

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-122009

(P2012-122009A)

(43) 公開日 平成24年6月28日(2012.6.28)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>CO8L 81/02 (2006.01)</b>	CO8L 81/02	4J002
<b>CO8L 23/08 (2006.01)</b>	CO8L 23/08	
<b>CO8K 3/22 (2006.01)</b>	CO8K 3/22	
<b>CO8K 7/02 (2006.01)</b>	CO8K 7/02	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2010-274492 (P2010-274492)	(71) 出願人	000003300 東ソー株式会社 山口県周南市開成町4560番地
(22) 出願日	平成22年12月9日 (2010.12.9)	(72) 発明者	田中 保巳 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
		Fターム(参考)	4J002 AE033 BB062 CN011 DE146 DL006 FA047 FD016 FD017 FD163 FD206 GN00 GQ00

(54) 【発明の名称】 ポリアリーレンスルフィド系組成物

## (57) 【要約】

【課題】 特に耐トラッキング性などの電気特性、機械的強度、熔融流動性、金型離型性、及び成形品外観に優れることから、電気・電子部品又は自動車電装部品などの電気部品用途に有用なポリアリーレンスルフィド系組成物を提供する。

【解決手段】 ポリアリーレンスルフィド(A)20～50重量%、エチレン-脂肪酸ビニルエステル-ビニルアルコール共重合体(B)0.5～20重量%、ヒドロタルサイト(C)20～69.5重量%及び繊維状充填剤(D)10～50重量%からなるポリアリーレンスルフィド系組成物。

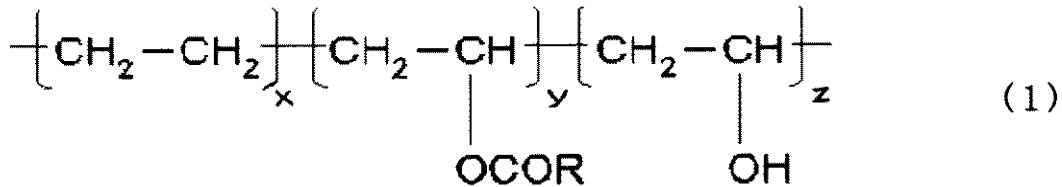
【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

ポリアリーレンスルフィド(A) 20～50重量%、下記の一般式(1)で示されるエチレン-脂肪酸ビニルエステル-ビニルアルコール共重合体(B) 0.5～20重量%、ハイドロタルサイト(C) 20～69.5重量%及び繊維状充填剤(D) 10～50重量%からなることを特徴とするポリアリーレンスルフィド系組成物。

## 【化 1】



10

(ここで、x、y、zはいずれもが0を超え、 $x + y + z = 1$ であり、Rは炭素数1～10の炭化水素基である。)

## 【請求項 2】

エチレン-脂肪酸ビニルエステル-ビニルアルコール共重合体(B)が、上記の一般式(1)において $x = 0.69 \sim 0.94$ 、 $y = 0.01 \sim 0.15$ 、 $z = 0.02 \sim 0.30$ であるエチレン-脂肪酸ビニルエステル-ビニルアルコール共重合体であることを特徴とする請求項1に記載のポリアリーレンスルフィド系組成物。

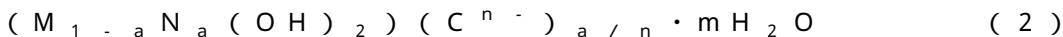
20

## 【請求項 3】

エチレン-脂肪酸ビニルエステル-ビニルアルコール共重合体(B)が、エチレン-酢酸ビニルエステル-ビニルアルコール共重合体であることを特徴とする請求項1又は2に記載のポリアリーレンスルフィド系組成物。

## 【請求項 4】

ハイドロタルサイト(C)が下記の一般式(2)で示されるハイドロタルサイトであることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のポリアリーレンスルフィド系組成物。



(ここで、Mは2価の金属、Nは3価の金属、 $\text{C}^{n-}$ は陰イオンを表し、 $a$ は $0 < a < 1$ 、 $m$ は $m \geq 0$ 、 $n$ は1, 2又は3である。)

30

## 【請求項 5】

ハイドロタルサイト(C)が、 $(\text{Mg}_{0.75} \text{Al}_{0.25} (\text{OH})_2) (\text{CO}_3^{2-})_{0.125} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ 、 $(\text{Mg}_{0.75} \text{Al}_{0.25} (\text{OH})_2) (\text{CO}_3^{2-})_{0.125}$ 、 $(\text{Mg}_{0.67} \text{Al}_{0.33} (\text{OH})_2) (\text{CO}_3^{2-})_{0.167} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ 、 $(\text{Mg}_{0.67} \text{Al}_{0.33} (\text{OH})_2) (\text{CO}_3^{2-})_{0.167}$ 、 $(\text{Mg}_{0.7} \text{Al}_{0.3} (\text{OH})_2) (\text{CO}_3^{2-})_{0.15} \cdot 3.5 \text{H}_2\text{O}$ 又は $(\text{Mg}_{0.7} \text{Al}_{0.3} (\text{OH})_2) (\text{CO}_3^{2-})_{0.15}$ であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載のポリアリーレンスルフィド系組成物。

