

(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2004-59817

(P2004-59817A)

(43) 公開日 平成16年2月26日(2004.2.26)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
CO8L 71/12	CO8L 71/12	4FO71
CO8J 5/00	CO8J 5/00 CER	4J002
CO8L 23/00	CO8J 5/00 CEZ	
CO8L 53/02	CO8L 23/00	
CO8L 67/00	CO8L 53/02	
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 20 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2002-222198 (P2002-222198)	(71) 出願人	000004178 J S R 株式会社 東京都中央区築地五丁目6番10号
(22) 出願日	平成14年7月30日 (2002. 7. 30)	(72) 発明者	竹内 資和 東京都中央区築地二丁目11番24号 ジ エイエスアール株式会社内
		(72) 発明者	服部 岩和 東京都中央区築地二丁目11番24号 ジ エイエスアール株式会社内
		F ターム (参考)	4F071 AA10 AA20 AA45 AA51 AA75 AA78 AA88 AF02 AF23 AF45 AH07 AH12 BB05 4J002 BB034 BB124 BB164 BP013 CF05X CF06X CF07X CF08X CF16X CF18X CH07W GN00 GQ00

(54) 【発明の名称】 熱可塑性樹脂組成物及び成形品

(57) 【要約】

【課題】ポリフェニレンエーテル系樹脂とポリエステル系樹脂の相溶性を改良して、耐衝撃性、耐熱性、成形加工性、成形外観及び耐薬品性に優れた品質を有する熱可塑性樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】(A)ポリフェニレンエーテル系樹脂10~90重量%、(B)ポリエステル系樹脂90~10重量%、及び(C)ポリオレフィン系樹脂0~50重量%(但し、(A)+(B)+(C)=100重量%)とからなる樹脂混合物100重量部に対して、(D)芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロックを少なくとも一つと、共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックを少なくとも一つを有し、かつアミノ基を含有するブロック共重合体の水添重合体が、1~50重量部含有することを特徴とする熱可塑性樹脂組成物を用いる。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

(A) ポリフェニレンエーテル系樹脂 10 ~ 90 重量%、(B) ポリエステル系樹脂 90 ~ 10 重量%、及び(C) ポリオレフィン系樹脂 0 ~ 50 重量% (但し、(A) + (B) + (C) = 100 重量%) からなる樹脂混合物 100 重量部に対して、(D) 芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロックを少なくとも一つと、共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックを少なくとも一つを有し、かつアミノ基を含有するブロック共重合体の水添重合体が、1 ~ 50 重量部含有することを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

## 【請求項 2】

上記水添重合体のアミノ基の含有量は、0.5 ~ 300 mmol / kg · 重合体であることを特徴とする請求項 1 に記載の熱可塑性樹脂組成物。 10

## 【請求項 3】

上記水添重合体の共役ジエンに由来する二重結合の 50 % 以上が飽和されたことを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の熱可塑性樹脂組成物。

## 【請求項 4】

上記水添重合体は、次に示す方法 (a) ~ (c) で製造された重合体であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の熱可塑性樹脂組成物。

(a) 芳香族ビニル化合物と共役ジエン化合物を、アミノ基を有する有機アルカリ金属化合物の存在下でブロック共重合し、その後、該重合体を水素添加することにより製造された重合体。 20

(b) 芳香族ビニル化合物と共役ジエン化合物を有機アルカリ金属化合物の存在下でブロック共重合し、得られた重合体の活性点に、下記一般式 (1) 及び / 又は下記一般式 (2) で表される化合物を反応させた重合体とし、その後、該重合体を水素添加することにより製造された重合体。



[上記一般式 (1) 中、 $R^1$  及び  $R^2$  はそれぞれ独立に水素原子、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基、炭素数 7 ~ 20 のアラルキル基又は炭素数 1 ~ 100 のオルガノシロキシ基である。また、 $Y$  は水素原子、炭素数 3 ~ 18 のトリアルキルシリル基、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基、炭素数 7 ~ 20 のアラルキル基又は炭素数 1 ~ 100 のオルガノシロキシ基である。] 30



[上記一般式 (2) 中、 $R^3$  は炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基、炭素数 7 ~ 20 のアラルキル基又は炭素数 1 ~ 100 のオルガノシロキシ基であり、 $R^3$  が複数ある場合は、各  $R^3$  は同じ基でも異なる基でもよい。 $R^4$  は炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基、炭素数 7 ~ 20 のアラルキル基であり、 $R^4$  が複数ある場合は、各  $R^4$  は同じ基でも異なる基でもよい。 $X$  は N 原子を含む極性基を有する置換基であり、 $X$  が複数ある場合は、各  $X$  は同じ基でも異なる基でもよく、また、各  $X$  は独立の置換基でも環状構造を形成していてもよい。 $m$  は 1、2 又は 3 であり、 $n$  は 1、2 又は 3 の整数を示す。 $m$  と  $n$  の和は 1 ~ 4 である。] 40

(c) 芳香族ビニル化合物と共役ジエン化合物とアミノ基を有する不飽和単量体とを有機アルカリ金属化合物の存在下でブロック共重合し、その後、該重合体を水素添加することにより製造される。

## 【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の熱可塑性樹脂組成物を含有してなることを特徴とする成形品。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は熱可塑性樹脂組成物に関する。さらに詳しくは、成形加工性、耐衝撃性、耐熱性、及び成形外観に優れ、耐薬品性を有し、電気及び電子部品、機械部品、自動車部品等の 50

広い分野で使用され得る熱可塑性樹脂組成物及びその成形品に関する。

【0002】

【従来の技術】

ポリフェニレンエーテル系樹脂（以下「PPE」と記す場合がある。）は優れた耐熱性、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利用されている。しかし、成形加工性及び耐薬品性が劣ることから、単独で、射出成形品又は押出・中空成形品の製造に使用するのには適当ではない。

一方、ポリエチレンテレフタレートに代表されるポリエステル系樹脂は、高い融点あるいは高いガラス転移温度を有している上に熔融粘度が低く、かつ耐薬品性も良好であるので、射出成形に利用され、機械的強度が優れたエンジニアリングプラスチックとして、自動車部品や電気・電子機器部品などで幅広く利用されている。しかし、ポリエステル系樹脂は、熔融張力が低いために単独での大型中空成形品を得ることは困難である。

10

【0003】

このため、PPEとポリエステル系樹脂の良好な特性を併せ持ち、かつ、望ましくない性質を相補う樹脂組成物が得られれば、利用分野の広い優れた樹脂材料の提供が可能となり、その工業的意味は非常に大きいものといえる。そこで、両樹脂を単純に熔融混合した組成物が、例えば、特公昭51-21664号、特開昭49-75662号及び同59-159847号各公報等に記載されている。しかしながら、PPEとポリエステル系樹脂とは相溶性に乏しく、このような単純なブレンド系では、組成物は均一かつ微細な形態となり難い。その結果、得られた成形品の耐衝撃性、耐熱性及び耐薬品性が組成物としたことに値する満足な改善効果は見られず、また、成形品の外観等はかえって悪化する。

20

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、PPEとポリエステル系樹脂の相溶性を改良して、成形加工性、耐衝撃性、耐熱性、及び成形外観に優れ、耐薬品性を有する熱可塑性樹脂組成物を提供することを目的とする。

【0005】

【発明を解決するための手段】

本発明者らは上記目的を達成すべく鋭意検討した結果、アミノ基を含有するブロック共重合体の水添重合体を配合することによりポリフェニレンエーテル樹脂とポリエステル系樹脂を相溶させることができ、これにより耐衝撃性、耐熱性、成形加工性、成形外観及び耐薬品性とを併せ持つ熱可塑性樹脂組成物が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

