

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4032563号
(P4032563)

(45) 発行日 平成20年1月16日(2008.1.16)

(24) 登録日 平成19年11月2日(2007.11.2)

(51) Int.C1.

F 1

C08L	81/02	(2006.01)	C08L	81/02
B32B	27/00	(2006.01)	B32B	27/00
C08K	3/04	(2006.01)	C08K	3/04
C08K	5/54	(2006.01)	C08K	5/54
C08J	5/00	(2006.01)	C08J	5/00
				CE Z

請求項の数 10 (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願平11-151025
 (22) 出願日 平成11年5月31日(1999.5.31)
 (65) 公開番号 特開2000-63669(P2000-63669A)
 (43) 公開日 平成12年2月29日(2000.2.29)
 審査請求日 平成16年12月24日(2004.12.24)
 (31) 優先権主張番号 特願平10-164544
 (32) 優先日 平成10年6月12日(1998.6.12)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 000003159
 東レ株式会社
 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号
 (72) 発明者 石王 敦
 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東
 レ株式会社名古屋事業場内
 (72) 発明者 嶋▼さき▲ 周夫
 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東
 レ株式会社名古屋事業場内
 (72) 発明者 小林 和彦
 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東
 レ株式会社名古屋事業場内

審査官 佐々木 秀次

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それからなる成形品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) ポリフェニレンスルフィド 100重量部に対し、(B) カーボンブラックを 3~10重量部、(C) エポキシ基、酸無水物基、カルボキシル基及びその塩、カルボン酸エステルから選ばれる少なくとも1種の官能基を含有するエラストマーを 5~20重量部、および(D) エポキシ基、酸無水物基、カルボキシル基及びその塩、カルボン酸エステルのいずれをも含有しないエラストマーを 3~20重量部を配合してなるポリフェニレンスルフィド樹脂組成物。

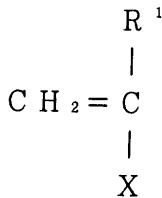
【請求項2】

(C) エポキシ基、酸無水物基、カルボキシル基及びその塩、カルボン酸エステルから選ばれる少なくとも1種の官能基を含有するエラストマーが、-オレフィンおよび、-不飽和酸のグリシジルエステルを主構成成分とする(C) エポキシ基含有オレフィン系共重合体である請求項1記載のポリフェニレンスルフィド樹脂組成物。

【請求項3】

(C) エポキシ基含有オレフィン系共重合体が、-オレフィン(1)と、-不飽和酸のグリシジルエステル(2)と更に下記一般式で示される单量体(3)を必須成分とする单量体を共重合して得られるオレフィン系共重合体である請求項2記載のポリフェニレンスルフィド樹脂組成物。

【化1】



(ここで、R¹は水素または低級アルキル基を示し、Xは-COO R²基、-CN基あるいは芳香族基から選ばれた1種または2種以上の基。またR²は炭素数1～10のアルキル基を示す) 10

【請求項4】

(C)エポキシ基、酸無水物基、カルボキシル基及びその塩、カルボン酸エステルから選ばれる少なくとも1種の官能基を含有するエラストマーが、(C1)エポキシ基を含有するエラストマーと(C2)酸無水物基を含有するエラストマーの少なくとも2種の官能基含有エラストマーを配合してなるポリフェニレンスルフィド樹脂組成物であって、(C1)と(C2)の重量%が(C1):(C2)=1～99:99～1(合計100重量%)である請求項1～3いずれか記載のポリフェニレンスルフィド樹脂組成物。

【請求項5】

更に(E)アルコキシラン化合物を、(A)ポリフェニレンスルフィド樹脂100重量部に対して、0.05～5重量部添加してなる請求項1～4いずれか記載のポリフェニレンスルフィド樹脂組成物。

【請求項6】

(A)ポリフェニレンスルフィド樹脂が、脱イオン化処理されたものであることを特徴とする請求項1～5いずれか記載のポリフェニレンスルフィド樹脂組成物。

【請求項7】

(A)ポリフェニレンスルフィドと(C)エポキシ基、酸無水物基、カルボキシル基及びその塩、カルボン酸エステルから選ばれる少なくとも1種の官能基を含有するエラストマー、および(D)エポキシ基、酸無水物基、カルボキシル基及びその塩、カルボン酸エステル基のいずれをも含有しないエラストマーを溶融混練後、(B)カーボンブラックを配合し溶融混練することを特徴とする請求項1～6いずれか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。 30

【請求項8】

請求項1～6いずれか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9】

請求項1～6いずれか記載のポリフェニレンスルフィド樹脂組成物からなる中空成形体。

【請求項10】

請求項1～6いずれか記載のポリフェニレンスルフィド樹脂組成物からなる層とそれ以外の樹脂組成物からなる層とを有する多層中空成形体。 40

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、耐熱性、耐ガソリン透過性、韌性に優れ、かつ安定した導電性を有するポリフェニレンスルフィド樹脂組成物およびそれを用いた中空成形体、多層中空成形体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

熱可塑性樹脂の中空成形品は、例えば自動車のエンジンルーム内のダクト類を中心に、ポリアミド系樹脂を使用したブロー成形によって製造する技術や、チューブ類に飽和ポリ

10

20

30

40

50

エステル系樹脂、ポリアミド樹脂、ポリオレフィン樹脂、熱可塑性ポリウレタンを使用した押出成形によって製造する技術が普及している。

【0003】

しかし、従来のポリアミド系樹脂、飽和ポリエステル系樹脂、ポリオレフィン樹脂および熱可塑性ポリウレタン樹脂などの熱可塑性樹脂からなる単層中空成形品では、耐熱性、耐熱水性、耐薬品性などが不十分であることから、適用する範囲が限定されてしまうため、耐熱性、耐熱水性、耐薬品性などを一層高めた製品が要求されている。

【0004】

特に自動車燃料チューブ用としては、ポリアミド樹脂、中でもポリアミド11やポリアミド12などの柔軟ポリアミド樹脂が広く用いられているが、ポリアミド樹脂を単独で使用した場合、環境汚染問題および燃費向上から要求されているアルコールガソリンの透過防止性に対しては十分ではないと言う懸念点が指摘されその改良が望まれている。

【0005】

またブロー中空成形体やチューブ成形体内を燃料などの非導電性液体が流れる用途においては、成形体が帯電する場合があり、これを抑制することも同時に求められている。

【0006】

一方、ポリフェニレンスルフィド樹脂（以下、PPS樹脂と略称する）は、耐熱性、耐熱水性、耐薬品性、難燃性および電気特性などが優れたエンジニアリングプラスチックであり、電気・電子部品、自動車部品などの用途に対し、その需要が高まりつつある。

【0007】

このPPS樹脂の特長を活かした管状中空成形体の例として、特開平2-200415号公報に、PPSに特定のエラストマーを配合した組成物からなる韌性等に優れたPPS系管状体が開示されている。

【0008】

一方、PPS樹脂の導電化についてはこれまでにも多々検討されており、例えば特開昭60-53560号公報にはPPS樹脂に導電性カーボンブラックが配合された導電性PPS樹脂組成物が、また特開平1-272665号公報にはPPS樹脂に導電性カーボンブラックとグラファイトを配合した電気伝導性PPS混合物が開示されている。

【0009】

かかるエラストマー等により韌性を改良し、かつ導電化したPPS樹脂製の中空成形体を用いれば上記耐熱性、アルコールガソリンの透過防止性、帯電などの懸念は解決できる可能性がある。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

