

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015年9月17日(17.09.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/137228 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 81/02 (2006.01) C08K 3/34 (2006.01)
C08J 3/20 (2006.01) C08K 7/02 (2006.01)
C08K 3/22 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/056488
- (22) 国際出願日: 2015年3月5日(05.03.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2014-046307 2014年3月10日(10.03.2014) JP
- (71) 出願人: D I C 株式会社(DIC CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1748520 東京都板橋区坂下三丁目3番5号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 阿部 文明(ABE Fumiaki); 〒2908585 千葉県市原市八幡海岸通12番地 D I C 株式会社
千葉工場内 Chiba (JP). 樋渡 堅太(HIWATASHI Kenta); 〒2908585 千葉県市原市八幡海岸通12番地 D I C 株式会社 千葉工場内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 河野 通洋(KONO Michihiro); 〒1010063 東京都千代田区神田淡路町二丁目101番地
ワテラストワー D I C 株式会社内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: POLYARYLENE SULFIDE RESIN COMPOSITION, METHOD FOR PRODUCING SAME, AND MOLDED BODY

(54) 発明の名称: ポリアリーレンスルフィド樹脂組成物、その製造方法および成形体

(57) Abstract: Provided are: a polyarylene sulfide resin composition exhibiting excellent anti-tracking properties, insulative properties, and thermal conductivity; a molded body thereof; and a method for producing a polyarylene sulfide resin composition which has excellent producibility and can be stably produced, contains magnesium hydroxide and a PAS resin, and suppresses bottlenecking even when melting and mixing under normal PAS resin melting/mixing conditions. Furthermore, this method for producing a polyarylene sulfide resin composition involves inserting 30-70 parts by mass of a polyarylene sulfide resin (A) and 70-30 parts by mass of a magnesium hydroxide (B) having an apparent specific gravity of 0.7 or higher into a melting/mixing extruder, and melting and mixing the same under mixing conditions stipulating a discharge rate of 100 kg/hr or higher. The provided composition and molded body thereof are obtained using said production method.

(57) 要約: 耐トラッキング性に優れ、かつ絶縁性、熱伝導率に優れたポリアリーレンスルフィド樹脂組成物およびその成形体、並びに水酸化マグネシウムとPAS樹脂を含み、通常のPAS樹脂を熔融混練条件で熔融混練してもフィードネック現象を抑制し、安定した生産が可能な、優れた生産性を有するポリアリーレンスルフィド樹脂組成物の製造方法を提供する。さらに詳しくは、ポリアリーレンスルフィド樹脂(A)と、見かけ比重0.7以上の水酸化マグネシウム(B)とを、ポリアリーレンスルフィド樹脂(A)の30~70質量部に対して、前記水酸化マグネシウム(B)を70~30質量部の範囲で熔融混練押出機に投入し、吐出量100(kg/hr)以上なる混練条件下に熔融混練する、ポリアリーレンスルフィド樹脂組成物の製造方法、当該製造方法により得られる該組成物および成形体。

WO 2015/137228 A1

明 細 書

発明の名称：

ポリアリーレンスルフィド樹脂組成物、その製造方法および成形体

技術分野

[0001] 本発明は、水酸化マグネシウムを含むポリアリーレンスルフィド樹脂（以下、PASと略称することがある）組成物と該PAS組成物から成形される樹脂成形体に関する。

背景技術

[0002] ポリフェニレンサルファイド（以下PPSと略す）樹脂に代表されるポリアリーレンサルファイド（以下PASと略す）樹脂は、耐熱性、機械的物性、耐薬品性、寸法安定性、難燃性、絶縁性を有していることから、自動車部品、電気電子部品、住宅設備部品を中心に幅広く用いられている熱可塑性樹脂である。しかしながら、耐トラッキング性が低く、PLC（Performance Level Category）表示でレベル4に分類される。このため、近年求められるレベル1（ $600 \leq P[V]$ ）を達成しようとすると、水酸化マグネシウムをPAS樹脂に対して高比率で配合する必要があった（例えば、特許文献1～3参照）。

[0003] この水酸化マグネシウムは、真比重が2.4であり、無機フィラーの中では比較的小さく、また固有の結晶成長速度のため、工業汎用品の粒子径は1 μm 程度のものが一般的に用いられている。さらに、PAS樹脂をはじめとする熱可塑性樹脂へ添加する場合には、樹脂への均一分散や、目的の成形体とされた後の加水分解抑制を目的として、水酸化マグネシウム粒子に表面処理が施されている。これら低真比重、小粒子径、表面処理の影響により、見かけ比重はさらに低くなり、いわゆる嵩高いものとなる。

[0004] そのため、PLCレベル1を達成するために嵩高い水酸化マグネシウムをPAS樹脂に添加して高比率、例えば、30質量%以上といった割合で溶融混練しようとする、通常の製造条件では溶融混練ができないといった問題

