

(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7月2日(02.07.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/138199 A1

(51) 国際特許分類:

C08L 25/04 (2006.01) *C08K 5/20* (2006.01)
C08K 3/013 (2018.01) *C08K 5/24* (2006.01)
C08K 3/40 (2006.01) *C08L 77/00* (2006.01)
C08K 5/09 (2006.01)

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.

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/050901

(22) 国際出願日: 2019年12月25日(25.12.2019)

(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 2018-245482 2018年12月27日(27.12.2018) JP

(71) 出願人: 出光興産株式会社(IDEMITSU KOSAN CO.,LTD.) [JP/JP]; 〒1008321 東京都千代田区丸の内三丁目1番1号 Tokyo (JP).

(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))

(72) 発明者: 近 藤 良 佑 (KONDO, Ryosuke); 〒2990193 千葉県市原市姉崎海岸1番地1 Chiba (JP). 内田 隆明(UCHIDA, Takaaki); 〒2990193 千葉県市原市姉崎海岸1番地1 Chiba (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人大谷特許事務所(OHTANI PATENT OFFICE); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目2番2号 虎ノ門ESビル7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, 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,

(54) Title: POLYSTYRENE RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: ポリスチレン系樹脂組成物

(57) Abstract: Provided is a polystyrene resin composition comprising: (A) a polyamide; (B) a polystyrene resin having a syndiotactic structure; (C) a compatibilizing agent having a polar group which can react with the polyamide (A), and which is compatible with the polystyrene resin (B); (D) a hindered phenol compound; and (E) an inorganic filler. Of a total of 100% by weight of components (A) to (E), the polystyrene resin (B) accounts for 10.0% to 30.0% by weight, and the hindered phenol compound (D) accounts for 0.3% to 1.0% by weight.

(57) 要約: (A) ポリアミド、(B) シンジオタクチック構造を有するポリスチレン系樹脂、(C) ポリアミド(A)と反応可能な極性基を有し、かつポリスチレン系樹脂(B)との相溶性を有する相溶化剤、(D) 特定のヒンダードフェノール系化合物、及び(E) 無機フィラーを含み、前記(A)～(E)成分の合計100重量%のうち、ポリスチレン系樹脂(B)が10.0～30.0重量%、ヒンダードフェノール系化合物(D)が0.3～1.0重量%である、ポリスチレン系樹脂組成物を提供する。



WO 2020/138199 A1

明 細 書

発明の名称：ポリスチレン系樹脂組成物

技術分野

[0001] 本発明は、ポリスチレン系樹脂組成物に関する。

背景技術

[0002] シンジオタクチック構造を有するポリスチレン系樹脂（以下、SPSと略記することがある。）が優れた機械的強度、耐熱性、電気特性、吸水寸法安定性及び耐薬品性等を有することは既に知られていて、多くの用途が期待されている。中でも、SPSの優れた耐薬品性、耐熱性、電気特性及び吸水寸法安定性のため、電気・電子機器材料、車載・電装部品、家電製品、各種機械部品、産業用資材等における用途が注目を集めている。

[0003] SPSとポリアミドとを混合して、強度、靱性、耐熱性、耐薬品性、成形加工性等のバランスに優れた樹脂組成物が得られることが知られている。例えば、特許文献1は、SPS樹脂とポリアミドと特定のポリフェニレンエーテルとを特定割合で配合したスチレン系樹脂組成物を開示している。

特許文献2は、SPS樹脂とポリアミドと特定の相溶化剤等と、特定の銅化合物とを含むポリスチレン系樹脂組成物を開示し、耐熱老化性をさらに向上させたことを報告している。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開平03-126744号公報

特許文献2：特開平08-319385号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 特許文献2に開示されるポリスチレン系樹脂組成物は耐熱老化性が改善されているものの、十分な耐熱エージング性能を得るために、銅化合物としてハロゲン化物を用いる必要がある。銅ハロゲン化物は、特に湿熱環境下にて

、成形体と隣接する金属部品にハロゲン化物が析出し、製品性能を低下させる等の問題を引き起こす。

一方、フェノール系酸化防止剤及びイオウ系酸化防止剤を配合したポリアミド樹脂組成物も提案されているが、未だ長期耐熱性や各種物性の上で実用化の面で十分ではない。さらに、大型成形品や複雑な形状を有する成形品を射出成形により製造する上で、流動性についても最適化が必要である。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者等は、長期耐熱性を有すると共に流動性に優れる、シンジオタクチック構造を有するポリスチレン系樹脂を含む樹脂組成物を得るべく鋭意検討した。その結果、SPSと、ポリアミドと、相溶化剤と、特定のヒンダードフェノール系化合物と無機フィラーとを含み、SPSと特定のヒンダードフェノール系化合物を特定の割合で含む樹脂組成物が上記課題を解決することを見出した。すなわち、本発明は以下に関する。

[1] (A) ポリアミド、(B) シンジオタクチック構造を有するポリスチレン系樹脂、(C) ポリアミド(A)と反応可能な極性基を有し、かつポリスチレン系樹脂(B)との相溶性を有する相溶化剤、(D) N, N'-ヘキサ-1, 6-ジイルビス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオンアミド]及び2', 3'-ビス[3-[3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル]プロピオニル]ヒドラジンからなる群から選択される少なくとも1種のヒンダードフェノール系化合物、及び(E) 無機フィラーを含み、

前記(A)～(E)成分の合計100重量%のうち、ポリスチレン系樹脂(B)が10.0重量%以上30.0重量%以下、ヒンダードフェノール系化合物(D)が0.3重量%以上1.0重量%以下である、ポリスチレン系樹脂組成物。

[2] 前記(A)～(E)成分の合計100重量%中に占めるポリアミド(A)量が x 重量%、ポリスチレン系樹脂(B)量が y 重量%であり、 $x > y$ である、上記[1]に記載のポリスチレン系樹脂組成物。

