



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 201809145 A

(43) 公開日：中華民國 107 (2018) 年 03 月 16 日

(21) 申請案號：106112374 (22) 申請日：中華民國 106 (2017) 年 04 月 13 日

(51) Int. Cl. : C08L81/02 (2006.01) C08G75/0209(2016.01)
 C08K7/14 (2006.01) C08K5/548 (2006.01)
 C08K3/22 (2006.01)

(30) 優先權：2016/05/19 南韓 10-2016-0061468

(71) 申請人：英馳股份有限公司 (南韓) INITZ CO., LTD. (KR)
 南韓

(72) 發明人：金亥里 KIM, HAE-RI (KR)；辛鍾昱 SHIN, JONG-WOOK (KR)；安秉佑 AHN,
 BYUNG-WOO (KR)

(74) 代理人：劉法正；尹重君

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：13 項 圖式數：0 共 23 頁

(54) 名稱

具有經改良的耐化學性之聚芳硫醚樹脂組成物

POLYARYLENE SULFIDE RESIN COMPOSITION HAVING IMPROVED CHEMICAL RESISTANCE

(57) 摘要

本發明提供一種樹脂組成物，其包含具有 100 ppm 或更少之氯含量及 50 ppm 或更少之鈉含量的聚芳硫醚、玻璃纖維、巰基矽烷化合物及水滑石。樹脂組成物具有經改良之針對有機溶劑之耐化學性及抗凍性，且不減損 PAS 所特有之優良機械特性及熱特性，且因此可廣泛用於需要優良耐化學性及抗凍性之各種領域。

The present invention provides a resin composition comprising polyarylene sulfide having a chlorine content of 100 ppm or less and a sodium content of 50 ppm or less, a glass fiber, a mercaptosilane compound, and a hydrotalcite. The resin composition has improved chemical resistance and antifreeze resistance against an organic solvent without compromising excellent mechanical and thermal properties unique to PAS, and thus can be widely used in various fields requiring excellent chemical resistance and antifreeze resistance.



【發明摘要】

【中文發明名稱】

具有經改良的耐化學性之聚芳硫醚樹脂組成物

【英文發明名稱】

POLYARYLENE SULFIDE RESIN COMPOSITION HAVING IMPROVED
CHEMICAL RESISTANCE

【中文】

本發明提供一種樹脂組成物，其包含具有 100 ppm 或更少之氯含量及 50 ppm 或更少之鈉含量的聚芳硫醚、玻璃纖維、巰基矽烷化合物及水滑石。樹脂組成物具有經改良之針對有機溶劑之耐化學性及抗凍性，且不減損 PAS 所特有之優良機械特性及熱特性，且因此可廣泛用於需要優良耐化學性及抗凍性之各種領域。

【英文】

The present invention provides a resin composition comprising polyarylene sulfide having a chlorine content of 100 ppm or less and a sodium content of 50 ppm or less, a glass fiber, a mercaptosilane compound, and a hydrotalcite. The resin composition has improved chemical resistance and antifreeze resistance against an organic solvent without compromising excellent mechanical and thermal properties unique to PAS, and thus can be widely used in various fields requiring excellent chemical resistance and antifreeze resistance.

【指定代表圖】(無)

【代表圖之符號簡單說明】

(無)

【特徵化學式】

(無)

【發明說明書】

【中文發明名稱】

具有經改良的耐化學性之聚芳硫醚樹脂組成物

【英文發明名稱】

POLYARYLENE SULFIDE RESIN
COMPOSITION HAVING IMPROVED
CHEMICAL RESISTANCE

【技術領域】

【0001】技術領域

本發明係關於一種具有經改良之耐化學性及抗凍性的聚芳硫醚樹脂組成物。

【先前技術】

【0002】背景技術

聚芳硫醚(亦稱為「PAS」)係一種熱塑性樹脂，由於其具有高溫熱穩定性、阻燃性且水分含量低，所以對其的需求遞增，以用作鋼鐵替代品及結構材料。詳言之，聚苯硫醚(亦稱為「PPS」)係一種工程塑膠，其由於結構特徵而具有非常優良之耐化學性，且廣泛用於習知聚酯及聚醯胺無法替代的汽車部件、電氣部件或電子部件中。

【0003】已藉由溶液聚合法，在諸如 N-甲基吡咯啉酮之極性有機溶劑中，使用對二氯苯及硫化鈉作為原材料來製備習知 PPS。然而，藉由此類溶液聚合法產生之 PPS 產生大量具反應性之低分子量物質，諸如寡聚物及鹽型副產物。因為此類寡聚物及鹽型副產物可能降低電氣及電子部件之效能，所以需要額外洗滌或乾燥製程來移除鹽型副產