## 【請求項 6】

ポリアリーレンスルフィド(A)、エチレン-脂肪酸ビニルエステル-ビニルアルコール共重合体(B)、ハイドロタルサイト(C)及び繊維状充填剤(D)の合計量100重量部に対し、さらに離型剤(E) 0.05～5重量部を配合してなることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載のポリアリーレンスルフィド系組成物。

40

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、ポリアリーレンスルフィド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、耐トラッキング性などの電気特性に優れると共に、機械的強度、溶融流動性、金型離型性、および成形品外観に優れるポリアリーレンスルフィド系組成物に関

50

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部品用途に特に有用なポリアリーレンスルフィド系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、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。

【0003】

しかしながら、ポリアリーレンスルフィドは、ポリアミド等の他のエンジニアリングプラスチックと比較して、耐トラッキング性が大きく劣ることから、比較的高い電圧にさらされるような用途での使用は制限されていた。

10

【0004】

ポリアリーレンスルフィドの耐トラッキング性を改良する試みについては、これまでもいくつかの検討がなされ、例えば(a)ポリフェニレンスルフィド、(b)ポリアミド、及び(c)主要成分が水酸化マグネシウムである金属水酸化物を配合する樹脂組成物(例えば特許文献1参照。)、(a)ポリアリーレンスルフィド、(b)ポリオレフィン系(共)重合体、シリコン、フッ素系樹脂から選択される1種以上の重合体、(c)水酸化マグネシウム及び(d)繊維状及び/又は非繊維状充填材を配合する樹脂組成物(例えば特許文献2参照。)、また、(a)ポリフェニレンスルフィド、(b)特定の平均粒子径と特定の粒度分布を有する水酸化マグネシウム及び(c)繊維状及び/又は非繊維状充填材を配合する樹脂組成物(例えば特許文献3参照。)、等が提案されている。

20

【0005】

また、ポリアリーレンスルフィドに極性基含有ポリオレフィンを配合し樹脂組成物とすることにより、その特性を改良する試みがなされ、例えば耐衝撃性を改良した樹脂組成物として、ポリフェニレンスルフィド樹脂70~98重量%、エチレン-酢酸ビニル共重合体のケン化物29~1重量%、不飽和カルボン酸無水物基含有物又はエポキシ基含有物10~1重量%からなるポリフェニレンスルフィド樹脂組成物(例えば特許文献4参照。)、接着強度、密着強度を改良した樹脂組成物として、ポリアリーレンスルフィド67~98.9重量%、極性基含有ポリエチレン系共重合体1~30重量%、及び、ポリエチレンイミン0.1~5重量%からなるポリアリーレンスルフィド組成物(例えば特許文献5参

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開平05-271542号公報(特許請求の範囲参照。)

【特許文献2】特開平08-291253号公報(特許請求の範囲参照。)

【特許文献3】特開2001-288363号公報(特許請求の範囲参照。)

【特許文献4】特開平04-296355号公報(特許請求の範囲参照。)

40

【特許文献5】特開2009-256438号公報(特許請求の範囲参照。)

【特許文献6】特開2010-001340号公報(特許請求の範囲参照。)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかし、特許文献1~3に提案された樹脂組成物においては、耐トラッキング性がまだ十分に満足できないという課題があった。また、これらの提案樹脂組成物においては、十分に優れた耐トラッキング性を得るためには、高い水酸化マグネシウム含有量が必須となり、このため組成物の機械的強度や熔融流動性の低下が著しく、更には金型離型性や成形品外観の悪化をきたすものであった。即ち、これらの樹脂組成物はおしなべて、優れた耐

50

トラッキング性と、高い機械的強度、良好な溶融流動性、金型離型性、成形品外観とを同時に得ることは難しかった。

【0008】

また、特許文献4～6に提案された樹脂組成物は、耐衝撃性、接着強度、密着強度等の耐トラッキング性とは異なる特性を改良するために提案された樹脂組成物であるとともに、そのポリアリーレンスルフィドの配合量も多いことから耐トラッキング性という面では満足できないものであった。

【0009】

そこで、本発明は、優れた耐トラッキング性を有すると共に、機械的強度、溶融流動性、金型離型性、および成形品外観に優れるポリアリーレンスルフィド系組成物を提供することを目的とし、さらに詳しくは、電気・電子部品又は自動車電装部品などの電気部品用途に特に有用なポリアリーレンスルフィド系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】

【0010】

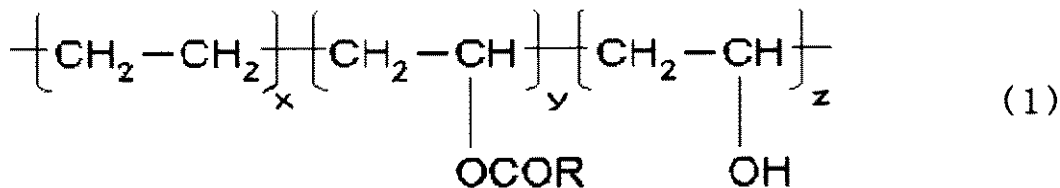
本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意検討した結果、ポリアリーレンスルフィド、エチレン-脂肪酸ビニルエステル-ビニルアルコール共重合体、ヒドロタルサイト及び繊維状充填剤を配合し、更に必要に応じて離型剤を配合するポリアリーレンスルフィド系組成物は、優れた耐トラッキング性を有すると共に、機械的強度、溶融流動性、金型離型性、成形品外観に優れる組成物となりうることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0011】