〔３〕前記（Ａ）～（Ｅ）成分の合計１００重量％中に占めるポリアミド（Ａ）量が４０．０重量％以上８０．０重量％以下である、上記〔１〕又は〔２〕に記載のポリスチレン系樹脂組成物。

〔４〕前記（Ａ）～（Ｅ）成分の合計１００重量％中に占める相溶化剤（Ｃ）量が１．０重量％以上１０．０重量％以下である、上記〔１〕～〔３〕のいずれか１つに記載のポリスチレン系樹脂組成物。

〔５〕前記（Ａ）～（Ｅ）成分の合計１００重量％中に占める無機フィラー（Ｅ）量が、２５．０重量％以上５０．０重量％以下である、上記〔１〕～〔４〕のいずれか１つに記載のポリスチレン系樹脂組成物。

〔６〕前記ヒンダードフェノール系化合物（Ｄ）が、Ｎ，Ｎ’－ヘキサ－１，６－ジイルビス〔３－（３，５－ジ－tert－ブチル－４－ヒドロキシフェニルプロピオンアミド）〕である、上記〔１〕～〔５〕のいずれか１つに記載のポリスチレン系樹脂組成物。

〔７〕前記無機フィラー（Ｅ）がガラスフィラーである、上記〔１〕～〔６〕のいずれか１つに記載のポリスチレン系樹脂組成物。

〔８〕上記〔１〕～〔７〕のいずれか１つに記載のポリスチレン系樹脂組成物からなる成形品。

発明の効果

〔０００７〕 本発明によれば、長期耐熱性に優れ、かつ流動性に優れたポリスチレン系樹脂組成物を得ることができる。本発明のポリスチレン系樹脂組成物は機械物性に優れ、高い引張強度保持率及び高い引張伸び保持率等の優れた長期耐熱性を有する。

発明を実施するための形態

〔０００８〕 本発明者等は鋭意検討の結果、組成物中のＳＰＳと特定のヒンダードフェノール系化合物とを特定割合とすることで、上記課題を解決することを見出した。以下、詳細に説明する。

本明細書において、「ＸＸ～ＹＹ」の記載は、「ＸＸ以上ＹＹ以下」を意味する。本明細書において、好ましいとされている規定は任意に採用するこ

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。

[0009] 本発明のポリスチレン系樹脂組成物は、(A) ポリアミド、(B) シンジオタクチック構造を有するポリスチレン系樹脂、(C) ポリアミド(A)と反応可能な極性基を有し、かつポリスチレン系樹脂(B)と相溶性を有する相溶化剤、(D) N, N'-ヘキサン-1, 6-ジイルビス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニルプロピオンアミド)]及び2', 3'-ビス[3-[3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル]プロピオニル]ヒドラジンからなる群から選択される少なくとも1種のヒンダードフェノール系化合物、及び(E) 無機フィラーを含み、前記(A)～(E)成分の合計100重量%のうち、ポリスチレン系樹脂(B)が10.0重量%以上30.0重量%以下、ヒンダードフェノール系化合物(D)が0.3重量%以上1.0重量%以下であることを特徴とする。以下詳述する。

[0010] <ポリアミド(A)>

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。

[0011] <ポリスチレン系樹脂(B)>

ポリスチレン系樹脂(B)は、高度なシンジオタクチック構造を有するSPSである。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(以下において、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。

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タッドとしてその存在割合を定量することができる。

[0012] 本発明において、「高度なシンジオタクチック構造を有するポリスチレン系樹脂」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、又はラセミペンタッド(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。

[0013] 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。

上記の構成単位を含む共重合体のコモノマー成分としては、上記スチレン系重合体のモノマーの他、エチレン、プロピレン、ブテン、ヘキセン及びオクテン等のオレフィンモノマー；ブタジエン、イソプレン等のジエンモノマー；環状オレフィンモノマー、環状ジエンモノマー、メタクリル酸メチル、無水マレイン酸及びアクリロニトリル等の極性ビニルモノマーが挙げられる。

[0014] 上記ポリスチレン系樹脂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。

[0015] 本発明のシンジオタクチック構造を有するポリスチレン樹脂は、成形時の樹脂の流動性及び得られる成形体の強度の観点から、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い。重量平均分子量が 1×10^4 以上であれば、十分な強度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。

本明細書において、重量平均分子量とは、特段の記載がない限り、東ソー株式会社製GPC装置（HLC-8321GPC/HT）、東ソー株式会社製GPCカラム（GMHHR-H(S)HTC/HT）を用い、溶離液として1,2,4-トリクロロベンゼンを用いて145℃でゲル浸透クロマトグラフィー測定法により測定し、標準ポリスチレンの検置線を用いて換算した値である。また、単に「分子量」と略することがある。

[0016] SPS（B）は、例えば不活性炭化水素溶媒中又は溶媒の不存在下で、チタン化合物、及び水とトリアルキルアルミニウムの縮合生成物（アルミノキサン）を触媒として、スチレン系単量体（上記スチレン系重合体に対応する単量体）を重合することにより製造することができる（例えば、特開2009-068022号公報）。

[0017] <相溶化剤（C）>

相溶化剤（C）としては、ポリアミド（A）と反応可能な極性基を有し、かつSPS（B）と相溶性を有する化合物が用いられる。相溶化剤（C）はポリアミド（A）とSPS（B）との相溶性を向上させ、ドメインを微分散化し、各成分間の界面強度を向上させることを目的として配合される。ポリ

アミド（A）と反応可能な極性基とは、ポリアミドが有する極性基と反応しうる官能基を指す。具体的な例としては、酸無水物基，カルボン酸基，カルボン酸エステル基，カルボン酸ハライド基，カルボン酸アミド基，カルボン酸塩基，スルホン酸基，スルホン酸エステル基，スルホン酸塩化物基，スルホン酸アミド基，スルホン酸塩基，エポキシ基，アミノ基，イミド基，オキサゾリン基などが挙げられる。

