世界知的所有権機関

国 際 事 務 局

PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類6 **C08L 25/06, 77/00, C08K 3/00, 3/16, 3/30, 3/32, 5/09, 5/11, 5/13, 5/20, 5/24, 5/3492, 5/36, 7/00**	**A1**	(11) 国際公開番号 **WO96/37552** (43) 国際公開日 **1996年11月28日(28.11.96)**

(21) 国際出願番号 PCT/JP96/01329
(22) 国際出願日 1996年5月20日(20.05.96)

(30) 優先権データ
特願平7/127724 1995年5月26日(26.05.95) JP

(71) 出願人（米国を除くすべての指定国について）
出光石油化学株式会社
(IDEMITSU PETROCHEMICAL CO., LTD.)[JP/JP]
〒108 東京都港区芝五丁目6番1号 Tokyo, (JP)
(72) 発明者；および
(75) 発明者／出願人（米国についてのみ）
増山明年(MASUYAMA, Akitoshi)[JP/JP]
福井宏樹(FUKUI, Hiroki)[JP/JP]
岡田明彦(OKADA, Akihiko)[JP/JP]
〒299-01 千葉県市原市姉崎海岸1番地1
出光石油化学株式会社内 Chiba, (JP)
(74) 代理人
弁理士 大谷 保(OHTANI, Tamotsu)
〒105 東京都港区虎ノ門5丁目3番2号
神谷町アネックス4階 Tokyo, (JP)

(81) 指定国
US, 欧州特許(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

添付公開書類 国際調査報告書

(54) **Title** : POLYSTYRENE RESIN COMPOSITION AND MOLDED ARTICLES THEREOF

(54) 発明の名称 ポリスチレン系樹脂組成物及びその成形品

(57) Abstract

A polystyrene resin composition comprising: (A) a styrene polymer composition composed of (a) 1 to 99 wt.% of a higly syndiotactic polystyrene resin, (b) 1 to 99 wt.% of a polyamide resin, (c) 0.1 to 10 wt.% of a compatibilizer being compatible with the component (a) and having a polar group reactive with the component (b), and (d) 0 to 50 wt.% of a rubbery elastomer and/or a modification thereof, which contains (B) a copper compound and an iodine compound in specific amounts and, if necessary, (C) a phenolic compound, (D) N,N'-hexamethylenebis(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyhydrocinnamamide), (E) a thiodipropionate ester compound, (F) a copper inhibitor and/or (G) an inorganic filler each in a specific amount; and molded articles of the resin composition. The resin composition is so excellent in thermal aging resistance as to be reduced in the changes of physical properties and colors even after exposure to high temperature for long time, and is excellent in tenacity, rigidity, heat resistance, water resistance and so on, thus being suitably usable as the base material of various industrial materials.

（５７）要約

本発明は、（Ａ）（ａ）高度のシンジオタクチック構造を有するポリスチレン系樹脂１～９９重量％、（ｂ）ポリアミド樹脂１～９９重量％、（ｃ）（ａ）成分との相溶性を有し、かつ（ｂ）成分と反応可能な極性基を有する相溶化剤0.１～１０重量％、（ｄ）ゴム状弾性体及び／又はその変性体０～５０重量％からなるスチレン系重合体組成物であって、（Ｂ）銅化合物とヨウ素化合物とを特定量含有し、さらに必要に応じて、（Ｃ）フェノール系化合物、（Ｄ）Ｎ，Ｎ'-ヘキサメチレンビス（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシ－ヒドロシンナマミド、（Ｅ）チオジプロピオン酸エステル系化合物、（Ｆ）銅害防止剤又は（Ｇ）無機フィラーを特定量含有するポリスチレン系樹脂組成物、並びに、該ポリスチレン系樹脂組成物からなる成形品である。

本発明によれば、高温下に長時間晒されても、物性，色調変化等が少なく耐熱老化性に優れ、さらに靭性，剛性，耐熱性及び耐水性等にも優れ、各種産業用資材等の素材として好適に用いられるポリスチレン系樹脂組成物を提供することができる。

情報としての用途のみ
ＰＣＴに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にＰＣＴ加盟国を同定するために使用されるコード

AL	アルバニア	DE	ドイツ	LI	リヒテンシュタイン	PL	ポーランド
AM	アルメニア	DK	デンマーク	LK	スリランカ	PT	ポルトガル
AT	オーストリア	EE	エストニア	LR	リベリア	RO	ルーマニア
AU	オーストラリア	ES	スペイン	LS	レソト	RU	ロシア連邦
AZ	アゼルバイジャン	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SD	スーダン
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SE	スウェーデン
BB	バルバドス	GA	ガボン	LV	ラトヴィア	SG	シンガポール
BE	ベルギー	GB	イギリス	MC	モナコ	SI	スロヴェニア
BF	ブルギナ・ファソ	GE	グルジア	MD	モルドヴァ共和国	SK	スロヴァキア
BG	ブルガリア	GN	ギニア	MG	マダガスカル	SL	シエラレオネ
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	SN	セネガル
BR	ブラジル	HU	ハンガリー	ML	マリ	SZ	スワジランド
BY	ベラルーシ	IE	アイルランド	MN	モンゴル	TD	チャード
CA	カナダ	IS	アイスランド	MR	モーリタニア	TG	トーゴ
CF	中央アフリカ共和国	IT	イタリア	MW	マラウイ	TJ	タジキスタン
CG	コンゴ	JP	日本	MX	メキシコ	TM	トルクメニスタン
CH	スイス	KE	ケニア	NE	ニジェール	TR	トルコ
CI	コート・ジボアール	KG	キルギスタン	NL	オランダ	TT	トリニダード・トバゴ
CM	カメルーン	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NO	ノールウェー	UA	ウクライナ
CN	中国	KR	大韓民国	NZ	ニュー・ジーランド	UG	ウガンダ
CU	キューバ	KZ	カザフスタン	PL	ポーランド	US	アメリカ合衆国
CZ	チェッコ共和国			PT	ポルトガル	UZ	ウズベキスタン
				RO	ルーマニア	VN	ヴィェトナム
				RU	ロシア連邦		
				SD	スーダン		
				SE	スウェーデン		
				SG	シンガポール		
				SI	スロヴェニア		
				SK	スロヴァキア		
				SL	シエラレオネ		
				SN	セネガル		
				SZ	スワジランド		
				TD	チャード		
				TG	トーゴ		
				TJ	タジキスタン		
				TM	トルクメニスタン		
				TR	トルコ		
				TT	トリニダード・トバゴ		
				UA	ウクライナ		
				UG	ウガンダ		
				US	アメリカ合衆国		
				UZ	ウズベキスタン		
				VN	ヴィェトナム		

明　細　書

ポリスチレン系樹脂組成物及びその成形品

技術分野

本発明はポリスチレン系樹脂組成物及びその成形品に関し、さらに詳しくは、電気・電子材料，産業構造材，自動車部品，家電品，各種機械部品などの産業用資材の素材として好適に用いられる、機械的物性，耐熱性，耐薬品性，成形性に優れるとともに、特に耐熱老化性にすぐれたポリスチレン系樹脂組成物及びその成形品に関するものである。

技術背景

従来、シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体（以下、ＳＰＳと略す場合がある。）、ポリアミド樹脂及びＳＰＳとポリアミド樹脂の相溶化剤を主成分としたものを溶融ブレンドして、強度、靱性、耐熱性、耐薬品性、成形加工性等のバランスに優れた組成物を得ることは、既に、特開昭６２－２５７９５号公報、特開平１－２７９９４４号公報、特開平２－２０９９３８号公報、特開平２－２１９８４３号公報、特開平３－１２６７４４号公報、特願平４－２６９８９３号公報等に提示されている。そして、このような優れた性質を利用して、電気・電子部品、自動車部品、機械部品及び工業部品等のように強度や耐熱性が要求される用途で実用化が検討されている。

ところで、このような多くの特徴を有する樹脂組成物であっても、長時間の熱酸化劣化に対する抵抗性、即ち、耐熱老化性が未だ不充分という問題があり、これらの部品の信頼性向上のために、樹脂成形品

の長期耐熱性を改良することが強く望まれている。

このような問題を解決する手段として、フェノール系酸化防止剤の添加（特開平５－２８９２９０号）やフェノール系酸化防止剤とイオウ系酸化防止剤の併用（特開平６－３８４号）が提示されているが、これらの技術では十分な耐熱老化性の向上は得られていない。また、ポリアミドの耐熱老化性向上のために、銅系化合物とヨウ素系化合物の併用及びアミン系酸化防止剤の添加も提案されているが、これらの添加物を添加することにより、耐熱老化性は幾分向上するものの満足できる性能ではなく、且つ経時的に成形体が黄色または褐色に変色したり、銅化合物により金属害が発生し、押出機や成形機等の腐食を引き起こすという問題がある。

一方、フェノール系酸化防止剤及びイオウ系酸化防止剤を配合したポリアミド樹脂組成物も提案されているが、これらの技術を用いても十分に満足のいく結果は得られていない。

本発明は、このような事情のもとで、高温下に長時間晒されても、物性低下，色調変化等が少なく耐熱老化性に優れ、さらに靱性，剛性，耐熱性及び耐薬品性等にも優れ、各種産業用資材等の素材として好適に用いられるポリスチレン系樹脂組成物を提供することを目的としてなされたものである。

発明の開示

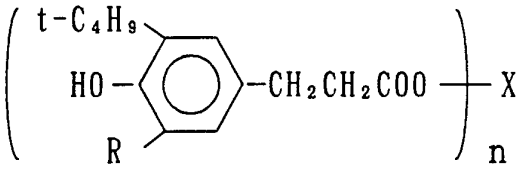
本発明者らは、耐熱老化性に優れ、さらに靱性，剛性，耐熱性及び耐薬品性等にも優れたポリスチレン系樹脂組成物を開発すべく鋭意研究を重ねた結果、特定の構造をもつ銅化合物及びヨウ素化合物を特定の量及び割合で配合することにより、経時的な成形体の黄色及び金属害がなく、かつ耐熱老化性などに優れたＳＰＳ／ポリアミド（ＰＡ）

アロイ系樹脂組成物を見出した。

また、本発明者らは、上記ＳＰＳ／ＰＡアロイ系樹脂組成物に、更に、特定の構造を有するフェノール系化合物、及び／又はチオジプロピオン酸エステル系化合物を含有することにより、一層耐熱老化性に優れた該樹脂組成物を見出し、さらに銅害防止剤を添加することにより、吸水時及び高温下に長時間晒されても変色が少ない該樹脂組成物を見出した。本発明は、このような知見に基づいて完成したものである。

すなわち、本発明の第１の目的は、（Ａ）（ａ）シンジオタクチック構造を有するポリスチレン系樹脂１～９９重量％、（ｂ）ポリアミド樹脂１～９９重量％、（ｃ）（ａ）成分との相溶性を有し、かつ（ｂ）成分と反応可能な極性基を有する相溶化剤0.１～１０重量％、（ｄ）ゴム状弾性体及び／又はその変性体０～５０重量％からなるスチレン系重合体組成物であって、（Ｂ）銅化合物として含有される銅成分の量が１ｐｐｍ～３０００ｐｐｍであり、且つ、銅化合物として含有される銅成分の量とヨウ素化合物として含有されるヨウ素成分の量とのモル比が１～５０の範囲であり、銅化合物及びヨウ素化合物の合計量が５～５００００ｐｐｍであることを特徴とするポリスチレン系樹脂組成物を提供するものである。