そこで上記考えに基づき、PPS樹脂に導電性フィラー、エラストマーを配合し、耐熱性、耐ガソリン透過性、韌性、導電性に優れるPPS樹脂組成物を得るべく検討を開始したところ、初期の導電性は向上しても、ガソリンあるいは一部地域で使用されている過酸化物含有ガソリンなどで処理すると導電性が低下する場合があることが判明した。すなわち本発明は、耐熱性、耐ガソリン性透過性、韌性、導電性に優れ、かつガソリンなどで処理を施しても優れた導電性を維持するPPS樹脂組成物の取得を課題とする。更にはそれを用いた中空成形体、多層中空成形体の取得を課題とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】

すなわち本発明は

(1) (A) ポリフェニレンスルフィド100重量部に対し、(B) カーボンブラックを3~10重量部、(C) エポキシ基、酸無水物基、カルボキシル基及びその塩、カルボン酸エステルから選ばれる少なくとも1種の官能基を含有するエラストマーを5~20重量部、および(D) エポキシ基、酸無水物基、カルボキシル基及びその塩、カルボン酸エステルのいずれをも含有しないエラストマーを3~20重量部を配合してなるポリフェニレンスルフィド樹脂組成物、

10

20

30

40

50

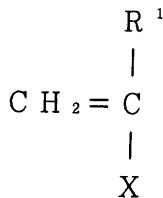
(2) (C) エポキシ基、酸無水物基、カルボキシル基及びその塩、カルボン酸エステルから選ばれる少なくとも1種の官能基を含有するエラストマーが、-オレフィンおよび、-不飽和酸のグリシジルエステルを主構成成分とする(C)エポキシ基含有オレフィン系共重合体である1記載のポリフェニレンスルフィド樹脂組成物、

(3) (C) エポキシ基含有オレフィン系共重合体が、-オレフィン(1)と、-不飽和酸のグリシジルエステル(2)と更に下記一般式で示される単量体(3)を必須成分とする単量体を共重合して得られるオレフィン系共重合体である2記載のポリフェニレンスルフィド樹脂組成物、

【0012】

【化2】

10



【0013】

(ここで、R¹は水素または低級アルキル基を示し、Xは-COO R²基、-CN基あるいは芳香族基から選ばれた1種また2種以上の基。またR²は炭素数1~10のアルキル基を示す)

20

(4) (C) エポキシ基、酸無水物基、カルボキシル基及びその塩、カルボン酸エステルから選ばれる少なくとも1種の官能基を含有するエラストマーが、(C1)エポキシ基を含有するエラストマーと(C2)酸無水物基を含有するエラストマーの少なくとも2種の官能基含有エラストマーを配合してなるポリフェニレンスルフィド樹脂組成物であって、(C1)と(C2)の重量%が(C1):(C2)=1~99:99~1(合計100重量%)である1~3いずれか記載のポリフェニレンスルフィド樹脂組成物、

(5) 更に(E)アルコキシシラン化合物を、(A)ポリフェニレンスルフィド樹脂10重量部に対して、0.05~5重量部添加してなる請求項1~4いずれか記載のポリフェニレンスルフィド樹脂組成物、

30

(6) (A) ポリフェニレンスルフィド樹脂が、脱イオン化処理されたものであることを特徴とする請求項1~5いずれか記載のポリフェニレンスルフィド樹脂組成物、

(7) (A) ポリフェニレンスルフィドと(C)エポキシ基、酸無水物基、カルボキシル基及びその塩、カルボン酸エステルから選ばれる少なくとも1種の官能基を含有するエラストマー、および(D)エポキシ基、酸無水物基、カルボキシル基及びその塩、カルボン酸エステル基のいずれをも含有しないエラストマーを溶融混練後、(B)カーボンブラックを配合し溶融混練することを特徴とする請求項1~6いずれか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) 請求項1~6いずれか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、

40

(9) 請求項1~6いずれか記載のポリフェニレンスルフィド樹脂組成物からなる中空成形体、

(10) 請求項1~6いずれか記載のポリフェニレンスルフィド樹脂組成物からなる層とそれ以外の樹脂組成物からなる層とを有する多層中空成形体である。

【0014】

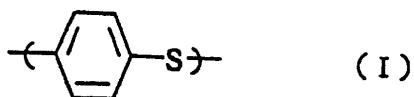
【発明の実施の形態】

本発明で用いられる(A)ポリフェニレンスルフィド樹脂(PPS樹脂)とは、下記構造式で示される繰り返し単位

【0015】

50

【化3】



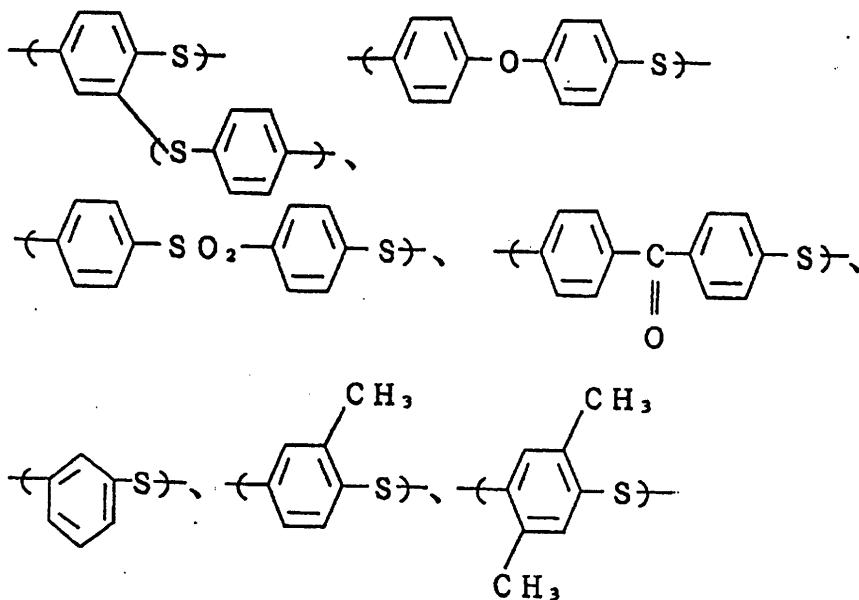
【0016】

を有する重合体であり、耐熱性の点から上記繰り返し単位を70モル%以上、特に90モル%以上を含む重合体であることが好ましい。またPPS樹脂はその繰り返し単位の30モル%以下を、下記の構造式を有する繰り返し単位等で構成することが可能である。

10

【0017】

【化4】



20

【0018】

30

本発明で用いられるPPS樹脂の溶融粘度は、溶融混練が可能であれば特に制限はないが、より優れた韌性、チューブ成形性を得る意味で、メルトフローレイト（温度 = 315.5、サンプル投入後測定開始までの滞留時間5分、オリフィス直径0.0825インチ、長さ0.315インチ、5000g荷重）が400g / 10分以下のものが好ましく、150g / 10分以下のものがより好ましい。

【0019】

40

かかるPPS樹脂は通常公知の方法即ち特公昭45-3368号公報に記載される比較的分子量の小さな重合体を得る方法或は特公昭52-12240号公報や特開昭61-7332号公報に記載される比較的分子量の大きな重合体を得る方法などによって製造できる。本発明において上記の様に得られたPPS樹脂を空气中加熱による架橋／高分子量化、窒素などの不活性ガス雰囲気下あるいは減圧下での熱処理、有機溶媒、熱水、酸水溶液などによる洗浄、酸無水物、アミン、イソシアネート、官能基含有ジスルフィド化合物などの官能基含有化合物による活性化など種々の処理を施した上で使用することももちろん可能である。

