

(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2004-346276

(P2004-346276A)

(43) 公開日 平成16年12月9日(2004.12.9)

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

C08J 3/12

C08L 27/18

C08L 101/00

F I

C08J 3/12

C08L 27/18

C08L 101/00

CEWZ

テーマコード (参考)

4F070

4J002

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2003-147745 (P2003-147745)

(22) 出願日 平成15年5月26日 (2003.5.26)

(71) 出願人 000006035

三菱レイヨン株式会社

東京都港区港南一丁目6番41号

(74) 代理人 100064908

弁理士 志賀 正武

(74) 代理人 100108578

弁理士 高橋 詔男

(74) 代理人 100089037

弁理士 渡邊 隆

(74) 代理人 100101465

弁理士 青山 正和

(74) 代理人 100094400

弁理士 鈴木 三義

(74) 代理人 100107836

弁理士 西 和哉

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱可塑性樹脂用改質剤およびその製造方法、熱可塑性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】流動性に優れ、熱可塑性樹脂に添加した際のポリテトラフルオロエチレンの分散性が高く、難燃性等の諸物性を向上させることができ、しかも、得られる熱可塑性樹脂組成物の機械的性質を損なわない熱可塑性樹脂用改質剤およびその製造方法を提供する。

【解決手段】本発明の熱可塑性樹脂用改質剤の製造方法は、溶媒中で、ポリテトラフルオロエチレン(A)粒子と、前記溶媒中に分散している際のポリテトラフルオロエチレン(A)粒子の表面電荷と反対の表面電荷を有する熱可塑性(共)重合体(B)粒子とを混合して、ポリテトラフルオロエチレン(A)粒子および熱可塑性(共)重合体(B)粒子を凝集させる凝集工程を有する。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

溶媒中で、ポリテトラフルオロエチレン（Ａ）粒子と、前記溶媒中に分散している際のポリテトラフルオロエチレン（Ａ）粒子の表面電荷と反対の表面電荷を有する熱可塑性（共）重合体（Ｂ）粒子とを混合して、

ポリテトラフルオロエチレン（Ａ）粒子および熱可塑性（共）重合体（Ｂ）粒子を凝集させる凝集工程を有することを特徴とする熱可塑性樹脂用改質剤の製造方法。

## 【請求項 2】

熱可塑性（共）重合体（Ｂ）粒子を重合によって形成する重合工程を有することを特徴とする請求項 1 に記載の熱可塑性樹脂用改質剤の製造方法。

10

## 【請求項 3】

請求項 1 または 2 に記載の熱可塑性樹脂用改質剤の製造方法で製造されたことを特徴とする熱可塑性樹脂用改質剤。

## 【請求項 4】

ポリテトラフルオロエチレン（Ａ）と熱可塑性（共）重合体（Ｂ）との合計を 100 質量％とした場合、ポリテトラフルオロエチレン（Ａ）の含有量が 60～95 質量％であることを特徴とする請求項 3 に記載の熱可塑性樹脂用改質剤。

## 【請求項 5】

請求項 3 または 4 に記載の熱可塑性樹脂用改質剤を含有することを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

20

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、熱可塑性樹脂に添加される熱可塑性樹脂用改質剤およびその製造方法に関する。さらには、その熱可塑性樹脂用改質剤を含有する熱可塑性樹脂組成物に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

ポリテトラフルオロエチレンは殆どの熱可塑性樹脂に対して相溶性が低いため、熱可塑性樹脂に単にブレンドするだけでは、ポリテトラフルオロエチレンを均一に分散させることは困難であった。そのため、ポリテトラフルオロエチレンと熱可塑性樹脂との混合物では、ポリテトラフルオロエチレンの凝集物を生じることがあった。ポリテトラフルオロエチレンの凝集物は成形品の外観不良を招くだけでなく、難燃性発現を目的としてポリテトラフルオロエチレンを添加した場合には、その添加量を多くする必要があるため、耐衝撃性等の機械的性質の低下も招き易かった。このような理由から、ポリテトラフルオロエチレンを熱可塑性樹脂に容易に均一分散でき、ポリテトラフルオロエチレン添加量が少なくても難燃性が向上する技術が強く望まれている。

