

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2018-74169  
(P2018-74169A)

(43) 公開日 平成30年5月10日(2018.5.10)

(51) Int.Cl.

H05K 5/02 (2006.01)  
B29C 45/00 (2006.01)

F 1

H05K 5/02  
B29C 45/00

テーマコード(参考)

4E360  
4F206

審査請求 有 請求項の数 20 O L (全 23 頁)

(21) 出願番号 特願2017-225845 (P2017-225845)  
 (22) 出願日 平成29年11月24日 (2017.11.24)  
 (62) 分割の表示 特願2014-531901 (P2014-531901)  
     分割  
     原出願日 平成24年9月18日 (2012.9.18)  
 (31) 優先権主張番号 61/536,721  
 (32) 優先日 平成23年9月20日 (2011.9.20)  
 (33) 優先権主張国 米国(US)  
 (31) 優先権主張番号 61/576,409  
 (32) 優先日 平成23年12月16日 (2011.12.16)  
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(71) 出願人 500100822  
 ティコナ・エルエルシー  
 アメリカ合衆国ケンタッキー州41042  
     , フローレンス, ディクシー・ハイウェイ  
     8040  
 (74) 代理人 100140109  
 弁理士 小野 新次郎  
 (74) 代理人 100118902  
 弁理士 山本 修  
 (74) 代理人 100106208  
 弁理士 宮前 敦  
 (74) 代理人 100120112  
 弁理士 中西 基晴  
 (74) 代理人 100098590  
 弁理士 中田 隆

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ポータブル電子機器用のハウジング

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 良好的な機械特性をなお与えながら比較的低い溶融粘度及び低い塩素含量を有するポリアリーレンスルフィドを含むポータブル電気機器用のハウジングを提供する。

【解決手段】 電子機器100において、ハウジング86、88は、ジスルフィド化合物及び充填剤の存在下で溶融加工したポリアリーレンスルフィドを含む熱可塑性組成物を含む。この組成物は、ISO11443にしたがって1200秒-1の剪断速度及び310°の温度において測定して、約2500ポイズ以下の溶融粘度を有し、約1200ppm以下の塩素含量を有する。

【選択図】 図2

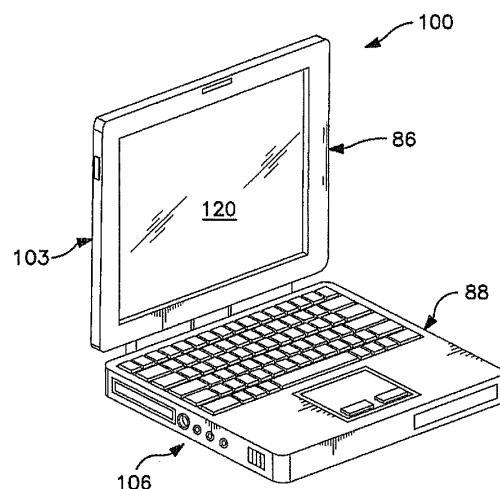


FIG. 2

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

熱可塑性組成物を含み、熱可塑性組成物はジスルフィド化合物及び充填剤の存在下で溶融加工したポリアリーレンスルフィドを含み、組成物はISO試験No. 11443にしたがって $1200\text{秒}^{-1}$ の剪断速度及び310℃の温度において測定して約2500ポイズ以下の溶融粘度を有し、組成物は約1200ppm以下の塩素含量を有する、ポータブル電子機器用の射出成形ハウジング。

**【請求項 2】**

組成物が0～約600ppmの塩素含量を有する、請求項1に記載の射出成形ハウジング。10

**【請求項 3】**

ポリアリーレンスルフィドが線状ポリフェニレンスルフィドである、請求項1又は2に記載の射出成形ハウジング。

**【請求項 4】**

ポリアリーレンスルフィドが組成物の約30重量%～約95重量%を構成し、及び/又はジスルフィド化合物が組成物の約0.01重量%～約3重量%を構成する、請求項1～3のいずれかに記載の射出成形ハウジング。

**【請求項 5】**

ジスルフィド化合物が、次の構造： $R^3 - S - S - R^4$ （式中、 $R^3$ 及び $R^4$ は、同一か又は異なり、アルキル、シクロアルキル、アリール、及び複素環式基からなる群から独立して選択される非反応性基であり、 $R^3$ 及び $R^4$ は、独立して1～約20個の炭素原子を含む）を含み、例えばジスルフィド化合物は、ジフェニルスルフィド、ジアミノジフェニルジスルフィド、3,3'-ジアミノジフェニルジスルフィド、4,4'-ジアミノジフェニルジスルフィド、ジベンジルジスルフィド、2,2'-ジチオ安息香酸、ジチオグリコール酸、,,-ジチオジ乳酸、,,-ジチオジ乳酸、3,3'-ジチオジピリジン、4,4'-ジチオモルホリン、2,2'-ジチオビス(ベンゾチアゾール)、2,2'-ジチオビス(ベンズイミダゾール)、2,2'-ジチオビス(ベンゾオキサゾール)、2-(4'-モルホリノジチオ)ベンゾチアゾール、又はこれらの組み合わせである、請求項1～4のいずれかに記載の射出成形ハウジング。20

**【請求項 6】**

充填剤が組成物の約5重量%～約80重量%を構成する、請求項1～5のいずれかに記載の射出成形ハウジング。30

**【請求項 7】**

充填剤が纖維充填剤、例えばガラス纖維を含み、及び/又は充填剤が粒子状充填剤、例えば無機充填剤を含む、請求項1～6のいずれかに記載の射出成形ハウジング。

**【請求項 8】**

組成物が、成核剤、耐衝撃性改良剤、有機シランカップリング剤、潤滑剤、又はこれらの組み合わせを更に含む、請求項1～7のいずれかに記載の射出成形ハウジング。

**【請求項 9】**

組成物が次の特性：

ISO試験No. 11443にしたがって $1200\text{秒}^{-1}$ の剪断速度及び310℃の温度において測定して約400～約1500ポイズの溶融粘度；

ISO試験No. 75-2にしたがって1.8MPaの荷重で測定して約200～約290℃の荷重撓み温度；

ISO試験No. 180にしたがって23℃において測定して約 $2\text{kJ/m}^2$ より大きいノック付きアイゾッド衝撃強さ；

ISO試験No. 178にしたがって23℃において測定して約5,000MPa～約25,000MPaの曲げ弾性率；

の1以上を有する、請求項1～8のいずれかに記載の射出成形ハウジング。

**【請求項 10】**

10

20

30

40

50

ハウジングが約 100 mm 以下の厚さを有する、請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の射出成形ハウジング。

**【請求項 11】**

請求項 1 ~ 10 のいずれかに記載の射出成形ハウジングを含むポータブル電子機器。

**【請求項 12】**

機器が、携帯電話、ポータブルコンピューター、腕時計型機器、ヘッドホン又はイヤホン機器、無線通信機能を有するメディアプレイヤー、携帯型コンピューター、リモートコントローラー、全地球測位システム、携帯ゲーム機器、カメラモジュール、又はこれらの組み合わせである、請求項 11 に記載のポータブル電子機器。

**【請求項 13】**

ディスプレイ部材を含むハウジングを含み、ハウジングの少なくとも一部は約 100 mm 以下の厚さを有する成形部品を含み、成形部品は、ポリアリーレンスルフィド、ジスルフィド化合物、及び充填剤を含む熱可塑性組成物から形成されており、組成物は約 1200 ppm 以下の塩素含量を有するポータブルコンピューター。

**【請求項 14】**

組成物が次の特性：

ISO 試験 No. 11443 にしたがって 1200 秒<sup>-1</sup> の剪断速度及び 310 °C の温度において測定して約 2500 ポイズ以下の溶融粘度；及び

0 ~ 約 600 ppm の塩素含量；

の 1 以上を有する、請求項 13 に記載のポータブルコンピューター。

**【請求項 15】**

ポリアリーレンスルフィドが線状ポリフェニレンスルフィドである、請求項 13 又は 14 に記載のポータブルコンピューター。

**【請求項 16】**

ポリアリーレンスルフィドが組成物の約 30 重量 % ~ 約 95 重量 % を構成し、ジスルフィド化合物が組成物の約 0.01 重量 % ~ 約 3 重量 % を構成し、充填剤が組成物の約 5 重量 % ~ 約 80 重量 % を構成する、請求項 13 ~ 15 のいずれかに記載のポータブルコンピューター。

**【請求項 17】**

ジスルフィド化合物が、ジフェニルスルフィド、ジアミノジフェニルジスルフィド、3,3'-ジアミノジフェニルジスルフィド、4,4'-ジアミノジフェニルジスルフィド、ジベンジルジスルフィド、2,2'-ジチオ安息香酸、ジチオグリコール酸、,,-ジチオジ乳酸、,,-ジチオジ乳酸、3,3'-ジチオジピリジン、4,4'-ジチオモルホリン、2,2'-ジチオビス(ベンゾチアゾール)、2,2'-ジチオビス(ベンズイミダゾール)、2,2'-ジチオビス(ベンゾオキサゾール)、2-(4'-モルホリノジチオ)ベンゾチアゾール、又はこれらの組み合わせである、請求項 13 ~ 16 のいずれかに記載のポータブルコンピューター。

