

(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
2022年12月1日(01.12.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/250126 A1

(51) 国際特許分類:

C08L 71/12 (2006.01) C08L 23/00 (2006.01)
B32B 27/00 (2006.01) C08L 25/04 (2006.01)
B32B 27/20 (2006.01) C08L 69/00 (2006.01)
C08K 3/013 (2018.01) C08L 77/00 (2006.01)
C08K 7/04 (2006.01) C08L 101/00 (2006.01)
C08K 7/06 (2006.01)

国立大学法人福井大学 (UNIVERSITY OF FUKUI) [JP/JP]; 〒9108507 福井県福井市文京3-9-1 Fukui (JP).

(72) 発明者: 伊藤 健太 (ITO, Kenta); 〒1008321 東京都千代田区大手町一丁目2番1号 出光興産株式会社内 Tokyo (JP). 須藤 健 (SUDO, Ken); 〒1008321 東京都千代田区大手町一丁目2番1号 出光興産株式会社内 Tokyo (JP). 郡 洋平 (KOORI, Yohei); 〒1008321 東京都千代田区大手町一丁目2番1号 出光興産株式会社内 Tokyo (JP). 安田 浩 (YASUDA, Hiroshi); 〒1008321 東京都千代田区大手町一丁目2番1号 出光興産株式会社内 Tokyo (JP). 植松 英之 (UEMATSU, Hideyuki); 〒9108507 福井県福井市文京3-9-1 Fukui (JP). 山根 正睦 (YAMANE, Masachika); 〒9108507 福井県福井市文京3-9-1 Fukui (JP). 田

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/021674

(22) 国際出願日: 2022年5月27日(27.05.2022)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

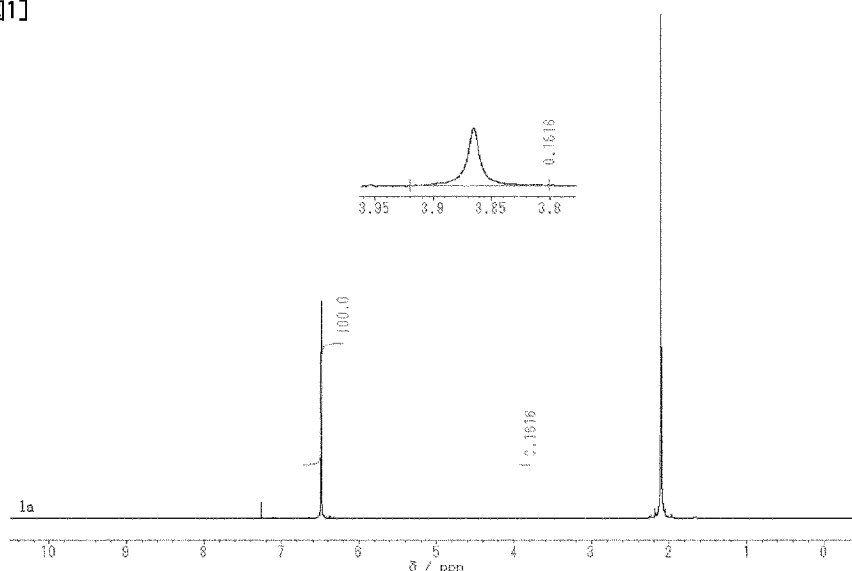
(30) 優先権データ:
特願 2021-090142 2021年5月28日(28.05.2021) JP

(71) 出願人: 出光興産株式会社 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1008321 東京都千代田区大手町一丁目2番1号 Tokyo (JP).

(54) Title: RESIN COMPOSITION, MOLDED OBJECT, MULTILAYERED OBJECT, METHOD FOR PRODUCING POLY(ARYLENE ETHER), AND POLY(ARYLENE ETHER)

(54) 発明の名称: 樹脂組成物、成形体、積層体、ポリアリレンエーテルの製造方法及びポリアリレンエーテル

[図1]



(57) Abstract: A resin composition which comprises resins (S) comprising a poly(arylene ether) (A) and a thermoplastic resin (B) and an inorganic filler (C), wherein the poly(arylene ether) (A), when examined by ¹H-NMR spectroscopy using deuterated chloroform as a solvent, gives a ¹H-NMR spectrum in which the proportion of the integral of a peak at 3.80-3.92 ppm to the integral of a peak at 6.20-6.72 ppm is 0.05-5.0%.

[続葉有]



WO 2022/250126 A1

上 秀一(TANOUE, Shuichi); 〒9108507 福井県
福井市文京 3 - 9 - 1 Fukui (JP). 山口 綾
香(YAMAGUCHI, Ayaka); 〒9108507 福井県福
井市文京 3 - 9 - 1 Fukui (JP).

(74) 代理人: 弁 理 士 法 人 平 和 国 際 特 許
事 務 所 (HEIWA INTERNATIONAL PATENT
OFFICE); 〒1010054 東京都千代田区神田
錦町一丁目 1 6 番地 1 いちご神田錦
町ビル5階 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, DJ, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP,
KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT,
TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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 :

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約 : 溶媒として重水素化クロロホルムを用いた¹H-NMRスペクトル測定により得られる¹H-NMRスペクトルにおける6.20~6.72 ppmのピークの積分値に対する3.80~3.92 ppmのピークの積分値の割合が0.05~5.0%であるポリアリーレンエーテル(A)及び熱可塑性樹脂(B)を含む樹脂(S)と、無機フィラー(C)と、を含む樹脂組成物。

明 細 書

発明の名称：

樹脂組成物、成形体、積層体、ポリアリレーンエーテルの製造方法及びポリアリレーンエーテル

技術分野

[0001] 本発明は、優れた機械強度を有する樹脂組成物、成形体、積層体、ポリアリレーンエーテルの製造方法及びポリアリレーンエーテルに関する。

背景技術

[0002] 地球温暖化防止のために自動車からのCO₂排出量削減が求められている。そのため、世界中で燃費基準が厳しくなる傾向にあり、車体の軽量化が強く望まれている。軽量化材料として樹脂と炭素繊維（以下、「CF」と略記することがある。）からなる炭素繊維強化樹脂（以下、「CFRP」と略記することがある。）が広く検討されている。樹脂の中でも特に生産性に優れた熱可塑性樹脂を用いた炭素繊維強化熱可塑性樹脂（以下、「CFRTP」と略記することがある。）が今後成長すると予測される。

[0003] しかしながら、CFは繊維表面の官能基の数が少ないため、樹脂とCFとの間の接着力、即ち界面せん断強度を向上することは困難である。特許文献1には、このような樹脂／CF界面の親和性を改良して接着性を向上するために、官能基で変性されたポリアリレーンエーテル及び熱可塑性樹脂を含む樹脂と、炭素繊維とを含む樹脂組成物が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第2020／174748号

発明の概要

[0005] しかしながら、上記の技術では、樹脂／CF界面における接着性は不十分である。そのため、CFRTPの力学的な強度の発現において、樹脂／CF界面から破壊が発生し、樹脂及びCFが本来持つ強度（例えば曲げ強度等の

機械強度)を十分に発揮できていない。このような課題は、強化材としてC Fを用いる場合に限らず、種々の無機フィラーを用いる場合における樹脂/無機フィラー界面においても生じ得る。

[0006] 本発明の目的の1つは、優れた機械強度を有する樹脂組成物、成形体、積層体、ポリアリレンエーテルの製造方法及びポリアリレンエーテルを提供することである。

[0007] 本発明者等は上記課題に鑑み、優れた機械強度を有する樹脂組成物を得るべく検討した。その結果、溶媒として重水素化クロロホルムを用いた¹H-NMRスペクトル測定により得られる¹H-NMRスペクトルにおける6.20~6.72ppmのピークの積分値に対する3.80~3.92ppmのピークの積分値の割合が0.05~5.0%であるポリアリレンエーテル(A)及び熱可塑性樹脂(B)を含む樹脂(S)と、無機フィラー(C)とを含む樹脂組成物が機械強度に優れ、上記課題を解決することを見出した。

本発明によれば、以下の樹脂組成物等を提供できる。

1. 溶媒として重水素化クロロホルムを用いた¹H-NMRスペクトル測定により得られる¹H-NMRスペクトルにおける6.20~6.72ppmのピークの積分値に対する3.80~3.92ppmのピークの積分値の割合が0.05~5.0%であるポリアリレンエーテル(A)及び熱可塑性樹脂(B)を含む樹脂(S)と、

無機フィラー(C)と、を含む樹脂組成物。

2. ポリアリレンエーテル(A)及び熱可塑性樹脂(B)を含む樹脂(S)と、無機フィラー(C)と、を含む樹脂組成物であって、

溶媒として重水素化クロロホルムを用いた¹H-NMRスペクトル測定により前記樹脂組成物について得られる¹H-NMRスペクトルにおける6.20~6.72ppmのピークの積分値に対する3.80~3.92ppmのピークの積分値の割合が0.05~5.0%である、前記樹脂組成物。

3. ポリアリレンエーテル(A)及び熱可塑性樹脂(B)を含む樹脂(S)と、無機フィラー(C)と、を含む樹脂組成物であって、

溶媒として重水素化クロロホルムを用いた¹H-NMRスペクトル測定により前記樹脂組成物について得られる¹H-NMRスペクトルにおける1.96~2.43 ppmのピークの積分値を6で除した値と、3.80~3.92 ppmのピークの積分値を2で除した値との合計に対する、3.80~3.92 ppmのピークの積分値を2で除した値の割合が0.05~5.0%である、前記樹脂組成物。

4. 前記ポリアリーレンエーテル(A)が、官能基で変性されたポリアリーレンエーテルである、1~3のいずれかに記載の樹脂組成物。

5. 前記ポリアリーレンエーテル(A)が、ジカルボン酸変性ポリアリーレンエーテルである、1~4のいずれかに記載の樹脂組成物。

6. 前記ポリアリーレンエーテル(A)が、フマル酸変性ポリアリーレンエーテル又は無水マレイン酸変性ポリアリーレンエーテルである、1~4のいずれかに記載の樹脂組成物。

7. 前記樹脂(S)100質量%中、前記ポリアリーレンエーテル(A)を、0.5~30質量%含む、1~6のいずれかに記載の樹脂組成物。

8. 前記樹脂(S)100質量部に対し、前記無機フィラー(C)を1~500質量部含む、1~7のいずれかに記載の樹脂組成物。

9. 前記熱可塑性樹脂(B)が、ポリカーボネート系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリアミド及びポリオレフィンからなる群から選択される少なくとも1種である、1~8のいずれかに記載の樹脂組成物。

10. 前記熱可塑性樹脂(B)がシンジオタクチック構造を有するスチレン系樹脂である、1~9のいずれかに記載の樹脂組成物。

11. 前記無機フィラー(C)が無機繊維である、1~10のいずれかに記載の樹脂組成物。

12. 前記無機繊維が炭素繊維である、11に記載の樹脂組成物。

13. 前記炭素繊維が、PAN系炭素繊維、ピッチ系炭素繊維、熱硬化系炭素繊維、フェノール系炭素繊維、気相成長炭素繊維、及びリサイクル炭素繊維(RCF)からなる群から選択される少なくとも1種の炭素繊維である、

12に記載の樹脂組成物。

14. 1～13のいずれかに記載の樹脂組成物を含む、成形体。

15. 一方向繊維強化材である、14に記載の成形体。

16. 織物状炭素繊維及び不織布状炭素繊維からなる群から選択される少なくとも1種の部材を含む、14に記載の成形体。

17. 射出成形体である、14に記載の成形体。

18. 14～17のいずれかに記載の成形体を複数積層させてなる、積層体。

19. ポリアリレーンエーテルを250～400℃、1分以上の条件で加熱処理することで、溶媒として重水素化クロロホルムを用いた¹H-NMRスペクトル測定により得られる¹H-NMRスペクトルにおける6.20～6.72ppmのピークの積分値に対する3.80～3.92ppmのピークの積分値の割合が0.05～5.0%であるポリアリレーンエーテル(A)を得ることを含む、ポリアリレーンエーテルの製造方法。

20. 前記加熱処理において、前記ポリアリレーンエーテルにせん断応力を作用させる、19に記載のポリアリレーンエーテルの製造方法。

21. 炭素繊維強化樹脂組成物に用いられるポリアリレーンエーテル(A)を製造する、19又は20に記載のポリアリレーンエーテルの製造方法。

22. 溶媒として重水素化クロロホルムを用いた¹H-NMRスペクトル測定により得られる¹H-NMRスペクトルにおける6.20～6.72ppmのピークの積分値に対する3.80～3.92ppmのピークの積分値の割合が0.05～5.0%である、ポリアリレーンエーテル。

23. 炭素繊維強化樹脂組成物に用いられる、22に記載のポリアリレーンエーテル。

[0008] 本発明によれば、機械強度に優れる樹脂組成物、成形体、積層体、ポリアリレーンエーテルの製造方法及びポリアリレーンエーテルを提供することができる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]実施例1の¹H-NMRスペクトルである。

[図2]実施例2の¹H-NMRスペクトルである。

[図3]実施例3の¹H-NMRスペクトルである。

[図4]実施例4の¹H-NMRスペクトルである。

[図5]比較例1の¹H-NMRスペクトルである。

発明を実施するための形態

[0010] 以下、本発明の樹脂組成物、成形体、積層体、ポリアリーレンエーテルの製造方法及びポリアリーレンエーテルについて詳述する。

尚、本明細書において、「 $x \sim y$ 」は「 x 以上、 y 以下」の数値範囲を表すものとする。数値範囲に関して記載された上限値及び下限値は任意に組み合わせることができる。本明細書において、好ましいとされている特徴は必須ではなく任意に採用することができ、好ましいもの同士の組み合わせはより好ましい。

[0011] 1. 樹脂組成物

本発明の一態様に係る樹脂組成物は、溶媒として重水素化クロロホルムを用いた¹H-NMRスペクトル測定により得られる¹H-NMRスペクトルにおける6.20～6.72 ppmのピーク積分値に対する3.80～3.92 ppmのピーク積分値の割合が0.05～5.0%であるポリアリーレンエーテル（以下、「(A)」と略記することがある。）及び熱可塑性樹脂（B）を含む樹脂（S）と、無機フィラー（C）と、を含む。

本態様の樹脂組成物は、機械強度（例えば曲げ強度）に優れる。

[0012] 本明細書において、「樹脂組成物」との語は、少なくとも上記樹脂（S）と無機フィラー（C）とを含有する物を指し、含有の方法は問わない。例えば、樹脂（S）と無機フィラー（C）とを配合した物、無機フィラー（C）を含む部材に樹脂（S）を浸漬させた物等を挙げることができる。無機フィラー（C）が織物、不織布又は一方向材の形態を有する部材の場合には、当該部材に樹脂（S）を浸漬させた複合材も、本発明における「樹脂組成物」に含まれる。

本明細書において、無機フィラーに樹脂等を「浸漬させる」という場合には、無機フィラーに樹脂成分等が付加されるあらゆる付加方法を含む。

[0013] (樹脂 (S))

本態様の樹脂組成物に含まれる樹脂 (S) は、ポリアリレンエーテル (A) 及び熱可塑性樹脂 (B) を含む。

[0014] (ポリアリレンエーテル (A))

ポリアリレンエーテル (A) は、溶媒として重水素化クロロホルムを用いた¹H-NMRスペクトル測定により得られる¹H-NMRスペクトルにおける6.20~6.72 ppmのピーク積分値 (S₁) に対する3.80~3.92 ppmのピーク積分値 (S₂) の割合 ($(S_2/S_1) \times 100$ [%]) が0.05~5.0%である。下限は0.05%以上、好ましくは0.1%以上、より好ましくは0.2%以上、更に好ましくは0.3%以上である。上限は5.0%以下、好ましくは2.0%以下、さらに好ましくは1.0%以下である。

