

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016年8月4日(04.08.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/121894 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 81/02 (2006.01) C08G 75/02 (2016.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/052554
- (22) 国際出願日: 2016年1月22日(22.01.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-012512 2015年1月26日(26.01.2015) JP
特願 2015-150868 2015年7月30日(30.07.2015) JP
特願 2015-243257 2015年12月14日(14.12.2015) JP
- (71) 出願人: 帝人株式会社(TEIJIN LIMITED) [JP/JP];
〒5410054 大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 友田 琢也(TOMODA, Takuya); 〒5410054
大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号 帝人株式会社内 Osaka (JP). 野村 悟志(NOMURA, Satoshi); 〒5410054 大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号 帝人株式会社内 Osaka (JP). 中川 秀則(NAKAGAWA, Hidenori); 〒5410054 大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号 帝人株式会社内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 大島 正孝(OHSHIMA, Masataka); 〒1600022 東京都新宿区新宿1丁目17番11号 B N御苑ビル 大島特許事務所 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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, 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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, 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, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: 樹脂組成物

(57) Abstract: The purpose of the invention is to provide a resin composition comprising a polyarylene sulfide resin having a reduced chlorine content and sodium content and a filler, wherein the resin composition has exceptional weld strength and moist heat resistance while retaining the exceptional properties of polyarylene sulfide resins. The invention is a resin composition containing 100 parts by weight of a polyarylene sulfide resin (component A) and 10-300 parts by weight of a filler (component B), the total chlorine content being 500 ppm or less and the total sodium content being 39 ppm or less.

(57) 要約: 本発明の目的は、塩素含有量およびナトリウム含有量を低減したポリアリーレンスルフィド樹脂および充填材からなる樹脂組成物であって、ポリアリーレンスルフィド樹脂が有する優れた特性を保持しつつ、優れたウエルド強度と耐湿熱性を併せ持つ樹脂組成物を提供することにある。本発明は、ポリアリーレンスルフィド樹脂 (A成分) 100重量部および充填材 (B成分) 10~300重量部を含有し、総塩素含有量が500ppm以下であり、かつ総ナトリウム含有量が39ppm以下である樹脂組成物である。



WO 2016/121894 A1

明 細 書

樹脂組成物

5 技術分野

本発明は、塩素含有量およびナトリウム含有量を低減したポリアリーレンスルフィド樹脂および充填材を含有する樹脂組成物に関する。また本発明は、ポリアリーレンスルフィド樹脂が有する優れた特性を保持しつつ、ウエルド強度、耐湿熱性および摺動特性優れる樹脂組成物に関する。

10

背景技術

ポリアリーレンスルフィド樹脂は、耐薬品性、耐熱性、機械的特性などに優れるエンジニアリングプラスチックである。このため、ポリアリーレンスルフィド樹脂は、電気電子部品、車両関連部品、航空機部品、住設機器部品として広く利用されている。

15

近年、デジタルカメラ、タブレット等の電子機器では製品の小型化に伴い、使用する製品筐体において筐体の薄肉化が進んでいる。また自動車などの車両関連部品においては省エネ化に伴う車両の軽量化および化石燃料の削減を目的としたハイブリッド車や電気自動車などを初めとする自走車両の電化が進んでいる。また、近年の通信技術の高度化にともない、携帯端末だけではなく、自動車においても通信機器の設置（カーナビゲーション、ETCなど）や電化にともなう独自の車両関連部品（インバーターなど）が増加している。

20

そして、これら関連用途においては、製品の薄肉化や軽量化を目的に、従来の金属からの樹脂化が検討されており、金属代替となる樹脂材料には高い材料強度や耐熱性、耐薬品性を有するのはもちろんのこと、ウエルド部の強度向上および使用環境を想定した耐湿熱性の向上が求められている。またギアや軸受け等の用途に使用される樹脂材料には高い摺動特性や衝撃強度が求められている。

25

しかしながら、ポリアリーレンスルフィド樹脂は、耐熱性、耐薬品性には優れ

るものの、機械強度、ウエルド強度、耐湿熱性は十分ではない。また、ポリアリーレンスルフィド樹脂は、他の樹脂と比較し摺動特性を有するものの、金属代替として使用するには摺動特性や衝撃強度が十分ではない。

これは一般的なポリマー重合方法において除去が困難な不純物（残留ナトリウム、残留クロルなど）による耐湿熱性の低下および不純物由来の発生ガスによるウエルド部の樹脂同士の接着を阻害することが要因として考えられる。

この問題を解決する手段として、機械強度、ウエルド強度を向上させるため繊維状充填材およびポリアリーレンスルフィド樹脂からなる樹脂組成物が各種提案されている。特許文献1～6には、ナトリウム含有量または塩素含有量を規定したポリフェニレンスルフィド樹脂および無機充填材、他の樹脂を含有する樹脂組成物が各種提案されている。しかしこれらの提案には、ナトリウム含有量または塩素含有量のどちらかしか規定されておらず、またウエルド強度および耐湿熱性に与える影響についても記載されていない。特許文献7～9には、塩素含有量またはナトリウム含有量を規定したポリアリーレンスルフィド樹脂に繊維状充填材と非繊維状充填材を添加した樹脂組成物が提案されている。しかしこれらの提案における耐湿熱性は満足できるものではなく、またウエルド強度に与える影響に関して記載されていない。

また特許文献10～11には、摺動特性と機械的特性を向上させるためにポリフェニレンサルファイド樹脂、フッ素樹脂および芳香族ポリアミド繊維を含有する樹脂組成物が提案されている。またポリフェニレンサルファイド樹脂、導電性チタン酸カリウムウイスキー、ポリテトラフルオロエチレン樹脂、金属酸化物および芳香族ポリアミド繊維を含有する樹脂組成物が提案されている。しかしこれらの文献には、摺動性と機械的強度について言及しているもののウエルド強度および耐湿熱性に関する記載はない。

25

先行技術文献

(特許文献1) 特開2013-82761号公報

(特許文献2) 特開2011-126973号公報

(特許文献3) 特開2004-217895号公報

(特許文献4) 国際公開第2011/132543号パンフレット

(特許文献5) 特開2009-203472号公報

(特許文献6) 特開2002-121383号公報

5 (特許文献7) 特開2013-181043号公報

(特許文献8) 特開2013-181044号公報

(特許文献9) 特開2009-215512号公報

(特許文献10) 特公平4-65866号公報

(特許文献11) 特開平1.1-217504号公報

10

発明の概要

発明が解決しようとする課題

本発明の目的は、ポリアリーレンスルフィド樹脂および充填材を含有し、機械強度、ウエルド強度および耐湿熱性に優れる樹脂組成物を提供することにある。

15 また本発明の目的は、ポリアリーレンスルフィド樹脂および充填材を含有し、機械強度、ウエルド強度、耐湿熱性および摺動特性に優れる樹脂組成物を提供することにある。また本発明の目的は、前記樹脂組成物からなる成形品を提供することにある。また本発明の目的は、前記樹脂組成物の製造方法を提供することにある。

20

課題を解決するための手段

本発明は、ポリアリーレンスルフィド樹脂および充填材を含有する樹脂組成物において、ポリアリーレンスルフィド樹脂として、塩素含有量およびナトリウム含有量が特定値の樹脂を用いると、機械強度、ウエルド強度、耐湿熱性および摺動特性に優れた樹脂組成物が得られることを見出したことに基づく。

25

すなわち本発明は、(1)ポリアリーレンスルフィド樹脂(A成分)100重量部および充填材(B成分)10~300重量部を含有し、総塩素含有量が500ppm以下であり、かつ総ナトリウム含有量が39ppm以下である樹脂組成物

により達成される。

本発明の好適な態様の一つは、(2) A成分は、総塩素含有量が500 ppm以下であり、かつ総ナトリウム含有量が39 ppm以下であるポリアリーレンスルフィド樹脂である上記構成1に記載の樹脂組成物である。

- 5 本発明の好適な態様の一つは、(3) A成分は、総塩素含有量が50 ppm以下であり、かつ総ナトリウム含有量が8 ppm以下であるポリアリーレンスルフィド樹脂である上記構成1に記載の樹脂組成物である。

- 本発明の好適な態様の一つは、(4) A成分の、重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)で表される分散度(Mw/Mn)が2.7以上である上記構成
10 1に記載の樹脂組成物である。

本発明の好適な態様の一つは、(5) A成分が、ジヨードアリアル化合物、固体硫黄、並びに重合停止剤を、極性溶媒を使用せずに直接加熱して重合させる方法によって得られるポリアリーレンスルフィド樹脂である上記構成1に記載の樹脂組成物である。

- 15 本発明の好適な態様の一つは、(6) B成分が、繊維状充填材(B-1成分)および繊維状以外の充填材(B-2成分)からなる群より選ばれる少なくとも一種の充填材である上記構成1に記載の樹脂組成物である。

- 本発明の好適な態様の一つは、(7) B-1成分が、ガラス繊維、ガラスミルドファイバー、ワラストナイト、炭素繊維および全芳香族ポリアミド繊維からなる
20 群より選ばれる少なくとも一種の繊維状充填材である上記構成6に記載の樹脂組成物である。

本発明の好適な態様の一つは、(8) B-1成分が、引張弾性率が250 GPa以上である炭素繊維であり、B-1成分の含有量が、100重量部のA成分に対し10~180重量部である上記構成6に記載の樹脂組成物である。

