

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成17年10月13日(2005.10.13)

【公開番号】特開2004-59817(P2004-59817A)

【公開日】平成16年2月26日(2004.2.26)

【年通号数】公開・登録公報2004-008

【出願番号】特願2002-222198(P2002-222198)

【国際特許分類第7版】

C 0 8 L 71/12

C 0 8 J 5/00

C 0 8 L 23/00

C 0 8 L 53/02

C 0 8 L 67/00

【F I】

C 0 8 L 71/12

C 0 8 J 5/00 C E R

C 0 8 J 5/00 C E Z

C 0 8 L 23/00

C 0 8 L 53/02

C 0 8 L 67/00

【手続補正書】

【提出日】平成17年6月8日(2005.6.8)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正の内容】

【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10~90重量%、(B)ポリエステル系樹脂90~10重量%、及び(C)ポリオレフィン系樹脂0~50重量%(但し、(A)+(B)+(C)=100重量%)からなる樹脂混合物100重量部に対して、(D)芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロックを少なくとも一つと、共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックを少なくとも一つを有し、かつアミノ基を含有するブロック共重合体の水添重合体を、1~50重量部含有させてなることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

【請求項2】

上記水添重合体のアミノ基の含有量は、 $0.5 \sim 300 \text{ mmol / kg}$ ・重合体であることを特徴とする請求項1に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項3】

上記水添重合体の共役ジエンに由来する二重結合の50%以上が飽和されたことを特徴とする請求項1又は2に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項4】

上記水添重合体は、次に示す(a)~(c)のいずれかの方法で製造された重合体であることを特徴とする請求項1~3のいずれか1項に記載の熱可塑性樹脂組成物。

(a)芳香族ビニル化合物と共役ジエン化合物を、アミノ基を有する有機アルカリ金属化合物の存在下でブロック共重合し、その後、該重合体を水素添加することにより製造された水添重合体。

(b)芳香族ビニル化合物と共役ジエン化合物を有機アルカリ金属化合物の存在下でプロ

ック共重合し、得られた重合体の活性点に、下記一般式(1)及び/又は下記一般式(2)で表される化合物を反応させた重合体とし、その後、該重合体を水素添加することにより製造された水添重合体。



[上記一般式(1)中、 $R^1$ 及び $R^2$ はそれぞれ独立に水素原子、炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数7~20のアラルキル基又は炭素数1~100のオルガノシロキシ基である。また、 $Y$ は水素原子、炭素数3~18のトリアルキルシリル基、炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数7~20のアラルキル基又は炭素数1~100のオルガノシロキシ基である。]



[上記一般式(2)中、 $R^3$ は炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数7~20のアラルキル基又は炭素数1~100のオルガノシロキシ基であり、 $R^3$ が複数ある場合は、各 $R^3$ は同じ基でも異なる基でもよい。 $R^4$ は炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数7~20のアラルキル基であり、 $R^4$ が複数ある場合は、各 $R^4$ は同じ基でも異なる基でもよい。 $X$ はN原子を含む極性基を有する置換基であり、 $X$ が複数ある場合は、各 $X$ は同じ基でも異なる基でもよく、また、各 $X$ は独立の置換基でも環状構造を形成していてもよい。 $m$ は1、2又は3であり、 $n$ は1、2又は3の整数を示す。 $m$ と $n$ の和は1~4である。]

(c)芳香族ビニル化合物と共役ジエン化合物とアミノ基を有する不飽和単量体とを有機アルカリ金属化合物の存在下でブロック共重合し、その後、該重合体を水素添加することにより製造された水添重合体。

【請求項5】

請求項1~4のいずれか1項に記載の熱可塑性樹脂組成物を含有してなることを特徴とする成形品。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0006

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0006】

すなわち、本発明は、下記の熱可塑性樹脂組成物とそれを用いた成形品が提供される。

[1] (A)ポリフェニレンエーテル系樹脂10~90重量%、(B)ポリエステル系樹脂90~10重量%、及び(C)ポリオレフィン系樹脂0~50重量%(但し、(A)+(B)+(C)=100重量%)からなる樹脂混合物100重量部に対して、(D)芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロックを少なくとも一つと、共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックを少なくとも一つを有し、かつアミノ基を含有するブロック共重合体の水添重合体を、1~50重量部含有させてなることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

[2]上記水添重合体のアミノ基の含有量は、0.5~300mmol/kg・重合体であることを特徴とする上記[1]に記載の熱可塑性樹脂組成物。

[3]上記水添重合体の共役ジエンに由来する二重結合の50%以上が飽和されたことを特徴とする上記[1]または[2]のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物。

