

(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
2020年1月30日(30.01.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/022023 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 81/02 (2006.01) C08L 23/02 (2006.01)
C08K 5/20 (2006.01) C08L 23/08 (2006.01)
C08K 5/54 (2006.01) C08L 63/00 (2006.01)
C08K 7/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2019/026677
- (22) 国際出願日: 2019年7月4日(04.07.2019)
- (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 2018-139331 2018年7月25日(25.07.2018) JP
特願 2018-155235 2018年8月22日(22.08.2018) JP
特願 2019-019461 2019年2月6日(06.02.2019) JP
- (71) 出願人: 東ソー株式会社 (TOSOH CORPORATION) [JP/JP]; 〒7468501 山口県周南市開成町4 5 6 0番地 Yamaguchi (JP).
- (72) 発明者: 尾崎想(OZAKI Soh); 〒5108540 三重県四日市市霞1丁目8番地 東ソー株式会社四日市事業所内 Mie (JP). 後藤博之(GOTOH Hiroyuki); 〒5108540 三重県四日市市霞1丁目8番地 東ソー株式会社四日市事業所内 Mie (JP). 山野直樹(YAMANO Naoki); 〒5108540 三重県四日市市霞1丁目8番地 東ソー株式会社四日市事業所内 Mie (JP). 春成武(HARUNARI Takeshi); 〒5108540 三重県四日市市霞1丁目8番地 東ソー株式会社四日市事業所内 Mie (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,

(54) Title: POLYARYLENE SULFIDE COMPOSITION

(54) 発明の名称: ポリアリーレンスルフィド組成物

(57) Abstract: Provided is a polyarylene sulfide composition that is excellent in weld strength, heat cycle resistance, mold flowability and thin-wall flowability without deterioration in heat resistance, chemical resistance, dimensional stability, etc. The polyarylene sulfide composition comprises, per 100 parts by weight of a polyarylene sulfide (A) having a melt viscosity of 100-2000 poises when measured by a Koka flow tester provided with a die (diameter: 1 mm, length: 2 mm) at a measurement temperature of 315°C under a load of 10 kg, a modified ethylene copolymer resin (B) comprising (B1) or (B2) as follows and 15-100 parts by weight of a fibrous filler (C). (B1) 1-12 parts by weight of an ethylene- α,β -unsaturated carboxylic acid glycidyl ester- α,β -unsaturated carboxylic acid butyl ester copolymer. (B2) 1-30 parts by weight of at least one modified ethylene-based copolymer selected from an ethylene- α,β -unsaturated carboxylic acid alkyl ester-maleic anhydride copolymer and a maleic anhydride graft modified ethylene- α -olefin copolymer and 0.1-3 parts by weight of isocyanurate, wherein the ratio of the isocyanurate/the modified ethylene-based copolymer(s) (parts by weight/parts by weight) falls within the range of 0.05-0.3.

(57) 要約: 耐熱性、耐薬品性、寸法安定性などを損なうこともなく、ウエルド強度、耐ヒートサイクル性、成型流動性、薄肉流動性に優れるポリアリーレンスルフィド組成物を提供する。径1mm、長さ2mmのダイスを装着した高化式フローテスターにて、測定温度315°C、荷重10kgの条件下で測定した熔融粘度が100~2000ポイズであるポリアリーレンスルフィド(A)100重量部に対し、変性エチレン共重合樹脂(B)として下記(B1)又は(B2)、及び、繊維状充填材(C)15~100重量部を含んでなるポリアリーレンスルフィド組成物。(B1)エチレン- α,β -不飽和カルボン酸グリシジルエステル- α,β -不飽和カルボン酸ブチルエステル共重合体1~12重量部。(B2)エチレン- α,β -不飽和カルボン酸アルキルエステル-無水マレイン酸共重合体及び無水マレイン酸グラフト変性エチレン- α -オレフィン共重合体から選択される少なくとも1種以上の変性エチレン系共重合体1~30重量部とイソシアヌレート0.1~3重量部であって、その割合が該イソシアヌレート/該変性エチレン系共重合体(重量部/重量部)=0.05~0.3の範囲内。

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, IR, IS, JO, 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,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称： ポリアリーレンスルフィド組成物

技術分野

[0001] 本発明は、ポリアリーレンスルフィドの本来有する耐熱性、耐薬品性、寸法安定性などを損なうこともなく、ウエルド強度、耐ヒートサイクル性、成型流動性、薄肉流動性に優れるポリアリーレンスルフィド組成物に関するものであり、電気・電子部品、自動車電装部品などの電気部品用途又は給湯器部品用途に特に有用なポリアリーレンスルフィド組成物に関するものである。

背景技術

[0002] ポリアリーレンスルフィドは、耐熱性、耐薬品性、機械的特性、寸法安定性などに優れた特性を示す樹脂であり、その優れた特性を生かし、電気・電子機器部材、自動車機器部材およびOA機器部材等に幅広く使用されている。しかしながらポリアリーレンスルフィドは、靱性（低温耐衝撃特性や耐ヒートサイクル性）に劣るという欠点を有しているため、一部の用途で使用が制限されていた。

[0003] ポリアリーレンスルフィドの靱性を改良する試みについては、例えば（a）ポリアリーレンスルフィド、（b）エチレン- α 、 β -不飽和カルボン酸アルキルエステル系共重合体からなる樹脂組成物（例えば特許文献1参照。）、（a）ポリフェニレンスルフィドと非ブロック型多官能イソシアネート化合物とを溶融混練してなる組成物と、（b）エチレン- α 、 β -不飽和カルボン酸アルキルエステル系共重合体とを配合する樹脂組成物（例えば特許文献2参照。）、さらに、（a）ポリアリーレンスルフィド、（b）エチレン- α 、 β -不飽和カルボン酸アルキルエステル系共重合体、及び（c）特定の種類のアルコキシシラン化合物からなる樹脂組成物（例えば特許文献3参照。）、（a）ポリアリーレンスルフィド、（b）ポリオレフィン系樹脂、（c）アルコキシシラン基を含有する高分子からなる樹脂組成物（例えば

特許文献4 参照。) 等が提案されている。

[0004] また、ポリアリーレンスルフィドとして、ポリアリーレンスルフィドを製造する際に、活性水素基あるいは官能基含有のジハロゲン芳香族化合物を添加する方法が提案されている（例えば特許文献5、6 参照。）。

[0005] さらに、ポリアリーレンスルフィドの耐冷熱性を改良するための技術として、ポリアリーレンスルフィドに変性エチレン系共重合体をブレンドすることが提案されている。例えば、ポリアリーレンスルフィドおよびエチレン系共重合体、特定のシランカップリング剤からなる樹脂組成物（例えば特許文献7 参照。）、特定のポリアリーレンスルフィドおよび特定の変性ポリオレフィンからなる樹脂組成物（例えば特許文献8 参照。）、等が報告されている。また、例えば、ポリフェニレンスルフィド、ガラス繊維、エポキシ基、酸無水物基を含有するオレフィン系共重合体、特定の充填材からなる樹脂組成物（例えば特許文献9 参照。）が報告されている。

[0006] また、目的は異なるものの、PPSに非ブロック型多官能性イソシアネートとを溶融混練した変性ポリフェニレンスルフィドにポリアミド樹脂と特定のエチレン系共重合体とを配合したポリフェニレンスルフィド樹脂組成物（例えば特許文献10 参照。）、ポリフェニレンスルフィドに非ブロック型多官能性イソシアネートとを溶融混練した変性ポリフェニレンスルフィドに、無水マレイン酸を含むエチレン系共重合体とを配合したポリフェニレンスルフィド樹脂組成物（例えば特許文献11 参照。）、特定のポリフェニレンスルフィドにブロック型多官能性イソシアネート、特定の無水マレイン酸変性エチレン系共重合体とを配合したポリフェニレンスルフィド樹脂組成物（例えば特許文献12、13 参照。）が報告されている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：日本国特開昭62-151460号公報

特許文献2：日本国特開平02-255862号公報

特許文献3：日本国特開平05-202245号公報

特許文献4：日本国特開平04－164962号公報

特許文献5：日本国特公平05－052849号公報

特許文献6：日本国特許3582610号公報

特許文献7：日本国特開2008－144003号公報

特許文献8：日本国特開2007－106834号公報

特許文献9：日本国特開2005－306926号公報

特許文献10：日本国特許2704763号公報

特許文献11：日本国特許2789240号公報

特許文献12：日本国特許3968839号公報

特許文献13：日本国特許3968840号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] しかしながら、特許文献1～4に提案された樹脂組成物においては、靱性が十分に満足できないという課題があった。

[0009] また特許文献5～6ではポリアリーレンスルフィドを製造する方法においてジクロロアニリンを添加する方法が提案されているが、エポキシ樹脂との接着性の改良について提案されているものであり、ポリアリーレンスルフィドの靱性改良に関してはなんら言及されていない。

[0010] さらに、特許文献7～9に提案された樹脂組成物においては、耐冷熱性が充分とは言えず、用途に制限を来していた。また、特許文献10、11に提案された樹脂組成物においては、ポリフェニレンスルフィドと多官能性イソシアネートを予め溶融混練する必要があり生産性に劣り、かつ、耐冷熱性については何ら言及のされていないものである。また、特許文献12、13に提案された樹脂組成物においても、金型汚染性に劣り、かつ、耐冷熱性については何ら言及のなされていないものであった。即ちこれらの提案樹脂組成物はおしなべて、耐冷熱性、金型汚染性、成形流動性を同時に満足することは難しいものであった。