【0020】

PPS樹脂の加熱による架橋／高分子量化する場合の具体的方法としては、空気、酸素などの酸化性ガス雰囲気下あるいは前記酸化性ガスと窒素、アルゴンなどの不活性ガスとの混合ガス雰囲気下で、加熱容器中で所定の温度において希望する溶融粘度が得られるまで加熱を行う方法が例示できる。加熱処理温度は通常、170 ~ 280 が選択され、好ましくは200 ~ 270 であり、時間は通常0.5 ~ 100時間が選択され、好ましく

50

は2～50時間であるが、この加熱処理温度と時間の両者をコントロールすることにより目標とする粘度レベルを得ることができる。加熱処理の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ために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。

【0021】

PPS樹脂を窒素などの不活性ガス雰囲気下あるいは減圧下で熱処理する場合の具体的方法としては、窒素などの不活性ガス雰囲気下あるいは減圧下で、加熱処理温度150～280、好ましくは200～270、加熱時間は0.5～100時間、好ましくは2～50時間加熱処理する方法が例示できる。加熱処理の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ために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。10

【0022】

本発明で用いられるPPS樹脂は脱イオン処理を施されたPPS樹脂であることがより優れた韌性を得る意味で、またガソリン処理による抵抗変動をより抑制する上で好ましい。かかる脱イオン処理の具体的方法としては酸水溶液洗浄処理、熱水洗浄処理および有機溶剤洗浄処理などが例示でき、これらの処理は2種以上 の方法を組み合わせて用いても良い。

【0023】

PPS樹脂を有機溶媒で洗浄する場合の具体的方法としては以下の方法が例示できる。すなわち、洗浄に用いる有機溶媒としては、PPS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いが、例えばN-メチルピロリドン、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、ジプロピルエーテル、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塩化工チレン、ジクロルエタン、テトラクロルエタン、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などのアルコール・フェノール系溶媒、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あげられる。これらの有機溶媒のなかでN-メチルピロリドン、アセトン、ジメチルホルムアミド、クロロホルムなどの使用が好ましい。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。有機溶媒による洗浄の方法としては、有機溶媒中にPPS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PPS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ほど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。また有機溶媒洗浄を施されたPPS樹脂は残留している有機溶媒を除去するため、水または温水で数回洗浄することが好ましい。30

【0024】

PPS樹脂を热水で処理する場合の具体的方法としては以下の方法が例示できる。すなわち热水洗浄によるPPS樹脂の好ましい化学的変性の効果を発現するため、使用す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。热水処理の操作は、通常、所定量の水に所定量のPPS樹脂を投入し、常圧で或いは圧力容器内で加熱、攪拌することにより行われる。PPS樹脂と水との割合は、水の多いほうが好ましいが、通常、水1リットルに対し、PPS樹脂200g以下の浴比が選択される。40

【0025】

PPS樹脂を酸処理する場合の具体的方法としては以下の方法が例示できる。すなわち、酸または酸の水溶液にPPS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。用いられる酸はPPS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、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸などの脂肪族飽和モノカル

10

20

30

40

50

ポン酸、クロロ酢酸、ジクロロ酢酸などのハロ置換脂肪族飽和カルボン酸、アクリル酸、クロトン酸などの脂肪族不飽和モノカルボン酸、安息香酸、サリチル酸などの芳香族カルボン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、フタル酸、フマル酸などのジカルボン酸、硫酸、リン酸、塩酸、炭酸、珪酸などの無機酸性化合物などがあげられる。中でも酢酸、塩酸がより好ましく用いられる。酸処理を施されたPPS樹脂は残留している酸または塩などを除去するため、水または温水で数回洗浄することが好ましい。また洗浄に用いる水は、酸処理によるPPS樹脂の好ましい化学的変性の効果を損なわない意味で蒸留水、脱イオン水であることが好ましい。

【0026】

次に(B)カーボンブラックについて説明する。

10

【0027】

【0028】

【0029】

【0030】

【0031】

【0032】

カーボンブラックはその原料、製造法からアセチレンブラック、ガスブラック、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ブラックは、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。またカーボンブラックは、その粒子径、表面積、DBP吸油量、灰分などの特性の異なる種々のカーボンブラックが製造されている。本発明で用いることのできるカーボンブラックは、これら特性に特に制限は無いが、韌性と導電性のバランスの点から、平均粒径が500nm以下、特に5~100nm、更には10~70nmが好ましい。また表面積(BET法)は10m²/g以上、更には3010m²/g以上、特に500~1500m²/gが好ましい。またDBP吸油量は50ml/100g以上、特に100ml/100g、更に370ml/100g以上が好ましい。また灰分は0.5%以下、特に0.3%以下が好ましい。

20

【0033】

30

かかるカーボンブラックはチタネット系、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良い。また溶融混練作業性を向上させるために造粒されたものを用いることも可能である。

【0034】

また優れた表面平滑性を得る観点から、本発明で用いられるカーボンブラックは、高いアスペクト比を有する纖維状カーボンブラックよりも、粉状、粒状、板状、鱗片状、或いは樹脂組成物中の長さ/直径比が200以下の纖維状のいずれかの形態であることが好ましい。

【0035】

【0036】

40

本発明で用いられるカーボンブラックの含有量は、導電性と流動性、機械的強度などのバランスの点から、(A)熱可塑性樹脂100重量部に対し、3~10重量部の範囲である。

【0037】

次に本発明において(C)エポキシ基、酸無水物基、カルボキシル基及びその塩、カルボン酸エステルから選ばれる少なくとも1種の官能基を含有するエラストマーを配合することは、優れた韌性、押出成形性を得る意味で必須である。

【0038】

かかる官能基を含有するエラストマーとしては、エポキシ基、酸無水物基、カルボキシル基及びその塩、カルボン酸エステルから選ばれる少なくとも1種を含有するオレフィン

50

系(共)重合体、フッ素系(共)重合体などが例示できる。

【0039】

エポキシ基含有ポリオレフィン系重合体としては、側鎖にグリシジルエステル、グリシジルエーテル、グリシジルジアミンなどを有するオレフィン系共重合体や、二重結合を有するオレフィン系共重合体の二重結合部分を、エポキシ酸化したものなどが挙げられ、中でもエポキシ基を有するモノマーが共重合されたオレフィン系共重合体が好適であり、特に - オレフィンおよび , - 不飽和酸のグリシジルエステルを主構成成分とするオレフィン系共重合体が好適に用いられる。

【0040】

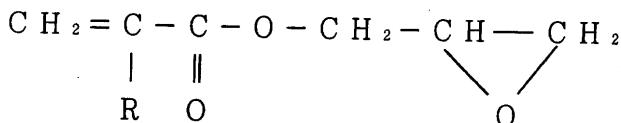
かかる - オレフィンの具体例としては、エチレン、プロピレン、ブテン - 1、4 - メチルペンテン - 1、ヘキセン - 1、デセン - 1、オクテン - 1 などが挙げられ、中でもエチレンが好ましく用いられる。またこれらは 2 種以上を同時に使用することもできる。

【0041】

一方、 , - 不飽和酸のグリシジルエステルとは、一般式

【0042】

【化5】



20

【0043】

(ここで R は水素原子または低級アルキル基を示す)で示される化合物であり、具体的にはアクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、エタクリル酸グリシジルなどが挙げられ、中でもメタクリル酸グリシジルが好ましく用いられる。

【0044】

かかる - オレフィンおよび , - 不飽和酸のグリシジルエステルを主構成成分とするオレフィン系共重合体は、上記 - オレフィンと , - 不飽和酸のグリシジルエステルとのランダム、交互、ブロック、グラフト共重合体いずれの共重合様式であっても良い。

