

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200480001526.6

[51] Int. Cl.

C08L 67/00 (2006.01)

C08K 5/098 (2006.01)

C08K 5/13 (2006.01)

C08K 5/1515 (2006.01)

C08K 5/29 (2006.01)

C08K 5/36 (2006.01)

[43] 公开日 2006年1月4日

[11] 公开号 CN 1717452A

[22] 申请日 2004.2.5

[21] 申请号 200480001526.6

[30] 优先权

[32] 2003.2.6 [33] JP [31] 30146/2003

[86] 国际申请 PCT/JP2004/001183 2004.2.5

[87] 国际公布 WO2004/069929 日 2004.8.19

[85] 进入国家阶段日期 2005.6.8

[71] 申请人 大赛璐化学工业株式会社

地址 日本大阪府

[72] 发明人 吉冈修二

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 张平元 赵仁临

权利要求书 1 页 说明书 14 页

[54] 发明名称

聚酯系热塑性树脂组合物及成型制品

[57] 摘要

提供一种耐水解性、耐热性及耐黄变性优良的芳香族聚酯嵌段共聚物系树脂成型制品。使用一种聚酯系热塑性树脂组合物，其中包括(A)每100重量份的由热塑性芳香族聚酯与内酯类反应所得到的末端羧基值低于5mg-KOH/g的聚酯嵌段共聚物，配合(B)0.05~5重量份的聚碳化二亚胺化合物、(C)0.05~5重量份的2官能以上的环氧化合物、(D)0.01~0.5重量份的酚系抗氧化剂，及(E)0.01~0.5重量份的硫系抗氧化剂。

1. 一种聚酯系热塑性树脂组合物，其中包括：每 100 重量份的由热塑性芳香族聚酯(a)与内酯类(b)反应所得到的末端羧基量以酸值计低于 5mg-KOH/g 的聚酯嵌段共聚物(A)；
- 0.05~5 重量份的聚碳化二亚胺化合物(B)；
- 0.05~5 重量份的 2 官能以上的环氧化合物(C)；
- 0.01~0.5 重量份的酚系抗氧化剂(D)；及
- 0.01~0.5 重量份的硫系抗氧化剂(E)。
2. 如权利要求 1 所述的聚酯系热塑性树脂组合物，其中，相对于 100 重量份的聚酯嵌段共聚物(A)，再配合 100~200 重量份的芳香族聚酯(F)。
3. 如权利要求 1 或 2 中所述的聚酯系热塑性树脂组合物，其中，相对于 100 重量份的聚酯嵌段共聚物(A)，再配合 0.1~3 重量份的有机羧酸金属盐(G)。
4. 如权利要求 1~3 中任一项所述的聚酯系热塑性树脂组合物，其中，热塑性芳香族聚酯(a)是聚对苯二甲酸丁二醇酯。
5. 如权利要求 1~4 中任一项所述的聚酯系热塑性树脂组合物，其中，聚碳化二亚胺化合物(B)是以 4,4'-亚甲基双(环己基异氰酸酯)、异佛尔酮二异氰酸酯及四甲基苯二甲基二异氰酸酯中的任一种或一种以上当作主原料成分而得到的聚碳化二亚胺化合物。
6. 如权利要求 1~5 中任一项所述的聚酯系热塑性树脂组合物，其中，2 官能以上的环氧化合物(C)是至少含有缩水甘油酯。
7. 如权利要求 1~6 中任一项所述的聚酯系热塑性树脂组合物，其中，酚系抗氧化剂(D)/硫系抗氧化剂(E)的重量比为 60/40~10/90。
8. 一种芳香族聚酯嵌段共聚物系树脂成型制品，其由本发明 1~7 项中任一项所述的聚酯系热塑性树脂组合物成型而得。

聚酯系热塑性树脂组合物及成型制品

5 技术领域

本发明涉及耐水解性、耐热性及耐黄变性优良的芳香族聚酯嵌段共聚物系树脂成型品，及其所使用的聚酯系热塑性树脂组合物。

背景技术

10 由芳香族聚酯与内酯类进行嵌段共聚所得到的聚酯嵌段共聚物具有优良的橡胶性质、耐热性及耐候性。然而，于高温长时间暴露时不能充分地保持拉伸断裂伸长度(耐热耐久性)，在高湿下长时间暴露时不能充分地保持拉伸断裂伸长度(耐湿耐久性)，而在高温高湿下长时间暴露时，拉伸断裂伸长度显著降低。

