

(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
2015 年 5 月 7 日(07.05.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/064499 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 101/00 (2006.01) C08L 67/02 (2006.01)
C08J 3/20 (2006.01) C08L 81/04 (2006.01)
C08K 7/14 (2006.01) C08L 83/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/078340
- (22) 国際出願日: 2014 年 10 月 24 日(24.10.2014)
- (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 2013-224190 2013 年 10 月 29 日(29.10.2013) JP
- (71) 出願人: ポリプラスチック株式会社(POLY-PLASTICS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1088280 東京都港区港南二丁目 1 8 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 荒井 博樹(ARAI, Hiroki); 〒4168533 静岡県富士市宮島 9 7 3 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, 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, 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: CORONA-RESISTANT RESIN COMPOSITION, METHOD FOR DEVELOPING CORONA RESISTANCE OF RESIN COMPOSITION, AND CORONA-RESISTANT MEMBER

(54) 発明の名称: 耐コロナ性樹脂組成物、樹脂組成物の耐コロナ性発現方法及び耐コロナ性部材

(57) Abstract: Provided are a corona-resistant resin composition and a corona-resistant member, which have sufficient durability in terms of corona discharge. A corona-resistant resin composition which is obtained by melt-kneading at least 7-80 parts by mass of a silicone polymer per 100 parts by mass of a resin component, and a corona-resistant member which is obtained by molding this corona-resistant resin composition. A polyarylene sulfide resin or a polybutylene terephthalate resin can be used as the resin component.

(57) 要約: コロナ放電に対して十分な耐久性を有する耐コロナ性樹脂組成物及び耐コロナ性部材を提供する。少なくとも、樹脂成分 100 質量部に対して、シリコン系ポリマー 7~80 質量部を溶融混練してなる耐コロナ性樹脂組成物、及び該耐コロナ性樹脂組成物を成形してなる耐コロナ性部材である。樹脂成分としては、ポリアリーレンスルフィド樹脂又はポリブチレンテレフタレート樹脂を用いることができる。

WO 2015/064499 A1

明 細 書

発明の名称：

耐コロナ性樹脂組成物、樹脂組成物の耐コロナ性発現方法及び耐コロナ性部材

技術分野

[0001] 本発明は、コロナ放電に対する耐久性を有する耐コロナ性樹脂組成物、樹脂組成物の耐コロナ性発現方法及び耐コロナ性樹脂組成物を成形してなる耐コロナ性部材に関する。

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。車両内の電気機器類として、特にエンジンルーム内に配される機器に使用される樹脂成形品としては、イグニションコイル等に起因するコロナ放電に耐えることができるものが要求される。つまり、樹脂成形品がコロナ放電に晒されると、電気トリーと呼ばれる樹枝状の局部破壊が進行し樹脂成形品の寿命を縮めることになるがこれを未然に防ぐためである。

[0003] 一方、車両内の電気機器類に使用される樹脂としては、耐熱性、難燃性等が要求されるため、その要求性能を具備するポリアリーレンスルフィド樹脂（以下、「PAS樹脂」とも呼ぶ。）が好適に使用される。しかし、PAS樹脂のみでは耐コロナ性が不十分であり、樹脂成形品（組成物）に耐コロナ性を付与するための提案が種々なされている（例えば、特許文献1～3参照）。

[0004] 特許文献1には、塩化ナトリウムの含有量を0.5重量%以下とすることで耐コロナ性を向上させたポリフェニレンスルフィド（以下、「PPS樹脂

」とも呼ぶ。) からの材料(2軸延伸フィルム)が開示されている。

また、特許文献2及び3には、PAS樹脂と、導電性カーボンブラック、黒鉛、エポキシ基含有 α -オレフィン系共重合体を含有する樹脂組成物からなる成形品(ケーブル用部品、難着雪リング)が開示されている。これは、樹脂組成物の体積抵抗率を適度な値にすることで耐コロナ性等とともに、耐熱性、耐候性、難燃性、防水性、気密性、靱性などの諸性能を追求したものである。