30

【0045】

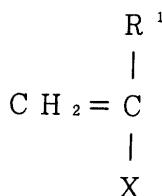
- オレフィンおよび , - 不飽和酸のグリシジルエステルを主構成成分とするオレフィン系共重合体における , - 不飽和酸のグリシジルエステルの共重合量は、目的とする効果への影響、重合性、ゲル化、耐熱性、流動性、強度への影響などの観点から、0.5 ~ 40 重量%、特に 3 ~ 30 重量% が好ましい。

【0046】

本発明においてエポキシ基含有オレフィン系共重合体として、 - オレフィン(1)と , - 不飽和酸のグリシジルエステル(2)に加え、更に下記一般式で示される単量体(3)を必須成分とするエポキシ基含有オレフィン系共重合体もまた好適に用いられる。

【0047】

【化6】



40

【0048】

(ここで、 R¹ は水素または低級アルキル基を示し、 X は - COOR² 基、 - CN 基

50

あるいは芳香族基から選ばれた基。また R² は炭素数 1 ~ 10 のアルキル基を示す)かかるオレフィン系共重合体に用いられる - オレフィン(1)と , - 不飽和酸のグリシジルエステル(2)の詳細は(B)オレフィン系共重合体と同様である。

【0049】

一方単量体(3)の具体例としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸t-ブチル、アクリル酸イソブチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-ブロピル、メタクリル酸イソブロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸t-ブチル、メタクリル酸イソブチルなどの , - 不飽和カルボン酸アルキルエステル、アクリロニトリル、スチレン、 - メチルスチレン、芳香環がアルキル基で置換されたスチレン、アクリロニトリル - スチレン共重合体、などが挙げられ、これらは 2 種以上を同時に使用することもできる。

【0050】

かかるオレフィン系共重合体は、 - オレフィン(1)と , - 不飽和酸のグリシジルエステル(2)と単量体(3)とのランダム、交互、ブロック、グラフト共重合体、いずれの共重合様式であっても良く、例えば - オレフィン(1)と , - 不飽和酸のグリシジルエステル(2)のランダム共重合体に対し単量体(3)がグラフト共重合したような、2種以上の共重合様式が組み合わされた共重合体であっても良い。

【0051】

オレフィン系共重合体の共重合割合は、目的とする効果への影響、重合性、ゲル化、耐熱性、流動性、強度への影響などの観点から、 - オレフィン(1) / , - 不飽和酸のグリシジルエステル(2) = 60 ~ 99 重量% / 40 ~ 1 重量% の範囲が好ましく選択される。また単量体(3)の共重合割合は、 - オレフィン(1)と , - 不飽和酸のグリシジルエステル(2)の合計量 95 ~ 40 重量% に対し、単量体(3) 5 ~ 60 重量% の範囲が好ましく選択される。

【0052】

また本発明で好適に用いられる カルボキシル基及びその塩、カルボン酸エステル基、酸無水物基を含有するエラストマーの例としては、エチレン - プテン共重合体、エチレン - オクテン共重合体、エチレン - ヘキセン共重合体などのエチレンと - オレフィンの共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、エチレン - プロピレン共重合体、ポリブテン、エチレン - プロピレン - ジエン共重合体、スチレン - ブタジエン共重合体、スチレン - ブタジエン - スチレンブロック共重合体(SBS)、スチレン - イソブレン - スチレンブロック共重合体(SIS)、ポリブタジエン、ブタジエン - アクリロニトリル共重合体、ポリイソブレン、ブテン - イソブレン共重合体、スチレン - エチレン - ブチレン - スチレンブロック共重合体(SEBS)、スチレン - エチレン - プロピレン - スチレンブロック共重合体(SEPS)などのポリオレフィン系樹脂にマレイン酸無水物、琥珀酸無水物、フマル酸無水物、アクリル酸、メタクリル酸、酢酸ビニル及びそのNa、Zn、K、Ca、Mgなどの塩、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、メタクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸ブチルなどが共重合されたオレフィン系共重合体などが挙げられ、より具体的にはエチレン - アクリル酸メチル共重合体、エチレン - アクリル酸エチル共重合体、エチレン - アクリル酸n-プロピル共重合体、エチレン - アクリル酸イソプロピル共重合体、エチレン - アクリル酸n-ブチル共重合体、エチレン - アクリル酸t-ブチル共重合体、エチレン - アクリル酸イソブチル共重合体、エチレン - メタクリル酸メチル共重合体、エチレン - メタクリル酸エチル共重合体、エチレン - メタクリル酸n-ブロピル共重合体、エチレン - メタクリル酸イソブロピル共重合体、エチレン - メタクリル酸n-ブチル共重合体、エチレン - メタクリル酸t-ブチル共重合体、エチレン - メタクリル酸イソブチル共重合体などのオレフィン - (メタ)アクリル酸エステル共重合体、アクリル酸メチル - アクリロニトリル共重合体、メタアクリル酸メチル - アクリロニトリル共重合体、アクリル酸プロピル - アクリロニトリル共重合体、メタアクリル酸プロピル - アクリロニ

トリル共重合体、アクリル酸ブチル - アクリロニトリル共重合体、メタアクリル酸ブチル - アクリロニトリル共重合体などの、(メタ)アクリル酸エステル - アクリロニトリル共重合体、エチレン - (メタ)アクリル酸共重合体およびそのNa、Zn、K、Ca、Mgなどの金属塩、エチレン - マレイン酸無水物共重合体、エチレン - プテン - マレイン酸無水物共重合体、エチレン - プロピレン - マレイン酸無水物共重合体、エチレン - ヘキセン - マレイン酸無水物共重合体、エチレン - オクテン - マレイン酸無水物共重合体、プロピレン - マレイン酸無水物共重合体あるいは無水マレイン酸変性SBS、無水マレイン酸変性SIS、無水マレイン酸変性SEBS、無水マレイン酸変性SEPS、無水マレイン酸変性エチレン - アクリル酸エチル共重合体などが例示できる。

【0053】

10

かかるオレフィン系共重合体の共重合様式には特に制限はなく、ランダム共重合体、グラフト共重合体、ブロック共重合体などいずれの共重合体様式であっても良い。

【0054】

上記(C)エポキシ基、酸無水物基、カルボキシル基及びその塩、カルボン酸エステル基から選ばれる少なくとも1種の官能基を含有するエラストマーの配合量は、韌性、表面平滑性、押出成形性、電気抵抗安定性、特に過酸化物含有ガソリン処理後の優れた電気抵抗安定性などの点から、(A)PPS樹脂100重量部に対し、5~20重量部の範囲である。

【0055】

20

また上記(C)エポキシ基、酸無水物基、カルボキシル基及びその塩、カルボ酸エステル基から選ばれる少なくとも1種の官能基を含有するエラストマーはその2種以上を併用しても良い。特に(C1)エポキシ基を含有するエラストマーと(C2)酸無水物基を含有するエラストマーの官能基含有エラストマーを併用することは、優れたより少量のエラストマー量で優れた韌性を得る上でより好ましい。その際、(C1)と(C2)の重量比としては(C1):(C2)=1~99:99~1(重量比)の範囲が選択される。

【0056】

また本発明では、優れた韌性を得る上で上記の(C)エポキシ基、酸無水物基、カルボキシル基及びその塩、カルボン酸エステル基から選ばれる少なくとも1種の官能基を含有するエラストマーと、(D)官能基を含有しないエラストマーを併用する。