が発生していた。これは、嵩高い水酸化マグネシウムを含む原料が溶融混練押出機投入口に設けられたホッパーや、当該ホッパーに供給する供給機（フィーダー）内、そしてその配管内でブリッジが発生させ、溶融混練押出機への原料供給停止や、原料供給速度の不安定さに起因して定量的な供給を阻害し、組成が変動するなどのフィードネック現象を起こしていた。特に組成の変動は、溶融粘度の低いP A S樹脂にも起因して、溶融粘度の急激な上昇や下降を招き、溶融混練押出機のスクリーを一定に回転させるためのモーター電流値の急激な上昇、下降が発生させて、さらに装置の許容上限（定格）を超えて自動停止させるという問題があった。

このため、これまで溶融混練押出機への水酸化マグネシウムを含む原料の供給速度は極端に低く設定され、かつ、溶融混練押出機内での吐出量も低く抑えることで、該押出機内での滞留時間を稼ぎ、この問題を解消していた。したがって、溶融混練押出機内での吐出量も低くなり、時間あたりの生産量はきわめて低く経済性に劣り、また押出機内での滞留時間も長くなるため樹脂や水酸化マグネシウムの熱的劣化も大きくなり、品質の低下が問題となっていた。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2001-288363号公報

特許文献2：特開2009-215512公報

特許文献3：特開2012-36386号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] そこで本発明が解決しようとする課題は、水酸化マグネシウムとP A S樹脂を含み、通常のP A S樹脂を溶融混練条件で溶融混練してもフィードネック現象を抑制し、安定した生産が可能な、優れた生産性を有するポリアリーレンスルフィド樹脂組成物の製造方法およびそのような製造方法によって得

られた、耐トラッキング性に優れ、かつ絶縁性、熱伝導率に優れたポリアリーレンスルフィド樹脂組成物およびその成形体を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0007] 本願発明者らは種々の検討を行った結果、特定範囲の比重を有する水酸化マグネシウムを用いることで、上記課題を解決できることを見出し、本発明を解決するに至った。

[0008] すなわち、本発明は、ポリアリーレンスルフィド樹脂（Ａ）と、見かけ比重０．７以上の水酸化マグネシウム（Ｂ）とを、ポリアリーレンスルフィド樹脂（Ａ）の３０～７０質量部に対して、前記水酸化マグネシウム（Ｂ）を７０～３０質量部の範囲で熔融混練押出機に投入し、吐出量１００（ｋｇ／ｈｒ）以上なる混練条件下に熔融混練することを特徴とするポリアリーレンスルフィド樹脂組成物の製造方法に関する。

[0009] また、本発明は、ポリアリーレンスルフィド樹脂（Ａ）と、見かけ比重０．７以上の水酸化マグネシウム（Ｂ）とを必須成分とするポリアリーレンスルフィド樹脂組成物であって、ポリアリーレンスルフィド樹脂（Ａ）が３０～７０質量部に対して、前記水酸化マグネシウム（Ｂ）が７０～３０質量部の範囲であることを特徴とするポリアリーレンスルフィド樹脂組成物、該樹脂組成物を成形してなる成形体に関する。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、水酸化マグネシウムとＰＡＳ樹脂を含み、通常のＰＡＳ樹脂を熔融混練条件で熔融混練してもフィードネック現象を抑制し、安定した生産が可能な、優れた生産性を有するポリアリーレンスルフィド樹脂組成物の製造方法およびそのような製造方法によって得られた、耐トラッキング性に優れ、かつ絶縁性、熱伝導率に優れたポリアリーレンスルフィド樹脂組成物およびその成形体を提供することができる。

発明を実施するための形態

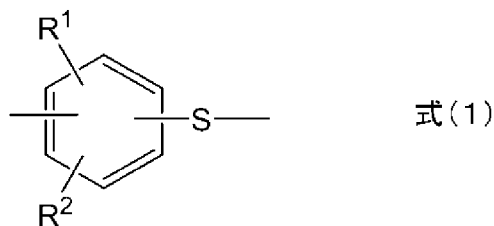
[0011] 本発明のポリアリーレンスルフィド樹脂組成物は、ポリアリーレンスルフィド樹脂（Ａ）と、見かけ比重０．７以上の水酸化マグネシウム（Ｂ）とを

必須成分とするポリアリーレンスルフィド樹脂組成物であって、

ポリアリーレンスルフィド樹脂（Ａ）が３０～７０質量部に対して、前記水酸化マグネシウム（Ｂ）が７０～３０質量部の範囲であることを特徴とする。

[0012] 本発明に用いるポリアリーレンスルフィド樹脂（Ａ）は、芳香族環と硫黄原子とが結合した構造を繰り返し単位とする樹脂構造を有するものであり、具体的には、下記式（１）

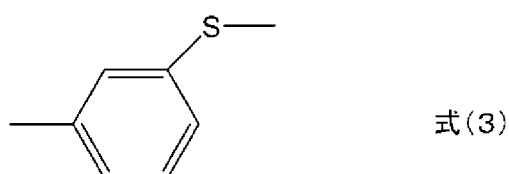
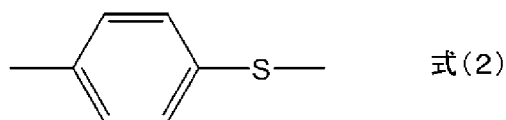
[0013] [化1]



（式中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立して水素原子、炭素原子数１～４のアルキル基、ニトロ基、アミノ基、フェニル基、メトキシ基、エトキシ基を表す。）で表される構造部位を繰り返し単位とする樹脂である。