S P S（B）との相溶性を有するものとは、S P Sとの相溶性を有する連鎖をポリマー鎖中に含有するものを指す。例えば、シンジオタクチックポリスチレン，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，スチレン系重合体，ポリフェニレンエーテル，ポリビニルメチルエーテル等を主鎖，ブロック鎖又はグラフト鎖として有する重合体が挙げられる。

[0018] 相溶化剤（C）の具体例として、スチレンー無水マレイン酸共重合体（SMA），スチレンーグリシジルメタクリレート共重合体，末端カルボン酸変性ポリスチレン，末端エポキシ変性ポリスチレン，末端オキサゾリン変性ポリスチレン，末端アミン変性ポリスチレン，スルホン化ポリスチレン，スチレン系アイオノマー，スチレンーメチルメタクリレートーグラフトポリマー，（スチレンーグリシジルメタクリレート）ーメチルメタクリレートーグラフト共重合体，酸変性アクリルースチレンーグラフトポリマー，（スチレンーグリシジルメタクリレート）ースチレンーグラフトポリマー，ポリブチレンテレフタレートーポリスチレンーグラフトポリマー，無水マレイン酸変性S P S，フマル酸変性S P S，グリシジルメタクリレート変性S P S，アミン変性S P S等の変性スチレン系ポリマー、（スチレンー無水マレイン酸）ーポリフェニレンエーテルーグラフトポリマー，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、変性S P Sが好適であり、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がより好適で

ある。

[0019] 上記変性ポリフェニレンエーテルは、変性剤を用いて公知のポリフェニレンエーテルを変性することにより得ることができるが、本発明の目的に使用可能であれば、この方法に限定されない。該ポリフェニレンエーテルは、公知の化合物であり、この目的のため、米国特許第3,306,874号、同3,306,875号、同3,257,357号及び同3,257,358号の各明細書を参照することができる。ポリフェニレンエーテルは、通常、銅アミン錯体触媒の存在下で、二置換または三置換フェノールを用いた酸化カップリング反応によって調製される。銅アミン錯体は、第一、第二及び第三アミンから誘導される銅アミン錯体を使用できる。

[0020] ポリフェニレンエーテルの例としては、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-ブromo-6-フェニル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-メチル-6-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) 及びポリ(2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレンエーテル)などが挙げられる。

[0021] また、例えば前記ホモポリマーの調製に使用されるフェノール化合物の2種以上から誘導される共重合体等も用いることができる。さらに、ポリスチレンなどのビニル芳香族化合物と上記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も挙げられる。特に好ましくはポリ(2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレンエーテル)が用いられる。

[0022] ポリフェニレンエーテルの変性に用いられる変性剤としては、同一分子内にエチレン性二重結合と極性基とを有する化合物が挙げられ、具体的には例えば無水マレイン酸、マレイン酸、フマル酸、マレイン酸エステル、フマル酸エステル、マレイミド及びそのN置換体、マレイン酸塩、フマル酸塩、アクリル酸、アクリル酸エステル、アクリル酸アミド、アクリル酸塩、メタクリル酸、メタクリル酸エステル、メタクリル酸アミド、メタクリル酸塩、グリシジルメタクリレートなどが挙げられる。これらのうち特に無水マレイン酸、フマル酸及びグリシジルメタクリレートが好ましく用いられる。上記各種の変性剤は1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0023] 変性ポリフェニレンエーテルは、例えば溶媒や他樹脂の存在下、上記ポリフェニレンエーテルと変性剤とを反応させることにより得られる。変性の方法に特に制限はなく、公知の方法を用いることができる。具体的には、ロールミル、バンバリーミキサー、押出機などを用いて150～350℃の範囲の温度において熔融混練して反応させる方法、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの溶媒中で加熱反応させる方法などを挙げることができる。さらに、反応を容易にするために、反応系にベンゾイルパーオキサイド；ジ-tert-ブチルパーオキサイド；ジクミルパーオキサイド；tert-ブチルパーオキシベンゾエート；アゾビスイソブチロニトリル；アゾビスイソバレロニトリル

； 2， 3－ジフェニル－2， 3－ジメチルブタン等のラジカル発生剤を存在させることも有効である。ラジカル発生剤の存在下に溶融混練する方法が特に好ましい。

[0024] 相溶化剤（C）として、極性基を有する変性SPSを用いることもできる。この変性SPSは、例えば変性剤を用いて上記したSPSを変性することにより得ることができるが、本発明の目的に使用可能であれば、この方法に限定されない。変性に用いるSPSについては特に制限はないが、特にスチレンと置換スチレンとの共重合体が他の成分との相溶性の点で好ましく用いられる。この共重合体の組成比については特に制限はないが、置換スチレン単位の含有量が3～50モル%の範囲にあるのが好ましい。この含有量が3モル%以上であれば変性が容易であり、50モル%以下であれば他の成分との相溶性を保つことができる。

[0025] 特に好ましい置換スチレンとしては、例えばメチルスチレン、エチルスチレン、イソプロピルスチレン、tert-ブチルスチレン、ビニルスチレンなどのアルキルスチレン、クロロスチレン、ブロモスチレン、フルオロスチレンなどのハロゲン化スチレン、クロロメチルスチレンなどのハロゲン化アルキルスチレン、メトキシスチレン、エトキシスチレンなどのアルコキシスチレンなどが挙げられる。これらの置換スチレンは1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組合せて用いてもよい。SPSに対し、5重量%以下の使用量であれば、組成物の耐熱性を維持できるため、アタクチック構造をもつ上記重合体も使用可能である。

[0026] 上記SPSの変性に用いる変性剤としては、同一分子内にエチレン性二重結合と極性基とを有する化合物が使用できる。このような変性剤としては、例えば無水マレイン酸、マレイン酸、フマル酸、マレイン酸エステル、フマル酸エステル、マレイミド及びそのN置換体、マレイン酸塩、フマル酸塩、アクリル酸、アクリル酸エステル、アクリル酸アミド、アクリル酸塩、メタクリル酸、メタクリル酸エステル、メタクリル酸アミド、メタクリル酸塩、グリシジルメタクリレートなどが挙げられる。これらの中で特に無水マレイ