本明細書においては、この割合について「積分値の割合」ともいう。

積分値の割合が高いほど、樹脂組成物の機械強度が向上する効果が得られる。ただし、5.0%を超えると機械強度に悪影響を及ぼす。

積分値の割合は、実施例に記載の方法により測定する。

[0015] 溶媒として重水素化クロロホルムを用いた¹H-NMRスペクトル測定により得られるポリアリレンエーテル (A) の¹H-NMRスペクトルにおいて、6.20~6.72 ppmのピークは、フェニレンエーテル構造に対応する。また、3.80~3.92 ppmのピークは、メチレンブリッジ構造に対応する。

従って、6.20~6.72 ppmのピークの積分値をフェニレンエーテル構造に由来するプロトン数2で除した値 (I₁) に対する3.80~3.92 ppmのピークの積分値をメチレンブリッジ構造に由来するプロトン数2で除した値 (I₂) の割合 ($(I_2/I_1) \times 100$ [%]) は、ポリアリレンエーテル (A) におけるメチレンブリッジ構造 (以下、「MB構造」とも

いう。)の割合を示す指標であり得る。本明細書においては、この割合について「MB転位率」ともいう。本明細書において、「MB構造」とは、2つのアリーレン基がメチレン基によって連結（ブリッジ）された構造をいうものとする。

一実施形態において、ポリアリーレンエーテル（A）は、MB転位率が、0.05%以上、0.1%以上、0.2%以上又は0.3%以上である。上限は格別限定されず、例えば5.0%以下、好ましくは2.0%以下、さらに好ましくは1.0%以下である。

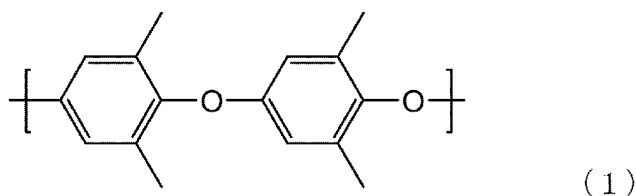
MB転位率が高いほど、樹脂組成物の機械強度が向上する効果が得られる。ただし、5.0%を超えると機械強度に悪影響を及ぼす。

以上、MB転位率についてした説明は、後述する第2態様及び第3態様についても援用される。

[0016] ポリアアリーレンエーテル（A）に含まれ得るMB構造について、以下にポリ（2,6-ジメチル-1,4-フェニルエーテル）を例に説明する。

[0017] MB構造を有しないポリアリーレンエーテル（以下、「ポリアリーレンエーテル（A'）」ともいう）は、下記式（1）で表されるようなアリーレンエーテル構造からなる繰り返し単位（単量体単位）によって構成されている。

[0018] [化1]

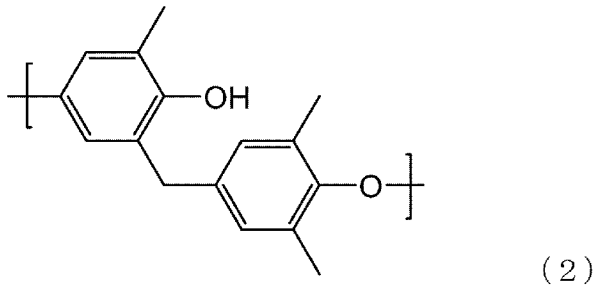


[0019] これに対して、一実施形態において、ポリアリーレンエーテル（A）は、2つのアリーレン基がメチレン基によって連結（ブリッジ）されたMB構造を含む。そのようなMB構造は、MB構造を有しないポリアリーレンエーテル（A'）の式（1）で表されるようなアリーレンエーテル構造の少なくとも一部が転位（MB転位）することによって形成され得る。

[0020] 一実施形態において、ポリアリーレンエーテル（A）は、下記式（2）で表されるMB構造を含む。

一実施形態において、MB構造は、下記式（2）で表されるように、メチレン基に結合する2つのアリーレン基の少なくとも1つに水酸基が結合している。この水酸基は、フェノール性水酸基であり得る。

[0021] [化2]

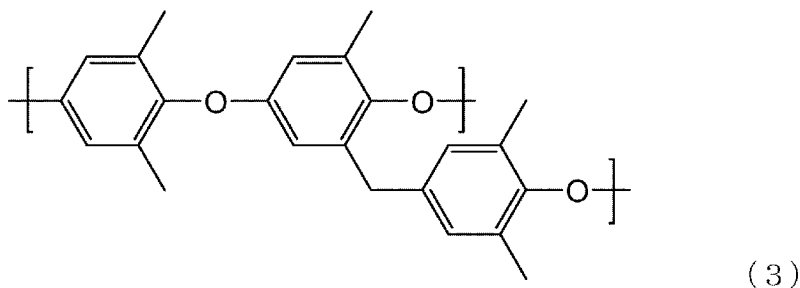


[0022] 一実施形態において、ポリアリーレンエーテル（A）は、下記式（3）で表されるMB構造を含む。

一実施形態において、MB構造は、下記式（3）で表されるように、メチレン基に結合する2つのアリーレン基のいずれにも水酸基が結合していない。

一実施形態において、MB構造は、下記式（3）で表されるように、当該MB構造を起点とするポリマー主鎖の分岐を生じる。

[0023] [化3]



[0024] 一実施形態において、ポリアリーレンエーテル（A）は、式（2）で表されるMB構造及び式（3）で表されるMB構造からなる群から選択される1以上を含む。

一実施形態において、ポリアリーレンエーテル（A）は、MB構造の総数

に対して、メチレン基に結合する2つのアリーレン基の少なくとも1つに水酸基が結合しているMB構造及びポリマー主鎖の分岐を生じるMB構造からなる群から選択される1以上を含む。

[0025] ポリアアリーレンエーテル(A)の種類は格別限定されず、下記のポリアアリーレンエーテルを例示できる。ポリアアリーレンエーテル(A)は、これらポリアアリーレンエーテルにMB構造を導入したものであり得る。

ポリアアリーレンエーテルとしては、例えば、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-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romo-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romo-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)、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)等が挙げられる。あるいは、米国特許第3,306,874号、同第3,306,875号、同第3,257,357号及び同第3,257,358号の各明細書に記載のポリマー及び共重合体も適切である。また、例えば、

ポリスチレン等のビニル芳香族化合物と前記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。これらのなかでは、特にポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)が好ましく用いられる。

[0026] ポリアアリーレンエーテル(A)は、官能基で変性されたものであってもよく、官能基で変性されたものでなくてもよい。尚、ここでいう官能基は、上述したMB構造において2つのアリーレン基を連結(ブリッジ)するメチレン基を含まない。

ポリアアリーレンエーテル(A)は、官能基で変性されたものであることが好ましく、これにより機械強度がさらに向上する。

[0027] 官能基で変性されたポリアアリーレンエーテルは、ポリアアリーレンエーテルとして上記にて例示したものを、下記に記載の変性剤と反応させることにより得ることができる。

変性剤との反応に供される時点で、ポリアアリーレンエーテルは、MB構造を有していてもよく、MB構造を有しなくてもよい。また、変性剤との反応後にMB転位を進行させてもよく、変性剤との反応と同時にMB転位を進行させてもよい。

[0028] 上記ポリアアリーレンエーテルを変性する変性剤としては、酸変性剤等を挙げることができる。酸変性剤としては、例えばジカルボン酸及びその誘導体が例示される。

変性剤として用いられるジカルボン酸としては、無水マレイン酸及びその誘導体、フマル酸及びその誘導体が挙げられる。無水マレイン酸の誘導体は、エチレン性二重結合とカルボキシル基又は酸無水物基のような極性基とを同一分子内に持つ化合物である。具体的には、例えばマレイン酸、マレイン酸モノエステル、マレイン酸ジエステル、マレイン酸のアンモニウム塩、マレイン酸の金属塩、アクリル酸、メタクリル酸、メタクリル酸エステル、グリシジルメタクリレート等が挙げられる。フマル酸誘導体の具体例としては、フマル酸ジエステル、フマル酸金属塩、フマル酸アンモニウム塩、フマル

酸ハロゲン化物等が挙げられる。これらの中でもフマル酸又は無水マレイン酸が特に好ましく用いられる。

- [0029] 官能基で変性されたポリアリーレンエーテルとしては、ジカルボン酸変性ポリアリーレンエーテルが好ましく、フマル酸変性ポリアリーレンエーテル又はマレイン酸変性ポリアリーレンエーテルがより好ましい。具体的には、(スチレン-無水マレイン酸)-ポリフェニレンエーテル-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等が挙げられる。中でも変性ポリフェニレンエーテルが好ましく、無水マレイン酸変性ポリフェニレンエーテル又はフマル酸変性ポリフェニレンエーテルがより好ましく、フマル酸変性ポリフェニレンエーテルが特に好ましい。
- [0030] 官能基で変性されたポリアリーレンエーテルの変性度合(変性率、変性度又は変性量)は、 $^1\text{H-NMR}$ 測定、赤外線(IR)吸収分光法又は滴定法により求めることができる。
- [0031] $^1\text{H-NMR}$ 測定により変性度を求める場合には、例えば、変性剤がフマル酸であれば、溶媒として重水素化クロロホルムを用いた $^1\text{H-NMR}$ スペクトル測定によりポリアリーレンエーテルについて得られる $^1\text{H-NMR}$ スペクトルにおける6.20~6.72 ppmのピーク(フェニレンエーテル構造に対応)の積分値をフェニレンエーテル構造に由来するプロトン数2で除した値(I_1)に対する3.06~3.17 ppmのピーク(フマル酸と結合したメチレン位に対応)の積分値をフマル酸と結合したメチレン位の構造に由来するプロトン数1で除した値(I_3)の割合($(I_3/I_1) \times 100$ [%]、「フマル酸変性率」ともいう。)から求めることができる。フマル酸変性率は、0.01~20%であることが好ましい。
- [0032] 赤外線(IR)吸収分光法から変性度を求める場合には、変性剤として用いる化合物の吸収を示すピーク強度と、該当するポリアリーレンエーテルの

吸収を示すピーク強度のスペクトルの強度比から求めることができる。例えばフマル酸変性ポリフェニレンエーテルの場合、フマル酸の吸収を示す 1790 cm^{-1} のピーク強度 (A) とポリフェニレンエーテル (PPE) の吸収を示す 1704 cm^{-1} のピーク強度の比 (B) から式：変性度 = (A) / (B) を用いることで求める。官能基で変性されたポリアリレンエーテル (A) の変性度は、0.05～20であることが好ましい。

[0033] 滴定により変性量を求める場合は、JIS K 0070：1992に準拠して測定された中和滴定量から酸含有量として求めることができる。官能基で変性されたポリアリレンエーテル (A) の変性量は、ポリアリレンエーテル質量に対して、好ましくは0.1～20質量%、より好ましくは0.5～15質量%、さらに好ましくは1.0～10質量%、特に好ましくは1.0～5.0質量%の変性量のものを使用することができる。

[0034] ポリアリレンエーテル (A) の重合度に特に制限はなく、使用目的等に応じて適宜選定でき、例えば60～400の範囲から選定することができる。

一実施形態において、ポリアリレンエーテル (A) の数平均分子量 M_n は、9,000～50,000であることが好ましく、9,500～30,000であることがより好ましく、10,000～20,000であることがさらに好ましい。数平均分子量 M_n が9,000以上であることにより、ポリアリレンエーテル (A) の靱性が高くなり、機械的特性に優れる効果が得られる。また、数平均分子量 M_n が50,000以下であることにより、溶融粘度が過剰に高くなることが抑制され、成形加工性に優れる効果が得られる。

一実施形態において、ポリアリレンエーテル (A) の分子量分布 M_w / M_n は、0.5～10.0である。

ポリアリレンエーテル (A) の重合度、数平均分子量 M_n 及び分子量分布 M_w / M_n は、ゲルパーミッションクロマトグラフィー分析 (GPC) を用い、クロロホルムを溶媒として、分子量既知の標準ポリスチレンの溶出時

間との比較により求める。

[0035] (熱可塑性樹脂 (B))

本態様の樹脂組成物に含まれる熱可塑性樹脂 (B) は特に限定されないが、上述したポリアリーレンエーテル (A) はこれに該当しないものとする。

熱可塑性樹脂 (B) として、具体的には、ポリアミド樹脂、アクリル樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリオレフィン、ポリアセタール樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリウレタン、ポリブチレンテレフタレート、アクリロニトリルブタジエンスチレン (ABS) 樹脂、変性ポリフェニレンエーテル樹脂、フェノキシ樹脂、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、芳香族ポリエステル等を挙げることができる。中でも、ポリカーボネート系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリアミド及びポリオレフィンからなる群から選択される少なくとも1種であることが好ましく、ポリアミド、ポリカーボネート系樹脂又はポリスチレン系樹脂であることがより好ましい。一の側面によれば、熱可塑性樹脂 (B) はポリスチレン系樹脂又はポリアミドである。

[0036] ポリスチレン系樹脂は特に限定されないが、スチレン系化合物の単独重合体、2種以上のスチレン系化合物の共重合体及びスチレン系化合物の重合体よりなるマトリックス中にゴム状重合体が粒子状に分散してなるゴム変性ポリスチレン樹脂 (ハイインパクトポリスチレン) 等を挙げることができる。原料となるスチレン系化合物としては、例えば、スチレン、*o*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、 α -メチルスチレン、エチルスチレン、 α -メチル-*p*-メチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、モノクロロスチレン、*p*-*t*-*e*-*r*-*t*-ブチルスチレン等が挙げられる。

[0037] ポリスチレン系樹脂は2種以上のスチレン系化合物を併用して得られる共重合体でもよいが、中でもスチレンを単独で用いて重合して得られるポリスチレンが好ましい。例えば、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、シンジオタクチックポリスチレン等の立体規則構造を有する

ポリスチレンを挙げることができる。本発明の樹脂組成物に含まれる熱可塑性樹脂（B）としては、中でもシンジオタクチック構造を有するスチレン系樹脂（シンジオタクチックポリスチレン）が好ましい。

[0038] シンジオタクチックポリスチレンとは、高度なシンジオタクチック構造を有するスチレン系樹脂（以下、「SPS」と略記することがある。）を意味する。本明細書において「シンジオタクチック」とは、隣り合うスチレン単位におけるフェニル環が、重合体ブロックの主鎖によって形成される平面に対して交互に配置（以下、「シンジオタクティシティ」と記載する。）されている割合が高いことを意味する。

シンジオタクティシティは、同位体炭素による核磁気共鳴法（ ^{13}C -NMR法）により定量同定できる。 ^{13}C -NMR法により、連続する複数の構成単位、例えば連続した2つのモノマーユニットをダイアッド、3つのモノマーユニットをトリアッド、5つのモノマーユニットをペントッドとしてその存在割合を定量することができる。

[0039] 「高度なシンジオタクチック構造を有するスチレン系樹脂」とは、ラセミダイアッド（*r*）で通常75モル%以上、好ましくは85モル%以上、又はラセミペントッド（*r r r r*）で通常30モル%以上、好ましくは50モル%以上のシンジオタクティシティを有するポリスチレン、ポリ（炭化水素置換スチレン）、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若しくは混合物、又はこれらを主成分とする共重合体を意味する。

[0040] ポリ（炭化水素置換スチレン）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（*tert*-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）及びポリ（ビニルスチレン）等を挙げることができる。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）及びポリ（フルオロスチレン）等が、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）等を挙げることができる。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）及びポリ（エトキシスチレン）等を挙げることができる。

[0041] 上記スチレン系重合体のうち特に好ましいものとして、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*-*tert*-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）を挙げることができる。

さらにはスチレンと*p*-メチルスチレンとの共重合体、スチレンと*p*-*tert*-ブチルスチレンとの共重合体、スチレンとジビニルベンゼンとの共重合体等を挙げることができる。

[0042] 上記シンジオタクチックポリスチレンの分子量については特に制限はないが、成形時の樹脂の流動性及び得られる成形体の機械的性質の観点から、重量平均分子量が 1×10^4 以上 1×10^6 以下であることが好ましく、50,000以上500,000以下であることがより好ましく、50,000以上300,000以下であることがさらに好ましい。重量平均分子量が 1×10^4 以上であれば、十分な機械的性質を有する成形品を得ることができる。一方、重量平均分子量が 1×10^6 以下であれば成形時の樹脂の流動性にも問題がない。

