

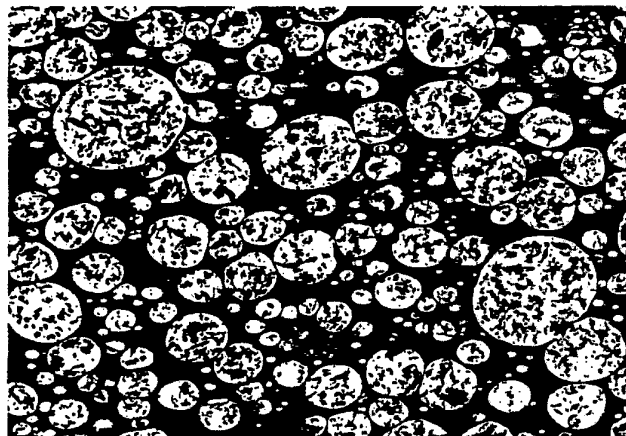


特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類 ⁴ C08L 53/02, 71/02, 77/00	A1	(11) 国際公開番号 WO 87/ 07285 (43) 国際公開日 1987年12月3日 (03.12.87)
(21) 国際出願番号 PCT/JP87/00315 (22) 国際出願日 1987年5月18日 (18. 05. 87) (31) 優先権主張番号 特願昭 61-115529 (32) 優先日 1986年5月20日 (20. 05. 86) (33) 優先権主張国 JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 東レ株式会社 (TORAY INDUSTRIES, INC.) (JP/JP) 〒103 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号 Tokyo, (JP) (72) 発明者 および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 千葉一正 (CHIBA, Kazumasa) (JP/JP) 〒453 愛知県名古屋市中村区藤江町3-15 Aichi, (JP) 岸本彰彦 (KISHIMOTO, Akihiko) (JP/JP) 〒466 愛知県名古屋市昭和区萩原町1-1 Aichi, (JP) (81) 指定国 CH (欧州特許), DE (欧州特許), FR (欧州特許), GB (欧州特許), NL (欧州特許), US. 添付公開書類 国際調査報告書		

(54) Title: POLYPHASE STRUCTURE AND PROCESS FOR ITS PRODUCTION

(54) 発明の名称 多相構造体およびその製造方法



10 μm

(57) Abstract

The polyphase structure is prepared by kneading: (A) 30 to 60 wt % of aliphatic polyamide; (B) 35 to 55 wt % of polyphenylene ether; and (c) 5 to 20 wt % of A-B-A' type diene block copolymer (wherein A and A' each represents the same or different polymerized vinylaromatic hydrocarbon block, and B represents polymerized conjugated diene block), with (A)+(B)+(C) of 100 wt %, and the aliphatic polyamide (A) forming a matrix phase, the polyphenylene ether (B) forming a primary dispersed phase in the matrix phase, and the diene block copolymer (C) forming a secondary dispersed phase in the primary dispersed phase. This polyphase structure gives moldings excellent in impact resistance, rigidity, and heat resistance, and can be used as automobile parts, mechanical parts, and electric and electronic components.

(57) 要約

本発明は(A)脂肪族ポリアミド30～60重量%、(B)ポリフェニレンエーテル35～55重量%および(C)A-B-A'型ジエン系ブロック共重合体(ここでA、A'は同種または異種の重合されたビニル芳香族炭化水素ブロックであり、Bは重合された共役ジエンブロックである)5～20重量%が(A)+(B)+(C)=100重量%になるように混練されており、かつ、(A)脂肪族ポリアミドがマトリックス相を形成し、(B)ポリフェニレンエーテルがマトリックス相中に分散した一次分散相を形成し、(C)ジエン系ブロック共重合体が一次分散相中で更に分散した二次分散相を形成している多相構造体およびその製造方法に関する。

この多相構造体は耐衝撃強度、剛性、耐熱性に優れた成形品を与え、自動車部品、機械部品および電気・電子部品として利用できる。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AT	オーストリア	FR	フランス	MR	モーリタニア
AU	オーストラリア	GA	ガボン	MW	マラウイ
BB	バルバドス	GB	イギリス	NL	オランダ
BE	ベルギー	HU	ハンガリー	NO	ノルウェー
BG	ブルガリア	IT	イタリア	RO	ルーマニア
BJ	ベナン	JP	日本	SD	スーダン
BR	ブラジル	KP	朝鮮民主主義人民共和国	SE	スウェーデン
CF	中央アフリカ共和国	KR	大韓民国	SN	セネガル
CG	コンゴ	LI	リヒテンシュタイン	SU	ソビエト連邦
CH	スイス	LK	スリランカ	TD	チャード
CM	カメルーン	LU	ルクセンブルグ	TG	トーゴ
DE	西ドイツ	MC	モナコ	US	米国
DK	デンマーク	MG	マダガスカル		
FI	フィンランド	ML	マリ		

明 細 書

多相構造体およびその製造方法

技術分野

本発明は新規な相分離構造を有する多相構造体および
5 その製造方法に関するものである。

背景技術

成形用樹脂材料の分野で2種以上のポリマーを混合し
て使用することは古くから行われている。特に各成分ポ
リマーの長所を生かし、欠点を互いに補完することによ
り各種性能がバランスして優れた材料を得るのにポリマ
10 ーブレンドの手法は極めて有効であり、これまで数多く
のポリマーの組合せが検討されてきた。

ポリマーブレンド材料の物性は構成成分ポリマーの分
散状態、つまりミクロ相分離構造によつて大きく左右さ
れることは周知のことであり、優れた物性を発現させる
15 ために最適な相分離構造をとることが重要である。

ポリアミドおよびポリフェニレンエーテルからなる樹
脂組成物は米国特許第3,379,792号明細書、米国特許第
4,338,321号明細書などに示されているが、耐衝撃強度
20 が低く実用的でない。耐衝撃強度を改良するためにポリ
アミド、ポリフェニレンエーテル、特定の化合物および
ゴムからなる樹脂組成物が米国特許第4,315,086号明細
書および特開昭56-49753号公報などに開示されてい
るが、耐衝撃強度、剛性、耐熱性などの物性と成形性が
25 均衡してすぐれていないいうえに、これらの諸特性が良好

に発現するための相分離構造についての言及もなされていない。ポリアミド、ポリフェニレンエーテル、スチレンと α , β -不飽和ジカルボン酸無水物との共重合体およびゴムからなる樹脂組成物が特公昭59-33614号公報に開示されているが、ゴム成分として数多くの種類のものが包括的に記載されているに過ぎず、耐衝撃強度、剛性、耐熱性などの物性と成形性がすぐれる相分離構造についての示唆もなく、記述された物性は必ずしも満足すべき水準ではない。ポリアミド、ポリフェニレンエーテル、アシル基で修飾されたポリフェニレンエーテルおよびスチレン-エチレン/ブチレン型のゴムからなる樹脂組成物が米国特許第4,600,741号明細書に示されているが、これらの組合せでは相分離構造が最適とは言えず、機械的物性と成形性のバランスが良くないことが判明した。

発明の開示

本発明の目的はポリアミド、ポリフェニレンエーテル
およびゴムからなる三成分系ポリマーブレンド材料にお
いて、耐衝撃強度、剛性、耐熱性などの諸物性および成
形性が均衡して優れた値を発揮するような新規な相分離
構造を有する多相構造体およびその製造法を提供するこ
とにある。

