

(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
2022年6月2日(02.06.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/113710 A1

(51) 国際特許分類:
C08L 81/04 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2021/040934

(22) 国際出願日: 2021年11月8日(08.11.2021)

(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 2020-195848 2020年11月26日(26.11.2020) JP

(71) 出願人: 東レ株式会社 (**TORAY INDUSTRIES, INC.**) [JP/JP]; 〒1038666 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 弓山翔平 (**YUMIYAMA, Shohei**); 〒4558502 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東レ株式会社 名古屋事業場内 Aichi (JP). 徳住啓太 (**TOKUZUMI, Keita**); 〒4558502 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東レ株式会社 名古屋事業場内 Aichi (JP). 大久保和哉 (**OKUBO, Kazuya**); 〒4558502 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東レ株式会社 名古屋事業場内 Aichi (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, IT, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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).

(54) **Title:** POLYPHENYLENE SULFIDE RESIN COMPOSITION AND MOLDED ARTICLE

(54) 発明の名称: ポリフェニレンサルファイド樹脂組成物および成形品

(57) **Abstract:** A polyphenylene sulfide resin composition obtained by blending 16-50 parts by weight of (B) a thermoplastic resin that has tracking resistance based on the IEC 60112 standard of 125 V or higher and has a glass transition temperature of 0°C or higher, 10-25 parts by weight of (C) an olefin copolymer containing an epoxy group, 10-25 parts by weight of (D) an olefin copolymer free of polar functional groups, and 40-140 parts by weight of (E) a fibrous filler per 100 parts by weight of (A) a polyphenylene sulfide resin, the resin composition being such that (B) the thermoplastic resin, (C) the olefin copolymer containing an epoxy group, and (D) the olefin copolymer free of polar functional groups are dispersed so as to have a number-average dispersed particle size of 500 nm or less. Provided are: a polyphenylene sulfide resin composition having improved, well-balanced tracking resistance and toughness without greatly impairing the exceptional mechanical strength inherent to polyphenylene sulfide resins; and a molded article of the polyphenylene sulfide resin composition.

(57) 要約: (A) ポリフェニレンサルファイド樹脂 100重量部に対して、(B) IEC 60112規格に基づく耐トラッキング性が125V以上で、かつガラス転移温度が0°C以上である熱可塑性樹脂 16~50重量部、(C) エポキシ基を含有するオレフィン系共重合体を10~25重量部、(D) 極性官能基を有しないオレフィン系共重合体 10~25重量部、更に(E) 繊維状充填材 40~140重量部を配合してなる樹脂組成物であり、前記(B)の熱可塑性樹脂、前記(C)のエポキシ基を含有するオレフィン系共重合体および前記(D)の極性官能基を有しないオレフィン系共重合体が、数平均分散粒子径500nm以下で分散しているポリフェニレンサルファイド樹脂組成物。ポリフェニレンサルファイド樹脂が本来有する優れた機械強度を大きく損なうことなく、耐トラッキング性と靱性をバランスよく向上させたポリフェニレンサルファイド樹脂組成物とその成形品を提供する。

添付公開書類：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：

ポリフェニレンサルファイド樹脂組成物および成形品

技術分野

[0001] 本発明は、ポリフェニレンサルファイド樹脂が本来有する優れた機械的強度を大きく損なうことなく、耐トラッキング性と靱性に優れたポリフェニレンサルファイド樹脂組成物に関するものであり、電気・電子部品、あるいは自動車用電装部品などの用途において有用に適用されるほか、種々の幅広い分野に適用される。

背景技術

[0002] ポリフェニレンサルファイド樹脂（以下、PPS樹脂と略す場合がある。）は、耐熱性、難燃性、耐薬品性、電気絶縁性、耐湿熱性および機械的強度や寸法安定性などに優れたエンジニアリングプラスチックであり、射出成形や押出成形などの各種成形法により、各種成形品や繊維、フィルムなどに成形可能であるため、電気・電子部品、機械部品および自動車部品など広範囲な分野において実用に供されている。

[0003] しかしながら、絶縁体表面へ高電圧を印加した際に生じるトラッキング破壊に関して、PPS樹脂は、ポリアミド樹脂やポリエステル樹脂等の他のエンジニアリングプラスチックに比較して劣る欠点を有している。

[0004] そのため、上記に示したPPS樹脂が有する良好な耐熱性、難燃性、耐薬品性、電気絶縁性、耐湿熱性および機械的強度や寸法安定性等の特性にも関わらず、比較的高い電圧に晒される環境下においては、その使用が制限されているのが実状であり、PPS樹脂組成物の耐トラッキング性の向上が望まれてきた。

[0005] トラッキング破壊とは、汚損した絶縁体表面に対して電圧を印加した際に、炭化導電路の形成に伴い短絡電流が流れる現象である。特に高電圧印加における炭化導電路の形成は、表面の部分的な分解が引き金となり、急速に導

電路形成に至るため、物性を安定的に制御することが難しい。

[0006] これまでにもPPS樹脂の耐トラッキング性を改良する試みがいくつか検討されており、PPS樹脂の配合量を減らし、水酸化マグネシウムなどの無機充填材や他のポリマーおよび添加剤を加えるといった方法が知られている。

[0007] 例えば、特許文献1はPPS樹脂に水酸化マグネシウムとポリアミド樹脂を添加することで耐トラッキング性を向上させることが開示されている。特許文献2は、PPS樹脂に水酸化マグネシウム、ポリアミド樹脂、ならびにポリオレフィン系重合体および／またはポリオレフィン系重合体、シリコーンおよびフッ素系樹脂から選択される1種または2種以上の化合物を添加した組成物について開示されている。また、特許文献3にはPPS樹脂に水酸化マグネシウム、ポリアミド樹脂、およびビニル芳香族化合物系ブロック共重合体を添加した組成物について開示されている。

[0008] また、特許文献4および特許文献5は、PPS樹脂にポリアミド樹脂およびエポキシ基を有する化合物を添加することで、靱性および樹脂組成物の加工性を向上させることについて開示されている。

先行技術文献

特許文献

- [0009] 特許文献1：特開平5－271542号公報
特許文献2：特開平8－291253号公報
特許文献3：特開2019－147943号公報
特許文献4：特開平4－222864号公報
特許文献5：特開2006－104222号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] しかしながら、特許文献1および特許文献2では、PPS樹脂組成物の耐トラッキング性、および機械強度について開示されているが、靱性について

の具体的な記述は無い。特許文献3についても、靱性についての記載はあるものの、その効果は十分満足できるものではなかった。また、特許文献4および特許文献5についても、十分な靱性を有するPPS樹脂組成物を得ることはできなかった。

[0011] そこで、本発明では、PPS樹脂が本来有する優れた機械物性などの諸性質を大きく損なうことなく、耐トラッキング性および靱性に優れたPPS樹脂組成物を得ることを課題とする。

課題を解決するための手段

[0012] 上記課題を解決するため、本発明のポリフェニレンサルファイド樹脂組成物は次の構成を有する。すなわち、

(A) ポリフェニレンサルファイド樹脂100重量部に対して、(B) IEC60112規格に基づく耐トラッキング性が125V以上で、かつガラス転移温度が0℃以上である熱可塑性樹脂16～50重量部、(C) エポキシ基を含有するオレフィン系共重合体を10～25重量部、(D) 極性官能基を有しないオレフィン系共重合体10～25重量部、更に(E) 繊維状充填材40～140重量部を配合してなる樹脂組成物であり、前記(B)の熱可塑性樹脂、前記(C) エポキシ基を含有するオレフィン系共重合体および前記(D) 極性官能基を有しないオレフィン系共重合体が、数平均分散粒子径500nm以下で分散しているポリフェニレンサルファイド樹脂組成物、である。

[0013] 本発明の成形品は次の構成を有する。すなわち、

前記ポリフェニレンサルファイド樹脂組成物からなる成形品、である。

[0014] 本発明のポリフェニレンサルファイド樹脂組成物は、前記(C) エポキシ基を含有するオレフィン系共重合体と前記(D) 極性官能基を有しないオレフィン系共重合体の配合量の比(C)/(D)が0.6～2の範囲であることが好ましい。

[0015] 本発明のポリフェニレンサルファイド樹脂組成物は、前記(B)の熱可塑性樹脂がポリアミド樹脂であることが好ましい。

[0016] 本発明のポリフェニレンサルファイド樹脂組成物は、前記（Ａ）ポリフェニレンサルファイド樹脂１００重量部に対する、前記（Ｂ）の熱可塑性樹脂の配合量と、前記（Ｃ）エポキシ基を含有するオレフィン系共重合体および前記（Ｄ）極性官能基を有しないオレフィン系共重合体の配合量の合計との比（Ｂ）／（（Ｃ）＋（Ｄ））が１．１～２であることが好ましい。

[0017] 本発明の成形品は、前記成形品が金属との複合体であることが好ましい。

発明の効果

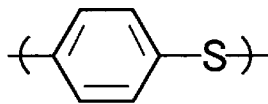
[0018] 本発明は、ポリフェニレンサルファイド樹脂が本来有する優れた機械強度を大きく損なうことなく、耐トラッキング性と靱性をバランスよく向上させたポリフェニレンサルファイド樹脂組成物とその成形品を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0019] 以下、本発明の実施の形態を詳細に説明する。

[0020] 本発明で用いられる（Ａ）ＰＰＳ樹脂は、下記構造式（１）で示される繰り返し単位を有する重合体であり、

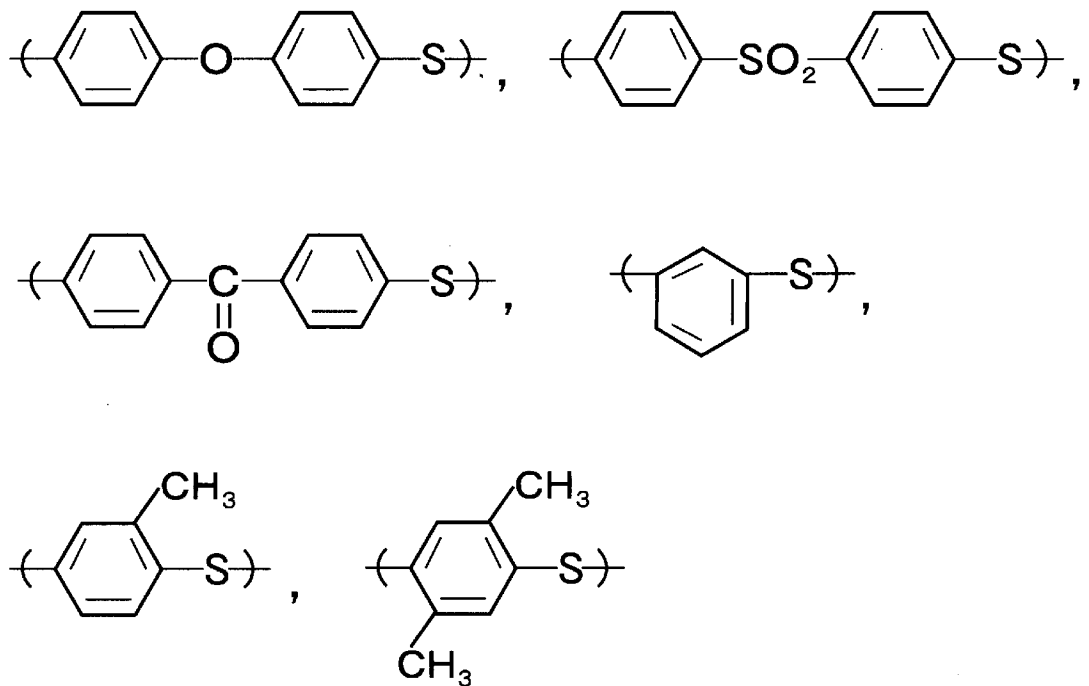
[0021] [化１]



