



(19) 대한민국특허청(KR)  
 (12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0048129  
 (43) 공개일자 2016년05월03일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*B32B 27/08* (2006.01) *B29C 47/00* (2006.01)  
*B29C 47/06* (2006.01) *B32B 1/02* (2006.01)  
*B32B 1/08* (2006.01) *B32B 27/28* (2006.01)  
*B32B 27/34* (2006.01) *B32B 27/38* (2006.01)  
*B32B 37/15* (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
*B32B 27/08* (2013.01)  
*B29C 47/0023* (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2016-7007668  
(22) 출원일자(국제) 2014년08월28일  
 심사청구일자 없음  
(85) 번역문제출일자 2016년03월23일  
(86) 국제출원번호 PCT/JP2014/072637  
(87) 국제공개번호 WO 2015/030138  
 국제공개일자 2015년03월05일  
(30) 우선권주장  
 JP-P-2013-179655 2013년08월30일 일본(JP)

- (71) 출원인  
**디아이씨 가부시끼가이샤**  
 일본국 도쿄 174-8520 이타바시쿠 사카시타 3쵸메  
 35-58  
(72) 발명자  
**요시노 야스유키**  
 일본국 지바켄 이치하라시 야와타-가이간도리 12  
 디아이씨 가부시끼가이샤 지바 공장 내  
**와타나베 하지메**  
 일본국 지바켄 이치하라시 야와타-가이간도리 12  
 디아이씨 가부시끼가이샤 지바 공장 내  
**히노키모리 도시오**  
 일본국 지바켄 이치하라시 야와타-가이간도리 12  
 디아이씨 가부시끼가이샤 지바 공장 내  
(74) 대리인  
**문두현**

전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 발명의 명칭 **다층 성형체 및 그것을 사용한 연료용 부품**

### (57) 요 약

가열에 의한 발생 가스량을 억제할 수 있으며, 연료 등의 유기물의 유체 반송에 사용되는 배관용 부재, 용기, 튜브 등의 용도에 있어서, 폴리아릴렌설피드 수지 본래의 유기물의 유체에 대한 우수한 배리어성을 손상시키지 않으며, 다른 수지 성분과 우수한 밀착성을 발현하는 다층 성형체를 제공한다. 구체적으로는, 폴리아릴렌설피드 수지, 방향족계 에폭시 수지 및 열가소성 엘라스토머를 필수 성분으로 하는 폴리아릴렌설피드 수지 조성물과, 특정의 관능기를 갖는 열가소성 수지를 공압출 성형해서 얻어지는 다층 구조를 갖는 다층 성형체로서, 폴리아릴렌설피드 수지가, 디요오도 방향족 화합물, 단체 황 및 중합금지제를 함유하는 용융 혼합물 중에서 반응시키는 것을 포함하는 방법에 의해 얻을 수 있는 것인 다층 성형체에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

*B29C 47/06* (2013.01)  
*B32B 1/02* (2013.01)  
*B32B 1/08* (2013.01)  
*B32B 27/286* (2013.01)  
*B32B 27/34* (2013.01)  
*B32B 27/38* (2013.01)  
*B32B 37/153* (2013.01)  
*B32B 2439/00* (2013.01)  
*B32B 2597/00* (2013.01)

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

폴리아릴렌설피드 수지, 방향족계 에폭시 수지 및 열가소성 엘라스토머를 필수 성분으로 하는 폴리아릴렌설피드 수지 조성물과, 아미노기, 아미드기, 수산기, 카르복시기, 산무수물기, 이소시아네이트기 및 에폭시기로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 관능기를 갖는 열가소성 수지를 공압출(共押出) 성형해서 얻어지는 다층 구조를 갖는 다층 성형체로서,

상기 폴리아릴렌설피드 수지가, 디요오도 방향족 화합물과, 단체(單體) 황과, 중합금지제를, 상기 디요오도 방향족 화합물, 상기 단체 황 및 상기 중합금지제를 함유하는 용융 혼합물 중에서 반응시키는 것을 포함하는 방법에 의해 얻을 수 있는 것인 다층 성형체.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 폴리아릴렌설피드 수지가, 상기 중합금지제에 유래하는 히드록시기, 아미노기, 카르복시기 및 카르복시기의 염으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 기를 갖는 다층 성형체.

#### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 폴리아릴렌설피드 수지가, 300°C에 있어서의 0.95~1.75의 비뉴토니언 지수, 및, 0.80~1.70의 Mw/Mtop를 갖고,

상기 Mw 및 Mtop는 각각 겔침투 크로마토그래피에 의해 측정되는 중량 평균 분자량 및 피크 분자량인 다층 성형체.

#### 청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 열가소성 수지가 지방족계 폴리아미드인 다층 성형체.

#### 청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 기재된 다층 성형체로 이루어지는 연료용 부품.

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001]

본 발명은, 연료 등의 유기물의 유체 반송에 사용되는 배관용 부재, 용기,튜브에 적합한 다층 성형체에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002]

최근, 용제, 연료, 액화 가스, 그 외 각종 폴리머 원료, 중간체, 제품 등의 유동성을 갖는 유기물의 반송에 사용되는 배관용 부재, 용기, 튜브 제품은, 금속 재료 대신에 플라스틱화가 진행되어 오고 있으며, 예를 들면, 차량용의 연료 배관 부재나 용기에는, 가솔린 등의 연료에 대한 배리어 성능이 높은 폴리아미드 수지가 사용되고 있다.

[0003]

그러나, 급속하게 보급되고 있는 알코올 함유 가솔린에 대해서는, 폴리아미드 수지의 배리어성은 결코 충분한 것은 아니며, 알코올 함유 가솔린에 대한 배리어성이 비교적 높은 폴리아미드 12여도, 대기 중에의 연료 확산 방

지의 각종 법규제에 대응 가능한 높은 배리어성을 얻을 수 없는 상황에 있다.

[0004] 한편, 알코올 함유 가솔린에 대한 매우 높은 배리어성을 갖는 수지 재료로서 폴리페닐렌설피드 수지가 주목받고 있다. 그러나, 폴리페닐렌설피드 수지는 우수한 내열성, 내약품성을 갖고 있지만, 내충격성이 충분치 않아 차량용의 연료 튜브나 연료 탱크에의 적용이 곤란하다. 그래서, 차량용의 연료 튜브나 연료 탱크를 제조하는 방법으로서, 폴리페닐렌설피드 수지층, 접착층 및 폴리에틸렌층의 3층의 구조체로 함으로써, 폴리페닐렌설피드 수지의 배리어성을 유지하면서, 내충격성을 부여한 성형 용기가 제안되어 있다(예를 들면, 특허문헌 1 및 2 참조).

[0005] 그러나, 폴리페닐렌설피드 수지는 다른 수지 성분과의 접착성이 낮기 때문에, 상기 다층 구조체는 충간에서의 박리가 생기기 쉬워, 배리어성이 현저하게 저하한다는 문제를 갖고 있다. 특히, 고온 환경으로 되는 엔진룸 내에서 사용하는 부재에 사용될 경우에는 온도 상승에 수반하는 폴리에틸렌층의 현저한 연화에 의해서 변형을 일으키는 등의 문제도 생기는 경우가 있다.

[0006] 또한, 상기 폴리페닐렌설피드 수지를 사용한 다층 구조체에 있어서의 폴리에틸렌층의 연화의 문제를 해결하는 방법으로서, 폴리페닐렌설피드와 에폭시기 함유 폴리울레핀과의 혼합물로 이루어지는 층, 폴리울레핀계 접착층, 폴리아미드로 이루어지는 층을 적층시킨 다층 구조체가 제안되어 있다(예를 들면, 특허문헌 3 참조). 그러나, 이 다층 구조체는 폴리울레핀계의 접착층을 사용하고 있기 때문에, 역시, 고온 환경 하에서 사용되는 경우는 충간의 박리 강도가 부족한 경향이 있다.

[0007] 또한, 폴리페닐렌설피드 수지 100중량부에 대해, 폴리아미드 및 아미드 결합, 에스테르 결합, 우레탄 결합, 카르복시기, 산무수물기 및 에폭시기 중에서 선택되는 1종 이상의 결합 또는 관능기를 갖는 열가소성 수지의 적어도 1종을 10~150중량부 배합해서 이루어지는 폴리페닐렌설피드계 수지층과, 폴리아미드의 층을 접착층을 개재하지 않고 다층화한 다층 구조체가 제안되어 있다(예를 들면, 특허문헌 4 참조). 그러나, 이 다층 구조체는, 폴리아미드 수지층과의 접착성을 얻기 위하여, 폴리페닐렌설피드 수지에 다량의 폴리아미드 및 변성 올레핀계 수지를 함유시킬 필요가 있어, 폴리아릴렌설피드 수지가 본래 갖는 배리어성이 소실되는 경우가 있다.

[0008] 추가로, 폴리아릴렌설피드 수지에 다가(多價) 이소시아네이트 화합물을 배합한 수지 성분을, 특정의 관능기를 갖는 열가소성 수지와 공압출(共押出)함에 의해, 폴리아릴렌설피드 수지가 갖는 성능을 저하시키지 않고 충간의 밀착성을 향상시킨 다층 성형체가 제안되어 있다(예를 들면, 특허문헌 5 참조). 그러나, 용융 혼련 시에 다가 이소시아네이트 화합물이 자기 축합 또는 분해함에 의해, 충간 밀착성이 저하하는 경우가 있어, 연료 배관 부재 등에 대해서 요구되는 레벨의 밀착성을 유지하기 어려운 경향이 있다.

## 선행기술문헌

### 특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 일본국 특개평5-193060호 공보

(특허문헌 0002) 일본국 특개평5-193061호 공보

(특허문헌 0003) 일본국 특개평11-156970호 공보

(특허문헌 0004) 일본국 특개평10-138372호 공보

(특허문헌 0005) 일본국 특개2008-110561호 공보

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0010] 한편, 종래의 방법으로 합성되는 폴리아릴렌설피드 수지는, 성형 가공 시의 가열에 의해 발생하는 가스의 양이 비교적 많아, 성형 가공 시에 이취(異臭)가 발생해 작업 환경이 저하하는 것이나, 이 가스가 충간에 부착함으로써 다층 성형체가 박리해버리는 경우가 있다. 그 때문에, 가스 발생을 억제하는 것은, 성형용 재료로서 실용상 매우 중요하다.

