

(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2004-10823

(P2004-10823A)

(43) 公開日 平成16年1月15日(2004.1.15)

(51) Int.Cl.⁷

F I

テーマコード (参考)

C O 8 L 101/00

C O 8 L 101/00

4 F O 7 O

C O 8 F 6/00

C O 8 F 6/00

4 J O O 2

C O 8 J 3/12

C O 8 J 3/12

Z

4 J 1 O O

C O 8 J 3/22

C O 8 J 3/22

C E R

C O 8 K 3/00

C O 8 J 3/22

C E Z

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-168501 (P2002-168501)

(22) 出願日 平成14年6月10日 (2002.6.10)

(71) 出願人 000006035

三菱レイヨン株式会社

東京都港区港南一丁目6番41号

(74) 代理人 100088328

弁理士 金田 暢之

(74) 代理人 100106297

弁理士 伊藤 克博

(74) 代理人 100106138

弁理士 石橋 政幸

(72) 発明者 青木 秀夫

神奈川県川崎市多摩区登戸3816番地

三菱レイヨン株式会社東京技術・情報セン

ター内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱可塑性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】安価で、優れた衝撃強度を有すると共に良好な外観を有する成形品を製造する為の熱可塑性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】熱可塑性樹脂(A)(ゴム質重合体(B)を除く)100質量部に対して、ゴム質重合体(B)1~100質量部、粒子径10μm以下のポリテトラフルオロエチレン粒子と有機系重合体とからなるポリテトラフルオロエチレン含有粉体(C)を、ポリテトラフルオロエチレン成分0.0001~20質量部となる量、および、平均粒子径0.01~200μmの充填材(D)0.1~100質量部が配合されていることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

熱可塑性樹脂（Ａ）（ゴム質重合体（Ｂ）を除く）１００質量部に対して、
ゴム質重合体（Ｂ）１～１００質量部、
粒子径１０μm以下のポリテトラフルオロエチレン粒子と有機系重合体とからなるポリテ
トラフルオロエチレン含有粉体（Ｃ）を、ポリテトラフルオロエチレン成分が０．０００
１～２０質量部となる量、および、
平均粒子径０．０１～２００μmの充填材（Ｄ）０．１～１００質量部
を配合してなることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 2】

粒子径１０μm以下のポリテトラフルオロエチレン粒子と有機系重合体とからなるポリテ
トラフルオロエチレン含有粉体（Ｃ）と、一部の熱可塑性樹脂（Ａ）（ゴム質重合体（Ｂ）
を除く）および／またはゴム質重合体（Ｂ）とを溶融混練してマスターペレット化し、
得られたマスターペレットを、残りの熱可塑性樹脂（Ａ）および／またはゴム質重合体（
Ｂ）と平均粒子径０．０１～２００μmの充填材（Ｄ）に、熱可塑性樹脂（Ａ）１００質
量部に対してポリテトラフルオロエチレン成分が０．０００１～２０質量部になるように
配合してなる請求項 1 記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 3】

ポリテトラフルオロエチレン含有粉体（Ｃ）が、粒子径０．０５～１．０μmのポリテト
ラフルオロエチレン粒子水性分散液と有機系重合体粒子水性分散液とを混合して、凝固ま
たはスプレードライにより粉体化して得られるものである請求項 1 記載の熱可塑性樹脂組
成物。

【請求項 4】

ポリテトラフルオロエチレン含有粉体（Ｃ）が、粒子径０．０５～１．０μmのポリテト
ラフルオロエチレン粒子水性分散液存在下で有機系重合体を構成する単体を重合し、凝
固またはスプレードライにより粉体化して得られるものである請求項 1 記載の熱可塑性樹
脂組成物。

【請求項 5】

ポリテトラフルオロエチレン含有粉体（Ｃ）が、粒子径０．０５～１．０μmのポリテト
ラフルオロエチレン粒子水性分散液と有機系重合体粒子水性分散液とを混合した分散液中
で、エチレン性不飽和結合を有する単体を乳化重合し、凝固またはスプレードライによ
り粉体化して得られるものである請求項 1 記載の熱可塑性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は、安価で、優れた衝撃強度を有すると共に、良好な外観を有する成形品を与える
ことができる熱可塑性樹脂組成物に関する。

【０００２】

【従来の技術】

一般に熱可塑性樹脂は、機械的性質、化学的性質が優れているので広く各分野に用いられ
ているが、耐衝撃性が低いという欠点を持っている。この欠点を改良するために、硬質樹
脂を弾性体で補強したＡＢＳ樹脂、ＭＢＳ樹脂またはポリアクリル酸アルキルエステルゴ
ム重合体に、メチルメタクリレート、スチレンおよびアクリロニトリル等の単体をグラ
フト重合させた耐衝撃性改質樹脂を、熱可塑性樹脂に配合して、耐衝撃性を付与する方
法が提案されている（特開昭５７－１０２９４０号公報、特開昭６０－２３５８５４号公報
、特開昭５８－１５２０３９号公報）。しかしながら、これらの方法はコストアップを招
いてしまう。また、コストを考慮して安価な充填剤を使用する方法があるが、成形品の
外観が低下すること、および耐衝撃性の改良の点において未だ不十分である。

