



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110997809 A

(43)申请公布日 2020.04.10

(21)申请号 201880048939.1

(22)申请日 2018.07.24

(30)优先权数据

2017-150444 2017.08.03 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2020.01.21

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2018/027687 2018.07.24

(87)PCT国际申请的公布数据

W02019/026689 JA 2019.02.07

(71)申请人 三菱工程塑料株式会社

地址 日本东京都

(72)发明人 柳泽贤一

(74)专利代理机构 北京市柳沈律师事务所  
11105

代理人 王利波

(51)Int.Cl.

*C08L 71/12*(2006.01)

*B32B 1/00*(2006.01)

*B32B 27/00*(2006.01)

*B32B 27/18*(2006.01)

*C08K 3/22*(2006.01)

*C08K 5/098*(2006.01)

*C08K 5/49*(2006.01)

*C08L 23/06*(2006.01)

*C08L 53/02*(2006.01)

*H01B 3/42*(2006.01)

*H01B 3/44*(2006.01)

*H01B 7/295*(2006.01)

权利要求书1页 说明书12页

(54)发明名称

树脂组合物、成型品及电线

(57)摘要

本发明提供一种树脂组合物、以及使用了该树脂组合物的成型品及电线,所述树脂组合物可提供有效地抑制了弯折时的白化的成型品。该树脂组合物包含聚苯醚树脂50~99质量份、以及数均分子量低于10万且源自苯乙烯的结构单元的含量为15~40质量%的苯乙烯-烯烃嵌段共聚物50~1质量份。

1. 一种树脂组合物,其包含聚苯醚树脂50~99质量份、以及数均分子量低于10万且源自苯乙烯的结构单元的含量为15~40质量%的苯乙烯-烯炔嵌段共聚物50~1质量份。
2. 根据权利要求1所述的树脂组合物,将其成型为厚度1.6mm的UL94燃烧试验片、以180度往复弯折20次时形成的白线折痕的宽度为5.0mm以下。
3. 根据权利要求1或2所述的树脂组合物,其中,苯乙烯-烯炔嵌段共聚物进行了末端改性。
4. 根据权利要求1~3中任一项所述的树脂组合物,其进一步包含选自磷系阻燃剂、脂肪酸金属盐、聚乙烯蜡及氧化锌中的至少1种。
5. 根据权利要求4所述的树脂组合物,其中,相对于所述聚苯醚树脂与所述苯乙烯-烯炔嵌段共聚物的总量100质量份,包含磷系阻燃剂1~30质量份。
6. 根据权利要求5所述的树脂组合物,将其成型为厚度1.6mm的UL94燃烧试验片时的基于UL94燃烧试验的阻燃性为V-1以上。
7. 根据权利要求1~6中任一项所述的树脂组合物,其按照ISO75以载荷0.45MPa进行测试时的载荷下挠曲温度为80℃以上。
8. 根据权利要求1~7中任一项所述的树脂组合物,其按照ISO527的拉伸标称应变变为40%以上。
9. 根据权利要求1~8中任一项所述的树脂组合物,其为电线包覆材料。
10. 一种成型品,其由权利要求1~9中任一项所述的树脂组合物形成。
11. 一种电线,其具有由权利要求1~9中任一项所述的树脂组合物形成的包覆层。

## 树脂组合物、成型品及电线

### 技术领域

[0001] 本发明涉及树脂组合物、成型品及电线。

### 背景技术

[0002] 聚苯醚树脂作为透射性、机械特性、耐热性、尺寸稳定性、低吸水性以及电特性优异的工程塑料而被人们所知,但是耐冲击性差。由此,出于发挥聚苯醚树脂的长处且弥补其缺点的目的,经常将聚苯醚树脂与其它聚合物进行混合而使用。作为其它聚合物,例如可列举苯乙烯-烯烃嵌段共聚物。

[0003] 具体而言,例如,在专利文献1中公开了一种树脂组合物,其为包含(a)聚苯醚、(b)聚苯乙烯、以及(c)加氢嵌段共聚物的树脂组合物,所述(c)加氢嵌段共聚物通过将嵌段共聚物进行加氢而成,所述嵌段共聚物包含以乙烯基芳香族化合物为主体的至少2个聚合物嵌段A和以共轭二烯化合物为主体的至少1个聚合物嵌段B,其中,所述(a)聚苯醚以相对于聚苯醚全体为5~20质量%的量包含分子量50,000以上的成分、且以12~30质量%的量包含分子量8,000以下的成分,所述(c)加氢嵌段共聚物的数均分子量(Mnc)为100,000以下,所述(c)加氢嵌段共聚物中的聚合物嵌段A的数均分子量(MncA)为8,000以上,相对于所述(a)及(b)成分的总计100质量%,所述(a)成分的含量为50质量%以上,相对于所述(a)~(c)成分的总计100质量%,所述(a)及(b)成分的总含量为1~99质量%、且所述(c)成分的含量为99~1质量%。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特开2012-149125号公报

