

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl⁶



[12] 发明专利申请公开说明书

C08F255 / 02
C08F263 / 04 C08L 67 / 00
C08L 51 / 06 C08K 3 / 00
C08K 5 / 00

[21] 申请号 96190944.7

[43]公开日 1997年10月29日

[11] 公开号 CN 1163623A

[22]申请日 96.6.26

[30]优先权

[32]95.6.30 [33]JP[31]188181 / 95

[86]国际申请 PCT / JP96 / 01771 96.6.26

[87]国际公布 WO97 / 02302 日 97.1.23

[85]进入国家阶段日期 97.4.21

[71]申请人 钟渊化学工业株式会社

地址 日本大阪市

[72]发明人 玉井和彦 后藤正兴 栗本健二

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 刘元金 杨丽琴

权利要求书 4 页 说明书 21 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 接枝改性乙烯-乙酸乙烯酯共聚物及其树脂组合物

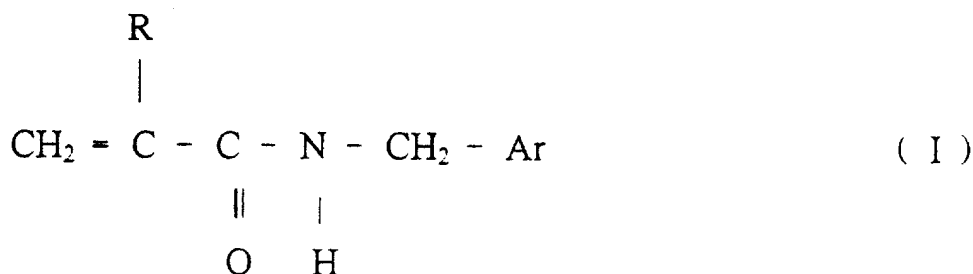
[57]摘要

接枝改性乙烯-乙酸乙烯酯共聚物及其配制而成的树脂组合物, 其中该共聚物是配制一种水悬浮液, 使之相对于 (a) 乙烯-乙酸乙烯酯共聚物 100 重量份, 含有 (b) 特定的有缩水甘油基的化合物 0.1~50 重量份和 (c) 乙烯基类单体 1~500 重量份, 且相对于 (b) 和 (c) 合计 100 重量份含有 0.001~10 重量份的 (d) 自由基引发剂, 使该水悬浮液中的 (b) 成分和 (c) 成分浸渍到 (a) 成分中, 并使 (b) 成分和 (c) 成分聚合而成。其耐热分解性、粘合特性、与聚酯或聚酰胺树脂的兼容性等优异, 同时, 其冲击特性、刚性、强度等机械特性、耐热性、成型性等十分均衡。

权 利 要 求 书

1. 接枝改性乙烯-乙酸乙烯酯共聚物，是配制一种水悬浮液，其中相对于 (a) 乙烯-乙酸乙烯酯共聚物 100 重量份，含有 (b) 通式 (I) 所示有缩水甘油基的化合物 (b1) 或由该化合物 (b1) 与不饱和缩水甘油酯组成的有缩水甘油基的化合物 (b2) 0.1 ~ 50 重量份，和 (c) 乙烯基类单体 1 ~ 500 重量份，以及相对于 (b) 成分和 (c) 成分合计 100 重量份含有 (d) 自由基引发剂 0.001 ~ 10 重量份，使该水悬浮液中的 (b) 成分和 (c) 成分浸入 (a) 成分中，并使 (b) 成分和 (c) 成分聚合而成，

10



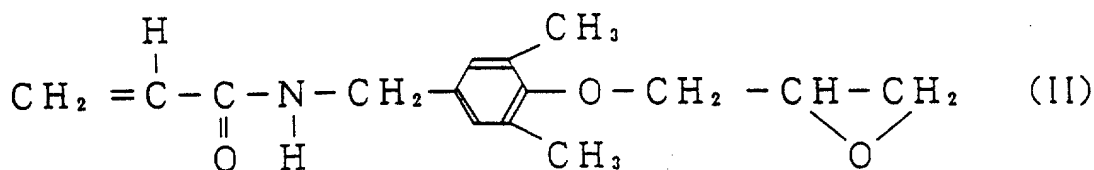
15

式中 Ar 表示与至少一个缩水甘油氧基结合的、6 ~ 23 个碳原子的芳香族烃基，R 表示氢原子或甲基。

2. 权利要求 1 所述的接枝改性乙烯-乙酸乙烯酯共聚物，其中 (a) 成分的乙烯-乙酸乙烯酯共聚物是由乙烯 50 - 99 % (重量) 和乙酸乙烯酯 50 - 1 % (重量) 构成的、JIS K6370 测定的熔体流动速率为 0.1 ~ 500g/10 分钟的乙烯-乙酸乙烯酯共聚物。

3. 权利要求 1 或 2 所述的接枝改性乙烯-乙酸乙烯酯共聚物，其中 (b) 成分中含有缩水甘油基的化合物 (b1) 用结构式 (II) 表示。

25

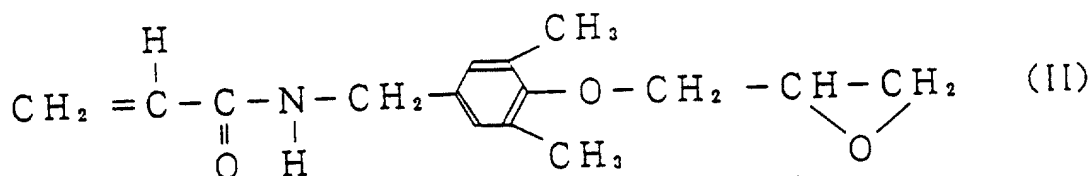


30

4. 权利要求 1 ~ 3 中任何一项所述的接枝改性乙烯-乙酸乙烯酯共聚物，其中 (b) 成分中由不饱和缩水甘油酯组成的、含有缩水甘油基的化合物 (b2) 是甲基丙烯酸缩水甘油酯。

5. 权利要求 1 或 2 所述的接枝改性乙烯 - 乙酸乙烯酯共聚物, 其中 (b) 成分是结构式 (II) 所示化合物 1 ~ 99 % (重量) 与甲基丙烯酸缩水甘油酯 99 ~ 1 % (重量) 的混合物。

5



6. 权利要求 1 ~ 5 中任何一项所述的接枝改性乙烯 - 乙酸乙烯酯共聚物, 其中 (c) 成分的乙烯基类单体是从下列组成的一组中选择的至少一种: 芳香族乙烯基化合物, 烷基碳原子数为 1 ~ 22 个的丙烯酸烷酯, 烷基碳原子数为 1 ~ 22 个的甲基丙烯酸烷酯, 烷基碳原子数为 1 ~ 22 个的乙烯基·烷基醚, 乙烯醇, 不饱和腈化合物, 不饱和氨基化合物, 烷基碳原子数为 1 ~ 9 个的马来酸二烷酯, 烷基碳原子数为 1 ~ 8 个的烯丙基·烷基醚, 丙烯酸烯丙酯, 二烯化合物, 马来酸酐, 马来酸, 丙烯酸, 甲基丙烯酸, 乙酸乙烯酯。

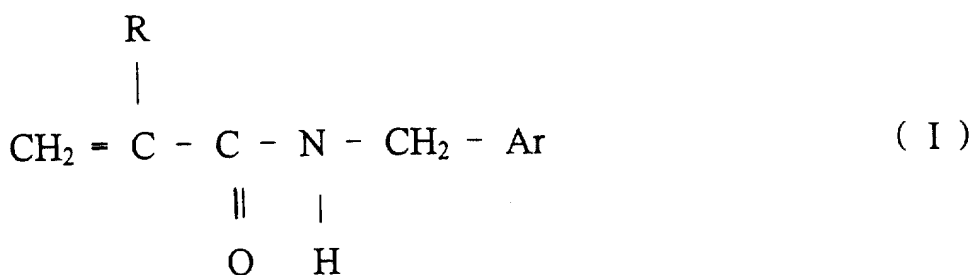
15

7. 树脂组合物, 由下列 (A) 成分和 (B) 成分组成:

