

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02007/049571

発行日 平成21年4月30日(2009.4.30)

(43) 国際公開日 平成19年5月3日(2007.5.3)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8J 5/18 (2006.01)	CO8J 5/18 CEZ	4FO71
CO8L 81/02 (2006.01)	CO8L 81/02	4J002
CO8K 3/26 (2006.01)	CO8K 3/26	
CO8K 3/36 (2006.01)	CO8K 3/36	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 38 頁)

出願番号 特願2006-541738 (P2006-541738)	(71) 出願人 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
(21) 国際出願番号 PCT/JP2006/321089	
(22) 国際出願日 平成18年10月24日(2006.10.24)	
(31) 優先権主張番号 特願2005-312470 (P2005-312470)	(72) 発明者 町田 哲也 大阪府吹田市山田西3-52 B-604
(32) 優先日 平成17年10月27日(2005.10.27)	
(33) 優先権主張国 日本国(JP)	(72) 発明者 今西 康之 滋賀県大津市大江6丁目27番5号
(31) 優先権主張番号 特願2005-339816 (P2005-339816)	(72) 発明者 大倉 正寿 滋賀県大津市朝日が丘1丁目24-20-507
(32) 優先日 平成17年11月25日(2005.11.25)	
(33) 優先権主張国 日本国(JP)	(72) 発明者 東大路 卓司 京都府京都市山科区竹鼻地藏寺南町16-B-35

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリアリーレンスルフィドフィルム

(57) 【要約】

耐熱性、成型加工性および音響特性に優れ、また熱成型性に優れた音響機器振動板用ポリアリーレンスルフィドフィルムを提供する。フィルムの長手方向あるいは幅方向のいずれか一方の破断伸度が100%以上250%以下であり、フィルムの長手方向あるいは幅方向のいずれか一方のヤング率が1.5GPa以上、4GPa未満であるポリアリーレンスルフィドフィルムである。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

フィルムの長手方向あるいは幅方向のいずれか一方の破断伸度が 100% 以上 250% 以下、かつ、フィルムの長手方向あるいは幅方向のいずれか一方のヤング率が 1.5 GPa 以上、4 GPa 未満であることを特徴とするポリアリーレンスルフィドフィルム。

【請求項 2】

フィルムの破断伸度が長手方向および幅方向ともに 100% 以上 250% 以下、かつ、フィルムのヤング率が長手方向および幅方向ともに 1.5 GPa 以上 4 GPa 未満である請求項 1 記載のポリアリーレンスルフィドフィルム。

【請求項 3】

フィルムの厚みが 3 μm 以上 100 μm 以下である請求項 1 記載のポリアリーレンスルフィドフィルム。

【請求項 4】

ポリアリーレンスルフィドとは異なる他の熱可塑性樹脂 (Y) を含み、ポリアリーレンスルフィドと熱可塑性樹脂 (Y) との含有量の和を 100 重量部としたとき、熱可塑性樹脂 (Y) の含有量が 1 ~ 40 重量部である請求項 1 記載のポリアリーレンスルフィドフィルム。

【請求項 5】

フィルムを構成するポリマの合計 100 重量部に対して不活性粒子を 0.1 ~ 30 重量部含有する請求項 1 記載のポリアリーレンスルフィドフィルム。

【請求項 6】

フィルムを構成するポリマの合計 100 重量部に対して不活性粒子を 0.6 ~ 30 重量部含有し、フィルムを構成するポリマの合計 100 重量部に対しポリアリーレンスルフィドとは異なる他の熱可塑性樹脂 (Y) を 1 ~ 40 重量部含有する請求項 4 記載のポリアリーレンスルフィドフィルム。

【請求項 7】

不活性粒子の粒径が 0.1 μm 以上 3 μm 以下である請求項 5 記載のポリアリーレンスルフィドフィルム。

【請求項 8】

不活性粒子が炭酸カルシウム、シリカから選ばれる少なくとも 1 種である請求項 5 記載のポリアリーレンスルフィドフィルム。

【請求項 9】

熱可塑性樹脂 (Y) がポリアミド、ポリエーテルイミド、ポリスルホンおよびポリエーテルスルホンからなる群から選ばれる少なくとも 1 種である請求項 4 記載のポリアリーレンスルフィドフィルム。

【請求項 10】

熱可塑性樹脂 (Y) の平均分散径が 0.01 ~ 2 μm である請求項 4 記載のポリアリーレンスルフィドフィルム。

【請求項 11】

熱可塑性樹脂 (Y) の平均分散径が 0.05 ~ 0.5 μm である請求項 4 記載のポリアリーレンスルフィドフィルム。

【請求項 12】

ポリアリーレンスルフィドがポリフェニレンスルフィドである請求項 1 記載のポリアリーレンスルフィドフィルム。

【請求項 13】

熱成型用フィルムである請求項 1 記載のポリアリーレンスルフィドフィルム。

【請求項 14】

音響機器振動板用フィルムである請求項 1 記載のポリアリーレンスルフィドフィルム。

【請求項 15】

フィルムのガラス転移温度が 85 以上 95 未満に観察され、かつ 95 以上 130

10

20

30

40

50

以下には観察されない請求項 1 記載のポリアリーレンスルフィドフィルム。

【請求項 16】

熱可塑性樹脂（Y）からなる分散相の界面にシロキサン結合からなるシリコン原子を含む請求項 4 記載のポリアリーレンスルフィドフィルム。

【請求項 17】

ポリアリーレンスルフィドと熱可塑性樹脂（Y）、および、エポキシ基、アミノ基、イソシネナート基からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の基を有する相溶化剤を 0.1 ~ 10 重量部含む原材料を混練してなる樹脂組成物を溶融製膜することを特徴とする請求項 1 記載のポリアリーレンスルフィドフィルムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明は、各種音響機器すなわちスピーカーを構成する音響機器振動板用ポリアリーレンスルフィドフィルムに関するものであり、熱成型性に優れたポリアリーレンスルフィドフィルムに関するものである。

【背景技術】

【0002】

従来、プラスチックからなる音響機器振動板としてはポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム、また PET よりも耐熱性、剛性に優れたポリエチレンナフタレート（PEN）やポリエーテルイミド（PEI）を用いた音響機器振動板が使用されている（特許文献 1、2 および 3 参照）。

20

【0003】

しかしながら、PET を用いた音響機器振動板は、小口径のスピーカー、例えば、携帯電話用などに使用した場合、65 以上の雰囲気下で熱変形を生じ易く、耐熱性が十分ではなかった。一方、PEN の音響振動板は、PET 製の振動板よりも、耐熱性に優れているが十分ではなく、また、PEI の音響振動板においては、スピーカー振動板の形状によっては音響特性が悪化したり、外部出力が大きくなるとフィルムが耐えられず破れを生じるなどの問題があった。

そこで、耐熱性、機械特性に優れたポリフェニレンスルフィド（PPS）からなる音響振動板用フィルムの提案がなされている（特許文献 4）が、成型性が不十分であり、熱成型加工においてフィルム破れを生じる問題があった。また、PPS とポリエーテルイミドからなるフィルムが提案されている（特許文献 5）が、成型性が不十分であり、熱成型加工においてフィルム破れが生じる問題があった。

30

【特許文献 1】特開平 1 - 67099 号公報

【特許文献 2】特開昭 62 - 263797 号公報

【特許文献 3】特公平 4 - 68839 号公報

【特許文献 4】特開平 6 - 305019 号公報

【特許文献 5】特開 2001 - 261959 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

40

【0004】

本発明は、これらの問題点を改善することができるスピーカー振動板用フィルムを見出したものであり、詳しくは、耐熱性、成型加工性および音響特性に優れたポリアリーレンスルフィドフィルムを提供するものであり、さらには、熱成型性に優れたポリアリーレンスルフィドフィルムを提供するものである。

【課題を解決するための手段】

【0005】

上記課題を解決するため本発明は、以下の構成を有する。

すなわち、

(1) フィルムの長手方向あるいは幅方向のいずれか一方の破断伸度が 100% 以上 25

50

0%以下であり、かつ、フィルムの長手方向あるいは幅方向のいずれか一方のヤング率が1.5GPa以上、4GPa未満であるポリアリーレンスルフィドフィルム、

(2) フィルムの破断伸度が長手方向および幅方向ともに100%以上250%以下、かつ、ヤング率が長手方向および幅方向ともに1.5GPa以上4GPa未満である(1)に記載のポリアリーレンスルフィドフィルム。

(3) 該フィルムの厚みが3 μ m以上100 μ m以下である(1)に記載のポリアリーレンスルフィドフィルム、

(4) ポリアリーレンスルフィドとは異なる他の熱可塑性樹脂(Y)を含み、該ポリアリーレンスルフィドと熱可塑性樹脂(Y)との含有量の和を100重量部としたとき、熱可塑性樹脂(Y)の含有量が1~40重量部である(1)に記載のポリアリーレンスルフィドフィルム、

(5) フィルムを構成するポリマの合計100重量部に対して不活性粒子を0.1~30重量部含有する(1)に記載のポリアリーレンスルフィドフィルム、

(6) フィルムを構成するポリマの合計100重量部に対して不活性粒子を0.6~30重量部含有し、フィルムを構成するポリマの合計100重量部に対しポリアリーレンスルフィドとは異なる他の熱可塑性樹脂(Y)を1~40重量部含有する(4)に記載のポリアリーレンスルフィドフィルム、

(7) 不活性粒子の粒径が0.1 μ m以上3 μ m以下である(5)に記載のポリアリーレンスルフィドフィルム、

(8) 不活性粒子が炭酸カルシウム、シリカからなる群から選ばれる1種である(5)に記載のポリアリーレンスルフィドフィルム、

(9) 熱可塑性樹脂(Y)がポリアミド、ポリエーテルイミド、ポリスルホンおよびポリエーテルスルホンからなる群から選ばれる少なくとも1種である(4)に記載のポリアリーレンスルフィドフィルム、

(10) 熱可塑性樹脂(Y)の平均分散径が0.01~2 μ mである(4)に記載のポリアリーレンスルフィドフィルム、

(11) 熱可塑性樹脂(Y)の平均分散径が0.05~0.5 μ mである(4)に記載のポリアリーレンスルフィドフィルム、

(12) ポリアリーレンスルフィドがポリフェニレンスルフィドである(1)に記載のポリアリーレンスルフィドフィルム、

(13) 熱成型用フィルムである(1)に記載のポリアリーレンスルフィドフィルム、

(14) 音響機器振動板用フィルムである(1)に記載のポリアリーレンスルフィドフィルム、

(15) フィルムのガラス転移温度が85以上95未満に観察され、かつ95以上130以下には観察されないことを特徴とする(1)に記載のポリアリーレンスルフィドフィルム、

(16) 熱可塑性樹脂Aからなる分散相の界面にシロキサン結合からなるシリコン原子を含む(4)に記載のポリアリーレンスルフィドフィルム、

(17) ポリアリーレンスルフィドと熱可塑性樹脂Aおよび、エポキシ基、アミノ基、イソシネナート基からなる群から選ばれる少なくとも1種の基を有する相溶化剤を0.1~10重量部含む原材料を混練してなる樹脂組成物を溶融製膜する(1)に記載のポリアリーレンスルフィドフィルムの製造方法、である。

【発明の効果】

【0006】

本発明によれば、以下に説明するとおり、耐熱性、成型加工性および音響特性に優れたポリアリーレンスルフィドフィルムを得ることができ、また、熱成型性に優れたポリアリーレンスルフィドフィルムを得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【0007】

【図1】本発明を用いた音響機器振動板の一実施例を示す断面図である。

10

20

30

40

50

【図 2】本発明の音響機器振動板を用いたスピーカーの断面図である。

【符号の説明】

【0008】

- 1 音響機器振動板
- 1 a 音響機器振動板のドーム部
- 1 b 音響機器振動板の凹嵌部
- 1 c 音響機器振動板の周縁部
- 1 d 音響機器振動板の外部貼り付け部
- 2 音響機器振動板を備えたスピーカー
- 3 ボイスコイル
- 4 スピーカーの上部磁極板
- 5 スピーカーの下部磁極板
- 6 磁気空隙
- 7 スピーカーの外部素子
- 8 ガスケット
- 9 スピーカーのマグネット
- 10 スピーカーの磁気回路
- 11 フレーム
- 12 プロテクター

10

【発明を実施するための最良の形態】

20

【0009】

以下、本発明のポリアリーレンスルフィドフィルムについて説明する。本発明のポリアリーレンスルフィドフィルムは耐熱性、成型性および音響特性に優れるものであり、特に熱成型性に優れたものである。かかる特性を発現させるために、本発明においては、フィルムの長手方向あるいは幅方向のいずれか一方の破断伸度が100%以上250%以下であることが必要である。破断伸度のより好ましい範囲は110%以上230%以下、さらに好ましい範囲は120%以上210%以下である。破断伸度が100%未満である場合、スピーカー振動板に成型加工する際に裂けたり割れたりすることがある。他方、破断伸度が250%を超える場合、製膜時の延伸倍率を極めて低倍率にすることが必要となり、フィルム幅方向の品質ムラが生じ音響特性が低下するなどの問題が生じる。フィルムの破断伸度を本発明の範囲とするためには、フィルム製造時の長手方向あるいは幅方向の延伸倍率を2.2～5倍、好ましくは2.4～4.5倍、さらに好ましくは2.6～4倍、もっとも好ましくは、3.0～3.5倍である。さらにこの延伸フィルムを緊張下または幅方向に弛緩しながら熱固定することが本発明の効果を得られやすい。また、製膜条件以外にも、ポリアリーレンスルフィドとは異なる他の熱可塑性樹脂(Y)を本発明の好ましい範囲内で含有することが本発明の効果をより得られやすい。

30

【0010】

また、本願発明のポリアリーレンスルフィドフィルムは、フィルムの長手方向あるいは幅方向のいずれか一方のヤング率が1.5GPa以上、4GPa未満である。ヤング率のより好ましい範囲は1.7GPa以上3.8GPa未満、さらに好ましい範囲は1.9GPa以上3.6GPa未満である。ヤング率が1.5GPa未満のフィルムは製膜時に膜厚みが不均一になりやすく、また、フィルムを取り扱うときに容易に変形してしまうため、取扱が困難となる。他方、ヤング率が4GPaを超える場合、スピーカー振動板に成型加工する際に裂けたり割れたりすることがあり、音響特性が悪化する場合がある。フィルムのヤング率を本発明の範囲とするには、フィルム製造時の長手方向および幅方向の延伸倍率を2.2～5倍、好ましくは2.4～4.5倍、さらに好ましくは2.6～4倍、もっとも好ましくは、3.0～3.5倍の範囲とする。さらにこの延伸フィルムを緊張下または幅方向に弛緩しながら熱固定することが本発明の効果を得られやすい。