### 发明内容

[0007] 发明要解决的课题

[0008] 但是,已知在对将包含聚苯醚树脂、和苯乙烯-烯烃嵌段共聚物的树脂组合物进行成型而得到的成型品进行弯折时,弯折部分有时会发生白化。

[0009] 本发明以解决上述课题为目的,涉及一种有效地抑制了将成型后的成型品弯折时的白化的树脂组合物、以及使用了该树脂组合物的成型品及电线。

[0010] 解决课题的方法

[0011] 基于上述课题,本发明人进行了研究的结果发现,通过在聚苯醚树脂中配合数均分子量低于10万且源自苯乙烯的结构单元的含量为15~40质量%的苯乙烯-烯烃嵌段共聚物,可以解决上述课题。具体而言,利用下述技术方案<1>、优选利用<2>~<11>而解决了上述课题。

[0012] <1>一种树脂组合物,其包含聚苯醚树脂50~99质量份、以及数均分子量低于10万且源自苯乙烯的结构单元的含量为15~40质量%的苯乙烯-烯烃嵌段共聚物50~1质量份。

[0013] <2>根据<1>所述的树脂组合物,将其成型为厚度1.6mm的UL94燃烧试验片、以180度往复弯折20次时形成的白线折痕的宽度为5.0mm以下。

[0014] <3>根据<1>或<2>所述的树脂组合物,其中,苯乙烯-烯烃嵌段共聚物进行了末端改性。

[0015] <4>根据<1>~<3>中任一项所述的树脂组合物,其进一步包含选自磷系阻燃剂、脂肪酸金属盐、聚乙烯蜡及氧化锌中的至少1种。

[0016] <5>根据<4>所述的树脂组合物,其中,相对于所述聚苯醚树脂与所述苯乙烯-烯烃嵌段共聚物的总量100质量份,包含磷系阻燃剂1~30质量份。

[0017] <6>根据<5>所述的树脂组合物,将其成型为厚度1.6mm的UL94燃烧试验片时,基于UL94燃烧试验的阻燃性为V-1以上。

[0018] <7>根据<1>~<6>中任一项所述的树脂组合物,按照ISO75以载荷0.45MPa进行测定时,该树脂组合物的载荷下挠曲温度为80℃以上。

[0019] <8>根据<1>~<7>中任一项所述的树脂组合物,其按照ISO527的拉伸标称应变(nominal tensile strain)为40%以上。

[0020] <9>根据<1>~<8>中任一项所述的树脂组合物,其为电线包覆材料。

[0021] <10>一种成型品,其由<1>~<9>中任一项所述的树脂组合物形成。

[0022] <11>一种电线,其具有由<1>~<9>中任一项所述的树脂组合物形成的包覆层。

[0023] 发明的效果

[0024] 本发明可提供一种树脂组合物、以及使用了该树脂组合物的成型品及电线,所述树脂组合物能够提供一种有效地抑制了弯折时的弯折部分的白化的成型品。

### 具体实施方式

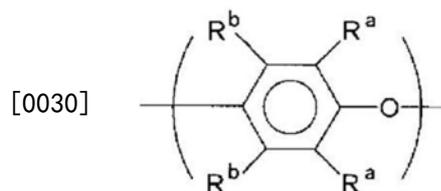
[0025] 以下,对本发明的内容进行详细说明。需要说明的是,在本说明书中,“~”以包含在其前后记载的数值作为下限值及上限值的含义被使用。

[0026] 本发明的树脂组合物的特征在于,包含聚苯醚树脂50~99质量份、以及数均分子量低于10万且源自苯乙烯的结构单元的含量为15~40质量%的苯乙烯-烯烃嵌段共聚物50~1质量份。通过形成这样的构成,在对将树脂组合物进行成型而获得的成型品弯折时,可有效地抑制弯折部分的白化。进一步,可形成如下的树脂组合物,由该树脂组合物获得的成型品的拉伸标称应变高。由此,在用作电线包覆物时包覆物变得不易破裂。

[0027] <聚苯醚树脂>

[0028] 本发明的树脂组合物中使用的聚苯醚树脂是主链具有由下式所示的结构单元的聚合物,其可以为均聚物或共聚物中的任一者。

[0029] [化学式1]



[0031] (式中,2个R<sup>a</sup>各自独立地表示氢原子、卤素原子、伯或仲烷基、芳基、氨基烷基、卤

代烷基、烃氧基、或卤代烃氧基,2个R<sup>b</sup>各自独立地表示氢原子、卤素原子、伯或仲烷基、芳基、卤代烷基、烃氧基、或卤代烃氧基。但2个R<sup>a</sup>不同时为氢原子。)

