

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-48154

(P2005-48154A)

(43) 公開日 平成17年2月24日(2005.2.24)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
CO8L 69/00	CO8L 69/00	4J002
//(CO8L 69/00	CO8L 69/00	
CO8L 25:12	CO8L 25:12	
CO8L 55:02 )	CO8L 55:02	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2004-16856 (P2004-16856)	(71) 出願人	501041528 ダイセルポリマー株式会社 東京都港区港南2丁目18番1号
(22) 出願日	平成16年1月26日 (2004.1.26)	(74) 代理人	100087642 弁理士 古谷 聡
(31) 優先権主張番号	特願2003-276186 (P2003-276186)	(74) 代理人	100076680 弁理士 溝部 孝彦
(32) 優先日	平成15年7月17日 (2003.7.17)	(74) 代理人	100091845 弁理士 持田 信二
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(74) 代理人	100098408 弁理士 義経 和昌
		(72) 発明者	小邦 稔夫 大阪府大阪市平野区西脇1-16-35-403
		Fターム(参考)	4J002 BC062 BN153 CG011 CG021

(54) 【発明の名称】 光散乱性熱可塑性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 流動性が良く、成形体の光散乱性、耐熱性等が優れた光散乱性熱可塑性樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】 (A) 芳香族ポリカーボネート70~90重量%、(B) 芳香族ビニル単量体成分及びシアン化ビニル単量体成分を含む共重合体3~15重量%、(C) 芳香族ビニル単量体成分、シアン化ビニル単量体成分及びゴム重合体成分を含む共重合体5~15重量%を含有する樹脂組成物であり、樹脂組成物の厚み3mmの成形体における全光線透過率が45~70%の範囲である光散乱性熱可塑性樹脂組成物。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

(A) 芳香族ポリカーボネート70～90重量%、(B) 芳香族ビニル単量体成分及びシアン化ビニル単量体成分を含む共重合体3～15重量%、(C) 芳香族ビニル単量体成分、シアン化ビニル単量体成分及びゴム重合体成分を含む共重合体5～15重量%を含有する樹脂組成物であり、

樹脂組成物の厚み3mmの成形体における全光線透過率が45～70%の範囲である光散乱性熱可塑性樹脂組成物。

## 【請求項 2】

(B) 成分の共重合体に含有される芳香族ビニル単量体成分が65～80重量%、シアン化ビニル単量体成分が35～20重量%の範囲である請求項1記載の光散乱性熱可塑性樹脂組成物。

10

## 【請求項 3】

(C) 成分の共重合体のゴム含有量が3～30重量%の範囲であり、分散ゴム相の粒子径が10μm以下である請求項1又は2記載の光散乱性熱可塑性樹脂組成物。

## 【請求項 4】

請求項1～3のいずれかに記載の光散乱性熱可塑性樹脂組成物の成形体。

## 【発明の詳細な説明】

20

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、流動性が良く、光散乱性、耐熱性等が優れた成形体を得られる光散乱性熱可塑性樹脂組成物、及びその成形体に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

芳香族ポリカーボネート樹脂は、良好な耐衝撃性を有する強靱なエンジニアリング熱可塑性樹脂であるが、流動性が低いため加工が難しいことが一般に知られている。芳香族ポリカーボネート樹脂の強靱性と耐衝撃性を保持したまま、その流動性を向上させるため、他のポリマー性改良材をブレンドする様々な試みが従来からなされている。

30

## 【0003】

特許文献1、2、非特許文献1では、ABA(アクリロニトリル-ブタジエンスチレン共重合体)を芳香族ポリカーボネートとブレンドすることで低コストの樹脂組成物が提案されている。

## 【0004】

特許文献3では、芳香族ポリカーボネートとして、重平均分子量35,000以上の芳香族ポリカーボネートを用いることで、芳香族ビニル化合物とからなる組成物から得られる成形体の耐衝撃性を向上させた樹脂組成物が提案されている。

## 【0005】

特許文献4では、芳香族ポリカーボネートの分子量を一定以上に特定し、分散相を形成する芳香族ビニル-シアン化ビニル系樹脂の分子量を特定範囲に限定することにより、流動性、耐衝撃性を向上させた樹脂組成物が提案されている。

40

## 【0006】

特許文献5では、芳香族ポリカーボネート樹脂、アクリロニトリル-ブタジエンスチレングラフト共重合体、及びアクリロニトリル-スチレンオリゴマー含有量の低下したアクリロニトリル-スチレン共重合体をブレンドした樹脂組成物により、流動性と延性を向上させることが提案されている。