本発明の第２の目的は、上記ポリスチレン系樹脂組成物において、（Ａ）成分１００重量部に対して、（Ｃ）下記一般式（Ｉ）



・・・（Ｉ）

〔式中、Ｒはメチル基又はｔ－ブチル基を示し、Ｘは１～４個の水酸基を有するアルコールのｎ個の水酸基を除いた残基を示し、ｎは１～４の整数を示す。〕
で表されるフェノール系化合物が０.００５～５.0重量部含有されることを特徴とするポリスチレン系樹脂組成物を提供することである。

本発明の第３の目的は、上記ポリスチレン系樹脂組成物において、（Ａ）成分１００重量部に対して、（Ｄ）Ｎ，Ｎ'-ヘキサメチレンビス（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシ－ヒドロシンナマミド）が０.００５～５.0重量部含有されることを特徴とするポリスチレン系樹脂組成物を提供することである。

本発明の第４の目的は、上記ポリスチレン系樹脂組成物において、（Ａ）成分１００重量部に対して、（Ｅ）チオジプロピオン酸エステル系化合物が０.００５～５.0重量部含有されることを特徴とするポリスチレン系樹脂組成物を提供することである。

本発明の第５の目的は、上記ポリスチレン系樹脂組成物において、（Ａ）成分１００重量部に対して、（Ｆ）銅害防止剤が０.００５～５.0重量部含有されることを特徴とするポリスチレン系樹脂組成物を提供することである。

本発明の第６の目的は、上記ポリスチレン系樹脂組成物１００重量部に対して、（Ｇ）無機フィラーが１～３５０重量部含有されることを特徴とするポリスチレン系樹脂組成物を提供することである。

また、本発明の目的は、上記ポリスチレン系樹脂組成物からなる成形品をも提供するものである。

発明を実施するための最良の形態

本発明の樹脂組成物においては、（Ａ）の（ａ）成分としてシンジ

オタクチック構造を有するスチレン系重合体が用いられる。ここでシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体におけるシンジオタクチック構造とは、立体構造がシンジオタクチック構造、すなわち炭素－炭素結合から形成される主鎖に対して側鎖であるフェニル基や置換フェニル基が交互に反対方向に位置する立体構造を有するものであり、そのタクティシティーは同位体炭素による核磁気共鳴法（^{13}C－NMR法）により定量される。^{13}C－NMR法により測定されるタクティシティーは、連続する複数個の構成単位の存在割合、例えば2個の場合はダイアッド，3個の場合はトリアッド，5個の場合はペンタッドによって示すことができるが、本発明に言うシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体とは、通常はラセミダイアッドで75％以上、好ましくは85％以上、若しくはラセミペンタッドで30％以上、好ましくは50％以上のシンジオタクティシティーを有するポリスチレン，ポリ（アルキルスチレン），ポリ（ハロゲン化スチレン），ポリ（ハロゲン化アルキルスチレン），ポリ（アルコキシスチレン），ポリ（ビニル安息香酸エステル），これらの水素化重合体及びこれらの混合物、あるいはこれらを主成分とする共重合体を指称する。なお、ここでポリ（アルキルスチレン）としては、ポリ（メチルスチレン），ポリ（エチルスチレン），ポリ（イソプロピルスチレン），ポリ（ターシャリーブチルスチレン），ポリ（フェニルスチレン），ポリ（ビニルナフタレン），ポリ（ビニルスチレン）などがあり、ポリ（ハロゲン化スチレン）としては、ポリ（クロロスチレン），ポリ（ブロモスチレン），ポリ（フルオロスチレン）などがある。また、ポリ（ハロゲン化アルキルスチレン）としては、ポリ（クロロメチルスチレン）など、また、ポリ（アルコキシスチレン）としては、ポリ（メトキシスチレン），ポリ（エトキシスチレン）などがある。

これらのうち特に好ましいスチレン系重合体としては、ポリスチレン，ポリ（ｐ－メチルスチレン），ポリ（ｍ－メチルスチレン），ポリ（ｐ－ターシャリーブチルスチレン），ポリ（ｐ－クロロスチレン），ポリ（ｍ－クロロスチレン），ポリ（ｐ－フルオロスチレン），水素化ポリスチレン及びこれらの構造単位を含む共重合体が挙げられる。

なお、上記スチレン系重合体は、一種のみを単独で、又は二種以上を組み合わせて用いることができる。

このスチレン系重合体は、分子量について特に制限はないが、重量平均分子量が好ましくは１００００以上、より好ましくは５００００以上である。さらに、分子量分布についてもその広狭は制約がなく、様々なものを充当することが可能である。ここで、重量平均分子量が１００００未満のものでは、得られる組成物あるいは成形品の熱的性質，力学的物性が低下する場合があり好ましくない。

このようなシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体は、例えば不活性炭化水素溶媒中、又は溶媒の不存在下に、チタン化合物及び水とトリアルキルアルミニウムの縮合生成物を触媒として、スチレン系単量体（上記スチレン系重合体に対応する単量体）を重合することにより製造することができる（特開昭６２－１８７７０８号公報）。また、ポリ（ハロゲン化アルキルスチレン）については特開平１－４６９１２号公報、上記水素化重合体は特開平１－１７８５０５号公報記載の方法などにより得ることができる。

上記（ａ）成分の配合量は、樹脂成分の合計重量に基づき、１～９９重量％、好ましくは５～９５重量％、さらに好ましくは２０～８０重量％、特に好ましくは２５～５０重量％の範囲で選ばれる。この配合量が１重量％未満では、（ｂ）成分のポリアミド樹脂の耐水性。酸

・アルカリに対する安定性の効果がなく、９９重量％を超えると（ａ）成分単独の場合と差はなくなってしまう。

本発明の樹脂組成物においては、（Ａ）の（ｂ）成分であるポリアミド樹脂として公知のポリアミドのすべてが使用可能である。適切なポリアミドとしては、例えばポリアミド－４，ポリアミド－６，ポリアミド－６，６，ポリアミド－３，４，ポリアミド－１２，ポリアミド－１１，ポリアミド－６，１０，テレフタル酸及び４，４’－ジアミノヘキシルメタンから得られるポリアミド，アゼライン酸，アジピン酸及び２，２－ビス（ｐ－シクロヘキシル）プロパンから得られるポリアミド，アジピン酸及びｍ－キシリレンジアミンから得られるポリアミドなどが挙げられる。

また、芳香族ポリアミド樹脂は、芳香環を主鎖中にもつアミド結合を繰り返し構造単位として含有するポリアミド重合体であり、芳香族ジアミン成分とジカルボン酸成分とを常法によって反応させて得られる重合体、及びジアミン成分と芳香環を有するジカルボン酸成分とを常法によって反応させて得られる重合体の中から適宜選択して用いられる。

ここで、芳香族ジアミン成分としては、例えば１，４－ジアミノベンゼン；１，３－ジアミノベンゼン；１，２－ジアミノベンゼン；２，４－ジアミノトルエン；２，３－ジアミノトルエン；２，５－ジアミノトルエン；２，６－ジアミノトルエン；オルト，メタ，パラの各キシリレンジアミン；オルト，メタ，パラの各２，２’－ジアミノジエチルベンゼン；４，４’－ジアミノビフェニル；４，４’－ジアミノジフェニルメタン；４，４’－ジアミノジフェニルエーテル；４，４’－ジアミノジフェニルチオエーテル；４，４’－ジアミノジフェニルケトン；４，４’－ジアミノジフェニルスルホンなどのベンゼン

環を有するジアミン類が用いられ、該芳香族ジアミン成分は、上記ベンゼン環を有するジアミン類単独であってもよいし、それを含有する限りにおいて、他のジアミン類、例えば脂肪族ジアミン類との混合物であっても.よい。もちろん、芳香環を有するジアミン類が２種類以上混合して用いられてもよい。

また、ジカルボン酸成分としては、例えばグルタル酸，アジピン酸，ピメリン酸，スベリン酸，アゼライン酸，セバシン酸などの脂肪族ジカルボン酸類、フタル酸，イソフタル酸，テレフタル酸，ナフタレンジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸類、さらにはこれらのジカルボン酸類のエステルや酸塩化物などを挙げることができ、これらは単独で用いてもよいし、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

さらに、芳香環を有するω－アミノ－ω’－カルボキシル化合物を重合させることによっても芳香族ポリアミド樹脂が得られ、このような芳香環を有するω－アミノ－ω’－カルボキシル化合物としては、例えば４－アミノフェニルカルボキシルメタン、１－（４－アミノフェニル）－２－カルボキシルエタン、３－（４－アミノフェニル）－１－カルボキシルプロパン，ｐ－（３－アミノ－３’－カルボキシ）ジプロピルベンゼンなどを挙げることができる。

好ましい芳香族ポリアミド樹脂は、ベンゼン環を有するジアミン類と脂肪族ジカルボン酸類とから誘導されるポリアミドであり、さらに好ましいものとして、キシリレンジアミンとアジピン酸とから誘導されるポリアミドを挙げることができる。

該（ｂ）成分のポリアミドは一種用いてもよいし、二種以上を組み合わせて用いてもよく、また、その配合量は、樹脂成分の全重量に基づき１～９９重量％、好ましくは５～９５重量％、さらに好ましくは２０～８０重量％、特に好ましくは４０～７０重量％の範囲で選ばれ

る。この（ｂ）成分の配合量が１重量％未満では、ＳＰＳ構造を有するスチレン系重合体が単独である場合と特性の優位差がなく、９９重量％を超えると、ＳＰＳ構造を有するスチレン系重合体の力学的・熱的性質の改良が期待できない。

本発明の樹脂組成物においては、（Ａ）の（ｃ）成分として、（ａ）成分との相溶性を有し、かつ（ｂ）成分と反応可能な極性基を有する相溶化剤が用いられる。この相溶化剤は（ａ）成分と（ｂ）成分との相溶性を向上させドメインを微分散化し、界面強度を向上させることを目的として配合される。

（ｂ）成分と反応可能な極性基とは、（ｂ）成分が有する極性基と反応しうる官能基を指し、具体的には、例えば酸無水物基，カルボン酸基，カルボン酸エステル基，カルボン酸ハライド基，カルボン酸アミド，カルボン酸塩基，スルホン酸基，スルホン酸エステル基，スルホン酸塩化物基，スルホン酸アミド基，スルホン酸塩基，エポキシ基，アミノ基，イミド基，オキサゾリン基などが挙げられる。

また、（ａ）成分との相溶性を有するものとは、（ａ）成分との相溶性を示す連鎖をポリマー鎖中に含有するものであり、例えば、シンジオタクチックポリスチレン，アタクチックポリスチレン，アイソタクチックポリスチレン，スチレン系重合体，ポリフェニレンエーテル，ポリビニルメチルエーテル等を主鎖，ブロック鎖又はグラフト鎖として有する重合体が挙げられる。

