

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6551602号
(P6551602)

(45) 発行日 令和1年7月31日 (2019.7.31)

(24) 登録日 令和1年7月12日 (2019.7.12)

(51) Int. Cl. F I
CO8L 81/02 (2006.01) CO8L 81/02
CO8K 7/14 (2006.01) CO8K 7/14
CO8K 5/544 (2006.01) CO8K 5/544
CO8J 3/20 (2006.01) CO8J 3/20 C E Z Z

請求項の数 9 (全 27 頁)

(21) 出願番号	特願2018-515324 (P2018-515324)	(73) 特許権者	000003159
(86) (22) 出願日	平成30年3月16日 (2018.3.16)		東レ株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2018/010456		東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号
(87) 国際公開番号	W02018/180591	(72) 発明者	山ノ上 寿
(87) 国際公開日	平成30年10月4日 (2018.10.4)		愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東
審査請求日	平成30年11月28日 (2018.11.28)		レ株式会社名古屋事業場内
(31) 優先権主張番号	特願2017-66850 (P2017-66850)	(72) 発明者	野口 元
(32) 優先日	平成29年3月30日 (2017.3.30)		愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		レ株式会社名古屋事業場内
(31) 優先権主張番号	特願2018-398 (P2018-398)	(72) 発明者	齋藤 圭
(32) 優先日	平成30年1月5日 (2018.1.5)		愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		レ株式会社名古屋事業場内
早期審査対象出願		審査官	渡辺 陽子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリフェニレンスルフィド樹脂組成物、その製造方法および成形品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) 酸処理したポリフェニレンスルフィド樹脂 100 重量部に対し、(B) ガラス繊維を 10 ~ 100 重量部、(C) アミノ基を有するアルコキシシラン化合物を 0.1 ~ 10 重量部配合してなることを特徴とするポリフェニレンスルフィド樹脂組成物からなる成形品であって、該ポリフェニレンスルフィド樹脂組成物が、示差走査熱量計にて 340 まで昇温し溶融させてから、20 / 分の速度で降温した際に観察される結晶化に伴う発熱ピーク温度 (Tmc) が 195 以上 225 以下であって、前記 (A) 酸処理したポリフェニレンスルフィド樹脂 100 重量部の内 1 ~ 20 重量部と、前記 (C) アミノ基を有するアルコキシシラン化合物 0.1 ~ 10 重量部を予め混合して (D) アルコキシシラン化合物予備混合品として、残りの (A) 酸処理したポリフェニレンスルフィド樹脂 99 ~ 80 重量部とは個別に押出機へ供給することにより製造されることを特徴とするポリフェニレンスルフィド樹脂組成物であり、該成形品が、トイレ関連部品、給湯器関連部品、風呂関連部品、ポンプ関連部品、および水道メーター関連部品から選ばれるいずれかの水廻り用配管部品であることを特徴とする成形品。

【請求項 2】

前記 (B) ガラス繊維の表面処理剤が、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂とビスフェノール A 型エポキシ樹脂とを含有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スルフィド樹脂組成物からなる成形品。

【請求項 3】

前記 (C) アミノ基を有するアルコキシシラン化合物が γ - アミノプロピルトリエトキシシランであることを特徴とする請求項 1 ~ 2 のいずれかに記載のポリフェニレンスルフィド樹脂組成物からなる成形品。

【請求項 4】

前記水廻り用配管部品がフランスの A C S 規格に適合することを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の成形品。

【請求項 5】

(A) 酸処理したポリフェニレンスルフィド樹脂 100 重量部に対し、(B) ガラス繊維を 10 ~ 100 重量部、(C) アミノ基を有するアルコキシシラン化合物を 0.1 ~ 10 重量部配合してなり、示差走査熱量計にて 340 まで昇温し熔融させてから、20 / 分の速度で降温した際に観察される結晶化に伴う発熱ピーク温度 (T_{mc}) が 195 以上 225 以下であることを特徴とするポリフェニレンスルフィド樹脂組成物の製造方法であって、前記 (A) 酸処理したポリフェニレンスルフィド樹脂 100 重量部の内 1 ~ 20 重量部と、前記 (C) アミノ基を有するアルコキシシラン化合物 0.1 ~ 10 重量部を予め混合して (D) アルコキシシラン化合物予備混合品として、残りの (A) 酸処理したポリフェニレンスルフィド樹脂 99 ~ 80 重量部とは個別に押出機へ供給することを特徴とするポリフェニレンスルフィド樹脂組成物の製造方法。

【請求項 6】

請求項 5 に記載のポリフェニレンスルフィド樹脂組成物の製造方法であって、スクリー長さ L (mm) とスクリー直径 D (mm) の比 L/D が 10 以上の二軸押出機を用い、熔融混練する際の下記式 (1) で表される熔融混練エネルギー E (kWh/kg) が 0.1 kWh/kg 以上 0.5 kWh/kg 以下であり、二軸押出機のダイス出の樹脂温度が 340 を超え 430 以下であることを特徴とするポリフェニレンスルフィド樹脂組成物の製造方法。

$$E = \{ (A/B) \times C \} / F \cdots (1)$$

ここで、 A は熔融混練時の二軸押出機のスクリー回転数 (rpm)、 B は二軸押出機の最高スクリー回転数 (rpm)、 C は熔融混練時のスクリー駆動モーターの出力 (kW)、 F は熔融混練時の熔融樹脂の吐出量 (kg/h) である。

【請求項 7】

前記ポリフェニレンスルフィド樹脂組成物の製造方法であって、二軸押出機のダイス出の樹脂温度が 380 を超え 430 以下であることを特徴とする請求項 5 または 6 に記載のポリフェニレンスルフィド樹脂組成物の製造方法。

【請求項 8】

前記 (B) ガラス繊維の表面処理剤が、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂とビスフェノール A 型エポキシ樹脂とを含有することを特徴とする請求項 5 ~ 7 のいずれかに記載のポリフェニレンスルフィド樹脂組成物の製造方法。

【請求項 9】

前記 (C) アミノ基を有するアルコキシシラン化合物が γ - アミノプロピルトリエトキシシランであることを特徴とする請求項 5 ~ 8 のいずれかに記載のポリフェニレンスルフィド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、耐水圧破壊強度に優れたポリフェニレンスルフィド樹脂組成物に関するものである。さらに詳しくは、耐水圧破壊強度に優れた成形品、とりわけ水廻り用配管部品に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリフェニレンスルフィド樹脂 (以下 PPS 樹脂と略する場合もある) は高耐熱性のスーパーエンジニアリングプラスチックに属し、優れた機械的強度、剛性、難燃性、耐薬品性

10

20

30

40

50

、電気特性および寸法安定性などに優れることから、各種電気・電子部品、家電部品、自動車部品および機械部品などの用途に幅広く使用されている。

【 0 0 0 3 】

一方、通水して利用される住宅設備配管部品や給湯器配管部品などの水廻り用配管部品は、従来、金属製が主流であったが、比重が高く、加工性や形状の自由度にも劣るため、これに代わり得る樹脂材料が求められるようになってきた。

【 0 0 0 4 】

特許文献 1 にはポリフェニレンスルフィド樹脂の靱性、機械的特性を向上させ、射出成形時のバリを抑制する目的で、アルコキシシラン化合物を添加する方法が記載されている。

10

【 0 0 0 5 】

特許文献 2 では P P S 樹脂に官能基にアミノを有するアルコキシシラン化合物を添加する方法が提案されている。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 6 】

【 特許文献 1 】 特開平 6 - 2 5 6 5 1 7 号公報

【 特許文献 2 】 特開 2 0 0 6 - 4 5 4 5 1 号公報

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

20

【 0 0 0 7 】

P P S 樹脂組成物からなる水廻り用配管部品には、熱水が流れ、かつ水道の直圧並みの大きな水圧もしくはウォーターハンマーによる大きな水圧がかかるため、耐水圧破壊強度の向上が必須であるが、従来の P P S 樹脂組成物からなる成形品では、こうした特性が不十分であることから、水廻り用配管部品用途への適用は限定されていた。さらに、水廻り用配管部品は飲料水と接触する部品もあることから、人に対して健康被害を引き起こす成分を含有する材料は、水廻り用配管部品用途への適用が限定されていた。

【 0 0 0 8 】

特許文献 1 に開示される P P S 樹脂組成物は、エポキシシラン化合物を添加したことで成形品強度が一定程度向上しているが、熱水が流れ、かつ高い水圧がかかる箇所で適用するには未だ不十分であった。さらに、エポキシ基を含有するアルコキシシラン化合物の一部には発がん性を有する疑いがあるものもあるため、安全性の観点から飲料水と接触する水廻り用配管部品には適用が制限されるという問題があった。また、フランスでは、水道用資機材に A C S ; 衛生規則適合証明書 (フランス保健省令) に合致している材料を使用することになっており、飲料水に接触して使用する素材及び製品に係わる業者は、これを遵守しなければならないが、エポキシ基を含有するアルコキシシラン化合物は A C S で定めるポジティブリストに登録されていないため、これらを含有する材料は A C S の認証を受けることができないという問題があった。

30

【 0 0 0 9 】

特許文献 2 に開示される P P S 樹脂組成物は、官能基にアミノを有するアルコキシシラン化合物を添加する方法が提案されているが、熔融混練における P P S とアルコキシシランの反応が不十分であり、十分な効果が得られていなかった。

40

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 1 0 】

本発明者らは、上記問題点を解決するために鋭意検討を重ねた結果、本発明に至った。

【 0 0 1 1 】

すなわち本発明は、下記を提供するものである。

(1) (A) 酸処理したポリフェニレンスルフィド樹脂 1 0 0 重量部に対し、(B) ガラス繊維を 1 0 ~ 1 0 0 重量部、(C) アミノ基を有するアルコキシシラン化合物を 0 . 1

50

～ 10 重量部配合してなることを特徴とするポリフェニレンスルフィド樹脂組成物からなる成形品であって、該ポリフェニレンスルフィド樹脂組成物が、示差走査熱量計にて 340 まで昇温し溶融させてから、20 / 分の速度で降温した際に観察される結晶化に伴う発熱ピーク温度 (T_mc) が 195 以上 225 以下であって、前記 (A) 酸処理したポリフェニレンスルフィド樹脂 100 重量部の内 1～20 重量部と、前記 (C) アミノ基を有するアルコキシシラン化合物 0.1～10 重量部を予め混合して (D) アルコキシシラン化合物予備混合品として、残りの (A) 酸処理したポリフェニレンスルフィド樹脂 99～80 重量部とは個別に押出機へ供給することにより製造されることを特徴とするポリフェニレンスルフィド樹脂組成物であり、該成形品が、トイレ関連部品、給湯器関連部品、風呂関連部品、ポンプ関連部品、および水道メーター関連部品から選ばれるいずれかの水廻り用配管部品であることを特徴とする成形品。

10

(2) 前記 (B) ガラス繊維の表面処理剤が、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂とビスフェノール A 型エポキシ樹脂とを含有することを特徴とする (1) に記載のポリフェニレンスルフィド樹脂組成物からなる成形品。

(3) 前記 (C) アミノ基を有するアルコキシシラン化合物が γ -アミノプロピルトリエトキシシランであることを特徴とする (1)～(2) のいずれかに記載のポリフェニレンスルフィド樹脂組成物からなる成形品。