【0057】

30

かかる(D)官能基を含有しないエラストマーとしては例えば、エチレン - プテン共重合体、エチレン - オクテン共重合体、エチレン - プロピレン共重合体、エチレン - ヘキセン共重合体などのエチレンと - オレフィンの共重合体、ポリブテン、エチレン - プロピレン - ジエン共重合体、ステレン - ブタジエン共重合体、ポリブタジエン、ブタジエン - アクリロニトリル共重合体、ポリイソブレン、ブテン - イソブレン共重合体、SBS、SIS、SEBS、SEPSなどが挙げられる。

【0058】

中でもエチレン - プロピレン共重合体、エチレン - プテン共重合体、エチレン - プロピレン - ジエン共重合体が特に好ましい。

【0059】

40

かかる(D)官能基を含有しないエラストマーは2種以上を併用して用いても良い。また(D)官能基を含有しないエラストマーの好適な配合量は、ガソリン透過防止性、韌性、チューブ成形性、電気抵抗安定性などの観点から、(A)PPS樹脂100重量部に対し、3~20重量部の範囲である。

【0060】

また特にガソリン透過防止性、電気抵抗安定性の観点から、特に好適な範囲は、(A)PPS樹脂100重量部に対し、(C)官能基を含有するエラストマー3~15重量部、(D)官能基を含有しないエラストマーが3~20重量部の範囲である。

【0061】

本発明の組成物に更に(E)アルコキシラン化合物を、(A)ポリフェニレンスルフ

50

イド樹脂100重量部に対して、0.05~5重量部添加することは、韌性向上、チューブ成形性向上等の点でより有効である。かかる(E)アルコキシシランとしては、エポキシ基、アミノ基、イソシアネート基、水酸基、メルカプト基、ウレイド基の中から選ばれた少なくとも1種の官能基を有するアルコキシシランが好ましく、その具体例としては、

- グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 - グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 - (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などのエポキシ基含有アルコキシシラン化合物、 - メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 - メルカプトプロピルトリエトキシシランなどのメルカプト基含有アルコキシシラン化合物、 - ウレイドプロピルトリエトキシシラン、 - ウレイドプロピルトリメトキシシラン、 - (2-ウレイドエチル)アミノプロピルトリメトキシシランなどのウレイド基含有アルコキシシラン化合物、 - イソシアナトプロピルトリエトキシシラン、 - イソシアナトプロピルトリメトキシシラン、 - イソシアナトプロピルメチルジメトキシシラン、 - イソシアナトプロピルメチルジエトキシシラン、 - イソシアナトプロピルエチルジメトキシシラン、 - イソシアナトプロピルエチルジエトキシシラン、 - イソシアナトプロピルトリクロロシランなどのイソシアナト基含有アルコキシシラン化合物、 - (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、 - (2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、 - アミノプロピルトリメトキシシランなどのアミノ基含有アルコキシシラン化合物、 - ヒドロキシプロピルトリエトキシシランなどの水酸基含有アルコキシシラン化合物などが挙げられ、中でも - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 - グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 - (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などのエポキシ基含有アルコキシシラン化合物、 - ウレイドプロピルトリエトキシシラン、 - ウレイドプロピルトリメトキシシラン、 - (2-ウレイドエチル)アミノプロピルトリメトキシシランなどのウレイド基含有アルコキシシラン化合物、 - (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、 - (2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、 - アミノプロピルトリメトキシシランなどのアミノ基含有アルコキシシラン化合物、 - イソシアナトプロピルトリエトキシシラン、 - イソシアナトプロピルトリメトキシシラン、 - イソシアナトプロピルメチルジメトキシシラン、 - イソシアナトプロピルエチルジメトキシシラン、 - イソシアナトプロピルエチルジエトキシシラン、 - イソシアナトプロピルトリクロロシランなどのイソシアナト基含有アルコキシシラン化合物、が特に好ましい。

【0062】

かかる(E)アルコキシシラン化合物の添加量は(A)PPS樹脂100重量部に対して、0.05~5重量部の範囲が選択され、0.1~3重量部の範囲がより好ましく選択される。

【0063】

本発明の樹脂組成物は、通常該樹脂組成物をメルトイインデクサー(温度=315.5、サンプル投入から溶融押出ガット採取開始までの滞留時間5分、荷重15.5kg、オリフィス直径0.0825インチ、長さ0.315インチ)に投入し、押し出してガットを得、そのガットをガソリンモデル液(トルエン:イソオクタン=50:50体積比)中で、60にて72時間処理した際の体積抵抗変動が下式を満たすものである。

【0064】

$$Y / X < 1,000$$

(ここでX:処理前の体積抵抗値(・cm)

Y:ガソリンモデル液処理後の体積抵抗値(・cm))

またY/X<100がより好適である。

【0065】

本発明の樹脂組成物は更に、メルトイインデクサー(温度=315.5、サンプル投入から溶融押出ガット採取開始までの滞留時間5分、荷重15.5kg、オリフィス直径0.

10

20

30

40

50

0825インチ、長さ0.315インチ)に投入し、押し出してガットを得、そのガットを過酸化物含有ガソリンモデル液(トルエン:イソオクタン=50:50体積比からなる液に過酸化ラウロイルを5重量%添加)中で、60にて72時間処理した際の体積抵抗変動が下式を満たすことが好ましい。

【0066】

$$Y' / X < 1,000$$

(ここでX:処理前の体積抵抗値(・cm))

Y':過酸化物含有ガソリンモデル液処理後の体積抵抗値(・cm))

また $Y' / X < 100$ がより好適である。

【0067】

10

かかる抵抗変動測定方法について更に詳細に説明する。メルトイインデクサーから押し出されたガットは水中に急冷する。次に結晶状態を一定にするため、そのガットを130で30分熱処理する。この様にして得られたガットの直径は2mm前後となる。このガットを用いてガソリン処理前の体積抵抗値(X)を測定する。次に130で30分熱処理したガットをガソリンモデル液あるいは過酸化物含有ガソリンモデル液に浸漬し、密封状態で60、72時間処理し、このガットを用いて(過酸化物含有)ガソリン処理後の体積抵抗値(Y)または(Y')を測定する。

【0068】

抵抗測定の際には、ガット周囲に導電性ペースト("ドータイト")を塗布しこれを電極として抵抗値を測定する。電極間距離は約5cmとし、ガット断面積と電極間距離を用いて体積抵抗値(・cm)に換算する。なお導電性ペーストはガソリンモデル液に溶解する場合があるので、ガソリン処理前後の体積抵抗値の測定は異なるガットを用いて行う。

20

【0069】

かかる(過酸化物含有)ガソリン処理による抵抗変動を抑制する上で、(A)ポリフェニレンスルフィド、(C)エポキシ基、酸無水物基、カルボキシル基及びその塩、カルボン酸エステルから選ばれる少なくとも1種の官能基を含有するエラストマー、および(D)エポキシ基、酸無水物基、カルボキシル基及びその塩、カルボン酸エステル基のいずれをも含有しないエラストマーを溶融混練後、(B)カーボンブラックを配合し溶融混練する方法は有効である。また、(A)ポリフェニレンスルフィドと(B)カーボンブラックを溶融混練後、(C)エポキシ基、酸無水物基、カルボキシル基及びその塩、カルボン酸エステルから選ばれる少なくとも1種の官能基を含有するエラストマー、および(D)エポキシ基、酸無水物基、カルボキシル基及びその塩、カルボン酸エステル基のいずれをも含有しないエラストマーを溶融混練する方法もまた有効である。特に優れた韌性を発現させるためには、前者の方法がより有効である。また、(B)カーボンブラックの添加方法として、予め作成しておいたカーボンブラックとPPS樹脂からなるマスターペレットを適用することも可能である。