（ｃ）成分の具体例としては、例えば、スチレン－無水マレイン酸共重合体（ＳＭＡ），スチレン－グリシジルメタクリレート共重合体，末端カルボン酸変性ポリスチレン，末端エポキシ変性ポリスチレン，末端オキサゾリン変性ポリスチレン，末端アミン変性ポリスチレン，スルホン化ポリスチレン，スチレン系アイオノマー，スチレン－メチ

ルメタクリレートーグラフトポリマー，（スチレンーグリシジルメタクリレート）ーメチルメタクリレートーグラフト共重合体，酸変性アクリルースチレンーグラフトポリマー，（スチレンーグリシジルメタクリレート）ースチレンーグラフトポリマー，ポリブチレンテレフタレートーポリスチレンーグラフトポリマー，無水マレイン酸変性ＳＰＳ，フマル酸変性ＳＰＳ，グリシジルメタクリレート変性ＳＰＳ，アミン変性ＳＰＳ等の変性スチレン系ポリマー、（スチレンー無水マレイン酸）ーポリフェニレンエーテルーグラフトポリマー，無水マレイン酸変性ポリフェニレンエーテル，フマル酸変性ポリフェニレンエーテル，グリシジルメタクリレート変性ポリフェニレンエーテル，アミン変性ポリフェニレンエーテル等の変性ポリフェニレンエーテル系ポリマーなどが挙げられる。これらのうち特に、変性ポリフェニレンエーテル、変性ＳＰＳなどが好適である。

上記変性ポリフェニレンエーテルは、公知のポリフェニレンエーテルを変性剤を用いて変性することにより得ることができるが、本発明の目的に使用可能であれば、この方法に限定されるものではない。

該ポリフェニレンエーテルは、公知の化合物であり、この目的のため、米国特許第3,３０６,８７４号，同3,３０６,８７５号，同3,２５７,３５７号及び同3,２５７,３５８号の各明細書を参照することができる。ポリフェニレンエーテルは、通常、銅アミン錯体、一種又はそれ以上の二箇所もしくは三箇所置換フェノールの存在下で、ホモポリマー又はコポリマーを生成する酸化カップリング反応によって調製される。ここで、銅アミン錯体は、第一，第二及び第三アミンから誘導される銅アミン錯体を使用できる。適切なポリフェニレンエーテルの例としては、ポリ（２，３－ジメチル－６－エチル－１，４－フェニレンエーテル），ポリ（２－メチル－６－クロロメチル－１，４－フェニレ

ンエーテル），ポリ（２－メチル－６－ヒドロキシエチル－１，４－フェニレンエーテル），ポリ（２－メチル－６－ｎ－ブチル－１，４－フェニレンエーテル），ポリ（２－エチル－６－イソプロピル－１，４－フェニレンエーテル），ポリ（２－エチル－６－ｎ－プロピル－１，４－フェニレンエーテル），ポリ（２，３，６－トリメチル－１，４－フェニレンエーテル），ポリ〔２－（４’－メチルフェニル）－１，４－フェニレンエーテル〕，ポリ（２－ブロモ－６－フェニル－１，４－フェニレンエーテル），ポリ（２－メチル－６－フェニル－１，４－フェニレンエーテル），ポリ（２－フェニル－１，４－フェニレンエーテル），ポリ（２－クロロ－１，４－フェニレンエーテル），ポリ（２－メチル－１，４－フェニレンエーテル），ポリ（２－クロロ－６－エチル－１，４－フェニレンエーテル），ポリ（２－クロロ－６－ブロモ－１，４－フェニレンエーテル），ポリ（２，６－ジ－ｎ－プロピル－１，４－フェニレンエーテル），ポリ（２－メチル－６－イソプロピル－１，４－フェニレンエーテル），ポリ（２－クロロ－６－メチル－１，４－フェニレンエーテル），ポリ（２－メチル－６－エチル－１，４－フェニレンエーテル），ポリ（２，６－ジブロモ－１，４－フェニレンエーテル），ポリ（２，６－ジクロロ－１，４－フェニレンエーテル），ポリ（２，６－ジエチル－１，４－フェニレンエーテル）及びポリ（２，６－ジメチル－１，４－フェニレンエーテル）などが挙げられる。

また、例えば前記ホモポリマーの調製に使用されるようなフェノール化合物の二種又はそれ以上から誘導される共重合体などの共重合体も適切である。さらに例えばポリスチレンなどのビニル芳香族化合物と前述のポリフェニレンエーテルとのグラフト共重合体及びブロック共重合体が挙げられる。これらのうち特に好ましくはポリ（２，６－

ジメチル－１，４－フェニレンエーテル）が用いられる。

これらのポリフェニレンエーテルの変性に用いられる変性剤としては、同一分子内にエチレン性二重結合と極性基とを有する化合物が挙げられ、具体的には例えば無水マレイン酸，マレイン酸，フマル酸，マレイン酸エステル，フマル酸エステル，マレイミド及びそのＮ置換体、マレイン酸塩，フマル酸塩，アクリル酸，アクリル酸エステル，アクリル酸アミド，アクリル酸塩，メタクリル酸，メタクリル酸エステル，メタクリル酸アミド，メタクリル酸塩，グリシジルメタクリレートなどが挙げられるが、これらのうち特に無水マレイン酸、フマル酸及びグリシジルメタクリレートが好ましく用いられる。上記各種の変性剤は一種用いてもよいし、二種以上を組み合わせて用いてもよい。　上記変性ポリフェニレンエーテルは、例えば溶媒や他樹脂の存在下、上記ポリフェニレンエーテルと変性剤とを反応させることにより得られる。変性の方法については特に制限はなく、公知の方法、例えばロールミル，バンバリミキサー，押出機などを用いて１５０～３５０℃の範囲の温度において溶融混練し、反応させる方法、あるいはベンゼン，トルエン，キシレンなどの溶媒中で加熱反応させる方法などを用いることができる。さらに、これらの反応を容易にするために、反応系にベンゾイルパーオキサイド；ジ－ｔ－ブチルパーオキサイド；ジクミルパーオキサイド；ｔ－ブチルパーオキシベンゾエート；アゾビスイソブチロニトリル；アゾビスイソバレロニトリル；２，３－ジフェニル－２，３－ジメチルブタンなどのラジカル発生剤を存在させることは有効である。好ましい方法としては、ラジカル発生剤の存在下に溶融混練する方法である。

また、（ｃ）成分として極性基を有する変性ＳＰＳを用いることもできる。この変性ＳＰＳは、例えば前記（ａ）成分に示すＳＰＳを変

性剤を用いて変性することにより得ることができるが、本発明の目的に使用可能であれば、この方法に限定されるものではない。

変性に用いるＳＰＳについては特に制限はなく、前記（ａ）成分に示す重合体を用いることが可能であるが、特にスチレン単独重合体またはスチレンと置換スチレンとの共重合体が他の成分との相溶性の点で好ましく用いられる。該共重合体の組成比については特に制限はないが、置換スチレン単位の含有量が５０モル％以下であるのが好ましい。５０モル％を超えると他の成分との相溶性が低下するため好ましくない。特に好ましい置換スチレンとしては、例えばメチルスチレン，エチルスチレン，イソプロピルスチレン，ターシャリーブチルスチレン，ビニルスチレンなどのアルキルスチレン，クロロスチレン，ブロモスチレン，フルオロスチレンなどのハロゲン化スチレン、クロロメチルスチレンなどのハロゲン化アルキルスチレン、メトキシスチレン，エトキシスチレンなどのアルコキシスチレンなどが挙げられる。これらの置換スチレンは一種用いてもよいし、二種以上を組合せて用いてもよい。

また、ＳＰＳに対し、５重量％以下の使用量であれば、アタクチック構造をもつ上記重合体も使用可能である。５重量％より多く使用すると組成物の耐熱性を低下させるため、好ましくない。

上記ＳＰＳの変性に用いる変性剤としては、同一分子内にエチレン性二重結合と極性基とを有する化合物が使用できる。このような変性剤としては、例えば無水マレイン酸，マレイン酸，フマル酸，マレイン酸エステル，フマル酸エステル，マレイミド及びそのＮ置換体，マレイン酸塩，フマル酸塩，アクリル酸，アクリル酸エステル，アクリル酸アミド，アクリル酸塩，メタクリル酸，メタクリル酸エステル，メタクリル酸アミド，メタクリル酸塩，グリシジルメタクリレートな

どが挙げられるが、これらの中で特に無水マレイン酸、フマル酸及びグリシジルメタクリレートが好ましく用いられる。これらの変性剤は一種用いてもよいし、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

変性ＳＰＳは，例えば溶媒や他樹脂の存在下、上記ＳＰＳと変性剤とを反応させることにより得られる。変性の方法については特に制限はなく、公知の方法、例えばロールミル，バンバリミキサー，押出機などを用いて１５０～３５０℃の範囲の温度において溶融混練し、反応させる方法、あるいはベンゼン，トルエン，キシレンなどの溶媒中で加熱反応させる方法などを用いることができる。さらに、これらの反応を容易にするために、反応系にベンゾイルパーオキサイド，ジ－ｔ－ブチルパーオキサイド，ジクミルパーオキサイド，ｔ－ブチルパーオキシベンゾエート，アゾビスイソブチロニトリル，アゾビスイソバレロニトリル，２，３－ジフェニル－２，３－ジメチルブタンなどのラジカル発生剤を存在させることは有効である。好ましい方法としては、ラジカル発生剤の存在下に溶融混練する方法である。

これらの変性ＳＰＳの中で、特に無水マレイン酸変性ＳＰＳ，フマル酸変性ＳＰＳ，及びグリシジルメタクリレート変性ＳＰＳが好ましく用いられる。

該（ｃ）成分は一種用いてもよいし、二種以上を組み合わせて用いてもよく、また、（ｃ）成分中の極性基含有量は0.０１～２０重量％、好ましくは0.０５～１０重量％、更に好ましくは0.５～５重量％の範囲にあるのが望ましい。この含有量が0.０１重量％未満では相溶化剤としての効果を発揮させるために、（ｃ）成分を多量に配合する必要があり、その結果組成物の力学物性や耐熱性が低下し、好ましくない。また、２０重量％を超えると、（ａ）成分との相溶性が低下するため好ましくない。

該（ｃ）成分の配合量は、樹脂成分の全重量に基づき0.１～１０重量％、好ましくは0.５～８重量％、更に好ましくは１～６重量％の範囲で選ばれる。この配合量が0.１重量％未満では靭性改良効果が充分でなく、１0重量％を超えると（ａ）成分の結晶性を低下させ、組成物の耐熱性及び成形性が低下して好ましくない。

本発明の樹脂組成物においては、（Ａ）の（ｄ）成分としてゴム弾性体及び／又はその変性体が用いられる。このゴム弾性体は耐衝撃性や、伸びなどの靭性を向上させるために配合される。