30

## 【0003】

熱可塑性樹脂中のポリテトラフルオロエチレンの分散性を向上させる方法として、ポリテトラフルオロエチレンと有機系重合体との混合物を熱可塑性樹脂に配合することで、ポリテトラフルオロエチレンを良好に分散させ、熱可塑性樹脂組成物の難燃性を向上させる方法が提案されている。例えば、特許文献 1 には、ポリテトラフルオロエチレン分散液と芳香族ビニル系重合体分散液とを混合し共凝固して得られる粉体を配合することが提案されている。そして、この粉体を配合すれば難燃性が向上すると記載されている。

40

また、特許文献 2 には、ポリテトラフルオロエチレン分散液の存在下で有機系単量体を重合し、ポリテトラフルオロエチレンの含有量が 50％を超える混合物の粉体を得るポリマーブレンド方法について記載されている。そして、このような方法では、高いポリテトラフルオロエチレン含有量になっても自由流動性の高い粉末が得られ、この粉体は取扱い性に優れると記載されている。

## 【0004】

## 【特許文献 1】

50

特公平 5 - 8 7 4 9 号公報

【特許文献 2】

特開平 9 - 9 5 5 8 3 号公報

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、特許文献 1 に記載の発明のように、分散液同士の混合物を共凝固するだけでは、ポリテトラフルオロエチレン含有量を高くした場合、ポリテトラフルオロエチレン同士の自己粘着が生じることがあった。そして、この自己粘着のために粉体の流動性が低くなり、粉体の熱可塑性樹脂中における分散性も不十分になって、成形品の表面外観が不十分になった。

10

また、特許文献 2 に記載の発明のように、ポリテトラフルオロエチレンの含有量を高くしつつ粉体としての流動性や熱可塑性樹脂に添加した際の分散性を向上させるには、ポリテトラフルオロエチレン粒子の表面を硬質重合体粒子などで効率的に覆うことが望まれる。ところが、一般的にポリテトラフルオロエチレンはモノマーと相溶しないので、特許文献 2 に記載の方法ではテトラフルオロエチレン粒子の表面を効率的に被覆することは困難であった。したがって、特許文献 2 に記載の方法によりポリテトラフルオロエチレンの含有量を高くした場合には、粉体の自由流動性が低くなると考えられる。しかも、特許文献 2 には、流動性が改善されたというデータや自由流動性を発現させるためのポリマーブレンドの新しい手法が記載されていない。

【0006】

20

本発明は、上述した課題を解決すべくなされたものであり、ポリテトラフルオロエチレン含有量が高い場合でも流動性に優れ、熱可塑性樹脂に添加した際のポリテトラフルオロエチレンの分散性が高く、添加量が少量であっても難燃性等の諸物性を向上させることができ、しかも、得られる熱可塑性樹脂組成物の機械的性質を損なわない熱可塑性樹脂用改質剤およびその製造方法を提供することを目的とする。さらには、その熱可塑性樹脂用改質剤が配合された熱可塑性樹脂組成物を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上述の課題を解決すべく鋭意検討した結果、ポリテトラフルオロエチレン粒子と、ポリテトラフルオロエチレン粒子の表面電荷と反対の表面電荷を有する熱可塑性（共）重合体粒子とを共に凝集させることにより、熱可塑性（共）重合体粒子がポリテトラフルオロエチレン粒子の表面を効率的に覆うことを見出し、以下の熱可塑性樹脂用改質剤およびその製造方法、熱可塑性樹脂組成物を発明した。

30

すなわち、本発明の熱可塑性樹脂用改質剤の製造方法は、溶媒中で、ポリテトラフルオロエチレン（A）粒子と、前記溶媒中に分散している際のポリテトラフルオロエチレン（A）粒子の表面電荷と反対の表面電荷を有する熱可塑性（共）重合体（B）粒子とを混合して、

ポリテトラフルオロエチレン（A）粒子および熱可塑性（共）重合体（B）粒子を凝集させる凝集工程を有することを特徴とする。

本発明の熱可塑性樹脂用改質剤の製造方法においては、熱可塑性（共）重合体（B）粒子を重合によって形成する重合工程を有することができる。

40

本発明の熱可塑性樹脂用改質剤は、上述した熱可塑性樹脂用改質剤の製造方法で製造されたことを特徴とする。

本発明の熱可塑性樹脂用改質剤においては、ポリテトラフルオロエチレン（A）と熱可塑性（共）重合体（B）との合計を 100 質量%とした場合、ポリテトラフルオロエチレン（A）の含有量が 60～95 質量%であることが好ましい。