(A) 聚酰胺树脂和/或聚酯树脂 100 重量份;

(B) 接枝改性乙烯 - 乙酸乙烯酯共聚物 1 ~ 100 重量份, 是配制一种水悬浮液, 其中相对于 (a) 乙烯 - 乙酸乙烯酯共聚物 100 重量份, 含有 (b) 通式 (I) 所示有缩水甘油基的化合物 (b1) 或由该化合物 (b1) 与不饱和缩水甘油酯组成的有缩水甘油基的化合物 (b2) 0.1 ~ 50 重量份, 和 (c) 乙烯基类单体 1 ~ 500 重量份, 以及相对于 (b) 成分和 (c) 成分合计 100 重量份含有 (d) 自由基引发剂 0.001 ~ 100 重量份, 使该水悬浮液中的 (b) 成分和 (c) 成分浸入 (a) 成分中, 并使 (b) 成分和 (c) 成分聚合而成,

25



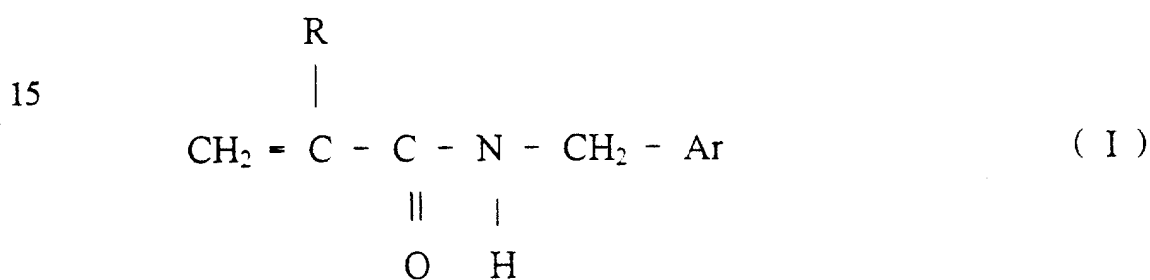
30

式中 Ar 表示与至少一个缩水甘油氧基结合的、6 ~ 23 个碳原子的芳香族烃基，R 表示氢原子或甲基。

8. 树脂组合物，由下列 (A) 成分、(B) 成分和 (C) 成分组成：

(A) 聚酯树脂 100 重量份；

- 5 (B) 接枝改性乙烯-乙酸乙烯酯共聚物 1 ~ 100 重量份，是配制一种水悬浮液，其中相对于 (a) 乙烯-乙酸乙烯酯共聚物 100 重量份，含有 (b) 通式 (I) 所示有缩水甘油基的化合物 (b1) 或由该化合物 (b1) 与不饱和缩水甘油酯组成的有缩水甘油基的化合物 (b2) 0.1 ~ 50 重量份，和 (c) 乙烯基类单体 1 ~ 500 重量份，以及相对于 (b) 成分和 (c) 成分合计 100 重量份含有 (d) 自由基引发剂 0.001 ~ 100 重量份，使该水悬浮液中的 (b) 成分和 (c) 成分浸入 (a) 成分中，并使 (b) 成分和 (c) 成分聚合而成，



20 式中 Ar 表示与至少一个缩水甘油氧基结合的、6 ~ 23 个碳原子的芳香族烃基，R 表示氢原子或甲基。

(C) 含有缩水甘油基的乙烯基类共聚物 0.1 ~ 20 重量份，其组成是从苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、丙烯腈、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸丁酯、溴代苯乙烯和苯基马来酰亚胺组成的一组中选择的至少一种乙烯基类单体 99 ~ 50 % (重量) 和甲基丙烯酸缩水甘油酯 1 ~ 50 % (重量)。

25

9. 权利要求 7 所述的树脂组合物，其中聚酰胺树脂是聚己内酰胺(尼龙-6)、聚己二酰-1,6-己二胺(尼龙-66)、聚十二烷酰胺(尼龙12)、聚己二酰-1,4-丁二胺(尼龙-46)，或其两种以上的混合物。

10. 权利要求 7 或 8 所述的树脂组合物，其中聚酯树脂是聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯或这些的混合物。

30

11. 树脂组合物，其中相对于权利要求 7 ~ 10 所述的树脂组合物 100 重量份，掺合从硅石、滑石、云母、玻璃纤维、玻璃珠、中空玻璃珠、

中性粘土类、碳纤维、芳香族聚酰胺纤维、芳香族聚酯纤维、维尼龙纤维、碳化纤维、碳化硅纤维、氧化铝纤维、钛酸钾纤维、金属纤维组成的一组中选择的至少一种填料 1 ~ 100 重量份。

12. 树脂组合物，其中相对于权利要求 7 ~ 11 所述的树脂组合物中的树脂成分合计 100 重量份，掺合从下列组成的一组中选择的至少一种阻燃剂 1 ~ 50 重量份：四溴双酚 A、2,2 - 二(4 - 羟基 - 3,5 - 二溴苯基)丙烷、六溴苯、异氰脲酸三(2,3 - 二溴丙酯)、2,2 - 二(4 - 羟乙氧基 - 3,5 - 二溴苯基)丙烷、十溴二苯醚、溴代多磷酸酯、氯代多磷酸酯、氯代石蜡烃等卤代阻燃剂；磷酸铵、磷酸三(羟甲苯酯)、磷酸三乙酯、磷酸三(氯乙酯)、磷酸三(β - 氯乙酯)、磷酸三(二氯丙酯)、磷酸羟甲苯酯·苯酯、磷酸二甲苯酯·二苯酯、酸性磷酸酯、含氮磷化合物等磷类阻燃剂；红磷、氧化锡、三氧化锑、氢氧化锆、偏硼酸钡、氢氧化铝、氢氧化镁等无机类阻燃剂；溴代聚苯乙烯、溴代聚 - α - 甲基苯乙烯、溴代聚碳酸酯、溴代聚环氧树脂、氯代聚乙烯、氯代聚 - α - 甲基苯乙烯、氯代聚碳酸酯、氯代聚环氧树脂等高分子阻燃剂。

说明书

接枝改性乙烯-乙酸乙烯酯共聚物 及其树脂组合物

5 技术领域

本发明涉及接枝改性乙烯-乙酸乙烯酯共聚物及其树脂组合物，更具体地说，涉及可作为粘合剂，各种树脂改性剂、聚合物掺合物兼容性改进剂使用的接枝改性乙烯-乙酸乙烯酯共聚物，及由其配制成的、冲击特性、刚性、强度等机械特性优异、同时耐热性、成形性等物理性能十分均衡的树脂组合物。

10 背景技术

乙烯-乙酸乙烯酯共聚物由于耐候性、耐臭氧性、耐冲击赋予性优异、同时因含有乙酸乙烯酯成分而具有比乙烯-丙烯共聚物或乙烯-丙烯-二烯共聚物等烯烃类高弹体更高的极性，因而通过掺合能赋予该乙烯-乙酸乙烯酯共聚物以粘合性的树脂和蜡类，可作为对范围广泛的被粘物显示粘合性能的热熔体粘合剂使用。但是，乙烯-乙酸乙烯酯共聚物的缺点是，若在高温下使用则会引起热分解而产生酸，在这种情况下，不仅使乙烯-乙酸乙烯酯共聚物本来的性能下降，而且会腐蚀熔融槽或熔融混炼机等使用装置的金属部件并成为恶臭的原因，因而，期待着该树脂耐热分解性的改善。

此外，已有人尝试使乙烯-乙酸乙烯酯共聚物与聚乙烯、聚丙烯或聚氯乙烯等广泛使用的聚合物掺合，以充分利用其优异的耐候性、耐冲击赋予性，这种掺合达到了改善效果。然而，对于聚酰胺、聚酯等工程塑料来说，乙烯-乙酸乙烯酯共聚物的兼容性不太好，即使是掺合，不仅不能达到所希望的改善，反而会使掺合物的机械特性或掺合物成形品的表面性质下降，而且由于如上所述的耐热分解性低，掺合时引起热分解，也限制了与其它聚合物的掺合。