[0011] 본 발명이 해결하려고 하는 과제는, 가열에 의한 발생 가스량을 억제할 수 있으며, 연료 등의 유기물의 유체 반

송에 사용되는 배관용 부재, 용기, 튜브 등의 용도에 있어서, 폴리아릴렌설피드 수지 본래의 유기물의 유체에 대한 우수한 배리어성을 손상시키지 않으며, 다른 수지 성분과 우수한 밀착성을 발현하는 다층 성형체, 및, 그것을 사용한 연료용 부품을 제공하는 것에 있다.

### 과제의 해결 수단

[0012]

본 발명자들은 각종 검토를 행한 결과, 디요오도 방향족 화합물(diiodo aromatic compound)과 단체(單體) 황과 중합금지제를 용융 중합시킴으로써 얻어지는 폴리아릴렌설피드 수지와, 방향족계 에폭시 수지와 열가소성 엘라스토머를 함유하는 수지 조성물을 사용함에 의해, 상기 과제를 해결할 수 있는 것을 알아내어, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0013]

즉, 본 발명은, 폴리아릴렌설피드 수지, 방향족계 에폭시 수지 및 열가소성 엘라스토머를 필수 성분으로 하는 폴리아릴렌설피드 수지 조성물과, 아미노기, 아미드기, 수산기, 카르복시기, 산무수물기, 이소시아네이트기 및 에폭시기로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 관능기를 갖는 열가소성 수지를 공압출 성형해서 얻어지는 다층 구조를 갖는 다층 성형체로서, 폴리아릴렌설피드 수지가, 디요오도 방향족 화합물과, 단체 황과, 중합금지제를, 디요오도 방향족 화합물, 단체 황 및 중합금지제를 함유하는 용융 혼합물 중에서 반응시키는 것을 포함하는 방법에 의해 얻을 수 있는 것인, 다층 성형체, 및 그것을 사용한 연료용 부품을 제공한다.

### 발명의 효과

[0014]

본 발명에 따르면, 가열에 의한 발생 가스량을 억제할 수 있으며, 연료 등의 유기물의 유체 반송에 사용되는 배관용 부재, 용기, 튜브 등의 용도에 있어서, 폴리아릴렌설피드 수지 본래의 유기물의 유체에 대한 우수한 배리어성을 손상시키지 않으며, 다른 수지 성분과 우수한 밀착성을 발현하는 다층 성형체를 제공할 수 있다. 본 발명의 다층 성형체는, 가솔린, 경유, 알코올 함유 가솔린, 알코올 연료 등의 연료를 반송하기 위하여 사용되는 배관용 부재, 용기, 튜브 등의 연료용 부품에 최적이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0015]

이하, 본 발명의 호적(好適)한 실시형태에 대하여 상세히 설명한다. 단, 본 발명은 이하의 실시형태로 한정되는 것은 아니다.

[0016]

본 실시형태에 따른 다층 성형체는, 폴리아릴렌설피드 수지, 방향족계 에폭시 수지 및 열가소성 엘라스토머를 필수 성분으로 하는 폴리아릴렌설피드 수지 조성물과, 아미노기, 아미드기, 수산기, 카르복시기, 산무수물기, 이소시아네이트기 및 에폭시기로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 관능기를 갖는 열가소성 수지(이하, 「열가소성 수지」로 약기한다)를 공압출 성형해서 얻어지는 다층 구조를 갖는다.

[0017]

본 실시형태에 사용되는 폴리아릴렌설피드 수지는, 디요오도 방향족 화합물과, 단체 황과, 중합금지제를, 디요오도 방향족 화합물, 단체 황 및 중합금지제를 함유하는 용융 혼합물 중에서 반응시키는 것을 포함하는 방법에 의해 얻을 수 있다. 이러한 방법에 따르면, 필립스법을 비롯한 종래법에 비해, 비교적 고분자량의 중합체로서 폴리아릴렌설피드 수지를 얻을 수 있다.

[0018]

디요오도 방향족 화합물은, 방향족 환과, 방향족 환에 직접 결합한 2개의 요오드 원자를 갖는다. 디요오도 방향족 화합물로서는, 디요오도벤젠, 디요오도톨루엔, 디요오도자일렌, 디요오도나프탈렌, 디요오도비페닐, 디요오도벤조페논, 디요오도디페닐에테르 및 디요오도디페닐설폰 등을 들 수 있지만, 이들로 한정되지 않는다. 2개의 요오드 원자의 치환 위치는 특히 한정되지 않지만, 바람직하게는 2개의 치환 위치가 문자 내에서 가능한 한 면 위치에 있는 것이 바람직하다. 바람직한 치환 위치는, 파라 위치, 및 4,4'- 위치이다.

[0019]

디요오도 방향족 화합물의 방향족 환은, 페닐기, 요오드 원자 이외의 할로겐 원자, 히드록시기, 니트로기, 아미노기, 탄소 원자수 1~6의 알콕시기, 카르복시기, 카복실레이트, 아릴설폰 및 아릴케톤에서 선택되는 적어도 1종의 치환기에 의해서 치환되어 있어도 된다. 단, 폴리아릴렌설피드 수지의 결정화도 및 내열성 등의 관점에서, 미치환의 디요오도 방향족 화합물에 대한 치환된 디요오도 방향족 화합물의 비율은, 바람직하게는 0.0001~5질량%의 범위이며, 보다 바람직하게는 0.001~1질량%의 범위이다.

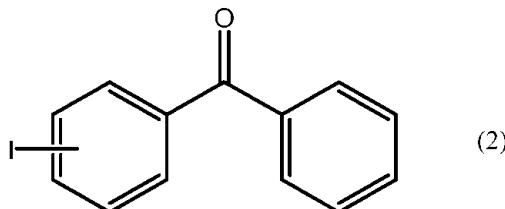
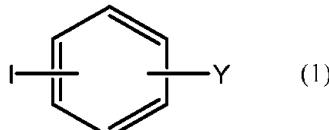
[0020]

단체 황은, 황 원자만에 의해서 구성되는 물질( $S_8$ ,  $S_6$ ,  $S_4$ ,  $S_2$  등)을 의미하며, 그 형태는 한정되지 않는다. 구체적으로는, 국방(局方) 의약품으로서 시판되고 있는 단체 황을 사용해도 되고, 범용적으로 입수할 수 있는,  $S_8$  및  $S_6$  등을 포함하는 혼합물을 사용해도 된다. 단체 황의 순도도 특히 한정되지 않는다. 단체 황은, 실온(23

℃)에서 고체이면, 입형상(粒形狀) 또는 분말상이어도 된다. 단체 황의 입경은, 특히 한정되지 않지만, 바람직하게는 0.001~10mm의 범위이며, 보다 바람직하게는 0.01~5mm의 범위이고, 더 바람직하게는 0.01~3mm의 범위이다.

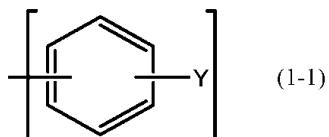
[0021] 중합금지제는, 폴리아릴렌설퍼드 수지의 중합 반응에 있어서 당해 중합 반응을 금지 또는 정지하는 화합물이면, 특히 제한 없이 사용할 수 있다. 중합금지제는, 폴리아릴렌설퍼드 수지의 주쇄의 말단에 히드록시기, 아미노기, 카르복시기 및 카르복시기의 염으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 기를 도입할 수 있는 화합물을 함유하는 것이 바람직하다. 즉, 중합금지제로서는, 히드록시기, 아미노기, 카르복시기 및 카르복시기의 염으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 기를 1 또는 2 이상 갖는 화합물이 바람직하다. 또한, 중합금지제가 상기 관능기를 갖고 있어도 되고, 중합의 정지 반응 등에 의해서, 상기 관능기를 생성해도 된다.

[0022] 히드록시기 또는 아미노기를 갖는 중합금지제로서는, 예를 들면, 하기 식(1) 또는 (2)으로 표시되는 화합물이 중합금지제로서 사용될 수 있다.



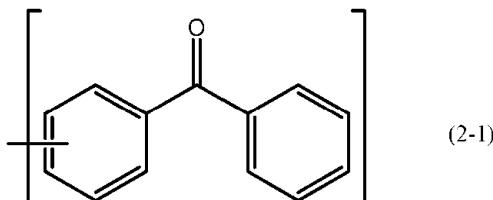
[0023]

[0024] 일반식(1)으로 표시되는 화합물에 의하면, 하기 식(1-1)으로 표시되는 1가의 기가 주쇄의 말단기로서 도입된다. 식(1-1) 중의 Y는, 중합금지제에 유래하는 히드록시기, 아미노기 등이다.



[0025]

[0026] 일반식(2)으로 표시되는 화합물에 의하면, 하기 식(2-1)으로 표시되는 1가의 기가 주쇄의 말단기로서 도입된다. 일반식(1)으로 표시되는 화합물에 유래하는 히드록시기가, 예를 들면, 식(2) 중의 카르보닐기의 탄소 원자와 황라디칼과 결합함에 의해 폴리아릴렌설퍼드 수지 중에 도입될 수 있다.

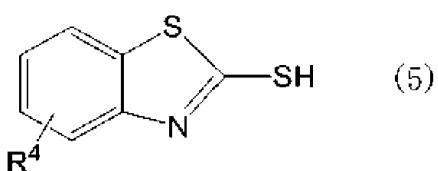
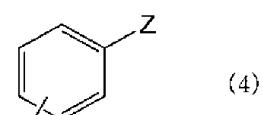
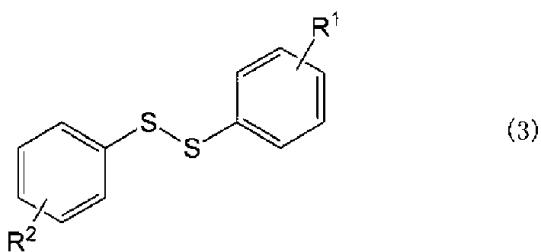


[0027]

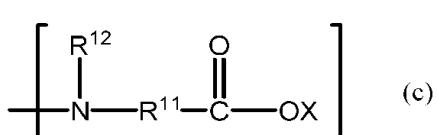
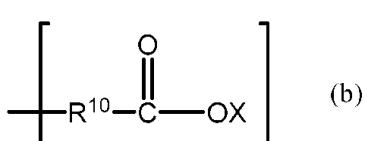
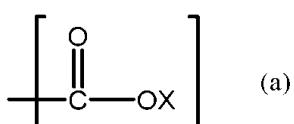
[0028] 식(1-1) 또는 (2-1)으로 표시되는 기는, 폴리아릴렌설퍼드 수지의 주쇄 중에 원료(단체 황)에 유래해 존재하는 디설퍼드 결합이 용융 온도 하에서 라디칼 개열(開裂)해 발생한 황 라디칼과, 일반식(1)으로 표시되는 화합물 또는 일반식(2)으로 표시되는 화합물이 결합함에 의해서, 폴리아릴렌설퍼드 수지 중에 도입되는 것으로 생각된다. 이들 특정 구조의 구성 단위의 존재는, 일반식(1) 또는 (2)으로 표시되는 화합물을 사용한 용융 중합에 의해 얻어진 폴리아릴렌설퍼드 수지에 특징적이다.

