

WO 2009/096400 A1



通 1 2 番地 D I C 株式会社 千葉工場内 Chiba (JP).
山口 洋平 (YAMAGUCHI, Yohei) [JP/JP]; 〒2908585
千葉県市原市八幡海岸通 1 2 番地 D I C 株式会
社 千葉工場内 Chiba (JP). 島屋 卓 (SHIMAYA, Taku)
[JP/JP]; 〒2908585 千葉県市原市八幡海岸通 1 2 番地
D I C 株式会社 千葉工場内 Chiba (JP).

(74) 代理人: 河野 通洋 (KONO, Michihiro); 〒1038233 東
京都中央区日本橋三丁目 7 番 2 0 号 D I C 株式会
社内 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が
可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG,
BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE,
DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH,
GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM,

KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA,
MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NL,
NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE,
SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,
UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可
能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD,
SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY,
KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU,
IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO,
SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN,
GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

明 細 書

ポリアリーレンスルフィド樹脂組成物、その製造方法及び表面実装用電子部品

技術分野

[0001] 本発明はポリアリーレンスルフィドとポリアミドとを含有するポリアリーレンスルフィド樹脂組成物、その製造方法及び表面実装用電子部品に関する。

背景技術

[0002] ポリフェニレンスルフィドに代表されるポリアリーレンスルフィドは高い融点と、優れた難燃性、耐薬品性を有し、成形時の流動性も良好であるため、主に射出成形用エンジニアリングプラスチックとして各種電子部品、機械部品、自動車部品に広く使われている。

[0003] 近年、電気・電子工業の分野では、製品の小型化や生産性の向上に伴い、樹脂系電子部品のプリント基板上への実装方式が所謂サーフェスマウント方式(以下「SMT方式」と略記する。)と呼ばれる表面実装方式に移行している。このSMT方式により電子部品を基板上に実装する技術は、従来、錫-鉛共晶はんだ(融点184℃)が一般的であったが、近年、環境汚染の問題から、その代替材料として錫をベースに数種類の金属を添加した所謂鉛フリーはんだが利用されている。

[0004] かかる鉛フリーはんだは、錫-鉛共晶はんだよりも融点が高く、例えば、錫-銀共晶はんだの場合には融点220℃にも達する為、表面実装時には加熱炉(リフロー炉)の温度をさらに上昇させなければならず、コネクタ等の樹脂系電子部品をはんだ付けする際、加熱炉(リフロー炉)内において当該電子部品が融解又は変形を生じてしまうという問題があった。よって、表面実装用電子部品用の樹脂材料には耐熱性の高いものが強く求められていた。

[0005] 一方、高耐熱性の樹脂材料としてポリアリーレンスルフィドと芳香族ポリアミドとを溶融混練することによって得られる樹脂組成物が知られている(例えば、特許文献1及び特許文献2参照)。しかしながら、ポリアリーレンスルフィドと芳香族ポリアミドとは一般に相溶性が低く、両者を均一混合することが困難な為、芳香族ポリアミド自体の弱

点である吸湿性の低さが顕著に現われてしまい、加熱炉(リフロー炉)を通過した電子部品の外観にブリストアが発生し易くなる他、リフロー炉を通過した後の曲げ強度などの機械的物性を低下させてしまうものであった。

[0006] さらに近年、電気・電子工業の分野では、環境負荷低減の観点からハロゲンフリー材料への切り替えが急ピッチで進んでおり、例えばJPCA(ES-1-1999)、IEC(61249-2-21)、IPC(4101B)などの電機・電子部品のガイドラインには、塩素原子を微量分析した際の含有量を900ppm以下にすることが強く求められている。しかしながら、ポリアリーレンスルフィドは、パラジクロロベンゼンを原料とするために末端にクロル基が残存してしまい、ハロゲンフリー材料として使用することが困難なものであった。この点に関して、上記したポリアリーレンスルフィドと芳香族ポリアミドとを配合した材料は、芳香族ポリアミドの配合によってポリアリーレンスルフィドが希釈されることから材料中の塩素原子含有量を低減させる有効な手段ではある。

しかしながら、ポリアリーレンスルフィド自体、通常、数千ppm程度の塩素原子を含有することから、ポリアミドを配合して希釈化しても前記した材料中の塩素原子含有量900ppm以下という基準をクリアすることは困難であった。これを改善するには、ポリアリーレンスルフィドを洗浄し、塩素原子量を低減させる方法もあるが、この場合、塩素原子量のみならず、ポリアミド成分との反応性を有する官能基の量も同時に低減してしまうため、結局、前記したブリストア等の耐熱信頼性や機械的強度の低下を招くものであった。

[0007] 特許文献1:特開平2-123159号公報

特許文献2:特開平5-5060号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0008] 従って、本発明が解決しようとする課題は、ポリアリーレンスルフィド樹脂組成物中の塩素原子含有率を900ppm以下という従来になく低い水準にコントロールすることができると共に、耐熱性及び機械的強度を兼備したポリアリーレンスルフィド樹脂組成物、その製造方法、及び、表面実装用電子部品を提供することにある。

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、所定の分子量、分子量分布を有し、かつ、リニアな分子構造を有するポリアリーレンスルフィドと、ポリアミドとを配合することにより、組成物中の塩素原子含有量を900ppm以下に低減できると共に、成形品に優れたリフロー耐熱性と機械的強度とを付与できることを見出し、本発明を完成するに至った。
- [0010] すなわち、本発明は、ゲル浸透クロマトグラフィーを用いた測定において25,000～30,000の範囲にピーク分子量を有しており、重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)との比率(M_w/M_n)が5～10の範囲にあり、かつ非ニュートン指数が0.9～1.3の範囲にあるポリアリーレンスルフィド(A)及びポリアミド(B)を必須の成分とすることを特徴とするポリアリーレンスルフィド樹脂組成物に関する。
- [0011] また、本発明は、前記ポリアリーレンスルフィド樹脂組成物を二軸混練押出機に投入し、樹脂成分の吐出量(kg/hr)とスクリュウ回転数(rpm)との比率(吐出量/スクリュウ回転数)が0.02～0.2(kg/hr・rpm)なる条件下に熔融混練することを特徴とするポリアリーレンスルフィド樹脂組成物の製造方法に関する。
- [0012] さらに、本発明は、前記ポリアリーレンスルフィド樹脂組成物の成形物と、金属端子とを必須の構成要素とすることを特徴とする表面実装用電子部品に関する。

発明の効果

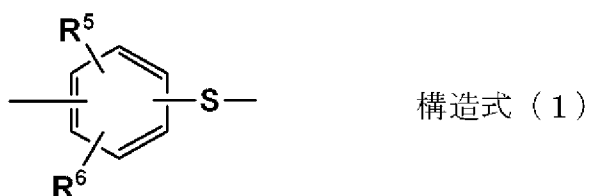
- [0013] 本発明によれば、ポリアリーレンスルフィド樹脂組成物中の塩素原子含有率を900ppm以下という従来になく低い水準にコントロールすることができると共に、耐熱性及び機械的強度を兼備したポリアリーレンスルフィド樹脂組成物、その製造方法及び表面実装用電子部品を提供できる。
- [0014] したがって、本発明のポリアリーレンスルフィド樹脂組成物は、高温域で優れた耐熱性を発現し、表面実装用の電子部品に用いられる場合、基体へのはんだ付けの際、高温下に曝されてもはんだ付け工程後に該電子部品の機械強度変化、及び外観変化が非常に小さいという特徴を有する。よって、本発明のポリアリーレンスルフィド樹脂組成物はSMT方式におけるプリント基板上へのはんだ付けに供されるコネクタ、スイッチ、リレー、コイルボビン、コンデンサー等に特に有用である。

発明を実施するための最良の形態

[0015] 本発明で用いるポリアリーレンスルフィド(A)は、前記した通り、ゲル浸透クロマトグラフィーを用いた測定において25,000～30,000の範囲にピーク分子量を有しており、重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比率(Mw/Mn)が5～10の範囲にあり、かつ、非ニュートン指数が0.9～1.3の範囲にあることを特徴としている。このように、分子量が比較的高く、かつ、非ニュートン指数が0.9～1.3の範囲にある所謂リニア構造を有することから、ポリアリーレンスルフィド(A)中の塩素原子量は低いものとなる。さらに、分子量分布の指標となる(Mw/Mn)の値が5～10の範囲にあることから、ポリアミド(B)との反応性も保持され、その結果、成形品の耐熱性や機械的強度に優れた性能を発現させることができる。かかる本発明の特長がより顕著なものとなる点から、ポリアリーレンスルフィド(A)は、ゲル浸透クロマトグラフィー測定において26,000～29,000の範囲にピーク分子量を有し、Mw/Mnが6.5～8.5の範囲にあり、かつ、非ニュートン指数が1.0～1.2の範囲にあるものがとりわけ好ましい。また、前記ポリアリーレンスルフィド(A)は、ポリアリーレンスルフィド樹脂組成物中の塩素原子量の低減の観点から塩素原子含有量1,500～2,000ppmのものであることが好ましい。

[0016] 前記ポリアリーレンスルフィド(以下「PAS」と略記する。)(A)の樹脂構造は、芳香族環と硫黄原子とが結合した構造を繰り返し単位として有するものであり、具体的には、下記構造式(1)

[0017] [化1]



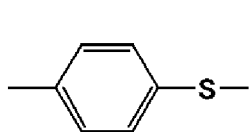
(式中、 R^5 及び R^6 は、それぞれ独立的に水素原子、炭素原子数1～4のアルキル基、ニトロ基、アミノ基、フェニル基、メキシ基、エトキシ基を表す。)

