

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3800783号
(P3800783)

(45) 発行日 平成18年7月26日(2006.7.26)

(24) 登録日 平成18年5月12日(2006.5.12)

(51) Int. Cl.

F I

C O S L 81/02 (2006.01)

C O S L 81/02

C O S J 3/20 (2006.01)

C O S J 3/20 C E Z Z

C O S L 67/02 (2006.01)

C O S L 67/02

C O S L 77/00 (2006.01)

C O S L 77/00

C O S L 101/02 (2006.01)

C O S L 101/02

請求項の数 14 (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願平10-4839
 (22) 出願日 平成10年1月13日(1998.1.13)
 (65) 公開番号 特開平10-298431
 (43) 公開日 平成10年11月10日(1998.11.10)
 審査請求日 平成15年9月12日(2003.9.12)
 (31) 優先権主張番号 特願平9-43456
 (32) 優先日 平成9年2月27日(1997.2.27)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

前置審査

(73) 特許権者 000003159
 東レ株式会社
 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号
 (72) 発明者 石王 敦
 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1
 東レ株式会社名古屋事業場内
 (72) 発明者 嶋▲さき▼ 周夫
 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1
 東レ株式会社名古屋事業場内
 (72) 発明者 小林 和彦
 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1
 東レ株式会社名古屋事業場内

審査官 佐々木 秀次

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリフェニレンスルフィド樹脂組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) ポリフェニレンスルフィド樹脂100重量部に対し(B) ポリアミド樹脂及び/または飽和ポリエステル樹脂5~200重量部、(C) エポキシ基、酸無水物基、カルボキシル基及びその塩、カルボン酸エステルから選ばれる少なくとも1種の官能基を含有する熱可塑性樹脂、および(D) エポキシ基、酸無水物基、カルボキシル基及びその塩、カルボン酸エステル基を含有しないエラストマーを含有するポリフェニレンスルフィド樹脂組成物であって、(A) ポリフェニレンスルフィド樹脂100重量部に対し(D) エポキシ基、酸無水物基、カルボキシル基及びその塩、カルボン酸エステル基を含有しないエラストマーを1~200重量部含有し、かつ(C) 官能基含有熱可塑性樹脂と(D) エポキシ基、酸無水物基、カルボキシル基及びその塩、カルボン酸エステル基を含有しないエラストマーの合計が(A) ポリフェニレンスルフィド樹脂100重量部に対し、200重量部以下であるポリフェニレンスルフィド樹脂組成物。

【請求項2】

(B) ポリアミド樹脂及び/または飽和ポリエステルの配合量が、(A) ポリフェニレンスルフィド樹脂組成物100重量部に対し5~60重量部である請求項1記載のポリフェニレンスルフィド樹脂組成物。

【請求項3】

(B) ポリアミド樹脂及び/または飽和ポリエステルの炭素数が8~15の範囲である構造単位からなるポリアミド樹脂である請求項1または2記載

10

20

のポリフェニレンスルフィド樹脂組成物。

【請求項 4】

(B) ポリアミド樹脂が、ポリドデカンアミド(ナイロン 12)またはポリウンデカンアミド(ナイロン 11)である請求項 3 記載のポリフェニレンスルフィド樹脂組成物。

【請求項 5】

(C) エポキシ基、酸無水物基、カルボキシル基及びその塩、カルボン酸エステルから選ばれる少なくとも 1 種の官能基を含有する熱可塑性樹脂が、(C1) エポキシ基を含有するオレフィン系共重合体である請求項 1 ~ 4 のいずれか記載のポリフェニレンスルフィド樹脂組成物。

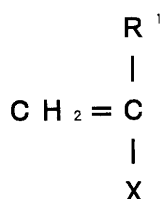
【請求項 6】

(C1) エポキシ基を含有するオレフィン系共重合体が、 - オレフィンと , - 不飽和酸のグリシジルエステルを必須成分とするオレフィン系共重合体である請求項 5 記載のポリフェニレンスルフィド樹脂組成物。

【請求項 7】

(C1) エポキシ基を含有するオレフィン系共重合体が、 - オレフィン(1)と , - 不飽和酸のグリシジルエステル(2)と更に下記一般式で示される単量体(3)を必須成分とするオレフィン系共重合体である請求項 5 記載のポリフェニレンスルフィド樹脂組成物。

【化 1】



(ここで、 R^1 は水素または低級アルキル基を示し、 X は -COOR² 基、-CN 基あるいは芳香族基から選ばれた基、また R^2 は炭素数 1 ~ 10 のアルキル基を示す。)

【請求項 8】

(C) 官能基含有熱可塑性樹脂として(C1) エポキシ基を含有するオレフィン系共重合体と(C2) 酸無水物基を含有するオレフィン系共重合体の少なくとも 2 種の官能基含有オレフィン系共重合体を必須成分として含有するポリフェニレンスルフィド樹脂組成物であって、(C1) と(C2) の重量%が(C1) : (C2) = 1 ~ 99 : 99 ~ 1 (合計 100 重量%)である請求項 1 ~ 7 いずれか記載のポリフェニレンスルフィド樹脂組成物。

【請求項 9】

(A) ポリフェニレンスルフィド樹脂が、脱イオン化処理されたものであることを特徴とする請求項 1 ~ 8 いずれか記載のポリフェニレンスルフィド樹脂組成物。

【請求項 10】

(A) ポリフェニレンスルフィド樹脂と、(C) エポキシ基、酸無水物基、カルボキシル基及びその塩、カルボン酸エステルから選ばれる少なくとも 1 種の官能基を含有する熱可塑性樹脂および(D) エポキシ基、酸無水物基、カルボキシル基及びその塩、カルボン酸エステル基を含有しないエラストマーの一部または全部を溶融混練後、得られた組成物と(B) ポリアミド樹脂及び/または飽和ポリエステル樹脂と、または、該(B) および該(C) と該(D) の残りを溶融混練することを特徴とするポリフェニレンスルフィド樹脂組成物の製造方法。

【請求項 11】

請求項 1 ~ 9 いずれか記載の中空成形用ポリフェニレンスルフィド樹脂組成物。

【請求項 12】

請求項 1 ~ 9 いずれか記載の多層中空成形用ポリフェニレンスルフィド樹脂組成物。

【請求項 1 3】

請求項 1 ~ 9 いずれか記載のポリフェニレンスルフィド樹脂組成物を用いて製造された中空成形体。

【請求項 1 4】

請求項 1 ~ 9 いずれか記載のポリフェニレンスルフィド樹脂組成物を用い、共押出成形法により製造された多層中空成形体。

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、成形品外観、靱性、耐熱性、耐熱水性、耐薬品性、耐アルコールガソリン透過性、表面平滑性などが均衡して優れたポリフェニレンスルフィド樹脂とポリアミド樹脂及び/または飽和ポリエステル樹脂とのアロイ材料に関するものであり、中空成形に特に好適な材料に関するものである。

【0002】**【従来の技術】**

ポリフェニレンスルフィド樹脂（以下 PPS 樹脂と略す）は優れた耐熱性、難燃性、剛性、耐薬品性などエンジニアリングプラスチックとしては好適な性質を有しており、射出成形用を中心として各種電気部品、機械部品および自動車部品などに使用されている。また近年はチューブ、ブローなどの中空成形への展開も進められている。

