(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
2018年5月3日(03.05.2018)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2018/079704 A1

(51) 国際特許分類:
C08L 81/02 (2006.01)　*C08K 7/00* (2006.01)
B29C 45/14 (2006.01)　*C08L 23/00* (2006.01)

(21) 国際出願番号：　PCT/JP2017/038874

(22) 国際出願日：　2017年10月27日(27.10.2017)

(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 2016-212601　2016年10月31日(31.10.2016) JP

(71) 出願人: ポリプラスチックス株式会社 **(POLYPLASTICS CO., LTD.)** [JP/JP]; 〒1088280 東京都港区港南二丁目18番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 大西　克平 **(OHNISHI Katsuhei)**; 〒4168533 静岡県富士市宮島973番地 ポリプラスチックス株式会社内 Shizuoka (JP).
金塚 竜也**(KANEZUKA Tatsuya)**; 〒4168533 静岡県富士市宮島973番地 ポリプラスチックス株式会社内 Shizuoka (JP).

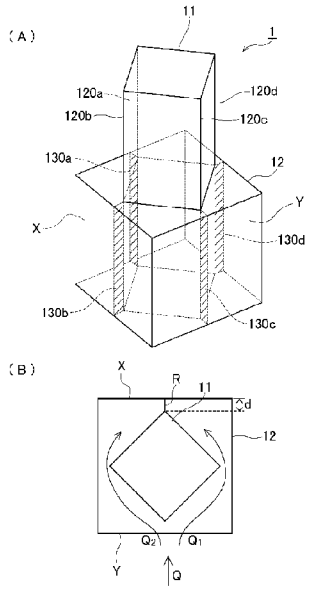
(74) 代理人: 園田・小林特許業務法人 **(SONODA & KOBAYASHI INTELLECTUAL PROPERTY LAW)**; 〒1630434 東京都新宿区西新宿二丁目1番1号 新宿三井ビル34階 Tokyo (JP).

(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, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

WO 2018/079704 A1

(54) **Title:** POLY(ARYLENE SULFIDE)-BASED RESIN COMPOSITION AND INSERT-MOLDED ARTICLE

(54) 発明の名称： ポリアリーレンサルファイド系樹脂組成物及びインサート成形品



(57) Abstract: [Problem] To provide a poly(arylene sulfide)-based resin composition that is excellent in terms of high low-temperature impact properties and low warping, and an insert-molded article obtained using the resin composition. [Solution] This poly(arylene sulfide)-based resin composition is characterized by: containing a poly(arylene sulfide)-based resin A, an inorganic filler B and an olefin-based copolymer C that contains constituent units derived from an α-olefin and constituent units derived from a glycidyl ester of an α,β-unsaturated acid; the inorganic filler contains a lamellar inorganic filler B1, a fibrous inorganic filler B2 and a granular inorganic filler B3; the content of the lamellar inorganic filler B1 is 0.20-0.85 in terms of the mass ratio B1/A relative to the poly(arylene sulfide)-based resin A; the content of the fibrous inorganic filler B2 is 0.30-1.1 in terms of the mass ratio B2/A relative to the poly(arylene sulfide)-based resin A; and the content of the granular inorganic filler B3 is greater than 0.2 and not greater than 0.80 in terms of the mass ratio B3/A relative to the poly(arylene sulfide)-based resin A.

[続葉有]

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

添付公開書類:

一　国際調査報告（条約第21条(3)）

(57) 要約：【課題】高低温衝撃性及び低反り性に優れるポリアリーレンサルファイド系樹脂組成物及びその樹脂組成物を用いたインサート成形品を提供する。【解決手段】ポリアリーレンサルファイド系樹脂Ａ、無機充填剤Ｂ、及びα－オレフィン由来の構成単位とα，β－不飽和酸のグリシジルエステル由来の構成単位とを含有するオレフィン系共重合体Ｃを含有し、無機充填剤Ｂが、板状無機充填剤Ｂ１、繊維状無機充填剤Ｂ２、及び粉粒状無機充填剤Ｂ３を含有し、板状無機充填剤Ｂ１の含有量が、ポリアリーレンサルファイド系樹脂Ａとの質量比Ｂ１／Ａとして０．２０以上０．８５以下であり、繊維状無機充填剤Ｂ２の含有量が、ポリアリーレンサルファイド系樹脂Ａとの質量比Ｂ２／Ａとして０．３０以上１．１以下であり、粉粒状無機充填剤Ｂ３の含有量が、ポリアリーレンサルファイド系樹脂Ａとの質量比Ｂ３／Ａとして０．２を超え０．８０以下であることを特徴とする。

明　細　書

発明の名称 ：

ポリアリーレンサルファイド系樹脂組成物及びインサート成形品

技術分野

[0001] 本発明は、ポリアリーレンサルファイド系樹脂組成物及びインサート成形品に関する。

背景技術

[0002] インサート成形品は、金属や無機固体物等からなるインサート部材と熱可塑性樹脂組成物からなる樹脂部材とを一体的に成形した成形品であり、自動車部品や電気電子部品、ＯＡ機器部品等の広い分野に応用されている。しかし、インサート成形品を構成する金属等と熱可塑性樹脂組成物とは、温度変化による熱膨張率や収縮率が大きく異なるため、使用中の温度変化でインサート成形品が破壊してしまう場合がある。そのため、インサート成形品には、高低温衝撃性（耐ヒートショック性）が求められている。

[0003] ポリアリーレンサルファイド系樹脂は、熱可塑性樹脂の中では比較的に高低温衝撃性が優れている樹脂として知られている。しかし、ポリアリーレンサルファイド系樹脂は、靭性に乏しく脆弱であるため、自動車のエンジン回りの部品のように、インサート部材の構造が複雑でありかつ樹脂部材が肉厚変化の大きい部分を有することに加えて、使用される環境の高低温度変化が大きい場合は、その温度変化に耐える信頼性が低くなってしまう場合がある。これらの問題を解決する方法として、ポリアリーレンサルファイド系樹脂に、エラストマー、繊維状充填剤及び粉粒状充填剤を配合する技術がある（特許文献１）。

[0004] また、ポリアリーレンサルファイド系樹脂は、結晶性樹脂であるため、冷却過程における樹脂の収縮率が樹脂の流動方向とその直角方向とで異なる、いわゆる収縮率の異方性を有している。こうした収縮率の異方性によって、得られるインサート成形品に反りが生じる場合があり、特に、大型パワーモ

ジュールのようにある程度の大きさを有するインサート成形品は、反り量の絶対量が大きくなって、寸法精度が低下する場合がある。そのため、ポリアリーレンサルファイド系樹脂を用いたインサート成形品には、高低温衝撃性に加えて低反り性も求められている。低反り性と冷熱性（高低温衝撃性）等の性能とが均衡して優れる技術として、ポリフェニレンスルフィド樹脂に、オレフィン系重合体及びガラスフレークを配合する技術がある（特許文献２）。