[0032] 作为R<sup>a</sup>以及R<sup>b</sup>,优选为氢原子、伯或仲烷基、芳基。作为伯烷基的适宜的例子,可列举甲基、乙基、正丙基、正丁基、正戊基、异戊基、2-甲基丁基、2,3-二甲基丁基、2-、3-或4-甲基戊基或庚基。作为仲烷基的适宜的例子,例如可列举异丙基、仲丁基或1-乙基丙基。特别是,R<sup>a</sup>优选为碳原子数1~4的伯或仲烷基、或者苯基,R<sup>b</sup>优选为氢原子。

[0033] 作为适宜的聚苯醚树脂的均聚物,例如可列举聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)、聚(2,6-二乙基-1,4-亚苯基醚)、聚(2,6-二丙基-1,4-亚苯基醚)、聚(2-乙基-6-甲基-1,4-亚苯基醚)、聚(2-甲基-6-丙基-1,4-亚苯基醚)等2,6-二烷基亚苯基醚的聚合物。作为共聚物,可列举2,6-二甲基苯酚/2,3,6-三甲基苯酚共聚物、2,6-二甲基苯酚/2,3,6-三乙基苯酚共聚物、2,6-二乙基苯酚/2,3,6-三甲基苯酚共聚物、2,6-二丙基苯酚/2,3,6-三甲基苯酚共聚物等2,6-二烷基苯酚/2,3,6-三烷基苯酚共聚物,将苯乙烯接枝聚合于聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)而得到的接枝共聚物、将苯乙烯接枝聚合于2,6-二甲基苯酚/2,3,6-三甲基苯酚共聚物而得到的接枝共聚物等。

[0034] 作为本发明中的聚苯醚树脂,特别优选为聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)、2,6-二甲基苯酚/2,3,6-三甲基苯酚无规共聚物。另外,也可以适宜使用日本特开2005-344065号公报中记载的那样的规定了末端基团数与含铜率的聚苯醚树脂。

[0035] 聚苯醚树脂优选在氯仿中测得的30℃的特性粘度为0.2~0.8dl/g者,更优选特性粘度为0.3~0.6dl/g者。通过将特性粘度设为0.2dl/g以上,树脂组合物的机械强度倾向于进一步提高,通过设为0.8dl/g以下,流动性倾向于进一步提高,成型加工倾向于变得更加容易。另外,也可通过组合使用特性粘度不同的2种以上的聚苯醚树脂而成为该特性粘度的范围。

[0036] 本发明中使用的聚苯醚树脂的制造方法没有特别限定,可按照公知的方法,例如,可采用在胺铜催化剂的存在下将2,6-二甲基苯酚等单体进行氧化聚合的方法,此时,可通过选择反应条件,将特性粘度控制为所期望的范围。关于特性粘度的控制,可通过选择聚合温度、聚合时间、催化剂量等条件来实现。

[0037] 对于本发明的树脂组合物而言,优选在组合物中以40质量%以上的比例包含聚苯醚树脂、更优选以43质量%以上的比例包含聚苯醚树脂,也可以为50质量%以上、60质量%以上包含聚苯醚树脂。关于其上限,例如为90质量%以下,也可以为85质量%以下、80质量%以下、75质量%以下。

[0038] 在本发明中,聚苯醚树脂可单独使用1种,也可将2种以上混合使用。在包含2种以上的情况下,优选其总量为上述范围。

[0039] <苯乙烯-烯炔嵌段共聚物>

[0040] 本发明中使用的苯乙烯-烯炔嵌段共聚物是在分子中、优选在分子的至少一个末端、更优选在分子的两末端具有以源自苯乙烯的结构单元为主成分的区域(苯乙烯嵌段)、并进一步具有以源自烯炔的结构单元为主成分的区域(烯炔嵌段)的嵌段共聚物。其中,以源自苯乙烯的结构单元为主成分是指,前述苯乙烯嵌段的90质量%以上由源自苯乙烯的结构单元构成,关于烯炔嵌段也同样。

[0041] 本发明中使用的苯乙烯-烯炔嵌段共聚物也可以包含除了苯乙烯嵌段及烯炔嵌段

以外的其它区域,但前述其它区域的比例通常为苯乙烯-烯烃嵌段共聚物的5质量%以下。

[0042] 本发明中使用的苯乙烯-烯烃嵌段共聚物中源自苯乙烯的结构单元的含量为15~40质量%。前述源自苯乙烯的结构单元的下限值优选为20质量%以上、更优选为25质量%以上。前述源自苯乙烯的结构单元的上限值优选为35质量%以下、更优选为33质量%以下、进一步优选为30质量%以下。

[0043] 本发明中使用的苯乙烯-烯烃嵌段共聚物的数均分子量低于10万。通过形成这样的构成,可有效地抑制白化。上述数均分子量的下限值并未特别地确定,但例如为1万以上,进一步为3万以上。

