

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08L 59/00 C08L 51/08

C08L 63/00 C08L101/00

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 95194797.4

[45] 授权公告日 2002 年 10 月 16 日

[11] 授权公告号 CN 1092689C

[22] 申请日 1995. 10. 19 [21] 申请号 95194797.4

[30] 优先权

[32] 1995. 4. 27 [33] JP [31] 129432/95

[32] 1995. 8. 2 [33] JP [31] 218188/95

[32] 1995. 8. 18 [33] JP [31] 233263/95

[32] 1995. 8. 29 [33] JP [31] 245363/95

[32] 1995. 9. 28 [33] JP [31] 276645/95

[32] 1995. 9. 28 [33] JP [31] 276646/95

[32] 1995. 10. 4 [33] JP [31] 284635/95

[86] 国际申请 PCT/JP95/02139 1995. 10. 19

[87] 国际公布 WO96/34053 日 1996. 10. 31

[85] 进入国家阶段日期 1997. 2. 26

[73] 专利权人 汎塑料株式会社

地址 日本大阪市

[72] 发明人 金井裕之 芹泽肇 松岛三典

[56] 参考文献

JP5 - 214212 1993. 8. 24 C08L59/00

JP5 - 32857 1993. 2. 9 C08L59/04

US5183860 1993. 2. 2 C08L61/02

审查员 唐少华

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 马崇德 杨丽琴

权利要求书 4 页 说明书 98 页 附图 0 页

[54] 发明名称 热塑性树脂组合物及其制造方法

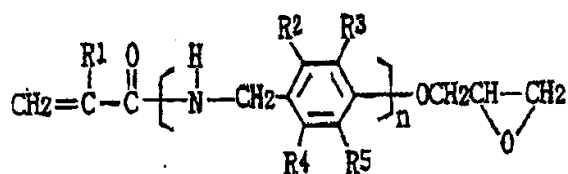
[57] 摘要

树脂组合物含有(1)热塑性树脂,和(2)在聚缩醛成分中以 0.1~30 重量%的比例引入带有环氧基、羧基、酸酐基等官能团的聚合性化合物残基的改性聚缩醛。热塑性树脂包括烯烃类聚合物、苯乙烯类聚合物、聚酯、聚酰胺等各种聚合物。热塑性树脂可单独使用或多种组合使用,多种树脂的组合包括不互溶的两种以上树脂的组合、聚缩醛和聚缩醛以外的树脂(例如弹性体等)的组合等。(1)热塑性树脂与(2)改性聚缩醛的比例为,前者(1)/后者(2) = 1/99~99/1(重量比)左右。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权 利 要 求 书

1. 一种热塑性树脂组合物，它含有 (1) 至少一种热塑性树脂，和 (2) 聚缩醛成分中引入了带有至少一种官能团的聚合性化合物的残基的改性聚缩醛；其中，所说的官能团选自环氧基、羧基、酸酐基、酯基、羟基、醚基、酰胺基、氨基、腈基、异氰酸酯基、酰亚胺基、环烷基、芳基以及带有杂原子氮原子的杂环基；其中，热塑性树脂 (1) 与改性聚缩醛 (2) 的相对重量比例为，前者 (1) / 后者 (2) = 1/99 ~ 99/1，所述的热塑性树脂组合物含有以相对于基础聚缩醛成分 0.1 ~ 30 重量% 的比例引入聚合性化合物残基的改性聚缩醛。
2. 权利要求 1 所述的热塑性树脂组合物，其中，热塑性树脂 (1) 选自烯烃类聚合物、二烯类聚合物、丙烯酸类聚合物、苯乙烯类聚合物、乙烯基类聚合物、聚酯、聚酰胺、聚碳酸酯、聚氨酯、聚醚、聚缩醛、聚苯醚、聚砜、聚醚砜、聚醚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺以及氟树脂。
3. 权利要求 1 中所述的热塑性树脂组合物，其中，以相对于聚缩醛成分 0.2 ~ 25 重量% 的比例引入聚合性化合物的残基。
4. 权利要求 1 中所述的热塑性树脂组合物，其中，带有官能团的聚合性化合物，在一个分子中含有至少一个烯不饱和键。
5. 权利要求 1 中所述的热塑性树脂组合物，其中，带有官能团的聚合性化合物，在一个分子中含有一个烯不饱和键。
6. 权利要求 1 中所述的热塑性树脂组合物，其中，带有官能团的聚合性化合物是一个分子中含有一个烯不饱和键、并且带有选自下列基团组的至少一种官能团的化合物，其常压下的沸点在 70°C 或以上；其中所说的官能团包括环氧基、羧基、酸酐基、酯基、羟基、氮原子上结合了非缩合性官能团的 N-取代的酰胺基、氨基、腈基、异氰酸酯基、酰亚胺基、环状亚氨基酯基和环状亚氨基醚基。
7. 权利要求 1 中所述的热塑性树脂组合物，其中，带有官能团的聚合性化合物为带有 (i) 环氧基、(ii) 羧基、(iii) 酸酐基、或 (iv) 酰胺键和环氧基的乙烯性聚合性化合物。
8. 权利要求 1 中所述的热塑性树脂组合物，其中，带有官能团的聚合性化合物为马来酸酐或以下式表示的化合物。



5 式中, R^1 为氢原子或甲基, $\text{R}^2 \sim \text{R}^5$ 可以相同或不同, 为氢原子、卤原子、烷基、烷氧基、烷氧羰基、酰基、酰氧基; n 为 0 或 1.

9. 权利要求 1 中所述的热塑性树脂组合物, 其中, 热塑性树脂是由不互溶的 2 种或以上树脂构成的.

10 10. 权利要求 9 中所述的热塑性树脂组合物, 其中, 不互溶的 2 种或以上热塑性树脂 (1) 与改性聚缩醛 (2) 的比例为, 前者 (1) / 后者 (2) = 50/50 ~ 99/1 重量比.

11. 权利要求 1 中所述的热塑性树脂组合物, 其中, 热塑性树脂含有聚缩醛 (1a) 和聚缩醛以外的热塑性树脂 (1b).

15 12. 权利要求 11 中所述的热塑性树脂组合物, 其中, 聚缩醛 (1a) 与聚缩醛以外的热塑性树脂 (1b) 的比例为, 前者 (1a) / 后者 (1b) = 1/99 ~ 99/1 重量比.

13. 权利要求 11 中所述的热塑性树脂组合物, 其中, 聚缩醛 (1a) 和热塑性树脂 (1b) 的总量与改性聚缩醛 (2) 的比例为, 前述成分 (1a)(1b) 的总量 / 改性聚缩醛 (2) = 50/50 ~ 99/1 重量比.

20 14. 权利要求 1 中所述的热塑性树脂组合物, 其中, 除含有作为热塑性树脂的聚缩醛以外, 还含有芯壳型聚合物.

15. 权利要求 14 中所述的热塑性树脂组合物, 其中, 聚缩醛与芯壳型聚合物的比例为, 聚缩醛 / 芯壳型聚合物 = 99/1 ~ 60/40 重量比.

25 16. 一种热塑性树脂组合物, 它是含有 (1) 至少一种热塑性树脂和 (2) 分子中带有一个烯不饱和键、且由沸点在 120°C 或以上的聚合性化合物通过接枝聚合或加成聚合而被改性的改性聚缩醛的组合物, 其中, 所说的热塑性树脂 (1) 选自聚乙烯、聚丙烯、乙烯- α -烯烃共聚物、聚甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸橡胶、聚苯乙烯、苯乙烯类共聚物、聚氯乙烯、聚对苯二甲酸亚烷基酯、以对苯二甲酸亚烷基酯为主体的共聚酯、
30 聚芳酯、液晶性聚酯、脂肪族聚酰胺、芳香族聚酰胺、液晶性共聚酯酰胺、双酚型聚碳酸酯、聚氨酯、聚缩醛、聚苯醚、聚砒、聚醚砒、聚醚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、氟树脂;



上述改性聚缩醛以相对于聚缩醛成分 0.3 ~ 20 重量%的比例引入带有至少一种官能团的聚合性化合物的残基，所说的官能团选自环氧基、羧基、酸酐基、酯基、羟基、具有非自缩合性官能团的酰胺基、氨基、腈基、异氰酸酯基、酰亚胺基、环状亚氨基酯基和环状亚氨基醚基；各成分

5

的重量比例为下述 (a) ~ (c) 的任一种：
 (a) 热塑性树脂含有一种或具有相容性的多种热塑性树脂的场合下：

(1) 热塑性树脂 / (2) 改性聚缩醛 = 5/95 ~ 95/5

(b) 热塑性树脂含有不互溶的两种或以上热塑性树脂的场合下：

10

(1) 热塑性树脂 / (2) 改性聚缩醛 = 70/30 ~ 99/1

(c) 热塑性树脂含有聚缩醛和聚缩醛以外的热塑性树脂的场合下：

(1) 热塑性树脂 / (2) 改性聚缩醛 = 70/30 ~ 99/1。

17. 一种热塑性树脂组合物，其中含有含除改性聚缩醛以外的改性聚合物 (1c) 的改性聚合物组合物 (I)，和，含有聚缩醛成分中引入了带有至少一种官能团的聚合性化合物的残基的改性聚缩醛 (2) 的改性聚缩醛树脂组合物 (II)，其中所说的官能团选自环氧基、羧基、酸酐基、酯基、羟基、醚基、酰胺基、氨基、腈基、异氰酸酯基、酰亚胺基、环烷基、芳基以及带有杂原子氮原子的杂环基，

15

其中，所述改性聚合物组合物 (I) 含有改性聚合物 (1c) 1 ~ 100 重量%和除聚缩醛以外的未改性聚合物 (1d) 0 ~ 99 重量%，并且所述改性聚缩醛树脂组合物 (II) 含有改性聚缩醛 (2) 1 ~ 100 重量%和聚缩醛 (1a) 0 ~ 99 重量%。

20

18. 权利要求 17 中所述的热塑性树脂组合物，其中，改性聚合物 (1c) 是由未改性聚合物 (1d) 制得的聚合物。

25

19. 权利要求 17 中所述的热塑性树脂组合物，其中，改性聚合物组合物 (I) 与改性聚缩醛树脂组合物 (II) 的比例为，前者 (I) / 后者 (II) = 1/99 ~ 99/1 重量比。

30

20. 权利要求 17 中所述的热塑性树脂组合物，其中，改性聚合物 (1c) 为选自烯烃类聚合物、二烯类聚合物、丙烯酸类聚合物、苯乙烯类聚合物、乙烯基类聚合物、聚醚、聚苯醚、聚砜、聚醚砜、聚醚酰亚胺以及聚酰胺酰亚胺、且引入选自环氧基、羧基、酸酐基、酯基、羟基、醚基、酰胺基、氨基、酰亚胺基、异氰酸酯基以及带有杂原子氮原子的杂环基的至少一种

官能团的热塑性树脂。

21. 权利要求 17 中所述的热塑性树脂组合物, 其中, 未改性聚合物 (1d) 为选自聚乙烯、聚丙烯、乙烯- α -烯烃共聚物、烯烃类弹性体、聚甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸橡胶、聚苯乙烯、苯乙烯类共聚物、聚氯乙烯、聚苯醚、聚砒、聚醚砒、聚醚酰亚胺以及聚酰胺酰亚胺的未改性热塑性树脂。

22. 权利要求 17 中所述的热塑性树脂组合物, 其中, 它包含含有改性聚缩醛以外的改性聚合物 (1c) 5~95 重量%和聚缩醛以外的未改性聚合物 (1d) 95~5 重量%的改性聚合物组合物 (I), 和, 含有改性聚缩醛 (2) 5~95 重量%和聚缩醛 (1a) 95~5 重量%的改性聚缩醛树脂组合物 (II), 上述改性聚合物组合物 (I) 与改性聚缩醛树脂组合物 (II) 的比例为, 前者/后者 = 5/95~95/5 重量比。

23. 一种热塑性树脂组合物, 含有聚缩醛 (1a)、弹性体 (1e) 和将环氧基引入聚缩醛成分中的改性聚缩醛 (2a), 其中, 聚缩醛 (1a) 与弹性体 (1e) 的比例为 50/50~99/1 重量比, 聚缩醛 (1a) 和弹性体 (1e) 的总量与改性聚缩醛 (2a) 的比例为, 上述成分 (1a) 和 (1e) 的总量/改性聚缩醛 (2a) = 70/30~99/1 重量比。

24. 权利要求 23 中所述的热塑性树脂组合物, 其中, 弹性体 (1e) 带有与环氧基具有反应性的官能团。

25. 权利要求 24 中所述的热塑性树脂组合物, 其中, 官能团为选自羧基、酸酐基、羟基、氨基和巯基的至少一种。

26. 权利要求 23 中所述的热塑性树脂组合物, 其中, 弹性体 (1e) 为选自烯烃类弹性体、丙烯酸类弹性体、苯乙烯类弹性体、聚酯弹性体、聚氨酯弹性体和聚酰胺弹性体的至少一种。

27. 权利要求 1、11、17 或 23 中所述的热塑性树脂组合物, 其中, 还含有填充剂。

28. 一种热塑性树脂组合物的制造方法, 它是将 (1) 至少一种热塑性树脂和 (2) 聚缩醛成分中引入了带有至少一种官能团的聚合性化合物的残基的改性聚缩醛混合; 所说的官能团选自环氧基、羧基、酸酐基、酯基、羟基、醚基、酰胺基、氨基、腈基、异氰酸酯基、酰亚胺基、环烷基、芳基以及带有杂原子氮原子的杂环基。

说明书

热塑性树脂组合物及其制造方法

技术领域

5 本发明涉及一种含有与聚合物的亲和性得到改善、用来获得聚合物合金的改性聚缩醛的树脂组合物及其制造方法。

背景技术

10 由于聚缩醛具有优良的机械强度、滑动性、耐热性、耐药品性、成型性和电性能，作为工程塑料被广泛用于许多领域中。然而，聚缩醛未必能满足耐酸性、粘结性、涂饰性、印刷性、染色性、耐候性等。

因此，人们期待着通过聚缩醛与其他热塑性树脂的合金化，在弥补聚缩醛缺点的同时，把聚缩醛的优良特性赋予合金化的另一方树脂，有效地发挥双方树脂优点的组合物。然而，聚缩醛与其他材料的亲和性或相溶性极小。因此，即使与其他热塑性树脂共混，不仅不能有效地发挥双
15 方树脂的特性，而且熔接强度和熔接伸度显著降低。特别地，显著降低的熔接强度和熔接伸度成为工业制造聚缩醛与其他热塑性树脂合金的很大障碍。

为了改善聚缩醛的亲和性，有效的是把适当的改性基团引入聚缩醛来改性，以前曾提出引入改性基团使聚缩醛改性的各种方法（例如，特公
20 昭 43 - 23467 号公报、特公昭 47 - 19425 号公报、特开平 3 - 21618 号公报、特开平 3 - 21619 号公报等）。

然而，这些方法中的任一个方法都是在聚合过程中，采用甲醛或三噁烷与具有取代基为各种改性基团的共聚单体（例如，氨基醛、具有硝基、腈基、羧基或酰胺基的环醚或环状缩甲醛）进行共聚来直接引入改性基
25 团。因此，按照这些技术，聚合反应性都降低，很难以高收率获得高分子量的共聚物。

而且，也有人曾提出这样的方法，即，为了提高增强剂的增强效果，向预聚生成的聚缩醛树脂中添加具有各种改性基团的反应性化合物，在填充剂和自由基引发剂的存在下进行熔融混炼处理，由此获得含增强剂
30 的树脂组合物（例如，特公昭 58 - 18383 号公报、特公昭 60 - 6969 号公报等）。但是，这些方法中，由于改性基团的引入效率极低，而且处

理时聚缩醛发生分解劣化，因此很难说是有效的改性方法。再有，采用这些方法获得的组合物由于预先含有特定的增强剂，因此不适于由互不相溶的 2 种或以上树脂构成的宽范围聚合物合金，每当使用时必须配制上述树脂组合物。特别地，由于互不相溶的 2 种或以上热塑性树脂很难均匀地熔融混合，因此，采用上述方法难以进行均匀改性和合金化。

另外，如果使自由基引发剂与聚缩醛熔融混炼，则使聚缩醛树脂被自由基聚合引发剂氧化分解，使分子量降低（特开昭 60 - 219252 号公报、特开昭 49 - 74790 号公报、英国专利 No. 1172741 号说明书）。因此，如果使用有机过氧化物等自由基聚合引发剂，则很难既维持高的分子量、机械特性、电性能，又使聚缩醛改性。而且，随着聚缩醛分子量的降低，即使通过合金化来复合，也不能充分提高树脂组合物的机械特性等性能。因此，特开平 5 - 214212 号公报的方案提出不直接改性聚缩醛，而是添加以带有缩水甘油基和酰胺键的聚合性单体改性的改性聚烯烃，由此使聚甲醛树脂改性。

因此，本发明的目的在于，提供一种可将聚缩醛的优良特性有效地赋予热塑性树脂、同时具有高的熔接强度和伸度的树脂组合物。

本发明的另一个目的在于，提供一种可使互不相溶的 2 种或以上热塑性树脂有效地合金化的树脂组合物。

本发明的另一个目的在于，提供一种可有效地发挥聚缩醛和其他热塑性树脂特性的树脂组合物。

本发明的另一个目的在于，提供一种极大地改善了耐冲击性等机械特性的树脂组合物。

本发明的另一个目的在于，提供一种可使聚缩醛与宽范围的热塑性树脂合金化、并可有效地发挥聚缩醛和热塑性树脂特性的树脂组合物。

本发明的另一个目的在于，提供一种含有对热塑性树脂、耐冲击性改良剂、增强剂和填充剂等具有高亲和性的聚缩醛、可有效地与热塑性树脂、耐冲击性改良剂、增强剂和填充剂等复合、同时用于获得机械特性、滑动性、耐热性等优良的成型品的树脂组合物。

本发明的另一个目的在于，提供一种可以简单的操作、高效率地获得具有如上所述高性能树脂组合物的树脂组合物制造方法。

发明的公开

本发明人等为了达到上述目的进行了深入的研究，其结果发现，用聚

合性化合物使聚缩醛改性的改性聚缩醛，不仅对聚缩醛，而且对各种热塑性树脂的亲合性高，对不互溶的多种热塑性树脂起到相溶化剂的功能，可以改善树脂组合物的熔接强度和伸度以及耐冲击性等，至此完成本发明。

5 即，本发明的热塑性树脂组合物含有：（1）至少一种热塑性树脂，和，（2）聚缩醛成分中引入了带有至少一种官能团的聚合性化合物的残基的改性聚缩醛，所说的官能团选自环氧基、羧基、酸酐基、酯基、羟基、醚基、酰胺基、氨基、腈基、异氰酸酯基、酰亚胺基、环烷基、芳基以及带有杂原子氮原子的杂环基。改性聚缩醛中的聚合性化合物残基的引入量为例如0.1~30重量%左右。

10 带有上述官能团的聚合性化合物可以在一个分子中具有多个烯不饱和键，但为了抑制改性过程中的过度交联，多数情况下，一个分子中有一个烯不饱和键。而且，作为聚合性化合物，多数场合下，也常使用常压下的沸点高于70℃的化合物。应予说明，上述官能团中，酰胺基的氮原子上也可以结合非缩合性官能团。而且，上述杂环基包括例如环状亚氨酸酯基和环状亚氨醚基等。

上述热塑性树脂（1），（a）单独使用或在具有相溶性的场合下多个使用，可将聚缩醛的优良特性赋予热塑性树脂，也可提高熔接强度和伸度等；（b）由不互溶的二种或以上树脂构成，可有效地使这些树脂合金化，也可有效地发挥各树脂的特性；或（c）由聚缩醛与除聚缩醛以外的树脂构成，可有效地使聚缩醛与热塑性树脂复合，也可有效地发挥双方特性。而且，本发明的热塑性树脂组合物中也包括这样一种树脂组合物，它含有聚缩醛（1a）、弹性体（1e）和聚缩醛成分中引入了环氧基的改性聚缩醛（2a）。该树脂组合物在极大地提高耐冲击性和机械特性方面很有用。

25 另外，（d）除含有上述热塑性树脂（特别是聚缩醛（1a）等）以外，还含有改性聚缩醛（2a）和作为耐冲击改良剂的芯壳型聚合物的树脂组合物，在提高耐冲击性方面很有用。

再有，（e）本发明的热塑性树脂组合物是由含有改性聚缩醛以外的改性聚合物（1c）和聚缩醛以外的未改性聚合物（1d）的改性聚合物组合物（I）与含有改性聚缩醛（2）和聚缩醛（1a）的改性聚缩醛树脂组合物（II）构成，可以有效地将宽范围的热塑性树脂合金化而复合。

