

(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2010-222556
(P2010-222556A)

(43) 公開日 平成22年10月7日(2010.10.7)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8L 69/00 (2006.01)	CO8L 69/00 ZAB	4F070
CO8L 67/04 (2006.01)	CO8L 67/04	4F401
CO8L 51/00 (2006.01)	CO8L 51/00	4J002
CO8L 27/18 (2006.01)	CO8L 27/18	
CO8J 3/22 (2006.01)	CO8J 3/22 CFD	

審査請求 未請求 請求項の数 9 OL (全 28 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2009-232699 (P2009-232699)
 (22) 出願日 平成21年10月6日 (2009.10.6)
 (31) 優先権主張番号 特願2009-40896 (P2009-40896)
 (32) 優先日 平成21年2月24日 (2009.2.24)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 000000941
 株式会社カネカ
 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
 (72) 発明者 時本 博臣
 兵庫県高砂市高砂町宮前町1-8 株式会
 社カネカ内
 Fターム(参考) 4F070 AA50 AB11 AC79 AC88 AC92
 FA03 FA17 FB03 FB04 FB06
 FC06
 4F401 AA23 AC01 AC04 AC06 BA06
 BA20 BB09 CA14 CA48 CA58
 CA79 EA63 EA72 EA74 FA01Z
 FA07Z

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱可塑性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 ポリカーボネート系樹脂の機械的強度や寸法安定性を維持しながら、マテリアルリサイクル、及び環境循環サイクルの推進に寄与する耐衝撃性、及び溶融成型性に優れた熱可塑性樹脂組成物を提供することである。

【解決手段】 本発明の熱可塑性樹脂組成物は、生物由来樹脂含有ポリカーボネート系樹脂であって、回収されたポリカーボネート系樹脂30～70重量%、及び未使用のポリカーボネート系樹脂30～70重量%からなる生物由来樹脂含有ポリカーボネート系樹脂100重量部、ゴム重合体含有グラフト共重合体0.1～20重量部、及びポリテトラフルオロエチレン0.1～3重量部を含む、熱可塑性樹脂組成物である。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

生物由来樹脂含有ポリカーボネート系樹脂であって、回収されたポリカーボネート系樹脂 30 ~ 70 重量%、及び未使用のポリカーボネート系樹脂 30 ~ 70 重量%からなる生物由来樹脂含有ポリカーボネート系樹脂 100 重量部、ゴム重合体含有グラフト共重合体 0.1 ~ 20 重量部、及びポリテトラフルオロエチレン 0.1 ~ 3 重量部を含む、熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の熱可塑性樹脂組成物であって、

前記ゴム重合体含有グラフト共重合体が、ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体である熱可塑性樹脂組成物。 10

【請求項 3】

請求項 1、又は 2 に記載の熱可塑性樹脂組成物であって、さらに、

増粘剤 0.05 ~ 0.5 重量部を含む熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 4】

前記生物由来樹脂含有ポリカーボネート系樹脂が、ポリカーボネート樹脂 30 ~ 70 重量%、及びポリヒドロキシアルカノエート樹脂 30 ~ 70 重量%からなる、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 5】

前記ポリカーボネート樹脂が、芳香族ポリカーボネート樹脂である、請求項 4 に記載の熱可塑性樹脂組成物。 20

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物であって、さらに、リン系難燃剤 1 ~ 20 重量部を含む、熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物であって、

前記未使用のポリカーボネート系樹脂 30 ~ 70 重量部、及び前記ポリテトラフルオロエチレン 0.1 ~ 3 重量部を含む混合物を溶融混練してなるマスターバッチと、前記回収されたポリカーボネート系樹脂 30 ~ 70 重量部と、を含む熱可塑性樹脂組成物。 30

【請求項 8】

請求項 7 に記載の熱可塑性樹脂組成物であって、

前記未使用のポリカーボネート系樹脂 30 ~ 50 重量部、及び前記ポリテトラフルオロエチレン 0.1 ~ 3 重量部を含む混合物を溶融混練してなるマスターバッチと、前記回収されたポリカーボネート系樹脂 50 ~ 70 重量部と、を含む熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 9】

請求項 7、又は 8 のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物の製造方法であって、順に、

220 ~ 240 で混練して前記マスターバッチを得るマスターバッチ混練工程、及び

前記回収されたポリカーボネート系樹脂、及び該マスターバッチを含む混合物を、150 ~ 210 で混練して熱可塑性樹脂組成物を得る熱可塑性樹脂組成物混練工程を含む、熱可塑性樹脂組成物の製造方法。 40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、マテリアルリサイクル、及び環境循環サイクルを推進しながら、耐衝撃性、及び溶融成型性に優れた熱可塑性樹脂組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

地球温暖化問題等の地球環境問題を背景として、省資源化、及び廃棄物の原材料を目指 50

すマテリアルリサイクル、そして、生分解性プラスチックに代表される環境循環サイクルの推進が急務となっており、我が国でも改正リサイクル法やグリーン購入法等が整備され、これに対応した製品のニーズも高まっている。

【0003】

こうした状況において、電気・電子機器の筐体や自動車部品の材料として幅広く使用されているポリカーボネート系樹脂のマテリアルサイクル、及び環境循環サイクルに関する技術として、特許文献1には、ポリ乳酸樹脂と回収芳香族ポリカーボネート樹脂とを用いて、実用上優れた物性バランスおよび成形品表面外観を示すポリ乳酸系熱可塑性樹脂組成物を提供するために、樹脂成分が、ポリ乳酸樹脂、ゴム含有スチレン系樹脂および芳香族ポリカーボネート樹脂で構成されるポリ乳酸系熱可塑性樹脂組成物であって、樹脂成分100重量部中に、ポリ乳酸樹脂を5～95重量部、ゴム含有スチレン系樹脂と芳香族ポリカーボネート樹脂を合計で95～5重量部、芳香族ポリカーボネート樹脂の少なくとも一部として、光学ディスクから回収された回収芳香族ポリカーボネート樹脂を5重量部以上、ポリ乳酸樹脂と回収芳香族ポリカーボネート樹脂との合計で50重量部より多く含むポリ乳酸系熱可塑性樹脂組成物が提案されており、この技術により、植物系樹脂であるポリ乳酸樹脂の用途を広げ、カーボンニュートラルの理念の実践を促進するとともに、使用済みの光学ディスクのリサイクルで、環境負荷の低減に貢献することができる、としている。

10

【0004】

上記ポリ乳酸樹脂は、飽和ポリエステル樹脂の内の、脂肪族ポリエステル樹脂に属するポリヒドロキシアルカノエート(PHA)の一種であり、生物由来の樹脂である。PHAに含まれる樹脂としては、他に、大腸菌由来のPHBHが知られている。このようなPHAは、生分解性に優れた、所謂グリーンプラである。

20

【0005】

一方、上記脂肪族ポリエステルの中にも、生分解性ではない、脂肪族ジカルボン酸と脂肪族ジオールとから合成される樹脂があり、その代表的な樹脂が、良く知られているポリエステル樹脂である。

【0006】

ところで、PHA、及び脂肪族ジカルボン酸と脂肪族ジオールとから合成される樹脂を含むこのような脂肪族ポリエステルを、ポリカーボネート系樹脂に配合することにより、成形加工時の流動性を改善し、また、耐薬品性を向上することができることが知られている。即ち、ポリカーボネート系樹脂は、耐衝撃性や寸法安定性に優れたものの、樹脂組成物中での割合が高過ぎる場合には、溶融時の流動性が低く、成型時の加熱によりエステル交換反応が過度に進んで、こうした樹脂本来の特性や耐熱性が低下するという問題があり、また、樹脂本来の性質として耐薬品性に劣るという問題がある。

30

【0007】

こうしたことから、特許文献2には、芳香族ポリカーボネート樹脂が有する透明性、耐熱性、機械的特性などの優れた特徴を維持しつつ、溶融流動性、耐薬品性が付加されたりリサイクル樹脂組成物と、該組成物から形成され外観に優れたリサイクル成形品、再リサイクル成形品を提供するために、芳香族ポリカーボネート樹脂系成形品破砕物を含有する成分に、流動性向上剤が配合された樹脂組成物であって、流動性向上剤が、芳香族ビニル単量体0.5～99.5質量%、フェニルメタクリレート等の単量体0.5～99.5質量%、他の単量体0～40質量%からなる単量体混合物を重合して得られる重合体であるリサイクル樹脂組成物を提案している。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】特開2007-321096号公報

【特許文献2】特開2006-206806号公報

【発明の概要】

50

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明は、ポリカーボネート系樹脂の機械的強度や寸法安定性を維持しながら、マテリアルリサイクル、及び環境循環サイクルの推進に寄与する、耐衝撃性、及び溶融成型性に優れた、回収ポリカーボネート系樹脂、及び生分解性樹脂を含む熱可塑性樹脂組成物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】

【0010】

本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意検討を重ねた結果、回収された生物由来樹脂含有ポリカーボネート系樹脂を原材料としながら、特定の構成を有する樹脂組成物とすれば、ポリカーボネート系樹脂の機械的強度や寸法安定性を維持しながら、マテリアルリサイクル、及び環境循環サイクルの推進に寄与する、耐衝撃性、及び溶融成型性に優れた、熱可塑性樹脂組成物難燃性を得ることができると見だし、本発明を完成するに至った。

10

【0011】

すなわち本発明は、生物由来樹脂含有ポリカーボネート系樹脂であって、回収されたポリカーボネート系樹脂30～70重量%、及び未使用のポリカーボネート系樹脂30～70重量%からなる生物由来樹脂含有ポリカーボネート系樹脂100重量部、ゴム重合体含有グラフト共重合体0.1～20重量部、及びポリテトラフルオロエチレン0.1～3重量部を含む、熱可塑性樹脂組成物に関する。

20

【0012】

好ましい実施態様は、前記ゴム重合体含有グラフト共重合体を、ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体とすることである。

【0013】

好ましい実施態様は、前記熱可塑性樹脂組成物であって、さらに、増粘剤0.05～0.5重量部を含む熱可塑性樹脂組成物とすることである。

【0014】

好ましい実施態様は、前記生物由来樹脂含有ポリカーボネート系樹脂を、ポリカーボネート樹脂30～70重量%、及びポリヒドロキシアルカノエート樹脂30～70重量%からなる生物由来樹脂含有ポリカーボネート系樹脂とすることである。

30

【0015】

好ましい実施態様は、前記ポリカーボネート樹脂を、芳香族ポリカーボネート樹脂とすることである。

【0016】

好ましい実施態様は、前記熱可塑性樹脂組成物であって、さらに、リン系難燃剤1～20重量部を含む、熱可塑性樹脂組成物とすることである。

【0017】

好ましい実施態様は、前記熱可塑性樹脂組成物であって、前記未使用のポリカーボネート系樹脂30～70重量部、及び前記ポリテトラフルオロエチレン0.1～3重量部を含む混合物を溶融混練してなるマスターバッチと、前記回収されたポリカーボネート系樹脂30～70重量部と、を含む熱可塑性樹脂組成物とすることである。