該（ｄ）成分として用いられるゴム弾性体としては、例えば天然ゴム，ポリブタジエン，ポリイソプレン，ポリイソブチレン、ネオプレン、ポリスルフィドゴム、チオコールゴム、アクリルゴム、ウレタンゴム、シリコーンゴム、エピクロロヒドリンゴム、スチレンーブタジエンブロック共重合体（ＳＢＲ），水素添加スチレンーブタジエンブロック共重合体（ＳＥＢ），スチレンーブタジエンースチレンブロック共重合体（ＳＢＳ），水素添加スチレンーブタジエンースチレンブロック共重合体（ＳＥＢＳ），スチレンーイソプレンブロック共重合体（ＳＩＲ），水素添加スチレンーイソプレンブロック共重合体（ＳＥＰ），スチレンーイソプレンースチレンブロック共重合体（ＳＩＳ），水素添加スチレンーイソプレンースチレンブロック共重合体（ＳＥＰＳ），スチレンーブタジエンランダム共重合体，水素添加スチレンーブタジエンランダム共重合体，スチレンーエチレンープロピレンランダム共重合体，スチレンーエチレンーブチレンランダム共重合体、エチレンプロピレンゴム（ＥＰＲ），エチレンプロピレンジエンゴム（ＥＰＤＭ）、あるいはブタジエンーアクリロニトリルースチレンーコアシェルゴム（ＡＢＳ），メチルメタクリレートーブタジエンースチレンーコアシェルゴム（ＭＢＳ），メチルメタクリレート－

ブチルアクリレートースチレンーコアシェルゴム（ＭＡＳ），オクチルアクリレートーブタジエンースチレンーコアシェルゴム（ＭＡＢＳ），アルキルアクリレートーブタジエンーアクリロニトリルースチレンコアシェルゴム（ＡＡＢＳ），ブタジエンースチレンーコアシェルゴム（ＳＢＲ）、メチルメタクリレートーブチルアクリレートシロキサンをはじめとするシロキサン含有コアシェルゴム等のコアシェルタイプの粒子状弾性体、またはこれらを変性したゴムなどが挙げられる。

これらの中で、特に、ＳＢＲ、ＳＢＳ、ＳＥＢ、ＳＥＢＳ、ＳＩＲ，ＳＥＰ、ＳＩＳ、ＳＥＰＳ、コアシェルゴムまたはこれらを変性したゴム等が好ましく用いられる。

また、該（ｄ）成分として用いられる変性されたゴム弾性体としては、例えばスチレンーブチルアクリレート共重合体ゴム、スチレンーブタジエンブロック共重合体（ＳＢＲ）、水素添加スチレンーブタジエンブロック共重合体（ＳＥＢ）、スチレンーブタジエンースチレンブロック共重合体（ＳＢＳ）、水素添加スチレンーブタジエンースチレンブロック共重合体（ＳＥＢＳ）、スチレンーイソプレンブロック共重合体（ＳＩＲ）、水素添加スチレンーイソプレンブロック共重合体（ＳＥＰ）、スチレンーイソプレンースチレンブロック共重合体（ＳＩＳ）、水素添加スチレンーイソプレンースチレンブロック共重合体（ＳＥＰＳ）、スチレンーブタジエンランダム共重合体、水素添加スチレンーブタジエンランダム共重合体、スチレンーエチレンープロピレンランダム共重合体、スチレンーエチレンーブチレンランダム共重合体、エチレンプロピレンゴム（ＥＰＲ），エチレンプロピレンジエンゴム（ＥＰＤＭ）などを、極性基を有する変性剤によって変性を行ったゴム等が挙げられる。これらの中で、特にＳＥＢ，ＳＥＢＳ，

ＳＥＰ，ＳＥＰＳ，ＥＰＲ，ＥＰＤＭを変性したゴムが好ましく用いられる。具体的には、無水マレイン酸変性ＳＥＢＳ，無水マレイン酸変性ＳＥＰＳ，無水マレイン酸変性ＥＰＲ，無水マレイン酸変性ＥＰＤＭ，エポキシ変性ＳＥＢＳ，エポキシ変性ＳＥＰＳなどが挙げられる。

該（ｄ）成分のゴム弾性体は一種用いてもよいし、二種以上を組み合わせて用いてもよく、またその配合量は、樹脂成分の全重量に基づき０～５０重量％で選ばれる。この配合量が５０重量％を超えると組成物の弾性率及び耐熱性が著しく低下するので好ましくない。

次に、本発明の第１の目的の樹脂組成物においては、（Ｂ）成分として銅化合物及びヨウ素化合物が用いられる。この銅化合物としては、例えば塩化銅，臭化銅及びヨウ化銅等の無機ハロゲン銅、硫酸銅，硝酸銅及びリン酸銅等の無機酸の銅塩、酢酸，サリチル酸銅，ステアリン酸銅，オレイン酸銅，安息香酸銅，ギ酸銅，プロピオン酸銅，シュウ酸銅，セパシン酸銅，乳酸銅，モンタン酸銅，アジピン酸銅，イソフタル酸銅，ピロリン酸銅及びアンモニア銅等の有機酸の銅塩、あるいは無機ハロゲン化銅とキシレンジアミン，ベンズイミダゾール，２－メルカプトベンズイミダゾールなどの錯体化合物などが挙げられる。これらの中で、塩化銅，臭化銅，ヨウ化銅及び硝酸銅が特に好ましく用いられる。

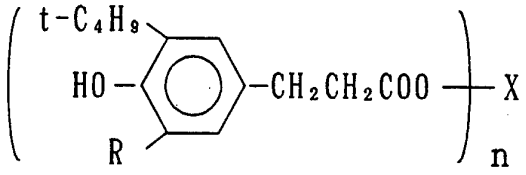
上記銅化合物は一種用いてもよいし、二種以上を組み合わせて用いてもよく、その配合量は、前記樹脂組成物における銅化合物中の銅成分の量として１～３０００ｐｐｍ、好ましくは５～２０００ｐｐｍ、更に好ましくは２０～５００ｐｐｍの範囲である。１ｐｐｍ未満では充分な耐熱エージング性能が得られず、３０００ｐｐｍ以上含有しても耐熱エージング性能は飽和に達し、また最終製品の外観が悪化した

り、吸水による後変色が顕著となり好ましくない。

また、ヨウ素化合物としては、ヨウ化カリウム，ヨウ化マグネシウム及びヨウ化アンモニウムなどがあり、ヨウ素単体であってもよい。上記ヨウ素化合物は一種用いてもよいし、二種以上を組み合わせて用いてもよく、その配合量は、ヨウ素化合物中のヨウ素成分と銅化合物中の銅成分とのモル比が１～５０、好ましくは１～３０、更に好ましくは５～３０の範囲である。このモル比が１未満では、充分な耐熱エージング性能が得られず、また樹脂の吸水による後変色が顕著となり好ましくない。このモル比が５０を越えると、押出機，成形機等の金属腐食及び成形品内にインサートされた金属の腐食が起こりやすくなり好ましくない。

さらに、上記銅化合物及びヨウ素化合物の前記樹脂組成物における合計量は５～５００００ｐｐｍ、好ましくは１０～３００００ｐｐｍ、更に好ましくは１００～２０００ｐｐｍの範囲である。５ｐｐｍ未満では充分な耐熱エージング性能が得られず、５００００ｐｐｍを越えると樹脂の電気特性を低下させるので好ましくない。

本発明の第２の目的の樹脂組成物においては、（Ｃ）成分として下記一般式（Ｉ）



・・・（Ｉ）

〔式中、Rはメチル基又はｔ－ブチル基を示し、Xは１～４個の水酸基を有するアルコールのｎ個の水酸基を除いた残基を示し、ｎは１～４の整数を示す。〕

で表されるフェノール系化合物が用いられる。このフェノール系化合物の具体例としては、例えばｎ－オクタデシル-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（製品名：IRGANOX 1076, ADEKASTAB AO-50 又はSUMILIZER BP-76 ）、トリエチレングリコール－ビス〔3-(3-t- ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕（製品名：IRGANOX 245 ）、1,6-ヘキサンジオール－ビス〔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〕（製品名：IRGANOX 259 ）、2,2-チオ－ジエチレンビス〔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〕（製品名：IRGANOX 1035）、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-テトラキオサスピロ〔5,5 〕ウンデカン（製品名：ADEKASTAB AO-80 又はSUMILIZER GA-80 ）、ペンタエリスリチル－テトラキス〔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〕（製品名：IRGANOX 1010, ADEKASTAB AO-60 又はSUMILIZER BP-101）などが挙げられ、中でも特に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-テトラキオサスピロ〔5,5 〕ウンデカン、ペンタエリスリチル－テトラキス[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］、ｎ－オクタデシル-3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネートが好ましい。

上記フェノール系化合物は一種用いてもよいし、二種以上を組み合わせて用いてもよく、その添加量は、前記樹脂組成物において、（

A）成分１００重量部に対して０.００５～５.0重量部、好ましくは０.０１～３.0重量部、より好ましくは０.０１～２.0重量部、更に好ましくは０.1～１.0重量部の範囲である。０.００５重量部未満では、耐熱老化試験による物性の低下が大きく添加効果が不充分であり、５.0重量部を越えると表面へのブルーミングによる成形品の表面不良、表面硬度の低下あるいは力学物性，耐熱性等の低下が生じ、添加効果も飽和となり経済的にも不利となり好ましくない。　本発明の第３の目的の樹脂組成物においては、（Ｄ）成分としてN，N'-ヘキサメチレンビス（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシ－ヒドロシンナマミド）が用いられる。

この（Ｄ）成分の添加量は、前記樹脂組成物において、（Ａ）成分１００重量部に対して０.００５～５.0重量部、好ましくは０.０１～３.0重量部、より好ましくは０.０１～２.0重量部、更に好ましくは０.1～１.0重量部の範囲である。０.００５重量部未満では、耐熱老化試験による物性の低下が大きく添加効果が不充分であり、５.0重量部を越えると表面へのブルーミングによる成形品の表面不良、表面硬度の低下あるいは力学物性，耐熱性等の低下が生じ、添加効果も飽和となり経済的にも不利となり好ましくない。

本発明の第４の目的の樹脂組成物においては、（Ｅ）成分としてチオジプロピオン酸エステル系化合物が用いられる。このチオジプロピオン酸エステル系化合物の具体例としては、例えばジラウリル 3,3'-チオジプロピオネート（製品名：SUMILIZER TPL-R，ヨシトミDLTP）、ジトリデシル 3,3'-チオジプロピオネート（製品名：SUMILIZER TL）、ジミリスチル-3,3'-チオジプロピオネート（製品名：SUMILIZER TPM）、ジステアリル-3,3'-チオジプロピオネート（製品名：SUMILIZER TPS）、ジステアリル-3,3'-メチル-3,3'-チオジプロピオネート、テ

トラキス［メチレン-3-(ヘキシルチオ）プロピオネート］メタン、テトラキス［メチレン-3-(ドデシルチオ）プロピオネート］メタン（製品名：SUMILIZER TP-D又はADEKASTAB AO-412S ）、テトラキス［メチレン-3-(オクタデシルチオ）プロピオネート］メタンなどが挙げられ、中でも特にテトラキス［メチレン-3-(ドデシルチオ）プロピオネート］メタンが好ましい。

上記チオジプロピオン酸エステル系化合物は一種用いてもよいし、二種以上を組み合わせて用いてもよく、その添加量は、前記樹脂組成物において、（Ａ）成分１００重量部に対して０.００５～５.0重量部、好ましくは０.０１～３.0重量部、より好ましくは０.０１～２.0重量部、更に好ましくは０.1～１.0重量部の範囲である。０.００５重量部未満では、耐熱老化試験による物性の低下が大きく添加効果が不充分であり、５.0重量部を越えると表面へのブルーミングによる成形品の表面不良、表面硬度の低下あるいは力学物性，耐熱性等の低下が生じ、添加効果も飽和となり経済的にも不利となり好ましくない。

