

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2019年10月31日(31.10.2019)



(10) 国際公開番号

WO 2019/208709 A1

(51) 国際特許分類:

C08L 81/02 (2006.01) C08K 7/04 (2006.01)
C08K 3/00 (2018.01) B29C 45/14 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/017677

(22) 国際出願日: 2019年4月25日(25.04.2019)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2018-086943 2018年4月27日(27.04.2018) JP

(71) 出願人: ポリプラスチック株式会社 (POLYPLASTICS CO., LTD.) [JP/JP];
〒1088280 東京都港区港南二丁目1番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 大西 克平 (OHNISHI Katsukei);
〒4168533 静岡県富士市宮島973番地 ポリプラスチック株式会社内 Shizuoka (JP).
金塚 竜也 (KANESUKA Tatsuya); 〒4168533 静

岡県富士市宮島973番地 ポリプラスチック株式会社内 Shizuoka (JP).

(74) 代理人: 園田・小林特許業務法人 (SONODA & KOBAYASHI INTELLECTUAL PROPERTY LAW); 〒1630434 東京都新宿区西新宿二丁目1番1号 新宿三井ビル34階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS,

(54) Title: POLYARYLENE SULFIDE-BASED RESIN COMPOSITION AND INSERT-MOLDED PRODUCT

(54) 発明の名称: ポリアリーレンサルファイド系樹脂組成物及びインサート成形品

(57) Abstract: [Problem] To provide: a polyarylene sulfide-based resin composition having excellent heat shock resistance, low-warpage, and fluidity; and an insert-molded product using the polyarylene sulfide-based resin composition. [Solution] The present invention provides a polyarylene sulfide-based resin composition containing polyarylene sulfide-based resin A, fibrous inorganic filler B1 having an aspect ratio, i.e., the ratio of the major axis to the minor axis in a cross section perpendicular to the longitudinal direction, of at least 3.0, non-fibrous inorganic filler B2, and olefin-based copolymers C and D each having a predetermined structural unit, wherein the mass ratio B1/B2 of fibrous inorganic filler B1 to non-fibrous inorganic filler B2 is greater than 1.0, the content of fibrous inorganic filler B3 having a longitudinal aspect ratio of 2.0 or less is 50 part by mass or less with respect to 100 parts by mass of polyarylene sulfide-based resin A, and the contents of olefin-based copolymers C and D are respectively at least 3 parts by mass and less than 19 parts by mass, and 3-30 parts by mass with respect to 100 parts by mass of polyarylene sulfide-based resin A.

(57) 要約: 【課題】耐ヒートショック性、低反り性及び流動性が優れるポリアリーレンサルファイド系樹脂組成物及びその樹脂組成物を用いたインサート成形品を提供する。【解決手段】ポリアリーレンサルファイド系樹脂A、長手方向に直角な断面の長径と短径との比である異径比が3.0以上である繊維状無機充填剤B1、非繊維状無機充填剤B2、所定の構成単位をそれぞれ有するオレフィン系共重合体C、Dを含有し、繊維状無機充填剤B1と非繊維状無機充填剤B2との質量比B1/B2が1.0を超え、長異径比が2.0以下である繊維状無機充填剤B3の含有量がポリアリーレンサルファイド系樹脂A100質量部に対して50質量部以下であり、オレフィン系共重合体C、Dの含有量が、ポリアリーレンサルファイド系樹脂A100質量部に対してそれぞれ3質量部以上19質量部未満、3質量部以上30質量部以下である、ポリアリーレンサルファイド系樹脂組成物とする。

MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：

ポリアリーレンサルファイド系樹脂組成物及びインサート成形品

技術分野

[0001] 本発明は、ポリアリーレンサルファイド系樹脂組成物及びインサート成形品に関する。

背景技術

[0002] インサート成形品は、金属や無機固体物等からなるインサート部材と熱可塑性樹脂組成物からなる樹脂部材とを一体的に成形した成形品であり、自動車部品や電気電子部品、OA機器部品等の広い分野に応用されている。しかし、インサート成形品を構成する金属等と熱可塑性樹脂組成物とは、温度変化による熱膨張率や収縮率が大きく異なるため、使用中の温度変化でインサート成形品が破壊してしまう場合がある。そのため、インサート成形品には、高低温衝撃性（耐ヒートショック性）が求められている。

[0003] ポリアリーレンサルファイド系樹脂は、熱可塑性樹脂の中では比較的耐ヒートショック性が優れている樹脂として知られている。しかし、ポリアリーレンサルファイド系樹脂は、靱性に乏しく脆弱であるため、例えばハイブリッド電気自動車（HEV）に用いられるパワーモジュールやリアクトル等の部品のように、インサート部材の構造が複雑でありかつ樹脂部材が肉厚変化の大きい部分を有する場合や、自動車のエンジン回りの部品のように、使用される環境の高低温度変化が大きい場合は、耐ヒートショック性が低下してしまう場合がある。これらの問題を解決する方法として、ポリアリーレンサルファイド系樹脂に扁平な断面形状を有する繊維状の充填剤を配合する技術がある（特許文献1）。

[0004] また、ポリアリーレンサルファイド系樹脂は、結晶性樹脂であるため、冷却過程における樹脂の収縮率が樹脂の流動方向とその直角方向とで異なる、いわゆる収縮率の異方性を有している。こうした収縮率の異方性によって、

得られるインサート成形品に反りやひけが生じて寸法精度が低下する場合がある。ひけの発生を抑制する方法として、特定のNa含有量で、かつレジンのpHが特定の範囲である実質的に直鎖状のポリアリーレンサルファイド樹脂に、扁平な断面形状を有する繊維状強化剤を配合する技術がある（特許文献2）。

特許文献1：特開2005-161693号公報

特許文献2：特開2006-328291号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0005] 本発明は、耐ヒートショック性、低反り性及び流動性が優れるポリアリーレンサルファイド系樹脂組成物及びその樹脂組成物を用いたインサート成形品を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

- [0006] 本発明者は研究の過程で、ポリアリーレンサルファイド系樹脂にオレフィン系共重合体と共に配合する無機充填剤として、所定の異径比を有する繊維状無機充填剤と非繊維状無機充填剤とを所定の割合で組み合わせて配合することによって、樹脂組成物を耐ヒートショック性が低下しやすい構造を有するインサート成形品の樹脂部材に用いた場合でも、より優れた耐ヒートショック性を達成でき、さらに低反り性も両立できることを見出した。加えて、樹脂組成物に含まれる無機充填剤の種類や組み合わせによっては樹脂の流動性が低下することにより成形性が低下する場合があるが、本発明者が見出した無機充填剤の配合では、所定の組成を有する複数のエラストマーを組み合わせることで、樹脂の流動性が低下することを抑制しつつ優れた耐ヒートショック性を達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。
- [0007] すなわち、本発明に係るポリアリーレンサルファイド系樹脂組成物は、ポリアリーレンサルファイド系樹脂A、無機充填剤B、オレフィン系共重合体C、及びオレフィン系共重合体Dを含有し、無機充填剤Bが、長手方向に直角な断面の長径と短径との比である異径比が3.0以上である繊維状無機充

填剤 B 1 と、非繊維状無機充填剤 B 2 と、を含有し、繊維状無機充填剤 B 1 と非繊維状無機充填剤 B 2 との質量比 B 1 / B 2 が 1.0 を超え、長手方向に直角な断面の長径と短径との比である異径比が 2.0 以下である繊維状無機充填剤 B 3 の含有量がポリアリーレンサルファイド系樹脂 A 100 質量部に対して 50 質量部以下であり、オレフィン系共重合体 C が、 α -オレフィン由来の構成単位と α , β -不飽和酸のグリシジルエステル由来の構成単位とを含有し、オレフィン系共重合体 D が、エチレン・ α -オレフィン系共重合体 D 1 及び α -オレフィン由来の構成単位と α , β -不飽和カルボン酸アルキルエステル由来の構成単位とを含有するオレフィン系共重合体 D 2 となる群から選択される少なくとも 1 種のオレフィン系共重合体を含有し、オレフィン系共重合体 C の含有量が、ポリアリーレンサルファイド系樹脂 A 100 質量部に対して 3 質量部以上 19 質量部未満であり、オレフィン系共重合体 D の含有量が、ポリアリーレンサルファイド系樹脂 A 100 質量部に対し合計して 3 質量部以上 30 質量部以下であることを特徴とする。

