(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 116981796 A
(43)申请公布日 2023.10.31

(21)申请号 202280021492.5
(22)申请日 2022.03.03
(30)优先权数据
2021-047222 2021.03.22 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2023.09.14
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2022/009076 2022.03.03
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2022/202184 JA 2022.09.29
(71)申请人 东丽株式会社
地址 日本东京都
(72)发明人 德住启太 大久保和哉 和田诚
(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所 11247
专利代理师 马妮楠 段承恩
(51)Int.Cl.
C23C 18/20(2006.01)

权利要求书1页 说明书20页 附图1页

(54)发明名称

镀敷成型品和镀敷成型品的制造方法及壳体部件

(57)摘要

本发明的课题是提供在不牺牲聚苯硫醚树脂所固有的优异的各种特性的情况下,能够形成表面平滑性优异的镀层,镀层的密合性优异,在冷热冲击循环试验等苛刻的环境劣化试验中也可以确保高镀敷品质的镀敷成型品及其制造方法,为了解决该课题,以下述镀敷成型品作为宗旨,上述镀敷成型品是在利用聚苯硫醚树脂组合物而成型出的成型品的表面的一部分或全部形成了镀层的镀敷成型品,上述聚苯硫醚树脂组合物中,相对于(A)聚苯硫醚树脂100重量份,包含(B)纤维状填充材料30～200重量份,该镀敷成型品的镀层表面的算术平均粗糙度为1.5μm以下。

CN 116981796 A

1.一种镀敷成型品,是在利用聚苯硫醚树脂组合物而成型出的成型品的表面的一部分或全部形成了镀层的镀敷成型品,所述聚苯硫醚树脂组合物中,相对于(A)聚苯硫醚树脂100重量份,包含(B)纤维状填充材料30～200重量份,该镀敷成型品的镀层表面的算术平均粗糙度为1.5μm以下。

2.根据权利要求1所述的镀敷成型品,其特征在于,在将(A)聚苯硫醚树脂的总量设为100重量%时,所述(A)聚苯硫醚树脂包含(A-1)摄氏315℃、荷重2160g下的MFR为50～600g/10分钟的聚苯硫醚树脂20重量%以上。

3.根据权利要求1或2所述的镀敷成型品,其特征在于,所述聚苯硫醚树脂组合物中,相对于(A)聚苯硫醚树脂100重量份,进一步包含(C)含有选自缩水甘油基、酸酐基、羧基及其盐、以及烷氧基羰基中的至少1种官能团的含有官能团的烯烃系共聚物1～30重量份。

4.根据权利要求1～3中任一项所述的镀敷成型品,其特征在于,在将(A)聚苯硫醚树脂的总量设为100重量%时,所述(A)聚苯硫醚树脂包含(A-1)摄氏315℃、荷重2160g下的MFR为50～600g/10分钟的聚苯硫醚树脂50重量%以上。

5.根据权利要求3或4所述的镀敷成型品,其特征在于,所述(C)含有选自缩水甘油基、酸酐基、羧基及其盐、以及烷氧基羰基中的至少1种官能团的含有官能团的烯烃系共聚物所含有的官能团为缩水甘油基,该含有官能团的烯烃系共聚物的缩水甘油基浓度为1.0～4.5重量%。

6.一种镀敷成型品的制造方法,是权利要求1～5中任一项所述的镀敷成型品的制造方法,其特征在于,对所述利用聚苯硫醚树脂组合物而成型出的成型品,依次进行表面处理工序、催化剂赋予工序、活化处理工序、和镀敷处理工序。

7.根据权利要求6所述的镀敷成型品的制造方法,其特征在于,所述表面处理工序通过以下步骤进行,

(a)从与成型品的表面相距5～200mm的位置,照射在100～400nm具有主要波长的紫外光10～120分钟,

(b)然后,在浓度5～40质量%的碱水溶液中,浸渍在所述(a)中进行了处理的成型品1～30分钟。

8.根据权利要求6或7所述的镀敷成型品的制造方法,在所述表面处理工序后的成型品的表面的至少一部分具有直径2μm以下的细孔。

9.一种壳体部件,其将权利要求1～5中任一项所述的镀敷成型品作为其构成部件的一部分。

镀敷成型品和镀敷成型品的制造方法及壳体部件

技术领域

[0001] 本发明提供在不牺牲聚苯硫醚树脂所固有的优异的各种特性的情况下，表面平滑性优异，密合性优异，并且在冷热冲击循环试验等苛刻的环境劣化试验中也可以确保高镀敷品质的镀敷成型品。

背景技术

[0002] 聚苯硫醚树脂(以下也有时简写为“PPS树脂”)等热塑性树脂材料由于其优异的耐化学品性、耐热性、阻燃性、电特性、机械特性，因此以电气/电子领域、汽车领域为中心，在广泛的产业领域中被使用。然而，例如，PPS树脂由于其优异的耐化学品性因此成型品树脂表面难以被蚀刻，一般而言关于镀敷加工，是不适合的。

[0003] 近年来，在所有领域中大量使用了传感器、电子控制单元等，强烈要求具有以防止相互干扰作为目的的电磁波屏蔽性、以热管理作为目的的导热性。

[0004] 对于这样的要求，通过对树脂成型品进行镀敷加工，从而可以赋予这些特性，被实用化了。然而，上述所示的PPS树脂由于具有良好的耐化学品性，因此镀敷加工是困难的。此外，由于为了使PPS树脂进行镀敷而将表面进行喷砂处理、用强酸的充分以上的表面粗化，因此可能所得的镀敷成型品的表面粗糙度大，发生电波损失、电波的指向性等的损失等，使用受到限定是实际情况。因此，要求PPS树脂的镀敷加工性(镀敷性)提高，并且所得的镀敷成型品的表面平滑性。

[0005] 在专利文献1中，通过以改善镀敷性作为目的而使冷结晶的放热量为5.0g/J以上，从而制成表面的结晶性低的成型品，进一步通过使用含有活性金属粒子的特定的底漆涂料，从而获得密合性高的镀敷成型品。

[0006] 在专利文献2中，以提高镀敷性作为目的，公开了混配了钛酸钾的树脂组合物。

[0007] 在非专利文献1中，记载了通过对PPS树脂进行UV照射和采用碱的蚀刻处理从而镀敷密合性提高。

[0008] 现有技术文献

[0009] 专利文献

[0010] 专利文献1:日本特开2003-96221号公报

[0011] 专利文献2:日本特开昭62-270659号公报

[0012] 非专利文献

[0013] 非专利文献1:表面技术，2017年，68卷，11号，p.624-629

发明内容

[0014] 发明所要解决的课题

[0015] 然而，在专利文献1中，结晶性低的成型品使表面外观恶化，特别是使镀敷后的装饰性显著恶化。进一步在高温环境下使用时结晶度发生变化从而带来尺寸特性等的变化，因此所得的镀敷成型品的特性不令人满意。在专利文献2中，钛酸钾等金属异物的混入显著

损害作为成型品的机械强度。在非专利文献1中，虽然示出用非增强PPS树脂的效果，但关于添加了纤维状填充剂等无机物的增强PPS树脂，由于表面粗糙被抑制，因此具有镀敷密合性不提升这样的缺点。

[0016] 本发明提供在不牺牲PPS树脂所固有的优异的各种特性的情况下，能够形成表面平滑性优异的镀层，镀层的密合性优异，在冷热冲击循环试验等苛刻的环境劣化试验中也可以确保高镀敷品质的镀敷成型品及其制造方法。

[0017] 用于解决课题的手段

[0018] 本发明人等为了解决上述问题而反复进行了深入研究，结果，完成了本发明。即本发明提供下述方案。

[0019] (1)一种镀敷成型品，是在利用聚苯硫醚树脂组合物而成型出的成型品的一部分或全部包含镀层的镀敷成型品，上述聚苯硫醚树脂组合物中，相对于(A)聚苯硫醚树脂100重量份，包含(B)纤维状填充材料30～200重量份，该镀敷成型品的镀层表面的算术平均粗糙度为1.5μm以下。

[0020] (2)根据(1)所述的镀敷成型品，其特征在于，在将(A)聚苯硫醚树脂的总量设为100重量%时，上述(A)聚苯硫醚树脂包含(A-1)摄氏315℃、荷重2160g下的MFR为50～600g/10分钟的聚苯硫醚树脂20重量%以上。

[0021] (3)根据(1)或(2)所述的镀敷成型品，其特征在于，上述聚苯硫醚树脂组合物中，相对于(A)聚苯硫醚树脂100重量份，进一步包含(C)含有选自缩水甘油基、酸酐基、羧基及其盐、以及烷氧基羰基中的至少1种官能团的含有官能团的烯烃系共聚物1～30重量份。

[0022] (4)根据(1)～(3)中任一项所述的镀敷成型品，其特征在于，在将(A)聚苯硫醚树脂的总量设为100重量%时，上述(A)聚苯硫醚树脂包含(A-1)摄氏315℃、荷重2160g下的MFR为50～600g/10分钟的聚苯硫醚树脂50重量%以上。

[0023] (5)根据(3)或(4)所述的镀敷成型品，其特征在于，上述(C)含有选自缩水甘油基、酸酐基、羧基及其盐、以及烷氧基羰基中的至少1种官能团的含有官能团的烯烃系共聚物所含有的官能团为缩水甘油基，该含有官能团的烯烃系共聚物的缩水甘油基浓度为1.0～4.5重量%。

[0024] (6)一种镀敷成型品的制造方法，是(1)～(5)中任一项所述的镀敷成型品的制造方法，其特征在于，对上述利用聚苯硫醚树脂组合物而成型出的成型品，依次进行表面处理工序、催化剂赋予工序、活化处理工序、和镀敷处理工序。