30

【0006】

すなわち、本発明は、下記の熱可塑性樹脂組成物とそれを用いた成形品が提供される。

[1] (A)ポリフェニレンエーテル系樹脂10~90重量%、(B)ポリエステル系樹脂90~10重量%、及び(C)ポリオレフィン系樹脂0~50重量%(但し、(A)+(B)+(C)=100重量%)からなる樹脂混合物100重量部に対して、(D)芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロックを少なくとも一つと、共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックを少なくとも一つを有し、かつアミノ基を含有するブロック共重合体の水添重合体が、1~50重量部含有することを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

40

[2]上記水添重合体のアミノ基の含有量は、0.5~300mmol/kg・重合体であることを特徴とする上記[1]に記載の熱可塑性樹脂組成物。

[3]上記水添重合体の共役ジエンに由来する二重結合の50%以上が飽和されたことを特徴とする上記[1]または[2]のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物。

[4]上記水添重合体は、次に示す方法(a)又は(b)で製造された重合体であることを特徴とする上記[1]~[3]のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物。

(a)芳香族ビニル化合物と共役ジエン化合物を、アミノ基を有する有機アルカリ金属化合物の存在下でブロック共重合し、その後、該重合体を水素添加することにより製造された重合体。

50

(b) 芳香族ビニル化合物と共役ジエン化合物を有機アルカリ金属化合物の存在下でブロック共重合し、得られた重合体の活性点に、下記一般式(1)及び/又は下記一般式(2)で表される化合物を反応させた重合体とし、その後、該重合体を水素添加することにより製造された重合体。



[上記一般式(1)中、 $R^1$ 及び $R^2$ はそれぞれ独立に水素原子、炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数7~20のアラルキル基又は炭素数1~100のオルガノシロキシ基である。また、 $Y$ は水素原子、炭素数3~18のトリアルキルシリル基、炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数7~20のアラルキル基又は炭素数1~100のオルガノシロキシ基である。]



[上記一般式(2)中、 $R^3$ は炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数7~20のアラルキル基又は炭素数1~100のオルガノシロキシ基であり、 $R^3$ が複数ある場合は、各 $R^3$ は同じ基でも異なる基でもよい。 $R^4$ は炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数7~20のアラルキル基であり、 $R^4$ が複数ある場合は、各 $R^4$ は同じ基でも異なる基でもよい。 $X$ はN原子を含む極性基を有する置換基であり、 $X$ が複数ある場合は、各 $X$ は同じ基でも異なる基でもよく、また、各 $X$ は独立の置換基でも環状構造を形成していてもよい。 $m$ は1、2又は3であり、 $n$ は1、2又は3の整数を示す。 $m$ と $n$ の和は1~4である。]

(c) 芳香族ビニル化合物と共役ジエン化合物とアミノ基を有する不飽和単量体とを有機アルカリ金属化合物の存在下でブロック共重合し、その後、該重合体を水素添加することにより製造される。

[5]上記[1]~[4]のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物を含有してなることを特徴とする成形品。

【0007】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の熱可塑性樹脂組成物の実施の形態を具体的に説明する。

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、(A)ポリフェニレンエーテル系樹脂10~90重量%、(B)ポリエステル系樹脂90~10重量%、及び(C)ポリオレフィン系樹脂0~50重量%(但し、(A)+(B)+(C)=100重量%)からなる樹脂混合物100重量部に対して、(D)芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロックを少なくとも一つと、共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックを少なくとも一つを有し、かつアミノ基を含有するブロック共重合体の水添重合体が、1~50重量部含有することを特徴とする。

以下、各構成要素ごとにさらに具体的に説明する。

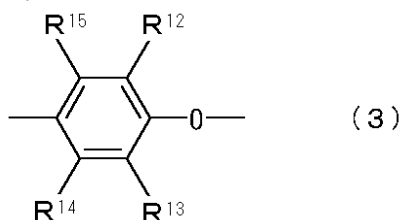
【0008】

1. ポリフェニレンエーテル系樹脂

本発明に用いられるポリフェニレンエーテル系樹脂(以下「(A)成分」という場合がある)は、下記一般式(3)の繰り返し単位の構造を有する重合体及び/または共重合体である。

【0009】

【化1】



【0010】

(上記一般式(3)中、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数1~6

10

20

30

40

50

のアルキル基、フェニル基、アミノアルキル基、ハロゲン原子を表わす。R<sup>14</sup>、R<sup>15</sup>は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、フェニル基を表わす。)このポリフェニレンエーテル系樹脂の具体的な例としては、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-メチル-6-エチル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-メチル-6-フェニル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2,6-ジクロロ-1,4-フェニレンエーテル)等が挙げられ、さらに、2,6-ジメチルフェノールと他のフェノール類(例えば、2,3,6-トリメチルフェノールや2-メチル-6-ブチルフェノール)との共重合体のようなポリフェニレンエーテル共重合体も挙げられる。中でもポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)、2,6-ジメチルフェノールと2,3,6-トリメチルフェノールとの共重合体が好ましく、さらにポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)が好ましい。

10

本発明のポリフェニレンエーテル系樹脂の分子量は特に限定されないが、クロロホルム中で測定した30の固有粘度が0.2～0.8 dl/gであるものが好ましい。更に好ましくは、固有粘度が0.3～0.6 dl/gのものである。

#### 【0011】

#### 2. ポリエステル系樹脂

本発明に用いられるポリエステル系樹脂(以下「(B)成分」という場合がある)は、熱可塑性の飽和ポリエステル樹脂が好ましく、芳香族ジカルボン酸あるいはそのエステル形成性誘導体と、ジオールあるいはそのエステル誘導体とを主成分とする縮合反応により得られる重合体ないし共重合体、あるいはラク톤の開環重合体等が挙げられ、これらは単

20

#### 【0012】

上記「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、フタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、ビス(p-カルボキシフェニル)メタン、アントラセンジカルボン酸、4,4'-ジフェニルカルボン酸、4,4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸、あるいはそれらのエステル形成性誘導体等が挙げられ、これらは単独又は2種以上組み合わせて用いられる。

上記「ジオール」成分としては炭素数2～10の脂肪族ジオール、即ち、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、2-メチルプロパンジオール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,8-オクタンジオール、シクロヘキサンジオール等、あるいは分子量400～6000の長鎖グリコール、即ち、ポリエチレングリコール、ポリ-1,3-ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等が挙げられ、これらは単独又は2種以上組み合わせて用いられる。

30

#### 【0013】

更に、本発明のポリエステル系樹脂は、全構造単位に基づいて1モル%以下であれば、例えば、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、トリメリット酸、ピロメリット酸などの3官能以上のモノマーから誘導される構造単位を有してもよい。

本発明のポリエステル系樹脂は、具体的には、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリヘキサメチレンテレフタレート、ポリエチレン-2,6-ナフタレート、ポリエチレン-1,2-ビス(フェノキシ)エタン4,4'-ジカルボキシレート、ポリカプロラクトン系樹脂、ポリアリレート系樹脂等が挙げられ、これらは単独又は2種以上組み合わせて用いられる。中でも、機械特性、耐熱性、成形性の点から、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート又はこれらの混合物が好ましい。

40

本発明のポリエステル系樹脂の分子量は特に限定されないが、フェノール/テトラクロロエタン(重量比=1/1)混合溶媒中で測定した時の極限粘度が0.5～1.5の範囲にあるものが機械的強度、耐熱性の点で好ましい。

#### 【0014】

#### 3. ポリオレフィン系樹脂

50

本発明に用いられるポリオレフィン系樹脂（以下「(C)成分」という場合がある）は、1種又は2種以上のモノオレフィンを高圧法又は低圧法のいずれかによる重合から得られる結晶性のポリオレフィン樹脂（重合体）であり、中でも、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン-1が好ましい。このポリオレフィン樹脂は単独重合体であってもよく、他のモノマーと共重合してなる共重合体であってもよい。