即ち、本発明は、ポリアリーレンスルフィド(A)20～50重量%、下記の一般式(1)で示されるエチレン-脂肪酸ビニルエステル-ビニルアルコール共重合体(B)0.5～20重量%、ヒドロタルサイト(C)20～69.5重量%及び繊維状充填剤(D)10～50重量%からなることを特徴とするポリアリーレンスルフィド系組成物に関するものである。

【0012】

【化1】



(ここで、x、y、zはいずれもが0を超え、 $x + y + z = 1$ であり、Rは炭素数1～10の炭化水素基である。)

以下、本発明に関し詳細に説明する。

【0013】

本発明のポリアリーレンスルフィド系組成物は、ポリアリーレンスルフィド(A)20～50重量%、エチレン-脂肪酸ビニルエステル-ビニルアルコール共重合体(B)0.5～20重量%、ヒドロタルサイト(C)20～69.5重量%及び繊維状充填剤(D)10～50重量%からなるものである。

【0014】

本発明のポリアリーレンスルフィド系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、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如何なるものを用いてもよく、その中でも、得られるポリアリーレンスルフィド系組成物が機械的強度、成型加工性に優れたものとなることから測定温度315、荷重10kgの条件下、直径1mm、長さ2mmのダイスを用いて高化式フローテスターで測定した溶融粘度が50～3000ポイズのポリアリーレンスルフィドが好ましく、特に60～1500ポイズ

であるものが好ましい。

【0015】

該ポリアリーレンスルフィド(A)としては、その構成単位としてp-フェニレンスルフィド単位を70モル%以上、特に90モル%以上含有しているものが好ましい。また、他の構成単位として、例えば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、ジフェニレンスルフィド単位、置換基含有フェニレンスルフィド単位、分岐構造含有フェニレンスルフィド単位、等を含含有していてもよく、中でもポリ(p-フェニレンスルフィド)が好ましい。

【0016】

該ポリアリーレンスルフィド(A)の製造方法としては、特に制限はなく、例えば一般的に知られている重合溶媒中で、アルカリ金属硫化物とジハロ芳香族化合物とを反応する方法により製造することが可能であり、アルカリ金属硫化物としては、例えば硫化リチウム、硫化ナトリウム、硫化カリウム、硫化ルビジウム、硫化セシウム及びそれらの混合物が挙げられ、これらは水和物の形で使用しても差し支えない。これらアルカリ金属硫化物は、水硫化アルカリ金属とアルカリ金属塩基とを反応させることによって得られ、ジハロ芳香族化合物の重合系内への添加に先立ってその場で調製されても、また系外で調製されたものを用いても差し支えない。また、ジハロ芳香族化合物としては、p-ジクロロベンゼン、p-ジブromo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romoベンゼン、m-ジヨードベンゼン、1-クロロ-4-ブromoベンゼン、4,4'-ジクロロジフェニルスルフォン、4,4'-ジクロロジフェニルエーテル、4,4'-ジクロロベンゾフェノン、4,4'-ジクロロジフェニル等が挙げられる。また、アルカリ金属硫化物及びジハロ芳香族化合物の仕込み比は、アルカリ金属硫化物/ジハロ芳香族化合物(モル比)=1.00/0.90~1.10の範囲とすることが好ましい。

【0017】

重合溶媒としては、極性溶媒が好ましく、特に非プロトン性で高温でのアルカリに対して安定な有機アミドが好ましい溶媒である。該有機アミドとしては、例えばN,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、ヘキサメチルホスホルアミド、N-メチル-ε-カプロラクタム、N-エチル-2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチルイミダゾリジノン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、テトラメチル尿素及びその混合物、等が挙げられる。また、該重合溶媒は、重合によって生成するポリマーに対し150~3500重量%で用いることが好ましく、特に250~1500重量%となる範囲で使用することが好ましい。重合は200~300、特に220~280にて0.5~30時間、特に1~15時間攪拌下にて行うことが好ましい。

【0018】

さらに、該ポリアリーレンスルフィド(A)は、直鎖状のものであっても、酸素存在下高温で処理し、架橋したものであっても、トリハロ以上のポリハロ化合物を少量添加して若干の架橋または分岐構造を導入したものであっても、窒素等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つてもかまわない。

【0019】

本発明のポリアリーレンスルフィド系組成物を構成するポリアリーレンスルフィド(A)の配合量は、20~50重量%である。ここで、該ポリアリーレンスルフィド(A)の配合量が20重量%未満である場合、得られる組成物は機械的強度、熔融流動性、金型離型性、成形品外観に劣るものとなる。一方、該ポリアリーレンスルフィド(A)の配合量が50重量%を越える場合、得られる組成物は耐トラッキング性に劣るものとなる。

【0020】

本発明を構成する上記の一般式(1)で示されるエチレン-脂肪酸ビニルエステル-ビニルアルコール共重合体(B)は、ポリアリーレンスルフィド系組成物の耐トラッキング性を向上させるために用いられるものである。そして、該エチレン-脂肪酸ビニルエス

