

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4352773号

(P4352773)

(45) 発行日 平成21年10月28日(2009.10.28)

(24) 登録日 平成21年8月7日(2009.8.7)

(51) Int.Cl.

F I

C O 8 L 67/02 (2006.01)

C O 8 L 67/02

C O 8 J 5/00 (2006.01)

C O 8 J 5/00 C F D

C O 8 L 23/08 (2006.01)

C O 8 L 23/08

C O 8 L 23/26 (2006.01)

C O 8 L 23/26

C O 8 L 81/02 (2006.01)

C O 8 L 81/02

請求項の数 12 (全 22 頁)

(21) 出願番号 特願2003-171167 (P2003-171167)
 (22) 出願日 平成15年6月16日(2003.6.16)
 (65) 公開番号 特開2005-23093 (P2005-23093A)
 (43) 公開日 平成17年1月27日(2005.1.27)
 審査請求日 平成18年6月13日(2006.6.13)
 (31) 優先権主張番号 特願2003-127493 (P2003-127493)
 (32) 優先日 平成15年5月2日(2003.5.2)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(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 松岡 英夫
 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 濱口 美都繁
 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 西村 透
 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 中島 芳人

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリエステル樹脂組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(a) カルボキシル末端基量が30～80eq/tのポリエステル樹脂60～95重量%と、(b-1) オレフィン系重合体にカルボン酸基、カルボン酸無水物基、カルボン酸エステル基、カルボン酸金属塩基およびエポキシ基のうちから選ばれる少なくとも一種の官能基を有する単量体成分を導入して得られるオレフィン共重合体と(b-2) エチレンと炭素数3～20の - オレフィンとを共重合して得られるエチレン・ - オレフィン系共重合体からなる(b) オレフィン系樹脂の5～40重量%とからなる樹脂組成物100重量部に対して、(c) ポリフェニレンスルフィド樹脂1～20重量部を含有する樹脂組成物であって、(a) ポリエステル樹脂が連続相を形成し(b) オレフィン系樹脂が組成物中に平均粒子径0.01～2μmで分散するモルホロジーであることを特徴とするポリエステル樹脂組成物。

【請求項2】

前記(b-1) オレフィン共重合体が、オレフィン系重合体にエポキシ基を有する単量体成分を導入して得られるオレフィン共重合体であることを特徴とする請求項1に記載のポリエステル樹脂組成物。

【請求項3】

前記(b-1) オレフィン共重合体が、エチレンおよび/または - オレフィンと、
 - 不飽和カルボン酸グリシジルエステルとの共重合体であることを特徴とする請求項2に記載のポリエステル樹脂組成物。

【請求項 4】

前記 (a) ポリエステル樹脂が、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン - 2, 6 - ナフタレンジカルボキシレートおよびこれらの共重合体のうちから選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のポリエステル樹脂組成物。

【請求項 5】

前記 (c) ポリフェニレンスルフィド樹脂の灰分量が 0.1 ~ 2 重量%であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のポリエステル樹脂組成物。

【請求項 6】

前記 (c) ポリフェニレンスルフィド樹脂の溶融粘度が $1 \sim 200 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ (300、剪断速度 1000 sec^{-1}) であって、クロロホルム抽出量が 1 ~ 5 重量%であることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載のポリエステル樹脂組成物。

10

【請求項 7】

温度 - 40 において ASTM - D 638 に従って測定したポリエステル樹脂組成物を成形してなる成形品の引張り破断伸度が 20 ~ 400% であり、ASTM - D 256 に従って測定したアイゾット衝撃強度が 500 ~ 2000 J/m であることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載のポリエステル樹脂組成物。

【請求項 8】

前記 (a) ポリエステル樹脂のカルボキシル末端基量が $40 \sim 70 \text{ eq/t}$ であり、かつ、温度 - 40 において ASTM - D 638 に従って測定したポリエステル樹脂組成物を成形してなる成形品の引張り破断伸度が 30 ~ 400% であり、ASTM - D 256 に従って測定したアイゾット衝撃強度が 600 ~ 2000 J/m であることを特徴とする請求項 7 に記載のポリエステル樹脂組成物。

20

【請求項 9】

23 のヘキサフルオロイソプロパノールに 1 時間浸漬後の重量減少率が 0 ~ 5% であることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載のポリエステル樹脂組成物。

【請求項 10】

60、95% RH、3000 時間処理後の ASTM - D 638 に従って測定したポリエステル樹脂組成物を成形してなる成形品の引張り破断伸度が 30 ~ 200% であることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載のポリエステル樹脂組成物。

【請求項 11】

30

前記 (a) ポリエステル樹脂が、ポリエチレンテレフタレートであり、生成樹脂組成物の示差熱量測定において、300 から 20 / 分の降温条件で測定した際に観測される発熱ピーク温度 (Tmc) が 190 以上であることを特徴とする請求項 1 ~ 10 のいずれかに記載のポリエステル樹脂組成物。

【請求項 12】

前記 (b) オレフィン系樹脂の平均粒子径が $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ で分散していることを特徴とする請求項 1 ~ 11 のいずれかに記載のポリエステル樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

40

本発明は、機械的性質、特に - 40 もの低温雰囲気下で優れた柔軟性および耐衝撃性を有し、かつ耐薬品性や流動性にも優れたポリエステル樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

ポリエチレンテレフタレートやポリブチレンテレフタレートに代表されるポリエステル樹脂はその優れた特性から各種電気・電子部品、機械部品および自動車部品などに使用されている。

【0003】

しかし、ポリエステル樹脂は、耐衝撃性、特にノッチ付き衝撃強度が劣るため従来から多くの改善方法が提案されており、それらのなかでも - オレフィンおよび、 - 不飽和

50

酸グリシジルエステルなどのモノマーからなる共重合体をブレンドする方法などが多用されている。しかしながら、これら方法により得られた成形品は室温付近では良好な耐衝撃性を示すが、例えば、 -40 程度の低温雰囲気下では、大幅に耐衝撃性が低下するという問題がある。

【0004】

これに対して従来、特定のグリシジル基含有オレフィン系共重合体およびエチレン・ α -オレフィン系共重合体を配合する方法（例えば、特許文献1、2参照）、特定ポリエステル樹脂にエチレン・酢酸ビニル系共重合体を配合する方法（例えば、特許文献3参照）、酸無水物基を有する耐衝撃性成分と特定のグリシジル基含有オレフィン系共重合体を配合する方法により低温での耐衝撃性を改善する手段（例えば、特許文献4参照）が提案されている。

10

【0005】

【特許文献1】

特公昭63-4566号公報（特許請求の範囲）

【特許文献2】

特開2002-206052号公報（請求項1）

【特許文献3】

特許第3174339号公報（請求項1）

【特許文献4】

特開2002-234992号公報（請求項1）

20

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、これら従来に提案されている方法では、低温雰囲気下で 500 J/m 以上の耐衝撃性を有するような組成物までは得られておらず、より高度な低温特性を満足し、かつ経済的にも有利な材料の開発が求められている。

【0007】

本発明は、従来の材料より優れた低温雰囲気下での柔軟性および耐衝撃性を有し、かつ流動性、成形加工性や耐薬品性にも優れたポリエステル樹脂組成物を提供することを課題とするものである。

【0008】

30

【課題を解決するための手段】

そこで本発明者らは上記の課題を解決すべく検討した結果、(a)ポリエステル樹脂、(b)特定のオレフィン系樹脂、(c)ポリフェニレンスルフィド樹脂からなる組成物において、特定のモルホロジーを形成させることにより上記課題が解決され、さらに耐薬品性、流動性、成形加工性等に著しい効果を得られることを見出し本発明に到達した。

