (A) と、

ポリカーボネート (B) と、  
を、

前記メタクリル系樹脂 (A) と、前記ポリカーボネート (B) との配合比率 (質量比率) が、メタクリル系樹脂 (A) : ポリカーボネート (B) = 5 : 95 ~ 49 : 51 として混練する工程を有し、

40

前記ポリカーボネート (B) の GPC 測定による重量平均分子量 (Mw (PC)) と、前記メタクリル系樹脂 (A) の重量平均分子量 (Mw (PMMA)) との比が、

$1.0 \leq Mw(PC) / Mw(PMMA) \leq 4.0$  である、

熱可塑性樹脂組成物 (ポリアクリロニトリルを含むグラフト共重合体を含有する熱可塑性樹脂組成物を除く。) の製造方法。

[ 7 ]

前記 [ 1 ] 乃至 [ 5 ] のいずれか一に記載の熱可塑性樹脂組成物を含む成形体。

[ 8 ]

押出シートである前記 [ 7 ] に記載の成形体。

[ 9 ]

50

車両用部材である前記〔 7 〕に記載の成形体。

【発明の効果】

【 0 0 1 1 】

本発明によれば、高い表面硬度及び透明性を有し、良好な流動性、耐衝撃性、耐熱性、及び難燃性を併せ持ち、かつこれらの特性バランスに優れた熱可塑性樹脂組成物、及びこれを用いた成形体を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 2 】

以下、本発明を実施するための形態（以下、「本実施形態」という。）について、詳細に説明する。以下の本実施形態は、本発明を説明するための例示であり、本発明を以下の内容に限定する趣旨ではない。本発明は、その要旨の範囲内で適宜変形して実施できる。

なお、本明細書において、重合前のモノマー成分のことを「～単量体」といい、「単量体」を省略することもある。

また、重合体を構成する構成単位のことを「～単量体単位」といい、単に「～単位」と表記することもある。

【 0 0 1 3 】

〔熱可塑性樹脂組成物〕

本実施形態の熱可塑性樹脂組成物は、

メタクリル系樹脂（A）と、ポリカーボネート（B）とを含有し、

前記メタクリル系樹脂（A）は、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）測定による重量平均分子量（ $M_w$ （PMMA））が20,000～50,000であり、メタクリル酸エステル単量体単位：80～100質量%と、当該メタクリル酸エステル単量体に共重合可能な少なくとも1種の他のビニル単量体単位：0～20質量%とからなるメタクリル系樹脂（A）である、熱可塑性樹脂組成物である。

【 0 0 1 4 】

（メタクリル系樹脂（A））

本実施形態の熱可塑性樹脂組成物に含有されているメタクリル系樹脂（A）は、メタクリル酸エステル単量体単位：80～100質量%と、前記メタクリル酸エステル単量体に共重合可能な、少なくとも1種の他のビニル単量体単位：0～20質量%とを含む。

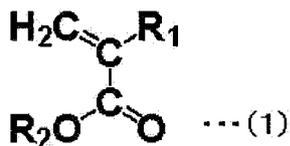
【 0 0 1 5 】

<メタクリル酸エステル単量体>

メタクリル系樹脂（A）を構成するメタクリル酸エステル単量体としては、本発明の効果を達成できるものであれば特に限定されないが、好ましい例としては、下記一般式（1）で示される単量体が挙げられる。

【 0 0 1 6 】

【化1】



【 0 0 1 7 】

前記一般式（1）中、 $R_1$ はメチル基を表す。

また、 $R_2$ は炭素原子が1～18個からなる炭化水素基であって、炭素上の水素原子が水酸基やハロゲン基によって置換されていてもよい。

メタクリル酸エステル単量体としては、以下に限定されるものではないが、例えば、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸（2-エチルヘキシル）、メタクリル酸（t-ブチル

シクロヘキシル)、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸(2,2,2-トリフルオロエチル)等が挙げられる。ポリカーボネート(B)を含む本実施形態の熱可塑性樹脂組成物の表面硬度、耐熱性及び難燃性の観点より、メタクリル酸エステル単量体は、例えばメタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸イソブチル等の芳香族環を有さない構造を有するものが好ましく、メタクリル酸メチルがより好ましい。

上記メタクリル酸エステル単量体は、一種のみを単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0018】

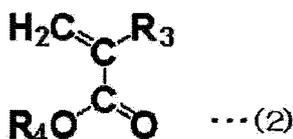
<メタクリル酸エステル単量体に共重合可能な他のビニル単量体>

10

本実施形態の熱可塑性樹脂組成物に含まれるメタクリル系樹脂(A)を構成する、上述したメタクリル酸エステル単量体に共重合可能な他のビニル単量体としては、本発明の効果を達成できるものであれば特に限定されないが、好ましい例としては、下記一般式(2)で表されるアクリル酸エステル単量体が挙げられる。

【0019】

【化2】



20

【0020】

前記一般式(2)中、R<sub>3</sub>は水素原子である。

また、R<sub>4</sub>は炭素原子が1~18個からなる炭化水素基であって、炭素上の水素原子が水酸基やハロゲン基によって置換されていてもよい。

前記一般式(2)で表されるアクリル酸エステル単量体としては、以下に限定されるものではないが、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸フェニル、アクリル酸(2-エチルヘキシル)、アクリル酸(t-ブチルシクロヘキシル)、アクリル酸ベンジル、アクリル酸(2,2,2-トリフルオロエチル)等が挙げられる。ポリカーボネート(B)を含む本実施形態の熱可塑性樹脂組成物の表面硬度、耐熱性及び難燃性の観点より、前記一般式(2)で表されるアクリル酸エステル単量体としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸イソブチル等の芳香族環を有さない構造が好ましく、アクリル酸メチルがより好ましい。

30

【0021】

また、前記メタクリル酸エステル単量体に共重合可能な、前記一般式(2)のアクリル酸エステル単量体以外の他のビニル単量体としては、以下の例に限定されるものではないが、例えば、アクリル酸やメタクリル酸等の、不飽和酸；マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、桂皮酸等の不飽和基含有二価カルボン酸及びそれらのアルキルエステル；スチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、2,5-ジメチルスチレン、3,4-ジメチルスチレン、3,5-ジメチルスチレン、p-エチルスチレン、m-エチルスチレン、t-エチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、イソプロペニルベンゼン(o-メチルスチレン)等のスチレン系単量体；1-ビニルナフタレン、2-ビニルナフタレン、1,1-ジフェニルエチレン、イソプロペニルトルエン、イソプロペニルエチルベンゼン、イソプロペニルプロピルベンゼン、イソプロペニルブチルベンゼン、イソプロペニルペンチルベンゼン、イソプロペニルヘキシルベンゼン、イソプロペニルオクチルベンゼン等の芳香族ビニル化合物；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアン化ビニル化合物；無水マレイン酸、無水イタ

40

50

コン酸等の不飽和カルボン酸無水物類；マレイミドや、N - メチルマレイミド、N - エチルマレイミド、N - フェニルマレイミド、N - シクロヘキシルマレイミド等のN - 置換マレイミド等；アクリルアミド、メタクリルアミド等のアミド類；エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート等のエチレングリコール又はそのオリゴマーの両末端水酸基をアクリル酸又はメタクリル酸でエステル化したもの；ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、ジ（メタ）アクリレート等の2価のアルコールの水酸基をアクリル酸又はメタクリル酸でエステル化したもの；トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等の多価アルコール誘導体をアクリル酸又はメタクリル酸でエステル化したもの；ジビニルベンゼン等の多官能モノマー等

10

#### 【0022】

なお、上述したメタクリル酸エステル単量体に共重合可能な、前記一般式（2）のアクリル酸エステル単量体以外の他のビニル単量体は、本実施形態の熱可塑性樹脂組成物の成形体の表面硬度の観点から、芳香族環を有する化合物よりも、芳香族環を有しない化合物の方が好ましい。

上記メタクリル酸エステル単量体に共重合可能な、前記一般式（2）のアクリル酸エステル単量体や、前記一般式（2）のアクリル酸エステル単量体以外のビニル系単量体は、一種のみを単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

メタクリル系樹脂（A）は、特に、本実施形態の熱可塑性樹脂組成物の表面硬度、耐熱性、及び難燃性の観点から、芳香族環を含有しないメタクリル酸エステル単量体単位80～100質量%と、当該メタクリル酸エステル単量体に共重合可能な少なくとも1種の芳香族環を含有しない他のビニル単量体単位0～20質量%からなるメタクリル系樹脂であることが好ましい。

20

#### 【0023】

メタクリル系樹脂（A）を構成する、上述したメタクリル酸エステル単量体に共重合可能な他のビニル単量体単位の含有量は、メタクリル系樹脂（A）中の0～20質量%である。