40

【0011】

また、本発明のポリアリーレンスルフィドフィルムは、フィルムの破断伸度が長手方向

50

および幅方向ともに100%以上250%以下であることが成型性をより向上させる観点において好ましい態様である。破断伸度のより好ましい範囲は110%以上230%以下、さらに好ましい範囲は120%以上210%以下である。破断伸度が100%未満である場合、スピーカー振動板に成型加工する際に裂けたり割れたりすることがある。他方、破断伸度が250%を超える場合、製膜時の延伸倍率を極めて低倍率にすることが必要となり、フィルム幅方向の品質ムラが生じ音響特性が低下するなどの問題が生じる。フィルムの破断伸度を本発明の範囲とするためには、フィルム製造時の長手方向および幅方向の延伸倍率を2.2~5倍、好ましくは2.4~4.5倍、さらに好ましくは2.6~4倍、もっとも好ましくは、3.0~3.5倍の範囲とする。さらにこの延伸フィルムを緊張下または幅方向に弛緩しながら熱固定することが本発明の効果を得られやすい。また、製膜条件以外にも、ポリアリーレンスルフィドとは異なる他の熱可塑性樹脂(Y)を本発明の好ましい範囲内で含有することが本発明の効果をより得られやすい。

10

【0012】

また、本発明のポリアリーレンスルフィドフィルムはヤング率がフィルムの長手方向および幅方向ともに1.5GPa以上4GPa未満であることが成型性をより向上させる観点において好ましい。ヤング率のより好ましい範囲は1.7GPa以上3.8GPa未満、さらに好ましい範囲は1.9GPa以上3.6GPa未満である。ヤング率が1.5GPa未満のフィルムは製膜時に膜厚みが不均一になりやすく、また、フィルムを取り扱うときに容易に変形してしまうため、取扱が困難となる。他方、ヤング率が4GPaを超える場合、音響特性が悪化する場合がある。

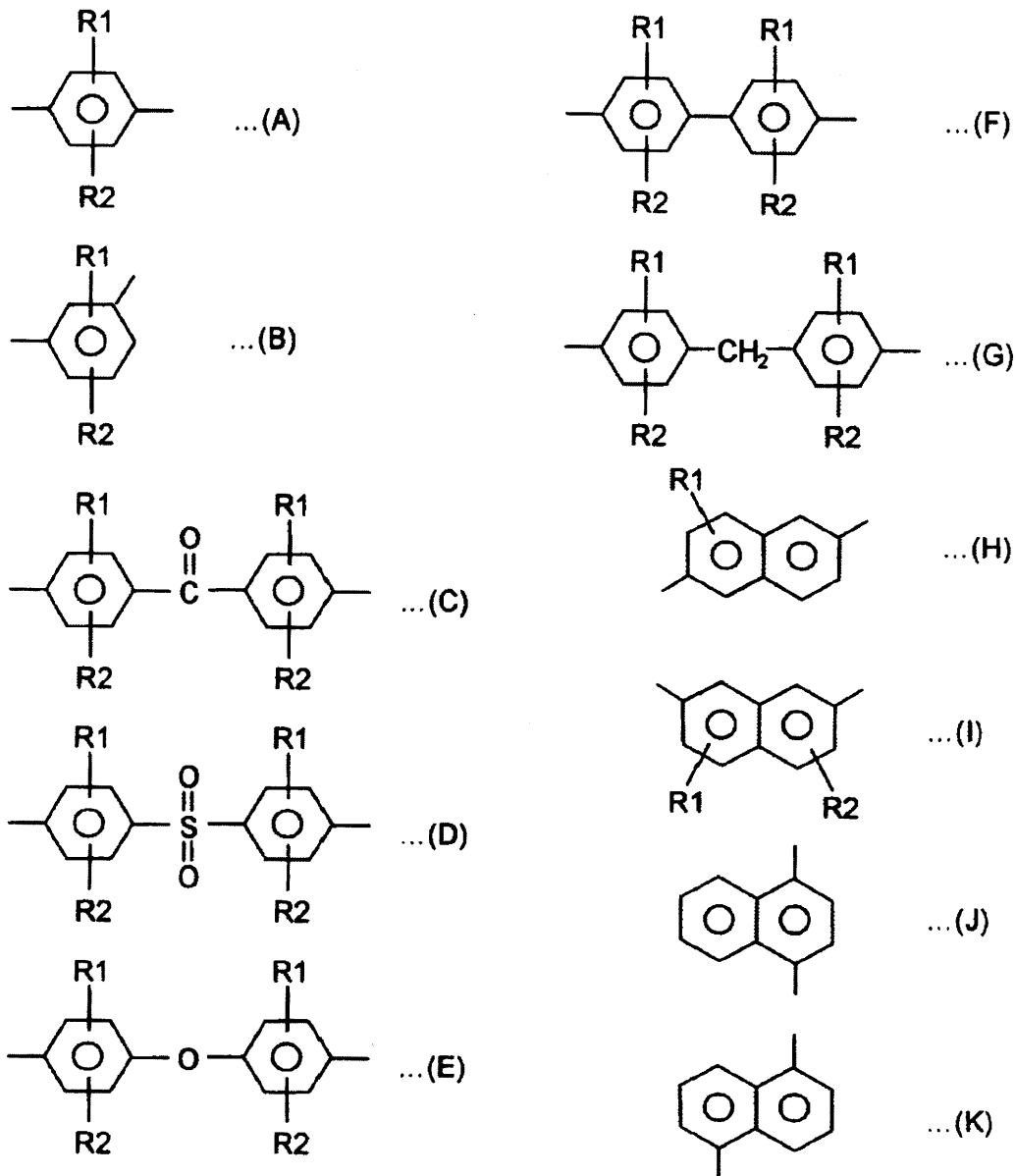
20

【0013】

本発明のポリアリーレンスルフィドとしては、 $-(Ar-S)-$ の繰り返し単位を有するホモポリマーあるいはコポリマーを用いることができる。Arとしては下記の式(A)~式(K)などで表される単位を挙げることができる。

【0014】

【化 1】



10

20

30

40

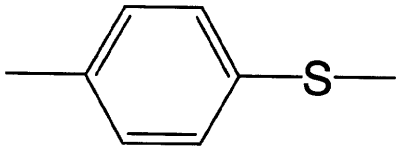
【 0 0 1 5 】

(R 1、 R 2 は、水素、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン基から選ばれた置換基であり、 R 1 と R 2 は同一でも異なってもよい。)

本発明に用いるポリアリーレンスルフィドの繰り返し単位としては、上記の式 (A) で表される構造式が好ましく、これらの代表的なものとして、ポリフェニレンスルフィド、ポリフェニレンスルフィドスルホン、ポリフェニレンスルフィドケトン、これらのランダム共重合体、ブロック共重合体及びそれらの混合物などが挙げられる。特に好ましいポリアリーレンスルフィドとしては、フィルム物性と経済性の観点から、ポリフェニレンスルフィド (P P S) が好ましく例示され、ポリマの主要構成単位として下記構造式で示される p - フェニレンスルフィド単位を好ましくは 8 0 モル % 以上、より好ましくは 9 0 モル % 以上含む樹脂である。かかる p - フェニレンスルフィド成分が 8 0 モル % 未満では、ポリマの結晶性やガラス転移温度などが低く、 P P S の特徴である耐熱性、寸法安定性、機械特性および誘電特性などを損なうことがある。

【 0 0 1 6 】

【化2】



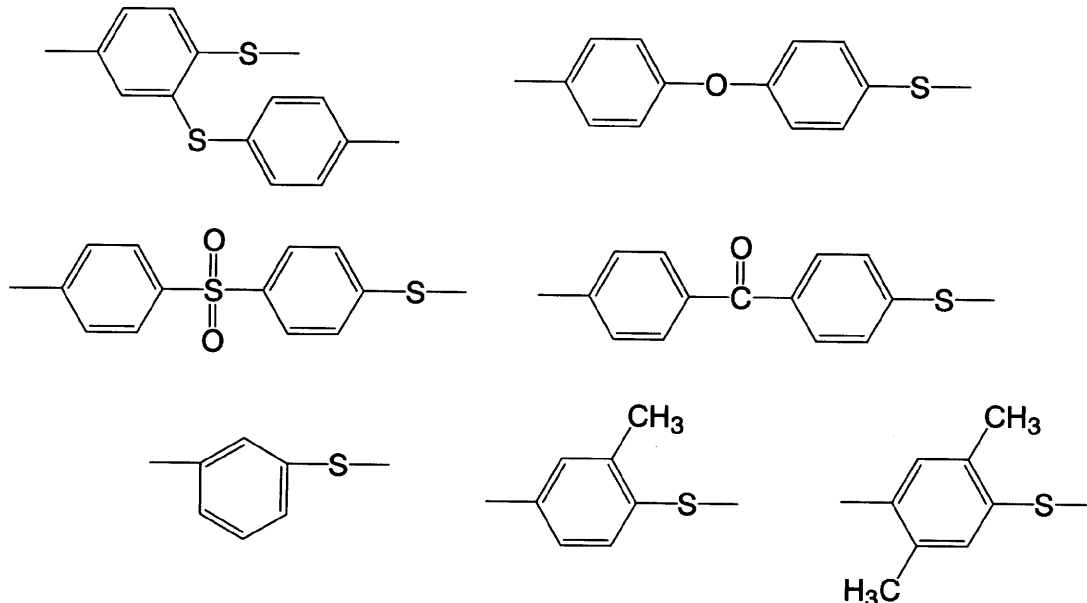
【0017】

上記PPS樹脂において、繰り返し単位の20モル%未満、好ましくは10モル%未満であれば、共重合可能な他のスルフィド結合を含有する単位が含まれていても差し支えない。繰り返し単位の20モル%未満、好ましくは10モル%未満の繰り返し単位としては、例えば、3官能単位、エーテル単位、スルホン単位、ケトン単位、メタ結合単位、アルキル基などの置換基を有するアリール単位、ビフェニル単位、ターフェニレン単位、ピニレン単位およびカーボネート単位などが例として挙げられ、具体例として、下記の構造単位を挙げることができる。これらのうち一つまたは二つ以上共存させて構成することができる。この場合、該構成単位は、ランダム型またはブロック型のいずれの共重合方法であってもよい。

10

【0018】

【化3】



20

30

【0019】

PPS樹脂の溶融粘度は、溶融混練が可能であれば特に限定されないが、温度315で剪断速度1,000(1/sec)のもとで、100~2,000Pa・sの範囲であることが好ましく、さらに好ましくは200~1,000Pa・sの範囲である。

【0020】

本発明でいうPPS樹脂は種々の方法、例えば、特公昭45-3368号公報に記載される比較的分子量の小さな重合体を得る方法、あるいは、特公昭52-12240号公報や特開昭61-7332号公報に記載される比較的分子量の大きい重合体を得る方法などによって製造することができる。

40

【0021】

本発明において、得られたPPS樹脂を、空気中加熱による架橋/高分子量化、窒素などの不活性ガス雰囲気下あるいは減圧下での熱処理、有機溶媒、熱水および酸水溶液などによる洗浄、酸無水物、アミン、イソシアネートおよび官能基ジスルフィド化合物などの官能基含有化合物による活性化など、種々の処理を施した上で使用することも可能である。

50

【0022】

次に、PPS樹脂の製造法を例示するが、本発明では特にこれに限定されない。例えば、硫化ナトリウムとp-ジクロロベンゼンをN-メチル-2-ピロリドン(NMP)などのアミド系極性溶媒中で、高温高圧下で反応させる。必要に応じて、トリハロベンゼンなどの共重合成分を含ませることも可能である。重合度調整剤として苛性カリやカルボン酸アルカリ金属塩などを添加し230~280で重合反応させる。重合後にポリマを冷却し、ポリマを水スラリーとしてフィルターで濾過後、粒状ポリマを得る。これを酢酸塩などの水溶液中で30~100、10~60分攪拌処理し、イオン交換水にて30~80で数回洗浄、乾燥してPPS粉末を得る。この粉末ポリマを酸素分圧10トール以下、好ましくは5トール以下でNMPにて洗浄後、30~80のイオン交換水で数回

10

【0023】

PPS樹脂の加熱による架橋/高分子量化する場合の具体的方法としては、空気や酸素などの酸化性ガス雰囲気下あるいは前記酸化性ガスと窒素やアルゴンなどの不活性ガスとの混合ガス雰囲気下で、加熱容器中で所定の温度において希望する溶融粘度が得られるまで加熱を行う方法を例示することができる。加熱処理温度は、通常170~280が選

20

【0024】

PPS樹脂を窒素などの不活性ガス雰囲気下あるいは減圧下で熱処理する場合の具体的方法としては、窒素などの不活性ガス雰囲気下あるいは減圧下で、加熱処理温度150~280、好ましくは200~270、加熱時間は0.5~100時間、好ましくは2~50時間加熱処理する方法を例示することができる。加熱処理の装置は、通常の熱風乾燥機でもまた回転式あるいは攪拌翼付きの加熱装置でもよいが、効率よくしかも均一に処理するためには回転式あるいは攪拌翼付きの加熱装置を用いることが好ましい。本発明で用いるPPS樹脂は、破断伸度の向上の目標を達成するために熱酸化架橋処理による高分子量化を行わない実質的に直鎖状のPPSであることが好ましい。

30

【0025】

本発明で用いられるPPS樹脂は、脱イオン処理を施されたPPS樹脂であることが好ましい。脱イオン処理の具体的方法としては、酸水溶液洗浄処理、熱水洗浄処理、および有機溶剤洗浄処理などを例示することができ、これらの処理は2種以上の方法を組み合わせて用いてもよい。

40

【0026】

PPS樹脂の有機溶剤洗浄処理の具体的方法としては、以下の方法を例示することができる。すなわち、有機溶剤としては、PPS樹脂を分解する作用などを有していないものであれば特に制限はなく、例えば、N-メチルピロリドン、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、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、ジクロロエタン、テトラクロロエタン、クロロ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、エチレンジ

50

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などのアルコール・フェノール系溶媒、ベンゼン、トルエンおよび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中で、N-メチルピロリドン、アセトン、ジメチルホルムアミドおよびクロロホルムが特に好ましく用いられる。また、これらの有機溶媒は、1種類または2種類以上の混合系で使用してもよい。

【0027】

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、必要に応じて適宜攪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特に制限はなく、常温～300の範囲で任意の温度を選択することができる。洗浄温度が高くなるほど、洗浄効率が高くなる傾向があるが、通常は常温～150の温度で十分効果が得られる。また、有機溶媒洗浄を施されたPPS樹脂は残留している有機溶媒を除去するため、水または温水で数回洗浄することが好ましい。

