

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4076659号
(P4076659)

(45) 発行日 平成20年4月16日(2008.4.16)

(24) 登録日 平成20年2月8日(2008.2.8)

| | | |
|----------------------|------------|------|
| (51) Int.Cl. | F I | |
| CO8L 71/12 (2006.01) | CO8L 71/12 | |
| CO8K 5/524 (2006.01) | CO8K 5/524 | |
| CO8L 67/04 (2006.01) | CO8L 67/04 | |
| CO8L 69/00 (2006.01) | CO8L 69/00 | |
| CO8J 3/20 (2006.01) | CO8J 3/20 | CEZZ |

請求項の数 4 (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願平11-66101
 (22) 出願日 平成11年3月12日(1999.3.12)
 (65) 公開番号 特開2000-95934(P2000-95934A)
 (43) 公開日 平成12年4月4日(2000.4.4)
 審査請求日 平成17年5月2日(2005.5.2)
 (31) 優先権主張番号 特願平10-206127
 (32) 優先日 平成10年7月22日(1998.7.22)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 594137579
 三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社
 東京都中央区京橋一丁目1番1号
 (74) 代理人 110000257
 特許業務法人志成特許事務所
 (72) 発明者 高木 喜代次
 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 技術センター内
 (72) 発明者 島岡 悟郎
 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 技術センター内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱可塑性樹脂組成物およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記成分(A)と(B)との合計100重量部に対し、下記成分(C)を所定量含有する組成物よりなる熱可塑性樹脂組成物。

(A) 芳香族ポリカーボネート樹脂 5~95重量部

(B) ポリフェニレンエーテル 5~95重量部

(C) ポリフェニレンエーテルと飽和ポリエステルを含む熔融混練樹脂組成物
5~50重量部

10

【請求項2】

成分(C)の熔融混練樹脂組成物が、下記成分(a)と(b)の合計100重量部に対して、下記成分(c)を所定量含有する組成物よりなる請求項1に記載の熱可塑性樹脂組成物。

(a) 飽和ポリエステル 5~80重量部

(b) ポリフェニレンエーテル 20~95重量部

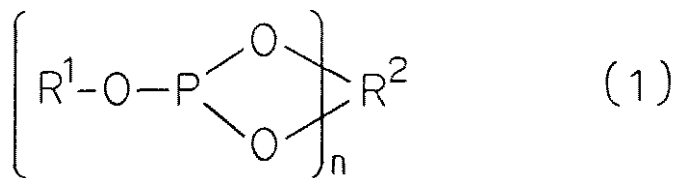
(c) 亜リン酸エステル化合物 0.1~10重量部

【請求項3】

(c) 亜リン酸エステル化合物が、下記一般式(1)で示される亜リン酸エステル化合物であることを特徴とする請求項2に記載の熱可塑性樹脂組成物。

20

【化 1】



(式中、 R^1 は炭素数1～20のアルキル基または炭素数6～30の芳香族基若しくは置換芳香族基を示し、 n は1または2の数を示し、 R^2 は、 n が1の場合、炭素数2～18のアルキレン基またはアリーレン基を示し、 n が2の場合、炭素数4～18のアルキルテトライル基を示し、 R^1 は各々同じでも異なってもよく、また、 R^1 および R^2 の置換基は酸素原子、窒素原子、硫黄原子またはハロゲン原子を含む置換基であってもよい。)

10

【請求項 4】

上記成分(C)を構成するポリフェニレンエーテルと飽和ポリエステルとの熔融混練を、150～350の温度で行うことを特徴とする請求項1ないし3のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

20

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、剛性と耐衝撃性等の物性バランスに優れた、芳香族ポリカーボネートとポリフェニレンエーテルとを主成分とした熱可塑性樹脂組成物およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

ポリカーボネート樹脂は、難燃性、耐熱性、寸法安定性、非吸湿性及び電気特性などに優れたエンジニアリングプラスチックとして知られているが、熔融流動性に劣り成形加工が困難であり、かつ耐溶剤性が不十分である。

一方、ポリフェニレンエーテル樹脂は、耐熱性、難燃性、寸法安定性、非吸湿性、及び電気特性などを有するエンジニアリングプラスチックとして知られているが、耐衝撃性や耐候性などが不十分である。