物及寡聚物(參見美國專利第 2,513,188 號及第 2,583,941 號)。另外，由於在主鏈末端存在隨機不穩定官能基，所以藉由如上文所描述之溶液聚合法製備之 PPS 具有低耐化學性之問題。

【發明內容】

【0004】發明概要

技術問題

因此，本發明之一目標係提供一種包含 PAS 之樹脂組成物，其含有痕量寡聚物及鹽型副產物或不含其中任一者，且因此不需要額外洗滌或乾燥製程。

【0005】本發明之另一目標係提供一種模製物品，其藉由模製樹脂組成物製備。

問題之解決方案

【0006】為實現目標，本發明提供一種樹脂組成物，其包含：

具有 100 ppm 或更少之氯含量及 50 ppm 或更少之鈉含量的 PAS；

玻璃纖維；

巰基矽烷化合物；及

水滑石。

【0007】本發明亦提供一種模製物品，其藉由模製樹脂組成物製備。

本發明之有利效果

【0008】根據本發明之樹脂組成物具有經改良之針

對有機溶劑之耐化學性及抗凍性，且不減損 PAS 所特有之優良機械特性及熱特性。因此，其可廣泛用於需要優良耐化學性及抗凍性之各種領域。

【實施方式】

【0009】進行本發明之最佳模式

本發明提供一種樹脂組成物，其包含具有 100 ppm 或更少之氯含量及 50 ppm 或更少之鈉含量的 PAS、玻璃纖維、巯基矽烷化合物及水滑石。

【0010】本發明之 PAS 可藉由包含二碘芳族化合物及硫之反應物之熔融聚合製備以將氯離子及鈉，即鹽型之含量限於以上範圍。因為藉由熔融聚合法製備之 PAS 不使用含氯離子及鈉之物質，所以氯離子及鈉之含量理論上為 0 ppm。然而，諸如擠壓及射出之後處理期間的雜質可能含有痕量氯離子或鈉。

【0011】用於熔融聚合之二碘芳族化合物可為至少一種選自由以下各物組成之群的化合物：二碘苯(DIB)、二碘萘、二碘聯苯、二碘雙酚及二碘二苯甲酮，但不限於此。亦可使用鍵結諸如烷基、氫基或其類似基團之取代基的二碘芳族化合物，及其中芳族基中含有氧原子或氮原子之二碘芳族化合物。此外，根據碘原子附接之位置，二碘芳族化合物具有二碘化合物之各種異構體，且在此等異構體中，碘原子附接至對位之化合物更適合，諸如對二碘苯(pDIB)、2,6-二碘萘或 p,p'-二碘聯苯。

【0012】與二碘芳族化合物反應之硫元素之形式不

受特別限制。一般而言，在室溫下硫元素以其中鍵聯 8 個原子之環形式(環辛硫， S_8)存在，且亦可使用呈固態或液態之不具有上述結構之任何其他市售硫，不受特別限制。

【0013】 包含二碘芳族化合物及硫元素之反應物亦可進一步包含聚合起始劑、穩定劑或其混合物。特定言之，聚合起始劑可包含至少一種選自由以下各物組成之群的聚合起始劑：1,3-二碘-4-硝基苯、巰基苯并噻唑、2,2'-二硫代苯并噻唑、環己基-苯并噻唑亞磺醯胺及丁基-苯并噻唑磺醯胺，但不限於此。穩定劑亦不受特別限制，只要其為樹脂聚合反應中常用之穩定劑即可。

【0014】 同時，在反應物之熔融聚合期間，可添加聚合終止劑。聚合終止劑不受特別限制，只要其為可藉由移除待製造之聚合物中所含之碘基而終止聚合的化合物即可。特定言之，聚合終止劑可為至少一種選自由以下各物組成之群的聚合終止劑：聯苯、二苯甲酮、單碘芳基化合物、苯并噻唑、苯并噻唑亞磺醯胺、甲硫磺醯胺、二硫代胺基甲酸酯。更特定言之，聚合終止劑可為至少一種選自由以下各物組成之群的聚合終止劑：二苯硫醚、二苯醚、二硫化二苯并噻唑、碘聯苯、碘苯酚、碘苯胺、碘二苯甲酮、2-巰基苯并噻唑、2,2'-二硫代雙苯并噻唑、N-環己基苯并噻唑-2-亞磺醯胺、2-嗎啉基硫代苯并噻唑、N,N-二環己基苯并噻唑-2-亞磺醯胺、一硫化四甲基甲硫磺醯胺、二硫化四甲基甲硫磺醯胺、二甲基二硫代胺基甲酸鋅、二乙基二硫代胺基甲酸鋅及二硫化二苯。

