

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02007/108384

発行日 平成21年8月6日(2009.8.6)

(43) 国際公開日 平成19年9月27日(2007.9.27)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8L 81/02 (2006.01)	CO8L 81/02	4J002
CO8L 79/08 (2006.01)	CO8L 79/08	
CO8K 5/00 (2006.01)	CO8K 5/00	
CO8L 81/06 (2006.01)	CO8L 81/06	
CO8K 3/00 (2006.01)	CO8K 3/00	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 34 頁)

出願番号 特願2007-511752 (P2007-511752)	(71) 出願人 000003159 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号
(21) 国際出願番号 PCT/JP2007/055055	
(22) 国際出願日 平成19年3月14日(2007.3.14)	
(31) 優先権主張番号 特願2006-73532 (P2006-73532)	(72) 発明者 齋藤 圭 愛知県名古屋市緑区池上台1丁目81番地 東レ社宅 K-2-4
(32) 優先日 平成18年3月16日(2006.3.16)	
(33) 優先権主張国 日本国(JP)	
(31) 優先権主張番号 特願2006-206190 (P2006-206190)	(72) 発明者 中村 直也 愛知県名古屋市瑞穂区八勝通り2丁目33-1 東レ瑞穂寮 209号
(32) 優先日 平成18年7月28日(2006.7.28)	
(33) 優先権主張国 日本国(JP)	(72) 発明者 石王 敦 愛知県名古屋市南区三条2丁目7-5 東レ社宅 A-3-3

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリフェニレンスルフィド樹脂組成物、その製造方法および成形品

(57) 【要約】

(a) と (b) の合計を 100 重量%として、(a) ポリフェニレンスルフィド樹脂 99 ~ 60 重量%、(b) ポリエーテルイミド樹脂およびポリエーテルスルホン樹脂から選ばれる少なくとも 1 種の非晶性樹脂 1 ~ 40 重量%からなる樹脂組成物 100 重量部に対して、(c) エポキシ基、アミノ基、イソシアネート基から選ばれる一種以上の基を有する化合物を、0.1 ~ 10 重量部配合してなるポリフェニレンスルフィド樹脂組成物であって、そのモルフォロジーにおいて前記 (b) 非晶性樹脂が島相を形成しており、前記 (b) 非晶性樹脂の数平均分散粒子径が 1000 nm 以下であることを特徴とするポリフェニレンスルフィド樹脂組成物は、韌性に極めて優れ、加熱溶解時のガス発生量が少なく加工性に優れる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) と (b) の合計を 100 重量%として、(a) ポリフェニレンスルフィド樹脂 99 ~ 60 重量%、(b) ポリエーテルイミド樹脂およびポリエーテルスルホン樹脂から選ばれる少なくとも 1 種の非晶性樹脂 1 ~ 40 重量%からなる樹脂組成物 100 重量部に対して、(c) エポキシ基、アミノ基およびイソシアネート基から選ばれる少なくとも一種の基を有する化合物を、0.1 ~ 10 重量部配合してなるポリフェニレンスルフィド樹脂組成物であって、そのモルフォロジーにおいて前記 (b) 非晶性樹脂が島相を形成しており、前記 (b) 非晶性樹脂の数平均分散粒子径が 1000 nm 以下であることを特徴とするポリフェニレンスルフィド樹脂組成物。

10

【請求項 2】

(c) エポキシ基、アミノ基およびイソシアネート基から選ばれる少なくとも一種の基を有する化合物が、イソシアネート基を 1 個以上含む化合物またはエポキシ基を 2 個以上含む化合物である請求項 1 に記載のポリフェニレンスルフィド樹脂組成物。

【請求項 3】

(c) エポキシ基、アミノ基およびイソシアネート基から選ばれる少なくとも一種の基を有する化合物が、イソシアネート基含有アルコキシシランである請求項 1 に記載のポリフェニレンスルフィド樹脂組成物。

【請求項 4】

(b) ポリエーテルイミド樹脂およびポリエーテルスルホン樹脂から選ばれる少なくとも 1 種の非晶性樹脂の数平均分散粒子径が、500 nm 以下であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のポリフェニレンスルフィド樹脂組成物。

20

【請求項 5】

さらに (d) 無機フィラーを、(a) ポリフェニレンスルフィド樹脂と前記 (b) 非晶性樹脂の合計 100 重量部に対し、0.0001 ~ 30 重量部配合してなる請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のポリフェニレンスルフィド樹脂組成物。

【請求項 6】

(a) ポリフェニレンスルフィド樹脂の溶融粘度が 80 Pa · s (310、剪断速度 1000 / s の条件下) を越えることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載のポリフェニレンスルフィド樹脂組成物。

30

【請求項 7】

(a) ポリフェニレンスルフィド樹脂の溶融粘度が 150 Pa · s (310、剪断速度 1000 / s の条件下) を越えることを特徴とする請求項 6 に記載のポリフェニレンスルフィド樹脂組成物。

【請求項 8】

(b) ポリエーテルイミド樹脂およびポリエーテルスルホン樹脂から選ばれる少なくとも 1 種の非晶性樹脂が、ポリエーテルイミド樹脂である請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載のポリフェニレンスルフィド樹脂組成物。

【請求項 9】

ポリフェニレンスルフィド樹脂組成物ペレットを真空下、350 で 30 分間加熱溶融した際に発生する、炭素数が 1 ~ 4 の低級アルコール量が、ポリフェニレンスルフィド樹脂組成物の重量に対して 0.6 mmol % 以下であることを特徴とする請求項 3 ~ 8 のいずれかに記載のポリフェニレンスルフィド樹脂組成物。

40

【請求項 10】

A S T M 4 号ダンベル成形片の引張伸び (テンシロン U T A 2 . 5 T 引張試験機を用いてチャック間距離 64 mm、引張速度 10 mm / min で測定) が、80 % 以上であることを特徴とする請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載のポリフェニレンスルフィド樹脂組成物。

【請求項 11】

射出成形した後にこれを粉碎し、再び射出成形を行った成形片においても、前記 (b) 非晶性樹脂の数平均分散粒子径が、1000 nm 以下であることを特徴とする請求項 1 ~ 1

50

0 のいずれかに記載のポリフェニレンスルフィド樹脂組成物。

【請求項 1 2】

(a) と (b) の合計を 1 0 0 重量 % として、(a) ポリフェニレンスルフィド樹脂 9 9 ~ 6 0 重量 %、(b) ポリエーテルイミド樹脂およびポリエーテルスルホン樹脂から選ばれる少なくとも 1 種の非晶性樹脂 1 ~ 4 0 重量 % からなる樹脂組成物 1 0 0 重量部に対して、(c) エポキシ基、アミノ基およびイソシアネート基から選ばれる少なくとも一種の基を有する化合物を、0 . 1 ~ 1 0 重量部配合してなるポリフェニレンスルフィド樹脂組成物の製造方法であって、一度溶融混練した後に、さらに一回以上溶融混練することを特徴とするポリフェニレンスルフィド樹脂組成物の製造方法。

【請求項 1 3】

(a) と (b) の合計を 1 0 0 重量 % として、(a) ポリフェニレンスルフィド樹脂 9 9 ~ 6 0 重量 %、(b) ポリエーテルイミド樹脂およびポリエーテルスルホン樹脂から選ばれる少なくとも 1 種の非晶性樹脂 1 ~ 4 0 重量 % からなる樹脂組成物 1 0 0 重量部に対して、(c) エポキシ基、アミノ基およびイソシアネート基から選ばれる少なくとも一種の基を有する化合物を、0 . 1 ~ 1 0 重量部配合してなるポリフェニレンスルフィド樹脂組成物の製造方法であって、溶融混練する際に、(a) ポリフェニレンスルフィド樹脂と前記 (b) 非晶性樹脂の合計 1 0 0 重量部に対して、水を 0 . 0 2 部以上添加することを特徴とするポリフェニレンスルフィド樹脂組成物の製造方法。

【請求項 1 4】

一度溶融混練した後さらに一回以上溶融混練する際に、(a) ポリフェニレンスルフィド樹脂と前記 (b) 非晶性樹脂の合計 1 0 0 重量部に対して、水を 0 . 0 2 部以上添加することを特徴とする請求項 1 2 に記載のポリフェニレンスルフィド樹脂組成物の製造方法。

【請求項 1 5】

請求項 1 ~ 1 1 のいずれかに記載のポリフェニレンスルフィド樹脂組成物からなる成形品。

【請求項 1 6】

成形品がフィルム、シートおよび管状体から選ばれたいずれか一つである請求項 1 5 記載の成形品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、靱性に極めて優れ、加熱溶融時のガス発生量が少なく加工性に優れたポリフェニレンスルフィド樹脂組成物、その製造方法および成形品に関するものである。

【背景技術】

【0 0 0 2】

ポリフェニレンスルフィド（以下 P P S と略すことがある）樹脂は優れた耐熱性、バリア性、耐薬品性、電気絶縁性、耐湿熱性などエンジニアリングプラスチックとしては好適な性質を有しており、射出成形、押出成形用を中心として各種電気・電子部品、機械部品および自動車部品などに使用されている。

【0 0 0 3】

しかし、P P S 樹脂は、ナイロンや P B T などの他のエンジニアリングプラスチックに比べ靱性が低く、その適用が限定されているのが現状であり、その改良が強く望まれている。

【0 0 0 4】

P P S 樹脂とポリエーテルイミド（以下 P E I と略すことがある）樹脂あるいはポリエーテルスルホン（以下 P E S と略すことがある）樹脂からなる組成物はこれまでも検討されている。例えば、特許文献 1 にはポリアリレンスルフィド樹脂、P E I 樹脂、および有機シラン化合物を配合してなる樹脂組成物が開示されている。しかし P E I 樹脂を微分散化することによって優れた靱性が得られることについては何ら記載されていない。また、かかる樹脂組成物を加熱溶融した際、有機シラン化合物に由来して発生するアルコー

10

20

30

40

50

ル量については何ら記載されていない。特許文献2にはPPS樹脂、PEI樹脂、およびアミノ基またはエポキシ基を1個だけ有するシランカップリング剤を配合してなる樹脂組成物が開示されているが、PEI樹脂を微分散化することによって優れた靱性が得られることについては何ら記載されていない。また、かかる樹脂組成物を加熱溶融した際、シランカップリング剤に由来して発生するアルコール量については何ら記載されていない。特許文献3には、PPSとPEIの樹脂組成物からなる、耐電圧、電気特性に優れた二軸配向フィルムについて開示されている。しかし、エポキシ基、アミノ基、イソシアネート基から選ばれる1種以上の基を有する化合物の添加については何ら記載されていない。また、PEIの微分散化により、優れた靱性が得られることについては何ら記載されていない。さらに、加熱溶融した際に発生するアルコール量についても何ら記載されていない。特許文献4には、ポリアリーレンスルフィド樹脂、PEI樹脂またはPEI樹脂、および黒鉛を配合してなる樹脂組成物が開示されており、さらに発明の詳細な説明の中で、イソシアネート基を含有するアルキコシシラン化合物の添加について記載されている。しかし実施例中に上記イソシアネート基を含有するアルキコシシラン化合物の記載は全くなされておらず、その効果は不明であった。またPEI樹脂を微分散化することによって優れた靱性が得られることについては何ら記載されていない。さらに、かかる樹脂組成物を加熱溶融した際、アルコキシシラン化合物に由来して発生するアルコール量についても何ら記載されていない。特許文献5にはポリアリーレンスルフィド樹脂、PEI樹脂、カーボンブラック、カーボンブラック以外の非繊維状充填剤、および繊維状充填剤を配合してなる樹脂組成物が開示されており、さらに発明の詳細な説明の中で、イソシアネート基を含有するアルキコシシラン化合物の添加について記載されている。しかし特許文献5においても、実施例中に上記イソシアネート基を含有するアルキコシシラン化合物の記載は全くなされておらず、その効果は不明であった。またPEI樹脂を微分散化することによって優れた靱性が得られることについては何ら記載されていない。さらに、かかる樹脂組成物を加熱溶融した際、アルコキシシラン化合物に由来して発生するアルコール量についても何ら記載されていない。特許文献6は、本件の優先日後に公開されたものであるが、PPSとPEIまたはPEIの樹脂組成物からなる、引張伸度の向上した二軸配向ポリアリーレンスルフィドフィルムについて開示されており、さらに発明の詳細な説明の中で、イソシアネート基を含有するアルコキシシラン化合物の添加について記載されている。しかし、かかる樹脂組成物を加熱溶融した際、アルコキシシラン化合物に由来して発生するアルコール量については何ら記載されていない。