30

【0070】

上記方法により何故ガソリン処理による抵抗変動が抑制されるかについては、詳細は定かではないが、上記方法によりカーボンブラックの分散状態が適正に制御されることが影響しているものと推定される。

40

【0071】

溶融混練方法としては、原料の混合物を単軸あるいは2軸の押出機、バンパリ-ミキサ-、ニ-ダ-およびミキシングロ-ルなど通常公知の溶融混合機に供給して280~380の温度で混練する方法などを代表例として挙げることができる。また、混練順序を制御する方法としては、一部の原材料を配合後上記の方法により溶融混練し更に残りの原材料を配合し溶融混練する方法、あるいは一部の原材料を配合後上記の方法により溶融混練中にサイドフィ-ダ-を用いて残りの原材料を混合する方法などが挙げられる。また、少量添加剤成分については、他の成分を上記の方法などで混練しペレット化した後、成形前に添加することもできる。

50

【0072】

本発明のPPS樹脂組成物には本発明の効果を損なわない範囲において、ポリアルキレンオキサイドオリゴマ系化合物、チオエーテル系化合物、エステル系化合物、有機リン化合物などの可塑剤、タルク、カオリン、有機リン化合物などの結晶核剤、ポリオレフィン系化合物、シリコーン系化合物、長鎖脂肪族エステル系化合物などの離型剤、酸化防止剤、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、紫外線防止剤、着色剤、難燃剤、発泡剤などの通常の添加剤を添加することができる。また、本発明のPPS樹脂組成物は本発明の効果を損なわない範囲で、ポリアミド、ポリエステル、ポリフェニレンオキシド、ポリスルホン、四フッ化ポリエチレン、ポリエ-テルイミド、ポリアミドイミド、ポリイミド、ポリカ-ボネ-ト、ポリエ-テルスルホン、ポリエ-テルケトン、ポリチオエーテルケトン、ポリエ-テルエ-テルケトン、エポキシ樹脂、フェノ-ル樹脂、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ABS樹脂、ポリアミドエラストマ、ポリエステルエラストマ、ポリアルキレンオキサイド等の樹脂を含んでも良い。

【0073】

さらに本発明においては、目的、用途に応じ、本発明の範囲を損なわない範囲で、充填材を配合しても良い。充填材の形状としては纖維状、非纖維状いずれでもよく、両者併用してもよい。かかる充填材の具体例としては、ガラス纖維、ガラスミルドファイバー、炭素纖維、チタン酸カリウムスカ、酸化亜鉛ウイスカ、硼酸アルミウムスカ、アラミド纖維、アルミナ纖維、炭化珪素纖維、セラミック纖維、アスペスト纖維、石コウ纖維、金属纖維などの纖維状充填剤、ワラステナイト、ゼオライト、セリサイト、カオリン、マイカ、クレー、パイロフィライト、ベントナイト、アスペスト、タルク、アルミナシリケートなどの珪酸塩、アルミナ、酸化珪素、酸化マグネシウム、酸化ジルコニア、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、ドロマイドなどの炭酸塩、硫酸カルシウム、硫酸バリウムなどの硫酸塩、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化アルミニウムなどの水酸化物、ガラスピーズ、セラミックビーズ、窒化ホウ素、炭化珪素およびシリカなどの非纖維状充填剤が挙げられ、これらは中空であってもよく、さらにはこれら充填剤を2種類以上併用することも可能である。また、これら纖維状および/または非纖維状充填材をイソシアネート系化合物、有機シラン系化合物、有機チタネート系化合物、有機ボラン系化合物、エポキシ化合物などのカップリング剤で予備処理して使用することは、より優れた機械的強度を得る意味において好ましい。

【0074】

本発明のポリフェニレンスルフィド樹脂組成物は、特にガソリンが内部を流れるチューブ、ホースなどの中空成形体に適しており、その好適な成形方法としては押出成形法、ブロー成形法などが挙げられ、押出成形法が特に好適である。

【0075】

中空成形体としては単層のみならず多層中空成形体とすることも可能であり、その形態としては、例えばポリフェニレンスルフィド樹脂組成物からなる層とそれ以外の樹脂組成物からなる層とを有する多層中空成形体が挙げられる。

【0076】

なかでも、本発明のポリフェニレンスルフィド樹脂組成物以外の樹脂からなる外層と、本発明の樹脂組成物からなる内層あるいは中間層を有する多層中空成形体とすることは、特に優れた韌性を有する中空成形体を得る意味において有効である。その好適な成形方法としては共押出成形法、ブロー成形法などが挙げられ、共押出成形法が特に好適である。

【0077】

かかる多層中空成形体とする場合の外層に用い得る本発明の樹脂の具体例としては、飽和ポリエステル樹脂、ポリスルホン樹脂、四フッ化ポリエチレン樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリエーテルケトン樹脂、ポリチオエーテルケトン樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、熱可塑性ポリウレタン樹脂、ポリオレフィン樹脂、

10

20

30

40

50

A B S樹脂、ポリアミドエラストマ、ポリエステルエラストマなどが挙げられ、中でも、ポリアミド樹脂、飽和ポリエステル樹脂、熱可塑性ポリウレタン樹脂、およびポリオレフィン樹脂が特に好ましい。また本発明の範囲外のP P S樹脂組成物を用いることも勿論可能である。

【0078】

ここで、ポリアミド樹脂とは、アミノ酸、ラクタムあるいはジアミンとジカルボン酸を主たる原料とするポリアミドである。その主要原料の代表例としては、6 - アミノカプロン酸、11 - アミノウンデカン酸、12 - アミノドデカン酸、パラアミノメチル安息香酸などのアミノ酸、-カプロラクタム、-ラウロラクタムなどのラクタム、テトラメチレンジアミン、2 - メチルペントメチレンジアミン、ヘキサメレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、2 , 2 , 4 - / 2 , 4 , 4 - トリメチルヘキサメチレンジアミン、5 - メチルノナメチレンジアミン、メタキシレンジアミン、パラキシリレンジアミン、1 , 3 - ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1 , 4 - ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1 - アミノ - 3 - アミノメチル - 3 , 5 , 5 - トリメチルシクロヘキサン、ビス(4 - アミノシクロヘキシル)メタン、ビス(3 - メチル - 4 - アミノシクロヘキシル)メタン、2 , 2 - ビス(4 - アミノシクロヘキシル)プロパン、ビス(アミノプロピル)ピペラジン、アミノエチルピペラジンなどの脂肪族、脂環族、芳香族のジアミン、およびアジピン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、テレフタル酸、イソフタル酸、2 - クロロテレフタル酸、2 - メチルテレフタル酸、5 - メチルイソフタル酸、5 - ナトリウムスルホイソフタル酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸などの脂肪族、脂環族、芳香族のジカルボン酸が挙げられ、本発明においては、これらの原料から誘導されるポリアミドホモポリマまたはコポリマを各々単独または混合物の形で用いることができる。
10
20

【0079】

本発明に適用できる特に有用なポリアミド樹脂としては、ポリカブロアミド(ナイロン6)、ポリヘキサメチレンアジパミド(ナイロン66)、ポリテトラメチレンアジパミド(ナイロン46)、ポリヘキサメチレンセバカミド(ナイロン610)、ポリヘキサメチレンドデカミド(ナイロン612)、ポリドデカンアミド(ナイロン12)、ポリウンデカンアミド(ナイロン11)、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド(ナイロン6T)、ポリキシリレンアジパミド(ナイロンXD6)およびこれらの混合物ないし共重合体などが挙げられる。
30