本发明的方法中，通过将至少一种热塑性树脂（1）与上述改性聚缩醛（2）混合来制造树脂组合物。

应予说明，本说明书中所说的“热塑性树脂”是指除改性聚缩醛以外的热塑性树脂。所说的“聚缩醛”若没有特地提及，指未改性的聚缩醛均聚物或聚缩醛共聚物。而且，“聚合性化合物的残基”不限于聚合性化合物单体的单元，也意味着它的聚合物（例如聚合生成的二聚体、三聚体、四聚体或其他聚合物成分）。“接枝聚合”是指在聚合物的主链、侧链或末端处结合聚合性化合物的残基（单元）。“改性”是指使用构成聚合物基本骨架成分以外的成分引入官能团。而且“非自缩合性官能团”是指例如象羟甲基等那样没有反应成分插入而有缩合可能的官能团。再有，除了特别提及的场合外，皆将丙烯酸类单体和甲基丙烯酸类单体总称为“（甲基）丙烯酸类单体”。

发明的详细说明

本发明的树脂组合物含有（1）热塑性树脂和（2）改性聚缩醛。上述热塑性树脂（1）和改性聚缩醛（2）的内容如下。

（1）热塑性树脂

热塑性树脂的种类没有特别的限制，包括例如烯烃类聚合物、二烯类聚合物、丙烯酸类聚合物、苯乙烯类聚合物、聚氯乙烯等乙烯基类聚合物、聚酯、聚酰胺、聚碳酸酯、聚氨酯、聚醚、聚缩醛、聚苯醚、聚砜、聚醚砜、聚醚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、氟树脂、其他热塑性树脂。这些热塑性树脂可以使用一种或两者以上组合使用。

作为烯烃类聚合物，包括乙烯、丙烯、丁烯、己烯、辛烯、壬烯、癸烯、十二碳烯等 α -烯烃的均聚物或共聚物（例如，无规共聚物、嵌段共聚物、接枝共聚物）、以上述 α -烯烃作为主要成分，再与至少一种共聚单体成分共聚的无规共聚物、嵌段共聚物、接枝共聚物等。上述共聚单体成分中，包括例如非共轭二烯（1,4-己二烯、二环戊二烯、5-亚乙基-2-降冰片烯、2,5-降冰片二烯等）、共轭二烯（例如，丁二烯、异戊二烯、戊二烯等）、 α 、 β -不饱和羧酸或其衍生物（例如，丙烯酸、甲基丙烯酸、它们的酸酐、（甲基）丙烯酸烷基酯等）、丙烯腈、芳香族乙烯基化合物（例如，苯乙烯、 α -甲基苯乙烯等）、乙烯基酯（例如，醋酸乙烯酯等）、乙烯基醚（例如，乙烯基甲醚等）、这些乙烯基类化合物的衍生物等。上述烯烃类聚合物的聚合度、有无侧链

或支链、支化度、共聚组成比例等都没有特别的限定。

更具体地说，烯烃类聚合物包括例如高密度聚乙烯、中密度聚乙烯、低密度聚乙烯、线性低密度聚乙烯等聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯、聚丁烯、甲基戊烯树脂、乙烯- α -烯烃共聚物（例如，乙烯-丙烯共聚物、乙烯-1-丁烯共聚物等）、乙烯-丙烯-二烯共聚物、乙烯-醋酸乙烯酯共聚物等乙烯-乙烯基酯共聚物、乙烯-丙烯酸共聚物、乙烯-丙烯酸酯共聚物（例如，乙烯-丙烯酸乙酯共聚物等）、离子聚合物等。优选的烯烃类聚合物中包括聚乙烯、聚丙烯、乙烯-丙烯共聚物、乙烯-1-丁烯共聚物等乙烯- α -烯烃共聚物。

二烯类聚合物包括以丁二烯、异戊二烯、氯丁二烯等共轭二烯为主的均聚物或共聚物。作为二烯类聚合物，可以举出例如聚丁二烯、聚异戊二烯、聚氯丁二烯、丙烯腈-丁二烯共聚物等。

作为苯乙烯类聚合物，可以举出例如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、叔丁基苯乙烯、氯甲基苯乙烯等芳香族乙烯基化合物的均聚物或共聚物（无规共聚物、嵌段共聚物或接枝共聚物）、上述芳香族乙烯基化合物与丙烯酸类单体和/或马来酸酐或其衍生物的共聚物。作为丙烯酸类单体，可以举出例如，丙烯腈、甲基丙烯腈、丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯等（甲基）丙烯酸酯等，作为马来酸酐或其衍生物，可以举出例如马来酸酐、N-甲基马来酰亚胺、N-苯基马来酰亚胺等。

而且，也可以使用上述芳香族乙烯基化合物和丙烯酸类单体与二烯单体（丁二烯等）、烯烃（乙烯、丙烯等）或弹性体（丁二烯橡胶、丙烯酸橡胶、氯化聚乙烯、乙烯-丙烯-二烯橡胶、乙烯-醋酸乙烯酯共聚物等橡胶成分）等聚合而成的共聚物或其加氢物。这些共聚物的无规、嵌段、接枝等共聚形态、聚合度、有无侧链或支链及其程度、共聚组成比例等没有特别的限定。

苯乙烯类聚合物包括例如聚苯乙烯、苯乙烯-（甲基）丙烯酸共聚物、丙烯腈-苯乙烯共聚物、耐冲击性聚苯乙烯、苯乙烯-马来酸酐共聚物、苯乙烯-丙烯酸甲酯共聚物、苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物、苯乙烯-丙烯腈-丁二烯共聚物、苯乙烯-丙烯腈-丁二烯共聚物的加氢物、苯乙烯-丙烯腈-乙烯共聚物、苯乙烯类嵌段共聚物（例如，苯乙烯-丁二烯-苯乙烯（SBS）共聚物、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯（SIS）

共聚物、苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯 (SEBS) 共聚物等)。优选的苯乙烯类聚合物包括聚苯乙烯、丙烯腈-苯乙烯共聚物、苯乙烯-马来酸酐共聚物、耐冲击性聚苯乙烯、苯乙烯-丙烯腈-丁二烯共聚物、苯乙烯类嵌段共聚物等。

5 丙烯酸类聚合物包括以丙烯酸、甲基丙烯酸或其酯的单元为主要成分的均聚物或共聚物，例如聚甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯-(甲基)丙烯酸共聚物、甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸烷基酯共聚物、丙烯酸-苯乙烯共聚物、丙烯酸橡胶等。这些丙烯酸类聚合物中，多数场合下使用聚甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸橡胶等。

10 作为乙烯基类聚合物，除了上述聚氯乙烯以外，可以举出例如，聚醋酸乙烯酯、聚乙烯醇、聚乙烯乙缩醛、聚乙烯醚、聚乙烯酮、聚乙烯吡咯烷酮、氯乙烯-醋酸乙烯酯共聚物等。

聚酯是指主链上具有酯键的高分子，可通过二元羧酸或其衍生物与二元醇缩聚、羟基羧酸缩聚或环酯开环聚合来获得。

15 聚酯包括例如聚亚烷基对苯二甲酸酯(例如，聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯等)、以亚烷基对苯二甲酸酯作为主要的重复单元，还含有间苯二甲酸、双酚 A、环己二醇等共聚成分的共聚酯、芳香族聚酯(例如，由双酚 A 等芳香族二元醇与对苯二甲酸、间苯二甲酸等芳香族二元羧酸酯化生成的聚芳基酯等)等。聚酯还包括液晶性聚
20 酯或弹性体。这些聚酯中，优选聚亚乙基对苯二甲酸酯、聚亚丁基对苯二甲酸酯等聚亚烷基对苯二甲酸酯以及以它们为主的共聚酯、芳香族聚酯、液晶性聚酯和聚酯弹性体等。

聚酰胺是主链上具有酰胺键的高分子，通常是由二元羧酸与二胺缩聚或内酰胺开环聚合而获得。

25 聚酰胺包括脂肪族聚酰胺(例如，聚酰胺 6、聚酰胺 12、聚酰胺 11、聚酰胺 46、聚酰胺 66、聚酰胺 610、聚酰胺 612 以及含这些聚酰胺的构成单体单元的共聚聚酰胺)、芳香族聚酰胺等。聚酰胺还包括液晶性聚酰胺、液晶性共聚酯酰胺或弹性体。这些聚酰胺中，优选聚酰胺 6、聚酰胺 66、聚酰胺 11、聚酰胺 12 等脂肪族聚酰胺、芳香族聚酰胺、液
30 晶性共聚酯酰胺或聚酰胺弹性体。

聚碳酸酯是指主链上具有碳酸酯键的高分子，通常是由二羟基化合物与碳酰氯缩聚或二羟基化合物与碳酸酯进行酯交换反应而获得的。

作为聚碳酸酯，可以是脂肪族、脂环族和芳香族聚碳酸酯的任一种。优选的聚碳酸酯包括芳香族聚碳酸酯，特别是双酚 A 型聚碳酸酯等双酚型聚碳酸酯。

5 聚氨酯是指主链上含有脲烷键的高分子，包括例如由脂肪族、脂环族或芳香族聚异氰酸酯等聚异氰酸酯成分（六亚甲基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、亚苄基二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯、萘二异氰酸酯等）与低分子量乃至高分子量的多醇成分（乙二醇、丙二醇、1,4-丁二醇、聚酯二醇、聚醚二醇、聚碳酸酯二醇等）反应而生成的热塑性聚氨酯。聚氨酯也可以是弹性体。

10 聚醚是指主链上具有醚键的高分子，可通过环醚开环聚合、二醇自缩合来获得。聚醚包括例如聚亚乙基氧化物、聚亚丙基氧化物、聚四亚甲基氧化物等。

再有，热塑性树脂包括工程塑料，例如，聚缩醛、聚苯醚或改性聚苯醚等聚苯醚（聚亚苯基氧化物）、聚砜、聚醚砜、聚醚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺等。

15 优选的工程塑料包括（1a）聚缩醛。

上述（1a）聚缩醛是含有以氧化亚甲基（ $-\text{CH}_2\text{O}-$ ）作为主要结构单元的高分子化合物。聚缩醛包括聚甲醛均聚物和聚缩醛共聚物。该共聚物除氧化亚甲基以外，作为共聚单体单元，含有碳原子数 2 ~ 6 左右，20 优选碳原子数 2 ~ 4 左右的氧化亚烷基单元（例如氧化亚乙基（ $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ）、氧化亚丙基、氧化亚丁基等），最优选含有氧化亚乙基作为结构单元。也就是说，该共聚物为在主链一部分中含有至少一种氧化亚烷基单元 $-(\text{CH}_2)_n\text{O}-$ （ n 为 2 ~ 6 的整数）作为共聚单元的共聚物。应予说明，聚缩醛成分的主链中也可以含有上述氧化亚烷基单元25 以外的共聚单元。

碳原子数 2 ~ 6 左右的氧化亚烷基的比例（共聚单体单元的含量），可以根据聚缩醛的用途等来适当选择，例如，对于聚缩醛总量来说，为 0.1 ~ 30 摩尔%，优选 1 ~ 20 摩尔%左右。多数情况下，共聚单体单元的含量为 10 摩尔%以下（例如 0.03 ~ 10 摩尔%），优选 0.03 ~ 7 摩尔%30 （例如 0.05 ~ 5 摩尔%），最优选 0.1 ~ 5 摩尔%左右。

聚缩醛共聚物可以是由二组分构成的共聚物，也可以是由三组分构成的三元共聚物等的由多种成分构成的共聚物。聚缩醛共聚物一般是无规

共聚物，但也可以是嵌段共聚物、接枝共聚物等。而且，聚缩醛可以具有线型结构也可以具有支化结构，也可以具有交联结构。再有，通过与例如醋酸、丙酸、丁酸等羧酸的酯化等可以使聚缩醛的末端稳定。聚缩醛的聚合度、支化度和交联度没有特别的限制，只要能够进行熔融成型就可以。

5 优选的聚缩醛包括聚甲醛、聚缩醛共聚物（例如，至少由氧化亚甲基单元与氧化亚乙基单元构成的共聚物）。从热稳定性方面来看，优选聚缩醛共聚物。

10 上述（1a）聚缩醛，可以通过使例如甲醛、多聚甲醛、乙醛等醛类、三噁烷、环氧乙烷、1,2-环氧丙烷、1,3-二氧杂戊环等环醚聚合来制造。

15 作为含氟树脂，可以举出含有四氟乙烯、一氟三氟乙烯、六氟丙烯、全氟烷基乙烯基醚、偏氟乙烯、氟乙烯等含氟单体单元的均聚物或共聚物，例如聚四氟乙烯、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物、乙烯-四氟乙烯共聚物、四氟乙烯-全氟烷基乙烯基醚共聚物、乙烯-一氟三氟乙烯共聚物、聚一氟三氟乙烯、聚偏氟乙烯、聚氟乙烯等。

作为其他的热塑性树脂，可以举出例如纤维素乙酸酯等纤维素类高分子等。

20 将上述热塑性树脂和耐冲击性改良剂（例如，芯壳型聚合物）组合起来的树脂组合物，有利于赋予耐冲击性。特别地，若将聚缩醛与芯壳型聚合物组合到一起，则可以有效地改善耐冲击性。

25 芯壳型聚合物，是以具有芯壳结构等多相结构的聚合物粒子构成的。也就是说，芯壳型聚合物是一种具有橡胶状聚合物（橡胶弹性体）或橡胶状聚合物相的内核以及最外层的玻璃状聚合物外壳的聚合物，使用单体、非离子表面活性剂等表面活性剂、聚合引发剂以及水，通常采用晶种乳液聚合法，例如多段乳液聚合法而获得，所说的多段乳液聚合法是在于前段生成的聚合物粒子的存在下，在后段中使单体聚合。关于采用这种晶种乳液聚合法制造芯壳型聚合物，可参照特开平3-14856号公报、特开平5-271361号公报等。

30 第一段聚合中，作为形成橡胶状聚合物的单体，可以使用例如形成玻璃转变温度低于 -30°C （例如 -40°C ～ -100°C 左右）的橡胶弹性体的聚合性单体，可以使用共轭二烯（丁二烯等）或 C_2-8 烷基-丙烯酸酯（丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯等）或它们的混合物等。第一段聚合中，也

可以使可共聚的单体，例如苯乙烯等芳香族乙烯基、丙烯腈、甲基丙烯酸烷基酯等共聚。

5 第一段聚合中，单体中共轭二烯的含量为 0 ~ 20 重量% 左右的场合下，少量（例如对单体总量为例如 0 ~ 5 重量%，优选 0.1 ~ 2 重量% 左右）地使用交联性单体（二（甲基）丙烯酸丁二醇酯、二（甲基）丙烯酸乙二醇酯等）以及接枝化单体（（甲基）丙烯酸烯丙酯等不饱和羧酸烯丙酯等），可以达到高耐冲击性。

10 构成最外层外壳的玻璃状聚合物的玻璃转变温度为，例如 40 °C 以上（例如 50 ~ 120 °C 左右），优选为 60 °C 以上（例如 70 ~ 120 °C 左右）。作为构成玻璃状聚合物的单体，可以举出例如甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯等甲基丙烯酸 C₁ - 4 烷基酯（特别是甲基丙烯酸甲酯）以及可与这些甲基丙烯酸酯共聚的单体（丙烯酸乙酯、苯乙烯、丙烯腈等）。也可通过与具有羧基、酸酐基、环氧基、酰胺基、羟基等官能团的聚合性单体共聚，由此将官能团引入芯壳型聚合物的外壳。

15 由橡胶状聚合物构成的内核与由玻璃状聚合物构成的外壳的比例，可以在不破坏耐冲击性的范围内选择，例如内核 / 外壳 = 40/60 ~ 95/5（重量%），优选 50/50 ~ 90/10（重量%），更优选 60/40 ~ 80/20（重量%）左右。

20 上述芯壳型聚合物中，内核与外壳之间也可以存在中间相。中间相是通过使例如具有上述官能团的聚合性单体、形成玻璃状聚合物的聚合性单体、形成橡胶状聚合物的聚合性单体等，在晶种多段乳液聚合的适当阶段中聚合而形成的。形成中间相的聚合性单体的比例为，例如单体总量的 1 ~ 50 重量%，优选 5 ~ 30 重量% 左右。应予说明，中间相为玻璃状聚合物的场合下，中间相可以认为是外壳的一部分，中间相为橡胶状聚合物的场合下，可以是内核的一部分。具有中间相的芯壳型聚合物的结构，也可以是例如具有位于内核和外壳层间中间层的多层结构或是中间相以粒子状态分散于内核中的色拉米香肠结构。

30 为了有效地利用改性聚缩醛的优良特性，这些热塑性树脂中优选例如聚乙烯、聚丙烯、乙烯 - α - 烯烃共聚物、烯烃类弹性体等烯烃类聚合物、聚甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸橡胶等丙烯酸类聚合物、聚苯乙烯、耐冲击性聚苯乙烯、丙烯腈 - 苯乙烯共聚物、苯乙烯 - 马来酸酐共聚物、苯乙烯 - 丙烯腈 - 丁二烯共聚物、苯乙烯类嵌段共聚物等苯乙烯类聚合



物、聚氯乙烯、聚亚烷基对苯二甲酸酯、以亚烷基对苯二甲酸酯为主的共聚酯、聚芳酯、液晶性聚酯或聚酯弹性体等聚酯、脂肪族聚酰胺（例如聚酰胺 6、聚酰胺 66、聚酰胺 11、聚酰胺 12）、芳香族聚酰胺、液晶性共聚酯酰胺、聚酰胺弹性体等聚酰胺、双酚 A 型聚碳酸酯等聚碳酸酯、聚氨酯、聚缩醛、聚苯醚、聚砒、聚醚砒、聚醚酰亚胺、聚酰胺亚胺、聚四氟乙烯等氟树脂等。上述热塑性树脂也可以是改性的，但即使是未改性的热塑性树脂，也可以有效地显示出热塑性树脂的特性。

而且，为了提高耐冲击性，优选上述热塑性树脂（例如聚缩醛等）与壳型聚合物组合使用。

（2）改性聚缩醛

改性聚缩醛是由（A）聚缩醛成分与（B）引入该聚缩醛成分的、带有改性基团的聚合性化合物的残基构成的。

聚缩醛成分

构成改性聚缩醛的（A）聚缩醛成分可以分为上述（1a）聚缩醛和带有由烯不饱和键等聚合性不饱和键构成的官能团的聚合性聚缩醛。聚缩醛与聚合性聚缩醛，可以通过烯不饱和键等聚合性不饱和键构成的官能团的有无来识别。（1a）聚缩醛的内容如上所述。

聚合性聚缩醛

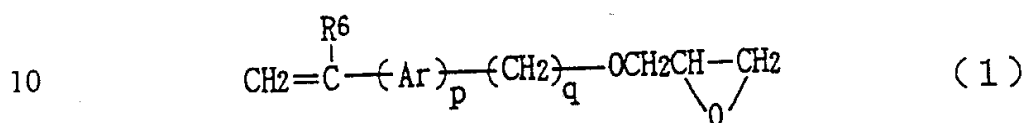
聚合性聚缩醛是具有聚合性不饱和键（烯不饱和键、炔键）的聚缩醛，除了带有由聚合性不饱和键构成的官能团之外，还由与上述（1a）聚缩醛相同的成分构成。也就是说，聚合性聚缩醛也是含有以氧化亚甲基（ $-\text{CH}_2\text{O}-$ ）作为主要结构单元的高分子化合物，也可以是以氧化亚甲基单元作为主要重复单元，含有与上述相同的共聚单体单元的共聚物。

上述的聚合性不饱和键包括可与聚合性化合物进行加成反应的乙烯基、烯丙基等烯不饱和键、和乙炔基等炔键等，其代表物可以举出例如乙烯基醚基、烯丙基、异丙烯基、乙烯基苯基、乙炔基等。

带有聚合性不饱和键的聚缩醛根据其制造方法，被大致分为不饱和基团作为侧链存在于聚缩醛任意位置的聚合性聚缩醛和不饱和基团存在于聚缩醛分子末端的聚合性聚缩醛。

上述的聚合性聚缩醛是通过以甲醛或三噁烷作为主单体，与作为共聚单体的、带有含聚合性不饱和键的取代基、且可以与上述主单体共聚的、

选自环醚和环状缩甲醛的至少一种化合物聚合而获得的。上述共聚单体，也可以带有作为取代基的、含有烯不饱和键等聚合性不饱和键的官能团。优选的聚合性不饱和键包括乙烯基或烯丙基等烯不饱和键。作为这种共聚单体，可以举出例如带有作为取代基的含烯不饱和键等聚合性不饱和键的官能团（例如，乙烯基醚基、烯丙基、烯丙基醚基、异丙烯基、乙烯基苯基等）的环醚或环状缩甲醛（例如，环氧乙烷、1,3-二氧杂戊环、1,3-二噁烷、丁二醇缩甲醛、乙二醇缩甲醛等）。优选的共聚单体包括例如以下式（1）表示的化合物：



