(19)日本国特許庁(JP)　(12)公表特許公報(A)　(11)特許出願公表番号

特表2006-509864

(P2006-509864A)

(43)公表日　平成18年3月23日(2006.3.23)

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード（参考）
C08L 71/12	(2006.01)	C08L	71/12	4J002
C08K 5/00	(2006.01)	C08K	5/00	
C08L 25/08	(2006.01)	C08L	25/08	
C08L 23/06	(2006.01)	C08L	71/12	
		C08L	23:06	

審査請求 有　予備審査請求 未請求　（全 15 頁）

(21)出願番号　特願2004-559206 (P2004-559206)
(86)(22)出願日　平成15年12月3日 (2003.12.3)
(85)翻訳文提出日　平成17年7月29日 (2005.7.29)
(86)国際出願番号　PCT/US2003/038220
(87)国際公開番号　WO2004/052992
(87)国際公開日　平成16年6月24日 (2004.6.24)
(31)優先権主張番号　10/248,009
(32)優先日　平成14年12月10日 (2002.12.10)
(33)優先権主張国　米国 (US)

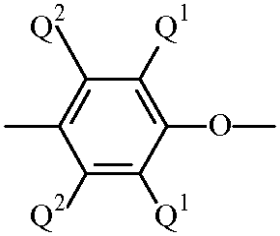
(71)出願人　390041542
ゼネラル・エレクトリック・カンパニイ
ＧＥＮＥＲＡＬ　ＥＬＥＣＴＲＩＣ　ＣＯＭＰＡＮＹ
アメリカ合衆国、ニューヨーク州、スケネクタデイ、リバーロード、１番
(74)代理人　100093908
弁理士　松本　研一
(74)代理人　100105588
弁理士　小倉　博
(74)代理人　100106541
弁理士　伊藤　信和
(74)代理人　100129779
弁理士　黒川　俊久

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ダイリップ付着挙動の改善されたポリフェニレンエーテル組成物

(57)【要約】
【課題】　ポリフェニレンエーテル組成物の押出の際のダイリップ付着を低減させる。
【解決手段】　本発明の方法では、組成物中のポリフェニレンエーテルコンパウンドの量を基準にして約１０重量％以下の線状低密度ポリエチレンを組成物に添加する。線状低密度ポリエチレンに加えて、組成物の約１～約４０重量部の耐衝撃性ポリスチレンコンパウンドを適宜添加してもよい。本発明の組成物は、線状低密度ポリエチレンを含まないポリフェニレンエーテル組成物に比べてリップ付着が低減する。

【特許請求の範囲】
【請求項１】
ポリフェニレンエーテル組成物の押出の際のダイリップ付着を低減させる方法であって、
組成物中のポリフェニレンエーテル樹脂１００重量部当たり約１～約１０重量部の線状低密度ポリエチレンを混合してブレンドを形成し、
ブレンドを押出してポリフェニレンエーテル樹脂組成物の押出物を得、もって線状低密度ポリエチレンを含まないポリフェニレンエーテル組成物に比べてリップ付着を低減させる、方法。
【請求項２】
ポリフェニレンエーテルが、２５℃のクロロホルム中で測定して約０．３３～約０．４６ｄｌ／ｇの固有粘度を有する、請求項１記載の方法。
【請求項３】
線状低密度ポリエチレンが、ＡＳＴＭ　Ｄ－１２３８に従って測定して約４０ｇ／１０分未満のメルトフローインデックスを有する、請求項１記載の方法。
【請求項４】
組成物がさらに耐衝撃性ポリスチレンコンパウンドを含む、請求項１記載の方法。
【請求項５】
組成物がさらに、難燃剤、ドリップ防止剤、染料、顔料、流動性向上剤、耐衝撃性改良剤、着色剤、補強剤、充填材、ガラス繊維、安定剤、帯電防止剤、可塑剤及び滑剤からなる群から選択される１種以上の添加剤の有効量を含む、請求項１記載の方法。
【請求項６】
線状低密度ポリエチレンが約１００～約１３６℃の融点を有する、請求項１記載の方法。
【請求項７】
ポリフェニレンエーテル樹脂が次式を有する、請求項１記載の方法。
【化１】



式中、各Q^1又はQ^2は独立に水素、ハロゲン、Ｃ１～Ｃ７第一又は第二アルキル、アリール、ハロゲン原子と上記フェニル核の間に２以上の炭素原子が介在するハロ炭化水素基、アミノアルキル、炭化水素オキシ、又はハロゲン原子と酸素原子の間に２以上の炭素原子が介在しかつハロゲン原子と上記フェニル核の間に２以上の炭素原子が介在するハロ炭化水素オキシである。
【請求項８】
組成物がさらに、ビニル芳香族樹脂、ポリアミド、ポリアリーレンスルフィド、ポリフタルアミド、ポリエーテルアミド又はポリエステルを含む、請求項１記載の方法。
【請求項９】
ポリフェニレンエーテル組成物の押出の際のダイリップ付着を低減させる方法であって、
組成物中のポリフェニレンエーテル樹脂１００重量部当たり約１～約１０重量部の線状低密度ポリエチレンを混合すると共に、組成物の約１～約４０重量部の耐衝撃性ポリスチレンコンパウンドを混合してブレンドを形成し、
ブレンドを押出してポリフェニレンエーテル樹脂組成物の押出物を得、もって線状低密度ポリエチレンを含まないポリフェニレンエーテル組成物に比べてリップ付着を低減させる、方法。
【請求項１０】
組成物がさらに、ビニル芳香族樹脂、ポリアミド、ポリアリーレンスルフィド、ポリフタ

