

(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2010-77196  
(P2010-77196A)

(43) 公開日 平成22年4月8日(2010.4.8)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8L 69/00 (2006.01)	CO8L 69/00	3J066
CO8L 67/00 (2006.01)	CO8L 67/00	4F070
CO8L 67/02 (2006.01)	CO8L 67/02	4J002
CO8J 3/24 (2006.01)	CO8J 3/24 Z	
CO8L 23/08 (2006.01)	CO8L 23/08	

審査請求 未請求 請求項の数 18 O L (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2008-244356 (P2008-244356)	(71) 出願人	594137579 三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社 東京都港区東新橋一丁目9番2号
(22) 出願日	平成20年9月24日 (2008.9.24)	(72) 発明者	廣野 正樹 神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社内
		(72) 発明者	中村 充 東京都中央区京橋一丁目1番1号 三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社内
		Fターム(参考)	3J066 AA02 AA23 BA01 BA04 BC01 BD05 BE01

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 異形押出成形用ポリカーボネート樹脂組成物及び緩衝材

(57) 【要約】

【課題】

溶融張力に優れ且つ温耐衝撃性、引張強度、曲げ強度等の機械的強度に優れ、耐熱性、耐薬品性にも優れ、低温から高温までの幅広い環境で使用できる成形品を与える異形押出成形用ポリカーボネート樹脂組成物、及び該樹脂組成物から成形した緩衝材を提供する。

【解決手段】

粘度平均分子量26000以上の芳香族ポリカーボネート樹脂(A)100重量部に対し、結晶性ポリエステル樹脂(B)20~100重量部、熱可塑性エラストマ(C)0.5~40重量部、並びにモノオレフィン系化合物及びジオレフィン系化合物よりなる群から選ばれたモノマーの重合体で且つポリカーボネートと反応する官能基を含有する重合体(D)0.5~20重量部を含有させたことを特徴とする異形押出成形用ポリカーボネート樹脂組成物、及び該組成物からなる緩衝材。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

粘度平均分子量が 26000 以上の芳香族ポリカーボネート樹脂 (A) 100 重量部に対し、結晶性ポリエステル樹脂 (B) 20 ~ 100 重量部、熱可塑性エラストマー (C) 0.5 ~ 40 重量部、並びにモノオレフィン系化合物及びジオレフィン系化合物より成る群から選ばれたモノマーの重合体であって且つポリカーボネートと反応する官能基を有する重合体 (D) 0.5 ~ 20 重量部を含有することを特徴とする異形押出成形用ポリカーボネート樹脂組成物。

## 【請求項 2】

重合体 (D) がポリカーボネートと反応する官能基としてエポキシ基を有していることを特徴とする請求項 1 に記載の異形押出成形用ポリカーボネート樹脂組成物。 10

## 【請求項 3】

結晶性ポリエステル樹脂 (B) が、ポリエチレンテレフタレート樹脂及びポリブチレンテレフタレート樹脂より成る群から選ばれるものであることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の異形押出成形用ポリカーボネート樹脂組成物。

## 【請求項 4】

結晶性ポリエステル樹脂 (B) が、フェノールとテトラクロルエタンの等重量混合溶媒を用い、25 で測定した固有粘度が 0.4 ~ 2.0 dl/g のものであることを特徴とする請求項 3 に記載の異形押出成形用ポリカーボネート樹脂組成物。

## 【請求項 5】

結晶性ポリエステル樹脂 (B) が、フェノール 50 重量%とテトラクロルエタン 50 重量%の混合溶媒を用い、25 で測定した固有粘度が 0.6 ~ 1.2 dl/g のものであることを特徴とする請求項 3 に記載のポリカーボネート樹脂組成物。 20

## 【請求項 6】

結晶性ポリエステル樹脂 (B) の含有量が 25 ~ 50 重量部であることを特徴とする請求項 1 ないし 5 の何れかに記載の異形押出成形用ポリカーボネート樹脂組成物。

## 【請求項 7】

熱可塑性エラストマー (C) がコア/シェル型グラフト共重合体であることを特徴とする請求項 1 ないし 6 の何れかに記載の異形押出成形用ポリカーボネート樹脂組成物。

## 【請求項 8】

熱可塑性エラストマー (C) の含有量が 2 ~ 20 重量部であることを特徴とする請求項 1 ないし 7 の何れかに記載の異形押出成形用ポリカーボネート樹脂組成物。 30

## 【請求項 9】

重合体 (D) がポリカーボネートと反応する官能基としてエポキシ基を有しており、かつそのエポキシ当量が 100 ~ 600 g/eq であることを特徴とする請求項 1 ないし 8 の何れかに記載の異形押出成形用ポリカーボネート樹脂組成物。

## 【請求項 10】

重合体 (D) がモノマーとしてエチレン及びグリシジル(メタ)アクリレートを用いて製造されたものであり、且つその含有量が 3 ~ 13 重量部であることを特徴とする請求項 1 ないし 9 の何れかに記載の異形押出成形用ポリカーボネート樹脂組成物。 40

## 【請求項 11】

重合体 (D) がモノマーとしてスチレン及びグリシジル(メタ)アクリレートを用いて製造されたものであり、且つその含有量が 0.5 ~ 5 重量部であることを特徴とする請求項 1 ないし 9 の何れかに記載の異形押出成形用ポリカーボネート樹脂組成物。