本実施形態の熱可塑性樹脂組成物の流動性及び耐熱性の観点から、0質量%以上必要である。また、耐熱性を高めるためには20質量%以下である必要がある。

30

好ましくは1.0～1.5質量%であり、より好ましくは1.5～1.2質量%であり、さらに好ましくは2.0～1.0質量%である。

#### 【0024】

メタクリル系樹脂（A）においては、本実施形態の熱可塑性樹脂組成物の耐熱性、加工性等の特性を向上させる観点から、上記において例示したビニル単量体以外の、メタクリル酸エステル単量体に共重合可能なビニル系単量体を適宜添加して共重合させてもよい。

なお、前記メタクリル酸エステル単量体単位と、メタクリル酸エステルに共重合可能なビニル単量体単位の合計が100質量%であるものとする。

#### 【0025】

（メタクリル系樹脂（A）の特性）

40

<メタクリル系樹脂（A）の重量平均分子量、分子量分布>

本実施形態の熱可塑性樹脂組成物に含まれるメタクリル系樹脂（A）の重量平均分子量及び分子量分布について説明する。

メタクリル系樹脂（A）の重量平均分子量（Mw）、及び当該重量平均分子量（Mw）と数平均分子量（Mn）との比である分子量分布（Mw/Mn）は、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）を用いて、ポリメタクリル酸メチル換算によって求めることができる。

具体的には、重量平均分子量は、後述する実施例に記載された方法により測定できる。

なお、数平均分子量も重量平均分子量と同様の方法で求めることができ、これらにより分子量分布を算出することができる。

50

## 【0026】

メタクリル系樹脂(A)の、GPCにより測定した重量平均分子量(Mw)は、は20,000以上50,000以下であり、好ましくは20,000以上40,000であり、より好ましくは22,000以上35,000である。

メタクリル系樹脂(A)の重量平均分子量が50,000以下であると、後述するポリカーボネート(B)との相容性が向上し、本実施形態の熱可塑性樹脂組成物において、良好な流動性が得られる。

また、メタクリル系樹脂(A)の重量平均分子量が20,000以上であると、本実施形態の熱可塑性樹脂組成物の成形体の表面硬度が良好となり、衝撃強度及び耐熱性のバランスが良好となる。

メタクリル系樹脂(A)の分子量分布(Mw/Mn)の範囲については、1.6~4.0であることが好ましい。より好ましくは1.7~3.7であり、さらに好ましくは1.8~3.5である。

メタクリル系樹脂(A)の分子量分布(Mw/Mn)が1.6以上4.0以下であると、本実施形態の熱可塑性樹脂組成物の流動性及び機械物性が良好となる傾向にある。

## 【0027】

(メタクリル系樹脂(A)の製造方法)

本実施形態の熱可塑性樹脂組成物を構成するメタクリル系樹脂(A)は、塊状重合、溶液重合、懸濁重合、又は乳化重合のいずれかの方法により重合でき、好ましくは、塊状重合、溶液重合及び懸濁重合であり、より好ましくは懸濁重合である。

重合温度は、重合方法に応じて適宜最適の重合温度を選択すればよいが、好ましくは50以上100以下であり、より好ましくは60以上90以下である。

## 【0028】

本実施形態の熱可塑性樹脂組成物を構成するメタクリル系樹脂(A)を製造するには、重合開始剤を用いてもよい。

重合開始剤としては、ラジカル重合を行う場合は、以下に限定されるものではないが、例えば、ジ-t-ブチルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ステアリルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、t-ブチルパーオキシネオデカネート、t-ブチルパーオキシピバレート、ジラウロイルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン等の有機過酸化物や、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスイソバレロニトリル、1,1-アゾビス(1-シクロヘキサンカルボニトリル)、2,2'-アゾビス-4-メトキシ-2,4-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス-2,4-ジメチルバレロニトリル、2,2'-アゾビス-2-メチルブチロニトリル等のアゾ系の一般的なラジカル重合開始剤を挙げることができる。

これらは一種のみを単独で用いてもよく、二種類以上を併用してもよい。

## 【0029】

上記のラジカル重合開始剤と適当な還元剤とを組み合わせるとレドックス系開始剤として用いてもよい。

これらのラジカル重合開始剤及び/又はレドックス系開始剤は、メタクリル系樹脂(A)の重合の際に使用する全単量体の総量100質量部に対して、0~1質量部の範囲で用いるのが一般的であり、重合を行う温度と重合開始剤の半減期を考慮して適宜選択することができる。

## 【0030】

メタクリル系樹脂(A)の重合方法として、塊状重合やキャスト重合、懸濁重合を選択する場合には、メタクリル系樹脂(A)の着色を防止する等の観点から、過酸化系重合開始剤を用いて重合することが好ましい。

前記過酸化系重合開始剤としては、以下に限定されるものではないが、例えば、ラウロイルパーオキシド、デカノイルパーオキシド、及びt-ブチルパーオキシ-2-エチ

10

20

30

40

50

ルヘキサノエート等が挙げられ、ラウロイルパーオキサイドがより好ましい。

【0031】

また、メタクリル系樹脂(A)を重合する際に、90以上の高温下で溶液重合法により重合を行う場合には、10時間半減期温度が80以上で、かつ用いる有機溶媒に可溶である過酸化物、アゾビス開始剤等を重合開始剤として用いることが好ましい。

前記過酸化物、アゾビス開始剤としては、以下に限定されるものではないが、例えば、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、シクロヘキサンパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、1,1-アゾビス(1-シクロヘキサンカルボニトリル)、2-(カルバモイルアゾ)イソブチロニトリル等が挙げられる。

10

【0032】

本実施形態のメタクリル系樹脂組成物を構成するメタクリル系樹脂(A)は、重量平均分子量(Mw)が20,000~50,000である。メタクリル系樹脂(A)を製造する際には、メタクリル系樹脂(A)の重量平均分子量(Mw)を、20,000~50,000の範囲であれば、本発明の目的を損わない範囲で制御してもよい。

メタクリル系樹脂(A)の重量平均分子量を制御する方法としては、以下に限定されるものではないが、例えば、アルキルメルカプタン類、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、トリエチルアミン等の連鎖移動剤、ジチオカルバメート類、トリフェニルメチルアゾベンゼン、テトラフェニルエタン誘導体等のイニフィータ等を用いることにより、重量平均分子量の制御を行う方法が挙げられる。また、これらの添加量を調整することにより、重量平均分子量を調整することも可能である。

20

前記連鎖移動剤としては、取扱性や安定性の観点から、アルキルメルカプタン類が好適に用いられ、前記アルキルメルカプタン類としては、以下に限定されるものではないが、例えば、n-ブチルメルカプタン、n-オクチルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、t-ドデシルメルカプタン、n-テトラデシルメルカプタン、n-オクタデシルメルカプタン、2-エチルヘキシルチオグリコレート、エチレングリコールジチオグリコレート、トリメチロールプロパントリス(チオグリコレート)、ペンタエリスリトールテトラキス(チオグリコレート)等が挙げられる。

これらは、目的とするメタクリル系樹脂(A)の重量平均分子量に応じて適宜添加することができるが、一般的にはメタクリル系樹脂(A)の重合の際に使用する全単量体の総量100質量部に対して0.01質量部~5質量部の範囲で用いられる。

30

【0033】

また、その他の重量平均分子量の制御方法としては、重合方法を変える方法、重合開始剤、上述した連鎖移動剤やイニフィータ等の量を調整する方法、重合温度等の各種重合条件を変更する方法等が挙げられる。

これらの重量平均分子量の制御方法は、一種の方法のみを用いてもよく、二種以上の方法を併用してもよい。

【0034】

(ポリカーボネート(B))

本実施形態の熱可塑性樹脂組成物は、ポリカーボネート(B)を含有する。

40

ポリカーボネート(B)は、公知の方法によって製造することができる。

例えば、所定の触媒及び分子量調節剤の存在下で、二価フェノール系化合物とホスゲンとを反応させて製造することができる。

また、二価フェノール系化合物及びジフェニルカーボネート等のカーボネート前駆体のエステル交換を利用して製造することもできる。

【0035】

前記二価フェノール系化合物としては、ビスフェノール系化合物を用いることができ、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)が好ましく用いられる。

ビスフェノールAは、部分的又は全体的に他種の二価フェノールに変わってもよい。ビ

50

スフェノールA以外の二価フェノールとしては、以下に限定されるものではないが、例えば、ヒドロキノン、4,4'-ジヒドロキシジフェニル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、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(4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホキシド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ケトン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル等が挙げられ、2,2-ビス(3,5-ジブromo-4-ヒドロキシフェニル)プロパン等のハロゲン化ビスフェノール等も挙げられる。