（式中，Ar表示亚芳基或环亚烷基，R⁶表示卤原子、氢原子或甲基。p表示0或1，q表示0~3的整数。但，p和q不能同时为0）

上述式（1）表示的化合物中，芳基包括苯基和萘基等，环亚烷基包括例如环亚庚基、环亚己基和环亚辛基等C₄₋₁₀的环亚烷基。优选的系数q为1或2，最优选为1。

作为上述式（1）表示的化合物，可以举出例如烯丙基缩水甘油醚、2-氯代烯丙基缩水甘油醚、2-溴代烯丙基缩水甘油醚、2-甲基烯丙基缩水甘油醚、2-乙烯基乙基缩水甘油醚、4-乙烯基苯基缩水甘油醚、2-乙烯基苄基缩水甘油醚、3-乙烯基苄基缩水甘油醚、4-乙烯基苄基缩水甘油醚、2-（4-乙烯基苯基）乙基缩水甘油醚等。

具有聚合性不饱和键的共聚单体的用量，可以在不损害聚合性等性质的宽范围内选择，例如为单体总量的0.001~30摩尔%（例如，0.001~10摩尔%）、优选0.01~8摩尔%、更优选0.1~5摩尔%左右。

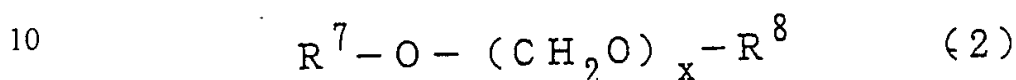
25 另外，聚合时，把没有聚合性不饱和键的一般环醚或环状缩甲醛（例如，环氧乙烷、1,3-二氧杂戊环、1,3-二噁烷、丁二醇缩甲醛、乙二醇缩甲醛等）作为共聚单体的一部分合并使用，也可以获得多元共聚物。这些环醚或环状缩甲醛的用量可根据多元共聚物的组成等来选择，为单体总量的0~10摩尔%左右。

30 聚合反应可采用常用的方法，例如阳离子聚合（在三氟化硼、镧盐等阳离子活性催化剂存在下的开环共聚）或阴离子聚合来进行。

采用这种聚合反应获得的聚合性聚缩醛具有在聚缩醛的任意位置上

带有作为侧链的聚合性不饱和基团的结构。

后者聚合性聚缩醛，即在聚缩醛的分子链末端带有含聚合性不饱和键的官能团的聚缩醛，可以通过下述方法获得：在含有聚合性不饱和键的链转移剂的存在下，以三噁烷或甲醛作为主单体，如有必要，以与上述
5 相同的一般环醚或环状缩甲醛作为共聚单体进行聚合。链转移剂可以具有聚合性不饱和键（例如，上述乙烯基、烯丙基等烯不饱和键或乙炔基等炔键），除烯丙醇、巴豆酞醇和 α -乙烯基乙醇等具有烯不饱和键的链转移剂以及炔丙基醇等具有炔键的链转移剂等之外，还可以使用例如
10 以下式（2）表示的化合物等。



（式中， R^7 和 R^8 可以相同或不同，表示含有聚合性不饱和键的基团、烷基、环烷基、芳基或芳烷基， R^7 和 R^8 中至少一个是含有聚合性不饱和键的基团。 x 为1~10的整数）

15 上述式（2）表示的直链缩甲醛化合物中，作为含有烯不饱和键的官能团，可以举出具有上述乙烯基、异丙烯基或烯丙基的基团，例如乙烯基醚基、烯丙基醚基等；作为带有乙炔键的官能团，可以举出乙炔基等。烷基包括例如甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基等的碳原子数1~4左右的低级烷基。作为环烷基，可以举出例如环戊基、环己基、环庚基、
20 环辛基等，芳基包括苯基、萘基等。芳烷基包括例如苄基、苯乙基等。

上述式（2）中， R^7 和 R^8 中至少一方只要是含有聚合性不饱和键的官能团即可，多数情况下， R^7 和 R^8 二者皆是含有聚合性不饱和键的官能团。 x 可以在1~10的范围内适当选择，优选1~5左右，最优选1~3左右。

25 上述式（2）表示的化合物包括例如二乙烯基缩甲醛、二甘醇二乙烯基醚、1,3-丙二醇二乙烯基醚、亚甲基二醇单乙烯基醚、二亚甲基二醇单乙烯基醚等。

链转移剂的用量，可根据所希望的聚合性不饱和键的引入量、聚合性聚缩醛的分子量等来选择，例如，为单体总量的0.001~2.5重量%，
30 优选0.005~1重量%，更优选0.01~0.5重量%左右。

单体的聚合可以采用阳离子聚合或阴离子聚合的方法来进行，获得的聚缩醛在聚缩醛链的末端带有含聚合性不饱和键的官能团。

再有，在聚缩醛链末端带有含聚合性不饱和键官能团的聚合性聚缩醛可通过下述步骤来获得：使作为主单体的甲醛或三噁烷根据需要与作为共聚单体的环醚或环状缩甲醛聚合，用具有聚合性不饱和键的羧酸或酸酐（例如，（甲基）丙烯酸、巴豆酸、乙烯基乙醇酸、马来酸、马来酸酐、富马酸、衣康酸等具有烯不饱和键的一元羧酸或二元羧酸或其酸酐、丙炔酸等具有炔键的羧酸等）使聚合生成的聚缩醛的末端酯化。

另外，通过组合使用上述方法，也可以获得在聚缩醛链的末端和侧链上带有含聚合性不饱和键官能团的聚合性聚缩醛。例如，使作为主单体的甲醛或三噁烷与具有烯不饱和键等聚合性不饱和键且能够与主单体共聚的共聚单体，在上述的含具有烯不饱和键等聚合性不饱和键的官能团的链转移剂的存在下，进行阳离子聚合或阴离子聚合，由此可获得含烯不饱和键等聚合性不饱和键的官能团存在于聚缩醛末端和侧链两处的聚缩醛。

这样获得的聚合性聚缩醛中的烯不饱和键等聚合性不饱和键的含量为，例如，0.002 ~ 5 摩尔 / kg（例如，0.005 ~ 3 摩尔 / kg），优选 0.01 ~ 2 摩尔 / kg 左右，多数情况下为 0.01 ~ 1 摩尔 / kg 左右。聚合性不饱和键的含量，可通过含聚合性不饱和键的共聚单体、链转移剂等的用量来控制，随着聚合性不饱和键含量的增多，可以提高聚合性化合物的引入效率，可以引入更多的改性基团。

另外，在聚合性聚缩醛末端游离的场合下，通过与例如醋酸、丙酸、丁酸等羧酸的酯化等，也可使聚合性聚缩醛稳定。

聚合性化合物

引入上述聚缩醛成分（A）中的聚合性化合物的改性基团包括环氧基、羧基、酸酐基、酯基、羟基、醚基、酰胺基、氨基、腈基、异氰酸酯基、酰亚胺基、环烷基、芳基以及带有杂原子氮原子的杂环基等。应予说明，酰胺基和氨基的氮原子上也可以结合取代基。聚合性化合物也可以是一个分子中带有相同或不同的改性基团的多官能性化合物。这些改性基团对提高与上述热塑性树脂（1）、芯壳型聚合物等耐冲击性改良剂、增强剂和填充剂等添加剂的亲合性有用。这些聚合性化合物可以单独使用一种或两种以上组合使用。

带有改性基团的聚合性化合物，一个分子中必须至少带有一个聚合性基团。通过少量添加带有多个聚合性基团的化合物使聚缩醛成分改性，

由此抑制过度交联和控制熔融粘度增加，对于获得适于吹塑成型和薄膜成型等的树脂组合物是有很有效的。在象注射成型材料那样要求流动性的场合下，为了抑制交联、提高成型加工性，聚合性化合物优选是一个分子中带有有一个聚合性基团（例如，烯键、炔键），最优选是具有烯不饱
5 和键的化合物。而且，即使是带有多个聚合性基团的化合物，例如二烯丙基胺等，也可以使用分子内环化而形成线型聚合物的聚合性化合物。

而且，（A）聚缩醛成分为聚合性聚缩醛的场合下，聚合性化合物（B）的聚合性基团通常对聚合性聚缩醛的聚合性不饱和键具有加成反
10 应性。这种聚合性官能团优选是与聚合性聚缩醛相似的烯不饱和键。

作为带有环氧基的化合物，可以举出例如，烯丙基缩水甘油醚、查耳酮
10 酮缩水甘油醚等缩水甘油醚；（甲基）丙烯酸缩水甘油酯、乙烯基苯甲酸缩水甘油酯、烯丙基苯甲酸缩水甘油酯、肉桂酸缩水甘油酯、亚肉桂基醋酸缩水甘油酯、二聚二元酸缩水甘油酯、环氧化硬脂醇与丙烯酸或甲基丙烯酸的酯以及其它缩水甘油或环氧酯；环氧己烯、苈烯氧化物等
15 环氧化的不饱和链烯烃或环烯烃等。另外，缩水甘油醚型的聚合性化合物还包括如下所述的以式（3）表示的化合物（例如，N - [4 - （2,3 - 环氧丙氧基） - 3,5 - 二甲基苄基] 丙烯酰胺等）。带有环氧基的优选聚合性化合物包括带有（甲基）丙烯酰基的缩水甘油醚型或缩水甘油酯型的环氧化合物。

作为带有羧基的化合物，可以举出例如，丙烯酸、甲基丙烯酸、丙炔
20 酸、巴豆酸等脂肪族不饱和一元羧酸；肉桂酸等芳香族不饱和一元羧酸；马来酸、富马酸、衣康酸、柠康酸等脂肪族不饱和二元羧酸；马来酸单甲酯、马来酸单乙酯、马来酸单丁酯、马来酸单己酯、马来酸单辛酯、马来酸单 2 - 乙基己酯等马来酸单酯和与它们相应的富马酸单酯等不饱
25 和二元羧酸单酯等。优选的带有羧基的化合物包括（甲基）丙烯酸、马来酸、马来酸单烷基酯等。

带有酸酐基的化合物包括例如马来酸酐、衣康酸酐、柠康酸酐、ハイク
30 ック酸酐等。带有酸酐基的优选的化合物包括马来酸酐。

带有酯基的化合物包括例如上述不饱和一元或二元羧酸等带有羧基
30 的聚合性化合物或带有酸酐基的聚合性化合物与碳原子数 1 ~ 20 左右的羟基化合物形成的酯。作为上述羟基化合物可以举出例如甲醇、乙醇、1 - 丙醇、2 - 丙醇、1 - 丁醇、2 - 甲基 - 2 - 丙醇、1 - 己醇、1 -

辛醇、1-十二烷醇、硬脂醇等碳原子数1~20左右(优选碳原子数4~20左右)的脂肪族醇、环己醇等脂环族醇、苜醇等芳烷基醇、苯酚等醇类。

5 这种聚合性化合物包括例如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯、(甲基)丙烯酸苯酯、(甲基)丙烯酸苜基酯等的(甲基)丙烯酸酯;马来酸二甲酯、马来酸二乙酯、10 马来酸二丁酯、马来酸二己酯、马来酸二辛酯、马来酸二2-乙基己酯和与它们相对应的富马酸酯等的不饱和二元羧酸酯。

带有酯基的化合物还包括下述的带有羟基的聚合性化合物与有机羧酸形成的酯。带有酯基的化合物进一步包括醋酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、15 丁酸乙烯酯、辛酸乙烯酯、月桂酸乙烯酯、肉豆蔻酸乙烯酯、油酸乙烯酯、硬脂酸乙烯酯等碳原子数2~20左右(优选碳原子数6~20左右)的有机羧酸的乙烯基酯类。

带有酯基的优选聚合性化合物包括沸点较高的化合物,例如,烷基的碳原子数8~20左右的(甲基)丙烯酸烷基酯和有机羧酸部分的碳原子数10~20左右的乙烯基酯。

20 作为带有羟基的化合物,可以举出例如,烯丙醇、(甲基)丙烯酸2-羟乙酯、(甲基)丙烯酸-2-羟丙酯、单(甲基)丙烯酸丁二醇酯、单(甲基)丙烯酸己二醇酯、单(甲基)丙烯酸新戊二醇酯、单(甲基)丙烯酸甘油酯、乙烯基苯酚等。带有羟基的优选聚合性化合物包括(甲基)丙烯酸羟烷基酯。

25 作为带有醚基的化合物,可以举出例如,(甲基)丙烯酸甲氧基甲酯、(甲基)丙烯酸乙氧基甲酯、(甲基)丙烯酸丁氧基甲酯、(甲基)丙烯酸甲氧基乙酯、(甲基)丙烯酸乙氧基乙酯、(甲基)丙烯酸丁氧基乙酯、甲氧基苯乙烯等。

30 而且,带有羟基和醚基的化合物可以举出,单(甲基)丙烯酸二甘醇酯、单(甲基)丙烯酸三甘醇酯、单(甲基)丙烯酸聚乙二醇酯、单(甲基)丙烯酸二丙二醇酯、单(甲基)丙烯酸三丙二醇酯、单(甲基)丙烯酸聚丙二醇酯、单(甲基)丙烯酸聚丁二醇酯等。

带有酰胺基的化合物包括例如丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N,N - 二甲基丙烯酰胺、N,N - 二乙基丙烯酰胺、N - 异丙基丙烯酰胺、N,N - 二甲氨基丙基丙烯酰胺、双丙酮丙烯酰胺等(甲基)丙烯酰胺及其衍生物; 乙烯基磺酰胺、乙烯基磺酰苯胺(vinylsulfanilide)、乙烯基砒(N - 甲酰)苯胺(vinyl sulfone methylanilide)、乙烯基砒(N - 乙酰)苯胺(vinyl sulfone acetanilide)等乙烯基磺酰胺类。带有酰胺基的优选聚合性化合物包括(甲基)丙烯酰胺、N - 取代的(甲基)丙烯酰胺。

作为带有氨基的化合物,可以举出例如烯丙基胺、二烯丙基胺等的烯丙基化合物; 4 - 乙烯基苯胺、N - 乙烯基二苯胺等乙烯基化合物;(甲基)丙烯酸 - N,N - 二甲基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸 - N,N - 二乙基氨基乙酯等(甲基)丙烯酸酯类。

带有酰亚胺基的化合物包括例如,马来酰亚胺、N - 烷基马来酰亚胺(例如, N - 甲基马来酰亚胺等)、N - 苯基马来酰亚胺、二马来酰亚胺等马来酰亚胺及其衍生物; N - 乙烯基琥珀酰亚胺、N - 乙烯基戊二酸亚胺、N - 乙烯基邻苯二甲酰亚胺等N - 乙烯基多元羧基亚胺等。带有酰亚胺基的优选聚合性化合物包括马来酰亚胺及其衍生物。

作为带有腈基的化合物可以举出丙烯腈、甲基丙烯腈、(甲基)丙烯酸 - 2 - 氰基乙酯等。带有腈基的优选的聚合性化合物包括(甲基)丙烯腈。

作为带有异氰酸酯基的化合物,可以举出乙烯基异氰酸酯、甲基丙烯酰基异氰酸酯、间 - (2 - 异氰基 - 2 - 丙基) - α - 甲基苯乙烯等。

作为带有环烷基或芳基的化合物,可以举出例如乙烯基环己烷、2 - 乙烯基 - 1 - 壬烯、苯乙烯、 α - 甲基苯乙烯、对氯甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、乙烯基萘、乙烯基蒽等。

作为带有杂环基的化合物,可以举出带有作为杂原子氮原子的化合物,例如,2 - 乙烯基喹啉、3 - 乙烯基哌啶、2 - 乙烯基吡嗪、2 - 乙烯基吡啶、4 - 乙烯基吡啶、N - 乙烯基吡咯、N - 乙烯基吡咯、N - 乙烯基咪唑、N - 乙烯基咪唑、N - 乙烯基 - 2 - 吡咯烷酮、N - 乙烯基 - ϵ - 己内酰胺、丙烯酰基吗啉等。而且,上述带有杂环基的聚合性化合物还包括带有噁唑酮基的化合物(例如,2 - 乙烯基 - 5 - 噁唑酮等)等环状亚氨基酯、带有噁唑啉基的化合物(例如,2 - 乙烯基 - 2 - 噁唑啉等)等环状亚氨基醚等。带有杂环基的优选的聚合性化合物包括

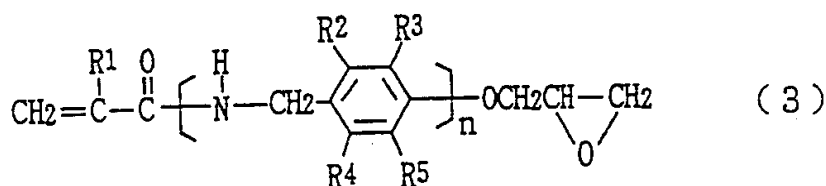
在杂原子氮原子上结合乙烯基的杂环化合物、如环状亚氨基酯基或环状亚氨基醚基等那样的同时带有含作为杂原子氮原子和氧原子的杂环基的乙烯基化合物。

5 聚合性化合物的优选的改性基团包括例如环氧基、羧基、酸酐基、酯基、羟基，改性基团可结合到氮原子上的酰胺基、氨基、腈基、异氰酸酯基、酰亚胺基、上述杂环基（环状亚氨基酯基和环状亚氨基醚基等）。优选的酰胺基包括在氮原子上结合非自缩合性改性基团的 N - 取代酰胺基。

10 特别地，优选（i）（甲基）丙烯酸缩水甘油酯等带有环氧基的乙烯性聚合性化合物、（ii）（甲基）丙烯酸等带有羧基的乙烯性聚合性化合物、（iii）马来酸酐等带有酸酐基的乙烯性聚合性化合物、或（iv）带有酰胺键和环氧基的乙烯性聚合性化合物。

带有（i）环氧基或（iv）酰胺键和环氧基的乙烯性聚合性化合物包括以下式（3）表示的化合物：

15



20 （式中，R¹为氢原子或甲基，R²~R⁵可以相同或不同，为氢原子、卤原子、烷基、烷氧基、烷氧羰基、酰基、酰氧基。n为0或1）

上述卤原子包括氟原子、氯原子、溴原子、碘原子，烷基包括例如甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、己基、辛基等碳原子数1~10左右的烷基。优选的烷基包括碳原子数1~
25 6左右，更优选碳原子数1~4左右的低级烷基。

烷氧基包括例如甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、叔丁氧基、戊氧基、己氧基等碳原子数1~6左右的低级烷氧基。

作为烷氧羰基，多数情况下为例如甲氧羰基、乙氧羰基、丙氧羰基、丁氧羰基、叔丁氧羰基、戊氧羰基、己氧羰基等烷氧基部分的碳原子数1~
30 6左右的低级烷氧羰基。

酰基包括甲酰基、乙酰基、丙酰基、丁酰基、戊酰基、特戊酰基等碳原子数1~6左右的低级酰基。作为酰氧基，可以举出例如，乙酰氧基、

丙酰氧基、丁酰氧基、戊酰氧基、特戊酰氧基等。

$R^2 \sim R^5$ 可以相同或不同，多数场合下为氢原子、卤原子、低级烷基。特别地， $R^2 \sim R^5$ 可以相同或不同，多数场合下为氢原子或低级烷基。最优选的化合物(3)包括 R^1 为氢原子或甲基， $R^2 \sim R^5$ 皆为氢原子的化合物。

n 为0的化合物包括上述(甲基)丙烯酸缩水甘油酯。作为 n 为1的化合物的具体实例，可以举出例如，N-[4-(2,3-环氧丙氧基)苄基甲基]丙烯酰胺、N-[4-(2,3-环氧丙氧基)-3,5-二甲基苄基]丙烯酰胺、N-[4-(2,3-环氧丙氧基)-3,5-二乙基苄基]丙烯酰胺、N-[4-(2,3-环氧丙氧基)-3,5-二丁基苄基]丙烯酰胺等的N-[4-(2,3-环氧丙氧基)-3,5-二烷基苄基]丙烯酰胺；N-[4-(2,3-环氧丙氧基)-2,6-二甲基苄基]丙烯酰胺、N-[4-(2,3-环氧丙氧基)-2,5-二甲基苄基]丙烯酰胺、N-[4-(2,3-环氧丙氧基)-2,3,5,6-四甲基苄基]丙烯酰胺等。

多数场合下，聚合性化合物在室温和大气压下为液体或固体(非气体)。这些聚合性化合物中，多数场合下使用常压沸点在 70°C 以上，优选在 100°C 以上，更优选在 120°C 以上的化合物，多数情况下，优选的聚合性化合物的沸点，如马来酸酐、(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、由上述式(3)表示的化合物(例如，N-[4-(2,3-环氧丙氧基)-3,5-二甲基苄基]丙烯酰胺)等那样，常压下在 140°C 以上。