- 25 本発明の好適な態様の一つは、(9) B-1成分が、引張強度が3,000 MPa以上の炭素繊維である上記構成6に記載の樹脂組成物である。

本発明の好適な態様の一つは、(10) B-2成分が、ガラスフレーク、マイカ、タルク、炭酸カルシウムおよびガラスビーズからなる群より選ばれる少なくとも

一種の充填材である上記構成 6 に記載の樹脂組成物である。

本発明の好適な態様の一つは、(11) 100 重量部の A 成分に対し、さらに 5 ~ 100 重量部のフッ素樹脂 (C 成分) を含有する上記構成 1 に記載の樹脂組成物である。

- 5 本発明の好適な態様の一つは、(12) C 成分が、ポリテトラフルオロエチレン樹脂である上記構成 11 に記載の樹脂組成物である。

本発明の好適な態様の一つは、(13) 上記構成 1 ~ 12 のいずれか一項に記載の樹脂組成物からなる成形品である。

- 本発明の好適な態様の一つは、(14) ポリアリーレンスルフィド樹脂 (A 成分) 100 重量部に対し、充填材 (B 成分) 10 ~ 300 重量部を混合する工程を含む、総塩素含有量が 500 ppm 以下であり、かつ総ナトリウム含有量が 39 ppm 以下である樹脂組成物の製造方法である。
- 10

- 本発明の好適な態様の一つは、(15) 100 重量部の A 成分に対し、充填材 (B 成分) として引張弾性率が 250 GPa 以上である炭素繊維 (B-1 成分) を 10 ~ 180 重量部混合する上記構成 14 に記載の製造方法である。
- 15

本発明の好適な態様の一つは、(16) A 成分が、ジヨードアリアル化合物、固体硫黄、並びに重合停止剤を、極性溶媒を使用せずに直接加熱して重合させる方法によって得られるポリアリーレンスルフィド樹脂である上記構成 14 に記載の製造方法である。

- 20 本発明の好適な態様の一つは、(17) A 成分 100 重量部に対し、さらにフッ素樹脂 (C 成分) 5 ~ 100 重量部を混合する上記構成 14 に記載の製造方法である。

- 本発明の好ましい態様の一つは、ポリアリーレンスルフィド樹脂 (A 成分) 100 重量部、引張弾性率が 250 GPa 以上である炭素繊維 (B-1 成分) 10 ~ 180 重量部およびフッ素樹脂 (C 成分) 5 ~ 100 重量部を含有し、総塩素含有量が 500 ppm 以下であり、かつ総ナトリウム含有量が 39 ppm 以下である樹脂組成物である。
- 25

発明を実施するための形態

以下、本発明の詳細について説明する。

(A成分：ポリアリーレンスルフィド樹脂)

ポリアリーレンスルフィド樹脂 (A成分) は、ポリアリーレンスルフィドと称
5 される範疇に属するものであれば如何なるものを用いてもよい。

ポリアリーレンスルフィド樹脂 (A成分) の構成単位として、例えば p-フェ
ニレンスルフィド単位、m-フェニレンスルフィド単位、o-フェニレンスル
フィド単位、フェニレンスルフィドスルホン単位、フェニレンスルフィドケトン単
位、フェニレンスルフィドエーテル単位、ジフェニレンスルフィド単位、置換基
10 含有フェニレンスルフィド単位、分岐構造含有フェニレンスルフィド単位などを
挙げるができる。p-フェニレンスルフィド単位の含有量は、好ましくは7
0モル%以上、より好ましくは90モル%以上、さらに好ましくは100モル%
である。

ポリアリーレンスルフィド樹脂 (A成分) の総塩素含有量は、好ましくは50
15 0ppm以下、より好ましくは450ppm以下、さらに好ましくは300pp
m以下、最も好ましくは50ppm以下である。総塩素含有量が500ppmを
超える場合には、発生ガス量が増加しウエルド強度を低下させる場合がある。

ポリアリーレンスルフィド樹脂 (A成分) の総ナトリウム含有量は、好ましく
は39ppm以下、より好ましくは30ppm以下、さらに好ましくは10pp
20 m以下、最も好ましくは8ppm以下である。39ppmを超える場合には、発
生ガスの増加によるウエルド強度を低下させるだけでなく、高温高湿環境下
において、ナトリウム金属と水分子の配位結合による樹脂の吸水量の増加によっ
て耐湿熱性を低下させる場合がある。

A成分は、総塩素含有量が500ppm以下であり、かつ総ナトリウム含有量
25 が39ppm以下であるポリアリーレンスルフィド樹脂であることが好ましい。

A成分は、総塩素含有量が50ppm以下であり、かつ総ナトリウム含有量が8
ppm以下であるポリアリーレンスルフィド樹脂であることが好ましい。

ポリアリーレンスルフィド樹脂 (A成分) の重量平均分子量 (Mw) と数平均

分子量 (M_n) で表される分散度 (M_w/M_n) は、好ましくは 2.7 以上、より好ましくは 2.8 以上、さらに好ましくは 2.9 以上である。分散度が 2.7 未満の場合は、成形時のバリ発生が多くなる場合がある。なお、分散度 (M_w/M_n) の上限は特に規定されないが、10 以下であることが好ましい。ここで、重量平均分子量 (M_w) および数平均分子量 (M_n) はゲルパーミネーションクロマトグラフィー (GPC) により、ポリスチレン換算で算出された値である。なお、溶媒には 1-クロロナフタレンを使用し、カラム温度は 210°C とした。

ポリアリーレンスルフィド樹脂 (A 成分) の製造方法としては、特に限定されるものではなく、既知の方法で重合されるが、特に好適な重合方法としては、米国登録特許第 4,746,758 号、第 4,786,713 号、特表 2013-522385 号、特開 2012-233210 号および特許 5167276 号等に記載された製造方法が挙げられる。これらの製造方法は、ジヨードアリアル化合物と固体硫黄を、極性溶媒なしに直接加熱して重合させる方法である。

前記製造方法はヨウ化工程および重合工程を含む。ヨウ化工程ではアリアル化合物をヨードと反応させて、ジヨードアリアル化合物を得る。

続く重合工程で、重合停止剤を用いてジヨードアリアル化合物を固体硫黄と重合反応させてポリアリーレンスルフィド樹脂を製造する。ヨードはこの工程で、気体状で発生し、これを回収して再びヨウ化工程に用いられる。実質的にヨードは触媒である。

固体硫黄としては、室温で 8 個の原子が連結されたシクロオクタ硫黄形態 (S_8) が挙げられる。しかしながら重合反応に用いられる硫黄化合物は限定されるものではなく、常温で固体または液体であればいずれの形態でも使用し得る。

ジヨードアリアル化合物としては、ジヨードベンゼン、ジヨードナフタレン、ジヨードビフェニル、ジヨードビスフェノールおよびジヨードベンゾフェノンからなる群より選ばれる少なくとも一種が挙げられる。また、アルキル基やスルホン基が結合していたり、酸素や窒素が導入されたりしているヨードアリアル化合物の誘導体も使用される。ヨードアリアル化合物はそのヨード原子の結合位置によって異なる異性体に分類される。これらの異性体のうち好ましい例として、p

ージヨードベンゼン、2, 6-ジヨードナフタレン、およびp, p'-ジヨード
ビフェニルのようにヨードがアリール化合物の分子両端に対称的に位置する化合
物が挙げられる。ヨードアリール化合物の含有量は、固体硫黄100重量部に対
し500~10,000重量部であることが好ましい。この量はジスルフィド結
5 合の生成を考慮して決定される。

重合停止剤として、モノヨードアリール化合物、ベンゾチアゾール類、ベンゾ
チアゾールスルフェンアミド類、チウラム類、ジチオカルバメート類、芳香族ス
ルフィド化合物などが挙げられる。

モノヨードアリール化合物のうち好ましい例としては、ヨードビフェニル、ヨ
10 ドフェノール、ヨードアニリン、ヨードベンゾフェノンからなる群より選ばれ
る少なくとも一種が挙げられる。ベンゾチアゾール類のうち好ましい例としては、
2-メルカプトベンゾチアゾール、2, 2'-ジチオビスベンゾチアゾールから
なる群より選ばれる少なくとも一種が挙げられる。ベンゾチアゾールスルフェン
アミド類のうち好ましい例としては、N-シクロヘキシルベンゾチアゾール2-
15 スルフェンアミド、N, N-ジシクロヘキシル-2-ベンゾチアゾールスルフェ
ンアミド、2-モルホリノチオベンゾチアゾール、ベンゾチアゾールスルフェン
アミド、ジベンゾチアゾールジスルファイド、N-ジシクロヘキシルベンゾチア
ゾール2-スルフェンアミドからなる群より選ばれる少なくとも一種が挙げられ
る。チウラム類のうち好ましい例としては、テトラメチルチウラムモノスルフィ
20 ド、テトラメチルチウラムジスルフィドからなる群より選ばれる少なくとも一種
が挙げられる。ジチオカルバメート類のうち好ましい例としては、ジメチルジチ
オカルバメート酸亜鉛、ジエチルジチオカルバメート酸亜鉛からなる群より選ば
れる少なくとも一種が挙げられる。芳香族スルフィド化合物のうち好ましい例と
しては、ジフェニルスルフィド、ジフェニルジスルフィド、ジフェニルエーテル、
25 ビフェニル、ベンゾフェノンからなる群より選ばれる少なくとも一種が挙げられ
る。