上記特許文献1～3に記載の樹脂組成物(成形品)により、一定以上の耐コロナ性の効果が得られるが十分なものではなく改善の余地が残されていた。

[0005] 一方、PAS樹脂を含む樹脂組成物の諸性能を向上させるため、ポリシロキサンなどのシリコン系ポリマーを併用した樹脂組成物が知られている(例えば、特許文献4～6参照)。特許文献4に記載の樹脂組成物は優れた撥水性を得るためのものであり、特許文献5に記載の樹脂組成物は難燃性の向上を図ったものであり、特許文献6に記載の樹脂組成物は優れた機械強度及び耐薬品性を得るためのものである。つまり、特許文献4～6に記載のいずれの樹脂組成物も耐コロナ性を追求したものではない。PAS樹脂とシリコン系ポリマーとを併用して耐コロナ性の向上を図ったものは知られていないのが現状である。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開昭59-79903号公報

特許文献2：特開平11-53943号公報

特許文献3：特開平11-150848号公報

特許文献4：特開平8-231852号公報

特許文献5：特開2007-119527号公報

特許文献6：特開2011-111468号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[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、コロナ放電に対して十分な耐久性を有する耐コロナ性樹脂組成物、樹脂組成物の耐コロナ性発現方法及び耐コロナ性部材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は以下の通りである。

(1) 少なくとも、樹脂成分100質量部に対して、シリコン系ポリマー7～80質量部を溶融混練してなる耐コロナ性樹脂組成物。

[0009] (2) 前記樹脂成分が、ポリアリーレンスルフィド樹脂又はポリブチレンテレフタレート樹脂である前記(1)に記載の耐コロナ性樹脂組成物。

[0010] (3) さらに、ガラス繊維を添加して溶融混練してなる前記(1)又は(2)に記載の耐コロナ性樹脂組成物。

[0011] (4) 樹脂組成物において、樹脂成分100質量部に対してシリコン系ポリマー7～80質量部を添加することにより耐コロナ性を発現させる樹脂組成物の耐コロナ性発現方法。

[0012] (5) 前記(1)～(3)のいずれかに記載の耐コロナ性樹脂組成物を成形してなる耐コロナ性部材。

[0013] (6) 走査型電子顕微鏡による観察において、前記樹脂成分のマトリックス中に前記シリコン系ポリマーのドメインが点在し、樹脂成分のマトリックス中のシリコン系ポリマーの平均分散径が、前記走査型電子顕微鏡により撮影した写真を用いて測定した場合において0.1 μm 以上20 μm 以下である前記(5)に記載の耐コロナ性部材。

[0014] (7) 形状が、シート状、板状、筒状、または被膜状であることを特徴とする前記(5)又は(6)に記載の耐コロナ性部材。

発明の効果

[0015] 本発明によれば、コロナ放電に対して十分な耐久性を有する耐コロナ性樹脂組成物、樹脂組成物の耐コロナ性発現方法及び耐コロナ性部材を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]耐コロナ性試験における、試験片と各電極の配置について概念的に示す図である。

発明を実施するための形態

[0017] <耐コロナ性樹脂組成物>

本発明の耐コロナ性樹脂組成物は、樹脂成分100質量部に対して、シリコン系ポリマー7～80質量部を溶融混練してなることを特徴としている。

以下に、本発明の耐コロナ性樹脂組成物の各成分について詳述する。

[0018] [樹脂成分]

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、ポリアリーレンサルファイド樹脂、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、熱可塑性エラストマー、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、ポリアリーレンサルファイド樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂（以下、「PBT樹脂」とも言う。）、ポリアセタール樹脂、液晶樹脂等は、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、且つ加工性が良好であるがゆえにエンジニアリングプラスチックと総称され自動車、電気・電子部品等の広範な用途に使用されている。

以下、PAS樹脂、PBT樹脂について順次説明する。

[0019] (ポリアリーレンスルフィド樹脂)

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、本発明では一般的に知

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*-フェニレンサルファイ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サルファイド基の中で、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*-フェニレンサルファイド基と*m*-フェニレンサルファイ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*-フェニレンサルファイド基を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、本発明に用いる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] 本発明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1216 sec⁻¹）は、上記混合系の場合も含め600 Pa・s以下が好ましく、中でも8～300 Pa・sの範囲にあるものは、機械的物性

と流動性のバランスが優れており、特に好ましい。

[0024] (ポリブチレンテレフタレート樹脂)

PBT樹脂は、少なくともテレフタル酸又はそのエステル形成性誘導体（低級アルコールエステルなど）を含むジカルボン酸成分と、少なくとも炭素原子数4のアルキレングリコール（1，4－ブタンジオール）又はそのエステル形成性誘導体（アセチル化物等）を含むグリコール成分とを重縮合して得られるポリブチレンテレフタレート系樹脂である。PBT樹脂は、ホモPBT樹脂に限らず、ブチレンテレフタレート単位を60モル%以上（特に75モル%以上95モル%以下）含有する共重合体（共重合PBT樹脂）であってもよい。