另一方面，以聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯为代表的聚酯树脂，由于机械特性、绝缘性、成形加工性等物理、化学性质优异，因而广泛应用于汽车部件、电器电子部件、精密机械部件等领域，但其中大部分是用注塑成形法制造的部件。

但是，近年来聚酯树脂的用途有高级化、特殊化的倾向，除先有注

塑成形法制品的用途外，还希望向以低成本得到大型中空成形品的吹塑成形法制品的用途发展。

然而，聚酯树脂由于熔融张力、熔融粘度低，在吹塑成形的情况下收缩（draw-down）激烈，因而实质上不可能用吹塑成形法得到所希望形状的成形品。

而且，聚酯树脂尽管有如上所述的优异物理、化学性能，但尤其是耐冲击性等韧性不太好，为了进一步扩大该树脂的用途，也期待它的改进。

作为此类聚酯树脂的熔融特性的改进方法，可以考虑采用高聚合度聚酯的方法，采用有支链的聚酯的方法，或添加各种填料的方法等，但这些方法的改进效果小，不能令人满意。

此外，通过在聚酯树脂中掺入环氧化合物或通过在聚酯树脂中掺入乙烯与 α, β -不饱和酸缩水甘油酯的共聚物来提高熔融张力、改进收缩性的方法已有人提出，但效果不能令人满意，其缺点是成形性不稳定，难以得到均匀的成形品。

进而，特开平 05 - 112701 号公报公开了在聚酯树脂中掺入苯乙烯与 α, β -不饱和酸缩水甘油酯及其它乙烯基类单体的共聚物的方法，特开平 05 - 301273 号公报还公开了使用特定聚酯树脂混合物并在其中掺入苯乙烯与 α, β -不饱和酸缩水甘油酯及其它乙烯基类单体的共聚物的方法。采用这些方法可以提高该聚酯树脂组合物的熔融粘度、改善型坯的熔融张力和收缩性，但除耐冲击性低外，在再利用已成形的成形品的情况下有使熔融张力、熔融粘度下降并使吹塑成形性降低的趋势，因而不能令人满意。

本发明的目的是提供改善了乙烯-乙酸乙烯酯共聚物的耐热分解性、与有机/无机极性材料的粘合性优异的接枝改性乙烯-乙酸乙烯酯共聚物。

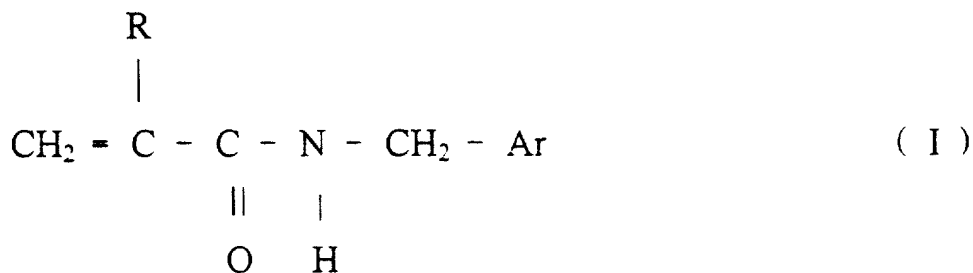
本发明的另一个目的是提供冲击特性、刚性、耐热性和成形物表面特性等优异的、由聚酰胺树脂和/或聚酯树脂与接枝改性乙烯-乙酸乙烯酯共聚物组成的树脂组合物。

本发明的进一步目的是提供冲击特性、抗张强度等优异、熔融滞留时熔融张力和熔融粘度下降得少，可较好地作为吹塑成形材料等使用的、由聚酯树脂、接枝改性乙烯-乙酸乙烯酯共聚物和含有缩水甘油基

的乙烯基类共聚物组成的树脂组合物。

发明公开

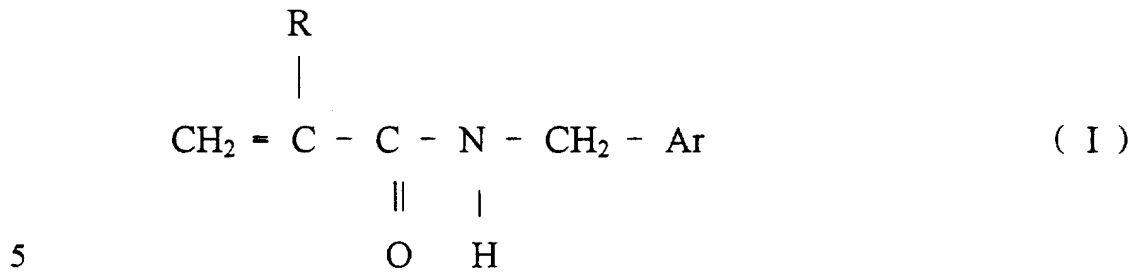
即，本发明的第一方面内容在于接枝改性乙烯-乙酸乙烯酯共聚物，是配制一种水悬浮液，其中相对于 (a) 乙烯-乙酸乙烯酯共聚物
5 100 重量份，含有 (b) 通式 (I) 所示有缩水甘油基的化合物 (b1) 或由该化合物 (b1) 与不饱和缩水甘油酯组成的有缩水甘油基的化合物 (b2) 0.1 ~ 50 重量份，和 (c) 乙烯基类单体 1 ~ 500 重量份，以及相对于 (b) 成分和 (c) 成分合计 100 重量份含有 (d) 自由基引发剂 0.001 ~ 100 重量份，使该水悬浮液中的 (b) 成分和 (c) 成分浸入
10 (a) 成分中，并使 (b) 成分和 (c) 成分聚合而成，



15 式中 Ar 表示与至少一个缩水甘油氧基结合的、6 ~ 23 个碳原子的芳香族烃基，R 表示氢原子或甲基。

20 本发明的第二方面内容在于树脂组合物，其组成是
(A) 聚酰胺树脂和/或聚酯树脂 100 重量份，和
(B) 接枝改性乙烯-乙酸乙烯酯共聚物 1 ~ 100 重量份，所述共聚物是配制一种水悬浮液，其中相对于 (a) 乙烯-乙酸乙烯酯共聚物 100 重量份，含有 (b) 通式 (I) 所示有缩水甘油基的化合物 (b1) 或由该化合物 (b1) 与不饱和缩水甘油酯组成的有缩水甘油基的化合物
25 (b2) 0.1 ~ 50 重量份，和 (c) 乙烯基类单体 1 ~ 500 重量份，以及相对于 (b) 成分和 (c) 成分合计 100 重量份含有 (d) 自由基引发剂 0.001 ~ 100 重量份，使该水悬浮液中的 (b) 成分和 (c) 成分浸入 (a) 成分中，并使 (b) 成分和 (c) 成分聚合而成，

30

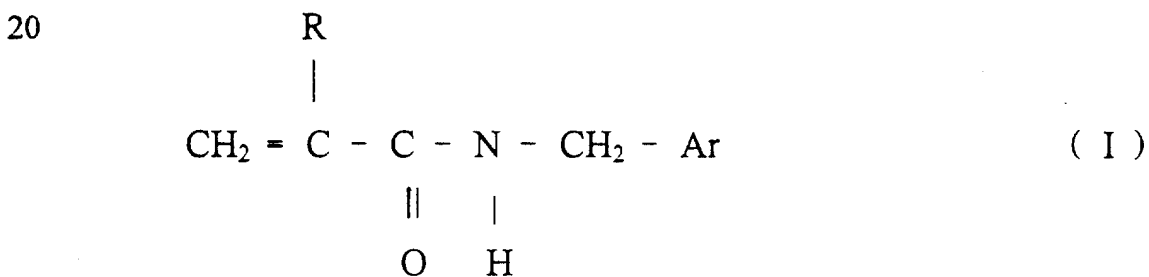


式中 Ar 表示与至少一个缩水甘油氧基结合的、6 ~ 23 个碳原子的芳香族烃基，R 表示氢原子或甲基。

本发明的第三方面内容在于树脂组合物，其组成是

10 (A) 聚酯树脂 100 重量份，

(B) 接枝改性乙烯-乙酸乙烯酯共聚物 1 ~ 100 重量份，所述共聚物是配制一种水悬浮液，其中相对于 (a) 乙烯-乙酸乙烯酯共聚物 100 重量份，含有 (b) 通式 (I) 所示有缩水甘油基的化合物 (b1) 或由该化合物 (b1) 与不饱和缩水甘油酯组成的有缩水甘油基的化合物 (b2) 0.1 ~ 50 重量份，和 (c) 乙烯基类单体 1 ~ 500 重量份，以及相对于 (b) 成分和 (c) 成分合计 100 重量份含有 (d) 自由基引发剂 0.001 ~ 100 重量份，使该水悬浮液中的 (b) 成分和 (c) 成分浸入 (a) 成分中，并使 (b) 成分和 (c) 成分聚合而成，