またいずれの重合停止剤においても、共役芳香環骨格上に一つまたは複数の官
能基が置換されていてもよい。前記官能基の例としては、ヒドロキシ基、カルボ

キシ基、メルカプト基、アミノ基、シアノ基、スルホ基、ニトロ基などが挙げられる。好ましい例としては、カルボキシ基、アミノ基が挙げられる。さらに好ましい例としてはFT-IRスペクトル上で、 $1600\sim 1800\text{ cm}^{-1}$ または $3300\sim 3500\text{ cm}^{-1}$ のピークを示すカルボキシ基、アミノ基が挙げられる。

- 5 重合停止剤の含有量は、固体硫黄100重量部に対し1～30重量部であることが好ましい。この量はジスルフィド結合の生成を考慮して決定される。

前記製造方法では重合反応触媒を使用しても良い。代表的な重合反応触媒としては、ニトロベンゼン系触媒が挙げられる。ニトロベンゼン系触媒のうち好ましい例としては、1,3-ジヨード-4-ニトロベンゼン、1-ヨード-4-ニトロベンゼン、2,6-ジヨード-4-ニトロフェノール、ヨードニトロベンゼン、2,6-ジヨード-4-ニトロアミンからなる群より選ばれる少なくとも一種が
10 挙げられる。重合反応触媒の含有量は固体硫黄100重量部に対し0.01～20重量部であることが好ましい。この量はジスルフィド結合の生成を考慮して決定される。

- 15 A成分は、ジヨードアリアル化合物、固体硫黄および重合停止剤を、極性溶媒を使用せずに直接加熱して重合させる方法によって得られるポリアリーレンスルフィド樹脂であることが好ましい。重合停止剤と重合反応触媒とを併用しても良い。

この重合方法を使うことにより、実質的に塩素含有量およびナトリウム含有量を低減させる必要が無く、コストパフォーマンスに優れたポリフェニレンスルフィド樹脂を得ることができる。また本発明のポリフェニレンスルフィド樹脂は、
20 その他の重合方法によって得られたポリフェニレンスルフィド樹脂を含んでもよい。

(B成分：充填材)

- 25 充填材(B成分)として、繊維状、板状、粉末状、粒状などの充填材が挙げられる。充填材(B成分)は、繊維状充填材(B-1成分)および繊維状以外の充填材(B-2成分)からなる群より選ばれる少なくとも一種の充填材であることが好ましい。

樹脂組成物中の、B成分の含有量は、A成分100重量部に対し、10～30

0重量部であり、好ましくは15~250重量部、より好ましくは20~200重量部である。B成分の含有量が10重量部未満では、ウエルド強度が劣り、300重量部を超えると生産または成形加工性が低下する。

(B-1成分：繊維状充填材)

- 5 繊維状充填材(B-1成分)として、ガラス繊維、炭素繊維、アラミド繊維、チタン酸カリウイスカ、酸化亜鉛ウイスカ、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、金属繊維などが挙げられる。繊維状充填材(B-1成分)は、ガラス繊維、ガラスミルドファイバー、ワラストナイト、炭素繊維および全芳香族ポリアミド繊維からなる群より選ばれる少なくとも
- 10 一種であることが好ましい。

(B-1成分：引張弾性率が250GPa以上の炭素繊維)

B-1成分が、引張弾性率が250GPa以上である炭素繊維であり、B-1成分の含有量が、100重量部のA成分に対し10~180重量部であることが好ましい。

- 15 本発明のB-1成分として使用される炭素繊維としては、JIS R7608により測定された引張弾性率が250GPa以上の炭素繊維が好ましい。

炭素繊維として、カーボンファイバー、カーボンミルドファイバーおよびカーボンナノチューブ等が挙げられる。

- 20 カーボンナノチューブは、繊維径0.003~0.1 μ mであることが好ましい。またそれらは単層、2層、および多層のいずれであってもよく、多層(いわゆるMWCNT)が好ましい。

- 25 カーボンミルドファイバーは、平均繊維長0.05~0.2mmであることが好ましい。カーボンファイバーとしては、セルロース系、ポリアクリロニトリル系およびピッチ系などのいずれも使用可能である。また芳香族スルホン酸類またはそれらの塩のメチレン型結合による重合体と溶媒よりなる原料組成を紡糸または成形し、次いで炭化するなどの方法に代表される不融化工程を経ない紡糸を行う方法により得られたものも使用可能である。これらの中でも特にポリアクリロニトリル系の高弾性率タイプが好ましい。これらの中でも機械的強度に優れる点

において、カーボンファイバーが好ましい。

但し、カーボンファイバーの引張弾性率が600GPaを超えるとカーボンファイバーが非常に高価となり、かつ原料供給面から汎用性が低下するため、使用するカーボンファイバーの引張弾性率の好ましい範囲は250~600GPaであり、より好ましくは260~500GPaである。

また、JIS R7608により測定されたカーボンファイバーの引張強度は3,000MPa以上が好ましい。但し、カーボンファイバーの引張強度が7,000MPaを超えると引張弾性率と同様にカーボンファイバーが非常に高価となり、かつ原料供給面から汎用性が低下するため、使用するカーボンファイバーの引張強度の好ましい範囲は3,000~7,000MPaであり、より好ましくは5,000~6,500MPaである。

カーボンファイバーの平均繊維径は特に限定されないが、3~15 μ mが好ましく、より好ましくは4~13 μ mである。かかる範囲の平均繊維径を持つカーボンファイバーは、成形品外観を損なうことなく良好な機械的強度および疲労特性を発現することができる。

また、カーボンファイバーの好ましい繊維長は、樹脂組成物中における数平均繊維長として60~500 μ mが好ましく、より好ましくは80~400 μ m、特に好ましくは100~300 μ mである。尚、かかる数平均繊維長は、成形品の高温灰化、溶剤による溶解、および薬品による分解等の処理で採取されるカーボンファイバーの残さから光学顕微鏡観察などから画像解析装置により算出される値である。また、かかる値の算出に際しては繊維長以下の長さのものはカウントしない方法による値である。

上記のカーボンファイバーは、カーボンファイバーの表面に金属層をコートしてもよい。金属としては、銀、銅、ニッケル、およびアルミニウムなどが挙げられ、ニッケルが金属層の耐腐食性の点から好ましい。金属コートの方法としては、先にガラス充填材における異種材料による表面被覆で述べた各種の方法が採用できる。中でもメッキ法が好適に利用される。また、かかる金属コートカーボンファイバーの場合も、元となるカーボンファイバーとしては上記のカーボンファイ

バーとして挙げたものが使用可能である。金属被覆層の厚みは好ましくは0.1～1 μm、より好ましくは0.15～0.5 μmである。更に好ましくは0.2～0.35 μmである。

かかる金属未コートカーボンファイバー、金属コートカーボンファイバーは、
5 オレフィン系樹脂、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂、エポキシ系樹脂、およびウレタン系樹脂等で集束処理されたものが好ましい。特にウレタン系樹脂、エポキシ系樹脂で処理されたカーボンファイバーは、機械的強度に優れることから本発明において好適である。また金属未コートカーボンファイバー、金属コートカーボンファイバーの集束剤に特に限定はないが、ウエルド強度向上させる点において集束剤は少ない方が好ましい。好ましい集束剤量は0～4%であり、より好ましくは0.1～3%である。
10

樹脂組成物中の、引張弾性率が250 GPa以上の炭素繊維（B-1成分）の含有量は、A成分100重量部に対し、好ましくは10～180重量部、より好ましくは15～180重量部、さらに好ましくは18～150重量部、特に好ましくは20～140重量部である。B成分の含有量が10重量部未満ではウエルド強度が劣り、180重量部を超えると、混練押出時にストランド切れやサージ
15 ングなどが起こり、生産性が低下するという問題が生ずる。

（B-2成分：繊維状以外の充填材）

樹脂組成物は、非繊維状充填材（B-2成分）を含有していても良い。非繊維
20 状充填材（B-2成分）として、ワラステナイト、セリサイト、カオリン、マイカ、クレー、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が挙げられる。また、モンモリロナイト、合成雲母などの膨潤性の層状珪酸塩が挙げられる。また、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が挙げられる。また、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が挙げられる。また、硫酸カルシウム、硫酸バリウムなどの硫酸塩が挙げられる。また、ガラスビーズ、セラミックビーズ、窒化ホウ素、炭化珪素、磷酸カルシウムおよびシリカなどが挙げられる。
25

繊維状以外の充填材（B-2成分）は、ガラスフレーク、マイカ、タルク、炭酸カルシウムおよびガラスビーズからなる群より選ばれる少なくとも一種であることが好ましい。

（B成分：その他）

- 5 充填材（B成分）は、中空であってもよく、さらには充填材を2種類以上併用することも可能である。また、これら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およびエポキシ化合物などのカップリング剤で、膨潤性の層状珪酸塩では有機化オニウムイオン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。
- 10 い。

本発明の樹脂組成物に導電性を付与するために充填材として、導電性フィラーが挙げられる。導電性フィラーは、通常、樹脂の導電化に用いられる導電性フィラーであれば特に制限は無い。その具体例としては、金属粉、金属フレーク、金属リボン、金属繊維、金属酸化物、導電性物質で被覆された無機フィラー、カーボン粉末、黒鉛、炭素繊維、カーボンフレーク、鱗片状カーボンなどが挙げられる。