[0014] ここで、前記式（１）で表される構造部位は、特に該式中の R^1 及び R^2 は、前記ポリアリーレンスルフィド樹脂（Ａ１）の機械的強度の点から水素原子であることが好ましく、その場合、下記式（２）で表されるパラ位で結合するもの、及び下記式（３）で表されるメタ位で結合するものが挙げられる。

[0015] [化2]

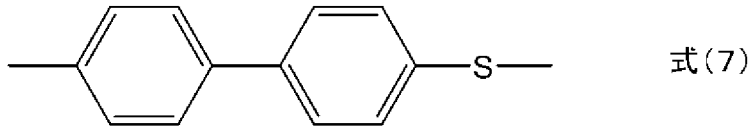
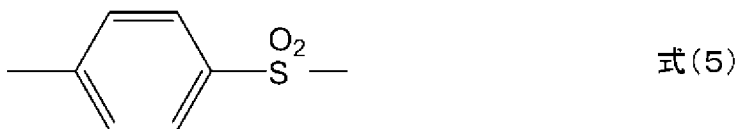
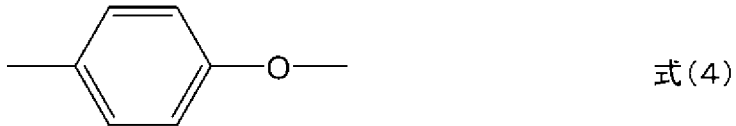


これらの中でも、特に繰り返し単位中の芳香族環に対する硫黄原子の結合

は前記構造式（２）で表されるパラ位で結合した構造であることが前記ポリアリーレンスルフィド樹脂（Ａ）の耐熱性や結晶性の面で好ましい。

[0016] また、前記ポリアリーレンスルフィド樹脂（Ａ）は、前記式（１）で表される構造部位のみならず、下記の構造式（４）～（７）

[0017] [化3]

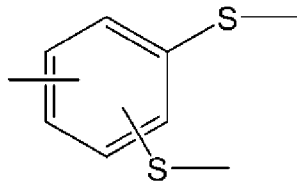


で表される構造部位を、前記式（１）で表される構造部位との合計の３０モル％以下で含んでいてもよい。特に本発明では上記式（４）～（７）で表される構造部位は１０モル％以下であることが、ポリアリーレンスルフィド樹脂（Ａ１）の耐熱性、機械的強度の点から好ましい。前記ポリアリーレンスルフィド樹脂（Ａ１）中に、上記式（４）～（７）で表される構造部位を含む場合、それらの結合様式としては、ランダム共重合体、ブロック共重合体の何れであってもよい。

[0018] また、前記ポリアリーレンスルフィド樹脂（Ａ）は、その分子構造中に、下記式（８）

[0019]

[化4]



式(8)

で表される3官能性の構造部位、或いは、ナフチルスルフィド結合などを有していてもよいが、他の構造部位との合計モル数に対して、3モル%以下が好ましく、特に1モル%以下であることが好ましい。

[0020] また、ポリアリーレンスルフィド樹脂(A)の溶融粘度は、本願発明の効果を損ねない範囲であれば特に限定されないが、例えば、300℃で測定した溶融粘度(V6)が2~1,000 [Pa・s]の範囲であることが好ましく、さらに流動性および機械的強度のバランスが良好となることから5~100 [Pa・s]の範囲が好ましい。ただし、300℃で測定した溶融粘度(V6)とは、フローテスターを用いて、温度300℃、荷重1.96 MPa、オリフィス長とオリフィス径との、前者/後者の比が10/1であるオリフィスを使用して6分間保持した後の溶融粘度を表す。また、ポリアリーレンスルフィド樹脂(A)の非ニュートン指数は、本願発明の効果を損ねない範囲であれば特に限定されないが、例えばその非ニュートン指数が0.90~2.00の範囲であることが好ましい。リニア型ポリアリーレンスルフィド樹脂を用いる場合には、非ニュートン指数が0.90~1.20の範囲、さらに0.95~1.15の範囲であることが好ましく、特に0.95~1.10であることが好ましい。このようなポリアリーレンスルフィド樹脂は機械的物性、流動性、耐磨耗性に優れる。ただし、非ニュートン指数(N値)は、キャピログラフを用いて300℃、オリフィス長(L)とオリフィス径(D)の比、L/D=40の条件下で、剪断速度及び剪断応力を測定し、下記式(11)を用いて算出した値である。

[0021] [数1]

$$\eta R = K \cdot \dot{\gamma}^N \quad (11)$$

[ただし、SRは剪断速度 (秒^{-1})、SSは剪断応力 ($\text{ダイン}/\text{cm}^2$)、そしてKは定数を示す。] N値は1に近いほどポリアリーレンスルフィド樹脂は線状に近い構造であり、N値が高いほど分岐が進んだ構造であることを示す。

