

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4470405号
(P4470405)

(45) 発行日 平成22年6月2日 (2010.6.2)

(24) 登録日 平成22年3月12日 (2010.3.12)

(51) Int. Cl. F I
CO8L 67/00 (2006.01) CO8L 67/00
CO8K 13/04 (2006.01) CO8K 13/04
CO8L 69/00 (2006.01) CO8L 69/00
CO8J 3/20 (2006.01) CO8J 3/20 C F D Z

請求項の数 10 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2003-200150 (P2003-200150)	(73) 特許権者	000003159
(22) 出願日	平成15年7月22日 (2003.7.22)		東レ株式会社
(65) 公開番号	特開2005-41912 (P2005-41912A)		東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号
(43) 公開日	平成17年2月17日 (2005.2.17)	(72) 発明者	西村 透
審査請求日	平成18年7月21日 (2006.7.21)		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	小林 定之
			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	小出 直也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱可塑性樹脂ペレット

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

熱可塑性ポリエステル樹脂 (A) とポリカーボネート樹脂 (B) を ニーディングゾーンを2つ設けたスクリュアレンジにより溶融混練して配合した熱可塑性樹脂組成物 からなり、熱可塑性ポリエステル樹脂 (A) 相とポリカーボネート樹脂 (B) 相が相溶化していることを特徴とする熱可塑性樹脂ペレットであり、さらにペレットを溶融させるとスピノーダル分解の相分離過程が再開することを特徴とする熱可塑性樹脂ペレット。

【請求項 2】

熱可塑性ポリエステル樹脂 (A) とポリカーボネート樹脂 (B) を ニーディングゾーンを2つ設けたスクリュアレンジにより溶融混練して配合した熱可塑性樹脂組成物 からなり、熱可塑性ポリエステル樹脂 (A) 相とポリカーボネート樹脂 (B) 相が構造周期 0.001 ~ 0.4 μm の両相連続構造を有することを特徴とする熱可塑性樹脂ペレット。

【請求項 3】

さらにペレットを溶融させるとスピノーダル分解の相分離過程が再開することを特徴とする請求項 2 記載の熱可塑性樹脂ペレット。

【請求項 4】

前記熱可塑性ポリエステル樹脂 (A) がポリブチレンテレフタレート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熱可塑性樹脂ペレット。

【請求項 5】

さらに平均粒径が 0.001 ~ 5 μm の不活性粒子 (C) を 0.01 ~ 10 重量% 含有す

10

20

る請求項 1～4 のいずれかに記載の熱可塑性樹脂ペレット。

【請求項 6】

前記不活性粒子（C）が、高分子架橋粒子、アルミナ粒子、球状シリカ粒子、ケイ酸アルミニウム粒子から選ばれる少なくとも 1 種である請求項 5 記載の熱可塑性樹脂ペレット。

【請求項 7】

さらに離型剤（D）を 0.001～1 重量％含有する請求項 1～6 のいずれかに記載の熱可塑性樹脂ペレット。

【請求項 8】

前記離型剤（D）が、長鎖脂肪族カルボン酸のエステルまたはアミド化合物、シリコン化合物から選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 7 記載の熱可塑性樹脂ペレット。

10

【請求項 9】

前記離型剤（D）の全部または一部がペレットの外部表面に存在することを特徴とする請求項 7 または 8 に記載の熱可塑性樹脂ペレット。

【請求項 10】

熱可塑性ポリエステル樹脂（A）とポリカーボネート樹脂（B）を、ニーディングゾーンを 2 つ設けたスクリュアレンジにより溶融混練する請求項 1～9 のいずれかに記載の熱可塑性樹脂ペレットの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

20

【発明の属する技術分野】

本発明は、機械特性に優れた成形品を得ることができる熱可塑性樹脂ペレットに関する。また、成形品の成形加工性に優れ、品質の安定した成形品を得ることが可能になる熱可塑性樹脂ペレットに関する。

【0002】

【従来の技術】

熱可塑性ポリエステル樹脂は、結晶性、強度、耐薬品性に優れ、フィルム、繊維、射出成形品など様々な用途に使用されている。

【0003】

なかでもポリブチレンテレフタレート樹脂は機械的性質や耐熱性に優れることから、射出成形材料として電気・電子機器部品、自動車部品および機械機構部品などの用途に対して広く展開されている。また、フィルム用材料としても耐熱性や耐油性、耐薬品性、ガスバリア性に優れた食品包装用材料としての展開が行われている。

30

【0004】

しかし、ポリブチレンテレフタレート樹脂は結晶特性が良いため、衝撃強度に代表される靱性が不十分であり、また、ガラス転移温度が低いため、高温時の剛性が不足するといった課題を有している。これらの課題を解決するためにポリマーアロイの研究が従来から行われている。