シンジオタクチックポリスチレンのMFR（メルトフローレート）は、2g/10分以上、好ましくは4g/10分以上であることが好ましく、この範囲であれば、成形時の樹脂の流動性にも問題がない。上記MFRが50g/10分以下、好ましくは40g/分以下、さらに好ましくは30g/分以下であれば十分な機械的性質を有する成形品を得ることができる。

尚、MFRは、JIS K 7210-1:2014に準拠し、測定温度300℃、荷重1.2kgで測定される値である。

[0043] ポリアミドとして公知のポリアミドのすべてを使用することができる。

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、ポリアミド-4T、ポリアミド-6T、ポリアミド-9T、ポリアミド-10T、並びにアジピン酸及びm-キシリレンジアミンから得られるポリアミド等を挙げることができる。中でも、ポリアミド-6, 6が好適である。

[0044] (無機フィラー (C))

本態様の樹脂組成物に含まれる無機フィラー (C) は特に限定されない。無機フィラー (C) は、表面の官能基の数が少ないため、通常は樹脂/無機フィラー界面の界面せん断強度が得られにくい、本発明によれば界面せん断強度を向上でき、樹脂組成物の機械強度を向上できる。

無機フィラー (C) として、例えば無機繊維等が挙げられる。無機繊維としては、例えば、炭素繊維、ガラス繊維等が挙げられる。中でも炭素繊維が好ましい。

炭素繊維としては、ポリアクリロニトリルを原料としたPAN系、石油や石炭中のコールタールピッチを原料としたピッチ系、熱硬化性樹脂、例えばフェノール樹脂を原料としたフェノール系等の各種の炭素繊維を用いることができる。炭素繊維は、気相成長法により得られるものであってもよく、リサイクル炭素繊維 (RCF) であってもよい。このように炭素繊維は特に限定されないが、PAN系炭素繊維、ピッチ系炭素繊維、熱硬化系炭素繊維、フェノール系炭素繊維、気相成長炭素繊維、リサイクル炭素繊維 (RCF) からなる群から選択される少なくとも1種の炭素繊維であることが好ましい。

炭素繊維は製造時の原料品質や焼成温度により黒鉛化度を変えたものがあるが、黒鉛化度によらず使用可能である。炭素繊維の形状は特に限定されず、ミルドファイバー、集束切断状 (チョップドストランド)、短繊維状、ローピング、フィラメント、トウ、ウイスキー、ナノチューブ等からなる群から選択される少なくとも1種の形状を有する炭素繊維を用いることができる。集束切断状 (チョップドストランド) の場合、平均繊維長が0.1~50mm、平均繊維径が5~20 μ mのものが好ましく用いられる。

炭素繊維の密度は特に限定されないが、 $1.75 \sim 1.95 \text{ g/cm}^3$ のものが好ましい。

[0045] 無機フィラー（C）が炭素繊維、ガラス繊維等のような無機繊維である場合、当該無機繊維の形態は、単繊維でも、繊維束でもよく、単繊維と繊維束の両者が混在していてもよい。各繊維束を構成する場合の単繊維の数は、各繊維束においてほぼ均一であってもよく、あるいは異なってもよい。無機繊維の平均繊維径は形態により異なるが、例えば、平均繊維径が好ましくは $0.0004 \sim 15 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $3 \sim 15 \mu\text{m}$ 、さらにより好ましくは $5 \sim 10 \mu\text{m}$ である。

[0046] 上述したように、本明細書において、「樹脂組成物」は、少なくとも樹脂（S）と無機フィラー（C）とを含有していればよく、含有の方法は問わない。無機フィラー（C）を含む部材に、樹脂（S）を浸漬させた物（複合材）も本発明における「樹脂組成物」及び「樹脂組成物を含む成形品」に含まれる。例えば、織物、不織布又は一方向材の形態を有する無機繊維部材に、樹脂（S）を浸漬させたものを挙げることができる。

また、予め無機フィラー（C）にポリアリーレンエーテル（A）を加えた後に、熱可塑性樹脂（B）を加え、結果として樹脂（S）と無機フィラー（C）とを含有する樹脂組成物としてもよい。

[0047] 無機繊維を含む部材が織物、不織布又は一方向材の場合には、平均繊維径が好ましくは $3 \sim 15 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $5 \sim 7 \mu\text{m}$ である単繊維を用いることができる。また、無機繊維を含む部材が織物、不織布又は一方向材の形態を有する場合に、無機繊維を一方向に束ねたもの（繊維束）を用いることができる。当該無機繊維を含む部材には、繊維束として無機繊維メーカーから供給される無機繊維の単繊維を6000本（6K）、12000本（12K）、24000本（24K）、又は60000本（60K）などを束ねた製品をそのまま用いても、これらをさらに束ねたものを用いてもよい。繊維束は、無撚糸、有撚糸、解撚糸のいずれであってもよい。当該繊維束は、成形体を開織された状態で含まれていてもよく、開織されずに繊維束として

含まれることもあり得る。無機繊維を含む部材が織物、不織布又は一方向材の場合には、当該部材に、樹脂（S）を浸漬させることにより成形体を得ることができる。

[0048] 無機繊維を含む部材、特に織物、不織布、一方向材は、厚みが薄いものが好ましい。薄い炭素繊維複合材を得るとの観点からは、無機繊維を含む部材の厚みは3 mm以下が好ましい。特に一方向材の場合は、厚みが0.2 mm以下であることが好ましい。無機繊維を含む部材の厚みの下限は特に限定されないが、7 μ m以上であるとよく、品質の安定の観点からは、10 μ m以上、より好ましくは20 μ m以上である。

[0049] (サイジング剤)

無機フィラー（C）が無機繊維である場合、無機繊維の表面にサイジング剤が付着しているものであってもよい。サイジング剤が付着している無機繊維を用いる場合、当該サイジング剤の種類は、無機繊維及び熱可塑性樹脂の種類に応じて適宜選択でき、特に限定されない。無機繊維は、エポキシ系サイジング剤、ウレタン系サイジング剤、ポリアミド系サイジング剤で処理したもの、或いはサイジング剤を含まないものなど種々製品化されているが、本発明においてはサイジング剤の種類、有無にかかわらず使用可能である。

無機フィラー（C）として、サイジング剤が付着している無機繊維を用いる場合、無機フィラー（C）（無機繊維及びサイジング剤を含むものとする。）の総量に対してサイジング剤は0.1～5.0質量%であり得る。

[0050] 上記の樹脂（S）と無機フィラー（C）との界面せん断強度を高める観点から、前記樹脂（S）100質量%中、前記官能基で変性されたポリアリーレンエーテル（A）を好ましくは0.5～30質量%、より好ましくは0.8～15質量%、さらに好ましくは1.0～10質量%含む。樹脂（S）中の官能基で変性されたポリアリーレンエーテル（A）の量が0.5質量%以上であれば、優れた界面せん断強度を得ることができる。ポリアリーレンエーテル（A）の量が30質量%以下であれば、機械強度や耐熱性を良好に保つことができる。

[0051] 一実施形態において、樹脂組成物には、無機フィラー（C）が、樹脂（S）100質量部に対し、好ましくは1～500質量部、より好ましくは1～400質量部、さらに好ましくは1～350質量部、よりさらに好ましくは1～200質量部、よりさらに好ましくは1～100質量部、よりさらに好ましくは1～50質量部含まれる。また、優れた強度を得るためには好ましくは15質量部以上、さらに好ましくは20質量部以上含むことが好ましい。無機フィラー（C）の量が上記範囲であれば、機械強度がさらに向上する。

[0052] （その他の成分）

本態様の樹脂組成物は、本発明の目的を阻害しない範囲で、一般に使用されるゴム状弾性体、酸化防止剤、無機フィラー（C）以外の充填剤、架橋剤、架橋助剤、核剤、離型剤、可塑剤、相溶化剤、着色剤及び／又は帯電防止剤等のその他の成分を1種以上添加することができる。その他の成分のいくつかを以下に例示する。

[0053] ゴム状弾性体としては、様々なものが使用可能である。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、クロロプレンゴム、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-ブタジエンブロック共重合体（SBR）、水素添加スチレン-ブタジエンブロック共重合体（SEB）、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体（SBS）、水素添加スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体（SEBS）、スチレン-イソプレンブロック共重合体（SIR）、水素添加スチレン-イソプレンブロック共重合体（SEI）、スチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合体（SIS）、水素添加スチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合体（SEPS）、スチレン-ブタジエンランダム共重合体、水素添加スチレン-ブタジエンランダム共重合体、スチレン-エチレン-プロピレンランダム共重合体、スチレン-エチレン-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）

）、あるいはアクリロニトリル-ブタジエン-スチレン-コアシェルゴム（ABS）、メチルメタクリレート-ブタジエン-スチレン-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-スチレン-コアシェルゴム（MAS）、オクチルアクリレート-ブタジエン-スチレン-コアシェルゴム（MABS）、アルキルアクリレート-ブタジエン-アクリロニトリル-スチレン-コアシェルゴム（AABS）、ブタジエン-スチレン-コアシェルゴム（SBR）、メチルメタクリレート-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、又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、コアシェルゴム又はこれらを変性したゴム等が好ましく用いられる。

[0054] 変性されたゴム状弾性体としては、例えば、スチレン-ブチルアクリレート共重合体ゴム、スチレン-ブタジエンブロック共重合体（SBR）、水素添加スチレン-ブタジエンブロック共重合体（SEB）、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体（SBS）、水素添加スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体（SEBS）、スチレン-イソプレンブロック共重合体（SIR）、水素添加スチレン-イソプレンブロック共重合体（SEP）、スチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合体（SIS）、水素添加スチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合体（SEPS）、スチレン-ブタジエンランダム共重合体、水素添加スチレン-ブタジエンランダム共重合体、スチレン-エチレン-プロピレンランダム共重合体、スチレン-エチレン-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。

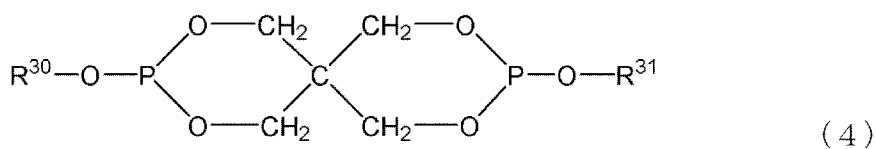
[0055] 無機フィラー（C）以外の充填剤として、有機フィラーも加えることができる。有機フィラーとして、有機合成繊維、天然植物繊維等が挙げられる。有機合成繊維の具体例としては、全芳香族ポリアミド繊維、ポリイミド繊維

等が挙げられる。上記有機フィラーは1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよく、その添加量は、上記樹脂（S）100質量部、又は未変性ポリアリーレンエーテルと熱可塑性樹脂との合計100質量部に対して1～350質量部であることが好ましく、5～200質量部であることがより好ましい。1質量部以上であれば、充填剤の効果が十分に得られ、350質量部以下であれば分散性に劣らず、成形性に悪影響を与えない。

[0056] 酸化防止剤としては様々なものがあるが、特にトリス（2，4-ジ-tert-ブチルフェニル）ホスファイト、トリス（モノ及びジ-ノニルフェニル）ホスファイト等のモノホスファイトやジホスファイト等のリン系酸化防止剤及びフェノール系酸化防止剤が好ましい。

ジホスファイトとしては、一般式（4）で表されるリン系化合物を用いることが好ましい。

[0057] [化4]



[0058] 一般式（4）において、 R^{30} 及び R^{31} は、それぞれ独立に、炭素数1～20のアルキル基、炭素数3～20のシクロアルキル基、又は炭素数6～20のアリール基を示す。

[0059] 一般式（4）で表されるリン系化合物の具体例としては、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト、ジオクチルペンタエリスリトールジホスファイト、ジフェニルペンタエリスリトールジホスファイト、ビス（2，4-ジ-tert-ブチルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス（2，6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト、ジシクロヘキシルペンタエリスリトールジホスファイトなどが挙げられる。

[0060] フェノール系酸化防止剤としては既知のものを使用することができ、その具体例としては、2，6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、

2, 6-ジフェニル-4-メトキシフェノール、2, 2'-メチレンビス(6-tert-ブチル-4-メチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス-(6-tert-ブチル-4-メチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス[4-メチル-6-(α -メチルシクロヘキシル)フェノール]、1, 1-ビス(5-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル)ブタン、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-シクロヘキシルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-ノニルフェノール)、1, 1, 3-トリス(5-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル)ブタン、2, 2-ビス(5-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル)-4-n-ドデシルメルカプトブタン、エチレングリコール-ビス[3, 3-ビス(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)ブチレート]、1, 1-ビス(3, 5-ジメチル-2-ヒドロキシフェニル)-3-(n-ドデシルチオ)-ブタン、4, 4'-チオビス(6-tert-ブチル-3-メチルフェノール)、1, 3, 5-トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2, 4, 6-トリメチルベンゼン、2, 2-ビス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)マロン酸ジオクタデシルエステル、n-オクタデシル-3-(4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-tert-ブチルフェニル)プロピオネート、テトラキス[メチレン(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシヒドロキシナメート)]メタンなどが挙げられる。

上記リン系酸化防止剤、フェノール系酸化防止剤の他に、アミン系酸化防止剤、硫黄系酸化防止剤などを単独で、あるいは複数種を混合して用いることができる。

[0061] 上記の酸化防止剤は、前記の樹脂(S)100質量部、又はMB転位前のポリアリーレンエーテルと熱可塑性樹脂との合計100質量部に対し、通常、0.005質量部以上5質量部以下である。酸化防止剤の配合割合が0.005質量部以上であれば、熱可塑性樹脂(A)又は熱可塑性樹脂の分子量低下を抑制することができる。5質量部以下であれば、機械強度を良好に維

持することができる。酸化防止剤として複数種の酸化防止剤を組成物中に含む場合には、合計量が上記範囲となるように調整することが好ましい。酸化防止剤の配合量は、樹脂（S）100質量部、又はMB転位前のポリアリーレンエーテルと熱可塑性樹脂との合計100質量部に対し、より好ましくは0.01～4質量部、さらに好ましくは0.02～3質量部である。

[0062] 核剤としては、アルミニウムジ（*p*-*t*e*r*t-ブチルベンゾエート）をはじめとするカルボン酸の金属塩、メチレンビス（2,4-ジ-*t*e*r*t-ブチルフェノール）アシッドホスフェートナトリウムをはじめとするリン酸の金属塩、タルク、フタロシアニン誘導体等、公知のものから任意に選択して用いることができる。具体的な商品名としては、株式会社ADEKA製のアデカスタブNA-10、アデカスタブNA-11、アデカスタブNA-21、アデカスタブNA-30、アデカスタブNA-35、アデカスタブNA-70、大日本インキ化学工業株式会社製のPTBBA-AL等が挙げられる。これらの核剤は一種のみを単独で又は二種以上を組み合わせる用いることができる。核剤の配合量は特に限定されないが、樹脂（S）100質量部、又はMB転位前のポリアリーレンエーテルと熱可塑性樹脂との合計100質量部に対して好ましくは0.01～5質量部、より好ましくは0.04～2質量部である。

[0063] 離型剤としては、ポリエチレンワックス、シリコンオイル、長鎖カルボン酸、長鎖カルボン酸金属塩等公知のものから任意に選択して用いることができる。これらの離型剤は一種のみを単独で、又は二種以上を組み合わせる用いることができる。離型剤の配合量は特に限定されないが、樹脂組成物100質量部、又は樹脂成形体材料合計100質量部に対して、好ましくは0.1～3質量部、より好ましくは0.2～1質量部である。

[0064] 一実施形態において、樹脂組成物の50質量%以上、60質量%以上、70質量%以上、80質量%以上、90質量%以上、95質量%以上、97質量%以上、98質量%以上、99質量%以上、99.5質量%以上又は実質的に100質量%が、

