

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-125215

(P2017-125215A)

(43) 公開日 平成29年7月20日(2017.7.20)

(51) Int.Cl.

CO8L 81/02	(2006.01)
CO8L 77/12	(2006.01)
CO8L 63/00	(2006.01)

F 1

CO8L 81/02
CO8L 77/12
CO8L 63/00

テーマコード(参考)

4 J 002

A

審査請求 有 請求項の数 6 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2017-86318 (P2017-86318)
(22) 出願日	平成29年4月25日 (2017.4.25)
(62) 分割の表示	特願2014-96724 (P2014-96724) の分割
原出願日	平成26年5月8日 (2014.5.8)

(71) 出願人	000002886 D I C 株式会社 東京都板橋区坂下3丁目35番58号
(74) 代理人	100124970 弁理士 河野 通洋
(72) 発明者	内湯 昌則 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
(72) 発明者	國重 昌志 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
(72) 発明者	島屋 順 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
F ターム(参考) 4J002 CD053 CL082 CN011 GM00 GN00 GQ00	

(54) 【発明の名称】ポリアリーレンスルフィド樹脂組成物及びその成形体

(57) 【要約】

【課題】 ポリアリーレンスルフィド樹脂を含み、エポキシ樹脂との接着性および冷熱衝撃性に優れ、かつバリ量の少ないポリアリーレンスルフィド樹脂成形体および該成形体を成形できるポリアリーレンスルフィド樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】 ポリアリーレンスルフィド樹脂(A)と、ポリアミドエーテル樹脂(B)と、エポキシ樹脂(C)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、ポリアミドエーテル樹脂(B)の曲げ弾性率が100(MPa)以下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およびその成形体。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリアリーレンスルフィド樹脂(A)と、ポリアミドエーテル樹脂(B)と、エポキシ樹脂(C)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、

ポリアミドエーテル樹脂(B)の曲げ弾性率が 100 (MPa)以下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 2】

ポリアミドエーテル樹脂(B)が、ポリエーテルブロックとポリアミドブロックとを有するブロック共重合体樹脂である請求項 1 記載のポリアリーレンスルフィド樹脂組成物。

【請求項 3】

ポリアリーレンスルフィド樹脂(A) 100 質量部に対して、前記ポリアミドエーテル樹脂(B)が 0.5 ~ 40 質量部の範囲であり、エポキシ樹脂(C)が 0.5 ~ 40 質量部の範囲である請求項 1 または 2 記載のポリアリーレンスルフィド樹脂組成物。

【請求項 4】

エポキシ樹脂(C)が、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂である請求項 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。

【請求項 5】

溶融混練物である請求項 1 ~ 4 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。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 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を成形してなる成形体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリアリーレンスルフィド樹脂を含み、特に、エポキシ樹脂との接着性および冷熱衝撃性に優れ、かつバリ量の少ないポリアリーレンスルフィド樹脂成形体および該成形体を提供可能なポリアリーレンスルフィド樹脂組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリフェニレンサルファイド(以下 PPS と略すことがある)樹脂に代表されるポリアリーレンサルファイド(以下 PAS と略すことがある)樹脂は、機械的強度、耐熱性、耐薬品性、成形加工性、寸法安定性に優れ、これら特性を利用して、電気・電子機器部品、自動車部品材料等として使用されている。

【0003】

そして、これら部品はその二次加工としてエポキシ樹脂等からなる部品材料と接着する場合が多々見られる。しかし、PAS 樹脂は他の樹脂との接着性、特にエポキシ樹脂との接着性が比較的悪い。そのため、例えばエポキシ系接着剤による PAS 同士の接合、PAS 樹脂と他の材料との接合、あるいはエポキシ樹脂による電気・電子部品の封止等の際に、PAS 樹脂とエポキシ樹脂との接着性(以下、エポキシ接着性または単に接着性ということがある)の悪さが問題となっていた。

【0004】

このため、PAS 樹脂のエポキシ接着性の改良を目的にこれまでにいくつかの検討がなされ、例えば、ポリアリーレンスルフィド樹脂にエポキシ樹脂を配合した PAS 樹脂組成物や、さらにポリアリーレンスルフィド樹脂にガラス纖維、オレフィン系重合体、エポキシ樹脂、ガラスフレークを配合した PAS 樹脂組成物が提案されている(特許文献 1、2 参照)。しかし、該方法は、エポキシ樹脂としてビスフェノール A 型エポキシ樹脂を用いるため、エポキシ接着性や流動性に優れるものの、冷熱衝撃性が実用では充分とは言い難く、さらに、成形時のバリ量も多いため、改善の余地があった。

