

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2017-503045

(P2017-503045A)

(43) 公表日 平成29年1月26日(2017.1.26)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8L 81/04 (2006.01)	CO8L 81/04	4F070
CO8L 23/08 (2006.01)	CO8L 23/08	4F100
CO8K 7/06 (2006.01)	CO8K 7/06	4J002
CO8L 63/00 (2006.01)	CO8L 63/00 C	
CO8J 3/20 (2006.01)	CO8J 3/20 CEZ	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 42 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2016-539254 (P2016-539254)
 (86) (22) 出願日 平成26年12月17日 (2014.12.17)
 (85) 翻訳文提出日 平成28年8月8日 (2016.8.8)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2014/070730
 (87) 国際公開番号 W02015/095267
 (87) 国際公開日 平成27年6月25日 (2015.6.25)
 (31) 優先権主張番号 61/917,571
 (32) 優先日 平成25年12月18日 (2013.12.18)
 (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 100075270
 弁理士 小林 泰
 (74) 代理人 100101373
 弁理士 竹内 茂雄
 (74) 代理人 100118902
 弁理士 山本 修
 (74) 代理人 100173635
 弁理士 吉田 樹里

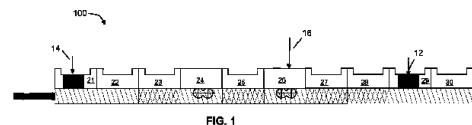
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 管状用途において用いるための伝導性熱可塑性組成物

(57) 【要約】

低い透過性、高い強度及び可撓性を示す伝導性熱可塑性組成物を記載する。かかる熱可塑性組成物を形成する方法も記載する。形成方法は、ポリアリーレンスルフィド全体に分散しているカーボンナノチューブ及び耐衝撃性改良剤を含む熱可塑性組成物を動的加硫することを含む。架橋剤は、耐衝撃性改良剤が組成物全体に分散した後組成物の他の成分と混合する。架橋剤が耐衝撃性改良剤と反応して、耐衝撃性改良剤のポリマー鎖の内部及びその間に架橋を形成する。本組成物は、極限温度において優れた物理特性を示すことができ、パイプ及びホースのような伝導性管状部材及び繊維を形成するのに用いることができる。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリアリーレンスルフィド、架橋耐衝撃性改良剤、及びカーボンナノチューブを含み、熱可塑性組成物の重量基準で約 0.1% ~ 約 5% の量でカーボンナノチューブを含み、約 10^5 以下の表面抵抗率を有する熱可塑性組成物。

【請求項 2】

熱可塑性組成物が約 10^4 以下の表面抵抗率を有する、請求項 1 に記載の熱可塑性組成物。

【請求項 3】

熱可塑性組成物が、SAE 試験法 No. J2665 にしたがって測定して約 $10 \text{ g} \cdot \text{m} / \text{m}^2$ ・日未満の燃料又は燃料源物質に対する透過抵抗を示す、請求項 1 又は 2 に記載の熱可塑性組成物。

10

【請求項 4】

ポリアリーレンスルフィドがポリプロピレンスルフィドであるか又は反応性官能化ポリアリーレンスルフィドであり、熱可塑性組成物は場合によっては 1 種類以上の添加剤を更に含み、1 種類以上の添加剤は、充填剤、UV 安定剤、熱安定剤、潤滑剤、又は着色剤を含む、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の熱可塑性組成物。

【請求項 5】

架橋耐衝撃性改良剤が、耐衝撃性改良剤のエポキシ官能基又は耐衝撃性改良剤の無水マレイン酸官能基と架橋剤との反応生成物を含む、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の熱可塑性組成物。

20

【請求項 6】

熱可塑性組成物が可塑剤を含まない、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の熱可塑性組成物。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の熱可塑性組成物を含む管状部材。

【請求項 8】

管状部材が、次の特性：

外径 8 ミリメートルのチューブに関して SAE 試験法 No. J2665 にしたがって測定して約 6 メガパスカル以上の周囲条件破裂圧力；

30

外径 8 ミリメートルのチューブに関して SAE 試験法 No. J2665 にしたがって測定して約 2 メガパスカル以上の 115 における破裂圧力；

外径 8 ミリメートルのチューブに関して SAE 試験法 No. J2665 にしたがって測定して約 2 メガパスカル以上の 150 における破裂圧力；

外径 8 ミリメートルのチューブに関して SAE 試験法 No. J2665 にしたがって測定して約 4.5 メガパスカル以上の折れ及び破裂圧力；

外径 8 ミリメートルのチューブに関して SAE 試験法 No. 2045 にしたがって測定して約 450 ニュートン以上の周囲条件引抜き力；

外径 8 ミリメートルのチューブに関して SAE 試験法 No. J2045 にしたがって測定して約 115 ニュートン以上の 85 における引抜き力；

40

の 1 以上を有する、請求項 7 に記載の管状部材。

【請求項 9】

管状部材が、押出部材、射出成形部材、又はブロー成形部材である、請求項 7 又は 8 に記載の管状部材。

【請求項 10】

管状部材が内層を含む多層管状部材であり、内層が該熱可塑性組成物を含む、請求項 7 ~ 9 のいずれかに記載の管状部材。

【請求項 11】

管状部材が単層管状部材である、請求項 7 ~ 9 のいずれかに記載の管状部材。

【請求項 12】

50

管状部材が燃料ラインである、請求項 7 ~ 11 のいずれかに記載の管状部材。

【請求項 13】

管状部材が、該熱可塑性組成物を含む巻回テープを含む、請求項 7 ~ 12 のいずれかに記載の管状部材。

【請求項 14】

管状部材が油又はガスフローライン、例えば結合又は非結合ライザーである、請求項 7 ~ 13 のいずれかに記載の管状部材。

【請求項 15】

管状部材が自動車部品、例えば自動車燃料ラインである、請求項 7 ~ 13 のいずれかに記載の管状部材。

【請求項 16】

ポリアリーレンスルフィドを溶融加工ユニットに供給し；

耐衝撃性改良剤を溶融加工ユニットに供給し、ポリアリーレンスルフィド及び耐衝撃性改良剤を溶融加工ユニット内で混合して、耐衝撃性改良剤がポリアリーレンスルフィド全体に分布されるようにし、ここで耐衝撃性改良剤は反応性官能基を有し；

所定量のカーボンナノチューブを溶融加工ユニットに供給し、カーボンナノチューブは熱可塑性組成物の重量基準で約 0.1 重量% ~ 約 5 重量% の量で溶融加工ユニットに供給し；そして

架橋剤を溶融加工ユニットに供給し、架橋剤は耐衝撃性改良剤がポリアリーレンスルフィド全体に分布した後に溶融加工ユニットに供給し、ここで架橋剤は耐衝撃性改良剤の反応性官能基に対して反応性の反応性官能基を含む；

ことを含む、請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の熱可塑性組成物の形成方法。

【請求項 17】

ジスルフィド化合物を溶融加工ユニットに供給することを更に含み、ジスルフィド化合物はジスルフィド化合物の 1 以上の末端において反応性官能基を含む、請求項 16 に記載の方法。

【請求項 18】

ジスルフィド化合物の反応性官能基が架橋剤の反応性官能基と同じである、請求項 17 に記載の方法。

【請求項 19】

ジスルフィド化合物及び架橋剤を互いと同時に加える、請求項 17 又は請求項 18 に記載の方法。

【請求項 20】

熱可塑性組成物から管状部材を形成することを更に含む、請求項 16 ~ 19 のいずれかに記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

[0001]本出願は、2013年12月18日の出願日を有する米国仮特許出願 61/917571 (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]伝導性及び低い透過性に加えて可撓性を示す熱可塑性組成物は、例えば燃焼性の材料を運ぶパイプ及びチューブの形成において商業的に大きく興味を持たれている。過去においては、弾性成分を熱可塑性ポリオレフィンと混合して、エラストマーがポリオレフィンの連続相内において別個の相又は共連続相として密に且つ均一に分散するようにすることによって、種々の熱可塑性組成物に関するポリマーブレンドが形成されている。複合体を加硫することによって成分が架橋し、組成物に向上した耐温度性及び耐化学薬品性が与えられる。加硫を種々のポリマー成分の配合中に行う場合には、これは動的加硫と呼ばれる。伝導性の添加剤及び他の有益な成分を含ませることによって、熱可塑性組成物に伝

10

20

30

40

50

導性及び減少した透過性のような望ましい特性を与えることができる。

【0003】

[0003]残念なことに、添加する成分はまた、熱可塑性組成物に対して有害な影響を与える可能性もある。例えば、伝導性を達成するために、一般にカーボンブラックのような高濃度の伝導性添加剤が組成物中に含まれる。所望の伝導性を与えられる一方で、高い装填レベルによってポリマー組成物の可撓性が悪影響を受けて、より脆性の生成物がもたらされる。

【0004】

[0004]ポリアリーレンスルフィドは、高い熱的、化学的、及び機械的ストレスに耐えることができ、広範囲の用途において有益に用いられる高性能ポリマーである。ポリアリーレンスルフィドは、しばしば、生成物組成物の特性を改良するために他のポリマーとブレンドされている。例えば、エラストマー耐衝撃性改良剤は、熱可塑性組成物の物理特性を向上させるために有益であることが見出された。ポリアリーレンスルフィドと耐衝撃性改良ポリマーとのブレンドを含む組成物は、高性能の高温用途が検討されている。

10

【0005】

[0005]残念なことに、耐衝撃性の改良のために有用であると一般に考えられているエラストマーポリマーは、ポリアリーレンスルフィドと相溶性でなく、この2つの組成物の形成においては相分離が問題であった。例えば相溶化剤を用いることによって組成物の形成を向上させる試みがなされている。しかしながら、かかる変性を行っても、ポリアリーレンスルフィドを耐衝撃性改良ポリマーと組み合わせる含む組成物は、未だに、特に高い耐熱性と高い耐衝撃性の両方が必要な用途において所望の生成物性能を与えることができない。

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

[0006]高性能ポリマーの所望の特性を、可撓性、伝導性、及び優れた透過抵抗と同時に示す、例えば管状部材を形成するための熱可塑性組成物が当該技術において必要である。

【課題を解決するための手段】

【0007】

[0007]一態様においては、ポリアリーレンスルフィド及び架橋耐衝撃性改良剤をカーボンナノチューブと共に含む熱可塑性組成物を開示する。より具体的には、本熱可塑性組成物は、熱可塑性組成物の重量基準で約0.1%~約5%の量のカーボンナノチューブを含む。本熱可塑性組成物は、伝導性に加えて高い靱性及び良好な可撓性を示す。例えば、本熱可塑性組成物は、約 10^5 以下の表面抵抗率を示すことができる。

30

【0008】

[0008]また、本熱可塑性組成物を含むことができる、パイプ、チューブ、及びホースのような管状部材も開示する。本管状部材は、水、油、ガス、燃料等を運ぶために好適である可能性がある。1つの特定の態様においては、管状部材は多層構造であってよく、部材の1以上の層内に本熱可塑性組成物を含ませることができる。例えば、本熱可塑性組成物は、多層管状部材の内層を形成することができる。

40

【0009】

[0009]本発明は、以下の図面を参照してより良好に理解することができる。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】[0010]図1は、ここに開示する熱可塑性組成物を形成する方法の概要図である。

【図2】[0011]図2は、本熱可塑性組成物から形成することができる単層管状部材である。

。

【図3】[0012]図3は、本熱可塑性組成物を含む管状部材を形成するのに用いることができるブロー成形プロセスを示す。

【図4】[0013]図4は、本熱可塑性組成物を含む管状部材を形成するのに用いることがで

50

きる連続ブロー成形プロセスを示す。

【図5】[0014]図5は、その1以上の層を本熱可塑性組成物から形成することができる多層管状部材である。

【図6】[0015]図6は、ここに記載する熱可塑性組成物から形成されるバリヤ層を含む多層ライザーの概要図である。

【図7】[0016]図7は、ここに記載する多層フローラインを含むバンドルライザーを示す。

【図8】[0017]図8は、ここに記載する熱可塑性組成物の時間の関数としての表面抵抗率に対する燃料浸漬の効果を示す。

【発明を実施するための形態】

【0011】

[0018]本議論は代表的な態様のみ記載であり、本発明のより広い形態を限定することは意図しないことが当業者に理解される。

[0019]本発明は、概して、優れた強度及び可撓性特性、並びに伝導性、及び低い透過性、特に燃料のような有機化合物に対する低い透過性を示すことができる熱可塑性組成物に関する。有益なことに、本熱可塑性組成物は、極限温度用途において用いる場合であっても良好な物理特性を維持することができる。本熱可塑性組成物はまた、組成物が極限温度変動にかけられる条件下で良好な物理特性を維持することもできる。

【0012】

[0020]本熱可塑性組成物は、ポリアリーレンスルフィドを耐衝撃性改良剤と混合して混合物を形成し、この混合物を動的加硫にかけることを含む溶融処理方法にしたがって形成することができる。より具体的には、ポリアリーレンスルフィドを耐衝撃性改良剤と混合することができ、この混合物を剪断条件にかけて、耐衝撃性改良剤がポリアリーレンスルフィド全体に良く分布されるようにすることができる。混合物を形成した後、多官能性架橋剤を加えることができる。多官能性架橋剤は、混合物の成分と反応して、組成物内、例えば耐衝撃性改良剤のポリマー鎖内及びその間で架橋を形成することができる。

【0013】

[0021]この形成プロセスはまた、所定量のカーボンナノチューブをポリアリーレンスルフィドと混合することも含む。ナノチューブの量は、形成される熱可塑性組成物において伝導性を促進するのに十分なものであってよい。有益なことに、カーボンナノチューブの量は、熱可塑性組成物が組成物の可撓性を過度に失うことなく伝導性になるようなものにすることができる。例えば、本組成物には、幾つかの態様においては熱可塑性組成物の重量基準で約0.1%～約5%の量のカーボンナノチューブを含ませることができる。幾つかの態様においては、本熱可塑性組成物には、組成物の重量基準で約1%～約4.5%、又は幾つかの態様においては組成物の重量基準で約1.5%～約4%の量のカーボンナノチューブを含ませることができる。

【0014】

[0022]いかなる特定の理論にも縛られないが、カーボンナノチューブを用いることによって、優れた伝導特性を獲得しながら、より低い伝導性添加剤のレベルを用いることができると考えられる。これは、少なくとも部分的に、カーボンナノチューブの高いアスペクト比によるものであると考えられる。例えば、カーボンナノチューブは、一般に1以上、例えば幾つかの態様においては約2以上、約5以上、約10以上、約50以上、又は約100以上のアスペクト比（直径あたりの長さ；L/D）を有してよい。高アスペクト比のナノチューブのために、カーボンブラックのように低アスペクト比の粒子状形状を有する従来考えられていた添加剤と比べてより低い添加剤レベルで、浸透ネットワークを熱可塑性組成物内に展開させることができる。例えば、本熱可塑性組成物は、幾つかの態様においては約 10^5 以下、幾つかの態様においては約 10^4 以下、幾つかの態様においては約 10^3 以下、幾つかの態様においては約500以下、又は幾つかの態様においては約200以下の表面抵抗率を有することができる。

【0015】

10

20

30

40

50

【0023】熱可塑性組成物の形成中において、耐衝撃性改良剤がポリアリーレンスルフィド全体に分布された後に多官能性架橋剤を加える。これにより、耐衝撃性改良剤を熱可塑性組成物全体に良く分布させることができ、その後に形成される架橋も同様に良く分布させることができる。一態様においては、カーボンナノチューブはまた、架橋剤を加える前に加えることもできる。カーボンナノチューブ及び架橋耐衝撃性改良剤の組成物全体における向上した分布により、組成物の強度、透過性、及び可撓性、例えば組成物の変形下で強度を維持する能力を向上させ、並びに低いナノチューブ濃度で、良好な伝導性、並びに種々の条件下で優れた分解抵抗性を示すことができる生成物を形成するために用いることができる良好な加工性を組成物に与えることができる。