[0022] ポリアリーレンスルフィド樹脂 (A) の製造方法としては、特に限定されないが、例えば1) ジハロゲノ芳香族化合物と、更に必要ならばその他の共重合成分とを、硫黄と炭酸ソーダの存在下で重合させる方法、2) p-クロルチオフェノールと、更に必要ならばその他の共重合成分とを自己縮合させる方法、3) 有機極性溶媒中で、スルフィド化剤とジハロゲノ芳香族化合物と、更に必要ならばその他の共重合成分とを反応させる方法、4) ジョード芳香族化合物と単体硫黄と必要に応じて重合禁止剤とを重合触媒の存在下で熔融重合する方法等が挙げられる。これらの方法のなかでも、3) の方法が汎用的であり好ましい。反応の際に、重合度を調節するためにカルボン酸やスルホン酸のアルカリ金属塩を添加したり、水酸化アルカリを添加しても良い。上記3) 方法のなかでも、加熱した有機極性溶媒とジハロゲノ芳香族化合物を含む混合物に含水スルフィド化剤を水が反応混合物から除去され得る速度で導入し、有機極性溶媒中でジハロゲノ芳香族化合物とスルフィド化剤とを反応させること、及び反応系内の水分量を該有機極性溶媒1モルに対して0.02~0.5モルの範囲にコントロールすることによりポリアリーレンスルフィド樹脂を製造する方法 (特開平07-228699号公報参照。) や、固形のアルカリ金属硫化物及び非プロトン性極性有機溶媒の存在下でポリハロ芳香族化合物、アルカリ金属水硫化物及び有機酸アルカリ金属塩を、硫黄源1モルに対して0.01~0.9モルの有機酸アルカリ金属塩および反応系内の水分量を非プロトン性極性有機溶媒1モルに対して0.02モルの範囲にコントロールしながら反応させる方法 (WO2010/058713号パンフレット参照。) で得られるものが特に好ましい。

[0023] 本発明に用いる水酸化マグネシウムは、見かけ比重 (g/cm^3) が0.7以上の範囲であり、さらに0.75以上の範囲であることが好ましく、かつ

1. 6以下の範囲であることが好ましい。

[0024] 本発明に用いる水酸化マグネシウムとしては、粒子状、フレーク状、繊維状いずれでもよいが分散性などの観点から粒子状、フレーク状が好ましい。

[0025] 本発明に用いる水酸化マグネシウムは、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリクロロシランなどのビニルシラン化合物、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランなどのエポキシシラン化合物、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシランなどのアミノシラン化合物、ステアリン酸、オレイン酸、モンタン酸、ステアリルアルコールなどの長鎖脂肪酸または長鎖脂肪族アルコールで表面処理して使用することもできる。その場合、特にエポキシシラン化合物、アミノシラン化合物で表面処理した水酸化マグネシウムを使用することが耐トラッキング性や機械的強度が向上するためより好ましい。

[0026] かかるポリアリーレンスルフィド樹脂(A)と水酸化マグネシウム(B)の組成割合は、ポリアリーレンスルフィド樹脂(A)が30~70質量部に対して、前記水酸化マグネシウム(B)が70~30質量部の範囲であり、耐トラッキング性、機械的強度、流動性に優れる点からポリアリーレンスルフィド樹脂(A)が30~60質量部に対して、前記水酸化マグネシウム(B)が60~40質量部の範囲であることがより好ましい。

[0027] 本発明のポリアリーレンスルフィド樹脂組成物は、ポリアリーレンスルフィド樹脂(A)と、比重0.7以上の水酸化マグネシウム(B)に加え、さらに機械的強度向上のため、繊維状強化材(C)を、ポリアリーレンスルフィド樹脂(A)及び前記水酸化マグネシウム(B)の合計100質量部に対して10~50質量部の範囲で含有することができる。

[0028] 本発明で用いる繊維状強化材(C)としては、ガラス繊維、炭素繊維、バサルト繊維などの無機繊維状強化材や、アラミド繊維、などの有機繊維状強

化材が挙げられ、これらを単独あるいは2種以上組み合わせて配合することができる。本発明においては、樹脂組成物として絶縁性を保持する場合には、ガラス繊維が好ましく、さらにより優れた熱伝導性が求められる場合には炭素繊維であることが好ましい。特に、優れた熱伝導性が求められる場合には、 $100\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上の高熱伝導性炭素繊維を用いることもできる。

[0029] 繊維状強化材（C）の繊維径および繊維長としては特に制限はないが、充填率と機械的強度の観点から、繊維径が $5\sim15\text{ }\mu\text{m}$ の範囲のものが好ましく、また、繊維長が $0.05\sim20\text{ mm}$ の範囲のものが好ましい。特に、本発明では、長繊維長を有する繊維状強化材を用いた場合でも、熔融混練時における繊維状強化材の剪断を抑制して、樹脂組成物の増粘を抑え、流動性を保持しつつ、成形体の機械的強度も保持することができるため、好ましい。

[0030] 本発明のポリアリーレンスルフィド樹脂組成物中に含有される繊維状強化材（C）の組成割合は、ポリアリーレンスルフィド樹脂（A）及び前記水酸化マグネシウム（B）の合計 100 質量部に対して $10\sim50$ 質量部であることが好ましく、さらに $15\sim40$ 質量部の範囲であることがより好ましい。

