

(19)日本国特許庁(JP)

## (12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7409900号  
(P7409900)

(45)発行日 令和6年1月9日(2024.1.9)

(24)登録日 令和5年12月25日(2023.12.25)

(51)国際特許分類	F I
B 2 9 C 31/00 (2006.01)	B 2 9 C 31/00
B 2 9 B 7/48 (2006.01)	B 2 9 B 7/48
B 2 9 B 7/72 (2006.01)	B 2 9 B 7/72
B 2 9 B 7/82 (2006.01)	B 2 9 B 7/82
C 0 8 L 23/00 (2006.01)	C 0 8 L 23/00

請求項の数 8 (全22頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2020-25644(P2020-25644)	(73)特許権者	000000033 旭化成株式会社 東京都千代田区有楽町一丁目1番2号
(22)出願日	令和2年2月18日(2020.2.18)	(74)代理人	100147485 弁理士 杉村 憲司
(65)公開番号	特開2020-175649(P2020-175649 A)	(74)代理人	100181272 弁理士 神 紘一郎
(43)公開日	令和2年10月29日(2020.10.29)	(72)発明者	山口 徹 東京都千代田区有楽町一丁目1番2号 旭化成株式会社内
審査請求日	令和4年10月25日(2022.10.25)	審査官	関口 貴夫
(31)優先権主張番号	特願2019-80430(P2019-80430)		
(32)優先日	平成31年4月19日(2019.4.19)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

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】

押出機を用いて樹脂組成物を製造する方法であって、

前記樹脂組成物は、樹脂組成物全量(100質量%)に対しポリフェニレンエーテル(A)を10質量%以上含有し、

前記押出機は、固体搬送ゾーンと、熔融混練ゾーンと、熔融搬送ゾーンとを有し、前記固体搬送ゾーンは最上流部の集合ホッパー下に第一供給口が設けられたバレルC0を有する、二軸押出機であり、

前記押出機全体のバレル長さを100%とした場合に、前記押出機の上流側から30~60%が前記固体搬送ゾーン、残りの40~70%が前記熔融混練ゾーン及び前記熔融搬送ゾーンであり、

前記固体搬送ゾーンを構成するバレルのうち、前記第一供給口が設けられたバレルC0(水冷)を除いた残りのバレル長さを100%とした場合に、75%以上のバレルの設定温度が50~190の範囲内であり、

前記熔融混練ゾーンを構成するバレル及び前記熔融搬送ゾーンを構成するバレルの設定温度が250~320の範囲内であり、

前記第一供給口の上部に設けられた集合ホッパー内の酸素濃度を3vol%以下とする、樹脂組成物の製造方法。

## 【請求項2】

前記固体搬送ゾーンを構成するバレルのうち、前記第一供給口が設けられたバレルを除

10

20

くバレル長さを100%とした場合に、100%のバレルの設定温度が50～190の範囲内である、請求項1に記載の樹脂組成物の製造方法。

【請求項3】

前記溶融搬送ゾーンは開口部が設けられたバレルを有し、前記開口部の上部に窒素注入ラインとガス抜き部とを設けたベントポートが設けられている、請求項1又は2に記載の樹脂組成物の製造方法。

【請求項4】

押出原料を全て前記第一供給口から供給する、請求項1～3のいずれか一項に記載の樹脂組成物の製造方法。

【請求項5】

前記樹脂組成物は、樹脂組成物全量(100質量%)に対し、スチレン系樹脂(B)5～80質量%をさらに含有する、請求項1～4のいずれか一項に記載の樹脂組成物の製造方法。

10

【請求項6】

前記樹脂組成物は、樹脂組成物全量(100質量%)に対し、スチレン系熱可塑性エラストマー(C)0.1～25質量%をさらに含有する、請求項1～5のいずれか一項に記載の樹脂組成物の製造方法。

【請求項7】

前記樹脂組成物は、樹脂組成物全量(100質量%)に対し、酸化防止剤(D)0.001～3質量%を更に含有する、請求項1～6のいずれか一項に記載の樹脂組成物の製造方法。

20

【請求項8】

前記樹脂組成物は、樹脂組成物全量(100質量%)に対するポリオレフィン系樹脂成分の含有量が5質量%以下である、請求項1～7のいずれか一項に記載の樹脂組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、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】

30

【0002】

ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物は、ポリフェニレンエーテル樹脂単独又は、ポリフェニレンエーテル樹脂とスチレン系樹脂に、必要に応じて、熱可塑性エラストマーや、更には難燃剤、熱安定剤、離型剤、滑剤、無機質充填剤等の添加剤成分を配合してなる。

【0003】

ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物は、機械的物性、電気的特性、耐酸・耐アルカリ性、耐熱性に優れると共に、低比重で、吸水性が低く、且つ寸法安定性が良好である等の多様な特性を有しているため、家電製品、OA機器、事務機、情報機器や自動車等の材料として、幅広く利用されている。

【0004】

40

しかしながら、ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物は通常、溶融粘度が高いため、押出機等を用いて溶融混練して樹脂組成物(ペレット)にする際に、溶融混練された樹脂組成物が高温条件下で酸素と接触することによって、ポリフェニレンエーテル樹脂の酸化架橋が促進される。やがて樹脂のゲル化や炭化が起こり、それらが樹脂組成物中に異物として混入することで、成形品の外観低下や靱性等の低下の原因となる場合もある。

【0005】

また、ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物は押出機による生産時に、押出機先端の、溶融混練された樹脂組成物が排出される円形の排出口(ダイノズル)の周辺に、樹脂組成物が付着して生産の継続とともに付着物(メヤニ)が長時間、熱と外気に晒されて酸化架橋しながら髭状に成長してゆき、それがやがて押出された樹脂に付着して樹脂組成物中に

50

混入することで、やはり成形品の外観低下や靱性等の低下の原因となる場合がある。

【0006】

更には、成長したメヤニがダイノズルの周辺から離れずに存在することで、ダイノズルから継続的に紐状に排出される樹脂（ストランド）を裁断機（ペレタイザー）で引き取りながら裁断（ペレタイズ）する工程において、やがてストランドの流れが不安定になり、ストランド切れや、ペレタイザーによるストランド引き取り不良等の生産トラブルの原因となる場合もある。

【0007】

特許文献1には、特定のポリフェニレンエーテル系樹脂組成物において、押出機の原料供給の第一供給口ホッパー内部の酸素濃度を1.0体積%以下に調整することで、押出機バレル内部に生じるポリフェニレンエーテル樹脂の劣化物を低減するための技術が開示されている。

10

特許文献2には、ポリフェニレンエーテル樹脂組成物を押出機で押出す際に、押出機のバレル全長を100%とした場合に、上流から45～75%の長さを未熔融混合ゾーンとすることで、樹脂の熱劣化を抑制して耐衝撃性や耐熱エージング特性を改善する技術が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【文献】特開2012-255046号公報

20

【文献】特開2008-274035号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

しかし、特許文献1に記載の技術では、確かに押出機バレル内に生じるポリフェニレンエーテル樹脂の劣化物は低減されるが、ダイノズル周辺のメヤニ低減に関しては必ずしも十分ではない。

また、特許文献2に記載の技術は、押出機バレル内の異物発生の低減や、樹脂組成物の物性低下の抑制にはある程度効果的であったが、押出時のメヤニ抑制に関しては、やはりまだ十分ではない。

30

【0010】

そこで、本発明は、通常、押出時に押出機バレル内で発生するポリフェニレンエーテル樹脂の劣化物の発生や、ダイノズル周辺のメヤニの発生が著しく抑制されて、押出生産性が改善されていると共に、ポリフェニレンエーテル由来の異物の混入が低減されて、靱性が良好である樹脂組成物を得ることが可能な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】

【0011】

本発明者らは上記課題を解決するため鋭意検討したところ、ポリフェニレンエーテルを一定量以上含有する樹脂組成物において、押出機を用いて特定の押出方法で押出すことで、押出時に押出機バレル内で発生するポリフェニレンエーテル樹脂の劣化物の発生や、ダイノズル周辺のメヤニの発生が著しく抑制されて、押出生産性が改善されると共に、ポリフェニレンエーテル由来の異物の混入が少なく、靱性の良好なポリフェニレンエーテル系樹脂組成物が安定的に製造されることを明らかにして、本発明を完成した。

40

【0012】

即ち、本発明は、以下の通りである。

[1]

