



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0087505
(43) 공개일자 2017년07월28일

- | | |
|--|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 81/02 (2006.01) B29C 45/00 (2006.01)
C08K 7/02 (2006.01) C08L 33/06 (2006.01)
B29K 705/00 (2006.01) B29K 81/00 (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
C08L 81/02 (2013.01)
B29C 45/0001 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2017-7017445
(22) 출원일자(국제) 2014년12월26일
심사청구일자 2017년06월23일</p> <p>(85) 번역문제출일자 2017년06월23일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2014/084579
(87) 국제공개번호 WO 2016/103470
국제공개일자 2016년06월30일</p> | <p>(71) 출원인
포리프라스틱 가부시키가이샤
일본 도쿄 미나토쿠 코난 2-18-1</p> <p>(72) 발명자
요리후지, 다이스케
일본, 4168533, 시즈오카, 후지-시, 미야지마,
973, 포리프라스틱 가부시키가이샤 씨/오</p> <p>(74) 대리인
특허법인이지</p> |
|--|--|

전체 청구항 수 : 총 10 항

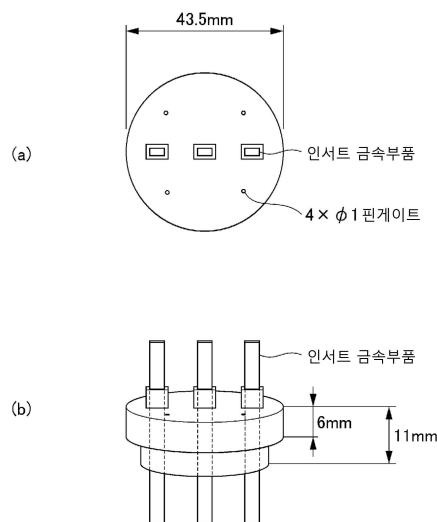
(54) 발명의 명칭 **폴리아틸렌설파이드 수지 조성물 및 인서트 성형품**

(57) 요약

기밀성이 우수한 인서트 성형품을 제조 가능하게 하는 폴리아틸렌설파이드 수지 조성물과, 당해 폴리아틸렌설파이드 수지 조성물을 이용하여 제조되는 인서트 성형품, 을 제공한다.

(A) 폴리아틸렌설파이드 수지와, (B) 분립상 충전제와, (C) 섬유상 충전제와, α , β -불포화산의 글리시딜에스테르에서 유래하는 구성단위를 포함하는 (D) 에폭시기 함유 올레핀계 공중합체, 를 함유하고, 당해 조성물의 전체 질량에 대한, α , β -불포화산의 글리시딜에스테르에서 유래하는 구성단위의 질량 비율, 및 표면 거칠기(Ra)가 $0.05\mu\text{m}$ 인 금형을 이용하여 소정의 조건으로 사출 성형된 성형품의, 수지의 유동 방향의 수축율과 수지의 유동 방향에 대하여 직각 방향의 수축율과의 평균치와, 표면 거칠기가, 각각 소정의 범위내로 조정된 폴리아틸렌설파이드 수지 조성물을 이용한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08K 7/02 (2013.01)

C08L 33/068 (2013.01)

B29K 2081/00 (2013.01)

B29K 2705/00 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

(A) 폴리아릴렌설파이드 수지와, (B) 분립상 충전제와, (C) 섬유상 충전제와, (D) 에폭시기 함유 올레핀계 공중합체, 를 함유하는 폴리아릴렌설파이드 수지 조성물로서,

상기 (D) 에폭시기 함유 올레핀계 공중합체가, α -올레핀에서 유래하는 구성단위와, α, β -불포화산의 글리시딜 에스테르에서 유래하는 구성단위를 포함하고,

상기 폴리아릴렌설파이드 수지 조성물의 전체질량에 대한, 상기 α, β -불포화산의 글리시딜에스테르에서 유래하는 구성단위의 질량 비율이 0.04질량% 이상이고,

표면 거칠기가 JIS B0601에 준거한 산술 평균 거칠기(Ra)로서 0.05 μm 인 금형을 이용하여, 실린더 온도 320 $^{\circ}\text{C}$, 금형 온도 150 $^{\circ}\text{C}$, 보압력 60MPa의 조건으로 80mm \times 80mm \times 2mm의 성형품을 사출 성형하는 경우에, 수지의 유동 방향의 수축율과 수지의 유동 방향에 대하여 직각 방향의 수축율과의 평균치가 0.60% 이하이고, 표면 거칠기가 JIS B0601에 준거한 산술 평균 거칠기(Ra)로서 0.13 μm 이하인 성형품을 제공하는, 폴리아릴렌설파이드 수지 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서,

표면 거칠기가 상기 산술 평균 거칠기(Ra)로서 0.05 μm 인 금형을 이용하여, 실린더 온도 320 $^{\circ}\text{C}$, 금형 온도 150 $^{\circ}\text{C}$, 보압력 60MPa의 조건으로 80mm \times 80mm \times 2mm의 성형품을 사출 성형하는 경우에, 수지의 유동 방향의 수축율과 수지의 유동 방향에 대하여 직각 방향의 수축율과의 평균치가 0.44% 이하이고, 표면 거칠기가 상기 산술 평균 거칠기(Ra)로서 0.12 μm 이하인 성형품을 제공하는, 폴리아릴렌설파이드 수지 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 (B) 분립상 충전제의 레이저 회절·산란법으로 측정된 평균 입자 지름(50%d)이, 1~400 μm 인 폴리아릴렌설파이드 수지 조성물.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 (B) 분립상 충전제가, 글라스 비즈 또는 탄산칼슘인 폴리아릴렌설파이드 수지 조성물.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 (C) 섬유상 충전제가, 글라스 섬유인 폴리아릴렌설파이드 수지 조성물.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 (D) 에폭시기 함유 올레핀계 공중합체가, (메타)아크릴산에스테르에서 유래하는 구성단위를 포함하는 폴리아릴렌설파이드 수지 조성물.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

실리콘 오일 및 실리콘 고무에서 선택되는 1종 이상의 (E) 규소 화합물을 더 함유하는 폴리아릴렌설파이드 수지 조성물.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 기재된 폴리아릴렌설파이드 수지 조성물을 이용하여, 인서트 성형에 의해 인서트 부재와 일체적으로 성형하여 이루어지는 인서트 성형품.

청구항 9

제8항에 있어서,
상기 인서트 부재가 금속으로 이루어지는, 인서트 성형품.

청구항 10

제8항 또는 제9항에 있어서,
기체 또는 액체를 차단하는 기능을 갖는 인서트 성형품.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 폴리아릴렌설파이드 수지 조성물 및 인서트 성형품에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 폴리페닐렌설파이드 수지로 대표되는 폴리아릴렌설파이드 수지는, 높은 내열성, 기계적 물성, 내화학약품성, 치수 안정성, 난연성을 가지고 있다. 이 때문에, 폴리아릴렌설파이드 수지는, 전기·전자기기 부품 재료, 자동차기기 부품 재료, 화학기기 부품 재료 등에 널리 사용되고, 특히 사용 환경 온도가 높은 용도에 사용되고 있다.

[0003] 또한, 금속이나 합금 등으로 구성되는 인서트 부재와, 열가소성 수지 조성물로 구성되는 수지 부재가 일체화되어 이루어지는 인서트 성형품이, 종래부터 계기판(instrument panel) 주위의 콘솔 박스 등의 자동차의 내장 부재나 엔진 주변 부품이나, 인테리어 부품, 디지털카메라나 휴대 전화 등의 전자기기의 인터페이스 접속부, 전원 단자부 등의 외계(外界)와 접촉하는 부품에 이용되고 있다. 폴리아릴렌설파이드 수지는, 이러한 인서트 성형품 제조용의 재료로서도 이용되고 있다.

[0004] 인서트 부재와 수지 부재를 일체화하는 방법으로는, 인서트 부재측의 접합면에 미소(微小)한 요철을 형성하여 앵커 효과로 접합하는 방법, 접착제나 양면 테이프를 이용하여 접착하는 방법, 인서트 부재 및/또는 수지 부재에 절곡편이나 후크 등의 고정 부재를 설치하고, 이러한 고정 부재를 이용하여 양자를 고착시키는 방법, 나사 등을 이용하여 접합하는 방법 등이 있다. 이 중에서도, 인서트 부재에 미소한 요철을 형성하는 방법이나 접착제를 이용하는 방법은, 금속 수지 복합 성형체를 설계하는 자유도 관점에서 유효하다.

[0005] 특히, 인서트 부재의 표면을 가공하여 미소한 요철을 형성하는 방법은, 고가(高價)의 접착제를 사용하지 않는다는 점에서 유리하다. 이러한 방법에 의해 가공된 인서트 부재를 이용하는 인서트 성형품의 제조방법으로는, 인서트 금속 부재의 수지 부재와 접합되는 면에, 특정의 조건을 만족하도록 형성된 조면화(粗面化) 영역을 구비하는 인서트 금속 부재와, 폴리아릴렌설파이드 수지 조성물, 을 이용하여 인서트 성형품을 제조하는 방법이 알려져 있다(특허문헌 1을 참조.). 인서트 성형품에 대해서는 고도의 기밀성이 요구되는 경우가 많은데, 이러한 방법에 따르면 극히 기밀성이 우수한 인서트 성형품이 제조된다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 일본공개특허 특개 2014-133407호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 그러나, 특허문헌 1에 기재된 바와 같이 인서트 부재의 처리에만 따르는 인서트 성형품의 기밀성의 향상에는 한계가 있고, 인서트 성형품의 기밀성을 더욱 향상시키기 위해, 기밀성이 우수한 인서트 성형품을 제공하는 폴리아릴렌설파이드 수지 조성물이 요구되고 있다.