【0009】

すなわち、本発明は、上記課題を解決するため、以下の構成を採用する。すなわち、(a)カルボキシル末端基量が $30 \sim 80\text{ eq/t}$ のポリエステル樹脂 $60 \sim 95$ 重量%と、(b-1)オレフィン系重合体にカルボン酸基、カルボン酸無水物基、カルボン酸エステル基、カルボン酸金属塩基およびエポキシ基のうちから選ばれる少なくとも一種の官能基を有する単量体成分を導入して得られるオレフィン共重合体と(b-2)エチレンと炭素数 $3 \sim 20$ の α -オレフィンとを共重合して得られるエチレン・ α -オレフィン系共重合体からなる(b)オレフィン系樹脂の $5 \sim 40$ 重量%とからなる樹脂組成物 100 重量部に対して、(c)ポリフェニレンスルフィド樹脂 $1 \sim 20$ 重量部を含有する樹脂組成物であって、(a)ポリエステル樹脂が連続相を形成し(b)オレフィン系樹脂が組成物中に平均粒子径 $0.01 \sim 2\text{ }\mu\text{m}$ で分散するモルホロジーであることを特徴とするポリエステル樹脂組成物。

40

【0010】

(2)前記(b-1)オレフィン共重合体が、オレフィン系重合体にエポキシ基を有する単量体成分を導入して得られるオレフィン共重合体であることを特徴とする前記(1)に

50

記載のポリエステル樹脂組成物。

【0011】

(3) 前記(b-1)オレフィン共重合体が、エチレンおよび/または - オレフィンと、 - 不飽和カルボン酸グリシジルエステルとの共重合体であることを特徴とする前記(2)に記載のポリエステル樹脂組成物。

【0012】

(4) 前記(a)ポリエステル樹脂が、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン-2,6-ナフタレンジカルボキシレートおよびこれらの共重合体のうちから選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする前記(1)~(3)のいずれかに記載のポリエステル樹脂組成物。

10

【0013】

(5) 前記(c)ポリフェニレンスルフィド樹脂の灰分量が0.1~2重量%であることを特徴とする前記(1)~(4)のいずれかに記載のポリエステル樹脂組成物。

【0014】

(6) 前記(c)ポリフェニレンスルフィド樹脂の溶融粘度が1~200Pa・s(300、剪断速度1000sec⁻¹)であって、クロロホルム抽出量が1~5重量%であることを特徴とする前記(1)~(5)のいずれかに記載のポリエステル樹脂組成物。

【0015】

(7) 温度-40においてASTM-D638に従って測定したポリエステル樹脂組成物を成形してなる成形品の引張り破断伸度が20~400%であり、ASTM-D256に従って測定したアイゾット衝撃強度が500~2000J/mであることを特徴とする請求項1~6のいずれかに記載のポリエステル樹脂組成物。

20

【0016】

(8) 前記(a)ポリエステル樹脂のカルボキシル末端基量が40~70eq/tであり、かつ、温度-40においてASTM-D638に従って測定したポリエステル樹脂組成物を成形してなる成形品の引張り破断伸度が30~400%であり、ASTM-D256に従って測定したアイゾット衝撃強度が600~2000J/mであることを特徴とする前記(7)に記載のポリエステル樹脂組成物。

【0017】

(9) 23のヘキサフルオロイソプロパノールに1時間浸漬後の重量減少率が0~5%であることを特徴とする請求項1~6のいずれかに記載のポリエステル樹脂組成物。

30

【0018】

(10) 60、95%RH、3000時間処理後のASTM-D638に従って測定したポリエステル樹脂組成物を成形してなる成形品の引張り破断伸度が30~200%であることを特徴とする請求項1~6のいずれかに記載のポリエステル樹脂組成物。

【0019】

(11) 前記(a)ポリエステル樹脂が、ポリエチレンテレフタレートであり、生成樹脂組成物の示差熱量測定において、300から20/分の降温条件で測定した際に観測される発熱ピーク温度(T_{mc})が190以上であることを特徴とする前記(1)~(10)のいずれかに記載のポリエステル樹脂組成物。

40

【0020】

(12) 前記(b)オレフィン系樹脂の平均粒子径が0.01~1μmで分散していることを特徴とする前記(1)~(11)のいずれかに記載のポリエステル樹脂組成物である。

【0021】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を実施の形態に基づいてさらに詳細に説明する。

【0022】

本発明で使用する(a)ポリエステル樹脂は、主鎖中にエステル結合を有する重合体である。好適には芳香環を重合体の連鎖単位に有する熱可塑性のポリエステルが挙げられ、具

50

体的には通常、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形成性誘導体）および／またはヒドロキシカルボン酸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は共重合体などが挙げられる。

【 0 0 2 3 】

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、オルトフタル酸、2, 6 - ナフタレンジカルボン酸、1, 5 - 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' - ジフェニルジカルボン酸、1, 2 - ビス(フェノキシ)エタン - 4, 4' - ジカルボン酸、5 - ナトリウムスルホイソフタル酸およびそのエステル形成性誘導体などが挙げられる。これらの芳香族ジカルボン酸は2種以上併用することもできる。またアジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、ドデカンジオン酸などの脂肪族ジカルボン酸、1, 3 - シクロヘキサンジカルボン酸、1, 4 - シクロヘキサンジカルボン酸などの脂環式ジカルボン酸およびそのエステル形成性誘導体を併用することもできる。

10

【 0 0 2 4 】

またジオールとしては、炭素数2 ~ 20の脂肪族ジオール、すなわちエチレングリコール、プロピレングリコール、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、デカメチレングリコール、シクロヘキサンジメタノール、シクロヘキサンジオールなど、およびそれらのエステル形成性誘導体などが挙げられる。これらのジオールは2種以上併用することもできる。

【 0 0 2 5 】

本発明において好ましく用いられるポリエステルの具体例としては、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、ポリシクロヘキサンジメチレンテレフタレート、ポリヘキシレンテレフタレートなどのポリアルキレンテレフタレート、ポリエチレン - 2, 6 - ナフタレンジカルボキシレート、ポリブチレン - 2, 6 - ナフタレンジカルボキシレート、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のほか、ポリエチレンイソフタレート/テレフタレート、ポリブチレンイソフタレート/テレフタレート、ポリブチレンテレフタレート/デカンジカルボキシレート、ポリエチレンテレフタレート/2, 6 - ナフタレンジカルボキシレート、ポリ(エチレンテレフタレート/シクロヘキサンジメチレンテレフタレート)、ポリエチレン - 4, 4' - ジカルボキシレート/テレフタレートなどの非液晶性ポリエステルおよびこれらの混合物が挙げられる。

20

30

【 0 0 2 6 】

より好ましいものとしては、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレン - 2, 6 - ナフタレンジカルボキシレートが挙げられ、特に好ましくはポリエチレンテレフタレートであるが、これらのポリエステル樹脂は成形性、耐熱性、靱性、表面性などの必要特性に応じて混合物として用いることも実用上好適である。

【 0 0 2 7 】

本発明で使用する(a)ポリエステル樹脂の製造法は、特に制限がなく、従来公知の直接重合法またはエステル交換法によって製造される。ここでいう直接重合法は、ジカルボン酸とジオールとを主成分としてエステル化反応を行い、次いで減圧下で重縮合反応することによりポリエステル樹脂を製造する方法である。また、エステル交換法は、ジカルボン酸のエステル形成誘導体とジオールとを主成分としてエステル交換反応を行い、次いで減圧下で重縮合反応することによりポリエステル樹脂を製造する方法である。

40

【 0 0 2 8 】

直接重合法を用いる場合には、まずエステル化反応を行ってオリゴマーとし、次いで重縮合反応することによりポリエステルを製造する。このエステル化反応の方法は特に限定されるものではなく、回分法でも連続法でもよく、通常のポリエステル製造に用いられるエステル化条件をそのまま適用することができ、例えば反応温度を180 ~ 300、特に200 ~ 280の範囲とした条件で行うことが好ましい。また、エステル化反応後のオリゴマーの反応率は97%以上であることが好ましい。

50

【0029】

また、エステル交換法を用いる場合には、まずエステル交換反応を行ってオリゴマーとし、次いで重縮合反応することによりポリエステルを製造する。このエステル交換反応の方法は特に限定されるものではなく、回分法でも連続法でもよく、通常のポリエステル製造に用いられるエステル交換条件をそのまま適用することができ、例えば反応温度を120～300、特に140～280の範囲とした条件で行うことが好ましい。また、エステル交換反応後のオリゴマーの反応率は80%以上であることが好ましい。