本発明の第５の目的の樹脂組成物においては、（Ｆ）成分として銅害防止剤が用いられる。この銅害防止剤としては、従来周知のものであればいかなる銅害防止剤を用いてもよく、例えばシュウ酸誘導体，サリチル酸誘導体，ヒドラジン誘導体などが挙げられる。さらに具体的には、3-（N-サリチロイル）アミノ-1,2,4-トリアゾール（製品名：ADEKASTAB CDA-1)、デカメチレンカルボン酸ジサリチロイルヒドラジド（製品名：ADEKASTAB CDA-6)、N,N-ビス[3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオニル］ヒドラジン（製品名：IRGANOX MD1024）、イソフタル酸ビス（2-フェノキシプロピオニルヒドラジド）（製品名：CUNOX)、N-ホルミル-N'-サリシロイルヒドラジン、2,2-オキザミドビス-［エチル-3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ハイドロオキシ

フェニル）プロピオネート］（製品名：NAUGAGRDXL-1）、オギザリルービスーベンジリデンーヒドラジド（製品名：INHIBITOR OABH）などが挙げられる。

上記銅害防止剤は一種用いてもよいし、二種以上を組み合わせて用いてもよく、その添加量は、前記樹脂組成物において、（Ａ）成分１００重量部に対して０.００５～５.0重量部、好ましくは０.０１～３.０重量部、より好ましくは０.０１～２.0重量部、更に好ましくは０.１～１.0重量部の範囲である。０.００５重量部未満では、吸水時及び耐熱老化試験時の変色が大きく添加効果が不充分であり、５.0重量部を越えると表面へのブルーミングによる成形品の表面不良、表面硬度の低下あるいは力学物性，耐熱性等の低下が生じ、添加効果も飽和となり経済的にも不利となり好ましくない。

本発明の第６の目的の樹脂組成物においては、（Ｇ）成分として無機フィラーが用いられる。この無機フィラーとしては、（Ａ）（ａ）成分であるスチレン系樹脂との接着性を高めるために、カップリング剤で表面処理を施したものが好ましく用いられる。

ここで無機フィラーには、繊維状，粒状，粉状等、様々なものがある。繊維状充填剤としては、ガラス繊維，炭素繊維，ウィスカー，セラミック繊維，金属繊維等が挙げられる。具体的に、ウィスカーとしてはホウ素，アルミナ，シリカ，炭化ケイ素等、セラミック繊維としてはセッコウ，チタン酸カリウム，硫酸マグネシウム，酸化マグネシウム等、金属繊維としては銅，アルミニウム，鋼等がある。ここで、充填剤の形状としてはクロス状，マット状，集束切断状，短繊維，フィラメント状のもの，ウィスカーがある。集束切断状の場合、長さが０.０５～５０ｍｍ，繊維径が５～２０μｍのものが好ましい。また、クロス状，マット状の場合、長さが１ｍｍ以上、好ましくは５ｍｍ以

上が好ましい。

一方、粒状，粉状充填剤としては、例えばタルク，カーボンブラック，グラファイト，二酸化チタン，シリカ，マイカ，炭酸カルシウム，硫酸カルシウム，炭酸バリウム，炭酸マグネシウム，硫酸マグネシウム，硫酸バリウム，オキシサルフェート，酸化スズ，アルミナ，カオリン，炭化ケイ素，金属粉末，ガラスパウダー，ガラスフレーク，ガラスビーズ等が挙げられる。これら充填剤の中では特にガラス充填剤、例えばガラスフィラメント，ガラスファイバー，ガラスロービング，ガラスマット，ガラスパウダー，ガラスフレーク，ガラスビーズが好ましい。

また、表面処理した無機フィラーとしては、通常表面処理に用いられるカップリング剤、例えばシラン系カップリング剤，チタン系カップリング剤等を用いて上記の如き無機フィラーを表面処理したものである。このシラン系カップリング剤の具体例としては、トリエトキシシラン，ビニルトリス（β－メトキシエトキシ）シラン，γ－メタクリロ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メトキシシラン，β－（１，１－エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン，Ｎ－β－（アミノエチル）－γ－アミノプロピルトリメトキシシラン，Ｎ－β－（アミノエチル）－γ－アミノプロピルメチルジメトキシシラン，γ－アミノプロピルトリエトキシシラン，Ｎ－フェニル－γ－アミノ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メトキシシラン，γ－クロロ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－トリス（２－メトキシ－エトキシ）シラン，Ｎ－メチル－γ－アミノプロピルトリメトキシシラン，Ｎ－ビニルベンジル－γ－アミノプロピルトリエトキシシラン，トリアミノプロピルトリメトキシ

シラン，３－ウレイドプロピルトリメトキシシラン，３－４，５ジヒドロイミダゾールプロピルトリエトキシシラン，ヘキサメチルジシラザン，Ｎ，Ｏ－（ビストリメチルシリル）アミド，Ｎ，Ｎ－ビス（トリメチルシリル）ウレア等が挙げられる。これらの中で好ましいのは、γ－アミノプロピルトリメトキシシラン，Ｎ－β－（アミノエチル）－γ－アミノプロピルトリメトキシシラン，γ－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン，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等のアミノシラン，エポキシシランである。

また、チタン系カップリング剤の具体例としては、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート，イソプロピルトリドデシルベンゼンスルホニルチタネート，イソプロピルトリス（ジオクチルパイロホスフェート）チタネート，テトライソプロピルビス（ジオクチルホスファイト）チタネート，テトラオクチルビス（ジトリデシルホスファイト）チタネート，テトラ（１，１－ジアリルオキシメチル－１－ブチル）ビス（ジトリデシル）ホスファイトチタネート，ビス（ジオクチルパイロホスフェート）オキシアセテートチタネート，ビス（ジオクチルパイロホスフェート）エチレンチタネート，イソプロピルトリオクタノイルチタネート，イソプロピルジメタクリルイソステアロイルチタネート，イソプロピルイソステアロイルジアクリルチタネート，イソプロピルトリ（ジオクチルホスフェート）チタネート，イソプロピルトリクミルフェニルチタネート，イソプロピルトリ（Ｎ－アミドエチル，アミノエチル）チタネート，ジクミルフェニルオキシアセテートチタネート，ジイソステアロイルエチレンチタネートなどがあげられる。これらの中で好ましいのは、イソプロピルトリ（Ｎ－アミドエチル，アミノエチル）チタネートである。

このようなカップリング剤を用いて前記充填剤の表面処理を行うに

は、通常の公知の方法によればよく、特に制限はない。例えば、上記カップリング剤の有機溶媒溶液あるいは懸濁液をいわゆるサイジング剤として充填剤に塗布するサイジング処理、あるいはヘンシェルミキサー，スーパーミキサー，レーディゲミキサー，Ｖ型ブレンダーなどを用いての乾燥混合、スプレー法，インテグラルブレンド法，ドライコンセントレート法など、充填材の形状により適宜な方法にて行うことができるが、サイジング処理，乾式混合，スプレー法により行うことが望ましい。

また、上記のカップリング剤とともにガラス用フィルム形成性物質を併用することができる。このフィルム形成性物質には、特に制限はなく、例えばポリエステル系，ウレタン系，エポキシ系，アクリル系，酢酸ビニル系，ポリエーテル系等の重合体が挙げられる。

さらに、本発明では、上記（Ｇ）無機フィラーに加えて有機充填剤も添加することができる。ここで、有機充填剤としては、有機合成繊維，天然植物繊維等が挙げられる。有機合成繊維の具体例としては、全芳香族ポリアミド繊維，ポリイミド繊維等が挙げられる。

上記無機フィラーは一種用いてもよいし、二種以上を組み合わせて用いてもよく、その添加量は、前記樹脂組成物１００重量部に対して１～３５０重量部、好ましくは５～２００重量部の範囲である。１重量部未満では、充填剤として充分な添加効果が得られず、３５０重量部を越えると分散性が悪く、成形性が悪化して好ましくない。

また、本発明の樹脂組成物には、本発明の目的が損なわれない範囲で、各種添加成分、例えば造核剤，可塑剤，離型剤，難燃剤，帯電防止剤，発泡剤，顔料，カーボンブラック，加工助剤，金属石鹸などの添加剤、あるいはその他の熱可塑性樹脂を配合することができる。

次に実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれ

らの例によってなんら限定されるものではない。

尚、実施例及び比較例における本発明の（Ｂ）成分，（Ｃ）成分，（Ｅ）成分，（Ｆ）成分及び（Ｇ）成分の各成分量を第１表及び第２表に示す。また、実施例及び比較例における物性評価の条件は以下の方法に拠った。

（１）引張強さ・伸び試験はＪＩＳ　Ｋ－７１１３に準拠して行った。試験片は、厚みとして１ｍｍ又は３ｍｍのＡＳＴＭ４号片を用い、１ｍｍの場合は引張速度は５０ｍｍ／分で、また３ｍｍの場合は引張速度は５ｍｍ／分で行った。

（２）耐熱老化性は、所定の温度の空気オーブン中に１０００時間保存した後の引張強さ、伸びを評価した。

製造例１（ＳＰＳの製造）

２リットルの反応容器に、精製スチレン1.０リットル、トリエチルアルミニウム１ミリモルを加え、８０℃に加熱したのち、予備混合触媒〔ペンタメチルシクロペンタジエニルチタントリメトキシド９０マイクロモル、ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート９０マイクロモル、トルエン２9.１ミリモル、トリイソブチルアルミニウム1.８ミリモル〕１6.５ミリリットルを添加し、８０℃で５時間重合を行った。反応終了後、生成物をメタノールで繰り返し洗浄し、乾燥して重合体３８０ｇを得た。

この重合体の重量平均分子量を、１，２，４－トリクロロベンゼンを溶媒とし、１３０℃でゲルパーミエーションクロマトグラフィーにて測定したところ、４００，０００であった。また、重量平均分子量／数平均分子量は2.６０であった。さらに、融点及び^{13}Ｃ－ＮＭＲ測定により、この重合体はＳＰＳであることを確認した。

製造例２（変性ポリフェニレンエーテルの製造）

ポリフェニレンエーテル（固有粘度0.47デシリットル／g，クロロホルム中，25℃）1kg，無水マレイン酸60g，ラジカル発生剤として2，3－ジメチル－2，3－ジフェニルブタン〔日本油脂（株）製，ノフマーBC，商品名〕10gをドライブレンドし、30mm二軸押出機を用いてスクリュー回転数200rpm，設定温度300℃で溶融混練を行った。この際樹脂温度は約330℃であった。ストランドを冷却後ペレット化し、無水マレイン酸変性ポリフェニレンエーテルを得た。変性率測定のため、得られた変性ポリフェニレンエーテル1gをエチルベンゼンに溶解後、メタノールに再沈し、回収したポリマーをメタノールでソックスレー抽出し、乾燥後IRスペクトルのカルボニル吸収の強度及び滴定により変性率を求めた。この際、変性率は2.0重量%であった。