40

【0018】

好ましい実施態様は、前記熱可塑性樹脂組成物であって、前記未使用のポリカーボネート系樹脂30～50重量部、及び前記ポリテトラフルオロエチレン0.1～3重量部を含む混合物を溶融混練してなるマスターバッチと、前記回収されたポリカーボネート系樹脂50～70重量部と、を含む熱可塑性樹脂組成物とすることである。

【0019】

また、本発明は、前記本発明の樹脂組成物の製造方法であって、順に、220～240 で混練して前記マスターバッチを得るマスターバッチ混練工程、及び前記回収されたポリカーボネート系樹脂、及び該マスターバッチを含む混合物を、15

50

0 ~ 210 で混練して熱可塑性樹脂組成物を得る熱可塑性樹脂組成物混練工程を含む、熱可塑性樹脂組成物の製造方法に関する。

【発明の効果】

【0020】

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、回収された生物由来樹脂含有ポリカーボネート系樹脂の材料リサイクル、及び環境循環サイクルの推進に寄与し、また、ポリカーボネート系樹脂の機械的強度や寸法安定性を維持しながら、さらに、耐衝撃性、及び溶融成型性に優れる。

【発明を実施するための形態】

【0021】

(熱可塑性樹脂組成物)

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、回収されたポリカーボネート系樹脂30~70重量%、及び未使用のポリカーボネート系樹脂30~70重量%からなる生物由来樹脂含有ポリカーボネート系樹脂100重量部、ゴム重合体含有グラフト共重合体0.1~20重量部、及びポリテトラフルオロエチレン0.1~3重量部を含む、熱可塑性樹脂組成物なので、上述した特許文献1で、耐衝撃性改質効果が高いと評価されているものの、高価であり工業生産に不相当と指摘されている多層構造重合体、即ち本願のゴム重合体含有グラフト共重合体を使用しながら、少量の使用で耐衝撃性改良効果を得ることが可能であり、さらに、上述した特許文献2のような特殊な流動性向上剤を用いることなく、ポリカーボネート系樹脂本来の物性を低下させることなく、溶融成形可能であり、従って、成型品の表面外観にも優れる。

【0022】

前記回収されたポリカーボネート系樹脂と、未使用のポリカーボネート系樹脂の比率は、材料リサイクル、及び環境循環サイクルの推進、及び、機械的強度や寸法安定性の維持の観点から、回収されたポリカーボネート系樹脂40~50重量%、及び未使用のポリカーボネート系樹脂50~60重量%、即ち、未使用のポリカーボネート系樹脂の量を、回収されたポリカーボネート系樹脂の量以上とすることが好ましい。

【0023】

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、本発明に係る生物由来樹脂含有ポリカーボネート系樹脂100重量部に対して、本発明に係るゴム重合体含有グラフト共重合体を0.1~20重量部含むことを要するが、成形体の難燃性・機械的特性の観点、及び成形性、成型体の耐熱性の観点からは、0.5重量部以上含むことが好ましく、より好ましくは1重量部以上であり、好ましくは15重量部以下、より好ましくは10重量部以下である。

【0024】

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、本発明に係る生物由来樹脂含有ポリカーボネート系樹脂100重量部に対して、本発明に係るポリテトラフルオロエチレンを0.1~3重量部含むことを要するが、その防止効果が有効に得られるように、また成型時の流動性を確保するために、好ましくは2重量部以下、より好ましくは1重量部以下、さらには0.6重量部以下、好ましくは0.1重量部以上である。

【0025】

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、本発明に係る生物由来樹脂含有ポリカーボネート系樹脂100重量部に対して、その成形体の外観、色調、光沢、難燃性、及び機械的強度を向上させる観点から、増粘剤を0.05~0.5重量部含むことが好ましく、より好ましくは0.1~0.2重量部である。

【0026】

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、本発明に係る生物由来樹脂含有ポリカーボネート系樹脂100重量部に対して、その成形体に十分な難燃性を付与しつつ機械的特性や耐熱性の低下を抑える観点から、リン系難燃剤を1~20重量部含むことが好ましく、より好ましくは5~10重量部である。

【0027】

10

20

30

40

50

(熱可塑性樹脂組成物の製造方法)

本発明の樹脂組成物は上述したように、未使用のポリカーボネート系樹脂30～70重量部、及びポリテトラフルオロエチレン0.1～3重量部を含む混合物を溶融混練してなるマスターバッチを製造しておき、このマスターバッチを、回収されたポリカーボネート系樹脂に添加混合し混練することが、混練を十分に分散性を高めることで、外観、色調、光沢、耐スクラッチ性、及び難燃性を十分なものとする観点から好ましい。

【0028】

即ち、本発明の樹脂組成物の製造方法としては、220～240 で混練して前記マスターバッチを得るマスターバッチ混練工程、及び前記回収されたポリカーボネート系樹脂、及び該マスターバッチを含む混合物を、150～210 で混練して熱可塑性樹脂組成物を得る熱可塑性樹脂組成物混練工程を含む、熱可塑性樹脂組成物の製造方法とすることが好ましい。

10

【0029】

このような本発明に係る混練工程は、公知の混練機械によって行なうことができる。このような混練機械としてはミキシングロール、カレンダーロール、バンパリーミキサー、ヘンシェルミキサー、リボンブレンダー、ニーダー、押出機、ブロー成形機、インフレーション成形機等を挙げることができる。

【0030】

(回収されたポリカーボネート系樹脂)

本発明に係る回収ポリカーボネート系樹脂は、後述する生物由来樹脂を含有ポリカーボネート系樹脂であり、かつ、主として後述するポリカーボネート樹脂を含むものであり、音楽CD等の光学ディスクや、自動車サンルーフ等の自動車部材、電気・電子機器の筐体等を原料とし、これらの不要となったものを回収し、塗膜等を除去した後、粉碎したものをを用いることができる。上述したように、このような回収ポリカーボネート系樹脂には、ABS、ASA、AES、HIPS、MBS等で表現されるゴム質重合体に硬質重合体をグラフト重合したゴム含有スチレン系樹脂を含有していても良く、さらには、PPEを含有していても良い。

20

【0031】

本発明に係る回収ポリカーボネート系樹脂100重量%は、マテリアルリサイクル、及び環境循環サイクルの推進、及び、機械的強度や寸法安定性の維持の観点から、前記ポリカーボネート樹脂を、好ましくは30～70重量%含み、より好ましくは、40～60重量%である。

30

【0032】

本発明に係る回収ポリカーボネート系樹脂100重量%は、マテリアルリサイクル、及び環境循環サイクルの推進、及び、機械的強度や寸法安定性の維持の観点から、前記生物由来樹脂を、好ましくは30～70重量%含み、より好ましくは、40～60重量%である。

【0033】

また、生物由来樹脂ではない場合があるものの、生分解性を有する点からグリーンプラと呼ばれる樹脂に属する、脂肪族ジカルボン酸と脂肪族ジオールからなるポリエステルや、ポリブチレンサクシネート(PBS)が、本発明に係る回収ポリカーボネート系樹脂に含まれていても構わない。

40

【0034】

(未使用のポリカーボネート系樹脂)

本発明に係る未使用のポリカーボネート系樹脂は、後述する生物由来樹脂を含有ポリカーボネート系樹脂であり、かつ、主として後述するポリカーボネート樹脂を含むものである。

【0035】

本発明に係る未使用のポリカーボネート系樹脂100重量%は、環境循環サイクルの推進、及び、機械的強度や寸法安定性の維持の観点から、前記ポリカーボネート樹脂を、好

50

ましくは30～70重量%含み、より好ましくは、40～60重量%である。

【0036】

本発明に係る未使用のポリカーボネート系樹脂100重量%は、環境循環サイクルの推進、及び、機械的強度や寸法安定性の維持の観点から、前記生物由来樹脂を、好ましくは30～70重量%含み、より好ましくは、40～60重量%である。

【0037】

また、生物由来樹脂ではない場合があるものの、生分解性を有する点からグリーンプラと呼ばれる樹脂に属する、脂肪族ジカルボン酸と脂肪族ジオールからなるポリエステルや、ポリブチレンサクシネート(PBS)を含ませても良い。

【0038】

(ポリカーボネート樹脂)

前記ポリカーボネート樹脂とは、二価フェノールと、ボスゲン、又はカーボネート前駆体と、を反応させて得られる樹脂であり、具体的には、出光興産株式会社製タフロンA2200(登録商標)や帝人化成株式会社製バンライトL1225WX(登録商標)、住友ダウ社製カリバー(登録商標)200-10である。

【0039】

前記ポリカーボネート樹脂は、本発明に係る難燃化効果の発現が顕著であることから、芳香族ポリカーボネート樹脂が好ましく、ポリエチレンカーボネートのような脂肪族ポリカーボネート樹脂も使用することができ、主鎖中にジメチルシロキサンが共重合されたものであっても構わず、また、ポリカーボネート樹脂に臭素化ポリカーボネートオリゴマーを添加したもので良く、さらには、シロキサン構造を含む構成単位とフルオレン構造を含む構成単位とを有するポリカーボネート樹脂であっても良い。

【0040】

前記二価フェノールとしては、ビス(ヒドロキシアリール)アルカンが好ましく、例えばビス(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、1,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2,2-ビス(ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル-3-メチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジプロモフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジクロロフェニル)プロパン、2,2-ビス(ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン等が挙げられる。他の二価フェノールとしては、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン; 1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン; 1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロデカン等のビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロアルカン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン; 1,1-ビスクレゾールフルオレン; 1,1-ビスフェノキシエタノールフルオレンなどのフルオレン誘導体、フェニルビス(ヒドロキシフェニル)メタン; ジフェニルビス(ヒドロキシフェニル)メタン; 1-フェニル-1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタンなどのフェニル基含有ビス(ヒドロキシフェニル)アルカン、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)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)ケトン、ハイドロキノン、ペペラジン、ジペリリジルハイドロキノン、レゾルシン等が挙げられる。これらの二価フェノールは、単独または混合して用いられる。またこれらの内で、ハロゲンを含まない二価フェノールが好ましく用いられる。特に好ましく用いられる二価フェノールはビス(ヒドロキシフェニル)メタン、2,2'-ビス(ヒドロキシフェニル)プロパン、4,4'-ジヒドロキシジフェニル、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンである。

【0041】

前記カーボネート前駆体としてはジフェニルカーボネート等のジアリールカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等のジアルキルカーボネートなどを挙げることができる。

10

20

30

40

50

【0042】

(生物由来樹脂)

本発明に係る生物由来樹脂は、後述するポリヒドロキシアルカノエートや、セルロース、一部のポリアミド、前記脂肪族ジカルボン酸と脂肪族ジオールからなるポリエステル、及び前記PBSの内生物由来のものであり、生分解性を有することから環境負荷軽減が期待できるので、好ましくは脂肪族ポリエステルに含まれるポリヒドロキシアルカノエート(PHA)である。