ン酸、フマル酸又はグリシジルメタクリレートが好ましく用いられる。これらの変性剤は1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0027] 変性SPSは、例えば溶媒や他の樹脂の存在下、上記SPSと変性剤とを反応させることにより得られる。変性の方法については特に制限はなく、公知の方法を用いることができる。具体的には、ロールミル、バンバリーミキサー、押出機などを用いて150～350℃の範囲の温度において熔融混練し、反応させる方法、またはベンゼン、トルエン、キシレンなどの溶媒中で加熱反応させる方法などを用いることができる。これらの反応を容易にするために、反応系にベンゾイルパーオキサイド、ジ-tert-ブチルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、tert-ブチルパーオキシベンゾエート、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスイソバレロニトリル、2,3-ジフェニル-2,3-ジメチルブタンなどのラジカル発生剤を存在させることは有効である。ラジカル発生剤の存在下で熔融混練する方法が特に好ましい。これらの変性SPSの中で、無水マレイン酸変性SPS、フマル酸変性SPS、及びグリシジルメタクリレート変性SPSが好ましく用いられる。

[0028] <ヒンダードフェノール系化合物(D)>

ヒンダードフェノール系化合物(D)は、N,N'-ヘキサ-1,6-ジイルビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオンアミド]及び2',3'-ビス[3-[3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル]プロピオニル]ヒドラジンからなる群から選択される少なくとも1種である。上記ヒンダードフェノール系化合物(D)を含むことにより、本発明のポリスチレン系樹脂組成物の優れた長期耐熱性を得ることができる。

長期耐熱性及び機械物性の点から、ヒンダードフェノール系化合物(D)として、N,N'-ヘキサ-1,6-ジイルビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオンアミド]を用いることが特に好ましい。

[0029] <無機フィラー (E)>

無機フィラー (E) としては、SPS (B) との接着性を高めるために、カップリング剤で表面処理を施した無機フィラーが好ましくは用いられる。無機フィラーとしては、繊維状、粒状、粉状等公知の形状のものを用いることができる。繊維状フィラーとしては、ガラス繊維、炭素繊維、ウイスキー、セラミック繊維、金属繊維等が挙げられる。具体的に、ウイスキーとしてはホウ素、アルミナ、シリカ、炭化ケイ素等、セラミック繊維としてはセッコウ、チタン酸カリウム、硫酸マグネシウム、酸化マグネシウム等、金属繊維としては銅、アルミニウム、鋼等がある。フィラーの形状としてはクロス状、マット状、集束切断状、短繊維、フィラメント状のもの、ウイスキーがある。集束切断状の場合、長さが0.05～50mmであり、繊維径が5～20 μ mであるものが好ましい。クロス状、マット状の場合、長さが1mm以上、好ましくは5mm以上であるものが好ましい。

[0030] 粒状または粉状フィラーとしては、例えばタルク、カーボンブラック、グラファイト、二酸化チタン、シリカ、マイカ、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、炭酸バリウム、炭酸マグネシウム、硫酸マグネシウム、硫酸バリウム、オキシサルフェート、酸化スズ、アルミナ、カオリン、炭化ケイ素、金属粉末、ガラスパウダー、ガラスフレーク、ガラスビーズ等が挙げられる。

[0031] これら無機フィラーの中では特にガラスフィラー、例えばガラスフィラメント、ガラスファイバー、ガラスロービング、ガラスマット、ガラスパウダー、ガラスフレーク、ガラスビーズが好ましい。

[0032] 無機フィラーの表面処理に用いられるカップリング剤としては、例えばシラン系カップリング剤、チタン系カップリング剤等を挙げることができる。シラン系カップリング剤の具体例としては、トリエトキシシラン、ビニルトリス (β -メトキシエトキシ) シラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 β -(1,1-エポキシシクロヘキシル) エチルトリメトキシシラン、N- β -(アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- β -(アミノエ

チル) - γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン, γ -アミノプロピルトリエトキシシラン, N-フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン, γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン, γ -クロロプロピルトリメトキシシラン, γ -アミノプロピルトリメトキシシラン, γ -アミノプロピル-トリス(2-メトキシ-エトキシ)シラン, N-メチル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン, N-ビニルベンジル- γ -アミノプロピルトリエトキシシラン, 3-ウレイドプロピルトリメトキシシラン, 3-4, 5-ジヒドロイミダゾールプロピルトリエトキシシラン, ヘキサメチルジシラザン, N, N-ビス(トリメチルシリル)ウレア, 3-トリエトキシシリル-N-(1, 3-ジメチル-ブチリデン)プロピルアミン等が挙げられる。これらの中でも、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン, N- β -(アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン, γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン, β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン等のアミノシラン, エポキシシランが好ましい。

[0033] チタン系カップリング剤の具体例としては、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート, イソプロピルトリドデシルベンゼンスルホニルチタネート, イソプロピルトリス(ジオクチルパイロホスフェート)チタネート, テトライソプロピルビス(ジオクチルホスファイト)チタネート, テトラオクチルビス(ジトリデシルホスファイト)チタネート, テトラ(1, 1-ジアリルオキシメチル-1-ブチル)ビス(ジトリデシル)ホスファイトチタネート, ビス(ジオクチルパイロホスフェート)オキシアセテートチタネート, ビス(ジオクチルパイロホスフェート)エチレンチタネート, イソプロピルトリオクタノイルチタネート, イソプロピルジメタクリルイソステアロイルチタネート, イソプロピルイソステアロイルジアクリルチタネート, イソプロピルトリ(ジオクチルホスフェート)チタネート, イソプロピルトリクミルフェニルチタネート, イソプロピルトリ(N-アミドエチル, アミノエチル)チタネート, ジクミルフェニルオキシアセテートチタネート, ジイソステアロイルエチレンチタネートなどが挙げられる。これらの中でも、イソ