【0015】同時，聚合終止劑之添加時機可根據 PAS 之目標黏度或目標分子量來確定。特定言之，聚合終止劑可在初始反應物中所含之 70 wt% 至 100 wt% 二碘芳族化合物反應且消耗的時刻添加。

【0016】如上所述之熔融聚合反應條件不受特別限制，只要可起始含有二碘芳族化合物及硫化合物之反應物的聚合即可。舉例而言，熔融聚合可在升高之溫度及降低之壓力條件下進行。特定言之，溫度升高及壓力降低藉由將例如 180°C 至 250°C 之溫度及 50 托(torr)至 450 托之壓力的初始反應條件變成例如 270°C 至 350°C 之溫度及 0.001 托至 20 托之壓力的最終反應條件來進行。更特定言之，聚合可在例如約 280°C 至 320°C 及約 0.1 托至 1.5 托之壓力的最終反應條件下進行。反應可進行一(1)至三十(30)小時。

【0017】同時，PAS 之製備方法可進一步包含在熔融聚合前將含有二碘芳族化合物及硫元素之反應物熔融摻合的步驟。此類熔融摻合不受特別限制，只要混合物可熔融摻合即可。舉例而言，其可在 130°C 至 200°C、特別 160°C 至 190°C 之溫度下進行。當在熔融聚合前進行熔融摻合步驟時，隨後進行之熔融聚合可更容易地進行。

【0018】根據本發明之一實施例，PAS 製備方法中之熔融聚合可在基於硝基苯之催化劑存在下進行。在如上所述在熔融聚合反應前進一步包括熔融摻合步驟的情況下，可在熔融摻合步驟中添加基於硝基苯之催化劑。基於硝基

苯之催化劑之實例可包括(但不限於) 1,3-二碘-4-硝基苯或 1-碘-4-硝基苯。

【0019】 PAS 可包含結合至主鏈之碘及游離碘。游離碘可在如上所述之含有二碘芳族化合物及硫之反應物的聚合步驟期間產生，且涵蓋碘分子、碘離子、碘自由基及其類似物，保持化學上自最後形成之 PAS 分離的狀態。特定言之，PAS 可含有 10 至 10,000 ppm 碘及游離碘。更特定言之，PAS 可含有 10 至 5,000 ppm 碘及游離碘。結合至主鏈之碘及游離碘之含量可藉由在高溫下熱處理 PAS 且接著使用離子層析法進行定量來量測。

【0020】 PAS 可具有 5,000 至 50,000、8,000 至 40,000 或 10,000 至 30,000 之數目平均分子量。PAS 亦可具有約 2.0 至 4.5、約 2.0 至約 4.0 或約 2.0 至約 3.5 之多分散性，多分散性定義為重量平均分子量與數目平均分子量之比率。

【0021】 PAS 可具有在 300°C 下 10 至 50,000 泊、100 至 20,000 泊或約 300 至 10,000 泊之熔融黏度。

【0022】 PAS 可具有約 265°C 至 290°C、約 270°C 至 285°C 或約 275°C 至 283°C 之熔點。

【0023】 樹脂組成物可包含以樹脂組成物之總重量計 40 wt% 至 70 wt% PAS。特定言之，其可包含以樹脂組成物之總重量計 50 wt% 至 65 wt% PAS。

【0024】 玻璃纖維可用於改良樹脂組成物之耐熱性及機械強度。玻璃纖維可具有 6 至 15 μm 之平均直徑及 2

至 5 mm 之平均長度。

【0025】當使用表面經處理之玻璃纖維時，PAS 與玻璃纖維之間的界面黏著得到改良。可使用具有環氧基、胺基或兩者之矽烷進行表面處理。特定言之，玻璃纖維可為鋁-硼矽酸鹽玻璃纖維。

【0026】玻璃纖維之含量可為以樹脂組成物之總重量計 20 wt% 至 55 wt%。特定言之，玻璃纖維之含量可為以樹脂組成物之總重量計 30 wt% 至 50 wt%。