[0025] (7)根据(6)所述的镀敷成型品的制造方法，其特征在于，上述表面处理工序通过以下步骤进行。

[0026] (a)从与成型品的表面相距5～200mm的位置，照射在100～400nm具有主要波长的紫外光10～120分钟。

[0027] (b)然后，在浓度5～40质量%的碱水溶液中，浸渍在上述(a)中进行了处理的成型品1～30分钟。

[0028] (8)根据(6)或(7)所述的镀敷成型品的制造方法，在上述表面处理工序后的成型品的表面的至少一部分具有直径2μm以下的细孔。

[0029] (9)一种壳体部件，其将(1)～(5)中任一项所述的镀敷成型品作为其构成部件的一部分。

[0030] 发明的效果

[0031] 本发明提供在不牺牲聚苯硫醚树脂所固有的优异的各种特性的情况下，能够形成表面平滑性优异的镀层，镀层的密合性优异，在冷热冲击循环试验等苛刻的环境劣化试验中也可以确保高镀敷品质的镀敷成型品及其制造方法。

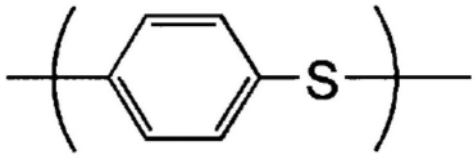
附图说明

[0032] 图1为抗剥强度测定用的试验片，(a)表示平面图，(b)表示侧视图。

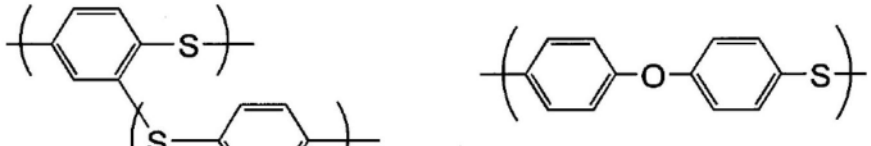
具体实施方式

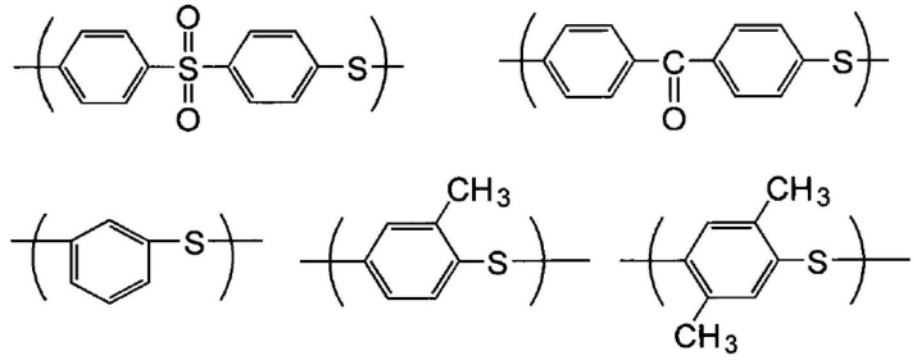
[0033] 以下，说明本发明的实施方式。在本发明中所谓“重量”，是指“质量”。

[0034] 本发明所使用的(A)聚苯硫醚树脂为具有下述结构式所示的重复单元的聚合物。

[0035] 

[0036] 从耐热性的观点考虑，本发明所使用的(A)聚苯硫醚树脂优选为包含上述结构式所示的重复单元70摩尔％以上、进一步90摩尔％以上的聚合物。此外本发明所使用的(A)聚苯硫醚树脂可以其重复单元的小于30摩尔％由具有下述结构的重复单元构成。



[0037] 

[0038] 接下来，对用于获得本发明所使用的(A)聚苯硫醚树脂的方法进行说明。PPS树脂的制造方法可以通过前工序、聚合反应工序、回收工序、和后处理工序的公知的方法来制造。关于PPS树脂的制造所使用的原料、前工序，优选按照日本特开2017-155221号公报所记载的方法。本发明的PPS树脂优选包含(A-1)摄氏315℃、荷重2160g下的MFR为50～600g/10分钟的聚苯硫醚树脂(以下，也有时简写为“(A-1)高粘度PPS树脂”。)，作为获得这样的特性的PPS树脂的方法，可举出经过后述重要的工序来制造。例如，通过在后述回收工序中使用淬火法(Quench method)、采用氧存在下的热处理而进行的交联等方法，可以获得具有上述特性的高粘度聚苯硫醚树脂。

[0039] 以下，对聚合反应工序、回收工序和后处理工序进行说明。

[0040] [聚合反应工序]

[0041] 优选通过在有机极性溶剂中使硫化剂与多卤代芳香族化合物在200～290℃的温度范围内反应从而制造PPS树脂。

[0042] 在开始聚合反应工序时，期望在非活性气体气氛下，在常温～220℃，优选为100～220℃的温度范围，在有机极性溶剂中加入硫化剂和多卤代芳香族化合物。可以在该阶段加入聚合助剂。这些原料的加入顺序没有特别限制，可以为同时。

[0043] 将这样的混合物通常升温到200℃～290℃的范围。对升温速度没有特别限制，但通常选择0.01～5℃/分钟的速度，更优选为0.1～3℃/分钟的范围。

[0044] 一般而言，最终升温直到250～290℃的温度，在该温度下通常反应0.25～50小时，优选为0.5～20小时。

[0045] 在达到最终温度前的阶段，例如，在200℃～260℃反应一定时间后，升温到270～290℃的方法在获得更高的聚合度方面是有效的。此时，作为200℃～260℃下的反应时间，通常选择0.25小时～20小时的范围，优选选择0.25～10小时的范围。

[0046] 另外，为了获得更高聚合度的聚合物，在多个阶段进行聚合反应是有效的。在多个阶段进行聚合反应时，在245℃下的体系内的多卤代芳香族化合物的转化率达到40摩尔％以上、优选达到60摩尔％的时刻移动到下个阶段是有效的。

[0047] [回收工序]

[0048] 在聚合反应工序结束后，从包含聚合物、溶剂等的聚合反应物中回收固体物质。

[0049] PPS树脂的优选的回收方法在骤冷条件下进行，作为优选的一个回收方法，可举出闪蒸法(flash method)。所谓闪蒸法，是使聚合反应物从高温高压(通常250℃以上，8kg/cm^2以上)的状态向常压或减压的气氛中闪蒸，与溶剂回收同时使聚合物为粉粒体状而回收的方法，这里所谓的闪蒸，是指使聚合反应物从喷嘴喷出。闪蒸所使用的介质具体而言可举出例如，常压中的氮气或水蒸气，此外，进行闪蒸时的温度通常选择150℃～250℃的范围。

[0050] 闪蒸法可以与溶剂同时回收固体物质，此外也可以使回收时间较短，因此是经济性优异的回收方法。对于该回收方法，具有在固化过程中以钠为代表的离子性化合物、有机系低聚合度聚合物(低聚物)易于被引入到聚合物中的倾向。

[0051] 但是，本发明的制造方法所使用的PPS树脂的回收方法不限定于闪蒸法，只要是满足本发明的要件的方法，就可以使用将包含聚合物、溶剂等的聚合反应物缓慢冷却而回收粒子状的聚合物的方法(淬火法)。然而，在鉴于经济性的情况下，更优选使用通过闪蒸法而被回收了的PPS树脂。

[0052] [后处理工序(酸处理)]

[0053] 在本发明中，优选将经过上述聚合反应工序、回收工序而获得的PPS树脂进行酸处理。

[0054] 本发明中的酸处理所使用的酸只要不具有将PPS树脂分解的作用，就没有特别限制，可举出乙酸、盐酸、硫酸、磷酸、硅酸、碳酸和丙酸等，其中更优选使用乙酸和盐酸，但硝酸那样的使PPS树脂分解、劣化的物质是不优选的。

[0055] 使用酸的水溶液时的水优选为蒸馏水或去离子水。酸的水溶液优选为pH1～7，更优选为pH2～4。通过使pH为7以下从而PPS树脂中包含的金属的量不增大，是优选的。如果pH为1以上则也可以抑制PPS树脂中包含的挥发成分的量，是优选的。

[0056] 酸处理的方法优选在酸或酸的水溶液中浸渍PPS树脂，根据需要也能够适当搅拌和加热。加热时的温度优选为80～250℃，更优选为120～200℃，进一步优选为150～200℃。如果小于80℃则酸处理效果小，金属含量增大，如果超过250℃则压力过度变高因此在安全方面是不优选的。此外，用酸的水溶液浸渍PPS树脂而进行了处理时的pH优选通过酸处理而变为小于8，更优选为pH2～8。通过使pH为8以下，从而所得的PPS树脂中包含的金属的量不增大，是优选的。

[0057] 酸处理的时间优选为PPS树脂与酸的反应变得充分平衡的时间，在80℃下进行处理的情况下优选为2～24小时，在200℃下进行处理的情况下优选为0.01～5小时。

[0058] 关于酸处理中的PPS树脂与酸或酸的水溶液的比例，优选在PPS树脂被充分地浸渍在酸或酸的水溶液中的状态下处理，相对于PPS树脂500g，酸或酸的水溶液优选为0.5～500L，更优选为1～100L，进一步优选为2.5～20L。通过相对于PPS树脂500g而酸或酸的水溶液为0.5L以上从而PPS树脂充分浸渍于水溶液因此不发生洗涤不良，PPS树脂中包含的金属的量不增大，是优选的。此外，通过相对于PPS树脂500g而酸或酸的水溶液为500L以下，从而也不会相对于PPS树脂而所使用的酸或酸的水溶液的量变得大量过剩而生产效率显著降低，是优选的。