[0029] 일반식(1)으로 표시되는 화합물로서는, 예를 들면, 2-요오도페놀, 2-아미노아닐린 등을 들 수 있다. 일반식(2)으로 표시되는 화합물로서는, 2-요오도벤조페논을 들 수 있다.

[0030] 카르복시기를 갖는 중합금지제로서는, 예를 들면, 하기 일반식(3), (4) 또는 (5)으로 표시되는 화합물에서 선택되는 1종 이상의 화합물이 사용될 수 있다.

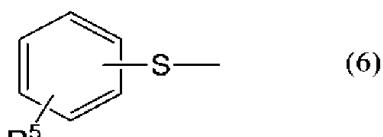


[0034] 일반식(3) 중,  $R^1$  및  $R^2$ 은 각각 독립적으로, 수소 원자, 또는, 하기 일반식(a), (b) 혹은 (c)으로 표시되는 1가의 기를 나타내며,  $R^1$  또는  $R^2$  중 적어도 어느 한쪽은 일반식(a), (b) 또는 (c)으로 표시되는 1가의 기이다. 일반식(4) 중, Z는, 요오드 원자 또는 메르캅토기를 나타내고,  $R^3$ 은, 하기 일반식(a), (b) 또는 (c)으로 표시되는 1가를 나타낸다. 일반식(5) 중,  $R^4$ 은, 일반식(a), (b) 또는 (c)으로 표시되는 1가의 기를 나타낸다.

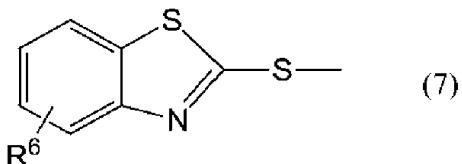


[0038] 일반식(a)~(c) 중의 X는, 수소 원자 또는 알칼리 금속 원자이지만, 반응성이 양호해지는 점에서 수소 원자가 바람직하다. 알칼리 금속 원자로서는, 나트륨, 리튬, 칼륨, 류비듐, 및 세슘 등을 들 수 있지만, 나트륨이 바람직하다. 일반식(b) 중,  $R^{10}$ 은 탄소 원자수 1~6의 알킬기를 나타낸다. 일반식(c) 중,  $R^{11}$ 은 수소 원자 또는 탄소 원자수 1~3의 알킬기를 나타내고,  $R^{12}$ 은 탄소 원자수 1~5의 알킬기를 나타낸다.

[0039] 일반식(3), (4) 또는 (5)으로 표시되는 화합물에 의하면, 하기 식(6) 또는 (7)으로 표시되는 1가의 기가 주체의 말단기로서 도입된다. 이들 특정 구조의 말단의 구성 단위의 존재는, 일반식(3), (4) 또는 (5)으로 표시되는 화합물을 사용한 용융 중합에 의해 얻어진 폴리아릴렌설피드 수지에 특징적이다.



[0041] (식 중, R<sup>5</sup>은, 일반식(a), (b) 또는 (c)으로 표시되는 1가의 기를 나타낸다)



[0042] (식 중, R<sup>6</sup>은, 일반식(a), (b) 또는 (c)으로 표시되는 1가의 기를 나타낸다)

[0043] [0044] 중합금지제로서, 카르복시기 등의 관능기를 갖고 있지 않은 화합물 등을 사용해도 된다. 이러한 화합물로서는, 예를 들면, 디페닐디설피드, 모노요오도벤젠, 티오페놀, 2,2'-디벤조티아졸릴디설피드, 2-메르캅토벤조티아졸, N-시클로헥실-2-벤조티아졸릴설판아미드, 2-(모르폴리노티오)벤조티아졸 및 N,N'-디시클로헥실-1,3-벤조티아졸-2-설판아미드에서 선택되는 적어도 1종의 화합물을 사용할 수 있다.

[0045] 본 실시형태에 따른 폴리아릴렌설피드 수지는, 디요오도 방향족 화합물과, 단체 황과, 중합금지제와, 필요에 따라서 촉매를 포함하는 혼합물을 가열해서 얻어지는 용융 혼합물 중에서 용융 중합을 행함에 의해 생성한다. 용융 혼합물 중의 디요오도 방향족 화합물의 비율은, 단체 황 1몰에 대해서, 바람직하게는 0.5~2몰의 범위이며, 보다 바람직하게는 0.8~1.2몰의 범위이다. 또한, 혼합물 중의 중합금지제의 비율은, 고체 황 1몰에 대해서, 바람직하게는 0.0001~0.1몰의 범위이며, 보다 바람직하게는 0.0005~0.05몰의 범위이다.

[0046] 중합금지제를 첨가하는 시기는, 특히 제한되지 않지만, 디요오도 방향족 화합물, 단체 황 및 필요에 따라서 첨가되는 촉매를 포함하는 혼합물을 가열해서, 혼합물의 온도가 바람직하게는 200°C~320°C의 범위, 보다 바람직하게는 250~320°C의 범위로 된 시점에서 중합금지제를 첨가할 수 있다.

[0047] 용융 혼합물에 니트로 화합물을 촉매로서 첨가해서, 중합 속도를 조절할 수 있다. 이 니트로 화합물로서는, 통상적으로, 각종 니트로벤젠 유도체를 사용할 수 있다. 니트로벤젠 유도체로서는, 예를 들면 1,3-디요오도-4-니트로벤젠, 1-요오도-4-니트로벤젠, 2,6-디요오도-4-니트로페놀 및 2,6-디요오도-4-니트로아민을 들 수 있다. 촉매의 양은, 통상적으로, 촉매로서 첨가되는 양이면 되며, 예를 들면 단체 황 100질량부에 대해서 0.01~20질량부의 범위인 것이 바람직하다.

[0048] 용융 중합의 조건은, 중합 반응이 적절히 진행하도록, 적의(適宜) 조정된다. 용융 중합의 온도는, 바람직하게는, 175°C 이상, 생성하는 폴리아릴렌설피드 수지의 용점 +100°C 이하의 범위, 보다 바람직하게는 180~350°C의 범위이다. 용융 중합은, 절대압이 바람직하게는 1[cPa]~100[kPa]의 범위, 보다 바람직하게는 13[cPa]~60[kPa]의 범위에서 행해진다. 용융 중합의 조건은, 일정할 필요는 없다. 예를 들면, 중합 초기는 온도를 바람직하게는 175~270°C의 범위, 보다 바람직하게는 180~250°C의 범위로 하며, 또한, 절대압을 6.7~100[kPa]의 범위로 하고, 그 후, 연속적으로 또는 계단상으로 승온 및 감압시키면서 중합을 행하며, 중합 후기는, 온도를 바람직하게는 270°C 이상, 생성하는 폴리아릴렌설피드 수지의 용점 +100°C 이하의 범위, 보다 바람직하게는 300~350°C의 범위로 하며, 또한, 절대압을 1[cPa]~6[kPa]의 범위로 해서 중합을 행할 수 있다. 본 명세서에 있어서, 수지의 용점은, 시차 주사 열량계(퍼킨엘머제 DSC 장치 Pyris Diamond)를 사용해서 JIS K 7121에 준거해 측정되는 값을 의미한다.

[0049] 용융 중합은, 산화 가교 반응을 방지하면서, 높은 중합도를 얻는 관점에서, 바람직하게는, 비산화성 분위기 하에서 행한다. 비산화성 분위기에 있어서, 기상(氣相)의 산소 농도는 바람직하게는 5체적% 미만의 범위, 보다 바람직하게는 2체적% 미만의 범위이며, 더 바람직하게는 기상이 산소를 실질적으로 함유하지 않는다. 비산화성 분위기는, 바람직하게는, 질소, 헬륨 및 아르곤 등의 불활성 가스 분위기이다.

[0050] 용융 중합은, 예를 들면, 가열 장치, 감압 장치 및 교반 장치를 구비하는 용융 혼련기를 사용해서 행할 수 있다. 용융 혼련기로서는, 예를 들면, 밴버리 맥서, 니더, 연속 혼련기, 단축(單軸) 압출기 및 2축 압출기를 들 수 있다.

[0051] 용융 중합을 위한 용융 혼합물은, 용매를 실질적으로 함유하지 않는 것이 바람직하다. 보다 구체적으로는, 용융 혼합물에 함유되는 용매의 양이, 디요오도 방향족 화합물과, 단체 황과, 중합금지제와, 필요에 따라서 촉매와의 합계 100질량부에 대해서, 바람직하게는 10질량부 이하의 범위, 보다 바람직하게는 5질량부 이하의 범위, 더 바람직하게는 1질량부 이하의 범위이다. 용매의 양은, 0질량부 이상, 0.01질량부 이상의 범위, 또는 0.1질량부 이상의 범위여도 된다.

[0052]

용융 중합 후의 용융 혼합물(반응 생성물)을 냉각해서 고체 상태의 혼합물을 얻은 후, 감압 하, 또는 비산화성 분위기의 대기압 하에서, 혼합물을 가열해 중합 반응을 더 진행시켜도 된다. 이전에 의해 분자량을 더 증대시킬 수 있을 뿐만 아니라, 생성한 요오드 분자가 승화되어 제거되기 때문에, 폴리아릴렌설피드 수지 중의 요오드 원자 농도를 낮게 억제할 수 있다. 바람직하게는 100~260°C의 범위, 보다 바람직하게는 130~250°C의 범위, 더 바람직하게는 150~230°C의 범위의 온도까지 냉각함으로써, 고체 상태의 혼합물을 얻을 수 있다. 고체 상태에의 냉각 후의 가열은, 용융 중합과 마찬가지의 온도 및 압력 조건 하에서 행할 수 있다.