で表される構造部位を繰り返し単位とする樹脂である。

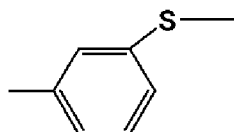
[0018] ここで、前記構造式(1)で表される構造部位は、特に該式中の R^5 及び R^6 は、前記PAS(A)の機械的強度の点から水素原子であることが好ましく、その場合、下記構造

式(2)で表されるパラ位で結合するもの、及び下記構造式(3)で表されるメタ位で結合するものが挙げられる。

[0019] [化2]



構造式 (2)

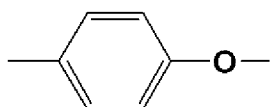


構造式 (3)

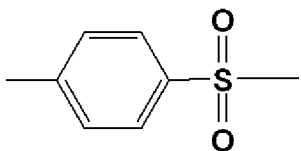
[0020] これらの中でも、特に繰り返し単位中の芳香族環に対する硫黄原子の結合は前記構造式(2)で表されるパラ位で結合した構造であることが前記PAS(A)の耐熱性及び結晶性の面で好ましい。

[0021] また、前記PAS(A)は、前記構造式(1)で表される構造部位のみならず、下記の構造式(4)～(7)で表される構造部位を、前記構造式(1)で表される構造部位との合計の30モル%以下で含んでいてもよい。特に本発明では上記構造式(4)～(7)で表される構造部位は10モル%以下であることが、PAS(A)の耐熱性、機械的強度の点から好ましい。前記PAS(A)中に、上記構造式(4)～(7)で表される構造部位を含む場合、それらの結合様式としては、ランダム共重合体、ブロック共重合体のいずれであってもよい。

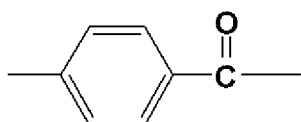
[0022] [化3]



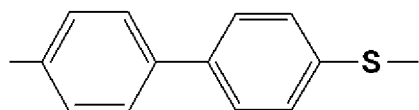
構造式 (4)



構造式 (5)



構造式 (6)

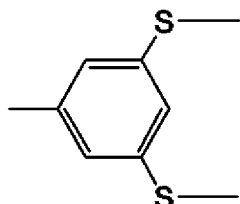


構造式 (7)

[0023] また、前記PAS(A)は、その分子構造中に、下記構造式(8)で表される3官能性の

構造部位、あるいは、ナフチルスルフィド結合などを有していてもよいが、他の構造部位との合計モル数に対して、1モル%以下であること、特に実質的には含まれないことがPAS(A)中の塩素原子含有量低減の観点から好ましい。

[0024] [化4]



構造式 (8)

[0025] かかるPAS(A)は、例えば下記(1)～(4)によって製造することができる。

- (1) N-メチルピロリドン、ジメチルアセトアミドなどのアミド系溶剤やスルホラン等のスルホン系溶媒中で硫化ナトリウムとp-ジクロルベンゼンを反応させる方法、
- (2) p-ジクロルベンゼンを硫黄と炭酸ソーダの存在下で重合させる方法、
- (3) 極性溶媒中で硫化ナトリウムあるいは水硫化ナトリウムと水酸化ナトリウム又は硫化水素と水酸化ナトリウムの存在下で重合させる方法、
- (4) p-クロルチオフェノールの自己縮合による方法

[0026] これらの中でも(1)のN-メチルピロリドン、ジメチルアセトアミドなどのアミド系溶剤やスルホラン等のスルホン系溶媒中で硫化ナトリウムとp-ジクロルベンゼンを反応させる方法が反応の制御が容易であり、工業的生産性に優れる点から好ましい。

[0027] また、リニア構造でかつ高分子量のPAS(A)を工業的に効率よく製造できる点から前記方法(1)のなかでも、特に、固形のアルカリ金属硫化物、ジクロルベンゼン、アルカリ金属水硫化物、有機酸アルカリ金属塩を必須成分とする反応スラリーを調整し、これを加熱して不均一系で重合を行う方法が特に好ましい。かかる重合方法は具体的には、下記の工程1及び工程2を必須の製造工程とする方法が生産性の点から好ましい。

[0028] 工程1:

含水アルカリ金属硫化物、又は、

含水アルカリ金属水硫化物及びアルカリ金属水酸化物と、

N-メチルピロリドンと、

非加水分解性有機溶媒とを、

脱水させながら反応させて、スラリー (I) を製造する工程

工程2:

次いで、前記スラリー (I) 中、

ジクロルベンゼンと、

前記アルカリ金属水硫化物と、

前記N-メチルピロリドンの加水分解物のアルカリ金属塩とを、

反応させて重合を行う工程

[0029] ここで用いる含水アルカリ金属硫化物は、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、硫化セシウム等の化合物の液状又は固体状の含水物が挙げられ、その固形分濃度は10～80質量%、特に35～65質量%であることが好ましい。

[0030] また、前記含水アルカリ金属水硫化物としては、例えば、水硫化リチウム、水硫化ナトリウム、水硫化カリウム、水硫化ルビジウム及び水硫化セシウム等の化合物の液状又は固体状の含水物が挙げられ、その固形分濃度は10～80質量%であることが好ましい。これらの中でも水硫化リチウムの含水物と水硫化ナトリウムの含水物が好ましく、特に水硫化ナトリウムの含水物が好ましい。

[0031] さらに、前記アルカリ金属水酸化物としては、例えば、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化ルビジウム、水酸化セシウム、及びこれらの水溶液が挙げられる。なお、該水溶液を用いる場合には、濃度20質量%以上の水溶液であることが工程1の脱水処理が容易である点から好ましい。これらの中でも特に水酸化リチウムと水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウムが好ましく、特に水酸化ナトリウムが好ましい。

[0032] また、前記PAS (A) のピーク分子量及び分子量分布 (M_w/M_n) は、ゲル浸透クロマトグラフィーを用いて、次の条件で、6種類の単分散ポリスチレンを校正に用いて、測定することができる。

[0033] [ゲル浸透クロマトグラフィーによる測定条件]

装置: 超高温ポリマー分子量分布測定装置 (株式会社センシユー科学製「SSC-7

000J)

カラム: UT-805L (昭和電工株式会社製)

カラム温度: 210°C

溶媒: 1-クロロナフタレン

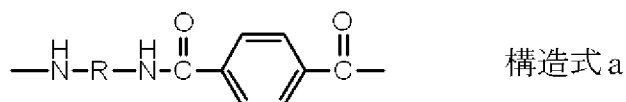
測定方法: UV検出器 (360nm)

- [0034] 本発明で用いるPAS(A)は、25,000～30,000の範囲にピーク分子量を有するものであるが、より好ましくは26,000～29,000である。また、ポリアミド(B)との相溶性の点から、フローテスターによる熔融粘度が、40～60Pa・s、さらに好ましくは45～55Pa・sの範囲にあるものが好ましい。なお、測定は高化式フローテスターを用いて、300°C、剪断速度 100sec^{-1} 、ノズル孔径0.5mm、長さ1.0mmで測定した値である。
- [0035] 以上詳述したPAS(A)は、さらに、残存金属イオン量を低減して耐湿特性を改善するとともに、重合の際副生する低分子量不純物の残存量を低減できる点から、該PAS(A)を製造した後に、酸で処理し、次いで、水で洗浄されたものであることが好ましい。
- [0036] ここで使用し得る酸は、酢酸、塩酸、硫酸、リン酸、珪酸、炭酸、プロピル酸がPAS(A)の分解することなく残存金属イオン量を効率的に低減できる点から好ましく、なかでも酢酸、塩酸が好ましい。
- [0037] 酸処理の方法は、酸または酸水溶液にPASを浸漬する方法が挙げられる。この際、必要に応じさらに攪拌または加熱してもよい。
- [0038] ここで、前記酸処理の具体的方法は、酢酸を用いる場合を例に挙げれば、まずpH4の酢酸水溶液を80～90°Cに加熱し、その中にPAS(A)を浸漬し、20～40分間攪拌する方法が挙げられる。
- [0039] このようにして酸処理されたPAS(A)は、残存している酸または塩等を物理的に除去するため、次いで、水または温水で数回洗浄する。このときに使用される水としては、蒸留水または脱イオン水であることが好ましい。
- [0040] また、前記酸処理に供せられるPAS(A)は、粉粒体であることが好ましく、具体的には、ペレットのような粒状体でも、重合した後のスラリー状態体にあるものでもよい。

[0041] 次に、本発明に使用するポリアミド(B)は、 ϵ -カプロラクタム重合体であるポリアミド6、ウンデカンラクタム重合体であるポリアミド11、ラウリルラクタム重合体であるポリアミド12、テトラメチレンジアミン／アジピン酸共縮合体であるポリアミド46、ヘキサメチレンジアミン／アジピン酸共縮合体であるポリアミド66、ヘキサメチレンジアミン／セバシン酸共縮合体であるポリアミド610などの脂肪族ポリアミド、あるいは芳香族ポリアミドが挙げられるが、ポリアミド46または、以下に詳述する芳香族ポリアミドであることがPAS(A)との相溶性が良好となり、成形品の耐熱性が良好となる点、特に表面実装用電子部品用途におけるリフロー後の耐熱性が良好となる点から好ましい。

[0042] ここで用いられる芳香族ポリアミドは、具体的には、下記構造式a

[0043] [化5]



