

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4600015号
(P4600015)

(45) 発行日 平成22年12月15日(2010.12.15)

(24) 登録日 平成22年10月8日(2010.10.8)

(51) Int.Cl.	F I	
CO8L 77/00	(2006.01)	CO8L 77/00
CO8L 67/00	(2006.01)	CO8L 67/00
CO8L 81/02	(2006.01)	CO8L 81/02
CO8J 3/20	(2006.01)	CO8J 3/20
CO8L 13/00	(2006.01)	CO8L 13/00

請求項の数 7 (全 22 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2004-349558 (P2004-349558)	(73) 特許権者	000003159
(22) 出願日	平成16年12月2日(2004.12.2)		東レ株式会社
(65) 公開番号	特開2005-187809 (P2005-187809A)		東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号
(43) 公開日	平成17年7月14日(2005.7.14)	(74) 代理人	100066865
審査請求日	平成19年11月30日(2007.11.30)		弁理士 小川 信一
(31) 優先権主張番号	特願2003-403085 (P2003-403085)	(74) 代理人	100066854
(32) 優先日	平成15年12月2日(2003.12.2)		弁理士 野口 賢照
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(74) 代理人	100117938
			弁理士 佐藤 謙二
(出願人による申告) 国等の委託研究の成果に係る特許出願(平成15年度 独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構精密高分子技術プロジェクト委託研究、産業活力再生特別措置法第30条の適用を受けるもの)		(74) 代理人	100129252
			弁理士 昼間 孝良
		(74) 代理人	100138287
			弁理士 平井 功
		(74) 代理人	100155033
			弁理士 境澤 正夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 樹脂組成物およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂から選ばれる少なくとも1種の熱可塑性樹脂(A)およびエポキシ基、酸無水物基、オキサゾリン基から選ばれる少なくとも1種の反応性官能基を有する樹脂(B)を配合比が重量比50/50~80/20で配合してなる樹脂組成物であって、下記(I)または(II)のどちらかに示す構造が形成されていることを特徴とする樹脂組成物。

(I) (A)が連続相、(B)が分散相を形成し、さらにこれらの連続相および分散相中に熱可塑性樹脂(A)および反応性官能基を有する樹脂(B)との反応により生成した化合物よりなる平均粒子径300nm以下の微粒子が存在する。

(II) (A)および(B)ともに連続相を形成し、さらにこれらの両連続相中に熱可塑性樹脂(A)および反応性官能基を有する樹脂(B)との反応により生成した化合物よりなる平均粒子径300nm以下の微粒子が存在する。

【請求項2】

微粒子の平均粒子径が1nm~300nmである請求項1に記載の樹脂組成物。

【請求項3】

反応性官能基を有する樹脂(B)が反応性官能基を有するゴム質重合体である請求項1又は2に記載の樹脂組成物。

【請求項4】

二軸押出機のスクリュウ長さをL、スクリュウ直径をDとすると、 $L/D > 4.5$ の二軸

押出機を使用してポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂から選ばれる少なくとも1種の熱可塑性樹脂(A)とエポキシ基、酸無水物基、オキサゾリン基から選ばれる少なくとも1種の反応性官能基を有する樹脂(B)とを配合比が重量比50/50~80/20で熔融混練する請求項1~3のいずれかに記載の樹脂組成物の製造方法。

【請求項5】

L/Dが5.7以上の二軸押出機を使用する請求項4記載の樹脂組成物の製造方法。

【請求項6】

請求項1~3のいずれかに記載の樹脂組成物からなる成形品。

【請求項7】

請求項1~3のいずれかに記載の樹脂組成物からなるフィルムまたはシート。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、耐衝撃性と剛性等、相反する特性のバランスに優れ、変形後の外観を損なうことの少ない樹脂組成物であり、構造材料や機能材料として有用に用いることができる、高度に構造制御された樹脂組成物およびその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、高分子材料の性能・機能に関する要求が日増しに高まっており、特に、相反する特性の高度なバランスが求められている。例えば、自動車用材料に要求される耐衝撃性と剛性の両立、軽量化と強度の両立、電気・電子機器用材料の小型化に伴う耐衝撃性と耐熱性の両立など、枚挙に暇がない。また、要求特性についても産業の発展に伴い実に多様化しており、単独の高分子で対応することは殆ど困難な状況である。そこで近年、複数のポリマーによるポリマーアロイの手法が高分子材料開発における主流となっている。特に、現在ではモルフォロジーの高度な制御により飛躍的な特性の向上を達成しようという試みが活発化している。

【0003】

例えば、ポリプロピレン樹脂からなる連続相中に、ゴム成分からなる分散相を形成し、さらに変性ポリプロピレン樹脂と、該変性ポリプロピレンと反応可能な化合物を上記分散相中に存在させることにより、耐衝撃性と曲げ弾性率を両立させる方法が開示されている(特許文献1参照)。また、(メタ)アクリル系重合体成分を連続相、変性ウレタンエラストマー成分を分散相とし、該分散相は(メタ)アクリル系重合体成分の一部を複合包括したミクロ相分離構造を有しており、少なくとも一部の(メタ)アクリル系重合体成分と、少なくとも一部の変性ウレタンエラストマー成分とが化学結合しているモルフォロジーを形成させることにより、耐候性、透明性、耐擦傷性、剛性を犠牲にすることなく、耐衝撃性を改良する方法が開示されている(特許文献2参照)。また、ポリプロピレン系樹脂からなる連続相およびゴム状重合体からなる分散相中に、水素添加ブロック共重合体をそれぞれ分散させることにより、耐衝撃性、脆化温度、剛性、表面硬度、引っ張り破断伸びをバランス良く向上させる方法が開示されている(特許文献3参照)。

また、高分子材料の中でも特にエンジニアリングプラスチックは、優れた耐熱性、機械特性、耐衝撃特性を有することから、構造材料や機能材料など各種の工業分野において広く使用されている。

【0004】

例えば、代表的なエンジニアリングプラスチックであるポリアミド樹脂や、ポリブチレンテレフタレート樹脂についても、それぞれ単独で用いるだけでは、使用可能な用途が限られることから、他の樹脂とのアロイによる改良、特に近年ではモルフォロジーの制御による改良が多く行われている。

【0005】

モルフォロジーの制御による特性の向上の例としては、ポリアミド樹脂からなる連続相

10

20

30

40

50

と、該連続相に分散された、 、 -不飽和カルボン酸で変性されたポリオレフィンからなる粒子状の分散相とからなり、該分散相の数平均粒子径と、その分布を制御することにより、衝撃強度と表面剥離強度を向上させる方法が開示されている（特許文献4参照）。また、ポリアミド樹脂からなる連続相中に、変性ポリオレフィンおよび未変性ポリオレフィンをコア-シェル型粒子構造の分散相として存在させることにより、低吸水性、寸法安定性、剛性、靱性および成形性をバランスよく向上させる方法が開示されている（特許文献5参照）。