[0008] 본 발명은, 상기 과제를 감안하여 이루어진 것으로서, 기밀성이 우수한 인서트 성형품을 제조 가능하게 하는 폴리아릴렌설파이드 수지 조성물과, 당해 폴리아릴렌설파이드 수지 조성물을 이용하여 제조되는 인서트 성형품을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명자들은, (A) 폴리아릴렌설파이드 수지와, (B) 분립상(粉粒狀) 충전제와, (C) 섬유상 충전제와, α, β -불포화산의 글리시딜에스테르에서 유래하는 구성단위를 포함하는 (D) 에폭시기 함유 올레핀계 공중합체, 를 함유하고, 당해 조성물의 전체질량에 대한, α, β -불포화산의 글리시딜에스테르에서 유래하는 구성단위의 질량의 비율, 및 표면 거칠기(Ra)가 0.05 μm 인 금형을 이용하여 소정의 조건으로 사출 성형된 성형품의, 수지의 유동 방향의 수축율과 수지의 유동 방향에 대하여 직각 방향의 수축율과의 평균치와, 표면 거칠기(Ra), 가, 각각 소정의 범위내로 조정된 폴리아릴렌설파이드 수지 조성물을 이용함으로써 상기 과제가 해결된다는 것을 알아내고 본 발명을 완성하기에 이르렀다. 보다 구체적으로는, 본 발명은 이하의 것을 제공한다.

[0010] (1) (A) 폴리아릴렌설파이드 수지와, (B) 분립상 충전제와, (C) 섬유상 충전제와, (D) 에폭시기 함유 올레핀계 공중합체, 를 함유하는 폴리아릴렌설파이드 수지 조성물로서,

[0011] (D) 에폭시기 함유 올레핀계 공중합체가, α -올레핀에서 유래하는 구성단위와, α, β -불포화산의 글리시딜에스테르에서 유래하는 구성단위, 를 포함하고,

[0012] 폴리아릴렌설파이드 수지 조성물의 전체질량에 대한, α, β -불포화산의 글리시딜에스테르에서 유래하는 구성단위의 질량의 비율이 0.04질량% 이상이며,

[0013] 표면 거칠기가 JIS B0601에 준거한 산술 평균 거칠기(Ra)로서 0.05 μm 인 금형을 이용하여, 실린더 온도 320 $^{\circ}\text{C}$, 금형 온도 150 $^{\circ}\text{C}$, 보압력 60MPa의 조건에서 80mm \times 80mm \times 2mm의 성형품을 사출 성형하는 경우에, 수지의 유동 방향의 수축율과 수지의 유동 방향에 대하여 직각 방향의 수축율과의 평균치가 0.60% 이하이고, 표면 거칠기가 JIS B0601에 준거한 산술 평균 거칠기(Ra)로서 0.13 μm 이하인 성형품을 제공하는, 폴리아릴렌설파이드 수지 조성물.

[0014] (2) 표면 거칠기가 상술한 산술 평균 거칠기(Ra)로서 0.05 μm 인 금형을 이용하고, 실린더 온도 320 $^{\circ}\text{C}$, 금형 온도 150 $^{\circ}\text{C}$, 보압력 60MPa의 조건에서 80mm \times 80mm \times 2mm의 성형품을 사출 성형하는 경우에, 수지의 유동 방향의 수축율과 수지의 유동 방향에 대하여 직각 방향의 수축율과의 평균치가 0.44% 이하이고, 표면 거칠기가 상술한 산술 평균 거칠기(Ra)로서 0.12 μm 이하인 성형품을 제공하는, (1)에 기재된 폴리아릴렌설파이드 수지 조성물.

[0015] (3) (B) 분립상 충전제의 레이저 회절·산란법으로 측정된 평균 입자 지름(50%d)이, 1~400 μm 인 (1) 또는 (2)에 기재된 폴리아릴렌설파이드 수지 조성물.

[0016] (4) (B) 분립상 충전제가, 글라스 비즈 또는 탄산칼슘인, (1)~(3)의 어느 하나에 기재된 폴리아릴렌설파이드 수지 조성물.

[0017] (5) (C) 섬유상 충전제가, 글라스 섬유인, (1)~(4)의 어느 하나에 기재된 폴리아릴렌설파이드 수지 조성물.

[0018] (6) (D) 에폭시기 함유 올레핀계 공중합체가, (메타)아크릴산에스테르에서 유래하는 구성단위를 포함하는, (1)~(5)의 어느 하나에 기재된 폴리아릴렌설파이드 수지 조성물.

[0019] (7) 또한 실리콘 오일 및 실리콘 고무에서 선택되는 1종 이상의 (E) 규소 화합물을 함유하는, (1)~(6)의 어느 하나에 기재된 폴리아릴렌설파이드 수지 조성물.

[0020] (8) (1)~(7)의 어느 하나에 기재된 폴리아릴렌설파이드 수지 조성물을 이용하여, 인서트 성형에 의해 인서트 부재와 일체적으로 성형하여 이루어지는 인서트 성형품.

[0021] (9) 인서트 부재가 금속으로 이루어지는, (8)에 기재된 인서트 성형품.

[0022] (10) 기체 또는 액체를 차단하는 기능을 가지는, (8) 또는 (9)에 기재된 인서트 성형품.

발명의 효과

[0023] 본 발명에 의하면, 기밀성이 우수한 인서트 성형품을 제조 가능하게 하는 폴리아릴렌설파이드 수지 조성물과, 당해 폴리아릴렌설파이드 수지 조성물을 이용하여 제조되는 인서트 성형품, 을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0024] 도 1은, 기밀성 평가에 사용된 인서트 성형품의 형상을 나타내는 도이다.

도 2는, 인서트 성형품이 장착된 상태의 기밀 시험기의 단면의 개략을 나타내는 도이다.

도 3은, 실시예에 있어서의 성형 수축율의 측정 상황을 나타내는 도이다. 도에서 수치의 단위는 mm이다.

도 4는, 실시예에 있어서의 표면 거칠기의 측정 상황을 나타내는 도이다. 도에서 수치의 단위는 mm이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0025] 이하, 본 발명의 실시형태에 대하여 설명한다. 그러나 본 발명이 이하의 실시형태로 한정되는 것은 아니다.

[0026] <<폴리아릴렌설파이드 수지 조성물>>

[0027] 폴리아릴렌설파이드 수지 조성물은, (A) 폴리아릴렌설파이드 수지와, (B) 분립상 충전제와, (C) 섬유상 충전제와, (D) 에폭시기 함유 올레핀계 공중합체, 를 함유한다. (D) 에폭시기 함유 올레핀계 공중합체는, α -올레핀에서 유래하는 구성단위와, α , β -불포화산의 글리시딜에스테르에서 유래하는 구성단위, 를 함유한다. 또한, 폴리아릴렌설파이드 수지 조성물의 전체질량에 대한 α , β -불포화산의 글리시딜에스테르에서 유래하는 구성단위의 질량의 비율이 0.04질량% 이상이다.

[0028] 또한, 본 발명에 따른 폴리아릴렌설파이드 수지 조성물은, 표면 거칠기가 JIS B0601에 준거한 산술 평균 거칠기 (Ra)로서 0.05 μ m인 금형을 이용하고, 실린더 온도 320 $^{\circ}$ C, 금형 온도 150 $^{\circ}$ C, 보압력 60MPa의 조건에서 80mm \times 80mm \times 2mm의 성형품을 사출 성형하는 경우에, 수지의 유동 방향의 수축율과 수지의 유동 방향에 대하여 직각 방향의 수축율과의 평균치가 0.60% 이하이고, 표면 거칠기가 JIS B0601에 준거한 산술 평균 거칠기(Ra)로서 0.13 μ m 이하인 성형품을 제공하는 것이다.

[0029] 소정의 조건으로 성형된 성형품의, 수지의 유동 방향의 수축율과 수지의 유동 방향에 대하여 직각 방향의 수축율과의 평균치를 0.60% 이하로 함으로써, 폴리아릴렌설파이드 수지 조성물을 이용하여 인서트 성형품을 제조했을 때의, 수지 부재의 고화(固化) 수축을 작게 할 수 있다. 수지 부재의 고화 수축이 작으면, 인서트 부재와 수지 부재와의 사이에 미소한 공극이 쉽게 발생되지 않아, 기밀성이 높은 인서트 성형품을 얻기 쉽다. 여기서, 수축율에 대하여, 수지의 유동 방향의 수축율과 수지의 유동 방향에 대하여 직각 방향(이하, 유동 직각 방향이라고도 한다.)의 수축율과의 평균치를 이용하는 이유로서는, 실제 성형품에 있어서, 인서트 부재와 수지 부재와의 사이에 발생하는 수축은, 형상에 의해 다르나, 수지의 유동 방향의 수축율과 유동 직각 방향의 수축율의 어느 일방만의 영향을 받는 것은 드물고 양방의 수축율의 영향을 받기 때문에, 양자를 아울러 생각할 필요가 있다고 추정되기 때문이다.

