(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第3613888号

(P3613888)

(45)発行日　平成17年1月26日(2005.1.26)　(24)登録日　平成16年11月12日(2004.11.12)

(51)Int.Cl.[7]	F I
C08L 23/10	C08L 23/10
C08L 53/02	C08L 53/02
C08L 71/12	C08L 71/12

請求項の数 6　(全 12 頁)

(21)出願番号　特願平8-137757
(22)出願日　平成8年5月9日(1996.5.9)
(65)公開番号　特開平9-302167
(43)公開日　平成9年11月25日(1997.11.25)
審査請求日　平成15年1月20日(2003.1.20)

(73)特許権者　303046314
旭化成ケミカルズ株式会社
東京都千代田区有楽町一丁目１番２号
(74)代理人　100075498
弁理士　野崎　錦也
(72)発明者　坂田　稔
千葉県袖ヶ浦市中袖５－１　旭化成工業株式会社内
(72)発明者　庄司　修
千葉県袖ヶ浦市中袖５－１　旭化成工業株式会社内

審査官　三谷　祥子

最終頁に続く

(54)【発明の名称】樹脂組成物の製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

（ａ）ポリフェニレンエーテル系樹脂５５～１０重量％と

（ｃ）ポリプロピレン系樹脂４５～９０重量％、および上記（ａ）、（ｃ）成分の合計１００重量部に対して、

（ｂ）成分として、共役ジエン化合物の１，２－ビニル結合もしくは３，４－ビニル結合量が５８～８０％である少なくとも１個の共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックＢと少なくとも１個のビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックＡとからなるブロック共重合体を、水素添加してなる水添ブロック共重合体５～３０重量部を含む樹脂組成物を製造する方法において（ａ）成分と（ｂ）成分の溶融混練物に、（ｃ）成分を添加し、さらに溶融混練することを特徴とする樹脂組成物の製造方法。

【請求項２】

（ａ）成分のポリフェニレンエーテル系樹脂が、ポリ（２，６－ジメチル－１，４－フェニレンエーテル）である請求項１に記載の樹脂組成物の製造方法。

【請求項３】

（ｂ）成分の水添ブロック共重合体の水添率が、５０％以上である請求項１に記載の樹脂組成物の製造方法。

【請求項４】

（ｂ）成分の水添ブロック共重合体のビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックＡが、ポリスチレンである請求項１に記載の樹脂組成物の製造方法。

【請求項５】
（ｃ）成分のポリプロピレン系樹脂のメルトフローレートが、０．０１～３００ｇ／１０分である請求項１に記載の樹脂組成物の製造方法。
【請求項６】
二軸押出機を用いて第一原料供給口より（ａ）成分と（ｂ）成分を供給し溶融混練を行い、第二原料供給口より（ｃ）成分を供給し（ａ）、（ｂ）成分の溶融混練状態の組成物に加え、さらに溶融混練を続けて行う請求項１～５のいずれか１項に記載の樹脂組成物の製造方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は電気・電子分野、自動車分野、その他の各種工業材料分野で利用できる耐油性、耐薬品性、耐熱性、耐衝撃性、剛性に優れ、さらには耐熱材料としての耐久性（耐熱クリープ）に優れた樹脂組成物の製造方法に関するものである。
【０００２】
【従来の技術】
ポリフェニレンエーテルは、機械的特性、電気特性、耐熱性、低温特性、吸水性が低くかつ寸法安定性に優れるものの、成形加工性や耐衝撃性に劣る欠点を有するため、ポリスチレン、ハイインパクトポリスチレンとブレンドすることによりこれらの問題点を改良し、例えば電気・電子部品、事務機器ハウジング、自動車部品、精密部品、各種工業部品等の樹脂組成物として広く利用されている。
しかしながら、このポリフェニレンエーテルとハイインパクトポリスチレンからなる古典的なポリフェニレンエーテル樹脂組成物（米国特許第３３８３４３５号明細書）は、耐衝撃性が改善されるものの、耐薬品性に劣る欠点を有している。
【０００３】
このため、例えば、米国特許第３３６１８５１号公報明細書では、ポリフェニレンエーテルをポリオレフィンとブレンドすることにより、耐溶剤性、耐衝撃性を改良する提案がなされ、米国特許第３９９４８５６号明細書には、ポリフェニレンエーテルまたはポリフェニレンエーテルおよびスチレン系樹脂を水添ブロック共重合体とブレンドすることによる耐衝撃性、耐溶剤性の改良に関する記載があり、米国特許第４１４５３７７号明細書には、ポリフェニレンエーテルまたはポリフェニレンエーテルおよびスチレン系樹脂をポリオレフィン／水添ブロック共重合体＝２０～８０重量部／８０～２０重量部からなる予備混合物および水添ブロック共重合体とブレンドすることによる耐衝撃性、耐溶剤性の改良に関する記載がある。
【０００４】
さらに米国特許第４１６６０５５号明細書および米国特許第４２３９６７３号明細書には、ポリフェニレンエーテルを水添ブロック共重合体およびポリオレフィンとブレンドすることによる耐衝撃性の改良が記載されている。そして米国特許第４３８３０８２号明細書およびヨーロッパ公開特許第１１５７１２号明細書ではポリフェニレンエーテルをポリオレフィンおよび水添ブロック共重合体とブレンドすることにより耐衝撃性を改良するという記載がなされている。
【０００５】
また、特開昭６３－１１３０５８号公報、特開昭６３－２２５６４２号公報、米国特許第４８６３９９７号明細書、特開平３－７２５１２号公報、特開平４－１８３７４８号公報及び特開平５－３２０４７１号公報には、ポリオレフィン樹脂とポリフェニレンエーテル樹脂からなる樹脂組成物の改質に特定の水添ブロック共重合体を配合し、耐薬品性、加工性に優れた樹脂組成物が提案されている。
【０００６】
また、本出願人は、特開昭６２－２０５５１号公報、特開昭６２－２５１４９号公報、特開昭６２－４８７５７号公報、特開昭６２－４８７５８号公報、特開昭６２－１９９６３