【0027】巰基矽烷化合物為物理性質增強劑，其藉由增強 PAS 與玻璃纖維之間的相容性而改良樹脂組成物之界面黏著。特定言之，巰基矽烷化合物可選自由以下各物組成之群：2-巰基乙基三甲氧基矽烷、3-巰基丙基三甲氧基矽烷、3-巰基丙基三乙氧基矽烷、2-巰基乙基三丙氧基矽烷、2-巰基乙基三丁氧基矽烷、2-巰基乙基三第三丁氧基矽烷、3-巰基丙基三異丙氧基矽烷、3-巰基丙基三辛氧基矽烷、2-巰基乙基三 2'-乙基己氧基矽烷、2-巰基乙基二甲氧基乙氧基矽烷、3-巰基丙基二甲氧基甲基矽烷、3-巰基丙基甲氧基二甲基矽烷、3-巰基丙基二甲氧基甲基巰基矽烷、3-巰基丙基甲氧基二(甲基巰基)矽烷、3-巰基丙基甲氧基甲基甲基巰基矽烷、2-巰基乙基三(甲基巰基)矽烷、2-巰基乙基三(異丙基巰基)矽烷、3-巰基丙基三丁基巰基矽烷、3-巰基丙基三(辛基巰基)矽烷、3-巰基丙基環己氧基二甲基矽烷、4-巰基丁基三甲氧基矽烷、3-巰基環己基三甲氧基矽烷、12-巰基十二烷基三甲氧基矽烷、18-

巰基十八烷基三甲氧基矽烷、18-巰基十八烷基甲氧基二甲基矽烷、2-巰基乙基三丙氧基矽烷、3-巰基丙基三丙氧基矽烷、4-巰基丁基三丙氧基矽烷及其組合。特定言之，巰基矽烷化合物可選自 3-巰基丙基三甲氧基矽烷、3-巰基丙基三乙氧基矽烷及其組合。

【0028】另外，巰基矽烷化合物可呈無水矽烷形式。無水矽烷藉由將具有微孔之無機物質用液體矽烷浸漬來製備，且具有容易加工之優點。無水矽烷中矽烷之含量可為以無水矽烷之總重量計 50% 至 80%、特別是 60% 至 75%。

【0029】樹脂組成物可包含以樹脂組成物之總重量計 0.01 wt% 至 1.5 wt% 巰基矽烷化合物。特定言之，其可包含以樹脂組成物之總重量計 0.05 wt% 至 1.0 wt% 巰基矽烷化合物。

【0030】水滑石用於藉由捕捉 PPS 中剩餘之碘或離子形式雜質來改良樹脂組成物之耐化學性及抗凍性。功能相同之基於金屬之硬脂酸由於熔點低而難以用於包含 PAS 之樹脂組成物中。同時，由於高溫熱穩定性，所以水滑石不會使 PAS 之物理性質變差，但可減少碘或離子形式雜質。

【0031】水滑石可為鎂-鋁-氫氧化物-碳酸鹽-水合物(其為具有離子交換之無機物質)，且其種類不受限制。特定言之，水滑石可包含重量比在 3.0:1 至 5.0:1 範圍內之 MgO 及 Al₂O₃。另外，水滑石可具有 0.3 μm 至 0.8 μm 之平均粒徑。更特定言之，水滑石可包含重量比在 3.5:1

至 5.0:1 範圍內之 MgO 及 Al_2O_3 ，且可具有 $0.3\ \mu m$ 至 $0.6\ \mu m$ 之平均粒徑。

【0032】水滑石之含量可為以樹脂組成物之總重量計 0.05 wt% 至 5.0 wt%。特定言之，水滑石之含量可為以樹脂組成物之總重量計 0.1 wt% 至 2.0 wt%。

【0033】樹脂組成物可包含以樹脂組成物之總重量計 40 wt% 至 70 wt% PAS、20 wt% 至 55 wt% 玻璃纖維、0.01 wt% 至 1.5 wt% 巰基矽烷化合物及 0.05 wt% 至 5.0 wt% 水滑石。

【0034】PAS 可包含 10 ppm 至 10,000 ppm 結合至主鏈之碘或游離碘，且玻璃纖維可為鋁-硼矽酸鹽玻璃纖維，且水滑石可具有 $0.3\ \mu m$ 至 $0.8\ \mu m$ 之平均粒徑。

【0035】樹脂組成物可進一步包含選自由以下各物組成之群的組分：熱穩定劑、潤滑劑、抗靜電劑、成核劑、增滑劑、顏料及其任何組合。

【0036】如在 $150^\circ C$ 下在將射出模製之樣品浸沒在含有體積比率為 1:1 之乙二醇與水之溶液中 3,000 小時之後所量測，樹脂組成物可具有小於 10% 之拉伸強度變化率。