[0025] 共重合PBT樹脂において、テレフタル酸及びそのエステル形成性誘導体以外のジカルボン酸成分（モノマー成分）としては、例えば、芳香族ジカルボン酸成分（イソフタル酸、フタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸等の、 $C_6 \sim C_{12}$ アリールジカルボン酸等）、脂肪族ジカルボン酸成分（コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸等の $C_4 \sim C_{16}$ アルキルジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸等の $C_5 \sim C_{10}$ シクロアルキルジカルボン酸等）、またはそれらのジカルボン酸成分のエステル形成性誘導体が挙げられる。これらのジカルボン酸成分は、単独で又は2種以上を組み合わせ使用できる。

[0026] 好ましいジカルボン酸成分（モノマー成分）には、芳香族ジカルボン酸成分（特にイソフタル酸などの $C_6 \sim C_{10}$ アリールジカルボン酸）、脂肪族ジカルボン酸成分（特にアジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸などの $C_6 \sim C_{12}$ アルキルジカルボン酸）が含まれる。

[0027] PBT樹脂において、1，4－ブタンジオール以外のグリコール成分（モノマー成分）としては、例えば、脂肪族ジオール成分〔例えば、アルキレングリコール（エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、1，3－ブチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、1，3－オクタンジオールなどの $C_2 \sim C_{10}$ アルキレン

グリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコールなどのポリオキシ $C_2 \sim C_4$ アルキレングリコールなど)、シクロヘキサンジメタノール、水素化ビスフェノールAなどの脂環式ジオールなど)、芳香族ジオール成分〔ビスフェノールA、4,4-ジヒドロキシビフェニルなどの芳香族アルコール、ビスフェノールAの $C_2 \sim C_4$ アルキレンオキサイド付加体(例えば、ビスフェノールAのエチレンオキサイド2モル付加体、ビスフェノールAのプロピレンオキサイド3モル付加体など)など]、またはそれらのエステル形成誘導体などが挙げられる。これらのグリコール成分は、単独で又は2種以上を組み合わせ使用できる。

[0028] 好ましいグリコール成分(モノマー成分)には、脂肪族ジオール成分(特に、 $C_2 \sim C_6$ アルキレングリコール、ジエチレングリコールなどのポリオキシ $C_2 \sim C_3$ アルキレングリコール、シクロヘキサンジメタノールなどの脂環式ジオール)が含まれる。

[0029] 前記化合物をモノマー成分とする重縮合により生成するホモPBT樹脂又は共重合PBT樹脂は、いずれも本発明の樹脂成分として使用できる。ホモPBT樹脂及び共重合PBT樹脂は、それぞれ単独でまたは2種以上混合して使用できる。

[0030] [シリコン系ポリマー]

本発明の耐コロナ性樹脂組成物は、樹脂成分とシリコン系ポリマーとを溶融混練してなるのであるが、当該シリコン系ポリマーが耐コロナ性の向上に寄与する。

シリコン系ポリマーとしては、シリコンアクリルコアシェルゴム、ポリオルガノシロキサン、シリコン複合パウダー、シリコン・アクリル共重合体などが挙げられ、オルガノポリシロキサンとしてはポリジメチルシロキサン、ポリメチルフェニルシロキサン、ポリジメチルシロキサン-ジフェニルシロキサン共重合体などが挙げられる。また、ポリオルガノシロキサンの一部をヒドロキシル基、アミノ基、カルボキシル基、エポキシ基、メタクリロキシ基、メルカプト基などで変性した変性ポリオルガノシロキサンを用

いてもよい。中でも、耐コロナ性の効果がより高いことから、シリコーンアクリルコアシェルゴム、シリコーン複合パウダー、シリコーン・アクリル共重合体が好ましい。

[0031] 本発明において使用可能なシリコーン系ポリマー（上市品）として、シリコーンアクリルコアシェルゴムとしては、(株)カネカ製 KANE ACE MR-01 等が挙げられる。また、ポリオルガノシロキサンとしては、東レ・ダウコーニング(株)製、DOW CORNING TORAY DY 33-315 等が挙げられる。さらに、シリコーン複合パウダーとしては、信越化学工業(株)製、KMP-600 等が、シリコーン・アクリル共重合体としては、日信化学工業(株)製、R-181S 等が挙げられる。