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、上述した熱可塑性樹脂用改質剤を含有することを特徴とする。

【0008】

【発明の実施の形態】

50

(熱可塑性樹脂用改質剤の製造方法)

本発明の熱可塑性樹脂用改質剤の製造方法の一例について説明する。

この製造方法では、まず、重合工程において、溶媒中に分散している際のポリテトラフルオロエチレン(A)粒子の表面電荷と反対の表面電荷を有する熱可塑性(共)重合体(B)粒子を重合によって形成させる。

次いで、凝集工程において、溶媒中で、ポリテトラフルオロエチレン(A)粒子と熱可塑性(共)重合体(B)粒子とを混合する。このとき、ポリテトラフルオロエチレン(A)粒子と熱可塑性(共)重合体(B)粒子との表面電荷は互いに反対であるから、ポリテトラフルオロエチレン(A)粒子と熱可塑性(共)重合体(B)粒子とが結合する。その結果、ポリテトラフルオロエチレン(A)粒子および熱可塑性(共)重合体(B)粒子とが凝集するので、熱可塑性樹脂用改質剤を得ることができる。

ここで、ポリテトラフルオロエチレン(A)粒子の表面電荷と反対の表面電荷とは、ポリテトラフルオロエチレン(A)粒子の表面電荷がマイナスであった場合にはプラスの表面電荷のことであり、ポリテトラフルオロエチレン(A)粒子の表面電荷がプラスであった場合にはマイナスの表面電荷のことである。

【0009】

上述した製造方法において、重合工程における重合方法としては特に限定されないが、ソープフリー重合法や乳化重合法が例示され、好ましくはソープフリー重合が好ましい。ソープフリー重合法や乳化重合法によって熱可塑性(共)重合体(B)粒子の表面電荷を、溶媒中に分散している際のポリテトラフルオロエチレン(A)粒子の表面電荷と反対にするには、熱可塑性(共)重合体(B)を重合する際に、ソープフリー重合法では適切な開始剤を、乳化重合法では適切な乳化剤を選定する。具体的には、ソープフリー重合法の場合には、開始剤として、カチオン系の開始剤であるアゾビスジハイドロクロライドを添加したり、アニオン系の開始剤である過硫酸カリウムを添加したりする。乳化重合法の場合には、乳化剤として、カチオン系の乳化剤である塩化セチルトリメチルアンモニウムを添加したり、アニオン系の乳化剤であるラウリル硫酸ナトリウムを添加したりする。粒子の表面電荷を特定する方法としては、例えば、ゼータ電位を測定する方法が挙げられる。また、酢酸カルシウムや硫酸アルミニウム等の無機塩をラテックスに添加して、凝集が確認できた場合には、ラテックス粒子の表面電荷がマイナスであると判断できる。

【0010】

凝集工程における、溶媒中でのポリテトラフルオロエチレン(A)粒子と熱可塑性(共)重合体(B)粒子との混合方法としては特に限定されない。具体的には、ポリテトラフルオロエチレン(A)粒子分散液と熱可塑性(共)重合体(B)粒子分散液を一括で混合する方法や、ポリテトラフルオロエチレン(A)粒子分散液に熱可塑性(共)重合体粒子分散液を分割して混合する方法などが挙げられる。

【0011】

また、凝集工程における好ましい方法は、熱可塑性(共)重合体(B)粒子分散液の一部をポリテトラフルオロエチレン(A)粒子分散液に添加して凝集させた後、残りの全量を添加して凝集を完結させる方法である。具体的には、熱可塑性(共)重合体粒子分散液の一部を添加して、30～95質量%のポリテトラフルオロエチレン粒子を凝集させた後、さらに残りの熱可塑性(共)重合体粒子分散液を添加して凝集を完結させることが好ましい。

【0012】

この製造方法における溶媒としては水が望ましい。また、溶媒が水である場合、少量の有機溶剤が含まれていてもよい。さらには、溶媒中には、ポリテトラフルオロエチレン(A)粒子および熱可塑性(共)重合体(B)粒子を分散させるための乳化剤が含まれていてもよい。