[0022] 耐熱性の観点からは上記構造式で示される繰り返し単位を含む重合体を７０モル％以上、更には９０モル％以上含む重合体が好ましい。またＰＰＳ樹脂はその繰り返し単位の３０モル％未満程度が、下記の構造を有する繰り返し単位等で構成されていてもよい。

[0023]

[化2]



[0024] 以下に、本発明で用いる（Ａ）ＰＰＳ樹脂を製造する方法を述べる。まず、使用するポリハロゲン化芳香族化合物、スルフィド化剤、重合溶媒、分子量調節剤、重合助剤および重合安定剤について説明する。

[0025] [ポリハロゲン化芳香族化合物]

ポリハロゲン化芳香族化合物とは、１分子中にハロゲン原子を２個以上有する化合物をいう。具体例としては、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、１，３，５－トリクロロベンゼン、１，２，４－トリクロロベンゼン、１，２，４，５－テトラクロロベンゼン、ヘキサクロロベンゼン、２，５－ジクロロトルエン、２，５－ジクロロ－ｐ－キシレン、１，４－ジブロモベンゼン、１，４－ジヨードベンゼン、１－メトキシ－２，５－ジクロロベンゼンなどのポリハロゲン化芳香族化合物が挙げられ、好ましくはｐ－ジクロロベンゼンが用いられる。また、異なる２種以上のポリハロゲン化芳香族化合物を組み合わせる共重合体とすることも可能であるが、ｐ－ジハロゲン化芳香族化合物を主要成分とすることが好まし

い。

[0026] ポリハロゲン化芳香族化合物の使用量は、加工に適した粘度のPPS樹脂を得る点から、スルフィド化剤1モル当たり0.9から2.0モル、好ましくは0.95から1.5モル、更に好ましくは1.005から1.2モルの範囲が例示できる。

[0027] [スルフィド化剤]

スルフィド化剤としては、アルカリ金属硫化物、アルカリ金属水硫化物、および硫化水素が挙げられる。

[0028] アルカリ金属硫化物の具体例としては、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、硫化セシウムおよびこれら2種以上の混合物を挙げることができ、なかでも硫化ナトリウムが好ましく用いられる。これらのアルカリ金属硫化物は、水和物または水性混合物として、あるいは無水物の形で用いることができる。

[0029] アルカリ金属水硫化物の具体例としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化ルビジウム、水酸化セシウムおよびこれら2種以上の混合物を挙げることができ、なかでも水酸化ナトリウムが好ましく用いられる。これらのアルカリ金属水硫化物は、水和物または水性混合物として、あるいは無水物の形で用いることができる。

[0030] また、アルカリ金属水硫化物とアルカリ金属水酸化物から、反応系において*in situ*で調製されるスルフィド化剤も用いることができる。また、アルカリ金属水硫化物とアルカリ金属水酸化物からスルフィド化剤を調整し、これを重合槽に移して用いることができる。

[0031] あるいは、水酸化リチウム、水酸化ナトリウムなどのアルカリ金属水酸化物と硫化水素から反応系において*in situ*で調製されるスルフィド化剤も用いることができる。また、水酸化リチウム、水酸化ナトリウムなどのアルカリ金属水酸化物と硫化水素からスルフィド化剤を調整し、これを重合槽に移して用いることができる。

[0032] 仕込みスルフィド化剤の量は、脱水操作などにより重合反応開始前にスル

フィド化剤の一部損失が生じる場合には、実際の仕込み量から当該損失分を差し引いた残存量を意味するものとする。

[0033] なお、スルフィド化剤と共に、アルカリ金属水酸化物および／またはアルカリ土類金属水酸化物を併用することも可能である。アルカリ金属水酸化物の具体例としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化ルビジウム、水酸化セシウムおよびこれら2種以上の混合物を好ましいものとして挙げることができ、アルカリ土類金属水酸化物の具体例としては、例えば水酸化カルシウム、水酸化ストロンチウム、水酸化バリウムなどが挙げられ、なかでも水酸化ナトリウムが好ましく用いられる。

[0034] スルフィド化剤として、アルカリ金属水硫化物を用いる場合には、アルカリ金属水酸化物を同時に使用することが特に好ましいが、この使用量はアルカリ金属水硫化物1モルに対し0.95から1.20モル、好ましくは1.00から1.15モル、更に好ましくは1.005から1.100モルの範囲が例示できる。

[0035] [重合溶媒]

重合溶媒としては有機極性溶媒を用いることが好ましい。具体例としては、N-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-2-ピロリドンなどのN-アルキルピロリドン類、N-メチル-ε-カプロラクタムなどのカプロラクタム類、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、ヘキサメチルリン酸トリアミド、ジメチルスルホン、テトラメチレンスルホキシドなどに代表されるアプロチック有機溶媒、およびこれらの混合物などが挙げられ、これらはいずれも反応の安定性が高いために好ましく使用される。これらのなかでも、特にN-メチル-2-ピロリドン（以下、NMPと略記することもある）が好ましく用いられる。

[0036] 有機極性溶媒の使用量は、スルフィド化剤1モル当たり2.0モルから10モル、好ましくは2.25から6.0モル、より好ましくは2.5から5.5モルの範囲が選択される。

[0037] [分子量調節剤]

生成するPPS樹脂の末端を形成させるか、あるいは重合反応や分子量を調節するなどのために、モノハロゲン化合物（必ずしも芳香族化合物でなくともよい）を、上記ポリハロゲン化芳香族化合物と併用することができる。

[0038] [重合助剤]

比較的高重合度のPPS樹脂をより短時間で得るために重合助剤を用いることも好ましい態様の一つである。ここで重合助剤とは得られるPPS樹脂の粘度を増大させる作用を有する物質を意味する。このような重合助剤の具体例としては、例えば有機カルボン酸塩、水、アルカリ金属塩化物、有機スルホン酸塩、硫酸アルカリ金属塩、アルカリ土類金属酸化物、アルカリ金属リン酸塩およびアルカリ土類金属リン酸塩などが挙げられる。これらは単独であっても、また2種以上を同時に用いることもできる。なかでも、有機カルボン酸塩および／または水が好ましく用いられる。

[0039] 上記アルカリ金属カルボン酸塩とは、一般式 $R(COOM)_n$ （式中、Rは、炭素数1～20を有するアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルキルアリール基またはアリールアルキル基である。Mは、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウムおよびセシウムから選ばれるアルカリ金属である。nは1～3の整数である。）で表される化合物である。アルカリ金属カルボン酸塩は、水和物、無水物または水溶液としても用いることができる。アルカリ金属カルボン酸塩の具体例としては、例えば、酢酸リチウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、プロピオン酸ナトリウム、吉草酸リチウム、安息香酸ナトリウム、フェニル酢酸ナトリウム、p-トルイル酸カリウム、およびそれらの混合物などを挙げることもできる。

[0040] アルカリ金属カルボン酸塩は、有機酸と、水酸化アルカリ金属、炭酸アルカリ金属塩および重炭酸アルカリ金属塩よりなる群から選ばれる一種以上の化合物とを、ほぼ等化学当量ずつ添加して反応させることにより形成させてもよい。上記アルカリ金属カルボン酸塩の中で、リチウム塩は反応系への溶解性が高く助剤効果が大いが高価であり、カリウム、ルビジウムおよびセ

シウム塩は反応系への溶解性が不十分であると思われるため、安価で、重合系への適度な溶解性を有する酢酸ナトリウムが最も好ましく用いられる。

[0041] これら重合助剤を用いる場合の使用量は、仕込みアルカリ金属硫化物 1 モルに対し、通常 0.01 モル～0.7 モルの範囲であり、より高い重合度を得る意味においては 0.1～0.6 モルの範囲が好ましく、0.2～0.5 モルの範囲がより好ましい。

[0042] また水を重合助剤として用いることは、流動性と高靱性が高度にバランスした樹脂組成物を得る上で有効な手段の一つである。その場合の添加量は、仕込みアルカリ金属硫化物 1 モルに対し、通常 0.5 モル～15 モルの範囲であり、より高い重合度を得る意味においては 0.6～10 モルの範囲が好ましく、1～5 モルの範囲がより好ましい。

[0043] これら重合助剤の添加時期には特に指定はなく、後述する前工程時、重合開始時、重合途中のいずれの時点で添加してもよく、また複数回に分けて添加してもよいが、重合助剤としてアルカリ金属カルボン酸塩を用いる場合は前工程開始時或いは重合開始時に同時に添加することが、添加が容易である点からより好ましい。また水を重合助剤として用いる場合は、ポリハロゲン化芳香族化合物を仕込んだ後、重合反応途中で添加することが効果的である。

[0044] [重合安定剤]

重合反応系を安定化し、副反応を防止するために、重合安定剤を用いることもできる。重合安定剤は、重合反応系の安定化に寄与し、望ましくない副反応を抑制する。副反応の一つの目安としては、チオフェノールの生成が挙げられ、重合安定剤の添加によりチオフェノールの生成を抑えることができる。重合安定剤の具体例としては、アルカリ金属水酸化物、アルカリ金属炭酸塩、アルカリ土類金属水酸化物、およびアルカリ土類金属炭酸塩などの化合物が挙げられる。そのなかでも、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、および水酸化リチウムなどのアルカリ金属水酸化物が好ましい。上述のアルカリ金属カルボン酸塩も重合安定剤として作用するので、本発明で使用する重

合安定剤の一つに入る。また、スルフィド化剤としてアルカリ金属水硫化物を用いる場合には、アルカリ金属水酸化物を同時に使用することが特に好ましいことを前述したが、ここでスルフィド化剤に対して過剰となるアルカリ金属水酸化物も重合安定剤となり得る。