【０００３】

【発明が解決しようとする課題】

10

20

30

40

50

本発明は、上述した各従来技術の課題を解決すべくなされたものである。すなわち、本発明の目的は、安価で、優れた衝撃強度を有すると共に良好な外観を有する成形品を与えることができる熱可塑性樹脂組成物を提供することにある。

【 0 0 0 4 】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、熱可塑性樹脂に特定の成分を特定量配合することによって、非常に優れた効果が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【 0 0 0 5 】

すなわち本発明は、熱可塑性樹脂（Ａ）（ゴム質重合体（Ｂ）を除く）１００質量部に対して、ゴム質重合体（Ｂ）１～１００質量部、粒子径１０μm以下のポリテトラフルオロエチレン粒子と有機系重合体とからなるポリテトラフルオロエチレン含有粉体（Ｃ）を、ポリテトラフルオロエチレン成分が０．０００１～２０質量部となる量、および平均粒子径０．０１～２００μmの充填材（Ｄ）０．１～１００質量部を配合してなることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物である。

10

【 0 0 0 6 】

【発明の実施の形態】

本発明に用いる熱可塑性樹脂（Ａ）は、ゴム質重合体（Ｂ）以外の樹脂であればよく、従来より知られている各種の熱可塑性樹脂を使用できる。その具体例としては、ポリスチレン（ＰＳ）、スチレン／アクリロニトリル共重合体樹脂（ＳＡＮ）等のスチレン系樹脂、ポリメチルメタクリレート（ＰＭＭＡ）等のアクリル系ビニル重合体、ポリエチレン（ＰＥ）、ポリプロピレン（ＰＰ）等のポリオレフィン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂（ＰＶＣ）、ポリフェニレンエーテル樹脂（ＰＰＥ）およびその変性品、ポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）、ポリブチレンテレフタレート（ＰＢＴ）等の芳香族ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂（ＰＣ）、ポリカプロアミド（ナイロン６）、ポリヘキサメチレンアジパミド（ナイロン６６）等のポリアミド樹脂（ＰＡ）などが挙げられる。これらは２種以上を併せて使用することもできる。

20

【 0 0 0 7 】

本発明に用いるゴム質共重合体（Ｂ）の具体例としては、メチルメタクリレート／ブタジエン／スチレン共重合体樹脂（ＭＢＳ樹脂）、アクリロニトリル／ブタジエン／スチレン共重合体樹脂（ＡＢＳ樹脂）等のジエン系コアシェル型ゴム質重合体、アクリレート／スチレン／アクリロニトリル共重合体樹脂（ＡＳＡ樹脂）、アクリレート／メチルメタクリレート共重合体樹脂等のアクリル系コアシェル型ゴム質重合体、シリコーン／アクリレート／メチルメタクリレート共重合体樹脂、シリコーン／アクリレート／アクリロニトリル／スチレン共重合体樹脂等のシリコーン系コアシェル型ゴム質重合体、エチレン／プロピレン共重合体（ＥＰＲ）、エチレン／ブテン－１共重合体、エチレン／プロピレン／非共役ジエン共重合体（ＥＰＤＭ）、エチレン／酢酸ビニル共重合体（ＥＶＡ）、エチレン／アクリル酸エチル共重合体（ＥＥＡ）等のオレフィン系熱可塑性エラストマー（ＴＰＯ）、スチレン／ブタジエン／スチレンブロック共重合体（ＳＢＳ）、スチレン／エチレン／ブチレン／スチレンブロック共重合体（ＳＥＢＳ）、スチレン／エチレン／プロピレンブロック共重合体（ＳＥＰ）、スチレン／イソブレン／スチレン共重合体（ＳＩＳ）等のスチレン系熱可塑性エラストマー（ＴＰＥ）、およびこれらの無水マレイン酸やグリシジルメタクリレート等による変性品、熱可塑性ポリエステル（ＴＰＥｓ）、熱可塑性ポリウレタン（ＴＰＵ）、イソブテン／イソブレンゴム（ＩＩＲ）、ポリイソブレン（ＩＲ）、天然ゴム（ＮＲ）、ブタジエン／アクリロニトリル共重合体（ＮＢＲ）、ブタジエン／スチレン共重合体（ＳＢＲ）等が挙げられる。これらは２種以上を併せて使用することもできる。