本発明の目的は、

(A) 脂肪族ポリアミド 30 ～ 60 重量%、

(B) ポリフェニレンエーテル 35 ～ 55 重量%

および

(C) A - B - A' 型ジエン系ブロック共重合体

(ここで A、A' は同種または異種の重合されたビニル芳香族炭化水素ブロックであり、B は重合された共役ジエンブロックである) 5 ～ 20 重量% が (A) + (B) + (C) = 100 重量% になるように混練されており、かつ、(A) 脂肪族ポリアミドがマトリックス相を形成し、(B) ポリフェニレンエーテルがマトリックス相中に分散した一次分散相を形成し、(C) ジエン系ブロック共重合体が一次分散相中で更に分散した二次分散相を形成していることを特徴とする多相構造体によって達成された。

また、本発明の目的は、(A) 脂肪族ポリアミドの溶融粘度 μ_A および (B) ポリフェニレンエーテルの溶融粘度 μ_B が下記式を満足することにより、さらに好都合に達成された。

$$50 \text{ ポイズ} \leq \mu A \leq 50,000 \text{ ポイズ}$$

$$5,000 \text{ ポイズ} \leq \mu B \leq 500,000 \text{ ポイズ}$$

$$\mu A < \mu B$$

ここで、 μA 、 μB は温度 300 °C、剪断速度 1,000 sec⁻¹ で測定した熔融粘度である。

さらに、本発明の目的は、(A) 脂肪族ポリアミド 30 ~ 60 重量%、(B) ポリフェニレンエーテル 35 ~ 55 重量% および (C) A - B - A' 型ジエン系ブロック共重合体（ここで A、A' は同種または異種の重合されたビニル芳香族炭化水素ブロックであり、B は重合された共役ジエンブロックである）5 ~ 20 重量% を (A) + (B) + (C) = 100 重量% になるように押出機を用い、剪断速度 100 sec⁻¹ 以上、温度 270 ~ 340 °C で熔融混練することを特徴とする (A) 脂肪族ポリアミドがマトリックス相を形成し、(B) ポリフェニレンエーテルがマトリックス相中に分散した一次分散相を形成し、(C) ジエン系ブロック共重合体が一次分散相中で更に分散した二次分散相を形成している多相構造体の製造方法によつて達成された。

図面の簡単な説明

第 1 図は実施例 1 で得られた多相構造体断面の構造を撮影した透過型電子顕微鏡写真である。

第 2 図は実施例 10 で得られた多相構造体断面の構造を撮影した透過型電子顕微鏡写真である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の多相構造体は、脂肪族ポリアミド、ポリフェニレンエーテルおよびA-B-A'型ジエン系ブロック共重合体を含む。

本発明で用いる(A)脂肪族ポリアミドとしては、例えば
5 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)、ポリヘキサメチレンセバ
カミド(ナイロン610)、ポリヘキサメチレンドデカ
ミド(ナイロン612)、ポリウンデカンアミド(ナイ
ロン11)、ポリドデカンアミド(ナイロン12)およ
10 びこれらの共重合ポリアミド、混合ポリアミドを挙げる
ことができる。なかでも本発明で好適なポリアミドはナ
イロン6およびナイロン66である。

本発明においては成分ポリマーの溶融粘度が重要な因子で、ここで用いる脂肪族ポリアミドの溶融粘度は温度
15 300℃、剪断速度 $1,000\text{ sec}^{-1}$ において50～50,000
ポイズである必要があり、100～45,000ポイズが好まし
く、さらに200～40,000ポイズの範囲にあることが好ま
しい。

脂肪族ポリアミドは種類により融点が異なり、成形加工
20 温度およびその温度における溶融粘度もおのずから異
なるが、本発明で挙げた温度300℃、剪断速度 $1,000\text{ sec}^{-1}$
の条件は現実にはポリフェニレンエーテルおよびゴムとの
押出混練時に近い条件ということで設定したものである。

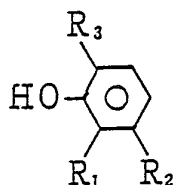
脂肪族ポリアミドの溶融粘度が該条件下で50ポイズ
25 未満の場合にはポリフェニレンエーテルとの溶融粘度差

5 5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65
66
67
68
69
70
71
72
73
74
75
76
77
78
79
80
81
82
83
84
85
86
87
88
89
90
91
92
93
94
95
96
97
98
99
100
101
102
103
104
105
106
107
108
109
110
111
112
113
114
115
116
117
118
119
120
121
122
123
124
125
126
127
128
129
130
131
132
133
134
135
136
137
138
139
140
141
142
143
144
145
146
147
148
149
150
151
152
153
154
155
156
157
158
159
160
161
162
163
164
165
166
167
168
169
170
171
172
173
174
175
176
177
178
179
180
181
182
183
184
185
186
187
188
189
190
191
192
193
194
195
196
197
198
199
200
201
202
203
204
205
206
207
208
209
210
211
212
213
214
215
216
217
218
219
220
221
222
223
224
225
226
227
228
229
230
231
232
233
234
235
236
237
238
239
240
241
242
243
244
245
246
247
248
249
250
251
252
253
254
255
256
257
258
259
260
261
262
263
264
265
266
267
268
269
270
271
272
273
274
275
276
277
278
279
280
281
282
283
284
285
286
287
288
289
290
291
292
293
294
295
296
297
298
299
300
301
302
303
304
305
306
307
308
309
310
311
312
313
314
315
316
317
318
319
320
321
322
323
324
325
326
327
328
329
330
331
332
333
334
335
336
337
338
339
340
341
342
343
344
345
346
347
348
349
350
351
352
353
354
355
356
357
358
359
360
361
362
363
364
365
366
367
368
369
370
371
372
373
374
375
376
377
378
379
380
381
382
383
384
385
386
387
388
389
390
391
392
393
394
395
396
397
398
399
400
401
402
403
404
405
406
407
408
409
410
411
412
413
414
415
416
417
418
419
420
421
422
423
424
425
426
427
428
429
430
431
432
433
434
435
436
437
438
439
440
441
442
443
444
445
446
447
448
449
450
451
452
453
454
455
456
457
458
459
460
461
462
463
464
465
466
467
468
469
470
471
472
473
474
475
476
477
478
479
480
481
482
483
484
485
486
487
488
489
490
491
492
493
494
495
496
497
498
499
500
501
502
503
504
505
506
507
508
509
510
511
512
513
514
515
516
517
518
519
520
521
522
523
524
525
526
527
528
529
530
531
532
533
534
535
536
537
538
539
540
541
542
543
544
545
546
547
548
549
550
551
552
553
554
555
556
557
558
559
560
561
562
563
564
565
566
567
568
569
570
571
572
573
574
575
576
577
578
579
580
581
582
583
584
585
586
587
588
589
590
591
592
593
594
595
596
597
598
599
600
601
602
603
604
605
606
607
608
609
610
611
612
613
614
615
616
617
618
619
620
621
622
623
624
625
626
627
628
629
630
631
632
633
634
635
636
637
638
639
640
641
642
643
644
645
646
647
648
649
650
651
652
653
654
655
656
657
658
659
660
661
662
663
664
665
666
667
668
669
670
671
672
673
674
675
676
677
678
679
680
681
682
683
684
685
686
687
688
689
690
691
692
693
694
695
696
697
698
699
700
701
702
703
704
705
706
707
708
709
710
711
712
713
714
715
716
717
718
719
720
721
722
723
724
725
726
727
728
729
730
731
732
733
734
735
736
737
738
739
740
741
742
743
744
745
746
747
748
749
750
751
752
753
754
755
756
757
758
759
760
761
762
763
764
765
766
767
768
769
770
771
772
773
774
775
776
777
778
779
780
781
782
783
784
785
786
787
788
789
790
791
792
793
794
795
796
797
798
799
800
801
802
803
804
805
806
807
808
809
810
811
812
813
814
815
816
817
818
819
820
821
822
823
824
825
826
827
828
829
830
831
832
833
834
835
836
837
838
839
840
841
842
843
844
845
846
847
848
849
850
851
852
853
854
855
856
857
858
859
860
861
862
863
864
865
866
867
868
869
870
871
872
873
874
875
876
877
878
879
880
881
882
883
884
885
886
887
888
889
890
891
892
893
894
895
896
897
898
899
900
901
902
903
904
905
906
907
908
909
910
911
912
913
914
915
916
917
918
919
920
921
922
923
924
925
926
927
928
929
930
931
932
933
934
935
936
937
938
939
940
941
942
943
944
945
946
947
948
949
950
951
952
953
954
955
956
957
958
959
960
961
962
963
964
965
966
967
968
969
970
971
972
973
974
975
976
977
978
979
980
981
982
983
984
985
986
987
988
989
990
991
992
993
994
995
996
997
998
999
1000