ポリアリレンエーテル（A）、熱可塑性樹脂（B）及び無機フィラー（C）であるか、又は、

ポリアリレンエーテル（A）、熱可塑性樹脂（B）、無機フィラー（C）及び上述したその他成分である。

尚、「実質的に100質量%」の場合、不可避不純物を含んでもよい。

[0065] 本態様の樹脂組成物を製造（調製）する方法は特に限定されず、公知のミキサーによる混合でもよく、押出機等にて溶融混練してもよい。無機フィラーを含む部材に、溶融した樹脂を浸漬させてもよい。例えば樹脂（S）と、無機フィラー（C）と、必要に応じて上記の各種成分とを添加した組成物を成形し、射出成形をすることができる。射出成形では所定形状の金型を用い成形すればよく、押出成形では、フィルム及びシートをT-ダイ成形し、得られたフィルム及びシートを加熱溶融したものを押出して所定形状にすればよい。

二軸混練機を用いて無機繊維をサイドフィードする方法や、溶融樹脂に無機繊維（例えば炭素繊維）ロービングを浸漬させて引き抜き成形後に、所望のペレット長に切断するいわゆる長繊維ペレットの製造方法を用いると、無機繊維の折損を抑制できるため好ましい。樹脂組成物をプレス成形することもでき、コールドプレス法、ホットプレス法等の既知の方法を用いることができる。

無機フィラー（C）を含む部材に樹脂（S）を浸漬させて複合部材を得る場合には、具体的には、樹脂（S）の溶液を、無機フィラー（C）を含む部材（織物、不織布、UD材等）に浸漬させる。樹脂を浸漬させる対象となる部材は、1枚であってもよいし、2枚以上積層した積層体であってもよい。

[0066] 一実施形態において、樹脂組成物の曲げ強度は、195MPa以上、197MPa以上、200MPa以上又は202MPa以上である。上限は格別限定されず、例えば400MPa以下である。

樹脂組成物の曲げ強度は、実施例に記載の方法により測定する。

[0067] 上記曲げ強度の数値は、下記試験片の曲げ強度にも適用できる。

一実施形態において、樹脂組成物に含まれるポリアリレーンエーテル（A）は、該ポリアリレーンエーテル（A）5質量%、SPS（出光興産株式会社製「ザレック300ZC」、MFR：30g/10分）95質量%からなる樹脂（S）100質量部に対し、炭素繊維（三菱ケミカル株式会社製「TR06UB4E」、チョップド炭素繊維）28質量部を、シリンダ径が32mmである二軸混練機（Coperton社製「ZSK32MC」）を用いて炭素繊維をサイドフィードして混練して得られるペレットを、射出成形機（住友重機械株式会社製「SH100」）を用い、シリンダ温度300℃、金型温度（ISO金型）150℃の条件で射出成形して得られる試験片について測定される曲げ強度が185MPaを超え、186MPa以上、187MPa以上、190MPa以上又は192MPa以上である。上限は格別限定されず、例えば350MPa以下である。

ここでも、曲げ強度は、実施例に記載の方法により測定する。

上記ポリアリレーンエーテル（A）の特性（曲げ強度を向上する性能）は、後述する本発明の一態様に係るポリアリレーンエーテルにも適用できる。

[0068] 以上に説明した本発明の一態様（「第1態様」ともいう）に係る樹脂組成物は、溶媒として重水素化クロロホルムを用いた¹H-NMRスペクトル測定により得られるポリアリレーンエーテル（A）の¹H-NMRスペクトルにおける6.20～6.72ppmのピークの積分値に対する3.80～3.92ppmのピークの積分値の割合が0.05～5.0%であることを特徴としているが、本発明はこの第1態様に限定されない。

本発明の他の態様（「第2態様」ともいう）に係る樹脂組成物は、ポリアリレーンエーテル（A）及び熱可塑性樹脂（B）を含む樹脂（S）と、無機フィラー（C）と、を含む樹脂組成物であって、溶媒として重水素化クロロホルムを用いた¹H-NMRスペクトル測定により得られる樹脂組成物の¹H-NMRスペクトルにおける6.20～6.72ppmのピークの積分値に対する3.80～3.92ppmのピークの積分値の割合が0.05～5.0%である。

第2態様に係る樹脂組成物もまた、樹脂／無機フィラー界面の接着が良好であり、機械強度（例えば曲げ強度）に優れる。

第2態様において、ポリアリーレンエーテル（A）は、溶媒として重水素化クロロホルムを用いた $^1\text{H-NMR}$ スペクトル測定により得られる $^1\text{H-NMR}$ スペクトルにおける6.20～6.72 ppmのピークの積分値に対する3.80～3.92 ppmのピークの積分値の割合が0.05～5.0%であってもよく、該割合が0.05～5.0%でなくてもよい。第2態様において、ポリアリーレンエーテル（A）は、該ポリアリーレンエーテル（A）を含む樹脂組成物について測定される、溶媒として重水素化クロロホルムを用いた $^1\text{H-NMR}$ スペクトル測定により得られる $^1\text{H-NMR}$ スペクトルにおける6.20～6.72 ppmのピークの積分値に対する3.80～3.92 ppmのピークの積分値の割合が0.05～5.0%となる条件を満たすものであればよい。

[0069] 第2態様においても、第1態様と同様に、溶媒として重水素化クロロホルムを用いた $^1\text{H-NMR}$ スペクトル測定により得られる $^1\text{H-NMR}$ スペクトルにおいて、6.20～6.72 ppmのピークは、ポリアリーレンエーテル（A）のフェニレンエーテル構造に対応する。また、3.80～3.92 ppmのピークは、ポリアリーレンエーテル（A）のメチレンブリッジ構造に対応する。

従って、6.20～6.72 ppmのピークの積分値をフェニレンエーテル構造に由来するプロトン数2で除した値（ I_1 ）に対する3.80～3.92 ppmのピークの積分値をメチレンブリッジ構造に由来するプロトン数2で除した値（ I_2 ）の割合（ $(I_2/I_1) \times 100$ [%]）は、MB転位率である。

[0070] また、このMB転位率は、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトル測定の溶媒として、重水素化クロロホルム以外の他の溶媒や混合溶媒等を用いて求めることも可能である（第2態様に限らず、第1態様においても可能である。）。そのような場合は、上述した各ピークが、溶媒として重水素化クロロホルムを単独で用

いたときに観測される上述した位置からシフトすることがある。

例えば、重水素化クロロホルムと重ベンゼン（ベンゼン- d_6 ）とを質量比で3：1の割合で含む混合溶媒を用いた場合には、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルにおける1.96～2.43 ppmのピークがフェニレンエーテル構造中のベンゼン環に結合したメチル基に対応し、6.50～6.53 ppmのピークがフェニレンエーテル構造に対応し、3.73～3.82 ppmのピークがメチレンブリッジ構造に対応する。6.50～6.53 ppmのピークの積分値をフェニレンエーテル構造に由来するプロトン数2で除した値（ I_A ）に対する3.73～3.82 ppmのピークの積分値をメチレンブリッジ構造に由来するプロトン数2で除した値（ I_B ）の割合（ $(I_B/I_A) \times 100$ [%]）が、ポリアリーレンエーテル（A）を含む樹脂組成物に含まれる該ポリアリーレンエーテル（A）に占めるメチレンブリッジ構造の割合であり、即ちMB転位率である。このMB転位率の範囲が0.05～5.0%であればよい。

[0071] 第2態様に係る樹脂組成物において、ポリアリーレンエーテル（A）に由来する $^1\text{H-NMR}$ スペクトルに他の構成由来のスペクトルが重なり、上述した各ピークの積分値が影響を受ける場合は、他の構成成分に由来するスペクトルとの分離を行い、ポリアリーレンエーテル（A）に由来する $^1\text{H-NMR}$ スペクトルに基づいて積分値を求めることが望ましい。

また、第2態様に係る樹脂組成物の $^1\text{H-NMR}$ スペクトル測定は、様々な手法により行うことができ、例えば、樹脂組成物の粉碎物について熱間抽出を行い、得られた抽出液について測定することができる。

[0072] 第2態様に係る樹脂組成物のその他の構成については、第1態様についてした説明を援用し、ここでの詳細な説明は省略する。

[0073] 本発明のさらなる他の態様（「第3態様」ともいう）に係る樹脂組成物は、ポリアリーレンエーテル（A）及び熱可塑性樹脂（B）を含む樹脂（S）と、無機フィラー（C）と、を含む樹脂組成物であって、溶媒として重水素化クロロホルムを用いた $^1\text{H-NMR}$ スペクトル測定により前記樹脂組成物に

ついて得られる $^1\text{H-NMR}$ スペクトルにおける $1.96\sim 2.43\text{ ppm}$ のピークの積分値を6で除した値と、 $3.80\sim 3.92\text{ ppm}$ のピークの積分値を2で除した値との合計に対する、 $3.80\sim 3.92\text{ ppm}$ のピークの積分値を2で除した値の割合が $0.05\sim 5.0\%$ である。

第3態様に係る樹脂組成物もまた、樹脂／無機フィラー界面の接着が良好であり、機械強度（例えば曲げ強度）に優れる。

第3態様において、ポリアリーレンエーテル（A）は、溶媒として重水素化クロロホルムを用いた $^1\text{H-NMR}$ スペクトル測定により得られる $^1\text{H-NMR}$ スペクトルにおける $6.20\sim 6.72\text{ ppm}$ のピークの積分値に対する $3.80\sim 3.92\text{ ppm}$ のピークの積分値の割合が $0.05\sim 5.0\%$ であってもよく、該割合が $0.05\sim 5.0\%$ でなくてもよい。第3態様において、ポリアリーレンエーテル（A）は、該ポリアリーレンエーテル（A）を含む樹脂組成物について測定される、溶媒として重水素化クロロホルムを用いた $^1\text{H-NMR}$ スペクトル測定により前記樹脂組成物について得られる $^1\text{H-NMR}$ スペクトルにおける $1.96\sim 2.43\text{ ppm}$ のピークの積分値を6で除した値と、 $3.80\sim 3.92\text{ ppm}$ のピークの積分値を2で除した値との合計に対する、 $3.80\sim 3.92\text{ ppm}$ のピークの積分値を2で除した値の割合が $0.05\sim 5.0\%$ となる条件を満たすものであればよい。

[0074] 第3態様において、溶媒として重水素化クロロホルムを用いた $^1\text{H-NMR}$ スペクトル測定により得られる $^1\text{H-NMR}$ スペクトルにおいて、 $1.96\sim 2.43\text{ ppm}$ のピークは、ポリアリーレンエーテル（A）のフェニレンエーテル構造に置換基として結合している2つのメチル基に対応する。また、 $3.80\sim 3.92\text{ ppm}$ のピークは、ポリアリーレンエーテル（A）のメチレンブリッジ構造に対応する。

従って、 $1.96\sim 2.43\text{ ppm}$ のピークの積分値をフェニレンエーテル構造に置換基として結合している2つのメチル基に由来するプロトン数6で除した値（ 1_3 ）と、 $3.80\sim 3.92\text{ ppm}$ のピークの積分値をメチレ

ンブリッジ構造に由来するプロトン数2で除した値 (I_2) との合計に対する、 $3.80 \sim 3.92$ ppmのピークの積分値をメチレンブリッジ構造に由来するプロトン数2で除した値 (I_2) の割合 ($(I_2 / [I_3 + I_2]) \times 100$ [%]) は、MB転位率である。

[0075] また、このMB転位率は、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトル測定の溶媒として、重水素化クロロホルム以外の他の溶媒や混合溶媒等を用いて求めることも可能である。そのような場合は、上述した各ピークが、溶媒として重水素化クロロホルムを単独で用いたときに観測される上述した位置からシフトすることがある。

一例として、溶媒として重水素化クロロホルムと重水素化ベンゼン (ベンゼン- d_6) とを体積比として3 : 1で含む混合溶媒を用いた場合は、ポリアリーレンエーテル (A) のメチレンブリッジ構造に対応するピークが上述した位置 ($3.80 \sim 3.92$ ppm) から $3.73 \sim 3.82$ ppmにシフトする。その結果、 $1.96 \sim 2.43$ ppmのピークの積分値を6で除した値と、 $3.73 \sim 3.82$ ppmのピークの積分値を2で除した値との合計に対する、 $3.73 \sim 3.82$ ppmのピークの積分値を2で除した値の割合が上述したMB転位率に相当する。

[0076] 第3態様に係る樹脂組成物において、ポリアリーレンエーテル (A) に由来する $^1\text{H-NMR}$ スペクトルに他の構成由来のスペクトルが重なり、上述した各ピークの積分値が影響を受ける場合は、他の構成成分に由来するスペクトルとの分離を行い、ポリアリーレンエーテル (A) に由来する $^1\text{H-NMR}$ スペクトルに基づいて積分値を求めることが望ましい。

また、第3態様に係る樹脂組成物の $^1\text{H-NMR}$ スペクトル測定もまた、様々な手法により行うことができ、例えば、樹脂組成物の粉碎物について熱間抽出を行い、得られた抽出液について測定することができる。

[0077] 第3態様に係る樹脂組成物のその他の構成については、第1態様及び第2態様についてした説明を援用し、ここでの詳細な説明は省略する。

[0078] 2. 成形体及び積層体

本発明の一態様に係る成形体は、上述した本発明の第1態様、第2態様又は第3態様に係る樹脂組成物を含む。

本発明の一態様に係る積層体は、本発明の一態様に係る成形体を複数積層させてなる。積層される複数の成形体は互いに同一でも異なってもよい。

[0079] 本態様の成形体は、上述した通り、樹脂（S）と無機フィラー（C）とを混合、熔融混練、又は浸漬させることにより樹脂組成物を成形して得ることができる。他の方法として、ポリアリレーンエーテル（A）と、無機フィラー（C）とを含む部材を作製する工程と、前記部材に、熱可塑性樹脂（B）を加える工程とを含む方法により、成形体を成形することもできる。

[0080] ポリアリレーンエーテル（A）と無機フィラー（C）とを含む部材を作製する手段は特に限定されない。例えば、適切な溶媒下、無機フィラー（C）にポリアリレーンエーテル（A）を浸漬させる方法、適切なビヒクルにポリアリレーンエーテル（A）を混合した混合物を無機フィラー（C）に塗布する方法、サイジング剤にポリアリレーンエーテル（A）を混合して無機フィラー（C）に付加する方法等を挙げることができる。この方法を用いる場合、無機フィラー（C）は無機繊維であることが好ましく、無機繊維の形態としては、チョップドストランド、織物、不織布又は一方向材から選択される少なくとも1種の形態を挙げることができる。

[0081] 上記工程により得られた部材に、続く工程で熱可塑性樹脂（B）を加える。部材に熱可塑性樹脂（B）を加える方法は限定されず、熱可塑性樹脂（B）が溶液状態であっても、熔融状態であってもよい。具体的には、適切な溶媒下で、部材に熱可塑性樹脂（B）を浸漬させる方法、熱可塑性樹脂（B）を含むフィルムを積層して熔融プレスを行う方法、部材に熱可塑性樹脂（B）の粉末を直接加えた後、熔融させることにより加える方法等を挙げることができる。

部材はポリアリレーンエーテル（A）と無機フィラー（C）とを含んでいればよく、織物、不織布又は一方向材の形態を有する部材に熱可塑性樹脂（B）を加えてもよく、織物等の形態を有する部材を短くカットしてチョップ

ドの形態とした後、熱可塑性樹脂（B）を加えてもよい。部材に熱可塑性樹脂（B）を加えた後、各種成形法により成形体を製造することができる。

[0082] 本態様の成形体の形状は特に限定されず、例えば、シート、フィルム、繊維、織物、不織布、一方向材（UD材）、容器、射出成形品、ブロー成形体等を挙げることができる。成形体は、上述した通り射出成形体であってもよい。用いる無機フィラーの形態によっては、上記成形体は、一方向繊維強化材、又は織物状炭素繊維及び不織布状炭素繊維から選択される少なくとも1種の部材を含む成形体でもあり得る。当該成形体を複数積層させて、積層体とすることもできる。この積層体も、本明細書においては、「成形体」に含まれるものとする。

