

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5092833号
(P5092833)

(45) 発行日 平成24年12月5日 (2012. 12. 5)

(24) 登録日 平成24年9月28日 (2012. 9. 28)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 L 81/02 (2006. 01)

C O 8 L 81/02

C O 8 K 7/14 (2006. 01)

C O 8 K 7/14

C O 8 K 3/26 (2006. 01)

C O 8 K 3/26

C O 8 G 75/02 (2006. 01)

C O 8 G 75/02

B 6 O K 15/03 (2006. 01)

B 6 O K 15/02

Z

請求項の数 6 (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2008-75488 (P2008-75488)
 (22) 出願日 平成20年3月24日 (2008. 3. 24)
 (65) 公開番号 特開2008-266616 (P2008-266616A)
 (43) 公開日 平成20年11月6日 (2008. 11. 6)
 審査請求日 平成23年2月25日 (2011. 2. 25)
 (31) 優先権主張番号 特願2007-76405 (P2007-76405)
 (32) 優先日 平成19年3月23日 (2007. 3. 23)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000003159
 東レ株式会社
 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号
 (72) 発明者 児玉 和美
 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東
 レ株式会社名古屋事業場内
 (72) 発明者 菅田 孝司
 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東
 レ株式会社名古屋事業場内
 (72) 発明者 山中 亨
 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東
 レ株式会社名古屋事業場内

審査官 佐藤 のぞみ

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリフェニレンスルフィド樹脂組成物を成形してなる車載燃料ポンプモジュール用部品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a 1) 非ニュートン指数 1.15 以上 1.30 未満、 300 かつ 1216 秒^{-1} における溶融粘度が $20 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上 $40 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 未満の酸化架橋型ポリフェニレンスルフィド樹脂、および (a 2) 非ニュートン指数 1.30 以上 1.45 未満、 300 かつ 1216 秒^{-1} における溶融粘度が $40 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上 $60 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 未満の酸化架橋型ポリフェニレンスルフィド樹脂を含む (A) ポリフェニレンスルフィド樹脂、(B) 繊維状充填剤および (C) 非繊維状充填剤を配合してなるポリフェニレンスルフィド樹脂組成物を成形してなる車載燃料ポンプモジュール用部品。

【請求項 2】

ポリフェニレンスルフィド樹脂組成物が、(B) 繊維状充填剤と (C) 非繊維状充填剤の合計量が、前記 (A)、(B)、(C) の合計量に対して 65 質量% 以上 80 質量% 以下であることを特徴とする請求項 1 記載のポリフェニレンスルフィド樹脂組成物を成形してなる車載燃料ポンプモジュール用部品。

【請求項 3】

前記 (a 1) と前記 (a 2) の質量比 $[(a 1) / ((a 1) + (a 2))]$ は、 0.25 以上 0.90 以下であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載のポリフェニレンスルフィド樹脂組成物を成形してなる車載燃料ポンプモジュール用部品。

【請求項 4】

(B) 繊維状充填剤が、エポキシ化合物を含む表面処理剤で処理されたガラス繊維である

ことを特徴とする、請求項 1 ～ 3 のいずれか記載のポリフェニレンスルフィド樹脂組成物を成形してなる車載燃料ポンプモジュール用部品。

【請求項 5】

(C) 非繊維状充填剤が、50% 粒子径が $3.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下である炭酸カルシウムであることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれか記載のポリフェニレンスルフィド樹脂組成物を成形してなる車載燃料ポンプモジュール用部品。

【請求項 6】

ポリフェニレンスルフィド樹脂組成物中に含まれる、(A) 以外の有機成分が、(A)、(B)、(C) の合計量 100 質量部に対し、0.3 質量部以下であることを特徴とする、請求項 1 ～ 5 のいずれか記載のポリフェニレンスルフィド樹脂組成物を成形してなる車載燃料ポンプモジュール用部品。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、耐薬品性に優れるポリフェニレンスルフィド樹脂組成物を成形してなる車載燃料ポンプモジュール用部品に関する。更に詳しくは、当該樹脂組成物を射出成形してなる成形品が、薬品、なかでも自動車燃料に接触あるいは浸漬したことによって生じる寸法変化や重量変化が小さなポリフェニレンスルフィド樹脂組成物を成形してなる車載燃料ポンプモジュール用部品に関するものである。

【背景技術】

20

【0002】

ポリフェニレンスルフィド樹脂（以下 PPS 樹脂と略す場合がある）は優れた耐熱性、難燃性、剛性、寸法特性、耐薬品性、電気絶縁性、耐湿熱性などエンジニアリングプラスチックとしては好適な性質を有しており、これら特性を活かし、自動車やエレクトロニクスなどの分野で、主として射出成形品として広範に利用されている。近年では、その優れた耐薬品性と寸法特性を活かし、薬品に接する精密部品用途にも用いられることが多くなっているが、特に、自動車燃料周り部品では、燃料に接するとその一部あるいは全ての成分の影響により寸法並びに重量が増加してしまう、という不都合があった。

【0003】

PPS 樹脂に繊維状充填剤と非繊維状充填剤を配合してなる樹脂組成物として、特許文献 1 には、発生ガス中の NMP 含有量が 2 ppm 以下であり、かつクロロホルム抽出量 0.2 重量% 以下の PPS 樹脂に、ガラス繊維と炭酸カルシウムを配合してなる樹脂組成物が開示されている。さらに、PPS 樹脂の後処理方法の一形態として、酸素雰囲気下での加熱処理を上げており、すなわち酸化架橋型 PPS 樹脂を使用できることを示唆している。しかし、特許文献 1 に記載された PPS 樹脂組成物は、燃料などに接触または浸漬したときの寸法変化や重量変化の点で不十分である。

