(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国 际 局

(43) 国际公布日
2020 年 7 月 2 日 (02.07.2020)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2020/135200 A1

(51) 国际专利分类号:
C08L 81/02 (2006.01) *C08K 3/26* (2006.01)
C08K 13/04 (2006.01) *C08K 3/04* (2006.01)
C08K 7/14 (2006.01) *C08K 5/5435* (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2019/126492

(22) 国际申请日: 2019 年 12 月 19 日 (19.12.2019)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201811578930.X 2018年12月24日 (24.12.2018) CN
201811579437.X 2018年12月24日 (24.12.2018) CN

(71) 申请人: 东丽先端材料研究开发（中国）有限公司 (TORAY ADVANCED MATERIALS RESEARCH LABORATORIES (CHINA) CO., LTD.) [CN/CN]; 中国上海市闵行区紫竹高新技术产业开发区紫月路369号, Shanghai 200241 (CN)。

(72) 发明人: 赵宸胄 (ZHAO, Chenzhou); 中国上海市闵行区紫竹高新技术产业开发区紫月路369号, Shanghai 200241 (CN)。 汤先文 (TANG, Xianwen); 中国上海市闵行区紫竹高新技术产业开发区紫月路369号, Shanghai 200241 (CN)。 加藤公哉 (KATO, Koya); 中国上海市闵行区紫竹高新技术产业开发区紫月路369号, Shanghai 200241 (CN)。 松田政 (MATSUDA, Masashi); 中国广东省深圳市宝安区沙井街道南环路西450号, Guangdong 518104 (CN)。 胡平 (HU, Ping); 中国广东省深圳市宝安区沙井街道南环路西450号, Guangdong 518104 (CN)。

(74) 代理人: 北京市金杜律师事务所 (KING & WOOD MALLESONS); 中国北京市朝阳区东三环中路1号环球金融中心办公楼东楼20层, Beijing 100020 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明，要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明，要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:
— 包括国际检索报告 (条约第21条(3))。

(54) **Title:** POLYPHENYLENE SULFIDE RESIN COMPOSITION AND MOLDED PRODUCT THEREOF

(54) 发明名称: 聚苯硫醚树脂组合物及其成型品

(57) **Abstract:** The present invention relates to a polyphenylene sulfide resin composition, comprising 5-2000 parts by mass of an inorganic filler relative to 100 parts by mass of a poly(p-phenylene sulfide)-m-phenylene sulfide random copolymer. The composition of the present invention has excellent heat and humidity resistance, can maintain a high mechanical strength when in contact with water for a long time, and is therefore particularly suitable as a water coolant for injection molding and in antifreeze circulation systems of an automobile, etc., and in other articles which are in contact with liquids, such as water, for a long time.

(57) 摘要: 本发明涉及一种聚苯硫醚树脂组合物，它包含相对于聚对苯硫醚-间苯硫醚无规共聚物100质量份，5-2000质量份的无机填料。本发明具有优秀的耐湿热性，与水长时间接触的情况下其能够保持很高的力学强度，因此特别适用于注塑成汽车等的冷却水、防冻液循环系统及其他长期与水等液体接触的制品。

WO 2020/135200 A1

聚苯硫醚树脂组合物及其成型品

技术领域

本发明涉及聚合物材料领域，具体涉及一种聚苯硫醚树脂组合物及其成型品。

背景技术

聚苯硫醚树脂(PPS)具有优良的流动性、耐高温、耐腐蚀、阻燃性、均衡的物理机械性能和极好的尺寸稳定性以及优良的电性能等特点，因此被广泛用于电气、电子零部件或汽车零部件等领域。而近年来，随着聚苯硫醚树脂材料在汽车等的冷却水、防冻液循环系统中的广泛运用，进一步要求其还具有优异的耐水性与耐湿热性。

对此，专利文献 1(日本公开号特开 2018-141149 号公报)公开了一种含有聚对苯硫醚和无机填料的树脂组合物，其通过提高聚苯硫醚树脂中的金属钠原子含量到 1000ppm 以上，从而提高湿热处理后的拉伸强度保持率以改善其耐湿热性。但是，金属原子含量的增加导致未处理时聚苯硫醚树脂组合物的拉伸强度下降。

专利文献 2(日本公开号特开 2018-123307 号公报)公开了一种含有聚对苯硫醚、无机填料和有机成核剂的树脂组合物，通过添加范围适量的有机成核剂，以提高聚苯硫醚树脂的熔体降温结晶温度(T_{mc})，并使聚苯硫醚树脂晶区尺寸减小并且均一化，从而改善成型品的耐水压性。但是，作为有机成核剂添加的 PEEK 树脂相对于主体聚苯硫醚树脂，容易成为异物。

另一方面，专利文献 3(日本公开号特开 2016-69650 号公报)公开了一种聚对苯硫醚-间苯硫醚共聚物，通过将间苯硫醚单元共聚到聚苯硫醚分子内得到了结晶性更低的聚合物，从而改善了所形成的薄膜与金属、树脂表面之间的

结合性。但是，未与聚对苯硫醚均聚物混合时制膜稳定性不佳，同时，由该聚对苯硫醚-间苯硫醚共聚物所形成的薄膜的强度低于聚对苯硫醚均聚物，并不适用于注塑成汽车等的冷却水、防冻液循环系统及其他长期与水等液体接触的具有一定强度要求的成型品。

发明内容

本发明人为了解决上述问题，经过深入研究后，发现虽然聚对苯硫醚-间苯硫醚共聚物强度低、耐湿热性差，但与无机填料组合时，不仅能够提高强度，更能特异性地提高耐湿热性，由此得到的聚苯硫醚树脂组合物，不仅能够拓展共聚物在塑料成型品中的应用，并且进一步改善了塑料成型品的耐湿热性。

本发明还提供了一种上述的聚苯硫醚树脂组合物所制得的成型品。由于其拥有优异的耐湿热性，适用于汽车等的冷却水、防冻液循环系统及其他长期与水等液体接触的部品。

即本发明的技术方案为：

1. 一种聚苯硫醚树脂组合物，其包含：

(A)聚对苯硫醚-间苯硫醚无规共聚物，和

(B)无机填料，

相对于所述(A)聚对苯硫醚-间苯硫醚无规共聚物 100 质量份，所述(B)无机填料的混合量为 5-2000 质量份。

2. 根据上述 1 所述的聚苯硫醚树脂组合物，其中，所述(A)聚对苯硫醚-间苯硫醚无规共聚物中，相对于无规共聚物中苯硫醚单元总质量，间苯硫醚单元的含量为 2-25wt%。

3. 根据上述 1 所述的聚苯硫醚树脂组合物，其中，所述(A)聚对苯硫醚-间苯硫醚无规共聚物的熔点为 210-280℃。

4. 根据上述 1 所述的聚苯硫醚树脂组合物，其中，相对于所述(A)聚对苯

硫醚-间苯硫醚无规共聚物 100 质量份，所述(B)无机填料的混合量为 26-2000 质量份。

5. 根据上述 1 所述的聚苯硫醚树脂组合物，其还包含(C)聚对苯硫醚均聚物。

6. 根据上述 5 所述的聚苯硫醚树脂组合物，其中，相对于所述(A)聚对苯硫醚-间苯硫醚共聚物 100 质量份，所述(C)聚对苯硫醚均聚物的混合量为 10-2500 质量份。