#### 【0015】

共重合可能な他のモノマーとしては、例えば、エチレン（主たる重合体がポリエチレンの場合は除く）、プロピレン（主たる重合体がポリプロピレンの場合は除く）、ブテン-1（主たる重合体がポリブテン-1である場合は除く）、ペンテン-1、ヘキセン-1、ヘプテン-1、オクテン-1等の直鎖状 - オレフィン；4-メチルペンテン-1、2-メチルプロペン-1、3-メチルペンテン-1、5-メチルヘキセン-1、4-メチルヘキセン-1、4,4-ジメチルペンテン-1等の分岐状 - オレフィン；並びに、前記 - オレフィンと共重合することができるモノマーを挙げることができる。これら共重合可能なモノマー成分の配合量としては、20重量%以下、好ましくは15重量%以下である。これらを共重合した場合の共重合体の様式については結晶性を有する限り特に制限はなく、例えば、ランダム型、ブロック型、グラフト型、これらの混合型等のいずれであってもよい。

10

#### 【0016】

本発明の熱可塑性樹脂組成物における(A)成分の割合は、(A)、(B)及び(C)成分の合計量を100重量%とした場合、10~90重量%であり、好ましくは30~70重量%である。10重量%未満では耐熱性が低下し、90重量%を越えると成形加工性、耐薬品性が低下する。

20

(B)成分の配合割合は、90~10重量%、好ましくは70~30重量%である。10重量%未満では耐薬品性が劣り、90重量%を越えると耐熱性を低下させるおそれがある。

(C)成分の配合割合は、0~50重量%、好ましくは5~30重量%である。(C)成分を配合することにより耐衝撃性が向上するが、50重量%を越えると耐熱性が低下する。

#### 【0017】

##### 4. 水添重合体

本発明に用いられる水添重合体（以下「(D)成分」という場合がある）は、芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロックを少なくとも一つと、共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックを少なくとも一つを有し、かつアミノ基を含有するブロック共重合体（以下「本発明のブロック共重合体」という）の水添重合体（以下「本発明の水添重合体」という）で、不活性有機溶媒中、芳香族ビニル化合物と共役ジエン化合物を、有機アルカリ金属化合物を重合開始剤としてアミノ基含有ブロック共重合体とし、その後、該共重合体を水素添加することにより容易に得ることができる。

30

#### 【0018】

具体的には、例えば以下に示す(a)~(c)の方法により得ることができる。

(a) 芳香族ビニル化合物と共役ジエン化合物を、アミノ基を有する有機アルカリ金属化合物の存在下でブロック共重合し、その後、該重合体を水素添加することにより製造される。

40

(b) 芳香族ビニル化合物と共役ジエン化合物を有機アルカリ金属化合物の存在下でブロック共重合し、得られた重合体の活性点に、下記一般式(1)及び/又は下記一般式(2)で表される化合物を反応させた重合体とし、その後、該重合体を水素添加することにより製造される。



[上記一般式(1)中、 $R^1$ 及び $R^2$ はそれぞれ独立に水素原子、炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数7~20のアラルキル基又は炭素数1~100のオルガノシロキシ基である。また、Yは水素原子、炭素数3~18のトリアルキル

50

シリル基、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基、炭素数 7 ~ 20 のアラルキル基又は炭素数 1 ~ 100 のオルガノシロキシ基である。]



[上記一般式(2)中、 $R^3$ は炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基、炭素数 7 ~ 20 のアラルキル基又は炭素数 1 ~ 100 のオルガノシロキシ基であり、 $R^3$ が複数ある場合は、各  $R^3$  は同じ基でも異なる基でもよい。 $R^4$ は炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基、炭素数 7 ~ 20 のアラルキル基であり、 $R^4$ が複数ある場合は、各  $R^4$  は同じ基でも異なる基でもよい。 $X$ はN原子を含む極性基を有する置換基であり、 $X$ が複数ある場合は、各  $X$  は同じ基でも異なる基でもよく、また、各  $X$  は独立の置換基でも環状構造を形成していてもよい。 $m$ は 1、2 又は 3 であり、 $n$ は 1、2 又は 3 の整数を示す。 $m$ と  $n$ の和は 1 ~ 4 である。]

(c) 芳香族ビニル化合物と共役ジエン化合物とアミノ基を有する不飽和単量体とを有機アルカリ金属化合物の存在下でブロック共重合し、その後、該重合体を水素添加することにより製造される。

このうち(a)または(b)により製造した共重合体を用いた場合、本発明の組成物の耐熱性、耐衝撃性がより改善されたためより好ましい。

【0019】

上記「芳香族ビニル化合物」としては、スチレン、tert-ブチルスチレン、-メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-エチルスチレン、ジビニルベンゼン、1,1-ジフェニルスチレン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセン、N,N-ジエチル-p-アミノエチルスチレン、ビニルピリジン等が挙げられる。この中で、スチレン及びtert-ブチルスチレンが好ましい。

上記「共役ジエン化合物」としては、例えば、1,3-ブタジエン、イソプレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、2-メチル-1,3-オクタジエン、1,3-ヘキサジエン、1,3-シクロヘキサジエン、4,5-ジエチル-1,3-オクタジエン、3-ブチル-1,3-オクタジエン、ミルセン、クロロブレン等が挙げられる。この中で、1,3-ブタジエン、イソプレンが好ましい。

【0020】

(a)の方法で使用するアミノ基を有する有機アルカリ金属化合物としては、下記一般式(4)又は(5)が挙げられる。

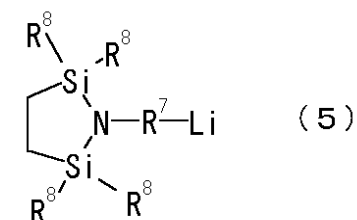
【0021】

【化2】



【0022】

【化3】



【0023】

[上記一般式(4)中、 $R^5$ 及び $R^6$ は両方とも炭素数 3 ~ 18 のトリアルキルシリル基であるか、又はどちらか一方が上記トリアルキルシリル基であり、他方が炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基、炭素数 7 ~ 20 のアラルキル基若しくは炭素数 1 ~ 100 のオルガノシロキシ基である。また、上記一般式(4)及び(5)中のR

<sup>7</sup> は、炭素数 1 ~ 20 のアルキレン基又はアルキリデン基である。更に、上記一般式 (5) 中の R<sup>8</sup> は炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基、炭素数 7 ~ 20 のアラルキル基又は炭素数 1 ~ 100 のオルガノシロキシ基である。]

上記一般式 (4) 又は (5) で表される有機アルカリ金属化合物の具体例としては、3 - リチオ - 1 - [N, N - ビス(トリメチルシリル)] アミノプロパン (CAS No. 289719-98-8)、2 - リチオ - 1 - [N, N - ビス(トリメチルシリル)] アミノエタン、3 - リチオ - 2, 2 - ジメチル - 1 - [N, N - ビス(トリメチルシリル)] アミノプロパン、2, 2, 5, 5 - テトラメチル - 1 - (3 - リチオプロピル) - 1 - アザ - 2, 5 - ジシラシクロペンタン、2, 2, 5, 5 - テトラメチル - 1 - (3 - リチオ - 2, 2 - ジメチル - プロピル) - 1 - アザ - 2, 5 - ジシラシクロペンタン、2, 2, 5, 5 - テトラメチル - 1 - (2 - リチオエチル) - 1 - アザ - 2, 5 - ジシラシクロペンタン、3 - リチオ - 1 - [N - (tert - ブチル - ジメチルシリル) - N - トリメチルシリル] アミノプロパン、3 - リチオ - 1 - (N - メチル - N - トリメチルシリル) アミノプロパン、3 - リチオ - 1 - (N - エチル - N - トリメチルシリル) アミノプロパンなどが挙げられる。

10

(a) の方法で使用するアミノ基を有する有機アルカリ金属化合物の使用量については特に限定はなく、必要に応じて種々の量を使用できるが、通常はモノマー 100 重量%あたり 0.02 ~ 15 重量%の量で、好ましくは 0.03 ~ 5 重量%の量で用いられる。

#### 【0024】

(b) 及び (c) の方法で使用する有機アルカリ金属化合物としては、有機リチウム化合物、有機ナトリウム化合物等が挙げられ、特に n - ブチルリチウム、sec - ブチルリチウム等の有機リチウム化合物が好ましい。