【0006】

また、ポリブチレンテレフタレート樹脂を連続相中として、変性熱可塑性エラストマーからなる分散相の平均粒子間の距離を制御することにより、耐衝撃性を向上させる方法が開示されている（特許文献6参照）。

【特許文献1】特開平08-183887号公報

【特許文献2】特開2000-319475号公報

【特許文献3】特開2001-106844号公報

【特許文献4】特開平9-31325号公報

【特許文献5】特開平9-59438号公報

【特許文献6】特開平7-166041号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら特許文献1および2に記載の方法では、連続相における高度な構造制御が施されていないため、耐衝撃性の効果は不十分である。また、特許文献3に記載の方法では、ゴム状重合体の分散サイズについての制御は行われておらず、上記特性のバランスについて十分とはいえない。特許文献4および6に記載の方法では、基本的な相構造は単純な海島構造であり、衝撃強度が向上しても、剛性、耐熱性等その他の特性が低下するという問題がある。特許文献5に記載の方法では、連続相における高度な構造制御が施されておらず、低吸水性、寸法安定性、剛性、靱性等の改良効果は必ずしも十分であるとはいえない。また、これらの発明は、外装用に使用される場合には、外力に対する変形後に、白化により外観を損ねる等の問題点も有しており、これらに対応可能な新たな技術が求められている。

【0008】

本発明は、耐衝撃性と剛性等、相反する特性のバランスに優れ、変形後の外観を損なうことの少ない樹脂組成物であり、構造材料や機能材料として有用に用いることができる、高度に構造制御された樹脂組成物を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、反応性官能基を有する樹脂を配合し、特定の相構造を有する樹脂組成物が、上記特性を有することを見だし本発明を完成させるに至った。

【0010】

すなわち本発明は、下記の(1)~(7)からなる。

【0011】

(1) ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂から選ばれる少なくとも1種の熱可塑性樹脂(A)およびエポキシ基、酸無水物基、オキサゾリン基から選ばれる少なくとも1種の反応性官能基を有する樹脂(B)を配合比が重量比50/50~80/20で配合してなる樹脂組成物であって、下記(I)または(II)のどちらかに示す構造が形成されていることを特徴とする樹脂組成物。

【0012】

(I) (A)が連続相、(B)が分散相を形成し、さらにこれらの連続相および分散相中に熱可塑性樹脂(A)および反応性官能基を有する樹脂(B)との反応により生成した化

10

20

30

40

50

合物よりなる平均粒子径300nm以下の微粒子が存在する。

【0013】

(II)(A)および(B)ともに連続相を形成し、さらにこれらの両連続相中に熱可塑性樹脂(A)および反応性官能基を有する樹脂(B)との反応により生成した化合物よりなる平均粒子径300nm以下の微粒子が存在する。

【0015】

(2) 微粒子の平均粒子径が1nm~300nmである上記(1)に記載の樹脂組成物。

【0017】

(3) 反応性官能基を有する樹脂(B)が反応性官能基を有するゴム質重合体である上記(1)又は(2)に記載の樹脂組成物。

10

【0020】

(4) 二軸押出機のスクリー長さをL、スクリー直径をDとすると、 $L/D > 45$ の二軸押出機を使用してポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂から選ばれる少なくとも1種の熱可塑性樹脂(A)とエポキシ基、酸無水物基、オキサゾリン基から選ばれる少なくとも1種の反応性官能基を有する樹脂(B)とを配合比が重量比50/50~80/20で溶融混練する上記(1)~(3)のいずれかに記載の樹脂組成物の製造方法。

(5) L/D が57以上の二軸押出機を使用する上記(4)に記載の樹脂組成物の製造方法。

20

【0021】

(6) 上記(1)~(3)のいずれかに記載の樹脂組成物からなる成形品。

【0022】

(7) 上記(1)~(3)のいずれかに記載の樹脂組成物からなるフィルムまたはシート。

【発明の効果】

【0023】

本発明は、高度に構造制御を行うことにより、耐衝撃性と剛性等、相反する特性のバランスに優れ、しかも変形後の外観を損なうことの少ない樹脂組成物が得られ、機械構成品、電気電子部品または自動車部品等の構造材料や機能材料として有用に用いることができる。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0024】

以下、本発明をさらに詳細に説明する。

【0025】

本発明の樹脂組成物は、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂から選ばれる少なくとも1種の熱可塑性樹脂(A)およびエポキシ基、酸無水物基、オキサゾリン基から選ばれる少なくとも1種の反応性官能基を有する樹脂(B)を配合比が重量比50/50~80/20で配合してなる樹脂組成物であって、(I)(A)が連続相、(B)が分散相を形成し、これらの連続相および分散相中に熱可塑性樹脂(A)および反応性官能基を有する樹脂(B)との反応により生成した化合物よりなる平均粒子径300nm以下の微粒子が存在する構造、あるいは(II)(A)および(B)ともに連続相を形成し、これらの両連続相中に熱可塑性樹脂(A)および反応性官能基を有する樹脂(B)との反応により生成した化合物よりなる平均粒子径300nm以下の微粒子が存在する構造が形成されていることを特徴とする。

40

【0026】

(I)の場合に、連続相は熱可塑性樹脂(A)で構成されている。また分散相は反応性官能基を有する樹脂(B)により構成される。

【0027】

本発明の平均粒子径が300nm以下の微粒子については、連続相および分散相あるい

50

は両連続相以外に、連続相と分散相の界面あるいは両連続相の界面に存在していてもよい。また該微粒子を構成する物質は、連続相および分散相の界面あるいは両連続層の界面において熱可塑性樹脂(A)と反応性官能基を有する樹脂(B)との反応により生成した化合物である。この化合物は剪断場等の外場の影響を受けて界面から連続相および分散相中、あるいは両連続相に移動し、移動した相との親和性の高いセグメントが外側に向いた、いわゆるミセルの形態として存在する。

【0028】

このような分散構造は、例えば透過型電子顕微鏡観察等により確認することができる。透過型電子顕微鏡観察により確認が可能な倍率は通常透過型電子顕微鏡観察で観察される倍率であり、微粒子の大きさにより異なるが、本発明の場合5000倍～100000倍の範囲で使用され、特に微粒子の大きさが100nm以下の場合、10000倍～100000倍の範囲で使用される。