が大きい過ぎ、ポリフェニレンエーテルの二次分散相の分散が粗くなり、耐衝撃強度が低下して好ましくない。一方、脂肪族ポリアミドの熔融粘度が50,000ポイズを越えると明確な本発明の多相構造をとることができず、耐衝撃強度、剛性、耐熱性が均衡して優れた材料が得られないので好ましくない。

脂肪族ポリアミドの製造法や熔融粘度以外の他の物性、たとえば末端基のバランスなどについては特に制限はなく、通常の熔融重合で製造した脂肪族ポリアミドが使用できる。また、ポリアミドのアミノ末端基量とカルボキシル末端基量についてはほぼ、等量バランスしたポリアミドあるいはいずれかが他方より多くなるように調製されたポリアミドなど、どちらも使用可能であるが、好ましくはアミノ末端基量がカルボキシル末端基量より少ないポリアミドが安定性良好である。

本発明で用いるポリフェニレンエーテルは次の一般式で表される単環式フェノール類を重合して得られる重合体であり、単独重合体であっても、上記単環フェノール類の二種以上を用いて得られる共重合体であってもよい。



(式中 R_1 は炭素数1～3のアルキル基、 R_2 および R_3 は水素または炭素数1～3のアルキル基を意味する。)

25 前記一般式で示される単環式フェノールとしては例え

ば、2, 6-ジメチルフェノール、2, 6-ジエチルフェノール、2, 6-ジプロピルフェノール、2-メチル-6-エチルフェノール、2-メチル-6-プロピルフェノール、2-エチル-6-プロピルフェノール、m-クレゾール、2, 3-ジメチルフェノール、2, 3-ジエチルフェノール、2, 3-ジプロピルフェノール、2-メチル-3-エチルフェノール、2-メチル-3-プロピルフェノール、2-エチル-3-メチルフェノール、2-エチル-3-プロピルフェノール、2-プロピル-3-メチルフェノール、2-プロピル-3-エチルフェノール、2, 3, 6-トリメチルフェノール、2, 3, 6-トリエチルフェノール、2, 3, 6-トリプロピルフェノール、2, 6-ジメチル-3-エチルフェノール、2, 6-ジメチル-3-プロピルフェノール等が挙げられる。これらの単環式フェノール類を縮重合させて得られるポリフェニレンエーテルとしては、ポリ(2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレン)エーテル、ポリ(2, 6-ジエチル-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-メチル-6-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、2, 6-ジメチルフェノール/2, 3, 6-トリメチルフェノール共重合体、2, 6-ジエチルフェノール/2, 3, 6-トリメチルフェノール共重合体、2, 6-ジプロピ

ルフェノール / 2, 3, 6-トリメチルフェノール共重合体等を例示的に挙げる事ができる。

本発明で用いるポリフェニレンエーテルの溶融粘度は温度 300 °C、剪断速度 $1,000 \text{ sec}^{-1}$ の条件下で 5,000 ~ 500,000 ポイズである必要があり、6,000 ~ 400,000 ポイズが好ましく、さらに 7,000 ~ 300,000 ポイズの範囲内にあることが好ましい。

特に本発明で規定する多相構造を発現するために重要な要件は、脂肪族ポリアミドの溶融粘度より高い溶融粘度を有するポリフェニレンエーテルを使用することである。

ポリフェニレンエーテルの溶融粘度が上記条件下で 5,000 ~ 500,000 ポイズの範囲外であつたり、また、ポリフェニレンエーテルの方がポリアミドより低溶融粘度の場合には明確な本発明の多相構造が形成されないのが好ましくない。溶融粘度が規定条件をはずれる時にはブレンド組成によつてはマトリックス相と一次分散相の逆転が起こる場合もあり、この場合には耐衝撃強度、成形性が極端に低下して実用価値が薄くなる。

本発明ではポリフェニレンエーテルとして微量の α , β -不飽和化合物により変性されたポリフェニレンエーテルも包含される。これは通常、ポリフェニレンエーテルに対し、ラジカル発生剤の存在下、 α , β -不飽和化合物を反応させて変性ポリフェニレンエーテルを得ることができる。 α , β -不飽和化合物の例としては無水マ

レイン酸、無水イタコン酸、無水グルタコン酸、無水シ
トラコン酸、アクリル酸、メタアクリル酸、マレイン酸、
フマル酸、イタコン酸、クロトン酸、メチルマレイン酸、
メチルフマル酸、シトラコン酸、マレイン酸水素メチル、
5 イタコン酸水素メチルなどの α , β -不飽和カルボン酸
およびその無水物を挙げることができる。 α , β -不飽
和化合物の使用量はポリフェニレンエーテルに対し、0.1
~ 10 重量%が適当である。これらの α , β -不飽和化合
物をポリフェニレンエーテルに反応させる時に用いられ
10 るラジカル発生剤の例としてはベンゾイルパーオキシド、
ジクミルパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、
t-ブチルハイドロパーオキシド、クメンハイドロパー
オキシド、ジメチル-ジ- (*t*-ブチルパーオキシ) ヘ
キサン、ジメチル-ジ- (*t*-ブチルパーオキシ) ヘキ
15 シン、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビス (シクロ
ヘキサンカルボニトリル) 、アゾビス (ジメチルバレロ
ニトリル) などを挙げることができる。ラジカル発生剤
の使用量は少な過ぎると α , β -不飽和化合物によるポ
リフェニレンエーテルの変性が効果的に進行せず、多過
20 ぎても副反応の生起が目立ち、発泡や着色などに問題を
生ずる傾向があるため、ポリフェニレンエーテルに対し、
0.005 ~ 20 重量%の範囲で用いるのが好ましく、特に
0.01 ~ 0.5 重量%の範囲で用いるのが好ましい。

ポリフェニレンエーテルの変性方法は通常、ポリフェニレンエーテルと α , β -不飽和化合物とラジカル発生剤とを混合して250 ~ 350℃で30秒 ~ 30分間熔融混練する方法が一般的である。混練機としては押出機、ロー
5 ル、ニーダー、その他のミキサーが使用できる。ポリフェニレンエーテルを α , β -不飽和化合物で変性するとポリアミドとの相溶性が向上し、その結果、耐衝撃強度が一般的には増大して好ましい。

本発明で(C)成分として用いるジエン系ブロック共重合
10 体とは、ビニル系芳香族炭化水素と共役ジエンからなるA-B-A'型のブロック共重合体であり、末端ブロックAおよびA'は同一でも異なつていてもよく、かつ芳香族部分が単環でも多環でもよいビニル系芳香族炭化水素から誘導された熱可塑性単独重合体または共重合体
15 ある。かかるビニル系芳香族炭化水素の例としては、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、ビニルキシレン、エチルビニルキシレン、ビニルナフタレンおよびそれらの混合物などが挙げられる。