7. 根据上述 5 所述的聚苯硫醚树脂组合物，其中，相对于(A) 聚对苯硫醚-间苯硫醚无规共聚物以及(C)聚对苯硫醚均聚物中苯硫醚单元的总质量，所述(A)聚对苯硫醚-间苯硫醚无规共聚物中的间苯硫醚单元的含量为 1-14wt%。

8. 根据上述 5 所述的聚苯硫醚树脂组合物，其中，相对于所述(A)聚对苯硫醚-间苯硫醚无规共聚物及所述(C)聚对苯硫醚均聚物的总质量 100 质量份，所述(B)无机填料的混合量为 5-150 质量份。

9. 根据上述 5 所述的聚苯硫醚树脂组合物，其中，相对于所述(A)聚对苯硫醚-间苯硫醚无规共聚物及所述(C)聚对苯硫醚均聚物的总质量 100 质量份，所述(B)无机填料的混合量为 26-150 质量份。

10. 根据上述 1 所述的聚苯硫醚树脂组合物，其中，所述(B)无机填料为选自玻璃纤维、玻璃薄片、玻璃微珠、碳纤维、碳酸钙、二氧化硅、滑石粉或硅灰石中的至少一种。

11. 根据上述 1 所述的聚苯硫醚树脂组合物，其还包含(D)硅烷化合物。

12. 根据上述 11 所述的聚苯硫醚树脂组合物，其中，所述(D)硅烷化合物为含有环氧基、氨基或异氰酸酯基中的至少一种的烷氧基硅烷化合物。

13. 一种成型品，其特征在于：使用上述 1-12 中任一项所述的聚苯硫醚树脂组合物得到。

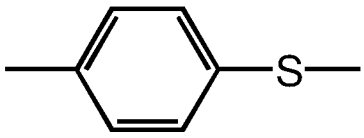
14. 根据上述 13 所述的成型品，其用于冷却水、防冻液循环系统。

具体实施方式

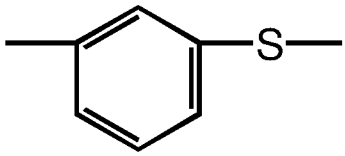
以下对本发明的具体实施方式进行说明：

1.(A)聚对苯硫醚-间苯硫醚无规共聚物：

本发明中使用的(A)聚对苯硫醚-间苯硫醚无规共聚物是具有下述结构式(I)和下述结构式(Ⅱ)所示的重复单元的无规共聚物，



(I)；



(II)；

本发明中所使用的(A)聚对苯硫醚-间苯硫醚无规共聚物中，间苯硫醚单元相对于共聚物中苯硫醚单元总质量，其含量优选为 2-25wt%。间苯硫醚单元相对共聚物中苯硫醚单元总质量，其含量高于 25wt%时，聚对苯硫醚-间苯硫醚无规共聚物的熔点与结晶度呈下降趋势，大幅影响树脂组合物的耐热性和使用温度。其含量进一步优选为 20wt%以下，更优选为 13wt%以下。间苯硫醚单元相对于共聚物中苯硫醚单元总质量，其含量低于 2wt%时，对组合物耐湿热性能的提高效果有限，其含量进一步优选为 3wt%以上，更优选为 5wt%以上。

本发明中所使用的(A)聚对苯硫醚-间苯硫醚无规共聚物，其熔点优选为 210-280℃。聚对苯硫醚-间苯硫醚无规共聚物的熔点高于 280℃时，其中间苯硫醚单元的含量太少，对组合物耐湿热性能的提高效果有限，其熔点进一步优选为 270℃以下。聚对苯硫醚-间苯硫醚无规共聚物的熔点低于 210℃时，其耐热性大幅下降，不利于高温环境下使用，其熔点进一步优选为 235℃以上，更优选为 250℃以上。

2.(B)无机填料：

由(A)聚对苯硫醚-间苯硫醚无规共聚物与(B)无机填料所形成的组合物相

对于后述由(C)聚苯硫醚均聚物和(B)无机填料所形成的组合物，其具有更高的耐湿热性。

本发明所述的无机填料是指已知可用于树脂中的填料。例如玻璃纤维、碳纤维、钛酸钾晶须、锌晶须氧化物、硼酸铝晶须、芳族聚酰胺纤维、氧化铝纤维、碳化硅纤维、陶瓷纤维、石棉纤维、石膏纤维、金属纤维、玻璃薄片、硅灰石、沸石、绢云母、高岭土、云母、滑石、粘土、叶蜡石、膨润土、蒙脱石、锂蒙脱石、合成云母、石棉、石墨、硅铝酸盐、氧化铝、二氧化硅、氧化镁、氧化锆、氧化钛、氧化铁、碳酸钙、碳酸镁、白云石、硫酸钙、硫酸钡、氢氧化镁、氢氧化钙、氢氧化铝、玻璃微珠、空心玻璃微珠、陶瓷珠、氮化硼、碳化硅或硅灰石等。所述无机填料也可以是结构上是中空的无机填料，更进一步，也可以从这些无机填料中选择 2 种或更多种配合使用。无机填料的平均直径不做特别限制，优选 0.001-20μm，在此范围内，可以获得较好的流动性和更好的外观。

特别地，出于对低成型收缩率和流动性的综合考虑，为了获得性能优异的聚苯硫醚树脂组合物，无机填料优选玻璃纤维或碳纤维中的至少一种。所述玻璃纤维没有特定的限制，可以是现有技术中采用的玻璃纤维。玻璃纤维可以是定长切断的短切原丝、粗砂、研磨纤维等形状的纤维。一般情况下优选使用的玻纤平均直径为 5-15μm。使用短切原丝的情况下，长度没有特别限制，优选使用适合挤出混炼作业的标准 3mm 长度的纤维。此外，本发明对上述纤维状填充材料地断面型形状没有特别的限定，可以从圆形、扁平状纤维中选择任意一种或多种配合使用。

另一方面，为了获得更好的产品外观，优选玻璃薄片、玻璃微珠、空心玻璃微珠、碳酸钙、二氧化硅、滑石粉或硅灰石中的至少一种。

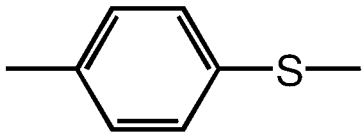
3.成分(B)的配比

本发明中，相对于所述成分(A)聚对苯硫醚-间苯硫醚无规共聚物 100 质量份，所述的(B)无机填料的含量优选为 5-2000 量份。在此添加范围内，本发明

的聚苯硫醚树脂组合物能够在拥有较好的机械强度的同时仍保持着较好的流动性、加工性及韧性。在本发明中，相对于所述的成分(A) 100 质量份，成分(B)的添加量，优选为 26 质量份以上，进一步优选为 40 质量份以上。另一方面(B)无机填料的添加量优选为 800 质量份以下，进一步优选为 300 质量份以下。

4.(C)聚对苯硫醚均聚物

本发明中使用的(A) 聚对苯硫醚均聚物是具有下述结构式(I)所示的重复单元的聚合物。



(I)；

本发明对于聚对苯硫醚均聚物的结构没有特别的限定，可以选用直链型聚对苯硫醚，也可使用氧化交联型聚苯硫醚或是加入三卤素官能团反应物的支链型聚苯硫醚，所述三卤素官能团反应物的添加量优选为少于 1wt%。