15 作为解决聚酯系热塑性树脂的上述问题点的方法，公开的有添加分子量500或500以上的聚碳化二亚胺的方法(特开昭50-160362号公报(权利要求范围、第364页右下栏、实施例1~2))、添加1官能以上的环氧化合物的方法(特开昭58-162654号公报(权利要求范围，第364页左下栏~右下栏、实施例1~5))、添加1官能以上的环氧化合物与脂肪族羧酸的金属盐的方法(特开昭59-152947号公报(权利要求范围、第9页倒数第3行~第11页第4行、实施例1~2))、添加1官能及2官能或2官能以上的环氧化合物与3价磷化物的方法(特开平1-163259号公报(权利要求范围))等。然而，这些技术的任何一种在长时间的湿热耐久性方面均不充分。

25 特开平4-206949号公报(权利要求第1~4项、段落0017、段落0019、段落0024、段落0027~0029，实施例1~4)中公开了一种聚酯系热塑性树脂组合物，其包括每100重量份的由聚对苯二甲酸乙二酯和内酯类反应所得到的聚酯嵌段共聚物，配合(a)0.05~5重量份的有机羧酸金属盐；(b)0.05~5重量份的至少含有3官能以上环氧化合物的环氧化合物；(c)0.05~10重量份的聚碳化二亚胺，但其存在柔软性不足而作为弹性体的用途受到限制的问题。

30 特开平5-302022号公报(权利要求范围第1项、段落0023、0025、0028)

中公开了一种聚酯共聚物组合物，其中包括结晶性芳香族聚酯与占全部共聚物5~80重量%的内酯反应所得到的聚酯嵌段共聚物；0.01~20重量%的1官能以上的环氧化合物；0.001~1重量份的碳化二亚胺改性的异氰酸酯化合物，但通过碳化二亚胺改性的异氰酸酯化合物与环氧化合物并用来增加
5 交联点，存在流动性缺乏且加工性差的问题。

发明内容

本发明的目的是为大幅提高芳香族聚酯嵌段共聚物系树脂成型制品的耐水解性及耐热性、耐黄变性。

10 本发明为了提高耐水解性而着重探讨的结果发现，末端羧基浓度低的芳香族聚酯嵌段共聚物中，通过配合聚碳化二亚胺化合物与环氧化合物，则能有效地提高耐水解性，而且通过在聚碳化二亚胺化合物与环氧化合物中并用硫系抗氧化剂和酚系抗氧化剂，则耐黄变性及耐热性亦优良，而终于完成本发明。

15 本发明通过在末端羧基浓度低的芳香族聚酯嵌段共聚物中并用聚碳化二亚胺化合物与环氧化合物和其它特定的抗氧化剂，大幅提高耐热性、耐黄变性及耐水解性，而达到手段所要求的特定化合物组合这点不同于先前技术。

即，本发明第1项是提供一种聚酯系热塑性树脂组合物，其中包括：
20 每100重量份的由热塑性芳香族聚酯(a)与内酯类(b)反应所得到的末端羧基量，以酸值计低于5mg-KOH/g的聚酯嵌段共聚物(A)；0.05~5重量份的碳化二亚胺化合物(B)；0.05~5重量份的2官能以上的环氧化合物(C)；0.01~0.5重量份的酚系抗氧化剂(D)；及0.01~0.5重量份的硫系抗氧化剂(E)。

25 本发明第2项是提供一种如第1项记载的聚酯系热塑性树脂组合物，其中，相对于100重量份的聚酯嵌段共聚物(A)，再配合100~200重量份的芳香族聚酯(F)。

本发明第3项是提供一种如第1或2项记载的聚酯系热塑性树脂组合物，其中，相对于100重量份的聚酯嵌段共聚物(A)，再配合0.1~3重量份的有机羧酸金属盐(G)。

30 本发明第4项是提供一种如第1至3项中任一项记载的聚酯系热塑性树脂组合物，其中，热塑性芳香族聚酯(a)是聚对苯二甲酸丁二醇酯。

本发明第5项是提供一种如第1至4项中任一项记载的聚酯系热塑性树脂组合物,其中,聚碳化二亚胺化合物(B)是以4,4'-亚甲基双(环己基异氰酸酯)、异佛尔酮二异氰酸酯及四甲基苯二甲基二异氰酸酯中的任一种或一种以上当作主原料成分而得到的聚碳化二亚胺化合物。

- 5 本发明第6项是提供一种如第1至5项中任一项记载的聚酯系热塑性树脂组合物,其中,2官能或2官能以上的环氧化合物(C)至少含有缩水甘油酯。

本发明第7项是提供一种如第1至6项中任一项记载的聚酯系热塑性树脂组合物,其中,酚系抗氧化剂(D)/硫系抗氧化剂(E)的重量比为60/40~10/90。

- 10 本发明第8项是提供一种芳香族聚酯嵌段共聚物系树脂成型制品,其是由本发明第1至7项中任一项记载的聚酯系热塑性树脂组合物成型制得。

具体实施方案

聚酯嵌段共聚物(A)

- 15 本发明中所用的聚酯嵌段共聚物(A)((A)成分)是将内酯类(b)与热塑性芳香族聚酯(a)嵌段共聚而得。

热塑性芳香族聚酯(a)