30

【0004】

特許文献 2 には、(a) ポリフェニレンスルフィド樹脂 20 ～ 100 重量% および (b) ナイロン樹脂 80 ～ 0 重量% からなるマトリクス樹脂 100 重量部並びに (B) ガラス繊維 10 ～ 150 重量部を含有する射出溶着用樹脂組成物が、耐オイル・ガソリン性に優れる旨が開示されている。しかし、特許文献 2 に記載された PPS 樹脂組成物は、ガラス繊維の配合上限が 60 質量% であり、燃料などに接触または浸漬したときの寸法変化や重量変化の点で不十分である。

40

【0005】

特許文献 3 には、ポリアリレンサルファイド樹脂（以下、PAS 樹脂と略す場合がある）と繊維状充填剤を配合してなる樹脂組成物をブロー成形法により成形したエンジン周辺機構部品が開示されている。特に好ましい PAS 樹脂として、重縮合反応において 3 以上の官能基を有するモノマー（分岐又は架橋剤）を少量併用して製造した分岐又は架橋構造を有する PAS 樹脂が開示されているものの、酸化架橋型 PPS 樹脂がエンジン周辺機構部品に優れる旨の記載はなく、また、実施例での充填剤の最大配合量は、PAS 樹脂

50

100重量部に対して45重量部であって、燃料などに接触または浸漬したときの寸法変化や重量変化の点で不十分である。

【0006】

特許文献4～9には、溶融粘度と非ニュートン指数の範囲を規定したPPS樹脂あるいはPAS樹脂に無機充填剤を配合してなる樹脂組成物が記載されている。これら特許文献の実施例、比較例に記載されている組成物はいずれも、繊維状充填剤と非繊維状充填剤の合計量が、PPS樹脂あるいはPAS樹脂、繊維状充填剤、非繊維状充填剤の合計量に対して64重量%未満であり、燃料などに接触または浸漬したときの寸法変化や重量変化の点で不十分である。

【特許文献1】特開2004-161834号公報

10

【特許文献2】特開平10-237305号公報

【特許文献3】特開平05-050493号公報

【特許文献4】特開平11-335653号公報

【特許文献5】特開平03-050265号公報

【特許文献6】特開平04-202364号公報

【特許文献7】特開平08-283576号公報

【特許文献8】特開平08-325453号公報

【特許文献9】特開平09-151319号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

20

【0007】

本発明は、PPS樹脂組成物の耐薬品性、更に詳しくは、当該樹脂組成物を射出成形してなる成形品が、主として燃料などの薬品に接触あるいは浸漬したことによって生じる寸法変化や重量変化を小さくすることを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

上記課題を解決するため鋭意検討したところ、非ニュートン指数が1.15以上であり、好ましくはさらに、酸化架橋型であるPPS樹脂と、繊維状充填剤と非繊維状充填剤を特定範囲の割合で配合してなる樹脂組成物が、燃料吸液による寸法変化、重量変化が小さいことを見出した。

30

【0009】

すなわち本発明は、以下のとおりである。

(1) (a1) 非ニュートン指数1.15以上1.30未満、300 かつ1216秒⁻¹における溶融粘度が20Pa・s以上40Pa・s未満の酸化架橋型ポリフェニレンスルフィド樹脂、および(a2) 非ニュートン指数1.30以上1.45未満、300 かつ1216秒⁻¹における溶融粘度が40Pa・s以上60Pa・s未満の酸化架橋型ポリフェニレンスルフィド樹脂を含む(A) ポリフェニレンスルフィド樹脂、(B) 繊維状充填剤および(C) 非繊維状充填剤を配合してなるポリフェニレンスルフィド樹脂組成物を成形してなる車載燃料ポンプモジュール用部品、

(2) ポリフェニレンスルフィド樹脂組成物が、(B) 繊維状充填剤と(C) 非繊維状充填剤の合計量が、前記(A)、(B)、(C)の合計量に対して65質量%以上80質量%以下であることを特徴とする前記(1)記載のポリフェニレンスルフィド樹脂組成物を成形してなる車載燃料ポンプモジュール用部品、

40

(3) 前記(a1)と前記(a2)の質量比[(a1)/(a1)+(a2)]は、0.25以上0.90以下であることを特徴とする前記(1)または(2)記載のポリフェニレンスルフィド樹脂組成物を成形してなる車載燃料ポンプモジュール用部品、

(4) (B) 繊維状充填剤が、エポキシ化合物を含む表面処理剤で処理されたガラス繊維であることを特徴とする、前記(1)～(3)のいずれか記載のポリフェニレンスルフィド樹脂組成物を成形してなる車載燃料ポンプモジュール用部品、

(5) (C) 非繊維状充填剤が、50%粒子径が3.0μm以下である炭酸カルシウムで

50

あることを特徴とする前記(1)～(4)のいずれか記載のポリフェニレンスルフィド樹脂組成物を成形してなる車載燃料ポンプモジュール用部品、

(6)ポリフェニレンスルフィド樹脂組成物中に含まれる、(A)以外の有機成分が、(A)、(B)、(C)の合計量100質量部に対し、0.3質量部以下であることを特徴とする、前記(1)～(5)のいずれか記載のポリフェニレンスルフィド樹脂組成物を成形してなる車載燃料ポンプモジュール用部品、

である。

【発明の効果】

【0010】

本発明のPPS樹脂組成物は、耐薬品性、更に詳しくは、当該樹脂組成物を射出成形してなる成形品が、主として燃料などの薬品に接触あるいは浸漬したことによって生じる寸法変化や重量変化を小さく抑制することができる。