押出機を用いて樹脂組成物を製造する方法であって、

前記樹脂組成物は、樹脂組成物全量（100質量%）に対しポリフェニレンエーテル（A）を10質量%以上含有し、

前記押出機は、固体搬送ゾーンと、熔融混練ゾーンと、熔融搬送ゾーンとを有し、前記

50

固体搬送ゾーンは最上流部の集合ホッパー下に第一供給口が設けられたバレルC0を有する、二軸押出機であり、

前記押出機全体のバレル長さを100%とした場合に、前記押出機の上流側から30～60%が前記固体搬送ゾーン、残りの40～70%が前記溶融混練ゾーン及び前記溶融搬送ゾーンであり、

前記固体搬送ゾーンを構成するバレルのうち、前記第一供給口が設けられたバレルC0(水冷)を除いた残りのバレル長さを100%とした場合に、75%以上のバレルの設定温度が50～190の範囲内であり、

前記溶融混練ゾーンを構成するバレル及び前記溶融搬送ゾーンを構成するバレルの設定温度が250～320の範囲内であり、

前記第一供給口の上部に設けられた集合ホッパー内の酸素濃度を3vol%以下とする、樹脂組成物の製造方法。

[ 2 ]

前記固体搬送ゾーンを構成するバレルのうち、前記第一供給口が設けられたバレルを除くバレル長さを100%とした場合に、100%のバレルの設定温度が50～190の範囲内である、[ 1 ]に記載の樹脂組成物の製造方法。

[ 3 ]

前記溶融搬送ゾーンは開口部が設けられたバレルを有し、前記開口部の上部に窒素注入ラインとガス抜き部とを設けたベントポートが設けられている、[ 1 ]又は[ 2 ]に記載の樹脂組成物の製造方法。

[ 4 ]

押出原料を全て前記第一供給口から供給する、[ 1 ]～[ 3 ]のいずれかに記載の樹脂組成物の製造方法。

[ 5 ]

前記樹脂組成物は、樹脂組成物全量(100質量%)に対し、スチレン系樹脂(B)5～80質量%をさらに含有する、[ 1 ]～[ 4 ]のいずれかに記載の樹脂組成物の製造方法。

[ 6 ]

前記樹脂組成物は、樹脂組成物全量(100質量%)に対し、スチレン系熱可塑性エラストマー(C)0.1～25質量%をさらに含有する、[ 1 ]～[ 5 ]のいずれかに記載の樹脂組成物の製造方法。

[ 7 ]

前記樹脂組成物は、樹脂組成物全量(100質量%)に対し、酸化防止剤(D)0.001～3質量%を更に含有する、[ 1 ]～[ 6 ]のいずれかに記載の樹脂組成物の製造方法。

[ 8 ]

前記樹脂組成物は、樹脂組成物全量(100質量%)に対するポリオレフィン系樹脂成分の含有量が5質量%以下である、[ 1 ]～[ 7 ]のいずれかに記載の樹脂組成物の製造方法。

【発明の効果】

【0013】

本発明の製造方法によって、通常、押出時に押出機バレル内で発生するポリフェニレンエーテル樹脂の劣化物の発生や、ダイノズル周辺でのメヤニの発生が著しく抑制されて、押出生産性が改善されていると共に、ポリフェニレンエーテル由来の異物の混入が低減されて、靱性が良好である樹脂組成物を安定的に得ることが可能となる。

【発明を実施するための形態】

【0014】

以下、本発明を実施するための形態(以下、「本実施の形態」という)について詳細に説明する。なお、本発明は、以下の実施の形態に限定されるものではなく、その要旨の範囲内で種々変形して実施することができる。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 1 5 】

本実施の形態に係るポリフェニレンエーテル系樹脂組成物の製造方法は、押出機を用いて樹脂組成物を製造する方法であって、樹脂組成物は、樹脂組成物全量（100質量％）に対しポリフェニレンエーテル（A）を10質量％以上含有し、押出機は、固体搬送ゾーンと、熔融混練ゾーンと、熔融搬送ゾーンとを有し、前記固体搬送ゾーンは第一供給口が設けられたバレルを有する、二軸押出機であり、押出機全体のバレル長さを100％とした場合に、押出機の上流側から30～60％が固体搬送ゾーン、残りの40～70％が熔融混練ゾーン及び熔融搬送ゾーンであり、固体搬送ゾーンを構成するバレルのうち、第一供給口が設けられたバレルを除くバレル長さを100％とした場合に、75％以上のバレルの設定温度が50～190の範囲内であり、熔融混練ゾーンを構成するバレル及び熔融搬送ゾーンを構成するバレルの設定温度が250～320の範囲内であり、第一供給口の上部に設けられた集合ホッパー内の酸素濃度を3vol％以下とするものである。

10

## 【 0 0 1 6 】

<<樹脂組成物>>

本実施の形態に係る樹脂組成物は、樹脂組成物全量（100質量％）に対しポリフェニレンエーテル（A）を10質量％以上含有する。

## 【 0 0 1 7 】

本実施の形態に係るポリフェニレンエーテル系樹脂組成物は、後述する本実施の形態に係る製造方法によって、本願（A）成分及び、必要に応じ（B）～（D）成分、更に必要に応じて追加されるその他の成分を熔融混練することによって製造される。

20

## 【 0 0 1 8 】

本発明者らは、上記の樹脂組成物を特定の押出方法によって、押出時に押出機バレル内で発生するポリフェニレンエーテル樹脂の酸化架橋物の発生や、ダイノズル周辺のメヤニの発生が著しく抑制されて、押出生産性が改善されると共に、ポリフェニレンエーテル由来の異物の混入が少なくなることを見出した。以下、上記の樹脂組成物の各構成成分について詳細に説明する。

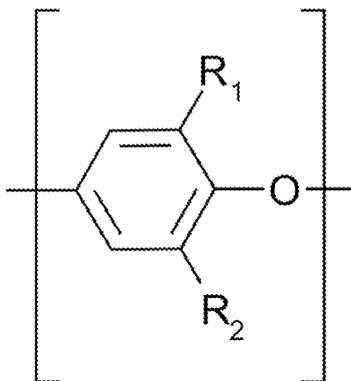
## 【 0 0 1 9 】

<ポリフェニレンエーテル（A）>

ポリフェニレンエーテル（A）は、繰り返し構成単位が一般式（1）の〔a〕及び/若しくは〔b〕からなる単独重合体（ホモポリマー）又は共重合体（コポリマー）であることが好ましい。

30

## 【化1】

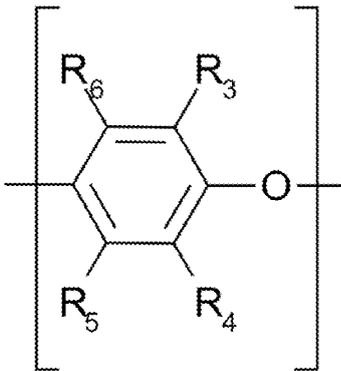


40

・・・（1）〔a〕

50

## 【化 2】



10

・・・(1)〔b〕

上記式(1)〔a〕、〔b〕中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>及びR<sub>6</sub>は、それぞれ独立して、炭素数1～4のアルキル基、炭素数6～12のアリール基、並びにハロゲン原子及び水素原子からなる群から選ばれる一価の残基であることが好ましい。

但し、かかる場合、R<sub>5</sub>及びR<sub>6</sub>が同時に水素である場合を除く。

また、前記アルキル基のより好ましい炭素数は1～3であり、前記アリール基のより好ましい炭素数は6～8であり、前記一価の残基の中でもより好ましくは水素である。

20

なお、上記(1)の〔a〕及び〔b〕における繰り返し単位の数については、ポリフェニレンエーテル(A)の分子量分布により様々であるため、特に制限されることはない。

## 【0020】

ポリフェニレンエーテルの単独重合体としては、以下に制限されないが、例えば、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)エーテル及びポリ(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。

30

## 【0021】

また、ポリフェニレンエーテルの共重合体としては、以下に制限されないが、例えば、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、2,3,6-トリメチルフェノールとo-クレゾールとの共重合体といった、ポリフェニレンエーテル構造を主体とするものが挙げられる。

## 【0022】

ポリフェニレンエーテルの中でも、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテルを用いることが好ましい。

40

## 【0023】

上述したポリフェニレンエーテル(A)は、一種単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

## 【0024】

また、ポリフェニレンエーテル(A)は、式(1)の〔a〕及び〔b〕以外の種々のフェニレンエーテル単位を部分構造として含んでいてもよい。

かかるフェニレンエーテル単位としては、以下に制限されないが、例えば、特開平01-297428号公報及び特開昭63-301222号公報に記載されている、2-(ジ

50

アルキルアミノメチル) - 6 - メチルフェニレンエーテル単位や、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単位等が挙げられる。