30

【0003】

そこで、この二つの樹脂を混ぜ合わせ、両者の長所を有する成形性、機械的強度、耐熱性、コストなどに優れた樹脂を得ることが考えられる。しかしながらポリフェニレンエーテル樹脂とポリオレフィン樹脂は相溶性が悪く、ただ混ぜただけでは機械的強度が低く実用には耐え難い材料である。そこで両者の相溶性を向上させ、機械的強度を改良することを目的として様々な改良がなされている。例えば、特開昭60-120749号には、ポリフェニレンエーテルにポリカーボネートと耐衝撃性スチレン-ブタジエンブロック共重合体を加えた樹脂組成物が開示されているが、耐熱性や物性バランスの点で必ずしも十分とは言えなかった。

40

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、剛性と耐衝撃性とに優れ、且つ、耐熱性と加工性にも優れた、芳香族ポリカーボネート樹脂とポリフェニレンエーテル樹脂とからなる熱可塑性樹脂組成物およびその製造方法を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明は上述の問題を解決するためになされたものであり、その要旨は、下記成分(A)と(B)との合計100重量部に対し、下記成分(C)を所定量含有する組成物よりなる

50

熱可塑性樹脂組成物に存する。

- (A) 芳香族ポリカーボネート樹脂 5～95重量部
 (B) ポリフェニレンエーテルスチレン系樹脂 5～95重量部
 (C) ポリフェニレンエーテルと飽和ポリエステルを含む溶融混練樹脂組成物 5～50重量部

【0006】

以下、本発明につき詳細に説明する。

(A) 芳香族ポリカーボネート樹脂

10

芳香族ポリカーボネート樹脂としては、芳香族ヒドロキシ化合物またはこれと少量のポリヒドロキシ化合物をホスゲンまたは炭酸のジエステルと反応させることによって作られる分岐していてもよい熱可塑性芳香族ポリカーボネート重合体または共重合体である。

【0007】

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)、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が挙げられ、好ましくはビスフェノールAが挙げられる。

【0008】

分岐した芳香族ポリカーボネート樹脂を得るには、フロログルシン、4,6-ジメチル-2,4,6-トリ(4-ヒドロキシフェニル)ヘプテン-2、4,6-ジメチル-2,4,6-トリ(4-ヒドロキシフェニル)ヘプタン、2,6-ジメチル-2,4,6-トリ(4-ヒドロキシフェニル)ヘプテン-3、1,3,5-トリ(4-ヒドロキシフェニル)ベンゼン、1,1,1-トリ(4-ヒドロキシフェニル)エタンなどで示されるポリヒドロキシ化合物、あるいは3,3-ビス(4-ヒドロキシアリール)オキシインドール(=イサチンビスフェノール)、5-クロルイサチン、5,7-ジクロルイサチン、5-プロムイサチンなどを前記芳香族ジヒドロキシ化合物の一部として用いればよく、使用量は、0.01～10モル%であり、好ましくは0.1～2モル%である。

20

【0009】

分子量を調節するには、一価芳香族ヒドロキシ化合物を用いればよく、m-及びp-メチルフェノール、m-及びp-プロピルフェノール、p-tert-ブチルフェノール及びp-長鎖アルキル置換フェノールなどが挙げられる。

30

芳香族ポリカーボネート樹脂としては、好ましくは、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、または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ポリカーボネート共重合体が挙げられる。

【0010】

芳香族ポリカーボネート樹脂の分子量は、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、16,000～30,000であり、好ましくは18,000～23,000である。

40

芳香族ポリカーボネート樹脂としては、2種以上の芳香族ポリカーボネート樹脂を混合して用いることもできる。

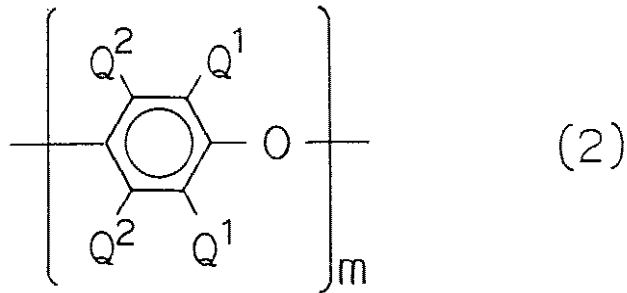
【0011】

(B) ポリフェニレンエーテル

ポリフェニレンエーテルとしては、下記一般式(2)で示される構造を有する単独重合体又は共重合体が挙げられる。

【0012】

【化2】



10

【0013】

(式中、 Q^1 は各々ハロゲン原子、第一級若しくは第二級アルキル基、フェニル基、アミノアルキル基、炭化水素オキシ基又はハロ炭化水素オキシ基を表し、 Q^2 は各々水素原子、ハロゲン原子、第一級若しくは第二級アルキル基、フェニル基、ハロアルキル基、炭化水素オキシ基又はハロ炭化水素オキシ基を表し、 m は10以上の数を表す。)

