

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003年5月1日 (01.05.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/035760 A2

- (51) 国際特許分類: C08L 81/02, H01M 2/02
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/09399
- (22) 国際出願日: 2001年10月25日 (25.10.2001)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 旭化成株式会社 (ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒530-8205 大阪府大阪市北区堂島浜一丁目2番6号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 秋山義邦 (AKIYAMA, Yoshikuni) [JP/JP]; 〒299-0261 千葉県袖ヶ浦市福王台3-10-1 旭化成社宅3-34 Chiba (JP). 坂田稔 (SAKATA, Minoru) [JP/JP]; 〒299-0261 千葉県袖ヶ浦市福王台3-10-1 旭化成上総寮308 Chiba (JP). 箕西国秋 (MINONISHI, Kuniaki) [JP/JP]; 〒299-0261 千葉県袖ヶ浦市福王台3-10-1 旭化成社宅1-21 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 浅村 皓, 外 (ASAMURA, Kiyoshi et al.); 〒100-0004 東京都千代田区大手町2丁目2番1号 新大手町ビル331 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書なし; 報告書を受け取り次第公開される。
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: POLYPHENYLENE SULFIDE RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: ポリフェニレンスルフィド樹脂組成物

(57) Abstract: A polyphenylene sulfide resin composition which comprises a polyphenylene sulfide resin having a specific oligomer amount and a specific functional group amount, a noncrystalline thermoplastic resin having a glass transition temperature (T_g) of 120°C or higher, and a compatibilizing agent having a specific functional group amount. It gives a molded article excellent in toughness (impact strength) and weld strength. Use of this polyphenylene sulfide resin composition as a case material for a secondary battery enables the initial electrolyte performance to last over long.

(57) 要約:

特定のオリゴマー量および特定の官能基量を有するポリフェニレンスルフィド樹脂、ガラス転移温度 (T_g) が 120°C 以上の非結晶性熱可塑性樹脂、および特定の官能基量を有する混和剤からなるポリフェニレンスルフィド樹脂組成物であり、かかるポリフェニレンスルフィド樹脂組成物から得られる成形品は、優れた靱性 (衝撃強度) およびウェルド強度を有している。また、このポリフェニレンスルフィド樹脂組成物を二次電池電槽用の材料として用いることで、長期間にわたって初期の電解質性能を維持することが可能となる。



WO 03/035760 A2

1

明 細 書

ポリフェニレンスルフィド樹脂組成物

5 技術分野

本発明は、ポリフェニレンスルフィド樹脂組成物に関するものであり、さらには、二次電池の電槽容器、二次電池を構成するシートまたはフィルム材料として好適に用いられる二次電池電槽用ポリフェニレンスルフィド樹脂組成物に関するものである。

10

背景技術

従来より、ポリフェニレンスルフィドは、その結晶性により流動特性が良好であり、また耐熱性および耐水性にも優れるため、電子分野において利用されている。しかしながら、かかるポリフェニレンスルフィドを成形材料とした場合、靱性（衝撃強度）に劣るといふ欠点を有するため、各種成形品、特に、大型成形品に利用することが困難である。

上記欠点を解消するため、ポリフェニレンスルフィドを各種樹脂や各種熱可塑性エラストマー等とブレンドまたはアロイ化する試みが、数多く提案されている。

例えば、特公昭56-34032号公報には、ポリフェニレンオキサイド類とポリフェニレンスルフィド類とからなる成形性、難燃性に優れた樹脂組成物が記載されている。本出願人による特開昭58-27740号公報には、ポリフェニレンスルフィドや他のエンジニアリング樹脂と α 、 β -不飽和カルボン酸の誘導体で変性した水添ブロック共重合体とからなる耐衝撃性、耐界面剥離性に優れた変性ブロック共重合体組成物が記載されている。本出願人は、また、特開昭58-40350号公報において、ポリフェニレンスルフィドや他のエンジニアリング樹脂、 α 、 β -不飽和カルボン酸の誘導体で変性した水添ブロック共重合体およびエポキシ基含有重合体からなる耐衝撃性に優れた熱可塑性グラフト共重合体組成物を提案している。特開昭58-154757号公報には、ポリアリレンサルファイドと α -オレフィン/ α 、 β -不飽和酸のグリシジルエステル共重合

体とからなる耐衝撃性、成形加工性に優れたポリアリレンサルファイド樹脂組成物が記載されている。特開昭59-207921号公報には、ポリフェニレンスルフィドと不飽和カルボン酸またはその無水物またはその誘導体とをグラフト共重合したポリオレフィンおよびエポキシ樹脂からなる耐衝撃性に優れた樹脂組成物が記載されている。特開昭62-153343号公報、特開昭62-153344号公報および特開昭62-153345号公報には、特定のポリフェニレンスルフィドと α -オレフィン/ α , β -不飽和酸のグリシジルエステル共重合体とからなる耐衝撃性に優れたポリフェニレンスルフィド樹脂組成物が記載されている。特開昭62-169854号公報、特開昭62-172056号公報および特開昭62-172057号公報にも、特定のポリフェニレンスルフィドと不飽和カルボン酸またはその無水物またはその誘導体とをグラフト共重合したポリオレフィンからなる耐衝撃性に優れたポリフェニレンスルフィド樹脂組成物が記載されている。

一方、ポリフェニレンスルフィドおよびポリフェニレンエーテルを含む樹脂組成物に関しては、その混和性改良を目的として、特定の官能基を有する共重合体を混和剤として用いることが提案されている。例えば、特開平01-266160号公報および特開平02-75656号公報には、酸変性ポリフェニレンエーテルと変性ポリフェニレンスルフィドとの混和性改良に、スチレンとオキサゾニル基を有するエチレン性不飽和モノマーとの共重合体を用いる方法が記載されている。特開平01-213359号公報、特開平01-213361号公報、特開平02-86652号公報および特開平05-339500号公報には、ポリフェニレンエーテルとポリフェニレンスルフィドとの混和性改良に、スチレンとグリシジル基を有するエチレン性不飽和モノマーとの共重合体を用いる方法が記載されている。特開平03-20356号公報には、ポリフェニレンスルフィドとポリフェニレンエーテルとの混和性改良に、スチレンとオキサゾニル基を有するエチレン性不飽和モノマーとの共重合体を用いる方法が記載されている。

しかしながら、これら先行技術に開示された樹脂組成物は、ポリフェニレンスルフィドとポリフェニレンエーテルからなる樹脂組成物の分散性、並びに得られる成型品の靱性およびウエルド強度の点において、十分な材料設計がなされてい

るとはいえない。

さらに、特開平09-161737号公報には、ポリフェニレンスルフィドとポリフェニレンエーテルとの混和性改良に、スチレンとオキサゾニル基を有するエチレン性不飽和モノマーとの共重合体を用いた組成物が、密閉型アルカリ二次電池の電槽として利用できるということが開示されている。しかしながら、ここで開示されている組成物に関しても、分散相の分散性、並びに得られる成型品の靱性およびウェルド強度の点において、十分なものが得られているとはいえないのが現状である。

ところで、樹脂材料の用途としては、近年、移動機器用駆動電源、コンピューターのデータバックアップ電源、太陽エネルギーの有効利用を目的とした太陽電池、さらには環境保護の観点から各種二次電池としての用途が拡大されつつある。ここで、自動車の内燃機関の所要電力を供給するために、二次電池が多く使用されていることは周知であるが、更には、内燃機関の代わりに直接二次電池を駆動電源とする、いわゆる、電気自動車の開発も盛んに行われている。このように、産業技術の発展に伴い、二次電池の需要は益々増加する傾向にあり、二次電池においては、更なる小型軽量化、大電気容量化の要請が高まっている。

二次電池には、電解液と電極を収納する電槽（容器）、電槽シート、電槽フィルムが不可欠であり、該電槽用樹脂材料に要求される主な特性としては、まず、電解液に対する耐性が挙げられる。例えば、アルカリ蓄電池ではアルカリ水溶液に対する耐性、リチウムイオン電池では有機電解液（例えば、6フッ化リン酸リチウム（ LiPF_6 ）が溶質であり、プロピレンカーボネート/1,2-ジメトキシエタンが溶媒である有機電解液）に対する耐性、更に、自動車用途に用いられる場合は耐油性、鉛蓄電池では酸に対する耐性が要求される。