【0003】

PPS 樹脂は、上記優れた特性を有する反面、汎用エンジニアリングプラスチックに比べ、コストが高く、また靱性面で劣る弱点を有している。かかる弱点の改良を目的に、これまでも、ポリアミド樹脂などの汎用エンジニアリングプラスチックと PPS 樹脂およびエラストマーとの複合化について多数検討されており、例えば特開平 3 - 37263 号公報には PPS 樹脂とナイロン 66、エポキシ共重合体およびエチレン共重合体からなる組成物が開示されている。また特開平 3 - 56561 号公報には PPS 樹脂とポリアミド樹脂及びエポキシ共重合体からなる組成物が開示され、更に特開平 5 - 202271 号公報には PPS 樹脂、エポキシ基と反応し得る熱可塑性樹脂およびエポキシ共重合体からなる組成物が開示されている。

【0004】

ところで、上述のようにこれまで PPS 樹脂は射出成形用を中心として展開されてきたが、我々は、PPS 樹脂とポリアミド樹脂及び/または飽和ポリエステル樹脂、および官能基含有熱可塑性樹脂からなる組成物を中空成形法に展開すべく検討を始めた。すると、射出成形の様に高压で金型に押しつけられる成形方法では顕在化しないものの、ブロー成形やチューブ成形の如き中空成形法の様に、表面に高い圧力のかからない成形方法に、かかる組成物を適用すると、表面に凹凸が発生し易く、十分な表面性平滑性が得られない或いは、押出成形条件幅が狭い、押出成形機種の制約があるなどの問題が生じ、単純には適用できないことが判明した。また、表面凹凸は成形体の強度にも悪影響を及ぼすことが判った。

【0005】**【発明が解決しようとする課題】**

本発明は上述した PPS 樹脂とポリアミド樹脂及び/または飽和ポリエステル樹脂、および官能基含有熱可塑性樹脂からなる組成物を、特に押出成形方法に適用した場合に生じる表面平滑性の低下、強度低下の改良を課題として検討した結果、達成されたものである。即ち本発明は、耐熱性、耐熱水性、耐薬品性、靱性、表面平滑性などが均衡して優れた樹脂組成物に関するものである。

【0006】**【課題を解決するための手段】**

即ち本発明は、(A)ポリフェニレンスルフィド樹脂 100 重量部に対し (B)ポリアミド樹脂及び/または飽和ポリエステル樹脂 5 ~ 200 重量部、(C)エポキシ基、酸無

10

20

30

40

50

水物基、カルボキシル基及びその塩、カルボン酸エステルから選ばれる少なくとも1種の官能基を含有する熱可塑性樹脂、および(D)エポキシ基、酸無水物基、カルボキシル基及びその塩、カルボン酸エステル基を含有しないエラストマーを含有するポリフェニレンスルフィド樹脂組成物であって、(A)ポリフェニレンスルフィド樹脂100重量部に対し(D)エポキシ基、酸無水物基、カルボキシル基及びその塩、カルボン酸エステル基を含有しないエラストマーを1~200重量部含有し、かつ(C)官能基含有熱可塑性樹脂と(D)エポキシ基、酸無水物基、カルボキシル基及びその塩、カルボン酸エステル基を含有しないエラストマーの合計が(A)ポリフェニレンスルフィド樹脂100重量部に対し、200重量部以下であるポリフェニレンスルフィド樹脂組成物を提供するものである。

10

【0007】

更に(B)ポリアミド樹脂及び/または飽和ポリエステル樹脂が、アミド基1個当たりの炭素数が8~15の範囲である構造単位からなるポリアミド樹脂である上記ポリフェニレンスルフィド樹脂組成物を提供するものである。

【0008】

更に(C)エポキシ基、酸無水物基、カルボキシル基及びその塩、カルボン酸エステルから選ばれる少なくとも1種の官能基を含有する熱可塑性樹脂が、(C1)エポキシ基を含有するオレフィン系共重合体である上記ポリフェニレンスルフィド樹脂組成物提供するものである。

【0009】

更に(C1)エポキシ基を含有するオレフィン系共重合体が、 α -オレフィンと、 β -不飽和酸のグリシジルエステルを必須成分とするオレフィン系共重合体である上記ポリフェニレンスルフィド樹脂組成物提供するものである。

20

【0010】

更に(C)官能基含有熱可塑性樹脂として(C1)エポキシ基を含有するオレフィン系共重合体と(C2)酸無水物基を含有するオレフィン系共重合体の少なくとも2種の官能基含有オレフィン系共重合体を必須成分として含有するポリフェニレンスルフィド樹脂組成物であって、(C1)と(C2)の重量%が(C1):(C2)=1~99:99~1(合計100重量%)である上記ポリフェニレンスルフィド樹脂組成物を提供するものである。

30

【0011】

【0012】

【0013】

【0014】

【0015】

更に、(A)ポリフェニレンスルフィド樹脂と、(C)エポキシ基、酸無水物基、カルボキシル基及びその塩、カルボン酸エステルから選ばれる少なくとも1種の官能基を含有する熱可塑性樹脂および(D)エポキシ基、酸無水物基、カルボキシル基及びその塩、カルボン酸エステル基を含有しないエラストマーの一部または全部を溶融混練後、得られた組成物と(B)ポリアミド樹脂及び/または飽和ポリエステル樹脂と、または、該(B)および該(C)と該(D)の残りを溶融混練することを特徴とするポリフェニレンスルフィド樹脂組成物の製造方法を提供するものである。

40

【0016】

更に上記ポリフェニレンスルフィド樹脂組成物および上記ポリフェニレンスルフィド樹脂組成物の製造方法で得られる樹脂組成物からなる中空成形用樹脂組成物および上記ポリフェニレンスルフィド樹脂組成物を用いて製造された中空成形体を提供するものである。

【0017】

更に上記ポリフェニレンスルフィド樹脂組成物および上記ポリフェニレンスルフィド樹脂組成物の製造方法で得られる樹脂組成物からなる多層中空成形体用樹脂組成物および上記ポリフェニレンスルフィド樹脂組成物を用い共押出成形法により製造された多層中空成

50

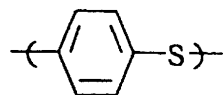
形体を提供するものである。

【 0 0 1 8 】

【 発 明 の 実 施 の 形 態 】

本発明で用いられるポリフェニレンスルフィド樹脂とは、下記構造式で示される繰り返し単位を

【 化 2 】

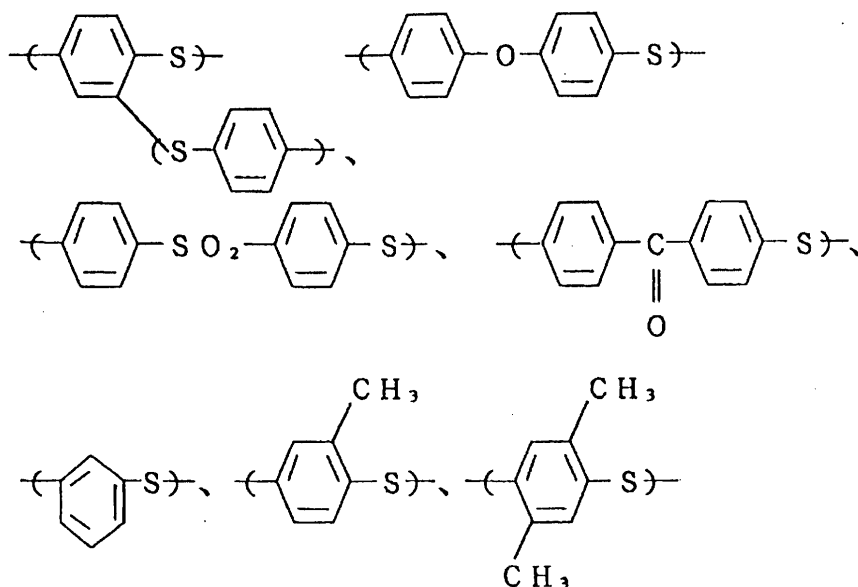


10

70モル%以上、より好ましくは90モル%以上を含む重合体であり、上記繰り返し単位が70モル%未満では、耐熱性が損なわれるので好ましくない。またPPS樹脂はその繰り返し単位の30モル%未満を、下記の構造式を有する繰り返し単位等で構成することが可能である。

