

(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
2020年3月19日(19.03.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/054772 A1

(51) 国際特許分類:

C08L 81/02 (2006.01) *C08K 5/54* (2006.01)
B29C 45/14 (2006.01) *C08K 7/14* (2006.01)
B60K 11/04 (2006.01) *C08L 23/02* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/035732

(22) 国際出願日: 2019年9月11日(11.09.2019)

(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 2018-172512 2018年9月14日(14.09.2018) 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: 荒井 博樹 (ARAI Hiroki); 〒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). 大西 克平 (OHNISHI Katsuei); 〒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: 三好 秀和, 外 (MIYOSHI Hidekazu et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門一丁目2番8号 虎ノ門琴平タワー 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, 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:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: POLYARYLENE SULFIDE RESIN COMPOSITION, MOLDED ARTICLE, AND INSERT-MOLDED ARTICLE

(54) 発明の名称: ポリアリーレンスルフィド樹脂組成物、成形品及びインサート成形品

(57) Abstract: The present invention is a polyarylene sulfide resin composition used to mold a molded article that can come into contact with fluids including water, wherein: the composition contains 2.0–9.0 parts by mass of a prescribed olefin copolymer, 5–40 parts by mass glass fibers, and 0.1–0.7 parts by mass of a silane coupling agent per 100 parts by mass of a polyarylene sulfide resin having a melt viscosity of 100–250 Pa·s; the content ratio of structural units derived from α,β -unsaturated acid glycidyl esters to the olefin copolymer is 1.0–8.0 mass%; and the composition has a 20 mm-width and 1 mm-thickness flow length of 110–300 mm at a prescribed cylinder temperature, injection pressure, dwell pressure, and mold temperature.

(57) 要約: 水を含む流体と接触し得る成形品の成形に用いるポリアリーレンスルフィド樹脂組成物であって、溶融粘度が100～250 Pa·sのポリアリーレンスルフィド樹脂100質量部に対して、所定のオレフィン系共重合体を2.0～9.0質量部、ガラス繊維を5～40質量部、及びシランカップリング剤を0.1～0.7質量部含み、オレフィン系共重合体に対する α,β -不飽和酸のグリシジルエステル由来の構成単位の含有比率が1.0～8.0質量%であり、所定のシリンダー温度、射出圧力、保圧及び金型温度における幅20 mm及び厚み1 mmの流動長が110～300 mmである、ポリアリーレンスルフィド樹脂組成物である。

WO 2020/054772 A1

明 細 書

発明の名称：

ポリアリーレンスルフィド樹脂組成物、成形品及びインサート成形品

技術分野

[0001] 本発明は、ポリアリーレンスルフィド樹脂を含み、水を含む流体と接触し得る成形品の成形に用いるポリアリーレンスルフィド樹脂組成物、該樹脂組成物を成形してなる成形品、及び該樹脂組成物とインサート部材とを用いてインサート成形してなるインサート成形品に関する。

背景技術

[0002] 近年、電気機器類においては、筐体や内部の電気系統部品に種々の樹脂成形品が用いられている。電気機器類としては、一般的な家庭用電化製品や産業用電気製品のみならず、例えば、自動車、自動二輪車、又はトラックなどの車両内の電気系統を司る機器類も挙げられ、そのような機器類にも樹脂成形品が広く用いられている。中でも、ポリフェニレンスルフィド樹脂（以下「PPS樹脂」と呼ぶ場合がある）に代表されるポリアリーレンスルフィド樹脂（以下「PAS樹脂」と呼ぶ場合がある）は、高い耐熱性、機械的物性、耐化学薬品性、寸法安定性、難燃性を有している。そのため、上記のような車両内の電気系統を司る機器類に有用である。

[0003] 一方、PAS樹脂単独では、韌性に乏しく脆弱であり、例えばインサート成形品の高温と低温とに交互に晒される場合の耐久性、いわゆる耐ヒートショック性（耐高低温衝撃性）に劣ることが知られている。耐ヒートショック性の向上を図るために、PAS樹脂に限らずエラストマーを添加することが一般的に行われている（特許文献1、2参照）。

[0004] また、複雑な構造を有する部材の薄肉部分の成形もできるように、PAS樹脂を含む組成物には熔融時において高い流動性が要求される。そこで、特許文献3においては、耐ヒートショック性及び熔融時において高い流動性を有するPAS樹脂組成物が提案されている。当該PAS樹脂組成物は、所定

の溶融粘度のP A S樹脂と、所定のエラストマーとを含み、所定の流動性を規定したものである。このP A S樹脂組成物により、耐ヒートショック性及び高い流動性の要求を満たすことができる。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2002-129014号公報

特許文献2：特開2008-214383号公報

特許文献3：国際公開第2017/110807号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 近年、自動車等の車両のエンジンやインバーターを冷却するロングライフクーラント（LLC）は、電動ウォーターポンプにより循環制御される。LLCは、エチレングリコールやグリセリンなどの有機溶媒成分と、水とを含む流体であるが、電動ウォーターポンプには磁性体を具備するヨークをLLCから保護するための封止材として、P A S樹脂組成物が使用される場合がある。ところが、LLCが接触し得る環境下での耐ヒートショック性は、上記のようなドライ環境下での耐ヒートショック性と同じように考えることはできない。つまり、そのような水を含む流体存在下では、温度変化のみならず熱水に対する耐久性をも要し、ドライ環境下での耐ヒートショック性よりも高いレベルの性能が要求される。また、ヨークのような部材は、例えば1mm程度の薄肉部が存在し、そのような薄肉部の成形をするため、溶融時において高い流動性も要求される。特許文献3に記載のP A S樹脂組成物は、耐ヒートショック性及び高い流動性を有するが、水を含む流体が接触し得る環境下での耐ヒートショック性は考慮されておらず、改善の余地が残されていた。

[0007] 本発明は、上記従来の問題点に鑑みなされたものであり、その課題は、水を含む流体と接触し得る環境下での耐ヒートショック性及び溶融時の流動性

に優れるポリアリーレンスルフィド樹脂組成物、成形品及びインサート成形品を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0008] 前記課題を解決する本発明の一態様は以下の通りである。

(1) 水を含む流体と接触し得る成形品の成形に用いるポリアリーレンスルフィド樹脂組成物であって、

温度 310°C 及びせん断速度 1200 s e c^{-1} で測定した熔融粘度が $100 \sim 250\text{ Pa} \cdot \text{s}$ のポリアリーレンスルフィド樹脂 100 質量部に対して、 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オレフィン系共重合体を $2.0 \sim 9.0$ 質量部、ガラス繊維を $5 \sim 40$ 質量部、及びシランカップリング剤を $0.1 \sim 0.7$ 質量部含み、