中央ブロックBは共役ジエンからなる単独重合体または共重合体であり、共役ジエンの例としてはブタジエン、
20 イソプレン、クロロプレンおよびこれらの混合物が挙げられる。

ブロック共重合体は、通常公知の方法で製造することができる。

例えば、米国特許第3,251,905号明細書、米国特許第3,231,635号明細書などに示された方法で製造することができる。

5 共役ジエンからなる共重合体の場合でもジエン系単量体とビニル系芳香族炭化水素がランダムに結合した通常のスチレンーブタジエン共重合体(SBR)等は本発明の(C)成分として対象にならない。

また、1,4-ヘキサジエン、ジシクロペンタジエン、ノルボルナジエンなどの非共役ジエンを含むゴム、すな
10 わちEPDMと呼ばれるゴム状弾性体は本発明の(C)成分として対象にならない。

(C)成分に前記SBRやEPDMを用いた場合には本発明で規定する多相構造が発現しない。

ジエン系ブロック共重合体中のジエン成分の比率は50
15 ～95重量%で、特に好ましくは60～90重量%が適当である。

本発明においては(C)ジエン系ブロック共重合体の粘度は特に限定はないが、ベンゼンやトルエンなどの溶媒にポリマー濃度20～30重量%で溶解させた時の溶液粘度
20 が400～30,000センチポイズ程度のものが好適に用いられる。

本発明で定義する多相構造は、従来公知の相分離構造とは異なる新規な概念であり、連続相をなすマトリックス相の中に分散相として一次分散相が存在し、その一次
25 分散相の中にさらに分散相として二次分散相が存在し、

かつ、マトリックス相の中には二次分散相成分が観測されないマイクロ相分離構造を意味する。

本発明では脂肪族ポリアミドがマトリックス相、ポリフェニレンエーテルが一次分散相、そしてジエン系ブロック共重合体が二次分散相を形成する。この多相構造体材料は、その他の得られる多相構造体材料の組合せと比較して、耐衝撃強度、剛性、耐熱性、成形性のバランスが最も良好である。

本発明の多相構造は、通常透過型電子顕微鏡を用いた観測により確認できる。

例えば、第1図および第2図は本発明の代表的多相構造体材料断面の透過型電子顕微鏡写真である。

本発明の多相構造を形成するにはポリマー成分の種類、配合量、ポリマーの熔融粘度および混練方法が重要な因子である。多相構造を形成するのに脂肪族ポリアミド、ポリフェニレンエーテルおよびジエン系ブロック共重合体は好都合な組合せである。

その理由は各成分ポリマーの親和性に起因すると考えられ、基本的には二次分散成分は一次分散成分と、マトリックス成分とよりも、強い親和性を有することが必要である。

さらに詳しくは一次分散成分と二次分散成分は極めて近似した凝集エネルギーを有すると良好な多相構造が発現すると考えられる。

二次分散成分がマトリックス成分より一次分散成分と

強い親和力を有していても、一次分散成分との極性が離れてくると一次分散相内部に二次分散相として入り得ず、結果的にマトリックス相中に二成分が独立して分散相を形成し、いわゆる海・島・島構造をとり、特に耐衝撃強度の向上が望めない。

たとえば、(C)成分としてスチレン・ブタジエンランダム共重合体(SBR)やエチレン/プロピレンゴム(EPR)やエチレン/プロピレン/非共役ジエン共重合体(EPRM)を使用して脂肪族ポリアミドおよびポリフェニレンエーテルを溶融混練するとポリアミドマトリックス相中にポリフェニレンエーテルの分散相とSBR、EPRやEPRMの分散相が別々に分散し、いわゆる海・島・島構造を発現し、本発明の多相構造を発現しない。

本発明ではマトリックス相を形成するのは脂肪族ポリアミドでなければならない。一般的にはマトリックス相は最多量成分が占めるが、本発明の組合せでは耐熱性向上の観点からできるだけ多量のポリフェニレンエーテルをブレンドし、それでもなお、脂肪族ポリアミドをマトリックス相とすることが必要である。

この要求の解決策が脂肪族ポリアミドとポリフェニレンエーテルの溶融粘度の規定であり、溶融粘度の持つ意義は既に前述した通りである。

本発明の多相構造体は脂肪族ポリアミド30～60重量%、ポリフェニレンエーテル35～55重量%およびジエン系ブロック共重合体5～20重量%から構成され、好

ましくは脂肪族ポリアミド 35 ~ 55 重量%、ポリフェニレンエーテル 38 ~ 52 重量%、およびジエン系ブロック共重合体 7 ~ 17 重量%、より好ましくは脂肪族ポリアミド 40 ~ 50 重量%、ポリフェニレンエーテル 40 ~ 50 重量%およびジエン系ブロック共重合体 10 ~ 15 重量%から構成される。

この限定された配合比においてのみ実用価値の高い物性を発揮する多相構造体を得られ、上記範囲を外れる場合には明確な多相構造が得られなかったり、ポリアミドがマトリックス相、そしてポリフェニレンエーテルが一次分散相を形成しなかったり、あるいはたとえ多相構造を出現したとしても耐衝撃性、剛性、耐熱性の諸物性のバランスが欠如して実用価値が薄弱であつたりして好ましくない。本発明の多相構造体の一次分散相の粒子径は、その最大粒子径が小さ過ぎるとマトリックス相である脂肪族ポリアミドの結晶性が阻害されて物性が低下する傾向があり、大き過ぎると成形品の表面外観が悪化する傾向があるので、0.5 ~ 30 μ 程度であることが好ましく、特に 1 ~ 20 μ が好ましい。

二次分散相は一次分散相内部に分散するので必ずしも球状あるいは粒子状とは限らず、その大きさを数値で表現し難い。

本発明の多相構造体は構成成分の種類、量、溶融粘度など、種々の因子により異なり一律には言えないが、例えば、脂肪族ポリアミド、ポリフェニレンエーテルおよ

びジエン系ブロック共重合体の混合物を大体 100 sec^{-1} 以上、特に好適には 300 sec^{-1} 以上、さらに好適には 500 sec^{-1} 以上の高剪断速度で、 $270^\circ\text{C} \sim 340^\circ\text{C}$ の温度で熔融混練することによって製造できる。

5 熔融混練する際に最も好適に用いられる混練機は押出機であるが、本発明で利用できるのは大体 100 sec^{-1} 以上の高い剪断速度を得る混練部分を有する、スクリューを備えた押出機であり、例えば、ユニメルトタイプと称されているスクリューを備えた単軸押出機、かみ合わせ
10 型の複数のスクリューを備えた多軸押出機、スイス・ブス社のコニーダーなどが最も好ましく使用できる。

脂肪族ポリアミド、ポリフェニレンエーテルおよびジエン系ブロック共重合体の混合物を高剪断速度下で混練しないような場合、例えば該混合物を通常のプランジャー
15 型式射出成形機に供給して成形した場合には明確な本発明の多相構造が発現しなかつたり、極めて粗い分散構造しかとり得ず、優れた物性が発揮されないので好ましくない。

本発明では、上記した温度および高剪断速度で熔融混練すれば各成分ポリマーの混練順序は特に限定なく、脂肪族ポリアミド、ポリフェニレンエーテルおよびジエン系ブロック共重合体の少なくとも三成分ポリマーを一括混合して熔融混練する方法、まず、二成分を混練した後、
20 残りの一成分を混練する方法、1台の押出機の一つの供給口に二成分を投入して混練しながら、該押出機の別の
25