20

その使用量については特に限定はなく、必要に応じて種々の量を使用できるが、通常はモノマー 100 重量%あたり 0.02 ~ 15 重量%の量で、好ましくは 0.03 ~ 5 重量%の量で用いられる。

#### 【0025】

(b) の方法で使用する上記一般式 (1) の化合物の具体例としては、N - ベンジリデンメチルアミン、N - ベンジリデンエチルアミン、N - ベンジリデンブチルアミン、N - ベンジリデンアニリンなどが挙げられる。

#### 【0026】

また、(b) の方法で使用する上記一般式 (2) で表されるアルコキシシラン化合物の具体例としては、N, N - ビス(トリメチルシリル) アミノプロピルトリメトキシシラン、N, N - ビス(トリメチルシリル) アミノプロピルトリエトキシシラン、N, N - ビス(トリメチルシリル) アミノプロピルジメチルエトキシシラン、N, N - ビス(トリメチルシリル) アミノプロピルジメチルメトキシシラン、N, N - ビス(トリメチルシリル) アミノプロピルメチルジエトキシシラン、N, N - ビス(トリメチルシリル) アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N, N - ビス(トリメチルシリル) アミノエチルトリメトキシシラン、N, N - ビス(トリメチルシリル) アミノエチルトリエトキシシラン、N, N - ビス(トリメチルシリル) アミノエチルジメチルエトキシシラン、N, N - ビス(トリメチルシリル) アミノエチルジメチルメトキシシラン、N, N - ビス(トリメチルシリル) アミノエチルメチルジエトキシシラン、N, N - ビス(トリメチルシリル) アミノエチルメチルジメトキシシラン、N - メチル - N - トリメチルシリルアミノプロピルトリメトキシシラン、N - メチル - N - トリメチルシリルアミノプロピルトリエトキシシラン、N - メチル - N - トリメチルシリルアミノプロピルジメチルエトキシシラン、N - メチル - N - トリメチルシリルアミノプロピルジメチルメトキシシラン、N - メチル - N - トリメチルシリルアミノプロピルメチルジエトキシシラン、N - メチル - N - トリメチルシリルアミノプロピルメチルジメトキシシラン、N, N - ジメチルアミノプロピルトリメトキシシラン、N, N - ジメチルアミノプロピルトリエトキシシラン、N, N - ジメチルアミノプロピルジメチルエトキシシラン、N, N - ジメチルアミノプロピルジメチルメトキシシラン、N, N - ジメチルアミノプロピルメチルジエトキシシラン、N, N - ジメチルアミ

30

40

50

ノプロピルメチルジメトキシシラン、N - ( 1 , 3 - ジメチルブチリデン ) - 3 - ( トリエトキシシリル ) - 1 - プロパンアミン、N - ( 1 - メチルエチリデン ) - 3 - ( トリエトキシシリル ) - 1 - プロパンアミン、N - エチリデン - 3 - ( トリエトキシシリル ) - 1 - プロパンアミン、N - ( 1 - メチルプロピリデン ) - 3 - ( トリエトキシシリル ) - 1 - プロパンアミン、N - ( 4 - N , N - ジメチルアミノベンジリデン ) - 3 - ( トリエトキシシリル ) - 1 - プロパンアミン、N - ( 1 , 3 - ジメチルブチリデン ) - 3 - ( トリメトキシシリル ) - 1 - プロパンアミン、N - ( 1 - メチルエチリデン ) - 3 - ( トリメトキシシリル ) - 1 - プロパンアミン、N - ( 1 - メチルプロピリデン ) - 3 - ( トリメトキシシリル ) - 1 - プロパンアミン、N - ( 4 - N , N - ジメチルアミノベンジリデン ) - 3 - ( トリメトキシシリル ) - 1 - プロパンアミン、N - ( 1 , 3 - ジメチルブチリデン ) - 3 - ( メチルジメトキシシリル ) - 1 - プロパンアミン、N - ( 1 - メチルエチリデン ) - 3 - ( メチルジメトキシシリル ) - 1 - プロパンアミン、N - ( 1 - メチルプロピリデン ) - 3 - ( メチルジメトキシシリル ) - 1 - プロパンアミン、N - ( 4 - N , N - ジメチルアミノベンジリデン ) - 3 - ( メチルジメトキシシリル ) - 1 - プロパンアミン、N - ( 1 , 3 - ジメチルブチリデン ) - 3 - ( メチルジエトキシシリル ) - 1 - プロパンアミン、N - ( 1 - メチルエチリデン ) - 3 - ( メチルジエトキシシリル ) - 1 - プロパンアミン、N - エチリデン - 3 - ( メチルジエトキシシリル ) - 1 - プロパンアミン、N - ( 1 - メチルプロピリデン ) - 3 - ( メチルジエトキシシリル ) - 1 - プロパンアミン、N - ( 4 - N , N - ジメチルアミノベンジリデン ) - 3 - ( メチルジエトキシシリル ) - 1 - プロパンアミン、N - ( 1 , 3 - ジメチルブチリデン ) - 3 - ( ジメチルメトキシシリル ) - 1 - プロパンアミン、N - ( 1 - メチルエチリデン ) - 3 - ( ジメチルメトキシシリル ) - 1 - プロパンアミン、N - エチリデン - 3 - ( ジメチルメトキシシリル ) - 1 - プロパンアミン、N - ( 1 - メチルプロピリデン ) - 3 - ( ジメチルメトキシシリル ) - 1 - プロパンアミン、N - ( 4 - N , N - ジメチルアミノベンジリデン ) - 3 - ( ジメチルメトキシシリル ) - 1 - プロパンアミン、N - ( 1 , 3 - ジメチルブチリデン ) - 3 - ( ジメチルエトキシシリル ) - 1 - プロパンアミン、N - ( 1 - メチルエチリデン ) - 3 - ( ジメチルエトキシシリル ) - 1 - プロパンアミン、N - エチリデン - 3 - ( ジメチルエトキシシリル ) - 1 - プロパンアミン、N - ( 1 - メチルプロピリデン ) - 3 - ( ジメチルエトキシシリル ) - 1 - プロパンアミン、N - ( 4 - N , N - ジメチルアミノベンジリデン ) - 3 - ( ジメチルエトキシシリル ) - 1 - プロパンアミンなどが挙げられる。

10

20

30

## 【 0 0 2 7 】

上記一般式 ( 1 ) 及び / 又は一般式 ( 2 ) で表される化合物を、上記芳香族ビニル化合物と共役ジエン化合物とのブロック共重合体と反応させて変性する場合の使用量は特に限定がないが、通常、有機アルカリ金属化合物由来の活性点のモル数に対し 0 . 2 ~ 3 倍モル、好ましくは 0 . 3 ~ 1 . 5 倍モル、更に好ましくは 0 . 4 ~ 1 . 3 倍モルの割合で用いられる。

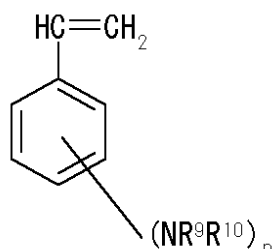
## 【 0 0 2 8 】

( c ) の方法で使用するアミノ基を有する不飽和単量体としては、下記一般式 ( 6 ) 又は ( 7 ) である。

40

## 【 0 0 2 9 】

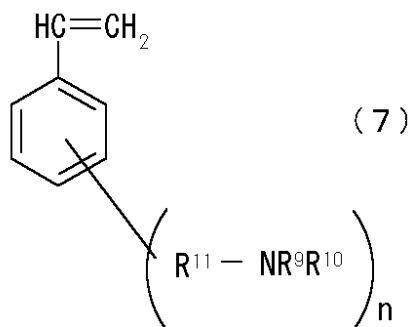
## 【 化 4 】



50

【0030】

【化5】



10

【0031】

[上記一般式(6)及び(7)中、 $R^9$ 及び $R^{10}$ は、両方とも炭素数3~18のトリアルキルシリル基であるか、又はどちらか一方が上記トリアルキルシリル基であり、他方が炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数7~20のアラルキル基若しくは炭素数1~100のオルガノシロキシ基である。また、上記一般式(7)中、 $R^{11}$ は、炭素数1~20のアルキレン基又はアルキリデン基である。更に、上記一般式(6)及び(7)中の $n$ は1~3である。]

