

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4402333号
(P4402333)

(45) 発行日 平成22年1月20日 (2010. 1. 20)

(24) 登録日 平成21年11月6日 (2009. 11. 6)

(51) Int. Cl.		F 1
B 2 9 C 45/16	(2006. 01)	B 2 9 C 45/16
B 2 9 K 55/02	(2006. 01)	B 2 9 K 55:02
B 2 9 K 67/00	(2006. 01)	B 2 9 K 67:00
B 2 9 K 69/00	(2006. 01)	B 2 9 K 69:00
B 2 9 K 105/16	(2006. 01)	B 2 9 K 105:16

請求項の数 8 (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2002-129845 (P2002-129845)	(73) 特許権者	000183646
(22) 出願日	平成14年5月1日 (2002. 5. 1)		出光興産株式会社
(65) 公開番号	特開2003-320548 (P2003-320548A)		東京都千代田区丸の内3丁目1番1号
(43) 公開日	平成15年11月11日 (2003. 11. 11)	(73) 特許権者	000000044
審査請求日	平成17年3月14日 (2005. 3. 14)		旭硝子株式会社
審判番号	不服2007-11384 (P2007-11384/J1)		東京都千代田区有楽町一丁目12番1号
審判請求日	平成19年4月19日 (2007. 4. 19)	(74) 代理人	110000637
			特許業務法人樹之下知的財産事務所
		(74) 代理人	100079083
			弁理士 木下 實三
		(74) 代理人	100094075
			弁理士 中山 寛二
		(74) 代理人	100106390
			弁理士 石崎 剛

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 二色成形品およびその成形方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

平板な透明部と、この透明部の表裏面のうち一方の面の外周端部に一体成形された枠部とを有する二色成形品であって、

前記枠部および透明部は、それぞれ第1材料および第2材料で形成され、

前記第2材料は、ポリカーボネートとされ、

前記第1材料は、前記第2材料よりMD方向の熱線膨張係数が $1 \times 10^{-5} \sim 3 \times 10^{-5}$ (mm / (mm · K)) だけ低く、かつ熱線膨張係数のMD / TD比が $0.6 \sim 1$ である熱可塑性樹脂とされていることを特徴とする二色成形品。

ただし、前記熱線膨張係数は、前記第1材料および第2材料で、それぞれ成形した平板状成形品から切り出した試験片について、ゲートから見た各材料が流れる方向をMD、このMD方向に対して交差する方向をTDとして、-30から80の温度範囲で測定した平均熱線膨張係数である。

【請求項 2】

請求項1に記載の二色成形品において、

前記第1材料は、ポリカーボネート40～60wt%と、ポリエステル系樹脂および/またはスチレン系ゴム状弾性体共重合樹脂10～40wt%と、無機充填材5～20wt%と、コア・シェルタイプグラフトゴム状弾性体0～20wt%とで100wt%とされていることを特徴とする二色成形品。

【請求項 3】

10

20

請求項 1 に記載の二色成形品において、

前記第 1 材料は、ポリカーボネート 50 ~ 60 wt % と、ポリエステル系樹脂 10 ~ 40 wt % と、無機充填材 5 ~ 20 wt % と、コア・シェルタイプグラフトゴム状弾性体 0 ~ 20 wt % とで 100 wt % とされていることを特徴とする二色成形品。

【請求項 4】

請求項 1 に記載の二色成形品において、

前記第 1 材料は、ポリカーボネート 40 ~ 60 wt % と、スチレン系ゴム状弾性体共重合樹脂 10 ~ 40 wt % と、無機充填材 5 ~ 20 wt % と、コア・シェルタイプグラフトゴム状弾性体 0 ~ 20 wt % とで 100 wt % とされていることを特徴とする二色成形品。

10

【請求項 5】

請求項 2 から 4 のいずれかに記載の二色成形品において、

前記無機充填材は、タルクとされていることを特徴とする二色成形品。

【請求項 6】

請求項 2 から 4 のいずれかに記載の二色成形品において、

前記無機充填材は、ガラス繊維とされ、前記第 1 材料に 5 ~ 15 wt % 含まれていることを特徴とする二色成形品。

【請求項 7】

請求項 1 から 6 のいずれかに記載の二色成形品で形成されることを特徴とする自動車用窓。

20

【請求項 8】

請求項 1 から 6 のいずれかに記載の二色成形品の成形方法であって、

先に、前記第 1 材料をキャピティ内に射出して前記枠部を形成する第 1 材料射出工程を行い、

次に、前記第 2 材料をキャピティ内に射出して前記透明部を形成する第 2 材料射出工程を行うことを特徴とする成形方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、透明部とこの透明部と一体化される枠部とを有する二色成形品およびその成形方法に関し、特に、安全性や操作性確保のために視認性が必要な車両や産業用機器等に用いることができる。例えば、自動車のリアクォータ窓、フロントクォータ窓およびリア窓、トラック用助手席下部の視認窓、産業用重機の天井窓等が挙げられる。

30

【0002】

【背景技術】

従来より、環境保護に対する意識の向上を反映して、米国カリフォルニア州の排気ガス基準等、各国各都市で自動車の排気ガス量や成分について基準が設定されている。

この基準をクリアするため、各自動車製造メーカは、超低燃費車、ハイブリット車、電気自動車、燃料電池車等に利用できる内燃機関や、燃料を高速燃焼させるための電子制御技術、触媒を用いてマフラー中で有害排出物を補足する触媒技術等を開発しているが、これらの技術開発のほかに、内燃機関にかかる負担を抑えて燃費を向上させるため、自動車の軽量化が試みられている。