30

40

【 0 0 0 8 】

本発明に用いるポリテトラフルオロエチレン含有粉体（Ｃ）は、ポリテトラフルオロエチレン粒子と有機系重合体とからなる。この粉体（Ｃ）中において、ポリテトラフルオロエ

50

チレン粒子の粒子径は10 μm以下である。すなわち、10 μmを超えた凝集体にはなっていない。

【0009】

粉体(C)は、どのように製造されたものでも構わない。例えば、粒子径0.05~1.0 μmのポリテトラフルオロエチレン粒子水性分散液と有機系重合体粒子水性分散液とを混合して、凝固またはスプレードライにより粉体化して得られる粉体、粒子径0.05~1.0 μmのポリテトラフルオロエチレン粒子水性分散液存在下で有機系重合体を構成する単量体を重合し、凝固またはスプレードライにより粉体化して得られる粉体、あるいは、粒子径0.05~1.0 μmのポリテトラフルオロエチレン粒子水性分散液と有機系重合体粒子水性分散液とを混合した分散液中で、エチレン性不飽和結合を有する単量体を乳

10

【0010】

粉体(C)を製造する為に用いる粒子径0.05~1.0 μmポリテトラフルオロエチレン粒子水性分散液は、例えば、含フッ素界面活性剤を用いた乳化重合でテトラフルオロエチレンモノマーを重合させることにより得られる。この乳化重合には、ポリテトラフルオロエチレンの特性を損なわない範囲で、共重合成分を用いることもできる。共重合成分の具体例としては、ヘキサフルオロプロピレン、クロロトリフルオロエチレン、フルオロアルキルエチレン、パーフルオロアルキルビニルエーテル等の含フッ素オレフィン；パーフルオロアルキル(メタ)アクリレート等の含フッ素アルキル(メタ)アクリレート；など

20

【0011】

ポリテトラフルオロエチレン粒子分散液の市販原料としては、旭ICIフロンポリマー社製のフルオンAD-1、AD-936、ダイキン工業社製のポリフロンD-1、D-2、三井デュボンフロンケミカル社製のテフロン30J等(以上全て商品名)を代表例として挙げることができる。

【0012】

ポリテトラフルオロエチレン含有粉体(C)を構成する有機系重合体は、特に制限されないが、熱可塑性樹脂(A)に配合する際の分散性の観点から、その樹脂との親和性が高い重合体が好ましい。有機系重合体を生成するための単量体の具体例としては、スチレン、α-メチルスチレン、p-メチルスチレン、o-メチルスチレン、t-ブチルスチレン、o-エチルスチレン、p-クロロスチレン、o-クロロスチレン、2,4-ジクロロスチレン、p-メトキシスチレン、o-メトキシスチレン、2,4-ジメチルスチレン等の芳香族ビニル系単量体；アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸ブチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、メタクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸ドデシル、メタクリル酸ドデシル、アクリル酸トリデシル、メタクリル酸トリデシル、アクリル酸オクタデシル、メタクリル酸オクタデシル、アクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル等の(メタ)アクリル酸エステル系単量体；アクリロニトリル、メタアクリロニトリル等のシアン化ビニル系単量体；無水マレイン酸等のα,β-不飽和カルボン酸；N-フェニルマレイミド、N-メチルマレイミド、N-シクロヒキシルマレイミド等のマレイミド系単量体；グリシジルメタクリレート等のグリシジル基含有単量体；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル等のビニルエーテル系単量体；酢酸ビニル、酪酸ビニル等のカルボン酸ビニル系単量体；エチレン、プロピレン、イソブチレン等のオレフィン系単量体；ブタジエン、イソブレン、ジメチルブタジエン等のジエン系単量体；などが挙げられる。これらの単量体は、1種を単独であるいは2種以上混合して用いることができる。

30

40

【0013】

これらの単量体の中で、スチレン系樹脂との親和性の点からは、芳香族ビニル系単量体、(メタ)アクリル酸エステル系単量体、シアン化ビニル系単量体が好ましい。特に好まし

50

いものとして、スチレン、ブチルアクリレートおよびアクリロニトリルからなる群より選ばれる１種以上の単体を１０質量％以上含有する単体が挙げられる。

【００１４】

ポリテトラフルオロエチレン含有粉体（Ｃ）は、例えば、その水性分散液を塩化カルシウム、硫酸マグネシウム等の金属塩を溶解した熱水中に投入し、塩析、凝固した後に乾燥するか、あるいはスプレードライにより粉体化することにより、得ることができる。

【００１５】

ポリテトラフルオロエチレン含有粉体（Ｃ）中に占めるポリテトラフルオロエチレンの含有割合は、０．１～９０質量％であることが好ましく、１～８０質量％であることがより好ましい。

10

【００１６】

通常のポリテトラフルオロエチレンファインパウダーは、粒子分散液の状態から粉体として回収する工程で１００μm以上の凝集体となってしまうので、熱可塑性樹脂に均一に分散させることが困難である。これに対して、本発明に用いるポリテトラフルオロエチレン含有粉体（Ｃ）は、ポリテトラフルオロエチレンが単独で粒子径１０μmを超えるドメインを形成していないので、熱可塑性樹脂に対する分散性がきわめて優れている。この結果、本発明の熱可塑性樹脂組成物においては、ポリテトラフルオロエチレンが熱可塑性樹脂中で効率良く繊維化しており、種々の成形性が優れ、かつ表面性にも優れたものとなる。