10

20

30

【0005】

このように、本件の優先日後に公開された特許文献6を除いては、PPS樹脂にPEI樹脂またはPEI樹脂を、数平均分散粒子径が1000nm以下に微分散化することで、高い引張伸び（靱性）を有する樹脂組成物が得られることについては何ら記載されていなかった。また、いずれの特許文献においても、かかる樹脂組成物を加熱溶融した際、アルコキシシラン化合物に由来して発生するアルコール量については、何ら記載されていなかった。

40

【特許文献1】特開平4-130158号公報（特許請求の範囲）

【特許文献2】特開平5-86293号公報（特許請求の範囲）

【特許文献3】特開2001-261959号公報（特許請求の範囲）

【特許文献4】特開2003-268236号公報（特許請求の範囲）

【特許文献5】特開2003-147200号公報（特許請求の範囲）

【特許文献6】W02006/051658（特許請求の範囲）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、靱性に極めて優れ、加熱溶融時のガス発生量が少なく加工性に優れたポリフェニレンスルフィド樹脂組成物を得ることを課題とするものである。

【課題を解決するための手段】

50

【 0 0 0 7 】

そこで本発明者らは上記の課題を解決すべく検討した結果、(c)エポキシ基、アミノ基、イソシアネート基から選ばれる一種以上の基を有する化合物を用い、(a)PPS樹脂中に(b)PEI樹脂やPES樹脂を数平均分散粒子径が1000nm以下になるように微分散化することにより、高い引張伸びが得られ、上記課題が解決されることを見出し本発明に到達した。

【 0 0 0 8 】

すなわち本発明は、

1. (a)と(b)の合計を100重量%として、(a)ポリフェニレンスルフィド樹脂99~60重量%、(b)ポリエーテルイミド樹脂およびポリエーテルスルホン樹脂から選ばれる少なくとも1種の非晶性樹脂1~40重量%からなる樹脂組成物100重量部に対して、(c)エポキシ基、アミノ基、イソシアネート基から選ばれる少なくとも一種の基を有する化合物を、0.1~10重量部配合してなるポリフェニレンスルフィド樹脂組成物であって、そのモルフォロジーにおいて前記(b)非晶性樹脂が島相を形成しており、前記(b)非晶性樹脂の数平均分散粒子径が1000nm以下であることを特徴とするポリフェニレンスルフィド樹脂組成物、

2. (a)と(b)の合計を100重量%として、(a)ポリフェニレンスルフィド樹脂99~60重量%、(b)ポリエーテルイミド樹脂およびポリエーテルスルホン樹脂から選ばれる少なくとも1種の非晶性樹脂1~40重量%からなる樹脂組成物100重量部に対して、(c)エポキシ基、アミノ基およびイソシアネート基から選ばれる少なくとも一種の基を有する化合物を、0.1~10重量部配合してなるポリフェニレンスルフィド樹脂組成物の製造方法であって、一度溶融混練した後に、さらに一回以上溶融混練することを特徴とするポリフェニレンスルフィド樹脂組成物の製造方法、

3. (a)と(b)の合計を100重量%として、(a)ポリフェニレンスルフィド樹脂99~60重量%、(b)ポリエーテルイミド樹脂およびポリエーテルスルホン樹脂から選ばれる少なくとも1種の非晶性樹脂1~40重量%からなる樹脂組成物100重量部に対して、(c)エポキシ基、アミノ基およびイソシアネート基から選ばれる少なくとも一種の基を有する化合物を、0.1~10重量部配合してなるポリフェニレンスルフィド樹脂組成物の製造方法であって、溶融混練する際に、(a)ポリフェニレンスルフィド樹脂と前記(b)非晶性樹脂の合計100重量部に対して、水を0.02部以上添加することを特徴とするポリフェニレンスルフィド樹脂組成物の製造方法、

4. 上記1に記載のポリフェニレンスルフィド樹脂組成物からなる成形品、である。

【 発明の効果 】

【 0 0 0 9 】

本発明によれば、引張伸びに代表される韌性に極めて優れ、加熱溶融時のガス発生量が少なく加工性に優れたポリフェニレンスルフィド樹脂組成物が得られる。

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 1 0 】

以下、本発明の実施の形態を詳細に説明する。

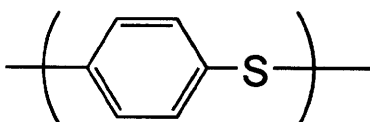
【 0 0 1 1 】

(a) PPS樹脂

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

【 0 0 1 2 】

【 化 1 】



10

20

30

40

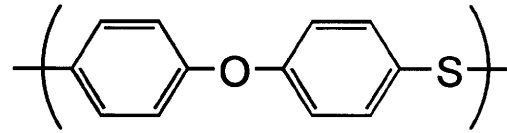
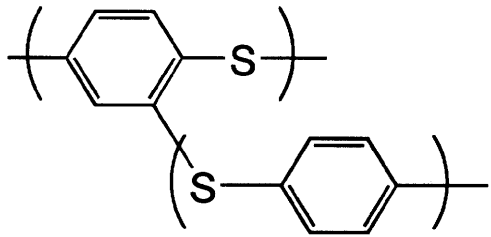
50

【 0 0 1 3 】

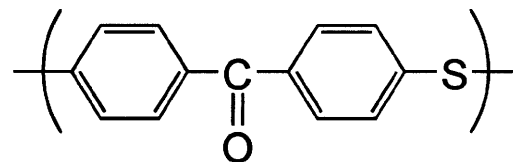
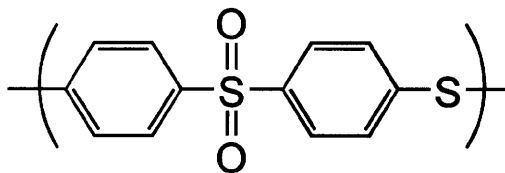
耐熱性の観点からは上記構造式で示される繰り返し単位を含む重合体を70モル%以上、更には90モル%以上含む重合体が好ましい。また(a)PPS樹脂はその繰り返し単位の30モル%未満程度が、下記の構造を有する繰り返し単位等で構成されていてもよい。

【 0 0 1 4 】

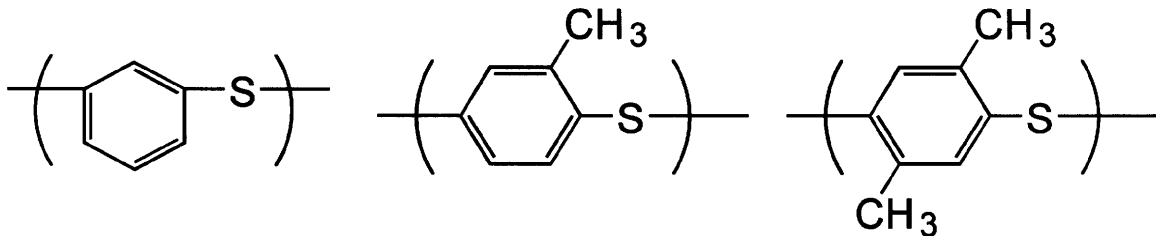
【化2】



10



20



【 0 0 1 5 】

かかる構造を一部有するPPS共重合体は、融点が低くなるため、このような樹脂組成物は成形性の点で有利となる。

30

【 0 0 1 6 】

本発明で用いられる(a)PPS樹脂の熔融粘度に特に制限はないが、より優れた靱性を得る意味からその熔融粘度は高い方が好ましい。例えば80Pa・s(310、剪断速度1000/s)を越える範囲が好ましく、100Pa・s以上がさらに好ましく、150Pa・s以上がさらに好ましい。上限については熔融流動性保持の点から600Pa・s以下であることが好ましい。

【 0 0 1 7 】

なお、本発明における熔融粘度は、310、剪断速度1000/sの条件下、東洋精機社製キャピログラフを用いて測定した値である。

40

【 0 0 1 8 】

以下に、本発明に用いる(a)PPS樹脂の製造方法について説明するが、上記構造の(a)PPS樹脂が得られれば下記方法に限定されるものではない。

【 0 0 1 9 】

まず、製造方法において使用するポリハロゲン芳香族化合物、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の内容について説明する。

【 0 0 2 0 】

[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

50

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 - ジプロモベンゼン、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て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。

【0021】

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(a) 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。

10

【0022】

[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。

【0023】

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。

20

【0024】

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。

【0025】

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*で調製されるアルカリ金属硫化物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アルカリ金属硫化物を調整し、これを重合槽に移して用いることができる。

30

【0026】

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*で調製されるアルカリ金属硫化物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アルカリ金属硫化物を調整し、これを重合槽に移して用いることができる。

【0027】

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。

40

【0028】

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。

【0029】

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

50

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。

【0030】

[重合溶媒]

重合溶媒としては有機極性溶媒を用いるのが好ましい。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。

10

【0031】

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 モルの範囲が選ばれる。

【0032】

[分子量調節剤]

生成する(a)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。

20

【0033】

[重合助剤]

比較的高重合度の(a)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(a)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、水、およびアルカリ金属塩化物が好ましく、さらに有機カルボン酸塩としてはアルカリ金属カルボン酸塩が、アルカリ金属塩化物としては塩化リチウムが好ましい。

30

【0034】

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ができる。

40

【0035】

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きいが高価であり、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。

【0036】

50

これらアルカリ金属カルボン酸塩を重合助剤として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～2 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。

【0037】

また水を重合助剤として用いる場合の添加量は、仕込みアルカリ金属硫化物 1 モルに対し、通常 0.3 モル～1.5 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 0.6～1.0 モルの範囲が好ましく、1～5 モルの範囲がより好ましい。

【0038】

これら重合助剤は 2 種以上を併用することももちろん可能であり、例えばアルカリ金属カルボン酸塩と水を併用すると、それぞれより少量で高分子量化が可能となる。

10

【0039】

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。

【0040】

[重合安定剤]

20

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、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。