[0059] 这些酸处理通过在规定量的水和酸中投入规定量的PPS树脂且在压力容器内进行加热/搅拌的方法、连续地实施酸处理方法等而进行。关于从酸处理后的处理溶液将水溶液与PPS树脂分离的方法，使用了筛子、过滤器的过滤是简便的，可以例示自然过滤、加压过滤、减压过滤、离心过滤等方法。为了将残留在从处理液分离出的PPS树脂表面的酸、杂质除去，优选用水或温水洗涤数次。洗涤方法可以例示通过一边向过滤装置上的PPS树脂浇水一边过滤的方法、在预先准备的水中投入了分离出的PPS树脂后再次过滤等方法而将水溶液与PPS树脂分离的方法。洗涤所使用的水优选为蒸馏水或去离子水。认为这样地进行了酸处理的PPS树脂的末端的结构等发生变化，但难以由通式表示通过酸处理而获得的PPS树脂的结构，也难以通过特性来特定，因此通过用于获得PPS树脂的工艺(酸处理)才能够特定。

[0060] [后处理工序(热水处理)]

[0061] 在本发明中优选在进行酸处理的工序前进行热水处理，其方法如下所述。本发明中的热水处理所使用的水优选为蒸馏水或去离子水。热水处理温度优选为80～250℃，更优选为120～200℃，进一步优选为150～200℃。通过为80℃以上从而可以充分地发挥热水处理效果，可以抑制挥发的气体产生量。通过为250℃以下从而也可以抑制压力的上升，因此在安全方面是优选的。

[0062] 热水处理的时间优选为采用PPS树脂和热水的提取处理可充分进行的时间，在80℃下进行处理的情况下优选为2～24小时，在200℃下进行处理的情况下优选为0.01～5小时。

[0063] 关于热水处理中的PPS树脂与热水的比例，优选在PPS树脂被充分地浸渍于热水的状态下处理，相对于PPS树脂500g，水优选为0.5～500L，更优选为1～100L，进一步优选为2.5～20L。通过相对于PPS树脂500g而热水为0.5L以上从而PPS树脂充分浸渍于热水因此不发生洗涤不良，挥发的气体的产生量不增大因此是优选的。此外，通过相对于PPS树脂500g而热水为500L以下，从而也不会相对于PPS树脂的水变得大量过剩而生产效率显著降低，是优选的。

[0064] 对这些热水处理的操作没有特别限制，通过在规定量的水中投入规定量的PPS树脂且在压力容器内进行加热/搅拌的方法、连续地实施热水处理的方法等而进行。对从热水处理后的处理溶液将水溶液与PPS树脂分离的方法没有特别限制，但使用了筛子、过滤器的过滤是简便的，可以例示自然过滤、加压过滤、减压过滤、离心过滤等方法。为了将残留在从处理液被分离出的PPS树脂表面的杂质除去，优选用水或温水洗涤数次。对洗涤方法没有特别限制，可以例示通过一边向过滤装置上的PPS树脂浇水一边过滤的方法、在预先准备了的水中投入了分离出的PPS树脂后再次进行过滤等方法而将水溶液与PPS树脂分离的方法。洗涤所使用的水优选为蒸馏水或去离子水。

[0065] 此外，在这些酸处理、热水处理时发生PPS末端基的分解是不优选，因此期望在非活性气氛下实施酸处理、热水处理。作为非活性气氛，可举出氮气、氦气、氩气等，但从经济性的观点考虑优选为氮气气氛下。

[0066] [后处理工序(采用有机溶剂的洗涤)]

[0067] 在本发明中将PPS树脂进行酸处理的工序、进行热水处理的工序前可以包含通过有机溶剂进行洗涤的工序，其方法如下所述。在本发明中PPS树脂的洗涤所使用的有机溶剂只要不具有将PPS树脂分解的作用等，就没有特别限制，可举出例如N-甲基-2-吡咯烷酮、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、1,3-二甲基咪唑烷酮、六甲基磷酰胺、哌嗪酮类等含氮极性溶剂、二甲亚砜、二甲基砜、环丁砜等亚砜/砜系溶剂、丙酮、甲基乙基酮、二乙基酮、苯乙酮等酮系溶剂、二甲基醚、二丙基醚、二噁烷、四氢呋喃等醚系溶剂、氯仿、二氯甲烷、三氯乙烯、1,2-二氯乙烷、全氯乙烯、单氯乙烷、二氯乙烷、四氯乙烷、全氯乙烷、氯苯等卤素系溶剂、甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、戊醇、乙二醇、丙二醇、苯酚、甲酚、聚乙二醇、聚丙二醇等醇/酚系溶剂和苯、甲苯、二甲苯等芳香族烃系溶剂等。这些有机溶剂之中，特别优选使用N-甲基-2-吡咯烷酮、丙酮、二甲基甲酰胺和氯仿等。此外，这些有机溶剂可以使用1种，或也可以以2种以上混合而使用。

[0068] 作为采用有机溶剂的洗涤的方法，有在有机溶剂中浸渍PPS树脂等方法，也能够根据需要适当搅拌或加热。关于用有机溶剂将PPS树脂洗涤时的洗涤温度，没有特别限制，可以选择常温～300℃左右的任意的温度。洗涤温度越高则具有洗涤效率越高的倾向，但通常在常温～150℃的洗涤温度下可获得充分效果。也能够在压力容器中，在有机溶剂的沸点以上的温度下在加压下洗涤。此外，对洗涤时间也没有特别限制。虽然与洗涤条件有关，但在间歇式洗涤的情况下，通常洗涤5分钟以上可获得充分的效果。此外也能够以连续式进行洗涤。

[0069] 这些酸处理、热水处理或采用有机溶剂的洗涤也能够将它们适当组合而进行。

[0070] [加热处理工序]

[0071] 在本发明中，通过对经过了上述后处理工序后的PPS树脂进一步进行加热处理，从而可以获得分子链彼此交联，机械强度高，并且尺寸稳定性优异的PPS树脂。通过使用这样的加热处理工序，从而可以简便地获得上述(A-1)高粘度PPS树脂。以下具体地说明加热处理工序。

[0072] 在本发明中，为了获得具有高机械强度的PPS树脂，可以进行加热处理，但过度的热处理由于熔融流动性的降低和树脂中的凝胶化物的增加，而成为成型时的未填充等的原因，因此是不优选的。然而，如果热处理过度轻度则具有挥发性成分减少效果小，树脂的强

度降低，此外，耐防冻液性也降低的倾向。根据本发明的加热处理，能够获得在不损害熔融流动性的情况下，抑制凝胶化物的产生，同时提高了机械强度的PPS树脂。

[0073] 加热处理如果使加热处理温度和加热处理时间为特定的范围，则在高氧浓度气氛下和在低氧浓度气氛下都可以。

[0074] 作为高氧浓度气氛的条件，优选为氧浓度超过2体积％的浓度，期望在加热处理温度为160～270℃，加热处理时间为0.1～17小时的条件下进行。但是，在氧浓度高的条件下虽然挥发性成分的减少速度快，但是同时氧化交联迅速进行因此易于产生凝胶化物。因此优选大体上以低温/长时间或高温/短时间进行加热处理。作为进行低温/长时间加热处理的具体的条件，优选为160℃以上且210℃以下、1小时以上且17小时以下，更优选为170℃以上且200℃以下、1小时以上且10小时以下。即使在加热处理温度低于160℃的温度下进行热处理，挥发性成分的减少效果也小，机械强度的改善效果小。此外，即使为低温，如果在超过氧浓度2体积％的浓度的条件下加热处理时间超过17小时则氧化交联进行而易于产生凝胶化物。作为进行高温/短时间加热处理的具体的条件，优选为超过210℃且270℃以下、0.1小时以上且小于1小时，更优选为220℃以上且260℃以下、0.2～0.8小时。如果加热处理温度超过270℃则氧化交联急剧进行而易于产生凝胶化物。此外，即使为高温，如果加热处理时间低于0.1小时则挥发性成分的减少效果也小，机械强度的改善效果小。

[0075] 作为低氧浓度气氛的条件，优选为氧浓度为2体积％以下，期望在加热处理温度为210～270℃，加热处理时间为0.2～50小时的条件下进行。如果氧浓度低则具有挥发性成分的减少效果变小的倾向，因此优选大体上以高温/长时间进行加热处理，更优选在220℃～260℃的加热处理温度条件下进行2～20小时。在加热处理时间低于210℃的情况下PPS树脂中的挥发性成分的量不减少而机械强度的改善效果小，如果加热处理时间超过50小时而进行则生产性降低。

[0076] 用于能够应用于本发明的加热处理的加热装置可以为通常的热风干燥机，也可以为旋转式或带有搅拌叶片的加热装置，但在高效率地而且更均匀地处理的情况下，更优选使用旋转式或带有搅拌叶片的加热装置，可以例示桨式干燥器、流化床干燥机、KID干燥器、蒸汽管干燥器、进一步倾斜盘干燥器、斗式干燥器、立式搅拌干燥机等。其中桨式干燥器、流化床干燥机、KID干燥器在均匀并且有效率地加热方面是优选的。为了调整热处理的氧浓度，即使在氧气、空气、臭氧等氧化性气体中混入氮气、氩气、氦气、水蒸气等非氧化性的非活性气体也没有问题。只要可以在加热装置内进行加热处理，则从加热装置的上部、下部、侧面的任何位置导入氧化性气体、非活性气体都可以，没有特别限制，但作为更简便的方法，可举出从加热装置上部导入气体。此外，氧化性气体、非活性气体可以在导入加热装置前混合然后导入到装置，也可以从加热装置的不同地方分别混入氧化性气体和非活性气体。

[0077] 另外，认为通过经过加热处理工序从而PPS树脂的结构变化，但经过加热处理而获得的PPS树脂具有复杂、并且多种多样的结构，存在将该PPS树脂的结构特定不切合实际的情形。通过经过加热处理工序，从而可以将PPS树脂所包含的挥发成分、水分除去，可以获得机械强度优异，此外，尺寸稳定性也优异的PPS树脂。