本发明中所使用的聚对苯硫醚均聚物并不限定制造方法，例如，具有上述结构式(I)结构的聚苯硫醚均聚物可以选用日本特公昭 45-3368 号公报记载的用于获得较高流动性的方法或日本特公昭 52-12240 号公报等记载的用于获得较低流动性的方法来制备。前者与后者的区别在于聚合体系内是否有聚合助剂碱金属羧酸盐。前者的方法中，不向聚合体系内添加碱金属羧酸盐，流动性较高；而后者的方法中，向聚合体系内添加碱金属羧酸盐，流动性较低，从而对树脂的韧性有利。所以可以将通过两种方法制备的聚苯硫醚聚合物组合使用，由此得以平衡聚苯硫醚树脂的流动性和韧性。

此外，将上述制备的聚苯硫醚聚合物作封端处理可以得到氯含量更低的聚苯硫醚聚合物。例如在碱性条件下用 2-巯基苯并咪唑封端处理，可以得到氯含量更低的封端的聚对苯硫醚均聚物。

5.成分(A)与成分(C)的配比

本发明中，相对于所述成分(A)聚对苯硫醚-间苯硫醚无规共聚物添加所述

成分(C)聚对苯硫醚均聚物的情况下，相对于所述成分(A)聚对苯硫醚-间苯硫醚无规共聚物 100 质量份，所述成分(C)聚对苯硫醚均聚物的混合量优选为10-2500 质量份。本发明中，为了达到在保持组合物机械强度及耐热性的同时实现耐湿热性的提高，可以将成分(A)、(C)以进一步优选的比例进行混合。本发明中，优选地，相对于成分(A)100 质量份，成分(C)为 40 质量份以上，更优选为 60 质量份以上。另一方面，优选地，成分(C)的添加量为 1000 质量份以下，更优选为 900 质量份以下。相对于成分(A)100 质量份，成分(C)含量低于 10 质量份时，组合物的机械强度有所降低。成分(C)的含量高于 2500 质量份时，组合物耐湿热性的改善效果有限。

本发明中，相对于(A)聚对苯硫醚-间苯硫醚无规共聚物及(C)聚对苯硫醚均聚物中苯硫醚单元总质量，(A)聚对苯硫醚-间苯硫醚无规共聚物中所含有的间苯硫醚单元的含量优选为 1 -14wt%。相对于(A)聚对苯硫醚-间苯硫醚无规共聚物及(C)聚对苯硫醚均聚物中苯硫醚单元总质量，(A)聚对苯硫醚-间苯硫醚无规共聚物中所含有的间苯硫醚单元的含量低于 1wt%时，组合物耐湿热性的改善效果有限，其含量进一步优选为 2.5wt%以上。相对于(A)聚对苯硫醚-间苯硫醚无规共聚物及(C)聚对苯硫醚均聚物中苯硫醚单元总质量，(A)聚对苯硫醚-间苯硫醚无规共聚物中所含有的间苯硫醚单元的含量高于 14wt%时，组合物的机械强度和耐热性有降低的趋势，其含量进一步优选为 13wt%以下，更优选为 11wt%以下。

6.成分(B)相对于成分(A)与成分(C)的配比

本发明中，将所述成分(A)聚对苯硫醚-间苯硫醚无规共聚物及所述成分(C)聚对苯硫醚均聚物混合的情况下，相对于成分(A)和成分(C)的总质量 100 质量份，所述的成分(B)无机填料的含量优选为 5-150 质量份。在此添加范围内，本发明的聚苯硫醚树脂组合物能够在拥有较好的机械强度的同时仍保持着较好的流动性、加工性及韧性。在本发明中，相对于所述的成分(A)及成分(C)的总质量 100 质量份，成分(B)的添加量，优选为 26 质量份以上，进一步优选

为40质量份以上。另一方面成分(B)无机填料的添加量优选为110质量份以下，进一步优选为80质量份以下。

7.(D)硅烷化合物

本发明中，出于增强树脂与无机填料之间的粘结性的角度考虑，可以进一步添加(D)硅烷化合物。所述硅烷化合物优选是具有选自环氧基、氨基、异氰酸酯基、羟基、巯基、脲基中的一种以上基团的烷氧基硅烷化合物。

作为上述具有选自环氧基、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的具体例，可举出 γ-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、γ-环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷、β-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷等含有环氧基的烷氧基硅烷化合物，γ-巯基丙基三甲氧基硅烷和 γ-巯基丙基三乙氧基硅烷等含有巯基的烷氧基硅烷化合物，γ-脲基丙基三乙氧基硅烷、γ-脲基丙基三甲氧基硅烷和 γ-(2-脲基乙基)氨基丙基三甲氧基硅烷等含有脲基的烷氧基硅烷化合物，γ-异氰酸酯基丙基三乙氧基硅烷、γ-异氰酸酯基丙基三甲氧基硅烷、γ-异氰酸酯基丙基甲基二甲氧基硅烷、γ-异氰酸酯基丙基甲基二乙氧基硅烷、γ-异氰酸酯基丙基乙基二甲氧基硅烷、γ-异氰酸酯基丙基乙基二乙氧基硅烷和 γ-异氰酸酯基丙基三氯硅烷等含有异氰酸酯基的烷氧基硅烷化合物，γ-(2-氨基乙基)氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、γ-(2-氨基乙基)氨基丙基三甲氧基硅烷和 γ-氨基丙基三甲氧基硅烷等含有氨基的烷氧基硅烷化合物，以及 γ-羟基丙基三甲氧基硅烷和 γ-羟基丙基三乙氧基硅烷等含有羟基的烷氧基硅烷化合物等。

在本发明中，出于粘结性及流动性的考虑，相对于成分(A)聚对苯硫醚-间苯硫醚无规共聚物及所述成分(C)聚对苯硫醚均聚物及的总质量 100 质量份，所述(D)硅烷化合物优选为 0.01-3 质量份。通过添加上述范围的硅烷化合物，可以在保证本发明中的聚苯硫醚树脂组合物维持其流动性的同时增强聚苯硫醚树脂与无机填料之间的粘结性。上述硅烷化合物的含量进一步优选为 0.05 质量份以上，更优选为0.1质量份以上。与此同时，其含量进一步优选为 2 质

量份以下，更优选为 1 质量份以下。

本发明中，出于为了提高与聚苯硫醚树脂之间的反应性的考虑，所述成分(D)优选具有含有环氧基、氨基或异氰酸酯基中的至少一种的烷氧基硅烷化合物。

8.其他添加剂

本发明的聚苯硫醚树脂组合物除了成分(A)～(D)以外可以进一步包括弹性体、抗氧化剂、脱模剂(褐煤酸及其金属盐、其酯、其半酯，硬脂醇，硬脂酰胺，联二脲或聚乙烯蜡等，其中，为了在成型过程中减少气体产生，优选硬脂酰胺)，颜料(硫化镉、酞菁、或着色的炭黑母料等)，染料(苯胺黑等)、结晶剂(滑石粉、二氧化钛、高岭土、粘土等)、增塑剂(辛基-对-羟基苯甲酸酯、或 N-丁基苯磺酰胺等)、抗静电剂(烷基硫酸盐型阴离子抗静电剂、季铵型阳离子抗静电剂、聚氧乙烯脱水山梨醇单硬脂酸酯等非离子型抗静电剂、或者三甲铵乙内酯两性抗静电剂)、阻燃剂(例如，红磷、磷酸酯、氰尿酸三聚氰胺、氢氧化镁、氢氧化铝、多磷酸铵、溴化聚苯乙烯、溴化聚苯醚、聚碳酸酯溴化物、溴化环氧树脂或这些含溴阻燃剂和三氧化锑的组合)等，可以从中选择一种或多种配合使用。