【0016】

10

【0024】一態様によれば、形成プロセスにはポリアリーレンスルフィドを官能化することを含ませることができる。この態様は、耐衝撃性改良剤とポリアリーレンスルフィドとの間の結合のための更なる部位を与えることができ、これによりポリアリーレンスルフィド全体における耐衝撃性改良剤の分布を更に向上させ、相分離を更に阻止することができる。更に、ポリアリーレンスルフィドの官能化にはポリアリーレンスルフィド鎖を切断することを含ませることができる。これにより組成物の熔融粘度を低下させ、加工性を向上させることができる。またこれにより、優れた伝導特性及び分解に対する高い抵抗性を示す低ハロゲン、例えば低塩素組成物である熱可塑性組成物を提供することもできる。

【0017】

【0025】熱可塑性組成物に対して更なる改良を与えるために、本組成物は、標準的な手順にしたがって、充填剤、潤滑剤、着色剤等のような他の通常の添加剤を含ませて形成することができる。

20

【0018】

【0026】透過抵抗は、熱可塑性組成物に関する広範囲の用途のため、例えば燃料ラインの形成などにおいて組成物を用いる場合に重要である可能性がある。本熱可塑性組成物は、広範囲の材料に対して優れた透過抵抗を示すことができる。例えば、本熱可塑性組成物から形成される成形製品は、約 $10 \text{ g} \cdot \text{mm} / \text{m}^2 \cdot \text{日未満}$ 、約 $5 \text{ g} \cdot \text{mm} / \text{m}^2 \cdot \text{日未満}$ 、約 $3 \text{ g} \cdot \text{mm} / \text{m}^2 \cdot \text{日未満}$ 、又は約 $2 \text{ g} \cdot \text{mm} / \text{m}^2 \cdot \text{日未満}$ の燃料又は燃料源物質（例えば、ガソリン、ディーゼル燃料、ジェット燃料、未精製又は精製油等）に対する透過抵抗を示すことができる。例として、本熱可塑性組成物（又は本熱可塑性組成物から形成される製品）は、10 : 45 : 45 の重量比のエタノール/イソオクタン/トルエンのエタノールブレンドに対して、40 において、約 $10 \text{ g} \cdot \text{mm} / \text{m}^2 \cdot \text{日未満}$ 、約 $3 \text{ g} \cdot \text{mm} / \text{m}^2 \cdot \text{日未満}$ 、約 $2.5 \text{ g} \cdot \text{mm} / \text{m}^2 \cdot \text{日未満}$ 、約 $1 \text{ g} \cdot \text{mm} / \text{m}^2 \cdot \text{日未満}$ 、又は約 $0.1 \text{ g} \cdot \text{mm} / \text{m}^2 \cdot \text{日未満}$ の透過抵抗を示すことができる。15 重量%のメタノール及び85 重量%の酸素化燃料（CM15A）のブレンドに対する40 における透過抵抗は、約 $5 \text{ g} \cdot \text{mm} / \text{m}^2 \cdot \text{日未満}$ 、約 $3 \text{ g} \cdot \text{mm} / \text{m}^2 \cdot \text{日未満}$ 、約 $2.5 \text{ g} \cdot \text{mm} / \text{m}^2 \cdot \text{日未満}$ 、約 $1 \text{ g} \cdot \text{mm} / \text{m}^2 \cdot \text{日未満}$ 、約 $0.5 \text{ g} \cdot \text{mm} / \text{m}^2 \cdot \text{日未満}$ 、約 $0.3 \text{ g} \cdot \text{mm} / \text{m}^2 \cdot \text{日未満}$ 、又は約 $0.15 \text{ g} \cdot \text{mm} / \text{m}^2 \cdot \text{日未満}$ にすることができる。40 におけるメタノールに対する透過抵抗は、約 $1 \text{ g} \cdot \text{mm} / \text{m}^2 \cdot \text{日未満}$ 、約 $0.5 \text{ g} \cdot \text{mm} / \text{m}^2 \cdot \text{日未満}$ 、約 $0.25 \text{ g} \cdot \text{mm} / \text{m}^2 \cdot \text{日未満}$ 、約 $0.1 \text{ g} \cdot \text{mm} / \text{m}^2 \cdot \text{日未満}$ 、又は約 $0.06 \text{ g} \cdot \text{mm} / \text{m}^2 \cdot \text{日未満}$ にすることができる。透過抵抗は、SAE試験法 No. J2665 にしたがって求めることができる。更に、本熱可塑性組成物は、炭化水素への長時間曝露後に元の密度を維持することができる。例えば、本組成物は、ヘプタン、シクロヘキサン、トルエンなどのような炭化水素、或いは複数の炭化水素の組合せに対する長時間（例えば約14日間より長い）曝露後に、元の密度の約95%より高く、元の密度の約96%より高く、例えば元の密度の約99%より高い密度を維持することができる。

30

40

【0019】

【0027】本熱可塑性組成物はまた、材料、具体的には炭化水素の吸収に対して抵抗性になることもできる。例えば、本組成物から形成される管状部材は、130 の温度で約2週

50

間の所定時間炭化水素に曝露した後に、約 25% 未満、約 20% 未満、又は約 14% 未満の体積変化を示すことができる。

【0020】

[0028]炭化水素の吸収に対する本熱可塑性組成物の抵抗性はまた、曝露後に抽出される炭化水素の低いレベルによっても明らかである。例えば、SAE-J2260にしたがってエタノール中で18時間還流した後において、本熱可塑性組成物の抽出可能な炭化水素含量は、幾つかの態様においては熱可塑性組成物の約1重量%未満、又は幾つかの態様においては約0.5重量%未満、又は幾つかの態様においては約0.3重量%未満、或いは幾つかの態様においては約0.2重量%未満にすることができる。

【0021】

[0029]本熱可塑性組成物から形成される管状部材は、燃料ライン等として用いるために優れた特性を示すことができる。例えば、外径(OD)8ミリメートル(mm)の管状部材は、幾つかの態様においては、約900ポンド/平方インチ(psi)(約6メガパスカル(MPa))以上、約1200psi(約8MPa)以上、約1250psi(約8.5MPa)以上、或いは約1300psi(約9MPa)以上の破裂圧力(周囲条件)を有することができる。OD=8mmの管状部材は、幾つかの態様においては、約290psi(約2MPa)以上、約600psi(約4MPa)以上、約750psi(約5MPa)以上、約900psi(約6MPa)以上、又は約950psi(約6.5MPa)以上の破裂圧力(115)を有することができる。OD=8mmの管状部材は、幾つかの態様においては、約290psi(約2MPa)以上、約400psi(約3MPa)以上、約500psi(約3.5MPa)以上、約600psi(約4MPa)以上、約700psi(約4.5MPa)以上、又は約800psi(約5.5MPa)以上の破裂圧力(150)を有することができる。OD=8mmの管状部材は、周囲条件破裂圧力の約75%、例えば幾つかの態様においては、約650psi(約4.5MPa)以上、約1200psi(約8MPa)以上、約1300psi(約9MPa)以上、又は約1400psi(約9.5MPa)以上の折れ及び破裂圧力を有することができる。OD=8mmの管状部材は、幾つかの態様においては、約1200psi(約8MPa)以上、約1250psi(約8.5MPa)以上、又は約1300psi(約9MPa)以上の低温衝撃後の破裂圧力を有することができる。破裂圧力特性は、当該技術において公知なようにSAE-J2260にしたがって求めることができる。

【0022】

[0030]本熱可塑性組成物を含む管状部材はまた、SAE-J2260にしたがって測定される優れた引抜き特性を示すこともできる。例えば、OD=8mmの管状部材は、幾つかの態様においては、約450ニュートン(N)以上、約500N以上、約600N以上、約700N以上、又は約750N以上の周囲条件引抜き力を示すことができる。OD=8mmの管状部材は、幾つかの態様においては、約115N以上、約300N以上、約400N以上、約500N以上、又は約550N以上の85における引抜き力を示すことができる。

【0023】

[0031]本熱可塑性組成物の高い強度及び可撓性の特性は、材料の引張、曲げ、及び/又は衝撃特性を検査することによって明らかにすることができる。例えば、本熱可塑性組成物は、ISO試験No.179-1(ASTM-D256-方法Bと技術的に同等)にしたがっても23において測定して約3kJ/m²より高く、約3.5kJ/m²より高く、約5kJ/m²より高く、約10kJ/m²より高く、約15kJ/m²より高く、約30kJ/m²より高く、約33kJ/m²より高く、約40kJ/m²より高く、約45kJ/m²より高く、又は約50kJ/m²より高いノッチ付きシャルピー衝撃強さを有することができる。ノッチなしシャルピー試料は、23におけるISO試験No.180(ASTM-D256と技術的に同等)の試験条件下で破断しない。

【0024】

[0032]有益には、本熱可塑性組成物は、高い温度及び低い温度の両方を含む極限温度に

10

20

30

40

50

においても良好な物理特性を維持することができる。例えば、本熱可塑性組成物は、ISO試験No. 179-1にしたがって-30において測定して約8kJ/m²より高く、約9kJ/m²より高く、約10kJ/m²より高く、約14kJ/m²より高く、約15kJ/m²より高く、約18kJ/m²より高く、又は約20kJ/m²より高いノッチ付きシャルピー衝撃強さを有することができる；ISO試験No. 179-1にしたがって-40において測定して約8kJ/m²より高く、約9kJ/m²より高く、約10kJ/m²より高く、約11kJ/m²より高く、約12kJ/m²より高く、又は約15kJ/m²より高いノッチ付きシャルピー衝撃強さを有することができる。

【0025】

[0033]更に、本熱可塑性組成物に対する温度変化の影響は驚くほど小さくすることができる。例えば、ISO試験No. 179-1にしたがって23において測定されるノッチ付きシャルピー衝撃強さの-30におけるものに対する比は、約3.5より高く、約3.6より高く、又は約3.7より高くすることができる。而して、及び下記の実施例セクションにおいてより詳細に記載するように、温度が上昇するにつれて、予測されるように熱可塑性組成物の衝撃強さも増加するが、特に動的架橋耐衝撃性改良剤を含まない組成物と比較した衝撃強さの増加割合は非常に高い。したがって、本熱可塑性組成物は広範囲の温度において優れた強度特性を示すことができる。

10

【0026】

[0034]本熱可塑性組成物は、非常に良好な引張特性を示すことができる。例えば、本熱可塑性組成物は、約4.5%より高く、約6%より高く、約7%より高く、約10%より高く、約25%より高く、約35%より高く、約50%より高く、約70%より高く、約75%より高く、約80%より高く、又は約90%より高い降伏点引張伸びを有することができる。同様に、破断点引張伸びは非常に高くすることができ、例えば約10%より高く、約25%より高く、約35%より高く、約50%より高く、約70%より高く、約75%より高く、約80%より高く、又は約90%より高くすることができる。破断点歪みは、約5%より高く、約15%より高く、約20%より高く、又は約25%より高くすることができる。例えば、破断点歪みは約90%にすることができる。降伏歪みも同様に高くすることができ、例えば約5%より高く、約15%より高く、約20%より高く、又は約25%より高くすることができる。降伏応力は、例えば約50%より高く、又は約53%より高くすることができる。本熱可塑性組成物は、約30MPaより高く、約35MPaより高く、約40MPaより高く、約45MPaより高く、又は約70MPaより高い破断点引張り強さを有することができる。

20

30

【0027】

[0035]更に、本熱可塑性組成物は比較的低い引張弾性率を有することができる。例えば、本熱可塑性組成物は、ISO試験No. 527にしたがって23の温度及び5mm/分の試験速度で測定して、約3000MPa未満、約2300MPa未満、約2000MPa未満、約1500MPa未満、又は約1100MPa未満の引張弾性率を有することができる。

【0028】

[0036]本熱可塑性組成物は、更にアニーリング後の良好な特性も示すことができる。例えば、約230の温度において約2時間の間アニーリングした後において、組成物の引張弾性率は、約2500MPa未満、約2300MPa未満、又は約2250MPa未満にすることができる。アニーリング後の破断点引張り強さは、ISO試験No. 527にしたがって23の温度及び5mm/分の試験速度で測定して、約50MPaより高く、又は約55MPaより高くすることができる。

40

【0029】

[0037]本熱可塑性組成物はまた、高い温度、例えば約150、約160、又は約165までの連続使用温度において、引張り強さの損失を招くことなく連続的に使用することができる。例えば、本熱可塑性組成物は、135における1000時間の熱老化の後に、元の引張り強さの約95%より高い値、例えば約100%を維持することができる。

50

135 における1000時間の熱老化の後に、元の降伏点引張伸びの約95%より高い値、例えば約100%を維持することができる。

【0030】

[0038]本熱可塑性組成物は、熱老化の後に少ない寸法変化しか示さないことができる。例えば、管状部材をSAE-J2260によって記載されているように160において24時間熱老化させた後に、本管状部材は、幾つかの態様においては、約2%以下、約1%以下、約0.9%以下、約0.7%以下、約0.5%以下、又は約0.4%以下の長さの変化を示すことができ；本管状部材は、幾つかの態様においては、約0.5%以下、約0.4%以下、約0.3%以下、又は約0.2%以下の外径の変化を示すことができ；本管状部材は、幾つかの態様においては、約1%以下、約0.8%以下、約0.5%以下、又は約0.3%以下の壁厚の変化を示すことができる。

10

【0031】

[0039]引張特性は、ISO試験No.527にしたがって、23の温度及び5mm/分又は50mm/分の試験速度(23におけるASTM-D623と技術的に同等)で求めることができる。

【0032】

[0040]組成物の曲げ特性は、ISO試験No.178(ASTM-D790と技術的に同等)にしたがって、23の温度及び2mm/分の試験速度で求めることができる。例えば、組成物の曲げ弾性率は、約2500MPa未満、約2300MPa未満、約2000MPa未満、約1800MPa未満、又は約1500MPa未満にすることができる。本熱可塑性組成物は、約30MPaより高く、約35MPaより高く、約40MPaより高く、約45MPaより高く、又は約70MPaより高い破断点曲げ強さを有することができる。

20

【0033】

[0041]本熱可塑性組成物の荷重撓み温度は比較的高くすることができる。例えば、本熱可塑性組成物の荷重撓み温度は、ISO試験No.75-2(ASTM-D790と技術的に同等)にしたがって1.8MPaにおいて測定して約80より高く、約90より高く、約100より高く、又は約105より高くすることができる。

【0034】

[0042]ピカット軟化点は、ピカットA試験にしたがって、50K/時の加熱速度において10Nの荷重を用いた場合に、約200より高く、又は約250より高く、例えば約270より高くすることができる。ピカットB試験に関しては、50K/時の加熱速度において50Nの荷重を用いた際に、ピカット軟化点は、約100より高く、約150より高く、約175より高く、又は約190より高く、例えば約200にすることができる。ピカット軟化点は、ISO試験No.306(ASTM-D1525と技術的に同等)にしたがって求めることができる。

30

【0035】

[0043]本熱可塑性組成物はまた、厳しい環境条件に対する長時間曝露中における優れた安定性を示すこともできる。例えば、酸性環境への長時間曝露下において、本熱可塑性組成物は強度特性の少ない損失しか示さないことができる。例えば、強酸(例えば、硫酸、塩酸、硝酸、過塩素酸等のような約5%以上の強酸の溶液)に500時間曝露した後に、本熱可塑性組成物は、約40の温度において強酸溶液に約500時間曝露した後に約17%未満、又は約16%未満のシャルピーノッチ付き衝撃強さの損失を示すことができ；並びに、約80の温度において強酸溶液に約500時間曝露した後に約25%未満、又は約22%未満のシャルピーノッチ付き衝撃強さの損失を示すことができる。より厳しい条件、例えば約80の温度に維持した10%硫酸溶液中に1000時間の条件下においても、本熱可塑性組成物は初期シャルピーノッチ付き衝撃強さの約80%以上を維持することができる。

40

【0036】

[0044]本熱可塑性組成物はまた、塩、例えば自動車用途において遭遇する可能性がある

50

道路用塩のような他の潜在的に分解性の材料への曝露後に、望ましい強度特性を維持することもできる。例えば、S A E - J 2 2 6 0 にしたがう道路用塩試験において、本熱可塑性組成物は、幾つかの態様においては、塩化カルシウムに対する曝露後に、約 2 0 0 キロジュール/平方メートル (kJ/m^2) 以上、例えば約 2 1 0 kJ/m^2 以上、約 2 2 0 kJ/m^2 以上、又は約 2 3 0 kJ/m^2 以上のシャルピーノッチなし衝撃強さを示すことができる。