[0078] 经过上述聚合反应工序、回收工序、后处理工序、和根据需要的加热处理工序而获得的PPS树脂的熔体流动速率(以下，也有时简写为“MFR”)优选为1000g/10分钟以下。

[0079] 在本发明中使用的PPS树脂优选在将(A)聚苯硫醚树脂设为100重量%时，包含(A-1)MFR为50～600g/10分钟的PPS树脂20重量%以上，更优选包含50重量%以上，这从镀敷性提高的观点考虑是优选的。在MFR为50g/10分钟以上的情况下成型性不恶化，是优选的。如果MFR为600g/10分钟以下，则没有不形成镀层、或镀层的密合性恶化的情况，因此是优选的。MFR更优选为100～500g/10分钟。另外这里，MFR为在摄氏315℃、2160g荷重的条件下，按照ASTM-D1238-70而测定的值。通过在(A)聚苯硫醚树脂100重量份中，包含(A-1)高粘度PPS树脂50重量%以上从而镀敷性更提高，是优选的。另外，(A)聚苯硫醚树脂中的(A-1)高粘度PPS树脂的含量的上限为100重量%，即，最优选仅使用(A-1)高粘度PPS树脂。

[0080] 本发明所使用的聚苯硫醚树脂组合物含有(B)纤维状填充材料。作为(B)纤维状填充材料，具体而言，可以例示例如，玻璃纤维、玻璃研磨纤维、玻璃扁平纤维、异形截面玻璃纤维、玻璃切断纤维、不锈钢纤维、铝纤维、黄铜纤维等金属纤维、芳香族聚酰胺纤维、ケブラー原纤维等有机纤维、石膏纤维、陶瓷纤维、石棉纤维、氧化锆纤维、氧化铝纤维、二氧化硅纤维、氧化钛纤维、碳化硅纤维等。

[0081] 在(B)纤维状填充材料中，从机械特性、尺寸特性考虑，优选使用选自玻璃纤维、玻璃研磨纤维、玻璃扁平纤维、异形截面玻璃纤维中的至少1种。另外，本发明所使用的上述玻璃纤维、其以外的填料也可以将其表面用公知的偶联剂(例如，硅烷系偶联剂、钛酸酯系偶联剂等)、其它表面处理进行处理而使用。

[0082] 从耐热性、机械特性的平衡考虑，聚苯硫醚树脂组合物所包含的(B)纤维状填充材料的含量相对于(A)聚苯硫醚树脂100重量份，含有(B)纤维状填充材料30～200重量份是必须的。更优选为40～150重量份，此外进一步优选为50～110重量份。在小于30重量份的情况下，PPS树脂的线膨胀系数大，与形成镀层的金属的线膨胀差变大，因此在热循环时产生的应力变大，因此密合性易于恶化。如果超过200重量份，则过度地发生表面粗化，镀敷时的锚固效果不被期待，因此密合性易于恶化。

[0083] 接下来，本发明所使用的聚苯硫醚树脂组合物优选含有(C)含有选自缩水甘油基、酸酐基、羧基及其盐、以及烷氧基羰基中的至少1种官能团的含有官能团的烯烃系共聚物(以下，有时简写为“(C)含有官能团的烯烃系共聚物”。)。(C)含有官能团的烯烃系共聚物通过向烯烃系聚合物和/或烯烃系共聚物导入具有缩水甘油基、酸酐基、离子交联聚合物等官能团的单体成分(含有官能团的成分)而获得，作为该含有官能团的成分的例子，可举出马来酸酐、衣康酸酐、柠康酸酐、内二环[2.2.1]5-庚烯-2,3-二甲酸、内二环-[2.2.1]5-庚烯-2,3-二甲酸酐等含有酸酐基的单体、丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、乙基丙烯酸缩水甘油酯、衣康酸缩水甘油酯、柠康酸缩水甘油酯等含有缩水甘油基的单体、羧酸金属配位化合物等含有离子交联聚合物的单体。

[0084] 作为烯烃系共聚物的种类，有将乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-辛烯、4-甲基-1-戊烯、异丁烯等α-烯烃单独或2种以上聚合而获得的(共)聚合物、α-烯烃与丙烯酸、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯等α,β-不饱和酸及其烷基酯的共聚物等，作为具体例，可举出乙烯/丙烯共聚物(“A/B”表示A与B的共聚物，以下相同)、乙烯/1-丁烯共聚物、乙烯/1-己烯共聚物、乙烯/1-辛烯共聚物、乙烯/丙烯酸甲酯共聚物、乙烯/丙烯酸乙酯共聚物、乙烯/丙烯酸丁酯共聚物、乙烯/甲基丙烯酸甲酯共聚物、乙烯/甲基丙烯酸乙酯共聚物、乙烯/甲基丙烯酸丁酯共聚物等。官

能团中，从镀敷性提高的观点考虑，优选含有缩水甘油基。

[0085] 向这些烯烃系共聚物导入含有官能团的成分的方法没有特别限制，可以使用将与作为上述烯烃系(共)聚合物而使用的同样的烯烃系(共)聚合物进行(共)聚合时使其共聚，或向烯烃系(共)聚合物使用自由基引发剂通过接枝共聚法而导入等方法。作为特别有用的向烯烃聚合物导入具有缩水甘油基、酸酐基、离子交联聚合物等官能团的单体成分而获得的烯烃(共)聚合物的具体例，适合使用乙烯/丙烯-g-甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物(”g”表示接枝，以下相同)、乙烯/1-丁烯-g-甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物、乙烯/丙烯酸缩水甘油酯共聚物、乙烯/甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物、乙烯/丙烯酸甲酯/甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物、乙烯/甲基丙烯酸甲酯/甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物、乙烯/丙烯-g-马来酸酐共聚物、乙烯/1-丁烯-g-马来酸酐共聚物、乙烯/丙烯酸甲酯-g-马来酸酐共聚物、乙烯/丙烯酸乙酯-g-马来酸酐共聚物、乙烯/甲基丙烯酸甲酯-g-马来酸酐共聚物、乙烯/甲基丙烯酸乙酯-g-马来酸酐共聚物、乙烯/甲基丙烯酸共聚物的锌配位化合物、乙烯/甲基丙烯酸共聚物的镁配位化合物、乙烯/甲基丙烯酸共聚物的钠配位化合物、或乙烯、丙烯等α-烯烃与α，β-不饱和酸的缩水甘油酯。含有官能团的成分最优选缩水甘油基，作为缩水甘油基浓度，为1.0～4.0重量%、优选为1.1～3.9重量%的范围内是适当的。另外，(C)含有官能团的烯烃系共聚物的缩水甘油基浓度由下式(1)算出。通过为1.0重量%以上从而与PPS树脂的相容性良好，机械物性上升。通过为4.0重量%以下从而镀层的密合性提高。

[0086] 式(1)缩水甘油基浓度(重量%)＝$A\times A_M/Gly_M$

[0087] A[重量%]：含有官能团的烯烃系共聚物中的含有缩水甘油基的成分的含有率

[0088] A_M[g/mol]：含有缩水甘油基的成分的分子量

[0089] Gly_M[g/mol]：缩水甘油基的分子量(43g/mol)。

[0090] 另外这里，所谓含有缩水甘油基的成分，是指构成(C)含有官能团的烯烃系共聚物的重复单元之中的、包含缩水甘油基的重复单元。

[0091] (C)含有官能团的烯烃系共聚物优选相对于(A)聚苯硫醚树脂100重量份含有1～30重量份。通过为1重量份以上，从而镀层的密合性提高，通过为30重量份以下从而抑制注射成型时的向模具的附着物，不发生由通过分解而产生的气体引起的制品的外观，因此是优选的。

[0092] 进一步，本发明所使用的聚苯硫醚树脂组合物根据需要可以包含(D)非纤维状无机填充材料。作为(D)非纤维状无机填充材料，可举出E玻璃(板状/鳞片状/粒状/不定形状/破碎品)、H玻璃(板状/鳞片状/粒状/不定形状/破碎品)、A玻璃(板状/鳞片状/粒状/不定形状/破碎品)、C玻璃(板状/鳞片状/粒状/不定形状/破碎品)、天然石英玻璃(板状/鳞片状/粒状/不定形状/破碎品)、合成石英玻璃(板状/鳞片状/粒状/不定形状/破碎品)、滑石、高岭土、二氧化硅(破碎状/球状)、石英、碳酸钙、碳酸锌、云母、玻璃珠、玻璃薄片、破碎状/不定形状玻璃、玻璃微球、粘土、二硫化钼、氧化铝(破碎状)、透光性氧化铝(板状/鳞片状/粒状/不定形状/破碎品)、氧化钛(破碎状)、氧化锌(板状/鳞片状/粒状/不定形状/破碎品)等金属氧化物、氢氧化铝(板状/鳞片状/粒状/不定形状/破碎品)等金属氢氧化物、氮化铝、透光性氮化铝(板状/鳞片状/粒状/不定形状/破碎品)、多磷酸钙、金属粉、金属薄片、金属带、金属氧化物等。作为金属粉、金属薄片、金属带的金属种类的具体例，可以例示银、镍、铜、锌、铝、不锈钢、铁、黄铜、铬、锡等。特别是从机械物性、尺寸特性的观点考虑，优选含有选自

滑石、高岭土、二氧化硅、碳酸钙、玻璃珠、玻璃薄片中的至少1种。

[0093] 从镀敷密合性、耐热性、机械特性的平衡的观点考虑，(D)非纤维状无机填充材料的含量相对于(A)聚苯硫醚树脂100重量份为0.5～60重量份，优选为0.5～35重量份，更优选为0.5～25重量份。通过为0.5重量份以上，从而可以获得镀敷时所需要的表面粗糙度。通过为60重量份以下，从而在镀敷工序中的药液处理中表面不会过度粗糙，可以维持镀层的密合性。