【0030】

エステル化反応またはエステル交換反応から得られたオリゴマーは、次いで重縮合反応させるが、その方法は特に限定されるものではなく、回分法でも連続法でもよく、通常のポリエステルの製造に用いられる重合条件をそのまま適用することができ、例えば反応温度を230～300、好ましくは240～280、圧力を667Pa以下、好ましくは133Pa以下の減圧下とした条件で行うことがより好ましい。

【0031】

また、本発明で好ましく用いられるカルボキシル末端基量が30～80eq/t（ポリマ1トン当りの末端基量）と比較的多いポリエステル樹脂を得るためには、重縮合反応時間を従来より長めに設定することが好ましい。

【0032】

また、本発明で用いられる（a）ポリエステル樹脂は、m-クレゾール溶液をアルカリ溶液で電位差滴定して求めたカルボキシル末端基量が30～80eq/t（ポリマ1トン当りの末端基量）と比較的多いことが低温衝撃性発現の点から重要である。さらに好ましくは35～75eq/t、特に好ましくは40～70eq/tである。カルボキシル末端基量が30eq/tより小さいと流動性の悪化や低温特性が低下する傾向になり、80eq/tより多すぎると加水分解が大きくなる傾向がある。

【0033】

これらポリエステル樹脂の重合度には制限はないが、例えば0.5%のo-クロロフェノール溶液中、25で測定した固有粘度が、0.35～2.00の範囲、より好ましくは0.50～1.50の範囲、特に好ましくは0.50～1.20の範囲のものである。

【0034】

次に本発明で用いる（b）オレフィン系樹脂は、（b-1）官能基含有オレフィン共重合体および（b-2）エチレン・オレフィン系共重合体を併用するものである。

【0035】

ここで、本発明で用いる（b-1）カルボン酸基、カルボン酸無水物基、カルボン酸エステル基、カルボン酸金属塩基およびエポキシ基のうちから選ばれる少なくとも一種の官能基を有するオレフィン共重合体は、分子内に前記官能基を少なくとも一つ以上含有するものである。ここで官能基を有するオレフィン共重合体は、カルボン酸基、カルボン酸無水物基、カルボン酸エステル基、カルボン酸金属塩基およびエポキシ基のうちから選ばれる少なくとも一種の官能基を有する単量体成分をオレフィン共重合体に導入することで得ることができる。

【0036】

オレフィン系重合体に官能基を導入するための官能基を有する単量体成分は、カルボン酸基、カルボン酸無水物基、カルボン酸エステル基、およびエポキシ基などのを含有する化合物であり、例えばアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、テトラヒドロフタル酸、イタコン酸、シトラコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、ノルボルネンジカルボン酸、ビスクロ[2,2,1]ヘプト-2-エン-5,6-ジカルボン酸などの不飽和カルボン酸、またはこれらのカルボン酸無水物あるいはカルボン酸エステルなどが挙げられる。具体的な化合物の例としては、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ビスクロ[2,2,1]ヘプト-2-エン-5,6-ジカルボン酸無水物、マレイン酸ジメチル、マレイン酸モノメチル、マレイン酸ジエチル、フマル酸ジエチル、イタコン酸ジメチル、シトラコン酸ジエチル、テトラヒドロフタル酸ジメチル、ビスクロ[2,2,

10

20

30

40

50

1] ヘプト-2-エン-5,6-ジカルボン酸ジメチル、アクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシプロピル、メタクリル酸プロピル、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、イタコン酸グリシジル、シトラコン酸グリシジル、メタクリル酸アミノエチルおよびメタクリル酸アミノプロピルなどが挙げられる。

【0037】

これら官能基を有する単量体成分を導入する方法は特に制限なく、前記官能基を有する単量体成分をエチレンおよび - オレフィンから選ばれる少なくとも一種のオレフィンとともに共重合せしめる方法、オレフィン系重合体にグラフト導入するなどの方法を用いることができる。

10

【0038】

共重合する際に用いられるエチレンおよび - オレフィンから選ばれる少なくとも一種のオレフィンとしては、具体的には、エチレンの他、プロピレン、1-ブテン、2-ブテン、1-ペンテン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ヘキセン、4-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどのオレフィンが挙げられる。中でも、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテンから選ばれる1種以上のオレフィンが好ましい。

20

【0039】

オレフィン系重合体にグラフト導入する際のオレフィン系重合体としては、具体的には、高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン/プロピレン共重合体、エチレン/ブテン-1共重合体、エチレン/ヘキセン-1共重合体、エチレン/プロピレン/ジシクロペンタジエン共重合体、エチレン/プロピレン/5-エチリデン-2-ノルボルネン共重合体、未水添または水添スチレン/イソブレン/スチレントリブロック共重合体、未水添または水添スチレン/ブタジエン/スチレントリブロック共重合体などを挙げることができる。

【0040】

また官能基を有する単量体成分をオレフィン系重合体にグラフト導入する場合はラジカル開始剤の存在下で行うことによりグラフト反応効率が高くなるため好ましい。ここで用いられるラジカル開始剤としては、有機過酸化物あるいはアゾ化合物などを挙げることができる。具体的には、ジクミルパーオキシド、ジ-t-ブチルパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ビス(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ビス(t-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3、1,3-ビス(t-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)バラレート、ベンゾイルパーオキシド、t-ブチルパーオキシベンゾエート、アセチルパーオキシド、イソブチルパーオキシド、オクタノイルパーオキシド、デカノイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、3,5,5-トリメチルヘキサノイルパーオキシドおよび2,4-ジクロロベンゾイルパーオキシドおよびm-トルイルパーオキシドなどを挙げることができる。また、アゾ化合物としてはアゾイソブチロニトリルおよびジメチルアゾイソブチロニトリルなどが挙げられる。

30

40

【0041】

上記のようなグラフト反応の反応条件については、特に制限はないがオレフィン系重合体が溶解した状態で行うことが好ましく、この場合には通常オレフィン系重合体の融点以上で反応させる。すなわち、前記オレフィン系共重合体の融点以上の温度、具体的には通常は80~300、好ましくは80~260の範囲でグラフト重合反応を行う。

【0042】

また、カルボン酸金属塩基を有するポリオレフィン共重合体は、上記のように導入したカルボン酸の一部または全部を金属塩化したものである。カルボン酸金属塩基における金属種については特に制限はないが、Li、Na、K、Mg、Ca、Sr、Baなどのアルカ

50

リ金属、アルカリ土類金属の他、Al、Sn、Sb、Ti、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、Cdなどが用いられ、特にZnが好ましく用いられる。

【0043】

官能基を含有する単量体成分の導入量は(b-1)官能基を含有するオレフィン系共重合体全体に対して0.001~40モル%、好ましくは0.01~35モル%の範囲内であるのが適当である。

【0044】

本発明でエポキシ基を含有するオレフィン共重合体は、分子内に少なくとも一つエポキシ基をもつオレフィン共重合体である。好ましくは、エチレンおよび/または-オレフィンと、-不飽和カルボン酸のグリシジルエステルを共重合成分とするオレフィン共重合体である。また、これら共重合体にはさらに、アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチルなどの、-不飽和カルボン酸およびそのアルキルエステル等を共重合することも可能である。

【0045】

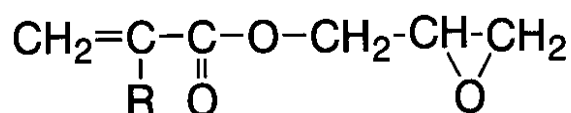
本発明においては特にエチレンと、-不飽和カルボン酸のグリシジルエステルを成分とするオレフィン系共重合体の使用が好ましく、中でも、エチレン60~99重量%と、-不飽和カルボン酸のグリシジルエステル1~40重量%を共重合成分とするオレフィン系共重合体が特に好ましい。