[0053]

용융 중합 공정에 의해 얻어진 폴리아릴렌설피드 수지를 함유하는 반응 생성물은, 그대로 직접, 용융 혼련기에 투입하는 등의 방법에 의해 수지 조성물을 제조할 수도 있지만, 당해 반응 생성물에 당해 반응 생성물이 용해하는 용매를 가해서 용해물을 조제하고, 당해 용해물의 상태에서 반응 장치로부터 반응 생성물을 취출하는 것이, 생산성이 우수할 뿐만 아니라 반응성도 더 양호해지기 때문에 바람직하다. 당해 반응 생성물이 용해하는 용매의 첨가는, 용융 중합 후에 행하는 것이 바람직하지만, 용융 중합의 반응 후기에 행해도 되며, 또한, 상기한 바와 같이 용융 혼합물(반응 생성물)을 냉각해서 고체 상태의 혼합물을 얻은 후, 가압 하, 감압 하, 또는 비산화성 분위기의 대기압 하에서, 혼합물을 가열해 중합 반응을 더 진행시킨 후여도 된다. 당해 용해물을 조제하는 공정은, 비산화성 분위기 하에서 행해도 된다. 또한, 가열 용해의 온도로서는, 반응 생성물이 용해하는 용매의 용점 이상의 범위이면 되며, 바람직하게는 200~350°C의 범위, 보다 바람직하게는 210~250°C의 범위이고, 가압 하에서 행하는 것이 바람직하다.

[0054]

상기 용해물을 조제하기 위하여 사용하는, 상기 반응 생성물이 용해하는 용매의 배합 비율은, 폴리아릴렌설피드 수지를 함유하는 반응 생성물 100질량부에 대해서, 바람직하게는 90~1000질량부의 범위, 보다 바람직하게는 200~400질량부의 범위이다.

[0055]

반응 생성물이 용해하는 용매로서는, 예를 들면, 필립스법 등의 용액 중합에 있어서 중합 반응 용매로서 사용되는 용매를 사용할 수 있다. 바람직한 용매의 예로서는, N-메틸-2-피롤리돈(이하, NMP로 약기), N-시클로헥실-2-피롤리돈, 2-피롤리돈, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논산,  $\epsilon$ -카프로락탐, N-메틸- $\epsilon$ -카프로락탐 등의 지방족 환상 아미드 화합물, 헥사메틸인산트리아미드(HMPA), 테트라메틸요소(TMU), 디메틸포름아미드(DMF), 및 디메틸 아세트아미드(DMA) 등의 아미드 화합물, 폴리에틸렌글리콜디알킬에테르(중합도는 2000 이하이며, 탄소 원자수 1~20의 알킬기를 갖는 것) 등의 에테르화 폴리에틸렌글리콜 화합물, 그리고, 테트라메틸렌설폐시드, 및 디메틸설폐시드(DMSO) 등의 설폐시드 화합물을 들 수 있다. 그 밖의 사용 가능한 용매의 예로서, 벤조페논, 디페닐에테르, 디페닐설피드, 4,4'-디브로모비페닐, 1-페닐나프탈렌, 2,5-디페닐-1,3,4-옥사디아졸, 2,5-디페닐옥사졸, 트리페닐메탄올, N,N-디페닐포름아미드, 벤질, 안트라센, 4-벤조일비페닐, 디벤조일메탄, 2-비페닐카르복시산, 디벤조티오펜, 펜타클로로페놀, 1-벤질-2-피롤리디온, 9-플루오로논, 2-벤조일나프탈렌, 1-브로모나프탈렌, 1,3-디페녹시벤젠, 플루오렌, 1-페닐-2-피롤리디논, 1-메톡시나프탈렌, 1-에톡시나프탈렌, 1,3-디페닐아세톤, 1,4-디벤조일부탄, 폐난트렌, 4-벤조일비페닐, 1,1-디페닐아세톤, o,o'-비페놀, 2,6-디페닐페놀, 트리페닐렌, 2-페닐페놀, 티안트렌, 3-페녹시벤질알코올, 4-페닐페놀, 9,10-디클로로안트라센, 트리페닐메탄, 4,4'-디메톡시벤조페논, 9,10-디페닐안트라센, 플루오란텐, 디페닐프탈레이트, 디페닐카르보네이트, 2,6-디메톡시나프탈렌, 2,7-디메톡시나프탈렌, 4-브로모디페닐에테르, 피렌, 9,9'-비-플루오렌, 4,4'-이소프로필리렌-디페놀,  $\epsilon$ -카프로락탐, N-시클로헥실-2-피롤리돈, 디페닐이소프탈레이트, 디페닐테레프탈레이트 및 1-클로로나프탈렌으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 용매를 들 수 있다.

[0056]

반응 장치로부터 취출된 당해 용해물은, 후처리를 행한 후, 상기 다른 성분과 용융 혼련해서 수지 조성물을 조제하는 것이, 반응성이 보다 양호해지기 때문에 바람직하다. 용해물의 후처리의 방법으로서는, 특히 제한되는 것은 아니지만, 예를 들면, 이하의 방법을 들 수 있다.

[0057]

(1) 당해 용해물을, 그대로, 또는 산 혹은 염기를 가한 후, 감압 하 또는 상압 하에서 용매를 증류 제거하고, 다음으로 용매 증류 제거 후의 고형물을 물, 당해 용해물에 사용한 용매(또는 저분자 폴리머에 대해서 동등한 용해도를 갖는 유기 용매), 아세톤, 메틸에틸케톤 및 알코올류 등에서 선택되는 용매로 1회 또는 2회 이상 세정하고, 추가로 중화, 수세, 여과 및 건조하는 방법.

[0058]

(2) 당해 용해물에 물, 아세톤, 메틸에틸케톤, 알코올, 에테르, 할로겐화탄화수소, 방향족 탄화수소 및 지방족 탄화수소 등의 용매(당해 용해물의 용매에 가용(可溶)이며, 또한 적어도 폴리아릴렌설피드 수지에 대해서는 빈 용매(貧溶媒)인 용매)를 침강제로서 첨가해서, 폴리아릴렌설피드 수지 및 무기염 등을 포함하는 고체상 생성물을 침강시키고, 고체상 생성물을 여과 분별, 세정 및 건조하는 방법.

[0059]

(3) 당해 용해물에, 당해 용해물에 사용한 용매(또는 저분자 폴리머에 대해서 동등한 용해도를 갖는 유기 용

매)를 가해서 교반한 후, 여과해서 저분자량 중합체를 제거한 후, 물, 아세톤, 메틸에틸케톤 및 알코올 등에서 선택되는 용매로 1회 또는 2회 이상 세정하고, 그 후 중화, 수세, 여과 및 건조를 하는 방법.

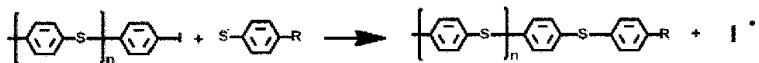
또, 상기 (1)~(3)에 예시한 바와 같은 후처리 방법에 있어서, 폴리아릴렌설피드 수지의 건조는 진공 중에서 행해도 되고, 공기 중 또는 질소와 같은 불활성 가스 분위기 중에서 행해도 된다. 산소 농도가 5~30체적%인 범위의 산화성 분위기 중 또는 감압 조건 하에서 열처리를 행해, 폴리아릴렌설피드 수지를 산화 가교시킬 수도 있다.

폴리아릴렌설피드 수지가 용융 중합에 의해 생성하는 반응을, 이하에 예시한다.

### 반응식(1)



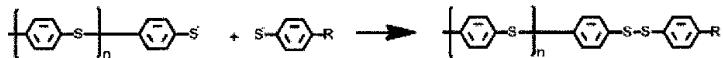
## 반응식(2)



### 반응식(3)



### 반응식(4)



## 반응식(5)



반응식(1)~(5)은, 예를 들면 일반식(a), (b) 또는 (c)으로 표시되는 기를 포함하는 치환기R을 갖는 디페닐디설피드를 중합금지제로서 사용했을 경우의, 폴리페닐렌설피드가 생성하는 반응의 예이다. 반응식(1)은, 중합금지제 중의  $-S-S-$  결합이, 용융 온도 하에서 라디칼 개열하는 반응이다. 반응식(2)은, 반응식(1)으로 발생한 황라디칼이 성장 중인 주쇄의 말단 요오드 원자의 인접 탄소 원자를 공격해, 요오드 원자가 탈리함으로써, 중합이 정지함과 함께, 주쇄의 말단에 치환기R이 도입되는 반응이다. 반응식(3)은, 폴리아릴렌설피드 수지의 주쇄 중에 원료(단체 황)에 유래해 존재하는 디설피드 결합이 용융 온도 하에서 라디칼 개열하는 반응이다. 반응식(4)은, 반응식(3)으로 발생한 황 라디칼과, 반응식(1)으로 발생한 황 라디칼과의 재결합에 의해서, 중합이 정지함과 함께, 치환기R이 주쇄의 말단에 도입되는 반응이다. 탈리한 요오드 원자는 유리(遊離) 상태(요오드 라디칼)에 있거나, 또는, 반응식(5)과 같이 요오드 라디칼끼리가 재결합함으로써, 요오드 분자가 생성한다.

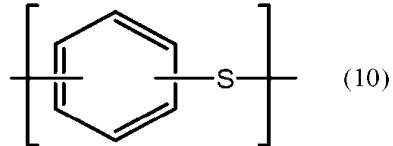
용융 중합에 의해 얻어지는 폴리아릴렌설피드 수지를 함유하는 반응 생성물은, 원료에 유래하는 요오드 원자를 함유한다. 그 때문에, 폴리아릴렌설피드 수지는, 통상적으로, 요오드 원자를 포함하는 혼합물의 상태로, 방사용 수지 조성물의 조제 등을 위하여 사용된다. 당해 혼합물에 있어서의 요오드 원자의 농도는, 예를 들면, 폴리아릴렌설피드 수지에 대해서  $0.01\sim10000\text{ppm}$ 의 범위이며, 바람직하게는  $10\sim5000\text{ppm}$ 의 범위이다. 요오드 분자의 승화성을 이용해서, 요오드 원자 농도를 낮게 억제하는 것도 가능하며, 그 경우에는,  $900\text{ppm}$  이하의 범위, 바람직하게는  $100\text{ppm}$  이하의 범위, 또한  $10\text{ppm}$  이하의 범위로 하는 것도 가능하다. 요오드 원자를 검출 한계 이하로 더 제거하는 것도 가능하지만, 생산성을 생각하면 실용적이지는 않다. 검출 한계는, 예를 들면  $0.01\text{ppm}$  정도이다. 용융 중합에 의해 얻어지는 본 실시형태의 폴리아릴렌설피드 수지 또는 이를 함유하는 반응 생성물은, 요오드 원자를 함유하고 있는 점에서, 예를 들면, 필립스법 등의 디클로로 방향족 화합물의 유기 극성 용매 중에서의 용액 중합법에 의해 얻어진 폴리아릴렌설피드와 명확히 구별될 수 있다.