- 20 本发明中的热塑性芳香族聚酯(a)主要是具有酯键的聚合物,其分子末端主要具有羟基,并且分子末端含有少量羧基者。当热塑性芳香族聚酯(a)形成高聚合度时,则熔点为160℃或160℃以上,优选为180~260℃的聚酯。又,作为成型用材料,以GPC测定(换算成标准PMMA)所求得为数均分子量(Mn)为5,000或5,000以上,优选为10,000或10,000以上。热塑性芳香族聚酯(a)的酸值为0.5~7mg-KOH/g,优选1.0~5mg-KOH/g,更优选1.0~
25 3.0mg-KOH/g。酸值若小于上述范围,则聚碳化二亚胺(B)或环氧化合物(C)的添加效果小,若比上述范围大,则耐水解性变差。

构成热塑性芳香族聚酯(a)的酸成分列举以下。

- 30 构成热塑性芳香族聚酯(a)的酸成分,主要为芳香族二羧酸,该芳香族二羧酸例如为对苯二甲酸、间苯二甲酸、2,6-萘二羧酸、联苯基二羧酸等以及此等的酯。优选为对苯二甲酸,亦可为对苯二甲酸与少量的间苯二甲酸等的混合物。

又，作为碳数 2~40 的脂肪族二羧酸，饱和脂肪族二羧酸是优选的，例如琥珀酸、戊二酸、己二酸、壬二酸、癸二酸、十二碳二酸、二聚物酸等及此等的酯。

再者，作为脂环族二羧酸，优选饱和脂环族二羧酸，例如 1,4-环己烷二羧酸等及此等的酯。

构成热塑性芳香族聚酯(a)的酸成分，主要为芳香族二羧酸，而上述脂肪族二羧酸与脂环族二羧酸的合计在全部二羧酸成分中占 0~40 摩尔%，优选 0~20 摩尔%。

其次，举出构成热塑性芳香族聚酯(a)的二醇成分。

10 脂肪族二醇优选饱和脂肪族二醇，例如 1,4-丁二醇、1,3-丁二醇、1,2-丁二醇、乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,5-戊二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、1,9-壬二醇、1,6-己二醇、新戊二醇、聚甲二醇（ポリメチレングリコール）等。

15 脂环族二醇优选饱和脂环族二醇，例如 1,4-环己烷二醇、1,4-环己烷二甲醇、2,2-双(4-羟基乙氧基环己基)丙烷或氢化双酚 A 与环氧乙烷或环氧丙烷等的环氧烷类的加成物等。

20 芳香族二醇例如间苯二酚、萘二酚、2,2-双(4-羟基苯基)丙烷、双酚 A 与环氧乙烷或环氧丙烷等的环氧化物类加成物，例如 2,2-双(4-羟基乙氧基苯基)丙烷、2,2-双(4-羟基二乙氧基苯基)丙烷、2,2-双(4-羟基三乙氧基苯基)丙烷、2,2-双(4-羟基多乙氧基苯基)丙烷等。

构成热塑性芳香族聚酯(a)的二醇成分主要是脂肪族二醇，而全部二醇成分中脂环族二醇与芳香族二醇的合计为 0~40 摩尔%，优选 0~20 摩尔%。

25 如上所示，在热塑性芳香族聚酯的构成成分中，若考虑结晶性、耐热性或原料成本时，则优选含有 70 摩尔%或 70 摩尔%以上的对苯二甲酸丁二醇酯。

内酯类(b)

上述内酯类例如为 ϵ -己内酯、2-甲基及 4-甲基、4,4'-二甲基等甲基化(ϵ -己内酯)、 δ -戊内酯、甲基化(δ -戊内酯)、 β -丙内酯等，但从成本方面考虑，优选为 ϵ -己内酯。

30 作为构成聚酯嵌段共聚物(A)的构成成分，亦可以 2 种或 2 种以上的上述内酯成分合用。

上述热塑性芳香族聚酯(a)/内酯类(b)的共聚合比例以重量比计为97/3~50/50, 优选为90/10~55/45。再者, 上述热塑性芳香族聚酯与内酯类视需要可加有催化剂, 通过加热混合而进行反应。

又, 在该聚酯嵌段共聚物(A)中, 在芳香族聚酯(a)内嵌段共聚内酯类(b)时, 亦可添加如多元羧酸或多元醇等的分枝成分。分枝成分例如可以举出均丙三甲酸(丙三羧酸)、丁烷四羧酸、氢化偏苯三酸、三蜂花酸、偏苯三酸、苯均四甲酸等脂肪族、脂环族或芳香族的具有能形成三官能或四官能酯的多元羧酸; 及/或甘油、三羟甲基丙烷、季戊四醇等具有能形成三官能或四官能酯的多元醇各以1.0摩尔%或1.0摩尔%以下, 优选0.5摩尔%或0.5摩尔%以下, 更优选0.3摩尔%或0.3摩尔%以下能与其共聚合者。