【0043】

(ポリヒドロキシアルカノエート(PHA))

前記ポリヒドロキシアルカノエート(PHA)は、ポリ乳酸(PLA)、及びPHBHからなる群から選ばれる1種以上であることが好ましく、その中でもPLAがより好ましい。

10

【0044】

前記PLAは、生分解性を有する点からグリーンプラと呼ばれる樹脂に属し、その中でも生物由来樹脂であり、より詳細には植物由来の樹脂である。

【0045】

前記PHBHは、生分解性を有する点からグリーンプラと呼ばれる樹脂に属し、その中でも生物由来樹脂であり、より詳細には大腸菌由来の樹脂である。

【0046】

(マスターバッチ)

本発明に係るマスターバッチは、上述の如く未使用のポリカーボネート系樹脂30~70重量部、及びポリテトラフルオロエチレン0.1~3重量部を含む混合物であるが、より好ましくは未使用のポリカーボネート系樹脂50重量部に対して、ポリテトラフルオロエチレン0.2~1重量部を含む混合物とすることである。

20

【0047】

(ゴム重合体含有グラフト共重合体)

前記ゴム重合体含有グラフト共重合体は、そのゴム重合体が、ポリジエン、ポリアクリレート、及びポリオルガノシロキサンからなる群から選ばれる1種以上である、ことが好ましく、その中でも低温での耐衝撃性向上、及び難燃性の維持、或いは向上の観点から、そのゴム重合体がポリオルガノシロキサンであること、即ち、ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体がより好ましい。

30

【0048】

(ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体)

本発明に係るポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体は、ポリオルガノシロキサン(A)、分子内に2以上のラジカル重合性基を有する窒素原子含有多官能性単量体由来の単位を少なくとも有する重合体(B)、及びエチレン性不飽和単量体由来の重合体(C)を含むグラフト共重合体を主成分とする組成物であり、好ましくは、(A)からなるコア層、(B)からなる中間層、及び(C)からなるシェル層を含んで構成される所謂コアシェル構造を有するグラフト共重合体、及び(A)にグラフトしなかった、(B)、(C)成分等からなる所謂フリーポリマー、を組成物の構成成分とし、グラフト共重合体のみから構成されていることがより好ましい。

40

【0049】

かかるポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体は、例えば、ポリオルガノシロキサン(A)存在下に、前記窒素原子含有多官能性単量体を主成分とする単量体を重合した後、さらにエチレン性不飽和単量体を重合することにより得ることができる。

【0050】

本発明に係るポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体のグラフト率は、得られる樹脂組成物の難燃性を損なわないために、好ましくは1.001以上、より好ましくは1.01以上、さらには1.04以上、特には1.08以上であり、好ましくは2以下、より好ましくは1.4以下、さらには1.28以下、特には1.15以下である。

50

【0051】

このようなポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体は、上記重合後には、好ましくは水系ラテックスとして得られ、この水系ラテックスに塩化カルシウム、塩化マグネシウム、硫酸マグネシウム、塩化アルミニウムなどの二価以上の金属塩を添加することにより凝固した後に熱処理・脱水・洗浄・乾燥し粉体として回収する凝固法や、この水系ラテックスを噴霧乾燥して直接粉体として回収する噴霧乾燥法により、通常粉体として製造される。また、このようにして本発明に係るポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体粉末を得る工程の途中に、水洗工程を追加することで、その粉末中の、ナトリウムやカリウム等の金属不純物を低減し、例えば、これらの総量が10ppm以下とすると、本発明の樹脂組成物がより高品質なものとなるので好ましい。

10

【0052】

このようなポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体の粉体は、それをマトリクス樹脂に配合して樹脂組成物を得る際に、マトリクス樹脂として粉体状のものを用いる場合には、その粉体の体積平均粒子径が、好ましくは1 μ m以上、より好ましくは10 μ m以上、さらには50 μ m以上、好ましくは1mm以下、より好ましくは500 μ m以下、さらには200 μ m以下とすることが好ましい。特に、マトリクス樹脂の粉体の平均粒子径に近い、あるいは同様の体積平均粒子径であることが、分級しにくくなるので好ましい。前記粉体としては、本発明の共重合体が緩やかに凝集した状態のものであることが、マトリクス樹脂中でグラフト共重合体の一次粒子の状態に容易に分散するので、好ましい。

20

【0053】

本発明に係るポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体を100重量%として、前記ポリオルガノシロキサン(A)は、本発明に係る樹脂組成物の難燃性を損なわないために、65重量%以上含有していることが好ましく、さらには75重量%以上、特に82.5重量%以上含有することが好ましい。上限は、マトリクス樹脂中でのポリオルガノシロキサン(A)成分の分散状態を良好にするために好ましくは99重量%であり、より好ましくは98重量%、さらには95重量%が好ましい。

【0054】

本発明に係るポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体を100重量%として、前記分子内に2以上のラジカル重合性基を有する窒素原子含有多官能性単量体由来の単位を少なくとも有する重合体(B)は、本発明に係る樹脂組成物の難燃性を損なわないために、好ましくは0.1重量%以上含有していることが好ましく、より好ましくは0.5重量%以上、さらには1重量%以上であり、好ましくは30重量%以下、より好ましくは20重量%以下、さらには10重量%以下であり、もっとも好ましい範囲は1~5重量%であり、この比率は、本発明に係るポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体に対する、重合体(B)形成用単量体の重さと同じである。

30

【0055】

本発明に係るポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体を100重量%として、前記エチレン性不飽和単量体由来の重合体(C)は、本発明に係る樹脂組成物の難燃性を損なわないために、また、本発明に係るポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体とマトリクス樹脂との相溶性を確保するために、好ましくは0.5重量%以上含有していることが好ましく、より好ましくは3重量%以上、さらには5重量%以上であり、好ましくは34.9重量%以下、より好ましくは24.5重量%以下、さらには好ましくは15重量%以下であり、この比率は、本発明に係るポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体に対する、前記エチレン性不飽和単量体の重さと同じである。

40

【0056】

(ポリオルガノシロキサン(A))

前記ポリオルガノシロキサン(A)は難燃性を低下させることなく、特に低温での耐衝撃性を向上させるための成分であり、場合によってはそれ自身を含む樹脂組成物の難燃性

50

を向上させる成分である。前記ポリオルガノシロキサン(A)には、ポリジメチルシロキサン、ポリメチルフェニルシロキサン、ポリジメチルシロキサン-ジフェニルシロキサン共重合体などのポリオルガノシロキサン、側鎖アルキル基の一部が水素原子に置換されたポリオルガノハイドロジェンシロキサン等を用いることができる。これらの内、ポリジメチルシロキサン、ポリメチルフェニルシロキサン、ポリジメチルシロキサン-ジフェニルシロキサン共重合体が難燃性を付与する上では好ましく、ポリジメチルシロキサンが経済的にも容易に入手できるので最も好ましい。

【0057】

前記ポリオルガノシロキサン(A)の重量平均分子量は好ましくは、最終成形体の難燃性や耐衝撃性を十分なものとする観点、及び生産性を確保する観点から、100,000以上、より好ましくは150,000以上、好ましくは1,000,000以下、より好ましくは700,000以下、さらには300,000以下である。前記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(GPC)分析による標準ポリスチレン換算値を用いることができる。

10

【0058】

前記ポリオルガノシロキサン(A)は具体的には、1,3,5,7-オクタメチルシクロテトラシロキサン(D4)に代表される環状シロキサンや、好ましくは重量平均分子量が500~20,000以下の直鎖状、又は分岐状のオルガノシロキサンオリゴマーを主成分とする前記ポリオルガノシロキサン(A)形成用の単量体を、酸や、アルカリ、塩、フッ素化合物などの触媒を用いて、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法等の方法で重合したポリオルガノシロキサンを好ましく例示することができる。前記ポリオルガノシロキサン(A)の原料として、前記直鎖状、又は分岐状のオルガノシロキサンオリゴマーを用いた場合には、形成されたポリオルガノシロキサン(A)中の残存揮発性低分子量環状シロキサンを低減することが可能でストリップング等の工程等を省くことができる。

20

【0059】

また、前記ポリオルガノシロキサン(A)形成用単量体100重量%中には、架橋構造を形成する観点から、ジメチルジメトキシシランなどの加水分解性基を有する2官能シラン、必要に応じてメチルトリエトキシシラン、テトラプロピルオキシシランなどの3官能以上のアルコキシシラン、及びメチルオルソシリケートなどの3官能以上のシランの縮合体からなる群から選ばれる1種以上が、0.1重量%~10重量%含まれていることが好ましく、ゴム弾性を十分に確保する観点からは、2官能シランが、0.1重量%~20重量%含まれていることがより好ましい。

30

【0060】

さらに、前記ポリオルガノシロキサン(A)形成用単量体100重量%中には、アリル置換基をこのポリオルガノシロキサン(A)に導入することで、本発明に係る前記中間層のポリオルガノシロキサン(A)への被覆を容易にする観点から、メルカプトプロピルジメトキシメチルシラン、アクリロイルオキシプロピルジメトキシメチルシラン、メタクリロイルオキシプロピルジメトキシメチルシラン、ビニルジメトキシメチルシラン、ビニルフェニルジメトキシメチルシランなどの2官能の加水分解性基、及びビニル基を含有するシラン化合物であるグラフト交叉剤が、は0.5mol%~1mol%含まれていることが好ましい。

40

【0061】

最終成形体の耐衝撃性を良好に発現させるために、前記ポリオルガノシロキサン(A)は粒子であることが好ましい。かかる粒子は、前述のごときオルガノシロキサンから乳化重合法により製造することができる。乳化重合法に代わって、エマルジョン状態のポリオルガノシロキサンを変性する方法、溶液重合法などにより得た変性若しくは非変性のポリオルガノシロキサン(A)を高圧ホモジナイザーなどを用いて機械的に強制乳化する方法などによりポリオルガノシロキサン(A)のエマルジョンを得ることもできる。

【0062】

このようにポリオルガノシロキサン(A)が粒子の場合には、安定的に粒子を得る観点

50

、及び最終成形体の難燃性や耐衝撃性を十分なものとする観点から、その体積平均粒子径は0.008~0.6 μm が好ましく、0.01~0.35 μm がさらに好ましく、このようにポリオルガノシロキサン(A)の粒子であるゴム粒子につき、本発明の樹脂組成物やその成型体を電子顕微鏡写真等で観察して測定される該粒子の数平均占有面積が、0.01~0.1 μm^2 であることがより好ましい。前記体積平均粒子径は、例えば、日機装株式会社製のMICROTRACUPA150を用いて測定することができる。

【0063】

ここで、ポリオルガノシロキサン(A)を重合するに際しては、シード重合法を適用することが好ましい。例えば、ポリブチルアクリレート等の有機重合体をシード粒子として用いる方法、ポリオルガノシロキサンラテックスをシードラテックスとして用いる方法等を好ましく例示することができ、その際、シード粒子のラテックス粒子径は20nm以下が好ましく、より好ましくは15nm以下、さらに好ましくは10nm以下であり、1nm以上である。