[0031] 本発明のポリアリーレンスルフィド樹脂組成物は、本発明の効果を損ねない範囲で、さらに、粘土鉱物（D）を含有することが好ましい。粘土鉱物（D）としては、特に限定されないが、タルク（滑石）や、カオリナイト（kaolinite）、ディク石（dickite）、ナクル石（nacrite）、ハロイ石（halloysite）、アンチゴライト（antigorite）、単斜クリソタイル石、斜方クリソタイル石（orthochrysotile）、パラクリソタイル石（parachrysotile）、リザード石（lizardite）、アメス石（amesite）、ケリー石（kellyite）、ベルチェリン（berthierine）、グリーン石およびヌポア石（nepouite）などのカオリナイト（高陵石）等が挙げられる。本発明においては、押出機への供給安定性を向上させること、また耐トラッキング性に優れる観点からタルクが好ましい。

- [0032] 該粘土鉱物（D）の形状としては特に制限はないが、球状、板状、繊維状のものいずれのものでも良いが、押出機への供給安定性を向上させること、また耐トラッキング性に優れる観点から板状であることが好ましい。
- [0033] 本発明のポリアリーレンスルフィド樹脂組成物中に含有される該粘土鉱物（D）の組成割合は、ポリアリーレンスルフィド樹脂（A）及び前記水酸化マグネシウム（B）の合計100質量部に対して1～25質量部の範囲であることが好ましく、さらに3～15質量部の範囲であることがより好ましい。
- [0034] 本発明のポリアリーレンスルフィド樹脂組成物には、必要に応じて、耐衝撃性付与剤（E）を配合してもよい。耐衝撃性付与剤としては、例えば α -オレフィン類とビニル重合性化合物とを共重合して得られる前記熱可塑性エラストマーなどが挙げられる。前記 α -オレフィン類としては、例えば、エチレン、プロピレン、ブテン-1等の炭素原子数2～8の α -オレフィン類などが挙げられる。前記ビニル重合性化合物としては、例えば、（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸エステル等の α 、 β -不飽和カルボン酸類及びそのアルキルエステル類、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、その他の炭素原子数4～10の不飽和ジカルボン酸類とそのモノ及びジエステル類、その酸無水物等の α 、 β -不飽和ジカルボン酸及びその誘導体、グリシジル（メタ）アクリレート等が挙げられる。
- [0035] なお、本発明のポリアリーレンスルフィド樹脂組成物中に含有される耐衝撃性付与剤（E）の組成割合は、成形加工時における分解の抑制や、また腐食性ガスやモールドデポジットの発生を抑制できるなど、成形加工性を向上することから、ポリアリーレンスルフィド樹脂組成物中に5質量%以下であることが好ましく、1質量%以下であることがより好ましい。
- [0036] またその他にも離型剤、着色剤、帯電防止剤、酸化防止剤、耐熱安定剤、紫外線安定剤、紫外線吸収剤、発泡剤、難燃剤、難燃助剤、防錆剤等の公知慣用の添加剤を適宜配合することもできる。
- [0037] 以上詳述したポリアリーレンスルフィド樹脂組成物を製造する方法は、具

体的にはポリアリーレンスルフィド樹脂（Ａ）と、前記水酸化マグネシウム（Ｂ）を、更に必要に応じて繊維状強化材（Ｃ）や粘土鉱物（Ｄ）、その他の配合成分を、上記で説明した組成割合となるよう、２軸押出機などの熔融混練押出機に投入し、熔融混練する方法が挙げられる。その際、熔融混練押出機に投入する前に、上記で説明した組成比となるよう、必要に応じてタンブラー又はヘンシェルミキサーなどで均一に予備混合してから、前記熔融混練押出機に投入してもよい。熔融混練押出機への原料の投入も特に限定されるものではないが、熔融混練押出機投入口にホッパーを設け、さらに当該ホッパーに原料を定量的に供給する供給機（定量フィーダー）を設けて、原料投入量を定量的に熔融混練押出機に供給することにより、樹脂熔融時のせん断発熱の変動や押出機内での滞留時間を安定させることができ、せん断発熱や押出機内滞留での熱分解による製品品質の変動を抑制することが可能となる。

かかる条件下に製造することによって前記ポリアリーレンスルフィド樹脂（Ａ）をマトリックスとして前記水酸化マグネシウム（Ｂ）とを均一に分散させることができる。

[0038] 上記製造方法につき更に詳述すれば、前記した各成分を２軸押出機内等の熔融混練押出機に投入し、ポリアリーレンスルフィド樹脂（Ａ）の融点以上、好ましくは該融点＋１０℃～３５０℃の温度範囲で、さらに好ましくは融点＋１０℃～３４０℃の温度範囲で、具体的には設定温度２９０～３４０℃程度の温度条件下に熔融混練する方法が挙げられる。３４０℃以下であれば熔融混練時の水酸化マグネシウムの分解を抑制できるため好ましい。

[0039] また、本発明は、水酸化マグネシウムを配合しても、水酸化マグネシウムを用いない場合と同等程度の吐出量で熔融混練することができ、時間あたりの生産量をきわめて高く、また押出機内での滞留時間も短いためポリアリーレンスルフィド樹脂や水酸化マグネシウムの熱的劣化も低く抑えることができる。このようにして得られた熔融混練物、さらにそれを熔融成形して得られる成形体は、前記ポリアリーレンスルフィド樹脂をマトリックスとして前