[0008] 本発明において、繊維状無機充填剤 B 1 の含有量が、ポリアリーレンサルファイド系樹脂 A 100 質量部に対して 30 質量部以上 110 質量部以下であることが好ましい。また、非繊維状無機充填剤 B 2 の含有量が、ポリアリーレンサルファイド系樹脂 A 100 質量部に対して 20 質量部以上 65 質量部以下であることが好ましい。無機充填剤 B の総含有量が、ポリアリーレンサルファイド系樹脂 A 100 質量部に対して 70 質量部以上 220 質量部以下であることが好ましい。

[0009] 本発明において、非繊維状無機充填剤 B 2 の平均粒子径が $10\ \mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。また、非繊維状無機充填剤 B 2 が粉粒状無機充填剤を含むことが好ましい。粉粒状無機充填剤は、炭酸カルシウム及びガラスビーズのいずれか又は両方を含むことが好ましい。本発明において、樹脂組成物中の繊維状無機充填剤 B 3 の含有量が 5 質量%以下であることが好ましい。

[0010] 本発明に係るインサート成形品は、金属、合金又は無機固体物を用いて形成されたインサート部材と、インサート部材の表面の少なくとも一部を覆う

樹脂部材とを有し、樹脂部材が上記のポリアリーレンサルファイド系樹脂組成物を用いて形成されたことを特徴とする。

[0011] 本発明において、樹脂部材が、前記樹脂組成物の流動末端同士が接合したウェルド部、及び膨張収縮により発生する応力が集中する応力集中部のいずれか又は両方を有し、ウェルド部及び／又は応力集中部の少なくとも一部の領域の厚さが2 mm以下であるように構成することができる。

発明の効果

[0012] 本発明によれば、耐ヒートショック性、低反り性及び流動性が優れるポリアリーレンサルファイド系樹脂組成物及びその樹脂組成物を用いたインサート成形品を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]耐ヒートショック性試験で用いた試験片（インサート成形品）を模式的に示す図であって、（a）は斜視図であり、（b）は平面図である。

[図2]図1に示すインサート成形品のインサート部材を示す図であって、（a）は斜視図であり、（b）は鋭角形状部分の拡大平面図である。

[図3]図1に示す試験片の寸法（mm）についての説明図であって、（a）は平面図、（b）は側面図である。

[図4]低反り性の測定位置についての説明図である。

発明を実施するための形態

[0014] 以下、本発明の一実施形態について詳細に説明する。本発明は、以下の実施形態に限定されるものではなく、本発明の効果を阻害しない範囲で適宜変更を加えて実施することができる。

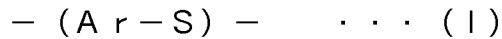
[0015] [ポリアリーレンサルファイド系樹脂組成物]

ポリアリーレンサルファイド系樹脂組成物（以下、単に「樹脂組成物」ともいう。）は、ポリアリーレンサルファイド系樹脂を主成分とする樹脂を含む樹脂組成物である。「主成分とする」とは、樹脂成分中、80質量%以上、85質量%以上、90質量%以上であることを意味する。本実施形態に係る樹脂組成物は、ポリアリーレンサルファイド系樹脂A、繊維状無機充填剤

B 1、非繊維状無機充填剤 B 2、オレフィン系共重合体 C 及びオレフィン系共重合体 D を含有する。

[0016] (ポリアリーレンサルファイド系樹脂 A)

ポリアリーレンサルファイド系樹脂 A は、以下の一般式 (1) で示される繰り返し単位を有する樹脂である。



(但し、 A_r は、アリーレン基を示す。)

[0017] アリーレン基は、特に限定されないが、例えば、p-フェニレン基、m-フェニレン基、o-フェニレン基、置換フェニレン基、p, p'-ジフェニレンスルホン基、p, p'-ビフェニレン基、p, p'-ジフェニレンエーテル基、p, p'-ジフェニレンカルボニル基、ナフタレン基等を挙げることができる。ポリアリーレンサルファイド系樹脂 A は、上記一般式 (1) で示される繰り返し単位の中で、同一の繰り返し単位を用いたホモポリマーの他、用途によっては異種の繰り返し単位を含むコポリマーとすることができる。

[0018] ホモポリマーとしては、アリーレン基として p-フェニレン基を有する、p-フェニレンサルファイド基を繰り返し単位とするものが好ましい。p-フェニレンサルファイド基を繰り返し単位とするホモポリマーは、極めて高い耐熱性を持ち、広範な温度領域で高強度、高剛性、さらに高い寸法安定性を示すからである。このようなホモポリマーを用いることで非常に優れた物性を備える成形品を得ることができる。

[0019] コポリマーとしては、上記のアリーレン基を含むアリーレンサルファイド基の中で異なる 2 種以上のアリーレンサルファイド基の組み合わせが使用できる。これらの中では、p-フェニレンサルファイド基と m-フェニレンサルファイド基とを含む組み合わせが、耐熱性、成形性、機械的特性等の高い物性を備える成形品を得るという観点から好ましい。p-フェニレンサルファイド基を 70 mol% 以上含むポリマーがより好ましく、80 mol% 以上含むポリマーがさらに好ましい。なお、フェニレンサルファイド基を有す

るポリアリーレンサルファイド系樹脂Aは、ポリフェニレンサルファイド樹脂（PPS樹脂）である。

[0020] ポリアリーレンサルファイド系樹脂Aは、一般にその製造方法により、実質的に線状で分岐や架橋構造を有しない分子構造のものと、分岐や架橋を有する構造のものが知られているが、本実施形態においてはそのいずれのタイプのものについても有効である。

[0021] ポリアリーレンサルファイド系樹脂Aの溶融粘度は、310℃及びせん断速度1216 s^{-1} で測定した溶融粘度が、5 Pa·s以上50 Pa·s以下であることが好ましく、7 Pa·s以上40 Pa·s以下であることがより好ましい。溶融粘度が5 Pa·s以上50 Pa·s以下の場合、優れた耐ヒートショック性及び良好な流動性を維持することができる。

[0022] ポリアリーレンサルファイド系樹脂Aの製造方法は、特に限定されず、従来公知の製造方法によって製造することができる。例えば、低分子量のポリアリーレンサルファイド系樹脂Aを合成後、公知の重合助剤の存在下で、高温下で重合して高分子量化することでポリアリーレンサルファイド系樹脂Aを製造することができる。

[0023] （繊維状無機充填剤B1）

「繊維状」とは、異径比が1以上10以下、かつ、平均繊維長（カット長）が0.01～3mmの形状をいい、後述する「板状」（異径比が10より大きく、かつアスペクト比が1以上500以下の形状）、「粉粒状」（異径比が1以上10以下、かつ、アスペクト比が1以上2以下）とは区別される。なお、「異径比」とは、長手方向に直角な断面の長径と短径との比であり、詳しくは「長手方向に直角の断面の長径（断面の最長の直線距離）／当該断面の短径（長径と直角方向の最長の直線距離）」である。「アスペクト比」とは、「長手方向の最長の直線距離／長手方向に直角の断面の短径（当該断面における最長距離の直線と直角方向の最長の直線距離）」である。これらの形状は、いずれも初期形状（溶融混練前の形状）である。異径比及びアスペクト比は、いずれも、走査型電子顕微鏡及び画像処理ソフトを用いて算

出することができる。また、平均繊維長（カット長）はメーカー値（メーカーがカタログなどにおいて公表している数値）を採用することができる。

[0024] 本実施形態では、繊維状無機充填剤 B 1 は、異径比が 3.0 以上であり、好ましくは、3.5 以上、より好ましくは、3.8 以上である。異径比の上限値は、10.0 以下であり、好ましくは、8.0 以下であり、より好ましくは、6.0 以下である。このような異径比を有する繊維状無機充填剤 B 1 を含有することで、インサート成形品の成形収縮率及び線膨張係数の異方性を低下させ、耐ヒートショック性及び機械的物性を向上させることができる。

[0025] 繊維状無機充填剤 B 1 の材料としては、ガラス繊維、カーボン繊維、酸化亜鉛繊維、酸化チタン繊維、ウォラストナイト、シリカ繊維、シリカーアルミナ繊維、ジルコニア繊維、窒化硼素繊維、窒化ケイ素繊維、硼素繊維、チタン酸カリ繊維、等の鉱物繊維、ステンレス繊維、アルミニウム繊維、チタン繊維、銅繊維、真鍮繊維等の金属繊維状物質等が挙げられ、これらを 1 種又は 2 種以上用いることができる。中でも、ガラス繊維、カーボン繊維が好ましい。