30

【0041】

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 0.02～0.2 モル、好ましくは 0.03～0.1 モル、より好ましくは 0.04～0.09 モルの割合で使用することが好ましい。この割合が少ないと安定化効果が不十分であり、逆に多すぎても経済的に不利益であったり、ポリマー収率が低下する傾向となる。

【0042】

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添加することが容易である点からより好ましい。

40

【0043】

次に、本発明に用いる (a) PPS 樹脂の好ましい製造方法について、前工程、重合反応工程、回収工程、および後処理工程と、順を追って具体的に説明するが、勿論この方法に限定されるものではない。

【0044】

[前工程]

(a) PPS 樹脂の製造方法において、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。

50

【 0 0 4 5 】

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スルフィド化剤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、水分の留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。

【 0 0 4 6 】

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0.3～10.0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。

【 0 0 4 7 】

〔 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(a)PPS樹脂を製造する。

【 0 0 4 8 】

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～240、好ましくは100～230の温度範囲で、有機極性溶媒とスルフィド化剤とポリハロゲン化芳香族化合物を混合する。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。

【 0 0 4 9 】

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。

【 0 0 5 0 】

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。

【 0 0 5 1 】

最終温度に到達させる前の段階で、例えば200～260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、200～260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時間の範囲が選ばれる。

【 0 0 5 2 】

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場合がある。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%に達した時点であることが有効である。

【 0 0 5 3 】

なお、ポリハロゲン化芳香族化合物(ここではPHAと略記)の転化率は、以下の式で算出した値である。PHA残存量は、通常、ガスクロマトグラフ法によって求めることができる。

(A) ポリハロゲン化芳香族化合物をアルカリ金属硫化物に対しモル比で過剰に添加した場合

転化率 = [PHA仕込み量(モル) - PHA残存量(モル)] / [PHA仕込み量(モル) - PHA過剰量(モル)]

(B) 上記(A)以外の場合

転化率 = [PHA仕込み量(モル) - PHA残存量(モル)] / [PHA仕込み量(モル)

10

20

30

40

50

)]

【 0 0 5 4 】

[回収工程]

(a) P P S 樹脂の製造方法においては、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。(a) P P S 樹脂は、公知の如何なる回収方法を採用しても良い。

【 0 0 5 5 】

例えば、重合反応終了後、徐冷して粒子状のポリマーを回収する方法を用いても良い。この際の徐冷速度には特に制限は無いが、通常 0 . 1 / 分 ~ 3 / 分程度である。徐冷工程の全行程において同一速度で徐冷する必要もなく、ポリマー粒子が結晶化析出するまでは 0 . 1 ~ 1 / 分、その後 1 / 分以上の速度で徐冷する方法などを採用しても良い。

10

【 0 0 5 6 】

また上記の回収を急冷条件下に行うことも好ましい方法の一つであり、この回収方法の好ましい一つの方法としては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压 (通常 2 5 0 以上、8 k g / c m ² 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末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 1 5 0 ~ 2 5 0 の範囲が選ばれる。

20

【 0 0 5 7 】

[後処理工程]

(a) P P S 樹脂は、上記重合、回収工程を経て生成した後、酸処理、熱水処理または有機溶媒による洗浄を施されたものであってもよい。

【 0 0 5 8 】

酸処理を行う場合は次のとおりである。(a) P P S 樹脂の酸処理に用いる酸は、(a) P P S 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 (a) P P S 樹脂を分解、劣化させるものは好ましくない。

30

【 0 0 5 9 】

酸処理の方法は、酸または酸の水溶液に (a) P P S 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。例えば、酢酸を用いる場合、P H 4 の水溶液を 8 0 ~ 2 0 0 に加熱した中に P P S 樹脂粉末を浸漬し、3 0 分間攪拌することにより十分な効果が得られる。処理後の P H は 4 以上例えば P H 4 ~ 8 程度となっても良い。酸処理を施された (a) P P S 樹脂は残留している酸または塩などを除去するため、水または温水で数回洗浄することが好ましい。洗浄に用いる水は、酸処理による (a) P P S 樹脂の好ましい化学的変性の効果を損なわない意味で、蒸留水、脱イオン水であることが好ましい。

【 0 0 6 0 】

熱水処理を行う場合は次のとおりである。(a) P P S 樹脂を熱水処理するにあたり、熱水の温度を 1 0 0 以上、より好ましくは 1 2 0 以上、さらに好ましくは 1 5 0 以上、特に好ましくは 1 7 0 以上とすることが好ましい。1 0 0 未満では (a) P P S 樹脂の好ましい化学的変性の効果が小さいため好ましくない。

40

【 0 0 6 1 】

熱水洗浄による (a) P P S 樹脂の好ましい化学的変性の効果を発現するため、使用す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。熱水処理の操作に特に制限は無く、所定量の水に所定量の (a) P P S 樹脂を投入し、压力容器内で加熱、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。(a) P P S 樹脂と水との割合は、水の多い方が好ましいが、通常、水 1 リットルに対し、(a) P P S 樹脂 2 0 0 g 以下の

50

浴比が選ばれる。

【0062】

また、処理の雰囲気は、末端基の分解は好ましくないので、これを回避するため不活性雰囲気下とすることが望ましい。さらに、この熱水処理操作を終えた(a)PPS樹脂は、残留している成分を除去するため温水で数回洗浄するのが好ましい。

【0063】

有機溶媒で洗浄する場合は次のとおりである。(a)PPS樹脂の洗浄に用いる有機溶媒は、(a)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、ジオキサソ、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、モノクロルエタン、ジクロルエタン、テトラクロルエタン、パークロルエタン、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。

10

20

【0064】

有機溶媒による洗浄の方法としては、有機溶媒中に(a)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(a)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高くなる傾向があるが、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、パッチ式洗浄の場合、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。

30

【0065】

本発明においては、PPS中にCaなどのアルカリ土類金属塩を導入したPPSを用いても良い。かかるアルカリ土類金属塩を導入する方法としては、上記前工程の前、前工程中、前工程後にアルカリ土類金属塩を添加する方法、重合行程前、重合行程中、重合行程後に重合釜内にアルカリ土類金属塩を添加する方法、あるいは上記洗浄工程の最初、中間、最後の段階でアルカリ土類金属塩を添加する方法などが挙げられる。中でももっとも容易な方法としては、有機溶剤洗浄や、温水または熱水洗浄で残留オリゴマーや残留塩を除いた後にアルカリ土類金属塩を添加する方法が挙げられる。アルカリ土類金属塩は、酢酸塩、水酸化物、炭酸塩などのアルカリ土類金属イオンの形でPPS中に導入するのが好ましい。また過剰のアルカリ土類金属塩は温水洗浄などにより取り除く方が好ましい。上記アルカリ土類金属イオン導入の際のアルカリ土類金属イオン濃度としてはPPS1gに対して0.001mmol以上が好ましく、0.01mmol以上がより好ましい。温度としては、50以上が好ましく、75以上がより好ましく、90以上が特に好ましい。上限温度は特にないが、操作性の観点から通常280以下が好ましい。浴比(乾燥PPS重量に対する洗浄液重量)としては0.5以上が好ましく、3以上がより好ましく、5以上が更に好ましい。

40

【0066】

(a)PPS樹脂は、重合終了後に酸素雰囲気下においての加熱および過酸化物などの架橋剤を添加しての加熱による熱酸化架橋処理により高分子量化して用いることも可能で

50

ある。

【0067】

熱酸化架橋による高分子量化を目的として乾式熱処理する場合には、その温度は160～260が好ましく、170～250の範囲がより好ましい。また、酸素濃度は5体積%以上、更には8体積%以上とすることが望ましい。酸素濃度の上限には特に制限はないが、50体積%程度が限界である。処理時間は、0.5～100時間が好ましく、1～50時間がより好ましく、2～25時間がさらに好ましい。加熱処理の装置は通常の熱風乾燥機でもまた回転式あるいは攪拌翼付の加熱装置であってもよいが、効率よく、しかもより均一に処理する場合は、回転式あるいは攪拌翼付の加熱装置を用いるのがより好ましい。

10

【0068】

また、熱酸化架橋を抑制し、揮発分除去を目的として乾式熱処理を行うことが可能である。その温度は130～250が好ましく、160～250の範囲がより好ましい。また、この場合の酸素濃度は5体積%未満、更には2体積%未満とすることが望ましい。処理時間は、0.5～50時間が好ましく、1～20時間がより好ましく、1～10時間がさらに好ましい。加熱処理の装置は通常の熱風乾燥機でもまた回転式あるいは攪拌翼付の加熱装置であってもよいが、効率よく、しかもより均一に処理する場合は、回転式あるいは攪拌翼付の加熱装置を用いるのがより好ましい。

【0069】

但し、(a) PPS樹脂は、靱性の目標を達成するために熱酸化架橋処理による高分子量化を行わない実質的に直鎖状のPPSであることが好ましい。また本発明で用いる好ましい(a) PPS樹脂としては、東レ(株)製M2588、M2888、M2088、T1881、L2120、L2480、M2100、M2900、E2080、E2180、E2280などが挙げられる。

20

【0070】

(b) ポリエーテルイミド樹脂およびポリエーテルスルホン樹脂

非晶性樹脂としては、上述したようにポリエーテルイミド樹脂およびポリエーテルスルホン樹脂から選ばれる少なくとも1種の樹脂を使用することができるが、より少量で高い靱性を発現させ得る点で、ポリエーテルイミド樹脂の方が好ましい。本発明で言うポリエーテルイミドとは、脂肪族、脂環族または芳香族系のエーテル単位と環状イミド基を繰り返し単位として含有するポリマーであり、熔融成形性を有するポリマーで有れば特に限定されない。また、本発明の効果を阻害しない範囲で有れば、ポリエーテルイミドの主鎖に環状イミド、エーテル結合以外の構造単位、例えば、芳香族、脂肪族、脂環族エステル単位、オキシカルボニル単位等が含有されていても良い。