[0044] 苯乙烯-烯烃嵌段共聚物优选进行了末端改性,更优选由氨基进行了末端改性,进一步优选由羟基进行了末端改性。通过进行末端改性,聚苯醚树脂中的分散性倾向于进一步提高。

[0045] 作为上述烯烃,可示例出乙烯、丙烯、1-丁烯、2-丁烯、丁二烯、异戊二烯等。苯乙烯-烯烃嵌段共聚物中所含的烯烃可以仅为1种,也可以是2种以上。

[0046] 作为苯乙烯-烯烃嵌段共聚物的具体例子,可列举苯乙烯-乙烯-丙烯共聚物(SEP)、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物(SBS)、苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯共聚物(SEBS)、苯乙烯-乙烯-丙烯-苯乙烯共聚物(SEPS)、苯乙烯-乙烯-乙炔-丙烯-苯乙烯共聚物(SEEPS)、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯共聚物(SIS)、聚苯乙烯-乙烯基-聚异戊二烯键合而成的三嵌段共聚物(PS-VPI)等,优选为苯乙烯-乙烯-乙炔-丙烯-苯乙烯共聚物(SEEPS)。

[0047] <聚苯醚树脂与苯乙烯-烯烃嵌段共聚物的共混比>

[0048] 关于本发明的树脂组合物中的聚苯醚树脂与苯乙烯-烯烃嵌段共聚物的共混比,相对于聚苯醚树脂为50~99质量份,苯乙烯-烯烃嵌段共聚物为50~1质量份。关于上述共混比,优选相对于聚苯醚树脂为55~95质量份,苯乙烯-烯烃嵌段共聚物为45~5质量份,更优选相对于聚苯醚树脂为60~90质量份,苯乙烯-烯烃嵌段共聚物为40~10质量份,进一步优选相对于聚苯醚树脂为65~85质量份,苯乙烯-烯烃嵌段共聚物为35~15质量份,更进一步优选相对于聚苯醚树脂为70~80质量份,苯乙烯-烯烃嵌段共聚物为40~20质量份。

[0049] 特别是,在想要进一步提高所得到的树脂组合物的柔软性的情况下,上述共混比优选为:相对于聚苯醚树脂为50质量份以上且低于65质量份,苯乙烯-烯烃嵌段共聚物设为50质量份以下且超过35质量份的范围。

[0050] 另一方面,在想要进一步提高所获得的树脂组合物的阻燃性的情况下,上述共混比优选为:相对于聚苯醚树脂为65~85质量份,苯乙烯-烯烃嵌段共聚物设为35~15质量份。

[0051] 本发明的树脂组合物包含2种以上聚苯醚树脂和/或苯乙烯-烯烃嵌段共聚物的情况下,优选其总量满足上述共混比。

[0052] <树脂成分>

[0053] 本发明的树脂组合物优选包含总计为80质量%以上的聚苯醚树脂与苯乙烯-烯烃嵌段共聚物,更优选包含85质量%以上。作为其上限值,可以为100质量%,优选为95质量%以下。

[0054] 本发明的树脂组合物也可包含除了聚苯醚树脂和苯乙烯-烯烃嵌段共聚物以外的其它树脂成分。

[0055] 作为其它树脂成分,例如可列举除了上述以外的苯乙烯系树脂(例如,橡胶改性苯乙烯树脂等)、聚酰胺树脂、聚酯树脂、聚苯硫醚树脂、液晶聚酯树脂、聚碳酸酯树脂、聚缩醛树脂、聚丙烯腈树脂、丙烯酸类树脂、聚乙烯树脂、聚丙烯树脂等烯炔系树脂等热塑性树脂、环氧树脂、三聚氰胺树脂、有机硅树脂等热固性树脂等。这些热塑性树脂及热固性树脂也可以将2种以上组合而使用。

[0056] 在本发明中,也可以为实质上不含除了聚苯硫醚树脂和苯乙烯-烯炔嵌段共聚物以外的树脂成分的构成。实质上不含是指,本发明的树脂组合物中所含的树脂成分的1质量%以下。

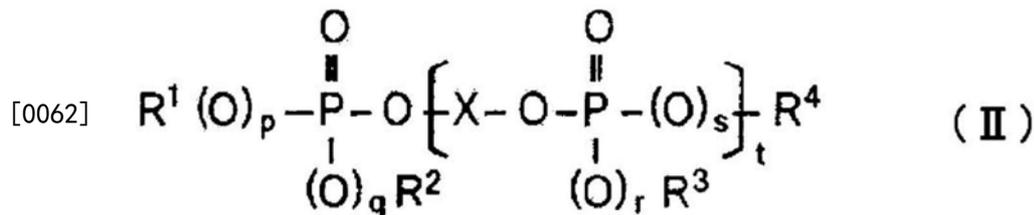
[0057] <阻燃剂>

[0058] 本发明的树脂组合物优选包含磷系阻燃剂。

[0059] 作为磷系阻燃剂,可示例出磷酸酯系阻燃剂及磷腈(phosphazene)系阻燃剂,优选为磷酸酯系阻燃剂。

[0060] 作为磷酸酯系阻燃剂,优选下述式(II)所示的磷酸酯系化合物。

[0061] [化学式2]