40

【0003】

自動車の軽量化は、バンパー、フェンダー、サンルーフ等の比較的大型の自動車用部品を樹脂化するのが一般的である。このうち、サンルーフ等の透明部材については、特開平 9 - 123769 のような構成が知られている。

特開平 9 - 123769 は、透明部、この透明部を囲む枠部、この枠部が取り付けられる車体の線膨張率がそれぞれ異なるため、枠部と透明部との間に緩衝材を設ける構成である。

【0004】

50

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上述した構成では、透明部と枠部とを別個に成形するため、組み立て工程が煩雑になり、コスト高になるという課題があった。

また、温度変化によりモールド部分に大きな変形が繰り返し生じるため、亀裂が発生する可能性があった。

【0005】

本発明の目的は、低コストかつ高品質な透明部と枠部とを有する二色成形品およびその成形方法を提供することにある。

【0006】**【課題を解決するための手段】**

本出願人は、温度が変化した際の透明部の変形という課題を解決するために鋭意検討を行った結果、透明部および枠部を形成する材料の熱線膨張係数の差と、枠部を形成する材料の異方性とに着目することにより、本発明の構成に至ったものである。

本発明の二色成形品は、平板な透明部と、この透明部の表裏面のうち一方の面の外周端部に一体成形された枠部とを有する二色成形品であって、

前記枠部および透明部は、それぞれ第1材料および第2材料で形成され、

前記第2材料は、ポリカーボネートとされ、

前記第1材料は、前記第2材料よりMD方向の熱線膨張係数が $1 \times 10^{-5} \sim 3 \times 10^{-5}$ (mm / (mm · K)) だけ低く、かつ熱線膨張係数のMD / TD比が0.6 ~ 1である熱可塑性樹脂とされていることを特徴とする二色成形品。

ただし、前記熱線膨張係数は、前記第1材料および第2材料で、それぞれ成形した平板状成形品から切り出した試験片について、ゲートから見た各材料が流れる方向をMD、このMD方向に対して交差する方向をTDとして、-30から80の温度範囲で測定した平均熱線膨張係数である。

【0007】

透明部を形成する第2材料としては、非晶性の熱可塑性樹脂が好ましく、例えば、ポリスチレンやポリアクリロニトリル、ポリメチルメタクリレート、ポリアリレート等が挙げられるが、高い衝撃特性と透明性を備えたポリカーボネートが好ましい。

枠部を形成する第1材料としては、第2材料にポリカーボネートを用いた場合には、ポリカーボネートに対する接着性を高めるため、ポリカーボネートを含むポリマーブレンド材料が好ましく、第2材料より熱線膨張係数を低くするために無機充填材を含有することが好ましい。

【0008】

以上において、前記第1材料は、ポリカーボネート40 ~ 60wt%と、ポリエステル系樹脂および/またはスチレン系ゴム状弾性体共重合樹脂10 ~ 40wt%と、無機充填材5 ~ 20wt%と、コア・シェルタイプグラフトゴム状弾性体0 ~ 20wt%とで100wt%とされてもよい。

【0009】

また、前記第1材料は、ポリカーボネート50 ~ 60wt%と、ポリエステル系樹脂10 ~ 40wt%と、無機充填材5 ~ 20wt%と、コア・シェルタイプグラフトゴム状弾性体0 ~ 20wt%とで100wt%とされてもよい。

【0010】

また、前記第1材料は、ポリカーボネート40 ~ 60wt%と、スチレン系ゴム状弾性体共重合樹脂10 ~ 40wt%と、無機充填材5 ~ 20wt%と、コア・シェルタイプグラフトゴム状弾性体0 ~ 20wt%とで100wt%とされてもよい。

【0011】

前記無機充填材は、タルクとされていてもよい。

前記無機充填材は、ガラス繊維とされ、前記第1材料に5 ~ 15wt%含まれていてもよい。

【0012】

10

20

30

40

50

本発明では、成形材料として以下の材料を用いることができる。

(A) ポリカーボネート (PC)

ポリカーボネートとしては、特に制限はなく、種々のものを用いることができるが、2価フェノールとカーボネート前駆体とから溶液法あるいは熔融法により製造される芳香族ポリカーボネートが好ましい。すなわち、2価フェノールとホスゲンの反応や、2価フェノールとジフェニルカーボネート等とのエステル交換反応により製造されたものである。

【0013】

2価フェノールとしては、様々なものが挙げられるが、特に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〕、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)エタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)プロパン、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)シクロアルカン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)オキシド、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)エーテル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ケトン等が挙げられる。

【0014】

2価フェノールとしては、好ましくは、ビス(ヒドロキシフェニル)アルカン系、特にビスフェノールAを主原料としたものである。

また、2価フェノールとしては、以上に述べたほかに、ハイドロキノン、レゾルシン、カテコール等が挙げられる。これらの2価フェノールは、それぞれ単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。

【0015】

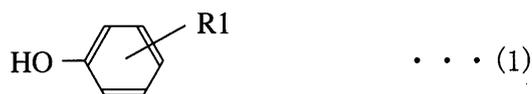
カーボネート前駆体としては、カルボニルハライド、カルボニルエステル、またはハロホルメートなどであり、具体的にはホスゲン、2価フェノールのジハロホルメート、ジフェニルカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等が挙げられる。