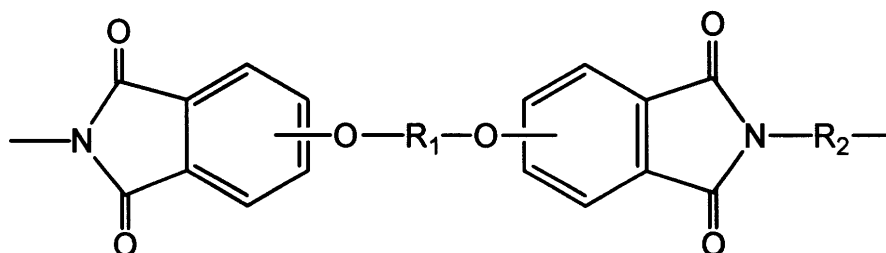
30

【0071】

具体的なポリエーテルイミドとしては、下記一般式で示されるポリマーが好ましく使用される。

【0072】

【化3】



40

【0073】

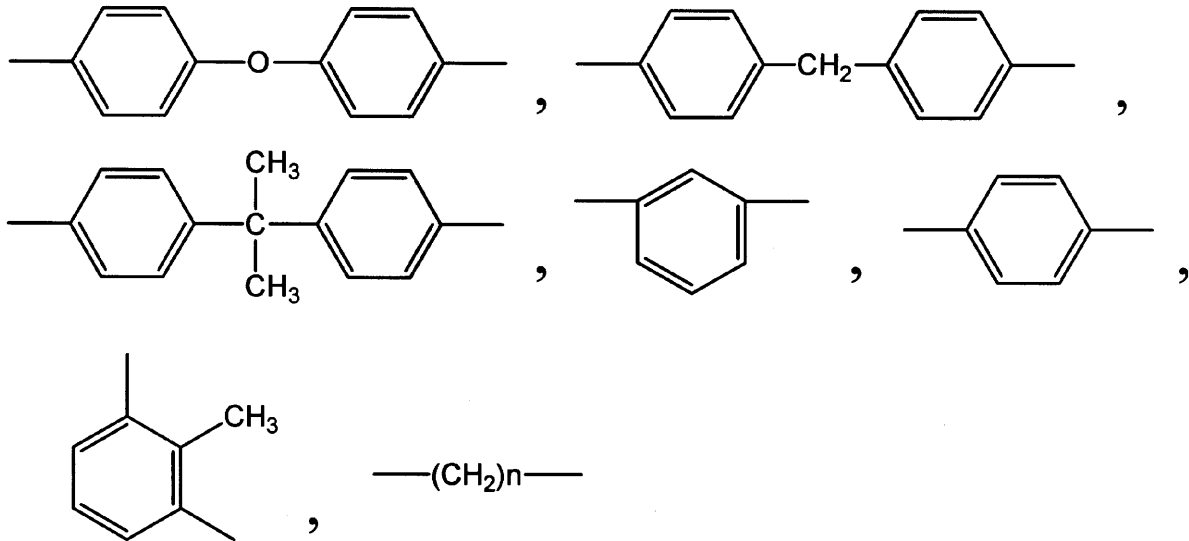
(但し、上記式中R₁は、6～30個の炭素原子を有する2価の芳香族残基、R₂は、6～30個の炭素原子を有する2価の芳香族残基、2～20個の炭素原子を有するアルキレ

50

ン基、2～20個の炭素原子を有するシクロアルキレン基、および2～8個の炭素原子を有するアルキレン基で連鎖停止されたポリジオルガノシロキサン基からなる群より選択された2価の有機基である。)上記R1、R2としては、例えば、下記式群に示される芳香族残基を有するものが好ましく使用される。

【0074】

【化4】

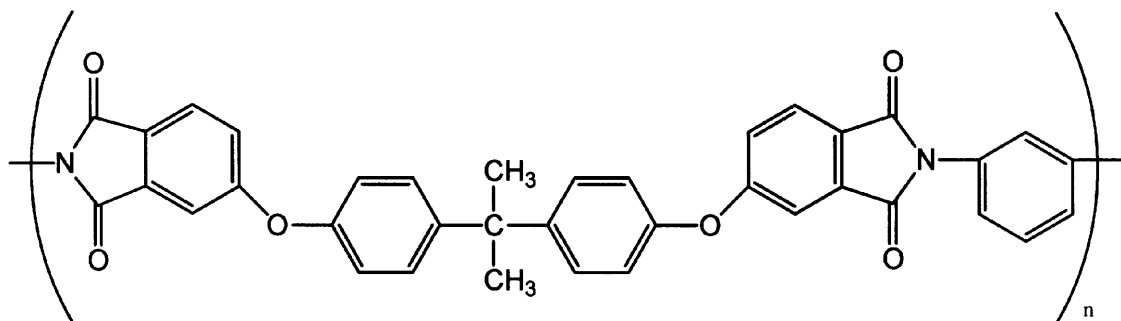


【0075】

本発明では、熔融成形性やコストの観点から、下記式で示される構造単位を有する、2,2-ビス[4-(2,3-ジカルボキシフェノキシ)フェニル]プロパン二無水物とm-フェニレンジアミン、またはp-フェニレンジアミンとの縮合物が好ましく使用される。このポリアーテルイミドは、“ウルテム”の商標でゼネラル・エレクトリック社から市販されている。

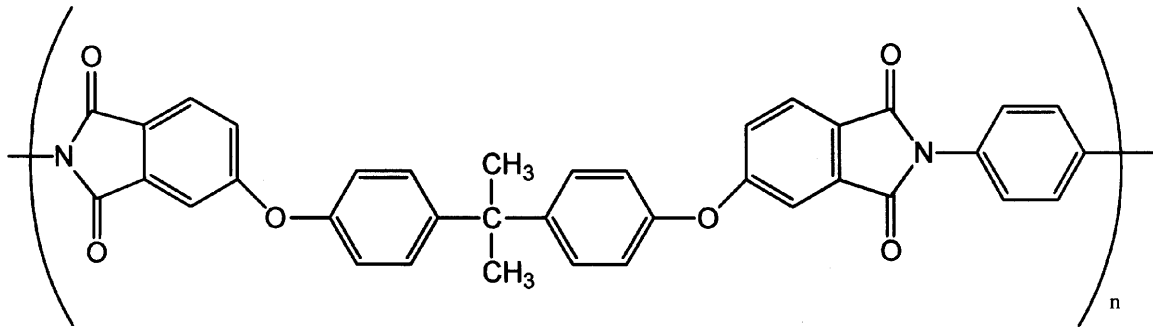
【0076】

【化5】



【0077】

【化6】



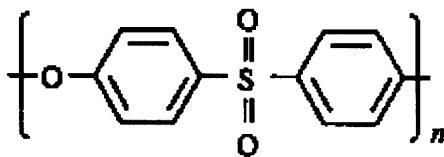
10

【0078】

本発明で言うポリエーテルスルホンとは、繰り返し骨格中に、スルホン結合とエーテル結合を有する樹脂である。代表的な構造として下記を例示できる。

【0079】

【化7】



20

【0080】

一般に“ビクトレックス”PES、“スミカエクセル”の商標で市販されている。

【0081】

(c)エポキシ基、アミノ基、イソシアネート基から選ばれる一種以上の基を有する化合物

本発明では安定した高い靱性の発現を目的として、(c)エポキシ基、アミノ基、イソシアネート基から選ばれる一種以上の基を有する化合物を、相溶化剤として添加することが必要である。

30

【0082】

エポキシ基含有化合物としてはビスフェノールA、レゾルシノール、ヒドロキノン、ピロカテコール、ビスフェノールF、サリゲニン、1,3,5-トリヒドロキシベンゼン、ビスフェノールS、トリヒドロキシ-ジフェニルジメチルメタン、4,4'-ジヒドロキシビフェニル、1,5-ジヒドロキシナフタレン、カシューフェノール、2,2,5,5'-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサンなどのビスフェノール類のグリシジルエーテル、ビスフェノールの替わりにハロゲン化ビスフェノールを用いたもの、ブタンジオールのジグリシジルエーテルなどのグリシジルエーテル系エポキシ化合物、フタル酸グリシジルエステル等のグリシジルエステル系化合物、N-グリシジルアニリン等のグリシジルアミン系化合物等々のグリシジルエポキシ樹脂、エポキシ化ポリオレフィン、エポキシ化大豆油等の線状エポキシ化合物、ビニルシクロヘキセンジオキサイド、ジシクロペンタジエンジオキサイド等の環状系の非グリシジルエポキシ樹脂などが挙げられる。

40

【0083】

またその他ノボラック型エポキシ樹脂も挙げられる。ノボラック型エポキシ樹脂はエポキシ基を2個以上有し、通常ノボラック型フェノール樹脂にエピクロロヒドリンを反応させて得られるものである。また、ノボラック型フェノール樹脂はフェノール類とホルムアルデヒドとの縮合反応により得られる。原料のフェノール類としては特に制限はないがフェノール、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、ビスフェノールA、レゾルシノール、p-ターシャリーブチルフェノール、ビスフェノールF、ビスフェノールSおよびこれらの縮合物が挙げられる。

50

【 0 0 8 4 】

またその他エポキシ基を有するオレフィン共重合体も挙げられる。かかるエポキシ基を有するオレフィン共重合体（エポキシ基含有オレフィン共重合体）としては、オレフィン系（共）重合体に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共重合体が挙げられる。また、主鎖中に二重結合を有するオレフィン系重合体の二重結合部分をエポキシ化した共重合体も使用することができる。

【 0 0 8 5 】

オレフィン系（共）重合体にエポキシ基を有する単量体成分を導入するため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が挙げられる。

10

【 0 0 8 6 】

これらエポキシ基含有成分を導入する方法は特に制限なく、 α -オレフィンなどとともに共重合せしめたり、オレフィン（共）重合体にラジカル開始剤を用いてグラフト導入するなどの方法を用いることができる。

【 0 0 8 7 】

エポキシ基を含有する単量体成分の導入量はエポキシ基含有オレフィン系共重合体の原料となる単量体全体に対して 0.001 ~ 40 モル%、好ましくは 0.01 ~ 35 モル% の範囲内であるのが適当である。

【 0 0 8 8 】

本発明で特に有用なエポキシ基含有オレフィン共重合体としては、 α -オレフィンと、 α -不飽和カルボン酸のグリシジルエステルを共重合成分とするオレフィン系共重合体が好ましく挙げられる。上記 α -オレフィンとしては、エチレンが好ましく挙げられる。また、これら共重合体にはさらに、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 -不飽和カルボン酸およびそのアルキルエステル、スチレン、アクリロニトリル等を共重合することも可能である。

20

【 0 0 8 9 】

またかかるオレフィン共重合体はランダム、交互、ブロック、グラフトいずれの共重合様式でも良い。

30

【 0 0 9 0 】

α -オレフィンと、 α -不飽和カルボン酸のグリシジルエステルを共重合してなるオレフィン共重合体は、中でも、 α -オレフィン 60 ~ 99 重量%と、 α -不飽和カルボン酸のグリシジルエステル 1 ~ 40 重量%を共重合してなるオレフィン共重合体が特に好ましい。

【 0 0 9 1 】

上記 α -不飽和カルボン酸のグリシジルエステルとしては、具体的にはアクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジルおよびエタクリル酸グリシジルなどが挙げられるが、中でもメタクリル酸グリシジルが好ましく使用される。

【 0 0 9 2 】

α -オレフィンと、 α -不飽和カルボン酸のグリシジルエステルを必須共重合成分とす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/ブテン-1-g-メタクリル酸グリシジル共重合体、エチレン-グリシジルメタクリレート共重合体-g-ポリスチレン、エチレン-グリシジルメタクリレート共重合体-g-アクリロニトリル-スチレン共重合体、エチレン-グリシジルメタクリレート共重合体-g-PMMA、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。

40

【 0 0 9 3 】

50

さらにエポキシ基を有するアルコキシシランが挙げられる。かかる化合物の具体例としては、
- グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、
- グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、
- (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などが例示できる。

【0094】

アミノ基含有化合物としてはアミノ基を有するアルコキシシランが挙げられる。かかる化合物の具体例としては、
- (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、
- (2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、
- アミノプロピルトリメ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などが挙げられる。

【0095】

イソシアネート基を1個以上含む化合物としては、2,4-トリレンジイソシアネート、2,5-トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネートなどのイソシアネート化合物や
- イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、
- イソシアネートプロピルトリメトキシシラン、
- イソシアネートプロピルメチルジメトキシシラン、
- イソシアネートプロピルメチルジエトキシシラン、
- イソシアネートプロピルエチルジメトキシシラン、
- イソシアネートプロピルエチルジエトキシシラン、
- 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を例示することができる。