【0025】

また、ポリフェニレンエーテル(A)は、主鎖中にフェニレンエーテル単位以外の構造単位を含んでいてもよい。

このような構造単位としては、例えば、ジフェノキノンに由来する単位が挙げられる。但し、主鎖中に含まれるフェニレンエーテル単位以外の構造単位は、ポリフェニレンエーテル(A)を100質量%として、20質量%以下であることが好ましく、より好ましくは10質量%以下、更に好ましくは5質量%以下である。

【0026】

さらに、ポリフェニレンエーテル(A)は、ポリフェニレンエーテルの一部又は全部を、カルボン酸、酸無水物、酸アミド、イミド、アミン、オルトエステル、ヒドロキシ、カルボン酸アンモニウム塩よりなる群から選択される1種以上を含む官能化剤と反応(変性)させることにより官能化ポリフェニレンエーテルであってもよい。

【0027】

本実施の形態に用いるポリフェニレンエーテル(A)の還元粘度は、0.25~0.60 dL/gの範囲であることが好ましく、より好ましくは0.30~0.55 dL/gで、さらに好ましくは0.35~0.50 dL/gの範囲である。十分な機械物性の観点から0.25 dL/g以上が好ましく、成形加工性と成成品の輝度感の観点から0.55 dL/g以下が好ましい。

なお、本実施の形態における還元粘度は、クロロホルム溶媒、濃度0.50 g/dL、30 でウペローデ型粘度計を用いて測定して得られた値である。

【0028】

本実施の形態に用いるポリフェニレンエーテル(A)の、押出等による加熱加工前(重合粉体性状の)重量平均分子量Mwと数平均分子量Mnとの比(Mw/Mn値)は、好ましくは1.2~3.0であり、より好ましくは1.5~2.5、さらにより好ましくは1.8~2.3である。該Mw/Mn値は、樹脂組成物の成形加工性の観点から1.2以上が好ましく、樹脂組成物の機械物性、特に引張強度保持の観点から3.0以下が好ましい。

なお、重量平均分子量Mw及び数平均分子量Mnとは、GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)測定による、ポリスチレン換算分子量から得られるものである。

【0029】

本実施の形態のポリフェニレンエーテル系樹脂組成物において、ポリフェニレンエーテル(A)の含有量は、樹脂組成物全体の10質量%以上含有する。好ましくは、20質量%以上の含有であり、より好ましくは30質量%以上の含有であり、さらに好ましくは、50質量%以上の含有である。本実施の形態の製法による十分な効果の発現の観点から、10質量%以上含有することが肝要である。

【0030】

<スチレン系樹脂成分(B)>

本実施の形態の樹脂組成物において、主に成形流動性改良を目的として、スチレン系樹脂(B)を配合することができる。

本実施の形態において、スチレン系樹脂(B)とは、スチレン系化合物の単独重合体、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(但し、共役ジエン化合物を除く)との共重合体をいう。この(B)成分は、後述の(C)成分の範疇に含まれるものは含まないものとする。

スチレン系樹脂(B)の具体例としては、スチレン、 $\alpha$ -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る。

【0031】

また、スチレン系化合物と共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

10

20

30

40

50

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る。

【0032】

スチレン系樹脂（B）は、スチレン系化合物、又はスチレン系化合物とスチレン系化合物と共重合可能な化合物を、ゴム質重合体の存在下、又は非存在下で重合することによって得ることができる。

ここで、ゴム質重合体としては、共役ジエン系ゴム及び、共役ジエンと芳香族ビニル化合物のコポリマー又は、これらの水添物あるいは、エチレン-プロピレン共重合体系ゴム等が挙げられる。

【0033】

本実施の形態においては、スチレン系樹脂（B）として、ポリスチレン又は、ゴム質重合体で強化されたハイインパクトポリスチレンであることが好ましく、ポリスチレンであることが更に好ましい。

10

【0034】

本実施の形態において使用する樹脂組成物中のスチレン系樹脂（B）の含有量は、樹脂組成物100質量%中に5～80質量%を含有することが好ましく、より好ましくは10～60質量%であり、更により好ましくは20～60質量%であり、特に好ましくは25～45質量%である。十分な成形流動性付与の観点から5質量%以上の配合が好ましく、十分な耐熱性保持の観点から80質量%以下の配合が好ましい。

【0035】

<スチレン系熱可塑性エラストマー（C）>

20

本実施の形態に用いられる、スチレン系熱可塑性エラストマー（C）とは、スチレンブロックと共役ジエン化合物ブロックとを有するブロック共重合体である。

【0036】

前記共役ジエン化合物ブロックは、熱安定性の観点から、少なくとも水素添加率50%以上で水素添加されたものであることが好ましい。水素添加率はより好ましくは80%以上、更により好ましくは95%以上である。

【0037】

前記共役ジエン化合物ブロックとしては、以下に制限されないが、例えば、ポリブタジエン、ポリイソプレン、ポリ（エチレン・ブチレン）、ポリ（エチレン・プロピレン）及び、ビニル-ポリイソプレンが挙げられる。前記共役ジエン化合物ブロックは1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

30

【0038】

ブロック共重合体を構成する繰り返し単位の配列の様式は、リニアタイプでもラジアルタイプでもよい。また、ポリスチレンブロック及びゴム中間ブロックにより構成されるブロック構造は二型、三型及び四型のいずれであってもよい。中でも、本実施の形態に所望の効果を十分に発揮し得る観点から、好ましくは、ポリスチレン-ポリ（エチレン・ブチレン）-ポリスチレン構造で構成される三型のリニアタイプのブロック共重合体である。なお、共役ジエン化合物ブロック中に30質量%を超えない範囲でブタジエン単位が含まれていてもよい。

【0039】

40

また、本実施の組成物において、スチレン系熱可塑性エラストマーはカルボニル基やアミノ基等の官能基を導入してなる、官能化されたスチレン系熱可塑性エラストマーを用いることも可能である。

【0040】

本実施の形態に係る、スチレン系熱可塑性エラストマー（C）の結合スチレン量は20～90質量%の範囲から選ばれ、好ましくは55～80質量%、より好ましくは60～70質量%の範囲である。前記（A）成分及び前記（B）成分との混和性の観点から20質量%以上が好ましく、十分な耐衝撃性付与の観点から90質量%以下が好ましい。

【0041】

本実施の形態に係る、スチレン系熱可塑性エラストマー（C）の数平均分子量M<sub>n</sub>は3

50

0,000~500,000が好ましく、より好ましくは40,000~300,000、更により好ましくは45,000~250,000の範囲である。成形品における十分な靱性付与の観点から、30,000~500,000の範囲が好ましい。

前記(C)成分の、ポリスチレン換算分子量から得られる重量平均分子量Mwと数平均分子量Mnから求められるMw/Mn値は、好ましくは1.0~3.0、より好ましくは1.0~2.0、更により好ましくは1.0~1.5の範囲内である。機械特性の観点から、1.0~3.0の範囲内が好ましい。

#### 【0042】

本実施の形態に係る、スチレン系熱可塑性エラストマー(C)の含有量は、樹脂組成物100質量%中において、0.1~25質量%を占めることが好ましく、より好ましくは0.5~20質量%、更により好ましくは1~20質量%の範囲内である。靱性改良の観点から、0.1質量%以上の含有が好ましく、成形品の機械特性の観点から、25質量%以下の含有が好ましい。

10

#### 【0043】

<酸化防止剤(D)>

本実施の形態に係る樹脂組成物は、さらに酸化防止剤(D)を含んでいてもよい。

#### 【0044】

上記酸化防止剤(D)は、ラジカル連鎖禁止剤として働く1次酸化防止剤と、過酸化物を分解する効果のある2次酸化防止剤のどちらも使用可能である。すなわち、酸化防止剤を用いることにより、ポリフェニレンエーテルが長時間高温にさらされた際に、末端メチル基又は側鎖メチル基において生じ得るラジカルを捕捉することができ(1次酸化防止剤)、又は当該ラジカルにより末端メチル基又は側鎖メチル基に生じた過酸化物を分解することができ(2次酸化防止剤)、それ故に、ポリフェニレンエーテルの酸化架橋を防止することができる。

20

#### 【0045】

1次酸化防止剤としては、主にヒンダードフェノール系酸化防止剤が使用可能であり、具体例は、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、ペンタエリスリトールテトラキス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、n-オクタデシル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2-tert-ブチル-6-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート、2-[1-(2-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ペンチルフェニル)エチル]-4,6-ジ-tert-ペンチルフェニルアクリレート、4,4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、アルキレイテッドビスフェノール、テトラキス[メチレン-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、3,9-ビス[2-[3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)-プロピオニロキシ]-1,1-ジメチルエチル]-2,4,8,10-テトラオキシスピロ[5,5]ウンデカン等である。