特許文献1：特開２００３－１７６４１０号公報

特許文献2：特許第４７８８０３２号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明は、高低温衝撃性及び低反り性に優れるポリアリーレンサルファイド系樹脂組成物及びその樹脂組成物を用いたインサート成形品を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者は研究の過程で、上記従来の樹脂組成物を用いる場合でも、樹脂の流動末端同士が接合した部分であるウェルド部が、樹脂の膨張収縮により発生する応力が集中する部分である応力集中部と少なくとも一部で一致する位置に形成されているインサート成形品では、その部分が温度変化により破壊されやすく高低温衝撃性が低下することを知見した。そして、ポリアリーレンサルファイド系樹脂に配合する無機充填剤として、板状、繊維状、及び粉粒状の３種類の無機充填剤を併用することで、樹脂部材のウェルド部が応力集中部に一致するように形成されている場合でも、高低温衝撃性及び低反り性を両立できることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0007] すなわち、本発明に係るポリアリーレンサルファイド系樹脂組成物は、ポリアリーレンサルファイド系樹脂Ａ、無機充填剤Ｂ、及びα－オレフィン由来の構成単位とα，β－不飽和酸のグリシジルエステル由来の構成単位とを含有するオレフィン系共重合体Ｃを含有し、無機充填剤Ｂが、板状無機充填

剤Ｂ１、繊維状無機充填剤Ｂ２、及び粉粒状無機充填剤Ｂ３を含有し、板状無機充填剤Ｂ１の含有量が、ポリアリーレンサルファイド系樹脂Ａとの質量比Ｂ１／Ａとして０．２０以上０．８５以下であり、繊維状無機充填剤Ｂ２の含有量が、ポリアリーレンサルファイド系樹脂Ａとの質量比Ｂ２／Ａとして０．３０以上１．１以下であり、粉粒状無機充填剤Ｂ３の含有量が、ポリアリーレンサルファイド系樹脂Ａとの質量比Ｂ３／Ａとして０．２０を超え０．８０以下であることを特徴とする。本発明において、粉粒状無機充填剤Ｂ３の平均粒子径が１０μｍ以上であることが好ましい。

[0008] 本発明に係るインサート成形品は、金属、合金又は無機固体物を用いて形成されたインサート部材と、インサート部材の表面の少なくとも一部を覆う樹脂部材とを有し、樹脂部材が上記のポリアリーレンサルファイド系樹脂組成物を用いて形成されたことを特徴とする。

[0009] 本発明において、樹脂部材が、前記樹脂組成物の流動末端同士が接合したウェルド部、及び膨張収縮により発生する応力が集中する応力集中部をそれぞれ一以上有し、少なくとも一つのウェルド部及び応力集中部が、少なくとも一部の領域で一致しているように構成することができる。また、樹脂部材の少なくとも一つの応力集中部を含む表面の反対側の表面上にゲート痕が形成されているように構成することができる。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、高低温衝撃性及び低反り性に優れるポリアリーレンサルファイド系樹脂組成物及びその樹脂組成物を用いたインサート成形品を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]インサート成形品の一実施形態を模式的に示す図であって、（Ａ）は斜視図であり、（Ｂ）は平面図である。

[図2]低反り性の測定位置についての説明図である。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、本発明の一実施形態について詳細に説明する。本発明は、以下の実

施形態に限定されるものではなく、本発明の効果を阻害しない範囲で適宜変更を加えて実施することができる。

[0013] ［ポリアリーレンサルファイド系樹脂組成物］

ポリアリーレンサルファイド系樹脂組成物（以下、単に「樹脂組成物」ともいう。）は、ポリアリーレンサルファイド系樹脂を主成分とする樹脂を含む樹脂組成物である。「主成分とする」とは、樹脂成分中、８０質量％以上、８５質量％以上、９０質量％以上であることを意味する。本実施形態に係る樹脂組成物は、ポリアリーレンサルファイド系樹脂Ａ、無機充填剤Ｂ及びオレフィン系共重合体Ｃを含有する。

[0014] （ポリアリーレンサルファイド系樹脂Ａ）

ポリアリーレンサルファイド系樹脂Ａは、以下の一般式（Ｉ）で示される繰り返し単位を有する樹脂である。

－（Ａｒ－Ｓ）－　　・・・（Ｉ）

（但し、Ａｒは、アリーレン基を示す。）

[0015] アリーレン基は、特に限定されないが、例えば、ｐ－フェニレン基、ｍ－フェニレン基、ｏ－フェニレン基、置換フェニレン基、ｐ，ｐ’－ジフェニレンスルフォン基、ｐ，ｐ’－ビフェニレン基、ｐ，ｐ’－ジフェニレンエーテル基、ｐ，ｐ’－ジフェニレンカルボニル基、ナフタレン基等を挙げることができる。ポリアリーレンサルファイド系樹脂Ａは、上記一般式（Ｉ）で示される繰り返し単位の中で、同一の繰り返し単位を用いたホモポリマーの他、用途によっては異種の繰り返し単位を含むコポリマーとすることができる。

[0016] ホモポリマーとしては、アリーレン基としてｐ－フェニレン基を有する、ｐ－フェニレンサルファイド基を繰り返し単位とするものが好ましい。ｐ－フェニレンサルファイド基を繰り返し単位とするホモポリマーは、極めて高い耐熱性を持ち、広範な温度領域で高強度、高剛性、さらに高い寸法安定性を示すからである。このようなホモポリマーを用いることで非常に優れた物性を備える成形品を得ることができる。

[0017] コポリマーとしては、上記のアリーレン基を含むアリーレンサルファイド基の中で異なる２種以上のアリーレンサルファイド基の組み合わせが使用できる。これらの中では、ｐ－フェニレンサルファイド基とｍ－フェニレンサルファイド基とを含む組み合わせが、耐熱性、成形性、機械的特性等の高い物性を備える成形品を得るという観点から好ましい。ｐ－フェニレンサルファイド基を７０ｍｏｌ％以上含むポリマーがより好ましく、８０ｍｏｌ％以上含むポリマーがさらに好ましい。なお、フェニレンサルファイド基を有するポリアリーレンサルファイド系樹脂Ａは、ポリフェニレンサルファイド樹脂（ＰＰＳ樹脂）である。

[0018] ポリアリーレンサルファイド系樹脂Ａは、一般にその製造方法により、実質的に線状で分岐や架橋構造を有しない分子構造のものと、分岐や架橋を有する構造のものが知られているが、本実施形態においてはその何れのタイプのものについても有効である。