【0005】

その一例としてポリカーボネート樹脂は、ガラス転移点が高く、耐衝撃特性にも優れていることから、これらを配合することによって、その両者の特性を活かした改質が期待でき、古くから検討がなされ、実用化されている。

40

【0006】

しかしながら、単純なポリブチレンテレフタレート樹脂とポリカーボネート樹脂とのアロイでは、上記改善における効果に限界が有り、さらに高度の改善が要求されているのが現状である。

【0007】

このような要求に対して、特許文献 1 には、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリカーボネート樹脂、アクリル系グラフト（共）重合体粒子からなる組成物を溶融混練して相互侵入の編目構造を形成した成形体が記載されている。この構造により、単純なポリマーア

50

ロイに比較して耐薬品性や強度、韌性がある程度改良されることが示されている。しかしながら同法は、特殊なアクリル系グラフト（共）重合体粒子を添加することにより相互侵入の編目構造を形成させたものであり、その分散構造周期は十分に細かいものではなく、そのためにこれを成形してなる成形品の強度や韌性、耐熱性の改良効果も必ずしも満足すべきものでは無かった。

【0008】

【特許文献1】

特開平5-156141号公報（第2頁）

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、熱可塑性ポリエステル樹脂とポリカーボネート樹脂とのアロイにおいて、優れた強度、韌性、耐熱性を有する成形品の生産が可能となる熱可塑性樹脂ペレットを提供するものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、熱可塑性ポリエステル樹脂とポリカーボネート樹脂を溶融混練し両樹脂相が相溶あるいは極めて微細な両連続相を形成しているペレットとすることによって、そのペレットを成形して得られる成形品の物性が著しく改良されることを見だし本発明を完成させるに至った。

【0011】

すなわち本発明は、

（1）熱可塑性ポリエステル樹脂（A）とポリカーボネート樹脂（B）をニーディングゾーンを2つ設けたスクリュアレンジにより溶融混練して配合した熱可塑性樹脂組成物からなり、熱可塑性ポリエステル樹脂（A）相とポリカーボネート樹脂（B）相が相溶化していることを特徴とする熱可塑性樹脂ペレットであり、さらにペレットを溶融させるとスピノーダル分解の相分離過程が再開することを特徴とする熱可塑性樹脂ペレット、

（2）熱可塑性ポリエステル樹脂（A）とポリカーボネート樹脂（B）をニーディングゾーンを2つ設けたスクリュアレンジにより溶融混練して配合した熱可塑性樹脂組成物からなり、熱可塑性ポリエステル樹脂（A）相とポリカーボネート樹脂（B）相が構造周期0.001～0.4 μmの両相連続構造を有することを特徴とする熱可塑性樹脂ペレット

、
（3）さらにペレットを溶融させるとスピノーダル分解の相分離過程が再開することを特徴とする前記（2）記載の熱可塑性樹脂ペレット、

（4）前記熱可塑性ポリエステル樹脂（A）がポリブチレンテレフタレートであることを特徴とする前記（1）～（3）のいずれかに記載の熱可塑性樹脂ペレット、

（5）さらに平均粒径が0.001～5 μmの不活性粒子（C）を0.01～10重量%含有する前記（1）～（4）いずれかに記載の熱可塑性樹脂ペレット、

（6）前記不活性粒子（C）が、高分子架橋粒子、アルミナ粒子、球状シリカ粒子、ケイ酸アルミニウム粒子から選ばれる少なくとも1種である前記（5）記載の熱可塑性樹脂ペレット、

（7）さらに離型剤（D）を0.001～1重量%含有する前記（1）～（6）いずれかに記載の熱可塑性樹脂ペレット、

（8）前記離型剤（D）が、長鎖脂肪族カルボン酸のエステルまたはアミド化合物、シリコン化合物から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする前記（7）記載の熱可塑性樹脂ペレット、

（9）前記離型剤（D）の全部または一部がペレットの外部表面に存在することを特徴とする前記（7）または（8）いずれかに記載の熱可塑性樹脂ペレット、

（10）熱可塑性ポリエステル樹脂（A）とポリカーボネート樹脂（B）を、ニーディングゾーンを2つ設けたスクリュアレンジにより溶融混練する前記（1）～（9）のいずれかに記載の熱可塑性樹脂ペレットの製造方法、

10

20

30

40

50

を提供するものである。

【0012】

【発明の実施の形態】

本発明で用いる熱可塑性ポリエステル樹脂（A）とは、二塩基酸またはそのエステル形成性誘導体および、ジオールまたはその誘導体からエステル化反応により合成される飽和ポリエステルであり、従来公知のポリエステルが広く使用でき、特に限定されるものではない。