【0046】

上記、-不飽和カルボン酸のグリシジルエステルとしては、

【0047】

【化1】



【0048】

(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およびエタクリル酸グリシジルなどが挙げられるが、中でもメタクリル酸グリシジルが好ましく使用される。エチレンおよび/または-オレフィンと、-不飽和カルボン酸のグリシジルエステルを必須共重合成分とするオレフィン系共重合体の具体例としては、エチレン/プロピレン/メタクリル酸グリシジル共重合体、エチレン/ブテン-1/メタクリル酸グリシジル共重合体、エチレン/アクリル酸グリシジル共重合体、エチレン/メタクリル酸グリシジル共重合体、エチレン/アクリル酸メチル/メタクリル酸グリシジル共重合体、エチレン/メタクリル酸メチル/メタクリル酸グリシジル共重合体が挙げられる。中でも、エチレン/メタクリル酸グリシジル共重合体、エチレン/アクリル酸メチル/メタクリル酸グリシジル共重合体、エチレン/メタクリル酸メチル/メタクリル酸グリシジル共重合体が好ましく用いられる。

【0049】

また、本発明で特に有用な(b-2)エチレンと炭素数3~20の-オレフィンからなるエチレン・-オレフィン系共重合体は、エチレンおよび炭素数3~20を有する一種以上の-オレフィンを構成成分とする共重合体である。上記の炭素数3~20の-オレフィンとして、具体的にはプロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-トリデセン、1-テトラデセン、1-ペンタデセン、1-ヘキサデセン、1-ヘプタデセン、1-オクタデセン、1-ノナデセン、1-エイコセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、

4 - メチル - 1 - ヘキセン、4 , 4 - ジメチル - 1 - ヘキセン、4 , 4 - ジメチル - 1 - ペンテン、4 - エチル - 1 - ヘキセン、3 - エチル - 1 - ヘキセン、9 - メチル - 1 - デセン、11 - メチル - 1 - ドデセン、12 - エチル - 1 - テトラデセンおよびこれらの組み合わせが挙げられる。これら - オレフィンの中でも炭素数6から12である - オレフィンを用いた共重合体が衝撃強度の向上、改質効果の一層の向上が見られるためより好ましい。

【0050】

本発明に用いる (b) オレフィン系樹脂のメルトフローレート (以下MFRと略す。: ASTM D 1238、190、2160 g 荷重にて測定) は0.01 ~ 70 g / 10分であることが好ましく、さらに好ましくは0.03 ~ 60 g / 10分である。MFRが0.01 g / 10分未満の場合は流動性が悪く、70 g / 10分を超える場合は成形品の形状によっては衝撃強度が低くなる場合もあるので注意が必要である。

10

【0051】

本発明に用いる (b) オレフィン系樹脂の製造方法については特に制限はなく、ラジカル重合、チーグラ・ナッタ触媒を用いた配位重合、アニオン重合、メタロセン触媒を用いた配位重合などいずれの方法でも用いることができる。

【0052】

本発明の (a) ポリエステル樹脂と (b) オレフィン系樹脂の配合割合は、ポリエステル樹脂60 ~ 95重量%、オレフィン系樹脂5 ~ 40重量%であり、好ましくは、ポリエステル樹脂70 ~ 85重量%、オレフィン系樹脂15 ~ 30重量%である。オレフィン系樹脂が5重量%より小さすぎると柔軟性および耐衝撃性の改良効果が得にくく、逆に、40重量%より多すぎるとポリエステル樹脂本来の熱安定性、耐薬品性が損なわれるばかりでなく、熔融混練時の増粘が大きくなるため、好ましくない。

20

【0053】

さらに、本発明においては、上記の如く (b - 1) エポキシ基含有オレフィン系共重合体と (b - 2) エチレン・ - オレフィン系共重合体を併用して用いることが好ましく、その併用割合は、両者の合計に対し、(b - 1) 成分が5 ~ 40重量%、(b - 2) 成分が60 ~ 95重量%であり、好ましくは (b - 1) 成分が10 ~ 30重量%、(b - 2) 成分が70 ~ 90重量%である。(b - 1) 成分が、5重量%より小さすぎると低温特性が得られにくい傾向にあり、また、40重量%より多すぎると熔融混練時の増粘が大きくなり流動性が悪化する傾向にある。

30

【0054】

本発明においては、低温時の靱性および耐衝撃性を損なわず、かつさらに耐薬品性の改良および加工時の流動性などの特性を付与する点から (c) ポリフェニレンスルフィド樹脂 (以下PPSと略す) を含有せしめることが重要である。

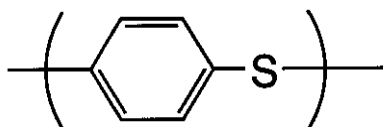
【0055】

本発明に用いる (c) PPSとしては、下記構造式で示される繰り返し単位を有する重合体を用いることができ、

【0056】

【化2】

40



【0057】

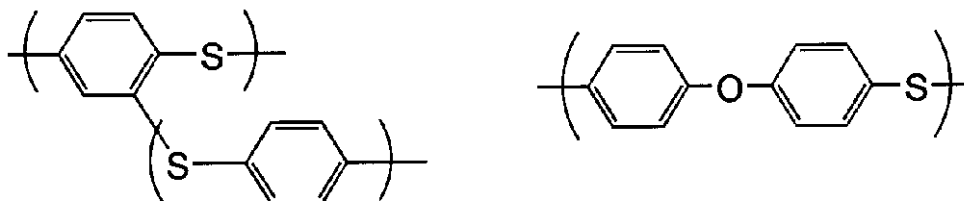
耐熱性の観点からは前記構造式で示される繰り返し単位を70モル%以上、さらには90モル%以上含む重合体が好ましい。またPPSはその繰り返し単位の30モル%未満程度が、下記の構造を有する繰り返し単位等で構成されていてもよい。

50

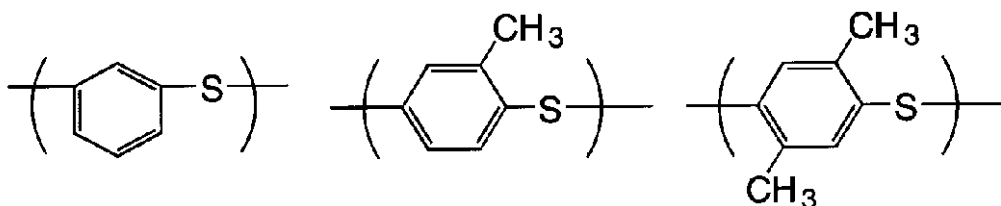
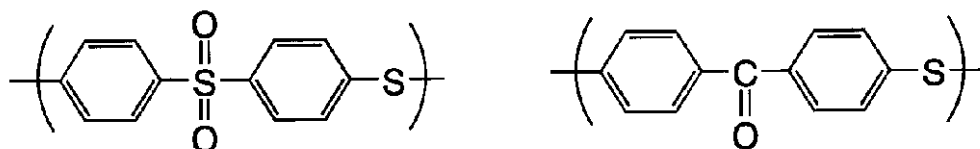
なかでも p - フェニレンスルフィド / m - フェニレンスルフィド共重合体 (m - フェニレンスルフィド単位 20 % 以下) などは成形加工性とバリア性を兼備する点で好ましく用いられ得る。

【 0058 】

【 化 3 】



10



20

【 0059 】

かかる PPS は通常公知のポリハロゲン芳香族化合物とスルフィド化剤とを極性有機溶媒中で反応させて得られる PPS を回収、後処理することで高収率で製造することができ、具体的には特公昭 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、あるいは特公昭 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も製造できるが、本発明において前記のように得られた PPS を空気中加熱による架橋 / 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ができる。

30

【 0060 】

PPS 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 である。また、加熱処理時間は通常 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ことができる。

40

【 0061 】

PPS 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

50

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。

【 0 0 6 2 】

本発明で用いられる (c) P P S は洗浄処理を施された P P S であることが好ましい。かかる洗浄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媒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。