供給口から他成分を投入して混練する方法などいずれの方法も採用できる。このようにして得られた本発明の多相構造を有する材料の熔融粘度は温度 270 ~ 320 °C、剪断速度 1,000 sec⁻¹ の条件下で 500 ~ 50,000 ポイズ、より好ましくは 100 ~ 40,000 ポイズであることが望ましい。

本発明の構造体にはその相分離構造、物性を損なわない限りにおいて他の成分、例えば顔料、染料、補強材、充填材、耐熱剤、酸化防止剤、耐候剤、滑剤、結晶核剤、ブロッキング防止剤、離型剤、可塑剤、難燃剤、帯電防止剤、その他の重合体などを添加導入することができる。

特に他の重合体は必要に応じて既に公知のものを使用することが可能である。例えばポリスチレン、スチレン／アクリロニトリル共重合体、スチレン／無水マレイン酸共重合体、スチレン／N-フェニルマレイミド共重合体、アクリロニトリル／ブタジエン／スチレン共重合体、ポリメタアクリル酸メチル、ポリカーボネート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン／プロピレン共重合体、エチレン／プロピレン／ジシクロペンタジエン共重合体などを適宜混合することができる。

以下に実施例を挙げて本発明の効果をさらに詳述するが、これらの例は本発明の範囲を限定するものではない。

なお、実施例および比較例に記したポリマーおよび成形品の特性評価は次の方法に従って実施した。

(1) 熔融粘度：J I S K 7 2 1 0

- (2) 引張特性 : A S T M D 6 3 8
- (3) 曲げ特性 : A S T M D 7 9 0
- (4) アイゾット衝撃強度 : A S T M D 2 5 6
- (5) 熱変形温度 : A S T M D 6 4 8

5 実施例 1

ヘキサメチレンジアミンとアジピン酸の実質的等モル塩を熔融重合してナイロン 6 6 を調製した。このナイロン 6 6 の熔融粘度は 300 °C、1,000 sec⁻¹ で 3,000 ポイズであつた。2, 6-ジメチルフエノールをトルエン中、
10 塩化銅、およびジブチルアミンを触媒とし、酸素を吹き込んで酸化重合せしめポリフェニレンエーテルを調製した。このポリフェニレンエーテルの熔融粘度は 300 °C、1,000 sec⁻¹ で 92,000 ポイズであつた。ジエン系ブロック共重合体としてシェル化学(株)製“カリフレックス”
15 T R 1102 (スチレン/ブタジエン/スチレンブロック共重合体)を準備した。

ナイロン 6 6 を 40 重量%、ポリフェニレンエーテルを 45 重量%および“カリフレックス” T R 1102 を 15 重量%混合した後、かみ合わせ型同方向回転の二軸押出機を用いて温度 300 °C、剪断速度 1,000 sec⁻¹ の条件で
20 熔融混練してペレット化した。ここで得られたペレットの断面から超薄切断を切出し、透過型電子顕微鏡で相分離構造を観察した結果、本発明の多相構造を確認した。第 1 図はその透過型電子顕微鏡写真である。

25 第 1 図に見られるように一次分散相の粒径は約 20 μ で

あり、二次分散相としての“カリフレックス”TR1102は一次分散相内部に微細に分散していた。

また、ペレットの溶融粘度は300℃、1,000 sec⁻¹において8,000ポイズであつた。

- 5 次に溶融混練後のペレットを真空乾燥した後、射出成形機によりシリンダー温度290℃、金型温度80℃の条件で各種物性測定用試験片を成形し、物性を評価したところ第1表に示す通りであり、生成物の溶融粘度および射出成形時の流動性で示される成形性、引張強度、曲げ強度、曲げ弾性率に代表される剛性、アイゾット衝撃強度に代表される耐衝撃性、熱変形温度に代表される耐熱性など各物性が均衡して優れており、極めて実用価値の高い材料であることが判明した。
- 10

比較例 1

- 15 溶融粘度が300℃、1,000 sec⁻¹において60,000ポイズのポリヘキサメチレンアジパミド（ナイロン66）を調製した。溶融粘度が300℃、1,000 sec⁻¹において10,000ポイズのポリフェニレンエーテルを調製した。ここで得られたナイロン66、ポリフェニレンエーテルおよび実施例1で用いた“カリフレックス”TR1102を
- 20 実施例1と同じ比率で混合した後、実施例1と同様にして溶融混練し、ペレットを得たが、ここで得られたペレットの相分離構造は明確な多相構造ではなかつた。

- 25 また、物性を評価したところ、第1表に示すように耐衝撃性、成形性がともに不満足なものであつた。

比較例 2 ～ 4

実施例 1 で用いたナイロン 6 6、ポリフェニレンエーテルおよび“カリフレックス” T R 1102 を第 1 表に示す割合で混合した後、実施例 1 と同様にして熔融混練し、
5 得られたペレットの相分離構造および射出成形試験片の物性を評価した。

本発明で規定したナイロン、ポリフェニレンエーテルおよびジエン系ブロック共重合体の配合組成比をはずれると、比較例 2 の場合、耐衝撃性、耐熱性が劣り、比較
10 例 3 の場合は、多相構造を構成する成分が適当でなく、成形性、耐衝撃性が著しく劣り、比較例 4 の場合は、剛性および耐熱性が劣るものであるなどいずれも不満足なものであった。

比較例 5、6

15 実施例 1 における“カリフレックス” T R 1102 の代りにエチレン／プロピレン／ジシクロペンタジエン共重合ゴム（共重合比 80 / 15 / 5 重量％、E P D M ゴム）あるいはスチレン・ブタジエン共重合ゴム（J S R（株）製“J S R” 1500、S B R ゴム）を用いる以外は、実
20 施例 1 と全く同様に熔融混練をしてペレットを得た。

ここで得られたペレットの相分離構造は多相構造ではなくナイロン 6 6 マトリックス相（海相）中にポリフェニレンエーテルおよび E P D M ゴムあるいは S B R ゴムが各々独立に分散相（島相）として分散しており、また、
25 物性も第 1 表に示すように比較例 5 では、耐衝撃性、耐

熱性が劣り、比較例 6 では成形性、耐衝撃性が劣るものであった。

実施例 2 ～ 12

5 ポリアミド、ポリフェニレンエーテルおよびジエン系
 ブロック共重合体の種類、特性、配合量などを変え、実施例 1 と同様な操作を行って得られた溶融混練ペレットの相分離構造と射出成形片の物性を測定し、第 1 表に示す結果を得た。第 1 表に記したいずれの場合においても
10 明確な多相構造を形成していることが確認され、また耐
 衝撃強度、剛性、耐熱性などの諸物性がバランスして優れた材料が得られることが判った。

