(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7635552号
(P7635552)

(45)発行日　令和7年2月26日(2025.2.26)

(24)登録日　令和7年2月17日(2025.2.17)

(51)国際特許分類		FI	
C08L	*81/02 (2006.01)*	C08L	81/02
C08K	*7/14 (2006.01)*	C08K	7/14
C08K	*5/5455(2006.01)*	C08K	5/5455
B29C	*45/00 (2006.01)*	B29C	45/00
B60K	*11/00 (2006.01)*	B60K	11/00

請求項の数　6　（全28頁）

(21)出願番号　特願2020-566302(P2020-566302)
(86)(22)出願日　令和2年11月18日(2020.11.18)
(86)国際出願番号　PCT/JP2020/042996
(87)国際公開番号　WO2021/100757
(87)国際公開日　令和3年5月27日(2021.5.27)
審査請求日　令和5年9月11日(2023.9.11)
(31)優先権主張番号　特願2019-208930(P2019-208930)
(32)優先日　令和1年11月19日(2019.11.19)
(33)優先権主張国・地域又は機関
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　近藤　峻右
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　大久保　和哉
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　福安　孝基
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　引　智子

最終頁に続く

(54)【発明の名称】　自動車冷却部品用ポリフェニレンスルフィド樹脂組成物および自動車冷却部品

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

（Ａ）ポリフェニレンスルフィド樹脂１００重量部に対し、（Ｂ）ガラス繊維を３０～１１０重量部、ならびに（Ｃ）官能基としてイソシアネート基を有するシラン化合物を０．１～３重量部を配合してなるポリフェニレンスルフィド樹脂組成物であって、前記（Ａ）ポリフェニレンスルフィド樹脂の数平均分子量が７０００～１４０００であって、前記（Ａ）ポリフェニレンスルフィド樹脂の２５０℃で５分間、２０倍重量の１－クロロナフタレンに溶解してポアサイズ１μｍのＰＴＦＥメンブランフィルターで熱時加圧濾過した際の残さ量が２．０～５．０重量％である自動車冷却部品用ポリフェニレンスルフィド樹脂組成物。

【請求項２】

請求項１に記載のポリフェニレンスルフィド樹脂組成物の溶融結晶化ピーク温度が、２３０℃以上である請求項１に記載のポリフェニレンスルフィド樹脂組成物。

【請求項３】

下記（ｉ）、（ｉｉ）の条件をいずれも満たす請求項１または２のいずれかに記載のポリフェニレンスルフィド樹脂組成物、

（ｉ）ポリフェニレンスルフィド樹脂組成物を射出成形してなるＩＳＯ　２０７５３に規定されるタイプＡ１試験片（以下、ＩＳＯ試験片と呼ぶ。）を用い、引張速度５ｍｍ／ｍｉｎ、雰囲気温度２３℃の条件で、ＩＳＯ　５２７－１、－２法に準拠し、測定した引張強度が１９０ＭＰａ以上であり、

（ｉｉ）前記ＩＳＯ試験片を用い、１５０℃の不凍液に５００時間浸漬処理した後、引張速度５ｍｍ／ｍｉｎ、雰囲気温度２３℃の条件で、ＩＳＯ　５２７－１、－２法に準拠し、測定した引張強度の保持率が８０％以上である。

【請求項４】

請求項１～請求項３のいずれかに記載のポリフェニレンスルフィド樹脂組成物からなる自動車冷却部品。

【請求項５】

請求項１～請求項３のいずれかに記載のポリフェニレンスルフィド樹脂組成物を射出成形してなるハウジング、および少なくとも２つのパイプを組み合わせてなる自動車冷却部品。

【請求項６】

請求項１～請求項３のいずれかに記載のポリフェニレンスルフィド樹脂組成物を射出成形してなるハウジング、バルブ、および少なくとも３つのパイプを組み合わせてなる自動車冷却部品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、高い機械的強度を維持したまま、耐不凍液性に極めて優れ、かつ、モールドデポジット（金型表面に付着する堆積物）の発生を抑制した自動車冷却部品用のＰＰＳ樹脂組成物、および射出成形された自動車冷却部品を提供する。

【背景技術】

【０００２】

ポリフェニレンスルフィド樹脂（以下、ＰＰＳ樹脂）は、剛性、耐熱性、耐熱水性、耐薬品性および成形加工性をバランスよく備えているため、電気・電子部品、水廻り部品および自動車部品などに広く用いられている。

【０００３】

これらの用途には、機械的強度が必要であり、これまで、ＰＰＳ樹脂をガラス繊維で補強し、かつエポキシ基などの官能基を有するシラン化合物を配合したＰＰＳ樹脂組成物などが提案されてきた。

【０００４】

近年の自動車は、搭載される部品点数の増加に伴い、エンジンルーム内の省スペース化のニーズが強くなっている。そのため、各部品は小型化され、かつ１つの部品ではなく複数の部品を組み合わせ、複数の機能を一体化したモジュールへと開発がシフトしている。それに伴い、より薄肉、かつ複雑な形状となるため、高い機械的強度が必要となっている。

【０００５】

また、自動車冷却部品においては、その内壁面に接して不凍液などの液体が流れるため、耐不凍液性に優れるＰＰＳ樹脂組成物が使用されているが、製品の高性能化に伴い、より過酷な環境に晒されるため、これまで以上に高い耐不凍液性が必要となっている。

【０００６】

一方、ＰＰＳ樹脂は、融点が高く、耐熱性に優れる反面、射出成形時の加工温度が高いことから、ＰＰＳ樹脂や添加剤に起因したモールドデポジットが発生し、成形品の外観不良や寸法精度の低下、および金型の分解掃除に伴う生産性の低下を招くといった問題がある。

【０００７】

特に、自動車冷却部品は、エンジンの燃費効率の向上や、バッテリー性能の最適化の観点から、多くの自動車に搭載されるようになってきており、歩留まり率の向上や生産性の向上は、大きな課題となっている。

【０００８】

従って、機械的な強度に加え、耐熱水性および耐不凍液性を有し、かつ、モールドデポジットの発生を抑制した自動車冷却部品用のＰＰＳ樹脂組成物が求められている。

【先行技術文献】

【特許文献】
【０００９】
　例えば、特許文献１、２には、直鎖状のＰＰＳ樹脂をガラス繊維で補強し、かつ、シラン化合物を配合したＰＰＳ樹脂組成物が開示されている。また、特許文献３には、特定の処理を経た低含水アルカリ金属硫化物を、有機極性溶媒中でジハロゲン化芳香族化合物と接触させて重合させて得られたＰＰＳ樹脂に、ガラス繊維とシラン化合物とを配合したＰＰＳ樹脂組成物が開示されている。また、特許文献４には、架橋構造を有する高分子量のＰＰＳ樹脂と、架橋構造を有さない低分子量のＰＰＳ樹脂とを混合したＰＰＳ樹脂に、ガラス繊維とシラン化合物とを配合したＰＰＳ樹脂組成物が開示されている。
【文献】特開２０１１－１５３２４２号公報
【文献】特開２０１０－１９５８７４号公報
【文献】特開２００６－２１９６６６号公報
【文献】特開平６－４１４２５号公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【００１０】
　しかしながら、特許文献１、２では、機械的強度の記載はあるものの、耐不凍液性に関する具体的な検討は実施されておらず、また、モールドデポジットの発生抑制に関して満足するものではなかった。特許文献３では、機械的強度の記載はあるものの、耐不凍液性に関する具体的な検討は実施されておらず、また、耐不凍液性を満足するものではなかった。また、特許文献４では、機械的強度の記載はあるものの、耐不凍液性に関する具体的な検討は実施されておらず、また、耐不凍液性、およびモールドデポジットの発生抑制の効果のいずれも、満足するものではなかった。
【００１１】
　本発明は、高い機械的強度を維持したまま、耐不凍液性に極めて優れ、かつ、モールドデポジットの発生を抑制した自動車冷却部品用のＰＰＳ樹脂組成物、および射出成形された自動車冷却部品を提供するものである。
【課題を解決するための手段】
【００１２】
　本発明の自動車冷却部品用ポリフェニレンスルフィド樹脂組成物は、上記問題点を解決するために次の構成を有する。すなわち、
（Ａ）ポリフェニレンスルフィド樹脂１００重量部に対し、（Ｂ）ガラス繊維を３０～１１０重量部、ならびに（Ｃ）官能基としてイソシアネート基を有するシラン化合物を０．１～３重量部を配合してなるポリフェニレンスルフィド樹脂組成物であって、前記（Ａ）ポリフェニレンスルフィド樹脂の数平均分子量が、７，０００～１４，０００であって、前記（Ａ）ポリフェニレンスルフィド樹脂の２５０℃で５分間、２０倍重量の１－クロロナフタレンに溶解してポアサイズ１μｍのＰＴＦＥメンブランフィルターで熱時加圧濾過した際の残さ量が２．０～５．０重量％である自動車冷却部品用ポリフェニレンスルフィド樹脂組成物、である。
【００１３】
　本発明の自動車冷却部品は、次の構成を有する。すなわち、
上記ポリフェニレンスルフィド樹脂組成物からなる自動車冷却部品、である。
【００１４】
　本発明の自動車冷却部品用ポリフェニレンスルフィド樹脂組成物は、上記ポリフェニレンスルフィド樹脂組成物の溶融結晶化ピーク温度が、２３０℃以上であることが好ましい。
【００１５】
　本発明の自動車冷却部品用ポリフェニレンスルフィド樹脂組成物は、下記（ｉ）、（ｉｉ）の条件をいずれも満たすことが好ましい。
（ｉ）ポリフェニレンスルフィド樹脂組成物を射出成形してなるＩＳＯ　２０７５３に規定されるタイプＡ１試験片（以下、ＩＳＯ試験片と呼ぶ。）を用い、引張速度５ｍｍ／ｍ

ｉｎ、雰囲気温度２３℃の条件で、ＩＳＯ　５２７－１、－２法に準拠し、測定した引張強度が１９０ＭＰａ以上
（ｉｉ）前記ＩＳＯ試験片を用い、１５０℃の不凍液に５００時間浸漬処理した後、引張速度５ｍｍ／ｍｉｎ、雰囲気温度２３℃の条件で、ＩＳＯ　５２７－１、－２法に準拠し、測定した引張強度の保持率が８０％以上。

【００１６】

本発明の自動車冷却部品は、上記ポリフェニレンスルフィド樹脂組成物を射出成形してなるハウジング、および少なくとも２つのパイプを組み合わせてなることが好ましい。

【００１７】

本発明の自動車冷却部品は、上記ポリフェニレンスルフィド樹脂組成物を射出成形してなるハウジング、バルブ、および少なくとも３つのパイプを組み合わせてなることが好ましい。

【発明の効果】

【００１８】

本発明は、ＰＰＳ樹脂、ガラス繊維および特定の官能基を有するシラン化合物とを配合し、ＰＰＳ樹脂の数平均分子量が７，０００～１４，０００であって、前記（Ａ）ポリフェニレンスルフィド樹脂の２５０℃で５分間、２０倍重量の１－クロロナフタレンに溶解してポアサイズ１μｍのＰＴＦＥメンブランフィルターで熱時加圧濾過した際の残さ量が２．０～５．０重量％であるポリフェニレンスルフィド樹脂組成物が、高い機械的強度と耐不凍液性とを有し、かつ、モールドデポジットの発生も抑制しているという未知なる特性を見いだしたものである。本発明のＰＰＳ樹脂組成物は、自動車冷却部品に有用であり、特に、複数の部品を組み合わせた小型・複雑形状を有する自動車冷却部品の用途に有用である。

【図面の簡単な説明】

【００１９】

【図１】ハウジング、および少なくとも２つのパイプを組み合わせてなる自動車冷却部品の概略図である。（ａ）は上から見た図、（ｂ）は横から見た図である。

【図２】ハウジング、バルブ、および少なくとも３つのパイプを組み合わせてなる自動車冷却部品の概略図である。

【図３】金型汚れ性評価用成形品の概略図である。（ａ）は上から見た図、（ｂ）は横から見た図である。

【発明を実施するための形態】

【００２０】

以下、本発明の実施の形態を説明する。本発明において「重量」とは「質量」を意味する。

【００２１】

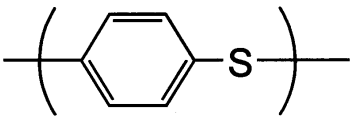
本発明の樹脂組成物は、耐熱性が必要とされるため、ポリフェニレンスルフィド樹脂（以下ＰＰＳ樹脂と呼ぶ。）を含む組成物である。