[0030] 소정의 조건으로 성형된 성형품의, JIS B0601에 준거한 산술 평균 거칠기(Ra)가 0.13 μ m 이하이면, 금형 표면의 형상이 양호하게 전사된다. 금형 표면의 전사성이 양호한 수지 조성물이라면, 인서트 부재의 표면의 미세한 요철 형상도 수지 부재의 표면에 양호하게 전사되기 때문에, 수지 조성물이 인서트 부재의 표면의 미세한 오목부에까지 파고들기 쉽고, 인서트 부재와 수지 부재와의 사이에 미소한 공극이 발생되기 어려워, 기밀성이 높은 인서트 성형품을 얻기 쉽다.

[0031] 소정의 조건으로 성형된 성형품의, 수지의 유동 방향의 수축율과 수지의 유동 방향에 대하여 직각 방향의 수축율과의 평균치는 0.44% 이하인 것이 바람직하다. 또한, 소정의 조건으로 성형된 성형품의, JIS B0601에 준거한 산술 평균 거칠기(Ra)는, 0.12 μ m 이하인 것이 바람직하다.

[0032] 소정의 조건으로 성형된 성형품의, 수지의 유동 방향의 수축율과 수지의 유동 방향에 대하여 직각 방향의 수축율과의 평균치와, 산술 평균 거칠기(Ra), 를 원하는 값으로 조정하는 방법은 특별히 한정되지 않는다. 당해 조

정 방법으로는, 폴리아릴렌설파이드 수지 조성물에 포함되는, (B) 분립상 충전제의 질량(X)과, (C) 섬유상 충전제의 질량(Y)과의 비율(X/Y)을 조정하는 방법을 들 수 있다. 비율(X/Y)의 값이 커질수록, 수지의 유동 방향의 수축율과 수지의 유동 방향에 대하여 직각 방향의 수축율과의 평균치가 커지고, 산술 평균 거칠기가 작아지는 경향이 있다.

- [0033] 또한, 산술 평균 거칠기(Ra)는, (B) 분립상 충전제의 평균 입자 지름(粒子徑)을 조정함으로써도 조정 가능하다. (B) 분립상 충전제의 평균 입자 지름이 과도하게 작으면, 폴리아릴렌설파이드 수지의 용융 점도가 높아지고, 산술 평균 거칠기(Ra)의 값이 커지는 경우가 있다. 이에 대하여, (B) 분립상 충전제의 평균 입자 지름을 적당히 크게 함으로써, 산술 평균 거칠기(Ra)의 값을 원하는 범위내까지 낮출 수 있는 경우가 있다.
- [0034] 이하, 폴리아릴렌설파이드 수지 조성물이 함유하는 필수 또는 임의의 성분과, 폴리아릴렌설파이드 수지 조성물의 제조방법, 에 대하여 설명한다.
- [0035] [(A) 폴리아릴렌설파이드 수지]
- [0036] (A) 폴리아릴렌설파이드 수지(PAS 수지)는, 반복 단위로서 -(Ar-S)-(여기서 「Ar」은 아릴렌기를 나타낸다)을 주로 하여 구성된 것이다. 본 발명에서는 일반적으로 알려져 있는 분자 구조의 PAS 수지를 사용할 수 있다.
- [0037] 아릴렌기로서는, 특별히 한정되지 않으나, 예를 들면, p-페닐렌기, m-페닐렌기, o-페닐렌기, 치환 페닐렌기, p,p'-디페닐렌술폰기, p,p'-비페닐렌기, p,p'-디페닐렌에테르기, p,p'-디페닐렌카르보닐기, 나프탈렌기 등을 들 수 있다. 이들 아릴렌기로 구성되는 아릴렌설파이드기 중에서, 동일한 반복 단위를 이용한 호모폴리머 외에, 용도에 따라서는 이종(異種)의 아릴렌설파이드기의 반복을 포함하는 폴리머가 바람직하다.
- [0038] 용도에도 의하나, 호모폴리머로서는, 아릴렌기로서 p-페닐렌설파이드기를 반복 단위로 하는 것이 바람직하다. p-페닐렌설파이드기를 반복 단위로 하는 호모폴리머는, 극히 높은 내열성을 가지며, 광범위한 온도 영역에서 고강도, 고강성, 그리고 높은 치수 안정성을 나타낸다. 이러한 호모폴리머를 이용함으로써, 매우 우수한 물성을 구비하는 성형품을 얻을 수 있다.
- [0039] 코폴리머로서는, 상술한 아릴렌기를 포함하는 아릴렌설파이드기 중에서 상이한 2종 이상의 아릴렌설파이드기를 조합한 것을 사용할 수 있다. 이들 중에서는, p-페닐렌설파이드기와 m-페닐렌설파이드기를 포함하는 조합이, 내열성, 성형성, 기계적 특성 등의 높은 물성을 구비하는 성형품을 얻을 수 있다는 점에서 바람직하다. 또한, p-페닐렌설파이드기를 70mol% 이상의 비율로 포함하는 폴리머가 보다 바람직하고, 80mol% 이상의 비율로 포함하는 폴리머가 더욱 바람직하다. 여기서 페닐렌설파이드기를 가지는 폴리아릴렌설파이드 수지는, 폴리페닐렌설파이드 수지이다.
- [0040] 폴리아릴렌설파이드 수지는, 종래 공지의 중합방법에 의해 제조할 수 있다. 일반적인 중합방법에 의해 제조된 폴리아릴렌설파이드 수지는, 통상 부생(副生)불순물 등을 제거하기 위하여, 물 혹은 아세톤을 이용하여 수회 세정한 후, 아세트산, 염화암모늄 등으로 세정한다. 그 결과로서, 폴리아릴렌설파이드 수지 말단에는, 카르복실 말단기를 소정량의 비율로 포함한다.
- [0041] 본 발명에 사용되는 폴리아릴렌설파이드 수지의 중량 평균 분자량(Mw)은, 15000 이상 40000 이하이다. 폴리아릴렌설파이드 수지의 중량 평균 분자량을 40000 이하로 함으로써, 폴리아릴렌설파이드 수지 조성물은 금형 충전시의 용융 상태에서 높은 유동성을 갖게 된다. 이로 인해, 용융 수지는 용이하게 금형내의 인서트 부재를 돌아 들어갈 수 있게 된다. 또한, 폴리아릴렌설파이드 수지의 중량 평균 분자량을 15000 이상으로 함으로써, 우수한 기계적 강도, 성형성을 갖게 된다. 또한, 폴리아릴렌설파이드 수지의, 보다 바람직한 중량 평균 분자량의 범위로는, 20000 이상 38000 이하이고, 이러한 범위에서 기계적 물성과 유동성을 보다 우수한 밸런스로 갖는 수지 조성물이 된다.
- [0042] 여기서 중량 평균 분자량은, 고온 겔 침투 크로마토그래프법에 의해, 표준 폴리스티렌 환산된 중량 평균 분자량으로서 측정된다. 고온 겔 침투 크로마토그래프법은, 예를 들면, 주식회사 센슈과학 제조 SSC-7000 등의 장치(UV 검출기: 검출 파장 360nm)를 이용하여 측정할 수 있다. 측정용 시료는, 폴리아릴렌설파이드 수지를, 용매인 1-클로로나프탈렌에 230℃ 10분의 조건으로 농도 0.05질량%가 되도록 용융시킨 것을 이용할 수 있다.
- [0043] (A) 폴리아릴렌설파이드 수지는, 인서트 부재와 수지 부재와의 보다 나은 밀착성을 얻기 위해, 310℃에서 측정할, 전단 속도 1216/초에서의 용융 점도가 8~300Pa·s인 것이 바람직하고, 10~200Pa·s인 것이 특히 바람직하다.
- [0044] 또한, 폴리아릴렌설파이드 수지 조성물이, 실리콘 오일이나 실리콘 고무를 함유하는 경우, 폴리아릴렌설파이드

수지 조성물의 난연성이 향상되기 쉽다. 폴리아릴렌설파이드 수지 조성물이, 실리콘 오일이나 실리콘 고무를 함유하는 경우, 상기 용융 점도는, 바람직하게는 90Pa·s 이상이고, 보다 바람직하게는 90~300Pa·s이며, 더욱 바람직하게는 100~200Pa·s이고, 특히 바람직하게는 110~150Pa·s이다.

[0045] [(B) 분립상 충전제]

[0046] 폴리아릴렌설파이드 수지 조성물은, (B) 분립상 충전제를 함유한다. 여기서, (B) 분립상 충전제란, 이경(異徑) 비의 평균치가 1 이상 4 이하이고, 에스펙트 비가 1 이상 2 미만인 것을 말한다. 이와 같은 정의는, (B) 분립상 충전제가 폴리아릴렌설파이드 수지 조성물에 배합되기 전의 (B) 분립상 충전제의 형상에 관한 것이다. 또한, (B) 분립상 충전제에는, 구상 또는 거의 구상의 충전제도 포함된다. (B) 분립상 충전제로서는, 종래부터 수지 제조용의 충전제로서 사용되고 있는 것을 특별히 제한 없이 사용할 수 있다.