【0037】本發明亦提供一種模製物品，其藉由模製如上所述之樹脂組成物製備。特定言之，模製物品可為汽車部件、電氣部件或電子部件。

【0038】模製物品可藉由利用此項技術中已知之方法，諸如雙軸擠壓等模製本發明之樹脂組成物來製造。模製物品可呈各種形式，諸如薄膜、薄片或纖維。另外，模

製物品可為射出模製物品、擠壓模製物品或吹塑模製物品。

【0039】特定言之，在藉由射出模製製備模製物品之情況下，模具溫度可為約 130°C 或更高。在模製物品呈薄膜或薄片形式的情況下，其可藉由非取向方法、單軸取向方法、雙軸取向方法及其類似方法製成各種薄膜或薄片。

【0040】在模製物品為纖維的情況下，其可為各種纖維，諸如非拉製纖維、拉製纖維或超拉製纖維等，且可用作織物、編織品、非編織物(紡黏、熔噴或切段)、繩或網。模製物品可用作電氣或電子部件，諸如電腦部件、建築材料、汽車部件、機械部件、日用品、需要耐化學性之與化學品或工業纖維接觸之塗層等。

本發明之模式

【0041】下文藉由實例詳細說明本發明。以下實例意欲進一步說明本發明而不限制其範疇。

製備實例 1：製備 PPS 1

【0042】將 5,130 g 對碘苯(p-DIB)及 450 g 硫置於 5 L 反應器中，該反應器裝備有可量測反應器之內部溫度之熱電偶及能夠進行氮氣吹掃及抽真空之真空管線。將反應器加熱至 180°C，以使 p-DIB 與硫完全熔融摻合，且接著在逐步增加溫度及降低壓力之條件下進行聚合反應。特定言之，增加溫度及降低壓力藉由將初始反應條件(亦即 220°C 之溫度及 350 托之壓力)變成最終反應條件(亦即 300°C 及 0.6 托至 0.9 托)來進行，同時分七次饋送 19 g 硫。聚合反應之進展程度藉由式「(目前黏度/目標黏度)×100%」

計算為當前黏度與目標黏度之相對比率。目標黏度為 2,000 泊。目前黏度藉由在聚合期間獲取樣品且用黏度計對其進行量測來量測。當聚合反應進行至 80%時，35 g 二硫化二苯作為聚合終止劑添加且反應又進行 1 小時。此後，逐漸施加 0.1 托至 0.5 托下之真空以達到 2,000 泊之目標黏度，且接著終止反應，以產生聚苯硫醚樹脂(PPS 1)。使用小型線料切割器將所得樹脂製成球粒形式。

【0043】 關於 PPS 1，熔點(T_m)、數目平均分子量(M_n)、多分散性指數(PDI)、熔融黏度(MV)及結合至主鏈之碘及游離碘之含量呈以下方式。結果，PPS 1 具有 2,150 泊之 MV、280°C 之熔點、17,420 之 M_n 、2.7 之 PDI 及 300 ppm 之碘及游離碘含量。

熔點

【0044】 在溫度以 10°C/分鐘之速度自 30°C 升高至 320°C，冷卻至 30°C 且接著再次以 10°C/分鐘之速度自 30°C 升高至 320°C 時，使用差示掃描量熱計(DSC)，量測熔點。

數目平均分子量(M_n)及多分散性指數(PDI)

【0045】 藉由使 PPS 樹脂溶解於 1-氯萘中來製備樣品，獲得 0.4 wt% 之 PPS 濃度，且在 250°C 下攪拌 25 分鐘。接著，樣品以 1 毫升/分鐘之流速引入高溫凝膠滲透層析(GPC)系統(210°C)之管柱中，依次分離具有不同分子量之聚苯硫醚，且藉由使用 RI 偵測器量測對應於所分離之聚苯硫醚之分子量的強度。在用分子量已知之標準樣品(聚

苯乙烯)確定校準曲線後，計算 PPS 樹脂之數目平均分子量(Mn)及多分散性指數(PDI)。

熔融黏度(MV)

【0046】在 300°C 下用旋轉圓盤式黏度計量測熔融黏度。在頻率掃描法中，量測之角頻率係 0.6 rad/s 至 500 rad/s，且 1.84 rad/s 下之黏度定義為 MV。

結合至主鏈之碘及游離碘之含量(ppm)

【0047】為量測結合至主鏈之碘及游離碘之含量(ppm)，將 50 mg PPS 樹脂在 1,000°C 下澈底焚燒。此後，使用自動預處理設備(AQF)製備樣品，其中燃燒氣體中之碘電離且溶解於蒸餾水中。PPS 樹脂之碘(I)含量使用校準曲線來量測，該校準曲線係藉由利用離子層析法分析樣品來獲得。

