

(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2011-252146

(P2011-252146A)

(43) 公開日 平成23年12月15日(2011.12.15)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8F 20/38 (2006.01)	CO8F 20/38	4F071
CO8L 101/00 (2006.01)	CO8L 101/00	4J002
CO8J 5/00 (2006.01)	CO8J 5/00 CEQ	4J100
GO2B 1/04 (2006.01)	CO8J 5/00 CER	
	CO8J 5/00 CEZ	
審査請求 未請求 請求項の数 15 O L (全 26 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2011-96436 (P2011-96436)
 (22) 出願日 平成23年4月22日 (2011.4.22)
 (31) 優先権主張番号 特願2010-107126 (P2010-107126)
 (32) 優先日 平成22年5月7日 (2010.5.7)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 00000941
 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 三枝 一範
 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) 4F071 AA02 AA03 AA10 AA33 AA50
 AA80 AB03 AC03 AC14 AD01
 AE05 AE07 AF23 AF30 AF31
 AH03 AH07 AH11 AH12 AH16
 AH17 BA01 BA05 BB03 BB04
 BB05 BB06 BB09 BC07

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高屈折率エラストマー、及びそれを含有する樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、高屈折率透明樹脂の透明性を高度に維持しながら、耐衝撃性を付与できる、改質剤としての機能を有する重合体の提供を目的とする。

【解決手段】 本発明の重合体である高屈折率エラストマーは、芳香族チオアルキルアルコールの(メタ)アクリル酸エステルAMを主成分とする単量体の重合体であり、かつ、その屈折率nAが1.570以上である、高屈折率エラストマーAであって、前記AMを主成分とする単量体の重合体であり、メチルエチルケトンなどの溶剤に不溶であり、そのガラス転移温度が-10以下であり、かつ、その屈折率nACが1.575以上である重合体ACを含む。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

重合体部位 A C を含む高屈折率エラストマー A であって、
前記高屈折率エラストマー A が、
芳香族チオアルキルアルコールの(メタ)アクリル酸エステル A M を主成分とする単量体から得られるものであり、
その屈折率 n_A が 1.570 以上であり、かつ、
前記重合体部位 A C が前記 A M を主成分とする単量体から得られるものであり、
その屈折率 n_{AC} が 1.575 以上であり、
メチルエチルケトンに不溶であり、
そのガラス転移温度が -10 以下である、
高屈折率エラストマー A。

10

【請求項 2】

前記高屈折率エラストマー A が、前記重合体部位 A C および重合体部位 A S を含むものであって、
前記重合体部位 A S が、
前記 A M を主成分としない単量体から得られるものであり、
その屈折率 n_{AS} が、前記重合体部位 A C の屈折率 n_{AC} より少なくとも 0.005 低く、
メチルエチルケトン可溶成分を含み、
そのガラス転移温度が 11 以上である、
請求項 1 に記載の高屈折率エラストマー A。

20

【請求項 3】

前記高屈折率エラストマー A 100 重量%が、
前記重合体部位 A C 70 ~ 95 重量%と、前記重合体部位 A C の存在下に重合されてなる重合体部位 A S 5 ~ 30 重量%を含む多段重合体であり、
前記重合体部位 A S が、
前記 A M を主成分としない単量体から得られるものであり、
その屈折率 n_{AS} が、前記重合体部位 A C の屈折率 n_{AC} より低く、
メチルエチルケトン可溶成分を含み、かつ、
そのガラス転移温度が 11 以上である、
請求項 1 に記載の高屈折率エラストマー A。

30

【請求項 4】

前記 A M が、ラジカル重合性基を 1 つのみ有する、請求項 1 ~ 3 に記載の高屈折率エラストマー A。

【請求項 5】

前記 A M が、フェニルチオエチルアクリレートである、請求項 4 に記載の高屈折率エラストマー A。

【請求項 6】

前記重合体部位 A S を形成する際の重合において、最終段で重合される単量体がメチルメタクリレートの主成分とするものである、請求項 3 に記載の高屈折率エラストマー A。

40

【請求項 7】

前記重合体部位 A S が、メチルメタクリレートを主成分とすることを特徴とする、請求項 2 または 3 に記載の高屈折率エラストマー A。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の高屈折率エラストマーであって、低分子過酸化物含有量が 500 ppm 以下である、高屈折率エラストマー A。

【請求項 9】

樹脂 B 100 重量部、及び前記高屈折率エラストマー A 1 ~ 15 重量部を含む高屈折率エラストマー含有樹脂組成物であって、

前記樹脂 B が、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、及びエラストマー樹脂からなる群から選

50

ばれる1種以上であり、前記樹脂Bが連続相をなし、その内部に分散相として前記高屈折率エラストマーAを含みつつ、かつ、前記樹脂Bの屈折率 n_B が前記屈折率 n_{AC} より低い、請求項1～8のいずれかに記載の高屈折率エラストマーAを含有する樹脂組成物。

【請求項10】

前記 n_A と n_B との差が0.01以下である、請求項9に記載の高屈折率エラストマーAを含有する樹脂組成物。

【請求項11】

前記 n_B が、1.57以上である、請求項9、又は10に記載の高屈折率エラストマーAを含有する樹脂組成物。

【請求項12】

請求項9～11のいずれかに記載の高屈折率エラストマー含有樹脂組成物であって、前記高屈折率エラストマーAが樹脂B中に均一に分散してなる、高屈折率エラストマーAを含有する樹脂組成物。

10

【請求項13】

請求項9～12に記載の高屈折率エラストマー含有樹脂組成物であって、前記高屈折率エラストマーAが樹脂B中に0.07～5 μm の数平均分散粒径で分散してなる、高屈折率エラストマーAを含有する樹脂組成物。

【請求項14】

請求項12に記載の高屈折率エラストマー含有樹脂組成物であって、前記高屈折率エラストマーAが樹脂B中に分子相溶してなる、高屈折率エラストマーAを含有する樹脂組成物。

20

【請求項15】

請求項9～14のいずれかに記載の高屈折率エラストマーを含有する樹脂組成物の成形体であって、ASTM D1003によるヘイズ率が10%以下である、成形体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は高屈折率エラストマー、それを含有する樹脂組成物、及びその成型体に関する。

30

【背景技術】

【0002】

従来、ポリカーボネート樹脂、非晶質ポリアミド樹脂、非晶質ポリエステル樹脂、メタクリル樹脂、スチレン系樹脂、塩化ビニル樹脂、エポキシ樹脂などの樹脂は透明性に優れ、さまざまな用途で使用されている。これらの樹脂のみからなる成型体に強い衝撃を加えると容易に破壊してしまうため、ジエン系エラストマー、アクリル系エラストマー、シリコン系エラストマー、オレフィン系エラストマー、あるいはこれらの変性物等のエラストマー成分を、いわゆる耐衝撃性改良剤として、これらの樹脂中に微分散した状態で存在させることにより、耐衝撃性に優れた成型体を得る方法が知られている。これら耐衝撃性改良剤に含まれるエラストマー成分のガラス転移温度(T_g)が低いほど、耐衝撃性改良

40

【0003】

一方で、前記透明樹脂に耐衝撃性改良剤を適用するに際して、同時に透明性を維持するためには、これらの樹脂と耐衝撃性改良剤の屈折率を近づける必要があった。しかしながら多くのこのようなエラストマー成分として用いられる材料においては、屈折率が高いものは T_g も高くなる傾向にあり、すなわち高屈折率を有するエラストマー成分をベースとする耐衝撃性改良剤を用いた場合には、耐衝撃性改良効果が十分に得られないという課題があった。逆に、耐衝撃性を重視し、 T_g が低いエラストマー成分をベースとする耐衝撃性改良剤を選択した場合には、透明性を犠牲にせねばならないという課題があった。特に、ポリカーボネート樹脂に代表される高屈折率樹脂を改質するに際しては、このような課

50

題が深刻な問題となる場合があり、適用可能な耐衝撃性改良剤は実質的にはまだ存在しないと言える。

【0004】

従来、スチレン-ブタジエン共重合体を用いる方法がよく知られている（特許文献1、2）が、この技術も前述の例外ではない。

【0005】

エラストマー成分中に高屈折率重合体成分の微細領域を形成させ、あるいはエラストマー成分中に高屈折率重合体成分からなるコアを導入することで、エラストマー成分のT_gを高めることなく屈折率平均値を高め、透明性と耐衝撃性を両立する試みがなされている。（特許文献3、4）。しかしながらなお十分とは言えず、高屈折率重合体成分を多く用いるとやはり耐衝撃性が発現しにくくなる課題があった。

10

【0006】

高屈折率を有しながらT_gも低い重合体を与える単量体として、(チオ芳香族)アルキルアクリレートを用いる方法が提案されている（特許文献5）。ポリカーボネート樹脂に配合して、耐衝撃性および環境応力亀裂抵抗を増加させながら、良好な透明性・低いヘイズ率(曇り度)及び黄色度を示すと記されている。その実施例においては、3-(チオフェニル)プロピルアクリレートを用いた耐衝撃性改良剤を5%配合したポリカーボネート樹脂の物性が示されているが、70ミル(約1.8mm)の成形体において透過率は79.3%、ヘイズ率は23.9%、黄色度指数(YI)は12.6であり、光が透過する程度にはあるものの、成形体を通して背後の景色を認識できるような高度な透明性を有するものとはまだ言いがたく、また黄色度指数にも改良の余地があり、更なる改良が望まれていた。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

- 【特許文献1】特開平6-65331号公報
- 【特許文献2】特開平4-335049号公報
- 【特許文献3】特開2001-31852号公報
- 【特許文献4】特開平7-48496号公報
- 【特許文献5】特開平6-184235号公報

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、高屈折率透明樹脂の透明性を高度に維持しながら、耐衝撃性を付与できる、改質剤としての機能を有する重合体の提供を目的とする。さらには、透明性、着色時の発色性、耐衝撃性、黄色度に優れた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】

【0009】

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、エラストマー成分を形成するに際し、芳香族チオアルキルアルコールの(メタ)アクリル酸エステルを重合に供する単量体として用い、該エラストマー成分のメチルエチルケトン不溶成分の屈折率を特定の条件に制御することにより、上記の課題を達成できることを見だし、本発明を完成するに至った。本発明の高屈折率エラストマーAおよび、それを配合して得た樹脂組成物は、透明性が高度に維持され、黄色度に優れ、耐衝撃性にも優れ、また着色した場合には発色性に優れる。