【0096】

中でも安定した高い靱性発現効果を得る上で、イソシアネート基を1個以上含む化合物またはエポキシ基を2個以上含む化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物であることが好ましく、さらにイソシアネート基を含有するアルコキシシランであることがより好ましい。

【0097】

本発明における(a)PPS樹脂と(b)ポリエーテルイミド樹脂および/またはポリエーテルスルホン樹脂の配合割合は、(a)と(b)の合計を100重量%として、 $(a)/(b) = 99 \sim 60$ 重量%/ $1 \sim 40$ 重量%の範囲であり、 $(a)/(b) = 97 \sim 70$ 重量%/ $2 \sim 30$ 重量%の範囲が好ましく、 $(a)/(b) = 95 \sim 80$ 重量%/ $2 \sim 20$ 重量%の範囲がより好ましい。(a)PPS樹脂が99重量%を越える範囲では靱性向上効果に乏しく、(a)PPS樹脂が60重量%未満では熔融流動性が著しく阻害されてしまうため好ましくない。

【0098】

本発明における(c)成分の配合量は、(a)ポリフェニレンスルフィド樹脂と前記(b)非晶性樹脂の合計100重量部に対し、0.05~10重量部の範囲であり、0.1~5重量部の範囲が好ましく、0.2~3重量部の範囲がより好ましい。(c)成分の配合量が0.05重量部を下回る場合、安定した高い靱性を得ることが難しく、(c)成分の配合量が10重量部を越える範囲では、熔融流動性が著しく阻害されてしまうため好ましくない。

【0099】

本発明のPPS樹脂組成物は、(a)PPS樹脂が本来有する優れた耐熱性、耐薬品性、バリア性ととも、優れた靱性を有するものである。かかる特性を発現させるためには、モルフォロジーにおいて、(a)PPS樹脂が海相(連続相あるいはマトリックス)を形成し、(b)ポリエーテルイミド樹脂および/またはポリエーテルスルホン樹脂が島相(分散相)を形成することが必要である。さらに、(b)ポリエーテルイミド樹脂および/またはポリエーテルスルホン樹脂の数平均分散粒子径が1000nm以下であることが必須であり、好ましくは700nm以下、更には500nm以下が特に好ましい。下限としては生産性の点から1nm以上であることが好ましい。(b)ポリエーテルイミド樹脂および/またはポリエーテルスルホン樹脂の数平均分散粒子径が1000nmを越える範囲であると、靱性向上効果が著しく損なわれるため好ましくない。

【0100】

10

20

30

40

50

また、本発明のPPS樹脂組成物は、リサイクル利用した際にも、安定して優れた靱性を有するものである。かかる特性を発現させるためには、一度射出成形した後に、その成形片を粉砕し、再び射出成形を行った成形片においても、(a) PPS樹脂が海相(連続相あるいはマトリックス)を形成し、(b) ポリエーテルイミド樹脂および/またはポリエーテルスルホン樹脂が島相(分散相)を形成することが好ましい。さらに、(b) ポリエーテルイミド樹脂および/またはポリエーテルスルホン樹脂の数平均分散粒子径が1000nm以下であることが望ましく、好ましくは700nm以下、更には500nm以下が特に好ましい。下限としては生産性の点から1nm以上であることが好ましい。(b) ポリエーテルイミド樹脂および/またはポリエーテルスルホン樹脂の数平均分散粒子径が1000nmを越える範囲であると、靱性向上効果が著しく損なわれるため好ましくない。

10

【0101】

なおここでいう数平均分散粒子径は、(a) PPS樹脂の融解ピーク温度+20の成形温度でASTM4号試験片を成形し、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(分解能(粒子像)0.38nm、倍率50~60万倍)にて、1万~2万倍に拡大して観察した際の任意の100個の、(b) ポリエーテルイミド樹脂および/またはポリエーテルスルホン樹脂の分散部分について、まずそれぞれの最大径と最小径を測定して平均値をその分散粒子径とし、その後それらの平均値を求めた数平均分散粒子径である。

20

【0102】

アルコキシシランを含む化合物を配合してなる樹脂組成物は、溶融加工時にアルコキシシランが加水分解してアルコールを発生することがあるが、本発明のPPS樹脂組成物は、真空下、350で30分間加熱溶融した際に発生する、炭素数が1~4の低級アルコール量が、PPS樹脂組成物の重量に対して、0.6mmol%以下であることが好ましく、より好ましくは0.4mmol%以下、更に好ましくは0.3mmol%以下、更には0.25mmol%以下であることが特に好ましい。アルコール発生量を0.6mmol%以下とすることで、フィルム、シート、管状体などを成形する際に発生する揮発成分が減少し、成形品中へのボイド形成やこれに伴うフィルム破れ、成形品膨れ等を防止する事ができ、連続的な生産性が向上する。

30

【0103】

なお、上記アルコール発生量は、130で一晩熱風乾燥したPPS樹脂組成物をガラスアンプルに真空封入し、これを管状炉で加熱することにより捕集して定量する。ガラスアンプルには、腹部が100mm×25mm、首部が255mm×12mm、肉厚が1mmのものを使用する。具体的なアルコール発生量の定量方法としては、PPS樹脂組成物3gを真空封入したガラスアンプルの腹部のみを、350の管状炉(アサヒ理化製作所製セラミックス電气管状炉ARF-30K)に挿入して30分間加熱することにより、管状炉によって加熱されていないアンプルの首部で、揮発したガスが冷却されて付着する。この首部を切り出した後、付着したガスをN-メチル-2-ピロリドン(NMP)4gに溶解して回収する。次いで、捕集ガスのNMP溶液を島津製作所製GC-14Aを用いたガスクロマトグラフ法により分離、定量することでアルコール発生量とする。

40

【0104】

アルコール発生量の少ない樹脂組成物を得るためには、ニーディング部を少なくとも2カ所有する二軸押出機を使用して、一度溶融混練した後に、さらに一回以上溶融混練する手法が好ましい方法として上げられる。また、溶融混練する際に、(a) PPS樹脂と(b) PEI樹脂および/またはPEI樹脂の合計100重量部に対して、水を0.02部以上添加する手法も好ましい方法として上げられる。この方法により、アルコキシシラン化合物の加水分解が促進されるため、得られる樹脂組成物から発生するアルコール量をさらに低減することができる。水の添加方法としては、特に限定しないが、押出機の途中からギャポンプ、プランジャーポンプなどの送液装置を使用して水をサイドフィードする手法や、一度溶融混練した後に、さらに一回以上溶融混練する際に、水を配合もしくは押出

50

機の途中からサイドフィードする手法が好ましい方法として上げられる。その他、ニーディング部を5カ所以上配して混練力を強化する手法や、混練長の長い押出機を使用する手法なども好ましく、必ずしも二回以上混練する手法や水を添加する手法には限定されない。

【0105】

(d) 無機フィラー

本発明のPPS樹脂組成物には、必須成分ではないが、本発明の効果を損なわない範囲で(d)無機フィラーを配合して使用することも可能である。かかる(d)無機フィラーの具体例としてはガラス繊維、炭素繊維、カーボンナノチューブ、カーボンナノホーン、チタン酸カリウムウイスカ、酸化亜鉛ウイスカ、炭酸カルシウムウイスカ、ワラストナイトウイスカ、硼酸アルミニウムウイスカ、アラミド繊維、アルミナ繊維、炭化珪素繊維、セラミック繊維、アスベスト繊維、石コウ繊維、金属繊維などの繊維状充填材、あるいはフラーレン、タルク、ワラストナイト、ゼオライト、セリサイト、マイカ、カオリン、クレー、パイロフィライト、シリカ、ベントナイト、アスベスト、アルミナシリケートなどの珪酸塩、酸化珪素、酸化マグネシウム、アルミナ、酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化鉄などの金属化合物、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ドロマイトなどの炭酸塩、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、ガラスビーズ、ガラスフレーク、ガラス粉、セラミックビーズ、窒化ホウ素、炭化珪素、カーボンブラックおよびシリカ、黒鉛などの非繊維状充填材が用いられ、なかでもガラス繊維、シリカ、炭酸カルシウムが好ましく、さらに炭酸カルシウムやシリカが、防食材、滑材の効果の点から特に好ましい。またこれらの(d)無機フィラーは中空であってもよく、さらに2種類以上併用することも可能である。また、これらの(d)無機フィラー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。中でも炭酸カルシウムやシリカ、カーボンブラックが、防食材、滑材、導電性付与の効果の点から好ましい。

10

20

30

40

50

【0106】

かかる無機フィラーの配合量は、(a)ポリフェニレンスルフィド樹脂と前記(b)非晶性樹脂の合計100重量部に対し、30重量部以下の範囲が選択され、10重量部未満の範囲が好ましく、1重量部未満の範囲がより好ましく、0.8重量部以下の範囲が更に好ましい。下限は特に無いが0.0001重量部以上が好ましい。無機フィラーの配合は材料の弾性率向上に有効である反面、30重量部を越えるような多量の配合は韌性の大きな低下をもたらすため、好ましくない。無機フィラーの含有量は、韌性と剛性のバランスから用途により適宜変えることが可能である。

【0107】

(e) その他の添加物

さらに、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において、ポリエーテルイミド樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂以外の樹脂を添加配合しても良い。その具体例としては、ポリアミド樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、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、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、四フッ化ポリエチレン樹脂、エチレン/ブテン共重合体などのエポキシ基を含有しないオレフィン系重合体、共重合体などが挙げられる。

【0108】

また、改質を目的として、以下のような化合物の添加が可能である。ポリアルキレンオキサイドオリゴマ系化合物、チオエーテル系化合物、エステル系化合物、有機リン系化合物などの可塑剤、有機リン化合物、ポリエーテルエーテルケトンなどの結晶核剤、モンタン酸ワックス類、ステアリン酸リチウム、ステアリン酸アルミ等の金属石鹸、エチレンジアミン・ステアリン酸・セバシン酸重縮合物、シリコーン系化合物などの離型剤、次亜リ

ン酸塩などの着色防止剤、その他、水、滑剤、紫外線防止剤、着色剤、発泡剤などの通常の添加剤を配合することができる。上記化合物は何れも組成物全体の20重量%を越えると(a)PPS樹脂本来の特性が損なわれるため好ましくなく、10重量%以下、更に好ましくは1重量%以下の添加がよい。

【0109】

混練加工方法

熔融混練は、単軸、二軸の押出機、バンバリーミキサー、ニーダー、及びミキシングロールなど通常公知の熔融混練機に供給して(a)PPS樹脂の融解ピーク温度+5~100の加工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が、(b)ポリエーテルイミド樹脂および/またはポリエーテルスルホン樹脂の分散をより細かくするには、二軸の押出機を使用し、せん断力を比較的強くすることが好ましい。具体的には、L/D(L:スクリュー長さ、D:スクリュー直径)が20以上であり、ニーディング部を2箇所以上有する二軸押出機を使用し、スクリュー回転数を100~500回転/分として、混合時の樹脂温度が(a)PPS樹脂の融解ピーク温度+10~70となるように混練する方法などを好ましく用いることができる。この際、原料の混合順序には特に制限はなく、全ての原材料を配合後上記の方法により熔融混練する方法、一部の原材料を配合後上記の方法により熔融混練し、これと更に残りの原材料を配合し熔融混練する方法、あるいは一部の原材料を配合後、二軸の押出機により熔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、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勿論可能である。