10

【0064】

前記の変性若しくは非変性の(ポリ)オルガノシロキサンは、必要に応じて前記グラフト交叉剤等と共に、水、界面活性剤などを加え、例えば高圧ホモジナイザーやコロイダルミルなどにより所望の粒子径になるよう機械的に強制乳化することができる。前記の変性若しくは非変性の(ポリ)オルガノシロキサンの重合温度としては0以上、好ましくは100以下である。

【0065】

前記環状シロキサン等の重合、又は(ポリ)オルガノシロキサン等の強制乳化重合に際して酸性重合条件を用いる場合には、界面活性剤としては酸性下でも界面活性能が発揮される界面活性剤を用いることが好ましい。その様な界面活性剤としては、例えば、アルキル硫酸エステルの金属塩、アルキルスルホン酸の金属塩、アルキルアリアルスルホン酸の金属塩などのアニオン系界面活性剤をあげることができる。前記金属塩としては、好ましくはアルカリ金属塩、特にナトリウム塩、カリウム塩が選ばれる。中でもナトリウム塩が好ましく、さらにはドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムが最も好ましい。また、ポリオキシエチレンドデシルエーテルに代表されるポリオキシアルキレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレノニルフェニルエーテルに代表されるポリオキシアルキレンアルキルアリアルエーテル、ポリオキシエチレンステアリン酸エステルに代表されるポリオキシアルキレン高級脂肪酸エステル、ソルビタンモノラウリン酸エステルなどのノニオン系界面活性剤を使用することができる。あるいはそれらと前記アニオン系界面活性剤とを併用することもできる。

20

30

【0066】

(窒素原子含有多官能性単量体由来重合体(B))

前記分子内に2以上のラジカル重合性基を有する窒素原子含有多官能性単量体由来の単位を少なくとも有する重合体(B)には、前記エチレン性不飽和単量体の重合体(C)のポリオルガノシロキサン(A)へのグラフト効率を高める効果があり、これにより前記エチレン性不飽和単量体の使用量少なく抑えることが可能となるので、相対的に本発明に係るポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体中でのポリオルガノシロキサン(A)成分の割合を高めることができる。この結果、可燃成分であるエチレン性不飽和単量体の使用量を低減することができ、得られる樹脂組成物の難燃性の悪化を抑制、もしくは改善することができる。さらには、ポリオルガノシロキサン系共重合体自体の耐熱性を向上させることができる。これは前記窒素原子含有多官能性単量体由来の重合体(B)の耐熱性が高いことに起因すると考えられる。また、アリルメタクリレート、1,3-ブチレンジオキシジメタクリレートなどのメタクリレート系の多官能性単量体、ブタジエンなどのジエン類、ジビニルベンゼン等由来の単位を少なくとも有する重合体を用いた場合と比較して難燃性の悪化を抑制、もしくは改善することができる。

40

【0067】

このような分子内に2以上のラジカル重合性基を有する窒素原子含有多官能性単量体由

50

来の単位を少なくとも有する重合体(B)は、後述する窒素原子含有多官能性単量体と、これと共重合可能な後述するその他の単量体と、の混合物である重合体(B)形成用単量体を、公知のラジカル重合法を用いて重合した重合物である。前記ポリオルガノシロキサン(A)をエマルジョンとして得た場合には、重合体(B)は、乳化重合法により得ることが好ましく、その際には、公知の重合開始剤、すなわち2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、過酸化水素、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の熱分解型重合開始剤として用いることができる。また、重合温度を比較的低温を含む広い範囲で設定できることから、*t*-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、パラメンタンヒドロパーオキシサイド、クメンヒドロパーオキシサイド、ジクミルパーオキシサイド、*t*-ブチルヒドロパーオキシサイド、ジ-*t*-ブチルパーオキシサイド、*t*-ヘキシルパーオキシサイド等の有機過酸化物過酸化水素、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなどの無機過酸化物といった過酸化物、及び必要に応じてナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート、グルコースなどの還元剤を、組み合わせてレドックス型重合開始剤として用いることが好ましく、この場合、必要に応じて硫酸鉄(II)等の遷移金属塩、また必要に応じてエチレンジアミン四酢酸二ナトリウム等のキレート剤、さらに必要に応じてピロリン酸ナトリウム等のリン含有化合物等を併用することが好ましい。前記有機過酸化物過酸化水素の中でも、クメンヒドロパーオキシサイド、ジクミルパーオキシサイド等の芳香族環含有過酸化物を、レドックス型重合開始剤として用いることが好ましい。

10

【0068】

重合体(B)形成用単量体100重量%中の窒素原子含有多官能性単量体の割合は、本発明に係る難燃性発現の観点から、20重量%以上が好ましく、50重量%以上がより好ましく、80重量%以上がさらに好ましく、100重量%が最も好ましい。

20

【0069】

前記窒素原子含有多官能性単量体としては、トリアリルアミンなどの三級アミン類、ジアリルイソシアヌレート、ジアリル-*n*-プロピルイソシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリメタリルイソシアヌレート、トリス((メタ)アクリロキシエチル)イソシアヌレートなどのイソシアヌル酸骨格を有する化合物、トリアリルシアヌレートに代表されるシアヌル酸骨格を有する化合物、トリ(メタ)アクリロイルヘキサヒドロトリアジン等が挙げられ、中でもイソシアヌル酸骨格を有する化合物、特にトリアリルイソシアヌレート、またはシアヌル酸骨格を有する化合物、特にトリアリルシアヌレートが好ましく、トリアリルイソシアヌレートが最も好ましい。

30

【0070】

前記窒素原子含有多官能性単量体と共重合可能な他の単量体としては、後述するエチレン性不飽和単量体と同様のものが用いられるが、その他、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、ジビニルアントラセン、ジイソプロペニルベンゼン、アリル(メタ)アクリレート、トリアリルベンゼントリカルボキシレート、ジアリルフタレート、エチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブチレングリコールジメタクリレート、2,2'-ジビニルビフェニル、2,4'-ジビニルビフェニル、3,3Lジビニルビフェニル、4,4Lジビニルビフェニル、2,4'-ジ(2-プロペニル)ビフェニル、4,4Lジ(2-プロペニル)ビフェニル、2,2'-ジビニル-4-エチル-4'-プロピルビフェニル、3,5,4Lトリビニルビフェニルなどの多官能性単量体も用いることができる。また、前記窒素原子含有多官能性単量体と共重合可能な他の単量体として、良好な難燃性発現のために、スチレン、*n*-メチルスチレン、ビニルナフタレン、ビニルビフェニルなどの芳香族ビニル系単量体、アクリロニトリルなどのシアン化ビニル系単量体、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、メチルアクリレート、エチルアクリレートといったアルキル基の炭素数が2以下のアルキル(メタ)アクリレート、2,2'-ジビニルビフェニル、2,4'-ジビニルビフェニル、3,3Lジビニルビフェニル、4,4Lジビニルビフェニル、2,4'-ジ(2-プロペニル)ビフェニル、4,4'-ジ(2-プロペニル)ビフェニル、2,2'-ジビニル-4-エチル-4'-プロピルビフェニル、3,5,4'-トリビニルビフェニル等の非縮合多芳香環含有多官能性単量体を用いても良い。

40

50

【0071】

(エチレン性不飽和単量体由来重合体(C))

前記エチレン性不飽和単量体由来の重合体(C)には、本発明に係るポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体とマトリクス樹脂との相溶性を確保する効果がある。本発明に係る難燃性発現の観点から、重合体(C)のガラス転移温度は40以上とすることが好ましく、60以上がより好ましく、90以上がさらに好ましい。

【0072】

このようなエチレン性不飽和単量体由来の重合体(C)は、後述するエチレン性不飽和単量体を、必要に応じて連鎖移動剤と共に、公知のラジカル重合法を用いて重合した重合物である。前記ポリオルガノシロキサン(A)、及び窒素原子含有単量体由来の単位を少なくとも有する重合体(B)を含む重合体混合物をエマルジョンとして得た場合には、重合体(C)は、乳化重合法により得ることが好ましい。前記連鎖移動剤を用いることにより、得られるポリオルガノシロキサン含有共重合体の耐熱性や熱安定性、最終成形体の難燃性・耐衝撃性等が改良される場合がある。このような連鎖移動剤としては、不飽和テルペン類、メルカプタン類などが例示されるが、中でも前記メルカプタン類が好ましく、臭気のないポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体、又は本発明に係る樹脂組成物が得られることから、2-エチルヘキシルチオグリコレートが最も好ましい。前記連鎖移動剤の前記エチレン性不飽和単量体に対する使用量は、重合体(C)のグラフト効率や、マトリクス樹脂中でのポリオルガノシロキサン含有共重合体の分散性、本発明に係る難燃性・機械的特性の観点から、好ましくは0.01重量%以上、より好ましくは0.05重量%以上、さらには0.1重量%以上であり、好ましくは10重量%以下、より好ましくは5重量%以下、さらには2重量%以下である。

【0073】

前記エチレン性不飽和単量体としては、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルナフタレン、ビニルピフェニル等の芳香族ビニル系単量体、アクリロニトリル等のシアン化ビニル系単量体、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、オクチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ラウリルアクリレート、ステアリルアクリレート、ベンジルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、オクチルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、ミリスチルメタクリレート、ステアリルメタクリレート、ベヘニルメタクリレート、ベンジルメタクリレート等のアルキル(メタ)アクリレート、アクリルアミド、メタクリルアミド、ドデシルメタクリルアミド、シクロドデシルメタクリルアミド、アダマンチルメタクリルアミド等の(メタ)アクリルアミド等が挙げられる。なお、本発明において特に断らない限り、例えば(メタ)アクリルとはアクリル、及び/又は、メタクリルを意味する。

【0074】

これらの単量体の中でも、前記エチレン性不飽和単量体として好ましいのは、本発明に係る難燃性発現の観点から、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルナフタレン、ビニルピフェニルなどの芳香族ビニル系単量体、アクリロニトリルなどのシアン化ビニル系単量体、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、メチルアクリレート、エチルアクリレートなどのアルキル基の炭素数が2以下のアルキル(メタ)アクリレートであり、より好ましいのは、単独重合体のガラス転移温度が40以上、さらに好ましくは60以上、さらには90以上である単量体のみを用いる場合であり、そのようなより好ましい単量体としてはスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルナフタレン、ビニルピフェニル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、メチルメタクリレート等である。

【0075】

このような好ましい単量体に必要に応じて、イタコン酸、(メタ)アクリル酸、フマル酸、マレイン酸等のカルボキシル基含有ビニル系単量体、4-スチレンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸等のスルホン酸基含有ビニル系単量体又はそれらのナトリウム塩、カリウム塩、カルシウム塩、マグネシウム塩、アルミニウム塩、有機フォスフォニウム塩、有機スルフォニウム塩や有機アンモニウム塩、グリシジルメ