【0080】

これらポリアミド樹脂の重合度にはとくに制限がなく、9.8%濃硫酸溶液(ポリマー1g, 濃硫酸100ml)中、25℃で測定した相対粘度が、1.5~7.0の範囲、特に2.0~6.5の範囲のものが好ましい例として例示でき、或いはメタクレゾール中(ポリマー濃度0.5重量%)、25℃で測定した相対粘度が1.0~7.0の範囲、特に1.5~5.0の範囲のポリアミド樹脂が例示できる。

【0081】

また、飽和ポリエステル樹脂とは、少なくとも60モル%がテレフタル酸であるジカルボン酸と脂肪族ジオールとから得られるポリエステルをいう。テレフタル酸以外のジカルボン酸としては、アゼライン酸、セバシン酸、アジピン酸、ドデカンジカルボン酸、イソフタル酸、などの炭素数2~20の脂肪族ジカルボン酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸、またはシクロヘキサンジカルボン酸などの脂環式ジカルボン酸の単独ないし混合物が挙げられる。脂肪族ジオールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、トリメチレングリコール、1,4-シクロヘキサンジメタノールおよびヘキサメチレングリコールなどが挙げられる。
40

【0082】

本発明で使用できる好ましい飽和ポリエステルの例としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリヘキサメチレンテレフタレート、ポリシクロヘキシレンジメチレンテレフタレート、ポリエチレンナフ
50

タレートなどが挙げられるが、中でも適度な機械的強度を有するポリブチレンテレフタレートまたはテレフタル酸を60モル%以上、好ましくは70モル%以上とドデカンジカルボン酸および/またはイソフタル酸を含有するジカルボン酸成分と1,4-ブタンジオール成分からなる共重合ポリエステルが特に好ましく使用される。

【0083】

これら飽和ポリエステル樹脂、中でも好ましく使用されるポリブチレンテレフタレート(以下PBT樹脂と略称する)および共重合ポリエステルの重合度には特に制限無く、0.5%オルトクロロフェノール溶液を25で測定した相対粘度が0.5~2.5の範囲、特に0.8~2.0の範囲のものが好ましい。また、ポリエチレンテレフタレートについても重合度には特に制限無く、0.5%オルトクロロフェノール溶液を25で測定した極限粘度が0.54~1.5の範囲、特に0.6~1.2の範囲のものが好ましい。
10

【0084】

また、熱可塑性ポリウレタン樹脂とは、ポリイソシアネートとジオールからなる鎖状重合体であり、ポリイソシアネートの具体例としては、2,4-トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、メタキシレンジイソシアネート、および4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートなどが挙げられる。ジオールにはポリエステル型とポリエーテル型があり、前者の具体例としては、フタル酸、アジピン酸、二量化リノイン酸、マレイン酸などの有機酸と、エチレン、プロピレン、ブチレン、ジエチレンなどのグリコールなどとからなるものが、後者の具体例としては、ポリオキシプロピレングリコール、ポリ(オキシプロピレン)ポリ(オキシメチレン)グリコール、ポリ(オキシブチレン)グリコール、およびポリ(オキシテトラメチレン)グリコールなどが、それぞれ一般的に用いられる。
20

【0085】

これら熱可塑性ポリウレタンの重合度には特に制限はないが、通常220、せん断速度10/sでにおける溶融粘度が1000~100000ポイズのものが用いられる。

【0086】

また、ポリオレフィン樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン、およびポリメチルペンテンなどが挙げられる。

【0087】

更に、外層と本発明の樹脂組成物を接着させるため、外層樹脂とPPSの双方を含有する樹脂組成物を両層間に配置することも可能である。更には、外層と本発明の樹脂組成物双方に接着性を有する他の樹脂を配置しても良く、また層間を接着させるために、サンドblast処理、紫外線照射処理、プラズマ放電処理、コロナ放電処理などの処理を施しても良い。
30

【0088】

本発明により得られたPPS樹脂組成物は、上記中空成形体用途に特に好適に用いられるが、他の用途、例えばセンサー、LEDランプ、コネクター、ソケット、抵抗器、リーダー、スイッチ、コイルボビン、コンデンサー、バリコンケース、光ピックアップ、発振子、各種端子板、変成器、プラグ、プリント基板、チューナー、スピーカー、マイクロフォン、ヘッドフォン、小型モーター、磁気ヘッドベース、パワーモジュール、半導体、液晶、FDDキャリッジ、FDDシャーシ、モーターブラッシュホルダー、パラボラアンテナ、コンピューター関連部品等に代表される電気・電子部品；VTR部品、テレビ部品、アイロン、ヘアードライヤー、炊飯器部品、電子レンジ部品、音響部品、オーディオ・レザーディスク・コンパクトディスク等の音声機器部品、照明部品、冷蔵庫部品、エアコン部品、タイプライター部品、ワードプロセッサー部品等に代表される家庭、事務電気製品部品；オフィスコンピューター関連部品、電話器関連部品、ファクシミリ関連部品、複写機関連部品、洗浄用治具、モーター部品、ライター、タイプライターなどに代表される機械関連部品：顕微鏡、双眼鏡、カメラ、時計等に代表される光学機器、精密機械関連部品；オルタネーターミナル、オルタネーターコネクター、ICレギュレーター、ライトディヤー用ポテンシオメーターベース、排気ガスバルブ等の各種バルブ、燃料関係
40
50

・排気系・吸気系各種パイプ、エアーインテークノズルスノーケル、インテークマニホールド、燃料ポンプ、エンジン冷却水ジョイント、キャブレターメインボディー、キャブレタースペーサー、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ーセンサー、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、エアーフローメーター、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、タービンベイン、ワイパーモーター関係部品、デュストリビューター、スタータースイッチ、スターターリレー、トランスマッision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ー、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、点火装置ケース等の自動車・車両関連部品、その他各種用途に適用することも勿論可能である。

【0089】

【実施例】

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。

[体積抵抗値の測定] 測定方法の詳細は上述したとおりである。なお電気抵抗測定には、タケダ理研工業（株）製 TR 6877 Computing Digital Multimeterを用いた。

【0090】

[ノッチ付きIZOD衝撃強度] 射出成形にてモールドノッチ付きIZOD衝撃試験片を作成し、ASTM D256法に準じて測定を行った。

【0091】

[ガット表面性] ガット表面を目視観察し、下記基準にて判定した。

: 表面に突起物が殆ど認められず、光沢にも優れる。

: 表面に突起物は殆ど認められないが、光沢は劣る。

× : 表面に突起物が明らかに認めら、光沢にも劣る。

【0092】

[参考例1(PPS樹脂の重合)]

攪拌機付きオートクレーブに硫化ナトリウム9水塩6.005kg(25モル)、酢酸ナトリウム0.656kg(8モル)およびN-メチル-2-ピロリドン(以下NMPと略す)5kgを仕込み、窒素を通じながら徐々に205まで昇温し、水3.6リットルを留出した。次に反応容器を180に冷却後、1,4-ジクロロベンゼン3.756kg(25.55モル)ならびにNMP3.7kgを加えて、窒素下に密閉し、270まで昇温後、270で4.5時間反応した。冷却後、反応生成物を温水で5回洗浄しこれを80で24時間減圧乾燥してPPS(P-1)を2.45kg得た。

【0093】

上記と同様にして重合を行い、冷却後、反応生成物を温水で5回洗浄し、次に100に加熱されNMP10kg中に投入して、約1時間攪拌し続けたのち、濾過し、さらに熱湯で数回洗浄した。これを90に加熱されたpH4の酢酸水溶液25リットル中に投入し、約1時間攪拌し続けたのち、濾過し、濾液のpHが7になるまで約90のイオン交換水で洗浄後、80で24時間減圧乾燥してメルトフローレイトが120g/10分のPPS(PPS-2)、2.45kgを得た。