【0032】

上記一般式(6)又は(7)で表される不飽和単量体の具体例としては、 $p$ -[N,N-ビス(トリメチルシリル)アミノ]スチレン、 $p$ -[N,N-ビス(トリメチルシリル)アミノメチル]スチレン、 $p$ -{2-[N,N-ビス(トリメチルシリル)アミノ]エチル}スチレン、 $m$ -[N,N-ビス(トリメチルシリル)アミノ]スチレン、 $p$ -(N-メチル-N-トリメチルシリルアミノ)スチレン、 $p$ -(N-メチル-N-トリメチルシリルアミノメチル)スチレンなどが挙げられる。

一般式(6)又は(7)で表される不飽和単量体の使用量は、有機アルカリ金属由来の活性点のモル数に対して0.01~100倍モル、好ましくは0.01~10倍モル、特に好ましくは1.0~3.0倍モルの割合で添加する。更に、該不飽和単量体は、重合の開始時、重合途中、重合終了前、重合終了後等の任意の時に添加することができる。

【0033】

本発明のブロック共重合体中のアミノ基の含有量は、通常、0.5~300mmol/kg・重合体、好ましくは、1~100mmol/kg・重合体、さらに好ましくは、3~50mmol/kg・重合体である。なお、アミノ基の位置は特に限定はなく、重合体鎖末端に存在してもよく、側鎖に存在してもよいが、重合体鎖末端に存在するのが好ましい。重合体鎖末端に存在するブロック共重合体は、上記(a)又は(b)により製造され、該共重合体を用いた場合、本発明の組成物の耐熱性、耐衝撃性がより改善されたためより好ましい。

また、アミノ基は第1級アミノ基及び/又は第2級アミノ基が好ましい。

【0034】

また、本発明のブロック共重合体における芳香族ビニル化合物の重合単位と共役ジエン化合物の重合単位との含有量の割合は、重量比で20/80~80/20、好ましくは30/70~60/40の範囲である。

【0035】

本発明のブロック共重合体は、「少なくとも一つの芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロックと、少なくとも一つの共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックを有する共重合体」で、以下の(A)の重合体ブロックと(B)及び/又は(C)の重合体ブロックとの共重合体、さらにはこれらと(D)の重合体ブロックとの共重合体も含む。

(A) 芳香族ビニル化合物が80重量%以上である芳香族ビニル化合物重合体ブロック

(B) ビニル結合含量が25重量%未満の共役ジエン重合体ブロック

50

(C) ビニル結合含量が25重量%以上90重量%以下の共役ジエン重合体ブロック

(D) 芳香族ビニル化合物と共役ジエンのランダム共重合体ブロック又は芳香族ビニル化合物含量が連続的に一分子中で変化するいわゆるテーパーブロック

【0036】

上記「少なくとも一つの芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロックと、少なくとも一つの共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックを有する共重合体」の具体例としては、(A) - (B)、(A) - (C)、[(A) - (B)] $\times$  Y、[(A) - (C)] $\times$  Y、(A) - (B) - (C)、(A) - (B) - (D)、(A) - (B) - (A)、(A) - (C) - (A)、(A) - (D) - (C)、(A) - (C) - (B)、[(A) - (B) - (C)] $\times$  Y、[(A) - (B) - (A)] $\times$  Y、[(A) - (C) - (A)] $\times$  Y、[(A) - (D) - (C)] $\times$  Y、(A) - (B) - (A) - (B)、(B) - (A) - (B) - (A)、(A) - (C) - (A) - (C)、(C) - (A) - (C) - (A)、[(A) - (B) - (A) - (B)] $\times$  Y、(A) - (B) - (A) - (B) - (A)、[(A) - (B) - (A) - (B) - (A)] $\times$  Y、[(B) - (A)] $\times$  Y、[(C) - (A)] $\times$  Y、(B) - (A) - (B) - (C)、(B) - (A) - (B) - (A)、(B) - (A) - (C) - (A)、(C) - (A) - (D) - (A)、(C) - (A) - (D) - (C)、[(C) - (A) - (B) - (C)] $\times$  Y、[(D) - (A) - (B) - (A)] $\times$  Y、[(D) - (A) - (C) - (A)] $\times$  Y、[(D) - (A) - (D) - (C)] $\times$  Y、(D) - (A) - (B) - (A) - (B)、(D) - (B) - (A) - (B) - (A)、(D) - (A) - (C) - (A) - (C)、(D) - (C) - (A) - (C) - (A)、[(D) - (A) - (B) - (A) - (B)] $\times$  Y、(D) - (A) - (B) - (A) - (B) - (A)、[(D) - (A) - (B) - (A) - (B) - (A)] $\times$  Y等が挙げられる(但し、 $\times$ は2~8の整数であり、Yはカップリング剤の残基である。)

10

20

【0037】

上記カップリング剤としては、例えば、ハロゲン化合物、エポキシ化合物、カルボニル化合物、ポリビニル化合物等が挙げられ、具体的には、例えばメチルジクロロシラン、メチルトリクロロシラン、ブチルトリクロロシラン、テトラクロロシラン、ジブromoエタン、エポキシ化大豆油、ジビニルベンゼン、テトラクロロ錫、ブチルトリクロロ錫、テトラクロロゲルマニウム、ビス(トリクロロシリル)エタン、アジピン酸ジエチル、アジピン酸ジメチル、ジメチルテレフタル酸、ジエチルテレフタル酸、ポリイソシアネート等が挙げられる。

30

【0038】

本発明の水添重合体は、上記のようにして得られたアミノ基を含有するブロック共重合体に部分的あるいは選択的に水添を行う。この水添の方法、反応条件については特に限定はなく、通常は、20~150、0.1~10MPaの水素加圧下、水添触媒の存在下に水添する事によって行われる。この場合、水添率は、水添触媒の量、水添反応時の水素圧力、又は反応時間等を変えることにより任意に選定することができる。水添率は、不飽和部である共役ジエンに由来する二重結合の50%以上、好ましくは80%以上、特に好ましくは95%以上である。なお、二重結合として主鎖、側鎖のいずれかに存在するがランダムに水添されていてもよく、側鎖が優先されて水添されていてもよく、主鎖が優先されて水添されていても良い。上記水添触媒として通常は、元素周期表Ib、IVb、Vb、VIb、VIIb、VIII族金属のいずれかを含む化合物、例えば、Ti、V、Co、Ni、Zr、Ru、Rh、Pd、Hf、Re、Pt原子を含む化合物を用いることができる。上記水添触媒として具体的には、例えば、Ti、Zr、Hf、Co、Ni、Pd、Pt、Ru、Rh、Re等のメタロセン系化合物、Pd、Ni、Pt、Rh、Ru等の金属をカーボン、シリカ、アルミナ、ケイソウ土等の担体に担持させた担持型不均一系触媒、Ni、Co等の金属元素の有機塩又はアセチルアセトン塩と有機アルミニウム等の還元剤とを組み合わせた均一系チーグラ型触媒、Ru、Rh等の有機金属化合物又は錯体、及び水素を吸蔵させたフラーレンやカーボンナノチューブ等が挙げられる。この中で、Ti