10

【発明を実施するための最良の形態】

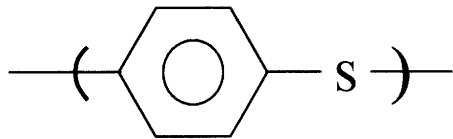
【0011】

(1)PPS樹脂

PPS樹脂とは下記構造式

【0012】

【化1】



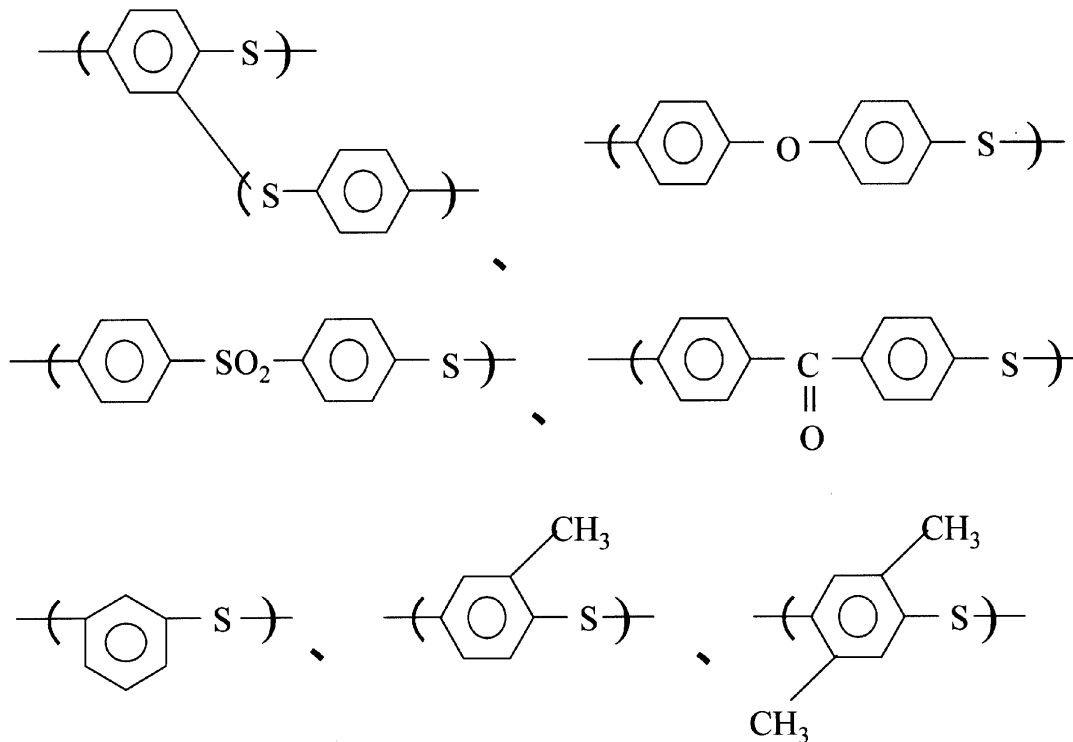
20

【0013】

で示される繰り返し単位を70モル%以上、より好ましくは90モル%以上を含む重合体であり、上記繰り返し単位が70モル%未満では、耐熱性が損なわれるので好ましくない。また、PPS樹脂は、その繰り返し単位の30モル%未満を、下記構造式

【0014】

【化 2】



【 0 0 1 5 】

を有する繰り返し単位等で構成することが可能である。

【 0 0 1 6 】

かかる P P S 樹脂は、通常公知の方法即ち特公昭 4 5 - 3 3 6 8 号公報に記載される比較的分子量の小さな重合体を得る方法或は特公昭 5 2 - 1 2 2 4 0 号公報や特開昭 6 1 - 7 3 3 2 号公報に記載される比較的分子量の大きな重合体を得る方法などによって製造できる。このように得られた P P S 樹脂はさらに、有機溶媒、熱水、酸水溶液などによる洗浄、酸無水物、アミン、イソシアネート、官能基含有ジスルフィド化合物などの官能基含有化合物による活性化など種々の処理を施した上で使用されることが多い。

【 0 0 1 7 】

本発明で使用する (A) P P S 樹脂の、3 0 0 の温度条件下で測定した非ニュートン指数は、1 . 1 5 以上である必要があり、好ましくは 1 . 2 0 以上である。(A) P P S 樹脂が、複数の P P S 樹脂の混合物である場合、個々の P P S 樹脂の非ニュートン指数のうちどちらか片方が 1 . 1 5 を下回る場合には、混合物の非ニュートン指数が 1 . 1 5 以上であればよい。P P S 樹脂の非ニュートン指数は、前述した重合法などによって得られた重合体の分子量が大きいほど大きくなる傾向にあり、また、該重合体を、空気、酸素などの酸化性ガス雰囲気下、あるいは前記酸化性ガスと窒素、アルゴンなどの不活性ガスの混合ガス雰囲気下で、加熱容器中で所定の温度において希望する熔融粘度が得られるまで加熱を行なう方法、すなわちいわゆる酸化架橋法を施すことによって大きくなり、酸化架橋時間が長かったり、温度が高かった場合に大きくなる傾向がある。本発明に用いる P P S 樹脂としては、酸化架橋法によって非ニュートン指数を大きくしたものが、より好ましい。

【 0 0 1 8 】

酸化架橋法の加熱処理温度は通常、1 7 0 ~ 2 8 0 が選択され、好ましくは 2 0 0 ~ 2 7 0 であり、加熱処理時間は通常、0 . 5 ~ 1 0 0 時間が選択され、好ましくは 2 ~ 5 0 時間であるが、この両者をコントロールすることにより目標とする粘度レベルを得ることができる。このような酸化架橋型 P P S 樹脂の具体例としては、東レ株式会社製 P P S 樹脂 M 3 1 0 2、M 2 9 0 0、M 2 1 0 0、M 1 9 0 0、L 2 5 2 0、L 2 1 2 0 な

10

20

30

40

50

どが挙げられる。

【 0 0 1 9 】

非ニュートン指数が 1 . 1 5 未満の場合、その樹脂組成物の成形品は燃料などの薬品に接触あるいは浸漬したことによって生じる寸法変化や重量変化の抑制が不十分となる。

【 0 0 2 0 】

非ニュートン指数は、キャピログラフを用いて 3 0 0 、 $L/D = 40$ の条件下、せん断速度及びせん断応力を測定し、下記式 (1) を用いて算出した値である。

$$SR = K \cdot SS^N \quad (1)$$

(ここで、 N は非ニュートン指数、 SR はせん断速度 (秒^{-1})、 SS はせん断応力 ($\text{ダイン}/\text{cm}^2$)、 K は定数を示す)