[0045] これら重合安定剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。重合安定剤は、仕込みアルカリ金属硫化物1モルに対して、通常好ましくは0.02～0.2モル、より好ましくは0.03～0.1モル、さらに好ましくは0.04～0.09モルの割合で使用する。この割合が上記好ましい範囲であると安定化効果が十分であり、一方、経済的に有利であり、ポリマー収率に優れる。

[0046] 重合安定剤の添加時期には特に指定はなく、後述する前工程時、重合開始時、重合途中のいずれの時点で添加してもよく、また複数回に分けて添加してもよいが、前工程開始時或いは重合開始時に同時に行うことが容易である点からより好ましい。

[0047] 次に、前工程、重合反応工程、回収工程、後処理工程を順を追って具体的に説明する。

[0048] [前工程]

スルフィド化剤は通常水和物の形で使用されるが、ポリハロゲン化芳香族化合物を添加する前に、有機極性溶媒とスルフィド化剤を含む混合物を昇温し、過剰量の水を系外に除去することが好ましい。なお、この操作により水を除去し過ぎた場合には、不足分の水を添加して補充することが好ましい。

[0049] また、上述したように、スルフィド化剤として、アルカリ金属水硫化物とアルカリ金属水酸化物から、反応系において *in situ* で、あるいは重合槽とは別の槽で調製されるアルカリ金属硫化物も用いることができる。この方法には特に制限はないが、望ましくは不活性ガス雰囲気下、常温～150℃、好ましくは常温から100℃の温度範囲で、有機極性溶媒にアルカリ金属水硫化物とアルカリ金属水酸化物を加え、常圧または減圧下、少なくとも150℃以上、好ましくは180～260℃まで昇温し、水分を留去させ

る方法が挙げられる。この段階で重合助剤を加えてもよい。また、水分の除去を促進するために、トルエンなどを加えて反応を行ってもよい。

[0050] 重合反応における、重合系内の水分量は、仕込みスルフィド化剤 1 モル当たり 0.5～10.0 モルであることが好ましい。ここで重合系内の水分量とは重合系に仕込まれた水分量から重合系外に除去された水分量を差し引いた量である。また、仕込まれる水は、水、水溶液、結晶水などのいずれの形態であってもよい。

[0051] [重合反応工程]

有機極性溶媒中でスルフィド化剤とポリハロゲン化芳香族化合物とを 200℃以上 290℃未満の温度範囲内で反応させることにより PPS 樹脂粉粒体を製造することが好ましい。

[0052] 重合反応工程を開始するに際しては、望ましくは不活性ガス雰囲気下、常温～215℃、好ましくは 100～215℃の温度範囲で、有機極性溶媒にスルフィド化剤とポリハロゲン化芳香族化合物を加える。この段階で重合助剤を加えてもよい。これらの原料の仕込み順序は、順不同であってもよく、同時であってもさしつかえない。

[0053] かかる混合物を通常 200℃～290℃の範囲に昇温する。昇温速度に特に制限はないが、通常 0.01～5℃/分の速度が選択され、0.1～3℃/分の範囲がより好ましい。

[0054] 一般に、最終的には 250～290℃の温度まで昇温し、その温度で通常 0.25～50 時間、好ましくは 0.5～20 時間反応させる。

[0055] 最終温度に到達させる前の段階で、例えば 200℃～245℃で一定時間反応させた後、270～290℃に昇温する方法は、より高い重合度を得る上で有効である。この際、200℃～245℃での反応時間としては、通常 0.25 時間から 20 時間の範囲が選択され、好ましくは 0.25～10 時間の範囲が選択される。

[0056] なお、より高重合度のポリマーを得るためには、複数段階で重合を行うことが有効である。複数段階で重合を行う際は、245℃における系内のポリ

ハロゲン化芳香族化合物の転化率が、40モル%以上、好ましくは60モル%に達した時点とすることが有効である。

[0057] [回収工程]

重合終了後に、重合体、溶媒などを含む重合反応物から固形物を回収する。

[0058] PPS樹脂の最も好ましい回収方法は、急冷条件下に行うことであり、この回収方法の好ましい一つの方法としてフラッシュ法が挙げられる。フラッシュ法とは、重合反応物を高温高圧（通常250℃以上、8kg/cm²以上）の状態から常圧もしくは減圧の雰囲気中へフラッシュさせ、溶媒回収と同時に重合体を粉粒体状にして回収する方法であり、ここでいうフラッシュとは、重合反応物をノズルから噴出させることを意味する。フラッシュさせる雰囲気は、具体的には例えば常圧中の窒素または水蒸気が挙げられ、その温度は通常150℃～250℃の範囲が選択される。

[0059] フラッシュ法は、溶媒回収と同時に固形物を回収することができ、また回収時間も比較的短くできることから、経済性に優れた回収方法である。この回収方法では、固化過程でNaに代表されるイオン性化合物や有機系低重合度物（オリゴマー）がポリマー中に取り込まれやすい傾向がある。

[0060] 但し、本発明に用いられるPPS樹脂の回収法は、フラッシュ法に限定されるものではない。本発明の要件を満たす方法であれば、徐冷して粒子状のポリマーを回収する方法（クエンチ法）を用いても構わない。しかし、経済性、性能を鑑みた場合、本発明の製造方法はフラッシュ法で回収されたPPS樹脂を用いることがより好ましい。

[0061] [後処理工程]

本発明では、PPS樹脂として、たとえば上記重合反応工程、回収工程を経て得られたPPS樹脂を熱酸化処理を行ったものを用いるのが好ましい。熱酸化処理工程の前に熱水処理、酸処理工程を含むことも好ましい。また、酸処理する工程や熱水処理する工程の前に有機溶媒により洗浄する工程を含んでもよい。

- [0062] 本発明における酸処理に用いる酸は、PPS樹脂を分解する作用を有しないものであれば特に制限はなく、酢酸、塩酸、硫酸、リン酸、珪酸、炭酸およびプロピル酸などが挙げられ、なかでも酢酸および塩酸がより好ましく用いられるが、硝酸のようなPPS樹脂を分解、劣化させるものは避けるのが好ましい。
- [0063] 酸の水溶液を用いるときの水は、蒸留水あるいは脱イオン水であることが好ましい。酸の水溶液は、pH 1～7が好ましく、pH 2～4がより好ましい。pHが7以下であるとPPS樹脂の金属含有量が増大することなく、pHが1以上であるとPPS樹脂の揮発成分が多くなるのを防ぐことができる。
- [0064] 酸処理の方法は、酸または酸の水溶液にPPS樹脂を浸漬せしめることが好ましく、必要により適宜攪拌および加熱することも可能である。加熱する際の温度は80～250℃が好ましく、120～200℃がより好ましく、150～200℃がさらに好ましい。80℃以上とすると酸処理効果が十分で、金属含有量が増大せず、250℃以下とすると圧力が高くなりすぎるのを有効に防ぐことができる。また、酸の水溶液でPPS樹脂を浸漬せしめて処理した際のpHは、酸処理により8以下となることが好ましく、pH 2以上8未満がより好ましい。pHが8以下とすると得られるPPS樹脂の金属含有量が増大するのを有効に防ぐことができる。
- [0065] 酸処理の時間は、PPS樹脂と酸の反応が十分に平衡となる時間が好ましく、80℃で処理する場合は2～24時間が好ましく、200℃で処理する場合は0.01～5時間が好ましい。
- [0066] 酸処理におけるPPS樹脂と酸または酸の水溶液との割合は、PPS樹脂が酸または酸の水溶液中に十分に浸漬された状態で処理することが好ましく、PPS樹脂500gに対して、酸または酸の水溶液0.5～500Lが好ましく、1～100Lがより好ましく、2.5～20Lがさらに好ましい。PPS樹脂500gに対して酸または酸の水溶液が0.5L以上とするとPPS樹脂が水溶液に十分浸漬するため十分な洗浄が可能となり、PPS樹脂

の金属含有量が増大するのを有効に防ぐことができる。また、P P S樹脂500gに対して、酸または酸の水溶液が500L以下とすると、P P S樹脂に対する溶液量が適量となり生産効率に優れる。

[0067] これらの酸処理は所定量の水および酸に所定量のP P S樹脂を投入し、圧力容器内で加熱・攪拌する方法、連続的に酸処理を施す方法などにより行われる。酸処理後の処理溶液から水溶液とP P S樹脂を分離する方法はふるいやフィルターを用いた濾過が簡便であり、自然濾過、加圧濾過、減圧濾過、遠心濾過などの方法が例示できる。処理液から分離されたP P S樹脂表面に残留している酸や不純物を除去するため、水または温水で数回洗浄することが好ましい。洗浄方法は濾過装置上のP P S樹脂に水をかけながら濾過する方法や、予め用意した水に、分離したP P S樹脂を投入した後に再度濾過するなどの方法で水溶液とP P S樹脂を分離する方法が例示できる。洗浄に用いる水は、蒸留水あるいは脱イオン水であることが好ましい。

[0068] 本発明では酸処理する工程の前に熱水処理を行うことが好ましく、その方法は次のとおりである。本発明における熱水処理に用いる水は、蒸留水あるいは脱イオン水であることが好ましい。熱水処理温度は80～250℃が好ましく、120～200℃がより好ましく、150～200℃がさらに好ましい。80℃以上とすると熱水処理効果が十分で、揮発するガス発生量が少なくでき、250℃以上とすると圧力が高くなりすぎるのを有効に防ぐことができる。

[0069] 熱水処理の時間は、P P S樹脂と熱水による抽出処理が十分である時間が好ましく、80℃で処理する場合は2～24時間が好ましく、200℃で処理する場合は0.01～5時間が好ましい。

[0070] 熱水処理におけるP P S樹脂と水との割合は、P P S樹脂が水に十分に浸漬された状態で処理することが好ましく、P P S樹脂500gに対して、水0.5～500Lが好ましく、1～100Lがより好ましく、2.5～20Lがさらに好ましい。P P S樹脂500gに対して水を0.5L以上とするとP P S樹脂が水に十分浸漬するため十分な洗浄が可能となり、揮発するガ

ス発生量を少なくできる。また、PPS樹脂500gに対して、水を500L以上とすると、PPS樹脂に対する水が適量となり生産効率に優れる。

[0071] これらの熱水処理の操作に特に制限は無く、所定量の水に所定量のPPS樹脂を投入し、圧力容器内で加熱・攪拌する方法、連続的に熱水処理を施す方法などにより行われる。熱水処理後の処理溶液から水溶液とPPS樹脂を分離する方法に特に制限は無いが、ふるいやフィルターを用いた濾過が簡便であり、自然濾過、加圧濾過、減圧濾過、遠心濾過などの方法が例示できる。処理液から分離されたPPS樹脂表面に残留している不純物を除去するため、水または温水で数回洗浄することが好ましい。洗浄方法に特に制限は無いが、濾過装置上のPPS樹脂に水をかけながら濾過する方法や、予め用意した水に、分離したPPS樹脂を投入した後に再度濾過するなどの方法で水溶液とPPS樹脂を分離する方法が例示できる。洗浄に用いる水は、蒸留水あるいは脱イオン水であることが好ましい。

