



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102712807 B

(45) 授权公告日 2014. 09. 03

(21) 申请号 201180006106. 7

*C08G 63/87*(2006. 01)

(22) 申请日 2011. 01. 13

*C08L 67/00*(2006. 01)

(30) 优先权数据

2010-006883 2010. 01. 15 JP

2010-179394 2010. 08. 10 JP

(56) 对比文件

CN 101514255 A, 2009. 08. 26, 参见实施例 3 以及说明书第 7 页第 1-3 段、第 14 页第 5 段至第 15 页第 4 段 .

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 07. 13

CN 1527856 A, 2004. 09. 08, 参见说明书第 3 页第 2 段至第 6 页第 1 段 .

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2011/050901 2011. 01. 13

CN 1527856 A, 2004. 09. 08, 参见说明书第 3 页第 2 段至第 6 页第 1 段 .

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/087141 JA 2011. 07. 21

US 5308894 , 1994. 05. 03, 参见说明书第 3 栏第 2 段至第 4 栏倒数第 1 段

说明书第 12 栏第 1 段至第 15 栏第 3 段 .

(73) 专利权人 帝人化成株式会社

地址 日本东京都

CN 101514255 A, 2009. 08. 26, 参见实施例 3 以及说明书第 7 页第 1-3 段、第 14 页第 5 段至第 15 页第 4 段 .

(72) 发明人 角田敦 高桥大辅 富樫史博

平野智之

审查员 王海

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司

11227

代理人 苗堃 赵曦

(51) Int. Cl.

*C08L 69/00*(2006. 01)

*B29C 45/00*(2006. 01)

*C08G 63/85*(2006. 01)

权利要求书1页 说明书42页

(54) 发明名称

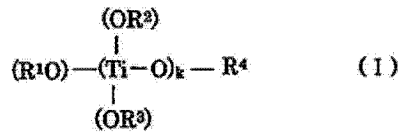
聚碳酸酯树脂组合物

(57) 摘要

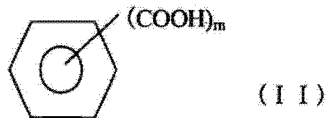
本发明的目的是提供含有芳香族聚碳酸酯树脂和聚酯树脂, 机械强度、流动性、热稳定性优异, 且兼具良好的耐湿热性的树脂组合物。本发明是含有芳香族聚碳酸酯树脂(A成分) 50 ~ 99 重量份和聚酯树脂(B成分) 1 ~ 50 重量份的树脂组合物, 该树脂组合物的特征在于, B成分是在使四丁氧基钛等与磷酸单月桂酯等反应而得到的钛-磷催化剂的存在下聚合而成的聚酯树脂。

1. 一种树脂组合物,其特征在于,是含有作为A成分的芳香族聚碳酸酯树脂50~99重量份、作为B成分的聚酯树脂1~50重量份和0.001~50ppm的钛元素的树脂组合物,

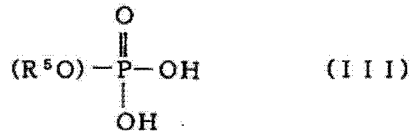
B成分是在通过钛化合物和下式(III)表示的磷化合物的反应而得到的钛-磷催化剂的存在下聚合而成的聚酯树脂,所述钛化合物是下式(I)表示的钛化合物I、或者是使该钛化合物I和下式(II)表示的芳香族多元羧酸或其酐反应而得到的钛化合物,



式(I)中,R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>和R<sup>4</sup>各自相互独立表示具有2~10个碳原子的烷基,k表示1~3的整数,且k为2或3时,2个或3个R<sup>2</sup>和R<sup>3</sup>各自可以相同或者可以不同,

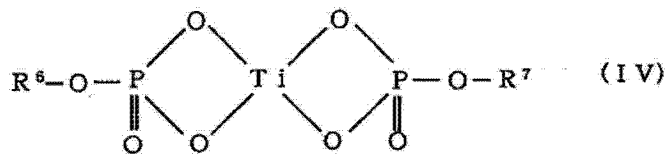


式(II)中,m表示2~4的整数,



式(III)中,R<sup>5</sup>表示未取代或取代的、具有6~20个碳原子的芳基或具有1~20个碳原子的烷基。

2. 如权利要求1所述的树脂组合物,其中,钛-磷催化剂由下式(IV)表示,



式(IV)中,R<sup>6</sup>和R<sup>7</sup>各自相互独立地表示具有2~12个碳原子的烷基或具有6~12个碳原子的芳基。

3. 如权利要求1所述的树脂组合物,其中,B成分是聚对苯二甲酸乙二醇酯。

4. 如权利要求1所述的树脂组合物,其中,相对于A成分和B成分的合计100重量份,含有作为C成分的橡胶质聚合物1~50重量份。

5. 如权利要求4所述的树脂组合物,其中,C成分是在选自二烯系橡胶、丙烯酸系橡胶和有机硅系橡胶中的至少一种橡胶成分的存在下,通过将丙烯酸系单体、或者丙烯酸系单体和能与丙烯酸系单体共聚的单体的混合物共聚而得到的橡胶质聚合物。

6. 一种注射成形品,是由权利要求1所述的树脂组合物形成的。

7. 如权利要求6所述的注射成形品,其中,注射成形品是车辆用内外装部件。

8. 如权利要求6所述的注射成形品,其中,注射成形品是办公自动化和/或电气电子用内外装部件。

## 聚碳酸酯树脂组合物

### 技术领域

[0001] 本发明涉及含有芳香族聚碳酸酯树脂和聚酯树脂且热稳定性和耐湿热性优异的树脂组合物。更具体而言,本发明涉及含有芳香族聚碳酸酯树脂和在钛-磷催化剂的存在下聚合而得的聚酯树脂,且机械强度、流动性优异,以及兼具良好的热稳定性和耐湿热性的树脂组合物。

### 背景技术

[0002] 含有芳香族聚碳酸酯树脂和聚酯树脂的树脂组合物因为具有高水准的外观、优异的机械特性、尺寸稳定性、耐试剂性,所以在各种工业领域广泛使用。特别地,由芳香族聚碳酸酯树脂和聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂构成的树脂组合物(以下有时也称为 PC/PET 合金)已研究了各种树脂组合物(参照专利文献 1、2、3)。PC/PET 合金由于具备对芳香族聚碳酸酯树脂具有的优异的耐冲击性、机械特性、尺寸稳定性等赋予聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂具有的耐试剂性的特性,所以尤其在汽车的内装和外装部件的领域、办公自动化(OA)设备的领域等中可有效使用。

[0003] 近年,在汽车领域和 OA 领域中,部件的薄壁化和轻量化等急速发展。例如在汽车领域,为了轻量化,将以挡泥板等车身面板为代表的大型部件树脂材料化的技术开发再次活跃起来,在这些需要薄壁化和轻量化的部件中,一直以来对耐热性、耐湿热性的要求变高。另外,为了降低成本,也需要部件点数的减少,渐渐要求能够应对部件的一体化以及与其相伴的更加复杂且较大的形状的成形加工性、即更良好的热稳定性。

[0004] 在这种状况下,作为 PC/PET 合金满足上述要求的方法,提出了使用利用特定的聚合催化剂制造的 PET 的合金材料(参照专利文献 4、5)。专利文献 4 中,提出了通过使用锆催化剂来改善在用通常的铈化合物、钛化合物作为聚合催化剂而制造的 PET 中发现的色调、熔融稳定性、外观、成形性的下降。但是,对于如今的汽车用途所需要的湿热性、热稳定性无法令人满意,需要进一步改善。

[0005] 专利文献 5 中,提出了通过含有使用 1~30ppm 含钛催化剂化合物而制造的聚酯树脂,从而改善色调、热稳定性、熔融稳定性。通过降低催化剂量,热稳定性、熔融稳定性得到改善,但随着聚酯树脂量增多,热稳定性有下降趋势,需要进一步改善。另外,对含有芳香族聚碳酸酯树脂和聚酯树脂的树脂组合物的要求变高的有关湿热性的知识,则没有任何启示。

[0006] 专利文献 6 中,记载了通过使用具有特定结构的含钛催化剂化合物制造聚酯树脂,从而得到了具有良好的色调(b 值)、异物少、熔融时的热稳定性优异的聚酯树脂。但是,未提及对含有聚酯树脂以外的树脂的树脂组合物的效果,对含有芳香族聚碳酸酯树脂和聚酯树脂的树脂组合物的要求变高的有关湿热性的知识则未给出任何启示。

[0007] 如上所述,PC/PET 合金中需要既保持良好的热稳定性又具有高的湿热性,耐试剂性、冲击强度、耐热性、刚性优异的材料。

[0008] 专利文献 1: 日本特公昭 36-14035 号公报

- [0009] 专利文献 2: 日本特公昭 39-20434 号公报  
 [0010] 专利文献 3: 日本特开昭 59-176345 号公报  
 [0011] 专利文献 4: 日本特开昭 51-102043 号公报  
 [0012] 专利文献 5: 日本特表 2005-521772 号公报  
 [0013] 专利文献 6: 日本专利第 3897756 (W02003/008479)

### 发明内容

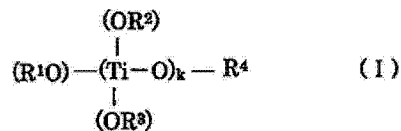
[0014] 本发明的目的在于提供含有芳香族聚碳酸酯树脂(A 成分)和聚酯树脂(B 成分),机械强度、流动性、热稳定性优异且兼具良好的耐湿热性的树脂组合物。本发明人为了达成上述目的而进行了认真研究,结果发现通过使用利用特定的钛-磷催化剂制造的聚酯树脂,能够达成该目的,进而完成了本发明。

[0015] 根据本发明,上述课题通过以下的发明而达成。

[0016] 1. 一种树脂组合物,其特征在于,是含有作为 A 成分的芳香族聚碳酸酯树脂 50~99 重量份和作为 B 成分的聚酯树脂 1~50 重量份的树脂组合物,

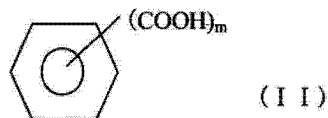
[0017] B 成分是在钛-磷催化剂的存在下聚合而成的聚酯树脂,所述钛-磷催化剂是通过钛化合物和下式(III)表示的磷化合物的反应而得到的,所述钛化合物是下式(I)表示的钛化合物(I)、或者是使该钛化合物(I)和下式(II)表示的芳香族多元羧酸或其酐反应而得到的钛化合物,

[0018]



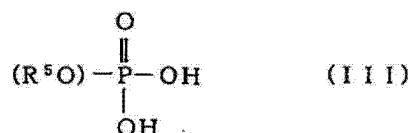
[0019] (式(I)中, R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>和 R<sup>4</sup>各自相互独立表示具有 2~10 个碳原子的烷基, k 表示 1~3 的整数,且 k 为 2 或 3 时,2 个或 3 个 R<sup>2</sup>和 R<sup>3</sup>各自可以相同或者可以不同。)

[0020]



[0021] (式(II)中, m 表示 2~4 的整数。)

[0022]

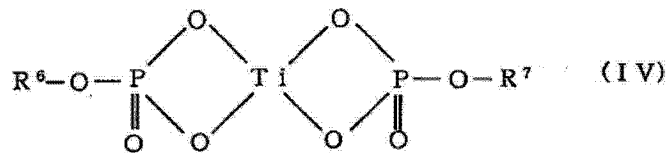


[0023] (式(III)中, R<sup>5</sup>表示未取代或取代的、具有 6~20 个碳原子的芳基或者具有 1~20 个碳原子的烷基。)

[0024] 2. 如前项 1 所述的树脂组合物,其中,含有 0.001~50ppm 的钛元素。

[0025] 3. 如前项 1 所述的树脂组合物,其中,钛-磷催化剂由下式(IV)表示。

[0026]



[0027] (其中,式(IV)中, $\text{R}^6$ 和 $\text{R}^7$ 各自相互独立地表示具有2~12个碳原子的烷基、或者具有6~12个碳原子的芳基)

[0028] 4. 如前项1所述的树脂组合物,其中,B成分是聚对苯二甲酸乙二醇酯。

[0029] 5. 如前项1所述的树脂组合物,其中,相对于100重量份,含有橡胶质聚合物(C成分)1~50重量份。

[0030] 6. 如前项5所述的树脂组合物,其中,C成分是在选自二烯系橡胶、丙烯酸系橡胶和有机硅系橡胶中的至少一种橡胶成分的存在下通过将丙烯酸系单体、或丙烯酸系单体和能与丙烯酸系单体共聚的单体的混合物共聚而得到的橡胶质聚合物。

[0031] 7. 一种注射成形品,是由前项1所述的树脂组合物形成的。

[0032] 8. 如前项7所述的注射成形品,其中,注射成形品是车辆用内外装部件。

[0033] 9. 如前项7所述的注射成形品,其中,注射成形品是办公自动化、或电气电子用内外装部件。

### 具体实施方式

[0034] 以下,进一步说明本发明的具体内容。

[0035] (A成分:芳香族聚碳酸酯树脂)

[0036] 芳香族聚碳酸酯树脂(A成分)是使二元酚与碳酸酯前体反应而得到的。作为反应方法的一例,可举出界面聚合法、熔融酯交换法、碳酸酯预聚物的固相酯交换法、以及环状碳酸酯化合物的开环聚合法等。

[0037] 作为此处使用的二元酚的代表例,可举出氢醌、间苯二酚、4,4'-联苯酚、1,1-双(4-羟基苯基)乙烷、2,2-双(4-羟基苯基)丙烷(通称双酚A)、2,2-双(4-羟基-3-甲基苯基)丙烷、2,2-双(4-羟基苯基)丁烷、1,1-双(4-羟基苯基)-1-苯基乙烷、1,1-双(4-羟基苯基)环己烷、1,1-双(4-羟基苯基)-3,3,5-三甲基环己烷、2,2-双(4-羟基苯基)戊烷、4,4'-(对亚苯基二异亚丙基)二苯酚、4,4'-(间亚苯基二异亚丙基)二苯酚、1,1-双(4-羟基苯基)-4-异丙基环己烷、双(4-羟基苯基)醚、双(4-羟基苯基)硫醚、双(4-羟基苯基)亚砜、双(4-羟基苯基)砜、双(4-羟基苯基)酮、双(4-羟基苯基)酯、双(4-羟基-3-甲基苯基)硫醚、9,9-双(4-羟基苯基)芴、9,9-双(4-羟基-3-甲基苯基)芴等。优选的二元酚是双(4-羟基苯基)链烷,其中,从耐冲击性方面看特别优选双酚A,已通用。

[0038] 本发明中,除作为通用的聚碳酸酯的双酚A系的聚碳酸酯以外,也可以将使用其它二元酚类制造的特殊的聚碳酸酯用作A成分。

[0039] 例如,使用4,4'-(间亚苯基二异亚丙基)二苯酚(以下有时简称为“BPM”)、1,1-双(4-羟基苯基)环己烷、1,1-双(4-羟基苯基)-3,3,5-三甲基环己烷(以下有时简称为“Bis-TMC”)、9,9-双(4-羟基苯基)芴和9,9-双(4-羟基-3-甲基苯基)芴(以下有时简称为“BCF”)作为二元酚成分的一部份或全部而得到的聚碳酸酯(均聚物或共聚物)适合于吸水引起的尺寸变化、形态稳定性的要求特别严格的用途。这些BPA以外的二元酚优选使用构成该聚碳酸酯的二元酚成分总体的5摩尔%以上,特别优选10摩尔%以上。

[0040] 特别地,在要求高刚性且更良好的耐水解性时,特别优选芳香族聚碳酸酯树脂(A成分)是以下的(1)~(3)的共聚聚碳酸酯。

[0041] (1)在构成该聚碳酸酯的二元酚成分 100 摩尔%中,BPM 为 20~80 摩尔%(更优选是 40~75 摩尔%,进一步优选是 45~65 摩尔%)且 BCF 为 20~80 摩尔%(更优选是 25~60 摩尔%,进一步优选是 35~55 摩尔%)的共聚聚碳酸酯。

[0042] (2)在构成该聚碳酸酯的二元酚成分 100 摩尔%中,BPA 为 10~95 摩尔%(更优选是 50~90 摩尔%,进一步优选是 60~85 摩尔%)且 BCF 为 5~90 摩尔%(更优选是 10~50 摩尔%,进一步优选是 15~40 摩尔%)的共聚聚碳酸酯。

[0043] (3)在构成该聚碳酸酯的二元酚成分 100 摩尔%中,BPM 为 20~80 摩尔%(更优选是 40~75 摩尔%,进一步优选是 45~65 摩尔%)且 Bis-TMC 为 20~80 摩尔%(更优选是 25~60 摩尔%,进一步优选是 35~55 摩尔%)的共聚聚碳酸酯。

[0044] 这些特殊的聚碳酸酯可以单独使用,也可以适当混合 2 种以上使用。另外,也可以将它们与通用的双酚 A 型的聚碳酸酯混合使用。

[0045] 对于这些特殊的聚碳酸酯的制法和特性而言,例如在特开平 6-172508 号公报、特开平 8-27370 号公报、特开 2001-55435 号公报和特开 2002-117580 号公报等中有详细记载。

[0046] 应予说明,在上述各种聚碳酸酯中,调整共聚组成等使吸水率和 T<sub>g</sub>(玻璃化转变温度)在下述范围内的聚碳酸酯由于聚合物自身的耐水解性良好且成形后的低翘曲性也特别优异,所以在要求形态稳定性的领域特别适合。

[0047] (i)吸水率为 0.05~0.15%、优选为 0.06~0.13% 且 T<sub>g</sub> 为 120~180℃的聚碳酸酯,或者

[0048] (ii) T<sub>g</sub> 为 160~250℃、优选为 170~230℃ 且吸水率为 0.10~0.30%、优选为 0.13~0.30%、更优选为 0.14~0.27% 的聚碳酸酯。

[0049] 在此,聚碳酸酯的吸水率是如下的值:使用直径 45mm、厚 3.0mm 的圆板状试验片,以 ISO62-1980 为基准,测定在 23℃ 的水中浸渍 24 小时后的水分率而得到的值。另外, T<sub>g</sub> (玻璃化转变温度)是基于 JISK7121 利用差示扫描热量计(DSC)测定而求得的价值。

[0050] 作为碳酸酯前体,可使用酰卤、碳酸二酯或卤代甲酸酯等,具体而言,可举出光气、碳酸二苯基酯或二元酚的二卤代甲酸酯等。

[0051] 在利用界面聚合法使上述二元酚和碳酸酯前体反应而制造芳香族聚碳酸酯树脂时,根据需要可以使用催化剂、封端剂、防止二元酚氧化的抗氧化剂等。另外,芳香族聚碳酸酯树脂(A成分)包含将三官能以上的多官能性芳香族化合物共聚而得的支链聚碳酸酯树脂、将芳香族或脂肪族(包括脂环式)的二官能性羧酸共聚而得的聚酯碳酸酯树脂、将二官能性醇(包括脂环式)共聚而得的共聚聚碳酸酯树脂、以及将该二官能性羧酸和二官能性醇一起共聚而得的聚酯碳酸酯树脂。另外,也可以是混合得到的芳香族聚碳酸酯树脂的 2 种以上的混合物。

[0052] 支链聚碳酸酯树脂能够对本发明的树脂组合物赋予防滴落性能等。作为该支链聚碳酸酯树脂中使用的三官能以上的多官能性芳香族化合物,可举出间苯三酚、2,3',4,5',6-五羟基联苯、或 4,6-二甲基-2,4,6-三(4-羟基苯基)庚烯-2,2,4,6-三甲基-2,4,6-三(4-羟基苯基)庚烷、1,3,5-三(4-羟基苯基)苯、1,1,1-三(4-羟基苯基)

乙烷、1,1,1-三(3,5-二甲基-4-羟基苯基)乙烷、2,6-双(2-羟基-5-甲基苄基)-4-甲基苯酚、4-{4-[1,1-双(4-羟基苯基)乙基]苯}- $\alpha$ ,  $\alpha$ -二甲基苄基苯酚等三苯酚、四(4-羟基苯基)甲烷、双(2,4-二羟基苯基)酮、1,4-双(4,4-二羟基三苯基甲基)苯、偏苯三酸、1,2,4,5-苯四甲酸、二苯甲酮四羧酸、它们的酰氯等。其中,优选1,1,1-三(4-羟基苯基)乙烷、1,1,1-三(3,5-二甲基-4-羟基苯基)乙烷,特别优选1,1,1-三(4-羟基苯基)乙烷。