上述改性基团的引入量，可以在可提高与热塑性树脂或添加剂的亲亲和性的范围内选择，例如，对于聚缩醛成分来说，按聚合性化合物换算，为 $0.1 \sim 30$ 重量%(例如 $0.1 \sim 20$ 重量%左右)，优选 $0.2 \sim 25$ 重量%(例如 $0.2 \sim 15$ 重量%左右)，更优选 $0.3 \sim 20$ 重量%(例如 $0.3 \sim 10$ 重量%左右)，多数场合下为 $0.2 \sim 10$ 重量%左右。

应予说明，为了提高改性效率和成型制品的利用效率，改性聚缩醛优选是在没有填充剂或增强剂的存在下，通过使上述聚合性化合物接枝聚合或加成聚合而改性的聚缩醛。

改性聚缩醛中，作为基材的(A)聚缩醛成分与(B)聚合性化合物的残基的结合方式没有特别的限制。当(A)聚缩醛成分为(1a)聚缩醛的场合下，(B)聚合性化合物的残基可以通过接枝聚合来引入。

而且，(A)聚缩醛成分为聚合性聚缩醛的情况下，(B)聚合性化合物的残基主要是通过加成结合使(B)聚合性化合物而被引入聚合性聚缩醛的聚合性官能团中。

5 改性聚缩醛的分子量可以控制在较宽范围内，也可以控制到以往改性方法达不到的较高分子量。特别地，若使用作为聚缩醛成分的聚合性聚缩醛，则对于获得高分子量的改性聚缩醛是有用的。因此，改性聚缩醛的分子量(重均分子量)，根据用途可以在较宽的范围内，例如2,000 ~ 500,000左右的范围内选择，通常2,000 ~ 400,000(如2,000 ~ 400,000)，更优选10,000 ~ 300,000左右。

10 改性聚缩醛的制造方法

上述改性聚缩醛，可以通过使(A)聚缩醛成分与(B)带有改性基团的聚合性化合物反应，将上述聚合性化合物的残基引入聚缩醛来制造。可在没有(C)自由基产生剂(聚合引发剂)的存在下加热(A)聚缩醛成分和(B)带有改性基团的聚合性化合物，但在(C)自由基产生剂的存在下使二者进行反应，则可效率良好地引入聚合性化合物的残基。作为自由基产生剂使用光聚合引发剂(二苯甲酮或其衍生物、苯偶姻烷基醚、苯偶酰、2-氯蒽醌等醌类衍生物等)的情况下，可以通过紫外线照射等光照射、电子线等高能线照射来进行反应。为了使其简便且效率良好地反应，优选采用加热的方法使其反应来改性。

20 (C)自由基产生剂，如果是具有作为产生游离自由基来引发聚合性化合物聚合的聚合引发剂功能的化合物，则其种类没有特别的限制。作为自由基产生剂，可以使用有机过氧化物等过氧化物、偶氮化合物以及其他的自由基聚合引发剂。

25 作为过氧化物，可以举出例如叔丁基过氧化氢、对盖烷过氧化氢、氢过氧化物枯烯、过氧化氢二异丙苯、2,5-二甲基己烷-2,5-二过氧化氢等烷基过氧化氢；过氧化二叔丁基、过氧化叔丁基枯烯基、过氧化二枯烯基、叔丁基过氧化枯烯、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧化)己烷、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧化)己炔-3、 α, α' -二(叔丁基过氧化-m-异丙基)苯等过氧化二烷基；过氧化苯甲酰、过氧化月桂酰、过氧化对氯苯甲酰等过氧化二酰基；丁酮过氧化物、1,1-二(叔丁基过氧化)-3,3,5-三甲基环己烷、1,1-二(叔丁基过氧化)环十二烷等过氧化亚烷基；正丁基-4,4-二(叔丁基过氧化)戊酸

酯、叔丁基过氧化苯甲酸酯等过氧化酯等。

作为偶氮化合物，可以举出例如，1-[(1-氟基-1-甲基乙基)偶氮]甲酰胺、2,2'-偶氮二{2-甲基-N-[1,1-二(羟甲基)乙基]丙酰胺}等偶氮酰胺化合物；1,1-偶氮二(环己烷-1-腈)、2-苯基偶氮-4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈、2,2'-偶氮二[2-(羟甲基)丙腈]、偶氮二异丁腈等偶氮腈类化合物；2,2'-偶氮二(2,4,4-三甲基戊烷)等烷基偶氮类化合物。

作为其他的自由基产生剂，也可以使用例如过硫酸钾、过硫酸钠、过硫酸铵等过硫酸盐。

10 这些自由基产生剂可以单独使用，也可以同类或异类组合使用。

为了将聚合性化合物(B)的改性基团效率良好地引入聚缩醛中，优选的自由基产生剂包括对应于半衰期1分钟的温度在130℃以上，优选在150℃以上，更优选在160℃以上的化合物。多数场合下，这种自由基产生剂为烷基过氧化氢、过氧化二烷基、过氧化酯(特别是烷基过氧化氢、过氧化二烷基)、上述偶氮化合物。作为这种自由基引发剂，
15 可以举出例如， α, α' -二(叔丁基过氧化-m-异丙基)苯、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧化)己炔-3、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧化)己烷、过氧化二枯烯、2-苯基偶氮-4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈、2,2,2'-偶氮二(2,4,4-三甲基戊烷)等。

20 (B)带有改性基团的聚合性化合物的比例，可以根据所希望的改性度和改性聚缩醛的用途等来选择，例如，对于(A)聚缩醛成分100重量份，为0.1~30重量份，优选0.2~25重量份(例如，0.3~25重量份)，更优选0.3~20重量份(例如，0.5~20重量份)左右，多数场合下为1~20重量份左右。若(B)聚合性化合物的比例低，则聚缩
25 醛成分的改性度小，但若过多，则残存(B)聚合性化合物的未反应物，并生成均聚物，根据聚合性化合物的种类，某些场合下的聚缩醛的机械特性等降低。

30 (C)自由基产生剂对(A)聚缩醛成分的比例，可以在可抑制聚缩醛成分的分子量过度降低、且不破坏改性效率的范围内选择，例如，对于(A)聚缩醛成分100重量份，为3.5重量份以下(例如，0.01~3.5重量份左右)，优选0.01~3重量份，更优选0.01~1.5重量份左右，多数场合下为0.05~0.5重量份左右。而且，(C)自由基引发剂对(A)

聚缩醛成分与 (B) 聚合性化合物的总量之比例, 可根据改性基团的引入量、改性聚缩醛的分子量、处理温度下自由基产生剂的半衰期、聚合性化合物的量、处理温度、处理时间等来选择。对于 (A) 聚缩醛成分与 (B) 聚合性化合物总计 100 重量份来说, 为 2.5 重量份以下 (例如, 5 0.01 ~ 2.5 重量份左右), 优选 0.01 ~ 2 重量份, 更优选 0.01 ~ 1 重量份左右, 多数场合下为 0.02 ~ 0.5 重量份 (例如, 0.05 ~ 0.5 重量份) 左右。若 (C) 自由基产生剂的用量过少, 则利用 (B) 聚合性化合物的改性度容易降低, 而当其量过多时, 改性度却不能相应提高。而且, 若 (C) 自由基产生剂的用量过多, 则根据自由基产生剂的种类, 某些 10 场合下发生 (A) 聚缩醛成分的过度分解。

另外, (C) 自由基产生剂对 (B) 聚合性化合物 100 重量份的比例, 多数情况下为 0.1 ~ 25 重量份, 优选 0.5 ~ 15 重量份, 更优选 1 ~ 10 重量份左右。

以简便易行的方式使 (A) 聚缩醛成分改性的方法包括, 在 (C) 15 自由基产生剂的存在下, 使 (A) 聚缩醛成分与 (B) 带有改性基团的聚合性化合物, 在 (A) 聚缩醛成分的熔融状态下混合的方法, 特别是在聚缩醛成分的熔融状态下混炼的方法 (熔融混炼法)。

熔融混合或熔融混炼处理中, 可以利用常用的混合机和混炼机, 例如 20 挤出机、布拉本达混炼机、捏合机、密闭式混合器、轧式磨碎机等。优选的熔融混合或混炼机包括挤出机、捏合机等密闭式装置。混炼温度可以在聚缩醛成分的熔点至分解温度的范围内选择, 优选比聚缩醛成分的熔点高出 5 ~ 70 °C (优选 10 ~ 50 °C 左右) 的温度。处理时间可以根据混合或混炼温度来选择, 例如, 20 秒 ~ 2 小时, 优选 30 秒 ~ 1 小时左右, 多数场合下为 30 秒 ~ 30 分钟左右。

25 熔融混合或熔融混炼处理, 可以将 (A) 聚缩醛成分、(B) 聚合性化合物以及根据需要的 (C) 自由基产生剂, 分别依次加入上述混合机或混炼机中进行处理, 也可以预先将二组分 (A) (B) 或三组分 (A) (B) (C) 的混合物加入上述混合机或混炼机中同时进行处理。而且, 熔融混合或熔融混炼处理也可以在抗氧剂的存在下进行。

30 应予说明, 不存在 (B) 聚合性化合物时, 使 (A) 聚缩醛成分与 (C) 自由基产生剂进行熔融混合或熔融混炼, 则自由基产生剂使聚缩醛成分的分子量显著降低。相反, 在 (B) 聚合性化合物的存在下, 使

(A) 聚缩醛成分与 (C) 自由基产生剂进行熔融混合或熔融混炼, 则聚缩醛可以被聚合性化合物改性, 同时, 可以根据自由基产生剂的量来抑制聚缩醛成分的分子量过度降低。因此, 向 (A) 聚缩醛成分和 (C) 自由基产生剂的熔融混合物中添加 (B) 带有改性基团的聚合性化合物, 并在聚缩醛成分的熔融状态下混合, 则可以获得被聚合性化合物改性的较低分子量的改性聚缩醛。这种改性聚缩醛可以用作相容化剂或是与树脂、金属、粘结剂、涂料等的粘着性改良剂等。

为了既抑制聚缩醛成分的分解, 又有效地将自由基产生剂用于改性, 提高利用聚合性化合物的改性效率, 以下三种方法是有用的: (i) 使 (A) 聚缩醛成分与 (B) 带有改性基团的聚合性化合物与 (C) 自由基产生剂三种成分, 在聚缩醛成分的熔融状态下混合或混炼的方法, (ii) 在 (A) 聚缩醛成分与 (B) 聚合性化合物的共存下, 添加 (C) 自由基产生剂, 并在聚缩醛成分的熔融状态下混合或混炼的方法, (iii) 向 (A) 聚缩醛成分与 (B) 带有改性基团的聚合性化合物的混合物, 特别是均匀混合物 (优选复合物或熔融混合物) 中, 添加 (C) 自由基产生剂, 并在聚缩醛成分的熔融状态下混合或混炼的方法。采用这些方法, 既可以维持聚缩醛成分的高分子量和优良特性, 又可以效率良好地引入聚合性化合物的改性基团。特别地, 与第 1 种方法 (i) 相比, 上述方法 (ii) (iii) 具有既可以抑制 (A) 聚缩醛成分的分子量降低, 又可以提高改性效率的优点, 对获得高分子量的改性聚缩醛很有效。特别地, 若使用聚合性聚缩醛, 则可以容易地获得高分子量的改性聚缩醛。

这种方法可以如此来进行, 例如, 向上述挤出机等装置中加入上述三种成分或复合物, 或在装置内先使聚缩醛成分和聚合性化合物熔融混合, 然后, 向装置中添加或注入自由基产生剂进行混合或混炼。而且, 也可以将上述复合物和自由基产生剂的混合物加入上述装置中进行混合或混炼。多数场合下, 上述复合物使用粉粒状或颗粒状或丸状。

再有, 为了提高利用聚合性化合物的改性度和自由基产生剂的利用效率, 上述的熔融混合或熔融混炼优选在无增强性填充剂等填充剂的存在下进行。也就是说, 如果在填充剂的存在下进行熔融混合或熔融混炼, 则多数场合下难以控制聚合性化合物对聚缩醛成分的改性效率和熔融粘度。相反, 在不存在填充剂和增强剂的情况下进行改性, 则可以将自由基产生剂和聚合性化合物有效地用于聚缩醛成分的改性, 同时由于没有

用通常被大量使用的填充剂和增强剂来改性，可通过组合改性聚缩醛和各种热塑性树脂来获得范围宽广的组合物。

在生成改性聚缩醛的反应中，有的场合生成的生成物含有聚合性化合物（B）的部分均聚物和未反应的聚合性化合物（B）。但是，多数场合下，这些残留的未反应物或存在的均聚物不会造成实用上的问题。

另外，也可根据需要含有添加剂例如抗氧化剂等稳定剂的树脂组合物用于上述的熔融混合或熔融混炼操作。此时，为了提高聚合性化合物对聚缩醛成分的改性效率以及自由基产生剂的利用效率，添加剂的添加量以较少为宜，例如，对于聚缩醛成分与聚合性化合物的总量 100 重量份来说，为 10 重量份以下，优选 0.001 ~ 5 重量份，更优选 0.01 ~ 3 重量份左右。

上述添加剂中作为稳定剂的抗氧化剂的添加，可用于提高改性聚缩醛的稳定性。上述抗氧化剂包括例如，受阻酚、受阻胺和其他化合物。受阻酚包括例如，2,6-二叔丁基-对-甲酚、2,2'-亚甲基二(4-甲基-6-叔丁基苯酚)、4,4'-亚甲基二(2,6-二叔丁基苯酚)、4,4'-亚甲基二(3-甲基-6-叔丁基苯酚)、1,6-己二醇-二[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]、季戊四醇四[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]、三甘醇-二[3-(3-叔丁基-5-甲基-4-羟基苯基)丙酸酯]、1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)苯、正十八烷基-3-(4',5'-二叔丁基苯酚)丙酸酯、硬脂基-β-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯酚)丙酸酯、二硬脂基-3,5-二叔丁基-4-羟基苯基膦酸酯、2-叔丁基-6-(3-叔丁基-5-甲基-2-羟基苯基-4-甲基苯基)丙烯酸酯、N,N'-六亚甲基二(3,5-二叔丁基-4-羟基-氯化肉桂酰胺)、3,9-二{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}-2,4,8,10-四氧杂螺[5,5]-十一烷、4,4'-硫代二(3-甲基-6-叔丁基苯酚)、1,1,3-三(2-甲基-4-羟基-5-叔丁基苯酚)丁烷等。

受阻胺中，可以举出例如，4-乙酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-硬脂酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-丙烯酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-甲氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-苯甲酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-环己氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-苯氧基-

2,2,6,6 - 四甲基哌啶、4 - 苄氧基 - 2,2,6,6 - 四甲基哌啶、4 - (苯基氨基甲酰氧基) - 2,2,6,6 - 四甲基哌啶、二(2,2,6,6 - 四甲基 - 4 - 哌啶基)乙二酸酯、二(2,2,6,6 - 四甲基 - 4 - 哌啶基)丙二酸酯、二(2,2,6,6 - 四甲基 - 4 - 哌啶基)己二酸酯、二(2,2,6,6 - 四甲基 - 4 - 哌啶基)癸二酸酯、二(1,2,2,6,6 - 五甲基 - 4 - 哌啶基)癸二酸酯、二(1,2,2,6,6 - 五甲基 - 4 - 哌啶基)己二酸酯、二(2,2,6,6 - 四甲基 - 4 - 哌啶基)对苯二酸酯、1,2 - 二(2,2,6,6 - 四甲基 - 4 - 哌啶氧基)乙烷、二(2,2,6,6 - 四甲基 - 4 - 哌啶基)六亚甲基 - 1,6 - 二氨基甲酸酯、三(2,2,6,6 - 四甲基 - 4 - 哌啶基)苯 - 1,3,5 - 三羧酸酯、苯基 - α - 萘胺、苯基 - β - 萘胺、N,N' - 二苯基对苯二胺、N - 苯基 - N' - 环己基对苯二胺、N - 异丙基 - N' - 苯基对苯二胺等。

其他的抗氧化剂包括例如，二肉豆蔻基硫代二丙酸酯、二月桂基硫代二丙酸酯、二硬脂基硫代二丙酸酯等的含硫抗氧化剂；亚磷酸三异癸基酯、亚磷酸三苯基酯等含磷抗氧化剂；2,5 - 二叔丁基对苯二酚、2,5 - 二戊基对苯二酚等对苯二酚类抗氧化剂；6 - 乙氧基 - 2,2,4 - 三甲基 - 1,2 - 二氢喹啉等喹啉类抗氧化剂；巯基苯并咪唑等。

这些抗氧化剂可以单独使用一种或二种以上组合使用。优选的抗氧化剂包括受阻酚类(酚类抗氧化剂)、受阻胺类(胺类抗氧化剂)。

在抗氧化剂共存下改性的场合，可以将抗氧化剂添加到未改性的(A)聚缩醛成分中，也可以在改性过程中添加抗氧化剂。而且，也可以将抗氧化剂添加到改性后的改性聚缩醛中。抗氧化剂的用量，对于(A)聚缩醛成分100重量份来说，为0.001 ~ 2重量份，优选0.01 ~ 1重量份左右。

再有，可以适当组合使用这样一些用于中和或吸收酸或甲醛使其变为惰性的各种稳定剂，例如，由各种聚酰胺、双氰胺、三聚氰胺或它们的衍生物构成的脒化合物、碱金属或碱土金属的氧化物或氢氧化物、有机或无机盐类等。而且，也可以根据需要组合使用苯并三唑类、二苯甲酮类等耐候性(光)稳定剂。优选的稳定剂体系包括组合了上述抗氧化剂和酸和甲醛的吸收剂的稳定剂。

这样获得的改性聚缩醛，可根据需要进行切粒。

30 热塑性树脂组合物

本发明中所用的改性聚缩醛，根据上述聚合性化合物的官能团种类及其用量，而对上述(1)热塑性树脂具有高的亲和性和相容性。因此，

可以使(2)改性聚缩醛与至少一种(1)热塑性树脂以各种方案组合,含有(1)热塑性树脂和(2)改性聚缩醛的树脂组合物具有优良的特性,特别是熔接强度和熔接伸度高。

第1方案

5 本发明的第1方案中,使用单一的热塑性树脂或具有互溶性的多种热塑性树脂,把改性聚缩醛的特性有效地赋予热塑性树脂。该方案中,(1)热塑性树脂与(2)改性聚缩醛的比例,可根据聚缩醛的改性度、热塑性树脂的种类等,在例如(1)热塑性树脂/(2)改性聚缩醛=1/99~99/1(重量比),优选5/95~95/5(重量比)、更优选10/90~90/10(重量比)左右的范围内选择。

10 树脂组合物的特性,可由(1)热塑性树脂与(2)改性聚缩醛的比例容易地调节,通常情况下,随着改性聚缩醛比例的增加,可提高机械强度、滑动性、耐热性、耐药品性等特性。更具体地说,将(1)烯烃类聚合物与(2)改性聚缩醛组合在一起,可获得兼有烯烃类聚合物特性(例如轻量性)和聚缩醛特性(例如滑动性、耐热性、耐药品性等)的组合物。

将(1)丙烯酸类聚合物与(2)改性聚缩醛组合在一起,则可获得兼有丙烯酸类聚合物特性(耐候性等)和聚缩醛特性(例如滑动性、耐热性、耐药品性等)的组合物。

20 将(1)苯乙烯类聚合物与(2)改性聚缩醛组合在一起,则可获得兼有苯乙烯类聚合物特性(例如尺寸精度、着色性等)和聚缩醛特性(例如滑动性、耐热性、耐药品性等)的组合物。

将(1)聚酯与(2)改性聚缩醛组合在一起,则可获得兼有聚酯特性(例如印刷性、涂饰性等)和聚缩醛特性(例如高滑动性等)的组合物,同时还可获得消光的成型品。

25 将(1)聚酰胺与(2)改性聚缩醛组合在一起,则可获得兼有聚酰胺特性(例如印刷性、涂饰性、与金属的密合性等)和聚缩醛特性(例如高滑动性、低吸水性等)的组合物。特别地,与金属的高密合性,使嵌件成型棒的拉伸强度提高,可改善外部成型的基板等与基材的密合性。

30 将(1)聚氨酯与(2)改性聚缩醛组合在一起,可获得兼有聚氨酯特性(例如耐冲击性、耐磨耗性等)和聚缩醛特性(例如高耐药品性等)

的组合物。

将 (1) 各种弹性体 (烯烃类、二烯类、苯乙烯类、丙烯酸类、酯类、酰胺类、尿烷类等) 与 (2) 改性聚缩醛组合在一起, 可提高聚缩醛的耐冲击性, 特别是有缺口的成型品的耐冲击性, 同时, 可获得兼有聚缩醛特性 (例如滑动性、耐热性、耐药品性等) 的组合物。