(4) 前記水廻り用配管部品がフランスの ACS 規格に適合することを特徴とする (1)～(3) のいずれかに記載の成形品。

(5) (A) 酸処理したポリフェニレンスルフィド樹脂 100 重量部に対し、(B) ガラス繊維を 10～100 重量部、(C) アミノ基を有するアルコキシシラン化合物を 0.1～10 重量部配合してなり、示差走査熱量計にて 340 まで昇温し溶融させてから、20 / 分の速度で降温した際に観察される結晶化に伴う発熱ピーク温度 (T_mc) が 195 以上 225 以下であることを特徴とするポリフェニレンスルフィド樹脂組成物の製造方法であって、前記 (A) 酸処理したポリフェニレンスルフィド樹脂 100 重量部の内 1～20 重量部と、前記 (C) アミノ基を有するアルコキシシラン化合物 0.1～10 重量部を予め混合して (D) アルコキシシラン化合物予備混合品として、残りの (A) 酸処理したポリフェニレンスルフィド樹脂 99～80 重量部とは個別に押出機へ供給することを特徴とするポリフェニレンスルフィド樹脂組成物の製造方法。

20

(6) (5) に記載のポリフェニレンスルフィド樹脂組成物の製造方法であって、スクリー長さ L (mm) とスクリー直径 D (mm) の比 L/D が 10 以上の二軸押出機を用い、溶融混練する際の下記式 (1) で表される溶融混練エネルギー E (kWh/kg) が 0.1 kWh/kg 以上 0.5 kWh/kg 以下であり、二軸押出機のダイス出の樹脂温度が 340 を超え 430 以下であることを特徴とするポリフェニレンスルフィド樹脂組成物の製造方法。

30

【0012】

$$E = \{ (A / B) \times C \} / F \cdots (1)$$

ここで、A は溶融混練時の二軸押出機のスクリー回転数 (rpm)、B は二軸押出機の最高スクリー回転数 (rpm)、C は溶融混練時のスクリー駆動モーターの出力 (kW)、F は溶融混練時の溶融樹脂の吐出量 (kg/h) である。

40

(7) 前記ポリフェニレンスルフィド樹脂組成物の製造方法であって、二軸押出機のダイス出の樹脂温度が 380 を超え 430 以下であることを特徴とする (5) または (6) に記載のポリフェニレンスルフィド樹脂組成物の製造方法。

(8) 前記 (B) ガラス繊維の表面処理剤が、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂とビスフェノール A 型エポキシ樹脂とを含有することを特徴とする (5)～(7) のいずれかに記載のポリフェニレンスルフィド樹脂組成物の製造方法。

(9) 前記 (C) アミノ基を有するアルコキシシラン化合物が γ -アミノプロピルトリエトキシシランであることを特徴とする (5)～(8) のいずれかに記載のポリフェニレンスルフィド樹脂組成物の製造方法。

【発明の効果】

50

【 0 0 1 3 】

本発明によれば、アミノ基を含有するアルコキシシランとガラス繊維を特定の範囲で添加し、さらにTmcが195 以上225 以下となるよう制御することにより、成形品の強度、特に耐水圧破壊強度を向上させ、従来使用困難であった水道の直圧やウォーターハンマーによる内水圧がかかる水廻り用配管部品に適用可能で、かつ人体に対して危険有害性の少ないポリフェニレンスルフィド樹脂組成物および成形品を提供することができる。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 1 4 】

以下、本発明の実施の形態を詳細に説明する。

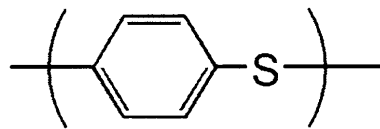
10

【 0 0 1 5 】

本発明で用いられる（A）酸処理を実施したPPS樹脂は、下記構造式（I）で示される繰り返し単位を有する重合体であり、

【 0 0 1 6 】

【 化 1 】



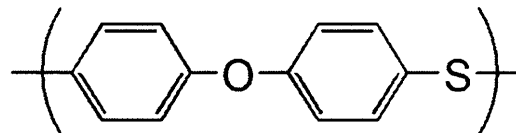
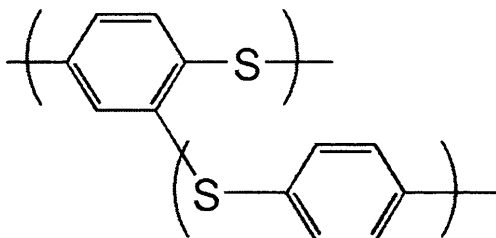
【 0 0 1 7 】

20

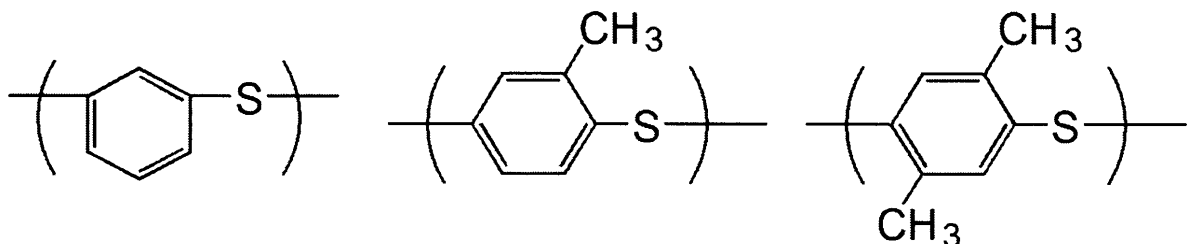
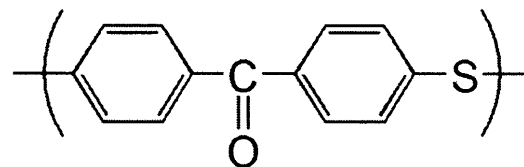
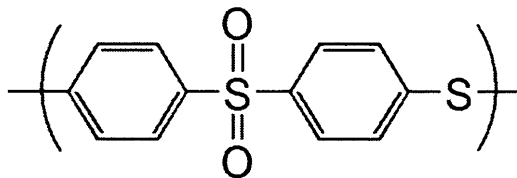
耐熱性の観点からは上記構造式で示される繰り返し単位を含む重合体を70モル%以上、更には90モル%以上含む重合体が好ましい。またPPS樹脂はその繰り返し単位の30モル%未満程度が、下記の構造を有する繰り返し単位等で構成されていてもよい。

【 0 0 1 8 】

【 化 2 】



30



40

【 0 0 1 9 】

以下に、本発明で用いるPPS樹脂の製造方法を述べる。まず、使用するポリハロゲン化芳香族化合物、スルフィド化剤、重合溶媒、分子量調節剤、重合助剤および重合安定剤の内容について説明する。

50

【 0 0 2 0 】

〔 ポリハロゲン化芳香族化合物 〕

ポリハロゲン化芳香族化合物とは、1分子中にハロゲン原子を2個以上有する化合物をいう。具体例としては、p - ジクロロベンゼン、m - ジクロロベンゼン、o - ジクロロベンゼン、1, 3, 5 - トリクロロベンゼン、1, 2, 4 - トリクロロベンゼン、1, 2, 4, 5 - テトラクロロベンゼン、ヘキサクロロベンゼン、2, 5 - ジクロロトルエン、2, 5 - ジクロロ - p - キシレン、1, 4 - ジブロモベンゼン、1, 4 - ジヨードベンゼン、1 - メトキシ - 2, 5 - ジクロロベンゼンなどのポリハロゲン化芳香族化合物が挙げられ、好ましくはp - ジクロロベンゼンが用いられる。また、異なる2種以上のポリハロゲン化芳香族化合物を組み合わせて共重合体とすることも可能であるが、p - ジハロゲン化芳香族化合物を主要成分とすることが好ましい。

10

【 0 0 2 1 】

ポリハロゲン化芳香族化合物の使用量は、加工に適した粘度のPPS樹脂を得る点から、スルフィド化剤1モル当たり0.9から2.0モル、好ましくは0.95から1.5モル、更に好ましくは1.005から1.2モルの範囲が例示できる。

【 0 0 2 2 】

〔 スルフィド化剤 〕

スルフィド化剤としては、アルカリ金属硫化物、アルカリ金属水硫化物、および硫化水素が挙げられる。

【 0 0 2 3 】

アルカリ金属硫化物の具体例としては、例えば硫化リチウム、硫化ナトリウム、硫化カリウム、硫化ルビジウム、硫化セシウムおよびこれら2種以上の混合物を挙げることができ、なかでも硫化ナトリウムが好ましく用いられる。これらのアルカリ金属硫化物は、水和物または水性混合物として、あるいは無水物の形で用いることができる。

20

【 0 0 2 4 】

アルカリ金属水硫化物の具体例としては、例えば水硫化ナトリウム、水硫化カリウム、水硫化リチウム、水硫化ルビジウム、水硫化セシウムおよびこれら2種以上の混合物を挙げることができ、なかでも水硫化ナトリウムが好ましく用いられる。これらのアルカリ金属水硫化物は、水和物または水性混合物として、あるいは無水物の形で用いることができる。

30

【 0 0 2 5 】

また、アルカリ金属水硫化物とアルカリ金属水酸化物から、反応系において*in situ*で調製されるスルフィド化剤も用いることができる。また、アルカリ金属水硫化物とアルカリ金属水酸化物からスルフィド化剤を調整し、これを重合槽に移して用いることができる。

【 0 0 2 6 】

あるいは、水酸化リチウム、水酸化ナトリウムなどのアルカリ金属水酸化物と硫化水素から反応系において*in situ*で調製されるスルフィド化剤も用いることができる。また、水酸化リチウム、水酸化ナトリウムなどのアルカリ金属水酸化物と硫化水素からスルフィド化剤を調整し、これを重合槽に移して用いることができる。

40

【 0 0 2 7 】

仕込みスルフィド化剤の量は、脱水操作などにより重合反応開始前にスルフィド化剤の一部損失が生じる場合には、実際の仕込み量から当該損失分を差し引いた残存量を意味するものとする。

【 0 0 2 8 】

なお、スルフィド化剤と共に、アルカリ金属水酸化物および/またはアルカリ土類金属水酸化物を併用することも可能である。アルカリ金属水酸化物の具体例としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化ルビジウム、水酸化セシウムおよびこれら2種以上の混合物を好ましいものとして挙げることができ、アルカリ土類金属水酸化物の具体例としては、例えば水酸化カルシウム、水酸化ストロンチウム、水酸

50

化バリウムなどが挙げられ、なかでも水酸化ナトリウムが好ましく用いられる。

【0029】

スルフィド化剤として、アルカリ金属水硫化物を用いる場合には、アルカリ金属水酸化物を同時に使用することが特に好ましいが、この使用量はアルカリ金属水硫化物 1 モルに対し 0.95 から 1.20 モル、好ましくは 1.00 から 1.15 モル、更に好ましくは 1.005 から 1.100 モルの範囲が例示できる。