【0016】

なお、ポリカーボネートは、分岐構造を有していてもよく、分岐剤としては、1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1,3,5-トリイソプロピルベンゼン、フロログリシン、トリメリット酸、イサチンビス(o-クレゾール)等が挙げられる。また、分子量の調節のためには、フェノール、p-t-ブチルフェノール、p-t-オクチルフェノール、p-クミルフェノール、以下の化学式(1)で表される化合物等が使用され、これらは一種でもよく、二種以上を混合したものでもよい。なお、式(1)中R1は炭素数8~40までのアルキル基を示す。

【0017】

【化1】



【0018】

また、ポリカーボネートとしては、ポリカーボネート部とポリオルガノシロキサン部を有する共重合体、あるいはこの共重合体を含有するポリカーボネート樹脂であってもよい。また、テレフタル酸などの二官能性カルボン酸、またはそのエステル形成誘導体などのエステル前駆体の存在下でポリカーボネートの重合を行うことによって得られるポリエステル-ポリカーボネートであってもよい。さらに、種々のポリカーボネートの混合物を用いることもできる。

【0019】

また、ポリカーボネートは、機械的強度および成形性の点から、その粘度平均分子量(M_v)は、10,000~100,000、好ましくは、12,000~30,000、よ

10

20

30

40

50

り好ましくは、15,000～22,000である。この粘度平均分子量(M_v)は、ウベローデ型粘度計を用いて、20における塩化メチレン溶液の粘度を測定し、これより極限粘度〔η〕を求め、以下の数式(2)にて算出するものである。

【0020】

【数1】

$$[\eta] = 1.23 \times 10^{-5} M_v^{0.83} \quad \dots (2)$$

【0021】

本発明の第1材料に用いられるポリカーボネートには、必要に応じて、他の熱可塑性樹脂、エラストマー、無機充填材などを成形性、耐衝撃性、剛性、耐薬品性、をさらに向上させるために配合することができる。

ここで、他の熱可塑性樹脂としては、ポリカーボネートと相溶性を有する樹脂、分散性を有する樹脂が用いられる。例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等のポリエステル樹脂、ポリスチレン樹脂、ゴム変性ポリスチレン樹脂、シンジオタクチック構造を有するポリスチレン樹脂などのポリスチレン系樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、ポリメタアクリレート系樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、これらの共重合体などのポリオレフィン樹脂が挙げられる。

【0022】

ポリスチレン系樹脂としては、スチレン、 α -メチルスチレン等のモノビニル系芳香族単量体20～100wt%、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのシアン化ビニル系単量体0～60wt%、およびこれらと共重合可能なマレイミド、(メタ)アクリル酸メチルなどの他のビニル系単量体0～50wt%からなる単量体または単量体混合物を重合して得られる重合体が挙げられる。これら重合体としては、アクリロニトリル-スチレン共重合体(AS樹脂)等が挙げられる。

このうち、ポリカーボネートとの相溶性の観点から、ポリエステル系樹脂、スチレン系ゴム状弾性体共重合樹脂が好ましい。

【0023】

(B)ポリエステル系樹脂

ポリエステル樹脂としては、特に制限はなく、種々のものを用いることができるが、二官能性カルボン酸とアルキレングリコールを重合して得られるポリエステル樹脂が好ましい。

【0024】

二官能性カルボン酸としては、例えば、テレフタル酸、イソテレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸が挙げられる。このうち、テレフタル酸が好ましく、また本発明の効果を損なわない範囲で他の二官能性カルボン酸を併用することができる。他の二官能性カルボン酸としては、例えば、シュウ酸、マロン酸、アジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸などの脂肪族ジカルボン酸及びそれらのエステル形成性誘導体が挙げられるが、これらの二官能性カルボン酸の配合割合は全二官能性カルボン酸に対して20モル%以内が好ましい。

【0025】

次に、アルキレングリコールとしては、特に制限はないが、例えば、エチレングリコール、プロピレン-1,2-グリコール、プロピレン-1,3-グリコール、ブチレン-1,4-グリコール、ブチレン-2,3-グリコール、ヘキサン-1,6-ジオール、オクタン-1,8-ジオール、ネオペンチルグリコール、デカン-1,10-ジオール等の炭素数2～15の脂肪族ジオール、ポリエチレングリコール等を用いることができる。また、二種以上のグリコール成分を組み合わせて用いてもよい。

以上のような二官能性カルボン酸とアルキレングリコールを重合して得られるポリエステル樹脂としては、特にポリエチレンテレフタレートおよびポリブチレンテレフタレートが好ましい。

【 0 0 2 6 】

この芳香族ポリエステル樹脂は、チタン、ゲルマニウム、アンチモンなどを含有する重縮合触媒の存在下又は不存在下で、通常の方法で製造することができる。例えば、ポリエチレンテレフタレートは、一般に、以下の2つの方法で製造される。

第1の方法は、テレフタル酸とエチレングリコールとをエステル化反応させて製造する方法である。第2の方法は、ジメチルテレフタレートのようなテレフタル酸の低級アルキルエステルとエチレングリコールとをエステル交換反応させ、テレフタル酸のグリコールエステルおよび/またはその低重合体を製造する第1段階の反応と、前記グリコールエステルおよび/またはその低重合体をさらに重合させて重合度の高いポリマーとする第2段階反応、いわゆる重合反応とで製造する方法である。