【 0 0 3 7 】

[0045]本熱可塑性組成物は、良好な耐熱性及び難燃特性を示すことができる。例えば、本組成物は 0 . 2 ミリメートルの厚さにおいて V - 0 の燃焼性標準規格を満足することができる。難燃有効性は、"Test for Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances", 5 版, 1 9 9 6 年 1 0 月 2 9 日の U L - 9 4 垂直燃焼試験手順にしたがって求めることができる。U L - 9 4 試験による等級を下表に示す。

10

【 0 0 3 8 】

【表 1 - 1】

等級	残炎時間 (秒)	燃焼ドリップ	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

20

【 0 0 3 9 】

[0046]「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、U L - 9 4 V T M 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 5 0 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 . 2 ミリメートル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。

30

【 0 0 4 0 】

[0047]本熱可塑性組成物はまた、例えば組成物の溶融粘度によって示される良好な加工特性を示すこともできる。例えば、本熱可塑性組成物は、幾つかの態様においては、I S O 試験 N o . 1 1 4 4 3 にしたがって 1 2 0 0 秒⁻¹の剪断速度及び 3 1 0 の温度において測定して、約 6 0 0 0 ポイズ未満、又は約 4 0 0 0 ポイズ未満の溶融粘度を有することができる。更に、本熱可塑性組成物は、架橋耐衝撃性改良剤を含まない熱可塑性組成物と比べて改良された時間経過に伴う溶融安定性を示すことができる。架橋耐衝撃性改良剤を含まない熱可塑性組成物は時間経過と共に溶融粘度の増加を示す傾向があり、これに対して、本発明の組成物は時間経過に伴って溶融粘度を維持するか、又は更には減少させることができる。

40

【 0 0 4 1 】

[0048]本熱可塑性組成物は、低い剪断（0 . 1 ラジアン/秒 (rad/sec)）及び 3 1 0 において測定して、約 1 0 kPa/sec より高く、約 2 5 kPa/sec より高く、約 4 0 kPa/sec より高く、約 5 0 kPa/sec より高く、約 7 5 kPa/sec より高く、約 2 0 0 kPa/sec より高く、約 2 5 0 kPa/sec より高く、約 3 0 0 kPa/sec より高く、約 3 5 0 kPa/sec より高く、約 4 0 0 kPa/sec より高く、又は約 4 5 0 kPa/sec より高い複素粘度を有することができる。低剪断における複素粘度に関するより高い値は、組成

50

物の架橋構造、及び熱可塑性組成物のより高い溶融強度を示す。更に、本熱可塑性組成物は高い剪断感受性を示すことができ、これはブロー成形及び押出し加工のような成形プロセスにおいて用いるために優れた特性を示す。

【0042】

[0049] 図1は、本熱可塑性組成物を形成するのに用いることができるプロセスの概要を示す。示されるように、本熱可塑性組成物の成分を、押出機100のような溶融加工ユニット内で溶融混練することができる。押出機100は、限定なしに一軸、二軸、又は多軸押出機、共回転又は異方向回転押出機、相互噛み合い又は非相互噛み合い押出機などの当該技術において公知の任意の押出機であってよい。一態様においては、本組成物は、複数の区域又はパレルを含む押出機100内で溶融加工することができる。示されている態様においては、押出機100は、示されているように押出機100の長さに沿って21~30の付番がされている10個のパレルを含む。それぞれのパレル21~30に、独立して運転することができる供給ライン14、16、ベント12、温度制御装置等を含ませることができる。汎用のスクリュージェザインを用いてポリアリーレン組成物を溶融加工することができる。例として、本熱可塑性組成物は、Coperion共回転完全相互噛み合い二軸押出機のような二軸押出機を用いて溶融混合することができる。

10

【0043】

[0050] 熱可塑性組成物の形成においては、ポリアリーレンスルフィドを主供給口14において押出機100に供給することができる。例えば、ポリアリーレンスルフィドは、計量フィーダーを用いて第1のパレル21における主供給口14に供給することができる。ポリアリーレンスルフィドを、押出機100を通して前進させながら、溶融して組成物の他の成分と混合することができる。耐衝撃性改良剤及びカーボンナノチューブは、所望に応じて、主供給口14において熱可塑性組成物と共に、或いは主供給口の下流において一緒か又は別々に組成物に加えることができる。

20

【0044】

[0051] 主供給口14の下流の位置において、且つ組成物に耐衝撃性改良剤を加えた後に、架橋剤を組成物に加えることができる。例えば、示されている態様においては、架橋剤を加えるために、パレル26において第2の供給ライン16を用いることができる。架橋剤に関する添加位置は特に限定されない。しかしながら、架橋剤は、ポリアリーレンスルフィドを耐衝撃性改良剤と混合した後の位置において剪断下で組成物に加えて、耐衝撃性改良剤がポリアリーレンスルフィド全体に良く分布されるようにすることができる。

30

【0045】

[0052] カーボンナノチューブは、架橋剤を加える前か又は加えた後のいずれかで加えることができる。例えば、カーボンナノチューブは、図1のシステムの主供給口14においてポリアリーレンスルフィドと共に、或いは下流において、例えば主供給口14の下流の供給ライン16において加えることができる。カーボンナノチューブは、耐衝撃性改良剤及び架橋剤のような他の添加剤の添加の前、添加と同時、又は添加の後に加えることができる。或いは、カーボンナノチューブは、本明細書内において更に議論するように、潤滑剤のような他の添加剤と共に加えることができる。

40

【0046】

[0053] 「カーボンナノチューブ」という用語は、一般に、中空の円筒体の形状のグラフェンの少なくとも1つの層を含むナノ構造体を指す。円筒体は特定の離散キラル角で回転させることができ、一端又は両端においてキャップしてフラーレンを形成することができる。カーボンナノチューブには1つのみのグラフェン単層を含ませることができ、この場合には、これらは単層ナノチューブ(SWNT)として知られている。カーボンナノチューブはまた、異なる直径の幾つかの単層ナノチューブの同軸アセンブリであってもよく、この場合には、これらは多層ナノチューブ(MWNT)として知られている。例えば2~100、幾つかの態様においては5~50の同軸単層ナノチューブを含む多層ナノチューブは、本発明において用いるのに特に好適である。かかる多層ナノチューブは、Nanocyl(登録商標)の商品名で商業的に入手できる。例えば、Nanocyl(登録商標)NC210及びNC

50

7000は、それぞれ3.5ナノメートル及び9.5ナノメートルの平均直径を(1~10マイクロメートルの間の長さと共に)有する多層ナノチューブである。

【0047】

[0054]触媒炭素蒸着のような任意の種々の公知の技術を用いてカーボンナノチューブを形成することができる。とにかく、得られるカーボンナノチューブは、通常はより制御された狭い寸法分布を与える高い炭素純度レベルを有する。例えば、炭素純度は、約80%以上、幾つかの態様においては約85%以上、及び幾つかの態様においては約90%~100%にすることができる。所望の場合には、カーボンナノチューブは、場合によっては官能基によって化学的に変性して、例えばそれらの親水性を向上させることができる。好適な官能基としては、例えば、カルボキシル基、アミン基、チオール基、ヒドロキシ基等を挙げることができる。

10

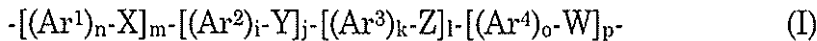
【0048】

[0055]

ポリアリーレンスルフィドは、式(I)：

【0049】

【化1】



【0050】

(式中、Ar¹、Ar²、Ar³、及びAr⁴は、同一か又は異なり、6~18個の炭素原子のアリーレン単位であり；W、X、Y、及びZは、同一か又は異なり、-SO₂-、-S-、-SO-、-CO-、-O-、-COO-、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、又は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)

20

の繰り返し単位を含むポリアリーレンチオエーテルであってよい。アリーレン単位のAr¹、Ar²、Ar³、及びAr⁴は、選択的に置換又は非置換であってよい。有利なアリーレン系は、フェニレン、ピフェニレン、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。一態様においては、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む。

30

【0051】

[0056]一態様においては、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：-(C₆H₄-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。

【0052】

[0057]ポリアリーレンスルフィドは熱可塑性組成物を形成する前に合成することができるが、これはプロセスの必須要件ではない。例えば、Florence, Kentucky, 米国のTiconaから入手できるFortron(登録商標)ポリフェニレンスルフィドを購入して、ポリアリーレンスルフィドとして用いることができる。

40

【0053】

[0058]ポリアリーレンスルフィドの形成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。例として、ポリアリーレンスルフィドを製造するプロセスには、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。

【0054】

[0059]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

50

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、in situ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。

【0055】

[0060]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、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-ジブロモベンゼン；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エーテル；4,4'-ジクロロジフェニルスルホン；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。

10

【0056】

[0061]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、同一か又は互いと異なっていてよい。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。

20

【0057】

[0062]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。

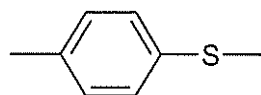
【0058】

[0064]ポリアリーレンスルフィドはホモポリマーであってよく、又はコポリマーであってよい。ジハロ芳香族化合物の好適な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(II)：

30

【0059】

【化2】



(II)

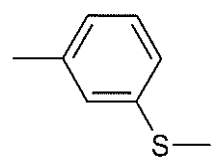
【0060】

の構造を有するセグメント、及び式(III)：

40

【0061】

【化3】



(III)

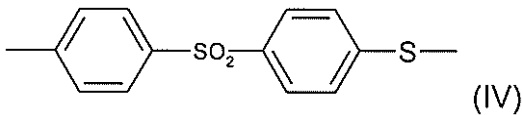
【0062】

の構造を有するセグメント、又は式(IV)：

50

【 0 0 6 3 】

【 化 4 】



【 0 0 6 4 】

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。

[0064] 一般に、充填するアルカリ金属硫化物の有効量 1 モルあたりの 1 種類又は複数のジハロ芳香族化合物の量は、一般に 1 . 0 ~ 2 . 0 モル、1 . 0 5 ~ 2 . 0 モル、又は 1 . 1 ~ 1 . 7 モルであってよい。而して、ポリアリーレンスルフィドにはアルキルハロゲン化合物（一般にアルキル塩化物）末端基を含ませることができる。

10

【 0 0 6 5 】

[0065] ポリアリーレンスルフィドを製造するプロセスには、有機アミド溶媒中で重合反応を行うことを含ませることができる。重合反応において用いる代表的な有機アミド溶媒としては、限定なしに、N - メチル - 2 - ピロリドン；N - エチル - 2 - ピロリドン；N , N - ジメチルホルムアミド；N , N - ジメチルアセトアミド；N - メチルカプロラクタム；テトラメチル尿素；ジメチルイミダゾリジノン；ヘキサメチルリン酸トリアミド、及びこれらの混合物を挙げることができる。反応において用いる有機アミド溶媒の量は、例えばアルカリ金属硫化物の有効量 1 モルあたり 0 . 2 ~ 5 キログラム（k g / モル）であってよい。

20

【 0 0 6 6 】

[0066] 重合は段階的重合プロセスによって行うことができる。第 1 重合段階には、ジハロ芳香族化合物を反応器に導入し、そしてジハロ芳香族化合物を、水の存在下、約 1 8 0 ~ 約 2 3 5 、又は約 2 0 0 ~ 約 2 3 0 の温度において重合反応にかけ、ジハロ芳香族化合物の転化率が理論的に必要な量の約 5 0 モル % 以上に達するまで重合を継続することを含ませることができる。

【 0 0 6 7 】

[0067] 第 2 重合段階においては、水を反応スラリーに加えて、重合系中の水の全量が充填したアルカリ金属硫化物の有効量 1 モルあたり約 7 モル、又は約 5 モルまで増加するようにする。次に、重合系の反応混合物を、約 2 5 0 ~ 約 2 9 0 、約 2 5 5 ~ 約 2 8 0 、又は約 2 6 0 ~ 約 2 7 0 の温度に加熱することができ、かくして形成されるポリマーの熔融粘度がポリアリーレンスルフィドの所望の最終レベルに上昇するまで重合を継続することができる。第 2 重合段階の継続時間は、例えば約 0 . 5 ~ 約 2 0 時間、又は約 1 ~ 約 1 0 時間であってよい。

30

【 0 0 6 8 】

[0068] 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、- (A r - S) - の繰り返し単位を主構成単位として含む。一般に、線状ポリアリーレンスルフィドは約 8 0 モル % 以上のこの繰り返し単位を含んでいてよい。線状ポリアリーレンスルフィドは少量の分岐単位又は架橋単位を含んでいてよいが、分岐又は架橋単位の量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 % 未満であってよい。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。

40

【 0 0 6 9 】

[0069] 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をポリマー中に導入することによって与えられる架橋構造又は分岐構造を有してよい半線状ポリアリーレンスルフィドを用いることができる。例えば、3 つ以上の反応性官能基を有するモノマーから、ポリマーの約 1 モル % ~ 約 1 0 モル % の間を形成することができる。半線状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方法は、当該技術において一般

50

的に知られている。例として、半線状ポリアリーレンスルフィドを形成するのに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所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： $R'X_n$ （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の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 - プロモベンゼン、1, 2, 4 - トリヨードベンゼン、1, 2, 3, 5 - テトラプロモベンゼン、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' - テトラプロモ - 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 - トリプロモ - 6 - メチルナフタレンなど、及びこれらの混合物が挙げられる。

10

20

30

40

50

【0070】

[0070]重合の後、ポリアリーレンスルフィドを液体媒体で洗浄することができる。例えば、ポリアリーレンスルフィドを、混合物を形成する間において他の成分と混合する前に、水、及び/又は限定なしにアセトン、N - メチル - 2 - ピロリドンなどのポリアリーレンスルフィドを分解しない有機溶媒、塩溶液、及び/又は酢酸若しくは塩酸のような酸性媒体で洗浄することができる。ポリアリーレンスルフィドは、当業者に一般に知られている逐次的方法で洗浄することができる。酸性溶液又は塩溶液による洗浄によって、ナトリウム、リチウム、又はカルシウム金属イオン末端基濃度を約2000ppmから約100ppmに減少させることができる。

【0071】

[0071]ポリアリーレンスルフィドは熱水洗浄プロセスにかけることができる。熱水洗浄の温度は、約100以上、例えば約120より高く、約150より高く、又は約170より高くてもよい。

【0072】

[0072]ポリアリーレンスルフィドを形成するための重合反応装置は特に限定されないが、高粘度流体の形成において通常的に用いられている装置を用いることが通常は望ましい。かかる反応装置の例としては、アンカータイプ、多段式タイプ、螺旋リボンタイプ、スクリュシャフトタイプなど、或いはこれらの変形形状のような種々の形状の攪拌ブレードを有する攪拌装置を有する攪拌タンクタイプの重合反応装置を挙げることができる。かかる反応装置の更なる例としては、ニーダー、ロールミル、バンバリーミキサー等のような混練において通常的に用いられている混合装置が挙げられる。重合の後、溶融したポリアリーレンスルフィドを、通常は所望の構造のダイを取り付けた押出オリフィスを通して反応器から排出し、冷却し、回収することができる。通常は、有孔ダイを通してポリアリーレンスルフィドを排出してストランドを形成することができ、これを水浴中で巻き取り、ペレット化し、乾燥する。ポリアリーレンスルフィドはまた、ストランド、顆粒、又は粉末の形態であってもよい。

【0073】

[0073]本熱可塑性組成物には、組成物の重量基準で約10重量%～約99重量%、例えば組成物の重量基準で約20重量%～約90重量%の量のポリアリーレンスルフィド成分（複数のポリアリーレンスルフィドのブレンドも包含する）を含ませることができる。

【0074】

[0074]ポリアリーレンスルフィドは、一般に本熱可塑性組成物に関して意図される最終用途に応じて、任意の好適な分子量及び溶融粘度のものにすることができる。例えば、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秒⁻¹の剪断速度及び310の温度において測定して、約500ポイズ未満の溶融粘