前記オレフィン系共重合体に対する前記 α , β -不飽和酸のグリシジルエステル由来の構成単位の含有比率が $1.0 \sim 8.0$ 質量%であり、

シリンダー温度 320°C 、射出圧力 100 MPa 、保圧 100 MPa 及び金型温度 150°C における幅 20 mm 及び厚み 1 mm の流動長が $110 \sim 300\text{ mm}$ である、ポリアリーレンスルフィド樹脂組成物。

[0009] (2) 前記オレフィン系共重合体が、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前記(1)に記載のポリアリーレンスルフィド樹脂組成物。

[0010] (3) 前記水を含む流体が、ロングライフクーラントである前記(1)又は(2)に記載のポリアリーレンスルフィド樹脂組成物。

[0011] (4) 前記(1)～(3)のいずれかに記載のポリアリーレンスルフィド樹脂組成物を成形してなる成形品。

[0012] (5) 少なくとも一部に厚さ 1.0 mm 以下の薄肉部を有する前記(4)に記載の成形品。

[0013] (6) インサート部材と、前記インサート部材の少なくとも一部を覆う樹脂部材とを有し、前記樹脂部材が前記(1)～(3)のいずれかに記載のポリ

アリーレンスルフィド樹脂組成物を用いて形成された、インサート成形品。

[0014] (7) 前記樹脂部材の少なくとも一部に厚さ1.0mm以下の薄肉部を有する前記(6)に記載のインサート成形品。

発明の効果

[0015] 本発明によれば、水を含む流体と接触し得る環境下での耐ヒートショック性及び熔融時の流動性に優れるポリアリーレンスルフィド樹脂組成物、成形品及び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

[0016] [図1]図1は、耐ヒートショック性試験で用いた試験片を示す図であって、(a)は斜視図であり、(b)は平面図である。

[図2]図2は、図1に示す試験片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3は、図1に示す試験片の寸法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。

発明を実施するための形態

[0017] <ポリアリーレンスルフィド樹脂組成物>

本実施形態のPAS樹脂組成物は、水を含む流体と接触し得る成形品の成形に用いるPAS樹脂組成物であって、温度310℃及びせん断速度1200 s^{-1} で測定した熔融粘度が100～250 $\text{Pa}\cdot\text{s}$ のPAS樹脂100質量部に対して、 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オレフィン系共重合体を2.0～9.0質量部、ガラス繊維を5～40質量部、及びシランカップリング剤を0.1～0.7質量部含み、オレフィン系共重合体に対する α 、 β -不飽和酸のグリシジルエステル由来の構成単位の含有比率が1.0～8.0質量%であり、シリンダー温度320℃、射出圧力100MPa、保圧100MPa及び金型温度150℃における幅20mm及び厚み1mmの流動長が110～300mmであることを特徴としている。

[0018] 本実施形態のPAS樹脂組成物は、所定の熔融粘度のPAS樹脂に対して

、所定のオレフィン系共重合体、ガラス繊維、及びシランカップリング剤をそれぞれ所定量含むことで、水を含む流体と接触し得る環境下での耐ヒートショック性（以下、「耐LLC性」とも呼ぶ。）及び溶融時の流動性を向上させたものである。上述の通り、PAS樹脂組成物においてオレフィン系重合体（エラストマー）を用いることで耐ヒートショック性を向上させることができるが、そのみでは耐LLC性をも向上させることはできない。そこで、本実施形態においては、ガラス繊維及びシランカップリング剤を所定量用いることで耐LLC性の向上を図っている。すなわち、本発明者らは、耐LLC性を向上させるに当たり、ガラス繊維の含有量を、単に耐ヒートショック性を向上させる量よりも少量とすることで効果が発現し、逆に一定量を超えると効果に劣ることを見出した。そこで、ガラス繊維の含有量の範囲を上記範囲に規定することで耐LLC性の向上を図っている。また、シランカップリング剤の含有量は比較的多量であっても耐LLC性の向上を図ることができるが、多量に使用すると溶融時の粘度が上昇するため流動性が低下する。そこで、シランカップリング剤の含有量の範囲を上記範囲に規定することで耐LLC性向上と溶融時の高い流動性との両立を図っている。

また、本実施形態のPAS樹脂組成物は、比較的低い溶融粘度のPAS樹脂を用いつつ、所定の条件下で所定の流動性についての指標を規定することによって、溶融時において高い流動性を示す。

尚、オレフィン系共重合体において、 α 、 β -不飽和酸のグリシジルエステル由来の構成単位の比率を規定することによって、耐ヒートショック性の向上に加えて流動性の向上を図っている。

以上より、本実施形態のPAS樹脂組成物においては、上記のように各成分を規定することにより、耐LLC性及び溶融時の流動性に優れる。

以下にまず、PAS樹脂組成物の各成分について説明する。

[0019] [ポリアリレンスルフィド樹脂]

PAS樹脂は、機械的性質、電気的性質、耐熱性その他物理的・化学的特性に優れ、かつ加工性が良好であるという特徴を有する。

PAS樹脂は、主として、繰返し単位として $-(Ar-S)-$ （但しArはアリーレン基）で構成された高分子化合物であり、本実施形態では一般的に知られている分子構造のPAS樹脂を使用することができる。

[0020] 上記アリーレン基としては、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、ナフタレン基などが挙げられる。PAS樹脂は、上記繰返し単位のみからなるホモポリマーでもよいし、下記の異種繰返し単位を含んだコポリマーが加工性等の点から好ましい場合もある。

[0021] ホモポリマーとしては、アリーレン基としてp-フェニレン基を用いた、p-フェニレンスルフィド基を繰返し単位とするポリフェニレンスルフィド樹脂が好ましく用いられる。また、コポリマーとしては、前記のアリーレン基からなるアリーレンスルフィド基の中で、相異なる2種以上の組み合わせが使用できるが、中でもp-フェニレンスルフィド基とm-フェニレンスルフィド基を含む組み合わせが特に好ましく用いられる。この中で、p-フェニレンスルフィド基を70モル%以上、好ましくは80モル%以上含むものが、耐熱性、成形性、機械的特性等の物性上の点から適当である。また、これらのPAS樹脂の中で、2官能性ハロゲン芳香族化合物を主体とするモノマーから縮重合によって得られる実質的に直鎖状構造の高分子量ポリマーが、特に好ましく使用できる。尚、本実施形態に用いるPAS樹脂は、異なる2種類以上の分子量のPAS樹脂を混合して用いてもよい。