**【請求項 18】**

充填剤が繊維充填剤、例えばガラス繊維を含み、及び / 又は充填剤が粒子状充填剤、例えば無機充填剤を含む、請求項 13 ~ 17 のいずれかに記載のポータブルコンピューター。

**【請求項 19】**

コンピューターが、ディスプレイ部材が基部部材に回転加工に接続されているラップトップコンピューターの形態である、請求項 13 ~ 18 のいずれかに記載のポータブルコンピューター。

**【請求項 20】**

コンピューターがタブレットコンピューターの形態である、請求項 13 ~ 18 のいずれかに記載のポータブルコンピューター。

**【発明の詳細な説明】**

**【技術分野】**

10

20

30

40

50

**【0001】**

[0001]本出願は、2011年9月20日の出願日を有する米国仮特許出願61/536,721、及び2011年12月16日の出願日を有する米国仮特許出願61/576,409（両方とも参照として本明細書中に包含する）の出願日の利益を主張する。

**【背景技術】****【0002】**

[0002]ノートブックコンピューター、携帯電話、及び携帯情報端末（PDA）のようなポータブル電子機器は、しばしば通信信号を受信及び／又は伝達するためのアンテナ、ディスプレイ等のような電気部品を保護するための射出成形ハウジングを含む。より薄い機器に対する需要が増加するにつれて、所望の構造に射出成形することができるより高性能のプラスチック材料に対する需要も増加している。1つのかかる材料は、高い熱的、化学的、及び機械的応力に耐えることができる高性能ポリマーであるポリフェニレンスルフィド（PPS）である。PPSは、一般に、アルカリ金属硫化物又はアルカリ金属水硫化物を用いてp-ジクロロベンゼンを重合して、末端基に塩素を含むポリマーを形成することによって形成される。しかしながら、従来のPPS組成物がしばしば経験する問題は、それらが重合プロセスからの残留量の塩素を含むことである。しかしながら、ポータブル電子機器に関しては、相当量の塩素の存在は環境的な懸念のために問題である。塩素の存在を排除する試みは、一般に、低い塩素含量を有するより高分子量のポリマーを用いることを伴っていた。残念なことに、かかるポリマーはまた高い溶融粘度も有し、このために溶融加工及び薄い部品に成形することが困難である。この問題は、充填剤を加える（これは、組成物の溶融粘度を更に増加させる可能性がある）ことによって悪化する。

10

20

20

**【発明の概要】****【発明が解決しようとする課題】****【0003】**

[0003]このように、現在のところ、良好な機械特性をなお与えながら比較的低い溶融粘度及び低い塩素含量を有するポリアリーレンスルフィドを含むポータブル電気機器用のハウジングに対する必要性が存在する。

30

**【課題を解決するための手段】****【0004】**

[0004]本発明の一態様によれば、ポータブル電子機器用の射出成形ハウジングを開示する。ハウジングは、ジスルフィド化合物及び充填剤の存在下で溶融加工したポリアリーレンスルフィドを含む熱可塑性組成物を含む。この組成物は、ISO試験No.11443にしたがって $1200\text{秒}^{-1}$ の剪断速度及び310°の温度において測定して約2500ポイズ以下の溶融粘度を有し、組成物は約1200ppm以下の塩素含量を有する。

**【0005】**

[0005]本発明の他の態様によれば、ディスプレイ部材を含むハウジングを含むポータブルコンピューターを開示する。ハウジングの少なくとも一部は約100mm以下の厚さを有する成形部品を含む。成形部品は、ポリアリーレンスルフィド、ジスルフィド化合物、及び充填剤を含む熱可塑性組成物から形成され、この組成物は約1200ppm以下の塩素含量を有する。

40

**【0006】**

[0006]下記において本発明の他の特徴及び形態をより詳細に示す。

**【0007】**

[0007]明細書の残りにおいて、添付の図面の参照を含む当業者に対するそのベストモードを含む本発明の完全且つ実施可能な程度の開示をより詳しく示す。

**【図面の簡単な説明】****【0008】**

【図1】[0008]図1は、本発明において用いることができる射出成形装置の一態様の断面図である。

50

**【図2】[0009]図2は、本発明にしたがって形成することができるポータブル電子機器の**

一態様の斜視図である。

【図3】[0010]図3は、閉止した形態で示す図2のポータブル電子機器の斜視図である。

【発明を実施するための形態】

【0009】

[0011]本開示は代表的な態様のみの記載であり、本発明のより広い範囲を限定するものとは意図しないことが当業者に理解される。

【0010】

[0012]一般的に言えば、本発明はポータブル電子機器用の射出成形ハウジングに関する。ハウジングは、ジスルフィド化合物及び充填剤の存在下で溶融加工したポリアリーレンスルフィドを含む熱可塑性組成物を含む。理論によって限定されることは意図しないが、ジスルフィドは出発ポリアリーレンスルフィドと連鎖切断反応を起こしてその溶融粘度を低下させることができ、これによって充填剤の減少した摩滅及びしたがって向上した機械特性をもたらすことができると考えられる。本発明者らは、溶融加工中に粘度を減少させるこの能力のために、比較的高分子量のポリアリーレンスルフィドを殆ど困難なしに押出機に供給することができることを発見した。かかる高分子量のポリマーを使用する1つの利益は、それらが一般に低い塩素含量を有することである。この点に関し、得られる熱可塑性組成物はしたがって非常に低い塩素含量を有することができ、これはポータブル電子機器のために特に重要な特性である。例えば、熱可塑性組成物は、約1200 ppm以下、幾つかの態様においては約900 ppm以下、幾つかの態様においては0～約800 ppm、幾つかの態様においては約1～約500 ppmの塩素含量を有することができる。

10

20

30

40

【0011】

[0013]熱可塑性組成物は他の有益な特性を更に示すことができる。例えば、この組成物は良好な耐熱及び難燃特性を示すことができる。例えば、この組成物は0.8 mmの厚さにおいてV-0燃焼性標準規格を満足することができる。難燃性は"Test for Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances", 5版, 1996年10月29日のUL94垂直燃焼試験手順にしたがって測定することができる。UL94試験による等級を下表に示す。

【0012】

【表1-1】

等級	残炎時間（秒）	燃焼滴下物	クランプまでの燃焼
V-0	< 10	なし	なし
V-1	< 30	なし	なし
V-2	< 30	あり	なし
不合格	< 30	.	あり
不合格	> 30		なし

【0013】

[0014]「残炎時間」は、総残炎時間（試験した全ての試料の総計値）を試料の数で割ることによって求められる平均値である。総残炎時間は、UL-94 VTM試験において記載されているように炎の2回の別々の適用後に全ての試料が発火状態を維持する時間（秒）の合計である。より短い時間は、より良好な難燃性、即ち炎がより速く消失したことを示す。V-0の等級に関しては、5つの試料（それぞれに炎の2回の適用を与える）に関する総残炎時間は50秒間を超えてはならない。本発明の難燃剤を用いると、物品は0.8 mmの厚さを有する試験片に関して少なくともV-1の等級、通常はV-0の等級を達成することができる。

50

## 【0014】

[0015]ここで、下記において本発明の種々の態様をより詳細に記載する。

## 【0015】

I . 熱可塑性組成物 :

A . ポリアリーレンスルフィド :

[0016]上述したように、熱可塑性組成物は、一般に溶融することなく比較的高い温度に耐えることができる少なくとも1種類のポリアリーレンスルフィドを含む。実際の量は所望の用途によって変化する可能性があるが、1種類又は複数のポリアリーレンスルフィドは、通常は熱可塑性組成物の約30重量%～約95重量%、幾つかの態様においては約35重量%～約90重量%、幾つかの態様においては約40重量%～約80重量%を構成する。1種類又は複数のポリアリーレンスルフィドは、一般に、式：

10

## 【0016】

## 【化1】

$-[(Ar^1)_n-X]_m - [(Ar^2)_i-Y]_j - [(Ar^3)_k-Z]_l - [(Ar^4)_o-W]_p -$

## 【0017】

(式中、

$Ar^1$ 、 $Ar^2$ 、 $Ar^3$ 、及び $Ar^4$ は、独立して、6～18個の炭素原子のアリーレン単位であり；

20

$W$ 、 $X$ 、 $Y$ 、及び $Z$ は、独立して、 $-SO_2-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-C(O)O-$ 、又は1～6個の炭素原子のアルキレン若しくはアルキリデン基から選択される二価の連結基であり、連結基の少なくとも1つは $-S-$ であり；そして

$n$ 、 $m$ 、 $i$ 、 $j$ 、 $k$ 、 $l$ 、 $o$ 、及び $p$ は、独立して、0、1、2、3、若しくは4であり、但しこれらの合計は2以上である)