10

この芳香族ポリエステル樹脂は一種用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

【 0 0 2 7 】

(C) スチレン系ゴム状弾性体共重合樹脂

スチレン系ゴム状弾性体共重合樹脂は、窓用材料との接着性を損なわずにポリカーボネートの熔融流動性、すなわち、成形性を向上させるために配合することができる。

スチレン系ゴム状弾性体共重合樹脂としてはポリブタジエンにアクリロニトリルとスチレンとが重合したABS樹脂、エチレンプロピレンゴムにアクリロニトリルとスチレンとが重合したAES樹脂、アクリルゴムにアクリロニトリルとスチレンとが重合したAAS樹脂等があり、二種以上を併用することができるとともに、アクリロニトリルとスチレンの共重合樹脂(AS樹脂)との混合物としても用いることができる。

20

【 0 0 2 8 】

スチレン系ゴム状弾性体共重合樹脂中のゴムの含有量は、例えば2~60wt%、好ましくは、5~40wt%、より好ましくは、10~40wt%である。ゴムの割合が2wt%未満であると、耐衝撃性が不十分となり、また、50wt%を超えると熱安定性が低下したり、熔融流動性の低下、ゲルの発生、着色などの問題が生じる場合がある。上記ゴムの具体例としては、ポリブタジエン、アクリレートおよび/またはメタクリレートを含有するゴム質重合体、スチレン・ブタジエン・スチレンゴム(SBS)、スチレン・ブタジエンゴム(SBR)、ブタジエン・アクリルゴム、イソプレン・ゴム、イソプレン・スチレンゴム、イソプレン・アクリルゴム、エチレン・プロピレンゴム等が挙げられる。

30

このうち、特に好ましくは、ポリブタジエンである。ポリブタジエンとしては、低シスポリブタジエン(例えば1,2-ビニル結合を1~30モル%、1,4-シス結合を30~42モル%含有するもの)、高シスポリブタジエン(例えば1,2-ビニル結合を20モル%以下、1,4-シス結合を78モル%以上含有するもの)のいずれを用いてもよく、また、これらの混合物であってもよい。

【 0 0 2 9 】

また各種耐久性改良のため、ゴム成分中への酸化防止剤やHALS等のアミン系安定剤またはベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、トリアジン系の紫外線安定剤などの添加は特に有効であり、耐熱性、耐光性等の耐久性を大幅に向上できる。

【 0 0 3 0 】

(D) 無機充填材

無機充填材は、第1材料の熱線膨張係数を低減するために配合することができる。無機充填材としては、タルク、マイカ、カオリン、珪藻土、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、ガラス繊維、炭素繊維などをあげることができる。このうち、板状であるタルク、マイカ等が好ましい。タルク、マイカ等の板状充填材は、添加量が増加しても、異方性の指標であるMD/TDを低下させることなく熱線膨張係数を低減させる事ができる。

40

タルクは、マグネシウムの含水ケイ酸塩であり、一般に市販されているものを用いることができる。

無機充填材は、配合量5%未満では、熱線膨張係数の低減効果が低く、成形品の変形を抑

50

制するには十分ではない。逆に、配合量が20%を超えると、耐衝撃性が低下してしまう。また、無機充填材の平均粒径は0.1~50 μ m、好ましくは、0.2~20 μ mである。

【0031】

また、本発明では、無機充填材としてガラス繊維等を用いることもできるが、配合量5%未満では熱線膨張係数の低減が少ない。また、配合量が20%を超えると、はMD/TD比が0.6を下回ってしまい、成形品にそりが発生するとともに、成形品表面がガラス繊維の浮きのために荒れるという不具合が発生する。なお、必要に応じて、チタン酸カリウム繊維や、ホウ酸アルミニウムウイスキー、炭酸カルシウム、珪酸カルシウム（ワラストナイト）等の微細繊維も無機充填材として用いることができる。

10

【0032】

(E) コア・シェルタイプグラフトゴム状弾性体

コア・シェルタイプグラフトゴム状弾性体は、コア（芯）およびシェル（殻）で構成される二層構造を有しており、コア部分は軟質なゴム状態であって、その表面のシェル部分は硬質な樹脂状態であり、弾性体自体は粉末状（粒子状態）であるグラフトゴム状弾性体である。このコア・シェルタイプグラフトゴム状弾性体は、ポリカーボネートと熔融ブレンドした後も、その大部分が元の粒子状の形態を保っているため、均一に分散し、表層剥離を防止できる効果を得ることができる。

【0033】

このコア・シェルタイプグラフトゴム状弾性体としては、種々なものを用いることができる。市販品としては、例えばハイブレンB621（日本ゼオン社製）、KM-330（ローム&ハース社製）、メタブレンW529、メタブレンS2001、メタブレンC223、メタブレンB621（三菱レイヨン社製）KM2602、KM2603（呉羽化学社製）等が挙げられる。

20

このうち、例えば、アルキルアクリレートやアルキルメタクリレートを主体とする単量体から得られるゴム状重合体の存在下に、ビニル系単量体の一種または二種以上を重合させて得られるものが挙げられる。

【0034】

アルキルアクリレートやアルキルメタクリレートとしては、炭素数2~10アルキル基を有するものが好ましい。具体的には、例えば、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、n-オクチルメタクリレート等が挙げられる。

30

これらアルキルアクリレート類を主体とする単量体から得られるゴム状重合体としては、アルキルアクリレート類70wt%以上と、これと共重合可能な他のビニル系単量体、例えば、メチルメタクリレート、アクリロニトリル、酢酸ビニル、スチレン等30wt%以下とを反応させて得られる重合体が挙げられる。