【００１７】

本発明に用いる充填材（Ｄ）は、平均粒子径が０．０１～２００μmの充填材であればよく、従来より知られる各種の充填剤を使用することができる。その具体例としては、アルミニウム粉、銅粉、鉄粉、シリカ、アルミナ、酸化チタン、タルク、クレー、マイカ、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、酸化アンチモン、リン酸チタン、臭化ビニル、塩素化パラフィン、デカブロモジフェニール、ヘキサブromoベンゼン、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、木粉、紙粉、絹、皮革粉、アラミド繊維、アセテート、重炭酸ソーダ、アゾジカルボソアミド、チタンホワイト、チタンイエロー、ベンガラ、コバルトブルー、カーボンプラックなど、金属粉、金属の酸化物、金属の水酸化物、珪酸または珪酸塩、炭酸塩、炭化珪素、植物性繊維、動物性繊維、合成繊維、無機系発泡剤、有機系発泡剤、難燃剤等の充填剤およびそれらの再生品が挙げられる。これらは２種以上を併せて使用することもできる。

20

30

【００１８】

本発明において、ゴム質重合体（Ｂ）の配合量は、熱可塑性樹脂１００質量部に対して、１～１００質量部が好ましく、２～９８質量部がより好ましい。これら範囲の下限値は、衝撃強度発現性などの点で意義が有る。

【００１９】

ポリテトラフルオロエチレン含有粉体（Ｃ）の配合量は、熱可塑性樹脂１００質量部に対して、ポリテトラフルオロエチレン成分が０．０００１～２０質量部となる量が好ましく、ポリテトラフルオロエチレン成分が０．００５～２０質量部となる量がより好ましい。これら範囲の下限値は、衝撃強度改良効果など点で意義が有る。また上限値は、表面外観などの点で意義が有る。

40

【００２０】

充填剤（Ｄ）の配合量は、熱可塑性樹脂１００質量部に対して、０．１～１００質量部が好ましく、１～１００質量部がより好ましい。これら範囲の下限値は、コストなどの点で意義が有る。また上限値は、表面外観、衝撃強度などの点で意義が有る。

【００２１】

本発明の樹脂組成物には、本来の目的を損なわない範囲で、各種の添加剤を適宜配合することにより、さらに望ましい物性、特性に調節することができる。添加剤の具体例としては、顔料、染料、ガラス繊維、金属繊維、金属フレーク、炭素繊維等の補強剤、２，６-ジ-ブチル-４-メチルフェノール、４，４'-ブチリデン-ビス（３-メチル-６-t

50

- ブチルフェノール)等のフェノール系酸化防止剤、トリス(ミックスド、モノおよびジニルフェニル)ホスファイト、ジフェニル・イソデシルホスファイト等のホスファイト系酸化防止剤、ジラウリルチオジプロピオネート、ジミリスチルチオジプロピオネートジアステリアルチオジプロピオネート等の硫黄系酸化防止剤、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン、2-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール等のベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、ビス(2,2,6,6)-テトラメチル-4-ピペリジニル)等の光安定剤、ヒドロキシアルキルアミン、スルホン酸塩等の帯電防止剤、エチレンビスステアリルアミド、金属石鹸等の滑剤、およびテトラプロムフェノールA、デカプロモフェノールオキサイド、テトラプロムフェノールAエポキシオリゴマー、テトラプロムフェノールAポリカーボネートオリゴマー、三酸化アンチモン、トリフェニルフォスフェート(TPP)、リン酸エステル等の難燃剤などが挙げられる。

10

【0022】

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、以上説明した各成分の所望量を配合することにより製造できる。例えば、各成分をロール、パンバリーミキサー、単軸押出機、2軸押出機等の従来より知られる混練機で混練して組成物を調製する。通常はペレット状にするのが好ましい。

【0023】

また、ポリテトラフルオロエチレン含有粉体(C)を高濃度を含むマスターバッチを熱可塑性樹脂(A)もしくはゴム質重合体(B)、平均粒子径が1~200 μ mの充填材(D)で希釈して本発明の組成物としても良い。具体的には、例えば、粒子径10 μ m以下のポリテトラフルオロエチレン粒子と有機系重合体とからなるポリテトラフルオロエチレン含有粉体(C)と、一部の熱可塑性樹脂(A)(ゴム質重合体(B)を除く)および/またはゴム質重合体(B)とを溶融混練してマスターペレット化し、得られたマスターペレットを、残りの熱可塑性樹脂(A)および/またはゴム質重合体(B)と平均粒子径0.01~200 μ mの充填材(D)に、熱可塑性樹脂(A)100質量部に対してポリテトラフルオロエチレン成分が0.0001~20質量部になるように配合することは、好ましい形態である。