40

【0010】

すなわち本発明は、以下の通りである。

1) 重合体部位ACを含む高屈折率エラストマーAであって、前記高屈折率エラストマーAが、

芳香族チオアルキルアルコールの(メタ)アクリル酸エステルAMを主成分とする単量体

50

から得られるものであり、

その屈折率 n_A が 1.570 以上であり、かつ、

前記重合体部位 AC が前記 AM を主成分とする単量体から得られるものであり、

その屈折率 n_{AC} が 1.575 以上であり、

メチルエチルケトンに不溶であり、

そのガラス転移温度が -10 以下である、

高屈折率エラストマー A。

2) 前記高屈折率エラストマー A が、前記重合体部位 AC および重合体部位 AS を含むものであって、

前記重合体部位 AS が、

前記 AM を主成分としない単量体から得られるものであり、

その屈折率 n_{AS} が、前記重合体部位 AC の屈折率 n_{AC} より少なくとも 0.005 低く、メチルエチルケトン可溶成分を含み、

そのガラス転移温度が 11 以上である、

上記 1) に記載の高屈折率エラストマー A。

3) 前記高屈折率エラストマー A 100 重量%が、

前記重合体部位 AC 70 ~ 95 重量%と、前記重合体部位 AC の存在下に重合されてなる重合体部位 AS 5 ~ 30 重量%を含む多段重合体であり、

前記重合体部位 AS が、

前記 AM を主成分としない単量体から得られるものであり、

その屈折率 n_{AS} が、前記重合体部位 AC の屈折率 n_{AC} より低く、

メチルエチルケトン可溶成分を含み、かつ、

そのガラス転移温度が 11 以上である、

上記 1) に記載の高屈折率エラストマー A。

4) 前記 AM が、ラジカル重合性基を 1 つのみ有する、上記 1) ~ 3) に記載の高屈折率エラストマー A。

5) 前記 AM が、フェニルチオエチルアクリレートである、上記 4) に記載の高屈折率エラストマー A。

6) 前記重合体部位 AS を形成する際の重合において、最終段で重合される単量体がメチルメタクリレートの主成分とするものである、上記 3) に記載の高屈折率エラストマー A。

7) 前記重合体部位 AS が、メチルメタクリレートの主成分とすることを特徴とする、上記 2) または 3) に記載の高屈折率エラストマー A。

8) 上記 1) ~ 7) のいずれかに記載の高屈折率エラストマーであって、低分子過酸化物含有量が 500 ppm 以下である、高屈折率エラストマー A。

9) 樹脂 B 100 重量部、及び前記高屈折率エラストマー A 1 ~ 15 重量部を含む高屈折率エラストマー含有樹脂組成物であって、

前記樹脂 B が、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、及びエラストマー樹脂からなる群から選ばれる 1 種以上であり、前記樹脂 B が連続相をなし、その内部に分散相として前記高屈折率エラストマー A を含みつつ、かつ、前記樹脂 B の屈折率 n_B が前記屈折率 n_{AC} より低い、上記 1) ~ 8) のいずれかに記載の高屈折率エラストマー A を含有する樹脂組成物。

10) 前記 n_A と n_B との差が 0.01 以下である、上記 9) に記載の高屈折率エラストマー A を含有する樹脂組成物。

11) 前記 n_B が、1.57 以上である、上記 9) 又は 10) に記載の高屈折率エラストマー A を含有する樹脂組成物。

12) 上記 9) ~ 11) のいずれかに記載の高屈折率エラストマー含有樹脂組成物であって、前記高屈折率エラストマー A が樹脂 B 中に均一に分散してなる、高屈折率エラストマーを A 含有する樹脂組成物。

13) 上記 9) ~ 12) に記載の高屈折率エラストマー含有樹脂組成物であって、前記高屈折率エラストマー A が樹脂 B 中に 0.07 ~ 5 μm の数平均分散粒径で分散してなる、高屈折率エラストマー A を含有する樹脂組成物。

10

20

30

40

50

14) 上記12)に記載の高屈折率エラストマー含有樹脂組成物であって、前記高屈折率エラストマーAが樹脂B中に分子相溶してなる、高屈折率エラストマーAを含有する樹脂組成物。

15) 上記9)~14)のいずれかに記載の高屈折率エラストマーAを含有する樹脂組成物の成形体であって、ASTM D1003によるヘイズ率が10%以下である、成形体。

【0011】

また本発明は、以下に示される一群の発明でもある。

(1) 芳香族チオアルキルアルコールの(メタ)アクリル酸エステルAMを主成分とする単量体の重合体であり、かつ、その屈折率 n_A が1.570以上である、高屈折率エラストマーAであって、該AMを主成分とする単量体の重合体であり、溶剤(主にメチルエチルケトン)に不溶であり、そのガラス転移温度が-10以下であり、かつ、その屈折率 n_{AC} が1.575以上である重合体ACを含む、高屈折率エラストマー。

(2) 前記重合体AC70~95重量%の存在下に重合されてなる重合体AS5~30重量%を含む多段重合体である前記高屈折率エラストマーA100重量%であって、該重合体ASが、そのガラス転移温度11以上であり、溶剤(主にメチルエチルケトン)可溶成分を含み、かつ、その屈折率 n_{AS} が前記 n_{AC} より低い、上記(1)に記載の高屈折率エラストマー。

(3) 前記AMが、ラジカル重合性基を1つのみ有する、上記(1)又は(2)に記載の高屈折率エラストマー。

(4) 前記AMが、フェニルチオエチルアクリレートである、上記(3)に記載の高屈折率エラストマー。

(5) 上記(1)~(4)のいずれかに記載の高屈折率エラストマーであって、低分子過氧化物含有量が500ppm以下である、高屈折率エラストマー。

(6) 樹脂B100重量部、及び前記高屈折率エラストマーA1~15重量部を含む高屈折率エラストマー含有樹脂組成物であって、

該樹脂Bが、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、及びエラストマー樹脂からなる群から選ばれる1種以上であり、該樹脂Bが、前記高屈折率エラストマーAを含みつつ、連続相をなし、かつ、該樹脂Bの屈折率 n_B が前記屈折率 n_{AC} より低い、上記(1)~(5)のいずれかに記載の高屈折率エラストマー含有樹脂組成物。

(7) 前記 n_A と n_B との差が0.01以下である、上記(6)に記載の高屈折率エラストマー含有樹脂組成物。

(8) 前記 n_B が、1.57以上である、上記(6)又は(7)に記載の高屈折率エラストマー含有樹脂組成物。

(9) 上記(6)~(8)のいずれかに記載の高屈折率エラストマー含有樹脂組成物であって、前記高屈折率エラストマーAが樹脂B中に均一に分散してなる、高屈折率エラストマー含有樹脂組成物。

(10) 上記(9)に記載の高屈折率エラストマー含有樹脂組成物であって、前記高屈折率エラストマーAが樹脂B中に0.07~5 μ mの数平均分散粒径で分散してなる、高屈折率エラストマー含有樹脂組成物。

(11) 上記(9)に記載の高屈折率エラストマー含有樹脂組成物であって、前記高屈折率エラストマーAが樹脂B中に分子相溶してなる、高屈折率エラストマー含有樹脂組成物。

(12) 上記(6)~(11)のいずれかに記載の高屈折率エラストマー含有樹脂組成物の成形体であって、ASTM D1003によるヘイズ率が10%以下である、成形体。

【発明の効果】

【0012】

本発明の高屈折率エラストマーAを高屈折率透明樹脂に配合して得た樹脂組成物は、透明性が高度に維持され、黄色度に優れ、耐衝撃性にも優れ、また着色した場合には発色性に優れる。

10

20

30

40

50

【発明を実施するための形態】

【0013】

(高屈折率エラストマーA)

本発明の高屈折率エラストマーAは、エラストマー成分として樹脂組成物の改質に寄与する材料であって、芳香族チオアルキルアルコールの(メタ)アクリル酸エステルAMを主成分とする単量体の重合体、即ち、AM由来の単位を主成分とする重合体Aであり、1.570以上、好ましくは1.576以上、より好ましくは1.581以上の高い屈折率 n_A を有し、かつ、ゴム弾性を有する重合体である。ここでAM由来の単位が主成分であるとは、共重合される(AM以外の)個々の単量体成分の使用量がAMの使用量を超えないことを意味する。高屈折率エラストマーA100重量%中の前記AM由来の単位の割合、基本的には、重合体Aの重合に供せられる単量体全量中の単量体AMの割合は、本発明のエラストマーAを高屈折率、かつ、低弾性とする観点から、50重量%以上であることが好ましく、より好ましくは71重量%以上、さらに好ましくは76重量%以上、さらに好ましくは81重量%以上であり、また94重量%以下であることが好ましく、89重量%以下であることがより好ましい。

10

【0014】

本発明の高屈折率エラストマーAは、エラストマー成分として樹脂組成物の改質に用いられるので、該樹脂成分(以下、マトリクス樹脂と称することもある。)への分散性を高める観点から、好ましくは、主に低弾性率、及び高屈折率に寄与し、AMを主成分とする単量体の重合体部位ACと、好ましくはその存在下に重合されてなり、主に分散性を高める作用を有する重合体部位ASと、を含む多段重合体であることが好ましい。ここでAMを主成分とする単量体の重合体とは、共重合される(AM以外の)個々の単量体成分の使用量がAMの使用量を超えないことを意味する。また前記重合体部位ASは、AMを主成分としない単量体から得られるものが好ましい。ここで「AMを主成分としない単量体」とは、最も使用量が多い単量体成分がAM以外のものである単量体を意味する。前記重合体部位AS中の、前記AMの割合は、50重量%未満、好ましくは48重量%以下であるが、より好ましくは33重量%以下、さらに好ましくは19.5重量%以下である。

20

【0015】

本発明のエラストマーAを高屈折率、かつ、低弾性率とする観点から、高屈折率エラストマーA100重量%中の重合体ACの割合、基本的には、重合体Aの重合に供せられる単量体全量中の重合体ACに供せられる単量体の割合は、70~95重量%であることが好ましく、より好ましくは76~89重量%である。

30

【0016】

本発明のエラストマーAをマトリクス樹脂に十分に分散させる観点から、高屈折率エラストマーA100重量%中の重合体ASの割合、基本的には、重合体Aの重合に供せられる単量体全量中の重合体ASに供せられる単量体の割合は、5~30重量%であることが好ましく、より好ましくは11~24重量%である。

【0017】

本発明のエラストマーAをマトリクス樹脂に添加した組成物の成形加工時に熱安定性を確保して良好な物性を有する成形体、特に黄色度に優れた成型体とする観点から、エラストマーAの低分子過酸化物含有量は、好ましくは500ppm以下、より好ましくは195ppm以下、さらには45ppm以下、特に実質的に0ppmであることが好ましい。ここで、実質的に0ppmとは、ガスクロマトグラフなどの測定機器で検出できないレベルを指す。ここで言う低分子とは、分子量500以下の分子を意味する。

