



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 96193492.1

[43]公开日 1998年5月20日

[11] 公开号 CN 1182448A

[22]申请日 96.2.22

[30]优先权

[32]95.2.24 [33]JP[31]36806/95

[86]国际申请 PCT/JP96/00396 96.2.22

[87]国际公布 WO96/26981 日 96.9.6

[85]进入国家阶段日期 97.10.24

[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 栗本健二 富田春生

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 邵红 杨丽琴

权利要求书 3 页 说明书 15 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 成型用树脂组合物

[57]摘要

本发明提供一种由(A)100重量份聚酯系树脂、(B)1~100重量份的通过在水悬浮液中将N-缩水甘油基氧基取代苄基(甲基)丙烯酰胺和(甲基)丙烯酸缩水甘油酯中的至少一种0.1~30重量份和乙烯系单体1~50重量份含浸到100重量聚烯烃系树脂中,并进行聚合制得接枝改性聚烯烃系树脂、以及(C)0.1~0.2重量份的由99~50重量%特定的乙烯系单体和1~50重量%甲基丙烯酸缩水甘油酯构成的共聚物构成的树脂组合物。本发明的树脂组合物,改善了聚酯树脂的熔融张力和机械特性,具有稳定的成型性和再循环性。

权 利 要 求 书

1. 一种成型用树脂组合物, 该组合物是由

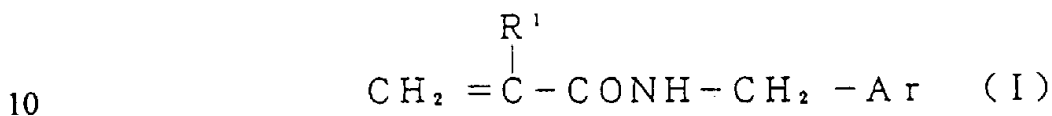
(A)100 重量份聚酯类树脂、

(B) 1-100 重量份接枝改性的聚烯烃类树脂, 该接枝改性的聚烯烃类树

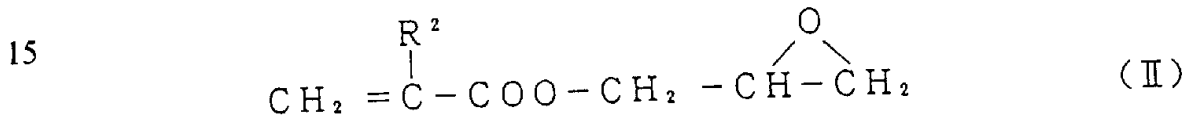
5 脂是通过, 调配含有

(b1) 聚烯烃类树脂 100 重量份、

(b2) 选自通式(I):



(式中, Ar 代表至少与一个缩水甘油基氧基键合的碳原子数为 6 - 23 的芳族烃基, R¹代表氢原子或甲基。)表示的单体和通式(II):



(式中, R²代表氢原子或甲基。)表示的单体中的至少一种有缩水甘油基的单体 0.1-30 重量份、

20 (b3) 乙烯系单体 1-500 重量份, 以及

(b4) 游离基引发剂 0.001-10 重量份(以上述(b2)成份与(b3)成份的总量 100 重量份为基准计)

调配成水悬浮液, 再将该水悬浮液中的(b2)成份和(b3)成份含浸在(b1)成份中, 然后使(b2)成份与(b3)成份进行聚合制得的, 以及

25 (C) 0.1-20 重量份的含缩水甘油基的乙烯系共聚物, 该共聚物是由 99-50 重量%的选自苯乙烯、α-甲基苯乙烯、丙烯腈、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸丁酯、溴化苯乙烯和苯基马来酰亚胺中的至少一种乙烯系单体与 1 - 50 重量%的甲基丙烯酸缩水甘油酯构成的。

2. 按照权利要求 1 记载的树脂组合物, 该树脂组合物的(A)成份是聚对
30 苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯或它们的混合物。

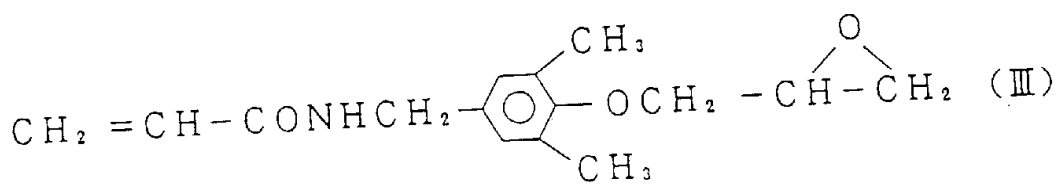
3. 按照权利要求 1 记载的树脂组合物, 该树脂组合物的(b1)成份, 为由选自乙烯、丙烯、1-丁烯、异丁烯、1-戊烯、丁二烯、异戊二烯、



氯丁二烯、环戊二烯、苯基丙二烯、二环戊二烯、1, 4 - 己二烯、1, 4 - 庚二烯、1, 3 - 环己二烯、1, 3 - 辛二烯、1, 5 - 环辛二烯、6 - 甲基 - 1, 5 - 庚二烯、2, 5 - 降冰片二烯、2 - 甲基 - 2, 5 - 降冰片二烯、5 - 亚甲基 - 2 - 降冰片烯、5 - 亚乙基 - 2 - 降冰片烯、5 - 正亚丙基 - 2 - 降冰片烯、5 - 亚异丁基 - 2 - 降冰片烯、5 - 正亚丁基 - 2 - 降冰片烯、甲基四氢化茚中的一种以上构成的聚合物或两种以上该聚合物的混合物。

4. 按照权利要求 1 记载的树脂组合物, 该树脂组合物的 (b2) 成份是用式(III):