[0026] 繊維状無機充填剤 B 1 としては、例えば、長手方向に直角な断面形状が、長円形、楕円形、半円、まゆ形、矩形又はこれらの類似形である繊維状の無機充填剤を挙げることができる。なお、「まゆ形」は、長円形の長手方向の中央付近が内側に窪んだ形状である。

[0027] 繊維状無機充填剤 B 1 の断面積は、製造しやすさ及び非繊維状無機充填剤 B 2 との組み合わせの効果をより高める点で、 $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-3} \text{ mm}^2$ であることが好ましく、 $1 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-4} \text{ mm}^2$ であることがより好ましい。「断面積」は、走査型電子顕微鏡及び画像処理ソフトを用いて測定した繊維状無機充填剤 B 1 の断面の最長の直線距離を長径とし、最短の直線距離を短径とした場合に、長径と短径とを乗じた値にさらに円周率 π を乗じた値とすることができる。

また、樹脂組成物の比重を軽くする等の目的で、繊維状無機充填剤 B 1 と

して中空の繊維を使用することも可能である。

[0028] 繊維状無機充填剤 B 1 は、一般的に知られているエポキシ系化合物、イソシアネート系化合物、シラン系化合物、チタネート系化合物、脂肪酸等の各種表面処理剤により表面処理されていてもよい。表面処理により、ポリアリーレンサルファイド系樹脂 A との密着性を向上させることができる。表面処理剤は、材料調製の前に予め繊維状無機充填剤 B 1 に適用して表面処理又は収束処理を施しておくか、または材料調製の際に同時に添加してもよい。

[0029] 繊維状無機充填剤 B 1 の含有量は、ポリアリーレンサルファイド系樹脂 A 100 質量部に対して 20 質量部以上であることが好ましく、非繊維状無機充填剤 B 2 との組み合わせの効果をより高めて耐ヒートショック性をより向上させ、また、さらに低反り性を同時に達成することができる点で、ポリアリーレンサルファイド系樹脂 A 100 質量部に対して 30 質量部以上であることがより好ましく、さらに好ましくは 35 質量部以上、110 質量部以下、又は 105 質量部以下である。

[0030] (非繊維状無機充填剤 B 2)

非繊維状無機充填剤 B 2 としては、粉粒状無機充填剤、板状無機充填剤等を挙げることができる。粉粒状無機充填剤としては、カーボンブラック、シリカ、石英粉末、ガラスビーズ、ガラス粉、タルク（粒状）、ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、珪藻土等のケイ酸塩、酸化鉄、酸化チタン、酸化亜鉛、アルミナ等の金属酸化物、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等の金属炭酸塩、硫酸カルシウム、硫酸バリウム等の金属硫酸塩、その他炭化ケイ素、窒化ケイ素、窒化硼素、各種金属粉末等を挙げることができる。板状無機充填剤としては、例えば、ガラスフレーク、タルク（板状）、マイカ、カオリン、クレイ、アルミナ、各種の金属箔等を挙げることができる。

[0031] 上記のうち、粉粒状無機充填剤から選ばれる 1 種又は 2 種以上を含有することが好ましく、炭酸カルシウム又はガラスビーズを含有することがより好ましい。粉粒状無機充填剤の含有量は、非繊維状無機充填剤 B 2 中に 50 質量%以上、又は 90 質量%以上とすることが好ましい。粉粒状無機充填剤の

含有量を上記範囲にすることで、繊維状無機充填剤 B 1 及び非繊維状無機充填剤 B 2 の組み合わせによる耐ヒートショック性の向上効果をより高めることができる。非繊維状無機充填剤 B 2 は、炭酸カルシウム及び／又はガラスビーズであるように構成してもよい。

[0032] 非繊維状無機充填剤 B 2 の平均粒子径（50% d）は、機械的強度や耐ヒートショック性をより向上させる点で、粉粒状充填剤は、初期形状（溶融混練前の形状）において、10 μ m 以上であることが好ましく、12 μ m 以上であることがより好ましく、15 μ m 以上であることがさらに好ましい。また上限値は、50 μ m 以下であることが好ましく、45 μ m 以下であることがより好ましく、40 μ m 以下であることがより好ましい。板状充填剤は、初期形状（溶融混練前の形状）において、10 μ m 以上、1000 μ m 以下であることが好ましく、15 μ m 以上、900 μ m 以下であることがより好ましく、20 μ m 以上、800 μ m 以下であることが特に好ましい。なお、平均粒子径（50% d）とは、レーザー回折・散乱法により測定した粒度分布における積算値50%のメジアン径を意味する。

[0033] 非繊維状無機充填剤 B 2 の含有量は、ポリアリーレンサルファイド系樹脂 A 100 質量部に対して10質量部以上であることが好ましく、機械的強度や耐ヒートショック性をより向上させる点で、ポリアリーレンサルファイド系樹脂 A 100 質量部に対して、20質量部以上であることがより好ましい。非繊維状無機充填剤 B 2 の配合量の上限値は、機械的物性が低下することを抑制する点で、ポリアリーレンサルファイド系樹脂 A 100 質量部に対して65質量部以下とすることが好ましく、より好ましくは60質量部以下である。

[0034] 繊維状無機充填剤 B 1 と非繊維状無機充填剤 B 2 との質量比 B 1 / B 2 は、1.0を超え、好ましくは1.2以上、4.0以下である。質量比 B 1 / B 2 が1.0を超える場合に、樹脂組成物を耐ヒートショック性が低下しやすい構造を有するインサート成形品に用いた場合でも、優れた耐ヒートショック性と優れた低反り性を同時に達成することができる。

[0035] 繊維状無機充填剤 B 1 及び非繊維状無機充填剤 B 2 の総含有量は、ポリアリーレンサルファイド樹脂 A 100 質量部に対して 50 質量部以上であることが好ましく、ポリアリーレンサルファイド系樹脂 A の特性を維持しながら上記無機充填剤 B 1, B 2 の組み合わせによる作用を発揮させる点で、ポリアリーレンサルファイド樹脂 A 100 質量部に対して 70 質量部以上 220 質量部以下であることがより好ましく、さらに好ましくは、80 質量部以上 200 質量部以下であり、特に好ましくは 90 質量部以上 180 質量部以下である。

[0036] (繊維状無機充填剤 B 3)

樹脂組成物は、異径比が 2.0 以下である繊維状無機充填剤 B 3 の含有量がポリアリーレンサルファイド系樹脂 A 100 質量部に対して 50 質量部以下である。繊維状無機充填剤 B 3 の含有量は、30 質量部以下、又は 10 質量部未満とすることもできる。繊維状無機充填剤 B 3 の含有量を 50 質量部以下に抑えることで、インサート成形品の成形収縮率及び線膨張係数の異方性をより低下させることができ、その結果耐ヒートショック性をより高めることができる。繊維状無機充填剤 B 3 の含有量は、少ない方が好ましく、樹脂組成物中に 5 質量%以下であることがより好ましく、さらに好ましくは 4 質量%以下である。樹脂組成物は、繊維状無機充填剤 B 3 を実質的に含まないように構成することもできる。「実質的に含まない」とは、不可避免的不純物として含有していてもよいことを意味している。繊維状無機充填剤 B 3 としては、例えば、長手方向に直角な断面形状が、円形又は略円形である一般的な繊維状の無機充填剤を挙げることができる。繊維状無機充填剤 B 3 の材料としては、例えば、上記した繊維状無機充填剤 B 1 の材料と同様のものを挙げることができる。すなわち、繊維状無機充填剤 B 1 で例示した材料から選択され、かつ異径比が 2.0 以下であるものを用いることができる。

[0037] 無機充填剤 B の総含有量は、ポリアリーレンサルファイド樹脂 A 100 質量部に対して 50 質量部以上であることが好ましく、70 質量部以上 220 質量部以下であることがより好ましく、さらに好ましくは 80 質量部以上 2

00質量部以下であり、特に好ましくは90質量部以上180質量部以下である。

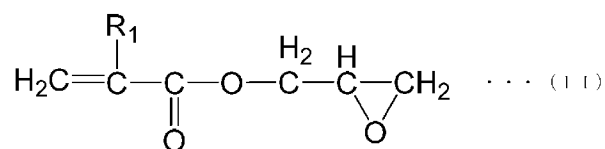
[0038] (オレフィン系共重合体C)