20

【0024】

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、様々な成形法により、所望の形状に賦型することができる。その成形体は、衝撃強度が高く、ポリテトラフルオロエチレンのマクロな凝集物がなく、表面性も優れている。成形法は特に制限されず、その具体例としては、射出成形、カレンダー成形、ブロー成形、押し出し成形、熱成形、発泡成形、溶融紡糸などが挙げられる。成形体も特に制限されず、例えば、射出成型品、シート、フィルム、中空成形体、パイプ、角棒、異形品、熱成形体、発泡体、繊維などが挙げられる。

30

【0025】

【実施例】

以下、実施例により本発明を説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。各記載中「部」は質量部を、「%」は質量%を示す。諸物性の測定は、下記の方法により実施した。

40

(1) 固形分濃度：粒子分散液を170 で30分乾燥して求めた。

(2) 粒子径分布および質量平均粒子径：粒子分散液を水で希釈したものを試料液として、動的光散乱法(大塚電子(株)製ELS800、温度25 、散乱角90度)により測定した。

(3) ゼータ電位：粒子分散液を0.01mol/lのNaCl水溶液で希釈したものを試料液として、電気泳動法(大塚電子(株)製ELS800、温度25 、散乱角10度)により測定した。

(4) 衝撃強度：75t射出成形機を用いて試片を成形し、ASTM D256に基づき評価した(厚み：1/4インチ)。

(5) 外観：75t射出成形機を用いて試片を成形し、成形品の表面外観を下記の基準で評価した。

50

「○」：平滑で外観が良好。

「□」：少し表面の肌荒れが見られる。

「×」：表面の肌荒れがひどく外観が悪い。

【0026】

<参考例1：ポリテトラフルオロエチレン含有粉体（C-1）の製造>

攪拌翼、コンデンサー、熱電対、窒素導入口を備えたセパラブルフラスコに、蒸留水190部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム1.5部、スチレン100部、クメンヒドロパーオキシド0.5部を仕込み、窒素気流下に40℃に昇温した。次いで、硫酸鉄（II）0.001部、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム0.003部、ロンガリット塩0.24部、蒸留水10部の混合液を加え、ラジカル重合を開始させた。発熱が終了した後、系内の温度を40℃で1時間保持して重合を完了させ、スチレン重合体粒子分散液（P-1）を得た。この分散液（P-1）の固形分濃度は33.3%で、粒子径分布は単一のピークを示し、質量平均粒子径は96nm、表面電位は-32mVであった。

【0027】

一方、ポリテトラフルオロエチレン系粒子分散液として、市販の旭ICIフクロポリマーズ社製商品名フルオンAD936を用いた。この分散液（AD936）の固形分濃度は63.0%であり、ポリテトラフルオロエチレン100部に対して5部のポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルを含むものである。また、分散液（AD936）の粒子径分布は単一のピークを示し、質量平均粒子径は290nm、表面電位は-20mVである。

【0028】

このポリテトラフルオロエチレン系粒子分散液（AD936）833部に、蒸留水1167部を添加し、固形分濃度26.2%のポリテトラフルオロエチレン粒子分散液（F-1）を得た。この分散液（F-1）は、25%のポリテトラフルオロエチレン粒子と1.2%のポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルを含むものである。

【0029】

ポリテトラフルオロエチレン粒子分散液（F-1）160部〔ポリテトラフルオロエチレン40部〕と、スチレン重合体粒子分散液（P-1）181.8部〔ポリスチレン60部〕とを、攪拌翼、コンデンサー、熱電対、窒素導入口を備えたセパラブルフラスコに仕込み、窒素気流下に室温で1時間攪拌した。その後、系内を80℃に昇温し、1時間保持した。一連の操作を通じて固形物の分離は見られず、均一な粒子分散液を得た。粒子分散液の固形分濃度は29.3%で、粒子径分布は比較的ブロードで、質量平均粒子径は168nmであった。

【0030】

この粒子分散液341.8部を、塩化カルシウム5部が含まれる85℃の熱水700部に投入し、固形物を分離させ、濾過、乾燥してポリテトラフルオロエチレン含有粉体（C-1）98部を得た。

【0031】

このポリテトラフルオロエチレン含有粉体（C-1）を、250℃でプレス成形機により短冊状に賦形し、ミクロトームで超薄切片としたものを、無染色のまま透過型電子顕微鏡で観察した。ポリテトラフルオロエチレンは暗部として観察されるが、10μmを超える凝集体は観察されなかった。

【0032】

<参考例2：ポリテトラフルオロエチレン含有粉体（C-2）の製造>

攪拌翼、コンデンサー、熱電対、窒素導入口、滴下ロートを備えたセパラブルフラスコに、参考例1で用いたポリテトラフルオロエチレン粒子分散液（F-1）160部〔ポリテトラフルオロエチレン40部〕、ドデシルベンゼンスルホン酸1.0部、蒸留水70部を仕込み、窒素気流下に80℃に昇温した。次いで、硫酸鉄（II）0.001部、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム0.003部、ロンガリット塩0.24部、蒸留水10部の混合液を加え、その後n-ブチルアクリレート20部、スチレン40部、ターシャリーブチルペルオキシド0.3部の混合液を滴下ロートより90分間で滴下し、ラジカル重合