## 【請求項 12】

粘度平均分子量 26000 以上の芳香族ポリカーボネート樹脂 (A) 100 重量部に対し、ポリエチレンテレフタレート及びポリブチレンテレフタレートより成る群から選ばれ、フェノールとテトラクロルエタンの等重量混合溶媒を用い、25 で測定した固有粘度が 0.6 ~ 1.2 dl/g の結晶性ポリエステル樹脂 (B) 25 ~ 50 重量部、コア/シェル型グラフト共重合体である熱可塑性エラストマー (C) 2 ~ 20 重量部、並びにモノ 50

マーとしてエチレン及びグリシジル(メタ)アクリレートを用いて製造され、エポキシ基を100~600g/eqで含有している重合体(D)3~13重量部を含有することを特徴とする異型押出成形用ポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項13】

粘度平均分子量26000以上の芳香族ポリカーボネート樹脂(A)100重量部に対し、ポリエチレンテレフタレート及びポリブチレンテレフタレートより成る群から選ばれ、フェノールとテトラクロルエタンの等重量混合溶媒を用い、25で測定した固有粘度が0.6~1.2dl/gの結晶性ポリエステル樹脂(B)25~50重量部、コアノシエル型グラフト共重合体である熱可塑性エラストマー(C)2~20重量部、並びにモノマーとしてスチレン及びグリシジル(メタ)アクリレートを用いて製造され、エポキシ基を100~600g/eqで含有している重合体(D)0.5~5重量部を含有することを特徴とする異型押出成形用ポリカーボネート樹脂組成物。

10

【請求項14】

結晶性ポリエステル樹脂(B)がゲルマニウム化合物を触媒として製造されたポリエチレンテレフタレート樹脂であり、かつゲルマニウムをゲルマニウム原子として15~40ppm含有しているものであることを特徴とする請求項1ないし13の何れかに記載の異型押出用ポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項15】

結晶性ポリエステル樹脂(B)がチタン化合物を触媒として製造されたポリブチレンテレフタレート樹脂であり、且つチタンをチタン原子として20~50ppm含有しているものであることを特徴とする請求項1ないし13の何れかに記載の異型押出用ポリカーボネート樹脂組成物。

20

【請求項16】

芳香族ポリカーボネート樹脂(A)が粘度平均分子量が24000以下の芳香族ポリカーボネート樹脂と28000以上の芳香族ポリカーボネート樹脂との混合物であることを特徴とする請求項1ないし15の何れかに記載の異型押出成形用ポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項17】

芳香族ポリカーボネート樹脂(A)が粘度平均分子量が40000以下のものであることを特徴とする請求項1ないし16の何れかに記載の異型押出成形用ポリカーボネート樹脂組成物。

30

【請求項18】

請求項1ないし17の何れかに記載のポリカーボネート樹脂組成物を押出成形して成り、断面形状が円筒形、楕円筒形、四角筒形又はコの字状であることを特徴とする緩衝材。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、溶融張力に優れた異形押出成形用ポリカーボネート樹脂組成物に関する。さらに詳しくは、低温耐衝撃性、引張強度、曲げ強度等の機械的強度に優れ、耐熱性、耐薬品性にも優れ、低温から高温までの幅広い環境で使用できる成形品を与える異形押出成形用ポリカーボネート樹脂組成物に関する。また本発明はこの樹脂組成物を押出成形して成る緩衝材に関する。

40

【背景技術】

【0002】

芳香族ポリカーボネート樹脂は、機械的強度、耐熱性、電気特性、寸法安定性等に優れた樹脂であり、電気・電子・OA機器部品をはじめ、自動車部品、精密機械部品、医療機器部品、雑貨として幅広い分野で使用されている。中でも自動車部品分野に於いては、冬期の寒冷地での使用や夏期の屋外駐車時における車室内温度の上昇等を考慮し、低温衝撃強度等の機械的強度や耐熱性、耐薬品性等に優れていることが必須である。

【0003】

50

例えば、芳香族ポリカーボネートから成る緩衝材は、バンパー補強材としてバンパーと車体の間に配設され、車体の前方や後方からの衝突に対し、自らの変形により衝突時のエネルギーを吸収し、人体を保護している。また、車室内では、ルーフの外周部と天井材との間に配設される緩衝材として、衝突時のエネルギーを吸収して人体を保護している。

【0004】

このような緩衝材は、軽量性とエネルギー吸収効率の点から、四角形状等の中空断面を有することが一般的であり、異形押出成形により製造されることが多い。従って、これらの緩衝材の製造に用いられるポリカーボネート樹脂組成物には、優れた低温衝撃強度等の機械的強度、耐熱性、耐薬品性と共に、異形押出成形に適した溶融特性が求められる。

【0005】

ところで、一般的な芳香族ポリカーボネート樹脂は、直鎖状の分子構造を有している。従って異形押出成形時、特に押出機から吐出された溶融樹脂に所望の形状を付与しながら冷却させる機能を有するサイジングダイを用いた成形時には、ドロダウンが大きくなる等、溶融張力不足となる傾向が強い。

【0006】

このドロダウン性を改良する方法の一つは、分子量の大きい芳香族ポリカーボネート樹脂を用いることである。しかしこの方法は、押出成形時の溶融粘度が高くなりすぎて生産性が上がらず、加えて成形品の外観不良を引き起こす等の問題がある。従って他の方法によりドロダウン性を改良することが求められている。

【0007】

このような要求に対し、特許文献1には、直鎖状芳香族ポリカーボネート樹脂と構造粘性指数Nが1.8~2.5の分岐状芳香族ポリカーボネート樹脂からなり、ドロダウンの無い、押出成形に優れた成形性を示す芳香族ポリカーボネート樹脂組成物が開示されている。しかしこのものは耐薬品性が不十分で用途が限定されている。

