(19)国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 110283457 B
(45)授权公告日 2023.03.31

(21)申请号 201910508931.5
(22)申请日 2014.08.28
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 110283457 A
(43)申请公布日 2019.09.27
(30)优先权数据
2013-199961 2013.09.26 JP
(62)分案原申请数据
201480053300.4 2014.08.28
(73)专利权人 DIC株式会社
地址 日本东京都
(72)发明人 山田启介 渡边创 桧森俊男
(74)专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事务所(普通合伙) 11277
专利代理师 刘新宇 李茂家
(51)Int.Cl.
C08L 81/02(2006.01)
C08L 77/06(2006.01)
C08K 7/14(2006.01)
C08G 75/0263(2016.01)
(56)对比文件
EP 0424447 A1,1991.05.02
WO 2009/096400 A1,2009.08.06
JP 2008-247955 A,2008.10.16
CN 104520352 A,2015.04.15
CN 104364316 A,2015.02.18
审查员 孟浩文

权利要求书2页 说明书16页

(54)发明名称

聚芳硫醚树脂组合物及其成形品、以及表面安装电子部件

(57)摘要

本发明涉及聚芳硫醚树脂组合物及其成形品、以及表面安装电子部件。具体而言,提供表面安装电子部件用聚芳硫醚树脂组合物、使用该树脂组合物的成形品及具备该成形品的电子部件,所述表面安装电子部件用聚芳硫醚树脂组合物含有:聚芳硫醚树脂;和选自由无机填充剂、除聚芳硫醚树脂以外的热塑性树脂、弹性体及具有2个以上交联性官能团的交联性树脂组成的组中的至少1种其它成分,聚芳硫醚树脂能够利用包括使二碘芳香族化合物、单质硫和阻聚剂在含有二碘芳香族化合物、单质硫及阻聚剂的熔融混合物中反应的方法来获得。

CN 110283457 B

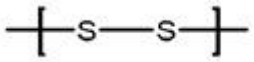
1.一种表面安装电子部件,其具备表面安装电子部件用成形品和金属端子,所述表面安装电子部件用成形品是将聚芳硫醚树脂组合物成形而得到的,所述聚芳硫醚树脂组合物含有:

聚芳硫醚树脂;和

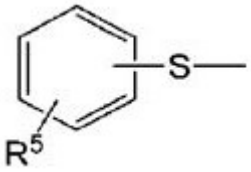
选自由无机填充剂、除所述聚芳硫醚树脂以外的热塑性树脂、弹性体及具有2个以上交联性官能团的交联性树脂组成的组中的至少1种其它成分,

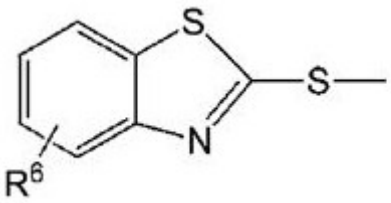
所述聚芳硫醚树脂利用包括使二碘芳香族化合物、单质硫和阻聚剂在包含所述二碘芳香族化合物、所述单质硫及所述阻聚剂的熔融混合物中反应的方法来获得,

所述聚芳硫醚树脂在主链中具有下述通式(20)所示的二硫键:

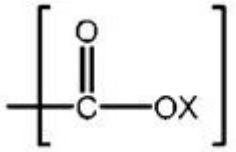
　(20)

主链中具有通式(20)所示的二硫键的聚芳硫醚树脂在主链的末端基团中导入下述式(6)或(7)所示的一价基团,

　(6)

　(7)

式中,R^5和R^6各自表示通式(a)所示的一价基团,

　(a)

其中,通式(a)中的X为氢原子,

其中,所述聚芳硫醚树脂具有0.80~1.70的Mw/Mtop,

所述Mw及Mtop分别是利用凝胶渗透色谱法测定的重均分子量及峰值分子量。

2.根据权利要求1所述的表面安装电子部件,其中,所述聚芳硫醚树脂是以相对于该聚芳硫醚树脂为0.01~10000ppm的范围的比例包含碘原子的混合物。

3.根据权利要求1所述的表面安装电子部件,其中,所述聚芳硫醚树脂具有300℃下的0.95~1.75的非牛顿指数。

4.根据权利要求1所述的表面安装电子部件,其中,所述至少1种其它成分为聚酰胺树脂。

5.一种表面安装电子部件的制造方法,其是如下的表面安装电子部件的制造方法:电子部件的金属端子借助软钎料球以与基板上的通电部接触的方式载置于基板表面,在回流炉内加热,由此将该电子部件软钎焊在基板上,

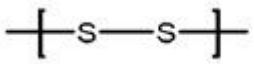
所述表面安装电子部件具备将表面安装电子部件用聚芳硫醚树脂组合物成形而得到

的表面安装电子部件用成形品和金属端子，

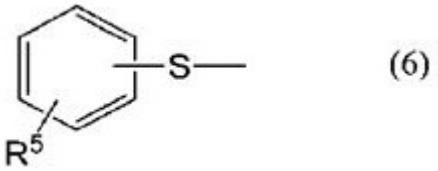
所述表面安装电子部件用聚芳硫醚树脂组合物含有：聚芳硫醚树脂；和选自由无机填充剂、除所述聚芳硫醚树脂以外的热塑性树脂、弹性体及具有2个以上交联性官能团的交联性树脂组成的组中的至少1种其它成分，

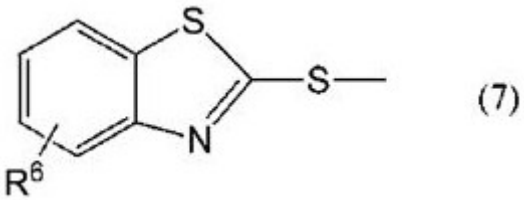
所述聚芳硫醚树脂利用包括使二碘芳香族化合物、单质硫和阻聚剂在包含所述二碘芳香族化合物、所述单质硫及所述阻聚剂的熔融混合物中反应的方法来获得，

所述聚芳硫醚树脂在主链中具有下述通式(20)所示的二硫键：

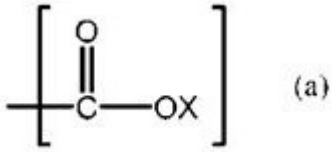

(20)

主链中具有通式(20)所示的二硫键的聚芳硫醚树脂在主链的末端基团中导入下述式(6)或(7)所示的一价基团，


(6)


(7)

式中，R^5和R^6各自表示通式(a)所示的一价基团，


(a)

其中，通式(a)中的X为氢原子，

其中，所述聚芳硫醚树脂具有0.80~1.70的Mw/Mtop，

所述Mw及Mtop分别是利用凝胶渗透色谱法测定的重均分子量及峰值分子量。

6.根据权利要求5所述的表面安装电子部件的制造方法，其中，所述聚芳硫醚树脂是以相对于该聚芳硫醚树脂为0.01~10000ppm的范围的比例包含碘原子的混合物。

7.根据权利要求5所述的表面安装电子部件的制造方法，其中，所述至少1种其它成分为聚酰胺树脂。

聚芳硫醚树脂组合物及其成形品、以及表面安装电子部件

[0001] 本申请是申请日为2014年8月28日、申请号为201480053300.4、发明名称为“聚芳硫醚树脂组合物及其成形品、以及表面安装电子部件”的申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及聚芳硫醚树脂组合物及其成形品、以及表面安装电子部件。

背景技术

[0003] 近年来，在电气/电子工业领域中，伴随产品的小型化、生产率的提高，树脂系电子部件在印刷基板上的安装方式向被称为表面贴装(surface mount)方式(以下有时简称为“SMT方式”)的表面安装方式过渡。利用该SMT方式将电子部件安装在基板上的技术目前通常使用锡-铅共晶软钎料(熔点184℃)，但近年来，由于环境污染的问题，正在利用以锡为基础并添加有多种金属的无铅软钎料作为其替代材料。