10

20

30

40

50

ル - ビニルアルコール共重合体 ( B ) は、上記の一般式 ( 1 ) において、 $x$ 、 $y$ 、 $z$ 、はいずれもが 0 を超え、 $x + y + z = 1$  であり、 $R$  は炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基からなるものである。

#### 【 0 0 2 1 】

ここで、 $x$  が 0 である場合、得られる組成物は耐熱性に劣るものとなる。また、 $y$  及び / 又は  $z$  が 0 である場合、得られる組成物は耐トラッキング性に劣るものとなる。そして、特に高い耐トラッキング性と良好な機械的強度を併せ持つポリアリーレンスルフィド系組成物となることから、 $x = 0.69 \sim 0.94$ 、 $y = 0.01 \sim 0.15$ 、 $z = 0.02 \sim 0.30$  の範囲であるエチレン - 脂肪酸ビニルエステル - ビニルアルコール共重合体であることが好ましい。

10

#### 【 0 0 2 2 】

また、 $R$  は炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基であり、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基等を挙げることができる。ここで、炭素数 10 を超えるエチレン - 脂肪酸ビニルエステル - ビニルアルコール共重合体である場合、得られる組成物は機械的強度に劣るものとなる。

#### 【 0 0 2 3 】

該エチレン - 脂肪酸ビニルエステル - ビニルアルコール共重合体 ( B ) の製法は特に制限はなく、例えばエチレン単量体、脂肪酸ビニルエステル単量体及びビニルアルコール単量体を共重合する方法；エチレン - 脂肪酸ビニルエステル共重合体を部分鹼化する方法、等により得ることが可能である。中でもエチレン - 脂肪酸ビニルエステル共重合体を部分鹼化し得られるエチレン - 脂肪酸ビニルエステル - ビニルアルコール共重合体は工業的に入手が容易であることから好ましく、中でもエチレン - 酢酸ビニルエステル - ビニルアルコール共重合体は、工業的に入手が容易であること、特に耐トラッキング性に優れるポリアリーレンスルフィド系組成物となることから最も好ましい。

20

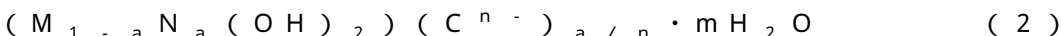
#### 【 0 0 2 4 】

本発明のポリアリーレンスルフィド系組成物を構成する該エチレン - 脂肪酸ビニルエステル - ビニルアルコール共重合体 ( B ) の配合量は、0.5 ~ 20 重量% である。該エチレン - 脂肪酸ビニルエステル - ビニルアルコール共重合体 ( B ) の配合量が 0.5 重量% 未満である場合、得られる組成物は耐トラッキング性に劣るものとなる。一方、該エチレン - 脂肪酸ビニルエステル - ビニルアルコール共重合体 ( B ) の配合量が 20 重量% を越

30

#### 【 0 0 2 5 】

本発明のポリアリーレンスルフィド系組成物を構成するハイドロタルサイト ( C ) とは、ハイドロタルサイトと称される範疇に属するものであれば如何なるものも用いることが可能であり、例えば下記の一般式 ( 2 ) で示されるものを挙げることができる。



(ここで、 $M$  は 2 価の金属、 $N$  は 3 価の金属、 $C^{n-}$  は陰イオンを表し、 $a$  は  $0 < a < 1$ 、 $m$  は  $m \geq 0$ 、 $n$  は 1, 2 又は 3 である。)

上記の一般式 ( 2 ) で示されるハイドロタルサイトは、 $(M_{1-a}N_a(OH)_2)$  で表わされる複合金属水酸化物の層と、その層の間に挿入した  $C^{n-}$  で示される陰イオン及び水とから成る構造よりなるものである。そして、層間に挿入された水 (以下、層間水と言う。) は、おおよそ 200 前後に加熱することにより層間より脱離させることが可能である。本発明のポリアリーレンスルフィド系組成物を調製する際には、加熱溶融混練法により調製することが一般的であり、その際の混練温度は 280 以上に達することが多いことから、該ハイドロタルサイト ( C ) としては、加熱溶融混練時における層間水の脱離を抑制することが可能となることから、予め層間水を脱離させたものであることが好ましい。層間水を脱離させる方法としては、例えば加熱乾燥する方法が挙げられる。このような加熱乾燥装置としては、例えば静置型乾燥機、回転・攪拌型乾燥機、搬送型乾燥機等が例示できる。また加熱条件としては、処理するハイドロタルサイトの量、加熱乾燥装置の型式や大きさ等により異なるものではあるが、例えば加熱温度としては 200 ~ 280

40

50

、加熱時間としては2時間～半日程度であることが好ましい。

【0026】

そして、上記の一般式(2)で示されるハイドロタルサイトのMである2価の金属としては、例えばMg、Zn、Ca、Ni、Co等を挙げることができ、Nである3価の金属としては、例えばAl、Fe、Mn、Cr等を挙げることができ、 $C^{n-}$ である陰イオンとしては、例えば $CO_3^{2-}$ 、 $SO_4^{2-}$ 、 $Cl^-$ 等を挙げることができる。また、aは $0 < a < 1$ であり、層間水の量を示すmとしては、 $m \geq 0$ であり、本発明のポリアリーレンスルフィド系組成物を調製する際に脱離する水が少なくなることから $0 \leq m \leq 5$ であることが好ましい。