[0072] また、これら酸処理や熱水処理時のPPS末端基の分解を避けるには、酸処理や熱水処理を不活性雰囲気下とすることが好ましい。不活性雰囲気としては、窒素、ヘリウム、アルゴンなどがあげられるが、経済性の観点から窒素雰囲気下が好ましい。

[0073] 本発明では酸処理する工程や熱水処理する工程の前に有機溶媒により洗浄する工程を含んでもよく、その方法は次のとおりである。本発明でPPS樹脂の洗浄に用いる有機溶媒は、PPS樹脂を分解する作用などを有しないものであれば特に制限はなく、例えばN-メチル-2-ピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、1,3-ジメチルイミダゾリジノン、ヘキサメチルホスホラスアミド、ピペラジノン類などの含窒素極性溶媒、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホン、スルホランなどのスルホキシド・スルホン系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、アセトフェノンなどのケトン系溶媒、ジメチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフランなどのエーテル系溶媒、クロロホルム、塩化メチレン、トリクロロエチレン、2塩化エチレン、パークロルエチレン、

モノクロロエタン、ジクロロエタン、テトラクロロエタン、パークロロエタン、クロルベンゼンなどのハロゲン系溶媒、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、フェノール、クレゾール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどのアルコール・フェノール系溶媒およびベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素系溶媒などが挙げられる。これらの有機溶媒のうちでも、N-メチル-2-ピロリドン、アセトン、ジメチルホルムアミドおよびクロロホルムなどの使用が特に好ましい。また、これらの有機溶媒は、1種類または2種類以上の混合で使用される。

[0074] 有機溶媒による洗浄の方法としては、有機溶媒中にPPS樹脂を浸漬せしめるなどの方法があり、必要により適宜攪拌または加熱することも可能である。有機溶媒でPPS樹脂を洗浄する際の洗浄温度については特に制限はなく、常温～300℃程度の任意の温度が選択できる。洗浄温度が高くなる程洗浄効率が上がる傾向があるが、通常は常温～150℃の洗浄温度で十分効果が得られる。圧力容器中で、有機溶媒の沸点以上の温度で加圧下に洗浄することも可能である。また、洗浄時間についても特に制限はない。洗浄条件にもよるが、バッチ式洗浄の場合、通常5分間以上洗浄することにより十分な効果が得られる。また連続式で洗浄することも可能である。

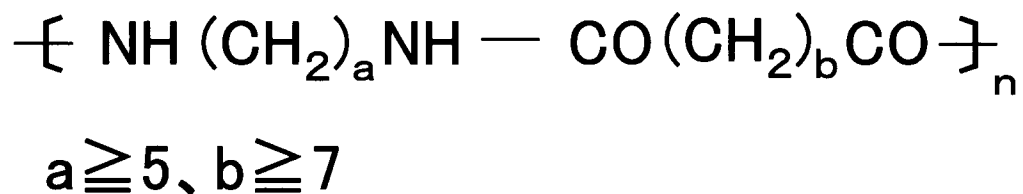
[0075] これら酸処理、熱水処理または有機溶媒による洗浄は、これらを適宜組み合わせることも可能である。

[0076] 本発明で用いられるPPS樹脂は、メルトフローレート（ASTM D-1238-70に従って、温度315.5℃、荷重5,000gにて測定）が100～4,000g/10分の範囲であることが好ましい。メルトフローレートが100g/10分以上であると、特にフィラーを高充填して使用する場合であってもPPS樹脂組成物の熔融流動性が著しく悪化することがなく、安定した成形ができる。また、メルトフローレートが4,000g/10分以下とすることで、PPS樹脂組成物からなる成形品の強度を維持できる。

[0077] 本発明の樹脂組成物は、PPS樹脂100重量部に対して、(B) IEC 60112規格に基づく耐トラッキング性が125V以上で、かつガラス転移温度が0℃以上である熱可塑性樹脂を16～50重量部配合する。具体例としては、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン46、ナイロン610、ナイロン612、ナイロン11、ナイロン12、芳香族系ナイロンなどのポリアミド樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリシクロヘキシルジメチレンテレフタレート、ポリナフタレンテレフタレートなどのポリエステル樹脂、ポリカーボネート、ポリテトラフルオロエチレン、ポリアミドイミド、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリエーテルスルホン、変性ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリサルフォン樹脂、ポリアリールサルフォン樹脂、ポリケトン樹脂、ポリアリレート樹脂、液晶ポリマー、ポリエーテルケトン樹脂、ポリチオエーテルケトン樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリアミドイミド樹脂、四フッ化ポリエチレン樹脂などが挙げられる。

[0078] 中でもナイロン6、ナイロン610、ナイロン612、ナイロン11、ナイロン12といったポリアミド樹脂、およびポリブチレンテレフタレートが好ましく、更には下記構造式で示される繰り返し単位を有するポリアミド樹脂がより好ましい。

[0079] [化3]



[0080] ここで構造式中のaは5以上の自然数であり、メチレン基の繰り返し単位数を示し、bは7以上の自然数であり、メチレン基の繰り返し単位数を示す。このように比較的長鎖の脂肪族構造を有するポリアミド樹脂は、耐トラッキング試験時の炭化導電経路が形成されにくく、電気特性の向上に有利とな

る。ここでaの自然数としては、5以上が必須であるが、6以上がより好ましい。また、bの自然数としては、7以上が必須であるが、8以上がより好ましい。中でもaが6でbが8のポリアミド610、aが6でbが10のポリアミド612が好ましいポリアミド樹脂として例示できる。aおよびbの上限は、流動性を良好に維持する観点から、aは10以下が好ましく、bは14以下が好ましい。nはポリアミド樹脂の構造単位の繰り返し数を表し、通常100以上10万以下である。

[0081] 本発明において用いる前記(B)の熱可塑性樹脂としては、23℃、水中浸漬下での24時間経過時の吸水率が0.5重量%以下であることが好ましく、0.3重量%以下であることがより好ましい。この理由としては、吸水した際のPPS樹脂組成物が、優れた耐トラッキング性や機械的強度、寸法安定性、湿熱安定性を維持するためには、特に添加する前記(B)の熱可塑性樹脂の吸水率を制御することが好ましいためである。

[0082] なお、ここでいう吸水率とは、前記(B)の熱可塑性樹脂をASTM-D570に従い、23℃、水中24時間浸漬処理し、処理前後の前記(B)の熱可塑性樹脂の重量差を処理前の前記(B)の熱可塑性樹脂の重量で除してパーセント表示した値である。

[0083] 本発明において用いる前記(B)の熱可塑性樹脂の配合量は、PPS樹脂100重量部に対して、16～50重量部の範囲である。好ましくは前記(B)の熱可塑性樹脂が20～40重量部である。前記(B)の熱可塑性樹脂の配合量が50重量部を超えると、PPS樹脂が有する優れた耐熱性や難燃性、寸法安定性、耐加水分解性、低吸水性等の特性が悪化する。前記(B)の熱可塑性樹脂が16重量部未満では、耐トラッキング性発現効果を得ることができない。

[0084] 本発明で用いられる(C)エポキシ基を含有するオレフィン系共重合体としては、公知のエポキシ基含有オレフィン系共重合体を例示できる。その具体例としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-オクテン、4-メチル-1-ペンテン、イソブチレンなどの α -オレフィン単

独または2種以上を重合して得られる（共）重合体、 α -オレフィンとアクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチルなどの α 、 β -不飽和酸およびそのアルキルエステルとの共重合体、例えば、エチレン／プロピレン共重合体（“／”は共重合を表す、以下同じ）、エチレン／1-ブテン共重合体、エチレン／1-ヘキセン、エチレン／1-オクテン、エチレン／アクリル酸メチル共重合体、エチレン／アクリル酸エチル共重合体、エチレン／アクリル酸ブチル共重合体、エチレン／メタクリル酸メチル共重合体、エチレン／メタクリル酸エチル共重合体、エチレン／メタクリル酸ブチル共重合体などに、エポキシ基を有する単量体成分（官能基含有成分）を導入することにより得られるが、その官能基含有成分の例としては、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、エタクリル酸グリシジル、イタコン酸グリシジル、シトラコン酸グリシジルなどのエポキシ基を含有する単量体などが挙げられる。これら官能基含有成分を導入する方法は特に制限がなく、オレフィン系（共）重合体を（共）重合する際に共重合させたり、オレフィン系（共）重合体にラジカル開始剤を用いてグラフト導入させたりするなどの方法を用いることができる。官能基含有成分の導入量はエポキシ基を含有するオレフィン系（共）重合体を構成する全単量体に対して好ましくは0.001～40モル%、より好ましくは0.01～35モル%の範囲内とするのが適当である。特に有用なエポキシ基を有する単量体成分を導入して得られるオレフィン系共重合体の具体例としては、エチレン／プロピレン-g-メタクリル酸グリシジル共重合体（“g”はグラフトを表す、以下同じ）、エチレン／1-ブテン-g-メタクリル酸グリシジル共重合体、エチレン／アクリル酸グリシジル共重合体、エチレン／メタクリル酸グリシジル共重合体、エチレン／アクリル酸メチル／メタクリル酸グリシジル共重合体、エチレン／メタクリル酸メチル／メタクリル酸グリシジル共重合体が挙げられる。あるいは、エチレン、プロピレンなどの α -オレフィンと α 、 β -不飽和酸のグリシジルエステルに加え、更に他の単量体を必須成

分とするエポキシ基含有オレフィン系共重合体もまた好適に用いられる。

[0085] (C) エポキシ基を含有するオレフィン系共重合体の好ましいものとしては、エチレン／メタクリル酸グリシジル共重合体、エチレン／アクリル酸メチル／メタクリル酸グリシジル共重合体、エチレン／メタクリル酸メチル／メタクリル酸グリシジル共重合体などが挙げられる。とりわけ好ましいものとしては、エチレン／メタクリル酸グリシジル共重合体が挙げられる。

[0086] 本発明における (C) エポキシ基を含有するオレフィン系共重合体の配合量は、PPS樹脂100重量部に対し10～25重量部の範囲が選択され、より好ましくは10～20重量部である。配合量が25重量部を超えると、PPS樹脂が本来有する機械的強度、低ガスの特性が損なわれ、10重量部未満では、靱性の発現効果が減退する。

[0087] 次に本発明で用いられる (D) 極性官能基を有しないオレフィン系共重合体には、公知の未変性オレフィン系共重合体を例示できる。その具体例としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-オクテン、4-メチル-1-ペンテン、イソブチレンなどの α -オレフィン単独または2種以上を重合して得られる(共)重合体、例えば、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／1-ヘキセン共重合体、エチレン／1-オクテン共重合体が挙げられる。また、スチレン・エチレン・ブタジエン共重合体の水素添加物も有用である。