なお、この場合、ジビニルベンゼン、エチレンジメタクリレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート等の多官能性単量体を架橋剤として適宜添加して反応させてもよい。さらに、ゴム状重合体としては、ポリシロキサンゴムとの混合物も使用できる。

【0035】

ゴム状重合体の存在下に反応させるビニル系単量体としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン等の芳香族ビニル化合物、メチルアクリレート、エチルアクリレート等のアルキルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート等のアルキルメタクリレート等が挙げられる。これらの単量体は、一種または二種以上を組み合わせ用いてもよいし、また、他のビニル系重合体、例えばアクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアン化ビニル化合物や、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル化合物等と共重合させてもよい。この重合反応は、例えば塊状重合、懸濁重合、乳化重合などの各種方法によって行うことができるが、乳化重合が好ましい。

40

【0036】

以上のコア・シェルタイプグラフトゴム状弾性体は、上述したゴム状重合体を20wt%

50

以上含有することが好ましく、40wt%以上含有することがより好ましい。コア・シェルタイプグラフトゴム状弾性体としては、具体的には60～80wt%のn-ブチルアクリレートと、スチレン、メチルアクリレートとのグラフト共重合体などのMAS樹脂弾性体が挙げられる。

グラフト共重合体としては、ポリシロキサンゴム成分が5～95wt%とポリアクリル(メタ)アクリレートゴム成分95～5wt%とが分離できないように相互に絡み合った構造を有し、かつ、平均粒子径が0.01～1μm程度の複合ゴムに、少なくとも一種のビニル単量体がグラフト重合されてなる複合ゴム系グラフト共重合体が好ましい。この複合ゴム系グラフト共重合体は、それぞれのゴム単独でのグラフト共重合体よりも耐衝撃改良効果が高い。なお、複合ゴム系グラフト共重合体は、三菱レイヨン社製メタブレンS-2001等の市販品として入手することができる。

【0037】

本発明の第1材料には、ホスファイト系抗酸化剤を配合することができる。ホスファイト系抗酸化剤としては様々なものがあり、例えば、以下の化学式(3)および化学式(4)で表される化合物が挙げられる。

【0038】

【化2】



【0039】

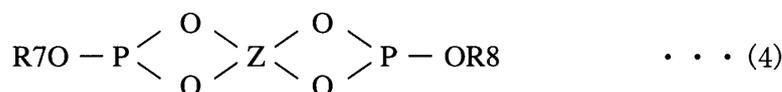
式(3)中、R6は、水素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～30のアルキルアリール基又は炭素数7～30のアリールアルキル基を示す。これらの炭化水素基には、ハロゲン原子、炭素数1～30のアルキルチオ基又はヒドロキシル基が導入されていてもよい。また、3つのR6は、それぞれ同一でも異なってもよいが、3つ全て水素原子ではない。

【0040】

化学式(3)で表されるホスファイト化合物としては、例えば、トリス(ミックストモノ及びジ-ノニルフェニル)ホスファイト、トリスノニルフェニルホスファイト、トリス(2,4-ジ-t-ブチルフェニル)ホスファイト、トリフェニルホスファイト、ジフェニルモノ(2-エチルヘキシル)ホスファイト等が挙げられる。

【0041】

【化3】



【0042】

式(4)中、R7およびR8は、それぞれ水素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアルキルアリール基又は炭素数7～20のアリールアルキル基を示す。これらの炭化水素基には、ハロゲン原子、炭素数1～30のアルキルチオ基又はヒドロキシル基が導入されていてもよい。また、R7およびR8は、同一でも異なってもよいが、全て水素原子ではない。また、Zは、エーテル結合を含む又は含まない炭素数1～20の4価の炭化水素残基を示す。

【0043】

化学式(4)で表されるホスファイト化合物としては、例えば、ビス(2,4-ジ-t-ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト等が挙げられる。

化学式(4)で表されるホスファイト化合物の中では、Zが以下の化学式(5)で表されるペンタエリスリトール型のホスファイト化合物が好ましい。

10

20

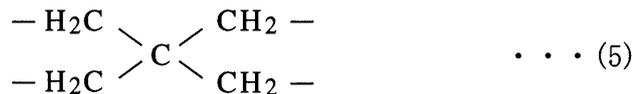
30

40

50

【 0 0 4 4 】

【化 4】



【 0 0 4 5 】

なお、以上のホスファイト化合物はそれぞれ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。

【 0 0 4 6 】

また、本発明では、傷付き防止のため、成形品表面にハードコートにコーティングするこ
とが好ましい。

ハードコート剤としては、特に制限がなく、シリコン系、アクリル系、シラザン系など
の種々のハードコート剤を用いることができる。このうち、接着性や耐候性を向上させる
ために、ハードコート剤を塗布する前にプライマー層を設ける2コートタイプのハードコ
ートが好ましい。また、コーティング方法としては、特に制限はなく、スプレーコート、
ディップコート、フローコート、スピコート、バーコート等が用いられる。また、成形
品裏面には、防曇用、傷付き防止のためアクリル系コートを用いてもよい。

なお、ハードコート剤を塗布する方法に限らず、フィルムインサートによる方法や、転写
フィルムに好適な薬剤を塗布し転写する方法等を用いてもよい。

【 0 0 4 7 】

本発明では、第1材料に供する樹脂組成物は、さらに必要な他の各種添加成分を配合し、
溶融混練することによって調製することができる。この配合、混練には、通常用いられて
いる装置および方法、例えば、リボンブレンダー、ヘンシェルミキサー、パンバリーミキ
サー、ドラムタンブラー、単軸スクリュウ押出機、二軸スクリュウ押出機、コニーダ、多
軸スクリュウ押出機等を用いることができる。なお、混練の際の加熱温度は、樹脂の種類
により240～300の範囲で選択される。