７号公報および米国特許第４７７２６５７号明細書で、ポリフェニレンエーテル、ポリオレフィンおよび水添ブロック共重合体からなるゴム弾性に優れたゴム組成物を提案し、また、特開平２－２２５５６３号公報、特開平３－１８５０５８号公報、特開平５－７０６７９号公報、特開平５－２９５１８４号公報、特開平６－９８２８号公報、特開平６－１６９２４号公報、特開平６－５７１３０号公報および特開平６－１３６２０２号公報ではポリフェニレンエーテルとポリオレフィンおよび特定の水添ブロック共重合体からなる相溶性、剛性と耐熱性に優れ、耐溶剤性に優れた樹脂組成物を提案した。

【０００７】

また、特開平４－２８７３９号公報および特開平４－２８７４０号公報ではポリフェニレンエーテルとポリオレフィンおよび水添ブロック共重合体またはゴム状重合体からなる、機械的物性、特に衝撃強度と剛性のバランスに優れた樹脂組成物の製造方法が提案されている。また、特開平７－１６６０２６号公報ではポリフェニレンエーテル系樹脂とポリオレフィン系の相溶性が良好で、優れた機械特性、特に耐衝撃性を有する樹脂組成物の製造方法が提案されている。

【０００８】

【発明が解決しようとする課題】

これらの先行技術は、古典的なポリフェニレンエーテル樹脂組成物と比べると飛躍的に耐溶剤性が改良された樹脂組成物を与えたり耐熱性に優れたエラストマー組成物を与えている。また、このような従来技術の進歩は、確かにポリオレフィン系樹脂とポリフェニレンエーテルを混ぜる上での混和性（両成分を混ぜたときの組成物の層剥離の有無）の観点でも格段の向上をもたらせているものの、近年の成形技術の進歩に伴う複雑な成形加工に用いた場合必ずしも充分な混和性をもたないことが露呈してきている。

【０００９】

すなわち、上記の従来技術で得られる樹脂組成物は混和剤においても、未だ有効な混和剤の選択がなされていないのが現状であり、さらには、これらの成分（ポリオレフィン系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂及び混和剤）をもって良好な分散形態を持つポリマーアロイの製造方法は何ら提案されていないのが現状である。

【００１０】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、このような現状に鑑み、ポリプロピレンとポリフェニレンエーテルを含む組成物に高いレベルの混和性を付与させることと、耐熱耐久性（耐熱クリープ）を付与させるため、混和剤となり得る水添ブロック共重合体とマトリックス材料となり得るポリプロピレン系樹脂に関して鋭意検討を重ねた結果、特定の構造を有する水添ブロック共重合体がポリプロピレン系樹脂とポリフェニレンエーテル系樹脂を特定の方法で溶融混練することによりポリプロピレン系樹脂とポリフェニレンエーテル系樹脂の混和性、耐熱クリープが改良され耐熱材料としての耐久性に優れた樹脂組成物をもたらすことを見出し本発明を完成した。

