

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5196630号
(P5196630)

(45) 発行日 平成25年5月15日(2013.5.15)

(24) 登録日 平成25年2月15日(2013.2.15)

(51) Int.Cl.	F 1
C08J 3/20	(2006.01)
C08K 5/521	(2006.01)
C08L 71/12	(2006.01)
C08L 25/04	(2006.01)
C08L 53/02	(2006.01)
	C08J 3/20 C E Z Z
	C08K 5/521
	C08L 71/12
	C08L 25/04
	C08L 53/02

請求項の数 10 (全 24 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2007-116557 (P2007-116557)
(22) 出願日	平成19年4月26日 (2007.4.26)
(65) 公開番号	特開2008-274035 (P2008-274035A)
(43) 公開日	平成20年11月13日 (2008.11.13)
審査請求日	平成22年3月9日 (2010.3.9)

(73) 特許権者	303046314 旭化成ケミカルズ株式会社 東京都千代田区神田神保町一丁目105番地
(74) 代理人	100116713 弁理士 酒井 正己
(74) 代理人	100094709 弁理士 加々美 紀雄
(74) 代理人	100117145 弁理士 小松 純
(72) 発明者	石井 忠幸 千葉県袖ヶ浦市中袖5番地1 旭化成ケミカルズ株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) ポリフェニレンエーテル粉体 60 ~ 98 質量部と (B) スチレン系樹脂 1 ~ 25 質量部、(C) 水添ブロック共重合体 1 ~ 20 質量部と前記(A)、(B)、(C) 成分の合計 100 質量部に対して、(D) リン酸エステル系化合物 3 ~ 30 質量部を含有する樹脂組成物であって、上記樹脂組成物を押出機を用いて溶融混練する際に、押出機のバレル全長を 100 %としたときに、上流側から 45 ~ 75 %を、未溶融混合ゾーンとして、未溶融混合ゾーンの後にバレル全長の 5 ~ 30 %を溶融混練ゾーンとし、

(A) ポリフェニレンエーテル粉体、(B) スチレン系樹脂、(C) 水添ブロック共重合体を押出機の上流側にある第 1 原料供給口より供給後、(D) リン酸エステル系化合物を前記未溶融混合ゾーンにある第 2 原料供給口から供給するポリフェニレンエーテル系樹脂組成物の製造方法。

【請求項 2】

未溶融混合ゾーンのバレル温度を押出機の上流側から 0 ~ 35 %を 200 以下に設定することを特徴とする請求項 1 に記載のポリフェニレンエーテル系樹脂組成物の製造方法。

【請求項 3】

押出機のスクリュー回転数を 600 ~ 150 rpm とすることを特徴とする請求項 1 または 2 記載のポリフェニレンエーテル系樹脂組成物の製造方法。

【請求項 4】

ダイ出口から押出される樹脂組成物の温度を 300 ~ 380 とすることを特徴とする請

求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のポリフェニレンエーテル系樹脂組成物の製造方法。

【請求項 5】

(B) スチレン系樹脂がポリスチレンおよびゴム補強ポリスチレンからなり、ゴム補強ポリスチレンが 5 重量部以下であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のポリフェニレンエーテル系樹脂組成物の製造方法。

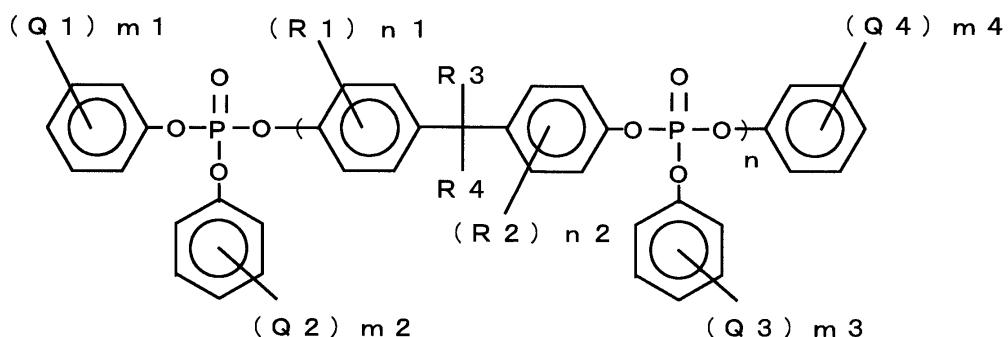
【請求項 6】

(D) リン酸エステル系化合物が、下記一般式 (I) または式 (II) で示される縮合磷酸エステル系化合物であることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載のポリフェニレンエーテル系樹脂組成物の製造方法。

【化 1】

10

下記式 (I)

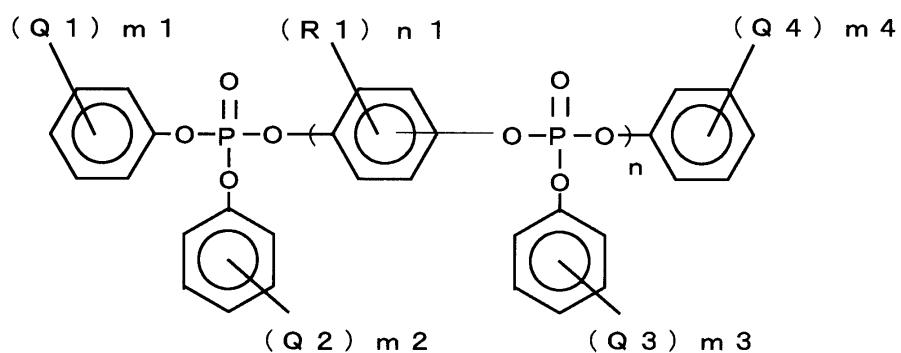


20

【化 2】

下記式 (II)

30



40

(一般式 (I)、(II) 中、Q1、Q2、Q3、Q4 は、各々置換基であって各々独立に炭素数 1 から 6 のアルキル基を表し、R1、R2 は各々置換基であってメチル基を表し、R3、R4 は各々独立に水素原子またはメチル基を表す。n は 1 以上の平均値を有し、

50

n_1 、 n_2 は各々独立に0から2の整数を示し、 m_1 、 m_2 、 m_3 、 m_4 は各々独立に0から3の整数を示す。)

【請求項7】

(C)水添ブロック共重合体の数平均分子量が150,000~350,000であることを特徴とする請求項1~6いずれか1項に記載のポリフェニレンエーテル系樹脂組成物の製造方法。

【請求項8】

(A)ポリフェニレンエーテル粉体(B)スチレン系樹脂(C)水添ブロック共重合体の合計100質量部に対して、(E)ポリオレフィンを0.5~5質量部含有することを特徴とする請求項1~7のいずれか1項に記載のポリフェニレンエーテル系樹脂組成物の製造方法。

10

【請求項9】

150、200時間エージング後のIZOD保持率が65%以上であることを特徴とする請求項1~8のいずれか1項に記載の製造方法から得られるポリフェニレンエーテル系樹脂組成物。

【請求項10】

請求項1記載の製造方法より得られた樹脂組成物から成形されたテレビ内部部品の偏向ヨーク。

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】

【0001】

本発明は、耐熱エージング性に優れたポリフェニレンエーテル系樹脂組成物の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

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とポリスチレンとの混合比率により、任意の耐熱性を有する。絶縁性、寸法安定性、耐衝撃性、耐酸性、耐アルカリ性、低吸水性、低比重等の優れた特性を有する。また、リン化合物やシリコーン化合物による難燃化が可能であり、有害性が問題と言われているハロゲン系化合物および三酸化アンチモンを用いなくても済むため、環境や安全衛生面にも優れている。これらの優れた特性を有するため多くの用途に使われており、例えば、電気・電子関係部品、事務機器部品、自動車部品用途、各種外装材、工業用品などが挙げられる。

30

しかし、非常に高い耐熱性、耐熱エージング特性（高温の使用環境下に長時間暴露された時に性能を維持する特性）難燃性等を必要としている電気・電子関係の内部部品用途、自動車部品用途、特にテレビ内部部品の偏向ヨーク、太陽電池のジャンクションボックス等の材料としては十分な性能を得られていない。

【0003】

これは、ポリフェニレンエーテル樹脂組成物のなかでも特に耐熱性の高い材料を得るためににはポリフェニレンエーテルの配合量を多くする必要があるが、ポリフェニレンエーテル粉体を押出機を用いて溶融混練りする時に、非常に高いせん断発熱が発生してポリフェニレンエーテル樹脂組成物の温度が高くなるために、熱劣化を起こすことが要因である。この熱劣化を抑え耐衝撃性や耐熱エージング特性の改善することが望まれていた。