ルアミド、ポリエーテルアミド又はポリエステルを含む、請求項９記載の方法。
【請求項１１】
線状低密度ポリエチレンが約０．８８～約０．９６ｇ／ｃｍ^{3}の密度を有する、請求項９記載の方法。
【請求項１２】
線状低密度ポリエチレンが、ＡＳＴＭ　Ｄ－１２３８に従って測定して約４０ｇ／１０分未満のメルトフローインデックスを有する、請求項９記載の方法。
【請求項１３】
組成物がさらに耐衝撃性ポリスチレンコンパウンドを含む、請求項９記載の方法。
【請求項１４】
組成物がさらに、難燃剤、ドリップ防止剤、染料、顔料、流動性向上剤、耐衝撃性改良剤、着色剤、補強剤、充填材、ガラス繊維、安定剤、帯電防止剤、可塑剤及び滑剤からなる群から選択される１種以上の添加剤の有効量を含む、請求項９記載の方法。
【請求項１５】
ポリフェニレンエーテルが、２５℃のクロロホルム中で測定して約０．３３～約０．４６ｄｌ／ｇの固有粘度を有する、請求項９記載の方法。
【請求項１６】
線状低密度ポリエチレンが約１００～約１３６℃の融点を有する、請求項９記載の方法。
【請求項１７】
ポリフェニレンエーテルコンパウンドと、
　ポリフェニレンエーテル樹脂１００重量部当たり約１～約１０重量部の線状低密度ポリエチレン化合物であって、約０．３３～約０．４６の固有粘度、ＡＳＴＭ　Ｄ－１２３８に従って測定して約３０ｇ／１０分未満のメルトフローインデックス、及び約０．９０～約０．９４ｇ／ｃｍ^{3}の密度を有する線状低密度ポリエチレン化合物と
を含んでなるポリフェニレンエーテル組成物。
【請求項１８】
当該組成物がさらに耐衝撃性ポリスチレンコンパウンドを含む、請求項１７記載の組成物。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
　本発明は、ダイリップ付着挙動が改善されたポリフェニレンエーテル組成物に関する。具体的には、本発明はダイリップ付着量が実質的に低減するポリフェニレンエーテル組成物に関する。本発明は、ダイリップ付着挙動が改善されたポリフェニレンエーテル組成物の製造方法にも関する。
【背景技術】
【０００２】
　ポリフェニレンエーテル（ＰＰＥ）樹脂組成物は、接着剤、シーラント、ゲル、自動車、ケーブル、電気用途、航空宇宙、スポーツ設備、電気用積層板及びＩＣ封止材料のような、その固有粘度に依存する幾つかの工業分野で有用である。ポリフェニレンエーテル樹脂は、各種の熱可塑性及び熱硬化性材料用の添加剤としても有用である。ポリフェニレンエーテル樹脂は、幾つかの用途では、熱的性能の向上、難燃性の向上、ある種の電気的性質の低下、吸湿性の低下、クリープ抵抗性の増大、熱膨張の減少などを達成するためにも使用できる。ポリフェニレンエーテル樹脂組成物の物理的、電気的及び化学的性質によれば、これらは広範囲の工業用途にとって理想的である。ポリフェニレンエーテル樹脂組成物は、フィルム／シート押出、ブロー成形、フィルムブロー成形、押出コーティング及び紡糸で製造できる。しかし、かかる製造プロセスはプロセス中におけるダイリップ付着の発生の点で大きな欠点を有する。ダイリップ付着は、押出の際のダイの開放面に材料が堆積する現象である。過度のダイリップ付着は製品の美的品質及び工学的性質を損なうと共に、加工作業の停止を余儀なくして生産性の大幅な低下をもたらしかねない。多くの場合

、成形される製品が均一でダイリップ付着の発生に起因する表面欠陥を含まないことを保証するため、プロセスの運転を停止してダイのクリーニングを行うことが必要となる。これは、製造プロセスの運転停止時間及びコスト増をもたらす。

【０００３】

ダイリップ付着の発生は、例えば、メルトフラクチャー及び欠陥の形成により、製造される製品の表面品質に影響を及ぼすことがある。ダイリップ付着は、幾つかのポリマー押出法で直面する問題である。しかし、この問題はポリフェニレンエーテル樹脂組成物の押出で特に顕著である。この問題を解消するため、ダイ形状及びサイズの機械的変更を始めとする幾つかの方法が提唱されてきた。