[0004] 这样的无铅软钎料与锡-铅共晶软钎料相比熔点高，例如，在锡-银共晶软钎料的情况下，熔点达到220℃，因此，在表面安装时，必须进一步提高加热炉(回流焊炉)的温度。因此，在将连接器等树脂系电子部件软钎焊时，存在加热炉(回流焊炉)内该电子部件发生熔化或变形这样的问题。因此，对于表面安装电子部件所使用的树脂材料，强烈要求耐热性高的材料。

[0005] 另一方面，提出了使用以聚苯硫醚树脂(以下有时简称为“PPS树脂”)为代表的聚芳硫醚树脂(以下有时简称为”PAS树脂”)作为高耐热性的树脂材料的方案，提出了具备包含该聚芳硫醚树脂的树脂组合物的成形品和金属端子的表面安装电子部件即使在加热炉(回流焊炉)内也能抑制该电子部件的熔化或变形(例如参照专利文献1)。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:国际公开第2009/096401号

发明内容

[0009] 发明要解决的问题

[0010] 然而，对于以往的包含聚芳硫醚树脂的组合物，由于成形加工时等的加热而产生的气体量比较多，担心腐蚀电子部件的金属端子。另外，以往的聚芳硫醚树脂组合物或其成形品中，机械强度、金属密合性、模腔平衡等特性尚有改善的余地。

[0011] 因此，本发明要解决的问题在于，提供能够防止在加热炉(回流焊炉)内表面安装电子部件熔化或变形、并且抑制由加热引起的气体产生量、进而树脂组合物或其成形品具有优异的机械强度、金属密合性、模腔平衡特性的聚芳硫醚树脂组合物、使用该树脂组合物的成形品、以及具备该成形品的表面安装电子部件。

[0012] 用于解决问题的方案

[0013] 本发明人等进行了各种研究，结果发现:通过使用在末端具有特定官能团的聚芳

硫醚树脂，能够解决上述问题，从而完成了本发明。

[0014] 即，本发明涉及一种表面安装电子部件用聚芳硫醚树脂组合物，其含有：聚芳硫醚树脂；和选自由无机填充剂、除聚芳硫醚树脂以外的热塑性树脂、弹性体及具有2个以上交联性官能团的交联性树脂组成的组中的至少1种其它成分，聚芳硫醚树脂能够利用包括使二碘芳香族化合物、单质硫和阻聚剂在包含二碘芳香族化合物、单质硫及阻聚剂的熔融混合物中反应的方法来获得。

[0015] 发明的效果

[0016] 根据本发明，提供能够防止在加热炉(回流焊炉)内表面安装电子部件熔化或变形、并且抑制由加热引起的气体产生量、进而树脂组合物或其成形品具有优异的机械强度、金属密合性、模腔平衡特性的聚芳硫醚树脂组合物、使用该树脂组合物的成形品、及具备该成形品的表面安装电子部件。

[0017] 需要说明的是，模腔平衡关系到通过使用具有多个模腔的模具的注射成形同时成形多个成形品时的各模腔的填充度的均匀性。若成形材料的模腔平衡不充分，则存在容易产生一部分模腔未被充分填充这样的成形不良的倾向。

具体实施方式

[0018] 以下，针对本发明的优选实施方式进行详细说明。但是，本发明并不限定于以下的实施方式。

[0019] 本实施方式中使用的聚芳硫醚树脂能够利用包括使二碘芳香族化合物、单质硫和阻聚剂在含有二碘芳香族化合物、单质硫及阻聚剂的熔融混合物中反应的方法来获得。根据这样的方法，与以Phillips法为代表的现有方法相比，能够以分子量较高的聚合物的形式得到聚芳硫醚树脂。

[0020] 二碘芳香族化合物具有芳香族环和与芳香族环直接键合的2个碘原子。作为二碘芳香族化合物，可以举出二碘苯、二碘甲苯、二碘二甲苯、二碘萘、二碘联苯、二碘二苯甲酮、二碘二苯醚及二碘二苯砜等，但并不限定于这些。2个碘原子的取代位置没有特别限定，优选2个取代位置位于在分子内尽可能远的位置是理想的。优选的取代位置为对位及4,4'-位。

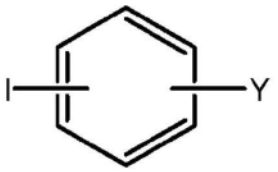
[0021] 二碘芳香族化合物的芳香族环可以被选自苯基、除碘原子以外的卤素原子、羟基、硝基、氨基、碳原子数1～6的烷氧基、羧基、羧酸酯、芳基砜及芳基酮中的至少1种取代基取代。但是，从聚芳硫醚树脂的结晶度及耐热性等观点出发，经取代的二碘芳香族化合物相对于未取代的二碘芳香族化合物的比例优选为0.0001～5质量％的范围，更优选为0.001～1质量％的范围。

[0022] 单质硫是指仅由硫原子构成的物质(S_8、S_6、S_4、S_2等)，其形态没有特别限定。具体而言，可以使用作为日本药局方药品而市售的单质硫，也可以为能普遍获取的包含S_8及S_6等的混合物。单质硫的纯度也没有特别限定。单质硫只要在室温(23℃)下为固体，则可以为粒状或粉末状。单质硫的粒径没有特别限定，优选为0.001～10㎜的范围，更优选为0.01～5㎜的范围，进一步优选为0.01～3㎜的范围。

[0023] 阻聚剂只要是在聚芳硫醚树脂的聚合反应中阻止或停止该聚合反应的化合物，则可以没有特别限制地使用。阻聚剂优选包含可以在聚芳硫醚树脂的主链的末端导入选自由

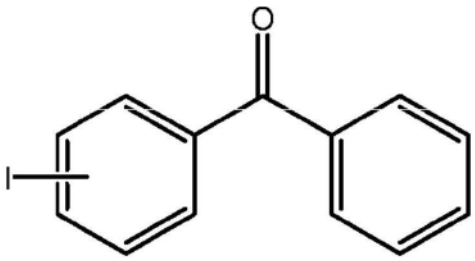
羟基、氨基、羧基及羧基的盐组成的组中的至少一种基团的化合物。即，作为阻聚剂，优选具有1个或2个以上选自由羟基、氨基、羧基及羧基的盐组成的组中的至少一种基团的化合物。另外，阻聚剂可以具有上述官能团，也可以通过聚合的停止反应等而生成上述官能团。

[0024] 作为具有羟基或氨基的阻聚剂，例如可以使用下述式(1)或(2)所示的化合物作为阻聚剂。



(1)

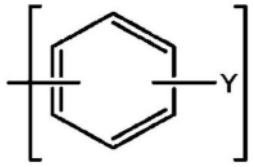
[0025]



(2)

[0026] 根据通式(1)所示的化合物，导入下述式(1-1)所示的一价基团作为主链的末端基团。式(1-1)中的Y为源自阻聚剂的羟基、氨基等。

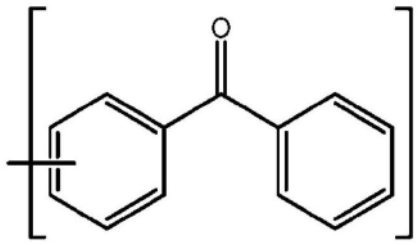
[0027]



(1-1)

[0028] 根据通式(2)所示的化合物，导入下述式(2-1)所示的一价基团作为主链的末端基团。源自通式(1)所示的化合物的羟基例如可以通过式(2)中的羰基的碳原子与硫自由基键合而被导入到聚芳硫醚树脂中。

[0029]

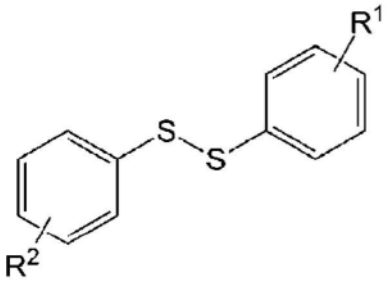


(2-1)