で表されるテレフタル酸アミド構造を繰り返し構造単位の一つとして有するものである。

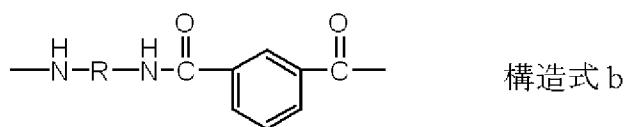
前記構造式a中、Rは炭素原子数2～12アルキレン基を表す。かかるテレフタル酸アミド構造は、具体的には、テレフタル酸、又はテレフタル酸ジハライドと、炭素原子数2～12の脂肪族ジアミンとの反応によって形成されるものである。ここで用いる炭素原子数2～12の脂肪族ジアミンは、具体的には、エチレンジアミン、プロパレンジアミン、1, 4-ブタンジアミン、1, 6-ヘキサレンジアミン、1, 7-ヘプタンジアミン、1, 8-オクタンジアミン、1, 9-ノナンジアミン、1, 10-デカンジアミン、1, 11-ウンデカンジアミン、1, 12-ドデカンジアミン等の直鎖状脂肪族アルキレンジアミン；1-ブチル-1, 2-エタンジアミン、1, 1-ジメチル-1, 4-ブタンジアミン、1-エチル-1, 4-ブタンジアミン、1, 2-ジメチル-1, 4-ブタンジアミン、1, 3-ジメチル-1, 4-ブタンジアミン、1, 4-ジメチル-1, 4-ブタンジアミン、2, 3-ジメチル-1, 4-ブタンジアミン、2-メチル-1, 5-ペンタンジアミン、3-メチル-1, 5-ペンタンジアミン、2, 5-ジメチル-1, 6-ヘキサレンジアミン、2, 4-ジメチル-1, 6-ヘキサレンジアミン、3, 3-ジメチル-1, 6-ヘキサレンジアミン、2, 2-ジメチル-1, 6-ヘキサレンジアミン、2, 2, 4-トリメチル-1, 6-ヘキサレンジアミン、2, 4, 4-トリメチル-1,

6-ヘキサンジアミン、2, 4-ジエチル-1, 6-ヘキサンジアミン、2, 2-ジメチル-1, 7-ヘプタンジアミン、2, 3-ジメチル-1, 7-ヘプタンジアミン、2, 4-ジメチル-1, 7-ヘプタンジアミン、2, 5-ジメチル-1, 7-ヘプタンジアミン、2-メチル-1, 8-オクタンジアミン、3-メチル-1, 8-オクタンジアミン、4-メチル-1, 8-オクタンジアミン、1, 3-ジメチル-1, 8-オクタンジアミン、1, 4-ジメチル-1, 8-オクタンジアミン、2, 4-ジメチル-1, 8-オクタンジアミン、3, 4-ジメチル-1, 8-オクタンジアミン、4, 5-ジメチル-1, 8-オクタンジアミン、2, 2-ジメチル-1, 8-オクタンジアミン、3, 3-ジメチル-1, 8-オクタンジアミン、4, 4-ジメチル-1, 8-オクタンジアミン、5-メチル-1, 9-ノナンジアミン等の分岐鎖状脂肪族アルキレンジアミン; シクロヘキサンジアミン、メチルシクロヘキサンジアミン、イソホロンジアミン、ノルボルナンジメチルアミン、トリシクロデカンジメチルアミン等の脂環族ジアミン類が挙げられる。

[0044] これらの中でも特に耐湿性と機械的強度の点から炭素原子数4～8の直鎖状脂肪族アルキレンジアミン、炭素原子数5～10の分岐鎖状脂肪族アルキレンジアミンが好ましい。また、好ましい芳香族ポリアミドの例として、テレフタル酸をジカルボン酸の主成分とし、1, 6-ヘキサンジアミンをジアミンの主成分とした重縮合反応により得られるポリアミド6T、テレフタル酸を主成分とするジカルボン酸成分と、1, 6-ヘキサンジアミンを主成分とするジアミン成分から得られるポリアミド6T、及び、テレフタル酸を主成分とするジカルボン酸成分と、1, 9-ノナンジアミンおよび2-メチル-1, 8-オクタンジアミンを主成分とするジアミン成分から得られるポリアミド9Tが挙げられる。

[0045] また、前記芳香族ポリアミドは、テレフタル酸アミド構造の他に、下記構造式b

[0046] [化6]

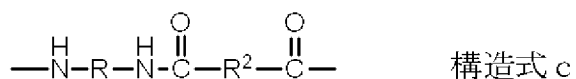


(式中、Rは構造式aにおけるRと同義である。)

で表されるイソフタル酸アミド構造を有することが、前記芳香族ポリアミド自体の融点を下げてPAS(A)との相溶性を改善できる点から好ましい。

[0047] さらに、前記芳香族ポリアミドは、テレフタル酸アミド構造の他に、下記構造式c

[0048] [化7]



(式中、Rは構造式aにおけるRと同義であり、R²は、炭素原子数4～10の脂肪族炭化水素基を表す。)で表される酸アミド構造を有していてもよい。

[0049] ここで、上記構造式cで表される酸アミド構造は、炭素原子数4～10の脂肪族ジカルボン酸、その酸エステル化物、その酸無水物、又はその酸ハライドと、炭素原子数2～12の脂肪族ジアミンとの反応によって形成されるものである。ここで用いる炭素原子数4～10の脂肪族ジカルボン酸は、具体的には、マロン酸、ジメチルマロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、2-メチルアジピン酸、トリメチルアジピン酸、ピメリン酸、2, 2-ジメチルグルタル酸、3, 3-ジエチルコハク酸、アゼライン酸、セバシン酸、スベリン酸等の脂肪族ジカルボン酸; 1, 3-シクロペンタンジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環式ジカルボン酸等の脂肪族ジカルボン酸類が挙げられる。

[0050] 上記した炭素原子数4～10の脂肪族ジカルボン酸の酸エステル化物は、具体的には、メチルエステル体、エチルエステル体、t-ブチルエステル体等が挙げられ、また、前記脂肪族ジカルボン酸の酸ハライドを構成するハロゲン原子は臭素原子、塩素原子が挙げられる。

[0051] 前記芳香族ポリアミドは、上述したとおり前記構造式a、構造式b、構造式cで表されるアミド構造を構造部位として有するものが好ましいが、ジカルボン酸1分子と、ジアミン1分子とから構成される酸アミド構造を1単位とした場合に、該芳香族ポリアミド(B)を構成する全酸アミド構造に対して前記テレフタル酸アミド構造は65モル%以上、イソフタル酸アミド構造は20モル%以上、脂肪族炭化水素酸アミド構造は10モル%以上含まれていることが、耐熱性改善の効果が顕著になる点から好ましい。

さらに前記芳香族ポリアミドは、耐熱性と耐湿性とのバランスから

前記構造式aで表されるテレフタル酸アミド構造を65～70モル%、

前記構造式bで表されるイソフタル酸アミド構造を20～25モル%、

前記構造式cで表される酸アミド構造を10～15モル%、

で構成されるポリアミドが好ましい。

[0052] また、前記芳香族ポリアミドは、前記PAS (A) への分散性の点から融点290～330℃の範囲であり、ガラス転移温度(Tg)が90～140℃の範囲であることが好ましい。さらに、本発明に用いるポリアミド成分の分子量としては、ゲル浸透クロマトグラフィーを用いた測定において30,000～70,000の範囲にピーク分子量を有することが好ましく、特に、40,000～60,000の範囲にピーク分子量を有することが好ましい。ポリアミド成分の分子量が該範囲にある場合に、本発明のポリアリーレンスルフィド樹脂組成物を射出成形に用いる場合の離型性が特に良好となる。尚、本発明におけるポリアミドの分子量測定のためのゲル浸透クロマトグラフィーの条件としては、5mMのトリフルオロ酢酸ナトリウムを含有するヘキサフルオロイソプロパノールを溶離液とし、分子量の判明しているポリメチルメタクリレートにより分子量の検量線を作成して、ポリメチルメタクリレート換算分子量として求めることができる。

[0053] 本発明に使用する芳香族ポリアミド(B)は、例えば、以下の(1)～(3)の方法によって製造することができる。

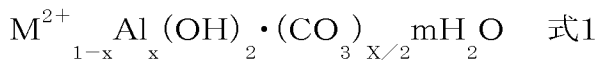
(1)テレフタル酸を含むジカルボン酸成分の酸ハライドと、炭素原子数2～12の脂肪族ジアミンを含むジアミン成分とを、お互いに相溶しない二種の溶媒に溶解した後、アルカリおよび触媒量の第4級アンモニウム塩の存在下に2液を混合、攪拌して重縮合反応を行う界面重合法。

(2)テレフタル酸を含むジカルボン酸成分の酸ハライドと、炭素原子数2～12の脂肪族ジアミンを含むジアミン成分とを第3級アミンなどの酸を受容するアルカリ性化合物の存在下、有機溶媒中で反応せしめる溶液重合法。

(3)テレフタル酸を含むジカルボン酸成分のジエステル化物と、芳香族ジアミンを原料として溶融状態でアミド交換反応する溶融重合法。

[0054] 本発明のポリアリーレンスルフィド樹脂組成物は、PAS (A)とポリアミド(B)との質量比(A)/(B)が70/30～85/15なる割合で含有するものが好ましい。また、本発明ではさらにエポキシアルコシキシラン化合物(C)を併用することにより、前記芳香族ポリアミドの分散性が飛躍的に向上し、耐熱性及び難燃性の改善効果が一層顕著なものとなる点から好ましい。