[0083] 本態様の成形体は、例えば自動車用途等、種々の用途に用いることができる。

自動車用途としては、ギアなどの摺動部品、自動車用パネル部材、ミリ波レドーム、IGBTハウジング、ラジエターグリル、メーターフード、フェンダーサポート、フロントエンジンカバー、フロントストラットタワーパネル、ミッションセンタートンネル、ラジコアサポート、フロントダッシュ、ドアインナー、リアラゲッジバックパネル、リアラゲッジサイドパネル、リアラゲッジフロア、リアラゲッジパーティション、ルーフ、ドアフレームピラー、シートバック、ヘッドレストサポート、エンジン部品、クラッシュボックス、フロントフロアトンネル、フロントフロアパネル、アンダーカバー、アンダーサポートロッド、インパクトビーム、フロントカウル、フロントストラットタワーバー等の自動車用部品が例示できる。

[0084] 本態様の成形体は、例えば、パワーエレクトロニックユニット、急速充電用プラグ、車載充電器、リチウムイオン電池、バッテリーコントロールユニット、パワーエレクトロニック・コントロールユニット、三相同期モーター、家庭充電用プラグ等を好適に構成し得る。

[0085] 本態様の成形体は、さらに例えば、ソーラートワイライトセンサー、オルタネーター、EDU（エレクトロニックインジェクタードライバーユニット

）、電子スロットル、タンブルコントロールバルブ、スロットル開度センサー、ラジエーターファンコントローラー、スティックコイル、A/Cパイプジョイント、ディーゼル微粒子捕集フィルター、ヘッドライト反射板、チャージエアダクト、チャージエア冷却ヘッド、インテークエア温度センサー、ガソリン燃料プレッシャーセンサー、カム／クランクポジションセンサー、コンビネーションバルブ、エンジンオイル圧力センサー、トランスミッションギア角度センサー、無段変速機オイルプレッシャーセンサー、ELCM（エバポリークチェックモジュール）ポンプ、ウォーターポンプインペラー、ステアリングロールコネクター、ECU（エンジンコンピュータユニット）コネクター、ABS（アンチロックブレーキシステム）リザーバーピストン、アクチュエーターカバー等を好適に構成し得る。

[0086] 本態様の成形体は、さらに例えば、車載センサーモジュールが備えるセンサーを封止するための封止材としても好適に用いられる。当該センサーは特に限定されず、具体的には、（例えば高地補正用）大気圧センサー、（例えば燃料噴射制御用）ブースト圧センサー、（IC化）大気圧センサー、（例えばエアバッグ用）加速度センサー、（例えばシートコンディション制御用）ゲージ圧センサー、（例えば燃料タンク漏れ検出用）タンク内圧センサー、（例えばエアコン制御用）冷媒圧センサー、（例えば点火コイル制御用）コイルドライバー、EGR（排気再循環）バルブセンサー、（例えば燃料噴射制御用）エアフローセンサー、（例えば燃料噴射制御用）吸気管圧（MAP）センサー、オイルパン、ラジエーターキャップ、インテークマニホールド等を挙げることができる。

[0087] 本態様の成形体は、上記に例示した自動車部品に限定されず、例えば、高電圧（ハーネス）コネクター、ミリ波レドーム、IGBT（絶縁ゲートバイポーラトランジスタ）ハウジング、バッテリーヒューズターミナル、ラジエーターグリル、メーターフード、インバーター冷却用ウォーターポンプ、電池監視ユニット、構造部品、インテークマニホールド、高電圧コネクター、モーター制御ECU（エンジンコンピュータユニット）、インバーター、配管

部品、キャニスターパージバルブ、パワーユニット、バスバー、モーター減速機、キャニスター等にも好適に用いられる。

本態様の成形体は、二輪車部品、自転車部品にも好適に用いられ、より具体的には、自動二輪車用部材、二輪車用カウル、自転車用部材等が挙げられる。二輪車／自転車用途としては、自動二輪車用部材、二輪車用カウル、自転車用部材を挙げることができる。

[0088] 本態様の成形体は、耐薬品性にも優れることから各種電化製品にも用いることができる。例えば給湯器、具体的には、いわゆる「エコキュート（登録商標）」等として知られる自然冷媒ヒートポンプ給湯器の部品を構成することも好ましい。当該部品としては、例えば、シャワー部品、ポンプ部品、配管部品等が挙げられ、より具体的には、一口循環接続金具、逃し弁、混合弁ユニット、耐熱トラップ、ポンプケーシング、複合水弁、入水金具、樹脂継手、配管部品、樹脂減圧弁、給水栓用エルボ等が挙げられる。

[0089] 本態様の成形体は、家電用途、電子機器にも好適に用いられ、より具体的には、電話機、携帯電話、電子レンジ、冷蔵庫、掃除機、OA機器、電動工具部品、電装部品用途、静電気防止用途、高周波電子部品、高放熱性電子部品、高電圧用部品、電磁波遮蔽用部品、通信機器製品、AV機器、パソコン、レジスター、扇風機、換気扇、ミシン、インク周辺部品、リボンカセット、エアークリーナー部品、温水洗浄便座部品、便座、便蓋、炊飯器部品、光ピックアップ機器、照明器具用部品、DVD、DVD-RAM、DVDピックアップ部品、DVD用ピックアップ基盤、スイッチ部品、ソケット、ディスプレイ、ビデオカメラ、フィラメント、プラグ、高速カラー複写機（レーザープリンター）、インバーター、エアコン、キーボード、コンバーター、テレビ、ファクシミリ、光コネクター、半導体チップ、LED部品、洗濯機・洗濯乾燥機部品、食器洗浄機・食器乾燥機用部品等の構成部材を挙げることができる。

本態様の成形体は、建材にも好適に用いられ、より具体的には、外壁パネル、バックパネル、間仕切壁パネル、信号灯、非常灯、壁材等の構成部材が

挙げられる。

[0090] 本態様の成形体は、雑貨、日用品等にも好適に用いられ、より具体的には、箸、弁当箱、食器容器、食品トレイ、食品包装用材料、水槽、タンク、玩具、スポーツ用品、サーフボード、ドアキャップ、ドアステップ、パチンコ台部品、リモコンカー、リモコンケース、文房具、楽器、タンブラー、ダンベル、ヘルメットボックス製品、カメラ等に用いられるシャッター用羽根部材、卓球用やテニス用などのラケット部材、スキー用やスノーボード用などの板部材等の構成部材が挙げられる。

[0091] 以上に説明した各種部品のそれぞれは、一部又は全部が本発明の第1態様、第2態様又は第3態様に係る樹脂組成物又は該樹脂組成物を含む成形体によって構成され得る。ここで、成形体は積層体であってもよく、積層体でなくてもよい。

[0092] 3. ポリアリレーンエーテルの製造方法

本発明の一態様に係るポリアリレーンエーテルの製造方法は、ポリアリレーンエーテルを250～400℃、1分以上の条件で加熱処理することで、溶媒として重水素化クロロホルムを用いた¹H-NMRスペクトル測定により得られる¹H-NMRスペクトルにおける6.20～6.72ppmのピークの積分値に対する3.80～3.92ppmのピークの積分値の割合が0.05～5.0%であるポリアリレーンエーテル(A)を得ることを含む。

本態様の製造方法により製造されるポリアリレーンエーテル(A)については、本発明の第1態様に係る樹脂組成物に含まれるポリアリレーンエーテル(A)についてした説明を援用し、ここでの詳細な説明は省略する。

[0093] 加熱処理の温度(ポリアリレーンエーテルにメチレンブリッジ構造を導入する反応の反応温度ということもできる。)は、250℃以上であればよいが、270℃以上、270℃超、271℃以上、275℃以上、280℃以上、280℃超、281℃以上、285℃以上、290℃以上、295℃以上、300℃以上、300℃超、301℃以上、305℃以上、310℃以上、320℃以上、さらには330℃以上であることが好ましい。これによ

り、ポリアリーレンエーテルにメチレンブリッジ構造を導入する反応が効率よく進行する。また、加熱処理の温度は、400℃以下であればよいが、380℃以下、370℃以下、さらには350℃以下であることが好ましい。加熱処理の温度が400℃を超えると架橋反応が進行してしまい、成形加工性の低下や異物の生成の原因となる。

通常、250～400℃の温度下において、ポリアリーレンエーテルは溶解される。

[0094] 加熱処理の時間（ポリアリーレンエーテルにメチレンブリッジ構造を導入する反応の反応時間ということもできる。）は、1分以上であればよいが、2分以上、4分以上、さらには5分以上であることが好ましい。加熱処理の時間が長いほど、ポリアリーレンエーテルにメチレンブリッジ構造を導入する反応を進行させることができる。加熱処理の時間の上限は格別限定されず、例えば、3時間以下、2時間以下、さらには1時間以下であれば、ポリアリーレンエーテル（A）の生産効率が向上する。加熱処理の時間が3時間以下、好ましくは2時間以下、より好ましくは1時間以下であれば、架橋反応の進行を抑制でき、成形加工性の低下や異物の生成を好適に抑制できる。

[0095] 加熱処理において、ポリアリーレンエーテルを静置してもよく、ポリアリーレンエーテルを加圧してもよく、ポリアリーレンエーテルにせん断応力を作用させてもよい。

特に、加熱処理において、ポリアリーレンエーテルにせん断応力を作用させることが好ましい。これにより、静置する場合や加圧する場合に比べ、得られるポリアリーレンエーテル（A）の積分値の割合（あるいはMB転位率）を顕著に向上できる。また、加熱処理においてポリアリーレンエーテルにせん断応力を作用させることにより、物性低下の原因になり得る不溶分の生成を抑制できる。

ポリアリーレンエーテルにせん断応力を作用させる方法は格別限定されず、例えば、ポリアリーレンエーテルを混練する方法等が挙げられる。ポリアリーレンエーテルの混練には、二軸混練機（例えば二軸押出機）等のような

混練機を用いることができる。

加熱処理として、ポリアリーレンエーテルを溶融混練すること（ポリアリーレンエーテルを溶融した状態で混練すること）は好ましいことである。

加熱処理に混練機を用いる場合は、混練機が備えるヒーターによって加熱処理の温度を上述した範囲に制御できる。また、混練機内におけるポリアリーレンエーテルの滞留時間として加熱処理の時間を上述した範囲に制御できる。

加熱処理に用いられる装置（例えば混練機）は、バッチ式であってもよいが、連続式であることが好ましい。即ち、加熱処理に用いられる装置は、該装置に連続的に供給されるポリアリーレンエーテルを、該装置において連続的に（好ましくは混練しながら）加熱処理し、該装置からポリアリーレンエーテル（A）を連続的に排出するように構成されていることが好ましい。この観点でも二軸混練機（例えば二軸押出機）等のようなヒーターを備えた連続式の混練機が好適に用いられる。

[0096] 上述した加熱処理には、ポリアリーレンエーテルのMB転位を促進させる触媒を用いることができる。ポリアリーレンエーテルを、該ポリアリーレンエーテルのMB転位を促進させる触媒の存在下で、加熱処理することが好ましい。本発明者らは、ラジカル発生剤が、ポリアリーレンエーテルのMB転位を促進させる触媒機能に優れることを見出した。

ポリアリーレンエーテルのMB転位を促進させる触媒として用いられるラジカル発生剤は、半減期1分間を示す温度が400℃未満のものが好ましい。

ラジカル発生剤としては、具体的には、例えば2,3-ジメチル-2,3-ジフェニルブタン、2,3-ジエチル-2,3-ジフェニルブタン、2,3-ジエチル-2,3-ジフェニルヘキサン、2,3-ジメチル-2,3-ジ(p-メチルフェニル)ブタン等が挙げられる。中でも、半減期1分間を示す温度が285℃である2,3-ジメチル-2,3-ジフェニルブタンが好適に用いられる。

ラジカル発生剤の使用割合は、ポリアリーレンエーテル100質量部に対して、好ましくは0.1~10質量部、より好ましくは0.5~6質量部、さらに好ましくは1~3質量部の範囲で選定される。0.1質量部以上であれば、メチレンブリッジ転位を効率的に発生することができる。また、10質量部以下であれば、架橋反応の進行を抑制でき、成形加工性の低下や異物の生成を抑制できる。

[0097] 一実施形態において、上述した加熱処理において、ポリアリーレンエーテルをMB転位すると共に、ポリアリーレンエーテルを変性剤で変性して、官能基で変性されたポリアリーレンエーテル(A)を得ることができる。変性剤については、本発明の一態様に係るポリアリーレンエーテル(A)についてした説明を援用し、ここでの詳細な説明は省略する。

MB転位を進行するための加熱処理において変性剤を使用する場合、変性剤がMB転位を阻害し得ることが見出された。この場合、ラジカル発生剤によるMB転位の促進機能も発揮されにくくなる。ところが、加熱処理の時間を長くすること(変性のみを目的とする場合よりも長くすること)によって、MB転位を十分に進行させることができ、変性剤を使用しない場合と同等の又はそれ以上の積分値の割合(あるいはMB転位率)を実現できることがわかった。変性のみを目的とする場合、加熱処理の時間は1分で十分であり、それ以上の時間では生産性の低下を招き得るが、変性及びMB転位の両方を目的とする場合は、加熱処理の時間が2分以上であることが好ましく、4分以上であることがより好ましく、5分以上であることがさらに好ましい。

[0098] 一実施形態において、ポリアリーレンエーテルを変性剤で変性して官能基で変性されたポリアリーレンエーテルを得、次いで、官能基で変性されたポリアリーレンエーテルを加熱処理して、官能基で変性されたポリアリーレンエーテル(A)を得ることができる。

[0099] 上述した変性剤を用いる実施形態において、変性剤の使用割合は、ポリアリーレンエーテル(MB転位されていても、MB転位されていなくてもよい)100質量部に対して、好ましくは0.5~10質量部、より好ましくは

1～5質量部、さらに好ましくは2～4質量部である。0.5質量部以上であれば十分な変性量（変性度）となり、10質量部以下であれば、変性剤による変性効率を良好に保ち、生成物（官能基で変性されたポリアリーレンエーテル）に残留する変性剤の量を減少できる。

[0100] 一実施形態において、官能基で変性されていないポリアリーレンエーテルを加熱処理して、官能基で変性されていないポリアリーレンエーテル（A）を得ることができる。

[0101] 本態様に係るポリアリーレンエーテルの製造方法により、炭素繊維強化樹脂組成物に用いられるポリアリーレンエーテル（A）を製造することが好ましい。この炭素繊維強化樹脂組成物については、本発明の第1態様に係る樹脂組成物及び成形体（特に無機フィラーとして炭素繊維を含むもの）についてした説明を援用し、ここでの詳細な説明は省略する。

[0102] 5. ポリアリーレンエーテル

本発明の一態様に係るポリアリーレンエーテルは、溶媒として重水素化クロロホルムを用いた¹H-NMRスペクトル測定により得られる¹H-NMRスペクトルにおける6.20～6.72ppmのピークの積分値に対する3.80～3.92ppmのピークの積分値の割合（「積分値の割合」）が0.05～5.0%である。本態様のポリアリーレンエーテルについては、本発明の第1態様に係る樹脂組成物に含まれるポリアリーレンエーテル（A）についてした説明を援用し、ここでの詳細な説明は省略する。

[0103] 本態様に係るポリアリーレンエーテルは、炭素繊維強化樹脂組成物に用いられることが好ましい。この炭素繊維強化樹脂組成物については、本発明の第1態様に係る樹脂組成物及び成形体（特に無機フィラーとして炭素繊維を含むもの）についてした説明を援用し、ここでの詳細な説明は省略する。

実施例

[0104] 以下に本発明の実施例を説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されない。

[0105] 1. ポリアリーレンエーテル（A）の製造

(実施例1)