【 0 0 2 1 】

更に好ましい (A) P P S 樹脂の形態として、(a 1) 非ニュートン指数 1 . 1 5 以上 1 . 3 0 以下、3 0 0 かつ 1 2 1 6 秒^{-1} における溶融粘度が 2 0 P a · s 以上 4 0 P a · s 以下の酸化架橋型 P P S 樹脂と、(a 2) 非ニュートン指数 1 . 3 0 以上 1 . 4 5 以下、3 0 0 かつ 1 2 1 6 秒^{-1} における溶融粘度が 4 0 P a · s 以上 6 0 P a · s 以下の酸化架橋型 P P S 樹脂の併用が挙げられる。このような併用によって、燃料などの薬品に接触あるいは浸漬したことによって生じる寸法変化や重量変化の抑制と、該樹脂組成物の射出時溶融樹脂流動性のバランス化を図ることができる。(a 1) と (a 2) の質量比 $[(a1)/(a1) + (a2)]$ は、0 . 2 5 以上 0 . 9 0 以下であることが好ましく、より好ましくは 0 . 3 0 以上 0 . 7 0 以下である。

【 0 0 2 2 】

(a 1) 非ニュートン指数 1 . 1 5 以上 1 . 3 0 以下、3 0 0 かつ 1 2 1 6 秒^{-1} における溶融粘度が 2 0 P a · s 以上 4 0 P a · s 以下の酸化架橋型 P P S 樹脂を得るための、酸化架橋法の加熱処理温度は通常、1 7 0 ~ 2 4 0 が選択され、好ましくは 1 9 0 ~ 2 4 0 であり、加熱処理時間は通常、0 . 5 ~ 1 0 0 時間が選択され、好ましくは 2 ~ 2 0 時間であるが、この両者をコントロールすることにより目標とする粘度レベルを得ることができる。

【 0 0 2 3 】

また、(a 2) 非ニュートン指数 1 . 3 0 以上 1 . 4 5 以下、3 0 0 かつ 1 2 1 6 秒^{-1} における溶融粘度が 4 0 P a · s 以上 6 0 P a · s 以下の酸化架橋型 P P S 樹脂を得るための、酸化架橋法の加熱処理温度は通常、2 0 0 ~ 2 7 0 が選択され、好ましくは 2 1 0 ~ 2 6 0 であり、加熱処理時間は通常、0 . 5 ~ 1 0 0 時間が選択され、好ましくは 5 ~ 5 0 時間であるが、この両者をコントロールすることにより目標とする粘度レベルを得ることができる。

【 0 0 2 5 】

(2) 繊維状充填剤

(B) 繊維状充填剤としては特に制限はなく、ガラス繊維、ガラスミルドファイバー、ワラステナイト繊維、チタン酸カリウムウイスキー、炭酸カルシウムウイスキー、酸化亜鉛ウイスキー、硼酸アルミニウムウイスキー、アルミナ繊維、炭化珪素繊維、セラミック繊維、アスベスト繊維、石こう繊維、などが挙げられるが、なかでもガラス繊維が好ましい。また、これらは中空であってもよく、さらにはこれら充填剤を 2 種以上併用することも可能である。かかる繊維状充填剤は必要により、イソシアネート系化合物、有機シラン系化合物、有機チタネート系化合物、有機ボラン系化合物、エポキシ化合物などのカップリング剤で表面処理されていてよく、特に、エポキシ化合物を含む表面処理剤で処理されたガラス繊維が好ましい。エポキシ化合物としては、 α -グリシドキシプロピルトリエトキシシランなどが選択される。一般的に表面処理剤は、有機物の表面処理剤を含んだ水溶液として紡糸直後にガラス繊維に対し 1 ~ 3 0 質量 % 塗布され、その後乾燥させ固形分として 0 . 0 1 ~ 3 . 0 質量 % 付着させる。

【 0 0 2 6 】

(3) 非繊維状充填剤

(C) 非繊維状充填剤としては特に制限はなく、ワラステナイト、ゼオライト、セリサイト、カオリン、マイカ、クレー、パイロフィライト、ベントナイト、アスベスト、タルク、アルミナシリケートなどの珪酸塩、酸化亜鉛、酸化カルシウム、アルミナ、酸化マグネシウム、マグネシウム・アルミニウム酸化物、酸化珪素、酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化鉄などの金属化合物、炭酸リチウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ドロマイトなどの炭酸塩、硫酸カルシウム、硫酸バリウムなどの硫酸塩、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化アルミニウムなどの水酸化物、ガラスビーズ、セラミックビーズ、窒化ホウ素、炭化珪素、シリカなどの非繊維状充填剤が挙げられ、これら2種以上を併用することも可能である。本発明の効果、機械的物性、調達容易性などの観点から、炭酸カルシウム、硫酸カルシウムの配合が好ましく、さらに好ましくは炭酸カルシウムである。

10

【0027】

また、非繊維状充填剤は、レーザ回折/散乱式粒度分布測定装置を用いて測定した50%粒子径(もしくはメディアン径)が3.0 μ m以下であることが好ましく、この条件を満たす炭酸カルシウムは好適な非繊維状充填剤である。より好ましい50%粒子径は1.5 μ m以上2.5 μ m以下である。50%粒子径が大きすぎると燃料などの薬品に接触あるいは浸漬したことによって生じる寸法変化や重量変化の抑制効果が小さい傾向にあり、小さすぎると樹脂組成物中で分散不良を起こす場合がある。

【0028】

(4) 繊維状充填剤、非繊維状充填剤の配合割合

20

(B) 繊維状充填剤と(C) 非繊維状充填剤は、その合計量が、(A)、(B)、(C)の合計量に対して65質量%以上80質量%以下であることが望ましく、より望ましくは67質量%以上78質量%以下である。65質量%を下回ると燃料などの薬品に接触あるいは浸漬したことによって生じる寸法変化や重量変化の抑制効果が不十分であり、80質量%を上回ると該樹脂組成物の加工性、機械的強度、射出時熔融樹脂流動性などが大きく低下するため好ましくない。