【0014】

Q^1 及び Q^2 の第一級アルキル基としては、メチル、エチル、 n -プロピル、 n -ブチル、 n -アミル、イソアミル、2-メチルブチル、 n -ヘキシル、2,3-ジメチルブチル、2-,3-若しくは4-メチルペンチル、ヘプチルなどが挙げられる。第二級アルキル基としては、イソプロピル、*sec*-ブチル、1-エチルプロピルなどが挙げられる。 Q^1 は、好ましくはアルキル基又はフェニル基であり、特に好ましくは炭素数1~4のアルキル基であり、 Q^2 は、好ましくは水素原子である。

20

【0015】

ポリフェニレンエーテルの単独重合体としては、例えば、2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル単位からなる重合体が挙げられる。共重合体としては、上記単位と2,3,6-トリメチル-1,4-フェニレンエーテル単位との組合せからなるランダム共重合体が挙げられる。多くの単独重合体又はランダム共重合体が、特許、文献に記載されており、例えば、分子量、溶融粘度及び/又は耐衝撃強度等の特性を改良する分子構成部分を含むポリフェニレンエーテルも好ましい。

30

【0016】

ポリフェニレンエーテルの固有粘度は、クロロホルム中で、30℃での測定で好ましくは0.2~0.8 dl/gであり、更に好ましくは、0.25~0.7 dl/gであり、最も好ましくは、0.3~0.6 dl/gである。固有粘度が0.2 dl/g未満であると耐衝撃性が不十分であり、0.8 dl/g以上であるとゲル分が多く、成形品外観に難が生じる。

【0017】

(C) ポリフェニレンエーテルと飽和ポリエステルを含む溶融混練樹脂組成物

(a) ポリフェニレンエーテル

ポリフェニレンエーテルと飽和ポリエステルを含む溶融混練樹脂組成物におけるポリフェニレンエーテルとしては、前記の(B)ポリフェニレンエーテルの項に記載したポリフェニレンエーテルが挙げられる。

40

【0018】

(b) 飽和ポリエステル

飽和ポリエステルとしては、種々のポリエステルが使用でき、例えば、通常の方法に従って、ジカルボン酸、その低級アルキルエステルまたは酸ハライド若しくは酸無水物誘導体と、グリコール又は二価フェノールとを縮合させて製造する熱可塑性ポリエステルが挙げられる。

ジカルボン酸としては、芳香族ジカルボン酸、脂肪族ジカルボン酸などが挙げられ、芳香族ジカルボン酸又は脂肪族ジカルボン酸の具体例としては、シュウ酸、マロン酸、コハク

50

酸、グルタル酸、アジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、p, p' - ジカルボキシジフェニルスルホン、p - カルボキシフェノキシ酢酸、p - カルボキシフェノキシプロピオン酸、p - カルボキシフェノキシ酪酸、p - カルボキシフェノキシ吉草酸、2, 6 - ナフタリンジカルボン酸又は2, 7 - ナフタリンジカルボン酸等あるいはこれらのカルボン酸の混合物などが挙げられる。

【0019】

グリコールとしては脂肪族グリコールや芳香族グリコールなどが挙げられ、脂肪族グリコールとしては、炭素数2～12の直鎖アルキレングリコール、例えばエチレングリコール、1, 3 - プロピレングリコール、1, 4 - ブテングリコール、1, 6 - ヘキセングリコール、1, 12 - ドデカメチレングリコール等が挙げられる。芳香族グリコールとしては、p - キシリレングリコールなどが挙げられ、二価フェノールとしては、ピロカテコール、レゾルシノール、ヒドロキノン又はこれらの化合物のアルキル置換誘導体が挙げられる。他のグリコールとしては、1, 4 - シクロヘキサンジメタノールなどが挙げられる。