【0013】

<ポリテトラフルオロエチレン(A)粒子>

ポリテトラフルオロエチレン(A)は、テトラフルオロエチレンを主成分とする単量体が

重合したものである。また、ポリテトラフルオロエチレンは、所望の特性を損なわない範囲で、他の単量体が共重合されていてもよい。他の単量体としては、例えば、ヘキサフルオロプロピレン、クロロトリフルオロエチレン、フルオロアルキルエチレン、パーフルオロアルキルビニルエーテル等の含フッ素オレフィン；（メタ）アクリル酸パーフルオロアルキルエステル等の含フッ素（メタ）アクリル酸アルキルエステル；等が挙げられる。ポリテトラフルオロエチレン中の他の単量体単位含有量は、テトラフルオロエチレン単位と他の単量体単位との合計量を100質量%とした場合、10質量%以下であることが好ましい。

また、ポリテトラフルオロエチレン（A）は凝集体ではなく、平均粒子径10 $\mu$ m以下の粒子であることが望ましい。

10

#### 【0014】

<熱可塑性（共）重合体（B）粒子>

熱可塑性（共）重合体（B）粒子は、乳化重合し得る単量体が重合した重合体又は単量体混合物が重合した共重合体である。具体的には、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、メチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、塩化ビニルアルコール、ビニルブチルアルデヒド、塩化ビニリデン、酢酸ビニル、ブタジエンから選ばれる1種が重合した重合体、又は、前記単量体群から選ばれる2種以上が共重合した共重合体である。

熱可塑性（共）重合体（B）として好ましいものは、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、メチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、メチルアクリレートから選ばれる少なくとも1種を重合した重合体であり、特に好ましい重合体は、メチルメタクリレート-ブチルメタクリレート共重合体である。また、熱可塑性（共）重合体（B）としては、ガラス転移温度（T<sub>g</sub>）が40～110のもの好ましい。

20

なお、市販の熱可塑性重合体粒子で本発明に適用できるものがあれば、熱可塑性（共）重合体（B）粒子として利用しても構わない。

#### 【0015】

以上説明した熱可塑性樹脂用改質剤の製造方法では、互いに反対の表面電荷を有するポリテトラフルオロエチレン粒子および熱可塑性（共）重合体（B）粒子を混合し、凝集させているので、効率的にポリテトラフルオロエチレン（A）粒子の表面を熱可塑性（共）重合体（B）粒子で覆うことができると考えられる。その結果、ポリテトラフルオロエチレンの自己粘着性を抑制でき、高いポリテトラフルオロエチレン含有量でも粉体性状が良好な粉体を得ることができる。

30

なお、従来の製造方法、例えば、粒子径の違いから選択的に違う粒子同士を凝集させる方法では、本発明のように、効率的にポリテトラフルオロエチレン（A）粒子の表面を熱可塑性（共）重合体（B）粒子で覆うことは困難である。

#### 【0016】

（熱可塑性樹脂用改質剤）

本発明の熱可塑性樹脂用改質剤は、上述した製造方法によって製造されたものである。

この熱可塑性樹脂用改質剤においては、ポリテトラフルオロエチレン（A）と熱可塑性（共）重合体（B）との合計を100質量%とした場合、ポリテトラフルオロエチレン（A）の含有量が60～95質量%であることが好ましい。このようなポリテトラフルオロエチレン含有量であれば、流動性と、熱可塑性樹脂用改質剤を熱可塑性樹脂に配合した場合の難燃性とがともにより高くなる。

40

また、ポリテトラフルオロエチレン（A）の含有量の下限は、より好ましくは65質量%、特に好ましくは70質量%であり、上限は、より好ましくは90質量%、特に好ましくは85質量%である。

#### 【0017】

以上説明した熱可塑性樹脂用改質剤は、上述した製造方法によって製造されたものであり、ポリテトラフルオロエチレン（A）粒子に熱可塑性共重合体（B）が覆われたものであるから、高いポリテトラフルオロエチレン含有量、例えば、ポリテトラフルオロエチレン

50

含有量が 95 質量%であっても高い自由流動性を有している。

また、この熱可塑性樹脂用改質剤を、例えば、ポリカーボネート樹脂などの熱可塑性樹脂と配合することで本発明の熱可塑性樹脂組成物を得ることができる。この熱可塑性樹脂用改質剤を配合すれば、熱可塑性樹脂中でのポリテトラフルオロエチレン分散性が高くなるので、熱可塑性樹脂への添加量が少量であっても、得られる熱可塑性樹脂組成物の難燃性等の諸物性を向上させることができる。しかも、熱可塑性樹脂用改質剤の添加量は少量で済むから、熱可塑性樹脂組成物の機械的性質を損なうこともない。