10

【0029】

分散層の平均粒子径は微粒子を含有することが可能な大きさであれば特に制限されないが、耐衝撃性等の観点から、100～1000nmが好ましく、より好ましくは100～500nmであり、100～200nmであればさらに好ましい。

【0030】

平均粒子径が300nm以下の微粒子の平均粒子径は好ましくは1～300nmであるが、変形後の外観を損ねないためには、5～100nmの範囲がより好ましく、10～20nmの範囲であればさらに好ましい。

20

【0031】

本発明で用いる熱可塑性樹脂(A)とは、加熱溶融により成形可能な樹脂であり、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂から選ばれる少なくとも1種の樹脂である。

【0032】

上記に示した熱可塑性樹脂の中で、とりわけポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂は末端基の反応性が高く、最も好ましく用いられる。

【0033】

上記ポリアミド樹脂とは、アミド結合を有する高分子からなる樹脂のことであり、アミノ酸、ラクタムあるいはジアミンとジカルボン酸を主たる原料とするものである。その原料の代表例としては、6-アミノカブロン酸、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸、パラアミノメチル安息香酸などのアミノ酸、-カプロラクタム、-ラウロラクタムなどのラクタム、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、2-メチルペンタメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、2,2,4-ノルボルネンジアミン、4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、5-メチルノナメチレンジアミン、メタキシレンジアミン、パラキシレンジアミン、1,3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1,4-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1-アミノ-3-アミノメチル-3,5,5-トリメチルシクロヘキサン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン、ビス(3-メチル-4-アミノシクロヘキシル)メタン、2,2-ビス(4-アミノシクロヘキシル)プロパン、ビス(アミノプロピル)ピペラジン、アミノエチルピペラジンなどの脂肪族、脂環族、芳香族のジアミン、およびアジピン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、テレフタル酸、イソフタル酸、2-クロロテレフタル酸、2-メチルテレフタル酸、5-メチルイソフタル酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸などの脂肪族、脂環族、芳香族のジカルボン酸が挙げられ、本発明においては、これらの原料から誘導されるポリアミドホモポリマーまたはコポリマーを各々単独または混合物の形で用いることができる。

30

40

【0034】

本発明において、特に有用なポリアミド樹脂は、200以上の結晶融解温度を有する耐熱性や強度に優れたポリアミド樹脂であり、具体的な例としてはポリカプロアミド(ポ

50

リアミド6)、ポリヘキサメチレンアジパミド(ポリアミド66)、ポリテトラメチレンアジパミド(ポリアミド46)、ポリヘキサメチレンセバカミド(ポリアミド610)、ポリヘキサメチレンドデカミド(ポリアミド612)、ポリヘキサメチレンアジパミド/ポリヘキサメチレンテレフタルアミドコポリマー(ポリアミド66/6T)、ポリヘキサメチレンアジパミド/ポリヘキサメチレンイソフタルアミドコポリマー(ポリアミド66/6I)、ポリヘキサメチレンアジパミド/ポリヘキサメチレンテレフタルアミド/ポリヘキサメチレンイソフタルアミドコポリマー(ポリアミド66/6T/6I)、ポリキシリレンアジパミド(ポリアミドXD6)およびこれらの混合物ないし共重合体などが挙げられる。

【0035】

とりわけ好ましいものとしては、ポリアミド6、ポリアミド66、ポリアミド610、ポリアミド6/66コポリマー、ポリアミド6/12コポリマーなどの例を挙げることができ、更にこれらのポリアミド樹脂を成形性、耐熱性、靱性、表面性などの必要特性に応じて混合物として用いることも実用上好適であるが、これらの中でポリアミド6が最も好ましい。

【0036】

これらポリアミド樹脂の重合度には特に制限がなく、1%の濃硫酸溶液中、25で測定した相対粘度が、1.5~5.0の範囲、特に2.0~4.0の範囲のものが好ましい。また、前記ポリエステル樹脂とは、主鎖にエステル結合を有する高分子からなる熱可塑性樹脂のことであり、ジカルボン酸(あるいは、そのエステル形成性誘導体)とジオール(あるいはそのエステル形成性誘導体)とを主成分とする縮合反応により得られる重合体ないしは共重合体、あるいはこれらの混合物が挙げられる。

【0037】

上記ジカルボン酸としてはテレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、1,5-ナフタレンジカルボン酸、ビス(p-カルボキシフェニル)メタン、アントラセンジカルボン酸、4,4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸などの芳香族ジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、ドデカンジオン酸などの脂肪族ジカルボン酸、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸などの脂環式ジカルボン酸およびこれらのエステル形成性誘導体などが挙げられる。またジオール成分としては炭素数2~20の脂肪族グリコールすなわち、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、デカメチレングリコール、シクロヘキサンジメタノール、シクロヘキサジオールなど、あるいは分子量400~6000の長鎖グリコール、すなわちポリエチレングリコール、ポリ-1,3-プロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどおよびこれらのエステル形成性誘導体などが挙げられる。

【0038】

これらの重合体ないしは共重合体の好ましい例としては、ポリブチレンテレフタレート、ポリブチレン(テレフタレート/イソフタレート)、ポリブチレン(テレフタレート/アジペート)、ポリブチレン(テレフタレート/セバケート)、ポリブチレン(テレフタレート/デカンジカルボキシレート)、ポリブチレンナフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン(テレフタレート/イソフタレート)、ポリエチレン(テレフタレート/アジペート)、ポリエチレン(テレフタレート/5-ナトリウムスルホイソフタレート)、ポリブチレン(テレフタレート/5-ナトリウムスルホイソフタレート)、ポリエチレンナフタレート、ポリシクロヘキサンジメチレンテレフタレートなどが挙げられ、ポリエステル組成物の成形性からポリブチレンテレフタレート、ポリブチレン(テレフタレート/アジペート)、ポリブチレン(テレフタレート/デカンジカルボキシレート)、ポリブチレンナフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン(テレフタレート/アジペート)、ポリエチレンナフタレート、ポリシクロヘキサンジメチレンテレフタレートなどが特に好ましく、最も好ましいのはポリブチレンテレフタレート(ポリブチ

10

20

30

40

50

レンテレフタレート樹脂)である。

【0039】

また、ポリブチレンテレフタレート樹脂は、o-クロロフェノール溶媒を用いて25で測定した固有粘度が0.36~1.60、特に0.52~1.25の範囲にあるものが好適である。また、固有粘度の異なるポリブチレンテレフタレート樹脂を併用しても良く、固有粘度が0.36~1.60の範囲にあることが好ましい。