[0011] そこで、本発明は、ポリアリーレンスルフィドが本来有する耐熱性、耐薬

品性、寸法安定性などを損なうことなく、ウエルド強度、耐ヒートサイクル性、流動性、薄肉流動性に優れるポリアリーレンスルフィド組成物を提供することを目的とし、さらに詳しくは、電気・電子部品、自動車電装部品などの電気部品用途又は給湯器部品用途に特に有用なポリアリーレンスルフィド組成物を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意検討した結果、少なくとも特定のポリアリーレンスルフィド、特定の変性エチレン共重合樹脂、繊維状充填剤を含むポリアリーレンスルフィド組成物とすることで、ウエルド強度、耐ヒートサイクル性、流動性、薄肉流動性に優れる組成物となりうることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0013] 即ち、本発明は、以下の〔1〕乃至〔7〕に存する。

〔1〕 径1 mm、長さ2 mmのダイスを装着した高化式フローテスターにて、測定温度315℃、荷重10 kgの条件下で測定した熔融粘度が100～2000ポイズであるポリアリーレンスルフィド（A）100重量部に対し、変性エチレン共重合樹脂（B）として下記（B1）又は（B2）、及び、繊維状充填材（C）15～100重量部を含んでなることを特徴とするポリアリーレンスルフィド組成物。

[0014] （B1）エチレン- α 、 β -不飽和カルボン酸グリシジルエステル- α 、 β -不飽和カルボン酸ブチルエステル共重合体1～12重量部。

[0015] （B2）エチレン- α 、 β -不飽和カルボン酸アルキルエステル-無水マレイン酸共重合体及び無水マレイン酸グラフト変性エチレン- α -オレフィン共重合体から選択される少なくとも1種以上の変性エチレン系共重合体1～30重量部とイソシアヌレート0.1～3重量部であって、その割合が該イソシアヌレート／該変性エチレン系共重合体（重量部／重量部）＝0.05～0.3の範囲内。

〔2〕 ポリアリーレンスルフィド（A）が、熔融粘度が200～1000ポイズであるアミノ基変性ポリアリーレンスルフィドであることを特徴とす

る上記〔１〕に記載のポリアリーレンスルフィド組成物。

〔３〕 ポリアリーレンスルフィド（Ａ）が、高圧熱水洗浄アミノ基変性ポリアリーレンスルフィドであることを特徴とする上記〔１〕又は〔２〕に記載のポリアリーレンスルフィド組成物。

〔４〕 ポリアリーレンスルフィド（Ａ）が、アミノ基０．０５～５モル％を含有するアミノ基変性ポリアリーレンスルフィドであることを特徴とする上記〔１〕～〔３〕のいずれかに記載のポリアリーレンスルフィド組成物。

〔５〕 イソシアヌレートが、脂肪族イソシアヌレートであることを特徴とする上記〔１〕～〔４〕の何れかに記載のポリアリーレンスルフィド組成物。

〔６〕 さらに、グリシドキシ基を有するトリアルコキシシランカップリング剤及び／又はアミノ基を有するトリアルコキシシランカップリング剤からなるシランカップリング剤を含んでなることを特徴とする上記〔１〕～〔５〕のいずれかに記載のポリアリーレンスルフィド組成物。

〔７〕 さらに、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス、脂肪酸アמיד系ワックスからなる群より選択される少なくとも１種以上の離型剤を含んでなることを特徴とする上記〔１〕～〔６〕のいずれかに記載のポリアリーレンスルフィド組成物。

[0016] 以下、本発明に関し詳細に説明する。

[0017] 本発明のポリアリーレンスルフィド組成物を構成するポリアリーレンスルフィド（Ａ）としては、一般にポリアリーレンスルフィドと称される範疇に属するものであればよく、該ポリアリーレンスルフィドとしては、例えばｐ－フェニレンスルフィド単位、ｍ－フェニレンスルフィド単位、ｏ－フェニレンスルフィド単位、フェニレンスルフィドスルホン単位、フェニレンスルフィドケトン単位、フェニレンスルフィドエーテル単位、ビフェニレンスルフィド単位からなる単独重合体又は共重合体を挙げることができ、該ポリアリーレンスルフィドの具体的例示としては、ポリ（ｐ－フェニレンスルフィド）、ポリフェニレンスルフィドスルホン、ポリフェニレンスルフィド

ケトン、ポリフェニレンスルフィドエーテル等が挙げられ、その中でも、特に耐熱性、強度特性に優れるポリアリーレンスルフィド組成物となることから、ポリフェニレンスルフィドであることが好ましい。

[0018] そして、該ポリアリーレンスルフィド（A）は、直径1 mm、長さ2 mmのダイスを装着した高化式フローテスターにて、測定温度315℃、荷重10 kgの条件下で測定した熔融粘度において、100～2000ポイズのものである。ここで、100ポイズ未満である場合、得られる組成物は機械的強度に劣るものとなる。一方、2000ポイズを越える場合、薄肉流動性に劣るものとなる。

[0019] 該ポリアリーレンスルフィド（A）の製造方法としては、ポリアリーレンスルフィドの製造方法として知られている方法により製造することが可能であり、例えば極性溶媒中で硫化アルカリ金属塩、ポリハロゲン芳香族化合物を重合することにより得る事が可能である。その際の極性有機溶媒としては、例えばN-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-2-ピロリドン、シクロヘキシルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等を挙げる事ができ、硫化アルカリ金属塩としては、例えば硫化ナトリウム、硫化ルビジウム、硫化リチウムの無水物又は水和物を挙げる事ができる。また、硫化アルカリ金属塩としては、水硫化アルカリ金属塩とアルカリ金属水酸化物を反応させたものであってもよい。ポリハロゲン芳香族化合物としては、例えばp-ジクロロベンゼン、p-ジブロモベンゼン、p-ジヨードベンゼン、m-ジクロロベンゼン、m-ジブロモベンゼン、m-ジヨードベンゼン、4,4'-ジクロロジフェニルスルホン、4,4'-ジクロロベンゾフェノン、4,4'-ジクロロジフェニルエーテル、4,4'-ジクロロジビフェニル等を挙げる事ができる。

[0020] また、ポリアリーレンスルフィド（A）としては、直鎖状のものであっても、重合時にトリハロゲン以上のポリハロゲン化合物を少量添加して若干の架橋又は分岐構造を導入したものであっても、ポリアリーレンスルフィドの分子鎖の一部及び／又は末端を例えばカルボキシル基、カルボキシ金属塩、

アルキル基、アルコキシ基、ニトロ基等の官能基により変性されたものであっても、窒素などの非酸化性の不活性ガス中で加熱処理を施したものであってもかまわないし、さらにこれらの構造の混合物であってもかまわない。また、該ポリアリーレンスルフィド（A）は、加熱硬化前又は後に脱イオン処理（酸洗浄や熱水洗浄など）、あるいはアセトン、メチルアルコールなどの有機溶媒による洗浄処理を行うことによってイオン、オリゴマーなどの不純物を低減させたものであってもよい。さらに、重合反応終了後に不活性ガス又は酸化性ガス中で加熱処理を行い、硬化を行ったものであってもよい。

[0021] 更に、該ポリアリーレンスルフィド（A）としては、特に耐冷熱性、金型汚染性、成形流動性、ウエルド強度に優れるポリアリーレンスルフィド組成物を提供することが可能となることからアミノ基変性ポリアリーレンスルフィドであることが好ましく、更にアミノ基0.05～5モル%を含有するアミノ基変性ポリアリーレンスルフィドが好ましく、特にアミノ基0.1～3モル%を含有するアミノ基変性ポリアリーレンスルフィドであることが好ましい。該アミノ基変性ポリアリーレンスルフィドとしては、上記したポリアリーレンスルフィドのアミノ基変性樹脂を挙げることが出来る。ここで、アミノ基含有量は、例えばアミノ基変性ポリアリーレンスルフィドを赤外線吸収スペクトルによりベンゼン環のC—H面外変角振動である 1900 cm^{-1} の吸収とアミノ基のN—H伸縮振動である 3387 cm^{-1} の吸収を測定し、フェニル基に対するアミノ基含有量として求めることが出来る。

[0022] 該アミノ基変性ポリアリーレンスルフィドの製造方法としては、上記したポリアリーレンスルフィドの製造方法にさらにアミノ基含有ハロゲン芳香族化合物を共重合する方法を挙げることができ、該アミノ基含有ハロゲン芳香族化合物としては、例えば2,5-ジクロロアニリン、2,6-ジクロロアニリン、3,5-ジクロロアニリン、3,5-ジアミノクロロベンゼン、2-アミノ-4-クロロトルエン、2-アミノ-6-クロロトルエン、4-アミノ-2-クロロトルエン、3-クロロ-m-フェニレンジアミン、2,5-ジブロモアニリン、2,6-ジブロモアニリン、3,5-ジブロモアニリ

ン、及びそれらの混合物等が挙げられ、特に3, 5-ジクロロアニリン、3, 5-ジアミノクロロベンゼンが好ましい。

[0023] そして、該アミノ基含有ポリアリーレンスルフィドの具体的例示としては、例えばアミノ基変性ポリフェニレンスルフィド、アミノ基変性ポリフェニレンスルフィドスルホン、アミノ基変性ポリフェニレンスルフィドケトン、アミノ基変性ポリフェニレンスルフィドエーテル等が挙げられ、その中でも、特に耐熱性、強度特性に優れることから、アミノ基変性ポリ（p-フェニレンスルフィド）であることが好ましい。

[0024] また、該アミノ基変性ポリアリーレンスルフィドとしては、ウエルド強度、耐ヒートサイクル性、溶融流動性、薄肉成形性に優れるポリアリーレンスルフィド組成物となることから、直径1 mm、長さ2 mmのダイスを装着した高化式フローテスターにて、測定温度315℃、荷重10 kgの条件下で測定した溶融粘度が200～1000ポイズのものであることが好ましく、特に300～800ポイズのものであることが好ましい。