40

【0004】

ポリフェニレンエーテル組成物の耐衝撃性を改善するために、過去に色々な技術が開発されている。一般的には、ハイインパクトポリスチレン、ゴム成分の添加などがあり、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体、スチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合体が代表的であるが、これらは分子内に二重結合を有し、耐熱性、耐薬品性、耐候性が低いという欠点を有する。

【0005】

(特許文献1)には水素添加タイプのスチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合

50

体を用いて、ポリスチレンを使用しないことにより耐熱エージング特性を改良する技術が開示されているが、耐熱性の高いポリフェニレンエーテル樹脂組成物の性能を得るために非常に重要である製造方法に関する詳細な規定がなされていないため、十分な性能を得ることが出来ない。

【0006】

(特許文献2)には耐衝撃性、難燃性を改良するために、水素添加タイプのスチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体を用いた組成物および製造技術は開示されているものの、製造方法に関する詳細な規定がなされていないため、ポリフェニレンエーテル粉体の溶融混練り時のせん断発熱を抑えて、耐衝撃性や耐熱エージング特性の改善するには十分ではない。

10

【0007】

また、ポリフェニレンエーテル粉体のような粉体原料を押出機等に長時間、連続的に供給して溶融混練する場合、通常、粉体の持つかさ高さのため多量に押出機に供給することは困難である。また、これら粉体原料に含まれる揮発成分や水分が、押出機内での溶融混練によって多量のガスや水蒸気となるため、原料供給口へのバックフィードによる押出機への粉体原料の供給阻害や、押出樹脂の吐出不安定によるストランドの引取り不良、ストランド切れ等の誘因となり、更に押出途中、原料供給口へバックフィードした揮発成分や水分を吸湿、固着した粉体原料が、押出機への原料供給口付近で原料塊を形成して原料供給口を塞ぎ、押出運転の継続を困難にするなど、量産性、生産安定性が十分ではなかった。

20

【0008】

(特許文献3)には、ポリフェニレンエーテル粉体を用いた樹脂組成物の製造方法において、特定の粉体供給設備配置と特定の押出条件により、押出機への粉体供給をスムーズにして樹脂組成物の生産安定性を改良する方法が開示されている。しかし、これは主にポリフェニレンエーテル粉体とポリスチレン系樹脂、固形状難燃剤からなる樹脂組成物を2つの工程に分けることにより生産性を改良する方法を示したものである。

また(特許文献4)にもポリフェニレンエーテル粉体を用いた樹脂組成物の製造方法についての開示されている。しかし、これは主にポリフェニレンエーテル粉体と無機質充填剤粉体を含有する樹脂組成物の耐衝撃性を改良する方法であり、高い耐熱性、耐熱エージング特性、難燃性等を改良するには十分ではなかった。

30

【特許文献1】特開平9-227774号公報

【特許文献2】特許第3735966号

【特許文献3】特開2004-137450号公報

【特許文献4】特開2006-306061号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明は、耐熱エージング性に優れた、ポリフェニレンエーテル樹脂組成物およびその製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

40

【0010】

本発明者らは、上記課題を解決するため銳意検討した結果、ポリフェニレンエーテル粉体、スチレン系樹脂、水添ブロック共重合体を含有する樹脂組成物を、押出機を用いて溶融混練りする際に、押出機の上流側から45~75%を未溶融混合ゾーンとして、未溶融混合ゾーンの後に5~30%の溶融混練ゾーンを設けることにより目的を達成できることを見出し、本発明をなすに至った。

【0011】

即ち、本発明は、

[1] (A) ポリフェニレンエーテル粉体 60~98質量部と(B) スチレン系樹脂 1~25質量部、(C) 水添ブロック共重合体 1~20質量部と前記(A)、(B)、(C)

50

成分の合計 100 質量部に対して、(D) リン酸エステル系化合物 3 ~ 30 質量部を含有する樹脂組成物であって、上記樹脂組成物を押出機を用いて溶融混練する際に、押出機のバレル全長を 100 %としたときに、上流側から 45 ~ 75 %を、未溶融混合ゾーンとして、未溶融混合ゾーンの後にバレル全長の 5 ~ 30 %を溶融混練ゾーンとし、(A) ポリフェニレンエーテル粉体、(B) スチレン系樹脂、(C) 水添プロック共重合体を押出機の上流側にある第 1 原料供給口より供給後、(D) リン酸エステル系化合物を前記未溶融混合ゾーンにある第 2 原料供給口から供給するポリフェニレンエーテル系樹脂組成物の製造方法。

[2] 未溶融混合ゾーンのバレル温度を押出機の上流側から 0 ~ 35 %を 200 以下に設定することを特徴とする前記 1 に記載のポリフェニレンエーテル系樹脂組成物の製造方法。 10

[3] 押出機のスクリュー回転数を 600 ~ 150 rpm とすることを特徴とする前記 1 または 2 記載のポリフェニレンエーテル系樹脂組成物の製造方法。

[4] ダイ出口から押出される樹脂組成物の温度を 300 ~ 380 とすることを特徴とする前記 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のポリフェニレンエーテル系樹脂組成物の製造方法。

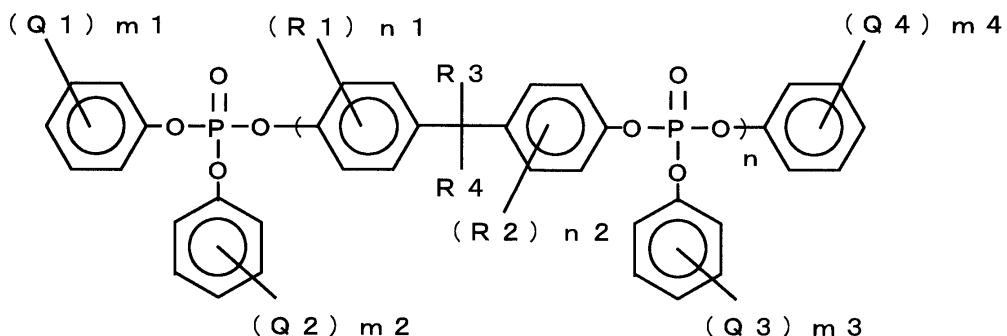
[5] (B) スチレン系樹脂がポリスチレンおよびゴム補強ポリスチレンからなり、ゴム補強ポリスチレンが 5 重量部以下であることを特徴とする前記 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のポリフェニレンエーテル系樹脂組成物の製造方法。

[6] (D) リン酸エステル系化合物が、下記一般式 (I) または式 (II) で示される縮合磷酸エステル系化合物であることを特徴とする前記 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載のポリフェニレンエーテル系樹脂組成物の製造方法。 20

【0012】

【化 1】

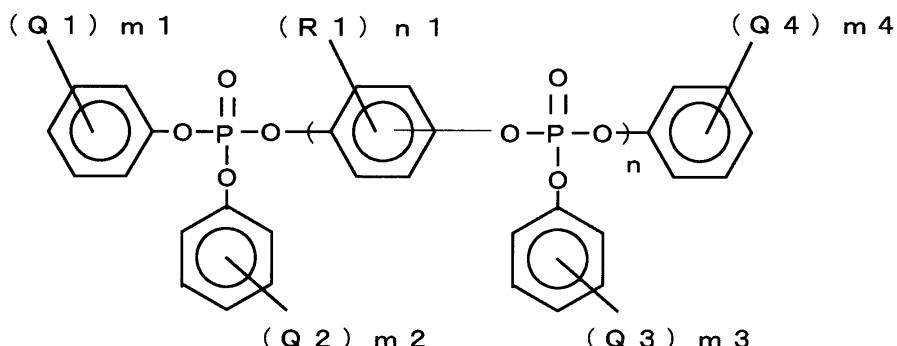
下記式 (I)



【0013】

【化2】

下記式（II）



(一般式(I)、(II)中、Q1、Q2、Q3、Q4は、各々置換基であって各々独立に炭素数1から6のアルキル基を表し、R1、R2は各々置換基であってメチル基を表し、R3、R4は各々独立に水素原子またはメチル基を表す。nは1以上の平均値を有し、n1、n2は各々独立に0から2の整数を示し、m1、m2、m3、m4は各々独立に0から3の整数を示す。)

[7] (C) 水添ブロック共重合体の数平均分子量が150,000～350,000であることを特徴とする前記1～6いずれか1項に記載のポリフェニレンエーテル系樹脂組成物の製造方法。