また、二次電池は、長期間にわたって電解液の性状を適正に維持する必要がある。例えば、アルカリ蓄電池では電槽内のアルカリ水溶液中の水分が電槽外へ透過すると性能が劣化したり、リチウムイオン電池では逆に外部から電槽内に水分が入り込むと有機溶液中のリチウム塩（例えば、6フッ化リン酸リチウム（ LiPF_6 ）やホウフッ化リチウムなど）が分解して性能が劣化したりする。さらに、充電時または放電時の化学変化に伴う発熱、内圧上昇に対し、長期間耐え得る性

能も要求される。

さらにまた、密閉型二次電池においては、可能な限り小型・軽量であり、また大電気容量で電池寿命が長いことが、特に求められる。このため、密閉型二次電池の電槽は、薄肉時における靱性（衝撃強度、伸び）が良好であることが望まれ、

5 また、充電時または放電時の発熱、内圧上昇などの過酷な条件に耐え得るよう、耐熱性、耐熱クリープ性、熱時剛性にも優れていることが要求されている。そして、このような要求性能は、電槽シート分野においても同様である。

このような二次電池の電槽用樹脂材料としては、従来、ポリプロピレン樹脂、ABS樹脂が多く採用されている。しかしながら、ポリプロピレン樹脂は成形時

10 の流動性、耐温水透過性（耐水蒸気透過性）、耐ガス透過性に優れるものの、薄肉リブ構造の製品の射出成形において、成形収縮率が大きかったり、剛性、特に高温時の剛性や耐熱クリープ性に劣る等の欠点をもっていた。一方、ABS樹脂は、自動車用途に適用した場合、ガソリン、オイル（例えばブレーキオイル、防錆剤）に対する耐性が十分でなく、また、温水透過性やガス透過性が高いため、

15 長時間使用した場合に電解質の性状を維持できなくなり、長時間にわたって電気容量を確保するという二次電池の必須要件を満足できない。一方、上記先行技術に開示されたポリフェニレンスルフィド樹脂組成物は、二次電池電槽（容器、シート、フィルム）用材料として要求される上記性能を満たすものの、上述の通り、分散相の分散性、成型品の靱性およびウェルド強度の点で問題を有している。

20

発明の開示

本発明の目的は、成形品とした場合の靱性（衝撃強度）およびウェルド強度に優れたポリフェニレンスルフィド樹脂組成物を提供することであり、さらには長期間にわたって初期の電解質性能を維持できる二次電池電槽用ポリフェニレンス

25 ルフィド樹脂組成物を提供することにある。

本発明者らは、ポリフェニレンスルフィド樹脂および非結晶性熱可塑性樹脂からなる樹脂組成物から得られた成形品における、靱性（衝撃強度）およびウェルド強度に関し鋭意検討を重ねた結果、ポリフェニレンスルフィド樹脂のオリゴマー量および官能基量を特定化することで、得られる成形品の靱性およびウェルド

強度を大幅に改良できることを見出し、さらには、かかるポリフェニレンスルフィド樹脂組成物が二次電池電槽（射出成形品、シート成形品、フィルム成形品）材料として利用できることを見出し、本発明に到達した。

すなわち、本発明は、

- 5 (a) 塩化メチレンによるオリゴマー抽出量が0.7重量%以下であり、且つ—SX基（Sはイオウ原子、Xはアルカリ金属または水素原子である）が $20\mu\text{m}$ o 1/g以上であるポリフェニレンスルフィド樹脂；
- (b) ガラス転移温度（T_g）が120℃以上の非結晶性熱可塑性樹脂；および
- (c) エポキシ基および／またはオキサゾニル基を有する不飽和モノマーとスチレンとをモノマー成分として少なくとも含み、全モノマー中における該スチレンモノマーの割合が50重量%より多く、また、全モノマー中における該不飽和モノマーの割合が0.3～20重量%である共重合体
- 10 を含み、(a)成分の量が1～99重量部であり、(b)成分の量が99～1重量部であり（(a)成分と(b)成分とは合計で100重量部である）、(c)成分の量が(a)成分と(b)成分との合計100重量部あたり1～20重量部である、ポリフェニレンスルフィド樹脂組成物に関する。

また、上記ポリフェニレンスルフィド樹脂組成物は、更に、

- (a)成分と(b)成分の合計100重量部あたり1～40重量部の(d)ビニル芳香族化合物を主体とする少なくとも1個の重合体セグメントAと共役ジエン
- 20 化合物を主体とする少なくとも1個の重合体セグメントBとから構成されるブロック共重合体、および／または該ブロック共重合体を水素添加してなる水添ブロック共重合体を含んでいても良く、また
- (a)成分～(c)成分の合計100重量部、または(a)成分～(d)成分の合計100重量部あたり1～300重量部の(e)無機フィラー
- 25 を含んでいてもよい。

更にまた、本発明は、ポリフェニレンスルフィド樹脂組成物から得られる二次電池の電槽（射出成形品、シート成形品、フィルム成形品）に関する。

発明を実施するための最良の形態

6

本発明の樹脂組成物において、(a)成分として用いられるポリフェニレンスルフィド樹脂（以下、「PPS」と略記する場合がある）は、まず、塩化メチレンによるオリゴマー抽出量が0.7重量%以下、好ましくは0.6重量%以下、特に好ましくは0.5重量%以下であることが必要である。なお、オリゴマー抽出量が上記範囲にあるということは、PPS中におけるオリゴマー（約10～30量体）の量が少ないということの意味する。

なお、オリゴマー抽出量が上記上限値を超える場合は、得られる樹脂組成物におけるポリフェニレンスルフィドとポリフェニレンエーテルとの混和性が劣り、樹脂組成物から得られる成形品のウェルド強度の改良が望めず、また靱性（耐衝撃性）の低下も著しくなるため好ましくない。

ここで、塩化メチレンによるオリゴマー抽出量の測定は、以下の方法により行うことができる。すなわち、PPS粉末5gを塩化メチレン80mlに加え、6時間ソクスレー抽出を実施した後、室温まで冷却し、抽出後の塩化メチレン溶液を秤量瓶に移す。更に、上記抽出に使用した容器を塩化メチレン合計60mlを用いて、3回に分けて洗浄し、該洗浄液を上記秤量瓶中に回収する。次に、約80℃に加熱して、該秤量瓶中の塩化メチレンを蒸発させて除去し、残渣を秤量し、この残渣量よりPPS中に存在するオリゴマー量の割合を求める。

(a)成分であるPPSは、また、-SX基（Sはイオウ原子、Xはアルカリ金属または水素原子である）を20 $\mu\text{mol/g}$ 以上、好ましくは20～60 $\mu\text{mol/g}$ 含んでいることが必要である。かかる-SX基が上記下限未満では得られる樹脂組成物のポリフェニレンスルフィドとポリフェニレンエーテルとの混和性が劣り、樹脂組成物から得られる成形品のウェルド強度の改良が望めず、また靱性（耐衝撃性）の低下も著しくなるため好ましくない。

ここで、-SX基の定量は、以下の方法により行うことができる。すなわち、PPS粉末を予め120℃で4時間乾燥した後、この乾燥PPS粉末20gをN-メチル-2-ピロリドン150gに加えて粉末凝集塊がなくなるように室温で30分間激しく攪拌混合しスラリー状態にする。かかるスラリーを濾過した後、約80℃の温水1リットルを用いて7回洗浄を繰り返す。得られた濾過ケーキを純水200g中に再度スラリー化した後、1Nの塩酸を加えて該スラリーのpH

を4. 5に調整する。次に、25℃で30分間攪拌し、濾過した後、約80℃の温水1リットルを用いて6回洗浄を繰り返す。得られた濾過ケーキを純水200g中に再度スラリー化し、次いで、1Nの水酸化ナトリウムにより滴定し、消費した水酸化ナトリウム量よりPPS中に存在する-SX基の量を求める。