を進行させ、滴下終了後、内温を80で1時間保持した。一連の操作を通じて固形物の分離は見られず、均一な粒子分散液を得た。粒子分散液の固形分濃度は33.2%、粒子径分布は比較的ブロードで、質量平均粒子径は248nmであった。

【0033】

この粒子分散液301.5部を、塩化カルシウム5部が含まれる85の熱水700質量部に投入し、固形物を分離させ、濾過、乾燥してポリテトラフルオロエチレン含有粉体(C-2)98部を得た。

【0034】

このポリテトラフルオロエチレン含有粉体(C-2)98部を用いて、参考例1と同様にして超薄切片としたものを透過型電子顕微鏡で観察したところ、ポリテトラフルオロエチレンは暗部として観察されるが、10μmを超える凝集体は観察されなかった。

10

【0035】

<参考例3：ポリテトラフルオロエチレン含有粉体(C-3)の製造>
ドデシルメタクリレート75部とメチルメタクリレート25部の混合液に、アゾビスジメチルバレロニトリル0.1部を溶解させた。これにドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム2.0部と蒸留水300部の混合液を添加し、ホモミキサーにて10000rpmで4分間攪拌し、ホモジナイザーに30MPaの圧力で2回通し、安定なドデシルメタクリレート/メチルメタクリレート予備分散液を得た。これを、攪拌翼、コンデンサー、熱電対、窒素導入口を備えたセパラブルフラスコに仕込み、窒素気流下で内温を80に昇温して3時間攪拌してラジカル重合させ、ドデシルメタクリレート/メチルメタクリレート共重合体粒子分散液(P-2)を得た。この分散液(P-2)の固形分濃度は25.1%で、粒子径分布は単一のピークを示し、質量平均粒子径は198nm、表面電位は-39mVであった。

20

【0036】

参考例1で用いたポリテトラフルオロエチレン粒子分散液(F-1)160部[ポリテトラフルオロエチレン40部]と、ドデシルメタクリレート/メチルメタクリレート共重合体粒子分散液(P-2)159.4部[ドデシルメタクリレート/メチルメタクリレート共重合体40部]とを、攪拌翼、コンデンサー、熱電対、窒素導入口、滴下ロートを備えたセパラブルフラスコに仕込み、窒素気流下に室温で1時間攪拌した。その後、系内を80に昇温し、硫酸鉄(II)0.001部、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム0.003部、ロンガリット塩0.24部、蒸留水10部の混合液を加え、その後メチルメタクリレート20部とターシャリーブチルペルオキシド0.1部の混合液を30分かけて滴下した。滴下終了後、内温を80で1時間保持してラジカル重合を完了させた。一連の操作を通じて固形物の分離は見られず、均一な粒子分散液を得た。粒子分散液の固形分濃度は28.5%で、粒子径分布は比較的ブロードで、質量平均粒子径は248nmであった。

30

【0037】

この粒子分散液349.7部を、塩化カルシウム5部が含まれる75の熱水600部に投入し、固形物を分離させ、濾過、乾燥してポリテトラフルオロエチレン含有粉体(C-3)97部を得た。

40

【0038】

このポリテトラフルオロエチレン含有粉体(C-3)を、220でプレス成形機により短冊状に賦形し、ミクロトームで超薄切片としたものを、無染色のまま透過型電子顕微鏡で観察した。ポリテトラフルオロエチレンは暗部として観察されるが、10μmを超える凝集体は観察されなかった。

【0039】

<参考例4：ポリテトラフルオロエチレン含有粉体のマスターペレット(M-1)の製造>

ポリアミド(東レ(株)社製CM1017)100部に対して、参考例3で用いたテトラフルオロエチレン含有粉体(C-3)を10部配合してハンドブレンダーし、その後30m

50

m二軸押出機を用いて、バレル温度280、スクリュウ回転速度100rpmにて熔融混練してペレット状に賦形し、ポリテトラフルオロエチレン含有粉体のマスターペレット(M-1)を得た。

【0040】

<参考例5：ポリテトラフルオロエチレン含有粉体のマスターペレット(M-2)の製造>

シリコーン/アクリル系ゴム質重合体(三菱レイヨン(株)製、商品名メタブレンS2001)100部に対して、参考例3で用いたテトラフルオロエチレン含有粉体(C-3)を50部配合してハンドブレンダーし、その後30mm二軸押出機を用いて、バレル温度200、スクリュウ回転速度100rpmにて熔融混練してペレット状に賦形し、ポリテトラフルオロエチレン含有粉体のマスターペレット(M-2)を得た。 10