【 0 0 4 8 】

この発明によれば、透明部と枠部とを同時にかつ一体に成形できるから、コストを低減で
きる。

また、第1材料のMD方向の熱線膨張率を第2材料のMD方向の熱線膨張率より低くした
ので、温度変化によって透明部が変形しようとしても、枠部が透明部の変形を拘束する。
さらに、第1材料の異方性を抑えたので、成形時の樹脂の流れる方向にかかわらず、透明
部を拘束できる。したがって、透明部が大きく歪んで視認性が低下することがなく、高品
質な成形品を得ることができる。

【 0 0 4 9 】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施形態を図面に基づいて説明する。

図1には、本発明の一実施形態に係る成形方法に用いられる射出成形機1の断面図が示さ
れている。

射出成形機1は、図示しない固定ダイプレートに固定されたキャビティ2と、図示しない
移動ダイプレートに設けられキャビティ2に接近、離隔可能に設けられた可動ブロック1
1A, 11Bとを備えている。

【 0 0 5 0 】

キャビティ2および2つの可動ブロック11A, 11Bは、図3に示すように、自動車用
窓30を成形するための金型である。自動車用窓30は、略四角形状の平板な透明部32
と、この透明部32の表裏面のうち一方の面の外周端部に一体成形された枠部31とを備
えている。

キャビティ2には、平面四角形環状の凹部12が形成されている。

可動ブロック11Aには、その中央部分に挿通孔13が形成され、この挿通孔13は可動

10

20

30

40

50

ブロック 1 1 B が挿通可能とされている。

また、キャビティ 2 には、第 1 材料を射出する射出装置 2 8 A および第 2 材料を射出する射出装置 2 8 B の射出ノズルが接続されている。

【 0 0 5 1 】

この射出成形機 1 によれば、図示しないシリンダを制御することによって、可動ブロック 1 1 A および可動ブロック 1 1 B を個別にキャビティ 2 に対して進退させることができる。

なお、可動ブロック 1 1 A , 1 1 B の駆動については、特に制限はなく、様々な方法を採用できる。例えば、油圧シリンダで直接可動ブロック 1 1 A , 1 1 B を駆動させる直圧法、油圧シリンダで楔状の板を進退させることにより可動ブロック 1 1 A , 1 1 B を駆動させる楔法等が挙げられる。

10

【 0 0 5 2 】

次に本実施形態に係る射出成形機 1 の動作について説明する。

まず、可動ブロック 1 1 A , 1 1 B を前進させて、可動ブロック 1 1 A , 1 1 B でキャビティ 2 を完全に閉鎖する。これにより、図 1 に示すように、可動ブロック 1 1 B とキャビティ 2 の凹部 1 2 との間に枠部 3 1 を成形するための第 1 材料射出空間 1 2 A を形成する。次いで、第 1 材料射出空間 1 2 A に、射出装置 2 8 A から溶融した第 1 材料を射出する。

【 0 0 5 3 】

射出装置 2 8 A からの溶融樹脂の射出完了から所定時間経過後、つまり、射出した第 1 材料の収縮が進行して、成形収縮量のうち残りの収縮量による収縮率が第 2 材料の成形収縮率に等しくなったときに、図 2 に示すように、可動ブロック 1 1 B を所定寸法 a だけ後退させる。これにより、透明部 3 2 を成形するための第 2 材料射出空間 1 2 B を形成する。次いで、第 2 材料射出空間 1 2 B に、射出装置 2 8 B から溶融した第 2 材料を射出する。

20

【 0 0 5 4 】

したがって、本実施形態によれば以下の効果がある。

(1) 透明部 3 2 と枠部 3 1 とを同時にかつ一体に成形できるから、コストを低減できる。

【 0 0 5 5 】

(2) 第 1 材料の熱線膨張率を第 2 材料の熱膨張率より低くしたので、温度変化によって透明部が変形しようとしても、枠部 3 1 が透明部 3 2 の変形を拘束する。さらに、第 1 材料の異方性を抑えたので、成形時の樹脂の流れる方向にかかわらず、枠部 3 1 で透明部 3 2 を拘束できる。したがって、透明部が大きく歪んで視認性が低下することがなく、高品質な成形品を得ることができる。

30

【 0 0 5 6 】

(3) 枠部 3 1 を成形するための第 1 材料を射出した後、キャビティ 2 内に透明部を形成するための第 2 材料を射出することにより、透明部が大きく歪んで視認性が低下することがなく、高品質な成形品を得ることができる。

【 0 0 5 7 】

【実施例】

本発明の実施例として、下に示すような構成を採用した。

[成形条件]

1 . 金型

透明部のサイズが 2 5 0 m m × 1 2 0 m m × 4 m m 、枠部のサイズが透明部の周囲に 2 0 m m 幅で積層成形できる金型を使用した。

2 . 成形方法

枠部を形成する第 1 材料を一次射出側とし、透明部を形成する第 2 材料を二次射出側として射出成形した。この際、シリンダ温度を材料の粘度によって変化させるが、第 1 材料の射出成形では概ね 2 4 0 ~ 3 0 0 、第 2 材料の射出成形では 2 9 0 に設定した。また、可動ブロック 1 1 A , 1 1 B の駆動方法としては、楔法を採用した。