10

【0020】

他の好ましいポリエステルとしては、ラクトンの開環重合によるポリエステルが挙げられ、具体例としては、ポリピパロラクトン、ポリ(ε - カプロラクトン)等が挙げられる。更に他の好ましいポリエステルとしては、熔融状態で液晶を形成するポリマー(Thermotropic Liquid Crystal Polymer)であるポリエステルが挙げられる。これらの区分に入るポリエステルとしては、イーストマンコダック社のX7G、ダートコ社のXyday(ザイダー)、住友化学社のエコノール、セラニーズ社のベクトラ等が代表的な商品である。

20

【0021】

飽和ポリエステルとしては、好ましくは、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリブチレンテレフタレート(PBT)、ポリナフタレンテレフタレート(PEN)、ポリ(1, 4 - シクロヘキサンジメチレンテレフタレート)(PCT)、液晶性ポリエステル等が挙げられる。

【0022】

飽和ポリエステルの固有粘度は、フェノール/1, 1, 2, 2 - テトラクロルエタン = 60/40重量%混合液中、20℃で測定で、好ましくは0.3～5.0dl/gであり、更に好ましくは、0.4～4.0dl/gであり、特に好ましくは0.5～3.5dl/gである。固有粘度が0.3dl/g未満であると、耐衝撃性が不足し、5.0dl/gを越えると成形性が低下する。

30

【0023】

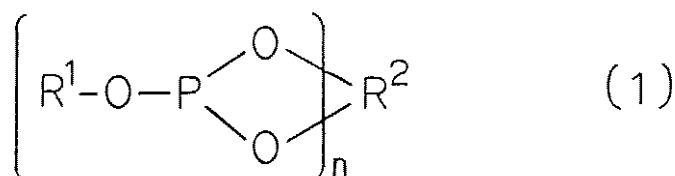
(c) 亜リン酸エステル化合物

亜リン酸エステル化合物としては、亜リン酸トリエステル化合物が挙げられる。亜リン酸トリエステルとしては、好ましくは、下記一般式(1)で示される化合物および下記一般式(3)で示される化合物などが挙げられる。

【0024】

【化3】

40



【0025】

一般式(1)中、R¹は炭素数1～20のアルキル基または炭素数6～30の芳香族基若

50

しくは置換芳香族基を示し、好ましくは、炭素数6～30の芳香族基若しくは置換芳香族基を示す。nは1または2の数を示し、R²は、nが1の場合、炭素数2～18のアルキレン基またはアリーレン基を示し、nが2の場合、炭素数4～18のアルキルテトライル基を示し、R¹は各々同じでも異なってもよい。また、R¹およびR²の置換基は酸素原子、窒素原子、硫黄原子またはハロゲン原子を含む置換基であってもよい。

【0026】

R¹の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、オクチル基、イソオクチル基、イソデシル基、デシル基、ステアリル基、ラウリル基、フェニル基、2-、3-または4-メチルフェニル基、2,4-、2,6-ジメチルフェニル基、2,3,6-トリメチルフェニル基、2-、3-または4-エチルフェニル基、2,4-、2,6-ジエチルフェニル基、2,3,6-トリエチルフェニル基、2-、3-または4-tert-ブチルフェニル基、2,4-、2,6-ジ-tert-ブチルフェニル基、2,6-ジ-tert-ブチル-6-メチルフェニル基、2,6-ジ-tert-ブチル-6-エチルフェニル基、オクチルフェニル基、イソオクチルフェニル基、2-、3-または4-ノニルフェニル基、2,4-ジノリスフェニル基、ピフェニル基、ナフチル基等が挙げられる。

10

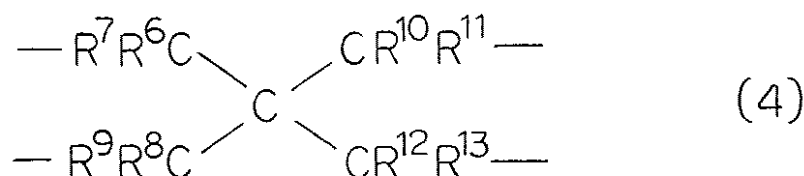
【0027】

R²としては、nが1の場合、例えば、1,2-フェニレン基、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ヘキサメチレン基等が挙げられ、nが2の場合、例えば、一般式(4)で示されるペンタエリスリチル構造のテトライル基等が挙げられる。