オレフィン系共重合体Cは、共重合成分として α -オレフィン由来の構成単位と α , β -不飽和酸のグリシジルエステル由来の構成単位とを含有する。こうしたオレフィン系共重合体Cを含有するので、インサート成形品の耐ヒートショック性を著しく高めることができる。オレフィン系共重合体Cは、中でも、さらに(メタ)アクリル酸エステル由来の構成単位を含有するオレフィン系共重合体であることが好ましい。オレフィン系共重合体は、1種単独で又は2種以上組み合わせて使用することができる。なお、以下、(メタ)アクリル酸エステルを(メタ)アクリレートともいう。例えば、(メタ)アクリル酸グリシジルエステルをグリシジル(メタ)アクリレートともいう。また、本明細書において、「(メタ)アクリル酸」は、アクリル酸とメタクリル酸との両方を意味し、「(メタ)アクリレート」は、アクリレートとメタクリレートとの両方を意味する。

[0039] α -オレフィンとしては、特に限定されないが、例えば、エチレン、プロピレン、ブチレン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン等を挙げることができる。中でも、エチレンが好ましい。 α -オレフィンは、上記から選択される1種又は2種以上を用いることができる。 α -オレフィンに由来する共重合成分の含有量は、特に限定されないが、例えば、全樹脂組成物中1質量%以上8質量%以下とすることができる。

[0040] α , β -不飽和酸のグリシジルエステルとしては、例えば、以下の一般式(11)に示される構造を有するものを挙げることができる。

[化1]



(但し、R¹は、水素又は炭素数1以上10以下のアルキル基を示す。)

[0041] 上記一般式(11)で示される化合物としては、例えば、アクリル酸グリシジルエステル、メタクリル酸グリシジルエステル、エタクリル酸グリシジルエステル等を挙げることができる。中でも、メタクリル酸グリシジルエステルが好ましい。 α 、 β -不飽和酸のグリシジルエステルは、1種単独で使用することもでき、2種以上を併用することもできる。 α 、 β -不飽和酸のグリシジルエステルに由来する共重合成分の含有量は、全樹脂組成物中0.05質量%以上0.6質量%以下であることが好ましい。 α 、 β -不飽和酸のグリシジルエステルに由来する共重合成分の含有量がこの範囲である場合、耐ヒートショック性を維持しつつモールドデポジットの析出をより抑制することができる。

[0042] (メタ)アクリル酸エステルとしては、特に限定されないが、例えば、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-n-ヘキシル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸-n-アミル、アクリル酸-n-オクチル等のアクリル酸エステル；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-プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸-n-ブチル、メタクリル酸-n-ヘキシル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸-n-アミル、メタクリル酸-n-オクチル等のメタクリル酸エステルを挙げることができる。中でも、アクリル酸メチルが好ましい。(メタ)アクリル酸エステルは、1種単独で使用することもでき、2種以上を併用することもできる。(メタ)アクリル酸エステルに由来する共重合成分の含有量は、特に限定されないが、例えば、全樹脂組成物中0.5質量%以上3質量%以下とすることができる。

[0043] α -オレフィン由来の構成単位と α 、 β -不飽和酸のグリシジルエステル由来の構成単位とを含むオレフィン系共重合体、及び、さらに(メタ)アクリル酸エステル由来の構成単位を含むオレフィン系共重合体は、従来公知の方法で共重合を行うことにより製造することができる。例えば、通常よく知

られたラジカル重合反応により共重合を行うことによって、上記オレフィン系共重合体を得ることができる。オレフィン系共重合体の種類は、特に問われず、例えば、ランダム共重合体であっても、ブロック共重合体であってもよい。また、上記オレフィン系共重合体に、例えば、ポリメタアクリル酸メチル、ポリメタアクリル酸エチル、ポリアクリル酸メチル、ポリアクリル酸エチル、ポリアクリル酸ブチル、ポリアクリル酸-2エチルヘキシル、ポリスチレン、ポリアクリロニトリル、アクリロニトリルスチレン共重合体、アクリル酸ブチルスチレン共重合体等が、分岐状に又は架橋構造的に化学結合したオレフィン系グラフト共重合体であってもよい。

[0044] 本実施形態で用いるオレフィン系共重合体Cは、本発明の効果を害さない範囲で、他の共重合成分由来の構成単位を含有することができる。

[0045] オレフィン系共重合体Cとしては、より具体的には、例えば、グリシジルメタクリレート変性エチレン系共重合体、グリシジルエーテル変性エチレン共重合体等が挙げられ、中でも、グリシジルメタクリレート変性エチレン系共重合体が好ましい。

[0046] グリシジルメタクリレート変性エチレン系共重合体としては、グリシジルメタクリレートグラフト変性エチレン重合体、エチレン-グリシジルメタクリレート共重合体、エチレン-グリシジルメタクリレート-メチルアクリレート共重合体、エチレン-グリシジルメタクリレート-エチルアクリレート共重合体、エチレン-グリシジルメタクリレート-プロピルアクリレート共重合体、エチレン-グリシジルメタクリレート-ブチルアクリレート共重合体等を挙げることができる。中でも、特に優れた金属樹脂複合成形体が得られることから、エチレン-グリシジルメタクリレート共重合体及びエチレン-グリシジルメタクリレート-メチルアクリレート共重合体が好ましく、エチレン-グリシジルメタクリレート-メチルアクリレート共重合体が特に好ましい。エチレン-グリシジルメタクリレート共重合体及びエチレン-グリシジルメタクリレート-メチルアクリレート共重合体の具体例としては、「ボンドファースト」（住友化学株式会社製）等を挙げることができる。

[0047] グリシジルエーテル変性エチレン共重合体としては、例えば、グリシジルエーテルグラフト変性エチレン共重合体、グリシジルエーテル-エチレン共重合体等を挙げることができる。

[0048] オレフィン系共重合体Cの含有量は、ポリアリーレンサルファイド系樹脂A 100質量部に対して3質量部以上19質量部未満であり、耐ヒートショック性の観点からは、ポリアリーレンサルファイド系樹脂A 100質量部に対して5質量部以上であることが好ましく、7質量部以上であることがより好ましく、9質量部以上であることがさらに好ましい。一方、流動性の観点からオレフィン系共重合体Cの含有量は、ポリアリーレンサルファイド系樹脂A 100質量部に対して19質量部未満であることが好ましく、18質量部以下であることがより好ましく、17質量部以下であることがさらに好ましい。

[0049] (オレフィン系共重合体D)

オレフィン系共重合体Dは、以下に記載するオレフィン系共重合体D 1及びオレフィン系共重合体D 2からなる群から選択される1以上のオレフィン系共重合体を含む。本実施形態のポリアリーレンサルファイド系樹脂組成物は、オレフィン系共重合体Cだけでなくオレフィン系共重合体Dを含有することにより、インサート成形品の耐ヒートショック性を高めつつ、樹脂組成物として一定の流動性を有することとなる。

オレフィン系共重合体Dの含有量は、ポリアリーレンサルファイド系樹脂A 100質量部に対し合計して3質量部以上30質量部以下であり、5質量部以上25質量部以下がより好ましく、6質量部以上20質量部以下であることがさらに好ましい。

[0050] (オレフィン系共重合体D 1)

オレフィン系共重合体D 1は、共重合成分としてエチレンと α -オレフィンとを含有する。オレフィン系共重合体D 1において、 α -オレフィンの炭素数は、3~20が好ましく、5~20がより好ましく、5~15がさらに好ましい。なお、オレフィン系共重合体D 1はランダム共重合体であっても

、ブロック共重合体であってもよい。オレフィン系共重合体D 1は、エチレン5～95質量%と α -オレフィン5～95質量%からなる共重合体であってもよい。オレフィン系共重合体D 1の具体例としては、エチレン-オクテン共重合体(E O)、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-ブチレン共重合体、エチレン-ペンテン共重合体、エチレン-ヘキセン共重合体、エチレン-ヘプテン共重合体等が挙げられ、さらにこれらの共重合体を混合しても使用できる。

[0051] (オレフィン系共重合体D 2)