## 【0007】

さらに、芳香族ポリカーボネートとABSの樹脂組成物は、ABSに含まれるゴムのため、組成物が黒いことが一般的に知られている。この場合、芳香族ポリカーボネートとブ

50

レンドするABSとして、ゴム粒径の小さいABSを用い、添加量を少なくすればほぼ透明となるが、流動性が損なわれる。

【0008】

一方、芳香族ポリカーボネートとアクリロニトリルスチレン共重合体の樹脂組成物の色相については、各々の樹脂の屈折率が違うため不透明になる。透明性を上げるため、添加するアクリロニトリルスチレン共重合体の重量比率を低くすると、成形体の剛性や耐薬品性が損なわれる。

【0009】

特許文献5では、芳香族ポリカーボネート及びアクリロニトリルスチレン共重合体として低い重量平均分子量体を用ることにより、流動性を改善しているが、熱変形温度の低下を招いており、樹脂組成物の色相や透明性についてはなにも言及されていない。

10

【特許文献1】米国特許第3,130,177

【特許文献2】特公昭38 15225号公報

【特許文献3】特開平2 - 129260号公報

【特許文献4】特開平8 - 127686号公報

【特許文献5】特表2002 - 528589号公報

【非特許文献1】Plastics World November 1977, p5-58

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

20

本発明は、流動性が良く、耐薬品性、耐熱性、耐衝撃性等をバランスよく保持しつつ、半透明で光を散乱させやすい成形体を得られる光散乱性熱可塑性樹脂組成物、及びその成形体を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明者は、以下のとおり、樹脂組成物の組成を最適なものに選択することで、得られた成形体の全光線透過率を所定範囲に設定することができるようになり、その結果、成形体に半透明で光を散乱させやすい性質を付与できることを見出し、本発明を完成した。

【0012】

本発明は、課題の解決手段として、(A)芳香族ポリカーボネート70~90重量%、(B)芳香族ビニル単量体成分及びシアン化ビニル単量体成分を含む共重合体3~15重量%、(C)芳香族ビニル単量体成分、シアン化ビニル単量体成分及びゴム重合体成分を含む共重合体5~15重量%を含有する樹脂組成物であり、

30

樹脂組成物の厚み3mmの成形体における全光線透過率が45~70%の範囲である光散乱性熱可塑性樹脂組成物、並びにその成形体を提供する。

【発明の効果】

【0013】

本発明の組成物は、流動性が良く、その成形体は、引張強さ、曲げ強さ、曲げ弾性率、衝撃強度等の機械的強度が優れており、耐熱性も優れている。更に、成形体は、光線透過率を低下させずに光散乱性を発現させることができるので、LED(発光ダイオード)などの光源の光でも全体が光るといった性質を付与できる。このため、携帯電話やPDA(個人携帯端末)のフリップ、アンテナ、カーオーディオのスイッチ、オーナメントなどに適用した場合、暗所での操作を著しく向上させることができる。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

(A)成分である芳香族ポリカーボネートは、その製造方法は制限されず、各種のものを使用できる。例えば、塩化メチレンなどの溶剤中で公知の酸受容体と二価フェノールなどのカーボネート前駆体とを反応させるホスゲン法、二価フェノールとジフェニルカーボネートとを溶剤を用いない熔融エステル交換法などによって得られる芳香族ポリカーボネート樹脂が挙げられる。

50

二価フェノールとしてはビスフェノール類が挙げられ、特に、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンが好ましい。

【0015】

(A)成分の芳香族ポリカーボネートは、機械的強度及び成形性の観点からその重量平均分子量が38,000~53,000のものが好ましく、中でも重量平均分子量が40,000~50,000の範囲のものがさらに好ましい。なお、本発明において、重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーを用いて、THFを溶媒として標準ポリスチレン換算で求めた値である。

【0016】

(B)成分は、芳香族ビニル単量体成分とシアン化ビニル単量体成分を含む共重合体である。 10

【0017】

芳香族ビニル単量体成分は、例えば、スチレン、メチルスチレン、パラ-メチルスチレン、ビニルキシレン、ジブロモスチレン、フルオロスチレン、エチルスチレン、ビニルナフタレン等を挙げることができ、好ましくはスチレンである。芳香族ビニル単量体成分は、2種以上の混合物でもよい。

【0018】

シアン化ビニル単量体成分は、例えば、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等を挙げることができ、好ましくはアクリロニトリルである。シアン化ビニル単量体成分は、2種以上の混合物でもよい。 20

【0019】

(B)成分中の芳香族ビニル単量体成分の含有量は、好ましくは65~80重量%、より好ましくは65~77重量%、さらに好ましくは70~75重量%である。

【0020】

(B)成分中のシアン化ビニル単量体成分の含有量は、好ましくは40~20重量%、より好ましくは35~23重量%、さらに好ましくは30~25重量%である。

【0021】

(B)成分中、芳香族ビニル単量体成分とシアン化ビニル単量体成分の含有量が上記範囲内であると、成形体の耐薬品性が向上し、組成物の流動性も向上し、成形体の着色もない。 30