30

#### 【0046】

2次酸化防止剤としては、主にリン系酸化防止剤を使用できる。リン系酸化防止剤の具体例は、トリスノニルフェニルホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、ビス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ペンタエリスリトール-ジ-ホスファイト、ビス(2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトール-ジ-ホスファイト、3,9-ビス(2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノキシ)-2,4,8,10-テトラオキサ-3,9-ジホスファスピロ[5,5]ウンデカン等である。

40

#### 【0047】

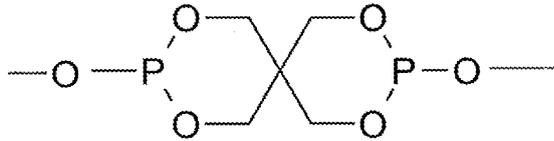
また、他の酸化防止剤として、酸化亜鉛、酸化マグネシウム等の金属酸化物、硫化亜鉛等の金属硫化物を上記酸化防止剤と併用して用いることも可能である。

#### 【0048】

50

これらのうち、成形品の靱性や長期高温暴露後の機械物性を改良させるためには、2次酸化防止剤であるリン系酸化防止剤が好ましく、ホスファイト系酸化防止剤がより好ましく、下記化学式(2)の構造を分子内に有するホスファイト系の酸化防止剤が特に好ましい。

【化3】



10

・・・(2)

【0049】

酸化防止剤(D)の含有量は、樹脂組成物100質量%に対して、0.001~3質量%であることが好ましく、0.01~2質量%がより好ましく、0.1~1質量%が更に好ましく、0.1~0.5質量%が特に好ましい。押出成形加工時の樹脂の酸化劣化抑制の観点から、0.001質量%以上が好ましく、成形品表面外観保持の観点から、3質量%以下の添加が好ましい。

【0050】

<その他の成分>

20

本実施の形態に係る樹脂組成物を着色する場合、カーボンブラック、酸化チタン、その他の無機系、有機系の公知の染料、顔料等からなる着色剤を、樹脂組成物100質量%中に、0.001~5質量%の範囲内で含有することが好ましい。十分な着色の観点から、0.001質量%以上の含有が好ましく、成形品の十分な機械強度、外観保持等の観点から5質量%以下の配合が好ましい。

【0051】

本実施の形態に係る樹脂組成物において、ポリオレフィン系樹脂成分は、樹脂組成物100質量%中に、5質量%以下の含有が好ましい。

ポリオレフィン系樹脂成分としては、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン樹脂や、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-オクテン共重合体、エチレン-エチルアクリレート共重合体、エチレン-エチルメタクリレート共重合体等のポリオレフィン系共重合体等が挙げられる。

30

本実施の形態に係る樹脂組成物中におけるポリオレフィン系樹脂成分のより好ましい含有量は3質量%以下であり、更により好ましくは1質量%以下である。成形品の表層剥離等による物性低下や外観低下の抑制の観点から、5質量%以下の含有が好ましい。

【0052】

本実施の形態に係る樹脂組成物には、成形品の靱性及び、成形外観の観点から、強化剤としての無機フィラーは含まないことが好ましい。強化剤としての無機フィラーとしては、一般的に、熱可塑性樹脂の補強に用いられるものであり、例えば、ガラス繊維、炭素繊維、ガラスフレーク、タルク、マイカ等が挙げられる。ここで、無機フィラーを含まないとは、無機フィラーの樹脂組成物100質量%中での含有量が1質量%以下であることをいう。上記含有量は、好適には0.5質量%以下であり、より好適には0.1質量%以下である。

40

【0053】

本実施の形態に係る樹脂組成物には、その他、必要に応じて、紫外線吸収剤及び離型剤、滑剤等を本実施の形態における効果を著しく低下させない範囲で添加してもよい。

【0054】

<<樹脂組成物の製造方法>>

本実施の形態に係る樹脂組成物は、以下に述べるとおり、本願(A)成分、及び必要に応じて(B)~(D)成分、更に必要に応じて追加されるその他の成分を熔融混練すること

50

によって製造される。

【0055】

本発明者らは、上記の樹脂組成物を特定の押出方法によって、押出時に押出機バレル内で発生するポリフェニレンエーテル樹脂の劣化物の発生や、ダイノズル周辺のメヤニの発生が著しく抑制されて、押出生産性が改善されると共に、ポリフェニレンエーテル由来の異物の混入が少なく、靱性の良好なポリフェニレンエーテル系樹脂組成物が安定的に量産可能な製造方法を見出した。

【0056】

以下、上記樹脂組成物の製造方法について詳細に説明する。

【0057】

本実施の形態のポリフェニレンエーテル系樹脂組成物は、前記(A)成分、必要に応じて前記(B)～(D)成分、更に必要に応じて追加されるその他の成分を、バレル内に固体搬送ゾーンと、熔融混練ゾーンと、熔融搬送ゾーンとを有する二軸押出機で熔融混練することで製造される。

【0058】

そしてその際に、押出機全体のバレル長さを100%とした場合に、押出機の上流側から30～60%を固体搬送ゾーンとして、残りの40～70%を熔融混練ゾーンと熔融搬送ゾーンとし、更には固体搬送ゾーンを構成するバレルのうち、第一供給口が設けられたバレルを除くバレル長さを100%とした場合に、75%以上のバレルの設定温度を50～190の範囲内に設定して、熔融混練ゾーンと熔融搬送ゾーンのバレル設定温度を、250～320の範囲内に設定して、第一供給口の上部に設けられた集合ホッパー内の酸素濃度を3vol%以下に調整して熔融混練することにより製造することができる。

【0059】

前記樹脂組成物を製造するにあたり、本実施の形態の所望の効果を十分に発揮し得る樹脂組成物を大量且つ安定的に得るという観点から、使用する二軸押出機はスクリュー径40～90mmの二軸押出機を用いることが好適である。

一好適例として、TEM58SS二軸押出機(東芝機械社製、バレル数13(第一供給口ホッパー下バレルも含む)、スクリュー径58mm、L/D=53);ニーディングディスクL:2個、ニーディングディスクR:12個、及びニーディングディスクN:4個を有するスクリューパターン)を用いた場合に、押出機全体のバレル長さ(第一供給口にホッパーが設けられたバレルも含む)を100%とした場合の、固体搬送ゾーンのバレル長さを45%、残りの熔融混練ゾーンと熔融搬送ゾーンのバレル長さを55%とし、固体搬送ゾーンのバレル設定温度(第一供給口ホッパー下バレルは水冷のため除く)100～180、熔融混練ゾーン及び熔融搬送ゾーンのバレル設定温度270～310、第一供給口上部の集合ホッパー内の酸素濃度0.3～2.0vol%、スクリュー回転数350～600rpm、押出レート350～600kg/hの条件で熔融混練する方法が挙げられる。

【0060】

前記樹脂組成物を製造するにあたり、二軸押出機バレル内の固体搬送ゾーンとは、押出原料成分を完全には熔融させずに、完全未熔融又は、押出原料成分中に未熔融成分が存在する半熔融状態で、一条及び/又は二条の右ねじの送りスクリューエレメント構成のみによって搬送されるゾーンを指す。

【0061】

押出機における固体搬送ゾーンの長さは、押出機全体のバレル長さを100%とした場合の、30～60%の長さの範囲から選ばれる。好ましくは35～60%の範囲内であり、より好ましくは40～55%の範囲内であり、更により好ましくは45～55%の範囲内である。ポリフェニレンエーテル樹脂の十分な熱劣化抑制の観点から、30%以上必要であって、押出原料成分の十分な熔融混練及び生産安定性の観点から60%以下の必要がある。

【0062】

10

20

30

40

50

二軸押出機バレル内の熔融混練ゾーンとは、固体搬送ゾーンから送られてきた完全未熔融又は、半熔融状態の押出原料成分を文字通り熔融混練するゾーンであって、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等の混練スクリュウエレメントを複数個含むスクリュウ構成からなるゾーンを指す。

二軸押出機バレル内の熔融搬送ゾーンとは、熔融混練ゾーンから送られてきた押出原料成分を押出機の樹脂排出口（ダイノズル）まで搬送するゾーンであって、一条及びノ又は二条の右ねじの送りスクリュウエレメント構成のみによって熔融した押出原料成分が搬送されるゾーンを指す。