[0094] 此外，相对于(A)聚苯硫醚树脂100重量份的、(D)非纤维状无机填充材料的混配重量X与(B)纤维状填充材料的混配重量Y的比率Y/X优选为2以上，优选为3以上。在2以上的情况下，在镀敷工序中的药液处理中，表面不会过度粗糙，可以维持镀层的密合性。

[0095] 本发明的PPS树脂组合物在不损害本发明的效果的范围，可以含有(E)不含有选自缩水甘油基、酸酐基、羧基及其盐、以及烷氧基羰基中的官能团的乙烯与碳原子数3～12的α-烯烃的共聚物(以下，有时简写为“(E)不含有官能团的烯烃系共聚物”。)。碳原子数3～12的α-烯烃可举出丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-辛烯、4-甲基-1-戊烯、异丁烯等，可以为将α-烯烃单独或2种以上聚合而获得的(共)聚合物。

[0096] (E)不含有官能团的烯烃系共聚物的含量相对于(A)聚苯硫醚树脂100重量份，优选为1～3重量份，特别优选为0～1.5重量份。在添加了1重量份以上的情况下，耐热循环性飞跃地提高因此是优选的。通过为3重量份以下，从而使耐热循环性提高，同时也可以维持尺寸稳定性因此是优选的。

[0097] 本发明所使用的聚苯硫醚树脂组合物在不损害本发明的效果的范围中，可以含有(F)具有选自环氧基、氨基、异氰酸酯基、羟基、巯基和脲基中的至少1种官能团的烷氧基硅烷化合物(以下，也有时称为“(F)硅烷化合物”。)。

[0098] (F)硅烷化合物的含量优选相对于(A)聚苯硫醚树脂100重量份，为(F)硅烷化合物0.1～3重量份。通过为这样的范围，从而可以使优异的流动性与焊接强度兼有。

[0099] 进一步，本发明所使用的聚苯硫醚树脂组合物在不损害本发明的效果的范围，可以掺混除(A)聚苯硫醚树脂、(C)含有官能团的烯烃系共聚物、和(E)不含有官能团的烯烃系共聚物以外的其它树脂。对这样的能够掺混的树脂没有特别限制，但作为其具体例，可举出尼龙6、尼龙66、尼龙610、尼龙11、尼龙12、芳香族系尼龙等聚酰胺树脂、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚对苯二甲酸环己烷二甲醇酯、聚对苯二甲酸萘二酚酯等聚酯树脂、聚酰胺酰亚胺、聚缩醛、聚酰亚胺、聚醚酰亚胺、聚醚砜、改性聚苯醚树脂、聚砜树脂、聚烯丙基砜树脂、聚酮树脂、聚芳酯树脂、液晶聚合物、聚醚酮树脂、聚硫醚酮树脂、聚醚醚酮树脂、四氟化聚乙烯树脂等。

[0100] 另外，本发明所使用的聚苯硫醚树脂组合物在不损害本发明的效果的范围可以添加其它成分，例如，抗氧化剂、耐热稳定剂(受阻酚系、氢醌系、磷系、亚磷酸酯系、胺系、硫系和它们的取代体等)、耐候剂(间苯二酚系、水杨酸酯系、苯并三唑系、二苯甲酮系、受阻胺系等)、脱模剂和润滑剂(褐煤酸及其金属盐、其酯、其半酯、硬脂醇、硬脂酰胺、硬脂酸酯、双脲和聚乙烯蜡等)、颜料(硫化镉、酞菁、着色用炭黑等)、染料(苯胺黑等)、结晶成核剂(滑石、二氧化硅、高岭土、粘土等无机结晶成核剂或有机结晶成核剂)、增塑剂(对羟基苯甲酸辛酯、N-丁基苯磺酰胺等)、抗静电剂(烷基硫酸酯型阴离子系抗静电剂、季铵盐型阳离子系抗静电剂、聚氧乙烯失水山梨糖醇单硬脂酸酯那样的非离子系抗静电剂、甜菜碱系两性抗静

电剂等)、阻燃剂(例如,红磷、磷酸酯、三聚氰胺氰脲酸盐、氢氧化镁、氢氧化铝等氢氧化物、多磷酸铵、溴化聚苯乙烯、溴化聚苯醚、溴化聚碳酸酯、溴化环氧树脂或这些溴系阻燃剂与三氧化锑的组合等)、热稳定剂、硬脂酸钙、硬脂酸铝、硬脂酸锂等润滑剂、酚醛清漆苯酚型环氧树脂、甲酚酚醛清漆型环氧树脂等强度提高材料、紫外线防止剂、着色剂、阻燃剂和发泡剂等通常的添加剂。此外,对结晶成核剂的种类没有特别限制,可举出无机结晶成核剂、有机结晶成核剂等。

[0101] 对本发明所使用的聚苯硫醚树脂组合物的调制方法没有特别限制,可以举出将各原料供给到单螺杆或双螺杆的挤出机、班伯里密炼机、捏合机和混合辊等通常公知的熔融混合机,在280～380℃的温度下混炼的方法等作为代表例。对原料的混合顺序也没有特别限制,可以使用在将全部原材料混配后通过上述方法进行熔融混炼的方法、将一部分原材料混配后通过上述方法进行熔融混炼并进一步将剩下的原材料混配进行熔融混炼的方法、或将一部分原材料混配后通过单螺杆或双螺杆的挤出机在熔融混炼中使用侧进料机将剩下的原材料混合的方法等的任一方法。此外,关于少量添加剂成分,将其它成分通过上述方法等混炼而制粒后,在成型前添加而供于成型也当然可以。

[0102] 这样操作而获得的聚苯硫醚树脂组合物能够供于注射成型、挤出成型、吹塑成型、传递成型等各种成型,但特别适合于注射成型用途。

[0103] 在本发明中,在利用上述聚苯硫醚树脂组合物而成型出的成型品形成镀层,获得在成型品的表面的一部分形成了镀层的镀敷成型品。此外,包含在成型品的全部表面形成了镀层的情况是不言而喻的。对本发明中进行的镀敷方法进行说明。关于对树脂成型品的一般的无电解镀敷工序,进行表面处理工序、催化剂赋予工序、活化处理工序、和镀敷处理工序。镀敷处理工序一般实施无电解镀镍、和电镀。

[0104] 表面处理工序可举出表面活化工序和/或表面粗化工序。关于表面粗化工序,用于将树脂成型品的表面粗化的方法可以为化学、机械或物理方法的任一方法,但如上述那样,PPS树脂由于耐化学品性优异因此利用化学方法往往未必能进行充分的粗化。在这样的情况下,优选机械或物理粗化方法,可以为例如使用砂纸等,将树脂成型品的表面粗糙化的方法,但优选为粗化效率性、工业大量生产性、和品质稳定性优异的喷砂、喷丸、液体研磨、翻滚、激光照射等。然而,这些方法在复杂形状的情况下,具有粗化不充分的可能性,进一步将表面过度粗糙化可能损害平滑性。最优选的表面处理工序为通过以下步骤进行的方法。

[0105] (a)从与成型品的表面相距5～200mm的位置,照射在波长100～400nm具有主要波长的紫外光10～120分钟。

[0106] (b)然后,在浓度5～40重量%的碱水溶液中,浸渍在上述(a)中进行了处理的成型品1～30分钟。

[0107] 在紫外光的照射位置距成型品的表面小于5mm的情况下,由于过度的表面活化而发生表面劣化。在大于200mm的情况下,照射强度弱,因此成型品表面的活化状态变得不充分。此外,通过照射时间为10分钟以上,从而表面被活化,可以获得充分的镀层的密合性。通过为120分钟以下,从而不使PPS树脂表面劣化,是优选的。对碱水溶液的种类没有特别限定,但优选为选自氢氧化钠水溶液、氢氧化钾水溶液、氢氧化锂水溶液、氢氧化铷水溶液、氢氧化铯水溶液等碱金属水溶液、和四烷基氢氧化铵水溶液中的碱金属水溶液,更优选为选自氢氧化钾水溶液、氢氧化钠水溶液中的水溶液。碱水溶液的浓度通过为5重量%以上从而

可以充分地表面粗化。通过为40重量％以下，从而不使表面过剩地粗化。此外，碱水溶液的温度优选为40～80℃。通过使温度为40℃以上从而可以充分地表面粗化，通过为80℃以下从而不使表面过剩地粗化。此外，通过浸渍1分钟以上，从而可以充分地表面粗化，通过使浸渍时间为30分钟以下，从而不使表面过剩地粗化。

[0108] 在上述表面处理工序中获得的成型品的表面在用扫描型电子显微镜(Scanning Electron Microscope)进行了观察的情况下，优选具有直径0.01～2μm、优选0.01～1μm的细孔。通过具有0.01μm以上的细孔，从而可以表现物理的密合性(锚固效果)，表现充分的镀层的密合性，因此是优选的。通过为2μm以下，从而也可以抑制表面粗化因此是优选的。

[0109] 接下来，对在上述表面处理工序中获得的成型品吸附催化剂金属前体的工序(催化剂赋予工序)、和将催化剂金属前体还原为金属的工序(活化处理工序)可以为一般的方法。作为一例，通过将0.1～0.5g/dm^3的二氯化钯水溶液设为催化剂溶液，向粗化了的成型品表面涂布，使用15～25g/dm^3的次膦酸钠水溶液，从而将PPS树脂表面的二氯化钯还原为金属。通过该方法，形成使无电解镀NiP顺利析出的金属核。