【0013】

上記二塩基酸またはそのエステル形成性誘導体としてはテレフタル酸、イソフタル酸、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'-ジフェニルエーテルジカルボン酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸などの芳香族ジカルボン酸、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これらの低級アルコールエステルなどが挙げられる。またジオールまたはその誘導体としては炭素数2～20の脂肪族グリコールすなわち、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、あるいは分子量400～6000の長鎖グリコール、すなわちポリエチレングリコール、ポリ-1, 3-プロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどおよびこれらのエステル形成性誘導体などが挙げられる。

【0014】

これらの重合体ないしは共重合体の好ましい例としては、ポリブチレンテレフタレート、ポリブチレン（テレフタレート／イソフタレート）、ポリブチレン（テレフタレート／アジペート）、ポリブチレン（テレフタレート／セバケート）、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）、ポリブチレンナフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン（テレフタレート／イソフタレート）、ポリエチレン（テレフタレート／アジペート）、ポリエチレン（テレフタレート／5-ナトリウムスルホイソフタレート）、ポリブチレン（テレフタレート／5-ナトリウムスルホイソフタレート）、ポリエチレンナフタレート、ポリシクロヘキサンジメチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレートなどが挙げられる。なかでもポリブチレンテレフタレート、ポリブチレン（テレフタレート／アジペート）、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）、ポリブチレンナフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン（テレフタレート／アジペート）、ポリエチレンナフタレート、ポリシクロヘキサンジメチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレートなどが特に好ましく、最も好ましいのはポリブチレンテレフタレートである。

【0015】

またこれら重合体および共重合体は、成形性、機械的特性の観点からo-クロロフェノール溶液を用いて25℃で測定したときの固有粘度が0.36～1.60、特に0.52～1.25の範囲にあるものが好適であり、さらには0.6～1.0の範囲にあるものが最も好ましい。

【0016】

本発明で用いる（B）ポリカーボネート樹脂とは、ビスフェノールA、つまり2, 2'-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルアルカンあるいは4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテルから選ばれた1種以上を主原料とするものが好ましく挙げられ、なかでもビスフェノールA、つまり2, 2'-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパンを主原料として製造されたものが好ましい。具体的には、上記ビスフェノールAなどをジヒドロキシ成分として用い、エステル交換法あるいはホスゲン法により得られたポリカーボネート樹脂

であることが好ましい。さらに、ビスフェノール A の一部、好ましくは 10 モル% 以下を、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルアルカンあるいは 4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテルなどで置換したものも好ましく用いられる。

【0017】

本発明で用いる熱可塑性ポリエステル樹脂 (A) と、ポリカーボネート樹脂 (B) の配合量は、熱可塑性ポリエステル樹脂 (A) の配合量とポリカーボネート樹脂 (B) の配合量の重量比で 95/5 ~ 5/95 が好ましく、さらには 90/10 ~ 10/90 がより好ましく、特に 75/25 ~ 25/75 が最も好ましい。

【0018】

本発明の熱可塑性樹脂ペレットは、熱可塑性ポリエステル樹脂とポリカーボネート樹脂とが相溶化しているか、あるいは両連続構造を有し、その構造周期が 0.001 ~ 0.4 μm であることが必要である。

【0019】

本発明における相溶化しているとは、分子レベルで均一に混合している状態のことであり、具体的には熱可塑性ポリエステル樹脂相およびポリカーボネート樹脂相がいずれも 0.001 μm 以上の相構造を形成していない場合を指す。この状態は熱可塑性樹脂ペレットから超薄切片を切り出し、高倍率の電子顕微鏡で観察し構造が観察されないことで判断できる。

【0020】

一方、両相連続構造を確認するためには、規則的な周期構造が確認されることが重要である。これは例えば、光学顕微鏡観察や透過型電子顕微鏡観察により、両相連続構造が形成されることの確認に加えて、光散乱装置や小角 X 線散乱装置を用いて行う散乱測定において、散乱極大が現れることの確認が有効である。なお、光散乱装置、小角 X 線散乱装置は最適測定領域が異なるため、構造周期の大きさに応じて適宜選択して用いられる。この散乱測定における散乱極大の存在は、ある周期を持った規則正しい相分離構造を持つ証明であり、その周期 Λm は、両相連続構造の場合構造周期に対応し、分散構造の場合粒子間距離に対応する。またその値は、散乱光の散乱体内での波長 λ 、散乱極大を与える散乱角 θm を用いて次式

$$\Lambda m = (\lambda / 2) / \sin (\theta m / 2)$$

により計算することができる。

【0021】

本発明ではこの構造周期が 0.001 ~ 0.4 μm であることが必要であり、好ましくは 0.001 ~ 0.2 μm である。構造周期が 0.4 μm を超えた場合は、その熱可塑性樹脂ペレットを成形して得られる成形品の靱性が低下するため好ましくない。