【先行技術文献】

10

20

30

40

50

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特公平6-104773号公報

【特許文献2】特開2005-306926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、ポリアリーレンスルフィド樹脂を含み、エポキシ樹脂との接着性および冷熱衝撃性に優れ、かつバリ量の少ないポリアリーレンスルフィド樹脂成形体および該成形体を成形できるポリアリーレンスルフィド樹脂組成物を提供することにある。

10

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは上記課題を解決するために鋭意研究した結果、特定の曲げ弾性率を有するポリアミドエーテル樹脂（B）を、PAS樹脂とエポキシ樹脂と併用することにより、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【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、ポリアミドエーテル樹脂（B）と、エポキシ樹脂（C）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、ポリアミドエーテル樹脂（B）の曲げ弾性率が100（MPa）以下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、に関する。

20

【0009】

さらに本発明は、前記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に関する。

【発明の効果】

【0010】

本発明により、ポリアリーレンスルフィド樹脂を含み、特に、エポキシ樹脂との接着性および冷熱衝撃性に優れ、かつバリ量の少ないポリアリーレンスルフィド樹脂成形体および該成形体を成形できるポリアリーレンスルフィド樹脂組成物を提供することができる。

30

【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、曲げ弾性率が100（MPa）以下であるポリアミドエーテル樹脂（B）と、エポキシ樹脂（C）を必須成分として含有する。以下、詳述する。

【0012】

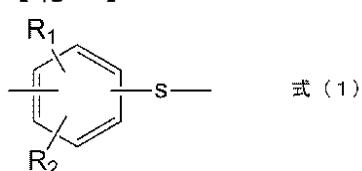
・ポリアリーレンスルフィド樹脂（A）

本発明に使用するポリアリーレンスルフィド樹脂は、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】

40



（式中、R¹及びR²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】

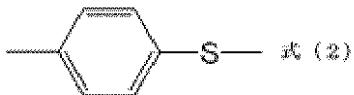
ここで、前記式（1）で表される構造部位は、特に該式中のR¹及びR²は、前記ポリ

50

アリーレンスルフィド樹脂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が好ましいものとして挙げられる。

【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の耐熱性や結晶性の面で好ましい。

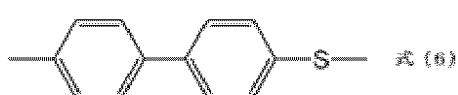
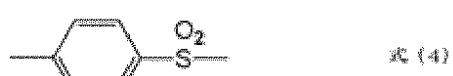
10

【0016】

また、前記ポリアリーレンスルフィド樹脂は、前記式(1)で表される構造部位のみならず、下記の構造式(3)～(6)

【0017】

【化3】



20

30

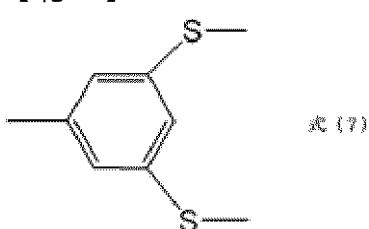
で表される構造部位を、前記式(1)で表される構造部位との合計の30モル%以下で含んでいてもよい。特に本発明では上記式(3)～(6)で表される構造部位は10モル%以下であることが、ポリアリーレンスルフィド樹脂の耐熱性、機械的強度の点から好ましい。前記ポリアリーレンスルフィド樹脂中に、上記式(3)～(6)で表される構造部位を含む場合、それらの結合様式としては、ランダム共重合体、ブロック共重合体の何れであってもよい。

【0018】

また、前記ポリアリーレンスルフィド樹脂は、その分子構造中に、下記式(7)

【0019】

【化4】



40

50

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の物性は、本発明の効果を損ねない限り特に限定されないが、以下の通りである。

【0021】

(溶融粘度)

本発明に用いるポリアリーレンスルフィド樹脂は、300で測定した溶融粘度(V6)が5~1000[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]の範囲がより好ましく、特に5~50[Pa·s]の範囲であることが特に好ましい。

【0022】

10

(非ニュートン指数)

本発明に用いるポリアリーレンスルフィド樹脂の非ニュートン指数は、本発明の効果を損ねない限り特に限定されないが、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0.90~1.50の範囲であることが好ましく、さらに0.95~1.20の範囲であることがより好ましい。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、下記式を用いて算出した値である。

【0023】

20

【数1】

$$SR = K \cdot SS^N \quad (II)$$

[ただし、SRは剪断速度(秒⁻¹)、SSは剪断応力(ダイン/cm²)、そしてKは定数を示す。]N値は1に近いほどPPS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。

【0024】

30

(製造方法)