10

20

30

40

50

タクリレート等のエポキシ基含有ビニル系単量体、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート等の水酸基含有ビニル系単量体等の官能基含有ビニル系単量体を併用することもできる。

【0076】

(増粘剤)

前記増粘剤は、マトリックス樹脂の再結合という効果を有する成分であり、加水分解抑制効果や、溶融粘度調整効果を得るために用いるものである。前記増粘剤としては、カルボジイミド樹脂、エポキシ基含有ポリオルガノシロキサン、及びエポキシ基含有ビニル系重合体から選ばれる1種以上が好ましく、特に好ましくはエポキシ基含有ビニル系重合体である。

10

【0077】

前記エポキシ基含有ビニル系重合体としては、グリシジル(メタ)アクリレート-ポリエチレン系共重合体、グリシジル(メタ)アクリレート含有(メタ)アクリル系共重合体、及びグリシジル(メタ)アクリレート含有スチレン系共重合体からなる群から選ばれる1種以上が好ましく、特に耐衝撃性の付与もできることから、グリシジル(メタ)アクリレート含有(メタ)アクリル系共重合体、及びグリシジル(メタ)アクリレート含有スチレン系共重合体からなる群から選ばれる1種以上がより好ましく、これらはグリシジル(メタ)アクリレートと後述するエチレン性不飽和単量体を、好ましくは乳化重合、懸濁重合、溶液重合、またはこれらの組み合わせなどにより、共重合することにより得ることができる。

20

【0078】

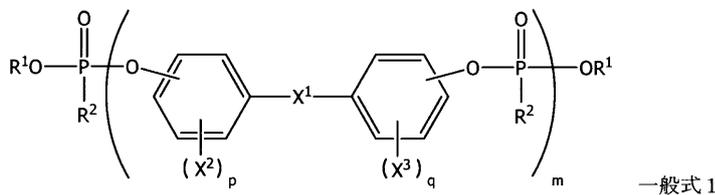
(リン系難燃剤)

前記リン系難燃剤としては、赤リン、無機リン化合物、有機リン化合物等を挙げることができるが、ハロゲン原子を含まないものが焼却処分時の燃焼排ガス問題の側面から好ましく、また、埋め立て処分時の地下水への溶出問題や取り扱い時の安全性の観点から、より好ましくはリン酸エステル、縮合リン酸エステル、亜リン酸エステル、縮合亜リン酸エステル、有機ホスホン酸エステルであり、さらに好ましくはリン酸エステル、縮合リン酸エステルであり、特に好ましくは縮合リン酸エステルであり、最も好ましくは縮合リン酸エステルのポリマー、又は、前記リン酸エステル、又は前記有機ホスホン酸エステルである、下記一般式1、又は一般式2を用いて表される化合物である。

30

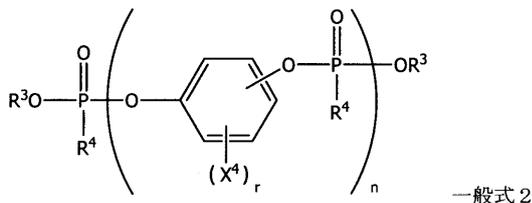
【0079】

【化1】



【0080】

【化2】



40

【0081】

上記一般式1、又は一般式2中、R¹、及びR³は炭化水素基を表し、R²、及びR⁴はリン原子に直接、又は、酸素、窒素または硫黄原子を介して結合する炭化水素基を表し、X

50

¹は直接結合、C₁₋₅のアルキレン、C₂₋₅のアルキリデン、C₅₋₆のシクロアルキリデン、ヘテロ原子を任意に有する他の芳香環と縮合しうるC₆~C₁₂のアリーレン、C₁₃~C₁₇のフルオレン、-C(CH₃)₂-C₆H₄-C(CH₃)₂-、C=O、S、O、若しくはSO₂を表し、X²、X³、及びX⁴はハロゲンまたは炭化水素基を表し、p、q、及びrは0~4の整数であり、m、及びnは1~30の整数である。

【0082】

前記赤リンとしては、一般に知られる赤リンの他に、その表面を予め後述する難燃助剤である金属水酸化物の被膜を形成したものの、該金属水酸化物、及び熱硬化性樹脂からなる被膜を形成したものの、該金属水酸化物の被膜上に熱硬化性樹脂の被膜を二重に形成したものの等を挙げることができる。

10

【0083】

前記無機リン化合物としては、ポリリン酸アンモニウムなどの無機系リン酸塩等を挙げることができる。

【0084】

前記有機リン化合物としては、リン酸エステル、縮合リン酸エステル、亜リン酸エステル、縮合亜リン酸エステル及びその芳香環ハロゲン置換化合物、含ハロゲンリン酸エステル、含ハロゲン縮合リン酸エステル、窒素含有リン酸エステル、有機ホスホン酸エステル等の有機リン酸エステルの他、ホスフィン、ホスフィンオキシド、ホスホン酸塩、ホスファゼン、ホスホルアミド、有機ホスホニウム塩等のリン酸化合物が挙げられ、難燃性に優れることから、好ましくは縮合リン酸エステル、縮合亜リン酸エステルであり、例えば、レゾルシンポリフォスフェートであり、具体的には、旭電化工業社製のアデカスタブPFRやアデカスタブFP500、が好ましく用いられる。

20

【0085】

前記リン酸エステルとしては、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリプロピルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリペンチルホスフェート、トリヘキシルホスフェート、ジメチルエチルホスフェート、メチルジブチルホスフェート、エチルジプロピルホスフェート、2-エチルヘキシルジ(p-トリル)ホスフェート、ビス(2-エチルヘキシル)p-トリルホスフェート、トリトリルホスフェート、ジ(ドデシル)p-トリルホスフェート、トリス(2-ブトキシエチル)ホスフェート、トリシクロヘキシルホスフェート、トリフェニルホスフェート、エチルジフェニルホスフェート、ジブチルフェニルホスフェート、フェニルビスドデシルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、p-トリルビス(2,5,5'-トリメチルヘキシル)ホスフェート、クレジル-2,6-キシレニルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、ヒドロキシフェニルジフェニルホスフェート、トリス(t-ブチルフェニル)ホスフェート、トリス(i-プロピルフェニル)ホスフェート、2-エチルヘキシルジフェニルホスフェート、ビス(2-エチルヘキシル)フェニルホスフェート、トリ(ノニルフェニル)ホスフェート、フェニルビスネオペンチルホスフェート、チオリン酸エステル等が挙げられる。

30

【0086】

前記縮合リン酸エステルとしては、1,3-フェニレンビス(ジフェニルホスフェート)、1,4-フェニレンビス(ジキシレニルホスフェート)、1,3-フェニレンビス(3,5,5'-トリメチルヘキシルホスフェート)、ビスフェノールAビス(ジフェニルホスフェート)、4,4'-ビフェニルビス(ジキシレニルホスフェート)、1,3,5-フェニレントリス(ジキシレニルホスフェート)等が挙げられる。

40

【0087】

前記亜リン酸エステルとしては、トリメチルホスファイト、トリエチルホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリクレジルホスファイト等が挙げられる。

【0088】

前記縮合亜リン酸エステルとしては、1,3-フェニレンビス(ジフェニルホスファイト)、1,3-フェニレンビス(ジキシレニルホスファイト)、1,4-フェニレン

50

ビス(3,5,5'-トリメチルヘキシルホスファイト)、ビスフェノールA ビス(ジフェニルホスファイト)、4,4'-ビフェニル ビス(ジキシレニルホスファイト)、1,3,5-フェニレン トリス(ジキシレニルホスファイト)等が挙げられ、前記縮合亜リン酸エステル芳香環ハロゲン置換化合物は、これらの化合物芳香環ハロゲン置換化合物である。

【0089】

前記含ハロゲンリン酸エステルとしては、トリス(ジクロロプロピル)ホスフェート、トリス(クロロプロピル)ホスフェート、トリス(クロロエチル)ホスフェート、トリス(トリプロモネオペンチル)ホスフェート、2-クロロエチルジフェニルホスフェート等が挙げられる。

10

【0090】

前記含ハロゲン縮合リン酸エステルとしては、2,2-ビス(クロロメチル)トリメチレン ビス(ビス(2-クロロエチル)ホスフェート)、ポリオキシアルキレン ビスジクロロアルキルホスフェート等が挙げられる。

【0091】

前記窒素含有リン酸エステルとしては、メラミンホスフェート、メラミンピロホスフェート、メラミンポリホスフェート、リン酸エステルモボリド等が挙げられる。

【0092】

前記有機ホスホン酸エステルとしては、メチルホスホン酸ジフェニル、エチルホスホン酸ジエチル、フェニルホスホン酸ジエチル、チオホスホン酸エステル等が挙げられる。

20

【0093】

前記ホスフィンとしては、トリ-n-ブチルホスフィン、トリ-n-オクチルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、トリフェニルホスフィン、ビス(ジフェニルホスフィノ)-2,2-ジメチルプロパン等の他、ジクロロフェニルホスフィン等のハロゲン化合物等が挙げられる。

【0094】

前記ホスフィンオキシドとしては、ホスフィンオキシド、トリフェニルホスフィンオキシド、トリ-n-オクチルホスフィンオキシド、トリス(3-ヒドロキシプロピル)ホスフィンオキシド、n-ブチル-ビス(3-ヒドロキシプロピル)ホスフィンオキシド、トリス(2-シアノエチル)ホスフィンオキシド、チオホスフィンオキシド等の他、ジクロロプロピルホスフィンオキシド、ジクロロイソプロピルホスフィンオキシド等のハロゲン化合物等が挙げられる。

30

【0095】

前記ホスホン酸塩としては、ニトリロトリスメチレンホスホン酸メラミン付加物等が挙げられる。

【0096】

前記ホスファゼンとしては、環状フェノキシホスファゼン、環状ホスファゼンオリゴマー化合物、フォスフォニトリッククロライド等が挙げられる。

【0097】

(難燃助剤)

本発明の樹脂組成物は、上記リン系難燃剤の効果を助け、より難燃性を高めるために、難燃剤と併用される難燃助剤として、金属塩、金属酸化物、シリコン化合物、アンチモン系難燃助剤、及び金属水酸化物からなる群から選ばれる1種以上を含むことが好ましく、その中でも、リン系難燃剤に対する難燃助剤としての効果が高い金属塩やシリコン化合物、金属水酸化物、金属酸化物、金属塩がより好ましい。十分な難燃性を付与しつつ機械的特性の低下を抑える観点から、前記難燃助剤の添加量は、本発明に係る回収されたポリカーボネート系樹脂100重量部当たり、好ましくは2重量部以下、より好ましくは1重量部以下、さらに好ましくは0.6重量部以下、好ましくは0.001重量部以上、より好ましくは0.1重量部以上である。