プロピルトリ（N-アミドエチル，アミノエチル）チタネートが好ましい。

[0034] 上記カップリング剤を用いた無機フィラーの表面処理は、通常の公知の方法で行うことができ、特に制限はない。例えば、上記カップリング剤の有機溶媒溶液若しくは懸濁液をサイジング剤として充填剤に塗布するサイジング処理、ヘンシェルミキサー，スーパーミキサー，レーディゲミキサー，V型ブレンダーなどを用いての乾燥混合処理、スプレー法，インテグラルブレンド法，ドライコンセントレート法による処理等、無機フィラーの形状に適切な方法で行うことができる。中でも、サイジング処理，乾式混合処理，スプレー法により表面処理を行うことが好ましい。

上記のカップリング剤とともに、例えばガラス用フィルム形成性物質を併用することができる。このフィルム形成性物質には、特に制限はなく、例えばポリエステル系，ウレタン系，エポキシ系，アクリル系，酢酸ビニル系，ポリエーテル系等の重合体が挙げられる。

[0035] 本発明のポリスチレン系樹脂組成物は、ポリアミド（A）、SPS（B）、相溶化剤（C）、特定のヒンダードフェノール系化合物（D）及び無機フィラー（E）の合計100重量%のうち、SPS（B）が10.0重量%以上30.0重量%以下であり、特定のヒンダードフェノール系化合物（D）が0.3重量%以上1.0重量%以下であることを要する。SPS（B）量と化合物（D）量が上記範囲を満たさないと長期耐熱性に劣り、機械強度、例えば引張破断強度や引張破断伸び率が低下する。

[0036] 本発明のポリスチレン系樹脂組成物に含まれる（A）～（E）成分の合計100重量%中に占めるポリアミド（A）量は、40.0重量%以上80.0重量%以下であることが好ましい。上記ポリアミド（A）量が40.0重量%以上であれば、高い引張破断強度や引張破断伸び等の優れた機械強度を得ることができる。上記ポリアミド（A）量が80.0重量%以下であれば、耐加水分解性に優れる。

（A）～（E）成分の合計100重量%に占めるポリアミド（A）量は、より好ましくは42.0重量%以上、さらに好ましくは45.0重量%以上

、よりさらに好ましくは47.0重量%以上であり、より好ましくは78重量%以下、さらに好ましくは75.0重量%以下、よりさらに好ましくは70重量%以下である。

[0037] 本発明のポリスチレン系樹脂組成物に含まれる(A)～(E)成分の合計100重量%中に占めるSPS(B)量は、上記した通り、10.0重量%以上30.0重量%以下であることを要する。上記SPS(B)量が10.0重量%未満であると、組成物を成形してなる成形品の耐加水分解性に劣るため好ましくない。SPS(B)量が30.0重量%を超えると、機械強度に悪影響を与えるため好ましくない。

(A)～(E)成分の合計100重量%に占めるSPS(B)量は、好ましくは14.0重量%以上、より好ましくは16重量%以上、さらに好ましくは18重量%以上であり、より好ましくは28重量%以下、より好ましくは26重量%以下、さらに好ましくは24重量%以下である。

[0038] 本発明のポリスチレン系樹脂組成物に含まれるポリアミド(A)量を x 重量%、SPS(B)量を y 重量%と示した場合に、 $x > y$ であることが好ましい。上記関係式を満たすことで、優れた機械強度を得ることができる。ポリアミド(A)量 $\times$ (重量%)及びSPS量 y (重量%)はそれぞれ、それぞれ上記した通りである。

[0039] 本発明のポリスチレン系樹脂組成物に含まれる(A)～(E)成分の合計100重量%中に占める相溶化剤(C)量は、1.0重量%以上10.0重量%以下であることが好ましい。上記相溶化剤(C)量が1.0重量%以上であれば、本発明の組成物から得られるペレットや成形品の毛羽立ちを抑えることができ、生産安定性に優れる。相溶化剤(C)量が10.0重量%以下であれば、組成物の流動性を高く保つことができる。

上記(A)～(E)成分の合計100重量%に占める相溶化剤(C)量は、より好ましくは1.5重量%以上、さらに好ましくは2.0重量%以上、よりさらに好ましくは2.5重量%以上、特に好ましくは3.0質量%以上であり、より好ましくは8.0重量%以下、さらに好ましくは6.0重量%

以下、よりさらに好ましくは4.5重量%以下、特に好ましくは3.5重量%以下である。

[0040] 本発明のポリスチレン系樹脂組成物に含まれる(A)～(E)成分の合計100重量%中に占める特定のヒンダードフェノール系化合物(D)量は、上記した通り、0.3重量%以上1.0重量%以下であることを要する。上記ヒンダードフェノール系化合物(D)量が0.3重量%未満であると組成物の長期耐熱性に劣るため、引張破断強度や引張破断伸び等の機械強度が低下する。ヒンダードフェノール系化合物(D)量が1.0重量%を超えると、成形時の金型へのブリードや成形品の外観不良等、成形性に劣るため好ましくない。

上記(A)～(E)成分の合計100重量%に占めるヒンダードフェノール系化合物(D)量は、好ましくは0.35重量%以上、より好ましくは0.38重量%以上、さらに好ましくは0.41重量%以上であり、好ましくは0.95重量%以下、より好ましくは0.90重量%以下、さらに好ましくは0.85重量%以下である。

[0041] 本発明のポリスチレン系樹脂組成物に含まれる(A)～(E)成分の合計100重量%中に占める無機フィラー(E)量は、25.0重量%以上50.0重量%以下であることが好ましい。上記無機フィラー(E)量が25.0重量%以上であれば、組成物から得られる成形品の機械強度に優れる。上記無機フィラー(E)量が50.0重量%以下であれば、流動性に優れ成形性を良好に保つことができる。

上記(A)～(E)成分の合計100重量%に占める無機フィラー(E)量は、より好ましくは26.0重量%以上、さらに好ましくは28.0重量%以上、よりさらに好ましくは29.5重量%以上であり、より好ましくは45.0重量%以下、さらに好ましくは40.0重量%以下、よりさらに好ましくは35.0重量%以下、特に好ましくは30.0重量%以下である。