[0019] ポリアリーレンサルファイド系樹脂Ａの溶融粘度は、３１０℃及びせん断速度１２１６ｓｅｃ$^{-1}$で測定した溶融粘度が、５Ｐａ・ｓ以上５０Ｐａ・ｓ以下であることが好ましく、７Ｐａ・ｓ以上４０Ｐａ・ｓ以下であることがより好ましい。溶融粘度が５Ｐａ・ｓ以上５０Ｐａ・ｓ以下の場合、優れた高低温衝撃性及び良好な流動性を維持することができる。

[0020] ポリアリーレンサルファイド系樹脂Ａの製造方法は、特に限定されず、従来公知の製造方法によって製造することができる。例えば、低分子量のポリアリーレンサルファイド系樹脂Ａを合成後、公知の重合助剤の存在下で、高温下で重合して高分子量化することで製造することができる。

[0021]（無機充填剤Ｂ）

無機充填剤Ｂは、板状無機充填剤Ｂ１、繊維状無機充填剤Ｂ２、及び粉粒状無機充填剤Ｂ３（以下、単に「無機充填剤Ｂ１～Ｂ３」ともいう。）を含有する。無機充填剤Ｂとして、板状、繊維状及び粉粒状の３種類の無機充填剤Ｂ１～Ｂ３を併用することにより、後述するような、樹脂部材のウェルド部が機械的強度の弱い応力集中部に形成されているインサート成形品でも、

優れた高低温衝撃性及び低反り性を両立可能な樹脂組成物にすることができる。

[0022] 本実施形態において、「板状」とは、異径比が４より大きく、かつ、アスペクト比が１以上１５００以下の形状をいい、「繊維状」とは、異径比が１以上４以下、かつ、アスペクト比が２を超え１５００以下の形状をいい、「粉粒状」とは、異径比が１以上４以下、かつ、アスペクト比が１以上２以下の形状（球状を含む。）をいう。いずれの形状も初期形状（溶融混練前の形状）である。異径比とは、「長手方向に直角の断面の長径（断面の最長の直線距離）／短径（長径と直角方向の最長の直線距離）」であり、アスペクト比とは、「長手方向の最長の直線距離／長手方向に直角の断面の短径（「断面の最長の直線距離」と直角方向の最長の直線距離）」である。異径比及びアスペクト比は、いずれも、走査型電子顕微鏡及び画像処理ソフトを用いて算出することができる。

[0023] 板状無機充填剤Ｂ１としては、例えば、ガラスフレーク、タルク（板状）、マイカ、カオリン、クレイ、アルミナ、各種の金属箔等を挙げることができ、これらを１種又は２種以上併用することができる。中でも、ガラスフレーク、タルクを好ましく用いることができる。板状無機充填剤Ｂ１は、一般的に知られているエポキシ系化合物、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、脂肪酸等の各種表面処理剤により表面処理することができる。表面処理により、ポリアリーレンサルファイド系樹脂Ａとの密着性を向上させることができる。表面処理剤は、材料調製の前に予め板状無機充填剤Ｂ１に適用して表面処理又は収束処理を施しておくか、または材料調製の際に同時に添加してもよい。

[0024] 板状無機充填剤Ｂ１の平均粒子径（５０％ｄ）は、初期形状（溶融混練前の形状）において、１０μｍ以上１０００μｍ以下であることが好ましく、３０μｍ以上８００μｍ以下であることがより好ましい。なお、平均粒子径（５０％ｄ）とは、レーザー回折・散乱法により測定した粒度分布における積算値５０％のメジアン径を意味する。板状無機充填剤Ｂ１の厚みは、好ま

しくは平均厚みが０．１μｍ以上２０μｍ以下、より好ましくは０．５μｍ以上１０μｍ以下である。

[0025] 板状無機充填剤Ｂ１の配合量は、ポリアリーレンサルファイド系樹脂Ａとの質量比Ｂ１／Ａとして、０．２０以上０．８５以下であり、０．２０以上０．８０以下であることが好ましく、０．２５以上０．７５以下であることがより好ましい。板状無機充填剤Ｂ１の配合量をポリアリーレンサルファイド系樹脂Ａとの質量比で０．２０以上にすることで、樹脂組成物の収縮率の異方性を低減することができ、インサート成形品の低反り性を向上させることができる。板状無機充填剤Ｂ１の配合量をポリアリーレンサルファイド系樹脂Ａとの質量比で０．８５以下にすることで、機械的強度や高低温衝撃性が低下することを抑制することができる。

[0026] 繊維状無機充填剤Ｂ２としては、ガラス繊維、カーボン繊維、シリカ繊維、シリカ－アルミナ繊維、ジルコニア繊維、窒化硼素繊維、窒化珪素繊維、硼素繊維、チタン酸カリ繊維、ウォラストナイト、さらにステンレス、アルミニウム、チタン、銅、真鍮等の金属繊維状物質等を挙げることができ、これらを１種又は２種以上併用することができる。中でも、ガラス繊維、カーボン繊維を好ましく用いることができる。繊維状無機充填剤Ｂ２は、板状無機充填剤Ｂ１と同様に表面処理されていてもよい。

[0027] 繊維状無機充填剤Ｂ２は、初期形状（溶融混練前の形状）において、平均繊維径が、５μｍ以上３０μｍ以下であることが好ましく、平均長さが、１ｍｍ以上５ｍｍ以下であることが好ましい。ここでいう「平均繊維径」は、ＪＩＳ　Ｒ　３４２０ガラス繊維一般試験方法に準拠して測定される単繊維直径を意味する。「平均長さ」は、ＪＩＳ　Ｒ　３４２０ガラス繊維一般試験方法に準拠して測定されるチョップドストランドの長さを意味する。断面形状は特に限定されないが丸型形状や扁平形状等を挙げることができる。

[0028] 繊維状無機充填剤Ｂ２の配合量は、ポリアリーレンサルファイド系樹脂Ａとの質量比Ｂ２／Ａとして、０．３０以上１．１以下であり、０．３５以上１．１以下であることが好ましく、０．４０以上１．１以下であることがよ

り好ましい。繊維状無機充填剤Ｂ２の配合量をポリアリーレンサルファイド系樹脂Ａとの質量比で０．３０以上とすることで、樹脂組成物の線膨張を低減することができ、インサート成形品の高低温衝撃性が低下することを抑制することができる。繊維状無機充填剤Ｂ２の配合量をポリアリーレンサルファイド系樹脂Ａとの質量比で１．１以下とすることで、樹脂組成物の収縮率の異方性を低減することができ、インサート成形品の低反り性を向上させることができる。

[0029] 粉粒状無機充填剤Ｂ３としては、カーボンブラック、シリカ、石英粉末、ガラスビーズ、ガラス粉、タルク（粒状）、ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、珪藻土等のケイ酸塩、酸化鉄、酸化チタン、酸化亜鉛、アルミナ等の金属酸化物、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等の金属炭酸塩、硫酸カルシウム、硫酸バリウム等の金属硫酸塩、その他炭化ケイ素、窒化ケイ素、窒化ホウ素、各種金属粉末等を挙げることができ、これらを１種又は２種以上併用することができる。中でも、炭酸カルシウム、ガラスビーズを好ましく用いることができる。