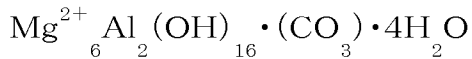
- [0055] 前記エポキシアルコキシシラン化合物(C)は、1分子中にエポキシ基を1つ以上有し、アルコキシ基を2つ以上有するシラン化合物である。ここで、該アルコキシ基は炭素原子数1～6のアルコキシ基、あるいは、該アルコキシ基を繰り返し単位として2～6単位で構成されるポリアルキレンオキシ基が挙げられる。ここで、前記エポキシアルコキシシラン化合物(C)の具体例は、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシランなどが挙げられる。
- [0056] 前記エポキシアルコキシシラン化合物(C)の配合量は、前記PAS(A)と前記芳香族ポリアミドとの合計量100質量部に対し、0.01～5質量部であることが好ましく、特に0.1～2質量部であることが好ましい。
- [0057] また、本発明のポリアリーレンスルフィド樹脂組成物は、PAS(A)、芳香族ポリアミド(B)、さらに望ましくは前記エポキシアルコキシシラン化合物(C)の各成分に加え、さらにハイドロタルサイト類化合物(D)を併用することが前記PAS(A)と前記芳香族ポリアミドとの熔融混練時あるいは成形物のリフロー炉における熱処理時におけるポリマー成分の熱分解を抑制して、優れた機械的強度や難燃性の一層の向上が図れる点、及び、熱処理後の成形物外観を改善効果が一層顕著なものとなる点から好ましい。
- [0058] ここで用いるハイドロタルサイト類化合物(D)は、2価の金属イオンと3価の金属イオンの水酸化物を層状結晶構造として有し、該層状結晶構造の層間に陰イオンを含む構造を有する無機化合物、あるいは、その焼成物である。かかるハイドロタルサイト類化合物(D)を構成する2価の金属イオンは、例えば、 Mg^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、及び Zn^{2+} が挙げられ、3価の金属イオンは Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Co^{3+} 、及び In^{3+} が挙げられる。また、陰イオンは、 OH^- 、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 NO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 及び CH_3COO^- 、モリブデン酸イオン、ポリモリブデン酸イオン、バナジウム酸イオン、ポリバナジウム酸イオンが挙げられる。
- [0059] これらの中でも、特に、ポリアリーレンスルフィド(A)に起因する酸成分とのイオン交換能に優れ、ガス発生防止効果が顕著である点から、3価の金属イオンは Al^{3+} であって、陰イオンは CO_3^{2-} であることが好ましく、具体的には、例えば下記式



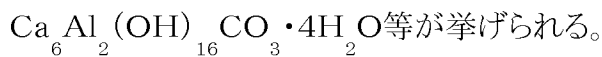
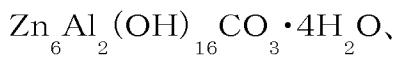
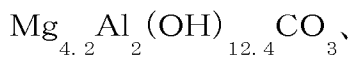
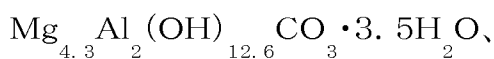
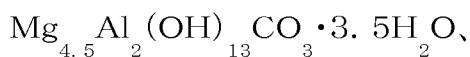
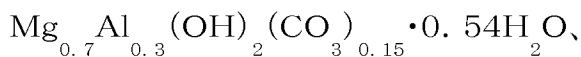
(式1中、 M^{2+} はMg, Ca及びZnよりなる群から選ばれた二価金属イオンを示し、x及びmは、 $0 < x < 0.5$ かつ $0 \leq m \leq 2$ を満足する数値である。)

で表される化合物であることが好ましい。

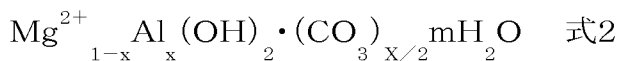
[0060] 前記式1を満足する化合物は、例えば、



で表される天然ハイドロタルサイトの他、



これらのなかでも特に本発明ではガス発生防止の点から下記式2



(式2中、x及びmは、 $0 < x < 0.5$ かつ $0 \leq m \leq 2$ を満足する数値である。)

で表されるMg-Al系ハイドロタルサイト様化合物であることが特に好ましい。

[0061] 前記ハイドロタルサイト類化合物(D)の配合量は、ガス発生防止効果が顕著なものとなる点から本発明のポリアリーレンスルフィド樹脂組成物中0.1～1.0質量%、あるいは、前記PAS(A)及び前記芳香族ポリアミドの合計質量100質量部に対して0.01～5質量部であることが好ましく、特に0.1～2質量部であることが好ましい。

[0062] 本発明では、上記各成分に加え、さらに繊維状強化材(E-1)又は無機質フィラー(E-2)を配合することが成形物の機械的強度の点から好ましい。

[0063] 前記繊維状強化材(E-1)は、例えば、ガラス繊維、PAN系又はピッチ系の炭素繊維、シリカ繊維、シリカ・アルミナ繊維、ジルコニア繊維、窒化ホウ素繊維、窒化ケイ素繊維、ホウ素繊維、ホウ酸アルミニウム繊維、チタン酸カリウム繊維、さらにステンレス、アルミニウム、チタン、銅、真ちゅう等の金属の繊維状物の無機質繊維状物質、及びアラミド繊維等の有機質繊維状物質等が挙げられる。

- [0064] また、無機質フィラー(E-2)は、例えば、マイカ、タルク、ワラステナイト、セリサイト、カオリン、クレイ、ベントナイト、アスベスト、アルミナシリケート、ゼオライト、パイロフィライトなどの珪酸塩や炭酸カルシウム、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、アルミナ、酸化マグネシウム、シリカ、ジルコニア、チタニア、酸化鉄などの金属酸化物、ガラスビーズ、セラミックビーズ、窒化ホウ素、炭化珪素、リン酸カルシウムなどが挙げられる。これらの繊維状強化材(E-1)、無機質フィラー(E-2)は、単独使用でも2種以上を併用してもよい。
- [0065] 本発明に使用する繊維状強化材(E-1)又は無機質フィラー(E-2)の配合量は、PAS(A)と芳香族ポリアミド(B)との合計量100質量部に対し、1~200重量部の範囲であることが好ましい。また繊維状強化材(E-1)又は無機質フィラー(E-2)は、本発明のポリアリーレンスルフィド樹脂成形物品の性能を損なわない範囲で、シランカップリング剤あるいはチタンカップリング剤等の表面処理剤で表面処理を施したものであってもよい。
- [0066] さらに、本発明のポリアリーレンスルフィド樹脂組成物には、本発明の効果を損なわない範囲で、酸化防止剤又は安定剤(F)を併用することが前記PAS(A)と前記芳香族ポリアミドとの熔融混練時あるいは成形物のリフロー炉における熱処理時におけるポリマー成分の熱分解を抑制して、優れた機械的強度や難燃性の一層の向上が図れる点、及び、熱処理後の成形物外観を改善効果が一層顕著なものとなる点から好ましい。酸化防止剤又は安定剤には、例えば、フェノール系(ヒンダードフェノール類など)、アミン系(ヒンダードアミン類など)、リン系、イオウ系、ヒドロキノン系、キノリン系酸化防止剤(又は安定剤)などが含まれる。
- [0067] 長期間安定に耐熱性を維持するために酸化防止剤又は安定剤を含んでいてもよい。酸化防止剤又は安定剤には、例えば、フェノール系(ヒンダードフェノール類など)、アミン系(ヒンダードアミン類など)、リン系、イオウ系、ヒドロキノン系、キノリン系酸化防止剤(又は安定剤)などが含まれる。
- [0068] フェノール系酸化防止剤には、ヒンダードフェノール類、例えば、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-メチレンビス(2, 6-ジ-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2

, 6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、1, 6-ヘキサンジオール-ビス[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、ペンタエリスリトールテトラキス[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、トリエチレングリコール-ビス[3-(3-*t*-ブチル-5-メチル-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-(4', 5'-ジ-*t*-ブチルフェノール)プロピオネート、*n*-オクタデシル-3-(4'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-*t*-ブチルフェノール)プロピオネート、ステアリル-2-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェノール)プロピオネート、ジステアリル-3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホネート、2-*t*-ブチル-6-(3-*t*-ブチル-5-メチル-2-ヒドロキシベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート、*N*, *N*'-ヘキサメチレンビス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシナマミド)、3, 9-ビス{2-[3-(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ]}-1, 1-ジメチルエチル}-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5, 5]ウンデカン、4, 4'-チオビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-*t*-ブチルフェノール)ブタンなどが含まれる。

- [0069] ヒンダードフェノール類の中でも、例えば、1, 6-ヘキサンジオール-ビス[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]などの $C_2 \sim C_{10}$ アルキレンジオール-ビス[3-(3, 5-ジ-分岐 $C_3 \sim C_6$ アルキル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]; トリエチレングリコール-ビス[3-(3-*t*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]などのジ又はトリオキシ $C_2 \sim C_4$ アルキレンジオール-ビス[3-(3, 5-ジ-分岐 $C_3 \sim C_6$ アルキル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]; グリセリントリス[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]などの $C_3 \sim C_8$ アルキレントリオール-ビス[3-(3, 5-ジ-分岐 $C_3 \sim C_6$ アルキル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]; ペンタエリスリトールテトラキス[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]などの $C_4 \sim C_8$ アルキレンテトラオールテトラキス[3-(3, 5-ジ-分岐 $C_3 \sim C_6$ アルキル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]などが好ましい。

[0070] アミン系酸化防止剤には、ヒンダードアミン類、例えば、トリ又はテトラ $C_1 \sim C_3$ アルキルピペリジン又はその誘導体[例えば、4-メトキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-ベンゾイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-フェノキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジンなど]、ビス(トリ、テトラ又はペンタ $C_1 \sim C_3$ アルキルピペリジン) $C_2 \sim C_{20}$ アルキレンジカルボン酸エステル[例えば、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)オギサレート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)マロネート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)アジペート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)テレフタレート]、1, 2-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルオキシ)エタン、フェニル-1-ナフチルアミン、フェニル-2-ナフチルアミン、N, N'-ジフェニル-1, 4-フェニレンジアミン、N-フェニル-N'-シクロヘキシル-1, 4-フェニレンジアミンなどが含まれる。