【 0 0 1 9 】

【 化 3 】



20

30

本発明で用いられるPPS樹脂の熔融粘度は、熔融混練が可能であれば特に制限はないが、通常50～20,000ポイズ(320、剪断速度1,000sec⁻¹)のものが使用され、100～5000ポイズの範囲がより好ましい。

【 0 0 2 0 】

40

かかるPPS樹脂は通常公知の方法即ち特公昭45-3368号公報に記載される比較的分子量の小さな重合体を得る方法或は特公昭52-12240号公報や特開昭61-7332号公報に記載される比較的分子量の大きな重合体を得る方法などによって製造できる。本発明において上記の様に得られたPPS樹脂を空气中加熱による架橋/高分子量化、窒素などの不活性ガス雰囲気下あるいは減圧下での熱処理、有機溶媒、熱水、酸水溶液などによる洗浄、酸無水物、アミン、イソシアネート、官能基含有ジスルフィド化合物などの官能基含有化合物による活性化など種々の処理を施した上で使用することももちろん可能である。

【 0 0 2 1 】

PPS樹脂の加熱による架橋/高分子量化する場合の具体的方法としては、空気、酸素

50

などの酸化性ガス雰囲気下あるいは前記酸化性ガスと窒素、アルゴンなどの不活性ガスとの混合ガス雰囲気下で、加熱容器中で所定の温度において希望する熔融粘度が得られるまで加熱を行う方法が例示できる。加熱処理温度は通常、170～280 が選択され、好ましくは200～270 であり、時間は通常0.5～100時間が選択され、好ましくは2～50時間であるが、この両者をコントロールすることにより目標とする粘度レベルを得ることができる。加熱処理の装置は通常の熱風乾燥機でもまた回転式あるいは攪拌翼付の加熱装置であってもよいが、効率よくしかもより均一に処理するためには回転式あるいは攪拌翼付の加熱装置を用いるのがより好ましい。

【0022】

PPS樹脂を窒素などの不活性ガス雰囲気下あるいは減圧下で熱処理する場合の具体的方法としては、窒素などの不活性ガス雰囲気下あるいは減圧下で、加熱処理温度150～280、好ましくは200～270、加熱時間は0.5～100時間、好ましくは2～50時間加熱処理する方法が例示できる。加熱処理の装置は通常の熱風乾燥機でもまた回転式あるいは攪拌翼付の加熱装置であってもよいが、効率よくしかもより均一に処理するためには回転式あるいは攪拌翼付の加熱装置を用いるのがより好ましい。

10

【0023】

本発明で用いられるPPS樹脂は脱イオン処理を施されたPPS樹脂であることが好ましい。かかる脱イオン処理の具体的方法としては酸水溶液洗浄処理、熱水洗浄処理および有機溶剤洗浄処理などが例示でき、これらの処理は2種以上の方法を組み合わせて用いても良い。

20

【0024】

PPS樹脂を有機溶媒で洗浄する場合の具体的方法としては以下の方法が例示できる。すなわち、洗浄に用いる有機溶媒としては、PPS樹脂を分解する作用などを有しないものであれば特に制限はないが、例えばN-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどの含窒素極性溶媒、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホンなどのスルホキシド・スルホン系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、アセトフェノンなどのケトン系溶媒、ジメチルエーテル、ジプロピルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル系溶媒、クロロホルム、塩化メチレン、トリクロロエチレン、2塩化エチレン、ジクロロエタン、テトラクロロエタン、クロロベンゼンなどのハロゲン系溶媒、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、フェノール、クレゾール、ポリエチレングリコールなどのアルコール・フェノール系溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素系溶媒などがあげられる。これらの有機溶媒のなかでN-メチルピロリドン、アセトン、ジメチルホルムアミド、クロロホルムなどの使用が好ましい。また、これらの有機溶媒は、1種類または2種類以上の混合で使用される。有機溶媒による洗浄の方法としては、有機溶媒中にPPS樹脂を浸漬せしめるなどの方法があり、必要により適宜攪拌または加熱することも可能である。有機溶媒でPPS樹脂を洗浄する際の洗浄温度については特に制限はなく、常温～300程度の任意の温度が選択できる。洗浄温度が高くなるほど洗浄効率が高くなる傾向があるが、通常は常温～150の洗浄温度で十分効果が得られる。また有機溶媒洗浄を施されたPPS樹脂は残留している有機溶媒を除去するため、水または温水で数回洗浄することが好ましい。

30

40

【0025】

PPS樹脂を熱水で処理する場合の具体的方法としては以下の方法が例示できる。すなわち熱水洗浄によるPPS樹脂の好ましい化学的変性の効果を発現するため、使用する水は蒸留水あるいは脱イオン水であることが好ましい。熱水処理の操作は、通常、所定量の水に所定量のPPS樹脂を投入し、常圧で或いは圧力容器内で加熱、攪拌することにより行われる。PPS樹脂と水との割合は、水の多いほうが好ましいが、通常、水1リットルに対し、PPS樹脂200g以下の浴比が選択される。

【0026】

PPS樹脂を酸処理する場合の具体的方法としては以下の方法が例示できる。

50

すなわち、酸または酸の水溶液にPPS樹脂を浸漬せしめるなどの方法があり、必要により適宜攪拌または加熱することも可能である。用いられる酸はPPSを分解する作用を有しないものであれば特に制限はなく、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸などの脂肪族飽和モノカルボン酸、クロロ酢酸、ジクロロ酢酸などのハロ置換脂肪族飽和カルボン酸、アクリル酸、クロトン酸などの脂肪族不飽和モノカルボン酸、安息香酸、サリチル酸などの芳香族カルボン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、フタル酸、フマル酸などのジカルボン酸、硫酸、リン酸、塩酸、炭酸、珪酸などの無機酸性化合物などがあげられる。中でも酢酸、塩酸がより好ましく用いられる。酸処理を施されたPPS樹脂は残留している酸または塩などを除去するため、水または温水で数回洗浄することが好ましい。また洗浄に用いる水は、酸処理によるPPS樹脂の好ましい化学的変性の効果を損なわない意味で蒸留水、脱イオン水であることが好ましい。

10

【0027】

次に、本発明で用いられる(B)ポリアミド樹脂及び/または飽和ポリエステル樹脂のうち、ポリアミド樹脂とは、アミノ酸、ラクタムあるいはジアミンとジカルボン酸を主たる構成成分とするポリアミドである。その主要構成成分の代表例としては、6-アミノカプロン酸、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸、パラアミノメチル安息香酸などのアミノ酸、 ϵ -アミノカプロラクタム、 γ -ラウロラクタムなどのラクタム、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、5-メチルノナメチレンジアミン、メタキシレンジアミン、パラキシリレンジアミン、1,3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1,4-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1-アミノ-3-アミノメチル-3,5,5-トリメチルシクロヘキサン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン、ビス(3-メチル-4-アミノシクロヘキシル)メタン、2,2-ビス(4-アミノシクロヘキシル)プロパン、ビス(アミノプロピル)ピペラジン、アミノエチルピペラジン、2-メチルペンタメチレンジアミンなどの脂肪族、脂環族、芳香族のジアミン、およびアジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、テレフタル酸、イソフタル酸、2-クロロテレフタル酸、2-メチルテレフタル酸、5-メチルイソフタル酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸などの脂肪族、脂環族、芳香族のジカルボン酸が挙げられ、本発明においては、これらの原料から誘導されるポリアミドホモポリマまたはコポリマを各々単独または混合物の形で用いることができる。