40

50

、Zr、Hf、Co、Niのいずれかを含むメタロセン化合物は、不活性有機溶媒中、均一系で水添反応できる点で好ましい。更に、Ti、Zr、Hfのいずれかを含むメタロセン化合物が好ましい。特にチタノセン化合物とアルキルリチウムとを反応させた水添触媒は安価で工業的に特に有用な触媒であるので好ましい。具体的な例として、例えば、特開平1-275605号公報、特開平5-271326号公報、特開平5-271325号公報、特開平5-222115号公報、特開平11-292924号公報、特開2000-37632号公報、特開昭59-133203号公報、特開昭63-5401号公報、特開昭62-218403号公報、特開平7-90017号公報、特公昭43-19960号公報、特公昭47-40473号公報に記載の水添触媒が挙げられる。尚、上記水添触媒は1種のみ用いてもよく、又は2種以上を併用することもできる。本発明では、水添後、必要に応じて触媒の残渣を除去し、又はフェノール系又はアミン系の老化防止剤を添加し、その後、水添重合体溶液から水添重合体を単離する。水添重合体の単離は、例えば、水添重合体溶液にアセトン又はアルコール等を加えて沈殿させる方法、水添重合体溶液を熱湯中に攪拌下投入し、溶媒を蒸留除去する方法等により行うことができる。本発明の水添重合体の分子量は特に限定されないが、GPC法におけるポリスチレン換算による重量平均分子量で3万~200万、好ましくは4万~100万、更に好ましくは5万~50万である。

10

20

30

40

50

#### 【0039】

本発明の熱可塑性樹脂組成物における(D)成分の配合量は、(A)成分10~90重量%、(B)成分90~10重量%、及び(C)成分0~50重量%(但し、(A)+(B)+(C)=100重量%)とからなる樹脂混合物100重量部に対して、1~50重量部配合する。好ましくは5~30重量部である。1重量部未満では相溶化効果がなく衝撃強度が低下し、成形品に層状剥離が生じたり外観を悪化させる場合がある。その一方、50重量部を超えると組成物の剛性や耐熱性が低下するので好ましくない。

#### 【0040】

さらに本発明の熱可塑性樹脂組成物には、上記(A)~(D)成分以外に、本発明の効果を損なうことのない範囲で、無機充填剤、有機充填剤、エラストマーおよび他の添加剤、例えば滑剤、可塑剤、離型剤、酸化防止剤、耐候(光)剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、熱硬化性樹脂、難燃剤、着色剤などを配合できる。

#### 【0041】

無機充填剤を配合する場合、その配合量は、(A)~(D)の成分からなる熱可塑性樹脂混合物100重量部に対し、0~150重量部を配合することができ、特に好ましくは1~100重量部である。150重量部を越えると樹脂の含浸がうまくいかないことがある。

#### 【0042】

無機充填剤の例として、タルク、マイカ、合成マイカ、合成ハイドロタルサイト、炭酸カルシウム、クレー、カオリナイト、酸化チタン、酸化亜鉛、珪藻土、シリカ、ガラスビーズ、ガラス中空球、ガラスフレーク、ガラスファイバー、炭化ケイ素ウイスキー、窒化ケイ素ウイスキー、酸化亜鉛ウイスキー、炭酸カルシウムウイスキー、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、ウォラストナイト、チタン酸カリウム、セピオライト、ゾノライト、ホウ酸アルミニウム、スメクタイト、カオリン、パーミキュライト、金属粉末、金属繊維、金属箔、カーボンファイバー、カーボンブラック等をあげることができる。

これらの無機充填剤は、そのまま又はシランカップリング剤等で表面処理して添加することが出来る。好ましいシランカップリング剤はアミノアルキルシランで、例えば、  
 - アミノプロピルメチルエトキシシラン、  
 - (N-アミノエチル)アミノブチルトリエトキシシラン、  
 - (N-メチルエチル(N-アミノエチル)アミノイミノブチルトリエトキシシラン、  
 - N-プロピルジエチルアミノプロピルジメトキシシラン、  
 - N-アミノエチル)ジエトキシシラン、  
 - N-エチルアミノエチルトリメトキシシラン、  
 - プロピル(N-アミノエチル)アミノトリメトキシシラン及び  
 - N-エチルアミノエチルトリメトキシエトキシシラン等が挙げられる。

## 【0043】

本発明の熱可塑性樹脂組成物の製造は、特定の方法に限定されないが、好ましくは熔融混練によるものである。これについて、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。例えば、(A)～(D)の各成分を、必要であれば、前述の付加的成分の項に記載の添加物等と共に、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、バンパリーミキサー、ラボプラストミル(ブラブレンダー)等で混練することができる。前述した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良い。また、前述した付加的成分から選ばれた2種以上の成分を予め混合したものをを用いても良い。

## 【0044】

混練温度と混練時間は望まれる熱可塑性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、混練時間は20分以下が好ましい。混練温度が350又は混練時間が20分を越えると亜リン酸トリエステル、PPE、又はポリエステル系樹脂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。

## 【0045】

本発明の熱可塑性樹脂組成物の成形加工法は、特に限定されるものではなく、一般に使用される熱可塑性樹脂成形機で成形することが可能であって、例えば、射出成形、押出成形、ブロー成形、カレンダー成形などの各種成形方法が適用可能である。

本発明の熱可塑性樹脂組成物およびその成形品は、自動車の内外装部品、電気機器外装部品、電線、ならびにオフィスオートメーション機器、あるいは薬品ビンなどの部品用途に適しており、特に自動車部品では、ボンネット、エアースポイラー、バンパー、フェンダー、サイドプロテクター、燃料タンク、オイルタンク、ラジエーター、ダクトホース、ハーネスチューブ、シート、リアシェルフ、インパネ、ホイールカバー、フロントパネル、外板等の用途に適している。

## 【0046】

## 【実施例】

以下、実施例によって本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら制限を受けるものではない。

なお、実施例、比較例中の部及び%は、特に断らない限り重量基準である。また、実施例、比較例中の各種測定は、下記の方法に拠った。

## 【0047】

## (1) 水添重合体の製造

以下に記載の1)～6)の方法により、水添重合体を製造した。尚、重合体の特性は以下の方法で測定した。

## 1 ビニル結合(1, 2結合及び3, 4結合)含量

赤外吸収スペクトル法(モレロ法)によって求めた。

## 2 結合スチレン含量

赤外吸収スペクトル法により、検量線を作成し求めた。

## 3 重量平均分子量

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)法によりポリスチレン換算で求めた。装置は東ソー社製のHLC-8120を使用した。

## 4 アミノ基含量(mmol/kg・重合体)

Anal. Chem. 564頁(1952)記載のアミン滴定法による定量により求めた。即ち、水添変性重合体を精製後、有機溶剤に溶解し、指示薬としてメチルバイオレットを用い、溶液の色が紫から水色に変化するまで $\text{HClO}_4 / \text{CH}_3\text{COOH}$ を滴定することにより求めた。

## 5 共役ジエンの水添率

四塩化炭素を溶媒に、270MHz、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルから算出した。

## 【0048】

## 1) 水添重合体 (D-1) ~ (D-3) および重合体 (R-1) の製造

窒素置換された内容積 10 リットルの反応容器に、シクロヘキサン 5000 g、スチレン 200 g、テトラヒドロフラン 150 g、及び n-ブチルリチウム 0.9 g を加え、重合開始温度 50 にて 1 段目重合し、反応完結後、温度を 20 として 1, 3-ブタジエン 690 g を添加して断熱にて 2 段目重合した。30 分後、スチレン 100 g を添加し 3 段目重合し、反応完結後、1, 3-ブタジエン 10 g を添加してさらに 4 段目重合を行った。一部取り出したこのブロック重合体はビニル結合を 80% 含有し、GPC で測定した重量平均分子量は約 11 万であった。そして、この系内に N, N-ビス(トリメチルシリル)アミノプロピルトリエトキシシラン 3.93 g を加え、30 分反応させた。反応後、反応溶液を 70 にし、ビス(5-シクロペンタジエニル)チタニウム(テトラヒドロフルフルルオキシ)クロライド 0.4 g 及び n-ブチルリチウム 0.15 g を加え、水素圧 1.0 MPa で 60 分反応させた。反応後、反応液を常温、常圧に戻して反応容器より抜き出し、水中に攪拌投入して溶媒を水蒸気蒸留除去することによって重合体 (D-1) を得た。得られた重合体 (D-1) の水添率は 95%、重量平均分子量は約 12 万、アミノ基含量は 8 mmol/kg・重合体であった。