25

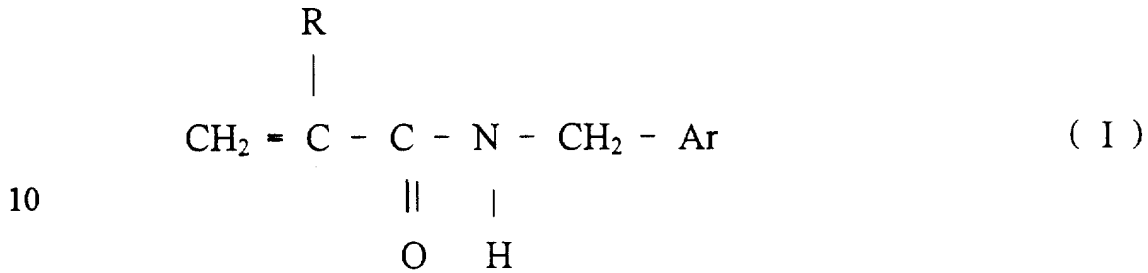
式中 Ar 表示与至少一个缩水甘油氧基结合的、6 ~ 23 个碳原子的芳香族烃基，R 表示氢原子或甲基，和

(C) 含有缩水甘油基乙烯基类共聚物 0.1 ~ 20 重量份，其中 99 ~ 50 % (重量) 是从苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、丙烯腈、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸丁酯、溴代苯乙烯、苯基马来酰亚胺组成的一组中选择的至少一种乙烯基类单体，1 ~ 50 % (重量) 是甲基丙烯酸缩水甘油酯。

30

实施本发明的最佳形态

作为本发明第一方面的接枝改性乙烯-乙酸乙烯酯共聚物，是按如下制备的：配制一种水悬浮液，其中含有作为（a）成分的乙烯-乙酸乙烯酯共聚物，作为（b）成分的通式（I）所示含有缩水甘油基的化合物（b1），

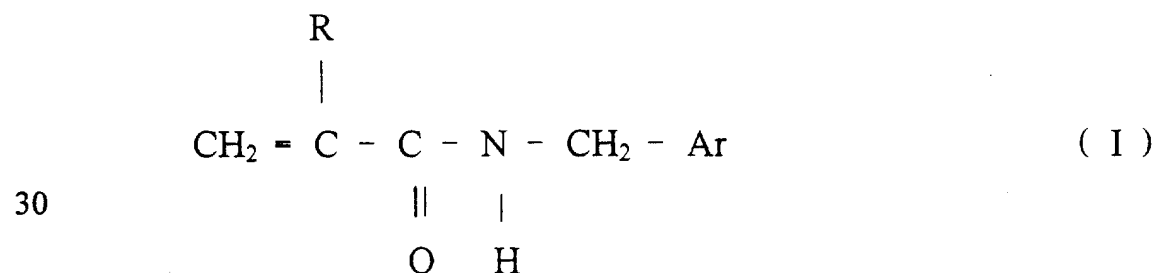


（式中 Ar 表示与至少一个缩水甘油氧基结合的、6 ~ 23 个碳原子的芳香族烃基，R 表示氢原子或甲基）

或该化合物（b1）与不饱和缩水甘油酯组成的含有缩水甘油基的化合物（b2），和作为（c）成分的乙烯基类单体，以及作为（d）成分的自由基引发剂，使该水悬浮液中的（b）成分和（c）成分浸入（a）成分中，并使（b）成分和（c）成分在（a）成分中聚合。

作为（a）成分的乙烯-乙酸乙烯酯共聚物，较好采用由 50 ~ 99 %（重量）乙烯和 50 ~ 1 %（重量）乙酸乙烯酯构成、JIS K6730 测定的熔体流动速率在 0.1 ~ 500g/10 分钟范围内的乙烯-乙酸乙烯酯共聚物。如果在上述范围以外，则耐热分解性、流动性、机械特性的均衡就会恶化。

作为用于使（a）成分改性的（b）成分之一、含有缩水甘油基的化合物（b1），可用通式（I）表示，



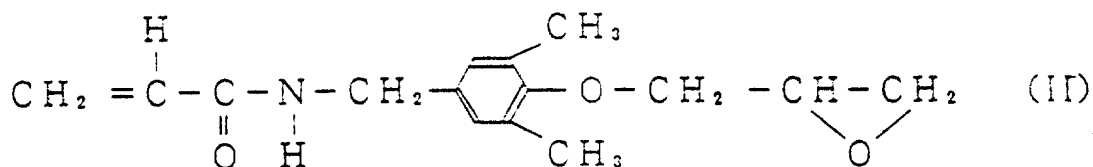
(式中 Ar 表示有至少一个缩水甘油氧基、6 ~ 23 个碳原子的芳香族烃基, R 表示氢原子或甲基)

是从分子内分别具有至少一个丙烯酰胺基和缩水甘油基的改性剂衍生的。所谓丙烯酰胺基,除丙烯酰胺基外,也包括甲基丙烯酰胺基。

5 这样的化合物,可以用诸如特开昭 60 - 130580 号公报中所述的方法制备。即,可以通过使有至少一个酚羟基的芳香族烃与 N - 羟甲基丙烯酰胺或 N - 羟甲基甲基丙烯酰胺在酸性催化剂的存在下缩合后,用 1,2 - 环氧丙烷使羟基转化成缩水甘油基的方法来制备。

10 作为上述有至少一个酚羟基的芳香族烃,可以使用 6 - 23 个碳原子的苯酚类化合物。

作为该苯酚化合物的具体实例,可以列举诸如苯酚,甲酚、二甲酚、香芹酚、百里酚、萘酚、间苯二酚、氢醌、焦糖酚、菲酚等。其中较好的是有烷基取代基的一元苯酚。例如,在用 2,6 - 二甲苯酚和 N - 羟甲基丙烯酰胺作为起始物质的情况下,可以得到结构式 (II) 所示的化合物。



20

作为用来使 (a) 成分改性的 (b) 成分中另一种,以不饱和缩水甘油酯为代表的含有缩水甘油基的化合物 (b2),可以列举丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、衣康酸的一和二缩水甘油酯、丁烯三酸的一、二和三缩水甘油酯、柠康酸的一和二缩水甘油酯、桥 - 顺式 - 二环 (2,2,1) 庚 - 5 - 烯 - 2,3 - 二酸的一和二缩水甘油酯、烯丙基琥珀酸的一和二缩水甘油酯、对乙烯基苯甲酸缩水甘油酯等,这些可以单独或两种以上组合使用。从成本和对乙烯 - 乙酸乙烯酯共聚物的浸渍性观点来看,其中较好的是甲基丙烯酸缩水甘油酯。

25 此外,作为 (c) 成分的乙烯基类单体,可以列举诸如芳香族乙烯基化合物,如苯乙烯、邻甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、间甲基苯乙烯、 α - 甲基苯乙烯、二乙烯基苯等;烷基碳原子数为 1 - 22 个的甲基丙烯酸烷基酯,如甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸异丙酯、甲