所述弹性体可以列举：烯烃系弹性体、改性烯烃系弹性体、或苯乙烯系弹性体等中的一种或多种。

作为烯烃系弹性体例如有：将乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、或异丁烯等单独的 α-烯烃或它们中的多种聚合得到的聚合物或共聚物，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、或甲基丙烯酸丁酯等 α, β-不饱和酸及其烷基酯的共聚物等。从优异韧性考虑，优选为：聚乙烯、聚丙烯、乙烯/丙烯共聚物、乙烯/1-丁烯共聚物、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。

作为改性烯烃系弹性体可通过向上述的烯烃系弹性体中导入具有环氧基、酸酐基、或离子键聚合物等官能团的单体成分(含官能团的成分)而获得。该含官能团的成分可以列举：马来酸酐、衣康酸酐、柠康酸酐、内双环〔2，2，1〕5-庚烯-2，3-二羧酸、或内双环〔2，2，1〕5-庚烯-2，3-二羧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、或柠康酸缩水甘油酯等含有环氧基的单体，或羧酸金属络合物等含有离子键聚合物的单体。

对于导入这些含有官能团的单体成分的方法没有特别限定，可以采用以下方法：与上述烯烃系弹性体聚合时使用的成分共聚合；或者使用自由基引发剂向烯烃系(共)聚合物接枝导入等的方法。相对于构成改性烯烃系弹性体的全部单体，含官能团的成分的导入量在 0.001-40mol%、优选为 0.01-35mol%。

向烯烃系弹性体中导入具有环氧基、酸酐基、或离子键聚合物等官能团的单体成分而得到的特别有用的改性烯烃系弹性体可以列举：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络合物、乙烯/甲基丙烯酸共聚物的镁络合物、或乙烯/甲基丙烯酸共聚物的钠络合物等。

从相容性考虑，优选为：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/1-丁烯-g-马来酸酐共聚物、或乙烯/丙烯酸乙酯-g-马来酸酐共聚物。进一步优选为：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、或乙烯/甲基丙烯酸甲酯/甲基丙烯酸缩水

甘油酯共聚物。

作为苯乙烯系弹性体可以列举：苯乙烯/丁二烯共聚物、苯乙烯/乙烯/丁二烯共聚物、苯乙烯/乙烯/丙烯共聚物、或苯乙烯/异戊二烯共聚物等，从相容性考虑优选苯乙烯/丁二烯共聚物。

从流动性和韧性两方面考虑，弹性体的添加量为：相对于 100 质量份成分(A)和成分(C)优选为 0.5-20 质量份，进一步优选为 0.8-10 质量份，更优选为 1-6 质量份，另外，在不影响本发明效果的范围内，上述弹性体可以将多种结合使用。

所述抗氧化剂优选为从酚类抗氧化剂和磷类抗氧化剂中选择的至少一种。在并用酚类抗氧化剂和磷类抗氧化剂时，可高效地保持耐热性和热稳定性，因此二者并用是优选的。

作为酚类抗氧化剂，优选使用受阻酚类化合物。具体的例子有：三甘醇双(3-叔丁基-(5-甲基-4-羟基苄基)丙酸酯)、N,N′-六亚甲基双(3,5-二叔丁基-4-羟基-氢化肉桂酰胺)、四(亚甲基-3-(3′,5′-二叔丁基-4′-羟基苄基)丙酸酯)甲烷、季戊四醇四(3-(3′,5′-二叔丁基)-4′-羟基苄基)丙酸酯)、1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)-s-三嗪-2，4，6-(1H,3H,5H)-三酮、1，1，3-三(2-甲基-4-羟基-5-叔丁基苯基)丁烷、4，4′-亚丁基双(3-甲基-6-叔丁基苯基)、正十八烷基-3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯、3，9-双(2-(3-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙酰氧基)-1,1-二甲基乙基)-2,4,8,10-四氧杂螺(5,5)十一烷、或 1,3,5-三甲基-2,4,6-三-(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)苯等。其中优选酯型高分子受阻酚类，具体地优选使用四(亚甲基-3-(3′,5′-二叔丁基-4′-羟基苄基)丙酸酯)甲烷、季戊四醇四(3-(3′,5′-二叔丁基)-4′-羟基苄基)丙酸酯)、或 3，9-双(2-(3-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙酰氧基)-1,1-二甲基乙基)-2,4,8,10-四氧杂螺(5,5)十一烷等。

作为磷类抗氧化剂，可以列举出双(2,6-二叔丁基-4-甲基苯基)季戊四醇-二亚磷酸酯、双(2,4-二叔丁基苯基)季戊四醇-二亚磷酸酯、双(2,4-二枯基苯基)季戊四醇-二亚磷酸酯、三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯、四(2，4-二叔丁基苯

基)-4,4′-双亚苯基亚磷酸酯、二硬脂酰基季戊四醇-二亚磷酸酯、三苯基亚磷酸酯、或 3,5-二丁基-4-羟基苄基磷酸酯二乙酯等。

抗氧化剂的添加量，相对于相对成分(A)和(C)100 质量份而言优选 0.01-3 质量份，更优选 0.05-2 质量份，最优选 0.1-1 质量份。

本发明的聚苯硫醚树脂组合物可以通过一般的树脂成型方法进行成型，并且本发明的聚苯硫醚树脂组合物具有优异的机械强度和耐湿热性，尤其适用于注塑成汽车等的冷却水、防冻液循环系统及其他长期与水等液体接触的制品。

下面通过具体的实施例来进一步说明本发明，以下实施例在本发明技术方案为前提下进行实施，给出了详细的实施方式和具体的操作过程，但本发明的保护范围不限于下述的实施例。

实施例

1. 聚苯硫醚树脂组合物的原料

聚对苯硫醚-间苯硫醚无规共聚物(p-PPS/m-PPS 无规共聚物)A-1：直链型对苯硫醚-间苯硫醚无规共聚物(间苯硫醚单元 1wt%，重均分子量：50,000)

聚对苯硫醚-间苯硫醚无规共聚物(p-PPS/m-PPS 无规共聚物)A-2：直链型对苯硫醚-间苯硫醚无规共聚物(间苯硫醚单元 2wt%，重均分子量：49,000)

聚对苯硫醚-间苯硫醚无规共聚物(p-PPS/m-PPS 无规共聚物)A-3：直链型对苯硫醚-间苯硫醚无规共聚物(间苯硫醚单元 5wt%，重均分子量：54,000)

聚对苯硫醚-间苯硫醚无规共聚物(p-PPS/m-PPS 无规共聚物)A-4：直链型对苯硫醚-间苯硫醚无规共聚物(间苯硫醚单元 8wt%，重均分子量：51,000)