原料となるポリアリーレンエーテルとしてポリフェニレンエーテル (BLUE STAR NEW CHEMICAL MATERIALS社製「LXR040」、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニルエーテル)100質量部を、11mmのシリンダ径を有する二軸押出機 (Thermo Fisher Scientific社製「Process-11」、シリンダ容積20cc)を用いて、スクリュウ回転数200rpm、設定温度330℃で熔融混練しながら加熱処理した。原料は、毎分10gで二軸押出機の根元(スクリュウの上流側)より供給した。この加熱処理において、樹脂温度(反応温度)は330℃、滞留時間(反応時間)は2分間であった。尚、滞留時間は、加熱処理の時間(反応時間)に対応するものであり、シリンダ容積を供給量で除算することで得られる。

ストランドを冷却後ペレット化し、ポリアリーレンエーテル(A-1)を得た。

[0106] <評価方法>

¹H-NMR測定

得られたポリアリーレンエーテル(A-1)について、下記の条件で¹H-NMR測定を行い、得られた¹H-NMRスペクトルにおける6.20~6.72ppmのピークの積分値に対する3.80~3.92ppmのピークの積分値の割合(「積分値の割合」、単位:[%])を求めた。結果を表1に示す。¹H-NMRスペクトルを図1に示す。

[¹H-NMR測定条件]

装置: ECA500 (日本電子社製)

観測核: ¹H

観測周波数: 495.13MHz

測定法: Single-Plus

パルス幅: 6.69μsec

待ち時間: 7.36秒

積算回数：256回

溶媒：重水素化クロロホルム (CDCl_3)

資料濃度：5質量%

化学シフト基準：7.26 ppm (CHCl_3)

ここで、6.20~6.72 ppmのピークの積分値は、6.20 ppmにおける強度と、6.72 ppmにおける強度とを直線で結び、該直線とピークとで囲まれた領域の面積として求めた。また、3.80~3.92 ppmのピークの積分値は、3.80 ppmにおける強度と、3.92 ppmにおける強度とを直線で結び、該直線とピークとで囲まれた領域の面積として求めた。

[0107] (実施例2)

加熱処理の時間（反応時間）を6分間に変更したこと以外は実施例1と同様にして、ポリアリーレンエーテル（A-2）を得た。得られたポリアリーレンエーテル（A-2）について実施例1と同様に評価した結果を表1に示す。 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを図2に示す。

[0108] (実施例3)

原料となるポリアリーレンエーテル（ポリフェニレンエーテル）100質量部に、ラジカル発生剤（日油株式会社製「ノフマーBC90」、2,3-ジメチル-2,3-ジフェニルブタン）2質量部をドライブレンドして二軸押出機に供給したこと以外は実施例1と同様にして、ポリアリーレンエーテル（A-3）を得た。得られたポリアリーレンエーテル（A-3）について実施例1と同様に評価した結果を表1に示す。 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを図3に示す。

[0109] (実施例4)

原料となるポリアリーレンエーテル（ポリフェニレンエーテル）100質量部に、ラジカル発生剤（日油株式会社製「ノフマーBC90」、2,3-ジメチル-2,3-ジフェニルブタン）2質量部及び変性剤（フマル酸）2質量部をドライブレンドして二軸押出機に供給したこと以外は実施例1と同

様にして、ポリアリーレンエーテル（A-4）を得た。得られたポリアリーレンエーテル（A-4）について実施例1と同様に評価し、さらに下記フマル酸変性率を測定した結果を表1に示す。¹H-NMRスペクトルを図4に示す。

[0110] <評価方法>

フマル酸変性率の測定

得られたポリアリーレンエーテル（A-4）について、上述した「¹H-NMRの測定」と同様の条件で¹H-NMR測定を行い、得られた¹H-NMRスペクトルにおける6.20～6.72 ppmのピークの積分値をフェニレンエーテル構造に由来するプロトン数2で除した値に対する3.06～3.17 ppmのピークの積分値をフマル酸と結合したメチレン位の構造に由来するプロトン数1で除した値の割合（「フマル酸変性率」ともいう。単位：[%]）を求めた。結果を表1に示す。

ここで、6.20～6.72 ppmのピークの積分値は、6.20 ppmにおける強度と、6.72 ppmにおける強度とを直線で結び、該直線とピークとで囲まれた領域の面積として求めた。また、3.06～3.17 ppmのピークの積分値は、3.06 ppmにおける強度と、3.17 ppmにおける強度とを直線で結び、該直線とピークとで囲まれた領域の面積として求めた。

[0111] （実施例5）

加熱処理の時間（反応時間）を10分間に変更したこと以外は実施例1と同様にして、ポリアリーレンエーテル（A-5）を得た。得られたポリアリーレンエーテル（A-5）について実施例1と同様に評価し、さらにフマル酸変性率を測定した結果を表1に示す。

[0112] （実施例6）

加熱処理の時間（反応時間）を1分間に変更したこと以外は実施例1と同様にして、ポリアリーレンエーテル（A-6）を得た。得られたポリアリーレンエーテル（A-6）について実施例1と同様に評価し、さらにフマル酸

変性率を測定した結果を表 1 に示す。

[0113] (比較例 1)

実施例 1～6 において原料として用いたポリフェニレンエーテル (BLU ESTAR NEW CHEMICAL MATERIALS 社製「LXR 040」、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニルエーテル)) について、実施例 1 と同様に評価した結果を表 1 に示す。¹H-NMR スペクトルを図 5 に示す。

[0114] [表 1]

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	比較例 1
		(A-1)	(A-2)	(A-3)	(A-4)	(A-5)	(A-6)	(B-1)
配合量 [質量部]	ポリフェニレンエーテル	100	100	100	100	100	100	100
	ラジカル発生剤	0	0	2	2	2	2	0
	変性剤	0	0	0	2	2	2	0
MB 転位 反応条件	反応温度[°C]	330	330	330	330	330	330	なし
	反応時間[min]	2	6	2	2	10	1	なし
積分値の割合[%]		0.16	0.44	0.54	0.36	0.67	0.28	0.04
フマル酸変性率[%]		—	—	—	0.68	1.13	0.48	—

[0115] <評価>

表 1 より、ポリアリーレンエーテルを特定の条件で加熱処理することによって、ポリアリーレンエーテル (A) が得られることがわかった。また、ポリアリーレンエーテルを、ラジカル発生剤の存在下で、特定の条件で加熱処理することによって、得られるポリアリーレンエーテル (A) の積分値の割合をさらに向上できることがわかった。

尚、実施例 1 において、加熱処理の時間 (反応時間) を 60 分間に変更した場合は、得られるポリアリーレンエーテル (A) の積分値の割合は 1.21% であったが、副生した異物 (クロロホルムに溶解させた際の不溶分) が混入していた。この異物は、必要に応じて精製 (ポリアリーレンエーテル (A) をクロロホルムに溶解させた状態でのろ過等) により除去可能である。

[0116] (実施例 7)

実施例1で得られたポリアリーレンエーテル(A-1)10質量%と、熱可塑性樹脂(B)(出光興産株式会社製、SPS、MFR:9g/10分)90質量%とからなる樹脂(S)100質量部に対して、無機フィラー(C)(三菱エンジニアリングプラスチック社製「TR03CMA4G」、炭素繊維、フィラメント径7 μ m)30質量部を、シリンダ径が11mmである二軸押出機(Thermo Fisher Scientific社製「Process-11」)を用いて炭素繊維をサイドフィードして混練して、樹脂組成物のペレットを得た。

[0117] <評価方法>

曲げ強度の測定

得られたペレットを、射出成形機(Thermo Fisher Scientific社製「Mini Jet Pro」)を用い、シリンダ温度320 $^{\circ}$ C、金型温度150 $^{\circ}$ Cの条件で射出成形を行い、曲げ試験片(幅5mm、厚み4mm、長さ75mm)を作製した。この曲げ試験片について、支点間距離64mm、温度23 $^{\circ}$ C、曲げ速度2mm/minの条件で曲げ強度[MPa]を測定した。数値が大きいほど、機械強度が良好であることを示す。結果を表2に示す。

[0118] $^1\text{H-NMR}$ 測定

得られたペレットを、超遠心粉砕機ZM200を用いて、1.5mmのスクリーンフィルターにて粉砕した。粉砕物1gを円筒ろ紙(アドバンテック社製、No.86R、ID24mm、OD28mm、L100mm)の中に入れ、ソックスレー抽出装置(日本ビュッヒ社製「B-811」)に装着した。抽出溶媒として、クロロホルム150mLを用いた。抽出モードは熱間抽出モードに設定し、上部ヒーター及び下部ヒーターの加熱レベルをそれぞれ4、10に設定した。また、抽出時間は8時間に設定し、抽出操作を実施した。抽出液を窒素吹付装置にて風乾した後に、真空乾燥機にて60 $^{\circ}$ C、1時間乾燥させることで、抽出物を得た。抽出物に重水素化クロロホルムを加えて再溶解させた後に、重水素化ベンゼンを混合($\text{CDCl}_3/\text{C}_6\text{D}_6=3$

／1 (v/v)) して測定用試料を得た。

得られた測定用試料は、上記の重水素化ベンゼンの添加から1時間以内に下記の条件で¹H-NMR測定を行い、得られた¹H-NMRスペクトルにおける1.96～2.43 ppmのピークの積分値を6で除した値と、3.73～3.82 ppmのピークの積分値を2で除した値との合計に対する、3.73～3.82 ppmのピークの積分値を2で除した値の割合（「積分値の割合」、単位：[%]）を求めた。結果を表2に示す。

[¹H-NMR測定条件]

装置：ECA500（日本電子社製）

観測核：¹H

観測周波数：495.13 MHz

測定法：Single-Plus

パルス幅：6.69 μsec

待ち時間：7.36 秒

測定温度：60℃

積算回数：256回

溶媒：重水素化クロロホルム／重水素化ベンゼン（CDCl₃／C₆D₆=3／1 (v/v)）

資料濃度：5質量%

化学シフト基準：7.26 ppm (CHCl₃)

ここで、1.96～2.43 ppmのピークの積分値は、1.96 ppmにおける強度と、2.43 ppmにおける強度とを直線で結び、該直線とピークとで囲まれた領域の面積として求めた。また、3.73～3.82 ppmのピークの積分値は、3.73 ppmにおける強度と、3.82 ppmにおける強度とを直線で結び、該直線とピークとで囲まれた領域の面積として求めた。

[0119]（実施例8）

ポリアリーレンエーテル（A-1）に代えて、実施例2で得られたポリア

リーレンエーテル（A-2）を用いたこと以外は実施例7と同様にして、樹脂組成物のペレットを得た。得られたペレットについて実施例7と同様に評価した結果を表2に示す。

[0120]（実施例9）

ポリアリーレンエーテル（A-1）に代えて、実施例3で得られたポリアリーレンエーテル（A-3）を用いたこと以外は実施例7と同様にして、樹脂組成物のペレットを得た。得られたペレットについて実施例7と同様に評価した結果を表2に示す。

[0121]（実施例10）

ポリアリーレンエーテル（A-1）に代えて、実施例4で得られたポリアリーレンエーテル（A-4）を用いたこと以外は実施例7と同様にして、樹脂組成物のペレットを得た。得られたペレットについて実施例7と同様に評価した結果を表2に示す。

[0122]（実施例11）

ポリアリーレンエーテル（A-1）に代えて、実施例5で得られたポリアリーレンエーテル（A-5）を用いたこと以外は実施例7と同様にして、樹脂組成物のペレットを得た。得られたペレットについて実施例7と同様に評価した結果を表2に示す。

[0123]（実施例12）

ポリアリーレンエーテル（A-1）に代えて、実施例6で得られたポリアリーレンエーテル（A-6）を用いたこと以外は実施例7と同様にして、樹脂組成物のペレットを得た。得られたペレットについて実施例7と同様に評価した結果を表2に示す。

[0124]（比較例2）

ポリアリーレンエーテル（A-1）に代えて、比較例1のポリフェニレンエーテルを用いたこと以外は実施例7と同様にして、樹脂組成物のペレットを得た。得られたペレットについて実施例7と同様に評価した結果を表2に示す。

[0125] (比較例3)

比較例1のポリフェニレンエーテル10質量部と、熱可塑性樹脂(B)(出光興産株式会社製、SPS、MFR:9g/10分)90質量部とからなる樹脂(S)に、ラジカル発生剤0.2質量部と、変性剤0.2質量部とをドライブレンドしてシリンダ径が11mmである二軸押出機(Thermo Fisher Scientific社製「Process-11」)に供給し、無機フィラー(C)(三菱エンジニアリングプラスチック社製「TR03CMA4G」、炭素繊維、フィラメント径7μm)30質量部をサイドフィードして混練して、樹脂組成物のペレットを得た。得られたペレットについて実施例7と同様に評価した結果を表2に示す。

[0126] [表2]

		実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	比較例2	比較例3
配合量 [質量部]	ポリアリーレンエーテル(A)	(A-1)	10	0	0	0	0	0	0
		(A-2)	0	10	0	0	0	0	0
		(A-3)	0	0	10	0	0	0	0
		(A-4)	0	0	0	10	0	0	0
		(A-5)	0	0	0	0	10	0	0
		(A-6)	0	0	0	0	0	10	0
	ポリフェニレンエーテル	0	0	0	0	0	0	10	10
	熱可塑性樹脂(B)	90	90	90	90	90	90	90	90
	ラジカル発生剤	0	0	0	0	0	0	0	0.2
	変性剤	0	0	0	0	0	0	0	0.2
	無機フィラー(C)	30	30	30	30	30	30	30	30
曲げ強度[MPa]		206	214	216	235	251	223	194	210
積分値の割合[%]		0.12	0.35	0.48	0.31	0.59	0.23	0	0.03

[0127] 尚、比較例1のポリフェニレンエーテルは、溶媒として重水素化クロロホルムを用いた¹H-NMRスペクトル測定により得られる¹H-NMRスペクトルにおける6.20~6.72ppmのピークの積分値に対する3.80~3.92ppmのピークの積分値の割合が0.05~5.0%であるポリアリーレンエーテル(A)に該当せず、熱可塑性樹脂(B)に該当する。従って、比較例2、3の熱可塑性樹脂(B)の配合量の合計は100質量部(90質量部+10質量部)である。

[0128] <評価>

表2より、ポリアリレーンエーテル（A）を含むことによって、樹脂組成物の曲げ強度が向上することがわかった。また、この効果が、ポリアリレーンエーテル（A）が官能基で変性されていることによってさらに向上することがわかった。

[0129] （実施例13）

実施例2で得られたポリアリレーンエーテル（A-2）10質量部と、熱可塑性樹脂（B）（出光興産株式会社製、SPS、MFR：9g/10分）90質量部とからなる樹脂（S）を、シリンダ径が11mmである二軸押出機（Thermo Fisher Scientific社製「Process-11」）を用いて混練して、樹脂（S）のペレットを得た。得られたペレットについて、実施例7と同様にして曲げ強度を測定し、また、以下に説明する測定方法により界面せん断強度を測定した。結果を表3に示す。

[0130] 界面せん断強度の測定（マイクロドロップレット法）

樹脂組成物中の樹脂（S）と、短繊維（炭素繊維）との界面せん断強度を評価するために、以下のマイクロドロップレット法による試験を行った。

「マイクロドロップレット法」は、単繊維に樹脂粒（ドロップレット）を付着させ、ドロップレットを固定した後、ドロップレットからの単繊維の引き抜き試験を行うことにより、単繊維と樹脂との界面接着性を評価する方法である。マイクロドロップレット法においては、下記式から界面せん断強度が算出される。

$$\tau = F / (\pi D L)$$

式中、 τ は界面せん断強度、Fは最大引き抜き荷重、Lはドロップレットに埋め込まれた部分の単繊維の長さ、Dは繊維径である。

本実施例では、東栄産業社製「MODEL HM410」を用いて、窒素雰囲気中、作製温度270℃でドロップレットを作製後、室温まで降温し、引き抜き速度0.12mm/分、ロードセル最大荷重1Nで実施した。炭素繊維としては、三菱ケミカル社製「TR50S15L」（繊維径7 μ m）を