【００１１】

すなわち、本発明は、

（ａ）ポリフェニレンエーテル系樹脂５５～１０重量％と

（ｃ）ポリプロピレン系樹脂４５～９０重量％、および上記（ａ）、（ｃ）成分の合計１００重量部に対して、

（ｂ）成分として共役ジエン化合物の１，２－ビニル結合もしくは３，４－ビニル結合量が５８～８０％である少なくとも１個の共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックＢと少なくとも１個のビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックＡとからなるブロック共重合体を、水素添加してなる水添ブロック共重合体５～３０重量部

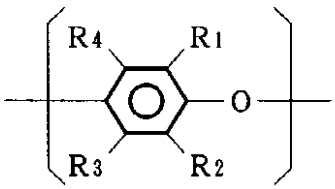
を含む樹脂組成物を製造する方法において（ａ）成分と（ｂ）成分の溶融混練状態の組成物に、（ｃ）成分を追加しさらに溶融混練することを特徴とする樹脂組成物の製造方法を提供するものである。

【００１２】

本発明で（ａ）成分として用いるポリフェニレンエーテル（以下、ＰＰＥと略記）は、本発明の樹脂組成物に耐熱性および難燃性を付与するうえで必須な成分である。該ＰＰＥは、下記一般式で示される結合単位

【００１３】

【化１】



（ここで、R_1，R_2，R_3，およびR_4はそれぞれ、水素、ハロゲン、炭素数１～７までの第一級または第二級低級アルキル基、フェニル基、ハロアルキル基、アミノアルキル基、炭化水素オキシ基または少なくとも２個の炭素原子がハロゲン原子と酸素原子とを隔てているハロ炭化水素オキシ基からなる群から選択されるものであり、互いに同一でも異なっていてもよい）からなり、還元粘度（０．５ｇ／ｄｌ，クロロホルム溶液，３０℃測定）が、０．１５～０．７０の範囲、より好ましくは０．２０～０．６０の範囲にあるホモ重合体および／または共重合体である。

【００１４】

このＰＰＥの具体的な例としては、例えばポリ（２，６－ジメチル－１，４－フェニレンエーテル）、ポリ（２－メチル－６－エチル－１，４－フェニレンエーテル）、ポリ（２－メチル－６－フェニル－１，４－フェニレンエーテル）、ポリ（２，６－ジクロロ－１，４－フェニレンエーテル）等が挙げられ、さらに２，６－ジメチルフェノールと他のフェノール類（例えば、２，３，６－トリメチルフェノールや２－メチル－６－ブチルフェノール）との共重合体のごときポリフェニレンエーテル共重合体も挙げられる。特にポリ（２，６－ジメチル－１，４－フェニレンエーテル）、２，６－ジメチルフェノールと２，３，６－トリメチルフェノールとの共重合体が好ましく、さらにポリ（２，６－ジメチル－１，４－フェニレンエーテル）が好ましい。

【００１５】

かかるＰＰＥの製造方法は公知の方法で得られるものであれば特に限定されるものではなく、例えば、米国特許第３３０６８７４号明細書記載のＨａｙによる第一銅塩とアミンのコンプレックスを触媒として用い、例えば２，６－キシレノールを酸化重合することにより容易に製造でき、そのほかにも米国特許第３３０６８７５号、同第３２５７３５７号および同第３２５７３５８号各明細書、ならびに特公昭５２－１７８８０号、特開昭５０－５１１９７号および特開昭６３－１５２６２８号各公報等に記載された方法で容易に製造できる。

【００１６】

また、本発明で用いるＰＰＥは、上記したＰＰＥのほかに、該ＰＰＥとスチレン系モノマーおよび／もしくはα，β－不飽和カルボン酸またはその誘導体とをラジカル発生剤の存在下、非存在下で溶融状態、溶液状態、スラリー状態で８０～３５０℃の温度下で反応させることによって得られる公知の変性（該スチレン系モノマーおよび／もしくはα，β－不飽和カルボン酸またはその誘導体が０．０１～１０重量％グラフトまたは付加）ＰＰＥであってもよく、さらに上記したＰＰＥと該変性ＰＰＥの任意の割合の混合物であってもかまわない。

【００１７】

また、本発明で用いるＰＰＥは上記したＰＰＥのほかに、これらＰＰＥ１００重量部に対してポリスチレン（シンジオタクチックポリスチレンも含む）またはハイインパクトポリスチレンを４００重量部を超えない範囲で加えたものも好適に用いることができる。