[0030] 粉粒状無機充填剤Ｂ３を含有することで、樹脂部材のウェルド部の靭性を向上させ、高低温衝撃性を高めることができる。粉粒状無機充填剤Ｂ３を上記板状無機充填剤Ｂ１及び繊維状無機充填剤Ｂ２と組み合わせて用い、さらに各成分の組成比を調整することで、板状無機充填剤Ｂ１及び繊維状無機充填剤Ｂ２の各作用と相乗的に作用を発揮して、ウェルド部の靭性向上、線膨張係数の低下、線膨張係数の異方性の低下、補強効果、及び低反り性の全てを満足できる樹脂組成物とすることができる。これによって、インサート成形品の樹脂部材のウェルド部が機械的強度の弱い領域に形成される場合でも高低温衝撃性及び低反り性が優れた樹脂組成物とすることができる。加えて、ポリアリーレンサルファイド系樹脂組成物は、加熱溶融されると、硫酸系ガスや塩化水素系ガス等の酸性の金属腐食性ガスを発生する場合があるが、粉粒状無機充填剤Ｂ３を含有することで、こうした金属腐食性ガスの発生を抑制することもできる。その結果、金型の取り換え頻度が少なく済む。

[0031] 粉粒状無機充填剤Ｂ３の平均粒子径（５０％ｄ）は、初期形状（溶融混練前の形状）において、１０μｍ以上であることが好ましく、１２μｍ以上であることがより好ましく、１５μｍ以上であることがさらに好ましい。粉粒状無機充填剤Ｂ３の平均粒子径の上限値は、ポリアリーレンサルファイド系樹脂Ａと粉粒状無機充填剤Ｂ３との相溶性が低下しにくく、機械強度等が低下しにくい点で、５０μｍ以下であることが好ましく、４０μｍ以下であることがより好ましい。なお、平均粒子径（５０％ｄ）については上記のとおりである。

[0032] 粉粒状無機充填剤Ｂ３の配合量の下限値は、ポリアリーレンサルファイド系樹脂Ａとの質量比Ｂ３／Ａとして、０．２０を超え、０．２１以上であることが好ましく、０．２３以上であることがより好ましい。粉粒状無機充填剤Ｂ３の配合量をポリアリーレンサルファイド系樹脂Ａとの質量比で０．２０を超える量とすることで、樹脂部材のウェルド部の高低温衝撃性を向上させることができるとともに、成形時の金属腐食性ガスの発生を抑制することができる。粉粒状無機充填剤Ｂ３の配合量の上限値は、樹脂組成物の靭性が低下し、高低温衝撃性が低下することを抑制する点で、ポリアリーレンサルファイド系樹脂Ａとの質量比で０．８０以下であり、０．７０以下であることが好ましく、０．６０以下であることがより好ましい。

[0033] 上記した板状、繊維状及び粉粒状の無機充填剤Ｂ１～Ｂ３を含む無機充填剤Ｂの含有量は、ポリアリーレンサルファイド系樹脂Ａの特性を維持しながら上記無機充填剤Ｂ１～Ｂ３の作用を発揮させる点で、ポリアリーレンサルファイド樹脂Ａ１００質量部に対して８０質量部以上２５０質量部以下であることが好ましく、１００質量部以上２２０質量部以下であることがさらに好ましい。

[0034]（オレフィン系共重合体Ｃ）

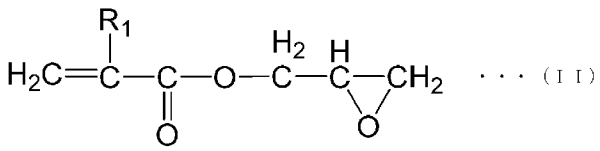
オレフィン系共重合体Ｃは、共重合成分としてα－オレフィン由来の構成単位とα，β－不飽和酸のグリシジルエステル由来の構成単位とを含有する。オレフィン系共重合体Ｃを含有するので、インサート成形品の高低温衝撃

性を著しく高めることができる。中でも、（メタ）アクリル酸エステル由来の構成単位を含有するオレフィン系共重合体であることが好ましい。オレフィン系共重合体は、１種単独で又は２種以上組み合わせて使用することができる。なお、以下、（メタ）アクリル酸エステルを（メタ）アクリレートともいう。例えば、（メタ）アクリル酸グリシジルエステルをグリシジル（メタ）アクリレートともいう。また、本明細書において、「（メタ）アクリル酸」は、アクリル酸とメタクリル酸との両方を意味し、「（メタ）アクリレート」は、アクリレートとメタクリレートとの両方を意味する。

[0035] α－オレフィンとしては、特に限定されないが、エチレン、プロピレン、ブチレン等を挙げることができる。中でも、エチレンが好ましい。α－オレフィンは、上記から選ばれる１種又は２種以上を用いることができる。α－オレフィンに由来する共重合成分の含有量は、特に限定されないが、例えば、全樹脂組成物中１質量％以上８質量％以下とすることができる。

[0036] α，β－不飽和酸のグリシジルエステルとしては、例えば、以下の一般式（ＩＩ）に示される構造を有するものを挙げることができる。

[化1]



（ＩＩ）

（但し、Ｒ１は、水素又は炭素数１以上１０以下のアルキル基を示す。）

[0037] 上記一般式（ＩＩ）で示される化合物としては、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（ＧＭＡ）、エタクリル酸グリシジルエステル等を挙げることができる。中でも、メタクリル酸グリシジルエステルが好ましい。α，β－不飽和酸のグリシジルエステルは、１種単独で使用することもでき、２種以上を併用することもできる。α，β－不飽和酸のグリシジルエステルに由来する共重合成分の含有量は、全樹脂組成物中０．０５質量％以上０．６質量％以下であることが好ましい。α，β－不飽和酸のグリシジルエステルに由来する共重合成分の含有量がこの範囲

である場合、高低温衝撃性を維持しつつモールドデポジットの析出をより抑制することができる。

[0038] （メタ）アクリル酸エステルとしては、特に限定されないが、例えば、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－ｎ－ヘキシル、アクリル酸－ｎ－オクチル、メタクリル酸エステル（例えば、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－ｎ－アミル、メタクリル酸－ｎ－オクチル）等を挙げることができる。中でも、アクリル酸メチルが好ましい。（メタ）アクリル酸エステルは、１種単独で使用することもでき、２種以上を併用することもできる。（メタ）アクリル酸エステルに由来する共重合成分の含有量は、特に限定されないが、例えば、全樹脂組成物中０．５質量％以上３質量％以下とすることができる。