【0041】

<実施例1~22、比較例1~22>

実施例1~22においては、表1に示すように、熱可塑性樹脂100質量部に対して、ゴム質重合体、各参考例で得たテトラフルオロエチレン含有粉体(C-1)~(C-3)またはマスターペレット(M-1)~(M-2)、平均粒子径0.01~200μmの充填材を、所定のダイス温度で押出機により押し出し、ペレットを調製した。このペレットを用いて、所定のシリンダ温度で75t射出成形機を用いて成形し、アイゾット衝撃強度および成形外観を評価した。結果を表1に示す。

【0042】

一方、比較例1~22においては、表2に示すように、ポリテトラフルオロエチレン含有粉体を添加せずに押し出しこと、ポリテトラフルオロエチレンファインパウダー(旭ICI社製CD123)を添加して押し出しこと、あるいは、粒子径が1~200μmの範囲外の充填剤を用いたこと以外は、同様にしてペレットを調製し、成形し、評価した。結果を表2に示す。

20

【0043】

【表1】

表 1

組成	配合(部)																					
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
熱可塑性樹脂(A)	実施例																					
	PS	100										55										
	SAN		100	100	100	100	100	100														100
	PMMA								100													
	PVC									100												
	PP										100											
	PC										100											
	PPE											45										
	PBT												100									
	PET													100								
ゴム質重合体(B)	PA6													100	100	100	100	100			100	
	HIPS																					
	PTFE含有混合粉体(C)																					
	MBS								5													
	SAS	40	80	80	80	80	80	80														
	AR							60														
	SIR										15	38	23	23		30	30	30		30		
	EPR									23												
	SEBS														30							
	ABS																					90
充填剤(D)	PTFE含有混合粉体(C)																					
	C-1	10										10										
	C-2		10	10	10	10	10															
	C-3							10	10	10	10		10	10	10	3	10	40		10	10	
	M-1 注1																		45			
	M-2 注2																					
	CD123																					
	炭酸カルシウムA	30	3	30	80																	
	炭酸カルシウムB								30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
	水酸化マグネシウム					30																
タルク						30																
木粉							30															
成形温度(ベレット-成形共)	成形温度(℃)																					
	200	200	200	200	200	200	200	230	190	230	280	280	280	250	280	230	230	230	230	200	200	200
	物性																					
	7	74	37	15	35	42	30	6	14	11	70	28	23	21	56	44	54	60	57	55	13	26
	成形品表面外観	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

10

20

30

40

【 0 0 4 4 】

【 表 2 】

表 2

組成		配合(部)																					
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
熱可塑性樹脂(A)																							
PS		100												55									
SAN			100	100	100	100	100	100	100														100
PMMA										100													
PVC											100												
PP												100											
PC													100										
PPE														45									
PBT															100								
PET																100							
PA6																	100	100	100	100	100	100	100
HIPS																							
ゴム質重合体(B)																							
MBS											5												
SAS		40	80	80	80	80	80	80	80														
AR										60													
SIR												15	38	23	23			30	30	30	30	30	
EPR											23												
SEBS																	30						
ABS																							90
PTFE含有混合粉体(C)																							
C-1																							
C-2						10																	
C-3																			0.0002	60			
M-1注1																							
M-2注2																							
CD123																					4		
充填剤(D)																							
炭酸カルシウムA		30	3	30	80					30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
炭酸カルシウムB						30																	
水酸化マグネシウム							30																
タルク								30															
木粉									30														
成形温度(ペレット・成形共)																							
温度(℃)		200	200	200	200	200	200	200	200	230	190	230	280	280	250	280	230	230	230	230	230	200	200
物性																							
Izod衝撃強度		4	44	22	9	30	21	25	18	4	8	7	42	17	14	13	34	26	32	36	34	8	16
成形品表面外観		x	○	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x

10

20

30

40

表 1 および表 2 中の各成分として具体的には以下のものを使用した。

【 0 0 4 5 】

[熱可塑性樹脂 (A)]

「 P S 」 : ポリスチレン (住友化学 (株) 製、商品名スミブライト M 1 4 0)

「 S A N 」 : スチレン / アクリロニトリル共重合体樹脂 (旭化成 (株) 製、商品名 A P 7 50

89)

「P M M A」：ポリメチルメタクリレート（三菱レイヨン（株）製、商品名アクリペット V H）

「P V C」：ポリ塩化ビニル樹脂（信越化学（株）製、商品名 T K 7 0 0）100部、安定剤および滑剤としてジオクチル錫メルカプチド3部、三菱レイヨン（株）製メタブレン P - 5 5 0を2部、三菱レイヨン（株）製メタブレン P - 7 1 0を1部、ヘンシェルミキサーで110になるまで10分間混合してなるポリ塩化ビニル樹脂組成物

「P P」：ポリプロピレン（日本ポリケム（株）製、商品名ノバテック F Y - 6 H）

「P C」：ポリカーボネート樹脂（三菱エンブラ（株）製、商品名ノバレックス 7 0 2 2 A）

「P P E」：（2，6 - ジメチル - 1，4 - フェニレン）エーテル [還元粘度（ η_{sp}/c ）= 0.59 dl / g]