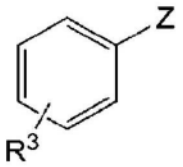
[0030] 认为：聚芳硫醚树脂的主链中源自原料(单质硫)而存在的二硫键在熔融温度下自由基裂解而产生的硫自由基、与通式(1)所示的化合物或通式(2)所示的化合物键合，从而使式(1-1)或(2-1)所示的基团被导入到聚芳硫醚树脂中。这些特定结构的结构单元的存在是通过使用了通式(1)或(2)所示的化合物的熔融聚合而得到的聚芳硫醚树脂的特征。

[0031] 作为通式(1)所示的化合物，例如可以举出2-碘苯酚、2-氨基苯胺等。作为通式(2)所示的化合物，可以举出2-碘二苯甲酮。

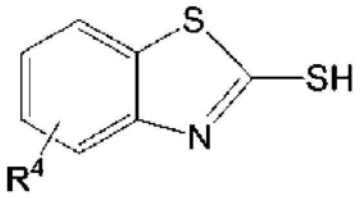
[0032] 作为具有羧基的阻聚剂，例如可以使用选自下述通式(3)、(4)或(5)所示的化合物中的1种以上化合物。

[0033] 

(3)

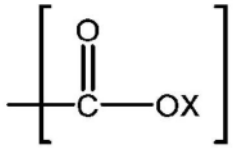


(4)

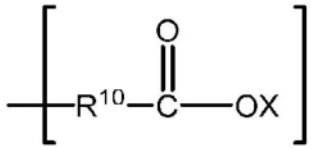
[0034] 

(5)

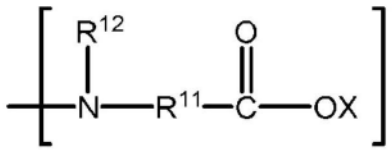
[0035] 通式(3)中，R^1及R^2各自独立地表示氢原子、或下述通式(a)、(b)或(c)所示的一价基团，R^1或R^2的至少任一者为通式(a)、(b)或(c)所示的一价基团。通式(4)中，Z表示碘原子或巯基，R^3表示下述通式(a)、(b)或(c)所示的一价基团。通式(5)中，R^4表示通式(a)、(b)或(c)所示的一价基团。



(a)

[0036] 

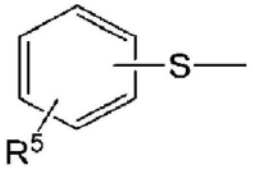
(b)



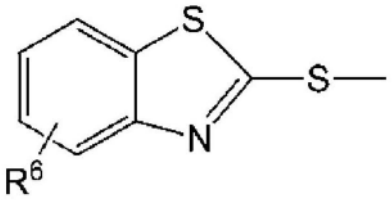
(c)

[0037] 通式(a)～(c)中的X为氢原子或碱金属原子，从反应性变得良好的方面出发，优选氢原子。作为碱金属原子，可以举出钠、锂、钾、铷及铯等，优选钠。通式(b)中，R^{10}表示碳原子数1～6的烷基。通式(c)中，R^{11}表示氢原子或碳原子数1～3的烷基，R^{12}表示碳原子数1～5的烷基。

[0038] 根据通式(3)、(4)或(5)所示的化合物，导入下述式(6)或(7)所示的一价基团作为主链的末端基团。这些特定结构的末端的结构单元的存在是通过使用了通式(3)、(4)或(5)所示的化合物的熔融聚合而得到的聚芳硫醚树脂的特征。

[0039]  (6)

[0040] (式中，R^5表示通式(a)、(b)或(c)所示的一价基团。)

[0041]  (7)

[0042] (式中，R^6表示通式(a)、(b)或(c)所示的一价基团。)

[0043] 作为阻聚剂，可以使用不具有羧基等官能团的化合物等。作为这样的化合物，例如可以使用选自二苯二硫醚、单碘苯、苯硫酚、2,2'-二硫化二苯并噻唑、2-巯基苯并噻唑、N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺、2-(吗啉基硫代)苯并噻唑及N,N'-二环己基-1,3-苯并噻唑-2-次磺酰胺中的至少1种化合物。

[0044] 本实施方式的聚芳硫醚树脂如下生成：在将包含二碘芳香族化合物、单质硫、阻聚剂和根据需要添加的催化剂的混合物加热而得到的熔融混合物中进行熔融聚合，从而生成。对于熔融混合物中的二碘芳香族化合物的比例，相对于单质硫1摩尔，优选为0.5～2摩尔的范围、更优选为0.8～1.2摩尔的范围。另外，对于混合物中的阻聚剂的比例，相对于固体硫1摩尔，优选为0.0001～0.1摩尔的范围、更优选为0.0005～0.05摩尔的范围。

[0045] 添加阻聚剂的时期没有特别限制，可以在将包含二碘芳香族化合物、单质硫及根据需要添加的催化剂的混合物加热而使混合物的温度达到优选200℃～320℃的范围、更优选250～320℃的范围的时刻添加阻聚剂。

[0046] 可以在熔融混合物中添加硝基化合物作为催化剂来调节聚合速度。作为该硝基化合物，通常可以使用各种硝基苯衍生物。作为硝基苯衍生物，例如可以举出1,3-二碘-4-硝基苯、1-碘-4-硝基苯、2,6-二碘-4-硝基苯酚及2,6-二碘-4-硝基胺。催化剂的量为通常作为催化剂添加的量即可，例如相对于单质硫100质量份，优选为0.01～20质量份的范围。

[0047] 对熔融聚合的条件进行适宜调节，使得聚合反应适当进行。熔融聚合的温度优选为175℃以上且生成的聚芳硫醚树脂的熔点+100℃以下的范围，更优选为180～350℃的范围。熔融聚合在绝对压强优选为1[cPa]～100[kPa]的范围、更优选为13[cPa]～60[kPa]的范围内进行。熔融聚合的条件不需要恒定。例如，聚合初期可以使温度为优选175～270℃的范围、更优选180～250℃的范围，并且使绝对压强为6.7～100[kPa]的范围，然后，边连续地或阶段性地升温及减压边进行聚合，聚合后期使温度为优选270℃以上且生成的聚芳硫醚树脂的熔点+100℃以下的范围、更优选300～350℃的范围，并且，使绝对压强为1[cPa]～6[kPa]的范围而进行聚合。本说明书中，树脂的熔点是指使用差示扫描量热计(PerkinElmer Co.,Ltd.制造的DSC装置Pyris Diamond)、根据JIS K7121测定的值。

[0048] 对熔融聚合而言，从防止氧化交联反应、且得到高聚合度的观点出发，优选在非氧化性气氛下进行。非氧化性气氛中，气相的氧气浓度优选为小于5体积％的范围、更优选为小于2体积％的范围、进一步优选气相实质上不含氧气。非氧化性气氛优选为氮气、氦气及

氩气等非活性气体气氛。

[0049] 熔融聚合例如可以使用具备加热装置、减压装置及搅拌装置的熔融混炼机来进行。作为熔融混炼机，例如可以举出班伯里密炼机、捏合机、连续混炼机、单螺杆挤出机及双螺杆挤出机。

[0050] 用于熔融聚合的熔融混合物优选实质上不含溶剂。更具体而言，熔融混合物中含有的溶剂的量相对于二碘芳香族化合物、单质硫、阻聚剂和根据需要添加的催化剂的总计100质量份，优选为10质量份以下的范围、更优选为5质量份以下的范围、进一步优选为1质量份以下的范围。溶剂的量可以为0质量份以上、0.01质量份以上的范围、或0.1质量份以上的范围。

[0051] 也可以在将熔融聚合后的熔融混合物(反应产物)冷却而得到固体状态的混合物后，在减压下或非氧化性气氛的大气压下加热混合物，从而使聚合反应进一步进行。由此，不仅能够进一步增大分子量，而且使生成的碘分子升华而被去除，因此，能够将聚芳硫醚树脂中的碘原子浓度抑制在较低水平。通过冷却至优选100～260℃的范围、更优选130～250℃的范围、进一步优选150～230℃的范围的温度，能够得到固体状态的混合物。冷却至固体状态后的加热可以在与熔融聚合同样的温度及压力条件下进行。