熱可塑性樹脂用改質剤を含有する熱可塑性樹脂組成物は、例えば、OA機器、家電製品等のハウジング材料等の分野に適している。

【0018】

10

【実施例】

以下、実施例および比較例により本発明を更に詳しく説明するが、本発明は以下の実施例に制限されるものではない。

なお、以下の例中で、「部」とは「質量部」のことであり、「%」とは「質量%」のことである。また、全ての試薬は、特に断りがない限り、市販の良好品を使用した。

【0019】

(実施例1)

ポリテトラフルオロエチレン粒子分散液(A-1)として、市販の旭フロンポリマーズ社製フルオンAD936(固形分濃度63.0%、ポリテトラフルオロエチレンに対して5%のポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルを含むラテックス)を用いた。なお、このラテックスに酢酸カリウムを添加すると凝集することが確認されたので、表面電荷はマイナスであると判断した。

20

また、メチルメタクリレート32部、ブチルメタクリレート8部、蒸留水200部を、攪拌翼、熱電対、窒素導入口を備えた反応容器に仕込み、攪拌しながら窒素気流を通じて反応容器内の雰囲気窒素を置換した。その後、反応容器内を昇温し、内部の液温が80になった時点で、カチオン系の開始剤であるアゾビスジハイドロクロライド0.2部と蒸留水5部からなる混合液を加え、ソープフリー重合を開始させた。そして、この状態を5時間保持して重合を完結して熱可塑性(共)重合体粒子分散液(B-1)を得た。

【0020】

次いで、ポリテトラフルオロエチレン粒子分散液(A-1)75.5部に熱可塑性(共)重合体粒子分散液(B-1)40部を加え、77に昇温し、5分間攪拌混合して、ポリテトラフルオロエチレン粒子および熱可塑性(共)重合体粒子を凝集させた。さらに、熱可塑性(共)重合体粒子分散液(B-1)80部を添加して93に昇温し、15分間攪拌混合して凝集を完結させてスラリーを得た。次いで、このスラリーを熱処理後、排出し、水洗、脱水、乾燥してポリテトラフルオロエチレン含有量71%の粉粒状の熱可塑性樹脂用改質剤を得た。

30

【0021】

得られた粉粒状の熱可塑性樹脂用改質剤を以下のように評価した。評価結果を表1に示す。

(1)耐ブロッキング性評価

40

試料である粉体20gに5kgの荷重を加え、50で2時間保持して粉体ブロックを製作し、これを篩い型振動機により破壊したときの60%破壊時間を測定し、その破壊時間で耐ブロッキング性を評価した。なお、耐ブロッキング性に優れるということは、流動性に優れることを意味する。

【0022】

【表1】

	ポリテトラフルオロエチレン含有量 (%)	60%破壊時間 (秒)
実施例1	71	18
実施例2	80	125
実施例3	71	22
比較例1	60	1000以上

10

## 【0023】

また、熱可塑性樹脂（主成分：難燃PCアロイ）100部に、表2に示すような量（改質剤添加量）の熱可塑性樹脂用改質剤を添加し、シリンダー温度240℃に設定した同方向二軸押出機（（株）池貝製PCM-30）で賦形し、熱可塑性樹脂組成物のペレットを作製した。次いで、このペレットから、シリンダー温度240℃、金型温度60℃に設定した射出成形機（山城製作所（株）製SAV-60）で燃焼性試験用試験片を作製した。また、シリンダー温度240℃、金型温度60℃に設定した射出成形機（名機製作所（株）製M-100AII-DM）で物性評価用試験片を作製した。得られた試験片を以下のよう