【0022】

上記の両相連続構造は、スピノーダル分解による相分離を用いることにより得ることができる。

【0023】

一般に、2 成分の樹脂からなるポリマーアロイには、これらの組成に対して、ガラス転移温度以上、熱分解温度以下の実用的な全領域において相溶する相溶系や、逆に全領域で非相溶となる非相溶系や、ある領域で相溶し、別の領域で相分離状態となる、部分相溶系があり、さらにこの部分相溶系には、その相分離状態の条件によってスピノーダル分解によって相分離するものと、核生成と成長によって相分離するものがある。

【0024】

スピノーダル分解による相分離とは、異なる 2 成分の樹脂組成および温度に対する相図においてスピノーダル曲線の内側の不安定状態で生じる相分離のことを指し、また核生成と成長による相分離とは、該相図においてバイノーダル曲線の内側であり、かつスピノーダル曲線の外側の準安定状態で生じる相分離のことを指す。

【0025】

10

20

30

40

50

かかるスピノーダル曲線とは、組成および温度に対して、異なる2成分の樹脂を混合した場合、相溶した場合の自由エネルギーと相溶しない2相における自由エネルギーの合計との差 (ΔG_{mix}) を濃度 (ϕ) で二回偏微分したもの ($\partial^2 \Delta G_{mix} / \partial \phi^2$) が0となる曲線のことであり、またスピノーダル曲線の内側では、 $\partial^2 \Delta G_{mix} / \partial \phi^2 < 0$ の不安定状態であり、外側では $\partial^2 \Delta G_{mix} / \partial \phi^2 > 0$ である。

【0026】

またかかるバイノーダル曲線とは、組成および温度に対して、系が相溶する領域と相分離する領域の境界の曲線のことである。

【0027】

詳細な理論によると、スピノーダル分解では、一旦相溶領域の温度で均一に相溶した混合系の温度を、不安定領域の温度まで急速に変化させた場合、系は共存組成に向けて急速に相分離を開始する。その際濃度は一定の波長に単色化され、構造周期 (Λm) で両分離相が共に連続して規則正しく絡み合った両相連続構造を形成する。この両相連続構造形成後、その構造周期を一定に保ったまま、両相の濃度差のみが増大する過程をスピノーダル分解の初期過程と呼ぶ。

【0028】

さらに上述のスピノーダル分解の初期過程における構造周期 (Λm) は熱力学的に下式のような関係がある。

$$\Lambda m \sim [|T_s - T| / T_s]^{-1/2}$$

(ここで T_s はスピノーダル曲線上の温度)

ここで本発明でいうところの両相連続構造とは、混合する樹脂の両成分がそれぞれ連続相を形成し、互いに三次元的に絡み合った構造を指す。この両相連続構造の模式図は、例えば「ポリマーアロイ 基礎と応用 (第2版) (第10.1章)」(高分子学会編：東京化学同人) に記載されている。

【0029】

スピノーダル分解では、この様な初期過程を経た後、波長の増大と濃度差の増大が同時に生じる中期過程、濃度差が共存組成に達した後、波長の増大が自己相似的に生じる後期過程を経て、最終的には巨視的な2相に分離するまで進行するが、本発明においては、最終的に巨視的な2相に分離する前の所望の構造周期に到達した段階で構造を固定すればよい。また中期過程から後期過程にかける波長の増大過程において、組成や界面張力の影響によつては、片方の相の連続性が途切れ、上述の両相連続構造から分散構造に変化する場合もある。この場合には所望の粒子間距離に到達した段階で構造を固定すればよい。

【0030】

本発明の熱可塑性樹脂ペレットの製造方法は、溶融混練による方法であり、得られるペレットにおいて熱可塑性ポリエステル樹脂とポリカーボネート樹脂とが相溶化しているか、あるいは両連続構造を有し、その構造周期が $0.001 \sim 0.4 \mu m$ である構造を形成させることができれば特に制限はない。その具体的な製造方法としては、2軸押出機のニーディングゾーンにおいて高せん断応力下での溶融混練によって熱可塑性ポリエステル樹脂とポリカーボネート樹脂とを相溶化させ、相溶化した状態の樹脂組成物が押出機のダイ内部のせん断応力がかからない滞留部分での溶融滞留によってスピノーダル分解が開始するまでの間にストランドとして吐出後水中で急冷することによって相溶化した状態のペレットを得ることができる。この場合は、押出機のニーディングブロックを多用したり、樹脂温度を下げたり、スクリュウ回転数を高くすることによって高せん断応力状態を形成し、ダイ内部の滞留時間を短くすることでスピノーダル分解が開始するまでの間に樹脂組成物を吐出させ、冷却水の温度を低温に保つことで溶融状態の樹脂組成物を急冷して相溶化状態のまま構造を固定することが達成できる。また、ダイ内部での滞留時間を長くしたり、冷却水を温水とすることで溶融状態の樹脂組成物を徐冷して、スピノーダル分解の初期過程を誘発するための時間を与えることで、構造周期が $0.001 \sim 0.4 \mu m$ の状態で固定した熱可塑性樹脂ペレットを得ることができる。ダイ内部での滞留時間は、ダイ内部の容積を変更するか、樹脂の吐出量を変更することにより調整できる。