[0052] 包含通过熔融聚合工序得到的聚芳硫醚树脂的反应产物也可以用于通过保持原样直接投入熔融混炼机等方法来制造树脂组合物，但在该反应产物中加入会溶解该反应产物的溶剂来制备溶解物，以该溶解物的状态从反应装置中取出反应产物时，不仅生产率优异，进而反应性也良好，因此优选。会溶解该反应产物的溶剂的添加优选在熔融聚合后进行，但也可以在熔融聚合的反应后期进行，另外，也可以在如上所述将熔融混合物(反应产物)冷却而得到固体状态的混合物后，在加压下、减压下、或非氧化性气氛的大气压下，加热混合物使聚合反应进一步进行后添加。制备该溶解物的工序可以在非氧化性气氛下进行。另外，作为加热溶解的温度，只要在会溶解前述反应产物的溶剂的熔点以上的范围即可，优选为200～350℃的范围、更优选为210～250℃的范围，优选在加压下进行。

[0053] 对于为了制备前述溶解物而使用的、会溶解前述反应产物的溶剂的配混比例，相对于包含聚芳硫醚树脂的反应产物100质量份，优选为90～1000质量份的范围、更优选为200～400质量份的范围。

[0054] 作为会溶解反应产物的溶剂，例如可以使用在Phillips法等溶液聚合中作为聚合反应溶剂使用的溶剂。作为优选的溶剂的例子，可以举出：N-甲基-2-吡咯烷酮(以下简写为NMP)、N-环己基-2-吡咯烷酮、2-吡咯烷酮、1,3-二甲基-2-咪唑烷酮、ε-己内酰胺、N-甲基-ε-己内酰胺等脂肪族环状酰胺化合物、六甲基磷酸三酰胺(HMPA)、四甲基脲(TMU)、二甲基甲酰胺(DMF)、及二甲基乙酰胺(DMA)等酰胺化合物、聚乙二醇二烷基醚(聚合度为2000以下、具有碳原子数1～20的烷基)等醚化聚乙二醇化合物、以及四亚甲基亚砜、及二甲基亚砜(DMSO)等亚砜化合物。作为其他可使用的溶剂的例子，可以举出选自由以下物质组成的组中的1种以上溶剂：二苯甲酮、二苯醚、二苯硫醚、4,4’-二溴联苯、1-苯基萘、2,5-二苯基-1,3,4-噁二唑、2,5-二苯基噁唑、三苯基甲醇、N,N-二苯基甲酰胺、苯偶酰、蒽、4-苯甲酰联苯、二苯甲酰甲烷、2-联苯羧酸、二苯并噻吩、五氯苯酚、1-苄基-2-吡咯烷酮、9-芴酮、2-苯甲酰萘、1-溴萘、1,3-二苯氧基苯、芴、1-苯基-2-吡咯烷酮、1-甲氧基萘、1-乙氧基萘、1,3-二苯基丙酮、1,4-二苯甲酰丁烷、菲、4-苯甲酰联苯、1,1-二苯基丙酮、邻,邻’-联苯酚、2,6-二苯

基苯酚、苯并菲、2-苯基苯酚、噻蒽、3-苯氧基苯甲醇、4-苯基苯酚、9,10-二氯蒽、三苯基甲烷、4,4'-二甲氧基二苯甲酮、9,10-二苯基蒽、荧蒽、邻苯二甲酸二苯酯、碳酸二苯酯、2,6-二甲氧基萘、2,7-二甲氧基萘、4-溴二苯醚、芘、9,9'-二芴、4,4'-亚异丙基-联苯酚、ε-己内酰胺、N-环己基-2-吡咯烷酮、间苯二甲酸二苯酯、邻苯二甲酸二苯酯及1-氯萘。

[0055] 从反应装置取出的该溶解物在进行后处理后、与前述其它成分熔融混炼而制备树脂组合物时，反应性变得更好，因此优选。作为溶解物的后处理的方法，没有特别限制，例如可以举出以下方法。

[0056] (1)将该溶解物保持原样或加入酸或碱后，在减压下或常压化下蒸馏去除溶剂，接着，将蒸馏去除溶剂后的固体物质用选自水、该溶解物中使用的溶剂(或对于低分子聚合物具有同等溶解度的有机溶剂)、丙酮、甲乙酮及醇类等中的溶剂清洗1次或2次以上，进而进行中和、水洗、过滤及干燥的方法。

[0057] (2)在该溶解物中添加水、丙酮、甲乙酮、醇、醚、卤代烃、芳香族烃及脂肪族烃等溶剂(可溶于该溶解物的溶剂、且至少对于聚芳硫醚树脂为不良溶剂的溶剂)作为沉降剂，使包含聚芳硫醚树脂及无机盐等的固体状产物沉降，对固体状产物进行过滤、清洗及干燥的方法。

[0058] (3)在该溶解物中加入该溶解物中使用的溶剂(或对于低分子聚合物具有同等溶解度的有机溶剂)进行搅拌后，过滤并去除低分子量聚合物，然后用选自水、丙酮、甲乙酮及醇等中的溶剂清洗1次或2次以上，然后进行中和、水洗、过滤及干燥的方法。

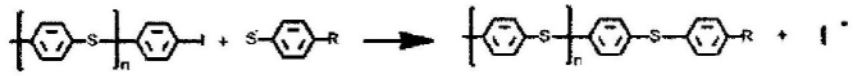
[0059] 需要说明的是，在上述(1)～(3)所例示那样的后处理方法中，聚芳硫醚树脂的干燥可以在真空中进行，也可以在空气中或氮气之类的非活性气体气氛中进行。也可以在氧气浓度为5～30体积%的范围的氧化性气氛中或减压条件下进行热处理，使聚芳硫醚树脂进行氧化交联。

[0060] 以下例示出通过熔融聚合而生成聚芳硫醚树脂的反应。

[0061] 反应式(1)

[0062] 

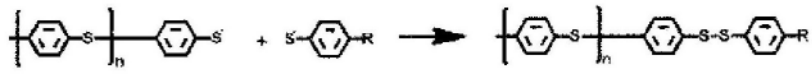
[0063] 反应式(2)

[0064] 

[0065] 反应式(3)

[0066] 

[0067] 反应式(4)

[0068] 

[0069] 反应式(5)

[0070] $21^{*} \rightarrow 1_2$

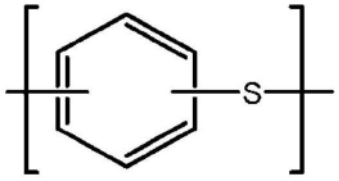
[0071] 反应式(1)～(5)是使用例如具有包含通式(a)、(b)或(c)所示的基团的取代基R的二苯二硫醚作为阻聚剂时的、生成聚苯硫醚的反应的例子。反应式(1)是阻聚剂中的-S-S-

键在熔融温度下发生自由基裂解的反应。反应式(2)是反应式(1)中产生的硫自由基攻击生长中的主链的末端碘原子的相邻碳原子而使碘原子脱离，从而使聚合停止并且同时在主链的末端导入取代基R的反应。反应式(3)是聚芳硫醚树脂的主链中源自原料(单质硫)而存在的二硫键在熔融温度下发生自由基裂解的反应。反应式(4)是通过反应式(3)中产生的硫自由基与反应式(1)中产生的硫自由基的再键合而使聚合停止并且同时将取代基R导入到主链的末端的反应。脱离的碘原子处于游离状态(碘自由基)、或者如反应式(5)那样碘自由基彼此再键合而生成碘分子。