[0110] 接下来，使用在上述工序中获得的金属钯沉积在表面的成型品而实施镀敷处理工序。在该镀敷处理工序中使用化学镀铜、化学镀镍等。进一步然后，通过实施电镀从而能够进行光泽镀镍、镀硫酸铜。从电磁波屏蔽性的观点考虑，镀铜是特别有用的。

[0111] 在上述工序中获得的镀敷成型品中的镀层以在通过按照JIS-B-0601的方法进行了测定的情况下，算术平均粗糙度Ra为1.5μm以下作为特征。优选为1.0μm以下，更优选为0.5μm以下。如果超过1.5μm，则难以进行电磁波屏蔽性等时的电磁波的选择性地频率除去，因此是不优选的。算术平均粗糙度Ra的下限值越小越优选，但0.01μm以上是现实的。

[0112] 本发明的镀敷成型品能够在不牺牲PPS树脂所固有的各种特性的情况下，形成表面平滑性优异的镀层。这样的成型品由于由镀层带来的电磁波屏蔽性和表面导热性优异因此可以应用于电气/电子部件。特别是能够防止由电磁波引起的相互干扰。由于上述特性，本发明的镀敷成型品优选应用于传感器部件的壳体、ECU(电子控制单元，Electronic Control Unit)部件的壳体。

[0113] 此外作为由在本发明中使用的聚苯硫醚树脂组合物形成的成型品的能够应用的用途，也能够对例如以传感器、LED灯、民生用连接器、插口、电阻器、继电器壳体、开关、绕线管、电容器、可变电容器壳体、振荡器、各种端子板、变压器、插头、印刷基板、调谐器、扬声器、传声器、头戴式听筒、小型电动机、磁头底座、半导体、液晶、FDD(软磁盘机，Floppy Disk Drive)托架、FDD底盘、电动机刷握、抛物面天线、计算机相关部件等为代表的电气/电子部件；以VTR(磁带录像机，Video Tape Recorder)部件、电视部件、熨斗、电吹风、电饭煲部件、微波炉部件、音响部件、音频/レーザーディスク(注册商标)/光盘等语音设备部件、照明部件、冰箱部件、空调器部件、打字机部件、文字处理机部件等为代表的家庭、事务电气制品部件应用。此外，可以例示以办公室计算机相关部件、电话机相关部件、传真机相关部件、复印机相关部件、洗涤用夹具、电动机部件、点火器、打字机等为代表的机械相关部件；以显微镜、双筒望远镜、照相机、钟表等为代表的光学设备、精密机械相关部件；通信设备相关等所使用的服务器相关部件、小基站相关部件、电波噪声除去相关部件：阀交流发电机端子、交流发电机连接器、IC调节器、调光器用电位计底座、排气气阀等各种阀、燃料关联/排气系/吸气系各种管、进气口喷嘴通气管、进气歧管、燃料泵、排气气体传感器、冷却水传感器、油

温传感器、节气门位置传感器、曲轴位置传感器、制动衬块磨损传感器、空调器用恒温器底座、空调器面板开关基板、保险丝用连接器、喇叭端子、电气安装部件绝缘板、灯座、车灯反射镜、灯壳、点火装置壳体、车速传感器、电缆衬套等汽车/车辆相关部件等各种用途。

[0114] 实施例

[0115] 以下显示实施例进一步具体地说明本发明，但本发明不限定于这些实施例的记载而解释。

[0116] [制造出的PPS树脂的评价方法]

[0117] (1)熔体流动速率(MFR)

[0118] 设为测定温度315℃、2160g荷重，通过按照ASTM-D1238-70的方法进行了测定。

[0119] 但是，关于粘度低的聚苯硫醚树脂，通过以下方法算出了MFR。使聚苯硫醚树脂为测定温度315.5℃、345g荷重，通过按照ASTM-D1238-70的方法而测定ER，通过下述式(2)而算出了MFR的值。

[0120] 式(2) MFR＝15.8×4.4×ER。

[0121] [参考例1]PPS的聚合(PPS-1)

[0122] 在带有搅拌机和底塞阀的70升的高压釜中，加入47.5％氢硫化钠8.27kg(70.00摩尔)、96％氢氧化钠2.91kg(69.80摩尔)、N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)11.45kg(115.50摩尔)、和离子交换水10.5kg，一边在常压下通氮气一边经约3小时缓慢地加热直到245℃，将水14.78kg和NMP0.28kg馏出后，将反应容器冷却到200℃。

[0123] 每1摩尔加入的碱金属硫化物的体系内残存水分量包含被NMP的水解消耗了的水分在内为1.06摩尔。此外，硫化氢的飞散量为每1摩尔加入的碱金属硫化物为0.02摩尔。然后冷却直到200℃，加入对二氯苯10.48kg(71.27摩尔)、NMP9.37kg(94.50摩尔)，将反应容器在氮气下密封，一边以240rpm搅拌一边以0.6℃/分钟的速度从200℃升温直到270℃。在270℃下反应100分钟后，将高压釜的底塞阀开放，一边用氮气加压一边将内容物经15分钟闪蒸到带有搅拌机的容器中，在250℃下搅拌片刻而除去了大部分的NMP。

[0124] 将所得的固体物质和离子交换水76升加入到带有搅拌机的高压釜中，在70℃下洗涤了30分钟后，用玻璃过滤器进行了抽滤。接着将加热到70℃的76升的离子交换水注入到玻璃过滤器中，抽滤而获得了滤饼。

[0125] 将所得的滤饼和离子交换水90升加入到带有搅拌机的高压釜中，以pH成为7的方式添加了乙酸。在将高压釜内部用氮气置换后，升温直到192℃，保持30分钟。然后将高压釜冷却而取出了内容物。

[0126] 将内容物用玻璃过滤器进行了抽滤后，在其中注入70℃的离子交换水76升进行抽滤而获得了滤饼。将所得的滤饼在氮气气流下，在120℃下干燥，从而获得了干燥PPS。将其在氧气气流下在200℃下热处理直到MFR值变为150g/10分钟为止，获得了交联状PPS-1。所得的聚合物的MFR为130g/10分钟。

[0127] [参考例2]PPS的聚合(PPS-2)

[0128] 在带有搅拌机和底塞阀的70升高压釜中，加入47.5％氢硫化钠8.27kg(70.00摩尔)、96％氢氧化钠2.94kg(70.63摩尔)、N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)11.45kg(115.50摩尔)、乙酸钠1.89kg(23.1摩尔)、和离子交换水5.50kg，一边在常压下通氮气一边经约3小时缓慢地加热直到245℃，将水9.77kg和NMP0.28kg馏出后，将反应容器冷却到200℃。每1摩尔加入

的碱金属硫化物的体系内残存水分量包含被NMP的水解消耗了的水分在内为1.06摩尔。此外，硫化氢的飞散量为每1摩尔加入的碱金属硫化物为0.02摩尔。

[0129] 然后冷却直到200℃，加入对二氯苯10.42kg(70.86摩尔)、NMP9.37kg(94.50摩尔)，将反应容器在氮气下密封，一边以240rpm搅拌一边以0.6℃/分钟的速度从200℃升温直到270℃，在270℃下反应了140分钟。然后，一边从270℃经15分钟冷却直到250℃一边压入了水2.40kg(133摩尔)。接着从250℃经75分钟而缓慢地冷却直到220℃后，骤冷直到室温附近而取出了内容物。

[0130] 将内容物用约35升的NMP稀释而制成浆料，在85℃下搅拌30分钟后，用80目金属网(筛孔0.175mm)过滤分离而获得了固体物质。将所得的固体物质同样地用NMP约35升进行了洗涤过滤分离。将所得的固体物质用70升的离子交换水稀释，在70℃下搅拌30分钟后，用80目金属网过滤而回收固体物质，将该操作重复合计3次。将所得的固体物质和乙酸32g用70升的离子交换水稀释，在70℃下搅拌30分钟后，用80目金属网过滤，进一步将所得的固体物质用70升的离子交换水稀释，在70℃下搅拌30分钟后，用80目金属网过滤而回收了固体物质。将这样操作而获得的固体物质在氮气气流下，在120℃下干燥，从而获得了干燥PPS-2。所得的聚合物的MFR为300g/10分钟。

[0131] [参考例3]PPS的聚合(PPS-3)

[0132] 在带有搅拌机和底塞阀的高压釜中，加入47.5％氢硫化钠8267.4g(70.0摩尔)、96％氢氧化钠2925.0g(70.2摩尔)、N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)13860.0g(140.0摩尔)、乙酸钠1894.2g(23.1摩尔)、和离子交换水10500.0g，一边在常压下通氮气一边经约3小时缓慢地加热直到240℃，将水14772.1g和NMP280.0g馏出后，将反应容器冷却到160℃。每1摩尔加入的碱金属硫化物的体系内残存水分量包含被NMP的水解消耗了的水分在内为1.08摩尔。此外，硫化氢的飞散量为每1摩尔加入碱金属硫化物为0.023摩尔。

[0133] 接下来，加入对二氯苯(p-DCB)10646.7g(72.4摩尔)、NMP6444.9g(65.1摩尔)，将反应容器在氮气下密封，一边以240rpm搅拌，一边从200℃以0.6℃/分钟的速度升温直到270℃，在270℃下保持了70分钟。将高压釜底部的取出阀开放，一边用氮气加压一边将内容物经15分钟闪蒸到带有搅拌机的容器中，在250℃下搅拌片刻而除去了大部分的NMP。

[0134] 将所得的固体物质和离子交换水53升加入到带有搅拌机的高压釜中，在70℃下洗涤了30分钟后，用孔径10～16μm的玻璃过滤器进行了抽滤。接着将加热到70℃的60升的离子交换水注入到孔径10～16μm的玻璃过滤器中，抽滤而获得了PPS树脂滤饼18000g(其内包含PPS树脂7550g)。