[0032] 本発明の耐コロナ性樹脂組成物において、シリコーン系ポリマーの含有量は、十分な耐コロナ性を得る観点から、樹脂成分100質量部に対して7～80質量部であるが、15～80質量部であることが好ましく、20～80質量部であることがより好ましく、30～80質量部であることが特に好ましい。7質量部未満では耐コロナ性の効果が低下する傾向があり、80質量部を超えるとストランド状に押し出すことができず、ペレット化が困難となる傾向がある。

[0033] [ガラス繊維]

本発明の耐コロナ性樹脂組成物においては、さらにガラス繊維を添加して溶融混練してもよい。ガラス繊維自体が耐コロナ性を向上させる効果を有するため、ガラス繊維の添加により、耐コロナ性の効果をさらに向上させることができる。また、シリコーン系ポリマーとガラス繊維併用による相乗効果もあると推定され、それぞれ単独で添加したときに得られる効果よりも、耐コロナ性の効果が向上する場合があると推定される。

[0034] 本発明において用いるガラス繊維としては特に制限はなく、市販のものを用いることができる。上市しているものとしては、例えば、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(CS

O 3 D E 4 1 6 A、平均繊維径：6 μm ）、日本電気硝子（株）製、チョップドガラス繊維（E C S O 3 T - 7 4 7 H、平均繊維径：10 μm ）、日本電気硝子（株）製、チョップドガラス繊維（E C S O 3 T - 7 4 7、平均繊維径：13 μm ）等が挙げられる。

[0035] [他の成分]

本発明の耐コロナ性樹脂組成物は、本発明の効果を妨げない範囲で、滑剤、カーボンプラック、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、及びUV吸収剤、安定剤、可塑剤、顔料、染料、着色剤、帯電防止剤、発泡剤、その他の樹脂等の高分子や、添加剤を含有していてもよい。

[0036] <樹脂組成物の耐コロナ性発現方法>

本発明の樹脂組成物の耐コロナ性発現方法は、樹脂組成物において、樹脂成分100質量部に対してシリコン系ポリマー7～80質量部を添加することにより耐コロナ性を発現させることを特徴としている。

既述の通り、本発明の耐コロナ性樹脂組成物は、シリコン系ポリマーを所定量添加することで耐コロナ性を発現させている。換言すると、樹脂組成物にシリコン系ポリマーを所定量添加することにより、その樹脂組成物に耐コロナ性を発現させることができる。

本発明の樹脂組成物の耐コロナ性発現方法における樹脂及びシリコン系ポリマーは、既述の本発明の耐コロナ性樹脂組成物における樹脂及びシリコン系ポリマーと同じであり、耐コロナ性を発現させるための各成分の好ましい例や添加量、添加し得る他の成分も同様である。

[0037] <耐コロナ性部材>

本発明の耐コロナ性部材は、既述の本発明の耐コロナ性樹脂組成物を成形してなることを特徴とし、優れた耐コロナ性を有する。

また、本発明の耐コロナ性部材においては、走査型電子顕微鏡による観察において、樹脂成分のマトリックス中にシリコン系ポリマーのドメインが点在し、樹脂成分のマトリックス中のシリコン系ポリマーの分散径が、前

記走査型電子顕微鏡により撮影した写真を用いて測定した場合において0.

1 μm 以上20 μm 以下であることが好ましい。当該分散径が上記範囲内であると、耐コロナ性の効果がより向上する。当該分散径は、平均0.1 μm 以上15 μm 以下であることが好ましく、平均0.1 μm 以上7 μm 以下であることが特に好ましい。分散径が小さい程、比表面積が大きくなり、ラピンス効果が高まるため、耐コロナ性の効果がより向上する。

なお、走査型顕微鏡を用いた上記平均分散径の具体的な測定方法は、後記の実施例にて示す。

[0038] 本発明の耐コロナ性樹脂組成物を用いて耐コロナ性部材を作製する方法としては特に限定はなく、公知の方法を採用することができる。例えば、本発明の耐コロナ性樹脂組成物を押出機に投入して熔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。

[0039] 本発明の耐コロナ性部材は、耐コロナ性が要求される部材として用いることができる。このような部材としては、例えば、イグニションコイルの筐体、絶縁電線、電気絶縁シートが挙げられる。