記水酸化マグネシウム（Ｂ）と、さらに必要に応じて前記繊維状強化材（Ｃ）や前記粘土鉱物（Ｄ）が分散したモルフォロジーを形成することにより絶縁性や耐トラッキング性に優れるだけでなく、配合成分に応じて、機械的強度や熱伝導性もさらに良好となる。

[0040] したがって、上記観点から、本発明のポリアリーレンスルフィド樹脂組成物の溶融混練押出機における溶融混練条件としては、溶融混練機内における配合成分の吐出量を 100 (kg/h r) 以上の範囲で行うことが好ましく、さらに $100\sim1000\text{ (kg/h r)}$ の範囲で行うことがより好ましく、 $120\sim500\text{ (kg/h r)}$ の範囲で行うことが特に好ましい。スクリー回転数 100 (rpm) 以上の範囲で行うことが好ましく、さらに、 $100\sim500\text{ (rpm)}$ の範囲であることがより好ましい。

[0041] さらに、スクリー回転数（rpm）との比率（吐出量／スクリー回転数）が 0.4 (kg/h r/rpm) 以上で溶融混練することが好ましく、さらに前記比率（吐出量／スクリー回転数）が $0.4\sim4.0\text{ (kg/h r/rpm)}$ の範囲で行うことがより好ましくは、前記比率（吐出量／スクリー回転数）が $0.5\sim2.0\text{ (kg/h r/rpm)}$ の範囲で行うことが最も好ましい。

[0042] また、前記配合成分のうち繊維状強化材（Ｃ）は、前記２軸押出機等の溶融混練押出機のサイドフィーダーから該押出機内に投入することが該繊維状強化材（Ｃ）の分散性が良好となる点から好ましい。かかるサイドフィーダーの位置は、前記２軸押出機等の溶融混練押出機のスクリー全長に対する、押出機樹脂投入部から該サイドフィーダーまでの距離の比率が、 $0.1\sim0.6$ の範囲であることが好ましい。中でも $0.2\sim0.4$ の範囲であることが特に好ましい。

[0043] さらに本発明の樹脂成形体は、上記樹脂組成物を射出成形、押出成形、射出圧縮成形などの公知の成形方法により形成することができる。

[0044] 本発明のポリアリーレンスルフィド樹脂組成物を成形して得られる成形体は、耐トラッキング性および機械的強度に優れることから、熱交換器、放熱

板等といった内部で発生した熱を外部に放熱する部品に好適に用いることができ、例えば、コネクタ、プリント基板、LED、センサ、ソケット、端子台、モータ部品、ECUケース、光ピックアップ、ランプリフレクター及び封止成形品等の電気・電子部品、各種電装品部品、自動車部品、各種建築物、航空機及び自動車などの内装用材料、あるいはOA機器部品、カメラ部品及び時計部品などの精密部品等の射出成形若しくは圧縮成形、若しくはコンポジット、シート、パイプなどの押出成形、又は引抜成形などの各種成形加工用の材料として、あるいは繊維若しくはフィルム用の材料として幅広く有用である。

実施例

[0045] 以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例にのみ限定されるものではない。

[0046] (実施例1～3、比較例1～4、参考例1、2)

表1、2に示す割合で各成分をドライブレンドした後、東芝機械株式会社製「TEM-58SS」二軸押出機を用い、シリンダー設定温度310℃で、吐出量Q(kg/hour)およびスクリー回転数N(rpm)を表1に示す条件で原料供給して、熔融混練を行い、ペレットを製造した。次に、得られたペレットを140℃で3時間乾燥してから、試験片を成形し、各評価に供した。

[0047] [見かけ比重]

23℃の環境下で、300mlのメスシリンダーに約200mlとなる水酸化マグネシウムを投入し、投入前後の質量差より投入した水酸化マグネシウムの重量W(g)を求めた。その後、東京理化機械製振盪機MMS-410型にて、8の字振盪を30回/分で1分振盪した後の水酸化マグネシウム上面のメニスカスを読み取り、水酸化マグネシウムの体積V(ml)を評価した。見掛け比重は以下の式で求めた。

$$(\text{見掛け比重}) = (W/V)$$

[0048] [供給安定性]

生産開始から生産停止となるまでの時間（分）で原料の供給安定性を評価した。ただし、「生産開始」とは、二軸押出機において、原料を二軸押出機に投入した時点を、また「生産停止」とは、スクリーを一定に回転させるためのモーター電流値が定格（80 A）を超えて自動停止し、製造不能となった時点を言うものとする。

[0049] [熱伝導率]

JIS-R2618「耐火断熱レンガの熱線法による熱伝導率の試験方法」に準拠し、ISO-D2を組み合わせた120×60×20mm成形品の熱伝導率を測定した後、別途、JIS-R1611「セラミックスの熱拡散率測定」で、1mm厚成形品を測定した場合との換算式を用い、測定値を換算し評価した。

[0050] [MD方向 曲げ強さ]

JIS-K7171「プラスチック曲げ特性の試験方法」に準拠。試験片はISOダンベル（4mm厚）を射出成形にて成形し、流動方向の曲げ強さを評価した。

[0051] [表1]