[0047] (B) 분립상 충전제의 구체적인 예로는, 카본 블랙, 실리카, 석영분말, 글라스 비즈, 글라스 가루, 규산 칼슘, 규산 알루미늄, 카올린, 텔크, 클레이, 규조토, 규회석과 같은 규산염, 산화철, 산화 티탄, 산화 아연, 알루미늄이나 같은 금속의 산화물, 탄산칼슘, 탄산마그네슘과 같은 금속의 탄산염, 황산칼슘, 황산바륨과 같은 금속의 유산염, 기타 탄화규소, 질화규소, 질화붕소, 각종 금속 분말을 들 수 있다. 이들 (B) 분립상 충전제는, 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0048] 이들 중에서는, 저렴하고 입수가 용이하다는 점이나, 소정의 조건으로 성형하여 얻은 성형품의, 수지의 유동 방향의 수축율과 수지의 유동 방향에 대하여 직각 방향의 수축율과의 평균치와, 산술 평균 거칠기(Ra), 를 원하는 값으로 조정하기 쉽다는 점에서, 글라스 비즈 및 탄산칼슘 분말이 바람직하다.

[0049] (B) 분립상 충전제의 평균 입자 지름은, 본 발명의 목적을 저해하지 않는 범위에서 특별히 한정되지 않는다. (B) 분립상 충전제의 평균 입자 지름은, 1~400 μ m가 바람직하다. 이러한 범위의 입자 지름의 (B) 분립상 충전제를 이용함으로써, 보다 기밀성이 우수한 인서트 성형품을 제공하는 폴리아릴렌설파이드 수지 조성물을 얻을 수 있다.

[0050] 본 출원의 특허청구범위 및 명세서에 있어서, 「평균 입자 지름」이란, 레이저 회절·산란법에 의해 측정된 값으로, 체적 기준의 입도 분포에 있어서의 적산치 50%의 입자 지름이다.

[0051] (B) 분립상 충전제의 사용량은, 본 발명의 목적을 저해하지 않는 범위에서 특별히 한정되지 않는다. (B) 분립상 충전제는, 후술하는 (C) 섬유상 충전제와 함께, (B) 분립상 충전제의 질량(X)과, (C) 섬유상 충전제의 질량(Y)과의 비율(X/Y)이 0.8 이상 15.0 이하이고, 또한 폴리아릴렌설파이드 수지 조성물의 전체질량에 대한, (B) 분립상 충전제의 질량(X)과, (C) 섬유상 충전제의 질량(Y)과의 합계량의 비율이 3~60질량% 이하가 되도록 사용되는 것이 바람직하다.

[0052] 이러한 양의 (B) 분립상 충전제와, (C) 섬유상 충전제, 를 이용함으로써, 기밀성이 우수한 인서트 성형품을 제공하는 폴리아릴렌설파이드 수지 조성물을 얻을 수 있다.

[0053] (B) 분립상 충전제의 질량(X)과, (C) 섬유상 충전제의 질량(Y)과의 비율(X/Y)은, 0.9 이상 10.0 이하가 보다 바람직하고, 1.5 초과 4.0 미만이 특히 바람직하다. 폴리아릴렌설파이드 수지 조성물의 전체질량에 대한, (B) 분립상 충전제의 질량(X)과 (C) 섬유상 충전제의 질량(Y)과의 합계량의 비율은, 30~60질량%가 보다 바람직하다.

[0054] [(C) 섬유상 충전제]

[0055] (C) 섬유상 충전제로서는, 종래부터 다양한 수지 조성물에서 충전제 또는 강화제로서 사용되고 있는 것을 특별히 제한 없이 사용할 수 있다. 여기서, (C) 섬유상 충전제란, 이경 비의 평균치가 1 이상 4 이하이고, 에스펙트 비가 2 이상 1500 이하인 것을 말한다. 이러한 정의는, (C) 섬유상 충전제가 폴리아릴렌설파이드 수지 조성물에 배합되기 전의 (C) 섬유상 충전제의 형상에 관한 것이다.

[0056] (C) 섬유상 충전제의 구체적인 예로는, 글라스 섬유, 아스베스토스 섬유, 카본 섬유, 실리카 섬유, 실리카·알루미늄 섬유, 지르코니아 섬유, 질화붕소 섬유, 붕소 섬유, 티탄산칼륨 섬유, 그리고 스텐레스, 알루미늄, 티탄, 동, 놋쇠 등 금속의 섬유상물 등의 무기질 섬유상 물질을 들 수 있다. 이들의 (C) 섬유상 충전제는, 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0057] 이들 중에서는, 저렴하고 입수가 용이하다는 점이나, 소정의 조건으로 성형하여 얻은 성형품의, 수지의 유동 방향의 수축율과 수지의 유동 방향에 대하여 직각 방향의 수축율과의 평균치와, 산술 평균 거칠기(Ra), 를 원하는 값으로 조정하기 쉽다는 점에서, 글라스 섬유가 바람직하다.

- [0058] 글라스 섬유로서는, 통상 단면(斷面) 형상이 원형 또는 거의 원형인 것이 사용되나, 소위 이형(異形) 단면을 갖는 글라스 섬유를 사용할 수도 있다. 이형 단면의 형상으로는, 이들로 한정되지 않으나, 직사각형이나 마름모꼴 등의 다각형, 타원형, 눈썹형 등을 들 수 있다.
- [0059] 폴리아릴렌설파이드 수지 조성물 중의 (C) 섬유상 충전제의 수 평균 섬유길이는, 특별히 한정되지 않으나, (C) 섬유상 충전제가 폴리아릴렌설파이드 수지 조성물에 배합되기 전의 (C) 섬유상 충전제의 수 평균 섬유길이는, 1~5mm가 바람직하고, 1~3mm가 보다 바람직하다. (C) 섬유상 충전제의 단면의 수 평균 지름은, 3~25 μ m가 바람직하고, 3~15 μ m가 보다 바람직하다. 단, 섬유상 충전제의 단면의 외주의 임의의 2점간의 거리 중 가장 긴 거리를, (C) 섬유상 충전제의 단면의 지름으로 한다.
- [0060] (C) 섬유상 충전제의 사용량은, 본 발명의 목적을 저해하지 않는 범위에서 특별히 한정되지 않는다. 상술한 바와 같이, (C) 섬유상 충전제는, (B) 분립상 충전제의 질량(X)과, 상기 (C) 섬유상 충전제의 질량(Y)과의 비율(X/Y)이 0.8 이상 15.0 이하이고, 폴리아릴렌설파이드 수지 조성물의 전체질량에 대한, (B) 분립상 충전제의 질량(X)과 상기 (C) 섬유상 충전제의 질량(Y)과의 합계량의 비율이 3~60 질량% 이하가 되도록 사용되는 것이 바람직하다.
- [0061] [(D) 에폭시기 함유 올레핀계 공중합체]
- [0062] 폴리아릴렌설파이드 수지 조성물은, (D) 에폭시기 함유 올레핀계 공중합체를 함유한다. (D) 에폭시기 함유 올레핀계 공중합체로서는, α -올레핀 유래의 구성단위와, α, β -불포화산의 글리시딜에스테르에서 유래하는 구성단위를 포함하는 올레핀계 공중합체가 사용된다. (D) 에폭시기 함유 올레핀계 공중합체는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0063] 폴리아릴렌설파이드 수지 조성물이, 당해 조성물 중의 α, β -불포화산의 글리시딜에스테르 유래의 구성단위의 함유량이 소정 범위내의 양이 되도록, 상술한 (D) 에폭시기 함유 올레핀계 공중합체를 포함함으로써, 폴리아릴렌설파이드 수지 조성물과 인서트 부재와의 밀착성을 양호하게 할 수 있다.
- [0064] 또한, 성형성, 기계적 특성, 및 인서트 부재와의 밀착성이 우수한 폴리아릴렌설파이드 수지 조성물을 얻기 쉽다는 점에서, (D) 에폭시기 함유 올레핀계 공중합체는, α -올레핀 유래의 구성단위, 및 α, β -불포화산의 글리시딜에스테르 유래의 구성단위에 더하여, (메타)아크릴산에스테르 유래의 구성단위를 포함하는 것도 바람직하다. 이하, (메타)아크릴산에스테르를 (메타)아크릴레이트라고도 한다. 예를 들면, (메타)아크릴산글리시딜에스테르를 글리시딜(메타)아크릴레이트라고도 한다. 또한 본 명세서에서, 「(메타)아크릴산」은, 아크릴산과 메타크릴산과의 양방을 의미하고, 「(메타)아크릴레이트」는, 아크릴레이트와 메타크릴레이트와의 양방을 의미한다.
- [0065] α -올레핀으로는 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면, 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌 등을 들 수 있고, 특히 에틸렌이 바람직하다. α -올레핀은, 1종 단독으로 사용할 수도 있고, 2종 이상을 병용할 수도 있다. (D) 에폭시기 함유 올레핀계 공중합체가 α -올레핀 유래의 구성단위를 포함함으로써, 폴리아릴렌설파이드 수지 조성물을 이용하여 형성되는 성형품에 가요성을 쉽게 부여할 수 있다. 성형품이 가요성을 갖는 경우, 인서트 성형품을 제조할 때, 인서트 부재, 특히 금속 인서트 부재와 수지 부재와의 접합 강도를 높이기 쉽다.
- [0066] α, β -불포화산의 글리시딜에스테르로서는, 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면, 아크릴산글리시딜에스테르, 메타크릴산글리시딜에스테르, 에타크릴산글리시딜에스테르 등을 들 수 있고, 특히 메타크릴산글리시딜에스테르가 바람직하다. α, β -불포화산의 글리시딜에스테르는, 1종 단독으로 사용할 수 있고, 2종 이상을 병용할 수도 있다. (D) 에폭시기 함유 올레핀계 공중합체가 α, β -불포화산의 글리시딜에스테르를 포함함으로써, 인서트 성형품을 제조할 때, 인서트 부재와 수지 부재 사이의 접합 강도를 높이기 쉽다.
- [0067] (메타)아크릴산에스테르로서는, 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면, 아크릴산메틸, 아크릴산에틸, 아크릴산-n-프로필, 아크릴산이소프로필, 아크릴산-n-부틸, 아크릴산-n-헥실, 아크릴산-n-옥틸 등의 아크릴산에스테르; 메타크릴산메틸, 메타크릴산에틸, 메타크릴산-n-프로필, 메타크릴산이소프로필, 메타크릴산-n-부틸, 메타크릴산이소부틸, 메타크릴산-n-아밀, 메타크릴산-n-옥틸 등의 메타크릴산 에스테르를 들 수 있다. 이 중에서도, 특히 아크릴산메틸이 바람직하다. (메타)아크릴산에스테르는, 1종 단독으로 사용할 수 있고, 2종 이상을 병용할 수도 있다. (D) 에폭시기 함유 올레핀계 공중합체가 (메타)아크릴산에스테르 유래의 구성단위를 포함함으로써, 인서트 성형품을 제조할 때, 인서트 부재와 수지 부재 사이의 접합 강도를 높이기 쉽다.
- [0068] α -올레핀 유래의 구성단위와, α, β -불포화산의 글리시딜에스테르 유래의 구성단위, 를 포함하는 (D) 에폭시기 함유 올레핀계 공중합체, 및, 또한 (메타)아크릴산에스테르 유래의 구성단위를 포함하는 (D) 에폭시기 함유 올