【 0 0 6 3 】

P P S 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、P P S 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、ジブロピルエーテル、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、クロル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 種類以上を混合して使用される。有機溶媒による洗浄の方法としては、有機溶媒中に P P S 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 P P S 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 ~ 3 0 0 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 ~ 1 5 0 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 P P S 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。

【 0 0 6 4 】

P P S を熱水で洗浄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 P P S 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 P P S を投入し、常圧であるいは圧力容器内で加熱、攪拌することにより行われる。P P S 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、P P S 2 0 0 g 以下の浴比が選択される。

【 0 0 6 5 】

また、熱水で洗浄処理する場合、周期表の第 II 族の金属元素を含有する水溶液で処理することが好ましく用いられる。周期表の第 II 族の金属元素を含む水溶液とは、上記水に、周期表の第 II 族の金属元素を有する水溶性塩を添加したものである。水に対する周期表の第 II 族の金属元素を有する水溶性塩の濃度は、0 . 0 0 1 ~ 5 重量 % 程度の範囲が好ましい。

【 0 0 6 6 】

ここで使用する周期表の第 II 族の金属元素の中でも好ましい金属元素としては、Ca、Mg、Ba および Zn などが例示でき、その対アニオンとしては、酢酸イオン、ハロゲン化物イオン、水酸化物イオンおよび炭酸イオンなどが挙げられる。より具体的で好適な化合物としては、酢酸 Ca、酢酸 Mg、酢酸 Zn、CaCl₂、CaBr₂、ZnCl₂、CaCO₃、Ca(OH)₂ および CaO などが例示でき、特に好ましくは、酢酸 Ca である。

【 0 0 6 7 】

周期表の第 II 族の金属元素を含有する水溶液の温度は 1 3 0 以上であり、1 5 0 以上がより好ましい。洗浄温度の上限については特に制限はないが、通常のオートクレーブを用いる場合には 2 5 0 程度が限界である。

【 0 0 6 8 】

かかる周期表の第II族の金属元素を含む水溶液の浴比は、重量比で乾燥ポリマー 1 に対し、2 ~ 1 0 0 の範囲が好ましく選択され、4 ~ 5 0 の範囲がより好ましく、5 ~ 1 5 の範囲であることがさらに好ましい。

【 0 0 6 9 】

P P S を酸水溶液で洗浄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、酸または酸の水溶液に P P S 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 P P S 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 P P S は残留している酸または塩などを除去するために、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 P P S 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あるいは脱イオン水であることが好ましい。

10

【 0 0 7 0 】

本発明で用いられる (c) P P S の灰分量は、加工時の流動性や成形サイクルなどの特性を付与する点から 0 . 1 ~ 2 重量%と比較的多い範囲が好ましく選択され、0 . 2 ~ 1 重量%の範囲がより好ましく、0 . 3 ~ 0 . 8 重量%の範囲であることが更に好ましい。

20

【 0 0 7 1 】

ここで、灰分量とは以下の方法により求めた P P S 中の無機成分量を指す。

【 0 0 7 2 】

(1) 5 8 3 で焼成、冷却した白金皿に P P S 5 ~ 6 g を秤量する。

【 0 0 7 3 】

(2) 白金皿とともに P P S を 4 5 0 ~ 5 0 0 で予備焼成する。

【 0 0 7 4 】

(3) 5 8 3 にセットしたマッフル炉に白金皿とともに予備焼成した P P S 試料を入れ、完全に灰化するまで約 6 時間焼成する。

30

【 0 0 7 5 】

(4) デシケーター内で冷却後、秤量する。

【 0 0 7 6 】

(5) 式：灰分量 (重量%) = (灰分の重量 (g) / 試料重量 (g)) × 1 0 0
により灰分量を算出する。

【 0 0 7 7 】

本発明で用いられる (c) P P S の熔融粘度は、耐薬品性の改良および加工時の流動性などの特性を付与する点から 1 ~ 2 0 0 0 P a · s (3 0 0 、剪断速度 1 0 0 0 sec⁻¹) の範囲が好ましく選択され、1 ~ 2 0 0 P a · s の範囲がより好ましく、1 ~ 5 0 P a · s の範囲であることがさらに好ましい。ここで熔融粘度は、剪断速度 1 0 0 0 sec⁻¹ の条件下でノズル径 0 . 5 m m 、ノズル長 1 0 m m のノズルを用い高化式フローテスターによって測定した値である。

40

【 0 0 7 8 】

本発明で用いられる (c) P P S の有機系低重合成分 (オリゴマー) 量の指標となるクロロホルム抽出量 (ポリマー 1 0 g / クロロホルム 2 0 0 m L 、ソックスレー抽出 5 時間処理時の残差量から算出) は、耐薬品性の改良および加工時の流動性などの特性を付与する点から 1 ~ 5 重量%と比較的多い範囲が好ましく選択され、1 . 5 ~ 4 重量%の範囲がより好ましく、2 ~ 4 重量%の範囲であることがさらに好ましい。

【 0 0 7 9 】

本発明で用いられる (c) P P S の (a) ポリエステル樹脂と (b) オレフィン系樹脂

50

からなる組成物への配合量は、低温時の靱性および耐衝撃性を損なわず、かつさらに耐薬品性、耐加水分解性の改良および加工時の流動性などの特性を付与する点から（a）および（b）の合計100重量部に対して1～20重量部であり、好ましくは3～15重量部である。

【0080】

本発明のポリエステル樹脂組成物は、さらに以下に説明するような酸化防止剤あるいはその他の添加剤を配合することが可能である。

【0081】

さらに本発明においては、高い耐熱性および熱安定性を保持するために、フェノール系、リン系化合物の中から選ばれた1種以上の酸化防止剤を含有せしめることが好ましい。かかる酸化防止剤の配合量は、耐熱改良効果の点から（a）および（b）成分の合計100重量部に対して、0.01重量部以上、特に0.02重量部以上であることが好ましく、成形時に発生するガス成分の観点からは、5重量部以下、特に1重量部以下であることが好ましい。また、フェノール系及びリン系酸化防止剤を併用して使用することは、特に耐熱性、熱安定性、流動性保持効果が大きく好ましい。

【0082】

フェノール系酸化防止剤としては、ヒンダードフェノール系化合物が好ましく用いられ、具体例としては、トリエチレングリコール-ビス[3-t-ブチル-(5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、N、N'-ヘキサメチレンビス(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシナミド)、テトラキス[メチレン-3-(3',5'-ジ-t-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、ペンタエリスリチルテトラキス[3-(3',5'-ジ-t-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、1,3,5-トリス(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-s-トリアジン-2,4,6-(1H,3H,5H)-トリオン、1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-t-ブチルフェニル)ブタン、4,4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-t-ブチルフェノール)、n-オクタデシル-3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシ-フェニル)プロピオネート、3,9-ビス[2-(3-(3-t-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ)-1,1-ジメチルエチル]-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5,5]ウンデカン、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼンなどが挙げられる。

【0083】

中でも、エステル型高分子ヒンダードフェノールタイプが好ましく、具体的には、テトラキス[メチレン-3-(3',5'-ジ-t-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、ペンタエリスリチルテトラキス[3-(3',5'-ジ-t-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、3,9-ビス[2-(3-(3-t-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ)-1,1-ジメチルエチル]-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5,5]ウンデカンなどが好ましく用いられる。

【0084】

次にリン系酸化防止剤としては、ビス(2,6-ジ-t-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(2,4-ジ-t-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-クミルフェニル)ペンタエリスリトール-ジ-ホスファイト、トリス(2,4-ジ-t-ブチルフェニル)ホスファイト、テトラキス(2,4-ジ-t-ブチルフェニル)-4,4'-ビスフェニレンホスファイト、ジ-ステアリルペンタエリスリトール-ジ-ホスファイト、トリフェニルホスファイト、3,5-ジ-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスフォネートジエチルエステルなどが挙げられる。

【0085】

中でも、ポリエステル樹脂のコンパウンド中に酸化防止剤の揮発や分解を少なくするため

10

20

30

40

50

に、酸化防止剤の融点が高いものが好ましく、具体的にはビス(2,6-ジ-t-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(2,4-ジ-t-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-クミルフェニル)ペンタエリスリトール-ジ-ホスファイトなどが好ましく用いられる。

【0086】

さらに、本発明のポリエステル樹脂組成物には本発明の効果を損なわない範囲において、オレフィン系樹脂以外の樹脂を添加することが可能である。例えば、結晶性の高い熱可塑性樹脂を少量添加することにより成形性を改良することが可能である。ただし、この量が組成物全体30重量%を超えるとポリエステル樹脂本来の特徴が損なわれるため好ましくなく、特に20重量%以下の添加が好ましく使用される。

10

【0087】

熱可塑性樹脂の具体例としては、ポリアミド樹脂、変性ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリサルフォン樹脂、ポリアリルサルフォン樹脂、ポリケトン樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリエーテルサルフォン樹脂、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、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、四フッ化ポリエチレン樹脂などが挙げられる。また、改質を目的として、以下のような化合物の添加が可能である。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、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、有機リン系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、モンタン酸ワックス類、ステアリン酸リチウム、ステアリン酸アルミ等の金属石鹸、エチレンジアミン・ステアリン酸・セバシン酸重宿合物、シリコーン系化合物などの離型剤、次亜リン酸塩などの着色防止剤、その他、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配合することができる。上記化合物はいずれも組成物全体の20重量%を超えるとポリエステル樹脂本来の特性が損なわれるため好ましくなく、10重量%以下、さらに好ましくは1重量%以下の添加がよい。

20

【0088】

本発明の方法により得られるポリエステル樹脂組成物には、本発明の効果を損なわない範囲で充填材を配合して使用することも可能である。かかる充填材の具体例としてはガラス繊維、炭素繊維、チタン酸カリウイスカ、酸化亜鉛ウイスカ、炭酸カルシウムウイスカー、ワラステナイトウイスカー、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材、あるいはタルク、ワラステナイト、ゼオライト、セリサイト、マイカ、カオリン、クレー、パイロフィライト、ベントナイト、アスベスト、アルミナシリケートなどの珪酸塩、酸化珪素、酸化マグネシウム、アルミナ、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、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウムなどの水酸化物、ガラスビーズ、ガラスフレーク、ガラス粉、セラミックビーズ、窒化ホウ素、炭化珪素、カーボンブラックおよびシリカ、黒鉛などの非繊維状充填材が用いられ、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、これらの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および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してもよい。

30

40

【0089】

本発明のポリエステル樹脂組成物は、低温での柔軟性および耐衝撃性の高度バランスを得るために、図1に示したようにポリエステル樹脂1が連続相(マトリックス)を形成し、オレフィン系樹脂2が分散相を形成する(海-島構造)ことが重要であり、かつ、分散相を形成するオレフィン系樹脂の平均粒子径が0.01~2μm、好ましくは0.01~1μmで分散し、ポリエステル樹脂が連続相をなすモルホロジーとなることが低温特性、耐薬品性および流動性の点から重要である。ここで、本発明のモルホロジーは図1の形態に

50

限定されるものではなく、オレフィン系樹脂粒子の形状が多角形上、略楕円形などの非円形であってもかまわない。オレフィン系樹脂の分散が凝集形態となり、平均粒子径が $2\mu\text{m}$ より大きくなると低温特性が得られにくくなり、耐薬品性が低下する傾向となる。また、ポリエステルが連続相とならない場合には流動性や耐薬品性が低下する。本発明のモルホロジーである場合には低温特性に優れ、耐薬品性、流動性が特に優れる。

【0090】

ここでいう平均粒子径とは、PPSの融点 $+0\sim 20$ の成形温度でASTM1号ダンベル片を成形し、その中心部から $0.1\mu\text{m}$ 以下(約 80nm)の薄片をダンベル片の断面積方向に切削し、透過型電子顕微鏡(倍率:1万倍)で観察した際の任意の100ヶのオレフィン系樹脂の分散部分について、まずそれぞれの最大径と最小径を測定して平均値を求め、その後それらの平均値を求めた数平均粒子径である。

10

【0091】

本発明のポリエステル樹脂組成物は、(a)ポリエステル樹脂のカルボキシル末端基量を $30\sim 80\text{eq/t}$ の範囲を選択し、上記モルホロジーを形成することにより、温度 -40 の条件下、ASTM-D638に従って測定した引張り破断伸度が $20\sim 400\%$ 、かつASTM-D256に従って測定したノッチ付きアイゾット衝撃強度が $500\sim 2000\text{J/m}$ であることが好ましく、さらに好ましくは引張り破断伸度が $30\sim 400\%$ 、ノッチ付きアイゾット衝撃強度が $600\sim 2000\text{J/m}$ であり、23のヘキサフルオロイソプロパノール(以下HFIPと略す)に1時間浸漬後の重量減少率が $0\sim 5\%$ 、さらには 60 、 95% RH、 3000 時間処理後のASTM-D638に従って測定した

20

【0092】

本発明のポリエステル樹脂組成物は、射出成形時の成形加工性、成形サイクルを向上させるために(a)ポリエステル樹脂にポリエチレンテレフタレートを用いた場合、生成樹脂組成物の示差熱量測定において、 300 から 20 /分の降温条件で測定した際に観測される発熱ピーク温度(T_{mc})が $190\sim 220$ であることが好ましく、さらに好ましくは $195\sim 220$ である。

【0093】

本発明のポリエステル樹脂組成物の製造に用いる混練機は、単軸、2軸の押出機、バンパリーミキサー、ニーダー、及びミキシングロールなど通常公知の熔融混練機に供給してポリエステル樹脂の融点以上の加工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が、本発明のモルホロジーおよびオレフィン系共重合体の粒径を上述の如くコントロールするためには、せん断力を比較的強くすることが重要であり、また、混練時の滞留時間を短くすることである。これらの条件を組み合わせることによってオレフィン系共重合体の凝集を防ぎつつ、ポリエステル樹脂を連続相とすることができるからである。具体的には、2軸押出機を使用して、混練温度をPPSの融点 $+0\sim 20$ とし、滞留時間を $1\sim 5$ 分にする。この際、原料の混合順序には特に制限はなく、全ての原材料を配合後上記の方法により熔融混練する方法、一部の原材料を配合後上記の方法により熔融混練し更に残りの原材料を配合し熔融混練する方法、あるいは一部の原材料を配合後単軸あるいは2軸の押出機により熔融混練中にサイドフィーダーを用いて残りの原材料を混合する方法など、いずれの方法を用いてもよい。また、少量添加剤成分については、他の成分を上記の方法などで混練しペレット化した後、成形前に添加して成形に供することも勿論可能である。

30

40

【0094】

本発明のポリエステル樹脂組成物は、耐衝撃性と流動性が優れることから射出成形体用途に特に有用である。また該特徴を活かして、一般機器、自動車用のパイプ、ケースなどの構造体、電気電子用の金属インサート成形物品などへの使用に特に適している。

【0095】

【実施例】

50

以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。材料特性については下記の方法により行った。

【 0 0 9 6 】

[カルボキシル量]

m - クレゾール溶液をアルカリ溶液で電位差滴定して求めた。カルボキシル末端基量はポリマ 1 トン当りの末端基量で表した。

【 0 0 9 7 】

[モルホロジー観察]

射出成形 (住友重機社製 S G 7 5 H - MIV、シリンダー温度 2 8 0 、金型温度 1 3 0) により A S T M 1 号ダンベル片を成形し、その中心部から 0 . 1 μ m 以下の薄片を切削し、透過型電子顕微鏡で観察し、以下のように評価した。

：図 1 記載のようにポリエステル樹脂が連続相形成場合。

×：図 2 のようにポリエステル樹脂とオレフィン系樹脂が共連続相形成場合。

【 0 0 9 8 】

[平均粒径]