【０００４】

例えば、米国特許第５４３５７０８号は、それぞれのセットバックバーに旋回可能に連結されたリップガイド上に取り付けられた対向ダイリップを有するメルトブローイング用ダイヘッドを教示している。ダイのクリーニングを容易にするため、リップはそれぞれのリップガイド上で紡糸口金から遠ざかるように旋回される。これはダイの保守に際しての運転停止時間を短縮するが、製造プロセスを停止させるという問題を回避することはなく、製造作業中のクリーニング又は保守を容易にすることもない。

【０００５】

米国特許第６２４５２７１号は、ダイリップ付着を低減させる溶融ポリマーのダイ押出法を教示している。この方法は、溶融熱可塑性ポリマーを含む組成物の２以上の独立した供給源を設け、次いで一方の層が露出すると共に（二層の厚さの１５％以下の）規定厚さを有する二つの層をなすようにして組成物をダイの内部で合体させ、次いで合体した層を押出すことからなる。ダイリップは、０．５～３ミルの範囲内の比曲率半径を有している。この発明は、ダイリップの変更及び二つの相異なる層の形成に着目したものである。この発明は、ダイリップ付着を回避するために重要であるとしていかなる他の因子にも言及していない。この発明の欠点は、その適用可能性がおむつ及び失禁用下着のような用途のための繊維の製造に限られることである。これは、サイズの異なるダイリップの問題を解決しない。また、一見したところ、これはダイリップが規定寸法を超える寸法を有する場合には実施できないように思われる。この発明は、ポリフェニレンエーテル樹脂組成物に関する適用可能性については何も述べていない。

【０００６】

国際公開第ＷＯ０２／２８９７１号は、ＩＣトレーを射出成形するための、ポリフェニレンを基材とする複合樹脂組成物を教示している。この場合、組成物は組成物全体の２０～９８重量％のポリフェニレンオキシド又はポリフェニレンエーテルを含むと共に、ポリスチレン、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルアミド、ポリカーボネート及びポリエチレン（高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン及び超低密度ポリエチレンを含む）からなる群から選択される１種以上の樹脂を組成物全体の１～４０重量％の量で含み、充填材としての無機物及びガラス繊維を組成物全体の１～４０重量％の量で含む。この組成物は製品について向上した機械的強度、寸法安定性、低い線熱膨張率及び良好な外観を有することが主張されているが、ダイリップ付着発生の低減についての開示又は教示は見られない。

【０００７】

したがって、ポリフェニレンエーテル樹脂組成物でのダイリップ付着を回避又は抑制でき、それによってＰＰＥ樹脂を基材とする物品の製造時に顕著な利点（例えば、運転停止時間の短縮）をもたらす方法を提供することは望ましい。

【特許文献１】米国特許第５４３５７０８号明細書

【特許文献２】米国特許第６２４５２７１号明細書

【特許文献３】国際公開第ＷＯ０２／２８９７１号パンフレット

【発明の開示】

【０００８】

本明細書では、ポリフェニレンエーテル組成物の押出の際のダイリップ付着を低減させ

る方法について開示する。本方法は、組成物中のポリフェニレンエーテル樹脂１００重量部当たり約１～約１０重量部の線状低密度ポリエチレンを混合してブレンドを形成し、ブレンドを押出してポリフェニレンエーテル樹脂組成物の押出物を得、もって線状低密度ポリエチレンを含まないポリフェニレンエーテル組成物に比べてリップ付着を低減させる。

【０００９】

別の実施形態では、ポリフェニレンエーテル組成物の押出の際のダイリップ付着を低減させる方法は、組成物中のポリフェニレンエーテル樹脂１００重量部当たり約１～約１０重量部の線状低密度ポリエチレンを混合すると共に、組成物の約１～約４０重量部の耐衝撃性ポリスチレンコンパウンドを混合してブレンドを形成し、ブレンドを押出してポリフェニレンエーテル樹脂組成物の押出物を得、もって線状低密度ポリエチレンを含まないポリフェニレンエーテル組成物に比べてリップ付着を低減させる。

【００１０】

ポリフェニレンエーテル組成物は、ポリフェニレンエーテルコンパウンドと、ポリフェニレンエーテル樹脂１００重量部当たり約１～約１０重量部の線状低密度ポリエチレン化合物であって、約０．３３～約０．４６ｄｌ／ｇの固有粘度、ＡＳＴＭ　Ｄ－１２３８に従って測定して約３０ｇ／１０分未満のメルトフローインデックス、及び約０．９０～約０．９４ｇ／ｃｍ^{3}の密度を有する線状低密度ポリエチレン化合物とを含む。

【００１１】

上記その他の特徴は、以下の図面及び詳しい説明で例示される。

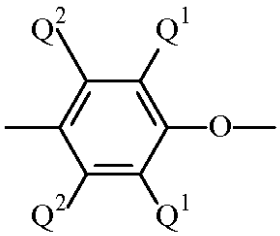
【発明を実施するための最良の形態】

【００１２】

本明細書中には、ダイリップ付着を低減させる方法及びポリフェニレンエーテル組成物が開示される。組成物中で使用するポリフェニレンエーテルポリマー（本明細書中では「ＰＰＥ」ともいう）は、複数のアリールオキシ繰返し単位、好ましくは下記式（Ｉ）で表される５０以上の繰返し単位を含む公知ポリマーである。