10



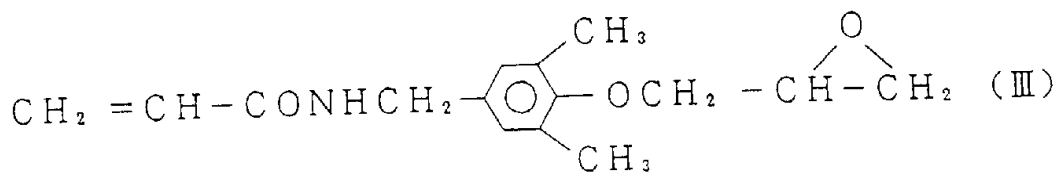
15

表示的化合物。

5. 按照权利要求 1 记载的树脂组合物, 该树脂组合物的 (b2) 成份是甲基丙烯酸缩水甘油酯。

6. 按照权利要求 1 记载的树脂组合物, 该树脂组合物的 (b2) 成份是用式(III):

20



25 表示的化合物 1 ~ 99 重量% 和甲基丙烯酸缩水甘油酯 99 ~ 1 重量% 的混合物。

7. 按照权利要求 1 记载的树脂组合物, 该树脂组合物的

(b3) 成份为选自芳族乙烯基化合物、烷基的碳原子数为 1 - 22 的丙烯酸烷基酯、烷基的碳原子数为 1 - 22 的甲基丙烯酸烷基酯、烷基的碳原子数为 1 - 22 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、烷基的碳原子数为 1 - 9 的马来酸二烷基酯、烷基的碳原子数为 1 - 8 的烯丙基烷基醚、烯丙基丙烯酸酯、二烯化合物、马来酸酐、马来酸、



丙烯酸、甲基丙烯酸、和醋酸乙烯酯中的至少一种。

8. 按照权利要求 1 ~ 7 的任一项中记载的成型用树脂组合物，相对于 100 重量份该成型用树脂组合物，配合使用 1 ~ 100 重量份的选自二氧化硅、滑石、云母、玻璃纤维、中性粘土类、碳纤维、芳族聚酰胺纤维、碳化硅纤维和钛酸纤维中的至少一种填料。

9. 按照权利要求 1 ~ 8 的任一项记载的成型用树脂组合物，相对于 100 重量份该成型用树脂组合物中的(A)~(C)成份，配合使用 1 ~ 50 重量份选自四溴双酚 A、2, 2 - 双(4 - 羟基 - 3, 5 - 二溴苯基)丙烷、六溴化苯、三(2, 3 - 二溴丙基)异氰酸酯、2, 2 - 双(4 - 羟基乙氧基 - 3, 5 - 二溴代苯基)丙烷、十溴二苯醚、溴化多磷酸酯、氯化多磷酸酯、氯化石蜡等构成的含卤阻燃剂，磷酸铵、磷酸三羟甲苯基酯、磷酸三乙基酯、磷酸三氯乙基酯、磷酸三(β - 氯乙基)酯、磷酸三(二氯丙基)酯、磷酸羟甲苯基苯酯、磷酸二甲苯基二苯酯、酸性磷酸酯、含氮磷化物等构成的磷系阻燃剂，红磷、氧化锡、三氧化锑、氢氧化锆、偏硼酸钡、氢氧化铝、氢氧化镁等构成的无机系阻燃剂，溴化聚苯乙烯、溴化聚 α - 甲基苯乙烯、溴化聚碳酸酯、溴化聚环氧树脂、聚氯乙烯、氯化聚 α - 甲基苯乙烯、氯化聚碳酸酯、氯化聚环氧树脂等构成的高分子阻燃剂中的至少一种阻燃剂。

说明书

成型用树脂组合物

技术领域

5 本发明涉及的是成型用树脂组合物。更详细地说，是关于改善了聚酯树脂的熔融张力和耐冲击性等的机械特性、并具有稳定的成型性和再循环性的成型用树脂组合物。

背景技术

10 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具有优良的机械特性、绝缘性、成型加工性等的物理、化学性能，因此，被广泛地用于汽车部件、电器·电子部件、精密机械部件等领域，但是，该部件的大部分是采用注射成型法制造的部件。

而且，近年来由于聚酯树脂的用途具有高度化、特殊化的倾向，再加上采用以前的注射成型得到的部件的用途，因此正期望着向采用能以低成本制造大型中空成型品的吹塑成型法得到的部件的用途方面扩展。

15 但是，聚酯树脂的熔融张力低，因此，在吹塑成型时强烈地发生收缩，所以实质上不可能采用吹塑成型法得到所需要形状的成型品。

另外，聚酯树脂虽然具有如上所述的优良物理、化学性能，但是，特别是耐冲击特性等的韧性是不充分的，因此，为了更进一步扩大该树脂的用途，正期望着对其进行改性。

20 作为改进该聚酯树脂熔融张力低的缺陷的方法，可以考虑使用高聚合度聚酯树脂的方法、使用有支链的聚酯树脂的方法、添加各种填料的方法等，但是这些方法的改进效果都小，因此是不充分的。

另外还有人提出，通过在聚酯树脂中配合环氧化合物，或者在聚酯树脂中配合乙烯与 α, β -不饱和酸缩水甘油酯的共聚物来提高熔融张力，改善收缩性的方法，但是效果不充分，并具有因成型性不稳定而难以得到均质的成型品的缺点。

30 另外，作为已公开的其它不同方法有，对于聚酯树脂，添加具有环氧基的苯乙烯系共聚物的方法。在用该方法得到的树脂组合物的情况下，可提高熔融张力，确保吹塑成型性的改善，但是，一旦成型了的成型品再利用时熔融张力则下降，从而有吹塑成型性下降的倾向，并且耐冲击性也下降至不能满足需要的程度。

另外，在特开平 6 - 145481 号公报中公开一种对于聚酯树脂添加改性聚烯烃的方法，该改性聚烯烃是将具有缩水甘油酯基的苯乙烯系聚合物、和含有缩水甘油基的特定的改性剂与聚烯烃系树脂，在游离基引发剂存在下
5 下进行熔融混炼等的加热处理制得的。按照该方法，虽然可以改善聚酯树脂的吹塑成型性，并可以抑制再利用成型品时的熔融张力的下降，但是伴随着熔融粘度的显著增加，成型流动性变得不稳定，也是不理想的。