【0030】

〔重合溶媒〕

重合溶媒としては有機極性溶媒を用いることが好ましい。具体例としては、N - メチル - 2 - ピロリドン、N - エチル - 2 - ピロリドンなどの N - アルキルピロリドン類、N - メチル - ε - カプロラクタムなどのカプロラクタム類、1, 3 - ジメチル - 2 - イミダゾリジノン、N, N - ジメチルアセトアミド、N, N - ジメチルホルムアミド、ヘキサメチルリン酸トリアミド、ジメチルスルホン、テトラメチレンスルホキシドなどに代表されるアプロチック有機溶媒、およびこれらの混合物などが挙げられ、これらはいずれも反応の安定性が高いために好ましく使用される。これらのなかでも、特に N - メチル - 2 - ピロリドン（以下、NMP と略記することもある）が好ましく用いられる。

【0031】

有機極性溶媒の使用量は、スルフィド化剤 1 モル当たり 2.0 モルから 10 モル、好ましくは 2.25 から 6.0 モル、より好ましくは 2.5 から 5.5 モルの範囲が選択される。

【0032】

〔分子量調節剤〕

生成する PPS 樹脂の末端を形成させるか、あるいは重合反応や分子量を調節するため、モノハロゲン化合物（必ずしも芳香族化合物でなくともよい）を、上記ポリハロゲン化芳香族化合物と併用することができる。

【0033】

〔重合助剤〕

比較的高重合度の PPS 樹脂をより短時間で得るために重合助剤を用いることも好ましい態様の一つである。ここで重合助剤とは得られる PPS 樹脂の粘度を増大させる作用を有する物質を意味する。このような重合助剤の具体例としては、例えば有機カルボン酸塩、水、アルカリ金属塩化物、有機スルホン酸塩、硫酸アルカリ金属塩、アルカリ土類金属酸化物、アルカリ金属リン酸塩およびアルカリ土類金属リン酸塩などが挙げられる。これらは単独であっても、また 2 種以上を同時に用いることもできる。なかでも、有機カルボン酸塩および / または水が好ましく用いられる。

【0034】

上記アルカリ金属カルボン酸塩とは、一般式 $R(COOM)_n$ （式中、R は、炭素数 1 ~ 20 を有するアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルキルアリール基またはアリールアルキル基である。M は、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウムおよびセシウムから選ばれるアルカリ金属である。n は 1 ~ 3 の整数である。）で表される化合物である。アルカリ金属カルボン酸塩は、水和物、無水物または水溶液としても用いることができる。アルカリ金属カルボン酸塩の具体例としては、例えば、酢酸リチウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、プロピオン酸ナトリウム、吉草酸リチウム、安息香酸ナトリウム、フェニル酢酸ナトリウム、p - トルイル酸カリウム、およびそれらの混合物などを挙げることができる。

【0035】

アルカリ金属カルボン酸塩は、有機酸と、水酸化アルカリ金属、炭酸アルカリ金属塩および重炭酸アルカリ金属塩よりなる群から選ばれる一種以上の化合物とを、ほぼ等化学当量ずつ添加して反応させることにより形成させてもよい。上記アルカリ金属カルボン酸塩の中で、リチウム塩は反応系への溶解性が高く助剤効果が大きいが高価であり、カリウム塩、ルビジウム塩およびセシウム塩は反応系への溶解性が不十分であると思われるため、

10

20

30

40

50

安価で、重合系への適度な溶解性を有する酢酸ナトリウムが最も好ましく用いられる。

【0036】

これら重合助剤を用いる場合の使用量は、仕込みアルカリ金属硫化物1モルに対し、通常0.01モル～0.7モルの範囲であり、より高い重合度を得る意味においては0.1～0.6モルの範囲が好ましく、0.2～0.5モルの範囲がより好ましい。

【0037】

また水を重合助剤として用いることは、流動性と高靱性が高度にバランスした樹脂組成物を得る上で有効な手段の一つである。その場合の添加量は、仕込みアルカリ金属硫化物1モルに対し、通常0.5モル～1.5モルの範囲であり、より高い重合度を得る意味においては0.6～1.0モルの範囲が好ましく、1～5モルの範囲がより好ましい。

10

【0038】

これら重合助剤の添加時期には特に指定はなく、後述する前工程時、重合開始時、重合途中のいずれの時点で添加してもよく、また複数回に分けて添加してもよいが、重合助剤としてアルカリ金属カルボン酸塩を用いる場合は前工程開始時或いは重合開始時に同時に添加することが、添加が容易である点からより好ましい。また水を重合助剤として用いる場合は、ポリハロゲン化芳香族化合物を仕込んだ後、重合反応途中で添加することが効果的である。

【0039】

[重合安定剤]

重合反応系を安定化し、副反応を防止するために、重合安定剤を用いることもできる。重合安定剤は、重合反応系の安定化に寄与し、望ましくない副反応を抑制する。副反応の一つの目安としては、チオフェノールの生成が挙げられ、重合安定剤の添加によりチオフェノールの生成を抑えることができる。重合安定剤の具体例としては、アルカリ金属水酸化物、アルカリ金属炭酸塩、アルカリ土類金属水酸化物、およびアルカリ土類金属炭酸塩などの化合物が挙げられる。そのなかでも、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、および水酸化リチウムなどのアルカリ金属水酸化物が好ましい。上述のアルカリ金属カルボン酸塩も重合安定剤として作用するので、本発明で使用する重合安定剤の一つに入る。また、スルフィド化剤としてアルカリ金属水硫化物を用いる場合には、アルカリ金属水酸化物を同時に使用することが特に好ましいことを前述したが、ここでスルフィド化剤に対して過剰となるアルカリ金属水酸化物も重合安定剤となり得る。

20

30

【0040】

これら重合安定剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。重合安定剤は、仕込みアルカリ金属硫化物1モルに対して、通常0.02～0.2モル、好ましくは0.03～0.1モル、より好ましくは0.04～0.09モルの割合で使用することが好ましい。この割合が少ないと安定化効果が不十分であり、逆に多すぎても経済的に不利益であり、ポリマー収率が低下する傾向となる。

【0041】

重合安定剤の添加時期には特に指定はなく、後述する前工程時、重合開始時、重合途中のいずれの時点で添加してもよく、また複数回に分けて添加してもよいが、前工程開始時或いは重合開始時に同時に添加することがより好ましい。

40

【0042】

次に、前工程、重合反応工程、回収工程を順を追って具体的に説明する。

【0043】

[前工程]

スルフィド化剤は通常水和物の形で使用されるが、ポリハロゲン化芳香族化合物を添加する前に、有機極性溶媒とスルフィド化剤を含む混合物を昇温し、過剰量の水を系外に除去することが好ましい。なお、この操作により水を除去し過ぎた場合には、不足分の水を添加して補充することが好ましい。

【0044】

また、上述したように、スルフィド化剤として、アルカリ金属水硫化物とアルカリ金属

50

水酸化物から、反応系において *in situ* で、あるいは重合槽とは別の槽で調製されるスルフィド化剤も用いることができる。この方法には特に制限はないが、望ましくは不活性ガス雰囲気下、常温～150、好ましくは常温～100の温度範囲で、有機極性溶媒にアルカリ金属水硫化物とアルカリ金属水酸化物を加え、常圧または減圧下、少なくとも150以上、好ましくは180～245まで昇温し、水分を留去させる方法が挙げられる。この段階で重合助剤を加えてもよい。また、水分の留去を促進するために、トルエンなどを加えて反応を行ってもよい。

【0045】

重合反応における、重合系内の水分量は、仕込みスルフィド化剤1モル当たり0.5～10.0モルであることが好ましい。ここで重合系内の水分量とは重合系に仕込まれた水分量から重合系外に除去された水分量を差し引いた量である。また、仕込まれる水は、水、水溶液、結晶水などのいずれの形態であってもよい。

10

【0046】

[重合反応工程]

有機極性溶媒中でスルフィド化剤とポリハロゲン化芳香族化合物とを200以上290未満の温度範囲内で反応させることによりPPS樹脂粉粒体を製造することが好ましい。

【0047】

重合反応工程を開始するに際しては、望ましくは不活性ガス雰囲気下、常温～215、好ましくは100～215の温度範囲で、有機極性溶媒にスルフィド化剤とポリハロゲン化芳香族化合物を加える。この段階で重合助剤を加えてもよい。これらの原料の仕込み順序は、順不同であってもよく、同時であってもさしつかえない。

20

【0048】

かかる混合物を通常200～290の範囲に昇温する。昇温速度に特に制限はないが、通常0.01～5/分の速度が選択され、0.1～3/分の範囲がより好ましい。

【0049】

一般に、最終的には250～290の温度まで昇温し、その温度で通常0.25～50時間、好ましくは0.5～20時間反応させる。

【0050】

最終温度に到達させる前の段階で、例えば200～245で一定時間反応させた後、270～290に昇温する方法は、より高い重合度を得る上で有効である。この際、200～245での反応時間としては、通常0.25時間から20時間の範囲が選択され、好ましくは0.25～10時間の範囲が選択される。

30

【0051】

なお、より高重合度のポリマーを得るためには、複数段階で重合を行うことが有効である。複数段階で重合を行う際は、245における系内のポリハロゲン化芳香族化合物の転化率が、40モル%以上、好ましくは60モル%に達した時点であることが有効である。

【0052】

[回収工程]

PPS樹脂の製造方法においては、重合終了後に、重合体、溶媒などを含む重合反応物から固形物を回収する。回収方法については、公知の如何なる方法を採用してもよい。

40

【0053】

例えば、重合反応終了後、徐冷して粒子状のポリマーを回収する方法を用いてもよい。この際の徐冷速度には特に制限は無いが、通常0.1/分～3/分程度である。徐冷工程の全行程において同一速度で徐冷する必要はなく、ポリマー粒子が結晶化析出するまでは0.1～1/分、その後1/分以上の速度で徐冷する方法などを採用してもよい。

【0054】

50

また上記の回収を急冷条件下に行うことも好ましい方法の一つであり、この回収方法の好ましい一つの方法としてはフラッシュ法が挙げられる。フラッシュ法とは、重合反応物を高温高压（通常250以上、 8 kg/cm^2 以上）の状態から常圧もしくは減圧の雰囲気中へフラッシュさせ、溶媒回収と同時に重合体を粉末状にして回収する方法であり、ここでいうフラッシュとは、重合反応物をノズルから噴出させることを意味する。フラッシュさせる雰囲気は、具体的には例えば常圧中の窒素または水蒸気が挙げられ、その温度は通常150～250の範囲が選ばれる。

【0055】

フラッシュ法は、溶媒回収と同時に固形物を回収することができ、また回収時間も比較的短くできることから、経済性に優れた回収方法である。この回収方法では、固化過程

10

【0056】

[後処理工程]

本発明では、PPS樹脂として、たとえば上記重合反応工程、回収工程を経て得られたPPS樹脂を酸処理することが重要である。

【0057】

本発明における酸処理に用いる酸は、PPS樹脂を分解する作用を有しないものであれば特に制限はなく、酢酸、塩酸、硫酸、リン酸、珪酸、炭酸およびプロピル酸などが挙げられ、なかでも酢酸および塩酸がより好ましく用いられるが、硝酸のようなPPS樹脂を

20

【0058】

酸の水溶液を用いるときの水は、蒸留水あるいは脱イオン水であることが好ましい。酸の水溶液は、 $\text{pH} 1 \sim 7$ が好ましく、 $\text{pH} 2 \sim 4$ がより好ましい。 pH が7より大きいとPPS樹脂の金属含有量が増大するため好ましくなく、 pH が1より小さいとPPS樹脂の揮発成分が多くなるため好ましくない。