【００１８】
つぎに本発明で（ｃ）成分として用いるポリプロピレン系樹脂は、結晶性プロピレンホモポリマーおよび、重合の第一工程で得られる結晶性プロピレンホモポリマー部分と重合の第二工程以降でプロピレン、エチレンおよび／もしくは少なくとも１つの他のα－オレフィン（例えば、ブテン－１、ヘキセン－１等）を共重合して得られるプロピレン－エチレンランダム共重合体部分を有する結晶性プロピレン－エチレンブロック共重合体であり、さらにこれら結晶性プロピレンホモポリマーと結晶性プロピレン－エチレンブロック共重合体の混合物であってもかまわない。
【００１９】
該ポリプロピレン系樹脂は、通常、三塩化チタン触媒または塩化マグネシウムなどの担体に担持したハロゲン化チタン触媒等とアルキルアルミニウム化合物の存在下に、重合温度０～１００℃の範囲で、重合圧力３～１００気圧の範囲で重合して得られる。この際、重合体の分子量を調整するために水素等の連鎖移動剤を添加することも可能であり、また重合方法としてバッチ式、連続式いずれの方法でも可能で、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の溶媒下での溶液重合、スラリー重合等の方法も選択でき、さらには無溶媒下モノマー中での塊状重合、ガス状モノマー中での気相重合方法などが適用できる。
【００２０】
また、上記した重合触媒の他に得られるポリプロピレンのアイソタクティシティおよび重合活性を高めるため、第三成分として電子供与性化合物を内部ドナー成分または外部ドナー成分として用いることができる。
これらの電子供与性化合物としては公知のものが使用でき、例えば、ε－カプロラクトン、メタクリル酸メチル、安息香酸エチル、トルイル酸メチルなどのエステル化合物、亜リン酸トリフェニル、亜リン酸トリブチルなどの亜リン酸エステル、ヘキサメチルホスホリックトリアミドなどのリン酸誘導体などや、アルコキシエステル化合物、芳香族モノカルボン酸エステルおよび／または芳香族アルキルアルコキシシラン、脂肪族炭化水素アルコキシシラン、各種エーテル化合物、各種アルコール類および／または各種フェノール類などが挙げられる。
【００２１】
本発明で使用するポリプロピレン系樹脂は上記した方法で得られるものであれば、いかなる結晶性や融点を有するものでも単独でも併用でも用いることができる。また、このポリプロピレン系樹脂のメルトフローレート（ＭＦＲ）（２３０℃、荷重２．１６ｋｇ）は、０．０１～３００ｇ／１０分であり、好ましくは０．１～１００ｇ／１０分、より好ましくは０．３～５０ｇ／１０分の範囲である。また、これらの範囲のＭＦＲであれば、単独でも、併用しても用いることができる。
【００２２】
つぎに本発明で（ｂ）成分として用いるビニル芳香族化合物－共役ジエン化合物のブロック共重合体の水素添加物（以下、水添ブロック共重合体と略記する）は、共役ジエン化合物の１，２－ビニル結合もしくは３，４－ビニル結合量が５６～８０％である少なくとも１個の共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックＢとビニル芳香族化合物を主体とする少なくとも１個の重合体ブロックＡとからなるブロック共重合体を５０％以上水素添加してなる水添ブロック共重合体であり、例えばＡ－Ｂ、Ａ－Ｂ－Ａ、Ｂ－Ａ－Ｂ－Ａ、$(Ａ－Ｂ－)_4$　－Ｓｉ、Ａ－Ｂ－Ａ－Ｂ－Ａ等の構造を有するビニル芳香族化合物－共役ジエン化合物ブロック共重合体の水素添加物である。
【００２３】
この（ｂ）成分の水添ブロック共重合体は、その水素添加する前のブロック共重合体が結合したビニル芳香族化合物を２０～９５重量％、好ましくは３０～８０重量％、さらに好ましくは４０～７０重量％含む。またブロック構造に言及すると、共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックが、共役ジエン化合物のホモ重合体ブロックまたは、共役ジエン化合物を５０重量％を超え好ましくは７０重量％以上含有する共役ジエン化合物とビニル

芳香族化合物との共重合体ブロックの構造を有しており、そしてさらにビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックＡが、ビニル芳香族化合物のホモ重合体ブロックまたは、ビニル芳香族化合物を５０重量％を超え好ましくは７０重量％以上含有するビニル芳香族化合物と共役ジエン化合物との共重合体ブロックの構造を有するものである。

