

(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2012-1602

(P2012-1602A)

(43) 公開日 平成24年1月5日(2012.1.5)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 8 L 71/12 (2006.01)	C O 8 L 71/12	4 F O 7 O
C O 8 L 77/00 (2006.01)	C O 8 L 77/00	4 J O O 2
C O 8 L 51/04 (2006.01)	C O 8 L 51/04	
C O 8 K 3/00 (2006.01)	C O 8 K 3/00	
C O 8 K 5/00 (2006.01)	C O 8 K 5/00	
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 14 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2010-136246 (P2010-136246)	(71) 出願人	502163421
(22) 出願日	平成22年6月15日 (2010.6.15)		ユーエムジー・エービーエス株式会社
			東京都中央区明石町8番1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	100094400
			弁理士 鈴木 三義
		(74) 代理人	100107836
			弁理士 西 和哉
		(74) 代理人	100108453
			弁理士 村山 靖彦
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 成形用熱可塑性樹脂組成物およびその製造方法、成形品

(57) 【要約】

【課題】耐衝撃性に優れる上に良好な成形外観を有する成形品が得られ、しかも成形時に剥離が起きにくい成形用熱可塑性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】本発明の成形用熱可塑性樹脂組成物は、反応性官能基を有するポリフェニレンエーテル樹脂(A) 10～89質量部と、ポリアミド樹脂(B) 10～89質量部と、ゴム質重合体(a)に芳香族ビニル(b)単位80～100質量%とシアン化ビニル(c)単位0～20質量%がグラフト重合したグラフト重合体(C) 1～20質量部と、前記(A)(B)(C)成分の合計100質量部に対して0.01～0.7質量部の、炭素-炭素不飽和結合および反応性官能基を有する相溶化剤(D)とを含有する。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

反応性官能基を有するポリフェニレンエーテル樹脂 (A) 10 ~ 89 質量部と、
ポリアミド樹脂 (B) 10 ~ 89 質量部と、
ゴム質重合体 (a) に芳香族ビニル (b) 単位 80 ~ 100 質量%とシアン化ビニル (c) 単位 0 ~ 20 質量%がグラフト重合したグラフト重合体 (C) 1 ~ 20 質量部と、
前記 (A) (B) (C) 成分の合計 100 質量部に対して 0.01 ~ 0.7 質量部の、
炭素 - 炭素不飽和結合および反応性官能基を有する相溶化剤 (D) とを含有することを特徴とする成形用熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 2】

無機充填材 (E) を、前記 (A) (B) (C) 成分の合計 100 質量部に対して 0 質量部を超え 40 質量部以下の範囲で含有することを特徴とする請求項 1 に記載の成形用熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 3】

反応性官能基を有するポリフェニレンエーテル樹脂 (A) が、反応性官能基を有さないポリフェニレンエーテル樹脂 (A') 100 質量部に対して 0.1 ~ 5.0 質量部の、炭素 - 炭素不飽和結合および反応性官能基を有する反応性化合物を反応させて得られたことを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の成形用熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 4】

反応性官能基を有するポリフェニレンエーテル樹脂 (A) 10 ~ 89 質量部と、
ポリアミド樹脂 (B) 10 ~ 89 質量部と、
ゴム質重合体 (a) の存在下に芳香族ビニル (b) 単位 80 ~ 100 質量%とシアン化ビニル (c) 単位 0 ~ 20 質量%がグラフト重合したグラフト重合体 (C) 1 ~ 20 質量部と、
前記 (A) (B) (C) 成分の合計 100 質量部に対して 0.01 ~ 0.7 質量部の、
炭素 - 炭素不飽和結合および反応性官能基を有する相溶化剤 (D) とを溶融混練することを特徴とする成形用熱可塑性樹脂組成物の製造方法。

【請求項 5】

反応性官能基を有するポリフェニレンエーテル樹脂 (A) として、反応性官能基を有さないポリフェニレンエーテル樹脂 (A') 100 質量部に対して 0.1 ~ 5.0 質量部の、炭素 - 炭素不飽和結合および反応性官能基を有する反応性化合物を反応させて得たものを用いることを特徴とする請求項 4 に記載の成形用熱可塑性樹脂組成物の製造方法。

【請求項 6】

2 つ以上の供給口を有する押出機を用い、前記供給口のうちの一つから、反応性官能基を有さないポリフェニレンエーテル樹脂 (A') と、該ポリフェニレンエーテル樹脂 (A') 100 質量部に対して 0.1 ~ 5.0 質量部の反応性化合物とを供給し、反応させて、反応性官能基を有するポリフェニレンエーテル樹脂 (A) を得ると共に、残りの供給口から、ポリアミド樹脂 (B) とグラフト重合体 (C) と相溶化剤 (D) とを供給して、前記 (A) (B) (C) および (D) 成分を溶融混練することを特徴とする請求項 4 に記載の成形用熱可塑性樹脂組成物の製造方法。