[0042] <その他成分>

本発明のポリスチレン系樹脂組成物には、本発明の目的を阻害しない範囲

で一般に使用される熱可塑性樹脂，ゴム状弾性体，酸化防止剤，充填剤，架橋剤，架橋助剤，核剤，可塑剤，相溶化剤，着色剤及び／または帯電防止剤等のその他成分を添加することができる。上記その他成分をいくつか例示する。

[0043] 熱可塑性樹脂としては、例えば、アタクチック構造のポリスチレン、アイソタクチック構造のポリスチレン、A S樹脂、A B S樹脂などのスチレン系重合体をはじめ、ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステル、ポリカーボネート、ポリフェニレンオキサイド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホンなどのポリエーテル、ポリアミド、ポリフェニレンスルフィド（P P S）、ポリオキシメチレンなどの縮合系重合体、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸エステル、ポリメチルメタクリレートなどのアクリル系重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリ4－メチルペンテンー1、エチレンープロピレン共重合体などのポリオレフィン、あるいはポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリフッ化ビニリデンなどの含ハロゲンビニル化合物重合体など、あるいはこれらの混合物が挙げられる。

[0044] 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、ネオプレン、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、スチレンーブタジエンブロック共重合体（S B R）、水素添加スチレンーブタジエンブロック共重合体（S E B）、スチレンーブタジエンーすチレンブロック共重合体（S B S）、水素添加スチレンーブタジエンーすチレンブロック共重合体（S E B S）、スチレンーイソプレレンブロック共重合体（S I R）、水素添加スチレンーイソプレレンブロック共重合体（S E P）、スチレンーイソプレレンーすチレンブロック共重合体（S I S）、水素添加スチレンーイソプレレンーすチレンブロック共重合体（S E P S）、スチレンーブタジエンランダム共重合体、水素添加スチレンーブタジエンランダム共重合体、スチレンーエチレンープロピレンランダム共重合体、スチレンーエチレンーブチレンランダム共重合体、エチレン

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-ブタジエーン-スチレン-コアセエルゴム（ABS）、メチルメタクリレート-ブタジエーン-スチレン-コアセエルゴム（MBS）、メチルメタクリレート-ブチルアクリレート-スチレン-コアセエルゴム（MAS）、オクチルアクリレート-ブタジエーン-スチレン-コアセエルゴム（MABS）、アルキルアクリレート-ブタジエーン-アクリロニトリル-スチレン-コアセエルゴム（AABS）、ブタジエーン-スチレン-コアセエルゴム（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セエルゴム等のコアセエ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、コアセエ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。

[0045] 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-ブタジエーン-スチレンブロック共重合体（SBS）、水素添加スチレン-ブタジエーン-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。

これらの中で、特にSEB、SEBS、SEP、SEPS、EPR、EPDMを変性したゴムが好ましく用いられる。具体的には、無水マレイン酸変

性SEBS、無水マレイン酸変性SEPS、無水マレイン酸変性EPR、無水マレイン酸変性EPDM、エポキシ変性SEBS、エポキシ変性SEPSなどが挙げられる。これらのゴム状弾性体は、1種を単独で、又は2種を組み合わせて用いてもよい。

[0046] 充填剤として、無機フィラー（E）の他に、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、前記樹脂組成物100重量部に対して1～350重量部であることが好ましく、5～200重量部であることがより好ましい。1重量部以上であれば、充填剤の効果が十分に得られ、350重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。

[0047] <成形体>

本発明のポリスチレン系樹脂組成物は、SPS樹脂を始めとする成分（A）～（E）と、必要に応じて上記各種成分とを配合・混練して組成物を得る。配合及び混練は、通常用いられている機器、例えば、リボンブレンダー、ドラムタンブラー、ヘンシェルミキサーなどで予備混合して、バンバリーミキサー、単軸スクリュウ押出機、二軸スクリュウ押出機、多軸スクリュウ押出機及びコニーダ等を用いる方法で行うことができる。

上記の溶融混練した本発明のポリスチレン系樹脂組成物、または得られたペレットを原料として、射出成形法、射出圧縮成形法、押出成形法、ブロー成形法、プレス成形法、真空成形法及び発泡成形法等により各種成形体を製造することができる。特に、溶融混練により得られたペレットを用いて、射出成形及び射出圧縮成形による射出成形体の製造に好適に用いることができる。

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、不織布、容器、射出成形品、ブロー成形体等を挙げることができる。本発明のポリスチレン系樹脂組成物を成形してなる成形品は、電気・電子材料（コネク

タ・プリント基板等)、産業構造材、自動車部品(車両搭載用コネクタ、ホイールキャップ、シリンダーヘッドカバー等)、家電品、各種機械部品、パイプ、シート、トレイ、フィルム等の産業用資材として好適である。

実施例

[0048] 本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明はこれらに何ら制限されるものではない。

[0049] <成形条件>

表に記載する割合(重量%)で各成分を配合し、ヘンシェルミキサーでドライブレンドした。続いて、二軸スクリュウ押出機を用いて、ガラス繊維30重量%をサイドフィードしながら樹脂組成物を混練し、ペレットを作製した。

下記評価(2)SFL以外は、射出成形機[住友重機械工業社製 SH100A]を用い、成形条件は、シリンダー温度290℃、金型温度80℃でJIS K 7139:2009に準拠し、ダンベル型引張試験片(タイプA)を作成した。

[0050] 実施例及び比較例における物性評価は以下の通り行った。

(1) MFR

実施例及び比較例で得られるペレットのメルトフローレート(MFR)は、JIS K 7210-1:2014に準拠し、測定温度300℃、荷重2.16kgで測定した。単位はg/10分である。