10

20

【0110】

また、前記したとおり、得られた樹脂組成物が熔融した際に発生するアルコール量を低減するのみならず、(b)ポリエーテルイミド樹脂および/またはポリエーテルスルホン樹脂の分散をより細かくするため、一度熔融混練した後に、さらに一回以上熔融混練することが、本発明のPPS樹脂組成物を製造する好ましい方法として上げられる。混練回数の上限については特に限定しないが、一度熔融混練した後に、さらに一回~三回混練することが、アルコール低減効果と韌性向上効果および経済性の面から好ましい。

【0111】

なお、(b)ポリエーテルイミド樹脂および/またはポリエーテルスルホン樹脂から選ばれる非晶樹脂の割合を高濃度とし、一度熔融混練してPPS樹脂組成物を得た後、さらに一回以上熔融混練する際に、(a)ポリフェニレンスルフィド樹脂を配合して、前記(b)非晶樹脂を所望の割合に希釈することも可能である。この場合、(a)ポリフェニレンスルフィド樹脂で希釈せず、さらに一回以上混練して、同一組成のPPS樹脂組成物を得る場合に比較して、混練量が少なく済むため経済性の面から好ましい。また、さらに一回以上熔融混練する際に、異なる熔融粘度を有する(a)ポリフェニレンスルフィド樹脂を配合することにより、最終的に生成するPPS樹脂組成物の流動性を自由に制御することも可能である。

30

【0112】

また、熔融混練する際に、(a)PPS樹脂と(b)ポリエーテルイミド樹脂および/またはポリエーテルスルホン樹脂の合計100重量部に対して、水を0.02部以上添加することが、さらに好ましい製造方法として上げられる。水を0.02部以上添加した場合、前記したとおり、得られた樹脂組成物を熔融した際に発生するアルコール量が低減するのみならず、本発明のPPS樹脂組成物中に含まれるオリゴマーや副生成物に由来する不純物が除去されやすくなり、フィルム、シート、管状体を初めとする様々な加工体への熔融成形性が向上する。

40

【0113】

水の添加量については、0.02部以上が好ましく、より好ましくは0.5部以上、さらには1.0部以上が好ましい。水の添加量の上限については、特に限定しないが、混練性や水蒸気による押出機内の圧力上昇の点から、5部未満が好ましい。

50

【0114】

水を添加する時期としては、特に限定しないが、(c)エポキシ基、アミノ基およびイソシアネート基から選ばれる少なくとも一種の基を有する化合物が、(a)ポリフェニレンスルフィド樹脂や(b)非晶性樹脂と反応した後が好ましく、一度溶融混練した後に、さらに一回以上溶融混練する際に添加することが特に好ましい。水の添加方法としては、特に限定しないが、押出機の途中からギヤポンプ、プランジャーポンプなどの送液装置を使用して水をサイドフィードする手法や、一度溶融混練した後に、さらに一回以上溶融混練する際に、水を配合もしくは押出機の途中からサイドフィードする手法が好ましい方法として上げられる。

【0115】

また、本発明のポリフェニレンスルフィド樹脂組成物は、韌性に優れた樹脂組成物であり、その目安として、ASTM 4号ダンベル成形品の引張伸び(テンシロンUTA2.5T引張試験機を用いてチャック間距離64mm、引張速度10mm/minで測定)が、80%以上であることが望ましく、100%以上がより好ましい。

【0116】

本発明のPPS樹脂組成物は、韌性に極めて優れ、加熱溶融時のガス発生量が少なく加工性に優れることから射出成形体用途、フィルム、シート、繊維などの押出成形用途に特に有用である。また本発明のPPS樹脂組成物は、韌性・自動車燃料等のバリア性にも優れることから、押出成形用途では管状体にも有効であり、特に内部を自動車燃料が流れる管状体用途に好適に用いられる。かかる管状体はその外側を組成の異なるPPS樹脂等で補強された多層管状体としても適用し得る。また該特徴を活かして、一般機器、自動車用のパイプ、チューブ、ケース等の構造体、電気電子用の金属インサート成形物品、モーター電気絶縁フィルム、スピーカー振動板、フィルムコンデンサーの蒸着膜などにも適している。

【0117】

本発明のPPS樹脂組成物を溶融加工してフィルムを製造する方法の一例としては、下記の通りであるが、勿論これに限定されるものではない。即ち、PPS樹脂組成物ペレットを、180で3時間以上真空乾燥した後、押出機に投入して溶融させる。次いで、これをフィルター内に通過させた後、Tダイの口金を用いてシート状に吐出する。このシート状物を冷却ドラム上に密着させて冷却固化し、実質的に無配向状態の未延伸フィルムを得る。

【0118】

次にこの未延伸フィルムを二軸延伸し、二軸配向させる。延伸方法としては、逐次二軸延伸法、同時二軸延伸法、またはそれを組み合わせた方法を用いることが出来る。

【0119】

次にこの二軸延伸フィルムを緊張下または幅方向に弛緩しながら熱固定した後、フィルムを室温まで、必要ならば弛緩処理をしながらフィルムを冷やして巻き取り、フィルム厚み1 μ m~150 μ mの二軸配向フィルムを得る。

【0120】

本発明のPPS樹脂組成物を加工して多層管状体を製造する方法の一例としては、下記の通りであるが、勿論これに限定されるものではない。即ち、押出機より押し出された溶融樹脂を一つのチューブ用ダイスに導入し、押出して多層管状体を得る共押出成形法などが上げられる。

【実施例】

【0121】

以下に実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。

【0122】

以下の実施例において、材料特性については下記の方法により行った。

【0123】

[射出成形(1回目)]

10

20

30

40

50

住友 - ネスタール射出成形機 S G 7 5 を用い、樹脂温度 3 1 0 、金型温度 1 5 0 で A S T M 4 号ダンベル片を成形した。

【 0 1 2 4 】

[射出成形 (2 回目)]

一度射出成形した A S T M 4 号ダンベル片を、粉砕器を用いて約 1 ~ 5 mm 四方の大きさに粉砕した。これを原料として、住友 - ネスタール射出成形機 S G 7 5 を用い、樹脂温度 3 1 0 、金型温度 1 5 0 で A S T M 4 号ダンベル片を成形した。

【 0 1 2 5 】

[引張試験]

測定にはテンシロン U T A 2 . 5 T 引張試験機を用い、チャック間距離 6 4 mm、引張速度 1 0 mm / m i n で測定を行った。なお、試験片としては、射出成形 1 回目の成形片を用いた。

10

【 0 1 2 6 】

[モルホロジーの観察]

A S T M 4 号ダンベル試験片の中央部を樹脂の流れ方向に対して直角方向に切断し、その断面の中心部から、- 2 0 で 0 . 1 μ m 以下の薄片を切削し、日立製作所製 H - 7 1 0 0 型透過型電子顕微鏡 (分解能 (粒子像) 0 . 3 8 n m、倍率 5 0 ~ 6 0 万倍) にて、1 万 ~ 2 万倍に拡大してポリエーテルイミド樹脂および / またはポリエーテルスルホン樹脂の分散粒径を測定した。

【 0 1 2 7 】

[アルコール発生量]

腹部が 1 0 0 mm x 2 5 mm、首部が 2 5 5 mm x 1 2 mm、肉厚が 1 mm のガラスアンプルに、1 3 0 で一晩熱風乾燥した P P S 樹脂組成物ペレット 3 g を計り入れてから真空封入した。このガラスアンプルの腹部のみを、アサヒ理化製作所製のセラミック電気管状炉 A R F - 3 0 K に挿入して 3 5 0 で 3 0 分間加熱した。アンプルを取り出した後、管状炉によって加熱されておらず、揮発ガスの付着したアンプルの首部をヤスリで切り出した。次いで付着ガスを 4 g の N M P に溶解して回収した後、島津製作所製 G C - 1 4 A を用いたガスクロマトグラフ法により、アルコール量を見積もった。

20

【 0 1 2 8 】

[製膜性の評価]

製膜時に口金付近で観察されるガス発生量およびガス付着量と、それに起因するフィルム破れの発生状況から、以下の基準に従い判定した。

30

A : 2 4 時間製膜後においても、口金付近におけるガス発生、ガス付着はほとんど認められず、フィルム破れが起こらない。

B : 2 4 時間製膜後において、口金付近におけるガス発生、ガス付着が若干認められるものの、フィルム破れが起こらない。

C : 数時間の製膜で口金付近におけるガス発生、ガス付着が多量に認められ、フィルム破れが頻発し、製膜続行のための口金清掃が必要となる。

【 0 1 2 9 】

[参考例 1] (a) P P S 樹脂の重合 (P P S - 1)

攪拌機付きの 7 0 リットルオートクレーブに、4 7 . 5 % 水酸化ナトリウム 8 2 6 7 . 3 7 g (7 0 . 0 0 モル)、9 6 % 水酸化ナトリウム 2 9 5 7 . 2 1 g (7 0 . 9 7 モル)、N - メチル - 2 - ピロリドン (N M P) 1 1 4 3 4 . 5 0 g (1 1 5 . 5 0 モル)、酢酸ナトリウム 2 5 8 3 . 0 0 g (3 1 . 5 0 モル)、及びイオン交換水 1 0 5 0 0 g を仕込み、常圧で窒素を通じながら 2 4 5 まで約 3 時間かけて徐々に加熱し、水 1 4 7 8 0 . 1 g および N M P 2 8 0 g を留出した後、反応容器を 1 6 0 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、N M P の加水分解に消費された水分を含めて 1 . 0 6 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 . 0 2 モルであった。

40

【 0 1 3 0 】

50

次に、p - ジクロロベンゼン 10235.46 g (69.63 モル)、NMP 9009.00 g (91.00 モル) を加え、反応容器を窒素ガス下に密封し、240 rpm で攪拌しながら、0.6 / 分の速度で 238 まで昇温した。238 で 95 分反応を行った後、0.8 / 分の速度で 270 まで昇温した。270 で 100 分反応を行った後、1260 g (70 モル) の水を 15 分かけて圧入しながら 250 まで 1.3 / 分の速度で冷却した。その後 200 まで 1.0 / 分の速度で冷却してから、室温近傍まで急冷した。

【0131】

内容物を取り出し、26300 g の NMP で希釈後、溶剤と固形物をふるい (80 mesh) で濾別し、得られた粒子を 31900 g の NMP で洗浄、濾別した。これを、56000 g のイオン交換水で数回洗浄、濾別した後、0.05 重量% 酢酸水溶液 70000 g で洗浄、濾別した。70000 g のイオン交換水で洗浄、濾別した後、得られた含水 PPS 粒子を 80 で熱風乾燥し、120 で減圧乾燥した。得られた PPS は、熔融粘度が 200 Pa · s (310、剪断速度 1000 / s) であった。

10

【0132】

[参考例 2] (a) PPS 樹脂の重合 (PPS - 2)