度を有する低粘度ポリアリーレンスルフィド、約500ポイズ～約1500ポイズの間の溶融粘度を有する中粘度ポリアリーレンスルフィド、又は約1,500ポイズより高い溶融粘度を有する高溶融粘度ポリアリーレンスルフィドにすることができる。

【0075】

[0075]一態様によれば、ポリアリーレンスルフィドは、ポリアリーレンスルフィドと耐衝撃性改良剤の間の結合の形成を更に促進するために官能化することができる。例えば、ポリアリーレンスルフィドは、形成した後に、カルボキシル、酸無水物、アミン、イソシアネート、又はポリアリーレンスルフィド上に官能性末端基を与える他の官能基含有変性化合物によって更に処理することができる。例として、ポリアリーレンスルフィドは、メルカプト基又はジスルフィド基を含み、反応性官能基も含む変性化合物と反応させることができる。一態様においては、ポリアリーレンスルフィドは、有機溶媒中で変性化合物と反応させることができる。他の態様においては、ポリアリーレンスルフィドは溶融状態で変性化合物と反応させることができる。

10

【0076】

[0076]一態様においては、所望の官能基を含むジスルフィド化合物を熱可塑性組成物形成プロセス中に含ませることができ、ポリアリーレンスルフィドを組成物の形成と同時に官能化することができる。例えば、所望の反応性官能基を含むジスルフィド化合物を、ポリアリーレンスルフィドと同時に、又は架橋剤の添加より前の任意の他の時点、或いはそれと同時に溶融押出機に加えることができる。

20

【0077】

[0077]ポリアリーレンスルフィドポリマーと反応性官能化ジスルフィド化合物の間の反応にはポリアリーレンスルフィドポリマーの連鎖切断を含ませることができ、これによってポリアリーレンスルフィドの溶融粘度を減少させることができる。一態様においては、低いハロゲン含量を有するより高い溶融粘度のポリアリーレンスルフィドを出発ポリマーとして用いることができる。官能性ジスルフィド化合物を用いるポリアリーレンスルフィドポリマーの反応性官能化の後に、低いハロゲン含量を有する比較的低い溶融粘度のポリアリーレンスルフィドを形成することができる。この連鎖切断反応の後に、ポリアリーレンスルフィドの溶融粘度は更なる処理のために好適にすることができ、低溶融粘度のポリアリーレンスルフィドの全ハロゲン含量を非常に低くすることができる。低ハロゲン含量のポリマー材料は環境への懸念のために益々求められるようになってきているので、低いハロゲン含量に加えて優れた強度及び分解抵抗性を示す熱可塑性組成物は有利である可能性がある。一態様においては、本熱可塑性組成物は、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て、約1000ppm未満、約900ppm未満、約600ppm未満、又は約400ppm未満のハロゲン含量を有することができる。

30

【0078】

[0078]一般に、ジスルフィド化合物は、



(式中、 R^1 及び R^2 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)

40

の構造を有してよい。例えば、 R^1 及び R^2 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。 R^1 及び R^2 は、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^1 及び R^2 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。一般に、反応性官能基は、反応性官能化ポリアリーレンスルフィドが耐衝撃性改良剤と反応することができるように選択することができる。例えば、エポキシ末端耐衝撃性改良剤を考える場合には、ジスルフィド化合物はカルボキシル及び/又はアミン官能基を含んでいてよい。

【0079】

[0079]本発明において包含することができる反応性末端基を含むジスルフィド化合物の

50

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、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)、及び2-(4'-モルホリノジチオ)ベンゾチアゾールを挙げることができる。

【0080】

[0080] 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。

10

【0081】

[0081] ポリアリーレンスルフィドポリマー及びカーボンナノチューブに加えて、本組成物は耐衝撃性改良剤も含む。より具体的には、耐衝撃性改良剤はオレフィン性のコポリマー又はターポリマーであってよい。例えば、耐衝撃性改良剤は、約4 ~ 約10個の炭素原子を有するエチレン性不飽和モノマー単位を含んでいてよい。

【0082】

[0082] 耐衝撃性改良剤は、架橋剤と反応するように変性して官能基を含ませることができる。例えば、耐衝撃性改良剤は、約0.01 ~ 約0.5のモル分率の、以下：約3 ~ 約8個の炭素原子を有する
 , - 不飽和ジカルボン酸又はその塩；約3 ~ 約8個の炭素原子を有する
 , - 不飽和カルボン酸又はその塩；約3 ~ 約8個の炭素原子を有する無水物又はその塩；約3 ~ 約8個の炭素原子を有するモノエステル又はその塩；スルホン酸又はその塩；約4 ~ 約11個の炭素原子を有する不飽和エポキシ化合物；の1以上で変性することができる。かかる変性官能基の例としては、無水マレイン酸、フマル酸、マレイン酸、メタクリル酸、アクリル酸、及びグリシジルメタクリレートが挙げられる。金属酸塩の例としては、ナトリウム、亜鉛、及びアルミニウム塩のようなアルカリ金属及び遷移金属の塩が挙げられる。

20

【0083】

[0083] 用いることができるかかる耐衝撃性改良剤の非限定的なリストには、エチレン-アクリル酸コポリマー、エチレン-無水マレイン酸コポリマー、エチレン-アルキル(メタ)アクリレート-無水マレイン酸ターポリマー、エチレン-アルキル(メタ)アクリレート-グリシジル(メタ)アクリレートターポリマー、エチレン-アクリル酸エステル-メタクリル酸ターポリマー、エチレン-アクリル酸エステル-無水マレイン酸ターポリマー、エチレン-メタクリル酸-メタクリル酸アルカリ金属塩(イオノマー)ターポリマーなどが挙げられる。例えば一態様においては、耐衝撃性改良剤としては、エチレン、メチルアクリレート、及びグリシジルメタクリレートのランダムターポリマーを挙げることができる。かかるターポリマーは、約5% ~ 約20%、例えば約6% ~ 約10%のグリシジルメタクリレート含量を有していてよい。かかるターポリマーは、約20% ~ 約30%、例えば約24%のメチルアクリレート含量を有していてよい。

30

【0084】

[0084] 一態様によれば、耐衝撃性改良剤は、エポキシ官能基、例えば末端エポキシ基、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。例えば、耐衝撃性改良剤は、エポキシ官能基を含む少なくとも1種類のモノマー成分を含むコポリマーであってよい。耐衝撃性改良剤のモノマー単位は変化してよい。例えば一態様においては、耐衝撃性改良剤はエポキシ官能性メタクリルモノマー単位を含んでいてよい。本明細書において用いるメタクリルという用語は、一般にアクリル及びメタクリルモノマーの両方、並びにこれらの塩及びエステル、例えばアクリレート及びメタクリレートモノマーを指す。耐衝撃性改良剤中に含ませることができるエポキシ官能性メタ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

40

50

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。

【0085】

[0085]更には又は或いは、他のモノマー単位を耐衝撃性改良剤の一成分にすることができる。他のモノマーの例としては、例えば、エステルモノマー、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。一態様においては、耐衝撃性改良剤に、2～20個の炭素原子、又は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ことができる。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。

10

【0086】

[0086]ポリマーのモノマー単位の少なくとも一部がエポキシ官能化されている限りにおいて、エポキシ官能基を含む耐衝撃性改良剤中に含まれるモノマーに、エポキシ官能基を含まないモノマーを含ませることができる。

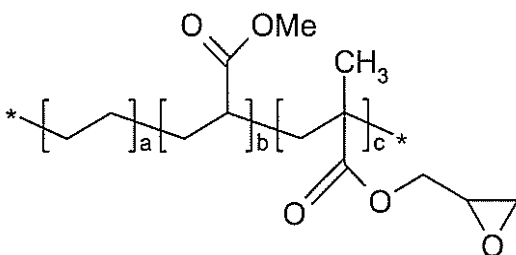
20

【0087】

[0087]一態様においては、耐衝撃性改良剤はエポキシ官能基を含むターポリマーであってよい。例えば、耐衝撃性改良剤に、エポキシ官能基を含むメタクリル成分、 - オレフィン成分、及びエポキシ官能基を含まないメタクリル成分を含ませることができる。例えば、耐衝撃性改良剤は、次の構造：

【0088】

【化5】



30

【0089】

(式中、a、b、及びcは1以上である)

を有するポリ(エチレン-co-メチルアクリレート-co-グリシジルメタクリレート)であってよい。

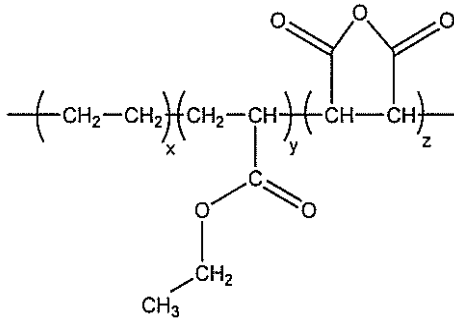
【0090】

40

[0088]他の態様においては、耐衝撃性改良剤は、次の構造：

【0091】

【化 6】



【 0 0 9 2】

(式中、x、y、及びzは1以上である)

を有するエチレン、エチルアクリレート、及び無水マレイン酸のランダムコポリマーであってよい。

【 0 0 9 3】

[0089]コポリマー耐衝撃性改良剤の種々のモノマー成分の相対割合は特に限定されない。例えば一態様においては、エポキシ官能性メタクリルモノマー成分は、コポリマー耐衝撃性改良剤の約1重量%～約25重量%、又は約2重量%～約20重量%を形成してよい。-オレフィンモノマーは、コポリマー耐衝撃性改良剤の約55重量%～約95重量%、又は約60重量%～約90重量%を形成してよい。用いる場合には、他のモノマー成分(例えば非エポキシ官能性メタクリルモノマー)は、コポリマー耐衝撃性改良剤の約5重量%～約35重量%、又は約8重量%～約30重量%を構成してよい。

【 0 0 9 4】

[0090]耐衝撃性改良剤は、当該技術において一般的に知られている標準的な重合方法にしたがって形成することができる。例えば、極性官能基を含むモノマーをポリマー骨格上にグラフトしてグラフトポリマーを形成することができる。或いは、高压反応、チーグラー・ナッタ触媒反応系、シングルサイト触媒(例えばメタロセン)反応系等のような公知の遊離基重合技術を用いて、官能基を含むモノマーをモノマーと共重合してブロック又はランダムコポリマーを形成することができる。

【 0 0 9 5】

[0091]或いは、耐衝撃性改良剤は小売市場で入手することができる。例として、耐衝撃性改良剤として用いるのに好適な化合物は、ArkemaからLotader(登録商標)の名称で入手することができる。

【 0 0 9 6】

[0092]耐衝撃性改良剤の分子量は広く変化してよい。例えば、耐衝撃性改良剤は、約7,500～約250,000g/モル、幾つかの態様においては約15,000～約150,000g/モル、幾つかの態様においては約20,000～約100,000g/モルの数平均分子量を、通常は2.5～7の範囲の多分散指数と共に有してよい。

【 0 0 9 7】

[0093]一般に、耐衝撃性改良剤は、約0.05重量%～約40重量%、約0.05重量%～約37重量%、又は約0.1重量%～約35重量%の量で組成物中に存在させることができる。

【 0 0 9 8】

[0094]再び図1を参照すると、耐衝撃性改良剤は、溶融加工ユニットの主供給口14において、ポリアリーレンスルフィドと共に組成物に加えることができる。しかしながら、これは組成物形成プロセスの必須要件ではなく、他の態様においては、耐衝撃性改良剤を主供給口の下流で加えることができる。例えば、耐衝撃性改良剤は、ポリアリーレンスルフィドを溶融加工ユニットに供給する位置の下流であるが、なお溶融セクションより前、即ちポリアリーレンスルフィドが溶融するようになる溶融加工ユニットの長さの位置において加えることができる。他の態様においては、耐衝撃性改良剤は、ポリアリーレンスル

10

20

30

40

50

フィドが溶融するようになる位置の下流の位置において加えることができる。一態様においては、耐衝撃性改良剤は、主供給口の下流において、カーボンナノチューブと共に加えることができる。

【0099】

[0095] 所望の場合には、溶融加工ユニットの混合セクション内において1以上の分配及び/又は分散混合部材を用いることができる。一軸押出機のために好適な分配ミキサーとしては、例えば、Saxon、DuImage、キャビティートランスファーミキサー等を挙げることができるが、これらに限定されない。更に、好適な分散ミキサーとしては、プリスターリング、Leroy/Maddock、CRDミキサー等を挙げることができるが、これらに限定されない。当該技術において周知のように、混合は、Bussニーダー押出機、キャビティートランスファーミキサー、及びボルテックスインターメッシュピンミキサーにおいて用いられているもののようなポリマー溶融体の折り畳み及び再配向を生起させるバレル内のピンを用いることによって更に向上させることができる。

10

【0100】

[0096] ポリアリーレンスルフィド、カーボンナノチューブ、及び耐衝撃性改良剤に加えて、ポリアリーレン組成物に架橋剤を含ませることができる。架橋剤は、耐衝撃性改良剤の官能基と反応して耐衝撃性改良剤のポリマー鎖内及びその間に架橋を形成することができる多官能性化合物又はその組合せであってよい。一般に、架橋剤は、非ポリマー化合物、即ち、結合又は非ポリマー（非繰り返し）連結成分によって結合している2以上の反応性官能性末端基を含む分子化合物であってよい。例として、架橋剤として、ジエポキシド、多官能性エポキシド、ジイソシアネート、ポリイソシアネート、多価アルコール、水溶性カルボジイミド、ジアミン、ジアミノアルカン、多官能性カルボン酸、二酸ハロゲン化物などを挙げることができるが、これらに限定されない。例えば、エポキシ官能性耐衝撃性改良剤を考える場合には、非ポリマー多官能性カルボン酸又はアミンを架橋剤として用いることができる。

20

【0101】

[0097] 多官能性カルボン酸架橋剤の具体例としては、限定なしに、イソフタル酸、テレフタル酸、フタル酸、1,2-ジ(p-カルボキシフェニル)エタン、4,4'-ジカルボキシジフェニル、4,4'-ビス安息香酸、1,4-又は1,5-ナフタレンジカルボン酸、デカヒドロナフタレンジカルボン酸、ノルボルネンジカルボン酸、ビシクロオクタンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸（シス及びトランスの両方）、1,4-ヘキサレンジカルボン酸、アジピン酸、アゼライン酸、ジカルボキシルドデカン酸、コハク酸、マレイン酸、グルタル酸、スベリン酸、アゼライン酸、及びセバシン酸を挙げることができる。アルコール基中に1~4個の炭素原子を有するカルボン酸ジエステル、カルボン酸無水物、又はカルボン酸ハロゲン化物のような対応するジカルボン酸誘導体を用いることもできる。

30

【0102】

[0098] 架橋剤として有用な代表的なジオールとしては、限定なしに、エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール、2-エチル-2-メチル-1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,4-ブト-2-エンジオール、1,3-、1,5-ペンタンジオール、1,5-ペンタンジオール、ジプロピレングリコール、2-メチル-1,5-ペンタンジオールなどのような脂肪族ジオールを挙げることができる。また、限定なしにヒドロキノン、カテコール、レゾルシノール、メチルヒドロキノン、クロロヒドロキノン、ビスフェノールA、テトラクロロビスフェノールA、フェノールフタレインなどのような芳香族ジオールを用いることもできる。用いることができる脂環式基を有する代表的な脂環式ジオールとしては、例えば1,6-ヘキサレンジオール、ジメタノールデカリン、ジメタノールビシクロオクタン、1,4-シクロヘキサンジメタノール（そのシス及びトランス異性体を含む）、トリエチレングリコール、1,10-デカンジオールなどが挙げられる。