10

【0028】

PPS樹脂の熱水洗浄処理の具体的方法としては、以下の方法を例示することができる。すなわち、熱水洗浄によるPPS樹脂の好ましい化学変性の効果を発現するために、使用す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。熱水処理の操作は、通常、所定量の水に所定量のPPS樹脂を投入し、常圧あるいは圧力容器内で加熱し攪拌することにより行われる。PPS樹脂と水との割合は、水の方が多い方が好ましいが、通常、水1リットルに対し、PPS樹脂200g以下の浴比が選択される。

20

【0029】

PPS樹脂の酸水溶液洗浄処理の具体的方法としては、以下の方法を例示することができる。すなわち、酸または酸の水溶液にPPS樹脂を浸漬せしめるなどの方法があり、必要に応じて適宜攪拌または加熱することも可能である。用いられる酸は、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、ギ酸、酢酸、プロピオン酸および酪酸などの脂肪族飽和モノカルボン酸、クロロ酢酸やジクロロ酢酸などのハロゲン置換脂肪族飽和カルボン酸、アクリル酸やクロトン酸などの脂肪族不飽和モノカルボン酸、安息香酸やサリチル酸などの芳香族カルボン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、フタル酸およびフマル酸などのジカルボン酸、硫酸、リン酸、塩酸、炭酸および珪酸などの無機酸性化合物などが挙げられる。中でも酢酸と塩酸が好ましく用いられる。酸処理を施されたPPS樹脂は、残留している酸または塩などを除去するため、水または温水で数回洗浄することが好ましい。また、洗浄に用いられる水は、酸処理によりPPS樹脂の好ましい化学変性の効果を損なわない意味で、蒸留水または脱イオン水であることが好ましい。酸水溶液洗浄処理を施すと、PPS樹脂の酸末端成分が増加して、他の熱可塑性樹脂と混合する場合に分散混合性が高まる効果が得られやすく好ましい。

30

【0030】

本発明のポリアリーレンスルフィドフィルムには熱可塑性樹脂(Y)を含有することが本発明の成型加工性、音響特性を向上するために好ましく、特に、熱成型性を向上するために好ましい。熱可塑性樹脂(Y)としては、例えば、ポリアミド、ポリエーテルイミド、ポリエーテルスルホン、ポリスルホン、ポリフェニレンエーテル、ポリエステル、ポリアリレート、ポリアミドイミド、ポリカーボネート、ポリオレフィン、ポリエーテルエーテルケトン等の各種ポリマおよびこれらのポリマの少なくとも一種を含むブレンド物を用いることができる。本発明では、熱可塑性樹脂(Y)は、ポリアリーレンスルフィドの親和性および本発明の効果発現の観点から、ポリアミド、ポリエーテルイミド、ポリエーテルスルホン、ポリスルホンが好ましい。

40

【0031】

熱可塑性樹脂(Y)として好ましく用いられるポリアミドは公知のポリアミドであれば特に制限はないが、一般にアミノ酸、ラクタムあるいはジアミンとジカルボン酸を主たる構成成分とするポリアミドである。その主要構成成分の代表例としては、6-アミノカプロン酸、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸、パラアミノメチル安息香

50

酸などのアミノ酸、 ϵ -アミノカプロラクタム、 γ -ラウロラクタムなどのラクタム、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、5-メチルノナメチレンジアミン、メタキシレンジアミン、パラキシリレンジアミン、1,3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1,4-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1-アミノ-3-アミノメチル-3,5,5-トリメチルシクロヘキサン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン、ビス(3-メチル-4-アミノシクロヘキシル)メタン、2,2-ビス(4-アミノシクロヘキシル)プロパン、ビス(アミノプロピル)ピペラジン、アミノエチルピペラジン、2-メチルペンタメチレンジアミンなどの脂肪族、脂環族、芳香族のジアミン、およびアジピン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、テレフタル酸、イソフタル酸、2-クロロテレフタル酸、2-メチルテレフタル酸、5-メチルイソフタル酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸などの脂肪族、脂環族、芳香族のジカルボン酸が挙げられ、本発明においては、これらの原料から誘導されるポリアミドホモポリマまたはコポリマを各々単独または混合物の形で用いることができる。

10

20

30

40

50

【0032】

本発明において、有用なポリアミドとしては、ポリカプロアミド(ナイロン6)、ポリヘキサメチレンアジパミド(ナイロン66)、ポリテトラメチレンアジパミド(ナイロン46)、ポリヘキサメチレンセバカミド(ナイロン610)、ポリヘキサメチレンドデカミド(ナイロン612)、ポリドデカンアミド(ナイロン12)、ポリウンデカンアミド(ナイロン11)、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド(ナイロン6T)、ポリキシリレンアジパミド(ナイロンXD6)などのホモポリアミド樹脂ないしはこれらの共重合体である共重合ポリアミド(ナイロン6/66、ナイロン6/66/610、66/6T)などが挙げられる。これらのポリアミド樹脂は混合物として用いることもできる(“/”は共重合を表す。以下同じ)。

【0033】

上記のなかでもホモポリアミド樹脂としてはナイロン6やナイロン610、共重合ポリアミドとしてはナイロン6を他のポリアミド成分を共重合してなる共重合体ナイロン6/66共重合体がポリアリーレンスルフィドフィルムの破断伸度を向上させ、本発明の効果を発現する上で、より好ましく用いられ、特にナイロン610がポリアリーレンスルフィドフィルムの破断伸度を向上させる効果が高く好ましく用いられる。

【0034】

本発明で用いられる好ましいポリエーテルイミドは、脂肪族、脂環族または芳香族系のエーテル単位と環状イミド基を繰り返し単位として含有するポリマであり、熔融成型性を有するポリマであれば、特に限定されない。例えば、米国特許第4141927号、特許第2622678号、特許第2606912号、特許第2606914号、特許第2596565号、特許第2596566号、特許第2598478号のポリエーテルイミド、特許第2598536号、特許第2599171号、特開平9-48852号公報、特許第2565556号、特許第2564636号、特許第2564637号、特許第2563548号、特許第2563547号、特許第2558341号、特許第2558339号、特許第2834580号に記載のポリマである。本発明の効果を阻害しない範囲であれば、ポリエーテルイミドの主鎖に環状イミド、エーテル単位以外の構造単位、例えば、芳香族、脂肪族、脂環族エステル単位、オキシカルボニル単位等が含有されていても良い。

【0035】

本発明では、2,2-ビス[4-(2,3-ジカルボキシフェノキシ)フェニル]プロパン二無水物とm-フェニレンジアミンまたはp-フェニレンジアミンとの縮合物が、熔融成型性等の観点から好ましい。このポリエーテルイミドは、“Ultem”(登録商標)の商標名で、General Electric社より入手可能である。

【0036】

本発明のポリアリーレンスルフィドフィルムに含まれる熱可塑性樹脂(Y)の含有量は成型加工性、音響特性および熱成型性を向上させる観点から、ポリアリーレンスルフィドと熱可塑性樹脂(Y)の含有量の和を100重量部としたときにポリアリーレンスルフィドの含有量が60~99重量部、熱可塑性樹脂(Y)の含有量が1~40重量部であることが好ましい。より好ましくはポリアリーレンスルフィドを70~95重量部に対し熱可塑性樹脂(Y)が5~30重量部、さらに好ましくはポリアリーレンスルフィドを80~93重量部に対し熱可塑性樹脂(Y)が7~20重量部、もっとも好ましくは、ポリアリーレンスルフィドを85~90重量部に対し熱可塑性樹脂(Y)が10~15重量部とすることが本発明の効果を得る上で好ましい。熱可塑性樹脂(Y)が40重量部を超えると、ポリアリーレンスルフィドの優れた耐熱性などが損なわれることがある。また、熱可塑性樹脂(Y)が1重量部未満であると本発明のポリアリーレンスルフィドフィルムの破断伸度を十分に向上することができず、熱成型加工においてフィルム破れを発生する場合がある。また、成型加工後の金型からの離型性、形状保持性が悪化する場合がある。

10

20

30

40

50

【0037】

本発明においては、ポリアリーレンスルフィドと熱可塑性樹脂(Y)の親和性を向上させるために、相溶化剤を添加することが好ましく用いられる。かかる相溶化剤の具体例としては、エポキシ基、アミノ基、イソシアネート基から選択される一種以上の官能基を有するアルコキシシランが挙げられる。かかる化合物の具体例としては、
 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、
 - グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、
 - (3,4-エポキシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランなどのエポキシ基含有アルコキシシラン化合物、
 - ウレイドプロピルトリエトキシシラン、
 - ウレイドプロピルトリメトキシシラン、
 - (2-ウレイドエチル)アミノプロピルトリメトキシシランなどのウレイド基含有アルコキシシラン化合物、
 - イソシアナトプロピルトリエトキシシラン、
 - イソシアナトプロピルメチルジメトキシシラン、
 - イソシアナトプロピルメチルジエトキシシラン、
 - イソシアナトプロピルエチルジメトキシシラン、
 - イソシアナトプロピルエチルジエトキシシラン、
 - イソシアナトプロピルトリクロロシランなどのイソシアナト基含有アルコキシシラン化合物、
 - (2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、
 - (2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、
 - アミノプロピルトリメトキシシランなどのアミノ基含有アルコキシシラン化合物などが挙げられる。中でも、
 - イソシアネ-トプロピルトリエトキシシラン、
 - イソシアネ-トプロピルトリメトキシシラン、
 - イソシアネ-トプロピルメチルジメトキシシラン、
 - イソシアネ-トプロピルメチルジエトキシシラン、
 - イソシアネ-トプロピルエチルジメトキシシラン、
 - イソシアネ-トプロピルエチルジエトキシシラン、
 - イソシアナネ-トプロピルトリクロロシランなどのイソシアネ-ト基含有アルコキシシラン化合物を用いると、ポリアリーレンスルフィドと熱可塑性樹脂(Y)の親和性を向上させることができるため好ましく用いられる。該相溶化剤の添加量は、ポリアリーレンスルフィドと熱可塑性樹脂(Y)の合計100重量部に対し、0.1~10重量部、より好ましくは0.1~5重量部、さらに好ましくは0.5~3重量部添加することが好ましい。

【0038】

エポキシ基、アミノ基、イソシアネート基から選択される一種以上の官能基を有するアルコキシシランを用いた場合、ポリアリーレンスルフィドと熱可塑性樹脂Aの間にシロキサン結合を形成しやすく、分散相の界面近傍にシロキサン結合が存在しやすい。TEM-EDX法などを用いて分散相の界面近傍にシリコン原子を検出することができる。本発明では、熱可塑性樹脂Aからなる分散相の界面にシロキサン結合からなるシリコン(Si)原子を含むことが好ましい。

【0039】

本発明のポリアリーレンスルフィドフィルムは、優れた成型加工性、音響特性および熱成型性を有するものである。かかる特性を発現させるためには、ポリアリーレンスルフィドフィルムを構成するポリアリーレンスルフィドが海相(連続相あるいはマトリックス)

を形成し、他の熱可塑性樹脂（Y）が島相（分散相）を形成することが好ましい。また、分散相を形成する熱可塑性樹脂（Y）の平均分散径 $0.01 \sim 2 \mu\text{m}$ であることが好ましく、より好ましくは $0.02 \sim 0.5 \mu\text{m}$ の範囲、さらに好ましくは $0.05 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 、もっとも好ましくは、 $0.05 \sim 0.3 \mu\text{m}$ である。ポリアリーレンスルフィドが連続相を形成することによりポリアリーレンスルフィドの有する耐熱性、耐薬品性、電気特性の優れた特性をフィルムに大きく反映させることができる。この平均分散径を上記の範囲にすることにより、成型加工性、音響特性および熱成型性の向上のバランスに優れたポリアリーレンスルフィドフィルムを得やすいので好ましい。分散相の平均分散径が $0.01 \mu\text{m}$ 未満であると、本発明の引張伸度の向上による優れた成型加工性、音響特性および熱成型性向上を十分に付与することができないことがある。また、平均分散径が $2 \mu\text{m}$ より大きいと、耐熱性が損なわれたり、製膜工程の延伸時にフィルム破れが発生したりすることがあるため好ましくない。

10

【0040】

ここでいう分散相の平均分散径とは、フィルム長手方向の径と幅方向の径と厚さ方向の径の平均値を意味する。該平均分散径は、透過型電子顕微鏡や走査型電子顕微鏡などの手法を用いて測定することができる。例えば、サンプルを超薄切片法で作成し、透過型電子顕微鏡を用いて、加圧電圧 100 kV の条件下で観察し、1万倍で写真を撮影して、得られた写真をイメージアナライザーに画像として取り込み、任意の 100 個の分散相を選択し、画像処理を行うことにより、平均分散径を計算することができる。

20

【0041】

熱可塑性樹脂（Y）の分散相の形状は、球状もしくは細長い島状、小判状、あるいは繊維状であることが好ましい。分散相のアスペクト比は、 $1 \sim 30$ の範囲であることが好ましい。さらに好ましい分散相のアスペクト比の範囲は $2 \sim 20$ であり、より好ましい範囲は $2 \sim 10$ である。これら島成分のアスペクト比を上記範囲にすることにより、成型加工性に優れ、音響特性および熱成型性が向上したポリアリーレンスルフィドフィルムを得やすいので好ましい。ここで、アスペクト比は、分散相の平均長径/平均短径の比を意味するものである。該アスペクト比は、透過型電子顕微鏡や走査型電子顕微鏡などの手法を用いて測定することができる。例えば、サンプルを超薄切片法で作成し、透過型電子顕微鏡を用いて、加圧電圧 100 kV の条件下で観察し、1万倍で写真を撮影して、得られた写真をイメージアナライザーに画像として取り込み、任意の 100 個の分散相を選択し、画像処理を行うことにより、アスペクト比を計算することができる。