#### 【0036】

さらに、ポリカーボネート(B)としては、単一重合体や、2種以上の二価フェノールの共重合体又はこれらの混合物を用いることができる。

本実施形態の熱可塑性樹脂組成物に用いるポリカーボネートとしては、以下に限定されるものではないが、例えば、線状ポリカーボネート、分岐型ポリカーボネート又はポリエステルカーボネート共重合体等が挙げられる。

前記線状ポリカーボネートとしては、以下に限定されるものではないが、例えば、ビスフェノールA系ポリカーボネート等が挙げられる。

前記分岐型ポリカーボネートとしては、以下に限定されるものではないが、例えば、トリメリット酸無水物、トリメリット酸等の多官能性芳香族化合物を二価フェノール系化合物及びカーボネート前駆体と反応させたものが挙げられる。

前記ポリエステルカーボネート共重合体としては、以下に限定されるものではないが、例えば、二官能性カルボン酸を二価フェノール系化合物及びカーボネート前駆体と反応させたものが挙げられる。

線状ポリカーボネート、分岐型ポリカーボネート及びポリエステルカーボネート共重合体は、1種のみを単独で用いてもよく、2種以上混合して用いてもよい。

#### 【0037】

本実施形態の熱可塑性樹脂組成物に含まれるポリカーボネート(B)の重量平均分子量( $M_w(PC)$ )は、10,000~70,000が好ましく、15,000~60,000がより好ましく、20,000~50,000がさらに好ましい。

ポリカーボネート(B)の重量平均分子量が10,000以上であると、本実施形態の熱可塑性樹脂組成物において優れた衝撃強度が得られ、70,000以下であると、本実施形態の熱可塑性樹脂組成物の流動性が良好となる傾向にある。

#### 【0038】

( $M_w(PC)/M_w(PMMA)$ )

また、ポリカーボネート(B)のGPC測定による重量平均分子量 $M_w(PC)$ と、メタクリル系樹脂(A)のGPC測定による重量平均分子量 $M_w(PMMA)$ の比は1.0~4.0であることが好ましい。

$M_w(PC)/M_w(PMMA)$ が1.0~4.0であることより、本実施形態の熱可塑性樹脂組成物の透明性が良好となる傾向にある。より好ましくは、1.0~3.0であり、さらに好ましくは1.0~2.5であり、さらにより好ましくは1.0~2.2であり、よりさらに好ましくは1.0~2.0である。

#### 【0039】

< $M_w(PMMA)$ 、 $M_w(PC)$ の解析方法>

前記 $M_w(PMMA)$ 及び $M_w(PC)$ は、後述する熱可塑性樹脂組成物の分取方法に従い求めることができる。

当該分取方法について以下に述べる。

メタクリル酸メチル(MMA):旭化成ケミカルズ製(重合禁止剤として中外貿易製2,4-ジメチル-6-tert-ブチルフェノール(2,4-di-methyl-6-tert-butylphenol)が、2.5ppm添加されているもの)10mLに対し、0.02gの熱可塑性樹脂組成物を、温度23℃、湿度50%環境下、24時間にて静置し、溶解させる。

10

20

30

40

50

その後、不溶分を粒子保持能 2.5 μ の定量濾紙にて濾過し、上澄み液を採取する。

採取濾液 5 mL に対し、テトラヒドロキシフラン 5 mL を添加し、これをサンプル液として使用し、後述する実施例に記載する GPC 測定方法によって測定することにより、熱可塑性樹脂組成物中のメタクリル系樹脂 (A) の重量平均分子量 (Mw (PMMA)) を解析できる。

なお、ポリカーボネート (B) については、前記メタクリル酸メチル (MMA) に対して不溶である成分を用いて、後述する実施例に記載する GPC 測定方法によって測定することにより、重量平均分子量 (Mw (PC)) を解析できる。

#### 【0040】

本実施形態の熱可塑性樹脂組成物における、メタクリル系樹脂 (A) と、ポリカーボネート (B) との配合比率 (質量比率) は、(A) : (B) = 49 ~ 51 質量% : 51 ~ 95 質量% が好ましく、より好ましくは 45 ~ 55 質量% : 55 ~ 95 質量% であり、さらに好ましくは 40 ~ 10 質量% : 60 ~ 90 質量% であり、さらにより好ましくは 35 ~ 15 質量% : 65 ~ 85 質量% である。

本実施形態の熱可塑性樹脂組成物中のポリカーボネート (B) の含有量を 51 質量% 以上とすることにより、ポリカーボネートの優れた耐熱性や機械特性を発現することができる。

一方で、95 質量% 以下とすることにより、メタクリル系樹脂の優れた表面硬度向上効果が発現されやすく好ましい。

#### 【0041】

〔熱可塑性樹脂組成物の製造方法〕

本実施形態の熱可塑性樹脂組成物は、上述したメタクリル系樹脂 (A) 及びポリカーボネート (B) を混練することにより得られる。さらに、適宜、各種添加物を混練してもよい。

(A) 成分であるメタクリル系樹脂は、上記 (メタクリル系樹脂 (A) の製造方法) において記載した方法により製造できる。

(A) 成分と (B) 成分とを混練する方法としては、従来公知の方法を用いればよく、特に限定されるものではない。

例えば、押出機、加熱ロール、ニーダー、ローラミキサー、バンバリーミキサー等の混練機を用いて混練製造することができる。

特に、押出機による混練が、生産性の観点から好ましく、単軸よりも二軸押出機が好ましい。

混練温度は、本実施形態の熱可塑性樹脂組成物を構成するメタクリル系樹脂 (A) 及びポリカーボネート (B) の好ましい加工温度に従えばよく、好ましくは 140 ~ 300 の範囲、より好ましくは 180 ~ 280 の範囲、さらに好ましくは 160 ~ 260 の範囲である。

また、混練回転数は、熱可塑性樹脂組成物の着色や熱分解を防止する観点から、300 rpm 以下で行うことが好ましく、より好ましくは 250 rpm 以下、さらに好ましくは 200 rpm 以下である。

また、相容性の観点から押し出し時の温度をより低温とし、混練回転数をより低速回転とすることが好ましく、前記加工温度は、さらにより好ましくは 250 以下であり、よりさらに好ましくは 240 以下であり、特に好ましくは 230 以下である。

前記混練回転数は、さらにより好ましくは 180 rpm 以下であり、よりさらに好ましくは 170 rpm 以下であり、特に好ましくは、160 rpm 以下である。

さらに、(A) 成分と (B) 成分を混練する前段階として、両者をドライブレンドする方法や、押出機のサイドよりフィーダーを用いて、(A) 成分又は (B) 成分を添加しながら混練する方法等も好ましく用いられる。

#### 【0042】

〔熱可塑性樹脂組成物の特性〕

(熱可塑性樹脂組成物の MFR (メルトフローレート))

10

20

30

40

50

本実施形態の熱可塑性樹脂組成物は、230、3.8kg荷重で測定したメルトフローレートが、5.0g/10min以上であることが好ましい。

これにより、成形加工性が良好となる。

前記条件による本実施形態の熱可塑性樹脂組成物のメルトフローレートは、6.0g/10min以上であることが好ましく、7.0g/10min以上であることがより好ましい。

本実施形態の熱可塑性樹脂組成物において、メルトフローレートは、メタクリル系樹脂(A)及びポリカーボネート(B)の各重量平均分子量や配合比率を調整することにより制御することができる。

また、本実施形態の熱可塑性樹脂組成物のMFRは、後述する実施例に記載する方法により測定することができる。

#### 【0043】

〔熱可塑性樹脂組成物の成形体〕

本実施形態の成形体は、本実施形態の熱可塑性樹脂組成物を含み、本実施形態の熱可塑性樹脂組成物を成形することにより製造することができる。

本実施形態の成形体は、熱可塑性樹脂組成物を、射出成形、シート成形、ブロー成形、インジェクションブロー成形、インフレーション成形、Tダイ成型、プレス成形、押出成形等の溶融状態で成形する公知の方法で成形することにより製造でき、圧空成形、真空成形等の二次加工成形法も用いることができる。

また、加熱ロール、ニーダー、バンバリーミキサー、押出機等の混練機を用いて熱可塑性樹脂組成物を混練製造した後、冷却、粉碎し、さらにトランスファー成形、射出成形、圧縮成形等により成形を行う方法も、好ましい成形方法として挙げることができる。