【0029】

(B) 繊維状充填剤と(C) 非繊維状充填剤の質量比は特に限定されるものではないが、機械的強度の観点から、(B)/(B)+(C)が0.40以上0.99以下であることが好ましく、より好ましくは0.50以上0.71以下である。

30

【0030】

(5) その他の添加剤

本発明のPPS樹脂組成物には、シラン化合物、離型剤、結晶核剤などの通常の添加剤および少量の他種ポリマーを添加することができるが、これら添加剤が有機物である場合、その合計量は、(A) PPS樹脂、(B) 繊維状充填剤、(C) 非繊維状充填剤の合計量100質量部に対し、0.3質量部以下であることが好ましい。有機物の添加が多くなると、燃料などの薬品に接触あるいは浸漬したことによって生じる寸法変化や重量変化の抑制効果が小さくなる傾向にある。

【0031】

組成物に配合し得るシラン化合物としては、エポキシシラン化合物、アミノシラン化合物、ウレイドシラン化合物、イソシアネートシラン化合物のほか種々のものを使用できる。

40

【0032】

かかる化合物の具体例としては、
 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、
 - グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、
 - (3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランなどのエポキシ基含有アルコキシシラン化合物、
 - メルカプトプロピルトリメトキシシラン、
 - メルカプトプロピルトリエトキシシランなどのメルカプト基含有アルコキシシラン化合物、
 - ウレイドプロピルトリエトキシシラン、
 - ウレイドプロピルトリメトキシシラン、
 - (2-ウレイドエチル)アミノプロピルトリメトキシシランなどのウレイド基含有アルコキシシラン化合物、
 - イソシアナトプロ

50

ピルトリエトキシシラン、 - イソシアナトプロピルトリメトキシシラン、 - イソシアナトプロピルメチルジメトキシシラン、 - イソシアナトプロピルメチルジエトキシシラン、 - イソシアナトプロピルエチルジメトキシシラン、 - イソシアナトプロピルエチルジエトキシシラン、 - イソシアナトプロピルトリクロロシランなどのイソシアナト基含有アルコキシシラン化合物、 - (2 - アミノエチル) アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 - (2 - アミノエチル) アミノプロピルトリメトキシシラン、 - アミノプロピルトリメトキシシランなどのアミノ基含有アルコキシシラン化合物、および - ヒドロキシプロピルトリメトキシシラン、 - ヒドロキシプロピルトリエトキシシランなどの水酸基含有アルコキシシラン化合物などが挙げられ、中でも、エポキシ基含有アルコキシシラン化合物が望ましい。

10

【 0 0 3 3 】

離型剤としては、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、またはモンタン酸エステルワックス類、またはステアリン酸リチウム、ステアリン酸アルミニウム等の金属石鹸、脂肪酸アミド系重縮合物、例えばエチレンジアミン・ステアリン酸重縮合物、エチレンジアミン・ステアリン酸・セバシン酸重縮合物などが挙げられる。

【 0 0 3 4 】

結晶核剤としてはポリエーテルエーテルケトン樹脂、ナイロン樹脂、タルク、カオリン等が挙げられる。

【 0 0 3 5 】

他種ポリマーとしてはポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリスチレン樹脂、ABS樹脂、ポリアミド樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリアセタール樹脂、変性ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリサルフォン樹脂、ポリアリルサルフォン樹脂、ポリケトン樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリアリレート樹脂、液晶ポリマー、ポリエーテルサルフォン樹脂、ポリエーテルケトン樹脂、ポリチオエーテルケトン樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、四フッ化ポリエチレン樹脂、熱可塑性ポリウレタン樹脂、ポリアミドエラストマ、ポリエステルエラストマなどの熱可塑性樹脂が挙げられる。

20

【 0 0 3 6 】

また、次亜リン酸塩等の着色防止剤、エステル系化合物等の可塑剤、カーボンブラック、黒鉛などの着色剤、あるいは防食剤、酸化防止剤、熱安定剤、濁剤、紫外線吸収剤、難燃剤、帯電防止剤、発泡剤などの通常の添加剤を添加することができる。

30

【 0 0 3 7 】

(6) 各成分の配合

本発明のPPS樹脂組成物の配合方法には特に制限はないが、原料の混合物を単軸あるいは2軸の押出機、バンパリーミキサー、ニーダー及びミキシングロールなど通常公知の熔融混合機に供給して280～380の温度で熔融混練する方法などを代表例として挙げることができる。原料の混合順序についても特に制限はない。好ましい様態として、2軸押出機を用い、(B) 繊維状充填剤以外の原料を予め混合して押出機のスクリュウモータに近い供給口から投入・熔融・混練し、次いで(B) 繊維状充填剤を該押出機へいわゆるサイドフィード供給機を用いて投入・混練し、該押出機口金部から吐出された熔融樹脂をいわゆる空中ホットカット装置で切断、水冷し乾燥してペレットを得る方法、もしくは熔融樹脂をストランドカット装置で切断する方法などが挙げられる。

40

【 0 0 3 8 】

また、少量添加剤成分については、他の成分を上記方法などで混練し、ペレット化した後、成形前に予備混合してもしくはしないで添加することもできる。

【 0 0 3 9 】

(7) PPS樹脂組成物の成形・用途

本発明のPPS樹脂組成物は、射出成形、押出成形、圧縮成形、吹込成形、射出圧縮成形、トランスファー成形、真空成形など、熱可塑性樹脂の公知の成形方法により成形して

50

よいが、なかでも射出成形が好ましい。射出成形する場合の成形条件は、PPS樹脂組成物を射出成形できる条件であれば特に制限はないが、金型温度は、好ましくは110以上160以下、さらに好ましくは120以上150以下である。金型温度が低すぎる場合、PPS樹脂の結晶化が不十分となり燃料吸液時の寸法変化が大きくなり、金型温度が高すぎる場合には成形品の冷却に時間がかかるため生産効率が低下する。