[0053] 支链聚碳酸酯中的由多官能性芳香族化合物衍生的构成单元,在由二元酚衍生的构成单元和由该多官能性芳香族化合物衍生的构成单元的合计100摩尔%中,是0.01~1摩尔%,优选是0.05~0.9摩尔%,特别优选是0.05~0.8摩尔%。

[0054] 另外,尤其是在熔融酯交换法时,作为副反应有时生成支链结构单元,但对于该支链结构单元的量而言,在与由二元酚衍生的构成单元的合计100摩尔%中为0.001~1摩尔%,优选为0.005~0.9摩尔%,特别优选是0.01~0.8摩尔%。应予说明,对于该支链结构的比例,可以由<sup>1</sup>H-NMR测定算出。

[0055] 脂肪族的二官能性羧酸优选 $\alpha$ ,  $\omega$ -二羧酸。作为脂肪族的二官能性羧酸,优选举出癸二酸(癸烷二酸)、十二烷二酸、十四烷二酸、十八烷二酸、二十烷二酸等的直链饱和脂肪族二羧酸、以及环己烷二羧酸等脂环族二羧酸。作为二官能性醇,更优选脂环族二醇,例如可例示环己烷二甲醇、环己烷二醇、和三环癸烷二甲醇等。

[0056] 进一步也可以使用将聚有机硅氧烷单元共聚而得的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物。

[0057] 作为聚碳酸酯树脂的制造方法的界面聚合法、熔融酯交换法、碳酸酯预聚物的固相酯交换法、以及环状碳酸酯化合物的开环聚合法等的反应形式是在各种文献和专利公报等中熟知的方法。

[0058] 芳香族聚碳酸酯树脂(A成分)的粘均分子量优选是10000~50000,更优选是14000~30000,进一步优选是14000~26000。如果是粘均分子量小于10000的芳香族聚碳酸酯树脂,则得不到良好的机械特性。另一方面,由粘均分子量大于50000的芳香族聚碳酸酯树脂得到的树脂组合物因注射成形时的流动性差点而通用性差。

[0059] 应予说明,芳香族聚碳酸酯树脂(A成分)也可以是混合其粘均分子量为上述范围外的树脂而得到的树脂。特别地,具有大于上述范围(50000)的粘均分子量的芳香族聚碳酸酯树脂,树脂组合物的熵弹性提高。其结果,对于在将树脂组合物成形为结构部件时有时使用的气体辅助注射成形以及发泡成形而言,表现良好的成形加工性。该成形加工性的改善比上述支链聚碳酸酯更加良好。作为更优选的方式,也可以使用A成分由粘均分子量70000~300000的芳香族聚碳酸酯树脂(A-1-1成分)和粘均分子量10000~30000的芳香族聚碳酸酯树脂(A-1-2成分)构成且其粘均分子量为16000~35000的芳香族聚碳酸酯树脂(A-1成分)(以下,有时称为“含有高分子量成分的芳香族聚碳酸酯树脂”)。

[0060] 在该含有高分子量成分的芳香族聚碳酸酯树脂(A-1成分)中,优选A-1-1成分的分量为70000~200000,更优选是80000~200000,进一步优选是100000~200000、特别优选是100000~160000。另外,优选A-1-2成分的分量是10000~25000,更优选是11000~24000,进一步优选是12000~24000,特别优选是12000~23000。

[0061] 含有高分子量成分的芳香族聚碳酸酯树脂(A-1成分)能够通过以各种比例混合上

述 A-1-1 成分和 A-1-2 成分,按照满足规定的分子量范围的方式进行调整而得到。优选在 A-1 成分 100 重量 % 中 A-1-1 成分为 2~40 重量 % 的情况,更优选 A-1-1 成分为 3~30 重量 %,进一步优选 A-1-1 成分为 4~20 重量 %,特别优选 A-1-1 成分为 5~20 重量 %。

[0062] 另外,作为 A-1 成分的制备方法,可举出如下方法:(1)将 A-1-1 成分和 A-1-2 成分各自独立地聚合并将它们混合的方法;(2)采用以特开平 5-306336 号公报所示的方法为代表的在同一体系内制造在基于 GPC 法的分子量分布图中显示多个聚合物峰的芳香族聚碳酸酯树脂的方法、按照满足本发明的 A-1 成分的条件的方式制造该芳香族聚碳酸酯树脂的方法;以及(3)将由上述制造方法((2)的制造法)得到的芳香族聚碳酸酯树脂与另外制造的 A-1-1 成分和 / 或 A-1-2 成分混合的方法等。

[0063] 本发明中的粘均分子量如下算出:首先,使用奥式粘度计在 20℃ 由二氯甲烷 100ml 中溶解有芳香族聚碳酸酯 0.7g 而得的溶液求出用下式计算的比粘度( $\eta_{sp}$ ),

$$[0064] \quad \text{比粘度}(\eta_{sp}) = (t - t_0) / t_0$$

[0065] [ $t_0$  是二氯甲烷的落下秒数,  $t$  是试样溶液的落下秒数]

[0066] 利用以下数学式由求得的比粘度( $\eta_{sp}$ )算出粘均分子量(M)。

$$[0067] \quad \eta_{sp}/c = [\eta] + 0.45 \times [\eta]^2 c \quad (\text{其中 } [\eta] \text{ 是特性粘度})$$

$$[0068] \quad [\eta] = 1.23 \times 10^{-4} M^{0.83}$$

$$[0069] \quad c = 0.7$$

[0070] 应予说明,本发明的含有玻璃纤维的树脂组合物中的芳香族聚碳酸酯树脂的粘均分子量的计算按照以下要领进行。即,将该组合物与其 20~30 倍重量的二氯甲烷混合,使组合物中的可溶成分溶解。利用硅藻土过滤采取该可溶成分。之后除去得到的溶液中的溶剂。充分干燥除去溶剂后的固体,得到溶解于二氯甲烷的成分的固体。由将该固体 0.7g 溶解在二氯甲烷 100ml 中而得的溶液与上述同样地求出 20℃ 的比粘度,由该比粘度与上述同样地算出粘均分子量(M)。

[0071] (B 成分:聚酯树脂)

[0072] 聚酯树脂(B 成分)是利用将芳香族二羧酸或其反应性衍生物和二元醇或其酯衍生物作为主成分的缩合反应而得到的聚合物或共聚物。

[0073] 作为这里所说的芳香族二羧酸,可举出对苯二甲酸、间苯二甲酸、邻苯二甲酸、1,5-萘二羧酸、2,6-萘二羧酸、4,4'-联苯二羧酸、4,4'-二苯醚二羧酸、4,4'-二苯甲烷二羧酸、4,4'-二苯砜二羧酸、4,4'-二苯异亚丙基二羧酸、1,2-双(苯氧基)乙烷-4,4'-二羧酸、2,5-蒽二羧酸、2,6-蒽二羧酸、4,4'-对三联苯二羧酸、2,5-吡啶二羧酸等芳香族系二羧酸。另外,可举出二苯基甲烷二羧酸、二苯基醚二羧酸、以及  $\beta$ -羟基乙氧基苯甲酸。特别优选使用对苯二甲酸、2,6-萘二羧酸。芳香族二羧酸可以混合二种以上使用。应予说明,如果少量,则也可以与该二羧酸一起混合使用己二酸、壬二酸、癸二酸、十二烷二酸等脂肪族二羧酸、环己烷二羧酸等脂环族二羧酸等的一种以上。

[0074] 作为二元醇,可举出乙二醇、丙二醇、丁二醇、己二醇、新戊二醇、戊二醇、己二醇、癸二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、二乙二醇、三乙二醇等脂肪族二元醇等。另外,可举出 1,4-环己烷二甲醇等脂环族二元醇等。另外,可举出 2,2-双( $\beta$ -羟基乙氧基苯基)丙烷等含有芳香环的二元醇等以及它们的混合物等。另外如果少量,则也可以共聚分子量 400~6000 的长链二元醇即聚乙二醇、聚 1,3-丙二醇、聚丁二醇等的 1 种以上。



[0075] 另外, 聚酯树脂(B成分)可以通过导入少量的支链剂而支链化。支链剂的种类没有限制, 可举出均苯三酸、偏苯三酸、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、季戊四醇等。

[0076] 作为聚酯树脂(B成分), 可举出聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚对苯二甲酸丙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)、聚对苯二甲酸己二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)、聚萘二甲酸丁二醇酯(PBN)、聚亚乙基-1,2-双(苯氧基)乙烷-4,4'-二羧酸酯等。另外, 可举出聚对/间苯二甲酸乙二醇酯、聚对/间苯二甲酸丁二醇酯等共聚聚酯树脂。它们中, 可以优选使用取得机械性质等平衡的聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸丁二醇酯以及它们的混合物。

[0077] 另外, 聚酯树脂(B成分)的端基结构没有特别限定, 端基中的羟基和羧基的比例除了基本等量以外, 也可以是一方的比例较多的情况。另外, 也可以通过使对该端基具有反应性的化合物反应来封闭这些端基。

[0078] 该聚酯树脂(B成分)可以按照常法在特定的钛系催化剂的存在下一边加热一边使二羧酸成分与上述二元醇成分聚合并将副生成的水或低级醇排出到体系外来制造。

[0079] (钛-磷催化剂)

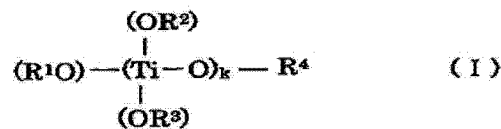
[0080] 钛-磷催化剂是下述的钛化合物和磷化合物的反应生成物。

[0081] (钛化合物)

[0082] 钛化合物是下式(I)表示的钛化合物(1)、或者该钛化合物(I)与下式(II)表示的芳香族多元羧酸或其酐反应而得到的钛化合物(2)。

[0083] (钛化合物(1))

[0084]



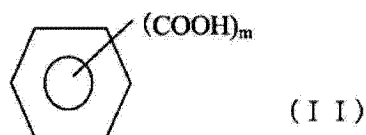
[0085] 式(I)中,  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  和  $R^4$  各自相互独立表示具有 2~10 个碳原子的烷基,  $k$  表示 1~3 的整数, 且  $k$  为 2 或 3 时, 2 个或 3 个  $R^2$  和  $R^3$  各自可以相同或者可以不同。作为烷基, 可举出乙基、丙基、丁基、戊基、己基、辛基、癸基等。

[0086] 作为钛化合物(1), 可举出四丁氧基钛、四异丙氧基钛、四丙氧基钛、四乙氧基钛等四烷氧基钛类、八甲基三钛酸酯、八乙基三钛酸酯、八异丙基三钛酸酯、八正丙基三钛酸酯、八丁基三钛酸酯等八烷基三钛酸酯类、六甲基二钛酸酯、六乙基二钛酸酯、六异丙基二钛酸酯、六正丙基二钛酸酯、六丁基二钛酸酯、六烷基二钛酸酯类等烷基钛酸酯类。它们中, 优选与磷化合物的反应性良好的四烷氧基钛, 特别优选四丁氧基钛。

[0087] (钛化合物(2))

[0088] 钛化合物(2)是上述钛化合物(I)和式(II)表示的芳香族多元羧酸或其酐的反应物。

[0089]



[0090] 式(II)中,  $m$  表示 2~4 的整数。作为式(II)表示的芳香族多元羧酸或其酐, 优选

邻苯二甲酸、偏苯三酸、1, 2, 3- 苯三甲酸、1, 2, 4, 5- 苯四甲酸以及它们的酐。特别优选使用与钛化合物(1)的反应性好、另外与得到的缩聚催化剂聚酯的亲合性高的偏苯三酸酐。

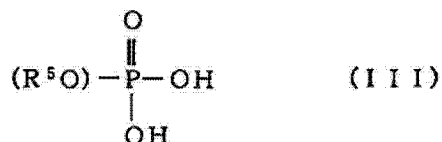
[0091] 钛化合物(1)和上述式(II)的芳香族多元羧酸或其酐的反应优选如下进行:将芳香族多元羧酸或其酐与溶剂混合使其一部份或全部溶解到溶剂中,在该混合液中滴加钛化合物(1)。优选反应在0℃~200℃的温度加热30分钟以上,优选在30~150℃的温度加热40~90分钟。对于此时的反应压力没有特别限制,常压足够。应予说明,作为溶剂,可以从能够溶解需要量的式(II)的化合物或其酐的一部份或全部的溶剂中适当选择,优选选自乙醇、乙二醇、丙二醇、丁二醇、苯和二甲苯等。

[0092] 钛化合物(1)和式(II)表示的化合物或其酐的反应摩尔比没有限定。但是,如果钛化合物(1)的比例过高,则有时得到的聚酯树脂的色调劣化、或软化点下降,相反如果钛化合物(1)的比例过低,则缩聚反应有时难以进行。因此,钛化合物(1)和式(II)的化合物或其酐的反应摩尔比优选被控制在2/1~2/5的范围内。可以将由该反应制得的反应生成物直接提供与前述磷化合物的反应,或者可以将其用由丙酮、甲醇和/或乙酸乙酯等组成的溶剂进行重结晶而纯化后再使其与磷化合物反应。

[0093] (磷化合物)

[0094] 磷化合物由下式(III)表示。

[0095]



[0096] 式(III)中, R<sup>5</sup>表示取代或未取代的具有6~20个碳原子的芳基、或者取代或未取代的具有1~20个碳原子的烷基。作为芳基,可举出苯基、萘基等。作为烷基,可举出甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、辛基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、二十烷基(R<sub>20</sub>)等。作为芳基或烷基的取代基,可举出羧基、烷基、羟基、氨基等。

[0097] 作为磷化合物,可举出磷酸单甲基酯、磷酸单乙基酯、单三甲基磷酸酯、磷酸单正丁基酯、磷酸单己基酯、磷酸单庚基酯、磷酸单辛基酯、磷酸单壬基酯、磷酸单癸基酯、磷酸单十二烷基酯、磷酸单月桂酯、磷酸单油醇基酯、磷酸单十四烷基酯、磷酸单苯基酯、磷酸单苄基酯、磷酸单(4-十二烷基)苯基酯、磷酸单(4-甲基苯基)酯、磷酸单(4-乙基苯基)酯、磷酸单(4-丙基苯基)酯、磷酸单(4-十二烷基苯基)酯、磷酸单甲苯基酯、磷酸单二甲苯基酯、磷酸单联苯基酯、磷酸单萘基酯、磷酸单蒽基酯等磷酸单烷基酯类以及磷酸单芳基酯类。它们可以单独使用,或者可以作为2种以上的混合物例如作为磷酸单烷基酯和磷酸单芳基酯的混合物来使用。其中,将上述磷化合物作为2种以上的混合物来使用时,优选磷酸单烷基酯的比率占有50%以上,更优选占有90%以上,特别优选占有100%。

[0098] (钛化合物和磷化合物的反应)

[0099] 钛-磷催化剂是钛化合物和磷化合物的反应生成物。使用钛-磷催化剂制造的聚酯树脂与使用锆、铈和其它钛系催化剂的情况相比,热稳定性和耐湿热性优异。可推测这是由于,使用钛-磷催化剂时,与使用其它催化剂的情况相比,即使制造时的色调稳定剂、热稳定剂等添加剂的添加量少品质也稳定,因此减少了热环境下、湿热环境下的添加剂的分

解,从而热稳定性和耐湿热性优异。

[0100] 在钛-磷催化剂中,钛化合物的钛原子换算摩尔量( $m_{Ti}$ )与磷化合物的磷原子换算摩尔量( $m_P$ )的反应摩尔比( $m_{Ti}/m_P$ )优选在  $1/3 \sim 1/1$  的范围内,更优选在  $1/2 \sim 1/1$  的范围内。

[0101] 所谓钛化合物的钛原子换算摩尔量是指,钛化合物所含的各钛化合物的摩尔量与该钛化合物 1 分子中所含的钛原子的个数的乘积的合计值。磷化合物的磷原子换算摩尔量是指磷化合物所含的各磷化合物的摩尔量与该磷化合物 1 分子中所含的磷原子的个数的乘积的合计值。其中,由于式(III)表示的磷化合物每 1 分子含有 1 个磷原子,所以磷化合物的磷原子换算摩尔量与该磷化合物的摩尔量相等。

[0102] 如果反应摩尔比( $m_{Ti}/m_P$ )大于  $1/1$ ,即钛化合物的量过多,则有时使用得到的催化剂而制得的聚酯树脂的色调不良( $b$  值过高),且其耐热性下降。另外,如果反应摩尔比( $m_{Ti}/m_P$ )小于  $1/3$ ,即钛化合物的量过少,则得到的催化剂对聚酯生成反应的催化活性有时不充分。

[0103] 钛-磷催化剂的制备例如可如下进行:将式(III)的磷化合物与溶剂混合,使磷化合物的一部份或全部溶解在溶剂中,在该混合液中滴加钛化合物(1)或(2)。反应如下进行:在优选  $50^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ 、更优选  $70^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$  的温度,以优选 1 分钟~4 小时、更优选 30 分钟~2 小时进行加热。在该反应中,对于反应压力没有特别限制,加压下( $0.1 \sim 0.5\text{MPa}$ )、常压下、或减压下( $0.001 \sim 0.1\text{MPa}$ )均可,通常在常压下进行。

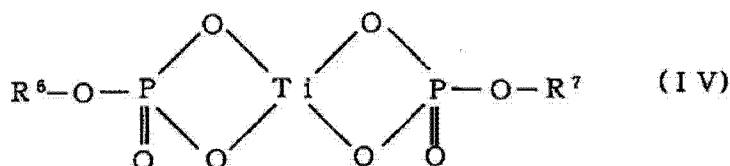
[0104] 另外,反应所使用的式(III)的磷化合物的溶剂只要是能溶解磷化合物的至少一部份则没有特别限制,例如优选使用选自乙醇、乙二醇、丙二醇、丁二醇、苯和二甲苯等中的至少 1 种的溶剂。特别地优选将与构成最终要得到的聚酯的二元醇成分相同的化合物用作溶剂。

[0105] 对于钛化合物和磷化合物的反应生成物而言,可以从反应体系中利用离心沉降处理或过滤等方法将其分离后在不进行纯化的情况下用作聚酯树脂制造用催化剂,或者也可以利用重结晶剂例如丙酮、甲醇和 / 或水等将该分离的反应生成物重结晶而纯化,将由此得到的纯化物用作催化剂。另外,也可以不从该反应体系中分离上述反应生成物而直接地将含有反应生成物的反应混合物用作含有催化剂的混合物。

[0106] 作为钛-磷催化剂,优选将式(I)表示的化合物(其中  $k$  表示 1)即四烷氧基钛与式(III)的磷化合物的反应生成物用作催化剂。

[0107] 另外,作为钛-磷催化剂,优选使用下式(IV)表示的化合物。

[0108]



[0109] 式中  $\text{R}^6$  和  $\text{R}^7$  各自相互独立地表示具有  $2 \sim 12$  个碳原子的烷基、或者具有  $6 \sim 12$  个碳原子的芳基。作为具有  $2 \sim 12$  个碳原子的烷基,可举出乙基、丙基、丁基、戊基、己基、辛基、癸基等。作为具有  $6 \sim 12$  个碳原子的芳基,可举出苯基、萘基等。

[0110] 式(IV)表示的钛-磷催化剂具有高催化活性,使用其制造的聚酯树脂具有良好的色调(低  $b$  值),具有实用上充分低的乙醛、残留金属以及芳香族二羧酸与烷撑二醇的酯的环

状三聚体的含量,且具有实用上充分的聚合物性能。

[0111] 在催化剂中,优选含有 50 质量 % 以上的上述式(IV)的化合物,更优选含有 70 质量 % 以上。

[0112] 钛-磷催化剂的使用量优选其钛原子换算毫摩尔量相对于聚合起始原料中所含的芳香族二羧酸成分的合计毫摩尔量为 2~40% 的量,进一步优选 5~35%,更进一步优选 10~30%。如果小于 2%,则有时催化剂对聚合起始原料的缩聚反应的促进效果不充分,聚酯制造效率不充分,且得不到具有期望聚合度的聚酯树脂。另外,如果大于 40%,则有时得到的聚酯树脂的色调(b 值)不充分,变得带有黄色,其实用性下降。