该聚酯嵌段共聚物(A)可单独使用或2种或2种以上混合使用。

本发明中所用的聚酯嵌段共聚物(A)的末端羧基浓度为5mg-KOH/g或5mg-KOH/g以下, 较佳3mg-KOH/g或3mg-KOH/g以下。末端羧基浓度若超过5mg-KOH/g时, 则不能达到本发明主要效果之一的大幅提高耐水解性。

聚酯嵌段共聚物(A)的弯曲弹性系数为10~1300 MPa, 优选50~1000 MPa, 更优选50~700 MPa。

本发明中所用的聚酯嵌段共聚物(A)的以GPC所测量的数均分子量(换算为PMMA)为5,000或5000以上, 更优选10,000或10000以上。分子量比其低时, 则难以作为成型材料使用, 而不适用于本发明。

聚碳化二亚胺化合物(B)

本发明中所用的聚碳化二亚胺(B)((B)成分)是分子中具有碳化二亚胺基(-N=C=N-)的脂肪族或脂环族系的聚碳化二亚胺化合物。聚碳化二亚胺化合物为分子内具有至少两个碳化二亚胺键的化合物。为了得到特别良好的耐水解性, 聚碳化二亚胺化合物的平均聚合度优选为2~30。若平均聚合度低于2, 则容易发生渗出等问题, 若平均聚合度超过30, 则捏合时的分散性等易发生问题, 故是不优选的。

聚碳化二亚胺化合物优选为由芳香族二异氰酸酯化合物、脂环族二异氰酸酯化合物或脂肪族二异氰酸酯化合物的二异氰酸酯化合物反应而得到的聚碳化二亚胺化合物。

该二异氰酸酯化合物，例如可以举出 1,3,5-异丙基-2,4-二异氰酸酯苯、
萘-1,5-二异氰酸酯、2,4-二异氰酸酯基-3,5-二乙基甲苯、4,4'-亚甲基双(2,6-二
乙基苯基异氰酸酯)、4,4'-亚甲基双(2-乙基-6-甲基苯基异氰酸酯)、4,4'-亚甲
基双(2-异丙基-6-甲基苯基异氰酸酯)、4,4'-亚甲基双(2,6-二异丙基苯基异氰酸
5 酯)、4,4'-亚甲基双(环己基异氰酸酯)、4,4'-亚甲基双(2-乙基-6-甲基环己基异
氰酸酯)、异佛尔酮二异氰酸酯、四甲基苯二甲基二异氰酸酯。

可以使用一种或一种以上的二异氰酸酯化合物。其中，优选 4,4'-亚甲
基双(环己基异氰酸酯)、异佛尔酮二异氰酸酯、四甲基苯二甲基二异氰酸酯。
特别优选的聚碳化二亚胺化合物为以 4,4'-亚甲基双(环己基异氰酸酯)、异佛
10 尔酮二异氰酸酯、四甲基苯二甲基二异氰酸酯中任一种或一种以上当作主
原料反应而得到的聚碳化二亚胺化合物。

聚碳化二亚胺化合物的末端可被一级或二级胺、羧酸、酸酐或单异氰
酸酯所封闭。单异氰酸酯例如可以举出正丁基异氰酸酯、叔丁基异氰酸酯、
异丁基异氰酸酯、乙基异氰酸酯、正丙基异氰酸酯、环己基异氰酸酯、正
15 十八基异氰酸酯。可以仅使用它们的一种或使用两种或两种以上。

2 官能或 2 官能以上的环氧化合物(C)

本发明中所用的 2 官能或 2 官能以上的环氧化合物(C)((C)成分)可以使
用 1 种或 2 种或 2 种以上混合使用。2 官能或 2 官能以上的环氧化合物(C)
20 的至少一种为缩水甘油酯型，例如可以举出酞酸的缩水甘油酯、甲基四羧
基酞酸的缩水甘油酯、对酞酸的缩水甘油酯、偏苯三酸的二或三缩水甘油
酯、二聚物酸的缩水甘油酯等。又，亦可为上述多元羧酸具有环构造的 2
官能或 2 官能以上的缩水甘油酯，例如环己烷二羧酸二缩水甘油酯等。

作为上述必要成分的缩水甘油酯型以外的任意成分的 2 官能或 2 官能
25 以上的环氧化合物，并没有特别的限制，但从耐热变色等考虑，优选脂环
族环氧型。脂环族环氧型例如ダイセル化学工业(株)社制造的セロキサイド
2021P、セロキサイド 2081、セロキサイド 2083、セロキサイド 2085、エポ
リード GT300、エポリード GT400(皆为商品名)。