20

【0028】

【化4】



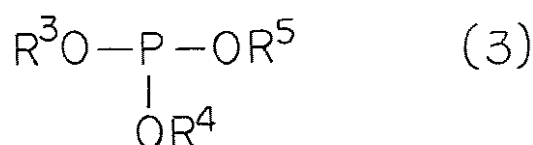
30

【0029】

一般式(4)において、R⁶～R¹³は、それぞれ、水素原子、炭素数1～6までのアルキル基を示す。

【0030】

【化5】



40

【0031】

一般式(3)において、R³、R⁴およびR⁵は、それぞれ、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～30の芳香族基または置換芳香族基を示し、好ましくは、炭素数6～30の芳香族基若しくは置換芳香族基を示す。R³、R⁴およびR⁵の置換基は、それぞれ、酸素原子、窒素原子、硫黄原子またはハロゲン原子を含む置換基であってもよい。

50

R^3 、 R^4 および R^5 の具体例としては、 R^1 の具体例として示した各基が挙げられる。

【0032】

亜リン酸エステル化合物の具体例としては、トリオクチルホスファイト、トリデシルホスファイト、トリラウリルホスファイト、トリステアリルホスファイト、トリスオクチルホスファイト、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、トリス(2,4-ジノリルフェニル)ホスファイト、トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリス(オクチルフェニル)ホスファイト、ジフェニルイソオクチルホスファイト、ジフェニルイソデシルホスファイト、オクチルジフェニルホスファイト、ジラウリルフェニルホスファイト、ジイソデシルフェニルホスファイト、ビス(ノニルフェニル)フェニルホスファイト、ジイソオクチルフェニルホスファイト、ジイソデシルペンタエリスリトールジホスファイト、ジラウリルペンタエリスリトールジホスファイト、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト、(フェニル)(1,3-プロパンジオール)ホスファイト、(4-メチルフェニル)(1,3-プロパンジオール)ホスファイト、(2,6-ジメチルフェニル)(1,3-プロパンジオール)ホスファイト、(4-tert-ブチルフェニル)(1,3-プロパンジオール)ホスファイト、(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)(1,3-プロパンジオール)ホスファイト、(2,6-ジ-tert-ブチルフェニル)(1,3-プロパンジオール)ホスファイト、(2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル)(1,3-プロパンジオール)ホスファイト、(フェニル)(1,2-エタンジオール)ホスファイト、(4-メチルフェニル)(1,2-エタンジオール)ホスファイト、(2,6-ジメチルフェニル)(1,2-エタンジオール)ホスファイト、(4-tert-ブチルフェニル)(1,2-エタンジオール)ホスファイト、(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)(1,2-エタンジオール)ホスファイト、(2,6-ジ-tert-ブチルフェニル)(1,2-エタンジオール)ホスファイト、(2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル)(1,2-エタンジオール)ホスファイト、(2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル)(1,4-ブタンジオール)ホスファイト等、ジフェニルペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(3-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2,4-ジメチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2,6-ジメチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2,3,6-トリメチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2-tert-ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(3-tert-ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2,6-ジ-tert-ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2,6-ジ-tert-ブチル-4-エチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(ノニルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(ピフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ジナフチルペンタエリスリトールジホスファイト等が挙げられる。

【0033】

さらに、ビス(ノニルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト等が挙げられる。また、本発明の熱可塑性樹脂組成物においては、亜リン酸エステル化合物の加水分解や熱分解等により生じる化合物を含んでいてもよい。

【0034】

<構成成分の組成比>

本発明の熱可塑性樹脂組成物における成分(A)~(C)の組成比は、成分(A)と成分

10

20

30

40

50

(B)との合計量を100重量部とし、下記の通りである。

成分(A)の芳香族ポリカーボネートの割合は、5～95重量部であり、好ましくは15～90重量部であり、より好ましくは30～80重量部である。成分(B)のポリフェニレンエーテルの割合は、5～95重量部であり、好ましくは10～85重量部であり、より好ましくは20～70重量部である。成分(A)の割合が5重量部未満であると耐衝撃性が不十分であり、95重量部を越えると成形性が不十分であり、成分(B)の割合が5重量部未満であると成形性が不十分であり、95重量部を越えると耐衝撃性が不十分である。