実施例

[0040] 以下に、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[0041] [実施例1～13、比較例1～6]

各実施例・比較例において、表1及び表2に示す各原料成分をドライブレンドして得た混合物を、シリンダー温度320℃の二軸押出機に投入し（ガラス繊維は押出機のサイドフィード部より別添加）、熔融混練し、ペレット化した。表1及び表2に示す各原料成分の詳細を以下に記す。尚、表1の実施例1～4及び比較例1～3はいずれもガラス繊維を用いない例であり、表2の実施例5～13、及び比較例4～6はいずれもガラス繊維を用いた例である。

(1) PAS樹脂成分

PPS樹脂：(株)クレハ製、フォートロンKPS W214A (溶融粘度： $130\text{ Pa}\cdot\text{s}$ (せん断速度： 1216 sec^{-1} 、 310°C))

尚、上記PPS樹脂の溶融粘度は以下のようにして測定した。

(PPS樹脂の溶融粘度の測定)

東洋精機(株)製キャピログラフを用い、キャピラリーとして $1\text{ mm}\phi\times 20\text{ mm L}$ ／フラットダイを使用し、バレル温度 310°C 、せん断速度 1216 sec^{-1} での溶融粘度を測定した。

(2) 他の樹脂成分

・シリコン系ポリマー1：(株)カネカ製、KANE ACE MR-01、(シリコンアクリルコアシェルゴム)

・シリコン系ポリマー2：東レ・ダウコーニング(株)製、DOW CORNING TORAY DY 33-315 (ポリオルガノシロキサン)

・シリコン系ポリマー3：信越化学工業(株)製、KMP-600 (シリコン複合パウダー)

・シリコン系ポリマー4：日信化学工業(株)製、R-181S (シリコン・アクリル共重合体)

・オレフィン系ポリマー：日本ユニカー(株)製 NUC-6570 (エチレンエチルアクリレート共重合物)

(3) 充填剤

ガラス繊維：チョップドガラス繊維、日本電気硝子(株)製、ECS03T-790DE 平均繊維径： $6\text{ }\mu\text{m}$

[0042] 上述のようにして作製したペレットから、射出成形機(住友重機械工業(株)製、SE100D)により、シリンダー温度 320°C 、金型温度 150°C で縦 80 mm 、横 80 mm 、厚み 1 mm の試験片(平板)を作製し、以下の評価を行った。

[0043] (耐コロナ性試験)

各実施例・比較例において作製した試験片10を、図1に示すように、高圧側電極12($\phi 9.5\text{ mm}$)とアース側電極14($\phi 25\text{ mm}$)の間に固定し

、耐電圧試験機（ヤマヨ試験機有限会社製 Y S T - 2 4 3 W S - 2 8）を用いて、空気中で、130℃、周波数200Hz、印加電圧18kVを加え、絶縁破壊が生じるまでの時間を測定した。測定結果を表1及び表2に示す。

なお、比較例3においては、試験片を作製する以前に、ストランド状に押し出すこともペレット化することもできず、耐コロナ性試験を行うことができなかった。

[0044]（平均分散径の測定）

実施例7、10、12、13においては、以下のようにして成形品中でのシリコン系ポリマーの平均分散径を測定した。

上記実施例で作製したペレットから、射出成形機（住友重機械工業（株）製、SE100D）により、シリンダー温度320℃、金型温度150℃で縦80mm、横80mm、厚み1mmの試験片（平板）を成形し、その試験片を、液体窒素中で衝撃的に破壊（液体窒素中に入れたままニッパで破断）させた脆性破壊面の中央部を（株）日立製作所製、走査型電子顕微鏡（SEM）S-4700を用いて観察した。次いで、観察領域において、無作為に選んだ2箇所を撮影し、撮影した2枚の写真（SEM像）の中から無作為に総計25個の粒子（シリコン系ポリマーのドメイン）を選んだ。そして、定規によってその25個の粒子の粒子径を測定し、測定した粒子径の和を25で割って得た数値を平均分散径とした。

[0045] [表1]

		比較例1	比較例2	実施例1	実施例2	比較例3	実施例3	実施例4
PAS樹脂成分 （質量部）	PPS樹脂	100	100	100	100	100	100	100
他の樹脂成分 （質量部）	オレフィン系ポリマー	—	17.2	—	—	—	—	—
	シリコン系ポリマー1	—	—	20.3	35.7	88.7	—	—
	シリコン系ポリマー2	—	—	—	—	—	18.1	30.0
耐コロナ性試験（時間）		12	12	37	84	—	26	56