[0072] 包含通过熔融聚合而得到的聚芳硫醚树脂的反应产物含有源自原料的碘原子。因此，聚芳硫醚树脂通常以含有碘原子的混合物的状态被用于纺丝用树脂组合物的制备等。该混合物中的碘原子的浓度例如相对于聚芳硫醚树脂为0.01～10000ppm的范围、优选为10～5000ppm的范围。利用碘分子的升华性，也能够将碘原子浓度抑制在较低水平，这种情况下，也可以设为900ppm以下的范围、优选100ppm以下的范围、进一步优选10ppm以下的范围。进而，虽然也能够去除碘原子至检测限以下，但是考虑到生产率时不实用。检测限例如为0.01ppm左右。对于通过熔融聚合得到的本实施方式的聚芳硫醚树脂或包含其的反应产物，在包含碘原子的这一点上可以与例如利用Phillips法等二氯芳香族化合物在有机极性溶剂中的溶液聚合法而得到的聚芳硫醚明确地进行区分。

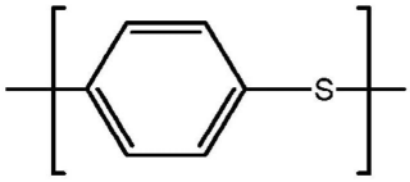
[0073] 由上述反应式也可以理解，通过熔融聚合得到的聚芳硫醚树脂包含：主要由芳硫醚单元构成的主链和与该主链的末端键合的规定的取代基R，所述芳硫醚单元包含源自二碘芳香族化合物的芳香族环及与其直接键合的硫原子。规定的取代基R直接键合于主链末端的芳香族环、或介由源自阻聚剂的部分结构而键合于主链的末端的芳香族环上。

[0074] 作为一个实施方式的聚芳硫醚树脂的聚苯硫醚树脂，例如具有包含下述通式(10)所示的重复单元(芳硫醚单元)的主链。

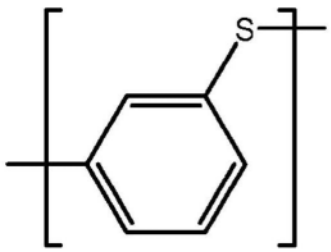
[0075] 

(10)

[0076] 式(10)所示的重复单元更优选为以对位键合的下述式(10a)所示的重复单元、及以邻位键合的下述式(10b)所示的重复单元。



(10a)

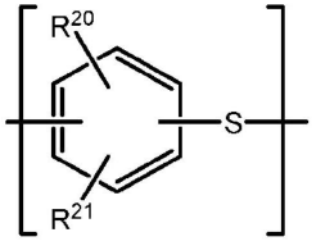
[0077] 

(10b)

[0078] 其中，式(10a)所示的以对位键合的重复单元在树脂的耐热性及结晶性的方面优

选。

[0079] 一个实施方式的聚苯硫醚树脂可以包含下述通式(11)所示的、具有作为与芳香族环键合的侧链的取代基的重复单元：

[0080]  (11)

[0081] (式中，R^{20}及R^{21}各自独立地表示氢原子、碳原子数1～4的烷基、硝基、氨基、苯基、甲氧基或乙氧基。)。但是，从结晶度及耐热性降低的观点出发，聚苯硫醚树脂优选实质上不含通式(11)的重复单元。更具体而言，关于式(11)所示的重复单元的比率，相对于式(10)所示的重复单元和式(11)所示的重复单元的总和，优选为2质量％以下、更优选为0.2质量％以下。

[0082] 本实施方式的聚芳硫醚树脂主要由上述芳硫醚单元构成，通常在主链中也包含源自原料的单质硫的、下述式(20)所示的二硫键的结构单元。

[0083] (20)

[0084] 从耐热性、机械强度的方面出发，对于式(20)所示的结构单元的比率，相对于芳硫醚单元和式(20)所示的结构部位的总和，优选为2.9质量％以下的范围、更优选为1.2质量％以下的范围。通过使聚芳硫醚树脂包含式(20)所示的结构单元，在提高聚芳硫醚树脂组合物和金属的密合性的方面优选。

[0085] 本实施方式的聚芳硫醚树脂的Mw/Mtop优选为0.80～1.70的范围、更优选为0.90～1.30的范围。通过使Mw/Mtop为这样的范围，能够提高聚芳硫醚树脂的加工性，能够赋予良好的模腔平衡。本说明书中，Mw表示通过凝胶渗透色谱法测定的重均分子量，Mtop表示通过该测定得到的色谱图的检测强度达到最大的点的平均分子量(峰值分子量)。Mw/Mtop表示测定对象的分子量的分布，通常，该值接近1时表示分子量的分布窄，随着该值变大，表示分子量的分布变宽。需要说明的是，凝胶渗透色谱法的测定条件采用与本说明书的实施例相同的测定条件。但是，可以在实质上不影响Mw、Mw/Mtop的值的范围内变更测定条件。

[0086] 本实施方式的聚芳硫醚树脂的重均分子量只要不损害本发明的效果，就没有特别限定，对于其下限，从机械强度优异的方面出发，优选为28000以上、进而更优选为30000以上的范围。另一方面，对于上限，从能够赋予更良好的模腔平衡的方面出发，优选为100000以下的范围，进而更优选为60000以下的范围，进而最优选为55000以下的范围。进而，从机械强度优异、并且能够赋予良好的模腔平衡的观点出发，可以与28000～60000的范围的聚芳硫醚树脂、更优选30000～55000的范围的聚芳硫醚树脂一起使用重均分子量处于超过60000且为100000以下的范围的聚芳硫醚树脂。

[0087] 聚芳硫醚树脂的非牛顿指数优选为0.95～1.75的范围、更优选为1.0～1.70的范围。通过使非牛顿指数为这样的范围，能够提高聚芳硫醚树脂的加工性，能够赋予良好的模腔平衡。本说明书中，非牛顿指数是指满足温度300℃的条件下的剪切速度与剪切应力的下述关系式的指数。非牛顿指数可以成为测定对象的分子量、或直链、支链、交联这样的分子

结构相关的指标，通常，该值接近1时，表示树脂的分子结构为直链状，随着该值变大，表示包含较多的支链、交联结构。

[0088] $D=\alpha\times S^{n}$

[0089] （上述式中，D表示剪切速度，S表示剪切应力，α表示常数，n表示非牛顿指数。）

[0090] 具有上述特定范围的Mw/Mtop及非牛顿指数的聚芳硫醚树脂例如可以如下得到：使二碘芳香族化合物、单质硫和阻聚剂在含有二碘芳香族化合物、单质硫及阻聚剂的熔融混合物中反应（溶液聚合）的方法中，使所述聚芳硫醚树脂某种程度地高分子量化，从而得到。

[0091] 本实施方式的聚芳硫醚树脂的熔点优选为250～300℃的范围、更优选为265～300℃的范围。聚芳硫醚树脂的300℃下的熔融粘度（V6）优选为1～2000[Pa·s]的范围、更优选为5～1700[Pa·s]的范围。此处，熔融粘度（V6）是指使用流动试验仪在温度300℃、载荷1.96MPa下使用孔口长度与孔口直径之比（孔口长度/孔口直径）为10/1的孔口保持6分钟后的熔融粘度。

[0092] 本实施方式的聚芳硫醚树脂组合物可以含有1种或2种以上的无机填充剂。通过配混无机填料，可以得到高刚性、高耐热稳定性的组合物。作为无机填料，例如可以举出：炭黑、碳酸钙、二氧化硅及氧化钛等粉末状填料、滑石及云母等板状填料、玻璃微珠、二氧化硅微珠及玻璃空心球等粒状填料、玻璃纤维、碳纤维及钙硅石纤维等纤维状填料、以及玻璃鳞片。聚芳硫醚树脂组合物特别优选含有选自由玻璃纤维、碳纤维、炭黑及碳酸钙组成的组中的至少1种无机填充剂。

[0093] 无机填料的含量相对于聚芳硫醚树脂100质量份，优选为1～300质量份的范围、更优选为5～200质量份的范围、进一步优选为15～150质量份的范围。通过使无机填充剂的含量在所述范围内，在成形品的机械强度保持的方面能够获得更优异的效果。

[0094] 本实施方式的聚芳硫醚树脂组合物可以含有选自热塑性树脂、弹性体、及交联性树脂的、除聚芳硫醚树脂以外的树脂。这些树脂也可以与无机填充剂一起配混在树脂组合物中。