30

【0042】

なお、熱可塑性樹脂（Y）の平均分散径およびアスペクト比は、例えば下記のように測定することができる。

【0043】

（ア）長手方向に平行かつフィルム面に垂直な方向、（イ）幅方向に平行かつフィルム面に垂直な方向、（ウ）フィルム面に対して平行な方向に切断し、サンプルを超薄切片法で作成する。分散相のコントラストを明確にするために、リンタングステン酸などで染色してもよい。切断面を透過型電子顕微鏡（日立製H-7100FA型）を用いて、加圧電圧 100 kV の条件下で観察し、1万倍で写真を撮影し、得られた写真をイメージアナライザーに画像として取り込み、任意の 100 個の分散相を選択し、必要に応じて画像処理を行うことにより、次に示すようにして分散相の大きさを求めることができる。（ア）の切断面に現れる分散相のフィルム厚み方向の最大長さ（ l_a ）と長手方向の最大長さ（ l_b ）、（イ）の切断面に現れる分散相のフィルム厚さ方向の最大長さ（ l_c ）と幅方向の最大長さ（ l_d ）、（ウ）の切断面に現れる分散相のフィルム長手方向の最大長さ（ l_e ）と幅方向の最大長さ（ l_f ）を求めた。次いで、分散相の形状指数 $I = (l_b \text{の平均値} + l_e \text{の平均値}) / 2$ 、形状指数 $J = (l_d \text{の平均値} + l_f \text{の平均値}) / 2$ 、形状指数 $K = (l_a \text{の平均値} + l_c \text{の平均値}) / 2$ とした場合、分散相の平均分散径を $(I + J + K) / 3$ とした。さらに、 I 、 J 、 K の中から、最大値を平均長径 L 、最小値を平均短径 D と決定し、分散相のアスペクト比を L / D から算出する。

40

50

【0044】

本発明において、ポリアリーレンスルフィドフィルムを構成するポリアリーレンスルフィドと熱可塑性樹脂(Y)が含まれる混合物を混合する時期は、特に限定されないが、溶融押出前に、ポリアリーレンスルフィドと熱可塑性樹脂(Y)の混合物を予備溶融混練(ペレタイズ)してマスターチップ化する方法や、溶融押出時に混合して溶融混練させる方法などがある。中でも、二軸押出機などのせん断応力のかかる高せん断混練機を用いて予備混練してマスターチップ化する方法などが好ましく例示される。その場合、通常の一軸押出機に該混合されたマスターチップ原料を投入して溶融製膜してもよいし、高せん断を付加した状態でマスターチップ化せずに直接にシーティングしてもよい。二軸押出機で混合する場合、分散不良物を低減させる観点から、3条二軸タイプまたは2条二軸タイプのスクリーを装備したものが好ましく、混練部では樹脂温度をポリアリーレンスルフィド樹脂の融点+5~65の温度範囲が好ましい。さらに好ましい温度範囲はポリアリーレンスルフィド樹脂の融点+10~45である。混練部の温度範囲を好ましい範囲にすることは、せん断応力を高めやすく、分散不良物も低減できる効果を高くすることができる。そのときの滞留時間は1~5分の範囲が好ましい。また、スクリー回転数を100~500回転/分とすることが好ましく、さらに好ましくは200~400回転/分の範囲である。スクリー回転数を好ましい範囲に設定することで、高いせん断応力が付加され易く、分散相の分散径を本発明の好ましい範囲に制御することができる。また、二軸押出機の(スクリー軸長さ/スクリー軸径)の比率は20~60の範囲であることが好ましく、さらに好ましくは30~50の範囲である。さらに、二軸スクリーにおいて、混練力を高めるためにニーディングパドルなどによる混練部を設けることは好ましく、その混練部を好ましくは2箇所以上、さらに好ましくは3箇所以上設けたスクリー形状にする。この際、原料の混合順序には特に制限はなく、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、いずれの方法を用いてもよい。また、プラスチック成型加工学会誌「成型加工」第15巻第6号、382~385頁(2003年)に記載された超臨界流体を利用する方法なども好ましく例示することができる。

10

20

30

【0045】

本発明のポリアリーレンスルフィドフィルムは、フィルムを構成するポリマの合計100重量部に対して不活性粒子を0.1~30重量部含有することが本発明の熱成型性を得るために好ましい。本発明の熱成型性とは、熱成型時にフィルム破れを発生することなくフィルムを成型加工することができ、また、成型加工後、金型からの離型性に優れ、取り出しフィルムの形状持性が優れていることを意味するものである。不活性粒子の含有量が全ポリマ100重量部に対して0.1重量部未満の場合、熱成型時のフィルム破れは発生しにくい、金型からの離型性および形状保持性が悪化する場合がある。不活性粒子の含有量が全ポリマ100重量部に対して30重量部を超えると、フィルムの破断伸度が低下する場合があり、熱成型時にフィルム破れが発生する場合がある。不活性粒子の含有量は、より好ましくは0.6~30重量部であり、さらに好ましくは1~20重量部、もっとも好ましくは5~20重量部である。

40

【0046】

本発明に用いる不活性粒子としては、炭酸カルシウム、シリカ、酸化チタン、アルミナ、カオリン、リン酸カルシウム、硫酸バリウム、タルク、酸化亜鉛などの無機粒子や架橋スチレン系粒子のような300までは溶融しない有機粒子があげられる。好ましくは、炭酸カルシウム、シリカであり、これらの粒子は、ポリマとの親和性が良好で製膜延伸時に粒子周辺にボイドを生成しにくいために好ましい。

【0047】

本発明に用いる不活性粒子の粒径は0.1 μ m以上、3 μ m以下が好ましく、より好ましくは、0.5~1.5 μ mである。粒径が0.1 μ m未満の場合、本発明の熱成型後の

50

金型からの離型性および形状保持性が悪化する場合がある。3 μm を超えるとフィルムの破断伸度が低下する場合があり、熱成型時にフィルム破れが発生する場合がある。

【0048】

本発明において、ポリアリーレンスルフィドフィルムを構成するポリアリーレンスルフィドと不活性粒子を混合する時期は、特に限定されないが、溶融押出前に、ポリアリーレンスルフィドと不活性粒子の混合物を予備溶融混練（ペレタイズ）してマスターチップ化する方法を好ましく用いることができる。中でも、二軸押出機などのせん断応力のかかる高せん断混練機を用いて予備混練してマスターチップ化する方法などが好ましく例示される。二軸押出機で混合する場合、分散不良物を低減させる観点から、3条二軸タイプまたは2条二軸タイプのスクリーを装備したものが好ましい。また、スクリー回転数は100～500回転/分とすることが好ましく、さらに好ましくは200～400回転/分の範囲である。スクリー回転数を好ましい範囲に設定することで、高いせん断応力が付加され易く、粒子の分散性を向上することができる。また、二軸押出機の（スクリー軸長さ/スクリー軸径）の比率は20～60の範囲であることが好ましく、さらに好ましくは30～50の範囲である。

10

【0049】

本発明のポリアリーレンスルフィドフィルムは、120におけるフィルムのヤング率が0.6 GPa以上、2 GPa以下であることが本発明の熱成型加工性を向上するために好ましく、より好ましくは、0.8 GPa以上、2 GPa以下である。ヤング率が0.6 GPa未満の場合、熱成型後の離型性が悪化する場合があり、ヤング率が2 GPaを超える場合、製膜時の延伸倍率を極めて高倍率にすることが必要となり、フィルムの破断伸度が低下し、熱成型時にフィルム破れが発生する場合がある。ここで、120におけるフィルムヤング率とは、フィルム長手方向および幅方向の平均をあらわす。

20

【0050】

また、本発明のポリアリーレンスルフィドフィルムは、120におけるフィルムの破断伸度が100%以上、250%以下であることが好ましく、より好ましくは130%以上、230%であり、さらに好ましくは、150%以上200%以下である。ここで、120におけるフィルム破断伸度とは、フィルム長手方向および幅方向の平均をあらわす。

120におけるフィルムのヤング率および破断伸度を本発明の範囲とするためには、本願発明の熱可塑性樹脂および不活性粒子を本願規定の範囲添加すること、および、本願発明のフィルム製造時の長手方向および幅方向の延伸倍率を2.4～4倍、好ましくは2.6～3.6倍、さらに好ましくは2.6～3.4倍の範囲とすることにより得ることができる。さらに、この延伸フィルムを緊張下または幅方向に弛緩しながら熱固定することが本発明の効果を得られやすい。

30

【0051】

本発明のポリアリーレンスルフィドフィルムの密度は音響特性向上の観点から1.3 g/cm³以上1.4 g/cm³以下が好ましく、より好ましくは1.32 g/cm³以上1.39 g/cm³以下、さらに好ましくは1.33 g/cm³以上1.38 g/cm³以下である。密度が1.3 g/cm³未満の場合、音響特性向上効果が得られ難いことがあり好ましくない。他方、密度が1.4 g/cm³を超える場合、製膜時の破れが頻繁に発生しやすくなるため好ましくない。フィルムの密度を本発明の好ましい範囲にするには、二軸延伸後の熱固定温度を200～275、より好ましくは220～270、さらに好ましくは240～265の範囲とすることが好ましい。さらに熱固定時間は0.2～30秒の範囲で行うことが好ましい。

40

【0052】

本発明の音響機器振動板用ポリアリーレンスルフィドフィルムはフィルム厚みが3 μm 以上100 μm 以下が好ましく、より好ましくは10 μm 以上100 μm 以下であり、さらに好ましくは15 μm ～75 μm 、もっとも好ましくは20 μm ～60 μm である。フィルム厚みが3 μm より薄い場合は、フィルムを取り扱うときに容易に変形してしまうた

50

め、取扱が困難となり好ましくない。他方、フィルム厚みが100 μ mを超える場合は、低域再生が不十分となり、また、音響周波数特性上にピークディップが生じやすいなどの問題が起こり易くなることがあり好ましくない。

【0053】

本発明のポリアリーレンスルフィドフィルムは、本発明の効果を阻害しない範囲内で、熱安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、難燃剤、顔料、染料、脂肪酸エステルおよびワックスなどの有機滑剤など他の成分が添加されてもよい。また、フィルム表面に易滑性や耐摩耗性や耐スクラッチ性等を付与するために、ポリアリーレンスルフィドフィルムに、無機粒子や有機粒子などを添加することもできる。そのような添加物としては、例えば、クレー、マイカ、酸化チタン、炭酸カルシウム、カオリン、タルク、湿式または乾式シリカ、コロイド状シリカ、リン酸カルシウム、硫酸バリウム、アルミナおよびジルコニア等の無機粒子、アクリル酸類、スチレン等を構成成分とする有機粒子、ポリフェニレンスルフィドの重合反応時に添加する触媒等によって析出する、いわゆる内部粒子や、界面活性剤などが挙げられる。

10

【0054】

また、本発明のポリアリーレンスルフィドフィルムは、必要に応じて、熱処理、成形、表面処理、ラミネート、コーティング、印刷、エンボス加工およびエッチングなどの任意の加工を行ってもよい。

【0055】

本発明のポリアリーレンスルフィドフィルムは、熱成型用であることが好ましい。熱成型温度は、ポリフェニレンスルフィドのガラス転移温度以上が好ましく、より好ましくは、ポリフェニレンスルフィドのガラス転移温度+50以上であり、さらに好ましくは、ポリフェニレンスルフィドのガラス転移温度+100以上である。該範囲で熱成型することにより成型加工におけるフィルム破れを抑制することができる。

20

【0056】

また、本発明のポリアリーレンスルフィドフィルムのガラス転移温度(T_g)は85以上95未満に観察される一方で95以上130以下には観察されないことが好ましい。T_gが85未満の場合は、フィルムの耐熱性が低くなる場合があり、また、T_gが95以上130以下に観測される場合は、熱成型時にフィルム破れが発生する場合がある。

30

【0057】

次いで、本発明のポリアリーレンスルフィドフィルムを製造する方法について、ポリアリーレンスルフィドとしてポリ-p-フェニレンスルフィドと熱可塑性樹脂(Y)のポリアミドとしてナイロン610を含む混合相からなる二軸配向ポリフェニレンスルフィドフィルムの製造を例にとって説明する。もちろん、本発明は、下記の記載に限定されない。

【0058】

ポリフェニレンスルフィドとナイロン610を混合する場合、溶融押出前に、それぞれの樹脂の混合物を予備溶融混練(ペレタイズ)してマスターチップ化する方法が好ましく例示される。

【0059】

本発明では、まず、上記PPSとナイロン610を二軸混練押出機に投入し、PPSとナイロン610の重量分率が99/1~60/40のブレンド原料を作成することが好ましい。ブレンド原料の樹脂組成物の混合・混練方法は、特に限定されることはなく各種混合・混練手段が用いられる。例えば、各々別々に溶融押出機に供給して混合してもよいし、また、予め紛体原料のみをヘンシェルミキサー、ボールミキサー、ブレンダーあるいはタンブラー等の混合機を利用して乾式予備混合し、その後、溶融混練機にて溶融混練することでもよい。その後、前記ブレンド原料を必要に応じてPPS、これらの回収原料と共に押出機に投入して、目的とする組成としたものを原料とすることが、フィルムの品質と製膜性の観点で好ましい。上記原料を作成する場合、フィルム中への異物混入を可能な限り低減させるために、溶融押出工程で樹脂をフィルトレーションすることも好ましく行う

40

50

ことができる。この押出機内で異物や変質ポリマを除去するために各種のフィルター、例えば、焼結金属、多孔性セラミック、サンドおよび金網などの素材からなるフィルターを用いることが好ましい。また、必要に応じて、定量供給性を向上させるためにギアポンプを設けてもよい。

【0060】

上記の好ましいポリフェニレンスルフィドフィルムの製造法のより具体的な条件は、以下のとおりである。

【0061】

まず、ポリフェニレンスルフィドのペレットまたは顆粒とナイロン610のペレットとを、一定の割合で混合して、ベント式の二軸混練押出機に供給し、熔融混練してブレンドチップを得る。二軸押出機などのせん断応力のかかる高せん断混合機を用いることが好ましく、さらに、分散不良物を低減させる観点から、3条二軸タイプまたは2条二軸タイプのスクリーを装備したものが好ましく、そのときの滞留時間は1～5分の範囲が好ましい。また、混練部の樹脂温度はポリアリーレンスルフィド樹脂の融点+5～65の温度範囲が好ましく、さらに好ましい温度範囲はポリアリーレンスルフィド樹脂の融点+10～45である。混練部の温度範囲を好ましい範囲にすることは、せん断応力を高めやすく、分散不良物も低減できる効果が高くなり、分散相の分散径を本発明の好ましい範囲に制御することができる。また、スクリー回転数を100～500回転/分とすることが好ましく、さらに好ましくは200～400回転/分の範囲である。スクリー回転数を好ましい範囲に設定することで、高いせん断応力が付加されやすく、分散相の分散径を本発明の好ましい範囲に制御することができる。また、二軸押出機の(スクリー軸長さ/スクリー軸径)の比率は20～60の範囲であることが好ましく、さらに好ましくは30～50の範囲である。さらに、二軸スクリーにおいて、混練力を高めるためにニーディングパドルなどによる混練部を設けることは好ましく、その混練部を2箇所以上設けて、各混練部の間を通常のフィードスクリーとしたスクリー形状にすることはさらに好ましい。