상기 반응식으로부터도 이해되는 바와 같이, 용융 중합에 의해 얻어지는 폴리아릴렌설퍼드 수지는, 디요오도 방

향족 화합물에 유래하는 방향족 환 및 이것에 직접 결합한 황 원자로 이루어지는 아릴렌설피드 단위로 주로 구성되는 주쇄와, 당해 주쇄의 말단에 결합한 소정의 치환기R을 함유한다. 소정의 치환기R은, 주쇄의 말단의 방향족 환에, 직접, 또는 중합금지제에 유래하는 부분 구조를 통해서 결합해 있다.

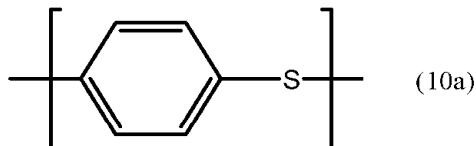
[0066]

일 실시형태에 따른 폴리아릴렌설피드 수지로서의 폴리페닐렌설피드 수지는, 예를 들면, 하기 일반식(10) :



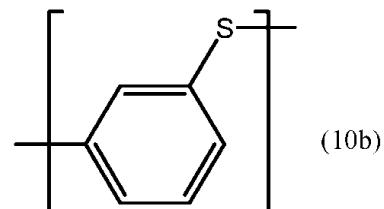
[0067]

으로 표시되는 반복 단위(아릴렌설피드 단위)를 포함하는 주쇄를 갖는다. 식(10)으로 표시되는 반복 단위는, 파라 위치에서 결합하는 하기 식(10a) :



[0069]

으로 표시되는 반복 단위, 및, 메타 위치에서 결합하는 하기 식(10b) :

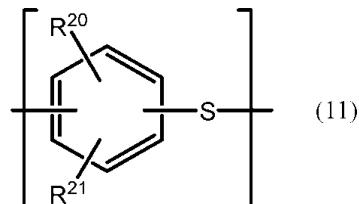


[0071]

으로 표시되는 반복 단위인 것이 보다 바람직하다. 이들 중에서도, 식(10a)으로 표시되는 파라 위치에서 결합한 반복 단위가, 수지의 내열성 및 결정성의 면에서 바람직하다.

[0073]

일 실시형태에 따른 폴리페닐렌설피드 수지는, 하기 일반식(11) :

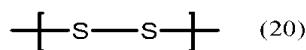


[0074]

(식 중, R<sup>20</sup> 및 R<sup>21</sup>은, 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소 원자수 1~4의 알킬기, 니트로기, 아미노기, 페닐기, 메톡시기, 또는 에톡시기를 나타낸다)으로 표시되는, 방향족 환에 결합한 측쇄로서의 치환기를 갖는 반복 단위를 포함할 수 있다. 단, 결정화도 및 내열성의 저하의 관점에서, 폴리페닐렌설피드 수지는, 일반식(11)의 반복 단위를 실질적으로 포함하지 않는 것이 바람직하다. 보다 구체적으로는, 식(11)으로 표시되는 반복 단위의 비율은, 식(10)으로 표시되는 반복 단위와 식(11)으로 표시되는 반복 단위와의 합계에 대해서, 바람직하게는 2질량% 이하, 보다 바람직하게는 0.2질량% 이하이다.

[0076]

본 실시형태의 폴리아릴렌설피드 수지는, 상기 아릴렌설피드 단위로 주로 구성되지만, 통상적으로, 원료의 단체 황에 유래하는, 하기 식(20) :



[0077]

으로 표시되는 디설피드 결합에 따른 구성 단위도 주쇄 중에 포함한다. 내열성, 기계적 강도의 점에서, 식(20)으로 표시되는 구성 단위의 비율은, 아릴렌설피드 단위와, 식(20)으로 표시되는 구성 부위와의 합계에 대해서, 바람직하게는 2.9질량% 이하의 범위, 보다 바람직하게는 1.2질량% 이하의 범위이다.

[0079]

본 실시형태에 따른 폴리아릴렌설피드 수지의 M<sub>w</sub>/M<sub>top</sub>는, 바람직하게는 0.80~1.70의 범위이며, 보다 바람직하

계는 0.90~1.30의 범위이다.  $M_w/M_{top}$ 를 이러한 범위로 함으로써, 폴리아릴렌설피드 수지의 가공성을 향상시킬 수 있어, 외관 마감이 양호한 다층 성형체를 제작할 수 있다. 본 명세서에 있어서,  $M_w$ 는 젤침투 크로마토그래피에 의해 측정되는 중량 평균 분자량을 나타내고,  $M_{top}$ 는 같은 측정에 의해 얻어지는 크로마토그램의 검출 강도가 최대로 되는 점의 평균 분자량(피크 분자량)을 나타낸다.  $M_w/M_{top}$ 는, 측정 대상의 분자량의 분포를 나타내며, 통상적으로, 이 값이 1에 가까우면 분자량의 분포가 좁은 것을 나타내고, 이 값이 커짐에 따라서, 분자량의 분포가 넓은 것을 나타낸다. 또, 젤침투 크로마토그래피의 측정 조건은, 본 명세서의 실시예와 동일한 측정 조건으로 한다. 단,  $M_w$ ,  $M_w/M_{top}$ 의 값에 실질적인 영향을 미치지 않는 범위에서, 측정 조건을 변경하는 것은 가능하다.

[0080] 본 실시형태에 따른 폴리아릴렌설피드 수지의 중량 평균 분자량은, 본 발명의 효과를 손상시키지 않으면 특히 한정되는 것은 아니지만, 그 하한은, 기계적 강도가 우수한 점에서 28,000 이상인 것이 바람직하며, 30,000 이상의 범위인 것이 보다 더 바람직하다. 한편, 상한은, 보다 양호한 캐비티 밸런스를 부여할 수 있는 점에서 100,000 이하의 범위인 것이 바람직하며, 60,000 이하의 범위인 것이 보다 더 바람직하고, 추가로 55,000 이하의 범위인 것이 가장 바람직하다. 추가로, 기계적 강도가 우수하면서, 또한, 양호한 캐비티 밸런스를 부여할 수 있는 관점에서, 28,000~60,000의 범위의 폴리아릴렌설피드 수지, 보다 바람직하게는 30,000~55,000의 범위의 폴리아릴렌설피드 수지와 함께, 중량 평균 분자량이 60,000 초과 100,000 이하의 범위에 있는 폴리아릴렌설피드 수지를 사용해도 된다.

[0081] 폴리아릴렌설피드 수지의 비뉴토니언 지수는, 바람직하게는 0.95~1.75의 범위이며, 보다 바람직하게는 1.00~1.70의 범위이다. 비뉴토니언 지수를 이러한 범위로 함으로써, 폴리아릴렌설피드 수지의 가공성을 향상시킬 수 있어, 다층 성형체의 외관 마감이 양호해진다. 본 명세서에 있어서, 비뉴토니언 지수는 온도 300°C의 조건 하에 있어서의 전단 속도와 전단 응력과의 하기 관계식을 만족시키는 지수를 말한다. 비뉴토니언 지수는, 측정 대상의 분자량, 또는 직쇄, 분기, 가교와 같은 분자 구조에 관한 지표로 될 수 있으며, 통상적으로, 이 값이 1에 가까우면 수지의 분자 구조가 직쇄상인 것을 나타내고, 이 값이 커짐에 따라서, 분기나 가교 구조가 많이 포함되는 것을 나타낸다.

$$D = \alpha \times S^n$$

[0083] (상기 식 중, D는 전단 속도를 나타내고, S는 전단 응력을 나타내고,  $\alpha$ 는 상수를 나타내고, n은 비뉴토니언 지수를 나타낸다)

[0084] 상술한 특정 범위의  $M_w/M_{top}$  및 비뉴토니언 지수를 갖는 폴리아릴렌설피드 수지는, 예를 들면, 디요오도 방향족 화합물과, 단체 황파, 중합금지제를, 디요오도 방향족 화합물, 단체 황 및 중합금지제를 함유하는 용융 혼합물 중에서 반응(용액 중합)시키는 방법에 있어서, 이러한 폴리아릴렌설피드 수지를 어느 정도 고분자량화시킴에 의해 얻는 것이 가능하다.

[0085] 폴리아릴렌설피드 수지의 용점은, 바람직하게는 250~300°C의 범위, 보다 바람직하게는 265~300°C의 범위이다. 폴리아릴렌설피드 수지의 300°C에 있어서의 용융 점도(V6)는, 바람직하게는 1~2000[Pa · s]의 범위, 보다 바람직하게는 5~1700[Pa · s]의 범위이다. 여기에서, 용융 점도(V6)는, 플로우 테스터를 사용해서, 온도 300°C, 하중 1.96MPa, 오리피스 길이와 오리피스 직경과의 비(오리피스 길이/오리피스 직경)가 10/1인 오리피스를 사용해서 6분간 유지한 후의 용융 점도를 의미한다.

[0086] 본 실시형태에 사용되는 열가소성 엘라스토머로서는, 예를 들면, 폴리올레핀계 엘라스토머, 불소계 엘라스토머 및 실리콘계 엘라스토머를 들 수 있다.

[0087] 열가소성 엘라스토머는, 식(1)으로 표시되는 기와 반응할 수 있는 관능기를 갖는 것이 바람직하다. 이에 따라, 접착성 및 내충격성 등의 점에서 특히 우수한 수지 조성물을 얻을 수 있다. 이러한 관능기로서는, 에폭시기, 카르복시기, 이소시아네이트기, 옥사졸린기, 및, 식 :  $R(CO)O(CO)-$  또는  $R(CO)O-($ 식 중, R은 탄소 원자수 1~8의 알킬기를 나타낸다)으로 표시되는 기를 들 수 있다. 이러한 관능기를 갖는 열가소성 엘라스토머는, 예를 들면,  $\alpha$ -올레핀과 관능기를 갖는 비닐 중합성 화합물과의 공중합에 의해 얻을 수 있다.  $\alpha$ -올레핀은, 예를 들면, 에틸렌, 프로필렌 및 부텐-1 등의 탄소 원자수 2~8의  $\alpha$ -올레핀류를 들 수 있다. 관능기를 갖는 비닐 중합성 화합물로서는, 예를 들면, (메타)아크릴산 및 (메타)아크릴산에스테르 등의  $\alpha$ ,  $\beta$ -불포화카르복시산 및 그 알킬에스테르, 말레산, 푸마르산, 이타콘산 및 그 밖의 탄소 원자수 4~10의  $\alpha$ ,  $\beta$ -불포화디카르복시산 및 그 유도체(모노 또는 디에스테르, 및 그 산무수물 등), 그리고 글리시딜(메타)아크릴레이트 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 에폭시기, 카르복시기, 및, 식 :  $R(CO)O(CO)-$  또는  $R(CO)O-($ 식 중, R은 탄소 원자수 1~8의 알

길기를 나타낸다)으로 표시되는 기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 관능기를 갖는 에틸렌-프로필렌 공중합체 및 에틸렌-부텐 공중합체가, 인성(韌性) 및 내충격성의 향상의 점에서 바람직하다.