【0040】

更に、これらポリブチレンテレフタレート樹脂は、m-クレゾール溶液をアルカリ溶液で電位差滴定して求めたCOOH末端基量が1~50eq/t(ポリマ1トン当りの末端基量)の範囲にあるものが耐久性、異方性抑制効果の点から好ましく使用できる。

10

【0041】

本発明の反応性官能基を有する樹脂(B)とは、反応性官能基を分子鎖中に有する樹脂のことである。

【0042】

本発明の反応性官能基を有する樹脂(B)のベースとなる樹脂としては、特に制限されないが、例えばポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、ポリフェニレンオキシド樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリアセタール樹脂、四フッ化ポリエチレン樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリエーテルケトン樹脂、ポリチオエーテルケトン樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリスチレン樹脂やABS樹脂等のスチレン系樹脂、ゴム質重合体、ポリアルキレンオキサイド樹脂等から選ばれる、前述の熱可塑性樹脂(A)とは異なる少なくとも1種以上の樹脂として用いることが出来る。中でも反応性官能基の導入の容易さから、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、スチレン系樹脂、ゴム質重合体が好ましく、さらに耐衝撃特性・韌性改良効果の観点から、ゴム質重合体がより好ましい。

20

【0043】

ここで、言うゴム質重合体とは、一般的にガラス転移温度が室温(23)より低い重合体を含有し、分子間の一部が共有結合・イオン結合・ファンデルワールス力・絡み合い等により、互いに拘束されている重合体のことを指す。例えば、ポリブタジエン、ポリイソプレン、スチレン-ブタジエンのランダム共重合体およびブロック共重合体、該ブロック共重合体の水素添加物、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、ブタジエン-イソブレン共重合体などのジエン系ゴム、エチレン-プロピレンのランダム共重合体およびブロック共重合体、エチレン-ブテンのランダム共重合体およびブロック共重合体、エチレンと-オレフィンとの共重合体、エチレン-メタクリレート、エチレン-ブチルアクリレートなどのエチレン-不飽和カルボン酸エステルとの共重合体、アクリル酸エステル-ブタジエン共重合体、例えばブチルアクリレート-ブタジエン共重合体などのアクリル系弾性重合体、エチレン-酢酸ビニルなどのエチレンと脂肪酸ビニルとの共重合体、エチレン-プロピレン-エチリデンノルボルネン共重合体、エチレン-プロピレン-ヘキサジエン共重合体などのエチレン-プロピレン非共役ジエン3元共重合体、ブチレン-イソプレン共重合体、塩素化ポリエチレン、ポリアミドエラストマ、ポリエステルエラストマなどの熱可塑性エラストマなどが好ましい例として挙げられる。これらの中でも熱可塑性樹脂(A)としてポリアミド樹脂やポリブチレンテレフタレートを用いる場合には、相溶性の観点から、エチレン-不飽和カルボン酸エステルとの共重合体が好ましく用いられる。

30

40

【0044】

エチレン-不飽和カルボン酸エステル共重合体における不飽和カルボン酸エステルとは、アクリレート好ましくはアクリル酸とアルコールとのエステルである。不飽和カルボン酸エステルの具体的な例としては、エチルアクリレート、メチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ステアリルアクリレート等のアクリル酸エステルが挙げられる。共重合体中のエチレン成分とアクリレート成分の重量比は特に制限は無いが、好ましくは10:1~1:10、より好ましくは5:1~1:5の範囲である。

50

【 0 0 4 5 】

エチレン - 不飽和カルボン酸エステル共重合体の数平均分子量は特に制限されないが、流動性、機械的特性の観点から 1 0 0 0 ~ 5 0 0 0 0 の範囲が好ましい。

【 0 0 4 6 】

本発明における反応性官能基とは、熱可塑性樹脂 (A) 中に存在する官能基と互いに反応するものであり、酸無水物基、エポキシ基、オキサゾリン基から選ばれる少なくとも 1 種が挙げられる。これらエポキシ基、酸無水物基、オキサゾリン基は反応性が高く、しかも分解、架橋などの副反応が少ない。

【 0 0 4 7 】

上記記載の酸無水物基における酸無水物とは、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水エンディック酸、無水シトラコン酸、1 - ブテン - 3, 4 - ジカルボン酸無水物等を挙げることができる。これらは 2 種類以上同時に併用しても差し支えない。このうち、無水マレイン酸、無水イタコン酸が好適に用いられる。

10

【 0 0 4 8 】

酸無水物基をゴム質重合体に導入する方法としては、通常公知の技術で行うことができ、特に制限はないが、例えば、酸無水物とゴム質重合体の原料である単量体とを共重合する方法、酸無水物をゴム質重合体にグラフトさせる方法などを用いることができる。

【 0 0 4 9 】

また、エポキシ基をゴム質重合体に導入する方法としては、通常公知の技術で行うことができ、特に制限はないが、例えば、エポキシ基を有するビニル系単量体をゴム質重合体の原料である単量体と共重合する方法、上記官能基を有する重合開始剤または連鎖移動剤を用いてゴム質重合体を重合する方法、エポキシ化合物をゴム質重合体にグラフトさせる方法などを用いることができる。

20

【 0 0 5 0 】

エポキシ基を有するビニル系単量体としては、例えばアクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、エタクリル酸グリシジル、イタコン酸グリシジルなどの、 - 不飽和酸のグリシジルエステル化合物を挙げることができる。

【 0 0 5 1 】

また、オキサゾリン基をゴム質重合体に導入する方法としては、通常公知の技術で行うことができ、特に制限はないが、例えば 2 - イソプロペニル - オキサゾリン、2 - ビニル - オキサゾリン、2 - アクロイル - オキサゾリン、2 - スチリル - オキサゾリンなどのオキサゾリン基を有するビニル系単量体をゴム質重合体の原料である単量体と共重合する方法などを用いることができる。

30

【 0 0 5 2 】

反応性官能基を有する樹脂 (B) における、一分子鎖当りの官能基の数については、特に制限はないが通常 1 ~ 1 0 個が好ましく、架橋等の副反応を少なくする為に 1 ~ 5 個が好ましい。また、官能基を全く有さない分子が含まれていても構わないが、その割合は少ない程好ましい。

【 0 0 5 3 】

本発明における熱可塑性樹脂 (A) と反応性官能基を有する樹脂 (B) との配合比は、機械的特性の改良の為に、重量比 ((A) の重量) / ((B) の重量) が 5 0 / 5 0 ~ 8 0 / 2 0 の範囲にする。この範囲が最も機械的特性の改良効果が高い。