【請求項 7】

無機充填材 (E) を、前記 (A) (B) (C) 成分の合計 100 質量部に対して 0 質量部を超え 40 質量部以下の範囲で添加することを特徴とする請求項 4 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の成形用熱可塑性樹脂組成物の製造方法。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の成形用熱可塑性樹脂組成物が成形加工されたことを特徴とする成形品。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、ポリフェニレンエーテル樹脂及びポリアミド樹脂を主成分とする成形用熱可塑性樹脂組成物およびその製造方法、成形品に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリフェニレンエーテル樹脂とポリアミド樹脂とを含有する樹脂組成物は、機械的特性、耐熱性、耐溶剤性、流動性、寸法安定性、吸湿特性等のバランスが良いことから、電気・電子・OA機器分野、機械分野、車両分野等の部品の成形材料として使用されている。しかしながら、ポリフェニレンエーテル樹脂とポリアミド樹脂とを含有する樹脂組成物は、耐衝撃性や塗装性が充分とはいえず、ABS樹脂やAES樹脂等のグラフト重合体を配合する方法が試みられてきた。

10

ところが、ポリフェニレンエーテル樹脂およびポリアミド樹脂からなる樹脂組成物とグラフト重合体とは相溶性が低いという問題を有していた。

そこで、相溶性を向上させる方法として、特許文献1, 2では、グラフト重合体とポリフェニレンエーテル樹脂と無水マレイン酸などの相溶化剤とを溶融混練し変性する方法が提案されている。

特許文献3では、グラフト重合体にカルボン酸やエポキシ基などの反応性官能基を導入する方法が提案されている。

特許文献4では、ポリフェニレンエーテル樹脂を無水マレイン酸などで変性する方法が提案されている。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特開2001-234055号公報

【特許文献2】特開平3-215553号公報

【特許文献3】特開昭63-205350号公報

【特許文献4】特開平3-45652号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

特許文献1, 2に記載の方法では、良好な成形外観を有する成形品が得られるが、グラフト重合体とポリフェニレンエーテル樹脂との変性割合をコントロールすることが難しく、特に成形品のゲート付近などの成形時に配向しやすい部分にて剥離が生じることがあった。特許文献3, 4に記載の方法では、成形外観が不充分であった。

30

本発明は、耐衝撃性に優れる上に良好な成形外観を有する成形品が得られ、しかも成形時に剥離が起きにくい成形用熱可塑性樹脂組成物およびその製造方法を提供することを目的とする。また、耐衝撃性に優れる上に良好な成形外観を有する成形品を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明は以下の態様を包含する。

40

[1] 反応性官能基を有するポリフェニレンエーテル樹脂(A)10~89質量部と、ポリアミド樹脂(B)10~89質量部と、ゴム質重合体(a)に芳香族ビニル(b)単位80~100質量%とシアン化ビニル(c)単位0~20質量%がグラフト重合したグラフト重合体(C)1~20質量部と、前記(A)(B)(C)成分の合計100質量部に対して0.01~0.7質量部の、炭素-炭素不飽和結合および反応性官能基を有する相溶化剤(D)とを含有することを特徴とする成形用熱可塑性樹脂組成物。

[2] 無機充填材(E)を、前記(A)(B)(C)成分の合計100質量部に対して0質量部を超え40質量部以下の範囲で含有することを特徴とする[1]に記載の成形用熱可塑性樹脂組成物。

[3] 反応性官能基を有するポリフェニレンエーテル樹脂(A)が、反応性官能基を有さ

50

ないポリフェニレンエーテル樹脂（A'）100質量部に対して0.1～5.0質量部の、炭素-炭素不飽和結合および反応性官能基を有する反応性化合物を反応させて得られたことを特徴とする〔1〕または〔2〕に記載の成形用熱可塑性樹脂組成物。

〔4〕反応性官能基を有するポリフェニレンエーテル樹脂（A）10～89質量部と、ポリアミド樹脂（B）10～89質量部と、ゴム質重合体（a）の存在下に芳香族ビニル（b）単位80～100質量%とシアン化ビニル（c）単位0～20質量%がグラフト重合したグラフト重合体（C）1～20質量部と、前記（A）（B）（C）成分の合計100質量部に対して0.01～0.7質量部の、炭素-炭素不飽和結合および反応性官能基を有する相溶化剤（D）とを溶融混練することを特徴とする成形用熱可塑性樹脂組成物の製造方法。

10

〔5〕反応性官能基を有するポリフェニレンエーテル樹脂（A）として、反応性官能基を有さないポリフェニレンエーテル樹脂（A'）100質量部に対して0.1～5.0質量部の、炭素-炭素不飽和結合および反応性官能基を有する反応性化合物を反応させて得たものを用いることを特徴とする〔4〕に記載の成形用熱可塑性樹脂組成物の製造方法。

〔6〕2つ以上の供給口を有する押出機を用い、前記供給口のうちの一つから、反応性官能基を有さないポリフェニレンエーテル樹脂（A'）と、該ポリフェニレンエーテル樹脂（A'）100質量部に対して0.1～5.0質量部の反応性化合物とを供給し、反応させて、反応性官能基を有するポリフェニレンエーテル樹脂（A）を得ると共に、残りの供給口から、ポリアミド樹脂（B）とグラフト重合体（C）と相溶化剤（D）とを供給して、前記（A）（B）（C）および（D）成分を溶融混練することを特徴とする〔4〕に記載の成形用熱可塑性樹脂組成物の製造方法。

20

〔7〕無機充填材（E）を、前記（A）（B）（C）成分の合計100質量部に対して0質量部を超え40質量部以下の範囲で添加することを特徴とする〔4〕～〔6〕のいずれか1項に記載の成形用熱可塑性樹脂組成物の製造方法。