[0088] 폴리아릴렌설피드 수지 조성을 중의 열가소성 엘라스토머의 배합 비율은, 10~20질량%인 것이 바람직하며, 12~18질량%인 것이 보다 바람직하고, 16~18질량%인 것이 특히 바람직하다. 열가소성 엘라스토머의 배합 비율이 이 범위이면, 연료 배리어성과 밀착성이 우수하다.

[0089] 열가소성 엘라스토머의 함유량은, 그 종류, 용도에 따라 다르기 때문에 일률적으로 규정할 수 없지만, 예를 들면, 폴리아릴렌설피드 수지 100질량부에 대해서 바람직하게는 1~300질량부의 범위, 보다 바람직하게는 3~100질량부의 범위, 더 바람직하게는 5~45질량부의 범위이다. 열가소성 엘라스토머의 함유량이 이러한 범위에 있음에 의해, 성형품의 내열성, 인성의 확보의 점에서 한층 더 우수한 효과가 얻어진다.

[0090] 본 실시형태에 사용되는 방향족계 에폭시 수지로서는, 예를 들면, 비스페놀A형 에폭시 수지, 비스페놀F형 에폭시 수지, 비스페놀S형 에폭시 수지, 비페닐형 에폭시 수지, 테트라메틸비페닐형 에폭시 수지, 페놀노볼락형 에폭시 수지, 크레졸노볼락형 에폭시 수지, 비스페놀A노볼락형 에폭시 수지, 트리페닐메탄형 에폭시 수지, 테트라페닐메탄형 에폭시 수지, 디시클로펜타디엔-페놀 부가 반응형 에폭시 수지, 페놀아랄킬형 에폭시 수지, 나프톨노볼락형 에폭시 수지, 나프톨아랄킬형 에폭시 수지, 나프톨-페놀 공축 노볼락형 에폭시 수지, 나프톨-크레졸 공축 노볼락형 에폭시 수지, 방향족 탄화수소 포름알데히드 수지 변성 페놀 수지형 에폭시 수지, 및 비페닐노볼락형 에폭시 수지를 들 수 있다. 이들 방향족계 에폭시 수지는, 단독으로 또는 2종 이상을 조합해서 사용할 수 있다. 이들 방향족계 에폭시 수지 중에서도 특히, 다른 수지 성분과의 밀착성이 우수한 점에서, 노볼락형 에폭시 수지가 바람직하며, 크레졸노볼락형 에폭시 수지가 보다 바람직하다.

[0091] 방향족계 에폭시 수지는, 할로겐기, 수산기 등을 갖고 있어도 되고, 단독 또는 2종 이상의 혼합물로서 사용해도 된다.

[0092] 폴리아릴렌설피드 수지 조성을 중의 방향족계 에폭시 수지의 배합 비율은, 0.1~5질량%인 것이 바람직하며, 0.5~4질량%인 것이 보다 바람직하고, 1~3질량%인 것이 특히 바람직하다. 방향족계 에폭시 수지의 배합 비율이 이 범위이면, 폴리아릴렌설피드 수지 조성을 용융안정성이 양호해져, 열가소성 수지와 공압출했을 때의, 당해 열가소성 수지와의 밀착성이 양호해진다.

[0093] 본 실시형태에 따른 폴리아릴렌설피드 수지 조성을에는, 상술한 폴리아릴렌설피드 수지, 방향족계 에폭시 수지 및 열가소성 엘라스토머에 더해, 본 발명의 취지를 일탈하지 않는 범위에서, 무기계 또는 유기계의 각종 강화제, 충전제, 윤활제, 안정제 등을 배합할 수 있다. 이들의 배합량은 폴리아릴렌설피드 수지 조성을 중에 5질량% 이하인 것이 바람직하다.

[0094] 폴리아릴렌설피드 수지 조성을 제조하는 방법은, 폴리아릴렌설피드 수지, 방향족계 에폭시 수지, 열가소성 엘라스토머, 및 그 밖의 배합 성분을 미리 헨셀 믹서 또는 텁블러 등으로 혼합한 후, 1축 또는 2축 압출 혼련기에 공급해서 250°C~350°C에서 혼련하고, 조립해 펠렛화함에 의해 얻는 방법을 들 수 있다. 특히, 혼련기는, 혼련용의 니딩 디스크를 구비한 동방향(同方向) 회전의 2축 압출 혼련기를 사용하는 것이 조성을의 균일성이 양호해지는 점에서 바람직하다.

[0095] 폴리아릴렌설피드 수지 조성을 공압출하는 열가소성 수지로서는, 구체적으로는, 분자 말단에 수산기를 갖는 폴리카보네이트 수지, 수산기나 카르복시기를 갖는 폴리에스테르 수지, 수산기나 이소시아네이트기를 갖는 폴리우레탄 수지, 에폭시기, 카르복시기 또는 산무수물기를 웜던트상으로 갖는 변성 폴리올레핀, 폴리아미드 수지 등을 들 수 있다.

[0096] 폴리카보네이트 수지로서, 구체적으로는, 이관능성 페놀 화합물의 고분자 탄산에스테르를 들 수 있다. 당해 이 관능성 페놀 화합물로서는, 예를 들면, 비스(4-히드록시페닐)메탄, 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판, 2,2-비스(4-히드록시-3-메틸페닐)프로판, 4,4-비스(히드록시페닐)헵탄, 2,2-비스(4-히드록시-3,5-디클로로페닐)프로판, 2,2-비스(4-히드록시-3,5-디브로모페닐)프로판, 비스(4-히드록시페닐)에테르, 비스(3,5-디클로로-4-히드록시페닐)에테르, 비스(4-히드록시페닐)설폰, 비스(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)설폰, 비스(4-히드록시페닐)설포시드, 비스(3,5-디브로모-4-히드록시페닐)설포시드 등의 비스페놀류; p,p'-디히드록시비페닐, 3,3'-디클로로-4,4'-디히드록시비페닐 등의 디히드록시비페닐류; 래조르시놀, 하이드로퀴논, 1,4-디히드록시-2,5-디클로로벤젠, 1,4-디히드록시-3-메틸벤젠 등의 디히드록시벤젠류를 들 수 있다.

[0097] 폴리카보네이트 수지를 제조하기 위하여, 이관능성 페놀 화합물과 반응시키는 카보네이트화제로서는, 예를 들면, 브롬화카르보닐, 염화카르보닐 등의 할로겐화카르보닐, 디페닐카보네이트, 디(클로로페닐)카보네이트, 디

(톨릴카보네이트, 디나프틸카보네이트 등의 카보네이트에스테르; 하이드로퀴논비스클로로포르메이트, 에틸렌글리콜할로포르메이트 등의 할로포르메이트를 들 수 있다.

[0098] 폴리에스테르 수지는, 방향족 디카르복시산과 지방족 디올로부터 얻어지는 방향족 폴리에스테르 수지인 것이 바람직하며, 특히, 디카르복시산 성분의 60몰% 이상이 테레프탈산인 디카르복시산과 지방족 디올로부터 얻어지는 방향족 폴리에스테르가 바람직하다. 테레프탈산 이외의 디카르복시산 성분으로서는, 예를 들면, 아젤라산, 세바스산, 아디프산, 도데칸디카르복시산 등을 들 수 있다. 한편, 지방족 디올로서는, 예를 들면, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 1,4-부탄디올, 트리메틸렌글리콜, 헥사메틸렌글리콜, 시클로헥센디메탄올 등을 들 수 있다.

[0099] 폴리에스테르 수지의 구체예로서는, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리프로필렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리헥사메틸렌테레프탈레이트, 폴리시클로헥센디메틸렌테레프탈레이트 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 특히 폴리에틸렌테레프탈레이트 및 폴리부틸렌테레프탈레이트가, 폴리아릴렌설퍼드 수지 조성물과의 밀착성의 점에서 바람직하다.

[0100] 폴리우레тан 수지란, 폴리이소시아네이트와 디올로부터 얻어지는 것이다. 폴리이소시아네이트로서는, 예를 들면, 2,4-톨릴렌디이소시아네이트, 헥사메틸렌디이소시아네이트, 메타자일렌디이소시아네이트, 4,4'-디페닐메탄디이소시아네이트 등을 들 수 있다. 디올로서는, 예를 들면, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 1,4-부탄디올, 트리메틸렌글리콜, 헥사메틸렌글리콜, 시클로헥센디메탄올 등을 들 수 있다.

[0101] 추가로, 에폭시기, 카르복시기 또는 산무수물기를 펜던트상으로 갖는 변성 폴리올레핀은, 폴리올레핀을 주쇄로 하고, 그 측쇄에 에폭시기, 카르복시기, 또는 산무수물기를 펜던트상으로 갖는 것이다.

[0102] 에폭시기를 함유하는 폴리올레핀으로서, 구체적으로는, 아크릴산글리시딜, 메타크릴산글리시딜 등의 글리시딜(메타)아크릴레이트와,  $\alpha$ -올레핀과의 공중합체를 들 수 있고, 카르복시기, 또는 산무수물기를 함유하는 폴리올레핀으로서는, 폴리올레핀 수지에 말레산, 숙신산, 프탈산 또는 이들 산무수물을 반응시킨 것을 들 수 있다.

[0103]  $\alpha$ -올레핀으로서는, 예를 들면, 에틸렌, 프로필렌, 부텐-1, 4-메틸펜텐-1, 헥센-1, 데센-1, 옥тен-1 등을 들 수 있다.

[0104] 폴리아미드 수지는, 아미노산 화합물, 락탐 화합물의 중합체, 또는 디아민 화합물과 디카르복시산 화합물과의 중축합체를 들 수 있다. 아미노산 화합물로서는, 예를 들면, 6-아미노카프로산, 11-아미노운데칸산, 12-아미노데칸산, 파라아미노메틸벤조산 등을 들 수 있다. 락탐 화합물로서는, 예를 들면,  $\varepsilon$ -아미노카프로락탐,  $\omega$ -라우로락탐 등을 들 수 있다.