【００２２】

本発明で用いられる（Ａ）ＰＰＳ樹脂は、下記構造式で示される繰り返し単位を有する重合体であり、

【００２３】

【化１】



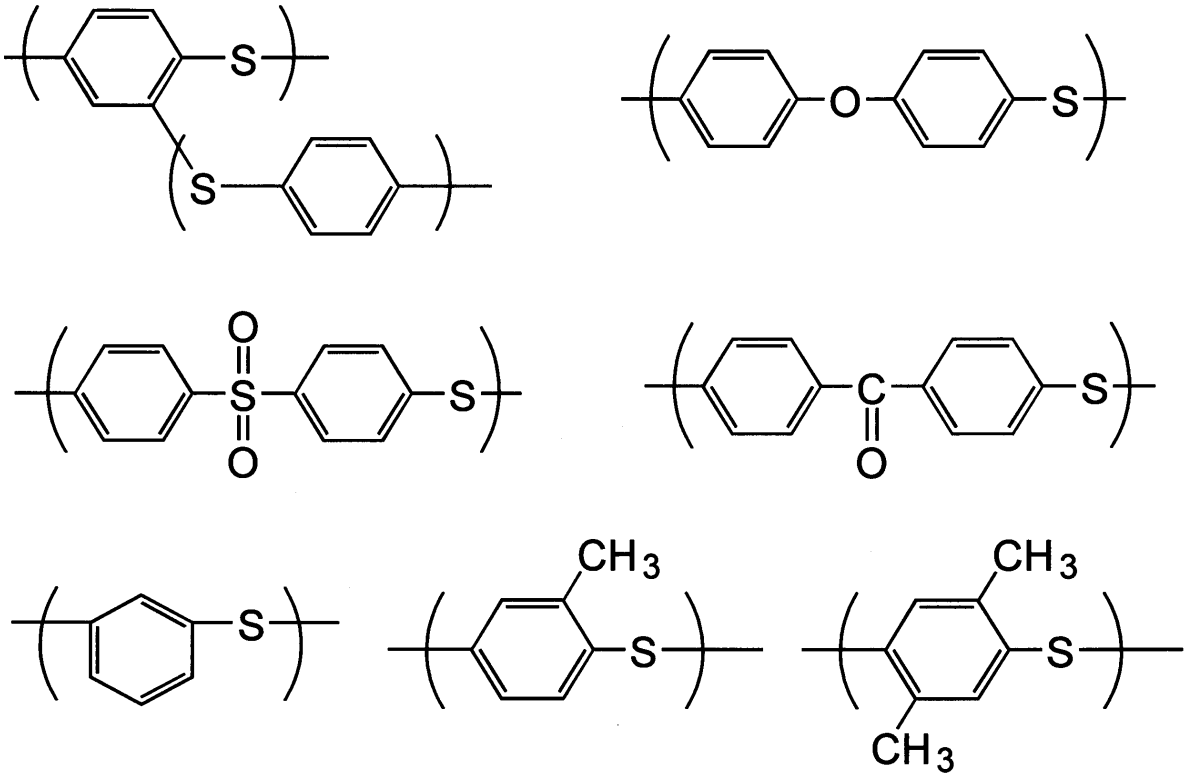
【００２４】

耐熱性の観点からは上記構造式で示される繰り返し単位を含む重合体を７０モル％以上、更には９０モル％以上含む重合体が好ましい。またＰＰＳ樹脂はその繰り返し単位の３０

モル％未満程度が、下記の構造を有する繰り返し単位等で構成されていてもよい。

【００２５】

【化２】



【００２６】

以下に、本発明の製造方法において使用するポリハロゲン化芳香族化合物、スルフィド化剤、重合溶媒、分子量調節剤、重合助剤および重合安定剤の内容について説明する。

【００２７】

［ポリハロゲン化芳香族化合物］

ポリハロゲン化芳香族化合物とは、１分子中にハロゲン原子を２個以上有する化合物をいう。具体例としては、ｐ－ジクロロベンゼン、ｍ－ジクロロベンゼン、ｏ－ジクロロベンゼン、１，３，５－トリクロロベンゼン、１，２，４－トリクロロベンゼン、１，２，４，５－テトラクロロベンゼン、ヘキサクロロベンゼン、２，５－ジクロロトルエン、２，５－ジクロロ－ｐ－キシレン、１，４－ジブロモベンゼン、１，４－ジヨードベンゼン、１－メトキシ－２，５－ジクロロベンゼンなどのポリハロゲン化芳香族化合物が挙げられ、好ましくはｐ－ジクロロベンゼンが用いられる。また、異なる２種以上のポリハロゲン化芳香族化合物を組み合わせて共重合体とすることも可能であるが、ｐ－ジハロゲン化芳香族化合物を主要成分とすることが好ましい。

【００２８】

ポリハロゲン化芳香族化合物の使用量は、加工に適した粘度のＰＰＳ樹脂を得る点から、スルフィド化剤１モル当たり０．９から２．０モル、好ましくは０．９５から１．５モル、より好ましくは１．００５から１．２モルの範囲が例示できる。

【００２９】

［スルフィド化剤］

スルフィド化剤としては、アルカリ金属硫化物、アルカリ金属水硫化物、および硫化水素が挙げられる。

【００３０】

アルカリ金属硫化物の具体例としては、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、硫化セシウムおよびこれら２種以上の混合物を挙げることが

でき、なかでも硫化ナトリウムが好ましく用いられる。これらのアルカリ金属硫化物は、水和物または水性混合物として、あるいは無水物の形で用いることができる。

【００３１】

アルカリ金属水硫化物の具体例としては、例えば、水硫化ナトリウム、水硫化カリウム、水硫化リチウム、水硫化ルビジウム、水硫化セシウムおよびこれら２種以上の混合物を挙げることができ、なかでも水硫化ナトリウムが好ましく用いられる。これらのアルカリ金属水硫化物は、水和物または水性混合物として、あるいは無水物の形で用いることができる。

【００３２】

また、アルカリ金属水硫化物とアルカリ金属水酸化物から、反応系においてｉｎ　ｓｉｔｕで調製されるスルフィド化剤も用いることができる。また、アルカリ金属水硫化物とアルカリ金属水酸化物からスルフィド化剤を調整し、これを重合槽に移して用いることができる。

【００３３】

あるいは、水酸化リチウム、水酸化ナトリウムなどのアルカリ金属水酸化物と硫化水素から反応系においてｉｎ　ｓｉｔｕで調製されるスルフィド化剤も用いることができる。また、水酸化リチウム、水酸化ナトリウムなどのアルカリ金属水酸化物と硫化水素からスルフィド化剤を調整し、これを重合槽に移して用いることができる。

【００３４】

仕込みスルフィド化剤の量は、脱水操作などにより重合反応開始前にスルフィド化剤の一部損失が生じる場合には、実際の仕込み量から当該損失分を差し引いた残存量を意味するものとする。

【００３５】

なお、スルフィド化剤と共に、アルカリ金属水酸化物および／またはアルカリ土類金属水酸化物を併用することも可能である。アルカリ金属水酸化物の具体例としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化ルビジウム、水酸化セシウムおよびこれら２種以上の混合物を好ましいものとして挙げることができ、アルカリ土類金属水酸化物の具体例としては、例えば、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化ストロンチウム、水酸化バリウムなどが挙げられ、なかでも水酸化ナトリウムが好ましく用いられる。

【００３６】

スルフィド化剤として、アルカリ金属水硫化物を用いる場合には、アルカリ金属水酸化物を同時に使用することが特に好ましいが、この使用量はアルカリ金属水硫化物１モルに対し０．９５から１．２０モル、好ましくは１．００から１．１５モル、より好ましくは１．００５から１．１００モルの範囲が例示できる。

【００３７】

［重合溶媒］

重合溶媒としては有機極性溶媒を用いることが好ましい。具体例としては、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、Ｎ－エチル－２－ピロリドンなどのＮ－アルキルピロリドン類、Ｎ－メチル－ε－カプロラクタムなどのカプロラクタム類、１，３－ジメチル－２－イミダゾリジノン、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、ヘキサメチルリン酸トリアミド、ジメチルスルホン、テトラメチレンスルホキシドなどに代表されるアプロチック有機溶媒、およびこれらの混合物などが挙げられ、これらはいずれも反応の安定性が高いために好ましく使用される。これらのなかでも、特にＮ－メチル－２－ピロリドン（以下、ＮＭＰと略記することもある）が好ましく用いられる。

【００３８】

有機極性溶媒の使用量は、スルフィド化剤１モル当たり通常好ましくは２．０モルから１０モル、より好ましくは２．２５から６．０モル、さらに好ましくは２．５から５．５モルの範囲が選択される。

【００３９】

［分子量調節剤］

生成するＰＰＳ樹脂の末端を形成させるか、あるいは重合反応や分子量を調節するなどのために、モノハロゲン化化合物（必ずしも芳香族化合物でなくともよい）を、上記ポリハロゲン化芳香族化合物と併用することができる。

【００４０】

［重合助剤］

比較的高重合度のＰＰＳ樹脂をより短時間で得るために重合助剤を用いることも好ましい態様の一つである。ここで重合助剤とは得られるＰＰＳ樹脂の粘度を増大させる作用を有する物質を意味する。このような重合助剤の具体例としては、例えば、有機カルボン酸金属塩、水、アルカリ金属塩化物、有機スルホン酸塩、硫酸アルカリ金属塩、アルカリ土類金属酸化物、アルカリ金属リン酸塩およびアルカリ土類金属リン酸塩などが挙げられる。これらは単独であっても、また２種以上を同時に用いることもできる。なかでも、有機カルボン酸金属塩および／または水が好ましく用いられる。

【００４１】

上記有機カルボン酸金属塩とは、一般式Ｒ（ＣＯＯＭ）$_n$（式中、Ｒは、炭素数１～２０を有するアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルキルアリール基またはアリールアルキル基である。Ｍは、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウムおよびセシウムから選ばれるアルカリ金属である。ｎは１～３の整数である。）で表される化合物である。有機カルボン酸金属塩は、水和物、無水物または水溶液としても用いることができる。有機カルボン酸金属塩の具体例としては、例えば、酢酸リチウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、プロピオン酸ナトリウム、吉草酸リチウム、安息香酸ナトリウム、フェニル酢酸ナトリウム、ｐ－トルイル酸カリウム、およびそれらの混合物などを挙げることができる。

【００４２】

有機カルボン酸金属塩は、有機酸と、水酸化アルカリ金属、アルカリ金属炭酸塩およびアルカリ金属重炭酸塩よりなる群から選ばれる一種以上の化合物とを、ほぼ等化学当量ずつ添加して反応させることにより形成させてもよい。上記有機カルボン酸金属塩の中で、安価で、重合系への適度な溶解性を有する酢酸ナトリウムが最も好ましく用いられる。

【００４３】

これら重合助剤を用いる場合の使用量は、仕込みアルカリ金属硫化物１モルに対し、通常０．０１モル～０．７モルの範囲であり、より高い重合度を得る意味においては０．１～０．６モルの範囲が好ましく、０．２～０．５モルの範囲がより好ましい。

【００４４】

また水を重合助剤として用いることは、流動性と高靭性が高度にバランスした樹脂組成物を得る上で有効な手段の一つである。その場合の添加量は、仕込みアルカリ金属硫化物１モルに対し、通常０．５モル～１５モルの範囲であり、より高い重合度を得る意味においては０．６～１０モルの範囲が好ましく、１～５モルの範囲がより好ましい。

【００４５】

これら重合助剤の添加時期には特に指定はなく、後述する前工程時、重合開始時、重合途中のいずれの時点で添加してもよく、また複数回に分けて添加してもよいが、重合助剤として有機カルボン酸金属塩を用いる場合は前工程開始時或いは重合開始時に同時に添加することが、添加が容易である点からより好ましい。また水を重合助剤として用いる場合は、ポリハロゲン化芳香族化合物を仕込んだ後、重合反応途中で添加することが効果的である。

【００４６】

［重合安定剤］

重合反応系を安定化し、副反応を防止するために、重合安定剤を用いることもできる。重合安定剤は、重合反応系の安定化に寄与し、望ましくない副反応を抑制する。副反応の一つの目安としては、チオフェノールの生成が挙げられ、重合安定剤の添加によりチオフェノールの生成を抑えることができる。重合安定剤の具体例としては、アルカリ金属水酸

化物、アルカリ金属炭酸塩、アルカリ土類金属水酸化物、およびアルカリ土類金属炭酸塩などの化合物が挙げられる。そのなかでも、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、および水酸化リチウムなどのアルカリ金属水酸化物が好ましい。上述の有機カルボン酸金属塩も重合安定剤として作用するので、本発明で使用する重合安定剤の一つに入る。また、スルフィド化剤としてアルカリ金属水硫化物を用いる場合には、アルカリ金属水酸化物を同時に使用することが特に好ましいことを前述したが、ここでスルフィド化剤に対して過剰となるアルカリ金属水酸化物も重合安定剤となり得る。