第2方案

本发明的第2方案中, 根据合金化的热塑性树脂组合物的用途等, 使用上述热塑性树脂中不互溶的2种以上的热塑性树脂。但是, 该方案中, 聚缩醛与聚缩醛以外的热塑性树脂以及改性聚缩醛的组合 (第3方案) 除外。不互溶的热塑性树脂, 可以适当选择来组合, 例如可以举出, (i) 烯烃类聚合物与选自苯乙烯类聚合物、聚酯、聚酰胺、聚碳酸酯以及聚氨酯中至少一种树脂的组合, (ii) 苯乙烯类聚合物与选自聚酯、聚酰胺、聚碳酸酯以及聚氨酯中至少一种树脂的组合, (iii) 聚酯与选自聚酰胺、聚碳酸酯以及聚氨酯中至少一种树脂的组合, (iv) 聚酰胺与聚碳酸酯或聚氨酯的组合, (v) 聚碳酸酯与聚氨酯的组合等。另外, 不互溶的热塑性树脂, 象聚酰胺与聚氨酯的组合等那样, 多数场合是互不相同体系的树脂, 但也可以是相同体系树脂的组合 (例如, 脂肪族聚酯与芳香族聚酯的组合等)。

不互溶的多种热塑性树脂的组合比例, 可根据所希望的特性在宽范围内选择, 各树脂的比例, 对于多种热塑性树脂总量来说, 可在例如 5 ~ 95 重量%, 优选 10 ~ 90 重量%, 更优选 25 ~ 75 重量% 左右的范围内选择。

将上述改性聚缩醛与不互溶的多种热塑性树脂组合在一起, 有效地发挥各热塑性树脂的特性, 特别是可获得熔接强度和熔接伸度高的树脂组合物和 / 或耐冲击性高的树脂组合物。

(1) 不互溶的多种热塑性树脂与 (2) 改性聚缩醛的比例, 可根据聚缩醛的改性度、热塑性树脂的种类等, 在例如 (1) 多种热塑性树脂 / (2) 改性聚缩醛 = 50/50 ~ 99/1 (重量比), 优选 70/30 ~ 99/2 (重量比)、更优选 80/20 ~ 95/5 (重量比) 左右的范围内选择。

第3方案

本发明的第3方案中, 使聚缩醛 (1a) 与聚缩醛以外的热塑性树脂 (1b) 被改性聚缩醛 (2) 复合和合金化。与聚缩醛的合金化可有效地

发挥热塑性树脂的特性。再有，通过在树脂组合物中掺用改性聚缩醛，即使是与聚缩醛不相溶的热塑性树脂也可以与聚缩醛进行复合。因此，本发明中也可优选使用与聚缩醛不相溶或非混合性的热塑性树脂。

5 上述聚缩醛 (1a) 与热塑性树脂 (1b) 的比例，可根据各成分的种类和所希望的树脂组合物的特性在宽范围内选择，例如为聚缩醛 (1a) / 热塑性树脂 (1b) = 1/99 ~ 99/1 (重量比)，优选 5/95 ~ 95/5 (重量比)、更优选 10/90 ~ 90/10 (重量比) 左右，即使为 25/75 ~ 75/25 (重量比) 左右的比例，也可以被改性聚缩醛复合，可有效地发挥聚缩醛和热塑性树脂的优点。

10 上述改性聚缩醛，可根据上述聚合性化合物官能团的种类或其用量，不仅对于聚缩醛 (1a)，而且对于上述热塑性树脂 (1b) 皆具有高的亲和性和相容性。因此，即使含有聚缩醛 (1a) 和与该聚缩醛不互溶的热塑性树脂，也可以获得有效地发挥聚缩醛 (1a) 和热塑性树脂 (1b) 的特性，特别是熔接强度和熔接伸度高的树脂组合物和耐冲击性高的树脂组合物。

15 改性聚缩醛 (2) 的比例，根据聚缩醛 (1a) 和热塑性树脂 (1b) 的种类及其比例等，可以在例如聚缩醛 (1a) 和热塑性树脂 (1b) 的总量 / 改性聚缩醛 (2) = 50/50 ~ 99/1 (重量比)，优选 70/30 ~ 99/1 (重量比)、更优选 80/20 ~ 97/3 (重量比) 左右的范围内选择。

20 树脂组合物的特性，可通过聚缩醛 (1a)、热塑性树脂 (1b) 和改性聚缩醛 (2) 的种类及其比例来调节。更具体地说，将聚缩醛 (1a)、聚酰胺 (1b) 和改性聚缩醛 (2) 组合在一起，则可获得兼有聚酰胺特性 (例如，印刷性、涂饰性、与金属的密合性等) 和聚缩醛特性 (例如高滑动性、低吸水性等) 的组合物。

25 将聚缩醛 (1a)、聚酯 (1b) 和改性聚缩醛 (2) 组合在一起，可获得兼有聚酯特性 (例如，印刷性、涂饰性等) 和聚缩醛特性 (例如高滑动性等) 的组合物，同时可获得消光的成型品。

30 将聚缩醛 (1a)、各种弹性体 (烯烃类、二烯类、苯乙烯类、丙烯酸类、酯类、酰胺类、尿烷类等) (1b) 和改性聚缩醛 (2) 组合在一起，则可提高聚缩醛的耐冲击性，特别是有缺口成型品的耐冲击性，同时可获得兼有聚缩醛特性 (例如滑动性、耐热性、耐药品性等) 的组合物。

本发明的第3方案还包括将聚缩醛(1a)、作为热塑性树脂的弹性体(1e)和作为改性聚缩醛的、将环氧基引入聚缩醛成分中的改性聚缩醛(2a)组合在一起的方案。该方案的组合物具有显著提高耐冲击性和机械特性的特点。

5 环氧改性聚缩醛(2a)中,包括将具有上述环氧基的聚合性化合物(例如,具有上述式(3)所示的缩水甘油基的聚合性化合物)的残基引入聚缩醛成分中的改性聚缩醛。再有,为了进一步提高耐冲击性和机械特性,作为弹性体(1e),带有与环氧基具有反应性的官能团的弹性体是有用的,上述官能团不限于具有游离活泼氢原子的官能团,还包括
10 生成活泼氢原子的母体官能团(例如,具有活泼氢原子的官能团为羧基时的酸酐基、低级烷氧羰基等)。对环氧基具有反应性的官能团包括例如羧基或酸酐基、羟基、巯基、氨基、亚氨基、酰胺基、尿烷键、尿素键等。多数场合下,优选的弹性体带有羧基或酸酐基、羟基、氨基、巯基等。上述官能团可以处于弹性体主链的末端或支链中的位置,也可以
15 从主链上分支出来。

上述弹性体(1e)包括例如烯烃类弹性体、丙烯酸类弹性体、苯乙烯类弹性体、聚酯弹性体、聚氨酯弹性体、聚酰胺弹性体等。这些弹性体可单独使用或两种以上组合使用。

20 作为烯烃类弹性体,包括例如具有羧基、酸酐基、氨基等的乙烯-丙烯共聚物、乙烯-丙烯-二烯共聚物、异丁橡胶、丙烯腈丁二烯橡胶、聚烯烃嵌段共聚物、聚异戊二烯、聚降冰片烯橡胶等。特别地,作为烯烃类弹性体,可有利地使用含羧基或酸酐基的弹性体。

25 丙烯酸类弹性体包括例如丙烯酸甲酯或丙烯酸丁酯等丙烯酸烷基酯与(甲基)丙烯酸等含羧基单体,根据需要与丙烯腈和含氯单体中至少一种的共聚物、引入羧基的乙烯丙烯酸橡胶(即,乙烯与丙烯酸甲酯等丙烯酸烷基酯与根据需要的含羧基单体的共聚物)等。

30 作为苯乙烯类弹性体,可以举出例如具有羧基、酸酐基、氨基等的苯乙烯丁二烯橡胶或丙烯腈丁二烯苯乙烯橡胶、丁二烯等橡胶成分中接枝苯乙烯、丙烯腈的共聚物、聚苯乙烯-聚丁二烯-聚苯乙烯(SBS)嵌段共聚物、聚苯乙烯-聚异戊二烯-聚苯乙烯(SIS)嵌段共聚物、聚苯乙烯-聚(乙烯·丁烯)-聚苯乙烯(SEBS)嵌段共聚物等三嵌段共聚物等。特别地,作为苯乙烯类弹性体,可有利地使用含羧基或酸酐

基的弹性体。

作为聚酯弹性体，可以举出聚酯嵌段共聚物，例如使聚对苯二甲酸丁二醇酯等聚对苯二甲酸亚烷基酯单元作为刚性链段、将聚四亚甲基二醇单元、 ϵ -己内酯单元、聚对苯二甲酸丁二醇酯己二酸酯单元等作为柔性链段共聚的嵌段共聚物等，聚氨酯弹性体包括例如使用二醇成分聚酯二醇、聚醚二醇的聚氨酯等，聚酰胺弹性体包括例如将脂肪族聚醚作为柔性链段共聚的嵌段共聚物（例如将尼龙12等作为刚性链段，将聚亚烷基二醇作为柔性链段共聚的嵌段共聚物等）等。

含有聚缩醛（1a）、弹性体（1e）和环氧改性聚缩醛（2a）的热塑性树脂组合物中，各成分的比例可在不破坏耐冲击性、机械特性的上述范围内适当地选择。聚缩醛（1a）与弹性体（1e）的比例为，例如，聚缩醛（1a）/弹性体（1e）= 50/50 ~ 99/1（重量比），优选 55/45 ~ 98/2（重量比），更优选 60/40 ~ 95/5（重量比）左右，多数场合下为 70/30 ~ 95/5（重量比）左右。

再有，聚缩醛（1a）和弹性体（1e）的总量与环氧改性聚缩醛（2a）的比例为，例如，上述成分（1a）（1e）的总量/改性聚缩醛（2a）= 70/30 ~ 99/1（重量比），优选 75/25 ~ 95/5（重量比），更优选 75/25 ~ 90/10（重量比）左右。

第4方案

本发明的第4方案包括的树脂组合物是由含改性聚缩醛以外的改性聚合物（1c）的改性聚合物组合物（I）和含改性聚缩醛（2）的改性聚缩醛树脂组合物（II）构成的。

改性聚合物组合物（I）

改性聚合物组合物（I）至少含有上述改性聚缩醛（2）以外的改性聚合物（1c），上述改性聚合物（1c）可以通过将上述聚缩醛（1a）以外的未改性聚合物（1d）改性来获得。而且，改性聚合物组合物（I）可以单独由上述改性聚合物（1c）构成，也可以通过将改性聚合物（1c）和未改性聚合物（1d）组合来构成。再有，改性聚合物（1c）与未改性聚合物（1d）组合的场合下，可以将多种改性聚合物（1c）与1种或2种以上未改性聚合物（1d）组合使用。

应予说明，所谓的与改性聚合物（1c）对应的未改性聚合物（1d），不仅指与改性聚合物（1c）相同或类似化学结构的主链作为主要成分

的聚合物 (1d), 也指在与改性聚合物 (1c) 的主链结构不同的场合下, 对上述改性聚合物 (1c) 具有高亲和性的未改性聚合物 (1d)。
未改性聚合物 (1d) 和改性聚合物 (1c)

5 未改性聚合物 (1d) 的种类, 包括上述举出的热塑性树脂中未引入官能团的各种热塑性树脂, 例如烯烃类聚合物、二烯类聚合物、丙烯酸类聚合物、苯乙烯类聚合物、聚氯乙烯等乙烯基类聚合物、聚醚、聚苯醚、聚砜、聚醚砜、聚醚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺和其他的热塑性树脂。

10 作为优选的未改性聚合物 (1d), 可以举出例如聚乙烯、聚丙烯、乙烯- α -烯烃共聚物、烯烃类弹性体等烯烃类聚合物; 聚甲基丙烯酸甲酯等丙烯酸类树脂、丙烯酸橡胶等丙烯酸类聚合物; 聚苯乙烯、耐冲击性聚苯乙烯、丙烯腈-苯乙烯共聚物、苯乙烯-丙烯腈-丁二烯共聚物、苯乙烯类嵌段共聚物等苯乙烯类聚合物; 聚氯乙烯; 聚苯醚; 聚砜; 聚醚砜; 聚醚酰亚胺; 聚酰胺酰亚胺等。

15 未改性聚合物 (1d) 可适当地选自在上述 (1) 热塑性树脂一节中所举出的树脂。

20 另一方面, 改性聚合物 (1c) 包括向上述未改性聚合物 (1d) 中引入各种官能团, 例如上述改性聚缩醛 (2) 中引入的官能团中的环氧基、羧基、酸酐基、酯基、羟基、醚基、酰胺基、氨基、酰亚胺基、异氰酸酯基和具有作为杂原子氮原子的杂环基等生成的热塑性树脂。向未改性聚合物 (1d) 中引入官能团时, 可以使用具有与上述相同官能团的聚合性化合物或具有根据反应方式决定的官能团的化合物。改性聚合物 (1c) 中优选的官能团包括与上述改性聚缩醛 (2) 相似的官能团, 特别是使用环氧基、羧基、酸酐基、氨基是有利的。

与未改性聚合物 (1d) 对应的改性聚合物 (1c) 的例子如下。

25 改性烯烃类聚合物包括上述 α -烯烃与根据需要的上述二烯成分与具有官能团的共聚单体成分的共聚物, 这些共聚单体成分例如 α, β -不饱和羧酸或其衍生物 (例如, 丙烯酸、甲基丙烯酸、它们的酸酐、(甲基)丙烯酸烷基酯等)、具有酸酐基的聚合性化合物 (例如, 马来酸酐等)、具有缩水甘油基的聚合性化合物 (例如, (甲基)丙烯酸缩水甘油酯等)、乙烯基酯 (例如, 醋酸乙烯酯等)、乙烯基醚 (例如乙烯基甲基醚等) 以及这些乙烯基类化合物的衍生物等。

30

更具体地说, 作为改性烯烃类聚合物, 可以举出例如乙烯-醋酸乙烯

共聚物等乙烯-乙烯基酯共聚物、羧基改性聚烯烃（例如，乙烯-（甲基）丙烯酸共聚物、离子键聚合物等）、酸酐改性聚烯烃（例如马来酸酐改性聚乙烯、马来酸酐改性聚丙烯等）、缩水甘油基改性聚烯烃（例如，乙烯-（甲基）丙烯酸缩水甘油酯共聚物等）、乙烯-丙烯酸酯共聚物（例如，乙烯-丙烯酸乙酯共聚物等）等。

作为改性二烯类聚合物，可以举出例如，酸酐改性聚丁二烯（马来酸酐改性聚丁二烯等）、羧基改性聚丁二烯（例如（甲基）丙烯酸改性聚丁二烯等）等。

10 改性苯乙烯类聚合物中，可以举出上述芳香族乙烯基化合物与丙烯酸类单体和/或马来酸酐或其衍生物的共聚物。作为丙烯酸类单体，可以举出例如丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯等（甲基）丙烯酸酯等，作为马来酸酐或其衍生物，可以举出例如马来酸酐、N-甲基马来酰亚胺、N-苯基马来酰亚胺等。共聚物的无规、嵌段、接枝等共聚形态、聚合度、有无侧链或支链及其程度、共聚组成比例等没有
15 特别的限制。

改性苯乙烯类聚合物包括例如苯乙烯-（甲基）丙烯酸共聚物、苯乙烯-马来酸酐共聚物、苯乙烯-丙烯酸甲酯共聚物、苯乙烯-丙烯腈-马来酸酐共聚物、苯乙烯-丙烯腈-丁二烯-（甲基）丙烯酸共聚物、
20 苯乙烯-丙烯腈-（甲基）丙烯酸共聚物、苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物等。优选的改性苯乙烯类聚合物包括苯乙烯-马来酸酐共聚物、苯乙烯-丙烯腈-马来酸酐共聚物、苯乙烯-丙烯腈-丁二烯-（甲基）丙烯酸共聚物、苯乙烯-丙烯腈-（甲基）丙烯酸共聚物、苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物等。

25 改性丙烯酸类聚合物包括向以（甲基）丙烯酸烷基酯为主要成分的均聚物或共聚物中引入丙烯酸或甲基丙烯酸单元的聚合物，例如甲基丙烯酸甲酯-（甲基）丙烯酸共聚物、甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸烷基酯-（甲基）丙烯酸共聚物、丙烯酸烷基酯-苯乙烯-（甲基）丙烯酸共聚物、甲基丙烯酸甲酯-（甲基）丙烯酸缩水甘油酯共聚物、甲基丙烯酸甲酯-（甲基）丙烯酸-2-羟乙酯共聚物等。

30 改性乙烯基类聚合物包括向上述乙烯基类聚合物中引入（甲基）丙烯酸、马来酸酐等的共聚物，例如，醋酸乙烯-（甲基）丙烯酸共聚物、乙烯基醚-马来酸酐共聚物等。

作为改性聚醚，可以举出例如，向上述聚醚中添加带有马来酸酐、（甲基）丙烯酸、（甲基）丙烯酸缩水甘油酯等官能团的聚合性化合物，再根据需要添加自由基引发剂并进行加热处理而生成的聚合物。

5 作为其他的改性聚合物，可以举出例如，纤维素乙酸酯等纤维素酯、甲酯纤维素、乙基纤维素、羧甲基纤维素、羟甲基纤维素等纤维素醚等。

而且，作为优选的改性聚合物（1c），可以举出用环氧基、羧基、酸酐基、氨基等改性的聚合物，例如，酸改性聚烯烃（例如，（甲基）丙烯酸改性聚乙烯、（甲基）丙烯酸改性聚丙烯、马来酸酐改性聚乙烯、马来酸酐改性聚丙烯等）、缩水甘油基改性聚烯烃（例如乙烯-（甲基）
10 丙烯酸缩水甘油酯共聚物等）等改性聚烯烃、酸改性聚苯乙烯（例如，苯乙烯-马来酸酐共聚物、苯乙烯-（甲基）丙烯酸共聚物等）、酸改性丙烯腈-苯乙烯共聚物（例如丙烯腈-苯乙烯-（甲基）丙烯酸共聚物）、酸改性ABS树脂（例如，丙烯腈-丁二烯-苯乙烯-（甲基）丙烯酸共聚物）、缩水甘油基改性聚苯乙烯（例如，苯乙烯-（甲基）丙
15 烯酸缩水甘油酯共聚物等）、酸改性丙烯酸类聚合物（例如，甲基丙烯酸甲酯-（甲基）丙烯酸共聚物等）、缩水甘油基改性丙烯酸类聚合物（例如，甲基丙烯酸甲酯-（甲基）丙烯酸缩水甘油酯共聚物等）等。

改性聚合物树脂组合物（I）中，改性聚合物（1c）与未改性聚合物（1d）的比例，可根据改性聚合物的种类、用途来选择，例如，前者
20 （1c）/后者（1d）= 100/0 ~ 1/99（重量%），优选95/5 ~ 5/95（重量%），更优选90/10 ~ 10/90（重量%）左右，多数场合下为20/80 ~ 80/20（重量%）左右。

改性聚缩醛树脂组合物（II）

25 改性聚缩醛树脂组合物（II）至少可只包含改性聚缩醛（2），可由改性聚缩醛（2）单独构成或由改性聚缩醛（2）与未改性聚缩醛（1a）组合而构成。

改性聚缩醛树脂组合物（II）中，改性聚缩醛（2）与未改性聚缩醛（1a）的比例，可根据改性聚合物（1c）与未改性聚合物（1d）的种类、改性聚缩醛（2）的分子量、预期特性和用途等来选择，例如为，
30 前者（2）/后者（1a）= 100/0 ~ 1/99（重量%），优选95/5 ~ 5/95（重量%）、更优选90/10 ~ 10/90（重量%）左右，多数场合下为20/80 ~ 80/20（重量%）左右。

将改性聚缩醛(2)与改性聚合物(1c)组合在一起,即使是与聚缩醛(1a)不互溶的宽范围的未改性聚合物(1d),也能与聚缩醛(1a)有效地合金化。因此,本发明中,即使使用与聚缩醛不溶或非混合性的未改性聚合物(1d),也有效地显示出聚缩醛(1a)与未改性聚合物(1d)的特性,可获得机械特性高、特别是熔接强度和熔接伸度高的复合树脂组合物和耐冲击型高的复合树脂组合物。

上述改性聚合物组合物(I)与改性聚缩醛树脂组合物(II)的比例,可根据各成分的种类和预期特性在宽范围内选择,例如改性聚合物组合物(I)/改性聚缩醛树脂组合物(II)=1/99~99/1(重量比),优选5/95~95/5(重量比)、更优选10/90~90/10(重量比)左右。