【0035】

成分(C)ポリフェニレンエーテルと飽和ポリエステルを含む溶融混練樹脂組成物の割合は、成分(A)と成分(B)との合計100重量部に対し5～50重量部である。5重量部未満であると、芳香族ポリカーボネートとポリフェニレンエーテルとの相溶化改良剤としての添加効果が小さく、樹脂組成物の物性改良効果は不十分であり、50重量部を越えると、成形品外観に難点が生じやすい。成分(C)の割合は、成分(A)と成分(B)との合計100重量部に対し、好ましくは6～30重量部であり、より好ましくは7～20重量部である。

10

【0036】

成分(C)を構成する(a)～(c)の組成比は、(a)と(b)の合計量を100重量部とし、下記の通りである。

成分(a)の飽和ポリエステルは、5～80重量部であり、好ましくは10～75重量部であり、より好ましくは15～70重量部である。成分(b)のポリフェニレンエーテルは、20～95重量部であり、好ましくは25～90重量部であり、より好ましくは30～85重量部である。樹脂組成物中、成分(a)の割合が5重量部未満であると流動性が不十分であり、80重量部を越えると耐衝撃性、耐熱性、難燃性が不十分である。また、成分(b)の割合が20重量部未満であると耐衝撃性、耐熱性、難燃性が不十分であり、95重量部を越えると流動性が不十分である。

20

【0037】

成分(c)の亜リン酸エステル化合物の配合量は、成分(a)と成分(b)の合計量100重量部に対し0.1～10重量部であり、好ましくは0.2～9重量部であり、より好ましくは0.3～8重量部である。0.1重量部未満であると、相容化改良剤としての添加効果が小さく、組成物の物性改良効果は不十分であり、10重量部を越えると成形品外観に難点が生じる場合がある。

30

【0038】

<付加的成分>

本発明の熱可塑性樹脂組成物の製造においては、上記の成分(A)～(C)以外に他の成分を添加できる。付加的成分としては、芳香族ポリカーボネート樹脂に対して可塑効果のある可塑剤が挙げられ、具体的には、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、ヘプタン、シクロヘキサン等の鎖状及び環状の脂肪炭化水素、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン、ジクロロメタン等のハロゲン化炭化水素、ジオキサン、ジエチルエーテル等のエーテル類、シクロヘキサノン、アセトフェノン等のケトン類、エチルアセテート、プロピオラクトン等のエステル類、アセトニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル類、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、sec-ブタノール等のアルコール類、その他ニトロベンゼン、スルホラン等が挙げられる。これらは単独で用いるか、あるいは混合物として使用することができる。芳香族ポリカーボネート樹脂に対して可塑効果のある可塑剤としては、好ましくは、溶解度パラメーターが7～11.5の範囲にある化合物である。

40

【0039】

本発明の熱可塑性樹脂組成物における付加的成分としては、例えば、耐衝撃改良材、充填剤や補強剤などが挙げられる。耐衝撃改良材としては、ポリエチレンやポリプロピレンなどのポリオレフィン樹脂、α-オレフィン系ラバー、スチレン系ラバーなどが挙げられる

50

。耐衝撃改良材の割合としては、成分(A)と成分(B)の合計100重量部に対し、好ましくは0.1~20重量部であり、より好ましくは1~10重量部である。

【0040】

充填剤や補強剤としては、例えば、有機充填剤、無機充填剤、有機補強剤、無機補強剤などが挙げられ、具体例としては、ガラス繊維、マイカ、タルク、ワラストナイト、チタン酸カリウム、炭酸カルシウム、シリカ等が挙げられる。充填剤および補強剤の配合は、剛性、耐熱性、寸法精度等の向上に有効である。充填剤および補強剤の配合割合としては、成分(A)と成分(B)との合計100重量部に対し、好ましくは1~50重量部であり、より好ましくは5~40重量部である。