【0008】

特許文献2には、加工時において樹脂ダレを生じず、耐溶剤性、耐洗剤性に優れた異形押し成形品を与えることができる樹脂組成物として、(ア)非晶性ポリエステル並びに、(イ)結晶性ポリエステル及び(ウ)結晶核剤の少なくとも一方、からなることを特徴とする異形押し成形加工用ポリエステル樹脂組成物が開示されている。しかしこのものは耐熱性が低い。また、どの程度の耐衝撃性を有するのか不明である。

【0009】

特許文献3には、真珠光沢の問題を起こさずに耐衝撃性を改善した樹脂組成物として、芳香族ポリカーボネート、芳香族ポリエステル、 $\alpha$ -オレフィンと、 $\alpha$ -不飽和酸のグリシジルエステルとから主としてなる共重合体を含む樹脂組成物が開示されている。しかしこのものは未だ耐衝撃性が不十分である。また低温耐衝撃性や異形押し成形性に関しては記載がない。

【0010】

特許文献4には、ポリエステル樹脂系の耐熱性、耐衝撃性、異形押し成形性を向上させる樹脂組成物として、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、グリシジル基および/またはイソシアネート基を1分子あたり2個以上含有する反応性化合物を含む異形押し成形加工用ポリエステル樹脂系樹脂組成物が開示されている。しかしこのものは耐熱性が低く、また低温耐衝撃性や耐薬品性に関しては記載がない。

【0011】

【特許文献1】特開平5-295246号公報

【特許文献2】特開2003-171540号公報

【特許文献3】特開平2-202545号公報

【特許文献4】特開2005-298685号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

10

20

30

40

50

本発明の目的は、溶融張力に優れ、かつ低温耐衝撃性、引張強度、曲げ強度等の機械的強度に優れ、耐熱性、耐薬品性にも優れ、低温から高温までの幅広い環境で使用できる成形品を与える異形押出成形用ポリカーボネート樹脂組成物を提供することにある。また本発明の他の目的はこの樹脂組成物を押出成形して成る緩衝材を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明者らは、鋭意研究を重ねた結果、特定の高い分子量の芳香族ポリカーボネート樹脂に、結晶性ポリエステル樹脂、熱可塑性エラストマー、エポキシ基のようなポリカーボネートと反応する官能基を有する重合体をそれぞれ特定量配合することによって、機械的強度、耐熱性、耐薬品性、溶融張力に優れた異形押出成形用ポリカーボネート樹脂組成物が得られることを見出し、本発明を完成させた。

10

【0014】

すなわち、本発明の要旨は、粘度平均分子量が26000以上の芳香族ポリカーボネート樹脂(A)100重量部に対し、結晶性ポリエステル樹脂(B)20~100重量部、熱可塑性エラストマー(C)0.5~40重量部、並びにモノオレフィン系化合物及びジオレフィン系化合物よりなる群から選ばれたモノマーの重合体であってかつポリカーボネートと反応する官能基を有する重合体(D)0.5~20重量部を含有させたことを特徴とする異形押出成形用ポリカーボネート樹脂組成物、及び該組成物を押出成形して成る緩衝材に存する。

【発明の効果】

20

【0015】

本発明の異形押出成形用ポリカーボネート樹脂組成物は、溶融張力に優れると共に、低温耐衝撃性、引張強度、曲げ強度等の機械的強度に優れ、耐熱性、耐薬品性にも優れ、低温から高温までの幅広い環境で使用できる成形品を与えるので、電気・電子・OA機器部品を始め、自動車部品、精密機械部品、医療機器部品、雑貨等の分野で使用できる。なかでも、優れた低温耐衝撃性、耐熱性、耐薬品性、異形押出成形性を生かして、自動車用緩衝材の製造に好適である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

以下本発明を詳細に説明する。

30

芳香族ポリカーボネート樹脂は、周知のように、芳香族ジヒドロキシ化合物をホスゲンと反応させる界面重合法や、炭酸ジエステルと反応させるエステル交換法により製造されているが、本発明では何れの製造法のものも用いることができる。エステル交換法では末端封止剤を反応させて末端OH基濃度を調節することがあるが、この処理を経たものも用いることができる。

【0017】

芳香族ジヒドロキシ化合物としては、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(=ビスフェノールA)が主として用いられているが、他の芳香族ジヒドロキシ化合物、例えばテトラメチルビスフェノールA、ビス(4-ヒドロキシフェニル)-P-ジイソプロピルベンゼン、ヒドロキノン、レゾルシノール、4,4-ジヒドロキシジフェニルなどを併用することもできる。また生成する樹脂に難燃性を付与するため、上記の芳香族ジヒドロキシ化合物にスルホン酸テトラアルキルホスホニウムが結合した化合物や、シロキサン構造を有し且つ両末端にフェノール性OH基を有するポリマーやオリゴマーを併用することもできる。

40

【0018】

本発明では、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンから誘導されるポリカーボネート樹脂を用いるのが好ましいが、他のポリカーボネート樹脂、例えば2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンと他の芳香族ジヒドロキシ化合物とから誘導される共重合ポリカーボネート樹脂を用いることもできる。また2種以上のポリカーボネート樹脂を併用してもよい。

50

## 【0019】

本発明で用いる芳香族ポリカーボネート樹脂(A)は、溶媒としてメチレンクロライドを用い、温度25℃で測定された溶液粘度より換算した粘度平均分子量で、26,000以上、好ましくは27,000以上のものである。粘度平均分子量が26,000未満では溶融張力が不足し、異形押出成形性が低下する。また、上限の粘度平均分子量は40,000であり、好ましくは35,000である。粘度平均分子量が40,000を越えると溶融張力が高すぎ、異形押出成形性や成形品の外観が低下する。