[0088] なお、極性官能基を有しないオレフィン系共重合体のとりわけ好ましいものとしては、エチレン／1-ブテン共重合体が挙げられる。

[0089] 本発明における (D) 極性官能基を有しないオレフィン系共重合体の配合量は、PPS樹脂100重量部に対し10～25重量部の範囲が選択され、より好ましくは10～20重量部である。配合量が25重量部を超えると、PPS樹脂が本来有する機械的強度、低ガスの特性が損なわれ、10重量部未満では、靱性の発現効果が減退する。

[0090] 本発明のPPS樹脂組成物は、PPS樹脂が本来有する優れた機械強度を大きく損なうことなく、耐トラッキング性と靱性をバランスよく向上させた

ものである。かかる特性を発現させるためには、PPS樹脂が海相（連続相あるいはマトリックス）を形成し、前記（B）の熱可塑性樹脂、前記（C）エポキシ基を含有するオレフィン系共重合体、および前記（D）極性官能基を有しないオレフィン系共重合体が島相（分散相）を形成することが必要である。更に、前記（B）の熱可塑性樹脂、前記（C）エポキシ基を含有するオレフィン系共重合体および前記（D）極性官能基を有しないオレフィン系共重合体の数平均分散粒子径が500nm以下である必要がある。数平均分散粒子径の下限としては、生産性の観点から1nm以上であることが好ましい。一方、数平均分散粒子径が500nmを超える、換言すれば、大きな凝集体が存在すると、引張試験や曲げ試験時の破断の起点となり、機械的強度や靱性の低下につながる。

[0091] PPS樹脂組成物中の島相の数平均分散粒子径を500nm以下に制御する方法としては、少なくともPPS樹脂100重量部に対する、前記（C）エポキシ基を含有するオレフィン系共重合体の配合量と前記（D）極性官能基を有しないオレフィン系共重合体の配合量の比（C）／（D）は0.6～2の範囲であることが好ましい。上記範囲を選択することで、PPS樹脂組成物中の島相の数平均分散粒子径は500nm以下に制御され、耐トラッキング性および靱性を高いレベルで両立することができる。

[0092] なおここでいう数平均分散粒子径とは、PPS樹脂の融解ピーク温度+20～40℃の成形温度でISO20753に規定されるタイプA1試験片を成形し、その中心部から-20℃にて0.1μm以下の薄片をダンベル片の断面積方向に切削し、日立製作所製H-7100型透過型電子顕微鏡で1,000倍に拡大観察した際の任意の100個の島相について、まずそれぞれの島相の最大径と最小径を測定して二軸平均粒子径を求め、その後それら100個の平均値を求めた粒子径である。

[0093] 更に本発明において、前記（B）の熱可塑性樹脂の配合量と、前記（C）エポキシ基を含有するオレフィン系共重合体の配合量および前記（D）極性官能基を有しないオレフィン系共重合体の配合量の合計との比（B）／（（

C) + (D)) は 1.1 ~ 2 であることが好ましく、より好ましくは 1.1 ~ 1.7 である。前記比 (B) / ((C) + (D)) の値が 2 以下であると、PPS 樹脂が有する優れた機械的強度、低ガスの特性を維持でき、1.1 以上では、優れた耐トラッキング性と靱性の発現効果を得ることができる。

[0094] 本発明においては、(E) 繊維状充填材を配合することが必須である。具体例としては、ステンレス繊維、アルミニウム繊維や黄銅繊維、ロックウール、PAN 系やピッチ系の炭素繊維、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー、炭酸カルシウムウィスカー、ワラステナイトウィスカー、チタン酸カリウムウィスカー、チタン酸バリウムウィスカー、ほう酸アルミニウムウィスカー、窒化ケイ素ウィスカー、アラミド繊維、アルミナ繊維、炭化珪素繊維、アスベスト繊維、石膏繊維、セラミック繊維、ジルコニア繊維、シリカ繊維、ガラス繊維、酸化チタン繊維、炭化ケイ素繊維などが挙げられ、これらは 2 種類以上併用することも可能である。また、これら繊維状充填材をイソシアネート系化合物、有機シラン系化合物、有機チタネート系化合物、有機ボラン系化合物およびエポキシ化合物などのカップリング剤で予備処理して使用することは、より優れた機械的強度を得る意味において好ましい。

[0095] 中でも材料の剛性向上効果を得る上では、ガラス繊維、炭素繊維から選択される少なくとも 1 種類であることが好ましい。

[0096] 本発明における (E) 繊維状充填材の配合量は、PPS 樹脂 100 重量部に対し 40 ~ 140 重量部の範囲が選択され、より好ましくは 50 ~ 130 重量部の範囲である。配合量が 40 重量部に満たないと機械的強度が不十分であり、配合量が 140 重量部を超えると靱性への悪影響が大きくなる。

[0097] 本発明の PPS 樹脂組成物は、本発明の効果を損なわない範囲において、更に (E) 繊維状充填材以外の、他の無機充填材を添加して用いてもよい。かかる添加可能な無機充填材に特に制限はないが、具体例としては、タルク、ワラステナイト、ゼオライト、セリサイト、マイカ、カオリン、クレイ、パイロフィライト、ベントナイト、アスベスト、アルミナシリケート、ハイ

ドロタルサイトなどの珪酸塩、酸化珪素、酸化マグネシウム、酸化アルミ（アルミナ）、シリカ（破碎状・球状）、石英、ガラスビーズ、ガラスフレーク、破碎状・不定形状ガラス、ガラスマイクロバルーン、二硫化モリブデン、酸化アルミニウム（破碎状）、透光性アルミナ（繊維状・板状・鱗片状・粒状・不定形状・破碎品）、酸化チタン（破碎状）、酸化亜鉛（繊維状・板状・鱗片状・粒状・不定形状・破碎品）などの酸化物、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸亜鉛などの炭酸塩、硫酸カルシウム、硫酸バリウムなどの硫酸塩、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウムなどの水酸化物、炭化珪素、カーボンブラックおよびシリカ、黒鉛、窒化アルミニウム、透光性窒化アルミニウム（繊維状・板状・鱗片状・粒状・不定形状・破碎品）、ポリリン酸カルシウム、グラファイト、金属粉、金属フレーク、金属リボン、金属酸化物などが挙げられ、ここで金属粉、金属フレーク、金属リボンの金属種の具体例としては銀、ニッケル、銅、亜鉛、アルミニウム、ステンレス、鉄、黄銅、クロム、錫などが例示できる。また、カーボン粉末、黒鉛、カーボンフレーク、鱗片状カーボン、フラーレン、グラフェンなどが挙げられ、これらは中空であってもよく、更にはこれら充填材を2種類以上併用することも可能である。また、これら無機充填材をイソシアネート系化合物、有機シラン系化合物、有機チタネート系化合物、有機ボラン系化合物およびエポキシ化合物などのカップリング剤で予備処理して使用してもよい。なかでも炭酸カルシウム、カーボン粉末、黒鉛が好ましい。かかる（E）繊維充填材以外の、他の無機充填材の配合量は、PPS樹脂100重量部に対し、下限としては0重量部以上が好ましく、0.1重量部以上がより好ましく、上限としては50重量部以下が好ましく、40重量部以下がより好ましい。

[0098] 更に、本発明で用いるPPS樹脂組成物には、本発明の効果を損なわない範囲において、機械的強度、靱性などの向上を目的に、エポキシ基、アミノ基、イソシアネート基、水酸基、メルカプト基およびウレイド基の中から選ばれた少なくとも1種の官能基を有するシラン化合物を添加してもよい。か

かる化合物の具体例としては、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランなどのエポキシ基含有アルコキシシラン化合物、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシランなどのメルカプト基含有アルコキシシラン化合物、 γ -ウレイドプロピルトリエトキシシラン、 γ -ウレイドプロピルトリメトキシシラン、 γ -(2-ウレイドエチル)アミノプロピルトリメトキシシランなどのウレイド基含有アルコキシシラン化合物、 γ -イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルトリメトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルエチルジエトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルトリクロロシランなどのイソシアネート基含有アルコキシシラン化合物、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -(2-アミノエチル)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メトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシランなどのアミノ基含有アルコキシシラン化合物、および γ -ヒドロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -ヒドロキシプロピルトリエトキシシランなどの水酸基含有アルコキシシラン化合物などが挙げられる。なかでもエポキシ基、アミノ基、イソシアネート基、水酸基を有するアルコキシシランが優れたウェルド強度を得る上で特に好適である。かかるシラン化合物を添加する場合の好適な添加量は、PPS樹脂100重量部に対し、0.05～3重量部の範囲である。

[0099] なお、本発明のPPS樹脂組成物には、本発明の効果を損なわない範囲で他の成分、例えば前記以外の酸化防止剤や耐熱安定剤（ヒンダートフェノール系、ヒドロキノン系、リン系、ホスファイト系、アミン系、硫黄系およびこれらの置換体等）、耐候剤（レゾルシノール系、サリシレート系、ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系、ヒンダードアミン系等）、離型剤およ

び滑剤（モンタン酸およびその金属塩、そのエステル、そのハーフエステル、ステアリルアルコール、ステアラミド、ステアラート、ビス尿素等）、顔料（硫化カドミウム、フタロシアニン、着色用カーボンブラック等）、染料（ニグロシン等）、帯電防止剤（アルキルサルフェート型アニオン系帯電防止剤、4級アンモニウム塩型カチオン系帯電防止剤、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレートのような非イオン系帯電防止剤、ベタイン系両性帯電防止剤等）、難燃剤（例えば、赤燐、燐酸エステル、メラミンシアヌレート、ポリリン酸アンモニウム等）、熱安定剤、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸リチウムなどの滑剤、ビスフェノールA型などのビスフェノールエポキシ樹脂、ノボラックフェノール型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂などの強度向上剤、紫外線防止剤、着色剤、難燃剤および発泡剤などの通常の添加剤を添加することができ、かかる他の成分の配合量は、PPS樹脂100重量部に対し、下限としては0重量部以上が好ましく、0.01重量部以上がより好ましく、上限としては5重量部以下が好ましく、3重量部以下がより好ましい。これら添加剤の中で、酸化防止剤や耐熱安定剤（ヒンダードフェノール系、ヒドロキノン系、リン系、ホスファイト系、アミン系、硫黄系およびこれらの置換体等）を用いることが好ましい。