[0113] 对于芳香族二羧酸的烷撑二醇酯和 / 或其低聚合物的制造方法,没有限制。通常通过使芳香族二羧酸或其酯形成性衍生物与烷撑二醇或其酯形成性衍生物进行加热反应来制造。例如,作为聚对苯二甲酸乙二醇酯的原料使用的对苯二甲酸的乙二醇酯和 / 或其低聚合物可以通过使对苯二甲酸和乙二醇进行直接酯化反应、或者使对苯二甲酸的低级烷基酯和乙二醇进行酯交换反应、或者使环氧乙烷与对苯二甲酸发生加成反应的方法来制造。应予说明,在上述的芳香族二羧酸的烷撑二醇酯和 / 或其低聚合物中,可以以实质上不损害本发明方法的效果的范围内的量含有能与其共聚的其它二羧酸酯作为追加成分。具体而言,以酸成分合计摩尔量为基准可以含有 10 摩尔 % 以下、优选是 5 摩尔 % 以下的范围内的量。

[0114] 可共聚的追加成分选自酸成分和二元醇成分的酯或其酐。作为酸成分,例如可举出己二酸、癸二酸、1,4-环己烷二羧酸等脂肪族和脂环式的二羧酸、以及羟基羧酸例如  $\beta$ -羟基乙氧基苯甲酸、对羟基苯甲酸等的 1 种以上。作为二元醇成分,例如可举出构成碳原子数为 2 个以上的烷撑二醇、1,4-环己烷二甲醇、新戊二醇、双酚 A、双酚 S 这样的脂肪族、脂环式、芳香族的二元醇化合物以及聚氧化烯二元醇。上述追加成分酯可以单独使用,或者可以并用其二种以上。其中,它的共聚量优选在上述范围内。

[0115] 应予说明,在使用对苯二甲酸和 / 或对苯二甲酸二甲酯作为起始原料时,以构成聚酯的总酸成分的质量为基准,也可以使用 70 质量 % 以上的解聚聚对苯二甲酸烷撑二醇酯而得到的回收对苯二甲酸二甲酯或将其水解而得到的回收对苯二甲酸。此时,优选目标聚对苯二甲酸烷撑二醇酯是聚对苯二甲酸乙二醇酯,特别地,从资源有效利用的观点看,优选将回收 PET 瓶、回收纤维制品、回收聚酯膜制品、以及这些制品的制造工序中产生的聚合物屑等用作聚酯制造用原料源。

[0116] 此处,解聚回收聚对苯二甲酸烷撑二醇酯而得到对苯二甲酸二甲酯的方法,没有特别限定,可以采用任何以往公知的方法。例如,使用乙二醇解聚回收聚对苯二甲酸烷撑二醇酯后,将解聚生成物提供给利用低级醇例如甲醇进行的酯交换反应,纯化该反应混合物,回收对苯二甲酸的低级烷基酯,将其提供给利用烷撑二醇进行的酯交换反应,将得到的邻苯二甲酸 / 烷撑二醇酯缩聚,则能够得到聚酯树脂。另外,由上述回收的对苯二甲酸二甲酯回收对苯二甲酸的方法也没有特别限制,可以使用任何以往方法。例如从由酯交换反应得到的反应混合物中利用重结晶法和 / 或蒸馏法回收对苯二甲酸二甲酯后,在高温高压下与水一起加热进行水解,可以回收对苯二甲酸。在由该方法得到的对苯二甲酸所含的杂质中,优选 4-羧基苯甲醛、对甲基苯甲酸、苯甲酸和羟基对苯二甲酸二甲酯的含量合计为 1ppm 以下。另外,优选对苯二甲酸单甲酯的含量在 1~5000ppm 的范围。使上述的方法所回收的对

苯二甲酸与烷撑二醇直接酯化反应,将得到的酯进行缩聚,从而可制造聚酯树脂。

[0117] 在聚酯树脂(B成分)中,在聚合起始原料中添加催化剂的时期可以是芳香族二羧酸烷撑二醇酯和/或其低聚合物的缩聚反应的开始时期之前的任意阶段,另外,其添加方法也没有限制。例如可以制备芳香族二羧酸烷撑二醇酯,在该反应体系内添加催化剂的溶液或浆料引发缩聚反应,或者可以在制备上述芳香族二羧酸烷撑二醇酯时,与起始原料一起或者在其加入后将催化剂的溶液或浆料添加到反应体系中。

[0118] 聚酯树脂(B成分)的制造反应条件没有特别限制。一般缩聚反应优选在230~320℃的温度、在常压下或减压下(0.1Pa~0.1MPa)、或者组合这些条件的情况下缩聚15~300分钟。

[0119] 在聚酯树脂(B成分)中,在反应体系中,根据需要可以在聚酯制造的任意阶段添加反应稳定剂例如磷酸三甲基酯。进一步根据需要可以在反应体系中配合抗氧化剂、紫外线吸收剂、阻燃剂、荧光增白剂、消光剂、整色剂、消泡剂、其它添加剂的1种以上。特别地优选在聚酯树脂中含有具有至少1种的受阻酚化合物的抗氧化剂。优选其含量相对于聚酯树脂的质量为1质量%以下。如果含量大于1质量%,则有时发生由于抗氧化剂自身的热劣化而使得到的生成物的品质劣化的不良情况。

[0120] 作为受阻酚化合物,可举出季戊四醇-四(3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯)、3,9-双{2-(3-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙酰氧基)-1,1-二甲基乙基}-2,4,8,10-四氧杂螺(5,5)十一烷等。也优选将这些受阻酚系抗氧化剂与硫醚系二次抗氧化剂并用。上述受阻酚系抗氧化剂向聚酯树脂的添加方法没有特别限制,优选在酯交换反应或酯化反应结束后、到聚合反应结束之间的任意阶段添加。

[0121] 另外,为了微调得到的聚酯树脂的色调,在聚酯树脂的制造阶段,可以在其反应体系中添加由偶氮系、三苯基甲烷系、喹啉系、葱醌系、酞菁系等有机青色颜料和无机青色颜料的1种以上构成的整色剂。不需要使用含有使聚酯树脂的熔融热稳定性下降的钴等的无机青色颜料作为整色剂。因此,本发明所使用的聚酯树脂中实质上不含钴。

[0122] 聚酯树脂(B成分)优选含有来自上述催化剂的钛元素0.001~50ppm,更优选含有1~45ppm。如果含有的钛元素多于50ppm则发生热稳定性、色调的劣化。如果钛元素小于0.001ppm则使用的聚酯树脂的催化剂剩余量大幅下降,意味着很难制造聚酯树脂,得不到作为本组成特征的良好机械强度、热稳定性、湿热稳定性,因而不优选。

[0123] 聚酯树脂(B成分)通常优选由Hunter型色差计得到的L值为80.0以上、b值为-2.0~5.0的范围。如果聚酯树脂的L值小于80.0,则得到的聚酯树脂的白色度变低,所以有时不能得到能够实用的高白色度成形物。另外,如果b值小于-2.0,则得到的聚酯树脂的黄色少,但青色增加,另外如果b值大于5.0,则得到的聚酯树脂的黄色变强,所以有时不能用于制造实用上有用的成形物。本发明方法所得到的聚酯树脂的L值更优选是82以上,特别优选是83以上,b值的更优选范围是-1.0~4.5,特别优选是0.0~4.0。

[0124] 聚酯树脂(B成分)的固有粘度没有限制,优选在0.40~1.2的范围。如果该固有粘度在该范围内,则熔融成容易,且由它得到的成形物的强度也高。上述固有粘度的进一步优选范围是0.45~1.1,特别优选是0.50~1.0。聚酯树脂的固有粘度是将聚酯树脂溶解在邻氯苯酚中在35℃的温度来进行测定。应予说明,由固相缩聚得到的聚酯树脂一般多数情况用于瓶等,因此,聚酯树脂中含有的,具有0.70~0.90的固有粘度。上述芳香族二羧酸和烷

撑二醇的酯的环状三聚体的含量优选是 0.5wt% 以下,且乙醛的含量优选是 5ppm 以下。上述环状三聚体包含对苯二甲酸烷撑二醇酯、例如对苯二甲酸乙二醇酯、对苯二甲酸丙二醇酯、对苯二甲酸丁二醇酯、和对苯二甲酸己二醇酯等;以及萘二甲酸烷撑二醇酯、例如萘二甲酸乙二醇酯、萘二甲酸丙二醇酯、萘二甲酸丁二醇酯和萘二甲酸己二醇酯等。

[0125] 在本发明的树脂组合物中,聚酯树脂(B成分)的含量相对于A成分和B成分的合计 100 重量份为 1~50 重量份、优选为 5~45 重量份、更优选为 15~35 重量份。如果是 1 重量份以下,则看不到耐试剂性的改良效果,如果大于 50 重量份则导致外观的劣化、耐湿热性的下降,所以不优选。

[0126] (C成分:橡胶质聚合物)

[0127] 本发明中使用的橡胶质聚合物(C成分)是指在橡胶成分中一步或多步地共聚乙烯系单体或与该单体的混合物而得的聚合物。

[0128] 作为橡胶成分,可举出聚丁二烯、二烯系共聚物(例如苯乙烯·丁二烯的无规共聚物和嵌段共聚物、丙烯腈·丁二烯共聚物、(甲基)丙烯酸烷基酯、丁二烯的共聚物等)、聚异戊二烯、乙烯和 $\alpha$ -烯烃的共聚物(例如、乙烯·丙烯无规共聚物和嵌段共聚物、乙烯·丁二烯的无规共聚物和嵌段共聚物等)、乙烯和不饱和羧酸酯的共聚物(例如乙烯·甲基丙烯酸酯共聚物、乙烯·丙烯酸丁基酯共聚物等)、乙烯和脂肪族乙烯基的共聚物(例如、乙烯·乙酸乙烯酯共聚物等)、乙烯和丙烯和非共轭二烯三元聚合物(例如、乙烯·丙烯·己二烯共聚物等)、丙烯酸系橡胶(例如、聚丙烯酸丁基酯、聚(丙烯酸 2-乙基己基酯)、丙烯酸丁基酯和丙烯酸 2-乙基己基酯的共聚物等)、有机硅系橡胶(例如、聚有机硅氧烷橡胶、由聚有机硅氧烷橡胶成分和聚(甲基)丙烯酸烷基酯橡胶成分构成的 IPN 型橡胶;即具有 2 种橡胶成分不能分离地相互络合结构的橡胶、以及由聚有机硅氧烷橡胶成分和聚异丁烯橡胶成分构成的 IPN 型橡胶等)。其中,更优选的是、其效果更易体现的聚丁二烯、二烯系共聚物、聚异戊二烯、丙烯酸系橡胶、乙烯和丙烯和非共轭二烯三元聚合物、有机硅系橡胶,其中特别优选二烯系共聚物。

[0129] 优选该橡胶成分的橡胶粒子的重均粒径在 0.10~1.0 $\mu$ m 的范围,更优选在 0.15~0.8 $\mu$ m,进一步优选在 0.20~0.5 $\mu$ m。如果橡胶粒子的重均粒径小于 0.1 $\mu$ m,则有时因添加接枝聚合物而产生的冲击改良效果下降,所以不优选。另外,如果大于 1.0 $\mu$ m 则与热塑性树脂的分散状态差,有时发生冲击下降等,所以不优选。

[0130] 橡胶质聚合物(C成分)中的橡胶粒子的重均粒径是利用透射型电子显微镜测定的值。具体而言,在透射型电子显微镜测定用的网上滴加一滴乳液状态的橡胶质聚合物,用四氧化钼或四氧化钨的蒸汽染色后,用透射型电子显微镜(FEI 公司制 TECNAIG2、加速电压 120kv)拍摄染色的橡胶质聚合物的样品,使用图像处理软件(Nexus NewQube)由拍摄的图像中的 200 个橡胶粒子计算重均粒径。

[0131] 在此,二烯系聚合物是按照主构成单元的 1,3-丁二烯优选 50~100 重量%、更优选 65~100 重量%、进一步优选 75~100 重量%,能与其共聚的以苯乙烯为代表的乙烯基单体优选 50~0 重量%、更优选 35~0 重量%、进一步优选 25~0 重量%的方式聚合而得到的共聚物。如果主构成单元的 1,3-丁二烯小于 50 重量%,则有时得不到充分的冲击特性,因而不优选。

[0132] 作为 C 成分中使用的乙烯系单体,例如可举出苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、氯苯乙烯、二溴苯乙烯、三溴苯乙烯等芳香族乙烯基单体、甲基丙烯酸甲基酯、甲基丙

烯酸乙基酯、甲基丙烯酸丙基酯、甲基丙烯酸丁基酯等甲基丙烯酸烷基酯、丙烯酸甲基酯、丙烯酸乙基酯、丙烯酸丙基酯、丙烯酸丁基酯、丙烯酸 2-乙基己基酯等丙烯酸烷基酯。应予说明,除上述单体以外,可举出乙烯基醚系单体、偏卤代乙烯单体、丙烯酸缩水甘油基酯等具有缩水甘油基的乙烯系单体等。

[0133] 另外,上述乙烯系单体中,也成为交联性单体的化合物是能与丁二烯、乙烯系单体共聚的化合物,是分子内存在二个以上独立的 C=C 键的化合物,例如可举出二乙烯基苯、二乙烯基甲苯等芳香族多官能乙烯基化合物、二甲基丙烯酸乙二醇酯、二丙烯酸 1,3-丁二醇酯等多元醇的  $\alpha$ 、 $\beta$ -不饱和羧酸酯、三甲基丙烯酸酯或三丙烯酸酯、丙烯酸烯丙酯、甲基丙烯酸烯丙酯等的  $\alpha$ 、 $\beta$ -不饱和羧酸的烯丙基酯、邻二苯甲酸二烯丙基酯、癸二酸二烯丙基酯、三烯丙基三嗪等的二或三烯丙基化合物等。这些乙烯系单体以及交联性单体可以各自使用一种或二种以上。

[0134] 另外,形成二烯系橡胶成分时,在聚合反应中,根据需要可使用叔十二烷基硫醇等链转移剂(引发剂)。在该二烯系橡胶成分中,制备其胶乳时可添加肥大化剂控制二烯系橡胶成分的重均粒径。作为该肥大化剂,例如可举出氯化钠、氯化钾、硫酸钠、硫酸镁、硫酸铝等无机盐、乙酸钙、乙酸镁等有机盐、硫酸、盐酸等无机酸、乙酸、琥珀酸等有机酸、以及这些有机酸的酐、以及含有羧酸的高分子胶乳等。

[0135] 作为本发明所使用的橡胶质聚合物(C成分)的优选成分,可举出苯乙烯系聚合物。苯乙烯系聚合物由于具有良好的成形加工性和适度的流动性以及耐热性,所以是保持这些特性的平衡所优选的橡胶质聚合物。

[0136] 该苯乙烯系聚合物是苯环上键合有乙烯基或烷基乙烯基(烷基修饰的乙烯基)的芳香族乙烯基化合物的聚合物或共聚物,以及根据需要将其与能与它们共聚的其它乙烯基单体和橡胶成分共聚而得到的聚合物。

[0137] 作为芳香族乙烯基化合物,可举出苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、邻甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、乙烯基二甲苯、乙基苯乙烯、二甲基苯乙烯、对叔丁基苯乙烯、乙烯基萘、甲氧基苯乙烯、单溴苯乙烯、二溴苯乙烯、氟苯乙烯、三溴苯乙烯等,特别优选苯乙烯。

[0138] 作为能与芳香族乙烯基化合物共聚的其它乙烯基单体,优选可举出氰化乙烯基化合物和(甲基)丙烯酸酯化合物。作为氰化乙烯基化合物,可举出丙烯腈、甲基丙烯腈等,特别优选丙烯腈。作为(甲基)丙烯酸酯化合物,可举出(甲基)丙烯酸甲基酯、(甲基)丙烯酸乙基酯、(甲基)丙烯酸丙基酯、(甲基)丙烯酸异丙基酯、(甲基)丙烯酸丁基酯、(甲基)丙烯酸戊基酯、(甲基)丙烯酸己基酯、(甲基)丙烯酸辛基酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基己基酯、(甲基)丙烯酸环己基酯、(甲基)丙烯酸十二烷基酯、(甲基)丙烯酸十八烷基酯、(甲基)丙烯酸苯基酯、(甲基)丙烯酸苄基酯等。应予说明,(甲基)丙烯酸酯的表述是指包含甲基丙烯酸酯和丙烯酸酯中的任一种。(甲基)丙烯酸酯的表述是指包含甲基丙烯酸酯和丙烯酸酯中的任一种。作为特别优选的(甲基)丙烯酸酯化合物,可举出甲基丙烯酸甲基酯。

[0139] 作为氰化乙烯基化合物和(甲基)丙烯酸酯化合物以外的能与芳香族乙烯基化合物共聚的其它乙烯基单体,可举出甲基丙烯酸缩水甘油基酯等含有环氧基的甲基丙烯酸酯、马来酰亚胺、N-甲基马来酰亚胺、N-苯基马来酰亚胺等马来酰亚胺系单体、丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、马来酸酐、邻苯二甲酸、衣康酸等  $\alpha$ 、 $\beta$ -不饱和羧酸及其酐。

[0140] 作为能与上述芳香族乙烯基化合物共聚的橡胶质聚合物,可举出聚丁二烯、聚异

戊二烯、二烯系共聚物(例如、苯乙烯·丁二烯的无规共聚物和嵌段共聚物、丙烯腈·丁二烯共聚物、以及(甲基)丙烯酸烷基酯和丁二烯的共聚物等)、乙烯和 $\alpha$ -烯烃的共聚物(例如、乙烯·丙烯无规共聚物和嵌段共聚物、乙烯·丁烯的无规共聚物和嵌段共聚物等)、乙烯和不饱和羧酸酯的共聚物(例如乙烯·甲基丙烯酸酯共聚物、以及乙烯·丙烯酸丁基酯共聚物等)、乙烯和脂肪族乙烯基的共聚物(例如、乙烯·乙酸乙烯酯共聚物等)、乙烯和丙烯和非共轭二烯三元聚合物(例如、乙烯·丙烯·己二烯共聚物等)、丙烯酸系橡胶(例如、聚丙烯酸丁基酯、聚(丙烯酸 2-乙基己基酯)、及丙烯酸丁基酯和丙烯酸 2-乙基己基酯的共聚物等)、以及有机硅系橡胶(例如、聚有机硅氧烷橡胶、由聚有机硅氧烷橡胶成分和聚(甲基)丙烯酸烷基酯橡胶成分构成的 IPN 型橡胶;即具有 2 种橡胶成分不能分离地相互络合的结构橡胶、以及由聚有机硅氧烷橡胶成分和聚异丁烯橡胶成分构成的 IPN 型橡胶等)。其中,更优选的是其效果更易体现的聚丁二烯、聚异戊二烯、或二烯系共聚物,特别优选聚丁二烯。

[0141] 作为上述苯乙烯系聚合物,具体而言,例如可举出 HIPS 树脂、ABS 树脂、AES 树脂、ASA 树脂、MBS 树脂、MABS 树脂、MAS 树脂、和 SMA 树脂等由苯乙烯系聚合物形成的树脂、以及苯乙烯系热塑性弹性体(例如(氢化)苯乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物、(氢化)苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯共聚物等。应予说明,(氢化)的表述是指包含没有氢化的树脂和氢化了的树脂中的任一种。

[0142] 其中,更优选的是 HIPS 树脂、ABS 树脂、AES 树脂、ASA 树脂、MBS 树脂、MABS 树脂、MAS 树脂、和苯乙烯系热塑性弹性体等的橡胶强化苯乙烯系聚合物。

[0143] 如上所述,它们中,优选具有二烯系共聚物的橡胶成分的树脂,特别优选 ABS 树脂、MBS 树脂。ABS 树脂、MBS 树脂从具有良好的耐冲击性这点上看可很好地发挥本发明的效果。在此,AES 树脂表示以丙烯腈、乙烯-丙烯橡胶、和苯乙烯为主的共聚物树脂,ASA 树脂表示以丙烯腈、苯乙烯、以及丙烯酸系橡胶为主的共聚物树脂,MABS 树脂表示以甲基丙烯酸甲基酯、丙烯腈、丁二烯、和苯乙烯为主的共聚物树脂,MAS 树脂表示以甲基丙烯酸甲基酯、丙烯酸系橡胶、和苯乙烯为主的共聚物树脂,SMA 树脂表示以苯乙烯和马来酸酐(MA)为主的共聚物树脂。