【0063】

押出機における熔融混練ゾーンと熔融搬送ゾーンとを合わせた長さは、押出機全体のバレル長さを100%とした場合の、70～40%の長さの範囲から選ばれる。好ましくは60～40%の範囲内であり、より好ましくは57～40%の範囲内であり、更により好ましくは57～45%の範囲内である。ポリフェニレンエーテル樹脂の十分な熱劣化抑制の観点から、70%以下必要であって、押出原料成分の十分な熔融混練の観点から40%以上の必要がある。

10

【0064】

押出機における熔融混練ゾーンの長さは、押出機全体のバレル長さを100%とした場合、15～40%の長さの範囲内であることが好ましい。より好ましくは20～40%の範囲内であり、更により好ましくは22～35%の範囲内である。押出樹脂成分の十分な熔融混練の観点から、15%以上であることが好ましく、ポリフェニレンエーテル樹脂の熱劣化抑制の観点から40%以下であることが好ましい。

20

【0065】

押出機における固体搬送ゾーンのバレル設定温度は、前記固体搬送ゾーンを構成するバレルのうち、前記第一供給口が設けられたバレルを除くバレル長さを100%とした場合に、75%以上、好ましくは80%以上、より好ましくは90%以上、さらに好ましくは100%のバレルの設定温度が50～190の範囲内から選ばれる。当該設定温度は、好ましくは70～190の範囲内であり、より好ましくは100～180の範囲内であり、更により好ましくは130～170の範囲内である。生産安定性の観点から50以上の必要があり、ポリフェニレンエーテル樹脂の熱劣化抑制の観点から190以下の必要がある。

30

【0066】

押出機における熔融混練ゾーンと熔融搬送ゾーンのバレル設定温度は、250～320の範囲内から選ばれる。好ましくは260～320の範囲内であり、より好ましくは270～310の範囲内である。押出樹脂成分の十分な熔融混練と生産安定性の観点から、250以上であることが必要であり、ポリフェニレンエーテル樹脂の熱劣化抑制と生産安定性の観点から320以下であることが必要である。

【0067】

押出機における樹脂排出部（ダイヘッド）の設定温度は270～320の範囲内であることが好ましい。より好ましくは290～315の範囲内であって、更により好ましくは300～310の範囲内である。生産安定性の観点から270以上であることが好ましく、ポリフェニレンエーテル樹脂の熱劣化抑制の観点から320以下であることが好ましい。

40

【0068】

本実施の形態に用いる樹脂組成物を、二軸押出機を用いて製造する際に注意すべきは、押出樹脂ペレット中に、前記(A)成分であるポリフェニレンエーテルから酸化劣化によって生じるゲルや炭化物が混入することで、成形品の表面外観や靱性等の物性を低下させる原因となる点である。

そこで、前記(A)成分を最上流（トップフィード）の原料投入口から投入して、最上流投入口における集合ホッパー内部の酸素濃度を3vol%以下に設定しておくことが重要である。集合ホッパー内部の酸素濃度は、好ましくは2vol%以下であり、より好ま

50

しくは1 vol %以下であり、更により好ましくは0.5 vol %以下である。

【0069】

酸素濃度の調節は、原料貯蔵ホッパー内を十分に窒素置換して、原料貯蔵ホッパーから押出機原料投入口までの、フィード配管ライン中での空気の出入りがないように密閉した上で、窒素フィード量の調節、ガス抜き口の開度を調節することで可能である。

【0070】

なお、本実施の形態の樹脂組成物の製造において、押出原材料は、全て第一供給口（トップフィード）から供給されることが、最上流投入口における集合ホッパー内部の酸素濃度の十分な低減の観点から好ましく、前記（A）成分の酸化劣化抑制と本願用途で求められる効果の十分な発現の観点からも好ましい。

10

【0071】

なお、集合ホッパー内部の酸素濃度の測定は、酸素濃度計を用いて行われ、酸素濃度計のセンサー部分が、集合ホッパー内部の中間部に位置するように設置することで、押出中、常時測定することが可能である。

【0072】

また、押出機のダイノズルから押出された熔融樹脂が空気に接触することで、ノズルの縁に付着した熔融樹脂が酸化架橋による劣化が進行して、メヤニ発生、成長の一因となる場合がある。長時間にわたる生産の進行に従ってノズルの縁に成長していき、やがて樹脂に混入して外観不良や物性低下の原因となる場合もあるため、ダイノズルから出た直後の樹脂に窒素ガスを吹き付けることが好ましい。窒素ガスの吹付は公知のメヤニ除去装置を用いて、窒素ガスのラインを接続して吹付が可能である。

20

【0073】

ダイノズルへの窒素ガスの吹付量は、1～50 L/minの範囲内が好ましく、より好ましくは5～30 L/minの範囲内であり、更により好ましくは10～25 L/minの範囲内である。樹脂と窒素ガスとの十分な接触の観点から1 L/min以上であることが好ましく、周囲の環境への配慮の観点から50 L/min以下であることが好ましい。

【0074】

通常、押出時には原材料成分中の残留揮発分除去のために、真空ベントで減圧脱揮することが本来は望ましいが、その際、真空ベントとその周辺のバレル内部で、各バレルのつなぎ目のわずかな隙間から外気が吸引されて、熔融樹脂の酸化架橋による樹脂の劣化が促進される場合がある。その場合、真空ベントであえて減圧脱揮せずに押出す方が好ましい場合もある。真空ベントを外してそのバレル上部に栓をすると、押出時に熔融樹脂から発生するガスによってバレルの内圧が上昇して、ダイノズルからの熔融樹脂の排出が不安定になり押出時にストランド引き取りが困難となることがあるため、バレル上部の開口部に窒素注入ラインとガス抜き部とを設けたベントポートを設置して、ベントポート内部に窒素注入ラインから窒素を注入してベント開口部の熔融樹脂に吹き付けて、熔融樹脂から発生したガス成分と窒素ガスをガス抜き部から排出しながら押出すことが好ましい。

30

【0075】

ベントポート内部に注入する窒素ガスの流量は1～50 L/minの範囲内が好ましく、より好ましくは5～30 L/minの範囲内であり、更により好ましくは10～25 L/minの範囲内である。樹脂と窒素ガスとの十分な接触の観点から1 L/min以上であることが好ましく、周囲の環境への配慮の観点から50 L/min以下であることが好ましい。

40

【0076】

本実施の形態の樹脂組成物の製造において、二軸押出機のスクリュウ回転数は250～700 rpmの範囲内が好ましい。より好ましくは300～600 rpmの範囲内であり、更により好ましくは350～600 rpmの範囲内であり、特に更により好ましくは400～500 rpmの範囲内である。樹脂組成物の十分な熔融混練の観点から250 rpm以上であることが好ましく、樹脂組成物のせん断発熱による熱劣化の抑制の観点から700 rpm以下であることが好ましい。

50

## 【 0 0 7 7 】

本実施の形態の樹脂組成物の製造において、二軸押出機の押出レートは250～700 kg/hの範囲内であることが好ましい。より好ましくは300～600 kg/hの範囲内であり、更により好ましくは350～500 kg/hの範囲内であり、特に更により好ましくは350～450 kg/hの範囲内である。十分な量産性の観点から250 kg/h以上であることが好ましく、生産安定性の観点から700 kg/h以下であることが好ましい。

## 【 0 0 7 8 】

## [成形品]

本実施の形態の、ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物からなる成形品は、上述の製造方法によって得られた樹脂組成物を成形することにより得ることができる。

前記樹脂組成物の成形方法としては、以下に制限されないが、例えば、射出成形、押出成形、真空成形及び圧空成形が好適に挙げられ、特に成形外観の観点から、射出成形がより好適に用いられる。

## 【 0 0 7 9 】

前記樹脂組成物の成形時の成形温度は、バレル設定最高温度250～340 の範囲内で行うことが好ましく、より好ましい範囲は270～330 であり、更により好ましくは280～320 である。十分な成形加工性の観点から、成形温度は、250 以上が好ましく、樹脂の熱劣化抑制、物性保持の観点から340 以下が好ましい。

## 【 0 0 8 0 】

前記樹脂組成物の成形時の金型温度は、40～150 の範囲内で行なうことが好ましく、より好ましくは80～140 であり、更により好ましくは80～120 の範囲内である。十分な成形品外観保持の観点から、金型温度は、40 以上が好ましく、成形安定性の観点から150 以下であることが好ましい。