15 る。

金属粉、金属フレーク、金属リボンの金属種の具体例としては、銀、ニッケル、銅、亜鉛、アルミニウム、ステンレス、鉄、黄銅、クロム、錫などが例示できる。金属繊維の金属種の具体例としては、鉄、銅、ステンレス、アルミニウム、黄銅

20 などが例示できる。かかる金属粉、金属フレーク、金属リボン、金属繊維はチタネート系、アルミ系、シラン系などの表面処理剤で表面処理を施されていてもよい。

金属酸化物の具体例としては、 SnO_2 （アンチモンドープ）、 In_2O_3 （アンチモンドープ）、 ZnO （アルミニウムドープ）などが例示でき、これらはチタネート系、アルミ系、シラン系カップリング剤などの表面処理剤で表面処理を施されていてもよい。

25 れていてもよい。

導電性物質で被覆された無機フィラーにおける導電性物質の具体例としては、アルミニウム、ニッケル、銀、カーボン、 SnO_2 （アンチモンドープ）、 In_2

O₃ (アンチモンドープ) などが例示できる。また被覆される無機フィラーとしては、マイカ、ガラスビーズ、ガラス繊維、炭素繊維、チタン酸カリウムウイスキー、硫酸バリウム、酸化亜鉛、酸化チタン、ホウ酸アルミニウムウイスキー、酸化亜鉛系ウイスキー、チタン酸系ウイスキー、炭化珪素ウイスキーなどが例示
5 できる。被覆方法としては、真空蒸着法、スパッタリング法、無電解メッキ法、焼き付け法などが挙げられる。またこれらはチタネート系、アルミ系、シラン系カップリング剤などの表面処理剤で表面処理を施されていてもよい。

カーボン粉末はその原料、製造法から、アセチレンブラック、ガスブラック、
10 オイルブラック、ナフタリンブラック、サーマルブラック、ファーネスブラック、ランプブラック、チャンネルブラック、ロールブラック、ディスクブラックなどに分類される。本発明で用いることのできるカーボン粉末は、その原料、製造法は特に限定されないが、アセチレンブラック、ファーネスブラックが特に好適に用いられる。

(C成分：フッ素樹脂)

15 本発明の樹脂組成物は、A成分およびB成分に加えてフッ素樹脂 (C成分) を含有していても良い。

フッ素樹脂 (C成分) としては、主鎖に炭素鎖を有し、側鎖にフッ素原子の結合を有する重合体または共重合体である。具体例としては、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重
20 合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体、テトラフルオロエチレン-フルオロアルキルビニルエーテル-フルオロオレフィン共重合体、エチレン-トリクロロフルオロエチレン共重合体などが挙げられる。なかでも好ましくは、ポリテトラフルオロエチレンが挙げられる。焼成、未焼成のどちらのポリテトラフルオロエチレン
25 でも使用可能である。ポリテトラフルオロエチレンは再凝集し易いので、再凝集し難くするために焼成処理等を施した粉末状ものが好ましい。特に焼成処理温度 360°C以上で焼成されたポリテトラフルオロエチレン樹脂が好ましい。ポリテトラフルオロエチレンの融点は、再凝集し難くするためDSC法で測定して32

0～335℃のものが好ましく、より好ましくは325～330℃である。

またポリテトラフルオロエチレンの粒子径は、パークロルエチレン中に分散させた分散液を光透過法により測定する方法で平均0.1～100μmのものが好ましく、より好ましくは1μm～20μmのポリテトラフルオロエチレンである。

- 5 なおここでいう平均粒径はレーザー回折・散乱法（MICOTRAC法）を用いて測定した重量平均粒径である。

また、このポリテトラフルオロエチレンの数平均分子量は、10万以上が好ましく、より好ましくは20万以上である。

- このようなポリテトラフルオロエチレンの例としては、(株)喜多村よりKTL
10 -620、KTL-450Aとして、ダイキン工業(株)よりルブロンL-5、
L-2として、また旭アイシーアイフロロポリマーズ(株)よりL150J、L
169J、L170J、L172Jとして、また三井・デュポンフロロケミカル
(株)よりテフロンTLP-10F-1として市販されており容易に入手可能で
ある。

- 15 C成分の含有量は、A成分100重量部に対し、好ましくは5～100重量、
より好ましくは5～80重量部、さらに好ましくは5～35重量部である。配合
量が5重量部未満では十分な摺動改善効果は得られず、他方上限は100重量部
以下が好ましく、そうすることで混練時にストランド切れやサージングなどの発
生を抑制しやすくなる。

- 20 (その他の成分)

- 本発明における樹脂組成物は、本発明の効果を損なわない範囲で、エラストマー成分を含むことができる。好適なエラストマー成分としては、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン系共重合体（ABS樹脂）、メチルメタクリレート・ブタジエン・スチレン共重合体（MBS樹脂）およびシリコーン・アクリル複合ゴム系グラフト共重合体などのコア-シェルグラフト共重合体が挙げられる。ある
25 いはシリコーン系熱可塑性エラストマー、オレフィン系熱可塑性エラストマー、ポリアミド系熱可塑性エラストマー、ポリエステル系熱可塑性エラストマー、ポリウレタン系熱可塑性エラストマーなどの熱可塑性エラストマーが挙げられる。

本発明の樹脂組成物は、本発明の効果を損なわない範囲で、他の熱可塑性樹脂を含むことができる。他の熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリアルキルメタクリレート樹脂などに代表される汎用プラスチックが挙げられる。また、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリアセター

5 ル樹脂、芳香族ポリエステル樹脂、液晶性ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、環状ポリオレフィン樹脂、ポリアリレート樹脂（非晶性ポリアリレート、液晶性ポリアリレート）等に代表されるエンジニアリングプラスチックが挙げられる。また、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルイミド、ポリサルフォン、ポリエーテルサルフォンなどのいわゆるスーパー

10 ンエンジニアリングプラスチックと呼ばれるものが挙げられる。

本発明の樹脂組成物は、本発明の効果を損なわない範囲で、酸化防止剤や耐熱安定剤（ヒンダードフェノール系、ヒドロキノン系、ホスファイト系およびこれらの置換体等）、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（モンタン

15 酸およびその金属塩、そのエステル、そのハーフエステル、ステアリルアルコール、ステアラミド、各種ビスアミド、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、カーボンブラック等）、染料（ニグロシン等）、結晶核剤（タルク、シリカ、カオリン、クレー等）、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

20 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（赤燐、リン酸エステル、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、

25 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）および他の重合体を含有することができる。

（樹脂組成物の製造）

本発明の樹脂組成物は上記各成分を同時に、または任意の順序でタンブラー、

V型ブレンダー、ナウターミキサー、バンバリーミキサー、混練ロール、押出機等の混合機により混合して製造することができる。好ましくは2軸押出機による溶融混練が好ましく、必要に応じて任意の成分を、サイドフィーダー等を用いて第2供給口より、溶融混合された他の成分中に供給することが好ましい。

- 5 押出機としては、原料中の水分や、溶融混練樹脂から発生する揮発ガスを脱気できるベントを有するものが好ましく使用できる。ベントからは発生水分や揮発ガスを効率よく押出機外部へ排出するための真空ポンプが好ましく設置される。また押出原料中に混入した異物などを除去するためのスクリーンを押出機ダイス部前のゾーンに設置し、異物を樹脂組成物から取り除くことも可能である。かかるスクリーンとしては金網、スクリーンチェンジャー、焼結金属プレート（ディスクフィルターなど）などを挙げることができる。
- 10

- 二軸押出機に使用するスクリュウとして、輸送用順フライトピースの間に多種多様な形状のスクリュウピースを挿入して複雑に組合せ、一体化して一本のスクリュウとして構成されているものが挙げられる。順フライトピース、順ニーディングピース、逆ニーディングピース、逆フライトピース、切り欠きを有する順フライトピース、逆フライトピースなどのスクリュウピースを処理対象原材料の特性を考慮して、適宜の順序および位置に配置して組み合わせたものなどを挙げられる。溶融混練機としては二軸押出機の他にバンバリーミキサー、混練ロール、単軸押出機、3軸以上の多軸押出機などを挙げることができる。
- 15

- 20 上記の如く押出された樹脂は、直接切断してペレット化するか、またはストランドを形成した後かかるストランドをペレタイザーで切断してペレット化される。ペレット化に際して外部の埃などの影響を低減する必要がある場合には、押出機周囲の雰囲気的清浄化することが好ましい。

- 得られたペレットの形状は、円柱、角柱、および球状など一般的な形状を取り得るが、より好適には円柱である。かかる円柱の直径は、好ましくは1～5 mm、より好ましくは1.5～4 mm、さらに好ましくは2～3.5 mmである。一方、円柱の長さは好ましくは1～30 mm、より好ましくは2～5 mm、さらに好ましくは2.5～4 mmである。
- 25

本発明の樹脂組成物の総塩素含有量は、500 ppm以下であり、好ましくは300 ppm以下、より好ましくは50 ppm以下である。総塩素含有量が500 ppmを超える場合には、発生ガス量が増加しウエルド強度を低下させる。

本発明の樹脂組成物の総ナトリウム含有量は、39 ppm以下であり、好ましくは10 ppm以下、より好ましくは8 ppm以下である。39 ppmを超える場合には、発生ガスの増加によりウエルド強度を低下させるだけではなく、高温高湿環境下において、ナトリウム金属と水分子の配位結合による樹脂の吸水量の増加によって耐湿熱性を低下させる。

(成形品について)