[0046]

[表2]

		比較例4	比較例5	比較例6	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13
PAS樹脂成分 (質量部)	PPS樹脂	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
他の樹脂成分 (質量部)	シリコーン系ポリマー-1	-	-	2.6	6.1	9.0	20.3	35.6	53.8	-	-	-	-
	シリコーン系ポリマー-2	-	-	-	-	-	-	-	-	18.0	31.1	-	-
	シリコーン系ポリマー-3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	18.2	-
	シリコーン系ポリマー-4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	18.9
充填剤(質量部)	ガラス繊維	25.0	30.0	25.6	26.5	27.2	30.1	33.9	38.5	29.5	32.8	29.5	29.7
成形品中でのシリコーン系ポリマーの平均分散径(μm)	耐コロナ性試験(時間)	51	51	52	64	81	98	201	1040以上	57	70	94	101
		-	-	-	-	-	1.0	-	-	10.6	-	4.0	2.1

[0047] 表 1 より、シリコン系ポリマーを用いた実施例 1～4 は、耐コロナ性試験において 25 時間超という長時間の耐久性が得られた。これに対し、比較例 1 及び 2 においては当該試験は 25 時間未満であり、満足できる結果が得られなかったことが分かる。

さらに、比較例 1、実施例 1 及び 2 の比較、あるいは比較例 1、実施例 3 及び 4 の比較により、シリコン系ポリマーの添加量が増大すると耐コロナ性が向上することが分かる。ただし、比較例 3 の結果により、樹脂成分 100 質量部に対する添加量が 80 質量部を超えるとペレットの作製すらできないことが分かる。

また、表 2 より以下のことが分かる。まず、ガラス繊維の有無のみが異なる比較例 1（表 1）と比較例 4 及び比較例 5 との比較により、ガラス繊維を用いることで耐コロナ性の向上が認められる。そして、実施例 5～13 は、ガラス繊維とシリコン系ポリマーとを併用した例であり、シリコン系ポリマーを用いていない比較例 4 及び比較例 5 と比較して、耐コロナ性がより向上しているのが分かる。比較例 1、実施例 1 及び比較例 5 と、実施例 7 との比較により、シリコンアクリルコアシェルゴムとガラス繊維の併用系では、それぞれ単独で添加したときに得られる耐コロナ性の効果の和（耐コロナ性試験結果（時間）の和）よりも、大幅に向上していることが分かる。シリコン系ポリマーとガラス繊維併用による相乗効果があると推定される。

さらに、比較例 4～6、実施例 5～9 の比較、あるいは比較例 5、実施例 10 及び 11 の比較により、シリコン系ポリマー単独系同様、ガラス繊維とシリコン系ポリマーとを併用した系においても、シリコン系ポリマーの添加量が増大すると耐コロナ性が向上することが分かる。中でも、実施例 7～9 は耐コロナ性の効果が顕著である。このことから、シリコンアクリルコアシェルゴムの添加量が 30 質量部を超えたあたりを臨界とし、その臨界を超えると耐コロナ性の効果が顕著になることが分かる。

さらに、シリコン系ポリマーをほぼ同量用いた実施例 7、10、12 及び 13 の比較により、シリコン系ポリマーとして、シリコンアクリルコ

アシエルゴム、シリコーン複合パウダー、シリコーン・アクリル共重合体が特に耐コロナ性の効果に優れることが分かる。

一方、成形品中でのシリコーン系ポリマーの平均分散径を測定した実施例 7、10、12 及び 13 の比較により、当該平均分散径が小さい方が、耐コロナ性が向上することが分かる。