## 【 0 0 8 1 】

本実施の形態における好適な成形品としては、本実施の形態の製造方法によって、押出時に押出機バレル内で発生するポリフェニレンエーテル樹脂の劣化物の発生や、ダイノズル周辺のメヤニの発生が著しく抑制されて、押出生産性が改善されると共に、ポリフェニレンエーテル由来の異物の混入が少なく、靱性の良好なポリフェニレンエーテル系樹脂組成物が安定的に量産可能なことから、家電OA機器部品や、電機電子機器、自動車用途、各種工業製品等が挙げられる。

## 【実施例】

## 【 0 0 8 2 】

以下、本実施の形態を実施例及び比較例によってさらに具体的に説明するが、本実施の形態はこれらの実施例のみに制限されるものではない。

## 【 0 0 8 3 】

実施例及び比較例に用いた物性の評価、測定方法及び原材料を以下に示す。

## 【 0 0 8 4 】

## [生産安定性]

## 1. メヤニ

下記の実施例及び比較例の樹脂組成物を、TEM58S二軸押出機（東芝機械社製、バレル数12（第一供給口ホッパー下バレルは除く）、スクリー径58mm、L/D=53）を用いて、後述する押出条件で溶融混練して生産する際に、メヤニ（溶融樹脂がダイノズルの縁に付着して針状に成長したもの）発生の有無を確認した。

連続運転2時間後に目視でメヤニの発生が認められなかったものを「○（優れる）」、運転2時間後までに目視でメヤニの発生が認められたものを「×（不良）」と判定した。評価基準としては、「○」の判定のものが本願の製造方法として好適である。

## 【 0 0 8 5 】

## 2. スtrand引き取り安定性

上記「1. メヤニ」での樹脂組成物の押出において、連続運転2時間後までstrand

10

20

30

40

50

が安定的に引き取れたものを「○（優れる）」、運転2時間中にストランド切れの発生が2回以内のものを「（良）」、運転2時間中に3回以上ストランド切れが発生したものを「×（不良）」と判定した。評価基準としては、「○」の判定のものが本願の製造方法として好適である。

【0086】

[物性評価]

### 3. 靱性（引張強度、引張伸度）

上記「1. メヤニ」での押出で得られた実施例及び比較例の樹脂組成物のペレットを、100の熱風乾燥機中で2時間乾燥した。乾燥後の樹脂組成物を、ISO物性試験片金型を備え付けた射出成型機（IS-80EPN、東芝機械社製）により、シリンダー温度320、金型温度80、射出圧力50MPa（ゲージ圧）、射出速度200mm/sec、射出時間/冷却時間=20sec/20secに設定して、ISO3167、多目的試験片A型のダンベル成形片を成形した。得られたダンベル成形片を23で24時間放置後、ISO527に準拠して、引張試験速度5mm/minの条件で、引張強度及び、引張伸度（引張呼び歪み）を23で各5本測定して、その平均値を求めた。評価基準としては引張強度が高い値であるほど、機械的強度に優れて、また引張伸度が高いほど靱性に優れて、樹脂組成物の酸化劣化が抑制され異物の混入も少ないと判定した。

【0087】

### 4. 熱安定性（エージング後引張強度保持率）

上記「3. 靱性（引張強度、引張伸度）」で成形して得られた実施例1～12及び比較例1～6の樹脂組成物のISOダンベル成形片を、140に設定した熱風オーブン中で1000時間エージングを行った後、23で24時間放置後、ISO527に準拠して、引張試験速度5mm/minの条件で、引張強度を23で各5本測定してその平均値を求めて、更にエージング前の引張強度を100%とした時の、エージング後の引張強度の値の保持率%を算出した。エージング後引張強度の保持率が高いほど、押出機バレル内部での樹脂組成物の酸化劣化が抑制されて異物の混入も少ないと判定した。

【0088】

[原材料]

<ポリフェニレンエーテル（A）>

（A-1）

還元粘度0.50dL/g（0.5g/dLクロロホルム溶液、30、ウベローデ粘度計で測定）のポリ（2,6-ジメチル-1,4-フェニレン）エーテル。

<スチレン系樹脂（B）>

（B-1）

ゼネラルパーパスポリスチレン（商品名：ポリスチレン685〔登録商標〕、PSJ社製）。なお、これはゴム成分を含まないポリスチレン、即ち、ゴム強化されていないポリスチレンである。

<スチレン系熱可塑性エラストマー（C）>

（C-1）

結合スチレン量62質量%で、ポリスチレンブロック-ポリ（スチレン・ブタジエン）ランダムブロック-ポリスチレンブロックの構造を有する、三型タイプのブロック共重合体。水素添加率98%。Mn=48000、Mw=55000、Mw/Mn=1.146。

<酸化防止剤（D）>

（D-1）

リン系酸化防止剤（化学名：3,9-ビス（2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノキシ）-2,4,8,10-テトラオキサ-3,9-ジホスファスピロ〔5,5〕ウンデカン。商品名：アデカスタブPEP-36〔登録商標〕、アデカ社製）。

<その他の成分>

（着色剤）

10

20

30

40

50

平均一次粒子径 16 nm のカーボンブラック。

(ポリオレフィン系樹脂成分)

エチレン・プロピレン共重合体(商品名:タフマー P0680J [登録商標]、三井化学社製)。

【0089】

[実施例1]

(A-1) 100質量%を、TEM58SS二軸押出機(東芝機械社製、バレル数13(第一供給口ホッパー下バレルを含む)、スクリュー径58mm、L/D=53);ニーディングディスクL:2個、ニーディングディスクR:12個、及びニーディングディスクN:4個を有するスクリューパターン)の最上流部(トップフィールド)から供給して、押出機全体のバレル長さ(第一供給口ホッパー下バレルも含む)を100%とした場合の、固体搬送ゾーン(第一供給口ホッパー下バレルも含む)のバレル長さを38.5%、残りの熔融混練ゾーンと熔融搬送ゾーンのバレル長さを61.5%(内、熔融混練ゾーンのバレル長さ:38.5%)とし、固体搬送ゾーンのバレル設定温度(第一供給口ホッパー下バレルC0は水冷のため除く)C1~C4まで全て180、熔融混練ゾーンのバレル設定温度C5~C9まで全て290、熔融搬送ゾーンのバレル設定温度C10~C12の内、C10を290、C11を300、C12を320に設定して、ダイヘッド部を320に設定して、ダイノズルへの窒素吹付けを流量20L/minで行い、C11バレル上部開口部に窒素注入ラインとガス抜き部とを設けたベントポートを設置して、押出中に窒素注入ラインから20L/minの流量で窒素吹込みを行なった。更に、第一供給口上部の集合ホッパー内の酸素濃度を0.5vol%になるように設定して、スクリュー回転数500rpm、押出レート400kg/hの条件で熔融混練して樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物の評価結果を下記表1に示す。

【0090】

[実施例2]

(A-1)70質量%と、(B-1)30質量%とを、前記の実施例1に記載の二軸押出機を用いて最上流部から供給して押出した。その際、押出機全体のバレル長さ(第一供給口ホッパー下バレルも含む)を100%とした場合の、固体搬送ゾーン(第一供給口ホッパー下バレルも含む)のバレル長さを46.2%、残りの熔融混練ゾーンと熔融搬送ゾーンのバレル長さを53.8%(内、熔融混練ゾーンのバレル長さ:30.8%)とし、固体搬送ゾーンのバレル設定温度(第一供給口ホッパー下バレルC0は水冷のため除く)C1~C5まで全て180、熔融混練ゾーンのバレル設定温度C6~C9まで全て290、熔融搬送ゾーンのバレル設定温度C10~C12の内、C10を290、C11を300、C12を310に設定して、ダイヘッド部を310に設定して、ダイノズルへの窒素吹付けは行わず、C11バレル上部開口部にベント真空ラインを接続したベントポートを設置して、ベント真空度7.998kPa(60Torr)とした以外は、実施例1と同様な条件で熔融混練して押出して樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物の評価結果を下記表1に示す。

【0091】

[実施例3]

(A-1)50質量%と、(B-1)30質量%と、(C-1)20質量%とを、前記の実施例1に記載の二軸押出機を用いて最上流部から供給して押出した。その際、押出機全体のバレル長さ(第一供給口ホッパー下バレルも含む)を100%とした場合の、固体搬送ゾーン(第一供給口ホッパー下バレルも含む)のバレル長さを53.8%、残りの熔融混練ゾーンと熔融搬送ゾーンのバレル長さを46.2%(内、熔融混練ゾーンのバレル長さ:30.8%)とし、固体搬送ゾーンのバレル設定温度(第一供給口ホッパー下バレルC0は水冷のため除く)C1~C6までの内、C1を50、C2~C4を100、C5、C6を140に設定、熔融混練ゾーンのバレル設定温度C7~C10まで全て280、熔融搬送ゾーンのバレル設定温度C11~C12を280に設定して、ダイヘッド部を300に設定して、ダイノズルへの窒素吹付けは行わず、C11バレル上部開