[0071] リン系安定剤(又は酸化防止剤)には、例えば、トリイソデシルホスファイト、トリスノニルフェニルホスファイト、ジフェニルイソデシルホスファイト、フェニルジイソデシルホスファイト、2, 2-メチレンビス(4, 6-ジ-*t*-ブチルフェニル)オクチルホスファイト、4, 4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェニル)ジトリデシルホスファイト、トリス(分岐 $C_3 \sim C_6$ アルキルフェニル)ホスファイト[例えば、トリス(2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ホスファイト、トリス(2-*t*-ブチル-4-メチルフェニル)ホスファイト、トリス(2, 4-ジ-*t*-アミルフェニル)ホスファイト、トリス(2-*t*-ブチルフェニル)ホスファイト、トリス[2-(1, 1-ジメチルプロピル)-フェニル]ホスファイト、トリス[2, 4-(1, 1-ジメチルプロピル)-フェニル]ホスファイトなど]、ビス(2-*t*-ブチルフェニル)フェニルホスファイト、トリス(2-シクロヘキシルフェニル)ホスファイト、トリス(2-*t*-ブチル-4-フェニルフェニル)ホスファイト、ビス($C_3 \sim C_9$ アルキルアリール)ペンタエリスリトールジホスファイト[例えば、ビス(2, 4-ジ-*t*-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、ビス(2, 6-ジ-*t*-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、ビス(ノニルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(ノニルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイトなど]、トリフェニ

ルホスフェート系安定剤(例えば、4-フェノキシ-9- α -(4-ヒドロキシフェニル)- p -クメニルオキシ-3, 5, 8, 10-テトラオキサ-4, 9-ジホスファピロ[5, 5]ウンデカン、トリス(2, 4-ジ- t -ブチルフェニル)ホスフェートなど)、ジホスフォナイト系安定剤(例えば、テトラキス(2, 4-ジ- t -ブチル)-4, 4'-ビフェニレンジホスフォナイトなど)などが含まれる。リン系安定剤は、通常、分岐 $C_3 \sim C_6$ アルキルフェニル基(特に、 t -ブチルフェニル基)を有している。

[0072] ヒドロキノン系酸化防止剤には、例えば、2, 5-ジ- t -ブチルヒドロキノンなどが含まれ、キノリン系酸化防止剤には、例えば、6-エトキシ-2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノリンなどが含まれ、イオウ系酸化防止剤には、例えば、ジラウリルチオジプロピオネート、ジステアリルチオジプロピオネートなどが含まれる。

[0073] これらの酸化防止剤又は安定剤は単独で、又は二種以上使用できる。前記酸化防止剤又は安定剤(F)の配合量は、ガス発生防止効果が顕著なものとなる点から本発明のポリアリーレンスルフィド樹脂組成物中0.1~1.0質量%、あるいは、前記PAS(A)及び前記芳香族ポリアミドの合計質量100質量部に対して0.01~5質量部であることが好ましく、特に0.1~2質量部であることが好ましい。

[0074] さらに、本発明のポリアリーレンスルフィド樹脂組成物には、本発明の効果を損なわない範囲で、1)リン酸類、亜リン酸類および次亜リン酸類、2)リン酸金属塩類、亜リン酸金属塩類および次亜リン酸金属塩類、および3)リン酸エステルおよび亜リン酸エステル類等のリン化合物、亜リン酸化合物、次亜リン酸化合物から選ばれる1種以上のリン化合物(G)を併用することが、前記PAS(A)と前記芳香族ポリアミドとの熔融混練時あるいは成形物のリフロー炉における熱処理時におけるポリマー成分の熱分解を抑制して、優れた機械的強度や難燃性の一層の向上が図れる点、及び、熱処理後の成形物外観を改善効果が一層顕著なものとなる点から好ましい。

[0075] 前記1)のリン酸類、亜リン酸類および次亜リン酸類とは、例えば、リン酸、亜リン酸、次亜リン酸、ピロ亜リン酸、二亜リン酸などを挙げることができる。

前記2)のリン酸金属塩類、亜リン酸金属塩類および次亜リン酸金属塩類とは、前記1)のリン化合物と周期律表第1族及び第2族、マンガン、亜鉛、アルミニウム、アンモニア、アルキルアミン、シクロアルキルアミン、ジアミンとの塩を挙げることができる。

前記3)のリン酸エステルおよび亜リン酸エステル類とは下記一般式で表される。

リン酸エステル; $(OR)_n PO(OH)_{3-n}$

亜リン酸エステル; $(OR)_n P(OH)_{3-n}$

[0076] ここで、nは1、2あるいは3を表し、Rはアルキル基、フェニル基、あるいはそれらの基の一部が炭化水素基などで置換されたアルキル基を表す。nが2以上の場合、前記一般式内の複数の(RO)基は同じでも異なってもよい。前記Rとしては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、t-ブチル基、n-ヘキシル基、シクロヘキシル基、n-オクチル基、ノニル基、デシル基、ステアシル基、オレイル基などの脂肪族基、フェニル基、ビフェニル基などの芳香族基、あるいはヒドロキシル基、メチル基、エチル基、プロピル基、メトキシ基、エトキシ基などの置換基を有する芳香族基などをあげることができる。

[0077] 本発明の好ましいリン化合物は、リン酸金属塩類、亜リン酸金属塩類あるいは次亜リン酸金属塩類から選ばれる1種以上である。中でも、リン酸、亜リン酸、次亜リン酸から選ばれるリン化合物と、周期律表第1族及び第2族、マンガン、亜鉛、アルミニウムから選ばれる金属との塩であることが好ましく、より好ましくは次亜リン酸カルシウムである。

[0078] 前記リン化合物(G)の配合量は、ガス発生防止効果が顕著なものとなる点から本発明のポリアリーレンスルフィド樹脂組成物中0.1~1.0質量%、あるいは、前記PAS(A)及び前記芳香族ポリアミドの合計質量100質量部に対して0.01~5質量部であることが好ましく、特に0.1~2質量部であることが好ましい。

[0079] また、本発明のポリアリーレンスルフィド樹脂組成物は、塩素原子含有量規制の観点から、耐熱樹脂組成物中に含まれる塩素原子含有量が900ppm以下になるように配合することが好ましい。ここで耐熱樹脂組成物中に含まれる塩素原子含有量とは、樹脂成分のみならず、全ての配合成分が含まれている状態での塩素原子含有量であり、塩素原子の定量は、試料を密閉石英管内で燃焼(900℃、Ar-O₂雰囲気)処理し、発生したガスを純水に吸収させた後、イオンクロマトグラフ法による塩化物イオンを測定することで行うことができる。

[0080] 本発明のポリアリーレンスルフィド樹脂組成物には、本発明の効果を損なわない範

囲で、加工熱安定剤、可塑剤、離型剤、着色剤、滑剤、耐候性安定剤、発泡剤、防錆剤、ワックス、結晶核剤等を適量添加してもよい。

[0081] さらに、本発明のポリアリーレンスルフィド樹脂組成物は、要求される特性に合わせてその他の樹脂成分を適宜配合してもよい。ここで使用し得る樹脂成分としては、エチレン、ブチレン、ペンテン、ブタジエン、イソプレン、クロロプレン、スチレン、 α -メチルスチレン、酢酸ビニル、塩化ビニル、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、(メタ)アクリロニトリルなどの単量体の単独重合体または共重合体、ポリウレタン、ポリエステル、ポリブチレンテレフタレート・ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル、ポリアセタール、ポリカーボネート、ポリサルホン、ポリアリルサルホン、ポリエーテルサルホン、ポリフェニレンエーテル、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂、フェノキシ樹脂、液晶ポリマー、ポリアリールエーテルなどの単独重合体、ランダム共重合体またはブロック共重合体、グラフト共重合体等が挙げられる。

[0082] 本発明のポリアリーレンスルフィド樹脂組成物を示差走査熱量(DSC)測定した場合におけるポリアリーレンスルフィド樹脂組成物中のPAS(A)の再結晶化ピーク温度は、220℃以上であることが好ましく、220～240℃の範囲であることがより好ましく、222～235℃であることがさらに好ましい。ポリアリーレンスルフィド樹脂組成物中のPAS(A)の再結晶化ピーク温度が、このような範囲であれば、ポリアミド(B)との相溶性が良好となり耐ブリスター性が改善される。

[0083] 一方、ポリアリーレンスルフィド樹脂組成物中のポリアミド(B)の再結晶化ピーク温度は、265℃以下であることが好ましく、240～265℃であることがより好ましく、255～262℃であることがさらに好ましい。ポリアミド(B)の再結晶化ピーク温度が、このような範囲であれば、PAS(A)との相溶性が良好となり耐ブリスター性が改善される。

[0084] また、本発明のポリアリーレンスルフィド樹脂組成物は、当該樹脂組成物中のポリアミド(B)の含有比率が8～20質量%であり、かつ当該樹脂組成物をヘキサフルオロイソプロパノールで70℃15分間抽出した際の抽出率が7質量%以下であるものが好ましい。ここで、ポリアミドは、ヘキサフルオロイソプロパノールに溶解するものであるが、樹脂組成物中のポリアミドの含有比率より、ヘキサフルオロイソプロパノールで抽出さ

れるポリアミドの量が低いということは、樹脂組成物中でポリアミドより溶解しにくい形態となっていることを示唆し、良好なPAS／ポリアミドのポリマーアロイを形成しているものと推測され、このことにより、耐熱性が向上するものと考えられる。特に、本発明のポリアリーレンスルフィド樹脂中のポリアミド(B)の含有量をX(質量%)とし、該組成物をヘキサフルオロイソプロパノールで70℃15分間抽出した際の抽出率をY(質量%)とした場合に、Y/Xの値が0.01～0.40の範囲にあることが好ましい。なお、この抽出率の測定方法については、実施例に記載する。