[0095] 作为聚芳硫醚树脂组合物中配混的热塑性树脂，例如可以举出聚酯、聚酰胺、聚酰亚胺、聚醚酰亚胺、聚碳酸酯、聚苯醚、聚砜、聚醚砜、聚醚醚酮、聚醚酮、聚乙烯、聚丙烯、聚四氟乙烯、聚二氟乙烯、聚苯乙烯、ABS树脂、有机硅树脂、及液晶聚合物（液晶聚酯等）。

[0096] 聚酰胺是具有酰胺键（-NHCO-）的聚合物。作为聚酰胺树脂，例如可以举出：（i）由二胺和二羧酸的缩聚得到的聚合物、（ii）由氨基羧酸的缩聚得到的聚合物、及（iii）由内酰胺的开环聚合得到的聚合物等。聚酰胺可以单独使用或组合使用2种以上。

[0097] 作为用于得到聚酰胺的二胺的例子，可以举出脂肪族系二胺、芳香族系二胺、及脂环族系二胺类。作为脂肪族系二胺，优选直链状或具有侧链的碳数3～18的二胺。作为适宜的脂肪族系二胺的例子，可以举出1,3-丙二胺、1,4-丁二胺、1,5-戊二胺、1,6-己二胺、1,7-庚二胺、1,8-辛二胺、2-甲基-1,8-辛二胺、1,9-壬二胺、1,10-癸二胺、1,11-十一烷二胺、1,12-十二烷二胺、1,13-十三烷二胺、1,14-十四烷二胺、1,15-十五烷二胺、1,16-十六烷二胺、1,17-十七烷二胺、1,18-十八烷二胺、2,2,4-三甲基己二胺、及2,4,4-三甲基己二胺。它们可以单独使用或组合使用2种以上。

[0098] 作为芳香族系二胺，优选具有亚苯基的碳数6～27的二胺。作为适宜的芳香族系二

胺的例子，可以举出：邻苯二胺、间苯二胺、对苯二胺、间苯二甲胺、对苯二甲胺、3,4-二氨基二苯醚、4,4’-二氨基二苯醚、4,4’-二氨基二苯基甲烷、3,3’-二氨基二苯砜、4,4’-二氨基二苯砜、4,4’-二氨基二苯硫醚、4,4’-二(间氨基苯氧基)二苯砜、4,4’-二(对氨基苯氧基)二苯砜、联苯胺、3,3’-二氨基二苯甲酮、4,4’-二氨基二苯甲酮、2,2-双(4-氨基苯基)丙烷、1,5-二氨基萘、1,8-二氨基萘、4,4’-双(4-氨基苯氧基)联苯、2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]六氟丙烷、1,4-双(4-氨基苯氧基)苯、1,3-双(4-氨基苯氧基)苯、1,3-双(3-氨基苯氧基)苯、1,3-双(3-氨基苯氧基)苯、4,4’-二氨基-3,3’-二乙基-5,5’-二甲基二苯基甲烷、4,4’-二氨基-3,3’,5,5’-四甲基二苯基甲烷、2,4-二氨基甲苯、及2,2’-二甲基联苯胺。

[0099] 它们可以单独使用或组合使用2种以上。

[0100] 作为脂环族系二胺，优选具有亚环己基的碳数4～15的二胺。作为适宜的脂环族系二胺的例子，可以举出4,4’-二氨基-二亚环己基甲烷、4,4’-二氨基-二亚环己基丙烷、4,4’-二氨基-3,3’-二甲基-二亚环己基甲烷、1,4-二氨基环己烷及哌嗪。它们可以单独使用或组合使用2种以上。

[0101] 作为用于得到聚酰胺的二羧酸，可以举出脂肪族系二羧酸、芳香族系二羧酸、及脂环族系二羧酸。

[0102] 作为脂肪族系二羧酸，优选碳原子数2～18的饱和或不饱和的二羧酸。作为适宜的脂肪族系二羧酸的例子，可以举出：草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十一烷二酸、十二烷二酸、十三烷二酸、十四烷二酸、十五烷二酸、十八烷二酸、马来酸及富马酸。它们可以单独使用或组合使用2种以上。

[0103] 作为芳香族系二羧酸，优选具有亚苯基的碳数8～15的二羧酸。作为适宜的芳香族系二羧酸的例子，间苯二甲酸、对苯二甲酸、甲基对苯二甲酸、联苯-2,2’-二甲酸、联苯-4,4’-二甲酸、二苯基甲烷-4,4’-二甲酸、二苯醚-4,4’-二甲酸、二苯砜-4,4’-二甲酸、2,6-萘二甲酸、2,7-萘二甲酸、及1,4-萘二甲酸。它们可以单独使用或组合使用2种以上。进而，也可以在能够熔融成形的范围内使用偏苯三酸、均苯三甲酸、及均苯四甲酸等多元羧酸。

[0104] 作为氨基羧酸，优选碳数4～18的氨基羧酸。作为适宜的氨基羧酸的例子，可以举出：4-氨基丁酸、6-氨基己酸、7-氨基庚酸、8-氨基辛酸、9-氨基壬酸、10-氨基癸酸、11-氨基十一烷酸、12-氨基十二烷酸、14-氨基十四烷酸、16-氨基十六烷酸、及18-氨基十八烷酸。它们可以单独使用或组合使用2种以上。

[0105] 作为用于得到聚酰胺的内酰胺，例如可以举出ε-己内酰胺、ω-十二内酰胺、ζ-庚内酰胺、及η-辛内酰胺。它们可以单独使用或组合使用2种以上。

[0106] 作为优选的聚酰胺的原料的组合，可以举出：ε-己内酰胺(尼龙6)、1,6-己二胺/己二酸(尼龙6,6)、1,4-丁二胺/己二酸(尼龙4,6)、1,6-己二胺/对苯二甲酸、1,6-己二胺/对苯二甲酸/ε-己内酰胺、1,6-己二胺/对苯二甲酸/己二酸、1,9-壬二胺/对苯二甲酸、1,9-壬二胺/对苯二甲酸/ε-己内酰胺、1,9-壬二胺/1,6-己二胺/对苯二甲酸/己二酸、及间苯二甲胺/己二酸。其中，进一步优选由1,4-丁二胺/己二酸(尼龙4,6)、1,6-己二胺/对苯二甲酸/ε-己内酰胺、1,6-己二胺/对苯二甲酸/己二酸、1,9-壬二胺/对苯二甲酸、1,9-壬二胺/对苯二甲酸/ε-己内酰胺、或1,9-壬二胺/1,6-己二胺/对苯二甲酸/己二酸得到的聚酰胺树脂。

[0107] 热塑性树脂的含量相对于聚芳硫醚树脂100质量份优选为1～300质量份的范围、更优选为3～100质量份的范围、进一步优选为5～45质量份的范围。通过使除聚芳硫醚树脂

以外的热塑性树脂的含量在上述范围内，能够得到耐热性、耐化学药品性及机械物性进一步提高这样的效果。

[0108] 作为聚芳硫醚树脂组合物中配混的弹性体，常常使用热塑性弹性体。作为热塑性弹性体，例如可以举出聚烯烃系弹性体、氟系弹性体及有机硅系弹性体。需要说明的是，本说明书中，热塑性弹性体被分类为弹性体，而不是被分类为前述热塑性树脂。