30

基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸 2 - 乙基己酯、甲基丙烯酸硬脂酯等；烷基碳原子数为 1 ~ 22 个的丙烯酸烷基酯，如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸异丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸 2 - 乙基己酯、丙烯酸硬脂酯等；烷基碳原子数为 1 ~ 22 个的乙烯基·烷基醚，如乙烯基·甲基醚、乙烯基·乙基醚、乙烯基·正丙基醚、乙烯基·异丙基醚、乙烯基·异丁基醚、乙烯基·正戊基醚、乙烯基·异戊基醚、乙烯基·2 - 乙基己基醚、乙烯基·十八烷基醚等；不饱和腈化合物，如丙烯腈，甲基丙烯腈等；不饱和酰胺化合物，如丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺等；马来酸二烷基酯，如马来酸二正戊酯、马来酸二正丁酯、马来酸二异戊酯、马来酸二异丁酯、马来酸二甲酯、马来酸二正丙酯、马来酸二辛酯、马来酸二壬酯等；烷基碳原子数为 1 ~ 8 个的烯丙基·烷基醚，如烯丙基·乙基醚、烯丙基·正辛基醚等；二烯化合物，如二环戊二烯、丁二烯、异戊二烯、氯丁二烯、苯基丙二烯、环戊二烯、1,5 - 降冰片二烯、1,3 - 环己二烯、1,4 - 环己二烯、1,5 - 环己二烯、1,3 - 环辛二烯等；及其它乙烯基单体，如甲基丙烯酸烯丙酯、丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、马来酸酐、乙酸乙烯酯等。这些可以单独使用，也可以两种以上并用。

此外，作为 (d) 成分的自由基引发剂，可以列举诸如过氧化甲基·乙基酮、过氧化二叔丁基、1,1 - 二(叔丁过氧基) - 3,3,5 - 三甲基环己烷、4,4 - 二(叔丁过氧基) 戊酸正丁酯、2,5 - 二甲基己烷 - 2,5 二(氢过氧化物)、 α, α' - 二(叔丁过氧基 - 间异丙基) 苯、2,5 - 二甲基 - 2,5 - 二(叔丁过氧基) 己烷、2,5 - 二甲基 - 2,5 - 二(叔丁过氧基) 己烯 - 3、过氧化苯甲酰等有机过氧化物类，或诸如 1,1' - 偶氮二(环己烷 - 1 - 腈)、1 - [(1 - 氟基 - 1 - 甲基乙基) 偶氮] 甲酰胺、2 - 苯基偶氮 - 4 - 甲氧基 - 2,4 - 二甲基戊腈、2,2' - 偶氮二(2 - 甲基丁腈)、2,2' - 偶氮二异丁腈、2,2' - 偶氮二(2,4,4 - 三甲基戊烷)、2,2' - 偶氮二(2 - 乙酰氧丙烷)、2,2' - 偶氮二(2 - 乙酰氧丁烷) 等偶氮类化合物，这些化合物可以单独使用或两种以上组合使用。此外，这些引发剂可以根据诸如聚合方法、聚合温度、时间等各种聚合条件，或根据所得到的聚合物的分子量、粘度等，选择所希望的化合物。

作为本发明的接枝改性乙烯 - 乙酸乙烯酯共聚物聚合方法的具体实例，可以列举诸如配制含有 (a) 成分、(b) 成分、(c) 成分和 (d)

成分的水悬浮液,使该水悬浮液中的 (b)成分和 (c)成分浸渍到 (a)成分中,再使 (b)成分和 (c)成分聚合的方法。

水悬浮液中 (a)成分、 (b)成分和 (c)成分的比例是,相对于 (a)成分 100 重量份而言, (b)成分为 0.1 ~ 50 重量份、较好为 0.1 ~ 30 重量份, (c)成分为 1 ~ 500 重量份,较好为 1 ~ 200 重量份、更好的是 1 ~ 100 重量份;而相对于上述 (b)成分和 (c)成分合计 100 重量份而言, (d)成分为 0.001 ~ 10 重量份,较好在 0.05 ~ 5 重量份的范围内。在 (b)成分的比例比上述范围多的情况下,流动性下降,有时会造成凝胶化,在少数情况下会造成耐热分解性、粘合性降低。而在 (c)成分的比例比上述范围多的情况下,由于过剩乙烯基类单体彼此间的聚合成为主体,因而聚合时水悬浮液中发生过度凝聚、熔粘、结块等,而且在少数情况下 (b)成分对 (a)成分的浸渍性下降,造成 (b)成分对 (a)成分的接枝反应量减少。此外,在 (d)成分的比例比上述范围多的情况下,会引起 (a)成分过度交联,在少数情况下会使聚合不充分。

本发明的接枝改性乙烯-乙酸乙烯酯共聚物也可以以含有未改性乙烯-乙酸乙烯酯共聚物的组合物形式使用。在这种情况下,未改性乙烯-乙酸乙烯酯共聚物的含量在 0 ~ 95 % (重量)、较好 0 ~ 80 % (重量)的范围内。

作为本发明第二方面即 (A)聚酰胺树脂和/或聚酯树脂与上述 (B)接枝改性乙烯-乙酸乙烯酯共聚物组成的树脂组合物中的聚酰胺树脂,只要是可用于成形目的的,就没有特别限定,作为其具体实例,可以列举以脂肪族氨基酸、内酰胺、二胺与二羧酸为主要成分通过缩合反应得到的聚合物,或在上述脂肪族成分中引进少量芳香族成分或其它脂肪族成分的共聚型聚酰胺等。作为上述脂肪族氨基酸,可以列举 6 - 氨基己酸、 11 - 氨基十一烷酸、 12 - 氨基十二烷酸等。作为所述内酰胺,可以列举 ϵ - 己内酰胺、 ω - 月桂内酰胺等。作为所述二胺,可以列举 1,4 - 丁二胺、 1,6 - 己二胺、 1,11 - 十一烷二胺、 1,12 - 十二烷二胺等。

作为所述二羧酸,可以列举己二酸、壬二酸、癸二酸、十二烷二酸、二甘醇酸等。

作为上述聚酰胺树脂,可以列举聚己内酰胺 (尼龙 - 6)、聚己二

酰-1,6-己二胺(尼龙-66)、聚己二酰-1,4-丁二胺(尼龙-46)、聚十二烷酰胺(尼龙-12)及这些的混合物等。

此外,作为本发明的、(A)聚酰胺树脂和/或聚酯树脂与上述(B)接枝改性乙烯-乙酸乙烯酯共聚物组成的树脂组合物中的聚酯树脂,可以列举以芳香族二羧酸或其可成酯衍生物与二醇或其酯衍生物为主要成分通过缩合反应得到的聚合物乃至共聚物,或内酯的开环聚合物等。

作为所述芳香族二羧酸,可以列举对苯二甲酸、间苯二甲酸、邻苯二甲酸、2,6-萘二羧酸、二(对羧基苯基)甲烷、蒽二羧酸、4,4'-联苯二羧酸、4,4'-二苯醚二羧酸,或这些酸的可成酯衍生物,或这些的混合物等。此外,作为所述芳香族二羧酸的可成酯衍生物,可以列举来自所述芳香族羧酸具体实例的可成酯衍生物。这些芳香族羧酸或其可成酯衍生物可以单独使用,也可以两种以上并用。

作为所述二醇,可以列举2~10个碳原子的脂肪族二醇,即乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、新戊二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,8-辛二醇、环己烷二醇等,或分子量400~6000的长链二醇,即聚乙二醇、聚-1,3-丙二醇、聚-1,4-丁二醇等,及其混合物等。

作为所述二醇的成酯衍生物,可以列举来源于上述二醇具体实例的成酯衍生物。这些二醇或其成酯衍生物可以单独使用,也可以两种以上并用。

作为所述聚酯树脂的具体实例,可以列举聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚对苯二甲酸1,6-己二醇酯、聚-2,6-萘二羧酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯与聚对苯二甲酸丁二醇酯的混合物等。