用いた。試験は20回行い、その平均値から界面せん断強度 [MPa] を求めた。

[0131] (実施例14)

ポリアリーレンエーテル (A-2) に代えて、実施例4で得られたポリアリーレンエーテル (A-4) を用いたこと以外は実施例13と同様にして、樹脂 (S) のペレットを得た。得られたペレットについて、実施例13と同様に評価した。結果を表3に示す。

[0132] (実施例15)

ポリアリーレンエーテル (A-2) に代えて、実施例5で得られたポリアリーレンエーテル (A-5) を用いたこと以外は実施例13と同様にして、樹脂 (S) のペレットを得た。得られたペレットについて、実施例13と同様に評価した。結果を表3に示す。

[0133] (実施例16)

ポリアリーレンエーテル (A-2) に代えて、実施例6で得られたポリアリーレンエーテル (A-6) を用いたこと以外は実施例13と同様にして、樹脂 (S) のペレットを得た。得られたペレットについて、実施例13と同様に評価した。結果を表3に示す。

[0134] (比較例4)

ポリアリーレンエーテル (A-2) に代えて、比較例1のポリフェニレンエーテルを用いたこと以外は実施例13と同様にして、樹脂のペレットを得た。得られたペレットについて、実施例13と同様に評価した。結果を表3に示す。

[0135]

[表3]

			実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	比較例4
配合量 [質量部]	ポリアリーレン エーテル(A)	(A-2)	10	0	0	0	0
		(A-4)	0	10	0	0	0
		(A-5)	0	0	10	0	0
		(A-6)	0	0	0	10	0
	ポリフェニレンエーテル		0	0	0	0	10
	熱可塑性樹脂(B)		90	90	90	90	90
曲げ強度[MPa]			102	101	100	100	102
界面せん断強度[MPa]			31	45	55	39	26

[0136] <評価>

表3より、樹脂(S)単独での曲げ強度については、ポリアリーレンエーテル(A)による大きな影響は見られなかった。一方で、ポリアリーレンエーテル(A)を含む樹脂(S)は、ポリアリーレンエーテル(A)を含まない樹脂に比べ、界面せん断強度に優れることがわかる。このことから、ポリアリーレンエーテル(A)は、MB転位により繊維と樹脂(S)との接着性を向上でき、例えば炭素繊維強化樹脂組成物等のような繊維強化樹脂組成物として好適であることがわかる。

[0137] (実施例17)

比較例1のポリフェニレンエーテルを、レオメーター(Anton Paar社製 MCR302)を用い、窒素雰囲気下(流量500NL/h)、設定温度330℃、保持時間10分で熱処理することで、ポリアリーレンエーテルを得た。得られたポリアリーレンエーテルについて、実施例1と同様にして積分値の割合を求めた。また、実施例15と同様にして界面せん断強度を測定した。結果を表4に示す。

[0138] (実施例18)

設定温度を300℃に変更したこと以外は実施例17と同様にして、ポリアリーレンエーテルを得た。得られたポリアリーレンエーテルについて、実

施例 17 と同様に評価した。結果を表 4 に示す。

[0139] (比較例 5)

設定温度を 270℃に変更したこと以外は実施例 17 と同様に、ポリアリーレンエーテルを得た。得られたポリアリーレンエーテルについて、実施例 17 と同様に評価した。結果を表 4 に示す。

[0140] [表4]

		実施例17	実施例18	比較例5
MB転位 反応条件	反応温度[°C]	330	300	270
	反応時間[min]	10	10	10
積分値の割合[%]		0.62	0.21	0.03
界面せん断強度[MPa]		75	84	72

[0141] <評価>

表 4 より、MB 転位反応における反応温度を高く設定することによって、MB 転位が効率的に進行することがわかる。ポリアリーレンエーテルの MB 転位が進行することによって、繊維（ここでは炭素繊維）に対する接着性が向上することがわかる。

[0142] 上記に本発明の実施形態及び／又は実施例を幾つか詳細に説明したが、当業者は、本発明の新規な教示及び効果から実質的に離れることなく、これら例示である実施形態及び／又は実施例に多くの変更を加えることが容易である。従って、これらの多くの変更は本発明の範囲に含まれる。

この明細書に記載の文献、及び本願のパリ条約による優先権の基礎となる出願の内容を全て援用する。

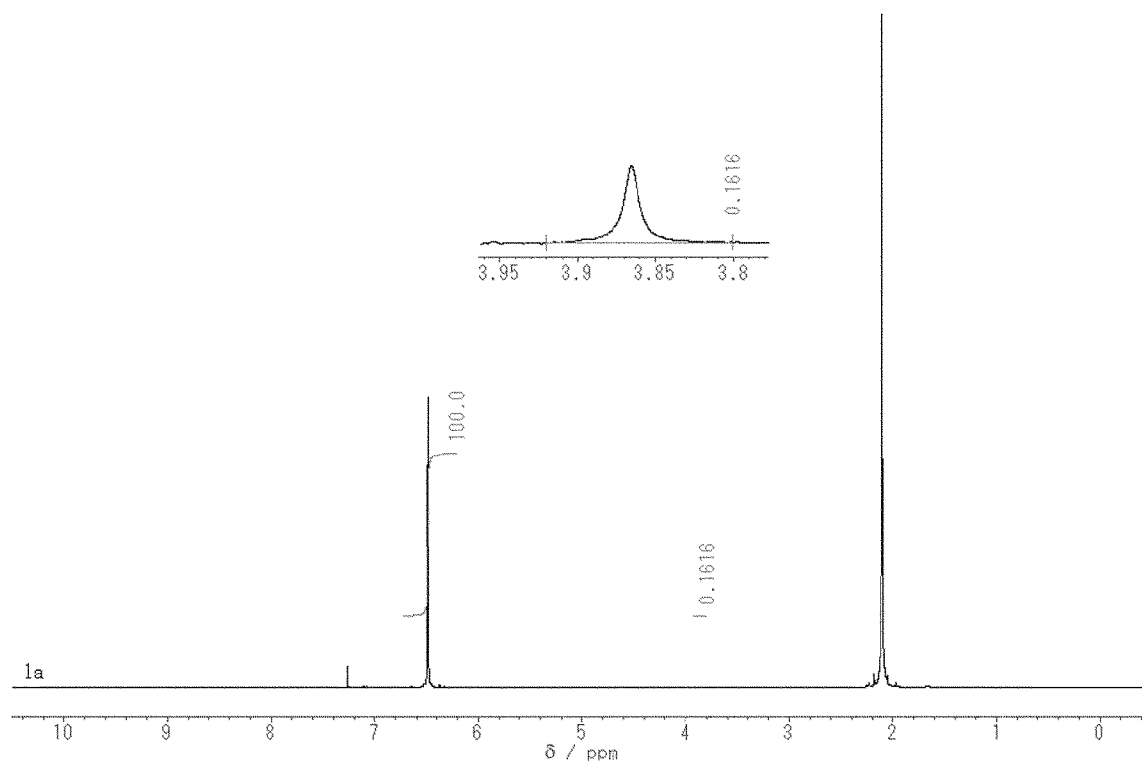
請求の範囲

- [請求項1] 溶媒として重水素化クロロホルムを用いた¹H-NMRスペクトル測定により得られる¹H-NMRスペクトルにおける6.20～6.72 ppmのピークの積分値に対する3.80～3.92 ppmのピークの積分値の割合が0.05～5.0%であるポリアリーレンエーテル(A)及び熱可塑性樹脂(B)を含む樹脂(S)と、無機フィラー(C)と、を含む樹脂組成物。
- [請求項2] ポリアリーレンエーテル(A)及び熱可塑性樹脂(B)を含む樹脂(S)と、無機フィラー(C)と、を含む樹脂組成物であって、溶媒として重水素化クロロホルムを用いた¹H-NMRスペクトル測定により前記樹脂組成物について得られる¹H-NMRスペクトルにおける6.20～6.72 ppmのピークの積分値に対する3.80～3.92 ppmのピークの積分値の割合が0.05～5.0%である、前記樹脂組成物。
- [請求項3] ポリアリーレンエーテル(A)及び熱可塑性樹脂(B)を含む樹脂(S)と、無機フィラー(C)と、を含む樹脂組成物であって、溶媒として重水素化クロロホルムを用いた¹H-NMRスペクトル測定により前記樹脂組成物について得られる¹H-NMRスペクトルにおける1.96～2.43 ppmのピークの積分値を6で除した値と、3.80～3.92 ppmのピークの積分値を2で除した値との合計に対する、3.80～3.92 ppmのピークの積分値を2で除した値の割合が0.05～5.0%である、前記樹脂組成物。
- [請求項4] 前記ポリアリーレンエーテル(A)が、官能基で変性されたポリアリーレンエーテルである、請求項1～3のいずれかに記載の樹脂組成物。
- [請求項5] 前記ポリアリーレンエーテル(A)が、ジカルボン酸変性ポリアリーレンエーテルである、請求項1～4のいずれかに記載の樹脂組成物。

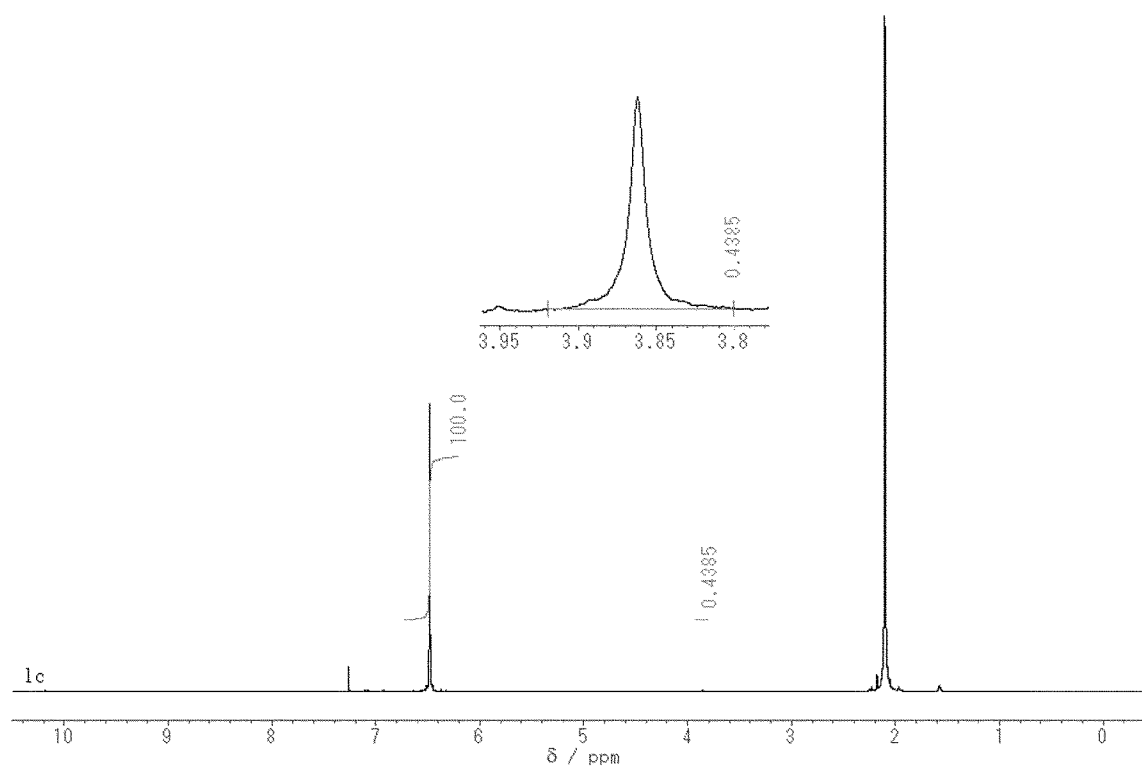
- [請求項6] 前記ポリアリレンエーテル（A）が、フマル酸変性ポリアリレンエーテル又は無水マレイン酸変性ポリアリレンエーテルである、請求項1～4のいずれかに記載の樹脂組成物。
- [請求項7] 前記樹脂（S）100質量%中、前記ポリアリレンエーテル（A）を、0.5～30質量%含む、請求項1～6のいずれかに記載の樹脂組成物。
- [請求項8] 前記樹脂（S）100質量部に対し、前記無機フィラー（C）を1～500質量部含む、請求項1～7のいずれかに記載の樹脂組成物。
- [請求項9] 前記熱可塑性樹脂（B）が、ポリカーボネート系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリアミド及びポリオレフィンからなる群から選択される少なくとも1種である、請求項1～8のいずれかに記載の樹脂組成物。
- [請求項10] 前記熱可塑性樹脂（B）がシンジオタクチック構造を有するスチレン系樹脂である、請求項1～9のいずれかに記載の樹脂組成物。
- [請求項11] 前記無機フィラー（C）が無機繊維である、請求項1～10のいずれかに記載の樹脂組成物。
- [請求項12] 前記無機繊維が炭素繊維である、請求項11に記載の樹脂組成物。
- [請求項13] 前記炭素繊維が、PAN系炭素繊維、ピッチ系炭素繊維、熱硬化系炭素繊維、フェノール系炭素繊維、気相成長炭素繊維、及びリサイクル炭素繊維（RCF）からなる群から選択される少なくとも1種の炭素繊維である、請求項12に記載の樹脂組成物。
- [請求項14] 請求項1～13のいずれかに記載の樹脂組成物を含む、成形体。
- [請求項15] 一方向繊維強化材である、請求項14に記載の成形体。
- [請求項16] 織物状炭素繊維及び不織布状炭素繊維からなる群から選択される少なくとも1種の部材を含む、請求項14に記載の成形体。
- [請求項17] 射出成形体である、請求項14に記載の成形体。
- [請求項18] 請求項14～17のいずれかに記載の成形体を複数積層させてなる、積層体。

- [請求項19] ポリアリーレンエーテルを250～400℃、1分以上の条件で加熱処理することで、溶媒として重水素化クロロホルムを用いた¹H-NMRスペクトル測定により得られる¹H-NMRスペクトルにおける6.20～6.72ppmのピークの積分値に対する3.80～3.92ppmのピークの積分値の割合が0.05～5.0%であるポリアリーレンエーテル（A）を得ることを含む、ポリアリーレンエーテルの製造方法。
- [請求項20] 前記加熱処理において、前記ポリアリーレンエーテルにせん断応力を作用させる、請求項19に記載のポリアリーレンエーテルの製造方法。
- [請求項21] 炭素繊維強化樹脂組成物に用いられるポリアリーレンエーテル（A）を製造する、請求項19又は20に記載のポリアリーレンエーテルの製造方法。
- [請求項22] 溶媒として重水素化クロロホルムを用いた¹H-NMRスペクトル測定により得られる¹H-NMRスペクトルにおける6.20～6.72ppmのピークの積分値に対する3.80～3.92ppmのピークの積分値の割合が0.05～5.0%である、ポリアリーレンエーテル。
- [請求項23] 炭素繊維強化樹脂組成物に用いられる、請求項22に記載のポリアリーレンエーテル。