[0063] (式(II)中, $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 及 $R^4$ 各自独立地表示碳原子数1~6的烷基或任选被烷基取代的碳原子数6~20的芳基, $p$ 、 $q$ 、 $r$ 及 $s$ 各自独立地为0或1, $t$ 为0~5的整数, $X$ 表示亚芳基。)

[0064] 在式(II)中,作为 $R^1$ ~ $R^4$ 的芳基,可列举苯基、萘基等。另外,作为 $X$ 的亚芳基,可列举亚苯基、亚萘基。在 $t$ 为0的情况下,式(II)所示的化合物是磷酸酯,在 $t$ 大于0的情况下为缩合磷酸酯(包含混合物)。本发明中,特别优选使用缩合磷酸酯。

[0065] 作为磷酸酯系阻燃剂,具体可示例出:磷酸三甲酯、磷酸三乙酯、磷酸三丁酯、磷酸三辛酯、三(丁氧基乙基)磷酸酯、磷酸三苯酯、磷酸三甲酚酯、二甲苯基苯基磷酸酯、辛基二苯基磷酸酯、二异丙基苯基磷酸酯、三(氯乙基)磷酸酯、三(二氯丙基)磷酸酯、三(氯丙基)磷酸酯、双(2,3-二溴丙基)磷酸酯、双(2,3-二溴丙基)-2,3-二氯丙基磷酸酯、双(氯丙基)单辛基磷酸酯、四苯基双酚A二磷酸酯、四甲苯基双酚A二磷酸酯、四(二甲苯基)双酚A二磷酸酯、四苯基对苯二酚二磷酸酯、四甲苯基对苯二酚二磷酸酯、四(二甲苯基)对苯二酚二磷酸酯、四苯基间苯二酚二磷酸酯、四(2,6-二甲酚)间苯二酚二磷酸酯、间苯二酚双[二(二甲苯基)磷酸酯]等各种磷酸酯系阻燃剂。这些当中,可优选列举磷酸三苯酯、四苯基双酚A二磷酸酯、四苯基间苯二酚二磷酸酯、四(2,6-二甲酚)间苯二酚二磷酸酯等。

[0066] 磷腈系阻燃剂是在分子中具有-P=N-键的有机化合物,作为磷腈系阻燃剂,可参照日本特开2013-237798号公报的0049~0061段的记载,将它们的内容引入本说明书中。

[0067] 本发明的树脂组合物中的磷系阻燃剂的含量如下:相对于聚苯硫醚树脂与苯乙烯-烯炔嵌段共聚物的总量100质量份,优选为1质量份以上,更优选为5质量份以上;另外,相对于聚苯硫醚树脂与苯乙烯-烯炔嵌段共聚物的总量100质量份,优选为30质量份以下,更优选为25质量份以下,进一步优选为20质量份以下,也可以为15质量份以下。

[0068] 通过设为这样的范围,可进一步提高获得的成型品的阻燃性。

[0069] 磷系阻燃剂可仅使用1种,也可使用2种以上。在使用2种以上的情况下,优选其总量为上述范围。

[0070] <脂肪酸金属盐>

[0071] 本发明的树脂组合可以包含脂肪酸金属盐。通过包含脂肪酸金属盐,可更有效地抑制挤出时口模焦料的生成。

[0072] 脂肪酸金属盐是高级脂肪酸与金属形成的盐。高级脂肪酸是指碳原子数为12以上的脂肪酸。作为高级脂肪酸,可列举硬脂酸、油酸、辛酸、月桂酸、山萘酸、蓖麻油酸、环烷酸等,优选为硬脂酸。作为金属,可列举锂、锌、钙、镁、镍、铜、锶、钡、镉等,优选为钙或镁,更优选为镁。

[0073] 作为脂肪酸金属盐,例如可列举硬脂酸锂、硬脂酸镁、硬脂酸钙、月桂酸钙、蓖麻油酸钙、硬脂酸锶、硬脂酸钡、月桂酸钡、蓖麻油酸钡、硬脂酸镉、月桂酸镉、蓖麻油酸镉、环烷酸镉、2-乙基己酸镉、硬脂酸锌、月桂酸锌、蓖麻油酸锌、2-乙基己酸锌、硬脂酸铅、二碱式硬脂酸铅(dibasic lead stearate)、环烷酸铅等。

[0074] 本发明的树脂组合中脂肪酸金属盐的含量如下:相对于聚苯醚树脂与苯乙烯-烯炔嵌段共聚物的总量100质量份,优选为0.01质量份以上,更优选为0.05质量份以上,进一步优选为0.1质量份以上;另外,相对于聚苯醚树脂与苯乙烯-烯炔嵌段共聚物的总量100质量份,优选为10质量份以下,更优选为5质量份以下,进一步优选为3质量份以下,也可以为1质量份以下。