40

50

【0098】

前記金属塩としては、炭酸金属塩、ホウ酸金属塩、有機金属塩等が挙げられるが、好ましいのは有機金属塩であり、そのような有機金属塩としては、硫黄含有有機金属塩や有機アルカリ金属塩等が好ましく例示でき、本発明の樹脂組成物が芳香族ポリカーボネート樹脂を主成分とする場合には、硫黄含有有機金属塩を用いることが、相乗的に難燃性を高めることができるので好ましい。

【0099】

前記炭酸金属塩としては、炭酸コバルト、炭酸ニッケル、炭酸銅、炭酸アルミニウム、炭酸亜鉛等が挙げられる。

【0100】

前記ホウ酸金属塩としては、ホウ酸亜鉛等が挙げられる。

【0101】

前記金属酸化物としては、酸化チタン、酸化コバルト、酸化ニッケル、酸化銅、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、酸化鉄等が挙げられる。

【0102】

前記アルカリ金属塩としては、芳香族スルホイミド、芳香族スルホンスルホン酸、パーフルオロアルカンスルホン酸、及び芳香族スルホン酸のアルカリ金属塩が挙げられる。

【0103】

前記金属水酸化物としては、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化亜鉛、水酸化チタン等が挙げられる。

【0104】

前記金属塩の金属としては、ナトリウム、カリウム、リチウム、ルビジウム、セシウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、アルミニウム等が好ましく挙げられ、より好ましくはナトリウム、カリウム、リチウム、ルビジウム、セシウム等のアルカリ金属、さらに好ましくはナトリウム、カリウムである。

【0105】

前記硫黄含有有機金属塩としては、好ましくはスルホン酸金属塩、硫酸モノエステル金属塩、スルホンアミド金属塩等が挙げられるが、このうち、難燃性の観点からスルホン酸金属塩が好ましく、より好ましくは、(アルキル)芳香族スルホン酸金属塩、パーフルオロアルカンスルホン酸金属塩、脂肪族スルホン酸金属塩、ジアリールスルホンスルホン酸金属塩、アルキル硫酸金属塩であり、難燃性が少量で良好になるという点から特に好ましくはパーフルオロブタンスルホン酸カリウムであり、また、ハロゲンを含まないことおよび難燃性が少量で良好になるという点から特に好ましくはジフェニルスルホン-3-スルホン酸カリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、キシレンスルホン酸ナトリウム、クメンスルホン酸ナトリウムであり、最も好ましくは工業的に安価に入手して利用できることからドデシルベンゼンスルホン酸に代表される(アルキル)芳香族スルホン酸のナトリウム塩(例えば、アルキル基の平均鎖長が12であるアルキルベンゼンスルホン酸ナトリウムである花王株式会社製ネオベレックスG-15(登録商標))である。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0106】

前記硫黄含有有機金属塩を用いる場合には、前記硫黄含有有機金属塩の存在により、場合によっては樹脂組成物の強度の低下効果が認められる場合はあるので、難燃性の改良効果を十分に確保し、強度と難燃性のバランスを取る観点から、本発明に係る回収されたポリカーボネート系樹脂100重量部に対して、前記硫黄含有有機金属塩が0.001重量部以上含まれることが好ましく、より好ましくは0.005重量部以上、さらには好ましくは0.01重量部以上であり、1重量部以下含まれることが好ましく、より好ましくは0.5重量部以下、さらに好ましくは0.3重量部以下、特に好ましくは0.019重量部以下、最も好ましくは0.015重量部以下である。

【0107】

(酸化防止剤)

10

20

30

40

50

本発明においては、前記グラフト共重合体含有樹脂組成物にさらに酸化防止剤を配合することができる。使用できる酸化防止剤には制約はなく、フェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、硫黄系酸化防止剤などを使用することができ、これらは単独で、または組み合わせで使用することができる。

【0108】

また効果・コストのバランスの観点から、前記酸化防止剤の添加量は、本発明に係る回収されたポリカーボネート系樹脂100重量当たり、好ましくは0.001重量部以上、より好ましくは0.01重量部以上、さらに好ましくは0.015重量部以上であり、好ましくは1重量部以下、より好ましくは0.4重量部以下、さらに好ましくは0.1重量部以下、特に好ましくは0.075重量部以下である。

10

【0109】

前記フェノール系酸化防止剤としては、2,4-ジメチル-6(1-メチルペンタデシル)フェノール、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、4,4'-ブチリデンビス-(6-tert-ブチル-3-メチルフェノール)、2,2'-メチレンビス-(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス-(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)、2,6-ジ-tert-ブチル-4-エチルフェノール、1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン、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、テトラキス[メチレン-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]メタン、トリエチレングリコールビス[3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオネート]、トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、ブチリデン-1,1-ビス-(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)等が挙げられ、具体的には、旭電化工業株式会社製AO-60である。

20

【0110】

前記リン系酸化防止剤としては、サイクリックネオペンタンテトライルビス(2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル)フォスファイト、トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、ビス(2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールボスファイト、2,2'-メチレンビス(4,6-ジ-tert-ブチルフェニル)オクチルボスファイト等が挙げられ、具体的には、旭電化工業株式会社製HP-10である。

30

【0111】

前記硫黄系酸化防止剤としては、ジラウリルチオジプロピオネート、ジステアリルチオジプロピオネート、ジミリスチルチオジプロピオネート、ジトリデシルチオジプロピオネート等が挙げられる。

【0112】

(ポリテトラフルオロエチレン)

本発明に係るポリテトラフルオロエチレンは、特にUL-94試験等の試験方法で試験が可能な燃焼時の滴下につき防止効果を得る為の滴下防止剤としての効果があり、繊維形成型のものが好ましく、フッ素の含有量が73重量%程度のものが好ましく、重量平均分子量が500万のものが好適である。具体的には、ダイキン工業株式会社製の、商品名：ポリフロンFA-500(登録商標)や商品名：MPA-FA100である。

40

【0113】

(配合剤)

本発明の樹脂組成物には、通常使用される配合剤を適宜添加することができる。そのような添加剤としては、導電性付与剤、加水分解抑制剤、可塑剤、滑剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、流動性改良剤、離型剤、相溶化剤、充填剤とマトリックス樹脂とのカップリング剤、熱安定剤、繊維強化剤、充填剤、その他の樹脂、着色剤等が挙げられる。

【0114】

前記導電性付与剤としては、アセチレンブラック等の導電性カーボンブラック等が挙げ

50

られる。

【0115】

前記加水分解抑制剤としては、ヒンダードアミン系光安定剤等が挙げられ、光に対する安定性やポリカーボネート系樹脂の耐熱分解性特に耐加水分解性の観点から、本発明の樹脂粗生物に、さらに0.05～1重量部含ませることがより好ましい。

【0116】

前記帯電防止剤としては、ポリアミド・ポリエーテルブロック体・アルキレングリコール・グリセリン・脂肪酸エステル等が挙げられる。

【0117】

前記流動性改良剤としては、テルペン樹脂・アクリロニトリル-スチレン共重合体等が挙げられる。

10

【0118】

前記離型剤としては、モノグリセリド・シリコンオイル・ポリグリセリン等のエポキシ基含有ポリオルガノシロキサン等の官能基含有ポリオルガノシロキサンが挙げられる。

【0119】

前記相溶化剤としては、(エポキシ変性)スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体等が挙げられる。

【0120】

前記カップリング剤としては、ポリオール、シランカップリング剤、チタンカップリング剤等が挙げられる。

20

【0121】

前記熱安定剤としては、フォスファイト、フォスフォナイト系化合物等が挙げられる

前記繊維強化剤としては、有機繊維、ガラス繊維、カーボン繊維、植物繊維等が挙げられ、本発明に係るマトリックス樹脂との濡れ性を向上させ、繊維強化剤をマトリックス樹脂中に均一に分散好させる観点から、これらの繊維を気相で熱酸化処理して表面に酸素含有基有する繊維とすることが好ましい。

【0122】

前記有機繊維としては、アラミド繊維、ポリアリレート繊維等が挙げられる。

【0123】

前記植物繊維としては、ケナフ等が挙げられる。

30

【0124】

前記充填剤としては、タルク、マイカ、炭酸カルシウム、酸化チタン、酸化亜鉛ナノ微粒子、層状珪酸塩、金属微粒子、カーボンナノチューブ、微小中空球体等が挙げられる。

【0125】

前記タルクとしては、数平均粒子径1～25 μm のタルクが好ましく例示でき、前記マイカとしては、数平均粒子径50～250 μm のマイカが好ましく例示できる。

【0126】

前記微小中空球体としては、数平均粒子径5～50 μm 、真比重0.40 g/cm^3 以上、かつ10%体積減少強度が100 Kg/cm^2 以上のものが好ましく例示できる。

【0127】

前記その他の樹脂としては、各種の、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、及びエラストマー等が挙げられる。

40

【0128】

前記着色剤としては、酸化チタン、蛍光増白剤等が挙げられる。

【0129】

(成形方法)

本発明の熱可塑性樹脂組成物の成形法としては、通常の熱可塑性樹脂組成物の成形に用いられる成形法、すなわち、射出成形法、押出成形法、ブロー成形法、カレンダー成形法、インフレーション成形法、回転成形法等を適用することができる。

【0130】

50

(成型品用途)

本発明の熱可塑性樹脂組成物から得られる成形品は、特に低温における耐衝撃性に優れ、難燃性に優れたものとなるので、

その用途としては、特に限定されないが、たとえば、デスクトップ型コンピューター・ノート型コンピューター・液晶ディスプレイ・プラズマディスプレイ・フィールドエミッションディスプレイ・プロジェクター・プロジェクションテレビ・PDA・プリンター・コピー機・ファックス・(携帯型)オーディオ機器・(携帯型)ビデオ機器・(携帯)電話機・照明機器・ゲーム機・デジタルビデオカメラ・デジタルカメラ・ビデオレコーダー・ハードディスクビデオレコーダー・DVDレコーダー・湯沸かし器・炊飯器・電子レンジ・オープンレンジ・時計・自動改札機・自動発券機・ヒートポンプ(エアコンなど)・コ

10

ジェネレーターなどオフィス製品・家電製品・産業機器、ベンチ・遊具、自動車用などのバッテリー・キャパシタの部品、LED映像表示装置・電源ボックス内の表示素材・電話ジャック・端子台カバー・コイルボビン・変圧器などの電子・電機部品、封止剤などの電気・電子材料、シール材、ガラスの振動防止材、ヒータファン・ハンドル・防振材などの自動車部材など、耐衝撃性や難燃性、耐寒性などが必要となる用途があげられる。

【実施例】

【0131】

以下、本発明を、実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、以下における測定および試験はつぎのようにして行った。

【0132】

20

[重合転化率]

まず、得られたラテックスの一部を採取・精秤し、それを熱風乾燥器中で120、1時間乾燥し、その乾燥後の重量を固形成分として精秤した。次に、乾燥前後の精秤結果の比率をラテックス中の固形成分比率として求めた。最後に、この固形成分比率を用いて、以下の数式1により重合転化率を算出した。なお、この数式1において、連鎖移動剤は仕込み単量体として取り扱った。