[4]上記水添重合体は、次に示す(a)~(c)のいずれかの方法で製造された重合体であることを特徴とする上記[1]~[3]のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物。

(a)芳香族ビニル化合物と共役ジエン化合物を、アミノ基を有する有機アルカリ金属化合物の存在下でブロック共重合し、その後、該重合体を水素添加することにより製造された水添重合体。

(b)芳香族ビニル化合物と共役ジエン化合物を有機アルカリ金属化合物の存在下でブロック共重合し、得られた重合体の活性点に、下記一般式(1)及び/又は下記一般式(2)で表される化合物を反応させた重合体とし、その後、該重合体を水素添加することによ

り製造された水添重合体。



[上記一般式(1)中、 $R^1$ 及び $R^2$ はそれぞれ独立に水素原子、炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数7~20のアラルキル基又は炭素数1~100のオルガノシロキシ基である。また、 $Y$ は水素原子、炭素数3~18のトリアルキルシリル基、炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数7~20のアラルキル基又は炭素数1~100のオルガノシロキシ基である。]



[上記一般式(2)中、 $R^3$ は炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数7~20のアラルキル基又は炭素数1~100のオルガノシロキシ基であり、 $R^3$ が複数ある場合は、各 $R^3$ は同じ基でも異なる基でもよい。 $R^4$ は炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数7~20のアラルキル基であり、 $R^4$ が複数ある場合は、各 $R^4$ は同じ基でも異なる基でもよい。 $X$ はN原子を含む極性基を有する置換基であり、 $X$ が複数ある場合は、各 $X$ は同じ基でも異なる基でもよく、また、各 $X$ は独立の置換基でも環状構造を形成していてもよい。 $m$ は1、2又は3であり、 $n$ は1、2又は3の整数を示す。 $m$ と $n$ の和は1~4である。]

(c)芳香族ビニル化合物と共役ジエン化合物とアミノ基を有する不飽和単量体とを有機アルカリ金属化合物の存在下でブロック共重合し、その後、該重合体を水素添加することにより製造された水添重合体。

[5]上記[1]~[4]のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物を含有してなることを特徴とする成形品。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0007

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0007】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の熱可塑性樹脂組成物の実施の形態を具体的に説明する。

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、(A)ポリフェニレンエーテル系樹脂10~90重量%、(B)ポリエステル系樹脂90~10重量%、及び(C)ポリオレフィン系樹脂0~50重量%(但し、(A)+(B)+(C)=100重量%)からなる樹脂混合物100重量部に対して、(D)芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロックを少なくとも一つと、共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックを少なくとも一つを有し、かつアミノ基を含有するブロック共重合体の水添重合体を、1~50重量部含有させてなることを特徴とする。

以下、各構成要素ごとにさらに具体的に説明する。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0010

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0010】

(上記一般式(3)中、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数1~6のアルキル基、フェニル基、アミノアルキル基、ハロゲン原子を表わす。 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数1~6のアルキル基、フェニル基を表わす。)このポリフェニレンエーテル系樹脂の具体的な例としては、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-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）との共重合体のようなポリフェニレンエーテル共重合体も挙げられる。中でもポリ(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、ポリ(2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレンエーテル)が特に好ましい。

本発明のポリフェニレンエーテル系樹脂の分子量は特に限定されないが、クロロホルム中で測定した30の固有粘度が0.2~0.8 dl/gであるものが好ましい。更に好ましくは、固有粘度が0.3~0.6 dl/gのものである。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0018

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0018】

具体的には、例えば以下に示す(a)~(c)の方法により得ることができる。

(a) 芳香族ビニル化合物と共役ジエン化合物を、アミノ基を有する有機アルカリ金属化合物の存在下でブロック共重合し、その後、該重合体を水素添加することにより製造される。

(b) 芳香族ビニル化合物と共役ジエン化合物を有機アルカリ金属化合物の存在下でブロック共重合し、得られた重合体の活性点に、下記一般式(1)及び/又は下記一般式(2)で表される化合物を反応させた重合体とし、その後、該重合体を水素添加することにより製造される。



[上記一般式(1)中、 $R^1$ 及び $R^2$ はそれぞれ独立に水素原子、炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数7~20のアラルキル基又は炭素数1~100のオルガノシロキシ基である。また、Yは水素原子、炭素数3~18のトリアルキルシリル基、炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数7~20のアラルキル基又は炭素数1~100のオルガノシロキシ基である。]