[0135] 将上述PPS树脂滤饼18000g、离子交换水40升、和乙酸43g加入到带有搅拌机的高压釜中，在将高压釜内部用氮气进行了置换后，升温直到192℃，保持30分钟而实施了酸处理。酸处理时的pH为7。在高压釜冷却后，将内容物用孔径10～16μm的玻璃过滤器进行了过滤。接着，将加热到70℃的60升的离子交换水注入到玻璃过滤器中，抽滤而获得了滤饼。将所得的滤饼在氮气气流下在120℃下干燥4小时，获得了实施了酸处理的直链状PPS。

[0136] 将直链状PPS加入到容积100升的带有搅拌机的加热装置中，在220℃、氧浓度2％下实施2小时热氧化处理，获得了交联状PPS-3。所得的聚合物的MFR为5000g/10分钟。

[0137] [参考例4]PPS的聚合(PPS-4)

[0138] 在带有搅拌机和底塞阀的高压釜中，加入47.5％氢硫化钠8267.4g(70.0摩尔)、

96％氢氧化钠2925.0g(70.2摩尔)、N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)13860.0g(140.0摩尔)、乙酸钠1894.2g(23.1摩尔)、和离子交换水10500.0g，一边在常压下通氮气一边经约3小时缓慢地加热直到240℃，将水14772.1g和NMP280.0g馏出后，将反应容器冷却到160℃。每1摩尔加入的碱金属硫化物的体系内残存水分量包含被NMP的水解消耗了的水分在内为1.08摩尔。此外，硫化氢的飞散量为每1摩尔加入碱金属硫化物为0.023摩尔。

[0139] 接下来，加入对二氯苯(p-DCB)10646.7g(72.4摩尔)、NMP6444.9g(65.1摩尔)，将反应容器在氮气下密封，一边以240rpm搅拌，一边从200℃以0.6℃/分钟的速度升温直到270℃，在270℃下保持了70分钟。将高压釜底部的取出阀开放，一边用氮气加压一边将内容物经15分钟闪蒸到带有搅拌机的容器中，在250℃下搅拌片刻而除去了大部分的NMP。

[0140] 将所得的固体物质和离子交换水53升加入到带有搅拌机的高压釜中，在70℃下洗涤了30分钟后，用孔径10～16μm的玻璃过滤器进行了抽滤。接着将加热到70℃的60升的离子交换水注入到孔径10～16μm的玻璃过滤器中，抽滤而获得了PPS树脂滤饼18000g(包含PPS树脂7550g)。

[0141] 将上述PPS树脂滤饼18000g、离子交换水40升、和乙酸43g加入到带有搅拌机的高压釜中，将高压釜内部用氮气进行了置换后，升温直到192℃，保持30分钟而实施了酸处理。酸处理时的pH为7。在高压釜冷却后，将内容物用孔径10～16μm的玻璃过滤器进行了过滤。接着，将加热到70℃的60升的离子交换水注入到玻璃过滤器中，抽滤而获得了滤饼。将所得的滤饼在氮气气流下在120℃下干燥4小时，获得了实施了酸处理的直链状PPS-4。所得的聚合物的MFR为6300g/10分钟。

[0142] [参考例5]PPS的聚合(PPS-5)

[0143] 在带有搅拌机和底塞阀的70升高压釜中，加入47.5％氢硫化钠8.27kg(70.00摩尔)、96％氢氧化钠2.91kg(69.80摩尔)、N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)11.45kg(115.50摩尔)、和离子交换水10.5kg，一边在常压下通氮气一边经约3小时缓慢地加热直到245℃，将水14.78kg和NMP0.28kg馏出后，将反应容器冷却到200℃。每1摩尔加入的碱金属硫化物的体系内残存水分量包含被NMP的水解消耗了的水分在内为1.06摩尔。此外，硫化氢的飞散量为每1摩尔加入的碱金属硫化物为0.02摩尔。

[0144] 然后冷却直到200℃，加入对二氯苯10.48kg(71.27摩尔)、NMP9.37kg(94.50摩尔)，将反应容器在氮气下密封，一边以240rpm搅拌一边以0.6℃/分钟的速度从200℃升温直到270℃。在270℃下反应了100分钟后，将高压釜的底塞阀开放，一边用氮气加压一边将内容物经15分钟闪蒸到带有搅拌机的容器中，在250℃下搅拌片刻而除去了大部分的NMP。

[0145] 将所得的固体物质和离子交换水76升加入到带有搅拌机的高压釜中，在70℃下洗涤了30分钟后，用玻璃过滤器进行了抽滤。接着将加热到70℃的76升的离子交换水注入到玻璃过滤器中，抽滤而获得了滤饼。

[0146] 将所得的滤饼和离子交换水90升加入到带有搅拌机的高压釜中，以pH成为7的方式添加了乙酸。将高压釜内部用氮气进行了置换后，升温直到192℃，保持了30分钟。然后将高压釜冷却而取出了内容物。

[0147] 在将内容物用玻璃过滤器进行了抽滤后，在其中注入70℃的离子交换水76升进行抽滤而获得了滤饼。将所得的滤饼在氮气气流下，在120℃下干燥，从而获得了干燥PPS-4。所得的PPS-5的ER为90g/10分钟，如果换算为MFR，则为6257g/10分钟。

[0148] [实施例1～13、比较例1～6]

[0149] 使用将料筒温度设定为320℃、将螺杆转速设定为400rpm的、具有26mm直径的中间添加口的双螺杆挤出机(东芝机械株式会社制TEM-26),以表1和表2所示的各实施例和比较例所记载的重量比,将使用了在参考例1～6中获得的PPS树脂的(A)聚苯硫醚树脂、(C)含有官能团的烯烃系共聚物和(D)非纤维状无机填充材料从原料供给口添加而形成熔融状态,将(B)纤维状填充材料从中间添加口供给,以排出量30kg/小时熔融混炼而获得了颗粒。使用该颗粒,评价了各特性。将其结果示于表1和表2中。

[0150] [镀层的形成方法]

[0151] 通过以下方法,对成型品形成镀层,测定了其特性。

[0152] (表面处理工序方法1)

[0153] 从距成型品的表面30mm的高度,照射了具有184.9nm和253.7nm的波长作为主要波长的紫外光60分钟后,在浓度20质量%的氢氧化钾水溶液中在60℃下浸渍5分钟。

[0154] (表面处理工序方法2)

[0155] 将成型品在浓硝酸67.5质量%与氟化氢铵145g/L的混合溶液中在40℃下浸渍8分钟,然后,用20g/L的氢氧化钠水溶液中和。

[0156] (催化剂赋予工序～镀敷工序)

[0157] 对在上述表面处理工序中获得的、将表面粗化了的成型品,使用调整为10体积%的CC-231(Rhom and Hass)在45℃下浸渍2分钟从而进行表面调整,将0.3g/dm^3的二氯化钯水溶液作为催化剂溶液,在45℃下浸渍2分钟从而向粗化了的成型品表面进行了涂布。在那之后,使用19g/dm^3的次膦酸钠水溶液在45℃下浸渍2分钟,将PPS树脂表面的二氯化钯还原为金属(催化剂赋予工序和活化处理工序)。

[0158] 接下来,对在上述工序中获得的金属钯沉积在表面的成型品,进行化学镀铜,进一步实施电镀从而进行了光泽镀镍。

[0159] 以下显示在本发明中使用了的原料。

[0160] (A)聚苯硫醚树脂

[0161] PPS-1:通过参考例1所记载的方法聚合而得的PPS树脂

[0162] PPS-2:通过参考例2所记载的方法聚合而得的PPS树脂

[0163] PPS-3:通过参考例3所记载的方法聚合而得的PPS树脂

[0164] PPS-4:通过参考例4所记载的方法聚合而得的PPS树脂

[0165] PPS-5:通过参考例5所记载的方法聚合而得的PPS树脂

[0166] (B)纤维状填充材料

[0167] B-1:短切原丝(日本电气硝子株式会社制T-760H平均纤维直径10.5μm)

[0168] B-2:短切原丝(日本电气硝子株式会社制T-747N平均纤维直径17.0μm)

[0169] (C)含有官能团的烯烃系共聚物

[0170] C-1:含有环氧基的聚烯烃(三井化学社制ボンドファーストE缩水甘油基浓度3.63重量%)

[0171] C-2:含有环氧基的聚烯烃(三井化学社制ボンドファースト7M缩水甘油基浓度1.81重量%)

[0172] C-3:含有环氧基的聚烯烃(SK Chemical Polymer制LOTADER AX8750缩水甘油基

浓度1.51重量%)

[0173] C-4:氢化苯乙烯系热塑性弹性体(旭化成社制タフテックMP10反应性官能团:酰胺基)

[0174] C-5:氢化苯乙烯系热塑性弹性体(旭化成制タフテックM1913反应性官能团:酸酐基)

[0175] (D)非纤维状无机填充材料

[0176] D-1:重质碳酸钙(株式会社カルファイン社制KSS1000)

[0177] D-2:重质碳酸钙(三共精粉株式会社#800)

[0178] D-3:重质碳酸钙(丸尾カルシウム社制スーパーS)

[0179] D-4:氢氧化镁(协和化学工业株式会社制キスマ5P)

[0180] (E)不含有官能团的烯烃系共聚物

[0181] E-1:烯烃共聚物(The Dow Chemical Company制Engage8842)

[0182] 通过以下所示的测定方法,对由树脂组合物形成的成型品和镀敷成型品进行了评价。

[0183] (1)细孔径的尺寸

[0184] 将表面处理工序后的成型品的表面用日本电子科学株式会社制扫描电子显微镜(JSM-IT100)进行了观察。以倍率5000倍进行2次电子图像的观察,关于所得的图像,确认了直径2μm以下的细孔的有无。