[8] (A) ポリフェニレンエーテル粉体 (B) スチレン系樹脂 (C) 水添ブロック共重合体の合計100質量部に対して、(E) ポリオレフィンを0.5～5質量部含有することを特徴とする前記1～7のいずれか1項に記載のポリフェニレンエーテル系樹脂組成物の製造方法。

[9] 150、200時間エージング後のIZOD保持率が65%以上であることを特徴とする前記1～8のいずれか1項に記載の製造方法から得られるポリフェニレンエーテル系樹脂組成物。

[10] 前記1記載の製造方法より得られた樹脂組成物から成形されたテレビ内部部品の偏向ヨーク。

【発明の効果】

【0014】

本発明により耐熱エージング性に優れた、ポリフェニレンエーテル樹脂組成物およびその製造方法を提供することが可能となった。

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

本発明について、以下具体的に説明する。

【0016】

本発明で用いられる(A)ポリフェニレンエーテル粉体とは、下記一般式(III)及び/または一般式(IV)で表される繰り返し単位を有する単独重合体、あるいは共重合体である。

【0017】

10

20

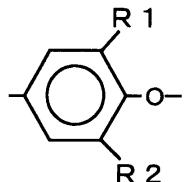
30

40

【化3】

下記一般式 (III)

【化3】

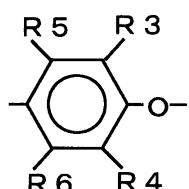


10

【0018】

【化4】

下記一般式 (IV)



20

(一般式(III)、(IV)中、R1、R2、R3、R4、R5、R6は各々独立に水素原子、炭素数1～4のアルキル基、炭素数6～9のアリール基またはハロゲン原子を表す。但し、R5、R6は同時に水素ではない。)

ポリフェニレンエーテルの単独重合体の代表例としては、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(2,6-ジエチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-エチル-6-n-プロピル-1,4-フェニレン)エーテルポリ(2,6-ジ-n-プロピル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-n-ブチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-エチル-6-イソプロピル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-クロロエチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-ヒドロキシエチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-クロロエチル-1,4-フェニレン)エーテル等が挙げられる。

【0019】

ポリフェニレンエーテル共重合体とは、一般式(III)及び/または一般式(IV)で表される繰り返し単位を主たる繰返し単位とする共重合体である。その例としては、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、2,6-ジメチルフェノールとo-クレゾールとの共重合体、あるいは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及びo-クレゾールとの共重合体等が挙げられる。

ポリフェニレンエーテルの中で、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテルが好ましい。日本国特許昭63-301222号公開公報等に記載されている、2-(ジアルキルアミノメチル)-6-メチルフェニレンエーテルユニットや2-(N-アルキル-N-フェニルアミノメチル)-6-メチルフェニレンエーテルユニット等を部分構造として含んでいるポリフェニレンエーテルは特に好ましい。ポリフェニレンエーテルの還元粘度(単位d1/g、クロロホルム溶液、30測定)は、好ましくは0.25～0.6の範囲、より好ましくは0.35～0.55の範囲である。

【0020】

30

40

50

本発明においてはポリフェニレンエーテルの一部又は全部が不飽和カルボン酸又はその誘導体で変性された変性ポリフェニレンエーテルを用いることができる。この変性ポリフェニレンエーテルは、日本国特許平2-276823号公開公報（米国特許5159027号、35695号）、日本国特許昭63-108059号公開公報（米国特許5214109号、5216089号）、日本国特許昭59-59724号公開公報等に記載されている。変性ポリフェニレンエーテルは、例えばラジカル開始剤の存在下または非存在下において、ポリフェニレンエーテルに不飽和カルボン酸やその誘導体を溶融混練して反応させることによって製造される。あるいは、ポリフェニレンエーテルと、不飽和カルボン酸やその誘導体とをラジカル開始剤存在下または非存在下で有機溶剤に溶かし、溶液下で反応させることによって製造される。

10

【0021】

不飽和カルボン酸又はその誘導体としては、例えばマレイン酸、フマル酸、イタコン酸、ハロゲン化マレイン酸、シス-4-シクロヘキセン1,2-ジカルボン酸、エンド-シス-ビシクロ(2,2,1)-5-ヘプテン-2,3-ジカルボン酸などや、これらジカルボン酸の酸無水物、エステル、アミド、イミドなど、さらにはアクリル酸、メタクリル酸などや、これらモノカルボン酸のエステル、アミドなどが挙げられる。また、飽和カルボン酸であるが、変性ポリフェニレンエーテルを製造する際の反応温度でそれ自身が熱分解し、本発明で用いる誘導体となり得る化合物も用いることができる。具体的にはリンゴ酸、クエン酸などが挙げられる。これらは1種又は2種以上を組み合わせて用いても良い（A）ポリフェニレンエーテル粉体の好ましい粒子サイズは平均粒子径1~1000μmであり、より好ましくは10~700μm、特に好ましくは100~500μmである。加工時の取り扱い性の観点から1μm以上が好ましく、溶融混練り未溶融物の発生を抑制するためには1000μm以下が好ましい。

20

【0022】

（A）本発明のポリフェニレンエーテル系樹脂組成物中のポリフェニレンエーテル粉体の含有量は60~98質量部の範囲にすることが必要である。好ましくは70~95質量部である。ポリフェニレンエーテル粉体の含有量は60質量部未満では、耐熱温度が低くなりすぎるために、耐熱エージング特性が悪くなる。また、ポリフェニレンエーテル粉体の含有量は95質量部を超えると、押出混練時の溶融粘度が高くなりすぎるために、押出機のトルクが高くなりすぎて、安定した生産が出来ない問題がある。

30

【0023】

（B）スチレン系樹脂とは、スチレン系化合物、またはスチレン系化合物とスチレン系化合物に共重合可能な化合物とをゴム質重合体存在下または非存在下に重合して得られる重合体をいう。スチレン系化合物の具体例としては、スチレン、-メチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、モノクロロスチレン、p-メチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、エチルスチレン等が挙げられ、最も好ましいのはスチレンである。また、スチレン系化合物と共に重合可能な化合物としては、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート等のメタクリル酸エステル類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等の不飽和ニトリル化合物類；無水マレイン酸等の酸無水物等が挙げられ、スチレン系化合物とともに使用される。共重合可能な化合物の使用量は、スチレン系化合物との合計量に対して20質量%以下が好ましく、さらに好ましくは15質量%以下である。

40

【0024】

また、ゴム質重合体としては共役ジエン系ゴムあるいは共役ジエンと芳香族ビニル化合物との共重合体あるいはエチレン-プロピレン共重合体ゴム等が挙げられる。具体的には、ポリブタジエンおよびスチレン-ブタジエン共重合体が好ましい。また、ゴム質重合体としては、部分的に水素添加された不飽和度80~20%のポリブタジエン、または1,4-シス結合を90%以上含有するポリブタジエンを用いることが特に好ましい。該スチレン系樹脂の具体例としては、ポリスチレンおよびゴム補強ポリスチレン、スチレン-アクリロニトリル共重合体（ABS樹脂）およびゴム補強スチレン-アクリロニトリル共重合体（ABS樹脂）、その他のスチレン系共重合体等が挙げられる。特にポリスチレンおよ

50

び部分的に水素添加された不飽和度 80 ~ 20 % のポリブタジエンを用いたゴム補強ポリスチレンの組合せが好ましい。

【 0 0 2 5 】

本発明のポリフェニレンエーテル系樹脂組成物中スチレン系樹脂の含有量は、 1 ~ 25 質量部である。

【 0 0 2 6 】

特に耐熱性を必要とする家電 OA 機器の内部部品等では、ポリスチレンおよびゴム補強ポリスチレンが好ましく 1 ~ 25 質量部の範囲とする必要がある。さらに好ましくは 1 ~ 15 質量である。また、更に優れた耐熱エージング性を得るためにには、スチレン系樹脂はポリスチレンが最も好ましい。ゴム補強ポリスチレンを用いる場合は 5 質量部以下とすることが好ましい、更に好ましくは 2 質量部以下である。ゴム補強ポリスチレンを用いる場合は 5 質量部を越えた場合には、耐衝撃性は高くなるものの、耐熱エージング後の耐衝撃性の低下が大きくなり、耐衝撃性保持率の低下が大きくなる問題がある。
10