【００１３】

【化１】



, (I)

【００１４】

式中、各単位において独立に、各Ｑ^{1}は独立に水素、ハロゲン、アルキル（好ましくは炭素原子数７以下の第一又は第二低級アルキル）、アリール（好ましくはフェニル）、ハロゲン原子と式（Ｉ）のフェニル核の間に２以上の炭素原子が介在するハロ炭化水素基（好ましくはハロアルキル）、アミノアルキル、炭化水素オキシ、又はハロゲン原子と酸素原子の間に２以上の炭素原子が介在しかつハロゲン原子と式（Ｉ）のフェニル核の間に２以上の炭素原子が介在するハロ炭化水素オキシである。

【００１５】

各Ｑ^{2}は独立に、水素、ハロゲン、アルキル（好ましくは炭素原子数７以下の第一又は第二低級アルキル）、アリール（好ましくはフェニル）、ハロゲン原子と式（Ｉ）のフェニル核の間に２以上の炭素原子が介在するハロ炭化水素基（好ましくはハロアルキル）、炭化水素オキシ基、又はハロゲン原子と酸素原子の間に２以上の炭素原子が介在しかつハロゲン原子と式（Ｉ）のフェニル核の間に２以上の炭素原子が介在するハロ炭化水素オキシ基である。各Ｑ^{1}及びＱ^{2}は好適には炭素原子数約１２以下のもので、大抵の場合、各Ｑ^{1}はアルキル又はフェニル、特にＣ$_1$～Ｃ$_4$アルキルであり、各Ｑ^{2}は水素である。

【００１６】

本明細書及び特許請求の範囲中で使用する「ポリフェニレンエーテル樹脂」という用語は、非置換ポリフェニレンエーテルポリマー、芳香環が置換された置換ポリフェニレンエーテルポリマー、ポリフェニレンエーテルコポリマー及びこれらのブレンドを包含する。また、米国特許第５０８９５６６号（Ｓ．Ｂｒｕｃｅ　Ｂｒｏｗｎ）に記載されているように、ビニルモノマー又はポリマー（例えば、ポリスチレン）及びエラストマーのような物質を公知の方法でポリフェニレンエーテル上にグラフトすることで調製される部分を含むポリフェニレンエーテルポリマーも包含される。低分子量ポリカーボネート、キノン、複素環式化合物及びホルマールのようなカップリング剤が公知の方法で２種のフェニルエーテル鎖のヒドロキシ基との反応を受けて生成した高分子量ポリマーであるカップルドポリフェニレンエーテルポリマーも包含される。

【００１７】

組成物中で使用するポリフェニレンエーテルポリマーは、アミノアルキル含有末端基及び４－ヒドロキシビフェニル末端基のような各種の末端基も有していてもよく、通例は酸化カップリング反応による合成中に組み込まれる。ポリフェニレンエーテルポリマーは、ポリマーに追加の反応性を加えると共に、場合によっては、ポリフェニレンエーテルポリマーと共に使用してアロイ又はブレンドを生成し得る他のポリマー系に対する追加の相溶性を付与する末端基で官能化又は「封鎖」することもできる。例えば、ポリフェニレンエーテルポリマーは、２－クロロ－４（２－ジエチルホスファトエポキシ）－６－（２，４，６－トリメチルフェノキシ）－１，３，５－トリゼンのような官能化剤をポリフェニレンエーテルポリマーの末端基の一つ（即ち、末端ヒドロキシル基の一つ）と反応させることで、エポキシ末端基、ホスフェート末端基又はオルトエステル末端基で官能化することができる。

【００１８】

上記の説明から当業者には自明の通り、使用のために想定されるポリフェニレンエーテルポリマーは、構造単位の変化にかかわらず、現在知られているすべてのものを包含する。

【００１９】

使用し得る好適なポリフェニレンエーテルポリマーには、特に限定されないが、ポリ（２，６－ジメチル－１，４－フェニレンエーテル）、ポリ（２，３，６－トリメチル－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－メチル－６－プロピル－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－エチル－６－プロピル－１，４－フェニレン）エーテル、ポリ（２，６－ジラウリル－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－ジメトキシ－１，４－フェニレン）エーテル、ポリ（２，６－ジエトキシ－１，４－フェニレン）エーテル、ポリ（２－メトキシ－６－エトキシ－１，４－フェニレン）エーテル、ポリ（２－エチル－６－ステアリルオキシ－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、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－エトキシ－１，４－フェニレン）エーテル、ポリ（２－クロロ－１，４－フェニレン）エーテル、ポリ（２，６－ジブロモ－１，４－フェニレン）エーテル、ポリ（３－ブロモ－２，６－ジメチル－１，４－フェニレン）エーテル、これらの混合物などがある。