〔8〕〔1〕～〔3〕のいずれか1項に記載の成形用熱可塑性樹脂組成物が成形加工されたことを特徴とする成形品。

【発明の効果】

【0006】

本発明の成形用熱可塑性樹脂組成物によれば、耐衝撃性に優れる上に良好な成形外観を有する成形品が得られ、しかも成形時に剥離が起きにくい。

30

本発明の成形用熱可塑性樹脂組成物の製造方法によれば、耐衝撃性に優れる上に良好な成形外観を有する成形品が得られ、しかも成形時に剥離が起きにくい成形用熱可塑性樹脂組成物を容易に得ることができる。

本発明の成形品は、耐衝撃性に優れる上に良好な成形外観を有する。

【発明を実施するための形態】

【0007】

< 成形用熱可塑性樹脂組成物 >

本発明の成形用熱可塑性樹脂組成物（以下、「熱可塑性樹脂組成物」と略す。）は、反応性官能基を有するポリフェニレンエーテル樹脂（A）とポリアミド樹脂（B）とグラフト重合体（C）と相溶化剤（D）とを含有するものである。

40

【0008】

（反応性官能基を有するポリフェニレンエーテル樹脂（A））

反応性官能基を有するポリフェニレンエーテル樹脂（A）（以下、「ポリフェニレンエーテル樹脂（A）」と略すことがある。）は、反応性官能基を有するポリフェニレンエーテル樹脂である。本発明において、反応性官能基とは、ポリアミド樹脂（B）の末端アミノ基またはカルボキシ基と反応して結合しうる官能基のことであり、具体的には、カルボキシ基、エポキシ基、アミノ基、メルカプト基、シリル基、水酸基、無水ジカルボキシ基のいずれかのことである。これらの中でも、無水ジカルボキシ基が好ましい。

ポリフェニレンエーテル樹脂（A）は、2種類以上の反応性官能基を有しても構わない。

50

【 0 0 0 9 】

具体的に、ポリフェニレンエーテル樹脂（A）は、反応性官能基を有さないポリフェニレンエーテル樹脂（A'）の一部または全部に反応性官能基をグラフト反応や共重合等によって導入したポリフェニレンエーテル樹脂である。

このようなポリフェニレンエーテル樹脂（A）の製造方法は特に限定されないが、例えば、ラジカル重合開始剤の存在下または非存在下、炭素 - 炭素不飽和結合（すなわち炭素 - 炭素二重結合または炭素 - 炭素三重結合）および反応性官能基を有する反応性化合物と、反応性官能基を有さないポリフェニレンエーテル樹脂（A'）とを溶融混練し、グラフト反応させる方法が採用される。

【 0 0 1 0 】

反応性官能基を有さないポリフェニレンエーテル樹脂（A'）の具体例としては、ポリ（2，6 - ジメチル - 1，4 - フェニレンエーテル）、ポリ（2，6 - ジエチル - 1，4 - フェニレンエーテル）、ポリ（2，6 - ジプロピル - 1，4 - フェニレンエーテル）、ポリ（2 - メチル - 6 - イソプロピル - 1，4 - フェニレンエーテル）、ポリ（2，6 - ジメトキシ - 1，4 - フェニレンエーテル）、ポリ（2，6 - ジクロロメチル - 1，4 - フェニレンエーテル）、ポリ（2，6 - ジフェニル - 1，4 - フェニレンエーテル）、ポリ（2，6 - ジニトリル - 1，4 - フェニレンエーテル）、ポリ（2，6 - ジクロル - 1，4 - フェニレンエーテル）、ポリ（2，5 - ジメチル - 1，4 - フェニレンエーテル）などが挙げられる。これらは、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【 0 0 1 1 】

好ましいポリフェニレンエーテル樹脂（A'）としては、例えば、2，6 - ジメチル - 1，4 - フェニレンエーテル単位からなる単独重合体、前記単位と2，3，6 - トリメチル - 1，4 - フェニレンエーテル単位とのランダム共重合体が挙げられる。

【 0 0 1 2 】

反応性化合物としては、例えば、無水マレイン酸、マレイン酸、フマル酸、ビニルオキシラン、アリルアミン、ビニルメルカプタン、ビニルアルコールなどが挙げられる。これらの中でも、ポリフェニレンエーテル樹脂（A'）との反応性、コストの点から、無水マレイン酸、マレイン酸が好ましい。

【 0 0 1 3 】

ポリフェニレンエーテル樹脂（A）の製造において、反応性化合物の添加量は、ポリフェニレンエーテル樹脂100質量部に対し、好ましくは0.1～5.0質量部、より好ましくは0.3～1.5質量部であり、さらに好ましくは0.6～1.5質量部である。反応性化合物の添加量が前記下限値以上であれば、ポリフェニレンエーテル樹脂（A）とポリアミド樹脂（B）の相溶性がより高くなる。しかし、前記上限値を超えて使用しても、それ以上の相溶性の向上が見られず、耐衝撃性や剛性などの機械的物性の低下、分解、変色等が生じるおそれがある。

【 0 0 1 4 】

ポリフェニレンエーテル樹脂（A）の含有量は、（A）（B）（C）成分の合計100質量部に対し、10～89質量部、好ましくは30～70質量部である。ポリフェニレンエーテル樹脂（A）の含有量が前記下限値未満では、耐熱性、寸法安定性、吸湿特性の少なくとも1つが低くなり、ポリフェニレンエーテル樹脂（A）およびポリアミド樹脂（B）の両方を含むことによる効果が発揮されないことがある。一方、ポリフェニレンエーテル樹脂（A）の含有量が前記上限値を超えると、流動性が低くなり、成形用として不適切になることがある。