【0040】

本発明のPPS樹脂組成物は、薬品、なかでも自動車燃料に接したり浸漬したりした場合の寸法変化や重量変化が小さいことを特徴としたものであるから、自動車燃料に接したり浸漬したりする部品に好適である。その具体例としては、車載燃料ポンプモジュール用部品が上げられ、より具体的には、インペラ、ブラシホルダ、アウトレットカバー、インレットカバー、インペラケースが挙げられる。

10

【実施例】

【0041】

以下に実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明する。

なお、実施例及び比較例の中で述べられる、PPS樹脂の非ニュートン指数、燃料浸漬処理後の寸法変化量並びに重量変化量、引張強度、アウトレットカバー成形品の寸法変化率の値は次の方法に従って測定した。

【0042】

〔非ニュートン指数〕キャピログラフを用いて300、 $L/D = 40$ の条件下、せん断速度及びせん断応力を測定し、前記式(1)を用いて非ニュートン指数を算出した。なお、(A)PPS樹脂が2種のPPS樹脂の混合物の場合、どちらか片方のPPS樹脂の非ニュートン指数が1.15を下回る場合には、その混合物の非ニュートン指数も測定した。

20

【0043】

〔寸法変化量、重量変化量〕

寸法変化量、重量変化量の評価に用いた樹脂成形品の形状を図1に示す。図1(a)は上面図、図1(b)は側面図であり、寸法は、符号2に示した位置(6箇所)の厚みを測定し、平均値を取って求めた。寸法並びに重量を測定した成形品をフューエルC(トルエン：イソオクタン=50容量%：50容量%)：メタノール=85容量%：15容量%(以下、フューエルC混合液と称することがある)に浸漬させ、80、300kPaの環境下に所定時間おいたのち取り出し、表面に付着したフューエルC混合液を除き、寸法並びに重量を測定した。寸法変化量、重量変化量はそれぞれ、フューエルC混合液浸漬処理後の寸法、重量から初期の寸法、重量をそれぞれ差し引いた値である。

30

【0044】

〔引張強度〕

ISO527-1、ISO527-2に従い、シリンダー温度320、金型温度130の条件下で引張試験片を作成し、23の温度環境下で引張強度を測定した。

【0045】

〔アウトレットカバー成形品の寸法変化率〕

アウトレットカバー成形品の評価に用いた樹脂成形品の形状を図3に示す。図3(a)は正面図、図3(b)は下面図であり、寸法は、符号8に示した内径(8点)をニコン製測定顕微鏡を用いて測定し、平均内径を求めた。寸法を測定した成形品をフューエルC(トルエン：イソオクタン=50容量%：50容量%)：メタノール=85容量%：15容量%に浸漬させ、80、300kPaの環境下に所定時間おいたのち取り出し、表面に付着したフューエルC混合液を除き、寸法を測定した。寸法変化率はそれぞれ、フューエルC混合液浸漬処理後の寸法から初期の寸法をそれぞれ差し引いて初期の寸法で除したパーセント値である。

40

【0046】

〔参考例1(PPSの製造)〕

PPS-1の製造

50

東レ製PPS樹脂M3910(リニア型。非ニュートン指数1.07。300 かつ1216秒⁻¹における溶融粘度18Pa・s)を棚式熱風乾燥機に入れ、220 の温度環境下に5時間おき、PPS-1を得た。非ニュートン指数は1.22、300 かつ1216秒⁻¹における溶融粘度は37Pa・sであった。

【0047】

PPS-2の製造

東レ製PPS樹脂M3910を棚式熱風乾燥機に入れ、220 の温度環境下に8時間おき、PPS-2を得た。非ニュートン指数は1.35、300 かつ1216秒⁻¹における溶融粘度は46Pa・sであった。

【0048】

PPS-3の製造

東レ製PPS樹脂L4230(リニア型。非ニュートン指数1.05。300 かつ1216秒⁻¹における溶融粘度6Pa・s)を棚式熱風乾燥機に入れ、220 の温度環境下に17時間おき、PPS-3を得た。非ニュートン指数は1.40、300 かつ1216秒⁻¹における溶融粘度は49Pa・sであった。

【0049】

[実施例および比較例で用いた配合材]

(A) PPS樹脂:

(a1) PPS-1

(a2) PPS-2、PPS-3

(a3) L4230。

【0050】

(B) 繊維状充填剤:

・NSGヴェトロテックス(株)製ガラス繊維EC10-910(繊維径10μm)。表面処理剤にエポキシ化合物を含まない。

・日本電気硝子(株)製ガラス繊維T717(繊維径13μm)、T747H(繊維径10.5μm)。いずれも表面処理剤にエポキシ化合物を含む。

【0051】

(C) 非繊維状充填剤:

・炭酸カルシウム:(株)カルファイン製 KSS1000(50%粒子径4.2μm)

・炭酸カルシウム:(株)カルファイン製 ACE25(50%粒子径1.9μm)

・炭酸カルシウム:(株)カルファイン製 ACE35(50%粒子径1.2μm)

・硫酸カルシウム:United States Gypsum Company製 CAS-20-4(50%粒子径4.3μm)。

・黒着色剤:カーボンブラック 三菱化学(株)製 MA100

・結晶核剤-1:タルク 林化成(株)製 ミセルトン

【0052】

(D2) その他の有機系添加剤

・離型剤-1:ポリエチレンパウダー 三井化学(株)製 7000FP

・離型剤-2:モンタン酸エステルワックス クラリアント製 Licowax-E

・シラン:- (3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン

・結晶核剤-2:ポリエーテルエーテルケトン(粉末)。

【0053】

実施例1~3、比較例1~9、13~17

繊維状充填剤を除く上記配合剤を、表1、表2に示す割合でドライブレンドし、シリンダー温度320 に設定したスクリー式2軸押出機のスクリー根元部から供給し、また、繊維状充填剤を、表1、表2に示す割合で同押出機にサイドフィードし、両者を溶融混練してペレタイズした。得られたペレットを乾燥後、射出成形機を用いて、シリンダー温度320、金型温度130 の条件で射出成形することにより、所定の特性評価用試