10

20

30

40

50

口部にベント真空ラインを接続したベントポートを設置して、ベント真空度  $7.998 \text{ kPa}$  ( $60 \text{ Torr}$ ) として、更に、第一供給口上部の集合ホッパー内の酸素濃度を  $1.0 \text{ vol}\%$  になるように設定した以外は、実施例 1 と同様な条件で熔融混練して押出して樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物の評価結果を下記表 1 に示す。

【0092】

[実施例 4]

ダイノズルへの窒素吹付けを流量  $20 \text{ L/min}$  で行った以外は、前記の実施例 3 と同様な条件で熔融混練して押出して樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物の評価結果を下記表 1 に示す。

【0093】

[実施例 5]

C11 パレル上部開口部に、窒素注入ラインとガス抜き部とを設けたベントポートを設置して、押出中に窒素注入ラインから  $20 \text{ L/min}$  の流量で窒素吹込みを行なった以外は、前記の実施例 4 と同様な条件で熔融混練して押出して樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物の評価結果を下記表 1 に示す。

【0094】

[実施例 6]

(A-1) 30 質量%と、(B-1) 50 質量%と、(C-1) 20 質量%とを、第一供給口上部の集合ホッパー内の酸素濃度を  $1.5 \text{ vol}\%$  になるように設定した以外は、実施例 3 と同様な条件で熔融混練して押出して樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物の評価結果を下記表 1 に示す。

【0095】

[実施例 7]

(A-1) 15 質量%と、(B-1) 65 質量%と、(C-1) 20 質量%とを、押出機全体のバレル長さ(第一供給口ホッパー下バレルも含む)を  $100\%$  とした場合の、固体搬送ゾーン(第一供給口ホッパー下バレルも含む)のバレル長さを  $38.5\%$ 、残りの熔融混練ゾーンと熔融搬送ゾーンのバレル長さを  $61.5\%$  (内、熔融混練ゾーンのバレル長さ:  $23.1\%$ ) とし、固体搬送ゾーンのバレル設定温度(第一供給口ホッパー下バレル C0 は水冷のため除く) C1 ~ C4 までの内、C1 を  $50$ 、C2 ~ C3 を  $100$ 、C4 を  $130$  に設定、熔融混練ゾーンのバレル設定温度 C5 ~ C7 まで全て  $270$ 、熔融搬送ゾーンのバレル設定温度 C8 ~ C12 を全て  $270$  に設定して、ダイヘッド部を  $280$  に設定して、ダイノズルへの窒素吹付けは行わず、C11 パレル上部開口部にベント真空ラインを接続したベントポートを設置して、ベント真空度  $7.998 \text{ kPa}$  ( $60 \text{ Torr}$ ) として、更に、第一供給口上部の集合ホッパー内の酸素濃度を  $1.8 \text{ vol}\%$  になるように設定した以外は、前記の実施例 6 と同様な条件で熔融混練して押出して樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物の評価結果を下記表 1 に示す。

【0096】

[実施例 8]

(A-1) 50 質量%と、(B-1) 29.5 質量%と、(C-1) 20 質量%と、(D-1) 0.5 質量%とを、固体搬送ゾーンのバレル設定温度(第一供給口ホッパー下バレル C0 は水冷のため除く) C1 ~ C6 までの全てを  $150$  に設定、第一供給口上部の集合ホッパー内の酸素濃度を  $2.7 \text{ vol}\%$  になるように設定した以外は、前記の実施例 3 と同様な条件で熔融混練して押出して樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物の評価結果を下記表 1 に示す。

【0097】

[実施例 9]

(A-1) 65 質量%と、(B-1) 20 質量%と、(C-1) 14 質量%と、(D-1) 0.5 質量%と、カーボンブラック 0.5 質量%とを、前記の実施例 1 に記載の二軸押出機を用いて最上流部から供給して押出した。その際、押出機全体のバレル長さ(第一供給口ホッパー下バレルも含む)を  $100\%$  とした場合の、固体搬送ゾーン(第一供給口

10

20

30

40

50

ホッパー下バレルも含む)のバレル長さを46.2%、残りの熔融混練ゾーンと熔融搬送ゾーンのバレル長さを53.8%(内、熔融混練ゾーンのバレル長さ:38.5%)とし、固体搬送ゾーンのバレル設定温度(第一供給口ホッパー下バレルC0は水冷のため除く)C1~C5までの内、C1を120、C2~C4を150、C5を180に設定、熔融混練ゾーンのバレル設定温度C6~C10を全て280、熔融搬送ゾーンのバレル設定温度C11~C12の内、C11を280、C12を300に設定して、ダイヘッド部を310に設定して、ダイノズルへの窒素吹付けは行わず、C11バレル上部開口部にベント真空ラインを接続したベントポートを設置して、ベント真空度7.998kPa(60Torr)として、第一供給口上部の集合ホッパー内の酸素濃度を2.0vol%になるように設定した以外は、実施例1と同様な条件で熔融混練して押出して樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物の評価結果を下記表1に示す。

10

【0098】

[実施例10]

(C-1)14質量%の内の4質量%を、ポリオレフィン系樹脂成分のタフマーP0680Jに置き換えた以外は、実施例9と同様な条件で熔融混練して押出して樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物の評価結果を下記表1に示す。

【0099】

[実施例11]

固体搬送ゾーンのバレル設定温度の内、C6を230に設定した以外は、実施例3と同様な条件で熔融混練して押出して樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物の評価結果を下記表1に示す。

20

【0100】

[実施例12]

固体搬送ゾーンのバレル設定温度の内、C5を250に設定した以外は、実施例9と同様な条件で熔融混練して押出して樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物の評価結果を下記表1に示す。

【0101】

[比較例1]

押出機全体のバレル長さ(第一供給口ホッパー下バレルも含む)を100%とした場合の、固体搬送ゾーン(第一供給口ホッパー下バレルも含む)のバレル長さを23.1%、残りの熔融混練ゾーンと熔融搬送ゾーンのバレル長さを76.9%(内、熔融混練ゾーンのバレル長さ:38.5%)とし、固体搬送ゾーンのバレル設定温度(第一供給口ホッパー下バレルC0は水冷のため除く)C1~C2までの内、C1を120、C2を180に設定、熔融混練ゾーンのバレル設定温度C3~C7を全て280、熔融搬送ゾーンのバレル設定温度C8~C12の内、C8~C11を280、C12を300に設定した以外は、実施例9と同様な条件で熔融混練して押出して樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物の評価結果を下記表1に示す。

30

【0102】

[比較例2]

固体搬送ゾーンのバレル設定温度(第一供給口ホッパー下バレルC0は水冷のため除く)C1~C5までの内、C1を230、C2~C4を250、C5を280に設定して、第一供給口上部の集合ホッパー内の酸素濃度を0.5vol%になるように設定した以外は、実施例9と同様な条件で熔融混練して押出して樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物の評価結果を下記表1に示す。

40

【0103】

[比較例3]

押出機全体のバレル長さ(第一供給口ホッパー下バレルも含む)を100%とした場合の、固体搬送ゾーン(第一供給口ホッパー下バレルも含む)のバレル長さを61.5%、残りの熔融混練ゾーンと熔融搬送ゾーンのバレル長さを38.5%(内、熔融混練ゾーンのバレル長さ:15.4%)とし、固体搬送ゾーンのバレル設定温度(第一供給口ホッパ

50

ー下バレルC0は水冷のため除く)C1~C7までの内、C1~C3までを120、C4~C6までを150、C7を180に設定、熔融混練ゾーンのバレル設定温度C8~C9を全て280、熔融搬送ゾーンのバレル設定温度C10~C12の内、C10、C11を280、C12を300に設定して、第一供給口上部の集合ホッパー内の酸素濃度を0.5vol%になるように設定した以外は、実施例9と同様な条件で熔融混練して押出して樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物の評価結果を下記表1に示す。

【0104】

[比較例4]

第一供給口上部の集合ホッパー内の酸素濃度を4.5vol%になるように設定した以外は、実施例9と同様な条件で熔融混練して押出して樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物の評価結果を下記表1に示す。

10

【0105】

[比較例5]