【0031】

本発明の熱可塑性樹脂ペレットの形状には特に制限が無いが、射出成形、押出成形など公知の塑性加工に供するために適した大きさ、形状であることが好ましい。具体例としては、直径1.0～6.0mm、好ましくは1.5～4.0mm、長さ2.0～6.0mm、好ましくは2.5～4.0mmの円筒形状や、縦・横それぞれ3.0～6.0mm、厚さ1.5～3mmの直方体形状である。

【0032】

本発明の熱可塑性樹脂ペレットには、不活性粒子(C)を含有させることも好ましい。不活性粒子(C)としては、高分子架橋粒子、アルミナ粒子、球状シリカ粒子、凝集シリカ粒子、ケイ酸アルミニウム粒子、炭酸カルシウム粒子、酸化チタン粒子、カオリン粒子などが挙げられる。これらの中でも、高分子架橋粒子、アルミナ粒子、球状シリカ粒子、ケイ酸アルミニウム粒子が好ましく用いられる。不活性粒子の平均粒径は0.001～5μmであることが好ましく、より好ましくは0.01～3μmである。また、不活性粒子の配合割合は、本発明の熱可塑性樹脂ペレット100重量%に対して、0.01～10重量%であることが好ましい。より好ましくは0.05～5重量%である。不活性粒子が0.01重量%未満の場合は、フィルムやシート成形の際に滑り性が不良となり成形性を低下させる可能性があり、逆に10重量%を超えると靱性を低下させる可能性があり好ましくない。

10

【0033】

さらに本発明の熱可塑性樹脂ペレットには離型剤(D)を含有させることも好ましい。離型剤としては、ステアリン酸やモンタン酸のような長鎖脂肪族カルボン酸とエチレングリコールやグリセリン、ペンタエリスリトールなどの多価アルコールとのエステル化合物や、ステアリン酸やモンタン酸のような長鎖脂肪族カルボン酸とステアリルアミンやエチレンジアミンなどとのアミド化合物、またシリコン化合物などが用いられる。好ましい離型剤の具体例としてはモンタン酸のエチレングリコールエステルやエチレンビスステアリルアミドなどが挙げられる。

20

【0034】

離型剤の配合割合は、本発明の熱可塑性樹脂ペレット100重量%に対して、0.001～1重量%であることが好ましく、より好ましくは0.005～0.8重量%である。離型剤が0.001重量%未満では射出成形の際に離型性が不良となり成形性を低下させる可能性があり、逆に1重量%を超えると離型剤が成形品表面にブリードアウトし成形品外観を低下させたり金型を汚染したりする可能性があり好ましくない。

30

【0035】

また、離型剤は全てが熱可塑性樹脂ペレット内部に含有されていても良いが、一部または全部が熱可塑性樹脂ペレットの表面に存在していることも好ましい。

【0036】

本発明の熱可塑性樹脂ペレットには本発明の目的を損なわない範囲でさらに各種の添加剤を含有せしめることもできる。これらの添加剤としては、例えば、タルク、カオリン、マイカ、クレー、ベントナイト、セリサイト、塩基性炭酸マグネシウム、水酸化アルミニウム、ガラスフレーク、ガラス繊維、炭素繊維、アスベスト繊維、岩綿、炭酸カルシウム、ケイ砂、ワラストナイト、硫酸バリウム、ガラスビーズ、酸化チタンなどの強化材、非板状充填材、あるいは酸化防止剤(リン系、硫黄系など)、紫外線吸収剤、熱安定剤(ヒンダードフェノール系など)、エステル交換反応抑制剤、滑剤、帯電防止剤、ブロッキング防止剤、染料および顔料を含む着色剤、難燃剤(ハロゲン系、リン系など)、難燃助剤(三酸化アンチモンに代表されるアンチモン化合物、酸化ジルコニウム、酸化モリブデンなど)、発泡剤、カップリング剤(エポキシ基、アミノ基メルカプト基、ビニル基、イソシアネート基を一種以上含むシランカップリング剤やチタンカップリング剤)、抗菌剤等が挙げられる。