【００４７】

これら重合安定剤は、それぞれ単独で、あるいは２種以上を組み合わせて用いることができる。重合安定剤は、仕込みアルカリ金属硫化物１モルに対して、通常０．０２～０．２モル、好ましくは０．０３～０．１モル、より好ましくは０．０４～０．０９モルの割合で使用することが好ましい。上記好ましい範囲であると、安定化効果が十分であり、一方、経済的に有利でポリマー収率を高くすることができる。

【００４８】

重合安定剤の添加時期には特に指定はなく、後述する前工程時、重合開始時、重合途中のいずれの時点で添加してもよく、また複数回に分けて添加してもよいが、前工程開始時或いは重合開始時に同時に添加することが容易である点からより好ましい。

【００４９】

次に、前工程、重合反応工程、回収工程を、順を追って具体的に説明する。

【００５０】

［前工程］

スルフィド化剤は通常水和物の形で使用されるが、ポリハロゲン化芳香族化合物を添加する前に、有機極性溶媒とスルフィド化剤を含む混合物を昇温し、過剰量の水を系外に除去することが好ましい。なお、この操作により水を除去し過ぎた場合には、不足分の水を添加して補充することが好ましい。

【００５１】

また、上述したように、スルフィド化剤として、アルカリ金属水硫化物とアルカリ金属水酸化物から、反応系においてｉｎ　ｓｉｔｕで、あるいは重合槽とは別の槽で調製されるアルカリ金属硫化物も用いることができる。この方法には特に制限はないが、望ましくは不活性ガス雰囲気下、常温～１５０℃、好ましくは常温から１００℃の温度範囲で、有機極性溶媒にアルカリ金属水硫化物とアルカリ金属水酸化物を加え、常圧または減圧下、少なくとも１５０℃、好ましくは１８０～２６０℃まで昇温し、水分を留去させる方法が挙げられる。この段階で重合助剤を加えてもよい。また、水分の留去を促進するために、トルエンなどを加えて反応を行ってもよい。

【００５２】

重合反応における、重合系内の水分量は、仕込みスルフィド化剤１モル当たり０．５～１０．０モルであることが好ましい。ここで重合系内の水分量とは重合系に仕込まれた水分量から重合系外に除去された水分量を差し引いた量である。また、仕込まれる水は、水、水溶液、結晶水などのいずれの形態であってもよい。

【００５３】

［重合反応工程］

有機極性溶媒中でスルフィド化剤とポリハロゲン化芳香族化合物とを２００～２９０℃の温度範囲内で反応させることによりＰＰＳ樹脂を製造することが好ましい。

【００５４】

重合反応工程を開始するに際しては、望ましくは不活性ガス雰囲気下、常温～２２０℃、好ましくは１００～２２０℃の温度範囲で、有機極性溶媒にスルフィド化剤とポリハロゲン化芳香族化合物を加える。この段階で重合助剤を加えてもよい。これらの原料の仕込み順序は特に制限はなく、同時であってもさしつかえない。

【００５５】

かかる混合物を通常２００℃～２９０℃の範囲に昇温する。昇温速度に特に制限はない

が、通常０．０１～５℃／分の速度が選択され、０．１～３℃／分の範囲がより好ましい。

【００５６】

一般に、最終的には２５０～２９０℃の温度まで昇温し、その温度で通常０．２５～５０時間、好ましくは０．５～２０時間反応させる。

【００５７】

最終温度に到達させる前の段階で、例えば、２００℃～２６０℃で一定時間反応させた後、２７０～２９０℃に昇温する方法は、より高い重合度を得る上で有効である。この際、２００℃～２６０℃での反応時間としては、通常０．２５時間から２０時間の範囲が選択され、好ましくは０．２５～１０時間の範囲が選択される。

【００５８】

なお、より高重合度のポリマーを得るためには、複数段階で重合を行うことが有効である。複数段階で重合を行う際は、２４５℃における系内のポリハロゲン化芳香族化合物の転化率が、４０モル％以上、好ましくは６０モル％に達した時点で次の段階に移行することが有効である。

【００５９】

［回収工程］

重合終了後に、重合体、溶媒などを含む重合反応物から固形物を回収する。

【００６０】

ＰＰＳ樹脂の好ましい回収方法は急冷条件下に行うことであり、好ましい一つの回収方法としてフラッシュ法が挙げられる。フラッシュ法とは、重合反応物を高温高圧（通常２５０℃以上、８ｋｇ／ｃｍ^2 以上）の状態から常圧もしくは減圧の雰囲気中へフラッシュさせ、溶媒回収と同時に重合体を粉粒体状にして回収する方法であり、ここでいうフラッシュとは、重合反応物をノズルから噴出させることを意味する。フラッシュさせる雰囲気は、具体的には、例えば、常圧中の窒素または水蒸気が挙げられ、その温度は通常１５０℃～２５０℃の範囲が選択される。

【００６１】

フラッシュ法は、溶媒回収と同時に固形物を回収することができ、また回収時間も比較的短くできることから、経済性に優れた回収方法である。この回収方法では、固化過程でＮａに代表されるイオン性化合物や有機系低重合度物（オリゴマー）がポリマー中に取り込まれやすい傾向がある。

【００６２】

但し、本発明の製造方法に用いられるＰＰＳ樹脂の回収法は、フラッシュ法に限定されるものではなく、本発明の要件を満たす方法であれば、徐冷して粒子状のポリマーを回収する方法（クエンチ法）を用いてもよい。しかし、経済性を鑑みた場合、フラッシュ法で回収されたＰＰＳ樹脂を用いることがより好ましい。

【００６３】

［後処理工程］

本発明では、ＰＰＳ樹脂として、たとえば上記重合反応工程、回収工程を経て得られたＰＰＳ樹脂を酸処理することが重要である。

【００６４】

本発明における酸処理に用いる酸は、ＰＰＳ樹脂を分解する作用を有しないものであれば特に制限はなく、酢酸、塩酸、硫酸、リン酸、珪酸、炭酸およびプロピル酸などが挙げられ、なかでも酢酸および塩酸がより好ましく用いられる。

【００６５】

酸の水溶液を調製するときの水は、蒸留水あるいは脱イオン水であることが好ましい。酸の水溶液は、ｐＨ１～７が好ましく、ｐＨ２～４がより好ましい。ｐＨが上記好ましい範囲であると、ＰＰＳ樹脂の金属含有量が増大することを防ぎ、一方、ＰＰＳ樹脂の揮発成分が多くなるのを防ぐことができる。

【００６６】

酸処理の方法は、酸または酸の水溶液にＰＰＳ樹脂を浸漬せしめることが好ましく、必

要により適宜撹拌および加熱することも可能である。加熱する際の温度は８０～２５０℃が好ましく、１２０～２００℃がより好ましく、１５０～２００℃がさらに好ましい。加熱する際の温度が上記好ましい範囲であると、酸処理効果が十分で、金属含有量が増大することを防ぎ、一方、圧力が高くなりすぎることもなく安全上好ましい。また、酸の水溶液でＰＰＳ樹脂を浸漬せしめて処理した際のｐＨは、酸処理により８未満となることが好ましく、ｐＨ２～８がより好ましい。酸の水溶液でＰＰＳ樹脂を浸漬せしめて処理した際のｐＨが上記好ましい範囲であると、得られるＰＰＳ樹脂の金属含有量が増大することを防ぐことができる。

【００６７】

酸処理の時間は、ＰＰＳ樹脂と酸の反応が十分に平衡となる時間が好ましく、８０℃で処理する場合は２～２４時間が好ましく、２００℃で処理する場合は０．０１～５時間が好ましい。

【００６８】

酸処理におけるＰＰＳ樹脂と酸または酸の水溶液との割合は、ＰＰＳ樹脂が酸または酸の水溶液中に十分に浸漬された状態で処理することが好ましく、ＰＰＳ樹脂５００ｇに対して、酸または酸の水溶液を０．５～５００Ｌとするのが好ましく、１～１００Ｌとするのがより好ましく、２．５～２０Ｌとするのがさらに好ましい。ＰＰＳ樹脂５００ｇに対して酸または酸の水溶液を上記好ましい範囲とすると、ＰＰＳ樹脂が水溶液に十分浸漬して良好な洗浄ができ、ＰＰＳ樹脂の金属含有量が増大するのを防ぐことができ、一方、ＰＰＳ樹脂に対する溶液量が適度で生産効率を高めることができる。

【００６９】

これらの酸処理は所定量の水および酸に所定量のＰＰＳ樹脂を投入し、圧力容器内で加熱・撹拌する方法、連続的に酸処理を施す方法などにより行われる。酸処理後の処理溶液から水溶液とＰＰＳ樹脂を分離する方法はふるいやフィルターを用いた濾過が簡便であり、自然濾過、加圧濾過、減圧濾過、遠心濾過などの方法が例示できる。処理液から分離されたＰＰＳ樹脂表面に残留している酸や不純物を除去するため、水または温水で数回洗浄することが好ましい。洗浄方法は濾過装置上のＰＰＳ樹脂に水をかけながら濾過する方法や、予め用意した水に、分離したＰＰＳ樹脂を投入した後に再度濾過するなどの方法で水溶液とＰＰＳ樹脂を分離する方法が例示できる。洗浄に用いる水は、蒸留水あるいは脱イオン水であることが好ましい。このように酸処理したＰＰＳ樹脂は、末端の構造などが変化すると考えられるが、酸処理によって得られるＰＰＳ樹脂の構造を一般式で表すことは困難であるし、特性によって特定することも困難であるので、ＰＰＳ樹脂を得るためのプロセス（酸処理）によって初めて特定が可能なものである。

【００７０】

本発明では酸処理する工程の前に熱水処理を行うことが好ましく、その方法は次のとおりである。本発明における熱水処理に用いる水は、蒸留水あるいは脱イオン水であることが好ましい。熱水処理温度は８０～２５０℃が好ましく、１２０～２００℃がより好ましく、１５０～２００℃がさらに好ましい。熱水処理温度が上記好ましい範囲であると、熱水処理効果に優れ、揮発するガス発生量を少なくすることができ、一方、圧力が高くなりすぎることもなく安全上好ましい。

【００７１】

熱水処理の時間は、ＰＰＳ樹脂と熱水による抽出処理が十分である時間が好ましく、８０℃で処理する場合は２～２４時間が好ましく、２００℃で処理する場合は０．０１～５時間が好ましい。

【００７２】

熱水処理におけるＰＰＳ樹脂と水との割合は、ＰＰＳ樹脂が水に十分に浸漬された状態で処理することが好ましく、ＰＰＳ樹脂５００ｇに対して、水０．５～５００Ｌが好ましく、１～１００Ｌがより好ましく、２．５～２０Ｌがさらに好ましい。ＰＰＳ樹脂５００ｇに対して水が０．５Ｌより少ないとＰＰＳ樹脂が水に十分浸漬しないため洗浄不良となり、揮発するガス発生量が増大するため好ましくない。また、ＰＰＳ樹脂５００ｇに対し

て、水が５００Ｌを超えると、ＰＰＳ樹脂に対する水が大過剰となり生産効率が著しく低下するため好ましくない。

【００７３】

これらの熱水処理の操作に特に制限は無く、所定量の水に所定量のＰＰＳ樹脂を投入し、圧力容器内で加熱・撹拌する方法、連続的に熱水処理を施す方法などにより行われる。熱水処理後の処理溶液から水溶液とＰＰＳ樹脂を分離する方法に特に制限は無いが、ふるいやフィルターを用いた濾過が簡便であり、自然濾過、加圧濾過、減圧濾過、遠心濾過などの方法が例示できる。処理液から分離されたＰＰＳ樹脂表面に残留している不純物を除去するため、水または温水で数回洗浄することが好ましい。洗浄方法に特に制限は無いが、濾過装置上のＰＰＳ樹脂に水をかけながら濾過する方法や、予め用意した水に、分離したＰＰＳ樹脂を投入した後に再度濾過するなどの方法で水溶液とＰＰＳ樹脂を分離する方法が例示できる。洗浄に用いる水は、蒸留水あるいは脱イオン水であることが好ましい。

【００７４】

また、これら酸処理や熱水処理時にＰＰＳ末端基の分解が起こるのは好ましくないので、酸処理や熱水処理を不活性雰囲気下で実施することが望ましい。不活性雰囲気としては、窒素、ヘリウム、アルゴンなどがあげられるが、経済性の観点から窒素雰囲気下が好ましい。