20

## （2）燃焼性試験

UL94規格に従い、垂直型燃焼試験を実施した。試験片は1.6mm厚のものをを用いた。

## （3）アイゾット衝撃強さ試験

ASTM D256に準拠して、3.2mm厚・ノッチ付きの試験片を用いて、23℃、-30℃にて測定した。

## 【0024】

## 【表2】

改質剤	改質剤添加量 (部)	難燃性 (UL-94)	アイゾット衝撃強さ(J/m)	
			23℃	-30℃
実施例1	0.14	V-0	689	90
	0.21	V-0	815	94
	0.28	V-0	759	87
	0.42	V-0	830	98
実施例2	0.12	V-0	719	85
	0.187	V-0	790	106
	0.25	V-0	829	86
	0.37	V-0	740	98
実施例3	0.14	V-0	733	97
	0.21	V-0	725	94
	0.28	V-0	756	87
	0.42	V-0	786	91
比較例1	0.16	V-1	795	98
	0.25	V-0	807	98
	0.33	V-0	750	98
	0.50	V-0	791	97
(参考) 熱可塑性樹脂		V-2	761	106

10

20

30

40

50

## 【0025】

## (実施例2)

実施例1と同様にして、熱可塑性(共)重合体粒子分散液(B-1)を得た。そして、ポリテトラフルオロエチレン粒子分散液(A-1)104.5部に熱可塑性(共)重合体粒子分散液(B-1)31.8部を加え、77に昇温し、5分間攪拌混合して、ポリテトラフルオロエチレン粒子および熱可塑性(共)重合体粒子を凝集させた。さらに、熱可塑性(共)重合体粒子分散液(B-1)63.7部を添加して93に昇温し、15分間攪拌混合して凝集を完結させてスラリーを得た。次いで、このスラリーを熱処理後、排出し、水洗、脱水、乾燥してポリテトラフルオロエチレン含有量80%の粉粒状の熱可塑性樹脂用改質剤を得た。また、実施例1と同様にして熱可塑性樹脂組成物のペレットを得た。熱可塑性樹脂用改質剤の評価結果を表1に、熱可塑性樹脂組成物の評価結果を表2に示す。

## 【0026】

## (実施例3)

メチルメタクリレート32部、ブチルメタクリレート8部、蒸留水200部、カチオン系の乳化剤である塩化セチルトリメチルアンモニウム0.267部を、攪拌翼、熱電対、窒素導入口を備えた反応容器に仕込み、攪拌しながら窒素気流を通じて反応容器内の雰囲気窒素を置換した。その後、反応容器内を昇温し、内部の液温が80になった時点で、カチオン系の開始剤であるアゾビスジハイドロクロライド0.2部と蒸留水5部からなる混合液を加え、乳化重合を開始させた。そして、この状態を5時間保持して重合を完結して熱可塑性(共)重合体粒子分散液(B-2)を得た。

そして、ポリテトラフルオロエチレン粒子分散液(A-1)75.5部に熱可塑性(共)重合体粒子分散液(B-2)40部を加え、77に昇温し、5分間攪拌混合して、ポリテトラフルオロエチレン粒子および熱可塑性(共)重合体粒子を凝集させた。さらに、熱可塑性(共)重合体粒子分散液(B-2)80部を添加して93に昇温し、15分間攪



拌混合して凝集を完結させてスラリーを得た。次いで、このスラリーを熱処理後、排出し、水洗、脱水、乾燥してポリテトラフルオロエチレン含有量 71% の粉粒状の熱可塑性樹脂用改質剤を得た。また、実施例 1 と同様にして熱可塑性樹脂組成物のペレットを得た。熱可塑性樹脂用改質剤の評価結果を表 1 に、熱可塑性樹脂組成物の評価結果を表 2 に示す。

#### 【0027】

##### (比較例 1)

ポリテトラフルオロエチレン粒子分散液 83.3 部に、蒸留水 116.7 部を添加して、固形分 26.2% のポリテトラフルオロエチレン粒子分散液 (A-2) を得た。

ポリテトラフルオロエチレン粒子分散液 (A-2) 200 部を、攪拌翼、熱電対、窒素導入口を備えた反応容器に仕込み、攪拌しながら窒素気流を通じて反応容器内の雰囲気窒素置換した。次いで、メチルメタクリレート 16.8 部、ブチルメタクリレート 4.2 部、アニオン系の乳化剤であるラウリル硫酸ナトリウム 0.5 部を仕込み、反応容器内を昇温し、内部の液温が 70 になった時点で、アニオン系の開始剤である過硫酸カリウム 0.5 部を加え、乳化重合を開始させた。そして、この状態を 5 時間保持して重合を完結してポリテトラフルオロエチレン/熱可塑性(共)重合体ブレンド(C)を得た。