前記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)硫黄と炭酸ソーダの存在下でジハロゲノ芳香族化合物を、必要ならばポリハロゲノ芳香族化合物ないしその他の共重合成分を加えて、重合させる方法、2)極性溶媒中でスルフィド化剤等の存在下にジハロゲノ芳香族化合物を、必要ならばポリハロゲノ芳香族化合物ないしその他の共重合成分を加えて、重合させる方法、3)p-クロルチオフェノールを、必要ならばその他の共重合成分を加えて、自己縮合させる方法、等が挙げられる。これらの方のなかでも、2)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2)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と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、必要に応じてポリハロゲノ芳香族化合物と加え、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、固体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ジハロゲノ芳香族化合物と必要ならばポリハロゲノ芳香族化合物ないしその他の共重合成分を加え、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。ジハロゲノ芳香族化合物の具体的な例としては、p-ジハロベンゼン、m-ジハロベンゼン、o-ジハロベンゼン、2,5-ジハロトルエン、1,4-ジハロナフタレン、1-メトキシ-2,5-ジハロベ

40

50

ンゼン、4,4'-ジハロビフェニル、3,5-ジハロ安息香酸、2,4-ジハロ安息香酸、2,5-ジハロニトロベンゼン、2,4-ジハロニトロベンゼン、2,4-ジハロアニソール、p,p'-ジハロジフェニルエーテル、4,4'-ジハロベンゾフェノン、4,4'-ジハロジフェニルスルホン、4,4'-ジハロジフェニルスルホキシド、4,4'-ジハロジフェニルスルフィド、及び、上記各化合物の芳香環に炭素原子数1~18のアルキル基を有する化合物が挙げられ、ポリハロゲノ芳香族化合物としては1,2,3-トリハロベンゼン、1,2,4-トリハロベンゼン、1,3,5-トリハロベンゼン、1,2,3,5-テトラハロベンゼン、1,2,4,5-テトラハロベンゼン、1,4,6-トリハロナフタレンなどが挙げられる。また、上記各化合物中に含まれるハロゲン原子は、塩素原子、臭素原子であることが望ましい。

10

【0025】

重合工程により得られたポリアリーレンスルフィド樹脂を含む反応混合物の後処理方法としては、特に制限されるものではないが、例えば、(1)重合反応終了後、先ず反応混合物をそのまま、あるいは酸または塩基を加えた後、減圧下または常圧下で溶媒を留去し、次いで溶媒留去後の固体物を水、反応溶媒(又は低分子ポリマーに対して同等の溶解度を有する有機溶媒)、アセトン、メチルエチルケトン、アルコール類などの溶媒で1回または2回以上洗浄し、更に中和、水洗、濾過および乾燥する方法、或いは、(2)重合反応終了後、反応混合物に水、アセトン、メチルエチルケトン、アルコール類、エーテル類、ハロゲン化炭化水素、芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素などの溶媒(使用した重合溶媒に可溶であり、かつ少なくともポリアリーレンスルフィドに対しては貧溶媒である溶媒)を沈降剤として添加して、ポリアリーレンスルフィドや無機塩等の固体状生成物を沈降させ、これらを濾別、洗浄、乾燥する方法、或いは、(3)重合反応終了後、反応混合物に反応溶媒(又は低分子ポリマーに対して同等の溶解度を有する有機溶媒)を加えて攪拌した後、濾過して低分子量重合体を除いた後、水、アセトン、メチルエチルケトン、アルコール類などの溶媒で1回または2回以上洗浄し、その後中和、水洗、濾過および乾燥する方法、(4)重合反応終了後、反応混合物に水を加えて水洗浄、濾過、必要に応じて水洗浄の時に酸を加えて酸処理し、乾燥する方法、(5)重合反応終了後、反応混合物を濾過し、必要に応じ、反応溶媒で1回または2回以上洗浄し、更に水洗浄、濾過および乾燥する方法、等が挙げられる。

20

【0026】

30

尚、上記(1)~(5)に例示したような後処理方法において、ポリアリーレンスルフィド樹脂の乾燥は真空中で行なってもよいし、空気中あるいは窒素のような不活性ガス雰囲気中で行なってもよい。

【0027】

40

・ポリアミドエーテル樹脂(B)

本発明に使用するポリアミドエーテル樹脂(B)は、該樹脂(B)を単独で、ISO 178に準拠した測定方法により、測定した曲げ弾性率が100 MPa以下であるものを用いる。さらに当該弾性率は、冷熱衝撃性に優れ、かつバリ量の低減が可能であることから10~100(MPa)の範囲のものであることが好ましく、さらに20~90(MPa)の範囲のものであることがより好ましい。