組成比	実施例			
	1	2	3	4
PPS	50	50	50	50
水マグ1	50	50	50	
水マグ2				50
水マグ3				
水マグ4				
溶融混練条件				
Q (kg/h)	140	140	100	140
Q/N (kg/h/rpm)	0.6	0.4	0.6	0.6
評価				
供給安定性(分)	>300	46	>300	158
熱伝導率(W/m・K)	0.7	0.7	0.7	0.7
MD方向 曲げ強さ(MPa)	52	52	45	51

[0052]

[表2]

組成比	参考例		比較例			
	1	2	1	2	3	4
PPS	75	25	50	50	50	50
水マグ1	25	75				
水マグ2						
水マグ3			50		50	
水マグ4				50		50
熔融混練条件						
Q (kg/h)	140	140	140	140	70	70
Q/N (kg/h/rpm)	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
評価						
供給安定性(分)	247	<3	18	<3	128	12
熱伝導率(W/m・K)	0.3	評価不能	0.7	評価不能	0.7	0.7
MD方向 曲げ強さ (MPa)	59	評価不能	50	評価不能	38	51

※ただし、表1～4中の組成比は質量部であり、各原料は以下のものを用いた。

PPS : DSP, PPS H-1G (DIC株式会社製)

水マグ1 : 水酸化マグネシウム「キスマ5EU」(協和化学株式会社製) 見かけ比重0.87

水マグ2 : 水酸化マグネシウム「マグシーズEP」(神島化学株式会社製) 見かけ比重0.72

水マグ3 : 水酸化マグネシウム「マグシーズW」(神島化学株式会社製) 見かけ比重0.64

水マグ4 : 水酸化マグネシウム「キスマ5E」(協和化学株式会社製) 見かけ比重 0.53

[0053] なお、参考例2、比較例2のものは、3分以内で生産停止になり、ペレットが得られなかった。このため熱伝導率、曲げ強度は評価不能となった。

[0054] (実施例5～8、比較例5～6、参考例3～6)

表3、4に示す割合で各成分をドライブレンドした後、東芝機械株式会社製「TEM-58SS」二軸押出機を用い、シリンダー設定温度310℃で、吐出量Q(kg/hour)およびスクリー回転数N(rpm)を表1

に示す条件で原料供給して、熔融混練を行い、ペレットを製造した。次に、得られたペレットを140℃で3時間乾燥してから、試験片を成形し、各評価に供した。

[0055] [耐トラッキング指数]

IEC 112 第3版に準拠。試験片はISO D3 (3 mm t) を射出成形により作成し、トラッキング破壊が生じる印加電圧を測定した。

[0056] [TD方向 曲げ強さ]

JIS-K7171「プラスチック曲げ特性の試験方法」に準拠。試験片はISO D2 (2 mm t) を射出成形にて成形し、所定試験片形状に切削加工後、TD方向の曲げ強さを評価した。

[0057] [流動性／スパイラルフローテスト]

1. 6 mm厚みのスパイラルフロー金型を用い、シリンダー温度330℃、金型温度150℃、保圧80 MPaで成形したときの流動長を測定した。

[0058] [表3]

組成比	実施例			
	5	6	7	8
PPS	45	45	45	45
水マグ1	55	55		55
水マグ2			55	
水マグ3				
水マグ4				
GF	25	25	25	25
タルク	0	15	15	15
熔融混練条件				
Q	140	140	140	140
Q/N	0.6	0.6	0.6	0.4
評価				
供給安定性	216	>300	>300	65
耐トラッキング指数(V)	600	600	600	575
MD方向 曲げ強さ(MPa)	150	140	145	135
TD方向 曲げ強さ(MPa)	38	53	55	51
スパイラルフロー(cm)	38	35	36	37

[0059]

[表4]

	参考例				比較例	
組成	3	4	5	6	5	6
PPS	45	45	25	75	45	45
水マグ1	55	55	75	25		
水マグ2						
水マグ3					55	
水マグ4						55
GF	5	25	25	25	25	25
タルク	15	15	15	15	15	15
溶融混練条件						
Q (kg/hour)	140	70	140	140	140	140
Q/N [(kg/hour)/rpm]	0.4	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
評価						
供給安定性	>300	>300	<3	>300	8	<3
耐トラッキング指数(V)	475	550	評価不能	225	600	評価不能
MD方向 曲げ強さ(MPa)	80	130	評価不能	58	150	評価不能
TD方向 曲げ強さ(MPa)	46	50	評価不能	44	54	評価不能
スパイラルフロー(cm)	44	38	評価不能	64	32	評価不能

※なお、表中の各原料は以下のものを用いた。

GF：ガラスフィラー「CS-03-JAFT-562」（オーウェンスコーニング社製）

タルク：「DS-34」（富士タルク工業株式会社製）

[0060] なお、参考例5、比較例6のものは、3分以内で生産停止になり、ペレットが得られなかった。このため耐トラッキング指数、曲げ強度、流動性試験は評価不能となった。