40

【0037】

本発明の熱可塑性樹脂ペレットは任意の方法で成形加工することが可能であり、成形形状

50

は、任意の形状が可能である。成形方法としては、例えば、射出成形、押出成形、インフレーション成形、ブロー成形などを挙げることができるが、中でも射出成形やフィルムおよび／またはシート押出成形が好ましい。またかかるフィルムおよび／またはシート化の製造方法としては、単軸あるいは２軸押出機を用いてＴダイから熔融押出し、キャストドラムで冷却固化してシート化する方法、熔融押出シートを２つのロール間で成形するポリッシング方法やカレンダーリング方法などがあるが、ここでは特に限定されるものではない。またキャストドラムにキャストする際、熔融樹脂をキャストドラムに密着させるには、静電印加を与える方法、エアナイフを用いる方法、キャストドラムに対向する押さえのドラムを用いる方法等を用いることもできる。また延伸してフィルム化する方法は、特に制限はなく、逐次２軸延伸、同時２軸延伸でも構わなく、また通常延伸倍率は２～８倍の間、延伸速度は５００～５０００％／分の間が多く用いられる。

10

【００３８】

本発明の熱可塑性樹脂ペレットは相溶化しているか、あるいはスピノーダル分解の初期過程で構造が凍結されているため、そのペレットを熔融加工するために熔融させるとスピノーダル分解の相分離過程が再開し、徐々に大きい相分離構造が形成できる。ここで成形加工時の熔融滞留時間や滞留温度、せん断応力などを調整することにより、目的に応じた相分離構造を有する成形品を形成することができる。このようにして得られる成形品は、機械的強度や耐熱性に優れるため、射出成形品、押出成形品として、自動車部品、電気電子部品、包装材料など各種用途に好適に使用することができる。

20

【００３９】

【実施例】

以下、実施例を挙げて本発明の効果をさらに説明する。

実施例、比較例では以下の評価方法を用いた。

【００４０】

（１）評価試験片の製造

得られたペレットを、ホッパ下から先端に向かって、２４０℃－２５０℃－２６０℃－２６０℃に設定した日精樹脂工業社製射出成形機（ＰＳ－６０Ｅ９ＤＳＥ）で、金型温度８０℃とし、保圧１０秒、冷却時間３０秒の成形サイクルで厚さ１／８インチのＡＳＴＭ１号ダンベル試験片を成形した。

【００４１】

（２）相構造の評価

▲１▼電子顕微鏡による観察

ペレットをヨウ素染色法によりポリカーボネートを染色後、ウルトラミクロトームを用いて超薄切片を切り出したサンプルについて、日立製作所製Ｈ－７１００型透過型電子顕微鏡にて１０万倍に拡大して相構造の観察を行った。

【００４２】

▲２▼両相連続構造の構造周期は小角Ｘ線散乱により測定した。Ｘ線発生装置は理学電機社製ＲＵ－２００で、ＣｕＫα線を線源とし、出力５０ＫＶ／１５０ｍＡ、スリット径０．５ｍｍ、カメラ半径４０５ｍｍ、露出時間１２０分、フィルムＫｏｄａｋ ＤＥＦ－５にて散乱写真を撮影した。小角Ｘ線散乱においてピーク位置（ θ ）から下式で構造周期（ Λ ）を計算した。

40

$$\Lambda = (\lambda / 2) / \sin(\theta / 2)。$$

【００４３】

（３）引張試験

厚さ１／８インチのＡＳＴＭ１号ダンベル試験片を使用し、オリエンテック社製ＵＴＡ－２．５Ｔを用いて、ＡＳＴＭ Ｄ６３８に従い、試料標点間距離１１４ｍｍ、歪み速度１０ｍｍ／ｍｉｎで行った。

【００４４】

また、実施例、比較例において使用樹脂、添加剤は、以下に示すものを使用した。

【００４５】

50

P B T：ポリブチレンテレフタレート（東レ（株）製“トレコン”1050S、ガラス転移温度32℃、結晶融解温度220℃）

P C：芳香族ポリカーボネート（三菱エンジニアリングプラスチック（株）製“ユーピロン”H4000、ガラス転移温度151℃）

不活性粒子：平均粒径2.5μm（2次径）の湿式シリカ

離型剤：エチレングリコールモンタン酸エステル（クラリアントジャパン社製、Licowax E）。

【0046】

[実施例1～5]

表1記載の組成からなる原料を、押出温度260℃に設定し、ニーディングゾーンを2つ設けたスクリュアアレンジとし、スクリュア回転数300rpmとした2軸押出機（池貝工業社製PCM-30）に供給し、ダイから吐出後のガットを、10℃に温調した水を満たした冷却バス中を15秒間かけて通過させることで急冷し構造を固定した後ストランドカッターでペレタイズしペレットを得た。ダイ内部での滞留時間は5秒であった。各実施例のペレットはいずれも透明であり、またこれらのペレットをヨウ素染色法によりポリカーボネートを染色後、超薄切片を切り出したサンプルについて、透過型電子顕微鏡にて10万倍に拡大して観察を行ったが、いずれのサンプルについても0.001μm以上の構造物がみられず相溶化していることを確認した。