[0085] 以上詳述したポリアリーレンスルフィド樹脂組成物を製造する方法は、具体的には、前記PAS(A)およびテレフタル酸アミドを必須の構造単位とする芳香族ポリアミド(B)を、さらに必要に応じてその他の配合成分をタンブラー又はヘンシェルミキサーなどで均一に混合、次いで、2軸押出機に投入し、樹脂成分の吐出量(kg/hr)とスクリー一回転数(rpm)との比率(吐出量/スクリー一回転数)が0.02～0.2(kg/hr・rpm)なる条件下に熔融混練する方法が挙げられる。かかる条件下に製造することによって前記PAS(A)をマトリックスとして微分散する前記芳香族ポリアミドの体積平均径を1.0～0.1 μ mに調整することができる。

[0086] 上記製造方法につきさらに詳述すれば、前記した各成分を二軸押出機内に投入し、設定温度330℃、樹脂温度350℃程度の温度条件下に熔融混練する方法が挙げられる。この際、樹脂成分の吐出量は回転数250rpmで5～50kg/hrの範囲となる。なかでも特に分散性の点から20～35kg/hrであることが好ましい。よって、樹脂成分の吐出量(kg/hr)とスクリー一回転数(rpm)との比率(吐出量/スクリー一回転数)は、特に0.08～0.14(kg/hr・rpm)であることが好ましい。

[0087] また、前記配合成分のうち繊維状強化材(E-1)は、前記2軸押出機のサイドフィーダーから該押出機内に投入することが該繊維状強化材(E-1)の分散性が良好となる点から好ましい。かかるサイドフィーダーの位置は、前記2軸押出機のスクリー全長に対する、押出機樹脂投入部から該サイドフィーダーまでの距離の比率が、0.1～0.6であることが好ましい。中でも0.2～0.4であることが特に好ましい。

[0088] このようにして熔融混練されたポリアリーレンスルフィド樹脂組成物はペレットとして得られ、次いで、これを成形機に供して熔融成形することにより、目的とする成形物が

得られる。

[0089] ここで溶融成形する方法は、例えば、射出成形、押出成形、圧縮成形等が挙げられるが、このうち表面実装用電子部品の成型用としては射出成形が特に好ましい。

[0090] このようにして得られる成形物は、耐熱性に優れ、高温域での弾性率が高い為、はんだ付けされる成形物に好ましく使用することができる。特に、前記した通り、表面実装用の電子部品用途においては、加熱炉(リフロー炉)内の基体の表面温度が280℃以上の高温になるところ、従来のPASでは融解又は変形が見られるのに対して、本発明のポリアリーレンスルフィド樹脂組成物は、成形物品が融解又は変形を生じることなく該基体にはんだ付けすることが可能である。なお、上記のはんだ付けされる基体の表面温度とは、表面実装方式におけるはんだ付け工程において、実際に測定される基体の表面上の温度である。該基体の具体例としては、SMT方式におけるプリント印刷された配線基板や回路基板等が挙げられる。

[0091] また、上記した表面実装方式での加熱炉(リフロー炉)中での加熱方式には、(1)ヒーター上を移動する耐熱ベルトの上に基板を載せて加熱する熱伝導方式、(2)約220℃の沸点を有するフッ素系液体の凝集時の潜熱を利用するベーパーフェイズソルダリング(VPS)方式、(3)熱風を強制的に循環させているところを通す熱風対流熱伝達方式、(4)赤外線により基板の上部又は上下両面から加熱する赤外線方式、(5)熱風による加熱と赤外線による加熱を組み合わせて用いる方式等が挙げられる。

[0092] 本発明のポリアリーレンスルフィド樹脂組成物の成形物品は、例えば、精密部品、各種電気・電子部品、機械部品、自動車用部品、建築、サニタリー、スポーツ、雑貨等の幅広い分野において使用することができるが、特に難燃性、耐熱性、剛性等々に優れるため、とりわけ、前記した通り、表面実装用電子部品として有用である。

[0093] ここで、本発明の表面実装用電子部品は、前記したポリアリーレンスルフィド樹脂組成物の成形物と、金属端子とを必須の構成要素とするもので、プリント印刷された配線基板や回路基板上に表面実装方式によって固定されるものである。この電子部品を表面実装方式で基板に固定させるには、該電子部品の金属端子がハンダボールを介して基板上の通電部に接するように基板表面に載せて、上記した加熱方式によ

ってリフロー炉内で加熱することによって、該電子部品を基板にハンダ付けする方法が挙げられる。

[0094] かかる表面実装用の電子部品は、具体的には、表面実装方式対応用のコネクタ、スイッチ、センサー、抵抗器、リレー、コンデンサー、ソケット、ジャック、ヒューズホルダー、コイルボビン、ICやLEDのハウジング等が挙げられる。

[0095] また、本発明の製造方法で得られるポリアリーレンスルフィド樹脂成形物品は、所謂ハロゲン系銅や酸化アンチモンあるいは金属水酸化物といった難燃剤を添加することなく、UL耐炎性試験規格UL-94(アンダーライタース ラボラトリーズ, インコーポレイテッド, (UL)スタンダード No. 94)において、V-0に相当する高い難燃性を達成せしめるものである。

実施例

[0096] 以下に、実施例により本発明をさらに詳しく説明する。

[0097] (実施例1～13及び比較例1～7)

表1～3に記載する配合比率にしたがい、ポリアリーレンスルフィド(ポリフェニレンスルフィド)、芳香族ポリアミド及びその他配合材料(ガラス繊維チョップドストランドを除く)をタンブラーで均一に混合した。その後、東芝機械株式会社製ベント付き2軸押出機「TEM-35B」に前記配合材料を投入し、また、サイドフィーダー(スクリュ全長に対する樹脂投入部から該サイドフィーダーまでの距離の比率:0.28)から繊維径 $10\mu\text{m}$ 、長さ3mmのガラス繊維チョップドストランドを上記配合材料60質量部に対して40質量部の割合で供給しながら、樹脂成分吐出量 25kg/hr 、スクリュ回転数 250rpm 、樹脂成分の吐出量(kg/hr)とスクリュ回転数(rpm)との比率(吐出量/スクリュ回転数) $=0.1(\text{kg/hr}\cdot\text{rpm})$ 、設定樹脂温度 330°C で熔融混練して樹脂組成物のペレットを得た。

[0098] 次いで、得られた樹脂組成物のペレットを用いて以下の各種評価試験を行った。

[0099] [リフロー加熱後の曲げ強度及び曲げ破断伸び]

樹脂組成物ペレットを射出成形機を用いて成形し、幅 10mm ×長さ 50mm ×厚さ 1.6mm の試験片を得た。次いでこの試験片について、ASTM D790に準じてリフロー加熱後の曲げ強度及び曲げ破断伸びを測定した。リフロー加熱は赤外線加熱炉(

山陽精工製、SMTスコープ)を用いて、図1に示す温度プロファイルに従ってリフロー工程を行った。

[0100] [耐ブリスター性試験]

樹脂組成物のペレットを射出成形機を用いて成形し、形状が縦50mm×横10mm×高さ8mm、0.8mm厚さの箱形コネクタを作成した。次いでこの箱形コネクタを赤外線加熱炉(山陽精工製、SMTスコープ)を用いて、図1に示す温度プロファイルに従ってリフロー工程を行った。評価は加熱後に箱形コネクタを目視観察し、下記の2段階の基準で評価した。

A:外観に変化なし。

B:ブリスターもしくは融解が観察された。

[0101] [燃焼試験]

UL-94垂直試験に準拠して燃焼試験を行い、難燃性を評価した。

[0102] [塩素原子含有量の測定]

樹脂組成物ペレットを密閉石英管内で燃焼(900°C、Ar-O₂雰囲気)処理し、発生したガスを純水に吸収させてイオンクロマトグラフ法により塩化物イオンを定量し、塩素原子含有量を測定した。

〈処理装置〉

燃焼ガス吸収装置:ダイアインスツルメンツ社製「AQF-100」

イオンクロマトグラフ:ダイオネクス社製「ICS-3000」

[0103] [再結晶化ピーク温度(Tc2)の測定]

試料をポリアリーレンスルフィド(A)及び芳香族ポリアミド(B)の融点以上の温度(330°C)までにいったん加熱し(昇温速度:20°C/分)、熔融状態にした後(保持時間:3分)、試料を20°C/分の降温速度で120°Cまで冷却した時に、発現した再結晶化ピーク温度(Tc2)を測定した。

[0104] [ヘキサフルオロイソプロパノール抽出率の測定]

樹脂組成物のペレットを、凍結粉碎機を用いて凍結粉碎し、目開き500 μmの篩を通して粗粒を取り除いた後、20mlサンプル管に凍結粉碎した試料約1gを精密に秤量し、ヘキサフルオロイソプロパノール(以下「HFIP」と略記する。)を4ml加えた。次

に、試料とHFIPの入ったサンプル管を70℃で15分超音波洗浄機にて超音波処理した。さらに、超音波処理液を、質量を精密に秤量したフィルターを用いてろ過した。その後、試料をフィルターごと乾燥して秤量し、HFIPに溶解しなかった試料の質量を測定した。HFIP中での超音波処理前に秤量した試料の質量と、HFIP中で超音波処理後、フィルターの残った試料の質量(フィルターの質量は除く。)との差が、HFIPにより抽出された試料の質量であり、これをHFIP中での超音波処理前に秤量した質量で除した値を百分率で示した値を抽出率とした。

[0105] [離型性の評価]

樹脂組成物のペレットを用いて、図2に示す形状のキャビティを有する金型での射出成形における離型性を評価した。成形条件は、樹脂温度340℃、金型温度130℃で、充填完了後の冷却時間を徐々に短くして、金型から成形品がエジェクトされなくなる時間を求めた。金型から成形品がエジェクトされる最低の時間T1により、以下のように評価した。

A:T1が10秒以下

B:T1が10～15秒

C:T1が15秒以上

[0106] さらに、T1が10秒以下の樹脂組成物については、同様にペレットを用いて、長さ25mm、幅2mm、厚さ0.3～0.5mm、45ピン0.2mmピッチのコネクター形状のキャビティを有する金型での射出成形における離型性を評価した。成形条件は、樹脂温度340℃、金型温度140℃で、充填完了後の冷却時間を徐々に短くして、金型から成形品がエジェクトされなくなる時間を求めた。金型から成形品がエジェクトされる最低の時間T2が3秒以下の場合、離型性の評価を「AA」とした。