【0059】

酸処理の方法は、酸または酸の水溶液にPPS樹脂を浸漬せしめることが好ましく、必要により適宜攪拌および加熱することも可能である。加熱する際の温度は80～250が好ましく、120～200がより好ましく、150～200がさらに好ましい。80未満では酸処理効果が小さく、金属含有量が増大し、250を超えると圧力が高くなりすぎるため安全上好ましくない。また、酸の水溶液でPPS樹脂を浸漬せしめて処理した際の pH は、酸処理により8以下となることが好ましく、 $\text{pH} 2 \sim 8$ がより好ましい。 pH が8を超えると得られるPPS樹脂の金属含有量が増大するため好ましくない。

30

【0060】

酸処理の時間は、PPS樹脂と酸の反応が十分に平衡となる時間が好ましく、80で処理する場合は2～24時間が好ましく、200で処理する場合は0.01～5時間が好ましい。

【0061】

酸処理におけるPPS樹脂と酸または酸の水溶液との割合は、PPS樹脂が酸または酸の水溶液中に十分に浸漬された状態で処理することが好ましく、PPS樹脂500gに対して、酸または酸の水溶液0.5～500Lが好ましく、その下限値は1L以上がより好ましく、2.5L以上がさらに好ましい。PPS樹脂500gに対する酸または酸の水溶液の量の上限は、100L以下がより好ましく、20L以下がさらに好ましい。PPS樹脂500gに対して酸または酸の水溶液が0.5Lより少ないとPPS樹脂が水溶液に十分浸漬しないため洗浄不良となり、PPS樹脂の金属含有量が増大するため好ましくない。また、PPS樹脂500gに対して、酸または酸の水溶液が500Lを超えると、PPS樹脂に対する溶体量が大過剰となり生産効率が著しく低下するため好ましくない。

40

【0062】

これらの酸処理は所定量の水および酸に所定量のPPS樹脂を投入し、圧力容器内で加

50

熱・攪拌する方法、連続的に酸処理を施す方法などにより行われる。酸処理後の処理溶液から水溶液と P P S 樹脂を分離する方法はふるいやフィルターを用いた濾過が簡便であり、自然濾過、加圧濾過、減圧濾過、遠心濾過などの方法が例示できる。処理液から分離された P P S 樹脂表面に残留している酸や不純物を除去するため、水または温水で数回洗浄することが好ましい。洗浄方法は濾過装置上の P P S 樹脂に水をかけながら濾過する方法や、予め用意した水に、分離した P P S 樹脂を投入した後に再度濾過するなどの方法で水溶液と P P S 樹脂を分離する方法が例示できる。洗浄に用いる水は、蒸留水あるいは脱イオン水であることが好ましい。このように酸処理した P P S 樹脂は、末端の構造などが変化すると考えられるが、酸処理によって得られる P P S 樹脂の構造を一般式で表すことは困難である。また、酸処理した P P S 樹脂は、その特性によって特定することも困難であり、P P S 樹脂を得るためのプロセス（酸処理）によって初めて特定が可能なものである。

10

【 0 0 6 3 】

本発明では酸処理する工程の前に熱水処理を行うことが好ましく、その方法は次のとおりである。本発明における熱水処理に用いる水は、蒸留水あるいは脱イオン水であることが好ましい。熱水処理温度は 8 0 ~ 2 5 0 が好ましく、1 2 0 ~ 2 0 0 がより好ましく、1 5 0 ~ 2 0 0 がさらに好ましい。8 0 未満では熱水処理効果が小さく、揮発するガス発生量が多くなり、2 5 0 を超えると圧力が高くなりすぎるため安全上好ましくない。

【 0 0 6 4 】

20

熱水処理の時間は、P P S 樹脂と熱水による抽出処理が十分である時間が好ましく、8 0 で処理する場合は 2 ~ 2 4 時間が好ましく、2 0 0 で処理する場合は 0 . 0 1 ~ 5 時間が好ましい。

【 0 0 6 5 】

熱水処理における P P S 樹脂と水との割合は、P P S 樹脂が水に十分に浸漬された状態で処理することが好ましく、P P S 樹脂 5 0 0 g に対して、水 0 . 5 ~ 5 0 0 L が好ましく、1 ~ 1 0 0 L がより好ましく、2 . 5 ~ 2 0 L がさらに好ましい。P P S 樹脂 5 0 0 g に対して水が 0 . 5 L より少ないと P P S 樹脂が水に十分浸漬しないため洗浄不良となり、揮発するガス発生量が増大するため好ましくない。また、P P S 樹脂 5 0 0 g に対して、水が 5 0 0 L を超えると、P P S 樹脂に対する水が大過剰となり生産効率が著しく低下するため好ましくない。

30

【 0 0 6 6 】

これらの熱水処理の操作に特に制限は無く、所定量の水に所定量の P P S 樹脂を投入し、圧力容器内で加熱・攪拌する方法、連続的に熱水処理を施す方法などにより行われる。熱水処理後の処理溶液から水溶液と P P S 樹脂を分離する方法に特に制限は無いが、ふるいやフィルターを用いた濾過が簡便であり、自然濾過、加圧濾過、減圧濾過、遠心濾過などの方法が例示できる。処理液から分離された P P S 樹脂表面に残留している不純物を除去するため、水または温水で数回洗浄することが好ましい。洗浄方法に特に制限は無いが、濾過装置上の P P S 樹脂に水をかけながら濾過する方法や、予め用意した水に、分離した P P S 樹脂を投入した後に再度濾過するなどの方法で水溶液と P P S 樹脂を分離する方法が例示できる。洗浄に用いる水は、蒸留水あるいは脱イオン水であることが好ましい。

40

【 0 0 6 7 】

また、これら酸処理や熱水処理時の P P S 末端基の分解は好ましくないので、酸処理や熱水処理を不活性雰囲気下とすることが望ましい。不活性雰囲気としては、窒素、ヘリウム、アルゴンなどがあげられるが、経済性の観点から窒素雰囲気下が好ましい。

【 0 0 6 8 】

本発明では酸処理する工程や熱水処理する工程の前に有機溶媒により洗浄する工程を含んでもよく、その方法は次のとおりである。本発明で P P S 樹脂の洗浄に用いる有機溶媒は、P P S 樹脂を分解する作用などを有しないものであれば特に制限はなく、例えば N - メチル - 2 - ピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、1 , 3 - ジメ

50

チルイミダゾリジノン、ヘキサメチルホスホラスアミド、ピペラジノン類などの含窒素極性溶媒、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホン、スルホランなどのスルホキシド・スルホン系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、アセトフェノンなどのケトン系溶媒、ジメチルエーテル、ジブロピルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフランなどのエーテル系溶媒、クロロホルム、塩化メチレン、トリクロロエチレン、2 塩化エチレン、パークロルエチレン、モノクロルエタン、ジクロルエタン、テトラクロルエタン、パークロルエタン、クロルベンゼンなどのハロゲン系溶媒、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、フェノール、クレゾール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどのアルコール・フェノール系溶媒およびベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素系溶媒などが挙げられる。これらの有機溶媒のうちでも、N - メチル - 2 - ピロリドン、アセトン、ジメチルホルムアミドおよびクロロホルムなどの使用が特に好ましい。また、これらの有機溶媒は、1 種類または2 種類以上の混合で使用される。

10

【0069】

有機溶媒による洗浄の方法としては、有機溶媒中に P P S 樹脂を浸漬せしめるなどの方法があり、必要により適宜攪拌または加熱することも可能である。有機溶媒で P P S 樹脂を洗浄する際の洗浄温度については特に制限はなく、常温 ~ 300 程度の任意の温度が選択できる。洗浄温度が高くなる程洗浄効率が高くなる傾向があるが、通常は常温 ~ 150 の洗浄温度で十分効果が得られる。圧力容器中で、有機溶媒の沸点以上の温度で加圧下に洗浄することも可能である。また、洗浄時間についても特に制限はない。洗浄条件にもよるが、バッチ式洗浄の場合、通常5 分間以上洗浄することにより十分な効果が得られる。また連続式で洗浄することも可能である。

20

【0070】

これら酸処理、熱水処理または有機溶媒による洗浄は、これらを適宜組み合わせることも可能である。

【0071】

本発明で用いられる P P S 樹脂は、好ましくは上記酸処理、熱水処理または有機溶媒による洗浄をした後に、熱酸化処理を行うことで得られたものを用いてもよい。熱酸化処理とは、P P S 樹脂を、酸素雰囲気下においての加熱または H_2O_2 等の過酸化物もしくは S 等の加硫剤を添加しての加熱による処理を施すことであるが、処理の簡便さから酸素雰囲気下においての加熱が特に好ましい。

30

【0072】

P P S 樹脂の熱酸化処理のための加熱装置は、通常の熱風乾燥機でもまた回転式あるいは攪拌翼付の加熱装置であってもよいが、効率よく、しかもより均一に処理する場合は、回転式あるいは攪拌翼付の加熱装置を用いるのがより好ましい。熱酸化処理の際の雰囲気における酸素濃度は1 体積%以上、更には2 体積%以上とすることが望ましい。本発明の効果を発揮するためには、酸素濃度の上限は5 体積%以下が好ましい。酸素濃度5 体積%以下で熱酸化処理を行うことで、熱酸化処理が過剰に進行することがなく、熱酸化処理をおこなった P P S 樹脂を含む成形品の靱性が損なわれることがない。一方、酸素濃度1 体積%以上での熱酸化処理を行うことで、十分な熱酸化処理を行うことができ、揮発成分が

40

【0073】

P P S 樹脂の熱酸化処理温度は、160 ~ 270 が好ましく、より好ましくは160 ~ 230 である。270 以下で熱酸化処理を行うことで、熱酸化処理が急激に進行することがなく、熱酸化処理をおこなった P P S 樹脂を含む成形品の靱性が損なわれることがないので好ましい。一方、160 以上の温度で、熱酸化処理を行うことで、適切な速度で熱酸化処理を進行させることができ、揮発成分の発生量が少ない P P S 樹脂を得ることができるので好ましい。

【0074】

熱酸化処理の処理時間は、0.5 ~ 30 時間が好ましく、0.5 ~ 25 時間がより好ま

50

しく、2～20時間がさらに好ましい。処理時間を0.5時間以上とすることで十分な熱酸化処理を行うことができ揮発成分が少ないPPS樹脂を得ることができるので好ましい。処理時間を30時間以下とすることで、熱酸化処理による架橋反応を制御することができ、熱酸化処理をおこなったPPS樹脂を含む成形品の靱性を損なうことがないので好ましい。

【0075】

本発明で用いられるPPS樹脂は、310、せん断速度1000/sにおける熔融粘度が20Pa・s以上300Pa・s以下であることが好適である。30Pa・s以上250Pa・s以下がより好適であり、40Pa・s以上200Pa・s以下が更に好適である。20Pa・sより低い場合には耐水压破壊強度が発現せず、また300Pa・sを上回る場合に成形加工性が低下するため好ましくない。