레핀계 공중합체는, 종래 공지의 방법으로 공중합을 실시함으로써 제조할 수 있다.

- [0069] 예를 들면, 통상 잘 알려진 래디칼 중합 반응에 의해 공중합을 실시함으로써 상기 공중합체를 얻을 수 있다. 공중합체의 종류는 특별히 상관없으며, 예를 들면, 랜덤 공중합체일 수 있고, 블록 공중합체일 수도 있다. 또한, 상기 올레핀계 공중합체에, 예를 들면, 폴리메타아크릴산메틸, 폴리메타아크릴산에틸, 폴리아크릴산메틸, 폴리아크릴산에틸, 폴리아크릴산부틸, 폴리아크릴산-2에틸헥실, 폴리스티렌, 폴리아크릴로니트릴, 아크릴로니트릴·스티렌 공중합체, 아크릴산부틸·스티렌 공중합체 등이, 분기상으로 또는 가교 구조적으로 화학결합한 올레핀계 그래프트 공중합체일 수도 있다.
- [0070] 본 발명에 사용되는 올레핀계 공중합체는, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위에서, 다른 공중합 성분 유래의 구성단위를 함유할 수 있다.
- [0071] 보다 구체적으로는, (D) 에폭시기 함유 올레핀계 공중합체로서는, 예를 들면, 글리시딜메타크릴레이트 변성 에틸렌계 공중합체, 글리시딜에테르 변성 에틸렌 공중합체 등을 들 수 있고, 이 중에서도, 글리시딜메타크릴레이트 변성 에틸렌계 공중합체가 바람직하다.
- [0072] 글리시딜메타크릴레이트 변성 에틸렌계 공중합체로는, 글리시딜메타크릴레이트 그래프트 변성 에틸렌 중합체, 에틸렌-글리시딜메타크릴레이트 공중합체, 에틸렌-글리시딜메타크릴레이트-아크릴산메틸 공중합체를 들 수 있다. 이 중에서도, 특히 우수한 금속 수지 복합 성형체가 얻어진다는 점에서, 에틸렌-글리시딜메타크릴레이트 공중합체 및 에틸렌-글리시딜메타크릴레이트-아크릴산메틸 공중합체가 바람직하고, 에틸렌-글리시딜메타크릴레이트-아크릴산메틸 공중합체가 특히 바람직하다. 에틸렌-글리시딜메타크릴레이트 공중합체 및 에틸렌-글리시딜메타크릴레이트-아크릴산메틸 공중합체의 구체적인 예로서는, 「본드 파스트」(스미토모화학(주) 제조) 등을 들 수 있다.
- [0073] 글리시딜에테르 변성 에틸렌 공중합체로는, 예를 들면, 글리시딜에테르 그래프트 변성 에틸렌 공중합체, 글리시딜에테르-에틸렌 공중합체를 들 수 있다.
- [0074] (D) 에폭시기 함유 올레핀계 공중합체의 함유량은, 폴리아릴렌설파이드 수지 조성물의 전체질량에 대한, α, β -불포화산의 글리시딜에스테르에서 유래하는 구성단위의 질량의 비율이 0.04질량% 이상의 양이면 특별히 한정되지 않는다.
- [0075] 폴리아릴렌설파이드 수지 조성물의 전체질량에 대한, α, β -불포화산의 글리시딜에스테르에서 유래하는 구성단위의 질량 비율이 0.04질량% 이상이면, 인서트 성형품에 있어서의 인서트 부재와 수지 부재와의 계면의 친화성이 양호하다.
- [0076] 폴리아릴렌설파이드 수지 조성물의 전체질량에 대한, α, β -불포화산의 글리시딜에스테르에서 유래하는 구성단위의 질량 비율은, 0.06~1.0질량%가 바람직하고, 0.09~0.50질량%가 보다 바람직하다. 후술하는 (E) 규소 화합물을 병용하여 난연성을 부여시키는 경우에는, 0.10질량% 이하가 보다 바람직하다.
- [0077] 상기의 α, β -불포화산의 글리시딜에스테르에서 유래하는 구성단위의 질량 비율이 전체 조성물 중 0.04질량% 미만일 경우, 폴리아릴렌설파이드 수지 조성물을 이용하여 인서트 성형품을 제조할 때, 인서트 부재와 수지 부재와의 사이의 접합 강도가 저하되기 쉽다.
- [0078] 또한, 인서트 금속 부재와 수지 부재와의 밀착성에는, 이들 부재간의 선폽창 차가 영향을 미친다. (D) 에폭시기 함유 올레핀계 공중합체가 응력 완화를 실현함으로써, 변형이 작아지고, 상기 접합 강도가 개선된다고 생각된다. 응력 완화에는, 인성(韌性)이 효과가 있고, 인성은 인장신율로 평가할 수 있다. 엘라스토머로서 기능하는 (D) 에폭시기 함유 올레핀계 공중합체의 함유량이 적으면 인장신율이 작고, 충분한 응력 완화 효과를 얻을 수 없다고 생각된다.
- [0079] 조성물의 전체질량에 대한, 상기의 α, β -불포화산의 글리시딜에스테르에서 유래하는 구성단위의 질량 비율의 상한은, 본 발명의 목적을 저해하지 않는 범위에서 특별히 한정되지 않는다. 조성물 중의 α, β -불포화산의 글리시딜에스테르에서 유래하는 구성단위의 양이 지나치게 많으면, 인서트 성형시의 이형성이 악화되거나 발생 가스가 많아져, 금형 메인テナンス의 빈도가 높아지는 경우가 있다.
- [0080] [(E) 규소 화합물]
- [0081] 폴리아릴렌설파이드 수지 조성물은, 실리콘 고무 및 실리콘 오일에서 선택되는 1종 이상의 (E) 규소 화합물을 포함할 수 있다. 당해 (E) 규소 화합물은, 난연제로서 기능한다. 즉, 본 발명에 이용되는 수지 조성물이, 특정

의 (E) 규소 화합물을 포함함으로써, 상기 수지 조성물로부터 얻어지는 수지 부재는, 얇은 두께에서도 난연성이 우수한 것이 되기 쉽다. (E) 규소 화합물인 실리콘 고무 및 실리콘 오일은, 1종 단독으로 또는 2종 이상 조합하여 사용할 수 있다.

[0082] (E) 규소 화합물은, 실리콘 고무 및 실리콘 오일에서 선택되며, 실리콘 고무가 바람직하다.

[0083] · 실리콘 고무

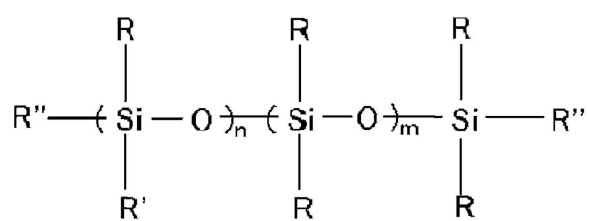
[0084] 실리콘 고무는, $R_2^A SiO_{2/2}$ (식에서, R^A는 유기기를 나타낸다.)로 표시되는 단위를 갖는 선상의 중합체가 가교된 구조의 가교물을 포함하고, 고무 탄성을 갖는 것이면 특별히 한정되지 않으며, 규소 원자에 결합되어 있는 유기기, 상기 가교물의 분자 구조 등도 특별히 한정되지 않는다.

[0085] 실리콘 고무의 성상(性状)은 특별히 한정되지 않으나, 예를 들면, 실리콘 고무 미립자로서, 본 발명에 이용되는 수지 조성물에 첨가된다. 실리콘 고무 미립자의 형상으로는 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면, 구상을 들 수 있다. 실리콘 고무 미립자의 평균 입자 지름은, 바람직하게는 1~40 μm 이고, 바람직하게는 2~20 μm 이다. 본 명세서에서 평균 입자 지름으로는, 실제 현미경 화상을 CCD 카메라로부터 PC를 통해, 화상 측정기에 의해 화상 처리 수법으로 측정된 값을 채용한다.