[0109] 弹性体(特别是热塑性弹性体)优选具有能够与选自由羟基、氨基、羧基及羧基的盐组成的组中的至少一种基团反应的官能团。由此，可以得到在粘接性及耐冲击性等方面特别优异、并且能够抑制由加热导致的气体产生量的树脂组合物。作为所述的官能团，可以举出：环氧基、氨基、羟基、羧基、巯基、异氰酸酯基、噁唑啉基、及式：R(CO)O(CO)-或R(CO)O-(式中，R表示碳原子数1～8的烷基)所示的基团。具有所述官能团的热塑性弹性体例如可以通过α-烯烃与具有前述官能团的乙烯基聚合性化合物的共聚而得到。α-烯烃例如可以举出乙烯、丙烯及1-丁烯等碳数2～8的α-烯烃类。作为具有前述官能团的乙烯基聚合性化合物，例如可以举出：(甲基)丙烯酸及(甲基)丙烯酸酯等α,β-不饱和羧酸及其烷基酯、马来酸、富马酸、衣康酸及其它碳数4～10的α,β-不饱和二羧酸及其衍生物(单酯或二酯、及其酸酐等)、以及(甲基)丙烯酸缩水甘油酯等。其中，从韧性及耐冲击性的提高的方面出发，优选具有选自由环氧基、羧基、及式：R(CO)O(CO)-或R(CO)O-(式中，R表示碳原子数1～8的烷基)所示的基团组成的组中的至少1种官能团的乙烯-丙烯共聚物及乙烯-丁烯共聚物。

[0110] 弹性体的含量根据其种类、用途而异，因此不能一概地规定，例如，相对于聚芳硫醚树脂100质量份，优选为1～300质量份的范围、更优选为3～100质量份的范围、进一步优选为5～45质量份的范围。通过使弹性体的含量在上述范围内，能够得到在确保成形品的耐热性、韧性的方面更优异的效果。

[0111] 聚芳硫醚树脂组合物中配混的交联性树脂具有2个以上交联性官能团。作为交联性官能团，可以举出环氧基、酚性羟基、氨基、酰胺基、羧基、酸酐基及异氰酸酯基等。作为交联性树脂，例如可以举出环氧树脂、酚醛树脂及聚氨酯树脂。

[0112] 作为环氧树脂，优选芳香族系环氧树脂。芳香族系环氧树脂可以具有卤素基团或羟基等。作为适宜的芳香族系环氧树脂的例子，可以举出：双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂、双酚S型环氧树脂、联苯型环氧树脂、四甲基联苯型环氧树脂、苯酚酚醛清漆型环氧树脂、甲酚酚醛清漆型环氧树脂、双酚A酚醛清漆型环氧树脂、三苯基甲烷型环氧树脂、四苯基乙烷型环氧树脂、双环戊二烯-苯酚加成反应型环氧树脂、苯酚芳烷基型环氧树脂、萘酚酚醛清漆型环氧树脂、萘酚芳烷基型环氧树脂、萘酚-苯酚共缩酚醛清漆型环氧树脂、萘酚-甲酚共缩酚醛清漆型环氧树脂、芳香族烃甲醛树脂改性酚醛树脂型环氧树脂、及联苯酚醛清漆型环氧树脂。这些芳香族系环氧树脂可以单独使用或组合使用2种以上。这些芳香族系环氧树脂中，从与其它树脂成分的相容性优异的方面出发，特别优选酚醛清漆型环氧树脂，更优选甲酚酚醛清漆型环氧树脂。

[0113] 交联性树脂的含量相对于聚芳硫醚树脂100质量份，优选为1～300质量份的范围，更优选为3～100质量份的范围，进一步优选为5～30质量份的范围。通过使交联性树脂的含量在上述范围内，能够特别显著地获得成形品的刚性及耐热性提高这样的效果。

[0114] 聚芳硫醚树脂组合物可以含有硅烷化合物，所述硅烷化合物具有能够与选自由羟基、氨基、羧基及羧基的盐组成的组中的至少一种基团反应的官能团。由此，聚芳硫醚树脂

与其它成分的相容性提高，另外，可以得到能够抑制由加热导致的气体产生量的树脂组合物。作为所述硅烷化合物，例如可以举出：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、γ-环氧丙氧基丙基甲基二乙氧基硅烷及γ-环氧丙氧基丙基甲基二甲氧基硅烷等硅烷偶联剂。

[0115] 硅烷化合物的含量例如相对于聚芳硫醚树脂100质量份，优选为0.01～10质量份的范围，进一步更优选为0.1～5质量份的范围。通过使硅烷化合物的含量在上述范围内，能够获得聚芳硫醚树脂与前述其它成分的相容性提高这样的效果。

[0116] 本实施方式的聚芳硫醚树脂组合物可以含有脱模剂、着色剂、耐热稳定剂、紫外线稳定剂、发泡剂、防锈剂、阻燃剂及润滑剂等其它添加剂。添加剂的含量例如相对于聚芳硫醚树脂100质量份，优选为1～10质量份的范围。

[0117] 聚芳硫醚树脂组合物可以通过将利用上述方法得到的聚芳硫醚树脂与前述其它成分熔融混炼的方法、例如以粒料状的复合物等形态得到。熔融混炼的温度例如优选为250～350℃的范围，进一步更优选为290～330℃的范围。熔融混炼可以使用双螺杆挤出机等进行。

[0118] 本实施方式的聚芳硫醚树脂组合物可以单独或与前述其它成分等材料组合地通过注射成形、挤出成形、压缩成形及吹塑成形之类的各种熔融加工法而加工成耐热性、成形加工性、尺寸稳定性等优异的成形品。本实施方式的聚芳硫醚树脂组合物由于被加热时的气体产生量少，所以能够容易地制造高品质的成形品。

[0119] 如此得到的成形品适宜用于表面安装电子部件。表面安装电子部件例如以聚芳硫醚树脂组合物的成形品和金属端子作为构成要素，通过表面安装方式被固定于经印刷的布线基板、电路基板上。为了以表面安装方式使该电子部件固定于基板，可以举出如下方法：该电子部件的金属端子借助软钎料球以与基板上的通电部接触的方式载置于基板表面，通过上述加热方式在回流焊炉内加热，由此将该电子部件软钎焊在基板上。作为所述表面安装电子部件，具体可以举出：用于应对表面安装方式的连接器、开关、传感器、电阻器、继电器、电容器、插座、插口、熔断器保持件(fuse holder)、绕线管、IC或LED的壳体等。

[0120] 将本实施方式的聚芳硫醚树脂组合物用于表面安装电子部件时，能够减少由加热导致的气体产生量，因此能够抑制金属端子等的腐蚀。另外，根据本实施方式的聚芳硫醚树脂组合物，例如成形为具有卡扣配合部的成形品的情况下，也显示优异的机械强度。

[0121] 实施例

[0122] 以下，举出实施例对本发明进一步具体说明。但是，本发明并不限定于这些实施例。

[0123] 1.评价法

[0124] [弯曲特性]

[0125] • 标准试验方法…ASTMD-790

[0126] • 试验片…3.2mm(厚)×12.7mm(宽)×127mm(长)

[0127] • 试验结果…试验数n＝10的平均值

[0128] [耐热水性]

[0129] 将试验片浸渍在95℃的热水中，考察弯曲强度的经时变化。

[0130] • 试验片…3.2mm(厚)×12.7mm(宽)×127mm(长)

[0131] • 弯曲强度的试验方法…ASTM D-790

[0132] • 评价项目…1000小时、3000小时后的弯曲强度相对于初始强度的保持率

[0133] • 试验结果…试验数n＝5的平均值

[0134] [金属密合强度]

[0135] 向安置于模具的4×10×49mm的金属片(SUS304)上注射同尺寸量的聚芳硫醚树脂组合物，并使其成形，对该成形品在卡盘间20mm、拉伸速度1mm/分钟的条件下实施拉伸试验，测定金属密合强度。

[0136] [模腔平衡]

[0137] 使用具有40个模腔的垫圈模具，在最靠近一次射料浇口的位置的模腔(C1)会被完全填充的条件下以最低的成形条件将PPS复合物注射成形。成形条件为75吨成形机、料筒温度320℃、模具温度140℃、无保压。

[0138] 将成型后的模腔(C1)与处于相同流道的距一次射料浇口最远的模腔(C10)的填充度进行比较。填充度(质量%)由模腔(C10)的成形品相对于模腔(C1)的成形品的质量比求出。可以说模腔(C10)的填充度越高、模腔平衡越优异。根据填充度，利用以下的基准判定各组合物的模腔平衡。