【0094】

[実施例及び比較例で用いた配合材]

(B) カーボンブラック

B-1: カーボンブラック(ケッテン・ブラック・インターナショナル(株)
社製EC600JD、DBP吸油量495ml/100g、BET法表
70m²/g、平均粒径30nm、灰分0.2%

(C) 官能基を含有するエラストマー

10

20

30

40

50

C - 1 : - オレフィンおよび - 不飽和酸のグリシジルエステルを主構成成分とするオレフィン系共重合体

エチレン / グリシジルメタクリレート = 88 / 12 (重量%) 共重合体

C - 2 : 無水マレイン酸 (0.5 wt%) グラフト変性エチレン - プテン共重合体

C - 3 : エチレン / グリシジルメタクリレート (E / GMA) = 85 / 15 (重量%) を主骨格とし、アクリロニトリル / スチレン (AS) = 30 / 70 (重量%) をグラフト共重合した重合体であって、(E / GMA) / (AS) = 70 / 30 (重量%) 共重合体
(D) エポキシ基、酸無水物基、カルボキシル基及びその塩、カルボン酸エステル基を含有しないエラストマー

D - 1 : エチレン / プテン - 1 = 82 / 18 (重量%) 共重合体

10

D - 2 : エチレン / プロピレン共重合体

(E) アルコキシシラン化合物

- (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を用いた。

【0095】

[溶融混練方法]

溶融混練にはシリンダー設定温度 290 の 2 軸押出機 (30 mm) を用いた。

方法 1 : 全ての材料を所定量配合し、ドライブレンドした後、溶融混練し、ペレタイザーにてペレット化した。このペレットを再度溶融混練し、再ペレット化した。

方法 2 : (A) PPS および (C) 官能基含有エラストマーおよび (D) 官能基を含有しないエラストマーを所定量配合し、ドライブレンドした後、溶融混練し、ペレタイザーにてペレット化した。このペレットに (B) カーボンブラックを所定量配合し、溶融混練し、ペレット化した。このペレットを再度溶融混練し、再ペレット化した。

20

方法 3 : (A) PPS および (C1) エポキシ基含有エラストマーを所定量配合し、ドライブレンドした後、溶融混練し、ペレタイザーにてペレット化した。このペレットに (C2) 酸無水物基含有エラストマーおよび (D) 官能基を含有しないエラストマーを所定量配合し、ドライブレンドした後、溶融混練し、ペレタイザーにてペレット化した。このペレットに (B) カーボンブラックを所定量配合し、溶融混練し、ペレット化した。このペレットを再度溶融混練し、再ペレット化した。

方法 4 : (A) PPS および (B) カーボンブラックを所定量配合し、溶融混練し、ペレット化した。このペレットに (C) 官能基含有エラストマーおよび (D) 官能基を含有しないエラストマーを所定量配合し、ドライブレンドした後、溶融混練し、ペレタイザーにてペレット化した。このペレットを再度溶融混練し、再ペレット化した。

30

【0096】

実施例 1 ~ 5、比較例 1 ~ 6

表 1 に示す材料を用い、表 1 に示す溶融混練方法にてペレット化した。このペレットを用い、衝撃強度測定用試験片および電気抵抗測定用ガットを作成し、各特性を評価した。結果を表 1 に示す。

【0097】

【表 1】

表 1

	単位	比較例 1	比較例 2	比較例 3	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 4	比較例 5	比較例 6
(A) PPS	重量部	P-2 100										
(B) 導電性フライ	重量部	7. 5	7. 5	6. 2	5. 9	6. 2	8. 9	5. 9	7. 5	19. 6	7. 5	
(C) 官能基含有エラストマー	重量部	C-1 7. 5	C-1 7.5/15	C-1 17. 7	C-1 5. 9	C-1 6. 2	C-1 6. 3	C-1 5. 9	C-1 5. 9	C-1 7. 5	C-1 5. 2	C-1 7. 5
(D) 官能基を含有しないエラストマー	重量部	D-1 35. 3	D-1 20. 3	—	D-1 5. 3	D-1 11. 5	D-1 11. 3	D-1 5. 3	D-1 5. 3	D-1 35. 3	D-1 5. 9	D-1 35. 3
(E) アルコキシラン	重量部	—	—	—	—	—	—	—	0. 5	—	—	—
I Z O D衝撃強度	J/m	275	290	190	70	240	220	40	100	170	20	295
ガット表面性		△	△	○	○	○	△	○	○	△	×	×
ガット抵抗値(処理前)	Ω・cm	2×10 ¹	3×10 ¹	3×10 ¹	2×10 ¹	2×10 ¹	5×10 ⁰	4×10 ¹	2×10 ¹	5×10 ⁰	2×10 ¹	2×10 ²
ガット抵抗値(ガソリンモデル液処理後)	Ω・cm	1×10 ¹	1×10 ¹	4×10 ¹	2×10 ¹	2×10 ¹	5×10 ⁰	4×10 ¹	2×10 ¹	1×10 ¹	2×10 ⁰	5×10 ⁷
ガット抵抗値(過酸化物含有ガソリンモデル液処理後)	Ω・cm	2×10 ⁶	1×10 ⁵	3×10 ¹	3×10 ¹	5×10 ⁰	3×10 ¹	3×10 ¹	2×10 ⁵	3×10 ²	1×10 ⁸	
溶融混練方法		2	3	2	2	2	2	2	4	1	1	

上段：種類、下段：配合量（重量部）

比較例6の材料は抵抗安定性に劣ることが判る。比較例1、2に示す様に溶融混練方法を変えることにより、ガソリンモデル液処理による抵抗変動は顕著に抑制できる。また実施例2～5に示すようにエラストマー量を減らすことにより、特に過酸化物含有ガソリンモデル物質による抵抗変動が更に抑制できる。

【0099】

[チューブ作成]

外層にナイロン11(東レ(株)“リルサン”BESNBKP20TL)を用い、中間層接着層を挟んで、内層に実施例3で得られたペレットを用い、外径：8mm、内径：6mm、外層厚み：0.7mm、中間層厚み0.1mm、内層厚み：0.2mmの3層チューブを成形した。成形装置としては、樹脂温度210～290に設定した30mmの3台の単軸押出機、この3台の押出機から吐出された樹脂をアダプター(温度270～290)によって集めてチューブ状に成形するダイス、チューブを冷却し寸法制御するサイジングダイ、および引取機からなるものを使用、引き取り速度50cm/分でチューブ成形を行った。その結果、内面平滑性に優れ、柔軟な導電性チューブが得られた。なお、接着層としては、PPS(東レ(株)M2588、50重量部)とナイロン12(東レ(株)AESNOTL、25重量部)および上記官能基含有エラストマー((B1、10重量部)および(B2、15重量部))の混合物をもちいた。

【0100】

【発明の効果】

本発明により、耐熱性、耐ガソリン性透過性、韌性、導電性に優れ、かつガソリンなどで処理を施しても優れた導電性を維持するPPS樹脂組成物、それを用いた中空成形体、多層中空成形体が得られるようになった。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平10-138372(JP,A)
特開平05-230370(JP,A)
特開平04-093356(JP,A)
特開昭60-053560(JP,A)
特開平02-202951(JP,A)
特開平05-239351(JP,A)
特開平06-190979(JP,A)
特開平09-230671(JP,A)
特開平07-026144(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L 81/02

B32B 27/00