20

30

【0028】

本発明において、有用なポリアミド樹脂としては、ポリカプロアミド(ナイロン6)、ポリヘキサメチレンアジパミド(ナイロン66)、ポリテトラメチレンアジパミド(ナイロン46)、ポリヘキサメチレンセバカミド(ナイロン610)、ポリヘキサメチレンドデカミド(ナイロン612)、ポリドデカンアミド(ナイロン12)、ポリウンデカンアミド(ナイロン11)、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド(ナイロン6T)、ポリキシリレンアジパミド(ナイロンXD6)およびこれらの混合物ないし共重合体などが挙げられる。

【0029】

中でもアミド基1個当たりの炭素数が8~15の範囲である構造単位からなるポリアミド樹脂でがより優れた靱性を得る意味で好適であり、更にアミノカルボン酸またはその誘導体をモノマーとするポリアミド樹脂が特に好ましい。かかるポリアミドとしてはポリドデカンアミド(ナイロン12)、ポリウンデカンアミド(ナイロン11)などが例示できる。

40

【0030】

これらポリアミド樹脂の重合度にはとくに制限がなく、98%濃硫酸溶液(ポリマー1g、濃硫酸100ml)、25℃で測定した相対粘度が、1.5~7.0の範囲、特に2.0~6.5、更には2.5~5.5の範囲のものが例示でき、あるいは、メタクレゾール中(ポリマー濃度0.5重量%)、25℃で測定した相対粘度が1.0~7.0の範囲

50

、特に 1.5 ~ 5.0 の範囲のポリアミド樹脂が例示できる。また本発明で使用する好ましい飽和ポリエステル樹脂の例としては、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、ポリシクロヘキシレンジメチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートなどが挙げられるが、中でも適度な機械的強度を有するポリブチレンテレフタレートまたはポリエチレンテレフタレートが好ましく使用される。

【0031】

これら飽和熱可塑性ポリエステル樹脂の重合度には特に制限は無いが、例えば中でも好ましく使用されるポリブチレンテレフタレート（以下 PBT 樹脂と略称する）および共重合ポリエステルの場合、その重合度は、0.5% オルトクロロフェノール溶液を 25 で測定した相対粘度が 0.5 ~ 2.5 の範囲、特に 0.8 ~ 2.0 の範囲のものが好ましい。また、ポリエチレンテレフタレートの場合、0.5% オルトクロロフェノール溶液を 25 で測定した極限粘度が 0.54 ~ 1.5 の範囲、特に 0.6 ~ 1.2 の範囲のものが好ましい。

10

【0032】

かかる（B）ポリアミド樹脂及び／または飽和ポリエステル樹脂の配合量は、（A）ポリフェニレンスルフィド樹脂 100 重量部に対し（B）ポリアミド樹脂及び／または飽和ポリエステル樹脂 5 ~ 200 重量部が選択され、より優れた耐薬品性、耐熱水性を得る意味では、（B）ポリアミド樹脂及び／または飽和ポリエステル樹脂の配合量が、（A）ポリフェニレンスルフィド樹脂組成物 100 重量部に対し 5 ~ 60 重量部の範囲が特に好ましく、更に 10 ~ 55 重量部の範囲が特に好適である。

20

【0033】

本発明において（C）エポキシ基、酸無水物基、カルボキシル基及びその塩、カルボン酸エステルから選ばれる少なくとも 1 種の官能基を含有する熱可塑性樹脂を配合することは、優れた靱性、押出成形性を得る意味において必須である。

かかる官能基を含有する熱可塑性樹脂としては、エポキシ基、酸無水物基、カルボキシル基及びその塩、カルボン酸エステルから選ばれる少なくとも 1 種を含有するオレフィン系重合体、フッ素系重合体などが例示できる。

【0034】

エポキシ基含有ポリオレフィン系重合体としては、側鎖にグリシジルエステル、グリシジルエーテル、グリシジルジアミンなどを有するオレフィン系共重合体や、二重結合を有するオレフィン系共重合体の二重結合部分を、エポキシ酸化したものなどが挙げられ、中でもエポキシ基を有するモノマーが共重合されたオレフィン系共重合体が好適であり、特に - オレフィンおよび、 - 不飽和酸のグリシジルエステルを主構成成分とするオレフィン系共重合体が好適に用いられる。

30

【0035】

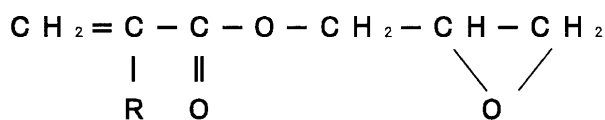
かかる - オレフィンの具体例としては、エチレン、プロピレン、ブテン - 1、4 - メチルペンテン - 1、ヘキセン - 1、デセン - 1、オクテン - 1 などが挙げられ、中でもエチレンが好ましく用いられる。またこれらは 2 種以上を同時に使用することもできる。

【0036】

一方、 - 不飽和酸のグリシジルエステルとは、一般式

40

【化 4】



（ここで R は水素原子または低級アルキル基を示す）で示される化合物がであり、具体的にはアクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、エタクリル酸グリシジルなどが挙

50

げられ、中でもメタクリル酸グリシジルが好ましく用いられる。

【0037】

かかる - オレフィンおよび , - 不飽和酸のグリシジルエステルを主構成成分とするオレフィン系共重合体は、上記 - オレフィンと , - 不飽和酸のグリシジルエステルとのランダム、ブロック、グラフト共重合体いずれの共重合様式であっても良い。

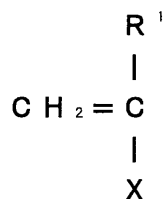
【0038】

- オレフィンおよび , - 不飽和酸のグリシジルエステルを主構成成分とするオレフィン系共重合体における , - 不飽和酸のグリシジルエステルの共重合量は、目的とする効果への影響、重合性、ゲル化、耐熱性、流動性、強度への影響などの観点から、0.5 ~ 40 重量%、特に 3 ~ 30 重量% が好ましい。

本発明においてエポキシ基含有オレフィン系共重合体として、 - オレフィン (1) と , - 不飽和酸のグリシジルエステル (2) に加え、更に下記一般式で示される単量体 (3) を必須成分とするエポキシ基含有オレフィン系共重合体もまた好適に用いられる。

【0039】

【化5】



(ここで、R¹ は水素または低級アルキル基を示し、X は - COOR² 基、- CN 基あるいは芳香族基から選ばれた基、また R² は炭素数 1 ~ 10 のアルキル基を示す。)

かかるオレフィン系共重合体に用いられる - オレフィン (1) と , - 不飽和酸のグリシジルエステル (2) の詳細は前記と同様である。

【0040】

一方単量体 (3) の具体例としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸 n - プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸 n - ブチル、アクリル酸 t - ブチル、アクリル酸イソブチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸 n - プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸 n - ブチル、メタクリル酸 t - ブチル、メタクリル酸イソブチルなどの , - 不飽和カルボン酸アルキルエステル、アクリロニトリル、スチレン、 - メチルスチレン、芳香環がアルキル基で置換されたスチレン、アクリロニトリル - スチレン共重合体、などが挙げられ、これらは 2 種以上を同時に使用することもできる。