其他方案

上述改性聚缩醛可根据需要与聚缩醛等热塑性树脂同时与其他各种树脂组合。例如,它与至少一种热塑性树脂(聚缩醛等)以及芯壳型聚合物组合的树脂组合物也是有用的。特别地,在(i)聚缩醛与芯壳型聚合物组合的树脂组合物、(ii)聚缩醛、其他热塑性树脂和芯壳型聚合物组合的树脂组合物中,若配合上述改性聚缩醛,则可提高聚缩醛等热塑性树脂的耐冲击性,特别是有缺口成型品的耐冲击性,同时,可改善吹塑成型性,可获得消光的成型品。至少一种热塑性树脂(聚缩醛等)与芯壳型聚合物的比例为,例如热塑性树脂/芯壳型聚合物=99/1~60/40(重量比),优选95/5~60/40(重量比)左右的范围,多数场合下为90/10~70/30(重量比)左右。

改性聚缩醛的比例,根据热塑性树脂(聚缩醛等)和芯壳型聚合物的种类及其比例等来选择,例如为,热塑性树脂和芯壳型聚合物的总量/改性聚缩醛=50/50~99/1(重量比)、优选70/30~99/1(重量比)、更优选80/20~97/3(重量比)左右,多数场合下为70/30~90/10(重量比)左右。

热塑性树脂组合物的配制方法

本发明的热塑性树脂组合物,可通过各种方法例如通过将(1)热塑性树脂与(2)改性聚缩醛以粉粒状混合来制造,但多数场合下以熔融状态或溶液状态将组分混合来制造树脂组合物。

以熔融状态混合的场合下,可利用常用的混合机械或混炼机械,例如挤出机、布拉本达混炼机、捏合机、密闭式混合器、滚筒混合机等。优

选的熔融混合或混炼机包括挤出机、捏合机等密闭式装置。

混合温度可在(1)热塑性树脂和(2)改性聚缩醛各自的可熔融温度下限(例如熔点)至分解温度的温度范围内,在重叠的温度范围,例如100~240℃,优选130~230℃,更优选160~220℃左右的范围内适当地选择。

而且,采用上述的熔融混合制造(2)改性聚缩醛的场合下,通过在聚缩醛与聚合性化合物的熔融混合体系中使(1)热塑性树脂共存,由此还可获得由(1)热塑性树脂和(2)改性聚缩醛构成的本发明组合物。

另外,在热塑性树脂与改性聚缩醛的共同可熔融温度下,通过将芯壳型聚合物与热塑性树脂和改性聚缩醛混合,可获得含芯壳型聚合物的树脂组合物。

以溶液状态混合的场合下,使(1)热塑性树脂和(2)改性聚缩醛溶解或分散于两者的共同溶剂中来混合后,采用例如经加热或减压等手段除去溶剂的方法、将上述溶液或分散液注入双方树脂的贫溶剂中并使其析出的方法等,可获得组合物。以溶液状态混合的方法,在(1)热塑性树脂和(2)改性聚缩醛的可熔融温度不重叠的场合或可熔融温度差别大的场合等皆是有效的。

而且,根据上述聚合性化合物官能团的种类及其用量,改性聚缩醛对增强剂或填充剂(以下,若没有特别提出,则总称为填充剂)显示出高的亲和性、相溶性和润湿性。因此,本发明中,还优选进一步含有填充剂等的树脂组合物。

填充剂包括有机或无机填充剂,其种类没有特别的限制。多数场合下,填充剂为粉粒状或纤维状填充剂。

作为粉粒状填充剂,可以举出例如氧化铝、氧化硅、高岭土、云母、粘土、滑石粉、玻璃(玻璃珠)、氧化锌、氧化镁、氧化锆、氧化钛、氢氧化铝、碳酸钙、碳酸镁、硫酸钡、钛酸钾、二硫化钼、碳、石墨、金属粉(铝粉、铜粉等)等无机粉粒体、氟树脂、聚丙烯、聚酰胺、丙烯酸树脂等有机粉粒体。粉粒状填充剂的平均粒径为例如0.01~100μm,优选0.01~50μm,更优选0.01~10μm左右。

纤维状填充剂可以举出例如有机纤维(例如聚丙烯纤维、维尼纶纤维、聚丙烯腈纤维、聚酰胺纤维、aramido纤维、聚酯纤维等)、无机纤

纤维（玻璃纤维、氧化硅纤维、氧化铝纤维、氧化锆纤维、碳纤维、金属纤维等）和晶须（例如，氧化铝、氧化铍、碳化硼、碳化硅、氮化硅等晶须）等。纤维状填充剂的纤维直径为例如 0.1 ~ 200 μm ，优选 0.1 ~ 150 μm ，更优选 0.1 ~ 100 μm 左右。多数场合下使用纤维状填充剂的纤维长度为 0.1 ~ 20 mm，优选 0.1 ~ 10 mm 左右的短纤维。纤维状填充剂的长径比为例如 5 ~ 1,000，优选 10 ~ 500 左右。

根据这些填充剂的用途，可以使用一种或两种以上。例如，想要提高刚性和强度，可使用玻璃纤维、碳纤维等纤维状填充剂，想要提高刚性抑制翘曲，可使用粉粒状填充剂，想要提高耐磨耗性，可使用碳纤维、二硫化钼等润滑性无机物质、氟树脂等润滑性有机物质，想要提高导电性，可使用碳纤维、金属纤维等导电性纤维或碳黑等导电性粉粒体等。

而且，热塑性树脂（1）和改性聚缩醛（2）的总量与填充剂的比例，可根据增强剂和填充剂的种类，在不破坏各自成型性等特性的范围内选择，例如为，上述成分（1）（2）的总量 / 填充剂 = 30/70 ~ 99.9/0.1（重量比）、优选 50/50 ~ 99.5/0.5（重量比）、更优选 70/30 ~ 99/1（重量比）左右，多数场合下为 70/30 ~ 95/5（重量比）左右。

再有，树脂组合物，也可根据需要含有抗氧化剂、紫外线吸收剂等稳定剂、抗静电剂、润滑剂、耐燃剂、着色剂等添加剂。另外，也可向改性聚缩醛中添加抗氧化剂。

20 产业上的利用可能性

本发明的树脂组合物，由于含有引入了聚合性化合物官能团的改性聚缩醛，可有效地将聚缩醛的优良特性赋予热塑性树脂，同时，可有效地使不互溶的 2 种以上热塑性树脂合金化，可有效地发挥聚缩醛与其他热塑性树脂的特性。而且，若使用作为热塑性树脂的弹性体，则可大大改善耐冲击性等机械特性。而且，将热塑性树脂、芯壳型聚合物和改性聚缩醛组合在一起，可改善耐冲击性。再有，由于含有与热塑性树脂、增强剂或填充剂等具有高亲和性的改性聚缩醛，可获得机械特性、滑动性、耐热性、特别是熔接强度和熔接伸度优良的成型品。另外，不存在增强剂或填充剂时使用改性的了的改性聚缩醛，则可高效率地配制各种树脂组合物，可扩大用途的自由度。

因此，本发明的热塑性树脂组合物，在经成型加工获得各种成型品方面有用。成型品可采用常用的方法，例如注塑成型、挤出成型等而获得。

实施例

以下，依照实施例更详细地说明本发明，但本发明不受这些实施例的限定。

改性聚缩醛的配制

5 配制例 1 (改性聚缩醛 1 的配制)

将 (A) 聚缩醛 [ポリプラスチック (株) 制, 商品名ジュラコン M25, 聚缩醛共聚物, 熔融流动速率 2.5 g/10 分 (190 °C, 2.16 kg)] 95 重量份和 (B) 聚合性化合物 [N - [4 - (2,3 - 环氧丙氧基) - 3,5 - 二甲基苄基] 丙烯酰胺 (鐘淵化学工业 (株) 制, 商品名 AXE)] 5 重量份 (对聚缩醛 100 重量份为 5.3 重量份) 干混后, 在双螺杆挤出机中在 190 °C 温度下熔融混炼约 2 分钟, 获得颗粒。将获得的颗粒与 (C) 自由基产生剂 [α, α' - 二(叔丁基过氧化 - m - 异丙基) 苯 (日本油脂 (株) 制, 商品名パーブチル P)] 0.1 重量份 (对聚缩醛 100 重量份为 0.11 重量份) 干混后, 再用双螺杆挤出机在 190 °C 的温度下熔融混炼约 2 15 分钟, 获得改性聚缩醛的颗粒。

聚合性化合物使改性聚缩醛的改性量为 1.9 重量%。应予说明, 改性量的测定如下。为了除去未与聚缩醛结合的 (B) 聚合性化合物, 采用再沉淀法精制改性聚缩醛, 由质子 NMR 定量测定被引入聚缩醛的 (B) 聚合性化合物, 由聚合性化合物改性的改性量按对聚缩醛成分的比例以 20 重量% 表示。另外, 再沉淀是将改性聚缩醛 150 mg 与六氟代异丙醇 4 ml 的溶液滴入再沉淀用溶剂 (丙酮) 中, 将析出的聚合物过滤回收。该操作重复 3 次以上, 由此精制改性聚缩醛。

配制例 2 (改性聚缩醛 2 的配制)

使用 (A) 聚缩醛 90 重量份和 (B) 聚合性化合物 [N - [4 - (2,3 - 环氧丙氧基) - 3,5 - 二甲基苄基] 丙烯酰胺 10 重量份, 除此之外, 按与配制例 1 同样进行, 获得改性聚缩醛。由聚合性化合物改性的改性量为 3.3 重量%。

配制例 3 (改性聚缩醛 3 的配制)

上述配制例 1 中, 对聚缩醛 100 重量份使用聚合性化合物 [甲基丙烯酸缩水甘油酯 (东京化成工业 (株))] 5.3 重量份, 除此之外, 按与配制例 1 同样进行, 获得改性聚缩醛。由聚合性化合物改性的改性量为 1.5 重量%。应予说明, 在再沉淀精制时, 作为再沉淀用溶剂使用氯仿。

配制例 4 (改性聚缩醛 4 的配制)

上述配制例 1 中, 对聚缩醛 100 重量份使用聚合性化合物 [马来酸酐 (东京化成工业(株))] 5.3 重量份, 除此之外, 按与配制例 1 同样进行, 获得改性聚缩醛。由聚合性化合物改性的改性量为 2.0 重量%。应予说明, 在再沉淀精制时, 作为再沉淀用溶剂使用氯仿。

配制例 5 (改性聚缩醛 5 的配制)

上述配制例 1 中, 对聚缩醛 100 重量份使用聚合性化合物 [2-乙烯基-2-噁唑啉 (根据特开昭 63-10773 号公报中记载的方法合成)] 5.3 重量份, 除此之外, 按与配制例 1 同样进行, 获得改性聚缩醛。由聚合性化合物改性的改性量为 1.3 重量%。应予说明, 在再沉淀精制时, 作为再沉淀用溶剂使用氯仿。

配制例 6 (改性聚缩醛 6 的配制)

向含有 2.5 重量%的 1,3-二氧戊环、0.8 重量%的烯丙基缩水甘油醚的三噁烷中, 以对三噁烷 40 ppm 的量添加三氟化硼, 进行阳离子聚合, 配制聚合性聚缩醛。

上述配制例 1 中, 使用上述聚合性聚缩醛代替聚缩醛, 除此之外, 按与配制例 1 同样进行, 获得改性聚缩醛。由聚合性化合物改性的改性量为 3.0 重量%。

配制例 7 (改性聚缩醛 7 的配制)

向含有 2.5 重量%的 1,3-二氧戊环和 0.1 重量%的二乙烯基缩甲醛的三噁烷中, 以对三噁烷 40 ppm 的量添加三氟化硼, 进行阳离子聚合, 配制聚合性聚缩醛。

上述配制例 1 中, 使用上述聚合性聚缩醛代替聚缩醛, 除此之外, 按与配制例 1 同样进行, 获得改性聚缩醛。由聚合性化合物改性的改性量为 2.2 重量%。

配制例 8 (改性聚缩醛 8 的配制)

向含有作为链转移剂的烯丙醇 150 ppm、作为阴离子聚合催化剂的二丁基锡二甲醇盐 5.5×10^{-4} 摩尔/升的环己烷 500 重量份中, 以 100 重量份/小时的速度供给纯度 99.9% 的甲醛气。而且, 在供给上述甲醛的同时, 以 500 重量份/小时的速度供给以与上述相同浓度含有上述链转移剂和阴离子聚合催化剂的环己烷。然后, 在温度 55 °C 下聚合 3 小时, 从环己烷中分离聚合物, 洗涤、干燥后, 进行乙酰化, 由此来配制聚合性聚

缩醛。

上述配制例 1 中，使用上述聚合性聚缩醛代替聚缩醛，除此之外，按与配制例 1 同样进行获得改性聚缩醛。由聚合性化合物改性的改性量为 2.4 重量%。

5 实施例 1 ~ 11 和比较例 1 ~ 6

将上述配制例中获得的改性聚缩醛 1 ~ 7 与聚酰胺 12 (ダイセル・ヒュルス社制，ダイアミド L1801) 按表 1 所示比例干混后，在双螺杆挤出机中在 190 °C 下熔融混炼，切粒。将该颗粒用注塑成型机成型，制成两端具有浇口的熔接试验片 (厚 2 mm)。按照 ASTM D638 标准，测定所
10 获试验片的熔接强度和熔接伸度，获得表 1 所示的结果。另外，比较例 1 ~ 6 中，使用未改性聚缩醛 1 [ポリプラスチック (株) 制，商品名ジュラコン M90，聚缩醛共聚物，熔融流动速率 9 g/10 分 (190 °C，2.16 kg)] 或未改性聚缩醛 2 [旭化成 (株) 制，商品名テナック 4010，聚缩醛均聚物，熔融流动速率 10 g / 10 分 (190 °C，2.16 kg)] 代替上述改性
15 聚缩醛。结果示于表 1 和表 2 中。

表 1

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8	实施例 9	实施例 10	实施例 11
聚酰胺 12 (重量份)	90	80	50	20	10	80	80	80	80	80	80
改性聚缩醛 1 (重量份)	10	20	50	80	90						
改性聚缩醛 2 (重量份)						20					
改性聚缩醛 3 (重量份)							20				
改性聚缩醛 4 (重量份)								20			
改性聚缩醛 5 (重量份)									20		
改性聚缩醛 6 (重量份)										20	
改性聚缩醛 7 (重量份)											20
熔接强度 (kg/cm ²)	400	390	410	440	460	350	340	320	330	400	400
熔接伸长率 (%)	25	20	15	22	28	15	12	10	12	26	22

表 2

	比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4	比较例 5	比较例 6
聚酰胺 12 (重量份)	90	80	50	20	10	80
未改性聚缩醛 1 (重量份)	10	20	50	80	90	
未改性聚缩醛 2 (重量份)						20
熔接强度 (k g / c m ²)	220	180	120	150	300	190
熔接伸长率 (%)	5	3	2	2	6	3

从表 1 和表 2 中看出, 与使用未改性聚缩醛的比较例的树脂组合物相比, 使用改性聚缩醛的实施例的树脂组合物可大大改善熔接强度和伸度。

实施例 12 ~ 16 和比较例 7 ~ 11

- 5 按表 3 所示的比例使用上述配制例 1 中获得的改性聚缩醛 1 和聚酯弹性体 (東レ・デュポン社制, ハイトレル 4056), 除此之外, 与实施例 1 ~ 11 同样进行, 配制试验片, 测定试验片的熔接强度和熔接伸度, 获得表 3 所示结果。另外, 比较例 7 ~ 11 中, 使用未改性聚缩醛 1 [ポリ
- 10 上述改性聚缩醛。结果示于表 3 中。

表 3

	实施例						比较例				
	12	13	14	15	16	7	8	9	10	11	
聚酯弹性体 (重量份)	90	80	50	20	10	90	80	50	20	10	
改性聚缩醛 I (重量份)	10	20	50	80	90						
未改性聚缩醛 I (重量份)						10	20	50	80	90	
熔接强度 (k g/cm ²)	60	120	210	350	440	50	60	100	150	280	
熔接伸长 (%)	45	30	15	16	20	10	8	3	5	6	

从表 3 中看出，与使用未改性聚缩醛的比较例的树脂组合物相比，使用改性聚缩醛的实施例的树脂组合物可大大提高熔接强度和伸度。

实施例 17 ~ 28 和比较例 12 ~ 15

上述配制例中获得的改性聚缩醛 1 ~ 8、聚酰胺 12 (ダイセル・ヒュルス社制，ダイアミド L1801) 和聚氨酯 (作为二异氰酸酯使用 4,4'-亚甲基二(苯基异氰酸酯)的聚醚型聚氨酯，日本ミラクトラン社制) 按表 4 所示的比例干混后，在双螺杆挤出机中在 190 °C 下熔融混炼，切粒。将该颗粒用注塑成型机成型，制成两端具有浇口的熔接试验片 (厚 2 mm)。按照 ASTM D638 标准，测定所获试验片的熔接强度和熔接伸度，
10 获得表 4 和 5 所示的结果。

另外，为了便于比较，使用未改性聚缩醛代替改性聚缩醛进行同样的试验，结果示于表 5。

表 4

	实施例 17	实施例 18	实施例 19	实施例 20	实施例 21	实施例 22	实施例 23	实施例 24	实施例 25
聚酰胺 12 (重量份)	80	75	70	60	60	70	70	70	70
聚氨酯 (重量份)	10	20	20	20	30	20	20	20	20
改性聚缩醛 1 (重量份)	10	5	10	20	10				
改性聚缩醛 2 (重量份)						10			
改性聚缩醛 3 (重量份)							10		
改性聚缩醛 4 (重量份)								10	
改性聚缩醛 5 (重量份)									10
熔接强度 (kg/cm ²)	370	330	380	380	300	380	370	340	330
熔接伸度 (%)	12	18	20	20	23	24	19	15	13

表 5

	实施例 26	实施例 27	实施例 28	比较例 12	比较例 13	比较例 14	比较例 15
聚酰胺 12 (重量份)	70	70	70	90	80	70	70
聚氨酯 (重量份)	20	20	20	10	20	30	20
改性聚缩醛 6 (重量份)	10						
改性聚缩醛 7 (重量份)		10					
改性聚缩醛 8 (重量份)			10				
未改性聚缩醛 (重量份)							10
熔接强度 (kg/cm ²)	380	380	380	240	230	120	140
熔接伸度 (%)	24	22	22	5	7	9	8

从表 4 和表 5 中看出, 与比较例的树脂组合物相比, 使用含改性聚缩醛的实施例的树脂组合物可大大改善熔接强度和伸度。

实施例 29 ~ 39 和比较例 16 ~ 19

- 按表 6 和表 7 所示的比例使用上述配制例中获得的改性聚缩醛 1 ~
- 5 8、聚酯 (共聚了 30 摩尔 % 间苯二酸的低熔点聚对苯二甲酸丁二醇酯树脂, 固有粘度 $IV = 0.5$) 和热塑性聚氨酯树脂 (武田パーディシェウレタン工业 (株) 制, XET 880 D10), 除此之外, 按与实施例 17 ~ 28 同样进行, 测定所配制试验片的熔接强度和熔接伸度, 获得表 6 和表 7 所示的结果。
- 10 另外, 为了便于比较, 使用未改性聚缩醛代替改性聚缩醛, 进行同样的试验, 结果示于表 7。

表 6

	实施例 29	实施例 30	实施例 31	实施例 32	实施例 33	实施例 34	实施例 35	实施例 36
聚酯 (重量份)	72	45	40	18	45	45	45	45
聚氨酯 (重量份)	18	45	40	72	45	45	45	45
改性聚缩醛 1 (重量份)	10	10	20	10				
改性聚缩醛 2 (重量份)					10			
改性聚缩醛 3 (重量份)						10		
改性聚缩醛 4 (重量份)							10	
改性聚缩醛 5 (重量份)								10
熔接强度 (kg/cm ²)	630	600	610	580	605	590	590	600
熔接伸度 (%)	14	20	23	30	22	18	16	19

表 7

	实施例 37	实施例38	实施例39	比较例16	比较例17	比较例18	比较例19
聚酯 (重量份)	45	45	45	80	50	20	45
聚氨酯 (重量份)	45	45	45	20	50	80	45
改性聚缩醛 6 (重量份)	10						
改性聚缩醛 7 (重量份)		10					
改性聚缩醛 8 (重量份)			10				
未改性聚缩醛 (重量份)							10
熔接强度 (kg/cm ²)	600	600	600	200	100	310	130
熔接伸度 (%)	22	21	21	5	3	10	2