オレフィン系共重合体D 2は、共重合成分として α -オレフィン由来の構成単位と α , β -不飽和カルボン酸アルキルエステル由来の構成単位とを含有するものであり、ランダム、ブロック又はグラフト共重合体や、その共重合体を不飽和カルボン酸及びその酸無水物及びそれらの誘導体からなる群より選択される少なくとも1種で変性したものであってもよい。オレフィン系共重合体D 2における α -オレフィンとしては、特に限定されないが、例えば、エチレン、プロピレン、ブチレン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン等を挙げることができる。中でも、エチレンが好ましい。 α -オレフィンは、上記から選択される1種又は2種以上を用いることができる。オレフィン系共重合体D 2における α , β -不飽和カルボン酸アルキルエステルとしては、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、アクリル酸2エチルヘキシル、アクリル酸ヒドロキシエチル、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-プロピル、メタクリル酸イソプロピル、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、メタクリル酸2エチルヘキシル、メタクリル酸ヒドロキシエチル等を用いることができる。

変性剤として用いられる不飽和カルボン酸又はその酸無水物としては、アクリル酸、メタアクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、クロトン

酸、メチルマレイン酸、メチルフマル酸、メサコン酸、シトラコン酸、グルタコン酸、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、フマル酸モノエチル、イタコン酸メチル、無水メチルマレイン酸、無水マレイン酸、無水メチルマレイン酸、無水シトラコン酸等が挙げられ、これらは一種または二種以上で使用される。

オレフィン系共重合体D 2の具体例としては、エチレンアクリル酸エチル共重合体（E E A）、エチレンメタクリル酸メチル共重合体等のエチレンと（メタ）アクリル酸エステルとの共重合体等が挙げられる。

[0052] オレフィン系共重合体Cの含有量とオレフィン系共重合体Dの含有量は、規定範囲内であれば特に限定されないが、耐ヒートショック性の観点から、オレフィン系共重合体Cの含有量は、オレフィン系共重合体Dの含有量と同じか、それ以上であることが、より好ましい。

また、オレフィン系共重合体Dとしては、オレフィン系共重合体D 1及びオレフィン系共重合体D 2の中でも、オレフィン系共重合体D 2を用いることが、より好ましい。

[0053] （その他の添加剤等）

樹脂組成物は、本発明の効果を損なわない範囲で、その目的に応じた所望の特性を付与するために、一般に熱可塑性樹脂及び熱硬化性樹脂に添加される公知の添加剤、即ちバリ抑制剤、離型剤、潤滑剤、可塑剤、難燃剤、染料や顔料等の着色剤、結晶化促進剤、結晶核剤、各種酸化防止剤、熱安定剤、耐候性安定剤、腐食防止剤等を要求性能に応じ配合することが可能である。バリ抑制剤としては、例えば、国際公開第2006/068161号や国際公開第2006/068159号等に記載されているような、熔融粘度が非常に高い分岐型ポリフェニレンサルファイド系樹脂、シラン化合物等を挙げることができる。シラン化合物としては、ビニルシラン、メタクリロキシシラン、エポキシシラン、アミノシラン、メルカプトシラン等の各種タイプが含まれ、例えばビニルトリクロロシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミ

ノプロピルトリエトキシシラン、γ-メルカプトトリメトキシシラン等が例示されるが、これらに限定されるものではない。添加剤の含有量は、例えば、全樹脂組成物中5質量%以下にすることができる。

[0054] また、樹脂組成物には、その目的に応じ前記成分の他に、他の熱可塑性樹脂成分を補助的に少量併用することも可能である。ここで用いられる他の熱可塑性樹脂としては、高温において安定な樹脂であればいずれのものでもよい。例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等の、芳香族ジカルボン酸とジオール、或いはオキシカルボン酸等からなる芳香族ポリエステル、ポリアミド、ポリカーボネート、ABS、ポリフェニレンオキサイド、ポリアルキルアクリレート、ポリサルホン、ポリエーテルサルホン、ポリエーテルイミド、ポリエーテルケトン、フッ素樹脂等を挙げることができる。また、これらの熱可塑性樹脂は、2種以上混合して使用することもできる。他の熱可塑性樹脂成分の含有量は、例えば、全樹脂組成物中20質量%以下、15質量%以下、又は10質量%以下にすることができる。

[0055] 樹脂組成物の調製は、従来の樹脂組成物調製法として一般に用いられる設備と方法を用いて容易に調製できる。例えば、1)各成分を混合した後、1軸又は2軸の押出機により練り込み押出してペレットを調製し、その後成形する方法、2)一旦組成の異なるペレットを調製し、そのペレットを所定量混合して成形し成形後に目的組成の成形品を得る方法、3)成形機に各成分の1又は2以上を直接仕込む方法等、いずれも使用できる。また、樹脂成分の一部を細かい粉体として、これ以外の成分と混合して添加する方法は、これらの成分の均一配合を図る上で好ましい方法である。

[0056] 本実施形態のポリアリーレンサルファイド系樹脂組成物は、耐ヒートショック性、低反り性及び流動性に優れた樹脂組成物であり、かかる特性を生かして、各種用途に有用である。中でも、複雑かつ樹脂部材の肉厚変化が大きい部分を有する構造である、あるいは、高低温度変化が大きい環境下で使用される自動車・車両関連のインサート部材用として、特に好ましく用いられ

る。自動車・車両関連部品としては、エンジンまわりの部品や、駆動系部品、冷却系部品等が挙げられる。エンジンまわりの部品としては、ハイブリッド電気自動車（HEV）におけるインバーターケース、電流センサー、コンデンサーケース、リアクトル、バスバー部品等が挙げられる。駆動系部品としては、モーターインシュレーター、回転センサー等が挙げられる。冷却系部品としてはウォーターポンプ、オイルポンプ、流量制御部品等が挙げられる。中でも特にインバーターケース、電流センサー、リアクトル、バスバー部品への適用が好ましい。

[0057] [インサート成形品]

インサート成形品は、金属、合金又は無機固体物を用いて形成されたインサート部材と、前記インサート部材の表面の少なくとも一部を覆う樹脂部材とを有する。樹脂部材は、上記ポリアリーレンサルファイド系樹脂組成物を用いて形成されたものであり、該樹脂組成物を含む。樹脂部材が上記樹脂組成物を含むので、耐ヒートショック性が優れたインサート成形品とすることができる。

[0058] インサート部材を構成する金属、合金又は無機固体物は、特に限定されないが、成形時に樹脂組成物と接触したとき、変形したり溶融したりしないものが好ましい。例えば、アルミニウム、マグネシウム、銅、鉄等の金属、真鍮等の上記金属の合金、及びガラス、セラミックス等の無機固体物等を挙げることができる。

[0059] インサート成形品の形状及び大きさは、特に限定されず、用途に応じた形状とすることができる。特に、上記した樹脂組成物を含む樹脂部材は、耐ヒートショック性が低下しやすい構造を有している場合でも優れた耐ヒートショック性を達成することができる。そのため、インサート成形品は、ウェルド部及び応力集中部のいずれか又は両方を有し、ウェルド部及び／又は応力集中部の少なくとも一部の領域の厚さが2 mm以下、又は1.5 mm以下である構造を有していてもよい。

[0060] さらに、インサート成形品は、樹脂部材がウェルド部及び応力集中部の両

方を有し、両者が少なくとも一部の領域で一致している構造を有していてもよい。例えば、図1に示すインサート成形品1は、インサート部材11、及びインサート部材11の少なくとも一部を全周にわたり覆う樹脂部材10を有している。インサート部材11は、二つの側面で形成される角部を有しており、該角部の稜線から樹脂部材10の側面にわたって応力集中部が形成される。このインサート成形品11において、樹脂部材10の、インサート部材11の角部と接する領域の反対側の領域の側面に、樹脂注入口の痕跡（ゲート痕）が形成されている場合に、樹脂流動末端の接合部であるウェルド部が応力集中部と少なくとも一部の領域で一致する領域に形成される。この場合に得られるインサート成形品11は、ウェルド部及び応力集中部が少なくとも一部の領域で一致している構造となる。

[0061] なお、「ウェルド部」は、樹脂組成物の流動末端同士が接合（溶接）した部分であり、一般的に他の箇所よりも機械的な強度が劣る傾向にある。そのため、ウェルド部は他の箇所よりも耐ヒートショック性が劣る傾向にある。

「応力集中部」は、樹脂組成物の膨張収縮により発生する応力が集中する部分であり、例えば、角部（コーナー部）、切り欠き部、傷部、貫通孔、肉抜き部、肉薄部、肉厚変化が大きい箇所及びフローマーク部等を挙げることができる。よって、樹脂部材がウェルド部及び応力集中部の両方を有し、両者が少なくとも一部の領域で一致している、上記した構造を有している場合、通常は耐ヒートショック性が顕著に劣ることが想定されるが、本実施形態に係るインサート成形品は、このような構造を有する場合に耐ヒートショック性を高める効果がより顕著に発現する。