前記押出機を用いて押出成形することにより、成形体として、押出シートが得られる。

成形工程における各成分を混合させる順序は、本発明の効果が達成できる方法であれば、特に限定されるものではない。

また、熱硬化性樹脂組成物を溶融成形した後の硬化方法は、使用する硬化剤により異なり、特に限定されるものではないが、例えば、熱硬化、光硬化、UV硬化、圧力による硬化、湿気による硬化等が挙げられる。

#### 【0044】

〔本実施形態の熱可塑性樹脂組成物の含有し得るその他の材料〕

(その他の樹脂)

本実施形態の熱可塑性樹脂組成物には、本発明の効果を損なわない範囲で、メタクリル系樹脂及びポリカーボネート以外のその他の樹脂を含有してもよい。

使用に供される樹脂は、特に限定されるものではなく、公知の硬化性樹脂、熱可塑性樹脂が好適に使用される。

熱可塑性樹脂としては、以下に限定されるものではないが、例えば、ポリプロピレン系樹脂、ポリエチレン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、シンジオタクチックポリスチレン系樹脂、ABS系樹脂(アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン系共重合体)、メタクリル系樹脂、AS系樹脂(アクリロニトリル-スチレン系共重合体)、BAAS系樹脂(ブタジエン-アクリロニトリル-アクリロニトリルゴム-スチレン系共重合体)、MBS系樹脂(メチルメタクリレート-ブタジエン-スチレン系共重合体)、AAS系樹脂(アクリロニトリル-アクリロニトリルゴム-スチレン系共重合体)、生分解性樹脂、ポリカーボネート-ABS樹脂のアロイ、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリアルキレンアリレート系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリフェニレンスルフィド系樹脂、フェノール系樹脂等が挙げられる。

特に、AS樹脂、BAAS樹脂は、流動性を向上させるために好ましく、ABS樹脂、MBS樹脂は耐衝撃性を向上させるために好ましく、また、ポリエステル樹脂は耐薬品性を向上させるために好ましい。

また、ポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリフェニレンスルフィド系樹脂、フェノール

10

20

30

40

50

系樹脂等は難燃性を向上させるために好ましい。

前記硬化性樹脂としては、以下に限定されるものではないが、例えば、不飽和ポリエステル樹脂、ビニルエステル樹脂、ジアリルフタレート樹脂、エポキシ樹脂、シアネート樹脂、キシレン樹脂、トリアジン樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、ウレタン樹脂、オキセタン樹脂、ケトン樹脂、アルキド樹脂、フラン樹脂、スチリルピリジン樹脂、シリコン樹脂、合成ゴム等が挙げられる。

上述した樹脂は、一種のみを単独で用いても、二種以上の樹脂を組み合わせ用いてもよい。

#### 【0045】

(添加剤)

本実施形態の熱可塑性樹脂組成物には、本発明の効果を損なわない範囲で各種の添加剤を添加してもよい。

前記添加剤としては、以下に限定されるものではないが、例えば、フタル酸エステル系、脂肪酸エステル系、トリメリット酸エステル系、リン酸エステル系、ポリエステル系等の可塑剤；高級脂肪酸、高級脂肪酸エステル、高級脂肪酸のモノ、ジ、又はトリグリセリド系等の離型剤；ポリエーテル系、ポリエーテルエステル系、ポリエーテルエステルアミド系、アルキルスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩等の帯電防止剤；酸化防止剤、及び紫外線吸収剤、熱安定剤、光安定剤等の安定剤；難燃剤、難燃助剤、硬化剤、硬化促進剤、導電性付与剤、応力緩和剤、結晶化促進剤、加水分解抑制剤、潤滑剤、衝撃付与剤、摺動性改良剤、相溶化剤、核剤、強化剤、補強剤、流動調整剤、染料、増感材、着色用顔料、ゴム質重合体、増粘剤、沈降防止剤、タレ防止剤、充填剤、消泡剤、カップリング剤、防錆剤、抗菌・防黴剤、防汚剤、導電性高分子等が挙げられる。

特に、熱安定剤、紫外線吸収剤、及び難燃剤等を添加することが好ましい。

#### 【0046】

(熱安定剤)

熱安定剤としては、以下に限定されるものではないが、例えば、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、リン系加工安定剤等の酸化防止剤等が挙げられる。特に、ヒンダードフェノール系酸化防止剤が好ましい。

熱安定剤としては、以下に限定されるものではないが、例えば、ペンタエリスリトールテトラキス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、チオジエチレンビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、オクタデシル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、N,N'-ヘキサン-1,6-ジイルビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオンアミド、3,3',3'',5,5',5''-ヘキサ-tert-ブチル-a,a',a''-(メシチレン-2,4,6-トリイル)トリ-p-クレゾール、4,6-ビス(オクチルチオメチル)-o-クレゾール、4,6-ビス(ドデシルチオメチル)-o-クレゾール、エチレンビス(オキシエチレン)ビス[3-(5-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-m-トリル)プロピオネート、ヘキサメチレンビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、1,3,5-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-1,3,5-トリアジン-2,4,6(1H,3H,5H)-トリオン、1,3,5-トリス[(4-tert-ブチル-3-ヒドロキシ-2,6-キシリン)メチル]-1,3,5-トリアジン-2,4,6(1H,3H,5H)-トリオン、2,6-ジ-tert-ブチル-4-(4,6-ビス(オクチルチオ)-1,3,5-トリアジン-2-イルアミン)フェノール等が挙げられ、ペンタエリスリトールテラキス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートが好ましい。

#### 【0047】

(紫外線吸収剤)

紫外線吸収剤としては、以下に限定されるものではないが、例えば、ベンゾトリアゾー

10

20

30

40

50

ル系化合物、ベンゾトリアジン系化合物、ベンゾエート系化合物、ベンゾフェノン系化合物、オキシベンゾフェノン系化合物、フェノール系化合物、オキサゾール系化合物、マロン酸エステル系化合物、シアノアクリレート系化合物、ラクトン系化合物、サリチル酸エステル系化合物、ベンズオキサジノン系化合物等が挙げられ、好ましくはベンゾトリアゾール系化合物、ベンゾトリアジン系化合物である。

これらは一種のみを単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

また、紫外線吸収剤を添加する場合、優れた成形加工性を得る観点から、20 における蒸気圧 ( P ) が  $1.0 \times 10^{-4}$  Pa 以下であるものが好ましく、より好ましくは  $1.0 \times 10^{-6}$  Pa 以下であり、さらに好ましくは  $1.0 \times 10^{-8}$  Pa 以下である。

「優れた成形加工性」とは、例えば射出成形時に、金型表面への紫外線吸収剤の付着が少ないことや、フィルム成形時に、紫外線吸収剤のロールへの付着が少ないこと等を意味する。

紫外線吸収剤がロールへ付着すると、最終的に目的とする成形体の表面に紫外線吸収剤が付着してしまい、外観性、光学特性を悪化させるおそれがあるため、成形体を光学用材料として使用する場合は特に上記成形加工性に優れていることが重要である。

また、紫外線吸収剤の融点 ( T m ) は、ブリードアウトの観点から 80 以上であることが好ましく、より好ましくは 100 以上、さらに好ましくは 130 以上、さらにより好ましくは 160 以上である。

前記紫外線吸収剤は、ブリードアウトの観点から、23 から 260 まで 20 / m i n の速度で昇温した場合の質量減少率が 50 % 以下であることが好ましく、より好ましくは 30 % 以下、さらに好ましくは 15 % 以下、さらにより好ましくは 10 % 以下、よりさらに好ましくは 5 % 以下である。

#### 【 0 0 4 8 】

( 難燃剤 )

難燃剤としては、以下に限定されるものではないが、例えば、環状窒素化合物、リン系難燃剤、シリコン系難燃剤、籠状シルセスキオキサン又はその部分開裂構造体、シリカ系難燃剤が挙げられる。

#### 【 0 0 4 9 】

熱可塑性樹脂組成物と種々の添加剤や、上述した他の樹脂とを混合する場合の混練方法としては、上記〔熱可塑性樹脂組成物の製造方法〕に記載した方法に従えばよく、特に限定されるものではない。

#### 【 0 0 5 0 】

〔熱可塑性樹脂組成物及び成形体の用途〕

本実施形態の熱可塑性樹脂組成物は、以下の用途に好適に用いることができる。

本実施形態の熱可塑性樹脂組成物を含有する成形体は、耐衝撃性、耐熱性、表面硬度、難燃性の要求される用途に対して全般的に使用可能であり、以下に限定されるものではないが、例えば、家具類、家庭用品、収納・備蓄用品、壁・屋根等の建材、玩具・遊具、パチンコ面盤等の趣味用途、医療・福祉用品、O A 機器、A V 機器、電池電装用、照明機器、船舶、航空機の構造の車体部品、車両用部品等に使用可能であり、特に車体部品や車両用部品等の車両用途や、光学用途、電気・電子用途に好適に用いることができる。