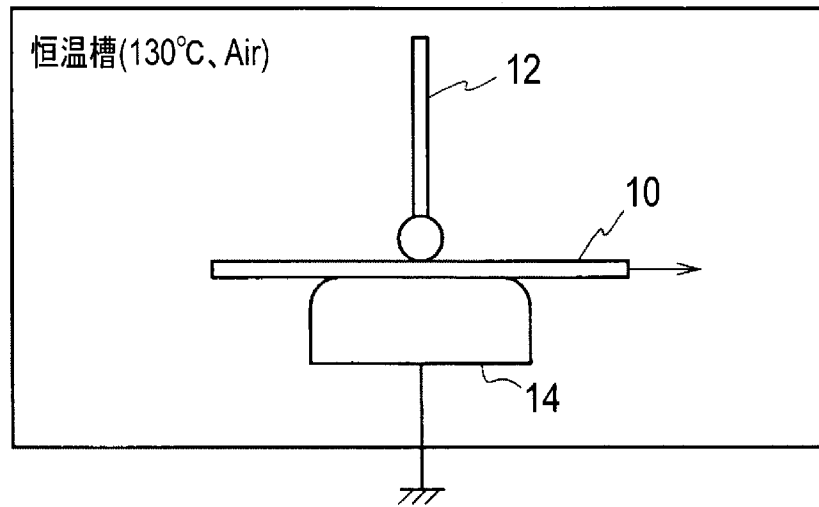
符号の説明

- [0048] 10 試験片
12 高圧側電極
14 アース側電極

請求の範囲

- [請求項1] 少なくとも、樹脂成分100質量部に対して、シリコン系ポリマー7～80質量部を熔融混練してなる耐コロナ性樹脂組成物。
- [請求項2] 前記樹脂成分が、ポリアリレンスルフィド樹脂又はポリブチレンテレフタレート樹脂である請求項1に記載の耐コロナ性樹脂組成物。
- [請求項3] さらに、ガラス繊維を添加して熔融混練してなる請求項1又は2に記載の耐コロナ性樹脂組成物。
- [請求項4] 樹脂組成物において、樹脂成分100質量部に対してシリコン系ポリマー7～80質量部を添加することにより耐コロナ性を発現させる樹脂組成物の耐コロナ性発現方法。
- [請求項5] 請求項1～3のいずれか1項に記載の耐コロナ性樹脂組成物を成形してなる耐コロナ性部材。
- [請求項6] 走査型電子顕微鏡による観察において、前記樹脂成分のマトリックス中に前記シリコン系ポリマーのドメインが点在し、樹脂成分のマトリックス中のシリコン系ポリマーの平均分散径が、前記走査型電子顕微鏡により撮影した写真を用いて測定した場合において0.1 μ m以上20 μ m以下である請求項5に記載の耐コロナ性部材。
- [請求項7] 形状が、シート状、板状、筒状、または被膜状であることを特徴とする請求項5又は6に記載の耐コロナ性部材。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/078340

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L101/00(2006.01)i, C08J3/20(2006.01)i, C08K7/14(2006.01)i, C08L67/02(2006.01)i, C08L81/04(2006.01)i, C08L83/04(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)

C08L1/00-101/16, C08K7/14

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2013-155272 A (Nissei Electric Co., Ltd.), 15 August 2013 (15.08.2013), claims; paragraphs [0005], [0011]; examples 1 to 2; paragraphs [0014] to [0015], [0019] to [0020] (Family: none)	1-2, 4-7 3, 5-7
Y A	JP 2002-107402 A (Ebara Corp.), 10 April 2002 (10.04.2002), paragraph [0002] (Family: none)	3, 5-7 1-2, 4



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

"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

17 December 2014 (17.12.14)

Date of mailing of the international search report

06 January 2015 (06.01.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/078340

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 7-278413 A (Toshiba Silicone Co., Ltd., Toshiba Corp.), 24 October 1995 (24.10.1995), claims; paragraph [0011]; examples & EP 676448 A1 & DE 69508129 C & DE 69508129 T & KR 10-0175110 B & CN 1111659 A & MY 116631 A	4 1-3, 5-7
Y	JP 2007-182554 A (General Electric Co.), 19 July 2007 (19.07.2007), claims; paragraphs [0021], [0041] to [0042], [0059] & US 2007/0117913 A1 & US 2008/0293864 A1 & EP 1791195 A1	1-7
Y A	JP 2005-290283 A (Arai Seisakusho Co., Ltd.), 20 October 2005 (20.10.2005), paragraph [0002] (Family: none)	1-2, 4-7 3
X A	JP 2002-161200 A (Toyobo Co., Ltd.), 04 June 2002 (04.06.2002), claims; paragraphs [0005], [0013], [0022]; examples 4 to 5 (Family: none)	1-3, 5-7 4
X A	JP 2011-148917 A (Mitsubishi Engineering- Plastics Corp.), 04 August 2011 (04.08.2011), claims; paragraphs [0139] to [0141], [0143], [0149], [0154]; examples 10 to 13 (Family: none)	1-3, 5-7 4
X A	JP 9-328617 A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), 22 December 1997 (22.12.1997), claims; paragraphs [0040] to [0041], [0043], [0048] to [0049], [0052] to [0053], [0060] to [0061]; examples 1 to 10 (Family: none)	1-2, 5-7 3-4
X A	JP 2010-90260 A (Fuji Bakelite Co., Ltd.), 22 April 2010 (22.04.2010), claims; paragraphs [0029], [0031], [0051]; examples 6 to 7 (Family: none)	1-2, 5-7 3-4
P, A	WO 2014/065376 A1 (Polyplastics Co., Ltd.), 01 May 2014 (01.05.2014), claims; paragraphs [0022] to [0033]; examples (Family: none)	1-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/078340