## 【0020】

なお本発明では芳香族ポリカーボネート樹脂(A)としては、バージン品だけでなく、使用済みの製品から再生された芳香族ポリカーボネート樹脂、いわゆるマテリアルリサイクルされた芳香族ポリカーボネート樹脂を用いることもできる。例えば、光学ディスクなどの光記録媒体、導光板、自動車窓ガラスや自動車ヘッドランプレンズ、風防などの車両透明部材、水ボトルなどの容器、メガネレンズ、防音壁やガラス窓、波板などの建築部材などから再生されたものを用いることができる。また、成形に際しての不良品、スプルー、ランナーなどから再生されたものを用いることもできる。

10

## 【0021】

本発明で使用する結晶性ポリエステル樹脂(B)としては、芳香族ジカルボン酸成分を主たる酸成分とし、これを脂肪族グリコールと重縮合反応させて得られる熱可塑性ポリエステル樹脂が好ましい。また芳香族ジカルボン酸及び脂肪族グリコールに他の反応性化合物、例えばヒドロキシ芳香族カルボン酸を併用したものを用いることもできる。芳香族ジカルボン酸としては、テレフタル酸、イソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸などが挙げられる。

20

## 【0022】

また脂肪族グリコールとしては、エチレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオールなどの炭素数2~10の、アルキレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,4-シクロヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール等が挙げられ、更にはビスフェノールAポリオキシエチレングリコール、ポリオキシテトラメチレングリコール等も挙げられる。

## 【0023】

結晶性ポリエステル樹脂(B)としては全酸成分及び全ジオール成分の70モル%以上、特に90モル%以上が単一成分であるものが好ましい。具体的には例えば、ポリブチレンテレフタレート、1,4-ブタンジオールに他のグリコールを併用したポリブチレンテレフタレート系共重合体、ポリブチレンナフタレート、ポリシクロヘキサジメタノールテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等が挙げられる。本発明では中でもポリエチレンテレフタレート(PET)やポリブチレンテレフタレート(PBT)を用いるのが好ましい。

30

## 【0024】

ポリエチレンテレフタレート樹脂を製造する際の重合触媒としては、ゲルマニウム化合物、アンチモン化合物、スズ化合物、チタン化合物などが用いられるが、本発明ではゲルマニウム化合物を触媒として製造したものを用いるのが好ましい。他の触媒で重合したものを用いると、最終的に得られる芳香族ポリカーボネート樹脂組成物の熱安定性及びリサイクル性が低下する傾向がある。

40

## 【0025】

触媒として用いるゲルマニウム化合物としては、二酸化ゲルマニウムなどのゲルマニウム酸化物、ゲルマニウムテトラエトキシド、ゲルマニウムテトライソプロポキシドなどのゲルマニウムアルコキシド、水酸化ゲルマニウムおよびそのアルカリ金属塩、ゲルマニウムグリコレート、塩化ゲルマニウム、酢酸ゲルマニウムなどが挙げられる。これらは単独で用いてもよく2種以上組み合わせ用いてもよい。なかでも、二酸化ゲルマニウムを用いるのが、得られるポリエチレンテレフタレート樹脂の耐溶剤性および熱安定性の点から

50

好ましい。

【0026】

ゲルマニウム触媒は、生成するポリエチレンテレフタレート樹脂中に、ゲルマニウム原子換算での含有量が15ppm～40ppmとなるように用いるのが好ましい。15ppm未満では重合反応の進行が遅く、40ppmを超えると樹脂中に残存したゲルマニウム化合物によって副反応を生じることがある。ゲルマニウム触媒の添加時期は重合反応開始前の任意の時点でよい。

【0027】

ポリブチレンテレフタレート樹脂としては、チタン化合物を主触媒とし、1族金属化合物や2族金属化合物を助触媒として製造したものを好ましい。チタン化合物としては、例えば、酸化チタン、四塩化チタン等の無機チタン化合物類；テトラメチルチタネート、テトライソプロピルチタネート、テトラブチルチタネート等のチタンアルコール類；テトラフェニルチタネート等のチタンフェノレート類；等が挙げられる。なかでもチタンアルコール類を用いるのが好ましい。最も好ましいのはテトラアルキルチタネート類、特にテトラブチルチタネートである。

10

【0028】

チタン化合物は、生成するポリブチレンテレフタレート樹脂中に、チタン原子換算での含有量が20ppm～50ppm、特に30～40ppmとなる様に用いるのが好ましい。チタン化合物の使用量が多過ぎると、生成するポリブチレンテレフタレート樹脂の色調や耐加水分解性の低下、チタン触媒の失活による溶液ヘイズや異物増加が生ずる場合がある。逆に少な過ぎてもポリブチレンテレフタレート樹脂の重合反応性が低下する。

20

【0029】

結晶性ポリエステル樹脂(B)としては、通常はフェノールとテトラクロロエタンの混合溶媒(重量比=50/50)中、25で測定される固有粘度が0.4～2.0のものを用いる。固有粘度が0.4未満では機械的強度に劣り、逆に2.0を超えると最終的に得られる樹脂組成物の成形性が低下する傾向がある。結晶性ポリエステル樹脂(B)の固有粘度としては、中でも0.6～1.2であることが好ましい。