本发明中聚酰胺树脂、聚酯树脂和接枝改性乙烯-乙酸乙烯酯共聚物的掺合比例范围是,聚酰胺树脂0~100重量份、聚酯树脂100~0重量份,且相对于聚酰胺树脂和聚酯树脂合计100重量份而言,接枝改性乙烯-乙酸乙烯酯共聚物为1~100重量份,较好为1~50重量份。如果掺合比例超出上述范围,则耐热性、耐冲击性、刚性、成形性和表面特性等物理性能的平衡便不能令人满意。

作为本发明的第三方面即上述(A)聚酯树脂、上述(B)接枝改性乙烯-乙酸乙烯酯共聚物和(C)含有缩水甘油基的乙烯基类共聚物组成的树脂组合物中的(C)含有缩水甘油基的乙烯基类共聚物,具体

地说，可以列举从苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、丙烯腈、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸丁酯、溴代苯乙烯、苯基马来酰亚胺组成的一组中选择的至少一种乙烯基类单体 99 ~ 50 % (重量)、较好 99 ~ 75 % (重量) 与甲基丙烯酸缩水甘油酯 1 ~ 50 % (重量)、较好 1 ~ 25 % (重量) 共聚而成的共聚物。如果甲基丙烯酸缩水甘油酯的含量低于上述范围，则吹塑成形性下降，而若高于上述范围，则树脂组合物的成形流动性显著下降。

本发明中 (A) 聚酯树脂、(B) 接枝改性乙烯-乙酸乙烯酯共聚物和 (C) 含有缩水甘油基的乙烯基类共聚物的掺合比例范围是，相对于 (A) 聚酯树脂 100 重量份而言，(B) 接枝改性乙烯-乙酸乙烯酯共聚物 1 ~ 100 重量份，较好 1 ~ 50 重量份，和 (C) 含有缩水甘油基的乙烯基类共聚物 0.1 ~ 20 重量份，较好 0.2 ~ 10 重量份。如果掺合比例超出上述范围，则熔融张力、熔融粘度、成形流动性、耐冲击性、刚性和表面特性等物理性能的平衡便不能令人满意。

作为本发明的第二、第三方面即 (A) 聚酰胺树脂和/或聚酯树脂与 (B) 接枝改性乙烯-乙酸乙烯酯共聚物组成的树脂组合物，以及 (A) 聚酯树脂、(B) 接枝改性乙烯-乙酸乙烯酯共聚物和 (C) 含有缩水甘油基的乙烯基类共聚物组成的树脂组合物的制备方法，可以通过诸如用搅拌机等使各成分均匀混合然后熔融混炼来制备。

熔融混炼的方法没有特别限定，可以用挤压机、热辊、Brabender[®] (布雷本登)、班伯里密炼机等已知掺合机进行熔融混炼。

作为本发明树脂组合物中添加的填料，可以列举硅石、滑石、云母、玻璃纤维、玻璃珠、中空玻璃珠、中性粘土类、碳纤维、芳香族聚酰胺纤维、芳香族聚酯纤维、维尼龙纤维、碳化纤维、碳化硅纤维、氧化铝纤维、钛酸钾纤维、金属纤维等。这些填料可以单独使用，也可以 2 种以上并用。

在使用上述填料的情况下，在本发明树脂组合物中的比例可以是，相对于树脂成分 100 重量份而言使用 1 ~ 100 重量份、较好 10 ~ 50 重量份。在低于上述范围的情况下无法达到填料的效果，而在高于上述范围的情况下成形流动性下降。

此外，作为可用于本发明树脂组合物中的阻燃剂，可以列举四溴双酚 A、2,2-二(4-羟基-3,5-二溴苯基)丙烷、六溴苯、异氰脲酸

三(2,3-二溴丙酯)、2,2-二(4-羟乙氧基-3,5-二溴苯基)丙烷、十溴二苯醚、溴代多磷酸酯、氯代多磷酸酯、氯代石蜡烃等卤代阻燃剂;磷酸铵、磷酸三(羟甲苯酯)、磷酸三乙酯、磷酸三(氯乙酯)、磷酸三(β -氯乙酯)、磷酸三(二氯丙酯)、磷酸羟甲苯酯·苯酯、5 磷酸(二甲苯酯)·二苯酯、酸性磷酸酯、含氮磷化合物等磷类阻燃剂;红磷、氧化锡、三氧化锑、氢氧化锆、偏硼酸钡、氢氧化铝、氢氧化镁、等无机阻燃剂;溴代聚苯乙烯、溴代聚- α -甲基苯乙烯、溴代聚碳酸酯、溴代聚环氧树脂、氯代聚乙烯、氯代聚- α -甲基苯乙烯、氯代聚碳酸酯、氯代聚环氧树脂等高分子阻燃剂。这些阻燃剂可以单独使用,10 也可以2种以上并用。

在使用上述阻燃剂的情况下,相对于本发明树脂组合物中树脂成分100重量份而言,可以是1~50重量份、较好1~30重量份的比例。在低于所述范围的情况下无法达到赋予阻燃性的效果,而在高于所述范围的情况下会引起成形流动性恶化、机械性能下降。

15 本发明的树脂组合物中,必要时也可以添加稳定剂、能提高接枝改性乙烯-乙酸乙烯酯共聚物的反应性的催化剂等。

作为所述稳定剂,就抗氧化剂而言,可以列举诸如2,4-二(正辛硫基)-6-(4-羟基-3,5-二叔丁基苯胺基)-1,3,5-三嗪、季戊四醇四[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]、2,2-硫二亚乙基20 二[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]、3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸十八烷酯、2,2-硫二(4-甲基-6-叔丁基苯酚)、1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)苯等苯酚类化合物和硫醚类化合物,或4,4'-联苯亚膦酸四(2,4-二叔丁基苯酯)、亚膦酸三(2,4-二叔丁基苯酯)等磷类化合物;而就25 光稳定剂而言,可以列举琥珀酸二甲酯-1-(2-羟基乙基)-4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶缩聚物、聚[[6-(1,1,3,3-四甲基丁基)亚氨基-1,3,5-三嗪-2,4-二基][[(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚氨基]亚己基[2,2,6,6-四甲基哌啶基]亚氨基]]、2-(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)-2-正丁基丙二酸二(1,2,2,6,6-五甲基-4-30 -哌啶酯)等受阻胺类化合物,这些化合物可以单独或两种以上组合使用。稳定剂的使用量,相对于本发明树脂组合物100重量份而言,在0.01~20重量份的范围内。在低于上述范围的情况下稳定剂添加效果不能令人

满意，而在高于上述范围的情况下会引起机械性能下降。

作为所述催化剂没有特别限制，一般是从能促进羧基、羟基、酯基与缩水甘油基的反应的化合物中选择一种或两种以上的组合，但较好的是叔胺、季铵盐等胺类化合物、磷盐、磷等磷类化合物，或咪唑类。这些化合物中，从耐热稳定性的观点来看磷类化合物是特别好的，具体的可以列举溴化四正丁基磷、氯化四正丁基磷、碘化三正丁基·甲基磷、氯化三正丁基·苄基磷、溴化三正丁基·烯丙基磷等磷盐类。三苯磷等磷类。催化剂的使用量相对于本发明的树脂组合物 100 重量份而言，在 0.001 ~ 2 重量份、较好在 0.005 ~ 1 重量份的范围内。在低于上述范围的情况下不能达到反应促进效果，而在高于上述范围的情况下会引起机械性能下降。