本发明的目的是为了改善上述聚酯树脂的熔融张力和耐冲击性等机械特性，以便得到具有稳定成型性、再循环性的成型用树脂组合物，并已
10 发现，使作为水悬浮液存在的聚烯烃系树脂与特定的具有缩水甘油基的改性剂和乙烯系单体，进行含浸处理，然后在游离基引发剂存在下进行反应，再将该反应得到的接枝改性聚烯烃系树脂和含缩水甘油基的乙烯系共聚物与聚酯树脂进行掺混，即可以达到了上述目的，从而完成了本发明。

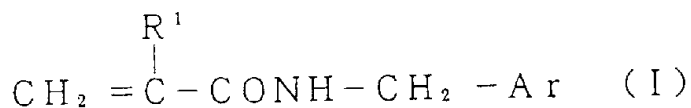
发明的公开

即，本发明涉及的是由下列成份构成的成型用树脂组合物：

- 15 (A) 100 份聚酯树脂(重量份，以下类同)
(B) 1 ~ 100 份接枝改性的聚烯烃系树脂，该接枝改性的聚烯烃系树脂是通过将

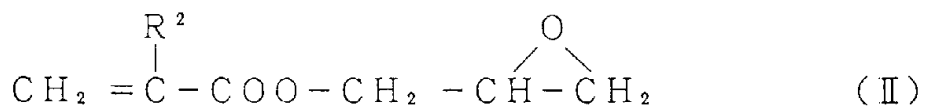
- (b1) 聚烯烃系树脂 100 份、
(b2) 选自用通式(I)：

20



(式中，Ar 代表与至少一个缩水甘油基氧基键合的碳原子数为 6 ~ 23 的芳族烃基，R¹ 代表氢原子或甲基。) 表示的单体和用通式(II)：

25



(式中，R² 代表氢原子或甲基。) 表示的单体中的至少一种有缩水甘油基的单体 0.1 ~ 30 份、

- 30 (b3) 乙烯系单体 1 ~ 500 份，以及
(b4) 游离基引发剂 0.001 ~ 10 份(以上述(b2)成份和(b3)成份的总量 100 份为基准计)

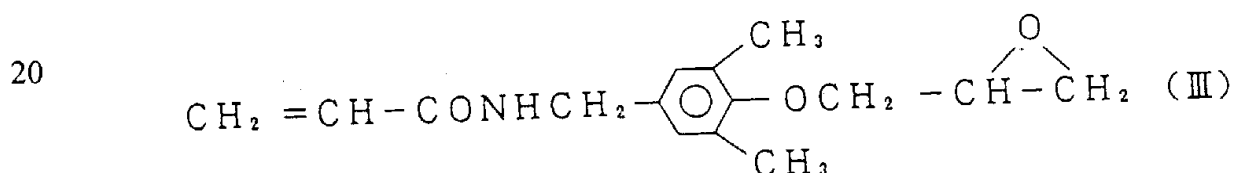
调配成水悬浮液,再将该水悬浮液中的(b2)成份和(b3)成份含浸在(b1)成份中,然后使(b2)成份与(b3)成份进行聚合制得的,以及

(C) 0.1 ~ 20 份的含缩水甘油基的乙烯系共聚物,该共聚物是由 99 ~ 50%(重量%,以下同样)的选自苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、丙烯腈、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸丁酯、溴化苯乙烯和苯基马来酰亚胺中的至少一种乙烯系单体与 1 ~ 50 % 的甲基丙烯酸缩水甘油酯构成的(权利要求 1),

权利要求 1 记载的树脂组合物的(A)成份是聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯或它们的混合物, (权利要求 2),

权利要求 1 记载的树脂组合物的(b1) 成份(聚烯烃系树脂)为由选自乙烯、丙烯、1-丁烯、异丁烯、1-戊烯、丁二烯、异戊二烯、氯丁二烯、环戊二烯、苯基丙二烯、二环戊二烯、1,4-己二烯、1,4-庚二烯、1,3-环己二烯、1,3-辛二烯、1,5-环辛二烯、6-甲基-1,5-庚二烯、1,5-环辛二烯、2,5-降冰片二烯、2-甲基-2,5-降冰片二烯、5-亚甲基-2-降冰片烯、5-亚乙基-2-降冰片烯、5-正亚丙基-2-降冰片烯、5-亚异丁基-2-降冰片烯、5-正亚丁基-2-降冰片烯、甲基四氢化茚中的一种以上构成的聚合物或两种以上该聚合物的混合物(权利要求 3),

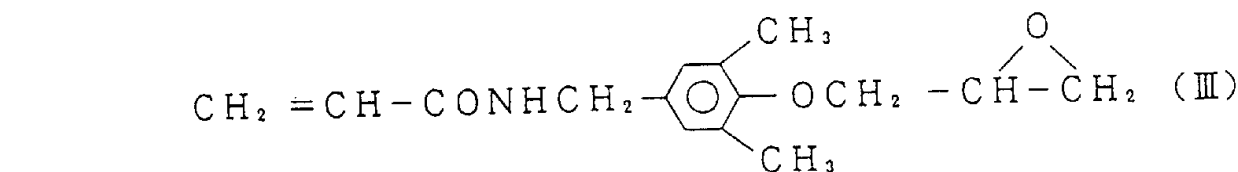
权利要求 1 记载的树脂组合物的(b2)成份, 为用式(III):



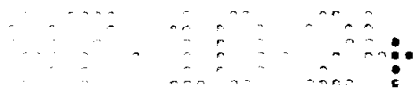
表示的化合物(权利要求 4),

权利要求 1 记载的树脂组合物的(b2)成份, 为甲基丙烯酸缩水甘油酯 (权利要求 5),

权利要求 1 记载的树脂组合物的(b2)成份, 为式(III):