[0107] なお、表1～3中の配合樹脂、材料は下記のものである。

(1)PPS-1:ポリフェニレンスルフィド(DIC株式会社製「DSP LR-1G」;非ニュートン指数1.1、ピーク分子量28,000、 $M_w/M_n=7.5$)

(2)PPS-2:リニア型ポリフェニレンスルフィド(DIC株式会社製「LR-100G」(非ニュートン指数1.1、ピーク分子量18,000、 $M_w/M_n=6.2$)

(3)PPS-3:リニア型ポリフェニレンスルフィド(DIC株式会社製「ML320」;非ニュ

ートン指数1.2、ピーク分子量40,900、 $M_w/M_n=1.7$ 。2)

(4)PA6T-1:テレフタル酸65モル%、イソフタル酸25モル%、アジピン酸10モル%を必須の単量体成分として反応させた芳香族ポリアミド(融点310°C、 T_g 120°C、ピーク分子量:45,800)

(5)PA6T-2:テレフタル酸66モル%、イソフタル酸23モル%、アジピン酸11モル%を必須の単量体成分として反応させた芳香族ポリアミド(融点310°C、 T_g 120°C、ピーク分子量:28,500)

(6)PA6T-3:テレフタル酸64モル%、イソフタル酸34モル%、アジピン酸2モル%を必須の単量体成分として反応させた芳香族ポリアミド(融点310°C、 T_g 120°C、ピーク分子量:36,100)

(7)PA9T:ポリアミド9T(株式会社クラレ製「ジェネスタ N1000A」)

(8)PA46:ポリアミド46(ディーエスエム ジャパン エンジニアリング プラスチックス 株式会社製「スタニール TS300」)

(9)Si-1:エポキシシラン(γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン)

(10)ADD-1:ヒンダードフェノール系酸化防止剤(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ株式会社製「イルガノックス 1098」)

(11)ADD-2:リン系加工熱安定剤(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ株式会社製「イルガフォス 168」)

(12)ADD-3:リン系加工熱安定剤(株式会社ADEKA製「アデカスタブ PEP-36」)

(13)ADD-4:次亜リン酸カルシウム

(14)ADD-5:ハイドロタルサイト(協和化学工業株式会社製「DHT-4A」)

(15)GF:ガラス繊維チョップドストランド(繊維径10 μ m、長さ3mm)

[0108] [表1]

		実施例						
		1	2	3	4	5	6	7
配合組成(質量部)	PPS-1	40.6	49.2	40.3	40.6	40.3	40.6	49.2
	PPS-2							
	PPS-3							
	PA6T-1	17.4	8.8	17.2				
	PA6T-2				17.4	17.2	17.4	8.8
	PA6T-3							
	PA9T							
	PA46							
	Si-1	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	ADD-1	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	ADD-2			0.5		0.5	0.5	
	ADD-3	0.5	0.5		0.5			0.5
	ADD-4			0.5		0.5		
	ADD-5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	GF	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0
曲げ強度(MPa)	リフロー加熱前	295	290	300	285	290	285	280
	リフロー加熱後	295	290	300	285	290	285	280
曲げ破断伸び(MPa)	リフロー加熱前	2.6	2.4	2.5	2.5	2.4	2.5	2.3
	リフロー加熱後	2.6	2.4	2.5	2.5	2.4	2.5	2.3
耐ブリストア性試験		A	A	A	A	A	A	A
難燃性		V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
塩素原子含有量(ppm)		610	780	610	610	610	610	780
PPS成分 再結晶化ピーク温度(°C)		224	223	223	224	223	223	223
ポリアミド成分 再結晶化ピーク温度(°C)		261	260	260	259	258	260	259
HFIP抽出率(Y) (質量%)		4.8	2.2	4.6	4.6	4.5	4.8	2.4
HFIP抽出率(Y)/PA配合比(X)		0.28	0.25	0.27	0.26	0.26	0.28	0.27
離型性		AA	AA	AA	A	A	A	A

[0109] [表2]

		実施例					
		8	9	10	11	12	13
配合組成(質量部)	PPS-1	40.9	41.3	40.0	40.6	40.6	40.6
	PPS-2						
	PPS-3						
	PA6T-1	17.6	17.7	17.0			
	PA6T-2						
	PA6T-3				17.4		
	PA9T					17.4	
	PA46						17.4
	Si-1	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	ADD-1			1.0	0.5	0.5	0.5
	ADD-2						
	ADD-3			1.0	0.5	0.5	0.5
	ADD-4	0.5					
	ADD-5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	GF	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0
曲げ強度(MPa)	リフロー加熱前	300	295	295	300	300	300
	リフロー加熱後	300	295	295	300	300	300
曲げ破断伸び(MPa)	リフロー加熱前	2.5	2.6	2.6	2.5	2.5	2.5
	リフロー加熱後	2.5	2.6	2.6	2.5	2.5	2.5
耐ブリストア性試験		A	A	A	A	A	A
難燃性		V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
塩素原子含有量(ppm)		610	610	610	610	610	610
PPS成分 再結晶化ピーク温度(°C)		222	220	224	225	223	223
ポリアミド成分 再結晶化ピーク温度(°C)		261	262	260	273	236	223
HFIP抽出率(Y) (質量%)		5.1	5.3	5	3.4	3.8	5.1
HFIP抽出率(Y)/PA配合比(X)		0.29	0.30	0.29	0.20	0.22	0.29
離型性		A	A	A	B	A	A

[0110] [表3]

		比較例						
		1	2	3	4	5	6	7
配合組成(質量部)	PPS-1	58.0						
	PPS-2			40.3				
	PPS-3				40.3			
	PA6T-1		58.0	17.2	17.2			
	PA6T-3					58.0		
	PA9T						58.0	
	PA46							58.0
	Si-1	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	ADD-1	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	ADD-2							
	ADD-3	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	ADD-4			0.5	0.5			
	ADD-5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	GF	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0
曲げ強度(MPa)	リフロー加熱前	270	240	140	250	240	290	270
	リフロー加熱後	270	240	140	250	240	290	270
曲げ破断伸び(MPa)	リフロー加熱前	2.5	2.5	1.7	2.5	2.5	2.5	2.5
	リフロー加熱後	2.5	2.5	1.7	2.5	2.5	2.5	2.5
耐ブリスター性試験		B	B	B	B	B	B	B
難燃性		V-0	HB	V-0	V-0	HB	HB	HB
塩素原子含有量(ppm)		1020	10	1430	380	10	10	10
PPS成分 再結晶化ピーク温度(°C)		218	—	228	208	—	—	—
ポリアミド成分 再結晶化ピーク温度(°C)		—	263	262	262	282	273	256
HFIP抽出率(Y) (質量%)		0.1	55.7	7.2	3.7	53.1	52.2	56.9
HFIP抽出率(Y)/PA配合比(X)		—	0.96	0.42	0.22	0.92	0.90	0.98
離型性		AA	AA	A	C	AA	AA	AA

図面の簡単な説明

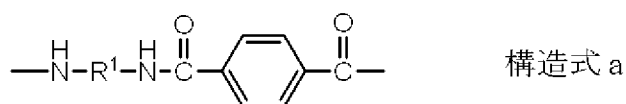
[0111] [図1]図1は耐ブリスター性試験における赤外線加熱炉内の温度プロファイルを示すグラフである。

[図2]図2は、離型性評価のために使用した試験片の形状を示す。

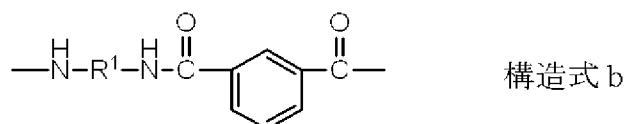
請求の範囲

- [1] ゲル浸透クロマトグラフィーを用いた測定において25,000～30,000の範囲にピーク分子量を有しており、重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比率(Mw/Mn)が5～10の範囲にあり、かつ非ニュートン指数が0.9～1.3の範囲にあるポリアリーレンスルフィド(A)及びポリアミド(B)を必須の成分とすることを特徴とするポリアリーレンスルフィド樹脂組成物。
- [2] 前記ポリアリーレンスルフィド(A)が塩素原子含有量1,500～2,000ppmの範囲のものである請求項1記載のポリアリーレンスルフィド樹脂組成物。
- [3] 前記ポリアミド(B)が、テレフタル酸アミドを必須の構造単位とする芳香族ポリアミドである請求項1記載のポリアリーレンスルフィド樹脂組成物。
- [4] 前記ポリアミド(B)が、下記構造式aで表されるテレフタル酸アミド構造(a)、下記構造式bで表されるイソフタル酸アミド構造(b)及び下記構造式cで表される脂肪族炭化水素構造(c)を有するものである請求項3記載のポリアリーレンスルフィド樹脂組成物。

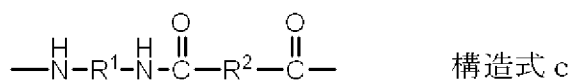
[化1]

(式中、R¹は炭素原子数2～12のアルキレン基を表す。)

[化2]

(式中、R¹は炭素原子数2～12のアルキレン基を表す。)

[化3]