【 0 0 1 5 】

（ポリアミド樹脂（B））

ポリアミド樹脂（B）としては、例えば、ジアミンとジカルボン酸とから得られるポリアミドが挙げられる。ここで、ジアミンとしては、例えば、エチレンジアミン、ジアミノブタン、ヘキサメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、2

10

20

30

40

50

、2、4 - および 2、4、4 - トリメチルヘキサメチレンジアミン、1、3 - および 1、4 - ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、ビス(p - アミノシクロヘキシル)メタン、メタキシリレンジアミン、パラキシリレンジアミンなどの脂肪族、脂環族、芳香族ジアミンが挙げられる。ジカルボン酸としては、例えば、アジピン酸、スベリン酸、セバシン酸、シクロヘキサジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸などの脂肪族、脂環族、芳香族ジカルボン酸が挙げられる。

また、ポリアミド樹脂(B)としては、例えば、ε - カプロラクタム、ω - ドデカラクタムなどのラクタム類の開環重合によって得られるポリアミド、6 - アミノカプロン酸、11 - アミノウンデカン酸、12 - アミノドデカン酸などから得られるポリアミドおよびこれらの共重合ポリアミド、混合ポリアミド、さらにはポリアミドをハードセグメントとし、かつポリエーテルをソフトセグメントとするポリアミドエラストマーなどが挙げられる。

【0016】

これらのうち、工業的に安価かつ大量に製造されていることから、ポリカプロアミド(ナイロン6)、ポリドデカアミド(ナイロン12)、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アジパミド(ナイロン66)、ポリヘキサメチレンセバカミド(ナイロン610)、およびこれらの共重合体、例えばナイロン6/66(“/”印は共重合体であることを意味する。)、ナイロン6/610、ナイロン6/12、ナイロン66/12、ナイロン6/66/610/12、およびこれらの混合体などが好ましい。また、ビス(p - アミノシクロヘキシル)メタン/テレフタル酸/イソフタル酸系のポリアミドも好ましい。

【0017】

ポリアミド樹脂(B)の含有量は、(A)(B)(C)成分の合計100質量部に対し、10~89質量部、好ましくは30~70質量部である。ポリアミド樹脂(B)の含有量が前記下限値未満であると、流動性が低くなり、成形用として不適切になることがあり、前記上限値を超えると、耐熱性、寸法安定性、吸湿特性の少なくとも1つが低くなり、ポリフェニレンエーテル樹脂(A)およびポリアミド樹脂(B)の両方を含むことによる効果が発揮されないことがある。

【0018】

(グラフト重合体(C))

グラフト重合体(C)は、ゴム質重合体(a)に芳香族ビニル(b)単位とシアン化ビニル(c)単位とをグラフト重合したものである。なお、シアン化ビニル(c)単位は任意成分である。

【0019】

ゴム質重合体(a)としては、例えば、ブタジエンゴム、スチレン - ブタジエンゴム、アクリロニトリル - ブタジエンゴム、イソプレングム、クロロプレングム、ブチルゴム、エチレン - プロピレングム、アクリルゴム、エピクロルヒドリンゴム、ジエン - アクリル複合ゴム、シリコーン(ポリシロキサン) - アクリル複合ゴム、エチレン - プロピレン - 非共役ジエンゴムなどが挙げられる。これらの中では、得られる熱可塑性樹脂組成物を成形した成形品の耐衝撃性がより高くなることから、ブタジエンゴム、スチレン - ブタジエンゴム、アクリロニトリル - ブタジエンゴム、アクリルゴム、ジエン - アクリル複合ゴム、シリコーン - アクリル複合ゴム、エチレン - プロピレン - 非共役ジエンゴムが好ましい。

【0020】

芳香族ビニル(b)としては、例えば、スチレン、α - メチルスチレン、o - , m - もしくは p - メチルスチレン、ビニルキシレン、p - t e r t - ブチルスチレン、エチルスチレン等が挙げられ、中でも、スチレン、α - メチルスチレンが好ましい。これら芳香族ビニルは、1種を単独で使用してもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。

シアン化ビニル(c)としては、例えば、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等が挙げられる。シアン化ビニルは、1種を単独で使用してもよいし、2種以上を混合して用

10

20

30

40

50

いてもよい。

【0021】

グラフト重合体(C)は、ゴム質重合体(a)の含有量が20~80質量部であることが好ましく、40~75質量部であることが好ましい。グラフト重合体(C)において、ゴム質重合体(a)の含有量が前記下限値以上であれば、得られる熱可塑性樹脂組成物の耐衝撃性がより高くなり、前記上限値以下であれば、ポリフェニレンエーテル樹脂(A)との相溶性がより高くなる。

芳香族ビニル(b)単位とシアン化ビニル(c)単位との合計に対し、芳香族ビニル(b)単位の割合は80~100質量%でシアン化ビニル(c)単位0~20質量%であり、好ましくは、芳香族ビニル(b)単位90~100質量%でシアン化ビニル(c)単位0~10質量%である。

芳香族ビニル(b)単位とシアン化ビニル(c)単位の割合が、前記範囲内であれば、得られる熱可塑性樹脂組成物の耐衝撃性、塗装性、成形外観、ポリフェニレンエーテル樹脂(A)との相溶性がより高くなる。