[0025] 本発明を構成するポリアリーレンスルフィド（A）、特にアミノ基変性ポリアリーレンスルフィドは、不純物等の除去を効率的に行い品質に優れるものとなることから、ポリアリーレンスルフィドを製造する際に、重合後のポリアリーレンスルフィドの高圧熱水処理を行い洗浄を行ったものであることが好ましい。その際の高圧熱水処理条件としては、温度150℃以上240℃以下の水にて洗浄を行う方法を挙げることができる。

[0026] 本発明のポリアリーレンスルフィド組成物を構成する変性エチレン共重合樹脂（B）としては、（B1）エチレン- α 、 β -不飽和カルボン酸グリシジルエステル- α 、 β -不飽和カルボン酸ブチルエステル共重合体又は（B2）エチレン- α 、 β -不飽和カルボン酸アルキルエステル-無水マレイン酸共重合体及び無水マレイン酸グラフト変性エチレン- α -オレフィン共重合体から選択される少なくとも1種以上の変性エチレン系共重合体とイソシアヌレートからなるものである。

[0027] ここで、該（B1）としてのエチレン- α 、 β -不飽和カルボン酸グリシ

ジルエステル- α 、 β -不飽和カルボン酸ブチルエステル共重合体としては、この範疇に属するものであれば如何なるものを用いても良く、中でも得られるポリアリーレンスルフィド組成物が、靱性に優れることから、エチレン残基単位： α 、 β -不飽和カルボン酸グリシジルエステル残基単位： α 、 β -不飽和カルボン酸ブチルエステル残基単位（重量比）＝60～93：2～10：5～30の範囲からなるものであることが好ましい。該エチレン- α 、 β -不飽和カルボン酸グリシジルエステル- α 、 β -不飽和カルボン酸ブチルエステル共重合体の具体的例示としては、例えば（商品名）LOTADER AX8700（アルケマ（株）製）、（商品名）LOTADER AX8750（アルケマ（株）製）、等を挙げることができる。そして、本発明のポリアリーレンスルフィド組成物としては、特にアミノ基変性ポリアリーレンスルフィドと該エチレン- α 、 β -不飽和カルボン酸グリシジル- α 、 β -不飽和カルボン酸ブチルエステル共重合体とを組み合わせることにより、従来より提案されているポリアリーレンスルフィド組成物より卓越したウエルド強度、耐ヒートサイクル性を示す組成物となるものである。

[0028] その際のポリアリーレンスルフィド組成物は、ポリアリーレンスルフィド（A）100重量部に対して、エチレン- α 、 β -不飽和カルボン酸グリシジルエステル- α 、 β -不飽和カルボン酸ブチルエステル共重合体1～12重量部を含むものであることが好ましい。

[0029] また、該（B2）を構成する変性エチレン系共重合体は、エチレン- α 、 β -不飽和カルボン酸アルキルエステル-無水マレイン酸共重合体及び無水マレイン酸グラフト変性エチレン- α -オレフィン共重合体からなる群より選択される少なくとも1種以上の変性エチレン系共重合体である。

[0030] 該エチレン- α 、 β -不飽和カルボン酸アルキルエステル-無水マレイン酸共重合体としては、この範疇に属するものであれば如何なるものを用いても良く、中でも得られるポリアリーレンスルフィド組成物が耐冷熱性等に優れることから、エチレン残基単位： α 、 β -不飽和カルボン酸アルキルエステル残基単位：無水マレイン酸残基単位（重量比）＝50～98：40～1

: 10~1 の範囲であることが好ましい。該エチレン- α 、 β -不飽和カルボン酸アルキルエステル-無水マレイン酸共重合体の具体的例示としては、(商品名) ボンダイン5500 (アルケマ (株) 製)、(商品名) ボンダインTX8030 (アルケマ (株) 製)、(商品名) ボンダインAX8390 (アルケマ (株) 製) 等が挙げられる。

[0031] 該無水マレイン酸グラフト変性エチレン- α -オレフィン共重合体としては、この範疇に属するものであれば如何なるものを用いても良く、中でも得られるポリアリーレンスルフィド組成物が耐冷熱性等に優れることから、エチレン残基単位: α -オレフィン残基単位:無水マレイン酸残基単位(重量比)=50~98:45~1:5~1の範囲からなるものであることが好ましく、具体的には無水マレイン酸グラフト変性直鎖状低密度ポリエチレン、無水マレイン酸グラフト変性エチレン-プロピレンゴム等が挙げられる。該無水マレイン酸グラフト変性エチレン- α -オレフィン共重合体は、例えばエチレン- α -オレフィン共重合体、過酸化物、無水マレイン酸を共存し、グラフト化反応を進行することにより入手することが可能である。

[0032] 該変性エチレン系共重合体の配合量は、得られる組成物が耐冷熱性、金型汚染性に優れるものとなることから、ポリアリーレンスルフィド(A)100重量部に対して、1~30重量部であることが好ましい。

[0033] また、該(B2)を構成するイソシアヌレートとしては、イソシアヌレートと称されるものであればよく、その中でもとりわけ、耐冷熱性に優れたポリアリーレンスルフィド組成物となることから脂肪族イソシアヌレートであることが好ましい。該脂肪族イソシアヌレートとしては、1,3,5-トリリス(6-イソシアナトヘキサ-1-イル)-1,3,5-トリアジン-2,4,6(1H,3H,5H)-トリオン、1,3,5-トリリス(6-イソシアナトテトラ-1-イル)-1,3,5-トリアジン-2,4,6(1H,3H,5H)-トリオン、1,3,5-トリリス(6-イソシアナトドデカ-1-イル)-1,3,5-トリアジン-2,4,6(1H,3H,5H)-トリオンなどが挙げられ、特に耐冷熱性に優れ金型汚染性の低いバランスに

優れるポリアリーレンスルフィド組成物となる事から分子量500以上の脂肪族イソシアヌレートが好ましい。該脂肪族イソシアヌレートは2量体や3量体などの多量体、ないしは脂肪族イソシアヌレート単量体に2量体や3量体などの多量体を含むイソシアヌレートであってもよく、ポリアリーレンスルフィドや(B2)を構成する変性エチレン系共重合体との反応性に優れ、耐冷熱性に優れたポリアリーレンスルフィド組成物となることから、イソシアネート基20%以上含む脂肪族系イソシアヌレートである事が好ましい。

[0034] また、該脂肪族イソシアヌレートは、脂肪族イソシアネートの一部を1, 3-ブタンジオール、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタジオールなどのアルコールで変性したものであっても構わない。該脂肪族イソシアヌレートの中でもとりわけ、耐冷熱性に優れその入手が容易であることから1, 3, 5-トリリス(6-イソシアナトヘキサ-1-イル)-1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6(1H, 3H, 5H)-トリオンである事が好ましい。1, 3, 5-トリリス(6-イソシアナトヘキサ-1-イル)-1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6(1H, 3H, 5H)-トリオンの具体的例示としては(商品名)コロネートHXR(東ソー(株)製)、(商品名)デュラネートTPA-100(旭化成(株)製)等が挙げられる。

[0035] 該イソシアヌレートの配合量としては、とりわけ耐冷熱性に優れ、金型汚染性に優れたポリアリーレンスルフィド組成物となることから、ポリアリーレンスルフィド(A)100重量部に対して、0.1~3重量部であり、更に、該イソシアヌレートと該変性エチレン系重合体との配合割合が、該イソシアヌレート/変性エチレン系重合体(重量部/重量部)=0.05~0.3の範囲内であることが好ましい。

[0036] そして、変性エチレン共重合樹脂(B)を構成する α -オレフィンとは、炭素数が3以上の α -オレフィンを言い、例えばプロピレン、ブテン-1、4-メチルペンテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1等を例示できる。また、 α 、 β -不飽和カルボン酸アルキルエステルとしては、例えばアクリル酸、メタクリル酸等のアルキルエステルが挙げられ、具体的には、アクリ

ル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸 *n*-プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸 *n*-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸 *t*-ブチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸 *n*-プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸 *n*-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸 *t*-ブチル等が挙げられる。 α 、 β -不飽和カルボン酸グリシジルエステルとしては、例えばアクリル酸グリシジルエステル、メタクリル酸グリシジルエステルが挙げられる。

[0037] 本発明のポリアリーレンスルフィド組成物を構成する繊維状充填材 (C) としては、例えば平均繊維径が $8 \sim 15 \mu\text{m}$ 、特に $6 \sim 14 \mu\text{m}$ のチョップドストランド、繊維断面のアスペクト比が $2 \sim 4$ の扁平ガラス繊維からなるチョップドストランド、ミルドファイバー、ロービング等のガラス繊維；シラン繊維；アルミノ珪酸塩ガラス繊維；中空ガラス繊維；ノンホーローガラス繊維；PAN系炭素繊維やピッチ系炭素繊維等の炭素繊維；グラファイト化繊維、窒化珪素ウイスキー、塩基性硫酸マグネシウムウイスキー、チタン酸バリウムウイスキー、チタン酸カリウムウイスキー、炭化珪素ウイスキー、ボロンウイスキー、酸化亜鉛ウイスキー等のウイスキー；ステンレス繊維等の金属繊維；ロックウール、ジルコニア、アルミナシリカ、チタン酸バリウム、炭化珪素、アルミナ、シリカ、高炉スラグ等の無機系繊維；全芳香族ポリアミド繊維、フェノール樹脂繊維、全芳香族ポリエステル繊維等の有機系繊維；ワラステナイト、マグネシウムオキシサルフェート等の鉱物系繊維等が挙げられ、とりわけ平均繊維径が $8 \sim 15 \mu\text{m}$ のガラス繊維がウエルド強度、耐ヒートサイクル性に優れるポリアリーレンスルフィド組成物となり、平均繊維径が $6 \sim 14 \mu\text{m}$ のチョップドストランド、ないしは、繊維断面のアスペクト比が $2 \sim 4$ である扁平ガラス繊維からなるチョップドストランドが、耐冷熱性と成形流動性に優れたポリアリーレンスルフィド組成物となることから好ましい。また、これら2種以上を併用することも可能であり、必要によりエポキシ系化合物、イソシアネート系化合物、シラン系化合物、チタネート系化合物等の官能性化合物又はポリマーで、予め表面処理したも