【００７５】

本発明ではＰＰＳ樹脂を酸処理する工程や熱水処理する工程の前に有機溶媒により洗浄する工程を含んでもよく、その方法は次のとおりである。本発明でＰＰＳ樹脂の洗浄に用いる有機溶媒は、ＰＰＳ樹脂を分解する作用などを有しないものであれば特に制限はなく、例えばＮ－メチル－２－ピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、１，３－ジメチルイミダゾリジノン、ヘキサメチルホスホラスアミド、ピペラジノン類などの含窒素極性溶媒、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホン、スルホランなどのスルホキシド・スルホン系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、アセトフェノンなどのケトン系溶媒、ジメチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフランなどのエーテル系溶媒、クロロホルム、塩化メチレン、トリクロロエチレン、２塩化エチレン、パークロルエチレン、モノクロルエタン、ジクロルエタン、テトラクロルエタン、パークロルエタン、クロルベンゼンなどのハロゲン系溶媒、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、フェノール、クレゾール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどのアルコール・フェノール系溶媒およびベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素系溶媒などが挙げられる。これらの有機溶媒のうちでも、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、アセトン、ジメチルホルムアミドおよびクロロホルムなどの使用が特に好ましい。また、これらの有機溶媒は、１種類または２種類以上の混合で使用される。

【００７６】

有機溶媒による洗浄の方法としては、有機溶媒中にＰＰＳ樹脂を浸漬せしめるなどの方法があり、必要により適宜撹拌または加熱することも可能である。有機溶媒でＰＰＳ樹脂を洗浄する際の洗浄温度については特に制限はなく、常温～３００℃程度の任意の温度が選択できる。洗浄温度が高くなる程洗浄効率が高くなる傾向があるが、通常は常温～１５０℃の洗浄温度で十分効果が得られる。圧力容器中で、有機溶媒の沸点以上の温度で加圧下に洗浄することも可能である。また、洗浄時間についても特に制限はない。洗浄条件にもよるが、バッチ式洗浄の場合、通常５分間以上洗浄することにより十分な効果が得られる。また連続式で洗浄することも可能である。

【００７７】

これら酸処理、熱水処理または有機溶媒による洗浄は、これらを適宜組み合わせて行うことも可能である。

【００７８】

［加熱処理工程］

本発明では、上記後処理工程を経た後のＰＰＳ樹脂にさらに加熱処理を行うことで、機

械的強度が高く、かつ耐不凍液性に優れたＰＰＳ樹脂が得られるため好ましい。以下に加熱処理工程を具体的に説明する。

【００７９】

本発明では、高い機械的強度を有するＰＰＳ樹脂を得るために加熱処理を行うことが好ましいが、過度な熱処理は溶融流動性の低下および樹脂中のゲル化物の増加により、成形時の未充填等の原因となるため好ましくない。しかしながら、熱処理が軽度すぎると揮発性成分低減効果が小さく、樹脂の強度が低下し、また、耐不凍液性も低下する傾向にある。本発明の加熱処理によれば、溶融流動性を損なうことなく、ゲル化物の発生を抑制しつつ、機械的強度を向上したＰＰＳ樹脂を得ることが可能となる。

【００８０】

加熱処理は加熱処理温度および加熱処理時間を特定の範囲にすれば、高い酸素濃度雰囲気下でも低い酸素濃度雰囲気下でも差し支えないが、低い酸素濃度雰囲気下での熱処理が好ましい。

【００８１】

高い酸素濃度雰囲気の条件としては酸素濃度が２体積％を超える濃度であることが好ましく、加熱処理温度は１６０～２７０℃、加熱処理時間は０．１～１７時間行うことが望ましい。ただ、酸素濃度が高い条件下では揮発性成分の低減速度が速いものの、同時に酸化架橋が急速に進行するためゲル化物が発生しやすくなる。そのため概して低温・長時間または高温・短時間で加熱処理を行うことが好ましい。低温・長時間加熱処理する具体的な条件としては１６０℃以上２１０℃以下で１時間以上１７時間以下が好ましく、１７０℃以上２００℃以下で１時間以上１０時間以下がより好ましい。低温・長時間加熱処理する際の加熱処理温度が上記好ましい範囲であると、揮発性成分の低減効果に優れ、機械的強度の改善効果が期待できる一方、低温で酸素濃度２体積％を超える濃度の条件において加熱処理時間が長時間となっても酸化架橋が進行し難く、ゲル化物の発生を防ぐことができる。高温・短時間加熱処理する具体的な条件としては２１０℃を超え２７０℃以下で０．１時間以上１時間未満が好ましく、２２０℃以上２６０℃以下で０．２～０．８時間がより好ましい。高温・短時間加熱処理する際の加熱処理温度が上記好ましい範囲であると、酸化架橋が急激に進行し難く、ゲル化物の発生を防ぐことができる一方、高温で加熱処理時間が短時間となっても揮発性成分の低減効果が十分で、機械的強度の改善効果が期待できる。

【００８２】

低い酸素濃度雰囲気の条件としては酸素濃度が２体積％以下であることが好ましく、加熱処理温度は２１０～２７０℃、加熱処理時間は０．２～５０時間行うことが望ましい。酸素濃度が低いと揮発性成分の低減効果が小さくなる傾向にあるため概して高温・長時間で加熱処理を行うことが好ましく、２２０℃～２６０℃の加熱処理温度条件下２～２０時間行うことがより好ましい。加熱処理時間が上記好ましい範囲であると、揮発性成分が十分低減して、機械的強度の改善効果が期待できる一方、生産性に優れる。

【００８３】

本発明の加熱処理のための加熱装置は、通常の熱風乾燥機でもよいし、回転式あるいは撹拌翼付の加熱装置であってもよいが、効率良く、しかもより均一に処理する場合は、回転式あるいは撹拌翼付の加熱装置を用いるのがより好ましく、パドル式ドライヤー、流動層乾燥機、ＫＩＤドライヤー、スチームチューブドライヤー、さらにはインクラインドディスクドライヤー、ホッパードライヤー、縦型撹拌乾燥機などが例示できる。なかでもパドル式ドライヤーや流動層乾燥機、ＫＩＤドライヤーが均一かつ効率的に加熱する上で好ましい。熱処理の酸素濃度を調整するために、酸素、空気、オゾンなどの酸化性ガスに、窒素、アルゴン、ヘリウム、水蒸気などの非酸化性の不活性ガスを混入しても問題ない。加熱装置内で加熱処理を行うことができれば、加熱装置の上部、下部、側面のどの位置から酸化性ガスや不活性ガスを導入しても特に制限はないが、より簡便な方法としては加熱装置上部からのガスの導入が挙げられる。また、酸化性ガスや不活性ガスは、加熱装置導入前に混合させてから装置に導入してもよいし、加熱装置の異なる場所から別々に酸化性

ガスと不活性ガスを混入してもよい。

【００８４】

なお、加熱処理工程を経ることでＰＰＳ樹脂の構造は変化していると考えられるが、加熱処理を経て得られたＰＰＳ樹脂は、複雑、かつ多種多様な構造を有しており、当該ＰＰＳ樹脂の構造を特定するのは実際的ではない事情が存在する。加熱処理工程を経ることで、ＰＰＳ樹脂に含まれる揮発分や水分を除去することができ、機械強度、およびウエルド強度に優れ、また、耐不凍液性にも優れるＰＰＳ樹脂を得ることができる。

【００８５】

上記重合反応工程、回収工程、好ましくは後処理工程、および加熱処理工程を経て得られたＰＰＳ樹脂のメルトフローレート（以下、ＭＦＲと略することもある）は１，０００ｇ／１０分以下であることが好ましく、より好ましくは７００ｇ／１０分以下、更に好ましくは５００ｇ／１０分以下である。ＭＦＲが上記好ましい範囲であると、重合度が十分に高く、機械的強度に優れる。下限としては、８０ｇ／１０分を超える範囲であることが、成形性の点から好ましく、１００ｇ／１０分以上であることが好ましい。ここで、ＭＦＲは、測定温度３１５．５℃、５，０００ｇ荷重とし、ＡＳＴＭ－Ｄ１２３８－７０に従って測定した値である。

【００８６】

本発明で用いられるＰＰＳ樹脂の数平均分子量は、７，０００～１４，０００であり、より好ましくは８，０００～１４，０００である。数平均分子量を７，０００以上とすることで、高い機械的強度と耐不凍液性を得ることができ、また、モールドデポジットの発生を抑制することが可能である。数平均分子量を１４，０００以下とすることで、高い耐不凍液性と共に、適切な流動性を得ることができる。

【００８７】

なかでも下記（１）の特徴を有するＰＰＳ樹脂は、ＰＰＳ樹脂組成物の溶融時の揮発成分を低減させると共に、高い耐不凍液性を得ることができる。さらに、モールドデポジットの発生を抑制することができる意味において、好ましい。また、下記（２）の特徴を有するＰＰＳ樹脂も、モールドデポジットの発生を抑制することができ、また、高いウエルド強度と耐不凍液性を得る観点から好ましい。

【００８８】

（１）２５０℃で５分間、２０倍重量の１－クロロナフタレンに溶解させて、ポアサイズ１μｍのＰＴＦＥメンブランフィルターで熱時加圧濾過した際の残さ量が２．０～５．０重量％以下であること。

【００８９】

ＰＰＳ樹脂の残さ量について、好ましくは４．８重量％以下、より好ましくは４．５重量％以下であることが望ましい。残さ量を上記好ましい範囲とすることで、適切な流動性が得られるため好ましい。残さ量の下限については、２．０重量％以上であり、好ましくは２．２重量％以上、より好ましくは２．５重量％以上である。残さ量を２．０重量％以上とすることで、熱酸化処理による架橋を進行させ、溶融時の揮発成分を低減させると共に、高い耐不凍液性を得ることができる。かかる性質を有するＰＰＳ樹脂は上記の後処理工程後の熱酸化処理を適切に適用することにより得られる。

【００９０】

なお、上記残さ量は、ＰＰＳ樹脂を約８０μｍ厚にプレスフィルム化したものを試料とし、高温濾過装置および空圧キャップと採集ロートを具備したＳＵＳ試験管を用いて測定されるものである。具体的には、まずＳＵＳ試験管にポアサイズ１μｍのメンブランフィルターをセットした後、約８０μｍ厚にプレスフィルム化したＰＰＳ樹脂および２０倍重量の１－クロロナフタレンを秤量して密閉する。これを２５０℃の高温濾過装置にセットして５分間加熱振とうする。次いで空圧キャップに空気を含んだ注射器を接続してから注射器のピストンを押し出し、空圧による熱時濾過を行う。残さ量の具体的な定量方法としては、濾過前のメンブランフィルターと濾過後に１５０℃で１時間真空乾燥したメンブランフィルターの重量差より求める。

【００９１】
（２）真空下、３２０℃で２時間加熱溶融した際に揮発するガス発生量が０．３５重量％以下であること。
【００９２】
ＰＰＳ樹脂のガス発生量について、好ましくは０．３０重量％以下、より好ましくは０．２８重量％以下であることが望ましい。かかる性質を有するＰＰＳ樹脂は上記の洗浄や熱酸化処理を適切に適用することにより得られる。ガス発生量を０．３５重量％以下にすることで、揮発性成分が減少し、ウエルド強度、耐不凍液性が向上するため好ましい。熱酸化処理後のガス発生量の下限については、少ないことが好ましいが、好ましい下限は０．０１重量％である。０．０１重量％以上とすることで、熱酸化処理の時間が長くなりすぎるのを防ぎ、経済的にも不利となることを防ぐことができる。また、熱酸化処理する時間の長期化により、ゲル化物が生じ易くなり、成形不良を引き起こす一因となるため、それを防ぐ意味においても好ましい。
【００９３】
なお、上記ガス発生量とは、ＰＰＳ樹脂を真空下で加熱溶融した際に揮発するガスが、冷却されて液化または固化した付着性成分の量を意味しており、ＰＰＳ樹脂を真空封入したガラスアンプルを、管状炉で加熱することにより測定されるものである。ガラスアンプルの形状としては、腹部が１００ｍｍ×２５ｍｍ、首部が２５５ｍｍ×１２ｍｍ、肉厚が１ｍｍである。具体的な測定方法としては、ＰＰＳ樹脂を真空封入したガラスアンプルの胴部のみを３２０℃の管状炉に挿入して２時間加熱することにより、管状炉によって加熱されていないアンプルの首部で揮発性ガスが冷却されて付着する。この首部を切り出して秤量した後、付着したガスをクロロホルムに溶解して除去する。次いで、この首部を乾燥してから再び秤量する。ガスを除去した前後のアンプル首部の重量差よりガス発生量を求める。
【００９４】
例えば、上記のごとき製造法を採用することで、得られたＰＰＳ樹脂を用いて、優れた高い耐不凍液性を得ることに加え、モールドデポジットの発生を抑制する樹脂組成物を得ることが可能であり、本発明にはかかる加熱処理されたＰＰＳ樹脂を用いることが好ましい。
【００９５】
本発明のＰＰＳ樹脂組成物に配合されるＰＰＳ樹脂としては、数平均分子量が７，０００～１４，０００であり、前述の方法で熱時加圧濾過した際の残さ量が２．０～５．０重量％である（Ａ）ＰＰＳ樹脂である必要があるが、（Ａ）ＰＰＳ樹脂は、上記の特性を有するＰＰＳ樹脂１種類のみであっても、異なる特性を有するＰＰＳ樹脂を複数種類混合していても構わない。複数種類のＰＰＳ樹脂を混合する場合は、それらを混合した状態のＰＰＳ樹脂の特性として上記の特性を有するものであればく、個別に見て上記の特性を有さないＰＰＳ樹脂が含まれていても構わない。
【００９６】
本発明のＰＰＳ樹脂組成物は、（Ｂ）ガラス繊維を配合してなる。
【００９７】
本発明のＰＰＳ樹脂組成物における（Ｂ）ガラス繊維の配合量は、（Ａ）ＰＰＳ樹脂１００重量部に対し、（Ｂ）ガラス繊維３０～１１０重量部である。優れた機械的強度、ウエルド強度、寸法精度を得る意味において必要である。
【００９８】
（Ａ）ＰＰＳ樹脂１００重量部に対し、（Ｂ）ガラス繊維が３０重量部未満の場合は、組成物としての適切な強度が得られない。（Ｂ）ガラス繊維が１１０重量部を超える場合は、組成物の溶融流動性が低下し、適切な成形加工性が得られず、また、機械的強度も得られない。
【００９９】
かかる（Ｂ）ガラス繊維としては、具体的には、ガラス繊維、ガラスフラットファイバ