- 5 PPSの製造方法としては、通常、(1)ハロゲン置換芳香族化合物(例えば、p-ジクロロベンゼン)を硫黄および炭酸ソーダの存在下で重合させる方法、(2)ハロゲン置換芳香族化合物(例えば、p-ジクロロベンゼン)を極性溶媒中において、硫化ナトリウム、硫化水素ナトリウムおよび水酸化ナトリウム、硫化水素および水酸化ナトリウム、またはナトリウムアミノアルカノエートの存在
- 10 下で重合させる方法、(3)p-クロルチオフェノールの自己縮合等が挙げられる。中でも、N-メチルピロリドン、ジメチルアセトアミド等のアミド系溶媒やスルホラン等のスルホン系溶媒中で硫化ナトリウムとp-ジクロロベンゼンを反応させる方法が適当である。

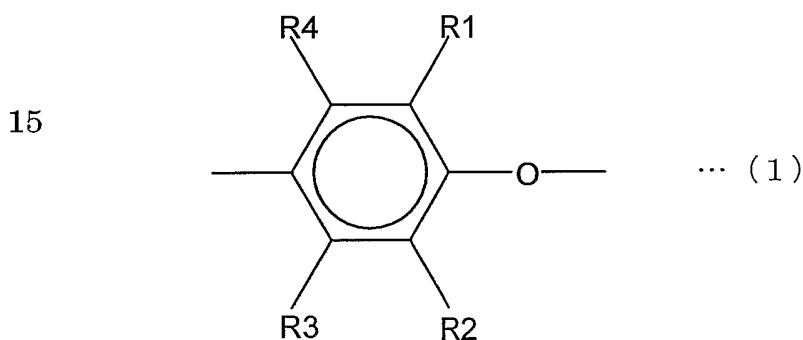
- なお、これらの製造方法については、公知の方法に従えば良く、特に限定されるものではない。例えば、米国特許第2513188号明細書、特公昭44-27671号公報、特公昭45-3368号公報、特公昭52-12240号公報、特開昭61-225217号、米国特許第3274165号明細書、英国特許第1160660号、特公昭46-27255号公報、ベルギー特許第29437号明細書、および特開平5-222196号公報等に記載された方法や、これら
- 20 明細書中に例示された先行技術の方法により、PPSを得ることが出来る。ここで、塩化メチレンによるオリゴマー抽出量が0.7重量%以下であり、且つ-SX基が $20\mu\text{mol/g}$ 以上であるPPSの具体的な製法例としては、特開平8-253587号公報の実施例1および2に記載された製造方法(段落番号0041~0044)や特開平11-106656号公報の合成例1および2に記載
- 25 された製造方法(段落番号0046~0048)等が挙げられる。

更に、本発明で用いられるPPSは、320℃における熔融粘度(フローテスターを用いて、300℃、荷重20Kgf/cm²、L/D=10/1で6分間保持した値)が1~10000ポイズであることが好ましい。また、PPSの構造は、上記した特定のオリゴマー抽出量および-SX基含有量を満たすものであ

れば、直鎖状、分岐状のものいずれでも良いが、直鎖状のものがより好ましい。

次に、本発明の樹脂組成物において、(b)成分として用いられるガラス転移温度 (T_g) が 120°C 以上の非結晶性熱可塑性樹脂としては、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリアリレート、ポリフェニレンエーテル、ポリエーテルイミド、
5 ミド、ポリエーテルスルホン等を挙げることができる。これらの中でも、二次電池電槽用材料として使用する場合には、ポリフェニレンエーテルを用いることが好ましい。なお、本発明においては、これらの熱可塑性樹脂を単独で用いても良いし、2種以上を組み合わせて用いても良い。

(b)成分、特に、ポリフェニレンエーテル樹脂（以下、「PPE」と略記する
10 場合がある）は、本発明の樹脂組成物から得られる成形品に耐熱性（荷重撓み温度：DTUL）、耐熱クリープ性および難燃性を付与するために必須となる成分であり、ここで、PPEは、下記一般式（1）で表される結合単位：



20 （ここで、R1、R2、R3およびR4は、それぞれ独立に、水素、ハロゲン、炭素数1～7の第一級または第二級低級アルキル基、フェニル基、ハロアルキル基、アミノアルキル基、炭化水素オキシ基、および少なくとも2個の炭素原子がハロゲン原子と酸素原子とを隔てているハロ炭化水素オキシ基からなる群から選
25 択される）からなる。また、PPEの還元粘度（0.5g/dl，クロロホルム溶液， 30°C 測定）は、0.15～2.0の範囲であることが好ましく、より好ましくは0.20～1.0の範囲である。また、PPEは、単独重合体であっても共重合体であってもよい。

PPEの具体的な例としては、ポリ（2，6-ジメチルー1，4-フェニレンエーテル）、ポリ（2-メチルー6-エチルー1，4-フェニレンエーテル）、

ポリ（２－メチル－６－フェニル－１，４－フェニレンエーテル）、ポリ（２，
６－ジクロロ－１，４－フェニレンエーテル）等が挙げられ、さらに２，６－ジ
メチルフェノールと他のフェノール類（例えば、２，３，６－トリメチルフェノ
ールや２－メチル－６－ブチルフェノール）との共重合体のごときポリフェニレ
ンエーテル共重合体も挙げられる。中でもポリ（２，６－ジメチル－１，４－フェ
ニレンエーテル）、２，６－ジメチルフェノールと２，３，６－トリメチルフェ
ノールとの共重合体が好ましく、特にポリ（２，６－ジメチル－１，４－フェ
ニレンエーテル）が好ましい。

PPEの製造方法は、特に限定されるものではなく、例えば、米国特許第33
06874号に記載の第一銅塩とアミンとのコンプレックスを触媒として用い、
２，６－キシレノールを酸化重合することにより容易に製造することができる。
また、米国特許第3306875号、米国特許第3257357号、米国特許第
3257358号、特公昭52-17880号、特開昭50-51197号および特開昭63-152628号等に記載された方法によっても、容易にPPEを
製造できる。

続いて、本発明の樹脂組成物中、（c）成分として用いる混和剤は、（a）成
分と（b）成分とを混合する際の乳化分散剤として作用する。かかる（c）成分
は、特に、本発明で規定される特定のオリゴマー抽出量および-SX基含有量を
有する（a）成分と有効に反応し、その結果、ポリフェニレンスルフィド樹脂組
成物から得られる成形品に、優れた靱性およびウェルド強度を与えることが可能
となる。

本発明においては、（c）成分として、エポキシ基および／またはオキサゾ
ニル基を有する不飽和モノマーとスチレンとをモノマー成分として少なくとも含む
共重合体を用いられる。ここで、全モノマー中における該不飽和モノマーの割合
は、0.3～20重量%、好ましくは1～15重量%、より好ましくは3～10
重量%である。また、スチレンは主たるモノマー成分である必要があり、全モノ
マー中におけるスチレンの割合は50重量%より多く、好ましくは65重量%以
上である。なお、スチレン量の上限については特に制限はなく、全モノマー中
におけるスチレンの割合は99.7重量%以下であればよい。

である。) で表されるビニルオキサゾリン化合物を挙げることができ、中でもRが水素原子またはメチル基を示す化合物が好ましい。その中でも2-イソプロペニル-2-オキサゾリンは工業的に入手でき、好ましく用いられる。

なお、(c)成分の共重合体には、上記不飽和モノマーおよびスチレン以外に、
5 更なるモノマー成分として、スチレンと共重合可能なモノマーを含ませることができ、例えば、ビニル芳香族化合物(但し、スチレンは除く)、アクリロニトリル等のシアン化ビニルモノマー、酢酸ビニル、(メタ)アクリル酸エステル等が挙げられる。