40

【0018】

前記AC100重量%中の前記AM由来の単位の割合、基本的には、重合体ACの重合に供せられる単量体全量中の単量体AMの割合は、本発明のエラストマーAを高屈折率、かつ、低弾性とする観点から、50重量%より多いことを要するが、好ましくは71重量%以上、さらには76重量%以上、さらには81重量%以上であり、100重量%であって良く、好ましくは99.8重量%以下、より好ましくは99.4重量%以下、さらには

50

94重量%以下、より好ましくは89重量%以下である。

【0019】

また、前記ACは、耐衝撃性の発現の観点から、そのガラス転移温度(Tg)が-10以下であることが好ましく、より好ましくは-15.1以下、さらには-31以下が好ましく、また、メチルエチルケトンなどの溶剤に不溶であることが好ましく、さらに、その屈折率nACが1.575以上であることが好ましい。本発明において、重合体部位ACがメチルエチルケトンに不溶であるというのは、例えば重合体部位AC2gとメチルエチルケトン100gとを室温で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得られたゲル分が1.5g以上であることをいう。

【0020】

本発明の高屈折率エラストマーAは、芳香族チオアルキルアルコールの(メタ)アクリル酸エステルAMと必要に応じ他の単量体を、好ましくは多官能性単量体を少量含むように選択して、重合して得られる重合体AC存在下に、生成する重合体ASの屈折率が重合体ACの屈折率より低くなるよう選択した、前述のごとき他の単量体と必要に応じて芳香族チオアルキルアルコールの(メタ)アクリル酸エステルとからなる単量体の重合体であるASを重合することにより得ることができる。

【0021】

このとき、重合体ACの屈折率は、高屈折率エラストマーAの混合対象である樹脂Bの屈折率より高く(すなわち樹脂Bの屈折率は重合体ACの屈折率より低く)、重合体ASの屈折率は樹脂Bの屈折率より低く(すなわち樹脂Bの屈折率は重合体ASの屈折率より高く)なるようにこれらの組成を調整すると、透明性が高度に達成でき、同時に耐衝撃性がバランスよく発現するために、好ましい。

【0022】

なお、本明細書においては、ガラス転移温度Tgは、示差走査熱量計(DSC)を用いて実測してよいが、John Wiley & Son社出版「ポリマーハンドブック」1999年、第4版記載のもので代用することができる。共重合体である場合には、共重合体中の重量分率が3重量%以上を占める単量体単位に着目し、各単量体成分の単独重合体のガラス転移温度と使用した単量体の重量分率からFoxの式に基づいて算出したもので代用できるものとする。

【0023】

前記ASは、本発明の樹脂組成物の成型性を向上する観点から、メチルエチルケトンなどの溶剤に可溶性成分を含むことが好ましい。ここで重合体部位AS中のメチルエチルケトン可溶性成分とは、例えば重合体部位AS2gをメチルエチルケトン100gに室温で12時間浸漬した際に、メチルエチルケトンに溶ける成分をいう。また、重合体部位AS中のメチルエチルケトン不溶性成分とは、例えば重合体部位AS2gをメチルエチルケトン100gに室温で12時間浸漬した際に、メチルエチルケトンに溶けない成分をいう。本発明において「メチルエチルケトン可溶性成分を含む」とは、15重量%以上のメチルエチルケトン可溶性成分を含むことを言うが、メチルエチルケトン可溶性成分は、好ましくは26重量%以上、より好ましくは41重量%以上である。またメチルエチルケトン可溶性成分は、94重量%以下であることが好ましく、さらには79重量%以下、特に69重量%以下が好ましい。

【0024】

前記AS、又は後述するメチルエチルケトンなどの溶剤への可溶性成分は、高屈折率エラストマーAのハンドリングを容易にする観点から、そのガラス転移温度が11以上、より好ましくは51以上、さらには71以上であることが好ましく、また、さらに、その屈折率nASが前記屈折率nACより低いことが好ましく、このように屈折率nAC、及び屈折率nASの関係を設定することにより、高屈折率エラストマーAを高屈折率エラストマーA以外の樹脂に配合して得た成形体において、透明性を高度に維持でき、または透明でない場合でも着色した際の発色性を優れたものにできる。

【0025】

10

20

30

40

50

かかる本発明のエラストマー A は、後述するメチルエチルケトンなどの溶剤により不溶分と可溶分に分別される。そして、本発明のエラストマー A は、上述の如く、溶媒に不溶な成分である重合体 A C を 70 重量%以上含むので、高屈折率エラストマー A 中のメチルエチルケトンなどの溶剤への不溶成分の屈折率は基本的に前記重合体 A C の屈折率 n_{AC} とほぼ同じ値となり、また、前記高屈折率エラストマー A 中のメチルエチルケトンなどの溶剤への可溶成分の屈折率は基本的に前記重合体 A S の屈折率 n_{AS} とほぼ同じ値となる。

【0026】

このようにして、本発明の高屈折率エラストマー A の、メチルエチルケトンなどの溶剤への不溶成分の屈折率、即ち重合体 A C の屈折率 n_{AC} 、及びメチルエチルケトンなどの溶剤への可溶成分の屈折率、即ち重合体 A S の屈折率 n_{AS} は、前述のように分別によりメチルエチルケトンなどの溶剤への不溶成分とメチルエチルケトンなどの溶剤への可溶成分を得た後、それぞれを必要に応じて熱プレスなどでシート状に加工し、(株)アタゴ製アップ屈折率計 2 T などを用いて測定することができる。

10

【0027】

または、両成分の組成分析結果をもとに、当該成分を構成する単量体単位 i の重量分率 w_i と、その単独重合体の屈折率 n_i および比重 d_i を用いて、下記数式 1 により算出した当該成分の屈折率 n を用いることができる。

【0028】

【数 1】

20

$$n = \sum_i n_i \frac{w_i}{d_i} \quad (\text{数式 1})$$

【0029】

または、多段重合体においては、メチルエチルケトンなどの溶剤への不溶成分比率が 99 重量%以上の重合体 (A_b) の存在下に、前述した単量体 1 種以上をその転化率が 99 重量%以上となるように重合した場合には、得られた重合体 A を分別してメチルエチルケトンなどの溶剤への不溶成分の重量分率 w_{AC} およびメチルエチルケトンなどの溶剤への可溶成分の重量分率 w_{AS} を求め、これらと重合体 (A_b) の仕込み重量比率 c_{A_b} を用いて、それぞれを構成する単量体単位の組成比を算出し、数式 1 を適用してそれぞれの屈折率 n を求めてもよい。すなわち、 $(w_{AC} - c_{A_b})$ は重合した単量体由来の単位に帰属できるので、重合体 (A_b) を構成する単量体単位の組成比、および重合した単量体の組成比が既知であれば、重合体 A のメチルエチルケトンなどの溶剤への不溶成分の組成比が求まる。また重合体 A のメチルエチルケトンなどの溶剤への可溶成分の組成比には、重合した単量体成分の比率を適用することができる。なお数式 1 で用いる屈折率 n_i および比重 d_i には実測値を用いてよく、また John Wiley & Son 社出版「ポリマーハンドブック」1999年、第4版記載のもので代用することができる。

30

40

【0030】

本発明の高屈折率エラストマー A、特に、前記重合体 A C は芳香族チオアルキルアルコールの(メタ)アクリル酸エステル A M のみからなることができるが、他の単量体を共重合して用いることもできる。このようにして、A M 以外の単量体として重合体 A C や重合体 A S の重合に用いられる共重合可能な単量体は、言い換えればエチレン性不飽和単量体であり、反応性二重結合を 1 つ有する単官能性単量体、反応性二重結合以外の反応性基と反応性二重結合をともに含有する単量体、2 以上の反応性二重結合を分子内に有する多官能性単量体などが挙げられる。

【0031】

本発明の高屈折率エラストマー A を得るに際しては、公知の重合方法を用いることがで

50

きる。すなわち、カチオン重合法、アニオン重合法、ラジカル重合法、配位重合などを用いることができる。RAFT重合、ATRP法、GTRP法などのリビングラジカル重合法なども用いることができる。工業的には、ラジカル重合法が簡便で好ましく用いられる。

【0032】

また、本発明の高屈折率エラストマーAはバルク重合法で得ることができるが、気相重合、溶液重合、分散重合などの方法で得ることもできる。分散重合とは、懸濁重合、乳化重合、ミニエマルジョン重合、マイクロサスペンション重合、沈殿重合、乳化懸濁重合、懸濁シード重合などを含む概念である。このうち、多層構造・グラフト構造などを持たせることができることと有機溶剤を用いず環境上低負荷であるとの観点から、乳化重合、ミニエマルジョン重合、マイクロサスペンション重合が好ましく用いられ、特に好ましくは乳化重合が用いられる。

10

【0033】

高屈折率エラストマーAを溶液重合する際に用いる反応溶媒、分散重合する際に用いる乳化剤、分散剤、バッファー、共溶媒などの副原料、反応条件、溶液または分散液からの高屈折率エラストマーAの回収方法としては、既知の方法を適用できる。

【0034】

カチオン重合法で用いる重合開始剤としては芳香族スルホニウム塩や、ヨウ化水素などの酸を用いることができる。アニオン重合法で用いる重合開始剤としてはブチルリチウムなどのアルキルリチウムなどを上げることができる。ラジカル重合法で用いる重合開始剤としては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などのアゾ化合物、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、*t*-ブチルヒドロパーオキシド、*p*-メンタンヒドロパーオキシド、過酸化水素、過硫酸カリウムなどの過酸化物などを使用することができる。特に*t*-ブチルヒドロパーオキシド、過酸化水素、過硫酸カリウムに代表される水溶性の高い過酸化物を選択すると、高屈折率エラストマーA中の低分子量過酸化物含有量を低減でき、最終的に得られる成型体の黄色度が良好となることから、好ましい。ここで水溶性が高いとは、23での純水への溶解度が0.2重量%以上であることを意味し、好ましくは1重量%以上、さらには1.6重量%、さらには2重量%以上の溶解度を持つ過酸化物が好ましい。過酸化物は、熱分解によりラジカル生成させるだけでなく、鉄イオン錯体などの金属イオン成分と必要に応じてエチレンジアミン四酢酸二ナトリウムなどのキレート剤、ショ糖、ホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウムなどの還元剤を併用して、いわゆるレドックス開始剤として使用することができる。乳化重合を適用する場合にはラジカル重合法が好ましく用いられる。