表示的 1 ~ 99 % 的化合物与 99 ~ 1 % 的甲基丙烯酸缩水甘油酯的混合物(权利要求 6),



权利要求 1 记载的树脂组合物的(b3)成份, 为选自芳族乙烯基化合物、烷基的碳原子数为 1 ~ 22 的丙烯酸烷基酯、烷基的碳原子数为 1 ~ 22 的甲基丙烯酸烷基酯、烷基的碳原子数为 1 ~ 22 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、烷基的碳原子数为 1 ~ 9 的马来酸二烷基酯、烷基的碳原子数为 1 ~ 8 的烯丙基烷基醚、丙烯酸烯丙基酯、二烯化合物、马来酸酐、马来酸、丙烯酸、甲基丙烯酸、和醋酸乙烯酯中的至少一种(权利要求 7),

另外, 本发明是, 相对于 100 份权利要求 1 - 7 的任意一项中记载的成型用树脂组合物, 配合使用 1 ~ 100 份选自二氧化硅、滑石、云母、玻璃纤维、中性粘土类、碳纤维、芳族聚酰胺纤维、碳化硅纤维和钛酸纤维中的至少一种填料构成的成型用树脂组合物(权利要求 8), 和

对于 100 重量份权利要求 1 - 8 的任一项记载的成型用树脂组合物中的(A)-(C)成份, 配合使用 1 ~ 50 份选自四溴双酚 A、2, 2 - 双(4 - 羟基 - 3, 5 - 二溴苯基)丙烷、六溴化苯、三(2, 3 - 二溴丙基)异氰酸酯、2, 2 - 双(4 - 羟基乙氧基 - 3, 5 - 二溴代苯基)丙烷、十溴二苯醚、溴化多磷酸酯、氯化多磷酸酯、氯化石蜡等构成的含卤阻燃剂, 磷酸铵、磷酸三羟甲基苯基酯、磷酸三乙基酯、磷酸三氯乙基酯、磷酸三(β - 氯乙基)酯、磷酸三(二氯丙基)酯、磷酸羟甲基苯基苯酯、磷酸二甲苯基二苯酯、酸性磷酸酯、含氮磷化物等构成的磷系阻燃剂, 红磷、氧化锡、三氧化锑、氢氧化锆、偏硼酸钡、氢氧化铝、氢氧化镁等构成的无机系阻燃剂, 溴化聚苯乙烯、溴化聚 α - 甲基苯乙烯、溴化聚碳酸酯、溴化聚环氧树脂、聚氯乙烯、氯化聚 α - 甲基苯乙烯、氯化聚碳酸酯、氯化聚环氧树脂等构成的高分子阻燃剂中的至少一种构成的成型用树脂组合物(权利要求 9)。

作为在本发明中使用的(A)成份的聚酯树脂, 没有特别的限制, 只要可用于成型用的热塑性聚酯树脂均可以, 但是, 作为其具体例可列举的有, 例如, 芳香族二羧酸或其成酯衍生物与二元醇或其成酯衍生物作为主要成份进行缩合反应得到的聚合物乃至共聚物, 也可以是内酯的开环聚合物等。

作为上述芳香族二羧酸可列举的有对苯二甲酸、间苯二甲酸、邻苯二甲酸、2, 6 - 萘二羧酸、双(对羧基苯基)甲烷、蒽二羧酸、4, 4' - 二苯基二羧酸、4, 4' - 二苯基醚基二羧酸等。另外, 作为上述芳香族二羧酸的成酯衍生物可以是上述芳香族二羧酸具体例的成酯衍生物。这些芳

香族二羧酸或其成酯衍生物可以单独使用也可以2种以上并用。

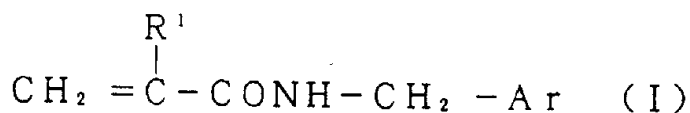
作为上述二元醇可列举的有碳原子数为2-10的脂肪族二元醇，即乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、新戊二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,8-辛二醇、环己二醇等和分子量为400-6000的长链二元醇，即，聚乙二醇、聚-1,3-丙二醇、聚四亚甲基二醇等。另外，作为上述二醇的成酯衍生物可列举的有上述二醇具体例的成酯衍生物。这些二元醇或其成酯衍生物可以单独使用也可以2种以上并用。

作为上述聚酯树脂的具体例可列举的有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、聚对苯二甲己二醇酯、聚2,6-萘二甲酸乙二醇酯、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。

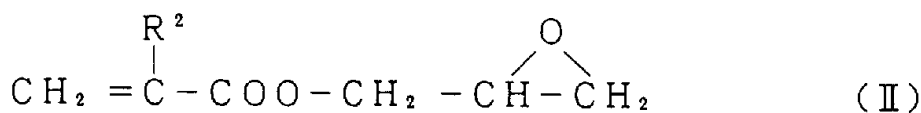
作为在本发明中使用的(B)成份的接枝改性聚烯烃系树脂，是通过调制含有，

(b1)成份：聚烯烃系树脂、

(b2)成份：为选自由通式(I)：



(式中，Ar代表至少与一个缩水甘油基氧基键合的碳原子数为6-23的芳香族烃基，R¹代表氢原子或甲基)表示的单体和通式(II)：



(式中，R²代表氢原子或甲基)表示的单体中的至少一种含有缩水甘油基的单体、

(b3)成份：乙烯系单体，和

(b4)成份：游离基引发剂

的水悬浮液，并且该水悬浮液中的(b2)成份和(b3)成份含浸在(b1)成份中，然后使(b2)成份和(b3)成份进行聚合而制备的。

水悬浮液中的(b1)成份、(b2)成份和(b3)成份的配比，相对于100份(b1)

成份而言, (b2)成份为 0.1 ~ 30 份, 优选 0.1 ~ 15 份, (b3)成份为 1 ~ 500 份, 优选 1 ~ 200 份, 更优选 1 ~ 100 份。(b2)成份的配比大于上述配比时, 将引起得到的成型用树脂组合物的机械特性和流动性下降, 而小于上述配比时将招致熔融张力下降, 吹塑成型性下降, 另外, (b3)成份的配比大于上述配比时, 由于乙烯系单体之间的聚合成为主体, 所以在聚合时的水悬浮液中发生过度的凝集、熔融、结块等, 而少于上述配比时, (b2)成份对(b1)成份的均匀含浸和接枝聚合变为困难了。