10

20

30

40

50

験片を得た。得られた試験片について、前述した方法で寸法変化量、重量変化量、引張強度、アウトレットカバー成形品の寸法変化率を測定した。その結果を表 1、表 2 に示す。

【 0 0 5 4 】

ここで得られた樹脂組成物および成形体は、後述する比較例に比べて寸法変化量、重量変化量およびアウトレットカバー成形品の寸法変化率が小さく、また、機械的物性（引張強度）も良好であった。

【 0 0 5 5 】

比較例 1 0

実施例 1 ~ 3 などと同様にして、表 1 に示す割合でドライブレンド、熔融混練、ペレタイズ、成形、評価を行った。その結果を表 1 に示す。本発明の範囲外の P P S を用いた結果、寸法変化量、重量変化量およびアウトレットカバー成形品の寸法変化率とも大きくなった。

10

【 0 0 5 6 】

比較例 1 1

実施例 1 ~ 3 などと同様にして、表 1 に示す割合でドライブレンド、熔融混練、ペレタイズ、成形、評価を行った。その結果を表 1 に示す。繊維状充填剤と非繊維状充填剤の合計量が本発明の範囲より少なかったため、寸法変化量、重量変化量およびアウトレットカバー成形品の寸法変化率とも大きくなった。

【 0 0 5 7 】

比較例 1 2

実施例 1 ~ 3 などと同様にして、表 1 に示す割合でドライブレンド、熔融混練、ペレタイズを試みたが、押出加工性が悪く、また、押出機の口金部から吐出された樹脂組成物は脆く、ペレット形状が非常に悪かった。このため、評価を行なわなかった。

20

【 0 0 5 8 】

比較例 1 8

実施例 1 ~ 3 などと同様にして、表 2 に示す割合でドライブレンド、熔融混練、ペレタイズ、成形、評価を行った。その結果を表 2 に示す。非ニュートン指数 1 . 1 5 未満の P P S 樹脂の配合比率が増え、混合物の非ニュートン指数が 1 . 1 5 未満となったため、寸法変化量、重量変化量およびアウトレットカバー成形品の寸法変化率が大きくなった。

【 0 0 5 9 】

30

【表 1】

表1

			比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10	比較例11	比較例12
(A)PPS樹脂	(a1)PPS-1	質量部					30.0	30.0	30.0	35.0	25.0		40.0	15.0
	(a2)PPS-2	質量部	30.0		30.0	30.0								
	(a2)PPS-3	質量部		30.0										
	(a3)L4230	質量部										30.0		
(A)PPS樹脂が(a3)を含む場合の混合物の非ニュートン指数														
(B)繊維状充填剤	ガラス繊維 EC10-910	質量部					35.0							
	ガラス繊維 T717	質量部	40.0	40.0	40.0	40.0						40.0		
	ガラス繊維 T747H	質量部						35.0	35.0	32.5	37.5		30.0	45.0
(C)非繊維状充填剤	炭酸カルシウム KSS1000	質量部	30.0	30.0	30.0	30.0	35.0	35.0				30.0		
	炭酸カルシウム ACE25	質量部												
	炭酸カルシウム ACE35	質量部												
	硫酸カルシウム CAS-20-4	質量部							35.0	32.5	37.5		30.0	40.0
		質量%	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	65.0	75.0	70.0	60.0	85.0
[(B)+(C)]/[(A)+(B)+(C)]														
(a2) 100質量部あたりの(a3)量														
(A)+(B)+(C)合計量														
(D1)その他の無機系添加剤	カーボンブラック	質量部	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
	結晶核剤-1	質量部					0.5	0.5	0.5	0.5	0.5		0.5	0.5
	離型剤-1	質量部					0.2	0.2	0.5	0.5	0.5		0.5	0.5
	離型剤-2	質量部	0.3	0.3	0.6	0.3	0.3	0.3				0.3		
(D2)その他の有機系添加剤	シラン	質量部												
	結晶核剤-2	質量部				0.3								
		質量部												
(A)+(B)+(C)合計量100質量部に対する(A)以外の有機成分														
寸法変化量	浸漬時間250時間	μm	9.4	9.8	10.4	10.0	9.7	8.5	8.5	10.1	7.3	11.4	12.7	押出加工 不良
	浸漬時間250時間	mg	18.3	19.6	22.3	21.2	18.2	18.2	18.0	20.1	15.1	26.0	24.3	
	浸漬時間250時間	MPa	114.0	129.0	113.0	116.0	117.0	131.0	119.0	120.0	101.0	123.0	127.0	
	引張強度	%	0.045	0.046	0.049	0.047	0.046	0.040	0.040	0.047	0.036	0.056	0.060	
アウトレットカバ-成形品寸法変化率														