のでもよい。

[0038] 本発明のポリアリーレンスルフィド組成物は、ポリアリーレンスルフィド (A) 100重量部に対し繊維状充填剤 (C) 15～100重量部を含有するものであり、繊維状充填剤 (C) の配合量が15重量部未満あるいは100重量部を超える場合、得られる組成物は、耐ヒートサイクル性に劣るものとなる。

[0039] 本発明のポリアリーレンスルフィド組成物は、特にウエルド強度、耐ヒートサイクル性、成型流動性に優れるものとなることからグリシジル基を有するトリアルコキシシランカップリング剤及び／又はアミノ基を有するトリアルコキシシランカップリング剤からなるシランカップリング剤を含むものであることが好ましい。その際のシランカップリング剤としては、グリシジル基あるいはアミノ基を有するトリアルコキシシランカップリング剤であれば特に制限されるものではなく、この範疇に属するものの具体的な例として、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン等があげられる。また、該シランカップリング剤の配合量としては、0.05～5重量%であることが好ましい。

[0040] 本発明のポリアリーレンスルフィド組成物は、成形品とする際の金型離型性や外観を改良するために離型剤を含有することが好ましい。該離型剤としては、例えばポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス、脂肪酸アマイド系ワックスが好適に用いられる。該ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックスとしては、一般的な市販品を用いることができる。また、該脂肪酸アマイド系ワックスとは、高級脂肪族モノカルボン酸、多塩基酸及びジアミンからなる重縮合物でありこの範疇に属するものであれば如何なるもの

を用いることも可能であり、例えばステアリン酸、セバシン酸、エチレンジアミンからなる重縮合物である、（商品名）ライトアマイドWH-255（共栄社化学（株）製）等を挙げることができる。該離型剤の配合量としては、ポリアリーレンスルフィド樹脂100重量部に対して0.1～3重量部であることが好ましい。

[0041] 本発明のポリアリーレンスルフィド組成物は、本発明の目的を逸脱しない範囲で、非繊維状充填剤を配合していてもよく、非繊維状充填剤としては、例えばワラストナイト、ゼオライト、セリサイト、カオリン、マイカ、パイロフィライト、タルク、アルミナシリケート等の珪酸塩；酸化アルミニウム、酸化珪素、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化鉄等の酸化物；炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ドロマイト等の炭酸塩；硫酸カルシウム、硫酸バリウム等の硫酸塩；窒化珪素、窒化硼素、窒化アルミニウム等の窒化物；ガラスフレーク、ガラスビーズ等を例示でき、その中でも、マイカ、タルク、炭酸カルシウム、ガラスフレーク、ガラスビーズが好ましい。また、該非繊維状充填剤は、イソシアネート系化合物、シラン系カップリング剤、チタネート系カップリング剤、エポキシ化合物等で表面処理したものであってもよい。

[0042] さらに、本発明のポリアリーレンスルフィド組成物は、本発明の目的を逸脱しない範囲で、各種熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂、例えばエポキシ樹脂、シアン酸エステル樹脂、フェノール樹脂、ポリイミド、シリコーン樹脂、ポリエステル、ポリアミド、ポリフェニレンオキサイド、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリエーテルイミド、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等の1種以上を混合して使用することができる。

[0043] また、本発明のポリアリーレンスルフィド組成物は、本発明の目的を逸脱しない範囲で、従来公知の熱安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、結晶核剤、発泡剤、金型腐食防止剤、難燃剤、難燃助剤、染料、顔料等の着色剤、帯電防止剤等の添加剤を1種以上併用しても良い。

[0044] 本発明のポリアリーレンスルフィド組成物の製造方法としては、従来使用されている加熱溶融混練方法を用いることができる。例えば単軸または二軸押出機、ニーダー、ミル、ブラベンダー等による加熱溶融混練方法が挙げられ、特に混練能力に優れた二軸押出機による溶融混練方法が好ましい。また、この際の混練温度は特に限定されるものではなく、通常280～400℃の中から任意に選ぶことが出来る。また、本発明のポリアリーレンスルフィド組成物は、射出成形機、押出成形機、トランスファー成形機、圧縮成形機等を用いて任意の形状に成形することができる。

[0045] 本発明のポリアリーレンスルフィド組成物は、耐冷熱性に優れ、成形加工に必要な金型汚染性、成形流動性、薄肉成形性に優れる特性をあわせもつことから、部品形状の複雑化や小型化のニーズから部品の薄肉化、外装部品としての使用が望まれている電気電子部品、給湯器部品用途又は自動車電装部品用途に好適に用いられる。

発明の効果

[0046] 本発明は、ポリアリーレンスルフィドの本来有する耐熱性、耐薬品性、寸法安定性などを損なうこともなく、ウエルド強度、耐ヒートサイクル性、成型流動性、薄肉成形性に優れるポリアリーレンスルフィド組成物に関するものであり、さらに詳しくは、電気・電子部品又は自動車電装部品などの電気・電子部品用途、給湯器部品用途に特に有用なポリアリーレンスルフィド組成物に関するものである。

実施例

[0047] 次に、本発明を実施例により説明するが、本発明はこれらの例になんら制限されものではない。

[0048] 実施例及び比較例において用いたポリアリーレンスルフィド、変性エチレン共重合樹脂、繊維状充填剤、イソシアヌレート、シランカップリング剤、離型剤の詳細を以下に示す。

[0049] <ポリアリーレンスルフィド(A)>

アミノ基含有ポリ(p-フェニレンスルフィド)(A1-2)(以下、単に

PPS (A1-2) と記す。) : 溶融粘度 430 ポイズ。

アミノ基含有ポリ (p-フェニレンスルフィド) (A2-2) (以下、単に PPS (A2-2) と記す。) : 溶融粘度 800 ポイズ。

アミノ基含有ポリ (p-フェニレンスルフィド) (A3-2) (以下、単に PPS (A3-2) と記す。) : 溶融粘度 300 ポイズ。

ポリ (p-フェニレンスルフィド) (A' 4-2) (以下、単に PPS (A' 4-2) と記す。) : 溶融粘度 500 ポイズ。

ポリ (p-フェニレンスルフィド) (以下、PPS (A-5) と記す。) : 溶融粘度 800 ポイズ。

ポリ (p-フェニレンスルフィド) (以下、PPS (A-6) と記す。) : 溶融粘度 430 ポイズ。

ポリ (p-フェニレンスルフィド) (以下、PPS (A-7) と記す。) : 溶融粘度 3000 ポイズ。

アミノ基置換ポリ (p-フェニレンスルフィド) (以下、PPS (A-8) と記す。) : アミノ基含有量 0.1 モル%、溶融粘度 1200 ポイズ。

アミノ基置換ポリ (p-フェニレンスルフィド) (以下、PPS (A-9) と記す。) : アミノ基含有量 0.6 モル%、溶融粘度 500 ポイズ。

アミノ基置換ポリ (p-フェニレンスルフィド) (以下、PPS (A-10) と記す。) : アミノ基含有量 0.6 モル%、溶融粘度 3000 ポイズ。

[0050] <変性エチレン共重合樹脂 (B)>

エチレン- α 、 β -不飽和カルボン酸グリシジルエステル- α 、 β -不飽和カルボン酸ブチルエステル共重合体 (B1-1) (以下、単に変性エチレン共重合体 (B1-1) と記す。) : アルケマ (株) 製、(商品名) LOTADER AX8700、エチレン残基単位 : メタクリル酸グリシジルエステル残基単位 : アクリル酸ブチルエステル残基単位 (重量比) = 67 : 8 : 25

エチレン- α 、 β -不飽和カルボン酸グリシジルエステル- α 、 β -不飽和カルボン酸ブチルエステル共重合体 (B1-2) (以下、単に変性エチレン

共重合体（B 1－2）と記す。）：アルケマ（株）製、（商品名）L O T A
D E R A X 8 7 5 0、エチレン残基単位：メタクリル酸グリシジルエステル
残基単位：アクリル酸ブチルエステル残基単位（重量比）＝7 0：5：2
5

エチレン－ α 、 β －不飽和カルボン酸グリシジルエステル－ α 、 β －不飽和
カルボン酸ビニルエステル共重合体（B'－3）（以下、単にポリエチレン
系共重合体（B'－3）と記す。）：住友化学（株）製、（商品名）ボンド
ファースト2 B、エチレン残基単位：メタクリル酸グリシジルエステル残
基単位：酢酸ビニルエステル残基単位（重量比）＝8 3：1 2：5

エチレン－ α 、 β －不飽和カルボン酸アルキルエステル－無水マレイン酸共
重合体（B 2－4）（以下、変性エチレン系共重合体（B 2－4）と記す。
）：アルケマ（株）製、（商品名）ボンダイン A X 8 3 9 0。

エチレン－ α 、 β －不飽和カルボン酸アルキルエステル－無水マレイン酸共
重合体（B 2－5）（以下、変性エチレン系共重合体（B 2－5）と記す。
）：アルケマ（株）製、（商品名）ボンダイン T X 8 0 3 0。