20

30

【0035】

本発明の高屈折率エラストマーAを得るに際しては、2-エチルヘキシルチオグリコレート、*t*-ドデシルメルカプタン、*n*-ドデシルメルカプタン、ターピノーレンなどの連鎖移動剤を使用することができる。特に、メタクリル酸エステルとともに用いた場合には、重合体Aの熱安定性を高めることができる場合があり、好ましい。

【0036】

(芳香族チオアルキルアルコールの(メタ)アクリル酸エステルAM)

本発明に係る芳香族チオアルキルアルコールの(メタ)アクリル酸エステルAMの芳香族チオアルキル基としては、置換または未置換のフェニル基、ナフチル基、ピフェニル基などの芳香族基と、メチレン、エチレン、プロピレン、ブチレンなどのアルキレン基がチオエーテル結合を介して結合されたものを挙げるることができる。

40

【0037】

本発明に係る芳香族チオアルキルアルコールの(メタ)アクリル酸エステルAMとしては、不要な架橋構造を形成しないで、低いTgを付与する観点から、ラジカル重合性基を1つのみ有するものが好ましく、最も好ましいのは、フェニルチオエチルアクリレートである。フェニルチオエチルアクリレートは、例えば、大阪有機化学工業株式会社の製品名

50

「PhSEA」、BIMAX CHEMICALS社の製品名「BX-PTEA」として、市場より容易に入手することができる。

【0038】

前記芳香族基が置換基を有する場合には、置換基としてアルキル基、ハロゲン、カルボキシル基、アミノ基、スルホン基、シアノ基などを用いることができるが、ハロゲンを含まないことが廃棄時の問題が少なくて済み、好ましい。樹脂Bに配合して得た成形体の透明性が維持しやすく、着色した場合にも発色性にも優れる、との理由から、置換基を有さない芳香族基を用いることが好ましい。同じく透明性の理由から、前記アルキレン基としては、メチレン基またはエチレン基が好ましい。本発明でいう(メタ)アクリル酸とは、メタクリル酸および/またはアクリル酸を総じて指す。本発明の高屈折率エラストマーAに使用できる芳香族チオアルキルアルコールの(メタ)アクリル酸エステルAMのうち、樹脂Bに配合して得た成形体の耐衝撃性を良好に発現するために、モノ(メタ)アクリル酸エステルが好ましく用いられる。同じく耐衝撃性の理由から、アクリル酸エステルがより好ましく用いられる。

10

【0039】

(共重合可能な単量体)

以下、上述の共重合可能な単量体で挙げた反応性二重結合を1つ有する単官能性単量体、反応性二重結合以外の反応性基と反応性二重結合をともに含有する単量体、2以上の反応性二重結合を分子内に有する多官能性単量体につき説明する。

【0040】

前記反応性二重結合を1つ有する単官能性単量体としては、シアン化ビニル類、シアノ(メタ)アクリレート、芳香族ビニル系単量体類、(置換または未置換)アルキル(メタ)アクリレート類、芳香族(メタ)アクリレート類、(チオ)エーテル基含有ビニル類、ハロゲン化ビニル類、アルケン類、(メタ)アクリルアミド類、などが挙げられる。なお本発明において(メタ)アクリレートとはメタクリレートとアクリレートを総じて指し、(メタ)アクリルは同様にメタクリルとアクリルを総じて指す。前記シアン化ビニル類としてはアクリロニトリル、メタクリロニトリル等；シアノ(メタ)アクリレート類としてはシアノアクリレート、シアノメタクリレート等；芳香族ビニル系単量体類としては、スチレン、*p*-メチルスチレン、モノクロロスチレン、ジクロロスチレン、ビニルトルエン、ビニルナフタレン、ビニルピフェニル、1,1'-ジフェニルエチレン、アセナフチレン等；(置換または未置換)アルキル(メタ)アクリレート類としては、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、メトキシエチルアクリレート、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、シクロドデシルメタクリレート、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、アダマンチルメタクリレート等；芳香族(メタ)アクリレートとしては、フェニルアクリレート、フェニルメタクリレート、ベンジルアクリレート、ベンジルメタクリレート、フェノキシエチルアクリレート、*o*-フェニルフェニルオキシエチルアクリレート等；(チオ)エーテル基含有ビニル類としては、ビニルフェニルスルフィド等；ハロゲン化ビニル類としては塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル、クロロブレン等；アルケン類としてはエチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン等；(メタ)アクリルアミド類としてはアクリルアミド、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が挙げられる。

20

30

40

【0041】

前記反応性二重結合以外の反応性基と反応性二重結合をともに含有する単量体としては、水酸基、チオール基、アミノ基、エポキシ基、カルボン酸基、スルホン酸基、リン酸基、シアネート基、イソシアネート基、加水分解性シリル基などの基を有するビニル系単量体などがあり、中でもエポキシ基、加水分解性シリル基、チオール基など熱や水・酸化性物質の存在により反応可能な反応基を有するビニル系単量体が好ましく、特にエポキシ基

50

含有ビニル系単量体が簡便性から好ましく用いられる。これら反応性二重結合以外の反応性基は本発明の重合体中に組み込まれることにより、加工時にマトリクス樹脂や他の配合成分との反応により当該重合体のマトリクス樹脂への分散を促進するなど、外観や機械的特性などの物性改善に寄与する。またエポキシ基含有ビニル単量体を用いた場合には、それ自体が自己架橋して弾性重合体を与える場合がある。かかる単量体としては、例えばヒドロキシエチルメタアクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレートなどの水酸基含有ビニル系単量体；グリシジルメタアクリレート、(3,4-エポキシシクロヘキシル)メチルメタアクリレートなどのエポキシ基含有ビニル系単量体；アクリル酸、メタアクリル酸、マレイン酸などのビニルカルボン酸；2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、スチレンスルホン酸などのスルホン酸基含有ビニル系単量体；3-メタアクリロイルオキシプロピルジメトキシメチルシラン、3-アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルフェニルジメトキシメチルシランなどの加水分解性シリル基含有ビニル系単量体などを挙げることが出来る。

10

20

30

40

50

【0042】

前記2以上の反応性二重結合を分子内に有する多官能性単量体としては、アリル(メタ)アクリレート、エチレングリコールジメタアクリレート、1,3-ブチレングリコールジメタアクリレート、フルオレンビス(4-(メタ)アクリロイルオキシフェニル)などの(メタ)アクリレート系の多官能性単量体；ブタジエン、イソプレンなどのジエン類；ジビニルベンゼン、ジイソプロペニルベンゼン、ジビニルナフタレン、ジビニルアントラセンなどの芳香族ビニル系の多官能性単量体；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などの芳香族多価カルボン酸エステル類；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誘導体；トリアリルシアヌレートに代表されるシアヌル酸誘導体；トリ(メタ)アクリロイルヘキサヒドロトリアジン；2,2'-ジビニルピフェニル、2,4'-ジビニルピフェニル、3,3'-ジビニルピフェニル、4,4'-ジビニルピフェニル、2,4'-ジ(2-プロペニル)ピフェニル、4,4'-ジ(2-プロペニル)ピフェニル、2,2'-ジビニル-4-エチル-4'-プロピルピフェニル、3,5,4'-トリビニルピフェニルなどのピフェニル誘導体などがあげられる。ゲル分を生成することが好ましい場合には、アリル(メタ)アクリレートを用いると効率よく達成できる場合がある。イソシアヌル酸誘導体、シアヌル酸誘導体、ピフェニル誘導体は重合体の熱安定性を高める上で好ましく、特にトリアリルイソシアヌレート、2,2'-ジビニルピフェニル、2,4'-ジビニルピフェニル、3,3'-ジビニルピフェニル、4,4'-ジビニルピフェニルが最も好ましく用いられうる。

【0043】

これらのうち単独で重合して得られる重合体のガラス転移温度(T_g)が-15以下となる、例えば、ジエン類、特にブタジエンに代表される共役ジエン類、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレートなどの炭素数4~8の直鎖アルキルまたは分岐鎖アルキルのアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、メトキシエチルアクリレートなどのエーテル結合を含むアクリレートなどは、本発明において必須成分である芳香族チオアルキルアルコールの(メタ)アクリル酸エステルAMと共重合することにより、高い屈折率と低いT_gを有する共重合体を与えることができ、特に良好な耐衝撃性が必要な場合には好ましく用いられる。なかでもアクリレート類の使用は、耐光性や耐候性が良好である観点から好ましい。

【0044】

(多段重合体)

高屈折率エラストマーAに多段構造やグラフト構造を持たせることは、高屈折率エラストマーAを樹脂と配合して成型体とした際に透明性と耐衝撃性のバランスを良好に発現する目的で好ましく用いられる。かかる構造の高屈折率エラストマーAは、好ましくはミニエマルジョン重合、マイクロサスペンション重合、より好ましくは乳化重合により、所望

の単量体組成からなる第一成分を反応系に添加して重合し、第一成分からなる好ましくは粒子を得、次に同種または別組成の第二成分を反応系に添加して重合し、第二成分からなる重合体を第一成分からなる重合体の存在下に生成させることにより、さらに必要に応じて第三成分以降を繰り返し重合することにより、得ることができる。この際少なくともいづれかひとつの成分において、2以上の反応性二重結合を分子内に有する多官能性単量体および/または反応性二重結合以外の反応性基と反応性二重結合をともに含有する単量体を、必要に応じて反応性二重結合を1つ有する単官能性単量体とともに用いることにより架橋重合体とすることで、高屈折率エラストマーAにおいてメチルエチルケトンなどの溶剤に不溶な成分を生成させることができる。

【0045】

このようにして本発明の高屈折率エラストマーAを多段重合体とすることが好ましく、また、弾性寄与成分である重合体ACに分散寄与成分であるASがしっかり結合されるようにグラフト重合体とすることが好ましく、より好ましくはコア/シェル型のグラフト重合体とすることである。

【0046】

本発明の高屈折率エラストマーAを好ましくはコア/シェル型のグラフト重合体とした場合には、本発明に係る重合体ACはコア/シェル型のグラフト重合体のコア層となり、本発明に係る重合体ASはシェル層となり、分散寄与成分であるASがAの最も外側に分布するシェル層となり、分散に寄与せず、基本的に一定の大きさの弾性体とすることにより弾性付与効果が大きくなる弾性寄与成分であるACがAの内側に分布するコア層となる。

【0047】

このようにコア/シェル型のグラフト重合体とした本発明のエラストマーAは、後述するメチルエチルケトンなどの溶剤により不溶分と可溶分に分別された場合に、溶媒に不溶な成分は、コア層である重合体AC、及びそれにグラフトすることで溶媒に不溶となった重合体ASの一部のシェル層からなり、メチルエチルケトンなどの溶剤に可溶な成分は、重合体ACにグラフトしなかったフリーポリマーとなった重合体ASの一部となる。