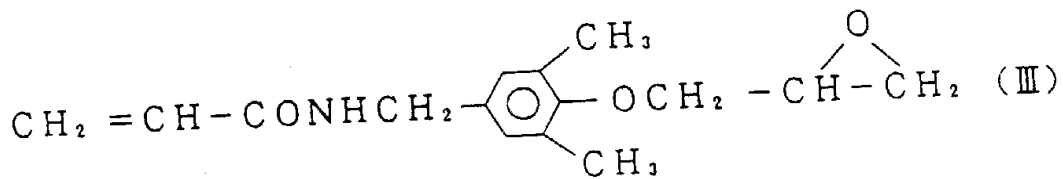
作为(B)成份的接枝改性聚烯烃系树脂的构成要素之一的(b1)成份(聚烯烃系树脂), 可作为示例的有, 选自乙烯、丙烯、1-丁烯、异丁烯、1-戊烯、丁二烯、异戊二烯、氯丁二烯、环戊二烯、苯基丙二烯、二环戊二烯、1, 4-己二烯、1, 4-庚二烯、1, 3-环己二烯、1, 3-辛二烯、1, 5-环辛二烯、6-甲基-1, 5-庚二烯、2, 5-降冰片二烯、2-甲基-2, 5-降冰片二烯、5-亚甲基-2-降冰片烯、5-亚乙基-2-降冰片烯、5-正亚丙基-2-降冰片烯、5-异亚丁基-2-降冰片烯、5-正亚丁基-2-降冰片烯、甲基四氢化茛中的至少一种构成的聚合物或两种以上该聚合物的混合物等。

作为为使(b1)成份改性的(b2)成份中之一的用通式(I)表示的单体, 在其分子中具有含一个(甲基)丙烯酰胺基和至少一个缩水甘油基氧基的碳原子数为 6 - 23 的芳香族烃基。由于用通式(I)表示的单体具有(甲基)丙烯酰胺基, 所以当与其它乙烯系单体接触时, 在游离基存在下进行游离基聚合反应, 由于具有至少一个缩水甘油基, 因此当与具有羟基、羧基、酸酐基、酰胺基等的活性质子的化合物接触时就进行离子开环反应。

这样的(b2)成份, 例如可以采用特开昭 60 - 130580 号公报中记载的方法, 也就是使至少含有一个酚性羟基的芳香族烃和 N-羟甲基(甲基)丙烯酰胺在酸性催化剂存在下进行缩合之后, 用表卤代醇将羟基进行缩水甘油基化来制造。

作为上述至少含有一个酚性羟基的芳烃, 可以用碳原子数为 6 - 23 的酚系化合物。

作为该酚系化合物的具体实例可举出, 例如苯酚、甲酚、二甲苯酚、香芹酚、百里香酚、萘酚、间苯二酚、对苯二酚、1, 2, 3-三苯酚、菲酚等。其中适用的是具有烷基取代基的一价酚。例如, 作为原料使用 2, 6-二甲酚和 N-甲基丙烯酰胺时, 可以得到式(III)



5 表示的化合物。

为使(b1)成份改性的(b2)成份中的另一种是用通式(II)表示的单体，该单体的分子中含有一个丙烯酸酯基或甲基丙烯酸酯基和一个缩水甘油基。用通式(II)表示的单体因为具有(甲基)丙烯酸酯基，所以当与其它乙烯系单体接触时，在游离基引发剂存在下进行游离基聚合反应，又由于至少具有一个缩水甘油基，所以当与具有氨基、羧基、酸酐基、酰胺基等活性质子的化合物接触时即发生离子开环反应。

另外，作为(B)成份的构成要素之一的(b3)成份，是为了提高(B)成份和(A)成份之间的相容性，和为了提高(b2)成份对(b1)成份的含浸性而使用的成份，作为其具体例，可列举的有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，烷基的碳原子数为1-22的甲基丙烯酸烷基酯类，如甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸异丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、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，烷基的碳原子数为1-22的丙烯酸烷基酯，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，烷基的碳原子数为1-22的乙烯基烷基醚类，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，不饱和腈化合物类，如丙烯腈、甲基丙烯腈等，不饱和酰胺化合物类，如丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺等，烷基的碳原子数为1-9的马来酸二烷基酯类，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、和马来酸二壬基酯等，烷基的碳原子数为1-8的烯丙基烷基醚类，如烯丙基乙基醚、烯丙基正辛基醚等，二烯化合物类，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，另外，还有其它乙烯单体类，如烯丙基甲基丙烯酸酯、丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、马

来酸酐、醋酸乙烯等。它们可以单独使用也可以2种以上并用。

作为(b4)成份的游离基引发剂，可举出，例如，甲乙酮过氧化物、二叔丁基过氧化物、1, 1 - 双(叔丁基过氧) - 3, 3, 5 - 三甲基环己烷、正丁基 - 4, 4 - 双(叔丁基过氧)戊酸酯(バレレート - valerate)、2, 5 - 二甲基己烷 - 2, 5 - 二氯化过氧化物、 α, α' - 双(叔丁基过氧间异丙基)苯、2, 5 - 二甲基 - 2, 5 - 二(叔丁基过氧)己烷、2, 5 - 二甲基 - 2, 5 - 二(叔丁基过氧)己炔 - 3、过氧化苯甲酰等有机过氧化物类，1, 1 - 偶氮双(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' - 偶氮双(2 - 甲基丁腈)、2, 2' - 偶氮二异丁腈、2, 2' - 偶氮双(2, 4, 4 - 三甲基戊烷)、2, 2' - 偶氮双(2 - 乙酰氧基丙烷)、2, 2' - 偶氮双(2 - 乙酰氧基丁烷)等偶氮系化合物等。这些可以单独使用也可以2种以上组合使用。另外，对于这些引发剂，例如可以根据含浸温度·时间和聚合温度·时间等的聚合诸条件，或者根据所得聚合物的分子量和粘度等，适当选择使用所希望的。