重合体 (D-1) に準じて、表 1 に示すようなアミノ基を有する水添重合体になるように変性剤種類、単量体量などを変化させて重合体 (D-2) ~ (D-3) を得た。

また、重合体 (R-1) は、N, N-ビス(トリメチルシリル)アミノプロピルトリエトキシシランを使用しない以外は重合体 (D-1) に準じて重合して得た未変性水添共役ジエン重合体である。

## 【0049】

## 2) 水添重合体 (D-4) の製造

窒素置換された内容積 10 リットルの反応容器に、シクロヘキサン 5000 g、テトラヒドロフラン 150 g、スチレン 400 g、及び 3-リチオ-1-N, N-ビス(トリメチルシリル)アミノプロパン 2.88 g を加え、重合開始温度 50 にて重合した。反応完結後、温度を 20 として 1, 3-ブタジエン 500 g を添加して断熱重合した。30 分後、スチレン 100 g を添加し、さらに重合を行った。そして、反応溶液を 80 以上にして系内に水素を導入した。次いで、ビス(5-シクロペンタジエニル)チタニウム(テトラヒドロフルフルルオキシ)クロライド 0.32 g、テトラクロロシラン 0.39 g を加え、水素圧 1.0 MPa を保つようにして 1 時間反応させた。反応後、反応溶液を常温、常圧に戻して反応容器より抜き出し、次いで、反応溶液を水中に攪拌投入して溶媒を水蒸気蒸留除去することによって、重合体 (D-4) を得た。得られた重合体 (D-4) の水添率は 98%、重量平均分子量は約 10 万、アミノ基含量は 9.5 mmol/kg・重合体であった。

## 【0050】

## 3) 水添重合体 (D-5) の製造

窒素置換された内容積 10 リットルの反応容器に、シクロヘキサン 5000 g、テトラヒドロフラン 150 g、スチレン 500 g、及び 2, 2, 5, 5-テトラメチル-1-(3-リチオプロピル)-1-アザ-2, 5-ジシラシクロペンタンを 2.89 g を加え、重合開始温度 50 にて重合した。反応完結後、温度を 20 として 1, 3-ブタジエン 400 g を添加して断熱重合した。30 分後、スチレン 100 g を添加し、さらに重合を行った。そして、反応溶液を 80 以上にして系内に水素を導入した。次いで、ビス(5-シクロペンタジエニル)チタニウム(フルフルルオキシ)クロライド 0.55 g 及びテトラクロロシラン 0.39 g を加え、水素圧 1.0 MPa を保つようにして 1 時間反応させた。反応後、反応溶液を常温、常圧に戻して反応容器より抜き出し、次いで、反応溶液を水中に攪拌投入して溶媒を水蒸気蒸留除去することによって、重合体 (D-5) を得た。得られた重合体 (D-5) の水添率は 97%、重量平均分子量は約 12 万、アミノ基含量は 8.3 mmol/kg・重合体であった。

## 【0051】

## 4) 水添重合体 (D-6) の製造

重合開始剤に  $n\text{-BuLi}$  を用いて、表 1 の (D - 6) に示す水添前共重合体構造になるように重合開始剤の量、単量体種類、単量体量、重合温度、重合時間等を変化させて、上記 1) の製法に準じ重合体を得た。そして、該重合体の活性点に  $P\text{-}\{2\text{-}[N, N\text{-ビス(トリメチルシリル)アミノ]}エチル\}$  スチレン  $7.4\text{ g}$  を加え、 $30$  分反応させた。そして、反応溶液を  $80$  以上にして系内に水素を導入した。次いで、ジクロロトリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム  $2.97\text{ g}$  を加え、水素圧  $2.0\text{ MPa}$  を保つようにして  $1$  時間反応させた。反応後、反応溶液を常温、常圧に戻して反応容器より抜き出し、次いで、反応溶液を水中に攪拌投入して溶媒を水蒸気蒸留除去することによって、重合体 (D - 6) を得た。得られた重合体 (D - 6) の水添率は  $99\%$ 、重量平均分子量は約  $12$  万、アミノ基含量は  $45\text{ mmol/kg}$  ・重合体であった。

10

## 【0052】

## 5) 水添重合体 (D - 7) の製造

重合開始剤に  $n\text{-BuLi}$  を用いて、表 1 の (D - 7) に示す水添前共重合体構造になるように重合開始剤の量、単量体種類、単量体量、重合温度、重合時間等を変化させて、上記 1) の製法に準じ重合体を得た。次いで、該重合体の活性点に  $N\text{-ベンジリデンエチルアミン}$   $1.56\text{ g}$  を加え、 $30$  分反応させた。そして、反応溶液を  $80$  以上にして系内に水素を導入した。次いで、 $Pd\text{-BaSO}_4$   $2.60\text{ g}$  を加え、水素圧  $2.0\text{ MPa}$  を保つようにして  $1$  時間反応させた。反応後、反応溶液を常温、常圧に戻して反応容器より抜き出し、次いで、反応溶液を水中に攪拌投入して溶媒を水蒸気蒸留除去することによって、重合体 (D - 7) を得た。得られた重合体 (D - 7) の水添率は  $98\%$ 、重量平均分子量は約  $13$  万、アミノ基含量は  $7\text{ mmol/kg}$  ・重合体であった。

20

## 【0053】

## 6) 水添重合体 (D - 8) および重合体 (R - 2) の製造

窒素置換された内容積  $10$  リットルの反応容器に、シクロヘキサン  $5000\text{ g}$ 、ブタジエン  $200\text{ g}$ 、テトラヒドロフラン  $0.25\text{ g}$ 、及び  $n\text{-ブチルリチウム}$   $0.80\text{ g}$  を加え、重合開始温度  $70$  にて  $1$  段目重合し反応完結後、一部取り出したこのブロック重合体のビニル結合は  $10\%$  であった温度を  $20$  としてテトラヒドロフラン  $25\text{ g}$  添加後、 $1,3\text{-ブタジエン}$   $290\text{ g}$  を添加して断熱にて  $2$  段目重合した。 $30$  分後、スチレン  $500\text{ g}$  を添加し  $3$  段目重合し、反応完結後、 $1,3\text{-ブタジエン}$   $10\text{ g}$  を添加してさらに  $4$  段目重合を行った。一部取り出したこのブロック重合体はビニル結合を  $65\%$  含有し、GPC で測定した重量平均分子量は約  $12$  万であった。そして、この系内に  $N, N\text{-ビス(トリメチルシリル)アミノプロピルトリエトキシシラン}$   $3.49\text{ g}$  を加え、 $30$  分反応させた。反応後、反応溶液を  $70$  にし、 $\text{Pb}\text{-}\{5\text{-シクロペンタジエニル}\}$  チタニウム (テトラヒドロフルフリルオキシ)クロライド  $0.4\text{ g}$  及び  $n\text{-ブチルリチウム}$   $0.15\text{ g}$  を加え、水素圧  $1.0\text{ MPa}$  で  $60$  分反応させた。反応後、反応液を常温、常圧に戻して反応容器より抜き出し、水中に攪拌投入して溶媒を水蒸気蒸留除去することによって、重合体 (D - 8) を得た。得られた重合体 (D - 8) の水添率は  $98\%$ 、重量平均分子量は約  $15$  万、アミノ基含量は  $6.5\text{ mmol/kg}$  であった。また、重合体 (R - 2) は、 $N, N\text{-ビス(トリメチルシリル)アミノプロピルトリエトキシシラン}$  を使用しない以外は重合体 (D - 8) に準じて重合して得た未水添重合体である。