【 0 0 2 7 】

本発明中で (C) 水添プロック共重合体とは、スチレンとジエン化合物との水添プロック共重合体である。ジエン化合物由来の不飽和結合の水添率は 60 % 以上が好ましく、より好ましくは 80 % 以上、更に好ましくは 95 % 以上である。スチレンプロック鎖を S、ジエン化合物プロック鎖を B と表すと、構造としては、S - B - S、S - B - S - B、(S - B -)₄ - S i、S - B - S - B - S 等を有する。また、ジエン化合物重合体プロックのミクロ構造は任意に選ぶことができる。通常は 1, 2 - ビニル結合はジエン化合物重合体の結合全体に対し 2 ~ 60 %、好ましくは 8 ~ 40 % の範囲である。
20

【 0 0 2 8 】

(C) 水添プロック共重合体のスチレン重合体プロックが全共重合体に占める範囲は好ましくは 25 ~ 80 質量 %、より好ましくは 30 ~ 50 質量 % の範囲である。

【 0 0 2 9 】

本発明で用いられる (C) 水添プロック共重合体は、少なくとも 1 個のスチレンプロック鎖が数平均分子量 15,000 以上であることが好ましい。より好ましくは 20,000 以上、50,000 以下である。さらに好ましくは全てのスチレンプロック鎖の数平均分子量が 15,000 以上である。

(C) 水添プロック共重合体の数平均分子量は、好ましくは 80,000 以上、より好ましくは 150,000 以上、400,000 以下である。
30

【 0 0 3 0 】

(C) 水添プロック共重合体は 2 種以上を併用することもできる。

【 0 0 3 1 】

(C) 本発明のポリフェニレンエーテル系樹脂組成物中水添プロック共重合体の含有量は、1 ~ 20 質量部の範囲とする必要がある。更に好ましくは 3 ~ 10 質量部である。水添プロック共重合体の含有量は、1 質量部未満では、十分な衝撃強度を得ることが出来ない。また 20 質量部を超えると耐衝撃性は高くなるものの、耐熱エージング後の耐衝撃性保持率の低下が大きくなる問題がある。

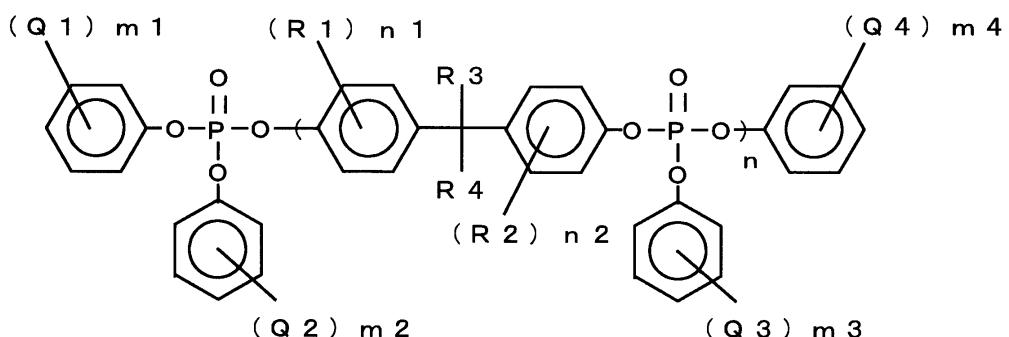
【 0 0 3 2 】

本発明で用いられる (D) リン酸エステルは、難燃性を向上するのに添加されるものであり、ポリフェニレンエーテルの難燃剤として一般的に用いられる有機リン酸エステルであればいずれも用いることができる。好ましいのは、次式 (I) または次式 (II) で示される縮合リン酸エステルである。該縮合リン酸エステルは 1 種であっても 2 種以上であつても良い。
40

【 0 0 3 3 】

【化5】

下記式(I)

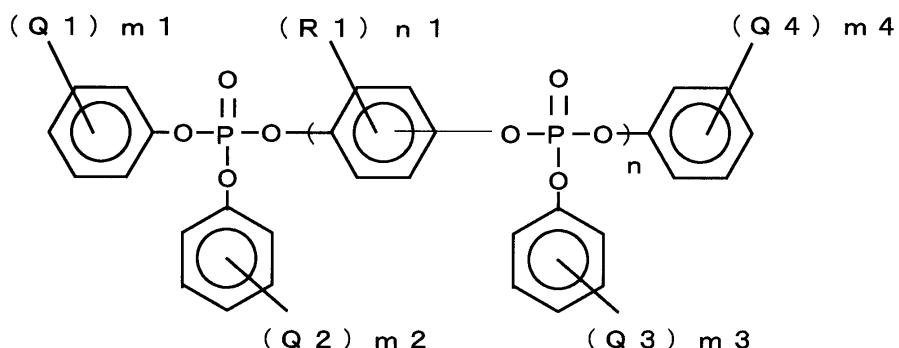


【0034】

【化6】

下記式(I I)

20



(一般式(I)、(I I)中、Q1、Q2、Q3、Q4は、各々置換基であって各々独立に炭素数1から6のアルキル基を表し、R1、R2は各々メチル基を表し、R3、R4は各々独立に水素原子またはメチル基を表す。nは1以上の整数であり、n1、n2は各々独立に0から2の整数を示し、m1、m2、m3、m4は各々独立に0から3の整数を示す。)

上記式(I)および(I I)で示される縮合リン酸エステルは、それぞれの分子が、nは1以上の整数、好ましくは1から3の整数である。

この中で、好ましい縮合リン酸エステルは、式(I)におけるm1、m2、m3、m4、n1、n2がゼロであって、R3、R4がメチル基である縮合リン酸エステル、および式(I)におけるQ1、Q2、Q3、Q4、R3、R4がメチル基であり、n1、n2がゼロでありm1、m2、m3、m4が1から3の整数の縮合リン酸エステルであって、nの範囲は1から3、特にnが1であるリン酸エステルを50質量%以上含有するものが好ましい。これらの難燃剤は、一般に市販されており、例えば大八化学(株)の商品名C R - 741、C R 733S、P X - 200等を挙げることができる。

【0035】

リン酸エステルとしてビスフェノールAビスジフェニルfosフェートおよびレゾルシンビスジキリルfosフェートが特に好ましい。リン酸エステルの添加量は、必要な難燃性レベルにより異なるが、ポリフェニレンエーテルとスチレン系樹脂および水添ブロック

40

50

共重合体の合計量 100 質量部に対して、リン酸エステル 3 ~ 30 質量部の範囲であることが好ましく、更に好ましくは 5 ~ 25 質量部の範囲である。

リン酸エステル 3 質量部未満では、十分な燃焼性を得ることができない。また、30 質量部を超えると難燃性は得ることはできるが、耐熱性が低下する問題がある。

【0036】

本発明においては、更に(E)ポリオレフィンを含有することが好ましい。本発明に用いられる(E)ポリオレフィンとしては、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン・プロピレン共重合体、エチレン・ブテン共重合体、エチレン・オクテン共重合体あるいはエチレン・アクリル酸エステル共重合体などが挙げられる。中でも好ましいのは、低密度ポリエチレンおよびエチレン・プロピレン共重合体である。エチレン・プロピレン共重合体、エチレン・ブテン共重合体、エチレン・オクテン共重合体あるいはエチレン・アクリル酸エステル共重合体は、一般に非晶性もしくは低結晶性の共重合体である。これらの共重合体には、さらに性能に影響を与えない範囲で他のモノマーが共重合されていても良い。エチレンとプロピレン、ブテンあるいはオクテンの成分比率は、特に規定するものではないが、プロピレン、ブテンあるいはオクテンの成分は 5 ~ 50 モル% の範囲が一般的である。これらのポリオレフィンは、2 種以上を併用することもできる。
10

(E)ポリオレフィンのMFRは、ASTM D-1238 準じ、シリンダー温度 230 で測定した値が 0.1 ~ 50 g / 10 分が好ましく、より好ましくは 0.2 ~ 20 g /
20 10 分である。

(E)ポリオレフィンの添加量は、ポリフェニレンエーテルとスチレン系樹脂および水添プロック共重合体の合計量 100 質量部に対して 0.5 ~ 5 質量部が好ましく、更に好ましくは 0.1 ~ 3 質量部、より好ましくは 0.5 ~ 2 質量部の範囲で用いられる。