実施例1

SPS33重量%、ポリアミド66〔宇部興産（株）製，2015B，商品名〕60重量%、無水マレイン酸変性ポリフェニレンエーテル2重量%、無水マレイン酸変性SEBS〔旭化成（株）製，MX－072，商品名〕5重量%に対して、銅成分として50ppm、ヨウ素成分として1000ppmとなるようにヨウ化銅とヨウ化カリウムを添加し、ヘンシルミキサーでドライブレンドを行った後、二軸押出機（東芝機械（株）製TEM－35）にてシリンダー温度を280℃に設定して溶融混練を行い、ペレット化した。得られたペレットを射出成形（東芝機械（株）製IS55FPA）にて、シリンダー温度を290℃に設定して、厚さ1mmの引張試験片を成形した。それを150℃の空気オーブン中に1000時間放置し、引張強さ・伸びを測定した。

結果を第2表に示す。

実施例２

銅成分として５０ｐｐｍ、ヨウ素成分として１５００ｐｐｍになるように、ヨウ化銅及びヨウ化カリウムを添加した以外は、実施例１と同様にして行った。

結果を第２表に示す。

実施例３

銅成分として１５０ｐｐｍ、ヨウ素成分として１５００ｐｐｍになるように、ヨウ化銅及びヨウ化カリウムを添加した以外は、実施例１と同様にして行った。　結果を第２表に示す。

実施例４

銅成分として３００ｐｐｍ、ヨウ素成分として１５００ｐｐｍになるように、ヨウ化銅及びヨウ化カリウムを添加した以外は、実施例１と同様にして行った。　結果を第２表に示す。

実施例５

銅成分として５０ｐｐｍ、ヨウ素成分として１５００ｐｐｍになるように、ヨウ化銅及びヨウ化カリウムに代えて、酢酸銅及びヨウ化カリウムを添加した以外は、実施例１と同様にして行った。

結果を第２表に示す。

実施例６

銅成分として５０ｐｐｍ、ヨウ素成分として１５００ｐｐｍになるように、ヨウ化銅及びヨウ化カリウムに代えて、塩化第一銅及びヨウ化カリウムを添加した以外は、実施例１と同様にして行った。

結果を第２表に示す。

実施例７

銅成分として５０ｐｐｍ、ヨウ素成分として１５００ｐｐｍになるように、ヨウ化銅及びヨウ化カリウムに代えて、臭化第一銅及びヨウ

化カリウムを添加した以外は、実施例１と同様にして行った。

結果を第２表に示す。

実施例８

ＳＰＳ３３重量％、ポリアミド６６〔宇部興産（株）製，２０１５Ｂ，商品名〕６０重量％、無水マレイン酸変性ポリフェニレンエーテル２重量％、無水マレイン酸変性ＳＥＢＳ〔旭化成（株）製，ＭＸ－０７２，商品名〕５重量％に対して、銅成分として５０ｐｐｍ、ヨウ素成分として１５００ｐｐｍとなるようにヨウ化銅及びヨウ化カリウムを添加したものを１００重量部とし、それにフェノール系化合物としてＩＲＧＡＮＯＸ　１０１０〔チバガイギー（株）製〕０.3重量部添加した後、ヘンシルミキサーでドライブレンドを行った後、二軸押出機（東芝機械（株）製ＴＥＭ－３５）にてシリンダー温度を２８０℃に設定して溶融混練を行い、ペレット化した。得られたペレットを射出成形（東芝機械（株）製ＩＳ５５ＦＰＡ）にて、シリンダー温度を２９０℃に設定して、厚さ１ｍｍの引張試験片を成形した。それを１５０℃の空気オーブン中に１０００時間放置し、引張強さ・伸びを測定した。

結果を第２表に示す。

実施例９

ＩＲＧＡＮＯＸ　１０１０〔チバガイギー（株）製〕０.3重量部に代えて、フェノール系化合物としてＡＤＥＫＡＳＴＡＢ　ＡＯ－８０〔旭電化（株）製〕０.3重量部を添加した以外は、実施例８と同様にして行った。

結果を第２表に示す。

実施例１０

ＩＲＧＡＮＯＸ　１０１０〔チバガイギー（株）製〕０.3重量部に

代えて、 フェノール系化合物としてＩＲＧＡＮＯＸ １０９８〔チバガイギー（株）製〕０.3重量部を添加した以外は、実施例８と同様にして行った。

結果を第２表に示す。

実施例１１

ＳＰＳ３３重量％、ポリアミド６６〔宇部興産（株）製，２０１５Ｂ，商品名〕６０重量％、無水マレイン酸変性ポリフェニレンエーテル２重量％、無水マレイン酸変性ＳＥＢＳ〔旭化成（株）製，ＭＸ－０７２，商品名〕５重量％に対して、銅成分として５０ｐｐｍ、ヨウ素成分として１５００ｐｐｍとなるようにヨウ化銅及びヨウ化カリウムを添加したものを１００重量部とし、それにフェノール系化合物としてＩＲＧＡＮＯＸ １０１０〔チバガイギー（株）製〕０.3重量部、チオジプロピオン酸エステル系化合物としてＳＵＭＩＬＩＺＥＲ ＴＰ－Ｄ〔住友化学（株）製〕０.3重量部を添加した後、ヘンシルミキサーでドライブレンドを行った後、二軸押出機〔東芝機械（株）製ＴＥＭ－３５〕にてシリンダー温度を２８０℃に設定して溶融混練を行い、ペレット化した。得られたペレットを射出成形〔東芝機械（株）製ＩＳ５５ＦＰＡ〕にて、シリンダー温度を２９０℃に設定して、厚さ１ｍｍの引張試験片を成形した。それを１５０℃の空気オーブン中に１０００時間放置し、引張強さ・伸びを測定した。

結果を第２表に示す。

実施例１２

ＩＲＧＡＮＯＸ １０１０〔チバガイギー（株）製〕０.3重量部、ＳＵＭＩＬＩＺＥＲ ＴＰ－Ｄ〔住友化学（株）製〕０.3重量部に代えて、フェノール系化合物としてＡＤＥＫＡＳＴＡＢ ＡＯ－８０〔旭電化（株）製〕０.3重量部、チオジプロピオン酸エステル系化合

物としてＳＵＭＩＬＩＺＥＲ　ＴＰ－Ｄ〔住友化学（株）製〕０.3重量部を添加した以外は、実施例１１と同様にして行った。　結果を第２表に示す。

実施例１３

ＩＲＧＡＮＯＸ　１０１０〔チバガイギー（株）製〕０.3重量部、ＳＵＭＩＬＩＺＥＲ　ＴＰ－Ｄ〔住友化学（株）製〕０.3重量部に代えて、フェノール系化合物としてＩＲＧＡＮＯＸ　１０９８〔チバガイギー（株）製〕０.3重量部、チオジプロピオン酸エステル系化合物としてＳＵＭＩＬＩＺＥＲ　ＴＰ－Ｄ〔住友化学（株）製〕０.3重量部を添加した以外は、実施例１１と同様にして行った。　結果を第２表に示す。

実施例１４

ＳＰＳ３３重量％、ポリアミド６６〔宇部興産（株）製，２０１５Ｂ，商品名〕６０重量％、無水マレイン酸変性ポリフェニレンエーテル２重量％、無水マレイン酸変性ＳＥＢＳ〔旭化成（株）製，ＭＸ－０７２，商品名〕５重量％に対して、銅成分として５０ｐｐｍ、ヨウ素成分として１５００ｐｐｍとなるようにヨウ化銅及びヨウ化カリウムを添加したものを１００重量部とし、それに銅害防止剤としてＩＲＧＡＮＯＸ　ＭＤ１０２４〔チバガイギー（株）製〕０.3重量部を添加した後、ヘンシルミキサーでドライブレンドを行った後、二軸押出機〔東芝機械（株）製ＴＥＭ－３５〕にてシリンダー温度を２８０℃に設定して溶融混練を行い、ペレット化した。得られたペレットを射出成形〔東芝機械（株）製ＩＳ５５ＥＰＮ〕にて、シリンダー温度を２９０℃に設定して、厚さ１ｍｍの引張試験片を成形した。それを１５０℃の空気オーブン中に１０００時間放置し、引張強さ・伸びを測定した。

結果を第２表に示す。

実施例１５

銅害防止剤としてＩＲＧＡＮＯＸ　ＭＤ１０２４〔チバガイギー（株）製〕０.3重量部に代えて、ＡＤＥＫＡＳＴＡＢ　ＣＤＡ－６〔旭電化（株）製〕０.3重量部を添加した以外は、実施例１４と同様にして行った。

結果を第２表に示す。

実施例１６

銅害防止剤としてＩＲＧＡＮＯＸ　ＭＤ１０２４〔チバガイギー（株）製〕０.3重量部に代えて、ＮＡＵＧＡＲＤ　ＸＬ－１〔ユニロイヤルケニカル（株）製〕０.3重量部を添加した以外は、実施例１４と同様にして行った。

結果を第２表に示す。

実施例１７

ＳＰＳ３３重量％、ポリアミド６６〔宇部興産（株）製，２０１５Ｂ，商品名〕６０重量％、無水マレイン酸変性ポリフェニレンエーテル２重量％、無水マレイン酸変性ＳＥＢＳ〔旭化成（株）製，ＭＸ－０７２，商品名〕５重量％に対して、銅成分として５０ｐｐｍ、ヨウ素成分として１５００ｐｐｍとなるようにヨウ化銅及びヨウ化カリウムを添加したものを１００重量部とし、それにフェノール系化合物としてＩＲＧＡＮＯＸ　１０１０〔チバガイギー（株）製〕０.3重量部、チオジプロピオン酸エステル系化合物としてＳＵＭＩＬＩＺＥＲ　ＴＰ－Ｄ〔住友化学（株）製〕０.3重量部、銅害防止剤としてＩＲＧＡＮＯＸ　ＭＤ１０２４〔チバガイギー（株）製〕０.3重量部を添加した後、二軸押出機〔東芝機械（株）製ＴＥＭ－３５〕にてシリンダー温度を２８０℃に設定して溶融混練を行い、ペレット化した。得られ

たペレットを射出成形〔東芝機械（株）製ＩＳ５５ＥＰＮ〕にて、シリンダー温度を２９０℃に設定して、厚さ１ｍｍの引張試験片を成形した。それを１５０℃の空気オーブン中に１０００時間放置し、引張強さ・伸びを測定した。

結果を第２表に示す。

比較例１

ＳＰＳ３３重量％、ポリアミド６６〔宇部興産（株）製，２０１５Ｂ，商品名〕６０重量％、無水マレイン酸変性ポリフェニレンエーテル２重量％、無水マレイン酸変性ＳＥＢＳ〔旭化成（株）製，ＭＸ－０７２，商品名〕５重量％をヘンシルミキサーでドライブレンドを行った後、二軸押出機〔東芝機械（株）製ＴＥＭ－３５〕にてシリンダー温度を２８０℃に設定して溶融混練を行い、ペレット化した。得られたペレットを射出成形〔東芝機械（株）製ＩＳ５５ＦＰＡ〕にて、シリンダー温度を２９０℃に設定して、厚さ１ｍｍの引張試験片を成形した。それを１５０℃の空気オーブン中に１０００時間放置し、引張強さ・伸びを測定した。