聚对苯硫醚-间苯硫醚无规共聚物(p-PPS/m-PPS 无规共聚物)A-5：直链型对苯硫醚-间苯硫醚无规共聚物(间苯硫醚单元 10wt%，重均分子量：52,000)

聚对苯硫醚-间苯硫醚无规共聚物(p-PPS/m-PPS 无规共聚物)A-6：直链型对苯硫醚-间苯硫醚无规共聚物(间苯硫醚单元 20wt%，重均分子量：58,000)

聚对苯硫醚-间苯硫醚无规共聚物(p-PPS/m-PPS 无规共聚物)A-7：直链型对苯硫醚-间苯硫醚无规共聚物(间苯硫醚单元 25wt%，重均分子量：53,000)

聚对苯硫醚-间苯硫醚嵌段共聚物(p-PPS/m-PPS 嵌段共聚物)A'-1：直链型对苯硫醚-间苯硫醚嵌段共聚物(间苯硫醚单元 10wt%，重均分子量：54,000)

聚对苯硫醚均聚物(p-PPS) C-1：直链型 p-PPS 树脂(重均分子量：49,000)

玻璃纤维 B-1：日本电气硝子株式会社 T-760H(单纤直径 10.5μm)

碳酸钙 B-2：株式会社 Calfine KSS-1000

硅烷化合物 D-1：Dow Chemical Company, XIAMETER™ OFS-6040

脱模剂 E-1：PRIME POLYMER, PE7000FB

颜料 F-1：炭黑母料，东丽株式会社 S771B2

2.实施例和比较例中涉及的测试说明如下：

1)熔点测定

将实施例与比较例所得的经挤出造粒并干燥好的聚苯硫醚树脂组合物粒子用切刀切出约 5mg 的样品。随后将切出的样品通过 TA 社 DSC-discover 250 型号示差扫描量热仪(DSC)在氮气气氛下以 20℃/min 的升温速率从 0℃升至 340℃，于 340℃恒温 5 分钟后，再以 20℃/min 的降温速率从 340℃降至 0℃，在 0℃保持 3 分钟。随后再以 20℃/min 的升温速率从 0℃升至 340℃升温，并对此升温过程中所出现的的吸热峰峰尖温度即为熔点。

2)拉伸强度测试：

将实施例和比较例中所得注塑成型好的标准样条按照 ISO 527-1,-2 标准测定，拉伸速率 5mm/min，标线间距离 50mm，夹具间距离 115mm，每组 5 根取平均值作为拉伸强度。

3)PCT 处理后的拉伸强度测试：

将实施例和比较例中所得注塑成型好的标准样条放置于 espec 公司制 EHS-221M 型号的恒温恒湿箱内，在 121℃×100%相对湿度的条件下处理 100 小时后，取出进行上述的拉伸强度测试评价 PCT 处理后的拉伸强度，每组 5

根取平均值作为 PCT 处理后的拉伸强度。

4)PCT 处理后的拉伸强度保持计算：

假设上述测试方法中评价得出的拉伸强度为 S1，PCT 处理后的拉伸强度为 S2，根据下述公式(1)计算出 PCT 处理后的拉伸强度保持率：

$$\text{PCT处理后拉伸强度保持率} = \frac{S2}{S1} \times 100\% \quad \text{公式(1)}$$

5)树脂基体与玻璃纤维剥离时的剪切强度测试：

将实施例和比较例中所得的标准样条中心部分顺着与样条长边方向垂直的平面切成薄片样品，将所得薄片切片样品中所存在的单根玻璃纤维通过 Hysitron 社高分辨率超微小硬度计 Triboindenter TI950 的半球状压头顺着垂直于切片样品中的玻璃纤维断面方向将其从树脂基体中推出，从而测定树脂和玻璃纤维发生剥离时的剪切强度。树脂基体与玻璃纤维发生剥离时的剪切强度越高，表明树脂与玻璃纤维的粘结性越好。

6)PCT 处理后玻璃纤维表面树脂附着比例测定：

将实施例和比较例中所得的 PCT 处理后的标准样条的中心部切出，将其溶解于 α -氯萘中，于高温下进行过滤，将高温过滤后残留于漏斗上的玻璃纤维清洗回收干燥后，使用 PHI 社 Quantera SXM 对玻璃纤维表面进行元素分析。得到检出元素中来源于聚苯硫醚树脂的硫元素的相对含量 S(atomic%)。S 数值越大表明检出元素中所含有的聚苯硫醚树脂的比例越多。

实施例 1-5、比较例 1-3：

原料如表 1 中所示，采用日本制钢所社制 TEX30α 型双轴挤出机(L/D=45.5)造粒，挤出机有 13 个加热区，有两套带计量仪器的加料装置并且带有真空排气设备。除玻璃纤维以外，其他原料混合后，从挤出机主喂料口加入，玻璃纤维从挤出机侧喂料口加入，挤出机温度设定为 200℃-330℃，经熔融、挤出、冷却、切粒得到粒状聚苯硫醚树脂组合物；将此粒状物在 130 ℃的烘箱中干燥 3h 后，采用日精树脂工业株式会社制 NEX50 型号注塑机按照成型温度

330℃、模具温度 130℃的条件注塑成型成 ISO 标准样条(样条模具尺寸为宽 10mm×厚 4mm)，按上述测试方法进行性能测试。组合物熔点、拉伸强度、耐湿热性数据（以进行 100 小时 PCT 处理后的拉伸强度和拉伸强度保持率来评价）如表 1 所示。

实施例 6-7、比较例 4-8：

采用日精树脂工业株式会社制 NEX50 型号注塑机按照成型温度 330℃、模具温度 70℃的条件注塑成型成 ISO 标准样条(样条模具尺寸为宽 10mm×厚 4mm)，在 145℃的烘箱中进行 1 小时热处理后(和表 1 所示样品在相同条件下进行成型时，固化速度太慢，导致脱模时 ISO 标准样条会发生变形，所以在低温成型后进行热处理)，按上述测试方法进行性能测试。除此以外与实施例 1 制备方法相同，组合物熔点、拉伸强度以及耐湿热性数据（以进行 100 小时 PCT 处理后的拉伸强度和拉伸强度保持率来评价）如表 2 所示。实施例 6 及比较例 4 的玻璃纤维与树脂基体之间的剥离剪切强度和玻璃纤维表面的树脂附着比例数据如表 4 所示。

实施例 8-15：

除了添加了聚苯硫醚均聚物以外，与实施例 1 制备方法和评价方法相同，组合物熔点、拉伸强度以及耐湿热性数据（以进行 100 小时 PCT 处理后的拉伸强度和拉伸强度保持率来评价）如表 3 所示。

表 1

组成		单位	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	比较例 1	比较例 2	比较例 3
p-PPS/m-PPS 无规共聚物	A-1	质量份	100							
	A-2	质量份	-	100	-	-	-	-	-	-
	A-3	质量份	-	-	100	-	-	-	-	-
	A-4	质量份	-	-	-	100	-	-	-	-
	A-5	质量份	-	-	-	-	100	-	-	100
p-PPS/m-PPS 嵌段共聚物	A'-1	质量份	-	-	-	-	-	100	-	-
p-PPS 均聚物	C-1	质量份	-	-	-	-	-	-	100	-
无机填料	B-1	质量份	70.7	70.7	70.7	70.7	70.7	70.7	70.7	-
	B-2	质量份	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	-