[0086] · 실리콘 오일

[0087] 실리콘 오일로는, 특별히 한정되지 않으나, 예를 들면, 다음의 일반식으로 표시되는 실리콘 오일 등을 들 수 있다.

화학식 1



[0088]

[0089] (식에서, R은 동일 또는 다를 수 있고, 탄소수 1-3의 알킬기이며, R'는 동일 또는 다를 수 있고, 비치환 또는 치환 알킬기 또는 페닐기를 나타내고, R''는 탄소수 1-3의 알킬기 또는 알콕시기를 나타내며, n 및 m은 독립적으로 0~10000의 정수이고, 단, 동시에 0은 아니다.)

[0090] 상기 일반식에서, R로 표시되는 알킬기로는, 예를 들면, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기 등을 들 수 있다.

[0091] 상기 일반식에서, R'로 표시되는 알킬기는, R로 표시되는 알킬기로서 설명한 것과 동종의 것이다. 치환된 알킬기로는, 예를 들면, 할로겐 원자로 치환된 3,3,3-트리플루오로프로필기 등의 할로젠화 알킬기 등을 들 수 있다. 또한, 치환된 페닐기로서는, 예를 들면, 할로겐 원자로 치환된 클로로페닐기 등을 들 수 있다.

[0092] 상기 일반식에서, R''로 표시되는 알킬기는, R로 표시되는 알킬기로서 설명한 것과 동종의 것이다. 알콕시기로는, 예를 들면, 메톡시기, 에톡시기, n-프로폭시기, 이소프로폭시기 등을 들 수 있다.

[0093] n은 0~5000의 정수인 것이 바람직하고, m은 0~5000의 정수인 것이 바람직하고, n 및 m이 이러한 바람직한 범위를 동시에 만족하는 것이 특히 바람직하다.

[0094] 상기 일반식으로 표시되는 실리콘 오일의 구체적인 예로는, 디메틸 실리콘 오일, 메틸페닐 실리콘 오일, 이들의 메틸기, 페닐기의 일부가, 에틸기, 프로필기 등으로 치환된 알킬 변성 실리콘 오일 등을 들 수 있고, 이 중에서도 디메틸 실리콘 오일이 바람직하다.

[0095] (E) 규소 화합물의 함유량은, (A) 폴리아릴렌설파이드 수지 100질량부에 대하여, 통상 0.3~5질량부이고, 바람직하게는 0.4~4질량부이다. 상기 함유량이 0.3질량부 미만이면, 얇은 두께일 경우에 수지 부재의 난연성이 저하될 수 있다. 상기 함유량이 5질량부를 넘으면, 인서트 부재와 수지 부재와의 사이의 접합 강도가 저하될 수 있다.

- [0096] [기타 성분]
- [0097] 폴리아릴렌설파이드 수지 조성물은, 상기 성분 외에, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위에서, 원하는 물성을 부여하기 위해, 유기 충전제, (E) 규소 화합물 이외의 난연제, 자외선 흡수제, 열안정제, 광안정제, 착색제, 카본 블랙, 이형제, 가소제 등의 첨가제를 포함할 수 있다.
- [0098] [폴리아릴렌설파이드 수지 조성물의 제조방법]
- [0099] 폴리아릴렌설파이드 수지 조성물의 제조방법은, 이 수지 조성물 중의 성분을 균일하게 혼합할 수 있는 방법이면 특별히 한정되지 않으며, 종래 알려진 수지 조성물의 제조방법에서 적당히 선택할 수 있다. 예를 들면, 1축 또는 2축 압출기 등의 용융혼련장치를 이용하여, 각 성분을 용융혼련하여 압출한 후, 얻어진 수지 조성물을 분말, 플레이크, 펠릿 등의 원하는 형태로 가공하는 방법을 들 수 있다.
- [0100] <<인서트 성형품>>
- [0101] 본 발명에 따른 인서트 성형품은, 상술한 폴리아릴렌설파이드 수지 조성물을 이용하고, 인서트 성형에 의해 인서트 부재와 일체적으로 성형하여 이루어진다. 상술한 폴리아릴렌설파이드 수지 조성물을 재료로서 사용하는 것을 제외하고는, 일반적인 인서트 성형품과 동일하다.
- [0102] 여기서, 일반적인 인서트 성형품이란, 성형용 금형에 금속 등을 미리 장착하고, 그 외측에 수지 조성물을 충전하여 복합 성형품으로 만든 것을 가리킨다. 수지 조성물을 금형에 충전하기 위한 성형법으로는, 사출 성형법, 압출 압축 성형법 등이 있으며, 사출 성형법이 일반적이다. 특히 사출 성형법의 경우에는, 본 발명에 따른 수지 조성물과 같은 우수한 유동성이 요구된다.
- [0103] 또한, 인서트 부재로서는, 특별히 한정되지 않으나, 그 특성을 살리는 동시에 수지의 결점을 보완하는 목적으로 사용되기 때문에, 성형시에 수지와 접촉했을 때에 형태가 변하거나 용융되거나 하지 않는 것이 바람직하게 사용된다. 예를 들면, 주로, 알루미늄, 마그네슘, 동, 철, 니켈, 및 이들의 합금 등의 금속이나, 글라스, 세라믹스와 같은 무기 고체에 의해, 미리 붐, 핀, 나사 등으로 성형되어 있는 것이 사용된다. 본 발명에서는, 인서트 부재로서 금속을 이용한 경우에, 본 발명의 효과가 현저하게 나타난다. 특히, 인서트 부재의 형상 등에 대해서는 한정되지 않는다.
- [0104] 인서트 부재에는, 샌드블라스트나 레이저 조사 등의 물리적인 방법에 의해 조면화 처리가 실시될 수 있다.
- [0105] 또한, 인서트 부재는 화학적으로 처리되어 있을 수 있다. 화학적으로 처리를 함으로써, 인서트 금속 부재와 인서트 성형되는 수지 부재와의 사이에, 공유결합, 수소결합, 또는 분자간력 등의 화학적 접촉 효과가 부여되기 때문에, 인서트 부재와 수지 부재와의 계면에서의 기밀성이 향상되기 쉬워진다. 화학적인 처리로서는, 예를 들면, 코로나 방전 등의 전식 처리, 트리아진 처리(일본 공개특허 특개 2000-218935호 공보 참조), 케미컬 에칭(일본공개특허 특개 2001-225352호 공보) 등을 들 수 있다. 또한, 인서트 부재를 구성하는 재료가 알루미늄인 경우에는, 온수 처리(일본공개특허 특개평 8-142110호 공보)도 들 수 있다. 온수 처리로서는, 100℃의 물에 3~5분간의 침지를 들 수 있다. 복수의 화학적인 처리를 조합하여 실시할 수도 있다.
- [0106] 이상과 같이 설명한, 본원 발명에 따른 폴리아릴렌설파이드 수지 조성물은, 기밀성이 우수한 인서트 성형품을 제공한다. 본원 발명에 따른 폴리아릴렌설파이드 수지 조성물을 이용하여 제조된 인서트 성형품은 다양한 용도로 이용되는데, 특히 고도의 기밀성이 요구되는 용도에 효과적으로 이용된다.
- [0107] 예를 들면, 본원 발명에 따른 폴리아릴렌설파이드 수지 조성물을 이용하여 제조된 인서트 성형품은, 습도나 수분에 의해 악영향을 받기 쉬운 전기·전자 부품 등을 내부에 구비하는 인서트 성형품으로서 효과적이다. 특히, 높은 레벨의 방수가 요구되는 분야, 예를 들면, 강, 풀, 스키장, 육식 등에서의 사용이 상정되는, 수분이나 습기의 침입이 고장으로 연결되는 전기 또는 전자기기용의 부품으로서 이용되는 것이 효과적이다. 또한, 본원 발명에 따른 폴리아릴렌설파이드 수지 조성물을 이용하여 제조된 인서트 성형품은, 예를 들면, 경사 센서, 연료 센서 등의 센서로서 유용하다. 경사 센서로서는, 자세제어 등의 차재(車載) 용도에 이용되는 것이나, 게임 콘트롤러에 이용되는 것이 예시된다. 연료 센서로서는, 연료량 계측 등의 차재 용도에 이용되는 것이 예시된다. 또한, 본원 발명에 따른 폴리아릴렌설파이드 수지 조성물을 이용하여 제조된 인서트 성형품은, 예를 들면, 내부에 수지체의 보스나 지지 부재 등을 구비한, 전기·전자기기용 케이스로서도 유용하다. 여기서, 전기·전자기기용 케이스로서는, 휴대 전화 외에, 카메라, 비디오 일체형 카메라, 디지털카메라 등의 휴대용 영상 전자기기의 케이스, 노트북 컴퓨터, 포켓 컴퓨터, 계산기, 전자수첩, PDC, PHS, 휴대 전화 등의 휴대용 정보 혹은 통신 단말의 케이스, MD, 카세트 헤드폰 스테레오, 라디오 등의 휴대용 음향 전자기기의 케이스, 액정 TV·모니터, 전화, 팩

시밀리, 핸드 스캐너 등의 가정용 전화(電化) 기기의 케이스 등을 들 수 있다.

[0108] **[실시에]**

[0109] 이하, 실시예 및 비교예를 나타내고, 본 발명을 구체적으로 설명하나, 본 발명이 이들 실시예로 한정되는 것은 아니다.