【0041】

かかるオレフィン系共重合体は、 - オレフィン (1) と , - 不飽和酸のグリシジルエステル (2) と単量体 (3) のランダムまたは / およびブロックまたは / およびグラフト共重合体、いずれの共重合様式であっても良く、例えば - オレフィン (1) と ,

- 不飽和酸のグリシジルエステル (2) のランダム共重合体に対し単量体 (3) がグラフト共重合したような、2 種以上の共重合様式が組み合わされた共重合体であっても良い。

【0042】

オレフィン系共重合体の共重合割合は、目的とする効果への影響、重合性、ゲル化、耐熱性、流動性、強度への影響などの観点から、 - オレフィン (1) / , - 不飽和酸のグリシジルエステル (2) = 60 ~ 99 重量% / 40 ~ 1 重量% の範囲が好ましく選択される。また単量体 (3) の共重合割合は、 - オレフィン (1) と , - 不飽和酸のグリシジルエステル (2) の合計量 95 ~ 40 重量% に対し、単量体 (3) 5 ~ 60 重量% の範囲が好ましく選択される。

【0043】

また本発明で好適に用いられるカルボキシル基及びその塩、カルボン酸エステル基、酸無水物基を含有するポリオレフィン系重合体としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-ブテン共重合体、ポリブテン、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体(SBS)、スチレン-イソブレン-スチレンブロック共重合体(SIS)、ポリブタジエン、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、ポリイソブレン、ブテン-イソブレン共重合体、およびスチレン-エチレン-ブチレン-スチレンブロック共重合体(SEBS)、スチレン-エチレン-プロピレン-スチレンブロック共重合体(SEPS)などのポリオレフィン系樹脂にマレイン酸無水物、琥珀酸無水物、フマル酸無水物、アクリル酸、メタクリル酸、酢酸ビニル及びそのNa、Zn、K、Ca、Mgなどの塩、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、メタクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸ブチルなどが共重合されたオレフィン系共重合体などが挙げられ、より具体的にはエチレン-アクリル酸メチル共重合体、エチレン-アクリル酸エチル共重合体、エチレン-アクリル酸n-プロピル共重合体、エチレン-アクリル酸イソプロピル共重合体、エチレン-アクリル酸n-ブチル共重合体、エチレン-アクリル酸t-ブチル共重合体、エチレン-アクリル酸イソブチル共重合体、エチレン-メタクリル酸メチル共重合体、エチレン-メタクリル酸エチル共重合体、エチレン-メタクリル酸n-プロピル共重合体、エチレン-メタクリル酸イソプロピル共重合体、エチレン-メタクリル酸n-ブチル共重合体、エチレン-メタクリル酸t-ブチル共重合体、エチレン-メタクリル酸イソブチル共重合体などのオレフィン-(メタ)アクリル酸エステル共重合体、アクリル酸メチル-アクリロニトリル共重合体、メタアクリル酸メチル-アクリロニトリル共重合体、アクリル酸プロピル-アクリロニトリル共重合体、メタアクリル酸プロピル-アクリロニトリル共重合体、アクリル酸ブチル-アクリロニトリル共重合体、メタアクリル酸ブチル-アクリロニトリル共重合体などの、(メタ)アクリル酸エステル-アクリロニトリル共重合体、エチレン-(メタ)アクリル酸共重合体、およびそのNa、Zn、K、Ca、Mgなどの金属塩、エチレン-マレイン酸無水物共重合体、エチレン-ブテン-マレイン酸無水物共重合体、エチレン-プロピレン-マレイン酸無水物共重合体、プロピレン-マレイン酸無水物共重合体、あるいは無水マレイン酸変性SBS、SIS、SEBS、SEPS、エチレン-アクリル酸エチル共重合体などが例示できる。

【0044】

かかるオレフィン系共重合体の共重合様式には特に制限はなく、ランダム共重合体、グラフト共重合体、ブロック共重合体などいずれの共重合体様式であっても良い。

【0045】

上記(C)エポキシ基、酸無水物基、カルボキシル基及びその塩、カルボン酸エステル基から選ばれる少なくとも1種の官能基を含有するオレフィン系共重合体の配合量は、靱性、表面平滑性、押出成形性などの点から、(A)PPS樹脂100重量部に対し、1~200重量部の範囲が選択され、好ましくは1~100重量部、より好ましくは3~60重量部の範囲が選択される。

【0046】

また上記(C)エポキシ基、酸無水物基、カルボキシル基及びその塩、カルボン酸エステル基から選ばれる少なくとも1種の官能基を含有するオレフィン系共重合体は、その2種以上を併用しても良い。特に、エポキシ基を含有するオレフィン系共重合体と酸無水物基を含有するオレフィン系共重合体を併用することは、特に優れた靱性を得る意味で好ましい。

【0047】

更に(D)エポキシ基、酸無水物基、カルボキシル基及びその塩、カルボン酸エステル基を含有しないエラストマーを用いることは、より優れた靱性、特に低温靱性、押出成形性を得る上で必要である。

【 0 0 4 8 】

かかる、(D)エポキシ基、酸無水物基、カルボキシル基及びその塩、カルボン酸エステル基を含有しないエラストマーとしては例えば、ポリオレフィン系エラストマ、ジエン系エラストマ、シリコーンゴム、フッ素ゴム、ウレタンゴム、ポリウレタン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、ポリアミド系熱可塑性エラストマーなどが挙げられる。ポリオレフィン系エラストマの具体例としては、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-ブテン共重合体、ポリブテン、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体などが挙げられる。ジエン系エラストマの具体例としては、スチレン-ブタジエン共重合体、ポリブタジエン、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、ポリイソプレン、ブテン-イソプレン共重合体、およびSBS、SIS、SEBS、SEPSなどが挙げら

10

【 0 0 4 9 】

中でもエチレン-プロピレン共重合体、エチレン-ブテン共重合体、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体が特に好ましい。

【 0 0 5 0 】

かかる(D)エポキシ基、酸無水物基、カルボキシル基を含有しないエラストマーは2種以上を併用して用いても良い。

【 0 0 5 1 】

(D)エポキシ基、酸無水物基、カルボキシル基及びその塩、カルボン酸エステル基を含有しないエラストマーの配合量は、靱性、押出成形、表面平滑性の点から、(A)PPS樹脂100重量部に対し、1~200重量部の範囲が選択され、5~100重量部がより好適であり、10~80重量部が更に好適である。但しPPS樹脂の有する耐熱性、耐薬品性と靱性のバランスの点から、(C)官能基を含有するオレフィン系共重合体と(D)エポキシ基、酸無水物基、カルボキシル基及びその塩、カルボン酸エステル基を含有しないエラストマーの合計が(A)PPS樹脂100重量部に対し、200重量部以下であり、120重量部以下が好ましい。

20

【 0 0 5 2 】

また(E)エポキシ基、アミノ基、イソシアネート基、水酸基、メルカプト基、ウレイド基の中から選ばれた少なくとも1種の官能基を有するアルコキシシランの添加は、機械的強度、靱性の向上に有効である。