攪拌機付きの 70 リットルオートクレーブに、47.5% 水酸化ナトリウム 8267.37 g (70.00 モル)、96% 水酸化ナトリウム 2957.21 g (70.97 モル)、N - メチル - 2 - ピロリドン (NMP) 11434.50 g (115.50 モル)、酢酸ナトリウム 861.00 g (10.5 モル)、及びイオン交換水 10500 g 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 14780.1 g および NMP 280 g を留出した後、反応容器を 160 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。

20

【0133】

次に、p - ジクロロベンゼン 10235.46 g (69.63 モル)、NMP 9009.00 g (91.00 モル) を加え、反応容器を窒素ガス下に密封し、240 rpm で攪拌しながら、0.6 / 分の速度で 238 まで昇温した。238 で 95 分反応を行った後、0.8 / 分の速度で 270 まで昇温した。270 で 100 分反応を行った後、1260 g (70 モル) の水を 15 分かけて圧入しながら 250 まで 1.3 / 分の速度で冷却した。その後 200 まで 1.0 / 分の速度で冷却してから、室温近傍まで急冷した。

30

【0134】

内容物を取り出し、26300 g の NMP で希釈後、溶剤と固形物をふるい (80 mesh) で濾別し、得られた粒子を 31900 g の NMP で洗浄、濾別した。これを、56000 g のイオン交換水で数回洗浄、濾別した後、0.05 重量% 酢酸水溶液 70000 g で洗浄、濾別した。70000 g のイオン交換水で洗浄、濾別した後、得られた含水 PPS 粒子を 80 で熱風乾燥し、120 で減圧乾燥した。得られた (a) PPS 樹脂は、熔融粘度が 60 Pa · s (310、剪断速度 1000 / s) であった。

40

【0135】

[参考例 3] (a) PPS 樹脂の重合 (PPS - 3)

攪拌機付きの 70 リットルオートクレーブに、47.5% 水酸化ナトリウム 8267.37 g (70.00 モル)、96% 水酸化ナトリウム 2957.21 g (70.97 モル)、N - メチル - 2 - ピロリドン (NMP) 11434.50 g (115.50 モル)、酢酸ナトリウム 1639.99 g (20.0 モル)、及びイオン交換水 10500 g 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 14780.1 g および NMP 280 g を留出した後、反応容器を 160 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

50

モル当たり 0.02 モルであった。

【0136】

次に、p-ジクロロベンゼン 10235.46 g (69.63 モル)、NMP 9009.00 g (91.00 モル) を加え、反応容器を窒素ガス下に密封し、240 rpm で攪拌しながら、0.6 / 分の速度で 238 まで昇温した。238 で 95 分反応を行った後、0.8 / 分の速度で 270 まで昇温した。270 で 100 分反応を行った後、1260 g (70 モル) の水を 15 分かけて圧入しながら 250 まで 1.3 / 分の速度で冷却した。その後 200 まで 1.0 / 分の速度で冷却してから、室温近傍まで急冷した。

【0137】

内容物を取り出し、26300 g の NMP で希釈後、溶剤と固形物をふるい (80 mesh) で濾別し、得られた粒子を 31900 g の NMP で洗浄、濾別した。これを、56000 g のイオン交換水で数回洗浄、濾別した後、0.05 重量% 酢酸水溶液 70000 g で洗浄、濾別した。70000 g のイオン交換水で洗浄、濾別した後、得られた含水 PPS 粒子を 80 で熱風乾燥し、120 で減圧乾燥した。得られた (a) PPS 樹脂は、溶融粘度が 130 Pa·s (310、剪断速度 1000 / s) であった。

【0138】

[参考例 4]

ポリエーテルイミド (PEI) : “ウルテム” 1010 GE 社製

ポリエーテルスルホン (PES) : “スミカエクセル” 3600G 住友化学工業社製

【0139】

[実施例 1 ~ 12]

表 1 または表 2 に示す各成分をそれぞれ表 1 または表 2 に示す割合でドライブレンドした後、真空バントを具備した日本製鋼所社製 TEX30 型二軸押出機 (L/D = 45.5、ニーディング部 5 箇所) を用い、スクリュウ回転数 300 rpm にて、ダイス出樹脂温度が 330 となるようにシリンダー温度を設定して溶融混練し、ストランドカッターによりペレット化した。130 で一晚乾燥したペレットを射出成形に供し、各成形片の引張破断伸び、島成分の分散径を測定した。また、130 で一晚乾燥したペレットを用いアルコール発生量を測定した。

【0140】

さらに、180、1 mmHg の減圧条件下、3 時間乾燥したペレットをエクストルーダーに供給し、310 で溶融させ、金属繊維を用いた 95% カット孔径 10 μm フィルタで濾過した後、吐出量 50 Kg / hr で T ダイ型口金より吐出させた。押し出した溶融シートは、正電印加法により表面を 25 に保った金属ドラム上で冷却密着固化させて、無配向ポリフェニレンスルフィド樹脂組成物シートを得た。次いで、この未延伸シートを加熱された複数のロール群からなる縦延伸機を用い、ロールの周速差を利用して、103 の温度で縦方向に 3.5 倍の倍率で延伸した。その後、このフィルムの両端部をクリップで保持して、テンターに導き、延伸温度 105、延伸倍率 3.5 倍でフィルムの幅方向に延伸を行い、温度 260 で 2 秒間の熱処理を行って、厚さ 25 μm の二軸配向ポリフェニレンスルフィド樹脂組成物フィルムを得た。結果は表 1、2 に示すとおりであった。

【0141】

[実施例 13]

表 2 の実施例 13 に示す各成分を、表 2 の実施例 13 に示す割合でドライブレンドした後、真空バントを具備した日本製鋼所社製 TEX30 型 2 軸押出機 (L/D = 45.5、ニーディング部 5 箇所) を用い、スクリュウ回転数 300 rpm にて、ダイス出樹脂温度が 330 となるようにシリンダー温度を設定して溶融混練し、ストランドカッターによりペレット化した。次いで、このペレットについて、実施例 2 と同様にして成形片の引張破断伸び、島成分の分散径、ペレットのアルコール発生量測定を実施した。結果は表 2 に示すとおりであった。

10

20

30

40

50

【 0 1 4 2 】

[実施例 1 4]

表 2 の実施例 1 4 に示す各成分を、表 2 の実施例 1 4 に示す割合でドライブレンドした物を原料とし、用いた二軸押出機のニーディング部を 3 カ所とした以外は、実施例 2 と同様にして熔融混練し、成形片の引張破断伸び、島成分の分散径、ペレットのアルコール発生量測定を実施すると共に、製膜評価を行った。結果は表 2 に示すとおりであった。

【 0 1 4 3 】

[実施例 1 5]

表 2 の実施例 1 5 に示す各成分を、表 2 の実施例 1 5 に示す割合でドライブレンドした後、真空ベントを具備した日本製鋼所社製 T E X 3 0 型 2 軸押出機 (L / D = 4 5 . 5 、ニーディング部 3 箇所) を用い、スクリュウ回転数 3 0 0 r p m にて、ダイス出樹脂温度が 3 3 0 となるようにシリンダー温度を設定して熔融混練し、ストランドカッターによりペレット化した。次いで、このペレットを、再び上記した同様の条件で熔融混練し、ストランドカッターによりペレット化した。それ以外は、実施例 2 と同様にして成形片の引張破断伸び、島成分の分散径、ペレットのアルコール発生量測定を実施すると共に、製膜評価を行った。結果は表 2 に示すとおりであった。

10

【 0 1 4 4 】

[実施例 1 6]

表 2 の実施例 1 5 に示す各成分を、表 2 の実施例 1 5 に示す割合でドライブレンドした後、真空ベントを具備した日本製鋼所社製 T E X 3 0 型 2 軸押出機 (L / D = 4 5 . 5 、ニーディング部 3 箇所) を用い、スクリュウ回転数 3 0 0 r p m にて、ダイス出樹脂温度が 3 3 0 となるようにシリンダー温度を設定して熔融混練し、ストランドカッターによりペレット化した。次いでこのペレットに、表 2 の実施例 1 6 に示す各成分が、表 2 の実施例 1 6 に示す割合になるように水をブレンドした後、上記した同様の条件で熔融混練して、ストランドカッターによりペレット化した。それ以外は、実施例 2 と同様にして成形片の引張破断伸び、島成分の分散径、ペレットのアルコール発生量測定を実施すると共に、製膜評価を行った。結果は表 2 に示すとおりであった。

20

【 0 1 4 5 】

[実施例 1 7]

表 1 の実施例 9 に示す各成分を、表 1 の実施例 9 に示す割合でドライブレンドした後、真空ベントを具備した日本製鋼所社製 T E X 3 0 型 2 軸押出機 (L / D = 4 5 . 5 、ニーディング部 3 箇所) を用い、スクリュウ回転数 3 0 0 r p m にて、ダイス出樹脂温度が 3 3 0 となるようにシリンダー温度を設定して熔融混練し、ストランドカッターによりペレット化した。次いでこのペレットに、表 2 の実施例 1 7 に示す各成分が、表 2 の実施例 1 7 に示す割合になるように P P S - 1 および水をブレンドした後、上記した同様の条件で熔融混練して、ストランドカッターによりペレット化した。それ以外は、実施例 2 と同様にして成形片の引張破断伸び、島成分の分散径、ペレットのアルコール発生量測定を実施すると共に、製膜評価を行った。結果は表 2 に示すとおりであった。

30

【 0 1 4 6 】

[比較例 1]

表 1 に示すように (b) P E I 、 P E S 、 (c) イソシアネート基、エポキシ基、アミノ基を含有する化合物を配合しない以外は、実施例 1 と同様に、真空ベントを具備した日本製鋼所社製 T E X 3 0 型 2 軸押出機 (L / D = 4 5 . 5 、ニーディング部 5 箇所) を用い、スクリュウ回転数 3 0 0 r p m にて、ダイス出樹脂温度が 3 3 0 となるようにシリンダー温度を設定して熔融混練し、ストランドカッターによりペレット化した。130 で一晚乾燥したペレットを射出成形に供し、成形片の引張破断伸びを測定するとともに、製膜評価を実施した。結果は表 1 に示すとおり、実施例 2 に比べ引張伸びが著しく低い結果であった。

40

【 0 1 4 7 】

[比較例 2]

50

表 1 に示すように (c) イソシアネート基、エポキシ基、アミノ基を含有する化合物を配合しない以外は、実施例 1 と同様に、真空ベントを具備した日本製鋼所社製 T E X 3 0 型 2 軸押出機 (L / D = 4 5 . 5 、ニーディング部 5 箇所) を用い、スクリュウ回転数 3 0 0 r p m にて、ダイス出樹脂温度が 3 3 0 となるようにシリンダー温度を設定して熔融混練し、ストランドカッターによりペレット化した。1 3 0 で 1 晩乾燥したペレットを射出成形に供し、成形片の引張破断伸び、島成分の分散径を測定すると共に、製膜評価を実施した。結果は表 1 に示すとおり、実施例 1 ~ 2 、 5 ~ 7 に比べ引張伸びが著しく低かった。また、射出成形 1 回目における島成分の分散径が大きく、射出成形 2 回目における分散径はさらに大きくなった。

【 0 1 4 8 】

[比較例 3]