具体的には、車両用途では、耐熱性や耐衝撃性が要求される外装部品として好適であり、バンパー、フロントグリル、ヘッドランプカバー、テールランプカバー、ボディ周辺部品 ( バイザー等 )、タイヤ周辺部品等の各種車両用部材に用いることが可能である。

光学用途としては、例えば、各種レンズ、タッチパネル等、また、太陽電池に用いられる透明基盤等が挙げられる。

その他、光通信システム、光交換システム、光計測システムの分野において、導波路、光ファイバー、光ファイバーの被覆材料、L E D のレンズ、レンズカバー E L 照明等のカバー等としても利用することができる。

電気・電子用途としては、例えば、パソコン、ゲーム機、テレビ、カーナビ、電子ペーパーなどのディスプレイ装置、プリンター、コピー機、スキャナー、ファックス、電子手

10

20

30

40

50

帳やPDA、電子式卓上計算機、電子辞書、カメラ、ビデオカメラ、携帯電話、電池パック、記録媒体のドライブや読み取り装置、マウス、テンキー、CDプレーヤー、MDプレーヤー、携帯ラジオ・オーディオプレーヤー等が挙げられる。特に、テレビ、パソコン、カーナビ、電子ペーパー等の筐体の意匠性部品等に好適に用いることができる。

また、本実施形態の成形体には、適宜、ハードコート処理、反射防止処理、透明導電処理、電磁波遮蔽処理、ガスバリア処理等の表面機能化処理を行ってもよい。

#### 【実施例】

##### 【0051】

以下、本実施形態について具体的な実施例及び比較例を挙げて説明するが、本実施形態は、後述する実施例に限定されるものではない。

##### 【0052】

〔実施例及び比較例において用いた原料〕

(メタクリル系樹脂(A)製造用の原料)

- ・メタクリル酸メチル(MMA)：旭化成ケミカルズ製(重合禁止剤として中外貿易製2,4-ジメチル-6-tert-ブチルフェノール(2,4-dimethyl-6-tert-butylphenol)を2.5ppm添加されているもの)
- ・アクリル酸メチル(MA)：三菱化学製(重合禁止剤として川口化学工業製4-メトキシフェノール(4-methoxyphenol)が14ppm添加されているもの)
- ・スチレン(St)：ゴトウケミカル製
- ・メタクリル酸フェニル(PMA)：和光純薬工業製
- ・n-オクチルメルカプタン(n-octylmercaptan)：アルケマ製
- ・2-エチルヘキシルチオグリコレート(2-ethylhexyl thioglycolate)：アルケマ製
- ・ラウロイルパーオキサイド(lauroyl peroxide)：日本油脂製
- ・第3リン酸カルシウム(calcium phosphate)：日本化学工業製、懸濁剤として使用
- ・炭酸カルシウム(calcium carbonate)：白石工業製、懸濁剤として使用
- ・ラウリル硫酸ナトリウム(sodium lauryl sulfate)：和光純薬工業製、懸濁助剤として使用

##### 【0053】

(ポリカーボネート(B))

- ・グレード名 AD-5503：帝人化成株式会社
- ・グレード名 H-4000、H-3000、S-2000、S-1000：三菱エンジニアリングプラスチック株式会社

##### 【0054】

〔測定方法、評価方法〕

実施例で用いた測定方法及び評価方法を以下に示す。

<(1)メタクリル系樹脂(A)及びポリカーボネート(B)の重量平均分子量の測定>  
メタクリル系樹脂(A)及びポリカーボネート(B)の重量平均分子量(Mw)は、下記の装置、及び条件で測定した。

測定装置：東ソー株式会社製ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(HLC-8320GPC)

カラム：TSK guard column Super H-H 1本、TSK gel Super HM-M 2本、及びTSK gel Super H2500 1本を順に直列接続して使用した。なお、カラムとしては、高分子量の成分が早く流出し、低分子量の成分は遅く流出するものを用いた。

検出器：RI(示差屈折)検出器

検出感度：3.0mV/min

カラム温度：40

サンプル : 0.02 g の試料を溶解させたテトラヒドロフラン 20 mL 溶液  
 注入量 : 10  $\mu$ L  
 展開溶媒 : テトラヒドロフラン、流速 ; 0.6 mL/min  
 内部標準として、2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノール (BHT) を、サンプルに 0.1 g/L 添加した。

検量線用標準サンプルとしては、単分散の重量ピーク分子量が既知で分子量が異なる以下の 10 種のポリメタクリル酸メチル (Polymer Laboratories 製 ; PMMA Calibration Kit M-M-10) を用いた。

	ピーク分子量 (Mp)	
標準試料 1	1,916,000	10
標準試料 2	625,500	
標準試料 3	298,900	
標準試料 4	138,600	
標準試料 5	60,150	
標準試料 6	27,600	
標準試料 7	10,290	
標準試料 8	5,000	
標準試料 9	2,810	
標準試料 10	850	20

上記の条件で、メタクリル系樹脂 (A) 及びポリカーボネート (B) の流出時間に対する、RI 検出強度を測定した。

GPC 流出曲線におけるエリア面積と、7 次近似式の検量線を基にメタクリル系樹脂 (A) 及びポリカーボネート (B) の重量平均分子量 (Mw) を求めた。

#### 【0055】

<(2) メタクリル系樹脂 (A) 構造単位の解析>

<sup>1</sup>H-NMR 測定により構造単位を同定し、その存在量 (質量%) を算出した。

<sup>1</sup>H-NMR 測定の測定条件は、以下のとおりである。

装置 : JEOL-ECA500

溶媒 : CDCl<sub>3</sub>-d<sub>1</sub> (重水素化クロロホルム)

試料 : メタクリル系樹脂 (A) 15 mg を CDCl<sub>3</sub>-d<sub>1</sub> 0.75 mL に溶解し、測定用サンプルとした。

#### 【0056】

<(3) MFR (メルトフローレート) の測定>

流動性の評価として、後述する押出機を用いて製造された熱可塑性樹脂組成物を、80 で 5 時間以上乾燥処理後、230、3.8 kg 荷重の条件で、MFR (g/10 min) の値を測定した。

#### 【0057】

<(4) 透明性 (ヘイズ) の評価>

透明性の評価として、後述する射出成形体 2 mm t の、23 の温度条件下でのヘイズ (%) を、日本電色工業株式会社製型式 NDH2000 機器を用いて測定した。

#### 【0058】

<(5) ピカット軟化温度 (VST) の測定>

耐熱性の評価として、後述する射出成形体のピカット軟化温度 (VST) を、HDT 試験装置 (ヒートディストーションテスター) (東洋精機製作所社製) を用いて、ISO 306 B50 に準じて測定した。

#### 【0059】

<(6) シャルピー衝撃強度測定 (ノッチなし)>

耐衝撃性の評価として、後述する射出成形体のシャルピー衝撃強度を、シャルピー衝撃

10

20

30

40

50

試験機（東洋精機製作所社製）を用いて、ISO 179 / 1 e U に準じて測定した。

【0060】

< (7) 表面鉛筆硬度評価 >

表面硬度の評価として、後述する射出成形体 2 mm t の表面鉛筆硬度を J I S K - 5 4 0 0 に準じて評価した。

【0061】

< (8) 難燃性評価 >

難燃性の評価として、後述する射出成形により 1 2 5 mm x 1 3 mm x 4 mm t の成形品を製造し、温度 2 3 、湿度 5 0 % 環境下、4 8 時間調湿後、燃焼性試験を U L 9 4 V 規格に準じて行った。

U L 9 4 V とは、鉛直に保持した所定の大きさの試験片にバーナーの炎を 1 0 秒間接炎した後の残炎時間やドリップ性から難燃性を評価する方法であり、V - 0、V - 1 及び V - 2、V - 2 を満足しないとして N R ( n o t r a t e d ) をそれぞれ判定し、表記した。

【0062】

< (9) 耐熱分解性の測定方法 >

耐熱分解性の評価として、T G - D T A 8 1 2 0 ( 差動型示差熱天秤、理学社製 ) を使用し、8 ~ 1 5 m g の測定サンプルを、2 9 0 、窒素雰囲気下において、3 0 m i n 間保持した際の質量減量率 ( % ) を測定した。

質量減量率の絶対値が小さいサンプル程、耐熱分解性が良好と判断した。

測定サンプルは、後述する実施例及び比較例で製造した熱可塑性樹脂組成物のペレットを用いた。

【0063】

〔メタクリル系樹脂の製造例〕

(メタクリル系樹脂 ( A ) の製造例 1 )