10 本発明の樹脂組成物を用いてなる成形品は、上記の如く製造されたペレットを成形して得ることができる。好適には、射出成形、押出し成形により得られる。射出成形においては、通常の成形方法だけでなく、射出圧縮成形、射出プレス成形、ガスアシスト射出成形、発泡成形（超臨界流体を注入する方法を含む）、インサート成形、インモールドコーティング成形、断熱金型成形、急速加熱冷却金型
15 成形、二色成形、多色成形、サンドイッチ成形、および超高速射出成形等を挙げることができる。また成形はコールドランナー方式およびホットランナー方式のいずれも選択することができる。また押出し成形では、各種異形押出し成形品、シート、フィルム等が得られる。シート、フィルムの成形にはインフレーション法や、カレンダー法、キャスト法等も使用可能である。更に特定の延伸操作を
20 けることにより熱収縮チューブとして成形することも可能である。また本発明の樹脂組成物を回転成形やブロー成形等により成形品とすることも可能である。

実施例

実施例1～26、比較例1～5

25 [樹脂組成物の評価]

(1) ウエルド強度

曲げ弾性率を、幅13 mm、長さ160 mm、厚み1.5 mm tのウエルドを有する試験片を使用し測定した。ウエルドを有する試験片は、試験片の両側に設

けたサイドゲートから充填させ試験片中央部にウエルドを作成した。得られた試験片をテンシロン万能試験機（(株)オリエンテック 製 UCT-1T）にて支点間距離24mm、試験速度1mm/分の条件にて曲げ弾性率を測定した。この数値が大きいほど樹脂組成物のウエルド強度が優れていることを意味する。

5 (2) 耐湿熱性

ISO178に準拠した曲げ試験片を、超加速寿命試験装置（(株)平山製作所 製 PC-305III/V）に入れ、温度120℃、湿度100%RH、処理時間100時間にて処理を行った。得られた試験片の曲げ強さをISO178（測定条件23℃）に準拠して測定した。測定した湿熱処理前の曲げ強さおよび湿熱処理後の曲げ強さより下記式を用いて、湿熱処理後の保持率を算出した。この数値が大きいほど樹脂組成物の耐湿熱性が優れていることを意味する。

湿熱処理後の保持率 (%) = [(湿熱処理後の曲げ強さ) / (湿熱処理前の曲げ強さ)] × 100

[樹脂組成物の製造]

15 ポリアリーレンスルフィド樹脂および充填材を表1記載の各配合量で、ベント式二軸押出機を用いて熔融混練してペレットを得た。ベント式二軸押出機は(株)日本製鋼所製:TEX-30XSST（完全かみ合い、同方向回転）を使用した。押出条件は吐出量12kg/h、スクリー回転数150rpm、ベントの真空度3kPaであり、また押出温度は第一供給口からダイス部分まで320℃とした。なお、繊維状充填材は上記押出機のサイドフィーダーを使用し第二供給口から供給し、ポリアリーレンスルフィド樹脂および繊維状以外の充填材は第一供給口から押出機に供給した。ここでいう第一供給口とはダイスから最も離れた供給口であり、第二供給口とは押出機のダイスと第一供給口の間位置する供給口である。

25 得られたペレットを130℃で6時間、熱風循環式乾燥機にて乾燥した後、射出成形機（住友重機械工業(株)製 SG-150U）によりシリンダー温度320℃、金型温度130℃、評価用の試験片を成形した。樹脂組成物の総塩素含有量は、ペレットをAr/O₂気流中にて900℃にて燃焼処理し、発生したガ

スを吸収液に吸収させ、イオンクロマトグラフ法（IC法）により定量した。樹脂組成物の総ナトリウム含有量は、ペレットに硫酸を添加して灰化後、硫酸水素カリウムで融解し、希硝酸に溶解させ純水で定容した後、ICP発光分析法（ICP-AES法）により定量分析を行った。測定装置はバリアン製、ICP-AES VISTA-MPXを使用した。

[成分]

表1中の記号表記の各成分は下記の通りである。

<A成分>

PPS-1：以下の製造方法で得られたポリフェニレンスルフィド樹脂

10 (製造方法)

パラジヨードベンゼン300.00gおよび硫黄27.00gに、重合停止剤としてジフェニルジスルフィド0.60g（最終的に重合されたPPSの重量に基づいて0.65重量%の含量）を投入して180℃に加熱して完全にそれらを溶解および混合した後、温度を220℃に昇温し、且つ、圧力を200Torrに降圧した。得られた混合物を、最終温度および圧力が夫々320℃および1Torrとなるように温度および圧力を段階的に変化させつつ、8時間重合反応させてポリフェニレンスルフィド樹脂を製造した。総塩素含有量は20ppm以下（検出限界以下）、総ナトリウム含有量は7ppmであった。

PPS-2：ポリフェニレンスルフィド樹脂（DIC製 DIC-PPS MA-505、総塩素含有量2200ppm、総ナトリウム含有量160ppm）

PPS-3：PPS-1 80重量%およびPPS-2 20重量%を上記2軸押出し機にて溶解混練しポリフェニレンスルフィド樹脂を得た。総塩素含有量は330ppm、総ナトリウム含有量は26ppmであった。

PPS-4：PPS-1 60重量%およびPPS-2 40重量%を上記2軸押出し機にて溶解混練しポリフェニレンスルフィド樹脂を得た。総塩素含有量は870ppm、総ナトリウム含有量は67ppmであった。

<B成分>

B-1：炭素繊維（東邦テナックス（株）製 HTC432 6mm 長径：7

- μ m、カット長：6 mm、ウレタン系集束剤)
- B-2：ニッケルコート炭素繊維（東邦テナックス（株）製 HTC903 6 mm 長径：7 μ m、カット長6 mm、ウレタン系集束剤)
- B-3：全芳香族ポリアミド繊維（帝人（株）製 パラ系アラミド繊維 T32
5 2EH 長径：12 μ m、カット長：3 mm、ポリエステル系集束剤)
- B-4：全芳香族ポリアミド繊維（帝人（株）製 メタ系アラミド繊維 ST2.
2 長径：12 μ m、カット長1 mm、集束剤無)
- B-5：全芳香族ポリアミド繊維（帝人（株）製 ポリフェニレンテレフタルア
ミド 1488 長径：12 μ m、カット長：6 mm ポリエステル系集束剤)
- 10 B-6：円形断面チョップドガラス繊維（日本電気硝子（株）製 T-760H
直径：10.5 μ m、カット長：3 mm、ウレタン・エポキシ系集束剤)
- B-7：扁平断面チョップドガラス繊維（日東紡（株）製 3PA-830 長
径：28 μ m、短径：7 μ m、エポキシ系集束剤)
- B-8：炭酸カルシウム（三共精粉（株）製 スカロン2300)
- 15 B-9：マイカ（（株）ヤマグチマイカ製：41PU5)
- B-10：タルク（林化成（株）製：UPN HST0.8)

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	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15
A成分	PPS-1	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	PPS-2															
	PPS-3															
	PPS-4															
B成分	B-1	25	45	80												
	B-2				15	25	35									
	B-3							15	25	45						
	B-4										25					
	B-5											25				
	B-6												15	40	150	
	B-7															40
	B-8															
	B-9															
	B-10															
総塩素含有量		< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20
総ナトリウム含有量		6	4	3	6	6	5	6	6	4	6	6	6	5	2	5
ワイルド強度		8.5	9.8	10.2	7.6	9.0	10.2	4.3	4.8	4.8	4.5	4.8	5.9	9.1	15.4	8.6
耐湿熱性 (保持率)		94	93	91	90	88	88	98	95	94	93	98	87	85	84	89

表 1 (つづき)

	単位	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20	実施例21	実施例22	実施例23	実施例24	実施例25	実施例26	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	
A成分	PPS-1	100	100	100	100	100	100	100	100	100							25	
	PPS-2																5	
	PPS-3										100	55	100	100		26		
	PPS-4											45			100	74	70	
B成分	B-1										45	45						
	B-2																	
	B-3														45	45	45	
	B-4																	
	B-5																	
	B-6			40	150													
	B-7	100	250			80	50	40	80	40				4	350			
	B-8			150	40													
	B-9					20	50	60										
	B-10								20	60								
総塩素含有量	ppm	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	210	400	300	70	600	510	495	
総ナトリウム含有量	ppm	3	2	2	2	3	3	3	3	3	17	29	24	6	46	38	40	
ウエルド強度	GPa	13.4	14.8	15.5	13.8	13.5	13.0	11.8	11.8	10.5	9.3	8.9	3.8	押出不可	3.7	4.0	3.8	
耐湿熱性 (保持率)	%	87	86	90	88	85	84	83	84	82	91	89	80		76	78	79	

実施例 27～34、比較例 6～10

[炭素繊維の評価]

炭素繊維の引張弾性率、引張強度は、JIS R7608により測定した。

[樹脂組成物の評価]

5 (1) 機械強度

ISO 527に準拠した引張り試験片の引張破断強度を、ISO 527 (測定条件 23℃) に準拠して測定した。この数値が大きいほど樹脂組成物の機械強度が優れていることを意味する。

(2) ウェルド強度

- 10 曲げ強さ (ウェルド有) を幅 13 mm、長さ 160 mm、厚み 1.5 mm t の試験片を使用し測定した。ウェルドを有する試験片は、試験片の両側に設けたサイドゲートから充填させ試験片中央部にウェルドを作成した。得られた試験片をテンシロン万能試験機 ((株) オリエンテック製 UCT-1T) にて支点間距離 24 mm、試験速度 1 mm/分の条件にて曲げ強さを測定した。この数値が大きいほど樹脂組成物のウェルド強度が優れていることを意味する。
- 15