結果を第２表に示す。

比較例２

ＳＰＳ３３重量％、ポリアミド６６〔宇部興産（株）製，２０１５Ｂ，商品名〕６０重量％、無水マレイン酸変性ポリフェニレンエーテル２重量％、無水マレイン酸変性ＳＥＢＳ〔旭化成（株）製，ＭＸ－０７２，商品名〕５重量％に対して、銅成分として５０ｐｐｍとなるようにヨウ化銅を添加し、ヘンシルミキサーでドライブレンドを行った後、二軸押出機〔東芝機械（株）製ＴＥＭ－３５〕にてシリンダー温度を２８０℃に設定して溶融混練を行い、ペレット化した。得られたペレットを射出成形〔東芝機械（株）製ＩＳ５５ＥＰＮ〕にて、シ

リンダー温度を２９０℃に設定して、引張試験片を成形した。それを１５０℃の空気オーブン中に１０００時間放置し、引張強さ・伸びを測定した。

結果を第２表に示す。

比較例３

ＳＰＳ３３重量％、ポリアミド６６〔宇部興産（株）製，２０１５Ｂ，商品名〕６０重量％、無水マレイン酸変性ポリフェニレンエーテル２重量％、無水マレイン酸変性ＳＥＢＳ〔旭化成（株）製，ＭＸ－０７２，商品名〕５重量％に対して、銅成分として３００ｐｐｍ、ヨウ素成分として１５０ｐｐｍとなるようにヨウ化銅及びヨウ化カリウムを添加し、ヘンシルミキサーでドライブレンドを行った後、二軸押出機〔東芝機械（株）製ＴＥＭ－３５〕にてシリンダー温度を２８０℃に設定して溶融混練を行い、ペレット化した。得られたペレットを射出成形〔東芝機械（株）製ＩＳ５５ＦＰＡ〕にて、シリンダー温度を２９０℃に設定して、厚さ１ｍｍの引張試験片を成形した。それを１５０℃の空気オーブン中に１０００時間放置し、引張強さ・伸びを測定した。

結果を第２表に示す。

実施例１８

ＳＰＳ４４重量％、ポリアミド６６〔宇部興産（株）製，２０１５Ｂ，商品名〕５０重量％、無水マレイン酸変性ポリフェニレンエーテル６重量％に対して、銅成分として５０ｐｐｍ、ヨウ素成分として１５００ｐｐｍとなるようにヨウ化銅及びヨウ化カリウムを添加し、ヘンシルミキサーでドライブレンドを行った後、二軸押出機〔東芝機械（株）製ＴＥＭ－３５〕にて、ガラスファイバー〔旭ファイバー（株）製、０３ＪＡＦＴ２Ａ〕をサイドフィードしながら、シリンダー

温度を２８０℃に設定して溶融混練を行い、ペレット化した。得られたペレットを射出成形〔東芝機械（株）製ＩＳ５５ＦＰＡ〕にて、シリンダー温度を２９０℃に設定して、厚さ３ｍｍの引張試験片を成形した。それを１６０℃の空気オーブン中に１０００時間放置し、引張強さ・伸びを測定した。

結果を第２表に示す。

実施例１９

ＳＰＳ４４重量％、ポリアミド６６〔宇部興産（株）製，２０１５Ｂ，商品名〕５０重量％、無水マレイン酸変性ポリフェニレンエーテル６重量％に対して、銅成分として５０ｐｐｍ、ヨウ素成分として１５００ｐｐｍとなるようにヨウ化銅及びヨウ化カリウムを添加したものを１００重量部とし、それにフェノール系化合物としてＩＲＧＡＮＯＸ　１０９８〔チバガイギー（株）製〕０.3重量部を添加した後、ヘンシルミキサーでドライブレンドを行った後、二軸押出機〔東芝機械（株）製ＴＥＭ－３５〕にてガラスファイバー〔旭ファイバー（株）製、０３ＪＡＦＴ２Ａ〕をサイドフィードしながらシリンダー温度を２８０℃に設定して溶融混練を行い、ペレット化した。得られたペレットを射出成形〔東芝機械（株）製ＩＳ５５ＦＰＡ〕にて、シリンダー温度を２９０℃に設定して、厚さ３ｍｍの引張試験片を成形した。それを１６０℃の空気オーブン中に１０００時間放置し、引張強さ・伸びを測定した。

結果を第２表に示す。

実施例２０

ＳＰＳ４４重量％、ポリアミド６６〔宇部興産（株）製，２０１５Ｂ，商品名〕５０重量％、無水マレイン酸変性ポリフェニレンエーテル６重量％に対して、銅成分として５０ｐｐｍ、ヨウ素成分として１

５００ｐｐｍとなるようにヨウ化銅及びヨウ化カリウムを添加したものを１００重量部とし、それにフェノール系化合物としてＩＲＧＡＮＯＸ　１０１０〔チバガイギー（株）製〕０.3重量部、チオジプロピオン酸エステル系化合物としてＳＵＭＩＬＩＺＥＲ　ＴＰ－Ｄ〔住友化学（株）製〕０.3重量部を添加した後、ヘンシルミキサーでドライブレンドを行った後、二軸押出機〔東芝機械（株）製ＴＥＭ－３５〕にてガラスファイバー〔旭ファイバー（株）製、０３ＪＡＦＴ２Ａ〕をサイドフィードしながらシリンダー温度を２８０℃に設定して溶融混練を行い、ペレット化した。得られたペレットを射出成形〔東芝機械（株）製ＩＳ５５ＦＰＡ〕にて、シリンダー温度を２９０℃に設定して、厚さ３ｍｍの引張試験片を成形した。それを１６０℃の空気オーブン中に１０００時間放置し、引張強さ・伸びを測定した。

結果を第２表に示す。

比較例４

ＳＰＳ４４重量％、ポリアミド６６〔宇部興産（株）製，２０１５Ｂ，商品名〕５０重量％、無水マレイン酸変性ポリフェニレンエーテル６重量％を添加したものをヘンシルミキサーでドライブレンドを行った後、二軸押出機〔東芝機械（株）製ＴＥＭ－３５〕にてガラスファイバー〔旭ファイバー（株）製、０３ＪＡＦＴ２Ａ〕をサイドフィードしながらシリンダー温度を２８０℃に設定して溶融混練を行い、ペレット化した。得られたペレットを射出成形〔東芝機械（株）製ＩＳ５５ＦＰＡ〕にて、シリンダー温度を２９０℃に設定して、厚さ３ｍｍの引張試験片を成形した。それを１６０℃の空気オーブン中に１０００時間放置し、引張強さ・伸びを測定した。

結果を第２表に示す。

比較例５

ＳＰＳ４４重量％、ポリアミド６６〔宇部興産（株）製，２０１５Ｂ，商品名〕５０重量％、無水マレイン酸変性ポリフェニレンエーテル６重量％に対して、銅成分として５０ｐｐｍとなるように塩化第一銅を添加したものをヘンシルミキサーでドライブレンドを行った後、二軸押出機〔東芝機械（株）製ＴＥＭ－３５〕にてガラスファイバー〔旭ファイバー（株）製、０３ＪＡＦＴ２Ａ〕をサイドフィードしながらシリンダー温度を２８０℃に設定して溶融混練を行い、ペレット化した。得られたペレットを射出成形〔東芝機械（株）製ＩＳ５５ＦＰＡ〕にて、シリンダー温度を２９０℃に設定して、厚さ３ｍｍの引張試験片を成形した。それを１６０℃の空気オーブン中に１０００時間放置し、引張強さ・伸びを測定した。

結果を第２表に示す。

第 1 表

		(B)銅成分 種類	(B)銅成分 量 ppm	(B)ヨウ素成分 ppm	銅成分／ヨウ素成分 モル比	(C)フェノール系化合物 種類	(C)フェノール系化合物 重量部	(E)チオジプロピオン酸エステル系[4] 重量部
実施例	1	ヨウ化銅	50	1000	20	－－	－	－－
	2	ヨウ化銅	50	1500	30	－－	－	－－
	3	ヨウ化銅	150	1500	10	－－	－	－－
	4	ヨウ化銅	300	1500	5	－－	－	－－
	5	酢酸銅	50	1500	30	－－	－	－－
	6	塩化第一銅	50	1500	30	－－	－	－－
	7	臭化第一銅	50	1500	30	－－	－	－－
	8	ヨウ化銅	50	1500	30	1)	0.3	－－
	9	ヨウ化銅	50	1500	30	2)	0.3	－－
	10	ヨウ化銅	50	1500	30	3)	0.3	－－
	11	ヨウ化銅	50	1500	30	1)	0.3	0.3
	12	ヨウ化銅	50	1500	30	2)	0.3	0.3
	13	ヨウ化銅	50	1500	30	3)	0.3	0.3

注） 1) IRGANOX 1010
2) ADEKASTAB AO－80
3) IRGANOX 1098
4) Sumilizer TP－D

第 1 表（続き）

		（B）銅成分		（B）ヨウ素成分	銅成分／ヨウ素成分	（C）フェノール系化合物		（E）チオジプロピオン酸エステル系化合物[4]
		種類	量			種類	重量部	
			ppm	ppm	モル比			重量部
実施例	14	ヨウ化銅	50	1500	30	－－	－	－－
	15	ヨウ化銅	50	1500	30	－－	－	－－
	16	ヨウ化銅	50	1500	30	－－	－	－－
	17	ヨウ化銅	50	1500	30	1）	0.3	0.3
比較例	1	－－	－－	－	－	－－	－	－－
	2	塩化第一銅	50	－	－	－－	－	－－
	3	ヨウ化銅	300	150	0.5	－－	－	－－
実施例	18	ヨウ化銅	50	1500	30	－－	－	－－
	19	ヨウ化銅	50	1500	30	3）	0.3	－－
	20	ヨウ化銅	50	1500	30	1）	0.3	0.3
比較例	4	－－	－－	－	－	－－	－	－－
	5	塩化第一銅	50	－	－	－－	－	－－

1） IRGANOX 1010
3） IRGANOX 1098
4） Sumilizer TP－D

第 2 表

		(F) 銅害防止剤		(G) GF充填量	成形後		吸水後[4]の変色[5]	耐熱老化性		
		種類	重量部	重量%	引張強さ MPa	引張伸び mm		引張強さ MPa	引張伸び mm	変色[5]
実施例	1	−	−	−	59	27	○	57	10	△
	2	−	−	−	61	25	○	60	11	△
	3	−	−	−	58	26	○	59	14	△
	4	−	−	−	59	27	○	57	15	△
	5	−	−	−	60	26	○	61	9	△
	6	−	−	−	59	25	○	58	10	△
	7	−	−	−	59	27	○	60	10	△
	8	−	−	−	61	27	○	60	16	△
	9	−	−	−	61	26	○	59	18	△
	10	−	−	−	60	27	○	57	19	△
	11	−	−	−	59	27	○	60	24	△
	12	−	−	−	59	25	○	60	23	△
	13	−	−	−	61	26	○	59	24	△