[0051] ＜繊維状充填剤（C）＞

ガラス繊維（C－1）；エヌエスジー・ヴェトロテックス（株）製、（商品
名）R E S 0 3－T P 9 1；繊維径9 μ m、繊維長3 mm。

ガラス繊維（C－2）；日本電気硝子（株）製チョップドストランド、（商
品名）T－7 6 0 H。

ガラス繊維（C－3）；日東紡（株）製チョップドストランド、（商品名）
C S G－3 P A 8 3 0。

[0052] ＜イソシアヌレート（D）＞

イソシアヌレート（D－1）；東ソー（株）製、（商品名）コロネート H X
R（イソシアネート含量2 1．8％、分子量5 0 4）。

イソシアヌレート（D－2）；旭化成（株）製、（商品名）デュラネート T
P A－1 0 0（イソシアネート含量2 3．2％、分子量5 0 4）。

芳香族系多官能イソシアネート（D－3）；ポリメリック M D I、東ソー（

株）製、（商品名）ミリオネートMR-100（イソシアネート含量31.0%、平均分子量450）。

脂肪族系イソシアネート（D-4）；ヘキサメチレンジイソシアネート、東ソー（株）製（イソシアネート含量50.0%、分子量168）。

[0053] <シランカップリング剤（E）>

グリシジル基を有するトリアルコキシシランカップリング剤（E-1）；信越化学工業（株）製、（商品名）KBM-403；3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン。

[0054] <離型剤（F）>

離型剤（F-1）；共栄社化学（株）製、（商品名）ライトアマイドWH-255。

カルナバワックス（F-2）；日興リカ（株）製、（商品名）精製カルナバ粉末1号。

[0055] 合成例1

攪拌機を装備する50リットルオートクレーブに、 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 2.9\text{H}_2\text{O}$ 、6214g及びN-メチル-2-ピロリドン、17000gを仕込み、窒素気流下攪拌しながら徐々に205℃まで昇温して、1355gの水を留去した。この系を140℃まで冷却した後、p-ジクロロベンゼン7116g、3,5-ジクロロアニリン79g（p-ジクロロベンゼンと3,5-ジクロロアニリンの総量に対して約1モル%）、N-メチル-2-ピロリドン5000gを添加し、窒素気流下に系を封入した。この系を2時間かけて225℃に昇温し、225℃にて2時間重合させた後、30分かけて250℃に昇温し、さらに250℃にて3時間重合を行った。重合終了後、室温まで冷却し、遠心分離器により固形分を単離した。該固形分を200℃の熱水で洗浄し100℃で一昼夜乾燥することにより、アミノ基含有ポリ（p-フェニレンスルフィド）（以下、PPS（A1-1）と記す。）を得た。

[0056] このPPS（A1-1）を、窒素雰囲気下200℃で4時間硬化を行い、アミノ基含有ポリ（p-フェニレンスルフィド）（以下、PPS（A1-2

）と記す。）を得た。PPS（A1-2）の溶融粘度は430 poiseであった。

[0057] 合成例2

攪拌機を装備する50リットルオートクレーブに、 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 2.9\text{H}_2\text{O}$ 、6214 g 及びN-メチル-2-ピロリドン、17000 g を仕込み、窒素気流下攪拌しながら徐々に205℃まで昇温して、1355 g の水を留去した。この系を140℃まで冷却した後、p-ジクロロベンゼン7174 g、3,5-ジクロロアニリン16 g（p-ジクロロベンゼンと3,5-ジクロロアニリンの総量に対して約1モル%）、N-メチル-2-ピロリドン5000 g を添加し、窒素気流下に系を封入した。この系を2時間かけて225℃に昇温し、225℃にて2時間重合させた後、30分かけて250℃に昇温し、さらに250℃にて3時間重合を行った。重合終了後、室温まで冷却し、遠心分離器により固形分を単離した。該固形分を220℃の熱水で洗浄し100℃で一昼夜乾燥することにより、アミノ基含有ポリ（p-フェニレンスルフィド）（以下、PPS（A2-1）と記す。）を得た。

[0058] このPPS（A2-1）を、窒素雰囲気下250℃で4時間硬化を行い、アミノ基含有ポリ（p-フェニレンスルフィド）（以下、PPS（A2-2）と記す。）を得た。PPS（A2-2）の溶融粘度は800 poiseであった。

[0059] 合成例3

攪拌機を装備する50リットルオートクレーブに、 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 2.9\text{H}_2\text{O}$ 、6214 g 及びN-メチル-2-ピロリドン、17000 g を仕込み、窒素気流下攪拌しながら徐々に205℃まで昇温して、1355 g の水を留去した。この系を140℃まで冷却した後、p-ジクロロベンゼン7045 g、3,5-ジクロロアニリン158 g（p-ジクロロベンゼンと3,5-ジクロロアニリンの総量に対して約2モル%）、N-メチル-2-ピロリドン5000 g を添加し、窒素気流下に系を封入した。この系を2時間かけて225℃に昇温し、225℃にて2時間重合させた後、30分かけて250℃

に昇温し、さらに250℃にて3時間重合を行った。重合終了後、室温まで冷却し、遠心分離器により固形分を単離した。該固形分を170℃の熱水で洗浄し100℃で一昼夜乾燥することにより、アミノ基含有ポリ（p-フェニレンスルフィド）（以下、PPS（A3-1）と記す。）を得た。

[0060] このPPS（A3-1）を、窒素雰囲気下170℃で4時間硬化を行い、アミノ基含有ポリ（p-フェニレンスルフィド）（以下、PPS（A3-2）と記す。）を得た。PPS（A3-2）の溶融粘度は300 poiseであった。

[0061] 合成例4

攪拌機を装備する50リットルオートクレーブに、 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 2.9\text{H}_2\text{O}$ 、6214 g 及びN-メチル-2-ピロリドン、17000 g を仕込み、窒素気流下攪拌しながら徐々に205℃まで昇温して、1355 g の水を留去した。この系を140℃まで冷却した後、p-ジクロロベンゼン7188 g、N-メチル-2-ピロリドン5000 g を添加し、窒素気流下に系を封入した。この系を2時間かけて225℃に昇温し、225℃にて2時間重合させた後、30分かけて250℃に昇温し、さらに250℃にて3時間重合を行った。重合終了後、室温まで冷却し、遠心分離器により固形分を単離した。該固形分を200℃の熱水で洗浄し100℃で一昼夜乾燥することにより、ポリ（p-フェニレンスルフィド）（以下、PPS（A'4-1）と記す。）を得た。

[0062] このPPS（A'4-1）を、窒素雰囲気下200℃で4時間硬化を行い、ポリ（p-フェニレンスルフィド）（以下、PPS（A'4-2）と記す。）を得た。PPS（A'4-2）の溶融粘度は500 poiseであった。

[0063] 合成例5（PPS（A-5）の合成）

攪拌機を装備する50リットルオートクレーブに、硫化ナトリウム2.9水和物6214 g 及びN-メチル-2-ピロリドン17000 g を仕込み、窒素気流下攪拌しながら徐々に205℃まで昇温して、1355 g の水を留

去した。この系を140℃まで冷却した後、p-ジクロロベンゼン7115gとN-メチル-2-ピロリドン5000gを添加し、窒素気流下に系を封入した。この系を2時間かけて225℃に昇温し、225℃にて2時間重合させた後、30分かけて250℃に昇温し、さらに250℃にて3時間重合を行った。重合終了後、室温まで冷却し固形分を遠心分離機により単離した。該固形分を温水で繰り返し洗浄し100℃で一昼夜乾燥することにより溶融粘度が400ポイズのポリ(p-フェニレンスルフィド)を得た。次いで、乾燥したポリ(p-フェニレンスルフィド)を、バッチ式ロータリーキルン型焼成装置に充填し、窒素雰囲気下250℃で3時間硬化処理を行うことによって、溶融粘度800ポイズのPPS(A-5)を得た。

[0064] 合成例6(PPS(A-6)の合成)

攪拌機を装備する50リットルオートクレーブに、47%硫化水素ナトリウム水溶液5607g、48%水酸化ナトリウム水溶液3807g及びN-メチル-2-ピロリドン10773gを仕込み、窒素気流下攪拌しながら徐々に200℃まで昇温して、4533gの水を留去した。この系を170℃まで冷却した後、p-ジクロロベンゼン7060gとN-メチル-2-ピロリドン5943gを添加し、窒素気流下に系を封入した。この系を225℃に昇温し、225℃にて1時間重合し、さらに250℃まで昇温し、250℃にて2時間重合した。更に、250℃で水1503gを圧入し、再度255℃まで昇温し、255℃にて3時間重合を行った。重合終了後、室温まで冷却し、遠心分離器により固形分を単離した。該固形分を130℃のN-メチル-2-ピロリドンで洗浄し、続いてアセトンで順次2回繰り返し洗浄し、さらに、窒素気流下で0.2%塩酸及び温水で、次いで100℃で一昼夜乾燥することにより、溶融粘度が430ポイズの直鎖状ポリ(p-フェニレンスルフィド)(以下、PPS(A-6)と記す。)を得た。

[0065] 合成例7(PPS(A-7)の合成)

攪拌機を装備する50リットルオートクレーブに、硫化ナトリウム2.9水和物6214g及びN-メチル-2-ピロリドン17000gを仕込み、

窒素気流下攪拌しながら徐々に205℃まで昇温して、1355gの水を留去した。この系を140℃まで冷却した後、p-ジクロロベンゼン7115gとN-メチル-2-ピロリドン5000gを添加し、窒素気流下に系を封入した。この系を2時間かけて225℃に昇温し、225℃にて2時間重合させた後、30分かけて250℃に昇温し、さらに250℃にて3時間重合を行った。重合終了後、室温まで冷却し固形分を遠心分離機により単離した。該固形分を温水で繰り返し洗浄し100℃で一昼夜乾燥することにより溶融粘度が400ポイズのポリ(p-フェニレンスルフィド)を得た。次いで、乾燥したポリ(p-フェニレンスルフィド)を、バッチ式ロータリーキルン型焼成装置に充填し、酸素雰囲気下250℃で3時間硬化処理を行うことによって、溶融粘度3000ポイズのPPS(A-7)を得た。

[0066] 合成例8 (PPS(A-8)の合成)

