

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6825916号
(P6825916)

(45) 発行日 令和3年2月3日 (2021. 2. 3)

(24) 登録日 令和3年1月18日 (2021. 1. 18)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 L 81/02 (2006. 01)
C O 8 G 75/0263 (2016. 01)
C O 8 K 3/00 (2018. 01)
C O 8 K 7/00 (2006. 01)
C O 8 K 7/02 (2006. 01)

C O 8 L 81/02
C O 8 G 75/0263
C O 8 K 3/00
C O 8 K 7/00
C O 8 K 7/02

請求項の数 8 (全 27 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2016-572159 (P2016-572159)
(86) (22) 出願日 平成28年1月22日 (2016. 1. 22)
(86) 国際出願番号 PCT/JP2016/052554
(87) 国際公開番号 W02016/121894
(87) 国際公開日 平成28年8月4日 (2016. 8. 4)
審査請求日 平成29年8月16日 (2017. 8. 16)
審判番号 不服2019-11337 (P2019-11337/J1)
審判請求日 令和1年8月29日 (2019. 8. 29)
(31) 優先権主張番号 特願2015-12512 (P2015-12512)
(32) 優先日 平成27年1月26日 (2015. 1. 26)
(33) 優先権主張国・地域又は機関
日本国 (JP)
(31) 優先権主張番号 特願2015-150868 (P2015-150868)
(32) 優先日 平成27年7月30日 (2015. 7. 30)
(33) 優先権主張国・地域又は機関
日本国 (JP)

(73) 特許権者 000003001
帝人株式会社
大阪府大阪市北区中之島三丁目2番4号
(74) 代理人 100075177
弁理士 小野 尚純
(74) 代理人 100080609
弁理士 大島 正孝
(74) 代理人 100113217
弁理士 奥貫 佐知子
(74) 代理人 100202496
弁理士 鹿角 剛二
(72) 発明者 友田 琢也
大阪府大阪市北区中之島三丁目2番4号
帝人株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 樹脂組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリアリーレンスルフィド樹脂 (A 成分) 100 重量部、炭素繊維、全芳香族ポリアミド繊維、マイカおよびタルクからなる群より選ばれる少なくとも一種の充填材 (B 成分) 10～300 重量部およびポリテトラフルオロエチレン樹脂 (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 以下であり、そして上記 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且つ重量平均分子量 (Mw) と数平均分子量 (Mn) で表わされる分散度 (Mw/Mn) が 2.7 以上である樹脂組成物。

【請求項 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請求項 1 に記載の樹脂組成物。

【請求項 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請求項 1 に記載の樹脂組成物。

【請求項 4】

B 成分が、引張弾性率が 250 GPa 以上である炭素繊維であり、B 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 1 に記載の樹脂組成物。

【請求項 5】

10

20

B成分が、引張強度が3,000MPa以上の炭素繊維である請求項1に記載の樹脂組成物。

【請求項6】

請求項1～5のいずれか一項に記載の樹脂組成物からなる成形品。

【請求項7】

ポリアリーレンスルフィド樹脂（A成分）100重量部、炭素繊維、全芳香族ポリアミド繊維、マイカおよびタルクからなる群より選ばれる少なくとも一種の充填材（B成分）10～300重量部およびポリテトラフルオロエチレン樹脂（C成分）5～100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であって、上記A成分が、ジヨードアリール化合物、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且つ重量平均分子量（Mw）と数平均分子量（Mn）で表わされる分散度（Mw/Mn）が2.7以上である、上記製造方法。

10

【請求項8】

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を10～180重量部混合する請求項7記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

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。

20

【背景技術】

【0002】

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。

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。

30

【0003】

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。

40

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。

【0004】

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

50

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関し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ィスカー、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。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【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

【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11-217504号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

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。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。

【課題を解決するための手段】

【0007】

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。

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。

【0008】

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

10

20

30

40

50

る上記構成 1 に記載の樹脂組成物である。

【0009】

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。

【0010】

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 (M_w) と数平均分子量 (M_n) で表される分散度 (M_w/M_n) が 2.7 以上である上記構成 1 に記載の樹脂組成物である。

【0011】

本発明の好適な態様の一つは、(5) A 成分が、ジヨードアリール化合物、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。

【0012】

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。

【0013】

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。

【0014】

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。

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。

【0015】

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。

【0016】

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。

【0017】

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 1 に記載の樹脂組成物である。

【0018】

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。

【0019】

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。

【0020】

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。

【0021】

10

20

30

40

50

本発明の好適な態様の一つは、(16) A成分が、ジヨードアリール化合物、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記載の製造方法である。