オレフィン系樹脂の平均粒子径の測定は、上記モルホロジー観察と同様に倍率 1 万倍で観察した射出成形品中の任意のオレフィン系樹脂 1 0 0 々の分散部分について画像処理ソフト「Scion Image」を用いて、各々の粒子の最大径と最小径を測定して平均値を求め、その後それらの数平均値を求めた。

【 0 0 9 9 】

[成形下限圧]

射出成形 (住友重機社製 S G 7 5 H - MIV、シリンダー温度 2 8 0 、金型温度 1 3 0) により試験片を調製する際の最低充填圧力を求めた。ただし、ポリブチレンテレフタレート樹脂系は、シリンダー温度 2 6 0 、金型温度 8 0 で行った。

【 0 1 0 0 】

[- 4 0 アイゾット衝撃強度]

温度雰囲気を - 4 0 にした以外は A S T M - D 2 5 6 に従ってノッチ付きアイゾット衝撃強度 (1 / 8 インチ厚み) を測定した。

【 0 1 0 1 】

[- 4 0 引張り破断伸度]

温度雰囲気を - 4 0 にした以外は A S T M - D 6 3 8 に従って引張破断伸度 (1 / 8 インチ厚み) を測定した。

【 0 1 0 2 】

[耐薬品性]

A S T M 1 号ダンベル片を 6 0 × 2 4 時間トルエン浸漬処理後のダンベル片表面を光学顕微鏡で観察し、表面荒れ (ボイド等) 部分の有無を測定した。

二重丸：表面荒れ部分がほとんどなし。

：表面荒れ部分が 3 0 % 以下。

：表面荒れ部分が 5 0 % 程度。

×：表面荒れ部分 1 0 0 %。

××：オレフィン系樹脂が溶出。

【 0 1 0 3 】

[耐 H F I P 性]

A S T M 1 号ダンベル片を 2 3 × 1 時間ヘキサフルオロイソプロパノール (H F I P) 浸漬処理後の重量を秤量し計算した。

重量減少率 = [(処理前重量 - 浸漬処理後重量) ÷ 処理前重量] × 1 0 0 [%]

[耐加水分解性]

A S T M 1 号ダンベル片を 6 0 、 9 5 % R H の恒温高湿条件下で 3 0 0 0 時間処理後の引張破断伸度を A S T M - D 6 3 8 に従って測定した。

【 0 1 0 4 】

〔灰分量〕

(1) 583 で焼成、冷却した白金皿に P P S 5 ~ 6 g を秤量する。

【0105】

(2) 白金皿とともに P P S を 450 ~ 500 で予備焼成する。

【0106】

(3) 583 にセットしたマッフル炉に白金皿とともに予備焼成した P P S 試料を入れ、完全に灰化するまで約 6 時間焼成する。

【0107】

(4) デシケーター内で冷却後、秤量する。

【0108】

(5) 式：灰分量（重量％）＝（灰分の重量（g）／試料重量（g））× 100
により灰分量を算出する。

【0109】

〔クロロホルム抽出量〕

P P S ポリマー 10 g を円筒形濾紙に秤量し、クロロホルム 200 mL でソックスレー抽出（バス温 120、5 時間）を行った。抽出後クロロホルムを除去し、残差量を秤量しポリマー重量当たりで計算した。

【0110】

〔発熱ピーク温度（Tmc）〕

パーキンエルマー社製 D S C - 7 を用い、サンプルポリマー量約 8 mg、300 で 5 時間ホールドの後、降温速度 20 / 分の条件でスキャンすることにより、発熱ピーク温度（Tmc）を測定した。

【0111】

〔成形サイクル〕

射出成形（住友重機社製 S G 7 5 H - MIV、シリンダー温度 280、金型温度 130、A S T M 1 号ダンベル片 2 ケ取り金型）により A S T M 1 号ダンベル片を調製する際の良品成形品が得られる時間当たりの最高射出回数（ショット/hr）。ただし、ポリブチレンテレフタレート樹脂系は、シリンダー温度 260、金型温度 80 で行った。

【0112】

〔参考例 1〕

ポリフェニレンスルフィド樹脂（C - 1）の作製方法

攪拌機および底に弁の付いた 20 リットルオートクレーブに、47% 水酸化ナトリウム（三協化成）2383 g（20.0 モル）、96% 水酸化ナトリウム 831 g（19.9 モル）、N - メチル - 2 - ピロリドン（NMP）3960 g（40.0 モル）、およびイオン交換水 3000 g を仕込み、常圧で窒素を通じながら 225 まで約 3 時間かけて徐々に加熱し、水 4200 g および NMP 80 g を留出した後、反応容器を 160 に冷却した。仕込みアルカリ金属硫化物 1 モル当たりの系内残存水分量は 0.17 モルであった。また、仕込みアルカリ金属硫化物 1 モル当たりの硫化水素の飛散量は 0.021 モルであった。

【0113】

次に、p - ジクロロベンゼン（シグマアルドリッチ）2942 g（20.0 モル）、NMP 1515 g（15.3 モル）を加え、反応容器を窒素ガス下に密封した。その後、400 rpm で攪拌しながら、200 から 227 まで 0.8 / 分の速度で昇温し、次いで 274 まで 0.6 / 分の速度で昇温し、274 で 50 分保持した後、282 まで昇温した。オートクレーブ底部の抜き出しバルブを開放し、窒素で加圧しながら、内容物を攪拌機付き容器に 15 分かけてフラッシュし、250 でしばらく攪拌して大半の NMP を除去し、ポリフェニレンスルフィド（P P S）と塩類を含む固形物を回収した。

【0114】

得られた固形物およびイオン交換水 15120 g を攪拌機付きオートクレーブに入れ、70 で 30 分洗浄した後、ガラスフィルターで吸引濾過した。次いで 70 に加熱した 1

10

20

30

40

50

7280 g のイオン交換水をガラスフィルターに注ぎ込み、吸引濾過してケーキを得た。

【0115】

得られたケーキおよびイオン交換水11880 g、酢酸カルシウム1水和物（シグマアルドリッチ）4 g を、攪拌機付きオートクレーブに仕込み、オートクレーブ内部を窒素で置換した後、192 まで昇温し、30分保持した。その後オートクレーブを冷却して内容物を取り出した。

【0116】

内容物をガラスフィルターで吸引濾過した後、これに70 のイオン交換水17280 g を注ぎ込み吸引濾過してケーキを得た。得られたケーキを80 で熱風乾燥し、さらに120 で24時間で真空乾燥することにより、乾燥PPSを得た。得られたPPSは、灰分量0.6重量%、熔融粘度12 Pa・s（オリフィス0.5 × 10 mm、300 、剪断速度1000 sec⁻¹）、クロロホルム抽出量が3.8%であった。

【0117】

[参考例2]

ポリフェニレンスルフィド樹脂（C-2）の作製方法

攪拌機付きの20リットルオートクレーブに、47%水硫化ナトリウム（三協化成）2383 g（20.0モル）、96%水酸化ナトリウム848 g（20.4モル）、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）3267 g（33モル）、酢酸ナトリウム531 g（6.5モル）、及びイオン交換水3000 gを仕込み、常圧で窒素を通じながら225 まで約3時間かけて徐々に加熱し、水4200 gおよびNMP80 gを留出したのち、反応容器を160 に冷却した。硫化水素の飛散量は、仕込みアルカリ金属硫化物1モル当たり0.018モルであった。

【0118】

次に、p-ジクロロベンゼン（シグマアルドリッチ）3031 g（20.6モル）、NMP2594 g（26.2モル）を加え、反応容器を窒素ガス下に密封し、400 rpmで攪拌しながら、227 まで0.8 /分の速度で昇温し、その後270 まで0.6 /分の速度で昇温し270 で140分保持した。その後250 まで1.3 /分の速度で冷却しながら684 g（38モル）のイオン交換水をオートクレーブに圧入した。その後200 まで0.4 /分の速度で冷却した後、室温近傍まで急冷した。