上述(b4)成份的使用配比，相对于100份(b2)成份与(b3)成份的总量而言，为0.001 ~ 10份，优选0.05 ~ 5份。若多于上述范围时，会引起作为(b1)成份的聚烯烃系树脂过度地交联(例如，作为(b1)成份使用乙烯 - 丙烯共聚物、乙烯 - 丙烯 - 二烯共聚物等时)，也会引起因主链断裂而使分子量下降(例如，作为(b1)成份使用聚丙烯等时)。另外，若低于上述范围时，会使聚合不充分。

对于含有上述(b1)成份 ~ (b4)成份的水悬浮液的配制是，例如，通过在比(b4)成份的分解温度(半衰期为1小时时的温度)低30℃以上的温度下，向水介质(在普通水中加入0.005 ~ 0.1%的乳化剂和0.1 ~ 3%的分散剂构成的)中加入(b1)成份 ~ (b4)成份而进行的。另外，也可以只将(b1)成份加到水介质中，或者加入(b1)成份和(b2)成份的一部分来进行配制水悬浮液，在此情况下，剩下的(b2)成份 ~ (b3)成份也可以在聚合到达终了之间适宜地加入。对于100份水介质而言，(b1)成份 ~ (b4)成份的总量优选设定为20 ~ 100份。

将这样配成的水悬浮液于密闭压力容器中进行加热，由此(b2)成份和(b3)成份向(b1)成份上含浸，并进行(b2)成份、(b3)成份的聚合，由此制造作为(B)成份的接枝改性聚烯烃树脂。其中，作为水悬浮液的加热方式可以举

出的有，升温到比(b4)成份的分解温度低 10 ~ 50 ℃左右的温度下，并保持该温度以后，再度升温到(b4)成份的分解温度左右并一直保持到聚合终了的方式，或者只升温到(b4)成份的分解温度左右并一直维持到聚合终了的方式。

5 作为用于本发明的(C)成份的具有缩水甘油基的乙烯系共聚物，是为制造具有优异的吹塑成型性等本发明的树脂组合物而使用的成份，因为它与(B)成份(接枝改性聚烯烃)起协同作用。

作为(C)成份的具体例可列举的是，使 99 ~ 50 %，优选 99 ~ 75 % 的选自苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、丙烯腈、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸丁酯、10 溴化苯乙烯、苯基马来酰亚胺中的至少一种的乙烯系单体与 1 ~ 50 %，优选 1 ~ 25 % 的甲基丙烯酸缩水甘油酯进行共聚合得到的共聚物。

甲基丙烯酸缩水甘油酯的用量低于上述范围时树脂组合物的吹塑成型性下降、多于上述范围时树脂组合物的成型流动性显著下降。

在本发明中的(A)成份(聚酯树脂)、(B)成份(接枝改性的聚烯烃系树脂)、和(C)成份(具有缩水甘油基的乙烯系共聚物)的配比是，相对于 100 份15 (A)成份而言，(B)成份为 1 ~ 100 份，优选 1 ~ 50 份和(C)成份为 0.1 ~ 20 份，优选 0.2 ~ 10 份。

若(A)成份 ~ (C)成份的配比不在上述范围内时，熔融张力、成型流动性、耐冲击性、刚性、表面性和耐药品性等物性平衡性差。

20 作为本发明的成型用树脂组合物的制造方法，可以采用(A)成份与(B)成份和(C)成份含有的缩水甘油基反应的方法，例如，用搅拌机等将(A)成份、(B)成份和(C)成份均匀地混合之后，再通过熔融混炼进行制造的方法。

对于进行熔融混炼的方法没有特别的限制，可以使用挤出机、热辊、布拉本德混炼机、班百里混炼机等从前公知的掺混机进行熔融混炼。

25 在本发明的成型用树脂组合物中，还可以根据需要，添加有机或无机的填料、阻燃剂或提高(A)成份与其它两成份的反应性的催化剂等。

作为上述填料，可列示的有二氧化硅、滑石、云母、玻璃纤维、中性粘土类、碳纤维、芳香族聚酰胺纤维、碳化硅纤维、钛酸纤维等。它们可以单独使用也可以 2 种以上并用。

30 当使用上述填料时，以 100 份由本发明的(A) ~ (C)成份构成的树脂组合物为基准计，其使用配比为 1 ~ 100 份，优选 10 ~ 50 份。

作为上述阻燃剂，可示例的有四溴双酚 A、2, 2 - 双(4 - 羟基 - 3,

5 - 二溴苯基)丙烷、六溴化苯、三(2, 3 - 二溴丙基)异氰酸酯、2, 2 - 双(4 - 羟乙氧基 - 3, 5 - 二溴苯基)丙烷、十溴联苯醚、溴化多磷酸酯、氯化多磷酸酯、氯化石蜡等的含卤素的阻燃剂, 磷酸铵、磷酸三甲苯酯、磷酸三乙酯、磷酸三氯乙基酯、三(β - 氯乙基)磷酸酯、磷酸三(二氯丙基)酯、磷酸羟甲苯基酯、磷酸二甲苯基二苯基酯、酸性磷酸酯、含氮磷化物等的磷系阻燃剂, 红磷、氧化锡、三氧化锑、氢氧化锆、偏硼酸钡、氢氧化铝、氢氧化镁等的无机系阻燃剂, 溴化聚苯乙烯、溴化聚 α - 甲基苯乙烯、溴化聚碳酸酯、溴化聚环氧树脂、聚氯乙稀、氯化聚 α - 甲基苯乙烯、氯化聚碳酸酯、氯化聚环氧树脂等的高分子阻燃剂等。这些可以单独使用也可以2种以上并用。

若使用上述阻燃剂时, 其使用配比, 相对于100份本发明树脂组合物中的(A)~(C)成份, 为1~50份, 优选1~30份。

对于上述催化剂没有特别的限制, 通常可以从能促进羧基、羟基、或酯基与缩水甘油基反应的化合物中选择1种以上组合使用、但是优选叔胺类、季铵盐等的胺系化合物, 磷盐、磷化氢等的磷系化合物或咪唑类等。