攪拌機を有する容器に、水 2 k g、第三リン酸カルシウム 6 5 g、炭酸カルシウム 4 0 g、ラウリル硫酸ナトリウム 0 . 4 0 g を投入し、混合液 ( a ) を得た。

次いで、6 0 L の反応器に、水 2 5 k g を投入して 8 0 に昇温し、前記混合液 ( a ) 及びメタクリル酸メチル 2 1 . 2 k g、アクリル酸メチル 0 . 2 5 k g、ラウロイルパーオキサイド 1 1 0 g、2 - エチルヘキシルチオグリコレート 3 8 0 g を投入した。

その後、約 8 0 を保って懸濁重合を行い、発熱ピークを観測後、9 2 に 1 / m i n の速度で昇温した。そして、6 0 分間熟成し、重合反応を実質終了した。

次いで、5 0 まで冷却して懸濁剤を溶解させるために、2 0 質量 % 硫酸を投入した。

次いで、重合反応溶液を、1 . 6 8 mm メッシュの篩にかけて凝集物を除去し、得られたビーズ状ポリマーを洗浄脱水乾燥処理し、ポリマー微粒子を得た。

8 0 の乾燥オーブンで 1 2 時間乾燥させて、J I S - Z 8 8 0 1 に基づいて測定したポリマー微粒子の平均粒子径は 0 . 3 1 μ m であった。

得られたポリマー微粒子 (メタクリル系樹脂 ( A - 1 ) ) の重量平均分子量 ( M w ) は、2 . 5 万であり、分子量分布 ( M w / M n ) は 1 . 8 であった。また、構造単位は M M A / M A = 9 9 / 1 質量 % であった。

ここで、M M A はメタクリル酸メチル、M A はアクリル酸メチルを示す。

【0064】

(メタクリル系樹脂 ( A ) の製造例 2 )

攪拌機を有する容器に、水 2 k g、第三リン酸カルシウム 6 5 g、炭酸カルシウム 4 0 g、ラウリル硫酸ナトリウム 0 . 4 0 g を投入し、混合液 ( b ) を得た。

次いで、6 0 L の反応器に、水 2 5 k g を投入して 8 0 に昇温し、前記混合液 ( b ) 及びメタクリル酸メチル 2 1 . 5 k g、ラウロイルパーオキサイド 1 1 0 g、2 - エチルヘキシルチオグリコレート 4 3 0 g を投入した。

その後、約 7 5 を保って懸濁重合を行い、発熱ピークを観測後、9 2 に 1 / m i n の速度で昇温した。そして、6 0 分間熟成し、重合反応を実質終了した。

次いで、50℃まで冷却して懸濁剤を溶解させるために、20質量%硫酸を投入した。

次いで、重合反応溶液を、1.68mmメッシュの篩にかけて凝集物を除去し、得られたビーズ状ポリマーを洗浄脱水乾燥処理し、ポリマー微粒子を得た。

80℃の乾燥オープンで12時間乾燥させて、JIS-Z8801に基づいて測定したポリマー微粒子の平均粒子径は0.31mmであった。

得られたポリマー微粒子(メタクリル系樹脂(A-2))の重量平均分子量(Mw)は、2.2万であり、分子量分布(Mw/Mn)は1.8であった。また、構造単位はMMA=100質量%であった。

#### 【0065】

(メタクリル系樹脂(A)の製造例3)

攪拌機を有する容器に、水2kg、第三リン酸カルシウム65g、炭酸カルシウム40g、ラウリル硫酸ナトリウム0.40gを投入し、混合液(c)を得た。

次いで、60Lの反応器に、水25kgを投入して80℃に昇温し、前記混合液(c)及びメタクリル酸メチル21.4kg、アクリル酸メチル0.1kg、ラウロイルパーオキサイド110g、2-エチルヘキシルチオグリコレート260gを投入した。

その後、約80℃を保って懸濁重合を行い、発熱ピークを観測後、92℃に1/minの速度で昇温した。そして、60分間熟成し、重合反応を実質終了した。

次いで、50℃まで冷却して懸濁剤を溶解させるために、20質量%硫酸を投入した。

次いで、重合反応溶液を、1.68mmメッシュの篩にかけて凝集物を除去し、得られたビーズ状ポリマーを洗浄脱水乾燥処理し、ポリマー微粒子を得た。

80℃の乾燥オープンで12時間乾燥させて、JIS-Z8801に基づいて測定したポリマー微粒子の平均粒子径は0.3mmであった。

得られたポリマー微粒子(メタクリル系樹脂(A-3))の重量平均分子量(Mw)は、3.4万であり、分子量分布(Mw/Mn)は1.8であった。また、構造単位はMMA/MA=99.6/0.4質量%であった。

#### 【0066】

(メタクリル系樹脂(A)の製造例4)

攪拌機を有する容器に、水2kg、第三リン酸カルシウム65g、炭酸カルシウム40g、ラウリル硫酸ナトリウム0.40gを投入し、混合液(d)を得た。

次いで、60Lの反応器に、水25kgを投入して80℃に昇温し、前記混合液(d)及びメタクリル酸メチル21.4kg、アクリル酸メチル0.1kg、ラウロイルパーオキサイド110g、2-エチルヘキシルチオグリコレート180gを投入した。

その後、約80℃を保って懸濁重合を行い、発熱ピークを観測後、92℃に1/minの速度で昇温した。そして、60分間熟成し、重合反応を実質終了した。

次いで、50℃まで冷却して懸濁剤を溶解させるために、20質量%硫酸を投入した。

次いで、重合反応溶液を、1.68mmメッシュの篩にかけて凝集物を除去し、得られたビーズ状ポリマーを洗浄脱水乾燥処理し、ポリマー微粒子を得た。

80℃の乾燥オープンで12時間乾燥させて、JIS-Z8801に基づいて測定したポリマー微粒子の平均粒子径は0.29mmであった。

得られたポリマー微粒子(メタクリル系樹脂(A-4))の重量平均分子量(Mw)は、4.5万であり、分子量分布(Mw/Mn)は1.8であった。また、構造単位はMMA/MA=99.6/0.4質量%であった。

#### 【0067】

(メタクリル系樹脂(A)の製造例5)

攪拌機を有する容器に、水2kg、第三リン酸カルシウム65g、炭酸カルシウム40g、ラウリル硫酸ナトリウム0.40gを投入し、混合液(e)を得た。

次いで、60Lの反応器に、水26kgを投入して80℃に昇温し、前記混合液(e)及びメタクリル酸メチル21.4kg、アクリル酸メチル0.1kg、ラウロイルパーオキサイド110g、n-オクチルメルカプタン1.0kgを投入した。

その後、約80℃を保って懸濁重合を行い、発熱ピークを観測後、92℃に1/min

10

20

30

40

50

nの速度で昇温した。そして、60分間熟成し、重合反応を実質終了した。

次いで、50まで冷却して懸濁剤を溶解させるために、20質量%硫酸を投入した。

次いで、重合反応溶液を、1.68mmメッシュの篩にかけて凝集物を除去し、得られたビーズ状ポリマーを洗浄脱水乾燥処理し、ポリマー微粒子を得た。

80の乾燥オープンで12時間乾燥させて、JIS-Z8801に基づいて測定したポリマー微粒子の平均粒子径は0.4mmであった。

得られたポリマー微粒子(メタクリル系樹脂(A-5))の重量平均分子量(Mw)は、1.1万であり、分子量分布(Mw/Mn)は2.1であった。また、構造単位はMM A/MA=99.6/0.4質量%であった。

#### 【0068】

(メタクリル系樹脂(A)の製造例6)

攪拌機を有する容器に、水2kg、第三リン酸カルシウム65g、炭酸カルシウム40g、ラウリル硫酸ナトリウム0.40gを投入し、混合液(f)を得た。

次いで、60Lの反応器に、水25kgを投入して80に昇温し、前記混合液(f)及びメタクリル酸メチル21.1kg、アクリル酸エチル0.4kg、ラウロイルパーオキサイド40g、n-オクチルメルカプタン80gを投入した。

その後、約80を保って懸濁重合を行い、発熱ピークを観測後、92に1/minの速度で昇温した。そして、60分間熟成し、重合反応を実質終了した。

次いで、50まで冷却して懸濁剤を溶解させるために、20質量%硫酸を投入した。

次いで、重合反応溶液を、1.68mmメッシュの篩にかけて凝集物を除去し、得られたビーズ状ポリマーを洗浄脱水乾燥処理し、ポリマー微粒子を得た。

80の乾燥オープンで12時間乾燥させて、JIS-Z8801に基づいて測定したポリマー微粒子の平均粒子径は0.3mmであった。

得られたポリマー微粒子(メタクリル系樹脂(A-6))の重量平均分子量(Mw)は、7.1万であり、分子量分布(Mw/Mn)は1.8であった。また、構造単位はMM A/MA=98.2/1.8質量%であった。