ー、異形断面ガラスファイバー、ガラスカットファイバー、扁平ガラス繊維、などが挙げられ、これらは２種類以上併用することも可能である。なかでもガラス繊維が好ましい。また、これらガラス繊維を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およびエポキシ化合物などのカップリング剤で予備処理して使用することは、より優れた機械的強度を得る意味において好ましく、なかでもエポキシ基を含む収束剤で処理することが好ましい。

【０１００】

本発明のＰＰＳ樹脂組成物は、（Ｃ）官能基としてイソシアネート基を有するシラン化合物（以下、（Ｃ）シラン化合物と呼ぶこともある。）を配合してなる。

【０１０１】

本発明のＰＰＳ樹脂組成物における（Ｃ）シラン化合物の配合量は、（Ａ）ＰＰＳ樹脂１００重量部に対し、（Ｃ）シラン化合物０．１～３重量部である。かかる配合量とすることで、優れた流動性と、耐不凍液性とを並立させることができる。

【０１０２】

（Ａ）ＰＰＳ樹脂１００重量部に対し、（Ｃ）シラン化合物が０．１重量部未満の場合は、組成物としての適切な強度や耐不凍液性が得られない。（Ｃ）シラン化合物が３重量部を超える場合は、組成物の溶融流動性が低下し、適切な成形加工性が得られず、またモールドデポジットも増加する。

【０１０３】

かかる（Ｃ）シラン化合物としては、具体的には、γ－イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、γ－イソシアネートプロピルトリメトキシシラン、γ－イソシアネートプロピルメチルジメトキシシラン、γ－イソシアネートプロピルメチルジエトキシシラン、γ－イソシアネートプロピルエチルジメトキシシラン、γ－イソシアネートプロピルエチルジエトキシシラン、γ－イソシアネートプロピルトリクロロシランなどのイソシアネート基含有アルコキシシラン化合物が挙げられる。なかでもγ－イソシアネートプロピルトリエトキシシランが、優れた耐不凍液性に加え、モールドデポジットの発生をも抑制する上で特に好適である。

【０１０４】

本発明のＰＰＳ樹脂組成物は、本発明の効果を損なわない範囲において、冷熱衝撃性の向上を目的に、エラストマーを添加してもよい。かかるエラストマーとしては、エチレン、プロピレン、１－ブテン、１－ペンテン、１－オクテン、４－メチル－１－ペンテン、イソブチレンなどのα－オレフィン単独または２種以上を重合して得られる（共）重合体、例えば、エチレン／プロピレン共重合体（「／」は共重合を表す、以下同じ）、エチレン／１－ブテン共重合体、エチレン／１－ヘキセン共重合体、エチレン／１－オクテン共重合体が挙げられる。また、α－オレフィンとアクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチルなどのα，β－不飽和酸およびそのアルキルエステルとの共重合体、例えば、エチレン／アクリル酸メチル共重合体、エチレン／アクリル酸エチル共重合体、エチレン／アクリル酸ブチル共重合体、エチレン／メタクリル酸メチル共重合体、エチレン／メタクリル酸エチル共重合体、エチレン／メタクリル酸ブチル共重合体などにエポキシ基を有する単量体成分（官能基含有成分）を導入することにより得られるが、その官能基含有成分の例としては、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、エタクリル酸グリシジル、イタコン酸グリシジル、シトラコン酸グリシジルなどのエポキシ基を含有する単量体などが挙げられる。これら官能基含有成分を導入する方法は特に制限なく、オレフィン系（共）重合体を（共）重合する際に共重合させたり、オレフィン系（共）重合体にラジカル開始剤を用いてグラフト導入させたりするなどの方法を用いることができる。官能基含有成分の導入量は変性オレフィン系（共）重合体を構成する全単量体に対して０．００１～４０モル％、好ましくは０．０１～３５モル％の範囲内であるのが適当である。特に有用なオレフィン重合体にエポキシ基を有する単量体成分を導入して得られるグリシジル基を有するオレフィン系共重合体の具体例としては、エチレン／プロピレン－

ｇ－メタクリル酸グリシジル共重合体（「ｇ」はグラフトを表す、以下同じ）、エチレン／１－ブテン－ｇ－メタクリル酸グリシジル共重合体、エチレン／アクリル酸グリシジル共重合体、エチレン／メタクリル酸グリシジル共重合体、エチレン／アクリル酸メチル／メタクリル酸グリシジル共重合体、エチレン／メタクリル酸メチル／メタクリル酸グリシジル共重合体、あるいは、エチレン、プロピレンなどのα－オレフィンとα，β－不飽和酸のグリシジルエステルに加え、更に他の単量体を必須成分とするエポキシ基含有オレフィン系共重合体もまた好適に用いられる。

【０１０５】

好ましいものとしては、エチレン／メタクリル酸グリシジル共重合体、エチレン／アクリル酸メチル／メタクリル酸グリシジル共重合体、エチレン／メタクリル酸メチル／メタクリル酸グリシジル共重合体などが挙げられる。とりわけ好ましいものとしては、エチレン／アクリル酸メチル／メタクリル酸グリシジル共重合体が挙げられる。

【０１０６】

かかるエラストマーの配合量は、（Ａ）ＰＰＳ樹脂１００重量部に対し、１～２０重量部が好ましく、優れた機械的強度、耐冷熱衝撃性、成形性を両立する上で、２～１５重量部がより好ましい。

【０１０７】

更に、本発明のＰＰＳ樹脂組成物は、本発明の効果を損なわない範囲において、更に他の樹脂をブレンドして用いてもよい。かかるブレンド可能な樹脂には特に制限はないが、その具体例としては、ナイロン６、ナイロン６６、ナイロン６１０、ナイロン１１、ナイロン１２、芳香族系ナイロンなどのポリアミド樹脂、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、ポリシクロヘキシルジメチレンテレフタレート、ポリナフタレンテレフタレートなどのポリエステル樹脂、ポリアミドイミド、ポリアセタール、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリエーテルスルホン、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、ポリアリレート樹脂、液晶ポリマー、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、ポリアミドイミド樹脂、四フッ化ポリエチレン樹脂、などが挙げられる。

【０１０８】

なお、本発明のＰＰＳ樹脂組成物は、本発明の効果を損なわない範囲で他の成分、例えば、酸化防止剤や耐熱安定剤（ヒンダートフェノール系、ヒドロキノン系、リン系、ホスファイト系、アミン系、硫黄系およびこれらの置換体等）、耐候剤（レゾルシノール系、サリシレート系、ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系、ヒンダードアミン系等）、離型剤および滑剤（モンタン酸およびその金属塩、そのエステル、そのハーフエステル、ステアリルアルコール、ステアラミド、ステアラート、ビス尿素およびポリエチレンワックス等）、顔料（硫化カドミウム、フタロシアニン、着色用カーボンブラック等）、染料（ニグロシン等）、結晶核剤（タルク、シリカ、カオリン、クレー等の無機結晶核剤または有機結晶核剤））、可塑剤（ｐ－オキシ安息香酸オクチル、Ｎ－ブチルベンゼンスルホンアミド等）、帯電防止剤（アルキルサルフェート型アニオン系帯電防止剤、４級アンモニウム塩型カチオン系帯電防止剤、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレートのような非イオン系帯電防止剤、ベタイン系両性帯電防止剤等）、難燃剤（例えば、赤燐、燐酸エステル、メラミンシアヌレート、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム等の水酸化物、ポリリン酸アンモニウム、臭素化ポリスチレン、臭素化ポリフェニレンエーテル、臭素化ポリカーボネート、臭素化エポキシ樹脂あるいはこれらの臭素系難燃剤と三酸化アンチモンとの組み合わせ等）、熱安定剤、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸リチウムなどの滑剤、ビスフェノールＡ型などのビスフェノールエポキシ樹脂、ノボラックフェノール型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂などの強度向上材、紫外線防止剤、着色剤、難燃剤および発泡剤などの通常の添加剤を添加することができる。なかでも離型剤としてのポリエチレンは、耐不凍液性の観点から好ましく、また、アミド化合物は、耐不凍液性に加え、モールドデポジットの発生をも抑

制する観点から特に好ましい。また、結晶核剤の種類に特に制限はないが、無機結晶核剤や有機結晶核剤などが挙げられ、特に有機結晶核剤が、耐不凍液性やウエルド強度の観点から好ましい。本発明で用いられる有機結晶核剤としては、ソルビトール化合物及びその金属塩；燐酸エステル金属塩；ロジン化合物；オレイン酸アミド、アクリル酸アミド、ステアリン酸アミド、デカンジカルボン酸ジベンゾイルヒドラジド、ヘキサンジカルボン酸ジベンゾイルヒドラジド、１，４－シクロヘキサンジカルボン酸ジシクロヘキシルアミド、トリメシン酸アミド、アニリド化合物、２，６－ナフタレンジカルボン酸ジシクロヘキシルアミド、Ｎ，Ｎ’－ジベンゾイル－１，４－ジアミノシクロヘキサン、Ｎ，Ｎ’－ジシクロヘキサンカルボニル－１，５－ジアミノナフタレン、オクタンジカルボン酸ジベンゾイルヒドラジド等アミド化合物、エチレンジアミン・ステアリン酸・セバシン酸重縮合物、モンタン酸ワックス類、脂肪族カルボン酸金属塩、芳香族カルボン酸金属塩、芳香族ホスホン酸及び金属塩、芳香族リン酸金属塩、芳香族スルホン酸の金属塩、β－ジケトン類の金属塩、カルボキシル基の金属塩、有機リン化合物、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブタジエン、ポリスチレン、ＡＳ樹脂、ＡＢＳ樹脂、ポリ（アクリル酸）、ポリ（アクリル酸エステル）、ポリ（メタクリル酸）、ポリ（メタクリル酸エステル）、ポリアミド６、ポリアミド４６、ポリアミド６６、ポリアミド６Ｔ、ポリアミド９Ｔ、ポリアミド１０Ｔ、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルケトン等の有機化合物及び高分子化合物が挙げられ、その中でもカルボニル基を有する高分子化合物であることが好ましく、ポリエーテルエーテルケトンであることが更に好ましい。かかる有機結晶核剤の配合量は、（Ａ）ＰＰＳ樹脂１００重量部に対し、０．０６～０．１９重量部が好ましい。

【０１０９】

本発明のＰＰＳ樹脂組成物は、本発明の効果を損なわない範囲において、更に（Ｂ）ガラス繊維以外の、他の無機充填材を添加して用いてもよい。かかる添加可能な無機充填材に特に制限はないが、無機充填材としての繊維状充填材の具体例としては、ステンレス繊維、アルミニウム繊維や黄銅繊維、ロックウール、ＰＡＮ系やピッチ系の炭素繊維、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー、炭酸カルシウムウィスカー、ワラステナイトウィスカー、チタン酸カリウムウィスカー、チタン酸バリウムウィスカー、ほう酸アルミニウムウィスカー、窒化ケイ素ウィスカー、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、石膏繊維、セラミック繊維、ジルコニア繊維、シリカ繊維、酸化チタン繊維、炭化ケイ素繊維、などが挙げられ、これらは２種類以上併用することも可能である。また、これら繊維状充填材を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およびエポキシ化合物などのカップリング剤で予備処理して使用することは、より優れた機械的強度を得る意味において好ましい。