【0022】

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記載の製造方法である。

【0023】

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250GPa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。

10

【発明の効果】

【0024】

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。

【発明を実施するための形態】

【0025】

20

以下、本発明の詳細について説明する。

【0026】

(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ことができる。p-フェニレンスルフィド単位の含有量は、好ましくは70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。

30

【0027】

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500ppm以下、より好ましくは450ppm以下、さらに好ましくは300ppm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10ppm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。

40

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8ppm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。

【0028】

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(Mn)で表される分散度(Mw/Mn)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

50

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℃とした。

【0029】

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、ジヨードアリー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。

10

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ール化合物をヨードと反応させて、ジヨードアリール化合物を得る。

続く重合工程で、重合停止剤を用いてジヨードアリー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。

20

【0030】

ジヨードアリール化合物としては、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ール化合物の誘導体も使用される。ヨードアリー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-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合の生成を考慮して決定される。

30

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。

【0031】

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、ヨードフェノール、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-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、ビフェニル、ベンゾフェノンからなる群より選

40

50

れる少なくとも一種が挙げられる。

【0032】

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F T - I R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。

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。

10

【0033】

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。

A成分は、ジヨードアリール化合物、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。

20

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、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いてもよい。

【0034】

(B成分：充填材)

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。

30

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、10～300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。

【0035】

(B-1成分：繊維状充填材)

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、チタン酸カリウシスカ、酸化亜鉛ウシスカ、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ラミド繊維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。

40

【0036】

(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。

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。

カーボンナノチューブは、繊維径0.003～0.1μmであることが好ましい。また

50

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。

【0037】

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。

10

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。

【0038】

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。

20

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、3～15μmが好ましく、より好ましくは4～13μm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。

【0039】

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60～500μmが好ましく、より好ましくは80～400μm、特に好ましくは100～300μm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。

30

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0.1～1μm、より好ましくは0.15～0.5μmである。更に好ましくは0.2～0.35μmである。

【0040】

40

かかる金属未コートのカーボンファイバー、金属コートカーボンファイバーは、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。また金属未コートの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量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。

樹脂組成物中の、引張弾性率が250GPa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

50

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。

【0041】

(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、燐酸カルシウムおよびシリカなどが挙げられる。

10

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。

【0042】

(B成分：その他)

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。

20

【0043】

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。

【0044】

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。

30

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。

【0045】

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_2O_3 (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カー、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カー、酸化亜鉛系ウイスカー、チタン酸系ウイスカー、炭化珪素ウイスカーなどが例示できる。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。

40

【0046】

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、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

50

、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。

【0047】

(C成分：フッ素樹脂)

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ーパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体、エチレンー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ーフルオロアルキルビニルエーテルーフルオロオレフィン共重合体、エチレンー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℃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320～335℃のものが好ましく、より好ましくは325～330℃である。

【0048】

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。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-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ポリマーズ(株)よりL150J、L169J、L170J、L172Jとして、また三井・デュポンフロケミカル(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。

【0049】

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。

【0050】

(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。あるいはシリコ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。

【0051】

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。

【0052】

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、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むことができる。

【0053】

（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。

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。

【0054】

二軸押出機に使用するスクリュューとして、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ーパーを挿入して複雑に組合せ、一体化して一本のスクリュュー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ーパー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。

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1～5mm、より好ましくは1.5～4mm、さらに好ましくは2～3.5mmである。一方、円柱の長さは好ましく

は1～30mm、より好ましくは2～5mm、さらに好ましくは2.5～4mmである。

【0055】

本発明の樹脂組成物の総塩素含有量は、500ppm以下であり、好ましくは300ppm以下、より好ましくは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。

本発明の樹脂組成物の総ナトリウム含有量は、39ppm以下であり、好ましくは10ppm以下、より好ましくは8ppm以下である。39ppmを超える場合には、発生ガスの増加により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。

10

【0056】

(成形品について)

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。また押出成形では、各種異形押出成形品、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、キャスト法なども使用可能である。更に特定の延伸操作をか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。

20

【実施例】

【0057】

なお、以下に記載の実施例1～61、比較例1～15のうち、実施例1～34は参考例であり、比較例1～10は比較参考例である。また実施例49～54および実施例61も参考例であり、比較例11～12も比較参考例である。

【0058】

実施例1～26、比較例1～5

30

[樹脂組成物の評価]

(1) ウエルド強度

曲げ弾性率を、幅13mm、長さ160mm、厚み1.5mm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。

【0059】

(2) 耐湿熱性

40

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-305111/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

【0060】

[樹脂組成物の製造]