10

20

【0062】

ポリフェニレンスルフィドとナイロン610を混合する上で、ポリフェニレンスルフィドとナイロン610の混合組成物あるいは相溶化剤が添加されると、分散不良物が低減できて相溶性が高まることがある。

30

【0063】

その後、上記ペレタイズ作業により得られた、PPSとナイロン610からなるブレンドチップ、必要に応じてPPSや製膜後の回収原料や粒子を混合した原料を一定の割合で適宜混合して、180で3時間以上減圧乾燥した後、300～350の温度、好ましくは320～340に加熱された押出機に投入する。その後、押出機を経た熔融ポリマをフィルターに通過させた後、その熔融ポリマをTダイの口金を用いてシート状に吐出する。このシート状物を表面温度20～70の冷却ドラム上に密着させて冷却固化し、実質的に無配向状態の未延伸ポリフェニレンスルフィドフィルムを得る。

【0064】

次に、この未延伸ポリフェニレンスルフィドフィルムを二軸延伸し、二軸配向させる。延伸方法としては、逐次二軸延伸法(長手方向に延伸した後に幅方向に延伸を行う方法などの一方向ずつの延伸を組み合わせた延伸法)、同時二軸延伸法(長手方向と幅方向を同時に延伸する方法)、又はそれらを組み合わせた方法を用いることができる。

40

【0065】

ここでは、最初に長手方向、次に幅方向の延伸を行う逐次二軸延伸法を用いる。延伸温度については、フィルムを構成するPPSやポリアミドの構成成分により異なるが、例えば、PPSが90重量部とナイロン610が10重量部からなる樹脂組成物を例にとって以下説明する。

【0066】

未延伸ポリフェニレンスルフィドフィルムを加熱ロール群で加熱し、延伸倍率は引張破

50

断伸度、ヤング率を本発明の好ましい範囲内にする観点から長手方向（MD方向）に2.2～5倍、好ましくは2.4～4.5倍、さらに好ましくは2.6～4倍に1段もしくは2段以上の多段で延伸する（MD延伸）。延伸温度は、 T_g （PPSのガラス転移温度）～ $(T_g + 50)$ 、好ましくは $(T_g + 5)$ ～ $(T_g + 50)$ 、さらに好ましくは $(T_g + 5)$ ～ $(T_g + 40)$ の範囲である。その後20～50の冷却ロール群で冷却する。

【0067】

MD延伸に続く幅方向（TD方向）の延伸方法としては、例えば、テンターを用いる方法が一般的である。このフィルムの両端部をクリップで把持して、テンターに導き、幅方向の延伸を行う（TD延伸）。延伸温度は T_g ～ $(T_g + 60)$ が好ましく、より好ましくは $(T_g + 5)$ ～ $(T_g + 50)$ 、さらに好ましくは $(T_g + 10)$ ～ $(T_g + 40)$ の範囲である。延伸倍率は引張破断伸度、ヤング率を本発明の好ましい範囲内にする観点から2.2～5倍、好ましくは2.4～4.5倍、さらに好ましくは2.6～4倍の範囲である。

10

【0068】

次に、この延伸フィルムを緊張下または幅方向に弛緩しながら熱固定する。好ましい熱固定温度は、200～275、より好ましくは220～270、さらに好ましくは240～265の範囲である。熱固定時間は0.2～30秒の範囲で行うことが好ましい。さらにこのフィルムを40～180の温度ゾーンで幅方向に弛緩しながら冷却する。弛緩率は、引張破断伸度を向上させる観点から1～10%であることが好ましく、より好ましくは2～9%、さらに好ましくは3～8%の範囲である。

20

【0069】

さらに、フィルムを室温まで、必要ならば、長手および幅方向に弛緩処理を施しながら、フィルムを冷やして巻き取り、目的とする二軸配向ポリフェニレンスルフィドフィルムを得る。

【0070】

次いで、本発明のポリアリーレンスルフィドフィルムを製造する方法について、不活性粒子として粒径1.2 μm の炭酸カルシウムを用い、ポリアリーレンスルフィドとしてポリ-p-フェニレンスルフィド（PPSと略称することがある）と熱可塑性樹脂（Y）としてポリエーテルイミドを含む混合層からなる二軸配向ポリフェニレンスルフィドフィルムの製造を例にとって説明する。もちろん、本発明は、下記の記載に限定されない。

30

【0071】

ポリフェニレンスルフィド、炭酸カルシウムおよびポリエーテルイミドを混合する場合、溶融押出前に、それぞれの樹脂の混合物を予備溶融混練（ペレタイズ）してマスターチップ化する方法が好ましく例示される。

【0072】

本発明では、まず、PPSと炭酸カルシウムのマスター原料を作成する。PPSと炭酸カルシウムを二軸混練押出機に投入し、重量分率が95/5～70/30となるマスター原料を作成する。混合・混練方法は、特に限定されることはなく各種混合・混練手段が用いられる。例えば、ヘンシェルミキサー、ボールミキサー、ブレンダーあるいはタンブラー等の混合機を利用して混合し、その後、溶融混練機にて溶融混練することでもよい。

40

【0073】

次いで、PPSとポリエーテルイミドのブレンド原料を作成する。PPSとポリエーテルイミドを二軸混練押出機に投入し、PPSとポリエーテルイミドの重量分率が99/1～50/50のブレンド原料を作成することが好ましい。ブレンド原料の樹脂組成物の混合・混練方法は、特に限定されることはなく各種混合・混練手段が用いられる。例えば、各々別々に溶融押出機に供給して混合してもよいし、また、予め紛体原料のみをヘンシェルミキサー、ボールミキサー、ブレンダーあるいはタンブラー等の混合機を利用して乾式予備混合し、その後、溶融混練機にて溶融混練することでもよい。

【0074】

50

PPSと炭酸カルシウムあるいはPPSとポリエーテルイミドの混練は、それぞれをベント式の二軸混練押出機に供給し、溶融混練してブレンドチップを得る。二軸押出機などのせん断応力のかかる高せん断混合機を用いることが好ましく、さらに、分散不良物を低減させる観点から、3条二軸タイプまたは2条二軸タイプのスクリューを装備したものが好ましく、そのときの滞留時間は1～5分の範囲が好ましい。また、混練部の樹脂温度はポリアリーレンスルフィド樹脂の融点+5～65の温度範囲が好ましい。さらに好ましい温度範囲はポリアリーレンスルフィド樹脂の融点+10～45である。混練部の温度範囲を好ましい範囲にすることは、せん断応力を高めやすく、分散不良物も低減できる効果が高くなり、分散相の分散径を本発明の好ましい範囲に制御することができる。また、スクリュー回転数を100～500回転/分とすることが好ましく、さらに好ましくは200～400回転/分の範囲である。また、二軸押出機の(スクリュー軸長さ/スクリュー軸径)の比率は20～60の範囲であることが好ましく、さらに好ましくは30～50の範囲である。さらに、二軸スクリューにおいて、混練力を高めるためにニーディングパドルなどによる混練部を設けることは好ましく、その混練部を2箇所以上設けて、各混練部の間を通常のフィードスクリューとしたスクリュー形状にすることはさらに好ましい。

10

【0075】

PPSとポリエーテルイミドを混合する上で、相溶化剤が添加されると、分散不良物が低減できて相溶性が高まることがある。

【0076】

次いで、上記ペレタイズ作業により得られた、PPSと炭酸カルシウムのマスター原料およびPPSとポリエーテルイミドからなるブレンド原料を、必要に応じてPPSや製膜後の回収原料や粒子を混合した原料を一定の割合で適宜混合して、180で3時間以上減圧乾燥した後、300～350の温度、好ましくは320～340に加熱された押出機に投入する。その後、押出機を経た溶融ポリマをフィルターに通過させた後、その溶融ポリマをTダイの口金を用いてシート状に吐出する。このシート状物を表面温度20～70の冷却ドラム上に密着させて冷却固化し、実質的に無配向状態の未延伸ポリフェニレンスルフィドフィルムを得る。

20

【0077】

次に、この未延伸ポリフェニレンスルフィドフィルムを二軸延伸し、二軸配向させる。延伸方法としては、逐次二軸延伸法(長手方向に延伸した後に幅方向に延伸を行う方法などの一方向ずつの延伸を組み合わせた延伸法)、同時二軸延伸法(長手方向と幅方向を同時に延伸する方法)、又はそれらを組み合わせた方法を用いることができる。ここでは、最初に長手方向、次に幅方向の延伸を行う逐次二軸延伸法を用いる。延伸温度については、フィルムを構成するPPSやポリエーテルイミドの混同組成により異なるが、例えば、PPSが80重量%、炭酸カルシウムが10重量%、ポリエーテルイミドが10重量%からなる樹脂組成物を例にとって以下説明する。

30

【0078】

未延伸ポリフェニレンスルフィドフィルムを加熱ロール群で加熱し、長手方向(MD方向)に2.4～4倍、より好ましくは2.6～3.6倍、さらに好ましくは、2.6～3.4倍に1段もしくは2段以上の多段で延伸する(MD延伸)。延伸温度は、Tg(PPSのガラス転移温度)～(Tg+50)、好ましくは(Tg+5)～(Tg+50)、さらに好ましくは(Tg+5)～(Tg+40)の範囲である。その後20～50の冷却ロール群で冷却する。

40

【0079】

MD延伸に続く幅方向(TD方向)の延伸方法としては、例えば、テンターを用いる方法が一般的である。このフィルムの両端部をクリップで把持して、テンターに導き、幅方向の延伸を行う(TD延伸)。延伸温度はTg～(Tg+60)が好ましく、より好ましくは(Tg+5)～(Tg+50)、さらに好ましくは(Tg+10)～(Tg+40)の範囲である。延伸倍率は2.4～4倍、より好ましくは2.6～3.6倍、さらに好ましくは2.6～3.4倍の範囲である。

50

【 0 0 8 0 】

次に、この延伸フィルムを緊張下または幅方向に弛緩しながら熱固定する。好ましい熱固定温度は、200～275、より好ましくは220～270、さらに好ましくは240～265の範囲である。熱固定時間は0.2～30秒の範囲で行うことが好ましい。さらにこのフィルムを40～180の温度ゾーンで幅方向に弛緩しながら冷却する。弛緩率は、引張破断伸度を向上させる観点から1～10%であることが好ましく、より好ましくは1～8%、さらに好ましくは1～5%の範囲である。

【 0 0 8 1 】

さらに、フィルムを室温まで、必要ならば、長手および幅方向に弛緩処理を施しながら、フィルムを冷やして巻き取り、目的とする二軸配向ポリフェニレンスルフィドフィルムを得る。

10

【 0 0 8 2 】

[物性の測定方法ならびに効果の評価方法]

(1) 破断伸度、ヤング率(室温)

フィルム長手方向および幅方向に、長さ200mm、幅10mmの短冊状のサンプルを切り出して用いた。破断伸度はJIS K7127に規定された方法に従って、ヤング率はJIS Z1702に規定された方法に従って、インストロンタイプの引張試験機を用いて測定した。測定は下記の条件で行い、試料数10にて、MD方向、TD方向それぞれについてその測定をして、平均値をとった。

20

【 0 0 8 3 】

測定装置：オリエンテック(株)製フィルム強伸度自動測定装置“テンシロンAMF/RTA-100”

試料サイズ：幅10mm×試長間100mm

引張り速度：100mm/分

測定環境：温度23、湿度65%RH

(2) 破断伸度、ヤング率(120)

フィルム長手方向および幅方向に、長さ200mm、幅10mmの短冊状のサンプルを切り出して用いた。破断伸度はJIS K7127に規定された方法に従って、ヤング率はJIS Z1702に規定された方法に従って、インストロンタイプの引張試験機を用いて測定した。測定は下記の条件で行い、試料数10にて、MD方向、TD方向の平均値をとった。

30

【 0 0 8 4 】

測定装置：オリエンテック(株)製フィルム強伸度自動測定装置“テンシロンAMF/RTA-100”

試料サイズ：幅10mm×試長間100mm

引張り速度：100mm/分

測定環境：温度120

(3) フィルム厚み

23 65%RHの雰囲気下でアンリツ(株)製電子マイクロメータ(K-312A型)を用いて、針圧30gにてフィルム厚みを測定した。

40

(4) 分散相界面のシリコン原子の検出

フィルムを長手方向に平行かつフィルム面に垂直な方向に切断し、サンプルを超薄切片法で作成した。分散相のコントラストを明確にするために、オスミウム酸やルテニウム酸、リンタングステン酸などで染色してもよい。熱可塑性樹脂Aがポリアミドの場合では、リンタングステン酸による染色が好適に使用される。切断面を電界放出型電子顕微鏡(JEOL製JEM2100F、EDX(JEOL製JED-2300T))を用いて、加圧電圧200kV、試料吸収電流 10^{-9} A、EDX線分析20秒/ポイント、ビーム径1nmの条件下でTEM-EDX法により分散相の界面を評価した。任意に10個の分散相について評価して検出できたものを、できないものを×とした。

(5) 成型加工性1

50

フィルムを150の温度雰囲気中で加熱し、フィルムが180度折り曲げられる深絞り部を有する230程度に加温された金型にて、圧力0.4MPa、時間15秒成形プレスして、150まで冷却した後、室温に取り出し図2示す構成のスピーカーで使用する音響機器振動板(図1)を作製する。コイルの直径は10mmとする。この時、100個のスピーカーを作製し、下記の基準で成形性を判断した。、が合格である。

: 全く問題なく、所望の形状に成形できる。

: 1~3個は、熱収縮歪みによるシワが発生する。

: 4~7個は、熱収縮歪みによるシワが発生する。

x: 8個以上が、熱収縮歪みによるシワが発生したり、加工時に裂けて、所望の形状の振動板が得られない。

10

(6) 耐熱性

所望の形状に成形した振動板を100の温度雰囲気下に24時間放置する。その後、振動板を室温に取り出して熱変形の程度を観察する。耐熱性は下記基準で判断した。、が合格である。

: 全く熱変形がなく、成形後の形状をそのまま保持している。

: やや熱変形はあるが、成形後の形状をほぼ保持している。

x: 深絞り部や折り曲げ部分などが伸びて変形したり振動板全体が歪んでいる。

【0085】

(7) 音響特性 評価はJIS C 5532に準拠して周波数特性を測定し、ビビリがなくまた低音域での音圧レベルが高くスピーカーとして極めて良好なものを、良好なものを、ビビリなどが発生し性能が劣ったものをxとした。、が合格である。

20

【0086】

(8) 成型加工性2、成型後の離型性および形状保持性

フィルムが180度折り曲げられる深絞り部を有する180あるいは230に加温された金型にて、圧力0.4MPa、時間15秒成型プレスして、100あるいは120まで冷却した後、室温に取り出す。熱成型性および成型後の離型性、形状保持性を下記の基準で判断した。