40

50

【0103】

[0099]架橋剤として用いることができる代表的なジアミンとしては、限定なしに、イソホロンジアミン、エチレンジアミン、1,2-、1,3-プロピレンジアミン、N-メチル-1,3-プロピレンジアミン、N,N'-ジメチルエチレンジアミン、及び、例えば2,4-及び2,6-トルイレンジアミン、3,5-ジエチル-2,4-及び/又は-2,6-トルイレンジアミン、及び第1級オルト-ジ-、トリ-、及び/又はテトラ-アルキル置換4,4'-ジアミノジフェニルメタンのような芳香族ジアミン、例えばイソホロンジアミン、エチレンジアミン、1,2-、1,3-プロピレンジアミン、N-メチル-1,3-プロピレンジアミン、N,N'-ジメチルエチレンジアミンのような(シクロ)脂肪族ジアミン、並びに、例えば2,4-及び2,6-トルイレンジアミン、3,5-ジエチル-2,4-及び/又は-2,6-トルイレンジアミン、及び第1級オルト-ジ-、トリ-、及び/又はテトラ-アルキル置換4,4'-ジアミノジフェニルメタンのような芳香族ジアミンを挙げることができる。

10

【0104】

[0100]一態様においては、本組成物に、ジスルフィドを含まない架橋剤を含ませることができる。例えば、架橋剤に、カルボキシル及び/又はアミン官能基を含ませて、ポリアリーレンスルフィドと反応することができるジスルフィド基を含ませないことができる。ジスルフィドを含まない架橋剤は、組成物の形成中における架橋剤によるポリアリーレンスルフィドの過剰の連鎖切断を回避するために用いることができる。しかしながら、ジスルフィドを含まない架橋剤の使用は、いかなるようにもポリアリーレンスルフィドを官能化するための反応性官能化ジスルフィド化合物の使用を制限しないことを理解すべきである。例えば一態様においては、本組成物は、ポリアリーレンスルフィドを反応性官能化することができる反応性官能化ジスルフィド化合物を溶融加工ユニットに加えることを含むプロセスにしたがって形成することができる。この態様において用いる架橋剤は、耐衝撃性改良剤及び反応性官能化ポリアリーレンスルフィドと反応性の官能基を含んでよいジスルフィドを含まない架橋剤であってよい。而して、本組成物は、ポリアリーレンスルフィドポリマー鎖を過剰に切断することなく高度に架橋することができる。

20

【0105】

[0101]他の態様においては、架橋剤及びポリアリーレンスルフィド官能化化合物(存在させる場合)の両方を、ポリアリーレンスルフィドの連鎖切断を促進するように選択することができる。これは、例えばポリアリーレンスルフィドポリマーの溶融粘度を減少させるために連鎖切断が望ましい場合に有益な可能性がある。

30

【0106】

[0102]本熱可塑性組成物には、一般に、熱可塑性組成物の重量基準で約0.05重量%~約2重量%、熱可塑性組成物の重量基準で約0.07重量%~約1.5重量%、又は約0.1重量%~約1.3重量%の量の架橋剤を含ませることができる。

【0107】

[0103]架橋剤は、ポリアリーレンスルフィド及び耐衝撃性改良剤を混合した後に溶融加工ユニットに加えることができる。例えば図1を参照すると、架橋剤は、ポリアリーレンスルフィド、カーボンナノチューブ、及び耐衝撃性改良剤を(一緒か又は別々に)溶融加工ユニットに加えた後の下流の位置16において組成物に加えることができる。これにより、架橋剤を加える前に耐衝撃性改良剤及びカーボンナノチューブがポリアリーレンスルフィド全体に分散されるようになることを確保することができる。

40

【0108】

[0104]架橋剤を加える前に耐衝撃性改良剤及びカーボンナノチューブが溶融体全体に分布することを促進することを助けるために、種々の異なるパラメーターを選択的に制御することができる。例えば、溶融加工ユニットのスクリーンの直径(D)に対する長さ(L)の比は、処理量と添加剤の分布の間の最適なバランスを達成するように選択することができる。例えば、耐衝撃性改良剤を供給する位置の後におけるL/D値は、耐衝撃性改良剤の分布を促進するように制御することができる。より詳しくは、スクリーンは、耐衝撃

50

性改良剤、カーボンナノチューブ、及びポリアリーレンスルフィドの全部がユニットに供給される位置（即ち、それらを他のものと共に全て供給する位置か、又はこの3つの最後のものを供給する位置のいずれか）から、架橋剤を供給する位置までで規定され、一般にスクリュウの全長よりも短いブレンド長さ（ L_B ）を有する。例えば、40の全 L/D を有する溶融加工ユニットを考える場合には、スクリュウの L_B/D 比は、約1～約36、幾つかの態様においては約4～約20、幾つかの態様においては約5～約15にすることができる。一態様においては、 L/L_B 比は、約40～約1.1、約20～約2、又は約10～約5にすることができる。

【0109】

[0105]架橋剤を加えた後、本組成物を混合して、架橋剤を組成物全体に分布させ、そして架橋剤、耐衝撃性改良剤、及び一態様においてはポリアリーレンスルフィドの間の反応を促進させることができる。

10

【0110】

[0106]本組成物にはまた、当該技術において一般的に知られている1種類以上の添加剤を含ませることもできる。例えば、1種類以上の充填剤を本熱可塑性組成物中に含ませることができる。1種類以上の充填剤は、一般に、熱可塑性組成物の重量基準で約5重量%～約70重量%、又は約20重量%～約65重量%の量で熱可塑性組成物中に含ませることができる。

【0111】

[0107]充填剤は、標準的な手順にしたがって熱可塑性組成物に加えることができる。例えば、充填剤は溶融加工ユニットの下流の位置において組成物に加えることができる。例えば、充填剤は架橋剤の添加と同時に組成物に加えることができる。しかしながら、これは形成プロセスの必須要件ではなく、充填剤は、架橋剤とは別に、架橋剤の添加の位置の上流又は下流のいずれかにおいて加えることができる。更に、充填剤は単一の供給位置において加えることができ、或いは分割して、溶融加工ユニットに沿った複数の供給位置において加えることができる。

20

【0112】

[0108]一態様においては、繊維状充填剤を熱可塑性組成物中に含ませることができる。繊維状充填剤としては、限定なしにポリマー繊維、ガラス繊維、炭素繊維、金属繊維、玄武岩繊維など、又は複数の繊維タイプの組み合わせなどの1以上の繊維タイプを挙げることができる。一態様においては、繊維は、短繊維、連続繊維、又は繊維粗紡系（トウ）であってよい。

30

【0113】

[0109]繊維の寸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。一態様においては、繊維は約3mm～約5mmの初期長さを有してよい。他の態様においては、例えば引き抜き成形プロセスを考える場合には、繊維は連続繊維であってよい。繊維の直径は、用いる特定の繊維によって変化してよい。繊維は、例えば、約100 μm 未満、例えば約50 μm 未満の直径を有してよい。例えば、繊維は短繊維又は連続繊維であってよく、約5 μm ～約50 μm 、例えば約5 μm ～約15 μm の繊維径を有してよい。

40

【0114】

[0110]繊維は一般的に知られているようにサイジングによって予め処理することができる。一態様においては、繊維は高いイールド又は小さいK値を有してよい。トウはイールド又はK値によって示される。例えば、ガラス繊維トウは、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。

【0115】

[0111]他の充填剤を代わりに用いるか、或いは繊維状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750 μm 未満、例えば約500 μm 未満、又は約100 μm 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

50

充填剤は約 3 μm ~ 約 20 μm の範囲の中央粒径を有してよい。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。

【0116】

[0112] 粒子状充填剤は 1 種類以上の無機充填剤を包含することができる。例えば、本熱可塑性組成物に、組成物の約 1 重量% ~ 約 60 重量% の量の 1 種類以上の無機充填剤を含ませることができる。無機充填剤としては、限定なしに、シリカ、石英粉末、シリケート、例えばケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、カオリン、タルク、マイカ、クレイ、珪藻土、珪灰石、炭酸カルシウムなどを挙げることができる。

【0117】

[0113] 複数の充填剤、例えば粒子状充填剤及び繊維状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か又は別々に加えることができる。例えば、粒子状充填剤は、ポリアリーレンスルフィドと共に主供給口に、又は下流で繊維状充填剤を加える前に加えることができ、繊維状充填剤は、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、繊維状充填剤は粒子状充填剤のような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。

【0118】

[0114] 充填剤は、限定なしにカーボンブラック、黒鉛、グラフェン、炭素繊維、金属粉末などのような更なる導電性充填剤であってよい。熱可塑性組成物がカーボンナノチューブに加えて更なる導電性充填剤を含む態様においては、導電性材料の全装填レベルは、一般に熱可塑性組成物の約 20 重量% 以下であってよい。

【0119】

[0115] 一態様においては、本熱可塑性組成物に添加剤として UV 安定剤を含ませることができる。例えば、本熱可塑性組成物に、約 0.5 重量% ~ 約 15 重量% の間、約 1 重量% ~ 約 8 重量% の間、又は約 1.5 重量% ~ 約 7 重量% の間の UV 安定剤の量で UV 安定剤を含ませることができる。用いることができる 1 つの特に好適な UV 安定剤は、ヒンダードアミン UV 安定剤である。好適なヒンダードアミン UV 安定剤化合物は、アルキル置換ピペリジル、ピペリジニル、ピペラジノン、アルコキシピペリジニル化合物などのような置換ピペリジンから誘導することができる。例えば、ヒンダードアミンは、2, 2, 6, 6 - テトラアルキルピペリジニルから誘導することができる。ヒンダードアミンは、例えば、約 1, 000 以上、幾つかの態様においては約 1000 ~ 約 20, 000、幾つかの態様においては約 1500 ~ 約 15, 000、幾つかの態様においては約 2000 ~ 約 5000 の数平均分子量を有するオリゴマー又はポリマー化合物であってよい。かかる化合物は、通常はポリマー繰り返し単位あたり少なくとも 1 つ (例えば 1 ~ 4 つ) の 2, 2, 6, 6 - テトラアルキルピペリジニル基を含む。1 つの特に好適な高分子量ヒンダードアミンは、Clariant から Hostavin (登録商標) N30 (1200 の数平均分子量) の名称で商業的に入手できる。他の好適な高分子量ヒンダードアミンは、Adeka Palmarole SAS から ADK STAB (登録商標) LA-63 及び ADK STAB (登録商標) LA-68 の名称で商業的に入手できる。

【0120】

[0116] 高分子ヒンダードアミンに加えて、低分子量ヒンダードアミンを用いることもできる。かかるヒンダードアミンは一般的にモノマー性であり、約 1000 以下、幾つかの態様においては約 155 ~ 約 800、幾つかの態様においては約 300 ~ 約 800 の分子量を有する。

【0121】

[0117] 他の好適な UV 安定剤としては、ベンゾトリアゾール類又はベンゾフェノン類のような UV 放射線を吸収することができる UV 吸収剤を挙げることができる。

[0118] 本熱可塑性組成物中に含ませることができる添加剤は、当該技術において一般的に知られている 1 種類以上の着色剤である。例えば、本熱可塑性組成物に、約 0.1 重量% ~ 約 10 重量%、又は約 0.2 重量% ~ 約 5 重量% の 1 種類以上の着色剤を含ませるこ

10

20

30

40

50

とができる。本明細書において用いる「着色剤」という用語は、一般に材料に色を付与することができる任意の物質を指す。したがって、「着色剤」という用語は、水溶液中において可溶性を示す染料、及び水溶液中において可溶性を少ししか示さないか又は全く示さない顔料の両方を包含する。

【0122】

[0119]用いることができる染料の例としては分散染料が挙げられるが、これに限定されない。好適な分散染料としては、“Disperse Dyes”, Color Index, 3版に記載されているものを挙げることができる。かかる染料としては、例えば、カルボン酸基を含まず及び/又はスルホン酸基を含まないニトロ、アミノ、アミノケトン、ケトンイミン、メチン、ポリメチン、ジフェニルアミン、キノリン、ベンズイミダゾール、キサントゲン、オキサジン、及びクマリン染料、アントラキノン、並びにアゾ染料、例えばモノ又はジアゾ染料が挙げられる。分散染料としてはまた、原色の赤色の分散染料、原色の青色の分散染料、及び原色の黄色の分散染料も挙げられる。

10

【0123】

[0120]本熱可塑性組成物中に含ませることができる顔料としては、限定なしに、有機顔料、無機顔料、金属顔料、リン光顔料、蛍光顔料、光発色性顔料、熱発色性顔料、虹色顔料、及び真珠光沢顔料を挙げることができる。顔料の具体的な量は、製造物の所望の最終の色によって定めることができる。着色顔料に二酸化チタン白色顔料又は同様の白色顔料を加えると、一般に淡い色合いが達成される。

【0124】

[0121]本熱可塑性組成物中に含ませることができる他の添加剤には、限定なしに、抗菌剤、潤滑剤、顔料又は他の着色剤、耐衝撃性改良剤、酸化防止剤、安定剤（例えば、Dover Chemical Corporationから入手できるDoverphos（登録商標）製品のような有機ホスファイトなどの熱安定剤）、界面活性剤、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包含することができる。かかる随意的な材料は、通常量で、且つ通常の処理技術にしたがって、例えば主供給口において熱可塑性組成物に加えることによって熱可塑性組成物中で用いることができる。有益なことに、本熱可塑性組成物は、可塑剤を加えずに所望の特性を示すことができる。例えば、本組成物は、フタレートエステル、トリメリテート、セバケート、アジペート、グルタレート、アゼレート、マレエート、ベンゾエートなどのような可塑剤を含めないことができる。

20

30

【0125】

[0122]全ての成分を熱可塑性組成物に加えた後、組成物を押出機の残りの1つ又は複数のセクションにおいて十分に混合し、ダイを通して押出す。最終的な押出物は所望に応じてペレット化又は他の形態で成形することができ、例えば最終的な押出物は引き抜き成形テープ又はリボンの形態であってよい。

【0126】

[0123]本熱可塑性組成物から管状部材を形成するために、限定なしに、押出、射出成形、ブロー成形、熱成形、発泡、圧縮成形、熱間鍛造などをはじめとする通常の成形プロセスを用いることができる。形成することができる管状部材としては、構造部材及び非構造部材、例えば自動車工学熱可塑性アセンブリ並びに工業用途のための部品、例えば冷却塔ポンプ、水ヒーターなどの部品を挙げることができる。例えば、熱成形シート、発泡基材、射出成形又はブロー成形部品などを、本熱可塑性組成物から形成することができる。

40

【0127】

[0124]液体又は気体、及び1つの特定の態様においては加熱された液体又は気体を運ぶために用いることができる管状部材を、本熱可塑性組成物から形成することができる。例えば、ホース、パイプ、導管などをはじめとする管状部材を、本熱可塑性組成物から形成することができる。管状部材は単層又は多層であってよい。管状部材を形成するために、代表的な通常の押出又は成形プロセスを用いることができる。例えば、チューブを押出すために一軸又は多軸のいずれかの押出機を用いることができる。他の態様においては、管状中空部材の形成においてブロー成形プロセスを用いることができる。

50

【 0 1 2 8 】

[0125] 図 2 を参照すると、本熱可塑性組成物から形成される管状部材 1 1 0 の一態様が示されている。示されるように、管状部材 1 1 0 は複数の方向に伸長して、比較的複雑な形状を形成している。例えば、熱可塑性組成物が固化することができる前に、図 2 に示すような角変位を部品中に形成することができる。管状部材 1 1 0 は、1 1 2、1 1 4、及び 1 1 6 において角変位の変化を含む。管状部材 1 1 0 は、例えば乗物の排気システムにおいて用いることができる部品を構成することができる。

【 0 1 2 9 】

[0126] 管状部材には、部材全体にわたってか、又は部材の一部のみに本熱可塑性組成物を含ませることができる。例えば、管状部材は、本熱可塑性組成物が部材のセクションに沿って伸長するように形成することができ、隣接するセクションは、異なる組成物、例えば異なる熱可塑性組成物で形成することができる。かかる管状部材は、例えば形成プロセス中に成形装置に供給する材料を変化させることによって形成することができる。管状部材には、2つの材料が混合していて、第1のセクションと、異なる材料で形成される第2のセクションとの間の境界領域を示す領域を含ませることができる。管状部材には、本熱可塑性組成物で形成される単一のセクション、或いは所望に応じて複数のセクションを含ませることができる。更に、部材の他のセクションを複数の異なる材料で形成することができる。例として、流体導管として機能させることを意図する管状部材を考える場合には、管状部材の両端を本熱可塑性組成物で形成することができ、中央のセクションをより可撓性の低い組成物で形成することができる。而して、より可撓性の高い端部を用いて、管状部材をシステムの他の部品にしっかりと取り付けることができる。或いは、管状部材の中央のセクションを本熱可塑性組成物で形成することができ、これによりそのセクションにおける部材の可撓性を向上させて、管状部材の取り付けをより容易にし、及び/又は使用中の可撓性を可能にすることができる。