[0062] インサート成形品は、樹脂部材の樹脂注入口の痕跡がある側の領域の厚さ t_1 と、最も肉厚の薄い領域の厚さ t_2 との比 t_1 / t_2 が3以上となる形状を有していてもよい。さらに、インサート成形品は、インサート部材が角部（コーナー部）を有しており、該角部の先端部分の曲率半径 r が0.8 mm以下、又は0.5 mm以下であってもよい。

[0063] インサート成形品の製造方法は、特に限定されず、例えば、上記した樹脂

組成物と予め所望の形状に成形されたインサート部材とをインサート成形することができる。インサート成形は、例えば、金型にインサート部材を予め装着し、その外側に上記樹脂組成物を射出成形又は押出圧縮成形等により充填して複合成形することができる。

実施例

[0064] 以下に実施例を示して本発明をさらに具体的に説明するが、これらの実施例により本発明の解釈が限定されるものではない。

[0065] [実施例 1 ～ 9、比較例 1 ～ 7]

以下に示す材料を用いて、表 1 に示す組成及び含有割合で、ポリアリーレンサルファイド系樹脂、繊維状無機充填剤、非繊維状無機充填剤及びオレフィン系共重合体をドライブレンドした。これをシリンダー温度 320℃の二軸押出機に投入して熔融混練することで、実施例及び比較例の樹脂組成物ペレットを得た。

[0066] (ポリアリーレンサルファイド系樹脂)

ポリアリーレンサルファイド系樹脂 A : ポリフェニレンサルファイド樹脂 (PPS)、株式会社クレハ製「フォートロン KPS」(熔融粘度 : 20 Pa · s (せん断速度 : 1216 sec⁻¹、310℃))

[0067] (ポリアリーレンサルファイド系樹脂の熔融粘度の測定)

上記ポリアリーレンサルファイド系樹脂 A の熔融粘度は以下のようにして測定した。

東洋精機製作所製キャピログラフを用い、キャピラリーとして 1 mm φ × 20 mm L / フラットダイを使用し、バレル温度 310℃、せん断速度 1216 sec⁻¹での熔融粘度を測定した。

[0068] (無機充填剤)

繊維状無機充填剤 B 1 : ガラス繊維、断面が長円形、長径 28 μm、短径 7 μm、長径 / 短径の比 4.0、日東紡績株式会社製「異形断面チョップド スtrand CSG 3PA-830」

非繊維状無機充填剤 B 2 : 炭酸カルシウム、平均粒子径 (50% d) 25

μm 、旭鉦末株式会社製「MC-35W」

非繊維状無機充填剤B2：ガラスビーズ、平均粒子径（50% d） $20\mu\text{m}$ 、ポッターズ・バロティーニ株式会社製「EGB731A」

非繊維状無機充填剤B2：ガラスフレーク、平均粒子径（50% d） $600\mu\text{m}$ 、日本板硝子株式会社製「REFG-108」

繊維状無機充填剤B3：ガラス繊維、断面がまゆ形、長径 $24\mu\text{m}$ 、短径 $12\mu\text{m}$ 、長径／短径の比2.0、日東紡績株式会社製「異形断面チョップドストランド CSH 3PA-860」

[0069] （オレフィン系共重合体）

オレフィン系共重合体C：住友化学株式会社製「ボンドファースト7M」、共重合成分として、エチレンを67質量%、メタクリル酸グリシジルエステルを6質量%、及びアクリル酸メチルを27質量%含む。

オレフィン系共重合体D1：エチレンオクテン共重合体、ダウ・ケミカル日本株式会社製「Engage 8440」

オレフィン系共重合体D2：エチレンエチルアクリレート共重合体、株式会社NUC製「NUC-6570」

[0070] [評価]

（流動性）

東洋精機製作所製キャピログラフを用い、キャピラリーとして $1\text{mm}\phi\times 20\text{mmL}$ ／フラットダイを使用し、バレル温度 310°C 、剪断速度 1000sec^{-1} での溶融粘度（ $\text{Pa}\cdot\text{s}$ ）を測定した。結果を表1に示す。溶融粘度が $250\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以下の場合、流動性に優れている。

[0071] （耐ヒートショック性）

樹脂組成物と金属製のインサート部材とを用い、射出成形により図1～図3に示す試験片をインサート成形し、耐ヒートショック性を評価した。図1は、インサート成形した試験片1を示す図であり、図2は、インサート部材11を示す図であり、図3は、試験片1の寸法を示す図である。試験片1は、図1に示すように、樹脂組成物からなる円柱形の樹脂部材10に金属製の

インサート部材 11 が埋入した状態で成形されている。円柱形の樹脂部材 10 は、上記のようにして得られたペレットを用いて成形されたものである。インサート部材 11 は、図 2 に示すように、柱状であって、その上面及び底面の形状が、一側が円弧形状、他側が鋭角形状の涙型の形状をなす。鋭角形状部分は、部分拡大図である図 2 (b) に示すように、先端は円弧状になっており、この曲率半径 r は 0.2 mm である。また、インサート部材 11 は、円柱形の樹脂部材 10 の高さよりも高く、その一部が突出している（図 1 (a) 参照）。さらに、図 3 (a) に示すように、インサート部材 11 の円弧を一部とする円の中心 O_1 と、樹脂部材 10 の円の中心 O_2 とは一致せず、インサート部材 11 の鋭角形状側が樹脂部材 10 の側面に近接するように配置されている。そして、インサート部材 11 の鋭角形状の先端と、樹脂部材 10 の側面との距離 d_w は 1 mm であり、樹脂部材 10 において、インサート部材 11 の鋭角形状の先端近傍が応力集中部を形成しており、かつ肉厚が最も薄い領域となっている。なお、図 3 に、試験片の寸法について数値を示しているが、その単位は mm である。試験片 1 において、樹脂注入口の痕跡（ゲート痕）は、インサート部材 11 の鋭角形状に最も近い側面の反対側の側面に形成されている。この場合、試験片 1 は、インサート部材 11 の鋭角形状に最も近い側面にウェルド部が形成されている。

[0072] 上記の試験片に対し、冷熱衝撃試験機（エスベック株式会社製）を用い、 -40°C にて 1.5 時間冷却後、 180°C にて 1.5 時間加熱するというサイクルを繰り返し、20 サイクル毎にウェルド部を観察した。ウェルド部にクラックが発生したときのサイクル数を耐ヒートショック性の指標として評価した。結果を表 1 に示す。サイクル数が 300 以上である場合に耐ヒートショック性が優れており、330 以上である場合に耐ヒートショック性が特に優れている。

[0073] （低反り性）

実施例及び比較例で得られた樹脂組成物を用いて、射出成形によりシリンダー温度 320°C 、金型温度 150°C 、保圧力 70 MPa の条件で、80 m

m×80mm×厚さ1.5mmの平板状樹脂成形品2を5枚作製した。1枚目の平板状樹脂成形品2を水平面に静置し、株式会社ミットヨ製のCNC画像測定機（型式：QVBHU404-PRO1F）を用いて、上記平板状樹脂成形品2上の9箇所において、上記水平面からの高さを測定し、得られた測定値から平均の高さを算出した。図4中に黒丸で高さを測定した位置を示す（ $d_1=3\text{mm}$ 、 $d_2=37\text{mm}$ ）。上記水平面からの高さが上記平均の高さと同一であり上記水平面と平行な面を基準面とした。上記9箇所で測定された高さから、基準面からの最大高さと最小高さとを選択し、両者の差を算出した。同様にして、他の4枚の平板状樹脂成形品についても上記の差を算出し、得られた5個の値を平均して、反り量の値とした。結果を表1に示す。反り量が少ない程、低反り性が優れている。

[0074]

[表1]