30

【 0 0 5 3 】

かかる化合物の具体例としては、
 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、
 - グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、
 - (3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランなどのエポキシ基含有アルコキシシラン化合物、
 - メルカプトプロピルトリメトキシシラン、
 - メルカプトプロピルトリエトキシシランなどのメルカプト基含有アルコキシシラン化合物、
 - ウレイドプロピルトリエトキシシラン、
 - ウレイドプロピルトリメトキシシラン、
 - (2-ウレイドエチル)アミノプロピルトリメトキシシランなどのウレイド基含有アルコキシシラン化合物、
 - イソシアナトプロピルトリエトキシシラン、
 - イソシアナトプロピルトリメトキシシラン、
 - イソシアナトプロピルメチルジメトキシシラン、
 - イソシアナトプロピルメチルジエトキシシラン、
 - イソシアナトプロピルエチルジメトキシシラン、
 - イソシアナトプロピルエチルジエトキシシラン、
 - イソシアナトプロピルトリクロロシランなどのイソシアナト基含有アルコキシシラン化合物、
 - (2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、
 - (2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、
 - アミノプロピルトリメトキシシランなどのアミノ基含有アルコキシシラン化合物、
 - ヒドロキシプロピルトリメトキシシラン、
 - ヒドロキシプロピルトリエトキシシランなどの水酸基含有アルコキシシラン化合物などなどが挙げられ、中でも
 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、
 - グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、
 - (3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランなどのエポキシ基含有アルコキシシラン化合物、
 - ウレイドプロピルトリエトキシシラン、
 - ウレイドプロピルトリメトキシ

40

50

シシラン、 - (2 - ウレイドエチル) アミノプロピルトリメトキシシシランなどのウレイド基含有アルコキシシシラン化合物、 - (2 - アミノエチル) アミノプロピルメチルジメトキシシシラン、 - (2 - アミノエチル) アミノプロピルトリメトキシシシラン、 - アミノプロピルトリメトキシシシランなどのアミノ基含有アルコキシシシラン化合物、 - イソシアナトプロピルトリエトキシシシラン、 - イソシアナトプロピルトリメトキシシシラン、 - イソシアナトプロピルメチルジメトキシシシラン、 - イソシアナトプロピルメチルジエトキシシシラン、 - イソシアナトプロピルエチルジメトキシシシラン、 - イソシアナトプロピルエチルジエトキシシシラン、 - イソシアナトプロピルトリクロロシシランなどのイソシアナト基含有アルコキシシシラン化合物、 が特に好ましい。

【 0 0 5 4 】

10

かかる (E) アルコキシシシラン化合物の好ましい添加量は (A) P P S 樹脂 1 0 0 重量部に対して、 0 . 0 5 ~ 5 重量部の範囲が選択され、 0 . 1 ~ 3 重量部の範囲がより好ましく選択される。

【 0 0 5 5 】

さらに本発明の熱可塑性樹脂組成物には、目的、用途に応じ、本発明の範囲を損なわない範囲で、繊維状および/または非繊維状充填材を配合しても良い。かかる繊維状および/または非繊維状充填材の具体例としては、ガラス繊維、ガラスミルドファイバー、炭素繊維、チタン酸カリウイスカ、酸化亜鉛ウイスカ、硼酸アルミウイスカ、アラミド繊維、アルミナ繊維、炭化珪素繊維、セラミック繊維、アスベスト繊維、石コウ繊維、金属繊維などの繊維状充填剤、ワラストナイト、ゼオライト、セリサイト、カオリン、マイカ、クレー、パイロフィライト、ベントナイト、アスベスト、タルク、アルミナシリケートなどの珪酸塩、アルミナ、酸化珪素、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化鉄などの金属化合物、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ドロマイトなどの炭酸塩、硫酸カルシウム、硫酸バリウムなどの硫酸塩、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化アルミニウムなどの水酸化物、ガラスビーズ、セラミックビーズ、窒化ホウ素、炭化珪素、カーボンブラック、金属粉末およびシリカなどの非繊維状充填剤が挙げられ、これらは中空であってもよく、さらにはこれら充填剤を 2 種類以上併用することも可能である。また、これら繊維状および/または非繊維状充填材をイソシアネート系化合物、有機シラン系化合物、有機チタネート系化合物、有機ボラン系化合物、エポキシ化合物などのカップリング剤で予備処理して使用することは、より優れた機械的強度を得る意味において好ましい。

20

30

【 0 0 5 6 】

更に、本発明の熱可塑性樹脂組成物には、ポリアルキレンオキサイドオリゴマ系化合物、チオエーテル系化合物、エステル系化合物、有機リン化合物などの可塑剤、タルク、カオリン、有機リン化合物、ポリエーテルエーテルケトンなどの結晶核剤、次亜リン酸塩などの着色防止剤、酸化防止剤、熱安定剤、滑剤、紫外線防止剤、着色剤、難燃剤、発泡剤などの通常の添加剤を添加することができる。

【 0 0 5 7 】

更に本発明の熱可塑性樹脂には本発明の効果を損なわない範囲において、ポリスルホン樹脂、四フッ化ポリエチレン樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリエーテルケトン樹脂、ポリチオエーテルケトン樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、熱可塑性ポリウレタン樹脂、A B S 樹脂、ポリアミドエラストマ、ポリエステルエラストマ、エポキシ樹脂、フェノール樹脂などの他の樹脂を添加、配合しても良い。

40

【 0 0 5 8 】

【 0 0 5 9 】

我々は、単軸押出機 (スクリュー : ダルメージ) を用い、 P P S 樹脂とポリアミド樹脂、官能基含有熱可塑性樹脂およびエポキシ基、酸無水物基、カルボキシル基及びその塩、カルボン酸エステル基を含有しないエラストマーからなる混合物をまず単純に熔融混練した。かかる組成物のメルトインデクサーガットを観察したところ、多数の突起物が観察さ

50

れた。次に突起物部分を透過型電子顕微鏡観察したところ、ポリアミド樹脂と官能基含有熱可塑性樹脂が異常反応しゲル状となり、これが表面性の低下をもたらす原因であることを見出した。

【0060】

本発明の樹脂組成物の調製方法は、特に制限はなく、例えば原料の混合物を単軸あるいは2軸の押出機、バンパリーミキサー、ニーダーおよびミキシングロールなど通常公知の溶融混合機に供給して280～340の温度で混練する方法などを代表例として挙げることができる。

【0061】

【0062】

但し、上記異常反応を抑制し、表面平滑性を改良する方法として、(A)ポリフェニレンスルフィド樹脂と、(C)エポキシ基、酸無水物基、カルボキシル基及びその塩、カルボン酸エステルから選ばれる少なくとも1種の官能基を含有する熱可塑性樹脂および(D)エポキシ基、酸無水物基、カルボキシル基及びその塩、カルボン酸エステル基を含有しないエラストマーの一部または全部を溶融混練後、得られた組成物と(B)ポリアミド樹脂及び/または飽和ポリエステル樹脂と、または、該(B)および該(C)と該(D)の残りを溶融混練する方法が有効である。

【0063】

【0064】

また上記多段混練法として、1段目の配合物を主ホッパーから供給し、2段目の配合物をサイドフィーダーから供給する方法も挙げられる。

【0065】

更に、少量添加剤成分を用いる場合には、他の成分を上記の方法などで混練しペレット化した後、成形加工前に添加して成形に供することももちろん可能である。

【0066】

本発明の組成物は、チューブ成形体、ブロー成形体など中空成形体の製造には特に好適である他、他樹脂特にポリアミド樹脂、飽和ポリエステル樹脂との共押出による多層中空成形体の製造に適用すると、表面平滑性に優れ得るのみならず、層間接着性の向上にも有効である。