【0022】

グラフト重合体(C)を得る際のグラフト重合は、例えば、まず、乳化重合にて製造されたゴム質重合体(a)を攪拌翼ジャケット付き反応容器に仕込み、次に、グラフト重合させる単量体の全量または一部を数回に分けて一括または連続して滴下し、攪拌しながら40~70にて、5~60分間放置したのち、更に開始剤を添加することにより行うことができる。これにより、添加した単量体がゴム質重合体(a)に含浸し、ゴム質重合体(a)内および表面にて重合して、グラフト重合体(C)となる。

グラフト重合方法については特に制限はなく、塊状重合、溶液重合、塊状懸濁重合、懸濁重合および乳化重合のいずれであってもよい。

【0023】

グラフト重合体(C)の含有量は、(A)(B)(C)の合計100質量部に対し、1~20質量部、好ましくは3~12質量部である。グラフト重合体(C)の含有量が前記下限値未満では耐衝撃性が低くなる傾向にあり、20質量部を超えると、耐熱性、機械的特性が低くなり、ポリフェニレンエーテル樹脂(A)およびポリアミド樹脂(B)の両方を含むことによる効果が発揮されないことがある。

【0024】

(相溶化剤(D))

相溶化剤(D)は、炭素-炭素不飽和結合(すなわち炭素-炭素二重結合または炭素-炭素三重結合)と反応性官能基を有する反応性化合物である。ここで、反応性化合物としては、ポリフェニレンエーテル樹脂(A)を得る際に使用するものと同様のものを使用できる。ただし、同一の化合物である必要はない。

相溶化剤(D)は、必要に応じて2種以上組み合わせて使用してもよい。また、相溶化剤(D)に各種のラジカル重合開始剤を併用してもよい。

【0025】

相溶化剤(D)の含有量は、(A)(B)(C)成分の合計100質量部に対し、0.01~0.7質量部、好ましくは0.03~0.5質量部、より好ましくは0.06~0.15質量部である。相溶化剤(D)の含有量が前記下限値未満であると、得られる熱可塑性樹脂組成物の成形外観が損なわれ、前記上限値を超えて使用すると、耐衝撃性、強度などの機械物性の低下や分解、変色等が生じるだけでなく、成形品のゲート近辺に剥離の不良現象が生じる。

【0026】

(無機充填材(E))

熱可塑性樹脂組成物は、無機充填材(E)を含有してもよい。

無機充填材(E)としては、例えば、ガラス繊維、炭素繊維等の無機繊維、該無機繊維を金属コーティングしたもの、ウォラストナイト、タルク、マイカ、ガラスフレーク、ガラスビーズ、チタン酸カリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、カーボンブラック

10

20

30

40

50

、ケッチェンブラック等の無機物、鉄、銅、亜鉛、アルミニウム等の金属や合金、およびそれらの酸化物の繊維、粉末などが挙げられる。これらの中でも、少ない配合で高い剛性が得られることからウォラストナイト、ガラス繊維、炭素繊維などの繊維状無機充填剤が好ましく、剛性と耐衝撃性能のバランスから炭素繊維がより好ましい。上記無機充填材は1種を単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0027】

無機充填材(E)は、その表面をカップリング剤(例えば、シラン系カップリング剤、チタネート系カップリング剤)などの表面処理剤で処理して用いることもできる。

また、ガラス繊維、炭素繊維は、エチレン-酢酸ビニル共重合体などの熱可塑性樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂で被覆あるいは集束されていてもよい。

10

【0028】

熱可塑性樹脂組成物が無機充填材(E)を含有する場合、その含有量は、(A)(B)(C)成分の合計100質量部に対し、0質量部を超え40質量部以下であることが好ましく、5質量部以上25質量部以下であることがより好ましい。無機充填材(E)の含有量が前記上限値を超えると、成形性や成形外観が損なわれることがある。

【0029】

(他の添加剤)

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、その物性を損なわない範囲で、他の添加剤、例えば、滑剤、顔料、染料、酸化劣化防止剤、耐候剤、離型剤、可塑剤、帯電防止剤を含有することができる。

20

【0030】

<熱可塑性樹脂組成物の製造方法>

本発明の熱可塑性樹脂組成物の製造方法は、ポリフェニレンエーテル樹脂(A)とポリアミド樹脂(B)とグラフト重合体(C)と相溶化剤(D)とを溶融混練する方法である。

溶融混練に用いる溶融混練装置としては、一軸押出機、二軸押出機、バンバリーミキサー、ローラー、ニーダー等が挙げられ、中でも、汎用性の点から、一軸押出機、二軸押出機が好ましい。

【0031】

30

溶融混練の際の各成分の供給方法には特に決まりはないが、相溶性向上の点から、相溶化剤(D)をグラフト重合体(C)の全量または一部と共に供給し、溶融混練することが好ましい。

相溶化剤(D)をグラフト重合体(C)の全量または一部と共に供給し、溶融混練する場合には、2つ以上の供給口を有する押出機を用い、前記供給口のうちの一つ(第一供給口)から、ポリフェニレンエーテル樹脂(A)、グラフト重合体(C)および相溶化剤(D)を添加し、残りの供給口(第二供給口、第三供給口・・・)からポリアミド樹脂(B)を供給し、溶融混練する方法(第1の製造方法)が好ましい。