熱成型性

: フィルムが破れることなく成型できる。

x: 成型時にフィルムが破れて、所望の形状の振動板が得られない。

30

離形性および形状保持性

: フィルムの金型からの取り出しが可能であり、取り出し後も所望の形状が保持されている。

x: フィルムの金型からの取り出しが困難であり、取り出し後に形状が変形している。

【実施例】

【0087】

(参考例1)

ポリ-p-フェニレンスルフィド(PPS)の重合

攪拌機付きの70リットルオートクレーブに、47.5重量%水酸化ナトリウム8,267.37g(70.00モル)、96重量%水酸化ナトリウム2,957.21g(70.97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2,583.00g(31.50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245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0.02モルであった。

40

【0088】

次に、p-ジクロロベンゼン10,235.46g(69.63モル)、NMP9,009.00g(91.00モル)を加え、反応容器を窒素ガス下に密封し、240rpm

50

で攪拌しながら、0.6 /分の速度で238 まで昇温した。238 で95分反応を行った後、0.8 /分の速度で270 まで昇温した。270 で100分反応を行った後、1,260g(70モル)の水を15分かけて圧入しながら250 まで1.3 /分の速度で冷却した。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。

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31,900g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%酢酸水溶液70,000gで洗浄、濾別した。70,000gの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 で減圧乾燥した。得られたPPSは、溶融粘度が200Pa·s(310 、剪断速度1,000/s)であり、ガラス転移温度が90 、融点が285 であった。

【0089】

(参考例2)

ナイロン6/66共重合体(ポリアミド-3(PA-3))の製造

アジピン酸とヘキサメチレンジアミンとの塩(AH塩)の50重量%水溶液およびε-カプロラクタム(CL)を、AH塩が20重量部、CLが80重量部になるように混合し、30リットルのオートクレーブに仕込んだ。内圧10kg/cm²で270 まで昇温した後、内温を245 に保ち、攪拌しながら0.5kg/cm²まで徐々に減圧して攪拌を停止した。窒素で常圧に戻した後、ストランドにして抜き出し、ペレット化し、沸騰水を用いて未反応物を抽出除去して乾燥した。このようにして得られた共重合ポリアミド6/66樹脂の相対粘度は4.20、融点は193 であった。

【0090】

(参考例3)

ポリエチレン-2,6-ナフタレート(PEN)ポリマーチップの製造:

2,6-ナフタレンジカルボン酸ジメチル100重量部とエチレングリコール60重量部の混合物に、酢酸マンガンの水和物塩0.03重量部を添加し、150 の温度から240 の温度に徐々に昇温しながらエステル交換反応を行った。途中、反応温度が170 に達した時点で三酸化アンチモン0.024重量部を添加した。また、反応温度が220 に達した時点で3,5-ジカルボキシベンゼンスルホン酸テトラブチルホスホニウム塩0.042重量部(2mmol%に相当)を添加した。その後、引き続いてエステル交換反応を行い、エステル交換反応終了後、リン酸トリメチル0.023重量部を添加した。次いで、反応生成物を重合反応器に移し、290 の温度まで昇温し、0.2mmHg以下の高減圧下にて重縮合反応を行い、固有粘度0.65dl/gのポリエチレン-2,6-ナフタレートチップを得た。

【0091】

(実施例1)

参考例1で作成したPPS樹脂100重量部に対し平均粒径1.2μmの炭酸カルシウム粉末0.3重量%、ステアリン酸カルシウム0.05重量%を添加し均一に分散配合させた原料を、150 で3時間減圧乾燥した後、溶融部が320 に加熱されたフルフライトの単軸押出機に供給した。

次いで押出機で溶融したポリマを温度320 に設定したフィルターで濾過した後、温度320 に設定したTダイの口金から溶融押出した後、表面温度25 のキャストドラムに静電荷を印加させながら密着冷却固化し、未延伸ポリフェニルスルフィドフィルムを製作した。

【0092】

この未延伸ポリフェニルスルフィドフィルムを、加熱された複数のロール群からなる縦延伸機を用い、ロールの周速差を利用して、107 の温度でフィルムの縦方向に3.3倍の倍率で延伸した。その後、このフィルムの両端部をクリップで把持して、テンターに導き、延伸温度107 、延伸倍率3.3倍でフィルムの幅方向に延伸を行い、引き続

10

20

30

40

50

いて温度265で4秒間の熱処理を行った後、150にコントロールされた冷却ゾーンで横方向に5%弛緩処理を行い室温まで冷却した後、フィルムエッジを除去し、厚み30 μ mの二軸配向ポリフェニレンスルフィドフィルムを作製した。

【0093】

得られた二軸配向ポリフェニレンスルフィドフィルムの構成や特性についての測定、評価結果は、表1に示したとおりであり、この二軸配向ポリフェニレンスルフィドフィルムは、成型加工性、耐熱性、音響特性に優れたものであった。

【0094】

(実施例2)

二軸配向ポリフェニレンスルフィドフィルムの製膜条件の延伸倍率を表1に示した通り変更した以外は、実施例1と同様にして二軸配向ポリフェニレンスルフィドフィルムを得た。本実施例で得られた二軸配向ポリフェニレンスルフィドフィルムは、成型加工性、耐熱性、音響特性に優れたものであった。

(実施例3)

参考例1で作成したPPS樹脂90重量部を180で3時間減圧乾燥し、熱可塑性樹脂(Y)としてナイロン610樹脂(東レ社製ナイロン樹脂“アミランCM2001”) (ポリアミド-1(PA-1))10重量部を120で3時間減圧乾燥し、さらにPPS樹脂とナイロン610の合計100重量部に対して、相溶化剤として-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン(信越化学社製、“KBE9007”)0.5重量部を配合後、330に加熱された、ニーディングパドル混練部を3箇所設けたベント付き同方向回転式二軸混練押出機(日本製鋼所製、スクリー直径30mm、スクリー長さ/スクリー直径=45.5)に投入し、滞留時間90秒、スクリー回転数300回転/分で溶融押出してストランド状に吐出し、温度25の水で冷却した後、直ちにカッティングしてブレンドチップを作製した。PPS/PA-1(90/10重量%)のブレンドチップ100重量部に対し平均粒径1.2 μ mの炭酸カルシウム粉末0.3重量%、ステアリン酸カルシウム0.05重量%を添加し均一に分散配合させた原料を、150で3時間減圧乾燥した後、溶融部が320に加熱されたフルフライトの単軸押出機に供給した。

次いで押出機で溶融したポリマを温度320に設定したフィルターで濾過した後、温度320に設定したTダイの口金から溶融押出した後、表面温度25のキャストドラムに静電荷を印加させながら密着冷却固化し、未延伸ポリフェニレンスルフィドフィルムを作製した。

【0095】

この未延伸ポリフェニレンスルフィドフィルムを、加熱された複数のロール群からなる縦延伸機を用い、ロールの周速差を利用して、110の温度でフィルムの縦方向に2.8倍の倍率で延伸した。その後、このフィルムの両端部をクリップで把持して、テンターに導き、延伸温度110、延伸倍率2.8倍でフィルムの幅方向に延伸を行い、引き続いて温度265で4秒間の熱処理を行った後、150にコントロールされた冷却ゾーンで横方向に5%弛緩処理を行い室温まで冷却した後、フィルムエッジを除去し、厚み30 μ mの二軸配向ポリフェニレンスルフィドフィルムを作製した。

【0096】

得られた二軸配向ポリフェニレンスルフィドフィルムの構成や特性についての測定、評価結果は、表1に示したとおりであり、この二軸配向ポリフェニレンスルフィドフィルムは、成型加工性、耐熱性、音響特性に優れたものであった。

(実施例4, 5, 6)

熱可塑性樹脂(Y)のPA-1の添加量を表1に示した通り変更した以外は、実施例3と同様にして二軸配向ポリフェニレンスルフィドフィルムを得た。得られた二軸配向ポリフェニレンスルフィドフィルムの構成や特性についての測定、評価結果は、表1に示した。実施例4で得られた二軸配向ポリフェニレンスルフィドフィルムは、成型加工性、耐熱性、音響特性に優れたものであった。実施例5で得られた二軸配向ポリフェニレンスル

10

20

30

40

50

イドフィルムは、耐熱性はやや劣るが実上使用可能な程度であり、成型加工性、音響特性に優れたものであった。実施例 6 で得られた二軸配向ポリフェニレンスルフィドフィルムは、成型加工性はやや劣るが実上使用可能な程度であり、耐熱性、音響特性に優れたものであった。

【 0 0 9 7 】

(実施例 7)

熱可塑性樹脂 (Y) としてナイロン 6 (東レ製 C M 1 0 0 1) (ポリアミド - 2 (P A - 2)) を用いる以外は、実施例 3 と同様にして二軸配向ポリフェニレンスルフィドフィルムを得た。得られた二軸配向ポリフェニレンスルフィドフィルムの構成や特性についての測定、評価結果は、表 1 に示したとおりであり、本実施例で得られた二軸配向ポリフェニレンスルフィドフィルムは、成型加工性、耐熱性、音響特性に優れたものであった。

10

(実施例 8)

熱可塑性樹脂 (Y) として (参考例 2) で作成したナイロン 6 / 6 6 共重合体 (ポリアミド - 3 (P A - 3)) を用いる以外は、実施例 3 と同様にして二軸配向ポリフェニレンスルフィドフィルムを得た。得られた二軸配向ポリフェニレンスルフィドフィルムの構成や特性についての測定、評価結果は、表 1 に示したとおりであり、本実施例で得られた二軸配向ポリフェニレンスルフィドフィルムは成型加工性、耐熱性、音響特性に優れたものであった。

(実施例 9)

熱可塑性樹脂 (Y) としてポリエーテルイミド (ジーイープラスチック社製 “ ウルテム 1 0 1 0 ”) (P E I) を用いる以外は、実施例 3 と同様にして二軸配向ポリフェニレンスルフィドフィルムを得た。得られた二軸配向ポリフェニレンスルフィドフィルムの構成や特性についての測定、評価結果は、表 1 に示したとおりであり、本実施例で得られた二軸配向ポリフェニレンスルフィドフィルムは成型加工性、耐熱性、音響特性に優れたものであった。

20

(実施例 1 0 , 1 1)

熱可塑性樹脂 (Y) の P E I の添加量を表 1 に示した通り変更した以外は、実施例 3 と同様にして二軸配向ポリフェニレンスルフィドフィルムを得た。得られた二軸配向ポリフェニレンスルフィドフィルムの構成や特性についての測定、評価結果は、表 1 に示した。実施例 1 0 で得られた二軸配向ポリフェニレンスルフィドフィルムは、成型加工性、耐熱性、音響特性に優れたものであった。実施例 1 1 で得られた二軸配向ポリフェニレンスルフィドフィルムは、成型加工性、耐熱性、音響特性はやや劣るが実上使用可能な程度であった。

30

【 0 0 9 8 】

(実施例 1 2)

実施例 9 で得られた二軸配向ポリフェニレンスルフィドフィルムの製膜条件の延伸倍率を表 1 に示した通り変更した以外は、実施例 9 と同様にして二軸配向ポリフェニレンスルフィドフィルムを得た。得られた二軸配向ポリフェニレンスルフィドフィルムは、成型加工性はやや劣るが、耐熱性、音響特性に優れたものであった。

【 0 0 9 9 】

40

(実施例 1 3)

実施例 9 において、相溶化剤としてビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (油化シェルエポキシ社製、 “ エピコート ” 1 0 0 4) 2 重量部を配合する以外は、実施例 9 と同様にして二軸配向ポリフェニレンスルフィドフィルムを得た。得られた二軸配向ポリフェニレンスルフィドフィルムの構成や特性についての測定、評価結果は、表 1 に示した。得られた二軸配向ポリフェニレンスルフィドは、成型加工性が低下した。

(実施例 1 4)

熱可塑性樹脂 (Y) としてポリエーテルスルホン (アモコ社製 “ R A D E L ”) (P E S) を用いる以外は、実施例 3 と同様にして二軸配向ポリフェニレンスルフィドフィルムを得た。得られた二軸配向ポリフェニレンスルフィドフィルムの構成や特性についての

50

測定、評価結果は、表 1 に示したとおりであり、本実施例で得られた二軸配向ポリフェニレンスルフィドフィルムは成型加工性、耐熱性、音響特性に優れたものであった。

(実施例 15)

熱可塑性樹脂 (Y) としてポリスルホン (アモコ社製 “UDE L”) (PSF) を用いる以外は、実施例 3 と同様にして二軸配向ポリフェニレンスルフィドフィルムを得た。得られた二軸配向ポリフェニレンスルフィドフィルムの構成や特性についての測定、評価結果は、表 1 に示したとおりであり、本実施例で得られた二軸配向ポリフェニレンスルフィドフィルムは成型加工性、耐熱性、音響特性に優れたものであった。

【0100】

(実施例 16)

参考例 1 で作成した PPS 樹脂 90 重量部を 180 で 3 時間減圧乾燥し、熱可塑性樹脂 (Y) としてナイロン 610 樹脂 (東レ社製ナイロン樹脂 “アミラン CM2001”) (ポリアミド - 1 (PA - 1)) 10 重量部を 120 で 3 時間減圧乾燥し、さらに PPS 樹脂とナイロン 610 の合計 100 重量部に対して、相溶化剤としてビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (油化シェルエポキシ社製、”エピコート” 1004) 2 重量部を配合後、330 に加熱された、ニーディングパドル混練部を 3 箇所設けたベント付き同方向回転式二軸混練押出機 (日本製鋼所製、スクリュー直径 30 mm、スクリュー長さ / スクリュー直径 = 45.5) に投入し、滞留時間 90 秒、スクリュー回転数 300 回転 / 分で溶融押出してストランド状に吐出し、温度 25 の水で冷却した後、直ちにカッティングしてブレンドチップを作製した。PPS / PA - 1 (90 / 10 重量%) のブレンドチップ 100 重量部に対し平均粒径 1.2 μm の炭酸カルシウム粉末 0.3 重量%、ステアリン酸カルシウム 0.05 重量% を添加し均一に分散配合させた原料を、150 で 3 時間減圧乾燥した後、溶融部が 320 に加熱されたフルライトの単軸押出機に供給した。次いで押出機で溶融したポリマを温度 320 に設定したフィルターで濾過した後、温度 320 に設定した T ダイの口金から溶融押出した後、表面温度 25 のキャストドラムに静電荷を印加させながら密着冷却固化し、未延伸ポリフェニレンスルフィドフィルムを作製した。