#### 【0069】

(メタクリル系樹脂(A)の製造例7)

攪拌機を有する容器に、水2kg、第三リン酸カルシウム65g、炭酸カルシウム40g、ラウリル硫酸ナトリウム0.40gを投入し、混合液(g)を得た。

次いで、60Lの反応器に、水25kgを投入して80に昇温し、前記混合液(g)及びメタクリル酸メチル20.3kg、スチレン1.2kg、ラウロイルパーオキサイド110g、2-エチルヘキシルチオグリコレート260gを投入した。

その後、約80を保って懸濁重合を行い、発熱ピークを観測後、92に1/minの速度で昇温した。そして、60分間熟成し、重合反応を実質終了した。

次いで、50まで冷却して懸濁剤を溶解させるために、20質量%硫酸を投入した。

次いで、重合反応溶液を、1.68mmメッシュの篩にかけて凝集物を除去し、得られたビーズ状ポリマーを洗浄脱水乾燥処理し、ポリマー微粒子を得た。

80の乾燥オープンで12時間乾燥させて、JIS-Z8801に基づいて測定したポリマー微粒子の平均粒子径は0.28mmであった。

得られたポリマー微粒子(メタクリル系樹脂(A-7))の重量平均分子量(Mw)は、3.4万であり、分子量分布(Mw/Mn)は1.8であった。また、構造単位はMM A/ST=94.8/5.2質量%であった。

ここで、STはスチレンを示す。

#### 【0070】

(メタクリル系樹脂(A)の製造例8)

攪拌機を有する容器に、水2kg、第三リン酸カルシウム65g、炭酸カルシウム40g、ラウリル硫酸ナトリウム0.40gを投入し、混合液(h)を得た。

次いで、60Lの反応器に、水25kgを投入して80に昇温し、前記混合液(h)及びメタクリル酸メチル18.0kg、メタクリル酸フェニル3.5kg、ラウロイルパ

10

20

30

40

50

ーオキサイド120g、2-エチルヘキシルチオグリコレート320gを投入した。

その後、約80を保って懸濁重合を行い、発熱ピークを観測後、92に1/minの速度で昇温した。そして、60分間熟成し、重合反応を実質終了した。

次いで、50まで冷却して懸濁剤を溶解させるために、20質量%硫酸を投入した。

次いで、重合反応溶液を、1.68mmメッシュの篩にかけて凝集物を除去し、得られたビーズ状ポリマーを洗浄脱水乾燥処理し、ポリマー微粒子を得た。

80の乾燥オープンで12時間乾燥させて、JIS-Z8801に基づいて測定したポリマー微粒子の平均粒子径は0.27mmであった。

得られたポリマー微粒子(メタクリル系樹脂(A-8))の重量平均分子量(Mw)は、3.1万であり、分子量分布(Mw/Mn)は1.8であった。構造単位はMMA/PhMA=84.8/15.2質量%であった。

ここで、PhMAはメタクリル酸フェニルを示す。

#### 【0071】

(メタクリル系樹脂(A)の製造例9)

攪拌機を有する容器に、水2kg、第三リン酸カルシウム65g、炭酸カルシウム40g、ラウリル硫酸ナトリウム0.40gを投入し、混合液(i)を得た。

次いで、60Lの反応器に、水25kgを投入して80に昇温し、混合液(i)及びメタクリル酸メチル18.0kg、メタクリル酸フェニル3.5kg、ラウロイルパーオキサイド120g、2-エチルヘキシルチオグリコレート1.05kgを投入した。

その後、約80を保って懸濁重合を行い、発熱ピークを観測後、92に1/minの速度で昇温した。そして、60分間熟成し、重合反応を実質終了した。

次いで、50まで冷却して懸濁剤を溶解させるために、20質量%硫酸を投入した。

次いで、重合反応溶液を、1.68mmメッシュの篩にかけて凝集物を除去し、得られたビーズ状ポリマーを洗浄脱水乾燥処理し、ポリマー微粒子を得た。

80の乾燥オープンで12時間乾燥させて、JIS-Z8801に基づいて測定したポリマー微粒子の平均粒子径は0.26mmであった。

得られたポリマー微粒子(メタクリル系樹脂(A-9))の重量平均分子量(Mw)は、1.1万であり、分子量分布(Mw/Mn)は2.1であった。構造単位はMMA/PhMA=84.8/15.2質量%であった。

#### 【0072】

(メタクリル系樹脂(A)の製造例10)

攪拌機を有する容器に、水2kg、第三リン酸カルシウム65g、炭酸カルシウム40g、ラウリル硫酸ナトリウム0.40gを投入し、混合液(j)を得た。

次いで、60Lの反応器に、水25kgを投入して80に昇温し、前記混合液(j)及びメタクリル酸メチル21.2kg、アクリル酸メチル0.25kg、ラウロイルパーオキサイド110g、n-オクチルメルカプタン275gを投入した。

その後、約80を保って懸濁重合を行い、発熱ピークを観測後、92に1/minの速度で昇温した。そして、60分間熟成し、重合反応を実質終了した。

次いで、50まで冷却して懸濁剤を溶解させるために、20質量%硫酸を投入した。

次いで、重合反応溶液を、1.68mmメッシュの篩にかけて凝集物を除去し、得られたビーズ状ポリマーを洗浄脱水乾燥処理し、ポリマー微粒子を得た。

80の乾燥オープンで12時間乾燥させて、JIS-Z8801に基づいて測定したポリマー微粒子の平均粒子径は0.31mmであった。

得られたポリマー微粒子(メタクリル系樹脂(A-10))の重量平均分子量(Mw)は、2.5万であり、分子量分布(Mw/Mn)は1.8であった。また、構造単位はMMA/MA=99/1質量%であった。

#### 【0073】

[ポリカーボネート(B)]

後述する実施例及び比較例で用いたポリカーボネート(B)について、重量平均分子量(Mw)の測定結果を併せて示す。

10

20

30

40

50

測定方法は、上述の測定(1)に従った。

A D - 5 5 0 3 : 重量平均分子量 : 3 . 1 万

H - 4 0 0 0 : 重量平均分子量 : 2 . 5 万

H - 3 0 0 0 : 重量平均分子量 : 3 . 8 万

S - 2 0 0 0 : 重量平均分子量 : 4 . 9 万

S - 1 0 0 0 : 重量平均分子量 : 5 . 8 万

【 0 0 7 4 】

〔実施例 1 ~ 8、参考例 9、実施例 10、参考例 11、実施例 12 ~ 14〕、〔比較例 1 ~ 6〕

メタクリル系樹脂(A)とポリカーボネート(B)とを、下記表1及び表2に記載の配合比率(質量%)に従い、タンブラーにてドライブレンドし、210~260 に設定した二軸押出機(32mm、L/D=52、150rpm)にて熔融混練し、ストランドを冷却裁断して熱可塑性樹脂組成物のペレットを得た。

東芝機械株式会社製EC-100SXの射出成形機を用いて、ピカット軟化温度(VST)の測定と、シャルピー衝撃強度評価、UL94V燃焼性試験用として、下記表1及び表2に示す成形温度条件及び金型温度80 にて、各評価規格に準拠した射出成形体を製造した。

さらに、透明性(ヘイズ)、表面鉛筆硬度の評価用として、100mm×100mm×2mmの平板を、表1及び表2の成形温度条件で成形及び金型温度80 にて製造した。

また、各熱可塑性樹脂組成物の物性評価結果を表1及び表2に示す。

【 0 0 7 5 】

〔実施例 15〕

メタクリル系樹脂(A-1)とポリカーボネート(AD-5503)を30/70wt%でドライブレンド配合し、210 に設定した二軸押出機(32mm、L/D=52、100rpm)にて熔融混練し、ストランドを冷却裁断して熱可塑性樹脂組成物のペレットを得た。

【 0 0 7 6 】

〔実施例 16〕

メタクリル系樹脂(A-1)とポリカーボネート(H-3000)を20/80wt%でドライブレンド配合し、220 に設定した二軸押出機(32mm、L/D=52、80rpm)にて熔融混練し、ストランドを冷却裁断して熱可塑性樹脂組成物のペレットを得た。

【 0 0 7 7 】

〔実施例 17〕

メタクリル系樹脂(A-1)とポリカーボネート(H-3000)を20/80wt%でドライブレンド配合し、270 に設定した二軸押出機(32mm、L/D=52、150rpm)にて熔融混練し、ストランドを冷却裁断して熱可塑性樹脂組成物のペレットを得た。