[0110] [실시에 1~13, 및 비교예 1~8]

[0111] 실시예 및 비교예에서는 폴리아릴렌설파이드 수지 조성물의 재료로서 이하의 재료를 사용하였다.

[0112] <(A)성분: 폴리아릴렌설파이드 수지>

[0113] 포트론 KPS W203A(주식회사 크레하 제조, 용융 점도 30Pa·s(전단 속도 1216sec⁻¹, 310℃))

[0114] <(B)성분: 분립상 충전제>

[0115] B1: 글라스 비즈, EGB731A(포터즈발로티니 주식회사 제조, 평균 입자 지름 20 μ m)

[0116] B2: 탄산칼슘 분말, 화이톤 P-30(토요파인케미컬 주식회사 제조, 평균 입자 지름 5 μ m)

[0117] <(C)성분: 섬유상 충전제>

[0118] 글라스 섬유의 츠트스트랜드 ECS03T747(니쁜텐기가라스 주식회사 제조, 평균 섬유길이 13 μ m)

[0119] <(D)성분: 에폭시기 함유 올레핀계 공중합체>

[0120] 본드 파스트 7L(스미토모화학주식회사 제조, 에틸렌-글리시딜메타크릴레이트-아크릴산메틸 공중합체, 글리시딜 메타크릴레이트 단위 함유량 3질량%)

[0121] <(E)성분: 규소 화합물(실리콘 엘라스토머)>

[0122] 실리콘 엘라스토머(토오레·다우코닝·실리콘(주) 제조, DY33-315(실리콘 고무 미립자, 평균 입자 지름: 10 μ m 이하))

[0123] 각각 표 1 및 표 2에 기재된 종류 및 양의, (A)성분, (B)성분, (C)성분, (D)성분, 및 (E)성분을 실린더 온도 320℃의 2축 압출기에서 용융혼련시켜, 실시예 및 비교예의 수지 조성물의 펠릿을 제작하였다. (B)성분 및 (C)성분에 대해서는, 사이드 피더를 이용하여 압출기에 도입시켰다.

[0124] 얻어진 폴리아릴렌설파이드 수지 조성물을 이용하여, 이하의 방법에 따라서 평판 성형품을 얻었다.

[0125] <평판 성형품 제조방법>

[0126] 실린더 온도 320℃, 금형 온도 150℃, 보압력 60MPa, 보압시간 15초, 냉각 시간 10초, 사출 속도 34mm/초, 및 보압 속도 34mm/초의 조건으로 사출 성형하여, 세로 80mm, 가로 80mm, 두께 2mm(사이드 게이트, 게이트 사이즈 2mmW×1mmt)의 평판상 수지 성형품을 얻었다.

[0127] 얻어진 성형품을 5매 이용하여 5매의 성형품에 대하여, 삼차원 측정기(주식회사 미즈토요 제조, 삼차원 치수 측정기 Crysta-Apec C574)를 이용하여, 성형 수축율을, 도 3에 나타난 범위를 유동 방향(a), 유동 직각 방향(b)으로서 측정하고, 각 성형품에 대하여 유동 방향과 유동 직각 방향의 성형 수축율의 평균치를 산출하였다. 5매의 성형품에 관한 측정 결과의 평균치를, 각 폴리아릴렌설파이드 수지 조성물의, 수지의 유동 방향의 수축율과 수지의 유동 방향에 대하여 직각 방향의 수축율과의 평균치로 하였다. 구한 값을 표 1 및 표 2에 나타내었다.

[0128] 또한, 얻어진 성형품을 3매 이용하여, 평판 성형품의 산술 평균 거칠기(Ra)를 구하였다. 3매의 성형품에 대하여, 표면 거칠기 측정기(주식회사 미즈토요 제조, 윤곽 형상 측정기 서프 테스트 SV-3000CNC)를 이용하여, 도 4에 나타난 바와 같이, 평판 중앙부의 유동 직각 방향 15mm의 범위에 대하여 표면 거칠기를 측정하였다. 각 성형품의 측정 결과로부터 JIS B0601에 근거하는 산술 평균 거칠기(Ra)를 구하였다. 3매의 성형품의 산술 평균 거칠기(Ra)의 평균치를, 각 폴리아릴렌설파이드 수지 조성물의 산술 평균 거칠기(Ra)로 하였다. 구한 값을 표 1 및 표 2에 나타낸다.

[0129] 또한, 얻은 폴리아릴렌설파이드 수지 조성물을 이용하여, 도 1에 나타난 인서트 성형품을 제조하고, 얻어진 인서트 성형품을 이용하여 후술하는 방법에 따라, 인서트 성형품의 기밀성을 평가하였다.

[0130] 인서트 부재로는, 길이 35mm, 폭 3.5mm, 두께 1.3mm의 구리제의 봉상의 부재를 이용하였다. 인서트 부재에는,

도 1에 나타난 형상의 인서트 성형품의 두께 방향의 중앙부(상면 또는 하면으로부터의 거리가 5.5mm인 위치)에 상당하는 인서트 부재의 위치를 중심으로 하여, 인서트 부재의 길이 방향의 처리폭이 3mm, 4mm, 또는 5mm가 되도록 화학 처리를 한 것을 이용하였다.

- [0131] 인서트 부품에 대한 화학 처리로서는, 이하의 방법에 따른 케미컬 에칭을 실시하였다.
- [0132] 구체적으로는, 구리제의 인서트 금속 부재의 표면을, 하기 조성의 에칭액A(수용액)에 1분간 침지하여 방청피막 제거를 하고, 다음으로 하기 조성의 에칭액B(수용액)에 5분간 침지하여 금속 부품 표면을 에칭하였다.
- [0133] · 에칭액A(온도 20℃)
- [0134] 과산화 수소 26g/L
- [0135] 황산 90g/L
- [0136] · 에칭액B(온도 25℃)
- [0137] 과산화 수소 80g/L
- [0138] 황산 90g/L
- [0139] 벤조트리아졸 5g/L
- [0140] 염화 나트륨 0.2g/L
- [0141] 인서트 부재를 각각 금형에 배치하고, 실시예 및 비교예의 폴리아릴렌설파이드 수지 조성물을 이용하여 인서트 성형을 실시하여, 인서트 부재와 수지 부재가 일체화된 인서트 성형품을 제조하였다. 성형 조건은 다음과 같다.
- [0142] [성형 조건]
- [0143] 성형기: 화낙 a-50c
- [0144] 실린더 온도: 310℃-320℃-320℃-300℃
- [0145] 금형 온도: 150℃
- [0146] 사출 속도: 17mm/s
- [0147] 보압력: 70MPa×20초
- [0148] <기밀성 평가 방법>
- [0149] 상기의 방법으로 작성한 인서트 성형품(2)에 대하여, 이하의 방법에 따라서 기밀성 평가를 실시하였다. 기밀 시험기(1)는, 기밀 시험기 본체(3)와 기밀 시험기 뚜껑(4)을 구비한다. 0링(10)을 통하여 인서트 성형품(2)을 기밀 시험기 본체(3)에 장착하고, 도 2에서의 인서트 성형품(2) 하면을 밀봉하였다. 그 다음에, 기밀 시험기 뚜껑(4)을 인서트 성형품(2) 위에 올리고, 클램프하였다. 인서트 성형품(2) 위로 증류수(11)를 주입하여, 인서트 성형품(2)의 수지 부재 부분을 증류수(11) 중에 완전히 담갔다. 라인(12)을 통하여 기밀 시험기 본체 내부(13)에 500MPa의 압력을 1분간 가하고, 인서트 부재와 수지 부재와의 계면으로부터 기포의 새어 나옴이 있는지 없는지를 육안으로 관찰하였다. 이하의 평가 기준으로 평가한 기밀성 결과를 표 1 및 표 2에 나타낸다.
- [0150] ○: 상기 시험을 3회 실시하여, 1회도 기포의 새어 나옴이 확인되지 않았다.
- [0151] ×: 상기 시험을 3회 실시하여, 1회 이상 기포의 새어 나옴이 확인되었다.
- [0152] 또한, 실시예 10 및 11의 폴리아릴렌설파이드 수지 조성물에 대해서는, 이하의 방법에 따라서, 난연성을 평가하였다. 평가 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0153] <난연성 평가방법>
- [0154] 폴리아릴렌설파이드 수지 조성물을, 성형 온도 250℃, 금형 온도 80℃에서 사출 성형하여 제조하고, 0.8mm 두께 또는 1.6mm 두께의 시험편에 대하여, 언더라이터즈 래보레토리즈의 UL-94 규격 수직 연소 시험에 준거하여 연소성을 평가하였다.
- [0155] 하기 표 1 및 2에서 비율 1-3은, 이하의 비율을 나타낸다.
- [0156] 비율 1: (B)성분의 질량/(C)성분의 질량