【0037】

本発明の樹脂組成物には、ガラス纖維、ガラスフレーク、カオリンクレー、タルク等の無機充填剤や他の纖維状補強剤等を配合し、流動性と耐熱性に優れた高強度材料を得ることができる。また、本発明の樹脂組成物には、更に他の特性を付与するため、本発明の効果を損なわない範囲で他の添加剤、例えば可塑剤、酸化防止剤、及び各種安定剤、帯電防止剤、離型剤、染顔料、あるいは他の樹脂を添加することができる。また、従来から知られた各種難燃剤および難燃助剤、例えば結晶水を含有する水酸化マグネシウムや水酸化アルミニウム等の水酸化物、ホウ酸亜鉛化合物、スズ酸亜鉛化合物、さらにはシリカ、カオリンクレー、タルクなどの無機ケイ素化合物を添加して更なる難燃性の向上も可能である。
30

【0038】

本発明の製造方法において、2軸押出機のバレル全長を 100 % としたときに、上流側から 45 ~ 75 % を、未溶融混合ゾーンとする必要がある。本発明の未溶融混合ゾーンとは、ポリフェニレンエーテル粉体の溶融を抑制して、ポリフェニレンエーテル粉体が完全に溶融していない状態で、他の原材料と混合させながら下流側へ搬送するゾーンを言う。好ましい未溶融混合ゾーンの範囲は 50 ~ 70 % であり、より好ましくは 60 ~ 70 % である。
40

【0039】

組成物の物性保持と生産安定性等の観点から、未溶融混合ゾーンは 45 % 以上とる必要がある。また組成物の十分な溶融混練りの観点、真空脱気ゾーンや第二供給口からの添加ゾーンを確保するために 75 % 以下である必要がある。

【0040】

未溶融混合ゾーンの押出スクリューには、一条の正ネジスクリューエレメント、二条の正ネジスクリューエレメントなどの送りスクリューエレメントを用いてシェアが掛かりにくく、粉体成分の搬送効率のよいスクリュー構成とする必要がある。特に粉体成分の搬送効率向上の観点から、スクリューエレメントの長さ (L) とスクリュー直径 (D) の比率 (L / D) が 1.0 ~ 3.0 一条の正ネジスクリューエレメント、二条の正ネジスクリュ
50

—エレメントを用いることが好ましい。

【0041】

未溶融混合ゾーンの後にポリフェニレンエーテル粉体と他の原材料を十分に混練するための溶融混練ゾーンとする必要がある。溶融混練ゾーンの範囲は全バレル長さの5～30%とする必要がある。好ましくは8～20%の範囲である。

【0042】

溶融混練ゾーンとは、樹脂を混練りするスクリューエレメントとして、ニーディングディスクR（3～7枚のディスクを捻れ角度15～75度で組み合わせた、 $L/D = 0.5 \sim 2.0$ 正ネジスクリューエレメント）、ニーディングディスクN（3～7枚のディスクを捻れ角度90度で組み合わせた $L/D = 0.5 \sim 2.0$ ニュートラルスクリューエレメント）、ニーディングディスクL（3～7枚のディスクを捻れ角度15～75度で組み合わせた、 $L/D = 0.5 \sim 1.0$ の逆ネジスクリューエレメント）、逆ネジスクリュー（ $L/D = 0.5 \sim 1.0$ 、二条の逆ネジスクリューエレメント）、SMEスクリュー（正ネジスクリューに切り欠きをつけて混練性を良くした、 $L/D = 0.5 \sim 1.5$ スクリューエレメント）、ZMEスクリュー（逆ネジスクリューに切り欠きをつけて混練性を良くした、 $L/D = 0.5 \sim 1.5$ スクリューエレメント）などのスクリューエレメントをスクリュー構成中に適宜組み入れ、十分な混練りを行うゾーンを言う。溶融混練ゾーンは必要に応じて2箇所以上に分割して設けることもできる。溶融混練ゾーンを2箇所以上設ける場合でも、溶融混練ゾーンの合計は全バレル長さの5～30%とする必要がある。未溶融混合ゾーンと溶融混練ゾーン以外の残りのスクリューエレメントには、 $L/D = 0.5 \sim 3.0$ 二条の正ネジスクリューエレメントなどの送りスクリューエレメントとすることが好ましい。
10

【0043】

溶融混練ゾーンの後には溶融した樹脂から揮発成分や分解物を除去するための真空脱気ゾーンを設けることが好ましい。真空脱気ゾーンのスクリューには二条の正ネジスクリューなどの送りスクリューエレメントを用いてシェアが掛かりにくいスクリュー構成とすることが好ましい。真空脱気ゾーンには減圧ベント口を設け-600mmHgよりも強く減圧することが好ましい。また減圧ベント口は2ヶ所以上設置しても良い。更に必要に応じて第二供給口を設け難燃剤、耐衝撃改良剤、添加剤、無機充填剤等を添加することができる。第二供給口のスクリューには二条の正ネジスクリューなどの送りスクリューエレメントを用いることが好ましい。減圧ベント口や第二供給口を混練ゾーンに設けた場合、原料が開放部から溢れ出すため、安定した押出ができる問題が起こる。
20

【0044】

本願のスクリュー構成において、未溶融混合ゾーンのバレル温度は280以下に設定することが好ましい。原料の第一供給口のバレルは水冷として、バレル長さの内、最初の30%を200以下にすることが好ましい。また、溶融混練ゾーンから押出機出口までのバレル設定温度は240～330に設定することが好ましい。より好ましくは250～300、更に好ましくは260～290である。設定温度330を超えて設定すると、樹脂温度が高くなり樹脂の劣化が起こる。設定温度240未満にすると、ポリフェニレンエーテル紺体が溶融しないために、機械物性が低下するばかりではなく押し出し時のトルクが高くなりすぎるために、押出機がトルクオーバーによって停止するなどの問題が起こる。
30

【0045】

本願のスクリュー構成において更に、押出機のスクリュー回転数は600～150rpmにすることが好ましい、より好ましくは500～200rpm、更に好ましくは450～300rpmである。スクリュー回転数を600rpm以上とした場合、樹脂温度が上昇して性能が低下する。また、スクリュー回転数を150rpm以下とした場合、ポリフェニレンエーテル粉体と他の原材料を十分に混練することができない。

【0046】

本発明の製造方法において、ダイ出口から押出される樹脂組成物の温度は380未満
50

に制御する必要がある。樹脂温度が380以上になると樹脂の劣化や分解のために、機械物性の低下、熱暴露後の耐衝撃性低下等の問題が起こるため、好ましくは370～320、より好ましくは360～330に抑える必要がある。

【0047】

樹脂温度を380以下抑制するために、樹脂組成物の量比や種類に応じて、未溶融混合ゾーンと溶融ゾーンの長さ、スクリュー構成、バレル設定温度、スクリュー回転数を本願発明の範囲内に調整する必要がある。

【0048】

樹脂温度380以下に抑えるために、未溶融混合ゾーンを75%以上にして、溶融ゾーンを5%以下の構成とした場合や溶融ゾーンのバレル設定温度を240以下にした場合や、スクリュー回転数を低くして、吐出量を多くした場合、ポリフェニレンエーテル粉体が十分に溶融できないため、押出機に負荷がかかり過ぎて、安定した生産が出来ないばかりか未溶融物の発生による機械物性の低下、成形品の表面外観が悪化する問題がある。
10

【0049】

未溶融混合ゾーンを45%以下、溶融ゾーン30%以上とした場合、スクリュー回転数を600rpm以上にした場合、未溶融混合ゾーンをのバレル設定温度280以上、溶融ゾーンのバレル設定温度330以上にした場合は、混練時の発熱により樹脂温度が上昇することによって、樹脂の劣化や分解が起こるために機械物性の低下、熱暴露後の耐衝撃性低下等の問題が起こる。

【0050】

本発明の製造方法において、(D)リン酸エステル系化合物の供給する方法は、液体のリン酸エステル系化合物の場合、(A)ポリフェニレンエーテル粉体、(B)スチレン系樹脂、(C)水添ブロック共重合体を押出機の上流側にある第1原料供給口から供給後、第1原料供給口より下流側の第2原料供給口よりサイドフィードすることが好ましい、より好ましくはポリフェニレンエーテル粉体を溶融させない未溶融混合ゾーンに第2原料供給口を設けサイドフィードする方法である。
20

【0051】

リン酸エステル系化合物を未溶融混合ゾーンから供給する場合はポリフェニレンエーテル粉体を溶融させない範囲内でニーディングディスクR(3～7枚のディスクを捻れ角度15～75度で組み合わせた、L/D=1.0～1.5正ネジスクリューエレメント)を使用して、ポリフェニレンエーテル粉体と液体のリン酸エステル系化合物を混合することが好ましい。
30