請求の範囲

- [請求項1] ポリアリーレンスルフィド樹脂（Ａ）と、見かけ比重０．７以上の水酸化マグネシウム（Ｂ）とを、ポリアリーレンスルフィド樹脂（Ａ）の３０～７０質量部に対して、前記水酸化マグネシウム（Ｂ）を７０～３０質量部の範囲で溶融混練押出機に投入し、吐出量１００（ｋｇ／ｈｒ）以上なる混練条件下に溶融混練することを特徴とするポリアリーレンスルフィド樹脂組成物の製造方法。
- [請求項2] 吐出量（ｋｇ／ｈｒ）とスクリー回転数（ｒｐｍ）との比率（吐出量／スクリー回転数）が０．４（ｋｇ／ｈｒ／ｒｐｍ）以上なる混練条件下で溶融混練する請求項１記載のポリアリーレンスルフィド樹脂組成物の製造方法。
- [請求項3] ポリアリーレンスルフィド樹脂（Ａ）と、見かけ比重０．７以上の水酸化マグネシウム（Ｂ）に加え、さらに繊維状強化材（Ｃ）を、ポリアリーレンスルフィド樹脂（Ａ）及び前記水酸化マグネシウム（Ｂ）の合計１００質量部に対して１０～５０質量部の範囲で溶融混練押出機に投入する請求項１又は２記載のポリアリーレンスルフィド樹脂組成物の製造方法。
- [請求項4] ポリアリーレンスルフィド樹脂（Ａ）と、見かけ比重０．７以上の水酸化マグネシウム（Ｂ）に加え、さらに粘土鉱物（Ｄ）を、ポリアリーレンスルフィド樹脂（Ａ）及び前記水酸化マグネシウム（Ｂ）の合計１００質量部に対して１～２５質量部の範囲で溶融混練押出機に投入する請求項１～３のいずれか一項記載のポリアリーレンスルフィド樹脂組成物の製造方法。
- [請求項5] ポリアリーレンスルフィド樹脂（Ａ）と、見かけ比重０．７以上の水酸化マグネシウム（Ｂ）とを必須成分とするポリアリーレンスルフィド樹脂組成物であって、
- ポリアリーレンスルフィド樹脂（Ａ）が３０～７０質量部に対して、前記水酸化マグネシウム（Ｂ）が７０～３０質量部の範囲であるこ

とを特徴とするポリアリーレンスルフィド樹脂組成物。

- [請求項6] ポリアリーレンスルフィド樹脂（A）と、見かけ比重0.7以上の水酸化マグネシウム（B）に加え、さらに繊維状強化材（C）を含み、繊維状強化材（C）が、ポリアリーレンスルフィド樹脂（A）及び前記水酸化マグネシウム（B）の合計100質量部に対して10～50質量部の範囲である請求項5記載のポリアリーレンスルフィド樹脂組成物。
- [請求項7] ポリアリーレンスルフィド樹脂（A）と、見かけ比重0.7以上の水酸化マグネシウム（B）に加え、さらに粘土鉱物（D）を含み、前記粘土鉱物（D）が、ポリアリーレンスルフィド樹脂（A）及び前記水酸化マグネシウム（B）の合計100質量部に対して1～25質量部の範囲である請求項5又は6記載のポリアリーレンスルフィド樹脂組成物。
- [請求項8] 溶融混練物である請求項5～7記載の何れか一項記載のポリアリーレンスルフィド樹脂組成物。
- [請求項9] 請求項5～8記載の何れか一項記載のポリアリーレンスルフィド樹脂組成物を成形してなる成形体。
- [請求項10] 耐トラッキング性（CTI）が600〔V〕以上の範囲である請求項9記載の成形体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/056488

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L81/02(2006.01)i, C08J3/20(2006.01)i, C08K3/22(2006.01)i, C08K3/34(2006.01)i, C08K7/02(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08L81/02, C08J3/20, C08K3/22, C08K3/34, C08K7/02

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2012-036386 A (Toray Industries, Inc.), 23 February 2012 (23.02.2012), claims; paragraph [0073]; examples (Family: none)	1-10
X	JP 10-298430 A (Toray Industries, Inc.), 10 November 1998 (10.11.1998), claims; paragraphs [0034] to [0042], [0059]; examples (Family: none)	1-10
X	JP 2011-228685 A (Toray Industries, Inc.), 10 November 2011 (10.11.2011), claims; paragraphs [0054], [0065]; examples (Family: none)	1-3, 5, 6, 8-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
09 April 2015 (09.04.15)

Date of mailing of the international search report
21 April 2015 (21.04.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08L81/02(2006.01)i, C08J3/20(2006.01)i, C08K3/22(2006.01)i, C08K3/34(2006.01)i, C08K7/02(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08L81/02, C08J3/20, C08K3/22, C08K3/34, C08K7/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2012-036386 A（東レ株式会社）2012.02.23, 特許請求の範囲、[0073]、実施例（ファミリーなし）	1-10
X	JP 10-298430 A（東レ株式会社）1998.11.10, 特許請求の範囲、[0034]-[0042]、[0059]、実施例 （ファミリーなし）	1-10

☒ 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

0 9 . 0 4 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

2 1 . 0 4 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

松岡 弘子

4 J

3 3 4 6

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2011-228685 A (東レ株式会社) 2011. 11. 10, 特許請求の範囲、[0 0 5 4]、[0 0 6 5]、実施例 (ファミリーなし)	1-3, 5, 6, 8-10