攪拌機を装備する50リットルオートクレーブに、フレーク状硫化ソーダ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 2.9\text{H}_2\text{O}$)6214g及びN-メチル-2-ピロリドン17000gを仕込み、窒素気流下攪拌しながら徐々に205℃まで昇温して、1355gの水を留去した。この系を140℃まで冷却した後、p-ジクロロベンゼン7278g、3,5-ジクロロアニリン11.7g、N-メチル-2-ピロリドン5000gを添加し、窒素気流下に系を封入した。この系を2時間かけて225℃に昇温し、225℃にて2時間重合させた後、30分かけて250℃に昇温し、さらに250℃にて3時間重合を行った。重合終了後、室温まで冷却しポリマーを遠心分離機により単離した。該固形分を温水でポリマーを繰り返し洗浄し100℃で一昼夜乾燥することにより、溶融粘度が400ポイズのアミノ基置換ポリ(p-フェニレンスルフィド)を得た。次いで、乾燥したアミノ基置換ポリ(p-フェニレンスルフィド)を、バッチ式ロータリーキルン型焼成装置に充填し、空気雰囲気下240℃で2時間硬化処理を行うことによって、溶融粘度1200ポイズ、フェニル基に対するアミノ基の含有量0.1モル%のPPS(A-8)を得た。

[0067] 合成例9 (PPS(A-9)の合成)

攪拌機を装備する50リットルオートクレーブに、フレーク状硫化ソーダ ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 2.9\text{H}_2\text{O}$) 6214 g 及びN-メチル-2-ピロリドン17000 g を仕込み、窒素気流下攪拌しながら徐々に205℃まで昇温して、1355 g の水を留去した。この系を140℃まで冷却した後、p-ジクロロベンゼン7150 g、3,5-ジクロロアニリン47 g、N-メチル-2-ピロリドン5000 g を添加し、窒素気流下に系を封入した。この系を2時間かけて225℃に昇温し、225℃にて2時間重合させた後、30分かけて250℃に昇温し、さらに250℃にて3時間重合を行った。重合終了後、室温まで冷却し、ポリマーを遠心分離機により単離した。該固形分を温水でポリマーを繰り返し洗浄し100℃で一昼夜乾燥することにより、熔融粘度が250ポイズのアミノ基置換ポリ(p-フェニレンスルフィド)を得た。次いで、乾燥したアミノ基置換ポリ(p-フェニレンスルフィド)を、バッチ式ロータリーキルン型焼成装置に充填し、窒素雰囲気下250℃で5時間硬化を行うことによって、熔融粘度500ポイズ、フェニル基に対するアミノ基の含有量0.6モル%のPPS(A-9)を得た。

[0068] 合成例10 (PPS(A-10)の合成)

合成例9により得られたアミノ基の含有量0.6モル%のPPS(A-9)をさらにバッチ式ロータリーキルン型焼成装置に充填し、空気雰囲気下250℃で2時間硬化を行うことによって、熔融粘度3000ポイズ、フェニル基に対するアミノ基の含有量0.6モル%のPPS(A-10)を得た。

[0069] 得られたポリアリーレンスルフィド、ポリアリーレンスルフィド組成物の評価・測定方法を以下に示す。

[0070] ～熔融粘度測定～

直径1 mm、長さ2 mmのダイスを装着した高化式フローテスター（（株）島津製作所製、（商品名）CFT-500）にて、測定温度315℃、荷重10 kg の条件下で熔融粘度の測定を行った。

[0071] ～ウエルド強度の測定～

射出成形機（住友重機械工業（株）製、（商品名）SE-75S）によっ

て試験片を作製し、引張試験機（（株）島津製作所製、（商品名）オートグラフAG-5000B）を用いて、ASTM D638に準拠し測定を行った。

[0072] ～耐ヒートサイクル性～

射出成形機（住友重機械工業（株）製、（商品名）SE-75S）によって、30mm×20mm×10mmの直方体の鋼材（炭素鋼）をインサートするインサート成形をシリンダー温度310℃、金型温度135℃で行い、肉厚1mmのポリアリーレンスルフィド組成物で被覆する耐ヒートサイクル用テストピースを作製した。得られたテストピースを150℃で30分保持した後、-40℃で30分保持を行うことを1サイクルとする冷熱サイクルに供し、目視によりクラックが発生するまで該サイクルを継続し、クラックの発生が認められた冷熱サイクル処理数を耐ヒートサイクル性として評価した。該冷熱サイクル処理数が250サイクル以上のものを耐ヒートサイクル性に優れると判断した。

[0073] ～成型流動性の評価1～

得られたポリアリーレンスルフィド組成物をシリンダー温度310℃、金型温度135℃に調整した射出成形機（住友重機械工業（株）製、（商品名）SE-75S）を用い、肉厚1mmのスパイラルフロー金型に射出圧100MPaで射出成形した際の流動長から成型流動性を判定した。該流動長が150mm以上のものを成型流動性に優れるとした。

[0074] ～ポリアリーレンスルフィドに含まれるアミノ基含有量の測定～

赤外線吸収スペクトルによりベンゼン環のC-H面外変角振動である1900cm⁻¹の吸収とアミノ基のN-H伸縮振動である3387cm⁻¹の吸収を測定し、別途作成した検量線からフェニル基に対する含量としてアミノ基含有量を求めた。

[0075] ～成型流動性の測定2～

射出成形機（住友重機械工業（株）製、（商品名）SE75S）に、深さ1mm、幅10mmの溝がスパイラル状に掘られた金型を装着し、次いで、

シリンダー温度を310℃、射出圧力を190MPa、射出速度を最大、射出時間を1.5秒、及び金型温度を135℃に設定した該射出成形機のホッパーにポリアリーレンスルフィド組成物を投入し、射出した。そして金型内のスパイラル状の溝を熔融流動した長さを成形流動性として測定した。成形流動性として200mmを超えるものを実用上十分な流動性を示すものと判断した。

[0076] ～金型汚染性の測定～

得られたポリアリーレンスルフィド組成物を試験片とした後の金型表面を目視にて観察した。評価基準を以下に示す。

○：金型表面に付着物は認められない。

×：金型表面にわずかでも付着物が認められる、又は成形不可である。

[0077] 実施例1

PPS (A1-2) 97.1重量%、変性エチレン共重合体 (B1-1) 2.9重量%の割合で配合して、シリンダー温度310℃に加熱した二軸押出機（東芝機械製、（商品名）TEM-35-102B）のホッパーに投入した。一方、ガラス繊維（C-1）を該二軸押出機のサイドフィーダーのホッパーに投入し、スクリー回転数200rpmにて熔融混練し、ダイより流出する熔融組成物を冷却後裁断し、ペレット状のポリアリーレンスルフィド組成物を作製した。その際のポリアリーレンスルフィド組成物の構成割合は、PPS (A1-2) 68重量%、変性エチレン共重合体 (B1-1) 2重量%、ガラス繊維（C-1）30重量%であった。

[0078] 該ポリアリーレンスルフィド組成物を、シリンダー温度310℃に加熱した射出成形機（住友重機械工業製、（商品名）SE75）のホッパーに投入し、ウエルド強度を測定するための試験片、耐ヒートサイクル性を測定するための試験片を、流動性を測定するための試験片をそれぞれ成形し、それぞれの評価を行った。これらの結果を表1に示した。

[0079] 得られたポリアリーレンスルフィド組成物は、ウエルド強度、耐ヒートサイクル性、成型流動性1の評価に優れていた。

[0080] 実施例 2 ～ 7

ポリアリーレンスルフィド（A）、変性エチレン共重合樹脂（B）、繊維状充填剤（C）、シランカップリング剤（E）、離型剤（F）を表 1 に示す配合割合とした以外は、実施例 1 と同様の方法によりポリアリーレンスルフィド組成物を作製し、実施例 1 と同様の方法により評価した。評価結果を表 1 に示した。

[0081] 得られた全てのポリアリーレンスルフィド組成物は、ウエルド強度、耐ヒートサイクル性、成型流動性 1 の評価に優れていた。

[0082] [表 1]

		単位	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
配合	ポリアーレンスルフィド(A) PPS(A1-2) PPS(A2-2) PPS(A3-2) PPS(A'4-2)	重量%	68	64	75	65		66	48
	変性エチレン共重合樹脂(B) 変性エチレン共重合体(B1-1) 変性エチレン系共重合体(B1-2) ポリエチレン系共重合体(B'-3)		2	6		2	5	3	5
	繊維状充填剤(C) ガラス繊維(C-1)		30	30	23	30	45		45
	シランカップリング剤(E) シランカップリング剤(E-1)					3	1	1	1
	離型剤(F) 離型剤(F-1)								1
ポリアーレンスルフィド組成物の物性									
ウエルド強度	MPa	80	70	83	80	70	85	70	
耐ヒートサイクル性	回	260	300	290	350	320	280	350	
熔融流動性1の評価	mm	210	190	220	170	200	180	175	

[0083] 比較例 1 ～ 6

ポリアリーレンスルフィド（A）、変性エチレン共重合樹脂（B）、繊維状充填剤（C）、シランカップリング剤（E）、離型剤（F）を表 2 に示す配合割合とした以外は、実施例 1 と同様の方法によりポリアリーレンスルフィド組成物を作製し、実施例 1 と同様の方法により評価した。評価結果を表 2 に示した。

[0084] 比較例 1 ～ 6 より得られた組成物は、耐ヒートサイクル性が劣るものであ

った。比較例 3、4、5 より得られた組成物は、ウエルド強度が劣るものであった。比較例 5 より得られた組成物は、成型流動性 1 の評価が劣るものであった。

[0085] [表2]