【００２４】

また、これらの共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックＢ、ビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックＡは、それぞれの重合体ブロックにおける分子鎖中のビニル芳香族化合物または共役ジエン化合物の分布がランダム、テーパード（分子鎖に沿ってモノマー成分が増加または減少するもの）、一部ブロック状またはこれらの任意の組み合わせで成っていてもよく、該共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックＢおよび該ビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックＡがそれぞれ２個以上ある場合は、各重合体ブロックはそれぞれ同一構造であってもよく、異なる構造であってもよい。

【００２５】

このブロック共重合体を構成する共役ジエン化合物としては、例えば、ブタジエン、イソプレン、１，３－ペンタジエン、２，３－ジメチル－１，３－ブタジエン等のうちから１種または２種以上が選ばれ、特にブタジエン、イソプレンおよびこれらの組み合わせが好ましい。そして共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックは、そのブロックにおけるミクロ構造（共役ジエン化合物の結合形態）を任意に選ぶことができ、例えばブタジエンを主体とする重合体ブロックにおいては１，２－ビニル結合が５６～８０％である。また、イソプレンを主体とする重合体ブロックにおいては、３，４－ビニル結合が５６～８０％である。これらの共役ジエン化合物の結合形態は通常、赤外分光光度計やＮＭＲ等で知ることができる。

【００２６】

また、ビニル芳香族化合物としては、例えば、スチレン、α－メチルスチレン、ビニルトルエン、ｐ－ｔｅｒｔ－ブチルスチレン、ジフェニルエチレン等のうちから１種または２種以上が選択でき、中でもスチレンが好ましい。

【００２７】

上記の構造を有するブロック共重合体の数平均分子量は５，０００～１，０００，０００、好ましくは１０，０００～８００，０００、さらに好ましくは３０，０００～５００，０００の範囲であり、分子量分布〔ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量（Ｍｗ）と数平均分子量（Ｍｎ）の比〕は１０以下である。さらに、このブロック共重合体の分子構造は、直鎖状、分岐状、放射状あるいはこれらの任意の組み合わせのいずれであってもよい。

【００２８】

このような構造を持つブロック共重合体は、上記したブロック共重合体の共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックＢの脂肪族系二重結合を水素添加した水添ブロック共重合体（ビニル芳香族化合物－共役ジエン化合物ブロック共重合体の水素添加物）として本発明の（ｂ）成分として用いることができる。かかる脂肪族系二重結合の水素添加率は５０％以上、好ましくは８０％以上、より好ましくは９０％以上である。この水素添加率は通常、赤外分光光度計やＮＭＲ等によって知ることができる。

【００２９】

これらの（ｂ）成分の水添ブロック共重合体は、上記した構造を有するものであればどのような製造方法で得られるものであってもかまわない。公知の製造方法の例としては、例えば、特開昭４７－１１４８６号公報、特開昭４９－６６７４３号公報、特開昭５０－７５６５１号公報、特開昭５４－１２６２５５号公報、特開昭５６－１０５４２号公報、特開昭５６－６２８４７号公報、特開昭５６－１００８４０号公報ならびに英国特許第１１３０７７０号、米国特許第３２８１３８３号および同第３６３９５１７号各明細書に記載された方法や英国特許第１０２０７２０号、米国特許第３３３３０２４号および同第４５０１８５７号各明細書に記載された方法がある。

【００３０】

なお本発明において使用する水添ブロック共重合体は、共役ジエン化合物の１，２－ビニル結合もしくは３，４－ビニル結合が５６％未満であるとポリプロピレン系樹脂中にポリフェニレンエーテル系樹脂が良好に乳化分散しにくいので好ましくない。一方、共役ジエン化合物の１，２－ビニル結合もしくは３，４－ビニル結合が８０％を超えても顕著な乳化分散の改善効果がみられない。

【００３１】

本発明の製造方法は、上記した（ａ）、（ｂ）、（ｃ）成分を下記に示す方法で行う。すなわち（ａ）成分と（ｂ）成分の溶融混練状態に、（ｃ）成分を追加添加し一緒に溶融混練する方法であり、種々の混練押出機を用いて製造することができる。これらの方法を行う溶融混錬機として例えば、単軸押出機、二軸押出機を含む多軸押出機、ロール、ニーダー、ブラベンダープラストグラフ、バンバリーミキサー等による加熱溶融混練機が挙げられるが、中でも二軸押出機を用いた溶融混練方法が最も好ましい。具体的には、ＷＥＲＮＥＲ＆ＰＦＬＥＩＤＥＲＥＲ社製のＺＳＫシリーズ、東芝機械（株）製のＴＥＭシリーズ、日本製鋼所（株）製のＴＥＸシリーズなどが挙げられる。