[0105] 디아민 화합물과 디카르복시산 화합물과의 중축합체에 사용되는 디아민 화합물은, 테트라메틸렌디아민, 헥사메틸렌디아민, 운데카메틸렌디아민, 도데카메틸렌디아민, 2,2,4-트리메틸헥사메틸렌디아민, 2,4,4-트리메틸헥사메틸렌디아민, 5-메틸노나메틸렌디아민 등의 지방족 디아민; 1,3-비스(아미노메틸)시클로헥산, 1,4-비스(아미노메틸)시클로헥산, 1-아미노-3-아미노메틸-3,5,5-트리메틸시클로헥산, 비스(4-아미노시클로헥실)메탄, 비스(3-메틸-4-아미노시클로헥실)메탄, 2,2-비스(4-아미노시클로헥실)프로판, 비스(아미노프로필)페라진, 아미노에틸페라진 등의 지환식 디아민; 메타자일렌디아민, 파라자일릴렌디아민 등의 방향족 디아민 등을 들 수 있다.

[0106] 한편, 디카르복시산 화합물은, 아디프산, 수베르산, 아젤라산, 세바스산, 도데칸이산 등의 지방족 디카르복시산, 테레프탈산, 이소프탈산, 2-클로로테레프탈산, 2-메틸테레프탈산, 5-메틸이소프탈산, 5-나트륨설포이소프탈산, 헥사히드로테레프탈산, 헥사히드로이소프탈산 등의 방향족 디카르복시산을 들 수 있다.

[0107] 이들 중에서도, 특히, 가솔린 등의 연료에 대한 배리어성 및 내충격성이 우수한 점에서, 폴리카프로아미드(폴리아미드6), 폴리헥사메틸렌아디파미드(폴리아미드66), 폴리테트라메틸렌아디파미드(폴리아미드 46), 폴리헥사메틸렌세바카미드(폴리아미드610), 폴리헥사메틸렌데카미드(폴리아미드612), 폴리도데칸아미드(폴리아미드12), 폴리운데칸아미드(폴리아미드11), 폴리헥사메틸렌테레프탈아미드(폴리아미드6T), 폴리자일릴렌아디파미드(폴리아미드XD6)가 바람직하며, 특히, 폴리아미드6, 폴리아미드66, 폴리아미드12가 바람직하다.

[0108] 이들 폴리아미드 수지는, 그 중합도가 1%인 진한 황산 용액 중, 25°C에서 측정한 상대 점도로 1.5~7.0의 범위, 특히 2.0~6.5의 범위의 것이 내충격성이 우수한 점에서 바람직하다.

[0109] 상기한 열가소성 수지 중에서도, 특히 연료 튜브 등의 연료 배관 부재 용도에 있어서의 내충격성이나 연료 배리어성이 우수한 점에서 폴리아미드 수지가 바람직하다.

[0110] 본 실시형태에 따른 다층 적층체는, 폴리아릴렌설퍼드 수지 조성물과, 열가소성 수지를 공압출 성형해서 얻어지

는 것이다. 여기에서, 공압출 성형하는 방법으로서는, 연료 튜브 등의 튜브상 성형체를 얻을 경우에는, 폴리아릴렌설피드 수지 조성물 및 열가소성 수지를, 압출기 내에 투입해, 용융 혼련 후, 용융 상태에서 접촉시킬 수 있는 다이를 사용해서 적층 튜브로 성형하는 방법을 들 수 있다. 여기에서, 압출기는, 1축 또는 2축의 압출기로서, 다이부에 있어서 각각의 실린더에서 가소화된 수지를 1개의 다층 튜브로 성형할 수 있는 튜브용 다이를 구비하는 것이 바람직하다. 또, 폴리아릴렌설피드 수지 조성물을 용융 혼련할 때의 실린더 내의 온도는 280~320°C인 것이 바람직하고, 열가소성 수지를 용융 혼련할 때의 실린더 내의 온도는 230~270°C인 것이 바람직하다.

[0111] 튜브 성형체를 얻을 경우, 그 층 구성은, 내충에 폴리아릴렌설피드 수지 조성물로 이루어지는 (A)층(이하, 「(A)층」으로 약기한다)과, 외층에 열가소성 수지로 이루어지는 (B)층(이하, 「(B)층」으로 약기한다)을 갖는 2층 구조여도 되며, 또한, (B)층의 외측에 (A)층을 마련한 3층 구조, 추가로 이 (A)층의 외측에 (A)층을 마련한 4층 구조여도 된다. 본 실시형태에서는, 특히, 내충격성 및 연료 배리어성의 밸런스가 양호해지는 점에서 2층 구조인 것이 바람직하다.

[0112] 본 실시형태에 따른 다층 적층체에 있어서의 일층당의 두께는, 그 용도에 따라서 다르지만, 예를 들면, 연료 튜브에 사용할 경우, 튜브상 성형체의 전두께가 0.8~1.2mm인 것이 바람직하고, (A)층 한 층의 두께와, (B)층 한 층의 두께와의 비율이, (A)층/(B)층=10/90~40/60인 것이 배리어성과 내충격성과의 밸런스의 점에서 바람직하다.

[0113] 본 실시형태에 따른 다층 적층체로서, 연료 탱크, 용기 등의 성형체를 얻기 위해서는, 폴리아릴렌설피드 수지 조성물과, 열가소성 수지를 다층 시트상으로 공압출하고, 룰 연신법, 텐터 연신법, 튜블러 연신법, 연신 블로우법 등 외, 심교(深絞) 성형, 진공 성형 등의 성형법에 의해 부형(賦形)함에 의해서 제조할 수 있다. 또한, 연료 탱크, 용기 등의 용도에 있어서는, 연료 등과의 접액면측을 (A)층, 외측을 (B)층으로 하는 것이 연료 배리어성의 점에서 바람직하다.

[0114] 본 실시형태에 따른 다층 성형체는, 연료 등의 유기물의 유체 반송 시에 사용되는 배관용 부재, 용기, 연료 튜브에 적합한 것이지만, 구체적인 용도로서는, 예를 들면, 파이프, 라이닝판, 박스 너트류, 판 피팅류(엘보, 헤더, 티즈(tees), 리듀서, 조인트, 커플러 등), 각종 멜브, 유량계, 개스킷(씰, 패킹류) 등의 연료를 반송하기 위한 배관 및 배관에 부속하는 각종 부품; 연료 펌프, 캐니스터 등의 하우징; 연료 탱크 등을 들 수 있다. 또한, 본 실시형태에 따른 다층 성형체는, 다른 재료와의 복합화, 접착, 코킹 등에 의해 다른 재료와 합쳐도 된다.

#### [실시예]

[0116] 이하, 실시예를 들어 본 발명에 대하여 더 구체적으로 설명한다. 단, 본 발명은 이들 실시예로 한정되는 것은 아니다.

##### 1. 폴리페닐렌설피드 수지(PPS 수지)

[0118] 1-1. PPS-1~5의 합성

[0119] (합성 예 1)

[0120] p-디요오도벤젠(도쿄가세이가부시키가이샤, p-디요오도벤젠 순도 98.0% 이상) 300.0g, 고체 황(간토가가쿠가부시키가이샤제, 황(분말)) 27.00g, 4,4'-디티오비스벤조산(와코준야쿠고교가부시키가이샤제, 4,4'-디티오비스벤조산, Technical Grade) 2.0g을 180°C로 질소 분위기 하에서 가열해, 이들을 용해 및 혼합했다. 다음으로 220°C로 승온하고, 절대압 26.6kPa까지 감압했다. 계 내가 320°C이며 절대압 133Pa로 되도록, 단계적으로 온도와 압력 변화시켜, 얻어진 용융 혼합물을 가열하면서, 8시간, 용융 중합을 행했다. 반응 종료 후, NMP 200g을 가해서, 220°C에서 가열 교반해, 얻어진 용해물을 여과했다. 여과 후의 용해물에 NMP 320g을 가해, 케이크 세정 여과를 행했다. 얻어진 NMP를 함유하는 케이크에 이온 교환수 1ℓ를 가해, 오토클레이브 중에서 200°C 10분간 교반했다. 다음으로 케이크를 여과하고, 여과 후의 케이크에 70°C의 이온 교환수 1ℓ를 가해 케이크 세정을 행했다. 얻어진 함수 케이크에 이온 교환수 1ℓ를 가해서 10분간 교반했다. 다음으로 케이크를 여과하고, 여과 후의 케이크에 70°C의 이온 교환수 1ℓ를 가해 케이크 세정을 행했다. 이 조작을 다시 한번 반복한 후, 케이크를 120°C에서 4시간 건조해, PPS 수지 91g을 얻었다.

[0121] (합성 예 2)

[0122] 「4,4'-디티오비스벤조산」 대신에 「2-요오도아닐린(도쿄가세이가부시키가이샤제)」을 사용한 것 이외는 합성

예 1과 마찬가지로 해서, PPS 수지 91g을 얻었다.

[0123] (합성 예 3)

「4,4'-디티오비스벤조산」 대신에 「디페닐디설피드(스미토모세이카가부시키가이샤 DPDS)」를 사용한 것 이외는 합성 예 1과 마찬가지로 해서 PPS 수지 91g을 얻었다.

[0125] (합성 예 4)

p-디요오도벤젠(도쿄가세이가부시키가이샤제, p-디요오도벤젠 순도 98.0% 이상) 300.0g, 고체 황(간토가가쿠가부시키가이샤제, 황(분말)) 29.15g 및 4-요오도비페닐(도쿄가세이가부시키가이샤제) 1.48g을 180°C로 질소 분위기 하에서 가열해, 이들을 용해 및 혼합했다. 다음으로 220°C로 승온하고, 절대압 46.7kPa까지 감압해, 계 내가 320°C이며 절대압 133Pa로 되도록, 단계적으로 온도와 압력 변화시켜, 얻어진 용융 혼합물을 가열하면서, 8시간, 용융 중합을 행했다. 반응 종료 후, NMP 200g을 가해서, 220°C에서 가열 교반해, 얻어진 용해물을 여과했다. 여과 후의 용해물에 NMP 320g을 가해, 케이크 세정 여과를 행했다. 얻어진 NMP를 함유하는 케이크에 이온 교환수 1ℓ를 가해, 오토클레이브 중에서 200°C 10분간 교반했다. 다음으로 케이크를 여과하고, 여과 후의 케이크에 70°C의 이온 교환수 1ℓ를 가해 케이크 세정을 행했다. 얻어진 함수 케이크에 이온 교환수 1ℓ를 가해서 10분간 교반했다. 다음으로 케이크를 여과하고, 여과 후의 케이크에 70°C의 이온 교환수 1ℓ를 가해 케이크 세정을 행했다. 이 조작을 다시 한번 반복한 후, 케이크를 120°C에서 4시간 건조해, PPS 수지 91g을 얻었다.