【0030】

結晶性ポリエステル樹脂(B)としては、バージン品だけでなく再生材、即ち使用済みの製品から再生されたポリエステル樹脂、いわゆるマテリアルリサイクルされたポリエステル樹脂を用いることもでき、且つ経済的見地からはこれを用いるのが好ましい。再生材としては、容器、フィルム、シート、繊維等からのものが主として挙げられるが、PETボトル等の容器からの再生材が好ましい。また、成形の際の不良品、スプルー、ランナー等からの再生材を用いるのも好ましい。

30

【0031】

ポリエステル樹脂(B)の配合量は、芳香族ポリカーボネート樹脂(A)100重量部に対し、20～100重量部である。ポリエステル樹脂(B)の配合量が20重量部未満では、ポリカーボネート樹脂組成物の耐薬品性が低下する傾向にあり、100重量部を越えると耐熱性や耐衝撃性が低下することがある。よって結晶性ポリエステル樹脂(B)の配合量としては20～80重量部であることが好ましく、中でも30～50重量部、特に30～40重量部であることが好ましい。

40

【0032】

なお本発明では、若し所望ならば更に溶融張力を高めるべく、結晶性ポリエステル樹脂(B)に非晶性ポリエステル樹脂を併用することもできる。ただ非晶性ポリエステル樹脂は耐薬品性を低下させる傾向があるので、その使用量は結晶性ポリエステル樹脂よりも少量とするのが好ましい。

【0033】

本発明で用いる熱可塑性エラストマー(C)としては、一般にポリエステル樹脂やポリカーボネート樹脂に配合してその耐衝撃性を改良するのに用いられているものを用いればよい。例えばゴム性重合体やゴム性重合体にこれと反応する化合物を共重合させたものを

50

用いる。熱可塑性エラストマー(C)のガラス転移温度は0以下、特に-20以下であるのが好ましい。

【0034】

熱可塑性エラストマー(C)の具体例としては、例えばポリブタジエン、ポリイソブレン、ジエン系共重合体(スチレン・ブタジエン共重合体、アクリロニトリル・ブタジエン共重合体、アクリル・ブタジエンゴム等)、エチレンと炭素数3以上の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体(エチレン・プロピレン共重合体、エチレン・ブテン共重合体、エチレン・オクテン共重合体等)、エチレンと不飽和カルボン酸エステルとの共重合体(エチレン・メタクリレート共重合体、エチレン・ブチルアクリレート共重合体等)、エチレンと脂肪族ビニル化合物との共重合体、エチレンとプロピレンと非共役ジエンとのターポリマー、アクリルゴム(ポリブチルアクリレート、ポリ(2-エチルヘキシルアクリレート)、ブチルアクリレート・2-エチルヘキシルアクリレート共重合体等)、シリコーン系ゴム(ポリオルガノシロキサンゴム、ポリオルガノシロキサンゴムとポリアルキル(メタ)アクリレートゴムとからなるIPN型複合ゴム)等が挙げられる。これらは1種を単独で用いても2種以上を併用してもよい。尚、本発明において(メタ)アクリレートはアクリレートとメタクリレートを意味し(メタ)アクリル酸はアクリル酸とメタクリル酸を意味する。

10

【0035】

また熱可塑性エラストマー(C)の他の例としては、ゴム性重合体に単量体成分を重合した共重合体が挙げられる。この単量体としては例えば、芳香族ビニル化合物、シアン化ビニル化合物、(メタ)アクリル酸エステル化合物、(メタ)アクリル酸化合物等が挙げられる。また、グリシジル(メタ)アクリレート等のエポキシ基含有(メタ)アクリル酸エステル化合物；マレイミド、N-メチルマレイミド、N-フェニルマレイミド等のマレイミド化合物；マレイン酸、フタル酸、イタコン酸等の $\alpha$ -不飽和カルボン酸化合物やそれらの無水物(例えば無水マレイン酸等)も挙げられる。これらの単量体は単独で用いることも2種以上を併用することもできる。

20

【0036】

熱可塑性エラストマー(C)は、耐衝撃性改良の点から、コア/シェル型グラフト共重合体タイプのものが好ましい。なかでもブタジエン成分含有ゴム、ブチルアクリレート成分含有ゴム、シリコーン系ゴムから選ばれるゴム性重合体をコア層とし、その周囲にアクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、芳香族ビニル化合物から選ばれる単量体を共重合して形成されたシェル層からなる、コア/シェル型グラフト共重合体が特に好ましい。

30

【0037】

コア/シェル型グラフト共重合体の例としては、メチルメタクリレート-ブタジエン-スチレン重合体(MBS)、メチルメタクリレート-アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン重合体(MABS)、メチルメタクリレート-ブタジエン重合体(MB)、メチルメタクリレート-アクリルゴム重合体(MA)、メチルメタクリレート-アクリルゴム-スチレン重合体(MAS)、メチルメタクリレート-アクリル・ブタジエンゴム共重合体、メチルメタクリレート-(アクリル・シリコーンIPN(interpenetrating polymer network)ゴム)重合体等が挙げられる。これらのゴム性重合体は、1種を単独で用いても2種以上を併用してもよい。

40

【0038】

熱可塑性エラストマー(C)の配合量は、芳香族ポリカーボネート樹脂(A)100重量部に対し、0.5~40重量部である。熱可塑性エラストマー(C)の配合量が0.5重量部未満では、耐衝撃性の改良効果が小さく、40重量部を越えると耐熱性や剛性が低下することがある。好ましい熱可塑性エラストマー(C)の配合量は、1~30重量部であり、さらに好ましい配合量は、2~20重量部である。