[0185] (2)表面粗糙度

[0186] 将镀敷成型品的表面使用Mitutoyo社制表面粗糙度测定机(SV-2100),通过按照JIS-B-0601的方法进行测定,求出算术平均粗糙度Ra。另外,关于在成型品不能形成镀层本身的情况、和虽然形成了镀层但镀层浮起而难以测定表面粗糙度的情况,记载为“-”。

[0187] (3)抗拉强度

[0188] 关于由树脂组合物形成的成型品的抗拉强度,按照ISO 527-1,2(2012)进行了测定。具体而言如以下那样进行了测定。将聚苯硫醚树脂组合物的颗粒使用热风干燥机在130℃下干燥了3小时后,供给到设定为料筒温度:310℃、模具温度:145℃的住友重机械工业株式会社制注射成型机(SE-50D),使用在ISO 20753(2008)中规定的A1型试验片形状(4mm厚度)的模具,在从中央平行部的截面积通过的熔融树脂的平均速度成为400±50mm/s的条件下进行注射成型,获得了试验片。将该试验片在23℃、相对湿度50%的条件下进行了16小时状态调节后,在23℃、相对湿度50%的气氛下,在夹具间距离:115mm、试验速度:5mm/分钟的条件下,按照ISO 527-1,-2(2012)进行了抗拉强度的测定。该值越高则机械强度越优异,是优选的,为160MPa以上从通用性的观点考虑是期望的。

[0189] (4)抗剥强度

[0190] 镀敷成型品的镀层的抗剥强度评价通过以下步骤进行了测定。首先,将在实施例和比较例中获得的聚苯硫醚树脂组合物颗粒使用热风干燥机在130℃下干燥了3小时后,供给到设定为料筒温度:310℃、模具温度:145℃的住友重机械工业株式会社制注射成型机(SE-50D),在注射速度为100mm/s的条件下成型图1所示的边长L为80mm的正方形且厚度t为3mm的试验片,从那里进一步切出宽度L2为15mm、长度80mm、厚度3mmt的长条试验片。对切出了的长条试验片,通过以下方法在成型品形成了镀层。

[0191] 使用具备1根具有184.9nm和253.7nm的主要波长的高输出低压水银灯(300W)的小型紫外线照射装置(江东电气制,KOL1-300S),将具有184.9nm和253.7nm的主要波长的紫外光从距试验片表面30mm的高度照射了60分钟后,在浓度20重量%的氢氧化钾水溶液中浸渍12分钟,进行了表面处理工序。

[0192] 接下来,在上述工序中获得了的、粗化了的成型品中将0.3g/dm^3的二氯化钯水溶液作为催化剂溶液,将该催化剂溶液向粗化了的成型品表面涂布,通过使用20g/dm^3的次膦酸钠水溶液而将PPS树脂表面的二氯化钯还原为金属,从而形成了使无电解镀NiP顺利析出的金属核(催化剂赋予工序和活化处理工序)。

[0193] 接下来,使用在上述工序中获得的金属钯沉积在表面的成型品而实施了化学镀铜工序。

[0194] 将所得的镀敷成型品的镀层的密合力按照JIS H8630:2006的附录1(规定)密合力试验方法而进行了测定。将未形成镀层的情况设为*,将抗剥强度小于1N/cm的情况设为D,将抗剥强度为1N/cm以上且小于3N/cm的情况设为C,将抗剥强度为3N/cm以上且小于10N/cm的情况设为B,将抗剥强度为10N/cm以上的情况设为A。

[0195] 由实施例1、2和比较例1～3可知,在(A-1)摄氏315℃、荷重2160g下的MFR为50～600g/10分钟的聚苯硫醚树脂的含量少的情况下,具有镀层的抗剥强度小,镀层的密合性降低的倾向。

[0196] 由实施例1和实施例3～7的比较可知,通过进一步添加含有官能团的烯烃系共聚物,从而镀敷性提高。可知特别是在实施例4、5中进一步提高了镀层的密合性。

[0197] 此外,由实施例1、10、11的结果可知,关于(B)纤维状填充剂的添加量,在相对于(A)聚苯硫醚树脂100重量份为40～80重量份的情况下,对镀层的密合性提高是特别有效果的。

[0198] 此外,由实施例12和13的结果可知,在非纤维状无机填充材料的添加量多的情况下,具有表面处理工序后的细孔径变大的倾向,具有镀层的密合性降低的倾向。

[0199] 此外,由比较例4～6的结果可知,如果细孔径变大则未形成镀层。

[0200] [表1]

[0201]

表1

	组成	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	实施例7	实施例8	实施例9	实施例10	实施例11	实施例12	实施例13
PPS树脂	PPS-1	100		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	PPS-2		100											
	PPS-3													
	PPS-4													
	PPS-5													
纤维状填充材料	B-1	69.9	69.9	76.6	76.6	76.6	76.6	76.6	76.6		105.4	44.9	52.7	52.7
	B-2									69.9				
含有官能团的烯烃系共聚物	C-1			9.5					5.7					
	C-2				9.5									
	C-3					9.5								
	C-4						9.5							
	C-5							9.5						
非纤维状无机填充材料	D-1	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	1.0	0.7	18.1	
	D-2													18.1
	D-3													
	D-4													
烯烃共聚物	E-1								3.8					
表面处理工序		方法1	方法1	方法1	方法1	方法1	方法1	方法1	方法1	方法1	方法1	方法1	方法1	方法1
镀层表面的算术平均粗糙度Ra[μm]		0.3	0.3	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
细孔径[μm]		<0.2	<0.2	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	1～2	1～2
拉拉强度[MPa]		190	182	178	174	173	160	147	175	173	194	161	174	173
拉剥强度		C	C	B	A	A	A	B	B	B	C	B	C	C

[0202] [表2]

[0203] 表2

[0204]

	组成	比较例1	比较例2	比较例3	比较例4	比较例5	比较例6
PPS树脂	PPS-1	34.5	34.5		100	100	100
	PPS-2						
	PPS-3	65.5					
	PPS-4		65.5				
	PPS-5			100			
纤维状填充材料	B-1	69.9	69.9	69.9	69.9		105.4
	B-2					69.9	
含有官能团的烯烃系共聚物	C-1						
	C-2						
	C-3						
	C-4						
	C-5						
非纤维状无机填充材料	D-1	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	1.0
	D-2						
	D-3						
	D-4						
烯烃共聚物	E-1						
表面处理工序		方法1	方法1	方法1	方法2	方法2	方法2
镀层表面的算术平均粗糙度Ra[μm]		—	—	—	—	—	—
细孔径[μm]		<0.2	<0.2	<0.2	>10	>10	>10
抗拉强度[MPa]		185	180	181	190	173	194
抗剥强度		D	D	D	*	*	*

[0205] 产业可利用性

[0206] 本发明提供在不牺牲聚苯硫醚树脂所固有的优异的各种特性的情况下,能够形成表面平滑性优异的镀层,密合性优异,在冷热冲击循环试验等苛刻的环境劣化试验中也可以确保高镀敷品质的镀敷用聚苯硫醚树脂组合物、和树脂镀敷成型品。

[0207] 符号的说明

[0208] 1切出部分

[0209] L1试验片的宽度:80mm

[0210] L2切出了的试验片的宽度:15mm

[0211] t试验片的厚度:3mm。

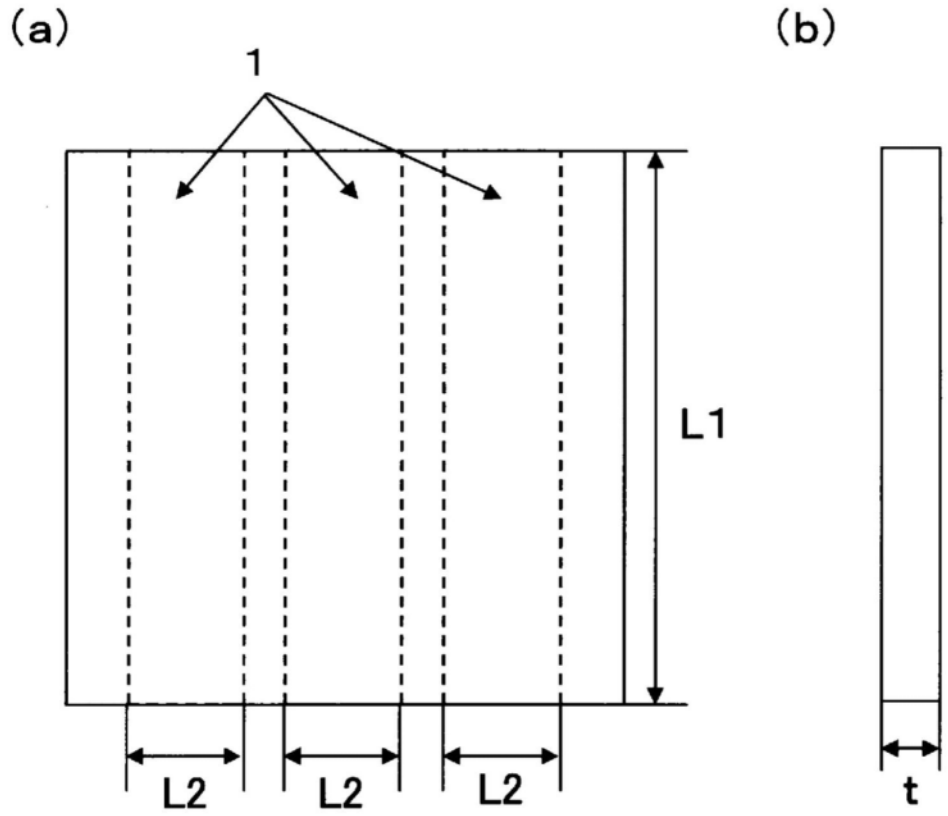


图1