材料	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	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7
PPS A	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
繊維状 無機充填剤B1 (異径比:4.0 断面:長円形)	95	95	98	98	104	98	74	74	74	104	98	95	93	-	50	159
非繊維状 無機充填剤B2 (炭酸カルシウム)	54	54	56	56	59	56	49	-	-	59	56	54	53	56	76	-
非繊維状 無機充填剤B2 (ガラスビーズ)	-	-	-	-	-	-	-	49	-	-	-	-	-	-	-	-
非繊維状 無機充填剤B2 (ガラスフレーク)	-	-	-	-	-	-	-	-	49	-	-	-	-	-	-	-
繊維状 無機充填剤B3 (異径比:2.0 断面:長円形)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	98	-	-
オレフィン系 共重合体C	14	11	14	11	15	14	12	12	12	30	22	19	16	14	15	17
オレフィン系 共重合体D1	-	-	-	-	-	8	-	-	-	-	-	-	-	-	8	9
オレフィン系 共重合体D2	5	8	8	11	15	-	7	7	7	-	-	-	-	8	-	-
B1/B2	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.5	1.5	1.5	1.8	1.8	1.8	1.8	-	0.7	-
ファイバー総量	150	150	154	154	163	154	123	123	123	163	154	150	146	154	15	17
耐ヒートショック性 (サイクル)	350	330	550	500	600	540	620	680	500	800	600	380	250	260	250	220
低反り性 (mm)	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.04	0.04	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.12	0.06	0.1
熔融粘度 (Pa・s)	230	210	235	220	240	230	200	190	195	380	330	290	240	240	210	240

含有量の単位は、質量部である。

符号の説明

- [0075] 1 試験片
2 平板状樹脂成形品
1 0 樹脂部材
1 1 インサート部材
1 0 0 成形品

請求の範囲

- [請求項1] ポリアリーレンサルファイド系樹脂A、無機充填剤B、オレフィン系共重合体C、及びオレフィン系共重合体Dを含有し、
- 無機充填剤Bが、長手方向に直角な断面の長径と短径との比である異径比が3.0以上である繊維状無機充填剤B1と、非繊維状無機充填剤B2と、を含有し、
- 繊維状無機充填剤B1と非繊維状無機充填剤B2との質量比B1/B2が1.0を超え、
- 長手方向に直角な断面の長径と短径との比である異径比が2.0以下である繊維状無機充填剤B3の含有量がポリアリーレンサルファイド系樹脂A100質量部に対して50質量部以下であり、
- オレフィン系共重合体Cが、 α -オレフィン由来の構成単位と α 、 β -不飽和酸のグリシジルエステル由来の構成単位とを含有し、
- オレフィン系共重合体Dが、エチレン・ α -オレフィン系共重合体D1及び α -オレフィン由来の構成単位と α 、 β -不飽和カルボン酸アルキルエステル由来の構成単位とを含有するオレフィン系共重合体D2からなる群から選択される少なくとも1種のオレフィン系共重合体を含有し、
- オレフィン系共重合体Cの含有量が、ポリアリーレンサルファイド系樹脂A100質量部に対して3質量部以上19質量部未満であり、
- オレフィン系共重合体Dの含有量が、ポリアリーレンサルファイド系樹脂A100質量部に対し合計して3質量部以上30質量部以下である、ポリアリーレンサルファイド系樹脂組成物。
- [請求項2] 繊維状無機充填剤B1の含有量が、ポリアリーレンサルファイド系樹脂A100質量部に対して30質量部以上110質量部以下である、請求項1に記載のポリアリーレンサルファイド系樹脂組成物。
- [請求項3] 非繊維状無機充填剤B2の含有量が、ポリアリーレンサルファイド系樹脂A100質量部に対して20質量部以上65質量部以下である

、請求項 1 又は 2 に記載のポリアリーレンサルファイド系樹脂組成物。
。

[請求項4] 無機充填剤 B の総含有量が、ポリアリーレンサルファイド系樹脂 A 100 質量部に対して 70 質量部以上 220 質量部以下である、請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載のポリアリーレンサルファイド系樹脂組成物。

[請求項5] 非繊維状無機充填剤 B 2 の平均粒子径が $10\ \mu\text{m}$ 以上である、請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載のポリアリーレンサルファイド系樹脂組成物。

[請求項6] 非繊維状無機充填剤 B 2 が粉粒状無機充填材を含む、請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載のポリアリーレンサルファイド系樹脂組成物。
。

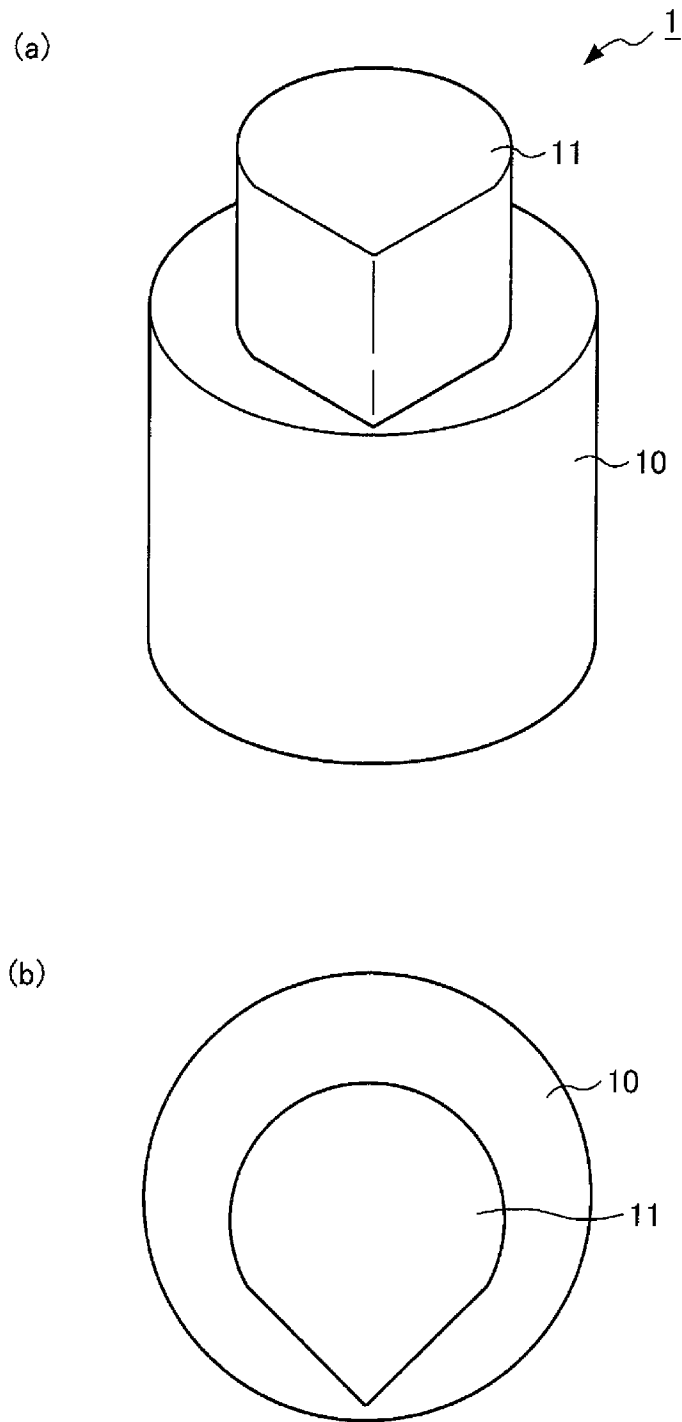
[請求項7] 非繊維状無機充填剤 B 2 が炭酸カルシウム及びガラスビーズのいずれか又は両方を含む、請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載のポリアリーレンサルファイド系樹脂組成物。

[請求項8] 樹脂組成物中の繊維状無機充填剤 B 3 の含有量が 5 質量%以下である、請求項 1 から 7 のいずれか一項に記載のポリアリーレンサルファイド系樹脂組成物。

[請求項9] 金属、合金又は無機固体物を用いて形成されたインサート部材と、前記インサート部材の表面の少なくとも一部を覆う樹脂部材とを有し、前記樹脂部材が請求項 1 から 8 のいずれか一項に記載のポリアリーレンサルファイド系樹脂組成物を用いて形成されたことを特徴とする、インサート成形品。