[0022] 尚、直鎖状構造のPAS樹脂以外にも、縮重合させるときに、3個以上のハロゲン置換基を有するポリハロ芳香族化合物等のモノマーを少量用いて、部分的に分岐構造または架橋構造を形成させたポリマーや、低分子量の直鎖状構造ポリマーを酸素等の存在下、高温で加熱して酸化架橋または熱架橋により溶融粘度を上昇させ、成形加工性を改良したポリマーも挙げられる。

[0023] 本実施形態に使用する基体樹脂としてのPAS樹脂の溶融粘度（310℃

・せん断速度 1200 sec^{-1}) は、上記混合系の場合も含め $100 \sim 250 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ である。当該溶融粘度が $100 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 未満であると耐 L L C 性に劣り、 $250 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ を超えると流動性に劣る。当該溶融粘度は $110 \sim 240 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ が好ましく、 $130 \sim 200 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ がより好ましい。

[0024] P A S 樹脂の製造方法は、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 P A S 樹脂を合成後、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製造することができる。

[0025] 尚、本実施形態の P A S 樹脂組成物は、その効果を損なわない範囲で、樹脂成分として、上述の P A S 樹脂に加えて、その他の樹脂成分を含んでもよい。その他の樹脂成分としては、特に限定はなく、例えば、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアセタール樹脂、変性ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリエチレンナフタレート樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリサルフォン樹脂、ポリエーテルサルフォン樹脂、ポリエーテルケトン樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、液晶樹脂、弗素樹脂、環状オレフィン系樹脂（環状オレフィンポリマー、環状オレフィンコポリマー等）、熱可塑性エラストマー（ただし、後述のオレフィン系共重合体以外のもの）、シリコーン系ポリマー、各種の生分解性樹脂等が挙げられる。また、2種類以上の樹脂成分を併用してもよい。その中でも、機械的性質、電気的性質、物理的・化学的特性、加工性等の観点から、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリアセタール樹脂、液晶樹脂等が好ましく用いられる。

[0026] [オレフィン系共重合体]

本実施形態において、オレフィン系共重合体は、耐ヒートショック性を向上させるために使用され、 α -オレフィン由来の構成単位と、 α 、 β -不飽和酸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。

以下、各構成単位について説明する。尚、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。

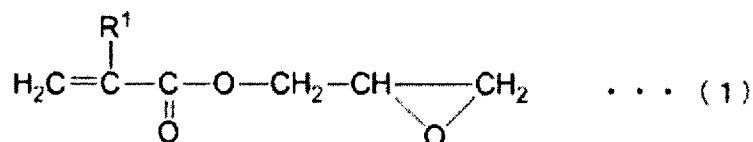
[0027]（ α -オレフィン由来の構成単位）

α -オレフィンとしては、特に限定されず、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-ヘキセン等が挙げられ、特にエチレンが好ましい。 α -オレフィンは、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 -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PAS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。オレフィン系共重合体が α -オレフィン由来の構成単位を共重合成分として含むことで、樹脂部材には可撓性が付与されやすい。可撓性の付与により樹脂部材が軟らかくなることは、耐ヒートショック性の改善に寄与する。

[0028]（ α , β -不飽和酸のグリシジルエステル由来の構成単位）

α , β -不飽和酸のグリシジルエステルとしては、特に限定されず、例えば、以下の一般式（1）に示される構造を有するものを挙げることができる。

[0029] [化1]



（但し、 R^1 は、水素原子又は炭素原子数1以上10以下のアルキル基を示す。）

[0030] 上記一般式（１）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が挙げられ、特に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。オレフィン系共重合体に対する α 、 β －不飽和酸のグリシジルエステルに由来する構成単位の含有比率は１．０～８．０質量％であるが、８．０質量％を超えると、流動性に劣り薄肉部の成形が困難となり、１．０質量％未満では耐ヒートショック性の効果が不十分となる。当該含有比率は２．０～７．０質量％が好ましく、２．５～６．５質量％がより好ましい。尚、２種以上を併用した場合のオレフィン系共重合体に対する α 、 β －不飽和酸のグリシジルエステルに由来する構成単位の含有比率は、混合後のオレフィン系共重合体全量に対する α 、 β －不飽和酸のグリシジルエステルに由来する構成単位の含有比率である。

[0031] （（メタ）アクリル酸エステル由来の構成単位）

本実施形態において、耐ヒートショック性の更なる向上を図るため、オレフィン系共重合体は、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ことが好ましい。

（メタ）アクリル酸エステルとしては、特に限定されず、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が挙げられる。中でも、特に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PAS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。

[0032] 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。

[0033] 本実施形態に用いるオレフィン系共重合体は、そ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。

[0034] より具体的には、オレフィン系共重合体としては、例えば、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が挙げられ、中でも、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）製）等が挙げられる。

[0035] 本実施形態のPAS樹脂組成物において、オレフィン系共重合体の含有量

は、P A S樹脂100質量部に対して2.0～9.0質量部であり、耐ヒートショック性と流動性とのバランスの観点から、2.0～7.0質量部が好ましく、2.0～5.0質量部がより好ましい。

[0036] 本実施形態のP A S樹脂組成物においては、流動性の更なる向上のため、エチレン・ α -オレフィン系共重合体及び 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さらに含むことが好ましい。そのようなオレフィン系共重合体としては、エチレン／プロピレン共重合体、エチレン／1-ブテン共重合体、エチレン／オクテン共重合体等のエチレンと炭素数3以上の α -オレフィンとの共重合体や、エチレン／アクリル酸エチル共重合体（E E A）、エチレン／メタクリル酸共重合体等のエチレンと（メタ）アクリル酸アルキルエステルとの共重合体等が挙げられる。

エチレン・ α -オレフィン系共重合体及び 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の含有量は、P A S樹脂100質量部に対して0～10質量部が好ましい。

[0037] [ガラス繊維]

本実施形態のP A S樹脂組成物はガラス繊維を含むが、その添加量が耐LLC性の向上に最も重要である。すなわち、P A S樹脂100質量部に対してガラス繊維5～40質量部含むことにより、耐LLC性を向上することができる。当該ガラス繊維が5質量部未満であると、耐LLC性の向上を図ることができず、40質量部を超えると流動性に劣り、かつ、耐LLC性の向上を図ることができない。ガラス繊維は、P A S樹脂100質量部に対して7～35質量部含むことが好ましく、10～30質量部含むことがより好ましい。