の繰り返し単位を有する。

## 【0018】

[0017]アリーレン単位の $Ar^1$ 、 $Ar^2$ 、 $Ar^3$ 、及び $Ar^4$ は、選択的に置換又は非置換であってよい。有利なアリーレン単位は、フェニレン、ビフェニレン、ナフチレン、アントラセン、及びフェナントレンである。ポリアリーレンスルフィドは、通常は約30モル%より多く、約50モル%より多く、又は約70モル%より多いアリーレンスルフィド( $-S-$ )単位を含む。例えば、ポリアリーレンスルフィドは、少なくとも約85モル%の、2つの芳香環に直接結合しているスルフィド連結基を含んでいてよい。1つの特定の態様においては、ポリアリーレンスルフィドは、本発明においてその成分としてフェニレンスルフィド構造： $- (C_6H_4-S)_n -$  (式中、 $n$ は1以上の整数である)を含むものとして定義されるポリフェニレンスルフィドである。

30

## 【0019】

[0018]ポリアリーレンスルフィドの製造において用いることができる合成技術は当該技術において一般的に知られている。一例として、ポリアリーレンスルフィドを製造する方法には、ヒドロスルフィドイオンを与える材料(例えばアルカリ金属硫化物)を有機アミド溶媒中でジハロ芳香族化合物と反応させることを含ませることができる。アルカリ金属硫化物は、例えば、硫化リチウム、硫化ナトリウム、硫化カリウム、硫化ルビジウム、硫化セシウム、又はこれらの混合物であってよい。アルカリ金属硫化物が水和物又は水性混合物である場合には、アルカリ金属硫化物を、重合反応の前に脱水操作によって処理することができる。アルカリ金属硫化物はまた、その場で生成させることもできる。更に、少量のアルカリ金属水酸化物を反応中に含ませて、アルカリ金属硫化物と共に非常に少量で存在する可能性があるアルカリ金属ポリスルフィド又はアルカリ金属チオスルフェートのような不純物を除去するか又は(例えばかかる不純物を無害の材料に変化させるために)反応させることができる。

40

## 【0020】

[0019]ジハロ芳香族化合物は、限定なしに、 $o$ -ジハロベンゼン、 $m$ -ジハロベンゼン

50

、 p - ジハロベンゼン、ジハロトルエン、ジハロナフタレン、メトキシ - ジハロベンゼン、ジハロビフェニル、ジハロ安息香酸、ジハロジフェニルエーテル、ジハロジフェニルスルホン、ジハロジフェニルスルホキシド、又はジハロジフェニルケトンであってよい。ジハロ芳香族化合物は、単独か又はその任意の組合せのいずれかで用いることができる。具体的な代表的ジハロ芳香族化合物としては、限定なしに、p - ジクロロベンゼン；m - ジクロロベンゼン；o - ジクロロベンゼン；2 , 5 - ジクロロトルエン；1 , 4 - ジブロベンゼン；1 , 4 - ジクロロナフタレン；1 - メトキシ - 2 , 5 - ジクロロベンゼン；4 , 4' - ジクロロビフェニル；3 , 5 - ジクロロ安息香酸；4 , 4' - ジクロロジフェニルスルホキシド；及び4 , 4' - ジクロロジフェニルケトン；を挙げることができる。ハロゲン原子は、フッ素、塩素、臭素、又はヨウ素であってよく、同じジハロ芳香族化合物中の2つのハロゲン原子は、同一か又は互いに異なる。一態様においては、o - ジクロロベンゼン、m - ジクロロベンゼン、p - ジクロロベンゼン、又はこれらの2以上の化合物の混合物をジハロ芳香族化合物として用いる。当該技術において公知なように、ポリアリーレンスルフィドの末端基を形成するか、或いは重合反応及び/又はポリアリーレンスルフィドの分子量を調節するために、モノハロ化合物（必ずしも芳香族化合物ではない）をジハロ芳香族化合物と組み合わせて用いることもできる。

10

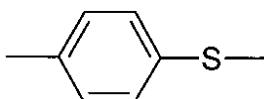
## 【0021】

[0020] 1種類又は複数のポリアリーレンスルフィドはホモポリマー又はコポリマーであってよい。例えば、ジハロ芳香族化合物の選択的組み合わせによって、2以上の異なる単位を含むポリアリーレンスルフィドコポリマーを形成することができる。例えば、p - ジクロロベンゼンをm - ジクロロベンゼン又は4 , 4' - ジクロロジフェニルスルホンと組み合わせて用いる場合には、式：

20

## 【0022】

## 【化2】



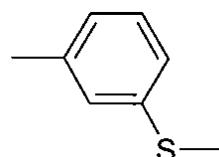
## 【0023】

の構造を有するセグメント、及び式：

30

## 【0024】

## 【化3】



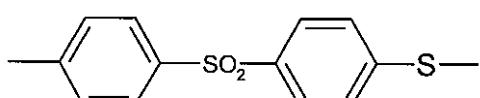
## 【0025】

の構造を有するセグメント、又は式：

40

## 【0026】

## 【化4】



## 【0027】

の構造を有するセグメントを含むポリアリーレンスルフィドコポリマーを形成することができる。

## 【0028】

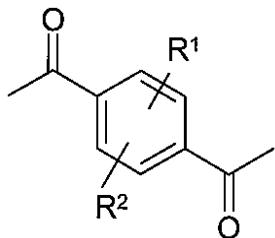
[0021] 他の態様においては、1000 ~ 20,000 g / モルの数平均モル質量Mnを有する第1のセグメントを含むポリアリーレンスルフィドコポリマーを形成することができる。

50

きる。第 1 のセグメントには、式：

【0029】

【化 5】



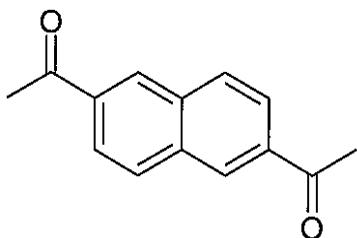
10

【0030】

(式中、基 R<sup>1</sup> 及び R<sup>2</sup> は、互いに独立して、水素、フッ素、塩素、又は臭素原子、或いは 1 ~ 6 個の炭素原子を有する分岐若しくは非分岐のアルキル又はアルコキシ基である) の構造から誘導される第 1 の単位；及び / 又は式：

【0031】

【化 6】



20

【0032】

の構造から誘導される第 2 の単位を含ませることができる。

【0033】

[0022] 第 1 の単位は p - ヒドロキシ安息香酸又はその誘導体の 1 つであってよく、第 2 の単位は 2 - ヒドロキシナフタレン - 6 - カルボン酸から構成することができる。第 2 のセグメントは、式：

【0034】

30

【化 7】



【0035】

(式中、Ar は芳香族基、或いは 1 つより多い縮合芳香族基であり、q は 2 ~ 100、特に 5 ~ 20 の数である) のポリアリーレンスルフィド構造から誘導することができる。基 Ar はフェニレン又はナフチレン基であってよい。一態様においては、第 2 のセグメントは、ポリ (m - チオフェニレン)、ポリ (o - チオフェニレン)、又はポリ (p - チオフェニレン) から誘導することができる。

【0036】

40

[0023] 1 種類又は複数のポリアリーレンスルフィドは、線状、半線状、分岐、又は架橋型であってよい。線状ポリアリーレンスルフィドは、通常は 80 モル % 以上の繰り返し単位： - (Ar - S) - 含む。かかる線状ポリマーはまた少量の分岐単位又は架橋単位を含んでいてもよいが、分岐又は架橋単位の量は、通常はポリアリーレンスルフィドの全モノマー単位の約 1 モル % 未満である。線状ポリアリーレンスルフィドポリマーは、上記に記載の繰り返し単位を含むランダムコポリマー又はブロックコポリマーであってよい。半線状ポリアリーレンスルフィドは、更に、3 つ以上の反応性官能基を有する少量の 1 種類以上のモノマーがポリマー中に導入されている架橋構造又は分岐構造を有していてよい。一例として、半線状ポリアリーレンスルフィドの形成において用いるモノマー成分に、分岐ポリマーの製造において用いることができる分子あたり 2 以上のハロゲン置換基を有する

50

一定量のポリハロ芳香族化合物を含ませることができる。かかるモノマーは、式：R'X<sub>n</sub>（式中、それぞれのXは、塩素、臭素、及びヨウ素から選択され、nは3～6の整数であり、R'は、約4個以下のメチル置換基を有していてよい価数nの多価芳香族基であり、R'中の炭素原子の総数は6～約16の範囲内である）によって表すことができる。半線状ポリアリーレンスルフィドを形成する際に用いることができる分子あたり2個より多いハロゲンで置換されている幾つかのポリハロ芳香族化合物の例としては、1, 2, 3-トリクロロベンゼン、1, 2, 4-トリクロロベンゼン、1, 3-ジクロロ-5-ブロモベンゼン、1, 2, 4-トリヨードベンゼン、1, 2, 3, 5-テトラブロモベンゼン、ヘキサクロロベンゼン、1, 3, 5-トリクロロ-2, 4, 6-トリメチルベンゼン、2, 2', 4, 4'-テトラクロロビフェニル、2, 2', 5, 5'-テトラヨードビフェニル、2, 2', 6, 6'-テトラブロモ-3, 3', 5, 5'-テトラメチルビフェニル、1, 2, 3, 4-テトラクロロナフタレン、1, 2, 4-トリブロモ-6-メチルナフタレン等、及びこれらの混合物が挙げられる。  
10