【0133】

【数1】

重合転化率

$$= \frac{\text{仕込み原料総重量} \times \text{固形成分比率} - \text{水} \cdot \text{単量体以外の原料総重量}}{\text{仕込み単量体重量} \times 100 (\%)} \quad (\text{数式1})$$

30

【0134】

[体積平均粒子径]

シードポリマー、ポリオルガノシロキサン粒子、及びグラフト共重合体の体積平均粒子径はラテックスの状態では測定した。測定装置として、日機装株式会社製のMICROTRAC UPA150を用いて体積平均粒子径(μm)を測定した。懸濁重合体粒子の体積平均粒子径は懸濁スラリーの状態では測定した。測定装置として、日機装株式会社製のMICROTRAC FRAを用いて体積平均粒子径(μm)を測定した。

【0135】

40

[グラフト率・フリー樹脂分子量の求め方]

本発明のグラフト共重合体約2gを精秤し、次に、フリーポリマーの抽出溶媒である2-ブタノン約100gの中に12時間浸漬し、次に、超遠心分離機によりゲル分を沈降させて上澄みとゲル分とに分離した。回収されたゲル分に対し、2-ブタノンの追加と超遠心分離操作とをさらに2回繰り返して行なった。前記超遠心分離は、日立工機(株)製の超遠心分離機CP-60Eを用いて、ローターとしてP70ATを装着して、30,000rpmにおいて、1回あたり1時間の条件で実施した。このようにして最終的に回収されたゲル分を40で減圧乾燥させ、その乾燥後の重量をゲル分残渣重量として精秤し、まず、ゲル分含有率を下記数式2に従って求めた。

【0136】

50

【数 2】

$$\text{ゲル分含有率 (\%)} = \text{ゲル分残渣重量} / \text{グラフト共重合体重量} \quad (\text{数式 2})$$

【0137】

次に先の 2 - ブタノン可溶成分の上澄みすべてをあわせて溶液が約 20 g になるまで濃縮し、これを 300 ml のメタノール中に滴下してメタノール不溶の成分としてフリーポリマーを再沈殿させ、さらに、これを乾燥することで、乾燥したフリーポリマーを回収し、その重量を精秤し、フリーポリマー含有率を下記数式 3 に従って求めた。また、この回収したフリーポリマーを、約 0.02 mg / 10 ml のテトラヒドロフラン溶液とし、その溶液をゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) 分析することにより重量平均分子量 (Mw) を決定した。GPC 分析においては Waters 社製 GPC システムを使用し、カラムはポリスチレンゲルカラム Shodex K-806、及び K805 (昭和電工 (株) 製) を用い、テトラヒドロフランを溶出液とし、ポリスチレン換算で解析した。

【0138】

【数 3】

$$\begin{aligned} & \text{フリーポリマー含有率} \\ & = \text{フリーポリマー重量} / \text{グラフト共重合体重量} \quad (\text{数式 3}) \end{aligned}$$

【0139】

次に、表 2 に基づいて下記数式 4 により、グラフト共重合体中のシロキサン使用率を求めた。

【0140】

【数 4】

$$\begin{aligned} & \text{シロキサン使用率} \\ & = \text{ポリオルガノシロキサン成分のみの原料重量} / \text{グラフト共重合体原料総重量} \quad (\text{数式 4}) \end{aligned}$$

【0141】

以上で得られたゲル分含有率、フリー樹脂含有率、及びシロキサン使用率を用いて下記数式 5 によりグラフト率を求めた。

【0142】

【数 5】

$$\begin{aligned} & \text{グラフト率} \\ & = \text{ゲル分含有率} / (\text{ゲル分含有率} + \text{フリーポリマー含有率}) \times \text{シロキサン使用率} \quad (\text{数式 5}) \end{aligned}$$

【0143】

[成型体の外観]

射出成形体の外観を目視にて判定した。分散不良、剥離が見られるものを悪、均一分散しているものを良とした。

【0144】

[色調 (黄変)]

射出成形体の色調を目視によって判断した。黄変したものを ×、黄変しなかったものを 40 とした。

【0145】

[光沢]

射出成形体の光沢を目視によって判定した。光沢のあるものから、光沢の無いものを × とした。

【0146】

[耐スクラッチ性]

爪により傷をつけ、その傷が付いたものを ×、付かなかったものを とした。

【0147】

[難燃性]

UL94 V試験に準じて、3.2mmの難燃性評価用試験片を用いて、難燃性試験を実施し、結果を燃焼総秒数で表した。具体的には、以下の表において、難燃性の評価結果は、「V-0」が最も高く、以下「V-1」、「not-V」の順に低くなることを表している。

【0148】

[耐衝撃性]

ASTM D-256に準じて、1/4インチの耐衝撃性評価用試験片を用いて、-30でアイゾット強度を測定した。

【0149】

[熱分解度]

JIS K 7210にしたがって、温度260、荷重0.5kgでメルトフローレート(MFR)を測定し分解度の指標とした。MFRが大きいほど分解性が高く、小さいほど分解度が低いことを表す。

10

【0150】

(ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体(G-1)の製造)

まず、攪拌機、還流冷却器、チッ素吹込口、単量体追加口、温度計を備えた5口フラスコに、水400重量部、及び15重量%ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(花王株式会社製、ネオペレックスG15)12重量部の15重量%水溶液を仕込んで混合した後、50に昇温した。

【0151】

液温が50に達してから、窒素置換を行った後そこに、ブチルアクリレート(BA)10重量部、及びt-ドデシルメルカプタン3重量部を加えた。30分後、パラメタンハイドロパーオキサイド0.01重量部(固形分)、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート(SFS)0.3重量部、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム(以下、EDTAという)0.01重量部、及び硫酸第一鉄($FeSO_4 \cdot 7H_2O$)0.0025重量部を添加し、1時間攪拌した。

20

【0152】

その後さらにそこに、BA90重量部、t-ドデシルメルカプタン27重量部、および、パラメタンハイドロパーオキサイド0.09重量部(固形分)の混合液を3時間かけて連続追加した。その後、2時間の後重合を行い、体積平均粒子径が0.03 μm 、重合転化率が90%(t-ドデシルメルカプタンをモノマー原料成分とみなした)のシードポリマー(SD-1)を含むラテックスを得た。

30

【0153】

次に、表1のポリシロキサンエマルジョン粒子の欄に示す組成で混合した混合物を、ホモキサーにより10000rpmで5分間攪拌後、高圧ホモジナイザーに500barの圧力下で3回通過させてシロキサンエマルジョンを調製した。次に、このシロキサンエマルジョンを速やかに攪拌機、還流冷却器、窒素吹込口、単量体追加口、温度計を備えた5口フラスコに一括して仕込み、系を攪拌しながら、30で18時間反応させた。その後、23に冷却して20時間放置後、系のpHを3重量%炭酸水素ナトリウム水溶液で6.8にして重合を終了し、ポリオルガノシロキサン粒子(R-1)を含むラテックスを得た。重合転化率、ポリオルガノシロキサン粒子のラテックスの体積平均粒子径を測定した結果を表1に示す。

40

【0154】

【表 1】

ポリオルガノシロキサン粒子			R-1	R-2	
シードポリマ	SD-1	重量部	1.5	-	
シロキサン エマルジョン の 原料	イオン交換水	重量部	300	300	
	SDBS	重量部	0.5	0.5	
	D4	重量部	96	97.5	
	DSMA	重量部	2.5	2.5	
重合触媒	DBSA	重量部	0.49	0.49	
重合転化率			83%	87%	
体積平均粒子径			μm	0.25	0.23

SDBS：ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム

DBSA：ドデシルベンゼンスルホン酸

D4：オクタメチルシクロテトラシロキサン

DSMA： γ -メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン

【0155】

SDBS：ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム

DBSA：ドデシルベンゼンスルホン酸

D4：オクタメチルシクロテトラシロキサン

DSMA： γ -メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン

【0156】

続いて、攪拌機、還流冷却器、窒素吹込口、単量体追加口、及び温度計を備えた5口フラスコに、イオン交換水300部（オルガノシロキサン粒子からの持ち込み分を含む）、及び上述のポリオルガノシロキサン粒子（R-1）のラテックスを80重量部（ただし、固形分相当）仕込み、系を攪拌しながら窒素気流下に40度まで昇温した。40度到達の1時間後に、SFS0.15重量部、EDTA0.002重量部、硫酸第一鉄0.0005重量部を添加したのち、ビニル系多官能性単量体であるTAICを一括で追加し、30分間攪拌を続けた。その後、さらにクメンヒドロパーオキシドを0.04重量部添加して1時間攪拌した後、添加を実施する場合には2-エチルヘキシルチオグリコールを0.1重量%含むメタクリル酸メチル13重量部を20重量部/時間の追加速度で滴下追加した。追加終了後、2時間攪拌を続け、さらにクメンヒドロパーオキシド0.0重量部を添加してから、30分後にSFS0.025重量部を添加し、さらに30分間攪拌を続けることによってポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体（G-1）のラテックスを得た。グラフト成分すべての重合転化率は99%、ラテックス中のグラフト共重合体の体積平均粒子径を測定した結果は0.3 μm であった。

【0157】

最後に、塩化カルシウム4重量部（固形分）を溶かしたイオン交換水700重量部を90に昇温し、攪拌下に前記ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体（G-1）のラテックスを一度に加え、凝固スラリーを得た。得られた凝固スラリーを125まで加熱し、125で2分間保持した後、70まで冷却して遠心脱水、流水で30秒間連続洗浄後、流動乾燥させてポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体（G-1）の粉体を得た。グラフト率は90%、重量平均分子量は95000であった。

【0158】

（複合ゴムグラフト共重合体（G-2）の製造）

表1のポリシロキサンエマルジョン粒子（R-2）の欄に示す組成で混合した混合物を、ホモキサナーにより10000rpmで5分間攪拌後、高圧ホモジナイザーに500barの圧力下で3回通過させてシロキサンエマルジョンを調製した。次に、このシロキサンエマルジョンを速やかに攪拌機、還流冷却器、窒素吹込口、単量体追加口、温度計を備

10

20

30

40

50

えた5口フラスコに一括して仕込み、系を攪拌しながら、30 で18時間反応させた。その後、23 に冷却して20時間放置後、系のpHを3重量%炭酸水素ナトリウム水溶液で6.8にして重合を終了し、ポリオルガノシロキサン粒子(R-2)を含むラテックスを得た。重合転化率、ポリオルガノシロキサン粒子のラテックスの体積平均粒子径を測定した結果を表1に示す。