【００２０】

好適なコポリマーには、２，６－ジメチル－１，４－フェニレンエーテル単位及び２，３，６－トリメチル－１，４－フェニレンエーテル単位を含むランダムコポリマーがある。

【００２１】

本発明の組成物中で使用するポリフェニレンエーテル樹脂は、２５℃のクロロホルム中で測定して約０．２ｄｌ／ｇを超える固有粘度を有すると共に、一般にはゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定して約３０００～約４００００の範囲内の数平均分子量

及び２００００～８００００の範囲内の重量平均分子量を有する。

【００２２】

本発明で使用するのに適したポリフェニレンエーテルポリマーは、当技術分野で公知の多数の方法のいずれかにより、対応するフェノール類又はその反応性誘導体から製造できる。ポリフェニレンエーテル樹脂は、通例、２，６－キシレノール又は２，３，６－トリメチルフェノールのような１種以上のモノヒドロキシ芳香族化合物の酸化カップリングで製造される。かかるカップリングのためには一般に触媒系が使用され、これらは銅化合物、マンガン化合物又はコバルト化合物のような１種以上の重金属化合物を通常は様々な他の物質と共に含んでいる。銅化合物を含む触媒系は、通常、第一銅又は第二銅イオン、ハロゲン化物（例えば、塩化物、臭化物又はヨウ化物）イオン及び１種以上のアミンの組合せ、例えば塩化第一銅－トリエチルアミンである。マンガン化合物を含む触媒系は、一般に、二価マンガンをハロゲン化物イオン、アルコキシドイオン又はフェノキシドイオンのような陰イオンと化合させたアルカリ系である。大抵の場合、マンガンは、ジアルキルアミン、アルキレンジアミン、ｏ－ヒドロキシ芳香族アルデヒド、ｏ－ヒドロキシアゾ化合物及びｏ－ヒドロキシアリールオキシムのような１種以上の錯化剤及び／又はキレート化剤との錯体として存在する。マンガン含有触媒の例には、塩化マンガン及び塩化マンガン－ナトリウムメチラートがある。好適なコバルト型触媒系はコバルト塩及びアミンを含んでいる。

【００２３】

触媒系及びポリフェニレンエーテル樹脂製造方法の例は、米国特許第３３０６８７４号、同第３３０６８７５号、同第３９１４２６６号及び同第４０２８３４１号（Ｈａｙ）、米国特許第３２５７３５７号及び同第３２５７３５８号（Ｓｔａｍａｔｏｆｆ）、米国特許第４９３５４７２号及び同第４８０６２９７号（Ｓ．Ｂ．Ｂｒｏｗｎら）並びに米国特許第４８０６６０２号（Ｄｗａｙｎｅ　Ｍ．Ｗｈｉｔｅら）に記載されている。

【００２４】

一般に、ポリフェニレンエーテル樹脂の分子量は、反応時間、反応温度及び触媒量を調節することで制御できる。長い反応時間は、高い平均繰返し単位数及び高い固有粘度をもたらす。ある時点で所望の分子量（固有粘度）が得られれば、通常の手段で反応は停止される。例えば、錯体金属触媒を使用する反応系の場合には、酸（例えば、塩酸、硫酸など）又は塩基（例えば、水酸化カリウムなど）を添加することで重合反応を停止できる。或いは、米国特許第３３０６８７５号中でＨａｙが教示しているように、濾過、沈殿又は他の適当な手段で生成物を触媒から分離すればよい。

【００２５】

ＰＰＥ組成物は、好ましくは相溶化又は官能化ＰＰＥポリマーを含む。ここで、相溶性とは、ブレンド成分（ＰＰＥポリマーとブレンドの他の成分）間の巨視的相分離を最小限にすることを包括的に意味する。一般に、引張伸びの増大、層間剥離傾向の低下、延性の増大、及び相形態安定化の向上が、相容性向上の指標である。ブレンドの望ましい物理的性質はブレンド成分間の相溶性の向上によってある程度決まる。

【００２６】

線状低密度ポリエチレン（ＬＬＤＰＥ）のようなポリオレフィンは、家庭用使い捨て商品、ごみ袋及びライナーのような消費者市場用フィルム、洗濯品及びドライクリーニング品用のオーバーラップフィルム及びバッグ、並びに商品維持用の輸送袋及びキャリーアウトバッグのような各種の最終使用目的のために設計されるフィルムを形成するため、それ自体として使用され、又は他のポリマーとのブレンドとして使用されることが知られている。ＬＬＤＰＥは、他の樹脂タイプ（例えば、ポリ塩化ビニル）に比べて比較的安価であり、しかも安価と共に優れた組合せの機械的、物理的及び化学的性質（例えば、引張強さ、セカント係数、引張引裂強さ、耐破壊性、破断点伸びなど）を有するので、かかる最終用途設計のフィルム用の樹脂として望ましい。しかし、当技術分野では、ＰＰＥ樹脂含有組成物の押出に際して、ＰＰＥ樹脂組成物の品質を犠牲にせずにダイリップ付着の発生を低減させるためにＬＬＤＰＥを使用することに関する教示は存在しない。