[0038] ガラス繊維の繊維径は、特に限定されないが、初期形状（溶融混練前の形

状)において、例えば $5\mu\text{m}$ 以上 $30\mu\text{m}$ 以下とすることができる。ここで、ガラス繊維の繊維径とは、ガラス繊維の繊維断面の長径をいう。

[0039] ガラス繊維の断面形状は、例えば、真円状、楕円状等であってもよい。また、ガラス繊維の種類についても特に限定されず、例えば、Aガラス、Cガラス、Eガラス等を用いることができるが、その中でもEガラス（無アルカリガラス）を用いることが好ましい。また、そのガラス繊維は、表面処理が施されたものであっても、施されていないものであってもよい。尚、ガラス繊維に対する表面処理としては、エポキシ系、アクリル系、ウレタン系等の被覆剤或いは集束剤による処理や、アミノシランやエポキシシラン等のシランカップリング剤等による処理が挙げられる。

[0040] また、ガラス繊維は、通常、これらの繊維を多数本集束したものを所定の長さに切断したチョップドストランド（チョップドガラス繊維）として用いることが好ましい。なお、チョップドガラス繊維のカット長については特に限定されず、例えば $1\sim 10\text{mm}$ 程度とすることができる。

[0041] 上市品の例としては、日本電気硝子（株）製、チョップドガラス繊維（ECS03T-790DE、平均繊維径： $6\mu\text{m}$ ）、オーウェンスコーニング製造（株）製、チョップドガラス繊維（CS03DE 416A、平均繊維径： $6\mu\text{m}$ ）、日本電気硝子（株）製、チョップドガラス繊維（ECS03T-747H、平均繊維径： $10.5\mu\text{m}$ ）、日本電気硝子（株）製、チョップドガラス繊維（ECS03T-747、平均繊維径： $13\mu\text{m}$ ）等が挙げられる。

[0042] [シランカップリング剤]

本実施形態において、シランカップリング剤は、耐LLC性の向上のために使用される。シランカップリング剤の含有量はPAS樹脂100質量部に対して $0.1\sim 0.7$ 質量部であり、 $0.1\sim 0.5$ 質量部とすることが好ましい。当該含有量が 0.1 質量部未満では耐LLC性の向上を図ることができず、 0.7 質量部を超えると粘度が上昇して流動性が低下する。

[0043] シランカップリング剤としては、官能基を有するもの（例えばビニルアル

コキシシラン、エポキシアルコキシシラン、メルカプトアルコキシシラン、アリルアルコキシシラン、アミノシラン等)であれば本実施形態の効果を発揮することができるが、アミノシランカップリング剤が好ましい。アミノシランカップリング剤とは、一分子中にアルコキシ基が結合した珪素原子と、窒素原子を含有する官能基とを含有している化合物をいう。

[0044] 具体的なアミノシランカップリング剤として、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N,N'-ビス〔3-(トリメトキシシリル)プロピル〕エチレンジアミン、N,N'-ビス〔3-(トリエトキシシリル)プロピル〕エチレンジアミン、N,N'-ビス〔3-(メチルジメトキシシリル)プロピル〕エチレンジアミン、N,N'-ビス〔3-(トリメトキシシリル)プロピル〕ヘキサメチレンジアミン、N,N'-ビス〔3-(トリエトキシシリル)プロピル〕ヘキサメチレンジアミン等が挙げられる。

[0045] 上記アミノシランカップリング剤として、中でも、 γ -アミノ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 -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、N-(β -アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(β -アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリエトキシシラン及びN-フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシランが好ましく挙げられ、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン及び γ -アミノプロピルトリエトキシシランがより好ましく挙げられる。

また、これらのシランカップリング剤は、単独で用いられても二種以上が併用されてもよい。

[0046] [他の成分]

本実施形態のPAS樹脂組成物は、その効果を妨げない範囲で、滑剤、核剤、難燃剤、難燃助剤、酸化防止剤、金属不活性剤、その他老化防止剤、U

V吸収剤、安定剤、可塑剤、顔料、染料、着色剤、帯電防止剤、発泡剤、ガラスビーズ、シリカ、炭酸カルシウム、タルク、ガラスフレーク、カオリン、クレイ、アルミナ、窒化アルミニウム、窒化硼素等の窒化物を用いたフィラー；硫酸バリウム、フッ化カルシウム、フッ化バリウム等の難溶性イオン結晶粒子；半導体材料（Si、Ge、Se、Te等の元素半導体；酸化物半導体等の化合物半導体等）を用いたフィラー、有機フィラー、導電性フィラー等を含有していてもよい。

[0047] 本実施形態のPAS樹脂組成物は、PAS樹脂と、オレフィン系共重合体と、ガラス繊維と、シランカップリング剤とを少なくとも含有する混合成分を溶融混練することにより製造することができる。本実施形態のPAS樹脂組成物の製造方法は特に限定されず、当該技術分野で知られている各種方法を採用することができる。例えば、上述した各成分を混合した後、押出機に投入し、溶融混練し、ペレット化する方法が挙げられる。また、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に供し、成形後に目的組成の成形品を得る方法、成形機に各成分の1又は2以上を直接仕込む方法等を用いてもよい。

[0048] 本実施形態のPAS樹脂組成物を用いて成形品を成形する方法としては特に限定はなく、当該技術分野で知られている各種方法を採用することができる。例えば、本実施形態のPAS樹脂組成物を押出機に投入して溶融混練してペレット化し、このペレットを所定の金型を装備した射出成形機に投入し、射出成形することで作製することができる。

[0049] 一方、本実施形態のPAS樹脂組成物は、シリンダー温度320℃、射出圧力100MPa、保圧100MPa及び金型温度150℃における幅20mm及び厚み1mmの流動長が、110mm～300mmである。流動長が110mm以上300mm以下の場合に、流動性が良好であるといえ、成形温度を過度に高温にしなくとも複雑な構造における肉薄な樹脂部分の成形を良好に行うことができる。本実施形態のPAS樹脂組成物は、後述する実施例に示すように、溶融時において高い流動性が要求される成形品の肉厚が1

mm程度の肉薄な場合でも、良好に成形することができる。PAS樹脂組成物の上記流動長は、好ましくは、120mm～300mm、更に好ましくは130mm～300mmである。

[0050] PAS樹脂成形品の形状は特に限定されず用途に応じて適宜選択することができる。例えば、シート状、板状、筒状、被膜状等の他、所望の形状の三次元成形体に成形することができる。