(3) 耐湿熱性

- ISO 178に準拠した曲げ試験片を、超加速寿命試験装置 ((株) 平山製作所製 PC-305III/V) に入れ、温度 120℃、湿度 100%RH、処理時間 100時間にて処理を行った。得られた試験片の曲げ強さを ISO 178 (測定条件 23℃) に準拠して測定した。測定した湿熱処理前の曲げ強さおよび湿熱処理後の曲げ強さより下記式を用いて、湿熱処理後の保持率を算出した。この数値が大きいほど樹脂組成物の耐湿熱性が優れていることを意味する。
- 20

湿熱処理後の保持率 (%) = [(湿熱処理後の曲げ強さ) / (湿熱処理前の曲げ強さ)] × 100

25 [樹脂組成物の製造]

ポリアリーレンスルフィド樹脂および炭素繊維を表 2 記載の各配合量で、ベント式二軸押出機を用いて熔融混練してペレットを得た。ベント式二軸押出機は (株) 日本製鋼所製: TEX-30XSST (完全かみ合い、同方向回転) を使

用した。押出条件は吐出量12kg/h、スクリー回轉数150rpm、ベントの真空度3kPaであり、また押出温度は第一供給口からダイス部分まで320℃とした。なお、炭素繊維は上記押出機のサイドフィーダーを使用し第二供給口から供給し、ポリアリーレンスルフィド樹脂は第一供給口から押出機に供給した。ここでいう第一供給口とはダイスから最も離れた供給口であり、第二供給口とは押出機のダイスと第一供給口の間に位置する供給口である。

得られたペレットを130℃で6時間、熱風循環式乾燥機にて乾燥した後、射出成形機（住友重機械工業（株）製 SG-150U）によりシリンダー温度320℃、金型温度130℃、評価用の試験片を成形した。樹脂組成物の総塩素含有量は、ペレットをAr/O₂気流中にて900℃にて燃焼処理し、発生したガスを吸収液に吸収させ、イオンクロマトグラフ法（IC法）により定量した。樹脂組成物の総ナトリウム含有量は、ペレットに硫酸を添加して灰化後、硫酸水素カリウムで融解し、希硝酸に溶解させ純水で定容した後、ICP発光分析法（ICP-AES法）により定量分析を行った。測定装置はバリアン製、ICP-AES VISTA-MPXを使用した。

[成分]

表2中の記号表記の各成分は下記の通りである。

<A成分>

PPS-1-a：以下の製造方法で得られたポリフェニレンスルフィド樹脂

（製造方法）

パラジヨードベンゼン300.00gおよび硫黄27.00gに、重合停止剤としてジフェニルジスルフィド0.60g（最終的に重合されたPPSの重量に基づいて0.65重量%の含量）を投入して180℃に加熱して完全にそれらを溶融および混合した後、温度を220℃に昇温し、且つ、圧力を200Torrに降圧した。得られた混合物を、最終温度および圧力が夫々320℃および1Torrとなるように温度および圧力を段階的に変化させつつ、8時間重合反応させてポリフェニレンスルフィド樹脂を製造した。総塩素含有量は20ppm以下（検出限界以下）、総ナトリウム含有量は7ppmであった。また、重量平均分子

量 (Mw) と数平均分子量 (Mn) で表される分散度 (Mw/Mn) は 3.4 であった。

- PPS-2-a : ポリフェニレンスルフィド樹脂 (DIC製 DIC-PPS MA-505、総塩素含有量 2200 ppm、総ナトリウム含有量 160 ppm、
5 分散度 (Mw/Mn) 3.5)

PPS-3-a : PPS-1-a 80重量%および PPS-2-a 20重量%を上記2軸押し出し機にて熔融混練しポリフェニレンスルフィド樹脂を得た。総塩素含有量は 330 ppm、総ナトリウム含有量は 26 ppm であった。また分散度 (Mw/Mn) は 3.4 であった。

- 10 PPS-4-a : PPS-1-a 60重量%および PPS-2-a 40重量%を上記2軸押し出し機にて熔融混練しポリフェニレンスルフィド樹脂を得た。総塩素含有量は 870 ppm、総ナトリウム含有量は 67 ppm であった。また分散度 (Mw/Mn) は 2.4 であった。

<B成分>

- 15 B-1-a : IM C702 6mm (東邦テナックス(株)製 長径: 6 μm、カット長: 6mm、引張弾性率: 282 GPa、引張強度: 5,490 MPa、ウレタン系集束剤、集束剤付着量: 1.8%)

- B-2-a : IM C443 6mm (東邦テナックス(株)製 長径: 6 μm、カット長: 6mm、引張弾性率: 282 GPa、引張強度: 5,490 MPa、
20 ウレタン系集束剤、集束剤付着量: 2.5%)

B-3-a : UM C443 6mm (東邦テナックス(株)製 長径: 6 μm、カット長: 6mm、引張弾性率: 400 GPa、引張強度: 4,500 MPa、ウレタン系集束剤、集束剤付着量: 2.5%)

- B-4-a : HTC432 6mm (東邦テナックス(株)製 長径: 7 μm、
25 カット長: 6mm、引張弾性率: 230 GPa、引張強度: 2,940 MPa、ウレタン系集束剤、集束剤付着量: 2.3%)

表 2

	単位	実施例27	実施例28	実施例29	実施例30	実施例31	実施例32	実施例33	比較例6	比較例7	実施例34	比較例8	比較例9	比較例10
A成分	PPS-1 -a	100	100	100	100	100			100	100	100			25
	PPS-2 -a													5
	PPS-3 -a						100	55					26	
	PPS-4 -a							45				100	74	70
B成分	B-1 -a	25	45	80			45	45	4	200		45	45	45
	B-2 -a				45									
	B-3 -a					45								
	B-4 -a										45			
総塩素含有量	ppm	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	210	400	< 20	< 20	< 20	600	510	495
総ナトリウム含有量	ppm	6	5	4	6	6	17	29	7	2	5	46	38	40
引張破断強度	MPa	240	255	260	250	240	253	252	125		225	245	248	246
ワイルド強度	MPa	102	98	94	107	110	93	89	80	押出不可	86	86	75	68
耐湿熱性 (保持率)	%	94	95	96	95	95	93	92	90		93	78	80	79

実施例 35～61、比較例 11～15

[樹脂組成物の評価]

(1) ウエルド強度

- 5 曲げ弾性率（ウエルド有）を幅 13 mm、長さ 160 mm、厚み 1.5 mm t の試験片を使用し測定した。ウエルドを有する試験片は、試験片の両側に設けたサイドゲートから充填させ試験片中央部にウエルドを作成した。得られた試験片をテンシロン万能試験機（株）オリエンテック 製 UCT-1T）にて支点間距離 24 mm、試験速度 1 mm/分の条件にて曲げ弾性率を測定した。この数値
- 10 5. 大きいほど樹脂組成物のウエルド強度が優れていることを意味する。

10 (2) 耐湿熱性

- ISO 178 に準拠した曲げ試験片を、超加速寿命試験装置（株）平山製作所 製 PC-305III/V）に入れ、温度 120℃、湿度 100%RH、処理時間 100 時間にて処理を行った。得られた試験片の曲げ強さを ISO 178（測定条件 23℃）に準拠して測定した。測定した湿熱処理前の曲げ強さおよび湿熱
- 15 処理後の曲げ強さより下記式を用いて、湿熱処理後の保持率を算出した。この数値
- 15 大きいほど樹脂組成物の耐湿熱性が優れていることを意味する。

湿熱処理後の保持率 (%) = [(湿熱処理後の曲げ強さ) / (湿熱処理前の曲げ強さ)] × 100

(3) 摺動性

- 20 JIS K7218 A法に従い、荷重 50 N、回転速度 500 mm/s、試験時間 100 時間の条件で試験前後の重量変化を算出し比摩耗量を求めた。なお、試験機には摩擦摩耗試験機（株）オリエンテック 製 EFM-III-EN）、相手材にはアルミニウム（A2011）を用いて行った。

[樹脂組成物の製造]

- 25 ポリアリーレンスルフィド樹脂、充填材およびフッ素樹脂を表 3 記載の各配合量で、ベント式二軸押出機を用いて熔融混練してペレットを得た。ベント式二軸押出機は（株）日本製鋼所製：TEX-30XSST（完全かみ合い、同方向回転）を使用した。押出条件は吐出量 12 kg/h、スクリー回転数 150 rpm

m、ベントの真空度3 k P aであり、また押出温度は第一供給口からダイス部分
まで320℃とした。なお、全芳香族ポリアミド繊維を除く繊維状充填材は上記
押出機のサイドフィーダーを使用し第二供給口から供給し、ポリアリーレンスル
フィド樹脂、全芳香族ポリアミド繊維および全芳香族ポリアミド繊維を除く繊維
5 状以外の充填材は第一供給口から押出機に供給した。ここでいう第一供給口とは
ダイスから最も離れた供給口であり、第二供給口とは押出機のダイスと第一供給
口の間に位置する供給口である。