【0052】

液体のリン酸エステル系化合物をサイドフィードする方法は、ギアポンプ、プランジャーポンプ等を使って、押出機のサイドに注入ノズルからフィードする。

【0053】

固体のリン酸エステル系化合物は、押出機の上流側にある第1供給口より、他の成分と一緒に供給する、あるいは第1供給口より下流側に設けた供給口よりサイドフィードする。
40

(実施例)

本発明を実施例に基づいて説明するが、本発明は以下の例に限定されるものではない。

【0054】

実施例および比較例で用いた各成分は以下のものである。

(A)ポリフェニレンエーテル(PPE)

30、クロロホルム溶液で測定した、還元粘度が0.48dl/gであるポリ-2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル

(B-1)ポリスチレン(GPPS)PSジャパン(株)ポリスチレン、商品名「685」

(B-2)ゴム補強ポリスチレン(HIPS)

PSジャパン(株)ハイインパクトポリスチレン、商品名「H9405」
50

【0055】

(C) 水添ブロック共重合体；

(C-1)

数平均分子量約41,000のスチレンブロック鎖を2個有し、1,2-ビニル構造が33%のS-B-S-B構造、スチレン重合体ブロック33質量%、ブタジエンユニットの水素添加率99%、数平均分子量約250,000の水添スチレンブロック共重合体。

(C-2)

数平均分子量約34,000のスチレンブロック鎖を2個有し、1,2-ビニル構造が36%のS-B-S-B構造、スチレン重合体ブロック36質量%、ブタジエンユニットの水素添加率99%、数平均分子量約180,000の水添スチレンブロック共重合体。 10

(C-3)

数平均分子量約34,000のスチレンブロック鎖を2個有し、1,2-ビニル構造が36%のS-B-S-B構造、スチレン重合体ブロック60質量%、ブタジエンユニットの水素添加率99%、数平均分子量約110,000の水添スチレンブロック共重合体。

(C-4)

数平均分子量約10,000のスチレンブロック鎖を2個有し、1,2-ビニル構造が36%のS-B-S-B構造、スチレン重合体ブロック40質量%、ブタジエンユニットの水素添加率99%、数平均分子量約50,000の水添スチレンブロック共重合体。

【0056】

(G) 複合ゴム系グラフト共重合体； 20

三菱レイヨン(株)複合ゴム系グラフト共重合体、商品名「メタブレンSRK200」

(D) リン酸エステル；

(D-1)：大八化学(株)製の縮合リン酸エステル、商品名「CR-741」

(D-2)：大八化学(株)製の縮合リン酸エステル、商品名「CR-733S」

(E) ポリオレフィン；

低密度ポリエチレン；旭化成ケミカルズ(株)製、商品名「M2004」を用いた。

(F) 熱安定剤；

(F-1)：チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製のヒンダードフェノール系熱安定剤、商品名「IRGANOX565」

(F-2)：ADEKA(株)製のホスファイト系酸化防止剤商品名「PEP36」 30

(F-3)：チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製のリン系熱安定剤商品名「IRGROS168」

【0057】

(1) 耐熱エージング特性

ASTM D256に基づいて作成した3.2mm厚の短冊ノッチつきIZOD試験片を150℃に設定した空気循環オーブン内で100時間、200時間、500時間のエージングを実施した後、室温23℃、湿度50%の状態に24時間放置後IZOD測定して、耐衝撃性の変化の程度(熱エージング前のIZOD衝撃強度に対する保持率)を測定した。

(2) IZOD衝撃強度(ノッチ付き) 40

1/4インチおよび1/8インチ厚試験片を用いてASTM D256に従ってノッチ付きIZOD衝撃強さを測定した。

(3) HDT(フラットワイズ)

ASTM D648に基づき、荷重18.6Kg/cm²にて測定した。

【0058】

(4) 難燃性

UL94(米国Under Writers Laboratories Incで定められた規格)垂直燃焼試験に基づき、分類される難燃性のクラスを示した。なお試験片は長さ127mm、幅12.7mm、1.0mm厚みの射出成形試験片を用いて測定した。

全てのサンプルで試験は5回行い判定した。分類方法の概要は以下の通りである。その他詳細はUL94規格に準じる。V-0：平均燃焼時間5秒以下 最大燃焼時間10秒以下 有炎滴下なし

V-1：平均燃焼時間25秒以下 最大燃焼時間30秒以下 有炎滴下なし

V-2：平均燃焼時間25秒以下 最大燃焼時間30秒以下 有炎滴下あり

H B : 上記3項目に該当しないもの及び、試験片を保持するクランプまで燃え上がってしまったもの

平均燃焼時間(秒)は、各サンプルを2本即ち計10回接炎後の消炎時間の平均燃焼時間であり、最大燃焼時間(秒)には、同じく計10回接炎後の消炎時間のなかで最も長く燃焼が継続した試験片の燃焼時間を表している。

10

【0059】

(5) 黒点

得られた樹脂組成物ペレットを250℃に設定した圧縮成形機；神藤金属工業所(株)製YSR-10型にて、直径200mm、厚み1mmの円盤状成形品を作成して、黒色の炭化物(黒点)が残存していないかを目視判定した。黒点がほとんどないものは、僅かに点在するものは、黒点が多く残存しているものは×で表した。

(6) 未溶融物

得られた樹脂組成物ペレットを圧縮成形機；神藤金属工業所(株)製YSR-10型を用いて、まず250℃に設定した圧縮成形機にて樹脂組成物ペレットを220mm×220mm厚み1mmの板状成形品に加工する。つぎに得られた板状成形品を真空成形機；日本電機(株)製にて200mm×200mm×150mmの箱状の型に底部が0.03～0.1mmの薄肉フィルム状になるように加工温度および成形速度を調整して加工する。成形品底部の薄肉フィルム状の部分を取り取り200mm×200mm、厚み0.03～0.1mmの薄肉フィルムとする。当該フィルム中のポリフェニレンエーテルの未溶融物数を目視判定して、ポリフェニレンエーテルの未溶融物数10個以下のものは、10～30個を、30個以上を×で表した。

20

(7) ブリードアウト

押出時にストランドが安定して押出されるかを目視判定した。押出機のダイス部より液状物質の吹き出しがなく押出安定性の良いものは、やや良くないものは、押出機のダイス部より液状物質の吹き出しや、それによってストランド切れが起こるものは×で表した。

30

(8) ベントアップ

押出時に真空脱気ゾーンの開口部に樹脂が溜まる状態を目視判定した。押出機の真空脱気ゾーンの開口部に樹脂溜まりがなく押出安定性の良いものは、やや樹脂が溜まるものは、樹脂溜まりが徐々に増えてやがて開口部が閉塞するものは×で表した。

【0060】

[参考例1]

(A) ポリフェニレンエーテル(PPE) : 87質量部

(B-1) ポリスチレン(GPPS) : 7質量部

(C-1) 水添ブロック共重合体 ; 6質量部

40

(D-1) リン酸エステル ; 14質量部

(E) ポリオレフィン ; 1質量部

(F-1) IRGANOX 565 : 0.6質量部

(F-2) PEP 36 : 0.6質量部からなる組成物を

スクリュー直径58mm、13バ렐減圧ベント付二軸押出機(ZSK58MC：独国Werner & Pfleiderer社製)を用いて、溶融混練りする際に(A)ポリフェニレンエーテル粉体、(B-1)ポリスチレン、(C-1)水添ブロック共重合体、(E)ポリオレフィン、(F-1)IRGANOX 565、(F-2)PEP 36を、押出機の流れ方向に対して上流側のバ렐1にある第1供給口より供給した後に、(D-1)リン酸エステルを、第1供給口より下流側にある第2供給口よりギアポンプを使って押出

50

機のサイドに注入ノズルからフィードして押出した。押出されたストランドを冷却裁断して樹脂組成物ペレットを得た。次に、得られた樹脂組成物ペレットを、上記評価法にて評価を行い、表1の結果を得た。

【0061】

押出機のスクリュー構成は全バレル長の65%を未溶融混合ゾーン、残りのバレル長35%の内12%を溶融混練りゾーンとした。真空脱気ゾーンをバレル11に設け、-670mmhgで減圧脱気、リン酸エステルを供給する第2供給口をバレル12に設け、バレル設定温度をバレル1：水冷、バレル2：100、バレル3：150、バレル4：200、バレル5：250、バレル7～10：280、バレル11～13：270、ダイス：320としてスクリュー回転数400rpm、吐出量300kg/hrの条件で押出した。
10