2 官能或 2 官能以上的环氧化合物(C)的环氧值为 50~500 当量，优选
30 100~300 当量/公斤。

上述聚碳化二亚胺化合物(B)的添加量就相对于 100 重量份的聚酯嵌段

共聚物(A)而言,可以使用0.05~5重量份,优选0.3~3重量份,更优选0.5~2重量份。聚碳化二亚胺化合物(B)的添加量若少于上述范围时,则耐水解性效果变少,若过多时,则不怎么有效果,而且有损害作为聚酯嵌段共聚物的功能。

- 5 又,2官能以上的环氧化合物(C)的添加量就相对于100重量份的聚酯嵌段共聚物(A)而言为0.05~5重量份。环氧化合物(C)的添加量若少于上述范围,则与聚碳化二亚胺化合物(B)的相乘效果会变得欠缺,若过多时,则有损熔点的稳定性或流动性之虑。

- 10 又,聚碳化二亚胺化合物(B)/环氧化合物(C)的配合比(重量比)优选为95/5~45/55。若量比其少或配合比在范围以外时,则在提高耐水解性的效果方面不足。即使比其多,耐水解性的提高效果也变少,其它性能会降低,例如伸长度会大幅降低,故不是适当的。

酚系抗氧化剂(D)

- 15 本发明中所用的酚系抗氧化剂(D)((D)成分)是受阻酚化合物。

- 20 酚系抗氧化剂(D)优选为2,6-二叔丁基-对甲酚、2,2'-亚甲基-双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)、4,4'-硫代双(3-甲基-叔丁基苯酚)、1,1,3-三(2-甲基-4-羟基-5-叔丁基苯基)丁烷、季戊四醇-四[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]、十八基-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,,8,10-四氧螺[5.5]十一烷。特优选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,,8,10-四氧螺[5.5]十一烷。可以使用一种或同时使用两种或两种以上酚系抗氧化剂。

- 25 酚系抗氧化剂的配合量相对于100重量份的聚酯嵌段共聚物组合物而言,必须为0.01~0.5重量份,优选0.1~0.3重量份。若比0.01重量份少时,则耐热性的改良效果减少,若配合比0.5重量份多时,亦不能期望对耐热性有更多的改良效果。

硫系抗氧化剂(E)

- 30 本发明中所用的硫系抗氧化剂(E)((E)成分),例如为3,3'-硫-二丙酸二月桂酯、3,3'-硫-二丙酸二肉豆蔻酯、3,3'-硫-二丙酸二硬脂酯、季戊四醇四(3-月桂基硫-丙酸酯),特优选季戊四醇四(3-月桂基硫-丙酸酯)。硫系抗氧化剂(E)可

以使用一种或同时使用两种或两种以上。

硫系抗氧化剂(E)的配合量相对于 100 重量份的聚酯嵌段共聚物组合物而言, 必须为 0.01~0.5 重量份, 优选 0.1~0.3 重量份。若比 0.01 重量份少时, 则耐热性的改良效果减少, 若配合比 0.5 重量份多时, 亦不能期望对耐热性有 5 更多的改良效果, 耐水解性反而变差。

通过酚系抗氧化剂(D)和硫系抗氧化剂(E) 并用而显示优良的耐黄变性, 故为本发明树脂的必要成分。酚系抗氧化剂(D)/硫系抗氧化剂(E)的配合比(重量比) 优选为 60/40~10/90, 更优选 50/50~20/80。

10 芳香族聚酯(F)

本发明中为了提高聚酯嵌段共聚物(A)的耐冲击强度, 视需要可添加芳香族聚酯(F)。

本发明中所用的芳香族聚酯(F)为热塑性芳香族聚酯, 其是以芳香族二羧酸作为主要的二羧酸成分而且以碳数 2~10 的脂肪族二醇作为主要的二醇成分的聚酯。优选的是, 二羧酸成分的 80 摩尔%或 80 摩尔%以上, 优选 90 摩尔%或 90 摩尔%以上, 是由芳香族二羧酸成分所构成。又, 二醇成分优选为二醇成分的 80 摩尔%或 80 摩尔%以上, 更佳 90 摩尔%或 90 摩尔%以上, 是由碳数 2~10 的脂肪族二醇所构成。

二羧酸成分例如可以举出上述热塑性芳香族聚酯(a)中所记载的二羧酸成分。 20

碳数 2~10 的脂肪族二醇, 例如为乙二醇、1, 3-丙二醇、1, 4-丙二醇、1, 6-丙二醇、、新戊二醇等脂肪族二醇及 1,4-环己烷二甲醇等脂环族二醇。可以使用一种或同时使用两种或两种以上的该脂肪族二醇及脂环族二醇。碳数 2~10 的脂肪族二醇以外的二醇, 例如可以举出 p,p'-二羟基乙氧基双酚 A、聚氧化乙二醇等。 25