【0067】

このようにして得られた本発明の中空成形体は、耐熱性、耐熱水性、耐薬品性、靱性および成形品外観に優れ、かかる特徴からボトル、タンクおよびダクトなどのブロー成形品、パイプ、チューブ、燃料チューブなどの押出成形品として、自動車部品特に内燃機関用途、電気・電子部品、および薬品用途に有効であるが、かかる中空成形法に限らず、丸棒などの他の押出成形法、射出成形法、トランスファー成形法など、他の成形法への適用ももちろん可能であり、コネクタ、コイルをはじめとする電気電子部品用途に特に適している他、センサー、LEDランプ、ソケット、抵抗器、リレーケース、小型スイッチ、コイルボビン、コンデンサー、バリコンケース、光ピックアップ、発振子、各種端子板、変成器、プラグ、プリント基板、チューナー、スピーカー、マイクロフォン、ヘッドフォン、小型モーター、磁気ヘッドベース、パワーモジュール、半導体、液晶、FDDキャリアッジ、FDDシャーシ、モーターブラッシュホルダー、パラボラアンテナ、コンピューター関連部品等に代表されるその他の電子部品；発電機、電動機、変圧器、変流器、電圧調整器、整流器、インバーター、継電器、電力用接点、開閉器、遮断機、ナイフスイッチ、他極ロッド、電気部品キャビネットなどの電気機器部品用途、VTR部品、テレビ部品、アイロン、ヘアードライヤー、炊飯器部品、電子レンジ部品、音響部品、オーディオ・レーザーディスク・コンパクトディスク等の音声機器部品、照明部品、冷蔵庫部品、エアコン部品、タイプライター部品、ワードプロセッサ部品等に代表される家庭、事務電気製品部品；オフィスコンピューター関連部品、電話器関連部品、ファクシミリ関連部品、複写機関連部品、洗浄用治具、モーター部品、ライター、タイプライターなどに代表される機械関連部品；顕微鏡、双眼鏡、カメラ、時計等に代表される光学機器、精密機械関連部品

10

20

30

40

50

；オルタネーターターミナル、オルタネーターコネクタ、ＩＣレギュレーター、ライトディヤール用ポテンシオメーターベース、排気ガスバルブ等の各種バルブ、燃料関係・排気系・吸気系各種パイプ、エアーインテークノズルスノーケル、インテークマニホールド、燃料ポンプ、エンジン冷却水ジョイント、キャブレターメインボディー、キャブレタースペーサー、排気ガスセンサー、冷却水センサー、油温センサー、ブレーキパッドウェアセンサー、スロットルポジションセンサー、クランクシャフトポジションセンサー、エアーフローメーター、ブレーキパッド摩耗センサー、エアコン用サーモスタットベース、暖房風フローコントロールバルブ、ラジエーターモーター用ブラッシュホルダー、ウォーターポンプインペラー、タービンペイン、ワイパーモーター関係部品、デューストリビューター、スタータースイッチ、スターターリレー、トランスミッション用ワイヤーハーネス、ウィンドウォッシャーノズル、エアコンパネルスイッチ基板、燃料関係電磁気弁用コイル、ヒューズ用コネクタ、ホーンターミナル、電装部品絶縁板、ステップモーターローター、ランプソケット、ランプリフレクター、ランプハウジング、ブレーキピストン、ソレノイドボビン、エンジンオイルフィルター、点火装置ケース等の自動車・車両関連部品等々、各種用途に適用できる。

10

【 0 0 6 8 】

【 実施例 】

以下に実施例を示し、本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれら実施例の記載に限定されるものではない。

【 0 0 6 9 】

20

また、以下の実施例における表面平滑性、ノッチ付き衝撃強度、チューブ靱性は、次の方法により行った。

【 0 0 7 0 】

[表面平滑性] ペレットをメルトインデクサー（東洋精機社製、Type C-5059 D2-1、オリフィス直径0.0825インチ、長さ0.315インチ）に投入し、315.5 で5分滞留後、荷重5kgでガットを押し出した。この操作を10回行い10本のガットを得た。かかるガットをプロジェクター（ニコン社製、プロファイルプロジェクター、V-12）にて投影し、ガット表面の高さ25μm以上の突起物の数を観察した。観察は、10本のガット各5cm、計50cmについて行い、1cmあたりに観察される突起物数に割返した。

30

【 0 0 7 1 】

[ノッチ付き衝撃強度] ペレットを樹脂温度320、金型温度150の条件下、射出成形に供し、測定サンプルを成形した。このサンプルを用い、ASTMD256法に準じてノッチアイゾット衝撃強度を測定した。

【 0 0 7 2 】

[チューブ低温靱性評価] 長さ30cmのチューブを10本用意し、これを-40の冷却装置中で4時間放置した。チューブを冷却装置から取り出し、0.454kgの錘を304.8mmの高さからチューブ上へ落下し、チューブの破壊の有無を観察した。

【 0 0 7 3 】

[参考例1（PPS樹脂の重合）]

40

攪拌機付きオートクレーブに硫化ナトリウム9水塩6.005kg（25モル）、酢酸ナトリウム0.205kg（2.5モル）およびN-メチル-2-ピロリドン（以下NMPと略す）5kgを仕込み、窒素を通じながら徐々に205まで昇温し、水3.6リットルを留出した。次に反応容器を180に冷却後、1,4-ジクロロベンゼン3.719kg（25.3モル）ならびにNMP3.7kgを加えて、窒素下に密閉し、270まで昇温後、270で2.5時間反応した。冷却後、反応生成物を温水で5回洗浄しこれを80で24時間減圧乾燥してPPS-1を2.45kg得た。

【 0 0 7 4 】

上記と同様にして重合を行い、反応生成物を温水で5回洗浄し次に100に加熱されNMP10kg中に投入して、約1時間攪拌し続けたのち、濾過し、さらに熱湯で数回洗

50

浄した。これを 90 に加熱された pH 4 の酢酸水溶液 25 リットル中に投入し、約 1 時間攪拌し続けたのち、濾過し、濾液の pH が 7 になるまで約 90 のイオン交換水で洗浄後、80 で 24 時間減圧乾燥して PPS-2 を得た。この PPS の数平均分子量は 9200、全灰分量は 0.07 重量%であった。

【0075】

[実施例及び比較例で用いた配合材]

(B) ポリアミド樹脂

B-1: ナイロン 11 (東レ(株) “リルサン” BESN O T L)

B-2: ナイロン 12 (東レ(株) “リルサン” AESN O T L)

B-3: ナイロン 6 (東レ(株) “アミラン” CM1046X04)

B-4: ポリブチレンテレフタレート (東レ(株) PBT 1400S)

10

【0076】

(C) 官能基を含有する熱可塑性樹脂

C-1: -オレフィンおよび、-不飽和酸のグリシジルエステルを主構成成分とするオレフィン系共重合体

エチレン/グリシジルメタクリレート = 88/12 (重量%) 共重合体

C-2: エチレン/グリシジルメタクリレート (E/GMA) = 85/15 (重量%) を主骨格とし、アクリロニトリル/スチレン (AS) = 30/70 (重量%) をグラフト共重合した重合体であって、(E/GMA)/(AS) = 70/30 (重量%) 共重合体

C-3: 無水マレイン酸 (0.5 wt%) 変性エチレンプロピレンラバー

20

【0077】

(D) エポキシ基、酸無水物基、カルボキシル基及びその塩、カルボン酸エステル基を含有しないエラストマー

D-1: エチレン/ブテン-1 = 82/18 (重量%) 共重合体

D-2: エチレン/プロピレン共重合体

(E) アルコキシシラン化合物

E-1: - (3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルトリメトキシシラン

【0078】

実施例 1 ~ 7, 9

表 1 に示す各 1 段目配合材料を表 1 に示す割合でドライブレンドし、タンブラーにて 2 分間予備混合した後、シリンダー温度 300 ~ 320 に設定した単軸押出機 (スクリー: ダルメージ) で熔融混練し、ストランドカッターによりペレット化し、120 で 1 晩乾燥した。次にかかるペレットと 2 段目配合物をタンブラーにて 2 分間予備混合した後、シリンダー温度 300 ~ 320 に設定した単軸押出機 (スクリー: ダルメージ) で熔融混練し、ストランドカッターによりペレット化し、120 で 1 晩乾燥した。かかるペレットを用い、衝撃強度測定用の成形体を成形し、表面平滑性を測定した。結果を表 1 に示す。