硅烷化合物	D-1	质量份	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
脱模剂	E-1	质量份	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
颜料	F-1	质量份	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6
p-PPS/m-PPS 共聚物中间苯硫醚单元含量		wt%	1	2	5	8	10	10	0	10
熔点		℃	279	278	268	257	249	278	281	249
拉伸强度	PCT 处理前	MPa	173	175	170	164	158	168	175	62
	PCT 处理后	MPa	125	140	150	148	145	136	123	51
PCT 处理后拉伸强度保持率		%	72	80	88	90	92	81	70	82

表 2

组成		单位	实施例 6	实施例 7	比较例 4	比较例 5	比较例 6	比较例 7	比较例 8
p-PPS/m-PPS 无规共聚物	A-6	质量份	100	-	-	100	100	100	100
	A-7	质量份	-	100	-	-	-	-	-
p-PPS 均聚物	C-1	质量份	-	-	100	-	-	-	-
无机填料	B-1	质量份	70.7	70.7	70.7	-	-	4	2000
	B-2	质量份	0.9	0.9	0.9	-	0.9	0.9	0.9
硅烷化合物	D-1	质量份	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
脱模剂	E-1	质量份	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
颜料	F-1	质量份	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6
p-PPS/m-PPS 共聚物中间苯硫醚单元含量		wt%	20	25	0	20	20	20	20
熔点		℃	216	210	281	216	216	216	无法挤出
拉伸强度	PCT 处理前	MPa	183	173	177	62	63	68	
	PCT 处理后	MPa	160	142	124	48	48	52	
PCT 处理后拉伸强度保持率		%	87	82	70	77	76	76	

表 3

组成		单位	实施例 8	实施例 9	实施例 10	实施例 11	实施例 12	实施例 13	实施例 14	实施例 15
p-PPS/m-PPS 无规共聚物	A-5	质量份	-	-	-	-	-	-	-	100
	A-6	质量份	100	100	100	100	100	100	100	-
p-PPS 均聚物	C-1	质量份	900	300	100	53.8	100	2400	42.9	300
无机填料	B-1	质量份	707	283	141	109	300	1768	101	283
	B-2	质量份	9	3.6	1.8	1.4	1.8	22.5	1.3	3.6
硅烷化合物	D-1	质量份	5	2	1	0.77	1	12.5	0.71	2
脱模剂	E-1	质量份	9	3.6	1.8	1.4	1.8	22.5	1.3	3.6
颜料	F-1	质量份	26	10.4	5.2	4	5.2	65	3.7	10.4
p-PPS/m-PPS 共聚物中间苯硫醚单元含量		wt%	20	20	20	20	20	20	20	10
p-PPS/m-PPS 共聚物及 p-PPS 均聚物总量中的间苯硫醚单元含量		wt%	2	5	10	13	10	0.8	14	2.5
熔点		℃	280	279	276	270	276	280	267	280
拉伸强度	PCT 处理前	MPa	178	182	183	178	198	176	170	182
	PCT 处理后	MPa	136	140	145	142	151	125	130	136
PCT 处理后拉伸强度		%	76	77	80	80	76	71	77	75

表 4

组成		单位	实施例 6	比较例 4
p-PPS/m-PPS 无规共聚物	A-6	质量份	100	-
p-PPS 均聚物	C-1	质量份	-	100
无机填料	B-1	质量份	70.7	70.7
	B-2	质量份	0.9	0.9
硅烷化合物	D-1	质量份	0.5	0.5
脱模剂	E-1	质量份	0.9	0.9
颜料	F-1	质量份	2.6	2.6
p-PPS/m-PPS 共聚物中间苯硫醚单元含量		wt%	20	0
熔点		℃	216	281
拉伸强度	PCT 处理前	MPa	183	177
	PCT 处理后	MPa	160	124
PCT 处理后拉伸强度保持率		%	87	70
玻璃纤维与树脂基体剥离时的剪切强度(PCT 处理前) [1)]		%	110	100
玻璃纤维与树脂基体剥离时的剪切强度(PCT 处理后)		%	105	82.5
S(PCT 处理前)		atomic%	6.4	6.7
S(PCT 处理后)		atomic%	5.8	6.5

1）玻璃纤维与树脂基体间剥离时的剪切强度以比较例 4 的标准样条进行 PCT 处理前的强度作为 100%进行计算

从实施例 1-5 与比较例 1-2 的对比、实施例 6-7 与比较例 4 的对比可见，本发明通过以混合(A)聚对苯硫醚-间苯硫醚无规共聚物和(B)无机填料所形成的树脂组合物，相比于聚对苯硫醚-间苯硫醚嵌段共聚物或聚对苯硫醚均聚物和无机填料所形成的树脂组合物，其进行 100 小时 PCT 处理后的拉伸强度和强度保持率高，树脂组合物拥有更好的耐湿热性。

从实施例 5 与比较例 3 的对比、实施例 6 与比较例 5 的对比可见，不添加无机填料时，聚苯硫醚树脂组合物进行 100 小时 PCT 处理后的拉伸强度和强度保持率低。

从实施例 6 与比较例 6-8 的对比可见，添加无机填料量过少时，聚苯硫醚树脂组合物进行 100 小时 PCT 处理后的拉伸强度和强度保持率低。反之，当添加无机填料量过多时，组合物无法通过挤出机进行混炼加工。

从实施例 8-15 和比较例 2 的对比可见，通过混合(A)聚对苯硫醚-间苯硫醚无规共聚物、(B)无机填料所形成的树脂组合物和(C)聚对苯硫醚均聚物所形成的树脂组合物，进行 100 小时 PCT 处理后的拉伸强度和强度保持率高。

从实施例 6 与比较例 4 的对比可见，本发明通过以混合(A)聚对苯硫醚-

间苯硫醚无规共聚物和(B)无机填料所形成的树脂组合物，相比于聚对苯硫醚均聚物和无机填料所形成的树脂组合物，其在进行 100 小时 PCT 处理后玻璃纤维与树脂基体之间发生剥离的剪切强度更高，并且玻璃纤维表面附着的树脂的比例更大。

权 利 要 求 书

1. 一种聚苯硫醚树脂组合物，其包含：

(A)聚对苯硫醚-间苯硫醚无规共聚物，和

(B)无机填料，

相对于所述(A)聚对苯硫醚-间苯硫醚无规共聚物 100 质量份，所述(B)无机填料的混合量为 5-2000 质量份。

2. 根据权利要求 1 所述的聚苯硫醚树脂组合物，其中，所述(A)聚对苯硫醚-间苯硫醚无规共聚物中，相对于无规共聚物中苯硫醚单元总质量，间苯硫醚单元的含量为 2-25wt%。

3. 根据权利要求 1 所述的聚苯硫醚树脂组合物，其中，所述(A)聚对苯硫醚-间苯硫醚无规共聚物的熔点为 210-280℃。

4. 根据权利要求 1 所述的聚苯硫醚树脂组合物，其中，相对于所述(A)聚对苯硫醚-间苯硫醚无规共聚物 100 质量份，所述(B)无机填料的混合量为 26-2000 质量份。