【 0 1 3 0 】

[0127] 一態様によれば、図 2 に示す管状部材 1 1 0 のような管状部材は、ブロー成形プロセスにしたがって形成される単層管状部材であってよい。図 3 は、本熱可塑性組成物から管状部材を形成するために用いることができる1つの方法を示す。

【 0 1 3 1 】

[0128] ブロー成形中においては、熱可塑性組成物をまず加熱し、押出装置に取り付けられているダイを用いてパリソン 1 0 2 0 に押出す。パリソン 1 0 2 0 を形成する際には、組成物は、重力によってパリソン 1 0 2 0 の部分が望ましくなく伸びて、それによって不均一な壁厚及び他の欠陥が形成されることを阻止するのに十分な溶融強度を有していなければならない。パリソンは、一緒に三次元金型キャピティ 1 0 2 6 を形成する複数の部分 1 0 2 8、1 0 3 0、1 0 4 0、1 0 4 2 から一般に形成される成形装置 1 0 2 6 中に受容される。例えば、ロボットアーム 1 0 2 4 を用いて成形装置内でパリソン 1 0 2 0 を操作することができる。

【 0 1 3 2 】

[0129] 認められるように、パリソン 1 0 2 0 が形成されてから、パリソンが移動して成形装置にぴったりと収まる迄の間にある程度の時間が経過する。プロセスのこの段階中においては、熱可塑性組成物の溶融強度を十分に高くして、パリソン 1 0 2 0 が移動中にその形状を維持するようにすることができる。本熱可塑性組成物はまた、半流体状態を保持して、ブロー成形が開始される前に過度に迅速に固化しないようにすることができる。

【 0 1 3 3 】

[0130] 成形装置を閉止したら、不活性ガスのような気体を、ガス供給装置 1 0 3 4 からパリソン 1 0 2 0 中に供給する。気体によってパリソンの内表面に対して十分な圧力が加えられて、パリソンが金型キャピティの形状に合致するようになる。ブロー成形の後、方向を示す矢印によって示されるように、金型の部分を開放し、次に形成された成形物品を取り出す。一態様においては、熱可塑性組成物を成形装置から取り出す前に固化させるために、冷気を成形部品中に噴射することができる。

【0134】

[0131] 図4に示す他の態様によれば、連続ブロー成形プロセスを用いて、パイプ用途において有用である可能性がある管状部材を形成することができる。図4は、連続ブロー成形プロセスにしたがって長尺の管状部品を形成するのに用いることができる1つの方法の概略図を示す。連続プロセスにおいては、静置型押出機（図示せず）によって溶融した熱可塑性組成物を可塑化し、ヘッドを通して押出して連続パリソン1601を形成することができる。アキュムレーター1605を用いて、パリソン1601を支持し、成形前に垂下するのを阻止することができる。パリソンは、金型コンベヤアセンブリ1604上を連続パリソンと共に運ばれる連結された部分1602、1603で形成される金型に供給することができる。加圧空気をパリソンに供給して、組成物を金型内でブロー成形する。金型及び組成物が一緒に運ばれるにつれて組成物が成形され、金型内で十分に冷却された後、金型の部分を互いから分離し、部品（例えばパイプ）の成形されたセクション1606をコンベヤから取り外し、巻き取りリール（図示せず）などの上に巻き取る。

10

【0135】

[0132] 押出プロセスにしたがって、パイプ又はチューブのような管状部材を形成することができる。例えば、単純なタイプ又はパリヤタイプのスクリーを用いる押出プロセスを用いることができ、一態様においてはプロセスにおいて混合チップを用いる必要はない。押出プロセスに関する圧縮比は、約2.5:1~約4:1の間であってよい。例えば、圧縮比は、約25%（供給部）、約25%（遷移部）、及び約50%（計量部）であってよい。パレル直径に対するパレル長さの比（L/D）は、約16~約24であってよい。押出プロセスにおいてはまた、例えばブレーカプレート、スクリーンバック、アダプター、ダイ、及び真空タンクのような当該技術において公知の他の標準的な部品を用いることもできる。真空タンクには、一般にサイジングスリーブ/キャリブレーションリング、タンクシールなどを含ませることができる。

20

【0136】

[0133] 押出プロセスにしたがって管状部材を形成する際には、熱可塑性組成物を、まず、例えば約90~約100の温度において約3時間乾燥させることができる。組成物の変色を回避するために、非常に長い時間乾燥させることは回避することが有益である可能性がある。押出機は、公知なように異なる区域において異なる温度を示すことができる。例えば一態様においては、押出機に少なくとも4つの区域を含ませて、第1の区域の温度を約276~約288、第2の区域の温度を約282~約299、第3の区域の温度を約282~約299、及び第4の区域の温度を約282~約304にすることができる。その一方で、ダイの温度は約293~約310にすることができ、真空タンク水の温度は約20~約50にすることができる。

30

【0137】

[0134] 通常は、ヘッド圧力は約100ポンド/平方インチ（psi）（約690kPa）~約1000psi（約6900kPa）にすることができ、ヘッド圧力は公知なように安定な溶融流れが達成されるように調節することができる。例えば、ヘッド圧力は、押出機区域温度を増加させること、1分あたりの押出機スクリーの回転を増加させること、スクリーンバックのメッシュサイズ及び/又はスクリーンの数を減少させることなどによって減少させることができる。一般に、ライン速度は約4メートル/分~約15メートル/分にすることができる。勿論、実際のライン速度は、最終生成物の最終寸法、最終生成物の美観、及びプロセスの安定性によって定めることができる。

40

【0138】

[0135] 押出プロセス中のダイスウェルは一般に無視できる可能性がある。より高いドロダウンは他のプロセス条件によって製品の最終特性に悪影響を与える可能性がある。一般に約1.2~約1.7のドロダウンを用いることができる。ガイドロールは、一般に、押出の前に樹脂を適切に乾燥すること、及び溶融温度を約304未満に維持することによって回避することができる。

【0139】

50

[0136]一態様においては、本熱可塑性組成物から押出される管状部材は約0.5ミリメートル～約5ミリメートルの間の壁厚を有することができるが、所望に応じてより大きい壁厚を有する管状部材を本組成物から形成することができる。キャリブレーションリングの内径によって管状部材の外径を決定することができ、これは公知のように一般にダイの外径より小さい。公知のように、管状部材の内径を用いて、マンドレルの所望の外径及びライン速度を決定することができる。

【0140】

[0137]本熱可塑性組成物を含む管状部材は、多層管状部材であってよい。図5は、管状部材の1以上の層内に本熱可塑性組成物を含ませることができる多層管状部材210を示す。例えば、少なくとも内層212に、伝導性、低い透過性、広い温度範囲の下での高い衝撃強さ特性を示し、管状部材210内を移送される材料に対して実質的に不活性である本熱可塑性組成物を含ませることができる。

10

【0141】

[0138]外層214及び中間層216には、ここに記載する熱可塑性組成物と同じか又は異なる熱可塑性組成物を含ませることができる。或いは、多層管状部材の他の層を異なる材料で形成することができる。例えば一態様においては、中間層216は圧力及び機械的影響に対して高い抵抗性を示すことができる。例として、層216は、ホモポリアミド、コポリアミド、これらの互い又は他のポリマーとのブレンド又は混合物の群から選択されるポリアミドから形成することができる。或いは、層216は、繊維強化樹脂複合体などのような繊維強化材料から形成することができる。例えば、ポリアラミド（例えばKevlar（登録商標））織成マットを用いて、機械的攻撃に対して非常に抵抗性の中間層216を形成することができる。編織布又はワイヤーの螺旋状の層、織成層、又は編成層のような中間層を含ませることができる。例えば螺旋状構造においては、螺旋状の層には2つの層を含ませることができる。それぞれは管状部材210の縦軸に対して約54°の所謂ロック角又は中立角か又はその付近の角度であるが、反対の螺旋方向で施す。しかしながら、管状部材210は螺旋構造に限定されない。中間層216は、編成布、編組み布、巻付け布、織成布、又は不織布であってよい。

20

【0142】

[0139]外層214は、外部攻撃からの保護を与え、並びに管状部材に絶縁性又は他の望ましい特性を与えることができる。例えば、多層ホースには、高いレベルの耐チップ性、耐候性、耐炎性、及び耐寒性を有する適切な種類のラバー材料から形成される外層214を含ませることができる。かかる材料の例としては、ポリアミド熱可塑性エラストマー、ポリエステル熱可塑性エラストマー、ポリオレフィン熱可塑性エラストマー、及びスチレン熱可塑性エラストマーのような熱可塑性エラストマーが挙げられる。外層214のために好適な材料としては、限定なしに、エチレン-プロピレン-ジエンターポリマーラバー、エチレン-プロピレンラバー、クロロスルホン化ポリエチレンラバー、アクリロニトリル-ブタジエンラバーとポリ塩化ビニルのブレンド、アクリロニトリル-ブタジエンラバーとエチレン-プロピレン-ジエンターポリマーラバーのブレンド、及び塩素化ポリエチレンラバーが挙げられる。

30

【0143】

[0140]外層214は、或いは、ポリオレフィン、ポリ塩化ビニル、又は高密度ポリエチレンのようなより硬質でより可撓性の低い材料、ガラス繊維複合体又は炭素繊維複合体のような繊維強化複合体材料、或いは鋼製ジャケットのような金属材料から形成することができる。

40

【0144】

[0141]勿論、多層管状部材は三層に限定されず、2つ、4つ、又はそれよりも多い別個の層を含ませることができる。多層管状部材には、例えばポリエステルポリウレタン、ポリエーテルポリウレタン、ポリエステルエラストマー、ポリエーテルエラストマー、ポリアミド、ポリエーテルポリアミド、ポリエーテルポリイミド、官能化ポリオレフィンなどのような接着剤材料から形成される1以上の接着剤層を更に含ませることができる。

50

【 0 1 4 5 】

[0142]多層管状部材は、例えば共押出、乾式積層、サンドイッチ積層、共押出被覆、ブロー成形、連続ブロー成形などのような通常のプロセスによって製造することができる。例として、図5に示すような3層管状部材210の形成においては、本熱可塑性組成物、ポリアミド組成物、及び熱可塑性エラストマー組成物を、3つの異なる押出機中に別々に供給することができる。次に、これらの3つの押出機からの別々の押出溶融体を、加圧下において1つのダイ中に導入することができる。3つの異なる管状溶融体流を形成しながら、これらの溶融体流を、本熱可塑性組成物の溶融体流が内層212を形成し、ポリアミド組成物の溶融体流が中間層216を形成し、熱可塑性エラストマー組成物の溶融体流が外層214を形成するようにダイ内で混合して、かくして混合された溶融体流をダイから共押出して排出して3層管状部材を製造することができる。

10

【 0 1 4 6 】

[0143]勿論、上記に記載のブロー成形法などの任意の公知の管形成方法を用いることができる。例えば一態様においては、多層管状部材の1以上の層を、連続テープ、例えば引き抜き成形法にしたがって形成される繊維強化テープ又はリボンから形成することができる。当該技術において一般的に知られている公知の手順にしたがってテープを巻回して、管状部材又は多層管状部材の層を形成することができる。

【 0 1 4 7 】

[0144]本熱可塑性組成物から形成することができる管状部材としては、例えば沖合及び陸上油田及びガス田、並びに輸送において用いることができる石油及びガスのためのフローラインを挙げることができる。本熱可塑性組成物を含むフローラインは、単層又は多層であってよい。多層フローラインを考える場合には、本熱可塑性組成物を用いてフローラインの内部バリヤ層を形成することができるが、多層フローラインの本熱可塑性組成物の層はバリヤ層に限定されず、多層フローラインの1以上の他の層に本熱可塑性組成物を含ませることができることを理解すべきである。

20

【 0 1 4 8 】

[0145]フローラインは、当該技術において一般的に知られている任意のガス及び石油施設において公知の手順にしたがって用いることができる。本熱可塑性組成物を含むフレキシブルライザーは、任意の好適な構造を有してよい。例として、これらは結合又は非結合ライザーとして設計することができ、当該技術において公知なようにsteep S又はlazy S構造、或いは急峻波又は緩波構造を有することができる。公知なように、標準的な浮力モジュールをフレキシブルライザーと共に用いて所望の構造を形成することができる。

30

【 0 1 4 9 】

[0146]図6を参照すると、本熱可塑性組成物を含ませることができるフレキシブルライザー800の一態様が示されている。示されているように、ライザー800は幾つかの同心層を有する。最も内側の層は、一般にカーカス802と呼ばれ、外圧に対する抵抗性と与えられるように、螺旋状に巻回したステンレススチール片から形成することができる。カーカス802は、一般に、隣接するバリヤ層806を支持し、操作中に加えられる圧力又は荷重によるライザーの崩壊を阻止する金属（例えばステンレススチール）チューブである。フレキシブルライザー800の内腔は、ライザーによって運ばれる流体によって変化させることができる。例えば、ライザー800は、注入流体（例えば、水及びノ又はメタノール）のような支持流体を運ぶために用いるように意図されている場合には平滑な内腔を有することができ、生産流体（例えば、石油又はガス）を運ぶために用いる場合には粗面の内腔を有することができる。カーカスは、存在する場合には一般に厚さ約5～約10ミリメートルの間であってよい。一態様によれば、カーカスは、互いと噛合して強靱な相互接続カーカスを形成する螺旋巻回ステンレススチール片によって形成することができる。

40

【 0 1 5 0 】

[0147]バリヤ層806はカーカス802に直接隣接している。バリヤ層は、本熱可塑性組成物から形成することができ、ライザーによって運ばれる流体がライザー壁を通過して浸

50

透するのを阻止しながら、強度、伝導性、及び可撓性を与える。更に、本熱可塑性組成物から形成されるバリヤ層 806 は、ライザーによって運ばれる流体（例えば、生産流体、注入流体等）、及びライザーを用いる温度条件の両方による劣化に抵抗することができる。バリヤ層 806 は、一般に厚さ約 3 ~ 約 10 ミリメートルの間にあることができ、溶融体からカーカス 2 の上に押し出すことができる。

【0151】

[0148]ライザー 800 はまた外層 822 も含み、これによって、外部スリーブ及び外部流体バリヤが与えられ、並びに例えば摩耗又は環境物質との衝突による外部損傷からの保護がライザーに与えられる。外層 822 は、本熱可塑性組成物、又は機械的損傷及びライザーの内層への海水の侵入の両方に抵抗することができる高密度ポリエチレンのようなポリマー材料から形成することができる。一態様によれば、外層 822 は、ポリマー材料を、炭素繊維、炭素鋼繊維、又はガラス繊維のような強化材料と一緒に含む複合材料であってよい。

10

【0152】

[0149]バリヤ層の外側にフープ強度層 804 を配置して、ライザーが圧力差によってライザー壁に加えられる力によって引き起こされるフープ応力に耐える能力を増加させることができる。フープ強度層は、一般に、例えば厚さ約 3 ~ 約 7 ミリメートルの層を形成することができる炭素鋼の螺旋巻回片から形成される金属層であってよい。フープ強度層は、内圧及びライザーの屈曲の両方に抵抗することができる。一態様においては、フープ強度層 804 を形成する炭素鋼片によってインターロック断面構造、例えば S - 又は Z - 断面構造を画定して、隣接する巻回物が互いと相互に噛合してより強靱な層が形成されるようにすることができる。一態様においては、更なる強度を与えるためにフープ強度層に複数の材料を含ませることができる。例えば、設計及び圧力要件がより高い破裂強度を要求している一態様においては、第 2 の平坦な金属片を、フープ強度層の相互に噛合した金属片の上に螺旋巻回して、この層に更なる強度を与えることができる。更に、場合によっては、ここで更に議論する耐摩耗層のような介在ポリマー層を、フープ強度層の 2 つの層の間に配置することができる。