10

【0076】

本発明で用いられるPPS樹脂は、真空下、320で2時間加熱熔融した際に揮発するガス発生量が0.3重量%以下であることがより好ましい。ガス発生量が0.3重量%を上回ると、金型や金型ベント部に付着する揮発性成分が増加し、転写不良やガスやけが起こりやすくなる場合があるため好ましくない。ガス発生量の下限については特に制限しないが、ガス発生量を低減する手法として挙げられるポリマー洗浄や熱酸化処理に必要な時間が長くなると経済的に不利となる。

【0077】

なお、上記ガス発生量とは、PPS樹脂を真空下で加熱熔融した際に揮発するガスが、冷却されて液化または固化した付着性成分の量を意味しており、PPS樹脂を真空封入したガラスアンプルを、管状炉で加熱することにより測定されるものである。ガラスアンプルの形状としては、腹部が100mm×25mm、首部が255mm×12mm、肉厚が1mmである。具体的な測定方法としては、PPS樹脂を真空封入したガラスアンプルの胴部のみを320の管状炉に挿入して2時間加熱することにより、管状炉によって加熱されていないアンプルの首部で揮発性ガスが冷却されて付着する。この首部を切り出して秤量した後、付着したガスをクロロホルムに溶解して除去する。次いで、この首部を乾燥してから再び秤量する。ガスを除去した前後のアンプル首部の重量差よりガス発生量を求める。

20

【0078】

本発明で用いられるPPS樹脂は、550で灰化させたときの灰分率が0.25重量%未満であることが好ましい。灰分率が0.25重量%以上になることは、PPS樹脂の酸処理の程度が不十分であり、金属含有量が多いことを意味する。金属含有量が多いと電気絶縁性が劣るだけでなく、熔融流動性の低下、耐湿熱性の低下の原因になるため好ましくない。更に好ましい灰分率の範囲としては、0.15重量%以下であり、0.10重量%以下が最も好ましい。

30

【0079】

本発明で用いられるPPS樹脂は、250で20倍重量の1-クロロナフタレンに5分間かけて溶解させ、ポアサイズ1μmのPTFEメンブランフィルターで熱時加圧濾過した際の残さ量が4.0重量%以下であることが好ましい。残さ量が4.0重量%を上回ると、PPS樹脂の熱酸化架橋が過度に進行し、樹脂中のゲル化物の増加を意味する。PPS樹脂の熱酸化架橋を過度に進行させることでPPS樹脂の靱性が低下し耐水压強度が低下するため好ましくない。残さ量の下限については特に制限しないが、1.5重量%以上、好ましくは1.7重量%以上である。残さ量が1.5重量%を下回ると、熱酸化架橋の程度が軽微すぎるため、熔融時の揮発成分はそれほど減少せず、揮発分低減効果が小さい可能性がある。

40

【0080】

なお、上記残さ量は、PPS樹脂を約80μm厚にプレスフィルム化したものを試料とし、高温濾過装置および空圧キャップと採集ロートを具備したSUS試験管を用いて測定されるものである。具体的には、まずSUS試験管にポアサイズ1μmのメンブランフィ

50

ルターをセットした後、約 80 μ m 厚にプレスフィルム化した PPS 樹脂および 20 倍重量の 1 - クロロナフタレンを秤量して密閉する。これを 250 の高温濾過装置にセットして 5 分間加熱振とうする。次いで空圧キャップに空気を含んだ注射器を接続してから注射器のピストンを押し出し、空圧による熱時濾過を行う。残さ量の具体的な定量方法としては、濾過前のメンブランフィルターと濾過後に 150 で 1 時間真空乾燥したメンブランフィルターの重量差より求める。

【0081】

本発明で用いられる PPS 樹脂は、示差走査熱量計にて、340 まで昇温し溶融させてから、20 / 分の速度で降温した際に観察される結晶化に伴う発熱ピーク温度 (T_{mc}) が 225 を超えることが好ましい。225 以下の場合には、PPS 樹脂の反応性が低下するため機械強度に優れた成形品が得られない。

10

【0082】

本発明で用いる (B) ガラス繊維は、ポリフェニレンスルフィド樹脂 100 重量部に対し 10 ~ 100 重量部配合することが必須である。(B) ガラス繊維の配合量の下限値は、20 重量部以上が好適であり、30 重量部以上がより好適である。10 重量部を下回る場合には十分な機械強度が発現せず、また 100 重量部を上回る場合には耐水圧破壊強度が低下するため好ましくない。(B) ガラス繊維の配合量の上限は、90 重量部以下が好ましい。

【0083】

本発明で用いる (B) ガラス繊維は、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およびエポキシ化合物などを含む表面処理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適である。なかでもエポキシ化合物を含有する表面処理剤がより好適である。得られた樹脂組成物からなる成形品の耐水圧破壊強度を高くできる点から、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂とビスフェノール A 型エポキシ樹脂を含有する表面処理剤が更に好適である。

20

【0084】

本発明で用いる (c) アミノ基を含有するアルコキシシラン化合物は、ポリフェニレンスルフィド樹脂 100 重量部に対し 0.1 ~ 10 重量部配合することが必須である。(c) アミノ基を含有するアルコキシシラン化合物の配合量は、0.2 重量部以上がより好適であり、0.3 重量部以上が更に好適である。(c) アミノ基を含有するアルコキシシラン化合物の配合量の上限は、5 重量部以下がより好適であり、3 重量部以下が更に好適である。0.1 重量部を下回る場合には十分な耐水圧破壊強度が発現せず、また 10 重量部を上回る場合には成形加工性が低下するため好ましくない。

30

【0085】

本発明で用いる (c) アミノ基を含有するアルコキシシラン化合物としては、 γ - (2 - アミノエチル) アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ - (2 - アミノエチル) アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ - アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ - アミノプロピルトリエトキシシランなどが挙げられる。なかでも γ - アミノプロピルトリエトキシシランが優れた耐水圧破壊強度を得る上で特に好適である。

【0086】

本発明で得られる PPS 樹脂組成物は示差走査熱量計にて、340 まで昇温し 5 分間溶融させてから、20 / 分の速度で降温した際に観察される結晶化に伴う発熱ピーク温度 (T_{mc}) が 195 以上 225 以下であることが重要である。200 以上がより好適であり、205 以上が更に好適である。T_{mc} の上限は、220 未満がより好適であり、215 以下が更に好適である。195 より低い場合には、球晶サイズが均一にならず成形品が脆弱となり、225 よりも高い場合には、酸処理を実施した PPS 樹脂とアミノ基を有するシランカップリング剤との反応が十分でないことを意味し、機械強度に優れた成形品が得られない。

40

【0087】

本発明で製造する PPS 樹脂組成物には、本発明の効果を損なわない範囲でガラス繊維

50

以外の無機フィラーを配合することも可能である。かかる無機フィラーの具体例としては炭素繊維、カーボンナノチューブ、カーボンナノホーン、チタン酸カリウムウイスカ、酸化亜鉛ウイスカ、炭酸カルシウムウイスカー、ワラストナイトウイスカー、硼酸アルミニウムウイスカー、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材、あるいはフラーレン、タルク、ワラストナイト、ゼオライト、セリサイト、マイカ、カオリン、クレー、パイロフィライト、シリカ、ベントナイト、アスベスト、アルミナシリケートなどの珪酸塩、酸化珪素、酸化マグネシウム、アルミナ、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、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウムなどの水酸化物、ガラスビーズ、ガラスフレーク、ガラス粉、セラミックビーズ、窒化ホウ素、炭化珪素、カーボンブラックおよびシリカ、黒鉛などの非繊維状充填材が用いられ、なかでもシリカ、炭酸カルシウムが好ましい。またこれらの無機フィラーは中空であってもよく、さらに2種類以上併用することも可能である。また、これらの無機フィラー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および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してもよい。

10

【0088】

更に本発明で用いるPPS樹脂組成物は、本発明の効果を損なわない範囲において、更に他の樹脂をブレンドして用いてもよい。かかるブレンド可能な樹脂には特に制限はないが、その具体例としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリシクロヘキシルジメチレンテレフタレート、ポリナフタレンテレフタレートなどのポリエステル樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエーテルエステルエラストマー、ポリエーテルアミドエラストマー、ポリアミドイミド、ポリアセタール、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリエーテルスルホン、ポリサルフォン樹脂、ポリアリールサルフォン樹脂、ポリケトン樹脂、ポリアリレート樹脂、液晶ポリマー、ポリチオエーテルケトン樹脂、ポリアミドイミド樹脂、四フッ化ポリエチレン樹脂などが挙げられる。

20

【0089】

また、本発明で用いるPPS樹脂組成物には、本発明の効果を損なわない範囲で他の成分、例えば前記以外の酸化防止剤や耐熱安定剤（ヒドロキノン系）、耐候剤（レゾルシノール系、サリシレート系、ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系、ヒンダードアミン系等）、離型剤および滑剤（ステアリルアルコール、ステアラミド、ビス尿素およびポリエチレンワックス等）、顔料（硫化カドミウム、フタロシアニン、着色用カーボンブラック等）、染料（ニグロシン等）、可塑剤（p-オキシ安息香酸オクチル、N-ブチルベンゼンスルホンアミド等）、帯電防止剤（アルキルサルフェート型アニオン系帯電防止剤、4級アンモニウム塩型カチオン系帯電防止剤、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレートのような非イオン系帯電防止剤、ベタイン系両性帯電防止剤等）、難燃剤（例えば、赤燐、燐酸エステル、メラミンシアヌレート、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム等の水酸化物、ポリリン酸アンモニウム、臭素化ポリスチレン、臭素化ポリフェニレンエーテル、臭素化ポリカーボネート、臭素化エポキシ樹脂あるいはこれらの臭素系難燃剤と三酸化アンチモンとの組み合わせ等）、熱安定剤、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸リチウムなどの滑剤、ビスフェノールA型などのビスフェノールエポキシ樹脂、ノボラックフェノール型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂などの強度向上材、紫外線防止剤、着色剤、難燃剤および発泡剤などの通常の添加剤を添加することができる。

30

40

【0090】

本発明のPPS樹脂組成物の製造方法には特に制限はないが、各原料を混合して、単軸あるいは二軸の押出機、バンバリーミキサー、ニーダーおよびミキシングロールなど通常公知の熔融混合機に供給して混練する方法などを代表例として挙げることができる。

【0091】

50

なかでも、スクリュー長さ L (mm)とスクリュー直径 D (mm)の比 L/D が10以上100以下である二軸押出機を用いて熔融混練する方法が好適である。 L/D 20以上100以下がより好適であり、 L/D 30以上100以下が更に好適である。

【0092】

本発明のPPS樹脂組成物を、二軸押出機を用いて熔融混練する際の熔融混練エネルギーは、 0.10 kWh/kg 以上 0.5 kWh/kg 以下が好適である。熔融混練エネルギーの下限値は、より好ましくは 0.12 kWh/kg 以上であり、 0.15 kWh/kg 以上が更に好適である。熔融混練エネルギーの上限値は、 0.40 kWh/kg 以下がより好ましく、更に好ましくは 0.20 kWh/kg 以下である。熔融混練エネルギーが 0.10 kWh/kg より低い場合には、熔融混練が不十分となり、優れた耐水圧破壊強度が発現しないばかりか、成形加工性が低下するため好ましくない。一方、熔融混練エネルギーが 0.5 kWh/kg より高い場合には、樹脂温度の制御が困難になると共に、望ましくない分解反応が増加し、耐水圧破壊強度がむしろ低下するため好ましくない。