#### 【0037】

##### B. ジスルフィド化合物：

[0024]上記に示したように、ジスルフィド化合物を熱可塑性組成物中において用いて、溶融加工中にポリアリーレンスルフィドとの連鎖切断反応を起こさせてその全体的な溶融粘度を低下させることができる。ジスルフィド化合物は、通常は、熱可塑性組成物の約0.01重量%～約3重量%、幾つかの態様においては約0.02重量%～約1重量%、幾つかの態様においては約0.05～約0.5重量%を構成する。また、ポリアリーレンスルフィドの量とジスルフィド化合物の量との比は、約1000:1～約10:1、約500:1～約20:1、又は約400:1～約30:1であってよい。好適なジスルフィド化合物は、通常は、次式：  
20



を有するものである。

#### 【0038】

[0025]上式中、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は、同一か又は異なっていてよく、独立して1～約20個の炭素を含む炭化水素基である。例えば、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は、アルキル、シクロアルキル、アリール、又は複素環式基であってよい。幾つかの態様においては、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は、一般に、フェニル、ナフチル、エチル、メチル、プロピル等のような非反応性官能基である。かかる化合物の例としては、ジフェニルジスルフィド、ナフチルジスルフィド、ジメチルジスルフィド、ジエチルジスルフィド、及びジプロピルジスルフィドが挙げられる。R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>はまた、ジスルフィド化合物の1つ又は複数の末端における反応性官能基を含んでいてよい。例えば、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>の少なくとも1つは、末端カルボキシル基、ヒドロキシル基、置換又は非置換アミノ基、ニトロ基などを含んでいてよい。化合物の例としては、限定なしに、2, 2'-ジアミノジフェニルジスルフィド、3, 3'-ジアミノジフェニルジスルフィド、4, 4'-ジアミノジフェニルジスルフィド、ジベンジルジスルフィド、ジチオサリチル酸（又は2, 2'-ジチオ安息香酸）、ジチオグリコール酸、-, -ジチオジ乳酸、-, -ジチオジ乳酸、3, 3'-ジチオジピリジン、4, 4'-ジチオモルホリン、2, 2'-ジチオビス（ベンゾチアゾール）、2, 2'-ジチオビス（ベンズイミダゾール）、2, 2'-ジチオビス（ベンゾオキサゾール）、2-(4'-モルホリノジチオ)ベンゾチアゾール等、並びにこれらの混合物を挙げができる。  
30  
40

#### 【0039】

##### C. 充填剤：

[0026]出発ポリアリーレンスルフィド及びジスルフィド成分に加えて、充填剤を溶融加工する混合物の一成分とすることができる。充填剤は、一般に、熱可塑性組成物の約5重量%～約80重量%、幾つかの態様においては約10重量%～約70重量%、幾つかの態様においては約15重量%～約60重量%の量で混合物中に含ませることができる。上記に示したように、熱可塑性組成物のより低い溶融粘度によって、充填剤の分解を抑止し、  
50

充填剤の寸法を維持し、組成物に優れた強度特性を与えることができると考えられる。

【0040】

[0027]一態様においては、充填剤は纖維充填剤であってよい。纖維は、通常は約0.5mm～約5.0mmの長さのものである。纖維充填剤としては、限定なしにポリマー纖維、ガラス纖維、炭素纖維、金属纖維など、又は複数の纖維タイプの組み合わせなどの1以上の纖維タイプを挙げることができる。一態様においては、纖維はガラス短纖維又はガラス纖維粗紡糸(トウ)であってよい。

【0041】

[0028]纖維の直径は、用いる特定の纖維によって変化してよく、短纖維形態又は連続形態のいずれかで入手できる。纖維は、例えば、約100μm未満、例えば約50μm未満の直径を有していてよい。例えば、纖維は短纖維又は連続纖維であってよく、約5μm～約50μm、例えば約5μm～約15μmの纖維径を有していてよい。

10

【0042】

[0029]纖維長さは変化してよい。一態様においては、纖維は約3mm～約5mmの初期長さを有していてよい。混合物中のジスルフィド化合物と出発ポリアリーレンスルフィドとの組み合わせによる溶融加工条件によって、加える纖維の過度の分解を抑止することができ、その結果、纖維は熱可塑性組成物の溶融加工中においてより少ない摩滅を示すことができる。例えば、溶融加工組成物における最終纖維長さは、約200μm～約1500μm、又は約250μm～約1000μmの範囲にすることができる。

20

【0043】

[0030]纖維は、熱可塑性組成物の溶融加工中において出発ポリアリーレンスルフィドとの混合を促進させることもできるサイジング剤で予め処理することができる。

【0044】

[0031]一態様においては、纖維は高いイールド又は小さいK値を有していてよい。トウはイールド又はK値によって示される。例えば、ガラス纖維トウは、50イールド以上、例えば約115イールド～約1200イールドを有することができる。

30

【0045】

[0032]他の充填剤を代わりに用いるか、或いは纖維充填剤と組み合わせて用いることができる。例えば、熱可塑性組成物中に粒子状充填剤を含ませることができる。一般に、粒子状充填剤は、約750μm未満、例えば約500μm未満、又は約100μm未満の中央粒径を有する任意の粒子状材料を包含することができる。一態様においては、粒子状充填剤は約3μm～約20μmの範囲の中央粒径を有していてよい。更に、粒子状充填剤は公知なように中実又は中空であってよい。粒子状充填剤にはまた、当該技術において公知なように表面処理を含ませることもできる。

40

【0046】

[0033]複数の充填剤、例えば粒子状充填剤及び纖維充填剤を含ませる場合には、充填剤は溶融加工ユニットに一緒に又は別々に加えることができる。例えば、粒子状充填剤を、纖維充填剤を加える前に、ポリアリーレンスルフィドと共に又はその下流で主供給材料に加えることができ、纖維充填剤は粒子状充填剤の添加位置の更に下流で加えることができる。一般に、纖維充填剤は粒子状充填剤のような任意の他の充填剤の下流で加えることができるが、これは必須要件ではない。

【0047】

[0034]用いる場合には、粒子状充填剤は、通常は、熱可塑性組成物の約5重量%～約60重量%、幾つかの態様においては約10重量%～約50重量%、幾つかの態様においては約15重量%～約45重量%を構成する。クレイ鉱物は本発明において用いるのに特に好適な可能性がある。かかるクレイ鉱物の例としては、例えば、タルク( $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ )、ハロイサイト( $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ )、カオリナイト( $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ )、イライト( $(K, H_3O)(Al, Mg, Fe)_2(Si, Al)_4O_{10}[(OH)_2, (H_2O)]$ )、モンモリロナイト( $Na, Ca_{0.3}Al_2Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$ )、バーミキュライト( $(Mg, Fe)_{2-3}Al_2Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$ )、

50

e, Al<sub>3</sub>(Al, Si)<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O)、パリゴルスカイト((Mg, Al)<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)·4(H<sub>2</sub>O))、パイロフィライト(Al<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>)等、並びにこれらの組み合わせが挙げられる。クレイ鉱物の代わりか又はそれに加えて、更に他の無機充填剤を用いることもできる。例えば、ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、マイカ、珪藻土、珪灰石などのような他の好適なシリケート充填剤を用いることもできる。例えば、マイカは本発明において用いるのに特に好適な鉱物である可能性がある。地質学的存在状態における相当な相違を有する幾つかの化学的に異なるマイカ種が存在するが、全て実質的に同じ結晶構造を有する。本明細書において用いる「マイカ」という用語は、モスコバイト(KAl<sub>2</sub>(AlSi<sub>3</sub>)O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>)、バイオタイト(K(Mg, Fe)<sub>3</sub>(AlSi<sub>3</sub>)O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>)、フロゴバイト(KMg<sub>3</sub>(AlSi<sub>3</sub>)O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>)、レピドライト(K(Li, Al)<sub>2~3</sub>(AlSi<sub>3</sub>)O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>)、グローコナイト(K, Na)(Al, Mg, Fe)<sub>2</sub>(Si, Al)<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>)等、並びにこれらの組み合わせのような任意のこれらの種を総称的に包含すると意図される。

10

## 【0048】

## D. 他の添加剤：

[0035]ポリアリーレンスルフィド、ジスルフィド、及び充填剤に加えて、熱可塑性組成物に、その全体的な特性を向上させるのを助ける種々の他の異なる成分を含ませることもできる。例えば、幾つかの態様においては、成核剤を用いて組成物の結晶化特性を更に向上させることができる。かかる成核剤の一例は、ホウ素含有化合物(例えば、窒化ホウ素、四ホウ酸ナトリウム、四ホウ酸カリウム、四ホウ酸カルシウム等)、アルカリ土類金属炭酸塩(例えば、炭酸カルシウムマグネシウム)、酸化物(例えば、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、三酸化アンチモン等)、ケイ酸塩(例えば、タルク、ケイ酸ナトリウム・アルミニウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム等)、アルカリ土類金属の塩(例えば、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム等)などの無機結晶質化合物である。窒化ホウ素(BN)は、本発明の熱可塑性組成物中において用いると特に有益であることが分かった。窒化ホウ素は、種々の異なる結晶形(例えば、h-BN-六方晶、c-BN-立方晶又は閃亜鉛鉱、及びw-BN-ウルツ鉱)で存在し、いずれも一般的に本発明において用いることができる。六方晶の結晶形がその安定性及び柔軟性のために特に好適である。