热塑性芳香族聚酯优选为以对苯二甲酸乙二酯、对苯二甲酸丙二酯、对苯二甲酸丁二醇酯、乙烯-2,6-萘二甲酸酯或四亚甲基-2,6-萘二甲酸酯作为主要重复单元的聚酯。主要重复单元是指在全部重复单元中为 80 摩尔%或 80 摩尔%以上。更优选的热塑性芳香族聚酯为以对苯二甲酸乙二酯、对苯二甲酸丙二酯、对苯二甲酸丁二醇酯作为主要重复单元的聚酯, 其中, 最 30 优选为以对苯二甲酸丁二醇酯作为主要重复单元的聚酯。

本发明中所用的热塑性芳香族聚酯(F)为末端羧基量为 5mg-KOH/g 或 5mg-KOH/g 以下者,较优选为 3mg-KOH/g 或 3mg-KOH/g 以下者,更优选为 1mg-KOH/g 或 1mg-KOH/g 以下者。

5 本发明中所用的热塑性芳香族聚酯(F)亦可使用具有上述末端羧基量的上述热塑性芳香族聚酯(a)。

有机羧酸金属盐(G)

10 本发明中所用的有机羧酸金属盐(G)当作结晶核剂添加,具体的可以举出,例如硬脂酸、癸二酸、棕榈酸、褐煤酸、二聚物酸、三聚物酸、苯甲酸等金属盐。优选为脂肪族羧酸的金属盐。金属例如为钠、钾、钙等。特别优选为褐煤酸钠盐。这些有机羧酸金属盐可单独使用或两种或两种以上并用。

15 金属盐(G)的添加量相对于 100 重量份的聚酯嵌段共聚物(A)而言,为 0.05~5 重量份,优选 0.1~3 重量份。若金属盐(G)的添加量低于上述范围时,则结晶化不充分,不能充分促进而使得成型性变差。又,若超过上述范围时,则拉伸破坏强度降低或耐水性变差。

20 本发明的热塑性树脂组合物中,还可配合上述以外的各种稳定剂、磷系抗氧化剂、光稳定剂、重金属钝化剂。再者,亦可配合玻璃纤维等增强剂、无机填料、有机颜料、无机颜料、炭黑、阻燃剂、阻燃助剂、上述以外的成核剂、润滑剂等。

本发明的聚酯系热塑性树脂组合物可用于注射成型制品、挤出成型制品、吹塑成型制品等成型材料或薄膜等,它们的耐水解性、耐热性及耐黄变性优良。

25 在混合上述聚酯系热塑性树脂组合物,使聚酯嵌段共聚物(A)的末端羧基与聚碳化二亚胺化合物(B)或2官能或2官能以上的环氧化合物(C)反应中,只要是混合加热以使均匀熔融的方法即可而没有特别的限制,但是优选为使用挤出机等方法。反应温度例如为挤出温度 200~280℃,优选 220~270℃,反应时间例如为停留时间 0.5~5 分钟,优选 1~3 分钟。

30 实施例

以下通过实施例来具体说明本发明,但本发明不受其所限制。而且,

实施例中的“份”是表示“重量份”。

分析值是通过以下方法来测量。

数均分子量(Mn): 通过 GPC 来测量, 换算成标准 PMMA。GPC 的测量是使用昭和电工株式会社制造的 Shodex GPC HFIP-800P、HFIP-805P、
5 HFIP-804P、HFIP-803P 的谱柱, 岛津制作所制的 RID-6A 检测器, 谱柱温度为 50°C, 洗脱液使用六氟异丙醇, 以流速 1.0 毫升/分钟来进行。

末端羧基浓度(表 1 中记载为“COOH”): 试料在 100°C 被减压干燥 20 小时后, 称量 1.0 克, 于 160°C 加热溶解在 50 克苯甲醇中。水冷后, 添加 50 克氯仿加以混合, 以酚酞作指示剂, 通过 1/10 当量浓度 KOH 乙醇溶液进行滴定。在溶解时间的 10~30 分钟取适当的 3 点, 把从外插到 0 分钟时的值扣除另行测定的苯甲醇、氯仿混合物的酸值而得到的值, 作为酸值(单位: mg-KOH/g)。
10

色相: 使用日本电色工业制造的色差计 Σ -90, 求得黄色指数(YI)值。

首先, 说明聚酯嵌段共聚物(A)的制造例。

15

制造例 1

热塑性芳香族聚酯(a)是使用由 100% 个单元对苯二甲酸丁二醇酯所制成的聚对苯二甲酸丁二醇酯(市售品, 熔融 225°C, 酸值 4.0mg-KOH/g)。

内酯类(b)是使用市售的 ϵ -己内酯经减压蒸馏(酸值 0.1mg-KOH/g)。

20 向设有搅拌机、温度计、冷凝器、馏出管路的反应器中, 投入 60 份上述聚对苯二甲酸丁二醇酯、40 份 ϵ -己内酯, 于 235°C 的反应温度进行 1 小时混合, 以实施反应。接着, 在该温度保持 1 小时, 由常压减压到 1 托为止, 再保持减压状态 1 小时, 蒸馏去除残留的 ϵ -己内酯。所得到的聚酯嵌段共聚物(I)(简称 PBT-PCL(I))的酸值为 7.0mg-KOH/g, 分子量为 36,000, 熔点为
25 205°C。