[0051] 本実施形態のPAS樹脂組成物は、水を含む流体と接触し得る成形品の成形に用いるが、当該水を含む流体としては、例えば、エチレングリコールやグリセリンなどの有機溶媒成分と、水とを含む所謂ロングライフクーラント（LLC）や、ウォッシャー液等が挙げられる。

[0052] ＜成形品＞

本実施形態の成形品は、上述のPAS樹脂組成物を成形してなる。すなわち、本実施形態の成形品は、耐ヒートショック性、特に耐LLC性が要求される、薄肉部を有する部材として好適に用いることができる。そのような部材としては、例えば、上述の電動ウォーターポンプに用いられるヨーク、インペラ、ラジエータタンク、サーモスタッドハウジング、フローシャットバルブ、冷却水制御バルブ、各種パイプ等が挙げられる。

[0053] 本実施形態のPAS樹脂組成物は、熔融時に高い流動性を有することから、成形時において金型内の厚さ1.0mm以下の薄肉部にも行き渡り、薄肉部を良好に成形することができる。従って、本実施形態のPAS樹脂組成物により、少なくとも一部に厚さ1.0mm以下の薄肉部を有する成形品であっても良好に成形することができる。薄肉部は、成形品の一部にピンポイントで形成されてもよいし、成形品の大半を占める領域に形成されてもよい。

[0054] ＜インサート成形品＞

本実施形態のインサート成形品は、インサート部材と、当該インサート部材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、上述のPAS樹脂組成物を用いて形成されたものであり、当該PAS樹脂組成物を含む。本実施形態のインサート成形品は、成形用金型に金属等のインサート部材を

あらかじめ装着し、当該成形用金型内に本実施形態のP A S樹脂組成物を充填して複合成品品としたものである。P A S樹脂組成物を金型に充填するための成形法としては射出、押出圧縮成形法等があるが、射出成形法が一般的である。また、インサート部材の素材は、その特性を生かし、かつ、P A S樹脂組成物の欠点を補う目的で使用されるため、成形時にP A S樹脂組成物と接触したとき、形が変化したり溶融したりしないものを使用される。そのため、主としてアルミニウム、マグネシウム、銅、鉄、真鍮及びそれらの合金等の金属類やガラス、セラミックスのような無機固体物であらかじめ平板状、棒、ピン、ネジ等に成形されているものを使用される。

[0055] 本実施形態のインサート成形品も、上記本実施形態の成形品と同様、耐ヒートショック性、特に耐L L C性が要求される部材であって、樹脂部材の少なくとも一部に薄肉部を有する部材として好適に用いることができる。一般に、インサート成形品は、インサート部材が存在するが故に樹脂部材が必然的に薄肉になる傾向にあり、成形が困難な薄肉部が存在し得る。しかし、本実施形態のインサート成形品は、溶融時に高い流動性を有する本実施形態のP A S樹脂組成物を用いて樹脂部材を形成するため、当該樹脂部材が薄肉となる部分があっても良好に成形することができる。具体的には、本実施形態のインサート成形品は、樹脂部材の少なくとも一部に厚さ1.0mm以下の薄肉部を有するものとすることができる。なお、当該薄肉部の厚さは、P A S樹脂組成物とインサート部材とが接触した箇所においてはP A S樹脂組成物部分のみの厚さを示し、インサート部材自体の厚さは含まないものとする。

実施例

[0056] 以下に、実施例により本実施形態をさらに具体的に説明するが、本実施形態は以下の実施例に限定されるものではない。

[0057] [実施例1～12、比較例1～9]

表1に示すように、各実施例・比較例において、各原料成分を、シリンダー温度320℃の二軸押出機の原料供給部（ホッパー）より投入し（ガラス

繊維は押出機のサイドフィード部より別添加)、押出量20kg/Hr、スクリー回転数200rpmの条件で熔融混練し、ペレット化した。

表1に示す各原料成分の詳細を以下に記す。

[0058] (1) P A S樹脂成分

- ・ P P S樹脂1 : (株)クレハ製、フォートロンK P S (熔融粘度 : 130 Pa · s (せん断速度 : 1200 sec⁻¹、310℃))
- ・ P P S樹脂2 : (株)クレハ製、フォートロンK P S (熔融粘度 : 220 Pa · s (せん断速度 : 1200 sec⁻¹、310℃))
- ・ P P S樹脂3 : (株)クレハ製、フォートロンK P S (熔融粘度 : 28 Pa · s (せん断速度 : 1200 sec⁻¹、310℃))

[0059] (P P S樹脂の熔融粘度の測定)

上記P P S樹脂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1mmφ×20mmLのフラットダイを使用し、バレル温度310℃、せん断速度1200sec⁻¹での熔融粘度を測定した。

[0060] (2) オレフィン系共重合体

- ・ オレフィン系共重合体1 : 住友化学工業(株)製、ボンДФァースト7L (エチレンーグリシジルジメタクリレートーアクリル酸メチル共重合体、GMA : 3質量%、MA : 27質量%)
- ・ オレフィン系共重合体2 : 住友化学工業(株)製、ボンДФァースト7M (エチレンーグリシジルジメタクリレートーアクリル酸メチル共重合体、GMA : 6質量%、MA : 27質量%)
- ・ オレフィン系共重合体3 : 住友化学工業(株)製、ボンДФァースト2C (エチレンーグリシジルジメタクリレート共重合体、GMA : 6質量%)
- ・ オレフィン系共重合体4 : 住友化学工業(株)製、ボンДФァーストE (エチレンーグリシジルジメタクリレート共重合体、GMA : 12質量%)
- ・ オレフィン系共重合体5 : 日本ポリオレフィン(株)製、レクスパールRA3150 (エチレンーグリシジルジメタクリレート共重合体、GMA : 1

5 質量%)

なお、 α 、 β -不飽和酸のグリシジルエステル由来の構成単位の含有比率を、表 1、2 においては「GMA : $\times \times$ 質量%」として示した。

[0061] (3) ガラス繊維

・ガラス繊維：日本電気硝子（株）製、ECS03T717、繊維径 $13 \mu\text{m}$ 、長さ 3 mm

[0062] (4) シランカップリング剤

・アルコキシシラン化合物：信越化学工業（株）製、KBE-903P

[0063] [評価]

得られた各実施例・比較例のペレットを用いて以下の評価を行った。

[0064] (1) 流動性

上記ペレットを用い、幅 20 mm 、厚み 1 mm （幅 12 mm 、厚み 6 mm のサイドゲート）の棒状成形品を射出成形にて成形し、流動長を測定した。射出成形の条件は以下の通りである。