[0100] より好ましくはリン系酸化防止剤とヒンダードフェノール系酸化防止剤が用いられる。

[0101] その具体例としては、上記リン系、ホスファイト系酸化防止剤として例えば、テトラキス（2，4-ジ-tert-ブチルフェニル）-4，4'-ビフェニレンフォスフォナイト、ビス（2，6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル）ペンタエリスリトール-ジ-フォスファイト、2，2-メチレンビス（4，6-ジ-tert-ブチルフェニル）オクチルフォスファイト、トリフェニルフォスファイト、トリス（2，4-ジ-tert-ブチルフェニル）フォスファイト、ジフェニルイソデシルフォスファイト、フェニルジイソデシルフォスファイト、4，4-ブチリデン-ビス（3-メチル-6-tert-ブチルフェニル

ージートリデシル) フォスファイト、サイクリックネオペンタンテトライルビス(オクタデシルフォスファイト)、サイクリックネオペンタンテトライルビス(2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル) フォスファイト、トリス(ノニル・フェニル) フォスファイト、ジイソデシルペンタエリスリトールジフォスファイト、9, 10-ジヒドロ-9-オキサ-10-フォスファフェナントレン-10-オキサイド、10-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-9, 10-ジヒドロ-9-オキサ-10-フォスファフェナントレン-10-オキサイド、10-デシロキシ-9, 10-ジヒドロ-9-オキサ-10-フォスファフェナントレンなどあるいはこれらの混合物が例示できる。

[0102] ヒンダードフェノール系酸化防止剤としては、例えばトリエチレングリコールビス[3-(3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、4, 4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、1, 6-ヘキサンジオールビス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、2, 4-ビス-(n-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-tert-ブチルアニリノ)-1, 3, 5-トリアジン、ペンタエリスリチル-テトラキス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、2, 2-チオージエチレンビス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、オクタデシル-3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、2, 2-チオビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、N, N'-ヘキサメチレンビス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシナマミド)、3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ベンジルフォスフォネート-ジエチルエステル、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、ビス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルスルホン酸エチルカルシウム、トリス-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-イソシアヌレート、2,

6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール、ブチル化ヒドロキシアニソール、2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-エチルフェノール、ステアリル- β -(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、2, 2'-メチレンビス-(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス-(4-エチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4, 4'-チオビス-(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、オクチル化ジフェニルアミン、2, 4-ビス[(オクチルチオ)メチル]-*o*-クレゾール、イソオクチル-3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、4, 4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、3, 9-ビス[1, 1-ジメチル-2-[β -(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ]エチル]2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5, 5]ウンデカン、ベンゼンプロパン酸、3-(1, 1-ジメチルエチル)-4-ヒドロキシ-5-メチル-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5, 5]ウンデカン-3, 9-ジイルビス(2, 2-ジメチル-2, 1-エタンジイル)エステル、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-*t*-ブチルフェニル)ブタン、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、ビス[3, 3'-ビス-(4'-ヒドロキシ-3'-*t*-ブチルフェニル)ブチリックアシッド]グリコールエステル、1, 3, 5-トリス(3', 5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシベンジル)-*sec*-トリアジン-2, 4, 6-(1H, 3H, 5H)トリオン、*d*- α -トコフェロール、3, 9-ビス(2-(3-(3-ターシャリーブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ)-1, 1-ジメチルエチル)-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5, 5]ウンデカンなど、あるいはこれらの混合物を例示できる。

[0103] アミン系酸化防止剤としては、例えばコハク酸ジメチル-1-(2-ヒドロキシエチル)-4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン重縮合物、ポリ[{6-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)アミ

ノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジイル} {(2, 2, 6, 6, -テトラメチル-4-ピペリジル) イミノ} ヘキサメチレン {(2, 2, 6, 6, -テトラメチル-4-ピペリジル) イミノ}]、2-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2-*n*-ブチルマロン酸ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)、テトラキス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) 1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート、ビス-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルーセバケート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル) セバケート、メチル(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル) セバケート、1-[2-[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオニルオキシ] エチル]-4-[3-(3, 5-*t*-ブチル-ヒドロキシフェニル) プロピオニルオキシ] 2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-ベンゾイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジンなど、あるいはこれらの混合物が例示できる。

[0104] 硫黄系酸化防止剤としては、例えば4, 4'-チオビス(6-*t*-ブチル-3-メチルフェノール)、ジアルキル(C₁₂-18) 3, 3'-チオジプロピオネート、ペンタエリスリチル テトラキス(3-ラウリルチオプロピオネート) など、あるいはこれらの混合物が例示できる。

[0105] PPS樹脂組成物の調製方法には特に制限はないが、各原料を単軸あるいは2軸の押出機、バンバリーミキサー、ニーダーおよびミキシングロールなど通常公知の溶融混合機に供給して、280~380℃の温度で混練する方法などを代表例として挙げることができる。原料の混合順序にも特に制限はなく、全ての原材料を配合後上記の方法により溶融混練する方法、一部の原材料を配合後上記の方法により溶融混練し、更に残りの原材料を配合し溶融混練する方法、あるいは一部の原材料を配合後単軸あるいは2軸の押出機により溶融混練中にサイドフィーダーを用いて残りの原材料を混合する方法などのいずれの方法を用いてもよい。また、少量添加剤成分については、他の成分を上記の方法などで混練しペレット化した後、成形前に添加して成形に

供することももちろん可能である。

[0106] このようにして得られるPPS樹脂組成物は、射出成形、押出成形、ブロー成形、トランスファー成形など各種成形に供することが可能であるが、特に射出成形用途に適している。

[0107] 本発明で得られるPPS樹脂組成物は、ISO20753に規定されるタイプA1試験片を用いてISO527-1, -2(2012)に準拠した引張伸びが2.5%以上を有するものであることが好ましい。引張伸びが2.5%以上を有することで、製品の耐衝撃性や耐冷熱サイクル性、勘合特性が優れるため、製品組立時や使用時に起こりうる割れを防止することに寄与することができる。引張伸びを2.5%以上発現するためには、オレフィン系などの共重合体を一定量以上配合することで可能である。この場合、ガス発生量が多くなるのを防ぐため、過度に配合するのを避けることが好ましい。

[0108] また、ISO20753タイプA1試験片をIEC60216-4-1に準拠して225℃で20時間処理した場合においても、ISO527-1, -2(2012)に準拠した引張伸びが2.5%以上有するものであることが好ましい。高温に曝された場合においても引張伸びが2.5%以上を有することで、製品が高温環境下で長期間使用された場合でも耐衝撃性に優れ、使用時に起こりうる割れを防止することに寄与することができる。

[0109] 本発明で得られるPPS樹脂組成物は、IEC60112(2003)に準拠した耐トラッキング試験において、トラッキング破壊が生じない最大電圧が175V以上であることが好ましい。より高電圧に耐え得ることは、沿面距離の短縮が可能となり、最終製品の小型化に寄与することができる。175V以上の耐トラッキング性能を発現するためには、無機充填材を多量に配合することでも可能であるが、この場合には機械的強度、靱性を損なう欠点がある。本発明は、PPS樹脂100重量部に対して、前記(B)の熱可塑性樹脂16~50重量部、前記(C)エポキシ基を含有するオレフィン系共重合体を10~25重量部、前記(D)極性官能基を有しないオレフィン系共重合体10~25重量部、更に前記(E)繊維状充填材40~140重

量部を配合してなる樹脂組成物であり、前記（Ｂ）の熱可塑性樹脂、前記（Ｃ）エポキシ基を含有するオレフィン系共重合体および前記（Ｄ）極性官能基を有しないオレフィン系共重合体を、数平均分散粒子径５００ｎｍ以下に分散させるという構成を採用することで耐トラッキング性および靱性を高いレベルで両立することができるものである。

実施例

[0110] 以下に実施例を示し、本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれら実施例の記載に限定されるものではない。

[0111] [製造したＰＰＳ樹脂の評価方法]

(１) メルトフローレート（ＭＦＲ）

測定温度３１５．５℃、５，０００ｇ荷重とし、ＡＳＴＭ－Ｄ１２３８－７０に準ずる方法で測定した。

[0112] [参考例] ＰＰＳの調製

攪拌機および底栓弁付きの７０リットルオートクレーブに、４７．５％水酸化ナトリウム８．２７ｋｇ（７０．００モル）、９６％水酸化ナトリウム２．９１ｋｇ（６９．８０モル）、Ｎ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）１１．４５ｋｇ（１１５．５０モル）、酢酸ナトリウム１．８９ｋｇ（２３．１０モル）、及びイオン交換水１０．５ｋｇを仕込み、常圧で窒素を通じながら２４５℃まで約３時間かけて徐々に加熱し、水１４．７８ｋｇおよびＮＭＰ０．２８ｋｇを留出した後、反応容器を２００℃に冷却した。仕込みアルカリ金属硫化物１モル当たりの系内残存水分量は、ＮＭＰの加水分解に消費された水分を含めて１．０６モルであった。また、硫化水素の飛散量は、仕込みアルカリ金属硫化物１モル当たり０．０２モルであった。

[0113] その後２００℃まで冷却し、ｐ－ジクロロベンゼン１０．４５ｋｇ（７１．０７モル）、ＮＭＰ９．３７ｋｇ（９４．５０モル）を加え、反応容器を窒素ガス下に密封し、２４０ｒｐｍで攪拌しながら０．６℃／分の速度で２００℃から２７０℃まで昇温した。２７０℃で１００分反応した後、オートクレーブの底栓弁を開放し、窒素で加圧しながら内容物を攪拌機付き容器に

15分かけてフラッシュし、250℃でしばらく攪拌して大半のNMPを除去した。

[0114] 得られた固形物およびイオン交換水76リットルを攪拌機付きオートクレーブに入れ、70℃で30分洗浄した後、ガラスフィルターで吸引濾過した。次いで70℃に加熱した76リットルのイオン交換水をガラスフィルターに注ぎ込み、吸引濾過してケーキを得た。

[0115] 得られたケーキおよびイオン交換水90リットルを攪拌機付きオートクレーブに仕込み、pHが7になるよう酢酸を添加した。オートクレーブ内部を窒素で置換した後、192℃まで昇温し、30分保持した。その後オートクレーブを冷却して内容物を取り出した。

[0116] 内容物をガラスフィルターで吸引濾過した後、これに70℃のイオン交換水76リットルを注ぎ込み吸引濾過してケーキを得た。得られたケーキを窒素気流下、120℃で乾燥することにより、乾燥PPSを得た。

[0117] 得られたPPSは、MFRが600g/10分であった。

[0118] 上記方法で得られたPPSを、酸素濃度2%、220℃、12時間で熱酸化処理を行い、MFRが400g/10分であるPPSを得た。

[0119] (A) PPS樹脂

A-1: 参考例に記載の方法で得られたPPS

(B) IEC60112規格に基づく耐トラッキング性が125V以上で、かつガラス転移温度が0℃以上である熱可塑性樹脂

B-1: ポリアミド610 CM2021 (東レ株式会社製)