第 1 表

	実施例 1	比 較 例					実 施 例											
		1	2	3	4	5	6	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
(A) 脂肪族ポリアミド 種 類 μ A (ポイズ) 配合量 (重量%)	N-66 3,000 40	→ 60,000 →	→ 3,000 70	→ → 20	→ → 35	→ → →	→ → →	→ 2,000 45	N-6 22,000 40	N-66 3,000 45	PPE 30,000 42	PPE/ PTE 105,000 40	N-612 5,000 →	N-66 3,000 40	→ → →	→ → 45	N-6 7,500 40	→ → →
(B) ポリアエニレン エーテル 種 類 μ B (ポイズ) 配合量 (重量%)	PPE 92,000 45	→ 10,000 →	→ 62,000 20	→ → 70	→ → 35	→ → →	→ → →	→ 25,000 40	→ 30,000 40	PPE 30,000 42	PPE 80,000 40	PPE/ PTE 105,000 40	→ 60,000 →	PPE 90,000 40	→ → →	MLA変 性PPE 58,000 45	→ → →	→ → →
(C) ゴム 種 類 配合量 (重量%) その他添加物	"カリフ レックス" TR 1102 15	→ → →	→ → 10	→ → 30	→ → →	"JSR 1500" SBR →	"カリフ レックス" TR 1102 15	"ソルブ レン" T414 20	→ → 13	→ → →	"カリフ レックス" TR 1101 15	"カリフ レックス" 1107 →	"カリフ レックス" 1107 →	"カリフ レックス" TR 1101 15	→ → →	→ → 10	→ → 15	→ → →
種 類 配合量 (重量%)	→ → →	→ → →	→ → →	→ → →	→ → →	→ → →	→ → →	→ → →	→ → →	→ → →	→ → →	→ → →	→ → →	→ → →	→ → →	→ → →	→ → →	→ → →
溶 融 混 練 機	二軸 押出機	→ → →	→ → →	→ → →	→ → →	→ → →	→ → →	→ → →	→ → →	→ → →	→ → →	→ → →	→ → →	→ → →	→ → →	→ → →	→ → →	→ → →
マイクロ相分離構造 島相の最大粒径	海・島 約 10	海・島 約 100	海・島 約 10	海・島 約 70	海・島 約 25	海・島 約 80	海・島 約 60	海・島 約 20	→ → →	→ → →	→ → →	→ → →	→ → →	→ → →	→ → →	→ → →	→ → →	→ → →
生成物の溶融粘度 (ポイズ)	8,000	30,000	3,500	86,000	6,500	8,500	15,000	5,000	17,000	8,000	9,200	8,500	7,500	7,800	6,000	8,500	9,800	9,000
測定温度 (℃)	290	→	→	→	→	→	→	→	→	→	→	→	→	→	→	→	→	→
剪断速度 (sec ⁻¹)	1,000	→	→	→	→	→	→	→	→	→	→	→	→	→	→	→	→	→
射出成形時の流動性	良好	不良	良好	不良	良好	良好	不良	良好	普通	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
引張強度 (kg/cm ²)	570	600	600	620	460	550	510	550	500	600	590	580	560	600	580	600	550	570
曲げ強度 (kg/cm ²)	850	850	800	850	600	850	700	820	780	870	840	840	800	850	820	850	800	820
曲げ弾性率 (kg/cm ²)	21,000	20,000	20,000	22,000	15,000	21,000	20,000	20,500	19,000	21,300	21,000	20,800	19,800	21,300	20,500	21,000	19,500	20,200
アイソット耐熱変形度 (kg/cm ² ・ノッチ)	15	2	5	2	50	7	4	25	21	15	18	20	20	11	15	41	55	40
熱変形温度 (℃)	160	150	85	155	120	135	→	155	150	161	158	155	150	159	158	157	149	155

注)

• N - 6 6 : ナイロン 6 6 、

N - 6 : ナイロン 6 、

N - 6 1 2 : ナイロン 6 1 2 、

5 P P E : ポリ (2 , 6 - ジメチルフェノール) 、

P P E / P T E :

ポリ (2 , 6 - ジメチルフェノール / 2 , 3 , 6
- トリメチルフェノール ; 9 5 / 5 モル %) 共重合
体 、

10 “カリフレックス” TR 1102 および TR 1101 :

シェル化学 (株) 製、スチレン / ブタジエン / スチ
レンブロック共重合体、

“カリフレックス” TR 1107 :

15 シェル化学 (株) 製、スチレン / イソプレン / スチ
レンブロック共重合体、

“ソルブレン” T 414 :

旭化成 (株) 、スチレン / ブタジエンテレブロック
共重合体、

“J S R 1500” S B R :

20 日本合成ゴム (株) 製、ポリ (スチレン / ブタジエ
ンランダム共重合体、

E P D M :

ポリ (エチレン / プロピレン / ジシクロペンタジ
エン ; 8 0 / 1 5 / 5 重量 %) 共重合体、

ポリ S T / M L A :

ポリ (スチレン / 無水マレイン酸 ; 80 / 20 重量
%) 共重合体、

A B S :

5 東レ (株) 製 " トヨラック " T 100 アクリロニトリ
ル / ブタジエン / スチレン 共重合体、

M L A : 無水マレイン酸、

M L A 変性 P P E :

10 無水マレイン酸変性ポリ (2 , 6 - ジメチルフェ
ノール) 、無水マレイン酸量 1.5 重量 % (対 P P
E) 、クメンハイドロパーオキシド使用量 0.08
重量 % (対 P P E)

- 15
- 表中下線を付したものは、本発明の規定からはずれて
いるもの、あるいは、本発明が達成すべき目標に達し
ない物性を示す。
 - ミクロ相分離構造において、マトリックス相を海 (相)、
一次分散相を島 (相)、二次分散相を湖 (相) と俗称する。
 - → 印はその左側の記載事項と同じであることを示す。

産業上の利用可能性

20 本発明の多相構造体は本発明の多相構造を有したまま、
射出、押出、吹込、圧縮成形品に加工され、その成形品
は優れた耐衝撃性、剛性、耐熱性、成形性を生かして各
種自動車部品、機械部品、電気・電子部品、一般雑貨な
どに利用される。

請求の範囲

1. (A) 脂肪族ポリアミド 30 ~ 60 重量%、
 (B) ポリフェニレンエーテル 35 ~ 55 重量% および
 (C) A - B - A' 型ジエン系ブロック共重合体

5 (ここで A、A' は同種または異種の重合されたビニル芳香族炭化水素ブロックであり、B は重合された共役ジエンブロックである) 5 ~ 20 重量% が (A) + (B) + (C) = 100 重量% になるように混練されており、かつ、
 10 (A) 脂肪族ポリアミドがマトリックス相を形成し、(B) ポリフェニレンエーテルがマトリックス相中に分散した一次分散相を形成し、(C) ジエン系ブロック共重合体が一次分散相中で更に分散した二次分散相を形成している多相構造体。

2. (A) 脂肪族ポリアミドの溶融粘度 μ_A および

15 (B) ポリフェニレンエーテルの溶融粘度 μ_B が

下記式を満足する請求の範囲第 1 項記載の多相構造体。

$$50 \text{ ポイズ} \leq \mu_A \leq 50,000 \text{ ポイズ}$$

$$5,000 \text{ ポイズ} \leq \mu_B \leq 500,000 \text{ ポイズ}$$

$$\mu_A < \mu_B$$

20 ここで、 μ_A 、 μ_B は温度 300 °C、剪断速度 1,000 sec⁻¹ で測定した溶融粘度である。

3. μ_A および μ_B が下記式を満足する請求の範囲第 2 項記載の多相構造体。

$$100 \text{ ポイズ} \leq \mu_A \leq 45,000 \text{ ポイズ}$$

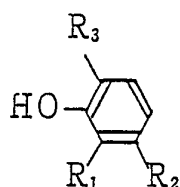
25 $6,000 \text{ ポイズ} \leq \mu_B \leq 400,000 \text{ ポイズ}$

4. μA および μB が下記式を満足する請求の範囲第 2 項記載の多相構造体。

$$200 \text{ ポイズ} \leq \mu A \leq 40,000 \text{ ポイズ}$$

$$7,000 \text{ ポイズ} \leq \mu B \leq 300,000 \text{ ポイズ}$$

5. (A) 脂肪族ポリアミドがポリカプロアミド（ナイロン 6）、ポリヘキサメチレンアジパミド（ナイロン 66）、ポリヘキサメチレンセバカミド（ナイロン 610）、ポリヘキサメチレンドデカミド（ナイロン 612）、ポリウンデカンアミド（ナイロン 11）、ポリドデカンアミド（ナイロン 12）およびこれらの共重合ポリアミド、混合ポリアミドから選ばれた少なくとも一種である請求の範囲第 1 項記載の多相構造体。
6. 脂肪族ポリアミドがナイロン 6 および／またはナイロン 66 である請求の範囲第 5 項記載の多相構造体。
7. (B) ポリフェニレンエーテルが下記式で示される単環式フェノール類の重合体、これらの共重合体および変注（共）重合体から選ばれた少なくとも 1 種の（共）重合体である請求の範囲第 1 項記載の多相構造体。