[0144] 应予说明,该苯乙烯系树脂在其制造时通过使用金属茂催化剂等催化剂,可以是间规聚苯乙烯等的具有高立构规整性的树脂。另外,根据情况也能使用可由阴离子聚合、自由基聚合等方法得到的、分子量分布窄的聚合物和共聚物、嵌段共聚物、以及立构规整性高的聚合物、共聚物。

[0145] 它们中,优选丙烯腈·丁二烯·苯乙烯共聚物树脂(ABS 树脂)。另外,也可以混合 2 种以上苯乙烯系聚合物来使用。

[0146] 本发明中使用的 ABS 树脂是指,在二烯系橡胶成分中接枝聚合氰化乙烯基化合物和芳香族乙烯基化合物而得的热塑性接枝共聚物、与氰化乙烯基化合物和芳香族乙烯基化合物的共聚物的混合物。作为形成该 ABS 树脂的二烯系橡胶成分,例如可使用聚丁二烯、聚异戊二烯和苯乙烯-丁二烯共聚物等的玻璃化转变温度为 $-30^{\circ}\text{C}$ 以下的橡胶。玻璃化转变温度为 $-30^{\circ}\text{C}$ 以下的橡胶的比例优选在 ABS 树脂成分 100 重量%中为 5~80 重量%,更优选为 8~50 重量%,特别优选为 10~30 重量%。

[0147] 作为接枝到二烯系橡胶成分上的氰化乙烯基化合物,可特别优选使用丙烯腈。另外,作为接枝到二烯系橡胶成分上的芳香族乙烯基化合物,特别优选使用苯乙烯和 $\alpha$ -甲



基苯乙烯。该接枝到二烯系橡胶成分上的成分的比例优选 ABS 树脂成分 100 重量 % 中为 95~20 重量 %, 特别优选为 50~90 重量 %。另外, 相对于该氰化乙烯基化合物和芳香族乙烯基化合物的合计量 100 重量 %, 优选氰化乙烯基化合物为 5~50 重量 %、芳香族乙烯基化合物为 95~50 重量 %。另外, 对于上述的二烯系橡胶成分所接枝的成分的一部份, 可混合使用(甲基)丙烯酸甲基酯、丙烯酸乙基酯、马来酸酐、N 取代马来酰亚胺等。它们的含有比例优选 ABS 树脂成分中为 15 重量 % 以下。另外, 反应所使用的引发剂、链转移剂、乳化剂等可根据需要使用以往公知的各种化合物。

[0148] 在 ABS 树脂中, 橡胶粒径优选是 0.1~5.0  $\mu\text{m}$ , 更优选是 0.15~1.5  $\mu\text{m}$ , 特别优选是 0.2~0.8  $\mu\text{m}$ 。可以使用该橡胶粒径的分布是单一分布的橡胶粒子和具有 2 个峰以上的多个峰的橡胶粒子中的任一种, 另外还可以是在其形态学上橡胶粒子形成单一相, 也可以是橡胶粒子的周围含有包藏(オクルード)相而具有萨拉米(サラミ)结构。

[0149] 另外, 目前为止已知 ABS 树脂含有没有接枝到二烯系橡胶成分上的氰化乙烯基化合物和芳香族乙烯基化合物, 在本发明的 ABS 树脂中也可以含有该聚合时产生的游离聚合物成分。对于该游离的氰化乙烯基化合物和芳香族乙烯基化合物形成的共聚物的比浓粘度而言, 之前记载的方法中求出的比浓粘度(30 $^{\circ}\text{C}$ ) 优选为 0.2~1.0dl/g, 更优选为 0.3~0.7dl/g。

[0150] 另外, 接枝的氰化乙烯基化合物和芳香族乙烯基化合物的比例相对于二烯系橡胶成分以接枝率(重量 %) 表示优选为 20~200%, 更优选为 20~70%。

[0151] 该 ABS 树脂可以用本体聚合、悬浮聚合、乳液聚合中的任一方法进行制造, 但特别优选本体聚合。另外, 作为该本体聚合法, 代表地可例示化学工学、第 48 卷第 6 号 415 页(1984)所记载的连续本体聚合法(所谓东丽法), 以及化学工学第 53 卷第 6 号 423 页(1989)所记载的连续本体聚合法(所谓三井东压法)。作为本发明的 ABS 树脂, 适合使用任何 ABS 树脂。另外, 共聚的方法可以一步地共聚, 也可以多步地共聚。另外, 可以优选使用该制造法所得的 ABS 树脂中混合另外共聚芳香族乙烯基化合物和氰化乙烯基成分而得到的乙烯基化合物聚合物而成的共混物。

[0152] 对于上述 ABS 树脂而言, 碱(土)金属量降低后的树脂因良好的热稳定性、耐水解性等而更优选。苯乙烯系树脂中的碱(土)金属量优选小于 100ppm, 更优选小于 80ppm, 进一步优选小于 50ppm, 特别优选小于 10ppm。从该点出发也优选使用通过本体聚合法制得的 ABS 树脂。另外, 关于该良好的热稳定性、耐水解性, 在 ABS 树脂中使用乳化剂时, 该乳化剂优选是磺酸盐类, 更优选是烷基磺酸盐类。另外, 使用凝固剂时, 该凝固剂优选硫酸或硫酸的碱土金属盐。

[0153] 另外, 作为另外的本发明所优选的橡胶质聚合物, 可举出不含苯乙烯成分的橡胶质聚合物。不含苯乙烯成分的聚合物除了良好的成形加工性和适度的流动性和耐热性以外, 耐试剂性也优异, 是用于保持这些特性的平衡所优选的橡胶质聚合物。作为不含苯乙烯成分的聚合物, 可举出将苯乙烯系以外的乙烯基单体和不含苯乙烯成分的橡胶成分共聚而得到的聚合物。

[0154] 作为苯乙烯系以外的乙烯基单体, 可优选举出氰化乙烯基化合物和(甲基)丙烯酸酯化合物。作为氰化乙烯基化合物, 可举出丙烯腈、甲基丙烯腈等, 特别优选丙烯腈。作为(甲基)丙烯酸酯化合物, 可举出(甲基)丙烯酸甲基酯、(甲基)丙烯酸乙基酯、(甲基)丙烯酸

丙基酯、(甲基)丙烯酸异丙基酯、(甲基)丙烯酸丁基酯、(甲基)丙烯酸戊基酯、(甲基)丙烯酸己基酯、(甲基)丙烯酸辛基酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基己基酯、(甲基)丙烯酸环己基酯、(甲基)丙烯酸十二烷基酯、(甲基)丙烯酸十八烷基酯、(甲基)丙烯酸苯基酯、(甲基)丙烯酸苄基酯等。应予说明,(甲基)丙烯酸酯的表述包含甲基丙烯酸酯和丙烯酸酯中的任一种,(甲基)丙烯酸酯的表述包含甲基丙烯酸酯和丙烯酸酯中的任一种。特别地作为优选的(甲基)丙烯酸酯化合物,可举出甲基丙烯酸甲基酯。

[0155] 作为氰化乙烯基化合物和(甲基)丙烯酸酯化合物以外的其它乙烯基单体,可举出甲基丙烯酸缩水甘油基酯等含有环氧基的甲基丙烯酸酯、马来酰亚胺、N-甲基马来酰亚胺、N-苯基马来酰亚胺等马来酰亚胺系单体、丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、马来酸酐、邻苯二甲酸、衣康酸等  $\alpha$ ,  $\beta$ -不饱和羧酸及其酐。

[0156] 作为不含苯乙烯成分的橡胶成分,可举出聚丁二烯、聚异戊二烯、不含苯乙烯的二烯系共聚物(例如丙烯腈·丁二烯共聚物,(甲基)丙烯酸烷基酯、丁二烯的共聚物等)、乙烯和  $\alpha$ -烯烃的共聚物(例如乙烯·丙烯无规共聚物和嵌段共聚物、乙烯·丁烯的无规共聚物和嵌段共聚物等)、乙烯和不饱和羧酸酯的共聚物(例如乙烯·甲基丙烯酸酯共聚物、乙烯·丙烯酸丁基酯共聚物等)、乙烯和脂肪族乙烯基的共聚物(例如、乙烯·乙酸乙烯酯共聚物等)、乙烯和丙烯和非共轭二烯三元聚合物(例如乙烯·丙烯·己二烯共聚物等)、丙烯酸系橡胶(例如聚丙烯酸丁基酯、聚(丙烯酸 2-乙基己基酯)、丙烯酸丁基酯和丙烯酸 2-乙基己基酯的共聚物等)、以及有机硅系橡胶(例如、聚有机硅氧烷橡胶、由聚有机硅氧烷橡胶成分和聚(甲基)丙烯酸烷基酯橡胶成分形成的 IPN 型橡胶;即具有 2 种橡胶成分不能分离地相互络合的结构)的橡胶、由聚有机硅氧烷橡胶成分和聚异丁烯橡胶成分形成的 IPN 型橡胶等)。其中,更优选的是其效果更易体现的聚丁二烯、聚异戊二烯、或二烯系共聚物、丙烯酸系橡胶、有机硅系橡胶,特别优选聚丁二烯。

[0157] 该不含苯乙烯成分的橡胶质聚合物的橡胶粒子的重均粒径优选是  $0.10 \sim 1.0 \mu\text{m}$  的范围,更优选是  $0.15 \sim 0.8 \mu\text{m}$ ,进一步优选是  $0.20 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 。如果橡胶粒子的重均粒径小于  $0.1 \mu\text{m}$ ,则因添加接枝聚合物而产生的冲击改良效果下降,因而不优选。另外,如果大于  $1.0 \mu\text{m}$ ,则与热塑性树脂的分散状态劣化,引起冲击下降等,所以优选。

[0158] 橡胶粒子的重均粒径是利用透射型电子显微镜测定的值。具体而言,在透射型电子显微镜测定用的网上滴加一滴乳液状态的橡胶质聚合物,用四氧化钨或四氧化钼的蒸汽染色后,用透射型电子显微镜(FEI 公司制 TECNAIG2、加速电压 120kV)拍摄染色的橡胶质聚合物的样品,使用图像处理软件(Nexus NewQube)由拍摄的图像中的 200 个橡胶粒子计算重均粒径。

[0159] 在此,二烯系橡胶成分是按照主构成单元的 1,3-丁二烯优选 50~100 重量%、更优选 65~100 重量%、进一步优选 75~100 重量%,能与其共聚的以甲基丙烯酸甲基酯为代表的乙烯基单体优选 50~1 重量%、更优选 35~1 重量%、进一步优选 25~1 重量%的方式聚合而得到的共聚物。如果主构成单元的 1,3-丁二烯小于 50 重量%,则有时得不到充分的冲击特性,因而不优选。

[0160] 作为该二烯系橡胶成分的形成中使用的以甲基丙烯酸甲基酯为代表的乙烯系单体,可举出甲基丙烯酸甲基酯、甲基丙烯酸乙基酯、甲基丙烯酸丙基酯、甲基丙烯酸丁基酯等甲基丙烯酸烷基酯、丙烯酸甲基酯、丙烯酸乙基酯、丙烯酸丙基酯、丙烯酸丁基酯、丙烯酸

2-乙基己基酯等丙烯酸烷基酯。应予说明,在上述单体以外,可举出乙烯基醚系单体、偏卤代乙烯单体、丙烯酸缩水甘油基酯等具有缩水甘油基的乙烯系单体等。

[0161] 另外,上述的乙烯系单体中,也成为交联性单体的化合物是能与丁二烯、乙烯系单体共聚的化合物,是分子内存在二个以上独立的 C=C 键的化合物,例如可举出二乙烯基苯、二乙烯基甲苯等芳香族多官能乙烯基化合物、二甲基丙烯酸乙二醇酯、二丙烯酸 1,3-丁二醇酯等多元醇的  $\alpha$ 、 $\beta$ -不饱和羧酸酯、三甲基丙烯酸酯或三丙烯酸酯、丙烯酸烯丙酯、甲基丙烯酸烯丙酯等的  $\alpha$ 、 $\beta$ -不饱和羧酸的烯丙基酯、邻二苯甲酸二烯丙基酯、癸二酸二烯丙基酯、三烯丙基三嗪等的二或三烯丙基化合物等。

[0162] 上述乙烯系单体以及交联性单体可以各自使用一种或二种以上。

[0163] 另外,形成二烯系橡胶成分时,在聚合反应中,根据需要可使用叔十二烷基硫醇等链转移剂(引发剂)。在该二烯系橡胶成分中,制备其胶乳时可添加肥大化剂控制二烯系橡胶成分的重均粒径。作为该肥大化剂,例如可举出氯化钠、氯化钾、硫酸钠、硫酸镁、硫酸铝等无机盐、乙酸钙、乙酸镁等有机盐、硫酸、盐酸等无机酸、乙酸、琥珀酸等有机酸、以及这些有机酸的酐、以及含有羧酸的高分子胶乳等。

[0164] 本发明中使用的不含苯乙烯成分的橡胶质聚合物可通过在上述构成的橡胶质成分的胶乳中一步或多步地接枝聚合(甲基)丙烯酸烷基酯单体、或(甲基)丙烯酸烷基酯和能与其共聚的其它单体的混合物来进行制备。

[0165] 即,作为上述的接枝聚合所使用的单体,除甲基丙烯酸甲基酯、甲基丙烯酸乙基酯等(甲基)丙烯酸烷基酯类和丙烯酸甲基酯、丙烯酸乙基酯、丙烯酸丁基酯等丙烯酸烷基酯类以外,还可举出苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、或各种卤素取代和/或烷基取代的苯乙烯等苯乙烯类、丙烯酸缩水甘油基酯、甲基丙烯酸缩水甘油基酯、烯丙基缩水甘油基醚等具有缩水甘油基的乙烯系单体。另外,也可以将作为上述的交联性单体的乙烯系单体与上述乙烯系单体合并使用。与(甲基)丙烯酸烷基酯混合使用时,这些乙烯系单体以及交联性单体各自可以使用一种或二种以上。

[0166] 在接枝聚合中,优选使用的单体或单体混合物的量相对于二烯系橡胶成分胶乳 40~90 重量份为 60~10 重量份,更优选相对于 42~85 重量份为 58~15 重量份,进一步优选相对于 45~80 重量份为 55~20 重量份。另外,在使用单体混合物时,在单体混合物的总和中,(甲基)丙烯酸烷基酯单体至少优选是 25 重量%以上,更优选是 40 重量%以上。

[0167] 应予说明,接枝聚合自身可以一次加入单体或单体混合物进行一步聚合,或者也可以将单体或单体混合物分开为 2 次或其以上次数地添加来分多步地进行接枝聚合。

[0168] 作为接枝聚合的方法,使用乳液聚合的方法。进行该接枝共聚时,作为聚合引发剂,可以使用过硫酸钾,过硫酸铵、过硫酸钠等过硫酸盐、叔丁基过氧化氢、过氧化氢异丙苯、过氧化苯甲酰、过氧化月桂酰、过氧化氢二异丙苯等有机过氧化物、偶氮双异丁腈、偶氮双异戊腈等偶氮化物等。另外,也可以将上述的氧化剂化合物与亚硫酸盐、亚硫酸氢盐、硫代硫酸盐、第一金属盐、甲醛次硫酸钠、右旋糖等组合作为氧化还原系引发剂来使用。

[0169] 接枝共聚中的反应温度可根据使用的聚合引发剂的种类在例如 40~80°C 的范围适当选择。另外,乳液聚合时,作为对橡胶质聚合物胶乳的乳化剂,可适当使用公知的乳化剂。

[0170] 得到的不含苯乙烯成分的橡胶质聚合物,在反应液中添加或不添加适当的抗氧化剂、根据需要的添加剂等,进行喷雾干燥(直接粉体化)或者将硫酸、盐酸、磷酸等酸、氯化

钙、氯化钠等盐等凝析剂适当地加到反应液中进行凝析进而热处理使其固化。之后,经过脱水、清洗,最终干燥使其粉末化来使用。

[0171] C成分的含量相对于A成分和B成分的合计100重量份优选为1~50重量份,更优选为1~45重量份,进一步优选为2~40重量份。如果C成分的含量小于1重量份时,因橡胶质聚合物添加产生的冲击改良效果下降,因而不优选。另外,如果大于50重量份时,则耐热性大大下降,伴随出现因热稳定性不足导致的外观不良,因而不优选。

[0172] C成分优选在选自二烯系橡胶、丙烯酸系橡胶和有机硅系橡胶中的至少1种橡胶成分的存在下通过将丙烯酸系单体、或丙烯酸系单体和能与丙烯酸系单体共聚的单体的混合物共聚而得到的橡胶质聚合物。

[0173] (其它添加剂)

[0174] 在本发明的树脂组合物中,可使用用于降低成形加工时的分子量、使色调稳定化的各种稳定剂、脱模剂、色剂、冲击改性剂、填充剂和阻燃剂等。

[0175] (i) 阻燃剂

[0176] 在本发明的树脂组合物中,可配合作为阻燃剂所知晓的各种化合物。应予说明,作为阻燃剂使用的化合物的配合不仅使得阻燃性提高,而且基于各化合物的性质,例如也带来抗静电性、流动性、刚性和热稳定性的提高等。

[0177] 作为该阻燃剂,可举出(1)有机金属盐系阻燃剂(例如有机磺酸碱(土)金属盐、硼酸金属盐系阻燃剂、以及锡酸金属盐系阻燃剂等)、(2)有机磷系阻燃剂(例如单磷酸酯化合物、磷酸酯低聚物化合物、膦酸酯低聚物化合物、磷腈低聚物化合物、和膦酰胺化合物等)、(3)由有机硅化合物形成的有机硅系阻燃剂、以及(4)卤素系阻燃剂(例如溴化环氧树脂、溴化聚苯乙烯、溴化聚碳酸酯(包含低聚物)、溴化聚丙烯酸酯、和氯化聚乙烯等)等。

[0178] (1) 有机金属盐系阻燃剂

[0179] 有机金属盐系阻燃剂在基本维持耐热性而且少量就能赋予抗静电性的方面有利。本发明中最有利使用的有机金属盐系阻燃剂是含氟有机金属盐化合物。含氟有机金属盐化合物是指含有由具有氟取代的烃基的有机酸构成的阴离子成分和由金属离子构成的阳离子成分的金属盐化合物。作为更优选的具体例,可例示氟取代有机磺酸的金属盐、氟取代有机硫酸酯的金属盐、以及氟取代有机磷酸酯的金属盐。含氟有机金属盐化合物可以使用1种或混合2种以上使用。其中,优选氟取代有机磺酸的金属盐,特别优选具有全氟烷基的磺酸的金属盐。其中,全氟烷基的碳原子数优选是1~18的范围,更优选1~10的范围,进一步优选是1~8的范围。

[0180] 构成有机金属盐系阻燃剂的金属离子的金属是碱金属或碱土金属,作为碱金属,可举出锂、钠、钾、铷和铯。作为碱土金属,可举出铍、镁、钙、锶和钡。更优选碱金属。因此,优选的有机金属盐系阻燃剂是全氟烷基磺酸碱金属盐。在该碱金属中,在透明性的要求更高时优选铷和铯,另一方面,它们不通用,且纯化也难,结果成本上不利。另一方面,成本或阻燃性上有利的锂和钠相反在透明性上不利。考虑这些情况,可以区别使用全氟烷基磺酸碱金属盐中的碱金属,但最优选在所有方面特性平衡优异的全氟烷基磺酸钾盐。也可以并用该钾盐和由其它碱金属形成的全氟烷基磺酸碱金属盐。

[0181] 作为该全氟烷基磺酸碱金属盐,可举出三氟甲磺酸钾、全氟丁磺酸钾、全氟己磺酸钾、全氟辛磺酸钾、五氟乙磺酸钠、全氟丁磺酸钠、全氟辛磺酸钠、三氟甲磺酸锂、全氟丁磺

酸锂、全氟庚磺酸锂、三氟甲磺酸铯、全氟丁磺酸铯、全氟辛磺酸铯、全氟己磺酸铯、全氟丁磺酸铷、和全氟己磺酸铷等。它们可以使用 1 种或混合 2 种以上使用。它们中,特别优选全氟丁磺酸钾。