[0075] 脂肪酸金属盐可仅使用1种,也可使用2种以上。在使用2种以上的情况下,优选其总量为上述范围。

[0076] <聚乙烯蜡>

[0077] 本发明的树脂组合可以包含聚乙烯蜡。通过包含聚乙烯蜡,可更有效地抑制在挤出时口模焦料的生成。

[0078] 作为聚乙烯蜡,可列举低分子量聚乙烯或低分子量聚乙烯共聚物等聚乙烯蜡、通过对它们进行氧化改性或酸改性而引入了极性基团的改性聚乙烯蜡等。聚乙烯的数均分子量优选为500~15000,更优选为1000~10000。

[0079] 低分子量聚乙烯或低分子量聚乙烯共聚物等聚乙烯蜡可通过如下的方法而制造:利用齐格勒催化剂等将乙烯、或者将乙烯与 $\alpha$ -烯炔进行直接聚合的方法、在制造高分子量聚乙烯或共聚物时作为副产物而获得的方法、将高分子量聚乙烯或共聚物进行热分解的方法,等等。作为这样的聚乙烯蜡,优选为乙烯50~99摩尔%与 $\alpha$ -烯炔1~50摩尔%的共聚物型聚乙烯蜡,特别优选的聚乙烯蜡是 $\alpha$ -烯炔为丙烯的聚乙烯蜡。

[0080] 氧化改性聚乙烯蜡是利用过氧化物、氧等对聚乙烯蜡进行处理而引入了羧基、羟基等极性基团的改性聚乙烯蜡。酸改性聚乙烯蜡是在根据需要的过氧化物、氧的存在下,通过由无机酸、有机酸或不饱和羧酸等进行处理而引入了羧基、磺酸基等极性基团的改性聚乙烯蜡。这些聚乙烯蜡类以一般型高密度聚乙烯蜡、一般型低密度聚乙烯蜡、低氧化型聚乙烯蜡、高氧化型聚乙烯蜡、酸改性型聚乙烯蜡或特殊单体改性型等名称被市售,可以容易地获取。

[0081] 本发明的树脂组合中聚乙烯蜡的含量如下:相对于聚苯醚树脂与苯乙烯-烯炔

嵌段共聚物的总量100质量份,优选为0.05质量份以上,更优选为0.1质量份以上,进一步优选为0.5质量份以上;另外,相对于聚苯醚树脂与苯乙烯-烯炔嵌段共聚物的总量100质量份,优选为10质量份以下,更优选为8质量份以下,进一步优选为4质量份以下,也可以为2质量份以下。

[0082] 聚乙烯蜡可仅使用1种,也可使用2种以上。在使用2种以上的情况下,优选其总量为上述范围。

[0083] 在本发明的树脂组合物中,脂肪酸金属盐与聚乙烯蜡的配比(脂肪酸金属盐/聚乙烯蜡)优选为0.1~0.4,更优选为0.15~0.35,进一步优选为0.2~0.3。通过设为这样的配比,可更有效地发挥本发明的效果。

[0084] <氧化锌>

[0085] 本发明的树脂组合物优选包含氧化锌。

[0086] 本发明的树脂组合物中氧化锌的含量如下:相对于聚苯醚树脂与苯乙烯-烯炔嵌段共聚物的总量100质量份,优选为0.01质量份以上,更优选为0.05质量份以上,进一步优选为0.1质量份以上;另外,相对于聚苯醚树脂与苯乙烯-烯炔嵌段共聚物的总量100质量份,优选为10质量份以下,更优选为5质量份以下,进一步优选为3质量份以下,也可以为1质量份以下。

[0087] 氧化锌可仅使用1种,也可使用2种以上。在使用2种以上的情况下,优选其总量为上述范围。

[0088] <其它添加剂>

[0089] 本发明的树脂组合物还可以包含除了上述以外的其它成分。

[0090] 具体而言,本发明的树脂组合物还可以包含除了上述以外的阻燃剂(卤素系阻燃剂、有机金属系阻燃剂等)、热稳定剂、染料颜料、除了上述以外的脱模剂(硅油、脂肪酸、脂肪酸酯等)、抗氧剂、耐候性改良剂、增核剂、耐冲击改良剂、增塑剂、流动性改良剂等。在含有这些成分的情况下,其含量按照总计优选设为树脂组合物的0.01~5质量%的范围。

[0091] <树脂组合物的特性>

[0092] 本发明的树脂组合物可形成为特别是满足以下特性的树脂组合物。

[0093] 具体而言,例如本发明的树脂组合物可形成为如下的树脂组合物:将其成型为厚度1.6mm的UL94燃烧试验片,并以180度往复弯折20次时形成的白线折痕的宽度为5.0mm以下(优选为1.0mm以下)的树脂组合物。