製備實例 2：製備 PPS 2

【0048】除目標黏度為 600 泊外，藉由與製備實例 1 中相同之方法，製備 PPS 2 樹脂。PPS 2 具有 715 泊之 MV、281°C 之熔點、13,290 之 Mn、2.8 之 PDI 及 200 ppm 之結合至主鏈之碘及游離碘含量。

製備實例 3：製備 PPS 3

【0049】除目標黏度為 3,600 泊外，藉由與製備實例 1 中相同之方法，製備 PPS 3 樹脂。PPS 3 具有 3,650 泊之 MV、281°C 之熔點、19,010 之 Mn、2.9 之 PDI 及 270 ppm 之結合至主鏈之碘及游離碘含量。

實例 1：製備樹脂組成物

【0050】藉由將 59.2 wt% 製備實例 1 中製備之 PPS 1、40 wt% 經環氧基矽烷處理表面之玻璃纖維(584，巨石集團有限公司(Jushi Group Co., Ltd.))、0.3 wt% 巰基矽烷化合物(斯奎斯特(Silquest) A-189，邁圖公司(Momentive Co.))及 0.5 wt% 水滑石混合在雙軸擠壓機中來製備樹脂組成物。

【0051】使用藉由 SM 普拉特克公司(SM platek)製造之雙軸螺桿擠壓機，其直徑為 40 mm 且 L/D 為 44。製程條件為 250 rpm 之螺桿速度、40 千克/小時之饋送速率、280°C 至 300°C 之筒溫及 60% 之扭矩。三個饋送器用於射出原材料。第一饋送器用於饋送 PPS 1 樹脂及水滑石；第二饋送器用於饋送巰基矽烷化合物，且第三饋送器用於饋送玻璃纖維，以製備 PPS 樹脂組成物。

實例 2 至 6 及比較實例 1 至 11：製備樹脂組成物

【0052】除使用如表 2 及 3 中所示之組分及其含量外，藉由與實例 1 中相同之方法製備 PPS 樹脂組成物。

【0053】用於實例 1 至 6 及比較實例 1 至 11 中之組分展示於以下表 1 中。

[表 1]

項目	特性
PPS 1	MV：2,150 泊，Tm：280°C，Mn：17,420
PPS 2	MV：715 泊，Tm：281°C，Mn：13,290
PPS 3	MV：3,650 泊，Tm：281°C，Mn：19,010
PPS 4	賽拉尼斯(Celanese) 0205P4，MV：700 泊，Tm：280°C
PPS 5	蘇威(Solvay) P-6，MI(380 g/10 min，在 316°C 下，5 kg)，Tm：281°C
PPS 6	R4-220 (蘇威)
玻璃纖維 1	巨石-584，平均直徑 11 μm，平均長度 4.5 mm，胺基矽烷上漿

玻璃纖維 2	FT-562 (歐文斯科寧(Owens Corning)), 直徑 10 μm , 長度 3.0 mm, 環氧基矽烷上漿
巰基矽烷化合物 1	邁圖公司, 斯奎斯特 A-189, 3-巰基丙基三甲氧基矽烷
巰基矽烷化合物 2	無水矽烷(A-189/矽酸鈣 = 7/3 重量比)
環氧基矽烷化合物	邁圖 A-187, 環氧基矽烷化合物
水滑石	平均長度 0.5 μm , MgO/Al ₂ O ₃ 重量比:4.5, 協和化工公司(kyowa chemical Co.), DHT-4A
基於金屬之硬脂酸	硬脂酸鈣, Tm : 150°C

[表 2]

項目(wt%)	實例 1	實例 2	實例 3	實例 4	實例 5	實例 6
PPS 1	59.2	-	-	59.2	59.0	59.0
PPS 2	-	59.2	-	-	-	-
PPS 3	-	-	59.2	-	-	-
玻璃纖維 1	40	40	40	40	40	-
玻璃纖維 2	-	-	-	-	-	40
巰基矽烷化合物 1	0.3	0.3	0.3	-	0.5	0.5
巰基矽烷化合物 2	-	-	-	0.3	-	-
水滑石	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5

[表 3]

項目 (wt%)	比較實例 1	比較實例 2	比較實例 3	比較實例 4	比較實例 5	比較實例 6	比較實例 7	比較實例 8	比較實例 9	比較實例 10	比較實例 11
PPS 1	60	-	-	59.7	59.7	59.2	-	-	-	-	59.2
PPS 2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PPS 3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PPS 4	-	60	-	-	-	-	59.5	-	99.2	-	-
PPS 5	-	-	60	-	-	-	-	59.5	-	-	-
PPS 6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	-
玻璃纖維	40	40	40	40	40	40	40	40	-	-	40
巰基矽烷化合物 1	-	-	-	-	-	-	-	-	0.3	-	-
環氧基矽烷化合物	-	-	-	-	0.3	0.3	-	-	-	-	0.3
氧化鎂	-	-	-	-	-	0.5	0.5	0.5	0.5	-	-
水滑石	-	-	-	0.3	-	-	-	-	-	-	0.5