【０１１０】

また、無機充填材としての非繊維状充填材の具体例としては、タルク、ワラステナイト、ゼオライト、セリサイト、マイカ、カオリン、クレー、パイロフィライト、ベントナイト、アスベスト、アルミナシリケート、ハイドロタルサイトなどの珪酸塩、酸化珪素、酸化マグネシウム、酸化アルミ（アルミナ）、シリカ（破砕状・球状）、石英、ガラスビーズ、ガラスフレーク、破砕状・不定形状ガラス、ガラスマイクロバルーン、二硫化モリブデン、酸化アルミニウム（破砕状）、透光性アルミナ（繊維状・板状・鱗片状・粒状・不定形状・破砕品）、酸化チタン（破砕状）、酸化亜鉛（繊維状・板状・鱗片状・粒状・不定形状・破砕品）などの酸化物、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸亜鉛などの炭酸塩、硫酸カルシウム、硫酸バリウムなどの硫酸塩、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウムなどの水酸化物、炭化珪素、カーボンブラックおよびシリカ、黒鉛、窒化アルミニウム、透光性窒化アルミニウム（繊維状・板状・鱗片状・粒状・不定形状・破砕品）、ポリリン酸カルシウム、グラファイト、金属粉、金属フレーク、金属リボン、金属酸化物などが挙げられ、ここで金属粉、金属フレーク、金属リボンの金属種の具体例としては銀、ニッケル、銅、亜鉛、アルミニウム、ステンレス、鉄、黄銅、クロム、錫などが例示できる。また、カーボン粉末、黒鉛、カーボンフレーク、鱗片状カーボン、フラーレン、グラフェンなどが挙げられ、これらは中空であってもよく、更にはこれら

充填材を２種類以上併用することも可能である。また、これら無機充填材を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およびエポキシ化合物などのカップリング剤で予備処理して使用してもよい。なかでも炭酸カルシウム、カーボン粉末、黒鉛が好ましい。

【０１１１】

本発明のＰＰＳ樹脂組成物の調製方法に特に制限はないが、各原料を単軸あるいは２軸の押出機、バンバリーミキサー、ニーダーおよびミキシングロールなど通常公知の溶融混合機に供給して、２８０～３８０℃の温度で混練する方法などを代表例として挙げることができる。原料の混合順序にも特に制限はなく、全ての原材料を配合後上記の方法により溶融混練する方法、一部の原材料を配合後上記の方法により溶融混練し、更に残りの原材料を配合し溶融混練する方法、あるいは一部の原材料を配合後単軸あるいは２軸の押出機により溶融混練中にサイドフィーダーを用いて残りの原材料を混合する方法などのいずれの方法を用いてもよい。また、少量添加剤成分については、他の成分を上記の方法などで混練しペレット化した後、成形前に添加して成形に供することももちろん可能である。

【０１１２】

このようにして得られる本発明のＰＰＳ樹脂組成物は、射出成形、押出成形、ブロー成形、トランスファー成形など各種成形に供することが可能であるが、特に射出成形用途に適している。本発明のＰＰＳ樹脂組成物は、自動車冷却部品、特に、複数の部品を組み合わせた小型、複雑形状の自動車冷却部品に適しているが、ここで言う複雑形状の自動車冷却部品とは、例えば、ハウジングと、少なくとも２つのパイプとを組み合わせており、ハウジングの形状は、四角形状、三角形状、楕円形状などいずれの形状、またはそれぞれの複合形状であってもよく、そのハウジングにリブ、ボス、フランジが設置されていてもよく、平面に近い形状であってもよい。また、前記ハウジングに結合されるパイプの形状は、真っ直ぐであっても、曲がっていてもよく、また、パイプの断面形状は、円形状、楕円形状、四角形状などいずれの形状でもよい。また、そのパイプにリブ、ボス、フランジが設置されていてもよい。また、少なくとも２つ以上のパイプは、それぞれが同じ形状であっても、異なる形状の組み合わせであってもよい。また、パイプの結合方法は、例えば、ボルト締結であってもよく、また、熱板溶着などの溶着であっても、射出成形により、ハウジングの一部として成形してもよい。また、パイプの結合場所は、壁面であっても、底面であってもよい。また、ハウジングのフタは、樹脂であっても、金属であってもよく、フタをボルト締結しても、熱板溶着などの溶着であってもよい。

【０１１３】

また、ハウジングと、バルブと、少なくとも３つのパイプとを組み合わせており、ハウジングの形状は、四角形状、三角形状、楕円形状などいずれの形状、またはそれぞれの複合形状であってもよく、そのハウジングにリブ、ボス、フランジが設置されていてもよい。また、前記ハウジングに内包されるバルブの形状は、球体形状、円柱形状などいずれの形状、またはそれぞれの複合形状であってもよく、そのバルブに孔が開いていてもよい。また、バルブの数は、１つでもよく、また、２つ以上であってもよい。また、前記ハウジングに結合されるパイプの形状は、真っ直ぐであっても、曲がっていてもよく、また、パイプの断面形状は、円形状、楕円形状、四角形状などいずれの形状でもよい。また、そのパイプにリブ、ボス、フランジが設置されていてもよい。また、少なくとも３つのパイプは、それぞれが同じ形状であっても、異なる形状の組み合わせであってもよい。また、パイプの結合方法は、例えば、ボルト締結であってもよく、また、熱板溶着などの溶着であっても、射出成形により、ハウジングの一部として成形してもよい。また、バルブの内包方法は、ハウジングをケースとフタに分割し、ケース内にバルブを内包し、フタをボルト締結してハウジングとしてもよく、また、フタを熱板溶着などで溶着してハウジングとしてもよい。

【０１１４】

ハウジング内部に流れる液体は、水であっても、アルコール類、グリコール類、グリセリンなどを含む不凍液であってもよく、その種類、および濃度は特に限定されない。また

、高温であっても、低温であっても、これらが繰り返し流れてもよい。
ハウジングに内包されたバルブの開閉は、エンジンの駆動力を利用しても、モーターの駆動力を利用してもよい。

【０１１５】

本発明のＰＰＳ樹脂組成物は、示差走査型熱量計で求めた溶融結晶化ピーク温度が２３０℃であることが好ましく、より好ましくは２３５℃以上である。溶融結晶化ピーク温度が２３０℃以上であると、射出成形時の冷却時間が短くなり、生産性が向上するため好ましく、また、耐不凍液性も向上するため好ましい。係る特性のＰＰＳ樹脂組成物を得るためには、例えば有機結晶核剤を配合することが考えられる。なお、本発明における溶融結晶化ピーク温度は、ＰＰＳ樹脂組成物のペレットから約１０ｍｇをサンプルとして採取し、パーキンエルマー社製示差走査熱量計ＤＳＣ－７を用い、昇温速度２０℃／分で昇温し、３４０℃で５分間保持後、２０℃／分の速度で降温させて測定した値である。

【０１１６】

本発明のＰＰＳ樹脂組成物は、ＰＰＳ樹脂組成物を射出成形してなるＩＳＯ試験片での引張強度が１９０ＭＰａ以上であることが好ましい。ＩＳＯ試験片での引張強度が上記好ましい範囲であると、成形品としての十分な強度を満たすことができる。なお、この場合において、引張強度は、引張速度５ｍｍ／ｍｉｎ、雰囲気温度２３℃の条件で、ＩＳＯ５２７－１、－２法に準拠し、測定した引張強度で評価する。また、係るＩＳＯ試験片を、１５０℃の不凍液に５００時間浸漬処理した後、引張速度５ｍｍ／ｍｉｎ、雰囲気温度２３℃の条件で、ＩＳＯ　５２７－１、－２法に準拠して引張強度を測定する。不凍液処理後の引張強度の強度保持率が８０％以上であることが好ましい。不凍液処理後の引張強度の強度保持率が上記好ましい範囲であると、不凍液処理により機械的強度が低下し難く、成形品の割れの起点となることがない。引張強度が１９０ＭＰａ以上、不凍液処理後の引張強度の強度保持率が８０％以上であれば、より優れた機械的強度と、耐熱水、耐不凍液性とを兼ね備えるため、特に好ましい。係る特性のＰＰＳ樹脂組成物を得るためには、例えば熱酸化処理された数平均分子量が７，０００～１４，０００のＰＰＳ樹脂と、ガラス繊維とを配合することが考えられる。

【０１１７】

なお、不凍液の種類に特に制限はなく、フォルクスワーゲン純正ＬＬＣ（Ｇ１３）であっても、トヨタ自動車純正Ｓ－ＬＬＣであっても、ゼネラルモーターズ純正ＬＬＣ（Ｄｅｘ－ｃｏｏｌ）であっても、現代自動車純正ＬＬＣ（Ａ－１１０）であってもよい。

【０１１８】

以上のように、本発明のＰＰＳ樹脂組成物は、機械的強度に優れるだけでなく、耐不凍液性にも優れ、かつ、モールドデポジットの発生をも抑制することができる。すなわち、本発明のＰＰＳ樹脂組成物は、高い機械的強度と、高い耐不凍液性とを有し、かつ、モールドデポジットの発生をも抑制しているため、自動車冷却部品に有用であり、特に、複数の部品を組み合わせた小型・複雑形状の自動車冷却部品に有用である。

【０１１９】

その他本発明のＰＰＳ樹脂組成物の適用可能な用途としては、例えば、センサー、ＬＥＤランプ、民生用コネクター、ソケット、抵抗器、リレーケース、スイッチ、コイルボビン、コンデンサー、バリコンケース、発振子、各種端子板、変成器、プラグ、プリント基板、チューナー、スピーカー、マイクロフォン、ヘッドフォン、小型モーター、磁気ヘッドベース、半導体、液晶、ＦＤＤキャリッジ、ＦＤＤシャーシ、モーターブラッシュホルダー、パラボラアンテナ、コンピューター関連部品などに代表される電気・電子部品；ＶＴＲ部品、テレビ部品、アイロン、ヘアードライヤー、炊飯器部品、電子レンジ部品、音響部品、オーディオ・レーザーディスク（登録商標)・コンパクトディスクなどの音声機器部品、照明部品、冷蔵庫部品、エアコン部品、タイプライター部品、ワードプロセッサー部品などに代表される家庭、事務電気製品部品への適用も可能である。その他、オフィスコンピューター関連部品、電話器関連部品、ファクシミリ関連部品、複写機関連部品、洗浄用治具、モーター部品、ライター、タイプライターなどに代表される機械関連部品：顕

微鏡、双眼鏡、カメラ、時計などに代表される光学機器、精密機械関連部品；水道蛇口コマ、混合水栓、ポンプ部品、パイプジョイント、水量調節弁、逃がし弁、湯温センサー、水量センサー、水道メーターハウジングなどの水廻り部品；バルブオルタネーターターミナル、オルタネーターコネクター、ＩＣレギュレーター、ライトディヤー用ポテンシオメーターベース、排気ガスバルブなどの各種バルブ、燃料関係・排気系・吸気系各種パイプ、エアーインテークノズルスノーケル、インテークマニホールド、燃料ポンプ、エンジン冷却水ジョイント、キャブレターメインボディー、キャブレタースペーサー、排気ガスセンサー、冷却水センサー、油温センサー、スロットルポジションセンサー、クランクシャフトポジションセンサー、エアーフローメーター、ブレーキパッド摩耗センサー、エアコン用サーモスタットベース、暖房温風フローコントロールバルブ、ラジエーターモーター用ブラッシュホルダー、ウォーターポンプインペラー、タービンベイン、ワイパーモーター関係部品、デュストリビューター、スタータースイッチ、スターターリレー、トランスミッション用ワイヤーハーネス、ウィンドウォッシャーノズル、エアコンパネルスイッチ基板、燃料関係電磁気弁用コイル、ヒューズ用コネクター、ホーンターミナル、電装部品絶縁板、ステップモーターローター、ランプソケット、ランプリフレクター、ランプハウジング、ブレーキピストン、ソレノイドボビン、エンジンオイルフィルター、点火装置ケース、車速センサー、ケーブルライナーなどの自動車・車両関連部品など各種用途が例示できる。

【実施例】

【０１２０】

以下に実施例を示し、本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれら実施例の記載に限定されるものではない。