【0028】

50

このようなポリアミドエーテル樹脂(B)としては、ポリオキシアルキレンブロックと、ポリアミドブロックとを有するブロック共重合体樹脂が好ましい樹脂として挙げられる。ポリオキシアルキレンブロックを構成するモノマーの具体例としては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどのポリアルキレンブロックが挙げられる。また、ポリアミドブロックを生成するモノマーの具体例としては、-カプロラクタム、11-アミノウンデカン酸、12-アミノラウリン酸などの重縮合ポリアミド、アジピン酸、セバシン酸、テレフタル酸、イソフタル酸などのジカルボン酸とヘキサメチレンジアミン、ノナンジアミン、メチルペンタジアミンなどのジアミンとの共縮重合ポリアミドなどが挙げられる。製造法は特に限定されないが、例えば、

ポリアミドブロックを生成するモノマーに、テレフタル酸、イソフタル酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、アジピン酸、デカンジ酸およびドデカンジ酸などのジカルボン酸を反応させてカルボキシ末端に変性したのち、ポリオキシアルキレンブロックを構成するモノマーと縮合重合させればよい。

【0029】

本発明に使用するポリアミドエーテル樹脂(B)の市販品としては、例えば、アルケマ社「P E B A X 35R53」(曲げ弾性率25MPa)、アルケマ社「P E B A X 4033」(曲げ弾性率84MPa)などが挙げられる。

【0030】

ポリアリーレンスルフィド樹脂(A)に対するポリアミドエーテル樹脂(B)の割合は、本発明の効果を損なわないよう目的や用途に応じて適宜調整して用いればよく、一概に規定することはできないが、エポキシ接着性および冷熱衝撃性に優れ、かつバリ量の低減が可能な観点から、ポリアリーレンスルフィド樹脂(A)100質量部に対して、ポリアミドエーテル樹脂(B)0.5~40質量部の範囲であることが好ましく、さらに1~20質量部の範囲であることがより好ましい。

【0031】

・エポキシ樹脂(C)

本発明の樹脂組成物は、更にエポキシ樹脂等の他の樹脂との接着性を向上させる観点からエポキシ樹脂(C)を必須成分として含有する。

【0032】

当該エポキシ樹脂(C)としては、本発明の効果を損ねなければ特に限定されず、たとえば、ビスフェノール型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂などが挙げられ、このうち、エポキシ接着性および冷熱衝撃性に優れ、かつバリ量の低減が可能であることからビスフェノール型エポキシ樹脂が好ましいものとして挙げられる。

【0033】

ビスフェノール型エポキシ樹脂のエポキシ樹脂の種類としては、ビスフェノール類のグリシジルエーテルが挙げられ、具体的にはビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、テトラメチルビフェニル型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、ビスフェノールAD型エポキシ樹脂、テトラブロモビスフェノールA型エポキシ樹脂またはジヒドロキシナフタレン型エポキシ樹脂などが挙げられ、このうち、ビスフェノールA型エポキシ樹脂が好ましい。ビスフェノール型エポキシ樹脂を用いる場合、エポキシ当量が400~5000[g/eq.]の範囲のものを用いることが好ましく、さらに450~4000[g/eq.]の範囲のものを用いることがより好ましい。400[g/eq.]以上であればガス発生量が低減でき、かつ流動性、エポキシ樹脂や金属との接着性が向上するため好ましく、一方、5000[g/eq.]以下であれば、冷熱衝撃性が向上するため好ましい。また、ビスフェノール型エポキシ樹脂を用いる場合、軟化点が60~150の範囲のものを用いることが好ましく、さらに軟化点が65~130の範囲のものを用いることがより好ましい。60以上であればガス発生量が低減でき、かつ流動性、エポキシ樹脂や金属との接着性が向上するため好ましく、一方、150以下であれば、冷熱衝撃性が向上するため好ましい。

【0034】

またノボラック型エポキシ樹脂の種類としてはフェノール類とアルデヒドとの縮合反応により得られたノボラック型フェノール樹脂をエピハロヒドリンと反応させて得られるノボラック型エポキシ樹脂が挙げられ、具体例には、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ナフトールノボラック型エポキシ樹脂、ナフトール-フェノール共縮ノボラック型エポキシ樹脂、ナフトール-クレゾール共縮ノボラック型エポキシ樹脂、ブロム化フェノールノボラック型エポキシ樹脂が挙げられ、このうち、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラックエポキシ樹脂が好ましい。ノボラック型エポキシ樹脂を用いる場合、エポキシ当量が170~300[g/eq.]の範囲のものを用いることが好ましく、さらに190~250[g/eq.]の範囲の

10

20

30

40

50

ものを用いることがより好ましい。170 [g / eq.] 以上であれば、冷熱衝撃性が向上するため好ましく、一方、300 [g / eq.] 以下であれば、流動性、エポキシ樹脂や金属との接着性が向上するため好ましい。また、ノボラック型エポキシ樹脂を用いる場合、軟化点が55～90 の範囲のものを用いることが好ましく、さらに60～80 の範囲のものを用いることがより好ましい。55 以上であれば冷熱衝撃性が向上するため好ましく、一方、90 以下であれば流動性、エポキシ樹脂や金属との接着性が向上するため好ましい。