上記(c)成分としては、例えば、エポキシ基および/またはオキサゾニル基
10 を有する不飽和モノマーとスチレンモノマーとの共重合体や、エポキシ基および/またはオキサゾニル基を有する不飽和モノマー、スチレンおよびアクリロニトリルの共重合体(全モノマー中におけるアクリロニトリルの割合=10~25重量%)などを挙げることができる。具体的には、スチレン-グリシジルメタクリレート共重合体、スチレン-グリシジルメタクリレート-メチルメタクリレート
15 共重合体、スチレン-グリシジルメタクリレート-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルオキサゾリン共重合体、スチレン-ビニルオキサゾリン-アクリロニトリル共重合体等が挙げられる。

更に、本発明のポリフェニレンスルフィド樹脂組成物における(d)成分について説明する。本発明で用いられる(d)成分とは、ビニル芳香族化合物を主体
20 とする少なくとも1個の重合体セグメントAと共役ジエン化合物を主体とする少なくとも1個の重合体セグメントBとからなるブロック共重合体、および/または該ブロック共重合体を水素添加してなる水添ブロック共重合体である。かかる
(d)成分は、(b)成分の非結晶性熱可塑性樹脂、および(a)成分のポリフェニレンスルフィド樹脂中に分散するため、上記(a)~(c)成分からなる
25 ポリフェニレンスルフィド樹脂組成物から得られる成形品の靱性を、更に改善することができる。

まず、上記重合体セグメントAと重合体セグメントBとからなるブロック共重合体の構造は、特に制限はなく、直鎖状、分岐状、放射状あるいはこれらの任意の組み合わせのいずれでもよい。例えば、A-B、A-B-A、B-A-B-A、

(A-B)₄-Si、A-B-A-B-A等の構造が挙げられる。また、ブロック共重合体全体に対し、ビニル芳香族化合物を5～95重量%含んでいることが好ましく、より好ましくは10～80重量%である。

ここで、ビニル芳香族化合物を主体とする重合体セグメントAとは、ビニル芳香族化合物の単独重合体、またはビニル芳香族化合物を好ましくは50重量%より多く、更に好ましくは70重量%以上含有するビニル芳香族化合物と共役ジエン化合物との共重合体である。一方、共役ジエン化合物を主体とする重合体セグメントBとは、共役ジエン化合物の単独重合体、または共役ジエン化合物を好ましくは50重量%より多く、更に好ましくは70重量%以上含有する共役ジエン化合物とビニル芳香族化合物との共重合体である。

また、重合体セグメントAおよび重合体セグメントBにおいては、それぞれの重合体セグメントにおける分子鎖中の共役ジエン化合物またはビニル芳香族化合物の分布が、ランダム状、テーパード（分子鎖に沿ってモノマー成分が増加または減少するもの）状、一部ブロック状またはこれらの任意の組み合わせの何れかであればよく、B-A-B-A構造のように重合体セグメントAおよび重合体セグメントBがそれぞれ2個以上ある場合は、各重合体セグメントは、それぞれ同一の構造（分子量、モノマー分布）であっても、異なる構造であってもよい。

ビニル芳香族化合物の例としては、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、*p*-tert-ブチルスチレン、ジフェニルエチレン等のうちから1種または2種以上を選択でき、中でもスチレンが好ましい。また、共役ジエン化合物の例としては、ブタジエン、イソプレン、1,3-ペンタジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン等のうちから1種または2種以上が選ばれ、中でも、ブタジエン、イソプレンおよびこれらの組み合わせが好ましい。

さらに、共役ジエン化合物を主体とする重合体セグメントBについては、共役ジエン化合物の結合形態（マイクロ構造）を任意に選ぶことができる。例えば、ブタジエンを主体とする重合体セグメントにおいては、1,2-ビニル結合が2～90%であることが好ましく、より好ましくは8～80%である。また、イソプレンを主体とする重合体セグメントにおいては、1,2-ビニル結合と3,4-ビニル結合の合計量が2～80%であることが好ましく、より好ましくは3～7

0%である。

(d) 成分であるブロック共重合体の数平均分子量（ゲルパーミエーションクロマトグラフィで測定したポリスチレン換算の数平均分子量（ M_n ））は、5,000～1,000,000であることが好ましく、好ましくは20,000～5500,000、特に好ましくは20,000～300,000である。また、分子量分布（ゲルパーミエーションクロマトグラフィで測定したポリスチレン換算の重量平均分子量（ M_w ）と数平均分子量（ M_n ）の比）は10以下であることが好ましい。

次に、本発明の（d）成分として用いられる水添ブロック共重合体とは、上記
10 ブロック共重合体を水素添加することで得ることができる。例えば、上記ブロック共重合体のうち、共役ジエン化合物を主体とした重合体セグメントBの脂肪族系二重結合の水素添加反応を行い、水添ブロック共重合体とする。なお、脂肪族系二重結合の水素添加率は、少なくとも20%を超えることが好ましく、更に好ましくは50%以上、特に好ましくは80%以上である。ブロック重合体の水素
15 添加率は、例えば核磁気共鳴装置（NMR）等を用いて求めることができる。

本発明においては、（d）成分として、数平均分子量が20,000～300,000,000であり、結合スチレン量が10～80重量%である、ポリスチレン-水素添加されたポリブタジエン-ポリスチレンの構造を有する水添ブロック共重合体を用いることが特に好ましい。

最後に、本発明のポリフェニレン樹脂組成物における（e）成分である無機フィラーとは、（a）～（c）成分、または（a）～（d）成分からなる樹脂組成物に対して、数多くの機能を与える成分であり、例えば、剛性の付与、耐熱性の付与、熱伝導性の付与、導電性の付与、成形収縮率の改善、線膨張率の改善などその目的に応じ適宜選択することができる。（e）成分として用いることのでき
25 る無機フィラーとしては、例えば、無機塩、ガラス繊維（ガラス長繊維、チョップドストランドガラス繊維）、ガラスフレーク、ガラスビーズ、カーボン繊維、ウイスカ、マイカ、タルク、カーボンブラック、酸化チタン、炭酸カルシウム、チタン酸カリウム、ワラストナイト、熱伝導性物質（グラファイト、窒化アルミニウム、窒化ホウ素、アルミナ、酸化ベリリウム、二酸化ケイ素、酸化マグネシ

ウム、硝酸アルミニウム、硫酸バリウムなど）、導電性金属繊維、導電性金属フ
レーク、導電性を示すカーボンブラック、導電性を示すカーボンファイバー等が
挙げられる。これらの無機フィラー類は、上記したポリフェニレンスルフィド樹
脂、ポリフェニレンエーテル樹脂への分散性を改良するため公知の表面処理剤で
5 処理してもよく、また、加工時の取り扱い性を改良するため公知の集束剤などで
処理してもよい。

本発明のポリフェニレンスルフィド樹脂組成物における各成分の量について説
明する。まず、本発明のポリフェニレンスルフィド樹脂組成物は、必須成分であ
る（a）成分および（b）成分を、それぞれ1～99重量部および99～1重量
10 部含み（（a）成分と（b）成分とは合計で100重量部である）、また、同じ
く必須成分である（c）成分を（a）成分と（b）成分との合計100重量部に
対して1～20重量部含んでいる。

また、本発明のポリフェニレンスルフィド樹脂組成物が（d）成分を含む場合、
（d）成分の量は、（a）成分と（b）成分との合計100重量部に対して1～
15 40重量部、好ましくは1～35重量部とする。

さらに、本発明のポリフェニレンスルフィド樹脂組成物が（e）成分を含む場
合、（e）成分の量は、（a）成分～（c）成分の合計100重量部に対して1
～300重量部、好ましくは1～200重量部、より好ましくは1～150重量
部（本発明のポリフェニレンスルフィド樹脂組成物が（a）、（b）および
20 （c）成分からなる場合）であり、また、（a）成分～（d）成分の合計100
重量部に対して1～300重量部、好ましくは1～200重量部、より好ましく
は1～150重量部（本発明のポリフェニレンスルフィド樹脂組成物が（a）、
（b）、（c）および（d）成分からなる場合）である。

本発明においては、特に、ポリフェニレンスルフィド樹脂組成物が、（a）成
25 分を30～90重量部、（b）成分を10～70重量部（（a）成分と（b）成
分とが合計で100重量部）、（c）成分を1～10重量部、および（d）成分
を3～25重量部を含む場合が好ましい。