[0182] 对于上述含氟有机金属盐而言,利用离子色谱法测定的氟化物离子的含量优选是 50ppm 以下,更优选是 20ppm 以下,进一步优选是 10ppm 以下。氟化物离子的含量越低,阻燃性、耐光性越良好。氟化物离子的含量的下限实质上也可以是 0,但从兼顾纯化工序和效果方面出发,实用上优选 0.2ppm 左右。该氟化物离子含量的全氟烷基磺酸碱金属盐例如如下纯化。在 40~90℃ (更优选 60~85℃) 的范围使全氟烷基磺酸碱金属盐溶解在该金属盐的 2~10 重量倍的离子交换水中。该全氟烷基磺酸碱金属盐可通过用碱金属的碳酸盐或氢氧化物中和全氟烷基磺酸的方法、或者用碱金属的碳酸盐或氢氧化物中和全氟烷基磺酰氟的方法(更优选用后者的方法)生成。另外,该离子交换水特别优选电阻值为 18MΩ·cm 以上的水。在上述温度下搅拌溶解金属盐的液体 0.1~3 小时,更优选搅拌 0.5~2.5 小时。之后将该液体冷却到 0~40℃,更优选冷却到 10~35℃ 的范围。通过冷却析出结晶。过滤获得析出的结晶。由此制造更优选的经纯化的全氟烷基磺酸碱金属盐。

[0183] 含氟有机金属盐化合物的含量以 A 成分和 B 成分的合计 100 重量份为基准优选 0.005~0.6 重量份,更优选 0.005~0.2 重量份,进一步优选 0.008~0.13 重量份。越是在该优选的范围,越是可利用含氟有机金属盐的配合发挥期待的效果(例如阻燃性、抗静电性等),而且对树脂组合物的耐光性带来的不良影响也越少。

[0184] 另外,作为上述含氟有机金属盐化合物以外的有机金属盐系阻燃剂,优选不含有氟原子的有机磺酸的金属盐。作为该金属盐,例如可举出脂肪族磺酸的碱金属盐、脂肪族磺酸的碱土金属盐、芳香族磺酸的碱金属盐和芳香族磺酸的碱土金属盐等(均不含有氟原子)。

[0185] 作为脂肪族磺酸金属盐的优选例,可举出烷基磺酸碱(土)金属盐。它们可以使用 1 种或混合 2 种以上使用(其中,碱(土)金属盐的表述以包括碱金属盐、碱土金属盐两者的意思使用)。作为该烷基磺酸碱(土)金属盐所使用的链烷磺酸的优选例,可举出甲磺酸、乙磺酸、丙磺酸、丁磺酸、甲基丁磺酸、己磺酸、庚磺酸、辛磺酸等,它们可以使用 1 种或并用 2 种以上。

[0186] 作为芳香族磺酸碱(土)金属盐所使用的芳香族磺酸,可举出选自单体状或聚合物状的芳香族硫醚的磺酸、芳香族羧酸和酯的磺酸、单体状或聚合物状的芳香族醚的磺酸、芳香族磺酸酯的磺酸、单体状或聚合物状的芳香族磺酸、单体状或聚合物状的芳香族砜磺酸、芳香族酮的磺酸、杂环式磺酸、芳香族亚砷的磺酸、芳香族磺酸的亚甲基型键形成的缩合物中的至少 1 种酸。它们可以使用 1 种或并用 2 种以上。

[0187] 作为芳香族磺酸碱(土)金属盐的具体例,例如可举出二苯基硫醚-4,4'-二磺酸二钠、二苯基硫醚-4,4'-二磺酸二钾、间苯二甲酸 5-磺酸钾(5-Sulfoisophthalic acid potassium)、间苯二甲酸 5-磺酸钠(5-Sulfoisophthalic acid sodium)、聚对苯二甲酸乙二醇酯多磺酸多钠、1-甲氧基萘-4-磺酸钙、4-十二烷基苯基醚二磺酸二钠、聚(2,6-二甲基苯醚)多磺酸多钠、聚(1,3-苯醚)多磺酸多钠、聚(1,4-苯醚)多磺酸多钠、聚(2,6-二苯基苯醚)多磺酸多钾、聚(2-氟-6-丁基苯醚)多磺酸锂、苯磺酸酯的磺酸钾、苯磺酸钠、苯磺酸锶、苯磺酸镁、对苯二磺酸二钾、萘-2,6-二磺酸二钾、联苯-3,3'-二磺酸钙、二苯基

砷-3-磺酸钠、二苯基砷-3-磺酸钾、二苯基砷-3,3'-二磺酸二钾、二苯基砷-3,4'-二磺酸二钾、 $\alpha, \alpha, \alpha$ -三氟苯乙酮-4-磺酸钠、二苯甲酮-3,3'-二磺酸二钾、噻吩-2,5-二磺酸二钠、噻吩-2,5-二磺酸二钾、噻吩-2,5-二磺酸钙、苯并噻吩磺酸钠、二苯基亚砷-4-磺酸钾、萘磺酸钠的甲醛缩合物、和蒽磺酸钠的甲醛缩合物等。

[0188] 另一方面,作为硫酸酯的碱(土)金属盐,特别地可举出一元和/或多元醇类的硫酸酯的碱(土)金属盐。作为该一元和/或多元醇类的硫酸酯,硫酸甲基酯、硫酸乙基酯、硫酸十二烷基酯、硫酸十六烷基酯、聚氧乙烯烷基苯基醚的硫酸酯、季戊四醇的单、二、三、四硫酸酯、十二烷酸单甘油酯的硫酸酯、十六烷酸单甘油酯的硫酸酯、和十八烷酸单甘油酯的硫酸酯等。作为它们的硫酸酯的碱(土)金属盐,优选可以举出十二烷基硫酸酯的碱(土)金属盐。

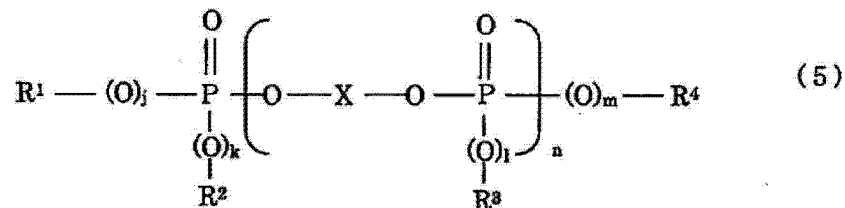
[0189] 另外,作为其它碱(土)金属盐,可举出芳香族磺酰胺的碱(土)金属盐,例如邻磺酰苯甲酰亚胺、N-(对甲苯基磺酰基)-对甲苯磺酰亚胺、N-(N'-苄基氨基羰基)对氨基苯磺酰亚胺、和N-(苯基羧基)对氨基苯磺酰亚胺的碱(土)金属盐等。

[0190] 上述中优选的不含有氟原子的有机磺酸的金属盐是芳香族磺酸碱(土)金属盐,特别优选钾盐。配合该芳香族磺酸碱(土)金属盐时其含量以A成分和B成分的合计100重量份为基准优选是0.001~1重量份,更优选是0.005~0.5重量份,进一步优选是0.01~0.1重量份。

[0191] (2)有机磷系阻燃剂

[0192] 作为有机磷系阻燃剂,优选芳基磷酸酯化合物。原因在于该磷酸酯化合物基本上色调优异、较少对光高反射性带来不良影响。另外,磷酸酯化合物具有增塑效果,所以在提高本发明的树脂组合物的成形加工性上看是有利的。该磷酸酯化合物可以使用作为以往阻燃剂所公知的各种磷酸酯化合物,更优选地可举出下式(5)表示的1种或2种以上的磷酸酯化合物。

[0193]



[0194] 在此,作为上述式中的X,可举出从氢醌、间苯二酚、双(4-羟基二苯基)甲烷、双酚A、二羟基联苯、二羟基萘、双(4-羟基苯基)砷、双(4-羟基苯基)酮、双(4-羟基苯基)硫醚衍生的二价基团。j、k、l、m各自独立地是0或1,n是0~5的整数,另外n数不同的磷酸酯的混合物时是0~5的平均值, $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 和 $\text{R}^4$ 各自独立地是从取代了1个以上的卤原子或没有取代的苯酚、甲酚、二甲苯酚、异丙基苯酚、丁基苯酚、对枯基苯酚衍生的一元苯酚残基。

[0195] 上述式的磷酸酯化合物也可以是具有不同n数的化合物的混合物,当该混合物时,平均的n数优选是0.5~1.5、更优选是0.8~1.2、进一步优选是0.95~1.15、特别优选是1~1.14的范围。

[0196] 衍生上述X的二元酚的优选具体例是间苯二酚、双酚A、和二羟基联苯。

[0197] 上述衍生 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 和 $\text{R}^4$ 的一元苯酚的优选具体例是苯酚和2,6-二甲基苯酚。

[0198] 应予说明,该一元苯酚可被卤原子取代,作为具有由该一元苯酚衍生的基团的磷

酸酯化合物的具体例,可例示三(2,4,6-三溴苯基)磷酸酯和三(2,4-二溴苯基)磷酸酯、三(4-溴苯基)磷酸酯等。

[0199] 另一方面,作为没有被卤原子取代的磷酸酯化合物的具体例,可举出磷酸三苯基酯、磷酸三(2,6-二甲苯基)酯等单磷酸酯化合物、以间苯二酚双(二(2,6-二甲苯基)磷酸酯)为主体的磷酸酯低聚物、以4,4-二羟基二苯基双(二苯基磷酸酯)为主体的磷酸酯低聚物、以双酚A双(二苯基磷酸酯)为主体的磷酸酯低聚物。在此,所谓主体是指可以少量含有聚合度不同的其它成分,更优选表示含有上述式(5)中的n=1的成分为80重量%以上、更优选为85重量%以上、进一步优选为90重量%以上。

[0200] 有机磷系阻燃剂的含量以A成分和B成分的合计100重量份为基准优选是1~20重量份,更优选是2~10重量份,进一步优选是2~7重量份。

[0201] (3) 有机硅系阻燃剂

[0202] 作为有机硅系阻燃剂使用的有机硅化合物通过燃烧时的化学反应而提高阻燃性。作为该化合物,可使用以往作为芳香族聚碳酸酯树脂的阻燃剂而提出的各种的化合物。在燃烧时有机硅化合物通过其自身结合或与来自树脂的成分结合形成结构,另外,通过该结构形成时的还原反应,对聚碳酸酯树脂赋予阻燃效果。因此,优选含有该反应的活性高的基团,更具体而言,优选含有规定量的选自烷氧基和氢(即Si-H基)中的至少1种基团。作为该基团(烷氧基、Si-H基)的含有比例,优选0.1~1.2mol/100g的范围,更优选0.12~1mol/100g的范围,进一步优选0.15~0.6mol/100g的范围。该比例通过利用碱分解法、测定有机硅化合物的单位重量产生的氢或醇的量而求出。应予说明,烷氧基优选碳原子数1~4的烷氧基,特别优选甲氧基。

[0203] 一般地有机硅化合物的结构可通过任意组合以下表示的4种硅氧烷单元来构成。即,

[0204] M单元:(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiO<sub>1/2</sub>、H(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiO<sub>1/2</sub>、H<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)SiO<sub>1/2</sub>、(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>=CH)SiO<sub>1/2</sub>、(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)SiO<sub>1/2</sub>、(CH<sub>3</sub>)(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)(CH<sub>2</sub>=CH)SiO<sub>1/2</sub>等1官能性硅氧烷单元,

[0205] D单元:(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiO、H(CH<sub>3</sub>)SiO、H<sub>2</sub>SiO、H(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)SiO、(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>=CH)SiO、(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>SiO等2官能性硅氧烷单元,

[0206] T单元:(CH<sub>3</sub>)SiO<sub>3/2</sub>、(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)SiO<sub>3/2</sub>、HSiO<sub>3/2</sub>、(CH<sub>2</sub>=CH)SiO<sub>3/2</sub>、(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)SiO<sub>3/2</sub>等3官能性硅氧烷单元,

[0207] Q单元:SiO<sub>2</sub>所示的4官能性硅氧烷单元。

[0208] 有机硅系阻燃剂所使用的有机硅化合物的结构,具体而言,作为示性式,可举出D<sub>n</sub>、T<sub>p</sub>、M<sub>m</sub>D<sub>n</sub>、M<sub>m</sub>T<sub>p</sub>、M<sub>m</sub>Q<sub>q</sub>、M<sub>m</sub>D<sub>n</sub>T<sub>p</sub>、M<sub>m</sub>D<sub>n</sub>Q<sub>q</sub>、M<sub>m</sub>T<sub>p</sub>Q<sub>q</sub>、M<sub>m</sub>D<sub>n</sub>T<sub>p</sub>Q<sub>q</sub>、D<sub>n</sub>T<sub>p</sub>、D<sub>n</sub>Q<sub>q</sub>、D<sub>n</sub>T<sub>p</sub>Q<sub>q</sub>。其中,优选的有机硅化合物的结构是M<sub>m</sub>D<sub>n</sub>、M<sub>m</sub>T<sub>p</sub>、M<sub>m</sub>D<sub>n</sub>T<sub>p</sub>、M<sub>m</sub>D<sub>n</sub>Q<sub>q</sub>,进一步优选的结构是M<sub>m</sub>D<sub>n</sub>或M<sub>m</sub>D<sub>n</sub>T<sub>p</sub>。

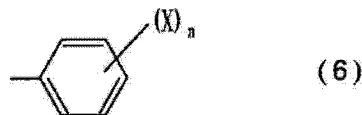
[0209] 在此,上述示性式中的系数m、n、p、q表示各硅氧烷单元的聚合度,是1以上的整数,各示性式中的系数合计是有机硅化合物的平均聚合度。该平均聚合度优选是3~150的范围,更优选是3~80的范围,进一步优选是3~60的范围,特别优选是4~40的范围。越是在该优选的范围,阻燃性越优异。另外如后所述,在含有规定量芳香族基团的有机硅化合物中透明性、色调也优异。

[0210] 另外,当m、n、p、q中任一个为2以上的数值时,带有其系数的硅氧烷单元可以是结合的氢原子、有机残基不同的2种以上的硅氧烷单元。

[0211] 有机硅化合物可具有直链状也可以具有支链结构。另外，键合在硅原子的有机残基优选是碳原子数 1~30，更优选是 1~20 的有机残基。作为该有机残基，具体而言，可举出甲基、乙基、丙基、丁基、己基、和癸基等烷基、环己基等环烷基、苯基等芳基、以及甲苯基等芳烷基。进一步优选碳原子数 1~8 的烷基、烯基或芳基。作为烷基，特别优选甲基、乙基、和丙基等的碳原子数 1~4 的烷基。

[0212] 另外，作为有机硅系阻燃剂使用的有机硅化合物优选含有芳基。更优选含有下式 (6) 表示的芳香族基团的比例(芳香族基团量)是 10~70 重量% (更优选 15~60 重量%)。

[0213]

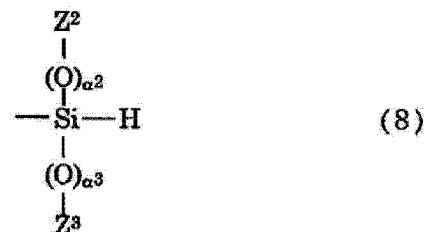
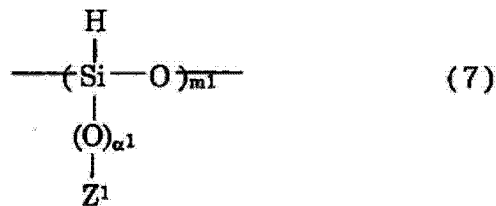


[0214] 在式(6)中，X各自独立表示OH基、碳原子数 1~20 的一价有机残基。n表示 0~5 的整数。另外，在式(6)中，n为 2 以上时，各自可以取相互不同种类的X。

[0215] 作为有机硅系阻燃剂使用的有机硅化合物除了上述 Si-H 基和烷氧基以外也可以含有反应基，作为该反应基，例如可例示氨基、羧基、环氧基、乙烯基、巯基和甲基丙烯酰氧基等。

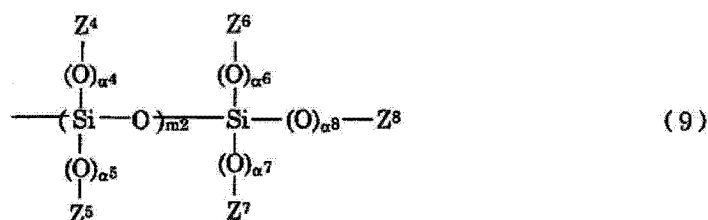
[0216] 作为具有 Si-H 基的有机硅化合物，可优选例示含有下式(7)和(8)表示的构成单元的至少一种以上的有机硅化合物。

[0217]



[0218] 在式(7)和式(8)中，Z<sup>1</sup>~Z<sup>3</sup>各自独立表示氢原子、碳原子数 1~20 的一价有机残基、或下式(9)表示的化合物。α<sub>1</sub>~α<sub>3</sub>各自独立地表示 0 或 1。m<sub>1</sub>表示 0 或 1 以上的整数。另外，在式(7)中，m<sub>1</sub>为 2 以上时的重复单元可以取各自相互不同的多个重复单元。

[0219]



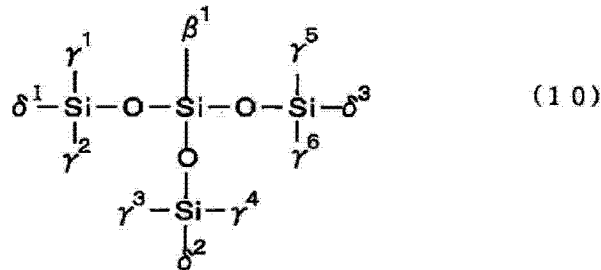
[0220] 式(9)中，Z<sup>4</sup>~Z<sup>8</sup>各自独立地表示氢原子、碳原子数 1~20 的一价的有机残基。



$\alpha^4 \sim \alpha^8$  各自独立地表示 0 或 1。 $m_2$  表示 0 或 1 以上的整数。另外,在式(9)中, $m_2$  为 2 以上时的重复单元可以取相互不同的多个重复单元。

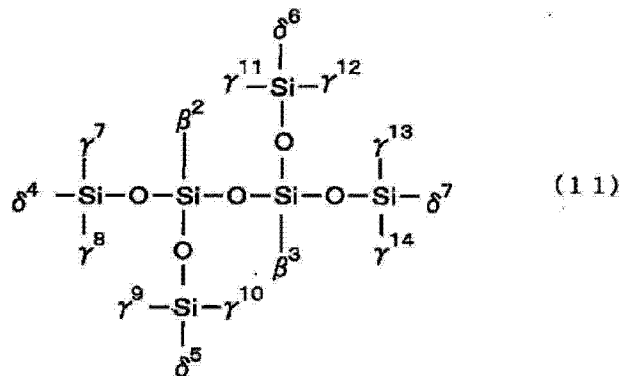
[0221] 在有机硅系阻燃剂所使用的有机硅化合物中,作为具有烷氧基的有机硅化合物,例如可举出选自式(10)和式(11)表示的化合物中的至少 1 种化合物。

[0222]



[0223] 式(10)中, $\beta^1$  表示乙烯基、碳原子数 1~6 的烷基、碳原子数 3~6 的环烷基、以及碳原子数 6~12 的芳基和芳烷基。 $\gamma^1$ 、 $\gamma^2$ 、 $\gamma^3$ 、 $\gamma^4$ 、 $\gamma^5$ 、和  $\gamma^6$  表示碳原子数 1~6 的烷基和环烷基、以及碳原子数 6~12 的芳基和芳烷基,至少 1 个基团是芳基或芳烷基。 $\delta^1$ 、 $\delta^2$ 、和  $\delta^3$  表示碳原子数 1~4 的烷氧基。

[0224]