ただし、 R_1 は炭素数 1 ～ 3 のアルキル基、 R_2 および R_3 は水素または炭素数 1 ～ 3 のアルキル基である。

8. (B) ポリフェニレンエーテルがポリ（2，6－ジメチ

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, 6-
ジプロピル-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
5 ル、ポリ(2-エチル-6-プロピル-1, 4-フェニ
レン) エーテル、2, 6-ジメチルフェノール/2, 3,
6-トリメチルフェノール共重合体、2, 6-ジエチル
フェノール/2, 3, 6-トリメチルフェノール共重合
体、2, 6-ジプロピルフェノール/2, 3, 6-トリ
10 メチルフェノール共重合体から選ばれた少なくとも一種
である請求の範囲第7項記載の多相構造体。

9. B) ポリフェニレンエーテルがポリ(2, 6-ジメチル
-1, 4-フェニレン) エーテルおよび/またはポリ
(2, 6-ジメチルフェノール/2, 3, 6-トリメチル
15 フェノール) 共重合体である請求の範囲第7項記載の多
相構造体。

10. ポリフェニレンエーテルの変性(共)重合体がポリフェ
ニレンエーテルに α , β -不飽和化合物を反応させたも
のである請求の範囲第7項記載の多相構造体。

20 11. α , β -不飽和化合物が無水マレイン酸、無水イタ
コン酸、無水グルタコン酸、無水シトラコン酸、アクリ
ル酸、メタアクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコ
ン酸、クロトン酸、メチルマレイン酸、メチルフマル酸、
シトラコン酸、マレイン酸水素メチル、イタコン酸水素
25 メチルから選ばれた少なくとも一種である請求の範囲第

10 項記載の多相構造体。

12. α , β - 不飽和化合物の使用量がポリフェニレンエーテルに対し 0.1 ~ 10 重量%である請求の範囲第 10 項記載の多相構造体。

5 13. 変性ポリフェニレンエーテル (共) 重合体が、ポリフェニレンエーテルに対し、ラジカル発生剤の存在下に α , β - 不飽和化合物を反応させて得られるものである請求の範囲第 10 項記載の多相構造体。

10 14. ラジカル発生剤がベンゾイルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ジ-tert-ブチルパーオキシド、tert-ブチルハイドロパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド、ジメチル-ジ-tert-ブチルパーオキシ)ヘキサシ、ジメチル-ジ-tert-ブチルパーオキシ)ヘキシシ、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビス(シクロヘキサニカルボニトリル)、アゾビス(ジメチルバレロニトリル)から選ばれた少なくとも一種である請求の範囲第 13 項記載の多相構造体。

15 15. (C) A-B-A' 型ジエン系ブロック共重合体の A、A' がポリスチレン系ブロックであり、B がポリブタジエン系ブロックである請求の範囲第 1 項記載の多相構造体。

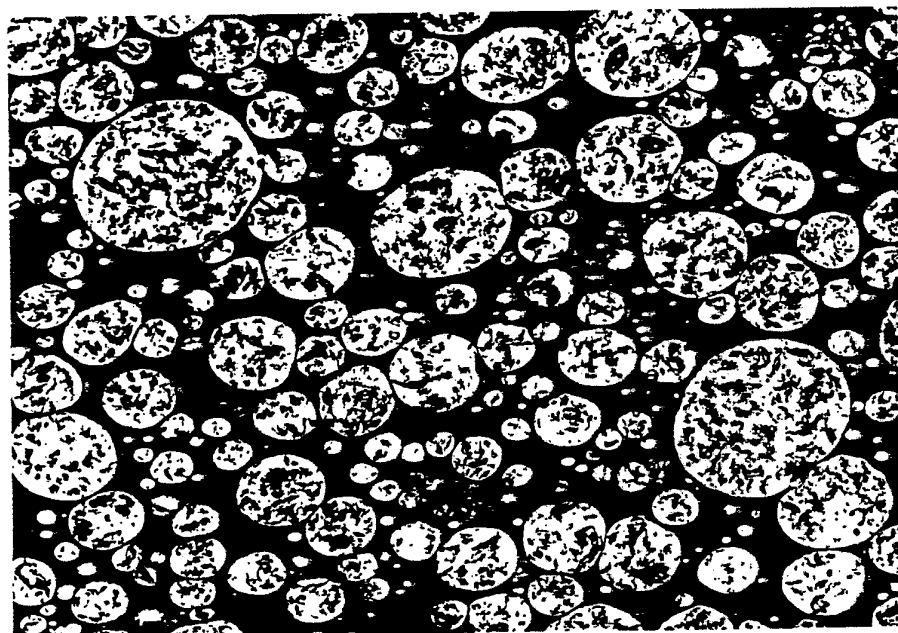
20 16. (C) A-B-A' 型ジエン系ブロック共重合体の A、A' がポリスチレン系ブロックであり、B がポリイソプレン系ブロックである請求の範囲第 1 項記載の多相構造体。

25

17. A-B-A'型ジエン系ブロック共重合体中のジエン成分の比率が50～95重量%である請求の範囲第1項記載の多相構造体。
- 5 18. 脂肪族ポリアミド35～55重量%、ポリフェニレンエーテル38～52重量%およびA-B-A'ジエン系ブロック共重合体7～17重量%からなる請求の範囲第1項記載の多相構造体。
- 10 19. 脂肪族ポリアミド40～50重量%、ポリフェニレンエーテル40～50重量%およびA-B-A'型ジエン系ブロック共重合体10～15重量%からなる請求の範囲第1項記載の多相構造体。
20. ポリフェニレンエーテルからなる一次分散相の最大粒子径が約0.5～30 μ の範囲内にある請求の範囲第1項記載の多相構造体。
- 15 21. ポリフェニレンエーテルからなる一次分散相の最大粒子径が約1～20 μ の範囲内にある請求の範囲第1項記載の多相構造体。
22. (A) 脂肪族ポリアミド 30～60重量%、
(B) ポリフェニレンエーテル 35～55重量%
20 および
(C) A-B-A'型ジエン系ブロック共重合体
(ここでA、A'は同種または異種の重合されたビニル芳香族炭化水素ブロックであり、Bは重合された共役ジエンブロックである) 5～20重量%を(A)+(B)+(C)
25 =100重量%になるように、押出機を用い、剪断速度