[0094] 另外,例如本发明的树脂组合物可形成为如下的树脂组合物:在成型为厚度1.6mm的UL94燃烧试验片时的基于UL94燃烧试验的阻燃性为V-1以上的树脂组合物。

[0095] 进一步,例如本发明的树脂组合物可形成为如下的树脂组合物:按照ISO75以载荷0.45MPa进行测定时的载荷下挠曲温度为80℃以上(优选为85℃以上,更优选为90℃以上,进一步优选为95℃以上,更加优选为100℃以上,另外,例如为120℃以下,进一步为115℃以下)的树脂组合物。

[0096] 此外,例如本发明的树脂组合物可形成为如下的树脂组合物:按照ISO527的拉伸标称应变为40%以上(优选为50%以上,更优选为55%以上,进一步优选为60%以上,另外,例如为90%以下,进一步为85%以下)的树脂组合物。

[0097] <树脂组合物的用途>

[0098] 本发明的树脂组合物被广泛用于通常使用聚苯醚树脂的用途、特别是通常使用聚苯醚树脂与苯乙烯系树脂的掺混物的用途。

[0099] 例如可列举汽车外部装饰、外板部件、汽车内部装饰部件、汽车引擎室(underhood)部件。具体而言,适用于保险杠、翼子板、门板、嵌条、标牌、发动机罩、轮毂装饰罩、车顶(roof)、扰流板、发动机罩等外部装饰、外板部件,引擎室部件、仪表板、小物盒装饰件(console box trim)等内部装饰部件等。

[0100] 另外,也可以用作各种电脑及其周围设备、其它的OA设备、电视机、录像机、各种磁盘播放机等机的机壳、机架(chassis)、冰箱、空调、液晶投影仪等。

[0101] 进一步,可利用作为包覆于金属导体或光纤而获得的电线、电缆的包覆材料、固体甲醇电池用燃料箱体、二次电池电槽、燃料电池配水管、水冷却用罐、锅炉外罩(boiler outer case)、喷墨打印机的油墨周边部件、构件及机架、以及水配管、接头等成型体、通过将片材、薄膜进行拉伸而获得的锂离子电池用隔膜。

[0102] 本发明的树脂组合物优选用于选自下述组(1)~(4)的用途中。

[0103] (1)片材、薄膜,或者拉伸片材、薄膜

[0104] (2)汽车外部装饰、外板部件、汽车内部装饰部件、或者汽车引擎室部件

[0105] (3)用树脂组合物将金属导体或光纤进行包覆而获得的电线、电缆

[0106] (4)喷墨打印机的油墨周围的部件、构件或机架

[0107] 本发明的树脂组合物更优选被用作电线包覆材料。

[0108] <成型品>

[0109] 本发明的成型品由本发明的树脂组合物形成。特别优选为具有由本发明的树脂组合物形成的包覆层的电线。

[0110] 本发明的成型品可利用目前公知的各种方法、例如注射成型、挤出成型(片材、薄膜)、中空成型进行成型而获得。

[0111] 实施例

[0112] 以下列举实施例来更具体地说明本发明。关于以下的实施例中所示的材料、使用量、比例、处理内容、处理步骤等,只要不脱离本发明的主旨,就可适宜进行变更。因此,本发明的范围不限于以下所示的具体例子。

[0113] <原料>

[0114] (A)聚苯醚树脂:PX100L、Polyxylenol Singapore Pte Ltd.制造

[0115] (B)苯乙烯-烯炔嵌段共聚物:

[0116] SEPTON HG-252(末端OH基改性SEEPS)、Kuraray制

[0117] SEPTON 2005(SEPS)、Kuraray制

[0118] SEPTON 2063(SEPS)、Kuraray制

[0119] SEPTON 4033(SEEPS)、Kuraray制

[0120] HYBRAR 7311(PS-VPI)、Kuraray制

[0121] HYBRAR 7125(PS-VPI)、Kuraray制

[0122] (C)磷系阻燃剂:PX-200(间苯二酚双[二(二甲苯基)磷酸酯])、大八化学

[0123] (D)硬脂酸盐:硬脂酸镁

[0124] (E)聚乙烯蜡:Sanwax 151P、三洋化成株式会社制造

- [0125] (F) 氧化锌: Honjo chemical corporation 制造
- [0126] 实施例1~4、比较例1~5
- [0127] 按照下述表1中所示的比例(质量基准)将各成分进行混合,使用双螺杆挤出机(东芝机械株式会社制造:TEM18SS),以料筒温度280℃、螺杆转速350rpm进行熔融混炼,获得了树脂组合物(粒料)。
- [0128] 使用所获得的树脂组合物(粒料)进行了下述评价,将结果示于表1。
- [0129] <(B)成分的数均分子量>
- [0130] (B) 苯乙烯-烯炔嵌段共聚物的数均分子量如以下所示。
- [0131] A: 低于10万
- [0132] B: 10万以上且低于20万
- [0133] C: 20万以上
- [0134] <燃烧试验片的往复弯折20次时的白线生成>
- [0135] 将上述获得的树脂组合物(粒料)在70℃下干燥3小时,然后利用注塑成型机(东芝机械株式会社制造,“EC75SX”),在料筒温度270℃、模具温度60℃的条件下制作了127mm×12.7mm×1.6mm的UL94燃烧试验片。
- [0136] 对于UL94燃烧试验片,按照将长度方向的两端重叠的方式进行了20次弯折180度并复原的操作。然后,测定了在UL94燃烧试验片的中央部形成的源自折痕的白线的宽度(长度方向的宽度)。
- [0137] A: 白线的宽度为1.0mm以下或没有形成白线。
- [0138] B: 白线的宽度超过1.0mm且为5.0mm以下。
- [0139] C: 白线的宽度超过5.0mm,或者试验片表层发生了剥离。
- [0140] <拉伸标称应变>
- [0141] 在80℃下将由上述的制造方法获得的粒料干燥5小时,然后利用注塑成型机(东芝机械株式会社制造,“EC75SX”),在料筒温度270℃、模具温度60℃的条件下注塑成型出ISO拉伸试验片(厚度4mm)。
- [0142] 依照ISO527,使用上述ISO拉伸试验片(厚度4mm),在23℃的温度下测定了拉伸标称应变,其单位由%表示。
- [0143] <弯曲弹性模量>
- [0144] 将通过上述的制造方法获得的粒料在70℃下干燥3小时,然后利用注塑成型机(东芝机械株式会社制造,“EC75SX”),在料筒温度270℃、模具温度60℃的条件下注塑成型出ISO拉伸试验片(厚度4mm)。
- [0145] 依照ISO178,使用上述ISO拉伸试验片(厚度4mm),在23℃的温度测定了弯曲弹性模量(单位:MPa)。
- [0146] <载荷下挠曲温度>
- [0147] 将通过上述的制造方法获得的粒料在70℃下干燥3小时,然后利用注塑成型机(东芝机械株式会社制造,“EC75SX”),在料筒温度270℃、模具温度60℃的条件下注塑成型出ISO拉伸试验片(厚度4mm)。
- [0148] 依照ISO75-1、2标准,使用上述ISO拉伸试验片(厚度4mm),测定了载荷0.45MPa下的载荷下挠曲温度(单位:℃)。

[0149] <阻燃性 (UL94燃烧试验) >

[0150] 将上述获得的树脂组合物(粒料)在70℃下干燥3小时,然后利用注塑成型机(东芝机械株式会社制造,“EC75SX”),在料筒温度270℃、模具温度60℃的条件下制作127mm×12.7mm×1.6mm的试验片,基于UL94燃烧试验进行了测定。V-0为阻燃性最优异,V-1、V-2依次变差。

[0151]

[表1]

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4	比较例 5
(A)聚苯醚树脂	78	75	70	50	75	75	75	75	75
	PX100L			50					
	SEPTON HG-252	22	30	50					
(B)苯乙烯-烯烃嵌段共聚物					25				
	SEPTON 2005								
	SEPTON 2063				25				
	SEPTON 4033						25		
	HYBRAR 7311							25	
	HYBRAR 7125								25
(C)磷系阻燃剂	10	10	10	10	10	10	10	10	10
(D)硬脂酸盐	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
(E)聚乙烯蜡	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
(F)氧化锌	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
(B)成分中苯乙烯含量(%)	28	28	28	28	20	13	30	12	20
(B)成分的数量均分子量	A	A	A	A	C	B	B	B	B
燃烧试验片往复折弯20次时的白线生成	A	A	A	A	C	C	C	B	B
拉伸标称应变	%	65	71	80	36	25	21	21	36
弯曲弹性模量	MPa	700	400	180	1460	810	1680	1190	1210
载荷挠曲温度 0.45MPa	°C	110	86		146	125	146	135	136
阻燃性 1.6mm	UL94	V-1	V-1	V-1	V-1	V-1	NG	V-1	V-1

[0152] 如上述结果所明确的那样,由本发明的树脂组合物形成的成型品有效地抑制了在弯折时的弯折部分的白化。进一步获得了如下的树脂组合物:由该树脂组合物获得的成型

品的拉伸标称应变高(实施例1~4)。进一步,获得了阻燃性也优异的树脂组合物。

[0153] 与此相对,作为苯乙烯-烯炔嵌段共聚物,使用了数均分子量超过10万的苯乙烯-烯炔嵌段共聚物的情况下,无论苯乙烯-烯炔嵌段共聚物中的源自苯乙烯的结构单元的含量为15~40质量%的范围内、还是为该范围之外,都无法充分地抑制白化(比较例1~5)。