ここで、相溶性をより向上させるために、第一供給口が最も上流側で、第二供給口、第三供給口・・・の順で下流側に配置されていることが好ましい。

40

【0032】

溶融混練の際の加熱温度は250~320であることが好ましい。加熱温度が前記下限値以上であれば、各成分を十分な溶融状態とすることができ、混合性を向上させることができ、前記上限値以下であれば、各成分の熱劣化を抑制できる。

【0033】

また、押出機を用いて、ポリフェニレンエーテル樹脂(A)を調製し、そのポリフェニレンエーテル樹脂(A)を、ポリアミド樹脂(B)、グラフト重合体(C)および相溶化剤(D)に溶融混練してもよい。

具体的には、2つ以上の供給口を有する押出機を用い、第一供給口から、反応性官能基を有さないポリフェニレンエーテル樹脂(A')と反応性化合物とを供給してポリフェニ

50

レンエーテル樹脂（Ａ）を得ると共に、残りの供給口から、ポリアミド樹脂（Ｂ）とグラフト重合体（Ｃ）と相溶化剤（Ｄ）とを供給して、（Ａ）（Ｂ）（Ｃ）および（Ｄ）成分を溶融混練する方法（第２の製造方法）であってもよい。

第２の製造方法を適用すると、事前にポリフェニレンエーテル樹脂（Ａ）を調製しておく必要がないため、製造時のロスが少なくなり、生産性が向上する。また、ポリフェニレンエーテル樹脂（Ａ）とグラフト重合体（Ｃ）との相溶化剤（Ｄ）による変性割合をコントロールしやすく、相溶性がより高くなる。

【００３４】

押出機内でポリフェニレンエーテル樹脂（Ａ）を調製する場合、反応性官能基を有さないポリフェニレンエーテル樹脂（Ａ'）１００質量部に対して反応性化合物を０．１～５．０質量部添加することが好ましい。反応性化合物の添加量が０．１質量部以上であれば、十分な量の反応性官能基を付加させることができ、ポリフェニレンエーテル樹脂（Ａ）とポリアミド樹脂（Ｂ）の相溶性をより向上させることができ、一方、５．０質量部以下であれば、機械的物性の低下、分解、変色を防止できる。

また、ポリフェニレンエーテル樹脂（Ａ'）と反応性化合物との反応を促進するために、ラジカル重合開始剤を添加してもよい。

【００３５】

第１の製造方法および第２の製造方法において、無機充填材（Ｅ）を熱可塑性樹脂組成物に含有させる場合には、どのタイミングで無機充填材（Ｅ）を添加しても構わないが、無機充填材（Ｅ）の破砕を防止する点では、第三供給口より無機充填材（Ｅ）を供給することが好ましい。

【００３６】

また、第１の製造方法および第２の製造方法において、ポリフェニレンエーテル樹脂（Ａ）の供給量は１０～８９質量部、ポリアミド樹脂（Ｂ）の供給量は１０～８９質量部、グラフト重合体（Ｃ）の供給量は１～２０質量部、相溶化剤（Ｄ）の供給量は、（Ａ）（Ｂ）（Ｃ）成分の合計１００質量部に対して０．０１～０．７質量部である。その数値範囲の理由は、熱可塑性樹脂組成物における各成分の含有量の数値範囲の理由と同様である。

【００３７】

本発明における熱可塑性樹脂組成物では、ポリフェニレンエーテル樹脂（Ａ）に反応性を持たせた上で、相溶化剤（Ｄ）の存在下でグラフト重合体（Ｃ）と混合するため、これらが十分に相溶する。また、ポリアミド樹脂（Ｂ）についても、相溶化剤（Ｄ）によりグラフト重合体（Ｃ）との相溶性が向上する。したがって、良好な成形外観を有する成形品が得られ、しかも成形時に剥離が起きにくい。さらに、ポリフェニレンエーテル樹脂（Ａ）およびポリアミド樹脂（Ｂ）に相溶させた状態で、グラフト重合体（Ｃ）が共存するため、耐衝撃性に優れる。

【００３８】

< 成形品 >

本発明の成形品は、上記熱可塑性樹脂組成物が成形加工されたものである。

熱可塑性樹脂組成物の成形加工法としては、例えば、射出成形法、射出圧縮成形機法、押出法、ブロー成形法、真空成形法、圧空成形法、カレンダー成形法およびインフレーション成形法等が挙げられる。これらの中でも、量産性に優れ、高い寸法精度の成形品を得ることができるため、射出成形法、射出圧縮成形法が好ましい。

本発明の成形品は、耐衝撃性に優れる上に良好な成形外観を有するため、電気部品、電子部品、機械部品および車両部品として好適に使用できる。

【実施例】

【００３９】

以下に、本発明の実施例を示すが、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。

[反応性官能基を有するポリフェニレンエーテル樹脂（Ａ１）の製造]

反応性官能基を有さないポリフェニレンエーテル樹脂（三菱エンジニアプラスチックス

10

20

30

40

50

(株)製「ユピエース P X 1 0 0 F」) 1 0 0 質量部とポリフェニレンエーテル樹脂に対して 1 . 0 質量部の無水マレイン酸とを、シリンダー温度を 3 0 0 とした二軸押出機(池貝鉄工製 P C M - 3 0)を用いて溶融混練し、ペレット化して、反応性官能基を有するポリフェニレンエーテル樹脂(A 1)(表中では、「P P E (A 1)」と表記する。)を得た。

【 0 0 4 0 】

[反応性官能基を有するポリフェニレンエーテル樹脂(A 2)の製造]