40

【 0 0 5 4 】

熱可塑性樹脂 (A) および反応性官能基を有する樹脂 (B) との反応を行う方法としては特に制限されず、共通溶媒中で希釈した状態での反応、懸濁液中での反応、少なくとも一方が固相状態での反応、共に熔融状態での反応等が挙げられ、両者の樹脂・官能基の種類により、適宜使い分けることができるが、通常は共に熔融状態での反応が好ましく、特に二軸押出機を用いた熔融混練による方法は、反応と混練を同時に行うことが可能であり、最も好ましい。

【 0 0 5 5 】

50

二軸押出機を使用する場合には、 L/D の値が大きい二軸押出機が好ましく使用される。ここで言う L/D とは、スクリー長さ L を、スクリー直径 D で割った値のことである。スクリー長さとは、スクリー根元の原料が供給される位置から、スクリー先端部までの長さを指す。 L/D が大きい程、熱可塑性樹脂(A)および反応性官能基を有する樹脂(B)との反応および、反応により生成した共重合体よりなる微細な分散相の生成の為に必要な滞留時間および剪断場をどちらも犠牲にすることなく提供することが可能である。なお、サンプリングバルブ等を有する押出機を使用して、押出機の途中部分からサンプリングする場合、 L の長さが“スクリー根元の原料が供給される位置から該サンプリング個所までの長さ”に等しく、スクリー直径 D がサンプリングバルブ等を有する押出機のスクリー直径に等しい通常の押出機で混練したものと同等であるとみなすことができる。ここでいうサンプリング個所とは、シリンダ内の樹脂が吐出される孔に最も近いスクリー軸上の位置を指す。 L/D の大きさの範囲としては、 $46 \sim 200$ が好ましく、より好ましくは $60 \sim 200$ 、中でも $80 \sim 200$ の範囲であればさらに好ましい。また、スクリーの回転速度としては、特に制限はなく、使用する原料により適宜調整可能であるが、通常 $20 \sim 500$ 回/分の範囲で行われ、好ましくは $30 \sim 400$ 回/分、さらに好ましくは $40 \sim 300$ 回/分の範囲で行われる。

10

【0056】

本発明においては、強度及び寸法安定性等を向上させるため、必要に応じて充填材を用いてもよい。充填材の形状としては繊維状であっても非繊維状であってもよく、繊維状の充填材と非繊維状充填材を組み合わせて用いてもよい。かかる充填材としては、ガラス繊維、ガラスミルドファイバー、炭素繊維、チタン酸カリウムウイスカ、酸化亜鉛ウイスカ、硼酸アルミニウムウイスカ、アラミド繊維、アルミナ繊維、炭化珪素繊維、セラミック繊維、アスベスト繊維、石コウ繊維、金属繊維などの繊維状充填剤、ワラストナイト、ゼオライト、セリサイト、カオリン、マイカ、クレー、パイロフィライト、ベントナイト、アスベスト、タルク、アルミナシリケートなどの珪酸塩、アルミナ、酸化珪素、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化鉄などの金属化合物、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ドロマイトなどの炭酸塩、硫酸カルシウム、硫酸バリウムなどの硫酸塩、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化アルミニウムなどの水酸化物、ガラスビーズ、セラミックビーズ、窒化ホウ素および炭化珪素などの非繊維状充填剤が挙げられ、これらは中空であってもよく、さらにはこれら充填剤を2種類以上併用することも可能である。

20

30

【0057】

また、これら繊維状および/または非繊維状充填材をイソシアネート系化合物、有機シラン系化合物、有機チタネート系化合物、有機ボラン系化合物、エポキシ化合物などのカップリング剤で予備処理して使用することは、より優れた機械的強度を得る意味において好ましい。

【0058】

強度および寸法安定性等を向上させるため、かかる充填剤を用いる場合、その配合量は特に制限はないが、通常樹脂組成物100重量部に対して30~400重量部配合される。

40

さらに本発明の樹脂組成物中においては、その特性を損なわない範囲内で、必要に応じて他の熱可塑性樹脂類、ゴム類、各種添加剤類を配合することができる。

【0059】

かかる各種添加剤類とは、結晶核剤、着色防止剤、ヒンダードフェノール、ヒンダードアミンなどの酸化防止剤、エチレンビスステアリルアミドや高級脂肪酸エステルなどの離型剤、可塑剤、熱安定剤、滑剤、紫外線防止剤、着色剤、難燃剤などが挙げられる。

これらの熱可塑性樹脂類、ゴム類、各種添加剤類は、本発明の樹脂組成物を製造する任意の段階で配合することが可能であり、例えば、2成分の樹脂を配合する際に同時に添加する方法や、予め2成分の樹脂を熔融混練した後に添加する方法や、始めに片方の樹脂に添加し熔融混練後、残りの樹脂を配合する方法が挙げられる。

50

【 0 0 6 0 】

本発明から得られる樹脂組成物の成形方法は、任意の方法が可能であり、成形形状は、任意の形状が可能である。成形方法としては例えば、押出成形、射出成形、中空成形、カレンダ成形、圧縮成形、真空成形、発泡成形等が可能であり、ペレット状、板状、フィルム又はシート状、パイプ状、中空状、箱状等の形状に成形することが出来る。