【0022】

(B)成分の共重合体は、機械的強度及び耐薬品性の観点から、その重量平均分子量(Mw)が90,000~180,000の範囲が好ましく、中でも、重量平均分子量が90,000~170,000の範囲がさらに好ましい。

【0023】

(B)成分である共重合体の好ましい例としては、アクリロニトリル-スチレン共重合体が挙げられる。

【0024】

(B)成分の共重合体の製造方法としては、塊状重合、溶液重合、塊状懸濁重合、懸濁重合、乳化重合などが用いられるが、残留溶剤、分散剤、乳化剤等の不純物の少ないか又は実質的に含まない塊状重合法のアクリロニトリル-スチレン共重合体が好ましい。 40

【0025】

溶液重合、塊状懸濁重合、懸濁重合、乳化重合などで用いられる溶剤、分散剤、乳化剤等が含まれていると、(B)成分の共重合体の特性(熱変形温度、弾性率)に悪影響を及ぼすだけでなく、組成物を製造する際にそれらの影響で耐熱安定性が低下し、着色するので好ましくない。

【0026】

(C)成分は、芳香族ビニル単量体成分、シアン化ビニル単量体成分及びゴム重合体成分を含む共重合体である。

【0027】

芳香族ビニル単量体成分は、例えば、スチレン、メチルスチレン、パラ-メチルスチレン、ビニルキシレン、ジプロモスチレン、フルオロスチレン、エチルスチレン、ビニルナフタレン等を挙げることができ、好ましくはスチレンである。芳香族ビニル単量体成分は、2種以上の混合物でもよい。

【0028】

シアン化ビニル単量体成分は、例えば、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等を挙げることができ、好ましくはアクリロニトリルである。シアン化ビニル単量体成分は、2種以上の混合物でもよい。

【0029】

ゴム状重体成分は、例えば、ポリブタジエン、ブタジエン-スチレン共重合体、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、ポリイソプレンなどを挙げることができ、好ましくはポリブタジエンである。ゴム状重合体は2種以上の混合物でもよい。

【0030】

(C)成分中のゴム状重合体成分の含有量は、好ましくは3~30重量%、より好ましくは8~25重量%、さらに好ましくは10~22重量%である。ゴム状重合体成分の含有量が3重量%以上であると、組成物から得られる成形体の耐衝撃性が向上し、30重量%以下であると組成物の流動性が向上する。

【0031】

(C)成分の共重合体の製造方法は、例えば、塊状重合法、懸濁重合法、乳化重合法、塊状-懸濁重合法などが用いられるが、分散剤、乳化剤等の不純物の少ないか又は実質的に含まない塊状重合法が最適である。

【0032】

塊状重合法、懸濁重合法、乳化重合法、塊状-懸濁重合法などで用いられる分散剤、乳化剤等が含まれていると、(C)成分の共重合体の機械的特性(耐衝撃性)に悪影響を及ぼすだけでなく、組成物を製造する際にそれらの影響で耐熱安定性が低下し、焼けが発生する。

【0033】

(C)成分の共重合体の分散ゴム相の粒子径は、好ましくは10 $\mu$ m以下、より好ましくは10 $\mu$ m~0.1 $\mu$ m、さらに好ましくは5 $\mu$ m~0.1 $\mu$ mである。粒子径が10 $\mu$ m以下であると、組成物から得られる成形体の透明性が高くなり、所定の全光線透過率を付与できる。

【0034】

(C)成分の共重合体のグラフト化率は、好ましくは20~66%、より好ましくは20~28%、さらに好ましくは20~25%である。グラフト化率が20%以上であると、組成物から得られる成形体の耐衝撃性が向上し、60%以下であると、組成物の流動性が低下する。

【0035】

本発明の組成物には、本発明の課題を解決できる範囲内で、潤滑剤、離型剤、帯電防止剤、難燃剤、着色剤などの各種添加剤を適宜組み合わせることで添加することができる。

【0036】

本発明の組成物は、厚み3mmの成形体における全光線透過率が、45~70%、好ましくは48~65%、より好ましくは50~63%である。全光線透過率が45%以上であることにより、組成物から得られる成形体に、適度な透明性と光散乱性を付与できる。

【0037】

本発明の組成物は、組成物全体のゴム含有量が、好ましくは0.8~1.95重量%、より好ましくは0.85~1.95重量%、さらに好ましくは0.9~1.95重量%である。ゴム含有量が0.8重量%以上であると、組成物から得られる成形体の耐衝撃性が向上し、1.95重量%以下であると、成形体に所定の全光線透過率を付与できる。