		単位	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6			
配合	ポリアリーレンスルフィド(A) PPS(A2-1) PPS(A2-2) PPS(A3-2) PPS(A'4-2)	重量%	68	69	57	87	37	65			
	変性エチレン共重合樹脂(B) 変性エチレン共重合体(B1-1) 変性エチレン共重合体(B1-2) ポリエチレン系共重合体(B'-3)			2	10		2	2	5		
	繊維状充填剤(C) ガラス繊維(C-1)				30		30	30	10	60	30
	シランカップリング剤(E) シランカップリング剤(E-1)				1		3	1			
	離型剤(F) 離型剤(F-1)					1					
	ポリアリーレンスルフィド組成物の物性										
	ウエルド強度		MPa	60	86	45	60	45	65		
	耐ヒートサイクル性		回	90	80	240	150	80	90		
熔融流動性1の評価	mm	180	190	150	200	140	170				

[0086] 実施例 8

合成例 5 で得られた PPS (A-5) 100 重量部に対し、変性エチレン系共重合体 (B2-4) 14 重量部、イソシアヌレート (D-1) 2.4 重量部、及び離型剤 (F-1) 0.2 重量部を予め均一に混合し、シリンダー温度 300℃ に加熱した二軸押出機 (東芝機械製、(商品名) TEM-35-102B) のホッパーに投入した。一方、ガラス繊維 (C-2) を PPS (A-5) 100 重量部に対して 50 重量部となるように該二軸押出機のサイドフィーダーのホッパーから投入し、熔融混練してペレット化したポリ (p-フェニレンスルフィド) 組成物 (以下、PPS 組成物と記す場合もある。) を作製した。得られた PPS 組成物の、耐冷熱性、流動性 2、金型汚染性を評価した。評価結果を表 3 に示す。

[0087] 得られた PPS 組成物は、金型汚染性が少なく、実用上十分な耐冷熱性を有した。また、成形流動性 2 の評価も実用上十分な値を示した。

[0088] 実施例 9 ～ 1 5

ポリアリーレンスルフィド (A)、変性エチレン共重合樹脂 (B)、イソシアヌレート (D) 及び離型剤 (F) を表 3 に示す構成割合で配合して、二軸押出機のホッパーに投入し、繊維状充填剤 (C) を、表 3 に示す構成割合になるように二軸押出機のサイドフィーダーのホッパーに投入し、実施例 8 と同様の方法により P P S 組成物を作製し、実施例 8 と同様の方法により評価した。評価結果を表 3 に示す。

[0089] 得られた P P S 組成物は、金型汚染性が少なく、実用上十分な耐冷熱性を有した。また、成形流動性 2 の評価も実用上十分な値を示した。

[0090] [表3]

	単位	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15
配合	ポリアリーレンスルフィド(A) PPS(A-5) PPS(A-6)	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
	変性エチレン共重合樹脂(B) 変性エチレン系共重合体(B2-4) 変性エチレン系共重合体(B2-5)	14.0	9.0	20.0	7.5	15.0	11.0	8.0	18.0
	繊維状充填剤(C) ガラス繊維(C-2) ガラス繊維(C-3)	50.0	60.0	40.0	45.0	30.0	55.0	25.0	30.0
	イソシアヌレート(D) イソシアヌレート(D-1) イソシアヌレート(D-2)	1.9	0.8	1.0	1.1	1.5	2.2	0.5	1.5
	離型剤(F) 離型剤(F-1) カルナバワックス(F-2)	0.2	0.2	0.8	0.2	0.3	0.5	0.3	0.3
	d/b	0.14	0.09	0.05	0.15	0.10	0.20	0.06	0.08
	重量部								
評価	金型汚染性	○	○	○	○	○	○	○	○
	耐冷熱性	300	280	250	270	260	290	250	260
	成形流動性2の評価	210	230	220	250	260	240	260	250
	サイクル								
	mm								

[0091] 比較例 7 ～ 1 3

ポリアリーレンスルフィド (A)、変性エチレン共重合樹脂 (B)、イソシアヌレート (D) 及び離型剤 (F) を表 4 に示す構成割合で配合して、二軸押出機のホッパーに投入し、繊維状充填剤 (C) を、表 4 に示す構成割合になるように、二軸押出機のサイドフィーダーのホッパーに投入し、実施例 8 と同様の方法により組成物を作製し、実施例 8 と同様の方法により評価した。評価結果を表 4 に示す。

[0092] 比較例 7、比較例 8、比較例 9、比較例 11 により得られた組成物は、耐冷熱性に劣った。また、比較例 9、比較例 10、比較例 11 により得られた組成物は、金型汚染性に劣った。また、比較例 12、比較例 13 により得られた組成物は、成形流動性 2 の評価に劣った。

[0093] [表4]

	単位	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10	比較例11	比較例12	比較例13
配合	ポリアリーレンスルフィド(A) PPS(A-5) PPS(A-6) PPS(A-7)	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
	変性エチレン共重合樹脂(B) 変性エチレン系共重合体(B2-4)	14.0	14.0	14.0	35.0	9.0	14.0	14.0
	繊維状充填剤(C) ガラス繊維(C-2)	50.0	50.0	50.0	50.0	60.0	50.0	110.0
	イソシアヌレート(D) イソシアヌレート(D-1) イソシアヌレート(D-2) 芳香族イソシアネート(D-3) 脂肪族イソシアネート(D-4)	0.0	1.9	1.9	1.9	3.0	1.9	1.9
	離型剤(F) 離型剤(F-1) カルナバワックス(F-2)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	d/b	0.00	0.14	0.14	0.05	0.33	0.14	0.14
	金型汚染性	○	○	×	×	×	○	○
	耐冷熱性	50	140	50	-	160	250	250
	成形流動性2の評価	220	210	230	-	220	150	140

[0094] 実施例 16

合成例 8 で得られた PPS (A-8) 100 重量部に対し、変性エチレン系共重合体 (B2-4) 13 重量部、イソシアヌレート (D-1) 1.9 重量部、及び離型剤 (F-2) 0.2 重量部を予め均一に混合し、シリンダー温度 300℃ に加熱した二軸押出機 (東芝機械製、(商品名) TEM-35-102B) のホッパーに投入した。一方、ガラス繊維 (C-2) を PPS (A-8) 100 重量部に対して 50 重量部となるように該二軸押出機のサイドフィーダーのホッパーから投入し、熔融混練してペレット化した PPS 組成物を作製した。得られた PPS 組成物の、耐冷熱性、流動性、金型汚染性、ウエルド強度を評価した。評価結果を表 5 に示す。

[0095] 得られた PPS 組成物は、金型汚染性が少なく、実用上十分な耐冷熱性、ウエルド強度を有した。また、成形流動性 2 の評価も実用上十分な値を示し

た。

[0096] 実施例 17～24

PPS (A)、変性エチレン共重合樹脂 (B)、イソシアヌレート (D) 及び離型剤 (F) を表 5 に示す構成割合で配合して、二軸押出機のホッパーに投入し、繊維状充填剤 (C) を、表 5 に示す構成割合になるように二軸押出機のサイドフィーダーのホッパーに投入し、実施例 16 と同様の方法により PPS 組成物を作製し、実施例 16 と同様の方法により評価した。評価結果を表 5 に示す。

[0097] 得られた PPS 組成物は、金型汚染性が少なく、実用上十分な耐冷熱性を有した。また、成形流動性も実用上十分な値を示した。さらにウエルド強度にも優れるものであった。

[0098] [表5]

	単位	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20	実施例21	実施例22	実施例23	実施例24
配合	ポリアリーレンスルフィド(A) PPS(A-8) PPS(A-9)	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
	変性エチレン共重合樹脂(B) 変性エチレン系共重合体(B2-4) 変性エチレン系共重合体(B2-5)	13.0	16.0	20.0	10.0	8.0	16.0	8.0	11.0	18.0
	繊維状充填剤(C) ガラス繊維(C-2) ガラス繊維(C-3)	50.0	40.0	35.0	60.0	50.0	30.0	25.0	55.0	30.0
	イソシアヌレート(D) イソシアヌレート(D-1) イソシアヌレート(D-2)	1.9	1.0	0.9	0.9	1.1	2.0	0.5	2.4	1.8
	離型剤 離型剤(F-1) カルナバワックス(F-2) a/b	0.2	0.1	0.8	0.2	0.2	0.3	0.4	0.5	0.5
	—	0.15	0.06	0.05	0.09	0.14	0.13	0.06	0.22	0.10
	金型汚染性	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	耐冷熱性	400	420	330	350	380	350	310	380	370
	ウエルド強度	64	64	63	65	66	63	64	65	63
	成形流動性2の評価	210	230	220	230	260	250	260	250	260

[0099] 比較例 14～20

PPS (A)、変性エチレン共重合樹脂 (B)、イソシアヌレート (D)、及び離型剤 (F) を表 6 に示す構成割合で配合して、二軸押出機のホッパーに投入し、繊維状充填剤 (C) を、表 6 に示す構成割合になるように、二軸押出機のサイドフィーダーのホッパーに投入し、実施例 16 と同様の方法

により組成物を作製し、実施例 16 と同様の方法により評価した。評価結果を表 6 に示す。

[0100] 比較例 14、比較例 15、比較例 16、比較例 18 により得られた組成物は、耐冷熱性に劣った。また、比較例 16、比較例 17、比較例 18 により得られた組成物は、金型汚染性に劣り、比較例 17 では試験片の作成を行わなかった。また、比較例 19、比較例 20 により得られた組成物は、成形流動性 2 の評価に劣った。

[0101] [表6]