【0047】

得られたペレットを用いて上記製造法にしたがって厚さ1/8インチのASTM1号ダンベル試験片を成形した。なお、実施例5に関しては、表1に示したように離型剤の一部をペレットに外部添加して成形を行った。このASTM1号ダンベルを用いて、ASTMD638に従い引張試験を行った。結果を表1に示した。また、成形時に冷却時間のみを短縮して成形品を取り出す試験を行い、成形品が変形せずに取り出すことのできる最低冷却時間を求め表1に記載した。最低冷却時間が短いほど成形サイクルタイムを短縮できるため、生産性に優れている。

【0048】

上記射出成形条件で成形を行った成形品から厚み100μmの切片を切り出し、上記ペレットと同様に、透過型電子顕微鏡写真から構造の状態を観察した。電子顕微鏡写真では黒色に染色されたポリカーボネート相と、白色のポリブチレンテレフタレート相が、互いに連続相を形成している両相連続構造が観察された。

【0049】

また、上記の両相連続構造の構造周期を小角X線散乱で測定した。小角X線散乱においてピーク位置（ θ m）から下式で構造周期（ Λ m）を計算した。

$$\Lambda \text{ m} = (\lambda / 2) / \sin(\theta \text{ m} / 2)。$$

【0050】

[実施例6～8]

ダイ内部容積が大きいダイを用いる以外は実施例1～3と同様にして溶融混練を行いペレットを得た。ダイ内部での滞留時間は20秒であった。実施例1～3と同様にして、透過型電子顕微鏡で観察したところ微細な両相連続構造が観察された。小角X線散乱から求めた構造周期を表1に示した。実施例1～3と同様に成形評価を行い結果を表1に示した。

【0051】

【表1】

表1

組成	実施例1		実施例2		実施例3		実施例4		実施例5		実施例6		実施例7		実施例8	
	PBT	重量部	55	55	25	25	55	55	55	55	75	75	55	55	25	25
	PC	重量部	45	45	75	75	45	45	45	45	25	25	45	45	75	75
	離型剤(内部添加)	重量部	—	—	—	—	0.2	0.2	0.2	0.2	—	—	—	—	—	—
	離型剤(外部添加)	重量部	—	—	—	—	—	—	0.2	0.2	—	—	—	—	—	—
混練条件	温度	°C	260	260	260	260	260	260	260	260	260	260	260	260	260	260
	スクリュ回転数	rpm	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300
	ダイ滞留時間	sec	5	5	5	5	5	5	5	5	20	20	20	20	20	20
	冷却バス温度	°C	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
ペレット	構造		相溶	相溶	相溶	相溶	相溶	相溶	相溶	相溶	両相連続	両相連続	両相連続	両相連続	両相連続	両相連続
	構造周期	μm	—	—	—	—	—	—	—	—	0.008	0.008	0.005	0.008	0.008	0.008
成形品	成形方法		射出成形	射出成形	射出成形	射出成形	射出成形	射出成形	射出成形	射出成形	射出成形	射出成形	射出成形	射出成形	射出成形	射出成形
	構造		両相連続	両相連続	両相連続	両相連続	両相連続	両相連続	両相連続	両相連続	両相連続	両相連続	両相連続	両相連続	両相連続	両相連続
	構造周期	μm	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.12	0.12	0.08	0.08	0.11	0.11
	引張強度	MPa	73	81	77	82	82	82	82	82	65	65	76	76	72	72
	引張伸び	%	200以上	200以上	200以上	200以上	200以上	200以上	200以上	200以上	200以上	200以上	200以上	200以上	200以上	200以上
	最低冷却時間	sec	13	15	20	20	10	5	5	5	13	13	16	16	20	20

[比較例 1～4]

ダイ内部容積がさらに大きいダイを用い、スクリュウ回転数を100回転とし、冷却バスの温度を40℃にする以外は実施例1～4と同様にして熔融混練を行いペレットを得た。ダイ内部での滞留時間は120秒であった。得られたペレットは不透明であり、実施例1～4と同様にして顕微鏡で観察したところ分散構造あるいは両相連続構造が観察された。構造周期は実施例1～4に比較して荒いため、電子顕微鏡写真から構造周期を求め表2に示した。なお、分散構造を示す場合には構造周期ではなく粒子間距離を示した。また、実施例1～4と同様に成形評価を行い結果を表2に示した。

【0053】

【表2】

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	
組成	PBT	重量部	75	55	55	
	PC	重量部	25	45	45	
	離型剤	重量部	—	—	0.2	
混練条件	温度	℃	260	260	260	
	スクリュ回転数	rpm	100	100	100	
	ダイ滞留時間	sec	120	120	120	
	冷却バス温度	℃	40	40	40	
ペレット	構造		分散	両相連続	両相連続	
	構造周期 または粒子間距離	μm	1.1	0.5	0.5	
	成形方法		射出成形	射出成形	射出成形	
成形品	構造		分散	両相連続	両相連続	
	構造周期 または粒子間距離	μm	1.5	0.6	0.6	
	引張強度	MPa	45	51	48	51
	引張伸び	%	20	150	30	150
	最短成形サイクル	sec	20	26	30	20