ダイノズルへの窒素吹付けを流量20L/minで行い、C11バレル上部開口部に窒素注入ラインとガス抜き部とを設けたベントポートを設置して、押出中に窒素注入ラインから20L/minの流量で窒素吹込みを行なった以外は、比較例2と同様な条件で熔融混練して押出して樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物の評価結果を下記表1に示す。

【0106】

[比較例6]

固体搬送ゾーンのバレル設定温度の内、C4、C5を250に設定した以外は、実施例9と同様な条件で熔融混練して押出して樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物の評価結果を下記表1に示す。

20

【0107】

30

40

50

【表 1】

樹脂組成物の製造方法	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
	成分(A)	100	70	50	50	50	30	15	50	65	65	50	65	65	65	65	65	65
成分(B)			30	30	30	30	65	29.5	20	20	30	20	20	20	20	20	20	20
成分(C)			20	20	20	20	20	20	14	10	20	14	14	14	14	14	14	14
成分(D)								0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
その他									0.5	0.5								
樹脂組成物の製造方法										4								
合計	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
押出機全体のハレル長さを100%としたときの 固体搬送ゾーンの長さ	38.5	46.2	53.8	53.8	53.8	53.8	38.5	53.8	46.2	46.2	53.8	46.2	23.1	46.2	61.5	46.2	46.2	46.2
押出機全体のハレル長さを100%としたときの 溶融搬送ゾーンの長さ	38.5	30.8	30.8	30.8	30.8	30.8	23.1	30.8	38.5	38.5	30.8	38.5	38.5	38.5	15.4	38.5	38.5	38.5
固体搬送ゾーンのハレル設定温度	180	180	50-140	50-140	50-140	50-140	50-130	150	120-180	120-180	50-230	120-250	120-180	230-280	120-180	230-280	230-280	120-250
固体搬送ゾーン(第一供給口が設けられた ハレルを除く)のハレル長さを100%としたときの 設定温度50~190℃のハレルの長さ	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	83	80	100	0	100	100	0	60
溶融搬送ゾーンのハレル設定温度	290	290	280	280	280	280	270	280	280	280	280	280	280	280	280	280	280	280
溶融搬送ゾーンのハレル設定温度	290-320	290-310	280	280	280	280	270	280	280-300	280-300	280	280-300	280-300	280-300	280-300	280-300	280-300	280-300
ダイノズルへの窒素吹付	有	有	無	有	有	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	有
ベントポートへの窒素置換	有	有	無	有	有	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	有
トップフィード部集合ホッパー内部の酸素濃度	0.5	0.5	1.0	1.0	1.0	1.5	1.8	2.7	2.0	2.0	1.0	2.0	2.0	0.5	0.5	4.5	0.5	2.0
vol%	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500
rpm	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
スクレイヤー回転数	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
メヤニ	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
生産安定性	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ストランド引き取り安定性	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
引張強度	MPa	82	—	75	75	72	80	75	80	68	75	75	77	76	57	74	75	76
引張伸び	%	96	—	17	29	40	15	43	34	46	15	27	4	10	2	5	11	14
熱安定性	%	—	—	65	75	78	—	77	75	82	63	70	36	45	35	46	48	54

—: 未測定

10

20

30

40

【0108】

表 1 に示すように、実施例 1 ~ 12 の樹脂組成物は、いずれも本願の請求範囲に記載の製造方法によって製造されており、2 時間に及び押出生産時に、ダイノズルにメヤニの発生は認められず、ストランド引き取り安定性も良好で、ストランド切れはまったく見られなかった。

実施例 4 はダイノズル部の、穴から樹脂が排出する箇所への窒素ガスの吹付を行っているが、行っていない実施例 3 と比較して、引張伸びや、エージング後引張強度保持率が優れる傾向が見られた。

実施例 5 は、更にベントポート内に窒素ガスの吹込みを行っているが、実施例 4 と比較

50

して更に、引張伸度、エージング後引張強度保持率が優れる傾向であった。

実施例 8 は、本願の製法に加えて、樹脂組成物に酸化防止剤成分（C）を配合することで、押出時に樹脂の酸化劣化がより一層抑制されて、更に引張伸度やエージング後引張強度保持率が優れる傾向が見られた。

実施例 9 は、樹脂組成物に着色剤（カーボンブラック）を配合しても、本願製法により生産安定性や樹脂性能に影響を及ぼさず、良好な性能の樹脂組成物が得られた。

実施例 10 は、5 質量%以内であれば、ポリオレフィン系樹脂成分が配合されても、生産安定性や物性の低下等の影響は受けず、むしろ引張伸度や、エージング後引張強度保持率は優れる傾向が見られた。

実施例 11、12 は、いずれも固体搬送ゾーンのバレル長さと設定温度が本願の請求範囲内であり、物性も良好であるが、固体搬送ゾーンのうち前記第一供給口が設けられたバレルを除くバレル長さにおいて、設定温度が 50 ~ 190 のバレルの長さを 75 ~ 100 % 未満の範囲にすることで、当該長さが 100 % の場合と比較して、成形品の靱性や熱安定性が若干低下する傾向が見られた。

10

一方、比較例 1 ~ 6 は、いずれも樹脂組成物が、本願製法の請求範囲から外れた製法で生産されているため、生産安定性、物性、共に十分ではなかった。

比較例 1 は固体搬送ゾーンの長さが短く、また、比較例 2 は固体搬送ゾーンのバレル設定温度が高く、いずれも本願の請求範囲外であるため、生産時にメヤニの発生、成長が見られて、生産安定性、物性、共に十分ではなかった。

比較例 3 は、固体搬送ゾーンの長さが長すぎて本願の請求範囲外となり、樹脂組成物中に未溶融物が見られて、ストランド引き取り安定性、物性が十分ではなかった。

20

比較例 4 は、集合ホッパー内部の酸素濃度が高く、本願製法の請求範囲外となり、生産時にメヤニの発生、成長が見られて、生産安定性、物性、共に十分ではなかった。

比較例 5 は、比較例 2 と同様、固体搬送ゾーンのバレル設定温度が高く、本願の請求範囲外であり、ダイノズルへの窒素吹付やベントポートへの窒素吹込みを実施したため、メヤニの成長は抑制されて、ストランド引き取りは最後まで安定であったが、生産時にメヤニの発生は認められ、かつ物性が十分ではなかった。

比較例 6 は、固体搬送ゾーンの設定温度が本願の請求範囲外であるため、ストランド引き取りは最後まで安定であったが、生産時にメヤニの発生が認められた。また、物性も十分ではなかった。

30

#### 【産業上の利用可能性】

#### 【0109】

本発明の製造方法によって、押出時に押出機バレル内で発生するポリフェニレンエーテル樹脂の劣化物の発生や、ダイノズル周辺のメヤニの発生が著しく抑制されて、押出生産安定性が改善されると共に、異物の混入が少ないことから、靱性の良好なポリフェニレンエーテル系樹脂組成物が安定的に量産可能であり、得られた樹脂組成物は家電 OA 機器部品や、電機電子機器、自動車用途、各種工業製品等に良好に利用可能である。

40

50

## フロントページの続き

## (51)国際特許分類

F I

C 0 8 L 25/04 (2006.01)	C 0 8 L 25/04
C 0 8 L 71/12 (2006.01)	C 0 8 L 71/12
C 0 8 L 101/00 (2006.01)	C 0 8 L 101/00

## (56)参考文献

特開 2 0 0 2 - 2 9 2 6 2 6 ( J P , A )  
特表 2 0 0 6 - 5 2 3 5 5 8 ( J P , A )  
特開 2 0 1 8 - 0 4 8 2 2 7 ( J P , A )  
国際公開第 2 0 0 9 / 1 1 9 6 2 4 ( W O , A 1 )  
国際公開第 2 0 1 1 / 0 5 8 8 6 1 ( W O , A 1 )  
国際公開第 2 0 1 2 / 0 4 6 3 0 8 ( W O , A 1 )  
国際公開第 2 0 1 2 / 1 7 6 7 9 8 ( W O , A 1 )

## (58)調査した分野 (Int.Cl., D B 名)

B 2 9 B 7 / 0 0 - 1 5 / 0 6  
B 2 9 C 3 1 / 0 0 - 3 1 / 1 0  
3 7 / 0 0 - 3 7 / 0 4  
7 1 / 0 0 - 7 1 / 0 2  
C 0 8 J 3 / 0 0 - 3 / 2 8  
9 9 / 0 0  
C 0 8 L 2 3 / 0 0  
C 0 8 L 2 5 / 0 4  
C 0 8 L 7 1 / 1 2  
C 0 8 L 1 0 1 / 0 0