	単位	比較例14	比較例15	比較例16	比較例17	比較例18	比較例19	比較例20
配合	ポリアリーレンスルフィド(A) PPS(A-8) PPS(A-9) PPS(A-10)	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
	変性エチレン共重合樹脂(B) 変性エチレン系共重合体(B2-4)	13.0	13.0	13.0	35.0	8.5	13.0	13.0
	繊維状充填剤(C) ガラス繊維(C-2) ガラス繊維(C-3)	50.0	50.0	50.0	50.0	60.0	50.0	120.0
	イソシアヌレート(D) イソシアヌレート(D-1) イソシアヌレート(D-2) 芳香族イソシアネート(D-3) 脂肪族イソシアネート(D-4)	0.0	1.9	1.9	1.9	3.0	1.9	1.9
	離型剤(F) 離型剤(F-1) カルナバワックス(F-2)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.5
	d/b	0.00	0.15	0.15	0.05	0.35	0.15	0.15
	金型汚染性	○	○	×	×	×	○	○
	耐冷熱性	60	180	60	-	190	300	250
	ウエルド強度	44	55	50	-	57	61	60
	成形流動性2の評価	220	210	220	-	230	140	120
評価	単位	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm

[0102] 本発明を詳細に、また特定の実施形態を参照して説明したが、本発明の本質と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。

[0103] なお、2018年7月25日に出願された日本特許出願2018-139331号、2018年8月22日に出願された日本特許出願2018-155235号及び2019年2月6日に出願された日本特許出願2019-19461号の明細書、特許請求の範囲、図面及び要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

産業上の利用可能性

[0104] 本発明のポリアリーレンスルフィド組成物は、耐熱性、耐薬品性、寸法安定性などを損なうこともなく、ウエルド強度、耐ヒートサイクル性、成型流動性、薄肉流動性の高いものであり、電気・電子部品又は自動車電装部品などの電気・電子部品用途、給湯器部品用途に特に有用なものである。

請求の範囲

- [請求項1] 径1 mm、長さ2 mmのダイスを装着した高化式フローテスターにて、測定温度315℃、荷重10 kgの条件下で測定した熔融粘度が100～2000ポイズであるポリアリーレンスルフィド(A) 100重量部に対し、変性エチレン共重合樹脂(B)として下記(B1)又は(B2)、及び、繊維状充填材(C) 15～100重量部を含んでなることを特徴とするポリアリーレンスルフィド組成物。
- (B1) エチレン- α 、 β -不飽和カルボン酸グリシジルエステル- α 、 β -不飽和カルボン酸ブチルエステル共重合体1～12重量部。
- (B2) エチレン- α 、 β -不飽和カルボン酸アルキルエステル-無水マレイン酸共重合体及び無水マレイン酸グラフト変性エチレン- α -オレフィン共重合体から選択される少なくとも1種以上の変性エチレン系共重合体1～30重量部とイソシアヌレート0.1～3重量部であって、その割合が該イソシアヌレート/該変性エチレン系共重合体(重量部/重量部)=0.05～0.3の範囲内。
- [請求項2] ポリアリーレンスルフィド(A)が、熔融粘度が200～1000ポイズであるアミノ基変性ポリアリーレンスルフィドであることを特徴とする上記請求項1に記載のポリアリーレンスルフィド組成物。
- [請求項3] ポリアリーレンスルフィド(A)が、高圧熱水洗浄アミノ基変性ポリアリーレンスルフィドであることを特徴とする上記請求項1又は2に記載のポリアリーレンスルフィド組成物。
- [請求項4] ポリアリーレンスルフィド(A)が、アミノ基0.05～5モル%を含有するアミノ基変性ポリアリーレンスルフィドであることを特徴とする上記請求項1～3のいずれかに記載のポリアリーレンスルフィド組成物。
- [請求項5] イソシアヌレートが、脂肪族イソシアヌレートであることを特徴とする上記請求項1～4の何れかに記載のポリアリーレンスルフィド組成物。

- [請求項6] さらに、グリシドキシ基を有するトリアルコキシシランカップリング剤及び／又はアミノ基を有するトリアルコキシシランカップリング剤からなるシランカップリング剤を含んでなることを特徴とする上記請求項1～5のいずれかに記載のポリアリーレンスルフィド組成物。
- [請求項7] さらに、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス、脂肪酸アミド系ワックスからなる群より選択される少なくとも1種以上の離型剤を含んでなることを特徴とする上記請求項1～6のいずれかに記載のポリアリーレンスルフィド組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/026677

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C08L81/02 (2006.01) i, C08K5/20 (2006.01) i, C08K5/54 (2006.01) i,
C08K7/02 (2006.01) i, C08L23/02 (2006.01) i, C08L23/08 (2006.01) i,
C08L63/00 (2006.01) i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. C08L81/02, C08K5/20, C08K5/54, C08K7/02, C08L23/02,
C08L23/08, C08L63/00

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 2017/100395 A1 (TICONA LLC) 15 June 2017, claims, paragraphs [0025], [0030], [0040], [0045], [0110], examples & JP 2019-507804 A & US 2017/0166747 A1 & EP 3292172 A1 & CN 108026370 A & KR 10-2018-0092824 A	1, 2, 4 2-4, 6, 7
X Y	JP 2002-3716 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 09 January 2002, claims, paragraphs [0013], [0019], [0038], [0062], [0063], [0069], [0080], examples (Family: none)	1, 6, 7 2-4, 6, 7



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
18 September 2019 (18.09.2019)

Date of mailing of the international search report
01 October 2019 (01.10.2019)

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/026677

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2011-16942 A (TOSOH CORP.) 27 January 2011, claims, paragraphs [0023]-[0029], [0032], examples (Family: none)	1, 2, 4, 6, 7 1-7
X Y	JP 2018-9148 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 18 January 2018, claims, paragraphs [0024], [0105], [0119]-[0139], [0149], examples (Family: none)	1, 2, 4, 6 3, 7
X Y	JP 4-258622 A (ASAHI KASEI INDUSTRY CO., LTD.) 14 September 1992, claims, paragraphs [0017]-[0023], [0028]-[0032], examples (Family: none)	1, 5 1-7
X Y	JP 3-54257 A (ASAHI KASEI INDUSTRY CO., LTD.) 08 March 1991, claims, page 3, upper left column, page 3, lower left column, page 5, upper right column, examples (Family: none)	1, 5 1-7
Y	JP 2007-106834 A (TOSOH CORP.) 26 April 2007, claims, paragraphs [0015], [0024]-[0038], examples (Family: none)	1-7
A	JP 2009-8417 4 A (NIPPON CHEMICAL INDUSTRIAL CO., LTD.) 23 April 2009, paragraph [0056] & WO 2009/041548 A1	1-7
A	JP 2015-228423 A (TORAY ADVANCED FILM CO., LTD.) 17 December 2015, paragraph [0014] (Family: none)	1-7
A	JP 2015-195338 A (TORAY ADVANCED FILM CO., LTD.) 05 November 2015, paragraphs [0036], [0037] (Family: none)	1-7
P, X	JP 2018-145367 A (TOSOH CORP.) 20 September 2018, claims, examples (Family: none)	1-7
A	JP 2017-155221 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 07 September 2017, entire text (Family: none)	1-7
A	JP 2011-195756 A (TOYOTA CENTRAL R&D LABS., INC.) 06 October 2011, entire text (Family: none)	1-7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08L81/02(2006.01)i, C08K5/20(2006.01)i, C08K5/54(2006.01)i, C08K7/02(2006.01)i,
C08L23/02(2006.01)i, C08L23/08(2006.01)i, C08L63/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08L81/02, C08K5/20, C08K5/54, C08K7/02, C08L23/02, C08L23/08, C08L63/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	WO 2017/100395 A1 (TICONA LLC) 2017.06.15, 請求の範囲、[0025]、[0030]、[0040]、[0045]、[0110]、実施例 & JP 2019-507804 A & US 2017/0166747 A1 & EP 3292172 A1 & CN 108026370 A & KR 10-2018-0092824 A	1, 2, 4 2-4, 6, 7
X Y	JP 2002-3716 A (東レ株式会社) 2002.01.09, 特許請求の範囲、[0013]、[0019]、[0038]、[0062]、[0063]、[0069]、[0080]、実施例 (ファミリーなし)	1, 6, 7 2-4, 6, 7

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献
「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	「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「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	「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
「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)	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

18.09.2019

国際調査報告の発送日

01.10.2019

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

大久保 智之

4 J

3446

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2011-16942 A (東ソー株式会社) 2011.01.27, 特許請求の範囲、 [0023] - [0029]、[0032]、実施例 (ファミリーなし)	1, 2, 4, 6, 7 1-7
X Y	JP 2018-9148 A (東レ株式会社) 2018.01.18, 特許請求の範囲、[0 024]、[0105]、[0119] - [0139]、[0149]、実 施例 (ファミリーなし)	1, 2, 4, 6 3, 7
X Y	JP 4-258622 A (旭化成工業株式会社) 1992.09.14, 特許請求の範囲、 [0017] - [0023]、[0028] - [0032]、実施例 (フ ァミリーなし)	1, 5 1-7
X Y	JP 3-54257 A (旭化成工業株式会社) 1991.03.08, 特許請求の範囲、 3 頁左上欄、3 頁左下欄、5 頁右上欄、実施例 (ファミリーなし)	1, 5 1-7
Y	JP 2007-106834 A (東ソー株式会社) 2007.04.26, 特許請求の範囲、 [0015]、[0024] - [0038]、実施例 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2009-84174 A (日本化学工業株式会社) 2009.04.23, [0056] & WO 2009/041548 A1	1-7
A	JP 2015-228423 A (東レフィルム加工株式会社) 2015.12.17, [0 014] (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2015-195338 A (東レフィルム加工株式会社) 2015.11.05, [0 036]、[0037] (ファミリーなし)	1-7
P, X	JP 2018-145367 A (東ソー株式会社) 2018.09.20, 特許請求の範囲、 実施例 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2017-155221 A (東レ株式会社) 2017.09.07, 全文 (ファミリー なし)	1-7
A	JP 2011-195756 A (株式会社豊田中央研究所) 2011.10.06, 全文 (フ ァミリーなし)	1-7