【 0 0 7 8 】

10

20

30

40

【 表 1 】

評価項目	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13
質量 %	メタクリル系樹脂 (A-1)	10	20	20	30	45			10			10	
	メタクリル系樹脂 (A-2)						20						
	メタクリル系樹脂 (A-3)							20					
	メタクリル系樹脂 (A-4)								15				
	メタクリル系樹脂 (A-5)												
	メタクリル系樹脂 (A-6)												
	メタクリル系樹脂 (A-7)										20		
	メタクリル系樹脂 (A-8)												20
	メタクリル系樹脂 (A-9)												
	メタクリル系樹脂 (A-10)												
質量 %	H-3000	90	80				80	80					80
	H-4000			80							80		
	AD-5503				80	70	55		85				
	S-2000									90			
	S-1000											90	
温度条件	Mw(PC)/Mw(PMMA)	1.52	1.52	1.00	1.24	1.24	1.73	1.12	0.89	1.96	0.74	2.64	1.23
	押出温度(°C)	230	230	210	220	220	220	220	240	230	240	250	240
	押出時のスクリュウ回転数(rpm)	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150
	成形温度(°C)	240	240	220	240	230	220	240	240	250	240	250	250
	MFR(g/10min)	7.3	8.5	20	17	21	37	8.7	7.6	13	2.5	16	1.2
物性評価	TG-DTA測定による質量減速率(%)	0.9	1.2	1.0	0.9	1.8	2.5	0.9	1.1	1.5	1.1	1.3	1.1
	23°Cへγズ(%)	0.3	0.4	0.5	0.3	0.5	3.2	0.3	0.9	3.4	2.1	1.5	2.9
	ヒカト軟化温度(°C)	134	131	130	130	125	119	130	130	135	137	128	139
	シャルピー衝撃強度 ノッチなし (KJ/m <sup>2</sup> )	N.B.	150	120	125	65	35	145	150	140	N.B.	120	N.B.
	表面鉛筆硬度	B	F	F	F	H	H	F	F	HB	B	HB	B
難燃性	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2	NR	V-2	V-2	V-2	V-2	NR	V-2	NR

【 0 0 7 9 】

【表 2】

評価項目		実施例 14	実施例 15	実施例 16	実施例 17	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	
質量 %	メタクリル系樹脂 (A)	メタクリル系樹脂 (A-1)		30	20	20	100					
		メタクリル系樹脂 (A-2)										
		メタクリル系樹脂 (A-3)										
		メタクリル系樹脂 (A-4)										
		メタクリル系樹脂 (A-5)							20	20		
		メタクリル系樹脂 (A-6)									20	
		メタクリル系樹脂 (A-7)										
		メタクリル系樹脂 (A-8)										
		メタクリル系樹脂 (A-9)										20
		メタクリル系樹脂 (A-10)	20									
質量 %	ポリカーボネート (B)	H-3000			80	80		100	80		80	80
		H-4000										
		AD-5503	80	70								
		S-2000										
		S-1000								80		
Mw(PC)/Mw(PMMA)		1.24	1.24	1.52	1.52	—	—	3.45	5.27	0.54	3.45	
温度条件	押出温度 (°C)	220	210	220	270	230	—	210	250	260	225	
	押出時のスクリュウ回転数 (rpm)	150	100	80	150	150	—	150	150	150	150	
	成形温度 (°C)	240	225	235	240	230	270	230	265	250	245	
物性評価	MFR (g/10min)	17	21	8.5	8.7	2	4.9	12	2.8	4.5	10	
	TG-DTA測定による質量減量率 (%)	0.7	1.6	1.0	1.5	5.1	0.3	1.6	1.5	1.4	1.8	
	23°Cヘイズ (%)	0.3	0.4	0.3	0.6	0.1	0.3	0.6	4.5	10>	1.6	
	ピカット軟化温度 (°C)	130	125	131	129	110	145	122	124	140	119	
	シャルピー衝撃強度 ノッチなし (KJ/m <sup>2</sup> )	125	75	170	110	21	N.B.	55	60	120	35	
	表面鉛筆硬度	F	H	F	F	3H	3B	2B	2B	2B	3B	
	難燃性	V-2	V-2	V-2	V-2	NR	V-2	NR	NR	NR	NR	

10

20

30

## 【 0 0 8 0 】

実施例 1 ~ 5、7、8、10 においては、メタクリル系樹脂 (A) の Mw が適切であったため、透明性が高く、流動性、耐熱性、衝撃強度、表面硬度、及び難燃性に優れ、これらの特性バランスが良好な熱可塑性樹脂組成物が得られた。

実施例 6 においては、メタクリル系樹脂 (A) の配合比率がやや多く、実施例 1 に比べ、透明性が低下する傾向にあったが、その他の物性は良好であった。

参考例 9 においては、メタクリル系樹脂 (A) の Mw がやや大きく、メタクリル系樹脂 (A) とポリカーボネート (B) の Mw の比が、 $1.0 \text{ Mw (PC) / Mw (PMMA)}$   $4.0$  の範囲でないため、実施例 2 に比べて、透明性及び表面硬度がやや低下したが、その他の物性は実用上良好なレベルであった。

40

実施例 12 においては、メタクリル系樹脂 (A) とポリカーボネート (B) の Mw の比が、 $1.0 \text{ Mw (PC) / Mw (PMMA)}$   $2.5$  のさらに好ましい範囲でないため、実施例 1 に比べて、透明性がやや低下したが、その他物性は実用レベルであった。

参考例 11 においては、メタクリル系樹脂 (A) を構成するメタクリル酸エステル単量体単位以外のその他のビニル単量体単位として、スチレンを用い、実施例 13 においては、メタクリル系樹脂 (A) を構成するメタクリル酸エステル単量体にいくらかのメタクリル酸フェニルを用いたため、実施例 2 に比べ、透明性、表面硬度及び難燃性が低下傾向にあったが、流動性、耐熱性、衝撃強度のバランスに優れた熱可塑性樹脂組成物が得られた。

50

## 【 0 0 8 1 】

実施例 1 4 においては、メタクリル系樹脂の連鎖移動剤として、n - オクチルメルカプタンを使用したが、他の実施例と同様にバランスが良好な熱可塑性樹脂組成物が得られた。

耐熱分解性においては、同配合組成の実施例 4 より向上した。

実施例 1 5、1 6 は、押出条件において、実施例 5、2 に対して、より低温設定で、混練回転数を低下させた条件で実施した。結果として、各実施例に比較し、透明性がやや向上し、シャルピー衝撃強度も向上した。

実施例 1 7 では、押出条件において、実施例 2 に対して、より高温設定で実施した。結果として、実施例 2 に比べ、透明性、耐熱性、衝撃強度がやや低下したが、物性のバランスに優れた熱可塑性樹脂組成物が得られた。

10

## 【 0 0 8 2 】

一方で、比較例 1 においては、メタクリル系樹脂単体のため、透明性及び表面硬度は良好であったが、耐熱性、衝撃強度、難燃性が不十分であった。

また、比較例 2 においては、ポリカーボネート単体のため、表面硬度が不十分であった。

比較例 3 においては、メタクリル系樹脂 ( A ) の重量平均分子量が 1 . 1 万であったため、実施例 2 に比べて、表面硬度、衝撃強度、難燃性が低下した。

比較例 4 においては、メタクリル系樹脂 ( A ) の重量平均分子量が 1 . 1 万であり、メタクリル系樹脂 ( A ) とポリカーボネート ( B ) の Mw の比が、 $1 . 0 \text{ Mw ( PC ) } / \text{ Mw ( PMMA ) } = 4 . 0$  の範囲でないため、透明性、表面硬度及び難燃性が不十分であった。

20

また、比較例 5 においては、メタクリル系樹脂 ( A ) の重量平均分子量が 7 . 1 万であったため、透明性、表面硬度及び難燃性が不十分であった。

さらに比較例 6 においては、メタクリル系樹脂 ( A ) の重量平均分子量が 1 . 1 万であり、メタクリル系樹脂 ( A ) を構成するメタクリル酸エステル単量体にいくらかのメタクリル酸フェニルを用いたため、比較例 3 に比べて、表面硬度や衝撃強度が悪化した。

## 【 産業上の利用可能性 】

## 【 0 0 8 3 】

本実施形態の熱可塑性樹脂組成物を使用した成形体の利用に関しては、表面硬度及び透明性を有し、耐衝撃性、耐熱性、難燃性の要求される用途に対して全般的に産業上利用可能である。

30

---

フロントページの続き

審査官 松元 洋

(56)参考文献 特開平07-082451(JP,A)  
特開2010-116467(JP,A)  
特表2010-529248(JP,A)  
特開2010-013607(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C08L 1/00 - 101/16  
CAplus/REGISTRY(STN)