【0039】

本発明では更に、芳香族ポリカーボネート樹脂(A)にモノオレフィン系化合物及びジオレフィン系化合物より成る群から選ばれたモノマーの重合体であって且つポリカーボネ

50

ートと反応する官能基を有する重合体(D)を含有させる。官能基としては、エポキシ基、水酸基、カルボキシル基、酸無水物基などが挙げられる。これらの官能基はポリカーボネート樹脂やポリエステル樹脂の末端カルボキシル基や末端水酸基と反応して所謂橋掛け効果を奏し、樹脂組成物の溶融張力を改良するものと考えられる。

【0040】

モノオレフィン系化合物の重合体としては、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリ-4-メチル-ペンテン-1、プロピレン-エチレンブロック共重合体、プロピレン-エチレンランダム共重合体、エチレンと他の共重合可能な単量体との共重合体(エチレン-オレフィン共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体等)等が挙げられる。

10

【0041】

ジオレフィン系化合物の重合体としては、ポリイソブレン、ポリブタジエン、スチレン-ブタジエンのランダム共重合体およびブロック共重合体、該ブロック共重合体の水素添加物、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、ブタジエン-イソブレン共重合体などのジエン系ゴム、アクリル酸エステル-ブタジエン共重合体、例えばブチルアクリレート-ブタジエン共重合体などのアクリル系弾性重合体、エチレン-プロピレン-ヘキサジエン共重合体などのエチレン-プロピレン非共役ジエン3元共重合体等が挙げられる。

【0042】

重合体(D)として好ましいものの一つは芳香族ビニル化合物の重合体である。その例としてはポリスチレン、シンジオタクチックポリスチレン、アクリロニトリル-スチレン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン-メチルスチレン共重合体、マレイミド変性アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体、アクリロニトリル-アクリル酸ブチル-スチレン共重合体、アクリロニトリル-エチレン・プロピレン-スチレン共重合体、メタアクリル酸メチル-スチレン共重合体等が挙げられる。

20

【0043】

重合体(D)の官能基としては、反応性が大きい点でエポキシ基が好ましい。エポキシ基の含有量はエポキシ当量として100~600g/eqが好ましい。エポキシ当量が600g/eqを越えるとポリカーボネート樹脂組成物の溶融張力が高くなりすぎたり、ブツが発生して成形品の外観不良を引き起こすことがある。また100g/eq未満では溶融張力を高くする効果があまり発現しない。

30

【0044】

重合体(D)の配合量は、芳香族ポリカーボネート樹脂(A)100重量部に対し0.5~20重量部であり、好ましくは1~15重量部である。化合物(D)の配合量が0.5重量部未満では、溶融張力の改良効果が小さく、20重量部を超えると樹脂組成物の成形性や成形品の耐熱性が低下することがある。尚、重合体(D)の好ましい配合量はその構造により異なり、グリシジルメタクリレート含有ポリエチレンの様にエポキシ基を有する脂肪族モノオレフィン系化合物の重合体の場合には3~13重量部が好ましく、グリシジルメタクリレート含有ポリスチレンの様なエポキシ基を含有するスチレン系重合体の場合には0.5~5重量部であることが好ましい。

40

【0045】

本発明のポリカーボネート樹脂組成物には、上記(A)~(D)成分のほか、必要に応じて、リン酸エステルや縮合リン酸エステルその他の難燃剤、紫外線吸収剤、耐熱性や滞留熱安定性を向上するためのリン系化合物、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、顔料、染料、滑剤、離型剤、可塑剤、帯電防止剤、摺動性改良剤、相溶化剤等を添加することができる。

【0046】

またジフルオロエチレン重合体、テトラフルオロエチレン重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレンとフッ素を含まないエチレン系モノマーとの共重合体等の燃焼時に滴下防止作用のあるフッ素樹脂、ガラス織

50

維、ガラスフレーク、炭素繊維、金属繊維等の強化材あるいはチタン酸カリウム、ホウ酸アルミニウム、ケイ酸カルシウム等のウイスキー、マイカ、タルク、クレー等の無機充填材を配合することもできる。

【0047】

本発明のポリカーボネート樹脂組成物は、熱可塑性樹脂組成物を製造する常法に従って製造することができる。例えば、一軸又は多軸混練機、パンバリーミキサー、ロール、ブラベンダープラスチックグラム等で、上記成分を溶融混練した後、冷却固化する方法を用いることができる。また適当な溶媒、例えばヘキサン、ヘプタン、ベンゼン、トルエン、キシレン等の炭化水素やその誘導体に上記成分を添加し、溶液状態ないしは不溶解成分を含む懸濁状態で混合したのち溶媒を除去する溶液混合法を用いることもできる。工業的には一軸又は二軸押出機を用いて溶融混練するのが好ましい。

10

【0048】

本発明のポリカーボネート樹脂組成物の異形押出は常法に従って行うことができる。通常は、先端に希望の形状を形作るための金型（賦形ダイ）を取り付けた押出機を用い、押出機内で可塑化された前記樹脂組成物をこの金型を通して、連続的に一定の断面形状で押出し、押出された溶融状態の樹脂を冷却固化することより、複雑な断面形状の成形品でも容易に製造することができる。金型の形状を変えることにより、望みの断面形状の異形押出成形品を製造できる。

【0049】

本発明のポリカーボネート樹脂組成物を用いて得られる異形押出成形品の用途としては、窓枠、外壁材、机の引き出し、エッジ材、OA機器のパネル、自動車用部品などが挙げられる。特に、本発明のポリカーボネート樹脂組成物からなる異形押出成形品は、低温耐衝撃性、引張強度、曲げ強度等の機械的強度に優れ、耐熱性、耐薬品性にも優れ、低温から高温までの幅広い環境で使用できるので、自動車の緩衝材、すなわち、バンパーと車体間の間に配設される緩衝材、ルーフの外周部と天井材との間の緩衝材等として好適に用いることができる。このような緩衝材として使用される異形押出成形品の断面形状は、軽量性とエネルギー吸収効率の点から、断面が円筒状、楕円筒状、四角筒形状、菱形状又はコの字状であることが好ましい。