【0054】

[実施例 9～11]

表3記載の組成からなる原料を実施例1～3と同様にして熔融混練を行いペレットを得た

10

20

30

40

50

。さらに、得られたペレットを用いて、押出温度 250℃に設定し、滞留時間 10 分間に調整した先端部に T ダイを有する単軸押出機 (φ 40 mm) に供給し、フィルム化を行った。尚、フィルム化においては、T ダイの下部に 50℃に温調したハードクロムの鏡面キャストドラムに T ダイの口金から吐出した樹脂をキャストし、さらに 50℃に温調した第 2 ドラムを通過後、巻き取り速度が一定となる様、毎分 5 m に設定したロール間を通過後、巻き取りロールにより巻き取ることによりフィルムを得た。得られたフィルムの厚みは 0.1 mm であった。また得られたフィルムは透明であったが、ヨウ素染色法によりポリカーボネートを染色後、超薄切片を切り出したサンプルについて、透過型電子顕微鏡にて 10 万倍に拡大して観察を行い、いずれのサンプルも両相連続構造物が存在することを確認した。また、小角 X 線散乱によって構造周期を測定した。なお、フィルム成形の際、時として巻き取りロールへの巻き取り時にフィルムにしわが発生するが、この発生頻度を記録し、1 時間あたりの発生回数として表 3 に示した。この巻きしわの発生頻度が少ないほど安定してフィルム成形が可能であり生産性にすぐれたペレットであると言える。

10

【0055】

次に上記得られたフィルムから 100 mm 角のサンプルを切り出し、4 辺をクリップで固定し、90℃、60 秒間予熱後、90℃で温調されたオープン内で、延伸速度 2000% / 分、延伸倍率 3 倍で、4 辺のクリップを同時 2 軸延伸となるよう延伸させた。延伸後のサンプルについても、上記同様に小角 X 線散乱から構造周期、及び透過型電子顕微鏡写真から構造の状態を観察した結果を表 3 に記載した。この延伸後のサンプルでは、延伸前と比較して構造周期が増大しており、この延伸時の熱処理時に構造発展がなされたものと考えられる。さらに延伸後、得られたシートから長さ×幅×厚み = 50 mm × 10 mm × 0.03 mm のサンプルを切り出し、チャック間距離 20 mm、引張速度 10 mm / 分で測定した引張強度、引張伸びを測定した結果を表 3 に記載した。

20

【0056】**【表 3】**

表3

		実施例9	実施例10	実施例11	比較例5	比較例6
組成	PBT	重量部 45	45	45	45	45
	PC	重量部 55	55	55	55	55
	不活性粒子	重量部 —	1	2	—	2
混練条件	温度	°C 260	260	260	260	260
	スクリュ回転数	rpm 300	300	300	100	100
	ダイ滞留時間	sec 5	5	5	120	120
	冷却バス温度	°C 10	10	10	40	40
ペレット	構造	相溶	相溶	相溶	両相連続	両相連続
	構造周期	—	—	—	0.5	0.5
フィルム	構造	両相連続	両相連続	両相連続	分散	分散
	構造周期	0.003	0.003	0.003	1.5	1.5
	または粒子間距離					
	巻きしわ頻度	回/h 10	1	0.5以下	30	20
延伸フィルム	構造	両相連続	両相連続	両相連続	延伸不可	
	構造周期	μm 0.02	0.02	0.02		
	引張強度	MPa 100	100	100		
	引張伸び	% 200	200	180		

【0057】

[比較例5～6]

表3記載の原料を用い比較例1と同様の混練条件で、熱可塑性樹脂ペレットを得た。ペレットは不透明であり、電子顕微鏡観察の結果、構造周期0.5 μmの両相連続構造を有することがわかった。このペレットを実施例9～11と同様の方法でフィルム成形を行った。得られたフィルムは不透明であり、電子顕微鏡観察の結果、粒子間距離が1.5 μmの分散構造を有することがわかった。次に得られたフィルムを実施例9～11と同様の方法

10

20

30

40

50

で同時２軸延伸を試みたがフィルムが破れ、延伸は不可能であった。

【００５８】

【発明の効果】

以上説明した様に、本発明の熱可塑性樹脂ペレットは、機械物性に優れた射出成形品や、フィルムを、高い生産性で得ることができるため、これらの特性を活かして構造材料として有用に用いることができる。

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平09-216995 (JP, A)
特開平06-172629 (JP, A)
特開2002-012752 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08L 67/00-67/03, 69/00
B29B 9/12
C08K 3/34
C08K 5/101, 5/20
B29K 67/00
B29K 69/00