上記CM2021のIEC60112規格に基づく耐トラッキング性は600V以上、ガラス転移温度は50℃である。

[0120] (C) エポキシ基を含有するオレフィン系共重合体

C-1: エチレン・グリシジルメタクリレート・アクリル酸メチル共重合体
ボンドファーストBF-E (住友化学株式会社製)

(C') (C) 成分に該当しない極性官能基を有するオレフィン系共重合体

C' - 2 : アミノ基変性スチレン・エチレン・ブタジエン共重合物の水素添加物 タフテックMP10 (旭化成株式会社製)

(D) 極性官能基を有しないオレフィン系共重合体

D - 1 : スチレン・エチレン・ブタジエン共重合物の水素添加物 タフテックH1062 (旭化成株式会社製)

D - 2 : エチレン・1-ブテン共重合体 タフマー4085 (三井化学株式会社製)

(E) 繊維状充填材

E - 1 : チョップドストランドT-760H (日本電気硝子株式会社製)

(F) 非繊維状充填材

F - 1 : 重質炭酸カルシウム エスカロン#800 (三共精粉株式会社製)

F - 2 : 表面処理水酸化マグネシウム キスマ5P (神島化学工業株式会社製)

[測定評価方法]

本実施例および比較例における測定評価方法は以下の通りである。

[0121] (引張強度および引張伸びの測定)

ISO 527-1, -2 (2012) に準じて測定を行った。具体的には次のように測定を行った。樹脂組成物ペレットを、シリンダー温度310℃、金型温度145℃に設定した射出成形機SE50DUZ-C160 (住友重機械工業株式会社製) に供給し、充填時間0.8 secで充填、充填圧力の75%の保圧にて射出成形を行い、ISO 20753に規定されるタイプA1試験片を得た。この試験片を、23℃、相対湿度50%の条件で16時間状態調節を行った後、23℃、相対湿度50%の雰囲気下、つかみ具間距離: 114 mm、試験速度: 5 mm/secの条件で測定を行った。

[0122] (乾熱処理後における引張伸びの測定)

上記引張強度および引張伸びの測定に記載された方法と同様の方法で、ISO 20753に規定されるタイプA1試験片を得た。この試験片を、IEC 60216-4-1に準拠して225℃で20時間処理し、23℃、相対

湿度50%の条件で16時間状態調節を行った後、ISO527-1, -2 (2012) に準じて23℃、相対湿度50%の雰囲気下、つかみ具間距離: 114 mm、試験速度: 5 mm/secの条件でおよび引張伸びの測定を行った。

[0123] (耐トラッキング性の測定)

樹脂組成物ペレットを、シリンダー温度320℃、金型温度130℃に設定した前記射出成形機SE50DUZ-C160に供給し、射出速度100 mm/sec、射出時間10 sec、冷却時間15 secの条件で成形し、角板(80 mm×80 mm×3.0 mm t)を得た。この角板試験片を用い、IEC60112 (2003) に準拠し、トラッキング破壊が生じない最大電圧を求めた。電解液には0.1%塩化アンモニウム水溶液を用いた。

[0124] (数平均分散粒子径の測定)

PPS樹脂の融解ピーク温度+20~40℃の成形温度でISO20753に規定されるタイプA1試験片を成形し、その中心部から-20℃にて0.1 μm以下の薄片をダンベル片の断面積方向に切削し、日立製作所製H-7100型透過型電子顕微鏡で1,000倍に拡大観察した際の任意の100個の島相について、まずそれぞれの島相の最大径と最小径を測定して二軸平均粒子径を求め、その後それら100個の平均値を求め、数平均分散粒子径とした。

[0125] [実施例1~4、比較例1~8]

シリンダー温度を320℃、スクリー回転数を180 rpmに設定した、44 mm直径の中間添加口を有する2軸押出機TEX-44 αIII (株式会社日本製鋼所製) を用いて、PPS樹脂(A) 100重量部及び(B) IEC60112規格に基づく耐トラッキング性が125 V以上で、かつガラス転移温度が0℃以上である単一の熱可塑性樹脂、ならびに(C) エポキシ基を含有するオレフィン系共重合体、(D) 極性官能基を有しないオレフィン系共重合体、(F) 非繊維状充填材を表1に示す重量比で原料供給口から添加して熔融状態とし、(E) 繊維状充填材を表1に示す重量比で中間添加口

から供給し、吐出量 60 kg／時間で溶融混練してポリフェニレンサルファイド樹脂組成物のペレットを得た。得られたポリフェニレンサルファイド樹脂組成物を用いて評価した結果を表 1 に示す。

[0126]

[表1]

組成物		単位	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	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
(A)	A-1		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
(B)	B-1		23	38	23	34	32	23	23	23	23	39	40	23
(C)または(C')	C-1		11	13	11	14	—	—	6	—	20	16	17	20
	C'-2		—	—	—	—	39	11	—	—	—	—	—	—
(D)	D-1	重量部	11	13	—	—	—	11	—	—	—	—	—	—
	D-2		—	—	11	14	—	—	16	22	2	35	17	4
(E)	E-1		75	85	75	114	70	75	75	75	75	132	150	75
その他成分	F-1		1	1	1	1	—	1	1	1	1	1	1	1
	F-2		—	—	—	—	105	—	—	—	—	—	—	—
(C)/(D)			1.0	1.0	1.0	1.0	—	—	0.4	0	10	0.5	1.0	5
(B)/((C)+(D))			1.1	1.5	1.1	1.2	0.8	1.1	1.1	1.1	1.1	0.8	1.2	1.1
引張強度		MPa	155	158	144	150	78	154	150	148	140	138	144	145
引張伸び		%	2.8	2.6	3.2	2.6	2.0	2.3	2.4	2.4	2.4	2.2	2.3	2.4
乾熱処理 ^{注2)} 後の引張伸び		%	2.5	2.5	2.8	2.5	1.4	2.0	2.1	2.0	2.1	2.0	2.2	2.1
耐トラッキング性		V	175	175	175	200	600	175	150	150	175	175	200	175
(B)、(C)および(D)の数平均分散粒子径		nm	350	400	350	375	800	700	800	1,200	1,500	600	400	1,200

注1) A-1: 参考例に記載の方法で得られたPPS、B-1: CM2021、C-1: ポンドファーストBF-E、C'-2: タフテックMP10、D-1: タフテックH1062、D-2: タフマー4085、E-1: T-760H、F-1: エスカロン#800、F-2: キスマ5P

注2) 乾熱処理条件: 225°C, 20hr

[0127] 表1に示す実施例1～4はポリアミド樹脂、エポキシ基含有オレフィン系

共重合体、極性官能基を有しないオレフィン系共重合体、繊維状充填材を添加することで、引張伸びが2.5%以上を有し、耐トラッキング性も175Vを有していることがわかる。

[0128] 表1に示す実施例1、2より、ポリアミド樹脂と共重合体の合計量を増加しても優れた引張伸びの特性を発現していることがわかる。

[0129] 表1に示す実施例1、3より、極性官能基を有しないオレフィン系共重合体をスチレン・エチレン・ブタジエン共重合物の水素添加物からエチレン・1-ブテン共重合体に変更しても優れた引張伸びの特性を発現していることがわかる。

[0130] 表1に示す実施例1、4より、繊維状充填材の配合量を増加しても優れた引張伸びの特性を発現していることがわかる。

[0131] 表1に示す比較例1は、エポキシ基を含有するオレフィン系共重合体および極性官能基を有しないオレフィン系共重合体を配合しておらず、かつ(B)、(C)および(D)成分の数平均分散粒子径500nm以下を満たさないことから、引張強度、引張伸びが劣っていることがわかる。

[0132] 表1に示す比較例2は、エポキシ基を含有するオレフィン系共重合体を用いておらず、かつ(B)、(C)および(D)成分の数平均分散粒子径500nm以下を満たさないことから、引張伸びが劣っていることがわかる。

[0133] 表1に示す比較例3、4は、(C)エポキシ基を含有するオレフィン系共重合体の配合量が10~25重量部を満たさず、かつ(B)、(C)および(D)成分の数平均分散粒子径500nm以下を満たさないことから、引張伸びと耐トラッキング性がともに劣っていることがわかる。

[0134] 表1に示す比較例5は、(D)極性官能基を有しないオレフィン系共重合体の配合量が10~25重量部を満たさず、かつ(B)、(C)および(D)成分の数平均分散粒子径500nm以下を満たさないことから、引張伸びが劣っていることがわかる。

[0135] 表1に示す比較例6は、(D)極性官能基を有しないオレフィン系共重合体の配合量が10~25重量部を満たさず、かつ(B)、(C)および(D)

）成分の数平均分散粒子径500nm以下を満たさないことから、引張伸びが劣っていることがわかる。

[0136] 表1に示す比較例7は、(E)繊維状充填材の配合量が140部を超えることから、引張伸びが劣っていることがわかる。

[0137] 表1に示す比較例8も、(D)極性官能基を有しないオレフィン系共重合体の配合量が10～25重量部を満たさず、かつ(B)、(C)および(D)成分の数平均分散粒子径500nm以下を満たさないことから、引張伸びが劣っていることがわかる。

産業上の利用可能性

[0138] 本発明のPPS樹脂組成物からなる成形品は、機械的強度、耐トラッキング性、靱性に優れていることから、金属との複合体を成形する場合に適用できる。

[0139] その他、本発明のPPS樹脂組成物からなる成形品の適用可能な用途としては、例えばセンサー、LEDランプ、民生および車載用コネクタ、ソケット、抵抗器、リレーケース、スイッチ、コイルボビン、コンデンサー、バリコンケース、発振子、各種端子板、変成器、プラグ、プリント基板、チューナー、スピーカー、マイクロフォン、ヘッドフォン、小型モーター、磁気ヘッドベース、半導体、液晶、モーターブラッシュホルダー、パラボラアンテナ、コンピューター関連部品などに代表される電気・電子部品；テレビ部品、アイロン、ヘアードライヤー、炊飯器部品、電子レンジ部品、音響部品、オーディオ・レーザーディスク(登録商標)・コンパクトディスクなどの音声機器部品、照明部品、冷蔵庫部品、エアコン部品、タイプライター部品、ワードプロセッサ部品などに代表される家庭、事務電気製品部品への適用も可能である。その他、オフィスコンピューター関連部品、電話器関連部品、ファクシミリ関連部品、複写機関連部品、洗浄用治具、モーター部品、ライター、タイプライターなどに代表される機械関連部品；顕微鏡、双眼鏡、カメラ、時計などに代表される光学機器、精密機械関連部品；バルブオルタネーターターミナル、オルタネーターコネクタ、ICレギュレーター、ラ