[0157] 비율 2(질량%): ((B)성분의 질량+(C)성분의 질량)/조성물 전체의 질량×100

[0158] 비율 3(질량%): (D)성분중의 글리시딜메타크릴레이트 유래의 단위의 질량/조성물 전체의 질량×100

표 1

	실시예												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
조성													
(A) 성분 (질량부)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
(B) 성분 (종류/ 질량부)	B1/ 57	B1/ 68	B1/ 74	B1/ 80	B1/ 86	B1/ 91	B1/ 103	B1/ 80	B1/ 80	B1/ 80	B1/ 75	B2/ 80	B2/ 80
(C) 성분 (질량부)	57	46	40	34	29	23	11	34	34	34	32	34	34
(D) 성분 (질량부)	13.7	13.7	13.7	13.7	13.7	13.7	13.7	4.6	6.8	14	6	13.7	6.8
(E) 성분 (질량부)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.7	0.6	-	-
비율1	1.0	1.5	1.9	2.3	3.0	4.0	9.0	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3
비율2 (질량%)	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
비율3 (질량%)	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.06	0.09	0.18	0.09	0.18	0.09
평판 성형품 특성													
수축률 평균	0.34	0.36	0.38	0.40	0.41	0.46	0.54	0.41	0.42	0.41	0.41	0.42	0.42
Ra	0.13	0.13	0.12	0.12	0.11	0.09	0.08	0.12	0.12	0.12	0.13	0.13	0.13
기밀평가													
처리폭 3 mm	×	×	○	○	○	×	×	○	○	○	○	×	×
처리폭 4 mm	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
처리폭 5 mm	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
난연성 0.8 mm													
판정	-	-	-	-	-	-	-	-	-	HB 이하	V-0	-	-
난연성 1.6 mm													
판정	-	-	-	-	-	-	-	-	-	V-0	V-0	-	-

[0159]

표 2

	비교예							
	1	2	3	4	5	6	7	8
조성								
(A) 성분 (질량부)	100	100	100	100	100	100	100	100
(B) 성분 (종류/ 질량부)	-/ 0	B1/ 11	B1/ 23	B1/ 34	B1/ 46	B1/ 108	B1/ 114	B2/ 45
(C) 성분 (질량부)	114	103	91	80	68	6	0	67
(D) 성분 (질량부)	13.7	13.7	13.7	13.7	13.7	13.7	13.7	11.2
비율1	0.0	0.1	0.3	0.4	0.7	19.0	-	0.7
비율2 (질량%)	50	50	50	50	50	50	50	50
비율3 (질량%)	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.15
평판 성형품 특성								
수축률 평균	0.32	0.32	0.31	0.32	0.33	0.62	0.76	0.34
Ra	0.26	0.22	0.19	0.18	0.14	0.07	0.06	0.14
기밀평가								
처리폭 3 mm	×	×	×	×	×	×	×	×
처리폭 4 mm	×	×	×	×	×	×	×	×
처리폭 5 mm	×	○	○	○	○	○	×	○

[0160]

[0161] 표 1에 의하면, 실시예 1~13의 폴리아릴렌설파이드 수지 조성물을 이용하여 형성된 인서트 성형품은, 인서트 부재의 화학 처리된 개소의 폭이 좁아도, 기밀성이 양호하다는 것을 알 수 있다.

[0162] 실시예 1~13의 폴리아릴렌설파이드 수지 조성물은, (A) 폴리아릴렌설파이드 수지와, (B) 분립상 충전제와, (C) 섬유상 충전제와, α , β -불포화산의 글리시딜에스테르에서 유래하는 구성단위를 포함하는 (D) 에폭시기 함유 올레핀계 공중합체, 를 함유하고, 폴리아릴렌설파이드 수지 조성물의 전체질량에 대한, α , β -불포화산의 글리시딜에스테르에서 유래하는 구성단위의 질량의 비율과, 평판 성형품의 수지의 유동 방향의 수축율과 수지의 유동 방향에 대하여 직각 방향의 수축율과의 평균치, 및 산술 평균 거칠기(Ra)가, 각각 소정의 범위를 만족한다.

[0163] 한편, 표 2에 의하면, 비교예 1~8의 폴리아릴렌설파이드 수지 조성물을 이용하여 형성된 인서트 성형품은, 인서트 부재의 화학 처리된 개소의 폭이 좁은 경우에, 기밀성이 떨어지는 것을 알 수 있다.

[0164] 비교예 1~8의 폴리아릴렌설파이드 수지 조성물은, (A) 폴리아릴렌설파이드 수지와, (B) 분립상 충전제 및 (C) 섬유상 충전제의 적어도 일방과, α , β -불포화산의 글리시딜에스테르에서 유래하는 구성단위를 포함하는 (D) 에폭시기 함유 올레핀계 공중합체, 를 함유하나, 평판 성형품의 수지의 유동 방향의 수축율과 수지의 유동 방향에 대하여 직각 방향의 수축율과의 평균치, 및 산술 평균 거칠기(Ra)의 적어도 일방이, 소정의 범위로부터 벗어나는 것이다.

부호의 설명

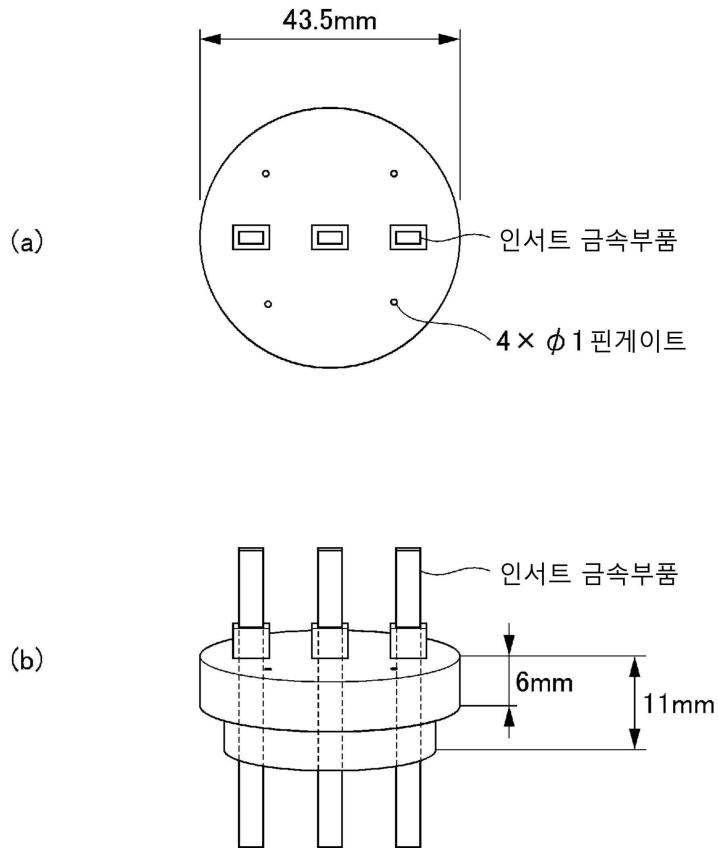
[0165]

- 1 기밀 시험기
- 2 인서트 성형품

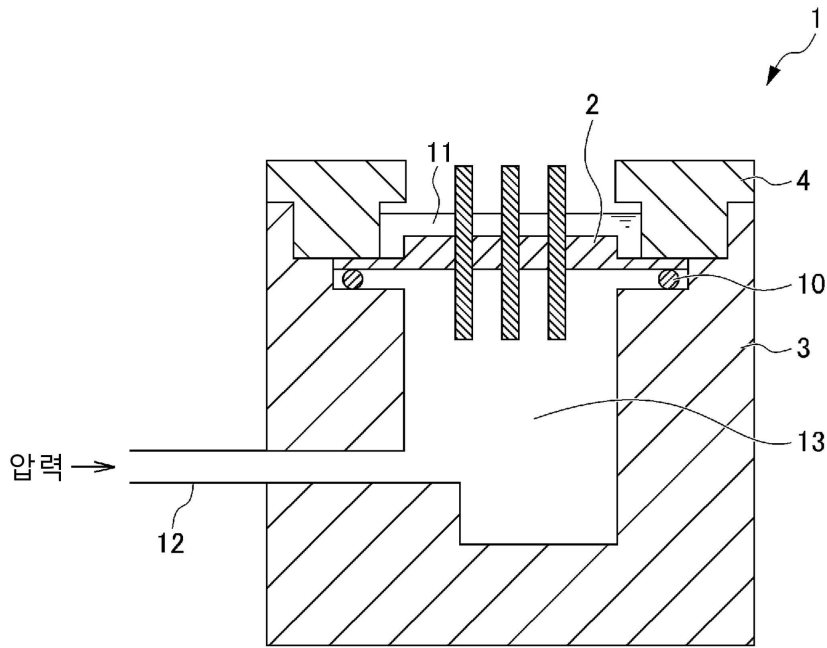
- 3 기밀 시험기 본체
- 4 기밀 시험기 뚜껑
- 10 O링
- 11 증류수
- 12 라인

도면

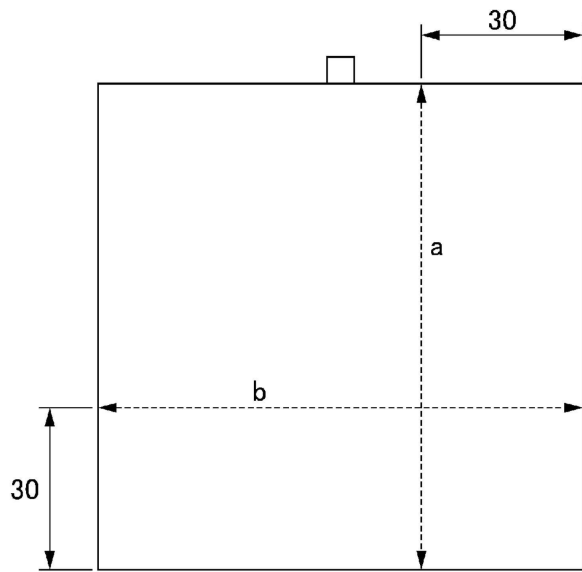
도면1



도면2



도면3



도면4