[0127] (비교 합성 예)

오토클레이브에 NMP 600g 및 황화나트륨5수염 336.3g(2.0mol)을 투입하고, 질소 분위기 하, 200°C까지 승온함에 의해 물-NMP 혼합물을 증류 제거했다. 다음으로 이 계에 p-디클로로벤젠 292.53g과 2,5-디클로로아닐린 1.62g을 NMP 230g에 녹인 용액을 첨가하고, 220°C에서 5시간 추가로 240°C에서 2시간 질소 분위기 하에서 반응시켰다. 반응 용기를 냉각 후, 내용물을 취출하고, 일부를 샘플링해, 미반응 2,5-디클로로아닐린을 가스 크로마토그래프로 정량했다. 또한 나머지의 슬러리는 열수로 몇 회 세정해, 폴리머 케이크를 여과 분별했다. 이 케이크를 80°C 감압 건조해, 분말상의 PPS 수지를 얻었다. 적외 흡수 스펙트럼을 측정한 바, 3380cm<sup>-1</sup> 부근에 아미노기에 유래하는 것으로 보이는 흡수 스펙트럼이 관측되었다.

[0129] 1-2. 용융 점도

PPS 수지를 시마즈세이사쿠쇼제 플로우 테스터, CFT-500C를 사용해, 300°C, 하중 :  $1.96 \times 10^6$  Pa, L/D=10/1에서, 6분간 유지한 후에 용융 점도를 측정했다.

[0131] 1-3. 비뉴토니언 지수

PPS 수지를 캐필러리 레오미터로, 온도 300°C의 조건 하, 직경 1mm, 길이 40mm의 다이스를 사용해서 100~1000(sec<sup>-1</sup>)의 전단 속도에 대한 전단 응력을 측정하고, 이들의 대수(對數) 플롯한 기울기로부터 계산한 값이다.

[0133] 1-4. M<sub>w</sub> 및 M<sub>w</sub>/M<sub>top</sub>(분자량 분포)

PPS 수지의 중량 평균 분자량 및 피크 분자량을, 겔침투 크로마토그래피를 사용해서, 하기의 측정 조건에 의해 측정했다. 얻어진 M<sub>w</sub> 및 M<sub>top</sub>로부터 M<sub>w</sub>/M<sub>top</sub>를 산출했다. 6종류의 단분산 폴리스티렌을 교정에 사용했다.

[0135] 장치 : 초고온 폴리머 분자량 분포 측정 장치(가부시키가이샤센슈가가쿠제 「SSC-7000」 )

[0136] 칼럼 : UT-805L(쇼와텐코가부시키가이샤제)

[0137] 칼럼 온도 : 210°C

[0138] 용매 : 1-클로로나프탈렌

[0139] 측정 방법 : UV 검출기(360nm)

[0140] 합성한 PPS-1~5의 특성을 정리해서 표 1에 나타낸다.

[0141] [표 1]

	합성예 1	합성예 2	합성예 3	합성예 4	비교 합성예
	P P S - 1	P P S - 2	P P S - 3	P P S - 4	P P S - 5
말단기	카르복시기	아미노기	없음	없음	아미노기
용융 점도(Pa · s)	80	38	52	320	35
비뉴토니언 지수	1. 12	1. 05	1. 08	1. 30	1. 04
M <sub>w</sub>	36400	30000	31000	61500	28400
M <sub>w</sub> /M <sub>top</sub>	1. 07	1. 00	1. 03	1. 50	0. 98

[0142] 2. 폴리페닐렌설퍼드 수지 조성물(PPS 컴파운드)

[0143] 2-1. 원료

[0144] PPS 수지 조성물을 조제하기 위해, 이하의 재료를 준비했다.

[0145] (방향족계 에폭시 수지)

[0146] · 에폭시 수지 : 크레졸노볼락형 에폭시 수지(DIC가부시끼가이샤제, 「에피크론 N-695」, 에폭시 당량 214g/eq, 연화점 94°C)

[0147] (열가소성 엘라스토머)

[0148] · ELA-1 : 산변성 에틸렌-부텐 공중합체(미쓰이가가쿠가부시끼가이샤제 「타프머 MH-7020」)

[0149] · ELA-2 : 미변성 에틸렌-부텐 공중합체(미쓰이가가쿠가부시끼가이샤제 「타프머 A-4085」)

[0150] 2-2. 컴파운드의 제작

[0151] 표 2에 기재하는 배합 조성으로 각 원료를 텁블러를 사용해서 균일하게 혼합한 후, 2축 혼련 압출기(도시바기카이가부시끼가이샤제, 「TEM-35B」)를 사용해 300°C에서 용융 혼련해, 펠렛상의 컴파운드를 얻었다.

[0152] 3. 평가

[0153] 3-1. 가스 투과 계수 측정용 시험편의 제작

[0154] 상기에서 조제한 폴리아릴렌설퍼드 수지 조성물을 사출 성형기에 의해 성형해서, 종 50mm × 횡 100mm × 두께 2mm의 플레이트를 제작했다. 다음으로, 이 플레이트를 멜트 프레스에 의해 얇게 가공해, 두께 0.3mm의 필름을 제작했다. 이 필름을 가스 투과 계수 측정용 시험편으로 했다.

[0155] 3-2. 연료 배리어성

[0156] 상기에서 제작한 필름에 대하여, 퓨어C/에탄올=90/10(체적%), 퓨어C; 톨루엔/이소옥탄=50/50(체적%)의 40°C에 있어서의 가스 투과 계수(단위 : mol · m/m<sup>2</sup> · s · Pa)를 JIS K7126 A법에 준거해, 측정 장치로 가스 투과율 · 투습도 측정 장치(GTR테크가부시끼가이샤제, 「GTR-30VAD」)를 사용하고, GC 검출부로 가부시끼가이샤시마즈세이사쿠쇼제 「GC-14A」를 사용해서 차압 방식의 GC 검출로 측정했다. 또한, 측정에서 얻어진 가스 투과 계수의 값으로부터, 하기의 기준으로 연료 배리어성을 평가했다.[0157] ◎ : 가스 투과 계수가  $1.0 \times 10^{-15}$  mol · m/m<sup>2</sup> · s · Pa 미만○ : 가스 투과 계수가  $1.0 \times 10^{-15}$  mol · m/m<sup>2</sup> · s · Pa 이상

[0158] 3-3. 2층 튜브의 제작

[0159] 2개의 가소화 실린더(내경 20mmΦ, 1축 압출 스크루)를 갖고, 다이 부분에서 각각의 실린더에서 가소화된 수지를 1개의 2층 튜브로 합일화할 수 있는 튜브용 다이를 갖는 2층 튜브 제작 장치를 사용해서, 외층측으로 되는 가소화 실린더에 폴리아미드12(엠스케미 · 재팬가부시끼가이샤제 「그릴아미드 L25W40」; 가스 투과 계수  $5.7 \times 10^{-14}$  mol · m/m<sup>2</sup> · s · Pa)를 투입하고, 내층측으로 되는 가소화 실린더에 상기에서 조제한 폴리아릴렌설퍼드 수지 조성물을 투입해서, 외층측의 온도 250°C, 내층측의 온도 300°C에서 튜브를 압출하고, 권취 속도를 조정해서, 외경 8mmΦ, 내경 6mmΦ의 2층 튜브를 제작했다. 또, 이들 2층 튜브는 내층의 두께는 0.3mm, 외층의 두께는 0.8mm였다.

[0162] 3-4. 밀착성

[0163] 상기에서 제작한 2층 투브를 사용해서, 길이 방향으로 투브를 절개해 시트상으로 하고, 10mm 폭으로 가지런히 잘라서, ISO-11339에 따라, 필 강도(단위 kN/m)를 측정했다. 또한, 측정에서 얻어진 필 강도의 값으로부터, 하기의 기준으로 밀착성을 평가했다.

[0164] ○ : 필 강도가 2.0kN/m 이상

[0165] △ : 필 강도가 1.0kN/m 이상이며 2.0kN/m 미만

[0166] × : 필 강도가 1.0kN/m 미만

[0167] 3-5. 발생 가스량

[0168] 가스 크로마토그래프 질량 분석 장치를 사용해서, PPS 수지 단체 및 PPS 컴파운드에 대하여, 소정량의 샘플을 325°C에서 15분간 가열해, 그때의 발생 가스량을 질량%로서 정량했다.

[0169] [표 2]

		실시예			비교예
배합 조성(질량부)		1	2	3	1
PPS 수지	PPS-1	36.4			
	PPS-2		36.4		
	PPS-3			36.4	
	PPS-4	44.6	44.6	44.6	44.6
	PPS-5				36.4
방향족계 애폭시 수지		3.0	3.0	3.0	3.0
열가소성 엘라스토머	ELA-1	8.0	8.0	8.0	8.0
	ELA-2	8.0	8.0	8.0	8.0
가스 투과 계수(mol·m/m <sup>2</sup> ·s·Pa)		$6.0 \times 10^{-16}$	$6.0 \times 10^{-16}$	$5.9 \times 10^{-16}$	$1.4 \times 10^{-15}$
연료배리어성		◎	◎	◎	○
필 강도[kN/.m]		4.8	4.5	4.0	1.4
밀착성		○	○	○	△
발생 가스량 [wt%]					
PPS 수지	<150°C	0.004	0.009	0.018	0.005
	150~250°C	0.017	0.035	0.088	0.060
	>250°C	0.050	0.096	0.029	0.053
	합계	0.071	0.140	0.135	0.118
PPS 컴파운드	<150°C	0.148	0.172	0.180	0.211
	150~250°C	0.043	0.105	0.108	0.161
	>250°C	0.050	0.089	0.092	0.102
	합계	0.241	0.366	0.380	0.474

[0170]

[0171] 표 2에 나타나는 결과로부터 명확한 바와 같이, 실시예에서 제작한 다층 성형체는, 가열에 의한 가스의 발생을 억제할 수 있음과 함께, 높은 연료 배리어성을 가지며, 다층 성형체의 층간의 밀착성도 우수하다.