以下, 通过实施例更具体地说明本发明的组合物, 但是本发明并不只限于这些实施例, 并且在不改变其宗旨的范围内可以适当地改变其实施方案。

制造例1: 接枝改性聚烯烃系树脂(MPO1)的制造

将1400份纯水、490份聚丙烯颗粒(乙烯含量为3%, 差示扫描量热法(DSC)测定的熔点为147℃, 球粒状)、35份N - [4 - (2, 3 - 环氧丙氧基) - 3, 5 - 二甲基苄基]丙烯酰胺、175份苯乙烯、1.26份二叔丁基过氧化物(分解温度143℃)、10.5份磷酸(三)钙和0.315份ラテムル PS®(花王(株)制的乳化剂)装入耐压密闭反应釜中, 并进行搅拌混合制得水悬浮液。将得到的该水悬浮液在100℃下搅拌1小时, 将N - [4 - (2,3-环氧丙氧基) - 3, 5 - 二甲基苄基]丙烯酰胺和苯乙烯含浸到聚丙烯粒子上, 然后升温到150℃下搅拌2小时并结束聚合。

水洗得到的粒子, 除去磷酸(三)钙和ラテムル PS 之后, 经干燥便得到接枝改性的聚烯烃系树脂(MPO1)。

制造例2: 接枝改性聚烯烃系树脂(MPO2)的制造

将1400份纯水、500份乙烯 - 丙烯共聚物橡胶粒子(丙烯含有率26%, 为球粒状)、62.5份N - [4 - (2,3-环氧丙氧基) - 3, 5 - 二甲基苄基]丙烯酰



胺、62.5份苯乙烯、1.5份1, 1-双(叔丁基过氧)3, 3, 5-三甲基环己烷(分解温度为108℃)、10.5份磷酸(三)钙和0.315份ラテムル PS ®装入耐压密闭反应釜中, 进行搅拌混合制得水悬浮液。得到的水悬浮液在95℃下搅拌1小时, 并将N-[4-(2,3-环氧丙氧基)-3, 5-二甲基苄基]丙烯酰胺和苯乙烯含浸到乙烯-丙烯共聚物橡胶粒子上之后, 升温到110℃下搅拌3小时然后结束聚合。

水洗得到的粒子, 除去磷酸(三)钙和ラテムル PS 之后, 经干燥制得接枝改性聚烯烃系树脂(MPO2)。

制造例3: 接枝改性聚烯烃系树脂(MPO3)的制造

10 将1400份纯水、500份乙烯-丙烯共聚物橡胶粒子(丙烯含有率26%, 为球粒状)、31份N-[4-(2,3-环氧丙氧基)-3, 5-二甲基苄基]丙烯酰胺、31份甲基丙烯酸缩水甘油酯、63份苯乙烯、1.5份1, 1-双(叔丁基过氧)3, 3, 5-三甲基环己烷、10.5份磷酸(三)钙和0.315份ラテムル PS ®装入耐压密闭反应釜中, 进行搅拌混合制得水悬浮液。将得到的水悬浮液在95℃下搅拌1小时, 并将N-[4-(2,3-环氧丙氧基)-3, 5-二甲基苄基]丙烯酰胺、甲基丙烯酸缩水甘油酯和苯乙烯含浸到乙烯-丙烯共聚物橡胶粒子上之后, 升温到110℃下搅拌3小时然后结束聚合。

水洗得到的粒子, 除去磷酸(三)钙和ラテムル PS 之后, 经干燥制得接枝改性聚烯烃系树脂(MPO3)。

20 制造例4: 接枝改性聚烯烃系树脂(MPO4)的制造

25 将1400份纯水、500份乙烯-丙烯-亚乙基降冰片烯共聚物橡胶粒子(含丙烯为24%, 亚乙基降冰片烯为5%, 为球形颗粒)、40份N-[4-(2,3-环氧丙氧基)-3, 5-二甲基苄基]丙烯酰胺、20份甲基丙烯酸甲酯、60份苯乙烯、1.5份1, 1-双(叔丁基过氧)3, 3, 5-三甲基环己烷、10.5份磷酸(三)钙和0.315份ラテムル PS ®装入耐压密闭反应釜中, 进行搅拌混合制得水悬浮液。得到的水悬浮液在95℃下搅拌1小时并将N-[4-(2,3-环氧丙氧基)-3, 5-二甲基苄基]丙烯酰胺、甲基丙烯酸甲酯和苯乙烯含浸到乙烯-丙烯-亚乙基降冰片烯共聚物橡胶粒子上之后, 升温到110℃下搅拌3小时然后结束聚合。

30 水洗得到的粒子, 除去磷酸(三)钙和ラテムル PS 之后, 经干燥制得接枝改性聚烯烃系树脂(MPO4)。

制造例5: 接枝改性聚烯烃系树脂(MPO5)的制造

将 1400 份纯水、500 份乙烯-丙烯共聚物粒子(丙烯含有率 26%，为球粒状)、45 份甲基丙烯酸缩水甘油酯、90 份苯乙烯、1.5 份 1, 1-双(叔丁基过氧)3, 3, 5-三甲基环己烷、7.5 份磷酸(三)钙和 0.3 份ラテムル PS[®]装入耐压密闭反应釜中，进行搅拌混合制得水悬浮液。得到的水悬浮液在 60℃ 下搅拌 1 小时并将甲基丙烯酸缩水甘油酯和苯乙烯含浸到乙烯-丙烯共聚物橡胶粒子上之后，升温到 110℃ 下搅拌 3 小时然后结束聚合。