此外，本发明的树脂组合物中，必要时还可以在不损害本发明特长的范围内添加颜料、抗静电剂、晶核形成剂、或本发明以外的热塑性结晶性树脂、非结晶性树脂。

以下用实施例更具体地说明本发明，但本发明不只是限于这些实施例，在不背离本发明的本质的范围内可以做各种改变。

此外，在以下描述中，除非另有说明，否则“份”和“%”分别表示“重量份”和“重量%”。

实施例 1

接枝改性乙烯-乙酸乙烯酯共聚物 (MEV1) 的制备

在耐压密闭反应釜中，对于纯水 4200 份，混入乙烯-乙酸乙烯酯共聚物 (三井·杜邦 Polychemical 公司制，EVAFLEX360[®]: 乙酸乙酯含量 25%，熔体流动速率 2g/10 分钟) 1400 份、苯乙烯 400 份、N-[4-(2,3-环氧丙氧基)-3,5-二甲基苄基] 丙烯酰胺 200 份、1,1-二(叔丁过氧基)-3,3,5-三甲基环己烷 6.0 份、三代磷酸钙 (Ca₃(PO₄)₂) 30 份、以及乳化剂 (花王股份有限公司制，LATEMUL PS[®]) 1.0 份，搅拌混合，得到水悬浮液。该水溶液在 100℃ 搅拌 1 小时后，在 110℃ 进一步搅拌 3 小时，使聚合终止。得到的微粒水洗、除去三代磷酸钙和 LATEMUL PS 后干燥，得到接枝改性乙烯-乙酸乙烯酯共聚物 (MEV1)。

实施例 2

接枝改性乙烯-乙酸乙烯酯共聚物 (MEV2) 的制备

在耐压密闭反应釜中，对于纯水 4200 份，混入乙烯 - 乙酸乙烯酯共聚物（三井·杜邦 Polychemical 公司制，EVAFLEX260[®]：乙酸乙烯酯含量 28%，熔体流动速率 6g/10 分钟）1600 份、甲基丙烯酸甲酯 200 份、苯乙烯 150 份、N - [4 - (2,3 - 环氧丙氧基) - 3,5 - 二甲基苄基]丙烯酰胺 50 份、1,1 - 二(叔丁过氧基) - 3,3,5 - 三甲基环己烷 4.0 份、三代磷酸钙 30 份、以及乳化剂(花王股份有限公司制，LATEMUL PS[®]) 1.0 份，搅拌混合，得到水悬浮液。该水溶液在 100℃ 搅拌 1 小时后，在 110℃ 进一步搅拌 3 小时，使聚合终止。得到的微粒水洗、除去三代磷酸钙和 LATEMUL PS 之后干燥，得到接枝改性乙烯 - 乙酸乙烯酯共聚物 (MEV2)。

实施例 3

接枝改性乙烯 - 乙酸乙烯酯共聚物 (MEV3) 的制备

在耐压密闭反应釜中，对于纯水 4200 份，混入乙烯 - 乙酸乙烯酯共聚物（三井·杜邦 Polychemical 公司制，EVAFLEX 260[®]：乙酸乙烯酯含量 28%，熔体流动速率 6g/10 分钟）1400 份、苯乙烯 300 份、N - [4 - (2,3 - 环氧丙氧基) - 3,5 - 二甲基苄基]丙烯酰胺 200 份、甲基丙烯酸缩水甘油酯 100 份、1,1 - 二(叔丁过氧基) - 3,3,5 - 三甲基环己烷 6.0 份、三代磷酸钙 30 份、以及乳化剂(花王股份有限公司制，LATEMUL PS[®]) 1.0 份，搅拌混合，得到水悬浮液。该水溶液在 100℃ 搅拌 1 小时后，在 110℃ 进一步搅拌 3 小时，使聚合终止。得到的微粒水洗、除去三代磷酸钙和 LATEMUL PS 之后干燥，得到接枝改性乙烯 - 乙酸乙烯酯共聚物 (MEV3)。

实施例 4

接枝改性乙烯 - 乙酸乙烯酯共聚物 (MEV4) 的制备

在耐压密闭反应釜中，对于纯水 4200 份，混入乙烯 - 乙酸乙烯酯共聚物（三井·杜邦 Polychemical 公司制，EVAFLEX 360[®]：乙酸乙烯酯含量 25%，熔体流动速率 2g/10 分钟）1800 份、苯乙烯 100 份、N - [4 - (2,3 - 环氧丙氧基) - 3,5 - 二甲基苄基]丙烯酰胺 100 份、1,1 - 二(叔丁过氧基) - 3,3,5 - 三甲基环己烷 6.0 份、三代磷酸钙 30 份以及乳化剂(花王股份有限公司制 LATEMUL PS[®]) 1.0 份，搅拌混合，得到水悬浮液。该水溶液在 100℃ 搅拌 1 小时后，在 110℃ 进一步搅拌 3 小时，使聚合终止。得到的微粒水洗、除去三代磷酸钙和 LATEMUL PS 之后干

燥，得到接枝改性乙烯-乙酸乙烯酯共聚物（MEV4）。

比较例 1

5 实施例中使用的乙烯-乙酸乙烯酯共聚物（三井·杜邦 Polychemical 公司制，EVAFLEX 360[®]：乙酸乙烯酯含量 25%，熔体流动速率 2g/10 分钟）原样使用（简称 EV1）。

比较例 2

实施例中使用的乙烯-乙酸乙烯酯共聚物（三井·杜邦 Polychemical 公司制，EVAFLEX 260[®]：乙酸乙烯酯含量 28%，熔体流动速率 6g/10 分钟）原样使用（简称 EV2）。

10 比较例 3

实施例 1 中除不添加 N-[4-(2,3-环氧丙氧基)-3,5-二甲基苄基]丙烯酰胺外其余同样进行，得到接枝改性乙烯-乙酸乙烯酯共聚物（EV3）。

15 用以下方法评价上述实施例 1~4 制备的接枝改性乙烯-乙酸乙烯酯共聚物（MEV1~MEV4）和比较例 1~3 制备的 EV1~EV3 的耐热分解性和对铝的粘合强度。结果列于表 1 中。

（1）耐热分解性：在空气中，试样以 10℃/分钟的升温速度加热到 255℃，进而在 255℃继续加热 1 小时，用 TGA（热重分析法）测定此时的重量减少率。

20 （2）粘合强度：加工成粉末状的各试样均匀装入 2 枚铝基材（厚 0.2mm、宽 25mm、长 100mm）之间后，在 200℃以 5kg/cm²加热压缩，制成试片。用这种试片，按照 JISK6854 测定 T 字剥离强度。

表 1

	重量减少率 (wt%)	T 字剥离强度 (Kgf/25mm)
实施例 1	1.3	7.9
实施例 2	1.5	8.5
实施例 3	1.7	9.1
实施例 4	1.0	7.1
比较例 1	4.0	0.4
比较例 2	3.5	0.2
比较例 3	9.2	0.6

实施例 5 ~ 10

使用下列物质作为本发明树脂组合物的各成分、聚酰胺树脂、聚酯树脂、接枝改性乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、玻璃纤维和接枝改性乙烯-乙酸乙烯酯共聚物的反应催化剂，按表 2 所示各成分的组合和掺合比例
5 制备树脂组合物。

聚酰胺树脂:

尼龙-66 (宇部兴产公司制 UBE 2020 B[®], 表中简称 Ny66)。

聚酯树脂:

聚对苯二甲酸丁二醇酯 (Polyplastic 公司制 800FP[®], 表中简称
10 PBT)。

接枝改性乙烯-乙酸乙烯酯共聚物:

实施例 1、2、3、4 制备的接枝改性乙烯-乙酸乙烯酯共聚物
(MEV1、MEV2、MEV3、MEV4)。

玻璃纤维:

15 日本电气硝子股份有限公司制 EC03T-187H/P[®] (表中简称 GF)。

反应催化剂:

溴化四丁基磷 (Aldrich 公司制, 表中简称 TBPB)。

树脂组合物和试片按以下方法制备。首先,按表 2 所示比例将各成分干掺合后,在 45mm 双螺杆挤压机中,在机筒温度 275 °C 熔融混炼,
20 进行造粒。该粒料真空干燥,得到所希望的树脂组合物后,在注塑成形机中在机筒温度 280 °C、模具温度 80 °C 进行注塑成形,制成试片。

然后,各试片的评价按以下项目和方法进行,结果列于表 2 中。

(1) 冲击特性:按照 ASTM D256,测定 23 °C 的切口悬臂梁式
(Izod) 冲击值。

25 (2) 弯曲特性:按照 ASTM D790,测定弯曲强度和弯曲模数。

(3) 热形变温度:按照 ASTM D648 测定。

(4) 成形物表面特性:按以下 A、B、C 三级的标准评价。

A: 成形品表面上没有缩孔、缝脊线、波纹,良好;