【0048】

ここで、前記高屈折率エラストマーA中のメチルエチルケトンなどの溶剤への可溶成分の屈折率は基本的に前記重合体ASの屈折率 n_{AS} とほぼ同じ値となることは明らかであり、それはコア/シェル型グラフト重合体のシェル層の屈折率でもある。そして、前記高屈折率エラストマーA中のメチルエチルケトンなどの溶剤への不溶成分の屈折率は、コア層である重合体AC、及びそれにグラフトすることで溶媒に不溶となった重合体ASの一部からなるシェル層を含む粒子の屈折率となるが、本発明においては、高屈折率エラストマーA中の重合体ACの割合は70重量%以上であり、シェル層はほぼ球形と考えられるコア層の直径に比べて厚みが薄い前記球形の皮の部分なので、このメチルエチルケトンなどの溶剤への不溶成分の屈折率は基本的に前記重合体ACの屈折率 n_{AC} とみなすことができる。

【0049】

ここで、本発明の高屈折率エラストマーAをポリカーボネート系樹脂に配合する場合には、相溶性の観点から、重合体ASを得る最終段の重合において、メチルメタクリレートの主成分とする単量体を用いることが好ましい。さらには、重合体AS全体においてメチルメタクリレートが主成分であることがより好ましい。重合体ASを重合して得るに際して、メチルメタクリレートは、前述の共重合可能な単量体に挙げた単量体や、芳香族チオアルキルアルコールの(メタ)アクリル酸エステルAMとともに使用することが出来る。前記のメチルメタクリレートが主成分であるとは、共重合される個々の単量体成分の使用量がメチルメタクリレートの使用量を超えないことを意味し、好ましくは使用する単量体の50重量%以上、より好ましくは56重量%以上、さらには67重量%以上をメチルメタクリレートで占めることが好ましい。メチルメタクリレートは単独で使用することが出来るが、メタクリレート以外の単量体、例えばエチルアクリレートなどのアルキルアクリ

10

20

30

40

50

レートなどと共重合することが、熱安定性の観点から好ましい。重合体 A S を得るに際して使用する単量体の組み合わせの好ましい例として、メチルメタクリレート/エチルメタクリレート、メチルメタクリレート/スチレン、メチルメタクリレート/フェニルメタクリレート、より好ましい例としてメチルメタクリレート/フェニルチオエチルアクリレート、メチルメタクリレート/フェノキシエチルアクリレート、メチルメタクリレート/フェニルアクリレート、メチルメタクリレート/フェニルチオエチルアクリレート/スチレン、メチルメタクリレート/フェノキシエチルアクリレート/スチレン、メチルメタクリレート/フェニルメタクリレート/エチルアクリレート、メチルメタクリレート/フェニルメタクリレート/フェニルチオエチルアクリレート、メチルメタクリレート/フェニルメタクリレート/フェノキシエチルアクリレート、メチルメタクリレート/フェニルメタクリレート/フェニルアクリレートなどを挙げることができる。

10

【0050】

(粒子)

本発明の高屈折率エラストマー A は、耐衝撃性を良好に発現するために、粒子であることが好ましく、樹脂 B 中で良好な分散状態を取るために、多段重合体粒子であることが好ましく、より好ましくはコア/シェル型のグラフト重合体とすることである。耐衝撃性と透明性を両立するために、粒子径の上限は $5 \mu\text{m}$ が好ましく、さらには $1 \mu\text{m}$ 、さらには $0.6 \mu\text{m}$ 、特に $0.37 \mu\text{m}$ 、下限は $0.07 \mu\text{m}$ が好ましく、さらには $0.12 \mu\text{m}$ 、さらには $0.16 \mu\text{m}$ 、特に $0.21 \mu\text{m}$ である。

【0051】

20

多段重合体粒子とするには、好ましくは乳化重合などの分散重合で、必要に応じてポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリ(スチレン-アルキルアクリレート)共重合体などのコアを形成し、これらコアは前述の多官能性単量体を併用して架橋していても架橋していなくてもよく、その存在下に、芳香族チオアルキルアルコールの(メタ)アクリル酸エステル AM、好ましくはフェニルチオエチルアクリレートを、必要に応じてブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、n-オクチルアクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、メトキシエチルアクリレートなどのアルキルアクリレート、さらに必要に応じて前述の多官能性単量体とともに重合し、エラストマー成分を形成させ、さらにその存在下にメチルメタクリレート、スチレンなどの単独重合体のガラス転移温度が 70 を超える単官能性単量体を、必要に応じて、フェニルチオエチルアクリレート、エチルアクリレート、メチルアクリレートなどのアクリレート、前記の反応性二重結合以外の反応性基と反応性二重結合をともに含有する単量体とともに重合する方法などを採用することができる。

30

【0052】

(分別溶媒)

本発明の高屈折率エラストマー A をメチルエチルケトンなどの溶剤により不溶分と可溶分に分別するに際して使用できる分別溶媒としては特に限定はないが、好ましくは高屈折率エラストマー A の良溶媒であり、特に好ましくはメチルエチルケトンを使用できる。これら溶剤への不溶分、溶剤への可溶成分の割合を求めるに当たっては、たとえば乳化重合で製造した場合などに混入した乳化剤などの副原料由来の挟雑物は考慮に入れない。挟雑物は水またはメタノールにより分離することができる。具体的には、メチルエチルケトン可溶分をメタノールに再沈殿して回収した固形成分を高屈折率エラストマー A のメチルエチルケトンへの可溶成分、メタノール可溶成分を挟雑物とみなすことができる。この場合、メチルエチルケトンへの不溶成分およびメチルエチルケトンへの可溶成分の重量は、それぞれメチルエチルケトン不溶分、およびメチルエチルケトン可溶分からのメタノール再沈殿回収固形物を乾固し、それらの重量を精秤することにより求めることができる。本発明の高屈折率エラストマー A に占める不溶成分の割合は 0.01 重量% ~ 99.99 重量% であり、対応して可溶成分の割合は 99.99 重量% ~ 0.01 重量% であり、好ましくはメチルエチルケトンへの不溶分が 55 重量% ~ 99 重量% でメチルエチルケトンへの可溶成分が 45 重量% ~ 1 重量%、より好ましくはメチルエチルケトン不溶分が 76 重

40

50

量% ~ 97重量%でメチルエチルケトンへの可溶成分が24重量% ~ 3重量%である。

【0053】

(高屈折率エラストマー含有樹脂組成物)

本発明の高屈折率エラストマー含有樹脂組成物は、上述の本発明の高屈折率エラストマーA 1 ~ 15重量部、好ましくは2.6 ~ 9.5重量部が、高屈折率エラストマーA成分以外の後述する樹脂B 100重量部に添加されてなる樹脂組成物である。

【0054】

本発明に係る前記樹脂Bの屈折率 n_B は、前記 n_{AC} より低いことを要し、前記 n_{AS} より高いことが好ましく、より好ましくは、前記高屈折率エラストマーAの屈折率 n_A と n_B との差が0.01以下であることであり、このように屈折率 n_{AC} 、屈折率 n_{AS} 、屈折率 n_B の関係を設定することにより、本発明の樹脂組成物からなる成形体において、透明性を高度に維持でき、また透明性に関係ない場合であっても着色した際の発色性に優れたものにできる。

10

【0055】

本発明の高屈折率エラストマーAと樹脂Bとの混合は、通常の公知の混練機械によって行なわれる。このような機械としては、ミキシングロール、カレンダーロール、バンバリミキサー、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。

【0056】

(樹脂B)

本発明に用いる樹脂Bは、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、及びエラストマー樹脂から選択される少なくとも1つである。前記樹脂Bは本発明の樹脂組成物中で連続相をなし、本発明の高屈折率エラストマーAをその内部に分散相として含むことができる。

20

【0057】

本発明の高屈折率エラストマーAを、前記樹脂の中でも特に透明な樹脂と組み合わせたときには、得られる樹脂から透明な成形体を得易くなるので好ましい。また不透明な樹脂と組み合わせた場合であっても、着色したときの発色性に優れる。このような本発明の高屈折率エラストマーA添加による効果を十分に発揮せしめる観点から、屈折率が1.57を超える樹脂を樹脂Bとして用いることが好ましい。

【0058】

これらの樹脂の中でも、機械的強度に優れる成形体が低コストかつ大量に製造できるので樹脂Bを熱可塑性樹脂とすることが好ましく、熱可塑性樹脂の中でも透明、かつ高強度の樹脂である芳香族ポリカーボネート樹脂を用いることが好ましい。かかる樹脂に耐衝撃性を改良するに十分な配合量のエラストマー成分を用いると、具体的には例えば該樹脂100重量部に対して4重量部のエラストマーを配合すると、従来技術では2mm厚みでJIS K7105によるヘイズ率が10%以下の透明性を確保することはまず不可能だったが、本発明の高屈折率エラストマーAを屈折率1.57以上の樹脂Bとともに用いた場合には、ヘイズ率が10%以下、好ましくは7%以下、より好ましくは4%以下となり、透明性と耐衝撃性が高度に両立した成型体を得ることができ、好ましい。

30

【0059】

本発明に用いる樹脂Bが透明樹脂である場合には、その屈折率 n_B は、前述の重合体Aのメチルエチルケトンなどの溶剤への不溶成分やメチルエチルケトンなどの溶剤への可溶成分と同様に屈折率計を用いて求めることができる。またその成分が既知である場合には、前述のごとくJohn Wiley & Son社出版「ポリマーハンドブック」1999年、第4版記載のもので代用することができる。樹脂Bが共重合体である場合には、重合体Aの各成分の場合と同様に前述の数式1を用いて、屈折率 n_B を求めることができる。樹脂Bが互いに相溶する複数の重合体成分からなる場合には、各重合体成分 p の重量分率 w_p と、その屈折率 n_p および比重 d_p を用いて、下記数式2により算出した値を用いることができる。

40

【0060】

50

【数 2】

$$n_B = \sum_p n_p \frac{W_p}{d_p} \quad (\text{数式 2})$$

【0061】

ここで用いる各重合体成分の屈折率 n_p および比重 d_p は実測値でよく、また John Wiley & Son 社出版「ポリマーハンドブック」1999年、第4版記載のもので代用することができる。 10

【0062】

本発明においては、樹脂 B は連続相であることが好ましく、樹脂 B 成分中に高屈折率エラストマー A 成分が均一に分散してなることが、耐衝撃性を良好にする観点や、加工性を改良する観点から好ましい。