[0039] α－オレフィン由来の構成単位とα，β－不飽和酸のグリシジルエステル由来の構成単位とを含むオレフィン系共重合体、及び、さらに（メタ）アクリル酸エステル由来の構成単位を含むオレフィン系共重合体は、従来公知の方法で共重合を行うことにより製造することができる。例えば、通常よく知られたラジカル重合反応により共重合を行うことによって、上記オレフィン系共重合体を得ることができる。オレフィン系共重合体の種類は、特に問われず、例えば、ランダム共重合体であっても、ブロック共重合体であってもよい。また、上記オレフィン系共重合体に、例えば、ポリメタアクリル酸メチル、ポリメタアクリル酸エチル、ポリアクリル酸メチル、ポリアクリル酸エチル、ポリアクリル酸ブチル、ポリアクリル酸－２エチルヘキシル、ポリスチレン、ポリアクリロニトリル、アクリロニトリル－スチレン共重合体、アクリル酸ブチル－スチレン共重合体等が、分岐状に又は架橋構造的に化学結合したオレフィン系グラフト共重合体であってもよい。

[0040] 本実施形態で用いるオレフィン系共重合体は、本発明の効果を害さない範

囲で、他の共重合成分由来の構成単位を含有することができる。

[0041] オレフィン系共重合体としては、より具体的には、例えば、グリシジルメタクリレート変性エチレン系共重合体、グリシジルエーテル変性エチレン共重合体等が挙げられ、中でも、グリシジルメタクリレート変性エチレン系共重合体が好ましい。

[0042] グリシジルメタクリレート変性エチレン系共重合体としては、グリシジルメタクリレートグラフト変性エチレン重合体、エチレン－グリシジルメタクリレート共重合体、エチレン－グリシジルメタクリレート－アクリル酸メチル共重合体を挙げることができる。中でも、特に優れた金属樹脂複合成形体が得られることから、エチレン－グリシジルメタクリレート共重合体及びエチレン－グリシジルメタクリレート－アクリル酸メチル共重合体が好ましく、エチレン－グリシジルメタクリレート－アクリル酸メチル共重合体が特に好ましい。エチレン－グリシジルメタクリレート共重合体及びエチレン－グリシジルメタクリレート－アクリル酸メチル共重合体の具体例としては、「ボンドファースト」（住友化学株式会社製）等を挙げることができる。

[0043] グリシジルエーテル変性エチレン共重合体としては、例えば、グリシジルエーテルグラフト変性エチレン共重合体、グリシジルエーテル－エチレン共重合体を挙げることができる。

[0044] オレフィン系共重合体Ｃの含有量は、高低温衝撃性をより高めつつモールドデポジットを抑制する点で、ポリアリーレンサルファイド系樹脂Ａ１００質量部に対して３質量部以上３０質量部未満であることが好ましく、５質量部以上３０質量部以下であることがより好ましく、１０質量部以上２５質量部以下であることがさらに好ましい。

[0045]（その他の添加剤等）

樹脂組成物は、本発明の効果を損なわない範囲で、その目的に応じた所望の特性を付与するために、一般に熱可塑性樹脂及び熱硬化性樹脂に添加される公知の添加剤、即ちバリ抑制剤、離型剤、潤滑剤、可塑剤、難燃剤、染料や顔料等の着色剤、結晶化促進剤、結晶核剤、各種酸化防止剤、熱安定剤、

耐候性安定剤、腐食防止剤等を要求性能に応じ配合することが可能である。バリ抑制剤としては、例えば、国際公開第２００６／０６８１６１号や国際公開第２００６／０６８１５９号等に記載されているような、溶融粘度が非常に高い分岐型ポリフェニレンサルファイド系樹脂、シラン化合物等を挙げることができる。シラン化合物としては、ビニルシラン、メタクリロキシシラン、エポキシシラン、アミノシラン、メルカプトシラン等の各種タイプが含まれ、例えばビニルトリクロロシラン、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、γ－アミノプロピルトリエトキシシラン、γ－メルカプトトリメトキシシラン等が例示されるが、これらに限定されるものではない。添加剤の含有量は、例えば、全樹脂組成物中５質量％以下にすることができる。

[0046] また、樹脂組成物には、その目的に応じ前記成分の他に、他の熱可塑性樹脂成分を補助的に少量併用することも可能である。ここで用いられる他の熱可塑性樹脂としては、高温において安定な樹脂であれば何れのものでもよい。例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等の芳香族ジカルボン酸とジオール或いはオキシカルボン酸等からなる芳香族ポリエステル、ポリアミド、ポリカーボネート、ＡＢＳ、ポリフェニレンオキサイド、ポリアルキルアクリレート、ポリサルホン、ポリエーテルサルホン、ポリエーテルイミド、ポリエーテルケトン、フッ素樹脂等を挙げることができる。また、これらの熱可塑性樹脂は、２種以上混合して使用することもできる。他の熱可塑性樹脂成分の含有量は、例えば、全樹脂組成物中２０質量％以下、１５質量％以下、又は１０質量％以下にすることができる。

[0047] 樹脂組成物の調製は、従来の樹脂組成物調製法として一般に用いられる設備と方法を用いて容易に調製できる。例えば、１）各成分を混合した後、１軸又は２軸の押出機により練り込み押出してペレットを調製し、その後成形する方法、２）一旦組成の異なるペレットを調製し、そのペレットを所定量混合して成形し成形後に目的組成の成形品を得る方法、３）成形機に各成分の１又は２以上を直接仕込む方法等、何れも使用できる。また、樹脂成分の

一部を細かい粉体として、これ以外の成分と混合して添加する方法は、これらの成分の均一配合を図る上で好ましい方法である。

[0048] ［インサート成形品］

図１（Ａ），（Ｂ）に、本実施形態に係るインサート成形品の一例を模式的に示す。（Ａ）は斜視図であり、（Ｂ）は（Ａ）の平面図である。図１（Ａ）に示すように、インサート成形品１は、インサート部材１１と、インサート部材の表面の少なくとも一部を覆う樹脂部材１２とを有する。インサート部材１１は、金属、合金又は無機固体物で形成されており、４つの角部１２０ａ～ｄを有する角柱状で、一部が樹脂部材１２に埋設されている。樹脂部材１２は、上記したポリアリーレンサルファイド系樹脂組成物で形成され、ウェルド部Ｒ及び応力集中部１３０ａ～ｄをそれぞれ一以上有している。これらのうち、ウェルド部Ｒ及び応力集中部１３０ａは、少なくとも一部の領域で一致するように形成されている。