20

【0153】

[0150]更なる強度層 818 及び 820 は、螺旋巻回金属（一般に炭素鋼）片から形成することができる。強度層 818 及び 820 は、ポリマー耐摩耗層 817 及び 819 によって、フープ強度層 804 及び互いから分離することができる。強度層 818 及び 820 は、ライザーに更なるフープ強度及び軸方向強度を与えることができる。ライザー 800 は 2 つの強度層 818、820 を含んでいるが、ライザーには任意の好適な数の強度層を含ませることができ、例えば強度層を含ませないか、1 つ、2 つ、3 つ、又はそれより多い強度層を含ませることができる。一般に、強度層 818 及び 820 の螺旋巻回金属片は、重ね合わせるが噛合させる必要はない。したがって、強度層 818、820 は約 1 ミリメートル ~ 約 5 ミリメートルの幅を有することができる。

30

【0154】

[0151]介在している耐摩耗層 817、819 は、本熱可塑性組成物から形成することができ、或いはポリアミド、高密度ポリエチレンなどのような他のポリマーから形成することができる。一態様においては、耐摩耗層 817、819 は、一方向繊維、例えば炭素又はガラス繊維を含む複合材料であってよい。例えば、耐摩耗層 817、819 は、それぞれの強度層の上に螺旋巻回している引き抜き成形ポリマーテープ又はリボンのようなポリマーテープ又は繊維強化ポリマーテープから形成することができる。耐摩耗層 817、819 は、層を形成している片の移動によって生じる可能性がある隣接する強度層の摩耗を阻止することができる。耐摩耗層 817、819 はまた、隣接する層のバードケージを阻止することもできる。ライザー 800 の強度層 818、820 と同様に、耐摩耗層の数は特に限定されず、ライザーには、ライザーを用いる深さ及び局所環境、ライザーによって運ばれる流体などによって、耐摩耗層を含ませないか、1 つの耐摩耗層又は複数の耐摩耗層を含ませることができる。耐摩耗層 817、819 は、比較的薄く、例えば約 0.2 ~

40

50

約 1.5 ミリメートルの間にする事ができる。

【0155】

[0152]ライザーには、当該技術において一般的に知られているように更なる層を含ませることができる。例えば、ライザーに、例えば外層 822 の直ぐ内側において絶縁層を含ませることができる。絶縁層は、存在する場合には、フォーム、繊維マット、又は公知の任意の他の絶縁材料から形成することができる。例として、絶縁テープの単一又は複数の層を外側の強度層の上に巻回して、外側の強度層 820 と外層 822 の間に絶縁層を形成することができる。

【0156】

[0153]上記の記載は非結合フレキシブルライザーに関するものであるが、本熱可塑性組成物は更に結合フローラインの形成において用いることができることを理解すべきである。例えば、本熱可塑性組成物は、沖際の石油及びガス施設において用いるための結合フローラインのバリヤ層及び場合によっては 1 以上の更なる層を形成するのに用いることができる。

10

【0157】

[0154]石油及びガス施設において用いるための他のフローライン、例えばジャンパー、パイプライン、流体供給ライン等は、図 8 に示すようなライザー 800 と同じ一般的構造を有することができる、或いは多層フローライン内に含まれる特定の層に関しては多少変化させることができる。例えば、メタノール、グリコール、及び/又は水のような注入流体をウェルヘッドに供給する注入流体供給ラインは、生産ライザーと同じ性能仕様を満足する必要はない。したがって、このフローラインの少なくとも一部には、上記に記載のライザーのように種々の強度増強層の全部を含ませる必要はない。例えば、フローラインの仕様が上記に記載するライザーのように内部カーカス層を必要としない態様においては、ここに記載するフローラインには、本熱可塑性組成物から形成されるバリヤ層を最も内側の層として含ませることができる。

20

【0158】

[0155]また、当該技術において公知なように、フローラインの直径も広く変化させることができる。例えば、生産流体ライザーは、一般に、約 5 センチメートル(約 2 インチ)乃至約 60 センチメートル(約 24 インチ)以下、又は幾つかの態様においては更により大きい比較的大きな内径を有してよく、一方、ウェルヘッド、マニホールド、貯蔵施設等へ、或いはそれらから支持流体を運ぶフローラインは、生産流体フローラインよりも大きい又は小さくてよい。例えば、注入流体フローラインは、生産流体フローラインよりも小さく、例えば内径約 5 センチメートル(2 インチ)~約 15 センチメートル(6 インチ)の間であってよい。

30

【0159】

[0156]フローラインの設計は、フローラインの長さ全体にわたって変化させることができる。例えば、沖合フローラインは、より大きな深度に達し、より遠い沖合距離に及び、より高い圧力で運転されるので、炭化水素生成物抽出物を直接か又は間接的に支持する、油井、マニホールド等へ支持流体を供給するフローラインは、複雑さが増加する可能性がある。したがって、支持流体は、例えばより低い圧力で運転するように設計されているフローラインから、より厳しい環境において用いるための更なる強化層を含むフローラインへ、それらの長さに沿って変化するフローラインを用いる装置に供給される可能性がある。システムの運転圧力が増加するにつれて、供給圧力及び注入圧力もまた増加する。この供給圧力の増加によって、フローラインアセンブリも、システムのこれらの位置におけるより高い圧力の周囲において強化及び再設計する必要がある可能性がある。而して、フローラインはラインの長さ全体にわたって設計が変化する可能性がある。いずれの場合においても、フローラインの少なくとも一部に、本熱可塑性組成物から形成されるバリヤ層を含ませることができる。

40

【0160】

[0157]本熱可塑性組成物は、流体取扱いシステム中に含ませることができる種々雑多の

50

管状部材の形成において用いることができる。一態様においては、本熱可塑性組成物は、自動車用途、例えば、使用中に極限温度及び大きな温度変動にかけられる可能性があるホース、チューブ等において用いることができる。

【0161】

[0158]本熱可塑性組成物を含む管状部材は優れた可撓性及び耐熱性を示すことができ、これは乗物の吸気システム用の管状部材を形成する際に有益なものである可能性がある。空気取扱いシステムにおいて用いるための耐熱性管状部材には、本熱可塑性組成物を含む内層、及び管状の内層の外周表面上に形成されている難燃剤を含んでよい外層を含ませることができる。例えば、外層は、非ハロゲン難燃剤を含む材料を用いることによって形成することができる。

10

【0162】

[0159]限定なしにコンプレッサの入口及び排出口、吸気冷却器、及び/又はタービン入口及び排出口などにおける吸気システムの種々の吸気部品の間で接続を与えることができる吸気システムカップリングを本熱可塑性組成物から形成することができる。本熱可塑性組成物の可撓性及び強度によって、システムの部品の間での僅かな調整不良を対処し、並びにカップリングの端部の間で振動を絶縁することができる吸気システムカップリングを与えることができる。更に、本熱可塑性組成物の抵抗特性によって、オゾン抵抗性に関してカップリングを改良し、部品の寿命を増加させることができる。

【0163】

[0160]本熱可塑性組成物はまた、ディーゼルエンジンのエキゾーストマニホールドから排ガスを排気するための排気システムの部品を形成するのにも有益に用いることができる。通常の排気システムには排気ラインを含めることができ、この排気ラインの全部又は一部を本熱可塑性組成物から形成することができる。

20

【0164】

[0161]大型トラックのエアブレーキシステムにも、本熱可塑性組成物から形成される部品を含ませることができる。例えば、コイル状エアブレーキホースアセンブリにコイル状ホースを含ませることができ、これは上記に記載の単層ホース又は多層ホースであってよく、少なくとも1つの層が本熱可塑性組成物を含む。

【0165】

[0162]任意の大きさの自動車又はトラックにおいて用いるための自動車燃料ラインを、本熱可塑性組成物から形成することができる。本熱可塑性組成物を標準的な形成技術にしたがって加工して、単層燃料チューブ又は多層燃料ホースのいずれかであってよい燃料ラインを形成することができる。本発明に包含される燃料ラインは、燃料ラインを通る流体、液体、気体、又はこれらの混合物の移動を可能にする、それを通る中空の流路を有する管状形状の部材である。ガソリン及びディーゼルエンジンの両方を含む自動車エンジン内に含ませることができる、概して管状の形状を有し、ラインを通る(即ち、管状部材の軸方向の)中空の流路を含む任意の燃料ラインに、本熱可塑性組成物から形成される1以上の層を含ませることができる。例えば、本発明に包含される燃料ラインは、燃料を燃料タンクからエンジンへ運び、燃料フィルターの下流及び/又は上流に配置することができる燃料供給ラインを含む。本熱可塑性組成物を含ませることができる他の燃料ラインとしては、限定なしに、燃料戻りライン、燃料バイパスライン、燃料クロスオーバーライン、プリーザライン、気化ライン等を挙げることができる。

30

40

【0166】

[0163]本熱可塑性組成物を含む燃料ラインは、単層管状部材又は多層管状部材であってよく、燃料ラインの1以上の層中に本熱可塑性組成物を含む。多層燃料ラインには、公知なように2つ、3つ、又はそれより多い層を含ませることができる。多層燃料ラインは、単層燃料チューブと同様に、当該技術において公知なように広範囲の断面及び長さ寸法を有するように形成することができる。一般に、多層燃料ラインのそれぞれの層は、約2ミリメートル未満、又は約1ミリメートル未満の壁厚を有してよく;多層燃料ラインの内径は、一般に約100ミリメートル未満、約50ミリメートル未満、又は約30ミリメ

50

ートル未満であってよい。

【0167】

[0164]本熱可塑性組成物の優れたバリア特性は、本熱可塑性組成物の耐化学薬品特性と組み合わせ、それを多層燃料ラインの内層の形成において用いるのに好適にする。しかしながら、本熱可塑性組成物は、多層燃料ラインの内層として用いることに限定されない。本熱可塑性組成物の高い強度特性は、優れたバリア特性及び良好な可撓性と組み合わせ、本組成物を、多層燃料ラインの内層の形成に加えてか又はこれの代わりに、多層燃料ラインの外層及び/又は中間層の形成において用いるのに好適にする。

【0168】

[0165]内層を形成する熱可塑性組成物と同じか又は異なる材料から更なる層を形成することができる。例えば、燃料ラインの中間層、外層、及び接着剤層を、本熱可塑性組成物から形成することができる管状部材に関して上記に記載した材料から形成することができる。

10

【実施例】

【0169】

[0166]本発明の幾つかの態様を以下の実施例によって示すが、これらは単に幾つかの態様の例示の目的であり、本発明又はそれを実施することができる方法の範囲を限定するとはみなされない。他に具体的に示していない限りにおいて、部及びパーセントは重量基準で与える。

【0170】

20

配合及び試験方法：

[0167]射出成形プロセス：標準的なISO条件にしたがって、引張棒材をISO-527-1仕様に射出成形した。

【0171】

[0168]引張特性：引張弾性率、破断点引張応力、破断点引張伸び等などの引張特性は、ISO試験No. 527 (ASTM-D638と技術的に同等)にしたがって試験した。弾性率、歪み、及び強度の測定は、80mmの長さ、10mmの厚さ、及び4mmの幅を有する同じ試験片試料について行った。試験温度は23 であり、試験速度は5又は50mm/分であった。

【0172】

30

[0169]曲げ特性：曲げ強さ及び曲げ弾性率などの曲げ特性は、ISO試験No. 178 (ASTM-D790と技術的に同等)にしたがって試験した。この試験は64mmの支持スパンに関して行った。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 であり、試験速度は2mm/分であった。

【0173】

[0170]ノッチ付きシャルピー衝撃強さ：ノッチ付きシャルピー特性は、ISO試験No. ISO-179-1 (ASTM-D256-方法Bと技術的に同等である)にしたがって試験した。この試験は、タイプAのノッチ(0.25mmの底部半径)、及びタイプ1の試験片寸法(80mmの長さ、10mmの幅、及び4mmの厚さ)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、下記に報告するように、23 、 -30 °F、又は-40 °Fであった。

40

【0174】

[0171]ノッチなしシャルピー衝撃強さ：ノッチなしシャルピー特性は、ISO試験No. 180にしたがって23 において試験した(ASTM-D256と技術的に同等)。試験は、タイプ1の試験片(80mmの長さ、10mmの幅、及び4mmの厚さ)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 であった。

【0175】

[0172]透過抵抗：SAE試験法No. J2665にしたがって、試料に関する燃料透過実験を行った。全ての試料に関してステンレススチールカップを用いた。3インチ(7 .

50

6センチメートル)の直径を有する射出成形ブランクを試験試料として用いた。それぞれの試料の厚さを、6つの異なる領域において測定した。カップフランジと試料との間の下部ガスケットとして、OリングViton(登録商標)フルオロエラストマー(McMaster-Carrから購入, cat#9464K57, A75)を用いた。平坦なViton(登録商標)フルオロエラストマー(McMaster-Carrから購入, cat#86075K52, 厚さ1/16インチ, A75)を、OD = 3インチ(7.6 cm)、ID = 2.5インチ(6.35 cm)にダイカットし、試料と金属スクリーンの間の上部ガスケットとして用いた。約200 mLの燃料をカップ中に注入し、カップ装置を組み立て、リッドを手できつく締めた。これを、蒸気圧が平衡化するまで40のオープン内において1時間インキュベートし、リッドを15インチ・ポンドのトルクに締着した。燃料の損失を、初めの2週間の間は毎日、次に試験期間の残りに関しては1週間に2回、重量測定法でモニターした。アルミニウムディスク(直径7.6 cm、厚さ1.5 cm)を用いて同じようにしてブランク実験を行い、結果を試料から減じた。全ての試料を二回測定した。平衡時間の後に標準化透過速度を算出した。1日あたりの重量損失(gm/日)の線形回帰フィッティングの傾きから、それぞれの試料に関する透過速度を得た。透過速度を有効透過面積で割り、試験片の平均厚さをかけることによって、標準化透過速度を算出した。平均透過速度を報告する。

10

20

30

40

50

【0176】

[0173]耐塩性：塩化亜鉛に対する抵抗性を試験するために、引張棒材試料を、塩化亜鉛の50%(重量基準)水溶液中に 23 ± 2 において200時間浸漬した。次に、試料を記載したように-30においてシャルピーノッチ付き衝撃強さに関して試験した。

【0177】

[0174]塩化カルシウムに対する抵抗性を試験するために、引張棒材試料を、塩化カルシウムの50%(重量基準)水溶液中に 60 ± 2 において200時間浸漬し、 60 ± 2 において溶液から取り出して更に200時間保持した。次に、試料を記載したように-30においてシャルピーノッチ付き衝撃強さに関して試験した。

【0178】

[0175]炭化水素体積吸収率：供給された引張棒材から切り出したタブ端を用いて、吸収及び拡散試験を行った。それぞれの材料を、Brent原油、炭化水素/水混合物(及びワンオフ試験において炭化水素のみ)の中に浸漬した。吸収された液体の速度及び量を測定した。試験した燃料は、CE10(10重量%のエタノール、45重量%のトルエン、45重量%のイソオクタン)、CM15A(15重量%のメタノール、及び85重量%の酸素化燃料)、並びにメタノールを含んでいた。

【0179】

[0176]全ての曝露試験は、空気循環オープンを用い、窒素でパージすることによって試験容器から空気を除去して、130において2週間行い；試験は蒸気圧において行った。

【0180】

[0177]引張棒材表面抵抗率：ASTM-D257にしたがって表面抵抗率を試験した。抵抗率の測定は、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関して行った。試験温度は23であった。電極システムとして銀塗料を用いた。

【0181】

[0178]破裂圧力：外径8 mm、及び1ミリメートルの壁厚を有する単層チューブを押し出した。チューブを、SAE-J2260にしたがう破裂圧力試験にかけた。チューブが破裂するまで、チューブの内圧を7 MPa/分 \pm 1 MPa/分の速度で増加させた。

【0182】

[0179]燃料チューブ引抜き性：単層チューブを、SAE-J2045にしたがう引抜き試験にかけた。試験試料は長さ500 mmの所定長さのチューブから構成されており、両方の端部に取付具を挿入した。50 mm/分の一定速度で引張り負荷を取付金具に加えた。1以上の取付具がチューブから離れるまで、負荷を連続的に加えた。