實驗實例

【0054】根據以下方法量測實例 1 至 6 及比較實例 1 至 11 中製備之樹脂組成物之物理性質，且量測結果展示

於表 4 及 5 中。表 4 及 5 中之 N.D.表示「未偵測」，其係指含量小於偵測極限。

【0055】首先，實例 1 至 6 及比較實例 1 至 11 中製備之每種樹脂組成物在 310°C 下射出模製，以製備射出模製之樣品。

(1) 拉伸強度

【0056】根據 ISO 527 量測射出模製之樣品之拉伸強度。

(2) 衝擊強度

【0057】根據 ISO 179，藉由夏氏 V 型凹口法量測具有尺寸 80 mm (長度)×10 mm (寬度)×4 mm (厚度)之射出模製之樣品的衝擊強度。

(3) 鈉含量

【0058】將 10 mL 硝酸、10 mL 過氯酸及 10 mL 硫酸添加至 0.5 g 射出模製之樣品中且在加熱板上在約 350 °C 下加熱，以使有機物質進行酸分解，且蒸發剩餘酸，僅剩少量。接著，溶液冷卻至室溫，置於 25 mL 容量燒瓶中，且藉由添加蒸餾水稀釋至容量燒瓶之 25 mL 標記線，且接著藉由 ICP-AES 量測鈉(Na)含量。本文中，N.D.係指鈉含量小於 5 ppm，亦即定量極限。

(4) 氯含量

【0059】使用 AQF (自動快速鍋爐)將 50 mg 射出模製之樣品在 1,000°C 下加熱，以澈底焚燒任何有機物質且燃燒氣體截留在吸收溶液(900 ppm 過氧化氫溶液)中且自

動射出至離子層析(自動快速鍋爐)中以量測氯(Cl)含量。

(5)撓曲強度

【0060】根據 ISO 178 量測射出模製之樣品之撓曲強度。

(6)抗凍性(LLC，長效冷卻劑)

【0061】在 150°C 下將射出模製之樣品浸沒在汽車防凍劑(藉由現代摩比斯(Hyundai Mobis)製造；產品名稱：防凍劑，4 季；以及組成：45 體積%乙二醇(EG)、50 體積%水及 5 體積%基於磷酸鹽之抗腐蝕劑)中 3,000 小時，以量測浸沒後之拉伸強度及撓曲強度與浸沒前之拉伸強度及撓曲強度的比率。

(7)耐化學性 1

【0062】將射出模製之樣品浸沒在氯仿中且在 50°C 下熱處理 30 天，且量測重量變化率，亦即熱處理後之重量與熱處理後之重量。

(8)耐化學性 2

【0063】將射出模製之樣品浸沒在 10% (w/v) CaCl₂ 水溶液中且在 80°C 下熱處理 1,000 小時(41.6 天)。當熱處理前之撓曲強度設定為 100%時，量測熱處理後撓曲強度與熱處理前撓曲強度之比率。

[表 4]

項目	單位	實例 1	實例 2	實例 3	實例 4	實例 5	實例 6
拉伸強度	kgf/cm ²	1,850	1,620	1,860	1,830	1,880	1,870
衝擊強度(凹口)	kJ/m ²	9.3	7.1	9.3	9.1	9.4	9.5
衝擊強度(無凹口)	kJ/m ²	46	33	47	46	49	48
氯含量	ppm	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.

鈉含量	ppm	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
LLC (拉伸強度)	%	95	93	94	94	94	95
LLC (撓曲強度)	%	96	94	96	95	95	96
耐化學性 1	%	1.4	1.3	1.4	1.1	1.1	1.2
耐化學性 2	%	95	94	95	97	97	98

[表 5]