【0119】

内容物を取り出し、10リットルのNMPで希釈後、溶剤と固形物をふるい（80 mesh）で濾別し、得られた粒子を20リットルの温水で数回洗浄、濾別した。次いで100 に加熱されたNMP10リットル中に投入して、約1時間攪拌し続けたのち、濾過し、さらに熱湯で数回洗浄した。次に9.8 gの酢酸を含む20リットルの温水で洗浄、濾別した後、20リットルの温水で洗浄、濾別してPPSポリマー粒子を得た。これを、80 で熱風乾燥し、120 で24時間で真空乾燥することにより、乾燥PPSを得た。得られたPPSは、灰分量0.02重量%、熔融粘度40 Pa・s（オリフィス0.5 × 10 mm、300 、剪断速度1000 sec⁻¹）、クロロホルム抽出量が0.4%であった。

【0120】

[実施例1～13]、[比較例1～6]

上記参考例記載の（C-1、C-2）PPS成分および下に示す各成分を表1に記載の各割合でドライブレンドした後、日本製鋼所社製TEX30型2軸押出機で、シリンダー温度を250～280 に設定し、200 rpmのスクリー回転にて熔融混練し、ストランドカッターによりペレット化した。120 で1晩除湿乾燥したペレットを用い、射出成形（住友重機社製SG75H-MIV、シリンダー温度280 、金型温度130 、ただし、ポリブチレンテレフタレート樹脂系は、シリンダー温度260 、金型温度80 ）により試験片を調製した。また、表1に示すように必要に応じて酸化防止剤として下記のものゝ熔融混練時に添加した。各サンプルの低温特性およびモルホロジーなどを測定した結果は表1に示すとおりであった。本実施例が低温特性（柔軟性、耐衝撃性等）、流動

10

20

30

40

50

性、成形性、耐薬品性等に優れるのに対し、比較例においては低温特性、流動性、成形性、耐薬品性に劣るものであった。

【0121】

本実施例および比較例に用いた(a)ポリエステル樹脂は以下の通りである。

(A-1): 固有粘度0.59、カルボキシル末端基量49 eq/tのポリエチレンテレフタレート樹脂。

(A-2): 固有粘度0.66、カルボキシル末端基量38 eq/tのポリエチレンテレフタレート樹脂。

(A-3): 固有粘度0.75、カルボキシル末端基量13 eq/tのポリエチレンテレフタレート樹脂。

(A-4): 固有粘度0.70、カルボキシル末端基量35 eq/tのポリブチレンテレフタレート樹脂。

(A-5): 固有粘度0.65、カルボキシル末端基量45 eq/tのポリエチレン-2,6-ナフタレンジカルボキシレート樹脂。

(A-6): 固有粘度0.75、カルボキシル末端基量35 eq/t、融点234のポリエチレンテレフタレート/2,6-ナフタレンジカルボキシレート=92/8(モル%)樹脂。

同様に、(b-1)オレフィン系樹脂は以下の通りである。

(B-1): MFR=3g/10分(190、2.16kg荷重)のエチレン/メタクリル酸グリシジル=88/12(重量%)共重合体。

(B-2): MFR=3g/10分(190、2.16kg荷重)のエチレン/メタクリル酸グリシジル=94/6(重量%)共重合体。

(B-3): 無水マレイン酸変性のエチレン/プロピレン=85/15モル%共重合体。

【0122】

また、同様に(b-2)オレフィン系樹脂は以下の通りである。

(B-4): MFR=3.5g/10分(190、2.16kg荷重)、密度0.864g/cm³のエチレン/1-ブテン共重合体。

(B-5): MFR=0.5g/10分(190、2.16kg荷重)、密度0.861g/cm³のエチレン/1-ブテン共重合体。

(B-6): MFR=0.4g/10分(190、2.16kg荷重)のエチレン/プロピレン=85/15モル%共重合体。

酸化防止剤: 以下の2種類の化合物を用いた。

フェノール系: 3,9-ビス[2-(3-(3-t-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ)-1,1-ジメチルエチル]-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5,5]ウンデカン。

リン系: ビス(2,4-ジ-クミルフェニル)ペンタエリスリト-ル-ジ-ホスファイト。

【0123】

【表1】

		実施例													比較例					
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	1	2	3	4	5	6
ポリエステル樹脂	A-1	70	-	-	-	-	-	-	80	60	70	70	70	70	70	-	-	-	-	-
	A-2	-	70	70	-	-	-	90	-	-	-	-	-	-	-	70	-	-	-	55
	A-4	-	-	-	70	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	A-5	-	-	-	-	70	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	A-5	-	-	-	-	-	70	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	A-3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	70	70	80	-
オレフィン系樹脂	B-1	10	-	15	-	-	10	3	5	-	-	10	10	10	30	-	10	10	-	20
	B-2	-	10	-	10	10	-	-	-	15	-	-	-	-	-	-	-	-	5	-
	B-3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	B-4	20	-	-	20	-	20	-	-	25	10	20	20	20	-	30	20	20	-	-
	B-5	-	20	15	-	20	-	7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	15	25
	B-6	-	-	-	-	-	-	-	15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PPS	C-1	10	5	10	10	5	10	5	5	15	10	-	-	-	10	-	-	10	-	15
	C-2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5	10	15	-	10	-	-	5	-
酸化防止剤	フェノール系	-	-	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.4	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	-	-	0.2	0.2	0.2	0.2
	リン系	-	-	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.4	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	-	-	0.2	0.2	0.2	0.2
モルロジー観察		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×
平均粒径		0.5	0.6	0.5	0.8	0.8	0.9	0.5	0.7	1.2	1.8	0.5	0.6	0.6	1.2	10	3.3	3.7	4.2	-
引張破断伸び		32	40	48	30	25	40	21	34	40	20	38	32	30	10	7	35	30	24	17
アイソット衝撃強度		640	750	750	610	520	650	520	680	850	500	670	620	520	70	50	280	220	200	730
耐HFIP性		2.2	3.7	2.3	2.1	1.6	2.1	4.6	3.7	0.8	2.8	3.3	2.4	1.1	7.3	10	12	7.7	8.2	5.3
耐加水分解性		70	60	80	60	75	75	35	40	55	30	75	60	65	40	5	60	60	50	25
発熱ピーク温度		199	194	200	-	-	-	191	192	201	196	186	190	194	181	178	172	180	175	188
流動性		1.8	3.1	3.3	2.8	3.4	2.9	1.2	1.5	2.9	2.4	2.8	2.5	2.2	5.3	30	60	5.3	3.8	6.1
成形サイクル		180	160	180	220	120	120	140	140	200	160	120	140	140	80	60	60	80	60	100
耐薬品性		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	×	×	×	○	×

【発明の効果】

本発明によれば、機械的性質、特に - 40 ℃ もの低温雰囲気下で優れた柔軟性及び耐衝撃性を有し、かつ流動性、成形加工性や耐薬品性にも優れた射出成形に好適なポリエステル樹脂組成物が得られる。

【図面の簡単な説明】

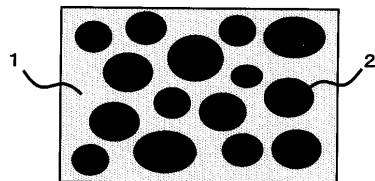
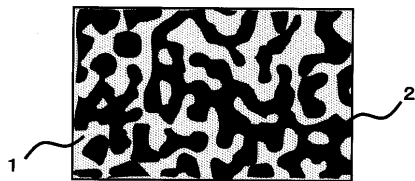
【図 1】ポリエステル樹脂が連続相を形成し、オレフィン系樹脂が分散した海 - 島構造の一例を示すモデル図である。

【図 2】ポリエステル樹脂とオレフィン系樹脂が共に連続相を形成した共連続相構造の一例を示すモデル図である。

【符号の説明】

- 1：ポリエステル樹脂
- 2：オレフィン系樹脂

10

【図 1】**【図 2】**

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2002-206052(JP,A)
特開平10-298431(JP,A)
特開2005-023095(JP,A)
特公昭63-004566(JP,B1)
特開平01-190752(JP,A)
国際公開第01/027204(WO,A1)
特開2000-191893(JP,A)
特開平05-086276(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L 1/00~101/14

C08J 5/