【0101】

この未延伸ポリフェニレンスルフィドフィルムを、加熱された複数のロール群からなる縦延伸機を用い、ロールの周速差を利用して、110 の温度でフィルムの縦方向に 2.8 倍の倍率で延伸した。その後、フィルムエッジを除去し、厚み 30 μm の一軸配向ポリフェニレンスルフィドフィルムを作製した。

【0102】

得られた一軸配向ポリフェニレンスルフィドフィルムの構成や特性についての測定、評価結果は、表 1 に示したとおりであり、この一軸配向ポリフェニレンスルフィドフィルムは、成型加工性に優れ、耐熱性、音響特性はやや劣るが実上使用可能な程度であった。

【0103】

(実施例 17)

参考例 1 で作成した PPS 樹脂 90 重量部を 180 で 3 時間減圧乾燥し、熱可塑性樹脂 (Y) としてナイロン 610 樹脂 (東レ社製ナイロン樹脂 “アミラン CM2001”) (ポリアミド - 1 (PA - 1)) 10 重量部を 120 で 3 時間減圧乾燥し、さらに PPS 樹脂とナイロン 610 の合計 100 重量部に対して、相溶化剤としてビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (油化シェルエポキシ社製、”エピコート” 1004) 2 重量部を配合後、330 に加熱された、ニーディングパドル混練部を 3 箇所設けたベント付き同方向回転式二軸混練押出機 (日本製鋼所製、スクリュー直径 30 mm、スクリュー長さ / スクリュー直径 = 45.5) に投入し、滞留時間 90 秒、スクリュー回転数 300 回転 / 分で溶融押出してストランド状に吐出し、温度 25 の水で冷却した後、直ちにカッティングしてブレンドチップを作製した。PPS / PA - 1 (90 / 10 重量%) のブレンドチップ 100 重量部に対し平均粒径 1.2 μm の炭酸カルシウム粉末 0.3 重量%、ステアリン酸カルシウム 0.05 重量% を添加し均一に分散配合させた原料を、150 で 3 時間減

10

20

30

40

50

圧乾燥した後、溶融部が320 に加熱されたフルフライトの単軸押出機に供給した。次いで押出機で溶融したポリマを温度320 に設定したフィルターで濾過した後、温度320 に設定したTダイの口金から溶融押出した後、表面温度25 のキャストドラムに静電荷を印加させながら密着冷却固化し、未延伸の無配向ポリフェニレンスルフィドフィルムを作製した。得られた無配向ポリフェニレンスルフィドフィルムの構成や特性についての測定、評価結果は、表1に示したとおりであり、この無配向ポリフェニレンスルフィドフィルムは、成型加工性、耐熱性、音響特性はやや劣るが実上使用可能な程度であった。

(実施例18, 19)

二軸配向ポリフェニレンスルフィドフィルムのフィルム厚みを表1に示した通り変更した以外は、実施例3と同様にして二軸配向ポリフェニレンスルフィドフィルムを得た。得られた二軸配向ポリフェニレンスルフィドフィルムの構成や特性についての測定、評価結果は、表1に示した。実施例18で得られた二軸配向ポリフェニレンスルフィドフィルムは、成型加工性はやや劣るが実上使用可能な程度であり、耐熱性、音響特性に優れたものであった。実施例19で得られた二軸配向ポリフェニレンスルフィドフィルムは、成音響特性はやや劣るが実上使用可能な程度であり、成型加工性、耐熱性に優れたものであった。

10

【0104】

(比較例1)

二軸配向ポリフェニレンスルフィドフィルムの製膜条件の延伸倍率を表1に示した通り変更した以外は、実施例1と同様にして二軸配向ポリフェニレンスルフィドフィルムを得た。本比較例で得られた二軸配向ポリフェニレンスルフィドフィルムは、耐熱性に優れ、音響特性はやや劣るが実上使用可能な程度であったが、破断伸度が不足していたため成型加工性が不十分なものであった。

20

【0105】

(比較例2)

参考例1で作成したPPS樹脂100重量部に対し平均粒径1.2 μ mの炭酸カルシウム粉末0.3重量%、ステアリン酸カルシウム0.05重量%を添加し均一に分散配合させた原料を、150 で3時間減圧乾燥した後、溶融部が320 に加熱されたフルフライトの単軸押出機に供給した。

30

次いで押出機で溶融したポリマを温度320 に設定したフィルターで濾過した後、温度320 に設定したTダイの口金から溶融押出した後、表面温度25 のキャストドラムに静電荷を印加させながら密着冷却固化し、未延伸の無配向ポリフェニレンスルフィドフィルムを作製した。本比較例で得られた無配向ポリフェニレンスルフィドフィルムは、破断伸度が不足し成型加工性が劣っており、音響特性、耐熱性も不十分なものであった。

(比較例3)

熱可塑性樹脂(Y)のPA-1の添加量を表1に示した通り変更した以外は、実施例3と同様にして二軸配向ポリフェニレンスルフィドフィルムを得た。得られた二軸配向ポリフェニレンスルフィドフィルムの構成や特性についての測定、評価結果は、表1に示した。本比較例で得られた二軸配向ポリフェニレンスルフィドフィルムは、ヤング率が小さいため成型加工性、音響特性が劣っており、さらに耐熱性も不十分なものであった。

40

【0106】

(比較例4)

熱可塑性樹脂(Y)のPEIの添加量を表1に示した通り変更した以外は、実施例9と同様にして二軸配向ポリフェニレンスルフィドフィルムを得た。得られた二軸配向ポリフェニレンスルフィドフィルムの構成や特性についての測定、評価結果は、表1に示した。得られた二軸配向ポリフェニレンスルフィドフィルムは、成型加工性、音響特性が不十分なものであった。

【0107】

(比較例5)

50

(参考例3)で作成したPENチップ100重量部を180 で3時間減圧乾燥した後、溶融部が320 に加熱されたフルフライントの単軸押出機に供給した。

次いで押出機で溶融したポリマを温度320 に設定したフィルターで濾過した後、温度320 に設定したTダイの口金から溶融押出した後、表面温度25 のキャストドラムに静電荷を印加させながら密着冷却固化し、未延伸PENフィルムを作製した。

【0108】

この未延伸PENフィルムを、加熱された複数のロール群からなる縦延伸機を用い、ロールの周速差を利用して、140 の温度でフィルムの縦方向に4.0倍の倍率で延伸した。その後、このフィルムの両端部をクリップで把持して、センターに導き、延伸温度145 、延伸倍率4.0倍でフィルムの幅方向に延伸を行い、引き続いて温度265 で4秒間の熱処理を行った後、150 にコントロールされた冷却ゾーンで横方向に5%弛緩処理を行い室温まで冷却した後、フィルムエッジを除去し、厚み30 μmの二軸配向PENフィルムを作製した。

10

【0109】

得られた二軸配向PENフィルムの構成や特性についての測定、評価結果は、表1に示したとおりであり、この二軸配向PENフィルムは、耐熱性、音響特性に優れるが、破断伸度が不足し成型加工性が劣ったものであった。

【0110】

【表 1】

実施例	ポリアアリーレンスルホイド		熱可塑性樹脂(Y)		相溶化剤		製膜条件				フィルム 厚み (μm)	シキサン 結合の 有無	ガラス転移 温度 (°C)	破断伸度 MD/TD (%)	ヤング率 MD/TD	成形 加工性 ¹⁾	耐熱性	音響 特性
	種類	含有量 (重量部)	種類	含有量 (重量部)	種類	含有量 (重量部)	延伸倍率 MD/TD	熱固定温度 (°C)	TD方向 弛緩処理 (%)									
実施例1	PPS	100	なし	-	-	-	3.3/3.3	265	5	30	-	93	105/115	3.3/3.2	○	◎	○	
実施例2	"	"	"	-	-	-	3.7/3.5	"	"	"	-	"	90/110	3.6/3.5	○	◎	○	
実施例3	"	90	PA-1	10	C1	0.5	2.8/2.8	"	"	"	○	"	150/165	2.4/2.6	◎	◎	◎	
実施例4	"	70	"	30	"	1.5	"	"	"	"	○	"	160/170	2.3/2.4	◎	◎	◎	
実施例5	"	55	"	45	"	2	"	"	"	"	○	"	175/190	1.8/1.8	◎	◎	◎	
実施例6	"	97	"	3	"	0.3	"	"	"	"	○	"	110/120	2.6/2.8	○	◎	◎	
実施例7	"	90	PA-2	10	"	0.5	"	"	"	"	○	"	145/160	2.6/2.7	◎	◎	◎	
実施例8	"	"	PA-3	"	"	"	"	"	"	"	○	"	140/155	2.6/2.7	◎	◎	◎	
実施例9	"	"	PEI	"	"	"	"	"	"	"	○	"	145/155	2.7/2.8	◎	◎	◎	
実施例10	"	"	"	5	"	0.3	"	"	"	"	○	"	150/180	2.6/2.7	◎	◎	◎	
実施例11	"	"	"	15	"	1	"	"	"	"	○	"	80/100	2.9/2.9	○	◎	◎	
実施例12	"	"	"	10	"	0.5	3.0/3.0	"	"	"	○	"	130/80	2.7/3.0	○	◎	◎	
実施例13	"	"	"	"	C2	0.5	2.8/2.8	"	"	"	×	"	70/100	2.6/2.7	△	◎	◎	
実施例14	"	"	PES	"	C1	0.5	"	"	"	"	○	"	135/140	2.7/2.7	◎	◎	◎	
実施例15	"	"	PSF	"	"	"	"	"	"	"	○	"	135/140	2.6/2.6	◎	◎	◎	
実施例16	"	"	PA-1	"	C2	2	MDのみ3.3	-	-	"	×	91	130/105	2.1/1.7	◎	◎	◎	
実施例17	"	"	"	"	"	"	-	-	-	"	×	90	105/105	1.5/1.5	○	◎	◎	
実施例18	"	"	"	"	C1	0.5	2.8/2.8	265	5	10	○	93	100/110	2.6/2.6	○	◎	◎	
実施例19	"	"	"	"	"	"	"	"	"	100	○	"	135/140	2.3/2.3	◎	◎	◎	
比較例1	"	100	なし	-	-	-	4.0/4.0	"	"	30	-	"	80/90	3.8/3.8	△	◎	◎	
比較例2	"	"	なし	-	-	-	-	-	-	"	-	90	4/4	1.6/1.6	×	×	×	
比較例3	"	40	PA-1	60	C1	3	2.8/2.8	265	5	"	○	93	180/190	1.4/1.3	×	×	×	
比較例4	"	90	PEI	50	C1	2.5	2.8/2.8	"	"	"	○	93	60/40	2.6/2.8	×	◎	×	
比較例5	PEN	100	-	-	-	-	4.0/4.0	260	4	"	-	120	80/80	6.0/6.0	×	◎	◎	

注) MD:フィルムの真手方向 TD:フィルムの幅方向
PEI:ポリエーテルイミド
PES:ポリエーテルスルホン
PS:ポリスルホン
PEN:ポリエチレン-2,6-ナフタレート
C1:イソシアネートシラン(KBE9007)
C2:エビコート(1004)

(実施例 20)

参考例 1 で作成した P P S 樹脂 80 重量部と不活性粒子として粒径 1.2 μm の炭酸カルシウムを 20 重量部となるように配合し、300 に加熱された、ベント付き同方向回転式二軸混練押出機（日本製鋼所製、スクリュウ直径 30 mm、スクリュウ長さ / スクリュー直径 = 45.5）に投入し、滞留時間 90 秒、スクリュウ回転数 300 回転 / 分で溶融押出してストランド状に吐出し、温度 25 の水で冷却した後、直ちにカッティングして 20 重量 % 粒子マスターチップを作製した。

【0112】

ついで、参考例 1 で作成した P P S 樹脂 50 重量部と熱可塑性樹脂（Y）としてポリエーテルイミド 10 重量部（ジーイープラスチック社製 “ウルテム 1010”）（PEI）を用い、相溶化剤として - イソシアネ - トプロピルトリエトキシシラン（信越化学社製、“KBE9007”）を全ポリマに対し 0.375 重量 % を配合し、300 に加熱されたベント付き同方向回転式二軸混練押出機（日本製鋼所製、スクリュウ直径 30 mm、スクリュウ長さ / スクリュー直径 = 45.5）に投入し、滞留時間 90 秒、スクリュウ回転数 300 回転 / 分で溶融押出してストランド状に吐出し、温度 25 の水で冷却した後、直ちにカッティングしてブレンドチップを作製した。該 P P S / P E I（16.7 重量 %）ブレンドチップ原料 60 重量部と、あらかじめ作製した 20 % 粒子マスターチップ 50 重量部を配合して、150 で 3 時間減圧乾燥した後、全チップに対しステアリン酸カルシウム 0.05 重量 % を添加し、溶融部が 320 に加熱されたフルフライトの単軸押出機に供給した。

次いで押出機で溶融したポリマを温度 320 に設定したフィルターで濾過した後、温度 320 に設定した T ダイの口金から溶融押出した後、表面温度 25 のキャストドラムに静電荷を印加させながら密着冷却固化し、未延伸ポリフェニレンスルフィドフィルムを作製した。

【0113】

この未延伸ポリフェニレンスルフィドフィルムを、加熱された複数のロール群からなる縦延伸機を用い、ロールの周速差を利用して、110 の温度でフィルムの縦方向に 2.8 倍の倍率で延伸した。その後、このフィルムの両端部をクリップで把持して、センターに導き、延伸温度 110、延伸倍率 3.0 倍でフィルムの幅方向に延伸を行い、引き続いて温度 265 で 5 秒間の熱処理を行った後、150 にコントロールされた冷却ゾーンで横方向に 3 % 弛緩処理を行い室温まで冷却した後、フィルムエッジを除去し、厚み 30 μm、全ポリマ 100 重量部に対して炭酸カルシウム粒子 10 重量部含有した二軸配向ポリフェニレンスルフィドフィルムを作製した。

【0114】

得られた二軸配向ポリフェニレンスルフィドフィルムの構成や特性についての測定、評価結果は表 2 に示したとおりであり、この二軸配向ポリフェニレンスルフィドフィルムは、熱成型加工性に優れたものであった。

(実施例 21, 22, 23)