制造例 2

除了所用的热塑性芳香族聚酯(a)是使用由 100% 个单元对苯二甲酸丁二醇酯所制成的聚对苯二甲酸丁二醇酯(市售品, 熔融 225°C, 酸值
30 2.0mg-KOH/g) 经 150°C、1 托干燥 1 小时的(水分 100ppm)以外, 与制造例 1 同样地进行, 所得到的聚酯嵌段共聚物(II)(简称 PBT-PCL(II))的酸值为

1.9mg-KOH/g, 分子量为 37,000, 熔点为 205°C。

制造例 3

除了所用的热塑性芳香族聚酯(a)是使用由市售的 100% 个单元对苯二甲酸丁二醇酯所制成的聚对苯二甲酸丁二醇酯(市售品, 熔融 225°C, 酸值 0.7mg-KOH/g)经 150°C、1 托干燥 1 小时的(水分 100ppm)以外, 内酯类是使用市售的ε-己内酯经减压蒸馏的(酸值 0.1mg-KOH/g, 水分量: 70ppm)以外, 与制造例 1 同样地进行。所得到的聚酯嵌段共聚物(III) (简称 PBT-PCL (III) 的酸值为 0.5mg-KOH/g, 分子量为 38,000, 熔点为 203°C。

10 使用上述所制造的各种聚酯嵌段共聚物(A), 制造聚酯系热塑性树脂组合物, 由所得到的聚酯系热塑性树脂组合物形成下述试验片, 测量物性。

拉伸特性试验片的形状是根据 JIS2 号制成的试验片。

拉伸特性(拉伸强度、断裂伸长度): 根据 JIS K7133 来作评价。

15 耐水解性试验, 于温度 95°C 的热水中浸渍 240 小时后, 测量所取出的试验片的拉伸强度和断裂伸长度。

耐热性试验: 于温度 170°C 的条件下进行 500 小时热处理的试验片, 测量拉伸强度和断裂伸长度。

20 耐黄变性是使用日本电色工业制造的色差计 Σ-90, 测量于温度 160°C 的条件下 240 小时后的成型用颗粒的色相变化, 以所得到的黄色指数(YI)值来作评价。

实施例 1 及 2, 比较例 1~5

使用成分

25 聚酯嵌段共聚物(A): 上述所得到的聚酯嵌段共聚物(I)、(II)或(III)在 120°C 经 5 小时干燥。

聚碳化二亚胺化合物(B): 聚(4,4'-亚甲基双环己基碳化二亚胺)(商品名: カルボジライト HMV-8CA, 日清纺(株))。

2 官能的环氧化合物(C): 环己烷二缩水甘油酯(商品名: エポミツク R540, 三井化学(株))

30 酚系抗氧化剂(D): 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}-2,4,8,10-四氧螺[5.5]十一烷

硫系抗氧化剂(E): 季戊四醇四(3-月桂基硫代丙酸酯)

按表 1 中所示的各种比率(单位: 重量份), 将上述(A)~(E)成分在 V 型掺合机中均匀混合。所得到的混合物在 20mm 直径的双轴挤出机中于桶温 250°C 进行熔融捏合, 将由模头吐出的丝束冷却、切断, 以得到成型用的颗粒。

接着, 在 120°C 热风干燥该颗粒 5 小时后, 于模闭合力 80 吨的注射成型机中安装物性试验片用模, 在料筒温度 240°C、模具温度 40°C、注射压力 600kg/cm²、冷却时间 30 秒、全部循环 60 秒的成型条件下制成试验片。