【 0 0 6 1 】

本発明の樹脂組成物の成形体の用途は、コネクタ、コイルをはじめとして、センサー、LEDランプ、ソケット、抵抗器、リレーケース、小型スイッチ、コイルボビン、コンデンサ、バリコンケース、光ピックアップ、発振子、各種端子板、変成器、プラグ、プリント基板、チューナー、スピーカー、マイクロフォン、ヘッドフォン、小型モーター、磁気ヘッドベース、パワーモジュール、半導体、液晶、FDDキャリッジ、FDDシャーシ、モーターブラッシュホルダー、パラボラアンテナ、コンピューター関連部品等に代表される電子部品用途に適している他、発電機、電動機、変圧器、変流器、電圧調整器、整流器、インバータ、継電器、電力用接点、開閉器、遮断機、ナイフスイッチ、他極ロッド、電気部品キャビネットなどの電気機器部品用途、VTR部品、テレビ部品、アイロン、ヘアドライヤー、炊飯器部品、電子レンジ部品、音響部品、オーディオ・レーザーディスク（登録商標）・コンパクトディスク、DVD等の音声・映像機器部品、照明部品、冷蔵庫部品、エアコン部品、タイプライター部品、ワードプロセッサ部品等に代表される家庭、事務電気製品部品；オフィスコンピューター関連部品、電話器関連部品、ファクシミリ関連部品、複写機関連部品、洗浄用治具、モーター部品、ライター、タイプライターなどに代表される機械関連部品；顕微鏡、双眼鏡、カメラ、時計等に代表される光学機器、精密機械関連部品；オルタネーターターミナル、オルタネーターコネクタ、ICレギュレーター、ライトディヤール用ポテンシオメーターベース、排気ガスバルブ等の各種バルブ、燃料関係・冷却系・ブレーキ系・ワイパー系・排気系・吸気系各種パイプ、ホース・チューブ、エアインテークノズルスノーケル、インテークマニホールド、燃料ポンプ、エンジン冷却水ジョイント、キャブレターメインボディー、キャブレタースパーサー、排気ガスセンサー、冷却水センサー、油温センサー、ブレーキパットウェアセンサー、スロットルポジションセンサー、クランクシャフトポジションセンサー、エアフロメーター、ブレーキパッド摩耗センサー、エアコン用サーモスタットベース、暖房温風フローコントロールバルブ、ラジエーターモーター用ブラッシュホルダー、ウォーターポンプインペラー、タービンペイン、ワイパーモーター関係部品、デュストリビューター、スタータースイッチ、スターターリレー、トランスミッション用ワイヤーハーネス、ウィンドウォッシャーノズル、エアコンパネルスイッチ基板、燃料関係電磁気弁用コイル、ワイヤーハーネスコネクタ、SMJコネクタ、PCBコネクタ、ドアグロメットコネクタ、ヒューズ用コネクタ等の各種コネクタ、ホーンターミナル、電装部品絶縁板、ステップモーターローター、ランプソケット、ランプリフレクター、ランプハウジング、ブレーキピストン、ソレノイドボビン、エンジンオイルフィルター、点火装置ケース、トルクコントロールレバー、安全ベルト部品、レジスターブレード、ウォッシャーレバー、ウィンドレギュレーターハンドル、ウィンドレギュレーターハンドルのノブ、パッシングライトレバー、サンバイザーブラケット、インストルメントパネル、エアバッグ周辺部品、ドアパッド、ピラー、コンソールボックス、各種モーターハウジング、ルーフレール、フェンダー、ガーニッシュ、バンパー、ドアパネル、ルーフパネル、フードパネル、トランクリッド、ドアミラーステー、スポイラー、フードルーバー、ホイールカバー、ホイールキャップ、グリルエプロンカバーフレーム、ランプベゼル、ドアハンドル、ドアモール、リアフィニッシャー、ワイパー等の自動車・車両関連部品等々に適用できる。

【 0 0 6 2 】

また本発明から得られる樹脂組成物は、変形後の変色が少ないことから、フィルムおよびシート用途としても好適であり、自動車内装用の軟質部材、包装フィルム、デスクマット等に好適に使用される。

【 実施例 】

10

20

30

40

50

【 0 0 6 3 】

以下、実施例を挙げて本発明の効果をさらに説明する。

【 0 0 6 4 】

特に断りのない限り、原料は下記に記したものを使用した。

【 0 0 6 5 】

ポリアミド6樹脂 : 「CM1017」(東レ社製)

ポリブチレンテレフタレート樹脂(以下、PBT樹脂と略称する)

: 「1401X06」(東レ社製)

グリシジルメタクリレート変性ポリエチレン共重合体(以下、GMA変性PE共重合体と略称する)

: 「ボンドファースト BF-7L」(住友化学社製)

未変性ポリエチレン共重合体(以下、未変性PE共重合体と略称する)

: 「エルバロイAC」(デュポン社製)

10

【 0 0 6 6 】

実施例1~6、比較例1~3

上記に示したポリアミド樹脂、PBT樹脂、GMA変性PE共重合体、未変性PE共重合体を表1~2に示した配合組成で混合し、真空ポンプによる揮発分の除去および窒素フローを行いながら、スクリュ径37mm、L/D100.2の同方向回転2軸押出機(東芝機械社製、TEM-37BS-25/2V):スクリュは2条ネジの2本のスクリュを使用し、バレル設定温度260で溶融押出した。スクリュ回転速度は、100回/分であつた。

20

【 0 0 6 7 】

モルフォロジーの観察については、溶融押出により吐出された溶融樹脂を冷水にて急冷したサンプルを、四酸化ルテニウムによりPE共重合体を染色後、超薄切片を切り出した。その後、該サンプルについて透過型電子顕微鏡にて3万5千倍に拡大して観察を行い、得られた画像について基本構造および300nm以下の微粒子の有無を確認し、表中、基本構造については下記に示すどちらかの構造が得られた。また、それぞれの相中に微粒子が存在した場合には有、それ以外の場合には無と記入した。

【 0 0 6 8 】

(I) 一方が連続層、もう一方が分散層を形成している。

(II) 共に連続層を形成している。

30

【 0 0 6 9 】

分散相および/または微粒子の平均粒子径については画像解析にて算出した。画像解析の方法としては、Scion Corporation社製画像解析ソフト「Scion Image」を使用して、電子顕微鏡写真中に存在する分散層または微粒子の長径および短径の平均値を算出し、長径と短径の平均値として平均粒子径を算出した。

【 0 0 7 0 】

また、吐出されたストランド状の溶融樹脂を冷却バスを通過させて冷却し、ペレタイザにより巻取りながら裁断することにより、ペレット状のサンプルを得た。該サンプルを乾燥後、以下の条件で評価用試験片を調製し、各種特性を評価した。

40

(1) 曲げ弾性率

日本製鋼所社製射出成形機(J55ELII)を用いて、成形温度:240、金型温度:40、射出圧力:下限圧+10kgf/cm²の条件により短冊状試験片を作成し、23、50%RHの条件で48時間調湿したサンプルについてASTM D-790に従い曲げ弾性率を測定した。

(2) Izod衝撃強度

日本製鋼所社製射出成形機(J55ELII)を用いて、成形温度:240、金型温度:40、射出圧力:下限圧+10kgf/cm²の条件によりアイゾット衝撃試験片を作成し、ノッチカッターにてノッチを入れ、23、50%RHの条件で48時間調湿したサンプルについてASTM D-256に従いIzod衝撃強度を23で測定した。

50

(3) 変形後表面外観

日本製鋼所社製射出成形機 (J55ELII) を用いて、成形温度：240、金型温度：40、射出圧力：下限圧 + 10 kgf/cm² の条件により、5 インチ × 1/2 インチ × 1/8 インチ (127.0 mm × 12.7 mm × 3.2 mm) の短冊状試験片を作成し、23、50% RH の条件で48時間調湿したのち180°折り曲げ、その後元の状態に戻した試験片の変形箇所を目視により観察し、下記指標により判定した。