熔融混練を、真空ベントを具備した田辺プラスチック機械 (株) 社製、4 0 m m 単軸押出機を用い、設定温度 3 0 0 、スクリュウ回転数 8 0 r p m で行った以外は実施例 2 と同様な評価を行った。結果は表 1 に示すとおりであった。実施例 2 に比べ引張伸びが低く、島成分の分散径が大きかった。また、アルコール発生量が実施例 2 に比較して多く、製膜時にフィルム破れが頻発した。

【 0 1 4 9 】

[比較例 4 、 5]

表 1 に示すように (c) 相溶化剤を配合しない以外は、実施例 1 0 、 1 1 と同様に、真空ベントを具備した日本製鋼所社製 T E X 3 0 型 2 軸押出機 (L / D = 4 5 . 5 、ニーディング部 5 箇所) を用い、スクリュウ回転数 3 0 0 r p m にて、ダイス出樹脂温度が 3 3 0 となるようにシリンダー温度を設定して熔融混練し、ストランドカッターによりペレット化した。1 3 0 で 1 晩乾燥したペレットを射出成形に供し、成形片の引張破断伸び、島成分の分散径を測定した。また、1 3 0 で一晩乾燥したペレットを用いアルコール発生量の測定を実施すると共に、製膜評価を行った。結果は表 2 に示すとおり、実施例 1 0 、 1 1 に比べ引張伸びが低かった。また、射出成形 1 回目における島成分の分散径が大きく、射出成形 2 回目における分散径はさらに大きくなった。

【 0 1 5 0 】

10

20

【表 1】

	比較例1		比較例2		比較例3		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	
	PPS-1	PPS-1	PPS-1	PPS-1	PPS-1	PPS-1	PPS-1	PPS-1	PPS-1	PPS-1	PPS-2	PPS-3	PPS-1	PPS-1	PPS-1	PPS-1	PPS-1	PPS-1	PPS-1	PPS-1	PPS-1	PPS-1	PPS-1	PPS-1
PPS種																								
PPS量	100	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95	70
PEI、PES種	—	PEI	PEI	PEI	PEI	PEI	PEI	PEI	PEI	PEI	PEI	PEI	PEI	PEI	PEI	PEI	PEI	PEI	PEI	PEI	PEI	PEI	PEI	PEI
PEI、PES量	—	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	30
相溶化剤種	—	—	—	—	—	—	C-1	C-2	C-2	C-2	C-2	C-2	C-2	C-3	C-4	C-4	C-4	C-4	C-5	C-5	C-2	C-2	C-2	C-2
相溶化剤量	—	—	—	—	—	—	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	1.5
無機ファイラ一種	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
無機ファイラ量	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
押出機	2軸	2軸	2軸	2軸	単軸	2軸	2軸	2軸	2軸	2軸	2軸	2軸	2軸	2軸	2軸	2軸	2軸	2軸	2軸	2軸	2軸	2軸	2軸	2軸
L/D***)	45.5	45.5	45.5	33	45.5	45.5	45.5	45.5	45.5	45.5	45.5	45.5	45.5	45.5	45.5	45.5	45.5	45.5	45.5	45.5	45.5	45.5	45.5	45.5
ニーディング箇所	5	5	5	0	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
引張破断伸び	30	25	25	60	25	60	140	140	150	150	120	130	130	125	120	120	120	120	80	80	160	160	110	110
PEI、PES分散径(射出成形1回目)	nm	—	2500	1200	—	2500	500	500	200	200	400	300	300	450	500	500	500	500	800	800	180	180	300	300
PEI、PES分散径(射出成形2回目)	nm	—	3400	1300	—	3400	550	550	200	200	400	300	300	450	500	500	500	500	900	900	180	180	300	300
混練回数	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
水配分量	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
アルコール発生量	—	—	—	0.98	—	—	—	—	0.35	0.35	0.37	0.35	0.35	—	—	—	—	—	0.43	0.43	0.36	0.36	0.55	0.55
フィルム製膜性	B	B	B	C	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B

*) PPS+(PEI、PES)を100重量部としての配合量
 **) PPS樹脂組成物1g当たりのアルコール発生量mmol%
 ***) 押出機のスクリュウ長さ:Lとスクリュウ直径:Dの比

C-1: 2, 6-トリレンジイソシアネート(日本ポリウレタン工業社製 コロネットT-65)
 C-2: 3-イソシアネートプロピルトリエトキシラン(信越シリコン社製 KBE9007)
 C-3: ノボラックフェノールエポキシ(住友化学工業(株)社製 ESCN-220HH)
 C-4: 2-(3, 4-エポキシジクロヘキシル)エチルトリメチレンジアミン(信越シリコン社製 KBM303)
 C-5: γ-アミノプロピルトリエトキシラン(信越シリコン社製 KBE903)
 D-1: 炭酸カルシウム(金平鉱業社製 KSS-1000)

【表 2】

	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	比較例4	比較例5	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17
PPS種	PPS-1	PPS-1	PPS-1	PPS-1	PPS-1	PPS-1	PPS-1	PPS-1	PPS-1	PPS-1
PPS量	90	95	95	95	95	95	90	90	90	90
PEI、PES種	PEI	PEI	PEI	PEI	PEI	PEI	PEI	PEI	PEI	PEI
PEI、PES量	10	5	5	5	5	5	10	10	10	10
相溶化剤種	C-2	C-2	C-2	C-2	-	-	C-2	C-2	C-2	C-2
相溶化剤量	1	0.5	0.5	0.5	-	-	0.5	0.5	0.5	0.5
無機ファイラ種	-	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	-	-	-	-
無機ファイラ量	-	0.5	8	40	0.5	8	-	-	-	-
押出機	2軸	2軸	2軸	2軸	2軸	2軸	2軸	2軸	2軸	2軸
L/D***)	45.5	45.5	45.5	45.5	45.5	45.5	45.5	45.5	45.5	45.5
ニーディング箇所	5	5	5	5	5	5	3	3	3	3
引張破断伸び	165	145	100	15	75	35	135	160	170	165
PEI、PES分散径(射出成形1回目)	150	210	195	195	1100	1300	250	135	120	125
PEI、PES分散径(射出成形2回目)	150	210	195	195	2200	2300	250	135	120	125
混練回数	1	1	1	1	1	1	1	2	2	2
水配合量	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
アルコールガス発生量	0.44	0.38	0.35	0.29	-	-	0.65	0.26	0.15	0.16
フィルム製膜性	B	B	B	-	B	B	C	A	A	A

*)PPS+(PEI、PES)を100重量部としての配合量

**)PPS樹脂組成物1g当たりのアルコール発生量mmol%

***)押出機のスクリュウ長さ:Lとスクリュウ直径:Dの比

C-1:2,6-トリレンジイソシアネート(日本ポリウレタン工業社製 コロネートT-65)
 C-2:3-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン(信越シリコーン社製 KBE9007)
 C-3:ノボラックフェノールエポキシ(住友化学工業(株)社製 ESCN-220HH)
 C-4:2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメチシラン(信越シリコーン社製 KBM303)
 C-5:γ-アミノプロピルトリエトキシシラン(信越シリコーン社製 KBE903)
 D-1:炭酸カルシウム(金平鉱業社製 KSS-1000)

[実施例 18]

実施例 10 の組成物を 65 mm の単軸押出機に供給し、吐出された樹脂をアダプターによって集めてチューブ状に成形するダイスから押し出し、次いでチューブを冷却し寸法制御するサイジングダイを通し、引き取り機から引取速度 50 cm / 分でチューブを引き取り、外径 8 mm、内径 6 mm の韌性に富んだチューブを得た。

【産業上の利用可能性】

【0153】

本発明の PPS 樹脂組成物は、韌性に極めて優れ、加熱溶融時のガス発生量が少なく加工性に優れることから射出成形体用途、フィルム、シート、繊維などの押出成形用途に特に有用である。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2007/055055
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C08L81/02(2006.01)i, B29B7/46(2006.01)i, C08J5/18(2006.01)i, C08K3/00(2006.01)i, C08K5/1515(2006.01)i, C08K5/17(2006.01)i, C08K5/29(2006.01)i, C08L79/08(2006.01)i, B29K81/00(2006.01)n 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) C08L81/02, B29B7/46, C08J5/18, C08K3/00, C08K5/1515, C08K5/17, C08K5/29, C08L79/08, B29K81/00 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 1996-2007 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2007 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2007 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.
P, X P, A	JP 2007-002221 A (Toray Industries, Inc.), 11 January, 2007 (11.01.07), Claims; Par. Nos. [0016] to [0032], [0037] to [0045], [0058] to [0059], [0064], [0098] to [0122] (particularly, examples 12 to 13, 15) (Family: none)	1-9, 12, 15-16 10-11, 13-14
P, X P, A	JP 2006-321977 A (Toray Industries, Inc.), 30 November, 2006 (30.11.06), Claims; Par. Nos. [0013] to [0030], [0035] to [0063], [0094] to [0130] (particularly, examples 9, 10, 12) (Family: none)	1-9, 12, 15-16 10-11, 13-14
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 08 June, 2007 (08.06.07)		Date of mailing of the international search report 19 June, 2007 (19.06.07)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/055055

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2006-008846 A (Toray Industries, Inc.), 12 January, 2006 (12.01.06), Claims (Family: none)	1-16
A	JP 2001-261959 A (Toray Industries, Inc.), 26 September, 2001 (26.09.01), Claims; Par. Nos. [0040] to [0061] (Family: none)	1-16

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 0 7 / 0 5 5 0 5 5	
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, B29B7/46(2006.01)i, C08J5/18(2006.01)i, C08K3/00(2006.01)i, C08K5/1515(2006.01)i, C08K5/17(2006.01)i, C08K5/29(2006.01)i, C08L79/08(2006.01)i, B29K81/00(2006.01)n			
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. C08L81/02, B29B7/46, C08J5/18, C08K3/00, C08K5/1515, C08K5/17, C08K5/29, C08L79/08, B29K81/00			
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 1971-2007年 日本国実用新案登録公報 1996-2007年 日本国登録実用新案公報 1994-2007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 請求の範囲の番号	
P, X P, A	JP 2007-002221 A (東レ株式会社) 2007.01.11, 特許請求の範囲, 段落 [0016] - [0032], [0037] - [0045], [0058] - [0059], [0064], [0098] - [0122] (特に実施例 12-13 及び 15) (ファミリーなし)	1-9, 12, 15-16 10-11, 13-14	
P, X P, A	JP 2006-321977 A (東レ株式会社) 2006.11.30, 特許請求の範囲, 段落 [0013] - [0030], [0035] - [0063], [0094] - [0130] (特に実施例 9, 10, 12) (ファミリーなし)	1-9, 12, 15-16 10-11, 13-14	
☞ 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 08.06.2007		国際調査報告の発送日 19.06.2007	
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) 佐々木 秀次	4 J 8930
		電話番号 03-3581-1101 内線	3457

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2007/055055
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 請求の範囲の番号
A	JP 2006-008846 A (東レ株式会社)2006.01.12, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-16
A	JP 2001-261959 A (東レ株式会社)2001.09.26, 特許請求の範囲, 段落 [0040] - [0061] (ファミリーなし)	1-16

フロントページの続き

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

Fターム(参考) 4J002 CD063 CM042 CN011 CN032 DA017 DE237 DJ017 DJ047 DJ057 DL007
ER006 EX066 EX076 FA047 FD017 FD203 FD206 GM00 GN00 GQ00

(注) この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。