[0049] 「応力集中部」は、膨張収縮により発生する応力が集中する部分である。応力集中部としては、例えば、角部（コーナー部）、切り欠き部、傷部、貫通孔、肉抜き部、肉薄部、肉厚変化が大きい箇所及びフローマーク部等を挙げることができる。応力集中部は、１又は２以上形成されていてもよい。図１（Ａ）に示すインサート成形品１は、四角柱状のインサート部材１１の角部１２０ａ～ｄが、樹脂部材１２の側面に向かうように配置されている。そして、インサート部材１１の角部（シャープコーナー）の先端と、樹脂部材１２の側面との距離ｄは約１ｍｍであり、その近傍が肉薄な応力集中部１３０ａ～ｄとなっている。応力集中部１３０ａ～ｄは、斜線領域で示すように、インサート部材１の角部１２０ａ～ｄの樹脂部材１２に埋設されている領域の稜線から樹脂部材１２の側面にかけて略長方形状に形成されている。

[0050] 「ウェルド部」は、樹脂組成物の流動末端同士が接合（溶接）した部分である。図１（Ｂ）に、ウェルド部Ｒが形成される様子を示す。図１（Ｂ）に示すように、金型のゲート（図示しない）からキャビティ内に注入された樹脂流Ｑは、インサート部材１１を起点として複数の樹脂流Q_1，Q_2に分流す

る。樹脂流Q_1，Q_2は、インサート部材１１の周囲を回り込んだ後、再度合流して樹脂流Q_1，Q_2の界面で接合され、ウェルド部Ｒが形成される。なお、図１（Ｂ）では、説明の便宜上、ウェルド部Ｒは一部の領域についてのみ図示しているが、ウェルド部Ｒが形成されている領域は、応力集中部１３０ａが形成されている領域と一致しており、応力集中部１３０ａと同様に、インサート部材１の角部の稜線から樹脂部材１２の側面にかけて長方形状に形成されている。

[0051] ウェルド部Ｒが形成されるか否か、ウェルド部Ｒの数、形状及び位置は、樹脂部材１２の形状や、樹脂部材１２を形成するための金型が有するゲートの位置等に依存する。例えば、樹脂部材１２が角柱状のインサート部材１１の一部の周囲を囲むように略均一な肉厚で形成される場合は、樹脂流Q_1，Q_2は、ゲートの略反対側で合流するため、ウェルド部Ｒが形成される位置は、ゲート位置の略反対側の位置となる。この場合のインサート成形品１の例としては、樹脂部材１２が、少なくとも一つの応力集中部１３０ａを含む表面Ｘの反対側の表面Ｙ上にゲート痕（図示しない）を有するものを挙げることができる。当該ゲート痕は、当該表面Ｙを平面視したときに、当該応力集中部１３０ａと重なる位置に形成されていてもよい。また、図１（Ａ），（Ｂ）では、ウェルド部Ｒは一か所にのみ形成されている例を示しているが、ゲートの数に応じて２以上のウェルド部を有していてもよい。

[0052] ウェルド部が応力集中部に形成されている場合、ウェルド部の高低温衝撃性がより低下してしまうが、本実施形態に係るインサート成形品によれば、この問題を解決して、高低温衝撃性と低反り性とを優れたものにすることができる。加えて、成形時に金属腐食性ガスが発生することを抑制することができるので金型の取り換え頻度が少なく済む。

[0053] インサート部材１１を構成する金属、合金又は無機固体物は、特に限定されないが、成形時に樹脂と接触したとき、変形したり溶融したりしないものが好ましい。例えば、アルミニウム、マグネシウム、銅、鉄等の金属、真鍮等の上記金属の合金、及びガラス、セラミックス等の無機固体物等を挙げる

ことができる。

[0054] インサート成形品の製造方法は、特に限定されず、例えば、上記した樹脂組成物と予め所望の形状に成形されたインサート部材とをインサート成形することができる。インサート成形は、例えば、金型にインサート部材を予め装着し、その外側に上記樹脂組成物を射出成形又は押出圧縮成形等により充填して複合成形することができる。なお、インサート成形品の形状及び大きさは、特に限定されない。

実施例

[0055] 以下に実施例を示して本発明をさらに具体的に説明するが、これらの実施例により本発明の解釈が限定されるものではない。

[0056] ［実施例１～４、比較例１～５］

以下に示す材料を用いて、表１に示す組成及び含有割合で、ポリアリーレンサルファイド系樹脂、無機充填剤、オレフィン系共重合体をドライブレンドした。これをシリンダー温度３２０℃の二軸押出機に投入して溶融混練することで、実施例及び比較例の樹脂組成物ペレットを得た。

[0057] ポリアリーレンサルファイド系樹脂Ａ：ポリフェニレンサルファイド樹脂（ＰＰＳ）、株式会社クレハ製「フォートロンＫＰＳ」（溶融粘度：２０Ｐａ・ｓ（せん断速度：１２１６ｓｅｃ$^{-1}$、３１０℃））

板状無機充填剤Ｂ１：ガラスフレーク、平均粒子径（５０％ｄ）６２３μｍ、平均厚み５μｍ、日本板硝子株式会社製「フレカＲＥＦＧ－１０８」

繊維状無機充填剤Ｂ２：ガラス繊維、平均繊維径１０．５μｍ、平均長さ３ｍｍ、日本電気硝子株式会社製「チョップドストランドＥＣＳ０３Ｔ－７４７Ｈ」

粉粒状無機充填剤Ｂ３：炭酸カルシウム、平均粒子径（５０％ｄ）２５μｍ、旭鉱末株式会社製「ＭＣ－３５Ｗ」

オレフィン系共重合体Ｃ：住友化学株式会社製「ボンドファースト７Ｌ」、共重合成分として、エチレンを７０質量％、メタクリル酸グリシジルエステルを３質量％、及びアクリル酸メチルを２７質量％含む。

[0058] ［評価］

（高低温衝撃性）

実施例及び比較例で得られた樹脂組成物と、ＪＩＳ　Ｇ４０５１：２００５　機械構造用炭素鋼鋼材で規定されるＳ３５Ｃ製のインサート部材（１．４１ｃｍ×１．４１ｃｍ×高さ２．４ｃｍの角柱形状）とを用い、射出成形によりシリンダー温度３２０℃、金型温度１５０℃の条件で、図１中の表面Ｙ側にあるゲートから樹脂組成物を金型内に流し込み、樹脂部の最小肉厚が１ｍｍとなるようにインサート射出成形し、図１に示すインサート成形品１を製造し試験片とした。なお、ゲートの位置は、表面Ｙを平面視したときに、インサート成形品の表面Ｘ側の角部の一つ（図１（Ａ）の１２０ａ）と重なる位置であった。

この試験片について、冷熱衝撃試験機（エスペック株式会社製）を用い、－４０℃にて１．５時間冷却後、１８０℃にて１．５時間加熱するというサイクルを繰り返し、２０サイクル毎にウェルド部Ｒを観察した。ウェルド部Ｒにクラックが発生したときのサイクル数を高低温衝撃性の指標として評価した。結果を表１に示す。サイクル数が１４０以上である場合に高低温衝撃性が優れており、１７０以上である場合に高低温衝撃性が特に優れている。