【0035】

ポリアリーレンスルフィド樹脂(A)に対するエポキシ樹脂(C)の割合は、本発明の効果を損なわないよう目的や用途に応じて適宜調整して用いればよく、一概に規定することはできないが、エポキシ接着性を向上させる観点から、ポリアリーレンスルフィド樹脂(A)100質量部に対して、エポキシ樹脂(C)0.5～40質量部の範囲であることが好ましく、さらに1～20質量部の範囲であることがより好ましい。

10

【0036】

本発明の樹脂組成物は、更に機械的強度、特に冷熱衝撃強度、耐熱性、寸法安定性等の性能を更に改善するために、上記成分に加え、さらに充填材(D)を含有することが好ましい。本発明で用いる充填剤は必須成分ではないが、前記ポリアリーレンスルフィド樹脂100質量部に対して0質量部より多く、通常は1質量部以上、より好ましくは10質量部以上、かつ600質量部以下の範囲で加えることによって、強度、剛性、耐熱性、放熱性および寸法安定性など、加える充填剤の目的に応じて各種性能を向上させることができる。

20

【0037】

該充填材としては、本発明の効果を損なうものでなければ公知慣用の材料を用いることもでき、例えば、纖維状のものや、粒状や板状などの非纖維状のものなど、さまざまな形状の充填材等が挙げられる。具体的には、ガラス纖維、炭素纖維、シランガラス纖維、セラミック纖維、アラミド纖維、金属纖維、チタン酸カリウム、炭化珪素、硫酸カルシウム、珪酸カルシウム等の纖維、ウォラストナイト等の天然纖維等の纖維状充填材(D1)が使用でき、またガラスピーズ、ガラスフレーク、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、クレー、パイロフィライト、ベントナイト、セリサイト、ゼオライト、マイカ、雲母、タルク、アタパルジャイト、フェライト、珪酸カルシウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ガラスピーズ等の非纖維状充填剤(D2)も使用できる。

30

【0038】

これらのうち、充填材(D)としては、ガラス纖維(D1)と、ガラスピーズ、ガラスフレーク及び炭酸カルシウムからなる群から選ばれる少なくとも1つ(D2)とを併用することがより好ましい。その配合割合は、ポリアリーレンスルフィド樹脂100質量部に対して、ガラス纖維(D1)と、ガラスピーズ、ガラスフレーク及び炭酸カルシウムからなる群から選ばれる少なくとも1つ(D2)を合計で、10～200質量部の範囲であることが好ましい。さらに、そのうち、ガラス纖維(D1)と、ガラスピーズ、ガラスフレーク及び炭酸カルシウムからなる群から選ばれる少なくとも1つ(D2)との配合割合は、質量基準で20：80～80：20であることが好ましい。

40

【0039】

このようなガラス纖維としては、本発明の効果を損ねない範囲で公知のものを用いることができるが、例えば、射出成形用コンパウンド向けに用いられるショップドストランドが好ましいものとして用いることができ、特に、直径3～20 μm の範囲、好ましくは6～13 μm の範囲のもので、かつ、ストランド長は3～6 mmの範囲のものが好ましい。

【0040】

また、ガラスフレークとしては、本発明の効果を損ねない範囲で公知のものを用いることができるが、例えば、平均粒径が10～4000 μm の範囲であるものを好ましく用いることができ、また、平均厚みが0.1～20 μm の範囲の鱗片状ガラスであるものを好ましく用いることができる。ガラスピーズとしては、本発明の効果を損ねない範囲で公知

50

のものを用いることができるが、例えば、平均粒子径が 1 ~ 100 μm の範囲であるものを好ましく用いることができる。具体的には、ソーダ石灰ガラスビーズ、低アルカリガラスビーズ、カリガラスビーズ、石英ガラスビーズ等が挙げられる。炭酸カルシウムとしては、本発明の効果を損ねない範囲で公知のものを用いることができるが、例えば、平均粒子径が 0.1 ~ 300 μm の範囲であるものを好ましく用いることができる。具体的には、沈降炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、炭酸カルシウムウィスカ等が挙げられる。ただし、平均粒子径、平均厚みはレーザー光回折法によって測定された累積粒度分布曲線より得られる累積度 50 % 粒度を意味する。