40

50

【 0 0 5 8 】

〔 熱線膨張係数の測定法 〕

150 mm × 150 mm × 3 mmの平板状の成形品の中心部から、5 mm × 15 mmの切片を切り出して試験片とした。試験片をJISK7197に準拠し測定した。測定温度範囲は-30から80とした。ゲートから見た樹脂が流れる方向の熱線膨張係数をMD、樹脂の流れに交差する方向の熱線膨張係数をTDとした。

なお、材料間の成形時状態を均一化するために樹脂温度はブレンドした材料に適した温度とし、圧力条件が一定になるように、射出速度設定を同一(50%)設定とし、テストピースがフル充填になる最小の圧力Pminを求める。射出圧力P = 1.2 × Pminとし、保圧条件は0.7 × Pとした。

10

【 0 0 5 9 】

〔 成形品の寸法測定方法 〕

上述した金型で成形した成形品の枠部をウレタン系接着剤にてアルミ製治具に固定し、ウレタン系接着剤が十分に硬化するまで48～72時間放置する。次に、成形品に短辺側7.5 mm間隔、長辺側15 mm間隔で格子状に線を引き、格子の交点の垂直方向の変位を23及び80にて測定した。80での測定の際は、寸法測定機の測定装置部分を恒温層内に入れた。

23および80における垂直方向の変位の寸法差を測定し、比較例1の変位を最大変位指数100として、基準値とした。よって、その他の比較例および実施例において、最大変位指数が小さいほど変形が少ないことを意味する。

20

【 0 0 6 0 】

比較例1～3および実施例1～3の実験結果を以下の表に示す。

【 0 0 6 1 】

【 表 1 】

		比較例1	比較例2	実施例1	実施例2	実施例3	比較例3
ポリカーボネート		100	50	60	40	50	40
ABS樹脂			50				
PET樹脂				25		40	40
PBT樹脂					30		
ゴム状弾性体1					10		
ゴム状弾性体2				5			
タルク1				10			
タルク2					20		
ガラス繊維						10	20
第1材料(枠部)の 熱線膨張係数 (×10 ⁻⁵ (1/K))	MD方向	6.5	6.7	5.5	4.8	5.0	3.0
	TD方向	6.5	7.0	6.0	5.5	6.3	6.8
	MD/TD比	1.0	0.9571	0.9167	0.8727	0.7937	0.4412
	MD方向の増減	—	+0.2	-1.0	-1.7	-1.5	-3.5
成形品	反り	○	○	○	○	○	×
	最大変位指数	100	108	64	60	56	—

30

40

【 0 0 6 2 】

なお、成形材料として以下の製品を用いた。

ポリカーボネート : 出光石油化学工業(株)製 A1900

ABS樹脂 : 日本エイアンドエル製 AT-05

PET樹脂(ポリエチレン樹脂)

: 三菱レイヨン製 MA523VXD25

PBT樹脂(ポリブチレン樹脂)

: 三菱レイヨン製 N1000

コア・シェルタイプグラフトゴム状弾性体1

: S2001 シリコーン系コアシェルエラストマー 三菱レイヨン製

50

コア・シェルタイプグラフトゴム状弾性体 2

: E X L 2 6 0 2 M B S 呉羽化学製

タルク 1 : F F R 浅田製粉製

タルク 2 : J M 1 5 6 浅田製粉製

ガラス繊維

: C S 0 3 M A 4 0 9 C、平均直径 1 3 μ m 旭ファイバー製

【 0 0 6 3 】

[比較例 1]

第 1 材料として黒着色したポリカーボネートをシリンダ温度 2 9 0 で射出成形し、第 2 材料として透明なポリカーボネートをシリンダ温度 2 9 0 で射出成形した。成形機としては、(株)日本製鋼所製 J 4 5 0 E I I - 2 M の 2 本シリンダ仕様の射出成形機を用いた。

10

得られた成形品の外周端部 1 0 m m 幅で接着剤でアルミ製治具に固定し、4 8 時間放置して接着剤を硬化させた。

【 0 0 6 4 】

[比較例 2]

第 1 材料としてポリカーボネートを 5 0 w t %、A B S 樹脂を w t 5 0 % とで 1 0 0 w t % とし、酸化防止剤 (旭電化製 P E P - 3 6) をさらに 0 . 1 w t % 加えて、シリンダ温度 2 5 0 にて組成物を熔融混練し、シリンダ温度 2 6 0 で射出成形した。成形機としては、東芝機械 (株) 製 T E M 3 5 二軸押し機を用いた。その他の条件は、比較例 1 と同様である。

20

【 0 0 6 5 】

[実施例 1]

第 1 材料としてポリカーボネートを 6 0 w t %、P E T 樹脂を 2 5 w t %、無機充填材としてタルク 1 を 1 0 w t %、ゴム状弾性体 2 を 5 w t % とで 1 0 0 w t % とし、さらに酸化防止剤 (旭電化製 P E P - 3 6) を 0 . 5 w t % 加えて、シリンダ温度 2 6 0 にて組成物を熔融混練し、シリンダ温度 2 7 0 で射出成形した。成形機としては、東芝機械 (株) 製 T E M 3 5 二軸押し機を用いた。その他の条件は、比較例 1 と同様である。

【 0 0 6 6 】

[実施例 2]