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	WO 2014/065377 A1 (Polyplastics Co., Ltd.), 01 May 2014 (01.05.2014), claims; paragraphs [0019] to [0030]; examples (Family: none)	1-7

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. C08L101/00(2006.01)i, C08J3/20(2006.01)i, C08K7/14(2006.01)i, C08L67/02(2006.01)i, C08L81/04(2006.01)i, C08L83/04(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（I P C）） Int.Cl. C08L1/00-101/16, C08K7/14		
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 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 日本国公開実用新案公報 1 9 7 1 - 2 0 1 4 年 日本国実用新案登録公報 1 9 9 6 - 2 0 1 4 年 日本国登録実用新案公報 1 9 9 4 - 2 0 1 4 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）		
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 Y	JP 2013-155272 A（日星電気株式会社）2013.08.15, 特許請求の範囲, [0005], [0011], 実施例 1-実施例 2, [0014]-[0015], [0019]-[0020]（ファミリーなし）	1-2, 4-7 3, 5-7
Y A	JP 2002-107402 A（株式会社荏原製作所）2002.04.10, [0002]（ファミリーなし）	3, 5-7 1-2, 4
X A	JP 7-278413 A（東芝シリコン株式会社, 株式会社東芝）1995.10.24, 特許請求の範囲, [0011], 実施例	4 1-3, 5-7
☒ 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 1 7 . 1 2 . 2 0 1 4	国際調査報告の発送日 0 6 . 0 1 . 2 0 1 5	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（I S A / J P） 郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5 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） 内田 靖恵 電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7	4 J 9 5 5 3

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
	& EP 676448 A1 & DE 69508129 C & DE 69508129 T & KR 10-0175110 B & CN 1111659 A & MY 116631 A	
Y	JP 2007-182554 A (ゼネラル・エレクトリック・カンパニイ) 2007.07.19, 特許請求の範囲, [0021], [0041]-[0042], [0059] & US 2007/0117913 A1 & US 2008/0293864 A1 & EP 1791195 A1	1-7
Y A	JP 2005-290283 A (株式会社荒井製作所) 2005.10.20, [0002] (ファミリーなし)	1-2, 4-7 3
X A	JP 2002-161200 A (東洋紡績株式会社) 2002.06.04, 特許請求の範囲, [0005], [0013], [0022], 実施例 4-実施例 5 (ファミリーなし)	1-3, 5-7 4
X A	JP 2011-148917 A (三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社) 2011.08.04, 特許請求の範囲, [0139]-[0141], [0143], [0149], [0154], 実施例 10-実施例 13 (ファミリーなし)	1-3, 5-7 4
X A	JP 9-328617 A (日本合成ゴム株式会社) 1997.12.22, 特許請求の範囲, [0040]-[0041], [0043], [0048]-[0049], [0052]-[0053], [0060]-[0061], 実施例 1-実施例 10 (ファミリーなし)	1-2, 5-7 3-4
X A	JP 2010-90260 A (富士ベークライト株式会社) 2010.04.22, 特許請求の範囲, [0029], [0031], [0051], 実施例 6-実施例 7 (ファミリーなし)	1-2, 5-7 3-4
P, A	WO 2014/065376 A1 (ポリプラスチックス株式会社) 2014.05.01, 請求の範囲, [0022]-[0033], 実施例 (ファミリーなし)	1-7
P, A	WO 2014/065377 A1 (ポリプラスチックス株式会社) 2014.05.01, 請求の範囲, [0019]-[0030], 実施例 (ファミリーなし)	1-7