【0093】

なお、ここで言う熔融混練エネルギーとは、原料に対して押出機で行った仕事を単位押出質量当たりで表した値であり、 A を熔融混練時の二軸押出機のスクリュー回転数 (rpm)、 B を二軸押出機の最高スクリュー回転数 (rpm)、 C を熔融混練時のスクリュー駆動モーターの出力 (kW)、 F を熔融混練時の熔融樹脂の吐出量 (kg/h)とした場合、以下の(1)式で表すことができる。以下の(1)式において、 E は熔融混練エネルギーを表す。

$$E = \{ (A/B) \times C \} / F \cdots (1)$$

この内、 B は二軸押出機の能力に関わるパラメーターであるが、 C は構成するスクリューアレンジによって変化し得るパラメーターである。熔融混練エネルギーを所望の範囲とするためには、全スクリュー長さ L の内、少なくとも3ブロック以上のニーディングゾーンがあることが好ましく、全スクリュー長さ L の40%以上がニーディングブロックで構成されていることが好ましく例示できる。

【0094】

また、本発明のPPS樹脂組成物は、二軸押出機で熔融混練してダイスから連続的に吐出して回収するが、ダイス出口から吐出された直後の樹脂温度(以下、ダイス出の樹脂温度と呼ぶことがある。)を、 340 を超え 430 以下となるように制御する方法が好ましく例示できる。ダイス出の樹脂温度が 340 以下の場合、PPS樹脂、ガラス繊維、アミノ基を有するシランカップリング剤との反応が十分に進まず、優れた耐水圧破壊強度が発現し難い。一方、ダイス出の樹脂温度が 430 を超える場合、PPS樹脂中の官能基やガラス繊維の収束剤が分解する他、アミノ基を有するシランカップリング剤の気相中への分配が促進される結果、PPS樹脂、ガラス繊維、アミノ基を有するシランカップリング剤との反応が十分に進まず、優れた耐水圧破壊強度が発現し難い。ダイス出の樹脂温度を、 340 を超え 430 以下に制御する方法は特に限定されないが、シリンダー温度を上昇させる方法あるいは低下させる方法が簡便で適している。樹脂温度が 430 を超えている状態から樹脂温度を低下させて 340 を超え 430 以下に制御するためには、シリンダー温度を低下させる手法が挙げられるが、低下しすぎると剪断発熱が増加して、むしろ樹脂温度が上昇する場合もある。樹脂温度が低下するより好ましい方法としては、混練ゾーンよりも樹脂を搬送するスクリュー構成のゾーンにおいて、シリンダー温度を低下させる方法が好ましく例示できる。一方、樹脂温度が 340 以下の状態から樹脂温度を上昇させて 340 を超え 430 以下に制御するためには、シリンダー温度を上昇させる手法が挙げられるが、上昇しすぎると剪断発熱が低下して、むしろ樹脂温度が低下する場合もある。樹脂温度を上昇させるより好ましい方法としては、混練ゾーンよりも樹脂を搬送するスクリュー構成のゾーンにおいて、シリンダー温度を上昇させる方法が好ましく例示できる。二軸押出機のダイス出の樹脂温度の、より好ましい範囲は、その下限値は 380 を超えることが好ましく、 400 以上が更に好ましい。上限値は、 430 以下が例示でき、 420 以下が更に好ましい範囲として例示できる。なお、ここで

言うダイス出の樹脂温度とは、ダイス穴に接触型の樹脂温度計を直接挿入して測定を行った値である。

【 0 0 9 5 】

本発明の P P S 樹脂組成物を熔融混練して製造する際の原料の供給方法は特に制限はないが、(A) 酸処理したポリフェニレンスルフィド樹脂 1 0 0 重量部の内 1 ~ 2 0 重量部と (C) アミノ基を有するアルコキシシラン化合物 0 . 1 ~ 1 0 重量部を予め混合して (D) アルコキシシラン化合物予備混合品として、押出機の主ホッパーから、残りの (A) 酸処理したポリフェニレンスルフィド樹脂 9 9 ~ 8 0 重量部とは個別に押出機へ供給することが好ましい。一部の (A) 酸処理したポリフェニレンスルフィド樹脂と (C) アミノ基を有するアルコキシシラン化合物を予め混合し (D) アルコキシシラン化合物予備混合品として、残りの (A) 酸処理したポリフェニレンスルフィド樹脂とは個別に供給することにより、(A) 酸処理したポリフェニレンスルフィド樹脂と (C) アミノ基を有するアルコキシシラン化合物とを、(C) アミノ基を有するアルコキシシラン化合物が高濃度の状態で接触させることで反応速度が大きくなり、効率的に反応が進行するので、優れた耐圧強度やバリ抑制効果を発現することができる。この場合、一部の (A) 酸処理したポリフェニレンスルフィド樹脂と (C) アミノ基を有するアルコキシシラン化合物を予め混合し (D) アルコキシシラン化合物予備混合品としても、押出機に供給する際に、残りの (A) 酸処理したポリフェニレンスルフィド樹脂と混合してしまうと効果は小さくなる。また、一部の (A) 酸処理したポリフェニレンスルフィド樹脂と (C) アミノ基を有するアルコキシシラン化合物を予め混合し (D) アルコキシシラン化合物予備混合品としても、同じ供給装置を用い、(D) アルコキシシラン化合物予備混合品と残りの (A) 酸処理したポリフェニレンスルフィド樹脂とを共に供給しても効果は小さくなる。

【 0 0 9 6 】

更に好ましい原料の供給方法としては、一部の (A) 酸処理したポリフェニレンスルフィド樹脂と (C) アミノ基を有するアルコキシシラン化合物を予め混合し (D) アルコキシシラン化合物予備混合品として、押出機の最も上流から供給しながら、それよりも下流から残りの (A) 酸処理したポリフェニレンスルフィド樹脂を個別にサイドから供給する方法も例示できる。これにより、(A) 酸処理したポリフェニレンスルフィド樹脂と (C) アミノ基を有するアルコキシシラン化合物を、(C) アミノ基を有するアルコキシシラン化合物が高濃度の状態で接触させることで反応速度が大きくなり、効率的に反応を促進できるため、更に優れた耐圧強度やバリ抑制効果を発現することができる。残りの (A) 酸処理したポリフェニレンスルフィド樹脂の供給位置は特に限定しないが、好ましくは (B) ガラス繊維が供給される中間添加口よりも上流が適しており、スクリュウ長さのおおよそ中間位置から供給することが好ましく例示できる。

【 0 0 9 7 】

このようにして得られる P P S 樹脂組成物は、射出成形、押出成形、ブロー成形、トランスファー成形など各種成形に供することが可能であるが、特に射出成形用途に適している。

【 0 0 9 8 】

本発明で用いる P P S 樹脂組成物は、耐水圧破壊強度 (耐水圧強度) に優れていることから、高温の液体が流れ、かつ水道の直圧並みの大きな水圧もしくはウォーターハンマーによる大きな水圧がかかる箇所や、さらに高温の液体が流れる箇所に使用される配管部品に適用できる。配管部品は継手、弁、サーボ、センサー、パイプ、ポンプのいずれかであり、特に給湯器部品に好ましく用いられる。従来の減圧式タイプの給湯器では、高温の水が接する配管部品に大きな水圧がかかることがなく、従来の P P S 樹脂組成物からなる配管部品を利用することができたが、減圧式タイプの給湯器では複数の蛇口から一斉に出湯をすると水圧が下がるなどの問題があった。一方、出湯時のお湯の水圧や湯温ムラが改善された水道直圧式タイプの給湯器の場合は、高温の液体が高い水圧で配管部品に接触するため従来の P P S 樹脂組成物からなる配管部品を用いることができなかった。本発明の P P S 樹脂組成物からなる配管部品は 7 0 以上の液体が 0 . 3 M P a 以上の圧力で接触す

る水道直圧式タイプの給湯器の配管部品などに適用することができる。また締め付けトルク強度の向上からネジ形状の配管部品にも使用可能である。

【 0 0 9 9 】

配管部品に流れる液体は、水の他に、アルコール類、グリコール類、グリセリンなどを含む不凍液でもよく、その種類、および濃度は特に限定されない。

【 0 1 0 0 】

また、水圧の負荷が低い水道蛇口部品、液体ポンプケーシング部品、混合水栓といった配管部品、水圧の負荷が高いが、高温の水が流れない水道メーター部品などの水廻り用配管部品にも適用することができる。

【 0 1 0 1 】

また、本発明で用いる P P S 樹脂組成物は、フランスの A C S ; 衛生規則適合証明書 (フランス保健省令) 規格に適合することから、フランスにおいて水道用資機材に適用することができる。 A C S 規格の認証を受けるためには、樹脂組成物を構成する全ての原材料が A C S で定めるポジティブリストに登録されている必要がある。さらに、当該組成要件を満たした上で、成形品を用いた浸出試験の結果が A C S で定める基準を満足することにより、認証を受けることができる。

【 0 1 0 2 】

以上のように、本発明の P P S 樹脂組成物からなる配管部品は、耐水圧破壊強度と耐湿熱性に優れていることから、高温の液体が流れ、且かつ水道の直圧並みの大きな水圧がかかる箇所に使用することができる。

【 0 1 0 3 】

本発明の P P S 樹脂組成物を、成形品としたときに、耐水圧破壊強度 (耐水圧強度) 、および耐湿熱性は以下の用法で測定することができる。本発明の P P S 樹脂組成物からなるペレットを、シリンダー温度 3 0 5 、金型温度 1 3 0 に設定した住友重機械工業社製射出成形機 (S E 1 0 0 D U) に供給し、充填時間 1 s で充填、充填圧力の 5 0 % の保圧にて射出成形を行い、 J I S G 3 4 5 2 で規定される外径 2 1 . 7 m m 、肉厚 2 . 8 m m の T 字配管型継手の試験片を得る。この試験片の一方にキヨーワ社製のポンプ (T - 3 0 0 N) に接続したゴム配管を接続させ、別の一方を閉止し、更に別の一方にボールバルブを接続する。ボールバルブを開けた状態で試験片に通水させ、試験片内部のエアを抜いた後にボールバルブを閉じる。ポンプを使って水圧をかけ、試験片破壊時に圧力計が示した圧力を耐水圧強度とする。次いでこの試験片の一方にキヨーワ社製のポンプ (T - 1 0 0 K) に接続した金属配管を接続し、残り二方に密栓、ボールバルブを接続する。ボールバルブを開けた状態で試験片に通水させ、試験片内部のエアを抜いた後にボールバルブを閉じる。試験片を 9 5 の温水中に浸漬させ、 0 . 5 M P a の内水圧を 1 0 0 0 時間掛けた後、 T 字型継手試験片を熱水から取り出しボールバルブを開けて水圧を逃がし、試験片に通水して漏水の有無を確認する。