[上記一般式(2)中、 $R^3$ は炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数7~20のアラルキル基又は炭素数1~100のオルガノシロキシ基であり、 $R^3$ が複数ある場合は、各 $R^3$ は同じ基でも異なる基でもよい。 $R^4$ は炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数7~20のアラルキル基であり、 $R^4$ が複数ある場合は、各 $R^4$ は同じ基でも異なる基でもよい。XはN原子を含む極性基を有する置換基であり、Xが複数ある場合は、各Xは同じ基でも異なる基でもよく、また、各Xは独立の置換基でも環状構造を形成していてもよい。mは1、2又は3であり、nは1、2又は3の整数を示す。mとnの和は1~4である。]

(c) 芳香族ビニル化合物と共役ジエン化合物とアミノ基を有する不飽和単量体とを有機アルカリ金属化合物の存在下でブロック共重合し、その後、該重合体を水素添加することにより製造される。

このうち(a)または(b)により製造した共重合体を用いた場合、本発明の組成物の耐熱性、耐衝撃性がより改善されるため、より好ましい。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0031

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0031】

[上記一般式(6)及び(7)中、 $R^9$ 及び $R^{10}$ は、両方とも炭素数3~18のトリアルキルシリル基であるか、又はどちらか一方が上記トリアルキルシリル基であり、他方が

炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基、炭素数 7 ~ 20 のアラルキル基若しくは炭素数 1 ~ 100 のオルガノシロキシ基である。また、上記一般式 (7) 中、 $R^{11}$  は、炭素数 1 ~ 20 のアルキレン基又はアルキリデン基である。更に、上記一般式 (6) 及び (7) 中の  $n$  は 1 ~ 3 の整数 である。]

【手続補正 7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0033

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0033】

本発明のブロック共重合体中のアミノ基の含有量は、通常、 $0.5 \sim 300 \text{ mmol} / \text{kg}$ ・重合体、好ましくは、 $1 \sim 100 \text{ mmol} / \text{kg}$ ・重合体、さらに好ましくは、 $3 \sim 50 \text{ mmol} / \text{kg}$ ・重合体である。なお、アミノ基の位置は特に限定はなく、重合体鎖末端に存在してもよく、側鎖に存在してもよいが、重合体鎖末端に存在するのが好ましい。アミノ基が重合体鎖末端に存在するブロック共重合体は、上記 (a) 又は (b) により製造された場合には、本発明の組成物の耐熱性、耐衝撃性がより改善されるため、より好ましい。

また、アミノ基は第 1 級アミノ基及び / 又は第 2 級アミノ基が好ましい。

【手続補正 8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0034

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0034】

また、本発明のブロック共重合体における芳香族ビニル化合物の重合単位と共役ジエン化合物の重合単位との割合 (芳香族ビニル化合物の重合単位 / 共役ジエン化合物の重合単位) は、重量比で  $20 / 80 \sim 80 / 20$ 、好ましくは  $30 / 70 \sim 60 / 40$  である。

【手続補正 9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0035

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0035】

本発明のブロック共重合体は、「少なくとも一つの芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロックと、少なくとも一つの共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックを有する共重合体」であり、以下の (A) の重合体ブロックと (B) 及び / 又は (C) の重合体ブロックとの共重合体や、これらと (D) の重合体ブロックとの共重合体が含まれる。