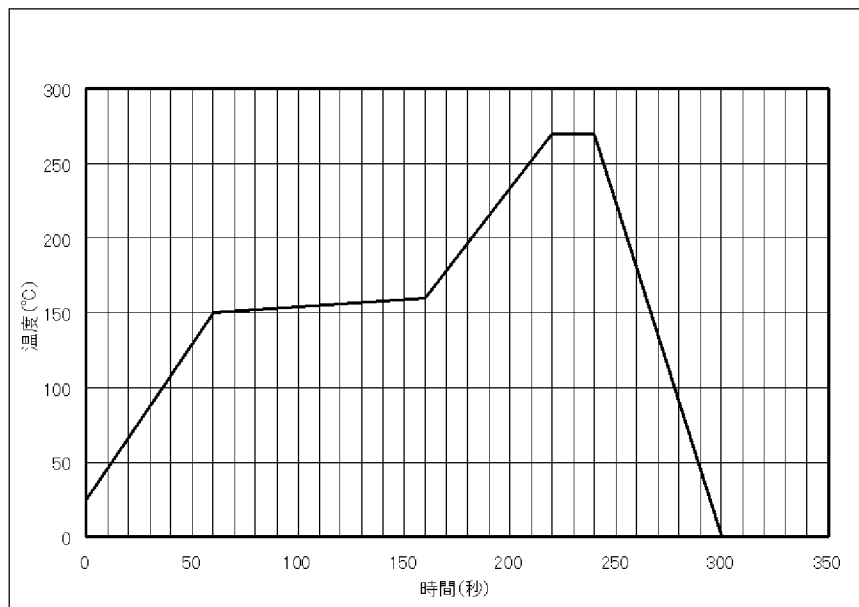
(式中、R¹は炭素原子数2～12のアルキレン基を表し、R²は炭素原子数4～10の脂肪族炭化水素基を表す。)

- [5] 前記ポリアミド(B)が、前記構造式aで表されるテレフタル酸アミド構造(a)を65～75モル%、前記構造式bで表されるイソフタル酸アミド構造(b)を20～25モル%、前記構造式cで表される脂肪族炭化水素構造(c)を10～15モル%となる割合で含有するものである請求項4記載のポリアリーレンスルフィド樹脂組成物。
- [6] 前記ポリアミド(B)が、ポリアミド9T又はポリアミド46である請求項1記載のポリアリーレンスルフィド樹脂組成物。
- [7] 前記ポリアリーレンスルフィド(A)と、前記ポリアミド(B)との配合割合が、(A)/(B)の質量比で70/30～85/15となる割合である請求項1～6のいずれか1項記載のポリアリーレンスルフィド樹脂組成物。
- [8] 前記ポリアリーレンスルフィド(A)と、前記ポリアミド(B)に加え、さらに、エポキシ系シランカップリング剤(C)、ハイドロタルサイト類化合物(D)及び繊維状強化材(E-1)又は無機質フィラー(E-2)を含有する請求項1～7のいずれか1項記載のポリアリーレンスルフィド樹脂組成物。
- [9] 前記(A)～(D)及び(E-1)又は(E-2)の各成分に加え、さらに、酸化防止剤(F)を含有する請求項1～8のいずれか1項記載のポリアリーレンスルフィド樹脂組成物。
- [10] 前記ポリアリーレンスルフィド樹脂組成物を示差走査熱量(DSC)測定した場合における前記ポリアリーレンスルフィド樹脂(A)の再結晶化ピーク温度が220℃以上であり、かつ前記ポリアミド(B)の再結晶化ピーク温度が265℃以下である請求項1～9のいずれか1項記載のポリアリーレンスルフィド樹脂組成物。
- [11] 前記ポリアリーレンスルフィド樹脂組成物中のポリアミド(B)の含有比率が8～20質量%であり、かつ前記ポリアリーレンスルフィド樹脂組成物をヘキサフルオロイソプロパノールで70℃15分間抽出した際の抽出率が7質量%以下である請求項1～10のいずれか1項記載のポリアリーレンスルフィド樹脂組成物。
- [12] 請求項1～11のいずれか1項記載のポリアリーレンスルフィド樹脂組成物を二軸混練押出機に投入し、樹脂成分の吐出量(kg/hr)とスクリー回転数(rpm)との比率(吐出量/スクリー回転数)が0.02～0.2(kg/hr・rpm)なる条件下に熔融混練し、次いで取り出すことを特徴とするポリアリーレンスルフィド樹脂組成物の製造方法

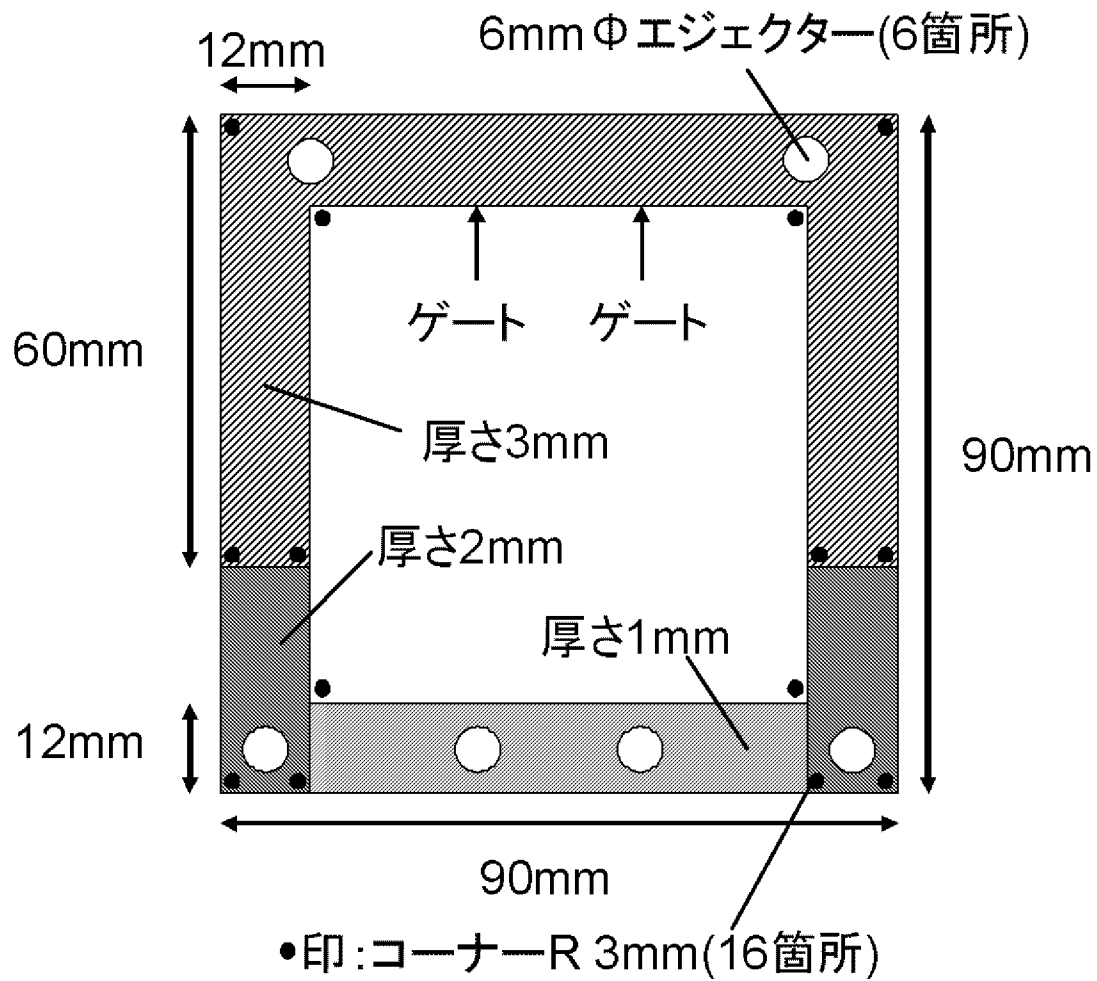
。

- [13] 請求項1～11のいずれか1項記載のポリアリーレンスルフィド樹脂組成物の成形物と金属端子とを必須の構成要素とすることを特徴とする表面実装用電子部品。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/051305

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L81/02(2006.01)i, B29B7/88(2006.01)i, C08G69/26(2006.01)i, C08K3/26(2006.01)i, C08K5/5435(2006.01)i, C08K7/02(2006.01)i, C08L77/06(2006.01)i, H01L23/29(2006.01)i, H01L23/31(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08L1/00-101/16, C08K3/00-13/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2009	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2009

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2008-7742 A (Dainippon Ink And Chemicals, Inc.), 17 January, 2008 (17.01.08), Claims; examples & CN 101346433 A & EP 1978059 A1 & KR 2008-0077641 A & WO 2007/077831 A1	1-13 1-13
Y	JP 2004-99707 A (Techno Polymer Co., Ltd.), 02 April, 2004 (02.04.04), Claims; Par. Nos. [0067], [0070], [0071], [0081] & JP 4133138 B2 & KR 2004-0022374 A	1-13

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
13 April, 2009 (13.04.09)

Date of mailing of the international search report
21 April, 2009 (21.04.09)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08L81/02(2006.01)i, B29B7/88(2006.01)i, C08G69/26(2006.01)i, C08K3/26(2006.01)i,
C08K5/5435(2006.01)i, C08K7/02(2006.01)i, C08L77/06(2006.01)i, H01L23/29(2006.01)i,
H01L23/31(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08L1/00-101/16, C08K3/00-13/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 9 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 9 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 9 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2008-7742 A（大日本インキ化学工業株式会社）2008.01.17 特許請求の範囲，実施例] &CN 101346433 A &EP 1978059 A1 &KR 2008-0077641 A &WO 2007/077831 A1	1-13 1-13
Y	JP 2004-99707 A（テクノポリマー株式会社）2004.04.02 特許請求の範囲，【0067】，【0070】，【0071】，【0081】 &JP 4133138 B2 &KR 2004-0022374 A	1-13

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 3 . 0 4 . 2 0 0 9

国際調査報告の発送日

2 1 . 0 4 . 2 0 0 9

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

大熊 幸治

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4 J

9 0 4 2