[0059] （低反り性）

実施例及び比較例で得られた樹脂組成物を用いて、射出成形によりシリンダー温度３２０℃、金型温度１５０℃、保圧力７０ＭＰａの条件で、８０ｍｍ×８０ｍｍ×厚さ１．５ｍｍの平板状樹脂成形品２を５枚作製した。１枚目の平板状樹脂成形品２を水平面に静置し、株式会社ミツトヨ製のＣＮＣ画像測定機（型式：ＱＶＢＨＵ４０４－ＰＲＯ１Ｆ）を用いて、上記平板状樹脂成形品２上の９箇所において、上記水平面からの高さを測定し、得られた測定値から平均の高さを算出した。図２中に黒丸で高さを測定した位置を示す（d_1＝３ｍｍ、d_2＝３７ｍｍ）。上記水平面からの高さが上記平均の高さと同一であり、上記水平面と平行な面を基準面とした。上記９箇所で測定された高さから、基準面からの最大高さと最小高さとを選択し、両者の差を

算出した。同様にして、他の４枚の平板状樹脂成形品についても上記の差を算出し、得られた５個の値を平均して、反り量の値とした。結果を表１に示す。反り量が少ない程、低反り性が優れている。

[0060]（金属腐食性）

試験管の底部に実施例及び比較例の樹脂組成物ペレットを４ｇ入れ、金属試験片（ＳＫＤ－１１）をペレット最上部から吊し、試験管上部に栓をして３５０℃で３時間保持した。その後、金属試験片を調湿箱（２３℃、９５％ＲＨ）中に２４時間放置し、得られた金属試験片を目視にて３段階評価した。

３：腐食が確認されなかった。

２：一部に腐食が確認された。

１：大部分に腐食が確認された。

[0061]

[表1]

[表1]

材料	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	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	比較例13	比較例14	比較例15
PPS	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
板状無機充填剤B1	35	67	58	29	33	96	73	35	13	147	—	—	107	—	80	93	11	21	22
繊維状無機充填剤B2	59	53	73	102	67	73	96	71	93	—	147	—	—	107	21	32	126	32	120
粉粒状無機充填剤B3	24	27	38	38	11	—	—	12	40	—	—	147	40	40	45	21	11	93	22
オレフィン系共重合体C	14	16	17	17	11	17	17	14	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	17
B1／A	0.35	0.67	0.58	0.29	0.33	0.96	0.73	0.35	0.13	1.5	—	—	1.1	—	0.80	0.93	0.11	0.21	0.22
B2／A	0.59	0.53	0.73	1.0	0.67	0.73	0.96	0.71	0.93	—	1.5	—	—	1.1	0.21	0.32	1.3	0.32	1.20
B3／A	0.24	0.27	0.38	0.38	0.11	—	—	0.12	0.40	—	—	1.5	0.40	0.40	0.45	0.21	0.11	0.93	0.22
フィラー総量	118	147	168	168	111	168	168	118	147	147	147	147	147	147	147	147	147	147	164
高低温衝撃性（サイクル）	200	180	180	200	40	30	40	50	220	10	150	10	20	300	30	30	160	50	150
低反り性（mm）	0.05	0.02	0.03	0.05	0.04	0.02	0.02	0.04	0.6	0.01	0.8	0.15	0.02	0.7	0.02	0.02	0.7	0.08	0.4
金属腐食性	2	2	2	2	1	1	1	1	2	1	1	3	2	2	2	2	1	3	2

含有量の単位は、質量部である。

符号の説明

[0062] １　　インサート成形品

２　　平板状樹脂成形品

１１　　インサート部材

１２　　樹脂部材

１２０ａ～ｄ　角部

１３０ａ～ｄ　応力集中部

Ｒ　　ウェルド部

Ｑ　　樹脂流

請求の範囲

[請求項1] ポリアリーレンサルファイド系樹脂Ａ、無機充填剤Ｂ、及びα－オレフィン由来の構成単位とα，β－不飽和酸のグリシジルエステル由来の構成単位とを含有するオレフィン系共重合体Ｃを含有し、

無機充填剤Ｂが、板状無機充填剤Ｂ１、繊維状無機充填剤Ｂ２、及び粉粒状無機充填剤Ｂ３を含有し、

板状無機充填剤Ｂ１の含有量が、ポリアリーレンサルファイド系樹脂Ａとの質量比Ｂ１／Ａとして０．２０以上０．８５以下であり、

繊維状無機充填剤Ｂ２の含有量が、ポリアリーレンサルファイド系樹脂Ａとの質量比Ｂ２／Ａとして０．３０以上１．１以下であり、

粉粒状無機充填剤Ｂ３の含有量が、ポリアリーレンサルファイド系樹脂Ａとの質量比Ｂ３／Ａとして０．２０を超え０．８０以下であることを特徴とするポリアリーレンサルファイド系樹脂組成物。

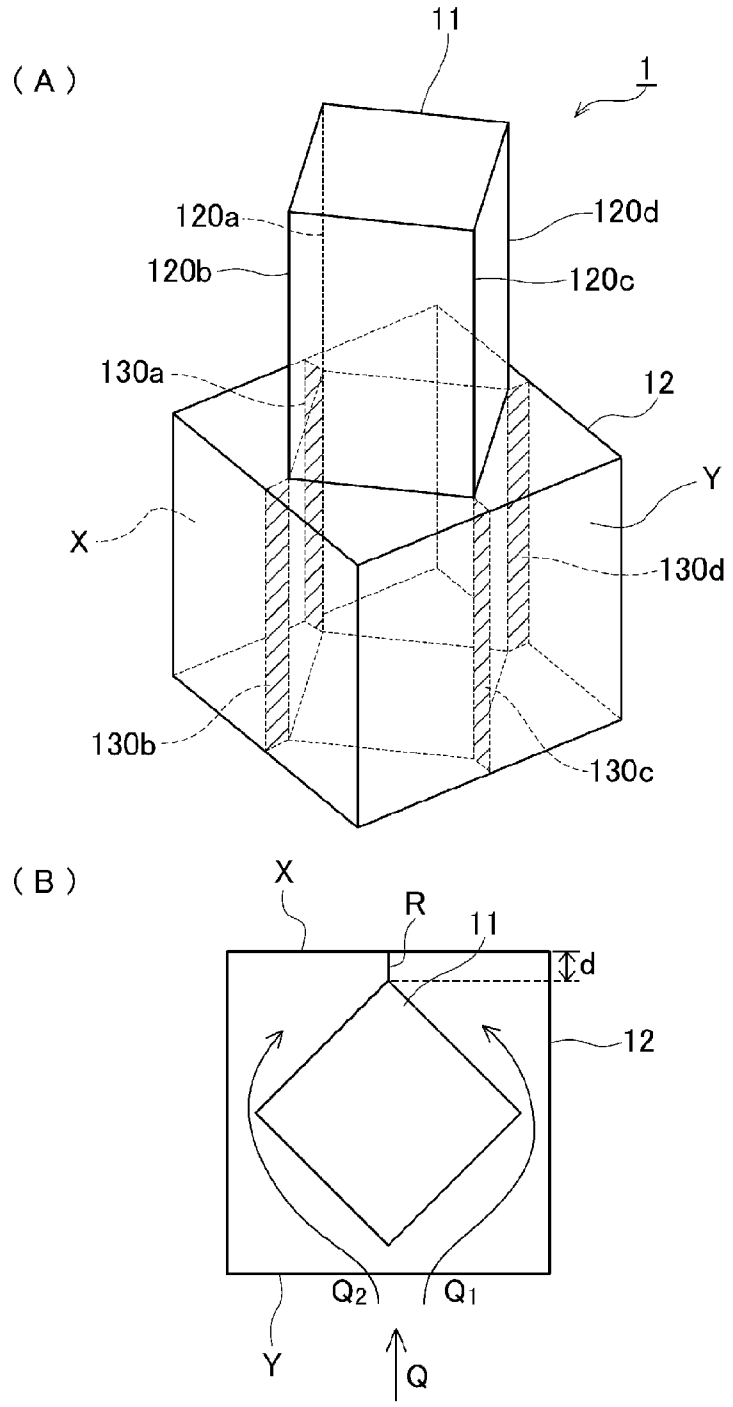
[請求項2] 粉粒状無機充填剤Ｂ３の平均粒子径が１０μｍ以上である、請求項１に記載のポリアリーレンサルファイド系樹脂組成物。