注） 4）１００℃，１２時間の浸漬試験
5）◎： 変色無し ○： 僅かに変色有り
△： 変色有り ×： 大きな変色有り

第 2 表（続き）

		（F）銅害防止剤		（G）GF充填量	成形後		吸水後[4)]の変色[5)]	耐熱老化性		
		種類	重量部	重量%	引張強さ MPa	引張伸び mm		引張強さ MPa	引張伸び mm	変色[5)]
実施例	14	6）	0.3	−	59	26	◎	61	22	○
	15	7）	0.3	−	60	26	◎	61	12	○
	16	8）	0.3	−	59	25	◎	60	12	○
	17	6）	0.3	−	59	25	◎	60	24	◎
比較例	1	−−	−	−	61	27	◎	26	1.1	×
	2	−−	−	−	58	27	×	40	1.7	×
	3	−−	−	−	61	26	×	48	3.9	×
実施例	18	−−	−	30	175	3.0	○	159	2.6	△
	19	−−	−	30	173	3.1	○	167	2.8	○
	20	−−	−	30	176	3.0	○	172	2.9	○
比較例	4	−−	−	30	175	3.0	◎	114	1.7	×
	5	−−	−	30	174	3.0	×	140	1.9	×

注） 4）１００℃，１２時間の浸漬試験
5）◎： 変色無し ○： 僅かに変色有り
△： 変色有り ×： 大きな変色有り
6）ＩＲＧＡＮＯＸ ＭＤ１０２４
7）ＡＤＥＫＡＳＴＡＢ ＣＤＡ－６
8）ＮＡＵＧＡＲＤ ＸＬ－１

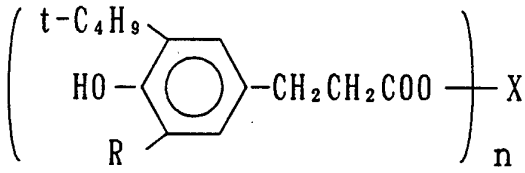
請　求　の　範　囲

1．　（A）（a）シンジオタクチック構造を有するポリスチレン系樹脂1～9.9重量%、（b）ポリアミド樹脂1～99重量%、（c）（a）成分との相溶性を有し、かつ（b）成分と反応可能な極性基を有する相溶化剤0.1～10重量%、（d）ゴム状弾性体及び／又はその変性体0～50重量%、からなるスチレン系重合体組成物であって、

（B）銅化合物として含有される銅成分の量が1ppm～3000ppmであり、且つ、銅化合物として含有される銅成分の量とヨウ素化合物として含有されるヨウ素成分の量とのモル比（銅成分／ヨウ素成分）が1～50の範囲であり、銅化合物及びヨウ素化合物の合計量が5～50000ppmであることを特徴とするポリスチレン系樹脂組成物。

2．　請求項1記載のポリスチレン系樹脂組成物において、前記（A）成分100重量部に対して、

（C）下記一般式（I）



・・・（I）

〔式中、Rはメチル基又はt－ブチル基を示し、Xは1～4個の水酸基を有するアルコールのn個の水酸基を除いた残基を示し、nは1～4の整数を示す。〕

で表されるフェノール系化合物が０．００５～５．０重量部含有されることを特徴とするポリスチレン系樹脂組成物。

３．　請求項１記載のポリスチレン系樹脂組成物において、前記（Ａ）成分１００重量部に対して、（Ｄ）Ｎ，Ｎ'-ヘキサメチレンビス（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシ－ヒドロシンナマミド）が０．００５～５．０重量部含有されることを特徴とするポリスチレン系樹脂組成物。

４．　請求項２記載のポリスチレン系樹脂組成物において、前記（Ａ）成分１００重量部に対して、（Ｄ）Ｎ，Ｎ'-ヘキサメチレンビス（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシ－ヒドロシンナマミド）が０．００５～５．０重量部含有されることを特徴とするポリスチレン系樹脂組成物。

５．　請求項１記載のポリスチレン系樹脂組成物において、前記（Ａ）成分１００重量部に対して、（Ｅ）チオジプロピオン酸エステル系化合物が０．００５～５．０重量部含有されることを特徴とするポリスチレン系樹脂組成物。

６．　請求項２記載のポリスチレン系樹脂組成物において、前記（Ａ）成分１００重量部に対して、（Ｅ）チオジプロピオン酸エステル系化合物が０．００５～５．０重量部含有されることを特徴とするポリスチレン系樹脂組成物。

７．　請求項３記載のポリスチレン系樹脂組成物において、前記（

A）成分１００重量部に対して、（E）チオジプロピオン酸エステル系化合物が0.005～5.0重量部含有されることを特徴とするポリスチレン系樹脂組成物。

8．　請求項4記載のポリスチレン系樹脂組成物において、前記（A）成分１００重量部に対して、（E）チオジプロピオン酸エステル系化合物が0.005～5.0重量部含有されることを特徴とするポリスチレン系樹脂組成物。

9．　請求項1記載のポリスチレン系樹脂組成物において、前記（A）成分１００重量部に対して、（F）銅害防止剤が0.005～5.0重量部含有されることを特徴とするポリスチレン系樹脂組成物。

１０．　請求項2記載のポリスチレン系樹脂組成物において、前記（A）成分１００重量部に対して、（F）銅害防止剤が0.005～5.0重量部含有されることを特徴とするポリスチレン系樹脂組成物。

１１．　請求項3記載のポリスチレン系樹脂組成物において、前記（A）成分１００重量部に対して、（F）銅害防止剤が0.005～5.0重量部含有されることを特徴とするポリスチレン系樹脂組成物。

１２．　請求項4記載のポリスチレン系樹脂組成物において、前記（A）成分１００重量部に対して、（F）銅害防止剤が0.005～5.0重量部含有されることを特徴とするポリスチレン系樹脂組成物。

１３．　請求項5記載のポリスチレン系樹脂組成物において、前記

（Ａ）成分１００重量部に対して、（Ｆ）銅害防止剤が０.００５～５.０重量部含有されることを特徴とするポリスチレン系樹脂組成物。

１４.　請求項６記載のポリスチレン系樹脂組成物において、前記（Ａ）成分１００重量部に対して、（Ｆ）銅害防止剤が０.００５～５.０重量部含有されることを特徴とするポリスチレン系樹脂組成物。

１５.　請求項７記載のポリスチレン系樹脂組成物において、前記（Ａ）成分１００重量部に対して、（Ｆ）銅害防止剤が０.００５～５.０重量部含有されることを特徴とするポリスチレン系樹脂組成物。

１６.　請求項８記載のポリスチレン系樹脂組成物において、前記（Ａ）成分１００重量部に対して、（Ｆ）銅害防止剤が０.００５～５.０重量部含有されることを特徴とするポリスチレン系樹脂組成物。

１７.　請求項１～１６のいずれかに記載のポリスチレン系樹脂組成物１００成分重量部に対して、（Ｇ）無機フィラーが１～３５０重量部含有されることを特徴とするポリスチレン系樹脂組成物。

１８.　請求項１～１７のいずれかに記載のポリスチレン系樹脂組成物からなる成形品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP96/01329

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int. Cl^6 C08L25/06, 77/00, C08K3/00, 3/16, 3/30, 3/32, 5/09, 5/11, 5/13, 5/20, 5/24, 5/3492, 5/36, 7/00
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int. Cl^6 C08L25/04, 25/06, 77/00-77/12, C08K3/00-13/08

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E,Y	JP, 8-165421, A (GE Plastics Japan Ltd.), June 25, 1996 (25. 06. 96), Claim; page 6, paragraphs (0035) to (0038) (Family: none)	1 - 18
P,Y	JP, 7-138433, A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), May 30, 1995 (30. 05. 95), Claim; page 5, paragraph (0018) (Family: none)	1 - 18
P,Y	JP, 7-196868, A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), August 1, 1995 (01. 08. 95), Claim; page 4, paragraph (0011) to page 5, paragraph (0012) (Family: none)	1 - 18
Y	JP, 2-228358, A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), September 11, 1990 (11. 09. 90), Claim (Family: none)	1 - 18
Y	JP, 1-240548, A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), September 26, 1989 (26. 09. 89),	1 - 18

[X] 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 document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
July 26, 1996 (26. 07. 96)	August 27, 1996 (27. 08. 96)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP96/01329

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	Claim (Family: none)	
Y	JP, 7-18176, A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), January 20, 1995 (20. 01. 95), Claim; page 2, paragraph (0003) (Family: none)	1 - 18
A	JP, 2-219843, A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), September 3, 1990 (03. 09. 90), Claim & EP, 384208, B1 & US, 5270353, A	1 - 18
A	JP, 3-126744, A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), May 29, 1991 (29. 05. 91), Claim & US, 5219940, A & EP, 422495, A1	1 - 18

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ９６／０１３２９

A.　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））
Int.Cl⁶　Ｃ０８Ｌ　２５／０６，７７／００，Ｃ０８Ｋ　３／００，３／１６，３／３０，３／３２，
５／０９，５／１１，５／１３，５／２０，５／２４，５／３４９２，５／３６，
７／００

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.Cl⁶　Ｃ０８Ｌ　２５／０４，２５／０６，７７／００－７７／１２，Ｃ０８Ｋ　３／００－１３／０８

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

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）

ＣＡＳ　ＯＮＬＩＮＥ

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
Ｅ，Ｙ	ＪＰ，８－１６５４２１，Ａ（日本ジーイープラスチック株式会社） ２５．６月．１９９６（２５．０６．９６），特許請求の範囲， 第６頁【００３５】－【００３８】（ファミリーなし）	１－１８
Ｐ，Ｙ	ＪＰ，７－１３８４３３，Ａ（出光興産株式会社） ３０．５月．１９９５（３０．０５．９５），特許請求の範囲， 第５頁【００１８】（ファミリーなし）	１－１８
Ｐ，Ｙ	ＪＰ，７－１９６８６８，Ａ（出光興産株式会社） １．８月．１９９５（０１．０８．９５），特許請求の範囲 第４頁【００１１】－第５頁【００１２】（ファミリーなし）	１－１８

☒ 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」先行文献ではあるが、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
２６．０７．９６

国際調査報告の発送日　27.08.96

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００
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）　４Ｊ　７５３７
一色　由美子　印

電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５８

様式ＰＣＴ／ＩＳＡ／２１０（第２ページ）（１９９２年７月）

国際調査報告	国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ９６／０１３２９

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
Ｙ	ＪＰ，２－２２８３５８，Ａ（日本合成ゴム株式会社） １１．９月．１９９０（１１．０９．９０），特許請求の範囲（ファミリーなし）	１－１８
Ｙ	ＪＰ，１－２４０５４８，Ａ（出光興産株式会社） ２６．９月．１９８９（２６．０９．８９），特許請求の範囲（ファミリーなし）	１－１８
Ｙ	ＪＰ，７－１８１７６，Ａ（旭化成工業株式会社） ２０．１月．１９９５（２０．０１．９５），特許請求の範囲， 第２頁【０００３】（ファミリーなし）	１－１８
Ａ	ＪＰ，２－２１９８４３，Ａ（出光興産株式会社） ３．９月．１９９０（０３．０９．９０），特許請求の範囲 ＆ＥＰ，３８４２０８，Ｂ１＆ＵＳ，５２７０３５３，Ａ	１－１８
Ａ	ＪＰ，３－１２６７４４，Ａ（出光興産株式会社） ２９．５月．１９９１（２９．０５．９１），特許請求の範囲 ＆ＵＳ，５２１９９４０，Ａ＆ＥＰ，４２２４９５，Ａ１	１－１８