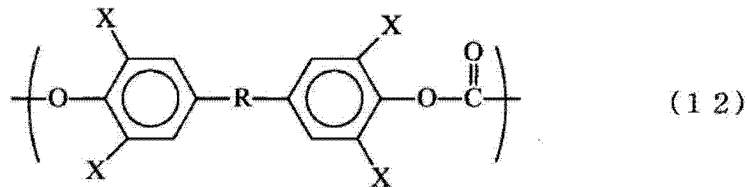
[0225] 式(11)中, $\beta^2$  和  $\beta^3$  表示乙烯基、碳原子数 1~6 的烷基、碳原子数 3~6 的环烷基以及碳原子数 6~12 的芳基和芳烷基。 $\gamma^7$ 、 $\gamma^8$ 、 $\gamma^9$ 、 $\gamma^{10}$ 、 $\gamma^{11}$ 、 $\gamma^{12}$ 、 $\gamma^{13}$  和  $\gamma^{14}$  表示碳原子数 1~6 的烷基、碳原子数 3~6 的环烷基、以及碳原子数 6~12 的芳基和芳烷基,至少 1 个基团是芳基或芳烷基。 $\delta^4$ 、 $\delta^5$ 、 $\delta^6$ 、和  $\delta^7$  表示碳原子数 1~4 的烷氧基。

[0226] 上述成分的含量以 A 成分和 B 成分的合计 100 重量份为基准优选是 0.01~10 重量份,更优选是 0.05~5 重量份,进一步优选是 0.1~5 重量份。

[0227] (4) 卤素系阻燃剂

[0228] 作为卤素系阻燃剂,特别优选溴化聚碳酸酯(包括低聚物)。溴化聚碳酸酯耐热性优异且能大幅提高阻燃性。本发明中使用的溴化聚碳酸酯是下式(12)表示的构成单元是全部构成单元的至少 60 摩尔%、优选是至少 80 摩尔%、特别优选实质上由下式(12)表示的构成单元构成的溴化聚碳酸酯化合物。

[0229]



[0230] 式(12)中, X 是溴原子, R 是碳原子数 1~4 的亚烷基、碳原子数 1~4 的烷叉基或  $-\text{SO}_2-$ 。

[0231] 另外, 在该式(12)中, 优选 R 表示亚甲基、亚乙基、异丙叉基(isopropylidene)、 $-\text{SO}_2-$ , 特别优选表示异丙叉基。

[0232] 溴化聚碳酸酯优选残存的氯甲酸酯基末端少且末端氯量为 0.3ppm 以下, 更优选为 0.2ppm 以下。该末端氯量通过将试样溶解在二氯甲烷中, 加入 4-(对硝基苄基)吡啶与末端氯(末端氯甲酸酯)反应, 将其利用紫外可见光光度计(日立制作所制 U-3200)进行测定, 从而求出。如果末端氯量为 0.3ppm 以下, 则聚碳酸酯树脂组合物的热稳定性更良好, 进而能高温成形, 其结果可提供成形加工性更优异的树脂组合物。

[0233] 另外, 溴化聚碳酸酯优选残存的羟基末端少。更具体而言, 相对于溴化聚碳酸酯的构成单元 1 摩尔优选末端羟基量为 0.0005 摩尔以下, 更优选为 0.0003 摩尔以下。末端羟基量可通过将试样溶解在氘代氯仿中、利用  $^1\text{H-NMR}$  法进行测定, 从而求出。如果是该末端羟基量, 则聚碳酸酯树脂组合物的热稳定性进一步提高, 因而优选。

[0234] 溴化聚碳酸酯的比粘度优选 0.015~0.1 的范围, 更优选 0.015~0.08 的范围。溴化聚碳酸酯的比粘度可以根据在计算作为上述本发明的 A 成分的聚碳酸酯树脂的粘均分子量时使用的上述比粘度的计算式而计算。上述成分的含量以 A 成分和 B 成分的合计 100 重量份为基准, 优选是 0.01~10 重量份, 更优选是 0.01~8 重量份, 进一步优选是 0.05~7 重量份。

[0235] (ii) 含氟防滴落剂

[0236] 在本发明的树脂组合物中可以含有含氟防滴落剂。通过将该含氟防滴落剂与上述阻燃剂并用, 可以取得更良好的阻燃性。作为该含氟防滴落剂, 可举出具有原纤形成能力的含氟聚合物, 作为该聚合物, 可举出聚四氟乙烯、四氟乙烯系共聚物(例如四氟乙烯/六氟丙烯共聚物等)、由美国专利第 4379910 号公报所示的部分氟化聚合物、氟化二苯酚制造的聚碳酸酯树脂等。优选聚四氟乙烯(以下有时称为 PTFE)。

[0237] 具有原纤形成能力的聚四氟乙烯(原纤化 PTFE)具有极高的分子量, 显示利用剪切力等外力作用将 PTFE 彼此结合形成纤维状的趋势。其数平均分子量是 150 万~数千万的范围。其下限更优选是 300 万。该数平均分子量如果特开平 6-145520 号公报所示, 基于 380°C 的聚四氟乙烯的熔融粘度而计算。即, 对于原纤化 PTFE 而言, 用该公报所记载的方法测定的 380°C 的熔融粘度是  $10^7 \sim 10^{13}$  poise (泊) 的范围, 优选是  $10^8 \sim 10^{12}$  poise 的范围。

[0238] 该 PTFE 除了固体形状以外还可使用水性分散液形态。另外, 为了提高树脂中的分散性, 得到更加良好的阻燃性和机械特性, 具有该原纤形成能力的 PTFE 也可以使用与其它树脂的混合形态的 PTFE 混合物。另外, 优选利用如特开平 6-145520 号公报所示, 具有将该原纤化 PTFE 作为芯且将低分子量的聚四氟乙烯作为壳的结构的材料。

[0239] 作为原纤化 PTFE 的市售品, 例如可举出三井杜邦氟化学(株)的特氟龙(注册商标) 6J、大金化学工业(株)的 Polyflon MPA FA500、F-201L 等。作为原纤化 PTFE 的水性分散液

的市售品,可举出以旭アイシーアイフコロポリマーズ(株)制的 flon AD-1、AD-936、大金工业(株)制的 flon D-1、D-2、三井杜邦氟化学(株)制的特氟龙(注册商标) 30J 等为代表。

[0240] 作为混合形态的原纤化 PTFE,可使用由以下方法得到的材料。(1)将原纤化 PTFE 的水性分散液和有机聚合物的水性分散液或溶液混合进行共沉淀,得到共凝聚混合物的方法(特开昭 60-258263 号公报、特开昭 63-154744 号公报等记载的方法);(2)将原纤化 PTFE 的水性分散液和干燥的有机聚合物粒子混合的方法(特开平 4-272957 号公报记载的方法);(3)将原纤化 PTFE 的水性分散液和有机聚合物粒子溶液均匀混合,从该混合物中同时除去各自的介质的方法(特开平 06-220210 号公报、特开平 08-188653 号公报等记载的方法);(4)在原纤化 PTFE 的水性分散液中将待形成有机聚合物的单体聚合的方法(特开平 9-95583 号公报记载的方法);和(5)将 PTFE 的水性分散液和有机聚合物分散液均匀混合后,进一步在该混合分散液中聚合乙烯系单体,之后得到混合物的方法(特开平 11-29679 号公报等记载的方法)。

[0241] 作为这些混合形态的原纤化 PTFE 的市售品,可例示三菱 RAYON(株)的“metablen A3800”(商品名)、GE specialty chemicals 公司制“BLENDX B449”(商品名)和 Pacific Interchem Corporation 公司制“POLY TS AD001”(商品名)等。

[0242] 为了不使机械强度下降,上述原纤化 PTFE 优选尽可能微分散。作为达成该微分散的方法,上述混合形态的原纤化 PTFE 有利。另外,将水性分散液形态的材料直接供给到熔融混炼机的方法也对微分散有利。但是,水性分散液形态的材料在色调稍稍劣化这点上需要注意。作为混合形态中的原纤化 PTFE 的比例,优选在该混合物 100 重量%中原纤化 PTFE 是 10~80 重量%,更优选是 15~75 重量%。当原纤化 PTFE 的比例在该范围时,可以达成原纤化 PTFE 的良好的分散性。

[0243] 上述成分的含量以 A 成分和 B 成分的合计 100 重量份为基准优选是 0.01~3 重量份,更优选是 0.01~2 重量份,进一步优选是 0.05~1.5 重量份。

[0244] (iii) 稳定剂

[0245] 本发明的树脂组合中可以配合公知的各种稳定剂。作为稳定剂,可举出磷系稳定剂、受阻酚系抗氧化剂、紫外线吸收剂和光稳定剂等。

[0246] (iii-1) 磷系稳定剂

[0247] 作为磷系稳定剂,可例示亚磷酸、磷酸、亚膦酸、膦酸、它们的酯、以及叔膦等。它们中,特别优选亚磷酸、磷酸、亚膦酸、膦酸、三有机磷酸酯化合物、酸式磷酸酯化合物。应予说明,酸式磷酸酯化合物中的有机基团包含一取代、二取代、它们的混合物中的任一种。在与该化合物对应的下述的例示化合物中也同样地包含任一种。

[0248] 作为三有机磷酸酯化合物,可例示磷酸三甲基酯、磷酸三乙基酯、磷酸三丁基酯、磷酸三辛基酯、磷酸三癸基酯、磷酸三(十二烷基)酯、磷酸三(月桂基)酯、磷酸三(硬脂基)酯、磷酸三甲酚基酯、磷酸三苯基酯、磷酸三氯苯基酯、磷酸二苯基甲酚基酯、磷酸二苯基单邻联苯基酯、磷酸三丁氧基乙基酯等。它们中,优选磷酸三烷基酯。该磷酸三烷基酯的碳原子数优选是 1~22,更优选是 1~4。特别优选的三烷基磷酸酯是磷酸三甲基酯。

[0249] 作为酸式磷酸酯化合物,可例示酸式磷酸甲基酯、酸式磷酸乙基酯、酸式磷酸丁基酯、酸式磷酸丁氧基乙基酯、酸式磷酸辛基酯、酸式磷酸癸基酯、酸式磷酸十二烷基酯、酸式磷酸十八烷基酯、酸式磷酸油醇基酯、酸式磷酸二十二烷基酯、酸式磷酸苯基酯、酸式磷酸

壬基苯基酯、酸式磷酸环己基酯、酸式磷酸苯氧基乙基酯、烷氧基聚乙二醇酸式磷酸酯、和双酚 A 酸式磷酸酯等。它们中,碳原子数 10 以上的长链二烷基酸式磷酸酯对热稳定性的提高有效,该酸式磷酸酯自身的稳定性高,因而优选。

[0250] 作为亚磷酸酯化合物,例如可举出亚磷酸三苯基酯、亚磷酸三(壬基苯基)酯、亚磷酸三癸基酯、亚磷酸三辛基酯、亚磷酸三(十八烷基)酯、亚磷酸二癸基单苯基酯、亚磷酸二辛基单苯基酯、亚磷酸二异丙基单苯基酯、亚磷酸单丁基二苯基酯、亚磷酸单癸基二苯基酯、亚磷酸单辛基二苯基酯、亚磷酸三(二乙基苯基)酯、亚磷酸三(二异丙基苯基)酯、亚磷酸三(二正丁基苯基)酯、亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯、亚磷酸三(2,6-二叔丁基苯基)酯、二(十八烷基)季戊四醇二亚磷酸酯、双(2,4-二叔丁基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、双(2,6-二叔丁基-4-甲基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、双(2,6-二叔丁基-4-乙基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、双{2,4-双(1-甲基-1-苯基乙基)苯基}季戊四醇二亚磷酸酯、苯基双酚 A 季戊四醇二亚磷酸酯、双(壬基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、二环己基季戊四醇二亚磷酸酯等。

[0251] 另外,作为其它亚磷酸酯化合物,也可使用与二元酚类反应具有环状结构的化合物。例如可例示 2,2'-亚甲基双(4,6-二叔丁基苯基)(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯、2,2'-亚甲基双(4,6-二叔丁基苯基)(2-叔丁基-4-甲基苯基)亚磷酸酯、2,2'-亚甲基双(4,6-二叔丁基苯基)辛基亚磷酸酯等。

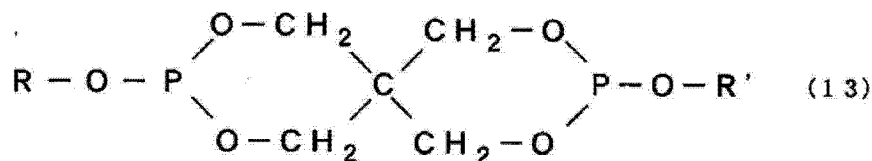
[0252] 作为亚磷酸酯化合物,四(2,4-二叔丁基苯基)-4,4'-亚联苯基二亚磷酸酯、四(2,4-二叔丁基苯基)-4,3'-亚联苯基二亚磷酸酯、四(2,4-二叔丁基苯基)-3,3'-亚联苯基二亚磷酸酯、四(2,6-二叔丁基苯基)-4,4'-亚联苯基二亚磷酸酯、四(2,6-二叔丁基苯基)-4,3'-亚联苯基二亚磷酸酯、四(2,6-二叔丁基苯基)-3,3'-亚联苯基二亚磷酸酯、双(2,4-二叔丁基苯基)-4-苯基-苯基亚磷酸酯、双(2,4-二叔丁基苯基)-3-苯基-苯基亚磷酸酯、双(2,6-二叔丁基苯基)-3-苯基-苯基亚磷酸酯、双(2,6-二叔丁基苯基)-4-苯基-苯基亚磷酸酯、双(2,6-二叔丁基苯基)-3-苯基-苯基亚磷酸酯等。优选四(二叔丁基苯基)-亚联苯基二亚磷酸酯、双(二叔丁基苯基)-苯基-苯基亚磷酸酯,更优选四(2,4-二叔丁基苯基)-亚联苯基二亚磷酸酯、双(2,4-二叔丁基苯基)-苯基-苯基亚磷酸酯。该亚磷酸酯化合物可以与上述具有取代有 2 个以上烷基的芳基的亚磷酸酯化合物并用而优选。

[0253] 作为磷酸酯化合物,可举出苯磷酸二甲酯、苯磷酸二乙酯、和苯磷酸二丙酯等。

[0254] 作为叔磷,可例示三乙基磷、三丙基磷、三丁基磷、三辛基磷、三戊基磷、二甲苯基磷、二丁基苯基磷、二苯基甲基磷、二苯基辛基磷、三苯基磷、三对甲苯基磷、三萘基磷、二苯基苄基磷等。特别优选的叔磷是三苯基磷。

[0255] 优选的磷系稳定剂是三有机磷酸酯化合物、酸式磷酸酯化合物、和下式(13)表示的亚磷酸酯化合物。特别优选配合三有机磷酸酯化合物。

[0256]



[0257] 式(13)中,R 和 R' 表示碳原子数 6~30 的烷基或碳原子数 6~30 的芳基,相互可以

相同也可以不同。

[0258] 如上所述,作为亚膦酸酯化合物,优选四(2,4-二叔丁基苯基)亚联苯基二亚膦酸酯,以该亚膦酸酯为主成分的稳定剂作为 SandostabP-EPQ (商标、Clariant 公司制) 和 Irgafos P-EPQ (商标、CIBA SPECIALTY CHEMICALS 公司制) 而市售,均可利用。

[0259] 另外,上述式(13)中更优选的亚膦酸酯化合物是二(十八烷基)季戊四醇二亚膦酸酯、双(2,4-二叔丁基苯基)季戊四醇二亚膦酸酯、双(2,6-二叔丁基-4-甲基苯基)季戊四醇二亚膦酸酯、和双{2,4-双(1-甲基-1-苯基乙基)苯基}季戊四醇二亚膦酸酯。

[0260] (iii-2) 受阻酚系抗氧化剂

[0261] 作为受阻酚化合物,通常可使用树脂中配合的各种化合物。作为该受阻酚化合物,例如可例示  $\alpha$ -生育酚、丁基羟基甲苯、芥子醇、维生素 E、十八烷基-3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯、2-叔丁基-6-(3'-叔丁基-5'-甲基-2'-羟基苄基)-4-甲基苯基丙烯酸酯、2,6-二叔丁基-4-(N,N-二甲基氨基甲基)苯酚、3,5-二叔丁基-4-羟基苄基膦酸酯二乙基酯、2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)、2,2'-亚甲基双(4-乙基-6-叔丁基苯酚)、4,4'-亚甲基双(2,6-二叔丁基苯酚)、2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-环己基苯酚)、2,2'-二亚甲基-双(6- $\alpha$ -甲基-苄基-对甲酚)、2,2'-乙叉基-双(4,6-二叔丁基苯酚)、2,2'-丁叉基-双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)、4,4'-丁叉基双(3-甲基-6-叔丁基苯酚)、三乙二醇-N-双-3-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙酸酯、1,6-己二醇双[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]、双[2-叔丁基-4-甲基-6-(3-叔丁基-5-甲基-2-羟基苄基)苯基]对二苯甲酸酯、3,9-双{2-[3-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙酰氧基]-1,1-二甲基乙基}-2,4,8,10-四氧杂螺[5,5]十一烷、4,4'-硫代双(6-叔丁基-间甲酚)、4,4'-硫代双(3-甲基-6-叔丁基苯酚)、2,2'-硫代双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)、双(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)硫醚、4,4'-二硫代双(2,6-二叔丁基苯酚)、4,4'-三-硫代双(2,6-二叔丁基苯酚)、2,2-硫代二亚乙基双-[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]、2,4-双(正辛硫基)-6-(4-羟基-3,5-二叔丁基苯胺基)-1,3,5-三嗪、N,N'-六亚甲基双-(3,5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酰胺)、N,N'-双[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酰基]肼、1,1,3-三(2-甲基-4-羟基-5-叔丁基苯基)丁烷、1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)苯、三(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)异氰脲酸酯、三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)异氰脲酸酯、1,3,5-三(4-叔丁基-3-羟基-2,6-二甲基苄基)异氰脲酸酯、1,3,5-三[2-[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酰氧基]乙基异氰脲酸酯、四[亚甲基-3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]甲烷、三乙二醇-N-双-3-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙酸酯、三乙二醇-N-双-3-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)乙酸酯、3,9-双[2-{3-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)乙酰氧基}-1,1-二甲基乙基]-2,4,8,10-四氧杂螺[5,5]十一烷、四[亚甲基-3-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙酸酯]甲烷、1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苄基)苯、和三(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苄基)异氰脲酸酯等。

[0262] 在上述化合物中,本发明中优选利用四[亚甲基-3-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙酸酯]甲烷、十八烷基-3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯、3,9-双[2-{3-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙酰氧基}-1,1-二甲基乙基]-2,4,8,10-四氧杂螺[5,5]十一烷。特别优选 3,9-双[2-{3-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙酰

氧基}-1,1-二甲基乙基]-2,4,8,10-四氧杂螺[5,5]十一烷。上述受阻酚系抗氧化剂可以单独使用或者组合2种以上使用。

[0263] 优选配合磷系稳定剂和受阻酚系抗氧化剂的任一种。特别优选配合磷系稳定剂,更优选配合三有机磷酸酯化合物。磷系稳定剂和受阻酚系抗氧化剂的含量各自以A成分和B成分的合计100重量份为基准优选是0.005~1重量份、更优选是0.01~0.3重量份。

[0264] (iii-3) 紫外线吸收剂

[0265] 本发明的树脂组合物可以含有紫外线吸收剂。本发明的树脂组合物还具有良好的色调,所以即使通过配合紫外线吸收剂而在户外使用,也可以长时间维持该色调。

[0266] 对于二苯甲酮系,例如可例示2,4-二羟基二苯甲酮、2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮、2-羟基-4-辛氧基二苯甲酮、2-羟基-4-苄氧基二苯甲酮、2-羟基-4-甲氧基-5-磺酸基二苯甲酮(2-ヒドロキシ-4-メトキシ-5-スルホキシベンゾフェノン)、2-羟基-4-甲氧基-5-磺酸基二苯甲酮三水合物(2-ヒドロキシ-4-メトキシ-5-スルホキシトリヒドライドレイトベンゾフェノン)、2,2'-二羟基-4-甲氧基二苯甲酮、2,2',4,4'-四羟基二苯甲酮、2,2'-二羟基-4,4'-二甲氧基二苯甲酮、2,2'-二羟基-4,4'-二甲氧基二苯甲酮-5-磺酸钠(2,2'-ジヒドロキシ-4,4'-ジメトキシ-5-ソジウムスルホキシベンゾフェノン)、双(5-苯甲酰基-4-羟基-2-甲氧基苯基)甲烷、2-羟基-4-正十二烷基氧二苯甲酮、2-羟基-4-甲氧基-2'-羧基二苯甲酮等。