5. 根据权利要求 1 所述的聚苯硫醚树脂组合物，其还包含(C)聚对苯硫醚均聚物。

6. 根据权利要求 5 所述的聚苯硫醚树脂组合物，其中，相对于所述(A)聚对苯硫醚-间苯硫醚共聚物 100 质量份，所述(C)聚对苯硫醚均聚物的混合量为 10-2500 质量份。

7. 根据权利要求 5 所述的聚苯硫醚树脂组合物，其中，相对于(A) 聚对苯硫醚-间苯硫醚无规共聚物以及(C)聚对苯硫醚均聚物中苯硫醚单元的总质量，所述(A)聚对苯硫醚-间苯硫醚无规共聚物中的间苯硫醚单元的含量为 1-14wt%。

8. 根据权利要求 5 所述的聚苯硫醚树脂组合物，其中，相对于所述(A)聚对苯硫醚-间苯硫醚无规共聚物及所述(C)聚对苯硫醚均聚物的总质量 100

质量份，所述(B)无机填料的混合量为 5-150 质量份。

9. 根据权利要求 5 所述的聚苯硫醚树脂组合物，其中，相对于所述(A)聚对苯硫醚-间苯硫醚无规共聚物及所述(C)聚对苯硫醚均聚物的总质量 100 质量份，所述(B)无机填料的混合量为 26-150 质量份。

10. 根据权利要求 1 所述的聚苯硫醚树脂组合物，其中，所述(B)无机填料为选自玻璃纤维、玻璃薄片、玻璃微珠、碳纤维、碳酸钙、二氧化硅、滑石粉或硅灰石中的至少一种。

11. 根据权利要求 1 所述的聚苯硫醚树脂组合物，其还包含(D)硅烷化合物。

12. 根据权利要求 11 所述的聚苯硫醚树脂组合物，其中，所述(D)硅烷化合物为含有环氧基、氨基或异氰酸酯基中的至少一种的烷氧基硅烷化合物。

13. 一种成型品，其特征在于：使用权利要求 1-12 中任一项所述的聚苯硫醚树脂组合物得到。

14. 根据权利要求 13 所述的成型品，其用于冷却水、防冻液循环系统。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2019/126492

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L 81/02(2006.01)i; C08K 13/04(2006.01)i; C08K 7/14(2006.01)i; C08K 3/26(2006.01)i; C08K 3/04(2006.01)i; C08K 5/5435(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08L; C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS; CNTXT; VEN; DWPI; JPABS; EPTXT; USTXT; WOTXT; JPTXT; CNKI: 东丽, 胡平, 赵宸胄, 汤先文, 加藤公哉, 松田政, 苯硫醚, 聚芳硫醚, p-芳硫醚, 间芳, 对芳硫醚, 间芳硫醚, 熔点, 无机, 碳酸钙, 填料, 填充, 玻璃纤维, 玻璃, 湿, 水, 耐水, 耐湿, 拉伸, 耐热, 对苯硫醚, 间苯硫醚, 间苯, 硫醚, 间二卤, 对二卤, 对二氯, 间二氯, 间二, 对, 间, 共聚, p-苯硫醚, 无规, m-pps, caco3, mdcb, mps, pps, mpps, mPPS, m-pas, meta-pps, ppas, m-dcb, meta-ppps, pas, ppps, p-pas, mpas, p-pps, m-+halo+benzene, p-+phenylene sulfide, m-phenylene sulfide, filler?, meta-+arylene sulfide, m-arylene sulfide, meta, glass fibre, m-+phenylene sulfide, glass fiber, glass, calcium carbonate, meta-pas, m-dichlorobenzene, fibre, meta-dcb, meta-+phenylene sulfide, p-+arylene sulfide, m-+arylene sulfide, meta-ポリフェニレンスルフィド, メタアリ-ポリフェニレンスルフィド, メタアリ, m-ジクロルベンゼン, 充填剤, 炭酸カルシウム, メタアリ-dcb, ガラスファイバー, m-ポリフェニレンスルフィド, ガラス繊維, メタアリ-pps

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP S62240359 A (KUREHA CHEMICAL IND. CO., LTD.) 21 October 1987 (1987-10-21) application document, page 4, right lower column to page 7, left upper column, tables 1-3	1-6, 8-14
Y	JP S62240359 A (KUREHA CHEMICAL IND. CO., LTD.) 21 October 1987 (1987-10-21) application document, page 4, right lower column to page 7, left upper column, tables 1-3	7, 13, 14
Y	EP 0257228 A1 (TOTO KASEI KK) 02 March 1988 (1988-03-02) abstract, tables 2-3	7, 13, 14
X	JP H08269200 A (TONEN SEKIYUKAGAKU KK) 15 October 1996 (1996-10-15) description, paragraphs 36, 44-73, tables 1-2	1-4, 10-14
X	JP H08269201 A (TONEN SEKIYUKAGAKU KK) 15 October 1996 (1996-10-15) description, paragraphs 37, 45-81, tables 1-3	1-4, 10-14

☑ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
23 January 2020	**23 March 2020**

Name and mailing address of the ISA/CN	Authorized officer
China National Intellectual Property Administration (ISA/CN) **No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088** **China**	
Facsimile No. **(86-10)62019451**	Telephone No.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0222199 A1 (KUREHA CHEMICAL IND. CO., LTD.) 20 May 1987 (1987-05-20) description, synthesis example 3, embodiment 4	1-4, 10-14
X	CN 1798808 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 05 July 2006 (2006-07-05) description, embodiment 4	1-4, 10-14
A	JP 2016069650 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 09 May 2016 (2016-05-09) entire document	1-14
A	JP 2018123307 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 09 August 2018 (2018-08-09) entire document	1-14
A	JP 2018141149 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 13 September 2018 (2018-09-13) entire document	1-14
A	CA 2007316 A1 (HOECHST CELANESE CORP.) 07 August 1990 (1990-08-07) entire document	1-14
A	CN 101274476 A (CONGHUA SUPER DRAGON ENGINEERI et al.) 01 October 2008 (2008-10-01) entire document	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2019/126492

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP S62240359 A	21 October 1987	JP H0548786 B2	22 July 1993
		EP 0237006 A2	16 September 1987
		EP 0237006 A3	09 November 1988
EP 0257228 A1	02 March 1988	JP 2535509 B2	18 September 1996
		JP H0822961 B2	06 March 1996
		JP H0822962 B2	06 March 1996
		JP S6330559 A	09 February 1988
		JP S6330560 A	09 February 1988
		JP S6330561 A	09 February 1988
JP H08269200 A	15 October 1996	JP 3610990 B2	19 January 2005
JP H08269201 A	15 October 1996	JP 3556996 B2	25 August 2004
EP 0222199 A1	20 May 1987	JP H0655400 B2	27 July 1994
		JP S6290216 A	24 April 1987
		DE 3676438 D1	07 February 1991
		EP 0222199 B1	02 January 1991
CN 1798808 A	05 July 2006	KR 20060021340 A	07 March 2006
		US 2007021549 A1	25 January 2007
		EP 1630201 A1	01 March 2006
		KR 101028652 B1	11 April 2011
		US 7569635 B2	04 August 2009
		TW 200513496 A	16 April 2005
		CN 100349979 C	21 November 2007
		EP 1630201 B1	10 December 2014
		TW I346679 B	11 August 2011
		WO 2004108827 A1	16 December 2004
		EP 1630201 A4	08 August 2007
		JP 2005015792 A	20 January 2005
		JP 4736353 B2	27 July 2011
JP 2016069650 A	09 May 2016	JP 6572703 B2	11 September 2019
JP 2018123307 A	09 August 2018	None	
JP 2018141149 A	13 September 2018	None	
CA 2007316 A1	07 August 1990	JP H02245059 A	28 September 1990
		EP 0382409 A3	09 January 1991
		EP 0382409 A2	16 August 1990
CN 101274476 A	01 October 2008	None	