从表 6 和表 7 中看出，与比较例的树脂组合物相比，含改性聚缩醛的实施例的树脂组合物，其熔接强度和伸度大。

实施例 40 ~ 59 和比较例 20 ~ 24

5 将上述配制例中获得的改性聚缩醛 1 ~ 8、聚缩醛（ポリプラスチック（株）制，ジュラコン M90）和聚酰胺 12（ダイセル・ヒュルス社制，ダイアミド L1801）按表 8 所示的比例干混后，在双螺杆挤出机中在 190 °C 下熔融混炼，切粒。将该颗粒用注塑成型机成型，制成两端具有浇口的熔接试验片（厚 2 mm）。按照 ASTM D638 标准，测定所获试验片的熔接强度和熔接伸度，获得表 8 ~ 表 10 所示的结果。

表 8

	实施例40	实施例41	实施例42	实施例43	实施例44	实施例45	实施例46	实施例47
聚缩醛 (重量份)	80	70	60	40	30	10	70	10
聚酰胺 12 (重量份)	10	20	20	50	50	80	20	80
改性聚缩醛 1 (重量份)	10	10	20	10	20	10		
改性聚缩醛 2 (重量份)							10	10
熔接强度 (kg/cm ²)	360	270	280	250	260	300	290	330
熔接伸度 (%)	8	6.0	6.5	5.5	6.0	7.0	7.0	8.0

表 9

	实施例48	实施例49	实施例50	实施例51	实施例52	实施例53	实施例54	实施例55
聚缩醛 (重量份)	70	10	70	10	70	10	70	10
聚酰胺 12 (重量份)	20	80	20	80	20	80	20	80
改性聚缩醛 3 (重量份)	10	10						
改性聚缩醛 4 (重量份)			10	10				
改性聚缩醛 5 (重量份)					10	10		
改性聚缩醛 6 (重量份)							10	10
熔接强度 (kg/cm ²)	260	280	250	270	270	290	290	330
熔接伸度 (%)	5.5	6.0	5.0	5.5	6.0	6.3	7.0	8.0

表 10

	实施例56	实施例57	实施例58	实施例59	比较例20	比较例21	比较例22	比较例23	比较例24
聚缩醛 (重量份)	70	10	70	10	90	80	50	20	10
聚酰胺 12 (重量份)	20	80	20	80	10	20	50	80	90
改性聚缩醛 7 (重量份)	10	10							
改性聚缩醛 8 (重量份)			10	10					
熔接强度 (k g / c m ²)	280	300	280	300	300	200	180	180	200
熔接伸度 (%)	6.5	7.0	6.5	7.0	4	2	2	3	5

从表 8 ~ 表 10 中看出，与比较例的树脂组合物相比，使用含改性聚缩醛的实施例的树脂组合物，可大大改善熔接强度和伸度。

实施例 60 ~ 71 和比较例 25 ~ 27

按表 11 和表 12 所示的比例使用上述配制例中获得的改性聚缩醛 1 ~ 5 8、聚缩醛（ポリプラスチック（株）制，ジュラコン M90）和醚型聚氨酯（作为二异氰酸酯使用 4,4'-亚甲基二（苯基异氰酸酯）的日本ミラクトラン社生产的聚醚型聚氨酯），除此之外，按与上述实施例同样进行，测定所配制试验片的熔接强度和熔接伸度，获得表 11 和表 12 所示的结果。

表 11

	实施例60	实施例61	实施例62	实施例63	实施例64	实施例65	实施例66	实施例67
聚缩醛 (重量份)	80	75	70	60	60	70	70	70
聚氨酯 (重量份)	10	20	20	20	30	20	20	20
改性聚缩醛 1 (重量份)	10	5	10	20	10			
改性聚缩醛 2 (重量份)						10		
改性聚缩醛 3 (重量份)							10	
改性聚缩醛 4 (重量份)								10
熔接强度 (kg/cm ²)	450	370	400	420	340	430	370	360
熔接伸度 (%)	17	8	10	12	18	13	9	7

表 12

	实施例68	实施例69	实施例70	实施例71	比较例25	比较例26	比较例27
聚缩醛 (重量份)	70	70	70	70	90	80	70
聚氧酯 (重量份)	20	20	20	20	10	20	30
改性聚缩醛5 (重量份)	10						
改性聚缩醛6 (重量份)		10					
改性聚缩醛7 (重量份)			10				
改性聚缩醛8 (重量份)				10			
熔接强度 (kg/cm ²)	360	430	410	410	340	300	230
熔接伸度 (%)	7	13	11	11	7	5	4

从表 11 和表 12 中看出，与比较例的树脂组合物相比，含改性聚缩醛的实施例的树脂组合物，其熔接强度和伸度很大。

实施例 72 ~ 83 和比较例 28 ~ 30

按表 13 和表 14 所示的比例使用上述配制例中获得的改性聚缩醛 1 -
5 8、聚缩醛（ポリプラスチック（株）制，ジュラコン M90）和聚酯（共
聚了 30 摩尔% 的间苯二甲酸的低熔点聚对苯二甲酸丁二醇酯树脂，固有
粘度 IV = 0.5），除此之外，按与上述实施例同样进行，配制试验片。
另外，比较例 30 的树脂组合物不能用挤出机均匀挤出，不能得到试验片。
接着，测定获得试验片的熔接强度和熔接伸度，获得表 13 和表 14 所示
10 的结果。

表 13

	实施例72	实施例73	实施例74	实施例75	实施例76	实施例77	实施例78	实施例79
聚缩醛 (重量份)	80	75	70	60	60	70	70	70
聚酯 (重量份)	10	20	20	20	30	20	20	20
改性聚缩醛 1 (重量份)	10	5	10	20	10			
改性聚缩醛 2 (重量份)						10		
改性聚缩醛 3 (重量份)							10	
改性聚缩醛 4 (重量份)								10
熔接强度 (kg/cm ²)	570	545	550	560	495	560	540	540
熔接伸度 (%)	10	7	8	11	7.5	11	7.5	6.5

表 14

	实施例80	实施例81	实施例82	实施例83	比较例28	比较例29	比较例30
聚缩醛 (重量份)	70	70	70	70	90	80	70
聚酯 (重量份)	20	20	20	20	10	20	30
改性聚缩醛5 (重量份)	10						
改性聚缩醛6 (重量份)		10					
改性聚缩醛7 (重量份)			10				
改性聚缩醛8 (重量份)				10			
熔接强度 (kg/cm ²)	540	560	545	545	540	520	不能挤出
熔接伸长率 (%)	6.5	11	9	9	5	4	

从表 13 和表 14 中看出，与比较例的树脂组合物相比，使用含改性聚缩醛的实施例的树脂组合物，其熔接强度和伸度大。

实施例 84 ~ 87 和比较例 31 ~ 34

按表 15 所示的比例使用上述配制例中获得的改性聚缩醛 1、聚缩醛
5 (ポリプラスチック(株)制, ジュラコン M90) 和聚酯弹性体(ヘキストセラニーズ社制, ライトフレックス 635), 除此之外, 按与上述实施例同样进行, 配制试验片。接着, 测定获得试验片的 Izod 冲击强度、拉伸强度和拉伸伸度, 获得表 15 所示的结果。

表 15

	比较例 3	比较例 32	比较例 84	比较例 33	实施例 85	实施例 86	比较例 34	实施例 87
聚缩醛 (重量份)	100	90	70	80	60	70	70	50
改性聚缩醛 I (重量份)	0	0	20	0	20	10	0	20
聚酯弹性体 (重量份)	0	10	10	20	20	20	30	30
Izod 冲击强度 (kg·cm/cm)	6.5	7.5	10.5	9	15	13	10.2	17
拉伸强度 (kg/cm ²)	620	500	540	416	425	420	400	410
拉伸伸度 (%)	60	70	130	90	200以上	200以上	200以上	200以上

实施例 88 ~ 91 和比较例 35 ~ 36

按表 16 所示的比例使用上述配制例中获得的改性聚缩醛 1、聚缩醛（ポリプラスチック（株）制，ジュラコン M90）和聚氨酯弹性体（日本ミラクトラン社制，ミラクトラン E180 MNAT）或马来酸酐改性聚烯烃类弹性体（三井石油化学（株）制，N タフマー MP0620），除此之外，按与上述实施例同样进行，配制试验片。接着，测定获得试验片的 Izod 冲击强度、拉伸强度和拉伸伸度，获得表 16 所示的结果。

表 16

	实施例88	实施例89	比较例 35	实施例90	实施例91	比较例36
聚缩醛 (重量份)	70	75	85	70	75	85
改性聚缩醛 I (重量份)	15	10	0	15	10	0
聚氨酯弹性体 (重量份)	15	15	15	-	-	-
聚烯烃类弹性体 (重量份)	-	-	-	15	15	15
Izod 冲击强度 (kg·cm/cm)	16	14	9.5	12	11	6
拉伸强度 (kg/cm ²)	436	433	430	390	389	378
拉伸仲度 (%)	200以上	200以上	200以上	128	118	60

实施例 92 ~ 93 和比较例 37 ~ 38

按表 17 所示的比例使用上述配制例中获得的改性聚缩醛 1、聚缩醛（ポリプラスチック（株）制，ジュラコン M90）和聚酰胺弹性体（ダイセルヒュルス（株）制，ダイアミド E40）或聚苯乙烯类弹性体（シェル化学（株）制，KRATON FG 1901X），除此之外，按与上述实施例同样进行，配制试验片。接着，测定获得试验片的 Izod 冲击强度、拉伸强度和拉伸伸度，获得表 17 所示的结果。

实施例 94 和比较例 39

为了除去乳化剂的影响，约 5 mm 见方切断丙烯酸类弹性体（日本ゼオン（株）制，Hitemp 4051），用水 / 甲醇 = 1 / 1（体积比）的混合溶液回流 2 小时，用水洗净后，在 100 °C 下真空干燥一天。

按下表所示的比例使用上述配制例中获得的改性聚缩醛 1、聚缩醛（ポリプラスチック（株）制，ジュラコン M90）和丙烯酸类弹性体，除此之外，按与上述实施例同样进行，配制试验片。接着，测定获得试验片的 Izod 冲击强度、拉伸强度和拉伸伸度，获得表 17 所示的结果。

表 17

	实施例92	比较例37	实施例93	比较例38	实施例94	比较例39
聚缩醛 (重量份)	60	80	60	80	60	80
改性聚缩醛 I (重量份)	20	0	20	0	20	0
聚酰胺弹性体 (重量份)	20	20	0	0	0	0
聚苯乙烯类弹性体 (重量份)	0	0	20	20	0	0
丙烯酸类弹性体 (重量份)	0	0	0	0	20	20
Izod 冲击强度 (kg·cm/cm)	9.5	4.5	13	6.5	20	7
拉伸强度 (kg/cm ²)	485	420	400	390	380	360
拉伸仲度 (%)	200以上	69	200以上	70	200以上	71

从表 15 ~ 表 17 中看出, 将聚缩醛、弹性体和环氧改性聚缩醛组合在一起, 耐冲击性和伸度显著提高。

实施例 95 ~ 105 和比较例 40, 41

将上述配制例中获得的改性聚缩醛 1 ~ 4、聚缩醛 (ポリプラスチック (株) 制, ジュラコン M90)、酸酐改性烯烃弹性体 (三井石油化学 (株), N タフマー MP0620) 和烯烃弹性体 (三井石油化学工业 (株), タフマー P0680) 按表 18 和表 19 所示的比例干混后, 在双螺杆挤出机中在 190 °C 下熔融混炼, 切粒。将该颗粒用注塑成型机成型, 制成两端有浇口的熔接试验片 (厚 2 mm)。按照 ASTM D638 标准, 测定获得的
5
10 试验片的熔接强度和熔接伸度, 获得表 18 ~ 表 19 所示的结果。

表 18

	实施例95	实施例96	实施例97	实施例98	实施例99	实施例100	实施例101
(2a-1) 改性聚缩醛 1 (重量%)	12	6	12	24	12	12	24
(2a-2) 改性聚缩醛 2 (重量%)							
(2a-3) 改性聚缩醛 3 (重量%)							
(2a-4) 改性聚缩醛 4 (重量%)							
(2b) 未改性聚缩醛 (重量%)	88	94	88	76	88	88	76
(II) 改性聚缩醛组合物 (重量份)	95	85	85	85	70	85	85
(Ia) 酸酐改性烯烃弹性体 (重量%)	100	100	100	100	100	50	50
(Ib) 烯烃弹性体 (重量%)						50	50
(I) 改性聚合物组合物 (重量份)	5	15	15	15	30	15	15
熔接强度 (kg/cm ²)	480	360	360	350	320	330	360
熔接仲度 (%)	50	33	44	45	38	25	47

表 19

	实施例102	实施例103	实施例104	实施例105	比较例 40	比较例 41
(2a-1)改性聚缩醛1(重量%)	24					
(2a-2)改性聚缩醛2(重量%)		12				
(2a-3)改性聚缩醛3(重量%)			12			
(2a-4)改性聚缩醛4(重量%)				12		
(2b)未改性聚缩醛(重量%)	76	88	88	88	100	100
(II) 改性聚缩醛组合物(重量份)	85	85	85	85	85	85
(Ia) 酸酐改性烯烃弹性体 (重量%)	15	100	100	100		100
(Ib) 烯烃弹性体(重量%)	85				100	
(I)改性聚合物组合物(重量份)	15	15	15	15	15	15
熔接强度 (kg/cm ²)	330	360	350	340	220	280
熔接伸长率 (%)	26	46	42	40	5	7

从表 18 和表 19 中看出，与比较例的树脂组合物相比，使用含改性聚缩醛的实施例的树脂组合物，可大大改善其熔接强度和伸度。

实施例 106 ~ 128 和比较例 42 ~ 45

按表 20 ~ 表 23 所示的比例使用上述配制例中获得的改性聚缩醛 1 ~ 5
8、聚缩醛（ポリプラスチック（株）制，ジュラコン M90）、酸酐改性低密度聚乙烯树脂（三井石油化学工业（株），N タフマー TX - 436）或乙烯 - 甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物（住友化学工业（株），ボンドファースト 2C）和低密度聚乙烯树脂（日本石油化学工业（株），レクスロン W3300），除此之外，按与上述实施例同样进行，测定所配制试
10 验片的熔接强度和熔接伸度，获得表 20 ~ 表 23 所示的结果。

表 20

	实施例106	实施例107	实施例108	实施例109	实施例110	实施例111	实施例112	实施例113
(2a-1)改性聚缩醛 1 (重量%)	5	15	15	30	30	30	30	30
(2a-2)改性聚缩醛 2 (重量%)								
(2a-3)改性聚缩醛 3 (重量%)								
(2a-4)改性聚缩醛 4 (重量%)								
(2a-5)改性聚缩醛 5 (重量%)								
(2b) 未改性聚缩醛 (重量%)	95	85	85	70	70	70	70	70
(II) 改性聚缩醛组合物 (重量份)	90	90	80	80	80	80	50	20
(Ia-1)酸酐改性低密度聚乙烯(重量%)	100	100	100	100	50	30	30	30
(Ia-2)乙烯-甲基丙烯酸缩水甘油酯 共聚物 (重量%)								
(Ib) 低密度聚乙烯 (重量%)					50	70	70	70
(I) 改性聚缩醛组合物 (重量份)	10	10	20	20	20	20	50	80
熔接强度 (kg/cm ²)	430	480	460	460	420	390	310	180
熔接伸长率 (%)	14	25	26	27	19	12	15	16

表 21

	实施例114	实施例115	实施例116	实施例117	实施例118	实施例119	实施例120	实施例121
(2a-1)改性聚缩醛 1(重量%)	50	100	100	100				
(2a-2)改性聚缩醛 2(重量%)					30			
(2a-3)改性聚缩醛 3(重量%)						30		
(2a-4)改性聚缩醛 4(重量%)							30	
(2a-5)改性聚缩醛 5(重量%)								30
(2b)未改性聚缩醛(重量%)	50				70	70	70	70
(II) 改性聚缩醛组合物(重量份)	20	20	20	10	80	80	80	80
(Ia-1)酸酐改性低密度聚乙烯(重量%)	30	30	15	15	100	100	100	
(Ia-2)乙烯-甲基丙烯酸缩水甘油酯 共聚物(重量%)								100
(Ib) 低密度聚乙烯(重量%)	70	70	85	85				
(I)改性聚合物组合物(重量份)	80	80	80	90	20	20	20	20
熔接强度 (kg/cm ²)	190	210	190	170	460	450	450	430
熔接伸长率 (%)	19	22	18	25	28	25	24	22

表 22

	实施例122	实施例123	实施例124
(2a-6) 改性聚缩醛6(重量%)	30		
(2a-7) 改性聚缩醛7(重量%)		30	
(2a-8) 改性聚缩醛8(重量%)			30
(2b) 未改性聚缩醛(重量%)	70	70	70
(II) 改性聚缩醛组合物(重量份)	80	80	80
(1a-1) 酸酐改性低密度聚乙烯(重量%)	100	100	100
(I) 改性聚合物组合物(重量份)	20	20	20
熔接强度 (kg/cm ²)	470	465	465
熔接伸度 (%)	29	27	27

表 23

	实施例125	实施例126	实施例127	实施例128	比较例 42	比较例 43	比较例 44	比较例 45
(2a-1) 改性聚缩醛 I (重量%)								
(2a-2) 改性聚缩醛 2 (重量%)	100							
(2a-3) 改性聚缩醛 3 (重量%)		100						
(2a-4) 改性聚缩醛 4 (重量%)			100					
(2a-5) 改性聚缩醛 5 (重量%)				100				
(2b) 未改性聚缩醛 (重量%)					100	100	100	100
(II) 改性聚缩醛组合物 (重量份)	20	20	20	20	80	50	20	80
(Ia-1) 酸酐改性低密度聚乙烯(重量%)	30	30	30					100
(Ia-2) 乙烯-甲基丙烯酸缩水甘油酯 共聚物 (重量%)				30				
(Ib) 低密度聚乙烯 (重量%)	70	70	70	70	100	100	100	
(I) 改性聚合物组合物 (重量份)	80	80	80	80	20	50	80	20
熔接强度 (kg/cm ²)	220	200	200	200	60	40	30	180
熔接伸长 (%)	25	22	21	20	1	1	1	3

从表 20 ~ 表 23 中看出, 与比较例的树脂组合物相比, 含改性聚缩醛的实施例的树脂组合物, 其熔接强度和伸度大。

实施例 129 ~ 146 和比较例 46 ~ 49

按表 24 ~ 表 26 所示的比例使用上述配制例中获得的改性聚缩醛 1 ~ 4、聚缩醛 (ポリプラスチック (株) 制, ジュラコン M90)、酸酐改性聚丙烯树脂 (三洋化成 (株), ユーメックス 1001) 和聚丙烯树脂 (住友化学工业 (株), ノーブレン D501), 除此之外, 按与上述实施例同样进行, 配制试验片, 测定试验片的熔接强度和熔接伸度, 获得表 24 ~ 表 26 所示的结果。

表 24

	实施例129	实施例130	实施例131	实施例132	实施例133	实施例134	实施例135	实施例136
(2a-1)改性聚缩醛 1(重量%)	5	15	15	30	30	30	30	30
(2a-2)改性聚缩醛 2(重量%)								
(2a-3)改性聚缩醛 3(重量%)								
(2a-4)改性聚缩醛 4(重量%)								
(2b)未改性聚缩醛(重量%)	95	85	85	70	70	70	70	70
(II) 改性聚缩醛组合物 (重量份)	90	90	80	80	80	80	50	20
(1a) 酸酐改性聚丙烯(重量%)	100	100	100	100	50	30	30	30
(1b) 聚丙烯(重量%)					50	70	70	70
(I) 改性聚合物组合物(重量份)	10	10	20	20	20	20	50	80
熔接强度 (kg/cm ²)	330	360	250	250	240	240	220	245
熔接伸度 (%)	7	8	6.5	6.5	6	6	5.5	9

表 25

	实施例137	实施例138	实施例139	实施例140	实施例141	实施例142	实施例143	实施例144
(2a-1)改性聚缩醛 1(重量%)	50	100	100	100				
(2a-2)改性聚缩醛 2(重量%)					30			100
(2a-3)改性聚缩醛 3(重量%)						30		
(2a-4)改性聚缩醛 4(重量%)							30	
(2b)未改性聚缩醛(重量%)	50				70	70	70	
(II) 改性聚缩醛组合物 (重量份)	20	20	20	10	80	80	80	20
(Ia) 酸酐改性聚丙烯 (重量%)	30	30	15	15	100	100	100	30
(Ib) 聚丙烯 (重量%)	70	70	85	85				70
(I)改性聚组合合物 (重量份)	80	80	80	90	20	20	20	80
熔接强度 (kg/cm ²)	250	260	250	250	270	250	220	280
熔接伸长率 (%)	9.5	10	9.5	9.5	8	6.5	5	12