30

【0079】

実施例 10 ~ 12

実施例 1, 2, 5 と同種、同量の配合材料を一括ドライブレンドし、タンブラーにて 2 分間予備混合した後、シリンダー温度 300 ~ 320 に設定した単軸押出機 (スクリー: ダルメージ) で熔融混練し、ストランドカッターによりペレット化し、120 で 1 晩乾燥した。かかるペレットを用い、衝撃強度測定用の成形体を成形し、表面平滑性を測定した。結果を表 2 に示す。

40

【0080】

実施例 10 ~ 12 と実施例 1, 2, 5 との比較から判るように、2 段混練を行うことにより、表面平滑性、衝撃強度の著しい向上が認められる。

【0081】

実施例 13

実施例 10 で得られたペレットを、再度シリンダー温度 300 ~ 320 に設定した単

50

軸押出機（スクリー：ダルメージ）で熔融混練し、ストランドカッターによりペレット化し、120 で1晩乾燥した。かかるペレットを用い、衝撃強度測定用の成形体を成形し、表面平滑性を測定した。結果を表2に示す。

【0082】

実施例13の結果から判るように、一括配合物を2回熔融混練しても、実施例1に示した程の表面平滑性、衝撃強度の著しい向上は認められず、熔融混練順序が重要であることが判る。

【0083】

実施例8

表1に示す実施例8の1段目及び2段目配合材料を表1に示す割合でそれぞれドライブレンドし、それぞれタンブラーにて2分間予備混合した後、それぞれシリンダー温度300～320 に設定した単軸押出機（スクリー：ダルメージ）で熔融混練し、それぞれストランドカッターによりペレット化し、120 で1晩乾燥した。次に得られた2種のペレットをタンブラーにて2分間予備混合した後、シリンダー温度300～320 に設定した単軸押出機（スクリー：ダルメージ）で再度熔融混練し、ストランドカッターによりペレット化し、80 で1晩真空乾燥した。かかるペレットを用い、衝撃強度測定用の成形体を成形し、表面平滑性を測定した。

【0084】

実施例7、8の比較から判るように、3段混練はより優れた衝撃強度を得る上で有効である。

【0085】

比較例1

表2に示す比較例1の配合材料を表2に示す割合でドライブレンドし、タンブラーにて2分間予備混合した後、シリンダー温度300～320 に設定した単軸押出機（スクリー：ダルメージ）で熔融混練し、ストランドカッターによりペレット化し、120 で1晩乾燥した。かかるペレットを用い、衝撃強度測定用の成形体を成形し、表面平滑性を測定した。

【0086】

（C）官能基含有熱可塑性樹脂を配合しない場合、突起物はみとめられないものの、押出混練時にガット切れが多発し、押出混練が困難であり、ガット表面に波打ち現象が認められ、満足なガットが得られなかった。また衝撃強度も低い結果であった。

【0087】

チューブ成形評価

次に、外層にナイロン11（東レ（株）“リルサン”BESN BKP 20）ペレットを用い、内層に実施例2または11で得られたペレットを用い、外径：8mm、内径：6mm、外層厚み：0.8mm、内層厚み：0.2mmの2層チューブを成形した。成形装置としては、65mmの2台の単軸押出機、この2台の押出機から吐出された樹脂をアダプターによって集めてチューブ状に成形するダイス、チューブを冷却し寸法制御するサイジングダイ、および引取機からなるものを使用、引き取り速度50cm/分でチューブ成形を行い、内面平滑性、チューブ低温靱性評価用のサンプルを採取した。

【0088】

実施例11のペレットを用いた場合、内面に突起物が認められ、平滑性に劣る結果であった。またチューブ低温靱性評価では、10本中5本で割れが認められた。一方、実施例2のペレットを用いた場合、内面平滑性は良好であり、またチューブ低温靱性評価では、10本中1本も割れが認められなかった。

【0089】

【表1】

10

20

30

40

表1

| 成 分 | | 実施例 | | | | | | | | |
|-------|--------------------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| 1 段 目 | (A) PPS | P-2 100 | P-2 100 | P-1 100 | P-2 100 | P-2 100 | P-2 100 | P-2 100 | P-2 100 | P-2 100 |
| | (C) 官能基含有 熱可塑性樹脂 | C-1 10 | C-1 6 | C-1 6 | C-1 6 | C-1 10 | C-1 6 | C-1 5 | C-1 5 | C-1 5 |
| | (D) 官能基含有 しないエラストマー | D-1 40 | D-1 24 | D-1 24 | D-1 24 | D-1 40 | D-2 34 | D-1 15 | D-1 15 | D-1 15 |
| | (B) ポリアミド または飽和ポリエステル | B-1 50 | B-1 50 | B-1 50 | B-3 50 | B-4 50 | B-2 50 | B-1 42 | B-1 42 | B-1 42 |
| | (C) 官能基含有 熱可塑性樹脂 | -- | C-3 20 | C-3 20 | C-3 20 | -- | C-3 10 | C-3 6 | C-3 6 | C-3 6 |
| 2 段 目 | (E) アルコキシシ ラン | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- | E-1 0.5 |
| | ノッチ付きアイゾッ ト衝撃強度 (J/m) | 370 | 510 | 310 | 90 | 420 | 420 | 100 | 350 | 150 |
| | 表面平滑性 (突起数、個/cm) | 0.5 | 0.2 | 0.8 | 0.8 | 0.5 | 0.3 | 0.3 | 0.1 以下 | 0.3 |
| | 混練回数 (回) | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 3 | 2 |
| | | | | | | | | | | |

上段：種類、下段：配合量（重量部）

【表2】

表 2

| 成 分 | | 実施例 | | | | 比較例 |
|--------------------------|--------------------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| | | 10 | 11 | 12 | 13 | 1 |
| 一括 配合 | (A) PPS | P-2 100 | P-2 100 | P-2 100 | P-2 100 | P-1 100 |
| | (C) 官能基含有 熱可塑性樹脂 | C-1 10 | C-1 6 | C-1 10 | C-1 10 | -- |
| | (D) 官能基含有 しないエラストマー | D-1 40 | D-1 24 | D-1 40 | D-1 40 | D-1 50 |
| | (B) ポリアミド または飽和ポリエステル | B-1 50 | B-1 50 | B-4 50 | B-1 50 | B-1 50 |
| | (C) 官能基含有 熱可塑性樹脂 | -- | C-3 20 | -- | -- | -- |
| ノッチ付きアイゾット 衝撃強度 (J/m) | | 45 | 75 | 320 | 55 | 30 |
| 表面平滑性 (突起数、個/cm) | | 10 | 5 | 5 | 5 | (*) |
| 混練回数 (回) | | 1 | 1 | 1 | 2 | 1 |

上段：種類、下段：配合量（重量部）

(*) 突起物はほとんど認められないものの、ガット表面が波打ちを示す。

10

20

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平06-190980(JP,A)
特開平04-249130(JP,A)
特開平05-124090(JP,A)
特開昭61-053356(JP,A)
特開平01-271446(JP,A)
特開平07-082479(JP,A)
特開平06-299069(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L 81/02
C08L 67/02
C08L 77/00
C08L101/02