なお、ポリフェニレンスルフィド樹脂組成物のモルフォロジー、すなわち各成
分の分散状態は、通常、透過型電子顕微鏡で容易に確認することができる。具体

5 的には、まず、四塩化ルテニウム等の重金属化合物を用いて樹脂組成物のサンプルを酸化染色し、ウルトラマイクローム等で超薄切片を切り出し、その切片を透過型電子顕微鏡で観察することにより、各成分の分散状態を確認する。また、その電子顕微鏡写真（例えば、10000倍）により、樹脂組成物のモルフォロジーを確認できる。

上記した（a）成分、（b）成分、（c）成分および（d）成分からなるポリフェニレンスルフィド樹脂組成物のモルフォロジーは多次構造を示し、具体的には、（a）成分がマトリックス相を形成し、（b）成分が分散相を形成し、（d）成分が分散相である（b）成分中に共存するという構造になっている。

- 10 本発明のポリフェニレンスルフィド樹脂組成物の製造方法について、以下に説明する。本発明のポリフェニレンスルフィド樹脂組成物を工業的に容易に得るためには、（a）～（e）の各成分を熔融混練するための熔融混練機として、ニーディングブロックをスクリューの任意の位置に組み込むことが可能な二軸以上の多軸押出機を用い、スクリューの全ニーディングブロック部分を実質的に（L/D） ≥ 1.5 、さらに好ましくは（L/D） ≥ 5 [ここでLは、ニーディングブロックの合計長さ、Dはニーディングブロックの最大外径をあらわす] となるように組み込み、且つ、 $(\pi \cdot D \cdot N / h) \geq 50$ [ここで、 $\pi = 3.14$ 、D =メタリングゾーンに相当するスクリュー外径、N=スクリュー回転数（回転/秒）、h=メタリングゾーンの溝深さ] を満たすようにすることが好ましい。
- 15 D） ≥ 1.5 、さらに好ましくは（L/D） ≥ 5 [ここでLは、ニーディングブロックの合計長さ、Dはニーディングブロックの最大外径をあらわす] となるように組み込み、且つ、 $(\pi \cdot D \cdot N / h) \geq 50$ [ここで、 $\pi = 3.14$ 、D =メタリングゾーンに相当するスクリュー外径、N=スクリュー回転数（回転/秒）、h=メタリングゾーンの溝深さ] を満たすようにすることが好ましい。また、その際、多軸押出機としては、原料の流れ方向に対し上流側に第一原料供給口、これより下流に第二原料供給口を有し、必要に応じ、第二原料供給口より下流にさらに1つ以上の原料供給口、およびこれら原料供給口の間真空ベント口が設けられた二軸押出機を用いることが好ましい。

- 25 本発明のポリフェニレンスルフィド樹脂組成物の製造方法のうち、好ましい原料供給方法としては、第一原料供給口より（a）～（d）成分の全量を一度に供給する方法が挙げられる。

また、第一原料供給口より（a）成分の50重量%以下と（b）成分の全量とを供給し、第二原料供給口より（a）成分の残部を供給する方法でもよい。この場合、（c）成分は、第一原料供給口から供給される（a）成分および（b）成

分と一緒に配合して供給することが好ましい。また、(d)成分も、第一原料供給口から供給される(a)成分～(c)成分と一緒に配合して供給することが好ましい。但し、(c)成分および(d)成分の供給は、これに限定されるものではない。

- 5 なお、(e)成分は、(a)成分～(d)成分が完全に溶融混練された状態で供給することが好ましく、通常、第二原料供給口以降の原料供給口から供給することが好ましい。

ここで、押出機のパレル設定温度は、溶融混練するゾーンにおいて通常280～350℃、好ましくは280～310℃とし、スクリー回転数は、通常1000～1200rpm、好ましくは100～500rpmとする。

- 10 本発明では、上記の成分の他に、本発明の特徴および効果を損なわない範囲で、必要に応じて他の附加的成分を添加することができる。例えば、更なる耐衝撃性向上を目的として、エポキシ基および/またはオキサゾニル基を含有する不飽和モノマーを1～20重量%の割合で α -オレフィン(好ましくはエチレン)と共重
15 合してなる共重合体を、本発明の(a)成分～(c)成分の合計100重量部に対して1～20重量部添加することもできる。

- その他、通常用いられる、酸化防止剤、金属不活性化剤、難燃剤(有機リン酸エステル化合物、縮合リン酸エステル系化合物、ポリリン酸アンモニウム系難燃剤、芳香族ハロゲン系難燃剤、シリコーン系難燃剤など)、フッ素系ポリマー、
20 可塑剤(低分子量ポリエチレン、エポキシ化大豆油、ポリエチレングリコール、脂肪酸エステル類等)、三酸化アンチモン等の難燃助剤、耐候(光)性改良剤、造核剤、スリップ剤、各種着色剤、離型剤等を添加してもかまわない。

- このようにして得られる本発明のポリフェニレンスルフィド樹脂組成物は、従来のポリフェニレンスルフィド系樹脂組成物が持つ欠点を解消し、成型品とした
25 際の靱性(耐衝撃性)およびウェルド強度を改善できるため、電気・電子、自動車部品の成型品として好ましく利用できる。

さらに、本発明のポリフェニレンスルフィド樹脂組成物は、成型品とした際の靱性(耐衝撃性)およびウェルド強度の改善のみならず、耐熱クリープ性、耐水蒸気透過性および耐薬品性というポリフェニレンスルフィド自体が有する優れた

物性も備えているため、二次電池の電槽材料として、射出成形品、シート成形品、フィルム成形品に加工することができる。ここで、二次電池とは、リチウム金属電池、リチウムイオン電池、ポリマーイオン電池、ニッケル-水素電池、鉛蓄電池、アルカリ蓄電池などを指す。

- 5 なお、本発明のポリフェニレンスルフィド樹脂組成物の成形は、従来より公知の種々の加工方法、例えば、圧縮成形、射出成形、押出成形、多層押出成形、異形押出成形などの各種の成形方法（シート成形、フィルム成形も含む）に従って、用途目的に応じた成形品に成形できる。

10 実施例

本発明を実施例によって、さらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

(a) 成分

- 15 a-1：溶融粘度（フローテスターを用いて、300℃、荷重20Kg f/cm²、L/D=10/1で6分間保持した後測定した値。以下も同様。）が500ポイズ、塩化メチレンによるオリゴマー抽出量が0.4重量%、-SX基量が29μmol/gのPPS。
- 20 a-2：溶融粘度が500ポイズ、塩化メチレンによるオリゴマー抽出量が0.7重量%、-SX基量が30μmol/gのPPS。
- 20 a-3：溶融粘度が500ポイズ、塩化メチレンによるオリゴマー抽出量が1.2重量%、-SX基量が31μmol/gのPPS。
- 20 a-4：溶融粘度が500ポイズ、塩化メチレンによるオリゴマー抽出量が3.0重量%、-SX基量が29μmol/gのPPS。
- 25 a-5：溶融粘度が500ポイズ、塩化メチレンによるオリゴマー抽出量が0.6重量%、-SX基量が7μmol/gのPPS。
- 25 a-6：溶融粘度が200ポイズ、塩化メチレンによるオリゴマー抽出量が0.5重量%、-SX基量が36μmol/gのPPS。
- 25 a-7：溶融粘度が250ポイズ、塩化メチレンによるオリゴマー抽出量が3.1重量%、-SX基量が40μmol/gのPPS（商品名「L3340」、東