【0041】

更に、本発明のポリアリーレンスルフィド樹脂組成物は、上記成分に加えて、さらに用途に応じて、適宜、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリスルフォン樹脂、ポリエーテルスルフォン樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリエーテルケトン樹脂、ポリアリーレン樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリ四フ化エチレン樹脂、ポリニフ化エチレン樹脂、ポリスチレン樹脂、ABS樹脂、シリコーン樹脂、フェノール樹脂、ウレタン樹脂、液晶ポリマー等の合成樹脂、或いは、弗素ゴム、シリコーンゴム等のエラストマーなどを配合したポリアリーレンスルフィド樹脂組成物として使用してもよい。また、これらの樹脂の使用量は、それぞれの目的に応じて異なり、一概に規定することはできないが、ポリアリーレンスルフィド樹脂 (A) 100 質量部に対して 0.01 ~ 1000 質量部の範囲で、本発明の効果を損なわないよう目的や用途に応じて適宜調整して用いればよい。

10

20

30

40

50

【0042】

更に、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あれば、成形加工の際に添加剤として、カップリング剤、着色剤、耐熱安定剤、紫外線安定剤、発泡剤、防錆剤、難燃剤、滑剤等の各種添加剤を含有させることができる。

【0043】

これらの添加剤の使用量は、それぞれの目的に応じて異なり、一概に規定することはできないが、ポリアリーレンスルフィド樹脂 (A) 100 質量部に対して 0.01 ~ 1000 質量部の範囲で、本発明の効果を損なわないよう目的や用途に応じて適宜調整して用いればよい。また、これらの添加剤の使用方法も、それぞれの目的に応じて異なり、一概に規定することはできないが、例えば、カップリング剤は、予め充填剤に予備処理された上で用いられてもよいが、添加剤として単独で用いることが好ましい。

【0044】

このようなカップリング剤としてはシラン系、チタン系などのカップリング剤が用いられる。このうちシランカップリング剤が好ましく、さらにカルボキシ基と反応する官能基（例えばエポキシ基、イソシアナト基、アミノ基や水酸基）を有するシランカップリング剤が好ましいものとして挙げられる。このようなシランカップリング剤としては、例えば、-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、- (3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン等のエポキシ基含有アルコキシシラン化合物、-イソシアナトプロピルトリメトキシシラン、-イソシアナトプロピルトリエトキシシラン、-イソシアナトプロピルメチルジメトキシシラン、-イソシアナトプロピルメチルジエトキシシラン、-イソシアナトプロピルエチルジメトキシシラン、-イソシアナトプロピルエチルジエトキシシラン、-イソシアナトプロピルトリクロロシラン等のイソシアナト基含有アルコキシシラン化合物、- (2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、- (2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、-アミノプロピルトリメトキシシラン等のアミノ基含有アルコキシシラン化合物、-ヒドロキシプロピルトリメトキシシラン、-ヒドロキシプロピルトリエトキシシラン等の水酸基含有アルコキシシラン化合物が挙げられる。カップリング剤の使用量は、ポリアリーレンスルフィド樹脂 (A) 100 質量部に対して 0.01 ~ 1.0 質量部、より好ましくは 0.1 ~ 0.4 質量部の範囲である。

【0045】

本発明のPAS樹脂組成物の製造方法は特に制限なく、原料のポリアリーレンスルフィド樹脂(A)と、ポリアミドエーテル樹脂(B)と、エポキシ樹脂(C)と、必要に応じて、充填材(D)やカップリング剤(E)等のその他の添加剤を、粉末、ベレット、細片など様々な形態でリボンプレンター、ヘンシェルミキサー、Vブレンターなどに投入してドライブレンドした後、バンパリーミキサー、ミキシングロール、単軸または2軸の押出機およびニーターなどを用いて溶融混練する方法などが挙げられる。なかでも十分な混練力を有する単軸または2軸の押出機を用いて溶融混練する方法が代表的である。

本発明のPAS樹脂組成物は、射出成形、圧縮成形、コンポジット、シート、パイプなどの押出成形、引抜成形、ブロー成形、トランスファー成形など各種成形に供することが可能であるが、特に離形性に優れるため射出成形用途に適している。