【０１２１】

［ＰＰＳ樹脂の測定方法］

（１）残さ量

空圧キャップと採集ロートを具備したセンシュー科学製のＳＵＳ試験管に、予め秤量しておいたポアサイズ１μｍのＰＴＦＥメンブランフィルターをセットし、約８０μｍ厚にプレスフィルム化したＰＰＳ樹脂１００ｍｇおよび１－クロロナフタレン２ｇを計り入れてから密閉した。これをセンシュー科学製の高温濾過装置ＳＳＣ－９３００に挿入し、２５０℃で５分間加熱振とうしてＰＰＳ樹脂を１－クロロナフタレンに溶解した。空気を含んだ２０ｍＬの注射器を空圧キャップに接続した後、ピストンを押出して溶液をメンブランフィルターで濾過した。メンブランフィルターを取り出し、１５０℃で１時間真空乾燥してから秤量した。濾過前のメンブランフィルターの重量に対する、濾過前後のメンブランフィルター重量の差を残さ量（重量％）とした。

【０１２２】

（２）ガス発生量

腹部が１００ｍｍ×２５ｍｍ、首部が２５５ｍｍ×１２ｍｍ、肉厚が１ｍｍのガラスアンプルにＰＰＳ樹脂３ｇを計り入れてから真空封入した。このガラスアンプルの胴部のみを、アサヒ理化製作所製のセラミックス電気管状炉ＡＲＦ－３０Ｋに挿入して３２０℃で２時間加熱した。アンプルを取り出した後、管状炉によって加熱されておらず揮発ガスの付着したアンプルの首部をヤスリで切り出して秤量した。次いで付着ガスを５ｇのクロロホルムで溶解して除去した後、６０℃のガラス乾燥機で１時間乾燥してから再度秤量した。ガスを除去した前後のアンプル首部の重量差をガス発生量（重量％）とした。

【０１２３】

（３）メルトフローレート（ＭＦＲ）

測定温度３１５．５℃、５，０００ｇ荷重とし、ＡＳＴＭ－Ｄ１２７８－７０に従って測定した。

【０１２４】

（４）数平均分子量

ゲル浸透クロマトグラフ測定：ＷＡＴＥＲＳ社製（ＧＰＣ－２４４）の装置を用い、カ

ラム：ＳｈｏｄｅｘＫ－８０６Ｍ（昭和電工社製）、溶媒：１－クロロナフタレン、検出器：水素炎イオン化検出器を用い、６種類の単分散ポリスチレンを校正に用い、高分子論文集４４巻（１９８７年）２月号１３９～１４１ページ記載の方法に準じて数平均分子量を測定した。

【０１２５】

［参考例１］ＰＰＳの重合（ＰＰＳ－１）

撹拌機および底に弁のついたオートクレーブに、４７．５％水硫化ナトリウム８，２６７．４ｇ（７０．０モル）、９６％水酸化ナトリウム２，９２５．０ｇ（７０．２モル）、Ｎ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）１３，８６０．０ｇ（１４０．０モル）、酢酸ナトリウム１８９４．２ｇ（２３．１モル）、およびイオン交換水１０，５００．０ｇを仕込み、常圧で窒素を通じながら２４０℃まで約３時間かけて徐々に加熱し、水１４，７７２．１ｇおよびＮＭＰ２８０．０ｇを留出したのち、反応容器を１６０℃に冷却した。仕込みアルカリ金属硫化物１モル当たりの系内残存水分量は、ＮＭＰの加水分解に消費された水分を含めて１．０８モルであった。また、硫化水素の飛散量は仕込みアルカリ金属硫化物１モル当たり０．０２３モルであった。

【０１２６】

次に、ｐ－ジクロロベンゼン（ｐ－ＤＣＢ）１０，６４６．７ｇ（７２．４モル）、ＮＭＰ６，４４４．９ｇ（６５．１モル）を加え、反応容器を窒素ガス下に密封し、２４０ｒｐｍで撹拌しながら、２００℃から２７０℃まで０．６℃／分の速度で昇温し、２７０℃で７０分保持した。オートクレーブ底部の抜き出しバルブを開放し、窒素で加圧しながら内容物を撹拌機付き容器に１５分かけてフラッシュし、２５０℃でしばらく撹拌して大半のＮＭＰを除去した。

【０１２７】

得られた固形物およびイオン交換水５３Ｌを撹拌機付きオートクレーブに入れ、７０℃で３０分洗浄した後、ポアサイズ１０～１６μｍのガラスフィルターで吸引濾過した。次いで７０℃に加熱した６０Ｌのイオン交換水をポアサイズ１０～１６μｍのガラスフィルターに注ぎ込み、吸引濾過してＰＰＳ樹脂ケーク１８，０００ｇ（その内ＰＰＳ樹脂７，５５０ｇが含まれる）を得た。

【０１２８】

前記ＰＰＳ樹脂ケーク１８，０００ｇ、イオン交換水４０Ｌ、および酢酸４３ｇを撹拌機付きオートクレーブに仕込み、オートクレーブ内部を窒素で置換した後、１９２℃まで昇温し、３０分保持して酸処理を施した。酸処理時のｐＨは７であった。オートクレーブ冷却後、内容物をポアサイズ１０～１６μｍのガラスフィルターで濾過した。次いで、７０℃に加熱した６０Ｌのイオン交換水をガラスフィルターに注ぎ込み、吸引濾過してケークを得た。得られたケークを窒素気流下１２０℃で４時間乾燥し、酸処理を施したＰＰＳ樹脂の粉末を得た。次いで、このＰＰＳ樹脂粉末を容積１００Ｌの撹拌機付き加熱装置に入れ、２２０℃、酸素濃度２％で２時間熱酸化処理を施し、架橋状ＰＰＳ－１を得た。得られたポリマーの数平均分子量は８，５００、ガス発生量は０．１６重量％、残さ量は２．１重量％、ＭＦＲは４２０ｇ／１０分であった。

【０１２９】

［参考例２］ＰＰＳの重合（ＰＰＳ－２）

撹拌機および底栓弁付きの７０Ｌオートクレーブに、４７．５％水硫化ナトリウム８．２７ｋｇ（７０．００モル）、９６％水酸化ナトリウム２．９１ｋｇ（６９．８０モル）、Ｎ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）１１．４５ｋｇ（１１５．５０モル）、およびイオン交換水１０．５ｋｇを仕込み、常圧で窒素を通じながら２４５℃まで約３時間かけて徐々に加熱し、水１４．７８ｋｇおよびＮＭＰ０．２８ｋｇを留出した後、反応容器を２００℃に冷却した。仕込みアルカリ金属硫化物１モル当たりの系内残存水分量は、ＮＭＰの加水分解に消費された水分を含めて１．０６モルであった。また、硫化水素の飛散量は、仕込みアルカリ金属硫化物１モル当たり０．０２モルであった。

【０１３０】

その後２００℃まで冷却し、ｐ－ジクロロベンゼン１０．４８ｋｇ（７１．２７モル）、ＮＭＰ９．３７ｋｇ（９４．５０モル）を加え、反応容器を窒素ガス下に密封し、２４０ｒｐｍで撹拌しながら０．６℃／分の速度で２００℃から２７０℃まで昇温した。２７０℃で１００分反応した後、オートクレーブの底栓弁を開放し、窒素で加圧しながら内容物を攪拌機付き容器に１５分かけてフラッシュし、２５０℃でしばらく撹拌して大半のＮＭＰを除去した。

【０１３１】

得られた固形物およびイオン交換水７６Ｌを撹拌機付きオートクレーブに入れ、７０℃で３０分洗浄した後、ガラスフィルターで吸引濾過した。次いで７０℃に加熱した７６Ｌのイオン交換水をガラスフィルターに注ぎ込み、吸引濾過してケークを得た。

【０１３２】

得られたケークおよびイオン交換水９０Ｌを撹拌機付きオートクレーブに仕込み、ｐＨが７になるよう酢酸を添加した。オートクレーブ内部を窒素で置換した後、１９２℃まで昇温し、３０分保持した。その後オートクレーブを冷却して内容物を取り出した。

【０１３３】

内容物をガラスフィルターで吸引濾過した後、これに７０℃のイオン交換水７６Ｌを注ぎ込み吸引濾過してケークを得た。得られたケークを窒素気流下、１２０℃で乾燥することにより、乾燥ＰＰＳを得た。これをＭＦＲ値が１５０ｇ／１０分となるまで酸素気流下２００℃で熱処理し、架橋状ＰＰＳ－２を得た。得られたポリマーの数平均分子量は１１，５００、ガス発生量は０．３９重量％、残さ量は５．９重量％、ＭＦＲは１４０ｇ／１０ｍｉｎであった。

【０１３４】

［参考例３］ＰＰＳの重合（ＰＰＳ－３）

酸素気流下２００℃で熱処理すること以外は、参考例２と同様に行い、直鎖状ＰＰＳ－３を得た。得られたポリマーの数平均分子量は８，０００、ガス発生量は０．４４重量％、残さ量は１．５重量％、ＭＦＲは７２０ｇ／１０ｍｉｎであった。

【０１３５】

［参考例４］ＰＰＳの重合（ＰＰＳ－４）

オートクレーブに３０％水硫化ナトリウム水溶液４．６７ｋｇ（水硫化ナトリウム２５モル）、５０％水酸化ナトリウム２．００ｋｇ（水酸化ナトリウム２５モル）ならびにＮ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）８ｋｇを仕込み、撹拌しながら徐々に２０５℃まで昇温し、水３．８ｋｇを含む留出水４．１１ｋｇを除去した。残留混合物に１，４－ジクロロベンゼン３．７５ｋｇ（２５．５モル）ならびにＮＭＰ２ｋｇを加えて２３０℃で１時間、更に２６０℃で３０分加熱した。反応生成物を温水で５回洗浄し、８０℃で２４時間減圧乾燥して、数平均分子量３，７００の粉末の直鎖状ＰＰＳ－４を得た。得られたポリマーの数平均分子量は３，７００、ガス発生量は０．５４重量％、残さ量は１．３重量％、ＭＦＲは９，５７０ｇ／１０ｍｉｎであった。

【０１３６】

［参考例５］ＰＰＳの重合（ＰＰＳ－５）

撹拌機付きの７０Ｌオートクレーブに、４７．５％水硫化ナトリウム８，２６７．３７ｇ（７０．０モル）、９６％水酸化ナトリウム２，９６２．５０ｇ（７１．１０モル）、Ｎ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）１１，４３４．５０ｇ（１１５．５０モル）、酢酸ナトリウム５１６．６０ｇ（６．３０モル）、及びイオン交換水１０，５００ｇを仕込み、常圧で窒素を通じながら２３０℃まで約３時間かけて徐々に加熱し、水１４，７８０．１ｇおよびＮＭＰ２８０ｇを留出した後、反応容器を１６０℃に冷却した。仕込みアルカリ金属硫化物１モル当たりの系内残存水分量は、ＮＭＰの加水分解に消費された水分を含めて１．０６モルであった。また、硫化水素の飛散量は、仕込みアルカリ金属硫化物１モル当たり０．０１７モルであった。

【０１３７】

次にｐ－ジクロロベンゼン１０，３６３．５０ｇ（７０．５モル）、ＮＭＰ９，０７８

．３０ｇ（９１．７モル）を加え、反応容器を窒素ガス下に密閉し、２４０ｒｐｍで撹拌しながら、０．６℃／分の速度で２７０℃まで昇温し、２７０℃で１４０分保持した。その後、２５０℃まで１．３℃／分の速度で冷却しながら２，５２０ｇ（１４０モル）のイオン交換水をオートクレーブに圧入した。その後、２００℃まで１．０℃／分の速度で冷却してから、室温近傍まで急冷した。

【０１３８】

内容物を取り出し、２６，３００ｇのＮＭＰで希釈後、溶剤と固形物をふるい（８０ｍｅｓｈ）で濾別し、得られた粒子を３１９００ｇのＮＭＰで洗浄、濾別した。これを、５６，０００ｇのイオン交換水で数回洗浄、濾別した後、０．０５重量％の酢酸水溶液７０，０００ｇで洗浄、濾別した。７０，０００ｇにイオン交換水で洗浄、濾別した後、得られた含水ＰＰＳ粒子を８０℃で熱風乾燥し、１２０℃で減圧乾燥し、直鎖状ＰＰＳ－５を得た。得られたポリマーの数平均分子量は７，７００、ガス発生量は０．１１重量％、残さ量は０．０２重量％、ＭＦＲは５８０ｇ／１０ｍｉｎであった。

【０１３９】

［参考例６］ＰＰＳの重合（ＰＰＳ－６）

酢酸ナトリウムを１，７２２．００ｇ（２１．００モル）仕込んだこと以外は、参考例５と同様に行い、直鎖状ＰＰＳ－６を得た。得られたポリマーの数平均分子量は８，９００、ガス発生量は０．０９重量％、残さ量は０．０２重量％、ＭＦＲは２１０ｇ／１０ｍｉｎであった。