【0027】

該ハイドロタルサイト(C)としては、具体的には $(Mg_{0.75}Al_{0.25}(OH)_2)(CO_3^{2-})_{0.125} \cdot 4H_2O$ 、 $(Mg_{0.75}Al_{0.25}(OH)_2)(CO_3^{2-})_{0.125}$ 、 $(Mg_{0.67}Al_{0.33}(OH)_2)(CO_3^{2-})_{0.167} \cdot 3H_2O$ 、 $(Mg_{0.67}Al_{0.33}(OH)_2)(CO_3^{2-})_{0.167}$ 、 $(Mg_{0.7}Al_{0.3}(OH)_2)(CO_3^{2-})_{0.15} \cdot 3.5H_2O$ 又は $(Mg_{0.7}Al_{0.3}(OH)_2)(CO_3^{2-})_{0.15}$ 等を挙げることができる。

【0028】

該ハイドロタルサイト(C)は、特に耐トラッキング性、機械的強度、熔融流動性、成形品外観に優れたポリアリーレンスルフィド系組成物となることから、レーザー回折散乱法により測定した平均粒子径( $D_{50}$ )が $0.3 \sim 10 \mu m$ の範囲を有するものであることが好ましく、特に $0.4 \sim 2 \mu m$ の範囲を有するものであることが好ましい。また、該ハイドロタルサイト(C)の比表面積は、特に耐トラッキング性、機械的強度、熔融流動性に優れたポリアリーレンスルフィド系組成物となることから、 $20 m^2/g$ 以下であることが好ましい。

【0029】

また、該ハイドロタルサイト(C)は、その表面が被覆処理されているもの、若しくはされていないもののいずれも用いることができる。表面が被覆処理される場合の、表面被覆処理剤は特に制限はなく、高級脂肪酸及び/又は高級脂肪酸の金属塩；アニオン系界面活性剤、リン酸エステル、シラン系カップリング剤、チタネート系カップリング剤、アルミネート系カップリング剤、多価アルコールと脂肪酸のエステル類等が挙げられる。高級脂肪酸及びその金属塩としては、例えばステアリン酸、オレイン酸等、及びそのアルカリ金属塩等；アニオン系界面活性剤としては、例えば高級アルコールの硫酸エステル等；リン酸エステルとしては、例えばオルトリン酸と高級アルコールのエステル類等；シラン系カップリング剤としては、例えばビニルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン等；チタネート系カップリング剤としては、例えばイソプロピルトリイソステアロイルチタネート等；アルミネート系カップリング剤としては、例えばアセトアルコキシアルミニウムジイソプロピレート等；多価アルコールと脂肪酸のエステル類としては、例えばグリセリンモノステアレート等、が挙げられる。

【0030】

本発明のポリアリーレンスルフィド系組成物を構成する該ハイドロタルサイト(C)の配合量は $20 \sim 69.5$ 重量%である。該ハイドロタルサイト(C)の配合量が $20$ 重量%未満である場合、得られる組成物は耐トラッキング性に劣るものとなる。一方、該ハイドロタルサイト(C)の配合量が $69.5$ 重量%を越える場合、得られる組成物は機械的強度、熔融流動性、金型離型性、成形品外観に劣るものとなる。

【0031】

本発明のポリアリーレンスルフィド系組成物を構成する繊維状充填剤(D)は、該ポリアリーレンスルフィド系組成物の機械的強度及び寸法安定性を向上させるために配合されるものであり、この目的を達成できる繊維状充填剤であれば、如何なるものを用いること

10

20

30

40

50

も可能である。繊維状充填剤(D)としては、例えばガラス繊維、炭素繊維、チタン酸カリウムウイスカ、酸化亜鉛ウイスカ、硼酸アルミニウムウイスカ、アラミド繊維、アルミナ繊維、炭化珪素繊維、アスベスト繊維、石コウ繊維、金属繊維等が例示でき、その中でも、ガラス繊維が好ましい。該繊維状充填剤(D)は、該ポリアリーレンスルフィド系組成物の機械的強度が高いものとなることから、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ることが好ましい。

#### 【0032】

本発明のポリアリーレンスルフィド系組成物を構成する繊維状充填剤(D)の配合量は、10~50重量%である。該繊維状充填剤(D)の配合量が10重量%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、該繊維状充填剤(D)の配合量が50重量%を越える場合、得られる組成物は熔融流動性、成形品外観に劣るものとなる。

10

#### 【0033】

本発明のポリアリーレンスルフィド系組成物は、得られる成形品の金型離型性や外観をより優れたものとするために離型剤(E)を配合してなることが好ましい。該離型剤(E)としては離型剤として知られている範疇に属するものであれば用いることが可能であり、例えばカルナバワックス(E1)、ポリエチレンワックス(E2)、ポリプロピレンワックス(E3)、ステアリン酸金属塩(E4)、酸アמיד系ワックス(E5)等を挙げることができ、その中でも特に得られる成形品の金型離型性、成形品外観に優れるポリアリーレンスルフィド系組成物となることからカルナバワックス(E1)であることが好ましい。