ポリフェニレンエーテル樹脂(A 1)の製造時の無水マレイン酸を 0 . 5 質量部とした以外は、ポリフェニレンエーテル樹脂(A 1)の製造方法と同様にして、反応性官能基を有するポリフェニレンエーテル樹脂(A 2)(表中では、「P P E (A 2)」と表記する。)を得た。

10

【 0 0 4 1 】

[反応性官能基を有するポリフェニレンエーテル樹脂(A 3)の製造]

ポリフェニレンエーテル樹脂(A 1)の製造時の無水マレイン酸を 2 . 0 質量部とした以外は、ポリフェニレンエーテル樹脂(A 1)の製造方法と同様にして、反応性官能基を有するポリフェニレンエーテル樹脂(A 3)(表中では、「P P E (A 3)」と表記する。)を得た。

【 0 0 4 2 】

[ポリアミド樹脂(B)]

ポリアミド樹脂(B)として、宇部興産(株)製ポリアミド 6 「 1 0 1 3 B 」(表中では、「P A 6 」と表記する。)を使用した。

20

【 0 0 4 3 】

[グラフト重合体(C 1)の製造]

エチレン - プロピレン - 非共役ジエン系ゴム質重合体ラテックス 7 0 部(固形分換算)、イオン交換水 1 5 5 部(エチレン - プロピレン - 非共役ジエン系ゴム質重合体ラテックス中の水も含む)、ピロリン酸ナトリウム 0 . 1 5 部、硫酸第一鉄七水塩 0 . 0 0 6 部、およびフラクトース 0 . 3 5 部を仕込み、内温を 8 0 に保った。

これに、スチレン 2 8 . 5 部、アクリロニトリル 1 . 5 部からなる単量体混合物とクメンハイドロパーオキサイド 0 . 6 部とを、各々別の供給口から 1 4 0 分かけて同時に滴下して重合を行った。この間、内温は 8 0 で一定に制御した。

30

滴下終了後、さらに 1 0 0 分間 8 0 のまま保持した後に冷却して重合を終了して、グラフト重合体ラテックスを得た。

得られたグラフト重合体ラテックスに酸化防止剤を添加し、硫酸を添加して固形分を析出させ、洗浄、脱水、乾燥の工程を経て、粉末状のグラフト重合体(C 1)(表中では、「A E S (C 1)」と表記する。)を得た。

【 0 0 4 4 】

[グラフト重合体(C 2)の製造]

グラフト重合体(C 1)の製造におけるスチレン 2 8 . 5 部、アクリロニトリル 1 . 5 部を、スチレン 2 7 . 0 質量部、アクリロニトリル 3 . 0 質量部に変更した以外は、グラフト重合体(C 1)と同様にして重合を行い、グラフト重合体(C 2)(表中では、「A E S (C 2)」と表記する。)を得た。

40

【 0 0 4 5 】

[グラフト重合体(C 3)の製造]

グラフト重合体(C 1)の製造におけるスチレン 2 8 . 5 部、アクリロニトリル 1 . 5 質量部の代わりに、スチレン 3 0 . 0 質量部に変更した以外は、グラフト重合体(C 1)と同様にして重合を行い、グラフト重合体(C 3)(表中では、「E S (C 3)」と表記する。)を得た。

【 0 0 4 6 】

[相溶化剤(D)]

相溶化剤(D)として、無水マレイン酸を使用した。

50

【 0 0 4 7 】

[無機充填材 (E)]

無機充填材 (E) として、三菱レイヨン (株) 製炭素繊維「 T R 0 6 N E 」 (表中では、「 C F (E) 」と表記する。) を使用した。

【 0 0 4 8 】

[実施例 1 ~ 7、実施例 9 ~ 1 0、比較例 1 ~ 6]

上流側から第一供給口、第二供給口および第三供給口を有する二軸押出し機 (神戸製鋼製「 K T X - 3 0 」) を使用し、表 1、表 2 および表 3 に示す配合量で、第一供給口より (A) (C) (D) 成分を供給し、第二供給口より (B) 成分を供給し、第三供給口より (E) 成分を供給した。そして、加熱温度 3 0 0 、スクリュー回転数 3 2 0 回転 / 分で熔融混練して、熱可塑性樹脂組成物のペレットを得た。

10

【 0 0 4 9 】

[実施例 8]

上流側から第一供給口、第二供給口および第三供給口を有する二軸押出し機 (神戸製鋼製「 K T X - 3 0 」) を使用し、表 2 に示す配合量で、第一供給口よりポリフェニレンエーテル樹脂と反応性化合物として無水マレイン酸 0 . 5 質量部とを供給し、第二供給口より (B) (C) (D) 成分を供給し、第三供給口より (E) 成分を供給した。そして、加熱温度 3 0 0 、スクリュー回転数 3 2 0 回転 / 分で熔融混練して、熱可塑性樹脂組成物のペレットを得た。

20

【 0 0 5 0 】

得られた熱可塑性樹脂組成物を射出成形して、シャルピー衝撃強さ、曲げ物性、成形品のゲート付近の剥離の有無、成形外観を以下のように評価した。評価結果を表 1 , 2 , 3 に示す。

【 0 0 5 1 】

[曲げ物性]

I S O 試験法 1 7 8 に準拠し、測定温度 2 3 、試験片厚さ 4 m m で、曲げ強度 (M P a) および曲げ弾性率 (M P a) を測定した。

[シャルピー衝撃強さ]