【0071】

：白化による外観変化が全くあるいは殆ど認められない、：白化による外観変化が認められる、×：白化が著しい。

【0072】

【表 1】

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2
樹脂1	ポリアミド樹脂	80	70	60	50	70	50
樹脂2	GMA変性PE共重合体	20	30	40	50		
	未変性PE共重合体					30	50
モルフォロジー	基本構造	(I)	(I)	(II)	(II)	(I)	(II)
	分散相の平均粒子径	200	280	-	-	2500	-
	微粒子の有無(連続相中)	有	有	有	有	無	無
	(もう一方の連続相中)	-	-	有	有	-	無
	(分散相中)	有	有	-	-	無	-
曲げ弾性率	微粒子の平均粒子径	20	20	20	20	-	-
衝撃強度	Izod衝撃強度	2.56	2.23	1.78	1.55	1.88	1.21
	破壊の有無	580	630	450	320	55	98
変形後表面外観		非破壊	非破壊	非破壊	非破壊	破壊	破壊
		○	○	○	○	x	x

【表 1】

【 0 0 7 3 】

10

20

30

40

【表 2】

		実施例5	実施例6	比較例3
樹脂1	PBT樹脂	80	70	70
樹脂2	GMA変性PE共重合体	20	30	
モルフォロジー	未変性PE共重合体			30
	基本構造	(I)	(I)	(I)
	分散相の平均粒子径	600	800	2800
	微粒子の有無(連続相中)	有	有	無
曲げ弾性率	微粒子の有無(分散相中)	有	有	無
	微粒子の平均粒子径	20	20	-
衝撃強度		2.01	1.89	1.62
	Izod衝撃強度	650	720	68
変形後表面外観	破壊の有無	非破壊	非破壊	破壊
		○	○	×

【表 2】

【0074】

実施例1～2より、ポリアミド樹脂6とGMA変性PE共重合体を混練したサンプルは、連続相および分散相中に微粒子の存在が確認された。これらの機械特性および変形後の外観は非常に優れていることが明らかとなった。

【0075】

一例として実施例2の樹脂組成物のモルフォロジーの写真を図1に示した。また、図中、AおよびBの部分を図2, 3に模式図として示した。これらの図から本発明の樹脂組成物は、連続層および分散層に平均粒子径300nm以下の分散粒子が存在することがわかる。また実施例3～4の組成については、共に連続層を形成し、両連続層中に微粒子の存在が確認された。これらの機械特性および変形後の外観も非常に優れていることが明らかとなった。

【0076】

一方、比較例1～2より、未変性のPE共重合体を使用した場合、連続相にも分散相中にも微粒子は存在しないことがわかった。この組成物の機械特性および変形後の外観は実施例1～2と比較して大きく劣ることが分かった。

【0077】

実施例5～6より、PBT樹脂とGMA変性PE共重合体を混練したサンプルは、連続相および分散相中に微粒子の存在が確認された。これらの機械特性および変形後の外観は非常に優れていることが明らかとなった。

10

20

30

40

50

【0078】

一方、比較例3より、未変性のPE共重合体を使用した場合、連続相にも分散相中にも微粒子は存在しないことがわかった。この組成物の機械特性および変形後の外観は実施例5～6と比較して大きく劣ることが分かった。

【0079】

実施例7～11、比較例4～5

実施例1～4で使用したポリアミド樹脂、GMA変性PE共重合体を表3に示した配合組成で混合し、真空ポンプによる揮発分の除去および窒素フローを行いながら、スクリュ径37mm、L/D100.2の同方向回転2軸押出機（東芝機械社製、TEM-37BS-25/2V）：スクリュは2条ネジの2本のスクリュを使用し、バレル設定温度260で溶融押出した。スクリュ回転速度は、100回/分であった。

10

【0080】

また、表3に示すL/Dの位置からサンプリングバルブを介してストランド状の溶融樹脂を取出し、冷却バスを通過させて冷却し、ペレタイザにより巻取りながら裁断することにより、ペレット状のサンプルを得た。モルフォロジーその他各種評価は、実施例1～6の場合と同様に行った。

【0081】

【表 3】

	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	比較例4	比較例5
樹脂1	70	70	70	70	70	70	70
樹脂2	30	30	30	30	30	30	30
L/D	100	95	80	72	57	45	28
モルフォロジー	(I)	(I)	(I)	(I)	(I)	(I)	(I)
基本構造							
分散相の平均粒子径	280	350	450	600	800	1100	1400
微粒子の有無(連続相中)	有	有	有	有	有	無	無
(分散相中)	有	有	有	有	有	無	無
微粒子の平均粒子径	20	20	20	20	20	-	-
曲げ弾性率	2.23	2.22	2.12	2.11	2.07	1.86	1.90
衝撃強度	630	610	609	606	603	430	315
Izod衝撃強度	非破壊	非破壊	非破壊	非破壊	非破壊	非破壊	非破壊
破壊の有無	○	○	○	○	○	△	x
変形後表外観							

【表 3】

10

20

30

40

【0082】

実施例7～11より、L/Dの値が45より大きい場合、連続相および分散相中に微粒子の存在が確認された。これらの機械特性および変形後の外観は非常に優れていることが明らかとなった。

【0083】

一方、比較例4～5より、L/Dの値が45未満の場合には、連続相にも分散相にも微粒子は存在しないことがわかった。この組成物の機械特性および変形後の外観は実施例

50

7 ~ 11と比較して大きく劣ることが分かった。

【0084】

実施例12 ~ 16、比較例6 ~ 7

ポリアミド6樹脂：三菱化学（株）製ノバミッド1010Jを48.477%、及び同ノバミッド1020Jを20.7%、抗酸化剤0.5%及び分散剤0.5%をドライブレンドした。

【0085】

無水マレイン酸変性エチレン-1-ブテン共重合体（以下、MAH変性エチレン-1-ブテン共重合体と略称する）混合物：ポリプロピレン「三菱化学（株）製ノバテック4100B」を22.2%とエチレン-ブテン共重合体「三井化学（株）製タフマーA-4085」7.5%に有機過酸化物「日本油脂製（株）パーブチルP」0.015%を常温で液状の炭化水素「日本油脂製（株）NAS-4」0.028%に溶解又は希釈させたものを加えてタンブラーで10分間ブレンド後無水マレイン酸0.18%を加えて再度タンブラーで10分間ブレンドした。

【0086】

上記方法で調整した原料を、表4に示した配合組成で混合し、真空ポンプによる揮発分の除去および窒素フローを行いながら、スクリュ径37mm、L/D100.2の同方向回転2軸押出機（東芝機械社製、TEM-37BS-25/2V）：スクリュは2条ネジの2本のスクリュを使用し、バレル設定温度260で溶融押出した。スクリュ回転速度は、150回/分であった。