20

## 【0049】

[0036]組成物の機械特性を向上させるために用いることができる他の好適な添加剤は耐衝撃性改良剤である。好適な耐衝撃性改良剤の例としては、例えば、ポリエポキシド、ポリウレタン、ポリブタジエン、アクリロニトリル-ブタジエン-ステレン、ポリシロキサン等、並びにこれらの混合物を挙げることができる。1つの特定の態様においては、分子あたり少なくとも2つのオキシラン環を含むポリエポキシド改良剤を用いる。ポリエポキシドは、末端エポキシ基、骨格オキシラン単位、及び/又は懸垂エポキシ基を含む線状又は分岐のホモポリマー又はコポリマー(例えば、ランダム、グラフト、ブロック等)であってよい。かかるポリエポキシドを形成するのに用いるモノマーは変化してよい。例えば、1つの特定の態様においては、ポリエポキシド改良剤は少なくとも1つのエポキシ官能性(メタ)アクリルモノマー成分を含む。「(メタ)アクリル」という用語は、アクリル及びメタクリルモノマー、並びにアクリレート及びメタクリレートモノマーのようなその塩又はエステルを包含する。好適なエポキシ官能性(メタ)アクリルモノマーとしては、グリシジルアクリレート及びグリシジルメタクリレートのような1,2-エポキシ基を含むものを挙げることができるが、これらに限定されない。他の好適なエポキシ官能性モノマーとしては、アリルグリシジルエーテル、グリシジルエタクリレート、及びグリシジルイタコネートが挙げられる。

30

## 【0050】

[0037]所望の場合には、所望の溶融粘度を達成するのを助けるために更なるモノマーをポリエポキシド中において用いることもできる。かかるモノマーは変化してよく、例えば

40

50

、エステルモノマー、(メタ)アクリルモノマー、オレフィンモノマー、アミドモノマー等を挙げることができる。例えば、1つの特定の態様においては、ポリエポキシド改良剤に、2～20個の炭素原子、好ましくは2～8個の炭素原子を有するもののような少なくとも1種類の線状又は分岐の-オレフィンモノマーを含ませる。具体例としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン；3-メチル-1-ブテン；3,3-ジメチル-1-ブテン；1-ペンテン；1以上のメチル、エチル、又はプロピル置換基を有する1-ペンテン；1以上のメチル、エチル、又はプロピル置換基を有する1-ヘキセン；1以上のメチル、エチル、又はプロピル置換基を有する1-ヘプテン；1以上のメチル、エチル、又はプロピル置換基を有する1-オクテン；1以上のメチル、エチル、又はプロピル置換基を有する1-ノネン；エチル、メチル、又はジメチル置換1-デセン；1-ドデセン；及びスチレン；が挙げられる。特に望ましい-オレフィンコモノマーはエチレン及びプロピレンである。本発明の1つの特に望ましい態様においては、ポリエポキシド改良剤は、エポキシ官能性(メタ)アクリルモノマー成分及び-オレフィンモノマー成分から形成されるコポリマーである。例えば、ポリエポキシド改良剤はポリ(エチレン-*cis*-グリシジルメタクリレート)であってよい。本発明において用いることができる好適なポリエポキシド改良剤の1つの具体例は、ArkemaからLotader(登録商標)AX8840の名称で商業的に入手できる。Lotader(登録商標)AX8950は、5g/10分のメルトフローレートを有し、8重量%のグリシジルメタクリレートモノマー含量を有する。

10

## 【0051】

[0038]熱可塑性組成物の機械特性を向上させるために用いることができる更に他の好適な添加剤は有機シランカップリング剤である。カップリング剤は、例えば、ビニルアルコキシシラン、エポキシアルコキシシラン、アミノアルコキシシラン、メルカプトアルコキシシラン、及びこれらの組み合わせのような当該技術において公知の任意のアルコキシランカップリング剤であってよい。アミノアルコキシラン化合物は、通常は、式： $R^5-Si-(R^6)_3$ (式中、 $R^5$ は、NH<sub>2</sub>のようなアミノ基；約1～約10個の炭素原子、又は約2～約5個の炭素原子のアミノアルキル、例えばアミノメチル、アミノエチル、アミノプロピル、アミノブチルなど；約2～約10個の炭素原子、又は約2～約5個の炭素原子のアルケン、例えばエチレン、プロピレン、ブチレンなど；及び約2～約10個の炭素原子、又は約2～約5個の炭素原子のアルキン、例えばエチン、プロピン、ブチンなどからなる群から選択され； $R^6$ は、約1～約10原子、又は約2～約5個の炭素原子のアルコキシ基、例えばメトキシ、エトキシ、プロポキシなどである)を有する。一態様においては、 $R^5$ は、アミノメチル、アミノエチル、アミノプロピル、エチレン、エチン、プロピレン、及びプロピンからなる群から選択され、 $R^6$ は、メトキシ基、エトキシ基、及びプロポキシ基からなる群から選択される。他の態様においては、 $R^5$ は、約2～約10個の炭素原子のアルケン、例えばエチレン、プロピレン、ブチレンなど、並びに約2～約10個の炭素原子のアルキン、例えばエチン、プロピン、ブチンなどからなる群から選択され、 $R^6$ は、約1～約10原子のアルコキシ基、例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基などである。また、種々のアミノシランの組み合わせを混合物中に含ませることもできる。

20

## 【0052】

[0039]混合物中に含ませることができるアミノシランカップリング剤の幾つかの代表例としては、アミノプロピルトリエトキシシラン、アミノエチルトリエトキシシラン、アミノプロピルトリメトキシシラン、アミノエチルトリメトキシシラン、エチレントリメトキシシラン、エチレントリエトキシシラン、エチントリメトキシシラン、エチントリエトキシシラン、アミノエチルアミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン又は3-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-メチル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、ビス(3-アミノプロピル)テトラメトキシシラン、ビス(3-アミノプロピル)テトラエトキシジシロキ

30

40

50

サン、及びこれらの組み合わせが挙げられる。アミノシランはまた、アミノアルコキシシラン、例えば - 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エトキシシラン、- アミノプロピルメチルジメトキシシラン、- アミノプロピルメチルジエトキシシラン、N - (- アミノエチル) - - アミノプロピルトリメトキシシラン、N - フェニル - - アミノプロピルトリメトキシシラン、- ジアリルアミノプロピルトリメトキシシラン、及び - ジアリルアミノプロピルトリメトキシシランであってもよい。1つの好適なアミノシランは、Degussa、Sigma Chemical Company、及びAldrich Chemical Companyから入手できる3 - アミノプロピルトリエトキシシランである。

#### 【0053】

[0040]また、実質的に分解することなくポリ(アリーレンスルフィド)の加工条件(通常は約290 ~ 約320)に耐えることができる潤滑剤を、熱可塑性組成物中において用いることもできる。かかる潤滑剤の代表例としては、脂肪酸エステル、その塩、エステル、脂肪酸アミド、有機ホスフェートエステル、及びエンジニアリングプラスチック材料の加工において潤滑剤として通常的に用いられているタイプの炭化水素ワックスが挙げられ、これらの混合物が含まれる。好適な脂肪酸は、通常は、ミリストン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、アラキン酸、モンantan酸、オクタデカン酸、パリナリン酸などのように、約12 ~ 約60個の炭素原子の骨格炭素鎖を有する。好適なエステルとしては、脂肪酸エステル、脂肪アルコールエステル、ワックスエステル、グリセロールエステル、グリコールエステル、及びコンプレックスエステルが挙げられる。脂肪酸アミドとしては、脂肪酸第1級アミド、脂肪酸第2級アミド、メチレン及びエチレンビスアミド、並びにアルカノールアミド、例えば、パルミチン酸アミド、ステアリン酸アミド、オレイン酸アミド、N, N' - エチレンビスステアラミドなどが挙げられる。ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウムなどのような脂肪酸の金属塩；パラフィンワックス、ポリオレフィン及び酸化ポリオレフィンワックス、並びに微結晶質ワックスなどの炭化水素ワックス；も好適である。特に好適な潤滑剤は、ステアリン酸の酸、塩、又はアミド、例えばペンタエリトリトルテトラステアレート、カルシウムステアレート、又はN, N' - エチレンビスステアラミドである。用いる場合には、1種類又は複数の潤滑剤は、通常は、熱可塑性組成物の約0.05重量% ~ 約1.5重量%、幾つかの態様においては約0.1重量% ~ 約0.5重量%を構成する。

#### 【0054】

[0041]組成物中に含ませることができる更に他の添加剤としては、例えば、抗菌剤、顔料、酸化防止剤、安定剤、界面活性剤、ワックス、流動促進剤、固体溶媒、並びに特性及び加工性を向上させるために加える他の材料を挙げることができる。