【0041】

本発明の樹脂組成物における付加的成分としては、更に、種々の公知の助剤を挙げることができ、こうした付加的成分の割合としては、成分(A)と成分(B)との合計100重量部に対し、酸化防止剤、耐候性改良剤、アルカリ石鹼、金属石鹼、ハイドロタルサイトは0.01~5重量部、可塑剤、流動性改良剤は5~30重量部、造核剤は0.5~2重量部、難燃剤は5~50重量部、ドリッピング防止剤0.1~10重量部程度である。また、着色剤およびその分散剤等も0.5~5重量部配合できる。更に必要に応じて、スチレン系樹脂、ポリエステル、ポリアミド樹脂等の熱可塑性樹脂を1~30重量部程度配合することもできる。

【0042】

<組成物の製造方法>

本発明の樹脂組成物の製造方法は、特定の方法に限定されないが、好ましくは溶融混練によるものであり、熱可塑性樹脂について一般に実用されている混練方法が適用できる。製造方法の例としては、成分(C)を予め溶融混練法等によりペレットもしくはパウダーにした後、成分(A)と成分(B)を、必要であれば、付加的成分等と共に、ヘンシェルミキサー、リボンブレンダー、V型ブレンダー等により均一に混合した後、一軸または多軸混練押出機、ロール、パンバリーミキサー、ラボプラストミル(ブラベンドー)等で混練することができる。付加的成分を含め各成分は混練機に一括でフィードしても、順次フィードしてもよく、付加的成分を含め各成分から選ばれた2種以上の成分を予め混合したものをを用いてもよい。

【0043】

混練温度と混練時間は望まれる樹脂組成物や混練機の種類等の条件により任意に選ぶことができるが、混練温度は150~350程度、混練時間は20分程度以下が好ましい。350または20分を越えると芳香族ポリカーボネートやポリフェニレンエーテルの熱劣化が問題となり、成形品の物性の低下や外観の悪化が生じることがある。

【0044】

<樹脂組成物の成形方法>

本発明の樹脂組成物の成形加工方法は、特に限定されるものではなく、熱可塑性樹脂について一般に用いられている成形法、すなわち射出成形、中空成形、押出成形、プレス成形等の成形法を適用でき、好ましい成形方法としては、中空、押出成形法等が挙げられる。

【0045】

【実施例】

以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、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。

実施例および比較例において用いた原材料

(1) 芳香族ポリカーボネート樹脂：三菱エンジニアリングプラスチック(株)製、ユーピロンS-2000、粘度平均分子量23,000。(以下、PC-1とも称する。)

(2) ポリフェニレンエーテル：ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)、日本ポリエーテル(株)製、30におけるクロロホルム中で測定した固有粘度が0.30dl/g。(以下、PPE-1とも称する。)

(3) ポリブチレンテレフタレート：鐘紡(株)製、PBT124(射出成形グレード)

10

20

30

40

50

、固有粘度 1.09。(以下、PBT-1とも称する。)

(4) ポリフェニレンエーテル：ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)、日本ポリエーテル(株)製、30におけるクロロホルム中で測定した固有粘度が0.53dl/g。(以下、PPE-2とも称する。)

(5) 垂リン酸エステル化合物：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ジホスファイト：旭電化(株)製、商品名MARK PEP-36。

(6) ポリエチレン：三菱化学(株)製、ノバテックSF230。(以下、PE-1とも称する。)

【0046】

(7) 曲げ弾性率：ISO R178-1974 Procedure 12 (JIS K7203)に準じ、インストロン試験機を用いて測定した。

(8) アイゾット衝撃強度：ISO R180-1969 (JIS K7110)ノッチ付アイゾット衝撃強度に準じ、東洋精機製作所製アイゾット衝撃試験機を用いて測定した。

(9) 熱変形温度：東洋精機製作所製のHDTテスターを用いて、JIS K7207に準じて4.6Kg荷重で評価した。

【0047】

〔実施例1~2〕

予め成分(C)の各成分を、表-1に示した配合比でスーパーミキサーにて十分混合攪拌し、次いでこれをベント口付の日本製鋼(株)製TEX44二軸型押出機を用いて第1ホッパーより下流に設置したベント口より10トールの減圧にし、設定温度210、スクリュウ回転数250rpmの混練条件下で、熔融混練し、熔融混練樹脂組成物としてペレット化した。これを105で8時間熱風乾燥機にて乾燥した。次に、得られた成分(C)のペレットと成分(A)と成分(B)を表-1に示した配合比でスーパーミキサーにて十分混合攪拌し、次いでこれをベント口付の日本製鋼(株)製TEX44二軸型押出機を用いて第1ホッパーより下流に設置したベント口より10トールの減圧にし、設定温度210、スクリュウ回転数250rpmの混練条件下で、熔融混練し、組成物とした後、ペレット化した。得られたペレットを105で8時間熱風乾燥機にて乾燥し、各種評価を実施した。結果を表-1に示す。