20

#### 【0034】

該カルナバワックス(E1)としては、一般的な市販品を用いることができ、例えば(商品名)精製カルナバ1号粉(日興ファインプロダクツ製)等を挙げることができる。

#### 【0035】

該離型剤(E)の配合量は、特に金型離型性、成形品外観に優れるポリアリーレンスルフィド系組成物となることからポリアリーレンスルフィド(A)、エチレン-脂肪酸ビニルエステル-ビニルアルコール共重合体(B)、ヒドロタルサイト(C)及び繊維状充填剤(D)の合計量100重量部に対し、0.05~5重量部であることが好ましい。

30

#### 【0036】

本発明のポリアリーレンスルフィド系組成物は、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、クレー、パイロフィライト、ベントナイト、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、クレー、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。

40

#### 【0037】

さらに、本発明のポリアリーレンスルフィド系組成物は、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、シリコン樹脂、ポリオレフィン、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。

#### 【0038】

50

本発明のポリアリーレンスルフィド系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できる。また、本発明のポリアリーレンスルフィド系組成物は、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。

【0039】

さらに、本発明のポリアリーレンスルフィド系組成物は、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。

10

【0040】

本発明のポリアリーレンスルフィド系組成物は、パワーモジュール、各種端子板、発電機、電動機、変圧器、変流器、電圧調整器、整流器、インバータ、多極ロッド、電気部品キャビネット、ライトソケット、プラグ、コンデンサ封口板などの用途に特に好適に使用できる。

【発明の効果】

【0041】

本発明は、耐トラッキング性などの電気特性、機械的強度、溶融流動性、金型離型性、および成形品外観に優れるポリアリーレンスルフィド系組成物を提供するものであり、該ポリアリーレンスルフィド系組成物は、特に電気・電子部品又は自動車電装部品などの電気部品用途に特に有用なものである。

20

【実施例】

【0042】

次に、本発明を実施例及び比較例によって説明するが、本発明はこれらの例になんら制限されものではない。

【0043】

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、エチレン-脂肪酸ビニルエステル-ビニルアルコール共重合体、ヒドロタルサイト、繊維状充填剤、カルナバワックスの詳細を以下に示す。

30

【0044】

<ポリアリーレンスルフィド>

ポリ(p-フェニレンスルフィド)(A-1)(以下、単にPPS(A-1)と記す。)  
: 溶融粘度110ポイズ。

ポリ(p-フェニレンスルフィド)(A-2)(以下、単にPPS(A-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-3)(以下、単にPPS(A-3)と記す。)  
: 溶融粘度350ポイズ。

【0045】

40

<エチレン-脂肪酸ビニルエステル-ビニルアルコール共重合体>

エチレン-脂肪酸ビニルエステル-ビニルアルコール共重合体(B-1)(以下、単に共重合体(B-1)と記す。): 東ソー(株)製、(商品名)メルセンH6820、 $x = 0.817$ 、 $y = 0.021$ 、 $z = 0.162$ 、Rがメチル基。

エチレン-脂肪酸ビニルエステル-ビニルアルコール共重合体(B-2)(以下、単に共重合体(B-2)と記す。): 東ソー(株)製、(商品名)メルセンH6410、 $x = 0.851$ 、 $y = 0.065$ 、 $z = 0.084$ 、Rがメチル基。

【0046】

<ヒドロタルサイト>

ヒドロタルサイト(C-1); 堺化学工業(株)製、(商品名)STABIACE H

50

T - 1 ; ( Mg <sub>0.67</sub> Al <sub>0.33</sub> ( OH ) <sub>2</sub> ) ( CO <sub>3</sub><sup>2-</sup> ) <sub>0.167</sub> · 3 H <sub>2</sub> O  
、平均粒子径 0.58 μm、BET比表面積 10 m<sup>2</sup> / g。

ハイドロタルサイト ( C - 2 ) ; ハイドロタルサイト ( C - 1 ) を加熱処理し、層間水を脱離除去し、( Mg <sub>0.67</sub> Al <sub>0.33</sub> ( OH ) <sub>2</sub> ) ( CO <sub>3</sub><sup>2-</sup> ) <sub>0.167</sub> としたもの。

【 0 0 4 7 】

< 繊維状充填剤 >

ガラス繊維 ( D - 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 μm、繊維長 3 mm。

【 0 0 4 8 】

< カルナバワックス >

カルナバワックス ( E 1 - 1 ) ; 日興ファインプロダクツ製、( 商品名 ) 精製カルナバ  
1 号粉末。

【 0 0 4 9 】

合成例 1 ( P P S ( A - 1 ) 、 P P S ( A - 2 ) の合成 )

攪拌機を装備する 15 リットルオートクレーブに、Na<sub>2</sub>S · 2.8 H<sub>2</sub>O 1866 g  
及び N - メチル - 2 - ピロリドン ( 以下、NMP と記す。 ) 5 リットルを仕込み、窒素気  
流下攪拌しながら徐々に 205 まで昇温して、407 g の水を溜出させた。この系を 1  
40 まで冷却した後、p - ジクロロベンゼン 2280 g と NMP 1500 g 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 2 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器により単離した。温水でポリマ  
ーを繰り返し洗浄し、100 で一昼夜乾燥し、ポリ ( p - フェニレンスルフィド ) を得  
た。