【００３２】

押出機を用いた本発明の好ましい態様を以下に述べる。押出機のＬ／Ｄ（バレル有効長／バレル内径）は２０以上６０以下の範囲であり、好ましくは３０以上５０以下の範囲である。押出機は原料の流れ方向に対し上流側に第１原料供給口、これより下流に第１真空ベント、その下流に第２原料供給口を設け、さらにその下流に第２真空ベントを設けたものが好ましい。なかでも、第１真空ベントの上流にニーディングセクションを設け、第１真空ベントと第２原料供給口の間にニーディングセクションを設け、また第２原料供給口と第２真空ベントの間にニーディングセクションを設けたものがより好ましい。

【００３３】

第２供給口への原材料供給方法は、特に限定されるものでは無いが、押出機第２供給口開放口よりの単なる添加供給よりも、押出機サイド開放口から強制サイドフィーダーを用いて供給する方が安定で好ましい。特に、粉体、フィラー等が含まれる場合は、押出機サイドから供給する強制サイドフィーダーの方がより好ましく、押出機第２供給口の上部開放口は同搬する空気を抜くため開放とすることもできる。この際の溶融混練温度、スクリュー回転数は特に限定されるものではないが、通常溶融混練温度２００～３７０℃、スクリュー回転数１００～１２００ｒｐｍの中から任意に選ぶことができる。

【００３４】

本発明では、（ａ）成分及び（ｃ）成分の合計１００重量部に対して（ｂ）成分を５～３０重量部添加する。

第１原料供給口より（ａ）成分と（ｂ）成分を供給し溶融混練を行い、第２原料供給口より（ｃ）成分を供給し（ａ）、（ｂ）成分の溶融混練状態の組成物に加え、さらに溶融混練を続けて行うことにより、成分（ａ）はポリプロピレン系樹脂マトリックスに中に分散相を形成し、該分散相の平均粒径は１．５μｍ以下に微分散する。

【００３５】

かかる（ａ）成分の分散形態を知るには、本発明で得たペレットの切断面と平行方向の面をルテニウム酸染色法により染め、ウルトラミクロトーム（ライヘルト社製　ウルトラカットＥ）により超薄切片を作成し、それを透過型電子顕微鏡（日本電子製　１２００ＥＸ）により容易に観察出来る。具体的には得られた透過型電子顕微鏡写真をもとに画像解析装置（旭化成製　ＩＰ１０００）を用いて分散相の周囲長から円相当径を求め平均化することで、分散粒径を求めることができる。この微分散化により、得られる樹脂組成物は混和性が改良され、層剥離が改良される他に、耐熱耐久性（耐熱クリープ）が大幅に改良される。

【００３６】

なお、本発明の製造方法において、▲１▼（ｂ）成分を、（ｃ）成分と一緒に第２供給口より供給したり、▲２▼（ｂ）成分の一部を、（ａ）成分と共に第１原料供給口から、残りの（ｂ）成分を（ｃ）成分と一緒に第２原料供給口より供給する方法で得られる樹脂組

成物は、該（ａ）成分が（ｃ）成分のポリプロピレン系樹脂中に微分散されず、混和性に劣り、層剥離が発現されたり、耐熱耐久性（耐熱クリープ）に劣り、好ましくない。また、本発明の方法と異なる方法の一つである、（ａ）、（ｂ）、（ｃ）各成分を、第１原料供給口より一括して供給する方法で得られる樹脂組成物も同様に、混和性、及び耐熱耐久性（耐熱クリープ）に劣り、好ましくない。

【００３７】

本発明では、上記した成分を用い、上記した方法で本発明の樹脂組成物を製造するが、本発明の特徴及び効果を損なわない範囲で必要に応じて他の付加的成分、例えば、酸化防止剤、金属不活性化剤、難燃剤（有機リン酸エステル系化合物、ポリリン酸アンモニウム系化合物、芳香族ハロゲン系難燃剤、シリコーン系難燃剤など）、フッ素系ポリマー、可塑剤（低分子量ポリエチレン、エポキシ化大豆油、ポリエチレングリコール、脂肪酸エステル類等）、三酸化アンチモン等の難燃助剤、耐候（光）性改良剤、ポリオレフィン用造核剤、スリップ剤、無機または有機の充填材や強化材（ガラス繊維、カーボン繊維、ポリアクリロニトリル繊維、ウィスカー、マイカ、タルク、カーボンブラック、酸化チタン、炭酸カルシウム、チタン酸カリウム、ワラストナイト、導電性金属繊維、導電性カーボンブラック等）、各種着色剤、離型剤等を添加してもかまわない。