【表 2】

表2

		比較例13	比較例14	比較例15	実施例1	実施例2	実施例3	比較例16	比較例17	比較例18
(A)PPS樹脂	(a1)PPS-1	質量部 30.0	30.0	30.0	22.5	12.0	10.5			
	(a2)PPS-2	質量部								
	(a2)PPS-3	質量部			7.5	18.0	19.5	24.0	15.0	5.0
	(a3)L4230	質量部						6.0	15.0	25.0
(A)PPS樹脂が(a3)を含む場合の混合物の非ニュートン指数										
(B)繊維状充填剤	ガラス繊維 EC10-910	質量部								
	ガラス繊維 T717	質量部								
	ガラス繊維 T747H	質量部	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0	35.0	35.0	35.0
(C)非繊維状充填剤	炭酸カルシウム KSS1000	質量部	25.0							
	炭酸カルシウム ACE25	質量部		25.0		25.0	25.0			
	炭酸カルシウム ACE35	質量部			25.0					
	硫酸カルシウム CAS-20-4	質量部						35.0	35.0	35.0
[(B)+(C)]/[(A)+(B)+(C)]										
(a2)100質量部あたりの(a3)量										
(A)+(B)+(C)合計量										
(D1)その他の無機系添加剤	カーボンブラック	質量部	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
	結晶核剤-1	質量部	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
(D2)その他の有機系添加剤	離型剤-1 (PE)	質量部								
	離型剤-2 (Licowax)	質量部					0.1			
	シラン	質量部					0.1			
	結晶核剤-2	質量部								
(A)+(B)+(C)合計量100質量部に対する(A)以外の有機成分										
寸法変化量	浸漬時間250時間	μm	8.4	7.7	10.2	7.4	6.5	7.2	8.5	11.2
	浸漬時間250時間	mg	17.4	17.2	19.3	16.3	15.3	15.7	19.5	25.7
	浸漬時間250時間	MPa	108.0	112.0	120.0	135.0	134.0	109.0	120.0	124.0
引張強度		%	0.039	0.038	0.048	0.034	0.030	0.037	0.040	0.054
アウトレットカバー成形品寸法変化率										
浸漬時間250時間										

【 0 0 6 1 】

本発明の P P S 樹脂組成物は、 P P S 樹脂が本来持つ耐熱性、難燃性、剛性、電気絶縁性などを有しながら、薬品、特に、自動車等の燃料に接触あるいは浸漬したことによって生じる寸法変化や重量変化を特に抑制したものであり、自動車燃料周り部品に好適である。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 6 2 】

【図 1】実施例で用いた寸法変化量、重量変化量測定用の成形体の形状を示す図で、(a) は上面図、(b) は側面図である。

【図 2】本発明に係る燃料ポンプモジュールの概略図である。

10

【図 3】実施例でもちいたアウトレットカバーの寸法変化率測定用の成形体の形状を示す図で(a) は正面図、(b) は下面図である。

【符号の説明】

【 0 0 6 3 】

- 1 . 成形体
- 2 . 寸法変化量測定位置
- 3 . インペラ
- 4 . アウトレットカバー
- 5 . インレットカバー
- 6 . ブラシホルダー
- 7 . インペラケース
- 8 . アウトレットカバー寸法変化率測定位置

20

【図 1】

【図 2】

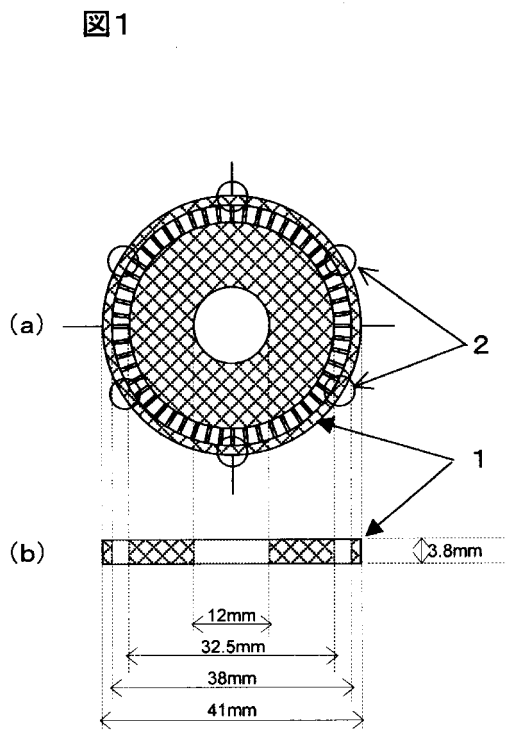
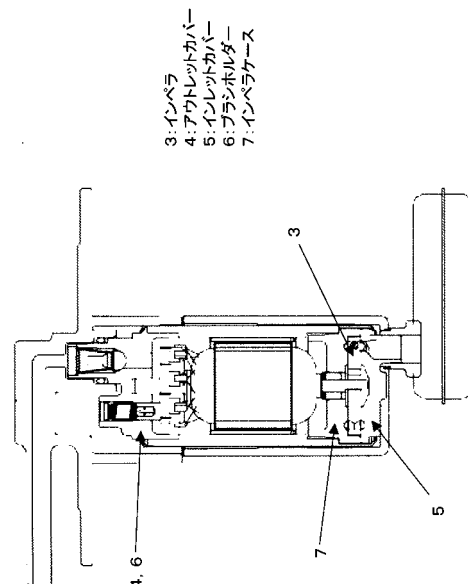
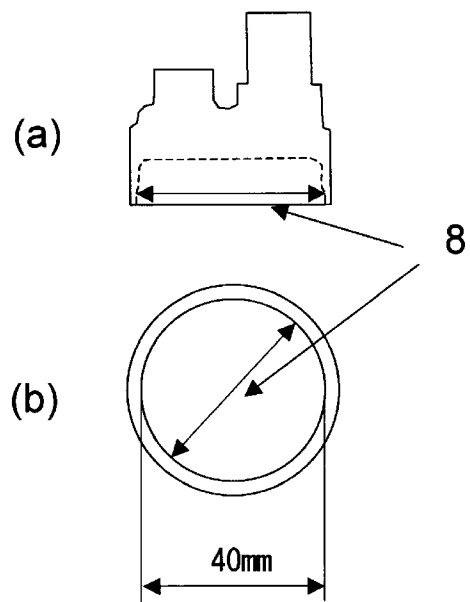


図 2



【図 3】

図3



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 8 K 9/04 (2006.01) C 0 8 K 9/04

(56)参考文献 特開平 0 2 - 1 0 7 6 6 6 (J P , A)
特開平 0 2 - 2 0 9 9 6 6 (J P , A)
特開 2 0 0 2 - 0 6 0 6 2 1 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
C 0 8 G 7 5 / 0 0 - 7 5 / 3 2
C 0 8 L 8 1 / 0 0 - 8 1 / 1 0
C 0 8 K 3 / 0 0 - 1 3 / 0 8
B 6 0 K 1 1 / 0 0 - 1 5 / 1 0