#### 【0055】

##### I I . 溶融加工：

[0042]ポリアリーレンスルフィド、ジスルフィド、充填剤、及び他の随意的な添加剤を混合する方法は、当該技術において公知なように変化させることができる。例えば、材料は、材料を分散してブレンドする溶融加工装置に同時か又は順々に供給することができる。バッチ及び/又は連続溶融加工技術を用いることができる。例えば、ミキサー/ニーダー、バンパリー-ミキサー、ファレル連続ミキサー、一軸押出機、二軸押出機、ロールミル等を用いて、材料をブレンド及び溶融加工することができる。1つの特に好適な溶融加工装置は、同時回転二軸押出機(例えば、Leistritz同時回転完全噛み合い二軸押出機)である。かかる押出機には供給及び排出口を含ませることができ、高強度分配分散混合を与えることができる。例えば、ポリアリーレンスルフィド、ジスルフィド、及び充填剤を、二軸押出機の同一か又は異なる供給口に供給し、溶融ブレンドして実質的に均一な溶融混合物を形成することができる。溶融ブレンドは、高剪断/加圧及び加熱下で行って十分な分散を確保することができる。例えば、溶融加工は、約50 ~ 約500、幾つかの態様においては約100 ~ 約250の温度で行うことができる。更に、溶融加工中のみかけ剪断速度は、約100秒<sup>-1</sup> ~ 約1,000秒<sup>-1</sup>、幾つかの態様においては約500秒<sup>-1</sup> ~ 約1,500秒<sup>-1</sup>の範囲であってよい。勿論、所望の均一度を達成するた

10

20

30

40

50

めに、溶融加工中の滞留時間（これは処理速度に逆比例する）のような他の変数を制御することもできる。

#### 【0056】

[0043]本発明者らは、それらを一緒に混合する方法に関係なく、熱可塑性組成物は比較的低い溶融粘度を有することができ、このために部品の製造中に成形型のキャビティ中に容易に流入させることができることを発見した。例えば、本組成物は、毛細管流量計によって約310 の温度及び $1200\text{秒}^{-1}$ の剪断速度において測定して、約2500ポイズ以下、幾つかの態様においては約2000ポイズ以下、幾つかの態様においては約400～約1500ポイズの溶融粘度を有することができる。とりわけ、これらの溶融粘度によって、本組成物を非常に小さい寸法を有する部品に容易に射出成形することができるようになることができる。熱可塑性組成物の溶融粘度とは異なり、押出機に供給する出発ポリアリーレンスルフィドの溶融粘度は非常に高くてよい。しかしながら、溶融加工によって、上記に記載したようにして出発ポリアリーレンスルフィドの溶融粘度よりも低くすることができる。熱可塑性組成物の溶融粘度に対する出発ポリアリーレンスルフィドの溶融粘度の比は、約1.25より高く、約2より高く、又は約3より高くすることができる。例えば、出発ポリアリーレンスルフィドの溶融粘度は、ISO試験No. 11443にしたがって $1200\text{秒}^{-1}$ の剪断速度及び310 の温度において測定して約2,500ポイズより高く、約3,000ポイズより高く、又は約3,500ポイズより高くしてよい。

10

#### 【0057】

[0044]本発明者らは、溶融加工中に粘度を減少させる本発明の能力のために、比較的高分子量のポリアリーレンスルフィドを殆ど困難なしに押出機に供給することができることを発見した。例えば、かかる高分子量のポリアリーレンスルフィドは、下記に記載するゲル透過クロマトグラフィーを用いて測定して、約14,000g / モル以上、幾つかの態様においては約15,000g / モル以上、幾つかの態様においては約16,000g / モル～約60,000g / モルの数平均分子量、並びに約35,000g / モル以上、幾つかの態様においては約50,000g / モル以上、幾つかの態様においては約60,000g / モル～約90,000g / モルの重量平均分子量を有していてよい。かかる高分子量のポリマーは、一般に、溶融加工の前及び後の両方において低い塩素含量を有する。例えば、上記したように、熱可塑性組成物は、約1200ppm以下、幾つかの態様においては約900ppm以下、幾つかの態様においては0～約600ppm、幾つかの態様においては約1～約500ppmの塩素含量を有することができる。

20

#### 【0058】

[0045]更に、熱可塑性組成物の結晶化温度（成形前）は、約250 以下、幾つかの態様においては約100 ～約245 、幾つかの態様においては約150 ～約240 にすることができる。また、熱可塑性組成物の溶融温度は、約250 ～約320 、幾つかの態様においては約260 ～約300 の範囲にすることができる。溶融温度及び結晶化温度は、当該技術において周知なようにISO試験No. 11357にしたがって示差走査熱量測定を用いて測定することができる。かかる溶融温度においても、溶融温度に対する荷重撓み温度(DTUL)（短時間耐熱性の指標）の比は、なお比較的高く維持することができる。例えば、この比は、約0.65～約1.00、幾つかの態様においては約0.70～約0.99、幾つかの態様においては約0.80～約0.98の範囲にすることができる。具体的なDTUL値は、例えば、約200 ～約300 、幾つかの態様においては約230 ～約290 、幾つかの態様においては約250 ～約280 の範囲にすることができる。かかる高いDTUL値は、とりわけ、小さい寸法公差を有する部品の製造中にしばしば用いられる高速プロセスを使用することを可能にすることができる。

30

#### 【0059】

[0046]本発明の熱可塑性組成物はまた、優れた機械特性有することも分かった。例えば、本組成物は小さい部品を形成する場合に有用な高い衝撃強さを有することができる。本組成物は、例えば、ISO試験No. 180 (ASTM-D 256方法Aと技術的に同等

40

50

である)にしたがって23において測定して、約2kJ/m<sup>2</sup>より高く、幾つかの態様においては約3~約40kJ/m<sup>2</sup>、幾つかの態様においては約4~約30kJ/m<sup>2</sup>のノッチ付きアイゾッド衝撃強さを有することができる。本組成物の引張及び曲げ機械特性もまた良好である。例えば、本熱可塑性組成物は、約20~約500MPa、幾つかの態様においては約50~約400MPa、幾つかの態様においては約100~約350MPaの引張り強さ;約0.5%以上、幾つかの態様においては約0.6%~約10%、幾つかの態様においては約0.8%~約3.5%の引張破壊歪み;及び/又は約5,000MPa~約25,000MPa、幾つかの態様においては約10,000MPa~約20,000MPaの引張弾性率;を示すことができる。引張特性は、ISO試験No.527(ASTM-D638と技術的に同等である)にしたがって23において測定することができる。本熱可塑性組成物はまた、約20~約500MPa、幾つかの態様においては約50~約400MPa、幾つかの態様においては約100~約350MPaの曲げ強さ;約0.5%以上、幾つかの態様においては約0.6%~約10%、幾つかの態様においては約0.8%~約3.5%の曲げ破壊歪み;及び/又は約5,000MPa~約25,000MPa、幾つかの態様においては約8,000MPa~約22,000MPa、幾つかの態様においては約10,000MPa~約20,000MPaの曲げ弾性率;も示すことができる。曲げ特性は、ISO試験No.178( ASTM-D790と技術的に同等である)にしたがって23において測定することができる。

10

## 【0060】

20

## III.射出成形:

[0047]上記に示したように、本熱可塑性組成物は、ポータブル電子機器のハウジングにおいて用いるために射出成形する。例えば、当該技術において公知なように、射出は2つの主要段階、即ち射出段階及び保持段階で行うことができる。射出段階中においては、成形型キャビティを溶融した熱可塑性組成物で完全に満たす。保持段階は射出段階が完了した後に開始し、保持圧を制御して更なる材料をキャビティ中に充填して、冷却中に起こる体積収縮を補う。ショットが形成されたら、それを次に冷却することができる。冷却が完了したら、成形サイクルを終了し、この時点で成形型を開放し、例えば成形型内の排出ピンを用いて部品を排出する。

30

## 【0061】

[0048]本発明においては、一般に任意の好適な射出成形装置を用いることができる。例えば図1を参照すると、本発明において用いることができる射出成形装置又は用具10の一態様が示されている。この態様においては、装置10は、第1の成形型基部12及び第2の成形型基部14を含み、これらは一緒にになって物品又は部品を画定する成形型キャビティ16を画定する。成形装置10はまた、第1の成形型半部分12の外側の外表面20からスプル-22を通って成形型キャビティ16に伸長している樹脂流路も含む。樹脂流路にはランナー及びゲートも含ませることができ、これらは両方とも単純にする目的のために示していない。熱可塑性組成物は、種々の技術を用いて樹脂流路に供給することができる。例えば、熱可塑性組成物は、(例えばペレットの形態で)回転スクリュー(図示せず)を含む押出機バレルに取り付けられている供給ホッパーに供給することができる。スクリューが回転するにつれてペレットは前方へ移動して圧力及び摩擦を受けて、これによって熱が発生してペレットが溶融する。また、押出機バレルと連通している加熱媒体によって更なる熱を組成物に与えることもできる。また、装置10の閉止位置において成形型キャビティ16を画定する第2の成形型半部分14内に滑動可能に固定されている1以上の排出ピン24を用いることもできる。排出ピン24は周知の形態で操作して、成形装置10の開放位置においてキャビティ16から成形部品を取り出すことができる。また、冷却機構を与えて成形型キャビティ内の樹脂を固化させることもできる。例えば図1においては、成形型基部12及び14はそれぞれ1以上の冷却ライン18を含んでおり、これを通して冷却媒体を流して、溶融した材料を固化させるために成形型基部の表面に所望の成形温度を与える。成形型温度は、約50~約150、幾つかの態様においては約60