20

【実施例】

【0050】

以下、実施例によって本発明を更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。実施例及び比較例において用いた原料は次のとおりである。

30

【0051】

芳香族ポリカーボネート樹脂（1）：界面重合法で製造されたビスフェノールA型芳香族ポリカーボネート（三菱エンジニアリングプラスチック社製ノバレックス（登録商標）7030PJ、粘度平均分子量30000）

【0052】

芳香族ポリカーボネート樹脂（2）：界面重合法で製造されたビスフェノールA型芳香族ポリカーボネート（三菱エンジニアリングプラスチック社製ノバレックス（登録商標）7022PJ、粘度平均分子量22000）

40

【0053】

芳香族ポリカーボネート樹脂（3）：界面重合法で製造されたビスフェノールA型芳香族ポリカーボネート（三菱エンジニアリングプラスチック社製ユーピロン（登録商標）E-2000FN、粘度平均分子量28000）

【0054】

ポリエチレンテレフタレート樹脂（1）：三菱化学社製「ノバベックス（登録商標）GG900」（ゲルマニウム原子含有量28ppm、固有粘度1.10dl/g）

【0055】

ポリエチレンテレフタレート樹脂（2）：三菱化学社製「ノバベックス（登録商標）GG

50

500」(ゲルマニウム原子含有量28ppm、固有粘度0.76dl/g)

【0056】

ポリエチレンテレフタレート樹脂(3):三菱化学社製「ノバペックス(登録商標)GS385」(アンチモン原子含有量230ppm、固有粘度0.66dl/g)

【0057】

ポリブチレンテレフタレート樹脂(1):三菱エンジニアリングプラスチックス社製ノバデュラン(登録商標)5020、固有粘度1.20dl/g、チタン原子含有量40ppm

【0058】

ポリブチレンテレフタレート樹脂(2):三菱エンジニアリングプラスチックス社製ノバデュラン(登録商標)5008、固有粘度0.85dl/g、チタン原子含有量40ppm

10

【0059】

再生ポリエチレンテレフタレート樹脂:飲料用等の使用済みPETボトルから分別、粉碎、洗浄及び乾燥の各工程を経て得られたフレーク状の再生ポリエチレンテレフタレート樹脂。固有粘度0.72dl/g。(固有粘度はフェノールとテトラクロロエタンとの等重量混合液に1重量%の濃度に溶解して温度30で測定した値)

【0060】

非晶性ポリエステル樹脂:ポリエステルの異型押出用改質剤であり、高い熔融粘度、せん断依存性を有する、東洋紡社製パイロンRF-100-01C(商品名)を用いた。

20

【0061】

熱可塑性エラストマー:ポリブタジエン・ポリスチレン共重合体(コア)/アクリル酸アルキル・メタクリル酸アルキル共重合体(シェル)から成るコア/シェル型グラフト共重合体(ロム・アンド・ハス・ジャパン社製パラロイドKCZ201N(商品名))

【0062】

エポキシ基含有重合体(1):エチレン-グリシジルメタクリレート(GMA)ポリマー(住友化学社製ボンドファーストE(商品名))、GMA含有量6重量%、ガラス転位温度 $T_g < -25$ 、エポキシ当量約350g/eq

【0063】

エポキシ基含有重合体(2):グリシジルメタクリレート含有ポリスチレンマスターバッチ(クラリアント社製Cesa-Extend1588(表品名))、ガラス転位温度55、エポキシ当量約285g/eq

30

【0064】

リン系化合物(1):トリス(2,4-ジ-t-ブチルフェニル)ホスファイト、旭電化工業社製アデカスタブAS2112(商品名)

【0065】

リン系化合物(2):化学式 $O=P(OH)_n \cdot (OC_{18}H_{37})_{3-n}$  ( $n'=1$ 及び2の混合物)で示される化合物(旭電化工業社製アデカスタブAX-71(商品名))

【0066】

タルク:富士タルク製PKP-53(商品名)、レーザー解析法による平均粒子径18.5 $\mu$ m

40

【0067】

カーボンブラック:オイルファーネスカーボンブラック(三菱化学社製#1000(商品名))

【0068】

実施例1~13及び比較例1~6:

表1に示す割合で各成分を配合し、タンブラーミキサーで均一に混合した後、二軸押出機(日本製鋼所社製、TEX30XCT、L/D=42、パレル数12)を使用し、シリンダー温度280、スクリー回転数250rpmにてパレル1より押出機にフィード

50

して溶融混練することにより、樹脂組成物のペレットを作製した。

【0069】

溶融張力の測定：

上記で得られたペレットを120℃で4時間以上乾燥し、東洋精機製「キャピログラフ1C」を用い、シリンダー温度260℃、オリフィス径1.0mm、長さ10mm、ピストン降下速度10mm/min、ストランド引き取り速度3.8mm/minにて溶融張力を測定した。結果を表1に示す。尚、当該測定装置における溶融張力の測定下限は15mNであり、一般的に、押出成形に用いる樹脂組成物の実用的な溶融張力は、20mN以上である。