【００２７】
本発明は、少量のＬＬＤＰＥをＰＰＥ組成物に添加すると、押出作業時のダイリップ付着が回避及び／又は大幅に低減するという予想外の知見に基づく。
【００２８】
好ましい線状低密度エチレンコポリマー（ＬＬＤＰＥ）は約０．８８～約０．９６ｇ／ｃｍ^{3}の密度を有し、約０．９０～約０．９４ｇ／ｃｍ^{3}の密度がさらに好ましく、約０．９２～約０．９３ｇ／ｃｍ^{3}の密度がさらに一段と好ましい。好ましいＬＬＤＰＥの融点は、好ましくは約１００～約１３６℃であり、約１１０～約１３０℃がさらに一段と好ましい。好ましいＬＬＤＰＥの融点のメルトインデックスは、好ましくはＡＳＴＭ　Ｄ－１２３８に従って測定して約４０ｇ／１０分以下であり、約３０ｇ／１０分以下のメルトインデックスがさらに好ましく、約２０ｇ／１０分以下のメルトインデックスがさらに一段と好ましい。好ましい実施形態では、メルトインデックスはＡＳＴＭ　Ｄ－１２３８に従って測定して約１０～約２０ｇ／１０分である。ポリエチレン主鎖中に組み込むのに適したオレフィンコモノマーには、ブテン、ペンテン、ヘプテン、オクテン及びヘキセンがある。ＬＬＤＰＥは、当技術分野で公知の各種方法のいずれか、例えば米国特許第４０７６６９８号に開示されているような比較的低圧の方法で製造できる。当技術分野で公知の通り、これらのポリマー又はコポリマーは、チタン、クロム、ジルコニウム、マグネシウム及びこれの混合物を含むチーグラー－ナッタ触媒、メタロセン触媒又はフィリップス触媒の存在下で生成され、これは重合したまま（合成したまま）の樹脂中に触媒残留物を生じる。
【００２９】
ＬＬＤＰＥは、好ましくはＰＰＥ組成物中のポリフェニレンエーテルコンパウンドの量に対して約１０％以下の量で存在し、約８％以下がさらに好ましく、約６％以下がさらに一段と好ましく、約４％以下が最も好ましい。やはり好ましくは、ＬＬＤＰＥはＰＰＥ組成物中のポリフェニレンエーテルコンパウンドの量に対して約１％以上の量で存在し、約２％以上がさらに好ましく、約３％以上がさらに一段と好ましく、約４％以上が最も好ましい。意外にも、ＰＰＥ組成物にＬＬＤＰＥを添加すると、押出作業時にリップ付着を生じるまでの時間が大幅に長くなることが見出された。さらに、射出成形操作に伴う剪断作用の増大のために組成物の２重量部を超える濃度では層間剥離が起こり得る射出成形操作と異なり、押出操作はずっと小さい剪断作用を示し、その結果として好ましいＬＬＤＰＥ量では層間剥離が起こらないことが判明した。
【００３０】
ＰＰＥ組成物は、難燃剤、ドリップ防止剤、染料、顔料、流動性向上剤、耐衝撃性改良剤（例えば、高密度ポリスチレン）、着色剤、補強剤、充填材、ガラス繊維、安定剤、帯電防止剤、可塑剤及び滑剤からなる群から選択される１種以上の添加剤の有効量も含み得る。これらの添加剤は当技術分野で公知であり、その有効レベル及び混入方法も公知である。添加剤の有効量は広範囲に変化するが、通常は組成物全体の重量を基準にして約１～約３０重量％の量で存在する。
【００３１】
ＰＰＥ組成物は、一般に、均質ブレンドを得るのに適した条件下で成分をブレンドすることで製造される。ブレンディングは、単軸出機、二軸押出機、又はブレンドに剪断作用を及ぼすことができる任意の他の混合装置を用いて実施できる。最初に、すべての成分を加工装置に加えることができる。別法として、特定の添加剤を互いに予備コンパウンディングしてもよいし、或いは主ポリマー成分（ＰＰＥ及びＬＬＤＰＥ）の１種と予備コンパウンディングしてもよい。衝撃強さ及び伸びのような性質は、ＬＬＤＰＥとのブレンディングに先立ってＰＰＥを官能化するために使用する典型的な薬剤の１種以上をＰＰＥと最初に予備混合することで向上し得ると考えられる。組成物は、加工中に別々の押出機を用いて製造することもでき、又は加工中に複数の成分の添加を可能にする複数の供給口を有する単一の押出機を用いて製造することもできる。メルトのガス抜き（大気中又は真空中）を可能にするため、供給口間の各セクションに１以上のベント口を使用することが好ま

しい。例えば、ブレンド組成物中の揮発性不純物は、混合装置に設けられたベント口を通してメルトに真空を作用させることで除去できる。ブレンディング時間及び温度並びに成分添加方法は、当業者であれば、多大な実験を行わなくても調整できる。