[請求項3] 金属、合金又は無機固体物を用いて形成されたインサート部材と、インサート部材の表面の少なくとも一部を覆う樹脂部材とを有し、樹脂部材が請求項１又は２に記載のポリアリーレンサルファイド系樹脂組成物を用いて形成されたことを特徴とするインサート成形品。

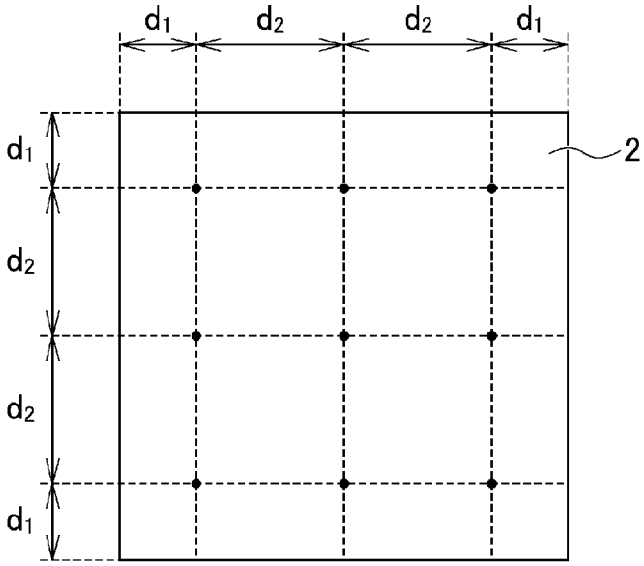
[請求項4] 樹脂部材が、前記樹脂組成物の流動末端同士が接合したウェルド部、及び膨張収縮により発生する応力が集中する応力集中部をそれぞれ一以上有し、少なくとも一つのウェルド部及び応力集中部が、少なくとも一部の領域で一致している、請求項３に記載のインサート成形品。

[請求項5] 樹脂部材の少なくとも一つの応力集中部を含む表面の反対側の表面上にゲート痕が形成されている、請求項４に記載のインサート成形品。

[図1]


（A）
11
1
120a
120d
120b
120c
130a
12
Y
X
130d
130b
130c
（B）
X
R
11
d
12
Q_2
Q_1
Y
Q

[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/038874

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl. C08L81/02(2006.01)i, B29C45/14(2006.01)i, C08K7/00(2006.01)i, C08L23/00(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, B29C45/14, C08K7/00, C08L23/00

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	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

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.
Y	WO 2011/070968 A1 (POLYPLASTICS CO., LTD.) 16 June 2011, claims 1-5, paragraphs [0046], [0064], table 1, example 4 & US 2012/0237714 A1, claims 1-5, paragraphs [0048], [0079], table 1, example 4 & EP 2511344 A1 & CN 102652153 A & TW 201137040 A & KR 10-2012-0093348 A	1-5
A	JP 2002-129014 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 09 May 2002, claims 1-5, paragraphs [0006], [0025], table 1 (Family: none)	1-5

☒ 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 09 January 2018 (09.01.2018)	Date of mailing of the international search report 23 January 2018 (23.01.2018)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2015)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/038874

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2014/103814 A1 (POLYPLASTICS CO., LTD.) 03 July 2014, claims 1-4, paragraphs [0007], [0029], [0030], table 1 (Family: none)	1-5
Y	JP 2005-306926 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 04 November 2005, claims 1-5, paragraphs [0008], [0024], [0025], [0049], [0052], table 1 (Family: none)	1-5
A	JP 2016-102151 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 02 June 2016, example 8 (Family: none)	1-5

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１７／０３８８７４

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, B29C45/14(2006.01)i, C08K7/00(2006.01)i, C08L23/00(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, B29C45/14, C08K7/00, C08L23/00

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	１９７１－２０１８年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１８年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１８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
Y	WO 2011/070968 A1 (ポリプラスチックス株式会社) 2011.06.16, [請求項 1]-[請求項 5], 段落[0046], [0064], [表 1], 実施例 4 & US 2012/0237714 A1, 請求項 1-5, 段落[0048], [0079], 表 1, 実施例 4 & EP 2511344 A1 & CN 102652153 A & TW 201137040 A & KR 10-2012-0093348 A	1-5
Y	JP 2002-129014 A (東レ株式会社) 2002.05.09, [請求項 1]-[請求項 5], 段落[0006], [0025], [表 1] (ファミリーなし)	1-5

☑　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
「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
「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
「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	国際調査報告の発送日
０９．０１．２０１８	２３．０１．２０１８

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
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）　４Ｊ　４７７０
小森　勇
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
Y	WO 2014/103814 A1（ポリプラスチックス株式会社）2014.07.03, [請求項 1]-[請求項 4],段落[0007],[0029],[0030],[表 1] (ファミリーなし)	1-5
Y	JP 2005-306926 A（東レ株式会社）2005.11.04, [請求項 1]-[請求項 5],段落[0008],[0024],[0025],[0049],[0052], [表 1] (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2016-102151 A（東レ株式会社）2016.06.02, 実施例 8 (ファミリーなし)	1-5