【 0 1 0 4 】

本発明の P P S 樹脂組成物を用いた T 字配管型継手では、漏水の無い試験片に関して耐水圧破壊強度を測定した時、耐水圧破壊強度を 7 M P a 以上とすることができる。さらに、好ましくは、 7 . 5 M P a 以上、特に好ましくは 8 . 0 M P a 以上の耐水圧破壊強度を有する成形品を得ることができる。この方法で測定した耐水圧破壊強度が 7 M P a 以下の場合は、耐久性に劣るため、熱水環境下での使用が困難になる。

【 0 1 0 5 】

その他本発明の P P S 樹脂組成物からなる成形品の適用可能な用途としては、例えばセンサー、 L E D ランプ、民生用コネクター、ソケット、抵抗器、リレーケース、スイッチ、コイルボビン、コンデンサー、バリコンケース、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、半導体、液晶、 F D D キャリッジ、 F D D シャーシ、モーターブラッシュホルダー、パラポラアンテナ、コンピューター関連部品などに代表される電気・電子部品 ; V T R 部品、テレビ部品、アイロン、ヘアードライヤー、炊飯器部品、電子レ

10

20

30

40

50

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などの音声機器部品、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などに代表される家庭、事務電気製品部品への適用も可能である。その他、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、時計などに代表される光学機器、精密機械関連部品；バルブ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、排気ガスバルブなどの各種バルブ、燃料関係・排気系・吸気系各種パイプ、エアークリーンノズルスノーケル、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、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、エアフローメーター、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、デュートリビューター、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、ヒューズ用コネクタ、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、車速センサー、ケーブルライナーなどの自動車・車両関連部品など各種用途が例示できる。

10

20

【 0 1 0 6 】

また、本発明の組成物からなる成形品は、耐水圧破壊強度に優れるため、トイレ関連部品、給湯器関連部品、風呂関連部品、ポンプ関連部品、および水道メーター関連部品などの水廻り用配管部品に適している。具体的には、水道蛇口コマ、混合水栓、混合弁、ポンプ部品、パイプジョイント、継手類（エルボ、チーズ、ソケットなど）、水量調節弁、減圧弁、逃がし弁、電磁弁、三方弁、サーモバルブ、湯温センサー、水量センサー、浴槽用アダプタ、および水道メーターハウジングなどが挙げられる。

【 実施例 】

【 0 1 0 7 】

以下に実施例を示し、本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれら実施例の記載に限定されるものではない。なお、実施例 1 ～ 5 を参考例とする。

30

【 0 1 0 8 】

[参考例で製造した P P S 樹脂の評価方法]

(1) メルトフローレート (M F R)

P P S 樹脂の M F R は、測定温度 3 1 5 . 5 、 5 0 0 0 g 荷重とし、A S T M - D 1 2 3 8 - 7 0 に準ずる方法で測定した。

【 0 1 0 9 】

(2) 灰分率

予め 5 5 0 で空焼きしたルツボにサンプル (P P S 樹脂) 5 g を精秤し、5 5 0 の電気炉に 2 4 時間入れて灰化させた。ルツボに残った灰分量を精秤し、灰化前のサンプル量との比率を灰分率 (重量 %) とした。

40

【 0 1 1 0 】

[参考例 1] P P S - 1 の調整

攪拌機および底栓付きの 7 0 リットルオートクレーブに、4 7 . 5 % 水酸化ナトリウム 8 . 2 7 k g (7 0 . 0 0 モル)、9 6 % 水酸化ナトリウム 2 . 9 4 k g (7 0 . 6 3 モル)、N - メチル - 2 - ピロリドン (N M P) 1 1 . 4 5 k g (1 1 5 . 5 0 モル)、酢酸ナトリウム 1 . 8 9 k g (2 3 . 1 モル)、及びイオン交換水 5 . 5 0 k g を仕込み、常圧で窒素を通じながら 2 4 5 まで約 3 時間かけて徐々に加熱し、水 9 . 7 7 k g および N M P 0 . 2 8 k g を留出した後、反応容器を 2 0 0 に冷却した。仕込みアルカリ

50

金属硫化物 1 モル当たりの系内残存水分量は、NMP の加水分解に消費された水分を含めて 1.06 モルであった。また、硫化水素の飛散量は、仕込みアルカリ金属硫化物 1 モル当たり 0.02 モルであった。

【0111】

その後 200 まで冷却し、p-ジクロロベンゼン 10.42 kg (70.86 モル)、NMP 9.37 kg (94.50 モル) を加え、反応容器を窒素ガス下に密封し、240 rpm で攪拌しながら 0.6 / 分の速度で 200 から 270 まで昇温し、270 で 140 分反応した。その後、270 から 250 まで 15 分かけて冷却しながら水 2.40 kg (133 モル) を圧入した。ついで 250 から 220 まで 75 分かけて徐々に冷却した後、室温近傍まで急冷し内容物を取り出した。

10

【0112】

内容物を約 35 リットルの NMP で希釈しスラリーとして 85 で 30 分攪拌後、80 メッシュ金網 (目開き 0.175 mm) で濾別して固形物を得た。得られた固形物を同様に NMP 約 35 リットルで洗浄濾別した。得られた固形物を 70 リットルのイオン交換水で希釈し、70 で 30 分攪拌後、80 メッシュ金網で濾過して固形物を回収する操作を合計 3 回繰り返した。得られた固形物および酢酸 32 g を 70 リットルのイオン交換水で希釈し、70 で 30 分攪拌後、80 メッシュ金網で濾過し、更に得られた固形物を 70 リットルのイオン交換水で希釈し、70 で 30 分攪拌後、80 メッシュ金網で濾過して固形物を回収した。このようにして得られた固形物を窒素気流下、120 で乾燥することにより、乾燥 PPS を得た。

20

【0113】

得られた PPS は、MFR が 300 g / 10 分、Tmc が 228 、灰分率が 0.04 重量% であった。

【0114】

[参考例 2] PPS - 2 の調製

攪拌機および底栓付きの 70 リットルオートクレーブに、47.5 % 水酸化ナトリウム 8.27 kg (70.00 モル)、96 % 水酸化ナトリウム 2.91 kg (69.80 モル)、N-メチル-2-ピロリドン (NMP) 11.45 kg (115.50 モル)、酢酸ナトリウム 1.89 kg (23.10 モル)、及びイオン交換水 10.5 kg を仕込み、常圧で窒素を通じながら 245 まで約 3 時間かけて徐々に加熱し、水 14.78 kg および NMP 0.28 kg を留出した後、反応容器を 200 に冷却した。仕込みアルカリ金属硫化物 1 モル当たりの系内残存水分量は、NMP の加水分解に消費された水分を含めて 1.06 モルであった。また、硫化水素の飛散量は、仕込みアルカリ金属硫化物 1 モル当たり 0.02 モルであった。

30

【0115】

その後 200 まで冷却し、p-ジクロロベンゼン 10.45 kg (71.07 モル)、NMP 9.37 kg (94.50 モル) を加え、反応容器を窒素ガス下に密封し、240 rpm で攪拌しながら 0.6 / 分の速度で 200 から 270 まで昇温した。270 で 100 分反応した後、オートクレーブの底栓弁を開放し、窒素で加圧しながら内容物を攪拌機付き容器に 15 分かけてフラッシュし、250 でしばらく攪拌して大半の NMP を除去した。

40

【0116】

得られた固形物およびイオン交換水 76 リットルを攪拌機付きオートクレーブに入れ、70 で 30 分洗浄した後、ガラスフィルターで吸引濾過した。次いで 70 に加熱した 76 リットルのイオン交換水をガラスフィルターに注ぎ込み、吸引濾過してケーキを得た。

【0117】

得られたケーキおよびイオン交換水 90 リットルを攪拌機付きオートクレーブに仕込み、pH が 7 になるよう酢酸を添加した。オートクレーブ内部を窒素で置換した後、192 まで昇温し、30 分保持した。その後オートクレーブを冷却して内容物を取り出した。

50

【 0 1 1 8 】

内容物をガラスフィルターで吸引濾過した後、これに 70 のイオン交換水 76 リットルを注ぎ込み吸引濾過してケーキを得た。得られたケーキを窒素気流下、120 で乾燥することにより、乾燥 PPS を得た後に酸素濃度 2 %、215 、12 時間で熱酸化処理を行った。得られた PPS は MFR が 400 g / 10 分、Tmc が 226 、灰分率が 0 . 15 重量 % であった。

【 0 1 1 9 】

〔 参考例 3 〕 PPS - 3 の調製

参考例 1 と同様の前工程・重合反応工程・回収工程にて得た反応物に対して、35 リットルの NMP で希釈後、溶剤と固形物をふるい (80 メッシュ金網) で濾別し、得られた固形物を同様に 35 リットルの NMP で洗浄、濾別した。得られた固形物を 70 リットルのイオン交換水で希釈し、70 で 30 分攪拌後、80 メッシュ金網で濾過して固形物を回収する操作を合計 3 回繰り返した。得られた固形物および 0 . 05 重量 % 酢酸カルシウム水溶液 70 リットルで希釈し、70 で 30 分攪拌後、80 メッシュ金網で濾過し、更に得られた固形物を 70 リットルのイオン交換水で希釈し、70 で 30 分攪拌後、80 メッシュ金網で濾過して固形物を回収した。このようにして得られた固形物を窒素気流下、120 で乾燥することにより、乾燥 PPS 樹脂を得た。

【 0 1 2 0 】

得られた PPS は MFR が 150 g / 10 分、Tmc が 198 、灰分率が 0 . 25 % であった。

【 0 1 2 1 】

(B) ガラス繊維 (GF)

B - 1 : チョップドストランド A (ビスフェノール A 型エポキシ樹脂とクレゾールノボラック型エポキシ樹脂で表面処理したガラス繊維 3 mm 長 平均繊維径 10 . 5 μ m)。

B - 2 : チョップドストランド B (クレゾールノボラック型エポキシ樹脂で表面処理したガラス繊維 3 mm 長 平均繊維径 10 . 5 μ m)。

【 0 1 2 2 】

(C) アミノ基を有するアルコキシシラン化合物

C - 1 : γ - アミノプロピルトリエトキシシラン

C' - 2 : 2 - (3 , 4 - エポキシシクロヘキシル) エチルトリメトキシシラン。

【 0 1 2 3 】

(D) アルコキシシラン化合物予備混合品

D - 1 : PPS - 1 を 9 重量部と、C - 1 を 1 重量部とをドライブレンドにより混合してアルコキシシラン化合物予備混合品とした。

【 0 1 2 4 】

〔 測定評価方法 〕

本実施例および比較例における測定評価方法は以下の通りである。

【 0 1 2 5 】

(降温結晶化温度の測定)

PPS 樹脂組成物のペレットから約 10 mg をサンプルとして採取し、パーキンエルマー社製示差走査熱量計 DSC - 7 を用い、昇温速度 20 / 分で昇温し、340 で 5 分間保持後、20 / 分の速度で降温させた時の結晶化ピーク (発熱ピーク) 温度を測定し、降温結晶化温度 (Tmc ()) とした。なお、参考例 1 ~ 3 で製造した PPS 樹脂についても、同様の方法で降温結晶化温度 (Tmc ()) を求めた。

【 0 1 2 6 】

(耐水圧破壊強度の測定)

PPS 樹脂組成物ペレットを、シリンダー温度 305 、金型温度 130 に設定した住友重機械工業社製射出成形機 (SE100DU) に供給し、充填時間 1 s で充填、充填圧力の 50 % の保圧にて射出成形を行い、JIS G3452 で規定される外径 21 . 7 mm、肉厚 2 . 8 mm の T 字配管型継手の試験片を得た。この試験片の一方にキヨー社