【００３８】

かかる製造方法で得られる本発明の樹脂組成物は、従来より公知の種々の方法、例えば、射出成形、押出成形、押出異形成形、中空成形により各種部品の成形体として成形できる。これら各種部品としては、例えば自動車部品が挙げられ、具体的には、バンパー、フェンダー、ドアーパネル、各種モール、エンブレム、エンジンフード、ホイールキャップ、ルーフ、スポイラー、各種エアロパーツ等の外装品や、インストゥルメントパネル、コンソールボックス、トリム等の内装部品等に適している。さらに、電気機器の内外装部品としても好適に使用でき、具体的には各種コンピューターおよびその周辺機器、その他のＯＡ機器、テレビ、ビデオ、各種ディスクプレーヤー等のキャビネット、冷蔵庫等の部品用途に適している。

【００３９】

【発明の実施の形態】

以下、実施例によって、本発明の実施の形態を説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

参考例１　（ａ）成分のＰＰＥの調製

ａ－１：２，６－キシレノールを酸化重合して得た還元粘度０．４３のポリフェニレンエーテル

参考例２　（ｃ）成分のポリプロピレンの調製

ｃ－１：ホモ－ポリプロピレン

融点＝１６９℃、ＭＦＲ＝０．３ｇ／１０分

ポリプロピレンのＭＦＲ（メルトフローレート）はＡＳＴＭ　Ｄ１２３８に準拠し、２３０℃、２．１６Ｋｇの荷重で測定した。

【００４０】

参考例３　（ｂ）成分の水添ブロック共重合体の調製

ｂ－１：ポリスチレン－水素添加されたポリブタジエン－ポリスチレンの構造を有し、結合スチレン量４２％、数平均分子量８８，０００、分子量分布１．０５、水素添加前のポリブタジエンの１，２－ビニル結合量が７４％、ポリブタジエン部の水素添加率が９９．９％の選択水添ブロック共重合体を合成し、このポリマーを（ｂ－１）とした。

【００４１】

ｂ－２：ポリスチレン－水素添加されたポリブタジエン－ポリスチレンの構造を有し、結合スチレン量５２％、数平均分子量８５．０００、分子量分布１．０４、水素添加前のポリブタジエンの１，２－ビニル結合量が５８％、ポリブタジエン部の水素添加率が９９．９％の選択水添ブロック共重合体を合成し、このポリマーを（ｂ－２）とした。

【００４２】

ｂ－３：ポリスチレン－水素添加されたポリブタジエン－ポリスチレンの構造を有し、結合スチレン量６０％、数平均分子量１０６，０００、分子量分布１．１５、水素添加前のポリブタジエンの１，２－ビニル結合量が６５％、ポリブタジエン部の水素添加率が９９．９％の選択水添ブロック共重合体を合成し、このポリマーを（ｂ－３）とした。

【００４３】

ｂ－４：ポリスチレン－水素添加されたポリブタジエン－ポリスチレンの構造を有し、結合スチレン量４７％、数平均分子量８６，０００、分子量分布１．０５、水素添加前のポリブタジエンの１，２－ビニル結合量が３９％、ポリブタジエン部の水素添加率が９９．９％の選択水添ブロック共重合体を合成し、このポリマーを（ｂ－４）とした。

【００４４】

ｂ－５：ポリスチレン－水素添加されたポリブタジエン－ポリスチレンの構造を有し、結合スチレン量６０％、数平均分子量１０３，０００、分子量分布１．１０、水素添加前のポリブタジエンの１，２－ビニル結合量が５３％、ポリブタジエン部の水素添加率が９９．９％の選択水添ブロック共重合体を合成し、このポリマーを（ｂ－５）とした。

【００４５】

【実施例】

実施例１～４および比較例１～６

ポリプロピレン、ポリフェニレンエーテル、混和剤を表１に示した組成で配合し、樹脂流れ方向に対し上流に第１原料フィード口及び下流に第２原料フィード口を有し、第２フィード口の上流及び第２フィード口とダイとの間に真空ベント口を設けた二軸押出機ＺＳＫ－４０（ＷＥＲＮＥＲ＆ＰＦＬＥＩＤＥＲＥＲ社製）を用いて押出温度２９０℃、スクリュー回転数３００ｒｐｍ、吐出量６０ｋｇ／時間の条件にて溶融混練しペレットとして得た。