レ (株) 製)。

a-8 : 熔融粘度が500ポイズ、塩化メチレンによるオリゴマー抽出量が1.8重量%、-SX基量が $9 \mu\text{mol/g}$ のPPS。

(b) 成分

- 5 b-1 : 2, 6-キシレノールを酸化重合して得た、還元粘度が0.54、ガラス転移温度 (T_g) が 209°C のポリフェニレンエーテル。
- b-2 : 2, 6-キシレノールを酸化重合して得た、還元粘度が0.31、ガラス転移温度 (T_g) が 209°C のポリフェニレンエーテル。
- b-3 : ガラス転移温度 (T_g) が 147°C のポリカーボネート。
- 10 b-4 : テレフタル酸/イソフタル酸=1/1 (モル比) の混合フタル酸とビスフェノールAより合成された、固有粘度 (フェノール/テトラクロルエタン=60/40重量比、 1 g/dl 、 25°C 測定) が0.65、ガラス転移温度 (T_g) が 191°C のポリアリレート。
- b-5 : ガラス転移温度 (T_g) が 185°C のポリスルホン (u d e l - P 1 7
- 15 0 0 (登録商標)、U. C. C社製)。
- b-6 : ガラス転移温度 (T_g) が 215°C のポリエーテルイミド (u l t e m 1 0 0 0 (登録商標)、G. E社製)。

(c) 成分

- C-1 : グリシジルメタクリレートを含む5重量%含有するスチレン-グリシジルメ
- 20 タクリレート共重合体 (重量平均分子量: 110,000)。
- C-2 : グリシジルメタクリレートを含む18重量%含有するスチレン-グリシジルメタクリレート共重合体 (重量平均分子量: 114,000)。
- C-3 : グリシジルメタクリレートを含む22重量%含有するスチレン-グリシジルメタクリレート共重合体 (重量平均分子量: 101,000)。
- 25 C-4 : 2-イソプロペニル-2-オキサゾリンを含む5重量%含有するスチレン-2-イソプロペニル-2-オキサゾリン共重合体 (重量平均分子量: 146,000)。
- C-5 : 2-イソプロペニル-2-オキサゾリンを含む5重量%含有し、アクリロニトリルを含む25重量%、スチレンを含む70重量%含有するスチレン-アクリロニトリル

ルー 2-イソプロペニルー 2-オキサゾリン共重合体（重量平均分子量：152,000）。

(d) 成分

d-1：ポリスチレン-水素添加されたポリブタジエン-ポリスチレンの構造で
5 あり、結合スチレン量が35重量%、数平均分子量が178,000、水素添加
する前のポリブタジエン部の1,2-ビニル結合量が48%である水添ブロック
共重合体。

d-2：ポリスチレン-水素添加されたポリブタジエン-ポリスチレンの構造で
10 あり、結合スチレン量が60重量%、数平均分子量が113,000、水素添加
する前のポリブタジエン部の1,2-ビニル結合量が44%である水添ブロック
共重合体。

(e) 成分

e-1：平均粒径600 μ m、平均厚み5 μ m、平均アスペクト比5120のア
ミノシラン処理されたガラスフレーク。

15 e-2：直径13 μ m、平均長さ3mmのアミノシラン処理されたガラス繊維。

e-3：平均フレーク径90 μ mのアミノシラン処理されたマイカ。

その他の附加的成分（(f) 成分）

f-1：グリシジルメタクリレートを含む6重量%含有するエチレン-グリシジルメ
タクリレート共重合体（商品名「ボンドファースト2C」、住友化学社製）。

20 f-2：グリシジルメタクリレートを含む12重量%含有するエチレン-グリシジル
メタクリレート共重合体（商品名「ボンドファーストE」、住友化学社製）。

[実施例1~14] および [比較例1~15]

表1~表3に示した(a)~(f)の各成分を、温度290~310 $^{\circ}$ C、スク
リュー回転数500rpmに設定した二軸押出機（ZSK-40；WERNER
25 & PFLEIDERER社製、ドイツ国）を用いて熔融混練し、ポリフェニレン
スルフィド樹脂組成物をペレットとして得た。なお、(a)成分~(d)成分は
押出機の第一原料供給口より供給し、(e)成分および(f)成分は第二原料供
給口より供給した。

得られたペレットを、290~310 $^{\circ}$ Cに設定したスクリューインライン型射

出成形機に供給し、金型温度130℃の条件にて、引張試験用テストピース、ウェルド引張試験用テストピース、アイゾット衝撃試験用テストピースおよび荷重撓み温度(DTUL)測定用テストピースを射出成形した。

次に、これらのテストピースを用いて、引張強度試験(ASTM D-638 5に準拠:測定温度23℃)を行い、引張強度およびウェルド引張強度を測定した。また、アイゾット(厚み1/8、ノッチ付き)衝撃強度(ASTM D-256に準拠:測定温度23℃)および荷重撓み温度:DTUL(ASTM D-648:1.82MPa荷重)も測定した。これらの結果を表1~3に示す。

なお、表1~3中における各成分の配合量の単位は重量部である。また、
10 (c)成分、(d)成分の量は、(a)成分と(b)成分との合計100重量部に対する量であり、(e)成分、(f)成分の量は、(a)成分~(c)成分の合計100重量部に対する量である(表4~5についても同様)。

表 1

| | 実施例 1 | 実施例 2 | 実施例 3 | 実施例 4 | 実施例 5 | 実施例 6 | 実施例 7 | 比較例 1 | 比較例 2 | 比較例 3 | 比較例 4 | 比較例 5 | 比較例 6 | 比較例 7 |
|--------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| a-1 | 71 | | 71 | | | | 84 | | | | | 71 | | |
| a-2 | | 71 | | 71 | 59 | 78 | | | | | | | | |
| a-3 | | | | | | | | | 71 | | | | 71 | |
| a-4 | | | | | | | | | | | | | | |
| a-5 | | | | | | | | | | | 71 | | | |
| a-6 | | | | | | | | | | | | | | |
| a-7 | | | | | | | | 71 | | | | | | |
| a-8 | | | | | | | | | | | | | | 71 |
| b-1 | 29 | | 29 | | | 22 | 16 | 29 | 29 | 29 | 29 | | | 29 |
| b-2 | | 29 | | 29 | 41 | | | | | | | 29 | 29 | |
| c-1 | 3.5 | | 3.5 | 5.9 | 11.8 | | | 3.5 | 3.5 | 3.5 | 3.5 | | | 3.5 |
| c-2 | | 2.4 | | | | | | | | | | | | |
| c-3 | | | | | | | | | | | | 3.5 | 3.5 | |
| c-4 | | | | | | 8.9 | | | | | | | | |
| c-5 | | | | | | | 3.3 | | | | | | | |
| d-1 | 17.6 | 17.6 | 11.7 | 17.6 | 17.6 | 11.1 | 5.6 | 17.6 | 17.6 | 17.6 | 17.6 | 17.6 | 17.6 | 17.6 |
| d-2 | | | 5.9 | | | | | | | | | | | |
| e-1 | | | | | | | | | | | | | | |
| e-2 | | | | | | | | | | | | | | |
| e-3 | | | | | | | | | | | | | | |
| f-1 | | | | 5.9 | | | | | | | | | | |
| f-2 | | | | | | | 5.6 | | | | | | | |
| DTUL(°C) | 135 | 136 | 124 | 120 | 140 | 126 | 120 | 134 | 133 | 134 | 135 | 132 | 131 | 134 |
| 引張強度(MPa) | 53 | 54 | 53 | 52 | 50 | 58 | 60 | 43 | 47 | 46 | 42 | 41 | 43 | 42 |
| アイソット衝撃強度 (J/m) | 137 | 128 | 90 | 151 | 102 | 62 | 88 | 10 | 14 | 15 | 8 | 9 | 10 | 11 |
| ウェルド引張強度 (MPa) | 52 | 53 | 53 | 51 | 49 | 58 | 60 | 29 | 28 | 34 | 25 | 22 | 26 | 23 |
| ウェルド引張強度保持率 (%) | 98 | 98 | 100 | 98 | 98 | 100 | 100 | 67 | 60 | 74 | 59 | 54 | 60 | 55 |