シリンダー温度： 320°C

射出圧力： 100 MPa

保圧： 100 MPa

金型温度： 150°C 、

金型：1 点ゲートのスパイラルフロー金型

次いで、5 回の試験における平均値を流動長とした。上記したように、流動長が $110 \text{ mm} \sim 300 \text{ mm}$ の場合、成形温度を過度に高くせずに複雑な構造における肉薄な樹脂部分の成形が可能である。評価結果を表 1、2 に示す。

[0065] (2) プレッシュャークッカー試験（PCT）後の耐ヒートショック性（耐 L C 性）

まず、各実施例・比較例で得たペレットと金属製のインサート部材を用い、図 1～図 3 に示す試験片をインサート成形した。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1(b)に示すように、先端が円弧状になっており、その曲率半径 r は0.2mm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1mm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肉厚の薄いウェルド部(薄肉部)となっている。なお、図3に試験片の寸法を示しているが、その単位はmmである。

[0066] 上記試験片に対し、プレッシャークッカーテスト(PCT)装置を用いて、121℃、2atm、100%RH下で500時間処理した。次いで、処理後の試験片に対し、冷熱衝撃試験機(エスベック(株)製)を用い、-40℃にて1.5時間冷却後、180℃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。評価結果を表1、2に示す。サイクル数が140以上である場合に耐ヒートショック性が優れており、150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。175以上ある場合に耐ヒートショック性が顕著に優れている。

[0067]

[表1]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12
PAS樹脂	PPS樹脂1 130Pa・s (1200sec ⁻¹ , 310°C)	1	50	100	95	50	54	50	54	50	83	—
	PPS樹脂2 220Pa・s (1200sec ⁻¹ , 310°C)	99	50	—	—	50	46	50	46	50	—	100
	PPS樹脂3 28Pa・s (1200sec ⁻¹ , 310°C)	—	—	—	5	—	—	—	—	—	17	—
	PAS樹脂全体の溶解粘度(Pa・s) (1200sec ⁻¹ , 310°C)	220	169	130	120	169	169	169	169	169	100	220
オレフィン系 共重合体	オレフィン系重合体1 (GMA: 3質量%)	2.9	2.9	3.0	2.9	2.8	3.1	4.7	—	—	3.0	9.0
	オレフィン系重合体2 (GMA: 6質量%)	—	—	—	—	—	—	2.9	—	—	—	—
	オレフィン系重合体3 (GMA: 6質量%)	—	—	—	—	—	—	—	—	2.9	—	—
	オレフィン系重合体4 (GMA: 12質量%)	—	—	—	—	—	—	—	1.2	—	—	—
	オレフィン系重合体5 (GMA: 15質量%)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ガラス繊維	α, β-不飽和酸のグリジルエステル 由来の構成単位の含有比率(質量%)	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	6.0	5.3	6.0	3.0	3.0
	ガラス繊維	18	18	18	18	12	26	12	12	18	18	19
	シリラン カップリング剤	0.2	0.2	0.4	0.2	0.2	0.3	0.2	0.2	0.2	0.6	0.3
PCT処理後の耐ヒートショックサイクル	1mmtバナーフロー流動長(mm)	124	140	136	154	142	137	135	131	131	120	117
	PCT処理後の耐ヒートショックサイクル	270	205	180	145	179	179	369	380	200	170	675

[0068] [表2]

	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	比較例8	比較例9
PAS樹脂	PPS樹脂1 130Pa・s (1200sec ⁻¹ , 310°C)	60	50	50	50	50	100	50	—
	PPS樹脂2 220Pa・s (1200sec ⁻¹ , 310°C)	—	50	50	50	50	—	50	100
	PPS樹脂3 28Pa・s (1200sec ⁻¹ , 310°C)	40	—	—	—	—	—	—	—
	PAS樹脂全体の溶融粘度(Pa・s) (1200sec ⁻¹ , 310°C)	70	169	169	169	169	130	169	220
オレフィン系 共重合体	オレフィン系重合体1 (GMA: 3質量%)	2.9	2.6	3.9	—	—	—	2.9	—
	オレフィン系重合体2 (GMA: 6質量%)	—	—	—	—	—	—	—	—
	オレフィン系重合体3 (GMA: 6質量%)	—	—	—	—	—	—	—	—
	オレフィン系重合体4 (GMA: 12質量%)	—	—	—	—	2.9	—	—	—
	オレフィン系重合体5 (GMA: 15質量%)	—	—	—	—	—	5.0	—	9.0
	α , β -不飽和酸のグリジリルエステル 由来の構成単位の含有比率(質量%)	3.0	3.0	3.0	—	3.0	15.0	3.0	15.0
ガラス繊維	ガラス繊維	18	3	57	18	20	18	18	19
シラン カップリング剤	アルコキシシラン化合物	0.2	0.2	0.3	0.2	0.3	—	—	0.3
	1mmtバーフロー流動長(mm)	168	145	125	148	108	142	174	44
	PCT処理後の耐ヒートショックサイクル	82	46	20	51	698	130	120	743

[0069] 表1より、実施例1～12においてはいずれも、流動性及びPCT後の耐ヒートショック性に優れていた。すなわち、実施例1～12のPAS樹脂組成物は、耐LLC性及び高い流動性を有することが分かる。

一方、表2より、比較例1～9においては、すべての評価を同時に良好な結果とすることができなかった。例えば、比較例1は、PAS樹脂の熔融粘度が低いため耐LLC性に劣っていた。また、比較例2は、ガラス繊維が少ないため耐LLC性に劣り、逆に比較例3はガラス繊維が多いため耐LLC性に劣っていた。さらに、オレフィン系共重合体を含有させていない比較例4は、耐LLC性に劣り、逆にオレフィン系共重合体を多く含有させた比較例5は流動性に劣っていた。さらに、オレフィン系共重合体における α 、 β -不飽和酸のグリシジルエステル由来の構成単位の含有比率が多い比較例6及び9はいずれも流動性に劣っていた。また、シランカップリング剤を含有させていない比較例7及び8は、いずれも耐LLC性に劣っていた。

以上より、PAS樹脂組成物において、耐LLC性及び流動性のいずれにおいても優れたものとするには、PAS樹脂の熔融粘度、所定のオレフィン系共重合体及びその含有量、ガラス繊維及びその含有量、及びシランカップリング剤及びその含有量のいずれも本実施形態において規定する範囲とする必要があることが分かる。