【００４６】

このペレットを用いて２４０～２８０℃に設定したスクリューインライン型射出成形機に供給し、金型温度６０℃の条件で、曲げ弾性率測定試験用テストピース、アイゾット衝撃試験用テストピースおよび熱変形温度測定用テストピースを射出成形した。つぎに、これらのテストピースを用いて曲げ弾性率（ＡＳＴＭ　Ｄ－７９０に準じ、２３℃で測定）、アイゾット（ノッチ付き）衝撃強度（ＡＳＴＭ　Ｄ－２５６に準じ、２３℃で測定）および熱変形温度（ＡＳＴＭ　Ｄ－６４８に準じ、１８．６ｋｇ／ｃｍ^2　荷重で測定）の評価を行った。

【００４７】

さらに混和性の効果を確認するため、ペレットの断面を、透過型電子顕微鏡（日本電子製　１２００ＥＸ）を用い、さらに画像解析装置を用いて、樹脂組成物中に分散する（ａ）成分の平均粒径を測定した。また、本発明の製造方法で得た組成物の耐熱耐久性（耐熱クリープ）を確認するため、レオバイブロン（オリエンテック株式会社製　ＤＤＶ－０１／２５ＦＰ型）を用いて、１ｍｍ×１ｍｍ×３０ｍｍの棒状サンプル、応力１３０ｋｇ／ｃｍ２ｆ相当の荷重、温度６５℃の条件で、耐熱クリープテストを行い、破断までの時間を測定した。結果を併せて表１に示す。

【００４８】

表１から明らかなように、第１供給口から成分（ａ）及び成分（ｂ）を供給し、この溶融混練状態の組成物中に、成分（ｃ）を第２供給口より加え、さらに溶融混練を行うことにより、比較例に比べて、プロピレン系樹脂マトリックスに対し、ポリフェニレンエーテル系樹脂が、１．５μｍ以下の分散相を形成するため、混和性が改良され、耐熱耐久性（耐熱クリープ）が著しく改良される。

一方、本発明以外の（ｂ）成分を用いたり、本発明の（ｂ）成分を本発明以外の方法で添加し、溶融混練して得た樹脂組成物は、耐熱耐久性（耐熱クリープ）が、著しく劣る。

【００４９】

【表１】

表　1

			実施例				比較例							
			1	2	3	4	1	2	3	4	5	6	7	8
第1供給口	ポリフェニレンエーテル（a－1）		40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
	水添ブロック共重合体	（b－1）	10				5							
		（b－2）		10										10
		（b－3）			10	20			5			10		
		（b－4）								10				
		（b－5）									10			
	ポリプロピレン	（c－1）												60
第2供給口	ポリプロピレン	（c－1）	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	
	水添ブロック共重合体	（b－1）					5	10					20	
		（b－2）												
		（b－3）							5			10		
		（b－4）												
		（b－5）												
機械物性	曲げ弾性率（kg／cm^2）		16000	16800	17500	15800	14300	10000	13600	17500	16500	9800	8200	14400
	Ｉｚｏｔ衝撃強度（kg･cm／cm）		38	33	35	38	32	30	28	30	27	34	27	29
	熱変形温度（℃）18.6kg／cm^{2}荷重		108	116	117	109	92	76	104	112	110	82	72	95
	耐熱クリープ（時間）　（注）		◎	◎	◎	◎	1.7	0.2	2.7	35	26	0.4	0.1	36
	分散粒径（μm）		0.4	1.0	0.5	0.4	1.8	3.8	2.4	1.9	2.7	2.6	4.0	2.7

（注）　◎：破断せず（100時間以上）

【００５０】

【発明の効果】

本発明の樹脂組成物の製造方法、すなわち、成分（ａ）ポリフェニレンエーテル系樹脂、成分（ｂ）１，２ビニル結合又は３，４ビニル結合が５８～８０％水添ブロック共重合体

、成分（ｃ）ポリプロピレン系樹脂を含む樹脂組成物を製造するに当たり、押出機の第１供給口より（ａ）成分および（ｂ）成分をフィードし、これらの溶融混合状態の組成物に、第２供給口より（ｃ）成分をフィードし、さらに溶融混錬を続けて行うことにより、得られた樹脂組成物のペレット段階で、該ポリフェニレンエーテル系樹脂が、１．５μｍ以下で分散するため、得られた組成物の耐熱クリープ性能が著しく改良される。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平０７－１６５９９８（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－１６６０２６（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
C08L1/00-101/16