[0267] 对于苯并三唑系,例如可例示2-(2-羟基-5-甲基苯基)苯并三唑、2-(2-羟基-5-叔辛基苯基)苯并三唑、2-(2-羟基-3,5-二枯基苯基)苯基苯并三唑、2-(2-羟基-3-叔丁基-5-甲基苯基)-5-氯苯并三唑、2,2'-亚甲基双[4-(1,1,3,3-四甲基丁基)-6-(2H-苯并三唑-2-基)苯酚]、2-(2-羟基-3,5-二叔丁基苯基)苯并三唑、2-(2-羟基-3,5-二叔丁基苯基)-5-氯苯并三唑、2-(2-羟基-3,5-二叔戊基苯基)苯并三唑、2-(2-羟基-5-叔辛基苯基)苯并三唑、2-(2-羟基-5-叔丁基苯基)苯并三唑、2-(2-羟基-4-辛氧基苯基)苯并三唑、2,2'-亚甲基双(4-枯基-6-苯并三唑苯基)、2,2'-对亚苯基双(1,3-苯并噁嗪-4-酮)、2-[2-羟基-3-(3,4,5,6-四氢邻苯二甲酰亚胺甲基)-5-甲基苯基]苯并三唑、2-(2'-羟基-5-甲基丙烯酰氧基乙基苯基)-2H-苯并三唑和能与该单体共聚的乙烯基系单体的共聚物、2-(2'-羟基-5-丙烯酰氧基乙基苯基)-2H-苯并三唑和能与该单体共聚的乙烯基系单体的共聚物等具有2-羟基苯基-2H-苯并三唑骨架的聚合物等。

[0268] 对于羟基苯基三嗪系,例如可例示2-(4,6-二苯基-1,3,5-三嗪-2-基)-5-己基氧苯酚、2-(4,6-二苯基-1,3,5-三嗪-2-基)-5-甲基氧苯酚、2-(4,6-二苯基-1,3,5-三嗪-2-基)-5-乙基氧苯酚、2-(4,6-二苯基-1,3,5-三嗪-2-基)-5-丙基氧苯酚、2-(4,6-二苯基-1,3,5-三嗪-2-基)-5-丁基氧苯酚等。另外,可例示2-(4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪-2-基)-5-己基氧苯酚等上述例示化合物的苯基成为2,4-二甲基苯基的化合物。

[0269] 对于环状亚氨酸酯系,例如可例示2,2'-对亚苯基双(3,1-苯并噁嗪-4-酮)、2,2'-(4,4'-亚联苯基)双(3,1-苯并噁嗪-4-酮)、2,2'-(2,6-亚萘基)双(3,1-苯并噁嗪-4-酮)等。

[0270] 另外,作为紫外线吸收剂,具体而言,对于氰基丙烯酸酯系,可例示 1,3-双-[(2'-氰基-3',3'-二苯基丙烯酰基)氧]-2,2-双[(2-氰基-3,3-二苯基丙烯酰基)氧]甲基)丙烷、和 1,3-双-[(2-氰基-3,3-二苯基丙烯酰基)氧]苯等。

[0271] 另外,紫外线吸收剂通过采取能够自由基聚合的单体化合物的结构,也可以是将该紫外线吸收性单体和/或具有受阻胺结构的光稳定性单体与烷基(甲基)丙烯酸酯等单体共聚而得的聚合物型紫外线吸收剂。作为上述紫外线吸收性单体,可优选例示(甲基)丙烯酸酯的酯取代基中含有苯并三唑骨架、二苯甲酮骨架、三嗪骨架、环状亚氨酸酯骨架、和氰基丙烯酸酯骨架的化合物。

[0272] 上述中,在紫外线吸收能力方面优选苯并三唑系和羟基苯基三嗪系,在耐热性、色调方面,优选环状亚氨酸酯系和氰基丙烯酸酯系。上述紫外线吸收剂可以单独使用也可以以 2 种以上的混合物来使用。

[0273] 紫外线吸收剂的含量以 A 成分和 B 成分的合计 100 重量份为基准优选是 0.01~2 重量份,更优选是 0.02~2 重量份,进一步优选是 0.03~1 重量份,最优选是 0.05~0.5 重量份。

[0274] (iii-4) 其它热稳定剂

[0275] 在本发明的树脂组合物中也可以配合上述磷系稳定剂和受阻酚系抗氧化剂以外的其它热稳定剂。该其它热稳定剂优选与这些稳定剂和抗氧化剂中的任一种并用,特别优选与两者并用。作为该其它热稳定剂,例如可例示以 3-羟基-5,7-二叔丁基-咪喃-2-酮和邻二甲苯的反应生成物为代表的内酯系稳定剂(该稳定剂的具体内容记载在特开平 7-233160 号公报中)。该化合物以 Irganox HP-136 (商标、CIBA SPECIALTY CHEMICALS 公司制)市售,可利用该化合物。另外,市售有混合该化合物与各种亚磷酸酯化合物和受阻酚化合物而得的稳定剂。例如可优选例示上述公司制的 Irganox HP-2921。在本发明中也可以利用该预混合的稳定剂。内酯系稳定剂的含量以 A 成分和 B 成分的合计 100 重量份为基准优选 0.0005~0.05 重量份,更优选是 0.001~0.03 重量份。

[0276] 另外,作为其它稳定剂,可例示季戊四醇四(3-巯基丙酸酯)、季戊四醇四(3-十二烷基硫代丙酸酯)、和丙三醇-3-十八烷基硫代丙酸酯等的含硫稳定剂。在本发明的树脂组合物旋转成形时使用该稳定剂特别有效。该含硫稳定剂的含量以 A 成分和 B 成分的合计 100 重量份为基准优选是 0.001~0.1 重量份,更优选是 0.01~0.08 重量份。

[0277] (iv) 脱模剂

[0278] 出于其成形时的生产率提高、成形品的尺寸精度提高的目的,本发明的树脂组合物还可以进一步配合脂肪酸酯、聚烯烃系蜡、有机硅化合物、氟化合物(以多氟烷基醚为代表的氟油等)、石蜡、蜜蜡等公知的脱模剂。本发明的树脂组合物具有良好的流动性,所以得到压力转播良好、变形均匀化的成形品。另一方面,当是脱模阻抗大的复杂形状的成形品时,可能导致脱模时的成形品的变形。上述特定成分的配合在不损失树脂组合物的特性的情况下解决该问题。

[0279] 该脂肪酸酯是脂肪族醇和脂肪族羧酸的酯。该脂肪族醇可以是 1 元醇也可以是 2 元以上的多元醇。另外,该醇的碳原子数优选是 3~32、更优选是 5~30。另一方面,脂肪族羧酸优选碳原子数 3~32、更优选碳原子数 10~30 的脂肪族羧酸。其中,优选饱和脂肪族羧酸。对于脂肪酸酯,全酯高温时的热稳定性优异而优选。优选脂肪酸酯的酸价是 20 以下(实质上可取 0)。另外脂肪酸酯的羟值更优选是 0.1~30 的范围。另外,脂肪酸酯的碘价优选是

10 以下(实质上可取 0)。这些特性采用 JIS K0070 所规定的方法求出。

[0280] 作为聚烯烃系蜡,可例示乙烯均聚物、碳原子数 3~60 的  $\alpha$ -烯烃的均聚物或共聚物、或者乙烯和碳原子数 3~60 的  $\alpha$ -烯烃的共聚物等分子量为 1000~10000 的聚合物。该分子量是用 GPC(凝胶渗透色谱)法以标准聚苯乙烯换算而测定的数平均分子量。该数平均分子量的上限更优选是 6000、进一步优选是 3000。聚烯烃系蜡中的  $\alpha$ -烯烃成分的碳原子数优选是 60 以下,更优选是 40 以下。作为更优选的具体例,可例示丙烯、1-丁烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、和 1-辛烯等。优选的聚烯烃系蜡是乙烯均聚物、或乙烯和碳原子数 3~60 的  $\alpha$ -烯烃的共聚物。碳原子数 3~60 的  $\alpha$ -烯烃的比例优选是 20 摩尔%以下,更优选是 10 摩尔%以下。可优选使用作为所谓聚乙烯蜡市售的商品。

[0281] 脱模剂的含量以 A 成分和 B 成分的合计 100 重量份为基准优选是 0.005~5 重量份,更优选是 0.01~4 重量份,进一步优选是 0.02~3 重量份。

[0282] (v) 染颜料

[0283] 本发明的树脂组合物可提供进一步含有各种的染颜料而体现多种多样的外观性的成形品。作为本发明中使用的染颜料,可举出花系染料、香豆素系染料、硫靛系染料、蒽醌系染料、噻吨酮系染料、群青等亚铁氰化物、紫环酮系染料、喹啉系染料、喹吡啶酮系染料、二噁嗪系染料、异吡啶酮系染料、酞菁系染料等。

[0284] 本发明的树脂组合物也可以配合金属颜料而得到更良好的金属色彩。作为金属颜料,优选铝粉。另外,通过配合荧光增白剂、其以外的发光的荧光染料,从而可赋予产生发光色的更加良好的外观效果。

[0285] 作为本发明中使用的荧光染料(包括荧光增白剂),例如可举出香豆素系荧光染料、苯并吡喃系荧光染料、花系荧光染料、蒽醌系荧光染料、硫靛系荧光染料、咕吨系荧光染料、咕吨酮系荧光染料、噻吨系荧光染料、噻吨酮系荧光染料、噻嗪系荧光染料、以及二氨基芪系荧光染料等。它们中,优选耐热性良好且聚碳酸酯树脂的成形加工时的劣化少的香豆素系荧光染料、苯并吡喃系荧光染料、和花系荧光染料。

[0286] 上述的染颜料的含量以 A 成分和 B 成分的合计 100 重量份为基准优选 0.00001~1 重量份,更优选 0.00005~0.5 重量份。

[0287] (vi) 具有热线吸收能力的化合物

[0288] 本发明的树脂组合物可以含有具有热线吸收能力的化合物。作为该化合物,可优选例示酞菁系近红外线吸收剂、ATO、ITO、氧化铟、氧化钽、氧化钇(酸化イモニウム)等金属氧化物系近红外线吸收剂、硼化镧、硼化铈和硼化钨等金属硼化物系、氧化钨系近红外线吸收剂等近红外吸收能优异的各种金属化合物、以及碳填充物。作为该酞菁系近红外线吸收剂,例如市售有三井化学(株)制 MIR-362,可容易获得。作为碳填充物,可例示炭黑、石墨(包含天然和人工)和富勒烯等。优选炭黑和石墨。这些单独使用或并用 2 种以上地使用。酞菁系近红外线吸收剂的含量以 A 成分和 B 成分的合计 100 重量份为基准优选 0.0005~0.2 重量份,更优选 0.0008~0.1 重量份,进一步优选 0.001~0.07 重量份。金属氧化物系近红外线吸收剂、金属硼化物系近红外线吸收剂和碳填充物的含量在本发明的树脂组合物中优选 0.1~200ppm(重量比例)的范围,更优选 0.5~100ppm 的范围。

[0289] (vii) 光扩散剂

[0290] 在本发明的树脂组合物中可以配合光扩散剂来赋予光扩散效果。作为该光扩散



剂,可例示高分子微粒、碳酸钙等低折射率的无机微粒、和它们的复合物等。该高分子微粒是已经作为聚碳酸酯树脂的光扩散剂公知的微粒。更优选可例示以粒径数  $\mu\text{m}$  的丙烯酸交联粒子和聚有机倍半硅氧烷为代表的有机硅交联粒子等。光扩散剂的形状可例示球形、圆盘形、柱形、和不定形等。该球形没有必要是正球,包含变形的形状,该柱形包含立方体。优选的光扩散剂是球形,其粒径越均匀越优选。光扩散剂的含量以 A 成分和 B 成分的合计 100 重量份为基准优选 0.005~20 重量份,更优选是 0.01~10 重量份,进一步优选是 0.01~3 重量份。应予说明,光扩散剂可以并用 2 种以上。

[0291] (viii) 光高反射用白色颜料

[0292] 在本发明的树脂组合物中可以配合光高反射用白色颜料来赋予光反射效果。作为该白色颜料,特别优选二氧化钛(特别是用有机硅等有机表面处理剂处理的二氧化钛) 颜料。该光高反射用白色颜料的含量以 A 成分和 B 成分的合计 100 重量份为基准优选是 3~30 重量份,更优选是 8~25 重量份。应予说明,光高反射用白色颜料可以并用 2 种以上。

[0293] (ix) 抗静电剂

[0294] 在本发明的树脂组合物中,在需要抗静电性能时,优选含有抗静电剂。作为该抗静电剂,例如可举出(1)以十二烷基苯磺酸磷盐为代表的芳基磺酸磷盐、和烷基磺酸磷盐等的有机磺酸磷盐、以及四氟硼酸磷盐等硼酸磷盐。该磷盐的含量以 A 成分和 B 成分的合计 100 重量份为基准 5 重量份以下是适当的,优选是 0.05~5 重量份,更优选是 1~3.5 重量份,进一步优选是 1.5~3 重量份的范围。

[0295] 作为抗静电剂,例如可举出(2)有机磺酸锂、有机磺酸钠、有机磺酸钾、有机磺酸铯、有机磺酸铷、有机磺酸钙、有机磺酸镁、和有机磺酸钡等有机磺酸碱(土)金属盐。该金属盐如上所述可作为阻燃剂使用。该金属盐更具体而言例如可例示十二烷基苯磺酸的金属盐、全氟链烷磺酸的金属盐等。有机磺酸碱(土)金属盐的含量以 A 成分和 B 成分的合计 100 重量份为基准 0.5 重量份以下是适当的,优选是 0.001~0.3 重量份,更优选是 0.005~0.2 重量份。特别优选钾、铯、和铷等的碱金属盐。

[0296] 作为抗静电剂,例如可举出(3)烷基磺酸铵盐、和芳基磺酸铵盐等有机磺酸铵盐。该铵盐以 A 成分和 B 成分的合计 100 重量份为基准 0.05 重量份以下是适当的。作为抗静电剂,例如可举出(4)含有聚醚酯酰胺等的聚(氧烯)二元醇成分作为其构成成分的聚合物。该聚合物以 A 成分和 B 成分的合计 100 重量份为基准 5 重量份以下是适当的。

[0297] (x) 填充材料

[0298] 在本发明的树脂组合物中,可以配合公知的各种填充材料作为强化填充剂。作为该填充材料,可利用各种纤维状填充材料、板状填充材料和粒状填充材料。在此,纤维状填充材料的形状是纤维状(包含棒状、针状、扁平状、或其轴向多个方向延伸的形状中的任一种),板状填充材料的形状是板状(包括表面具有凹凸的形状、板具有弯曲的形状)的填充材料。粒状填充材料是包含不定形状的它们以外的形状的填充材料。

[0299] 上述纤维状、板状的形状多数可通过填充材料的形状观察而知晓,例如作为与所谓的不定形的差异,其长宽比为 3 以上的是纤维状、板状。

[0300] 作为板状填充材料,优选例示玻璃鳞片、滑石、云母、高岭土、金属薄片、碳薄片、石墨、对这些填充剂表面覆盖例如金属、金属氧化物等异种材料而成的板状填充材料等。其粒径优选是 0.1~300  $\mu\text{m}$  的范围。该粒径在到 10  $\mu\text{m}$  左右的区域是用作为液相沉降法之一的 X

射线透射法测定的粒径分布的中值粒径(D50)的值,在 $10\sim 50\mu\text{m}$ 的区域是用激光衍射·散射法测定的粒径分布的中值粒径(D50)的值,在 $50\sim 300\mu\text{m}$ 的区域是用振动式筛分法测定的值。该粒径是在树脂组合物中的粒径。

[0301] 板状填充材料可以用各种硅烷系、钛酸酯系、铝酸盐系、和锆酸盐系等偶联剂剂进行表面处理。另外,也可以是用烯烃系树脂、苯乙烯系树脂、丙烯酸系树脂、聚酯系树脂、环氧系树脂、和聚氨酯系树脂等各种树脂、高级脂肪酸酯等进行了集束处理或压缩处理的造粒物。

[0302] 优选纤维状填充材料的纤维直径是 $0.1\sim 20\mu\text{m}$ 的范围。纤维直径的上限优选是 $13\mu\text{m}$ ,进一步优选是 $10\mu\text{m}$ 。另一方面,纤维直径的下限优选是 $1\mu\text{m}$ 。此处的纤维直径是指指数均纤维直径。应予说明,该数均纤维直径是用扫描电子显微镜观察将成形品溶解在溶剂中或将树脂用碱性化合物分解后获取的残渣、以及用坩埚进行灰化后获取的灰化残渣而得的图像,从而算出的值。

[0303] 作为该纤维状填充材料,例如可例示玻璃纤维、扁平截面玻璃纤维、玻璃磨碎纤维、玻璃鳞片、碳纤维、扁平截面碳纤维、碳磨碎纤维、金属纤维、玄武岩纤维、石棉、矿棉、陶瓷纤维、炉渣纤维、钛酸钾晶须、硼晶须、硼酸铝晶须、碳酸钙晶须、氧化钛晶须、硅灰石、硬硅钙石、坡缕石(凹凸棒石)、和海泡石等纤维状无机填充材料。另外,可例示以芳族聚酰胺纤维、聚酰亚胺纤维和聚苯并噻唑纤维等耐热有机纤维为代表的纤维状耐热有机填充材料、麻或竹等植物性纤维、以及对这些填充剂表面覆盖例如金属、金属氧化物等异种材料而得的纤维状填充材料等。

[0304] 作为表面覆盖异种材料的填充材料,例如可例示金属涂敷玻璃纤维、金属涂敷玻璃鳞片、氧化钛涂敷玻璃鳞片、金属涂敷碳纤维等。作为异种材料的表面覆盖的方法,没有特别限定,例如可举出公知的各种镀覆法(例如、电镀、化学镀、熔融镀覆等)、真空蒸镀法、离子镀法、CVD法(例如热CVD、MOCVD、等离子体CVD等)、PVD法、和溅射法等。

[0305] 此处所谓纤维状填充材料是指长宽比为3以上、优选为5以上、更优选为10以上的纤维状的填充材料。长宽比的上限是10000左右,优选是200。该填充材料的长宽比是树脂组合物中的值。另外,扁平截面玻璃纤维是指纤维截面长径的平均值为 $10\sim 50\mu\text{m}$ 、优选为 $15\sim 40\mu\text{m}$ 、更优选为 $20\sim 35\mu\text{m}$ 且长径与短径的比(长径/短径)的平均值为 $1.5\sim 8$ 、优选为 $2\sim 6$ 、进一步优选为 $2.5\sim 5$ 的玻璃纤维。纤维状填充材料也可以与上述板状填充材料同样地用各种的偶联剂进行表面处理,也可以用各种的树脂等进行集束处理,或者利用压缩处理进行造粒。

[0306] 该填充材料的含量以A成分和B成分的合计100重量份为基准优选是200重量份以下,更优选是100重量份以下,进一步优选是50重量份以下,特别优选是30重量份以下。

[0307] (xi) 其它添加剂

[0308] 在本发明的树脂组合物中可以配合A成分、B成分以外的热塑性树脂、弹性体、其它的流动改性剂、抗菌剂、液体石蜡等分散剂、光催化剂系防污剂、光致变色剂等。

[0309] 作为该其它的树脂,例如可举出聚酰胺树脂、聚酰亚胺树脂、聚醚酰亚胺树脂、聚氨酯树脂、有机硅树脂、聚苯醚树脂、聚苯硫醚树脂、聚砜树脂、聚乙烯、聚丙烯等聚烯烃树脂、聚苯乙烯树脂、丙烯腈/苯乙烯共聚物(AS树脂)、丙烯腈/丁二烯/苯乙烯共聚物(ABS树脂)、聚甲基丙烯酸酯树脂、酚醛树脂、环氧树脂、环状聚烯烃树脂、聚乳酸树脂、聚己内酯

树脂、以及热塑性氟树脂(例如以聚偏氟乙烯树脂为代表)等树脂。

[0310] 另外,作为弹性体,例如可举出异丁烯/异戊二烯橡胶、苯乙烯/丁二烯橡胶、乙烯/丙烯橡胶、丙烯酸系弹性体、聚酯系弹性体、聚酰胺系弹性体、核壳型弹性体的MBS(甲基丙烯酸甲酯/苯乙烯/丁二烯)橡胶、MAS(甲基丙烯酸甲酯/丙烯腈/苯乙烯)橡胶等。