項目	單位	比較實 例 1	比較實 例 2	比較實 例 3	比較實 例 4	比較實 例 5	比較實 例 6	比較實 例 7	比較 例 8
拉伸強度	kgf/cm ²	1,730	1,780	1,590	1,530	1,890	1,620	1,720	1,540
衝擊強度(凹口)	kJ/m ²	8.1	8.8	8.4	7.1	8.8	7.2	7.9	8.1
衝擊強度(無凹口)	kJ/m ²	39	42	40	32	45	34	37	36
氯含量	ppm	N.D.	1,130	3,120	N.D.	N.D.	N.D.	1,010	3,050
鈉含量	ppm	N.D.	1,480	1,730	N.D.	N.D.	N.D.	1,470	1,710
LLC (拉伸強度)	%	71	58	73	62	77	77	62	78
LLC (撓曲強度)	%	75	62	70	58	76	75	65	74
耐化學性 1	%	2.0	7.2	8.2	1.9	1.9	1.7	4.8	6.2
耐化學性 2	%	93	85	86	94	93	94	87	88

【0064】如以上表 4 及 5 中所示，實例 1 至 6 之樹脂組成物含有痕量氯離子及鈉，且展示經改良之抗凍性及耐化學性特性。

【0065】當與既不含巰基矽烷化合物亦不含水滑石之比較實例 1 相比時，含有巰基矽烷化合物及水滑石之實例 1 及 5 展現顯著改良之抗凍性、拉伸強度、衝擊強度及對酸之強耐化學性。

【0066】此外，當與含有經溶液聚合之 PPS 的比較實例 2、3 及 7 至 10 相比時，實例 1 至 6 具有低得多之氯離子及鈉含量且展示改良之防凍劑及耐化學性。

【0067】另外，當與不含巰基矽烷化合物之比較實例 4 相比時，實例 1、4 及 5 展示顯著較高之拉伸強度、衝擊強度及抗凍性。

【0068】另外，當與實例 1 相比時，含有環氧基矽烷化合物代替巰基矽烷化合物之比較實例 5 及 11 展示較低抗凍性。

【0069】此外，當與實例 1 相比時，含有氧化鎂代替水滑石之比較實例 6 展示較低拉伸強度、衝擊強度及抗凍性。

【發明申請專利範圍】

【第1項】 一種樹脂組成物，其包含：具有 100 ppm 或更少之氯含量及 50 ppm 或更少之鈉含量的聚芳硫醚；
玻璃纖維；
巰基矽烷化合物；及
水滑石。

【第2項】 如請求項 1 之樹脂組成物，其中該聚芳硫醚包含 10 至 10,000 ppm 結合至主鏈之碘或游離碘。

【第3項】 如請求項 1 之樹脂組成物，其中該聚芳硫醚具有 5,000 至 50,000 之數目平均分子量及如藉由旋轉圓盤式黏度計在 300°C 下所量測，10 泊至 50,000 泊之熔融黏度。

【第4項】 如請求項 1 之樹脂組成物，其中該玻璃纖維具有 6 μm 至 15 μm 之平均直徑及 2 mm 至 5 mm 之平均長度。

【第5項】 如請求項 1 之樹脂組成物，其中該玻璃纖維為鋁-硼矽酸鹽玻璃纖維。

【第6項】 如請求項 1 之樹脂組成物，其中該巰基矽烷化合物為將無機物質之孔隙浸漬之無水矽烷。

【第7項】 如請求項 1 之樹脂組成物，其中該水滑石具有 0.3 μm 至 0.8 μm 之平均粒徑。

【第8項】 如請求項 1 之樹脂組成物，其中該樹脂組成物包含以該樹脂組成物之總重量計 40 wt% 至 70 wt% 該聚芳硫醚、20 wt% 至 55 wt% 該玻璃纖維、0.01 wt% 至

1.5 wt%該巰基矽烷化合物及 0.05 wt%至 5.0 wt%該水滑石。

【第9項】 如請求項 1 之樹脂組成物，其中：

該聚芳硫醚包含 10 至 10,000 ppm 結合至主鏈之碘或游離碘；

該玻璃纖維為鋁-硼矽酸鹽玻璃纖維；且

該水滑石具有 0.3 μm 至 0.8 μm 之平均粒徑。

【第10項】 如請求項 1 之樹脂組成物，其中該樹脂組成物進一步包含選自由以下各物組成之群的組分：熱穩定劑、潤滑劑、抗靜電劑、成核劑、增滑劑、顏料及其組合。

【第11項】 如請求項 1 之樹脂組成物，其中如在 150 $^{\circ}\text{C}$ 下在將射出模製之樣品浸沒在含有體積比率為 1:1 之乙二醇與水之溶液中 3,000 小時之後所量測，該樹脂組成物具有小於 10%之拉伸強度變化率。

【第12項】 一種模製物品，其藉由模製如請求項 1 至 11 中任一項之樹脂組成物而製備。

【第13項】 如請求項 12 之模製物品，其中該模製物品為汽車部件、電氣部件或電子部件。