(2) SFL

実施例及び比較例で得られるペレットを、射出成形機[株式会社ニイガタマシンテクノ製, MD100]を用い、シリンダー温度290℃、金型温度80℃、流路厚み1mm、幅10mmのスパイラルフロー金型で、圧力設定をそれぞれ50、100及び150MPaとして成形した際の各流動長(SFL:Spiral Flow Length)(mm)を測定した。

[0051] (3) 引張破断強さ・引張破断伸び試験

上記成形条件を用いて、JIS K 7139:2009に準拠し、ダン

ベル型引張試験片（タイプA）を得た。

次に、この試験片を、ISO 527-1:2012（第2版）に準拠して、引張試験機（島津製作所社製、商品名：オートグラフAG5000B）にて、初期チャック間距離100mm、引張速度5mm/分の室温条件で、引張試験を行って引張破断強度（MPa）及び引張破断伸び率（%）を測定した。

[0052] （4）耐熱性試験

長期熱暴露に対する耐熱性を評価した。具体的には、上記（3）にて用いた試験片を、120℃にて、1000時間オープンに入れて暴露処理を行った。試験片をオープンから取り出し、引張試験に供して、暴露処理前後での引張破断強度及び引張破断伸び保持率を求めた。引張試験は上記（3）と同様にISO 527-1:2012（第2版）に準拠して行った。

[0053] （5）外観評価

上記成形条件により得られたダンベル型試験片を目視観察して、色相評価を行った。変色が確認されない若しくは殆ど確認されない場合をA、変色が確認される場合をBと評価した。

[0054] 実施例1～2

表に示す割合（重量%）で各成分を配合し、上記成形条件に従って各種評価を行った。用いた成分は以下の通りである。

ポリアミド（A）：ナイロン6，6 [Ascend社製，Vydyne（登録商標）50B WFS]

SPS（B）：[重量平均分子量200，000，出光興産（株）製90 ZC]

相溶化剤（C）：フマル酸変性ポリフェニレンエーテル [出光興産（株）製，CX-1]

ヒンダードフェノール系化合物（D）：N，N'-ヘキサ-1，6-ジイルビス [3-（3，5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオンアミド] [BASFジャパン（株）製，Irganox 1098]

無機フィラー（E）：ガラス繊維〔日本電気硝子（株）製，ECS03T-249 H
〕

[0055] 比較例 1 ～ 5

上記ヒンダードフェノール系化合物（D）に変えて、以下のいずれかの化合物を用いて表に示す割合で、比較例 5 はヒンダードフェノール系化合物（D）の量を表に示す割合として各成分を配合し、上記成形条件に従って各種評価を行った。

ヨウ化銅／ヨウ化カリウム化合物：〔PolyAd社製，AL-120FF〕

ペンタエリスリトールテトラキス {3（3，5－ジ－tert－ブチル－4－ヒドロキシフェニル）プロピオネート}：〔BASFジャパン（株）製，Irganox 1010〕

3，9－ビス {2－〔3－（3－tert－ブチル－4－ヒドロキシ－5－メチルフェニル）プロピオニルオキシ〕－1，1－ジメチルエチル}－2，4，8，10－テトラオキサスピロ〔5.5〕ウンデカン：〔（株）ADEKA製，アデカスタブ A0-80〕

テトラキス〔3－（ドデシルチオ）プロピオン酸〕メタンテトライルテトラキスメチレン：〔（株）ADEKA製，アデカスタブ A0-412S〕

[0056]

[表1]

表 1

			実施例		比較例				
		単位	1	2	1	2	3	4	5
樹脂構成	ポリアミド(A)	重量%	47.6	47.2	47.8	47.6	47.6	47.6	47.8
	SPS(B)	重量%	19.0	19.0	19.0	19.0	19.0	19.0	19.0
	相溶化剤(C)	重量%	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
	Irganox 1098 (D)	重量%	0.4	0.8					0.2
	AL-120FF (CuI/KI)	重量%			0.2				
	Irganox 1010	重量%				0.4			
	アデカスタブ AO-80	重量%					0.4		
	アデカスタブ AO-412S	重量%						0.4	
	GF (E)	重量%	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
評価項目	MFR	g/10分	24	29	15	24	25	26	22
	SFL	50MPa	mm	110	117	101	114	112	109
		100MPa	mm	179	187	162	184	182	195
		150MPa	mm	249	262	221	256	253	264
	引張破断強さ	MPa	179	181	183	180	178	180	181
	引張破断伸び	%	2.5	2.6	2.6	2.6	2.4	2.5	2.6
	引張破断強さ保持率								
		0hr	%	100	100	100	100	100	100
		1000hr		100	99	100	82	92	87
	引張破断伸び保持率								
		0hr	%	100	100	100	100	100	100
		1000hr		94	90	94	66	82	63
	色相 (目視)	—	A	A	B	A	A	A	A

[0057] 本発明の組成を有する実施例は、機械物性に優れ、高い引張強度保持率及び高い引張伸び保持率等の優れた長期耐熱性を有すると同時に、高い流動性を有する。本発明の組成を有しない比較例1～4や、ヒンダードフェノール系化合物(D)量が本発明範囲を満たさない比較例5では、耐熱試験後の機械物性の保持率が低下することが明らかである。

請求の範囲

[請求項1]

(A) ポリアミド、
(B) シンジオタクチック構造を有するポリスチレン系樹脂、
(C) ポリアミド (A) と反応可能な極性基を有し、かつポリスチレン系樹脂 (B) との相溶性を有する相溶化剤、
(D) N, N' -ヘキサン-1, 6-ジイルビス [3- (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニルプロピオンアミド)] 及び2', 3'-ビス [3- [3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル] プロピオニル] ヒドラジンからなる群から選択される少なくとも1種のヒンダードフェノール系化合物、及び
(E) 無機フィラーを含み、
前記 (A) ~ (E) 成分の合計100重量%のうち、
ポリスチレン系樹脂 (B) が10.0重量%以上30.0重量%以下、
ヒンダードフェノール系化合物 (D) が0.3重量%以上1.0重量%以下である、ポリスチレン系樹脂組成物。