得られたペレットを130℃で6時間、熱風循環式乾燥機にて乾燥した後、射
出成形機（住友重機械工業（株）製 SG-150U）によりシリンダー温度3
10 20℃、金型温度130℃、評価用の試験片を成形した。樹脂組成物の総塩素含
有量は、ペレットをAr/O₂気流中にて900℃にて燃焼処理し、発生したガ
スを吸収液に吸収させ、イオンクロマトグラフ法（IC法）により定量した。樹
脂組成物の総ナトリウム含有量は、ペレットに硫酸を添加して灰化後、硫酸水素
カリウムで融解し、希硝酸に溶解させ純水で定容した後、ICP発光分析法（I
15 CP-AES法）により定量分析を行った。測定装置はバリアン製、ICP-A
ES VISTA-MPXを使用した。

[成分]

表3中の記号表記の各成分は下記の通りである。

<A成分>

20 PPS-1-b：以下の製造方法で得られたポリフェニレンスルフィド樹脂
(製造方法)

パラジヨードベンゼン300.00gおよび硫黄27.00gに、重合停止剤
としてジフェニルジスルフィド0.60g（最終的に重合されたPPSの重量に
基づいて0.65重量%の含量）を投入して180℃に加熱して完全にそれらを
25 溶解および混合した後、温度を220℃に昇温し、且つ、圧力を200Torr
に降圧した。得られた混合物を、最終温度および圧力が夫々320℃および1T
orrとなるように温度および圧力を段階的に変化させつつ、8時間重合反応さ
せてポリフェニレンスルフィド樹脂を製造した。総塩素含有量は20ppm以下

(検出限界以下)、総ナトリウム含有量は7 ppmであった。

PPS-2-b:ポリフェニレンスルフィド樹脂(DIC製 DIC-PPS MA-505、総塩素含有量2200 ppm、総ナトリウム含有量160 ppm)

PPS-3-b: PPS-1-b 80重量%およびPPS-2-b 20重量%を上記2軸押し出し機にて熔融混練しポリフェニレンスルフィド樹脂を得た。
総塩素含有量は330 ppm、総ナトリウム含有量は26 ppmであった。

PPS-4-b: PPS-1-b 60重量%およびPPS-2-b 40重量%を上記2軸押し出し機にて熔融混練しポリフェニレンスルフィド樹脂を得た。
総塩素含有量は870 ppm、総ナトリウム含有量は67 ppmであった。

10 <B成分>

B-1-b:炭素繊維(東邦テナックス(株)製 HTC432 6mm 長径:
7 μ m、カット長:6mm、引張弾性率:230GPa、引張強度:2,940
MPa、ウレタン系集束剤)

B-2-b:炭素繊維(東邦テナックス(株)製 IMC702 6mm 長径:
15 6 μ m、カット長:6mm、引張弾性率:282GPa、引張強度:5,490
MPaウレタン系集束剤)

B-3-b:ニッケルコート炭素繊維(東邦テナックス(株)製 HTC903
6mm 長径:7 μ m、カット長6mm、ウレタン系集束剤)

なお、上記炭素繊維の引張弾性率、引張強度は、JIS R7608により測
20 定した。

B-4-b:全芳香族ポリアミド繊維(帝人(株)製 パラ系アラミド繊維 T
322EH 長径:12 μ m、カット長:3mm、ポリエステル系集束剤)

B-5-b:全芳香族ポリアミド繊維(帝人(株)製 メタ系アラミド繊維 S
T2.2 長径:12 μ m、カット長1mm、集束剤無)

25 B-6-b:全芳香族ポリアミド繊維(帝人(株)製 ポリフェニレンテレフタル
ルアミド 1488 長径:12 μ m、カット長:6mm ポリエステル系集束
剤)

B-7-b:円形断面チョップドガラス繊維(日本電気硝子(株)製 T-73

2H 直径：10.5 μm 、カット長：3mm、ウレタン・エポキシ系集束剤)

B-8-b：扁平断面チョップドガラス繊維（日東紡（株）製 3PA-830
長径：28 μm 、短径：7 μm 、エポキシ系集束剤)

B-9-b：炭酸カルシウム（三共精粉（株）製 エスカロン2300）

5 B-10-b：マイカ（（株）ヤマグチマイカ 製：41PU5）

B-11-b：タルク（林化成（株）製：UPN HST0.8）

<C成分>

C-1：ポリテトラフルオロエチレン（（株）喜多村製 KTL-620 焼成タイプ 融点328 $^{\circ}\text{C}$ ）

10 C-2：ポリテトラフルオロエチレン（（株）喜多村製 KTL-450A 焼成タイプ 融点328 $^{\circ}\text{C}$ ）

C-3：ポリテトラフルオロエチレン（ダイキン工業（株）製 ルブロンL-5 非焼成タイプ 融点328 $^{\circ}\text{C}$ ）

表 3

		単位	実施例 35	実施例 36	実施例 37	実施例 38	実施例 39	実施例 40	実施例 41	実施例 42
A 成分	PPS-1-b	重量部	100	100	100	100	100	100	100	100
	PPS-2-b									
	PPS-3-b									
	PPS-4-b									
B 成分	B-1-b	重量部	45	50	55					
	B-2-b					30				
	B-3-b						30			
	B-4-b							30		30
	B-5-b									
	B-6-b									
	B-7-b									
	B-8-b									
	B-9-b									
	B-10-b									
	B-11-b									
C 成分	C-1	重量部	10	20	30	15	15	10	15	25
	C-2									
	C-3									
総塩素含有量		ppm	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20
総ナトリウム含有量		ppm	4	4	3	5	5	5	5	4
ウエルド強度		GPa	9.3	9.1	8.6	13.0	9.8	4.6	4.4	4.3
耐湿熱性 (保持率)		%	92	92	91	92	87	95	94	93
比摩耗量		$\times 10^{-9} \text{mm}^2/\text{N}$	0.0	0.0	0.0	0.0	0.3	1.1	0.5	0.7

表 3 (つづき)

A 成分		単位	実施例 43	実施例 44	実施例 45	実施例 46	実施例 47	実施例 48	実施例 49	実施例 50
PPS-1-b		重量部	100	100	100	100	100	100	100	100
PPS-2-b										
PPS-3-b										
PPS-4-b										
B 成分		重量部								
B-1-b										
B-2-b										
B-3-b										
B-4-b			35	45	30	30				
B-5-b						30				
B-6-b							30			
B-7-b									12	150
B-8-b										
B-9-b										
B-10-b										
B-11-b										
C 成分		重量部								
C-1			35	78			15	15	15	30
C-2					15					
C-3						15				
総塩素含有量		ppm	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20
総ナトリウム含有量		ppm	4	3	5	5	5	5	6	2
ウエルド強度		GPa	4.1	4.0	4.5	4.3	4.1	4.3	5.3	13.9
耐湿熱性 (保持率)		%	94	92	92	93	92	96	87	84
比摩耗量		$\times 10^{-9} \text{mm}^2/\text{N}$	0.6	0.9	1.7	2.5	5.3	0.4	0.2	0.1

表 3 (つづき)

	実施例 51	実施例 52	実施例 53	実施例 54	実施例 55	実施例 56	実施例 57	実施例 58
A 成分	100	100	100	100	100	100	100	100
PPS-1-b								
PPS-2-b								
PPS-3-b								
PPS-4-b								
B 成分								
B-1-b								
B-2-b								
B-3-b								
B-4-b								
B-5-b								
B-6-b								
B-7-b			45	115	100	25	100	25
B-8-b	50	220						
B-9-b			115	45				
B-10-b					25	100		
B-11-b								
C 成分								
C-1	20	40	30	30	25	25	15	25
C-2								
C-3								
総塩素含有量	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20
総ナトリウム含有量	4	2	2	2	2	2	2	2
ウエルド強度	8.3	14.0	15.0	13.3	13.1	11.0	11.9	10.0
耐湿熱性 (保持率)	86	84	88	87	84	82	85	83
比摩擦耗量	0.1	0.0	0.4	0.2	0.3	0.4	0.1	0.1

表 3 (つづき)

	単位	実施例 59	実施例 60	実施例 61	比較例 11	比較例 12	比較例 13	比較例 14	比較例 15
A 成分	PPS-1-b								24
	PPS-2-b								4
	PPS-3-b	100	55	100	100	100		30	
	PPS-4-b		45				100	70	72
B 成分	B-1-b	50	50						
	B-2-b								
	B-3-b								
	B-4-b			25					
	B-5-b						30	30	30
	B-6-b								
	B-7-b								
	B-8-b				5	350			
	B-9-b								
	B-10-b								
	B-11-b								
C 成分	C-1	20	20	3	10	50	15	15	15
	C-2								
	C-3								
総塩素含有量	ppm	210	410	240	287	66	600	520	495
総トリウム含有量	ppm	16	30	18	23	5	48	38	40
ウエルド強度	GPa	8.6	8.3	4.8	3.4		3.5	3.7	3.7
耐湿熱性 (保持率)	%	90	88	95	79	押出不可	74	77	76
	$\times 10^{-9}$ mm ² /N	0.0	0.0	102.0	6.8		6.1	7.4	6.9

発明の効果

本発明の樹脂組成物およびその成形品は、ポリアリーレンスルフィド樹脂が有する優れた特性を保持しつつ、機械強度、ウエルド強度、耐湿熱性に優れる。また本発明の樹脂組成物およびその成形品は、ポリアリーレンスルフィド樹脂が有する優れた特性を保持しつつ、機械強度、ウエルド強度、耐湿熱性、摺動特性に優れる。本発明の樹脂組成物の製造方法によれば、樹脂組成物を製造することができる。