10

20

30

40

50

製のポンプ（T-300N）に接続したゴム配管を接続させ、別の一方を閉止し、更に別の一方にボールバルブを接続する。ボールバルブを開けた状態で試験片に通水させ、試験片内部のエアを抜いた後にボールバルブを閉じる。ポンプを使って水圧をかけ、試験片破壊時に圧力計が示した圧力を耐水圧破壊強度（単位：MPa）とした。

【0127】

（10 μ mバリ長さ）

住友重機製“SE-30D”射出成形機を用い、円周上に（a）幅5mm×長さ20mm×厚み1000 μ m、（b）幅5mm×長さ20mm×厚み700 μ m、（c）幅5mm×長さ20mm×厚み500 μ m、（d）幅5mm×長さ20mm×厚み300 μ m、（e）幅5mm×長さ20mm×厚み100 μ m、（f）幅5mm×長さ20mm×厚み50 μ m、（g）幅5mm×長さ20mm×厚み20 μ m、（h）幅5mm×長さ20mm×厚み10 μ m、の8つの突起部を有する40mm直径×3mm厚の円盤形状金型を用い、成形温度330、金型温度130の温度条件で射出成形し、（b）の突起部が先端まで充填される時の（h）の突起部の充填長さを測定しバリ長さとした。なお、ゲート位置は円板中心部分とした（バリ長さが短いと、低バリ性が良好である）。

10

【0128】

（樹脂組成物のACS適合性）

樹脂組成物を構成する全ての原材料がフランスのACS；衛生規則適合証明書（フランス保健省令）で定めるポジティブリストに登録がある場合をA、無い場合をBとして判定した。原材料の内1種でもポジティブリストに登録が無い場合、ACSの認証を受けることができない。

20

【0129】

〔実施例1～2、4～5、比較例1～5〕

スクリー長さLが2500mm、スクリー直径Dが58mm、 $L/D = 43$ の中間添加口を有する二軸押出機（東芝機械（株）製TEM-58BS、最高スクリー回転数：518rpm）を用いて、（A）PPS樹脂および（C）アルコキシシラン化合物を表1および表2に示す重量比でドライブレンドした後、最も上流の押出機原料供給口から供給して熔融状態とし、（B）ガラス繊維を表1に示す重量比で中間添加口から供給し、表1および表2に示すスクリー回転数（rpm）と吐出量（kg/h）にて、ダイス出樹脂温度が380 超430 以下になるようにシリンダー温度を調節しながら熔融混練してペレットを得た。このように、（A）PPS樹脂および（C）アルコキシシラン化合物をドライブレンドした後、最も上流の押出機原料供給口から二軸押出機に供給する方法を方法Aとする。熔融混練時のスクリー動力（kW）と、熔融混練エネルギー（kW・h/kg）を表1および表2に示す。さらに、得られたペレットを用いて上記の各特性を評価した。その結果を表1および表2に示す。なお、前記ダイス出樹脂温度は、ダイス穴に接触型の樹脂温度計を直接挿入して測定を行った。

30

【0130】

〔実施例3〕

ダイス出樹脂温度が340 超380 以下になるようにシリンダー温度を調節した以外は、実施例1と同様に熔融混練してペレットを得た。また、同様に各特性を評価した。その結果を表1に示す。

40

【0131】

〔実施例6～7〕

表1に示すように、（A）PPS樹脂の一部と（C）アルコキシシラン化合物からなる（D）アルコキシシラン化合物予備混合品と、残りの（A）PPS樹脂とを個別のホッパーを用いて、最も上流の押出機原料供給口から供給した以外は、実施例1と同様に熔融混練してペレットを得た。このように、（A）PPS樹脂の一部と（C）アルコキシシラン化合物からなる（D）アルコキシシラン化合物予備混合品と、残りの（A）PPS樹脂とを個別のホッパーを用いて、最も上流の押出機原料供給口から二軸押出機に供給する方法を方法Bとする。また、同様に各特性を評価した。その結果を表1に示す。なお、各実施例

50

における樹脂組成物中に配合する（Ａ）ＰＰＳ樹脂は、（Ｄ）アルコキシシラン化合物予備混合品を調製する際に用いる（Ａ）ＰＰＳ樹脂を含めて、１００重量部となる。

【０１３２】

〔実施例８～９〕

表１に示すように、（Ａ）ＰＰＳ樹脂の一部と（Ｃ）アルコキシシラン化合物からなる（Ｄ）アルコキシシラン化合物予備混合品を最も上流の押出機原料供給口から供給し、残りの（Ａ）ＰＰＳ樹脂を、それよりも下流であって、（Ｂ）ガラス繊維を供給する中間添加口よりも上流からサイドフィードした以外は、実施例１と同様に熔融混練してペレットを得た。このように、（Ａ）ＰＰＳ樹脂の一部と（Ｃ）アルコキシシラン化合物からなる（Ｄ）アルコキシシラン化合物予備混合品を最も上流の押出機原料供給口から二軸押出機に供給し、残りの（Ａ）ＰＰＳ樹脂を、それよりも下流であって、（Ｂ）ガラス繊維を供給する中間添加口よりも上流からサイドフィードする方法を方法Ｃとする。また、同様に各特性を評価した。その結果を表１に示す。なお、各実施例における樹脂組成物中に配合する（Ａ）ＰＰＳ樹脂は、（Ｄ）アルコキシシラン化合物予備混合品を調製する際に用いる（Ａ）ＰＰＳ樹脂を含めて、１００重量部となる。

10

【０１３３】

〔比較例６〕

ダイス出樹脂温度が３４０以下になるようにシリンダー温度を調節した以外は、実施例１と同様に熔融混練してペレットを得た。また、同様に各特性を評価した。その結果を表２に示す。

20

【０１３４】

【表 1】

	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
	PPS-1	PPS-2	PPS-3	B-1	B-2	C-1	C'-2	D-1	
(A) PPS	100	100	100	100	100	91	97.3	91	97.3
(B) ガラス繊維	80	80	80	80	80	80	80	80	80
(C) アルコキシラン化合物	1	0.3	1	1	1				
(D) アルコキシラン化合物予備混合品						10	3	10	3
押出機への供給方法	方法A	方法A	方法A	方法A	方法A	方法B	方法B	方法C	方法C
スクリー回転数 (rpm)	300	300	300	300	300	300	300	300	300
スクリー駆動モータ出力 (kW)	53	42	59	52	45	60	45	63	48
吐出量 (kg/h)	200	200	200	200	200	200	200	200	200
熔融混練エネルギー (kW・h/kg)	0.15	0.12	0.17	0.15	0.13	0.17	0.13	0.18	0.14
ダイス出の樹脂温度 (°C)	403	391	375	405	394	410	400	413	405
Tmc (°C)	205	210	220	207	219	203	208	203	208
耐水圧破壊強度 (MPa)	8.8	7.7	7.3	7.5	7.6	9.7	8.5	10.6	9.0
10 μm バリ長さ (μm)	100	120	120	100	120	80	100	70	90
原材料のACS適合性	A	A	A	A	A	A	A	A	A

【 0 1 3 5 】

10

20

30

40

【表 2】

【表2】		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
(A) PPS	PPS-1		100	100	100	100	100
	PPS-2						
	PPS-3	100					
(B) ガラス繊維	B-1	80	80	80	80	80	80
	B-2						
(C) アルコキシシラン化合物	C-1	1	0.08		1	1	1
	C'-2			1			
(D) アルコキシシラン化合物予備混合品	D-1						
押出機への供給方法		方法A	方法A	方法A	方法A	方法A	方法A
スクリュュー回転数 (rpm)		300	300	300	500	150	300
スクリュュー駆動モータ出力 (kW)		50	31	51	88	40	20
吐出量 (kg/h)		200	200	200	150	300	40
溶融混練エネルギー (kW・h/kg)		0.14	0.09	0.15	0.57	0.04	0.29
ダイス出の樹脂温度 (°C)		411	385	405	437	383	335
Tmc (°C)		194	213	215	226	227	230
耐水圧破壊強度 (MPa)		4.5	5.8	8.0	6.5	6.2	6.8
10 μm/バリ長さ (μm)		140	140	130	130	130	140
原材料のACS適合性		A	A	B	A	A	A

【0136】

上記実施例 1 ～ 9 と比較例 1 ～ 6 の結果を比較して説明する。

【0137】

表 1 に示す実施例 1 ～ 9 では、アミノ基を有するアルコキシシラン化合物を添加すると共に特定の溶融混練エネルギーを加えて溶融混練した結果、得られた成形品の耐水圧強度が向上した。また、実施例 1 ～ 9 の樹脂組成物は、飲料水に接触する部品として安全性が高く、高い水圧がかかる配管部品に適している。

【0138】

比較例 1 では、PPS 樹脂が酸処理を実施していないため、Tmc が 195 よりも低

10

20

30

40

50

く、耐水圧強度に劣る結果であった。

【 0 1 3 9 】

比較例 2 では、アミノ基を有するアルコキシシラン化合物の添加量が少なく、強度向上効果が不十分なため、耐水圧破壊強度に劣り、バリが長い結果であった。

【 0 1 4 0 】

比較例 3 では、耐水圧強度は高いものの、バリが長く、アルコキシシラン化合物である 2 - (3 , 4 - エポキシシクロヘキシル) エチルトリメトキシシランが発がん性の恐れのあるため、飲料水等に接触する水廻り用配管部品には適していない。

【 0 1 4 1 】

比較例 4 では、熔融混練エネルギーが高いため、T m c が 2 2 5 よりも高く、耐水圧破壊強度に劣り、バリが長い結果であった。 10

【 0 1 4 2 】

比較例 5 では、熔融混練エネルギーが低いため、T m c が 2 2 5 よりも高く、耐水圧破壊強度に劣り、バリが長い結果であった。

【 0 1 4 3 】

比較例 6 では、ダイスでの樹脂温度が低いため、T m c が 2 2 5 よりも高く、耐水圧破壊強度に劣り、バリが長い結果であった。

【 産業上の利用可能性 】

【 0 1 4 4 】

本発明の P P S 樹脂組成物は、耐水圧強度と耐湿熱性に優れるため、水圧の負荷が低い水道蛇口部品、液体ポンプケーシング部品、混合水栓の他、水道の直圧並みの大きな水圧もしくはウォーターハンマーによる大きな水圧がかかる水廻り用配管部品、とりわけ 7 0 以上の液体が 0 . 3 M P a 以上の圧力で接触する水廻り用配管部品として好適に利用できる。 20

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平 0 8 - 2 8 3 5 7 6 (J P , A)
特開 2 0 0 2 - 2 8 5 0 0 9 (J P , A)
特開 2 0 1 6 - 1 4 5 3 2 3 (J P , A)
特開 2 0 1 4 - 0 6 5 8 4 1 (J P , A)
特開昭 5 7 - 0 7 0 1 5 7 (J P , A)
特開 2 0 0 9 - 1 3 8 0 3 9 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 0 8 L、C 0 8 G 7 5、C 0 8 J 3 / 2 0、C 0 8 K 5 , 7 , 9