【0070】

耐衝撃性（ノッチ付きシャルピー衝撃強度）の測定：

上記で得られたペレットを120℃で4時間以上乾燥した後、ファナック製「100iA型」射出成形機を使用して、シリンダー温度280℃、金型温度80℃、成形サイクル40秒の条件で、ISO引張試験片（厚さ4.0mm）を射出成形した。ISO179に準拠して、この試験片から厚さ4.0mmのノッチ付試験片を作製し、23℃及び-30℃の環境下において、ノッチ付きシャルピー衝撃強度（単位：KJ/m<sup>2</sup>）を測定した。結果を表1に示す。

【0071】

耐薬品性（目視）：

上記と同じ方法でISO引張試験片（厚さ4mm）を作製し、これに0.59%の撓みを負荷した状態で、試験薬品を塗布し、室温下72時間保持した。このものについて目視及びマイクロスコプを使用してクラック発生度合いを調べ、耐薬品性を評価した。試験薬品としては市販のレギュラーガソリンを使用した。なおクラック発生度合いは、試験片5本のうちクラックの発生した本数の割合により、評価した。結果を表1に示す。

【0072】

【表1】

表1	実施例								比較例				
	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4	
(A)	芳香族ポリカーボネート樹脂(1)	73	73	73	73	73	73	73	82.6		73	73	73
	芳香族ポリカーボネート樹脂(2)	27	27	27	27	27	27	27	17.56		27	27	27
	芳香族ポリカーボネート樹脂(3)									100			
(B)	ポリエチレンテレフタレート樹脂(1)	33.81	33.81						36.8		33.81		16.91
	ポリエチレンテレフタレート樹脂(2)			33.81			33.81	33.81					
	ポリエチレンテレフタレート樹脂(3)				33.81								
	再生ポリエチレンテレフタレート樹脂					33.81							
	非晶性ポリエステル樹脂											33.81	16.91
(C)	熱可塑性エラストマー	2.94	5.88	5.88	5.88	5.88	11.02	9.96	5.89	5.26	11.76	11.76	5.88
(D)	エポキシ基含有重合体(1)	8.82	5.88	5.88	5.88	5.88			5.89				5.88
	エポキシ基含有重合体(2)						0.74	1.78					
その他 添加剤	リン系化合物(1)	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.05		0.04	0.04	0.04
	リン系化合物(2)				0.04	0.04			0.05			0.04	0.04
	タルク								14.7				
	カーボンブラック	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
(1) 溶融張力[mN]	70	47	46	44	42	46	82	40	35	18	40	30	
(2) 耐衝撃性[KJ/m <sup>2</sup> ] 測定温度(上段:23℃、下段:-30℃)	70	69	69	70	68	67	76	32	70	70	68	66	
	35	40	31	26	26	25	24	12	37	28	30	23	
(3) 耐薬品性:クラック発生回数/試験回数	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	5/5	0/5	4/5	3/5

【0073】

【表 2】

表 2		実施例					比較例	
		9	10	11	12	13	5	6
(A)	芳香族ポリカーボネート樹脂(1)	73.00	73.00	73.00	73.00	73.00		73.00
	芳香族ポリカーボネート樹脂(2)	27.00	27.00	27.00	27.00	27.00		23.00
(B)	ポリブチレンテレフタレート樹脂(1)	33.81	33.81		33.81		100.00	16.91
	ポリブチレンテレフタレート樹脂(2)			33.81		33.81		
	非晶性ポリエステル樹脂							16.91
(C)	熱可塑性エラストマー	2.94	5.88	5.88	9.96	8.82	5.26	5.88
(D)	エポキシ基含有重合体(1)	8.82	5.88	5.88				5.88
	エポキシ基含有重合体(2)				1.78	2.94		
その他 添加 剤	リン系化合物(1)	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
	リン系化合物(2)	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
	カーボンブラック	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
(1) 溶融張力[mN]		55	35	34	40	60	測定下限未満	32
(2) 耐衝撃性 KJ/m <sup>2</sup>		60	55	53	51	50	7	48
測定温度(上段:23°C、下段:-30°C)		30	28	22	24	21	4	18
(3) 耐薬品性:クラック発生回数/試験回数		0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	3/5

10

## 【 0 0 7 4 】

実施例 1～13 に記載の樹脂組成物は、溶融張力特性、耐衝撃性、耐薬品性のバランスに優れている。これに対し本発明で規定する範囲外である比較例 1～6 の樹脂組成物は、実施例記載の樹脂組成物と比較し、溶融張力特性、耐衝撃性、耐薬品性のバランスに劣ることが明白である。

20

## フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード(参考)	
<b>C 0 8 L</b>	<b>25/14</b>	<b>(2006.01)</b>	C 0 8 L	25/14	
<b>F 1 6 F</b>	<b>7/00</b>	<b>(2006.01)</b>	F 1 6 F	7/00	B
<b>B 6 0 R</b>	<b>19/18</b>	<b>(2006.01)</b>	B 6 0 R	19/18	N
			F 1 6 F	7/00	K
			F 1 6 F	7/00	J

Fターム(参考) 4F070 AA06 AA07 AA08 AA13 AA16 AA18 AA30 AA32 AA34 AA40  
AA47 AA50 AB08 AB16 AB22 AB24 GA06 GA08 GB08 GC07  
4J002 AC033 AC034 AC063 AC064 AC073 AC083 BB044 BB053 BB063 BB073  
BB074 BB084 BB124 BB153 BB154 BB174 BB204 BC034 BC053 BC054  
BC064 BF024 BF033 BG033 BG034 BG043 BG103 BG104 BL013 BL014  
BL024 BN123 BN143 BN163 BP014 CF06X CF07X CF08X CG01W CG01X  
CP033 FD010 FD130 GL00 GN00 GR00