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2019/126492

A. 主题的分类

C08L 81/02(2006.01)i; C08K 13/04(2006.01)i; C08K 7/14(2006.01)i; C08K 3/26(2006.01)i; C08K 3/04(2006.01)i; C08K 5/5435(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

C08L; C08K

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称，和使用的检索词（如使用）)

CNABS;CNTXT;VEN;DWPI;JPABS;EPTXT;USTXT;WOTXT;JPTXT;CNKI: 东丽，胡平，赵宸胄，汤先文，加藤公哉，松田政，苯硫醚，聚芳硫醚，p-芳硫醚，间芳，对芳硫醚，间芳硫醚，熔点，无机，碳酸钙，填料，填充，玻璃纤维，玻璃，湿，水，耐水，耐湿，拉伸，耐热，对苯硫醚，间苯硫醚，间苯，硫醚，间二卤，对二卤，对二氯，间二氯，间二，对，间，共聚，p-苯硫醚，无规，m-pps，caco3，mdcb，mps，pps，mpps，mPPS，m-pas，meta-pps，ppas，m-dcb，meta-ppps，pas，ppps，p-pas，mpas，p-pps，m-+halo+benzene，p-+phenylene sulfide，m-phenylene sulfide，filler?，meta-+arylene sulfide，m-arylene sulfide，meta，glass fibre，m-+phenylene sulfide，glass fiber，glass，calcium carbonate，meta-pas，m-dichlorobenzene，fibre，meta-dcb，meta-+phenylene sulfide，p-+arylene sulfide，m-+arylene sulfide，meta-ポリフェニレンスルフィド，メタアリ-ポリフェニレンスルフィド，メタアリ，m-ジクロルベンゼン，充填剤，炭酸カルシウム，メタアリ-dcb，ガラスファイバー，m-ポリフェニレンスルフィド，ガラス繊維，メタアリ-pps

C. 相关文件

类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
X	JP S62240359 A (KUREHA CHEMICAL IND CO LTD) 1987年 10月 21日 (1987-10-21) 申请文件第4页右下栏至第7页左上栏，表1-3	1-6，8-14
Y	JP S62240359 A (KUREHA CHEMICAL IND CO LTD) 1987年 10月 21日 (1987-10-21) 申请文件第4页右下栏至第7页左上栏，表1-3	7，13，14
Y	EP 0257228 A1 (TOTO KASEI KK) 1988年 3月 2日 (1988-03-02) 摘要、说明书表2-3	7，13，14
X	JP H08269200 A (TONEN SEKIYUKAGAKU KK) 1996年 10月 15日 (1996-10-15) 说明书第36，44-73段，表1-2	1-4，10-14
X	JP H08269201 A (TONEN SEKIYUKAGAKU KK) 1996年 10月 15日 (1996-10-15) 说明书第37，45-81段，表1-3	1-4，10-14

☑ 其余文件在C栏的续页中列出。

☑ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型：

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件，或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件（如具体说明的）

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布，与申请不相抵触，但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件，单独考虑该文件，认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件，当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时，要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期	国际检索报告邮寄日期
2020年 1月 23日	2020年 3月 23日

ISA/CN的名称和邮寄地址	受权官员
中国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088	庄晓莎
传真号 (86-10)62019451	电话号码 86-(20)-28950526

C. 相关文件

类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
X	EP 0222199 A1 (KUREHA CHEMICAL IND CO LTD) 1987年 5月 20日 (1987 - 05 - 20) 说明书合成例3，实施例4	1-4，10-14
X	CN 1798808 A (东丽株式会社) 2006年 7月 5日 (2006 - 07 - 05) 说明书实施例4	1-4，10-14
A	JP 2016069650 A (TORAY INDUSTRIES) 2016年 5月 9日 (2016 - 05 - 09) 全文	1-14
A	JP 2018123307 A (TORAY INDUSTRIES) 2018年 8月 9日 (2018 - 08 - 09) 全文	1-14
A	JP 2018141149 A (TORAY INDUSTRIES) 2018年 9月 13日 (2018 - 09 - 13) 全文	1-14
A	CA 2007316 A1 (HOECHST CELANESE CORP) 1990年 8月 7日 (1990 - 08 - 07) 全文	1-14
A	CN 101274476 A (从化市聚赛龙工程塑料有限公司等) 2008年 10月 1日 (2008 - 10 - 01) 全文	1-14

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2019/126492

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
JP	S62240359	A	1987年 10月 21日	JP	H0548786	B2	1993年 7月 22日
				EP	0237006	A2	1987年 9月 16日
				EP	0237006	A3	1988年 11月 9日
EP	0257228	A1	1988年 3月 2日	JP	2535509	B2	1996年 9月 18日
				JP	H0822961	B2	1996年 3月 6日
				JP	H0822962	B2	1996年 3月 6日
				JP	S6330559	A	1988年 2月 9日
				JP	S6330560	A	1988年 2月 9日
				JP	S6330561	A	1988年 2月 9日
JP	H08269200	A	1996年 10月 15日	JP	3610990	B2	2005年 1月 19日
JP	H08269201	A	1996年 10月 15日	JP	3556996	B2	2004年 8月 25日
EP	0222199	A1	1987年 5月 20日	JP	H0655400	B2	1994年 7月 27日
				JP	S6290216	A	1987年 4月 24日
				DE	3676438	D1	1991年 2月 7日
				EP	0222199	B1	1991年 1月 2日
CN	1798808	A	2006年 7月 5日	KR	20060021340	A	2006年 3月 7日
				US	2007021549	A1	2007年 1月 25日
				EP	1630201	A1	2006年 3月 1日
				KR	101028652	B1	2011年 4月 11日
				US	7569635	B2	2009年 8月 4日
				TW	200513496	A	2005年 4月 16日
				CN	100349979	C	2007年 11月 21日
				EP	1630201	B1	2014年 12月 10日
				TW	I346679	B	2011年 8月 11日
				WO	2004108827	A1	2004年 12月 16日
				EP	1630201	A4	2007年 8月 8日
				JP	2005015792	A	2005年 1月 20日
				JP	4736353	B2	2011年 7月 27日
JP	2016069650	A	2016年 5月 9日	JP	6572703	B2	2019年 9月 11日
JP	2018123307	A	2018年 8月 9日		无		
JP	2018141149	A	2018年 9月 13日		无		
CA	2007316	A1	1990年 8月 7日	JP	H02245059	A	1990年 9月 28日
				EP	0382409	A3	1991年 1月 9日
				EP	0382409	A2	1990年 8月 16日
CN	101274476	A	2008年 10月 1日		无		