40

50

～約140、幾つかの態様においては約70～約130であってよい。

#### 【0062】

[0049]用いる成形技術に関係なく、高い流動性、低い塩素含量、及び良好な機械特性の独特的組み合わせを有する本発明の熱可塑性組成物は、ポータブル電子機器のハウジングにおいて用いる薄い成形部品に特に良く適していることが見出された。例えば、部品は、約100mm以下、幾つかの態様においては約50mm以下、幾つかの態様においては約100μm～約10mm、幾つかの態様においては約200μm～約1mmの厚さを有することができる。

#### 【0063】

[0050]かかる成形部品をその中か又はそのハウジングとして用いることができるポータブル電子機器の例としては、例えば、携帯電話、ポータブルコンピューター（例えば、ラップトップコンピューター、ネットブックコンピューター、タブレットコンピューター等）、腕時計型機器、ヘッドホン及びイヤホン機器、無線通信機能を有するメディアプレイヤー、携帯型コンピューター（時には携帯情報端末とも呼ばれる）、リモートコントローラー、全地球測位システム（GPS）機器、携帯ゲーム機器、カメラモジュール、集積回路（例えばSIMカード）等が挙げられる。無線ポータブル電子機器が特に好適である。かかる機器の例としては、ラップトップコンピューター、又は時には「超軽量型」と呼ばれるタイプの小型のポータブルコンピューターを挙げることができる。1つの好適な配置においては、ポータブル電子機器は携帯型の電子機器であってよい。この機器はまた、複数の従来の機器の機能を合わせた複合型機器であってもよい。複合型機器の例としては、メディアプレイヤーの機能を含む携帯電話、無線通信機能を含むゲーム機器、ゲーム及びeメール機能を含む携帯電話、並びに、eメールを受信し、携帯電話の呼び出しをサポートし、音楽プレイヤーの機能を有し、ウェブ閲覧をサポートする携帯機器が挙げられる。

#### 【0064】

[0051]図2～3を参照すると、ポータブル電子機器100の1つの特定の態様をポータブルコンピューターとして示す。電子機器100は、液晶ダイオード（LCD）ディスプレイ、有機発光ダイオード（OLED）ディスプレイ、プラズマディスプレイ、又は任意の他の好適なディスプレイのようなディスプレイ部材103を含む。示されている態様においては、機器はラップトップコンピューターの形態であり、したがってディスプレイ部材103は基部部材106に回転可能に接続されている。しかしながら、基部部材106は随意的であり、機器がタブレットポータブルコンピューターの形態である場合のような他の態様においては取り除くことができることを理解すべきである。しかしながら、図2～3に示される態様においては、ディスプレイ部材103及び基部部材106は、それぞれ電子機器100の1以上の部品を保護及び/又は支持するためのハウジング（それぞれ86及び88）を含む。ハウジング86は例えばディスプレイスクリーン120を支持することができ、基部部材106には、種々のユーザーインターフェース部品のための空洞部及びインターフェース（例えばキーボード、マウス、及び他の周辺機器への接続手段）を含ませることができる。明白に示してはいないが、機器100にはまた、記憶装置、処理回路、及び入力・出力コンポーネントのような当該技術において公知の回路を含ませることもできる。回路内の無線送受信機回路を用いて、高周波（RF）信号を送信及び受信することができる。同軸通信路及びマイクロストリップ通信路のような通信路を用いて、送受信機回路とアンテナ構造体との間で高周波信号を伝達することができる。通信路を用いて、アンテナ構造体と回路との間で信号を伝達することができる。通信路は、例えばRF送受信機（時にはラジオと呼ばれる）と多周波帯アンテナとの間を接続する同軸ケーブルであってよい。

#### 【0065】

[0052]本発明の成形部品は一般に電子機器100の任意の部分において用いることができるが、それは通常はハウジング86及び/又は88の全部又は一部を形成するために用いる。例えば機器がタブレットポータブルコンピューターである場合には、ハウジング88を存在させないことができ、熱可塑性組成物はハウジング86の全部又は一部を形成す

10

20

30

30

40

50

るために用いることができる。しかしながら、本発明によって達成される独特の特性のために、例えば上記の範囲内の非常に小さい厚さを有するように、1つ又は複数のハウジング或いは1つ又は複数のハウジングの造作物を成形することができる。

### 【実施例】

#### 【0066】

[0053]本発明は以下の実施例を参照してより良好に理解することができる。

#### 【0067】

##### 試験方法：

[0054]分子量：Polymer Labs GPC-220サイズ排除クロマトグラフを用いて試料を分析した。この装置は、DelIコンピューターシステムにインストールしたPrecision Detectorソフトウェアによって制御した。Precision Detectorソフトウェアを用いて光散乱データの分析を行い、Polymer Labs Cirrusソフトウェアを用いて従来のGPC分析を行った。GPC-220は3つのPolymer Labs PLgel 10 μm MIXED-Bカラムを含んでおり、220において1 mL / 分の流速で溶媒としてクロロナフタレンを流した。GPCは3つの検出器：Precision Detector PD2040（静的光散乱）；Viscotek 220示差粘度計；及びPolymer Labs屈折計；を含んでいた。RI信号を用いる分子量及び分子量分布の分析に関しては、1組のポリスチレン標準試料を用いて較正曲線をプロットして装置を較正した。10

#### 【0068】

[0055]溶融粘度：溶融粘度は走査剪断速度粘度として求め、ISO試験No. 11443（ASTM-D3835と技術的に同等である）にしたがって1200秒<sup>-1</sup>の剪断速度及び約310 °Cの温度において、Dynisco 7001毛細管流量計を用いて測定した。流量計オリフィス（ダイ）は、1 mmの直径、20 mmの長さ、20.1のL/D比、及び180°の入口角を有していた。バレルの直径は9.55 mm ± 0.005 mmであり、ロッドの長さは233.4 mmであった。20

#### 【0069】

[0056]引張弾性率、引張応力、及び引張伸び：ISO試験No. 527（ASTM-D638と技術的に同等である）にしたがって引張特性を試験した。80 mmの長さ、10 mmの厚さ、及び4 mmの幅を有する同じ試験片試料について、弾性率及び強度の測定を行った。試験温度は23 °Cであり、試験速度は1又は5 mm / 分であった。

#### 【0070】

[0057]曲げ弾性率、曲げ応力、及び曲げ歪み：ISO試験No. 178（ASTM-D790と技術的に同等である）にしたがって曲げ特性を試験した。この試験は64 mmの支持スパンについて行った。試験は、未切断のISO-3167多目的棒材の中央部分について行った。試験温度は23 °Cであり、試験速度は2 mm / 分であった。30

#### 【0071】

[0058]ノッチ付きアイゾッド衝撃強さ：ISO試験No. 180（ASTM-D256方法Aと技術的に同等である）にしたがってノッチ付きアイゾッド特性を試験した。この試験は、タイプAのノッチを用いて行った。試験片は、一枚歯フライス盤を用いて多目的棒材の中央部分から切り出した。試験温度は23 °Cであった。

#### 【0072】

[0059]荷重撓み温度（DTUL）：ISO試験No. 75-2（ASTM-D648-07と技術的に同等である）にしたがって荷重撓み温度を測定した。80 mmの長さ、10 mmの厚さ、及び4 mmの幅を有する試験片試料を、規定荷重（最大外繊維応力）が1.8 MPaである沿層方向3点曲げ試験にかけた。試験片をシリコーン油浴中に降下させ、0.25 mm（ISO試験No. 75-2に関しては0.32 mm）歪むまで温度を2 °C / 分で上昇させた。40

#### 【0073】

[0060]塩素含量：塩素含量は、Parr Bomb燃焼を用いる元素分析、次にイオンクロマトグラフィーにしたがって測定した。

#### 【0074】

50

[0061] 繊維長さ：出発纖維長さは纖維の供給源から報告された通りであった。最終纖維長さは平均纖維長さとして報告し、走査電子顕微鏡を用いて測定した。

【0075】

実施例1：

[0062] 25mmの直径を有するWerner Pfleiderer ZSK-25同時回転噛み合い二軸押出機内で下表1に示す成分を混合した。

【0076】

【表1-2】

試料No.	1	2	3	4	5	6
Glycolube P	0.3%	0.3%	0.3%	0.3%	0.3%	0.3%
ジフェニルジスルフィド	-	-	0.4%	0.2%	0.2%	
2,2'-ジチオ安息香酸	-	-	-	-	-	0.2%
アミノシラン	-	0.4%	-	0.2%	-	0.2%
メルカプトシラン	-	-	-	-	0.2%	-
Suzoriteマイカ	30%	30%	30%	30%	30%	30%
ガラス纖維(4mm)	20.0%	20.0%	20.0%	20.0%	20.0%	20.0%
Forton 0214(Mn=17,431, Mw=62,230)	49.7%	49.3%	49.3%	49.3%	49.3%	49.3%