【0063】

前記「均一に分散してなる」とは、例えば本発明の高屈折率エラストマー A を、その特に好ましい実施態様の一つである粒子として形成し、その粒子の樹脂 B 中での数平均分散粒子径の上限を、好ましくは $5 \mu\text{m}$ 、さらには $1 \mu\text{m}$ 、さらには $0.6 \mu\text{m}$ 、特に $0.37 \mu\text{m}$ とし、かつ、その下限を、好ましくは $0.07 \mu\text{m}$ 、さらには $0.12 \mu\text{m}$ 、さらには $0.16 \mu\text{m}$ 、特に $0.21 \mu\text{m}$ とすることである。分散粒子径は高屈折率エラストマー A と樹脂 B を含む本発明の樹脂組成物の透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察を行うことにより求めることができる。 20

【0064】

また、別な態様による前記「均一に分散してなる」とは、例えば本発明の高屈折率エラストマー A を、その好ましい実施態様の一つである分子量 $5,000$ 以上、好ましくは $11,000$ 以上、さらには $51,000$ 以上、 1000 万以下、好ましくは 700 万以下の直鎖または分岐鎖状高分子として形成し、樹脂 B 中で単一分子で分散したいわゆる分子相溶してなるようにすることである。分子相溶しているかどうかは、高屈折率エラストマー A、及び樹脂 B を含む本発明の樹脂組成物の成形体を透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察し、高屈折率エラストマー A がドメインを有するかどうかにより判断することができる。 30

【0065】

(熱可塑性樹脂)

前記熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエステルカーボネート樹脂、ポリアリーレンエーテル樹脂、ポリアリーレンスルフィド樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリスルホン系樹脂、ポリアリーレン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ポリケトン樹脂、ポリエーテルケトン樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリアリーールケトン樹脂、ポリエーテルニトリル樹脂、液晶樹脂、ポリベンズイミダゾール樹脂、ポリパラバン酸樹脂、ジエン化合物、マレイミド化合物、芳香族アルケニル化合物、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステルおよびシアン化ビニル化合物からなる群より選ばれる 1 種以上のビニル単量体を重合若しくは共重合させて得られるビニル系重合体若しくは共重合体樹脂、またはそのアミン変性樹脂もしくは脱アルコール化 (酸無水物化) 樹脂、ポリオレフィン系樹脂、塩化ビニル系樹脂などがあげられる。これらは単独で、あるいは 2 種以上をブレンドして用いることができる。 40

【0066】

透明性の観点から、特に芳香族ポリカーボネート樹脂、非晶質ポリエステル樹脂、ポリエステルカーボネート樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリスルホン樹脂、非結晶性のビニル系重合体または共重合体樹脂、塩化ビニル樹脂が好ましい。

【0067】

さらに耐衝撃性の観点から、芳香族ポリカーボネート樹脂が最も好ましい。

【0068】

(熱硬化性樹脂)

前記熱硬化性樹脂としては、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、熱硬化性ポリエステル樹脂(不飽和ポリエステル樹脂)、アルキド樹脂、シリコーン樹脂、ウレタン樹脂、ポリビニルエステル樹脂、ポリフタル酸ジアリル樹脂、ビスマレイミド-トリアジン樹脂、フラン樹脂、キシレン樹脂、グアナミン樹脂、マレイン樹脂、ジシクロペンタジエン樹脂、オキセタン樹脂、シアネートエステル樹脂等が挙げられる。

【0069】

(エラストマー樹脂)

前記エラストマー樹脂としては、天然ゴムの他、ブチルアクリレートゴム、エチルアクリレートゴム、オクチルアクリレートゴムなどのアクリルゴム、ブタジエン-アクリロニトリル系共重合体などのニトリルゴム、クロロプレンゴム、ブタジエンゴム、イソプレンゴム、イソブチレンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、メチルメタクリレート-ブチルアクリレートブロック共重合体、スチレン-イソブチレンブロック共重合体、スチレン-ブタジエンブロック共重合体、水添スチレン-ブタジエンブロック共重合体、エチレン-プロピレン共重合体(EPR)、水添エチレン-ブタジエン共重合体(EPDM)、ポリウレタン、クロロスルホン化ポリエチレン、シリコーンゴム(ミラブル型、室温加硫型など)、ブチルゴム、フッ素ゴム、オレフィン系熱可塑性エラストマー、スチレン系熱可塑性エラストマー、塩ビ系熱可塑性エラストマー、ウレタン系熱可塑性エラストマー、ポリアミド系熱可塑性エラストマー、ポリエステル系熱可塑性エラストマー、フッ素系熱可塑性エラストマー、シリコーン系熱可塑性エラストマー等の合成ゴムが挙げられる。

【0070】

(その他添加剤)

本発明の高屈折率エラストマー含有樹脂組成物には、必要に応じて、通常使用される配合剤、すなわち、酸化防止剤、滴下(ドリップ)防止剤、難燃剤、耐衝撃性改良剤、可塑剤、滑剤、高分子量ポリメチルメタクリレート系樹脂などの熔融粘度(弾性)調整剤、紫外線吸収剤、顔料、ガラス繊維などの繊維強化剤、帯電防止剤、テルペン樹脂・アクリロニトリル-スチレン共重合体などの流動性改良剤、モノグリセリド・シリコーンオイル・ポリグリセリンなどの離型剤、相溶化剤、及び充填剤とマトリクス樹脂とのカップリング剤等を適宜配合することができる。

【0071】

前記酸化防止剤としては、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る。これらは単独で、または組み合わせて使用することができる。

【0072】

前記滴下防止剤、特に、UL-94試験などの燃焼試験時の滴下防止剤、としては、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデンなどのフッ素系樹脂、またはポリテトラフルオロエチレンと(メタ)アクリル酸エステル、芳香族アルケニル化合物、シアン化ビニルなどを重合して得られる重合体などの他の重合体とを複合化させた粉体、ポリオルガノシロキサンまたはシリコーン樹脂、ポリアミドイミドなどを用いることが可能であり、その量はマトリクス樹脂100重量部あたり好ましくは2重量部以下、より好ましくは1重量部以下、さらには0.6重量部以下であり、好ましくは0.1重量部以上の範囲で用いると、滴下が問題となる場合に、その防止効果が得られて好ましい。

【0073】

前記難燃剤としては、赤リン、ビスフェノール-ビス(ジフェニルフォスフェート)やトリフェニルフォスフェートに代表されるリン酸エステル、縮合リン酸エステル、テトラプロモビスフェノール-A、トリス(2,3-ジプロモプロピル)イソシアヌレート、ヘキサプロモシクロデカン、フォスファゼン、メラミンシアヌレート、尿素樹脂などが挙げ

10

20

30

40

50

られる。樹脂 B が芳香族ポリカーボネート樹脂である場合には、パーフルオロブタンスルホン酸カリウム、ジフェニルスルホン - 3 - スルホン酸カリウム、4 - メチル - N - (4 - メチルフェニル) スルフォニル - ベンゼンスルフォンアミドのカリウム塩、ジフェニルスルホン - 3 - 3' - ジスルホン酸カリウム、パラトルエ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、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムなどの有機スルホン酸の金属塩を用いることができる。

【0074】

前記耐衝撃性改良剤としては、ブタジエン - メチルメタクリレート - スチレン共重合体 (MBS)、アルキル (メタ) アクリレートゴムまたはポリオルガノシロキサンとアルキル (メタ) アクリレートゴムからなる複合ゴムにメチルメタクリレート、スチレン、アクリロニトリルなどをグラフト共重合したもの、ポリオルガノシロキサン存在下にビニル系単量体をグラフト共重合したもの等が挙げられる。等が挙げられる。

10

【0075】

前記充填剤としてはタルク・マイカ・炭酸カルシウム・シリカ・ポリオルガノシルセスキオキサン・酸化チタン・酸化亜鉛ナノ微粒子・ジルコニア・層状珪酸塩・金属微粒子・フラレン・カーボンナノチューブ・マルチウォールカーボンナノチューブ・カーボンブラック・フライアッシュ・ウイスカなど、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・脂肪酸エステルなどが挙げられる。

【0076】

前記繊維強化剤としてはガラス繊維・植物繊維・炭素繊維などが挙げられる。

20

【0077】

前記相溶化剤としては、エポキシ基含有ポリオルガノシロキサンなどの官能基含有ポリオルガノシロキサン、(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などが挙げられる。

【0078】

前記充填剤とマトリクス樹脂との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などが挙げられる。

【0079】

前記マトリクス樹脂が熱可塑性樹脂あるいはエラストマーである場合には、フェノール樹脂などの前記熱硬化性樹脂を炭化促進剤として少量添加する事が出来る。

30

【0080】

最終的にヘイズ率が5%以下の透明な成型体を得る場合には、繊維強化剤、充填剤、滴下防止剤の使用は避けることが好ましい。

【0081】

(成型法)

本発明の樹脂組成物の成型法としては、本発明の高屈折率エラストマー A と熱可塑性樹脂から得られる場合は通常熱可塑性樹脂組成物の成形に用いられる成型法、すなわち、射出成型法、押出成型法、ブロー成型法、カレンダー成型法、インフレーション成型法、回転成型法、射出プレス成型法などを適用することができる。また熱硬化性樹脂とから得られる場合には、型などに本発明の樹脂組成物を導入した後、加熱などにより硬化させる方法などを適用することができる。エラストマーとから得られる場合には、例えば、スラッシュ成形、射出成形や熱プレス成形といった成形方法で、成形目的に応じた形状に成形され、必要に応じて加硫されて成形品となる。

40

【0082】

(用途)

本発明の樹脂組成物から得られる成形品は、耐衝撃性に優れ、着色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、例えば、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

50

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、接着剤、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・シフトレバーなどの自動車部材、ワイヤーシース・ドア・窓・パーティション・ファンなどの建築部材、道路・空港・駅・港などの標識、各種医療機器、各種介護用品、玩具、スポーツ用品、シールド・プロテクター・ゴーグル・ヘルメット・マスクなどの保護具、鉄道の窓・表示装置・照明・運転席パネルなどの車両部材、航空機の窓・操縦席パネルなどの航空機部材、船舶などの部材、家具など、耐衝撃性と着色性などが必要となる用途があげられる。さらには、前述のオフィス製品・家電製品・産業機器・医療機器・介護用品の窓部や表層部などの透明性が必要な部位、照明・電飾や表示装置の光透過性を有する部位、航空機・船舶・鉄道車両・自動車・建築物などの窓、パーティション・ドア・展示設備などの透明性が必要な建築部材、標識の表面層など、耐衝撃性と透明性が必要となる用途が挙げられる。

【実施例】

【0083】

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。

【0084】

（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130、1時間乾燥し、その乾燥後の重量を固形成分比率として精秤した。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3により重合転化率を算出した。なお、この数式3において、連鎖移動剤は仕込み単量体として取り扱った。