【0183】

[0180]抽出物含量：5グラムの試料をとり、抽出チャンバー中への抽出シンプル中に配置することによって、抽出物含量を求めた。ソックスレー装置を組み立てた。試料をエタノール中において18時間還流し、溶媒を回収して消失させた。18時間の終了時に、ホットプレートを用いてエタノールを蒸発除去した。試料を再び秤量して抽出物含量を求めた。

【0184】

[0181]熱老化性：試料を所望の温度に設定したオープン内に配置して、所望の時間老化させた。試料を取り出し、必要な場合には所定温度において所望の時間後に試験した。

実施例1：

[0182]組成物を形成するために用いた材料は次のものを含んでいた：

ポリアリーレンスルフィド：Florence, KentuckyのTicona Engineering Polymersから入手できるFortron（登録商標）0214線状ポリフェニレンスルフィド；

耐衝撃性改良剤：LOTADER（登録商標）AX8840 - Arkema, Inc.から入手できるエチレンとグリシジルメタクリレートのランダムコポリマー；

架橋剤：テレフタル酸；

潤滑剤：Lonza Group Ltdから入手できるGlycolube（登録商標）P；

カーボンナノチューブ：Nanocyl SAからのNanocyl（登録商標）NC7000。

【0185】

[0183]40の総L/D、及びダイにおける1つを含む10個の温度制御区域を有するCo-perion共回転完全相互噛み合い二軸押出機を用いて材料を熔融混合した。高剪断スクルーデザインを用いて、添加剤を樹脂マトリクス中に配合した。ポリアリーレンスルフィド、耐衝撃性改良剤、カーボンナノチューブ、及び潤滑剤を、重量測定フィーダーを用いて第1のパレルにおける主供給口に供給した。上記の成分が熔融及び混合したら、架橋剤をパレル6において重量測定フィーダーを用いて供給した。材料を更に混合した後、ストランドダイを通して押出した。ストランドを浴中で水クエンチして固化させ、ペレット化器内で粒状化した。

【0186】

[0184]試料の組成を下表1に与える。量は、試料の重量を基準とする重量%として与える。

【0187】

【表1-2】

表 1

成分	添加位置	試料1	試料2	試料3
潤滑剤	主供給口	0.3	0.3	0.3
架橋剤	パレル6	1.0	1.0	1.0
耐衝撃性改良剤	主供給口	15.0	15.0	15.0
ポリアリーレンスルフィド	主供給口	81.7	81.2	80.7
カーボンナノチューブ	主供給口	2.0	2.5	3.0
合計		100.0	100.0	100.0

【0188】

[0185]配合の後、試料を種々の物理特性に関して試験した。結果を下表2に与える。

【0189】

【表 2】

表 2

	試料 1	試料 2	試料 3
引張棒材表面抵抗率 (Ω)	10 ⁵	10 ⁵	10 ⁴
引張弾性率 (MPa, 50mm/分)	2446	2571	2580
引張破断応力 (MPa)	56.2	58.2	58.7
破断点引張伸び (%)	27	24.7	19.3
23°Cにおけるノッチ付き シャルピー衝撃強さ (kJ/m ²)	39.2	38.0	23.2

10

【0190】

[0186] 押出したフィルム試料を、体積基準で50%のイソオクタン及び50%のトルエンの燃料(燃料C)中に60で浸漬し、表面抵抗率を時間の関数としてモニターすることによって、試料2の伝導性を更に調べた。結果を図8に示す。示されるように、浸漬後の表面抵抗率の変化は無視できるものであった。

【0191】

実施例2:

[0187] 組成物を形成するのに用いた材料は、次のものを含んでいた:

ポリアリーレンスルフィド: Florence, KentuckyのTicona Engineering Polymersから入手できるFortron(登録商標)0214線状ポリフェニレンスルフィド;

耐衝撃性改良剤: LOTADER(登録商標)AX8840 - Arkema, Inc.から入手できるエチレンとグリシジルメタクリレートのランダムコポリマー;

架橋剤: テレフタル酸;

潤滑剤: Lonza Group Ltdから入手できるGlycolube(登録商標)P。

20

【0192】

[0188] WLE-25mmを用いて310において材料を溶融混合し、次にペレット化した。ポリアリーレンスルフィド、耐衝撃性改良剤、及び潤滑剤を、重量測定フィーダーを用いて第1のパレルにおける主供給口に供給した。架橋剤はパレル6において重量測定フィーダーを用いて供給した。試料の組成は下表3に見られる通りである。

30

【0193】

【表 3】

表 3

	添加位置	試料 4	試料 5	試料 6	試料 7
潤滑剤	主供給口	0.3	0.3	0.3	0.3
架橋剤	パレル 6	1.0	1.25	1.25	1.10
耐衝撃性改良剤	主供給口	15.0	25.0	30.0	20.0
ポリアリーレンスルフィド	主供給口	83.7	73.45	68.45	78.6
合計		100.0	100.0	100.0	100.0

40

【0194】

[0189] 配合の後、引張棒材を形成し、種々の物理特性に関して試験した。結果を下表4に与える。

【0195】

【表 4】

表 4

	試料 4	試料 5	試料 6	試料 7
引張弾性率 (MPa, 50 mm/分)	2200	1672	1231	2006
引張破断応力 (MPa)	48	42	40	46
破断点伸び (%)	39	102	88	75
曲げ弾性率 (MPa)	2468	1750	1314	1917
23°C におけるノッチ付き シャルピー衝撃強さ (kJ/m ²)	41	54	51	46
-30°C におけるノッチ付き シャルピー衝撃強さ (kJ/m ²)	10	24	20	15

10

【0196】

[0190]次に、試料を、外径 8 mm 及び 1 mm の壁厚を有する単層チューブに押出した。チューブを、SAE - J 2260 に示されている種々の標準的な自動車燃料チューブ試験にかけた。試験結果を下表 5 に示す。

【0197】

【表 5】

20

表 5

	試料 3	試料 4	試料 5	試料 6
周囲条件破裂圧力 (psi)	1335	1326	1238	1358
破裂圧力 (115°C, psi)	985	944	668	993
破裂圧力 (150°C, psi)	731	679	461	874
折れ及び破裂圧力 (psi)	1327	1322	1243	1431
低温衝撃後の破裂圧力 (psi)	1338	1294	1213	1305
周囲条件引抜き力 (N)	798	866	572	750
85°C における引抜き力 (N)	376	537	580	552
CE10 透過率 (gm/日・m ²)	0.04	0.06	2.51	0.26
CM15A 透過率 (gm/日・m ²)	0.11	0.27	2.29	1.51
メタノール透過率 (gm/日・m ²)	0.05	0.25	0.41	2.35
CaCl ₂ 曝露後のシャルピー ノッチなし衝撃強さ (kJ/m ²)	233	NB	NB	NB
抽出物含量 (重量%)	0.1575	0.1299	0.1238	0.1219
熱老化後の長さ変化 (%)	0.54	0.39	0.4	0.88
熱老化後の外径変化 (%)	0.14	0.25	0.16	0.22
熱老化後の壁厚変化 (%)	0.05	0.48	0.71	0.28

30

40

【0198】

[0191]示されるように、チューブは、高い破裂圧力、優れた耐化学薬品性、非常に低い透過性、及び優れた耐温度性を有していた。

[0192]本発明に対する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か又は部分的に交換できることを理解すべきである。更に、当業者であれば、上記の記載は例のみの目的であり、本発明を限定することは意図しないことを認識するである

50

う。

【 図 1 】

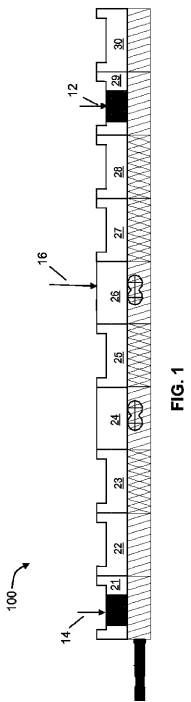


FIG. 1

【 図 2 】

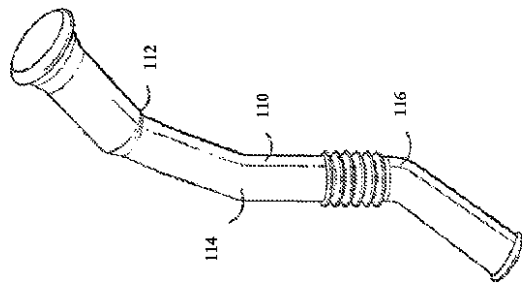


FIG. 2

【 図 3 】

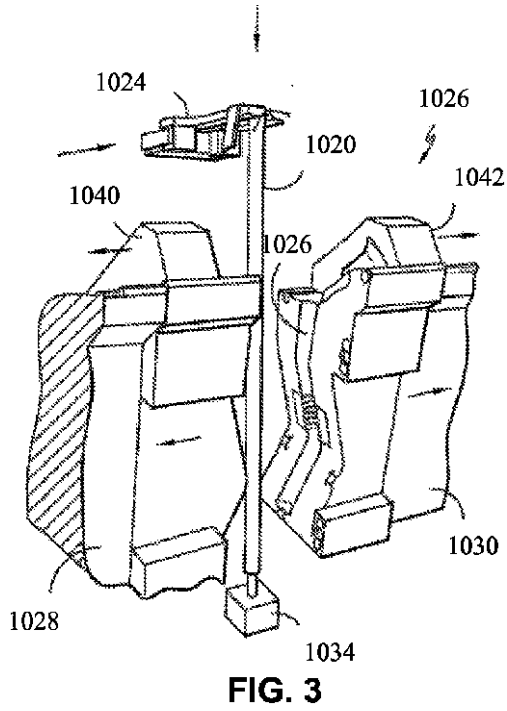


FIG. 3

【 図 4 】

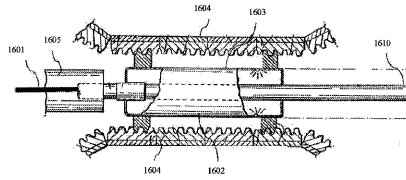


FIG. 4

【 図 5 】

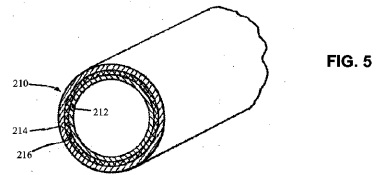


FIG. 5

【 図 6 】

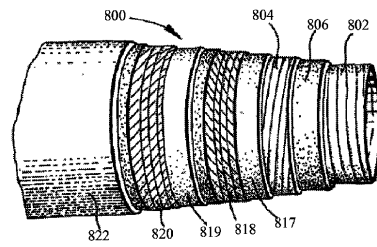


FIG. 6

【 図 7 】

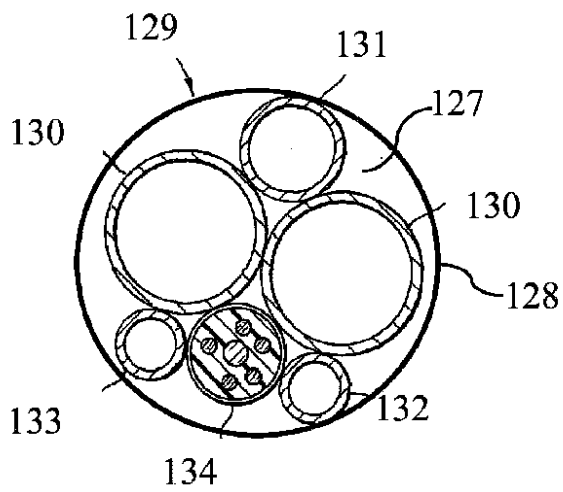
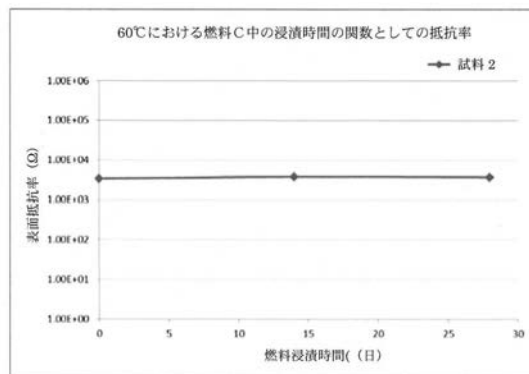


FIG. 7

【 図 8 】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/US2014/070730

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C08L61/00 B32B1/08 B60K15/03 C08K3/00 C08K5/00 C08L81/04 F16L11/04 ADD. 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) C08L B32B B60K C08K F16L Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data, PAJ, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2013/273287 A1 (LUO RONG [US] ET AL) 17 October 2013 (2013-10-17) the whole document	1-20
Y	US 2013/269819 A1 (RUBY MICHAEL A [US] ET AL) 17 October 2013 (2013-10-17) the whole document	1-20
Y	WO 2010/021437 A1 (CHEIL IND INC [KR]; KIM SANG WAN [KR]; PARK SUN HO [KR]; CHANG YOUNG K) 25 February 2010 (2010-02-25) the whole document	1-20
Y	US 2013/273289 A1 (LUO RONG [US] ET AL) 17 October 2013 (2013-10-17) the whole document	1-20
	----- -/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "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		Date of mailing of the international search report
15 May 2015		22/05/2015
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Kiebooms, Rafaël

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2014/070730

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2008/078849 A1 (CHEIL IND INC [KR]; KIM TAE KYUN [KR]; LEE YOUNG SIL [KR]; CHANG YOUNG) 3 July 2008 (2008-07-03) the whole document -----	1-20

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2014/070730

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2013273287	A1	17-10-2013	CN 104321383 A 28-01-2015
			EP 2836556 A2 18-02-2015
			KR 20140144302 A 18-12-2014
			US 2013273287 A1 17-10-2013
			WO 2013155400 A2 17-10-2013

US 2013269819	A1	17-10-2013	CN 104220528 A 17-12-2014
			CN 104220529 A 17-12-2014
			CN 104254573 A 31-12-2014
			CN 104302704 A 21-01-2015
			EP 2836553 A2 18-02-2015
			EP 2836554 A2 18-02-2015
			EP 2836555 A2 18-02-2015
			EP 2836752 A2 18-02-2015
			KR 20140145202 A 22-12-2014
			US 2013269819 A1 17-10-2013
			US 2013273290 A1 17-10-2013
			US 2013291991 A1 07-11-2013
			US 2013291993 A1 07-11-2013
			WO 2013155389 A2 17-10-2013
			WO 2013155514 A2 17-10-2013
			WO 2013155516 A2 17-10-2013
			WO 2013155517 A2 17-10-2013

WO 2010021437	A1	25-02-2010	CN 102124056 A 13-07-2011
			JP 2012500317 A 05-01-2012
			KR 20100022306 A 02-03-2010
			US 2011147640 A1 23-06-2011
			WO 2010021437 A1 25-02-2010

US 2013273289	A1	17-10-2013	NONE

WO 2008078849	A1	03-07-2008	CN 101568598 A 28-10-2009
			EP 2121848 A1 25-11-2009
			JP 5341772 B2 13-11-2013
			JP 2010513655 A 30-04-2010
			TW 200838934 A 01-10-2008
			US 2009321687 A1 31-12-2009
			WO 2008078849 A1 03-07-2008

フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B 3 2 B 1/08 (2006.01)	B 3 2 B 1/08	
B 3 2 B 27/00 (2006.01)	B 3 2 B 27/00	A
B 3 2 B 27/18 (2006.01)	B 3 2 B 27/18	Z

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(72) 発明者 ミラー, ケント

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, ディクシー・ハイウェイ 8 0 4 0

(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, ディクシー・ハイウェイ 8 0 4 0

F ターム (参考) 4F070 AA13 AA47 AA58 AA74 AC04 AC40 AC50 AE06 AE08 FA01
 FA17 FB07 FC06
 4F100 AA37 AA37A AH02 AK57 AK57A AT00B BA01 BA02 BA07 CA02A
 CA05A CA07A CA13A CA19 CA19A CA23A DA11 DA11A DA11B DG01
 DG01A EH17A EH31A EH36A GB32 JB01 JB16A JD05 JD05A JG01
 JG01A JJ03 JK04 JK10 JL09 YY00A
 4J002 BB042 CD192 CN011 DA016 DA056 EC047 EF067 EF117 EJ027 EN037
 EV048 EV088 FD116 FD147 GF00 GM00 GN00