10

20

30

【0077】

[0063] 押出したペレットを灰分含量及び粘度に関して試験し、結果を下表2に記載する。

【0078】

【表2】

表 2

試料No.	1	2	3	4	5	6
灰分%	49.86	50.00	49.81	49.71	48.44	48.25
溶融粘度(ポイズ)	2747	3587	764	1160	1342	2434

【0079】

[0064] ペレットをまた、Mannesmann Demag D100 NCIII射出成形機上で射出成形し、下表3に示す幾つかの物理特性に関して試験した。

【0080】

【表3】

表 3

試料 No.	1	2	3	4	5	6
引張弾性率 (MPa)	16237	17176	16936	17740	16182	16542
引張応力 (MPa)	106.00	129.11	114.92	128.19	124.07	122.45
引張伸び (%)	1.24	1.15	1.25	1.22	1.24	1.25
曲げ弾性率, 23°C (MPa)	15996	16562	16915	16778	16372	16752
曲げ応力 (MPa)	173.1	196.8	176.5	192.4	186.4	188.9
曲げ歪み (%)	1.47	1.44	1.33	1.40	1.37	1.37
ノッチ付きアイソッド 衝撃強さ (kJ/m <sup>2</sup> )	4.7	4.5	4.2	4.2	5.2	4.7
1.8MPa における DTUL (°C)	250.7	252.9	265	262.8	266.4	257.4
塩素含量 (ppm)	790	500	550	640	810	920
繊維長さ (mm)	0.20	0.20	0.24	0.22	-	-

## 【0081】

[0065]ジスルフィド添加剤もシラン添加剤も含ませなかつた試料（試料1）においては、熱的及び機械的特性は比較的劣っていた。ジスルフィド添加剤を用いないでシラン添加剤を含ませた場合（試料2）には、試料の溶融粘度が高く、これによってガラス繊維の摩滅（より短い繊維長さ）がもたらされたので、荷重撓み温度は比較的劣っていた。かかる高い溶融粘度は幾つかの用途に関して加工の問題をもたらす可能性がある。ジスルフィド化合物を加えた場合（試料3、4、5、及び6）には、加工のために良好な溶融粘度をお維持しながら荷重撓み温度が向上した。

## 【0082】

実施例2：

[0066] 25 mm の直径を有するWerner Pfleiderer ZSK-25 同時回転噛み合い二軸押出機内で下表4に示す成分を混合した。

## 【0083】

## 【表4】

表 4

試料 No.	7	8
Glycolube P	0.3%	0.3%
ジフェニルジスルフィド	-	0.2%
アミノシランカップリング剤	0.4%	0.4%
ガラス繊維 (4 mm)	40%	40%
Fortron 0205 (Mn=16,155, Mw=58,228)	59.3%	-
Forton 0214 (Mn=17,431, Mw=62,230)	-	59.1%

## 【0084】

[0067] 押出されたペレットを灰分含量及び溶融粘度に関して試験し、結果を表5にまとめる。

## 【0085】

10

20

30

40

## 【表5】

表 5

試料 No.	7	8
灰分%	40.81	40.57
溶融粘度	2592	2537

## 【0086】

[0068] ペレットをまた、Mannesmann Demag D100 NCIII射出成形機上で射出成形し、下表6に示す幾つかの物理特性に関して試験した。

10

## 【0087】

## 【表6】

表 6

試料 No.	7	8
引張弾性率 (MPa)	15736	15233
引張応力 (MPa)	194	199
引張伸び (%)	1.58	1.90
曲げ弾性率, 23°C (MPa)	14625	14254
曲げ応力 (MPa)	278	285
曲げ歪み (%)	2.01	2.21
ノッチ付きアイソッド衝撃強さ (kJ/m <sup>2</sup> )	9.8	9.3
塩素含量 (ppm)	1400	680

## 【0088】

[0069] 表6において分かるように、ジスルフィドを含ませると良好な機械特性、及び低分子量ポリアリーレンスルフィドから形成される試料よりも低い塩素含量を有する試料が与えられた。

20

## 【0089】

30

## 実施例3:

[0070] 25mmの直径を有するWerner Pfleiderer ZSK-25同時回転噛み合い二軸押出機内で下表7に示す成分を混合した。

## 【0090】

## 【表7】

表 7

試料 No.	9	10	11
Glycolube P	0.3%	0.3%	0.3%
2,2'-ジチオ安息香酸	-	0.3%	-
ジフェニルジスルフィド	-	-	0.3%
Lotador Ax-8840 EGMA コポリマー	8%	8%	8%
ガラス繊維	30%	30%	30%
Fortron 0202 (Mn=16,090, Mw=35,870)	61.7%	-	-
Forton 0214 (Mn=17,431, Mw=62,230)	-	61.4%	61.4%
合計	100%	100%	100%

40

## 【0091】

[0071] 押出されたペレットを灰分含量及び溶融粘度に関して試験し、結果を表8にまと

50

める。

【0092】

【表8】

表 8

試料 No.	9	10	11
灰分%	30.34	30.21	30.31
溶融粘度	1094	2746	2228

【0093】

10

[0072]ペレットをまた、Mannesmann Demag D100 NCIII射出成形機上で射出成形し、下表9に示す幾つかの物理特性に関して試験した。

【0094】

【表9】

表 9

特性	009	010	011
引張弾性率 (MPa)	9800	9550	9463
引張応力 (MPa)	137.00	137.00	124.00
引張伸び (%)	1.90	2.28	1.80
曲げ弾性率, 23°C (MPa)	9000	8857.00	9083.00
曲げ応力 (MPa)	200.00	201.00	172.00
曲げ歪み (%)	2.49	2.59	2.12
ノッチ付きアイソッド衝撃強さ (kJ/m <sup>2</sup> )	10 ± 0.4	10.90 ± 0.90	9.70 ± 0.50
塩素含量 (ppm)	1500	570	920

【0095】

30

[0073]ジスルフィド添加剤をガラス充填配合物中に加えると、衝撃強さ及び引張伸びの両方において向上が示された。官能性ジスルフィドと耐衝撃性改良剤との間の架橋反応が溶融粘度の上昇の一因となったが、溶融粘度はなお溶融加工のために好適であった。

【0096】

[0074]本発明のこれら及び他の修正及び変更は、本発明の精神及び範囲から逸脱することなく当業者によって実施することができる。更に、種々の態様の幾つかの形態は全体的又は部分的に交換することができることを理解すべきである。更に、当業者であれば、上記の記載は例示のみの目的であり、特許請求の範囲において更に記載される発明を限定することは意図しないことを認識するであろう。

【図1】

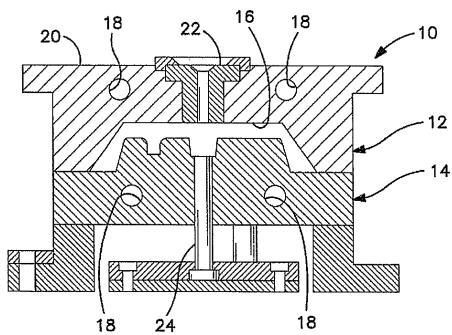


FIG. 1

【図2】

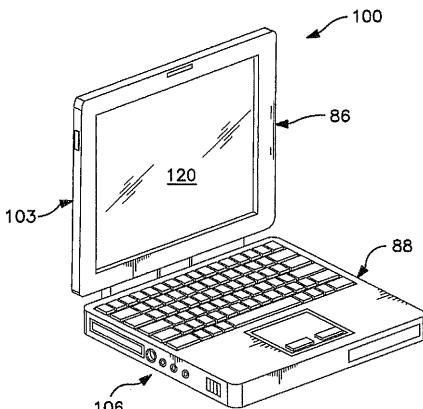


FIG. 2

【図3】

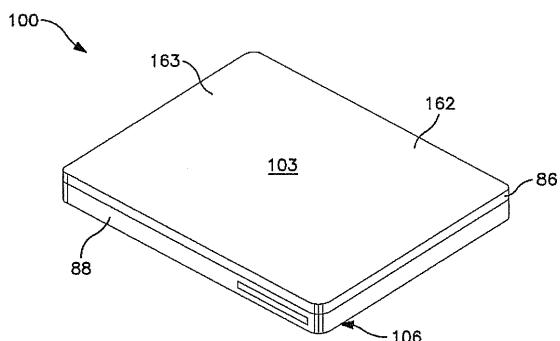


FIG. 3

---

フロントページの続き

(72)発明者 ルオ , ロン

アメリカ合衆国ケンタッキー州 4 1 0 4 2 , フローレンス , チャールストン・コート 1 6 1 9

(72)発明者 チャオ , シヌー

アメリカ合衆国オハイオ州 4 5 2 4 3 , シンシナティ , ケンウッド・ロード 6 5 8 5

(72)発明者 フエン , ケー

アメリカ合衆国オハイオ州 4 5 2 4 3 , シンシナティ , クリンステッド・コート 7 2 2 6

F ターム(参考) 4E360 AA02 ED22 EE02 GA11 GB26 GB46 GC08

4F206 AA34 AB07 AB08 AB11 AB16 AB17 AB25 AH42 AR15 JA07

JL02