【0159】

続いて、攪拌機、還流冷却器、窒素吹込口、単量体追加口、及び温度計を備えた5口フラスコに、イオン交換水300重量部(オルガノシロキサン粒子からの持ち込み分を含む)、及び上述のポリシロキサンエマルジョン粒子(R-2)のラテックスを30重量部(ただし、固形分相当)仕込み、系を攪拌しながら窒素気流下に40度まで昇温した。40度到達の1時間後に、SFS0.15重量部、EDTA0.002重量部、硫酸第一鉄0.0005重量部を添加したのち、アリルメタクリレート0.1%含むブチルアクリレート40重量部、クメンヒドロパーオキサイド0.2重量部からなる混合物を20重量部/時間の追加速度で滴下追加した。追加終了後、2時間攪拌を続け、さらにクメンヒドロパーオキサイド0.05重量部を添加してから、30分後にSFS0.025重量部を添加し、さらに30分間攪拌を続けることによって複合ゴムのラテックスを得た。

10

【0160】

続いて、攪拌機、還流冷却器、窒素吹込口、単量体追加口、及び温度計を備えた5口フラスコに、イオン交換水300部(複合ゴムのラテックスからの持ち込み分を含む)、及び上述の複合ゴムのラテックスを70重量部(ただし、固形分相当)仕込み、系を攪拌しながら窒素気流下に40度まで昇温した。40度到達の1時間後に、SFS0.15重量部、EDTA0.002重量部、硫酸第一鉄0.0005重量部を添加したのち、アリルメタクリレート0.1%含むメタクリル酸メチル25重量部およびブチルアクリレート5重量部、クメンヒドロパーオキサイド0.2重量部からなる混合物を20重量部/時間の追加速度で滴下追加した。追加終了後、2時間攪拌を続け、さらにクメンヒドロパーオキサイド0.05重量部を添加してから、30分後にSFS0.025重量部を添加し、さらに30分間攪拌を続けることによって複合ゴムグラフト共重合体(G-2)のラテックスを得た。グラフト成分すべての重合転化率は99%、ラテックス中のグラフト共重合体の体積平均粒子径を測定した結果は0.3μmであった。

20

【0161】

最後に、塩化カルシウム4重量部(固形分)を溶かしたイオン交換水700重量部を90 に昇温し、攪拌下に前記複合ゴムグラフト共重合体(G-2)のラテックスを一度に加え、凝固スラリーを得た。得られた凝固スラリーを125 まで加熱し、125 で2分間保持した後、70 まで冷却して遠心脱水、流水で30秒間連続洗浄後、流動乾燥させて複合ゴムグラフト共重合体(G-2)の粉体を得た。グラフト率は92%、重量平均分子量は97000であった。

30

【0162】

(リサイクルペレット相当品(M-2)の作成)

ポリ乳酸樹脂、及びポリカーボネートを主成分とするリサイクルペレット相当品(M-2)を以下の手順で作成した。

40

【0163】

ポリ乳酸樹脂(PLA、ユニチカ株式会社製、商品名:テラマックE-2000)50重量部、及びポリカーボネート樹脂(帝人化成株式会社製、バンライトL-1225WP)50重量部からなるPLA/PC樹脂に、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE、ダイキン工業株式会社製、商品名:ポリフロン(登録商標)FA-500)0.5重量部、リン系難燃剤(大八化学工業株式会社製、商品名:PX-200)10重量部及び耐衝撃性改良剤(ローム&ハース社製、商品名:EXL-2062)5重量部を配合し、2軸押出機(株式会社日本製鋼所製 TEX44SS)で230度にて溶融混練し、ポリ乳酸樹脂、及びポリカーボネートを主成分とするペレット(M-1)を得た。そのアイゾット強度、MFRを表2に示す。

50

【 0 1 6 4 】

得られたペレットを、80度にて1週間エージングする劣化試験を行い、組成物の分解を促進させた、リサイクルペレット相当品(M-2)を得た。そのアイゾット強度、MFRを表2に示す。

【 0 1 6 5 】

【表2】

	M-1	M-2
アイゾット強度 (kJ/m ²)	4.6	3.1
MFR	8.1	13.5

10

【 0 1 6 6 】

(マスターバッチ(M-3)の作成)

ポリ乳酸樹脂、及びポリカーボネートを主成分とするマスターバッチ(M-3)を以下の手順で作成した。

【 0 1 6 7 】

上述のPLA/PC樹脂に、前記ポリテトラフルオロエチレン0.5重量部のみを配合し、2軸押出機(株式会社日本製鋼所製 TEX44SS)で230度にて溶融混練し、マスターバッチ(M-3)を得た。

【 0 1 6 8 】

(実施例1)

ゴム重合体含有グラフト共重合体としてポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体(G-1)の粉体を7重量部、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE、ダイキン工業株式会社製、商品名:ポリフロン(登録商標)FA-500)0.25重量部、リン系難燃剤(大八化学工業株式会社製、商品名:PX-200)10重量部、PLA/PC樹脂50重量部、及びリサイクルペレット相当品(M-2)50重量部を混合した混合物を、2軸押出機(株式会社日本製鋼所製 TEX44SS)にて、表4に示す条件で溶融混練し、ペレットを製造した。なお、表4において、C2-9は、二軸押出機のシリンダー部位を表し、各値はそこでの設定温度である。

20

【 0 1 6 9 】

得られたペレットを用い、シリンダー温度230に設定した株式会社ファナック(FANUC)製のFAS100B射出成形機で3.2mmの難燃性評価用試験片、及び1/4インチの耐衝撃性評価用試験片を作製した。得られた試験片を用いて前記評価方法に従って評価した。その結果を表3に示す。

30

【 0 1 7 0 】

リサイクルペレット相当品(M-2)に比べて、アイゾット強度、及びMFRは大幅に改善され、劣化試験前のM-1の値に近づいたが、混練不足による分散不良の為、外観、色調、光沢、耐スクラッチ性、及び難燃性の点では不十分な結果となった。

【 0 1 7 1 】

【表 3】

	実施例						
	1	2	3	4	5	6	7
グラフト共重合体	G-1	G-1	G-2	G-1	G-1	FM-40	B-564
増粘剤					LA-1		
PC	2.5						
PLA	2.5						
M-2	5.0	5.0	5.0	5.3	5.0	5.0	5.0
M-3		5.0	5.0	4.7	5.0	5.0	5.0
成型体の外観	悪	良	良	良	優	良	良
色調 (黄変)	×	×	×	×	○	○	×
光沢	×	△	△	△	○	×	△
耐スクラッチ性	×	○	○	○	○	○	○
難燃性評価結果	not-V	V-1	not-V	not-V	V-0	not-V	not-V
アイゾット強度 (kJ/m ²)	4.2	3.8	3.6	3.4	4.5	2.8	3.2
MFR	10.1	8.2	7.5	7.3	4.7	3.9	5.1

10

【0172】

【表 4】

	C2-3(°C)	C4(°C)	C5(°C)	C6-7(°C)	C8(°C)	C9(°C)	DIE(°C)
実施例 1	220	220	220	220	220	220	220
実施例 2~7	150	160	170	180	190	200	200

20

【0173】

(実施例 2)

ゴム重合体含有グラフト共重合体としてポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体 (G-1) の粉体を 7 重量部、リン系難燃剤 (大八化学工業株式会社製、商品名: PX-200) 2.5 重量部、リサイクルペレット相当品 (M-2) 5.0 重量部、及びマスターバッチ (M-3) 5.0 重量部を混合した混合物を、2 軸押出機 (株式会社日本製鋼所製 TEX44SS) にて、表 4 に示す条件で溶融混練し、ペレットを製造した。

30

【0174】

得られたペレットを用い、実施例 1 と同様にして、試験片を作製し評価した。その結果を表 3 に示す。

【0175】

成型品に含まれるリン系難燃剤の量が、実施例 1 の 1.5 重量部に比べて、実施例 2 では半分の 0.75 重量部であるにも関わらず、難燃性の点で優れると共に、外観、色調、光沢、及び耐スクラッチ性の点でも優れていた。

【0176】

(実施例 3)

表 2 に示すように、実施例 2 において、ゴム重合体含有グラフト共重合体として、ゴム重合体としてシリコン・ポリアクリレートのコア層として含むコアシェル重合体である複合ゴムグラフト共重合体 (G-2) を 7 重量部用いたこと、以外は同様にして成形を行い、実施例 2 と同様にして、試験片を作製し評価した。その結果を表 3 に示す。

40

【0177】

実施例 2 の結果と比較すると、色調、光沢及びアイゾット強度においては同様であったが難燃性の点で劣る結果となった。

【0178】

(実施例 4)

表 2 に示すように、実施例 2 において、リサイクルペレット相当品 (M-2) を 5.3 重量部としたこと、及びマスターバッチ (M-3) を 4.7 重量部としたこと、以外は同様に

50

して成形を行い、実施例 2 と同様にして、試験片を作製し評価した。その結果を表 3 に示す。

【 0 1 7 9 】

実施例 2 の結果と比較すると、リサイクルペレット相当品 (M - 2) の量が、マスターバッチ (M - 3) の量を少しでも上回ると、難燃性、及びアイゾット強度が著しく低下することが判る。

【 0 1 8 0 】

(実施例 5)

表 2 に示すように、実施例 2 において、増粘剤 (日清紡株式会社製、商品名:カルボジライト L A - 1) を 0 . 1 重量部添加したこと、以外は同様にして成形を行い、実施例 2 と同様にして、試験片を作製し評価した。その結果を表 3 に示す。

10

【 0 1 8 1 】

実施例 2 の結果と比較すると、僅か 0 . 1 重量部の増粘剤の添加で、難燃性、及びアイゾット強度だけでなく、外観、及び光沢も著しく改善されることが判る。

【 0 1 8 2 】

この樹脂組成物はプリンターなどの O A 機器の筐体への使用に、特に適していると考えられる。

【 0 1 8 3 】

(実施例 6)

表 2 に示すように、実施例 2 において、ゴム重合体含有グラフト共重合体として、ゴム重合体としてポリアクリレートをコア層として含むコアシェル重合体である (株) カネカ製 F M - 4 0 を 7 重量部用いたこと、以外は同様にして成形を行い、実施例 2 と同様にして、試験片を作製し評価した。その結果を表 3 に示す。

20

【 0 1 8 4 】

実施例 2 の結果と比較すると、色調には優れるものの、光沢、難燃性、及びアイゾット強度において劣る結果となった。

【 0 1 8 5 】

(実施例 7)

< リサイクル (ポリ乳酸樹脂 / ポリカーボネート) の改質 >

表 2 に示すように、実施例 2 において、ゴム重合体含有グラフト共重合体として、ゴム重合体としてポリジエンをコア層として含むコアシェル重合体である M B S (株) カネカ製 B 5 6 4 を 7 重量部用いたこと、以外は同様にして成形を行い、実施例 2 と同様にして、試験片を作製し評価した。その結果を表 3 に示す。

30

【 0 1 8 6 】

実施例 2 の結果と比較すると、難燃性、及びアイゾット強度において劣る結果となった。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)
C 0 8 J 11/06 (2006.01) C 0 8 J 11/06

Fターム(参考) 4J002 AB01X BD154 BN173 CD115 CD195 CF18X CG01W CG02W CG03W CL00X
CM055 FD010 FD070 FD100 FD110 FD130 FD160 FD200 FD335 GC00
GJ02 GM00 GN00 GQ00