産業上の利用可能性

10 本発明の樹脂組成物は、パソコン、ディスプレイ、OA機器、携帯電話、携帯情報端末、ファクシミリ、コンパクトディスク、ポータブルMD、携帯用ラジオカセット、PDA（電子手帳などの携帯情報端末）、ビデオカメラ、デジタルスチルカメラ、光学機器、オーディオ、エアコン、照明機器、娯楽用品、玩具用品、その他家電製品などの電気、電子機器に用いることができる。特に、電気、電子機器の筐体に用いることができる。また電気、電子機器のトレイ、シャーシなどの内部部材、内部部材のケース、機構部品に用いることができる。また本発明の樹脂組成物は、パネルなどの建材用途に用いることができる。

また本発明の樹脂組成物は、自動車、二輪車関連部品に用いることができる。例えば、モーター部品、オルタネーターターミナル、オルタネーターコネクター、
20 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、サスペンション部品、排気ガスバルブなどの各種バルブに用いることができる。また、燃料関係、排気系、吸気系の各種パイプに用いることができる。また、エアークノズルスノーケル、インテークマニホールド、各種アーム、各種フレーム、各種ヒンジ、各種軸受、燃料ポンプ、ガソリタンク、CNGタンク、エンジン
25 冷却水ジョイント、キャブレターメインボディー、キャブレタースペーサー、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、エアフローメーター、ブレーキパット磨耗センサー、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、ディストリビューター、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、ウィンドウオッシャーノズル、エアコン

5 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ー、バッテリートレイ、ATブラケット、ヘッドランプサポート、ペダルハウジング、ハンドル、ドアビーム、プロテクター、シャーシ、フレーム、アームレスト、ホーンターミナル、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、ノイズシールド、ラジエーターサポ

10 ト、スペアタイヤカバー、シートシェル、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、アンダーカバー、スカッフプレート、ピラートリム、プロペラシャフト、ホイール、フェンダー、フェイスチャー、バンパー、バンパービーム、ボンネット、エアロパーツ、プラットフォーム、カウルルーバー、ルーフ、インストルメントパネル、スポイラーおよび各種モジュールなどの自動車、

15 二輪車関連部品に用いることができる。

また、ランディングギアポッド、ウィングレット、スポイラー、エッジ、ラダー、エレベーター、フェイリング、リブなどの航空機関連部品に用いることができる。また、風車の羽根などにおいて幅広く有用である。

特にコンピューター、ノートブック、ウルトラブック、タブレット、携帯電話

20 用ハウジング、ハイブリッド自動車や電気自動車用のインバータハウジング等の電子機器筐体に有用である。

また本発明の樹脂組成物は、自動車、産業用機械、レジャー道具の、ベアリング、ギア、パッキン、ガイドレール関連部品等に有用である。

請求の範囲

1. ポリアリーレンスルフィド樹脂（A成分）100重量部および充填材（B成分）10～300重量部を含有し、総塩素含有量が500ppm以下であり、
5 かつ総ナトリウム含有量が39ppm以下である樹脂組成物。
2. A成分は、総塩素含有量が500ppm以下であり、かつ総ナトリウム含有量が39ppm以下であるポリアリーレンスルフィド樹脂である請求項1に記載の樹脂組成物。
10
3. A成分は、総塩素含有量が50ppm以下であり、かつ総ナトリウム含有量が8ppm以下であるポリアリーレンスルフィド樹脂である請求項1に記載の樹脂組成物。
- 15 4. A成分の、重量平均分子量（Mw）と数平均分子量（Mn）で表される分散度（Mw/Mn）が2.7以上である請求項1に記載の樹脂組成物。
5. A成分が、ジヨードアリアル化合物、固体硫黄、並びに重合停止剤を、極性溶媒を使用せずに直接加熱して重合させる方法によって得られるポリアリーレン
20 スルフィド樹脂である請求項1に記載の樹脂組成物。
6. B成分が、繊維状充填材（B-1成分）および繊維状以外の充填材（B-2成分）からなる群より選ばれる少なくとも一種の充填材である請求項1に記載の樹脂組成物。
25
7. B-1成分が、ガラス繊維、ガラスミルドファイバー、ワラストナイト、炭素繊維および全芳香族ポリアミド繊維からなる群より選ばれる少なくとも一種の繊維状充填材である請求項6に記載の樹脂組成物。

8. B-1成分が、引張弾性率が250GPa以上である炭素繊維であり、B-1成分の含有量が、100重量部のA成分に対し10~180重量部である請求項6に記載の樹脂組成物。
- 5
9. B-1成分が、引張強度が3,000MPa以上の炭素繊維である請求項6に記載の樹脂組成物。
10. B-2成分が、ガラスフレーク、マイカ、タルク、炭酸カルシウムおよびガラスビーズからなる群より選ばれる少なくとも一種の充填材である請求項6に記載の樹脂組成物。
11. 100重量部のA成分に対し、さらに5~100重量部のフッ素樹脂(C成分)を含有する請求項1に記載の樹脂組成物。
- 15
12. C成分が、ポリテトラフルオロエチレン樹脂である請求項11に記載の樹脂組成物。
13. 請求項1~12のいずれか一項に記載の樹脂組成物からなる成形品。
- 20
14. ポリアリーレンスルフィド樹脂(A成分)100重量部に対し、充填材(B成分)10~300重量部を混合する工程を含む、総塩素含有量が500ppm以下であり、かつ総ナトリウム含有量が39ppm以下である樹脂組成物の製造方法。
- 25
15. 100重量部のA成分に対し、充填材(B成分)として引張弾性率が250GPa以上である炭素繊維(B-1成分)を10~180重量部混合する請求項14に記載の製造方法。

16. A成分が、ジヨードアリアル化合物、固体硫黄、並びに重合停止剤を、極性溶媒を使用せずに直接加熱して重合させる方法によって得られるポリアリーレンスルフィド樹脂である請求項14記載の製造方法。

5

17. A成分100重量部に対し、さらにフッ素樹脂（C成分）5～100重量部を混合する請求項14記載の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/052554

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08L81/02(2006.01)i, C08G75/02(2016.01)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)
C08L81/02, C08G75/02

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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 A	JP 2015-010222 A (Lion Idemitsu Composites Co., Ltd.), 19 January 2015 (19.01.2015), claims 1 to 11; paragraphs [0022], [0025], [0037] to [0063]; examples 1 to 3, 5 to 7, 9, 11 (Family: none)	1-10, 13-16 11, 12, 17
X A	JP 2013-522385 A (SK Chemicals Co., Ltd.), 13 June 2013 (13.06.2013), claims 1 to 18; paragraphs [0027], [0057], [0059] to [0089]; examples 1 to 5 & US 2012/0322971 A1 claim 10 & US 2015/0152227 A1 & WO 2011/111940 A2 & EP 2546279 A2 & CN 102791773 A	1-7, 10, 13, 14, 16 8, 9, 11, 12, 15, 17

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 24 March 2016 (24.03.16)	Date of mailing of the international search report 05 April 2016 (05.04.16)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/052554

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2014/156946 A1 (DIC Corp.), 02 October 2014 (02.10.2014), claims 1 to 7; paragraphs [0055] to [0083] & EP 2980121 A1 paragraphs [0040], [0041]	1-17
X A	JP 05-163349 A (Tosoh Corp.), 29 June 1993 (29.06.1993), claim 1; paragraphs [0005] to [0008], [0021], [0051] to [0053], [0056] to [0072]; examples 6 to 9 & US 5384391 A examples 6 to 9 & EP 527055 A2	1-4, 6-15, 17 5, 16
A	JP 11-217504 A (Toray Industries, Inc.), 10 August 1999 (10.08.1999), claim 1 (Family: none)	1-17

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08L81/02(2006.01)i, C08G75/02(2016.01)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 (IPC))

Int.Cl. C08L81/02, C08G75/02

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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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 A	JP 2015-010222 A (出光ライオンコンポジット株式会社) 2015.01.19 請求項 1-11、[0022]、[0025]、[0037] - [0063] 実施例 1-3、5-7、 9、11 (ファミリーなし)	1-10、13-16 11、12、17

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	の日の後に公表された文献
「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	「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
「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	「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
「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)	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

24.03.2016

国際調査報告の発送日

05.04.2016

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/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)

中村 英司

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4 J

4772

C (続き) . 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	JP 2013-522385 A (エスケー ケミカルズ カンパニー リミテッ ド) 2013.06.13	1-7、10、13、 14、16
A	請求項 1-18、[0027]、[0057]、[0059] - [0089] 実施例 1-5 & US 2012/0322971 A1, 請求項 10 & US 2015/0152227 A1 & WO 2011/111940 A2 & EP 2546279 A2 & CN 102791773 A	8、9、11、12、 15、17
X	WO 2014/156946 A1 (D I C株式会社) 2014.10.02 請求項 1-7、[0055] - [0083] & EP 2980121 A1, [0040]、[0041]	1-17
X	JP 05-163349 A (東ソー株式会社) 1993.06.29	1-4、6-15、17
A	請求項 1、[0005] - [0008]、[0021]、[0051] - [0053]、[0056] - [0072] 実施例 6-9 & US 5384391 A, 実施例 6-9 & EP 527055 A2	5、16
A	JP 11-217504 A (東レ株式会社) 1999.08.10 請求項 1 (ファミリーなし)	1-17