表 26

	实施例145	实施例146	比较例 46	比较例 47	比较例 48	比较例 49
(2a-1)改性聚缩醛 1(重量%)						
(2a-2)改性聚缩醛 2(重量%)						
(2a-3)改性聚缩醛 3(重量%)	100					
(2a-4)改性聚缩醛 4(重量%)		100				
(2b)未改性聚缩醛(重量%)			100	100	100	100
(II) 改性聚缩醛组合物(重量份)	20	20	80	50	20	80
(Ia) 酸酐改性聚丙烯(重量%)	30	30				100
(Ib) 聚丙烯(重量%)	70	70	100	100	100	
(I)改性聚缩醛组合物(重量份)	80	80	20	50	80	20
熔接强度 (kg/cm ²)	260	255	不能成型	不能成型	230	120
熔接仲度 (%)	10	7			1	1

从表 24 ~ 表 26 中看出, 与比较例的树脂组合物相比, 含改性聚缩醛的实施例的树脂组合物, 其熔接强度和伸度大。

实施例 147 ~ 164 和比较例 50 ~ 53

按表 27 ~ 表 29 所示的比例使用上述配制例中获得的改性聚缩醛 1 ~ 4、聚缩醛 (ポリプラスチック (株) 制, ジュラコン M90)、苯乙烯 - 马来酸酐共聚物 (アーコ・ケミカル社制, ダイラーク 250) 和高冲击聚苯乙烯树脂 (ダイセル化学工业 (株), ダイセルスチロール HITS R80), 除此之外, 按与上述实施例同样进行, 配制试验片, 测定试验片的熔接强度和熔接伸度, 获得表 27 ~ 表 29 所示的结果。

表 27

	实施例147	实施例148	实施例149	实施例150	实施例151	实施例152	实施例153	实施例154
(2a-1) 改性聚缩醛 1 (重量%)	5	15	15	30	30	30	30	30
(2a-2) 改性聚缩醛 2 (重量%)								
(2a-3) 改性聚缩醛 3 (重量%)								
(2a-4) 改性聚缩醛 4 (重量%)								
(2b) 未改性聚缩醛 (重量%)	95	85	85	70	70	70	70	70
(II) 改性聚缩醛组合物 (重量份)	90	90	80	80	80	80	50	20
(Ia) 苯乙烯 - 马来酸酐共聚物(重量%)	100	100	100	100	50	30	30	30
(Ib) 高抗冲性聚苯乙烯 (重量%)					50	70	70	70
(I) 改性聚合物组合物 (重量份)	10	10	20	20	20	20	50	80
熔接强度 (kg/cm ²)	430	480	450	460	440	400	340	280
熔接仲度 (%)	6	10	7	8	6	5.5	5	6

表 28

	实施例155	实施例156	实施例157	实施例158	实施例159	实施例160	实施例161	实施例162
(2a-1)改性聚缩醛 1 (重量%)	50	100	100	100				
(2a-2)改性聚缩醛 2 (重量%)					30			100
(2a-3)改性聚缩醛 3 (重量%)						30		
(2a-4)改性聚缩醛 4 (重量%)							30	
(2b)未改性聚缩醛(重量%)	50				70	70	70	
(II) 改性聚缩醛组合物 (重量份)	20	20	20	10	80	80	80	20
(Ia)苯乙烯-马来酸酐共聚物(重量%)	30	30	15	15	100	100	100	30
(Ib)高抗冲性聚苯乙烯(重量%)	70	70	85	85				70
(I) 改性聚合物组合物 (重量份)	80	80	80	90	20	20	20	80
熔接强度 (kg/cm ²)	290	300	280	280	470	460	450	310
熔接伸长 (%)	6.5	7	6	6	9	8	7	8

表 29

	实施例163	实施例164	比较例 50	比较例 51	比较例 52	比较例 53
(2a-1)改性聚缩醛 1(重量%)						
(2a-2)改性聚缩醛 2(重量%)						
(2a-3)改性聚缩醛 3(重量%)	100					
(2a-4)改性聚缩醛 4(重量%)		100				
(2b)未改性聚缩醛(重量%)			100	100	100	100
(II) 改性聚缩醛组合物 (重量份)	20	20	80	50	20	80
(Ia)苯乙烯-马来酸酐共聚物(重量%)	30	30				100
(Ib) 高抗冲性聚苯乙烯 (重量%)	70	70	100	100	100	
(I)改性聚缩醛组合物 (重量份)	80	80	20	50	80	20
熔接强度 (kg/cm ²)	300	280	不能成型	不能成型	不能成型	190
熔接伸长率 (%)	7	6				2

从表 27 ~ 表 29 中看出, 与比较例的树脂组合物相比, 含改性聚缩醛的实施例的树脂组合物, 其熔接强度和伸度大。

实施例 165 ~ 173 和比较例 54 ~ 56

按表 30 和表 31 所示的比例使用上述配制例中获得的改性聚缩醛 1 ~ 4、聚缩醛 (ポリプラスチック (株) 制, ジュラコン M90)、改性丙烯酸树脂 (甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸以重量比 95/5 的比例进行自由基聚合而成的甲基丙烯酸甲酯 - 甲基丙烯酸共聚物, 数均分子量 3×10^4) 和丙烯酸树脂 (住友化学工业 (株), スミヘックス LG6), 除此之外, 按与上述实施例同样进行, 配制试验片, 测定试验片的熔接强度和熔接伸度, 获得表 30 和表 31 所示的结果。

表 30

	实施例165	实施例166	实施例167	实施例168	实施例169	实施例170	实施例171
(2a-1)改性聚缩醛1(重量%)	15	15	15	30	30	30	
(2a-2)改性聚缩醛2(重量%)							15
(2a-3)改性聚缩醛3(重量%)							
(2a-4)改性聚缩醛4(重量%)							
(2b)未改性聚缩醛(重量%)	85	85	85	70	70	70	85
(II)改性聚缩醛组合物(重量份)	95	90	80	80	80	70	90
(1a) 改性丙烯酸树脂(重量%)	100	100	50	50	30	50	100
(1b) 丙烯酸树脂 (重量%)			50	50	70	50	
(I)改性聚缩醛组合物(重量份)	5	10	20	20	20	30	10
熔接强度 (kg/cm ²)	500	470	460	480	460	440	500
熔接仲度 (%)	10	8	7	8	7	6	10

表 31

	实施例172	实施例173	比较例 54	比较例 55	比较例 56
(2a-1)改性聚缩醛 1(重量%)					
(2a-2)改性聚缩醛 2(重量%)					
(2a-3)改性聚缩醛 3(重量%)	15				
(2a-4)改性聚缩醛 4(重量%)		15			
(2b)未改性聚缩醛(重量%)	85	85	100	100	100
(II) 改性聚缩醛组合物 (重量份)	90	90	90	80	90
(1a) 改性丙烯酸树脂 (重量%)	100	100			100
(1b) 丙烯酸树脂 (重量%)			100	100	
(I)改性聚合物组合物 (重量份)	10	10	10	20	10
熔接强度 (kg/cm ²)	470	460	120	不能成型	180
熔接伸长率 (%)	8	7	1		2

从表 30 和表 31 中看出, 与比较例的树脂组合物相比, 含改性聚缩醛的实施例的树脂组合物, 其熔接强度和伸度大, 另外, 比较例 55 的树脂组合物不能成型, 不能测定试验片的特性。

实施例 174 ~ 175 和比较例 57

5 按表 32 所示的比例使用上述配制例中获得的改性聚缩醛 1、聚缩醛 (ポリプラスチック (株) 制, ジュラコン M90)、酸改性苯乙烯-丙烯腈-丁二烯共聚物 (酸改性 ABS 树脂) (ダイセル化学工业 (株) 制, ABS DPT651) 和苯乙烯-丙烯腈-丁二烯共聚物 (ABS 树脂) (ダイセル化学工业 (株) 制, ABS DPT611), 除此之外, 按与上述实施例
10 同样进行, 配制试验片。测定所获试验片的熔接强度、熔接伸度、弯曲强度和弯曲弹性率, 获得表 32 所示的结果。

表 32

	比较例 57	实施例 174	实施例 175
(1a-1) 改性聚缩醛 1 (重量%)	0	12.5	12.5
(1b) 未改性聚缩醛 (重量%)	100	87.5	87.5
(I) 改性聚缩醛组合物 (重量份)	80	80	80
(2a) 酸改性 ABS 树脂 (重量%)	0	25	50
(2b) ABS 树脂 (重量%)	100	75	50
(II) 改性聚合物组合物 (重量份)	20	20	20
弯曲强度 (kg/cm ²)	679	700	720
弯曲弹性率 (kg/cm ²)	19400	19900	20300
熔接强度 (kg/cm ²)	376	422	430
熔接伸度 (%)	2.9	4.5	6.5

15 从表 32 中看出, 与比较例的树脂组合物相比, 实施例的树脂组合物, 其熔接强度、熔接伸度、弯曲强度和弯曲弹性率大。

芯壳型聚合物的配制

配制例 9 (芯壳型聚合物 A 的配制)

20 向带有回流冷凝器的聚合容器 (容量 5 升) 中加入去离子水 320 g、聚氧乙烯壬基苯基醚 (花王 (株) 制, エマルゲン 950) 10 重量% 水溶液 66 g, 在氮气气流下一边搅拌一边升温至 70 °C。添加由下述组成构成

的一级单体混合物 77 g，分散 10 分钟后，加入 2,2 - 偶氮二（2 - 氨基丙烷）二盐酸盐（和光纯药（株）制，V - 50）2 重量% 水溶液 154 g，聚合生成晶种粒子。

[一级单体混合物的组成]

5	丙烯酸正丁酯	1533.84 g
	甲基丙烯酸烯丙酯	3.08 g
	甲基丙烯酸 1,4 - 丁二醇酯	3.08 g

接着，向一级单体混合物的残余物 1463 g 中加入聚氧乙烯壬基苯基醚（花王（株）制，エマルゲン 950）10 重量% 水溶液 440 g、去离子水 440 g，将混合的乳液在整个 180 分钟内连续地供入，进行聚合。

在温度 70 °C 下熟化 1 小时后，进入二级聚合。即，加入 2,2 - 偶氮二（2 - 氨基丙烷）二盐酸盐（和光纯药（株）制，V - 50）2 重量% 水溶液 66 g，将下述组成的二级单体乳化液 1120 g 在整个 60 分钟内连续地供入，进行晶种聚合。

15 [二级单体乳化液的组成]

甲基丙烯酸甲酯	594.0 g
丙烯酸乙酯	66.0 g
聚氧化乙烯壬基苯基醚 (エマルゲン 950)	220.0 g

20 去离子水 440.0 g

将反应温度升温至 80 °C 熟化 1 小时后冷却，用 300 目的不锈钢金属网过滤，获得芯壳型聚合物乳液。将该乳液在 - 15 °C 下冷冻，用玻璃过滤器过滤后，在 60 °C 下吹风干燥一昼夜，获得芯壳型聚合物 A。

配制例 10 ~ 14（芯壳型聚合物 B ~ F）

25 以表 33 所示的单体组成，采用与配制例 9 同样的方法获得芯壳型聚合物 B ~ F。另外，对于芯壳型聚合物 C 来说，将获得的聚合物用双螺杆挤出机在减压下，在筒体温度 220 °C、模头温度 230 °C 下加热，用二元羧酸进行脱水处理，由此获得引入了酸酐基的芯壳型聚合物，然后，用于制作下述的聚缩醛树脂组合物。

30 表 33 中的单体缩写的意义如下。

BA: 丙烯酸正丁酯
A1MA: 甲基丙烯酸烯丙酯

- BGM: 二丙烯酸 1,4 - 丁二醇酯
MMA: 甲基丙烯酸甲酯
EA: 丙烯酸乙酯
MAA: 甲基丙烯酸
5 IA: 衣康酸
GMA: 甲基丙烯酸缩水甘油酯
HEMA: 甲基丙烯酸 2 - 羟乙酯
MAM: 甲基丙烯酸酰胺

表 33

芯壳型聚合物	A	B	C	D	E	F
内核相/外壳相 (重量比)	70/30	70/30	70/30	70/30	70/30	70/30
内核相 (一级) 单体组成 ;						
BA (重量份)	69.72	69.72	69.72	69.72	69.72	69.72
A IMA (重量份)	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14
BGA (重量份)	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14
外壳相 (二级) 单体组成						
MMA (重量份)	27.0	24.0	24.0	24.0	24.0	24.0
EA (重量份)	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
MAA (重量份)		3.0				
IA (重量份)			3.0			
GMA (重量份)				3.0		
HEMA (重量份)					3.0	
MAM (重量份)						3.0

实施例 176 - 181 和比较例 58, 59

将上述配制例中获得的改性聚缩醛 1、3 ~ 6、芯壳型聚合物 A 和 B、聚缩醛（ポリプラスチック（株）制，ジュラコン M90）按表 34 所示的比例干混后，在双螺杆挤出机中在 190 °C 下熔融混炼，切粒。将该颗粒用注塑成型机成型，制成冲击试验片和两端有浇口的熔接试验片。按照 ASTM D256 标准，测定 Izod 冲击强度。而且，按照 ASTM D638 标准，测定所获试验片的熔接强度和熔接伸度。结果示于表 34。

表 34

	实施例176	实施例177	实施例178	实施例179	实施例180	实施例181	比较例 58	比较例 59
聚缩醛 (重量份)	60	60	60	60	60	60	80	80
芯壳型聚合物 A (重量份)	20	-	-	-	-	-	20	-
芯壳型聚合物 B (重量份)	-	20	20	20	20	20	-	20
改性聚缩醛 1 (重量份)	20	20	-	-	-	-	-	-
改性聚缩醛 3 (重量份)	-	-	20	-	-	-	-	-
改性聚缩醛 4 (重量份)	-	-	-	20	-	-	-	-
改性聚缩醛 5 (重量份)	-	-	-	-	20	-	-	-
改性聚缩醛 6 (重量份)	-	-	-	-	-	20	-	-
Izod 冲击强度 (kg·cm/cm)	12	21	20	15	17	25	9	9.5
熔接拉伸强度 (kg·cm ²)	330	350	350	335	335	360	305	310
熔接拉伸伸度 (%)	24	33	32	26	28	48	6	7

从表 34 中看出，与比较例的树脂组合物相比，使用含改性聚缩醛的实施例的树脂组合物，则可大大改善耐冲击性、熔接强度和伸度。

实施例 182 ~ 186 和比较例 60, 61

按表 35 所示的比例使用上述配制例中获得的改性聚缩醛 1、芯壳型
5 聚合物 B、聚缩醛（ポリプラスチック（株）制，ジュラコン M90），按与上述实施例同样进行，测定所配制试验片的 Izod 冲击强度、熔接强度和熔接伸度，获得表 35 所示的结果。

表 35

	实施例182	实施例177	实施例183	实施例184	实施例185	实施例186	比较例 60	比较例 59	比较例 61
聚缩醛 (重量份)	70	60	55	75	70	65	90	80	75
芯壳型聚合物 B (重量份)	10	20	25	20	20	20	10	20	25
改性聚缩醛 I (重量份)	20	20	20	5	10	15	—	—	—
Izod 冲击强度 (kg·cm/cm)	15	21	23	13	17	20	8	9.5	10
熔接拉伸强度 (kg·cm ²)	370	350	340	335	340	345	330	310	305
熔接拉伸伸长率 (%)	36	33	32	28	30	32	9	7	6.5

从表 35 中看出，与比较例的树脂组合物相比，含改性聚缩醛的实施例的树脂组合物，其冲击强度、熔接强度和伸度大。

实施例 187 ~ 190 和比较例 62 ~ 65

按表 36 所示的比例使用上述配制例中获得的改性聚缩醛 1、4 和 6、
5 芯壳型聚合物 C ~ F 和聚缩醛（ポリプラスチックス（株）制，ジュラコン M90），除此之外，按与上述实施例同样进行，测定所配制试验片的 Izod 冲击强度、熔接强度和熔接伸度，获得表 36 所示的结果。

表 36

	实施例187	实施例188	实施例189	实施例190	比较例 62	比较例 63	比较例 64	比较例 65
聚缩醛 (重量份)	60	60	60	60	80	80	80	80
芯壳型聚合物C (重量份)	20	-	-	-	20	-	-	-
芯壳型聚合物D (重量份)	-	20	-	-	-	20	-	-
芯壳型聚合物E (重量份)	-	-	20	-	-	-	20	-
芯壳型聚合物F (重量份)	-	-	-	20	-	-	-	20
改性聚缩醛 1 (重量份)	20	-	-	-	-	-	-	-
改性聚缩醛 4 (重量份)	-	20	20	-	-	-	-	-
改性聚缩醛 6 (重量份)	-	-	-	20	-	-	-	-
Izod 冲击强度 (kg·cm/cm)	20	21	18	17	9	9	9.5	9.5
熔接拉伸强度 (kg·cm ²)	345	345	340	330	310	305	305	310
熔接拉伸伸长率 (%)	32	33	30	27	7	6	7	7

从表 36 中看出，与比较例的树脂组合物相比，含改性聚缩醛的实施例的树脂组合物，其冲击强度、熔接强度和伸度大。

实施例 191 ~ 203 和比较例 66 ~ 68

将上述配制例中获得的改性聚缩醛 1 ~ 8、聚缩醛（ポリプラスチック（株）制，ジュラコン M90）、玻璃纤维（旭ファイバーグラス（株）制，短切原丝的玻璃纤维，纤维直径 10 μm ，纤维长度约 3 mm）按表 37 和表 38 所示的比例干混后，在双螺杆挤出机中在 190 $^{\circ}\text{C}$ 下熔融混炼，切粒。将该颗粒用注塑成型机成型，制成试验片。按照 ASTM D638 标准，测定所获试验片的拉伸强度，同时，按照 ASTM D790 标准，测定弯曲强度和弯曲弹性率。而且，按照 ASTM D256 标准，测定 Izod 冲击强度。结果示于表 37 和表 38。

表 37

	实施例191	实施例192	实施例193	实施例194	实施例195	实施例196	实施例197	实施例198
聚缩醛 (重量份)	80	70	65	70	60	55	70	70
玻璃纤维 (重量份)	10	20	25	10	20	25	20	20
改性聚缩醛 1 (重量份)	10	10	10	20	20	20		
改性聚缩醛 2 (重量份)							10	
改性聚缩醛 3 (重量份)								10
拉伸强度 (MPa)	91	121	136	93	126	142	125	121
弯曲强度 (MPa)	142	188	212	145	194	218	193	187
弯曲弹性率 (MPa)	4730	6880	7960	4760	6940	8030	6930	6870
冲击强度 (J/m)	72	80	85	75	86	92	85	80

表 38

	实施例199	实施例200	实施例201	实施例202	实施例203	比较例 66	比较例 67	比较例 68
聚缩醛 (重量份)	70	70	70	70	70	90	80	75
玻璃纤维 (重量份)	20	20	20	20	20	10	20	25
改性聚缩醛 4 (重量份)	10							
改性聚缩醛 5 (重量份)		10						
改性聚缩醛 6 (重量份)			10					
改性聚缩醛 7 (重量份)				10				
改性聚缩醛 8 (重量份)					10			
拉伸强度 (MPa)	120	118	124	123	123	80	105	120
弯曲强度 (MPa)	185	183	192	191	190	133	170	193
弯曲弹性率 (MPa)	6850	6830	6920	6910	6900	4560	6540	7540
冲击强度 (J/m)	79	78	84	83	81	68	74	78

从表 37 和表 38 中看出，与比较例的树脂组合物相比，使用含改性聚缩醛的实施例的树脂组合物，可提高机械特性。

实施例 204 ~ 206 和比较例 69 ~ 71

按表 39 所示的比例使用上述配制例中获得的改性聚缩醛 1、聚缩醛
5 (ポリプラスチック(株)制, ジュラコン M90) 和下述的填充剂, 除此之外, 按与上述实施例同样进行, 测定所配制试验片的机械特性, 获得表 39 所示的结果。另外, 使用的填充剂如下。

东邦レーヨン(株)制, 碳纤维

东芝パロテイナーニ(株)制, 玻璃珠

10 日本板ガラス(株)制, 玻璃片

从表 39 中看出, 与比较例的树脂组合物相比, 含改性聚缩醛的实施例树脂组合物的机械物性高。

表 39

	比较例 69	实施例204	比较例 70	实施例205	比较例71	实施例206
聚缩醛 (重量份)	80	70	75	65	80	80
碳纤维 (重量份)	20	20				
玻璃珠 (重量份)			25	25		
玻璃片 (重量份)					20	20
改性聚缩醛 I (重量份)	0	10	0	10	0	10
拉伸强度 (MPa)	166	189	61	73	58	66
弯曲强度 (MPa)	235	259	100	119	102	112
弯曲弹性率 (MPa)	12300	12980	3530	3640	3520	3600
冲击强度 (J/m)	58	66	37	44	36	41