【００３２】

本発明の組成物から製造される改良押出物品も、本発明の別の実施形態をなす。

【００３３】

特定の実施形態では、ＰＰＥ樹脂組成物とブレンドできる各種樹脂には、ビニル芳香族樹脂、米国特許第５９８１６５６号及び同第５８５９１３０号に開示されているようなポリアミド、米国特許第５２９０８８１号に開示されているようなポリアリーレンスルフィド、米国特許第５９１６９７０号に開示されているようなポリフタルアミド、米国特許第５２３１１４６号に開示されているようなポリエーテルイミド、並びに米国特許第５２３７００５号に開示されているようなポリエステルがある。

【００３４】

本発明のＰＰＥブレンドに添加できるビニル芳香族樹脂は、次式のモノマーから導かれる構造単位を２５重量％以上含むポリマーからなる。

【００３５】

$$(Z)_p-Ph-C(R^3)=CH_2$$

式中、Ｐｈはフェニルであり、R^3は水素、低級アルキル又はハロゲンであり、Ｚはビニル、ハロゲン又は低級アルキルであり、ｐは０～５である。これらのビニル芳香族ポリマーには、ホモポリスチレン、ポリクロロスチレン、ポリビニルトルエン、及びエラストマー系ポリマーとのブレンド又はグラフトからなるゴム変性ポリスチレン（時には「ＨＩＰＳ」という）、並びにこれらの材料の混合物がある。スチレン－アクリロニトリルコポリマー（ＳＡＮ）、スチレン－無水マレイン酸コポリマー、ポリ－α－メチルスチレン、並びにエチルビニルベンゼン及びジビニルベンゼンのコポリマーのようなスチレン含有コポリマーも好適である。

【００３６】

ビニル芳香族ポリマーは、バルク重合、懸濁重合及び乳化重合を始めとする、当技術分野で公知の方法で製造される。本発明のＰＰＥブレンドに添加されるビニル芳香族樹脂の量は、想定される性質に依存し、通例は組成物全体の重量を基準にして約５～９０重量％、好ましくは約１５～約６０重量％の範囲内にある。

【００３７】

好適なポリスチレン樹脂の例は、当技術分野で広く知られており、例えば、Ｏｒｇａｎｉｃ Ｐｏｌｙｍｅｒ Ｃｈｅｍｉｓｔｒｙ，２ｎｄ ｅｄｉｔｉｏｎ（Ｋ．Ｇ．Ｓａｕｎｄｅｒｓ，Ｃｈａｐｍａｎ ａｎｄ Ｈａｌｌ，１９８８）の第３章、及び米国特許第４８１６５１０号（Ｊｏｈｎ Ｂ．Ｙａｔｅｓ III）に記載されている。

【実施例】

【００３８】

以下の実施例は、本発明の若干の実施形態を例示するために示される。これらはいかなる面でも本発明を限定するものでない。特記しない限り、百分率はすべて組成物全体の総重量を基準にした重量％であり、部はすべて重量部である。

【００３９】

実施例１

表１に示すように、１５種の組成物を配合して押出した。ＰＰＥ組成物は、固有粘度の異なるポリフェニレンオキシド（ＰＰＯ）ポリマー、ＬＬＤＰＥ及び／又は耐衝撃性ポリスチレン（ＨＩＰＳ）からなっていた。押出に先立ち、組成物を１８０°Ｆで約２～約４時間乾燥した。押出時、視認できるダイリップ付着が生じる時間を約１８０分を超える最大時間にわたって定性的に記録した。加えて、フィルムの品質に付着物による影響が出始める時間も定性的に記録した。

【００４０】

０．３３ｇ／ｃｍ^{3}の固有粘度を有するポリフェニレンオキシドポリマーはＧｅｎｅｒ

ａｌ　Ｅｌｅｃｔｒｉｃ社製のＣ８３９５であり、０．４０（ｇ／ｃｍ^3）の固有粘度を有するポリフェニレンオキシドポリマーはＧｅｎｅｒａｌ　Ｅｌｅｃｔｒｉｃ社製のＣ２０２０であり、０．４６（ｇ／ｃｍ^3）の固有粘度を有するポリフェニレンオキシドポリマーはＧｅｎｅｒａｌ　Ｅｌｅｃｔｒｉｃ社製のＣ２０００であった。表記されている場合には、耐衝撃性ポリスチレン耐衝撃性改良剤を組成物に添加した。耐衝撃性改良剤はＣｈｅｖｒｏｎ社製のＥＢ６７５５であった。ＬＬＤＰＥはＥｘｘｏｎ　Ｍｏｂｉｌ社製のＬＬ－５１００であった。

【００４１】

各実験前の約１５分間にわたり、実験で使用すべき材料で押出機（Ｃ．Ｗ．Ｂｒａｂｅｎｄｅｒ　Ｉｎｓｔｒｕｍｅｎｔｓ社製の０．７５インチ単軸出機）をパージし、次いでダイ（幅４インチでギャップ０．０１５インチのフィルムダイ）もパージした。パージ後、押出機を停止し、ダイを完全にクリーニングした。次いで、タイマーをゼロに設定した後に押出機を始動した。押出機の様々なゾーンについて３種の温度プロフィルのいずれかで押出物を処理した。プロフィルＡは２６０℃、２８０℃、３００℃、３００℃及び３００℃の温度プロフィルを有し、プロフィルＢは２４０℃、２６０℃、２８０℃、２８０℃及び２８０℃の温度プロフィルを有し、プロフィルＣは２２０℃、２４０℃、２６０℃、２６０℃及び２６０℃の温度プロフィルを有していた。各試料のスループットは、１００ｒｐｍのスクリュー回転数で約１０．３ポンド／時であった。