「P B T」：ポリブチレンテレフタレート（三菱レイヨン（株）製、商品名タフペット N 1 0 0 0）

「P E T」：ポリエチレンテレフタレート（三菱レイヨン（株）製、商品名 K R 5 8 2）

「P A 6」：ポリアミド（東レ（株）製、商品名 C M 1 0 1 7）

「H I P S」：ハイインパクトポリスチレン（住友化学（株）製、商品名スミブライト E 5 8 0）。

【0046】

「ゴム質重合体（B）」

「M B S」：メチルメタクリレート / ブタジエン / スチレン共重合体樹脂（M B S樹脂）（三菱レイヨン（株）製、商品名メタブレン C 2 2 3 A）

「S A S」：シリコーン / アクリル系ゴム質重合体（三菱レイヨン（株）製、商品名メタブレン S X 0 0 6）

「A R」：アクリル系ゴム質重合体（三菱レイヨン（株）製、商品名メタブレン W 4 5 0 A）

「S i R」：シリコーン / アクリル系ゴム質重合体（三菱レイヨン（株）製、商品名メタブレン S 2 0 0 1）

「E P R」：エチレン / プロピレン共重合体（三井化学（株）製、商品名タフマー P 0 6 8 0）

「S E B S」：スチレン / エチレン / ブチレン / スチレンブロック共重合体（シェル化学（株）製、商品名クレイトン G 1 6 5 0）

「A B S」：アクリロニトリル / ブタジエン / スチレン共重合体樹脂（A B S樹脂）（三菱レイヨン（株）製、商品名 R - 4 0）。

【0047】

[ポリテトラフルオロエチレン含有粉体（C）]

「C - 1」：参考例1のポリテトラフルオロエチレン含有粉体（C - 1）[ポリテトラフルオロエチレン40部、ポリスチレン60部]

「C - 2」：参考例2のポリテトラフルオロエチレン含有粉体（C - 2）[ポリテトラフルオロエチレン40部、ポリブチルアクリレート20部、ポリスチレン40部]

「C - 3」：参考例3のポリテトラフルオロエチレン含有粉体（C - 3）[ポリテトラフルオロエチレン40部、ドデシルメタクリレート / メチルメタクリレート共重合体40部、ポリメチルメタクリレート20部]

「M - 1」：参考例4のポリテトラフルオロエチレン含有粉体のマスターペレット（M - 1）[注1：ポリアミド（東レ（株）社製 C M 1 0 1 7）100部、テトラフルオロエチレン含有粉体（C - 3）10部]

「M - 2」：参考例5のポリテトラフルオロエチレン含有粉体のマスターペレット（M - 2）[注2：シリコーン / アクリル系ゴム質重合体（三菱レイヨン（株）製、商品名メタブレン S 2 0 0 1）100部、テトラフルオロエチレン含有粉体（C - 3）50部]

「C D 1 2 3」：ポリテトラフルオロエチレンファインパウダー（旭 I C I 社製、商品名

10

20

30

40

50

C D 1 2 3)。

【 0 0 4 8 】

[充 填 剤 (D)]

「炭酸カルシウム A」：白石工業（株）製、商品名白艶華 C C R（平均粒子径 6 0 μ m）

「炭酸カルシウム B」：機械粉碎のホワイチング（平均粒子径 2 5 0 μ m）

「水酸化マグネシウム」：神島化学工業（株）製、商品名マグシーズ N - 1（平均粒子径 5 0 μ m）

「タルク」：日本タルク（株）製、商品名タルク M（平均粒子径 3 0 μ m）

「木粉」：カジノ（株）製 # 1 0 0（平均粒子径 1 0 0 μ m）

【 0 0 4 9 】

10

【 発 明 の 効 果 】

以上説明したように、本発明の熱可塑性樹脂組成物を用いれば、安価で、優れた衝撃強度を有すると共に、良好な外観を有する成形品を得ることができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード(参考)
//(C 0 8 L 101/00	C 0 8 K 3/00	
C 0 8 L 21:00	C 0 8 L 101/00	
C 0 8 L 27:18)	C 0 8 L 21:00	
	C 0 8 L 27:18	

(72)発明者 伊藤 公一

神奈川県川崎市多摩区登戸 3 8 1 6 番地 三菱レイヨン株式会社東京技術・情報センター内

Fターム(参考) 4F070 AA04 AA11 AA24 AA41 CB02 DA13 DA32 FA03 FB03
 4J002 AC012 AC032 AC062 BB031 BB062 BB121 BB152 BC031 BC061 BD041
 BD153 BG031 BN122 BN152 BN162 BN172 BP012 BP022 CF001 CF061
 CF071 CL011 CL031 DE076 DE126 DE146 DE236 DG046 DJ006 DJ016
 FD016
 4J100 AC26P GC07 GC16 GC25