表 2

| | 実施例 8 | 実施例 9 | 実施例 10 | 実施例 11 | 実施例 12 | 実施例 13 | 実施例 14 | 比較例 8 | 比較例 9 | 比較例 10 | 比較例 11 | 比較例 12 | 比較例 13 |
|--------------------|----------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|----------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| a-1 | 60 | 71 | | | | 60 | 60 | 60 | | | | | |
| a-2 | | | | 60 | | | | | | | | | |
| a-3 | | | | | | | | | | | 60 | | |
| a-4 | | | | | | | | | | | | 60 | |
| a-5 | | | | | | | | | | | | | 60 |
| a-6 | | | 60 | | 60 | | | | 60 | | | | |
| a-7 | | | | | | | | | | | | | |
| a-8 | | | | | | | | | | 60 | | | |
| b-1 | 40 | 29 | | | 40 | | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 |
| b-2 | | | 40 | 40 | | 40 | | | | | | | |
| c-1 | 3 | 3.5 | 5 | 3 | 3 | 5 | 6 | | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| c-2 | | | | | | | | | | | | | |
| c-3 | | | | | | | | | | | | | |
| c-4 | | | | | | | | | | | | | |
| c-5 | | | | | | | | | | | | | |
| d-1 | | 17.6 | | | | | | | | | | | |
| d-2 | | | | | | | | | | | | | |
| e-1 | 20 | 20 | 20 | 40 | | | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 |
| e-2 | 20 | 20 | 20 | | 20 | 40 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 |
| e-3 | | | | | 20 | | | | | | | | |
| f-1 | | | | | | | 10 | | | | | | |
| f-2 | | | | | | | | | | | | | |
| DTUL(°C) | 200 | 191 | 206 | 179 | 197 | 215 | 172 | 203 | 197 | 199 | 200 | 198 | 197 |
| 引張強度(MPa) | 98 | 92 | 98 | 59 | 74 | 118 | 95 | 90 | 86 | 81 | 94 | 90 | 84 |
| アイソット衝撃強度 (J/m) | 40 | 71 | 40 | 17 | 23 | 52 | 96 | 20 | 12 | 10 | 18 | 19 | 13 |
| ウェルド引張強度 (MPa) | 65 | 63 | 67 | 39 | 37 | 51 | 60 | 32 | 24 | 24 | 29 | 26 | 23 |
| ウェルド引張強度保持率 (%) | 66 | 69 | 68 | 66 | 50 | 43 | 63 | 36 | 28 | 30 | 31 | 29 | 27 |

表 3

| | 比較例14 | 比較例15 |
|----------------|-------|-------|
| a-1 | | |
| a-2 | | |
| a-3 | | |
| a-4 | | |
| a-5 | | |
| a-6 | | |
| a-7 | 60 | |
| a-8 | | 60 |
| b-1 | | 40 |
| b-2 | 40 | |
| c-1 | 3 | 3 |
| c-2 | | |
| c-3 | | |
| c-4 | | |
| c-5 | | |
| d-1 | | |
| d-2 | | |
| e-1 | 40 | |
| e-2 | | 20 |
| e-3 | | 20 |
| f-1 | | |
| f-2 | | |
| DTUL(°C) | 178 | 195 |
| 引張強度(MPa) | 42 | 41 |
| アイゾット衝撃強度(J/m) | 8 | 10 |
| ウエルド引張強度(MPa) | 25 | 22 |
| ウエルド引張強度保持率(%) | 60 | 54 |

- また、実施例 1～7 のポリフェニレンスルフィド樹脂組成物から得られた引張
- 5 試験片の中央部のモルフォロジーを透過型電子顕微鏡写真により観察したところ、マトリックス相である (a) 成分のポリフェニレンスルフィド中に、(b) 成分であるポリフェニレンエーテル樹脂が約 $1 \mu\text{m}$ で分散し、且つ、ポリフェニレンエーテルの分散相中に (d) 成分の水添ブロック共重合体が分散して存在することが確認できた。
- 10 これらの結果より、ポリフェニレンスルフィド樹脂中のオリゴマー量の指標である塩化メチレンによるオリゴマー抽出量が 0.7 重量% を超えるポリフェニレ

ンスルフィド樹脂を用いた場合、靱性（衝撃強度）およびウェルド引張強度が著しく低下することが明らかとなった。さらに、塩化メチレンによるオリゴマー抽出量が0.7重量%以下であっても、ポリフェニレンスルフィド樹脂中に存在する-SX基（Sはイオウ原子、Xはアルカリ金属または水素原子である）量が20 $\mu\text{mol/g}$ に満たないポリフェニレンスルフィド樹脂を用いた場合、射出成形体の靱性（衝撃強度）およびウェルド引張強度が著しく低下することが明らかとなった。

また、(c)成分として、エポキシ基および/またはオキサゾニル基を有する不飽和モノマー量が20重量%を超える共重合体を用いた場合、射出成形体の靱性（衝撃強度）およびウェルド引張強度が著しく低下することが明らかとなった。

[実施例15]

実施例1で得たポリフェニレンスルフィド樹脂組成物を用い、密閉型二次電池電槽として要求される耐熱クリープ性能を、クリープ試験機（安田精機製作所（株）製、145-B-PC型）により測定した。クリープ試験の条件としては、ポリフェニレンスルフィド樹脂組成物から得られたダンベル片（幅4mm×厚み1mm×長さ70mm）を用い、温度95°Cにおいて、チャック間40mm間に応力12.25MPa相当の荷重で、歪み伸度が20mmに到達する時間を測定した。結果としては、5000時間経過しても歪み伸度は6mmであり、密閉型の二次電池電槽用材料として十分な性能を示すことが明らかになった。

20 [実施例16～19]

表4に示すように、(b)成分として(b-3)、(b-4)、(b-5)および(b-6)を用いた以外は、実施例1と同様な方法により、樹脂組成物のペレットを得た。このペレットを、290～310°Cに設定したスクリーインライン型射出成形機に供給し、金型温度130°Cの条件にて、引張試験用テストピース、ウェルド引張試験用テストピース、アイゾット衝撃試験用テストピースおよび荷重撓み温度(DTUL)測定用テストピースを射出成形した。

つぎに、これらのテストピースを用いて引張強度試験(ASTM D-638に準拠：測定温度23°C)を行い、引張強度およびウェルド引張強度を測定した。また、アイゾット(厚み1/8、ノッチ付き)衝撃強度(ASTM D-256

に準拠：測定温度 23℃) および荷重撓み温度：DTUL (ASTM D-648 : 1.82MPa 荷重) も測定した。これらの結果を表 4 に示す。実施例 16 ~ 19 の組成物から得られた射出成形体は、耐熱性、ウェルド強度に優れていた。

5 表 4

| | 実施例16 | 実施例17 | 実施例18 | 実施例19 |
|----------------|-------|-------|-------|-------|
| a-1 | 71 | 71 | 71 | 71 |
| a-2 | | | | |
| a-3 | | | | |
| a-4 | | | | |
| a-5 | | | | |
| a-6 | | | | |
| a-7 | | | | |
| a-8 | | | | |
| b-3 | 29 | | | |
| b-4 | | 29 | | |
| b-5 | | | 29 | |
| b-6 | | | | 29 |
| c-1 | 3.5 | 3.5 | 3.5 | 3.5 |
| c-2 | | | | |
| c-3 | | | | |
| c-4 | | | | |
| c-5 | | | | |
| d-1 | 17.6 | 17.6 | 17.6 | 17.6 |
| d-2 | | | | |
| e-1 | | | | |
| e-2 | | | | |
| e-3 | | | | |
| f-1 | | | | |
| f-2 | | | | |
| DTUL(°C) | 115 | 128 | 127 | 137 |
| 引張強度(MPa) | 49 | 44 | 47 | 46 |
| アイゾット衝撃強度(J/m) | 56 | 49 | 67 | 79 |
| ウェルド引張強度(MPa) | 39 | 37 | 38 | 41 |
| ウェルド引張強度保持率(%) | 80 | 84 | 81 | 89 |

[実施例 20] および [比較例 16]

表 5 に示す配合とした以外は、実施例 1 と同様な方法で、樹脂組成物のペレッ

トを得た。

このペレットを、290～310℃に設定したスクリーインライン型射出成形機に供給し、金型温度130℃の条件にて、引張試験用テストピース、ウェルド引張試験用テストピース、アイゾット衝撃試験用テストピースおよび荷重撓み