【0085】

【数3】

重合転化率(%)

$$= \left[\frac{\text{仕込み原料総重量} \times \text{固形成分比率} - \text{水・単量体以外の原料総重量}}{\text{仕込み単量体重量}} \right] \times 100 \quad (\text{数式3})$$

【0086】

（体積平均粒子径）

エラストマー粒子、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。

【0087】

（メチルエチルケトン不溶成分およびメチルエチルケトン可溶成分の回収、メチルエチルケトン不溶成分重量分率）

本発明の高屈折率エラストマーA約2gを精秤し、次に、フリーポリマーの抽出溶媒であるメチルエチルケトン約100gの中に室温で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、メチルエチルケト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、メチルエチルケトン不溶成分として回収した。その乾燥後の重量をメチルエチルケトン不溶成分重量とした。

【0088】

次に先のメチルエチルケトン可溶成分の上澄みすべてをあわせて溶液が約20gになるまで濃縮し、これを300ml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、濾別した後に、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、メチルエチルケトン可溶成分とした。乾燥後の重量をメチルエチルケトン可溶成分重量とした。

10

【0089】

メチルエチルケトン不溶成分重量分率は下記数式4により求めた。

【0090】

【数4】

メチルエチルケトン不溶成分重量分率

$$= \left[\frac{\text{メチルエチルケトン不溶成分重量}}{\text{メチルエチルケトン不溶成分重量} + \text{メチルエチルケトン可溶成分重量}} \right] \times 100 \quad (\text{数式4})$$

20

【0091】

（低分子過氧化物含有量）

高純度アセトン（関東化学製 5000倍濃縮）を用いて重合体試料の2重量%溶液を調整し、一晚抽出を行った後、ディスクフィルターでろ過し、ガスクロマトグラフィー/質量分析（GC/MS）測定により、合成に際して用いた過酸化物の残留量の定量分析を行った。GCにはAgilent Technologies製GC6890plus、MSにはAgilent Technologies製5973、カラムにはAgilent Technologies製DB-1701 0.25mmIDx30mを用いた。検出限界は50ppmである。

30

【0092】

（ガラス転移温度）

セイコーインスツルメンツ製の示差走査熱量分析装置（DSC）SSC-5200を用い、試料を一旦140まで昇温した後、10/分の速度で-60まで温度を下げる予備調整を経て5分間保持した後、10/分の昇温速度で140まで昇温する間の測定を行い、得られたDSC曲線からガラス転移開始点を読み取り、ガラス転移温度を求めた。

【0093】

（耐衝撃性）

ASTM D-256に準じて、アイゾット試験により評価した。

40

【0094】

（全光線透過率・ヘイズ率）

サンプルの全光線透過率、及びヘイズ率を、JIS K7105に準じて、日本電色工業（株）製のヘイズメーターNDH2000により測定した。

【0095】

（黄色度）

JIS K7105に準じて、日本電色工業（株）製の測色色差計ZE-2000により測定した。

【0096】

（屈折率）

50

JIS K 7142 に準じて、アタゴ社製アッペ屈折計 2 T を用いて、ナトリウム D 線波長における屈折率 (n_D) を測定した。

【0097】

(流動性)

JIS K 7210 および ISO 7391-1 に準じて、300 で 1.2 kg 荷重にて、東洋精機製作所製メルトインデクサー P-101 を用いて測定した。

【0098】

(難燃性)

UL-94 垂直試験 (19 mm フレーム) に準じて、難燃性を評価した。

【0099】

(製造例 1) エラストマー粒子 (R-1) の製造

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 7 口フラスコに、イオン交換水 180 重量部、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム (SDBS、花王株式会社製、商品名：ネオレックス G15) 0.04 重量部 (固形分) を仕込み、窒素を 0.1 L/min で吹き込みながら 50 に昇温した。50 到達後 1 時間経過してから、フェニルチオエチルアクリレート (PhSEA、大阪有機化学工業株式会社製) 8.3 重量部、ブチルアクリレート (BA) 0.2 重量部、アリルメタクリレート (AlMA) 0.04 重量部、t-ブチルヒドロパーオキサイド (tBHP) 0.005 重量部の混合物を一度に加えた。15 分後、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム 0.006 重量部、硫酸鉄 (II) 7 水和物 0.0015 重量部、ロンガリット 0.05 重量部を一度に加え、重合を開始させた後、1 時間保持した。

【0100】

次に、SDBS 0.12 重量部を加えた後、PhSEA 74.7 重量部、BA 1.8 重量部、AlMA 0.6 重量部、tBHP 0.02 重量部の混合物を 5 時間にわたって連続追加した。この混合物の連続追加開始と同時に、SDBS 0.5 重量部の 5% 水溶液の 3 時間にわたる連続追加を同時に開始した。混合物の連続追加終了から 30 分の値に tBHP 0.01 重量部を追加し、1 時間の後重合を実施し、フェニルチオエチルアクリレートを主成分とする単量体混合物の重合体であるエラストマー粒子 (R-1) のラテックスを得た。固形分濃度 24 重量%、重合転化率 100 重量%、体積粒子径 220 nm であった。

【0101】

該ラテックス 5 g にメタノール 45 g と塩化カルシウム 35 重量% 水溶液 0.1 g を加え、エラストマー粒子 (R-1) の固形分を回収した。屈折率 1.595、メチルエチルケトン不溶成分重量分率 99 重量%、ガラス転移温度 -15.5 であった。

【0102】

(実施例 1) 多段重合体粒子 (G-1) の製造

製造例 1 のエラストマー粒子 (R-1) のラテックスの製造に引き続いて、そこに、メチルメタクリレート (MMA) 10 重量部、PhSEA 2.8 重量部、スチレン (St) 2.2 重量部、tBHP 0.06 重量部の混合物を 1 時間にわたり連続追加した。30 分の後、tBHP 0.05 重量部を加え、さらに 2 時間の後重合を行い、多段重合体粒子 (G-1) のラテックスを得た。固形分濃度 24 重量%、前記単量体混合物の重合転化率 99 重量%、体積平均粒子径 240 nm であった。

【0103】

塩化カルシウム 5 重量部を含むイオン交換水 1000 重量部を 40 に加温し、攪拌しながら、前記多段重合体粒子 (G-1) のラテックス 100 重量部 (固形分) を徐々に加え、攪拌下 70 まで加熱した後に、脱水、流水で洗浄を行い、乾燥させて多段重合体粒子 (G-1) の顆粒を得た。多段重合体粒子 (G-1) の屈折率は 1.584、過酸化物含有量は検出限界以下であった。メチルエチルケトン不溶成分の重量分率は 90.5 重量%、屈折率は 1.591 であり、メチルエチルケトン可溶成分の屈折率は 1.525、ガラス転移温度は 75 であった。

10

20

30

40

50

【0104】

(実施例2) 多段重合体粒子(G-2)の製造

製造例1のエラストマー粒子(R-1)のラテックスに、ロンガリット0.15重量部を加えた後、MMA 1.5重量部、St 13.5重量部とtBHP 0.1重量部の混合物を2時間にわたり連続追加した。30分の後、tBHP 0.05重量部を加え、その30分後、ロンガリット0.1重量部を加え、さらに2時間の後重合を行い、多段重合体粒子(G-2)のラテックスを得た。固形分濃度23重量%、前記単量体混合物の重合転化率97重量%、体積平均粒子径235nmであった。

【0105】

塩化カルシウム5重量部を含むイオン交換水1000重量部を10に維持し、攪拌しながら、前記多段重合体粒子(G-2)のラテックス100重量部(固形分)を徐々に加え、攪拌下60まで加熱した後に、脱水、流水で洗浄を行い、乾燥させて多段重合体粒子(G-2)の顆粒を得た。多段重合体粒子(G-2)の屈折率は1.593、過酸化物含有量は検出限界以下であった。メチルエチルケトン不溶成分の重量分率は92.7重量%、屈折率は1.594であり、メチルエチルケトン可溶成分の屈折率は1.573、ガラス転移温度は100であった。

10

【0106】

(実施例3) 多段重合体粒子(G-3)の製造

製造例1のエラストマー粒子(R-1)のラテックスに、ロンガリット0.15重量部を加えた後、St 15重量部とt-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート0.15重量部の混合物を2時間にわたり連続追加した。さらに2時間の後重合を行い、多段重合体粒子(G-3)のラテックスを得た。

20

【0107】

以降の操作は実施例2同様とした。多段重合体の屈折率は1.594、過酸化物含有量は590ppmであった。メチルエチルケトン不溶成分の重量分率は93.5重量%、屈折率は1.594であり、メチルエチルケトン可溶成分の屈折率は1.592、ガラス転移温度は100であった。

【0108】

(実施例4~6) 樹脂組成物の製造

表1に示すとおり、実施例1~3で作製した多段重合体粒子(G-1)~(G-3)の粉体4重量部を、ポリカーボネート(PC)樹脂(住友ダウ株式会社製、商品名:カリバ-301-15)100重量部に対して配合した。得られた配合物を二軸押出機(株式会社日本製鋼所製TEX44SS)で260にて熔融混練し、ペレットを製造した。当該ペレットを用いて流動性を測定した結果を表1に示す。

30

【0109】

得られたペレットを用い、シリンダー温度280に設定したFANUC製の100B射出成形機で1/8インチ・1/4インチのテストピースと厚さ75mm x 50mm x 2mmのプレートを作成した。該テストピースを用いて耐衝撃性を評価し、プレートを用いて光学特性(全光線透過率・ヘイズ率・黄色度)を測定した結果を表1に示した。

40

【0110】

(比較例1)

フェニルチオエチルアクリレートを含む多段重合体粒子(G-1)を用いず、ポリカーボネート樹脂のみを用いた以外は、実施例4と同様にしてサンプルを作製し各種測定・評価を実施した。結果を表1に示す。当該ポリカーボネート樹脂のみからなる厚さ2mmのプレートを用いて測定した屈折率は1.587であった。

【0111】

(比較例2)

フェニルチオエチルアクリレートを含む多段重合体粒子(G-1)に代えて、そのものの屈折率が1.555であり、メチルエチルケトン不溶成分の屈折率が1.550、メチ

50

ルエチルケトン可溶成分の屈折率が 1.591、ガラス転移温度が 98 であるメチルメタクリレート - ブタジエン - スチレン系共重合体樹脂 (MBS - 1、ただしブタジエン - スチレンからなるコア含有量は 81 重量%であり、そのガラス転移温度は -4 であり、スチレン - メチルメタクリレート - 4 - ヒドロキシブチルアクリレート共重合体からなるシェル含有量が 19 重量%である)を用いた以外は、実施例 4 と同様にしてサンプルを作製し各種測定・評価を実施した。結果を表 1 に示す。