【０１４０】

［実施例および比較例で用いた配合物］

本実施例および比較例に用いた配合物は以下の通りである。

【０１４１】

（Ａ）ＰＰＳ樹脂

ＰＰＳ－１：参考例１に記載の方法で重合したＰＰＳ樹脂
ＰＰＳ－２：参考例２に記載の方法で重合したＰＰＳ樹脂
ＰＰＳ－３：参考例３に記載の方法で重合したＰＰＳ樹脂
ＰＰＳ－４：参考例４に記載の方法で重合したＰＰＳ樹脂
ＰＰＳ－５：参考例５に記載の方法で重合したＰＰＳ樹脂
ＰＰＳ－６：参考例６に記載の方法で重合したＰＰＳ樹脂

（Ｂ）ガラス繊維

Ｂ：チョップドストランド（日本電気硝子株式会社製　Ｔ－７６０Ｈ　３ｍｍ長　平均繊維径１０．５μｍ）

（Ｃ）シラン化合物

Ｃ－１：３－アミノプロピルトリエトキシシラン（信越化学工業株式会社製　ＫＢＥ－９０３）
Ｃ－２：３－イソシアネートプロピルトリエトキシシラン（信越化学工業株式会社製　ＫＢＥ－９００７）

（Ｄ）添加剤

Ｄ－１：ポリエチレン（三井化学株式会社製　ハイゼックス　７０００ＦＰ）
Ｄ－２：アミド化合物（共栄社化学株式会社製　ライトアマイド　ＷＨ５００）
Ｄ－３：有機結晶核剤（ビクトレックスエムシー社製　ポリエーテルエーテルケトン　ＰＥＥＫ４５０－ＰＦ）。

【０１４２】

［測定評価方法］

本実施例および比較例における測定評価方法は以下の通りである。

【０１４３】

（１）引張強度

ＩＳＯ　５２７－１、２（２０１２）に準拠して測定を行った。具体的には次のように測定を行った。本発明のＰＰＳ樹脂組成物ペレットを、熱風乾燥機を用いて１３０℃で３

時間乾燥した後、シリンダー温度：３１０℃、金型温度：１４５℃に設定した住友重機械工業株式会社製射出成形機（ＳＥ－５０Ｄ）に供給し、ＩＳＯ２０７５３（２００８）に規定されるタイプＡ１試験片形状（４mm厚み）の金型を用いて、中央平行部の断面積を通過する溶融樹脂の平均速度が４００±５０mm／ｓとなる条件で射出成形を行い、試験片を得た。この試験片を、２３℃、相対湿度５０％の条件で１６時間状態調節を行った後、２３℃、相対湿度５０％の雰囲気下、つかみ具間距離：１１５mm、試験速度：５mm／ｍｉｎの条件で、ＩＳＯ　５２７－１、－２（２０１２）に準拠して引張強度の測定を行った。１８５ＭＰａ以上であれば実用上問題のない製品レベルといえるが、この値が高いほど機械的強度に優れ、好ましい。

【０１４４】

（２）引張強度保持率

不凍液は、フォルクスワーゲン純正ＬＬＣ（Ｇ１３）を、蒸留水で５０重量％水溶液に希釈して調製した。１５０℃の温度で、５００時間、ＩＳＯ　２０７５３に規定されるタイプＡ１試験片形状（４mm厚み）の試験片を不凍液に浸漬処理した後、付着した液体を拭き取り、２３℃、相対湿度５０％の条件で１６時間状態調節を行った後、２３℃、相対湿度５０％の雰囲気下、つかみ具間距離：１１５mm、試験速度：５mm／ｍｉｎの条件で、ＩＳＯ　５２７－１，－２法に準拠して引張強度の測定を行った。（不凍液浸漬処理後の引張強度／（１）記載の引張強度）から算出される値を百分率で表示し、その値を引張強度保持率とした。７５％以上であれば実用上問題のない製品レベルといえるが、この値が高いほど耐不凍液性に優れ、好ましい。

【０１４５】

（３）金型汚れ性

図１に示す成形品（成形品サイズ；長さ５５mm、幅２０mm、厚み２mm、ゲートサイズ；幅２mm、厚み１mm（サイドゲート）、ガスベント部最大長さ２０mm、幅１０mm、深さ５μm）のガス評価用金型で、シリンダー温度３３０℃、金型温度１３０℃、射出速度１００mm／ｓとして、樹脂組成物ごとの充填時間が０．４秒となるよう射出圧力を５０～８０ＭＰａ内で設定して連続成形を行い、１０ショット毎に金型ガスベント部の金型汚染状況を目視にて観察した（使用成形機：住友重機製”ＳＥ－３０Ｄ”）。付着までのショット数が１００ショット以上あれば実用上、使用可能なレベルといえるが、このショット数が大きいほどモールドデポジット性に優れ、好ましい。

【０１４６】

（４）ウエルド強度

両端にゲートを有し、試験片中央部付近にウエルドラインを有するＡＳＴＭ４号ダンベル片（１．６mmｔ）を、射出成形機を用いてシリンダー温度３２０℃、金型温度１３５℃の条件で成形した。測定用のサンプルを１０本取得し、試験速度：１０mm／ｍｉｎ、つかみ具間距離：６４mmの条件で引張強度測定を行った。６５ＭＰａ以上であれば実用上問題のない製品レベルといえるが、この値が高いほど機械的強度に優れ好ましい。

【０１４７】

（５）流動性

１mm厚みのスパイラルフロー金型を用いて、シリンダー温度３２０℃、金型温度１４０℃、射出速度２３０mm／ｓｅｃ、射出圧力９８ＭＰａ、射出時間５ｓｅｃ、冷却時間１５ｓｅｃの条件で成形し、流動長測定を行なった（使用射出成形機：住友重機製”ＳＥ－３０Ｄ”）。この値が大きいほど流動性に優れる。

【０１４８】

（６）溶融結晶化ピーク温度

ＰＰＳ樹脂組成物のペレットから約１０ｍｇをサンプルとして採取し、パーキンエルマー社製示差走査熱量計ＤＳＣ－７を用い、昇温速度２０℃／分で昇温し、３４０℃で５分間保持後、２０℃／分の速度で降温させた時の結晶化ピーク温度を測定し、溶融結晶化ピーク温度とした。

【０１４９】

［ＰＰＳ樹脂組成物の製造］（実施例１～４、参照例１、比較例１～１０）

シリンダー温度を３２０℃、スクリュー回転数を４００ｒｐｍに設定した、２６ｍｍ直径の中間添加口を有する２軸押出機（東芝機械株式会社製ＴＥＭ－２６）を用いて、参考例１～６で得たＰＰＳ樹脂（Ａ）１００重量部を表１に示す重量比で原料供給口から添加して溶融状態とし、（Ｂ）無機充填材を表１に示す重量比で中間添加口から供給し、吐出量３０ｋｇ／時間で溶融混練してペレットを得た。このペレットを用いて前記の各特性を評価した。その結果を表１および表２に示す。

【０１５０】

【表１】

【表1】

		単位	実施例1	実施例2	参照例1	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
PPS	PPS-1	重量部	100	50	50	50	50					
	PPS-2	重量部		50	50	50	50	100			50	
	PPS-3	重量部							100			
	PPS-4	重量部								100	50	
	PPS-5	重量部										100
	PPS-6	重量部										
ガラス繊維	B	重量部	70	70	70	70	70	70	70	70		70
シラン化合物	C-1	重量部			1							
	C-2	重量部	1	1		1	1	1	1	1		1
添加剤	D-1	重量部				1		1	1	1		1
	D-2	重量部	1	1	1		1					
	D-3	重量部					0.1					
評価結果	PPSの数平均分子量	-	8,500	9,800	9,800	9,800	9,800	11,500	8,000	3,700	5,600	7,700
	PPSの残さ量	重量%	2.1	4.0	4.0	4.0	4.0	5.9	1.5	1.3	3.6	0.0
	樹脂組成物射出成形品の引張強度	MPa	190	190	190	190	190	200	185	175	185	185
	樹脂組成物射出成形品の引張強度保持率	%	85	80	80	85	85	70	70	60	70	75
	金型汚れ性	-	150	170	110	110	170	220	70	50	70	300
	樹脂組成物の溶融結晶化ピーク温度	℃	215	220	220	220	235	225	210	210	220	215
	樹脂組成物射出成形品のウエルド強度	MPa	65	70	70	70	75	75	60	55	60	80
	樹脂組成物の流動性	mm	130	115	115	115	115	100	140	180	140	100

【０１５１】

【表２】

【表2】

		単位	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10
PPS	PPS-1	重量部		50	50	50	50
	PPS-2	重量部		50	50	50	50
	PPS-3	重量部					
	PPS-4	重量部					
	PPS-5	重量部					
	PPS-6	重量部	100				
ガラス繊維	B	重量部	70	20	150	70	70
シラン化合物	C-1	重量部					
	C-2	重量部	1	1	1		5
添加剤	D-1	重量部					
	D-2	重量部	1	1	1	1	1
	D-3	重量部					
評価結果	PPSの数平均分子量	-	8,900	9,800	9,800	9,800	9,800
	PPSの残さ量	重量%	0.0	4.0	4.0	4.0	4.0
	樹脂組成物射出成形品の引張強度	MPa	185	150	180	185	190
	樹脂組成物射出成形品の引張強度保持率	%	75	80	80	65	85
	金型汚れ性	-	300	90	90	100	70
	樹脂組成物の溶融結晶化ピーク温度	℃	215	215	215	215	215
	樹脂組成物射出成形品のウエルド強度	MPa	80	75	65	60	75
	樹脂組成物の流動性	mm	90	125	85	150	85

【産業上の利用可能性】

【０１５２】

かくして得られるＰＰＳ樹脂組成物は、高い機械的強度と耐不凍液性とを有し、かつ、モールドデポジットの発生をも抑制しているという未知なる特性を有するため、自動車冷却部品に有用であり、特に、複数の部品を組み合わせた小型・複雑形状の自動車冷却部品に有用に用いられる。

【符号の説明】

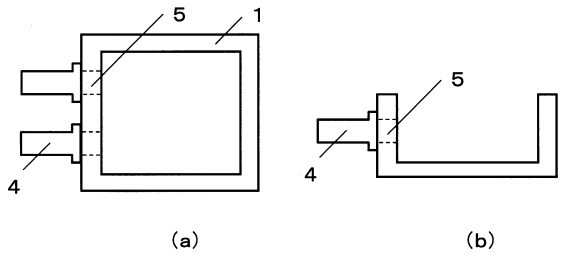
【０１５３】

１．ハウジング
２．バルブ
３．軸
４．パイプ
５．孔部
６．パッキン
７．キャビティ部
８．ゲート部

【図面】

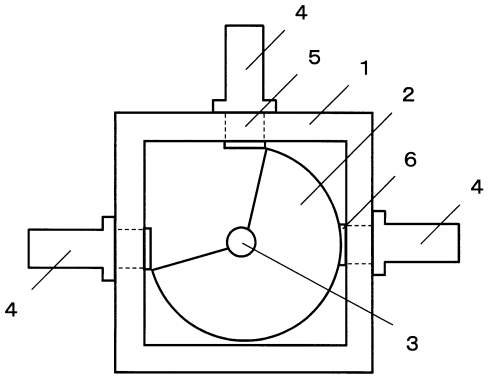
【図１】

【図1】



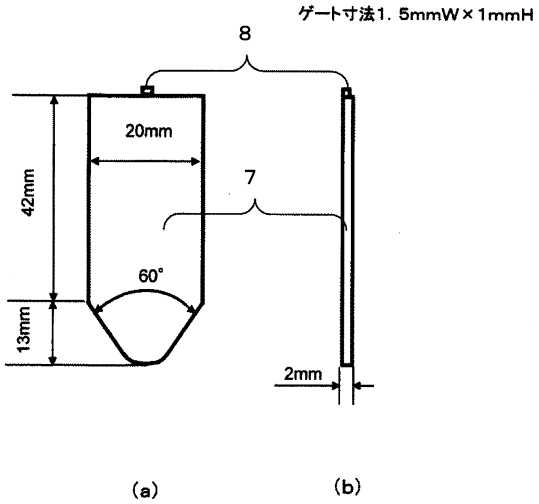
【図２】

【図2】



【図３】

【図3】



フロントページの続き

(56)参考文献　特開２００６－２１９６６６（ＪＰ，Ａ）
国際公開第２０１８／１８０５９１（ＷＯ，Ａ１）
(58)調査した分野　(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０８Ｌ，Ｃ０８Ｋ，Ｃ０８Ｇ，Ｂ２９Ｃ