[請求項2]

前記 (A) ~ (E) 成分の合計100重量%中に占めるポリアミド (A) 量が x 重量%、ポリスチレン系樹脂 (B) 量が y 重量%であり、 $x > y$ である、請求項1に記載のポリスチレン系樹脂組成物。

[請求項3]

前記 (A) ~ (E) 成分の合計100重量%中に占めるポリアミド (A) 量が40.0重量%以上80.0重量%以下である、請求項1又は2に記載のポリスチレン系樹脂組成物。

[請求項4]

前記 (A) ~ (E) 成分の合計100重量%中に占める相溶化剤 (C) 量が1.0重量%以上10.0重量%以下である、請求項1~3のいずれか一項に記載のポリスチレン系樹脂組成物。

[請求項5]

前記 (A) ~ (E) 成分の合計100重量%中に占める無機フィラー (E) 量が、25.0重量%以上50.0重量%以下である、請求項1~4のいずれか一項に記載のポリスチレン系樹脂組成物。

- [請求項6] 前記ヒンダードフェノール系化合物（D）が、N，N′－ヘキサン－1，6－ジイルビス〔3－（3，5－ジ－tert－ブチル－4－ヒドロキシフェニルプロピオンアミド）〕である、請求項1～5のいずれか一項に記載のポリスチレン系樹脂組成物。
- [請求項7] 前記無機フィラー（E）がガラスフィラーである、請求項1～6のいずれか一項に記載のポリスチレン系樹脂組成物。
- [請求項8] 請求項1～7のいずれか一項に記載のポリスチレン系樹脂組成物からなる成形品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/050901

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L 25/04(2006.01)i; C08K 3/013(2018.01)i; C08K 3/40(2006.01)i; C08K 5/09(2006.01)i; C08K 5/20(2006.01)i; C08K 5/24(2006.01)i; C08L 77/00(2006.01)i

FI: C08L25/04; C08L77/00; C08K5/20; C08K5/24; C08K3/40; C08K5/09; C08K3/013

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)

C08L25/04; C08K3/013; C08K3/40; C08K5/09; C08K5/20; C08K5/24; C08L77/00

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	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

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

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 08-319386 A (IDEMITSU PETROCHEMICAL CO., LTD.) 03.12.1996 (1996-12-03) claims 1, 4-5, example 10	1-8
A	JP 08-319385 A (IDEMITSU PETROCHEMICAL CO., LTD.) 03.12.1996 (1996-12-03)	1-8
A	JP 2013-119571 A (ASAHI KASEI CHEMICALS CORP.) 17.06.2013 (2013-06-17)	1-8

☐ 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

"I" 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
19 February 2020 (19.02.2020)

Date of mailing of the international search report
03 March 2020 (03.03.2020)

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
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2019/050901

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 08-319386 A	03 Dec. 1996	(Family: none)	
JP 08-319385 A	03 Dec. 1996	WO 1996/037552 A1 EP 775728 A1 US 6013709 A	
JP 2013-119571 A	17 Jun. 2013	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08L 25/04(2006.01)i; C08K 3/013(2018.01)i; C08K 3/40(2006.01)i; C08K 5/09(2006.01)i; C08K 5/20(2006.01)i; C08K 5/24(2006.01)i; C08L 77/00(2006.01)i FI: C08L25/04; C08L77/00; C08K5/20; C08K5/24; C08K3/40; C08K5/09; C08K3/013														
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）） C08L25/04; C08K3/013; C08K3/40; C08K5/09; C08K5/20; C08K5/24; C08L77/00 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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2020年</td> </tr> </table> 国際調査で利用した電子データベース（データベースの名称、調査に利用した用語） CAplus/REGISTRY (STN)			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2020年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2020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 - 2020年													
日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年													
日本国登録実用新案公報	1994 - 2020年													
C. 関連すると認められる文献 <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 08-319386 A（出光石油化学株式会社）03.12.1996（1996 - 12 - 03） 請求項1, 4-5, 実施例10</td> <td>1-8</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 08-319385 A（出光石油化学株式会社）03.12.1996（1996 - 12 - 03）</td> <td>1-8</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2013-119571 A（旭化成ケミカルズ株式会社）17.06.2013（2013 - 06 - 17）</td> <td>1-8</td> </tr> </tbody> </table>			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	JP 08-319386 A（出光石油化学株式会社）03.12.1996（1996 - 12 - 03） 請求項1, 4-5, 実施例10	1-8	A	JP 08-319385 A（出光石油化学株式会社）03.12.1996（1996 - 12 - 03）	1-8	A	JP 2013-119571 A（旭化成ケミカルズ株式会社）17.06.2013（2013 - 06 - 17）	1-8
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	JP 08-319386 A（出光石油化学株式会社）03.12.1996（1996 - 12 - 03） 請求項1, 4-5, 実施例10	1-8												
A	JP 08-319385 A（出光石油化学株式会社）03.12.1996（1996 - 12 - 03）	1-8												
A	JP 2013-119571 A（旭化成ケミカルズ株式会社）17.06.2013（2013 - 06 - 17）	1-8												
☐ 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。														
<table border="0"> <tr> <td style="vertical-align: top;"> * 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “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 “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） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 </td> <td style="vertical-align: top;"> “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 “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 “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 “&” 同一パテントファミリー文献 </td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “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 “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） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献	“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 “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 “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 “&” 同一パテントファミリー文献										
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “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 “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） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献	“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 “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 “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 “&” 同一パテントファミリー文献													
国際調査を完了した日 19.02.2020		国際調査報告の発送日 03.03.2020												
名称及びあて先 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		権限のある職員（特許庁審査官） 横山 法緒 4J 6191 電話番号 03-3581-1101 内線 3457												

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/JP2019/050901

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	08-319386	A	03.12.1996	(ファミリーなし)	
JP	08-319385	A	03.12.1996	WO 1996/037552	A1
				EP 775728	A1
				US 6013709	A
JP	2013-119571	A	17.06.2013	(ファミリーなし)	