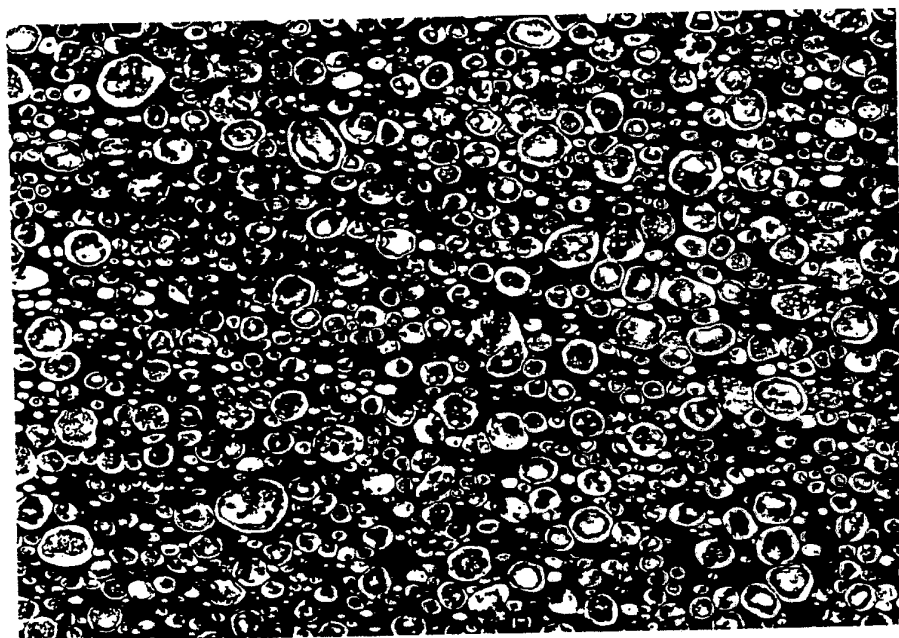
- 100 sec⁻¹ 以上、温度 270 ~ 340 °C で熔融混練することを特徴とする、(A) 脂肪族ポリアミドがマトリックス相を形成し、(B) ポリフェニレンエーテルがマトリックス相中に分散した一次分散相を形成し、(C) ジェン系ブロック共重合体が一次分散相中で更に分散した二次分散相を形成している多相構造体の製造方法。
- 5
23. 剪断速度 300 sec⁻¹ 以上の条件下で熔融混練することを特徴とする請求の範囲第 22 項記載の多相構造体の製造方法。
- 10
24. 剪断速度 500 sec⁻¹ 以上の条件下で熔融混練することを特徴とする請求の範囲第 22 項記載の多相構造体の製造方法。
25. かみ合わせ型の複数のスクリーを備えた多軸押出機を用いて熔融混練することを特徴とする請求の範囲
- 15
- 第 22 項記載の多相構造体の製造方法。

第 1 図 ✓



10 μ

第 2 図



10 μ

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/JP87/00315

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several classification symbols apply, indicate all) ³		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int.Cl ⁴ C08L53/02, 71/02, 77/00		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁴		
Classification System	Classification Symbols	
IPC	C08L53/02, 71/02, 77/00	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁵		
Jitsuyo Shinan Koho	1926 - 1987	
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971 - 1987	
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ¹⁴		
Category [*]	Citation of Document, ¹⁵ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹⁷	Relevant to Claim No. ¹⁸
X	JP, A, 56-49753 (Sumitomo Chemical Co., Ltd.) 6 May 1981 (06. 05. 81) Column 1, line 1 to column 2, line 3 (Family: none)	1-21
X	JP, B2, 61-10494 (Sumitomo Chemical Co., Ltd.) 23 June 1986 (23. 06. 86) & US, A, 4315086 & EP, B1, 24120	1-21
A	JP, B2, 59-33614 (Asahi-Dow Limited) 13 August 1984 (13. 08. 84) Column 1, line 1 to column 2, line 6 & US, A, 4339376 & EP, A1, 46040	1-21
E	JP, A, 62-127339 (Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd.) 9 June 1987 (09. 06. 87) Page 1, left column, line 4 to page 2, right column, line 1 (Family: none)	1-21
[*] Special categories of cited documents: ¹⁶ "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 "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 "Z" document member of the same patent family		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search ²	Date of Mailing of this International Search Report ²	
July 22, 1987 (22. 07. 87)	August 3, 1987 (03. 08. 87)	
International Searching Authority ¹	Signature of Authorized Officer ²⁰	
Japanese Patent Office		

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM THE SECOND SHEET

E	JP, A, 62-151456 (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.) 6 July 1987 (06. 07. 87) Page 1, left column, lines 3 to 12 (Family: none)	1-21
---	--	------

V. ☐ OBSERVATIONS WHERE CERTAIN CLAIMS WERE FOUND UNSEARCHABLE¹⁰

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2) (a) for the following reasons:

1. ☐ Claim numbers..... because they relate to subject matter¹² not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claim numbers..... because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out¹³, specifically:

VI. ☐ OBSERVATIONS WHERE UNITY OF INVENTION IS LACKING¹¹

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims of the international application.

2. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims of the international application for which fees were paid, specifically claims:

3. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claim numbers:

4. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, the International Searching Authority did not invite payment of any additional fee.

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by applicant's protest.
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

I. 発明の属する分野の分類		
国際特許分類 (IPC) Int. Cl. C08L53/02, 71/02, 77/00		
II. 国際調査を行った分野		
調 査 を 行 っ た 最 小 限 資 料		
分 類 体 系	分 類 記 号	
IPC	C08L53/02, 71/02, 77/00	
最小限資料以外の資料で調査を行ったもの		
日本国実用新案公報 1926-1987年 日本国公開実用新案公報 1971-1987年		
III. 関連する技術に関する文献		
引用文献の カテゴリー ※	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	請求の範囲の番号
X	JP, A, 56-49753 (住友化学工業株式会社) 6. 5月. 1981 (06. 05. 81) 第1欄1行-第2欄3行 (ファミリーなし)	1-21
X	JP, B2, 61-10494 (住友化学工業株式会社) 23. 6月. 1986 (23. 06. 86) &US, A, 4315086 &EP, B1, 24120	1-21
A	JP, B2, 59-33614 (旭ダウ株式会社) 13. 8月. 1984 (13. 08. 84) 第1欄1行-第2欄6行 &US, A, 4339376 &EP, A1, 46040	1-21
E	JP, A, 62-127339 (三菱油化株式会社) 9. 6月. 1987 (09. 06. 87) 第1頁左欄4行-第2頁右上欄1行 (ファミリーなし)	1-21
※引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日の後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリーの文献		
IV. 認 証		
国際調査を完了した日 22. 07. 87	国際調査報告の発送日 03.08.87	
国際調査機関 日本国特許庁 (ISA/JP)	権限のある職員 特許庁審査官 小林 均	4 J 8 0 1 6 

第2ページから続く情報

E	(頁欄の続き) JP, A, 62-151456 (旭化成工業株式会社) 6. 7月. 1987 (06. 07. 87) 第1頁左欄3行-12行 (ファミリーなし)	1-21
---	---	------

V. ☐ 一部の請求の範囲について国際調査を行わないときの意見

次の請求の範囲については特許協力条約に基づく国際出願等に関する法律第8条第3項の規定によりこの国際調査報告を作成しない。その理由は、次のとおりである。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、国際調査をすることを要しない事項を内容とするものである。
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有効な国際調査をすることができる程度にまで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲でありかつPCT規則6.4(a)第2文の規定に従って起草されていない。

VI. ☐ 発明の単一性の要件を満たしていないときの意見

次に述べるようにこの国際出願には二以上の発明が含まれている。

1. ☐ 追加して納付すべき手数料が指定した期間内に納付されたので、この国際調査報告は、国際出願のすべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加して納付すべき手数料が指定した期間内に一部分しか納付されなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付があった発明に係る次の請求の範囲について作成した。
請求の範囲 _____
3. ☐ 追加して納付すべき手数料が指定した期間内に納付されなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲に最初に記載された発明に係る次の請求の範囲について作成した。
請求の範囲 _____
4. ☐ 追加して納付すべき手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加して納付すべき手数料の納付を命じなかった。

追加手数料異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加して納付すべき手数料の納付と同時に、追加手数料異議の申立てがされた。
- ☐ 追加して納付すべき手数料の納付に際し、追加手数料異議の申立てがされなかった。