第 1 材料としてポリカーボネートを 4 0 w t %、P B T 樹脂を 3 0 w t %、無機充填材としてタルク 2 を 2 0 w t %、ゴム状弾性体 1 を 1 0 w t % とで 1 0 0 w t % とし、さらに酸化防止剤 (旭電化製 P E P - 3 6) を 0 . 5 w t % 加えて、シリンダ温度 2 6 0 にて組成物を熔融混練し、シリンダ温度 2 7 0 で射出成形した。成形機としては、東芝機械 (株) 製 T E M 3 5 二軸押し機を用いた。その他の条件は、比較例 1 と同様である。

30

【 0 0 6 7 】

[実施例 3]

第 1 材料としてポリカーボネートを 5 0 w t %、P E T 樹脂を 4 0 w t %、無機充填材としてガラス繊維を 1 0 w t % とで 1 0 0 w t % とし、さらに酸化防止剤 (旭電化製 P E P - 3 6) を 0 . 5 w t % 加えて、シリンダ温度 2 6 0 にて組成物を熔融混練し、シリンダ温度 2 7 0 で射出成形した。成形機としては、東芝機械 (株) 製 T E M 3 5 二軸押し機を用いた。その他の条件は、比較例 1 と同様である。

40

【 0 0 6 8 】

[比較例 3]

第 1 材料としてポリカーボネートを 4 0 w t %、P E T 樹脂を 4 0 w t %、無機充填材としてガラス繊維を 2 0 w t % とで 1 0 0 w t % とし、さらに酸化防止剤 (旭電化製 P E P - 3 6) を 0 . 5 w t % 加えて、シリンダ温度 2 6 0 にて組成物を熔融混練し、シリンダ温度 2 7 0 で射出成形した。成形機としては、東芝機械 (株) 製 T E M 3 5 二軸押し機を用いた。その他の条件は、比較例 1 と同様である。

【 0 0 6 9 】

50

【評価】

比較例 1 での変形を最大変位指数 100 とすると、実施例 1 ~ 3 の最大変位指数は、56 ~ 64 の範囲内となり、大幅に成形品の変形を抑制できることがわかる。

一方、比較例 2 では、第 1 材料の MD 方向および TD 方向の熱線膨張係数が比較例 1 よりも大きくなり、そのため、最大変位指数が比較例 1 よりも大きくなった。

比較例 3 では、第 1 材料の TD 方向の熱線膨張が大きくなったうえに、熱線膨張係数の MD / TD 比も 0.4 と異方性が高くなった。この成形品については、成形時の反りが大きく治具に固定できないために、変位量測定を行うことはできなかった。

【0070】

なお、本発明は前記実施形態に限定されるものではなく、本発明の目的を達成できる範囲での変形、改良等は本発明に含まれるものである。

10

【0071】

【発明の効果】

本発明の二色成形品およびその成形方法によれば、次のような効果が得られる。

透明部と枠部とを同時にかつ一体に成形できるから、コストを低減できる。また、第 1 材料の MD 方向の熱線膨張率を第 2 材料の MD 方向の熱線膨張率よりも低くしたので、温度変化によって透明部が変形しようとしても、枠部が透明部の変形を拘束する。さらに、第 1 材料の異方性を抑えたので、成形時の樹脂の流れる方向にかかわらず、透明部を拘束できる。したがって、透明部が大きく歪んで視認性が低下することがなく、高品質な成形品を得ることができる。

20

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の一実施形態に係る成形方法に用いられる射出成形機を示す断面図である。

【図 2】前記実施形態に係る射出成形機の動作を説明するための断面図である。

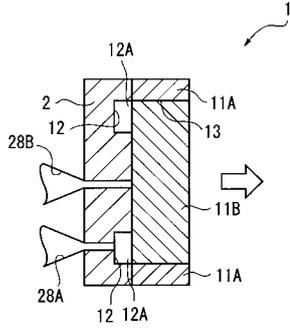
【図 3】前記実施形態に係る二色成形品としての窓の平面および断面を示す図である。

【符号の説明】

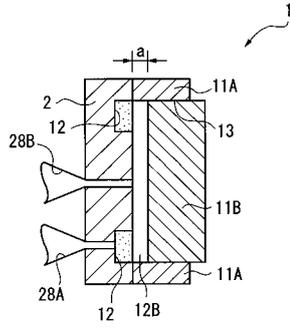
- 1 射出成形機
- 2 キャビティ
- 11A, 11B 可動ブロック
- 12A 第 1 材料射出空間
- 12B 第 2 材料射出空間
- 30 二色成形品としての窓
- 31 枠部
- 32 透明部

30

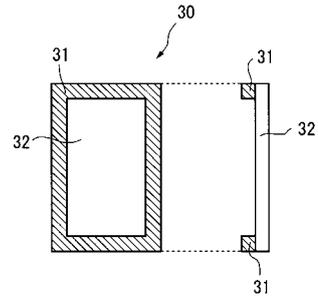
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
B 2 9 L 9/00 (2006.01) B 2 9 L 9:00

(72)発明者 渡辺 信廣
千葉県市原市姉崎海岸1番地1

(72)発明者 長谷川 智巳
千葉県市原市姉崎海岸1番地1

(72)発明者 石口 明夫
愛知県知多郡武豊町旭1番地

合議体

審判長 松浦 新司

審判官 亀ヶ谷 明久

審判官 小野寺 務

(56)参考文献 特開平9-123769(JP,A)
特開平11-241451(JP,A)
特開昭63-214419(JP,A)
実開昭63-199818(JP,U)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B29C45/00-45/84