【0062】

スクリュー構成として、未溶融混合ゾーンには一条の正ネジスクリューと二条の正ネジスクリューを用い、溶融混練ゾーンにはニーディングディスクR、ニーディングディスクN、ニーディングディスクLの組合せを用いた。真空脱気ゾーンとリン酸エステルの供給口の間に逆ネジスクリューを用い、リン酸エステルを供給後にニーディングディスクR、SMEスクリューを用いた。

【0063】

スクリュー構成として、未溶融混合ゾーンには一条の正ネジスクリュー($L/D = 1.0$)と二条の正ネジスクリューを用い、溶融混練ゾーンにはニーディングディスクR(5枚のディスクを捻れ角度45度で組み合わせた、 $L/D = 1.0$ 正ネジスクリューエレメント)、ニーディングディスクN(5枚のディスクを捻れ角度90度で組み合わせた $L/D = 1.0$ のニュートラルスクリューエレメント)、ニーディングディスクL(5枚のディスクを捻れ角度45度で組み合わせた、 $L/D = 0.52$ の逆ジスクリューエレメント)の組合せを用いた。真空脱気ゾーンとリン酸エステルの供給口の間に逆ネジスクリュー($L/D = 0.52$ の二条の逆ネジスクリューエレメント)を用い、リン酸エステルを供給後にニーディングディスクR($L/D = 1.0$)、SMEスクリュー($L/D = 0.69$)を用いた。
20

未溶融ゾーンと溶融ゾーンの長さ%はスクリュー構成を意味しているものであり、(表1、2、3)に記載のようにスクリュー構成を変えることで未溶融ゾーンと溶融ゾーンの長さ%を調整することができる。
30

【0064】

[参考例2]

参考例1において、スクリューを表1に示す構成として、未溶融混合ゾーンの長さを72%とした以外は同様の方法で試験を行い、表1の結果を得た。

[参考例3]

参考例1において、スクリューを表1に示す構成として、未溶融混合ゾーンの長さを50%とした以外は同様の方法で試験を行い、表1の結果を得た。

[実施例4]

参考例1において、リン酸エステルを供給する第2供給口をバレル5と6の間(全バレル長の上流側より38%の位置)に設け、リン酸エステルを供給後にニーディングディスクRを組み入れたスクリュー構成としてリン酸エステルを供給した以外は同様の方法で試験を行い、表1の結果を得た。
40

[実施例5]

参考例2において、リン酸エステルを供給する第2供給口をバレル5と6の間(全バレル長の上流側より38%の位置)に設け、リン酸エステルを供給後にニーディングディスクRを組み入れたスクリュー構成とした以外は同様の方法で試験を行い、表1の結果を得た。
。

【0065】

[実施例6]

参考例 3において、リン酸エステルを供給する第2供給口をバレル5と6の間（全バレル長の上流側より38%の位置）に設け、リン酸エステルを供給後にニーディングディスクを組み入れたスクリュー構成とした以外は同様の方法で試験を行い、表1の結果を得た。

[実施例7]

参考例1において、リン酸エステルを供給する第2供給口をバレル5と6の間（全バレル長の上流側より38%の位置）に設け、リン酸エステルを供給した以外は同様の方法で試験を行い、表1の結果を得た。

[参考例8]

参考例1において、スクリュー回転数500 rpmとした以外は同様の方法で試験を行い、表2の結果を得た。 10

[参考例9]

参考例1において、スクリュー回転数600 rpmとした以外は同様の方法で試験を行い、表2の結果を得た。

【0066】

[参考例10]

参考例1において、スクリュー回転数200 rpmとした以外は同様の方法で試験を行い、表2の結果を得た。

[参考例11]

参考例1において、スクリューを表2に示す構成として、溶融混練リゾーンの長さを25%とした以外は同様の方法で試験を行い、表2の結果を得た。 20

[参考例12]

参考例11において、バレル設定温度をバレル1：250、バレル2～13：300とした以外は同様の方法で試験を行い、表2の結果を得た。

[参考例13]

参考例1において、スクリューを表2に示す構成として、溶融混練リゾーンの長さを8%とした以外は同様の方法で試験を行い、表2の結果を得た。

【0067】

[比較例1]

参考例1において、スクリューを表3に示す構成として、未溶融混合ゾーンの長さを80%とした以外は同様の方法で試験を行い、表3の結果を得た。 30

[比較例2]

参考例1において、スクリューを表3に示す構成として、未溶融混合ゾーンの長さを50%、溶融混練ゾーンの長さを35%とした以外は同様の方法で試験を行い、表3の結果を得た。

[比較例3]

参考例1において、スクリューを表3に示す構成として、未溶融混合ゾーンの長さを50%、溶融混練ゾーンの長さを4%とした以外は同様の方法で試験を行い、表3の結果を得た。

【0068】

[比較例4]

参考例1において、スクリューを表3に示す構成として、未溶融混合ゾーンの長さを23%、溶融混練ゾーンの長さを25%とした以外は同様の方法で試験を行い、表3の結果を得た。

[比較例5]

比較例4において、バレル設定温度をバレル1：250、バレル2～13：300とした以外は同様の方法で試験を行い、表3の結果を得た。

[比較例6]

比較例5において、リン酸エステルを供給する第2供給口をバレル5と6の間（全バレル長の上流側より38%の位置）に設け、リン酸エステルを供給した以外は同様の方法で

40

50

試験を行い、表 3 の結果を得た。

[参考例 1 4 ~ 2 3 、 比較例 7 ~ 1 0]

参考例 1 の製造方法において、配合組成を表 4 に示す配合とした以外は同様の方法で試験を行い、表 4 の結果を得た。

【表1】

【表1】

			参考例1	参考例2	参考例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
(押出条件)	スクリュー構成	未溶融ゾーン	65%	72%	50%	65%	72%	50%	65%
		溶融ゾーン	12%	12%	12%	12%	12%	12%	12%
		液添位置	バレル	12	12	12	5-6	5-6	5-6
		スクリュー回転数	rpm	400	400	400	400	400	400
		吐出量	Kg/Hr	300	300	300	300	300	300
	スクリュー構成	バレル1							
		バレル2							
		バレル3							
		バレル4							
		バレル5							
		バレル6			R,R	R,R	R,R		
		バレル7		R,RN,L			R,RN,L		
		バレル8							
	バレル温度 真空ペント:B 液添:液	バレル9	R,RN,L		R,RN,L			R,RN,L	
		バレル10	R,R		R,RN,L	R,R			
		バレル11	N,L			N,L			
		バレル12	逆	逆	逆	逆	逆	逆	逆
		バレル13	R, S,S	R, S,S	R, S,S	R, S,S	R, S,S	R, S,S	R, S,S
(押出結果)	樹脂温	バレル1	水冷	水冷	水冷	水冷	水冷	水冷	水冷
		バレル2	100	100	100	100	100	100	100
		バレル3	150	150	150	150	150	150	150
		バレル4	200	200	200	200	200	200	200
		バレル5	200	200	200	200	200	200	200
		バレル6	250	250	250	250	250	250	250
		バレル7	280	280	280	280	280	280	280
		バレル8	280	280	280	280	280	280	280
		バレル9	280	280	280	280	280	280	280
		バレル10	280	280	280	280	280	280	280
		バレル11	270 B	270 B	270 B	270 B	270 B	270 B	270 B
		バレル12	270 液	270 液	270 液	270	270	270	270
		バレル13	270	270	270	270	270	270	270
(物性)	HDT(18.6k)	°C	130	131	130	131	131	130	130
	Izod(6.4mm)	J/m	144	138	110	169	152	142	125
	UI-94 0.8mm		V-O	V-O	V-O	V-O	V-O	V-O	V-O
	(熱安定)	エージング:150°C	0hrs	83	90	67	115	110	93
			100hrs	65 (79)	68 (76)	50 (75)	91 (79)	90 (82)	72 (77)
			200hrs	58 (70)	60 (67)	44 (66)	82 (71)	77 (70)	64 (69)
			500hrs	42 (51)	45 (50)	35 (52)	59 (51)	53 (48)	49 (53)

スクリュー構成 *

空白:1条送り&2条送り、R:ニーディングディスクライト(L/D=1.0)、

N:ニーディングディスクニュートラル(L/D=1.0)、L:ニーディングディスクレフト(L/D=0.52)、

逆:逆ネジスクリュー (L/D=0.52)、S:SMEスクリュー(L/D=0.69)