【0112】

(比較例 3)

フェニルチオエチルアクリレートを含む多段重合体粒子 (G - 1) に代えて、そのものの屈折率が 1.509 であり、メチルエチルケトン不溶成分の屈折率が 1.510、メチルエチルケトン可溶成分の屈折率が 1.487、ガラス転移温度が 81 であるブタジエン - メチルメタクリレート - ブチルアクリレート共重合体 (MBS - 2、ただし、ブタジエン重合体からなるコア含有量 80 重量%であり、そのガラス転移温度は -77 であり、メチルメタクリレート - ブチルアクリレート共重合体からなるシェル含有量が 20 重量%である)樹脂を用いた以外は、実施例 2 と同様にしてサンプルを作製し各種測定・評価を実施した。結果を表 1 に示す。

【0113】

【表 1】

				実施例 4	実施例 5	実施例 6	比較例 1	比較例 2	比較例 3	
配合	PC	部数		100	100	100	100	100	100	
	多段重合体 粒子	サンプル番号		G-1	G-2	G-3	-	MBS-1	MBS-2	
		部数		4	4	4	-	4	4	
加工性	流動性	300°C, 1.2kg 荷重		15	15	16	16	15	15	
物性	光学特性	全光線透過率	2mm	89%	87%	85%	89%	83%	43%	
		ヘイズ率	2mm	3.0%	7.2%	12%	0.9%	67%	97%	
		黄色度	2mm	4.1	4.2	6.5	1.5	12.6	3.1	
	耐衝撃性	Izod 強度	1/4	0°C	15	14	12	13	12	34
				インチ	23°C	20	17	16	14	15
			1/8	0°C	66	63	60	59	15	64
インチ				23°C	74	74	66	75	67	65

【0114】

表 1 に見るように、比較例 1、2 では 0 以上における耐衝撃性の点で十分でなく、比較例 2 においてはヘイズ率が高く半透明であり、比較例 3 ではヘイズ率が非常に高く不透明だったのに対し、実施例 1 では、ヘイズ率が 3% 以下であって透明であり、黄色度も低く、光学特性と耐衝撃性のバランスにすぐれており、シリコン系・メタクリル系などのハードコートやメタクリル系樹脂フィルムとのインサージョン成形を施した後は、家電製品や車両の窓部などの透明部材、めがねやシールドなどの保護具の透明部材に適していると考えられる。同様に実施例 2 ではヘイズ率が 7.2% であって黄色度も低く、実施例 3 ではヘイズ率が 12% であり、光学特性と耐衝撃性のバランスに優れることが分かる。

【0115】

(実施例 7)

実施例 1 の多段重合体粒子 (G - 1) の粉体 4 重量部を、キシレンスルホン酸ナトリウム 0.016 重量部、ポリテトラフルオロエチレン (旭硝子株式会社製、商品名: XG355) 0.1 重量部、リン系酸化防止剤 (株式会社アデカ製、商品名: PEP - 36) 0.1 重量部、カーボンナノチューブ (Nanocyl 社製、NC7000) 0.95 重量

部とともに、ポリカーボネート樹脂（出光興産株式会社製、商品名：タフロンA 2 2 0 0）1 0 0重量部に対して配合した。得られた配合物を2軸押出機（株式会社日本製鋼所製 T E X 4 4 S S）で260にて熔融混練し、ペレットを製造した。

【0116】

得られたペレットを用い、シリンダー温度280に設定したFANUC製の100B射出成形機で75mm x 50mm x 3mmのプレート、および127mm x 12.7mm x 3mmの燃焼試験バーを作成した。難燃性を評価した結果はV-0相当となった。得られたプレートに0で30cmの高さから1kgの鉄錘を落としたが、脆性的な破損は生じなかった。

【0117】

得られたプレートの外観には漆黒感があり、また埃の吸着があまり発生せず、シリコン系・メタクリル系などのハードコートやメタクリル系樹脂フィルムとのインサクション成形を施したる後は、テレビなどの電気製品や自動車内装用の高い意匠性が必要とされる部位での部材として適した成型体を得られた。

【0118】

（比較例4）

実施例3において、多段重合体粒子（G-1）の代わりに、比較例3で用いたのと同じブタジエン-メチルメタクリレート-ブチルアクリレート共重合体樹脂（MBS-2）を用いた以外は、実施例3と同様にしてプレートを作製した。得られたプレートの外観はわずかながら白ボケしており、また埃が吸着する場合があって、実施例3の成型体と比較して、電気機器や自動車内装用には向かない成型体と考えられた。

【0119】

（比較例5）

実施例3において、多段重合体粒子（G-1）を用いなかった以外は、実施例3同様にしてプレートを作製した。得られたプレートに0で30cmの高さから1kgの鉄錘を落としたところ、脆性的な破損が見られた。

【0120】

（実施例8）

実施例1の多段重合体粒子（G-1）の粉体4重量部を、キシレンスルホン酸カリウム0.018重量部、ポリテトラフルオロエチレン（旭硝子株式会社製、商品名：XG355）0.4重量部、リン系酸化防止剤（株式会社アデカ製、商品名：PEP-36）0.2重量部、カーボンナノチューブ（Nanocyl社製、NC7000）0.95重量部とともに、ポリカーボネート樹脂（帝人化成株式会社製、商品名：パンライトL1225Y）100重量部に対して配合した。得られた配合物を2軸押出機（株式会社日本製鋼所製 T E X 4 4 S S）で260にて熔融混練し、ペレットを製造した。

【0121】

得られたペレットを用い、シリンダー温度300に設定したFANUC製の100B射出成形機で75mm x 50mm x 1.2mmのプレート、および127mm x 12.7mm x 1.2mmの燃焼試験バーを作成した。難燃性を評価した結果はV-0相当となった。得られたプレート3枚を用いて、0で、IEC60068-2-75に準じたスプリングハンマー試験（0.7J）を適用したが、いずれにも欠損は生じなかった。

【0122】

得られたプレートの外観には漆黒感があり、また埃の吸着があまり発生せず、シリコン系・メタクリル系などのハードコートやメタクリル系樹脂フィルムとのインサクション成形を施したる後は、携帯電話・ゲーム機筐体などの高い意匠性が必要とされる部位での部材として適した成型体を得られた。

【0123】

（比較例6）

実施例8において、多段重合体粒子（G-1）の代わりに、比較例2で用いたのと同じ

10

20

30

40

50

メチルメタクリレート - ブタジエン - スチレン系共重合体樹脂 (M B S - 1) を用いた以外は、実施例 8 と同様にしてプレートを作製した。得られたプレートの外観はわずかながら白ボケしており、また埃が吸着する場合があって、さらに実施例 8 同様のスプリングハンマー試験においてプレート 3 枚中 2 枚に欠損が見られ、実施例 8 の成型体と比較して、携帯電話・ゲーム機筐体などの高い意匠性が必要とされる部位での部材には向かない成型体と考えられた。

【 0 1 2 4 】

(比較例 7)

実施例 8 において、多段重合体粒子 (G - 1) を用いなかった以外は、実施例 8 同様にしてプレートを作製した。得られたプレートを用いて実施例 8 と同様にスプリングハンマー試験を適用した結果、全てのプレートが脆性的に割れ、欠損する結果となった。

10

【 0 1 2 5 】

(実施例 9)

実施例 1 の多段重合体粒子 (G - 1) の粉体 4 重量部を、芳香族縮合リン酸エステル難燃剤 (大八化学工業株式会社製、商品名 : P X - 2 0 2) 9 重量部、リン系酸化防止剤 (株式会社アデカ製、商品名 : P E P - 3 6) 0 . 1 重量部、ポリカーボネート樹脂 (帝人化成株式会社製、商品名 : パンライト L 1 2 2 5 Z 1 0 0) 1 0 0 重量部に対して配合した。得られた配合物を 2 軸押出機 (株式会社日本製鋼所製 T E X 4 4 S S) で 2 6 0 にて熔融混練し、ペレットを製造した。

【 0 1 2 6 】

20

得られたペレットを用い、シリンダー温度 3 0 0 に設定した F A N U C 製の 1 0 0 B 射出成形機で 7 5 m m x 5 0 m m x 2 m m のプレート、および 1 2 7 m m x 1 2 . 7 m m x 2 m m の燃焼試験バーを作成した。難燃性を評価した結果は V - 0 相当となった。得られたプレート 3 枚を用いて、0 で、I E C 6 0 0 6 8 - 2 - 7 5 に準じたスプリングハンマー試験 (0 . 7 J) を適用したが、いずれにも欠損は生じなかった。プレートの全光線透過率は 8 8 %、ヘイズ率 3 . 3 %、黄色度は 4 . 9 であった。L E D 照明器具などの部材として適した成型体が得られた。

【 0 1 2 7 】

(比較例 8)

実施例 9 において多段重合体粒子 (G - 1) の代わりに、比較例 2 で用いたのと同じメチルメタクリレート - ブタジエン - スチレン系共重合体樹脂 (M B S - 1) を用いた以外は、実施例 9 と同様にしてプレートを作製した。全光線透過率 8 0 %、ヘイズ率 7 2 %、黄色度は 1 5 であり、実施例 9 の成型体と比較して、照明器具などの部材として用いるには透明性が不足すると思われた。

30

【 0 1 2 8 】

(比較例 9)

実施例 9 において、多段重合体粒子 (G - 1) を用いなかった以外は、実施例 9 同様にしてプレートを作製した。得られたプレートを用いて実施例 9 と同様にスプリングハンマー試験を適用した結果、全てのプレートが脆性的に割れ、欠損する結果となった。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

テーマコード(参考)

G 0 2 B 1/04

Fターム(参考) 4J002 AA001 AC031 AC071 AC081 AC091 BB181 BB201 BD121 BG022 BG051
BP011 BQ001 CB001 CC031 CC161 CC181 CD001 CF001 CF211 CG011
CG041 CH091 CK021 CL001 CL091 CM041 CN011 CN031 CP031 FD010
FD130 FD202 GB01 GC00 GJ01 GJ02 GL00 GN00 GP00 GQ00
4J100 AA02Q AA03Q AA06Q AB02T AB03Q AC03Q AC04Q AL03Q AL03S AL04Q
AL05Q AL08P AL08Q AL61R AL62Q AL62R AM15Q AM21Q AQ20Q BA02Q
BA50P BA51P BC02Q BC09Q BC43P BC43Q BC49P CA03 DA25 DA47
DA62 DA63 EA07 EA11 FA03 FA20 FA28 FA30 FA34 JA00
JA01 JA03 JA28 JA32 JA43 JA50 JA57 JA67