B: 成形品表面上出现缩孔、缝脊线或波纹;

30 C: 成形品表面上观察到剥离。

比较例 4 和 5

除不使用接枝改性乙烯-乙酸乙烯酯共聚物外,按照与实施例同样

的方法制作树脂组合物和试片，进行与实施例同样的特性评价。各成分的掺合比例、特性评价结果列于表 2 中。

比较例 6 和 7

除用乙烯 - 甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物（住友化学公司制，
5 BONDFAST E[®]，表中简称 BF）或比较例 3 制备的 EV3 代替接枝改性乙
烯 - 乙酸乙烯酯共聚物外，用与实施例同样的方法制作树脂组合物和试
片，进行与实施例同样的特性评价。各成分的掺合比例和特性评价结果
列于表 2 中。

10

15

20

25

30

表 2

	掺合比例					树脂组合物(成形品)的特性			
	(A)		(B)			悬臂梁 式冲击 强度 Kg·cm /cm	弯曲模 数 Kg/cm ²	热变形 温度; 低负荷 °C	成形物 表面特 性
	Ny66	BT F	MEV 及其 它树脂	GF	TBPB				
实施例 5	100	0	10 MEV1	-	-	15.8	27900	197	A
实施例 6	70	30	10 MEV2	-	-	15.1	27500	186	A
实施例 7	50	50	30 MEV2	-	0.05	34.3	22000	153	A
实施例 8	30	70	10 MEV4	-	0.07	11.8	26100	177	A
实施例 9	0	100	25 MEV3	-	-	82.0	17800	150	A
实施例 10	0	100	10 MEV1	30	-	12.5	71000	203	A
比较例 4	70	30	-	-	-	3.3	29700	195	C
比较例 5	50	50	-	-	-	2.1	29100	190	C
比较例 6	50	50	30 BF	-	0.05	增粘显著而无法成形 (注射量不足)			
比较例 7	0	100	10 EV3	30	-	6.8	68200	185	C

实施例 11 ~ 14

用下列物质作为本发明树脂组合物的各成分即聚酯树脂、接枝改性

乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、含有缩水甘油基的乙烯基类共聚物、玻璃纤维以及接枝改性乙烯-乙酸乙烯酯共聚物的反应催化剂，按表 3 所示各成分的组合和掺合比例制备树脂组合物。

聚酯树脂：

- 5 聚对苯二甲酸丁二醇酯（Polyplastic 公司制 JULANEX 2002[®]，表中简称 PBT）；

接枝改性乙烯-乙酸乙烯酯共聚物：

实施例 1、3、4 制备的接枝改性乙烯-乙酸乙烯酯共聚物（MEV1、MEV3、MEV4）；

- 10 含有缩水甘油基的乙烯基类共聚物；

苯乙烯-丙烯腈-甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物（日本油脂公司制 BLENMER CP-20SA[®]，表中简称 CP）；

玻璃纤维：

日本电气硝子股份有限公司制 EC03T-187H/P[®]（表中简称 GF）。

- 15 反应催化剂：

溴化四丁基磷（Aldrich 公司制，表中简称 TBPB）。

树脂组合物和试片按以下方法制备。首先，按表 3 所示比例将各成分干掺合后，在 45mm 双螺杆挤压机中，在机筒温度 240℃ 熔融混炼，进行造粒。该粒料真空干燥得到所希望的树脂组合物后，在注塑成型机中，在机筒温度 250℃、模具温度 60℃ 进行注塑成型，制造试片。

20

然后，各树脂组合物、试片的评价按以下的项目和方法进行，结果列于表 3 中。

- （1）熔融粘度：用毛细管流变计，将该树脂组合物投入加热到 255℃ 的圆筒中加热滞留 5 分钟后，测定以 1216/秒的剪切速度从直径 1mm 的模具中流出时的熔融粘度。

25

（2）加热滞留稳定性：上述（1）中除 255℃ 的滞留时间为 25 分钟外以同样方式测定熔融粘度，以上述（1）测定的熔融粘度为 100%，求出此时的百分率。

30

（3）熔融张力：用毛细管流变计，将该树脂组合物投入加热到 255℃ 的圆筒中加热滞留 5 分钟后，对以 12/秒的剪切速度从直径 1mm 的模具中流出的树脂组合物测定以 1m/分钟的速度牵引时的负荷。

（4）冲击特性：按照 ASTM D256，测定 23℃ 的切口悬臂梁式冲

击值。

(5) 抗张特性：按照 ASTM D638，测定抗张断裂伸长。

比较例 8

5 单独使用实施例 11 中使用的聚酯树脂，用与实施例同样的方法制作试片，进行与实施例同样的特性评价。特性评价结果列于表 3 中。

比较例 9

除不使用接枝改性乙烯-乙酸乙烯酯共聚物外，用与实施例 11 同样的方法制作树脂组合物和试片，进行与实施例同样的性能评价。各成分的掺合比例和特性评价结果列于表 3 中。

10 比较例 10

除使用比较例 3 制备的 EV3 代替接枝改性乙烯-乙酸乙烯酯共聚物外，用与实施例同样的方法制备树脂组合物和试片，进行与实施例同样的特性评价。各成分的掺合比例和特性评价结果列于表 3 中。

比较例 11

15 除使用乙烯-甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物（住友化学公司制，BONDFAST E[®]，表中简称 BF）代替接枝改性乙烯-乙酸乙烯酯共聚物外，用与实施例同样的方法制备树脂组合物和试片，进行与实施例同样的特性评价。各成分的掺合比例和性能评价结果列于表 3 中。

20

25

30

[表3]

	掺合比例					树脂组合物(成形品)的特性				
	(A)	(B)	(C)			熔 融 粘 度 泊	加 热 滞 留 稳 定 性 %	熔 融 张 力 g	悬 臂 梁 式 冲 击 强 度 kg·cm /cm	抗 张 断 裂 伸 长 %
	PBT	MEV 及其它 树脂	CP	CF	TBPB					
实施例 11	100	20 MEV1	2.0	-		6540	99	23.6	49	195
实施例 12	100	10 MEV3	1.5	-	0.03	6950	105	24.1	13	183
实施例 13	100	10 MEV4	1.5	-	0.03	5910	95	12.5	12	110
实施例 14	100	10 MEV3	1.5	10	0.03	7570	101	22.6	13	-
比较例 8	100	-	-	-	-	3100	40	0.1	2	195
比较例 9	100	-	1.5	-	0.03	3200	45	3.6	3	52
比较例 10	100	10 EV3	1.5	-	-	2800	38	1.5	5	26
比较例 11	100	10 BF	1.5	10	0.03	12900	49	21.0	8	125

产业上利用的可能性

如以上详细说明的, 按照本发明的接枝改性乙烯-乙酸乙烯酯共聚物在耐热分解性、与极性材料的粘合特性、以及与聚酰胺树脂或聚酯树脂等工程塑料类的兼容性等方面是优异的, 可广泛应用于各种粘合剂用途、或各种树脂的改性用途、聚合物掺合物的兼容性改进剂用途、能达

到特有的优异效果。

此外，本发明中（A）聚酰胺树脂和/或聚酯树脂与（B）接枝改性
5 乙烯-乙酸乙烯酯共聚物组成的树脂组合物在冲击特性、刚性、强度等
机械特性方面是优异的，同时，耐热性和成形性等物理性能的平衡也是
良好的，因而可以得到适合于用作诸如各种汽车零部件、机械部件、电
器部件、电子部件等的成形品。

进而，本发明中（A）聚酯树脂、（B）接枝改性乙烯-乙酸乙烯
10 酯共聚物和（C）有缩水甘油基的乙烯基类共聚物组成的树脂组合物，
在熔融张力、熔融粘度、加热滞留时的稳定性等熔融特性方面是优异的，
同时，冲击特性、成形性等物理性能的平衡也是良好的，可以得到适合
于用作诸如各种零部件、机械部件、电器部件、电子部件等的成形品等，
因而，本发明达到了优异的特有效果。