【0046】

本発明のPAS樹脂組成物は、PAS樹脂の本来有する機械的強度、耐熱性、寸法安定性等の諸性能を具備する。このため、さらに例えば、センサ、LEDランプ、コネクタ、ソケット、抵抗器、リレーケース、スイッチ、コイルボビン、コンデンサ、バリコンケース、発振子、各種端子板、変成器、プラグ、プリント基板、チューナ、スピーカ、マイクロフォン、ヘッドフォン、小型モータ、磁気ヘッドベース、半導体、液晶、FDDキャリッジ、FDDシャーシ、モーターブラッシュホルダ、パラボラアンテナ、コンピュータ関連部品などに代表される電気・電子部品、VTR部品、テレビ部品、アイロン、ヘアードライヤ、炊飯器部品、電子レンジ部品、音響部品、オーディオ・レーザディスク・コンパクトディスクなどの音声機器部品、照明部品、冷蔵庫部品、エアコン部品、タイプライタ部品、ワードプロセッサ部品などに代表される家庭、事務電気製品部品や、オフィスコンピュータ関連部品、電話器関連部品、ファクシミリ関連部品、複写機関連部品、洗浄用治具、モータ部品、ライタ、タイプライタなどに代表される機械関連部品や、顕微鏡、双眼鏡、カメラ、時計などに代表される光学機器、精密機械関連部品や、水道蛇口コマ、混合水栓、ポンプ部品、パイプジョイント、水量調節弁、逃がし弁、湯温センサ、水量センサ、水道メータハウジングなどの水廻り部品や、バルブオルタネーターミナル、オルタネーターコネクタ、ICレギュレータ、ライトディイヤ用ポテンシオメーターベース、排気ガスバルブなどの各種バルブ、燃料関係・排気系・吸気系各種パイプ、エアーインテクノズルスノーケル、インテクマニホールド、燃料ポンプ、エンジン冷却水ジョイント、キャブレターメインボディ、キャブレタースペーサ、排気ガスセンサ、冷却水センサ、油温センサ、スロットルポジションセンサ、クランクシャフトポジションセンサ、エアーフローメータ、ブレーキパッド摩耗センサ、エアコン用サーモスタットベース、暖房温風フローコントロールバルブ、ラジエーターモータ用ブラッシュホルダ、ウォーターポンプインペラ、タービンベイン、ワイパーモータ関係部品、デュストリビュータ、スタータースイッチ、スターターリレ、トランスマッショント用ワイヤーハーネス、ウィンドウォッシャーノズル、エアコンパネルスイッチ基板、燃料関係電磁気弁用コイル、ヒューズ用コネクタ、ホーンターミナル、電装部品絶縁板、ステップモーターロータ、ランプソケット、ランプリフレクタ、ランプハウジング、ブレーキピストン、ソレノイドボビン、エンジンオイルフィルタ、点火装置ケース、HEV用コンデンサー、車速センサ、ケーブルライナなどの自動車・車両関連部品など各種用途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】

【0047】

以下、実施例を用いて本発明を説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[PAS樹脂のピーク分子量]

PPS樹脂のピーク分子量測定条件は、装置：SSC-7000(センシュウ科学社製)、カラム：UT-805L(昭和電工社製)、溶媒：1-クロロナフタレン、カラム温度：210、検出器：UV検出器(360nm)を用い、6種類の単分散ポリスチレン

10

20

30

40

50

を校正に用いて分子量分布を測定し、縦軸が d (重量) / $d \log$ (分子量)、横軸が \log (分子量) の微分重量分子量分布を得、そのピーク分子量を横軸から読み取った。

【0048】

[PAS樹脂の溶融粘度]

フロー テスター (島津製作所製高化式フロー テスター「CFT-500D型」) 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 分間保持後の溶融粘度を測定した。

【0049】

[ポリアミドエーテル樹脂の曲げ弾性率の測定]

ISO 178 記載の方法に従って、熱可塑性ポリアミド系エラストマーの曲げ弾性率を測定した。

【0050】

<実施例 1 ~ 8 及び比較例 1 ~ 6 >

表 1 ~ 表 2 に記載する組成成分および配合量にしたがい、各材料をタンブラーで均一に混合した。その後、東芝機械株式会社製ベント付き 2 軸押出機「TEM-35B」に前記配合材料を投入し、樹脂成分吐出量 25 kg / hr 、スクリュー回転数 250 rpm 、樹脂成分の吐出量 (kg / hr) とスクリュー回転数 (rpm) との比率 (吐出量 / スクリュー回転数) = 0.1 (kg / hr · rpm) 、設定樹脂温度 330 で溶融混練して樹脂組成物のペレットを得た。

このペレットを用いて以下の各種評価試験を行った。試験及び評価の結果は、表 1 ~ 表 2 に示した。

【0051】

[PAS樹脂組成物のエポキシ樹脂との接着強度]

次いで、得られたペレットをシリンダー温度 320 に設定した住友 - ネスター社製射出成形機 (SG75-HIPRO-MIII) に供給し、金型温度 130 に温調した ASTM 1 号ダンベル片成形用金型を用いて射出成形を行い、ASTM 1 号ダンベル片を得た。得られた ASTM 1 号ダンベル片を中央から 2 等分し、エポキシ接着剤との接触面積が 50 mm² となるように作成したスペーサー (厚さ : 1.8 ~ 2.2 mm 、開口部 : 5 mm × 10 mm) を 2 等分した ASTM 1 号ダンベル片 2 枚の間に挟み、クリップを用い固定した後開口部にエポキシ樹脂 (ナガセケムテックス(株)製 2 液型エポキシ樹脂、主剤 : XNR5002 、硬化剤 : XNH5002 、配合比は主剤 : 硬化剤 = 100 : 90) を注入し、135 に設定した熱風乾燥機中で 3 時間加熱し硬化・接着させた。23 下で 1 日冷却後スペーサーを外し、得られた試験片を用いて歪み速度 1 mm / min 、支点間距離 80 mm 、23 下でインストロン社製引張試験機を用い引張破断強さを測定し、接着面積で除した値をエポキシ接着強度とした。