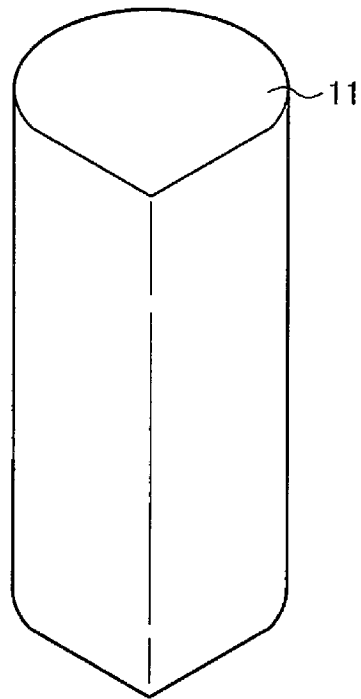
[請求項10] 前記樹脂部材が、前記樹脂組成物の流動末端同士が接合したウェルド部、及び膨張収縮により発生する応力が集中する応力集中部のいずれか又は両方を有し、前記ウェルド部及び／又は前記応力集中部の少なくとも一部の領域の厚さが $2\ \text{mm}$ 以下である、請求項 9 に記載のインサート成形品。

[図1]

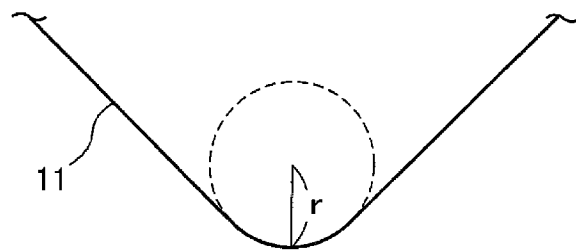


[図2]

(a)

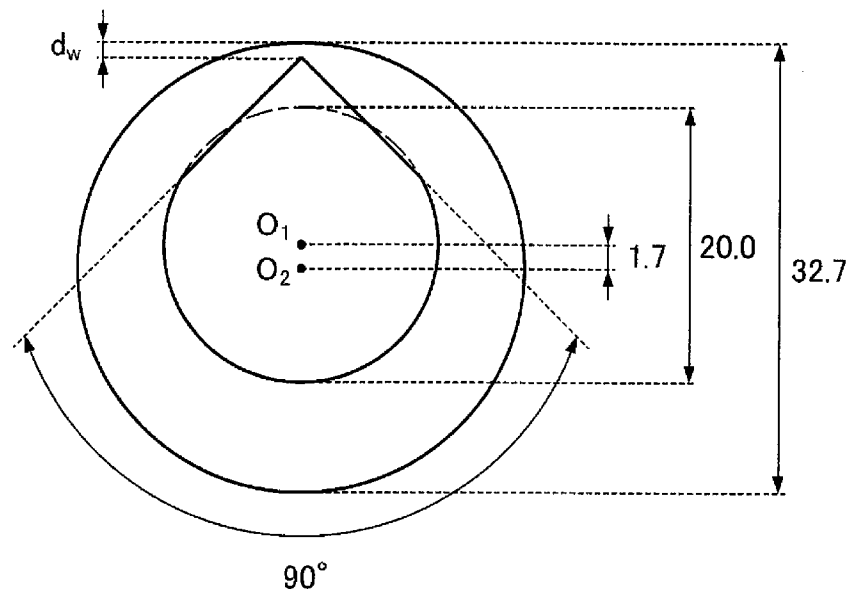


(b)

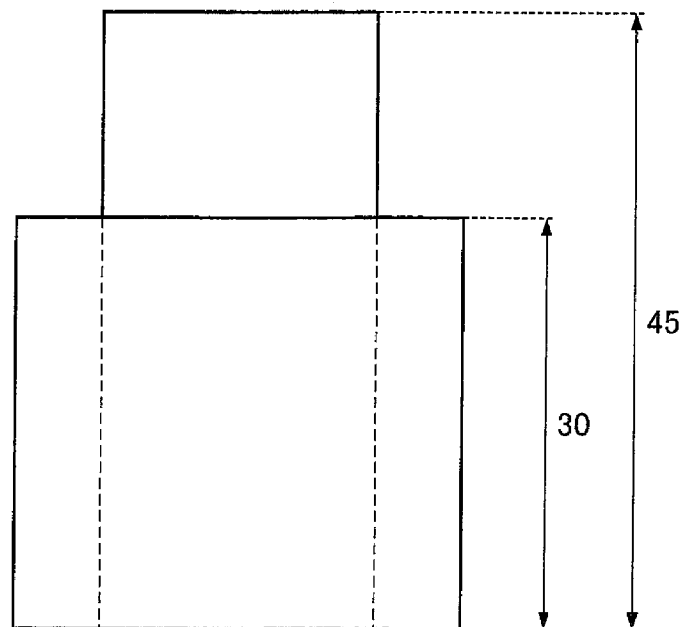


[図3]

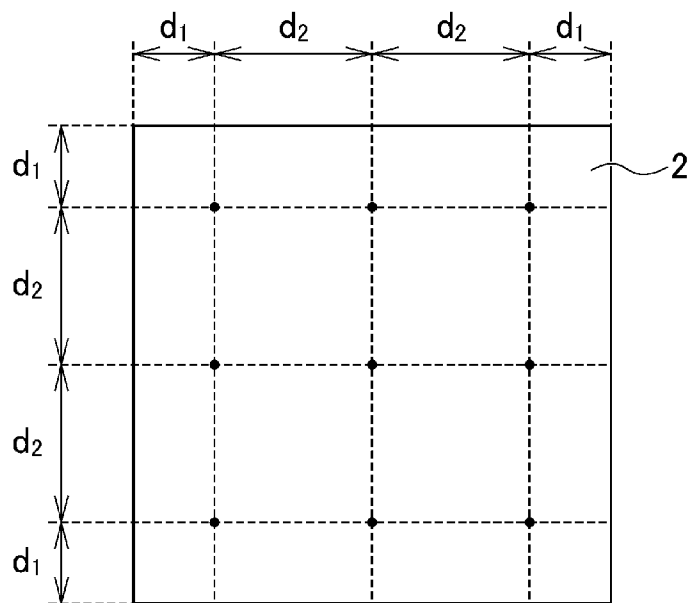
(a)



(b)



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/017677

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C08L81/02 (2006.01) i, C08K3/00 (2018.01) i, C08K7/04 (2006.01) i,
B29C45/14 (2006.01) i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. C08L/00-101/16, C08K3/00-13/08, B29C45/00-45/84

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

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

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PA	WO 2018/198850 A1 (POLYPLASTICS CO., LTD.) 01 November 2018 (Family: none)	1-10
PA	WO 2018/079704 A1 (POLYPLASTICS CO., LTD.) 03 May 2018 (Family: none)	1-10
PA	WO 2018/105437 A1 (POLYPLASTICS CO., LTD.) 14 June 2018 (Family: none)	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

Date of the actual completion of the international search
27 June 2019 (27.06.2019)

Date of mailing of the international search report
09 July 2019 (09.07.2019)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/017677

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2016-535147 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 10 November 2016, claims, column "examples" & US 2016/0208081 A1, claims, examples & WO 2015/024439 A1 & EP 3037480 A1	1-10
A	CN 106147230 A (TORAY ADVANCED MATERIALS RESEARCH LABORATORIES (CHINA) CO., LTD.) 23 November 2016, claims, column "examples" (Family: none)	1-10
A	JP 2006-328291 A (POLYPLASTICS CO., LTD.) 07 December 2006, claims, column "examples" (Family: none)	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08L81/02(2006.01)i, C08K3/00(2018.01)i, C08K7/04(2006.01)i, B29C45/14(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08L1/00-101/16, C08K3/00-13/08, B29C45/00-45/84

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019年

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

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
PA	WO 2018/198850 A1 (ポリプラスチックス株式会社) 2018.11.01 (ファミリーなし)	1-10
PA	WO 2018/079704 A1 (ポリプラスチックス株式会社) 2018.05.03 (ファミリーなし)	1-10
PA	WO 2018/105437 A1 (ポリプラスチックス株式会社) 2018.06.14 (ファミリーなし)	1-10

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

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

の日の後に公表された文献

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

国際調査を完了した日

27.06.2019

国際調査報告の発送日

09.07.2019

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

前田 孝泰

4 J

9456

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2016-535147 A (東レ株式会社) 2016. 11. 10, 特許請求の範囲, 実施例欄 & US 2016/0208081 A1 , claims, examples & WO 2015/024439 A1 & EP 3037480 A1	1-10
A	CN 106147230 A (TORAY ADVANCED MATERIALS RESEARCH LABORATORIES (CHINA) CO., LTD.) 2016. 11. 23, 特許請求の範囲, 実施例欄 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2006-328291 A (ポリプラスチックス株式会社) 2006. 12. 07, 特許請求の範囲, 実施例欄 (ファミリーなし)	1-10