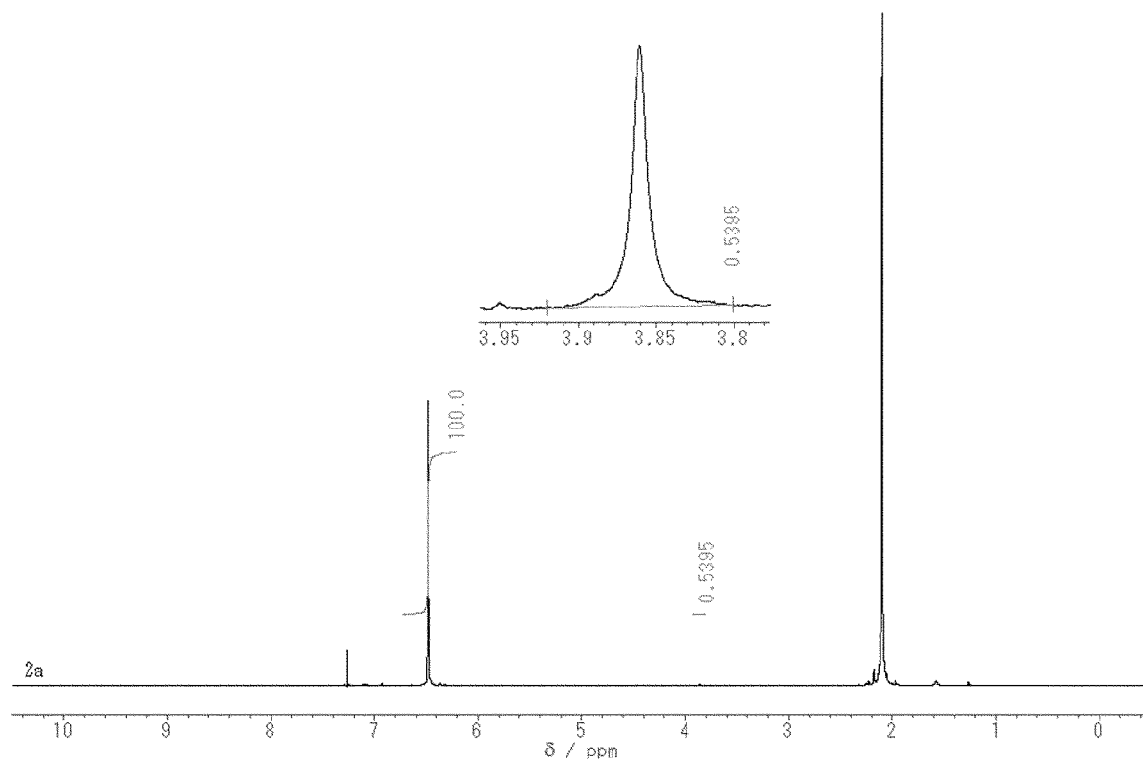
[図1]



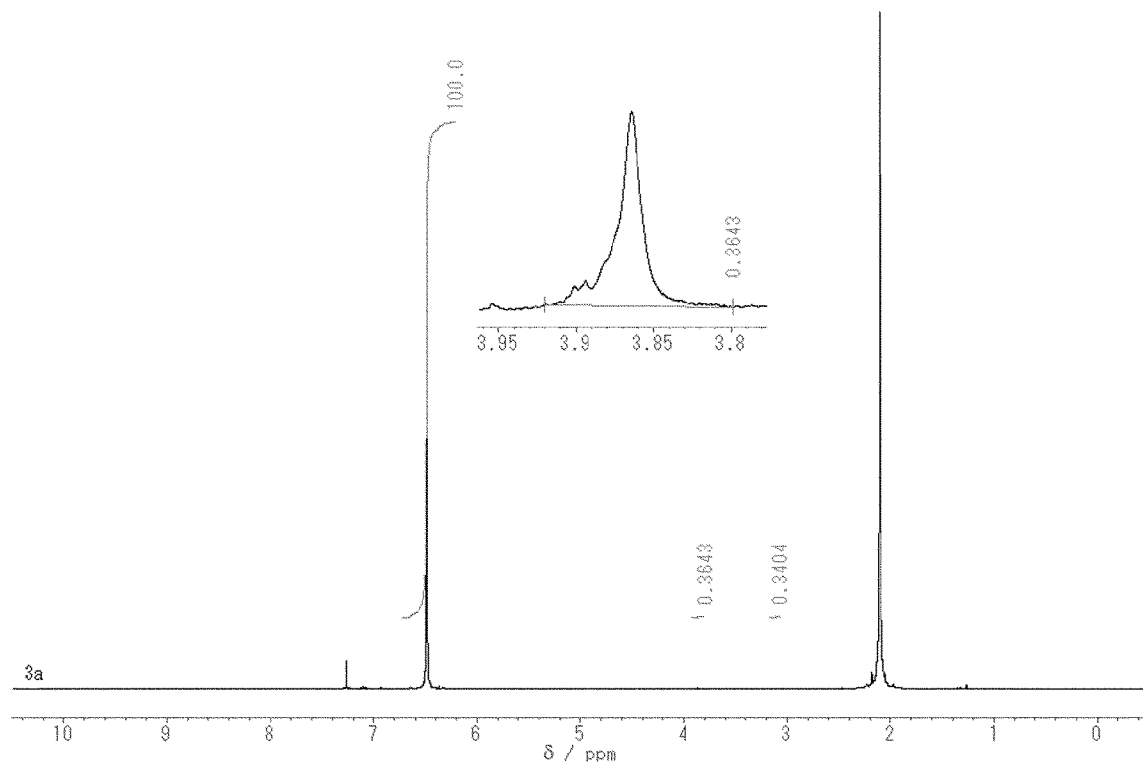
[図2]



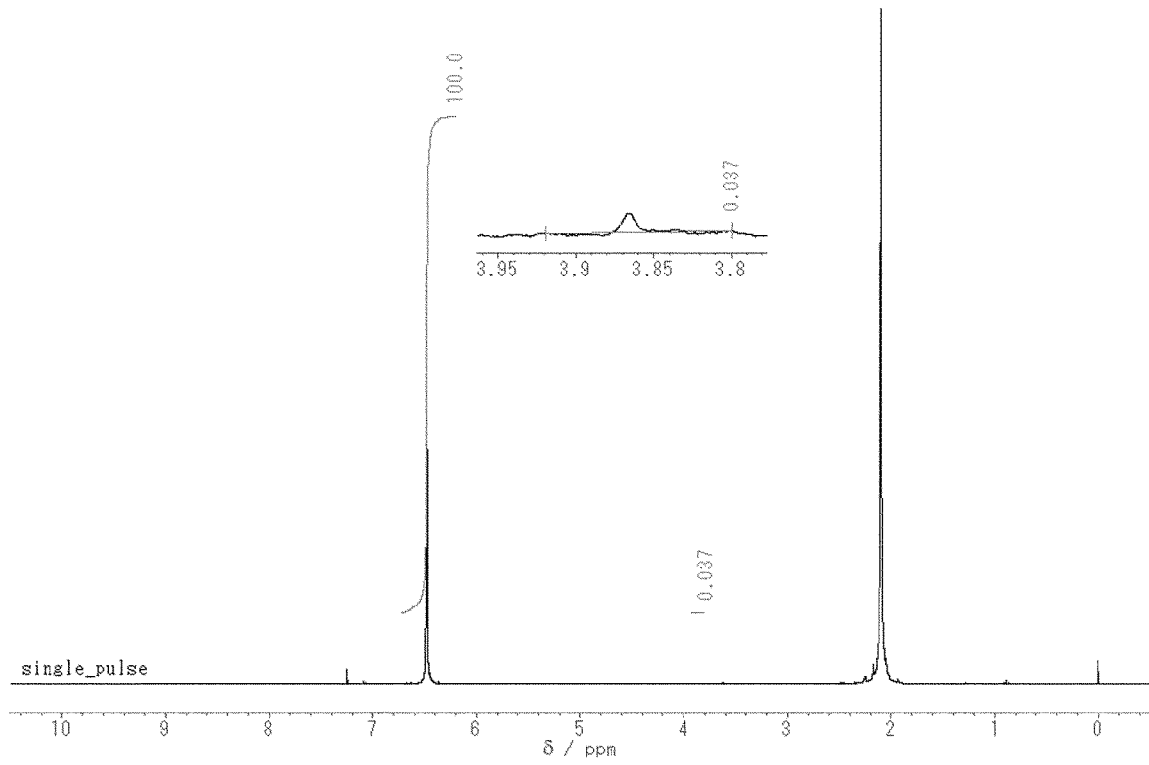
[圖3]



[圖4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/021674

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<p><i>C08L 71/12</i>(2006.01)i; <i>B32B 27/00</i>(2006.01)i; <i>B32B 27/20</i>(2006.01)i; <i>C08K 3/013</i>(2018.01)i; <i>C08K 7/04</i>(2006.01)i; <i>C08K 7/06</i>(2006.01)i; <i>C08L 23/00</i>(2006.01)i; <i>C08L 25/04</i>(2006.01)i; <i>C08L 69/00</i>(2006.01)i; <i>C08L 77/00</i>(2006.01)i; <i>C08L 101/00</i>(2006.01)i</p> <p>FI: C08L71/12; C08L101/00; C08K3/013; C08K7/04; C08L23/00; C08L25/04; C08L69/00; C08L77/00; C08K7/06; B32B27/00 103; B32B27/20 Z</p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
C08L71/12; B32B27/00; B32B27/20; C08K3/013; C08K7/04; C08K7/06; C08L23/00; C08L25/04; C08L69/00; C08L77/00; C08L101/00		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
<p>Published examined utility model applications of Japan 1922-1996</p> <p>Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022</p> <p>Registered utility model specifications of Japan 1996-2022</p> <p>Published registered utility model applications of Japan 1994-2022</p>		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2020/174748 A1 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) 03 September 2020 (2020-09-03) claims, paragraphs [0020], [0021], [0028], [0030], [0031], [0033]-[0042], [0048], [0049], [0080], production examples 1-3, examples	1-23
A	WO 2017/056693 A1 (TELJIN LTD) 06 April 2017 (2017-04-06) claims	1-23
A	JP 2010-222578 A (ASAHI KASEI CHEMICALS CORP) 07 October 2010 (2010-10-07) claims	1-23
A	JP 2009-091400 A (MITSUBISHI ENGINEERING PLASTICS CORP) 30 April 2009 (2009-04-30) claims	1-23
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
19 July 2022		09 August 2022
Name and mailing address of the ISA/JP		Authorized officer
Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/021674

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2009-532574 A (SABIC INNOVATIVE PLASTICS IP B.V) 10 September 2009 (2009-09-10) claims	1-23
.....		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/021674

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2020/174748	A1	03 September 2020	EP 3932994 A1 claims, paragraphs [0023]- [0024], [0032], [0036], [0041]- [0054], [0063], [0064], [0109], [0126]-[0129], examples CN 113474418 A KR 10-2021-0132656 A TW 202102610 A	
WO	2017/056693	A1	06 April 2017	US 2018/0134856 A1 claims EP 3281969 A1 CN 107531914 A	
JP	2010-222578	A	07 October 2010	(Family: none)	
JP	2009-091400	A	30 April 2009	(Family: none)	
JP	2009-532574	A	10 September 2009	US 2007/0235698 A1 claims US 2007/0235697 A1 US 2007/0238832 A1 WO 2008/054850 A2 CN 101437897 A	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>C08L 71/12(2006.01)i; B32B 27/00(2006.01)i; B32B 27/20(2006.01)i; C08K 3/013(2018.01)i; C08K 7/04(2006.01)i; C08K 7/06(2006.01)i; C08L 23/00(2006.01)i; C08L 25/04(2006.01)i; C08L 69/00(2006.01)i; C08L 77/00(2006.01)i; C08L 101/00(2006.01)i FI: C08L71/12; C08L101/00; C08K3/013; C08K7/04; C08L23/00; C08L25/04; C08L69/00; C08L77/00; C08K7/06; B32B27/00 103; B32B27/20 Z</p>																				
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>C08L71/12; B32B27/00; B32B27/20; C08K3/013; C08K7/04; C08K7/06; C08L23/00; C08L25/04; C08L69/00; C08L77/00; C08L101/00</p> <p>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</p> <table style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 60%;">日本国実用新案公報</td> <td style="text-align: right;">1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td style="text-align: right;">1971 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td style="text-align: right;">1996 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td style="text-align: right;">1994 - 2022年</td> </tr> </table> <p>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）</p> <p>JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)</p>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2022年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2022年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2022年										
日本国実用新案公報	1922 - 1996年																			
日本国公開実用新案公報	1971 - 2022年																			
日本国実用新案登録公報	1996 - 2022年																			
日本国登録実用新案公報	1994 - 2022年																			
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1" style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width: 10%;">引用文献の カテゴリー*</th> <th style="width: 70%;">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</th> <th style="width: 20%;">関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align: center;">X</td> <td>WO 2020/174748 A1 (出光興産株式会社) 03.09.2020 (2020 - 09 - 03) 請求の範囲, 0020, 0021,0028, 0030, 0031, 0033-0042, 0048, 0049, 0080, 製 造例1-3, 実施例</td> <td style="text-align: center;">1-23</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">A</td> <td>WO 2017/056693 A1 (帝人株式会社) 06.04.2017 (2017 - 04 - 06) 請求の範囲</td> <td style="text-align: center;">1-23</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">A</td> <td>JP 2010-222578 A (旭化成ケミカルズ株式会社) 07.10.2010 (2010 - 10 - 07) 特許請求の範囲</td> <td style="text-align: center;">1-23</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">A</td> <td>JP 2009-091400 A (三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社) 30.04.2009 (2009 - 04 - 30) 特許請求の範囲</td> <td style="text-align: center;">1-23</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">A</td> <td>JP 2009-532574 A (サビック・イノベティブ・プラスチックス・アイピー・ベス ローテン・フェノートシャップ) 10.09.2009 (2009 - 09 - 10) 特許請求の範囲</td> <td style="text-align: center;">1-23</td> </tr> </tbody> </table> <p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p> <p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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）</p> <p>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>“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</p> <p>“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抵 触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引 用するもの</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” 同一パテントファミリー文献</p>			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	WO 2020/174748 A1 (出光興産株式会社) 03.09.2020 (2020 - 09 - 03) 請求の範囲, 0020, 0021,0028, 0030, 0031, 0033-0042, 0048, 0049, 0080, 製 造例1-3, 実施例	1-23	A	WO 2017/056693 A1 (帝人株式会社) 06.04.2017 (2017 - 04 - 06) 請求の範囲	1-23	A	JP 2010-222578 A (旭化成ケミカルズ株式会社) 07.10.2010 (2010 - 10 - 07) 特許請求の範囲	1-23	A	JP 2009-091400 A (三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社) 30.04.2009 (2009 - 04 - 30) 特許請求の範囲	1-23	A	JP 2009-532574 A (サビック・イノベティブ・プラスチックス・アイピー・ベス ローテン・フェノートシャップ) 10.09.2009 (2009 - 09 - 10) 特許請求の範囲	1-23
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	WO 2020/174748 A1 (出光興産株式会社) 03.09.2020 (2020 - 09 - 03) 請求の範囲, 0020, 0021,0028, 0030, 0031, 0033-0042, 0048, 0049, 0080, 製 造例1-3, 実施例	1-23																		
A	WO 2017/056693 A1 (帝人株式会社) 06.04.2017 (2017 - 04 - 06) 請求の範囲	1-23																		
A	JP 2010-222578 A (旭化成ケミカルズ株式会社) 07.10.2010 (2010 - 10 - 07) 特許請求の範囲	1-23																		
A	JP 2009-091400 A (三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社) 30.04.2009 (2009 - 04 - 30) 特許請求の範囲	1-23																		
A	JP 2009-532574 A (サビック・イノベティブ・プラスチックス・アイピー・ベス ローテン・フェノートシャップ) 10.09.2009 (2009 - 09 - 10) 特許請求の範囲	1-23																		
<p>国際調査を完了した日</p> <p style="text-align: center;">19.07.2022</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p style="text-align: center;">09.08.2022</p>																			
<p>名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p style="text-align: center;">常見 優 4J 3340</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3457</p>																			

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/021674

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO	2020/174748	A1	03.09.2020	EP 3932994 A1 Claims, 0023-0024, 0032, 0036, 0041-0054, 0063, 0064, 0109, 0126-0129, Examples CN 113474418 A KR 10-2021-0132656 A TW 202102610 A	
WO	2017/056693	A1	06.04.2017	US 2018/0134856 A1 Claims EP 3281969 A1 CN 107531914 A	
JP	2010-222578	A	07.10.2010	(ファミリーなし)	
JP	2009-091400	A	30.04.2009	(ファミリーなし)	
JP	2009-532574	A	10.09.2009	US 2007/0235698 A1 Claims US 2007/0235697 A1 US 2007/0238832 A1 WO 2008/054850 A2 CN 101437897 A	