50

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、スクリュウ回転数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に位置する供給口である。

【0061】

10

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。

【0062】

[成分]

20

表1中の記号表記の各成分は下記の通りである。

【0063】

<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

(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熔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。

30

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870ppm、総ナトリウム含有量は67ppmであった。

40

【0064】

<B成分>

B-1: 炭素繊維(東邦テナックス(株)製HTC432 6mm 長径: 7μm、カット長: 6mm、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 6mm 長径: 7μm、カット長6mm、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T322EH 長径: 12μm、カット長: 3mm、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: 12μm、カット長1mm、集束剤無)

50

- 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 μm 、カット長：6 mm ポリエステル系集束剤）
- 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 μm 、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 μm 、短径：7 μm 、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）
- 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）
- 【0065】

【表 1】

表 1

	単位	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
ウエルド強度		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 2】

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		< 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		3	2	2	2	3	3	3	3	3	17	29	24	6	46	38	40
ウエルド強度		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		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 R 7608により測定した。

【0068】

〔樹脂組成物の評価〕

(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) ウエルド強度

曲げ強さ（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/分の条件にて曲げ強さを測定した。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。

(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-305 I I I / 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。

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

【0069】

〔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-30X SST（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、ベントの真空度 3 kPa 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。

【0070】

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。

【0071】

〔成分〕

表 2 中の記号表記の各成分は下記の通りである。

【0072】

<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

【0073】

(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。

10

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2200ppm、総ナトリウム含有量160ppm、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軸押出し機にて溶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330ppm、総ナトリウム含有量は26ppmであった。また分散度（Mw/Mn）は3.4であった。

PPS-4-a：PPS-1-a 60重量%およびPPS-2-a 40重量%を上記2軸押出し機にて溶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870ppm、総ナトリウム含有量は67ppmであった。また分散度（Mw/Mn）は2.4であった。

20

【0074】

<B成分>

B-1-a：IM C702 6mm（東邦テナックス（株）製 長径：6μm、カット長：6mm、引張弾性率：282GPa、引張強度：5,490MPa、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：6μm、カット長：6mm、引張弾性率：282GPa、引張強度：5,490MPa、ウレタン系集束剤、集束剤付着量：2.5%）

30

B-3-a：UM C443 6mm（東邦テナックス（株）製 長径：6μm、カット長：6mm、引張弾性率：400GPa、引張強度：4,500MPa、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：7μm、カット長：6mm、引張弾性率：230GPa、引張強度：2,940MPa、ウレタン系集束剤、集束剤付着量：2.3%）

【0075】

【表 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		< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	210	400	< 20	< 20	< 20	600	510	495
総ナトリウム含有量		6	5	4	6	6	17	29	7	2	5	46	38	40
引張破断強度		240	255	260	250	240	253	252	125	押出不可	225	245	248	246
ウエルド強度		102	98	94	107	110	93	89	80		86	86	75	68
耐湿熱性 (保持率)		94	95	96	95	95	93	92	90		93	78	80	79

【0076】

実施例35～61、比較例11～15

10

20

30

40

50

[樹脂組成物の評価]

(1) ウエルド強度

曲げ弾性率（ウエルド有）を幅13mm、長さ160mm、厚み1.5mm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。

【0077】

(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

【0078】

(3) 摺動性

JIS K7218 A法に従い、荷重50N、回転速度500mm/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。

【0079】

[樹脂組成物の製造]

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12kg/h、スクリュウ回転数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、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。

【0080】

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。

【0081】

[成分]

表3中の記号表記の各成分は下記の通りである。

【0082】

<A成分>

P P S - 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 300.00 g および硫黄 27.00 g に、重合停止剤としてジフェニルジスルフィド 0.60 g (最終的に重合された P P S 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 200 T o r r 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 1 T o r r 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 20 p p m 以下 (検出限界以下)、総ナトリウム含有量は 7 p p m であった。

P P S - 2 - b : ポリフェニレンスルフィド樹脂 (D I C 製 D I C - P P S M A - 5 0 5、総塩素含有量 2200 p p m、総ナトリウム含有量 160 p p m)

P P S - 3 - b : P P S - 1 - b 80 重量% および P P S - 2 - b 20 重量% を上記 2 軸押出し機にて溶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 p p m、総ナトリウム含有量は 26 p p m であった。

P P S - 4 - b : P P S - 1 - b 60 重量% および P P S - 2 - b 40 重量% を上記 2 軸押出し機にて溶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 p p m、総ナトリウム含有量は 67 p p m であった。