全ポリマに対し、熱可塑性樹脂（Y）としてポリエーテルイミドの添加量を表 2 に示した通り変更した以外は、実施例 20 と同様にして二軸配向ポリフェニレンスルフィドフィルムを得た。得られた二軸配向ポリフェニレンスルフィドフィルムの構成や特性についての測定、評価結果は、表 2 に示した。実施例 21 で得られた二軸配向ポリフェニレンスルフィドフィルムは、熱成型加工性に優れたものであった。実施例 22 で得られた二軸配向ポリフェニレンスルフィドフィルムは、180 で熱成型するとフィルム破れが発生したが、230 で熱成型するとフィルム破れはなく成型可能であった。成型後の取り出し、形状保持性は 100、120 とともに良好であった。実施例 23 で得られた二軸配向ポリフェニレンスルフィドフィルムは、180 で熱成型するとフィルム破れが発生したが、230 で熱成型するとフィルム破れはなく成型可能であった。成型後の取り出し、形状保持性は 100、120 とともに良好であった。

【0115】

(実施例 24)

不活性粒子として粒径 0.6 μm の炭酸カルシウムを用いる以外は、実施例 20 と同様にして二軸配向ポリフェニレンスルフィドフィルムを得た。得られた二軸配向ポリフェニレンスルフィドフィルムの構成や特性についての測定、評価結果は、表 2 に示したとおりであり、熱成型性に優れたものであった。

【0116】

(実施例 25)

不活性粒子として炭酸カルシウムの含有量を全ポリマ 100 重量部に対して 3 重量部とする以外は、実施例 20 と同様にして二軸配向ポリフェニレンスルフィドフィルムを得た。得られた二軸配向ポリフェニレンスルフィドフィルムの構成や特性についての測定、評価結果は、表 2 に示したとおりであり、熱成型性に優れたものであった。

10

【0117】

(実施例 26)

不活性粒子として 0.6 μm のシリカを用いる以外は実施例 20 と同様にして二軸配向ポリフェニレンスルフィドフィルムを得た。得られた二軸配向ポリフェニレンスルフィドフィルムの構成や特性についての測定、評価結果は、表 2 に示したとおりであり、熱成型性に優れたものであった。

【0118】

(実施例 27)

熱可塑性樹脂 (Y) としてナイロン 610 樹脂 (東レ社製ナイロン樹脂 “アミラン CM 2001”) を用いる以外は、実施例 1 と同様にして二軸配向ポリフェニレンスルフィドフィルムを得た。得られた二軸配向ポリフェニレンスルフィドフィルムの構成や特性についての測定、評価結果は、表 2 に示したとおりであり、180 で熱成型するとフィルム破れが発生したが、230 で熱成型するとフィルム破れすることなく成型可能であった。成型後の取り出し、形状保持性は 100、120 とともに良好であった。

20

(実施例 28)

平均粒径 1.2 μm の炭酸カルシウム粉末の含有量を 0.3 重量部とする以外は実施例 20 と同様にして二軸配向ポリフェニレンスルフィドフィルムを得た。得られた二軸配向ポリフェニレンスルフィドフィルムの構成や特性についての測定、評価結果は、表 2 に示したとおりであり、180、230 とともに熱成型するとフィルム破れは発生しなかったが、熱成型後、120 での離型性は不良であった。

30

(比較例 6)

熱可塑性樹脂 (Y) としてポリスルホン (アモコ社製 “UDE L”) (PSF) を用いる以外は、実施例 20 と同様にして二軸配向ポリフェニレンスルフィドフィルムを得た。得られた二軸配向ポリフェニレンスルフィドフィルムの構成や特性についての測定、評価結果は、表 2 に示したとおりであり、180 で熱成型するとフィルム破れが発生したが、230 で熱成型するとフィルム破れすることなく成型可能であった。また、成型後の取り出し性および形状保持性は優れたものであった。

【0119】

(比較例 7)

二軸配向ポリフェニレンスルフィドフィルムの製膜条件の延伸倍率 3.9 × 3.4 とする以外は、実施例 20 と同様にして二軸配向ポリフェニレンスルフィドフィルムを得た。得られた二軸配向ポリフェニレンスルフィドフィルムの構成や特性についての測定、評価結果は、表 2 に示したとおりであり、180 で熱成型するとフィルム破れが発生したが、230 で熱成型するとフィルム破れすることなく成型可能であった。成型後の取り出し、形状保持性は 100、120 とともに良好であった。

40

【0120】

(比較例 8)

参考例 1 で作成した PPS 樹脂 100 重量部に対し平均粒径 1.2 μm の炭酸カルシウム粉末 0.3 重量部を添加する以外は実施例 20 と同様にして未延伸ポリフェニレンスルフィ

50

ドフィルムを作製した。ついで、製膜条件の延伸倍率を 3.9×3.4 倍とする以外は実施例1と同様にして二軸配向ポリフェニレンスルフィドフィルムを得た。得られた二軸配向ポリフェニレンスルフィドフィルムの構成や特性についての測定、評価結果は、表2に示したとおりであり、破断伸度が低いため、180、230ともに熱成型するとフィルム破れが発生した。

(比較例9)

参考例1で作成したPPS樹脂90重量部に対し平均粒径 $1.2 \mu\text{m}$ の炭酸カルシウム粉末10重量部を用いる以外は実施例20と同様にして二軸配向ポリフェニレンスルフィドフィルムを得た。得られた二軸配向ポリフェニレンスルフィドフィルムの構成や特性についての測定、評価結果は、表2に示したとおりであり、破断伸度が低いため、180、230ともに熱成型するとフィルム破れが発生した。

10

【0121】

【表 2】

実施例	ポリアレーレンスルフィド		熱可塑性樹脂(Y)		相溶化剤		不活性粒子			製膜条件		ガラス転移温度(°C)	シキサン結合の有無	(室温) 破断伸度 MD/TD (%)	機械特性(120°C)		加熱成型性		成型後の取り出し性および形状保持性	
	種類	全ポリマーに対する含有量(重量%部)	種類	全ポリマーに対する含有量(重量%部)	種類	含有量(重量部)	種類	全ポリマー-100重量部に対する含有量(重量部)	粒径(μm)	延伸倍率 MD/TD	破断伸度 (%)				ヤング率 (GPa)	180°C	230°C	100°C	120°C	
実施例20	PPS	90	PEI	10	0.25	C1	0.375	炭酸カルシウム	10	1.2	2.8×3.2	93	○	105/75	200	1.2	○	○	○	○
実施例21	PPS	85	PEI	15	0.35	"	1.0	"	10	1.2	2.8×3.2	"	○	100/70	195	1.3	○	○	○	○
実施例22	PPS	95	PEI	5	0.15	"	0.375	"	10	1.2	2.8×3.2	"	○	120/90	160	0.8	×	○	○	○
実施例23	PPS	97	PEI	3	0.15	"	0.375	"	10	1.2	2.8×3.2	"	○	100/70	150	0.6	×	○	○	○
実施例24	PPS	90	PEI	10	0.25	"	"	"	10	0.6	2.8×3.2	"	○	100/70	195	1.0	○	○	○	○
実施例25	PPS	90	PEI	10	0.25	"	"	"	3	1.2	2.8×3.2	"	○	110/80	195	0.8	○	○	○	○
実施例26	PPS	90	PEI	10	0.25	"	"	シリカ	10	0.6	2.8×3.2	"	○	105/75	190	1.0	○	○	○	○
実施例27	PPS	90	N610	10	0.25	"	"	炭酸カルシウム	10	1.2	2.8×3.2	"	○	110/80	200	0.9	×	○	○	○
実施例28	PPS	90	PEI	10	0.25	"	"	"	0.3	1.2	2.8×3.2	"	○	130/90	190	0.8	○	○	○	×
比較例6	PPS	90	PSF	10	0.75	"	"	"	10	1.2	2.8×3.2	"	○	60/80	180	1.0	×	○	○	○
比較例7	PPS	90	PEI	10	0.40	"	"	"	10	1.2	3.9×3.4	"	○	60/80	140	1.3	×	○	○	○
比較例8	PPS	100	-	-	-	"	"	-	-	-	3.9×3.4	"	-	60/80	120	1.2	×	×	-	-
比較例9	PPS	90	-	-	-	"	"	炭酸カルシウム	10	1.2	2.8×3.2	"	-	50/40	100	0.9	×	×	-	-

注) PEI: ポリエーテルイミド
 N610: ナイロン610
 PSF: ポリスルフォン
 C1: インジアンネートシラン(KBE9007)
 C2: エピコート(1004)

【 産業上の利用可能性 】

10

20

30

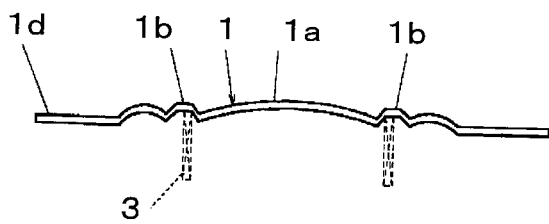
40

50

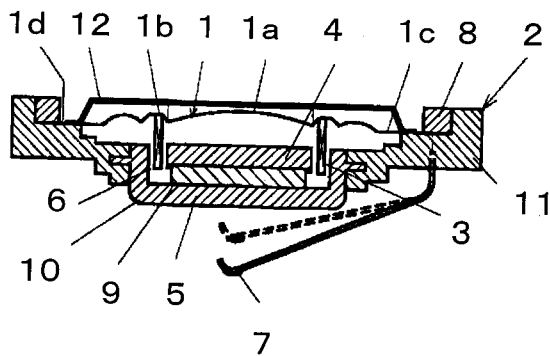
【 0 1 2 2 】

本発明のポリアリーレンスルフィドフィルムは、各種音響機器すなわちスピーカーを構成する音響機器振動板用フィルムとして好適に使用することができる。

【 図 1 】



【 図 2 】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2006/321089
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C08L81/02(2006.01)i, C08J5/18(2006.01)i, C08L77/00(2006.01)i, C08L79/08(2006.01)i, C08L81/06(2006.01)i, C08L101/00(2006.01)i, H04R7/02(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) C08L81/02, C08J5/18, C08L77/00, C08L79/08, C08L81/06, C08L101/00, H04R7/02 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2007 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2007 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2007 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.
P, X P, A	JP 2006-137852 A (Toray Industries, Inc.), 01 June, 2006 (01.06.06), Claims; Par. Nos. [0009] to [0079], [0081] to [0084], [0094] to [0095] (Family: none)	1-13, 15 14, 16-17
P, X P, A	JP 2006-199734 A (Toray Industries, Inc.), 03 August, 2006 (03.08.06), Claims; Par. Nos. [0009] to [0061]; Par. No. [0071], table 1 (Family: none)	1-2, 12-13, 15 3-11, 14, 16-17
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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 10 January, 2007 (10.01.07)		Date of mailing of the international search report 23 January, 2007 (23.01.07)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/321089

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 63-260426 A (Diafoil Co., Ltd.), 27 October, 1988 (27.10.88), Claims; page 4, lower left column, line 2 to page 6, upper column, table 1 (particularly, comparative example 4) (Family: none)	1-3, 5, 7-8, 12-13, 15 14 4, 6, 9-11, 16-17
X Y A	JP 2001-261959 A (Toray Industries, Inc.), 26 September, 2001 (26.09.01), Claims; Par. Nos. [0008] to [0044]; Par. No. [0056], table 1 (Family: none)	1-13 14 15-17
X Y A	JP 2001-328161 A (Toray Industries, Inc.), 27 November, 2001 (27.11.01), Claims; Par. Nos. [0006] to [0034] (Family: none)	1-3, 12-13, 15 14 4-11, 16-17
Y A	JP 5-030591 A (Onkyo Corp.), 05 February, 1993 (05.02.93), Claims; Par. Nos. [0006] to [0019] (Family: none)	14 1-13, 15-17
Y A	JP 62-154998 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 09 July, 1987 (09.07.87), Claims; page 1, lower left column, 5th line from the bottom to page 3, upper right column, the last line (Family: none)	14 1-13, 15-17

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2006/321089									
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, C08J5/18(2006.01)i, C08L77/00(2006.01)i, C08L79/08(2006.01)i, C08L81/06(2006.01)i, C08L101/00(2006.01)i, H04R7/02(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, C08J5/18, C08L77/00, C08L79/08, C08L81/06, C08L101/00, H04R7/02											
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>1971-2007年</td></tr> <tr><td>日本国実用新案登録公報</td><td>1996-2007年</td></tr> <tr><td>日本国登録実用新案公報</td><td>1994-2007年</td></tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2007年	日本国実用新案登録公報	1996-2007年	日本国登録実用新案公報	1994-2007年
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2007年										
日本国実用新案登録公報	1996-2007年										
日本国登録実用新案公報	1994-2007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 請求の範囲の番号									
P, X P, A	JP 2006-137852 A (東レ株式会社)2006.06.01, 特許請求の範囲, 段落 [0009] - [0079], [0081] - [0084], [0094] - [0095] (ファミリーなし)	1-13, 15 14, 16-17									
P, X P, A	JP 2006-199734 A (東レ株式会社)2006.08.03, 特許請求の範囲, 段 落[0009] - [0061], [0071]の[表1] (ファミリーなし)	1-2, 12-13, 15 3-11, 14, 16- 17									
☒ 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 10.01.2007		国際調査報告の発送日 23.01.2007									
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) 佐々木 秀次	4J 8930								
		電話番号 03-3581-1101 内線	3457								

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2006/321089
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 請求の範囲の番号
X Y A	JP 63-260426 A (ダイアホイール株式会社)1988. 10. 27, 特許請求の範囲, 4 頁左下欄 2 行-6 頁上欄の表 1 (特に、比較例 4) (ファミリーなし)	1-3, 5, 7-8, 12 -13, 15 14 4, 6, 9-11, 16- 17
X Y A	JP 2001-261959 A (東レ株式会社)2001. 09. 26, 特許請求の範囲, 段落 [0008]-[0044], [0056]の[表 1] (ファミリーなし)	1-13 14 15-17
X Y A	JP 2001-328161 A (東レ株式会社)2001. 11. 27, 特許請求の範囲, 段落 [0006]-[0034] (ファミリーなし)	1-3, 12-13, 15 14 4-11, 16-17
Y A	JP 5-030591 A (オンキヨー株式会社)1993. 02. 05, 特許請求の範囲, 段落[0006]-[0019] (ファミリーなし)	14 1-13, 15-17
Y A	JP 62-154998 A (住友ベークライト株式会社)1987. 07. 09, 特許請求の範囲, 1 頁左下欄下から 5 行-3 頁右上欄末行 (ファミリーなし)	14 1-13, 15-17

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

Fターム(参考) 4F071 AA54 AA55 AA60 AA62 AA64 AB21 AB26 AE22 AH12 BA01
BB06 BB08 BC01 BC10 BC12 BC17
4J002 BB002 CF002 CF162 CG002 CH072 CH092 CL012 CL032 CL052 CM042
CN011 CN032 DE106 DE136 DE146 DE236 DG046 DH046 DJ016 DJ036
DJ046 EX067 EX077 FD016 FD207 GQ00

(注)この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。