(A) 芳香族ビニル化合物が 80 重量% 以上である芳香族ビニル化合物重合体ブロック

(B) ビニル結合含量が 25 重量% 未満の共役ジエン重合体ブロック

(C) ビニル結合含量が 25 重量% 以上 90 重量% 以下の共役ジエン重合体ブロック

(D) 芳香族ビニル化合物と共役ジエン化合物のランダム共重合体ブロック又は芳香族ビニル化合物含量が連続的に一分子中で変化するいわゆるテーパーブロック

【手続補正 10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0038

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0038】

本発明の水添重合体は、上記のようにして得られたアミノ基を含有するブロック共重合体に部分的あるいは選択的に水添を行ったものである。この水添の方法、反応条件につい

ては特に限定はなく、通常は、20～150、0.1～10MPaの水素加圧下、水添触媒の存在下に水添する事によって行われる。この場合、水添率は、水添触媒の量、水添反応時の水素圧力、又は反応時間等を変えることにより任意に選定することができる。水添率は、不飽和部である共役ジエンに由来する二重結合の50%以上、好ましくは80%以上、特に好ましくは95%以上である。なお、二重結合として主鎖、側鎖のいずれかに存在するがランダムに水添されていてもよく、側鎖が優先されて水添されていてもよく、主鎖が優先されて水添されていても良い。上記水添触媒として通常は、元素周期表Ib、IVb、Vb、VIb、VIIb、VIII族金属のいずれかを含む化合物、例えば、Ti、V、Co、Ni、Zr、Ru、Rh、Pd、Hf、Re、Pt原子を含む化合物を用いることができる。上記水添触媒として具体的には、例えば、Ti、Zr、Hf、Co、Ni、Pd、Pt、Ru、Rh、Re等のメタロセン系化合物、Pd、Ni、Pt、Rh、Ru等の金属をカーボン、シリカ、アルミナ、ケイソウ土等の担体に担持させた担持型不均一系触媒、Ni、Co等の金属元素の有機塩又はアセチルアセトン塩と有機アルミニウム等の還元剤とを組み合わせた均一系チーグラ型触媒、Ru、Rh等の有機金属化合物又は錯体、及び水素を吸蔵させたフラーレンやカーボンナノチューブ等が挙げられる。この中で、Ti、Zr、Hf、Co、Niのいずれかを含むメタロセン化合物は、不活性有機溶媒中、均一系で水添反応できる点で好ましい。更に、Ti、Zr、Hfのいずれかを含むメタロセン化合物が好ましい。特にチタノセン化合物とアルキルリチウムとを反応させた水添触媒は安価で工業的に特に有用な触媒であるので好ましい。具体的な例として、例えば、特開平1-275605号公報、特開平5-271326号公報、特開平5-271325号公報、特開平5-222115号公報、特開平11-292924号公報、特開2000-37632号公報、特開昭59-133203号公報、特開昭63-5401号公報、特開昭62-218403号公報、特開平7-90017号公報、特公昭43-19960号公報、特公昭47-40473号公報に記載の水添触媒が挙げられる。尚、上記水添触媒は1種のみ用いてもよく、又は2種以上を併用することもできる。本発明では、水添後、必要に応じて触媒の残渣を除去し、又はフェノール系又はアミン系の老化防止剤を添加し、その後、水添重合体溶液から水添重合体を単離する。水添重合体の単離は、例えば、水添重合体溶液にアセトン又はアルコール等を加えて沈殿させる方法、水添重合体溶液を熱湯中に攪拌下投入し、溶媒を蒸留除去する方法等により行うことができる。

本発明の水添重合体の分子量は特に限定されないが、GPC法におけるポリスチレン換算による重量平均分子量で3万～200万、好ましくは4万～100万、更に好ましくは5万～50万である。

【手続補正11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0047

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0047】

(1)水添重合体の製造

以下に記載の1)～6)の方法により、水添重合体を製造した。尚、重合体の特性は以下の方法で測定した。

[1]ビニル結合(1,2結合及び3,4結合)含量

赤外吸収スペクトル法(モレロ法)によって求めた。

[2]結合スチレン含量

赤外吸収スペクトル法により、検量線を作成し求めた。

[3]重量平均分子量

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)法によりポリスチレン換算で求めた。装置は東ソー社製のHLC-8120を使用した。

[4]アミノ基含量(mmole/kg・重合体)

Analy. Chem. 564頁(1952)記載のアミン滴定法による定量により求めた。即ち、水添変性重合体を精製後、有機溶剤に溶解し、指示薬としてメチルバイオレットを用い、溶液の色が紫から水色に変化するまで $\text{HClO}_4 / \text{CH}_3\text{COOH}$ を滴定することにより求めた。

[5] 共役ジエンの水添率

四塩化炭素を溶媒に、 $270\text{MHz}$ 、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルから算出した。

【手続補正12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0056

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0056】

(3) 物性評価

[1] メルトフローレート(MFR) : JIS K 7210に準拠。ただし、温度は $280^\circ\text{C}$ 、荷重は $5\text{kg}$ で測定した。数値が高いほど成形加工性が良い。

[2] 耐熱性 : 荷重 $18.6\text{kg}/\text{cm}^2$ での荷重たわみ温度( )で表示した。

[3] アイゾット衝撃強度(単位 :  $\text{kg}\cdot\text{cm}/\text{cm}$ ) : ノッチ付きのアイゾット衝撃強度を尺度とし、厚み $1/4$ インチの試験片で評価した。

[4] 成形外観 : 試験片の表面を目視で観察した。評価は、「表面が滑らか」を「○」、「表面がざらついて層状剥離している」を「×」とした。

[5] 耐薬品性 : 試験片を室温下でトルエンに30日間浸漬し、その前後での変化を目視にて観察した。表面の荒れなどの変化がみられたものを「×」、際立った変化がみられなかったものを「○」として判断した。