【0048】

〔実施例3~5〕

予め成分(C)の各成分を、表-1に示した配合比で、実施例1と同様に、混合攪拌、熔融混練し、熔融混練樹脂組成物としてペレット化し、乾燥した。次に、得られた成分(C)のペレット、成分(A)、成分(B)およびポリエチレンを表-1に示した配合比で、実施例1と同様に、混合攪拌、熔融混練し、熔融混練樹脂組成物としてペレット化し、乾燥し、各種評価を実施した。結果を表-1に示す。

【0049】

【表1】

10

20

30

表-1

| | 実施例1 | 実施例2 | 実施例3 | 実施例4 | 実施例5 |
|------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| (A) PC-1 (重量部) | 40 | 40 | 60 | 30 | 80 |
| (B) PPE-1 (重量部) | 60 | 60 | 40 | 70 | 20 |
| (C) 溶融混練樹脂組成物 (重量部) | 5 | 5.1 | 10.1 | 10.1 | 10.1 |
| PPE-2 (重量部) | 4 | 4 | 4 | 8 | 8 |
| PBT-1 (重量部) | 1 | 1 | 6 | 2 | 2 |
| PEP-36 (重量部) | | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| PE-1 (重量部) | | | 2 | 2 | 2 |
| 曲げ弾性率 (kgf/cm ²) | 24000 | 24000 | 24100 | 23000 | 24500 |
| アイソット値 (kgf·cm/cm) | 8 | 15 | 26 | 18 | 45 |
| 熱変形温度 (°C) | 167 | 168 | 159 | 178 | 140 |

10

20

【0050】

〔比較例1～3〕

表-2に示した各成分を、表-2に示した配合比でスーパーミキサーにて十分混合攪拌し、次いでこれをベント口付の日本製鋼(株)製TEX44二軸型押出機を用いて第1ホッパーより下流に設置したベント口より10トールの減圧にし、設定温度210、スクリュウ回転数250rpmの混練条件下で、溶融混練し、溶融混練樹脂組成物としてペレット化した。得られたペレットを105で8時間熱風乾燥機にて乾燥し、各種評価を実施した。結果を表-2に示す。

〔比較例4〕

予めPBT-1とPPE-1を、表-2に示した配合比で、実施例1と同様に、混合攪拌、溶融混練し、溶融混練樹脂組成物としてペレット化し、乾燥した。次に、得られたペレットおよび成分(A)と成分(B)を表-2に示した配合比で、実施例1と同様に、混合攪拌、溶融混練し、溶融混練樹脂組成物としてペレット化し、乾燥し、各種評価を実施した。結果を表-2に示す。

30

【0051】

【表2】

表-2

| | 比較例1 | 比較例2 | 比較例3 | 比較例4 |
|------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| (A) PC-1 (重量部) | 40 | 40 | 40 | 40 |
| (B) PPE-1 (重量部) | 60 | 60 | 60 | 60 |
| (C) 溶融混練樹脂組成物 (重量部) | | | | 10.1 |
| PBT-1 (重量部) | | | | 10 |
| PEP-36 (重量部) | | | | 0.1 |
| PPE-1 (重量部) | | 8 | 8 | |
| PBT-1 (重量部) | | 2 | 2 | |
| PEP-36 (重量部) | | | 0.1 | |
| 曲げ弾性率 (kgf/cm ²) | 24200 | 24400 | 24300 | 24000 |
| アイソット弾性率 (kgf·cm/cm) | 5 | 3 | 4 | 5 |
| 熱変形温度 (°C) | 170 | 165 | 164 | 152 |

10

20

【0052】

【発明の効果】

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、剛性と耐衝撃性に優れ、且つ、耐熱性と加工性にも優れており、自動車部品、電気・電子機器部品、一般工業部品、家電製品等の分野で幅広く使用でき、各種用途において有用である。

フロントページの続き

審査官 阪野 誠司

- (56)参考文献 特開平07-179743(JP,A)
特開平10-114856(JP,A)
特開平01-242663(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L 71/12

C08K 5/524