表 1 中示出这些试验片的各种试验结果。

10

表 1

				实施例		比较例				
				1	2	1	2	3	4	5
组 成 比	PBT-PCL(I)	[COOH]7.0mg-KOH/g			100					
	PBT-PCL(II)	[COOH]1.9mg-KOH/g		100		100	100		100	
	PBT-PCL(III)	[COOH]0.5mg-KOH/g	100					100		
	B 成分	聚碳化二亚胺	1	3	5	0	2	0	7	
	C 成分	环氧化合物	0.3	0.3	0.3	2	0	0	2	
	D 成分	酚系抗氧化剂	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	
	E 成分	硫系抗氧化剂	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	
试 验 片	试验前	分子量		39000	39000	41000	38000	39000	38000	40000
		[COOH]	mg-KOH/g	0	0	0	0	0	0.5	0
		拉伸强度	MPa	24	24	24	23	25	24	26
		断裂伸长度	%	400	390	380	400	380	410	250
		YI 值	-	25	26	28	23	27	24	30
	耐水解性 试验后	分子量		25000	24000	13000	12000	15000	1500	2000
		[COOH]	mg-KOH/g	1	1.5	5	5	6	6	1
		拉伸强度	MPa	23	22	17	20	20	15	20
		断裂伸长度	%	280	270	100	100	70	130	150
	耐热性 试验后	拉伸强度	MPa	25	25	25	25	25	26	27
		断裂伸长度	%	390	380	390	390	370	400	200
		YI 值	-	35	36	57	34	39	35	57

如表 1 所示, 当聚酯嵌段共聚物的末端羧基浓度高时, 即使聚碳化二

亚胺化合物和环氧化合物并用,也无法显著提高耐水解性,而且YI值加大,黄变加重(参照比较例1)。

加入过多的聚碳化二亚胺及/或环氧化合物时,虽然有增进高分子量化的倾向,但却丧失柔软性,而且耐水性不明显提高,耐热性变差,YI值显著上升(参照比较例5)。

又,在末端羧基浓度低的聚酯嵌段共聚物为没有配合必须的聚碳化二亚胺或环氧或其两者的体系中,即使配合酚系抗氧化剂、硫系抗氧化剂,耐水解性的提高效果也低(参照比较例2~4)。

另一方面,本发明中使用必须的末端羧基浓度低的聚对苯二甲酸丁二醇酯掺合物,且配合聚碳化二亚胺化合物、酚系抗氧化剂、硫系抗氧化剂而成的组合物,能显著地改良耐水解性及耐热性(参照实施例1及实施例2)。

实施例3、4及比较例6~10

与上述实施例同样地合成聚酯共聚物,依表2中所示的配合比率形成组合物,对其进行耐水解性及耐热性试验。结果示于表2中。

表2

			实施例		比较例				
			3	4	6	7	8	9	10
组成比	PBT-PCL(II)	[COOH]1.9mg-KOH/g		100	100	100			100
	PBT-PCL(III)	[COOH]0.5mg-KOH/g	100				100	100	
	B成分	聚碳化二亚胺	1	2	2	2	1	1	2
	C成分	环氧化合物	0.3	0.5	0.5	0.5	0.3	0.3	0.3
	D成分	酚系抗氧化剂	0.1	0.2	0.2	0	0	0	0.2
	E成分	硫系抗氧化剂	0.3	0.6	0	0.3	0	0.3	0
试验	试验前	分子量	38000	37000	38000	37000	38000	37000	37000
		[COOH] mg-KOH/g	0	0.1	0.1	0.1	0	0	0.1
		拉伸强度 MPa	24	25	25	25	24	24	25
		断裂伸长度 %	400	380	380	380	400	400	380
		YI值	-	25	25	27	28	28	26
	耐水解性 试验后	分子量	25000	24000	25000	25000	25000	24000	24000
		[COOH] mg-KOH/g	1	1	1	1	1	1	1
		拉伸强度 MPa	23	22	21	21	23	22	23
断裂伸长度 %		270	250	250	250	270	250	260	

片	耐热性 试验后	拉伸强度	MPa	25	26	27	25	26	24	21
		断裂伸长度	%	390	390	200	200	200	150	290
	YI 值	—	34	37	59	58	58	60	60	

本发明的组合物耐水解性及耐热性两者均显示改良的值(实施例 3 及 4)。另一方面,就本发明的构成缺乏一部分的组合物而言,其耐水解性及耐热性的改良效果低,尤其热处理或湿热处理后的断裂伸长度低,而 YI 值显著地上升(比较例 6~10)。

- 5 为了提高耐水解性及耐热性两者,必须并用聚碳化二亚胺化合物、酚系抗氧化剂及硫系抗氧化剂,借此等的适量配合,可见到效果。又,若聚碳化二亚胺化合物的配合量过多时,则分子量虽然提高,但是断裂伸长度下降,耐水解性、耐热性变差。

- 10 本发明的热塑性树脂组合物具有优良的耐水解性、耐热性两种性质,适于作为工业用树脂。特别地,由于耐热性优良而难以发生色相变化,故可大幅提高进行调色的树脂成型物的耐水解性,适于在高温或高湿或两者的条件下使用。

产业上的利用可能性

- 15 本发明的聚酯系热塑性树脂组合物可用于注射成型制品、挤出成型制品、吹塑成型制品等成型材料或薄膜等。它们的耐水解性、耐热性及耐黄变性优良,难以发生色相变化,故可适用于在高温或高湿或此两种条件下必须具有耐久性的工业用树脂组合物及/或用其的成型制品。