10

20

30

40

50

【表2】

【表2】

			参考例1	参考例8	参考例9	参考例10	参考例11	参考例12	参考例13
(押出条件)	スクリュー構成	未溶融ゾーン	65%	65%	65%	65%	65%	65%	65%
		溶融ゾーン	12%	12%	12%	12%	25%	25%	8%
	液添位置	パレル	12	12	12	12	12	12	12
	スクリュー回転数	Rpm	400	500	600	200	400	400	400
	吐出量	Kg/Hr	300	300	300	300	300	300	300
	スクリュー構成	パレル1							
		パレル2							
		パレル3							
		パレル4							
		パレル5							
		パレル6							
		パレル7							
		パレル8							
		パレル9	R,R,N,L	R,R,N,L	R,R,N,L	R,R,N, R,R,N,N,L	R,R,N, R,R,N,N,L	R,N,L	
		パレル10							
(押出条件)	バレル温度 真空ペント:B 液添:液	バレル1	水冷	水冷	水冷	水冷	250	水冷	
	バレル2	100	100	100	100	100	300	100	
	バレル3	150	150	150	150	150	300	150	
	バレル4	200	200	200	200	200	300	200	
	バレル5	200	200	200	200	200	300	200	
	バレル6	250	250	250	250	250	300	250	
	バレル7	280	280	280	280	280	300	280	
	バレル8	280	280	280	280	280	300	280	
	バレル9	280	280	280	280	280	300	280	
	バレル10	280	280	280	280	280	300	280	
	バレル11	270 B	300 B	270 B					
	バレル12	270 液	300 液	270 液					
	バレル13	270	270	270	270	270	300	270	
(押出結果)	樹脂温	ダイ出口温度(°C)	357	365	380	350	362	363	359
	未溶融物		○	○	○	○	○	○	X
	ブリードアウト		○	○	○	△	○	○	△
	黒点		○	○	○	○	○	○	○
	ペントUP		○	○	○	X	○	○	○
(物性)	HDT(18.6k)	°C	130	131	131	131	131	130	131
	IZOD(6.4mm)	J/m	144	94	72	98	100	80	73
	UI-94 0.8mm		V-O	V-O	V-O	V-1	V-O	V-O	V-1
(熱安定)	エージング:150°C IZOD :3.2mm ()保持率%	0hrs	83	61	55	85	75	63	71
		100hrs	65 (79)	41 (67)	36 (65)	62 (73)	62 (83)	44 (70)	59 (83)
		200hrs	58 (70)	39 (65)	30 (55)	55 (65)	51 (68)	40 (63)	48 (68)
		500hrs	42 (51)	34 (56)	28 (51)	40 (47)	39 (52)	33 (52)	35 (49)

スクリュー構成 *

空白:1条送り&2条送り、R:ニーディングディスクライト(L/D=1.0)、

N:ニーディングディスクニュートラル(L/D=1.0)、L:ニーディングディスクレフト(L/D=0.52)、

逆:逆ネジスクリュー (L/D=0.52)、S:SMEスクリュー(L/D=0.69)

10

20

30

40

【表3】

【表3】

			比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
(押出条件)	スクリュー構成	未溶融ゾーン	80%	50%	50%	23%	23%	23%
		溶融ゾーン	13%	35%	4%	25%	25%	25%
	液添位置	パレル	12	12	12	12	12	5-6
	スクリュー回転数	rpm	400	400	400	400	400	400
	吐出量	Kg/Hr	300	300	300	300	300	300
スクリュー構成	パレル1							
	パレル2							
	パレル3							
	パレル4				R,R,N,N,L	R,R,N,N,L	R,R,N,N,L	
	パレル5							
	パレル6				逆	逆	逆	
	パレル7		R,R,N,N,R,L	R,N,L				
	パレル8				R,N,,R	R,N,,R	R,N,,R	
	パレル9							
	パレル10		R,R,N,N,R,L		R,R,N,N,R	R,R,N,N,R	R,R,N,N,R	
	パレル11	R,R,N,L	R,R,L					
	パレル12	逆	逆		逆	逆	逆	
	パレル13	R, S,S	R,R, S,S		S,S,S	S,S,S	S,S,S	
パレル温度 真空ペント :B 液添 :液	パレル1	水冷	水冷	水冷	水冷	250	250	
	パレル2	100	100	100	100	300	300	
	パレル3	150	150	150	150	300	300	
	パレル4	200	200	200	200	300	300	
	パレル5	200	200	200	200	300	300	
	パレル6	250	250	250	250	300	300	液
	パレル7	280	280	280	280	300	300	
	パレル8	280	280	280	280	300	300	
	パレル9	280	280	280	280	300	300	
	パレル10	280	280	280	280	300	300	
	パレル11	270 B	270 B	270	270 B	300 B	300 B	
	パレル12	270 液	270 液	270 液	270 液	300 液	300.0	
	パレル13	270	270	270	270	300	300	
(押出結果)	樹脂温	ダイ出口温度(°C)		367			377	377
	未溶融物		O				O	O
	ブリードアウト		O	押出不可	押出不可	押出不可	O	O
	黒点		X	噛込不良	混練不良	トルクオーバー	X	X
	ペントUP		△				O	O
(物性)	HDT(18.6k)	°C		131			130	130
	IZOD(6.4mm)	J/m		63			52	55
	UI-94 0.8mm			V-O			V-O	V-O
(熱安定)	エージング: 150°C		0hrs	54			52	54
	IZOD : 3.2mm ()保持率%		100hrs	31 (57)			28 (54)	30 (56)
			200hrs	28 (52)			27 (53)	28 (52)
			500hrs	26 (48)			25 (48)	25 (46)

スクリュー構成 *

空白: 1条送り&2条送り、R: ニードティングディスクライト(L/D=1.0)、

N: ニードティングディスクニュートラル(L/D=1.0)、L: ニードティングディスクレフト(L/D=0.52)、

逆: 逆ネジスクリュー (L/D=0.52)、S: SMEスクリュー (L/D=0.69)

10

20

30

40

【表4】

(組成)	質量部	参考例1	参考例14	参考例15	参考例16	参考例17	参考例18	参考例19	参考例20	参考例21	参考例22	参考例23	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10	
A	87	87	87	87	87	87	87	90	70	70	60	70	70	70	70	87	
B-1	7	7	7	7	7	7	7	5.0	24	24	24	10	30	30	30	7	
B-2																	
C-1	6.0																
C-2	6.0																
C-3	6.0																
C-4	6.0																
G																6.0	
F	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	
E-1	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	
E-2	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	
E-3																	
D-1	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	
D-2																	
(物性)																	
HDT(18.6k)	°C	130	130	130	130	131	129	130	119	137	142	132	105	115	140	130	
Izod:6.4mm	J/m	144	98	52	38	167	62	112	148	134	130	135	109	104	123	166	
UL-94 0.8mm	ランク	V-0	HB	V-1	V-1	V-1	HB	V-0									
MD	O	O	O	O	O	O	O	O	X	O	O	O	O	O	O	O	
(熱安定)	エージング温度:150°C																
Izod:3.2mm	0hrs	83	72	43	37	108	65	71	120	85	140	92	100	98	130	138	
()保持率%	100hrs	65 (79)	51 (71)	32 (74)	28 (76)	70 (65)	36 (55)	56 (79)	80 (67)	60 (71)	116 (83)	66 (72)			54 (55)	70 (54)	67 (49)
	200hrs	58 (70)	45 (63)	28 (65)	24 (51)	55 (46)	30 (69)	49 (69)	63 (53)	53 (62)	77 (55)	60 (65)	変形大きい、測定不可 39 (40)	52 (40)	50 (36)		
	500hrs	42 (51)	34 (47)	24 (56)	24 (65)	32 (30)	19 (29)	34 (48)	46 (38)	43 (51)	55 (39)	39 (42)		23 (23)	24 (18)	40 (29)	

【産業上の利用可能性】

【0069】

本発明の樹脂組成物は、耐熱エージング性に著しく優れ、環境上好ましく、テレビジョン

ンおよび、家電OA機器部品などの分野で好適に利用できる。特に高い耐熱性、耐熱エージング特性、難燃性等を必要としている電気・電子関係の内部部品用途、特にテレビ内部部品の偏向ヨーク、太陽電池のジャンクションボックス等に適した材料である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
B 29 B 7/38 (2006.01) B 29 B 7/38

(72)発明者 吉田 和郎
千葉県袖ヶ浦市中袖5番地1 旭化成ケミカルズ株式会社内

審査官 繁田 えい子

(56)参考文献 特開2006-306061 (JP, A)
特開2005-154753 (JP, A)
国際公開第2003/000788 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 08 J 3
C 08 L