一方、7% 酢酸カルシウム水溶液 150 部を 95 に加熱し攪拌した。そして、この攪拌された酢酸カルシウム水溶液中に、ポリテトラフルオロエチレン/熱可塑性(共)重合体ブレンド(C) 100 部を徐々に滴下し、凝固させてスラリーを得た。次いで、このスラリーを熱処理後、排出し、水洗、脱水、乾燥してポリテトラフルオロエチレン含有量 60 質量% の粉体を得た。また、実施例 1 と同様にして熱可塑性樹脂組成物のペレットを得た。

熱可塑性樹脂用改質剤の評価結果を表 1 に、熱可塑性樹脂組成物の評価結果を表 2 に示す。

#### 【0028】

##### (比較例 2)

ポリテトラフルオロエチレン粒子分散液 (A-2) の量を増やしたこと以外は比較例 1 と同様にして、ポリテトラフルオロエチレン含有量 70 質量% の粉体を得ようとしたが、その製造時に全体が固化してしまったため、粉体は得られなかった。

#### 【0029】

##### (比較例 3)

メチルメタクリレート 32 部、ブチルメタクリレート 8 部、蒸留水 200 部を、攪拌翼、熱電対、窒素導入口を備えた反応容器に仕込み、攪拌しながら窒素気流を通じて反応容器内の雰囲気窒素置換した。その後、反応容器内を昇温し、内部の液温が 70 になった時点で、アニオン系の開始剤である過硫酸カリウム 0.5 部と蒸留水 5 部からなる混合液を加え、ソープフリー重合を開始させた。そして、この状態を 5 時間保持して重合を完結して熱可塑性(共)重合体粒子分散液 (B-3) を得た。

ポリテトラフルオロエチレン粒子分散液 (A-1) 76.7 部と熱可塑性(共)重合体粒子分散液 (B-3) 23.3 部とを混合したものを、95 に加熱され、攪拌された 7% 酢酸カルシウム水溶液 150 部中に徐々に滴下し、ポリテトラフルオロエチレン含有量 80 質量% の粉体を得ようとしたが、全体が固化したため、粉体は得られなかった。

#### 【0030】

実施例 1 ~ 3 の粉体状の熱可塑性樹脂用改質剤は、本発明の製造方法で製造されたものであるから、ポリテトラフルオロエチレン含有量が高いのにもかかわらず、耐ブロッキング性に優れ、粉体性状が良好な粉体であった。しかも、熱可塑性樹脂に添加した場合には、少量添加でも難燃性が発現し、しかも耐衝撃性を損なうことはなかった。

一方、比較例 1 の熱可塑性樹脂用改質剤は、ポリテトラフルオロエチレン粒子の存在下で熱可塑性(共)重合体を形成させて得たものなので、耐ブロッキング性が低かった。したがって、従来の共凝固では、ポリテトラフルオロエチレン含有量が 60 質量% 程度になると、粉体性状の良い粉体を得るのが困難であることがわかった。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 3 1 】

## 【 発 明 の 効 果 】

本発明の熱可塑性樹脂用改質剤の製造方法によれば、ポリテトラフルオロエチレン含量が高い場合でも流動性に優れ、熱可塑性樹脂や熱可塑性エラストマーに添加した際のポリテトラフルオロエチレンの分散性が高く、添加量が少量であっても難燃性等の諸物性を向上させることができる熱可塑性樹脂用改質剤を得ることができる。

また、本発明の熱可塑性樹脂用改質剤によれば、熱可塑性樹脂への添加量が少なくても、十分な難燃性および機械的性質を有する熱可塑性樹脂組成物を得ることができる。

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、難燃性および機械的特性に共に優れる。

---

フロントページの続き

(74)代理人 100108453

弁理士 村山 靖彦

(72)発明者 山本 雅人

広島県大竹市御幸町 2 0 番 1 号 三菱レイヨン株式会社大竹事業所内

(72)発明者 中山 将輝

広島県大竹市御幸町 2 0 番 1 号 三菱レイヨン株式会社大竹事業所内

(72)発明者 鳥谷 明弘

広島県大竹市御幸町 2 0 番 1 号 三菱レイヨン株式会社大竹事業所内

F ターム(参考) 4F070 AA24 AA71 AE07 AE27 DA39

4J002 AA012 AC032 BC032 BC092 BD032 BD102 BD151 BF022 BG042 BG052

GT00