【0083】

< B 成分 >

B - 1 - b : 炭素繊維 (東邦テナックス (株) 製 H T C 4 3 2 6 m m 長径 : 7 μ m、カット長 : 6 m m、引張弾性率 : 230 G P a、引張強度 : 2,940 M P a、ウレタン系集束剤)

B - 2 - b : 炭素繊維 (東邦テナックス (株) 製 I M C 7 0 2 6 m m 長径 : 6 μ m、カット長 : 6 m m、引張弾性率 : 282 G P a、引張強度 : 5,490 M P a 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 H T C 9 0 3 6 m m 長径 : 7 μ m、カット長 6 m m、ウレタン系集束剤)

【0084】

なお、上記炭素繊維の引張弾性率、引張強度は、J I S R 7 6 0 8 により測定した。

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 3 2 2 E H 長径 : 12 μ m、カット長 : 3 m m、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 T 2.2 長径 : 12 μ m、カット長 1 m m、集束剤無)

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アミド 1488 長径 : 12 μ m、カット長 : 6 m m 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 - 7 3 2 H 直径 : 10.5 μ m、カット長 : 3 m m、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 3 P A - 8 3 0 長径 : 28 μ m、短径 : 7 μ m、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)

B - 10 - b : マイカ ((株) ヤマグチマイカ 製 : 41 P U 5)

B - 11 - b : タルク (林化成 (株) 製 : U P N H S T 0.8)

【0085】

< C 成分 >

C - 1 : ポリテトラフルオロエチレン ((株) 喜多村製 K T L - 6 2 0 焼成タイプ 融点 328℃)

C - 2 : ポリテトラフルオロエチレン ((株) 喜多村製 K T L - 4 5 0 A 焼成タイプ 融点 328℃)

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℃)

10

20

30

40

50

【0086】

【表4】

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
		100	100	100	100	100	100	100	100
A成分	PPS-1-b								
	PPS-2-b								
	PPS-3-b								
	PPS-4-b								
B成分	B-1-b	45	50	55					
	B-2-b				30				
	B-3-b					30			
	B-4-b						30	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	10	20	30	15	15	10	15	25
	C-2								
	C-3								
	総塩素含有量	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20
物性	総ナトリウム含有量	4	4	3	5	5	5	5	4
	ウエルド強度	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	0.0	0.0	0.0	0.0	0.3	1.1	0.5	0.7

【0087】

10

20

30

40

【表 5】

表 3 (つづき)

	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
A 成分	PPS-1-b	100	100	100	100	100	100	100	100
	PPS-2-b								
	PPS-3-b								
	PPS-4-b								
B 成分	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	C-1	35	78			15	15	15	30
	C-2			15					
	C-3				15				
総塩素含有量		< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20
総ナトリウム含有量		4	3	5	5	5	5	6	2
ウエルド強度		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		0.6	0.9	1.7	2.5	5.3	0.4	0.2	0.1

【表 6】

表 3 (つづき)

	単位	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	PPS-1-b	100	100	100	100	100	100	100	100
	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							25	100
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
比摩耗量		0.1	0.0	0.4	0.2	0.3	0.4	0.1	0.1

【表 7】

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		210	410	240	287	66	600	520	495
総ナトリウム含有量		16	30	18	23	5	48	38	40
ウエルド強度		8.6	8.3	4.8	3.4	押出不可	3.5	3.7	3.7
耐湿熱性 (保持率)		90	88	95	79		74	77	76
比摩耗量		0.0	0.0	102.0	6.8		6.1	7.4	6.9

【0090】

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。

【0091】

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、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、エアーインテ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、ガソリンタンク、CNGタンク、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、キャブレタースプレーヤー、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、エアーフローメーター、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、ラジエーターサポート、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、インストールメントパネル、スポイラーおよび各種モジュールなどの自動車、二輪車関連部品に用いることができる。

【0092】

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。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C O 8 L 27/18 (2006.01) C O 8 L 27/18

(31)優先権主張番号 特願2015-243257(P2015-243257)

(32)優先日 平成27年12月14日(2015.12.14)

(33)優先権主張国・地域又は機関
日本国(JP)

(72)発明者 野村 悟志
大阪府大阪市北区中之島三丁目2番4号 帝人株式会社内

(72)発明者 中川 秀則
大阪府大阪市北区中之島三丁目2番4号 帝人株式会社内

合議体

審判長 佐藤 健史

審判官 杉江 渉

審判官 橋本 栄和

(56)参考文献 特開2015-010222(JP, A)
特表2013-522385(JP, A)
国際公開第2014/156946(WO, A1)
特開平5-163349(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08L 1/00- 101/14
C08G 75/00- 75/32