【 0 0 5 0 】

得られたポリ ( p - フェニレンスルフィド ) ( P P S ( A - 1 ) ) の溶融粘度は 110  
ポイズであった。

【 0 0 5 1 】

更に P P S ( A - 1 ) を、空気雰囲気下 235 で加熱硬化処理を行った。

【 0 0 5 2 】

得られたポリ ( p - フェニレンスルフィド ) ( P P S ( A - 2 ) ) の溶融粘度は 300  
ポイズであった。

【 0 0 5 3 】

合成例 2 ( P P S ( A - 3 ) の合成 )

攪拌機を装備する 15 リットルチタン製オートクレーブに NMP 3232 g、47% 硫  
化水素ナトリウム水溶液 1682 g 及び 48% 水酸化ナトリウム水溶液 1142 g 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、1360 g の水を溜出させた  
。この系を 170 まで冷却し、p - ジクロロベンゼン 2118 g と NMP 1783 g 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、続けて 250 まで昇温し、250 にて 2 時間重合した。更に、250 で水 4  
51 g を圧入し、再度 255 まで昇温し、225 にて 2 時間重合を行った。重合終了  
後、室温まで冷却し、重合スラリーを固液分離した。ポリマーを NMP、アセトン及び水  
で順次洗浄し、100 で一昼夜乾燥し、ポリ ( p - フェニレンスルフィド ) を得た。

【 0 0 5 4 】

得られたポリ ( p - フェニレンスルフィド ) ( P P S ( A - 3 ) ) は直鎖状のものであ  
り、その溶融粘度は 350 ポイズであった。

【 0 0 5 5 】

ハイドロタルサイトの加熱処理

送風定温乾燥機 ( アドバンテック社製、( 商品名 ) F C - 6 1 0 ) にハイドロタルサイ  
ト ( C - 1 ) を入れ、220 で 5 時間加熱処理し、ハイドロタルサイトの層間水を脱離  
除去しハイドロタルサイト ( C - 2 ) を得た。本加熱処理によりハイドロタルサイト ( C

10

20

30

40

50

- 1 ) は 1 1 重量 % 減量し、層間水は脱離除去された。

【 0 0 5 6 】

実施例及び比較例で用いた評価・測定方法を以下に示す。

【 0 0 5 7 】

～耐トラッキング性の測定～

射出成形により直径 5 0 m m、厚さ 3 m m の円盤状試験片を作製し、該試験片を用いて、I C E 1 1 2 に準じて比較トラッキング指数 ( 以下、C T I と記す。 ) を測定した。C T I として 4 5 0 ( V ) 以上であるものを耐トラッキング性に優れると判断した。

【 0 0 5 8 】

～曲げ強度の測定～

射出成形により長さ 1 2 7 m m、幅 1 2 . 7 m m、厚み 3 . 2 m m の試験片を作製し、該試験片を用いて、A S T M D - 7 9 0 M e t h o d - 1 ( 三点曲げ法 ) に準じ、曲げ強度を測定した。測定装置は ( 商品名 ) A G - 5 0 0 0 B ( 島津製作所製 ) を用い、支点間距離 5 0 m m、測定速度 1 . 5 m m / 分の試験条件で行った。曲げ強度として 1 2 0 M P a を超えるものを機械的強度に優れると判断した。

【 0 0 5 9 】

～引張強度の測定～

射出成形により A S T M D - 6 3 8 の 1 号試験片を作製し、該試験片を用いて、A S T M D - 6 3 8 に準じ、引張強度を測定した。測定装置 ( 島津製作所製、 ( 商品名 ) A G - 5 0 0 0 B ) を用い、チャック間距離 1 1 0 m m、測定速度 5 m m / 分の試験条件で行った。引張強度として 6 0 M P a を超えるものを機械的強度に優れると判断した。

【 0 0 6 0 】

～パーフロー長さの測定～

熔融流動性の指標としてパーフロー長さ ( 以下、B F L と記す。 ) を測定した。射出成形機 ( 住友重機械工業製、 ( 商品名 ) S E 7 5 ) に、深さ 1 m m、幅 1 0 m m 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 3 1 0 、射出圧力を 1 9 0 M P a、射出速度を最大、射出時間を 1 . 5 秒、及び金型温度を 1 3 5 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系組成物を投入し、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 B F L として測定した。B F L として 8 0 m m を超えるものを熔融流動性に優れると判断した。

【 0 0 6 1 】

～金型離型性～

射出成形機に、長さ 1 2 0 m m、幅 6 0 m m、深さ 2 0 m m、厚さ 2 m m の箱型成形品の金型を装着し、次いで、シリンダー温度 3 1 0 、冷却時間 6 0 秒、及び金型温度 1 3 5 の条件で、ポリアリーレンスルフィド系組成物を射出し、冷却後、金型コアからの該箱型成形品の離型性を評価した。金型コアからまったく抵抗無く離型できる状態を、抵抗はあるものの離型に手間取らない状態を、抵抗が大きく離型に手間取る状態を × として判定した。離型性が である状態を離型性に優れると判断した。