水洗得到的粒子，除去磷酸(三)钙和ラテムル PS 之后，经干燥制得接枝改性聚烯烃系树脂(MPO5)。

比较制造例 1：改性聚烯烃系树脂(PO)的制造

10 将 100 份乙烯-丙烯共聚物橡胶粒子(丙烯含量为 26%，形状为球粒状)、15 份 N-[4-(2,3-环氧丙氧基)-3, 5-二甲基苄基]丙烯酰胺和 0.23 份正丁基-4, 4-双(叔丁基过氧)戊酸酯(バレレート)(分解温度 123℃)进行干混之后，以 15 公斤/小时的速度投入到 45mm 的双轴挤出机中，筒体温度 200℃ 下进行熔融混炼和造粒。该颗粒在 50℃ 下干燥 12 小时，制得改性聚烯烃系树脂(PO1)。

实施例 1-8 和比较例 1-4

使用表 1 所示各成份并按其在表 1 中所示的比例，制造成型用树脂组合物并制作各种特性评价用的试片。而且，用以下方法制作成型用树脂组合物和试验片。

20 首先，用亨舍尔混合机将各成份按表 1 所示比例进行干混之后，以 15Kg/小时的速度投入到 45mm 的双轴挤出机中，在筒体温度 240℃ 下进行熔融混炼和造粒。将该粒料于 120℃ 下干燥 4 小时，制得所要的成型用树脂组合物。

25 通过下述方法测定所得到的成型用树脂组合物的挤出成型性、熔融粘度、熔融张力。其结果示于表 1 中。

另外，用得到的成型用树脂组合物制作试片，通过下述方法测定耐冲击性、拉伸特性、挠曲特性、热变形温度。另外，试片的制作是，用注射成型机在 250℃ 的筒体温度和 60℃ 的金属模型温度下进行注射成型，由此进行制作各种特性测定用的试片。结果示于表 1 中。另外，表 1 中的 PBT 表示ポリプラスチック(株)制的ジュラネックス 2002[®]，MPO1 ~ MPO5 表示制造例 1 ~ 5 中制造的接枝改性聚烯烃系树脂，C-1 表示苯乙烯/甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物(荒川化学〔株〕制的 GMA-9[®])，C-2

表示苯乙烯/丙烯腈/甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物(日本油脂〔株〕制的ブレ
ンマ - CP - 20SA[®]), BF 表示乙烯 - 甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物(住友
化学工业(株) 制的ポンドファースト 2C[®]), PO 表示在比较制造例 1 中制
造的改性聚烯烃, 反应催化剂为四丁基溴化镁(Alidrich 社制)

5 (挤出成型性)

按照以下标准, 由采用上述双轴挤出机的树脂组合物制造时的挤出机的
树脂压力、扭矩值来评价其挤出成型性。

优: 挤出时, 树脂压力稳定。

良: 挤出时, 树脂压力稍有变化。

10 不良: 挤出时, 扭矩和树脂压力的变动激烈地不稳定。

(熔融粘度)

用毛细管流变仪, 向加热到 255 °C 的圆筒中装入成型用树脂组合物, 加
热滞留 5 分钟之后, 测定在活塞速度 100mm 条件下从直径为 1mm 的管心
流出时的熔融粘度。

15 (熔融张力)

用毛细管流变仪, 向加热到 255 °C 的圆筒中装入成型用树脂组合物, 并
对于加热滞留 5 分钟的物料和加热滞留 20 分钟的物料, 测定其在 1mm/分
的活塞速度下, 以 1m/分的速度拉取从直径 1mm 的管心流出的组合物时的
荷重。

20 (冲击特性)

按照 ASTM D256 方法, 在 23 °C 下测定带 V 型切口的冲击性。

(拉伸特性)

按照 ASTM D638 测定拉伸断裂伸长。

(挠曲特性)

25 按照 ASTM D790 测定挠曲弹性率和挠曲最高强度。

(热变形温度)

按照 ASTM D648 测定在 4.6kg/cm² 荷重下的热变形温度。

表 1

实施例 编号	配合组成(份)					树脂组合物、成型品的特性									
	(A) 成份 (PBT)	(B) 成份	(C) 成份	BF	PO	反应剂 催化剂	挤出 成型性	熔融 粘度 (泊)	熔融张力 (g) 停留 5分钟	熔融张力 (g) 停留 20分钟	冲击力 (kgcm/ cm)	拉伸断裂 伸长率 (%)	挠曲 弹性率 (kg/mm ²)	挠曲 最高强度 (kg/mm ²)	热变形 温度 (°C)
1	100	MP01 20	C-1 2.5	—	—	0.045	优	3150	8.4	7.4	7.2	123	230	710	151
2	100	MP02 10	C-1 5.0	—	—	0.025	优	3400	12.1	10.8	12.3	130	221	705	152
3	100	MP02 20	C-2 1.5	—	—	—	优	2800	7.8	7.0	28.9	110	203	655	140
4	100	MP02 10	C-2 1.5	—	—	0.025	优	3100	9.2	7.4	12.1	115	223	685	158
5	100	MP03 10	C-2 1.5	—	—	—	优	3300	10.5	10.3	12.0	150	225	700	153
6	100	MP03 10	C-2 1.5	—	—	0.025	优	3900	14.4	11.0	12.5	168	226	704	151
7	100	MP04 20	C-2 1.5	—	—	0.042	优	4100	16.2	13.1	25.1	127	202	661	141
8	100	MP05 10	C-2 1.5	—	—	0.025	优	3700	13.2	10.0	11.9	144	221	687	158
比较例 1	100	—	—	—	—	—	优	3100	0.1	0.1	2.3	195	270	867	168
2	100	—	C-2 1.5	—	—	0.003	良	3200	3.6	1.3	3.2	52	266	830	165
3	100	—	C-2 1.5	10	—	—	不良	3500	6.5	3.2	8.3	109	235	712	156
4	100	—	C-2 1.5	—	10	0.025	不良	8300	切断 (*)	切断 (*)	12.0	98	221	690	145

* : 在测定中单纤维切断,因此不能测定

产业上的利用可能性

本发明的树脂组合物具有优良的吹塑成型性和耐冲击性、拉伸特性等的机械特性，以及稳定的成型流动性、再循环性，因此可以得到用作，例如，
5 各种汽车部件、机械部件、电器·电子部件等适用的成型品等，从而得到了优异的特有的效果。