[0139] AA:100～90质量%的范围

[0140] A:89～80质量%的范围

[0141] B:79～70质量%的范围

[0142] C:69～60质量%的范围

[0143] D:59%质量以下的范围

[0144] [气体产生量]

[0145] 使用气相色谱-质谱装置，将聚芳硫醚树脂或树脂组合物的规定量的样品在325℃下加热15分钟，将此时的气体产生量以质量%的形式进行定量。

[0146] [耐回流焊加热性]

[0147] 使用注射成形机将树脂组合物的粒料成形，制作形状为长70mm×宽10mm×高8mm、0.8mm厚的箱形连接器。接着，将该箱形连接器载置在印刷基板上，在下述回流焊条件下加热。在加热后目视观察箱形连接器，利用下述2个等级的基准进行外观评价。

[0148] ○:外观没有变化。

[0149] ×:观察到起泡或熔化。

[0150] (回流焊条件)

[0151] 回流焊加热利用红外线回流焊装置(Asahi Engineering Co.,Ltd.制造的“TPF-2”)进行。作为此时的加热条件，分别在180℃下预加热100秒，然后进行加热保持直至基体表面达到280℃。即，以在200℃以上的范围内达到100秒、在220℃以上的范围内达到90秒、在240℃以上的范围内达到80秒、在260℃以上的范围内达到60秒的方式，利用回流焊装置对温度分布(温度曲线)进行设定，进行加热保持。

[0152] 2.聚苯硫醚树脂(PPS树脂)的合成

[0153] (合成例1:PPS-1的合成)

[0154] 将对二碘苯(东京化成株式会社、对二碘苯纯度98.0%以上)300.0g、固体硫(关东化学株式会社制造、硫(粉末))27.00g、4,4’-二硫代双苯甲酸(和光纯药工业株式会社制

造、4,4'-二硫代双苯甲酸、Technical Grade)2.0g在180℃下加热,将它们在氮气下溶解、混合。接着,升温至220℃,减压至绝对压强26.6kPa。对于得到的熔融混合物,以在320℃下绝对压强达到133Pa的方式阶段性地改变温度和压力,进行8小时熔融聚合。反应结束后,加入NMP200g,在220℃下加热搅拌,对所得溶解物进行过滤。在过滤后的溶解物中加入NMP320g,进行滤饼清洗过滤。在得到的含有NMP的滤饼中加入离子交换水1L,在高压釜中、于200℃搅拌10分钟。接着,过滤滤饼,在过滤后的滤饼中加入70℃的离子交换水1L,进行滤饼清洗。在所得含水滤饼中加入离子交换水1L,搅拌10分钟。接着,过滤滤饼,在过滤后的滤饼中加入70℃的离子交换水1L,进行滤饼清洗。再一次重复该操作后,将滤饼在120℃下干燥4小时,得到PPS树脂(PPS-1)91g。

[0155] (合成例2:PPS-2的合成)

[0156] 使用"2-碘苯胺(东京化成株式会社制造)"代替"4,4'-二硫代双苯甲酸",除此之外,与合成例1同样地操作,得到PPS树脂(PPS-2)91g。

[0157] (合成例3:PPS-3的合成)

[0158] 使用"二苯二硫醚(住友精化株式会社、DPDS)"代替"4,4'-二硫代双苯甲酸",除此之外,与合成例1同样地操作,得到PPS树脂(PPS-3)91g。

[0159] (合成例4:PPS-4的合成)

[0160] 在2L的高压釜中投入N-甲基吡咯烷酮600g和五水合硫化钠336.3g(2.0mol),在氮气气氛下升温至200℃,由此蒸馏去除水-NMP混合物。接着,向该体系中添加将对-二氯苯292.53g(1.99mol)和2,5-二氯苯胺1.62g(0.01mol)溶解在NMP230g中所得的溶液,在氮气气氛下,于220℃反应5小时,进而于240℃反应2小时。从反应容器取出冷却后内容物,取样一部分,用气相色谱仪对未反应2,5-二氯苯胺进行定量。另外,将残留的浆料用热水清洗几次,滤取聚合物滤饼。将该滤饼在80℃下减压干燥,得到粉末的含氨基聚苯硫醚(PPS-4)。

[0161] 将合成例1～4中得到的PPS-1～PPS-4的性状示于表1。

[0162] [表1]

[0163]

	合成例 1	合成例 2	合成例 3	合成例 4
	PPS-1	PPS-2	PPS-3	PPS-4
末端基团	羧基	氨基	无	氨基
熔融粘度(Pa·s)	80	38	52	35
非牛顿指数	1.12	1.05	1.08	1.04
Mw	36400	30000	31000	28400
M_w/M_{top}	1.07	1.00	1.03	0.98

[0164] 3.聚苯硫醚树脂组合物(PPS复合物)

[0165] [原料]

[0166] 为了制备PPS树脂组合物,准备以下材料。

[0167] (热塑性树脂)

[0168] PA6T:使对苯二甲酸65摩尔%、间苯二甲酸25摩尔%、己二酸10摩尔%作为必需的单体成分进行反应而得到的芳香族聚酰胺(熔点310℃、Tg120℃)

[0169] PA9T:使壬二胺和对苯二甲酸反应而得到的聚酰胺(KURARAY CO.,LTD制造、"Genestar N1000A")

[0170] PA46:聚酰胺46(DSM Japan Engineering Plastics KK制造、"Stanyl TS300")

[0171] (无机填充剂)

[0172] GF:玻璃纤维短切原丝(纤维直径10μm、长度3mm)

[0173] [复合物的制作和评价]

[0174] 按照表1所示的配方组成、利用桶混机将各原料均匀混合,然后使用双螺杆混炼挤出机(TEM-35B、东芝机械)在300℃下进行熔融混炼,得到颗粒状的复合物。将得到的复合物在料筒温度300℃、模具温度140℃的条件下进行注射成形,制作弯曲特性、金属密合强度、模腔平衡及耐热水性试验中使用的试验片,进行各种评价。另外,对于单独的PPS树脂及复合物测定气体产生量。将评价结果示于表2。

[0175] [表2]

[0176]

		实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	比较例1
配方组成(质量份)	PPS-1	43	43	43	-	-	-
	PPS-2	-	-	-	43	-	-
	PPS-3	-	-	-	-	43	-
	PPS-4	-	-	-	-	-	43
	PA6T	17	-	-	17	17	17
	PA9T	-	17	-	-	-	-
	PA46	-	-	17	-	-	-
	GF	40	40	40	40	40	40
弯曲强度[MPa]		260	270	280	245	230	225
弯曲断裂伸长率[%]		2.6	2.7	2.7	1.9	1.6	1.6
金属密合强度[MPa]		45	43	42	35	20	22
模腔平衡		A	A	A	B	B	C
耐热水性 95℃热水中弯曲强度保持率							
1000小时后[%]		90	92	92	84	78	78
3000小时后[%]		86	88	88	80	75	75
单独的PPS树脂的气体产生量							
	<150℃[wt%]	0.005	0.005	0.005	0.010	0.020	0.005
	150~250℃[wt%]	0.018	0.018	0.018	0.037	0.090	0.061
	>250℃[wt%]	0.052	0.052	0.052	0.097	0.030	0.055
	总计[wt%]	0.075	0.075	0.075	0.144	0.140	0.120
PPS复合物的气体产生量							
	<150℃[wt%]	0.062	0.081	0.046	0.135	0.133	0.153
	150~250℃[wt%]	0.062	0.047	0.044	0.122	0.123	0.144
	>250℃[wt%]	0.048	0.030	0.050	0.068	0.076	0.089
	总计[wt%]	0.172	0.158	0.140	0.325	0.332	0.386
耐回流焊加热性		○	○	○	○	○	○

[0177] 由表2所示的结果表明,PPS-1、PPS-2及PPS-3与PPS-4相比,在机械特性(弯曲强度、弯曲断裂伸长率)、金属密合强度、模腔平衡、耐热水性、气体产生量的方面优异。