【0052】

[冷熱衝撃試験]

縦 25 mm 、横 40 mm 、厚さ 10 mm の鋼鉄製のインサートブロック部材の、前記部材縦方向の辺の中点同士を結び、前記部材横方向の辺に平行な直線上に、直径 3.55 mm の厚さ方向に平行な 2 個の貫通穴の直径の中心を有し、該貫通穴の直径の中心同士が前記直線の中点を中心にして 20 mm 離れて配置されたインサートブロック部材を準備し、次いで、前記 2 個の貫通穴と射出成形用金型内部に設置された 2 本の鋼鉄製円柱形のピンとを用いて、前記インサートブロック部材が前記射出成形用金型の内部に保持されるように設置し、かつ、ポリフェニレンスルフィド樹脂組成物のペレットを射出成形した後に、前記インサートブロック部材の外周全面が肉厚 1 mm のポリフェニレンスルフィド樹脂組成物で被覆されるように設計された射出成形金型を用いて、前記ポリフェニレンスルフィド樹脂組成物のペレットを射出成形し成形品を得た。得られた前記インサートブロック部材を内包するポリフェニレンスルフィド樹脂組成物の成形品を用いて、気相式の冷熱衝撃試験機中で -40 ~ 150 までの冷熱サイクルを 1 サイクルとする冷熱衝撃試験を実施し、クラックが発生して破断するまでのサイクル数を測定した。

10

20

30

40

50

【0053】

【バリ試験】

幅20mm、長さ100mm、厚さ3mmで、ピン穴20個、ピン穴寸法2×2mmのコネクターを成形し、ピン穴部（隙間20μm）に発生したバリ長さ〔μm〕を測定して評価した。

【0054】

【表1】

材料	実施例		比較例	
	1	2	1	2
PPS	A 1	31.5	31.5	34.5
	B 1	5		
ポリアミドエーテル樹脂	B 2		5	5
	B 3			5
エポキシ樹脂	C 1	3	3	3
	C 2			
無機充填剤	D 1	30	30	30
	D 2	30	30	30
添加剤	E 1	0.5	0.5	0.5
評価項目				
エポキシ接着強度(MPa)		2.6	2.6	2.0
耐冷熱衝撃性		20	25	20
バリ量〔μm〕		20	18	38
				20

【0055】

【表2】

材料	実施例		比較例
	3	4	3
PPS	A 1	31.5	31.5
	B 1	5	
ポリアミドエーテル樹脂	B 2		5
	B 3		5
エポキシ樹脂	C 1		
	C 2	3	3
無機充填剤	D 1	30	30
	D 2	30	30
添加剤	E 1	0.5	0.5
評価項目			
エポキシ接着強度(MPa)		2.8	2.8
耐冷熱衝撃性		19	20
バリ量〔μm〕		16	15
			19

【0056】

なお、表1～表2中の配合樹脂、材料は下記のものである。

PPS

A 1 リニア型 PPS DIC 株式会社製「MA-501」（ピーク分子量28000
、溶融粘度（V6）150 poise）

10

20

30

40

50

ポリアミドエーテル樹脂

- B 1 アルケマ株式会社製 「P E B A X 3 5 R 5 3」 曲げ弾性率 2 5 M P a
B 2 アルケマ株式会社製 「P E B A X 4 0 3 3」 曲げ弾性率 8 4 M P a
B 3 アルケマ株式会社製 「P E B A X 5 5 R 5 3」 曲げ弾性率 1 6 0 M P a

エポキシ樹脂

- C 1 ビスフェノールA型エポキシ樹脂 D I C 株式会社製「エピクロン7050」
C 2 クレゾールノボラック型エポキシ樹脂 D I C 株式会社製「エピクロンN-695」

無機充填剤

- D 1 ガラス纖維 日本電気硝子株式会社製「T-717H」(直径 1 0 μ m チョップドストランド)

- D 2 炭酸カルシウム 丸尾カルシウム社製「炭酸カルシウム1級」(粉末状、平均粒径 1 3 μ m)

添加剤

- E 1 3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン ダウ・コーニング株式会社製「OFS-6040」