符号の説明

- [0070] 1 試験片
10 樹脂部材
11 インサート部

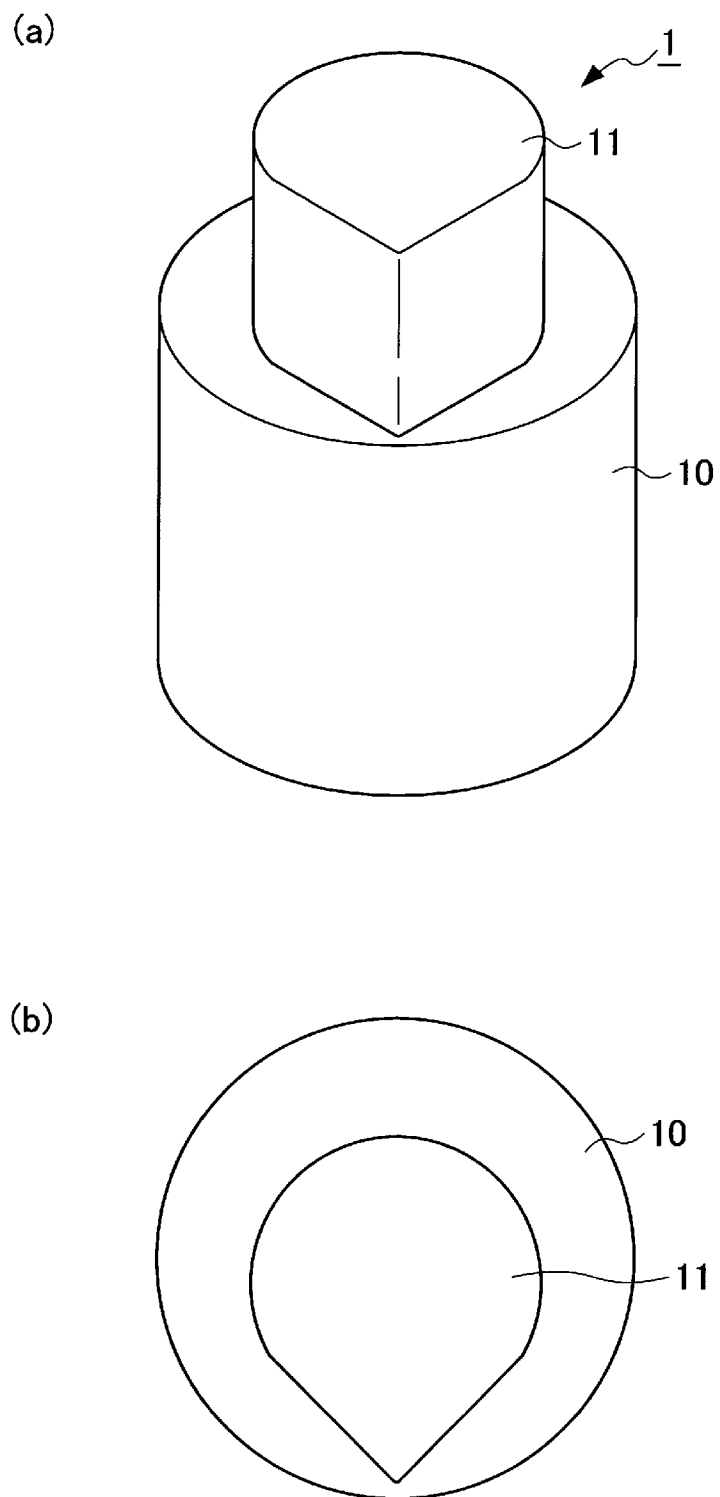
請求の範囲

- [請求項1] 水を含む流体と接触し得る成形品の成形に用いるポリアリーレンスルフィド樹脂組成物であって、
- 温度 310°C 及びせん断速度 1200 s e c^{-1} で測定した熔融粘度が $100\sim250\text{ Pa}\cdot\text{s}$ のポリアリーレンスルフィド樹脂 100 質量部に対して、 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オレフィン系共重合体を $2.0\sim9.0$ 質量部、ガラス繊維を $5\sim40$ 質量部、及びシランカップリング剤を $0.1\sim0.7$ 質量部含み、
- 前記オレフィン系共重合体に対する前記 α 、 β -不飽和酸のグリシジルエステル由来の構成単位の含有比率が $1.0\sim8.0$ 質量%であり、
- シリンダー温度 320°C 、射出圧力 100 MPa 、保圧 100 MPa 及び金型温度 150°C における幅 20 mm 及び厚み 1 mm の流動長が $110\sim300\text{ mm}$ である、ポリアリーレンスルフィド樹脂組成物。
- [請求項2] 前記オレフィン系共重合体が、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請求項1に記載のポリアリーレンスルフィド樹脂組成物。
- [請求項3] 前記水を含む流体が、ロングライフクーラントである請求項1又は2に記載のポリアリーレンスルフィド樹脂組成物。
- [請求項4] 請求項1～3のいずれか1項に記載のポリアリーレンスルフィド樹脂組成物を成形してなる成形品。
- [請求項5] 少なくとも一部に厚さ 1.0 mm 以下の薄肉部を有する請求項4に記載の成形品。
- [請求項6] インサート部材と、前記インサート部材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1～3のいずれか1項に記載のポリアリーレンスルフィド樹脂組成物を用いて形成された、インサ

ート成形品。

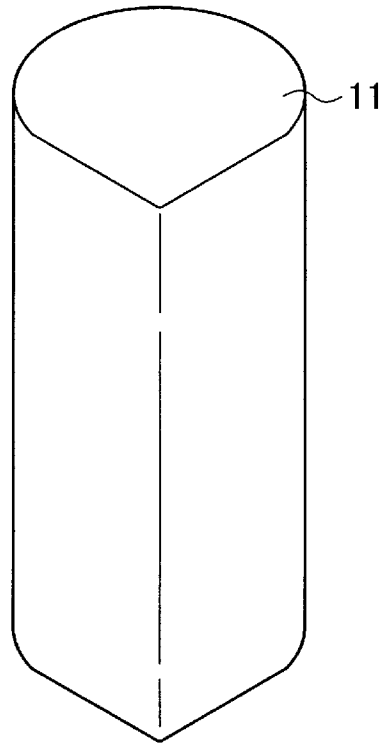
[請求項7] 前記樹脂部材の少なくとも一部に厚さ1.0mm以下の薄肉部を有する請求項6に記載のインサート成形品。

[図1]

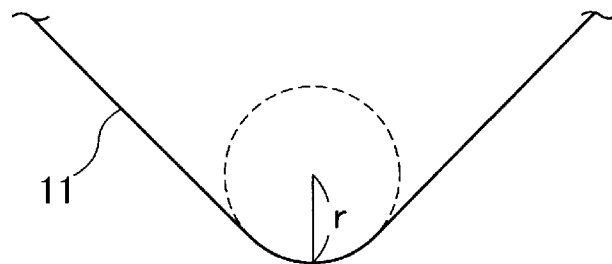


[図2]