イトディマー用ポテンシオメーターベース、排気ガスバルブなどの各種バルブ、燃料関係・排気系・吸気系各種パイプ、エアーインテークノズルスノーケル、インテークマニホールド、燃料ポンプ、エンジン冷却水ジョイント、キャブレターメインボディー、キャブレタースペーサー、ターボダクト、EGRバルブ、ウェイストゲートアクチュエータ、吸気ポート、電動ターボチャージャー、排気ガスセンサー、冷却水センサー、油温センサー、スロットルポジションセンサー、クランクシャフトポジションセンサー、エアーフローメーター、ブレーキパッド摩耗センサー、サーモマネージメントモジュール、サーモスタット、コントロールバルブ、シールリング、オイルポンプ、オイルジャケット、燃料ポンプハウジング、ラジエーターモーター用ブラッシュホルダー、冷却配管、冷却用バルブケール、ウォーターポンプインペラー、インレット、アウトレット、タービンベイン、インシュレータ、レゾルバ、カフサスペーサー、インホイールモータボビン、ワイパーモーター関係部品、ディストリビューター、スタータースイッチ、スターターリレー、トランスミッション用ワイヤーハーネス、ウィンドウォッシャーノズル、エアコンパネルスイッチ基板、燃料関係電磁気弁用コイル、ヒューズ用コネクター、ホーンターミナル、リチウムイオン電池（L I B）パック、L I B筐体、L I Bモジュール、バッテリー遮断ユニット、ガスケット、ワイヤレス給電器ハウジング、カバー、電装部品絶縁板、インバータケース、リアクトル、端子台、電流センサー、DC-DCコンバータ、インバータトレイ、バスバーモジュール、ステップモーターローター、ランプソケット、ランプリフレクター、ランプハウジング、センシングカメラレンズ鏡筒、ヘッドアップディスプレイ、レドーム、ミリ波レーダー導波路、ブレーキピストン、エンジンマウントオリフィス、トランスアクスルギア、磁気抵抗素子（MRE）センサー、可変バルブタイミング機構（VCT）扁平ソレノイド、コンプレッサー、電動パワーステアリングカバー、デファレンシャルギア、バルブタイミングコントロール（VTC）カバー、シフト位置センサー、ベアリングリテーナー、バキュームポンプベーン、コネクションリング、エアーポンプ

、トランスミッションカバー、リアトーションビーム、ソレノイドボビン、エンジンオイルフィルター、イグニッションコイル、点火装置ケース、オルタネータブラシホルダー、オルタネータサーキットボード、オルタネータスリップリング、ステータハウジング、モータジェネレータ車速センサー、エンジン制御コンピュータ（ECU）ケース、機電一体型モジュール、インテリジェントパワーユニット（IPU）サポート、ハーネスプロテクタ、シフトバイワイヤ、圧力センサー、ハーネスプロテクタ、トランスコイル、気液分離器、スタックマニホールド、ネックマウント、FC配管、ケーブルライナーなどの自動車・車両関連部品など各種用途が例示できる。

請求の範囲

- [請求項1] (A) ポリフェニレンサルファイド樹脂 100 重量部に対して、(B) IEC60112 規格に基づく耐トラッキング性が 125 V 以上で、かつガラス転移温度が 0℃ 以上である熱可塑性樹脂 16～50 重量部、(C) エポキシ基を含有するオレフィン系共重合体を 10～25 重量部、(D) 極性官能基を有しないオレフィン系共重合体 10～25 重量部、更に (E) 繊維状充填材 40～140 重量部を配合してなる樹脂組成物であり、前記 (B) の熱可塑性樹脂、前記 (C) エポキシ基を含有するオレフィン系共重合体および前記 (D) 極性官能基を有しないオレフィン系共重合体が、数平均分散粒子径 500 nm 以下で分散しているポリフェニレンサルファイド樹脂組成物。
- [請求項2] 前記 (C) エポキシ基を含有するオレフィン系共重合体と前記 (D) 極性官能基を有しないオレフィン系共重合体の配合量の比 (C) / (D) が 0.6～2 の範囲である請求項 1 記載のポリフェニレンサルファイド樹脂組成物。
- [請求項3] 前記 (B) の熱可塑性樹脂がポリアミド樹脂である請求項 1 または 2 に記載のポリフェニレンサルファイド樹脂組成物。
- [請求項4] 前記 (A) ポリフェニレンサルファイド樹脂 100 重量部に対する、前記 (B) の熱可塑性樹脂の配合量と、前記 (C) エポキシ基を含有するオレフィン系共重合体および前記 (D) 極性官能基を有しないオレフィン系共重合体の配合量の合計との比 (B) / ((C) + (D)) が 1.1～2 である請求項 1～3 に記載のポリフェニレンサルファイド樹脂組成物。
- [請求項5] 請求項 1～4 のいずれかに記載のポリフェニレンサルファイド樹脂組成物からなる成形品。
- [請求項6] 前記成形品が金属との複合体である請求項 5 に記載の成形品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/040934

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*C08L 81/04*(2006.01)i

FI: C08L81/04

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)

C08L81/04

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 1971-2021
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2021
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2021

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.
A	JP 10-230556 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 02 September 1998 (1998-09-02) entire text	1-6
A	JP 10-298430 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 10 November 1998 (1998-11-10) entire text	1-6
A	JP 2006-104222 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 20 April 2006 (2006-04-20) entire text, all drawings	1-6
A	JP 2007-276457 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 25 October 2007 (2007-10-25) entire text	1-6
A	JP 2008-213457 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 18 September 2008 (2008-09-18) entire text	1-6
A	WO 2013/001760 A1 (TORAY INDUSTRIES, INC.) 03 January 2013 (2013-01-03) entire text, all drawings	1-6
A	JP 2016-535147 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 10 November 2016 (2016-11-10) entire text, all drawings	1-6

☒ 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

22 December 2021

Date of mailing of the international search report

11 January 2022

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
 Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/040934**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2018/003700 A1 (TORAY INDUSTRIES, INC.) 04 January 2018 (2018-01-04) entire text	1-6
A	JP 2018-141074 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 13 September 2018 (2018-09-13) entire text	1-6
A	JP 2019-147943 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 05 September 2019 (2019-09-05) entire text	1-6
E, A	WO 2021/106974 A1 (DIC CORP.) 03 June 2021 (2021-06-03) entire text, all drawings	1-6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/040934

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	10-230556	A	02 September 1998	US 6723400 B1 entire text EP 888880 A1 CN 1216021 A KR 10-0588588 B1 TW 375569 B	
JP	10-298430	A	10 November 1998	(Family: none)	
JP	2006-104222	A	20 April 2006	(Family: none)	
JP	2007-276457	A	25 October 2007	(Family: none)	
JP	2008-213457	A	18 September 2008	(Family: none)	
WO	2013/001760	A1	03 January 2013	US 2014/0100306 A1 entire text, all drawings EP 2692799 A1 CN 103502360 A KR 10-2013-0124412 A TW 201311821 A	
JP	2016-535147	A	10 November 2016	US 2016/0208081 A1 entire text, all drawings EP 3037480 A1 CN 104650584 A TW 201510085 A KR 10-2016-0046820 A	
WO	2018/003700	A1	04 January 2018	US 2019/0330470 A1 entire text EP 3480257 A1 CN 109415562 A KR 10-2019-0022470 A	
JP	2018-141074	A	13 September 2018	(Family: none)	
JP	2019-147943	A	05 September 2019	(Family: none)	
WO	2021/106974	A1	03 June 2021	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08L 81/04(2006.01)i FI: C08L81/04														
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）） C08L81/04 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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2021年</td> </tr> </table> 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）			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2021年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2021年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2021年				
日本国実用新案公報	1922 - 1996年													
日本国公開実用新案公報	1971 - 2021年													
日本国実用新案登録公報	1996 - 2021年													
日本国登録実用新案公報	1994 - 2021年													
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												
A	JP 10-230556 A（東レ株式会社）02.09.1998（1998 - 09 - 02） 全文	1-6												
A	JP 10-298430 A（東レ株式会社）10.11.1998（1998 - 11 - 10） 全文	1-6												
A	JP 2006-104222 A（東レ株式会社）20.04.2006（2006 - 04 - 20） 全文全図	1-6												
A	JP 2007-276457 A（東レ株式会社）25.10.2007（2007 - 10 - 25） 全文	1-6												
A	JP 2008-213457 A（東レ株式会社）18.09.2008（2008 - 09 - 18） 全文	1-6												
A	WO 2013/001760 A1（東レ株式会社）03.01.2013（2013 - 01 - 03） 全文全図	1-6												
A	JP 2016-535147 A（東レ株式会社）10.11.2016（2016 - 11 - 10） 全文全図	1-6												
☒ 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。														
<table border="0"> <tr> <td>* 参考文献のカテゴリー</td> <td>“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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）</td> <td>“&” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td></td> </tr> </table>			* 参考文献のカテゴリー	“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	“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	“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	“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	“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）	“&” 同一パテントファミリー文献	“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	
* 参考文献のカテゴリー	“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの													
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	“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													
“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	“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													
“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）	“&” 同一パテントファミリー文献													
“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														
国際調査を完了した日 22.12.2021	国際調査報告の発送日 11.01.2022													
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 藤井 勲 4J 9121 電話番号 03-3581-1101 内線 3457													

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
A	W0 2018/003700 A1 (東レ株式会社) 04.01.2018 (2018 - 01 - 04) 全文	1-6
A	JP 2018-141074 A (東レ株式会社) 13.09.2018 (2018 - 09 - 13) 全文	1-6
A	JP 2019-147943 A (東レ株式会社) 05.09.2019 (2019 - 09 - 05) 全文	1-6
E, A	W0 2021/106974 A1 (D I C株式会社) 03.06.2021 (2021 - 06 - 03) 全文全図	1-6

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2021/040934

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	10-230556	A	02.09.1998	US 6723400 B1 全文 EP 888880 A1 CN 1216021 A KR 10-0588588 B1 TW 375569 B	
JP	10-298430	A	10.11.1998	(ファミリーなし)	
JP	2006-104222	A	20.04.2006	(ファミリーなし)	
JP	2007-276457	A	25.10.2007	(ファミリーなし)	
JP	2008-213457	A	18.09.2008	(ファミリーなし)	
WO	2013/001760	A1	03.01.2013	US 2014/0100306 A1 全文全図 EP 2692799 A1 CN 103502360 A KR 10-2013-0124412 A TW 201311821 A	
JP	2016-535147	A	10.11.2016	US 2016/0208081 A1 全文全図 EP 3037480 A1 CN 104650584 A TW 201510085 A KR 10-2016-0046820 A	
WO	2018/003700	A1	04.01.2018	US 2019/0330470 A1 全文 EP 3480257 A1 CN 109415562 A KR 10-2019-0022470 A	
JP	2018-141074	A	13.09.2018	(ファミリーなし)	
JP	2019-147943	A	05.09.2019	(ファミリーなし)	
WO	2021/106974	A1	03.06.2021	(ファミリーなし)	