5 温度 (DTUL) 測定用テストピースを射出成形した。

つぎに、これらのテストピースを用いて引張強度試験 (ASTM D-638 に準拠：測定温度23℃) を行い、引張強度およびウェルド引張強度を測定した。

また、アイゾット (厚み1/8、ノッチ付き) 衝撃強度 (ASTM D-256 に準拠：測定温度23℃) および荷重撓み温度：DTUL (ASTM D-64

10 8：1.82MPa 荷重) も測定した。

これらの結果を表5に示す。(c)成分を配合しないと、射出成形体のDTUL、引張強度が劣り、特にウェルド特性が著しく低下することが明らかとなった。

表 5

| | 実施例20 | 比較例16 |
|----------------|-------|-------|
| a-1 | 70 | 70 |
| a-2 | | |
| a-3 | | |
| a-4 | | |
| a-5 | | |
| a-6 | | |
| a-7 | | |
| a-8 | | |
| b-1 | 30 | 30 |
| b-2 | | |
| c-1 | 3 | |
| c-2 | | |
| c-3 | | |
| c-4 | | |
| c-5 | | |
| d-1 | | |
| d-2 | | |
| e-1 | | |
| e-2 | | |
| e-3 | | |
| f-1 | | |
| f-2 | | |
| DTUL(°C) | 150 | 144 |
| 引張強度(MPa) | 76 | 64 |
| アイゾット衝撃強度(J/m) | 18 | 4 |
| ウェルド引張強度(MPa) | 75 | 37 |
| エルド引張強度保持率(%) | 99 | 58 |

各成分の配合量の単位は重量部であり、請求項記載の基準による。

産業上の利用可能性

- 5 本発明のポリフェニレンスルフィド樹脂組成物は、特定のオリゴマー量および特定の官能基量を有するポリフェニレンスルフィド樹脂、および特定の官能基量を有する混和剤を用いているため、成形品とした場合の靱性（衝撃強度）およびウェルド強度を著しく改良することができる。

- また、本発明のポリフェニレンスルフィド樹脂組成物は、二次電池の電槽容器、
- 10 二次電池を構成するシートまたはフィルム用の材料として好適に用いられる。

請求の範囲

1. (a) 塩化メチレンによるオリゴマー抽出量が0.7重量%以下であり、
且つ-SX基（Sはイオウ原子、Xはアルカリ金属または水素原子である）が2
5 $0 \mu\text{mol/g}$ 以上であるポリフェニレンスルフィド樹脂；
(b) ガラス転移温度（ T_g ）が 120°C 以上の非結晶性熱可塑性樹脂；および
(c) エポキシ基および/またはオキサゾニル基を有する不飽和モノマーとスチ
レンとをモノマー成分として少なくとも含み、全モノマー中における該スチレン
モノマーの割合が50重量%より多く、また、全モノマー中における該不飽和モ
10 ノマーの割合が0.3～20重量%である共重合体
を含み、(a)成分の量が1～99重量部であり、(b)成分の量が99～1重
量部であり（(a)成分と(b)成分とは合計で100重量部である）、(c)
成分の量が(a)成分と(b)成分との合計100重量部あたり1～20重量部
である、ポリフェニレンスルフィド樹脂組成物。
- 15 2. (d) ビニル芳香族化合物を主体とする少なくとも1個の重合体セグメ
ントAと共役ジエン化合物を主体とする少なくとも1個の重合体セグメントBと
から構成されるブロック共重合体、および/または該ブロック共重合体を水素添
加してなる水添ブロック共重合体を、(a)成分と(b)成分との合計100重
量部あたり1～40重量部含む、請求項1記載のポリフェニレンスルフィド樹脂
20 組成物。
3. (d)成分を、(a)成分と(b)成分の合計100重量部あたり1～
35重量部含む、請求項2に記載のポリフェニレンスルフィド樹脂組成物。
4. (e) 無機フィラーを、(a)成分～(c)成分の合計100重量部あ
たり1～300重量部含む、請求項1記載のポリフェニレンスルフィド樹脂組成
25 物。
5. (e) 無機フィラーを、(a)成分～(d)成分の合計100重量部あ
たり1～300重量部含む、請求項2記載のポリフェニレンスルフィド樹脂組成
物。
6. (a)成分の熔融粘度（フローテスターを用いて、 300°C 、荷重20

K g f / c m²、L / D = 1 0 / 1 で 6 分間保持した値) が 1 ~ 1 0 0 0 0 ポイ
ズである、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載のポリフェニレンスルフィド樹脂
組成物。

7. (b) 成分が、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリアリレート、ポ
5 リフェニレンエーテル、ポリエーテルイミド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 種の熱可塑性樹脂である、請求項 1 ~ 5 のいずれ
か 1 項に記載のポリフェニレンスルフィド樹脂組成物。

8. (d) 成分が、ポリスチレン-水素添加されたポリブタジエン-ポリス
チレンからなる、数平均分子量 2 0, 0 0 0 ~ 3 0 0, 0 0 0 および結合スチレ
10 ン量 1 0 ~ 8 0 重量%の水添ブロック共重合体である、請求項 2 記載のポリフェ
ニレンスルフィド樹脂組成物。

9. (e) 成分が、無機塩、ガラス繊維、ガラスフレーク、ガラスビーズ、
カーボン繊維、ウイスカ、マイカ、タルク、カーボンブラック、酸化チタン、炭
酸カルシウム、チタン酸カリウム、ワラストナイト、熱伝導性物質、導電性金属
15 繊維、導電性金属フレーク、導電性を示すカーボンブラックおよび導電性を示す
カーボンファイバー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 ま
たは 5 に記載のポリフェニレンスルフィド樹脂組成物。

1 0. ポリフェニレンスルフィド樹脂組成物のモルフォロジーが、多次構造
を示し、マトリックスを形成する成分が (a) 成分であり、分散相を形成する成
20 分が (b) 成分であり、さらにその分散相の中に共存する成分が (d) 成分であ
る、請求項 2 または 3 に記載のポリフェニレンスルフィド樹脂組成物。

1 1. (a) 塩化メチレンによるオリゴマー抽出量が 0. 7 重量%以下であ
り、且つ -S X 基 (S はイオウ原子、X はアルカリ金属または水素原子である)
が 2 0 μ m o l / g 以上であるポリフェニレンスルフィド樹脂 ;

25 (b) ガラス転移温度 (T g) が 1 2 0 °C 以上の非結晶性熱可塑性樹脂 ;

(c) エポキシ基および / またはオキサゾニル基を有する不飽和モノマーとスチ
レンとをモノマー成分として少なくとも含み、全モノマー中における該スチレン
モノマーの割合が 5 0 重量%より多く、また、全モノマー中における該不飽和モ
ノマーの割合が 0. 3 ~ 2 0 重量%である共重合体 ;

- を含み、(a)成分の量が1～99重量部であり、(b)成分の量が99～1重量部であり((a)成分と(b)成分とは合計で100重量部である)、(c)成分の量が(a)成分と(b)成分との合計100重量部あたり1～20重量部であるポリフェニレンスルフィド樹脂組成物から得られる、二次電池の電槽。
- 5 12. ポリフェニレンスルフィド樹脂組成物が、(d)ビニル芳香族化合物を主体とする少なくとも1個の重合体セグメントAと共役ジエン化合物を主体とする少なくとも1個の重合体セグメントBとから構成されるブロック共重合体、および/または該ブロック共重合体を水素添加してなる水添ブロック共重合体を、(a)成分と(b)成分との合計100重量部あたり1～40重量部含む、請求
- 10 項11に記載の二次電池の電槽。
13. ポリフェニレンスルフィド樹脂組成物が、(e)無機フィラーを、(a)成分～(c)成分の合計100重量部あたり1～300重量部含む、請求
- 項11に記載の二次電池の電槽。
14. ポリフェニレンスルフィド樹脂組成物が、(e)無機フィラーを、
- 15 (a)成分～(d)成分の合計100重量部あたり1～300重量部含む、請求
- 項12に記載の二次電池の電槽。
15. (b)成分が、ポリフェニレンエーテルである、請求項11に記載の二次電池の電槽。