【0087】

また、表4に示すL/Dの位置からサンプリングバルブを介してストランド状の溶融樹脂を取出し、冷却バスを通過させて冷却し、ペレタイザにより巻取りながら裁断することにより、ペレット状のサンプルを得た。モルフォロジーその他各種評価は、実施例1 ~ 6の場合と同様に行った。

【0088】

10

20

【表 4】

		実施例12		実施例13		実施例14		実施例15		実施例16		比較例6		比較例7	
		重量%		重量%		重量%		重量%		重量%		重量%		重量%	
樹脂1	ポリアミド6樹脂	70		70		70		70		70		70		70	
樹脂2	MAH変性エチレン-1-ーブ テン共重合体混合物	30		30		30		30		30		30		30	
L/D		100		95		80		72		57		45		28	
モルフオロジ-	基本構造	(I)		(I)		(I)		(I)		(I)		(I)		(I)	
	分散相の平均粒子径	190	nm	190	nm	200	nm	200	nm	210	nm	240	nm	280	nm
	微粒子の有無(連続相中)	有		有		有		有		有		有		有	
	(分散相中)	有		有		有		有		有		有		有	
	微粒子の平均粒子径	10	nm	10	nm	10	nm	10	nm	10	nm	10	nm	10	nm
曲げ弾性率		2.37	Gpa	2.29	Gpa	2.23	Gpa	2.18	Gpa	2.14	Gpa	1.66	Gpa	1.58	Gpa
衝撃強度	Izod衝撃強度	673	J/m	659	J/m	639	J/m	631	J/m	620	J/m	510	J/m	480	J/m
	破壊の有無	非破壊		非破壊		非破壊		非破壊		非破壊		非破壊		非破壊	
変形後表面外観		○		○		○		○		○		○		△	

【表 4】

【 0 0 8 9 】

実施例12～16より、L/Dの値が45より大きい場合、連続相および分散相中に微粒子の存在が確認された。これらの機械特性および変形後の外観は非常に優れていることが明らかとなった。

【 0 0 9 0 】

一方、比較例6～7より、L/Dの値が45未満の場合には、連続相にも分散相にも微粒子は存在しないことがわかった。この組成物の機械特性および変形後の外観は実施例

10

20

30

40

50

12 ~ 16と比較して大きく劣ることが分かった。

【0091】

実施例17 ~ 21、比較例8 ~ 9

PBT樹脂 : 「1401X06」(東レ社製)

MAH変性エチレン-1-ブテン共重合体 : 「タフマーMA-8510」(三井化学社製)

上記原料を、表5に示した配合組成で混合し、真空ポンプによる揮発分の除去および窒素フローを行いながら、スクリュ径37mm、L/D100.2の同方向回転2軸押出機(東芝機械社製、TEM-37BS-25/2V) : スクリュは2条ネジの2本のスクリュを使用し、バレル設定温度260で溶融押出した。スクリュ回転速度は、100回/分であった。

10

【0092】

また、表5に示すL/Dの位置からサンプリングバルブを介してストランド状の溶融樹脂を取出し、冷却バスを通過させて冷却し、ペレタイザにより巻取りながら裁断することにより、ペレット状のサンプルを得た。モルフォロジーその他各種評価は、実施例1 ~ 6の場合と同様に行った。

【0093】

【表5】

	実施例17		実施例18		実施例19		実施例20		実施例21		比較例8		比較例9	
	70	30	70	30	70	30	70	30	70	30	70	30	70	30
樹脂1	PBT樹脂		重量%		重量%		重量%		重量%		重量%		重量%	
樹脂2	MAH変性エチレン-1-ブテン共重合体		重量%		重量%		重量%		重量%		重量%		重量%	
L/D	100	30	95	30	80	30	72	30	57	30	45	30	28	30
モルフォロジ	基本構造		(I)		(I)		(I)		(I)		(I)		(I)	
	分散相の平均粒子径		nm		nm		nm		nm		nm		nm	
	微粒子の有無(連続相中)		有		有		有		有		有		有	
	微粒子の有無(分散相中)		有		有		有		有		有		有	
曲げ弾性率	微粒子の平均粒子径		nm		nm		nm		nm		nm		nm	
	Izod衝撃強度		Gpa		Gpa		Gpa		Gpa		Gpa		Gpa	
衝撃強度	Izod衝撃強度		J/m		J/m		J/m		J/m		J/m		J/m	
	破壊の有無		非破壊		非破壊		非破壊		非破壊		非破壊		非破壊	
変形後表面外観	変形後表面外観		○		○		○		○		○		○	
	変形後表面外観		○		○		○		○		○		○	

【表5】

【0094】

実施例17～21より、L/Dの値が45より大きい場合、連続相および分散相中に微粒子の存在が確認された。これらの機械特性および変形後の外観は非常に優れていることが明らかとなった。

【0095】

一方、比較例8～9より、L/Dの値が45未満の場合には、連続相にも分散相にも微粒子は存在しないことがわかった。この組成物の機械特性および変形後の外観は実施例

10

20

30

40

50

17～21と比較して大きく劣ることが分かった。

【0096】

これらの結果から、熱可塑性樹脂および反応性官能基を有する樹脂を配合し、特定の相構造を有する樹脂組成物が機械特性および変形後の外観に優れていることがわかる。

【図面の簡単な説明】

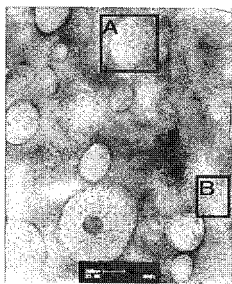
【0097】

【図1】本発明の実施例2の透過型電子顕微鏡写真である（3万5千倍）。

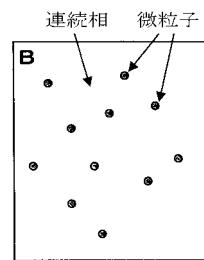
【図2】図1におけるA部分の模式図である。

【図3】図1におけるB部分の模式図である。

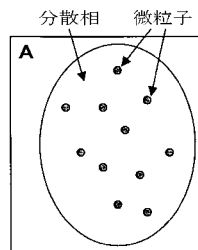
【図1】



【図3】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 8 L 15/00 (2006.01) C 0 8 L 15/00

(74)代理人 100068685

弁理士 齋下 和彦

(72)発明者 小森 研司

愛知県名古屋港区大江町9番地の1 東レ株式会社名古屋事業場内

(72)発明者 井上 隆

山形県米沢市遠山町1406-3

(72)発明者 石橋 準也

静岡県沼津市下香貫塩場3079-2

審査官 小出 直也

(56)参考文献 特開平04-363349(JP,A)

特開2002-338832(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 8 L 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 4

C 0 8 J 3 / 0 0 - 3 / 2 8