30

40

尚、表 1 に記載する重合体の構造 A は「スチレン重合体ブロック」、B は「ビニル結合含量が  $25$  重量%未満のブタジエン重合体ブロック」、C は「ビニル結合含量が  $25$  重量%以上  $90$  重量%以下のブタジエン重合体ブロック」を示す。

## 【0054】

## 【表 1】

(D)成分番号	D-1	D-2	D-3	D-4	D-5	D-6	D-7	D-8	
(D)対応成分番号									R-1 R-2
重合体の構造	A-C-A	A-C-A	A-C-A	A-C-A	A-C-A	A-C-A	A-C-A	B-C-A	A-C-A B-C-A
変性化合物	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)	(g)	(a)	- -
アミノ基含量 (mmol/1000g)	8	8.3	8	9.5	8.3	45	7	6.5	- -
(C)の含量 (%)	70	70	70	50	40	70	70	30	70 30
(C)のビニル結合含量 (%)	78	78	78	80	78	79	80	80	80 65
(B)の含量 (%)	-	-	-	-	-	-	-	20	- 20
(B)のビニル結合含量 (%)	-	-	-	-	-	-	-	15	- 11
スチレン含量 (%)	30	30	30	50	60	30	30	50	30 50
重量平均分子量 ( $\times 10^4$ )	12	12	12	10	12	12	13	15	12 15
水添率 (%)	95	96	98	98	97	99	98	98	98 98

- (a) : N, N-ビス(トリメチルシリル)アミノプロピルトリエトキシシラン  
 (b) : N, N-ビス(トリメチルシリル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン  
 (c) : N, N-ビス(トリメチルシリル)アミノプロピルメチルジエトキシシラン  
 (d) : 3-リチオ-1-N, N-ビス(トリメチルシリル)アミノプロパン  
 (e) : 2, 2, 5, 5-テトラメチル-1-(3-リチオプロピル)-1-アザ-2, 5-ジシラシクロペンタン  
 (f) : P-[2-[N, N-ビス(トリメチルシリル)アミノ]エチル]スチレン  
 (g) : N-ベンジリデンエチルアミン

10

20

30

40

50

【 0 0 5 5 】

( 2 ) 実施例及び比較例の各成分

( A - 1 ) ポリフェニレンエーテル樹脂 ( 日本ジーイープラスチック社製、商品名 : ノリル 7 3 1 J )

( B - 1 ) ポリブチレンテレフタレート樹脂 ( 東レ社製、商品名 : 1 4 0 1 - X 0 6 )

( C - 1 ) ポリプロピレン ( チッソ社製、商品名 : K 8 0 1 7 )

( D ) 水添重合体

表 1 に示す構造を有する水添重合体 ( D - 1 ) ~ ( D - 8 ) 及び ( R - 1 ) ~ ( R - 2 ) 尚、 ( R - 3 ) は無水マレイン酸変性スチレン - エチレン・ブチレン - スチレンブロック共重合体 ( 旭化成社製、商品名「タフテック M - 1 9 1 3」、スチレン含量 4 0 重量% ) 【 0 0 5 6 】

( 3 ) 物性評価

1 メルトフローレート ( M F R ) : J I S K 7 2 1 0 に準拠。ただし、温度は 2 8 0 , 荷重は 5 k g で測定した。数値が高いほど成形加工性が良い。

10

2 耐熱性 : 荷重 1 8 . 6 k g / c m 2 での荷重たわみ温度 ( ) で表示した。

3 アイゾット衝撃強度 ( 単位 : k g ・ c m / c m ) : ノッチ付きのアイゾット衝撃強度を尺度とし、厚み 1 / 4 インチの試験片で評価した。

4 成形外観 : 試験片の表面を目視で観察した。評価は、「表面が滑らか」を「 」、  
「表面がざらついて層状剥離している」を「 x 」とした。

5 耐薬品性 : 試験片を室温下でトルエンに 3 0 日間浸漬し、その前後での変化を目視にて観察した。表面の荒れなどの変化がみられたものを「 x」、際立った変化がみられなかったものを「 」として判断した。

【 0 0 5 7 】

実施例 1

20

( A ) 成分である P P E ( A - 1 ) を 6 0 部、( B ) 成分であるポリブチレンテレフタレート樹脂 ( B - 1 ) を 4 0 部、及び ( D ) 成分であるアミノ基を含有する水添重合体 ( D - 1 ) を 1 0 部、とを二軸押出機 ( 日本製鋼所社製 T E X 4 4 ) を用いて温度 3 0 0 で溶融混練し、熱可塑性樹脂組成物を得た。次いで、この熱可塑性樹脂組成物を射出成形機 ( 東芝機械社製 I S - 9 0 B 型 ) を用い、シリンダー温度 2 6 0 、金型冷却温度 8 0 にて射出成形を行い、試験片を作成した。上記記載の方法により物性評価を行った。結果を表 2 に示す。

【 0 0 5 8 】

実施例 2 ~ 1 1

表 2 に示す配合を用い実施例 1 と同様にして試験片を作成し、物性評価を行った。結果を表 2 に示す。

30

【 0 0 5 9 】

【 表 2 】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11
配合	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
(A-1)成分含量	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
(B-1)成分含量	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(C-1)成分含量	D-1	D-2	D-3	D-4	D-5	D-6	D-7	D-8	D-1	D-1	D-1
(D)成分種	10	10	10	10	10	10	7	15	25	10	20
(D)成分含量	80	80	80	75	90	90	85	90	95	85	75
物性	125	123	122	119	118	113	122	115	105	120	117
MFR(g/10分)	48	45	43	38	39	30	39	55	60	56	54
荷重たわみ温度(°C)	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
アイソット衝撃強度(kg·cm/cm)	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
成形外観	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
耐薬品性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

10

20

30

40

50

【0060】

比較例 1 ~ 6

表3に示す配合を用い実施例1と同様にして試験片を作成し、物性評価を行った。結果を表3に示す。

【 0 0 6 1 】

【 表 3 】

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
配 合						
(A-1)成分含量	60	95	5	60	60	60
(B-1)成分含量	40	5	95	40	40	40
(C-1)成分含量	-	-	-	-	-	-
(D)成分種	-	D-1	D-1			
(D)対応成分種	-			R-1	R-2	R-3
(D)成分含量	-	10	10	10	10	10
物 性						
MFR(g/10分)	20	0.5	150	20	15	5
荷重たわみ温度(°C)	99	125	102	101	103	115
アイゾット衝撃強度(kg·cm/cm <sup>2</sup> )	1.5	15	20	7	9	15
成形外観	×	○	○	×	×	×
耐薬品性	×	×	○	○	○	○

10

【 0 0 6 2 】

表 2 及び表 3 より、本発明の樹脂組成物は、成形加工性、耐衝撃性、耐熱性、成形外観及び耐薬品性に優れることが分かる。これに対し、(A)成分と(B)成分の組成物(比較例 1)では、成形加工性、耐衝撃性、耐熱性、成形外観及び耐薬品性のいずれもが劣り、(A)成分が 90 重量%を超えた比較例 2 では、成形加工性、耐衝撃性及び耐薬品性が劣る。一方、(B)成分が 90 重量%を超えた比較例 3 では、耐熱性が劣る。未変性の水添重合体を用いた比較例 4 ~ 5 では、耐熱性、耐衝撃性、成形外観に劣る。また、無水マレイン酸変性水添重合体を用いた比較例 6 では、成形加工性が極端に低下し、成形外観、耐衝撃性にも劣ることが分かる。

20

【 0 0 6 3 】

【 発明の効果 】

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、アミノ基を含有するブロック共重合体の水添重合体を配合することにより、ポリフェニレンエーテル系樹脂及びポリエステル系樹脂との相溶性が向上し、各樹脂が有する特性を十分に奏することができる熱可塑性樹脂組成物が提供される。本発明の熱可塑性樹脂組成物は、耐熱性、耐衝撃性、成形加工性、成形外観及び耐薬品性などに優れ、電気電子用から自動車用まで様々な用途に使用できる。

30

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

F I

テーマコード(参考)

C 0 8 L 67/00