I S O 試験法 1 7 9 に準拠し、測定温度 2 3 、試験片の厚さ 4 m m で、V ノッチ付きシャルピー衝撃強さ (k J / m ²) を測定した。

30

【 0 0 5 2 】

[ゲート付近の剥離]

サイドゲートを有する金型を用い、得られた熱可塑性樹脂組成物を射出成形して、1 0 0 m m × 1 0 0 m m × 3 m m の試験片を作製し、その試験片のゲート付近の状態と金型表面を観察し、以下の基準で評価した。

：良好

○：わずかに剥離形態が見られるが、金型に付着物はない。

×：剥離形態がみられ、金型に付着物がある。

【 0 0 5 3 】

[成形外観]

得られた熱可塑性樹脂組成物を射出成形して、1 0 0 m m × 1 0 0 m m × 3 m m の試験片を作製し、その試験片の表面を目視により観察し、以下の基準で評価した。

：平滑で光沢のある良好な成形外観を有する。

○：平滑な成形外観が得られるが、光沢が無い。

×：光沢が無く、フローマークなどの外観不良が見られる。

40

【 0 0 5 4 】

【表 1】

実施例番号		1	2	3	4	5
PPE(A1)	質量部	45				
PA6(B)	質量部	45				
AES(C1)	質量部	10				
無水マレイン酸(D)	質量部	0.1	0.01	0.05	0.1	0.5
CF(E)	質量部	—	10			
シャルピー衝撃強さ	kJ/m ²	13	7.4	8.0	6.9	5.2
曲げ物性(強度)	MPa	94	204	205	204	180
曲げ物性(弾性率)	MPa	2230	7220	7220	7400	7000
ゲート付近の剥離		◎	○	◎	◎	◎
成形外観		◎	○	○	◎	◎

10

【 0 0 5 5 】

【表 2】

実施例番号		6	7	8	9	10
PPE(PX100F)	質量部	—	—	45	—	—
PPE(A1)	質量部	45	45	—	—	—
PPE(A2)	質量部	—	—	—	45	—
PPE(A3)	質量部	—	—	—	—	45
PA6(B)	質量部	45				
AES(C1)	質量部	—	—	10	10	10
AES(C2)	質量部	10	—	—	—	—
ES(C3)	質量部	—	10	—	—	—
無水マレイン酸(D)	質量部	0.1				
CF(E)	質量部	10				
シャルピー衝撃強さ	kJ/m ²	6.2	7.3	7.1	7.6	5.8
曲げ物性(強度)	MPa	205	203	205	194	190
曲げ物性(弾性率)	MPa	7450	7300	7380	7100	7320
ゲート付近の剥離		◎	◎	◎	◎	◎
成形外観		◎	◎	◎	◎	◎

20

30

【 0 0 5 6 】

【表 3】

比較例番号		1	2	3	4	5	6
PPE(PX100F)	質量部	—	—	—	50	45	45
PPE(A1)	質量部	45	45	45	—	—	—
PA6(B)	質量部	45	45	45	50	45	45
AES(C1)	質量部	10	10	10	—	10	10
無水マレイン酸(D)	質量部	1	—	1	0.5	0.5	1
CF(E)	質量部	—	10				
シャルピー衝撃強さ	kJ/m ²	8.0	7.1	4.5	3.6	5.1	4.7
曲げ物性(強度)	MPa	80	198	180	215	206	197
曲げ物性(弾性率)	MPa	2180	7200	7250	8000	7700	7550
ゲート付近の剥離		×	○	×	◎	×	×
成形外観		◎	×	◎	◎	○	○

40

【 0 0 5 7 】

表 1 および表 2 に示すように、実施例 1 ~ 10 では、耐衝撃性および曲げ物性に優れる

50

上に、高度な成形外観を有し、しかも成形時に剥離を生じていなかった。

これに対し、表 3 に示すように、相溶化剤 (D) の添加量が本発明の範囲を超えている比較例 1, 3 では、ゲート付近にて剥離が生じ、特に比較例 3 では耐衝撃性が低かった。

相溶化剤 (D) の添加量が本発明の範囲未満の比較例 2 では、良好な成形外観が得られなかった。

グラフト重合体 (C) を配合しなかった比較例 4 では、耐衝撃性が不十分であった。

反応性官能基を有するポリフェニレンエーテル樹脂の代わりに反応性官能基を有さないポリフェニレンエーテル樹脂を使用した比較例 5, 6 では、ゲート付近にて剥離が生じた。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)
C 0 8 J 3/20 (2006.01) C 0 8 J 3/20 C E Z Z

(72)発明者 内藤 吉孝

山口県宇部市大字沖宇部 5 2 5 - 1 4 ユーエムジー・エービーエス株式会社宇部工場内

(72)発明者 手塚 康一

山口県宇部市大字沖宇部 5 2 5 - 1 4 ユーエムジー・エービーエス株式会社宇部工場内

F ターム(参考) 4F070 AA52 AA54 AB01 AC04 AC11 AC40 AC76 AD02 AE01 AE30

FA03 FA17 FB05 FB06 FB07 FC06

4J002 BN143 BN153 CH07W CL00X CL01X CL03X CL05X DA017 DA037 DE097

DE107 DE117 DE147 DE187 DE237 DJ007 DJ047 DJ057 DL007 EC036

EF076 EL146 EN026 EV026 EX016 FA047 FD017 FD206 GM00 GN00

GQ00