【 0 0 6 2 】

～成形品外観～

耐トラッキング性の測定と同じ円盤状試験片を作成し、該試験片の表面状態を目視にて観察した。表面全体に艶のあるものを、表面の一部に艶のあるものを、表面にまったく艶のないものを × として判定した。成形品外観が であるものを成形品外観に優れると判断した。

【 0 0 6 3 】

実施例 1

P P S ( A - 2 ) 4 6 . 7 重量 %、共重合体 ( B - 1 ) 1 3 . 3 重量 % 及びハイドロタルサイト ( C - 1 ) 4 0 . 0 重量 % の割合で配合して、シリンダー温度 3 1 0 に加熱した二軸押出機 ( ( 株 ) テクノベル製、 ( 商品名 ) K Z W 1 5 T W - 6 0 M G - N H ) のホッパーに投入した。一方、ガラス繊維 ( D - 1 ) を該二軸押出機のサイドフィーダーのホ

10

20

30

40

50

ッパーに投入した。2箇所のアートポートより十分に真空脱気してハイドロタルサイトの層間水を除去するとともに、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系組成物を作製した。その際のポリアリーレンスルフィド系組成物の構成割合は、PPS(A-2)/共重合体(B-1)/ハイドロタルサイト(C-1)/ガラス繊維(D-1)=35/10/30/25(重量%)であった。

【0064】

該ポリアリーレンスルフィド系組成物を、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、CTIを測定し成形品外観を評価するための円盤状試験片、曲げ強度を測定するための試験片、引張強度を測定するための試験片を、それぞれ成形した。更に金型離型性を評価すると共に、BFLを測定した。これらの結果を表1に示した。

10

【0065】

得られたポリアリーレンスルフィド系組成物は、CTI、曲げ強度、引張強度、熔融流動性、金型離型性、及び成形品外観に優れていた。

【0066】

実施例2~8

PPS(A-1,2,3)、共重合体(B-1,2)、ハイドロタルサイト(C-1,2)、ガラス繊維(D-1)及びカルナバックス(E1-1)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系組成物を作製し、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。

20

【0067】

得られた全てのポリアリーレンスルフィド系組成物は、CTI、曲げ強度、引張強度、熔融流動性、金型離型性、及び成形品外観に優れていた。

【0068】

【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	実施例8
配合	ポリアリーレンスルフィド(A)				25				
	PPS(A-1)	35	25	25			30	30	25
	PPS(A-2)					25			
	PPS(A-3)								
	エチレン-脂肪族ビニルエステル-ビニルアルコール共重合体(B)								
	共重合体(B-1)	10	10	10	10	10	10	20	5
	共重合体(B-2)								
	ハイドロタルサイト(C)	30	40	40	40	40	25	25	50
	ハイドロタルサイト(C-1)								
	ハイドロタルサイト(C-2)								
重量部	繊維状充填材(D)								
	ガラス繊維(D-1)	25	25	25	25	25	25	25	20
	(A)+(B)+(C)+(D)合計量	100	100	100	100	100	100	100	100
	離型剤(E)								
	カルナバックス(E1-1)								1
	CTI		550	550	550	550	525	500	600
	曲げ強度		151	140	143	130	168	139	125
	引張強度		91	82	80	68	100	77	69
	BFL		110	96	91	124	86	124	120
	金型離型性		○	○	○	○	○	○	○
成形品外観		○	○	○	○	○	○	○	

PPS (A - 2)、共重合体 (B - 1)、ハイドロタルサイト (C - 1)、ガラス繊維 (D - 1) 及びカルナバワックス (E 1 - 1) 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。

【 0 0 6 9 】

比較例 1, 3, 4, 7 により得られた組成物は、耐トラッキング性に劣るものであった。比較例 2, 5, 6 により得られた組成物は、曲げ強度、引張強度が劣るものであった。

【 0 0 7 0 】

【表 2】

	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
ポリアリーレンスルフィド(A)							
PPS(A-2)	45	20	40	50	17	35	60
エチレン-脂肪酸ビニルエステル-ビニルアルコール共重合体(B)		25	20	10	1	10	5
共重合体(B-1)							
ハイドロタルサイト(C)	30	30		15	72	50	30
ハイドロタルサイト(C-1)							
繊維状充填材(D)							
ガラス繊維(D-1)	25	25	40	25	10	5	10
(A)+(B)+(C)+(D)合計量	100	100	100	100	100	100	100
離型剤(E)							
カルナバックス(E1-1)						2	
CTI	225	525	275	250	600	600	150
曲げ強度	166	109	204	172	67	100	108
引張強度	102	54	116	106	30	46	51
BFL	134	140	298	210	29	91	164
金型離型性	○	○	○	○	x	△	△
成形品外觀	○	○	○	○	x	△	△

10

20

30

40

【産業上の利用可能性】

50

## 【 0 0 7 1 】

本発明のポリアリーレンスルフィド系組成物は、耐トラッキング性などの電気特性、機械的強度、溶融流動性、金型離型性、および成形品外観に優れるものであり、特に電気・電子部品又は自動車電装部品などの電気部品用途に期待されるものである。