[0311] 上述其它热塑性树脂的含量以A成分和B成分的合计100重量份为基准优选30重量份以下,更优选20重量份以下。

[0312] (树脂组合物的制造)

[0313] 本发明的树脂组合物的制备可采用任意的办法。例如可举出将A成分、B成分和任意其它成分预混合,之后熔融混炼,进行颗粒化的办法。

[0314] 作为预混合的装置,可举出诺塔混合机、V型混合器、亨舍尔混合机、机械化学装置、挤出混合机等。在预混合中根据需要可利用挤出造粒器、压块成型机(briquetting machine)等进行造粒。作为其它办法,例如可举出含有具有粉末形态的成分作为A成分时,将该粉末的一部份和配合的添加剂混合,制造用粉末稀释的添加剂的母料,利用该母料的办法。预混合后,用以通风式二轴挤出机为代表的熔融混炼机进行熔融混炼,以及用造粒机等设备进行颗粒化。作为熔融混炼机,另外可举出班布里混合机、混炼辊、恒热搅拌容器等,优选通风式二轴挤出机。

[0315] 另外,也可以采取不预混合各成分而各自独立地提供给以二轴挤出机为代表的熔融混炼机的办法。另外,可举出预混合一部份成分后,与剩余成分独立地提供给熔融混炼机的办法。特别地在配合无机填充材料时,优选从挤出机途中的供给口使用加料器等供给装置将无机填充材料供给到熔融树脂中。关于预混合的装置、造粒,与上述相同。应予说明,配合的成分有液状的成分时,可以使用所谓的注液装置或添液装置供给到熔融混炼机。

[0316] 作为挤出机,可优选使用具有能够将原料中的水分、由熔融混炼树脂产生的挥发气体脱气的通风口的挤出机。可优选设置利用通风口效率良好地将产生水分、挥发气体排出到挤出机外部的真空泵。另外,将用于除去混入到挤出原料中的异物等的筛网设置在挤出机模口部前的区域,可以从树脂组合物中去除异物。作为该筛网可举出金属网、筛网转换器、烧结金属板(盘滤器等)等。

[0317] 作为熔融混炼机,除二轴挤出机以外可举出班布里混合器、混炼辊、单轴挤出机、3轴以上的多轴挤出机等。

[0318] 进一步优选在熔融混炼前A成分和B成分所含的水分少。因此,更优选利用各种热风干燥、电磁波干燥、真空干燥等办法将A成分或B成分的任一者或两者干燥后进行熔融混炼。熔融混炼中的通风抽吸度是 $1\sim 60\text{kPa}$ 、优选是 $2\sim 30\text{kPa}$ 的范围。

[0319] 如上所述挤出的树脂可直接切断而颗粒化或者形成线条后用造粒机切断该线条进行颗粒化。在需要降低外部的尘埃等的影响时,颗粒化时优选清洁挤出机周围的环境。另外,在该颗粒的制造中,可以采用光盘用聚碳酸酯树脂中已经提出的各种办法,适当进行颗粒的形状分布的狭窄化、误切物的降低、运送或输送时产生的微粉的降低、以及线条或颗粒内部产生的气泡(真空气泡)的降低。可以根据它们的处方进行成形的高循环化、和银纹等不良产生比例的降低。另外,颗粒的形状可采用圆柱、角柱、和球状等通常的形状,但更优选是圆柱。该圆柱的直径优选是 $1\sim 5\text{mm}$ 、更优选是 $1.5\sim 4\text{mm}$ 、进一步优选是 $2\sim 3.3\text{mm}$ 。另一方面,圆柱的长度优选是 $1\sim 30\text{mm}$ 、更优选是 $2\sim 5\text{mm}$ 、进一步优选是 $2.5\sim 3.5\text{mm}$ 。

[0320] (成型品)

[0321] 本发明的树脂组合物通常可以通过将如上所述制造的颗粒注射成形得到成型品从而制造各种制品。在该注射成形中,不仅有通常的成形方法,而且可举出注射压缩成形、注射加压成形、气体辅助注射成形、发泡成形(包括注入超临界流体的方法)、嵌件成形、模内涂层成形、隔热模具成形、急速加热冷却模具成形、二色成形、多色成形、夹芯成形、和超高速注射成形等。另外,成形可以选择冷流道模具方式和热流道模具方式中的任一种。

[0322] 另外,本发明的树脂组合物可以利用挤出成形以各种异形挤出成型品、片、膜等的形态来使用。另外,在片、膜的成形中也可以使用吹塑法、压延法、铸塑法等。另外,也可以通过施加特定的拉伸操作从而作为热收缩管成形。另外,也可以利用旋转成形、吹塑成形等将本发明的树脂组合物形成成型品。

[0323] 由此,可提供兼具机械强度、耐试剂性、热稳定性、和良好的耐湿热性的树脂组合物以及成型品。即,根据本发明,提供将树脂组合物熔融成形的成型品,所述树脂组合物是含有芳香族聚碳酸酯树脂(A成分)50~99重量份和聚酯树脂(B成分)1~50重量份的树脂组合物,B成分是在钛-磷催化剂的存在下聚合而得的聚酯树脂,该钛-磷催化剂通过钛化合物与上述式(III)表示的磷化合物的反应而得到,上述式(I)表示的钛化合物或使该钛化合物(I)和上述式(II)表示的芳香族多元羧酸或其酐反应而得到的。

[0324] 利用了本发明的树脂组合物的成型品可以在各种电子·电气设备部件、照相机部件、OA设备部件、精密机械部件、机械部件、车辆部件、尤其是车辆用内外装部件、其它农业材料、搬送容器、游戏玩具和杂货等的各种用途中 useful。作为车辆用内外装部件,可举出方向盘、支柱盖、框等。

[0325] 另外,对由本发明的树脂组合物形成的成型品,可以进行各种的表面处理。所谓这里的表面处理是指蒸镀(物理蒸镀、化学蒸镀等)、镀覆(电镀、化学镀、熔融镀覆等)、涂装、涂布、印刷等的在树脂成型品的表层上形成新层的处理,可应用通常的聚碳酸酯树脂所使用的方法。作为表面处理,具体而言,可例示硬化涂敷、疏水·疏油涂敷、紫外线吸收涂敷、红外线吸收涂敷、以及金属喷镀(蒸镀等)等的各种表面处理。硬化涂敷是特别优选且必要的表面处理。

[0326] 而且,本发明的树脂组合物具有改良的金属密合性,所以也优选适用蒸镀处理和镀覆处理。这样设有金属层的成型品可用于电磁波屏蔽部件、导电部件、和天线部件等。该部件特别优选片状和膜状。

[0327] 实施例

[0328] 利用实施例说明本发明。本发明不受这些实施例限定。

[0329] (I) 树脂组合物的评价

[0330] (i) Ti 元素分析:

[0331] 使用安捷伦公司制 ICP 质量分析装置 Agilent 7500cs 进行测定。应予说明,对于试样,在称量的试样中添加硫酸,利用微波分解灰化树脂后,进一步添加硝酸,进行微波分解,用超纯水定容得到的残渣金属,由残渣测定 Ti 元素量。

[0332] (ii) 夏比冲击强度测定:

[0333] 在 120℃ 干燥得到的各种颗粒 5 小时后,用注射成形机(住友重机械工业(株)制 SG-150U)在料筒温度 280℃、模具温度 70℃ 将成型片成形,按照 ISO179,实施带切口的夏比

冲击强度的测定。

[0334] (iii) MVR 测定：

[0335] 在 120℃干燥得到的各种颗粒 5 小时后，用注射成形机(住友重机械工业(株)制 SG-150U)在料筒温度 270℃、模具温度 70℃按照成形循环 50 秒将厚 2mm 的试验片成形。将该试验片放置在温度 80℃、相对湿度 95% 的恒温恒湿试验机中 500 小时进行处理后，在温度 23℃、相对湿度 50% 的环境下放置 24 小时，使用该试验片(湿热处理后的试验片)，在温度 280℃、和荷重 2.16kg (21.18N) 的条件下按照基于 ISO1133 的方法测定 MVR 测定值，使用在温度 23℃、相对湿度 50% 的环境下放置 24 小时的试验片(湿热处理前的试验片)用同条件测定 MVR 测定值，将以上两测定值按照下述数式进行计算，算出湿热处理前后的变化率 ( $\Delta$  MVR)。该  $\Delta$  MVR 越大，成形品的树脂劣化越大， $\Delta$  MVR 优选在 350 以下，更优选在 300 以下。

[0336]  $\Delta$  MVR=100×(湿热处理后的试验片的 MVR) / (湿热处理前的试验片的 MVR)

[0337] (iv) 成形品外观：

[0338] 在 120℃干燥得到的各种颗粒 5 小时后，用注射成形机(住友重机械工业(株)制 SG-150U)在料筒温度 280℃、模具温度 70℃下成形，目视观察长度 150mm×宽度 150mm×厚 2mm 的平板成形品的外观，进行评价。评价按照以下基准实施。○和△判断为可使用。

[0339] ○：确认没有异常

[0340] △：仅在浇口部看到银纹

[0341] ×：成形品整体看到银纹

[0342] (v) 耐热性：

[0343] 按照 ISO75-1 和 75-2，测定荷重变形温度。应予说明。测定荷重在 1.80MPa 实施。试验片是用注射成形机(住友重机械工业(株)制 SG-150U)在料筒温度 280℃、模具温度 70℃成形的。耐热性需要 90℃以上。

[0344] (vi) 耐试剂性：

[0345] 在 120℃干燥得到的各种颗粒 5 小时后，用注射成形机(住友重机械工业(株)制 SG-150U)在料筒温度 280℃、模具温度 70℃进行成形，成形为长 150mm×宽 150mm×厚 2mm 的平板成形品。在温度 23℃、相对湿度 50% 的环境下将市售的常规汽油涂布在该平板成形品上 1 分钟后，目视观察外观，进行评价。应予说明，评价按照以下基准实施。

[0346] ○：未确认异常

[0347] ×：成形品整体看到银纹

[0348] 实施例 1~18、比较例 1~12

[0349] 在混合物中以各配合量混合芳香族聚碳酸酯树脂、聚酯树脂和表 1~4 记载的各种添加剂后，使用通风式二轴挤出机进行熔融混炼，得到颗粒。将使用的各种添加剂各自配合量的 10~100 倍浓度作为指标预先制作与聚碳酸酯树脂的预混合物后，用混合物进行全体的混合。使用通风式二轴挤出机((株)日本制钢所制：TEX30 $\alpha$  (完全咬合、同方向旋转、2 条螺杆挤出机))。挤出条件是喷出量 20kg/h、螺杆旋转数 150rpm、通风口的真空度 3kPa，另外挤出温度是从第 1 供给口到模口部分为 270℃。在 120℃用热风循环式干燥机干燥得到的颗粒 5 小时后，用注射成形机将评价用的试验片成形。将各评价结果示于表 1~4。

[0350] 表 1~4 中的记号表示的各成分如下所述。另外，对于实施例 3~17 的树脂组合

物,形成汽车的方向盘。另外,对于实施例 1~17 的树脂组合物,为了用于假定为车窗的二色树脂成形体的第 2 层,使用具备 4 轴平行控制机构的大型成形机((株) 名机制作所制: M1600NS-DM、最大合模力 15700kN) 将在 110℃使 PC 颗粒和实施例 1~17 的热塑性树脂颗粒各自干燥 5 小时的树脂材料成形。可确认得到的二色树脂成形体显示良好的机械强度、耐湿热性。

[0351] (A 成分)

[0352] PC-1 :粘均分子量 16000 的直链状芳香族聚碳酸酯树脂粉末

[0353] PC-2 :粘均分子量 25000 的直链状芳香族聚碳酸酯树脂粉末

[0354] (B 成分)

[0355] PET-2 :

[0356] 将磷酸单月桂酯添加到加热到 100℃的乙二醇使之溶解,一边搅拌溶液一边缓慢添加含有四丁氧基钛的乙二醇和乙酸的混合液,使钛化合物和磷化合物的反应结束,制得催化剂。

[0357] 用一般方法由乙二醇和对苯二甲酸低聚物生成酯低聚物后,与催化剂一起放入缩聚反应槽中进行缩聚反应。通过监控反应体系内对搅拌桨的负荷来检查缩聚进行的程度,达到期望的聚合度时结束反应。之后,从喷出部线状地连续挤出体系内的反应混合物,冷却固化,进行剪切,调整为粒径约 3mm 左右的聚对苯二甲酸乙二醇酯的粒状颗粒(IV=0.53、Ti 剩余量 23ppm)。

[0358] PET-1 :

[0359] 进一步使用高速搅拌方式的流动式结晶化机使 PET-2 半结晶化、在氮流通下使其结晶化并进行干燥,采用填充式固相聚合物塔在氮流通下实施固相缩聚。调整反应时间,得到 PET-1 (IV=0.83、Ti 剩余量 44ppm)。

[0360] PET-3 (比较用):使用乙酰基三异丙基钛酸酯聚合催化剂聚合的聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂(IV=0.80)。

[0361] PET-4 (比较用):使用 Ge 系催化剂制造的 IV=0.83 的 PET (帝人制 TR-8580H)

[0362] PET-5 (比较用):使用 Sb 系催化剂制造的 IV=0.84 的 PET (南亚制 AA08E)

[0363] PET-6 (比较用):使用 Ti-Mg 系催化剂制造的 IV=0.84 的 PET (南亚制 7802)

[0364] PET-7 :使用过量的使四丁氧基钛和磷酸单月桂酯反应得到的钛系催化剂而聚合的聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂(IV=0.83、Ti 剩余量 120ppm)

[0365] (C 成分)

[0366] ABS-1 :ABS 树脂(日本 A & L (株)制 UT-61 (商品名)、游离的 AS 聚合物成分约 80 重量%和 ABS 聚合物成分(丙酮不溶凝胶成分)约 20 重量%、丁二烯橡胶成分约 14 重量%、重均橡胶粒径为 0.56 μm、以本体聚合制造)

[0367] ABS-2 :ABS 树脂(CHEIL INDUSTRY INC. 制:CHT (商品名)、由聚丁二烯形成的橡胶成分量约为 58 重量%、重均橡胶粒径为 0.31 μm、以乳液聚合法制造)

[0368] MBS-1 :苯乙烯系橡胶质聚合物(Rohm and Haas (株)制:Paraloid EXL-2678 (商品名)、核是聚丁二烯 60 重量%、壳是苯乙烯和甲基丙烯酸甲基酯 40 重量%的接枝共聚物、重均粒径是 0.35 μm、以乳液聚合制造)

[0369] MBS-2 :不含苯乙烯的橡胶质聚合物(Rohm and Haas (株)制:Paraloid EXL-2602

(商品名)、核是聚丁二烯 80 重量 %、壳是甲基丙烯酸甲基酯和丙烯酸乙基酯的接枝共聚物、重均粒径是  $0.23 \mu\text{m}$ )

[0370] Si :在具有聚有机硅橡胶成分和聚(甲基)丙烯酸烷基酯橡胶成分不能分离地相互络合的结构的复合橡胶 90 重量 % 中接枝聚合甲基丙烯酸甲基酯而得的复合橡胶系接枝共聚物(三菱 RAYON (株) 制 metablenS-2001 (商品名))

[0371] (其它成分)

[0372] P-1 :磷酸三甲基酯

[0373] P-2 :双(2,4-二叔丁基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯

[0374] [表 1]

[0375]

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
评价组成	PC	-	-	-	-	50	-
		PC-1	-	-	-	-	-
		PC-2	95	70	50	50	70
	PET	-	10	30	50	50	-
	PET-1	5	10	30	50	50	-
	PET-2	-	-	-	-	-	30
	合计	100	100	100	100	100	100
稳定剂	P-1	-	-	-	-	0.05	0.05
	P-2	-	-	-	-	0.2	0.2
	Ti 剩余量	3	7	20	31	16	12
评价结果	夏比机械强度(带切口)	20	12	10	7	8	9
	MVR (280°C, 2.16kg)	10	13	19	35	34	27
	湿热处理后	15	23	46	93	97	71
	变化率	150	177	242	266	285	263
热稳定性	变化率	%					
	外观不良	-	○	○	○	○	○

[0376] [表 2]



[0377]

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	比较例 7	比较例 8
评价组成	PC								
			40	50	70	90	70	70	70
		60							
	PET		50	50	30	10			
								30	
									30
稳定剂	P-1			0.05	0.05		0.05	0.05	0.05
	P-2			0.2	0.2		0.2	0.2	0.2
评价结果	Ti 剩余量		37	34	31	18	5	-	56
	夏比机械强度(带切口)		6	6	6	8	10	9	9
	MVR (280°C、2.16kg)		41	37	35	21	15	21	20
	湿热处理后		147	170	138	72	46	91	113
	变化率		359	459	394	343	307	433	565
热稳定性		△	△	○	○	○	○	○	○
外观不良								x	○

[0378] [表 3]

[0379]

表3

		实施例 8	实施例 9	实施例 10	实施例 11	实施例 12	实施例 13	
B 成分	PET-1	-	40	50				
	PET-2	-			50	30		
	PET-7	-						
	PC-1	-			50			
	PC-2	-	60	50		70	70	
	合计	重量份	100	100	100	100	100	
	C 成分	ABS-1	-					
ABS-2		-	5					
MBS-1		-		10	3	5		
MBS-2		-	5					
Si		-					5	
其它成分	P-1	-		0.05	0.05	0.05	0.05	
	P-2	-		0.2	0.2	0.2	0.2	
评价组成	Ti 剩余量		4	25	30	17	19	
	夏比冲击强度 (带切口)		72	62	50	31	58	
	耐热性		120	97	92	93	108	
	MVR (280°C、2.16kg)	成型品		10	26	34	63	21
		湿热处理后		15	61	88	181	49
		变化率		150	246	259	287	233
	外观不良		○	○	○	○	○	
	耐试剂性		○	○	○	○	○	
	评价结果							

[0380]

表3 (续)

			实施例 14	实施例 15	实施例 16	实施例 17	实施例 18
B成分	PET-1	-	30	30	30	30	
	PET-2						
A成分	PET-7						30
	PC-1	-					
合计	PC-2	-	70	70	70	70	70
	重量份		100	100	100	100	100
C成分	ABS-1	-		20	45	10	10
	ABS-2	-					
	MBS-1	-	1			3	3
	MBS-2	-		3	3		
其它成分	Si						
	P-1	-	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
Ti剩余量	P-2	-	0.02	0.2	0.2	0.2	0.2
	夏比冲击强度(带切口)	ppm	21	18	19	18	52
耐热性	成型品	kJ/m <sup>2</sup>	20	50	43	54	41
	湿热处理后	°C	110	99	91	102	95
MVR (280°C、2.16kg)	变化率	cm <sup>3</sup> /10min.	18	20	38	22	29
	外观不良	%	41	51	109	52	94
耐试剂性			228	255	287	236	324
		-	○	○	○	○	△
评价结果		-	○	○	○	○	○

[0381] [表 4]

[0382]

表 4

		比较例 9	比较例 10	比较例 11	比较例 12
评价组成	B 成分	PET-1 -	60		0.5
		PET-3 -		30	50
		PET-7 -			
	A 成分	PC-2 -	40	70	50
		合计 重量份	100	100	100
	C 成分	ABS-1 -			
		MBS-1 -	5	5	10
	其它成分	P-1 -	0.05	0.05	0.05
		P-2 -	0.2	0.2	0.2
		Ti 剩余量 ppm	37	22	46
评价结果	夏比冲击强度(带切口)	29	58	45	73
	耐热性	89	105	87	125
	MVR (280°C、2.16kg)	40	20	37	9
	成型品 湿热处理后 变化率	148	80	170	13
	外观不良	370	400	459	133
	耐试剂性	×	×	×	○
		○	○	○	×
		○	○	○	×
		○	○	○	×
		○	○	○	×

[0383] 发明的效果

[0384] 本发明的树脂组合物的机械强度、耐试剂性、热稳定性优异,另外具有良好的耐湿热性。

[0385] 产业上的可利用性

[0386] 本发明的树脂组合物可以在建筑物、建筑材料、农业材料、海洋材料、车辆、电气·电子设备、机械、其它各种领域中广泛使用。