【0038】

本発明の組成物は、(A)成分、(B)成分、(C)成分及び他の添加剤を適宜秤量し

10

20

30

40

50

、混合して得られる。組成物は、ドライブレンドのまま目的の成形体にすることもできるが、熔融混合してペレットなどの粒状物にすることが好ましい。

【0039】

本発明の組成物は、射出成形法、押出成形法、熱成形法などの各種成形法を適用して、例えば、携帯電話やPDA（個人携帯端末）のフリップ、アンテナ等の各部品、照明カバー、カーオーディオのスイッチ、オーナメント等に成形することができる。

【実施例】

【0040】

(1) 使用成分

(A) 成分

PC：ポリカーボネート，S2000F（重量平均分子量44,000，三菱エンジニアリングプラスチック（株）製）

(B) 成分

AS-1：塊状重合によるアクリロニトリル-スチレン共重合体（重量平均分子量150,000；アクリロニトリル含有量25重量%，ダイセル化学工業（株）製）

AS-2：塊状重合によるアクリロニトリル-スチレン共重合体（重量平均分子量150,000；アクリロニトリル含有量30重量%，ダイセル化学工業（株）製）

(C) 成分

ABS-1：乳化重合によるアクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体，DP611（テクノポリマー（株）製）

ABS-2：塊状重合によるアクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体，AT05（日本A&L（株）製）

その他の成分

耐熱安定剤：ヒンダードフェノール系耐熱安定剤及びリン系耐熱安定剤

(2) 測定方法

〔分散ゴム相の粒子径〕

スライスした試験片をエッチング処理して光硬化性エポキシ樹脂で包み、光硬化させた後、クライオミクロトームで超薄切片を作成し、四酸化ルテニウムで染色後、この切片のゴムの粒子径を透過型電子顕微鏡で測定し、3個の平均値を求めた。

【0041】

〔組成物中の全ゴム量〕

ABS中のゴム含有量から計算した。

【0042】

〔MFR〕

240、荷重5kgで測定した。

【0043】

〔引張強さ〕

厚み4mmの試験片を用い、UCT-1T（オリエンテック株式会社製）で、ISO529に準じて測定した。

【0044】

〔曲げ強さ〕

厚み4mmの試験片を用い、UTM-5T（東洋ボールドウィン株式会社製）で、ISO178に準じて測定した。

【0045】

〔曲げ弾性率〕

厚み4mmの試験片を用い、UTM-5T（東洋ボールドウィン株式会社製）で、ISO178に準じて測定した。

【0046】

〔熱変形温度（HDT）〕

厚み4mmの試験片を用い、UTM-5T（東洋ボールドウィン株式会社製）で、ISO

10

20

30

40

50

075に準じて測定した。

【0047】

〔シャルピー衝撃強度〕

厚み4mmの試験片を用い、シャルピー衝撃試験機（東洋精機株式会社製）で、ISO 179に準じて測定した。

【0048】

〔全光線透過率〕

厚み3mmの試験片を用い、ヘーズメーター HGM-2D（スガ試験機株式会社製）により測定した。

【0049】

実施例1～4、比較例1、2

表1に示す各成分（数値は重量部表示。但し、耐熱安定剤は（A）、（B）、（C）成分の合計100重量部に対する重量部表示。）をブレンダーで1分間混合した後、二軸押出機（TEM35B東芝機械株式会社製）のホッパーに加え、270で押し出し、ペレット化して本発明の組成物を得た。このペレットをSH-100（住友重機株式会社製）を用いて射出成形し、上記した各測定用の試験片を製造した。

【0050】

【表1】

		実施例				比較例	
		1	2	3	4	1	2
樹脂組成物	(A) PC	90	80	80	90	80	90
	(B) AS-1	5	10	15		10	5
		AS-2				5	
	(C) ABS-1					10	5
		ABS-2	5	10	5	5	
	耐熱安定剤	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	分散ゴム相の粒子径(μm)	0.4	0.6	0.4	0.4	13	12
全ゴム量(重量%)	0.98	1.95	0.98	0.98	4	2	
測定項目	MFR(g/10min)	6	8	7	6	7	7
	引張強さ(MPa)	62	61	61	61	57	61
	曲げ強さ(MPa)	99	100	97	99	93	100
	曲げ弾性率(MPa)	2389	2438	2475	2390	2326	2487
	HDT(°C)	124	119	119	125	117	118
	シャルピー衝撃強さ(KJ/m <sup>2</sup> )	12	43	10	12	49	16
	3mm厚み全光線透過率(%)	59	53	59	59	36	43

【0051】

表1から明らかとなお、流動性が良いので射出成形等の公知の成形法による成形が容易である。また、組成物から得られた成形体は着色もなく、各種機械的性質、耐熱性が優れており、全光線透過率が45～75%の範囲内であるので、適度な透明性と光散乱性を付与できるので、上記したような用途への適用ができる。比較例1、2では、全光線透過

率が低いので、透明性及び光散乱性が十分ではない。