(a)

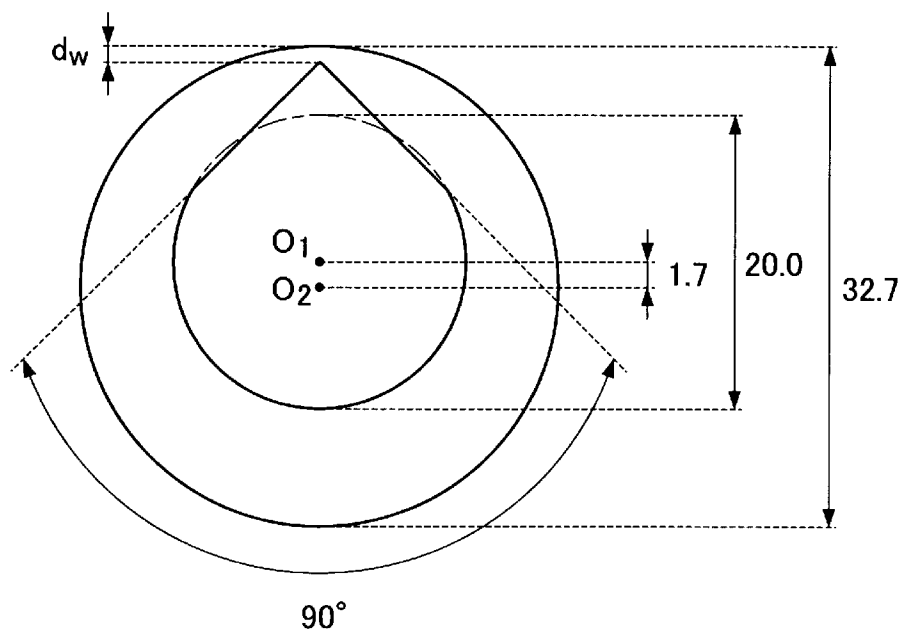


(b)

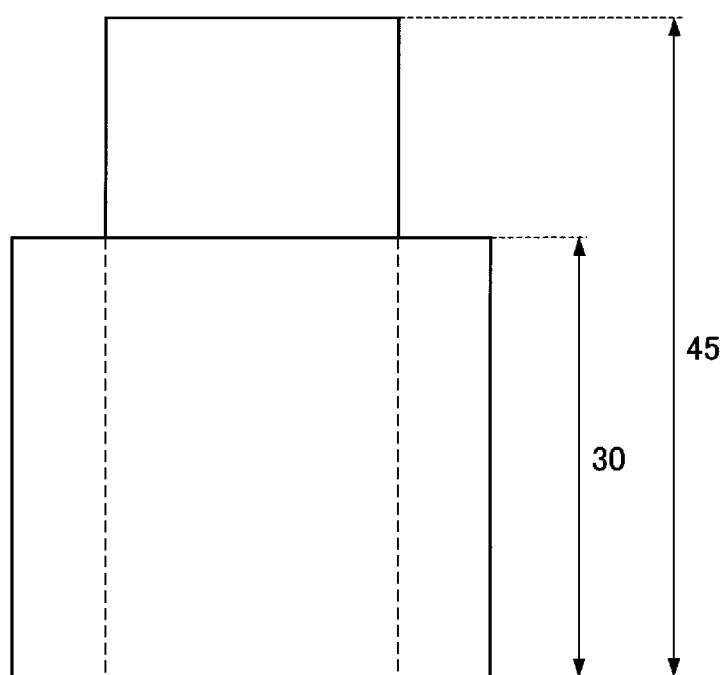


[図3]

(a)



(b)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/035732

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C08L81/02(2006.01)i, B29C45/14(2006.01)i, B60K11/04(2006.01)i,
C08K5/54(2006.01)i, C08K7/14(2006.01)i, C08L23/02(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. C08L1/00-101/16, C08K3/00-13/08, B29C45/00-45/84, B60K11/00-11/08

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.
X	JP 2011-256387 A (TICONA LLC) 22 December 2011, claims, column "examples", etc. & US 2011/0305860 A1 & EP 2402397 A2, claims, examples	1-7
X	JP 2002-3716 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 09 January 2002, claims, paragraphs [0003], [0054], [0074], column "examples", in particular, example 11, amended claim 10, etc. (Family: none)	1-7

☒ 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
04 December 2019 (04.12.2019)

Date of mailing of the international search report
17 December 2019 (17.12.2019)

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/JP2019/035732

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 2014-502690 A (TICONA LLC) 03 February 2014, claims, paragraphs [0014]-[0015], column "examples", etc. & WO 2012/088378 A1, claims, paragraphs [0015]-[0016], examples	1-7
P A	WO 2019/026869 A1 (POLYPLASTICS CO., LTD.) 07 February 2019 (Family: none)	1-7
A	CN 106147230 A (TORAY ADVANCED MATERIALS RESEARCH LABORATORIES (CHINA) CO., LTD.) 23 November 2016 (Family: none)	1-7

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, B29C45/14(2006.01)i, B60K11/04(2006.01)i, C08K5/54(2006.01)i,
C08K7/14(2006.01)i, C08L23/02(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, B60K11/00-11/08

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)

CPlus/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
X	JP 2011-256387 A (ティコナ・エルエルシー) 2011.12.22, 特許請求の範囲, 実施例欄等 & US 2011/0305860 A1 & EP 2402397 A2, claims, examples	1-7
X	JP 2002-3716 A (東レ株式会社) 2002.01.09, 特許請求の範囲, [0003], [0054], [0074], 実施例欄 (特に[実施例11], 補正後の[実施例 10])等 (ファミリーなし)	1-7

☑ 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

04.12.2019

国際調査報告の発送日

17.12.2019

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

9 4 5 6

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 2014-502690 A (ティコナ・エルエルシー) 2014.02.03, 特許請求の範囲, [0014]～[0015], 実施例欄等 & WO 2012/088378 A1, claims, [0015]～[0016], examples	1-7
P A	WO 2019/026869 A1 (ポリプラスチックス株式会社) 2019.02.07 (ファミリーなし)	1-7
A	CN 106147230 A (TORAY ADVANCED MATERIALS RESEARCH LABORATORIES(CHINA) CO., LTD.) 2016.11.23 (ファミリーなし)	1-7