【００４２】

【表１】

表１

	PPO, IV = 0.33	PPO, IV = 0.40	PPO, IV = 0.46	HIPS	LLDPE	視認できる付着の発生時間	フィルム欠陥の発生時間	温度プロフィル
1	50.0			50.0		40	55	B
2		50.0		50.0		23	37.5	A
3			50.0	50.0		15		A
4	50.0			50.0	1.0	95.0	135	B
5	50.0			50.0	2.0	135.0	>180	B
6	50.0			50.0	3.0	>180		B
7	50.0			50.0	4.0	>180		B
8			50.0	50.0	1.0	57.5	95	A
9			50.0	50.0	2.0	92.5	135	A
10			50.0	50.0	2.5	125.0	>180	A
11			50.0	50.0	3.0	165.0		A
12		50.0		50.0	2.0	102.5		A
13		50.0		50.0	2.5	145.0		A
14		25.0		75.0		47.5		C
15		25.0		75.0	2.0	>180		C

【００４３】
結果は、ＬＬＤＰＥを含まないＰＰＥ組成物では意外にもリップ付着が生じる時間が最も短かったことを表している。組成物１～３は、４０分未満で視認できるリップ付着を生じた。さらに、ポリフェニレンエーテルコンパウンドの固有粘度が増すと、リップ付着の発生時間は短くなるようである。組成物４～７、８～１１は、ＰＰＥ組成物中のＬＬＤＰＥ量の増加の効果を実証している。明らかに、組成物中のＬＬＤＰＥを増加させるのに伴い、リップ付着が生じる時間が延びることがわかる。
【００４４】
以上、例示的な実施形態に関して本発明を説明してきたが、当業者には、本発明の技術的範囲から逸脱せずに様々な変更及び同等物による構成要素の置換が可能であることが理解されよう。加えて、本発明の本質的範囲から逸脱せずに特定の状況又は材料を本発明の教示に適合させるため、数多くの修正を行うことができる。したがって、本発明は本発明を実施するために想定される最良の形態として開示された特定の実施形態に限定されず、特許請求の範囲に含まれるすべての実施形態を包含する。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/US 03/38220

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08L71/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 584 334 A (LEE JR GIM F ET AL) 22 April 1986 (1986-04-22) column 2, line 55 - line 56 column 2, line 16 - line 35 column 3, line 49 - line 63 column 6, line 59 - line 62 claims 1,2	1-18
X	EP 0 362 660 A (GEN ELECTRIC) 11 April 1990 (1990-04-11) claims 1,5,9,17,18 page 4, line 10 - line 27 page 5, line 12 - line 13 page 6, line 19 - line 21	1-18

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of box C.

[X] Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
30 April 2004	10/05/2004

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Mill, S

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2004)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter ıal Application No
PCT/US 03/38220

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 401 690 A (GEN ELECTRIC) 12 December 1990 (1990-12-12) page 4, line 19 - line 23 page 4, line 24 - line 31 page 4, line 38 - line 40 page 5 -page 8; examples 1,2,4,5,7,8,10,11	1-18

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (January 2004)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter ıal Application No
PCT/US 03/38220

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4584334 A	22-04-1986	NONE	
EP 0362660 A	11-04-1990	DE 68920682 D1	02-03-1995
		DE 68920682 T2	07-09-1995
		EP 0362660 A2	11-04-1990
		ES 2068867 T3	01-05-1995
		JP 2169665 A	29-06-1990
EP 0401690 A	12-12-1990	US 5081185 A	14-01-1992
		CA 2015526 A1	05-12-1990
		DE 69033652 D1	23-11-2000
		DE 69033652 T2	17-05-2001
		EP 0401690 A2	12-12-1990
		ES 2151878 T3	16-01-2001
		JP 2648887 B2	03-09-1997
		JP 4500094 T	09-01-1992
		WO 9015106 A1	13-12-1990

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (January 2004)

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HU,IE,IT,LU,MC,NL,PT,RO,SE,SI,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NO,NZ,OM,PH,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 メタール，ビジャイ・アール
アメリカ合衆国、１２１５９、ニューヨーク州、スリンガーランズ、イーストマウント・ドライブ・ナンバー２２２、７番
(72)発明者 テネンバウム，ジェフリー・ギャリー
アメリカ合衆国、１２１９２、ニューヨーク州、ウエスト・コックスサッキー、ウォレン・アベニュー、６７番

Ｆターム(参考) 4J002 BB032 BC053 CH071 FD026 FD036 FD096 FD106 FD136 FD202 FD206